

KFK-112

# KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Juli 1962

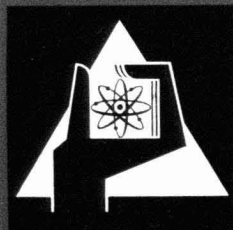
KFK 112

Institut für Kernverfahrenstechnik

Vergleich des Wasserstoffisotopenaustausches,  
der para- Wasserstoffumwandlung und der Knallgasverbrennung  
an wäßrigen Suspensionen von Edelmetall-Aktivkohle-Katalysatoren

U. Schindewolf, M. Kenawy und E. G. Mahadevan

**KERNREAKTOR**  
BAU- und BETRIEBS-Gesellschaft m. b. H.  
Verwaltung der Zentralliteratur



KERNREAKTOR

BAU- UND BETRIEBS-GESellschaft M. B. H.

KARLSRUHE

**Vergleich des Wasserstoffisotopenaustausches,  
der para-Wasserstoffumwandlung und der Knallgasverbrennung  
an wäßrigen Suspensionen  
von Edelmetall-Aktivkohle-Katalysatoren**

Von U. Schindewolf, M. Kenawy und E. G. Mahadevan

**KERNREAKTOR**  
Bau- und Betriebs-Gesellschaft m. b. H.  
Verwaltung der Zentralbücherei

## Vergleich des Wasserstoffisotopenaustausches, der para-Wasserstoffumwandlung und der Knallgasverbrennung an wäßrigen Suspensionen von Edelmetall-Aktivkohle-Katalysatoren

Von U. SCHINDEWOLF, M. KENAWY und E. G. MAHADEVAN

Aus dem Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Kernverfahrenstechnik der Technischen Hochschule

(Eingegangen am 22. März 1962)

Der Isotopenaustausch zwischen Wasserstoff und Wasser, die para-Wasserstoffumwandlung und die Knallgasverbrennung wurden an in wäßrigen Lösungen suspendierten Palladium- und Platin-Aktivkohlekatalysatoren bei Gasdrücken unterhalb 1 at untersucht. Die Ergebnisse lassen sich durch die Annahme erklären, daß die drei Reaktionen an beiden Katalysatoren unter allen angewendeten Versuchsbedingungen bei druckproportionaler Chemisorption über eine katalytische Aktivierung des Wasserstoffs verlaufen, wobei nur bei der Isotopenaustauschreaktion eine Aufspaltung in die Atome erforderlich ist.

The isotope exchange between hydrogen and water, the para-hydrogen conversion and the combustion of oxyhydrogen gas at pressures below 1 at were examined with aqueous suspensions of palladium and platinum charcoal catalysts. The results can be explained by the assumption that the three reactions are initiated by catalytic activation of hydrogen, the chemisorption being proportional to pressure. Dissociation of hydrogen into atoms seems necessary only for the isotope exchange reaction.

Von E. W. Becker wurde ein Verfahren zur Anreicherung von schwerem Wasser vorgeschlagen, das auf dem Isotopenaustausch zwischen Wasserstoff und einer wäßrigen Katalysatorsuspension unter hohem Druck beruht<sup>1)</sup>. Das Verfahren wurde von der Friedrich Uhde GmbH, Dortmund, in Zusammenarbeit mit der DEGUSSA, Frankfurt/M., und einer Arbeitsgruppe des Institutes für Kernverfahrenstechnik, Karlsruhe, im halbtechnischen Maßstab erprobt<sup>2)</sup>. Es verspricht unter bestimmten Voraussetzungen wirtschaftliche Vorteile gegenüber den zur Zeit benutzten Verfahren zur Anreicherung von schwerem Wasser<sup>3)</sup>.

Als Suspensionskatalysator für den unter hohem Druck durchgeführten Isotopenaustausch hat sich vor

allem platinisiertes Aktivkohlepulver bewährt<sup>4)</sup>. In der vorliegenden Arbeit sollten durch Vergleich des Isotopenaustausches mit der para-Wasserstoffumwandlung und der Knallgasverbrennung die Kenntnisse über die Vorgänge an suspendierten Edelmetall-Aktivkohle-Katalysatoren erweitert werden. Neben Platin wurde Palladium in die Untersuchung einbezogen, da sich bei Vorversuchen gezeigt hatte, daß bei diesem Metall besonders einfache reaktionskinetische Verhältnisse vorliegen.

Die zahlreichen in der Literatur<sup>5)</sup> beschriebenen Untersuchungen über den Isotopenaustausch zwischen Wasserstoff und Wasser bzw. anderen wasserähnlichen

<sup>1)</sup> E. W. Becker, *Angew. Chem.* 68, 6 (1956).

<sup>2)</sup> S. Walter, E. Nitschke, C. Bode, E. W. Becker, R. P. Hübener, R. W. Kessler und U. Schindewolf, *Chem.-Ing.-Techn.* 34, 7 (1962).

<sup>3)</sup> Der größte Teil des schweren Wassers wird zur Zeit nach dem Schwefelwasserstoffverfahren hergestellt. Daneben werden noch die Wasserelektrolyse, die Wasserdestillation und die Tieftemperaturdestillation von Wasserstoff benutzt.

<sup>4)</sup> Vgl. z.B. W. P. Bebbington und V. R. Thayer, *Chem. Engng. Progr.* 55, Nr. 9, 70 (1957).

<sup>5)</sup> E. W. Becker, R. P. Hübener und R. W. Kessler, *Chemie-Ing.-Techn.* 30, 288 (1958); 34, 105 (1962).

