

**Der katalytische Isotopenaustausch des gasförmigen Sauerstoffs.  
X. Die Austauschreaktion der Sauerstoffatome zwischen Sauerstoff und Wasserdampf an der Oberfläche des Aluminiumoxyds.  
Der Einfluss der Zusammensetzung des Reaktionsgasgemisches auf dem Grad der Austauschreaktion.<sup>1)</sup>**

Von Noriyoshi MORITA.

(Eingegangen am 5. Juli, 1940.)

**Inhaltsübersicht.** Die Austauschreaktion der O-Atome zwischen gasförmigem Sauerstoff und Wasserdampf an der Oberfläche des Aluminiumoxyds wird nicht nur bei verschiedenen Temperaturen sondern auch unter Verwendung des Reaktionsgasgemisches verschiedener Zusammensetzung untersucht. Aus der ersten Reihe der Versuche, die mit dem Reaktionsgasgemisch der konstanten Zusammensetzung von  $O_2:H_2O=2:1$  bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt werden, wird gefunden, dass diese Reaktion erst bei etwa 520° bemerkbar und oberhalb 700° sehr schnell bis zum Gleichgewicht verläuft. Dagegen wird bei den Versuchen, die unter Verwendung des Reaktionsgasgemisches verschiedener Zusammensetzung durchgeführt werden, festgestellt, dass die Austauschgeschwindigkeit durch die Zusammensetzung des Reaktionsgasgemisches fast unbeeinflusst bleibt. Aus diesen letzteren Versuchsergebnissen liegt deshalb die Annahme nahe, dass bei der in Rede kommenden Austauschreaktion die Desorption des Wasserdampfes aus der Oberfläche des Aluminiumoxyds die massgebende Rolle spielt. Weiter wird aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit die Aktivierungsenergie zu 18 bis 22 Kcal. bestimmt.

**Einleitung.** Hinsichtlich der Austauschreaktion der O-Atome zwischen gasförmigem Sauerstoff und Wasserdampf an der Oberfläche des Aluminiumoxyds haben wir in dieser Reihe der Versuche schon an einigen Stellen Aufschluss gegeben. So wird über den Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf dem Grad der Reaktion in VIII. Mitteil. ausführlich mitgeteilt und in IV. Mitteil. wird aus der Tatsache, dass die charakteristische Temperatur  $t(10\%)$  des Aluminiumoxyds, d.h. die Temperatur, wo das prozentuale Austauschmass %A der in Rede kommenden katalytischen Austauschreaktion an der Oberfläche des betreffenden Oxyds zuerst 10% erreicht, gerade zwischen der des Calciumoxyds und Titanoxyds liegt, die Vermutung geäußert, dass bei der Reaktion auf Aluminiumoxyd höchstwahrscheinlich die Aktivierung des Wasserdampfes den geschwindigkeitsbestimmenden Prozess bildet.<sup>(2)</sup> Bei den vorliegenden Versuchen handelt es sich nun erstens um den Einfluss der Temperatur und zweitens um den der Zusammensetzung des Reaktionsgasgemisches auf die betreffende Austauschreaktion. Die Ergebnisse der Versuche geben aber eine weitere Stütze für die oben angegebene Annahme, dass bei dieser Reaktion die aktivierte Desorption des Wasserdampfes geschwindigkeitsbestimmend wirkt.

(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 und 71; VII Mitteil.; *ebenda*, **15** (1940), 119; VIII. Mitteil.: *ebenda*, **15** (1940), 166; IX. Mitteil.: *ebenda*, **15** (1940), 226.

(2) Vgl. dazu VI. und VII. Mitteil.

**Austauschreaktion mit dem Reaktionsgasgemisch konstanter Zusammensetzung bei verschiedenen Temperaturen.** Da die in dem vorliegenden Versuche benutzte Versuchsanordnung im grossen und ganzen dieselbe ist wie früher oft verwendet wurde, werden alle Einzelheiten auf die I. Mitteil. verwiesen. Als Aluminiumoxyd wird „Aluminiumoxyd, reinst, wasserfrei“ von Merck verwendet. Etwa 10 g dieses Oxyds (dessen scheinbares Volumen etwa 12 ccm beträgt) wird in den Mittelteil des Katalysatorrohres eingeschoben und darüber das Reaktionsgasgemisch bei verschiedenen Temperaturen aber immer mit konstanter Geschwindigkeit geleitet.

