

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

Von Yosio OSUMI und Noriyoshi MORITA.

(Eingegangen am 7. Januar, 1942.)

Inhaltsübersicht. Die katalytische Austauschreaktion der O-Atome zwischen gasförmigen Sauerstoff und Wasserdampf an der Oberfläche des Natrium- und Kaliumhydroxyds wird unter Benutzung des an schwerem Sauerstoff angereicherten schweren Wassers untersucht. Dabei wird festgestellt, dass an Natriumhydroxyd von 360° ab und an Kaliumhydroxyd von 290° ab eine lebhaftere Austauschreaktion stattfindet und oberhalb 450° das Austauschgleichgewicht schnell erreicht wird. Die Reaktion wird mit Hilfe der Annahme erklärt, dass an der Oberfläche des in Rede kommenden Hydroxyds eine Art Peroxyd gebildet und durch den Zerfall dieses Peroxyds die Austauschreaktion herbeigeführt wird.

Einleitung. Aus den bisher von einem von uns ausgeführten Versuche kamen wir zu dem Schluss, dass die katalytische Wirksamkeit der Oxyde bzw. Hydroxyde für die Austauschreaktion zwischen gasförmigem Sauerstoff und Wasserdampf mit der zunehmenden Gruppennummer der Elemente der Oxyde bzw. Hydroxyde zunimmt, so lange als die betreffenden Elemente sich in derselben Horizontalreihe des periodischen Systems befinden und die Gruppennummer kleiner als vier bleibt.⁽³⁾ So wird z.B. gefunden, dass die in Rede kommende Austauschreaktion an der Oberfläche des Oxyds des Titans, das zur 4. Gruppe a der 4. Horizontalreihe gehört, erst von 590° ab, hingegen an der Oberfläche des Calciumoxyds, das zur 2. Gruppe derselben Horizontalreihe gehört, schon von 390° ab bemerkbar wird. Extrapoliert man diese Werte, so soll die Reaktion an der Oberfläche des Kaliumhydroxyds schon von etwa 300° ab merklich stattfinden, obwohl diese Reaktion oder im allgemeinen die Reaktion an der Oberfläche der Alkalihydroxyde noch nicht direkt experimentell untersucht wurde. Die vorliegenden Versuche wurden deshalb ausgeführt, um die betreffende Austauschreaktion an der Oberfläche der beiden typischen Alkalihydroxyde nämlich des Natrium- und Kaliumhydroxyds direkt experimentell zu untersuchen.

Versuchsmethode und -ergebnisse. Die Versuchsanordnung ist im grossen und ganzen dieselbe wie die schon früher beschriebene.⁽⁴⁾ Das Reaktionsgasgemisch von der Zusammensetzung $H_2O:O_2=1:2$ wird aus dem an schwerem Sauerstoff angereicherten schwerem Wasser und dem elektrolytischen Sauerstoff hergestellt und dieses Gasgemisch über das in einem Katalysatorrohr befindliche und auf einer bestimmten Tem-

(1) X. Mitteil.: dies Bulletin, **15** (1940), 298.

(2) Y. Osumi und N. Morita, *J. Chem. Soc. Japan*, **62** (1941), 802.

(3) Vgl. Abb. 2 IV. Mittl. (dies Bulletin, **14** (1939), 15).

(4) N. Morita und T. Titani, dies Bulletin, **13** (1938), 357.

peratur erwärmte Alkalihydroxyd langsam (bei Zimmertemperatur gemessen 60 ccm pro Min.) geleitet. Dabei wird das Alkalihydroxyd wegen seiner verhältnismässig leichten Schmelzbarkeit nicht als solches sondern in Verbindung mit einer Menge Asbest benutzt. Etwa 2 g von vorn herein gut gereinigter Asbest wird in 50 ccm 5 normaler Ätzalkalilösung zum Sieden erwärmt und der so mit dem betreffenden Alkali getränkte Asbest wird in dem Katalysatorrohr unter Durchleitung des Sauerstoffgases auf 400° bis zum Trocknen erhitzt.

