

# BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN

**Der katalytische Isotopenaustausch des gasförmigen Sauerstoffs.  
V. Die Sorption des Sauerstoffs durch Manganoxyd und die  
Austauschreaktion der Sauerstoffatome zwischen Sauerstoffgas  
und Manganoxyd. Teil II. Austauschversuche und Diskussion.<sup>(1)</sup>**

Von Noriyoshi MORITA.

(Eingegangen am 10. November 1939.)

**Inhaltsübersicht.** Anschliessend an den vorhergehenden Sorptionsversuch des Sauerstoffgases durch Manganoxyd wird in der vorliegenden Arbeit die Austauschreaktion der Sauerstoffatome zwischen gasförmigem Sauerstoff und festem Manganoxyd bei verschiedenen Temperaturen unter Verwendung des an schwerem Sauerstoff angereicherten Sauerstoffgases untersucht. Dabei ergibt sich, dass die Austauschreaktion erst oberhalb von etwa 300° bemerkbar wird und bei 400° d.h. der höchsten benutzten Temperatur 4 bis 9% der gesamten O-Atome im benutzten Präparat des Manganoxys gegen die des damit berührenden Sauerstoffgases ausgetauscht werden. Vergleicht man diese Versuchsergebnisse mit denen der vorhergehenden Sorptionsversuche sowie der früher durchgeföhrten Versuche über die katalytische Austauschreaktion der O-Atome zwischen gasförmigem Sauerstoff und Wasserdampf an der Oberfläche des Manganoxys, so kommt man zu dem Schluss, dass bei der letzt genannten Reaktion die nacheinander folgend verlaufende reversible Oxydation und Zersetzung (bzw. Reduktion) des Manganoxys eine massgebende Rolle spielt.

**Einleitung.** Wir haben früher bei den Versuchen über die katalytische Austauschreaktion der O-Atome zwischen gasförmigem Sauerstoff und Wasserdampf an der Oberfläche des Kupferoxyds gefunden, dass die Reaktion erst von etwa 650° an mit messbarer Geschwindigkeit stattfindet (vgl. III. Mitteil.). In denselben Versuchen wurde weiter gefunden, dass die O-Atome des Wasserdampfes, der an der Oberfläche des festen Kupferoxyds strömen gelassen wird, ebenfalls von der oben genannten Temperatur (d.h. etwa 650°) an gegen die des damit berührenden festen Kupferoxyds ziemlich leicht ausgetauscht werden. Dagegen konnten wir zwischen gasförmigem Sauerstoff und festem Kupferoxyd auch bei so einer hohen Temperatur wie 900° keine nennenswerte Austauschreaktion der O-Atome ausfindig machen. Aus diesen Befunden wurde deshalb geschlossen, dass bei der katalytischen Austauschreaktion der O-Atome zwischen gasförmigem Sauerstoff und Wasserdampf an der Oberfläche des Kupferoxyds die aktivierte Adsorption des Wasserdampfes ein massgebender Prozess sein muss. Bei den späteren Versuchen über die katalytische Austauschreaktion der O-Atome zwischen Sauerstoffgas und Wasserdampf an der Oberfläche des Manganoxys ergab sich nun, dass diese Reaktion erst oberhalb 280° bemerkbar wird

(1) Teil I: dies Bulletin, **14** (1939), 520. Vgl. dazu I. Mitteil.: ebenda., **13** (1938), 357; II. Mitteil.: ebenda., **13** (1938), 601; III. Mitteil.: ebenda., **13** (1938), 656; IV. Mitteil., ebenda **14** (1939), 9.

