

## Katalytische Oxydation des Schwefeldioxyds mittels schweren Sauerstoffs an der Oberfläche des Platinschwamms (Auszug).<sup>(1)</sup>

Von Sigeo NAKATA und Noriyoshi MORITA.

(Eigegangen am 27. September, 1941).

**Inhaltsübersicht.** Das Schwefeldioxyd wird mittels des an schwerem Sauerstoff angereicherten Sauerstoffgases an der Oberfläche des Platinschwamms katalytisch oxydiert. Aus den Versuchen, die unter Verwendung überschüssigen Sauerstoffgases bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt wurde, ergab sich, dass das nicht reagiert zurückgebliebene überflüssige Sauerstoffgas genau dieselbe Isotopenzusammensetzung besitzt wie das von vorn herein zum Versuch benutzte, d.h. keine Austauschreaktion der O-Atome zwischen dem Sauerstoffgas und dem Schwefeldioxyd bzw. daraus gebildeten Schwefeltrioxyd stattfindet, so lange als die Reaktionstemperatur unterhalb etwa 400° bleibt. Sobald aber als die Versuchstemperatur 400°

---

(1) S. Nakata, *J. Chem. Soc. Japan*, **62** (1941), 519, 525. Vorläufig mitgeteilt von T. Titani und S. Nakata, *Proc. Imp. Acad. Tokyo*, **16** (1940), 184.

überschreitet, tritt die Austauschreaktion ein und der Gehalt des nicht reagiert übriggebliebenen Sauerstoffgases an schwerem Sauerstoff nimmt mit steigender Temperatur ziemlich rasch ab. Zugleich wurde gefunden, dass die Oxydation des Schwefeldioxyds, die bei diesem Temperaturbereich schon bis zum Gleichgewicht fortschreitet, von der eben erwähnten Temperatur ab nach und nach unvollständiger wird; das gebildete Schwefeltrioxyd bis zu einem gewissen Grad zu dissoziieren beginnt. Dasselbe Ergebnis wurde aber auch gewonnen, als der Schwefeltrioxyddampf zusammen mit schwerem Sauerstoffgas über denselben Platinkatalysator geleitet wurde; die Austauschreaktion zwischen dem Schwefeltrioxyddampf und dem schweren Sauerstoffgas zeigte genau denselben Verlauf wie die oben angegebene Reaktion zwischen dem Schwefeldioxyd und dem schweren Sauerstoffgas. Aus allen diesen Versuchsergebnissen wurde deshalb geschlossen, dass die beobachtete Austauschreaktion der O-Atome nicht zwischen dem Schwefeldioxyd und dem Sauerstoffgas sondern zwischen dem daraus gebildeten Schwefeltrioxyd und dem nicht reagiert übriggebliebenen Sauerstoffgas stattfindet. Als der geschwindigkeitsbestimmende Prozess für diese Austauschreaktion kommt die thermische Dissoziation des Schwefeltrioxyds als der wahrscheinlichste in Betracht.

Um über den Mechanismus der katalytischen Oxydation des Schwefeldioxyds an der Oberfläche des Platinkatalysators Kenntnis zu gewinnen, wird die betreffende Reaktion unter Verwendung des an schwerem Sauerstoffisotope angereicherten Sauerstoffgases untersucht. Das aus der Elektrolyse des an schwerem Sauerstoff angereicherten schweren Wassers entwickelte schwere Sauerstoffgas wird mit dem gewöhnlichen Schwefeldioxyd aus der Stahlbombe im Mengenverhältnis von  $\text{SO}_2:\text{O}_2 = 1:1$  vermischt und das so hergestellte Reaktionsgasgemisch mit der konstanten Strömungsgeschwindigkeit über den bis auf verschiedenen Temperaturen erhitzten Platinschwamm geleitet. Die Menge des benutzten Platinschwamms beträgt etwa 2 g. (vgl. weiter unten den experimentellen Teil) und die Strömungsgeschwindigkeit des Reaktionsgasgemisches (bei Zimmertemperatur gemessen) 48 ccm. pro Min. Das Schwefeldioxyd wird dadurch fast vollständig bis zu Schwefeltrioxyd umgesetzt. Hingegen bleibt mehr als die Hälfte der benutzten Mengen des Sauerstoffgases nicht reagiert übrig, weil seine Menge im verwendeten Reaktionsgasgemisch, wie aus der oben angegebenen Zusammensetzung des letzteren ohne weiteres ersichtlich ist, doppelt so viel wie die theoretische Menge beträgt. Dieses übriggebliebene Sauerstoffgas wird nun, nachdem es auf geeignetem Weg vom Schwefeltrioxyddampf und eventuell von nicht reagiert übriggebliebenen minimalen Mengen Schwefeldioxyd völlig befreit worden ist, unter Benutzung des Bombenwasserstoffs katalytisch bis zu Wasser verbrannt.

