

**Der katalytische Isotopenaustausch des gasförmigen Sauerstoffs.
VIII. Der Einfluss der Kontaktdauer des reagierenden Gasgemisches mit dem Katalysator auf dem Grad der Austauschreaktion.⁽¹⁾**

Von Noriyoshi MORITA.

(Eingegangen am 4. April 1940.)

Inhaltsübersicht. Betreffend der katalytischen Austauschreaktion der O-Atome zwischen gasförmigem Sauerstoff und Wasserdampf an der Oberfläche des Metalls bzw. Metalloxyds ist eine Formel abgeleitet worden (Gl. (19)), die die Beziehung zwischen der Kontaktdauer des reagierenden Gasgemisches mit dem Katalysator und dem Grad der

(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*, **14** (1939), 520 und **15** (1940), 1; VI. Mitteil.: *ebenda*, **15** (1940), 47, 71; VII. Mitteil.: *ebenda*, **15** (1940), 119.

dabei erzielten Austauschreaktion wiedergeben soll. Diese Formel, die uns auch die Bestimmung der Aktivierungsenergie der angegebenen Austauschreaktion ermöglicht, wird dann an Hand der mit metallischem Platin, Aluminiumoxyd und Platinschwamm durchgeführten Versuche geprüft und bestätigt. Weiter wird unter Benutzung dieser Formel festgestellt, dass die Temperatur $t(10\%)$, wo das prozentuale Austauschmass $\%A$ an der Oberfläche eines angegebenen Katalysators erst 10% erreicht und eben durch diese Temperatur die katalytische Wirksamkeit der verschiedenen Arten der Katalysatoren bisher verglichen worden sind, durch die Strömungsgeschwindigkeit des Reaktionsgasgemisches sowie die Menge des benutzten Katalysators nicht viel beeinflusst wird.

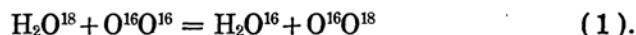
Einleitung. Bei den vorhergehenden Versuchen über die katalytische Austauschreaktion der O-Atome zwischen gasförmigem Sauerstoff und Wasserdampf an der Oberfläche der verschiedenen Arten der Metalle und Metalloxyde wird der Grad der Austauschreaktion dadurch gemessen, dass man die wirkliche gefundene Abnahme der Dichte des schweren Wassers nach der Austauschreaktion mit dem theoretischen Wert vergleicht, der sich beim vollständigen Austausch ergeben würde; wenn z.B. die erstere nur 10% des letzteren beträgt, wird der Grad der angegebenen Austauschreaktion mit dem Wort ausgedrückt, dass das „prozentuale Austauschmass“ der betreffenden Austauschreaktion $\%A=10\%$ beträgt.

Das so bestimmte prozentuale Austauschmass $\%A$ wächst aber an der Oberfläche eines bestimmten Katalysators mit zunehmender Temperatur zuerst allmählich aber von einer bestimmten Temperatur an ziemlich steil an. Wir können deshalb die katalytische Wirksamkeit eines angegebenen Katalysators mit solch einer Temperatur bestimmen, wo das gefundene Austauschmass erst einen bestimmten Betrag wie z.B. 10% erreicht. Dies haben wir bei dem vorhergehenden Versuche so durchgeführt, dass wir die katalytische Wirksamkeit der verschiedenen Arten der Katalysatoren mittels solch einer Temperatur $t(10\%)$ verglichen, bei der das gefundene Austauschmass erst 10% erreicht, weil sich aus experimentellen Erfahrungen ergeben hat, dass diese Temperatur $t(10\%)$ weder durch die Strömungsgeschwindigkeit des Reaktionsgasgemisches noch durch die Menge des benutzten Katalysators viel beeinflusst wird (vgl. IV. Mitteil.). Aber um diese Methode der Vergleichung der katalytischen Wirksamkeit durch die Temperatur $t(10\%)$ weiter auszuführen, ist es sehr wünschenswert nicht nur aus experimentellen Erfahrungen sondern auch auf theoretischem Wege zu bestätigen, dass die charakteristische Temperatur $t(10\%)$ hauptsächlich durch die Beschaffenheit des benutzten Katalysators bestimmt aber nicht viel durch die sonstigen Versuchsbedingungen beeinflusst wird.

Aus diesem Grunde wird in der vorliegenden Abhandlung zuerst eine Gleichung abgeleitet, die die Beziehung zwischen der Strömungsgeschwindigkeit bzw. der Kontaktzeit des reagierenden Gasgemisches mit dem Katalysator und dem dabei erzielten prozentualen Austauschmass $\%A$ wiedergeben soll. Die dadurch gewonnene Gleichung, nach der die Quantität $-\log \left(1 - \frac{\%A}{100}\right)$ mit der zunehmenden Strömungsgeschwindigkeit umgekehrt proportional abnehmen muss, wird dann an Hand der mit metallischem Platin und Aluminiumoxyd gewonnenen Versuchsergebnisse experimentell bestätigt. Zum Schluss wird unter Benutzung der so experimentell bestätigten Gleichung eine weitere Gleichung abgeleitet, die

die Beziehung zwischen der Strömungsgeschwindigkeit bzw. der Kontakt-
dauer und der charakteristischen Temperatur $t(10\%)$ wiedergeben soll.
Diese Gleichung zeigt, dass die charakteristische Temperatur $t(10\%)$
wie erwartet weder durch die Strömungsgeschwindigkeit noch durch die
Menge des Katalysators viel beeinflusst wird.