Das Reaktionsgasgemisch besteht bei dieser ersten Reihe der Versuche wie üblich aus zwei Volumenteilen elektrolytischen Sauerstoffs und einem Volumenanteil an schwerem Sauerstoff angereicherten Wasserdampfes, und die Strömungsgeschwindigkeit (bei Zimmertemperatur und unter atmosphärischem Druck gemessen) beträgt 60 ccm pro Min. Das dazu benutzte schwere Wasser besitzt gewöhnlichem Wasser gegenüber den anfänglichen Dichteüberschuss ( $\Delta s_a$ ) von 57.0  $\gamma$  und von diesem gesamten Dichteüberschuss wird 36.3  $\gamma$  auf die Anreicherung des schweren Sauerstoffs zurückgeführt (d.h.  $\Delta s_a(O) = 36.3 \gamma$ ). Deshalb wird das in der zweiten letzten Spalte der Tabelle 1 angegebene prozentuale Austauschmass %A mittels der Gl. berechnet:

$$\%A = \frac{\Delta s_a - \Delta s_e}{30.3} \times 100 \quad (1).$$

In dieser Gl. drückt  $\Delta s_e$  den nach jedem Austauschversuch gemessenen Dichteüberschuss des schweren Wassers und der Zahlenwert 30.3  $\gamma$  im Nenner die theoretisch berechnete Abnahme des Dichteüberschusses des schweren Wassers aus, die beim vollständigen Austausch sich ergeben würde.

Tabelle 1. Austauschreaktion zwischen  $O_2$  und  $H_2O$  auf Aluminiumoxyd bei verschiedenen Temperaturen.

$O_2 : H_2O = 2 : 1$ , Strömungsgeschw. = 60 ccm pro Min.,  
 $\Delta s_a = 57.0 \gamma$  und  $\Delta s_a(O) = 36.3 \gamma$ .

Versuchs- nr.	Temperatur in °C	$\Delta s_e$ in $\gamma$	$\Delta s_a - \Delta s_e$ in $\gamma$	Austausch- mass %A	$-\log \left(1 - \frac{\%A}{100}\right)$
1	390	55.5	1.5	5	0.022
4	430	57.0	0.0	0	0.000
2	450	55.7	1.3	4	0.018
3	490	53.7	3.3	11	0.051
5	530	54.7	2.3	8	0.036
7	540	53.3	3.7	12	0.066
6	570	48.3	8.7	29	0.149
8	600	48.5	8.5	28	0.143
10	640	42.5	14.5	48	0.284
9	660	35.7	21.3	70	0.523
11	710	31.2	25.8	85	0.824

Das Aluminiumoxyd im Katalysatorrohr wird nach der Beendigung eines jeden Austauschversuches durch ein frisches Präparat ersetzt und dies wird direkt vor dem Beginn des nächsten Versuches unter Durchleitung des getrockneten elektrolytischen Sauerstoffs etwa drei Stunden lang bei jeder betreffenden Versuchstemperatur erhitzt. Die dabei gewonnenen Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

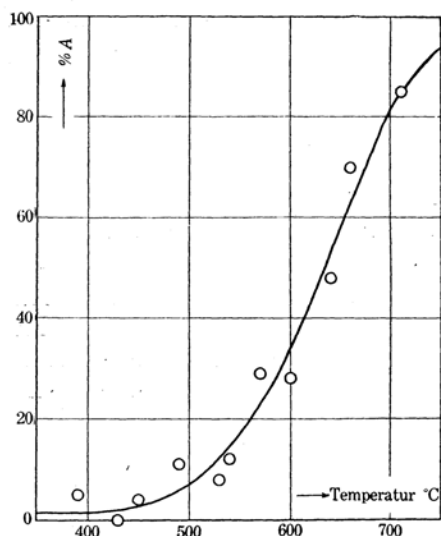


Abb. 1. Abhängigkeit des Austauschmasses %A auf Aluminiumoxyd der Temperatur.

Trägt man die so gefundenen Werte von %A bei verschiedenen Temperaturen gegen die letztere ein, so erhält man die Kurve, die in Abb. 1 wiedergegeben ist. Aus dieser Abb. 1 wird die charakteristische Temperatur  $t(10\%)$  des Aluminiumoxyds, d.h. die Temperatur, wo das gefundenen prozentuale Austauschmass %A zuerst 10% erreicht, als  $520^\circ$  bestimmt.<sup>(3)</sup> Aus dem in Spalte der Tabelle 1 angegebenen Werte von  $\{-\log(1-\%A/100)\}$  können wir weiter die Aktivierungsenergie der betreffenden Reaktion ermitteln. Aber bevor wir darauf eingehen, wollen wir die Ergebnisse der zweiten Reihe der Versuche mitteilen, die unter Verwendung des Reaktionsgasgemisches verschiedener Zusammensetzung durchgeführt wurden.