Der Gehalt des so rekombiert gewonnenen Wassers an schwerem Sauerstoff kann aber wegen des eventuell stattgefundenen Austausches der schweren O-Atome zwischen dem schweren Sauerstoffgas und dem Schwefeldioxyd (bzw. dem daraus gebildeten Schwefeltrioxyd) um einen gewissen Betrag kleiner als das Rekombinationswasser sein, das bei einem Kontrollversuch ohne Verwendung des Schwefeldioxyds (aber sonst unter denselben Versuchsbedingungen wie oben) gewonnen wird. Bezeichnet man deshalb mit  $\Delta s$  den gewöhnlichen Wasser gegenüber gemessenen Dichteüberschuss des bei einem beliebigen Oxydationsversuch gewonnenen Rekombinationswassers und mit  $\Delta s_0$  den des beim Kontrollversuch gewonnenen, so wird der Grad der in Rede kommenden Austauschreaktion mit dem Ausdruck quantitativ gemessen:

$$\text{proz. Austausch} = \frac{(\Delta s_0 - \Delta s)}{(\Delta s_0 - \Delta s)_\infty} \times 100 \quad (1).$$

In dieser Gleichung drückt der Nenner  $(\Delta s_0 - \Delta s)_\infty$  solch einen extremen Wert von  $(\Delta s_0 - \Delta s)$  aus, der sich beim vollständigen Austausch ergeben würde und er kann entweder rechnerisch bzw. experimentell bestimmt werden, wie unten beim experimentellen Teil gezeigt wird. Der so bestimmte prozentuale Austausch zwischen dem Schwefeldioxyd und dem Sauerstoffgas ist in Abb. 1 mit Kurve I in Abhängigkeit von der Temperatur wiedergegeben. In derselben Abbildung geben wir weiter mit Kurve II den beim vorliegenden Versuch experimentell gefundenen prozentualen Umsatz d.h. den Oxydationsgrad des Schwefeldioxyds in Abhängigkeit von der Temperatur wieder, der wie üblich nach der Gleichung berechnet wird:

$$\text{proz. Umsatz} = \frac{\text{Menge des oxydierten SO}_2}{\text{Menge des verwendeten SO}_2} \times 100 \quad (2).$$

Kurve III in derselben Abbildung stellt den prozentualen Umsatz beim Oxydationsgleichgewicht dar, die mit Hilfe der von Bodenstein und Pohl<sup>(2)</sup> angegebenen Gleichgewichtskonstante berechnet wurde. Oberhalb von etwa 400°C. fallen die beiden Kurven II und III aufeinander

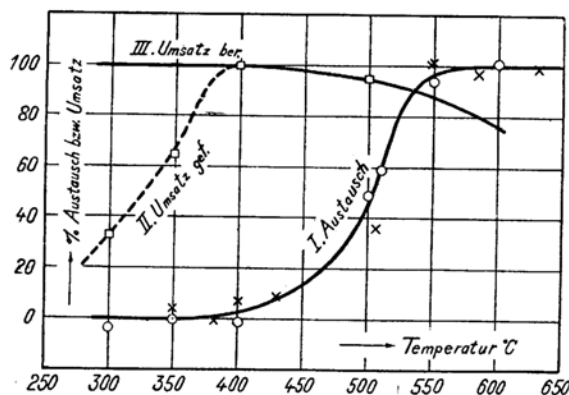


Abb. 1. Die Temperaturabhängigkeit des prozentualen Austausches (○) sowie des prozentualen Umsatzes (□) des Schwefeldioxyds und des prozentualen Austausches des Schwefeltrioxyds (×).

fast ganz zusammen. Der beim vorliegenden Versuch kinetisch gemessene prozentuale Umsatz (Kurve II) gibt deshalb bei diesem letzteren Temperaturbereich auch den Umsatz beim Gleichgewicht an. Aber zugleich wird bemerkt, dass die beiden Kurven II und III von der eben erwähnten Temperatur an allmählich abzustiegen beginnen. Dies weist offensichtlich darauf hin, dass der Umsatz des Schwefeldioxyds von dieser Temperatur an nach und nach unvollständiger wird; die thermische Dissoziation des Reaktionsproduktes, des Schwefeltrioxyds allmählich sich bemerkbar macht.