**Mathematische Beziehung zwischen dem prozentualen Austausch-
mass %A und der Kontaktzeit bzw. der Strömungsgeschwindigkeit.**
Wegen der Kleinigkeit des Gehaltes des zum Austauschversuch benutzten
schweren Wassers an schwerem Sauerstoff kann die in Rede kommende
Austauschreaktion durch die Gl. wiedergegeben werden:



Dabei können wir die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion (1) gleich eins oder, in anderen Worten ausgedrückt, die Reaktionsfähigkeit der beiden Arten der O-Atome d.h. O^{16} und O^{18} miteinander gleich annehmen, weil das Atomgewicht beider Arten der O-Atome zueinander sehr nahe steht. Setzen wir nun die Anzahl der gesamten (d.h. leichten und schweren) Wassermoleküle in einer Volumeneinheit des reagierenden Gasgemisches gleich N und die der Sauerstoffmoleküle gleich $N'/2$,⁽²⁾ so bleibt die Anzahl dieser beiden während des Verlaufes eines Austauschversuches durchaus konstant, weil die analytische Zusammensetzung des Reaktionsgasgemisches durch die Austauschreaktion nicht verändert wird. Dagegen wird die (atomare) Konzentration des schweren Sauerstoffs im Wasserdampf u und die im Sauerstoffgas u' durch die Austauschreaktion (1) immer weiter verändert und zwar derart, dass die erstere u immer ab- und die letztere u' immer zunimmt, weil wir im praktischen Fall von vorn herein schweren Wasserdampf gegen gewöhnliches leichtes Sauerstoffgas austauschen lassen. Deshalb können wir die Geschwindigkeit der Austauschreaktion (1) entweder mit der Abnahme der O^{18} -Konzentration im Wasserdampf ($-du/dt$), wie dies üblich der Fall ist, oder mit der Zunahme im Sauerstoffgas (du'/dt) quantitativ messen.

Wir können aber betreffend des Mechanismus der Austauschreaktion drei extreme Fälle unterscheiden, je nachdem ob die aktivierte Adsorption des Wasserdampfes, die des Sauerstoffgases bzw. die wirkliche Austauschreaktion in der Adsorptionsschicht den geschwindigkeitsbestimmenden Prozess bildet. Beim ersten Fall, wo die reversible Adsorption und Desorption des Wasserdampfes an der Oberfläche des Katalysators der langsamste Prozess ist, darf angenommen werden, dass der aus der Oberfläche des Katalysators desorbiert herauskommende Wasserdampf dieselbe isotopische Zusammensetzung wie das Sauerstoffgas besitzt, weil die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (1) gleich eins angenommen wurde. Deshalb lässt sich in diesem Fall:

$$-Ndu = (u - u')dN \quad (2)$$

setzen, wenn die Anzahl der aus einer mit einer Volumeneinheit Gasgemisch in Berührung stehenden Menge des Katalysators während einer

(2) Weil ein Sauerstoffmolekül zwei O-Atome während ein Wasserdampfmolekül nur ein solches enthält, kommen gegen eine Anzahl Wasserdampfmoleküle gerade eine Hälfte dieser Anzahl Sauerstoffmoleküle in Austausch.

kleinen Zeit dt desorbiert herauskommenden Wasserdampfmoleküle mit dN_1 bezeichnet wird. Aus dieser Gl. (2) erhält man als die Austauschgeschwindigkeit die Gl.:

$$-\frac{du}{dt} = (u-u') \frac{1}{N} \left(\frac{dN_1}{dt} \right) \quad (3).$$

Wirkt dagegen die reversible Adsorption und Desorption des Sauerstoffgases geschwindigkeitsbestimmend, so folgt auf ähnliche Weise wie oben die Gl.:

$$-\frac{du}{dt} = (u-u') \frac{1}{N} \left(\frac{dN_2}{dt} \right) \quad (4),$$

wenn die Desorptionsgeschwindigkeit der Sauerstoffmoleküle aus dem mit einer Volumeneinheit Reaktionsgasgemisch in Berührung stehenden Katalysator mit $\frac{1}{2} (dN_2/dt)$ ausgedrückt wird.⁽³⁾ Bei der letzten Möglichkeit, wo die Austauschreaktion in der Adsorptionsschicht selbst den langsamsten Prozess bildet, wird auf ähnliche Weise wie Gl. (2) die Gl. erhalten:

$$-Ndu = u(1-u')dN_3 - u'(1-u)dN_3 = (u-u')dN_3 \quad (5),$$

wenn die Anzahl der Wasserdampfmoleküle, die an der Oberfläche des mit einer Volumeneinheit Reaktionsgasgemisch in Berührung stehenden Katalysators während einer kleinen Zeit dt gegen Sauerstoffgas ausgetauscht werden, mit dN_3 ausgedrückt wird. Aus dieser Gl. (5) folgt deshalb als die Austauschgeschwindigkeit die Gl.:

$$-\frac{du}{dt} = (u-u') \frac{1}{N} \left(\frac{dN_3}{dt} \right) \quad (6).$$

Die so erhaltenen drei Gln. (3), (4) und (6), die bei den oben angegebenen drei extremen Fällen die Austauschgeschwindigkeit wiedergeben, können wir aber in einer einzigen Gl. (7) zusammenfassen:

$$-\frac{du}{dt} = (u-u') \frac{1}{N} \left(\frac{dN_o}{dt} \right) \quad (7),$$

wenn wir mit einem einzigen Ausdrück (dN_o/dt) den Ausdruck (dN_1/dt) in Gl. (3), (dN_2/dt) in Gl. (4) bzw. (dN_3/dt) in Gl. (6) representieren.