und bei  $500^{\circ}$  sehr schnell stattfindet. (vgl. IV. Mitteil.). Daranschließend haben wir in den vorhergehenden Sorptionsversuchen gefunden, dass die Sorption des Sauerstoffgases durch Manganoxyd erst zwischen  $275^{\circ}$  und  $325^{\circ}$  mit messbarer Geschwindigkeit eintritt und bei etwa  $400^{\circ}$  eine reversible Absorption und Desorption des Sauerstoffgases an demselben Manganoxydpräparat sich untrüglich erkennen lässt. So liegt nun die Vermutung nahe, dass bei der katalytischen Austauschreaktion der O-Atome zwischen Sauerstoffgas und Wasserdampf an der Oberfläche des Manganoxys, im Gegenteil dieselbe Reaktion an Kupferoxydoberfläche, die aktivierte Adsorption des Sauerstoffgases ein massgebender Prozess sein dürfte. Um diese Vermutung direkt experimentell zu prüfen, wird in den vorliegenden Versuchen die Austauschreaktion der O-Atome zwischen Sauerstoffgas und festem Manganoxyd bei verschiedenen Temperaturen unter Verwendung des an schwerem Sauerstoff angereicherten Sauerstoffgases untersucht. Die dabei benutzte Versuchsanordnung ist genau dieselbe wie in III. Mitteil. Experiment 2 verwendet wurde.

**5. Austauschversuche.** Das in den vorliegenden Versuchen verwendete Präparat von Manganoxyd wird auf genau demselben Weg wie bei den vorhergehenden Sorptionsversuchen aus Mangan-(II)-Nitrat hergestellt, indem man den daraus durch Versetzung mit Ammoniaklösung gewonnenen Niederschlag von Manganoxydhydrat erst bei  $120^{\circ}$  trocknet und das so getrocknete Oxydhydrat durch Erhitzung bis auf etwa  $400^{\circ}$  unter verminderter Druck vollkommen bis zum Oxyd zersetzt. Etwa 40 g des so hergestellten Manganoxys wird nun im Mittelteil des Reaktionsrohrs eingeschoben. Aber bevor der eigentliche Austauschversuch mit diesem Manganoxyd stattfindet, wird das Sauerstoffgas aus der Elektrolyse des gewöhnlichen Wassers durch dieses Rohr unter gleichzeitiger Erhitzung des letzteren bis auf etwa  $400^{\circ}$  mit der Geschwindigkeit von ca. 20 ccm pro Sekunde (bei Zimmertemperatur und unter gewöhnlichem Druck gemessen!) vier Tage lang durchgeleitet. Diese Massnahmeregel ist insofern nötig, weil das Manganoxyd, an dessen Oberfläche wie katalytische Austauschreaktion zwischen Sauerstoffgas und Wasserdampf untersucht wurde, ebenfalls auf demselben Wege wie oben vorbehandelt wurde (vgl. IV. Mitteil.). Das so behandelte Manganoxyd besitzt, wie die chemische Analyse in vorhergehenden Sorptionsversuche ergab, etwa die Zusammensetzung von  $MnO_{1.6}$  bis  $MnO_{1.7}$ ; es kann als ein Gemisch aus Mangan-(III)-oxyd  $Mn_2O_3$  und Mangandioxyd  $MnO_2$  angesehen werden.<sup>(2)</sup>

Das mit dem so vorbehandelten Manganoxyd zu reagierende d.h. O-Atome auszutauschende Sauerstoffgas wird nun dadurch mit schwerem Sauerstoff „etikettiert“, dass man das Gas aus Elektrolyse des an schwerem Sauerstoff angereicherten schweren Wassers entwickeln lässt. Das dabei benutzte an schwerem Sauerstoff angereicherte schwere Wasser

---

(2) In IV. Mitteil. wurde diesem Oxyd die Formel  $Mn_3O_4$  zugeschrieben. Aber diese Benennung ist nicht ganz richtig. Wenn dieses Oxyd mit einer einzigen Formel ausgedrückt werden soll, kann vielleicht die Formel  $Mn_2O_3$  als die naheliegendste vorgezogen werden.

besitzt bloss wegen der Anreicherung des schweren Sauerstoffs den Dichteüberschuss von  $49.6\gamma$  gewöhnlichem Wasser gegenüber. Das so entwickelte schwere aber reine Sauerstoffgas, dessen Volumen insgesamt etwa 7.5 l beträgt, wird dann durch Einmischung von reinem Bombenstickstoffgas bis auf Volumenverhältnis von  $O_2:N_2 = 3:1$  verdünnt und in einem Gasbehälter aufbewahrt.