**Austauschreaktion mit Reaktionsgasgemische verschiedener Zusammensetzung bei verschiedenen Temperaturen.** Bei dieser zweiten Reihe der Versuche wird nicht nur die Versuchstemperatur sondern auch die Zusammensetzung d.h. das Mischungsverhältnis des Sauerstoffs und Wasserdampfes im Reaktionsgasgemisch in möglichst weitem Masse verändert. In der Praxis haben wir so verfahren, dass man bei einer bestimmten Versuchstemperatur (d.h. bestimmten Temperatur des Katalysators) nicht eine Art des Reaktionsgasgemisches von der gewöhnlichen Zusammensetzung  $O_2:H_2O = 2:1$  sondern vier Arten der Gasgemische verschiedener Zusammensetzung, d.h.  $O_2:H_2O = 9:1, 4:1, 2:1$  und  $1:1$ , nacheinander, aber separat durch das Katalysatorrohr leitet. Die sonstigen Versuchsbedingungen sind genau dieselben wie oben bei der ersten Reihe der Versuche: die Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches beträgt (bei Zimmertemperatur und unter gewöhnlichem Druck gemessen) 60 ccm pro Min. und das Aluminiumoxyd im Katalysatorrohr wird jedesmal (d.h. bei jedem Versuch von bestimmter Temperatur und mit einem Reaktionsgasgemisch von bestimmter Zusammensetzung) durch das frische Präparat ersetzt. Das in der vorliegenden Reihe der Versuche benutzte Reaktionsgasgemisch von bestimmter Zusammensetzung wird auf folgende Weise bereitet.

(3) Der früher in IV. Mitteil. vorläufig mitgeteilte Wert von  $t(10\%) = 470^\circ$  soll durch diesen neueren Wert ersetzt werden.

Wenn z.B. das Reaktionsgasgemisch von der Zusammensetzung  $O_2:H_2O=r:1$  bereitet werden soll, wird das Sättigungsgefäß (S. in Abb. 1 in I. Mittel) bis auf solch eine Temperatur konstant erwärmt, wo der Sättigungsdruck des schweren Wassers<sup>(4)</sup> gerade  $1/(r+1)$  atm. Druck beträgt. Lässt man nun durch das so erwärmte Sättigungsgefäß den aus der Elektrolyse des destillierten Wassers entwickelten Sauerstoffstrom mit der Geschwindigkeit von  $60 \times (r/(r+1))$  ccm pro Min. durchblasen, so entsteht der Strom des Gasgemisches aus Sauerstoff und Wasserdampf, das offensichtlich die gewünschte Zusammensetzung ( $O_2:H_2O=r:1$ ) und die Strömungsgeschwindigkeit (60 ccm pro Min.) besitzt. Die zur Bereitung der oben angegebenen vier Arten der Reaktionsgasgemische benutzten Versuchsbedingungen, d.h. die Temperatur, bis darauf das Sättigungsgefäß erwärmt wird und die Stärke des Gleichstroms, der zur Entwicklung des Sauerstoffstroms durch den Elektrolyseur geschickt wird,<sup>(5)</sup> sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Auf die Bedeutung der in den letzten drei Spalten der Tabelle angegebenen Faktoren kommen wir später zurück.

Tabelle 2. Versuchsbedingungen, die zur Herstellung der Arten der Reaktionsgasgemische verschiedener Zusammensetzung benutzt werden.

Zusammensetzung des Reaktions- gasgemisches $O_2 : H_2O$ ( $r : 1$ )	Temperatur des Sättigungs- gefäßes °C	Stromstärke durch den Elektrolyseur in Amp.	$\frac{(2r+1)(r+1)}{r}$	$\frac{(2r+1)}{r}$	$(2r+1)$
9 : 1	47	14.1	21.1	2.11	19.0
4 : 1	61	12.5	11.3	2.25	9.0
2 : 1	72	10.5	7.5	2.50	5.0
1 : 1	82	7.9	6.0	3.00	3.0

Die Ergebnisse der unter Verwendung der so bereiteten vier Arten der Reaktionsgasgemische bei drei verschiedenen Temperaturen durchgeführten Versuche sind in Tabelle 3 bis 5 zusammengestellt. Dabei wird das in der letzten Spalte der Tabellen angegebene prozentuale Austauschmass %A für das Reaktionsgasgemisch von der Zusammensetzung

$$\begin{aligned}
 O_2 : H_2O = 9 : 1 \quad \text{mittels der Gl.} \quad \%A &= \frac{\Delta s_a - \Delta s_e}{35.9} \times 100, \\
 \text{,,} \quad = 4 : 1 \quad \text{,,} \quad \%A &= \frac{\Delta s_a - \Delta s_e}{33.7} \times 100, \\
 \text{,,} \quad = 2 : 1 \quad \text{,,} \quad \%A &= \frac{\Delta s_a - \Delta s_e}{30.3} \times 100, \\
 \text{und} \quad \text{,,} \quad = 1 : 1 \quad \text{,,} \quad \%A &= \frac{\Delta s_a - \Delta s_e}{25.3} \times 100 \quad (2)
 \end{aligned}$$