(2) M. Bodenstein und W. Pohl, *Z. Elektrochem.*, **11** (1905), 373.

Vergleicht man diesen Verlauf der Oxydationskurve II bzw. III mit Kurve I, so bemerkt man ohne weiteres, dass die Austauschreaktion erst bei hohen Temperaturen merklich stattfindet, wo die Oxydationskurve sogar schon ziemlich deutlich absteigt, während bei niedrigen Temperaturen (unterhalb etwa 400°C.) fast keine nennenswerte Austauschreaktion auftritt, obwohl die Oxydation eventuell fast ganz bis zum Gleichgewicht fortschreitet (vgl. z.B. Kurve I und II bzw. III bei 400°). Deshalb liegt die Annahme nahe, dass die betreffende Austauschreaktion erst nach der vollständigen Oxydation des Schwefeldioxyd zwischen dem dadurch gebildeten Schwefeltrioxyd und dem nicht reagiert übriggebliebenen Sauerstoffgas stattfindet. Diese letztere Annahme wird weiter durch den Austauschversuch bestätigt, der zwischen dem Schwefeltrioxyddampf und dem schweren Sauerstoffgas ausgeführt wird.

Bei diesem letzteren Versuch wird das Gasgemisch von der Zusammensetzung  $\text{SO}_3:\text{O}_2=2:3$  (d.h. in Bezug auf Sauerstoff von derselben Zusammensetzung wie das oben benutzte Gasgemisch  $\text{SO}_2:\text{O}_2=1:1$ ) auf dem weiter unten beim experimentellen Teil ausführlich anzugebenden Weg aus dem gewöhnlichen Schwefeltrioxyd und dem elektrolytisch entwickelten schweren Sauerstoffgas hergestellt und dieses Gasgemisch bei verschiedenen Temperaturen über denselben Platinschwamm geleitet, der beim oben angegebenen Versuch mit Schwefeldioxyd benutzt wurde. Das aus dem Katalysatorrohr zusammen mit dem Schwefeltrioxyddampf hinausströmende Sauerstoffgas wird dann, nachdem es vom ersteren auf geeignetem Weg befreit worden ist, mit dem Bombenwasserstoff katalytisch bis zu Wasser rekombiniert. Mit Hilfe des Dichteüberschusses  $\Delta s$  des so gewonnenen Wassers sowie des  $\Delta s_0$  des Wassers, das bei einem Kontrollversuch ohne Verwendung des Schwefeltrioxyds gewonnen wird, wird der prozentuale Austausch ebenfalls nach Gl. (1) berechnet. Der so gemessene prozentuale Austausch zwischen dem Schwefeltrioxyddampf und dem Sauerstoffgas zeigte aber genau dieselbe Temperaturabhängigkeit wie die oben angegebene Reaktion zwischen Schwefeldioxyd und Sauerstoff, wie aus Abb. 1 ersichtlich wird, wo die Versuchsergebnisse mit Schwefeltrioxyd durch kleine Kreuze eingezeichnet werden. Diese Kreuze liegen innerhalb des Messfehlerbereiches genau auf Kurve I, die aus dem Versuch mit Schwefeldioxyd gewonnen wurde. Deshalb folgt der schon oben angegebene Schluss, dass die Austauschreaktion zwischen dem Schwefeldioxyd und dem Sauerstoffgas in der Tat zwischen dem daraus entstandenen Schwefeltrioxyd und dem Sauerstoffgas stattfindet.

Die katalytische Oxydation des Schwefeldioxyds an der Oberfläche des Platins wurde von Bodenstein und Fink<sup>(3)</sup> eingehend untersucht. Sie kamen dabei zu dem Ergebnis, dass die in Rede kommende Reaktion hauptsächlich an den aktiven Zentren bzw. Linien auf der Oberfläche des Katalysators stattfindet und die Geschwindigkeit der ganzen Reaktion durch die Geschwindigkeit der zweidimensionalen Diffusion bestimmt wird, die einer in weniger Mengen befindliche Bestandteil der Reaktionsteilnehmer, (das Schwefeldioxyd beim vorliegenden Versuch, wo die Menge des Sauerstoffgases im Reaktionsgasgemisch  $\text{SO}_2:\text{O}_2=1:1$  im Vergleich mit dem Schwefeldioxyd überwiegend viel ist) durch die Adsorp-

