

Der katalytische Isotopenaustausch des gasförmigen Sauerstoffs. VII. Der Austauschmechanismus der Sauerstoffatome zwischen Sauerstoff und Wasserdampf an der Oberfläche des Calcium- oxyds.⁽¹⁾

Von Noriyoshi MORITA.

(Eingegangen am 5. Februar 1940.)

Inhaltsübersicht. Um über den Mechanismus der katalytischen Austauschreaktion der O-Atome zwischen Sauerstoff und Wasserdampf an der Oberfläche des Calciumoxyds eine nähere Kenntnis zu gewinnen, wird das Verhalten des Calciumoxyds in Sauerstoffatmosphäre, sowie die Austauschreaktion der O-Atome zwischen gasförmigem Sauerstoff bzw. Wasserdampf und festem Calciumoxyd bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Dabei wird festgestellt erstens, dass durch Erhitzung des Calciumoxyds in Sauerstoffgas von 2/3 at. Druck bis auf 600° keine nennenswerte Absorption bzw. Desorption des Sauerstoffs stattfindet. Ebenso wenig können wir die Austauschreaktion der O-Atome zwischen gasförmigem Sauerstoff und festem Calciumoxyd ausfindig machen, auch wenn die Versuchstemperatur bis auf 650° erhöht wird. Dagegen wird beim Einwirken des Wasserdampfes auf Calciumoxyd festgestellt, dass die Austauschreaktion der O-Atome zwischen beiden Substanzen, ebenso wie bei der katalytischen Austauschreaktion der O-Atome zwischen Sauerstoff und Wasserdampf an der Oberfläche des Calciumoxyds, erst bei 400° bemerkbar wird. Aber auch bei noch niedrigeren Temperaturen, wo der einwirkende Wasserdampf durch das Calciumoxyd restlos absorbiert aufgefangen wird, scheint der durch Erhitzung des so angefeuchteten Calciumoxyds bis auf 500° wieder befreite Wasserdampf seine O-Atome ganz gegen die des Calciumoxyds ausgetauscht zu haben. Aus einer einfachen Rechnung ergibt sich, dass bei dieser Art der Austauschreaktion etwa zwei Mol absorbierten Wassers gegen je ein Mol Calciumoxyd in Austauschreaktion geraten sind, ohne Unterschied ob man das Wasserdampf absorbierte Calciumoxid bei Zimmertemperatur oder bei erhöhten Temperaturen (100° bis 300°) über Nacht stehen lässt.

Aus allen diesen Versuchsergebnissen wird deshalb geschlossen, dass bei der katalytischen Austauschreaktion der O-Atome zwischen Sauerstoffgas und Wasserdampf an der Oberfläche des Calciumoxyds, ebenso wie bei früher untersuchtem Kupferoxyd, die aktivierte Adsorption des Wasserdampfes an der Oberfläche des Oxydkatalysators ein massgebender Prozess ist. Denselben Mechanismus können wir auch für die katalytische Austauschreaktion an der Oberfläche der Oxyde der anderen Erdalkalimetalle anwenden.

Einleitung. Bei dem früheren Versuche, wo die katalytische Austauschreaktion der O-Atome zwischen gasförmigem Sauerstoff und Wasserdampf an der Oberfläche der Oxyde, die zur vierten Hauptreihe des periodischen Systems gehören, d.h. die Oxyde von Calcium, Titan, Vanadin, Chrom, Mangan, Eisen und Nickel, findet man, dass die Reaktion an der Oberfläche des Calciumoxyds etwa bei 390° bemerkbar wird (Austauschmass %A erreicht 10%) und oberhalb 600° ein vollständiges Austauschgleichgewicht schnell erreicht wird (vgl. IV. Mitteil.). Über

(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., Teil I: ebenda, 14 (1939), 520; Teil II: ebenda, 15 (1940), 1; VI. Mitteil., Teil I: ebenda, 15 (1940), 47; Teil II: ebenda, 15 (1940), 71.

den Mechanismus dieser Reaktion haben wir damals die Vermutung geäußert, dass die aktivierte Adsorption des Wasserdampfes an der Oberfläche des Calciumoxyds ein massgebender Prozess sein dürfte. Derselbe Mechanismus kann aber auch für dieselbe katalytische Austauschreaktion an der Oberfläche der anderen Arten von Erdalkalioxyden angewendet werden, die bei den letzten Versuchen ergründet wurden (vgl. VI. Mitteil.). Dort wird nämlich festgestellt, dass die Temperatur, wo das Austauschmass %A erst 10% erreicht, 500° für Magnesiumoxyd, 380° für Strontiumoxyd und 350° für Bariumoxyd beträgt. Der Zweck der vorliegenden Versuche liegt deshalb darin, den direkten experimentellen Beweis für diesen vermuteten Mechanismus der katalytischen Austauschreaktion an der Oberfläche des Calciumoxyds oder im allgemeinen an der Oberfläche der Erdalkalioxyde zu suchen.

