

**Der katalytische Isotopenaustausch des gasförmigen Sauerstoffs.
VI. Die Austauschreaktion der Sauerstoffatome zwischen Sauerstoff und Wasserdampf an der Oberfläche der Oxyde von zweiter, vierter und sechster Gruppe des periodischen Systems.**

1. Experimenteller Teil.⁽¹⁾

Von Noriyoshi MORITA.

(Eingegangen am 27. Dezember 1939)

Inhaltsübersicht. Die katalytische Austauschreaktion der O-Atome zwischen gasförmigem Sauerstoff und Wasserdampf an der Oberfläche der Oxyde, die zur II., IV. und VI. Gruppe des periodischen Systems gehören, nämlich der Oxyde von Magnesium, Calcium, Strontium, Barium; Zink, Cadmium; Titan, Zirkonium, Thorium; Silicium, Zinn; und Chrom, Molybdän, Wolfram, wird bei verschiedenen Temperaturen untersucht und die dabei gewonnenen Versuchsergebnisse sind tabellarisch angegeben.

Einleitung. Während der Versuche über die katalytische Austauschreaktion der O-Atome zwischen gasförmigem Sauerstoff und Wasserdampf an der Oberfläche der verschiedenen Arten von Oxyden, fanden wir, dass es eine gewisse regelmässige Beziehung zwischen der katalytischen Wirksamkeit des Oxyds und dem Platz gibt, den das betreffende Oxyd im periodischen System einnimmt. So z.B. kamen wir in den letzten Versuchen (vgl. IV. Mitteil.), wo die katalytische Wirksamkeit der zur IV. Hauptreihe gehörenden Oxyde nämlich CaO , (Al_2O_3) , TiO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 und NiO miteinander verglichen wurde, zu dem Ergebnis, dass Mn_2O_3 die grösste und TiO_2 die kleinste Wirksamkeit besitzt, während die anderen Oxyde ihrer katalytischen Wirksamkeit gemäss sich zwischen diesen beiden Extremen regelmässig anordnen (vgl. Tabelle 8 und Abb. 2 in IV. Mitteil.). Da aber seitdem ähnliche Austauschversuche noch mit vielen anderen Arten von Oxyden ausgeführt wurden und folglich das Versuchsmaterial sich ziemlich akkumuliert hat, wollen wir hier die Ergebnisse der Versuche mitteilen, die mit den Oxyden der II., IV. und VI. Gruppe des periodischen Systems durchgeführt wurden. Die dabei untersuchten Oxyde sind nämlich MgO , CaO , SrO , BaO ; ZnO , CdO ; TiO_2 , ZrO_2 , ThO_2 ; SiO_2 , SnO_2 ; und Cr_2O_3 , MoO_3 , WO_3 . Da unter diesen vierzehn Arten der Oxyde CaO , TiO_2 , SiO_2 und Cr_2O_3 schon in den früheren Versuchen bearbeitet und über die dabei gewonnenen Ergebnisse in II. (SiO_2) und IV. (CaO , TiO_2 und Cr_2O_3) Mitteil. berichtet wurden, werden die ausführlichen Beschreibungen der Versuche mit diesen Oxyden auf dort verwiesen. Unter den übrigen zehn Arten der Oxyde wurden die Ergebnisse mit CdO und SnO_2 -I (vgl. weiter unten) von den in hiesigem Institut von Dr. H. Tanaka durchgeführten unveröffentlichten Versuche entnommen. Bei dieser

(1) I. Mitteil.: dies Bulletin, **13** (1938), 357; II. Mitteil.: ebenda, **13** (1938), 601; III. Mitteil.: ebenda, **13** (1938), 656; IV. Mitteil.: ebenda, **14** (1939), 9; V. Mitteil.: ebenda, 520; **15** (1940), 1.

Gelegenheit möchte ich Herrn Dr. Tanaka für seine freundliche Genehmigung zur Veröffentlichung seiner Arbeit in dieser Mitteilung herzlichst danken.