Nun wird aus der Versuchsbedingung, dass der gesamte O^{18} -Gehalt des Reaktionsgasgemisches immer konstant bleibt, die Gl. erhalten:

$$(u_o - u)N = (u' - u_o')N' \quad (8),$$

wenn man die O^{18} -Konzentration in Wasserdampf und Sauerstoffgas am Anfang des Experiments resp. mit u_o und u_o' bezeichnet. Aus diesen beiden Gln. (7) und (8) folgt deshalb unter Eliminierung von u' die Gl.:

(3) Vgl. Fussnote (2).

$$-\frac{du}{dt} = \left\{ \left(\frac{1}{N} + \frac{1}{N'} \right) u - \left(\frac{u_o'}{N} + \frac{u_o}{N'} \right) \right\} \left(\frac{dN_o}{dt} \right) \quad (9).$$

Da aber der Ausdruck (dN_o/dt) , die die Geschwindigkeit der Desorption des Wasserdampfes bzw. Sauerstoffgases oder der Austauschreaktion in der Adsorptionsschicht wiedergibt, mindestens so lange als die katalytische Wirksamkeit des angegebenen Katalysators unverändert bleibt als konstant angesehen werden kann, erhält man durch die Integration von Gl. (9) die Gl.:

$$u = \frac{u_o N + u_o' N'}{N + N'} + \frac{(u_o - u_o') N'}{N + N'} \exp \left\{ -\frac{N + N'}{NN'} \left(\frac{dN_o}{dt} \right) t \right\} \quad (10).$$

Das prozentuale Austauschmass $\%A$ wird aber nun als das prozentuale Verhältnis der wirklich gefundenen Abnahme des Dichteüberschusses des benutzten schweren Wassers bzw. der Abnahme des O^{18} -Gehaltes des schweren Wasserdampfes ($u_o - u$) gegen den theoretischen Wert, der sich beim vollständigen Austausch ergeben würde, definiert. Deshalb können wir unter der oben angegebenen Annahme, dass die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (1) gleich eins ist, die Gl. ableiten:

$$\%A = \frac{u_o - u}{u_o - \frac{u_o N + u_o' N'}{N + N'}} \times 100 \quad (11).$$

Ersetzt man u in dieser Gl. (11) durch Gl. (10), so ergibt sich die Gl.:

$$\%A = \left[1 - \exp \left\{ -\frac{N + N'}{NN'} \left(\frac{dN_o}{dt} \right) t \right\} \right] \times 100 \quad (12),$$

oder in logarithmischer Form:

$$-\log \left(1 - \frac{\%A}{100} \right) = \frac{N + N'}{2.303 NN'} \left(\frac{dN_o}{dt} \right) t \quad (13).$$

Beim besonderen Fall, wo das gefundene prozentuale Austauschmass $\%A$ klein genug ist, können wir die obige Gl. (12) auch wie folgt vereinfachen:

$$\%A = \frac{N + N'}{NN'} \left(\frac{dN_o}{dt} \right) t \times 100 \quad (14).$$

Nach dieser Gl. (14) nimmt nämlich das prozentuale Austauschmass $\%A$ mit der zunehmenden Kontaktzeit t linear zu. Dies wird tatsächlich, wie weiter unten gezeigt wird, durch das Experiment bestätigt. Aber bevor wir darauf eingehen, wollen wir die oben gewonnenen Gln. (13) und (14) in eine noch praktischere Formel umgestalten, indem man statt der experimentell schwer bestimmbarer Kontaktzeit t die leicht messbare Strömungsgeschwindigkeit des Reaktionsgasgemisches anwendet.

Da unter der Kontaktzeit t solch eine Zeitlänge verstanden wird, die das Reaktionsgasgemisch im Katalysatorraum verbraucht, bevor das

erstere den letzteren verlässt, besteht zwischen der Kontaktzeit t und der an Ort und Stelle des Katalysatorraumes gemessenen Strömungsgeschwindigkeit des Reaktionsgasgemisches v' die Beziehung:

$$t = \frac{(V - V_0)}{v'},$$

falls man mit V das Gesamtvolumen des Katalysatorraumes und mit V_0 das eigentliche Volumen des Katalysators ausdrückt (vgl. Abb. 1).

Da aber beim wirklichen Austauschversuch die Strömungsgeschwindigkeit des Reaktionsgasgemisches nicht an Ort und Stelle des Katalysators sondern ausserhalb des Katalysatorrohrs und zwar bei Zimmertemperatur (etwa bei 25°) gemessen wird, besteht zwischen der so gemessenen Strömungsgeschwindigkeit v und der Kontaktzeit t offensichtlich die Beziehung:

$$t = \frac{(V - V_0)}{v} \frac{298}{T} \times 60 \text{ Sec.} \quad (15),$$

wenn das Volumen V und V_0 beide in ccm, die Strömungsgeschwindigkeit v in ccm pro Min. und die Temperatur des Katalysatorraumes T in absoluter Einheit gemessen wird.

Setzt man weiter das Volumenverhältnis des Sauerstoffgases gegen den Wasserdampf im Reaktionsgasgemisch:

$$O_2 : H_2O = r : 1 \quad (16),$$

so folgt ohne weiteres:

$$N'/N = 2r,$$

weil wir mit $N'/2$ und N resp. die Anzahl der in einer Volumeneinheit Gasgemisch enthaltenen Sauerstoffmoleküle und Wasserdampfmoleküle ausdrückten (vgl. oben). Deshalb ergibt sich die Gl.:

$$\frac{N+N'}{NN'} = \frac{(2r+1)}{2r} \frac{1}{N} \quad (17),$$

und weiter kann

$$N = \frac{N}{22400} \frac{273}{T} \frac{1}{r+1} \quad (18),$$

gesetzt werden, wenn man mit N die Loschmidtsche Zahl bezeichnet.