(4) Da das wirklich verwendete schwere Wasser sehr verdünnt ist, kann sein Dampfdruck praktisch identisch mit dem des gewöhnlichen Wassers angesehen werden.

(5) Da zur elektrolytischen Entwicklung des Sauerstoffstromes mit der konstanten Strömungsgeschwindigkeit von 60 ccm pro Min. (bei 25° und unter atmosphärischem Druck gemessen!) der Gleichstrom von 15.7 Amp. erforderlich ist, haben wir die Stromstärke durch den Elektrolyseur konstant bei  $15.7 \times (r/(r+1))$  Amp. gehalten, um das Reaktionsgasgemisch der Zusammensetzung von  $O_2:H_2O=r:1$  zu bekommen.

berechnet, die mit Hilfe der analytischen Zusammensetzung des betreffenden Gasgemisches und der isotopischen Zusammensetzung des dabei benutzten schweren Wassers ohne weiteres abgeleitet werden.

Tabelle 3. Austauschversuch mit Reaktionsgasgemische ( $O_2 + H_2O$ ) verschiedener Zusammensetzung bei  $540^\circ$ .

Strömungsgeschw. = 60 ccm pro Min.,  $\Delta s_a = 57.0 \gamma$ ,  $\Delta s_a(O) = 36.3 \gamma$ .

Zusammensetzung des Gasgemisches	$\Delta s_e$ in $\gamma$	$\Delta s_a - \Delta s_e$ in $\gamma$	%A	$-\log \left( 1 - \frac{\%A}{100} \right)$
9 : 1	46.2	10.8	30	0.155
4 : 1	50.9	6.1	18	0.086
2 : 1	53.3	3.7	12	0.056
1 : 1	54.2	2.8	11	0.051

Tabelle 4. Austauschversuch mit Reaktionsgasgemische ( $O_2 + H_2O$ ) verschiedener Zusammensetzung bei  $600^\circ$ .

Strömungsgeschw. = 60 ccm pro Min.,  $\Delta s_a = 57.0 \gamma$ ,  $\Delta s_a(O) = 36.3 \gamma$ .

Zusammensetzung des Gasgemisches	$\Delta s_e$ in $\gamma$	$\Delta s_a - \Delta s_e$ in $\gamma$	%A	$-\log \left( 1 - \frac{\%A}{100} \right)$
9 : 1	38.3	18.7	52	0.319
4 : 1	44.6	12.4	37	0.201
2 : 1	48.5	8.5	28	0.143
1 : 1	52.0	5.0	20	0.097

Tabelle 5. Austauschversuch mit Reaktionsgasgemische ( $O_2 + H_2O$ ) verschiedener Zusammensetzung bei  $640^\circ$ .

Strömungsgeschw. = 60 ccm pro Min.,  $\Delta s_a = 57.0 \gamma$ ,  $\Delta s_a(O) = 36.3 \gamma$ .

Zusammensetzung des Gasgemisches	$\Delta s_e$ in $\gamma$	$\Delta s_a - \Delta s_e$ in $\gamma$	%A	$-\log \left( 1 - \frac{\%A}{100} \right)$
9 : 1	28.0	29.0	81	0.721
4 : 1	36.4	20.6	61	0.409
2 : 1	42.5	14.5	48	0.284
1 : 1	47.1	9.9	39	0.215

Theoretische Behandlung der Beziehung zwischen prozentualen Austauschmass %A und der Zusammensetzung des Reaktionsgasgemisches. Da wir oben in Tabelle 3 bis 5 den Einfluss der Zusammensetzung des Reaktionsgasgemisches ( $O_2 + H_2O$ ) auf dem prozentualen Austauschmass %A experimentell festgestellt haben, wollen wir diese Ergebnisse vom theoretischen Standpunkt behandeln. Zu diesem Zweck kommt die früher abgeleitete Gl. in Betracht:

$$-v \log \left( 1 - \frac{\%A}{100} \right) = K \left( \frac{dN_o}{dt} \right) \quad (3),$$