Die in der vorliegenden Arbeit benutzte Versuchsmethode ist im grossen und ganzen dieselbe wie die in I. Mitteil. beschriebene.⁽²⁾ Deshalb werden alle Einzelheiten der Arbeitsmethode auf dort verwiesen und hier sollen nur die Herstellungsmethode jedes verwendeten Oxyds und die unter Verwendung dieser Oxyde gewonnenen Versuchsergebnisse ausführlich mitgeteilt werden.

1. Versuchsreihe. Austauschreaktion an der Oberfläche der Oxyde von II. Gruppe. Die in dieser Reihe der Versuche verwendeten Oxyde werden auf folgende Weise hergestellt.

Magnesiumoxyd MgO —Der Niederschlag von Magnesiumhydroxyd, der sich beim Versetzen der wässrigen Lösung von reinem Magnesiumnitrat mit fast äquivalenten Mengen verdünnter Ammoniaklösung abgeschieden hat, wird zunächst mit heissem Wasser gründlich gewaschen, dann im Trockenschrank gut getrocknet und zum Schluss durch Erhitzung in einem Porzellantiegel bis auf dunkler Rotglut vollständig bis zum Oxyd zersetzt.

Calciumoxyd CaO —Vgl. S. 9, IV. Mitteil.

Strontiumoxyd SrO —Strontiumnitrat aus dem Handel wird zunächst durch zweimalige Umkristallisation aus destilliertem Wasser gereinigt und dann im Vakuumexsikator gut getrocknet. Das Oxyd wird nun aus dem so gereinigten Nitrat auf folgende Weise hergestellt. Das Nitrat wird nämlich zuerst in einem Porzellantiegel langsam erhitzt und möglichst vollständig bis zum Oxyd zersetzt. Dann wird der innere Teil des so entstandenen Oxyds, das mit der Tiegelwand nicht direkt in Berührung kommt, sorgfältig herausgenommen und in einem neuen Porzellantiegel abermals bis auf etwa 900° einige Stunden lang erhitzt.

Bariumoxyd BaO —Dieses Oxyd wird auf genau dieselbe Weise wie bei dem oben erwähnten Strontiumoxyd aus dem käuflichen Bariumnitrat bereitet.

Zinkoxyd ZnO —Der Niederschlag von Zinkhydroxyd, der sich bei der Versetzung der wässrigen Lösung des reinen Zinksulfats mit fast äquivalenten Mengen der Ammoniaklösung abgeschieden hat, wird mit heissem destilliertem Wasser solange gewaschen, bis keine Sulfationen im Filtrat sich mehr nachweisen lassen. Dann wird er im Trockenschrank gut getrocknet und aus dem so getrockneten Hydroxyd wird das Oxyd dadurch gewonnen, dass das erstere in einem Porzellantiegel bis auf etwa 700° einige Stunden lang erhitzt wird.

Cadmiumoxyd CdO —Die wässrige Lösung von reinem Cadmiumnitrat wird mit der Lösung von Ammoniumcarbonat versetzt und der dabei abgeschiedene Niederschlag von Cadmiumcarbonat, nachdem er mit heissem destilliertem Wasser gründlich gewaschen und dann im Trockenschrank gut getrocknet worden ist, in einem Porzellantiegel so lange erhitzt bis das Carbonat vollkommen in Oxyd verwandelt wird.

(2) Vgl. dazu III. und IV. Mitteil.

Jedes Oxyd behandelt man aber direkt vor Beginn des Austauschversuches immer mit reinem Sauerstoffgas, indem das letztere durch das mit dem Oxyd beschickte Katalysatorrohr unter zugleichiger Erhitzung des Rohres bis auf 600° bis 800° einige Stunden lang durchgeleitet wird und erst dann wird das Reaktionsgasgemisch durch das Rohr geleitet. Das dabei verwendete Reaktionsgasgemisch, das aus gewöhnlichem (leichtem) elektrolytischem Sauerstoffgas und an schwerem Sauerstoff angereichertem schwerem Wasserdampf besteht, besitzt ebenso wie bei den früheren Versuchen in I. bis IV. Mitteil. die Zusammensetzung von $O_2:H_2O = 2:1$, und die Strömungsgeschwindigkeit dieses Gasgemisches durch das Katalysatorrohr beträgt (bei Zimmertemperatur und unter gewöhnlichem Druck gemessen!) 60 ccm pro Minute. Die dadurch gewonnenen Versuchsergebnisse mit den Oxyden der II. Gruppe sind in Tabelle 1 bis 5 zusammengestellt, wo die einzelnen Buchstaben bzw. Abkürzungen folgende Bedeutungen besitzen (vgl. IV. Mitteil.):

Δs_a und Δs_e : der gewöhnlichem Wasser gegenüber gemessene Dichteüberschuss des zum Versuch benutzten an schweren Sauerstoff angereicherten schweren Wassers vor (Δs_a) und nach (Δs_e) dem Versuch.