Setzt man also die hier gewonnenen drei Gl. (15), (17) und (18) in die oben angegebene Gl. (13) ein, so erhält man zum Schluss die gewünschte Gl. (19):

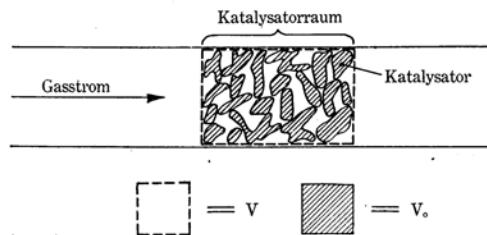


Abb. 1. Schematische Darstellung des Katalysatorraumes.

$$-v \log \left(1 - \frac{\%A}{100}\right) = K \left(\frac{dN_o}{dt} \right) \text{ ccm/Min.} \quad (19).$$

Dabei ist

$$K = \frac{60 \times 298 \times 22400}{2.303 \times 273} \frac{(2r+1)(r+1)}{2r} \frac{(V - V_o)}{N} \quad (20).$$

$$= 637000 \frac{(2r+1)(r+1)}{2r} \frac{(V - V_o)}{N}$$

Und auf ähnliche Weise erhält man aus Gl. (14) die Beziehung:

$$\%A = k \frac{1}{v} \quad (21),$$

wo

$$k = \frac{60 \times 298 \times 22400}{273} \frac{(2r+1)(r+1)}{2r} \frac{(V - V_o)}{N} \left(\frac{dN_o}{dt} \right) \quad (22),$$

ist.

Nach der ersten Gl. (19) können wir den Ausdruck $\left\{ -v \log \left(1 - \frac{\%A}{100}\right) \right\}$ als eine Quantität auffassen, die der wahren Austauschgeschwindigkeit (dN_o/dt) direkt proportional ist. Deshalb muss dieser Ausdruck als eine Konstante in Wegfall kommen, wenn der Austauschversuch bei konstanter Temperatur ausgeführt wird, weil in diesem Fall die Austauschgeschwindigkeit (dN_o/dt) offensichtlich unverändert bleibt. Die zweite Beziehung (21), die nur beim genügend kleinen Wert von $\%A$ gültig ist, zeigt weiter an, dass das prozentuale Austauschmass $\%A$ bei konstanter Temperatur mit der Strömungsgeschwindigkeit v umgekehrt proportional abnimmt. Diese beiden Folgerungen werden nun durch die weiter unten anzugebenden Versuche experimentell bestätigt.

Austauschversuche mit metallischem Platin bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten. Wir haben beim früheren Versuch, wo die Austauschreaktion zwischen Sauerstoffgas und Wasserdampf an der Oberfläche des metallischen Platins bei konstanter Temperatur (750°) aber bei verschiedener Strömungsgeschwindigkeit v untersucht wurde, tatsächlich gefunden, dass das prozentuale Austauschmass $\%A$, wie Gl. (21) verlangt, mit dem reziproken Wert der Strömungsgeschwindigkeit $1/v$ direkt proportional zunimmt (vgl. Abb. 2 in I. Mitteil.). Dadurch wird nämlich die Beziehung (21) experimentell bestätigt. Da aber diese Beziehung (21), wie schon oben hingewiesen wurde, nur beim genügend kleinen Wert von $\%A$ als streng gültig angesehen werden kann, haben wir unter Benutzung derselben Versuchsergebnisse (vgl. Tabelle 4 in I. Mitteil.) die genauere Beziehung (19) geprüft; nach dieser Gl. (19) muss nämlich der Ausdruck $\left\{ -v \log \left(1 - \frac{\%A}{100}\right) \right\}$ unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit konstant bleiben. Dass dies wirklich der Fall ist, kann aber aus der letzten Spalte der unten angegebenen Tabelle 1 ohne weiteres ersehen werden.

Tabelle 1. Austauschreaktion zwischen O_2 und H_2O auf metallischem Platin bei verschiedener Strömungsgeschwindigkeit (v) aber bei konstanter Temperatur (750°).

$$O_2 : H_2O = 2 : 1, \quad \Delta s_a = 34.7 \text{ J}$$

Versuchsnr.	v ccm / Min.	$\% A$	$-\log\left(1 - \frac{\% A}{100}\right)$	$-v \log\left(1 - \frac{\% A}{100}\right)$
3	100	15	0.07	7.0
2	60	31	0.16	9.6
6	55	35	0.19	10.5
4	45	33	0.17	7.7
5	35	42	0.24	8.4
1	25	83	0.77	19.2 ?

Als den Mittelwert der in der letzten Spalte der Tabelle angegebenen Werte haben wir:⁽⁴⁾

$$-v \log\left(1 - \frac{\% A}{100}\right) = 8.6 \text{ ccm/Min.} = K \left(\frac{dN_o}{dt} \right) \quad (23).$$

