

**Der katalytische Isotopenaustausch des gasförmigen Sauerstoffs.
XII.⁽¹⁾ Die Austauschreaktion der Sauerstoffatome zwischen
Sauerstoff und Wasserdampf an der Oberfläche des Natrium-
und Kaliumcarbonats. (Auszug.)⁽²⁾**

Von Yosio OSUMI, Noriyoshi MORITA und Toshizo TITANI.

(Eingegangen am 7. Januar 1942.)

Inhaltsübersicht. Die Austauschreaktion der O-Atome zwischen gasförmigem Sauerstoff und Wasserdampf an der Oberfläche einiger Salze des Natriums und Kaliums wird untersucht. Dabei zeigt sich, dass an der Oberfläche des Natriumchlorids, Natriumsulfats und Natriumphosphats bis auf ziemlich hohe Temperaturen keine nennenswerte Austauschreaktion stattfindet. Dagegen tritt an der Oberfläche des Natrium- und Kaliumcarbonats oberhalb etwa 500° eine lebhafte Austauschreaktion ein und ihre Geschwindigkeit nimmt mit steigender Temperatur schnell zu. Die Reaktion wird mit Hilfe der Annahme erklärt, dass unter der Wirkung des Wasserdampfes aus dem Carbonat das Hydroxyd gebildet wird und durch die katalytische Wirkung des so gebildeten Hydroxyds die in Rede kommende Austauschreaktion herbeigeführt wird.

Austauschversuche. Die katalytische Austauschreaktion der O-Atome an der Oberfläche verschiedener Arten der Oxyde bzw. Hydroxyde ist bisher eingehend untersucht worden. Daran anschliessend wird in dem vorliegenden Versuch dieselbe Reaktion an der Oberfläche einiger Salze untersucht. Die Versuchsmethode und -anordnung ist genau dieselbe wie schon früher beschrieben wurde (vgl. z.B. die letzte Mittl. XI)⁽¹⁾. Das feinkörnige wasserfreie Salz wird als solches d.h. ohne Träger in das Katalysatorrohr eingeladen und auf einer bestimmten Temperatur erhitzt. Darüber wird nun das Reaktionsgasgemisch aus (an schwerem Sauerstoff angereichertem) schwerem Wasserdampf und elektrolytischem leichtem

(1) XI. Mittl.: erscheint aus Redaktionsgründe in fortlaufender Nummer dieses Bulletins.

(2) Y. Osumi und N. Morita, *J. Chem. Soc. Japan*, **62** (1941), 807. Y. Osumi und T. Titani, ebenda, **62** (1941), 812.

Sauerstoffgas langsam (bei Zimmertemperatur und unter atmosphärischem Druck gemessen 60 ccm pro Min.) geleitet. Das Gasgemisch besitzt die Zusammensetzung von $\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2=1:2$. Der aus dem Katalysatorrohr zusammen mit dem Sauerstoffgas ausgeströmte Wasserdampf wird in einem Gefäß ausgefroren und gereinigt. Bezeichnet man den gewöhnlichen Wasser gegenüber gemessenen Dichteüberschuss des so behandelten schweren Wassers mit Δs_e und den, der das schwere Wasser vor dem Versuch besitzt, mit Δs_a , so lässt sich das prozentuale Austauschmass %A für die unter den angegebenen Versuchsbedingungen zwischen Wasserdampf und Sauerstoffgas stattgefundenen Austauschreaktion mit Hilfe der Gl. berechnen:

$$\%A = \frac{(\Delta s_a - \Delta s_e)}{(\Delta s_a - \Delta s_e)_\infty} \times 100.$$

In dieser Gl. drückt $(\Delta s_a - \Delta s_e)_\infty$ die Abnahme des Dichteüberschusses des schweren Wassers aus, die sich beim vollständigen Austausch ergeben würde. Dieser extreme Wert lässt sich aber mit Hilfe der relativen Menge des Wasserdampfes und Sauerstoffgases sowie ihrem resp. Dichteüberschuss, der lediglich auf die Anreicherung des schweren Sauerstoffs zurückgeführt wird, rechnerisch ermitteln. So ergibt sich beim vorliegenden Versuch $(\Delta s_a - \Delta s_e)_\infty = 29.1 \gamma$, wo der gesamte Dichteüberschuss des benutzten schweren Wassers 64.7γ betrug und davon 34.8γ auf die Anreicherung des schweren Sauerstoffs zurückgeführt wurde. Die Versuchsergebnisse sind in folgenden Tabellen 1 bis 5 zusammengestellt. Dabei entspricht jede Tabelle solch einer Versuchsreihe, die unter Verwendung eines frischen Katalysators d.h. Salzes ausgeführt wurde, dessen Menge in den Klammern hinter seinem Namen angegeben ist.