Der aus dem Katalysatorrohr zusammen mit dem Sauerstoffgas ausgeströmte Wasserdampf wird durch Abkühlung kondensiert aufgefangen und nachdem er auf geeignetem Weg gereinigt worden ist, sein Dichteüberschuss dem gewöhnlichen Wasser gegenüber schwebemetricisch bestimmt. Bezeichnet man den so bestimmten Dichteüberschuss des schweren Wassers nach dem Versuche mit Δs_e und den vor dem Versuch d.h. ohne Austausch mit Δs_a , so lässt sich das prozentuale Austauschmass %A für die Austauschreaktion, die unter den angegebenen Versuchsbedingungen zwischen Wasserdampf und Sauerstoffgas stattfand, mit Hilfe der Gl. ohne weiteres berechnen:⁽⁵⁾

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

In dieser Gl. drückt $(\Delta s_a - \Delta s_e)_\infty$ solch eine Abnahme des Dichteüberschusses des schweren Wassers aus, die sich beim vollständigen Austausch ergeben würde. Dieser extreme Wert der Dichteabnahme des schweren Wassers $(\Delta s_a - \Delta s_e)_\infty$ kann aber nun unter Benutzung der Zusammensetzung des Reaktionsgasgemisches sowie des Gehaltes des Sauerstoffgases und Wasserdampfes an schwerem Sauerstoff rechnerisch ermittelt werden. So ergab sich unter den vorliegenden Versuchsbedingungen⁽⁶⁾ $(\Delta s_a - \Delta s_e)_\infty = 29.1 \gamma$. Das prozentuale Austauschmass %A in der letzten Spalte der Tabellen 1 bis 3 wird deshalb mit Hilfe der Gl. berechnet:

$$\%A = \frac{(\Delta s_a - \Delta s_e)}{29.1} \times 100.$$

Tabelle 1. Natriumhydroxyd
(Präparat A).

Versuchs- nr.	Temp. °C	$(\Delta s_a - \Delta s_e)$ in γ	%A
1	435	26.5	91
2	460	28.7	99
3	505	29.0	100
4	685	30.7	106

Jede Reihe der Versuche, die in Tabelle 1 bis 3 wiedergegeben ist, wird unter Benutzung des frischen Hydroxyds ausgeführt und die Versuchsnr. in jeder Tabelle gibt die zeitliche Reihenfolge der einzelnen Versuche an. Nach der Beendigung der Versuche wurde bemerkt, dass der mit Natrium-

(5) Vgl. Gl. (1) in I. Mittl. (dies Bulletin, **13** (1938), 362).

(6) Das zum Versuch benutzte schwere Wasser wurde mit Hilfe der fraktionierten Destillation des gewöhnlichen Wassers hergestellt. Deshalb rührte vom gesamten Dichteüberschuss des benutzten Wassers, der 64.7 γ betrug, 34.8 γ von der Anreicherung des schweren Sauerstoffs. Der Rest kann auf die Anreicherung des schweren Wasserstoffs zurückgeführt werden. Dagegen war der zum Versuch benutzte elektrolytische Sauerstoff um 1.6 γ leichter als der gewöhnliche Wassersauerstoff.

Tabelle 2. Natriumhydroxyd
(Präparat B).

Versuchs- nr.	Temp. °C	$(\delta s_a - \delta s_e)$ in γ	%A
1	360	1.9	7
2	395	10.4	36
3	415	21.1	73

Versuchs- nr.	Temp. °C	$(\delta s_a - \delta s_e)$ in γ	%A
2	375	4.8	17
1	398	16.9	58
3	405	24.3	84
5	426	29.3	101
4	434	29.9	103

Tabelle 3. Kaliumhydroxyd.

Versuchs- nr.	Temp. °C	$(\delta s_a - \delta s_e)$ in γ	%A
1	310	5.0	17
2	385	23.0	79
3	535	29.9	103
4	655	30.6	105

Versuchs- nr.	Temp. °C	$(\delta s_a - \delta s_e)$ in γ	%A
1	320	5.7	20
2	345	9.7	33
3	380	18.2	63

hydroxyd getränkte Asbest schwach bräunlich und der mit Kaliumhydroxyd getränkte schwach bläulich gefärbt war.

Diskussion der Ergebnisse. Die in Tabellen 1 bis 3 angegebenen Ergebnisse sind in nebenstehender Abb. 1 graphisch eingezeichnet. Wie daraus ersichtlich ist, findet die Austauschreaktion an der Oberfläche des Kaliumhydroxyds viel leichter als beim Natriumhydroxyd statt; die Temperatur $t(10\%)$, wo das prozentuale Austauschmass %A erst 10% erreicht, liegt beim Natriumhydroxyd bei 360°, dagegen beim Kaliumhydroxyd bei 290°. Dieser letztere Wert stimmt aber mit dem oben in der Einleitung angegebenen erwarteten Wert (300°) sehr gut überein.