Da aber nun bei der praktischen Ausführung der Versuche, wie oberhalb der Tabelle 1 angegeben ist, ein Reaktionsgasgemisch von der Zusammensetzung $O_2 : H_2O = 2 : 1$ verwendet wurde, kann $r=2$ gesetzt werden (vgl. Gl. (16)). Weiter wurde ein als Katalysator knäuelförmig gerollter Platindraht in das Katalysatorrohr eingeschoben und dadurch wurde der Mittelteil des Rohres, das 2 cm l.W. besass, 1.5 cm lang besetzt. Deshalb können wir das Gesamtvolumen des Katalysatorraumes $V = \pi \times 2.0^2 \times 1.5/4 = 4.7 \text{ ccm}$ setzen (vgl. Abb. 1), während das eigentliche Volumen des Katalysators V_o sich auch aus der Gewichtsmenge des benutzten Katalysators (=3.3 g) als 0.15 ccm ergab. Setzt man deshalb den so gewonnenen Wert von r , V und V_o in Gl. (20) ein und dadurch wird die Konstante K in Gl. (23) mit ihrem Zahlenwert ersetzt, so folgt als die wahre Austauschgeschwindigkeit der Wert:

$$\left(\frac{dN_o}{dt} \right) = 4.8 \times 10^{17} \text{ Molekül Wasserdampf in ccm pro Sec.}$$

$$\text{bzw. } = 2.4 \times 10^{17} \text{ Molekül Sauerstoff in ccm pro Sec.}^{(5)} \quad (24).$$

Weil aber beim früheren Versuch (I. Mitteil.) festgestellt wurde, dass bei der in Rede kommenden Austauschreaktion an der Oberfläche des metallischen Platins die aktivierte Adsorption des Sauerstoffs die geschwindigkeitsbestimmende Rolle spielt, kommen wir zu dem Schluss, dass die durch Gl. (24) angegebene Anzahl Sauerstoffmoleküle in einer Volumeneinheit Reaktionsgasgemisch jede Sekunde an der Oberfläche des Platindrahts adsorbiert (bzw. daraus desorbiert) werden. Der zum

(4) Ausgenommen den letzten Wert 19.2.

(5) Vgl. Fussnote (2).

Versuch benutzte Platindraht besitzt nun, wie sich aus seiner Gewichtsmenge ($=3.3$ g) und Dicke ($=0.07$ bis 0.08 mm) leicht errechnen lässt, eine gesamte Oberfläche von 82 cm^2 . Deshalb steht mit einer Volumeneinheit Gasgemisch $82/(V-V_0) = 82/(4.7-0.15) = 18 \text{ cm}^2$ Metallocberfläche in Berührung. Auf diese Grösse Metallocberfläche müssen aber jede Sekunde 1.8×10^{24} Molekül Sauerstoff aus einer Volumeneinheit Gasgemisch hineinfliegen, weil das Reaktionsgasgemisch die Zusammensetzung von $O_2: H_2O = 2:1$ besitzt und unter atmosphärischem Druck und bei 750° steht. Aus dieser Anzahl der gesamten hineinfliegenden Moleküle des Sauerstoffs und der oben durch Gl. (24) angegebenen Anzahl der aktiviert adsorbierenden Sauerstoffmoleküle lässt sich die Stossausbeute der in Rede kommenden aktivierten Adsorption ohne weiteres errechnen:⁽⁶⁾

$$e^{-\frac{A}{RT}} = \frac{2.4 \times 10^{17}}{1.8 \times 10^{24}} = \frac{1}{7.5 \times 10^6} \quad (25).$$

Ein Sauerstoffmolekül wird nämlich bei jedem 7.5×10^6 -maligen Stossen auf die Platinoberfläche dadurch aktiviert aufgefangen. Aus dieser Gl. (25) ergibt sich also die Aktivierungsenergie der betreffenden aktivierten Adsorption:

$$A = 32 \text{ Kcal.} \quad (26).$$

Austauschversuch mit Aluminiumoxyd bei verschiedener Strömungsgeschwindigkeit. Dieser noch nicht ausführlich veröffentlichte Versuch ist insofern von Interesse, als in diesem Fall gerade im Gegenteil zu der oben angegebenen Austauschreaktion an der Oberfläche des metallischen Platins die aktivierte Adsorption des Wasserdampfes den geschwindigkeitsbestimmenden Prozess bildet (vgl. IV. und VI. Mitteil.). Der Versuch zeigte, dass die Austauschreaktion zwischen gasförmigem Sauerstoff und Wasserdampf an der Oberfläche des Aluminiumoxyds erst bei 520° bemerkbar wird und oberhalb 700° sehr schnell stattfindet. Da aber die ausführliche Beschreibung der Versuche später erfolgen soll, wollen wir hier nur den Teil der Versuche mitteilen, bei dem es sich um den Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf den Grad der Austauschreaktion d.h. auf das prozentuale Austauschmass $\%A$ handelt.

Der Versuch wird mit dem chemische rein von Merck bezogenen Aluminiumoxyd unter ganz ähnlicher Anordnung wie beim oben angegebenen Versuch mit metallischem Platin ausgeführt. Etwa 10 g (12 ccm) Oxyd wird bei jedem einzelnen Versuch von neuem in das Katalysatorrohr eingeschoben und das so beschickte Oxyd wird vor dem Beginn des Austauschversuchs unter Durchleitung des elektrolytischen Sauerstoffs immer etwa drei Stunden lang erhitzt.

Die bei diesem Versuch gewonnenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

In dieser Tabelle 2 stellt die Versuchsnr. die zeitliche Reihenfolge der einzelnen Versuche und Δs_a und Δs_e den gewöhnlichem Wasser gegenüber gemessenen Dichteüberschuss des zum Versuch benutzten schweren Wassers vor und nach dem Versuch dar.

(6) Dabei wird der sterische Faktor als eins angenommen.