<sup>6)</sup> Z. B. K. F. Bonhoeffer und K. Rummel, *Naturwissenschaften* 22, 45 (1933); M. Polanyi und J. Horiuti, *Nature [London]* 132, 819 (1933); A. Farkas und L. Farkas, *Trans. Faraday Soc.* 30, 1071 (1934); 33, 678 (1937); A. Farkas und L. Farkas, *Proc. Roy. Soc. [London]* 144a, 16, 467 (1934); K. Wirtz, *Naturwissenschaften* 23, 721 (1935); *Z. physik. Chem.* 289 (1935); D. D. Eley, *Advances in Catalysis* 1, 183 (1948); K. Hannerz, *Acta chem. scand.* 10, 655 (1956); A. I. Krasna, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 289 (1961).

Substanzen an Edelmetallkatalysatoren wurden entweder in der Gasphase oder mit anderen Katalysatorsystemen durchgeführt, so daß sie nicht weiter diskutiert werden sollen. Den hier untersuchten Pt- und Pd-Aktivkohlekatalysatoren kommen in ihrem Verhalten Pt- und Pd-Schwarz am nächsten, deren Austauschaktivität allerdings bei gleichen Edelmetallmengen um etwa den Faktor 100 geringer als die der Aktivkohlekatalysatoren ist.

Einen besonderen Ansatzpunkt für die reaktionskinetischen Untersuchungen bot die Beobachtung, daß die maximale Häufigkeit des beim Austausch zwischen reinem  $D_2$  und überschüssigem  $H_2O$  intermediär auftretenden HD bei den beiden Katalysatoren merklich verschieden ist. Die Austauschversuche sollten daher unter besonderer Beachtung des intermediären HD-Gehaltes der Gasphase durchgeführt werden.

Für die Untersuchungen standen ein Platin-Aktivkohlekatalysator mit 10 Gewichtsprozenten Platin und ein Palladium-Aktivkohlekatalysator mit 4 Gewichtsprozenten Palladium zur Verfügung. Die Katalysatorkonzentrationen wurden mit  $10 \text{ mg/cm}^3$  beim Pt und  $25 \text{ mg/cm}^3$  beim Pd so gewählt, daß die Gewichts-konzentrationen der beiden Metalle in den Suspensionen gleich waren und die Austauschgeschwindigkeit linear mit der Katalysatorkonzentration anstieg, daß also Diffusionsprozesse in der Gasphase oder in der Suspensionslösung die Austauschgeschwindigkeit nicht begrenzten.

### Experimentelle Methoden

#### a) Durchführung der Reaktionen

Die Reaktionen wurden in einer mit 0,5 g Glaswolle ausgelegten Glaspipette von etwa  $15 \text{ cm}^3$  Inhalt durchgeführt (Abb. 1). 0,5 ml der Katalysatorsuspension

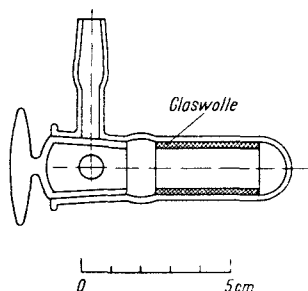


Abb. 1  
Mit Glaswolle ausgelegte Meßpipette

wurden auf der Glaswolle möglichst gleichmäßig verteilt. Die Pipette wurde dann für 5 sec evakuiert, mit Wasserstoff bis zu einem Druck von etwa 150 Torr gefüllt und nach etwa einer Stunde wieder 5 sec lang evakuiert\*). Nach weiteren 10 Minuten, in denen die

\*) Durch die Vorbehandlung des Katalysators mit Wasserstoff ließ sich die Reproduzierbarkeit der Messungen wesentlich verbessern. Vermutlich werden durch die Vorbehandlung störende Sauerstoffreste beseitigt.

durch verdampfendes Wasser abgekühlte Pipette wieder Zimmertemperatur erreicht hatte, wurde  $D_2$ ,  $p\text{-H}_2$  bzw. Knallgas unter Drucken von 30–600 Torr zugegeben. Bei der Isotopenaustauschreaktion und bei der  $p\text{-H}_2$ -Umwandlung wurden in geeigneten Zeitabständen Gasproben aus der Pipette entnommen. Die Knallgasverbrennung konnte unmittelbar durch Druckmessung mit einem an der Pipette angebrachten Hg-Manometer verfolgt werden, dessen Gasvolumen klein gegenüber dem Pipettenvolumen war. Die drei Reaktionen wurden in wechselnder Reihenfolge mit derselben Katalysatorfüllung durchgeführt. Zur Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie wurde die Temperatur der Pipette mit einem Wasserthermostaten im Bereich von  $1\text{--}50^\circ\text{C}$  variiert. Alle übrigen Versuche wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt.

#### b) Gasanalysen

Für die Analyse des Gases auf  $D_2$ , HD und  $H_2$  wurde ein modifiziertes Massenspektrometer CH-3 der Atlas-Werke, Bremen, benutzt. Durch Verwendung von Eichproben, die durch Mischen bekannter Mengen  $D_2$ , HD und  $H_2$  hergestellt wurden, konnte die Genauigkeit des Spektrometers überprüft werden; innerhalb von 1% stimmten die massenspektrometrisch ermittelten Werte mit den wahren überein. Nur in Mischungen etwa gleicher Mengen  $D_2$  und  $H_2$ , die kein oder nur wenig HD enthielten, war die HD-Anzeige bis zu 2% zu hoch. Das ist bedingt durch die Reaktion  $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$  in der Ionenquelle.

Zur Bestimmung der  $p\text{-H}_2$ -Konzentration diente die von Becker und Mitarbeitern beschriebene Wärmelleitstelle<sup>6)</sup>. In der Meßkammer ist außer dem Meßdraht, der einen Zweig einer Wheatstoneschen Brücke bildet, ein Platin-Iridium-Draht ausgespannt, der zur Rückverwandlung der zu messenden para-Wasserstoffproben in Hochtemperatur-Gleichgewichtswasserstoff elektrisch zum Glühen gebracht werden kann, während sich die Zelle im Kühlbad befindet. Die Rückverwandlung in der Meßzelle ermöglicht es, die Abweichungen der  $p\text{-H}_2$ -Konzentration von der Normkonzentration aus der Differenz der Brückeneinstellungen vor und nach der Umwandlung zu bestimmen. Dadurch wird eine beträchtliche Steigerung der Nachweisempfindlichkeit erreicht. Aus Eichmessungen ging hervor, daß die Brückenverstimmung ein lineares Maß für den para-Wasserstoffüberschuß über den Hochtemperaturgleichgewichtswert ist.