Beim Austauschversuch wird zunächst das Reaktionsrohr, in dem sich das Manganoxyd befindet, bis auf eine bestimmte Temperatur erhitzt und dann das oben angegebene Gasgemisch aus schwerem Sauerstoff und gewöhnlichem Stickstoff durch das Reaktionsrohr langsam durchgeleitet. Das dazu benutzte Reaktionsrohr, das aus Pyrexglas geblasen ist, besitzt 35 mm I.W. und 15 cm Länge, und die Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches durch dieses Rohr wird immer so kontrolliert, dass sie (bei Zimmertemperatur und unter gewöhnlichem Druck gemessen) möglichst konstant bei etwa 30 ccm. pro Minute gehalten wird. Das auf diese Weise aus dem Reaktionsrohr zusammen mit Stickstoffgas ausgestromte schwere Sauerstoffgas, dessen Dichte wegen des eventuell stattfindenden Austausches seiner schweren O-Atome gegen die leichteren des festen Manganoxyds bis zu einem gewissen Grad vermindert worden sein kann, wird nun durch die katalytische Rekombination mit Bombenwasserstoff bis zu Wasser verwandelt und die Dichte und folglich der Gehalt an schwerem Sauerstoff des so rekombinierten Wassers wird nach sorgfältiger Reinigung genau bestimmt. Die dritte Vertikalreihe der Tabelle 1 gibt den Dichteüberschuss  $\Delta s$  des bei jedem Versuch gewonnenen rekombinierten Wassers gewöhnlichem Wasser gegenüber wieder.

Tabelle 1. Austauschreaktion zwischen Sauerstoffgas und festem Manganoxyd bei verschiedenen Temperaturen.

Versuchsnr.	Temperatur °C	$\Delta s$ in $\gamma$	$\Delta s_0 - \Delta s$ in $\gamma$	Austauschmass % A	% $Mn_2O_3$
0*	400	$44.7 = \Delta s_0$	0.0	—	—
1	200	44.5	0.2	1	—
2	300	44.2	0.5	2	—
3	400	42.1	2.6	10	4
4	400	39.5	5.2	19	9

\* Kontrollversuch, d.h. ohne Manganoxyd.

Unter den fünf in Tabelle 1 angegebenen Versuchen ist der allererste Versuch Nr. 0 ein Kontrollversuch, der ohne Füllung des Reaktionsrohrs mit Manganoxyd ausgeführt wird. Dagegen werden die anderen vier Versuche Nr. 1 bis 4 auf der schon oben erwähnten Weise unter Füllung des Reaktionsrohrs mit Manganoxyd durchgeführt. Dabei wird bei den ersten drei Versuchen Nr. 1 bis 3 ein und dasselbe Manganoxydpräparat wiederholt gebraucht, indem man dies nach der Beendigung eines Versuches mittels elektrolytischen Sauerstoffs auf dem schon oben angegebenen Weg paar Tage lang behandelt und erst dann zum nächsten Versuch verwendet. Diese wiederholte Benutzung eines und desselben Mangan-

