

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.

2. Theoretischer Teil.⁽¹⁾

Von Noriyoshi MORITA.

(Eingegangen am 27. Dezember 1939).

Inhaltsübersicht. Die katalytische Wirksamkeit der Oxyde, die zu II. IV. und VI. Gruppe des periodischen Systems gehören, nämlich der Oxyde von Magnesium, Calcium, Strontium, Barium; Zink, Cadmium; Titan, Zirkonium, Thorium; und Chrom, Molybdän, Wolfram, für die Austauschreaktion der O-Atome zwischen gasförmigem Sauerstoff und Wasserdampf an der Oberfläche des resp. Oxyds wird unter Verwendung der im 1. Teil der vorliegenden Versuche gewonnenen Ergebnisse miteinander verglichen. Daraus ergibt sich, dass die Oxyde, die zu IV. Gruppe gehören, innerhalb einer bestimmten Reihe bzw. Periode die geringste Wirksamkeit besitzen. Was die Reihenfolge der Katalytischen Wirksamkeit innerhalb einer bestimmten Gruppe anbetrifft, so liegt die Sache noch nicht so ganz klar wie oben. Aber in einigen Fällen können wir doch eine gewisse Beziehung zwischen der katalytischen Wirksamkeit und Reihenr. der einzelnen Oxyde ausfindig machen. So z.B. nimmt die Wirksamkeit der Oxyde der Erdalkalimetalle mit zunehmender Reihenr. allmählich zu. Dagegen nimmt die Wirksamkeit der zu VI. Gruppe angehörigen Oxyde nämlich Cr_2O_3 , MoO_3 und WO_3 mit wachsender Reihenr. ziemlich erheblich zu. Plausible Deutung für die so gefundene regelmässige Änderung der katalytischen Wirksamkeit mit der Gruppen- bzw. Reihenr. findet sich am Schluss.

Ermittlung von Temperatur $t(10\%)$. In vorhergehender Mitteil. (Teil 1) werden die Versuchsergebnisse berichtet, die wir bei den Austauschversuchen zwischen gasförmigem Sauerstoff und Wasserdampf an der Oberfläche verschiedener Arten der Oxyde von II. IV. und VI. Gruppe des periodischen Systems gewonnen haben. Deshalb sind wir jetzt in der Lage mit Hilfe des so gewonnenen Versuchsmaterials die katalytische Wirksamkeit der in Rede kommenden Oxyde miteinander zu vergleichen. Zu diesem Zweck werden zunächst die in Teil 1 (in Tabelle 1 bis 12) angegebenen Versuchsergebnisse in nebenstehenden Abb. 1 bis 3 grafisch wiedergegeben, wo das gefundene Austauschmaß %A gegen die Versuchstemperatur eingezeichnet sind. Dabei entspricht Abb. 1 der in Tabelle 1 bis 5 von 1. Teil angegebenen Versuchsreihe 1 mit den Oxyden von II. Gruppe des periodischen Systems, Abb. 2 der in Tabelle 6 bis 9 angegebenen Versuchsreihe 2 mit den Oxyden von IV. Gruppe und Abb. 3 der in Tabellen 10 bis 12 angegebenen Versuchsreihe 3 mit den Oxyden von VI. Gruppe. Weiter wird die Kurve von CaO in Abb. 1, die von SnO_2 -I in Abb. 2, die von Cr_2O_3 -I in Abb. 3 werden aus Abb. 1 in IV. Mitteil. und Kurve von SiO_2 aus Tabelle 1 in II. Mitteil. entnommen.

(1) 1. Teil: dies Bulletin, **15** (1940), 47. Vgl. dazu 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, **14** (1939), 520; **15** (1940), 1.

