

**Der katalytische Isotopenaustausch des gasförmigen Sauerstoffs.
XIII. Die Austauschreaktion der Sauerstoffatome zwischen
Sauerstoff und Wasserdampf an der Oberfläche der ver-
schiedenen Arten Eisenoxydkatalysatoren. (Auszug.)⁽¹⁾**

Von Noriyosi MORITA.

(Eingegangen am 16. April, 1943)

Inhaltsübersicht. Die Austauschreaktion der O-Atome zwischen gasförmigem Sauerstoff und schwerem Wasserdampf wird an der Oberfläche der vier Arten Oxydkatalysatoren untersucht. Zur Untersuchung kommen das reine α -Eisenoxyd, das ebenfalls reine γ -Eisenoxyd, das mit Wismuthoxyd versetzte Eisenoxyd und das reine Wismuthoxyd. Dabei ergibt sich, dass die drei Arten der Eisenoxyde alle fast dieselbe katalytische Wirksamkeit besitzen. Hingegen liegt die Wirksamkeit des Wismuthoxyds viel niedriger als die des Eisenoxyds. Bei diesem Versuch fällt weiter auf, dass die Wirksamkeit des frisch dargestellten reinen Eisenoxyds durch die wiederholte Benutzung allmählich bis zu einem konstanten Wert abnimmt, während das mit Wismuthoxyd versetzte Eisenoxyd von Anfang an eine konstante Wirksamkeit zeigt. Obwohl durch die Erhitzung auf 500° die Wirksamkeit aller untersuchten Arten der Eisenoxyde fast nicht beeinflusst wird, wird sie merklich vermindert, wenn das Oxyd im voraus auf 800° 22 bis 24 Stunden lang erhitzt wird. Aus einer reaktionskinetischen Analyse ergibt sich, dass durch diese Deaktivierung die Aktivierungsenergie um etwa 10% zunimmt, während der Häufigkeitsfaktor untrüglich abnimmt.

Aus dem Grunde, dass die bisherigen Versuchsergebnisse über die Vergleichung der katalytischen Wirksamkeit der beiden Arten der Eisen-

(1) *J. Chem. Soc. Japan*, **63**(1942), 659, 665. XII. Mittl., dies Bulletin, **17** (1942), 189.

oxyde, des α - und γ -Eisenoxyds, ziemlich auseinandergehen,⁽²⁾ habe ich ihre katalytische Wirksamkeit für den O-Atomenaustausch zwischen gasförmigem Sauerstoff und Wasserdampf untersucht. Dabei wird die Reaktion auch mit dem Mischkatalysator aus Eisen- und Wismuthoxyd sowie mit reinem Wismuthoxyd ausgeführt und ihre Wirksamkeit miteinander verglichen.

Das zum Versuch benutzte reine α -Eisenoxyd wurde nach den Angaben von Fricke und Klenk⁽³⁾ aus Eisennitrat, das reine γ -Eisenoxyd nach den Angaben von Emmett und Love⁽⁴⁾ aus Eisennitrat und Eisen (I)-sulfat, der Mischkatalysator aus Eisen- und Wismuthoxyd nach den Angaben von Inaba⁽⁵⁾ aus Wismuthnitrat und Eisennitrat und das reine Wismuthoxyd aus Wismuthnitrat alle durch die Erhitzung des aus dem genannten Salz und konzentrierter Ammoniaklösung erhaltenen Oxydhydratsniederschlags hergestellt. Der Mischkatalysator besitzt etwa die Zusammensetzung von $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Bi}_2\text{O}_3=2:1$. An der Oberfläche dieser Arten der Katalysatoren wird die Austauschreaktion zwischen dem elektrolytischen Sauerstoff und dem an schwerem Sauerstoff angereicherten Wasserdampf ausgeführt. Da aber die dabei benutzte Apparatur und Versuchsanordnung im grossen und ganzen dieselben sind wie früher beschrieben wurde,⁽⁶⁾ werden sie auf dorthin verwiesen und allein die damit gewonnenen Versuchsergebnisse sind in folgenden Tabellen 1 bis 4 zusammengestellt.

Tabelle 1. Austauschreaktion an α -Eisenoxyd.

Temp. °C	Δs_e in γ	$(\Delta s_a - \Delta s_e)$ in γ	%A
300	64.3	0.7	2
350	61.7	3.3	11
400	57.0	8.0	26
450	41.7	23.3	77

Tabelle 2. Austauschreaktion an γ -Eisenoxyd.