Falls nämlich die aktivierte Adsorption des Sauerstoffs an der Oberfläche des in Rede kommenden Oxyds dabei der massgebende Prozess wäre, dann würde die Adsorption bzw. Desorption des Sauerstoffs am betreffenden Oxyd eben bei der Temperatur deutlich bemerkbar werden, wo die katalytische Austauschreaktion zwischen Sauerstoff und Wasserdampf an demselben Oxyd erst bemerkbar wird, genau so wie dies beim früher untersuchten Manganoxyd der Fall war (vgl. V. Mitteil.) und dasselbe gilt auch für die Austauschreaktion der O-Atome zwischen Sauerstoffgas und betreffendem Oxyd. Wenn dagegen der massgebende Prozess bei der katalytischen Austauschreaktion die aktivierte Adsorption des Wasserdampfes wäre, dann müsste die Austauschreaktion der O-Atome zwischen Wasserdampf und festem Oxyd eben bei der Temperatur mit wohl messbarer Geschwindigkeit stattfinden, wo die katalytische Austauschreaktion deutlich stattzufinden beginnt, wie man dies aus den früher durchgeführten Versuchen mit Kupferoxyd erwarten kann (vgl. III. Mitteil.). Aus diesem Grunde wird zunächst die Adsorption des Sauerstoffs an der Oberfläche des Calciumoxyds und dann die Austauschreaktion zwischen gasförmigem Sauerstoff bzw. Wasserdampf und festem Calciumoxyd resp. bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Die dabei erhaltenen Versuchsergebnisse weisen aber eindeutig darauf hin, dass der massgebende Prozess bei der katalytischen Austauschreaktion der O-Atome zwischen Sauerstoff und Wasserdampf an der Oberfläche des Calciumoxyds, und höchstwahrscheinlich auch bei den anderen Arten von Erdalkalioxyden, wie erwartet, die aktivierte Adsorption des Wasserdampfes an der Oberfläche des in Rede kommenden Oxyds sein muss.

Experiment 1. Sorption des Sauerstoffs an Calciumoxyd. Die bei diesem Versuche benutzte Apparatur und Versuchsanordnung ist genau dieselbe, der man sich früher zum Sorptionsversuch mit Manganoxyd bediente (vgl. V. Mitteil. Teil 1).

Das Calciumoxyd, das chemisch rein aus dem Handel bezogen wird, wird zunächst sorgfältig zerkleinert und dann in einem Quarzrohr unter guter Evakuierung etwa drei Stunden lang bis auf 800° erhitzt. Aus dem so behandelten Oxyd werden nun 20.2 g im Sorptionsgefäß (Gefäß A in Abb. 1 in V. Mitteil.) eingewogen und die ganze Apparatur unter Erhitzung des Sorptions- und Vergleichsgefäßes (Gefäße A und B in Abb. 1 in V. Mitteil.) bis auf 800° etwa fünf Stunden lang

möglichst gut evakuiert. Nach der Abkühlung bis zu Zimmertemperatur wird die ganze Apparatur mit reinem Sauerstoffgas bis auf 2/3 at. Druck gebracht und dann die Temperatur des Sorptions- und Vergleichsgefäßes wieder langsam bis auf 600° erhöht. Nachdem die Apparatur auf diese Weise bei erhöhten Temperaturen etwa drei Stunden lang belassen worden ist, wird sie wieder bis auf Zimmertemperatur abgekühlt und das Sauerstoffgas in der Apparatur möglichst vollständig ausgepumpt. Diese Massnahme vor dem eigentlichen Sorptionsversuch wird deshalb vorgenommen, um dadurch irgendwelche oxydierbaren Verunreinigungen in der Apparatur möglichst vollständig zu beseitigen. Nach dieser Vorbehandlung wird die Apparatur wieder mit reinem Sauerstoffgas bis auf 2/3 at. Druck gefüllt und die Menge des von Calciumoxyd adsorbierten bzw. desorbierten Sauerstoffs nach der früher angegebenen Methode (Differentialmethode, vgl. V. Mitteil.) genau gemessen, indem man die Temperatur des Sorptions- und Vergleichsgefäßes langsam bis auf 600° steigen lässt.

Einige dabei gewonnene Ergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben, wo die letzte Spalte die Menge des Sauerstoffgases angibt, die von Anfang bis zu einem gewissen Zeitpunkt während des Versuches von ein Gramm Calciumoxyd adsorbiert (+) bzw. desorbiert (–) worden ist.

Tabelle 1. Sorption bzw. Desorption des Sauerstoffs an erhitztem Calciumoxyd bei verschiedenen Temperaturen.

Zeit in Stdn.	Temperatur °C	Sorptions- (+) bzw. Desorptions- (–) menge von O ₂ in ccm pro g CaO
0.00	17	–
3.00	207	–0.004
6.00	304	–0.002
22.0	303	+0.001
26.0	591	–0.003
30.0	597	–0.001
46.0	17	+0.001

Aus diesen Versuchen wird ohne weiteres ersehen, dass mindestens bis auf die höchste benutzte Temperatur (597°) keine nennenswerte Sorption bzw. Desorption des Sauerstoffs an der Oberfläche des Calciumoxyds stattfindet. Deshalb liegt schon aus diesem Sorptionsversuche die Annahme nahe, dass der massgebende Prozess bei der katalytischen Austauschreaktion zwischen Sauerstoff und Wasserdampf an der Oberfläche des Calciumoxyds keine aktivierte Adsorption des Sauerstoffs sein kann. Diese Auffassung wird weiter durch die folgenden Versuche (Experiment 2) bestätigt, wo die Austauschreaktion zwischen gasförmigem Sauerstoff und festem Calciumoxyd untersucht wird.