Deshalb drückt die Differenz $\Delta s_a - \Delta s_e$ die Abnahme der Dichte des schweren Wassers aus, die auf die Austauschreaktion zurückgeführt wird. Da aber aus einer einfachen Rechnung sich ergibt, dass diese Abnahme der Dichte des schweren Wassers beim vollständigen Austausch 30.3 γ betragen muss, wird das prozentuale Austauschmass %A gemäss der Gl. berechnet:

$$\%A = \frac{\Delta s_a - \Delta s_e}{30.3} \times 100 \quad (27).$$

Tabelle 2. Austauschreaktion zwischen O₂ und H₂O auf Aluminiumoxyd bei verschiedener Strömungsgeschwindigkeit aber bei konstanter Temperatur (570°).

$$O_2 : H_2O = 2 : 1, \quad \Delta s_a = 57.0 \text{ } \gamma^{(7)}$$

Versuchsnr.	v ccm / Min.	$\Delta s_a - \Delta s_e$ in γ	% A	$-\log\left(1 - \frac{\% A}{100}\right)$	$-v \log\left(1 - \frac{\% A}{100}\right)$
5	120	5.2	17	0.08	9.6
3	80	6.9	23	0.11	8.8
1	60	8.7	29	0.15	9.0
2	40	10.8	36	0.19	7.6
4	20	16.7	59	0.39	7.8

Das so berechnete prozentuale Austauschmass %A nimmt aber, wie vierte Spalte der Tabelle zeigt, mit der abnehmenden Strömungsgeschwindigkeit v allmählich zu. Dagegen bleibt der in der letzten Spalte der Tabelle angegebene Ausdruck $\left\{-v \log\left(1 - \frac{\% A}{100}\right)\right\}$ unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit ziemlich konstant und als Mittelwert erhält man:

$$-v \log\left(1 - \frac{\% A}{100}\right) = 8.6 \text{ ccm/Min.} = K\left(\frac{dN_o}{dt}\right) \quad (28).$$

Da aber nun das Gesamtvolume des Katalysatorraumes $V=12$ ccm ist (vgl. Abb. 1 und S. 174) und das eigene Volumen des Katalysators (d.h. Aluminiumoxyds) sich aus seiner Gewichtsmenge (=10 g) und sp. Gewicht (=3.9) als $V_o=2.6$ ccm ergibt, lässt sich die wahre Austauschgeschwindigkeit (dN_o/dt) auf ähnliche Weise wie beim Fall mit metallischem Platin mit Hilfe der Gl. (19) errechnen. Diese ergibt nämlich:

$$\left(\frac{dN_o}{dt}\right) = 2.1 \times 10^{17} \text{ Moleküle in ccm pro Sec.} \quad (29).$$

Diese Anzahl muss aber gerade die Geschwindigkeit angeben, mit der die Wasserdampfmoleküle an der Oberfläche des in einer Volumeneinheit Katalysatorraum enthaltenen Aluminiumoxyds adsorbiert (bzw. daraus desorbiert) werden, weil in diesem Fall, wie schon oben erwähnt, die

(7) Von diesem gesamten Dichteüberschuss 57.0 γ führt 36.3 γ von der Anreicherung des schweren Sauerstoffs her.

aktivierte Adsorption des Wasserdampfes für die Austauschreaktion massgebend wirkt.

Austauschversuch mit Platinschwamm bei verschiedener Temperatur. Um über die Temperaturabhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit (dN_o/dt) zu einer Orientierung zu kommen, sehen wir Experiment 1 in I. Mitteil. als ein typisches Beispiel an, das mit Platinschwamm ausgeführt wurde. Dabei haben wir die bei verschiedenen Temperaturen gefundenen Werte des prozentualen Austauschmasses $\%A$ gegen die betreffenden Temperaturen eingezeichnet (vgl. Abb. 3 in I. Mitteil.). Werden deshalb aus dieser Kurvenangabe solche Temperaturen gesucht, wo das prozentuale Austauschmass $\%A$ bis zu einem gewissen Betrag wächst, so ergibt sich die folgende Tabelle 3, wo die Temperaturen T , bei denen das gefundene prozentuale Austauschmass $\%A$ resp. 10%, 20% u.s.w. erreicht wird, in absoluter Einheit angegeben sind.

Tabelle 3. Austauschreaktion zwischen O_2 und H_2O auf Platinschwamm bei verschiedener Temperatur aber bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit (60 ccm/Min.).

$\%A$	10	20	30	40	50	60	70	80	90
T abs.	643	678	693	708	723	733	748	768	803
$-\log\left(1 - \frac{\%A}{100}\right)$	0.046	0.097	0.155	0.222	0.301	0.398	0.523	0.699	1.000

Da aber in diesem Fall die Strömungsgeschwindigkeit v immer konstant gehalten ist, muss der in der letzten Horizontalreihe der Tabelle 3 angegebene Ausdruck $\left\{-\log\left(1 - \frac{\%A}{100}\right)\right\}$ der wahren Geschwindigkeit (dN_o/dt) der bei jeder betreffenden Temperatur stattfindenden Austauschreaktion direkt proportional sein (vgl. Gl. (19)). Wenn man aus diesem Grunde den Logarithmus dieses Ausdruckes gegen den reziproken Wert der absoluten Temperatur einzeichnet, erhält man eine gute gerade Linie, die durch die Gl. gut wiedergegeben wird (vgl. Abb. 2):

$$\log \left\{-\log\left(1 - \frac{\%A}{100}\right)\right\} = 6.13 - \frac{4800}{T} \quad (30).$$

Nach Gl. (19) muss aber zwischen der wahren Austauschgeschwindigkeit (dN_o/dt) und dem Ausdruck $\log \left\{-\log\left(1 - \frac{\%A}{100}\right)\right\}$ die Beziehung bestehen:

$$\log \left(\frac{dN_o}{dt}\right) = \log v - \log K + \log \left\{-\log\left(1 - \frac{\%A}{100}\right)\right\} \quad (31).$$