#### c) Auswertung der Messungen

Zur Auswertung der Messungen wurden die Logarithmen des  $D_2$ -Gehaltes und des  $p\text{-H}_2$ -Überschusses bzw. des Knallgaspartialdruckes der Gasphase gegen die Zeit aufgetragen. Dabei ergaben sich Geraden, aus denen die Halbwertszeiten der Reaktionen  $\tau_{D_2}$ ,  $\tau_{pH_2}$  und  $\tau_{O_2}$  abgelesen werden konnten. Beim Deuteriumaustausch wurde aus den graphischen Darstellungen noch der

<sup>6)</sup> E. W. Becker, W. Henkes und U. Seifert, Z. physik. Chem. NF 5, 90 (1955).

Maximalgehalt des intermediär auftretenden HD entnommen, der im folgenden mit HD-Max. bezeichnet wird (Abb. 2).

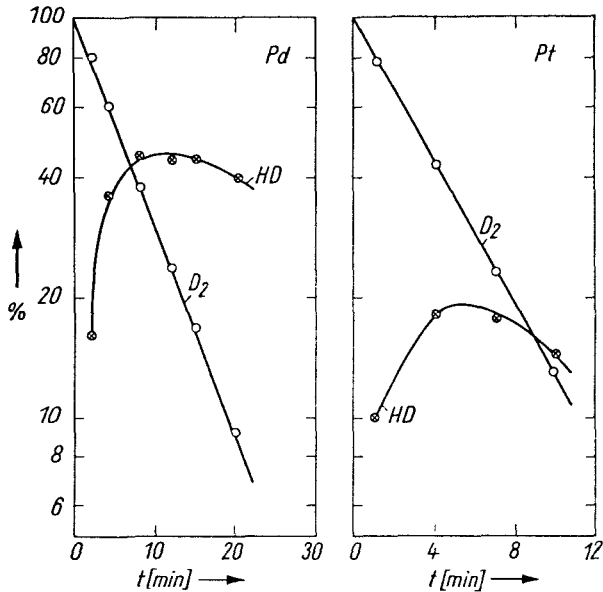


Abb. 2

Zeitliche Änderung der Konzentrationen von  $D_2$  und HD (in Prozenten des Gesamtwasserstoffs) während des  $D_2$ -Austausches am Pd- und Pt-Katalysator in Wasser. Messung bei einem  $D_2$ -Druck von 66 Torr

Bei einer Wiederholung der Versuche mit demselben Katalysatoransatz ließen sich die Ergebnisse für  $\tau_{D_2}$  und HD-Max.,  $\tau_{O_2}$  und  $\tau_{pH_2}$  gewöhnlich mit einer maximalen Abweichung von 10% reproduzieren. Die im folgenden angegebenen Zahlen sind Mittelwerte aus den Ergebnissen von mindestens zwei Versuchen. Die mit verschiedenen Katalysatoransätzen oder die mit denselben Katalysatoransätzen in größeren Zeitabständen unter identischen Bedingungen gewonnenen Ergebnisse zeigten dagegen insbesondere bei Elektrolytzusätzen\*) häufig erheblich größere Abweichungen. Bei der Untersuchung einer bestimmten Abhängigkeit wurde die gesamte Meßreihe daher stets mit einem einheitlichen Katalysatoransatz und nach Möglichkeit im Laufe eines Tages durchgeführt.

Meßergebnisse

a) Isotopenaustausch

Nach Abb. 3 nimmt  $\tau_{D_2}$  sowohl beim Pd- als auch beim Pt-Katalysator (beide in Wasser suspendiert) mit der Wurzel aus dem Deuteriumdruck zu ( $\tau_{D_2} \sim \sqrt{p}$  beim

\*) Die Austauschversuche und die  $p_H$ -Messungen wurden erst 24 Stunden nach Zugabe der Elektrolyte durchgeführt. Ohne diese Wartezeit waren die Messungen wesentlich schlechter reproduzierbar. Dies dürfte mit den verhältnismäßig langsam ablaufenden Austauschvorgängen zwischen den Elektrolytzusätzen und dem Kohleträger des Katalysators zusammenhängen. Der  $p_H$ -Wert wurde im Suspensionswasser, nach vollständigem Absitzen des Katalysators, mit einer Glas- elektrode bestimmt.

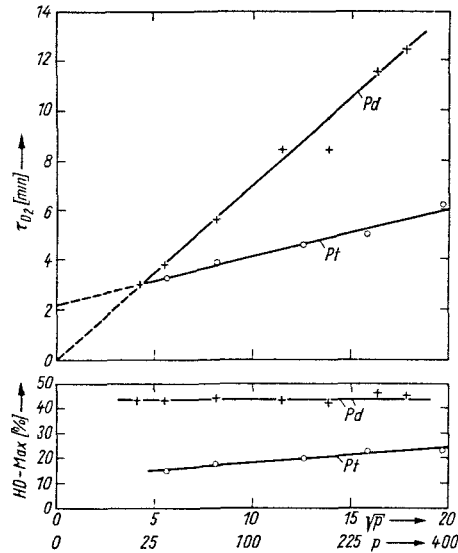


Abb. 3

Halbzeitwert des  $D_2$ -Austausches  $\tau_{D_2}$  und HD-Max. in Abhängigkeit vom Deuteriumdruck beim Austausch am Pd- und Pt-Katalysator in Wasser

Pd-Katalysator,  $\tau_{D_2} = a + b\sqrt{p}$  beim Pt-Katalysator). Besonders auffällig unterscheiden sich die beiden Katalysatoren bezüglich des HD-Maximums: beim Pd-Katalysator ist diese Meßgröße innerhalb der Fehlergrenze unabhängig vom Druck etwa gleich 45%, während sie beim Pt-Katalysator im untersuchten Bereich mit zunehmendem Druck von 15% auf 25% ansteigt.

