

Institut für Physikalische Chemie
KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH
des Landes Nordrhein-Westfalen

Isotopenaustausch zwischen Wasserstoff
und flüssigem Ammoniak in Gegenwart
heterogener Katalysatoren

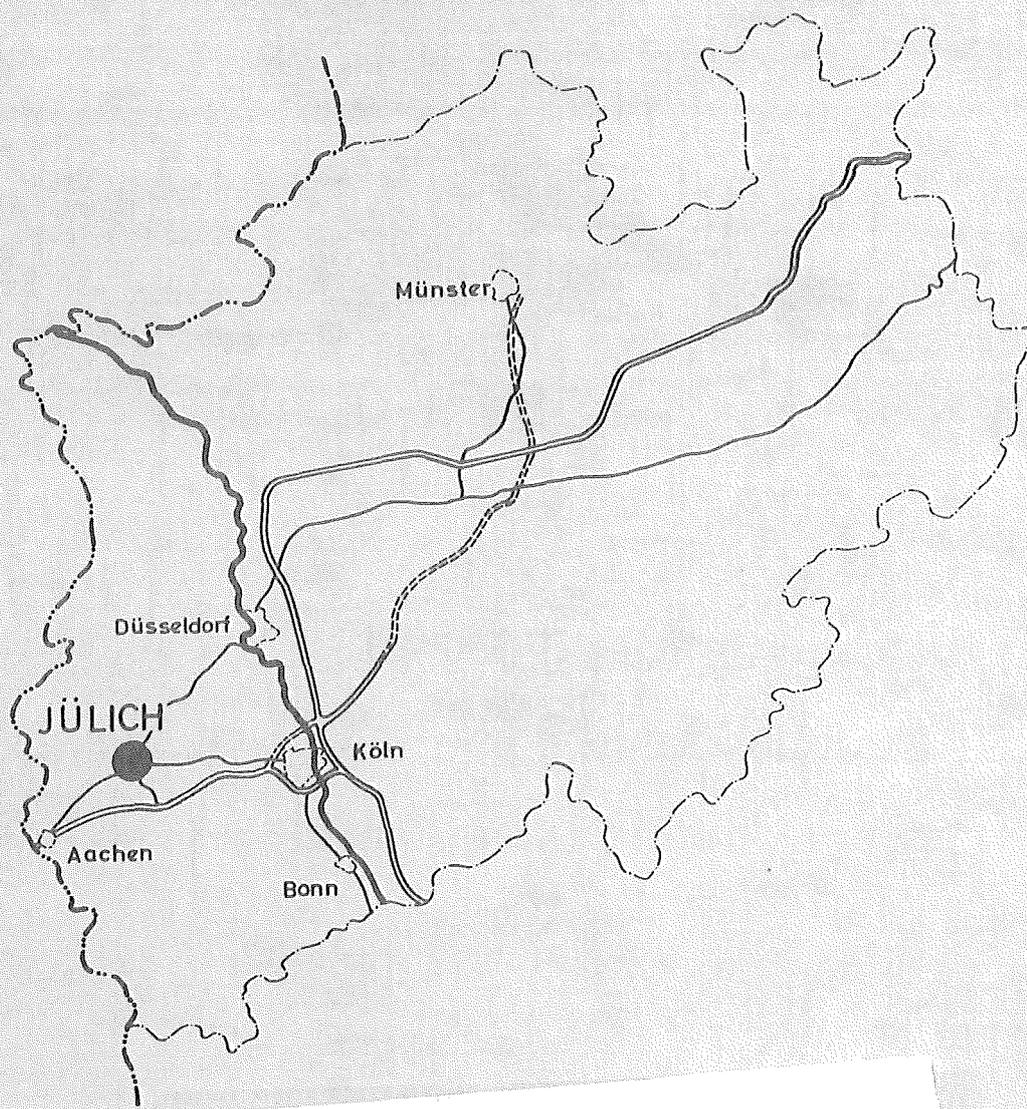
von

R. Haul und D. Blennemann

Jül - 31 - PC

Januar 1962

Als Manuskript gedruckt



Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 31

Institut für Physikalische Chemie Jül-31-PC

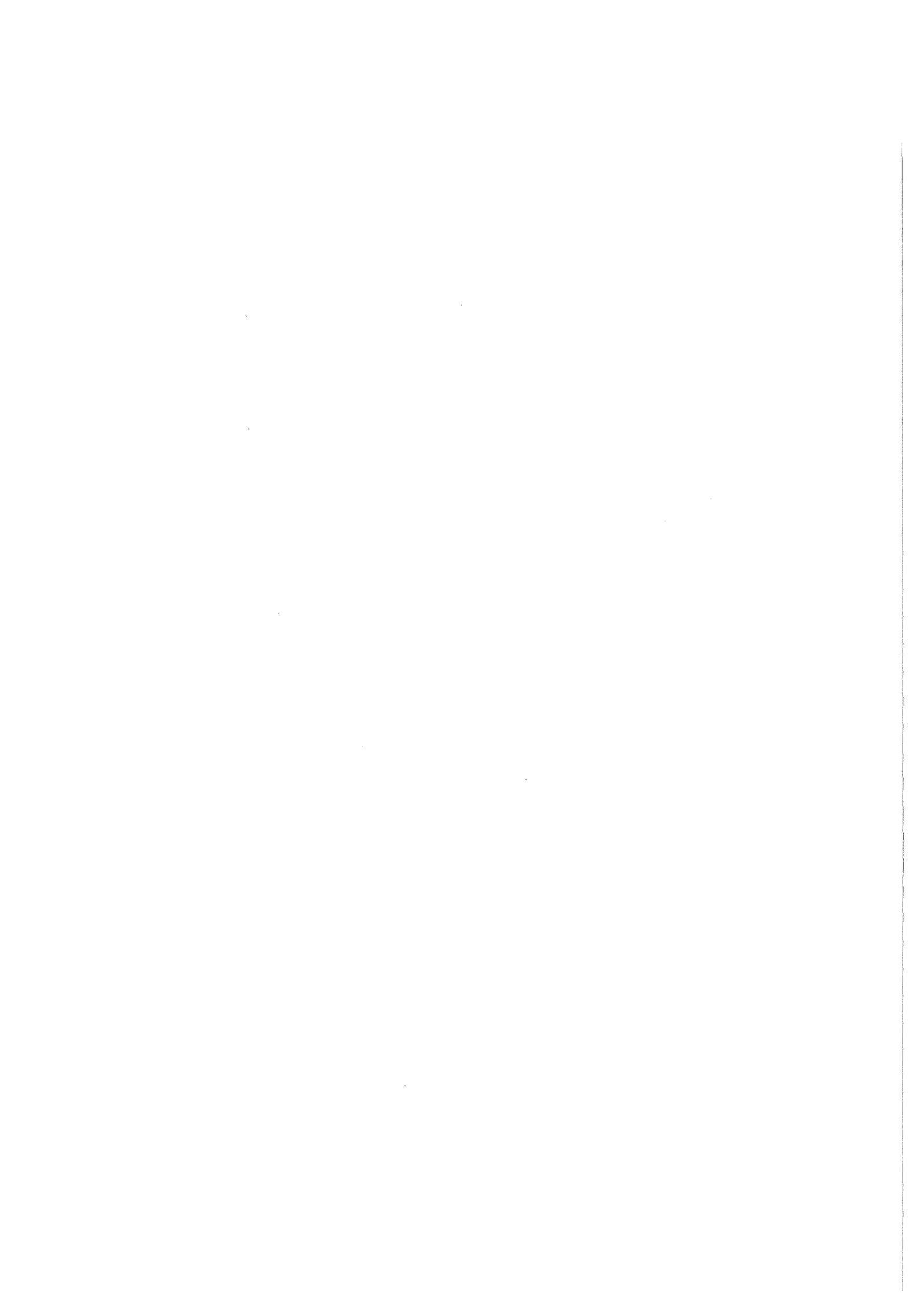
Dok.: CATALYSTS - ISOTOPIC EXCHANGE REACTIONS * DK 621.039.322

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich,
Jülich, Bundesrepublik Deutschland

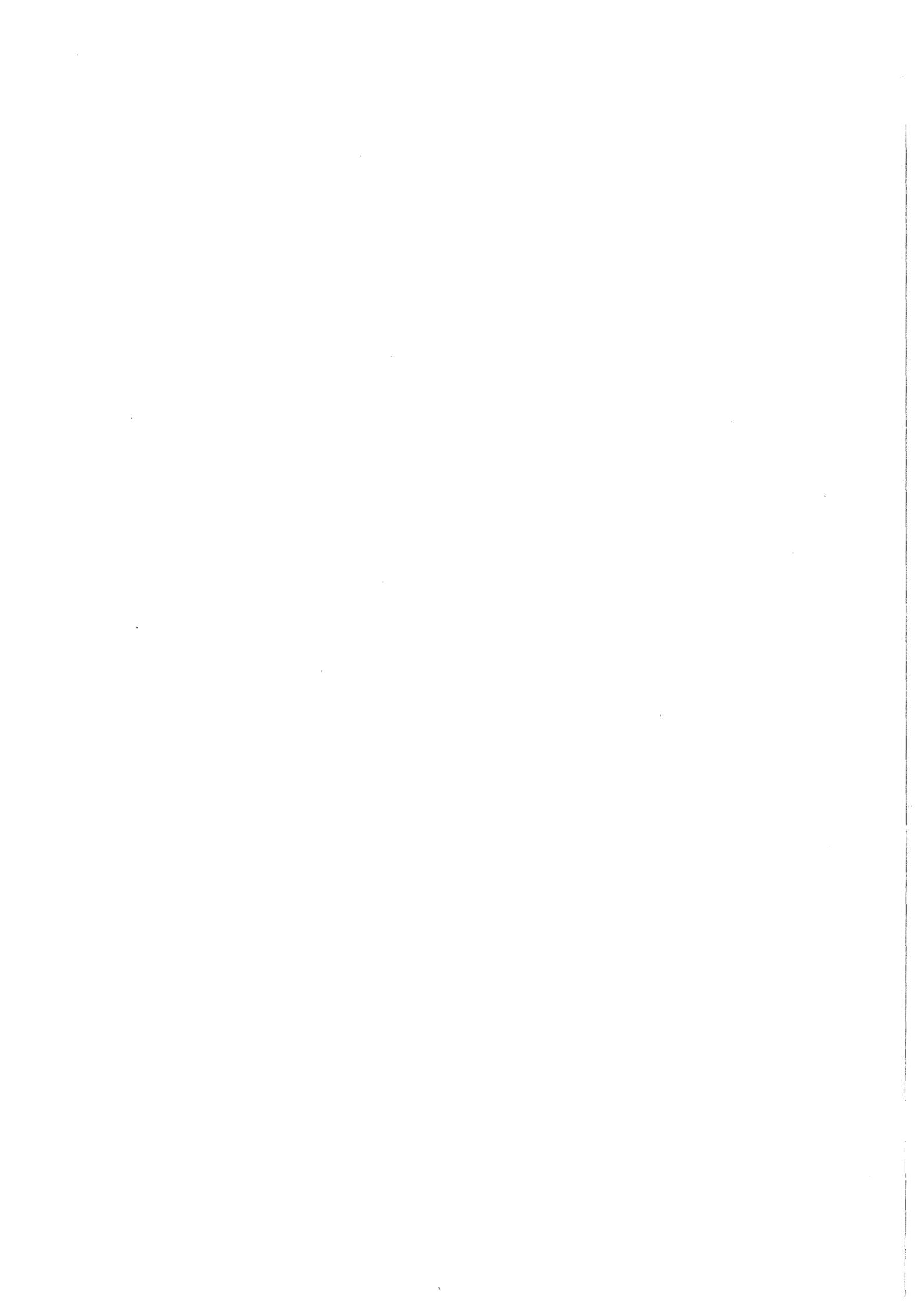
Isotopenaustausch zwischen Wasserstoff
und flüssigem Ammoniak in Gegenwart
heterogener Katalysatoren

von

R. Haul und D. Blennemann



Die vorliegende Untersuchung wurde in der Arbeits-
gruppe für Physikalische Chemie der KFA im Institut
für Physikalische Chemie der Universität Bonn,
Direktor Prof. Dr. W. Groth, ausgeführt.



INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
I. <u>Einleitung</u>	6
II. <u>NH₃/HD - Austauschreaktion in der Gasphase</u>	12
III. <u>Versuchsmethodik</u>	
1. Meßprinzip	17
2. Substanzen	
a) Ammoniak	17
b) Wasserstoff	18
c) Katalysatoren	19
d) Sonstige Substanzen	19
3. Durchführung der Versuche	
a) Beschreibung der Apparatur	19
b) Versuche bis zu 1,5 at Wasserstoff	23
c) Versuche im Hochdruckautoklaven	24
d) Aufarbeiten der Gasproben	25
e) Isotopenanalysen	25
IV. <u>Auswertung der Versuchsergebnisse</u>	26
V. <u>Kaliumamid als Katalysator</u>	
1. Einleitung	32
2. Beschreibung der Versuche	33
3. Ergebnisse der Versuche	
a) Temperaturabhängigkeit	34
b) Einfluß der Kaliumamid-Konzentration	37
c) Einfluß der Phasendurchmischung	38
d) Zur Diskussion des Mechanismus	39
VI. <u>Versuche mit verschiedenen Typen homogener Katalysatoren</u>	
1. Basen	41
2. Boranate	41
3. Lösliche Metallsalze	42
4. Diskussion	44

VII. <u>Versuche mit verschiedenen Typen</u> <u>heterogener Katalysatoren</u>	
1. Metallhydride bzw. hydridbildende Metalle	46
2. Metalle der 8. Gruppe des Periodischen Systems	
a) Raney-Metalle	49
b) Kieselsäure mit 10 % Nickel	51
c) Palladium/Kohle	51
d) Platin	53
VIII. <u>Versuche zur Kinetik der Katalyse an</u> <u>Platin/Kohle</u>	
1. Vorbehandlung des Katalysators	55
2. Temperaturabhängigkeit	55
3. Einfluß der Phasendurchmischung	58
4. Einfluß der Katalysatormenge	60
5. Abhängigkeit vom Wasserstoffdruck	62
6. Austauschversuche mit gasförmigem Ammoniak	63
7. Austauschversuche mit "angesäuertem" Ammoniak	67
8. Vergleichsversuche mit Wasser/Wasserstoff	68
IX. <u>Diskussion</u>	
1. Vergleich der verschiedenen Katalysatoren	72
2. Einfluß des Trägermaterials beim Platin- Katalysator	74
3. Vergleich der Reaktion in der Gas- und Flüssigkeitsphase	75
4. Zum Mechanismus der Austauschreaktion am Platin-Katalysator	
a) Geschwindigkeitsbestimmender Schritt	78
b) Adsorptionsverhalten von Ammoniak und Wasserstoff	79
c) Mögliche Reaktionstypen	80
d) Geschwindigkeitsgesetz	81
e) Mechanismus des Isotopenaustausches	84
X. <u>Zusammenfassung</u>	86
XI. <u>Literaturverzeichnis</u>	89

I. Einleitung

Nach der Entdeckung des Deuteriums im Jahre 1931 begannen in zahlreichen Laboratorien Untersuchungen über Isotopenaustauschreaktionen zwischen den verschiedensten wasserstoffhaltigen Verbindungen. Man stellte fest, daß einige Substanzen auch bei tiefen Temperaturen ihre Wasserstoffatome untereinander sehr schnell austauschen (z.B. flüssiges Wasser und Ammoniak), andere dagegen nur unmeßbar langsam. Hierzu gehört z.B. der Isotopenaustausch zwischen Wasser und Wasserstoff oder zwischen Ammoniak und Wasserstoff. Da diese Austauschreaktionen durch Katalysatoren beschleunigt werden können, interessierte z.B. das NH_3/H_2 -System wegen seiner nahen Beziehung zu der technisch sehr wichtigen katalytischen Ammoniaksynthese. So kommen bereits 1935 T a y l o r und J u n g e r s (Lit.1) auf Grund von Untersuchungen dieses H/D-Austausches an einem Eisen-Katalysator zu der heute auf anderen Wegen bestätigten Annahme (Lit.2), daß die Aktivierung des Stickstoffmoleküls der für die Ammoniaksynthese geschwindigkeitsbestimmende Vorgang ist.

Einen Anstoß zur systematischen Untersuchung der Katalyse der NH_3/H_2 -Isotopenaustauschreaktion gab der Vorschlag von U r e y (Lit.3), den großen Gleichgewichtstrennfaktor auch dieses Austausches zur technischen Anreicherung des Deuteriums und damit zur Gewinnung von schwerem Wasser auszunutzen. Das Interesse an der großtechnischen Herstellung von Schwerwasser entstand aus der Erfahrung, daß D_2O ein günstiger Moderator ist, der im Gegensatz zum leichten Wasser auch bei Natururan-Reaktoren verwendet werden kann (vgl. z.B. Lit.4). Zur technischen Anreicherung des Deuteriums, das in natürlichen Wasserstoffverbindungen nur zu etwa 0,015 Atom-% enthalten ist, kommen neben der Elektrolyse von Wasser und der Destillation von wasserstoffhaltigen Verbindungen vor allem chemische Austauschprozesse in Betracht. So ist in den USA zur Zeit der Isotopenaustausch zwischen Schwefelwasserstoff und Wasser (Lit.6) das wichtigste Verfahren zur Schwerwassergewinnung.

In Abb.1 sind die Gleichgewichtstrennfaktoren für den H/D-Austausch zwischen molekularem Wasserstoff und einigen flüchtigen Hydriden als Funktion der Ordnungszahl des Zentralatoms des jeweiligen Hydrids dargestellt.

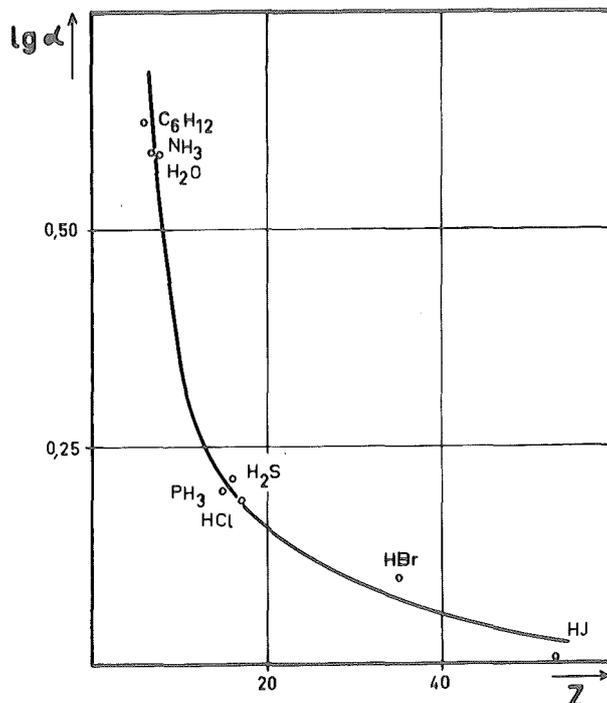


Abb. 1

Gleichgewichtstrennfaktoren α für den H/D-Isotopenaustausch zwischen Wasserstoff und einigen Hydriden (25° C) (Lit. 5, 7, 14)

Der Trennfaktor ist nach der üblichen Definition der Quotient der Deuteriumgehalte des austauschfähigen Wasserstoffs in dem Hydrid S und dem molekularen Wasserstoff W:

$$\alpha_{S/W} = \frac{(D/H)_S}{(D/H)_W} \quad (1)$$

Die logarithmische Auftragung in Abb.1 gestattet einen einfachen Vergleich des beim Isotopenaustausch zwischen zwei beliebigen Hydriden zu erwartenden Trennfaktors, den der Abstand in Richtung der Ordinate zwischen zwei der eingetragenen Substanzen unmittelbar angibt:

$$\lg \alpha_{S_1/S_2} = \lg \alpha_{S_1/W} - \lg \alpha_{S_2/W} \quad (2)$$

Man entnimmt anschaulich dieser Darstellung, daß ein hoher Trennfaktor vor allem beim Isotopenaustausch zwischen molekularem Wasserstoff und Hydriden der ersten Periode des Periodischen Systems erzielt wird.

Einer technischen Ausnutzung dieses maximalen Effektes steht der große Nachteil gegenüber, daß sich ein hoher Trennfaktor wegen der negativen Temperaturabhängigkeit (Abb.2) nur bei relativ tiefen Temperaturen einstellt. Die Aktivierungsenergien der Austauschreaktionen unter Beteiligung von molekularem Wasserstoff sind jedoch so groß, daß diese Reaktionen im Bereich niedriger Temperaturen nur an Katalysatoren mit meßbarer Geschwindigkeit ablaufen.

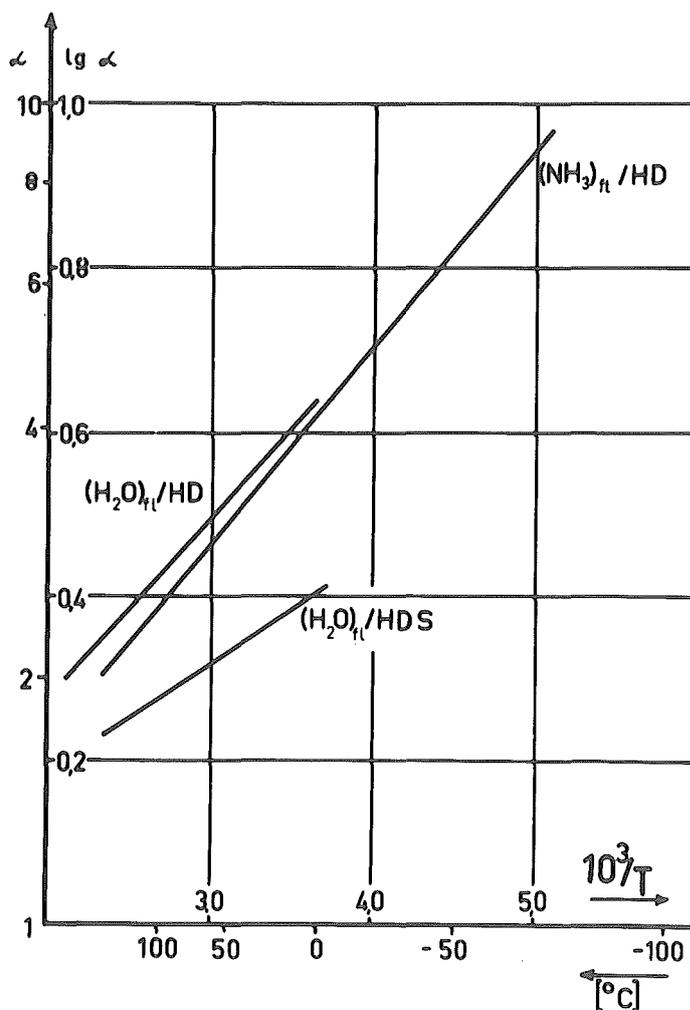


Abb.2

Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtstrennfaktors α (Lit.10,14)

Für den Isotopenaustausch zwischen Wasserstoff und Wasserdampf wurden bereits in den Jahren 1942/44 in den USA technisch verwendbare Katalysatoren auf Edelmetall- bzw. Ni-Cr₂O₃- Basis entwickelt, die z.B. in Trail (Kanada) bei einer Schwerwasser-Produktion nach diesem Austauschverfahren eingesetzt wurden. Wegen der hohen Stoffströme, die bei der geringen Konzentration von Deuterium in natürlichen Wasserstoffverbindungen in den ersten Trennstufen auftreten, ist aber eine Gaskatalyse mit wirtschaftlichen Nachteilen verbunden. Das war einer der Gründe dafür, daß die USA dem ohne Katalysator arbeitenden Schwefelwasserstoff/Wasser-Austausch den Vorzug gaben, obwohl durch den kleineren Trennfaktor und vor allem durch die auftretenden Korrosionsprobleme dieses Verfahren beachtliche Nachteile zeigt.

In den letzten Jahren beschäftigten sich einige Arbeitsgruppen erneut mit dem bereits 1942 von J o r i s (Lit.8) bearbeiteten katalytischen Austausch zwischen Wasserstoff und flüssigem Wasser in Gegenwart heterogener Katalysatoren. B e c k e r (Lit.11) schlug eine Deuteriumanreicherung durch einen Isotopenaustausch zwischen einer wäßrigen Katalysator-Suspension und Wasserstoff unter hohem Druck vor. Dabei ist der Kontakt nicht räumlich fixiert, sondern wird fein verteilt mit der Flüssigkeit umgepumpt. Aus Versuchen mit einem suspendierten Platin/Aktivkohle-Katalysator wird berechnet, daß dieses Verfahren mit dem H₂S/H₂O - Austausch wirtschaftlich konkurrieren kann. Das gilt vor allem dann, wenn die Schwerwasser-Gewinnung als Nebenproduktverfahren an eine wasserstoffverarbeitende Industrie angekoppelt wird. M o n t a r n a l, B a l a c e a n u und D i r i a n (Lit.9) untersuchten im einzelnen die Kinetik des Isotopenaustausches im System H₂O/H₂ an einem im Wasser aufgeschlämmten Platin/Träger-Katalysator. R o t h, S t o u l s D i r i a n, L a z a r d und N i e f (Lit.10) stellten fest, daß der wirksamste Katalysator für diesen Austauschprozeß kolloidales Platin ist, das aber für eine technische Anwendung durch Platin auf Trägermaterial oder Chrom-Nickel-Kontakte ersetzt werden muß. Nach der Ansicht dieser Autoren hängt die Beurteilung einer wirtschaftlichen Verwendung dieses Verfahrens im wesentlichen von den Kosten für den Katalysator und seine

Regenerierung ab.