Werden die Konstanten v und K in dieser Gl. gemäss der wirklich benutzten Versuchsbedingungen ($r = 2$, $v = 60$ ccm/Min., $V = 1.7$ ccm und $V_o = 0.2$ ccm) durch resp. Zahlenwerte ersetzt (vgl. Gl. (20) und weiter die oben gewonnene Beziehung (31) eingesetzt, so folgt die Gl.:

$$\log \left(\frac{dN_o}{dt} \right) = 25.13 - \frac{22,000}{4.576T} \quad (32).$$

Die Aktivierungsenergie der Austauschreaktion zwischen Wasserdampf und Sauerstoffgas an der Oberfläche des Platinschwamms beträgt also:

$$A = 22 \text{ Kcal.} \quad (33).$$

Vergleicht man nun diesen Wert mit dem oben mit metallischem Platin (und zwar bei einer Temperatur) gewonnenen Wert (=32 Kcal.), so wird ersichtlich, dass die Reaktion an der Oberfläche des Platinschwamms

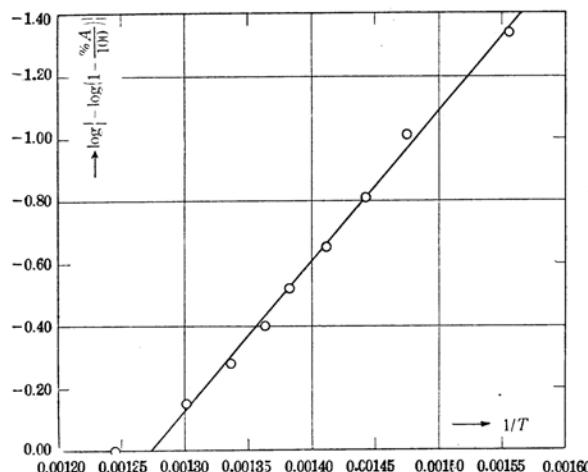


Abb. 2. Abhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit von der Temperatur.

eine um etwa 10 Kcal. kleinere Aktivierungsenergie als beim metallischen Platin fordert. Dieses Ergebnis steht aber mit dem experimentellen Befund gut im Einklang, dass die Austauschreaktion an der Oberfläche des Platinschwamms schon bei 300° bemerkbar wird während die mit metallischem Platin erst oberhalb 500° mit wohl messbarer Geschwindigkeit stattfindet (vgl. Abb. 3 in I. Mitteil.), obwohl beim wirklichen Fall auch die Verschiedenheit der Oberflächengröße beider Arten der Katalysatoren in Rechnung gezogen werden muss.

Mathematische Beziehung zwischen der Temperatur $t(10\%)$ und der Strömungsgeschwindigkeit v . Wir haben bei der Ableitung der Gl. (19), die die Beziehung zwischen der Strömungsgeschwindigkeit v und dem prozentualen Austauschmass $\%A$ wiedergeben soll, stillschweigend angenommen u. a., dass das Reaktionsgasgemisch immer so gut durchmischt ist, dass seine isotopische Zusammensetzung durch den ganzen Katalysatorraum gleichmässig zur Verteilung gelangt. Weiter wird angenommen, dass die Menge des Gases, das durch die angegebene Menge des Katalysators adsorbiert wird, im Vergleich mit dem in Gasphase frei bleibenden unmessbar so klein und deshalb die Veränderung der analytischen und isotopischen Zusammensetzung des letzteren durch die erstere kaum in Betracht kommt. Alle diese Annahmen entsprechen aber der

Wirklichkeit nur in erster Annäherung.⁽⁸⁾ Überdies ist der genaue Wert von $\%A$ nur sehr schwierig zu bestimmen und eine verhältnismässig kleine Schwankung im Werte von $\%A$ kann eventuell einen ziemlich merklichen Einfluss auf das Endresultat ausüben.⁽⁹⁾ Zieht man deshalb alle diese Momente in Rechnung, so darf wohl geschlossen werden, dass die Beziehung zwischen der Strömungsgeschwindigkeit v und dem prozentualen Austauschmass $\%A$ mittels Gl. (19) bzw. (31) befriedigend genau wiedergegeben wird. Andererseits haben wir bei dem zuletzt ausgeführten Versuch mit Platinschwamm gefunden, dass die Temperaturabhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit (dN_o/dt) durch die Arrheniussche Gl. mit der Formel:

$$\log \left(\frac{dN_o}{dt} \right) = \log C - \frac{A}{4.576 T} \quad (34)$$

gut ausgedrückt werden kann. Aus diesen beiden Gln. (31) und (34) können wir deshalb die mathematische Beziehung zwischen der Strömungsgeschwindigkeit v und der charakteristischen Temperatur $t(10\%)$ ohne weiteres ableiten.

Weil die charakteristische Temperatur $t(10\%)$, mit der wir die katalytische Wirksamkeit eines angegebenen Katalysators messen, solch eine Temperatur ausdrückt, wo das gefundene prozentuale Austauschmass $\%A$ erst 10% erreicht, kommt in diesem Fall das letzte Glied in der rechten Seite der Gl. (31) als eine Konstante in Wegfall.⁽¹⁰⁾ Wenn man deshalb diese Konstante mit $\log B$ bezeichnet, so ergibt sich die Gl.:

$$\log \left(\frac{dN_o}{dt} \right) = \log v - \log K + \log B \quad (35).$$

Setzt man nun die rechten Seiten der beiden Gln. (34) und (35) miteinander gleich, so folgt:

$$\log v = (\log K - \log B + \log C) - \frac{A}{4.576 T_i} \quad (36).$$

In dieser Gl. (36) drückt T_i solch eine (in absoluter Einheit gemessene) Temperatur aus, wo das gefundene prozentuale Austauschmass $\%A$ bei einer angegebenen Strömungsgeschwindigkeit v erst 10% oder im allgemeinen $i\%$ erreicht. Wenn man deshalb mit T_i und T_i' resp. die (absolute) Temperatur bezeichnet, wo das prozentuale Austauschmass $\%A$ an einem

(8) Dazu wird offensichtlich vorausgesetzt, dass die Temperatur innerhalb des Katalysatorraumes überall gleichmässig ist.