Zur Klärung der Frage, ob die Katalysatoren unter den vorliegenden Bedingungen neben dem Austausch zwischen Deuterium und Wasser auch die Gleichgewichtseinstellung zwischen Deuterium und Wasser-

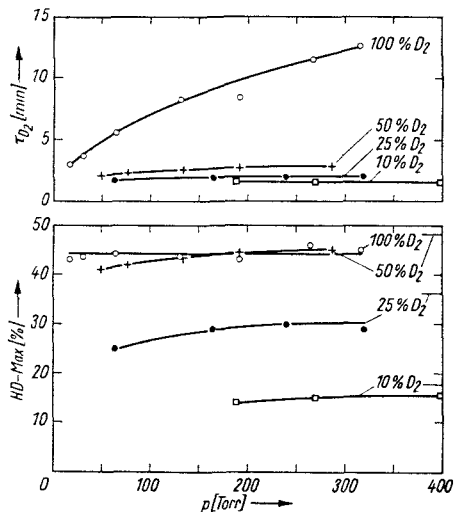


Abb. 4

$\tau_{D_2}$  und HD-Max. beim  $D_2$ -Austausch am Pd-Katalysator bei reinem  $D_2$  (o) und in Wasserstoffmischungen mit 50%  $D_2$  (+), 25%  $D_2$  (●) und 10%  $D_2$  (□) in Abhängigkeit vom Gesamt- druck. An der rechten Ordinate des unteren Teilbildes sind die HD-Gleichgewichtswerte der drei Wasserstoffgemische angegeben

stoff ( $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$ ) meßbar beschleunigen, wurde die Druckabhängigkeit der Halbwertszeit der Deuteriumabnahme und des HD-Maximums bei verschiedenen Wasserstoffzusätzen zur Gasphase bestimmt.

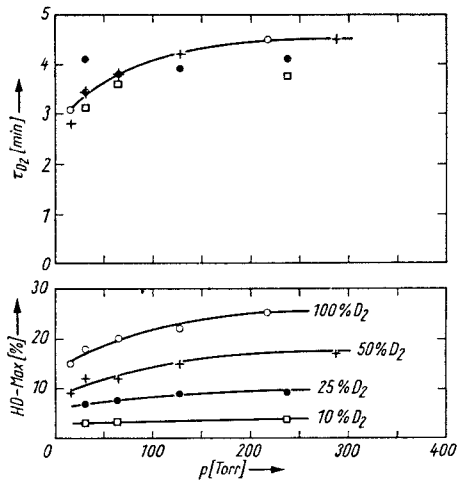


Abb. 5

$\tau_{D_2}$  und HD-Max. beim  $D_2$ -Austausch am Pt-Katalysator in Abhängigkeit vom Gesamtdruck bei reinem  $D_2$  (o) und in Wasserstoffmischungen mit 50%  $D_2$  (+), 25%  $D_2$  (•) und 10%  $D_2$  (□)

In den Abb. 4 und 5 ist die Druckabhängigkeit beider Meßgrößen für verschiedene Zusammensetzungen der Gasphase dargestellt (beim Zusatz von  $H_2$  erfolgt die Abnahme der  $D_2$ -Konzentration im Fall des Pd-Katalysators nicht exponentiell mit der Zeit, sondern sie wird um so langsamer, je weiter sich die Zusammensetzung der Gasphase dem Gleichgewicht zwischen  $H_2$ ,  $D_2$  und HD nähert. Die angegebenen Halbwertszeiten sind aus den  $D_2$ -Abnahmegeschwindigkeiten zur Zeit Null berechnet). Die Halbwertszeit der  $D_2$ -Abnahme nimmt beim Pd-Katalysator mit zunehmendem Wasserstoffgehalt der Gasphase stark ab, während sie beim Pt-Katalysator innerhalb der Fehlergrenze vom Wasserstoffgehalt der Gasphase unabhängig ist.

Die HD-Gleichgewichtswerte für die drei untersuchten  $H_2$ - $D_2$ -Mischungen sind an der rechten Ordinate der Abb. 4 unten angezeigt. HD-Max. erreicht diese Werte beinahe beim Pd-Katalysator, beim Pt-Katalysator liegt HD-Max. jedoch viel tiefer.

Weitere charakteristische Unterschiede zeigen die beiden Katalysatorsuspensionen beim Zusatz von Elektrolyten, insbesondere beim Zusatz von Säuren und Basen:

Abb. 6 zeigt die Veränderung der Halbwertszeit des Deuteriumaustausches und das HD-Maximum für den Pd-Katalysator bei einer Verschiebung des  $p_H$ -Wertes durch verschiedene Basen, Säuren und Pufferlösungen. Man findet, daß die Halbwertszeit sowohl durch Erhöhung als auch durch Erniedrigung des  $p_H$ -Wertes vergrößert wird. Eine Ausnahme macht lediglich konzentrierte Essigsäure, die eine Verminderung der Halbwertszeit bewirkt. Bei der Auftragung gegen den  $p_H$ -Wert lassen sich die mit den verschiedenen Zusatzstoffen