Temp. °C	Δs_e in γ	$(\Delta s_a - \Delta s_e)$ in γ	%A
300	64.2	0.8	3
350	60.6	4.4	15
400	59.5	5.5	18
400	57.9	7.1	23
450	41.9	23.1	76

(2) L. A. Welo und O. Baudisch, *J. Biol. Chem.*, **65**(1925), 215; P. H. Emmett und K. S. Love, *J. Phys. Chem.*, **34**(1930), 41.

(3) R. Fricke und L. Klenk, *Z. Elektrochem.*, **41**(1935), 617.

(4) P. H. Emmett und K. S. Love, *J. Phys. Chem.*, **34**(1930), 41.

(5) K. Inaba, *Bull. Inst. Phys. Chem. Research*, **2**(1923), 222.

(6) N. Morita und T. Titani, dies Bulletin, **13**(1937), 357.

Tabelle 3. Austauschreaktion an Mischkatalysator ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$).

Temp. °C	Δs_e in γ	$(\Delta s_a - \Delta s_e)$ in γ	% A
300	64.2	0.8	3
300	64.2	0.6	2
350	62.0	3.0	10
400	56.4	8.6	28
400	55.6	9.4	31
450	41.1	23.9	79
450	41.2	23.8	78
500	34.6	30.4	100

Tabelle 4. Austauschreaktion an Wismuthoxyd.

Temp. °C	Δs_e in γ	$(\Delta s_a - \Delta s_e)$ in γ	% A
450	60.5	4.5	15
500	54.5	10.5	34
550	50.7	14.3	47
600	41.1	23.9	78
650	39.6	25.4	84

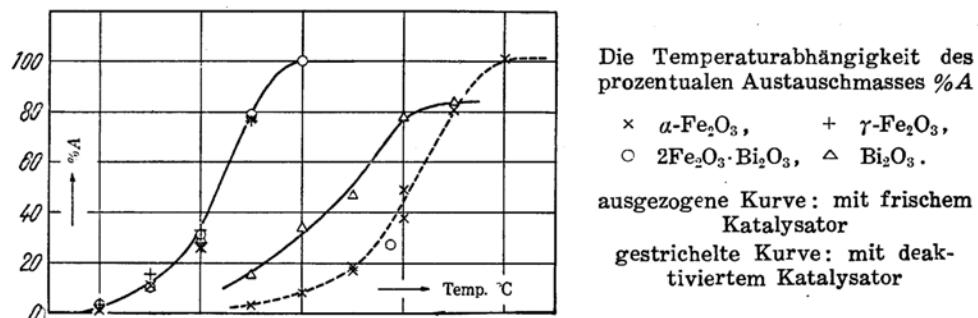
In diesen Tabellen drückt Δs_a den (gewöhnlichem Wasser gegenüber gemessenen) anfänglichen Dichteüberschuss des zum Versuch benutzten schweren Wassers und Δs_e den desselben Wassers nach dem Versuch, d.h. nach der Austauschreaktion aus. Deshalb gibt der Unterschied ($\Delta s_a - \Delta s_e$) die Abnahme der Dichte und folglich den Gehalt an schwerem Sauerstoff des betreffenden Wassers an, die durch die in Frage kommende Austauschreaktion herbeigeführt worden ist. Da aber das zum Versuch benutzte schwere Wasser durch die Destillation des gewöhnlichen Wasser hergestellt wurde, wird in ihm nicht nur schwerer Sauerstoff sondern auch schwerer Wasserstoff angereichert. So ergibt sich aus einer isotopischen Analyse, dass vom gesamten anfänglichen Dichteüberschuss des benutzten Wassers, der 65.0γ beträgt, nur noch 37.0γ auf die Anreicherung des schweren Sauerstoffs zurückzuführen ist. Dagegen wiegt der gegen diesen schweren Wasserdampf ausgetauschte elektrolytische Sauerstoff um 0.1γ leichter als gewöhnlicher Wassersauerstoff. Weiter besitzt das Reaktionsgasgemisch aus diesen Arten leichten Sauerstoffs und schweren Wasserdampfes immer dieselbe Zusammensetzung von $\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 2:1$. Mit Hilfe dieser Zahlenwerte lässt sich deshalb der Grenzwert von $(\Delta s_a - \Delta s_e)$ ohne weiteres berechnen, der sich beim vollständigen Austausch ergeben würde. Da aber der so berechnete Grenzwert von $(\Delta s_a - \Delta s_e) = 30.4 \gamma$ beträgt, soll das Verhältnis der beobachteten Dichteabnahme gegen diesen Grenzwert:

$$\% A = \frac{(\Delta s_a - \Delta s_e)}{30.4} \times 100$$

das Mass der unter den angegebenen Versuchsbedingungen stattgefundenen Austauschreaktion angeben. Die in den letzten Spalten der Tabellen

angegebenen Zahlenwerte geben das so bestimmte „prozentuale Austauschmass“ $\%A$ bei verschiedenen Temperaturen wieder und seine Temperaturabhängigkeit wird in der nebenstehenden Abb. mit der ausgezogenen Kurve gezeigt.