oxyds dauert aber nur von Nr. 1 bis 3. Dagegen wird es beim letzten Versuch Nr. 4 durch das frische Präparat ersetzt. Weil nun der Kontrollversuch Nr. 0 ohne Füllung des Reaktionsrohrs mit Manganoxyd durchgeführt wird, kann die dabei gefundene Abnahme des Dichteüberschusses  $44.7 \gamma$  ( $= \Delta s_0$ ) des rekombinierten Wassers dem anfänglichen Dichteüberschuss  $49.6 \gamma$  des verwendeten schweren Wassers gegenüber offensichtlich nicht von der Austauschreaktion der schweren O-Atome zwischen Sauerstoffgas und Manganoxyd herrühren.<sup>(3)</sup> Deshalb können wir den Unterschied des gefundenen Dichteüberschusses des rekombinierten Wassers zwischen Kontrollversuch Nr. 0 ( $\Delta s_0$ ) und jedem anderen Versuch ( $\Delta s$ ) als ein Mass für die Austauschreaktion der O-Atome zwischen Sauerstoffgas und Manganoxyd bei jedem betreffenden Austauschversuch betrachten. Dieser Unterschied nimmt aber, wie die vierte Spalte der Tabelle 1 zeigt, mit steigender Temperatur ziemlich deutlich zu. Daraus folgt ohne weiteres, dass die Austauschreaktion der O-Atome zwischen gasförmigem Sauerstoff und festem Manganoxyd, wie wir erwartet haben, mindestens bei hohen Temperaturen wirklich stattfindet. Nimmt man deshalb vorläufig an, dass das benutzte Manganoxyd die Zusammensetzung von  $Mn_2O_3$  besitzt<sup>(4)</sup> und alle seine O-Atome gleich leicht gegen die des damit berührenden Sauerstoffgases ausgetauscht werden können, dann würde der Dichteüberschuss des rekombinierten Wassers beim vollständigen Austausch im Vergleich mit dem Kontrollversuch um etwa  $27 \gamma$  abnehmen, wie eine einfache Rechnung anzeigt. Das prozentuale Austauschmass %A, das in der zweiten letzten Spalte der Tabelle 1 angegeben ist, wird deshalb mit Hilfe der Gl. (1) berechnet:

$$\%A = \frac{\Delta s_0 - \Delta s}{27} \times 100 \quad (1).$$

Die Temperaturabhängigkeit des so berechneten Austauschmasses %A ergibt, dass die Austauschreaktion der O-Atome zwischen gasförmigem Sauerstoff und festem Manganoxyd erst bei  $300^\circ$  bemerkbar wird und schon bei  $400^\circ$  mit ziemlich grosser Geschwindigkeit vor sich geht.

Bei der oben angegebenen Ausrechnung des Austauschmasses %A wird aber vorausgesetzt, dass alle O-Atome im festen Manganoxyd gegen die des damit berührenden Sauerstoffgas gleich leicht austauschbar sind. Diese Voraussetzung entspricht aber insofern der Wirklichkeit nicht, als die an bzw. in der Nähe der Oberfläche des festen Manganoxys befindlichen O-Atome im Vergleich mit den im Inneren desselben befindlichen viel leichter austauschbar gegen die des damit berührenden Sauerstoffgases angesehen werden müssen. Vielmehr liegt die Annahme

(3) Der Dichteüberschuss  $49.6 \gamma$  des originalen schweren Wassers röhrt, wie schon oben bemerkt wurde, ausschliesslich von der Anreicherung des schweren Sauerstoffs her. Dagegen besitzt der Wasserstoff des originalen Wassers fast dieselbe Isotopenzusammensetzung wie gewöhnliches Wasser. Deshalb kann die Verminderung des Dichteüberschusses des rekombinierten Wassers beim Kontrollversuch ( $44.7 \gamma$ ) dem oben angegebenen anfänglichen gegenüber hauptsächlich auf die Einmischung des leichten Wasserstoffs aus dem Bombenwasserstoffgas beim Rekombinationsprozess zurückgeführt werden.

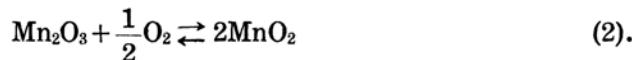
(4) Vgl. Fussnote (2).

nahe, dass unter den benutzten Versuchsbedingungen nur ein Teil der im verwendeten festen Manganoxyd enthaltenen O-Atome gegen die des damit berührenden Sauerstoffgases vollständig ausgetauscht werden, während die sonstigen Teile der O-Atome, die hauptsächlich im Inneren des Manganoxys befindlich sind, unverändert bleiben. Unter dieser Annahme wird deshalb das prozentuale Verhältnis  $\% \text{Mn}_2\text{O}_3$  dieser vollständig ausgetauscht angenommenen O-Atome im Manganoxyd gegen die gesamte O-Atome in demselben bei jedem Versuch ausgerechnet<sup>(5)</sup> und in der letzten Spalte der Tabelle 1 wiedergegeben. Dieses zeigt aber, dass bei der höchst benutzten Temperatur d.h. bei  $400^\circ$  fast 4 bis 9% der gesamten O-Atome im verwendeten Manganoxyd gegen die des damit berührenden Sauerstoffgases ausgetauscht werden.