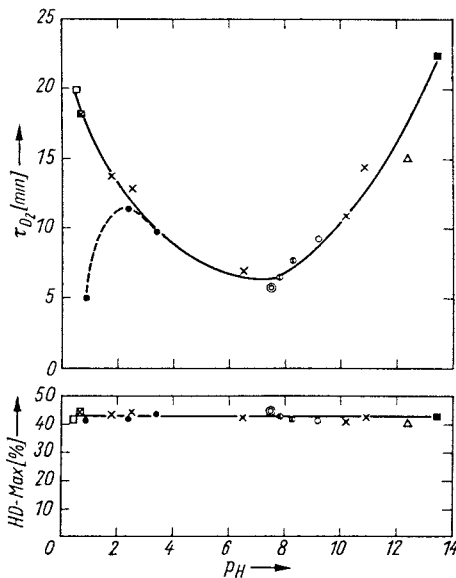


Abb. 6

$\tau_{D_2}$  und HD-Max. beim  $D_2$ -Austausch am Pd-Katalysator als Funktion des  $p_H$  (□ =  $H_2SO_4$ , ⊗ = HCl, • = Essigsäure, Δ =  $NH_3$ , ■ = NaOH, ⊙ =  $H_2O$ , ⊕ = NaCl, ○ =  $Na_2SO_4$ , × = Pufferlösungen aus Citrat-HCl, Citrat-NaOH, Glykokoll-NaOH). Messung bei einem  $D_2$ -Druck von 66 Torr

erzielten Halbwertszeiten, mit Ausnahme des Wertes für konzentrierte Essigsäure, innerhalb der Fehlergrenze durch eine gemeinsame Kurve darstellen. Das HD-Maximum wird beim Pd-Katalysator durch die Zusätze nicht meßbar beeinflusst. Die bei reinem Wasser beobachtete Druckabhängigkeit (Abb. 3) der Austauschhalbwertszeit wurde auch bei den Elektrolytzusätzen durch stichprobenartige Messungen gefunden.

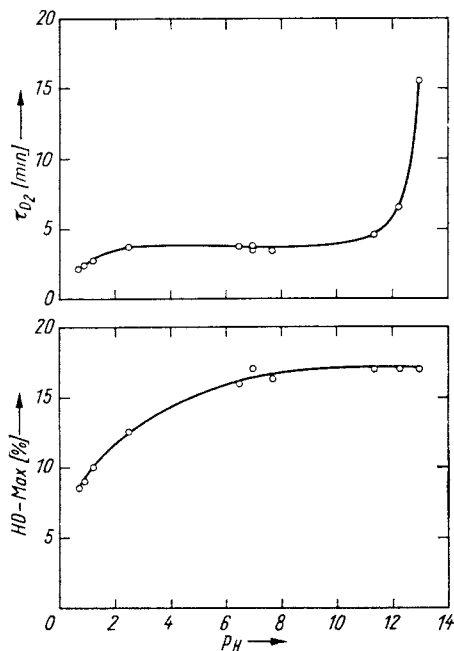


Abb. 7

$\tau_{D_2}$  und HD-Max. beim  $D_2$ -Austausch am Pt-Katalysator als Funktion des  $p_H$ , der durch verdünnte  $H_2SO_4$  bzw. NaOH eingestellt wurde. Messung bei einem  $D_2$ -Druck von 66 Torr

Im Fall des Pt-Katalysators beobachtet man beim Zusatz von Säuren und Basen nicht nur eine Veränderung der Halbwertszeit, sondern auch eine Veränderung des HD-Maximums. In Abb. 7 ist der Einfluß einer mit Natronlauge und Schwefelsäure, in Abb. 8 der Einfluß einer mit Ammoniak und Essigsäure bewirkten  $p_H$ -Verschiebung dargestellt. Die Halbwertszeit wird bei einer  $p_H$ -Erhöhung, ähnlich wie im Fall des Pd-Katalysators, vergrößert. Bei einer  $p_H$ -Erniedrigung wird sie vermindert, in Essigsäure allerdings erst nach Durchlaufen eines schwachen Maximums bei einem  $p_H$  von etwa 2,8. Das HD-Maximum fällt bei Verwendung von Natronlauge und Schwefelsäure als  $p_H$ -verschiebende Mittel (Abb. 7) monoton mit abnehmendem  $p_H$  ab. Bei Zusatz von Ammoniak und Essigsäure (Abb. 8) durchläuft es

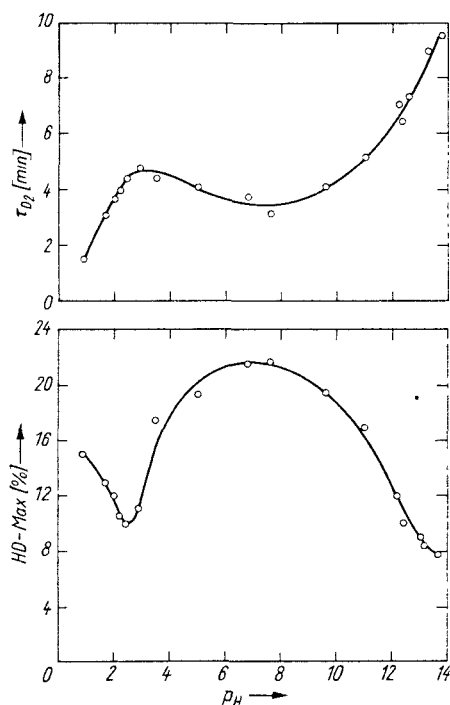


Abb. 8

$\tau_{D_2}$  und HD-Max. beim  $D_2$ -Austausch am Pt-Katalysator als Funktion des  $p_H$ , der durch Essigsäure bzw. Ammoniak eingestellt wurde. Messung bei einem  $D_2$ -Druck von 66 Torr

ein Maximum am Neutralpunkt und ein Minimum bei einem  $p_H$  von etwa 2,5. In Fällen mit niederem HD-Max. (< 10%) ist die Austauschhalbwertszeit druckunabhängig, sonst folgt sie etwa der bei reinem Wasser beobachteten Druckabhängigkeit.