Tabelle 1. Natriumchlorid (7 g).

Versuchs- nr.	Temp. °C	$(\Delta s_a - \Delta s_e)$ in γ	%A
1	365	1.0	3
2	455	4.6	16
3	550	1.2	4
4	670	1.5	5

Tabelle 3. Natriumphosphat (10 g).

Versuchs- nr.	Temp. °C	$(\Delta s_a - \Delta s_e)$ in γ	%A
1	385	4.3	15?
2	475	1.7	6
3	595	1.8	6
4	720	2.2	8

Tabelle 2. Natriumsulfat (15 g).

Versuchs- nr.	Temp. °C	$(\Delta s_a - \Delta s_e)$ in γ	%A
1	385	1.0	3
2	450	0.0	0
3	540	0.0	0
4	700	-0.2	-1

Tabelle 4. Natriumcarbonat (8g).⁽³⁾

Versuchs- nr.	Temp. °C	$(\Delta s_a - \Delta s_e)$ in γ	%A
1*	350	1.2	4
2*	470	7.2	25
3	560	18.9	65
4	720	30.6	105

(3) Von Kahlbaum bezogen.

Tabelle 4. — (Fortsetzung)

Versuchs- nr.	Temp. °C	$(\Delta s_a - \Delta s_e)$ in γ	% A
1*	445	4.7	16
4	475	4.4	15
2	535	16.3	56
3	555	18.1	62

Versuchs- nr.	Temp. °C	$(\Delta s_a - \Delta s_e)$ in γ	% A
3	522	11.3	39
2	545	16.1	55
1	575	20.6	71

Tabelle 5. Kaliumcarbonat (10 g).⁽⁴⁾

Versuchs- nr.	Temp. °C	$(\Delta s_a - \Delta s_e)$ in γ	% A
1*	375	2.5	9
2*	445	4.8	17
3	535	6.2	21

Versuchs- nr.	Temp. °C	$(\Delta s_a - \Delta s_e)$ in γ	% A
2*	420	1.4	5
1	475	8.0	28
3	520	4.8	17
5	572	12.1	42
4	602	15.5	53
6	625	18.8	65

Aus den in Tabellen 1 bis 3 angegebenen Versuchsergebnissen darf wohl geschlossen werden, dass an der Oberfläche des Natriumchlorids, Natriumsulfats sowie Natriumphosphats keine nennenswerte Austauschreaktion stattfindet. Dagegen findet diese an der Oberfläche des Natriumcarbonats oberhalb etwa 450° und an der des Kaliumcarbonats oberhalb etwa 500° deutlich statt und ihre Geschwindigkeit nimmt mit steigender Temperatur stark zu, wie aus Tabellen 4 und 5 und noch deutlicher aus den nebenstehenden Abbn. 1a und 2a erkennbar ist.

In Abbn. 1b und 2b ist der Ausdruck $\log \left[-\log \left(1 - \frac{\% A}{100} \right) \right]$ gegen das Reziproke der absoluten Temperatur $1/T$ eingetragen. Die so eingezeichneten Punkte sollen aber auf einer geraden Linie liegen und aus der Neigung dieser geraden Linie lässt sich die Aktivierungsenergie A für die