Aus dieser Abb. lässt sich ohne weiteres ersehen, dass die katalytische Wirksamkeit des reinen Wismuthoxyds für die in Rede kommende Austauschreaktion deutlich niedriger als die anderen drei Oxyde liegt. Die



Austauschreaktion an seiner Oberfläche verläuft nämlich viel schwieriger als die anderen drei. Dagegen verläuft die Reaktion an der Oberfläche der drei benutzten Arten der Eisenoxydkatalysatoren jede fast gleich leicht. Die drei Arten der Eisenoxyde, das α -Eisenoxyd, das γ -Eisenoxyd und das mit Wismuthoxyd versetzte Eisenoxyd besitzen also fast dieselbe katalytische Wirksamkeit für die in Frage kommende Austauschreaktion. Dabei wurde aber bemerkt, dass die magnetische Suszeptibilität des γ -Eisenoxyds, das am Anfang stark ferromagnetisch war, bis auf ein Viertel oder Fünftel ihres anfänglichen Werts zurückgegangen war.

Bei diesem Versuch wurde weiter gefunden, dass die katalytische Wirksamkeit des frisch hergestellten reinen Eisenoxyds durch die wiederholte Verwendung allmählich bis zu einem konstanten Wert verringert wird. Dagegen zeigt das mit Wismuthoxyd versetzte Eisenoxyd schon von Anfang an eine fast konstante Wirksamkeit. Aber in jedem Fall wird keine nennenswerte Veränderung in der katalytischen Wirksamkeit ausfindig gemacht, so lange als der Katalysator unterhalb 500° nicht länger als drei Stunden erhitzt wird. Die $\%A$ -Temperatur-Kurve, die z.B. unter Verwendung des im voraus auf 500° drei Stunden lang erhitzten α -Eisenoxyds gewonnen wurde, fällt fast genau auf die ausgezogene Kurve in der oben angegebenen Abb. Wird hingegen der Katalysator auf 800° 22 bis 24 Stunden lang erhitzt, so vermindert sich seine Wirksamkeit immer merklich. Die Austauschreaktion an dem so deaktivierten Katalysator geht viel schwieriger vorstatten als an frischem Oxyd. Ein solches Beispiel wird in der oben angegebene Abb. mit der gestrichelten Kurve gezeigt. Diese Kurve wird nämlich unter Verwendung der auf oben angegebene Weise durch starke Erhitzung deaktivierten α -Eisenoxyds gewonnen und ein daneben liegender kleiner Kreis gibt das Ergebnis des Versuchs wieder, der unter Benutzung des mit Wismuthoxyd versetzten aber im voraus ebenfalls auf 800° 22 bis 24 Stunden lang erhitzten Eisen-

oxyds ausgeführt wurde. Da aber dieser Kreis ganz nahe bei der gestrichelten Kurve liegt, darf wohl geschlossen werden, dass das mit Wismuthoxyd versetzte Eisenoxyd durch die oben angegebene Behandlung ebenso gut wie das reine Eisenoxyd deaktiviert wird.

Reaktionskinetische Behandlung.

Ich habe früher gezeigt, dass zwischen dem direkt gemessenen prozentualen Austauschmass $\%A$ und der wahren Austauschgeschwindigkeit dN_o/dt , d.h. der innerhalb einer Zeiteinheit ausgetauschten Anzahl der Sauerstoff- bzw. Wasserdampfmoleküle die Beziehung besteht:⁽⁷⁾

$$\left(\frac{dN_o}{dt} \right) = -\frac{v}{K} \log \left(1 - \frac{\%A}{100} \right) \quad (1).$$

In dieser Gl. (1) drückt v die Strömungsgeschwindigkeit des Reaktionsgasgemisches und K eine Konstante aus, deren Grösse von der Zusammensetzung des Reaktionsgasgemisches r ($O_2:H_2O=r:1$) sowie dem scheinbaren V und wahren V_o Volumen des benutzten Katalysators in der Weise abhängt:

$$K = 637000 \frac{(2r+1)(r+1)}{2r} \frac{(V-V_o)}{N} \quad (2),$$

wenn man mit N die Loschmidtsche Zahl ausdrückt und die Strömungsgeschwindigkeit v in Gl. (1) in ccm pro Min. gemessen wird. Wird deshalb nach den vorliegenden Versuchsbedingungen $r=2$, $v=1$ ccm pro Min. und $V_o=1.4$ ccm gesetzt und weiter für V das direkt gemessene Volumen jeder Art des Katalysators eingesetzt, so ergibt sich für das α -Eisenoxyd $v/K=2.6 \times 10^{16}$, für das γ -Eisenoxyd $v/K=2.3 \times 10^{16}$, für das mit Wismuthoxyd versetzte Eisenoxyd $v/K=1.9 \times 10^{16}$ und für das durch Erhitzung deaktivierte α -Eisenoxyd $v/K=4.9 \times 10^{16}$.