Für die H/D-Austauschreaktion zwischen Wasserstoff und gasförmigem Ammoniak (Lit.12) sind zahlreiche heterogene Katalysatoren erprobt worden (vgl.S.12). Keiner von diesen zeigte aber eine so ausreichende Wirksamkeit, daß dieser Isotopenaustausch trotz seines günstigen Trennfaktors als wirtschaftliches Schwerwasser-Verfahren verwendet werden konnte.

Im Jahre 1950 entdeckten C l a e y s, D a y t o n und W i l m a r t h (Lit.13) bei einer Untersuchung über o-, p-Wasserstoffumwandlungen, daß gelöstes Kaliumamid ein außerordentlich wirksamer Katalysator für den Isotopenaustausch zwischen molekularem Wasserstoff und flüssigem Ammoniak ist. Dieses Austauschverfahren ist für eine Deuteriumanreicherung besonders interessant, da wegen des niedrigen Erstarrungspunktes von Ammoniak (-78° C) bei so tiefen Temperaturen gearbeitet werden kann, daß besonders hohe Trennfaktoren erzielt werden. Beispielsweise beträgt der Gleichgewichtstrennfaktor für NH_3/HD bei -70° C $\alpha = 8,5$, während für die beim $\text{H}_2\text{O}/\text{HD}$ -Verfahren vorgeschlagene kalte Trennstufe von 40° C (Lit.11) nur $\alpha = 3,4$ ist. B i g e l e i s e n (Lit.14), R o t h und Mitarbeiter (Lit.10) und H a u l, I h l e und S c h i e r h o l z (Lit.15) haben die KNH_2 - Katalyse im Hinblick auf ein mögliches Schwerwasser-Verfahren eingehend untersucht. Die Firma John Brown Constructors Ltd., England, hat eine Schwerwasser-Anlage, die in den ersten Trennstufen nach dem Kaliumamid-Verfahren arbeitet, geplant (Lit.66) und in Prospekten bekannt gemacht. Bisher liegen jedoch noch keine Veröffentlichungen über Erfahrungen in einer Versuchsanlage vor.

Die Verwendung von Kaliumamid in einer technischen Anlage bringt allerdings einige Schwierigkeiten mit sich. Die Substanz, die aus Kalium und Ammoniak hergestellt und unter Luftausschluß in die Apparatur gebracht werden muss, ist wegen des hohen Kaliumpreises verhältnismäßig teuer und wird im Laufe der Zeit durch Verunreinigungen der Reaktionspartner (Spuren von Wasser o.dgl.) verbraucht. Die Handhabung von Kaliumamid ist nicht

ungefährlich (Lit.16), da es mit seinen vor allem durch Oxydation entstandenen Zersetzungsprodukten explosionsartig abreagieren kann. Es wird daher eine äußerste Reinheit des zur Deuterium-einspeisung dienenden Wasserstoffs verlangt, da sich bei einer im Kreislauf dem Speisegas entgegengeführten Kaliumamid-Lösung Fremdstoffe schnell anreichern. Die Neigung des verunreinigten Kaliumamids zum Entflammen oder Explodieren ist besonders bedenklich, da in der gleichen Anlage große Wasserstoffmengen unter hohem Druck stehen. Es interessierte daher eine Untersuchung, ob nicht andere Substanzen mit günstigeren Eigenschaften in der technischen Anwendung ebenfalls den Austausch im flüssigen Ammoniak katalysieren.

Es war bekannt, daß M i t a n i (Lit.17) im Jahre 1939 in einem orientierenden Versuch einen Isotopenaustausch zwischen flüssigem Ammoniak und Wasserstoff in Gegenwart von Platinmohr nachgewiesen hat. Andererseits berichtete B i g e l e i s e n (Lit.18), daß Platin/Aktivkohle als Katalysator für diesen Deuteriumaustausch unwirksam sei. In der vorliegenden Arbeit soll geprüft werden, welche Typen von Katalysatoren außer Kaliumamid den Isotopenaustausch zwischen Wasserstoff und flüssigem Ammoniak beschleunigen. Diese Austauschreaktion, deren Katalyse in der Gasphase an Metallen bekannt ist, soll bei einer kontinuierlichen Erhöhung des Ammoniakdrucks bis zur Kondensation verfolgt werden, um so den Ablauf der Reaktion zwischen gasförmigen Partnern mit dem in der Flüssigkeit zu vergleichen. Es ist das Ziel, die Kinetik des heterogen-katalysierten Austausches im flüssigen Ammoniak zu untersuchen und den Erfahrungen mit dem Kaliumamid-System gegenüberzustellen.

II. NH₃/HD-Austauschreaktion in der Gasphase

Der Isotopenaustausch zwischen Wasserstoff und gasförmigem Ammoniak ist von einer Reihe von Autoren ausführlich untersucht worden. In Tab.1 wird eine Übersicht über die wichtigsten Arbeiten gegeben, in denen die Reaktion an Metallen katalysiert wurde.

Die Veröffentlichungen über Austauschversuche mit Ammoniak und Wasserstoff in Gasentladungen (Lit.19) und mit photochemisch oder durch α -Strahlen erzeugten Radikalen (Lit.20) wurden nicht aufgenommen. Ebenso interessieren die Arbeiten von W i r t z über die experimentelle Bestimmung des Gleichgewichts-Trennfaktors (Lit.21) oder die Untersuchung des Verhaltens von Ammoniak und Deuterium bei Temperaturen von etwa 700° C ohne Katalysator (Lit.22) nicht im Zusammenhang mit der Kinetik der Katalyse des H/D-Austausches. Außerhalb der Tabelle verdienen noch einige Arbeiten japanischer Autoren Beachtung, so z.B. die Untersuchungen von H o r i u t i und S u z u k i (Lit.23), die beim Austausch zwischen H₂ und ND₃ an einem getemperten Nickeldraht bei Zimmertemperatur die Chemisorption von Wasserstoff als geschwindigkeitsbegrenzenden Schritt nachwiesen und von K a n e k o, der die Austauschreaktion an Platin- (Lit.24) und Nickel-Selen-Kontakten (Lit.25) untersuchte.

Man kann feststellen, daß die von W e b e r und L a i d l e r am Ammoniaksynthese-Kontakt für die Abhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit von den Partialdrucken gefundene Gleichung

$$v = \frac{k \cdot p_{\text{NH}_3} \cdot p_{\text{D}_2}^{1/2}}{(1 + a p_{\text{NH}_3})^2}$$

bei kritischer Betrachtung mit dem gesamten vorliegenden experimentellen Material an allen Metallen vereinbar ist, wenn die Konstanten k und a geeignet gewählt werden.

K e m b a l l (Lit.33) fand bei seinen Experimenten an aufgedampften Filmen einer Reihe von Metallen eine überraschend gute qualitative Ubereinstimmung der Ergebnisse. Er beobachtete beim Austausch von D_2 und NH_3 , daß das Verhältnis der Konzentrationen der in der Reaktion gebildeten Moleküle NH_3 , NH_2D , NHD_2 und ND_3 für alle Metalle gleich ist und der jeweiligen Gleichgewichtskonzentration entspricht. Hiervon ausgehend leitet der Autor ein für alle untersuchten Metalle nur durch die Aktivierungsenergie unterschiedenes Geschwindigkeitsgesetz ab, dessen experimentelle Bestätigung vor allem drei seiner Annahmen verifiziert: a) Bei der Reaktion eines Moleküls an der Oberfläche tauscht nur eines der Wasserstoffatome aus. b) Die a-priori-Wahrscheinlichkeiten für den Austausch eines H-Atoms sowie D-Atoms sind gleich. c) Die Wahrscheinlichkeit für die Reaktion eines D-Atoms an der Oberfläche ist dem Molenbruch des Deuteriums im Wasserstoff der Gasphase proportional.

M i y a h a r a (Lit.35) analysiert eingehend die Kemball'schen Ergebnisse und kommt zu dem Schluß, daß die Geschwindigkeit des Austausches durch die Aufspaltung des Wasserstoffmoleküls an der Oberfläche begrenzt wird.

Tabelle 1

H/D-Austausch zwischen Wasserstoff und gasförmigem Ammoniak

Katalysator	Temperatur [° C]	Druckbereich [Torr]	Austausch- geschwindigkeit	Akt.- Energie [kcal/Mol]	Bemerkungen	Literatur
	ca. 20	NH ₃ : 200 D ₂ : 250			in abgeschmolze- nen Quarzampullen in 72 Std. etwa 25 % des Ammoniaks deuteriert	Taylor u. Jungers 1935 (Lit.1)
Ammoniak- Katalysator (Fe-Al ₂ O ₃ - K ₂ O)	122-164	NH ₃ : 100-650 D ₂ : 40-500	$v = \frac{k \cdot p_{\text{NH}_3} \cdot p_{\text{D}_2}^{1/2}}{(1+a \cdot p_{\text{NH}_3})^2}$	13		Weber u. Laidler 1951 (Lit.26)
	59-193	ND ₃ : 183 H ₂ : 100		9		Enomoto 1952 (Lit.27)
	115-150	NH ₃ : 30-300 D ₂ : 30-100	$v = \frac{k \cdot p_{\text{D}_2}^{1/2}}{(1+a \cdot p_{\text{NH}_3})}$	14	Aktivierungs- energie und a hängt vom Zusatz von K ₂ O (und CaO) ab.	Uchida 1956 (Lit.28)

Fortsetzung Tab. 1

Eisen-Pulver	210-319	NH ₃ : 20-180 D ₂ : 25-220	$v = k \cdot p_{D_2}^{1/2} \cdot p_{NH_3}^0$ (bei höheren Drucken proportional p_{D_2})	18	Gutmann 1953 (Lit.29)
Eisen-Film	160-230	NH ₃ : 15-340 D ₂ : 15- 85	$v = k \cdot p_{D_2}^{1/2} \cdot p_{NH_3}^0$	15	Farkas 1936 (Lit.30)
Eisen-Film (gesintert)	bei 300	NH ₃ : 20-120 D ₂ : 20-200	fällt mit steigendem p_{NH_3} und ist proportional p_{D_2} (besser: $p_{D_2}^{1/2}$)	20	Singleton, Roberts u. Winter 1951 (Lit.31)
Wolfram-Film (gesintert)	bei 400	NH ₃ : 20-150 D ₂ : 20-150	$v = k \cdot p_{D_2}^{1/2} \cdot p_{NH_3}^0$	16	
Nickel-Film (gesintert)	263-298	NH ₃ : 20-150 D ₂ : 20-170	$v = k \cdot p_{D_2}^{1/2} \cdot p_{NH_3}^0$ (?)	15	
Nickel-Film	33-115	NH ₃ : 1,6-13 D ₂ :	$v = k \cdot p_{D_2}^{1/2} \cdot p_{NH_3}^a$	9	a ist etwa 1/2 Kemball 1951 (Lit.32)

Fortsetzung Seite 16

Fortsetzung Tab. 1

Kupfer-Film	150-250	NH ₃ : 6 D ₂ : 6	13,4	Kemball 1952 (Lit.33)
Platin-Film	-70-0		5,2	
Rhodium-Film	-20-+50		6,7	
Palladium-Film	0-50		8,5	
Nickel-Film	20-110		9,3	
Wolfram-Film	120-250		9,2	
Eisen-Film	110-180		12,5	
Silber-Film	230-330		14,1	
Platin-Mohr	-21-+50	NH ₃ :80 Torr - 2 at D ₂ :84-250	qualitativ: mit steigendem p _{NH₃} langsamere Reaktion	Mitani 1939 (Lit.17)
Rhenium-Pulver	0-100	Gesamtdruck: 160	Kinetik ähnlich wie an Eisen	Mc Geer u. Taylor 1951 (Lit.34)

III. Versuchsmethodik

1. Meßprinzip

Die Geschwindigkeit des Isotopenaustausches zwischen Wasserstoff und flüssigem Ammoniak sollte in Gegenwart verschiedener Katalysatoren untersucht werden. Hierzu wurde in einem Autoklaven flüssiges Ammoniak, in dem der zu untersuchende Katalysator gelöst bzw. suspendiert war, mit dem an Deuterium angereicherten Wasserstoff durch starke Rührung in Kontakt gebracht. In bestimmten zeitlichen Abständen wurden aus der Gasphase Proben entnommen und durch Ausfrieren des Ammoniaks mit flüssiger Luft in ihre beiden Bestandteile zerlegt. Aus der massenspektrometrisch gemessenen Abnahme des Deuteriumgehaltes im Wasserstoff und seinem Anstieg im Ammoniak konnte die Reaktionsgeschwindigkeit ermittelt werden.

2. Substanzen

a) Ammoniak

Für die Versuche wurde ein sehr reines Ammoniak der Union Rheinische Braunkohlen-Kraftstoff-AG., Wesseling, verwendet. Spuren von Verunreinigungen (<0,1 %) wurden auf folgende Weise entfernt: Das Gas wurde wiederholt mit flüssiger Luft in einem Kühlfinger eingefroren und Reste an Permanentgas konnten abgepumpt werden. Dann wurde das Ammoniak in ein Metallgefäß destilliert, in dem sich aus Kalium und Ammoniak frisch hergestelltes Kaliumamid befand. Spuren von Wasser, Schwefelwasserstoff und ähnlichen Substanzen reagieren dabei nach dem Auftauen ab, z.B.



Das Ammoniak wurde als gesättigte Kaliumamidlösung bei Zimmertemperatur aufbewahrt, sodaß durch den stets vorhandenen Überdruck keine Fremdgase eindringen konnten.

b) Wasserstoff

Um die Änderung der Isotopenzusammensetzung massenspektrometrisch gut messen zu können, wurde der Wasserstoff auf etwa das Zehnfache seines natürlichen Deuteriumgehaltes angereichert. Hierzu wurde eine Mischung von reinem D_2O und destilliertem Wasser an einer dünnen Aluminium-Folie in Gegenwart von KOH und einigen Tropfen Quecksilber unter sauberen Hochvakuumbedingungen in einem 2-Ltr.-Metallgefäß zersetzt. Sobald der Druck in diesem Reaktor auf etwa 10-15 at angestiegen war, wurde zur Kondensation des Wasserdampfes mit flüssiger Luft gekühlt und der entstandene Wasserstoff in eine hochevakuierte und ausgeheizte 5-Ltr.-Stahlbombe expandiert. Durch Erwärmen des Metallgefäßes wurde die Reaktion erneut in Gang gebracht und der Vorgang so oft wiederholt, bis das gesamte Wasser mit dem im Überschuß eingesetzten Aluminium abreagiert hatte. Dieser Wasserstoff in der Stahlbombe mit einem Deuteriumgehalt von etwa 2 - 3 % wurde mit Elektrolytwasserstoff auf 200 at verdünnt, der über einen hochaktiven Kupfer-Katalysator (BASF) zur Abtrennung von Spuren an Sauerstoff u.a. geleitet wurde. Durch diese Darstellungsweise des angereicherten Wasserstoffs wurde vermieden, daß hohe Konzentrationen von D_2 auftreten, die sich bei Zimmertemperatur bekanntlich ohne Katalysator mit H_2 nicht zu HD umsetzen. Es vereinfacht die Messung des Isotopengehaltes und die Auswertung der Versuche außerordentlich, wenn man im Wasserstoff nur die Moleküle H_2 und HD zu betrachten hat und D_2 innerhalb der üblichen Genauigkeiten vernachlässigen kann.

Für die Hochdruckversuche konnte der Wasserstoff über eine mit Methanol/Trockeneis gekühlte Metallschlange unmittelbar in den Autoklaven eingelassen werden. Für die Niederdruckversuche und vor allem die Versuche in der Gasphase war eine weitere Reinigung über Uranhydrid nachgeschaltet. Hierzu wurden in einem waagrecht angeordneten Quarzrohr von etwa 20 cm Länge und 2 cm Durchmesser, das von außen elektrisch beheizt werden konnte, 30 g Uranspäne durch mehrfaches Aufheizen und Abkühlen in einer Wasserstoffatmosphäre zu aktivem und staubfeinem Pulver zersetzt. Dieses fein verteilte Metall nimmt bei Zimmertemperatur

bis zur Grenzzusammensetzung UH_3 Wasserstoff auf (Lit.67) und die Fremdgase können durch Hochevakuieren des Hydrids vollständig abgepumpt werden. Beim Aufheizen stellt sich der zugehörige Partialdruck über dem Hydrid ein, während Sauerstoff und Stickstoff als Oxyd bzw. Nitrid zurückbleiben. Es kann durch Wahl der Ofentemperatur jeder beliebige Wasserstoffdruck in dem mit dem Uranhydrid verbundenen Reaktionsgefäß vorgegeben werden, so z.B. 425°C für 1 at H_2 . Beim Abkühlen "saugt" das Uran den Wasserstoff aus dem Leitungssystem ohne weiteres wieder auf, sodaß das Uran gleichzeitig als Quelle für extrem reinen Wasserstoff und als "Pumpe" und "Vorratsgefäß" benutzt werden kann.

c) Katalysatoren

Herstellungsweise und Art der Katalysatoren werden ausführlich an der Stelle beschrieben, an der über die Versuche im einzelnen berichtet wird.

d) Sonstige Substanzen

Das für die Vergleichsversuche benutzte Wasser war in einer Quarzapparatur destilliert. Für das schwere Wasser stand 99,78 %-iges D_2O ($d_4^{20} = 1,10514$) der Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselhab, Norwegen, zur Verfügung. Alle übrigen Reagenzien waren handelsübliche Produkte mit dem Reinheitsgrad "p.a."

3. Durchführung der Versuche

a) Beschreibung der Apparatur

Die Hochvakuumapparatur, die in Abb.3 schematisch dargestellt ist, diente (1) zur Herstellung und Aufbewahrung der Ausgangssubstanzen, (2) zur Füllung der Reaktionsgefäße und der Messung der Substanzmengen, (3) zur Probennahme aus den Reaktionsgefäßen, (4) zur Trennung der Proben in Ammoniak und Wasserstoff und (5) zur Zersetzung des Ammoniaks in Wasserstoff und Stickstoff. Das Vakuum in der Glas- und Metallapparatur war besser als 10^{-5} mm Hg.

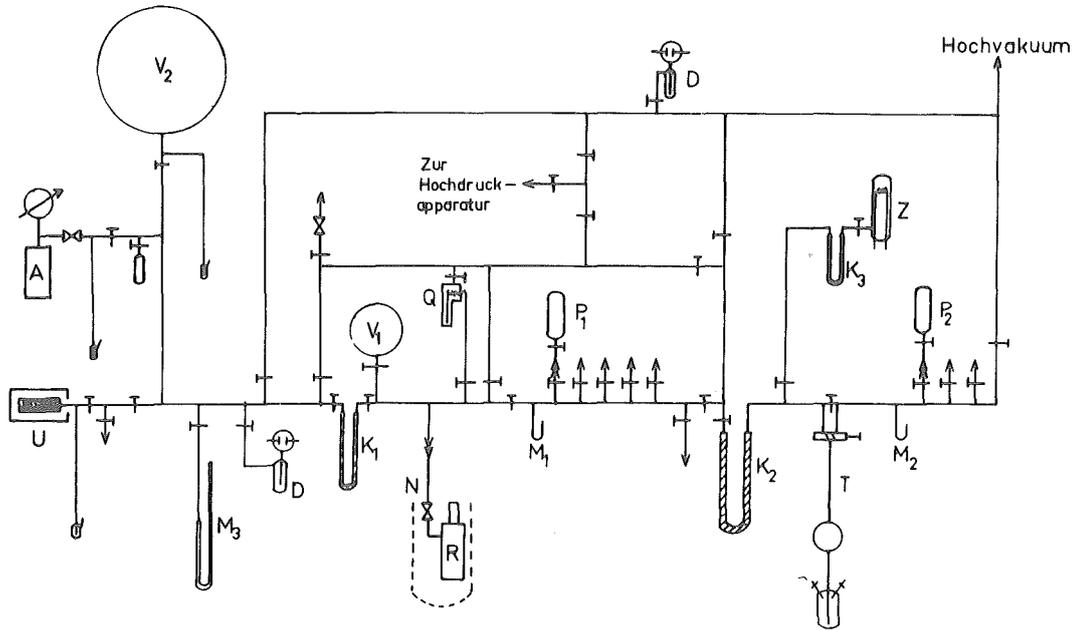


Abb. 3

Hochvakuum-Apparatur

- A 150-cm³ - Vorratsgefäß für fl. Ammoniak
- U Quarzrohr mit Uranhydrid
- V Glaskolben
- M Quecksilber-Manometer
- D Druckmeßgerät nach Penning (bis 10^{-5} Torr)
- K Kühlfallen
- Q Quarzspiralmannometer
- R Autoklav
- N Nadelventil
- P Probegefäß
- T Töplerpumpe
- Z Glaskolben mit eingeschmolzener Wolfram-Wendel
(zur NH_3 - Zersetzung)

Für die Versuche bei Drucken bis zu 15 at wurden zwei 150-cm³-Autoklaven (Abb.4) aus V2A in der Werkstatt des Institutes gebaut, während für die Hochdruck-Experimente ein Autoklav der Firma Andreas Hofer, Mülheim/Ruhr für Betriebsdrucke bis zu 200 at zur Verfügung stand. Dieser Hochdruck-Autoklav hatte bei einem Innendurchmesser von 35 mm ein Volumen von 125 cm³.

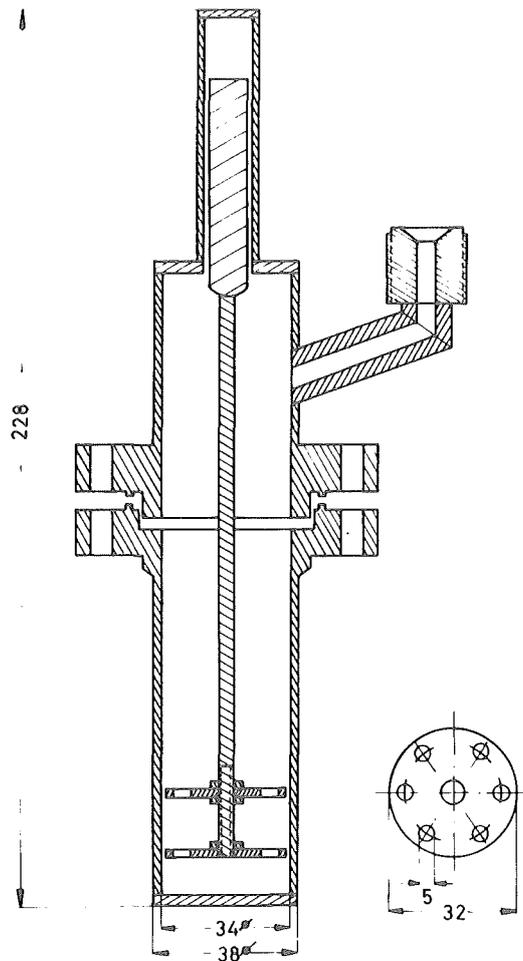


Abb. 4

Autoklav für Betriebsdrucke
bis zu 15 at

Die intensive Durchmischung der Flüssigkeit und des Gases erfolgte bei allen Autoklaven durch einen Hubrührer aus einem Stab mit zwei übereinander angebrachten Lochscheiben, der durch einen Elektromagneten um ca. 35 mm ruckartig angehoben und fallengelassen wurde. Die Rührfrequenz war durch Änderung der Schaltimpulse des Elektromagneten von ca. 15 bis 300 in der Minute regelbar. In der Metallapparatur wurden Nadelventile der Firma Hofer verwendet, die sich für diese Versuche als brauchbar erwiesen, da sie einerseits bei genügend starker Pressung der Teflonpackung hochvakuumdicht sind und andererseits selbst bei einer Druckdifferenz von 200 at gestatten, sehr kleine Ströme sorgfältig zu dosieren und kleine Proben ohne eine Schleusenordnung direkt zu entnehmen.

Für die Hochdruckversuche wurde die in Abb.5 skizzierte Apparatur aufgebaut, die aus drei Teilen besteht:

- (1) Einem Glasteil, der mit der Hochvakuumapparatur (Abb.3) verbunden ist und an den die Probegefäße und Vakuummeßgeräte angeschlossen sind. Ein Quecksilberschluß sichert diesen Teil gegen Überdruck ab.
- (2) Einem Niederdruck-Metallteil aus V2A, der mit dem Nadelventil N_1 gegen den Glasteil und N_3 gegen den Hochdruckteil abgeschlossen und mit einer 10 atü Berstscheibe B gesichert ist.
- (3) Der eigentlichen Hochdruckapparatur mit der Wasserstoff-Vorratsbombe W und dem Autoklaven R für einen Betriebsdruck von 200 at.