Tabelle 1

Scheinbare Aktivierungsenergien (kcal/Mol) des  $D_2$ - $H_2O$ -Austausches, der  $p$ - $H_2$ -Umwandlung und der Knallgasverbrennung am Pd- und Pt-Katalysator (alle Werte  $\pm 0,5$  kcal/Mol)

	$D_2$ - $H_2O$	$p$ - $H_2$	$H_2$ - $O_2$
Pd	8,0	5,4	6,2
Pt	5,5*)	5,6	3,5

\*) Gemessen bei 67 Torr  $D_2$ , bei Drucken > 600 Torr werden höhere, mit dem  $p_H$  steigende Werte gefunden (bis 7,5 kcal/Mol). Alle anderen Werte sind druck- und  $p_H$ -unabhängig.

Die aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten berechneten scheinbaren Aktivierungsenergien des  $D_2$ - $H_2O$ -Austausches sind in der Tab. 1 gegeben.

#### b) para-Wasserstoffumwandlung

Die Halbwertszeiten der  $p$ - $H_2$ -Umwandlung  $\tau_{pH_2}$  sind sowohl am Pd- wie am Pt-Katalysator im Bereich von 150 bis 700 Torr vom Druck unabhängig. Die Umwandlung verläuft am in Wasser suspendierten Pd-Katalysator etwa zweimal schneller als am Pt-Katalysator unter gleichen Bedingungen.

Bei Zugabe von  $p_H$ -verschiebenden Elektrolyten zur Katalysatorsuspension verändert sich  $\tau_{pH_2}$  an beiden Katalysatoren in gleichem Maße wie  $\tau_{D_2}$ . Das Verhältnis der Halbwertszeiten  $\tau_{D_2}/\tau_{pH_2}$  ( $\tau_{D_2}$  gemessen bei 67 Torr) in Abhängigkeit vom  $p_H$  (eingestellt mit  $H_2SO_4$ , Puffern und NaOH) ist in Abb. 9 und 10 für

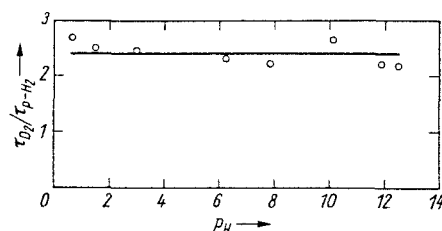


Abb. 9

Das Verhältnis  $\tau_{D_2}/\tau_{pH_2}$  am Pd-Katalysator in Abhängigkeit vom  $p_H$

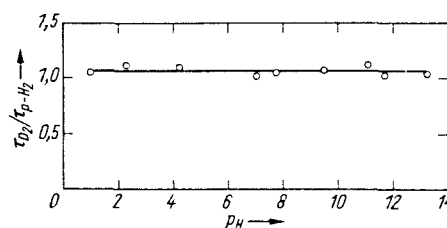


Abb. 10

Das Verhältnis  $\tau_{D_2}/\tau_{pH_2}$  am Pt-Katalysator in Abhängigkeit vom  $p_H$

den Pd- und den Pt-Katalysator dargestellt. Im ganzen  $p_H$ -Bereich verläuft demnach am Pd-Katalysator die  $p$ - $H_2$ -Umwandlung etwa 2,4mal schneller als der  $D_2$ -Austausch bei 67 Torr, während am Pt-Katalysator beide Reaktionen nahezu gleiche Geschwindigkeit haben.

Aktivierungsenergien siehe Tab. 1.

#### c) Knallgasverbrennung

Aus der anfangs erwähnten Tatsache, daß die logarithmische Auftragung des Knallgasdruckes gegen die Zeit sowohl beim Pt- wie beim Pd-Katalysator Geraden liefert, geht hervor, daß die Halbwertszeiten der Knallgasverbrennung  $\tau_{O_2}$  bei beiden Katalysatoren unabhängig vom Druck sind. Die Knallgasverbrennung verläuft am in Wasser suspendierten Pd-Katalysator etwa 1,5mal schneller als am Pt-Katalysator unter gleichen Bedingungen.

Beim Pd-Katalysator ändert sich  $\tau_{O_2}$  bei  $p_H$ -Veränderungen in gleicher Weise wie  $\tau_{D_2}$ , das Verhältnis der Halbwertszeiten  $\tau_{D_2}/\tau_{O_2}$  ( $\tau_{D_2}$  gemessen bei 67 Torr) ist unabhängig vom  $p_H$  etwa 2,2 (Abb. 11). Am Pt-

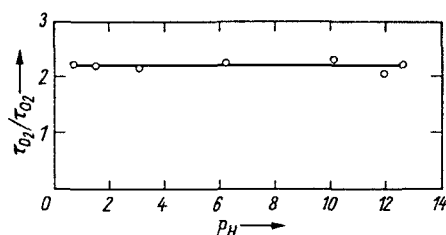


Abb. 11

Das Verhältnis  $\tau_{D_2}/\tau_{O_2}$  am Pd-Katalysator in Abhängigkeit vom  $p_H$

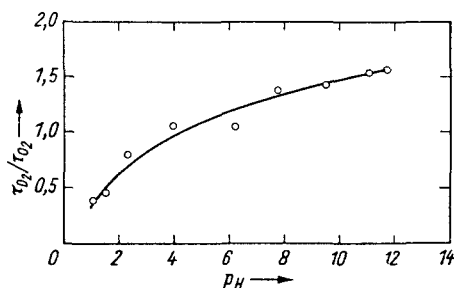


Abb. 12

Das Verhältnis  $\tau_{D_2}/\tau_{O_2}$  am Pt-Katalysator in Abhängigkeit vom  $p_H$

Katalysator zeigt  $\tau_{O_2}$  eine andere  $p_H$ -Abhängigkeit als  $\tau_{D_2}$ ;  $\tau_{O_2}$  läuft bei etwa  $p_H$  7 durch ein Minimum, während  $\tau_{D_2}$  mit steigendem  $p_H$  ansteigt. Das Verhältnis  $\tau_{D_2}/\tau_{O_2}$  ( $\tau_{D_2}$  gemessen bei 67 Torr) steigt von etwa 0,3 bis auf 1,6 mit  $p_H$ -Erhöhung an (Abb. 12; der  $p_H$  wurde eingestellt mit  $H_2SO_4$ , Puffern und NaOH).