Experiment 2. Austauschreaktion zwischen gasförmigem Sauerstoff und festem Calciumoxyd. Die Versuchsanordnung ist genau dieselbe wie beim früheren Versuch mit Kupferoxyd (vgl. III. Mitteil.).

Etwa 300 g Calciumoxyd, das auf dieselbe Weise wie bei oben angegebenem Experiment 1 vorbehandelt worden ist, wird in einer gut geschlossenen Flasche aufbewahrt und von diesem aufbewahrten Oxyd wird jedesmal 65 g zum Austausch-

versuch verwendet, indem man damit ein aus Pyrexglas geblasenes Reaktionsrohr⁽²⁾ beschickt und dadurch das schwere Sauerstoffgas, das aus der Elektrolyse des an schwerem Sauerstoff angereicherten Wassers entwickelt worden ist, bei einer bestimmten Temperatur durchströmen lässt. Dabei wird das frisch im Reaktionsrohr beschickte Calciumoxyd immer vor dem eigentlichen Austauschversuch unter Durchleitung des getrockneten Sauerstoffströmes aus des Elektrolyse des gewöhnlichen Wassers bis auf 600° über Nacht lang erhitzt, um dadurch die letzte Feuchtigkeit im Reaktionsrohr sowie im benutzten Oxyd restlos zu beseitigen.

Das zum Austauschversuch benutzte an schwerem Sauerstoff angereicherte schwere Wasser besitzt gewöhnlichem Wasser gegenüber den gesamten anfänglichen Dichteüberschuss von 41.4 γ , davon 43.4 γ auf die Anreicherung des schweren Sauerstoffs zurückgeführt werden kann.⁽³⁾ Das aus der Elektrolyse dieses schweren Wassers entwickelte schwere Sauerstoffgas wird zunächst mit reinem Stickstoffgas im Volumenverhältnis von $O_2:N_2=2:1$ vermischt und das so hergestellte Gasgemisch in das mit Calciumoxyd beschickte Reaktionsrohr eingeleitet. Die Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches beträgt (bei Zimmertemperatur und unter gewöhnlichem Druck gemessen!) 30 ccm pro Minute. Das auf diese Weise aus dem Reaktionsrohr zusammen mit Stickstoffgas ausgeströmte schwere Sauerstoffgas wird dann mit reinem Bombenwasserstoff katalytisch bis zu Wasser verbrannt und das spezifische Gewicht des so rekombinierten Wassers, dessen Menge bei jedem einzelnen Versuch 10 ccm beträgt, zum Schluss nach sorgfältiger Reinigung mit gewöhnlichem Wasser verglichen. Die dritte Spalte der Tabelle 2 gibt den so gemessenen Dichteüberschuss des rekombinierten Wassers gewöhnlichem Wasser gegenüber wieder.

In dieser Tabelle 2 stellt der allererste Versuch Nr. 0 den Kontrollversuch, der ohne Beschickung des Reaktionsrohres mit Calciumoxyd durchgeführt wird, während die anderen vier die bei verschiedenen Temperaturen aber immer mit erneuertem Calciumoxyd durchgeführten

Tabelle 2. Austauschreaktion zwischen O_2 und festem CaO bei verschiedenen Temperaturen.

Versuchs-nr.	Temperatur °C	Dichteüberschuss des rekombinierten Wassers in γ	Dichteabnahme in γ	Austausch- mass %A
0	600	37.9	—	—
1	350	37.1	0.8	3
2	450	36.6	1.3	5
3	550	36.6	1.3	5
4	650	37.6	0.3	1

eigentlichen Austauschversuche dar. Wir können deshalb mit dem Unterschied des gefundenen Dichteüberschusses zwischen Kontrollversuch Nr. 0 und anderen eigentlichen Austauschversuchen, die in zweiter letzter Spalte der Tabelle angegeben sind, den Grad der in Rede kommenden Austauschreaktion zwischen Sauerstoff und Calciumoxyd messen. Falls nun die Austauschreaktion zwischen den angegebenen Mengen Sauerstoff und Calciumoxyd vollständig durchgeführt würde, dann müsste dieser Unterschied, wie eine einfache Rechnung zeigt, 24.6 γ

(2) Das Reaktionsrohr besitzt 40 cm Länge und 2 cm l. W.