(3) M. Bodenstein und C. G. Fink, *Z. phys. Chem.*, **60** (1907), 1; M. Bodenstein, *ebenda*, **B2** (1929), 345.

tionsschicht des Schwefeltrioxyds an der Oberfläche des Katalysators ausführt. Nach dieser Annahme muss deshalb an den aktiven Zentren bzw. Linien des Katalysators bei jeder betreffenden Temperatur das Oxydationsgleichgewicht eingestellt werden:



Nimmt man diesen Mechanismus der katalytischen Oxydation des Schwefeldioxyds als richtig an und weiter zieht man die oben angegebene Experimentalmethode in Betracht, dass der Verlauf der Austauschreaktion mit Hilfe der zeitlichen Änderung des Gehaltes des in der Gasphase befindlichen Sauerstoffgases an schwerem Sauerstoff gemessen wird, so kommen zwei Möglichkeiten als der plausible Mechanismus der vorliegenden Austauschreaktion in Frage: entweder (1) die Desorption des Sauerstoffgases, das aus der thermischen Dissoziation des Schwefeltrioxyds gebildet wird oder (2) die thermische Dissoziation des letzteren wirkt selbst massgebend.

(1) Nimmt man an, dass die Oxydationsreaktion (3) an den aktiven Zentren des Katalysators bei allen untersuchten Temperaturen nach beiden Seiten mit genügend grosser Geschwindigkeit stattfindet, so müssen die an diesen aktiven Zentren adsorbiert befindlichen Sauerstoffmoleküle bei jeder betreffenden Temperatur schnell bis zum Gleichgewicht (gegen Schwefeldioxyd bzw. Schwefeltrioxyd) ausgetauscht werden. In diesem Fall wird deshalb die Geschwindigkeit der beim vorliegenden Versuch beobachteten Austauschreaktion durch die Desorptionsgeschwindigkeit dieser bis zum Gleichgewicht ausgetauschten Sauerstoffmoleküle aus den aktiven Zentren bestimmt. Kurve I in Abb. 1 müsste dann die Temperaturabhängigkeit der Desorptionsgeschwindigkeit der Sauerstoffmoleküle aus der Oberfläche des Platinschwamms wiedergeben.

(2) Falls dagegen die Geschwindigkeit der Rückreaktion von (3) d.h. die Dissoziationsgeschwindigkeit des Schwefeltrioxyds an der Oberfläche des Katalysators im Vergleich mit der Desorptionsgeschwindigkeit der dadurch entstandenen Sauerstoffmoleküle viel kleiner ist, muss eben diese Dissoziationsgeschwindigkeit des Schwefeltrioxyds für die vorliegende Austauschreaktion massgebend sein. In diesem Fall gibt Kurve I in Abb. 1 die Temperaturabhängigkeit der Dissoziationsgeschwindigkeit des Schwefeltrioxyds an den aktiven Zentren wieder.

Zwischen diesen beiden Möglichkeiten können wir nicht ohne weiteres eindeutig zu einem Entscheid kommen, bis der Gehalt des an der Oberfläche des Katalysators adsorbiert befindlichen Sauerstoffgases an schwerem Sauerstoff in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen wird: beim Fall (1) würde dieser Gehalt fast unabhängig von der Temperatur konstant sein. Träfe hingegen die Annahme (2) zu, so würde der Gehalt des adsorbierten Sauerstoffgases an schwerem Sauerstoff genau dieselbe Temperaturabhängigkeit wie Kurve I in Abb. 1 zeigen. Obwohl solch ein Versuch nicht so leicht auszuführen ist, erscheint doch, bloss aus dem vorliegenden Versuchsergebnis zu urteilen, die Annahme (2) wahrscheinlicher als die Annahme (1). Wir haben oben in Abb. 1 gefunden, dass Kurve II und III, die die Umsatzmenge des Schwefeldioxyds in Abhängigkeit von der Temperatur wiedergeben,