$\Delta s_a(O)$: solch ein Teil des gesamten anfänglichen Dichteüberschusses Δs_a des verwendeten schweren Wassers, der lediglich auf der Anreicherung der schweren Sauerstoffisotope zurückgeführt werden kann.

%A: das prozentuale Austauschmass, d.h. das prozentuale Verhältnis der wirklich gefundenen Abnahme der Dichte des verwendeten schweren Wassers nach dem Versuch, nämlich $(\Delta s_a - \Delta s_e)$, gegen den theoretischen Wert, der sich beim vollständigen Austausch ergeben würde. Dieser letztere Wert lässt sich aber mit Hilfe des Mengenverhältnisses des zum Versuch verwendeten gasförmigen Sauerstoffs und des Wasserdampfs sowie von Δs_a und $\Delta s_a(O)$ leicht errechnen (vgl. I. Mitteil.).

M: Gewichtsmenge des zum Versuch verwendeten Oxyds.

Die in der ersten Spalte der Tabelle angegebene Versuchsnr. zeigt die zeitliche Reihenfolge der einzelnen Versuche an, die bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt wurden und zwischen, d.h. vor und nach, jedem dieser einzelnen Versuche wird reines Sauerstoffgas immer durch das Katalysatorrohr einige Stunden lang durchgeleitet.

Tabelle 1. Magnesiumoxyd MgO . $\Delta s_a = 36.8\gamma$, $\Delta s_a(O) = 22.8\gamma$, $M = 6g$.

Versuchsnr.	Temperatur °C	Δs_e in γ	$\Delta s_a - \Delta s_e$ in γ	Austauschmass %A
5	370	36.5	0.3	2
3	480	36.8	0.0	0
4	530	27.3	9.5	49
1	570	17.7	19.1	98
2	670	17.8	19.0	93

$$\%A = \frac{\Delta s_a - \Delta s_e}{19.5} \times 100.$$

Über die Versuchsergebnisse, die mit Calciumoxyd CaO gewonnen werden, vgl. Tabelle 1 in IV. Mitteil.

Tabelle 2. Strontiumoxyd SrO. $\Delta s_a = 36.9\gamma$, $\Delta s_a(O) = 23.5\gamma$, $M = 15\text{ g.}$

Versuchsnr.	Temperatur °C	Δs_e in γ	$\Delta s_a - \Delta s_e$ in γ	Austauschmass %A
4	350	35.3 ?	1.6	8 ?
2	410	33.3	3.6	18
1	500	19.1	17.8	89
3	610	15.7	21.2	105

$$\%A = \frac{\Delta s_a - \Delta s_e}{20.1} \times 100.$$

Tabelle 3. Bariumoxyd BaO. $\Delta s_a = 36.9\gamma$, $\Delta s_a(O) = 23.5\gamma$, $M = 6\text{ g.}$

Versuchsnr.	Temperatur °C	Δs_e in γ	$\Delta s_a - \Delta s_e$ in γ	Austauschmass %A
4	340	34.1 ?	2.8	14 ?
2	380	31.4	5.5	27
1	430	20.2	16.7	83
3	530	16.4	20.5	102
5	590	16.4	20.5	102

$$\%A = \frac{\Delta s_a - \Delta s_e}{20.1} \times 100.$$

Tabelle 4. Zinkoxyd ZnO. $\Delta s_a = 41.6\gamma$, $\Delta s_a(O) = 26.1\gamma$, $M = 6\text{ g.}$

Versuchsnr.	Temperatur °C	Δs_e in γ	$\Delta s_a - \Delta s_e$ in γ	Austauschmass %A
3	510	41.6	0.0	0
2	700	37.8	3.8	17
1	750	34.1	7.5	34
4	800	25.1	16.5	74

$$\%A = \frac{\Delta s_a - \Delta s_e}{22.2} \times 100.$$

Tabelle 5. Cadmiumoxyd, CdO .⁽³⁾ $\Delta s_a = 35.5 \gamma$, $\Delta s_a(\text{O}) = 23.1 \gamma$, $M = 15 \text{ g}$.