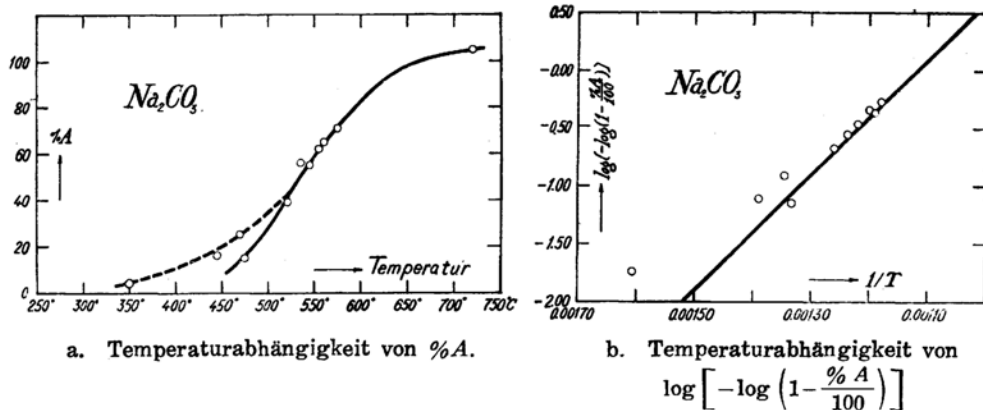


Abb. 1. Austauschreaktion zwischen gasförmigem Sauerstoff und Wasserdampf an der Oberfläche des Natriumcarbonats in Abhängigkeit von der Temperatur.

(4) Von Takeda bezogen. Dieses Präparat wies nach Beendigung der Versuche eine schwach bläuliche Färbung auf.

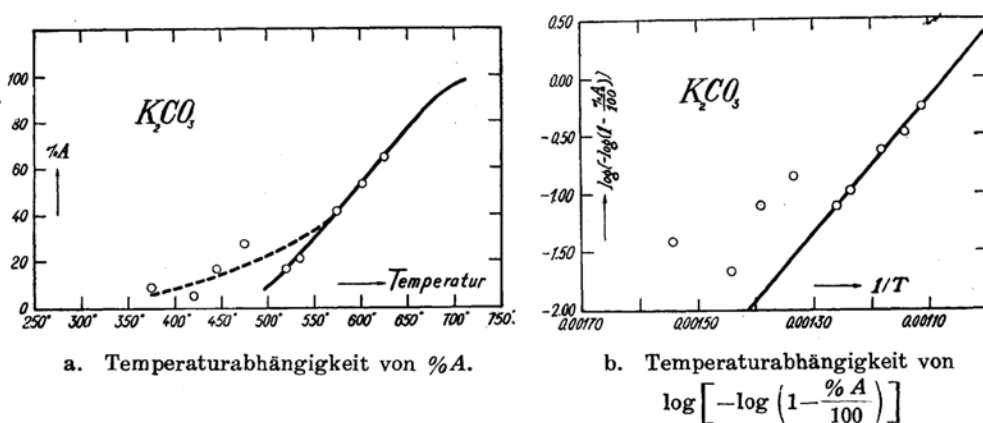


Abb. 2. Austauschreaktion zwischen gasförmigem Sauerstoff und Wasserdampf an der Oberfläche des Kaliumcarbonats.

betreffende Reaktion ermitteln.⁽⁵⁾ Mit Hilfe der Abbn. 1b und 2b wird nämlich gefunden, dass

$$A(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 23 \text{ Kcal.} \quad \text{und} \quad A(\text{K}_2\text{CO}_3) = 27 \text{ Kcal.},$$

ist, obwohl einige Messresultate, die hauptsächlich am Anfang der einzelnen Versuchsreihen und besonders bei niedrigen Temperaturen gewonnen wurden, ziemlich stark auseinanderliegen.⁽⁶⁾ Die Austauschreaktion an dem weniger alkalischen Natriumcarbonat braucht also kleinere Aktivierungsenergie als an dem stärker alkalischen Kaliumcarbonat. Dementsprechend verläuft in der Tat die Austauschreaktion an dem Natriumcarbonat leichter als an dem Kaliumcarbonat, wie aus dem Vergleich der beiden Abbn. 1a und 2a ohne weiteres ersichtlich ist. Dieser Befund widerspricht aber auf den ersten Blick der aus den bisherigen Versuchen gefundenen Regel, dass die katalytische Wirksamkeit der ähnlich gebauten Oxyde bzw. Hydroxyde für die in Rede kommende Austauschreaktion mit der zunehmenden Alkalinität der betreffenden Oxyde bzw. Hydroxyde zunimmt. So verläuft z.B. die Reaktion an der Oberfläche des Kaliumhydroxyds, wie in dem letzten Versuche⁽⁷⁾ festgestellt wurde, leichter als an dem Natriumhydroxyd. Auf die Deutung für diese Diskrepanz sowie auf die Erklärung für die oben hingewiesene Streuung der Messresultate mit dem Alkalicarbonate kommen wir später zurück.