Da aber nun dieses Verhältnis v/K während einer Reihe der Versuchen, die unter Verwendung eines und desselben Katalysators ausgeführt werden, als eine temperaturunabhängige Konstante angesehen werden kann, wächst die Quantität $\left\{ -\log \left(1 - \frac{\%A}{100} \right) \right\}$ gemäss Gl. (1) mit der wahren Austauschgeschwindigkeit dN_o/dt direkt proportional an. Wird nun aus diesem Grunde der Logarithmus von $\left\{ -\log \left(1 - \frac{\%A}{100} \right) \right\}$, deren Grösse sich aus den in Tabellen 1 bis 4 angegebenen Zahlenwerten von $\%A$ ohne weiteres errechnen lässt, gegen das Reziproke der absoluten Temperatur $1/T$ eingetragen, so ergibt sich für alle drei Arten der Eisenoxyde gemeinsam eine gerade Linie, die durch Gl. (3) befriedigend wiedergegeben wird (vgl. die ausgezogene Kurve in der oben angegebenen Abb.):

$$\log \left\{ -\log \left(1 - \frac{\%A}{100} \right) \right\} = 6.98 - \frac{5210}{T} \quad (3).$$

(7) N. Morita, dies Bulletin, 15(1940), 166.

Oder wenn die linke Seite dieser Gl. (3) mit Hilfe der oben angegebenen Zahlenwerte von v/K zur wahren Austauschgeschwindigkeit umgerechnet wird, ergibt sich die Gl.:⁽⁸⁾

$$\log \left(\frac{dN_0}{dt} \right) = 23.3 - \frac{23,900}{4.6 T} \quad (4).$$

Die Aktivierungsenergie der Austauschreaktion an der Oberfläche der benutzten Arten der Eisenoxyde beträgt also durchschnittlich 23,900 cal. Ebenso gut lassen sich die Ergebnisse des Versuchs, der unter Verwendung des durch Erhitzung deaktivierten α -Eisenoxyds ausgeführt worden ist (die gestrichelte Kurve in der oben angegebenen Abb.) durch die Gln. wiedergeben:

$$\log \left\{ -\log \left(1 - \frac{\% A}{100} \right) \right\} = 5.95 - \frac{5730}{T}, \quad (5)$$

$$\log \left(\frac{dN_0}{dt} \right) = 22.7 - \frac{26,200}{4.6 T} \quad (6).$$

Wird diese Gl. (6) mit der oben angegebenen Gl. (4) verglichen, so lässt sich ohne weiteres ersehen, dass durch die Deaktivierung die Aktivierungsenergie um etwa 2 Kcal. d.h. um etwa 10% zunimmt, während der Häufigkeitsfaktor untrüglich d.h. um etwa $10^{-0.6}$ abnimmt.⁽⁹⁾ Dies weist aber offensichtlich nicht darauf hin, dass die Anzahl der aktiven Zentren ebenso stark abgenommen hat, da der Häufigkeitsfaktor an mehr aktiven Zentren sicherlich bedeutend grösser als an weniger aktiven Zentren sein muss und bei der Deaktivierung eben derartige stark aktive Zentren zuerst vernichtet sein müssen.

Zum Schluss möchte ich Herrn Prof. T. Titani für seine Anregung zu dieser Arbeit herzlichst danken. Auch der Nippon Gakujutsu Shin-kōkai (der Japanischen Gesellschaft zur Förderung der wissenschaftlichen Arbeit) sowie der Hattori Hōkōkai (der Hattori-Stiftung) bin ich für ihre finanzielle Unterstützung bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit zu bestem Dank verpflichtet.

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

(8) Bei dieser Umrechnung wird der Mittelwert aus den oben angegebenen drei Zahlenwerten von v/K benutzt, die für die drei Arten der Eisenoxyde ausgerechnet werden.

(9) In der Originalmitteilung werden die Versuchsergebnisse des durch die Erhitzung auf 800° deaktivierten α -Eisenoxyds mit denen des im voraus auf 500° erhitzten α -Eisenoxyds verglichen. Da aber für das letztere der Häufigkeitsfaktor und die Aktivierungsenergie in Gl. (4) resp. 23.4 und 24,400 cal beträgt, wird der hier angegebene Schluss dadurch nicht wesentlich beeinflusst.