(9) Wenn man z.B. die Dichteabnahme ($\Delta s_a - \Delta s_e$) des ausgetauschten schweren Wassers beim Experiment Nr. 6 in Tabelle 1 um etwa 0.5 γ grösser als der dort angegebene Wert (= 28.4 γ) setzt, nimmt das prozentuale Austauschmass $\%A$ bis zu 32% ab und folglich wird der Ausdruck $\left\{ -v \log \left(1 - \frac{\%A}{100} \right) \right\} = 9.2$. Dieser letzte Wert steht nun mit dem entsprechenden Werte der anderen Experimente sehr gut im Einklang.

(10) Wird nämlich $\%A = 10\%$ gesetzt, so wird $\log \left\{ -\log \left(1 - \frac{\%A}{100} \right) \right\} = \log B = -1.339$.

angegebenen Katalysator bei zwei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten v und v' ein und denselben Betrag $i\%$ erreicht, erhält man aus Gl. (36) ohne weiteres die Gl.:

$$\log \frac{v}{v'} = \frac{A}{4.576} \left(\frac{1}{T'_i} - \frac{1}{T_i} \right) \quad (37).$$

Aus dieser Gl. ersieht man, dass die Temperatur T_i , wo das gefundene prozentuale Austauschmass $\%A$ bis zu einem bestimmten Betrag $i\%$ wächst, durch die Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches v nicht so viel beeinflusst wird. Dabei ist zu beachten, dass die Form dieser Gl. (37) von der absoluten Grösse von i unabhängig ist; dieselbe Beziehung (37) zwischen v und T_i besteht immer, ohne Unterschied ob man als i wie üblich 10% wählt oder irgendeinen anderen bestimmten Betrag wie z.B. 20%, 30% oder 40% benutzt. Wird deshalb die Gl. (37) z.B. auf dem oben angegebenen Versuch mit Platinschwamm angewendet, so ergibt sich die Gl.:

$$\log \frac{v}{v'} = 4800 \left(\frac{1}{T'_i} - \frac{1}{T_i} \right) \quad (38).$$

Die Temperatur $t(10\%)$, wo das gefundene Austauschmass zuerst 10% erreicht, wird bei diesem Versuch mit der Strömungsgeschwindigkeit von 60 ccm/Min. als 375° gefunden. Aber nach der oben angegebenen Gl. (38) wird diese Temperatur ($T_i - 273$) nur bis zu etwa 300° herabgesetzt, auch wenn die Strömungsgeschwindigkeit v sogar bis zu 6 ccm/Min. d.h. zehnmal verkleinert wird.

Eine ähnliche Beziehung wie zu Gl. (37) können wir auch zwischen den verwendeten Mengen des Katalysators und der charakteristischen Temperatur T_i ableiten, wenn man annimmt, dass bei konstant gehaltener Kontaktzeit die Menge des zu verwendeten Katalysators mit der zunehmenden Strömungsgeschwindigkeit umgekehrt proportional abnimmt. Werden nämlich mit T_i und T'_i solche Temperaturen bezeichnet, bis dazu ein angegebener Katalysator erhitzt werden muss, um mit zwei verschiedenen Mengen des Katalysators w und w' denselben Betrag ($i\%$) des prozentualen Austauschmasses zu gewinnen, so erhält man die Gl.:

$$\log \frac{w'}{w} = \frac{A}{4.576} \left(\frac{1}{T'_i} - \frac{1}{T_i} \right) \quad (39).$$

Die charakteristische Temperatur T_i bzw. $t(10\%)$ wird nämlich auch durch die benutzte Menge des Katalysators nicht so viel beeinflusst. Auf diese Weise kommen wir zu dem Schluss, dass die Temperatur T_i bzw. $t(10\%)$, bis sie die Erhitzung eines angegebenen Katalysators erforderlich macht, um das prozentuale Austauschmass $\%A$ an der Oberfläche des Katalysators bis zu einem bestimmten Betrag wie z.B. 10% anwachsen zu lassen, weder durch die Strömungsgeschwindigkeit des Reaktionsgasgemisches noch durch die Menge des benutzten Katalysators sehr viel beeinflusst wird. Wir dürfen deshalb mit dieser Temperatur T_i bzw. $t(10\%)$, wie dies bisher tatsächlich der Fall gewesen ist, die katalytische

Wirksamkeit verschiedener Arten der Katalysatoren verglichen, mindestens so lange als die Strömungsgeschwindigkeit des Reaktionsgasgemisches sowie die Menge des Katalysators bei jedem Fall möglichst gleich gehalten ist.

Herrn Prof. T. Titani möchte ich für sein warmes Interesse an dieser Arbeit ergebenst danken. Der Nippon Gakuzytu-Sinkōkai (der Japanischen Gesellschaft zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung) sowie der Hattori-Hōkōkai (der Hattori-Stiftung), die durch Gewähzung des Stipendiums die Ausführung der vorliegenden Arbeit ermöglicht haben, bin ich zu grossem Dank verpflichtet.

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