die die Beziehung zwischen dem prozentualen Austauschmass  $\%A$  und der Geschwindigkeit der Austauschreaktion  $(dN_o/dt)$  d.h. der Zahl der Sauerstoff- bzw. Wasserdampfmoleküle angibt, die in einer Volumeneinheit des Reaktionsgasgemisches jede Sekunde ausgetauscht werden. In dieser Gl. (3) wird die Grösse der Konstante  $K$  durch die Gl. bestimmt:

$$K = 637000 \frac{(2r+1)(r+1)}{2r} \frac{(V-V_o)}{N} \quad (4),$$

vorausgesetzt, dass die Zusammensetzung des in Rede kommenden Reaktionsgasgemisches durch die Gl. angegeben:

$$O_2 : H_2O = r : 1 \quad (5),$$

weiter die Strömungsgeschwindigkeit  $v$  in ccm pro Min., die Austauschgeschwindigkeit  $(dN_o/dt)$  in Molekül pro Sek., das Volumen  $V$  des Katalysatorraumes und das  $V_o$  des Katalysators beide in ccm gemessen und mit  $N$  die Loschmidtsche Zahl ausgedrückt wird. Wir können aber Gl. (3) mit Hilfe der Gl. (4) ohne weiteres wie folgt umformen:

$$-\log \left( 1 - \frac{\%A}{100} \right) = K' \frac{(2r+1)(r+1)}{r} \left( \frac{dN_o}{dt} \right) \quad (6).$$

Dabei wird die neue Konstante  $K'$  offensichtlich durch die Gl. bestimmt:

$$K' = 637000 \frac{(V-V_o)}{2Nv} \quad (7).$$

Die Beziehung zwischen dem prozentualen Austauschmass  $\%A$  und der Zusammensetzung  $r$  des Reaktionsgasgemisches wird im allgemeinen durch diese Gl. (6) angegeben. Da aber die Austauschgeschwindigkeit  $(dN_o/dt)$  selbst auch eventuell durch die Zusammensetzung des Reaktionsgasgemisches beeinflusst werden kann, kann der auf der linken Seite der Gl. (6) stehende Ausdruck  $\{-\log (1 - \%A/100)\}$  durch die Veränderung der Zusammensetzung des Reaktionsgasgemisches auf verschiedene Weise und Art beeinflusst werden. Falls z.B. die Austauschgeschwindigkeit  $(dN_o/dt)$  ohne Rücksicht auf die Zusammensetzung  $r$  des Reaktionsgasgemisches immer konstant bleibt, kann Gl. (6) wie folgt vereinfacht werden:

$$-\log \left( 1 - \frac{\%A}{100} \right) \propto \frac{(2r+1)(r+1)}{r} \quad (8),$$

$$\text{bzw.} \quad \frac{-\log \left( 1 - \frac{\%A}{100} \right)}{\frac{(2r+1)(r+1)}{r}} = F_1(\%A, r) = \text{Konst.} \quad (9).$$

Dies tritt u. a. in dem Fall auf, wenn der eine der Reaktionsteilnehmer, d.h. Sauerstoff- bzw. Wasserdampfmoleküle, durch das Aluminiumoxyd sehr stark adsorbiert wird und die Desorptionsgeschwindigkeit der so ausgetauschten Sauerstoff- bzw. Wasserdampfmoleküle aus der Oberfläche des Katalysators oder die Geschwindigkeit der Austauschreaktion in der Adsorptionsschicht selbst den Verlauf der ganzen Reaktion beherrscht. Wenn das aber nicht der Fall ist, d.h. die Austauschgeschwindigkeit ( $dN_0/dt$ ) mehr oder weniger durch die Zusammensetzung des Reaktionsgasgemisches beeinflusst wird, bleibt der Ausdruck  $F_1$  in Gl. (9) offensichtlich nicht mehr konstant und statt dessen muss die andere Form der Beziehung zwischen %A und  $r$  bestehen. Weil aber die Form dieser Beziehung je nach der Art und Weise der Abhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit von der Zusammensetzung des Gasgemisches im allgemeinen sehr kompliziert sein muss, wollen wir hier nur zwei einfache Fälle auswählen. Die eine einfache Beziehung dabei besteht, wenn die Austauschgeschwindigkeit ( $dN_0/dt$ ) mit dem Teildruck des Wasserdampfes im Reaktionsgasgemisch direkt proportional wächst. In diesem Fall folgt aus Gl. (6) ohne weiteres die Gl.:

$$\frac{-\log\left(1 - \frac{\%A}{100}\right)}{\frac{(2r+1)}{r}} = F_2(\%A, r) = \text{Konst.} \quad (10),$$

weil der Teildruck des Wasserdampfes im Reaktionsgasgemisch offensichtlich der Grösse  $1/(r+1)$  direkt proportional ist. Wächst dagegen die Austauschgeschwindigkeit ( $dN_0/dt$ ) mit dem Teildruck des Sauerstoffs ( $r/(r+1)$ ) direkt proportional, so muss die Beziehung bestehen:

$$\frac{-\log\left(1 - \frac{\%A}{100}\right)}{(2r+1)} = F_3(\%A, r) = \text{Konst.} \quad (11).$$