gerade beim Temperaturgebiet ziemlich merklich abzustiegen beginnt, wo die Austauschkurve I rasch aufsteigt. Dieses Ergebnis kann mit Hilfe der Annahme (2) befriedigend erklärt werden. Bei niedrigen Temperaturen ist die Geschwindigkeit der thermischen Dissoziation des Schwefeltrioxyds d.h. der Rückreaktion von (3) noch so klein, dass die Reaktion (3) fast ausschliesslich nach der rechten Seite hin verläuft. Deshalb wird das Schwefeldioxyd praktisch vollständig oxydiert und es findet keine nennenswerte Austauschreaktion der O-Atome zwischen dem gebildeten Schwefeltrioxyd und dem übriggebliebenen Sauerstoffgas statt. Steigt hingegen die Reaktionstemperatur allmählich auf, so wird die thermische Dissoziation des Schwefeltrioxyds nach und nach deutlich und ihre Geschwindigkeit wächst mit steigender Temperatur ziemlich stark an. Dasselbe gilt auch offensichtlich für die Geschwindigkeit der Oxydation des Schwefeldioxyds. Da aber die Geschwindigkeit der Austauschreaktion durch die Summe der Geschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion von (3) bestimmt wird, steigt die erstere mit zunehmender Temperatur so steil auf, wie in Abb. 1 mit Kurve I gezeigt wird. Dagegen nimmt der Oxydationsgrad mit steigender Temperatur nicht so heftig ab, weil für diesen das Verhältnis der Geschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion massgebend ist.

### Experimentelles.

**Oxydations- und Austauschversuch mit Schwefeldioxyd.** Das zum Versuch benutzte an schwerem Sauerstoff angereicherte Sauerstoffgas wird aus der Elektrolyse des mit Hilfe der fraktionierten Destillation des gewöhnlichen Wassers hergestellten schweren Wassers entwickelt. Das so entwickelte schwere Sauerstoffgas wird durch den Hahn A in

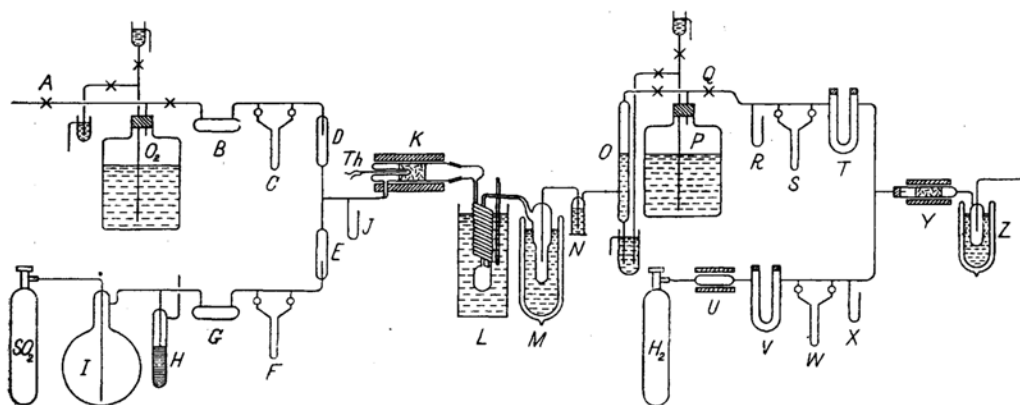


Abb. 2. Schematische Darstellung der Versuchsanordnung.

Abb. 2 in den Sauerstoffgasbehälter  $O_2$  eingeführt und daraus wird es unter konstantem Überdruck durch die Glaskapillare D ausgedrückt. Das kleine Glasrohr B enthält Phosphorpentoxyd und C ist der mit Öl gefüllte Strommesser. Das mit diesem schweren Sauerstoff zu re-

agierende Schwefeldioxyd wird aus der käuflichen Stahlbombe  $\text{SO}_2$  entnommen und, nachdem es nacheinander durch das gross Glasgefäss I, den Phosphorpenoxydbehälter G und den Strommesser F geleitet worden ist, durch die Glaskapillare E ebenfalls unter konstantem Überdruck ausgepresst, indem man das überflüssige Gas durch das mit Quecksilber gefüllte Sicherheitsventil H ausströmen lässt. Die Strömungsgeschwindigkeit der beiden Gase wird durch die geeignete Wahl der beiden Kapillaren D und E so kontrolliert, dass sie beide gleich 24 ccm. pro Min. betragen. Das so hergestellte Reaktionsgasgemisch von der Zusammensetzung  $\text{SO}_2:\text{O}_2=1:1$  wird nun durch das Katalysatorrohr K von links nach rechts geleitet. Das Katalysatorrohr K enthält in seiner Mitte den Platinschwamm, der aus etwa 5 g. „Platinchlorid“ hergestellt worden ist, und wird von aussen elektrisch erwärmt. Die Temperatur des Katalysators wird mit Hilfe eines Thermoelements Th genau gemessen. Das gekrümmte Rohr J stellt das kleine Quecksilbermanometer dar.