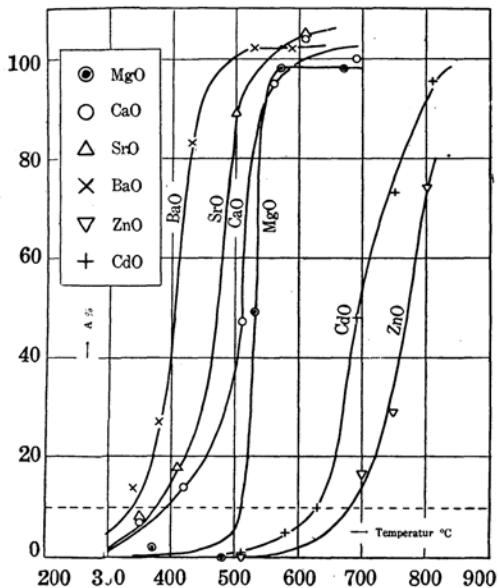


Abb. 1. Die Abhängigkeit des Austauschmasses %A von der Versuchstemperatur bei den Oxyden von II. Gruppe.

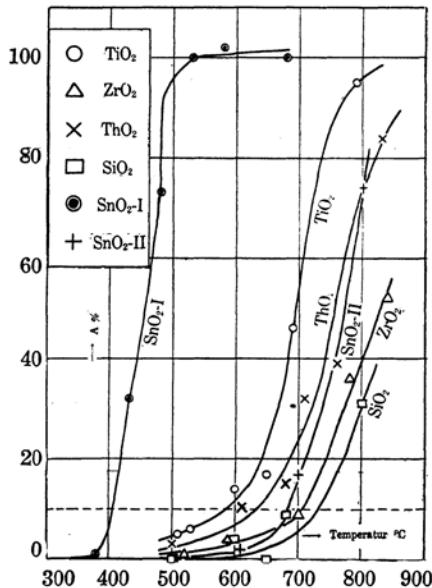


Abb. 2. Die Abhängigkeit des Austauschmasses %A von der Versuchstemperatur bei den Oxyden von IV. Gruppe.

Wenn man aus jeder dieser Kurven in Abb. 1 bis 3 solch eine Temperatur $t(10\%)$ entnimmt, wo das gefundene Austauschmass %A sich zuerst auf 10% beläuft, erhält man die Zahlenwerte, die in Tabelle 1 unterhalb jeder chemischen Formel der betreffenden Oxyde angegeben sind.

Da aber diese Temperatur $t(10\%)$ um so niedriger liegen muss je grösser die katalytische Wirksamkeit des betreffenden Oxyds ist und weiter die Höhe von $t(10\%)$, wie darauf schon in IV. Mitteil. hingewiesen wurde, nicht sehr von den benutzten Versuchsbedingungen beeinflusst wird, darf man wohl mit dieser Temperatur $t(10\%)$ bzw. ihrem reziproken Wert die katalytische Wirksamkeit der Oxyde miteinander vergleichen. Dass diese Temperatur $t(10\%)$ für ein bestimmtes Oxyd durch seine Herstellungsmethode nicht stark beeinflusst wird, können wir bei Cr₂O₃ wohl ersehen. In diesem Fall ergeben nämlich die zwei verschiedenen Arten der Präparate, Cr₂O₃-I und Cr₂O₃-II, miteinander

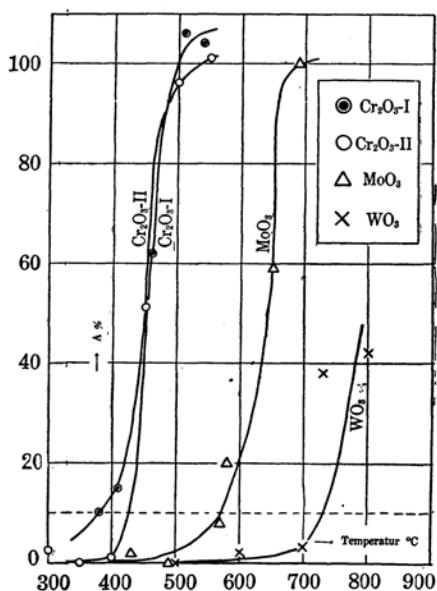


Abb. 3. Die Abhängigkeit des Austauschmasses %A von der Versuchstemperatur bei den Oxyden von VI. Gruppe.

Tabelle 1. Vergleich der katalytischen Wirksamkeit der verschiedenen Oxyde für die Austauschreaktion der O-Atome zwischen Sauerstoffgas und Wasserdampf: $t(10\%)$.