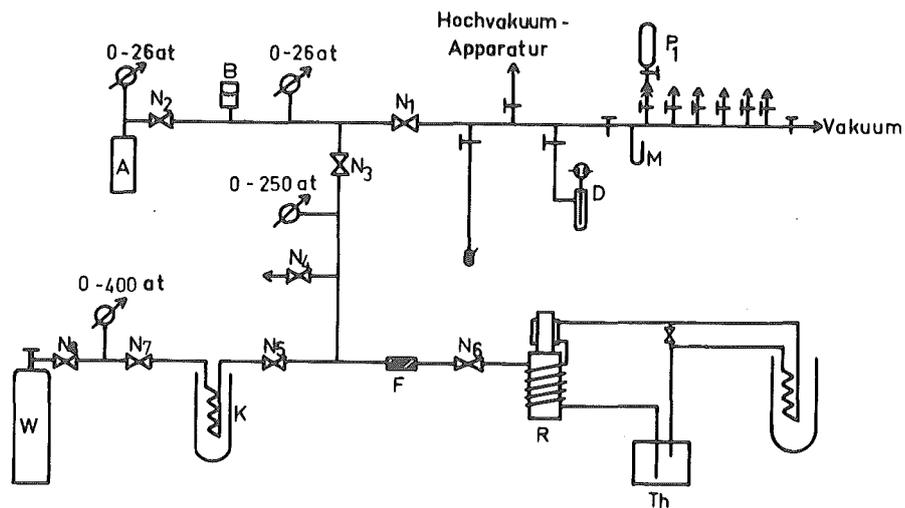


Abb. 5

Hochdruck-Apparatur

- A Vorratsgefäß für fl. Ammoniak
- W 5-Ltr.- Wasserstoffbombe
- N Nadelventile
- B Berstscheibe (10 atü)
- K Kühlfalle
- F Filter aus Quarzwolle
- D Druckmeßgerät nach Penning
- M Quecksilber-Manometer
- P Probegefäß
- R Autoklav
- Th Thermostat

An dem Autoklaven R liegt ein Kupfermantel mit aufgelöteten Kühlschlangen dicht an, durch die Methanol bzw. Wasser aus einem Thermostaten Th gepumpt wird. Das gesamte thermostatierte System ist mit einer ca. 50 mm dicken Schaumstoffschicht gut isoliert. Der Autoklav kann auf Temperaturen zwischen -75° und $+100^{\circ}$ C einreguliert werden. Die Temperaturmessung erfolgt bei Temperaturen unterhalb -34° C mit einem Ammoniak-Dampfdruck-Thermometer, das mit einer flexiblen Metalleitung in die Thermometerbohrung der Autoklavenwand eintaucht. Bei höheren Temperaturen wird ein Quecksilberthermometer benutzt, das durch Vergleich mit einem Eichthermometer kalibriert wurde. In der Zuleitung zum Autoklaven ist ein Filter F aus Quarzwolle eingeschaltet, um beim Evakuieren das Verschleppen von Katalysator-Teilchen durch die Apparatur zu verhindern.

b) Versuche bis zu 1,5 at Wasserstoff

Der Autoklav R wird an die Glasapparatur (Abb.3) über ein Nadelventil N hochvakuumdicht angeschlossen und bis auf 10^{-5} mm Hg gepumpt. Von dem Ammoniak, das in dem Metallgefäß A über Kaliumamid aufbewahrt wurde, wird die für den Versuch vorgesehene Menge in dem 28-Ltr.-Kolben V_2 durch Druck- und Temperaturablesung genau abgemessen und über die Kühlfalle K_1 , die Spuren an Quecksilberdampf und dgl. zurückhalten soll, mit flüssiger Luft in das Reaktionsgefäß R kondensiert. Das gesamte System kann wiederum hochevakuiert werden und nach Schließen des Ventils N wird das Volumen V_1 durch Aufheizen des Uranhydrids im Quarzrohr U mit Wasserstoff gefüllt. Durch Druck- und Temperaturmessung ist die Wasserstoffmenge im abgesperrten Volumen des Glaskolbens V_1 , der Spirale des Quarzspiralanometers Q und dem Leitungssystem bekannt. Der Druck im Mantel des Quarzspiralanometers wird so eingestellt und das Nadelventil N vorsichtig geöffnet, sodaß beim Differenzdruck Null im Manometer Q die gewünschte Menge an Wasserstoff in den mit flüssiger Luft gekühlten Autoklaven R geströmt ist. Der restliche Wasserstoff aus dem Leitungssystem und dem Volumen V_1 kann durch Abkühlen des Uranofens auf Zimmertemperatur wieder aufgesaugt werden. Über das Reaktionsgefäß bis zum Ventilsitz wird ein mit Wasser bzw. Methanol aus einem Haake-Ultra-Thermostaten gespeistes Dewar-

Gefäß geschoben und die Einstellung der Versuchstemperatur abgewartet. Erst dann wird die Rührung eingeschaltet und nach ca. 2 - 3 Minuten die erste Probe entnommen, von der ab die eigentliche Versuchszeit rechnet. Für die in bestimmten Zeitabständen gezogenen Proben wird über das Nadelventil N eine am Manometer M_1 kontrollierbare Gasmenge in den 150-cm^3 -Glas Kolben P_1 expandiert. Die Gasprobe ist so klein, daß sich der Druck im Reaktionsgefäß praktisch nicht ändert. In mehreren Blindversuchen wurde festgestellt, daß durch die Expansion in das Vakuum keine Isotopentrennung innerhalb der Meßgenauigkeit nachzuweisen ist.

c) Versuche im Hochdruckautoklaven

Für die Versuche im Hochdruck-Autoklaven wird Ammoniak, wie beschrieben, in dem 28-Ltr.-Kolben (Abb.3) abgemessen und in den Kühlfinger A der Metallapparatur (Abb.5) kondensiert. Nach dem Hochevakuierten des gesamten Systems wird der Autoklav R auf ca. -70°C abgekühlt und das Ammoniak aus A überdestilliert. Das Ventil N_6 wird danach geschlossen und der Restdruck von etwa 80 Torr Ammoniak aus dem Leitungssystem abgepumpt. Sobald der Autoklav auf die Versuchstemperatur erwärmt ist, kann aus der Stahlbombe W über die mit Methanol/Trockeneis gekühlte Metallschlange K der Wasserstoff langsam in den Autoklaven eingelassen werden. Das Ventil N_6 wird so reguliert, daß an ihm stets ein großer Druckabfall herrscht und das unter seinem hohen Dampfdruck stehende Ammoniak nicht zurückdiffundieren kann. Sobald der Inhalt des Autoklaven einige Minuten zur Einstellung des Lösungsgleichgewichtes und der Temperatur gerührt wurde, kann bei geschlossenen Ventilen N_3 , N_4 und N_5 die Summe des Wasserstoff- und Sättigungsdampfdruckes des Ammoniaks am Manometer abgelesen werden. Die Leitungen bis N_6 werden während des Versuches auf Hochvakuum gehalten und durch vorsichtiges Öffnen dieses Nadelventils kann eine Gasprobe unmittelbar in das Probegefäß P_1 expandiert werden.

d) Aufarbeiten der Gasproben

In den Probegefäßen befindet sich eine Mischung von Ammoniak und Wasserstoff, die wegen der großen Reaktionsträgheit bei Zimmertemperatur ohne Isotopenverschiebung aufbewahrt werden kann. Zur Trennung wird das Gasgemisch langsam über ein mit Silberspänen gefülltes und mit flüssiger Luft gekühltes U-Rohr aus Kupfer K_2 (Abb.3) mit Hilfe einer Töplerpumpe T gesaugt und der Wasserstoff in die Probekolben P_2 gedrückt. Das Ammoniak kann wegen seiner Neigung zur Adsorption und damit zu memory-Effekten im Massenspektrometer nicht unmittelbar auf seinen Isotopengehalt untersucht werden. Es wird daher aus der Kühlfalle K_2 in einen 100-cm^3 -Kolben Z aus Pyrex-Glas expandiert, in dem es sich an einem ca. 1400°C heißen Wolfram-Faden in ein bis zwei Stunden vollständig zu Stickstoff und Wasserstoff zerlegt. Über eine weitere Kühlfalle K_3 zur Abtrennung von letzten Spuren kondensierbarer Gase wird das Gemisch mit der Töplerpumpe in Probegefäße zur massenspektrometrischen Analyse überführt.

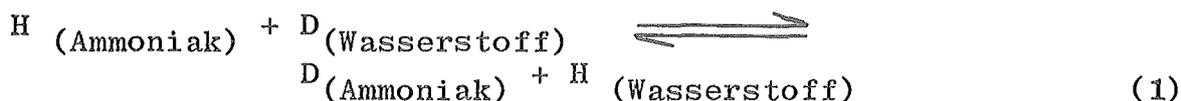
e) Isotopenanalysen

Der Deuteriumgehalt der Wasserstoffproben und des aus der Ammoniakzerlegung stammenden Gemisches von Stickstoff und Wasserstoff wurde mit einem 180° - Spezial-H/D-Massenspektrometer der ATLAS-Werke, Bremen, Type HD 57 bestimmt. Zur Kalibrierung des Massenspektrometers stand ein Standardwasser mit einem Deuteriumgehalt von $153 \pm 0,5$ ppm zur Verfügung, aus dem durch Mischen mit reinem D_2O weitere Eichpunkte erhalten wurden. Das Wasser wurde an Zink bei 400°C (Lit.36) vollständig zu Wasserstoff umgesetzt. Die Genauigkeit der Einzelmessung kann mit $\pm 1\%$ angegeben werden.

IV. Auswertung der Versuchsergebnisse

- x : Deuteriumgehalt als Molenbruch der Wasserstoffatome im "Wasserstoff"
 y : Deuteriumgehalt als Molenbruch der Wasserstoffatome im Ammoniak
 x_{∞}, y_{∞} : x bzw. y im Gleichgewicht
 k, k_r : Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion
 α : Gleichgewichtstrennfaktor
 n_W : Anzahl der Mole Wasserstoff
 n_A : Anzahl der Mole Ammoniak
 $r = 2n_W/3n_A$: Verhältnis der Anzahl der Wasserstoffatome im Wasserstoff und Ammoniak
 τ : Halbwertszeit der Austauschreaktion
 λ : Austauschkonstante

Allgemein läßt sich die Austauschreaktion beschreiben:



Drückt man den Deuteriumgehalt durch die Molenbrüche x für den Wasserstoff und y für das Ammoniak aus, so kann ihre zeitliche Änderung mit

$$\frac{dx}{dt} = -k(1-y)x + k_r y(1-x) \quad (2)$$

beschrieben werden. Die Geschwindigkeitskonstanten k und k_r sind im allgemeinen Fall bei einer Isotopenaustauschreaktion zeitlich nicht konstant, sondern von der jeweiligen Konzentration der Isotopen abhängig. Dieser beim Wasserstoffmolekül besonders große Isotopieeffekt läßt sich anschaulich verstehen, da die zur Ablösung eines D-Atoms aus den Molekülen HD und D₂ erforderliche Energie unterschiedlich ist und auch die Festigkeit der D-N-Bindung bei den Molekülen D - NH₂, D - NHD und D - ND₂ nicht gleich ist. Da der Anteil dieser isotopen Mischmoleküle konzentrationsabhängig ist, findet man eine Änderung der Geschwindigkeitskonstanten mit der Isotopenzusammensetzung. Für Deuteriumgehalte unter 1 %, wie sie im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich auftreten, sind jedoch k und k_r als Konstanten anzusehen, da in diesem Bereich nur die Moleküle NH₃, NH₂D, H₂ und HD in meßbaren Konzentrationen auftreten. Den experimentellen

Nachweis für die zeitliche Konstanz von k bei den hier durchgeführten Versuchen liefert - wie unten näher diskutiert wird - das Auftreten einer Geraden im halblogarithmischen Austauschgrad/Zeit - Diagramm.

Gleichung (2), die den Isotopenaustausch als Reaktion zweiter Ordnung beschreibt, geht in drei Fällen in eine erster Ordnung über:

- (1) $k = k_r$, d.h. bei gleichen Geschwindigkeitskonstanten für die Hin- und Rückreaktion. Unter dieser Bedingung läßt sich Gl.(2) umformen zu

$$\frac{dx}{dt} = -k(x - y) \quad (3)$$

Daraus folgt für das Gleichgewicht: $x_\infty = y_\infty$, für den Gleichgewichtstrennfaktor:

$$\alpha = \frac{y_\infty}{x_\infty} = 1 \quad (4)$$

Eine derartige Beziehung ist annähernd z.B. für die Reaktion



erfüllt, jedoch nicht für den hier betrachteten Isotopenaustausch zwischen Wasserstoff und Ammoniak mit einem relativ großen α .

- (2) Bei einem sehr großen Überschuß eines Reaktionspartners ändert sich dessen Deuteriumgehalt im Laufe der Reaktion praktisch nicht, sodaß x oder y eine Konstante wird und so aus Gl.(2) ebenfalls eine Gleichung erster Ordnung entsteht.
- (3) Liegt ein Isotop in beiden Reaktionspartnern in einem großen Überschuß vor, d.h. ist also entweder gleichzeitig $x \approx 1$ und $y \approx 1$ oder $x \ll 1$ und $y \ll 1$, läßt sich Gl.(2) vereinfachen. Bei kleinen Deuteriumgehalten ist

$$\frac{dx}{dt} = -kx + k_r y = -k \left(x - \frac{y}{\alpha} \right), \quad (6)$$

da aus der Gleichgewichtsbedingung

$$\left(\frac{dx}{dt} \right)_\infty = 0 \quad (7)$$

und der Definition des Gleichgewichtstrennfaktors

$\alpha = y_\infty / x_\infty$ als Zusammenhang zwischen den beiden Geschwindig-

keitskonstanten folgt:

$$k = k_r \cdot \alpha \quad (8)$$

Gl.(6) konnte zur Auswertung der Versuche der hier vorliegenden Arbeit angewendet werden, da - wie oben bereits angegeben - x und y in keinem Fall größer als 0,01 gewählt wurden.

Zur Integration der Differentialgleichung (6) kann die ebenfalls von der Zeit abhängige Größe y mit Hilfe einer Materialbilanz durch x ausgedrückt werden, indem man die Gesamtmenge an Deuterium in einem beliebigen Zeitpunkt und im Gleichgewicht gleichsetzt:

$$3n_A y + 2n_W x = 3n_A y_{\infty} + 2n_W x_{\infty} \quad (9)$$

Hierin bedeuten n_A und n_W die Anzahl der Mole Ammoniak und Wasserstoff, die miteinander in Reaktion treten können. Führt man $\alpha = y_{\infty} / x_{\infty}$ und zur Abkürzung $r = 2n_W / 3n_A$ ein, ist

$$y = \alpha x_{\infty} - r (x - x_{\infty}) \quad (10)$$

und daher

$$\frac{dx}{dt} = -k \left(1 + \frac{r}{\alpha}\right) (x - x_{\infty}) \quad (11)$$

Mit der Randbedingung $x = x_0$ zur Zeit $t = 0$ ergibt die Integration

$$\ln \frac{x - x_{\infty}}{x_0 - x_{\infty}} = -k \left(1 + \frac{r}{\alpha}\right) t \quad (12)$$

Die Experimente bestätigen in allen Fällen die Anwendbarkeit der Gl.(12), da sich bei der graphischen Darstellung von $\ln \left[(x - x_{\infty}) / (x_0 - x_{\infty}) \right]$ als Funktion der Zeit t stets Geraden ergaben, beispielsweise unabhängig davon, ob die Reaktion in der Gasphase (Abb.17) oder zwischen Gas und Flüssigkeit (Abb.6 und Abb.12) stattfand.

Zur Auswertung der Zeitabhängigkeit des Austausches ist nach Gl.(12) die Kenntnis der während eines Versuches konstanten Größen x_0 , x_{∞} , r und α erforderlich. Dabei ist x_0 der Deuteriumgehalt der ersten Probe, bei der die Zeitmessung begonnen wurde, und $r = 2n_W / 3n_A$ kann unmittelbar aus den Mengen der eingesetzten Reaktionspartner errechnet werden. Der Gleichgewichtstrennfaktor $\alpha_{fl/g}$ zwischen Wasserstoff und flüssigem Ammoniak ist für einen

großen Temperaturbereich von Perlman, Bigeleisen und Elliott (Lit.37) durch die Formel

$$\lg \alpha_{f1/g} = -0,2428 + 237/T$$

angegeben worden. Der Deuteriumgehalt x_{∞} des Wasserstoffs im Gleichgewicht läßt sich nach Gl.(10) durch

$$x_{\infty} = \frac{y + rx}{\alpha + r} \quad (13)$$

ausdrücken. Hierin sind y und x Deuteriumgehalte von Ammoniak und Wasserstoff, die aus einer beliebigen, aber gleichen Probe bestimmt wurden. Dabei ist zu berücksichtigen, daß der als Ergebnis der massenspektrometrischen Messung gefundene Deuteriumgehalt y_g des Ammoniaks in einer Gas-Probe ermittelt wurde, sodaß für den Fall des Isotopenaustausches im flüssigen Ammoniak der Meßwert y_g mit dem Dampfdruckverhältnis q zu korrigieren ist:

$$y = y_g \cdot q \quad (14)$$

Groth, Ihle und Murrenhoff (Lit.38) haben dieses Dampfdruckverhältnis für den hier interessierenden Temperaturbereich gemessen.

Aus der graphischen Auftragung von $\ln [(x - x_{\infty}) / (x_0 - x_{\infty})]$ gegen die Zeit t läßt sich bei $[(x - x_{\infty}) / (x_0 - x_{\infty})] = 1/2$ die Halbwertszeit τ ablesen, aus der die Geschwindigkeitskonstante k sich nach Gl.(12) errechnen läßt:

$$k = \frac{\ln 2}{(1 + \frac{r}{\alpha}) \cdot \tau} \quad (15)$$

In einer Anzahl von Versuchen genügt zur Beschreibung des Reaktionsverhaltens die Angabe der Halbwertszeit τ , da bei einem großen Ammoniaküberschuß das Molverhältnis r so klein gegen eins wird, daß $(1 + \frac{r}{\alpha}) \approx 1$ und somit τ unmittelbar ein reziprokes Maß der Reaktionsgeschwindigkeit ist. Bei den Experimenten mit flüssigem Ammoniak und Wasserstoff von etwa Atmosphärendruck ist diese Bedingung gut erfüllt, während es bei den Hochdruckversuchen erforderlich war, die vollständige Gl.(15) anzuwenden.

Die Wirksamkeit von Katalysatoren kann anschaulich durch die Anzahl der an ihnen in der Zeiteinheit abreagierenden Moleküle beschrieben werden. Beim Isotopenaustausch kann man hierzu eine Austauschkonstante definieren, die die Zahl der Atome eines Elementes angibt, die in einem bestimmten Zeitintervall von einer Verbindung in die andere übergehen. Für die hier behandelte Reaktion interessiert also die Summe der H- und D-Atome, die vom Wasserstoff in das Ammoniak übertreten und die wegen der Erhaltung der Substanzen in jedem Zeitpunkt der Summe der in umgekehrter Richtung wandernden Atome gleich ist. Da nach Gl.(8) die Hin- und Rückreaktionen aber unterschiedliche Geschwindigkeitskonstanten haben, ist diese Summe von der jeweiligen Deuteriumkonzentration abhängig. Definiert man die Austauschkonstante als

$$\lambda = 2 \cdot n_W \cdot k \quad (16)$$

so gibt sie die Zahl der D- bzw. H-Atome an, die vom Wasserstoff in das Ammoniak bzw. vom Ammoniak in den Wasserstoff in der Zeiteinheit überwechseln, wenn der Wasserstoff den Deuteriumgehalt $x = 1$ und das Ammoniak $y = 0$ haben würden. Die Wahl dieser Normierungsbedingungen, bei denen also der Übergang des D-Atoms aus dem Wasserstoff und des H-Atoms aus dem Ammoniak verfolgt wird, erscheint zweckmässig, da (1) die Messungen tatsächlich in dieser Richtung ausgeführt wurden und (2) wegen der Lage des Trenngleichgewichtes in der Praxis die Ausschöpfung des Deuteriums aus dem Wasserstoff hauptsächlich interessieren dürfte. Die Austauschkonstante für die umgekehrte Reaktion mit den Randbedingungen $x = 0$ und $y = 1$, d.h. also für den Übertritt des Deuteriums in den Wasserstoff, ergibt sich nach Gl.(2) und (8) zu

$$\lambda_r = 2 \cdot n_W \cdot k_r = \frac{2 \cdot n_W \cdot k}{\alpha} = \frac{\lambda}{\alpha}$$

Vergleicht man die hier definierten Größen mit den Ausdrücken, die von H a u l, I h l e und S c h i e r h o l z unter Mitarbeit von B l e n n e m a n n (Lit.15) für die Auswertung der Hochdruck-Strömungsversuche angegeben wurden, so entsprechen der hier benutzten Geschwindigkeitskonstanten k [min^{-1}] dort die spezifische Austauschkonstante k' [cm^{-1}] und der Austauschkonstanten λ [Mol/min] dort die Austauschkonstante k [$\text{Mol}/\text{cm}^3 \cdot \text{sec}$].

Dimensionsmäßig stimmen die analogen Größen nicht überein, da im geschlossenen System die Zeit t [min] und im Strömungsversuche die Flüssigkeitshöhe z [cm] als unabhängige Variable dienen. Ordnet man den in der Strömungsapparatur durch das flüssige Ammoniak aufsteigenden Wasserstoffblasen eine konstante Geschwindigkeit zu, kann man die Höhenabhängigkeit als eine Abhängigkeit von der Kontaktzeit zwischen Ammoniak und Wasserstoff ausdrücken und so die in den beiden Systemen definierten Größen ineinander umrechnen.

V. Kaliumamid als Katalysator

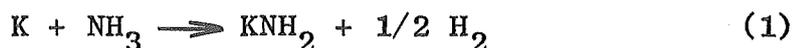
1. Einleitung

Nach der Entdeckung der ausgezeichneten katalytischen Wirkung des Kaliumamids für den H/D-Austausch zwischen Wasserstoff und flüssigem Ammoniak durch C l a e y s, D a y t o n und W i l m a r t h (Lit.13) ist das Verfahren von B i g e l - e i s e n und Mitarbeitern (Lit.14) in den USA und einer französischen Gruppe unter der Leitung von R o t h (Lit.10) bearbeitet worden. Da keine Veröffentlichungen vorlagen, die Grundlagen für eine Abschätzung der technischen Möglichkeiten gaben, begannen H a u l, I h l e und S c h i e r h o l z (Lit.15) gleichzeitig mit der hier vorliegenden Arbeit eine eingehende Untersuchung der physikalisch-chemischen Eigenschaften des Systems bei den für die Praxis besonders interessierenden hohen Wasserstoffdrucken und dem für die Ausnutzung eines großen Trennfaktors wichtigen Temperaturbereich zwischen -35° und -75° C. Es wurde gefunden, daß die Anzahl der ausgetauschten Wasserstoffmoleküle innerhalb des Meßbereiches (bis zu 150 at) proportional mit dem Wasserstoffdruck und bei konstantem Druck proportional mit der in der Zeiteinheit durchgeströmten Gasmenge ansteigt. Der Austausch verläuft bei -70° C noch so rasch, daß Vergleichsversuche mit dem Wasserstoff/Wasser-System unter der katalytischen Wirkung einer Platin/Kohle-Suspension in derselben Apparatur erst bei $+30^{\circ}$ C den gleichen Austauschgrad ergaben. Die Austauschkonstante nimmt mit steigender Konzentration der Amid-Ionen bis zur Sättigung der Lösung mit Kaliumamid zu. Aus der Temperaturabhängigkeit wird in der Strömungsapparatur eine scheinbare Aktivierungsenergie von $3,9 \pm 0,3$ kcal/Mol gefunden, wenn der Deuteriumaustausch zwischen leichtem Wasserstoff und schwerem Ammoniak verfolgt wird.

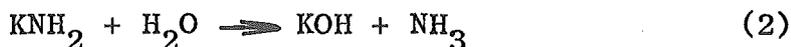
Die im folgenden beschriebenen Austauschversuche in einem Schüttelautoklaven zwischen Wasserstoff und einer KNH_2 -Lösung sollten einen Vergleich der homogenen mit der heterogenen Katalyse ermöglichen. Hierzu wurde die Temperaturabhängigkeit, der Einfluß der Katalysatorkonzentration und der Phasendurchmischung untersucht.

2. Beschreibung der Versuche

Die Austauschreaktion wurde in dem beschriebenen Niederdruck-Autoklaven ausgeführt, in dem das an der Luft leicht zersetzliche Kaliumamid vor jeder Versuchsgruppe (vgl. Tab.2, Nr.2-3,4, 5-6, 7-8) aus Kalium und Ammoniak frisch hergestellt wurde. Metallisches Kalium wurde im Hochvakuum bei etwa 70° C durch eine grobe Fritte filtriert und in ein dünnwandiges Glasrohr geschmolzen. Hiervon wurden Stücke mit der für die jeweilige Konzentration ausreichenden Menge Kalium abgeschnitten und auf diese im hochevakuierten Autoklaven einige ml flüssiges Ammoniak kondensiert. Das Glas konnte durch den Hubrührer zu feinen Splittern zerschlagen werden. Die Lösung von Kalium im Ammoniak setzte sich bei Zimmertemperatur langsam - ggf. katalysiert durch die Metallwand - unter Wasserstoffentwicklung um:



Der entstandene Wasserstoff wurde nach dem Auskondensieren des restlichen Ammoniaks volumetrisch bestimmt und so die Vollständigkeit der Reaktion geprüft. Die ammoniakalische Lösung wurde eingedampft, das zurückbleibende KNH_2 hochevakuiert und der eigentliche Austauschversuch nach der ausführlich beschriebenen Methode ausgeführt. Nach jeder Versuchsgruppe wurde das Ammoniak vom KNH_2 abdestilliert und einige ml entgastes Wasser in den sorgfältig hochevakuierten Autoklaven kondensiert. Das nach



entstandene Ammoniak wurde mit dem restlichen Wasser in eine Vorlage von 1-n- H_2SO_4 destilliert und durch Rücktitration mit n/10-NaOH quantitativ bestimmt. Die auf diese Art nachträglich genau festgestellte KNH_2 -Menge stimmte in allen Fällen mit der aus der volumetrisch gemessenen Wasserstoffmenge errechneten überein.

In Tab.2 sind die Versuchsdaten zusammengestellt. Mit dem Blindversuch Nr.1 wurde gezeigt, daß ein Isotopenaustausch ohne Zusatz eines Katalysators innerhalb der üblichen Meßzeit nicht nachweisbar ist, d.h. also auch die Gefäßwand des Autoklaven

ohne Einfluß bleibt. Bei allen anderen Versuchen nimmt $\ln [(x-x_{\infty})/(x_0-x_{\infty})]$ linear mit der Zeit ab, sodaß sich die für die Auswertung eingeführte Halbwertszeit unmittelbar aus der Zeichnung entnehmen läßt. An Abb. 6 sind drei typische Beispiele für die Zeitabhängigkeit wiedergegeben.