Wirkung des Wasserdampfes auf das Natriumcarbonat. Da unter den untersuchten Arten der Salze nur die Carbonate messbare katalytische Wirksamkeit besitzen, liegt die Annahme nahe, dass die letztere mit den chemischen Eigenschaften der Carbonate in engem Zusammenhang steht. Wir haben weiter in dem letzten Versuche⁽⁷⁾ gefunden, dass das Natrium- und Kaliumhydroxyd für die in Rede kommende Austauschreaktion eine ausgezeichnete katalytische Wirksamkeit besitzt. So

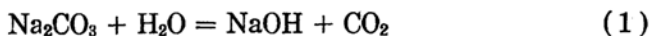
(5) N. Morita, dies Bulletin, **15** (1940), 306.

(6) Die so ausgestreuten Resultate sind in Tabellen 4 und 5 mit * bezeichnet.

(7) XI. Mitteil.

ist durchaus möglich, dass das Carbonat unter der Wirkung des Wasserdampfes sich mindestens oberflächlich bis zum Hydroxyd verwandelt und das so gebildete Hydroxyd für die betreffende Austauschreaktion katalytisch wirkt. Um diese Annahme experimentell zu bestätigen, wird nun die chemische Wirkung des Wasserdampfes auf das Natriumcarbonat untersucht.

Das Katalysatorrohr wird mit etwa 30 g, d.h. eine etwa viermal so grosse Menge Natriumcarbonat wie die beim eigentlichen Austauschversuch benutzte (vgl. Tabelle 4), beladen und auf 300° bis 600° erhitzt. Über das so erhitzte Carbonat wird nun das reine Stickstoffgas und das Gasgemisch aus reinem Stickstoffgas und Wasserdampf abwechselnd, und zwar zunächst das Stickstoffgas und dann das Gasgemisch, langsam durchgeleitet. Das aus dem Katalysatorrohr ausgeströmte Gas wird nun jedesmal in eine frisch bereitete Barytlösung eingeleitet und die dabei austretende Trübung der Lösung miteinander verglichen. Dabei kommt zur Feststellung, dass bei der Durchleitung des reinen Stickstoffs fast keine bzw. nur sehr schwache Trübung auftritt. Wird dagegen der Stickstoffstrom durch das Gasgemisch aus Stickstoff und Wasserdampf ersetzt, so wird die Lösung ohne weiteres stark getrübt. Dass diese Trübung wirklich von der Zersetzung des Carbonats nicht aber von der Desorption der von vorn herein an ihm adsorbiert befindlichen Kohlensäure herrührt, davon können wir uns dadurch überzeugen, dass sogar nach fünfstündiger Durchleitung des reinen Stickstoffs, die fast keine Trübung aufwies, ohne weiteres eine starke Trübung auftrat, so bald als der reine Stickstoff durch das Gasgemisch aus Stickstoff und Wasserdampf ersetzt wurde. Die absolute Menge der Kohlensäure, die bei der Einwirkung des Wasserdampfes auf das Carbonat befreit wird, ist aber nicht so gross. Bei einem Sonderversuche, wo man etwa 15 g (=0.83 Mol) Wasserdampf auf 30 g (=0.28 Mol) Natriumcarbonat einwirken liess, wurden bei 438° etwa 0.00005 Mol und bei 623° etwa 0.003 Mol Kohlensäure in der Gasphase nachgewiesen. So liegt die Vermutung nahe, dass die durch die Reaktion:



entwickelte Kohlensäure grösstenteils an der Oberfläche des zu gleicher Zeit gebildeten Hydroxyds chemisorbiert beibehalten und nur ein kleiner Anteil in die Gasphase hinauskommt. Verläuft jedoch die oben angegebene Reaktion (1) an der Oberfläche einer bestimmten Menge des Carbonats nach beiden Seiten hin mit wohl messbarer Geschwindigkeit, so müssen die O-Atome des letzteren nach und nach gegen die des Wasserdampfes ausgetauscht werden. Dass dies wirklich der Fall ist, wird durch die in Tabelle 6 wiedergegebenen Versuche bestätigt. Bei diesem Versuch wird nämlich jedesmal 30 g (d.h. etwa viermal so viel wie beim eigentlichen Austauschversuch!) frisches Carbonat in dem Katalysatorrohr auf eine bestimmte Temperatur erhitzt und darüber wird 15 g an schwerem Sauerstoff angereicherten schweren Wasserdampfes zusammen mit reinem Stickstoffgas geleitet. Das letztere Gas wirkt als der Träger. Durch diese Behandlung nimmt nun der (gewöhnlichem Wasser gegenüber gemessene) Dichteüberschuss des schweren Wassers, der anfänglich $\Delta s_a = 64.7 \gamma$ beträgt, bis zu dem Wert Δs_e ab, der in der zweiten Spalte

der Tabelle 6 wiedergegeben ist. Der Dichteüberschuss des schweren Wasser vermindert sich also um den in der dritten Spalte der Tabelle angegebenen Betrag ($\Delta s_a - \Delta s_e$).

Tabelle 6. Austauschreaktion der O-Atome zwischen festem Natriumcarbonat und Wasserdampf.

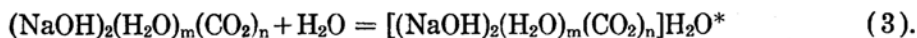
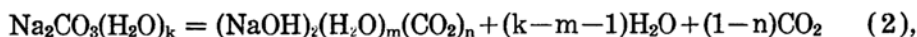
Temp. °C	Δs_e in γ	$(\Delta s_a - \Delta s_e)$ in γ	%A
438	54.2	10.5	48
453	53.3	11.4	52
530	46.2	18.5	84
623	42.7	22.0	100

Eine einfache Rechnung zeigt, dass diese Abnahme der Dichte des schweren Wassers etwa 18 γ betragen sollte, wenn die in Rede kommende Austauschreaktion bis zum Gleichgewicht verlaufen würde. Da aber erstens diese Berechnung auf einer ziemlich groben Annäherung beruht und zweitens der in der am Ende der dritten Spalte der Tabelle 6 angegebene höchst gefundene Wert von $(\Delta s_a - \Delta s_e)$ d.h. 22.0 γ bei

623° sehr nahe dem oben angegebenen theoretischen Wert liegt, wird dieser gefundene Höchstwert von $(\Delta s_a - \Delta s_e)$ als der in Rede kommende Grenzwert angenommen. Das in der letzten Spalte der Tabelle angegebene prozentuale Austauschmass %A wird also mit Hilfe der Gl. gerechnet:

$$\%A = \frac{(\Delta s_a - \Delta s_e)}{22.0} \times 100.$$

Schluss und Diskussion. Aus dem oben angegebenen Versuche darf die Annahme wohl berechtigt erscheinen, dass die Austauschreaktion zwischen Wasserdampf und Sauerstoffgas an der Oberfläche des Natrium- bzw. Kaliumcarbonats in der Tat mit Hilfe der katalytischen Wirkung des Hydroxyds ausgeführt wird, das unter der Wirkung des Wasserdampfes aus dem Carbonat sekundär gebildet wird. Nimmt man weiter an, dass das wasserfreie Carbonat bei der Durchleitung des Wasserdampfes bis zu einem gewissen Grad hydratisiert wird und die daraus entwickelte Kohlensäure grösstenteils an dem zu gleicher Zeit gebildeten Hydroxyd chemisorbiert beibehalten wird, so können wir den ersten Schritt der in Rede kommenden katalytischen Austauschreaktion etwa folgendermassen formulieren:



In dieser Gln. drückt $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_k$ das einige Mole Wasser chemisorbiert verbundene Carbonat aus. Aus diesem hydratisierten Carbonat wird gemäss der Gl. (2) das ebenfalls hydratisierte und einige Mole Kohlensäure chemisorbiert verbundene Hydroxyd $(\text{NaOH})_2(\text{H}_2\text{O})_m(\text{CO}_2)_n$ gebildet und an der Oberfläche des so gebildeten Hydroxyds wird das Wassermolekül gemäss Gl. (3) aktiviert adsorbiert. Die Austauschreaktion der O-Atome zwischen dem so aktiviert adsorbierten Wassermolekül H_2O^* und dem Sauerstoffmolekül aus der Gasphase kann auf dieselbe

Weise, wie in dem letzten Versuche für die Austauschreaktion an der Oberfläche der Alkalihydroxyde angenommen wurde (vgl. Gl. 2 in XI. Mittl.), unter der Zwischenbildung des Peroxyds stattfinden.