(3) Der Wasserstoff im benutzten schweren Wasser ist deshalb um 2.0 γ leichter als gewöhnlicher Wasserstoff.

betragen.⁽⁴⁾ Deshalb wird das in der letzten Spalte der Tabelle angegebene prozentuale Austauschmass %A durch Gl. (1) berechnet:

$$\%A = \frac{(\text{Gefundene Dichteabnahme})}{24.6} \times 100 \quad (1).$$

Das so berechnete Austauschmass %A überschreitet aber bei allen untersuchten Temperaturen, auch wo die früher untersuchte katalytische Austauschreaktion zwischen Sauerstoff und Wasserdampf an der Oberfläche des Calciumoxyds lebhaft stattfindet (390°; vgl. IV. Mitteil.), kaum einige Prozente. Da aber solch eine kleine Abnahme der Dichte des verwendeten schweren Sauerstoffs schon als ein experimenteller Fehler betrachtet werden muss, darf wohl die Annahme zu Recht bestehen, dass kein Austausch der O-Atome zwischen gasförmigem Sauerstoff und festem Calciumoxyd mindestens innerhalb des benutzten Temperaturbereiches stattfindet.

Experiment 3. Austauschreaktion zwischen Wasserdampf und festem Calciumoxyd bei verschiedenen Temperaturen. Im Gegenteil zum oben angegebenen Versuche (Experiment 2) konnten wir beim vorliegenden Experiment 3 und auch beim weiter unten anzugebenden Experiment 4 untrüglich feststellen, dass Wasserdampf seine O-Atome sehr leicht gegen die des Calciumoxyds austauscht.

Das zu diesen Versuchen benutzte Calciumoxyd wird auf genau dieselbe Weise wie oben bereitet, und bei jedem Austauschversuch lässt man 65 g von diesen gereinigten Mengen Calciumoxyd gegen 10 g schweren Wasserdampf reagieren. Die dabei benutzte Versuchsanordnung ist im grossen und ganzen dieselbe wie beim oben angegebenen Experiment 2; das Reaktionsrohr wird mit den eben genannten Menge von Calciumoxyd beschickt und dadurch wird zunächst das Sauerstoffgas aus der Elektrolyse des gewöhnlichen Wassers unter Erhitzung des Rohres über Nacht geleitet. Nach dieser Vorbehandlung wird dann das Reaktionsrohr bei einer bestimmte Versuchstemperatur konstant erhitzt und durch dieses wird das Reaktionsgasgemisch von der Zusammensetzung $N_2:H_2O=2:1$ aus reinem Stickstoffgas und schwerem Wasserdampf mit der Geschwindigkeit von 60 ccm pro Minute (bei Zimmertemperatur und unter gewöhnlichem Druck gemessen!) durchströmen gelassen. Wenn auf diese Weise genau 10 ccm. schweren Wassers durch das Reaktionsrohr durchgeleitet worden ist, wird das ausgetauschte Wasser, das in ein einem dem Reaktionsrohr folgenden Gefriergefäss aufgefangen wird, auf übliche Weise sorgfältig gereinigt und dessen Dichte mit gewöhnlichem Wasser verglichen. Die dritte Spalte der Tabelle 3 gibt den so gemessenen Dichteüberschuss des schweren Wassers nach dem Versuch ($=\Delta s_e$) wieder.

Da das zu diesen Versuchen verwendete an schwerem Sauerstoff angereicherte schwere Wasser dasselbe ist, wie bei oben angegebenem Experiment 2 benutzt wurde, besitzt es, wie oberhalb der Tabelle 2 angegeben ist, den gesamten anfänglichen Dichteüberschuss von 41.4 γ ($=\Delta s_a$), wovon 43.4 γ ($=\Delta s_a(0)$) auf die Anreicherung des schweren Sauerstoffs zurückgeführt werden kann. Da aber bei jedem einzelnen Versuch in Tabelle 3 10 ccm dieses schweren Wassers gegen 65 g Calcium-

(4) Bei dieser Berechnung wird angenommen, dass der Verteilungsquotient des schweren Sauerstoffs zwischen CaO und O₂ gleich eins und der Sauerstoff im ersteren um 7 γ schwerer als gewöhnlicher Wassersauerstoff ist (Luftsauerstoff!).

Tabelle 3. Austauschreaktion zwischen gasförmigem H_2O und festem CaO bei verschiedenen Temperaturen.

$$\text{N}_2:\text{H}_2\text{O} = 2:1, \quad \Delta s_a = 41.4 \gamma, \quad \Delta s_a(\text{O}) = 43.4 \gamma.$$

Versuchsnr.	Temperatur °C	Δs_e in γ	$\Delta s_a - \Delta s_e$ in γ	Austauschmass %A
1	400	27.2	14.2	58
2	450	37.7	3.7	15
3	500	34.7	6.7	27
4	550	39.3	2.1	9

oxyd ausgetauscht worden ist, müsste der gesamte Dichteüberschuss des schweren Wassers, genau so wie beim oben angegebenen Experiment 2, um 24.6 γ abnehmen, wenn die O-Atome dieses Wassers gegen die der benutzten Mengen Calciumoxyd bis zum Gleichgewicht ausgetauscht würden. Das in der letzten Spalte der Tabelle 3 angegebene prozentuale Austauschmass %A wird deshalb eben mit der dort angegebenen Gl. (1) berechnet.