**6. Diskussion.** Bei den vorhergehenden Sorptionsversuchen (Teil I) wird gefunden, dass das frisch aus Oxyhydrat hergestellte Manganoxyd, das etwa die Zusammensetzung von Mn-(III)-oxyd  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  besitzt, anfängt das Sauerstoffgas mit messbarer Geschwindigkeit zu absorbieren, wenn man das Oxyd in  $2/3$  atmosphärischem Sauerstoffgas allmählich bis auf etwa  $300^\circ$  erhitzt. Da aber diese Temperatur mit der ziemlich gut übereinstimmt, wo die katalytische Austauschreaktion der O-Atome zwischen Sauerstoffgas und Wasserdampf an der Oberfläche des Manganoxys mit messbarer Geschwindigkeit auftritt (vgl. IV. Mitteil. Abb. 1), so liegt die Annahme nahe, dass diese letzte Reaktion mit der Sorption des Sauerstoffs an der Oberfläche des Manganoxys in engem Zusammenhang steht. Bei dem oben genannten Sorptionsversuche wird weiter gefunden, dass die Sorptionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur ziemlich schnell zunimmt, aber wenn die letztere etwa  $530^\circ$  überschreitet, die Desorption des Sauerstoffs aus dem Manganoxyd ziemlich plötzlich auftritt und ein Teil des im Manganoxyd befindlichen Sauerstoffs verloren geht. Wenn man jedoch die Temperatur des Manganoxys wieder bis auf etwa  $400^\circ$  herabsetzt, wird der Sauerstoff abermals langsam durch das Manganoxyd absorbiert. Dasselbe Verfahren können wir so oft wie man will wiederholen, wenn man nur die Temperatur des Manganoxys abwechselnd ab- und aufsteigen lässt. Diese reversible Absorption und Desorption des Sauerstoffs an ein und demselben Oxydpräparat konnten wir weiter nicht nur mit dem oben angegebenen niedrigeren Oxyd des Mangans  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  sondern auch bei dem Fall ebenso gut ausfindig machen, wo man den Sorptionsversuch mit höherem Oxyd  $\text{MnO}_2$  ausführte. Erhitzt man nämlich dieses letztere Oxyd  $\text{MnO}_2$  in  $2/3$  atmosphärischem Sauerstoff und lässt die Temperatur allmählich ansteigen, so lässt sich die reversible Absorption und Desorption des Sauerstoffs eben bei demselben Temperaturbereich wie beim niedrigerem Oxyd  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , d.h. zwischen etwa  $400^\circ$  und  $500^\circ$  deutlich erkennen. Aber dieser Temperaturbereich, wo die reversible Absorption und Desorption des Sauerstoffs an Manganoxyd deutlich bemerkbar wird, stimmt genau mit dem überein, wo die katalytische Austauschreaktion der O-Atome zwischen Sauerstoffgas und Wasserdampf an der Oberfläche des Manganoxys lebhaft stattzufinden beginnt (vgl. IV. Mitteil. Abb. 1). Deshalb

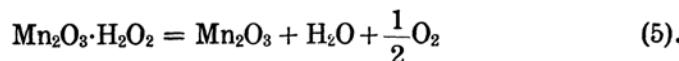
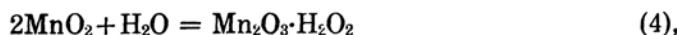
(5) Die dabei benutzte Errechnungsmethode soll später veröffentlicht werden.

liegt weiter die Annahme nahe, dass bei dieser letzten katalytischen Reaktion die reversible Oxydation und Reduktion des Manganoxyds, die etwa durch folgendes Schema formuliert werden kann, eine massgebende Rolle spielt:



Diese bzw. die ähnliche Erscheinung ist aber schon der Gegenstand der Untersuchungen von manchen Autoren gewesen.<sup>(6)</sup> Honda und Sone<sup>(7)</sup> bestätigten z.B. den Übergang  $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$  bei  $530^\circ$  durch die entsprechende Veränderung der magnetischen Suszeptibilität. Simon und Feher<sup>(8)</sup> untersuchten den isobaren Abbau des Mangandioxyds  $\text{MnO}_2$  unter dem Druck von etwa 10 mm und fanden dabei, dass der Zersetzungldruck des Oxyds erst oberhalb  $300^\circ$  bemerkbar wird, bei  $337^\circ$  bis zum Vergleichsdruck (10 mm) wächst und oberhalb  $500^\circ$  ein vollständiger Übergang in  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  stattfindet. Bei diesen letzt genannten Versuchen wurde weiter gefunden, dass der gemessene Zersetzungldruck bis zu einem gewissen Grad von der Menge des benutzten Oxyds abhängt.

Dass die reversible Oxydation und Reduktion des Manganoxyds gemäss Gl. (2) beim Temperaturbereich wirklich nach beiden Seiten genügend schnell stattfindet, wo die katalytische Austauschreaktion zwischen Sauerstoffgas und Wasserdampf an der Oberfläche des Manganoxyds lebhaft stattzufinden beginnt, wird durch die in der vorliegenden Mitteilung berichteten Austauschversuch bestätigt. Nach diesen Versuchen wird nämlich gefunden, dass beim genannten Temperaturbereich, d.h. in der Nähe von  $400^\circ$  fast 4 bis 9% der gesamten O-Atome im festen Manganoxid gegen die des damit berührenden Sauerstoffgases vollständig ausgetauscht werden, wenn man das letztere sogar mit ziemlich grosser Geschwindigkeit an der Oberfläche des ersteren strömen lässt. Auf Grund aller dieser Überlegungen erhalten wir als Reaktionsmechanismus für die katalytische Austauschreaktion der O-Atome zwischen gasförmigen Sauerstoff und Wasserdampf an der Oberfläche des Manganoxyds das folgende Schema:



Das ganze Reaktionsschema ist deshalb ähnlich wie das früher für dieselbe Austauschreaktion an der Oberfläche des Kupferoxyds ausgesch-

(6) Wie z.B. K. Honda und T. Sone, *Sci. Repts. Tohoku Imp. Univ.*, **3** (1914), 139; A. Simon und F. Feher, *Z. Elektrochem.*, **38** (1932), 187; M. Le Blanc und G. Wehner, *Z. physik. Chem., A* **168** (1934), 59; A. F. Kapustinskii und K. S. Bayushkina, *J. Phys. Chem. U. R. S. S.* **11** (1938), 77.

(7) Vgl. Fussnote (6).

(8) Vgl. Fussnote (6).

lagene (vgl. III. Mitteil. Gln. (5) bis (7)). Aber es gibt einen wichtigen Unterschied zwischen beiden Reaktionsmechanismen. Beim vorliegenden Fall an der Oberfläche des Manganoxyds wird die Geschwindigkeit der ganzen Austauschreaktion durch die der Teilreaktion (3), d.h. der aktivierte Adsorption des Sauerstoffs an der Oberfläche des Manganoxyds bestimmt. Dagegen spielt bei der katalytischen Austauschreaktion an der Oberfläche des Kupferoxyds die entsprechende geschwindigkeitsbestimmende Rolle die aktivierte Adsorption des Wasserdampfs an Kupferoxyd (Gl. (5) in III. Mitteil.), d.h. der der oben angegebenen Teilreaktion (4) entsprechende Prozess. Diesen Unterschied können wir vielleicht dadurch erklären, dass beim Kupferoxyd der Zersetzungldruck von CuO mindestens beim Temperaturbereich, wo die katalytische Austauschreaktion schon lebhaft stattfindet, noch sehr gering ist und deshalb dieses Oxyd erst durch die aktivierte Adsorption von H<sub>2</sub>O bis zu Cu<sub>2</sub>O reduziert werden muss, um das Oxyd Sauerstoff aus der Gasphase absorbieren zu können. Aber weil das Manganoxyd beim Temperaturbereich, wo die Austauschreaktion deutlich auftritt, schon einen messbaren Zersetzungldruck ausübt und die Dissoziation von MnO<sub>2</sub> in Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und O<sub>2</sub> spontan verläuft, muss dieses letztere Oxyd Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zuerst bis zu MnO<sub>2</sub> oxydiert werden, um die Austauschreaktion der O-Atome zwischen dem Oxyd und H<sub>2</sub>O gemäss Gln. (4) und (5) stattfinden zu können.