Nimmt man nun an, dass unter den beiden Reaktionen (2) und (3) die letztere geschwindigkeitsbestimmend ist, so muss die erste Reaktion sich immer im Gleichgewicht befinden. Die Geschwindigkeit der ganzen Austauschreaktion wird also erstens durch die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (2) und zweitens durch die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (3) beeinflusst. Unter diesen beiden Grössen muss die letztere d.h. die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (3), im Lichte der aus den bisherigen Versuche bestätigten allgemeinen Regel einen grösseren Wert für die stärker alkalische Kaliumverbindung besitzen als für die weniger alkalische Natriumverbindung. Was die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (3) anbetrifft, so ist hingegen durchaus möglich, dass sie für das weniger alkalische Natriumcarbonat vielmehr einen grösseren Wert besitzt als für das stärker alkalische Kaliumcarbonat. Dafür spricht z.B. die Tatsache, dass das Natriumcarbonat einen grösseren Zersetzungsdruk als das Kaliumcarbonat besitzt. Nimmt man deshalb an, dass der Einfluss dieser Gleichgewichtskonstante der Reaktion (2) auf die ganze Austauschgeschwindigkeit den der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (3) überwiegt, so folgt ohne weiteres, dass die betreffende Austauschreaktion an der Oberfläche des weniger alkalischen Natriumcarbonats viel schneller als an dem stärker alkalischen Kaliumcarbonat verläuft.

Mit Hilfe des eben angegebenen Reaktionsschemas können wir weiter die in Abbn. 1 und 2 gezeigte Tatsache wohl erklären, dass einige am Anfang einer Reihe der Versuche und besonders bei niedrigen Temperaturen gewonnenen Messresultate ziemlich stark auseinanderliegen. Da bei jeder Reihe der Versuche immer ein frisches Carbonat als Katalysator verwendet wurde, muss dieses Carbonat zuerst unter der Wirkung des Wasserdampfes mindestens oberflächlich bis zum Hydroxyd verwandelt werden, bis das erstere für die in Rede kommende Austauschreaktion genügend katalytisch aktiv wird. Dabei nimmt aber der Gehalt des durchströmenden schweren Wasserdampfes an schwerem Sauerstoff bis zu einem gewissen Grad ab, weil die eben angegebene Wechselwirkung zwischen dem Carbonat und dem Wasserdampf den Austausch der O-Atome zwischen den beiden Substanzen mit sich bringt, wie darauf schon oben hingewiesen wurde. Das am Anfang jeder Reihe der Versuche auftretende anormale grosse prozentuale Austauschmass $\%A$ rührt von diesem unmittelbaren Austausch zwischen dem Carbonat und dem Wasserdampf her. Die Abnahme der Dichte des schweren Wassers, die auf diesem Austausch zwischen dem Wasserdampf und dem Carbonat beruht, tritt aber bald hinter der eigentlichen katalytischen Austauschreaktion zwischen Wasserdampf und dem Sauerstoffgas vernachlässigend zurück, weil der erst genannte Austausch wegen der Kleinheit der beim eigentlichen Austauschversuche verwendeten Menge des Carbonats in kurzer Zeit bis zum Gleichgewicht kommt und das Carbonat mit dem schweren Sauerstoff abgesättigt wird. Nach dieser Absättigung des Carbonats an schwerem Sauerstoff findet die Abnahme der Dichte des schweren Wassers praktisch ausschliesslich durch die eigentliche katalytische Austauschreaktion zwischen dem Wasserdampf und dem Sauerstoffgas statt.

Zum Schluss möchten wir der Nippon Gakujutsu Shinkohkai (der Japanischen Gesellschaft zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung) sowie der Hattori Hohkohkai (der Hattori-Stiftung) für ihre finanzielle Unterstützung bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit unsern Dank aussprechen.

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