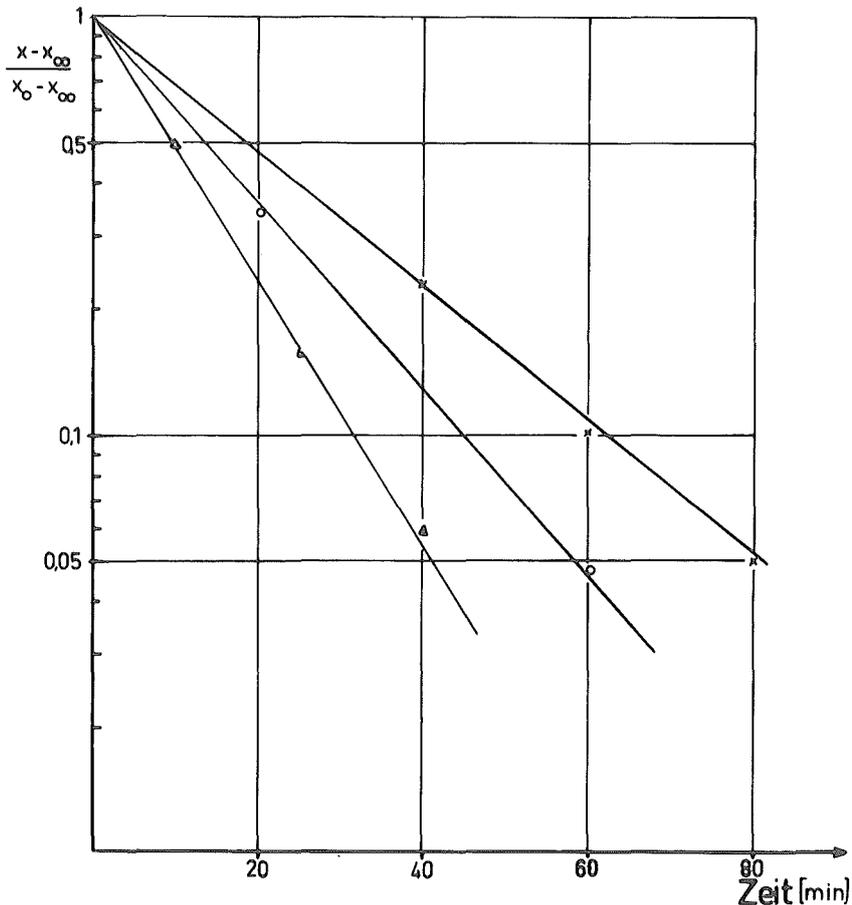


Abb. 6

Zeitabhängigkeit des Austausches mit KNH_2

3. Ergebnisse der Versuche

a) Temperaturabhängigkeit

Aus den Versuchen 5 und 6 läßt sich eine scheinbare Aktivierungsenergie E aus der Temperaturabhängigkeit der Halbwertszeit nach

$$\lg \frac{\tau_2}{\tau_1} = \frac{E}{4,57} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (3)$$

Tabelle 2

Austauschversuche mit Kaliumamid als Katalysator

Vers.-Nr.	NH ₃ (flüssig)		KNH ₂		Temp. [° C]	Rührfre- quenz [pro min.]	Halbwerts- zeit τ [min.]	Austausch- konstante [mMol/min]
	[Mol]	[cm ³]	[mMol]	[Mol/Ltr.]				
1	0,9	25	-	-	18	110	>10 ⁴	-
2	1,05	25,6	2,55	0,10	-45,6	70	60	0,265
3	1,05	25,6	2,55	0,10	-45,6	120	18,7	0,85
4	0,39	9,6	2,50	0,26	-45,5	120	13,5	1,17
5	0,41	9,8	8,94	0,91	-58,0	120	19,0	0,83
6	0,41	10,1	8,94	0,89	-45,5	120	9,5	1,66
7	0,42	10,4	13,50	1,30	-45,4	120	9,8	1,61
8	0,42	10,4	13,50	1,30	-45,7	270	4,4	3,59

Wasserstoff: 11,45 mMol (etwa 1,5 at)

zu $E = 5,4$ kcal ausrechnen. Schätzt man den Fehler der Halbwertszeit der einzelnen Versuche mit $\pm 0,3$ min ab, so ergibt sich unter Berücksichtigung der im Vergleich hierzu nur wenig zum Gesamtfehler beitragenden weiteren Meßungenauigkeiten (Molverhältnis, Temperatur, Wasserstoffdruck) eine Abweichung von $\pm 0,6$ kcal. Da die von B i g e l e i s e n (Lit.14) in einer ähnlichen Versuchsanordnung gemessene Aktivierungsenergie von $5,2 \pm 0,7$ kcal mit diesem Wert gut übereinstimmt, konnte auf weitere Experimente zur Temperaturabhängigkeit verzichtet werden.

Die in der Hochdruck-Strömungsapparatur (Lit.15) gefundene scheinbare Aktivierungsenergie von $3,9 \pm 0,3$ kcal/Mol ist deutlich kleiner. Diese Versuche unterscheiden sich jedoch vor allem in drei Punkten wesentlich von den Experimenten, wie sie von B i g e l e i s e n im "spray-reactor" (einem 500-cm^3 - Glaskolben mit einem rotierenden Rührer, der die Flüssigkeit in den Gasraum wirbelt) und in der vorliegenden Arbeit in einem Rührautoklaven ausgeführt wurden:

- (1) Der Wert $3,9$ kcal wurde bei Drucken von 20 bis 150 at gefunden, während die Aktivierungsenergie von $5,2$ bzw. $5,4$ kcal bei Wasserstoffdrucken im Bereich einer Atmosphäre oder darunter sich ergab. Wie aus der Löslichkeit von Wasserstoff in flüssigem Ammoniak (Lit.39) hervorgeht, ist die in die scheinbare Aktivierungsenergie eingehende Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit druckabhängig.
- (2) Bei den Strömungsversuchen wurde die Gasstromdichte und der Wasserstoffdruck p_{H_2} bei der Variation der Temperatur konstant gehalten, während im geschlossenen Autoklaven entweder die Gasmenge n_{W} (entsprechend der Gasstromdichte im strömenden System) oder der Wasserstoffdruck p_{H_2} vorgegeben werden kann. Da im vorliegenden Fall n_{W} festgehalten wurde, änderte sich p_{H_2} mit der Temperatur und damit die gelöste Wasserstoffmenge, sodaß eine höhere Aktivierungsenergie resultiert.
- (3) Ein Isotopieeffekt kann zur Erklärung der unterschiedlichen Werte beitragen, da die Versuche zu einem Teil mit leichtem Wasserstoff und schwerem Ammoniak und zum anderen mit

schwerem Wasserstoff und leichtem Ammoniak ausgeführt wurden. Betrachtet man die von B i g e l e i s e n in (Lit.14) veröffentlichte graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit seiner Austauschkonstanten genauer, so läßt sich zwanglos aus den Werten für den HD/NH₃-Austausch eine um etwa 1 kcal/Mol kleinere Aktivierungsenergie als für den D₂/NH₃-Austausch entnehmen. Die von dem Autor angegebenen 5,2 kcal/Mol sind ein Mittelwert aus beiden Versuchsgruppen, wenn man bei vorsichtiger Beurteilung der Meßgenauigkeit einen eindeutigen Isotopieeffekt außer acht läßt. Aus theoretischen Überlegungen ist ein Unterschied im Verhalten der drei isotopen Wasserstoffmoleküle bei der hier diskutierten Austauschreaktion durchaus zu erklären, da sowohl bei einer Begrenzung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Transportphänomene als auch bei der eigentlichen Austauschreaktion der große Unterschied in den Massen und Nullpunktsenergien der Wasserstoffmoleküle einen Einfluß hat.

Eine genaue Untersuchung dieses Isotopieeffektes und seiner Temperaturabhängigkeit würde weitere wichtige Hinweise auf den Reaktionsmechanismus geben. Diese Versuche sind zweckmässigerweise im strömenden System zu machen, da bei der sehr schnellen Reaktion die für die Schüttelautoklaven angewendete Technik Zeitfehler bedingen kann.

b) Einfluß der Kaliumamid-Konzentration

Die Abhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit von der KNH₂-Konzentration wurde bei -45,5° C zwischen 0,1 und 1,3 Mol/Ltr. untersucht. Da offenbar die NH₂⁻-Ionen für die katalytische Wirkung maßgebend sind (Lit.13) und KNH₂ in flüssigem Ammoniak ein schwacher Elektrolyt ist (Lit.40), wurde in Abb.7 die Austauschkonstante als Funktion von $\sqrt{c_{\text{KNH}_2}}$ aufgetragen:

$$c_{\text{NH}_2} = \sqrt{K_D \cdot c_{\text{KNH}_2}}$$

Setzt man die bei - 33,5° C gemessene Dissoziationskonstante $K_D = 7 \cdot 10^{-5}$ bei 0,1 molarer KNH₂-Lösung an, so kann man

eine Amidionenkonzentration von $2,6 \cdot 10^{-3}$ abschätzen. Aus Abb. 7 geht hervor, daß die Austauschgeschwindigkeit mit der Amidionenkonzentration bis zu einer Grenzkonzentration von etwa $0,5 \text{ Mol/Ltr. KNH}_2$ ansteigt und ein weiterer Zusatz von KNH_2 keine Erhöhung mehr bringt.

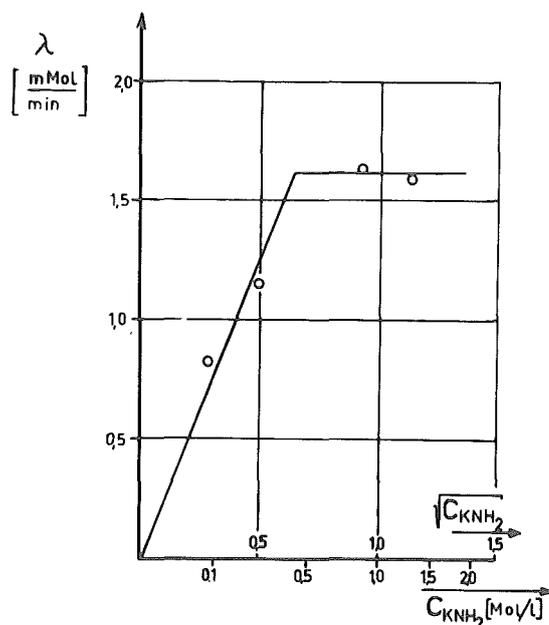


Abb. 7

Einfluß der Kaliumamidkonzentration

Wie in der ausführlichen Untersuchung in der Hochdruck-Strömungsapparatur gezeigt wurde, hängt diese Grenzkonzentration von der Temperatur ab und stimmt nach einer groben Abschätzung aus der bei 25° C (Lit.41) gemessenen Löslichkeit und der Lösungswärme bei $-33,4^\circ \text{ C}$ (Lit.42) mit der Sättigung der Lösung an Kaliumamid bei den entsprechenden Temperaturen überein. Es zeigt sich also, daß die Vermutung (Lit.18), nach der die Amidionen nur bei Lösungen unter $0,1$ molar die Halbwertszeit der Austauschreaktion beeinflussen, unter den hier vorliegenden Versuchsbedingungen nicht richtig ist, sondern die Geschwindigkeit mit der Kaliumamidmenge bis zur Sättigung ansteigt.

c) Einfluß der Phasendurchmischung

Durch Steigerung der Frequenz des Hubrührers bis auf 270 pro Minute ließ sich eine sehr intensive Durchmischung der Flüssig-

keit mit der Gasphase erreichen.

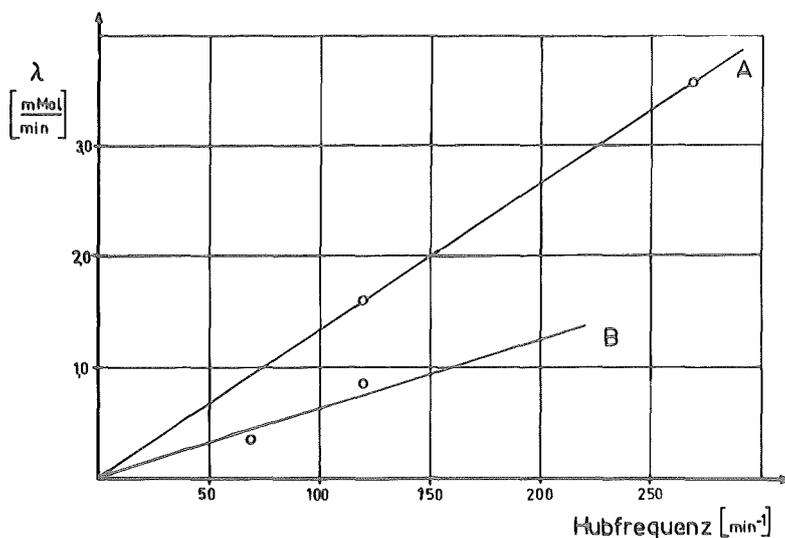


Abb. 8

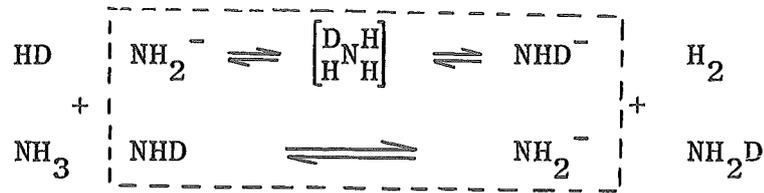
Einfluß der Phasendurchmischung bei dem Austausch in gesättigter (A) und 0,1-molarer (B) KNH_2 -Lösung

In Abb. 8 ist gezeigt, daß sowohl bei einer KNH_2 -Konzentration von 0,1 Mol/Ltr. als auch in einer gesättigten Lösung die Austauschgeschwindigkeit linear mit der Rührfrequenz ansteigt. Besonders interessant ist dieses Verhalten im Vergleich zu den Ergebnissen mit heterogenen Katalysatoren, bei denen oberhalb einer Hubfrequenz von 17 pro min eine stärkere Rührung die Reaktion nicht mehr beschleunigte (vgl. S. 58).

d) Zur Diskussion des Mechanismus

Aus den Beobachtungen läßt sich schließen, daß bei den hier durchgeführten Versuchen mit dem homogenen KNH_2 -Katalysator Transportphänomene die Austauschgeschwindigkeit begrenzt haben. Diese sind durch Untersuchung des Selbstdiffusionskoeffizienten des Ammoniaks, der Diffusion des Wasserstoffs im Ammoniak, des Phasendurchtritts des Wasserstoffs und anderes mehr im einzelnen zu klären. Da also weder in den vorliegenden Experimenten noch in den Strömungsversuchen die eigentliche Austauschreaktion zwischen den Ammoniak- und den Wasserstoffmolekülen unmittelbar der Messung zugänglich war, liegen keine ausreichenden Daten zur Begründung einer exakten Vorstellung über den Reaktions-

mechanismus vor. Ein der bisherigen Erfahrung nicht widersprechendes Schema könnte man in Anlehnung an die Vorschläge von W i l m a r t h und D a y t o n (Lit.13) etwa so formulieren:



Bei der Reaktion von schwerem Wasserstoff mit leichtem Ammoniak ist das Schema von links nach rechts, bei Reaktion von leichtem Wasserstoff und schwerem Ammoniak von rechts nach links zu durchlaufen. In beiden Fällen erfolgt die Bildung eines Komplexes, bei dem im Bereich niedriger Deuteriumkonzentrationen drei H- und ein D-Atom an ein zentrales N-Atom gebunden sind. Bei seinem Zerfall werden entweder die Ausgangsstoffe zurückgebildet oder es erfolgt die eigentliche Austauschreaktion. Die katalytische Wirkung des NH_2^- -Ions liegt wahrscheinlich darin, daß das koordinativ ungesättigte Zentralatom mit seinen zwei freien Elektronenpaaren leicht zur Bildung eines Komplexes neigt, der aber wegen des Elektronenüberschusses instabil ist und dadurch laufend auf- und abgebaut wird.

Über eine mögliche Beteiligung des undissoziierten KNH_2 an der Katalyse kann auf Grund der vorliegenden Experimente nichts ausgesagt werden.

VI. Versuche mit verschiedenen Typen homogener Katalysatoren

1. Basen

Im Zusammenhang mit den vorliegenden Ergebnissen über den durch Kaliumamid katalysierten Austausch interessierte, ob stark basische Verbindungen, die bei einer Solvolyse in flüssigem Ammoniak NH_2^- -Ionen freisetzen, einen meßbaren Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben. Hierzu wurden Guanidin, das aus Guanidinhydrochlorid mit Natriumalkoholat in Freiheit gesetzt wurde, Diphenylguanidin und Kalium-Harnstoff im Niederdruckautoklaven bei 25° C mit flüssigem Ammoniak und Wasserstoff einige Stunden geschüttelt.

Tabelle 3

Austauschversuche mit homogenen Katalysatoren

Vers.- Nr.	Substanz	Menge [g]	NH_3 (fl) [cm ³]	HD- Druck [at]	Temp. [° C]	Zahl der Proben	Zeit [Std.]
9	Guanidin	0,710	10	1,5	25	3	4
10	Diphenyl- guanidin	2,288	10	1,5	25	3	7
11	Kalium- Harnstoff	1,013	10	1,5	25	5	10

Bei keinem der in Tab.3 aufgeführten Versuche konnte innerhalb der Meßgenauigkeit von etwa 1 % ein Wasserstoffisotopenaustausch beobachtet werden.

2. Boranate

Es wurden Lithium- und Natrium-Boranat auf ihre katalytische Wirkung untersucht. Diese Boranate zeichnen sich durch eine außerordentlich gute Löslichkeit im flüssigen Ammoniak aus. So lösen z.B. 100 g NH_3 bei 25° C 104 g NaBH_4 (Lit.44). Es ist anzunehmen, daß diese Verbindungen zum Teil in ein Kation und BH_4^- -Anion dissoziieren.

Je zwei starkwandige Glasampullen von 150 mm Länge und 7 mm Innendurchmesser wurden an der Hochvakuumapparatur mit 2 cm^3 einer mit diesen Boranaten gesättigten Ammoniaklösung und 300 Torr Wasserstoff gefüllt. Nach 15-stündigem Schütteln der Ampullen bei Zimmertemperatur hatte sich der Deuteriumgehalt des Wasserstoffs in den Ampullen mit Natriumborant nicht geändert. In den Ampullen mit dem Lithiumborant hatte sich der Wasserstoffdruck erhöht und der D-Gehalt des angereicherten Wasserstoffs um so viel abgenommen, wie eine Verdünnung mit "normalem" Wasserstoff entsprechend der Druckerhöhung ergeben würde, die aus einer teilweisen Zersetzung dieses Boranates herührte. Der Deuteriumgehalt des Ammoniaks war nach dem Versuch unverändert. Offensichtlich katalysieren diese Boranate nicht den H/D-Austausch in flüssigem Ammoniak.

3. Lösliche Metallsalze

Es ist bekannt (Lit.45), daß einige Salze, deren Kation die gleiche Elektronenzahl wie die neutralen Atome der üblichen Hydrierungskatalysatoren aufweist, für einige Reaktionen das Wasserstoffmolekül aktivieren. In Tab.4 sind die Elektronenkonfigurationen einiger als Hydrierungskatalysatoren bekannter Metalle zusammengestellt und im Vergleich dazu die Ionen eingetragen, die die gleiche Zahl von Elektronen haben. Dabei kann die Anordnung der Elektronen in den verschiedenen Schalen bei den Kationen gegenüber den entsprechenden neutralen Atomen unterschiedlich sein.

Tabelle 4

Elektronenkonfiguration der Hydrierungskatalysatoren

Metall	Elektronenanordnung	Kation mit gleicher Elektronenzahl
Fe	$3d^6 4s^2$	Co^+ , Ni^{++}
Co	$3d^7 4s^2$	Ni^+ , Cu^{++}
Ni	$3d^8 4s^2$	Cu^+ , Zn^{++}
Pd	$4d^{10} 5s^0$	Ag^+ , Cd^{++}
Pt	$5d^9 6s^1$	Au^+ , Hg^{++}

Die einwertigen Silber- und Goldionen entsprechen (vgl. Tab.4)

in ihrer Elektronenzahl den für Hydrierungen besonders wirksamen Edelmetallen Palladium bzw. Platin. Aus diesem Grunde sollte ihre katalytische Wirkung auf den Isotopenaustausch untersucht werden.

Hierzu wurde in einer starkwandigen Pyrex Glasampulle von 150 mm Länge und 7 mm Innendurchmesser Gold-(III)-chlorid ($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) vor laufender Hochvakuumpumpe zunächst einige Stunden auf 100°C , dann 30 Minuten auf 160°C erhitzt (Lit.68).



Die Reaktion wurde nicht bis zur vollständigen Umsetzung des HAuCl_4 abgewartet, damit neben dem einwertigen Gold auch noch dreiwertiges vorlag. In einer zweiten Ampulle wurde Silbernitrat (AgNO_3) eingewogen und im Hochvakuum entgast. In beide Ampullen wurden je 2 cm^3 flüssiges Ammoniak einkondensiert und 200 Torr mit Deuterium angereicherter Wasserstoff eingelassen. Die Ampullen wurden mit einem durch eine Metallklammer gesicherten Durchgangshahn verschlossen und 15 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Danach wurde das Ammoniak mit flüssigem Stickstoff eingefroren und der Wasserstoff in üblicher Weise massenspektrometrisch analysiert. In beiden Fällen wurde dabei der gleiche Deuterium-Gehalt wie im Ausgangswasserstoff gefunden, sodaß kein Isotopenaustausch nachgewiesen werden konnte.

Tabelle 5
Austauschversuche mit Gold- und Silberionen

Vers.- Nr.	Substanz	Menge [g]	Vorbereitung	Schüttel- zeit [Std.]	Zahl der Proben
16	$\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,262	zersetzt zu $\text{AuCl}_3 + \text{AuCl}$	15	3
17	AgNO_3	0,636	hochevakuiert	15	4

4. Diskussion

R o t h (Lit.10) berichtet über Versuche, einen im flüssigen Ammoniak homogen verteilten Katalysator zu finden, der das Kaliumamid ersetzen könnte. Nach diesen Angaben sind folgende Substanzen ohne Erfolg getestet worden: NH_4Cl und NH_4Br , einige primäre, sekundäre und tertiäre Amine, Harnstoff, Guanidin, Kupfer-, Nickel- und Kobaltsalze, Schwefel und als Metall gelöstes Lithium.

Die Verwendung von Natriumamid ist nicht sinnvoll, da es sich sehr viel schlechter als Kaliumamid löst: 100 g Ammoniak lösen bei 25°C 3,6 g KNH_2 , aber nur 0,004 g NaNH_2 (Lit.46). Die NH_2^- -Konzentration, die durch Solvolyse von "basischen" Substanzen erzeugt wird, ist offensichtlich sehr klein, da das Gleichgewicht der Reaktion



wegen der starken Protonenaffinität des NH_2^- weit nach links verschoben ist. Sie kann nicht exakt berechnet werden, da das Solvolysegleichgewicht der in dieser Arbeit benutzten Substanzen nicht gemessen wurde.

Der Grund für die mangelnde katalytische Wirkung des NH_4^+ und BH_4^- scheint in der koordinativen Absättigung dieser Komplexe und der damit verbundenen Stabilität zu liegen. So ist auch von anderen Bor-Wasserstoff-Verbindungen, z.B. vom Diboran-Diammoniakat ($\text{B}_2\text{H}_6 \cdot 2 \text{NH}_3$) (Lit.47), bekannt, daß in Lösung im flüssigen Ammoniak die Wasserstoffatome des Bors nicht mit denen des Stickstoffs im NH_3 des gleichen Moleküls ausgetauscht werden. Die Aktivität des Amidions für die Katalyse im flüssigen Ammoniak und die von W i l m a r t h, D a y t o n und F l o u r n o y (Lit.43) gefundene Wirksamkeit der OH^- -Ionen für den Isotopenaustausch zwischen Wasser und Wasserstoff sind möglicherweise auf das Vorhandensein von freien Koordinationsplätzen am Zentralatom zurückzuführen, die die Anlagerung eines Wasserstoffmoleküls gestatten. Für das Amid wurde diese Vorstellung (S. 39) diskutiert. Die wesentlich

schwächere katalytische Aktivität des OH^- im Vergleich zum NH_2^- läuft parallel zu der geringeren Neigung des Sauerstoffs, seine volle Koordinationszahl 4 aufzufüllen.

Der Befund, daß Kupfer-, Nickel- und Kobaltsalze, Silber- und Goldionen im flüssigen Ammoniak ohne Zusatz weiterer Substanzen den Austausch nicht katalysieren, spricht noch nicht endgültig gegen eine mögliche Aktivität derartiger Ionen in geeigneter Anwendung. So fanden *M i l l i s, W e l l e r* und *W h e e l e r* (Lit.48), daß Kobalt den H/D-Austausch zwischen Wasserstoff und Wasser erst dann beschleunigt, wenn es als Co^+ in einem Cyan-Komplex eingebaut ist.

H a l p e r n (Lit.45) diskutiert ausführlich den Einfluß derartiger Liganden auf die katalytische Wirkung und stellt fest, daß es eine optimale Beständigkeit für derartige Komplexe gibt. Sie müssen so fest sein, daß z.B. die beim Kobalt in Wasser eigentlich nicht beständige einwertige Oxydationsstufe stabilisiert wird, sie dürfen aber andererseits das Ion nicht durch eine zu starke Abschirmung an der Reaktion mit dem Wasser bzw. Wasserstoff hindern.