Obwohl auch viele andere Formen der Beziehungen gemäss der Abhängigkeitsweise der Austauschgeschwindigkeit von der Zusammensetzung des Reaktionsgasgemisches denkbar sind,<sup>(6)</sup> wollen wir vorläufig die oben abgeleiteten drei Beziehungen (9) bis (11) mit den wirklich erhaltenen Versuchsergebnissen vergleichen. So werden die drei Arten der Ausdrücke  $F_1$ ,  $F_2$  und  $F_3$  in Gln. (9), (10) und (11) unter Benutzung der in Tabellen 2 bis 5 angegebenen Daten berechnet und in Tabelle 6 wiedergegeben.

Die Rechnungsergebnisse in Tabelle 6 zeigen ziemlich deutlich, dass der erste Ausdruck  $F_1$  (vgl. Gl. (9)) fast unabhängig von der Zusammensetzung des Reaktionsgasgemisches konstant bleibt. Daraus darf wohl geschlossen werden, dass die in Rede kommende Austauschreaktion mindestens innerhalb der benutzten Versuchsbedingungen unabhängig von

(6) Um eine eventuell vorhandene Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der Zusammensetzung des Reaktionsgasgemisches herauszufinden, hat man vielleicht die letztere noch in viel weitere Grenze als die vorliegende variieren zu lassen.

Tabelle 6. Experimentelle Prüfung der Beziehungen zwischen dem prozentualen Austauschmass %A und der Zusammensetzung des Reaktionsgasgemisches r.

Zusammensetzung des Gasgemisches $O_2 : H_2O$ (r : 1)	540°			600°			640°		
	$F_1 \cdot 10^3$	$F_2 \cdot 10^2$	$F_3 \cdot 10^3$	$F_1 \cdot 10^3$	$F_2 \cdot 10^2$	$F_3 \cdot 10^3$	$F_1 \cdot 10^3$	$F_2 \cdot 10^2$	$F_3 \cdot 10^3$
9 : 1	7.3	7.3	8.2	15.1	15.1	16.8	34.2	34.2	28.0
4 : 1	7.6	3.8	9.1	17.8	8.9	21.2	36.3	18.2	45.5
2 : 1	7.5	2.2	11.2	19.1	5.7	28.6	37.9	11.4	56.8
1 : 1	8.5	1.7	17.0	16.1	3.2	32.2	35.8	7.2	71.7
Mittel	7.7	—	—	17.0	—	—	36.1	—	—

der Zusammensetzung des Reaktionsgasgemisches mit konstanter Geschwindigkeit verläuft. Dieses Ergebnis kann aber, wie darauf schon oben hingewiesen wurde, mindestens auf dreierlei Weise gedeutet werden: entweder die Desorption der ausgetauschten Wassermoleküle bzw. Sauerstoffmoleküle aus der Oberfläche des Katalysators oder die Austauschreaktion in der Adsorptionsschicht selbst wirkt massgebend. Zwischen diesen drei Möglichkeiten können wir bloss aus dem vorliegenden Versuchsergebnisse nicht so ohne weiteres zu einer Unterscheidung kommen. Aber aus der wohl bekannten Tatsache, dass der Wasserdampf durch das Aluminiumoxyd viel stärker als das Sauerstoffgas adsorbiert wird (aktivierte Adsorption!),<sup>(7)</sup> liegt die Annahme sehr nahe, dass bei der in Rede kommenden katalytischen Austauschreaktion die Desorption der aktiviert adsorbierten Wasserdampfmoleküle der geschwindigkeitsbestimmende Prozess ist, d.h. die aktive Oberfläche des Aluminiumoxyds durch die Wasserdampfmoleküle fast bis zur Sättigung bedeckt wird und die Geschwindigkeit, mit der die so aktiviert adsorbierten und folglich gegen die aus der Gasphase hineinfliegenden Sauerstoffmoleküle bis zum Gleichgewicht ausgetauschten Wasserdampfmoleküle wieder desorbiert werden, den Verlauf der ganzen Reaktion beherrscht. Unter dieser Voraussetzung sind wir in der Lage diese Desorptionsgeschwindigkeit der aktiviert adsorbierten Wasserdampfmoleküle mit Hilfe der Gl. (6) zu berechnen, weil die Austauschgeschwindigkeit ( $dN_o/dt$ ) in dieser Gl. der eben angegebenen Annahme nach nichts anders als die in Rede kommende Desorptionsgeschwindigkeit der Wasserdampfmoleküle aus der Oberfläche des Aluminiumoxyds ausdrückt.