Die Zahlenwerte des so berechneten %A weisen aber ohne Zweifel darauf hin, dass in diesem Fall eine ziemlich lebhafte Austauschreaktion der O-Atome zwischen Wasserdampf und damit berührtem festem Calciumoxyd stattfindet. Doch merkwürdigerweise nimmt die Grösse des so gefundenen Austauschmasses %A, wie aus Tabelle 3 ohne weiteres zu ersehen ist, mit steigender Temperatur ziemlich stark ab. Diese Abnahme des gefundenen Austauschmasses mit steigender Temperatur ist aber kein Wunder, wenn man die Tatsache in Rechnung zieht, dass durch Calciumoxyd einmal absorbiertes schweres Wasser desto schwieriger daraus wieder befreit werden konnte je niedriger die Versuchstemperatur lag. Wird z.B. der schwere Wasserdampf zusammen mit Stickstoffgas in das mit Calciumoxyd beschickte und unterhalb 400° erhitzte Reaktionsrohr hineingeleitet, so findet man überhaupt nur Stickstoffgas aus dem anderen Ende des Rohres ausströmen; der Wasserdampf wird ganz durch das Calciumoxyd absorbiert aufgefangen. Selbst bei der in Tabelle 3 angegebenen niedrigsten Temperatur (400°), wo wir das grösste Austauschmass %A gefunden haben, konnte nur 70% der gesamten verwendeten Mengen des schweren Wassers (10 ccm!) nach der Beendigung des Versuches wieder im Gefriergefäss gefunden werden. Dagegen konnten wir bei den anderen Versuchen, die oberhalb 400° durchgeführt wurden und wobei sich immer ein kleines Austauschmass %A fand, fast die ganze Menge des verwendeten schweren Wassers ohne Verlust wieder erhalten. Alle diese Tatsachen weisen ohne Zweifel darauf hin, dass der Wasserdampf, der ins Reaktionsrohr eingeleitet wird, einmal durch das Calciumoxyd absorbiert und dann wieder befreit wird und die Tiefe, bis dazu der Wasserdampf in das Calciumoxyd hineindringt, mit steigender Temperatur allmählich abnimmt. Wenn man deshalb annimmt, dass die in Rede kommende Austauschreaktion eben in diesem absorbierten Zustand stattfindet, wird die oben gefundene Abnahme des Austauschmasses %A mit steigender Temperatur wohl begreifbar.

Experiment 4. Austauschreaktion zwischen festem Calciumoxyd und darin absorbiertem Wasserdampf. Um die oben erwähnte Annahme direkt zu bestätigen, dass die Austauschreaktion zwischen Wasserdampf und Calciumoxyd gerade im absorbierten Zustand stattfindet, führten wir einen besonderen Versuch aus. Dieser besteht nämlich darin, dass man eine bestimmte Menge schweren Wassers, dessen Gehalt an schwerem Sauerstoff wohl bekannt ist, durch eine ebenfalls bestimmte Menge Calciumoxyd absorbieren lässt und nachdem das so mit schwerem Wasser angefeuchtete Calciumoxyd bei einer bestimmten Temperatur, die aber wohl unterhalb 400° liegt (vgl. oben), eine bestimmte Zeitlänge stehen gelassen worden ist, den Wasserdampf durch Erhitzung des gefeuchteten Calciumoxyds wieder befreit und den Gehalt des so desorbierten Wassers an schwerem Sauerstoff mit dessen anfänglichem Wert vergleicht.

In der Praxis haben wir dabei folgendermassen verfahren. Etwa 20 g (aber wohl abgewogene Menge) reines Calciumoxyd wird in einem Reaktionsrohr aus Pyrexglas etwa zwei Stunden lang bis auf 500° unter guter Evakuierung erhitzt. Nach der Abkühlung wird dann zu diesem Calciumoxyd etwa 3 g (aber wohl abgewogene Menge) schweren Wassers in Dampfform absorbiert zugesetzt.⁽⁵⁾ Das dabei benutzte schwere Wasser ist dasselbe, das bei dem anderen oben angegebenen Versuche verwendet wird; es besitzt den gesamten anfänglichen Dichteüberschuss von 41.4 γ , ($= \Delta s_a$), davon 43.4 γ ($= \Delta s_a$ (O)) von der Anreicherung des schweren Sauerstoffs herrührt. Nachdem auf diese Weise das mit schwerem Wasser angefeuchtete Calciumoxyd bei einer bestimmten Temperatur aber immer 24 Stunden lang stehen gelassen worden ist, wird das Wasser durch die Erhitzung des letzteren im Vakuum bis auf 500° wieder befreit und die Dichte des so desorbierten Wassers nach sorgfältiger Reinigung mit gewöhnlichem Wasser verglichen.