Beurteilt man insgesamt alle bisher geprüften homogenen Katalysatoren, so findet man keinen, der für die Katalyse im flüssigen Ammoniak an die Stelle des Kaliumamids treten könnte.

VII. Versuche mit verschiedenen Typen heterogener Katalysatoren

Als heterogene Katalysatoren für die H/D-Austauschreaktion zwischen Wasserstoff und flüssigem Ammoniak wurden 1. Aufschlämmungen von feinverteilten Metallen bzw. Metallhydriden und 2. die für die Gasphasenreaktion erprobten Hydrierungskatalysatoren untersucht.

1. Metallhydride bzw. hydridbildende Metalle

Von Titan und Uran ist bekannt, daß sie bereits bei tiefen Temperaturen aus dem fein verteilten Metall und molekularem Wasserstoff Hydride mit den Grenzformeln UH_3 bzw. TiH_2 bilden. W i c k e und K ü s s n e r (Lit.49) benutzen diese Erscheinung für die von Ihnen als "Hydridbildungskatalyse" bezeichnete Reaktion, bei der sie z.B. zwischen -100°C und $+30^\circ \text{C}$ Wasserstoff von dem bei diesen Temperaturen im allgemeinen reaktionsträgen Palladium aufnehmen lassen, indem sie es mit Titan- oder Uranhydrid in Kontakt bringen. Der Wasserstoff in der Gasphase steht dabei im thermodynamischen Gleichgewicht mit dem katalytisch wirksamen Hydrid und wird in einer Festkörper-Reaktion auf das Palladium übertragen. B i g e l e i s e n und Mitarbeiter (Lit.18) stellten fest, daß UH_3 bei Zimmertemperatur zunächst sehr schnell mit gasförmigem D_2 austauscht, das Gleichgewicht aber wegen der Hemmung der Wasserstoffdiffusion in das Innere größerer Teilchen nur langsam eingestellt wird. Der Gleichgewichtstrennfaktor α für die Reaktion



ist bei Zimmertemperatur kaum von $\alpha = 1$, d.h. also statistischer Verteilung der Isotope, verschieden.

Außer von Uran und Titan sind auch die Hydride von anderen Metallen, so z.B. Lithiumhydrid auf den Isotopenaustausch mit molekularem Wasserstoff untersucht worden. Bei LiH finden W i l z b a c h und K a p l a n (Lit.50) einen Oberflächenaustausch schon bei Zimmertemperatur, während jedoch die langsame Diffusion zur Äquilibrierung höhere Temperaturen (z.B.

200° C und 24 Std.) erfordert.

Wegen dieser leichten Reaktion mit molekularem Wasserstoff wurden Titan und Uran als staubfeine Metallpulver und als Hydride auf ihre katalytische Wirkung für den Isotopenaustausch zwischen Wasserstoff und flüssigem Ammoniak getestet.

Als Ausgangsmaterial dienten Titanhydrid-Pulver und Feilspäne von Titan und Uran, die im Autoklaven zersetzt bzw. mit Wasserstoff aufgesättigt werden konnten. Beide Metalle nehmen nach dem Erhitzen auf ca. 600 - 800° C und langsamen Abkühlen in einer Wasserstoffatmosphäre das Gas auf und zerfallen als Hydride in feine, für eine Verteilung als Suspension geeignete Pulver. Erhitzt man die so erhaltenen Hydride erneut, kann man den Wasserstoff wieder abpumpen und erhält nach dem Erkalten im Hochvakuum staubfeine Metallpulver, die nunmehr auch bei Zimmertemperatur bis zu ihrer Grenzzusammensetzung große Mengen von Wasserstoff spontan aufnehmen. Bei dem Uran und dem Uranhydrid wurde beim Öffnen der Autoklaven nach dem Versuch beobachtet, daß sie stark pyrophor sind. In dem Niederdruck-Autoklaven wurden die auf diese Weise hergestellten Metallpulver und Metallhydride auf ihre katalytischen Eigenschaften geprüft.

In keinem der in Tab.6 im einzelnen beschriebenen Versuche konnte ein Isotopenaustausch zwischen der Flüssigkeit und dem Wasserstoff festgestellt werden. Bei den Versuchen 19, 20 und 25 fiel auf, daß die im flüssigen Ammoniak suspendierten Metalle keinen Wasserstoff aufnahmen, obwohl sie unmittelbar vor den Versuchen noch bei Zimmertemperatur spontan mit Wasserstoff reagierten. Als Erklärung hierfür könnte man annehmen, daß sich schon bei Zimmertemperatur an der Oberfläche der hoch aktiven Urankörnchen eine Urannitridschicht gebildet hat, die das Eindringen von Wasserstoff in das Metallgitter verhindert. Bekanntlich (Lit.51) wird oberhalb 350 °C die Reaktion von Ammoniak mit Uran zur analytischen Zersetzung des NH_3 benutzt.

Tabelle 6

Versuche mit Metallhydriden bzw. hydridbildenden Metallen

Flüssiges Ammoniak: 10 cm³
 Wasserstoff: 1,5 at
 Rührfrequenz: 240 pro min

Vers.- Nr.	Ausg.- Mat.	Menge [g]	Substanz Art der Herst.	Zusammen- setzung	Temp. [° C]	Zeit [min]	Zahl der Pro- ben
18	TiH ₂	0,495	ohne Vorbe- handlung	TiH ₂	20	268	4
19	TiH ₂	0,495	bei 450° C zers.	Ti	20	410	5
20	Ti	1,203	Hydrid gebil- det u. zers.	Ti	25	150	6
21	Ti	1,203	aus Vers.Nr.20 mit H ₂ aufge- sättigt	TiH ₂	25	180	3
22			wie Vers.Nr.21			210	3
23	U	2,630	Hydrid gebil- det u. zers., bei 20° C mit H ₂ aufgesättigt	UH ₃	25	455	6
24			wie Vers.Nr.23	UH ₃	25	280	4
25	U	2,630	Hydrid gebildet und zers.	U	25	430	4

2. Metalle der 8. Gruppe des Periodischen Systems

Als Hydrierungskatalysatoren für viele verschiedene Reaktionen werden vor allem Metalle der 8. Hauptgruppe des Periodischen Systems eingesetzt, z.B. Eisen, Nickel, Palladium und Platin. Ihre Eignung als Katalysatoren für den Isotopenaustausch zwischen gasförmigem Ammoniak und Wasserstoff ist bekannt. Für die im folgenden beschriebenen Versuche im flüssigen Ammoniak wurden

Palladium und Platin auf Trägermaterialien und Eisen und Nickel als Raney-Legierungen benutzt.

a) Raney-Metalle

Die Aktivierung der Raney-Metalle, d.h. das Herauslösen des Aluminiums, erfolgte in Anlehnung an die Vorschrift von A d k i n s und B i l l i c a (Lit.52). Hierzu wurde eine genau abgewogene Menge pulverisierter Nickel (bzw. Eisen-) Aluminium-Legierung bei 50° C in eine 6n-KOH-Lösung langsam eingetragen und nach dem Abklingen der zunächst sehr starken Gasentwicklung eine halbe Stunde intensiv gerührt. Das Metall wurde unter Dekantieren 10 bis 15 mal mit destilliertem Wasser bis zur neutralen Reaktion und anschließend mit Methanol gewaschen. Der nunmehr gebrauchsfertige Katalysator wurde unter absolutem Äthanol aufbewahrt und spätestens drei Tage nach der Aktivierung für den ersten Versuch benutzt. Im Autoklaven wurde der Alkohol abdestilliert und der Kontakt zweimal mit dem am Deuterium angereicherten Wasserstoff gespült.

Tabelle 7

Raney-Metalle

Flüssiges Ammoniak: 10 cm³
 Wasserstoff: 1,5 at
 Rührfrequenz: 240 pro min

Vers.- Nr.	Kat.	Menge [g]	Temp. [° C]	Halbwertszeit τ [min]	Akt. Energie [kcal/Mol]
26	Fe	2,5	25	2600	-
27	Ni	2,5	16,9	64	} 10,9
28			6,2	132	
29			25,1	122,5	} 12,3
30			6,2	500	
31			25,0	240	} 11,7
32			7,3	840	

Wie man aus der Tab.7 entnimmt, katalysieren Raney-Eisen und Raney-Nickel den Austausch in flüssigem Ammoniak, und zwar das

Nickel wesentlich besser als das Eisen. Die Aktivität der Raney-Kontakte nimmt jedoch so schnell ab (vgl. auch Lit.53), daß reproduzierbare Zahlenangaben über die Austauschkonstanten und eine genaue Ermittlung der Aktivierungsenergie schwierig ist. Die Versuche 27 - 28, 29 - 30 und 31 - 32 wurden jeweils an zwei unmittelbar folgenden Tagen im Abstand von 10 Tagen zwischen jeder Versuchsgruppe im gleichen Autoklaven durchgeführt, in dem der Katalysator unter flüssigem Ammoniak bei Zimmertemperatur aufbewahrt wurde.

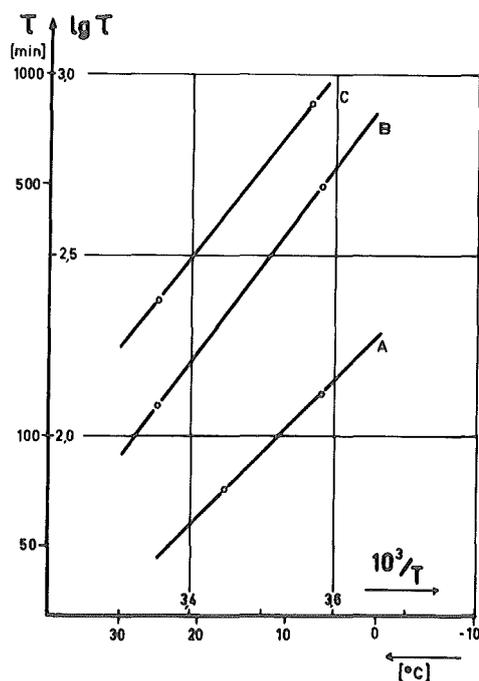


Abb. 9

Temperaturabhängigkeit der Halbwertszeit bei der Katalyse mit Raney-Nickel (zwischen den Versuchsgruppen A, B, C liegen je 10 Tage)

Aus der Lage der Meßpunkte (Abb.9) erkennt man anschaulich die Verschlechterung der katalytischen Wirkung. Die Temperaturabhängigkeit ändert sich jedoch nicht wesentlich und aus den drei Wertepaaren läßt sich als Mittelwert eine Aktivierungsenergie für die Katalyse mit Raney-Nickel zu $11,5 \pm 0,8$ kcal/Mol ermitteln.

b) Kieselsäure mit 10 % Nickel

Kieselsäure mit 10 % Nickel (DEGUSSA) wurde im Nieder- und Hochdruckautoklaven nach Reduktion mit Wasserstoff bei 300° C unter Wasserstoffdrucken bis zu 50 at im flüssigen Ammoniak für die Austauschreaktion getestet und innerhalb der in Tab.8 angegebenen Meßzeiten als unwirksam gefunden.

Tabelle 8
Kieselsäure mit 10 % Nickel

Vers.- Nr.	Katalysator Menge [g]	Vorbehand- lung	Temp. [° C]	NH ₃ (fl) [cm ³]	HD [at]	Zeit [min]	Zahl der Proben
33	0,719	15 Std. bei 300° mit H ₂ reduziert	24,9	10	1,5	270	4
34	wie Vers.-Nr. 33		25,1	10	1,5	230	3
35	1,970	60 Std. bei 400° mit H ₂ reduziert	20,5	45	11,5	150	4
36	wie Vers.-Nr.35		20,0	45	50	180	3

c) Palladium/Kohle

Aktivkohle mit 10 % Palladium wurde im Autoklaven hochevakuiert, dreimal mit Ammoniak gespült und nach 10- bis 15-stündigem Ausheizen bei 100° C im Hochvakuum in der Nieder- und Hochdruckapparatur mit flüssigem Ammoniak und Wasserstoff geschüttelt. Aus der Temperaturabhängigkeit der Halbwertszeit läßt sich eine Aktivierungsenergie für die Austauschreaktion zu $11,3 \pm 0,7$ kcal/Mol berechnen (Abb.10).

Tabelle 9

Aktivkohle mit 10 % Pd (Niederdruckautoklav)

Flüssiges Ammoniak: 10 cm³
 Wasserstoff: 1,5 at
 Rührfrequenz: 240 pro min

Vers. Nr.	Kat. [g]	Temp. [° C]	Halbwertszeit [min]
37	0,215	15,5	71
38	0,215	4,9	168
39	0,215	25,1	45
40	0,215	15,5	72
41	0,215	-12,2	641

Im Hochdruckautoklaven wurde bei 20,1° C der Isotopenaustausch bis zu einem Wasserstoffdruck von 100 at untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab.10 und Abb.11 wiedergegeben.

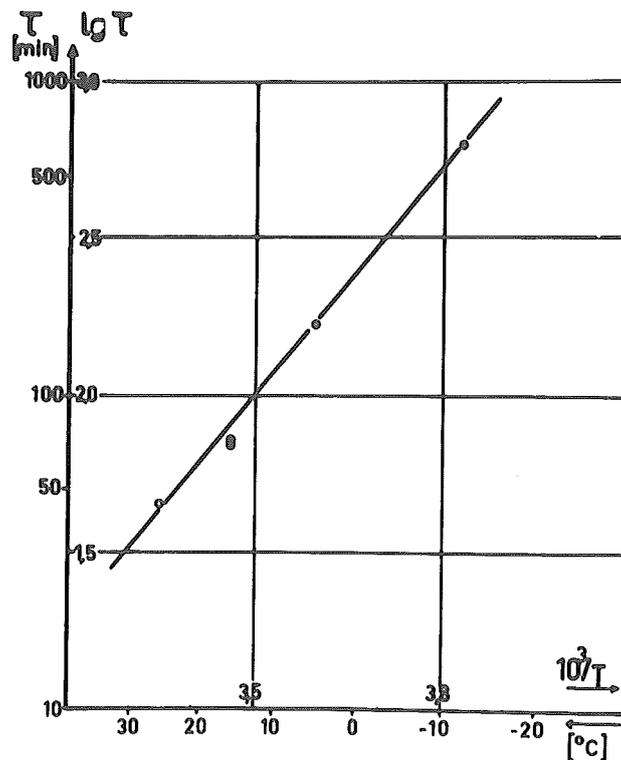


Abb. 10

Temperaturabhängigkeit der Halbwertszeit bei der Katalyse mit Pd/C

Der in Tab. 10 eingetragene Deuteriumgehalt im Gleichgewicht (x_{∞}) wurde aus der Materialbilanz und die Austauschkonstante λ nach Gl. IV, 16 berechnet. Aus der innerhalb der Meßstreuung vom Druck unabhängigen Austauschkonstanten und der mit steigendem Druck nahezu linear wachsenden Halbwertszeit (Abb. 11) erkennt man, daß die Zahl der in der Zeiteinheit an dem Katalysator Pd/C abreagierenden Moleküle nicht wesentlich von einer Änderung des Wasserstoffdruckes beeinflusst wird.

Tabelle 10

Aktivkohle mit 10 % Pd (Hochdruckautoklav)

Flüssiges Ammoniak: 47,5 cm³
 Rührfrequenz: 125 pro min
 Temperatur: 20,1° C

Vers.- Nr.	Kat. [g]	HD [at]	Halbwerts- zeit τ [min]	D-Gehalt im Gleichgewicht: x_{∞} (ppm)	Austausch- konstante [mMol/min]
42	1,281	21,3	143	57	14,9
43	1,281	50,3	411	84	12,3
44	1,281	82,3	577	110	14,2
45	1,281	102,3	693	131	14,8
46	0,680	34,3	451	104	7,6
47	0,680	14,3	171	107	8,4
48	0,680	96,3	1216	181	7,9
49	0,680	43,3	623	159	7,0

d) Platin

Aus den Versuchen ergab sich, daß Platin der wirksamste der untersuchten heterogenen Katalysatoren für den Isotopenaustausch zwischen Wasserstoff und flüssigem Ammoniak ist. Die Kinetik dieser Austauschreaktion soll daher im einzelnen untersucht werden. Für die im folgenden beschriebenen Experimente wurde Aktivkohle oder SiO₂ mit 10 % Platin (DEGUSSA) verwendet.

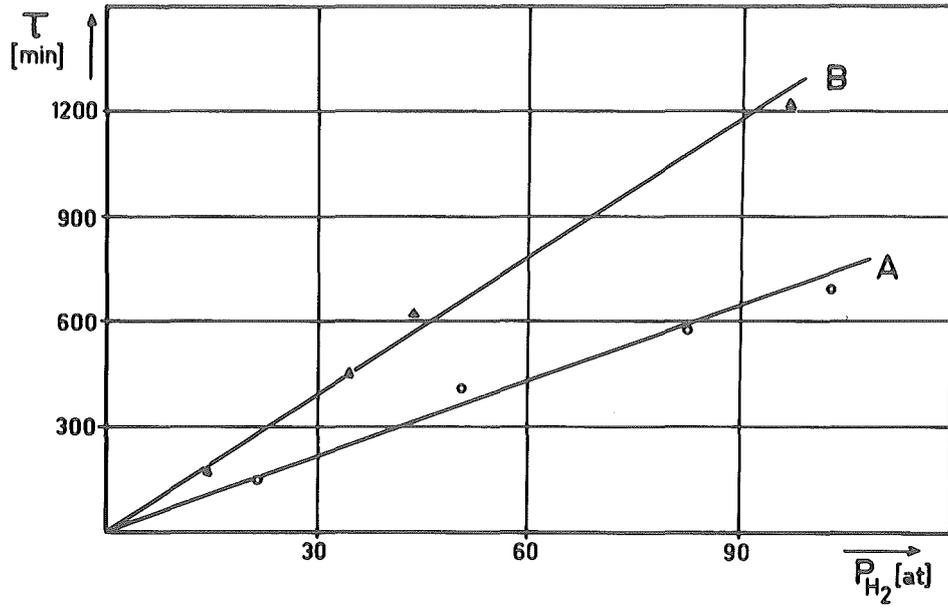


Abb. 11

Abhängigkeit der Halbwertszeit τ vom Wasserstoffdruck bei der Katalyse mit Pd/C

VIII. Versuche zur Kinetik der Katalyse an Platin/Kohle

1. Vorbehandlung des Katalysators

Der Platin-Trägerkatalysator wurde im Autoklaven jeweils vor den Versuchen dreimal mit Ammoniak gespült und bei 100° C im Hochvakuum ausgeheizt. Wie in Vorversuchen festgestellt wurde, hatte es keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit, ob der Katalysator bei Beginn des Versuches erst mit Wasserstoff oder mit Ammoniak behandelt wurde. Diese Beobachtung ist verständlich, da es z.B. bei Aktivkohle als Trägermaterial nicht möglich ist, durch Ausheizen und Abpumpen eine saubere Platinoberfläche zu gewinnen. Die Gase setzen sich lediglich entsprechend ihren Partialdrucken und freien Adsorptionsenthalpien mit den Verunreinigungen der Oberfläche ins Gleichgewicht. An dieser Reaktion beteiligen sich aber nur die Oberflächenplätze, an denen das Adsorbat nicht zu fest gebunden ist, sodaß die Aktivierungsenergie der Desorption erreicht wird. Diese Art der Plätze gestattet dadurch andererseits auch, daß unmittelbar nach Beginn der Austauschversuche das adsorbierte Vorspülgas sich mit der Reaktionsmischung äquilibriert. Daher hat das Vorspülen also vor allem den Sinn, relativ leicht desorbierbare Moleküle durch solche zu ersetzen, die auch an der eigentlichen Isotopenaustauschreaktion teilnehmen.

2. Temperaturabhängigkeit

Bei der Messung der Aktivierungsenergie wurden im Niederdruck-Autoklaven bei allen Versuchen gleiche Mengen an Wasserstoff und Ammoniak verwendet (vgl. Tab.11 und 12). Dadurch änderten sich mit der Temperatur das Volumen des flüssigen Ammoniaks und der Wasserstoffdruck. Durch die Wahl dieser Versuchsbedingungen erhält man eine für den Vergleich zwischen katalytischen Verfahren in verschiedenen Systemen interessierende scheinbare Aktivierungsenergie, die aber deutlich unterschieden ist von dem für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt erforderlichen Energieaufwand. So sind in der hier bestimmten Energiegröße neben der Druck- und Volumenänderung die Temperaturabhängigkeit der Wasserstoff-

löslichkeit, der Transportvorgänge, der Adsorption und Desorption an der Katalysatoroberfläche u.a.m. enthalten.

Tabelle 11

Aktivkohle mit 10 % Pt: Temperaturabhängigkeit

Wasserstoff: 0,011 Mol
 Flüssiges Ammoniak: 0,38 Mol
 Rührfrequenz: 240 pro min

Vers. Nr.	Kat. [g]	Temperatur [° C]	Halbwertszeit [min]
50	0,455	-41,8	536
51	0,455	-58,5	2710
52	0,476	25,1	3,5
53	0,476	10,3	8,0
54	0,475	-9,1	31
55	0,475	-22,3	105
56	0,475	0,1	20

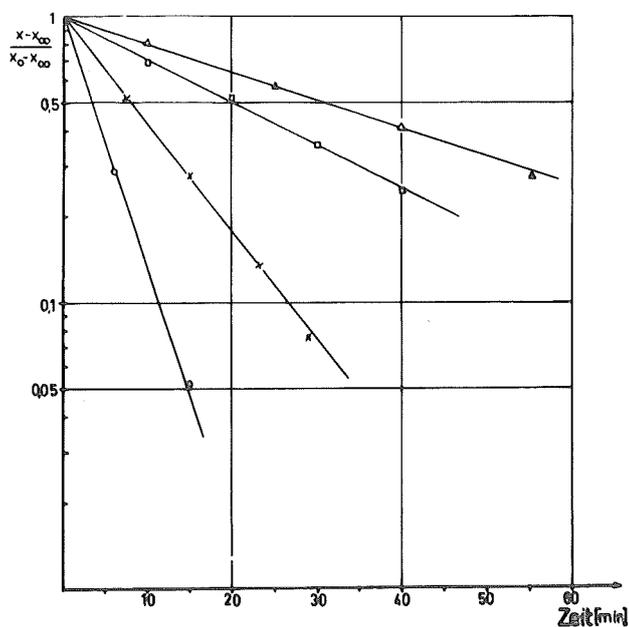


Abb. 12

Zeitabhängigkeit der Austauschreaktion zwischen Wasserstoff und flüssigem Ammoniak mit Pt/C als Katalysator

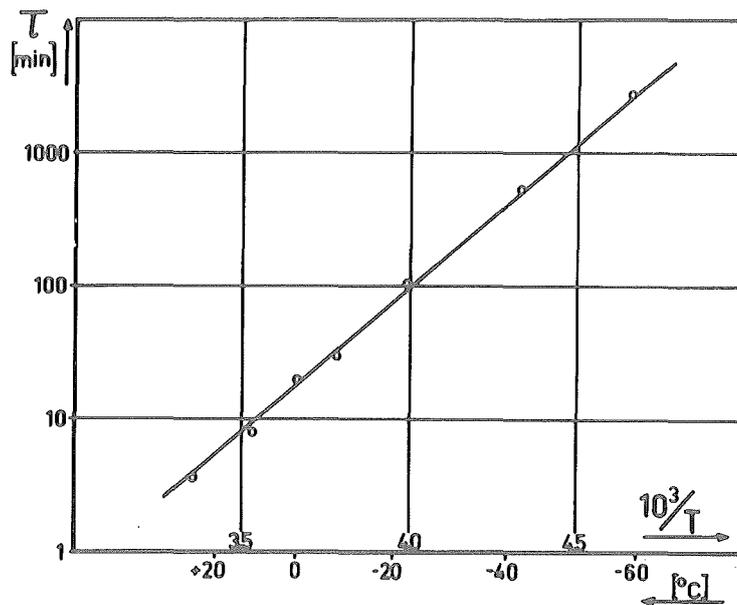


Abb. 13

Temperaturabhängigkeit der Halbwertszeit bei der Katalyse mit Pt/C

Tabelle 12

SiO₂ mit 10 % Pt: Temperaturabhängigkeit

Wasserstoff: 0,011 Mol
 Flüssiges Ammoniak: 0,38 Mol
 Rührfrequenz: 240 pro min

Vers. Nr.	Kat. [g]	Temperatur [° C]	Halbwertszeit [min]
57	0,404	17,0	5,0
58	0,404	4,9	12,8
59	0,404	-10,0	31,4
60	0,404	25,6	3,7
61	0,404	10,0	11,7

Für einige der in Tab.11 aufgeführten Versuche ist die Zeitabhängigkeit des Austausches in Abb.12 dargestellt. Aus dem $\lg \bar{t} - 1/T$ -Diagramm (Abb.13) ergibt sich über den großen Temperaturbereich von -60 bis +25° C eine scheinbare Aktivierungsenergie von $10,0 \pm 0,5$ kcal/Mol.

Unter gleichen experimentellen Bedingungen wurde die Temperaturabhängigkeit der durch SiO_2 mit 10 % Platin katalysierten Austauschreaktion gemessen. Der Kontakt wurde vor dem Gebrauch in einem Achatmörser staubfein zerrieben und in gleicher Weise wie der Pt/C-Kontakt gespült und ausgeheizt.