Setzt man also in Gl. (7) den in Tabelle 6 angegebenen Wert von  $F_1$  bei resp. Temperatur ein (vgl. Gl. (9)) und wird weiter gemäss der wirklich benutzten Versuchsbedingungen  $v = 60$  ccm pro Min.,  $V = 12$  ccm und  $V_o = 10/3.9 = 2.6$  ccm gesetzt, so ergibt sich der gewünschte Wert von ( $dN_o/dt$ ), der in Tabelle 7 wiedergegeben ist.

(7) H.S. Taylor und A.J. Gould, *J. Am. Chem. Soc.*, **56** (1934), 1685; L.A. Munro und F.M.G. Johnson, *J. Phys. Chem.*, **30** (1926), 172.



Tabelle 7. Die Austauschgeschwindigkeit bzw. die Aktivierungs-  
geschwindigkeit des Wasserdampfes an der Oberfläche  
des Aluminiumoxyds.

Temperatur °C	540°	600°	640°
$(dN_o/dt) \cdot 10^{-17}$ Moleküle pro Sek.	0.94	2.07	4.38

Bei einem früheren Versuch (vgl. VIII. Mitteil.), wo die Geschwindigkeit derselben Austauschreaktion in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit des Reaktionsgasgemisches untersucht wurde, kamen wir zu dem Ergebnis, dass die Austauschgeschwindigkeit  $(dN_o/dt)$  bei 570°  $2.1 \times 10^{17}$  Moleküle pro Sek. beträgt. Die oben in Tabelle 7 angegebenen Werte von  $(dN_o/dt)$  stehen mit diesem letzteren befriedigend im Einklang.

**Ermittlung der Aktivierungsenergie.** Wir haben oben in Tabelle 1 das prozentuale Austauschmass %A in Abhängigkeit von der Temperatur gefunden. Da aber bei diesem Versuch die Strömungsgeschwindigkeit  $v$  und die Zusammensetzung  $r$  des Reaktionsgasgemisches konstant gehalten wird, muss der Ausdruck  $\{-\log (1-\%A/100)\}$  gemäss Gl. (6) der wahren Austauschgeschwindigkeit  $(dN_o/dt)$  direkt proportional sein. Aus diesem Grunde wird in Abb. 1 der in der letzten Spalte der Tabelle 1 angegebene Wert von  $\log \{-\log (1-\%A/100)\}$  gegen den reziproken Wert der absoluten Temperatur  $1/T$  eingezeichnet. Die so erhaltene gerade Linie kann aber durch die Gl. befriedigend wiedergegeben werden:

$$\log \left\{ -\log \left( 1 - \frac{\%A}{100} \right) \right\} = 3.8 - \frac{18,000}{4.576T} \quad (12).$$

Weil aber nun die Konstante  $K'$  in Gl. (6) durch Gl. (7) bestimmt wird, kann der Ausdruck  $\log \{-\log (1-\%A/100)\}$  in obiger Gl. (12) mit Hilfe dieser beiden Gln. (6) und (7) durch die Austauschgeschwindigkeit  $(dN_o/dt)$  ersetzt werden, indem man in der letzteren Gl. (7) gemäss der wirklich benutzten Versuchsbedingungen  $v=60$  ccm pro Min.,  $V=12$  ccm,  $V_o=2.6$  ccm und  $r=2$  setzt:

$$\log \left( \frac{dN_o}{dt} \right) = 22.0 - \frac{18,000}{4.576T} \quad (13).$$

Nach dieser Gl. beträgt die Aktivierungsenergie der vorliegenden katalytischen Austauschreaktion 18 Kcal. Diese letztere Energie kann aber auch mit Hilfe der in Tabelle 7 angegebenen Werte von  $(dN_o/dt)$  bei verschiedenen Temperaturen ohne weiteres ermittelt werden. Zu diesem Zweck wird wie üblich in der nebenstehenden Abb. 3 der Logarithmus von  $(dN_o/dt)$  gegen den reziproken Wert der absoluten Temperatur  $1/T$  eingetragen. Dabei werden neben der in Tabelle 7 angegebenen Werte von  $(dN_o/dt)$  bei drei verschiedenen Temperaturen auch der früher bei 570° gefundene eingezeichnet (vgl. oben). Die so eingetragenen vier Punkte in Abb. 3 lassen sich aber durch die Gl. wiedergeben:

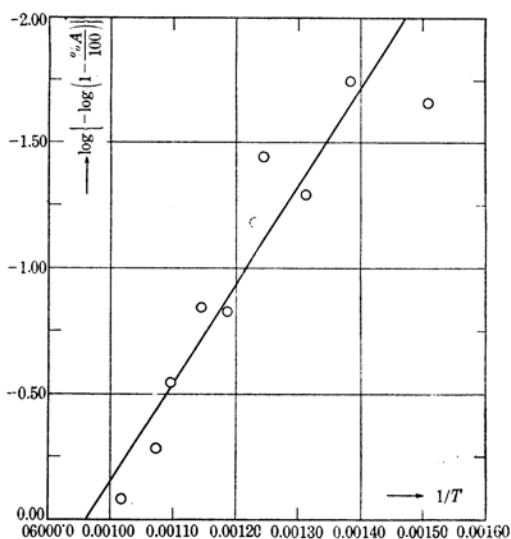
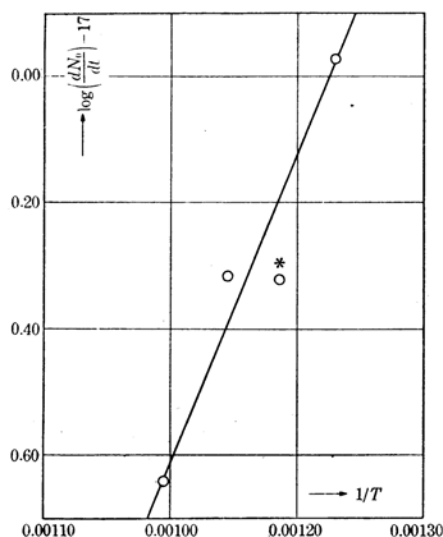


Abb. 2. Abhängigkeit des Austauschmass  
%A der Temperatur  $T$ .



\* Früheres Experiment  
(Vgl. VIII. Mitteil.).

Abb. 3. Abhängigkeit der Aus-  
tauschgeschwindigkeit ( $dN_0/dt$ )  
der Temperatur  $T$ .

$$\log\left(\frac{dN_0}{dt}\right) = 23.1 - \frac{22,000}{4.576T} \quad (14).$$

Der Stossfaktor sowie die Aktivierungsenergie in dieser Gl. (14) stimmen mit den in obiger Gl. (13) befriedigend überein. Die Aktivierungsenergie  $A$  der vorliegenden Reaktion beträgt also etwa 18 bis 22 Kcal.:

$$A = 18 \sim 22 \text{ Kcal.} \quad (15).$$

Diese Energie muss aber nach dem oben angenommenen Mechanismus der vorliegenden Reaktion gerade dazu verbraucht werden, um die an der Oberfläche des Aluminiumoxyds adsorbierten Wassermoleküle bis zur Desorption zu aktivieren. Nach dem Versuch von Taylor und Gould<sup>(7)</sup> beträgt die Adsorptionswärme der aktivierten Adsorption des Wasserdampfes an der Oberfläche des Aluminiumoxyds 14.6 bis 18.3 Kcal. Aus diesen beiden Energiewerten folgt ohne weiteres, dass die Aktivierungsenergie für die aktiviert Adsorption des Wasserdampfes an der Oberfläche des Aluminiumoxyds (als Unterschied zwischen der Aktivierungsenergie für die Desorption und der Adsorptionswärme) 3 bis 5 Kcal. beträgt. Diese Energie wurde bis jetzt, wenigstens so weit wir wissen, nicht direkt gemessen. Aber aus den anderen ähnlichen veröffentlichten Daten zu urteilen,<sup>(8)</sup> erscheint uns der eben gefundene Wert (3 bis 5 Kcal.) von sehr plausibler Grösse als Aktivierungsenergie für die aktivierte

(8) Vgl. z.B. H.S. Taylor und A.T. Williamson, *J. Am. Chem. Soc.*, **53** (1931), 813, 2168.

Adsorption zu sein. Dieses Ergebnis darf deshalb als eine weitere Stütze für die oben angegebene Annahme angesehen werden, dass bei der katalytischen Austauschreaktion zwischen Wasserdampf und Sauerstoff an der Oberfläche des Aluminiumoxyds die Desorption der aktiviert adsorbierten Wasserdampfmoleküle eine massgebende Rolle spielt.

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

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

---