Bei diesem Entwässerungsprozess des mit schwerem Wasser angefeuchteten Calciumoxyds ergibt sich aber, dass kaum eine messbare Menge Wasserdampf verloren geht, so lange als die Erhitzungstemperatur unterhalb 370° liegt und erst oberhalb dieser Temperatur eine merkbare Desorption stattfindet. Deshalb haben wir bei der wirklichen Entwässerung des mit schwerem Wasser angefeuchteten Calciumoxyds das letztere, wie schon oben angegeben ist, immer bis auf 500° erhitzt.⁽⁶⁾ Die folgende Tabelle 4 gibt die dadurch gewonnenen Ergebnisse wieder, wo die zweite Spalte die Temperatur, bei welcher das schwere Wasser absorbierte Calciumoxyd 24 Stunden lang gehalten wird und die dritte Spalte (Δs_e) den Dichteüberschuss des aus diesem angefeuchteten Oxyd wieder befreiten Wassers anzeigt. Deshalb enthält die letzte Spalte ($\Delta s_a - \Delta s_e$) die Abnahme der Dichte des benutzten schweren Wassers, die von der Austauschreaktion der O-Atome zwischen Wasserdampf und Calciumoxyd herrührt.

Aus diesen Ergebnissen kommt man ohne weiteres zu dem Schluss, dass bei allen untersuchten Temperaturen eine lebhafte Austauschreak-

(5) Dieser Prozess wird auch in demselben Gefäss wie beim Entwässerungsprozess und ebenfalls in Vakuum durchgeführt.

(6) Da der geschwindigkeitsbestimmende Prozess bei der Austauschreaktion zwischen Wasserdampf und festem Calciumoxyd, wie darauf schon oben hingewiesen wurde, höchstwahrscheinlich die Diffusion des Wasserdampfes in festem Calciumoxyd ist, übt diese Erhitzung des mit Wasser angefeuchteten Calciumoxyds kurze Zeit bis auf 500° kaum einen Einfluss auf das Endresultat aus.

Tabelle 4. Austauschreaktion zwischen festem CaO und darin absorbiertem H₂O bei verschiedenen Temperaturen.

CaO = 20 g, H₂O = 3 g, $\Delta s_a = 41.4 \gamma$, $\Delta s_a(O) = 43.4 \gamma$.

Versuchsnr.	Temperatur °C	Δs_e in γ	$\Delta s_a - \Delta s_e$ in γ
1	Zimmertemp.	29.8	11.6
2	100	29.8	11.6
3	300	28.8	12.6

tion zwischen dem absorbierten Wasserdampf und Calciumoxyd stattfindet. Weiter wird festgestellt, wie dies aus dem konstanten Wert der Dichteabnahme $\Delta s_a - \Delta s_e$ bei allen untersuchten Temperaturen ersichtlich ist, dass die in Rede kommende Austauschreaktion immer bis zum Austauschgleichgewicht auftritt, ohne Unterschied ob man das hydratisierte Calciumoxyd bei Zimmertemperatur oder bei noch erhöhten Temperaturen stehen lässt. Aus einer einfachen Rechnung ergibt sich dabei,⁽⁷⁾ dass bei dieser Art Austauschreaktion ein Mol CaO seine O-Atome gegen mehr als ein Mol (etwa zwei Mol!) H₂O austauscht. Deshalb liegt die Annahme nahe, dass das Calciumoxyd mehr als ein Mol Wasser, d.h. mehr als der gewöhnlichen stöchiometrischen Zusammensetzung von Calciumhydroxyd Ca(OH)₂ entspricht, darin absorbiert und in diesem Zustand seine O-Atome gegen die des Wassers austauscht. Aber weil diese Austauschreaktion, wie darauf schon oben hingewiesen wurde, sehr glatt verläuft, darf man diesem Wasser in leicht austauschbarer Form absorbierte Calciumoxyd etwa die Formel von Polyhydrat CaO(H₂O)_x zuschreiben. In dieser Formel drückt x eine Zahl aus, die grösser als 1, höchstwahrscheinlich sehr nahe bei 2, liegt.

Diskussion. Wie darauf schon in der Einleitung hingewiesen wurde, muss der massgebende Prozess bei der katalytischen Austauschreaktion zwischen Sauerstoffgas und Wasserdampf an der Oberfläche des Metalloxyds entweder die aktivierte Adsorption des Sauerstoffs oder die des Wasserdampfes am betreffenden Oxyd sein. Diese erste Möglichkeit, dass die aktivierte Adsorption des Sauerstoffs der massgebende Prozess ist, darf aber bei der in Rede kommenden Austauschreaktion an der Oberfläche des Calciumoxyds schon aus den oben angegebenen Ergebnissen von Experiment 1 und 2 sicher ausgeschlossen werden, dass weder die Adsorption (bzw. Desorption) noch die Austauschreaktion der O-Atome zwischen Sauerstoff und Calciumoxyd eben bei der Temperatur merklich stattfindet, wo die betreffende katalytische Austauschreaktion zwischen Sauerstoff und Wasserdampf an demselben Oxyd mit messbarer Geschwindigkeit auftritt (etwa oberhalb 400°!). Diese Annahme liegt um so näher als nach Blumenthal⁽⁸⁾ die Bildung des Peroxyds aus Calciumoxyd und gasförmigem Sauerstoff:

(7) Dabei wird der Verteilungsquotient des schweren Sauerstoffs zwischen CaO und H₂O gleich eins angenommen.