Die scheinbare Aktivierungsenergie für die Katalyse mit Pt/ SiO_2 (Abb.14) ergibt $9,6 \pm 0,6$ kcal/Mol und unterscheidet sich innerhalb der Fehlergrenze nicht von der an Pt/C. Die spezifische Oberfläche der beiden verwendeten Platinkatalysatoren wurde nach der vereinfachten Methode zur Messung von Oberflächengrößen durch Gasadsorption nach H a u l und D ü m b g e n (Lit.54) bestimmt. Dabei ergaben sich als Mittelwerte mehrerer Messungen für Pt/C $950 \text{ m}^2/\text{g}$ und für Pt/ SiO_2 $410 \text{ m}^2/\text{g}$.

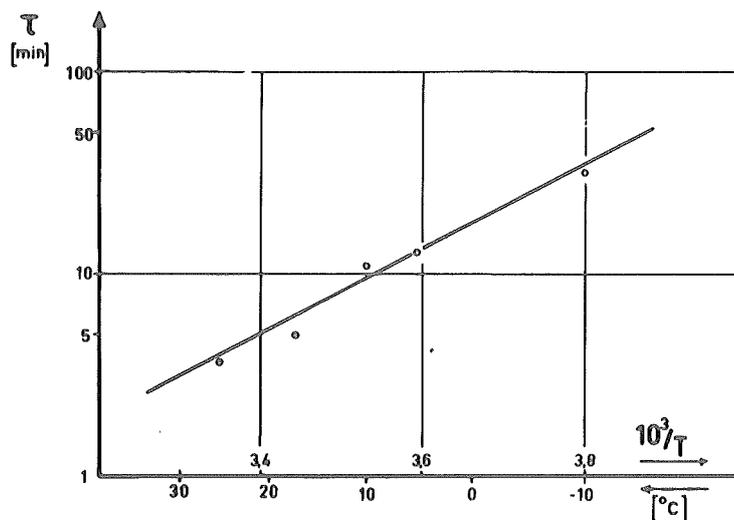


Abb. 14

Temperaturabhängigkeit der Halbwertszeit bei der Katalyse mit Pt/ SiO_2

3. Einfluß der Phasendurchmischung

In Tab.13 sind Versuche zusammengestellt, in denen die Frequenz des Hubrührers und die Menge an flüssigem Ammoniak geändert wurden:

Tabelle 13

Durchmischung und Flüssigkeitsstand

Vers.- Nr.	Kat. [g]	Temp. [°C]	NH ₃ (fl) [cm ³]	Rühr- frequenz [pro min]	Halbwerts- zeit τ [min]
62	0,102	20,1	14	17	12,0
63	0,102	20,1	14	56	12,8
64	0,102	20,1	14	240	13,2
65	0,216	10,3	14	240	20,0
66	0,216	10,3	17,5	240	21,5
67	0,216	10,3	21	240	22,0
68	0,216	10,3	28	240	24,0

Man erkennt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit von der Flüssigkeitsmenge und der Intensität der Durchmischung praktisch nicht abhängt, obwohl mit einer sehr langsamen Rührung in Abständen von mehr als drei Sekunden begonnen wurde. Diese Feststellung ist besonders im Vergleich zu der homogenen Katalyse interessant, bei der die Austauschkonstante linear mit der Rührfrequenz ansteigt (vgl. Abb. 8).

Es fällt bei den Versuchen Nr. 62 - 64 auf, daß die Halbwertszeit mit steigender Rührfrequenz etwas zunimmt. Diese Erscheinung liegt an einer bei allen Serienversuchen beobachteten systematischen Verschlechterung der Aktivität des Katalysators von Versuch zu Versuch, während bei Verwendung eines frischen Katalysators die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse im allgemeinen besser als etwa 4 % war. Diese "Vergiftung" des Kontaktes scheint aber nicht nur durch die bei 10^{-5} mm Hg immerhin mögliche Verunreinigung der Oberfläche durch Fremdmoleküle hervorgerufen zu sein. Denn bei zwei Gelegenheiten wurde ein Autoklav nach einem Versuch mit einem frischen Pt/C-Katalysator einige Wochen mit dem flüssigen Ammoniak unter Wasserstoffdruck verschlossen aufbewahrt, sodaß durch den hohen Überdruck keine Fremdgase eindringen konnten. Trotzdem war nach dieser Zeit die Aktivität des Katalysators stark abgesunken: Gegenüber der

Halbwertszeit beim ersten Versuch von etwa 20 min betrug sie in dem einen Fall nach 25 Tagen 94 min, in dem anderen nach 30 Tagen 289 min. Außer einer in diesem Fall unwahrscheinlichen Annahme einer Strukturänderung des Katalysators während seiner Lagerung in flüssigem Ammoniak lassen sich folgende Erklärungen vermuten: Das zunächst als NH_3 adsorbierte Ammoniakmolekül zerfällt an Platin in ähnlicher Weise wie an Wolfram, Eisen und Nickel (vgl. S. 79) langsam zu NH_2 , NH und schließlich zu N . Diese adsorbierten Stickstoffatome entziehen wegen der großen Aktivierungsenergie für die Desorption der eigentlichen Austauschreaktion Oberflächenplätze. Diese Erklärung steht in guter Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Logan und Kemball (Lit. 57), die bei der Zersetzung von Ammoniak an aufgedampften Metallfilmen (u.a. Platin) die Desorption von Stickstoff von der Oberfläche als langsamsten und damit geschwindigkeitsbestimmenden Schritt finden. Andererseits kann aber auch der Wasserstoff selbst als "Katalysatorgift" wirken. Denn es ist bekannt, daß ein Platinkatalysator merklich in seiner Aktivität nachläßt, wenn das Metallgitter mit Wasserstoff aufgesättigt ist.

4. Einfluß der Katalysatormenge

Der Einfluß der Katalysatormenge wurde im Bereich von 10 bis 100 g Platin/Aktivkohle pro Ltr. flüssiges Ammoniak untersucht und gefunden, daß ein streng linearer Zusammenhang mit der Austauschkonstanten besteht. Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 14 und Abb. 15 zusammengestellt.

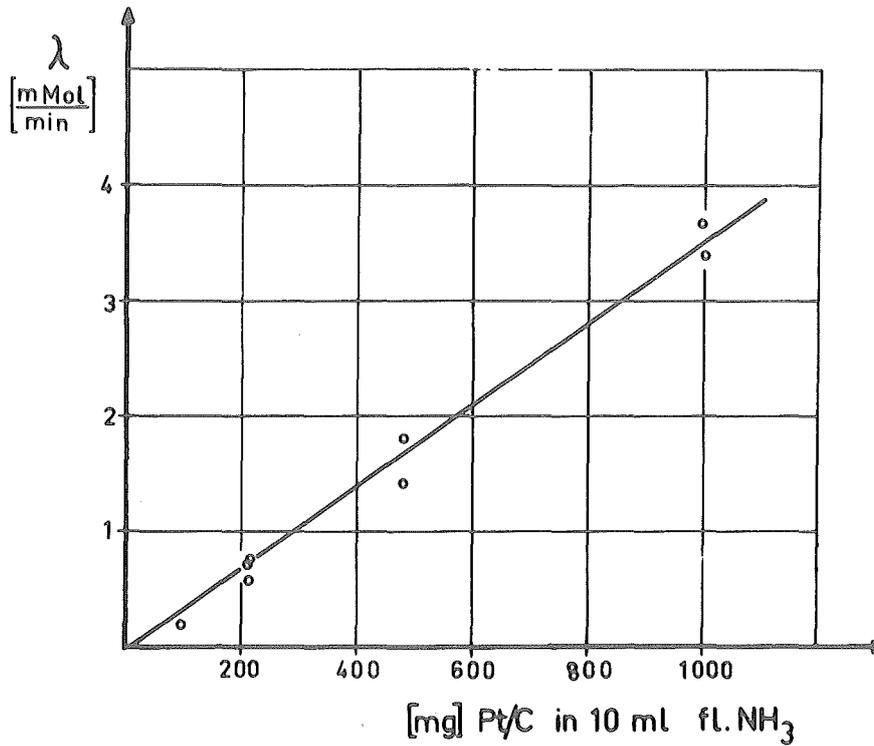


Abb. 15

Abhängigkeit der Austauschkonstanten
von der Katalysatormenge

Tabelle 14

Katalysatormenge

Flüssiges Ammoniak: 10 cm³
Wasserstoff: 1,5 at
Rührfrequenz: 240 pro min
Temperatur: 10,4 °C

Vers.- Nr.	Kat. [g]	Halbwertszeit [min]	Austauschkonst. [mMol/min]
69	0,475	8,0	1,90
70	0,475	11,1	1,37
71	0,103	84,5	0,18
72	1,002	4,1	3,71
73	1,002	4,5	3,38
74	0,214	21,8	0,70
75	0,214	24,8	0,61
76	0,214	21,5	0,71

5. Abhängigkeit vom Wasserstoffdruck

Die Austauschreaktion wurde bis zu einem Wasserstoffdruck von 135 at in Gegenwart des Platin/Aktivkohle-Katalysators untersucht.

Aus der Zeitabhängigkeit des relativen Austausches konnte die Halbwertszeit τ entnommen werden. Nach Gl. IV, 16 wurde die Austauschkonstante λ berechnet und durch die Katalysatormenge dividiert. Die in Tab. 15 und der Abb. 16 eingezeichneten Werte beziehen sich daher auf den Umsatz, der in der Zeiteinheit an einem Gramm des Katalysators stattfindet. Die Auftragung der umgesetzten Menge als Funktion der Wurzel aus dem Wasserstoffdruck ergibt eine lineare Abhängigkeit.

Tabelle 15

Druckabhängigkeit

Flüssiges Ammoniak: 70 cm³
 Pt/C: 1,283 g
 Rührfrequenz: 125 pro min
 Temperatur: 20,0 °C

Vers.- Nr.	Wasserstoffdruck [at]	Halbwertszeit [min]	Austauschkonst. pro g Katalys. [mMol/min]
77	92,3	43,5	12,30
78	6,2	13,0	2,86
79	57	40,0	8,35
80	92	45,5	11,72
81	92	43,5	12,25
82	135	52,5	14,61
83	16,3	19,0	5,12
84	42	34,5	7,20
85	124	57	12,40
86	5	9,0	3,32
87	82	34,5	13,85

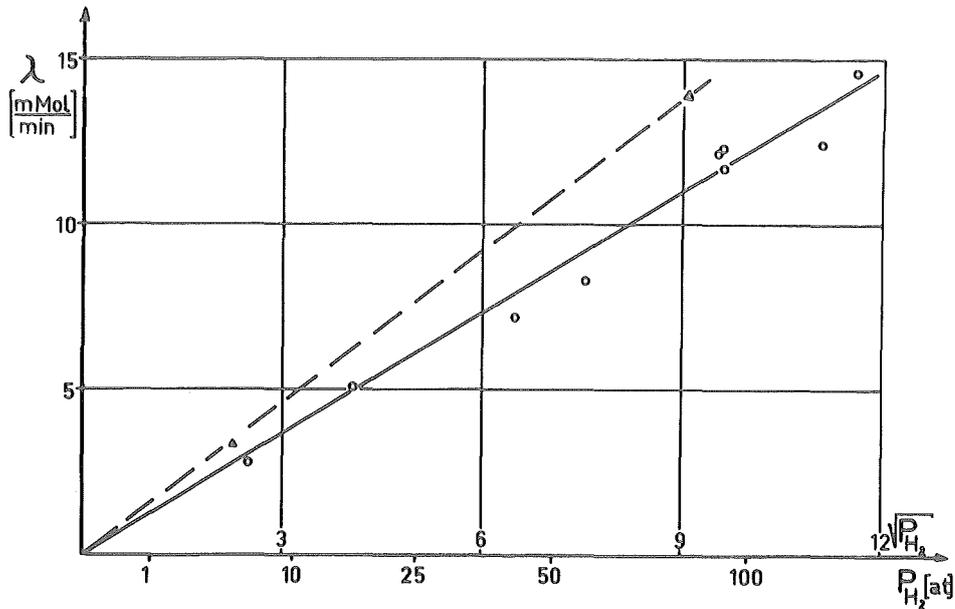


Abb. 16

Abhängigkeit der Austauschkonstanten vom Wasserstoffdruck beim Austausch (NH_3) flüssig/HD bzw. (NH_2D) flüssig/ H_2

Um den bei Reaktionen dieser Art zu erwartenden kinetischen Isotopieeffekt zu prüfen, wurde in zwei orientierenden Versuchen die Austauschreaktion in umgekehrter Richtung beobachtet. Während die Vers.-Nr. 77 bis 85 in üblicher Weise mit leichtem Ammoniak und schwerem Wasserstoff ausgeführt wurden, wurde in Vers.-Nr. 86 und 87 das durch die vorausgegangenen Experimente an Deuterium angereicherte Ammoniak mit Elektrolyt-Wasserstoff (0,0039 Atom-% D) in Reaktion gebracht. Wie aus der gestrichelten Kurve in Abb. 16 zu erkennen ist, erfolgt der Isotopenaustausch in dieser Richtung um etwa 25 % schneller.

6. Austauschversuche mit gasförmigem Ammoniak

Zum Vergleich mit den Ergebnissen im flüssigen Ammoniak wurde die Reaktion in der Gasphase am gleichen Kontakt von 25 Torr Ammoniak bis zur Kondensation unter einem Sättigungsdampfdruck von 8,7 at (20 °C) verfolgt. Die Versuche mit einem Gesamtdruck unterhalb einer Atmosphäre erfolgten in einem 2-Ltr.-Glaskolben, dessen Inhalt mit einem magnetisch angetriebenen Flügelrührer intensiv durchmischt wurde. Bei Drucken oberhalb einer Atmo-

sphäre wurde der Niederdruckautoklav mit Hubrührer verwendet. Wie man aus der guten Ubereinstimmung der auf den gleichen Wasserstoffdruck bezogenen und beim gleichen Ammoniakdruck gemessenen Austauschkonstanten der Versuche Nr.92 und 98 ersieht, ist die Wahl der Apparatur im vorliegenden Fall ohne Einfluß auf den Meßwert.

In Abb.17 sind als Beispiel für den zeitlichen Ablauf der Gasphasenreaktion die Vers.-Nr. 90, 91 und 99 dargestellt.

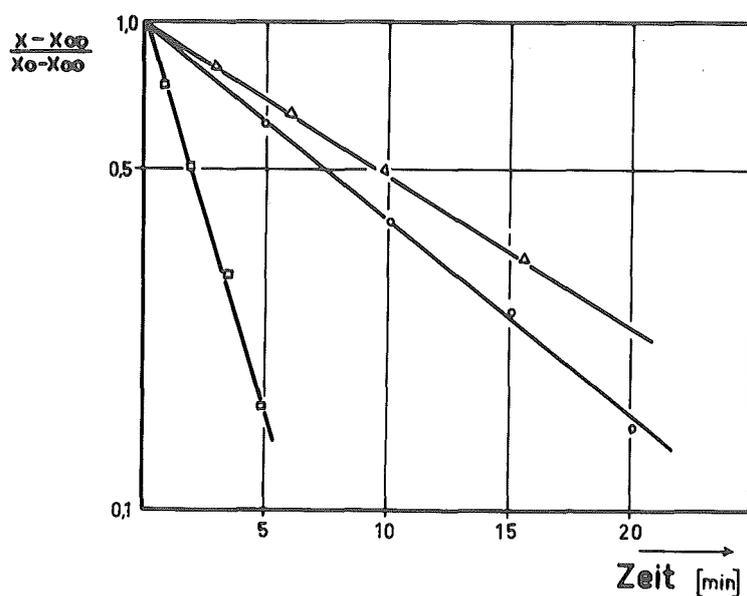


Abb. 17

Zeitabhängigkeit des H/D-Austausches
(NH₃)_{Gas}/HD in Gegenwart von Pt/C

Trägt man die bei einem konstanten Ammoniakdruck von 149 Torr und Wasserstoffdrucken von 50 bis 600 Torr gemessenen Austauschkonstanten gegen die Wurzel des Wasserstoffdruckes auf (Abb.18), so erkennt man eine lineare Abhängigkeit. Mit dieser Wurzelbeziehung wurden die bei verschiedenen Ammoniakdrucken gemessenen Austauschkonstanten auf 1 at Wasserstoffdruck bezogen und in Abhängigkeit vom Ammoniakdruck dargestellt (Abb.19). Von den mög-

lichen kinetischen Ansätzen (vgl.z.B. Lit.65) war folgender mit den Meßwerten überraschend gut vereinbar:

$$\lambda = \frac{a p_{\text{NH}_3}}{(b + p_{\text{NH}_3})^2}$$

Mit Hilfe einer Ausgleichsrechnung erhält man als beste Werte: $a = 120$ und $b = 0,1$, wenn man λ in [mMol/min] und p_{NH_3} in [at] ausdrückt. Die gestrichelte Kurve in Abb.19 ist die Darstellung dieser Gleichung für λ mit den angegebenen Konstanten.

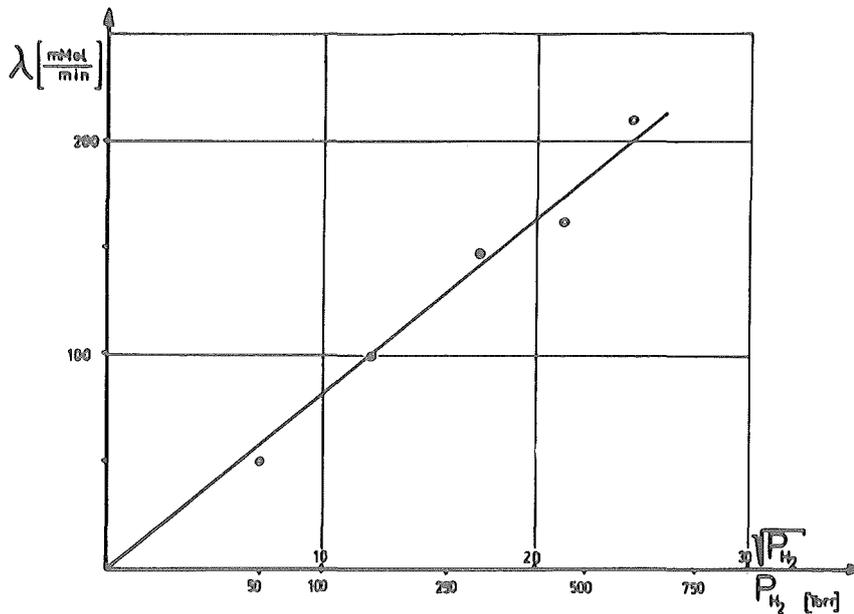


Abb. 18

Abhängigkeit der Austauschkonstanten λ vom Wasserstoffdruck beim Austausch $(\text{NH}_3)_{\text{Gas}}/\text{HD}$

Bei Vers.-Nr. 100 wurde unter im übrigen völlig gleichen Bedingungen soviel Ammoniak einkondensiert, daß bei der Versuchstemperatur etwa 6 cm^3 Flüssigkeit vorlagen. Zum Vergleich mit der Gasphasen-Reaktion mußte die in üblicher Weise berechnete Austauschkonstante auf eine Wasserstoffkonzentration umgerechnet werden, die einem Wasserstoffdruck von 1 at im Gasraum entspricht. Aus der Löslichkeit des Wasserstoffs im flüssigen Ammoniak bei 1,42 at und 20° C , die aus Lit.39 entnommen wurde, und dem auch

in flüssiger Phase gültigen Wurzelgesetz (vgl. Abb.16) ergibt sich aus der Austauschkonstanten $\lambda = 3,8 \text{ mMol/min}$ bei einer Wasserstoffkonzentration von $0,07 \text{ cm}^3 \text{ NTP/cm}^3 (\text{NH}_3)_{\text{fl.}}$ eine Austauschkonstante von etwa 14 mMol/min für 1 at . Dieser Wert aus dem Flüssigkeitsversuch stimmt sehr gut mit dem überein, den man erhält, wenn man die Kurve in Abb. 19 über den Sättigungsdampfdruck $8,7 \text{ at}$ hinaus extrapoliert. Setzt man $8,7 \text{ at}$ in die empirische Gleichung für λ ein, so ergibt sich mit 15 mMol/min ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit dem in der flüssigen Phase gemessenen Wert.

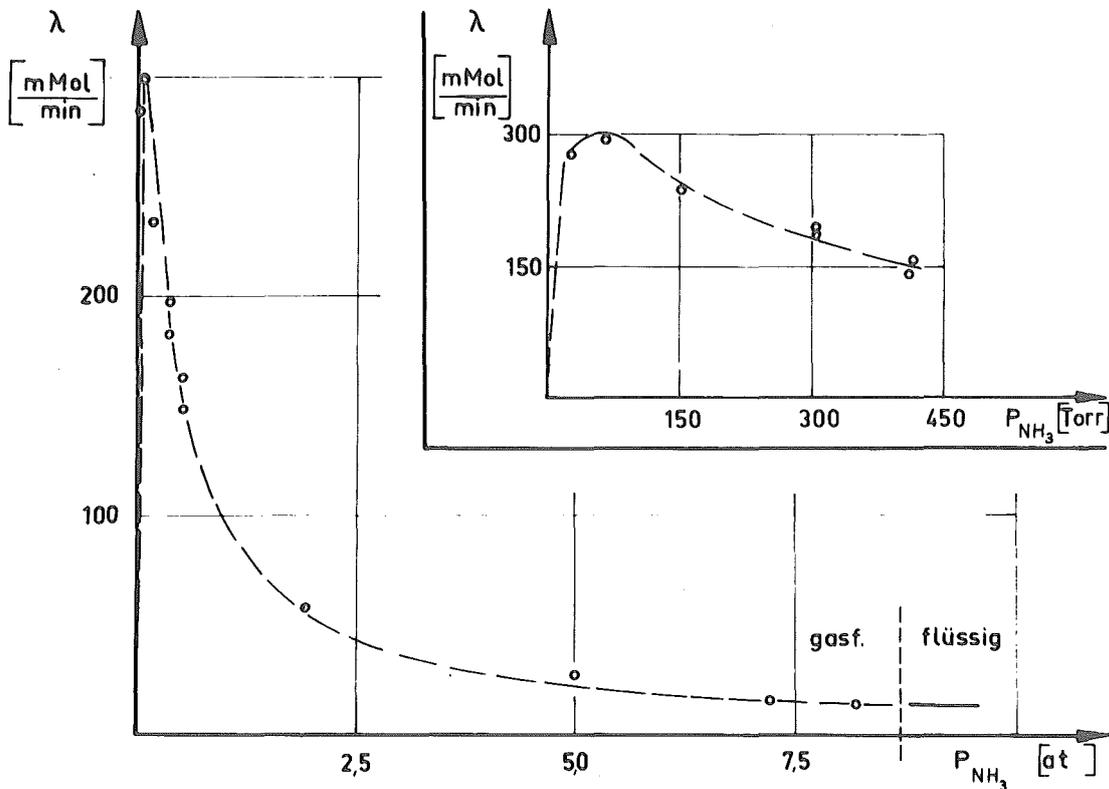


Abb. 19

Abhängigkeit der Austauschkonstanten λ vom Ammoniakdruck beim Austausch $(\text{NH}_3)_{\text{Gas}}/\text{HD}$

Tabelle 16

H/D-Austausch zwischen gasförmigem Ammoniak und Wasserstoff an Pt/C bei 20,0° C

Vers.- Nr.	NH ₃	HD	Halbwerts- zeit	$1 + \frac{r}{\alpha}$	Austausch- konstante pro g Pt/C	Austausch- konstante, bezogen auf 1 at HD
(1)	<u>2-Ltr.-Glaskolben</u> (48,7 mg Pt/C)					
	[Torr]	[Torr]	[min]		[mMol/min]	[mMol/min]
88	304	300,5	8	1,179	115	183
89	63	299,5	3,1	1,866	188	299
90	302	301	7,4	1,180	124	197
91	25	301,5	1,9	3,185	179	284
92	414	301	9,4	1,132	102	162
93	150	301,5	5,4	1,364	147	234
94	149	601	6,0	1,728	210	-
95	149	149	4,6	1,181	99,5	-
96	149,5	50,5	3,4	1,061	50,5	-
97	149	452	6,5	1,550	162	-
(2)	<u>Niederdruckautoklav</u> (48,5 mg Pt/C)					
	[at]	[at]	[min]		[mMol/min]	[mMol/min]
98	0,54	1,42	1,2	1,472	178	149
99	5,02	1,42	9,7	1,053	33,5	28,1
100	flüssig	1,42	81,5	1,006	3,8	(14)
101	1,96	1,42	3,9	1,135	71	59,6
102	8,22	1,42	17,7	1,033	17,1	14,4
103	7,42	1,42	17,0	1,036	17,8	15,0

7. Austauschversuche mit "angesäuertem" Ammoniak

In flüssigem Ammoniak wirken Wasser und Chlorwasserstoff "säureanalog", da sie bei ihrer Dissoziation die NH₄⁺-Konzentration erhöhen. Der Einfluß der erhöhten Ionenkonzentration auf die Katalyse mit Platin/Kohle wurde (1) an Gemischen von Ammoniak und Wasser und (2) an Ammoniak, in das Chlorwasserstoff einkondensiert wurde, untersucht. Das HCl-Gas wurde unter Hoch-

vakuumbedingungen durch Eintropfen von Schwefelsäure auf Natriumchlorid erzeugt und nach dem Ausfrieren von kondensierbaren Verunreinigungen mit Trockeneis/Methanol in einem 2-Ltr.-Glaskolben aufgefangen und volumetrisch abgemessen.

Tab.17 gibt die Ergebnisse der Versuche wieder. Der Zusatz von Wasser bringt innerhalb der üblichen Streuung keine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit. Chlorwasserstoff verringert zwar in geringem Maße die Halbwertszeit des Austausches, aber selbst bei 20 Mol-% HCl ist der Effekt nur wenig außerhalb der Fehlergrenze.