Die Verbrennung von schwerem Knallgas ( $2D_2 + O_2$ ) verläuft an beiden Katalysatoren innerhalb der Fehlergrenze der Messung gleich schnell wie die von normalem Knallgas. Ein  $D_2$ -Austausch mit Wasser ist während der Knallgasverbrennung am Pd-Katalysator nicht zu beobachten. Am Pt-Katalysator verläuft er etwa halb so schnell wie beim Austausch mit reinem  $D_2$ .

Aktivierungsenergien siehe Tab. 1.

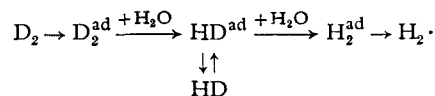
### Diskussion

Der katalytische Austausch von  $D_2$  mit  $H_2O$  kann unter den hier angewandten Versuchsbedingungen bei Vernachlässigung der Diffusionsvorgänge in der Gasphase und in der flüssigen Phase formal durch die folgenden Teilvorgänge dargestellt werden:

- a) Chemisorption des  $D_2$ .
- b) Austausch des chemisorbierten  $D_2$  mit  $H_2O$ .
- c) Desorption des entstandenen HD.

Das entstandene HD durchläuft die gleichen Reaktionsstufen, so daß bei einem großen Überschuß von leichtem Wasser der Austausch nach intermediärer Bildung von HD vollständig zum  $H_2$  führt. Die Rückreaktion ( $H_2 \rightarrow HD \rightarrow D_2$ ) ist bei einem großen Über-

schuß an leichtem Wasser nicht möglich. Die Reaktionsfolge läßt sich durch folgendes Schema wiedergeben:

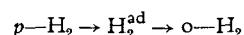


Dabei ist zunächst die Möglichkeit der Dissoziation des Wasserstoffs in die Atome nicht berücksichtigt.

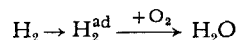
Wenn die Reaktion am Katalysator sehr schnell im Vergleich zur Desorption des Wasserstoffs ist, kann HD im Gasraum nicht beobachtet werden, da es nach seiner Bildung weiter austauscht, bevor es in die Gasphase entkommen kann. Entsprechend kann die Reaktion  $D_2 + H_2 \rightarrow 2HD$  bei langsamer Desorption nicht neben der Austauschreaktion zwischen  $D_2$  und  $H_2O$  ablaufen. Bei sehr schneller Desorption ist dagegen beim  $D_2$ - $H_2O$ -Austausch ein intermediärer HD-Gehalt der Gasphase von etwa 50% zu erwarten, und bei Zusatz von  $H_2$  kann  $D_2$  auch mit diesem reagieren und HD bilden.

Da bei den vorliegenden Untersuchungen der Katalysator in wäßrigen Lösungen suspendiert ist und damit keine Möglichkeit besteht, die Konzentration des Wassers zu variieren, kann über die Art der Teilnahme des Wassers am Austausch keine Aussage gemacht werden. Andererseits sollte es aber möglich sein, aus der Druckabhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit unter verschiedenen Versuchsbedingungen und durch Vergleich mit den Geschwindigkeiten der  $p$ - $H_2$ -Umwandlung und der Knallgasverbrennung Einzelheiten über die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte und damit über den Reaktionsmechanismus beim Isotopenaustausch zu erfahren.

Die Reaktionsfolge der para-Wasserstoffumwandlung wird durch Chemisorption und Desorption des Wasserstoffs



und die der Knallgasverbrennung durch Chemisorption des Wasserstoffs und dessen Reaktion mit  $O_2$



beschrieben\*).

Bei konstantem Gasdruck folgt der zeitliche Verlauf des Molenbruchs  $\gamma$  im Falle der  $p$ - $H_2$ -Umwandlung und bei einem großen Überschuß von Wasser auch im Falle der  $D_2$ - $H_2O$ -Austauschreaktion in ausreichender Annäherung dem Ansatz  $\frac{d\gamma}{dt} = -k\gamma$ . Die sich aus der Druckabhängigkeit des Proportionalitätsfaktors  $k$  ergebende Reaktionsordnung ist zunächst nicht voraussehen, da die Reaktionsgeschwindigkeit außer vom Bedeckungsgrad der Katalysatoroberfläche mit Wasserstoff von dem speziellen, durch das gegebene Schema nicht erfaßten Reaktionsmechanismus abhängt.

Bei den im Wasser suspendierten Katalysatoren dürfte wegen der sehr geringen Löslichkeit von Wasser-

\*) Ob durch den Katalysator neben dem Wasserstoff auch der Sauerstoff merklich aktiviert wird, kann hier nicht entschieden werden.



stoff in Wasser die Konzentration des auf dem Katalysator adsorbierten molekularen Wasserstoffs im interessierenden Bereich linear mit dem Druck steigen. Im Fall der Adsorption von atomarem Wasserstoff ist bei eingestelltem Dissoziationsgleichgewicht die Konzentration der Wasserstoffatome auf der Katalysatoroberfläche proportional  $\sqrt{p}$ .