(8) A. Blumenthal, *J. chim. phys.*, **34** (1937), 627.



auch bei niedrigen Temperaturen äusserst schwer stattfindet; der Zersetzungsdruck von CaO_2 ist bereits bei 106° so gross wie ein at. Druck. Bei den anderen Arten Erdalkalioxyden können wir aber nicht so ohne weiteres denselben Schluss ziehen, weil z.B. die Reaktion:

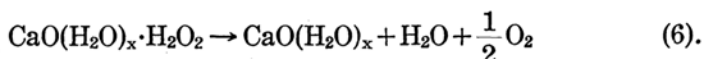
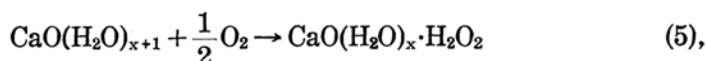
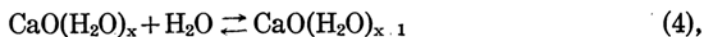


bei etwa 500° bis 800° nach beiden Seiten hin mit wohl messbarer Geschwindigkeit verläuft. Aber dass solch eine Peroxydbildung aus Metalloxyd und Sauerstoffgas bei der in Rede kommenden katalytischen Austauschreaktion zwischen Sauerstoff und Wasserdampf an Erdalkalioxyden keine Hauptrolle spielt, kann aus folgenden Gründen zwanglos verneint werden. Erstens wird z.B. bei den früher durchgeführten Versuchen gefunden, dass die katalytische Austauschreaktion an der Oberfläche des oben angegebenen BaO schon von 350° an sich deutlich bemerkbar macht (vgl. VI. Mitteil.). Diese Temperatur liegt aber viel niedriger als die oben angegebene Temperatur, wo die Peroxydbildung gemäss Gl. (3) mit wohl messbarer Geschwindigkeit stattzufinden beginnt. Zweitens liegt eben die Temperatur, wo die betreffende katalytische Austauschreaktion an jedem Erdalkalioxyd zuerst mit wohl messbarer Geschwindigkeit auftritt, einander sehr nahe; die Temperatur, wo das gefundene Austauschmass %A zuerst 10% erreicht, ergibt für MgO 500° , für CaO 390° , für SrO 380° und für BaO 350° (vgl. oben). Dagegen liegt die Temperatur, wo die Peroxydbildungsreaktion jedes betreffenden Erdalkalimetalls nach Schema (3) nach beiden Seiten lebhaft stattzufinden beginnt, ziemlich stark auseinander.⁽⁹⁾ Aus allen diesen Gründen darf wohl geschlossen werden, dass der massgebende Prozess bei der in Rede kommenden Austauschreaktion zwischen Sauerstoff und Wasserdampf an der Oberfläche der Erdalkalioxyde keine aktivierte Adsorption des Sauerstoffs an betreffenden Oxyden sein kann. Auf diese Weise bleibt nur noch eine Möglichkeit übrig, dass die aktivierte Adsorption des Wasserdampfes gerade diese massgebende Rolle spielt.

Diese letztere Annahme findet aber nun durch die Ergebnisse von Experiment 3 und 4 eine sichere Stütze. Aus Experiment 3 ergibt sich nämlich, dass die Austauschreaktion der O-Atome zwischen Wasserdampf und festem Calciumoxyd eben bei der Temperatur merklich stattzufinden beginnt, wo die katalytische Austauschreaktion zwischen Sauerstoff und Wasserdampf am betreffenden Oxyd erst mit wohl messbarer Geschwindigkeit auftritt (etwa 400° !). Weiter wird aus Experiment 4 festgestellt, dass bei der oben angegebenen Austauschreaktion zwischen Wasserdampf und Calciumoxyd höchstwahrscheinlich ein Polyhydrat von der Zusammensetzung $\text{CaO}(\text{H}_2\text{O})_x$ ($x > 1$) zwischen beiden Substanzen gebildet und gerade in diesem Zustand die O-Atome des Calciumoxyds gegen die des darin absorbierten Wasserdampfes ausgetauscht werden.

(9) A. Blumenthal, loc. cit.; M. Tzentnerschver und M. Blumenthal, *Bull. intern. acad. polonaise*, 1935 A, 540. Vgl. auch *Chem. Abstracts*, 30 (1936), 5862.

Bei diesem letzten Experiment 4 findet man ferner, dass die Desorption des Wasserdampfes aus dem mit schwerem Wasser angefeuchtetem Calciumoxyd erst oberhalb etwa 400° merklich stattfindet. Diese letztere Temperatur stimmt aber eben mit der überein, wo die in Rede kommende katalytische Austauschreaktion zwischen Sauerstoff und Wasserdampf an der Oberfläche des Calciumoxyds erst mit wohl messbarer Geschwindigkeit auftritt. Aus allen diesen Versuchsergebnissen liegt es deshalb sehr nahe, dass die katalytische Austauschreaktion der O-Atome zwischen Wasserdampf und gasförmigem Sauerstoff an der Oberfläche des Calciumoxyds, oder im allgemeinen an der Oberfläche der Erdalkalioxyde, nach folgendem Schema durchgeführt wird:



Die erste Reaktion (4) stellt die reversible Adsorption und Desorption des Wasserdampfes an der Oberfläche des mit Wasser schon teilweise hydratisierten Calciumoxyds dar und eben dieser Prozess (4) bildet die massgebende Stufe der ganzen Austauschreaktion. Dass nicht die aktivierte Adsorption des Wasserdampfes an wasserfreiem Oxyd CaO sondern die an dem mit Wasser schon teilweise hydratisierten „angefeuchteten“ Oxyd $\text{CaO}(\text{H}_2\text{O})_x$ dabei eine Rolle spielt, wird schon daraus ersichtlich, dass die Austrittstemperatur der katalytischen Austauschreaktion an einzelnen Erdalkalioxyden, wie darauf schon oben hingewiesen wurde, trotz der grossen Verschiedenheit des Zersetzungsdruckes der einfachen Hydroxyde aller Metalle nicht sehr voneinander abweicht. Die Temperatur, wo der Zersetzungsdruck des einfachen Hydroxyds jedes Erdalkalimetalls erst bis zu 9.2 mm Hg wächst, beträgt z.B. für $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 175°, für $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 369°, für $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 452° und für $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 630°. ⁽¹⁰⁾ Sie nimmt also gerade im Gegenteil zur Aufttrittstemperatur der katalytischen Austauschreaktion mit zunehmendem Atomgewicht stark zu. Eben aus diesem Grunde darf die aktivierte Adsorption des Wasserdampfes an wasserfreiem Oxyd als den massgebenden Prozess für die in Rede kommende katalytische Austauschreaktion ausgeschlossen werden. ⁽¹¹⁾

(10) J. Johnston, *Z. phys. Chem.*, **62** (1908), 330; W. F. Giaque und R. C. Archibald, *J. Am. Chem. Soc.*, **59** (1937), 568.

(11) Die Annahme, dass die für die katalytische Austauschreaktion massgebende Rolle spielende aktivierte Adsorption des Wasserdampfes wirklich an der Oberfläche des teilweise hydratisierten Oxyds stattfindet, steht auch mit den bei den früher durchgeführten eigentlichen Austauschversuchen gefundenen Tatsachen im Einklang, dass Erdalkalioxyd desto schneller zusammengesintert wird je stärker seine katalytische Wirksamkeit ist; das Magnesiumoxyd, das die geringste Wirksamkeit besitzt, am schwersten dagegen das Bariumoxyd, das die grösste Wirksamkeit besitzt, am schnellsten zusammengesintert wird.

Die beiden anderen Reaktionen (5) und (6) in oben angegebenem Schema drücken den Austausch der O-Atome zwischen den so durch das teilweise hydratisierte Calciumoxyd aufgenommenen Wassermolekülen und den darauf weiter hineinfliegenden Sauerstoffmolekülen aus. Dabei wird weiter angenommen, dass Wasserstoffsuperoxyd als ein Zwischenprodukt in Reaktion (5) gebildet wird. Obwohl solch eine Zwischenbildung von Wasserstoffsuperoxyd, besonders in gut definierter Form, zur Deutung der in Rede kommenden Austauschreaktion zwischen aktiviert adsorbierten Wassermolekülen und darauf hineinfliegenden Sauerstoffmolekülen nicht immer angenommen zu werden braucht, so fehlen doch für die Entstehung irgendwelcher peroxydartigen Verbindungen aus angefeuchtetem Calciumoxyd und Sauerstoff keine experimentellen Beweise. So wird z.B. die Entstehung der peroxyartigen Verbindungen aus feuchtem Calciumoxyd und Luft von Tarugi⁽¹²⁾ analytisch nachgewiesen und weiter kürzlich von Hundeshagen⁽¹³⁾ festgestellt, dass in Gipsverputz und besonders in seinem wetterseitig gelegten Raum aktiver Sauerstoff (vermutlich Calciumperoxyd) entwickelt wird. Aus allen diesen Gründe nist deshalb die Annahme nicht von der Hand zu weisen, dass die Austauschreaktion zwischen aktiviert adsorbierten Wassermolekülen und darauf weiter hineinfliegenden Sauerstoffmolekülen durch die Zwischenbildung der Peroxyde vor sich geht.

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 Forschung) sowie der Hattori-Hohkōkai (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 Kyositu
(Chemisches Institut
der Kaiserlichen Universität Osaka).

(12) N. Tarugi, *Gazz. chim. ital.*, **34** (1902), 254. Vgl. auch *Chem. Zentr.*, **1904**, 1531. Die Entstehung der Peroxyde aus feuchtem Calciumoxyd und Luft wurde von Vaubel (*Z. angew. Chem.*, **25** (1912), 2300; *J. prakt. Chem.*, **88** (1913), 61) zur Deutung des Zerfressens des in Kalkmörtel eingebetteten Bleirohres benutzt, obwohl diese letztere Annahme später von Ditz (*J. prakt. Chem.*, **87** (1913), 208; ebenda, **88** (1913), 443) als unzutreffend abgelehnt wurde.

(13) F. Hundeshagen, *Chem.-Ztg.*, **62** (1938), 328.