Reihe	Gruppe	II		IV		VI	
		a	b	a	b	a	b
3	MgO 500				SiO ₂ 700		
4	CaO 390			TiO ₂ 590		Cr ₂ O ₃ I, 380 II, 420	
5		ZnO 680			GeO ₂ —		
6	SrO 380			ZrO ₂ 700		MoO ₃ 570	
7		CdO 630			SnO ₂ I, 400 II, 670		
8	BaO 350			CeO ₂ —			
10						WO ₃ 710	
11				ThO ₂ 640			

eine fast gleich hohe Temperatur $t(10\%)$, obgleich das aus Ammoniumchromat hergestellte Cr₂O₃-II viel voluminöser als das aus Chromhydroxyd gewonnene Cr₂O₃-I aussieht. Nur beim Fall von Zinnoxyd haben wir einen ziemlich grossen Unterschied von $t(10\%)$ zwischen SnO-I und SnO₂-II gefunden. Solch ein grosser Unterschied der katalytischen Wirksamkeit zwischen verschiedenen Arten der Präparate von einem und demselben Oxyd wird aber oft bei solchem Oxyd gefunden, das verhältnismässig kleine katalytische Wirksamkeit besitzt und besonders wenn, wie es vorkommen kann, das Präparat unflüchtige Verunreinigungen wie z.B. unflüchtige Alkali enthält. Deshalb liegt die Annahme sehr nahe, dass es sich dabei meistens um die Promotorwirkung bzw. Mischkatalysatorwirkung der unbewusst eingetretenen Verunreinigungen handelt, worüber später in einer anderen Mittelung ausführlich berichtet werden soll. Zieht man diese Tatsache in Rechnung, dann darf wohl vermutet werden, dass die viel niedrigere Temperatur $t(10\%)$ und folglich grössere Wirksamkeit des einen Präparats SnO₂-I als das andere SnO₂-II von der Promotorwirkung irgendwelcher Verunreinigungen herrühren dürfte, die im erstenen Präparat unbewusst hineingeraten sind. Diese Vermutung liegt aber um so näher, als das erste Präparat SnO₂-I bloss nach starker Erhitzung käuflichen Zinnoxyds direkt zum Versuch verwendet wurde. Aus diesem Grund möchten wir lieber die höhere Temperatur $t(10\%)$

des zweiten Präparats $\text{SnO}_2\text{-II}$ d.h. 670° als den richtigen Wert für Zinnoxyd vorziehen.

Beziehung zwischen $t(10\%)$ bzw. katalytischer Wirksamkeit und Gruppennummer. Wenn man auf diese Weise jedem Oxyd in Tabelle 1 den ihm eigentlichen Wert von $t(10\%)$ zuschreibt, können wir zwischen der Höhe von $t(10\%)$ und der Stellung des betreffenden Oxyds im periodischen System eine gewisse Beziehung finden. Vergleicht man zunächst den Wert von $t(10\%)$ innerhalb einer bestimmten Reihe (bzw. Periode), so finden wir ebenso wie in IV. Mitteil., dass das Oxyd von IV. Gruppe den grössten Wert von $t(10\%)$ zeigt. Dies weist aber ohne weiteres darauf hin, dass die katalytische Wirksamkeit der Oxyde für die Austauschreaktion der O-Atome zwischen Sauerstoffgas und Wasserdampf bei den Oxyden der IV. Gruppe am geringsten ist und nach beiden Seiten d.h. nach II. und VI. Gruppe allmählich zunimmt. Wir kamen in III. Mitteil. zu dem Ergebnis, dass bei der katalytischen Austauschreaktion an der Oberfläche des Kupferoxyds CuO die aktivierte Adsorption des Wasserdampfes der massgebende Prozess ist. Dagegen berichteten wir in letzter V. Mitteil., dass bei derselben Reaktion an der Oberfläche des Manganoxyds Mn_2O_3 die aktivierte Adsorption des Sauerstoffgases massgebend ist und weiter, dass diese aktivierte Adsorption des Sauerstoffs an Manganoxyd mit dem verhältnismässig hohen Zersetzungsdruk des betreffenden Oxyds bei Versuchstemperaturen in engem Zusammenhang steht. Deshalb liegt nahe im allgemeinen anzunehmen, dass bei den Oxyden, die mindestens bei benutzten Versuchstemperaturen einen kleinen Zersetzungsdruk ausüben aber dementgegen verhältnismässig grosse Hydratisierbarkeit zeigen, wie z.B. CuO , CaO und Al_2O_3 , die aktivierte Adsorption des Wasserdampfes, während bei den Oxyden, die verhältnismässig grossen Zersetzungsdruk aber kleine Hydratisierbarkeit zeigen, wie z.B. Mn_2O_3 , Cr_2O_3 , und MoO_3 , die aktivierte Adsorption des Sauerstoffs eine massgebende Rolle spielt. Mithin darf wohl geschlossen werden, dass bei solchen Oxyden, an deren Oberfläche infolge kleiner Hydratisierbarkeit und kleinen Zersetzungsdrukkes weder die aktivierte Adsorption des Wasserdampfes noch die des Sauerstoffs leicht stattfinden kann, die katalytische Wirksamkeit den Minimumwert zeigen muss. Dies kann gerade der Fall mit den Oxyden der IV. Gruppe sein, weil die zu dieser Gruppe gehörigen Oxyde im allgemeinen schwer hydratisierbar sind, aber zugleich ihr Zersetzungsdruk auch bei ziemlich hohen Temperaturen gewöhnlich sehr klein ist. Auf diese Weise können wir vielleicht das Auftreten des Minimums der katalytischen Wirksamkeit für die in Rede kommende Austauschreaktion bei den Oxyden in IV. Gruppe verständlich machen.