Entsprechend den vorher gegebenen Schemata können die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte beim  $D_2$ - $H_2O$ -Austausch die Chemisorption des Wasserstoffs, sein Austausch mit Wasser oder seine Desorption sein, bei der  $p$ - $H_2$ -Umwandlung die Chemisorption oder Desorption des Wasserstoffs und bei der Knallgasverbrennung die Chemisorption des Wasserstoffs bzw. seine Reaktion mit Sauerstoff.

Wenn der Austausch durch die Chemisorption oder die Desorption des Wasserstoffs kontrolliert wird, dann ist die Austauschgeschwindigkeit druckproportional und die Austauschhalbwertszeit druckunabhängig. – Die Geschwindigkeit der Austauschreaktion auf dem Katalysator ist proportional der Konzentration des durch Chemisorption reaktionsfähig gemachten Wasserstoffs auf dem Katalysator. Wenn der Austausch durch die Reaktion von adsorbierten Wasserstoffmolekeln kontrolliert wird ( $D_2^{ad} + H_2O \rightarrow HD^{ad} + HDO$ ), ist die Austauschgeschwindigkeit proportional dem Wasserstoffdruck und die Halbwertszeit druckunabhängig; wenn er durch die Reaktion von Wasserstoffatomen kontrolliert wird ( $D + H_2O \rightarrow H + HDO$ ), ist die Austauschgeschwindigkeit und ebenso die Halbwertszeit proportional der Wurzel aus dem Wasserstoffdruck (aus  $p \frac{d\gamma}{dt} \sim \sqrt{p} \cdot \gamma$  folgt  $\tau \sim \sqrt{p}$ ).

Im Rahmen des allgemeinen Reaktionsschemas sind die experimentellen Ergebnisse (in Klammern) durch folgende Annahmen zu erklären.

#### Palladium

1. Alle untersuchten Reaktionen laufen an denselben Zentren des Katalysators ab, die durch  $H^+$ - und  $OH^-$ -Ionen teilweise blockiert werden (die Geschwindigkeit der drei untersuchten Reaktionen nehmen in gleicher Weise mit steigendem bzw. fallendem  $p_H$  ab: Abb. 6, 9 und 11). Durch die Blockierung werden die Reaktionsmechanismen als solche nicht geändert (die Aktivierungsenergien der Reaktionen sind nicht vom  $p_H$  abhängig; Tab. 1).

2. Die Geschwindigkeiten der  $p$ - $H_2$ -Umwandlung und der Knallgasverbrennung werden durch die Chemisorption des Wasserstoffs kontrolliert (unter gleichen Versuchsbedingungen haben beide Reaktionen gleiche Geschwindigkeiten: Abb. 9 und 11; die Geschwindigkeiten sind druckproportional).

3. Der Isotopenaustausch zwischen Wasser und Wasserstoff verläuft über Wasserstoffatome. Die Reaktion der Wasserstoffatome mit Wasser ist langsamer als die Chemisorption und Desorption des Wasserstoffs. (Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional zur Wurzel aus dem Wasserstoffdruck; das HD-Maximum ist mit 44% in der Größe des erwarteten Wertes; in Gegenwart von Sauerstoff kann der Isotopenaustausch wegen der schnellen Knallgasverbrennung nicht beobachtet werden; neben der Reaktion zwischen  $D_2$  und  $H_2O$  kann die Reaktion zwischen  $D_2$  und  $H_2$  ablaufen: Abb. 4.)

#### Platin

1. Im Gegensatz zum Palladium wird beim Platin der Isotopenaustausch zwischen Wasserstoff und Wasser durch wenigstens zwei Teilreaktionen kontrolliert, die in verschiedener Weise von den Versuchsbedingungen beeinflusst werden (HD-Max. und Aktivierungsenergie ändern sich mit dem  $p_H$  der Suspension und dem Wasserstoffdruck: Abb. 7, 8 und 3, Tab. 1). Bei niederem Wasserstoffdruck und vor allem bei niederem  $p_H$  (mit  $H_2SO_4$  eingestellt) wird die Austauschgeschwindigkeit im wesentlichen durch die Geschwindigkeit der Desorption des Wasserstoffs bestimmt (HD-Max. ist viel niedriger als 50%; die Reaktion zwischen  $D_2$  und  $H_2$  ist nicht neben der zwischen  $D_2$  und  $H_2O$  zu beobachten: Abb. 5). Mit steigendem Wasserstoffdruck nimmt die Austauschreaktion am Katalysator an der Geschwindigkeitskontrolle teil (HD-Max. steigt mit dem Druck: Abb. 3). Auch hier verläuft der Austausch über Wasserstoffatome ( $\tau_{D_2}$  steigt mit der Wurzel aus dem Wasserstoffdruck an: Abb. 3).

2. Die  $p$ - $H_2$ -Umwandlung wird ebenso wie die Isotopenaustauschreaktion bei niederen Drucken durch die Geschwindigkeit der Desorption des Wasserstoffs bestimmt (die Umwandlungsgeschwindigkeit ist druckproportional und bei niedrigen Wasserstoffdrucken immer gleich groß wie die Isotopenaustauschgeschwindigkeit: Abb. 10).

3. Die Geschwindigkeit der Knallgasverbrennung wird durch die Reaktion des chemisorbierten Wasserstoffs mit Sauerstoff oder dessen Chemisorption, aber nicht durch die Chemisorption des Wasserstoffs begrenzt. (In Gegenwart von Sauerstoff kann der Isotopenaustausch weiterhin ablaufen; verschiedene  $p_H$ -Abhängigkeit der Geschwindigkeiten der Knallgasverbrennung und des  $D_2$ -Austausches bzw. der  $p$ - $H_2$ -Umwandlung: Abb. 12).

Herrn Prof. Dr. E. W. Becker danken wir für viele Diskussionen und Anregungen sowie Fräulein J. Riemen-schneider für die Durchführung eines Teils der massenspektrometrischen Messungen.