Durch dieselbe Überlegung können wir auch den scheinbaren Widerspruch zwischen dem vorliegenden Versuchsergebnisse und dem über die katalytische Oxydation des Kohlenoxyds durch gasförmigen Sauerstoff an der Oberfläche des Manganoxyds erklären. Diese letztere Reaktion wurde schon von vielen Autoren untersucht<sup>(9)</sup> und dabei kamen sie fast gemeinsam zu dem Schluss, dass bei dieser Reaktion die aktivierte Adsorption des Kohlenoxyds ein massgebender Prozess ist. Diese auf den ersten Blick den vorliegenden widersprechend erscheinenden Ergebnisse sind aber keineswegs verwunderlich, weil die bei beiden diesen Versuchen benutzte Versuchstemperatur gegeneinander stark verschieden ist. Die katalytische Oxydation des Kohlenoxyds wird nämlich bei viel niedrigerer Temperatur als die Austauschreaktion deutlich erkennbar; die erste Reaktion verläuft schon bei solch einer niedrigen Temperatur mit wohl messbarer Geschwindigkeit, die nur um ein wenig höher als die Zimmertemperatur liegt. Aber bei diesem Temperaturbereich fanden wir in dem vorhergehenden Sorptionsversuche die Sorptionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs durch das niedrigere Oxyd des Mangans Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fast unmessbar so klein. Aus diesem Ergebnis ist deshalb ohne weiteres klar, dass mindestens bei diesem niedrigen Temperaturbereich die so langsam verlaufende aktivierte Adsorption des Sauerstoffs kein geschwindigkeitsbestimmender Prozess für die mit messbarer Geschwindigkeit verlaufende Oxydation des Kohlenoxyds sein kann. Roginsky und Zeldowitsch<sup>(10)</sup> fanden in der Tat bei ihrem Versuche über die katalytische

(9) Wie z.B. J. A. Almquist und W. C. Bray, *J. Am. Chem. Soc.*, **45** (1923), 2305; H. D. Draper, ebenda., **50** (1928), 2637; S. Roginsky und J. Zeldowitsch, *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, **1** (1934), 554, 595; S. Elowitz und S. Roginsky, ebenda., **7** (1937), 295; S. Roginsky, ebenda., **9** (1938), 475.

(10) Vgl. Fussnote (9).

Oxydation des Kohlenoxyds an der Oberfläche des Mangan oxyds, dass die Aufnahmgeschwindigkeit des Sauerstoffs durch das mit CO reduzierte  $MnO_2$  bedeutend kleiner als die Verbrauchsgeschwindigkeit des Sauerstoffs ist. Und durch diesen Befund kamen sie zu dem Schluss, dass diese katalytische Reaktion hauptsächlich durch die Reaktion des an der Oberfläche des reduzierten Manganoxyds aktiviert adsorbierten CO mit dem Sauerstoff aus der Gasphase bewirkt wird. Dagegen liegt bei der vorliegenden katalytischen Austauschreaktion die Temperatur genügend hoch, wo die Reaktion mit messbarer Geschwindigkeit verläuft und weiter dieser Temperaturbereich eben mit dem gut übereinstimmt, wo die reversible Absorption und Desorption des Sauerstoffs an Manganoxid deutlich erkennbar wird. Deshalb darf man wohl zu dem Schluss kommen, dass bei der katalytischen Austauschreaktion, wie schon oben hingewiesen, die aktivierte Adsorption des Sauerstoffs an der Oberfläche des reduzierten Manganoxyds eine geschwindigkeitsbestimmende Rolle spielt.

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

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

---