Tabelle 17

Einfluß der Zumischung von Wasser und Chlorwasserstoff

a) Wasser

Vers.-Nr.	Kat. [g]	NH ₃ (fl.) [cm ³]	H ₂ O [cm ³]	Temp. [° C]	Rührfrequenz [pro min]	Halbwertszeit τ [min]
104	0,215	14	-	10,4	240	24,5
105	0,215	14	4	10,4	240	25,0
106	0,215	14	4	10,4	240	27,0
107	0,215	2	10	10,3	240	27,5
108	0,215	10	10	10,3	240	28,5

b) Chlorwasserstoff

Vers.-Nr.	Kat. [g]	NH ₃ [Mol]	HCl [Mol]	Temp. [° C]	Rührfrequenz [pro min]	Halbwertszeit τ [min]
109	0,214	0,38	-	10,3	242	21,5
110	0,214	0,38	0,05	10,3	242	18,7
111	0,214	0,38	0,07	10,3	242	16,2
112	0,214	0,38	Bodenkörper	10,3	(unregelmäßig)	60

8. Vergleichsversuche mit Wasser/Wasserstoff

Der für die Versuche in flüssigem Ammoniak benutzte Platin/Kohle-Katalysator wurde mit wenigen Experimenten auf seine Wirksamkeit für den H/D-Austausch zwischen Wasserstoff und flüssigem Wasser

untersucht, um einen Anhaltspunkt zum Vergleich dieser ähnlichen Systeme zu gewinnen.

Das Wasser wurde im Hochvakuum auf den entgasten und ausgeheizten Katalysator destilliert und mit angereichertem Wasserstoff geschüttelt. In den Versuchen Nr. 114 - 116 wurde abweichend hiervon $0,1\text{-n-H}_2\text{SO}_4$ auf den nicht vorbehandelten Katalysator in den Autoklaven pipettiert, der erst dann geschlossen und durch dreimaliges Einfrieren und Auftauen entgast wurde. In Versuch Nr. 120 wurde der Katalysator vor dem Eindestillieren des Wassers drei Stunden auf 100°C in einer Wasserstoffatmosphäre erhitzt. Aus den Versuchen, deren Daten in Tab. 18 angegeben und deren Halbwertszeiten in Abb. 20 als Funktion der Temperatur aufgetragen sind, erkennt man folgendes:

- (1) Bei Verwendung eines frischen Katalysators ist die Halbwertszeit bei Zimmertemperatur mehr als doppelt so groß wie im Ammoniaksystem. Dabei ist zu beachten, daß etwa in gleichem Maße die Löslichkeit des Wasserstoffs im Wasser geringer als im flüssigen Ammoniak ist.

Für die scheinbare Aktivierungsenergie kann man aus den wenigen Versuchen etwa $4,6 \pm 0,5$ kcal/Mol errechnen, die in guter Übereinstimmung mit den für diese Reaktion bisher bekannten Werten liegt (Lit. 9 und 11). Die Größenordnung legt die Vermutung nahe, daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch Transporterscheinungen irgendeiner Art (vgl. z. B. S. 78) begrenzt wird.

Da die im flüssigen Ammoniak am gleichen Katalysator gefundene Aktivierungsenergie von $10,0 \pm 0,5$ kcal/Mol (vgl. VIII 2) sehr viel größer ist, findet man bei tieferen Temperaturen (etwa 10°C) im Wasser und flüssigen Ammoniak ungefähr die gleiche Austauschgeschwindigkeit.

- (2) Bei den Versuchen mit $0,1\text{-n-H}_2\text{SO}_4$ ist die Halbwertszeit kleiner, die Aktivierungsenergie mit $5,5 \pm 1$ kcal/Mol jedoch etwa gleich der im reinen Wasser.

- (3) Die Vorbehandlung des Katalysators mit Wasserstoff bringt keine Änderung im Reaktionsverhalten.
- (4) Läßt man den Katalysator nach dem ersten Versuch im Autoklaven und wiederholt das Experiment unter sonst identischen Bedingungen, so ist die Halbwertszeit wesentlich größer geworden (vgl. hierzu die Diskussion Seite 59). Bei folgenden Versuchen wird die Reaktionsgeschwindigkeit auch weiterhin immer kleiner, aber die Änderung ist so langsam, daß die Abschätzung einer Aktivierungsenergie aus unmittelbar aufeinanderfolgenden Versuchen möglich ist. Dabei findet man 11 ± 2 kcal/Mol, also etwa die gleiche Größenordnung wie im Ammoniaksystem.

Tabelle 18

Wasser/Wasserstoff-Austausch (Pt/C)

Wasserstoff: 1,5 at
 Wasser: 10 cm³
 Rührfrequenz: 240 pro min

Vers.- Nr.	Kat. [g]	Bemerkungen	Temp. [° C]	Halbwertszeit \bar{t} [min]
113	0,215	-	25,2	8
114	0,215	0,1-n-H ₂ SO ₄	25,1	4,7
115		0,1-n-H ₂ SO ₄	5,1	9,2
116		Whlg. von Vers. Nr. 114	25,0	4,6
117	0,213	-	5,1	14
118	0,215	-	17,1	10
119	0,215	-	4,6	13,5
120	0,215	mit H ₂ ausgeheizt	10,2	11,2
121	0,215	2 Tage nach	25,4	22,0
122		Vers.-Nr.	10,2	59,5
123		120	17,3	37,5

- (5) Die Abnahme der Aktivität des Katalysators ist nicht so auffallend, wenn das Wasser angesäuert ist. Nach den Erfahrungen

bei den durchgeführten Experimenten scheint der Platin/
Aktivkohle-Katalysator im Wasser schneller als im flüssigen
Ammoniak vergiftet zu werden.

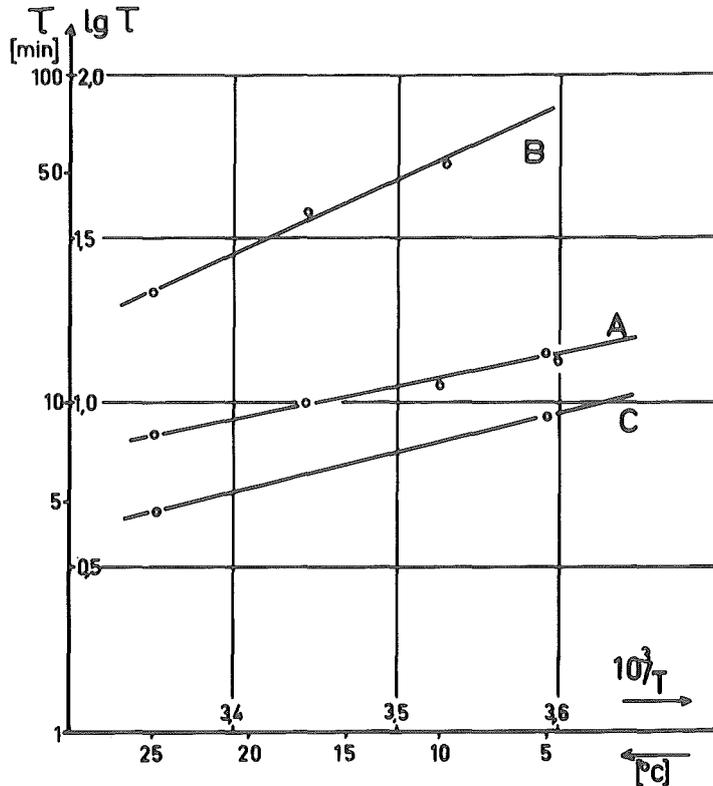


Abb. 20

Temperaturabhängigkeit des H/D-Austausches
zwischen Wasser und Wasserstoff in Gegen-
wart von Pt/C.

A: frischer Katalysator

B: in 1-n-H₂SO₄

C: Katalysator 2 Tage in Wasser unter
Wasserstoffdruck

IX. Diskussion

1. Vergleich der verschiedenen Katalysatoren

Als Katalysatoren für die Isotopenaustauschreaktion zwischen Wasserstoff und flüssigem Ammoniak erwiesen sich außer Kaliumamid nur die Elemente der 8. Gruppe des Periodischen Systems als geeignet. Von diesen im allgemeinen als Hydrierungskatalysatoren verwendeten Metallen war bekannt, daß sie den H/D-Austausch zwischen Wasserstoff und Ammoniak in der Gasphase beschleunigen. Am Beispiel eines Platin/Kohle-Katalysators zeigte sich, daß unter entsprechenden Bedingungen die Zahl der pro Zeiteinheit in der flüssigen Phase abreagierenden Moleküle wesentlich geringer als in der Gasphase ist (vgl. Abb. 19). In Abb. 21 ist die Wirksamkeit der verschiedenen Katalysatoren für den Gas/Flüssig-Austausch durch eine halblogarithmische Auftra-

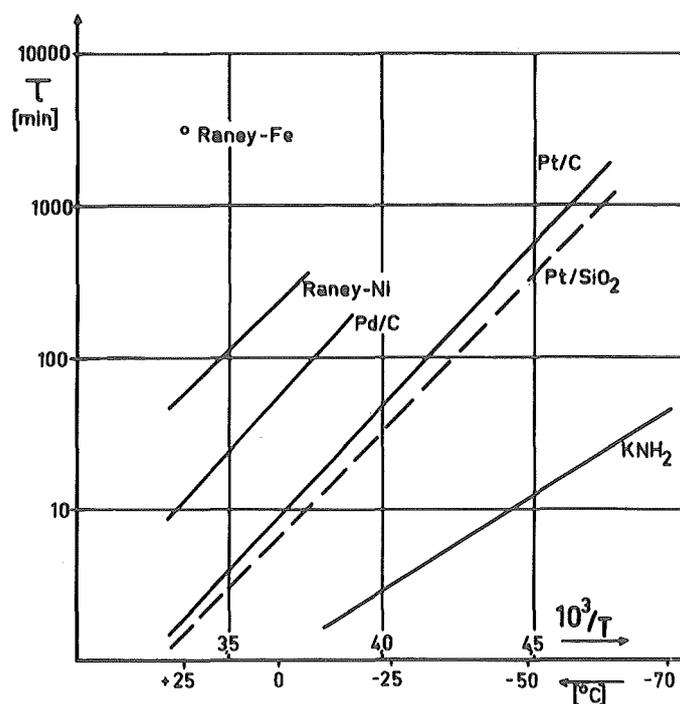


Abb. 21

Wirksamkeit verschiedener Katalysatoren
für den H/D-Austausch zwischen $(\text{NH}_3)_{f1}$
und HD

gung der Halbwertszeit τ als Funktion der Temperatur veranschaulicht. Die Darstellung bezieht sich auf Reaktionen im Rührautoklaven, in dem bei einer Hubfrequenz von 120 pro min unter 1,5 at Wasserstoff 1 g des gebrauchsfertigen Katalysators in 10 ml flüssigem Ammoniak aufgeschlämmt bzw. Kaliumamid bis zur Sättigung gelöst war. Bei einem Vergleich ist zu beachten, daß bei den heterogenen Katalysatoren die Halbwertszeit im Gegensatz zu der Katalyse in gesättigter KNH_2 -Lösung durch eine Vergrößerung der Katalysatormenge weiter herabgesetzt werden kann. Andererseits läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit im Kaliumamid-System durch eine intensivere Durchmischung noch wesentlich verbessern, während eine wirksamere Rührung auf die katalytische Aktivität der Metallsuspension ohne Einfluß ist.

Die graphische Darstellung läßt erkennen, daß die Wirksamkeit der Metalle für die Austauschreaktion zwischen Wasserstoff und flüssigem Ammoniak in der Reihenfolge Fe - Ni - Pd - Pt zunimmt. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit für die untersuchten heterogenen Katalysatoren entspricht einer scheinbaren Aktivierungsenergie von 10 bis 12 kcal/Mol und liegt damit wesentlich höher als in einer Kaliumamid-Lösung, für die 5,4 kcal/Mol gefunden wurde.

Es zeigte sich, daß keiner der heterogenen Katalysatoren die Wirksamkeit des Kaliumamids erreicht. Wegen der kleineren Aktivierungsenergie ist besonders bei tiefen Temperaturen die Katalyse im homogenen System begünstigt, während oberhalb von Zimmertemperatur die Austauschgeschwindigkeiten bei der heterogenen und homogenen Katalyse ähnlich werden. Da der Gleichgewichtstrennfaktor des H/D-Austausches mit fallender Temperatur ansteigt (vgl. Abb. 2) ist aber für eine Deuteriumanreicherung eine möglichst tiefe Temperatur zweckmäßig. Eine Katalyse mit Kaliumamid ermöglicht den Isotopenaustausch noch in der Nähe des Erstarrungspunktes des Ammoniaks (Lit. 15), sodaß Trennfaktoren größer als $\alpha = 8$ erzielt werden können.

Ein weiterer Vorteil der homogenen Katalyse liegt darin, daß in diesem Fall eine Erhöhung des Wasserstoffdruckes die Austauschgeschwindigkeit linear vergrößert, da die Konzentration des im

flüssigen Ammoniak gelösten Wasserstoffs proportional zur Zahl der reagierenden Moleküle ist. Beim System Platin/Kohle wächst dagegen die Zahl der in der Zeiteinheit ausgetauschten Isotope nur mit der Wurzel aus dem Wasserstoffdruck.

Vom Standpunkt der Wahl eines Katalysators mit maximaler Wirksamkeit ist daher Kaliumamid für die hier untersuchte Austauschreaktion besonders vorteilhaft. Die in der Einleitung dieser Arbeit bereits diskutierten Schwierigkeiten bei einer technischen Verwendung dieses in "molekularer Verteilung" vorliegenden Katalysators sind jedoch zu berücksichtigen. Ein Einsatz von Kaliumamid in einer großtechnischen Anlage ist zweifellos nicht risikolos, da diese Substanz in Mischung mit ihren Zersetzungsprodukten zu Explosionen neigen kann (Lit. 16). Es ist daher insbesondere beim Durchsatz großer Mengen von Wasserstoffgas durch eine Kaliumamid-Lösung für eine extreme Reinheit des Gases oder ein geeignetes Abfangen der Zersetzungsprodukte zu sorgen. Die Lösung dieser Probleme ist Voraussetzung für die Planung einer Schwerwassergewinnung nach dem KNH_2 -katalysierten Wasserstoff/Ammoniak-Verfahren. Eine eingehende verfahrenstechnische Untersuchung könnte entscheiden, ob der durch die Empfindlichkeit des Kaliumamids bedingte Aufwand so erhebliche Risiken und Kosten mit sich bringt, daß die katalytisch zwar weniger wirksamen, in der technischen Handhabung aber bereits erprobten Edelmetall-Katalysatoren mit der KNH_2 -Katalyse konkurrieren können.

2. Einfluß des Trägermaterials beim Platin-Katalysator

Edelmetall-Katalysatoren werden zweckmäßigerweise auf einem Trägermaterial niedergeschlagen. Dadurch wird die der Reaktion zugängliche Oberfläche pro Gewichtseinheit des Metalls wesentlich vergrößert und eine im Vergleich etwa zu kolloidalen Lösungen stabilere und unempfindlichere Verteilungsform des Katalysators erzielt. Bei der Verwendung von suspendierten Katalysatoren bietet vor allem Aktivkohle als Trägermaterial den Vorteil, daß wegen des geringen spezifischen Gewichtes der Kontakt sich nur langsam in der Flüssigkeit absetzt und durch leichtes

Rühren oder Durchströmen von Gas in der Schwebelage gehalten werden kann. Günstig ist, daß beim Bewegen oder Umpumpen von feinverteilten Kohle-Suspensionen praktisch keine Beschädigung der Wandungen durch Abrieb zu erwarten ist. Die Wiedergewinnung des wertvollen Edelmetalls kann durch Verbrennen der Kohle erfolgen, während bei anderen Trägern ein oft sehr kostspieliges Aufbereitungsverfahren erforderlich wird.

Der Einfluß des Trägermaterials auf die Wirksamkeit des Katalysators wurde am Beispiel des Platins durch Vergleich von Aktivkohle und SiO_2 untersucht. Wie man aus Abb. 21 entnimmt, stimmt die auf die Gewichtseinheit des gebrauchsfertigen Katalysators bezogene Reaktionsgeschwindigkeit sowohl hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit wie auch dem Betragen der Halbwertszeit nach für die mit jeweils 10 % Platin imprägnierten Trägermaterialien innerhalb enger Fehlergrenzen überein. Bemerkenswert ist dabei, daß die Oberflächenbestimmung der gebrauchsfertigen Kontakte für Pt/C $950 \text{ m}^2/\text{g}$ und für Pt/ SiO_2 $410 \text{ m}^2/\text{g}$ ergab. Obwohl also die spezifische Oberfläche des Kohle-Katalysators mehr als doppelt so groß ist, zeigt sich, daß dieser Unterschied praktisch ohne Einfluß ist und die katalytische Aktivität nur von der Platinmenge abhängt. Dabei ist allerdings zu beachten, daß die extrem große Oberfläche der Aktivkohle durch feinste Poren hervorgerufen wird. Es ist fraglich, inwieweit diese "innere" Oberfläche für die Aufnahme des Metalls und damit für die Katalyse überhaupt in Betracht kommt. Vergleichende Untersuchungen an chemisch gleichartigen porösen und nicht-porösen Trägern könnten in diesem Zusammenhang weitere Aufschlüsse geben.

3. Vergleich der Reaktion in der Gas- und Flüssigkeitsphase

Die Geschwindigkeit des H/D-Isotopenaustausches im Platin-katalysierten NH_3/HD -System zeigt über den großen Bereich von 50 Torr bis 150 at eine Wurzelabhängigkeit vom Wasserstoffdruck, und zwar sowohl beim Austausch mit gasförmigem wie mit flüssigem Ammoniak. Bei konstantem Wasserstoffdruck und Erhöhung des Ammoniakdruckes von 25 Torr bis zum Sättigungsdampfdruck (8,7 at bei 20°C) wurde gefunden, daß die Zahl der in der Zeiteinheit

abreagierenden Moleküle bei etwa 70 Torr ein Maximum überschreitet und dann kontinuierlich kleiner wird (vgl. Abb. 19). Eine Extrapolation auf einen Ammoniakdruck über 8,7 at ergibt exakt die Reaktionsgeschwindigkeit, die bei Experimenten in der flüssigen Phase unmittelbar gefunden wurde. Diese Beobachtungen legen die Vermutung nahe, daß die Isotopenaustauschreaktion an dem Pt/C-Katalysator in der Gas- und Flüssigkeitsphase nach einem analogen Mechanismus abläuft. Dieses Ergebnis war nicht ohne weiteres zu erwarten, da bei Stoffen, die wie z.B. Ammoniak bei Verflüssigung eine Eigendissoziation zeigen, das Auftreten von Ionen einen grundsätzlichen Unterschied im Reaktionsablauf bedingen kann. Im vorliegenden Fall ist jedoch eine kontinuierliche Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit bei zunehmender Belegung des Katalysators mit Ammoniakmolekülen festzustellen. Die Geschwindigkeit des Isotopenaustausches ist innerhalb der Meßgenauigkeit nicht verschieden, wenn der Katalysator unter einem Ammoniakdruck in der Nähe des Sättigungsdampfdruckes steht oder in flüssigem Ammoniak suspendiert ist. Alle Reaktionsmechanismen, die durch das Entstehen von Ionen begünstigt werden, können also nur wenig zu dem meßbaren Gesamtaustausch beitragen. Der Ablauf der Austauschreaktion im Gas und in der Flüssigkeit kann daher unter einem einheitlichen Gesichtspunkt diskutiert werden.

Zur Prüfung der Frage, ob eine Erhöhung der Ionenkonzentration über die Eigendissoziation hinaus einen Einfluß hat, wurde das flüssige Ammoniak mit Chlorwasserstoff "angesäuert" (vgl. Tab. 17). Dabei wurde nur eine sehr geringe Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit gefunden. Hieraus kann man schließen, daß die Austauschreaktion im allgemeinen nicht über einen Mechanismus abläuft, der durch die Anwesenheit von NH_4^+ -Ionen ermöglicht wird. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß im geringen Umfang parallel zu dem im folgenden noch ausführlich zu diskutierenden Ablauf des Isotopenaustausches über neutrale adsorbierte Molekeln in Gegenwart hoher Ammoniumionen-Konzentrationen ein Mechanismus auftritt, der nach elektrochemischen Vorstellungen in folgender Weise formuliert werden kann:



Die adsorbierten Wasserstoffatome können sich dann mit dem molekularen Wasserstoff der Gasphase ins Isotopengleichgewicht setzen.

Eine Untersuchung des "basenanalogen" Milieus ist kaum möglich, da NH_2^- -Ionen auch in sehr kleiner Konzentration ohne Gegenwart eines heterogenen Kontaktes katalytisch so aktiv sind, daß sie die Wirksamkeit z.B. des Platins überdecken.

Im System Wasserstoff/Wasser wurde von F a r k a s und F a r k a s (Lit.64) festgestellt, daß der Deuteriumaustausch an Platin auch bei guter Durchmischung in der flüssigen Phase wesentlich langsamer als in der Gasphase ist. J o r i s (Lit.8) findet eine starke Verminderung der Reaktionsfähigkeit des Platin-Katalysators, wenn bei der dort untersuchten Isotopenaustauschreaktion zwischen Wasserstoff und Wasserdampf das Wasser kondensiert. Flüssiges Wasser wird in der zitierten Arbeit geradezu als "Gift" für diesen katalytischen Vorgang bezeichnet. Bei der $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Reaktion an Platin-Oberflächen bewirken also auch die im flüssigen Wasser vorhandenen Ionen keine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit. Vielmehr wird diese durch die im Vergleich zur Gasphase erhöhte Belegung der Oberfläche mit Wassermolekülen stark vermindert. H a n n e r z (Lit.63) nimmt an, daß der H/D-Austausch zwischen Wasserdampf und Wasserstoff an Platin die Chemisorption von Wasser und Wasserstoff unter Dissoziation in $\text{OH} + \text{H}$ bzw. in $\text{H} + \text{H}$ voraussetzt. Dieser Ablauf der Austauschreaktion ist auch im flüssigen Wasser wahrscheinlich. Daneben kann auch ein "elektrochemischer" Mechanismus unter Beteiligung von Ionen auftreten, auf den der Nachweis eines Austauschstromes an unbelasteten Platin-Elektroden hindeutet. Mit Rücksicht auf die im Vergleich zum flüssigen Ammoniak sehr viel größere Ionenkonzentration im Wasser ist es denkbar, daß der Ionenmechanismus beim $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ -Austausch eine sehr viel größere Rolle spielt. Das Ionenprodukt des Wassers ist bei 25°C $P_{(m)} = 10^{-14}$, das des Ammoniaks bei -33°C $P_{(m)} = 10^{-22}$ (Lit.69).

4. Zum Mechanismus der Austauschreaktion am Platin-Katalysator

a) Geschwindigkeitsbestimmender Schritt

Den Ablauf einer heterogen katalysierten Austauschreaktion in der flüssigen Phase kann man in folgende Einzelvorgänge zerlegen:

- (1) Diffusion des Wasserstoffs innerhalb der Gasphase
- (2) Durchtritt der Wasserstoffmoleküle durch die Phasengrenze Flüssigkeit/Gas
- (3) Transport des Wasserstoffs im flüssigen Ammoniak
- (4) Diffusion des Ammoniaks in der flüssigen Phase
- (5) Austauschreaktion des Wasserstoffs und Ammoniaks an der Katalysatoroberfläche.

Aus den Versuchen mit Pt/C (Tab.13) ergab sich, daß eine intensivere Durchmischung von Gas und Flüssigkeit im Gegensatz zu der homogenen Katalyse (Abb.8) bereits oberhalb einer Rührfrequenz von ca.15 pro min keinen Einfluß mehr auf die Reaktionsgeschwindigkeit hatte. Damit ist ausgeschlossen, daß bei den hier diskutierten Experimenten der langsamste und damit geschwindigkeitsbestimmende Schritt in den Transportvorgängen (1) bis (4) liegt. Möglich wäre jedoch noch, daß die Reaktion durch Diffusion der Wasserstoffmoleküle in einer Flüssigkeitsschicht begrenzt wird, die in den Poren den Zugang zu der inneren Oberfläche behindert und das ganze Katalysatorteilchen mit einer "Diffusionsschicht" umhüllt. Eine derartige Flüssigkeitsschicht kann durch eine mechanische Rührung nur wenig beeinflußt werden. Im vorliegenden Fall kann jedoch die Austauschgeschwindigkeit auch hiervon nicht entscheidend abhängen, da einerseits die zu etwa 10 kcal/Mol gefundene Aktivierungsenergie für einen Transportvorgang dieser Art viel zu groß ist und andererseits das experimentell gefundene Wurzelgesetz der Abhängigkeit vom Wasserstoffdruck (Abb.16) nicht zu deuten wäre.

Zusammenfassend kann man daher schließen, daß für die Kinetik des Austauschvorganges nicht Transporterscheinungen, sondern die eigentliche Austauschreaktion zwischen Wasserstoff und Ammoniak an der Katalysatoroberfläche maßgebend ist.

b) Adsorptionsverhalten von Ammoniak und Wasserstoff

Findet eine chemische Reaktion zwischen zwei Partnern in Gegenwart eines heterogenen Katalysators statt, so setzt dieses eine starke Wechselwirkung mit der Oberfläche, d.h. Chemisorption wenigstens eines der Moleküle voraus.