Beziehung zwischen $t(10\%)$ bzw. katalytischer Wirksamkeit und Reihennummer. Was die Reihenfolge der katalytischen Wirksamkeit in einer bestimmten Gruppe anbetrifft, so liegt die Sache nicht so einfach wie oben. Aber wir können doch in einigen Fällen eine ziemlich ausgeprägte Beziehung zwischen der katalytischen Wirksamkeit der Oxyde und ihrer Reihennr. ausfindig machen. So wird z.B. die deutlichste Regelmässigkeit bei den Oxyden der II. Gruppe a d.h. bei den Oxyden der Erdalkalimetalle sowie in VI. Gruppe a d.h. bei den Oxyden von Cr, Mo

und W gefunden. Beim ersten Fall lässt sich leicht ersehen, dass MgO die höchste $t(10\%)$ und folglich die kleinste Wirksamkeit besitzt und die letztere mit zunehmender Reihenr. d.h. von CaO bis BaO allmählich zunimmt. Diese regelmässige Zunahme der katalytischen Wirksamkeit der Erdalkalimetalloxyde mit zunehmender Reihenr. lässt sich vielleicht dadurch deuten, dass die Hydratisierbarkeit dieser Oxyde gerade in dieser Reihenfolge allmählich zunimmt. Das Oxyd von Beryllium BeO, das erste Glied dieser Gruppe, bildet bekanntlich ein Kristallgitter von Wurzittypus und die innerhalb dieses Gitters zwischen einzelnen Atomen herrschende Bindung wird bis zum grössten Teil als Atombindung angenommen. Dementsprechend ist dieses Oxyd sehr schwer hydratisierbar. In diesem Punkt ähnelt das Verhalten des Oxyds des zweiten Gliedes dieser Gruppe, nämlich das von MgO mehr dem ersten Glied BeO als dem darunter liegenden dritten Glied CaO. Obwohl das Kristallgitter von MgO ebenso wie das von CaO und das der Oxyde der anderen höheren Homologe der Gruppe als ein Ionengitter aufgefasst wird, wurde doch von Nakagawa in unserem Laboratorium in einem noch nicht veröffentlichten Versuch gefunden, dass MgO viel schwerer hydratisierbar als CaO ist. Dieser Befund legt uns deshalb die Annahme nahe, dass die kleine katalytische Wirksamkeit von MgO mit dieser geringen Fähigkeit dieses Oxyds zur Hydratbildung in engem Zusammenhang steht. Die ähnliche Neigung der abnehmenden $t(10\%)$ d.h. der zunehmenden katalytischen Wirksamkeit mit der wachsenden Versuchsnr. lässt sich auch in II. Gruppe b, d.h. bei ZnO und CdO erkennen. Aber weil in diesem Fall erstens das Versuchsmaterial noch ziemlich wenig und zweitens der Unterschied von $t(10\%)$ zwischen beiden untersuchten Oxyden nicht so ausgeprägt ist, können wir noch nichts so Bestimmtes sagen. Aber in jedem Fall liegt die Vermutung nahe, dass der Unterschied der katalytischen Wirksamkeit zwischen einzelnen Oxyden in Subgruppe b, d.h. zwischen den zur Nebenreihe gehörigen Oxyden, im allgemeinen nicht so ausgeprägt sein dürfte als bei den Oxyden, die zu Subgruppe a bzw. Hauptreihe des periodischen Systems gehören.