Versuchsnr.	Temperatur °C	Δs_e in γ	$\Delta s_a - \Delta s_e$ in γ	Austauschmass %A
3	510	35.3	0.2	1
6	580	34.5	1.0	5
1	630	33.6	1.9	10
4	690	26.1	9.4	48
2	750	21.0	14.5	73
5	810	16.4	19.1	96

$$\%A = \frac{\Delta s_a - \Delta s_e}{19.8} \times 100.$$

2. Versuchsreihe. Austauschreaktion an der Oberfläche der Oxyde von IV. Gruppe. Die in dieser Reihe der Versuche verwendeten Oxyde werden auf folgende Weise hergestellt.

Titanoxyd TiO_2 —Vgl. S. 9, IV. Mitteil.

Zirkoniumoxyd ZrO_2 —Die konzentrierte wässrige Lösung von Zirkoniumnitrat, die durch Auflösen von etwa 3 g Zirkoniumnitrat von Kahlbaum in möglichst wenige Mengen von Wasser bereitet wird, wird mit etwa 1 g sorgfältig gereinigten feinen Asbestfasern vermischt und die so gewonnene breiartige Masse wird zunächst auf dem Wasserbad unter guter Durchmischung und zum Schluss in einem Trockenschrank bis zum Trockenwerden verdampft. Der Zirkoniumoxyd-tragende Asbestfaserkatalysator wird nun aus der so bereiteten getrockneten Masse dadurch gewonnen, dass man das letztere in einem Porzellantiegel bis auf etwa 400° einige Stunden lang erhitzt.⁽⁴⁾

Thoriumoxyd, ThO_2 —Der Thoriumoxyd-tragende Asbestfaserkatalysator wird auf genau demselben Wege wie beim oben erwähnten Zirkoniumoxyd unter Verwendung von 3.9 g reinen Thoriumnitrats von Fränkel und Landau sowie 1 g gereinigten Asbestfasern dargestellt.

Siliciumoxyd SiO_2 —Vgl. Experiment 1 auf S. 602 in II. Mitteil.

Zinnoxid SnO_2 —Zwei Arten der Präparate werden unter Benutzung zweier verschiedener Methoden hergestellt und mit diesen beiden Arten der Präparate zwei Reihen der Versuche separat durchgeführt. Das eine Präparat, das weiter unten Zinnoxid-I (SnO_2 -I) genannt werden soll, wird aus käuflichem Zinnoxid bloss durch starke Erhitzung im Porzellantiegel gewonnen. Dagegen wird das andere Präparat, Zinnoxid-II (SnO_2 -II), aus Zinn-(IV)-chlorid auf folgendem Wege hergestellt. Die durch Auflösen von Zinnchlorid in salzsaurem Wasser hergestellte Lösung wird mit Natronlauge so lange versetzt, bis sich der zuerst aufgetretene Niederschlag von Zinnoxihydrat gerade wieder auflöst. Die

(3) Dieser Versuch wurde von Dr. Tanaka durchgeführt.

(4) Der so bereite Katalysator besteht offensichtlich aus Metalloxyd und Asbestfasern. Aber dass der Asbest keine nennenswerte katalytische Wirksamkeit besitzt wurde schon in II. Mitteil. bestätigt.

Lösung filtriert man dann ab (von minimal zurückgebliebenem Niederschlag!) und das gewonnene Filtrat wird mit gereinigtem Kohlendioxyd aus Marmor und Salzsäure so lange durchgeleitet, bis kein Niederschlag mehr abgeschieden wird. Der Niederschlag wird dann von der Mutterlauge abfiltriert, mit destilliertem Wasser gründlich gewaschen und im Trockenschrank bei 120° getrocknet. Das Oxyd wird aus dem so bereiteten Carbonat dadurch gewonnen, dass man das letztere in einem Porzellantiegel bis auf etwa 600° zwei Stunden lang erhitzt.