Das aus dem Katalysatorrohr hinausströmende Gas enthält neben dem nicht reagiert übriggebliebenen Sauerstoffgas noch eine ebenso grosse Menge Schwefeltrioxyddampf sowie eine kleine Menge des nicht reagiert zurückgebliebenen Schwefeldioxyds. Dieses Gasgemisch wird zunächst durch das von aussen mit Wasser konstant bei  $24^\circ\text{C}$ . gehaltene Schlangenrohr L und dann durch das mit Kohlensäureschneegemisch bis unter zu  $-70^\circ\text{C}$ . abgekühlte Rohr M geleitet und dort vom Schwefeltrioxyd- sowie dioxyddampf möglichst vollständig befreit. Das so gereinigte Sauerstoffgas wird zum Schluss, nachdem es mittels der in der Waschflasche N enthaltenen Schwefelsäure gewaschen worden ist, in den mit Wasser gefüllten Gasbehälter P eingesaugt. Die Apparatur O stellt die Anordnung dar, die das gereinigte Sauerstoffgas in den Behälter P unter konstantem Unterdruck einströmen lässt.

Das im Behälter P gesammelte Sauerstoffgas wird nun, nachdem der Oxydationsversuch beendet worden ist, mit dem gewöhnlichen Bombenwasserstoff bis zu Wasser katalytisch rekombiniert. Zu diesem Zweck wird das Gas im Behälter P nacheinander durch das Manometer R, den Strommesser S und das Chlorcalciumrohr T in das mit Platinschwamm beschickte Katalysatorrohr Y geschickt, indem man den Hahn Q sorgfältig öffnet, der während des Oxydationsversuches ganz geschlossen geblieben war. Der mit diesem Sauerstoffgas zu reagierende Wasserstoff wird aus der käuflichen Stahlbombe  $\text{H}_2$  entnommen und nachdem er unter Benutzung des mit Platinschwamm gefüllten Rohrs U und des Chlorcalciumrohrs V vom beigemengten Sauerstoffgas befreit worden ist, durch den Strommesser W und das kleine Manometer X in die Rekombinationskammer Y eingeleitet. Das dort gebildete Wasser wird im mit Kohlensäureschneegemisch abgekühlten Gefäss Z ausgefroren. Der Dichteüberschuss  $\Delta s$  des so rekombinierten Wassers wird, nachdem es auf geeignetem Wege gereinigt worden ist, mittels eines kleinen Glaschwimmers im Vergleich mit dem gewöhnlichen Wasser gemessen.

Die Ergebnisse der Versuche, die unter Verwendung von zwei Arten des schweren Wassers von verschiedenem Gehalt an schwerem Sauerstoff zweireihig ausgeführt wurden, sind in Tabelle 1 zusammengestellt, wo  $\Delta s_0$  den Dichteüberschuss des rekombinierten Wassers bei einem Kontrollversuch ausdrückt, der ohne Verwendung des Schwefeldioxyds ausge-



führt wird. Der extreme Wert  $(\Delta s_0 - \Delta s)_\infty$ , der sich beim vollständigen Austausch ergeben würde, wird rechnerisch ermittelt.

Das Rekombinationswasser, das bei I. Versuchsreihe ohne Verwendung des Schwefeldioxyds gewonnen wurde, besitzt den Dichteüberschuss  $\Delta s_0 = 39.0 \gamma$  dem gewöhnlichen Wasser gegenüber. Dagegen besitzt das Wasser, das durch die Reduktion des zum Versuch benutzten Schwefeldioxyds gebildet wird,<sup>(4)</sup> dieselbe Dichte wie das gewöhnliche Wasser. Da aber beim Versuch diese beiden Arten der Gase im Mengenverhältnis von  $\text{SO}_2:\text{O}_2 = 1:1$  vermischt wurden, müsste die Abnahme des Dichteüberschusses  $(\Delta s_0 - \Delta s)_\infty$  beim vollständigen Austausch  $39.0 - (39.0 + 0.0)/2 = 19.5 \gamma$  betragen. Auf genau dieselbe Weise ergibt der Grenzwert  $(\Delta s_0 - \Delta s)_\infty$  bei II. Versuchsreihe  $17.7 \gamma$ , wo das Rekombinationswasser beim Kontrollversuch den Dichteüberschuss von  $\Delta s_0 = 35.3 \gamma$  besitzt.