Die zweite verhältnismässig deutliche Reihenfolge der katalytischen Wirksamkeit lässt sich bei den Oxyden in VI. Gruppe a nämlich bei Cr₂O₃, MoO₃ und WO₃ finden. In diesem Fall nimmt aber die katalytische Wirksamkeit der Oxyde, gerade im Gegenteil als bei den oben beschriebenen Alkalierdmessern, mit zunehmender Reihenr. ziemlich stark ab, wie man dies aus der zunehmenden $t(10\%)$ der Oxyde mit der Reihenr. ersieht (vgl. Tabelle 1.) Nimmt man nun an, wie darauf schon oben hingewiesen wurde, dass der massgebende Prozess bei der katalytischen Austauschreaktion an der Oberfläche dieser Arten der Oxyde ebenso wie bei Mn₂O₃ die aktivierte Adsorption des Sauerstoffs ist, so stimmt die oben gefundene Reihenfolge der katalytischen Wirksamkeit gerade mit der der Reduzierbarkeit der Oxyde der in Rede kommenden Metalle gut überein. Denn nach der chemischen Erfahrung ist wohl bekannt, dass die unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen stabilste Form des Oxyds jedes in Rede kommenden Metalls resp. Cr₂O₃, MoO₃ und WO₃ ist und weiter, dass unter den letzteren zwei Arten der Oxyde MoO₃ und WO₃ das letztere eine grössere Bildungswärme besitzt als das erstere.

Die Reihenfolge der katalytischen Wirksamkeit der Oxyde von IV. Gruppe ist nicht so einfach und klar wie bei den erwähnten beiden Gruppen II und VI. Obwohl auch in dieser Gruppe IV ein viel geringerer Unterschied der katalytischen Wirksamkeit innerhalb der Subgruppe b d.h. zwischen SiO_2 und SnO_2 ⁽²⁾ als bei den Oxyden der Subgruppe a d.h. zwischen TiO_2 , ZrO_2 und ThO_2 gefunden wird, ist die Reihenfolge der katalytischen Wirksamkeit zwischen den letzt genannten drei Oxyden in Subgruppe a ganz unregelmässig; das erste Glied TiO_2 besitzt die grösste katalytische Wirksamkeit, dann folgt das letzte Glied ThO_2 und das zweite Glied ZrO_2 zeigt die geringste Wirksamkeit. Aber über diese gefundene Unregelmässigkeit in IV. Gruppe a können wir ohne weiteres nichts Bestimmtes sagen, bis weitere Versuche ausgeführt werden, erstens weil der gefundene Unterschied der katalytischen Wirksamkeit bzw. der Temperatur $t(10\%)$ nicht so deutlich ist und zweitens weil die katalytische Wirksamkeit eines gegebenen Oxyds, wie darauf schon oben hingewiesen wurde, manchmal durch die Beimengung verhältnismässig geringer Mengen Verunreinigungen ziemlich stark beeinflusst wird.

Herrn Prof. Dr. T. Titani möchte ich für sein warmes Interesse an dieser Arbeit bestens 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 grösstem Dank verpflichtet.

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

(2) Bei diesem Vergleich wird $t(10\%)$ von SnO_2 -II d.h. 670°C aus dem schon oben angegebenen Grunde verwendet.