Die Ergebnisse der katalytischen Austauschreaktion, die unter Verwendung der oben bereiteten Oxyde der IV. Gruppe durchgeführt wurden, sind in Tabellen 6 bis 10 zusammengestellt, wo die einzelnen Buchstaben und Abkürzungen dieselben Bedeutungen wie in den vorhergehenden Tabellen besitzen.

Über die Versuchsergebnisse, die mit Titanoxyd TiO_2 gewonnen werden, vgl. Tabelle 2 in IV. Mitteil.

Tabelle 6. Zirkoniumoxyd ZrO_2 . $\Delta s_a = 36.9 \gamma$, $\Delta s_a(\text{O}) = 23.5 \gamma$,
 $M = 0.8 \text{ g (+1 g Asbest)}$.

Versuchsnr.	Temperatur °C	Δs_e in γ	$\Delta s_a - \Delta s_e$ in γ	Austauschmass %A
2	520	36.6	0.3	1
1	590	36.0	0.4	4
4	700	35.0	1.9	9
3	780	29.6	7.3	36
5	840	26.4	10.5	52

$$\%A = \frac{\Delta s_a - \Delta s_e}{20.1} \times 100.$$

Tabelle 7. Thoriumoxyd ThO_2 . $\Delta s_a = 36.9 \gamma$, $\Delta s_a(\text{O}) = 23.5 \gamma$,
 $M = 1.8 \text{ g (+1 g Asbest)}$.

Versuchsnr.	Temperatur °C	Δs_e in γ	$\Delta s_a - \Delta s_e$ in γ	Austauschmass %A
2	500	36.2	0.7	3
1	610	34.2	2.7	13
6	680	33.9	3.0	15
3	710	30.5	6.4	32
4	760	29.0	7.9	39
5	830	20.0	16.9	83

$$\%A = \frac{\Delta s_a - \Delta s_e}{20.1} \times 100.$$

Über die Versuchsergebnisse, die mit Siliciumoxyd SiO_2 gewonnen wurden, vgl. Tabelle 1 in II. Mitteil.

Tabelle 8. Zinnoxid-I, $\text{SnO}_2\text{-I.}^{(5)}$ $\Delta s_a = 35.5 \gamma$, $\Delta s_a(\text{O}) = 23.1 \gamma$, $M = 15 \text{ g.}$

Versuchsnr.	Temperatur °C	Δs_e in γ	$\Delta s_a - \Delta s_e$ in γ	Austauschmass %A
5	380	25.3	0.2	1
4	430	29.1	6.4	32
3	480	21.0	14.5	73
6	530	15.7	19.8	100
2	580	15.3	20.2	102
1	680	15.7	19.8	100

$$\%A = \frac{\Delta s_a - \Delta s_e}{19.8} \times 100.$$

Tabelle 9. Zinnoxid-II $\text{SnO}_2\text{-II.}$ $\Delta s_a = 41.6 \gamma$, $\Delta s_a(\text{O}) = 26.1 \gamma$, $M = 6 \text{ g.}$

Versuchsnr.	Temperatur °C	Δs_e in γ	$\Delta s_a - \Delta s_e$ in γ	Austauschmass %A
3	510	41.6	0.0	0
1	610	41.2	0.4	2
2	700	37.8	3.8	17
4	800	25.1	16.5	74

$$\%A = \frac{\Delta s_a - \Delta s_e}{22.2} \times 100.$$

3. Versuchsreihe. Austauschreaktion an der Oberfläche der Oxyde von VI. Gruppe. Die in dieser Reihe der Versuche verwendeten Oxyde werden auf folgende Weise hergestellt.