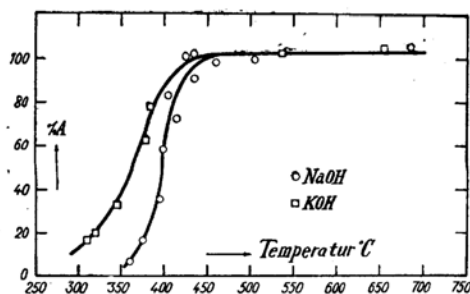


Abb. 1. Das prozentuale Austauschmass %A zwischen gasförmigen Sauerstoff und Wasserdampf an der Oberfläche des Natrium- und Kaliumhydroxyds in Abhängigkeit von der Temperatur.

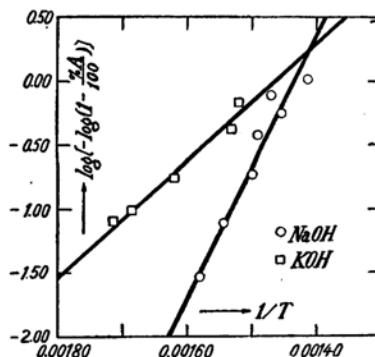


Abb. 2. Ermittlung der Aktivierungsenergie.

Der Unterschied der katalytischen Wirksamkeit zwischen Natrium- und Kaliumhydroxyd drückt sich aber noch deutlicher in der Aktivierungsenergie der betreffenden Reaktion aus. Um diese Energie zu ermitteln, wird in Abb. 2 der Logarithmus des Ausdrucks $\left[-\log\left(1 - \frac{\%A}{100}\right)\right]$ gegen das Reziproke der absoluten Temperatur $1/T$ eingetragen, da dieser erstere Ausdruck der Reaktionsgeschwindigkeit proportional sein soll.⁽⁷⁾

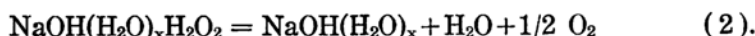
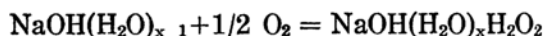
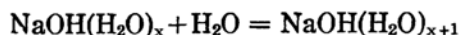
(7) N. Morita, dies Bulletin, 15 (1940), 176.

Aus der Neigung der in Abb. 2 angegebenen beiden geraden Linien ergibt sich die in Rede kommende Aktivierungsenergie:

$$A(\text{NaOH}) = 47 \text{ Kcal.} \quad \text{und} \quad A(\text{KOH}) = 21 \text{ Kcal.} \quad (1).$$

Gut übereinstimmend mit der aus den bisherigen Versuchen bestätigten allgemeinen Regel braucht also das weniger alkalische Natriumhydroxyd mehr Aktivierungsenergie als das stärker alkalische Kaliumhydroxyd.

Bei der Austauschreaktion an der Oberfläche der Erdalkalihydroxyde kamen wir zu dem Schluss, dass die aktivierte Adsorption des Wasserdampfes an der Oberfläche der betreffenden Hydroxyde massgebend wirkt.⁽⁸⁾ Zieht man nun die Tatsache in Rechnung, dass der Wasserdampf an Alkalihydroxyde ebenso stark oder noch stärker als an Erdalkalihydroxyde adsorbiert wird, so ist durchaus möglich, dass die Austauschreaktion an der Oberfläche der Alkalihydroxyde nach dem ähnlichen Mechanismus wie bei den Erdalkalihydroxyden verläuft. So kann z.B. die Reaktion an Natriumhydroxyd durch folgendes Schema dargestellt werden:



Die katalytische aktive Substanz ist also kein „trocknes“ Hydroxyd NaOH sondern das an diesem einige Moleküle Wasser halbchemisch verbundene „nasse“ Hydroxyd bzw. eine Art Polyhydrat $\text{NaOH}(\text{H}_2\text{O})_x$. An diesem Polyhydrat wird das Wasserdampfmolekül aktiviert adsorbiert. Verbindet das so aktiviert adsorbierte Wassermolekül das Sauerstoffmolekül aus der Gasphase an sich, so wird eine peroxydartige Verbindung gebildet und bei der Abspaltung dieses Peroxyds werden die O-Atome des Sauerstoffgases gegen die des Wassers ausgetauscht.

Zum Schluss möchten wir Herrn Prof. T. Titani für die Anregung zu dieser Arbeit verbindlichst danken. Der Nippon Gakujutsu Shinkohkai (der Japanischen Gesellschaft zur Förderung der wissenschaftlichen Arbeit) sowie der Hattori Hohkoku (der Hattori-Stiftung) für ihre finanzielle Unterstützung sind wir auch zu grossem Dank verpflichtet.

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

(8) N. Morita, dies Bulletin, **15** (1940), 128.