Tabelle 1. Oxydations- und Austauschversuch mit Schwefeldioxyd.

I. Versuchsreihe.  $(\Delta s_0 - \Delta s)_\infty = 19.5 \gamma$ .

Temp. °C.	$(\Delta s_0 - \Delta s) \gamma$	Austausch %	Umsatz %
350	-0.1	-0.5	65
400	-0.3	-1.5	100
500	9.5	48.7	95

II. Versuchsreihe.  $(\Delta s_0 - \Delta s)_\infty = 17.7 \gamma$ .

Temp. °C.	$(\Delta s_0 - \Delta s) \gamma$	Austausch %	Umsatz %
300	-0.7	-4	33
510	10.4	59	—
550	16.7	94	—
600	18.0	101	—

**Austauschversuch mit Schwefeltrioxyd.** Der Strom des Reaktionsgemisches von der Zusammensetzung  $\text{SO}_3:\text{O}_2 = 2:3$  wird dadurch gewonnen, dass man eine Menge des flüssigen Schwefeltrioxyds in einem Gefäß konstant bei  $35^\circ\text{C}$ . erwärmt und dadurch das aus der Elektrolyse des schweren Wassers entwickelte Sauerstoffgas mit der konstanten Geschwindigkeit von 20 ccm. pro Min. durchströmen lässt. Das aus dem Katalysatorrohr zusammen mit dem Schwefeltrioxyddampf hinausströmende Sauerstoffgas wird auf genau dieselbe Weise wie oben vom ersteren und eventuell von kleinen Mengen des Schwefeldioxyds befreit, das aus der thermischen Dissoziation des ersteren Gases entstanden ist, und dann mit dem gereinigten Bombenwasserstoff bis zu Wasser rekombiniert. Der prozentuale Austausch wird ebenfalls unter Benutzung des (gewöhnlichen Wasser gegenüber gemessenen) Dichteüberschusses des so rekombinierten Wassers ( $\Delta s$ ) sowie des des Wassers ( $\Delta s_0$ ), das bei einem Kontrollversuch

(4) Das Schwefeldioxyd wird unter Benutzung der Reaktion  $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} = 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$  bis zu Wasser verwandelt.



ohne Verwendung des Schwefeltrioxyds gewonnen wird, nach Gl. (1) berechnet. Der zu dieser Berechnung notwendige extreme Wert  $(\Delta s_0 - \Delta s)_\infty$  beim vollständigen Austausch wird diesmal bei jeder Reihe der Versuche experimentell ermittelt, indem der Mittelwert der bei den zwei höchsten untersuchten Temperaturen direkt beobachteten  $(\Delta s_0 - \Delta s)$  als solcher angenommen wird, weil sie sich dort unabhängig von der Temperatur fast konstant ergaben.

Tabelle 2. Austauschversuch mit Schwefeltrioxyd.

I. Versuchsreihe.  $(\Delta s_0 - \Delta s)_\infty = (19.9 + 19.7)/2 = 19.8 \gamma$ .

Temp. °C.	$(\Delta s_0 - \Delta s) \gamma$	Austausch %
382	-0.2	-1
430	1.7	9
548	19.9	101
632	19.7	99

II. Versuchsreihe.  $(\Delta s_0 - \Delta s)_\infty = (20.0 + 19.0)/2 = 19.5 \gamma$ .

Temp. °C.	$(\Delta s_0 - \Delta s) \gamma$	Austausch %
350	0.7	4
400	1.3	7
507	7.0	36
550	20.0	102
585	19.0	97

Zum Schluss möchten wir Herrn Prof. T. Titani für seine Anregung zu dieser Arbeit und seine freundliche Hilfe herzlichst danken. Der Nippon Gakujutu Sinkôkai (der Japanischen Gesellschaft zur Förderung der wissenschaftlichen Arbeit) sowie der Hattori-Hôkôkai (der Hattori-Stiftung) sind wir für ihre finanzielle Unterstützung zu bestem Dank verpflichtet.

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

und

*Siomi Rikagaku Kenkyu-sho*  
(Siomi Institut für physikalische und  
chemische Forschung)