Chromoxyd Cr_2O_3 —In diesem Fall werden ebenso wie beim Zinnoxid zwei verschiedene Arten der Präparate auf zwei verschiedene Wege hergestellt und damit zwei Reihen der Versuche durchgeführt. Chromoxyd-I ($\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-I}$) ist dasselbe Oxyd, das wir bei dem Versuch in IV. Mitteil. verwendet haben. Dagegen wird Chromoxyd-II, das erst im vorliegenden Versuche benutzt wurde, aus Ammoniumchromat durch thermische Zersetzung gewonnen. Zu diesem Zweck wird reines Ammoniumchromat aus Merck in einem Porzellantiegel langsam bis auf 400° erhitzt und die dadurch gewonnene voluminöse Masse von Chromoxyd wird in einem erneuten Tiegel nochmals bis auf ca. 500° eine Stunde lang erhitzt.

(5) Dieser Versuch wurde von Dr. Tanaka durchgeführt.

Molybdänoxyd MoO_3 —Dieses Oxyd wird aus Ammoniummolybdat von Merck auf genau demselben Weg wie beim vorhergehenden Chromoxyd-II hergestellt.

Wolframoxyd WO_3 —Dieses Oxyd wird ebenfalls aus Ammoniumwolframat von Merck auf genau dieselbe Weise wie beim Chromoxyd-II hergestellt.

Die Ergebnisse der unter Verwendung aller dieser Oxyde von VI. Gruppe durchgeführten Versuche sind in Tabelle 10 bis 12 wiedergegeben.

Über die Versuchsergebnisse, die mit Chromoxyd-I gewonnen werden vgl. Tabelle 4 in IV. Mitteil.

Tabelle 10. Chromoxyd-II Cr_2O_3 -II. $\Delta s_a = 36.9\gamma$, $\Delta s_a(\text{O}) = 23.5\gamma$, $M = 2.5\text{ g.}$

Versuchsnr.	Temperatur °C	Δs_e in γ	$\Delta s_a - \Delta s_e$ in γ	Austauschmass %A
2	300	36.5	0.4	2
4	350	36.9	0.0	0
1	400	36.6	0.3	1
3	450	26.5	10.4	52
6	500	17.6	19.3	96
5	550	16.6	20.3	101

$$\%A = \frac{\Delta s_a - \Delta s_e}{20.1} \times 100.$$

Tabelle 11. Molybdänoxyd MoO_3 . $\Delta s_a = 61.3\gamma$, $\Delta s_a(\text{O}) = 34.4\gamma$, $M = 15\text{ g.}$

Versuchsnr.	Temperatur °C	Δs_e in γ	$\Delta s_a - \Delta s_e$ in γ	Austauschmass %A
2	430	60.6	0.7	2
3	490	61.3	0.0	0
6	570	59.1	2.2	8
1	580	55.4	5.9	20
5	650	44.3	17.0	59
4	690	32.5	28.8	100

$$\%A = \frac{\Delta s_a - \Delta s_e}{28.8} \times 100.$$

Tabelle 12. Wolframoxyd WO_3 . $\Delta s_a = 36.9\gamma$, $\Delta s_a(\text{O}) = 23.5\gamma$, $M = 15\text{ g.}$

Versuchsnr.	Temperatur °C	Δs_e in γ	$\Delta s_a - \Delta s_e$ in γ	Austauschmass %A
4	500	36.8	0.1	0
2	600	36.5	0.4	2
5	700	36.2	0.7	3
1	750	29.1	7.8	38
3	800	28.4	8.5	42

$$\%A = \frac{\Delta s_a - \Delta s_e}{20.1} \times 100.$$

Die Zusammenfassung der vorliegenden Versuchsergebnisse sowie die damit ausgeführte theoretische Überlegung soll später im 2. Teil ausführlich berichtet werden.

Herrn Prof. Dr. T. Titani möchte ich für sein warmes Interesse an dieser Arbeit ergebenst danken. Der Nippon Gakujutsu-Shinkohkai (der Japanischen Gesellschaft zur Förderung der wissenschaftlichen Forschungen) sowie der Hattori-Hohkohkai (der Hattori-Stiftung), die durch Gewährung des Stipendiums die Ausführung der vorliegenden Arbeit ermöglicht haben, bin ich auch zu bestem Dank verpflichtet.

Osaka Teikoku Daigaku Rigaku-bu
Kagaku Kyositu
(*Chemisches Institut der wissenschaftlichen*
Fakultät der Kaiserlichen Universität Osaka).