Für die Adsorption des Wasserstoffs an Metallen der 8. Gruppe wird als Ergebnis zahlreicher Arbeiten angenommen, daß das Molekül bei der Chemisorption mit sehr kleiner Aktivierungsenergie in die Atome dissoziiert. Die Chemisorption des Wasserstoffs wurde vor allem an extrem sauberen Draht- bzw. Filmoberflächen untersucht (Lit. 58). Sie tritt jedoch auch bei einer starken Vorbelegung der Metalloberfläche auf, wie sie beispielsweise in einer Flüssigkeit vorliegt. Die Verhältnisse bei der Wasserstoffadsorption an der Phasengrenze Metall/Elektrolyt und der Belegung des reinen Metalls aus der Gasphase hat B r e i t e r (Lit. 59) ausführlich behandelt. Ein quantitativer Vergleich der Adsorption eines Gases an einer reinen Oberfläche mit der Adsorption in Gegenwart einer Flüssigkeit ist nicht ohne weiteres möglich, da z.B. Adsorptionswärmen und Aktivierungsenergien der Chemisorption von der Belegungsichte abhängen. Außerdem hat die Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht an der Phasengrenze einen Einfluß auf die Adsorption eines Moleküls aus einer Flüssigkeit an einer Metalloberfläche.

Bei der Adsorption des Ammoniaks an reinen Metallen ist von verschiedenen Autoren die Entwicklung eines permanenten Gases gefunden worden, das in einigen Fällen als Wasserstoff identifiziert werden konnte. F r a n k e n b u r g e r und H o l d e r (Lit. 55) beobachteten diese Erscheinung an Wolfram-Pulver, F a r k a s (Lit. 30) an Eisenfilmen, S i n g l e t o n, R o b e r t s und W i n t e r (Lit. 31) an Nickelfilmen. W h a b a und K e m b a l l (Lit. 56) verfolgten die Wasserstoffbildung an Wolfram und Eisen quantitativ, während die Autoren diese an Nickel kaum nachweisen konnten. Aus diesen Beobachtungen wird geschlossen, daß das Ammoniakmolekül an einigen Metallen bei der Adsorption in NH_2 und H zerfällt und die Wasserstoffatome bei

der Desorption rekombinieren. Aus den Untersuchungen von W h a - b a und K e m b a l l kann man aus der Menge des entwickelten Wasserstoffs entnehmen, daß das NH_2 teilweise weiter gespalten werden muß, etwa zu NH oder bis zum N -Atom. Unterhalb von Zimmertemperatur konnte in keiner der erwähnten Arbeiten eine Desorption von Stickstoff festgestellt werden. Die Theorie der dissoziativen Chemisorption von Ammoniak erhält ein besonderes Gewicht dadurch, daß zur Lösung der H-H -Bindung im Wasserstoffmolekül mit 103 kcal/Mol nahezu die gleiche Energie aufgebracht werden muß wie zur Spaltung der $\text{NH}_2\text{-H}$ -Bindung mit 104 kcal/Mol (Lit. 60).

Zusammenfassend ergibt sich, daß bei einer Diskussion von Reaktionsmechanismen, die über adsorbierte Ammoniakmoleküle verlaufen, neben der Adsorption von NH_3 -Molekeln auch das Vorhandensein von NH_2 -Radikalen an der Oberfläche in Betracht gezogen werden muß. Beim Wasserstoff kann auch in einer Flüssigkeit bei der Chemisorption an einer Metalloberfläche die Aufspaltung in Atome angenommen werden.

c) Mögliche Reaktionstypen

Für den Isotopenaustausch an der Platin-Oberfläche bestehen für die vorliegende Austauschreaktion folgende Möglichkeiten:

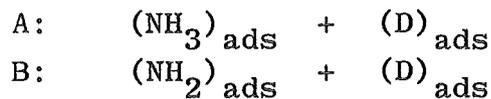
- (1) Reaktion zwischen chemisorbiertem Wasserstoff und chemisorbiertem Ammoniak
- (2a) Reaktion zwischen chemisorbiertem Wasserstoff und nicht-adsorbiertem Ammoniak
- (2b) Reaktion zwischen chemisorbiertem Ammoniak und nicht-adsorbiertem Wasserstoff

Ganz allgemein sind Reaktionen nach (1) in der Literatur als Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus und (2) als Eley-Rideal-Mechanismus bekannt (Lit. 65)

Die Mechanismen nach (2a) und (2b) des Isotopenaustausches zwischen Ammoniak und Wasserstoff sind mit den experimentellen Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung nicht vereinbar: Bei einer Reaktion (2a) würde man eine Zunahme der Reaktionsgeschwin-

digkeit mit steigendem Ammoniakdruck erwarten, während man im Gegensatz hierzu experimentell eine Abnahme findet (Abb. 19). Eine Reaktion nach (2b) würde einen im Gegensatz zu den Experimenten stehenden linearen Anstieg des Austausches mit steigendem Wasserstoffdruck zur Folge haben. Das beobachtete Abweichen von der Proportionalität (Abb. 16) wäre nur zu erklären, wenn der Wasserstoff einen Einfluß auf die Adsorption des Ammoniaks hätte. Dies würde jedoch bedeuten, daß der Wasserstoff an der Katalysatoroberfläche adsorbiert würde, sodaß kein Unterschied zu einem Ablauf der Reaktion nach (1) bestände.

Man kann daher die Diskussion für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Isotopenaustauschreaktion auf den Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus beschränken, bei dem im vorliegenden Fall zwei Möglichkeiten zu unterscheiden sind:



Im folgenden soll für A und B das Geschwindigkeitsgesetz abgeleitet und mit dem experimentell gefundenen verglichen werden.

d) Geschwindigkeitsgesetz

Θ_A	Bruchteil der mit NH_3 bedeckten Oberfläche
Θ'_A	Bruchteil der mit NH_2 bedeckten Oberfläche
Θ_W	Bruchteil der mit H bzw. D bedeckten Oberfläche
λ	bzw. λ' Reaktionsgeschwindigkeit
k	Proportionalitätskonstanten
p_A	Partialdruck des Ammoniaks
p_W	Partialdruck des Wasserstoffs

Zur Ableitung des Geschwindigkeitsgesetzes der Austauschreaktion wird davon Gebrauch gemacht, daß bei allen heterogen-katalysierten Reaktionen die Geschwindigkeit proportional der Adsorptionsdichte der beteiligten Moleküle ist (vgl. u.a. S c h w a b, N o l l e r und B l o c k in (Lit. 61)):

$$\lambda = k \cdot \Theta_W \cdot \Theta_A \quad (1)$$

Diese Beziehung gilt unabhängig davon, ob der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Chemisorption der Moleküle an der Katalysatoroberfläche oder in der Reaktion zwischen den adsorbierten Teilchen besteht.

Die Adsorptionsdichte Θ kann durch die für Chemisorptionsvorgänge allgemein anwendbare LANGMUIR-Isotherme ausgedrückt werden. Die bei hohen Drucken diskutierte TEMKIN-Isotherme, die die Änderung der Adsorptionsenergie mit der Belegungsdichte berücksichtigt, braucht im vorliegenden Fall nicht angesetzt zu werden. Bei katalytischen Reaktionen mit hohen Belegungsdichten und tiefen Temperaturen reagiert nämlich nur ein sehr kleiner Anteil des Adsorbats, der durch eine besonders günstige Adsorptionsenergie ausgezeichnet ist. Diese läßt sich durch nur eine Konstante, wie sie in der LANGMUIR-Isotherme auftritt, gut annähern.

Im stationären Gleichgewicht sind die Wahrscheinlichkeiten für die Adsorption und Desorption gleich. Man erhält daher nach LANGMUIR:

A (Adsorption des Wasserstoffs unter Dissoziation und des Ammoniaks als NH_3):

$$K_1 \cdot (1 - \Theta_A - \Theta_W)^2 \cdot p_W = \Theta_W^2 \quad (2)$$

$$K_2 \cdot (1 - \Theta_A - \Theta_W) \cdot p_A = \Theta_A \quad (3)$$

B (Adsorption des Wasserstoffs unter Dissoziation und des Ammoniaks als NH_2 und H)

$$K'_1 \cdot (1 - \Theta'_A - \Theta_W)^2 \cdot p_W = \Theta_W^2 \quad (4)$$

$$K'_2 \cdot (1 - \Theta'_A - \Theta_W)^2 \cdot p_A = \Theta_A \cdot \Theta_W \quad (5)$$

Löst man die beiden Gleichungspaare jeweils nach den Belegungsdichten Θ auf und setzt diese in Gl. (1) ein, so erhält man:

$$A \quad \lambda = \frac{K_2 K_1^{1/2} \cdot p_A \cdot p_W^{1/2}}{(1 + K_2 p_A + (K_1 p_W)^{1/2})^2} \quad (6)$$

$$B \quad \lambda' = \frac{K' K'_1 K'_2 \cdot p_A \cdot p_W}{(K'_1 p_W + (K'_1 p_W)^{1/2} + K'_2 p_A)^2} \quad (7)$$

Man erkennt, daß beide Ausdrücke mit der experimentell gefundenen Beziehung (Abb. 19)

$$\lambda = \frac{a \cdot p_A}{(b + p_A)^2} \quad (8)$$

übereinstimmen, die bei konstantem Wasserstoffdruck als Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Partialdruck des Ammoniaks ermittelt wurde.

Weitere Aufschlüsse ergeben sich aus der Betrachtung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Wasserstoffdruck. Die Löslichkeit des Wasserstoffs im flüssigen Ammoniak ist so gering (Lit. 39), daß bei 1 at Wasserstoffdruck in der Flüssigkeit auf 10^4 Ammoniakmoleküle ein Wasserstoffmolekül entfällt. Aus der weitgehenden Übereinstimmung der an Nickel gemessenen Adsorptionseenthalpien von Wasserstoff und Ammoniak (Lit. 56) kann abgeschätzt werden, daß K_1 und K_2 bzw. K'_1 und K'_2 auch im vorliegenden Fall in der gleichen Größenordnung liegen sollten. Man kann daher näherungsweise wegen des großen Übergewichtes von p_A über p_W im flüssigen Ammoniak die Nenner von Gl. (6) und (7) als Konstante betrachten, da K_1 und K_2 bzw. K'_1 und K'_2 sich nicht um 4 Zehnerpotenzen unterscheiden werden. Danach erhält man aus Gl. 6 (Fall A) die in den vorliegenden Versuchen beobachtete Wurzelabhängigkeit vom Wasserstoffdruck, während nach Gl. 7 (Fall B) eine lineare Abhängigkeit zu erwarten wäre.

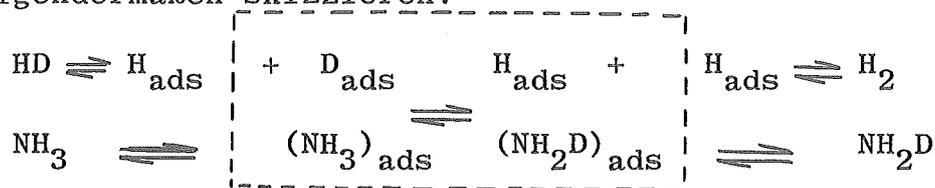
Es ergibt sich also, daß Gl. 6 (Fall A) mit den experimentell gefundenen Abhängigkeiten sowohl vom Wasserstoff- als auch vom Ammoniak-Partialdruck vereinbar ist. Die zur Ableitung dieser Beziehung zugrunde gelegten Vorstellungen über das Adsorptionsverhalten können daher im folgenden Abschnitt zur Diskussion eines Reaktionsmechanismus herangezogen werden.

Bei der Betrachtung der Wasserstoffdruckabhängigkeit fällt auf, daß sich das Palladium völlig anders als das Platin verhält. Es wurde nämlich gefunden (Abb. 11), daß die Zahl der an Pd/C ausgetauschten Atome in dem untersuchten Druckbereich von 15 bis 150 at vom Wasserstoffdruck unabhängig ist. Bekanntlich löst Palladium im Gegensatz zu Platin größere Mengen Wasserstoff im Metallgitter und bildet definierte Hydridphasen. So ist es möglich, daß die Oberfläche bei Drucken von etwa 15 at bereits in Bezug auf den Wasserstoff gesättigt war und daher eine weitere Erhöhung des Partialdruckes ohne Einfluß bleibt. Die durch die Druckerhöhung zu erwartende Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit kann z.B. dadurch aufgehoben werden, daß das Palladium bei Aufnahme größerer Mengen Wasserstoff im Gitter seine katalytische Aktivität merklich verliert. Andererseits ist es jedoch nicht ausgeschlossen, daß bei Palladium wegen der Möglichkeit einer Hydridbildung ein anderer Austauschmechanismus als beim Platin vorliegt.

e) Mechanismus des Isotopenaustausches

Mit den experimentellen Befunden am Platin/Aktivkohle-Katalysator und der vorangegangenen Diskussion läßt sich folgender Mechanismus des Isotopenaustauschvorganges vereinbaren, der für die Austauschreaktion zwischen gasförmigen Partnern und in der Flüssigkeit grundsätzlich gleich ist: Der Wasserstoff wird an der Metalloberfläche unter Dissoziation adsorbiert. Bei der Adsorption in der Flüssigkeit stehen hierfür wesentlich weniger Plätze als in der Gasphase zur Verfügung, da in der flüssigen Phase das Ammoniak infolge seiner hohen Konzentration einen großen Teil der Oberfläche durch Adsorption als NH_3 bzw. NH_2 und H für den Wasserstoff blockiert. Der eigentliche Isotopenaustausch erfolgt dann zwischen einem chemisorbierten Wasserstoffatom und einem chemisorbierten Ammoniakmolekül. Aus dem Geschwindigkeitsgesetz kann gefolgert werden, daß das adsorbierte Ammoniakmolekül bereits reagieren kann, bevor es in zwei Bruchstücke zerfallen ist, für deren Chemisorption zwei benachbarte Leerplätze an der Oberfläche erforderlich wären. Offenbar genügt für die Reaktion mit dem chemisorbierten Wasserstoffatom die Auflockerung der NH_2 -H-Bindung, die bei der Adsorption der NH_3 -Molekel statt-

findet. In einem Schema läßt sich der geschilderte Reaktionsablauf folgendermaßen skizzieren:



Diese Vorstellungen von der Reaktion lassen erwarten, daß die Austauschgeschwindigkeit beim Durchlaufen des Schemas von links nach rechts kleiner als von rechts nach links ist. Die Experimente zeigen (Abb. 16) diesen Isotopieeffekt in der richtigen Größenordnung.

Für den Isotopenaustausch zwischen Wasserstoff und gasförmigem Ammoniak an verschiedenen Metallfilmen führt K e m b a l l (Lit. 33) vier Mechanismen auf, die mit seinen experimentellen Ergebnissen vereinbar sind. Einer von diesen stimmt mit dem Ablauf der Austauschreaktion überein, der in dieser Arbeit auch für den HD-Austausch mit flüssigem Ammoniak vorgeschlagen wird. Zwei weitere Mechanismen schließen die Chemisorption nur eines der beiden Reaktionspartner ein, während bei einem vierten Reaktionsschema die Bildung von NH_4^+ -Ionen an der Metalloberfläche angenommen wird. K e m b a l l befürwortet diesen vierten Mechanismus und zeigt an Hand einer Energiebilanz, daß dieser Reaktionsweg möglich ist. Der Autor schließt aus dem experimentell gefundenen Zusammenhang zwischen der Elektronenaustrittsarbeit und der Aktivierungsenergie des Austausches an einer Reihe von Metallen, daß die Möglichkeit für die Bildung eines NH_4^+ -Ions den Isotopenaustausch begünstigt. Andererseits kann man nach C o n w a y und B o c k r i s (Lit. 70) einen Zusammenhang zwischen der Elektronenaustrittsarbeit und der Adsorptionswärme des Wasserstoffs annehmen, sodaß die von K e m b a l l beobachtete Gesetzmäßigkeit auch im Sinne einer Korrelation zwischen der Adsorptionswärme und der Aktivierungsenergie der H/D-Austauschreaktion gedeutet werden kann. Der Einfluß der Elektronenaustrittsarbeit ist daher kein eindeutiger Hinweis auf einen Ionenmechanismus, sondern ist auch mit der Vorstellung des Ablaufes des Isotopenaustausches über adsorbierte Wasserstoffatome vereinbar.

X. Zusammenfassung

Der Isotopenaustausch zwischen Wasserstoff und flüssigem Ammoniak wurde in Gegenwart einer Reihe verschiedener Katalysatoren bei Temperaturen zwischen -60° C und $+25^{\circ}$ C und Drucken bis zu 150 at untersucht. Zum Vergleich wurden Austauschversuche zwischen Wasserstoff und gasförmigem Ammoniak bei Wasserstoff-Partialdrucken von 50 Torr bis 1,5 at und Ammoniakdrucken von 25 Torr bis zum Sättigungsdampfdruck (8,7 at bei 20° C) ausgeführt. Zusammenfassend zeigten die Versuche folgende Ergebnisse:

- (1) Der wirksamste Katalysator für die Austauschreaktion im flüssigen Ammoniak ist Kaliumamid. Die katalytische Aktivität des KNH_2 ist so groß, daß selbst bei sehr intensiver Durchmischung die Reaktionsgeschwindigkeit noch von Transporterscheinungen begrenzt wird.
- (2) Metalle der 8. Gruppe des Periodischen Systems katalysieren den H/D-Austausch zwischen Wasserstoff und flüssigem Ammoniak bis zu Temperaturen unterhalb -60° C. Die Wirksamkeit nimmt in der Reihenfolge Pt - Pd - Ni - Fe ab.
- (3) Der Isotopenaustausch zwischen Wasserstoff und Wasser zeigte am Platin/Aktivkohle-Katalysator in einigen orientierenden Versuchen bei 20° C nahezu die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit wie der H/D-Austausch zwischen Wasserstoff und flüssigem Ammoniak, wenn die unterschiedliche Wasserstofflöslichkeit berücksichtigt wird.
- (4) Die Geschwindigkeit des Isotopenaustausches in einer Suspension von Platin/Aktivkohle im flüssigen Ammoniak steigt im Bereich 10 bis 100 g/Ltr. proportional mit der Katalysatormenge.

- (5) Die Untersuchung des Einflusses des Trägermaterials zeigte, daß Katalysatoren mit 10 % Platin auf Aktivkohle und auf SiO_2 unabhängig von ihrer verschiedenen spezifischen Oberfläche den gleichen Umsatz pro Gewichtseinheit und die gleiche Aktivierungsenergie ergeben.
- (6) Aus den Temperaturabhängigkeiten erhält man für die scheinbaren Aktivierungsenergien der Austauschreaktion im flüssigen Ammoniak:

KNH_2 :	5,4	\pm 0,6	kcal/Mol
Pt/C:	10,0	\pm 0,5	kcal/Mol
Pt/ SiO_2 :	9,6	\pm 0,6	kcal/Mol
Pd/C:	11,3	\pm 0,7	kcal/Mol

- (7) Die Austauschgeschwindigkeit im System $(\text{NH}_3)_{\text{fl}}/\text{HD}$ steigt bei der Katalyse mit Kaliumamid proportional, beim Platin/Aktivkohle-Katalysator jedoch mit der Wurzel aus dem Wasserstoffdruck an. Bei der Katalyse mit Palladium/Aktivkohle wurde der Austausch zwischen 15 und 150 at als unabhängig vom Wasserstoffdruck gefunden.
- (8) Der Austausch zwischen Wasserstoff und gasförmigem Ammoniak an Pt/C kann durch das Geschwindigkeitsgesetz

$$\lambda = \frac{a \cdot p_{\text{NH}_3} \cdot p_{\text{HD}}^{1/2}}{(b + p_{\text{NH}_3})^2}$$

beschrieben werden. Extrapoliert man diesen Ausdruck über den Sättigungsdampfdruck hinaus, so erhält man den Wert, der sich unmittelbar aus Messungen des Austausches zwischen Wasserstoff und flüssigem Ammoniak ergibt.

- (9) Mit den experimentellen Befunden ist folgender Mechanismus für die Austauschreaktion am Platin-Katalysator vereinbar: Der Austausch der Isotopen erfolgt zwischen einem chemisorbierten Wasserstoffatom und einem chemisorbierten Ammoniakmolekül, d.h. nach einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus. Der Mechanismus des Isotopenaustausches ist in der Flüssigkeit und der Gasphase grundsätzlich gleich. Die Zahl der in der Zeiteinheit ausgetauschten H/D-Atome ist jedoch in der Flüssigkeit wesentlich kleiner, da ein großer Teil der Oberfläche durch adsorbierte Ammoniakmoleküle für die Wasserstoffadsorption blockiert ist. Ein Ablauf der Reaktion über Ionen trägt auch in der Flüssigkeit sehr wenig zum Gesamt-austausch bei.

XI. Literaturverzeichnis

- (1) H.S. Taylor, J.C. Jungers J. Am.Chem.Soc. 57,660 (1935)
- (2) J.J.F. Scholten, J.A. Konvalinka, P. Zwietering Trans.Farad.Soc. 56,262 (1960)
- (3) H.C. Urey US Patent 2.690.379 v.28.9.54
(Anmeldung v. 21.11.42)
H.C. Urey, L.J. Greiff J. Am.Chem.Soc. 57,321 (1935)
- (4) L. Kuchler Chem.Ing.Techn. 32,773 (1960)
- (5) M. Benedict 1.Genfer Atomkonferenz 1955
8/P/819
- (6) J.S. Spevack US Patent 2.787.526 v. 2.4.57
(Anmeldung v. 9.11.43)
- (7) G.M. Murphy Production of Heavy Water, Mc
Graw-Hill Book Comp., Inc., New
York 1955, NNES III-4F
- (8) G.G. Joris in: (Lit.7), Seite 222
- (9) R. Montarnal, J.C. Bala- in: Proceedings of the Sympo-
ceanu, G. Dirian sium on Isotope Separation, Am-
sterdam 1957, North-Holland-
Publ. Comp., 1958
- (10) E. Roth, L. Stouls, 2. Genfer Atomkonferenz 1958
G. Dirian, B. Lazard, P/1261
G. Nief
- (11) E.W. Becker Angew. Chemie 68,6 (1956)
E.W. Becker, R.P. Hübe- Chem.Ing.Techn. 30,288 (1958)
ner, R.W. Keßler
E.W. Becker DB Patent 1.003.698 v. 14.8.57
(Anmeldung v. 8.9.54)
- (12) G.M. Murphy in: (Lit.7), Seite 100 ff,333 ff
- (13) Y. Claes, J. Dayton, J. Chem.Phys. 18,759 (1950)
W.K. Wilmarth
W.K. Wilmarth, J. Am.Chem.Soc. 75,4553 (1953)
J.C. Dayton

- (14) J. Bigeleisen in: Proceedings of the Symposium on Isotope Separation, Amsterdam 1957, North-Holland-Publ.Comp., 1958
- (15) R. Haul, H. Ihle, Bericht der Kernforschungsanlage Jülich, Dezember 1960
H. Schierholz, unter Mitarbeit von D. Blennemann Chem. Ing. Techn., im Druck
- (16) F.W. Bergstrom, W.C. Fernelius Chem. Rev. 12, 63 (1933)
- (17) M. Mitani Bull. Inst. phys. chem. Res. 18, 879 (1939)
- (18) J. Bigeleisen, N. Elliot, BNL-107 v. 15.4.1951
L. Friedman, A.P. Irsa,
A. Kant, M.L. Perlman,
H.C. Prosser
- (19) K.H. Geib, E.W.R. Steacie Z. phys. Chem. B29, 215 (1935)
- (20) W. Mund, R. Lories, Bull. soc. chim. belges 57, 469
P. Huyskens (1948)
Bull. classe sci., Acad. roy. Belg. 35, 995 (1949)
- (21) K. Wirtz Naturwissenschaften 23, 721
(1935), Z. phys. Chem. B30, 289
(1935)
- (22) A. Farkas J. Chem. Soc. (1936), 26
- (23) J. Horiuti, S. Suzuki Shokubai 4, 1 (1948)
- (24) Y. Kaneko Shokubai 7, 98 (1951)
- (25) Y. Kaneko Shokubai 10, 20 (1954)
- (26) J. Weber, K.J. Laidler J. Chem. Phys. 19, 381 (1951)
J. Chem. Phys. 19, 1089 (1951)
- (27) S. Enomoto Shokubai 8, 47 (1952)
- (28) H. Uchida, N. Todo Bull. Chem. Soc. Japan 29, 726
(1956)

- (29) J.R. Gutmann J. Chem. Phys. 57, 309 (1953)
Appl. Rad. and Isot. 7, 186 (1960)
- (30) A. Farkas Trans. Farad. Soc. 32, 416 (1936)
- (31) J.H. Singleton, E.R. Roberts, E.R.S. Winter Trans. Farad. Soc. 47, 1318 (1951)
- (32) C. Kemball Trans. Farad. Soc. 48, 254 (1952)
- (33) C. Kemball Proc. Roy. Soc. A214, 413 (1952)
- (34) J.P. Mc Geer, H.S. Taylor J. Am. Chem. Soc. 73, 2743 (1951)
- (35) K. Miyahara J. Research Inst. Catalysis, Hokkaido Univ. 4, 193 (1957)
- (36) I. Kirshenbaum Physical Properties and Analysis of Heavy Water, Graw-Hill Book Comp., Inc., New York 1951, NNES III-4A
- (37) M.L. Perlman, J. Bigelsen, N. Elliot J. Chem. Phys. 21, 70 (1953)
- (38) W. Groth, H. Ihle, A. Murrenhoff Angew. Chemie 68, 605 (1956)
- (39) R. Wiebe, H.T. Tremearne J. Am. Chem. Soc. 56, 2367 (1934)
R. Wiebe, V.L. Gaddy J. Am. Chem. Soc. 59, 1984 (1937)
- (40) W.W. Hawes J. Am. Chem. Soc. 55, 4422 (1933)
- (41) H. Hunt, L. Boncyk J. Am. Chem. Soc. 55, 3528 (1933)
- (42) H.D. Mulder, F.G. Schmidt J. Am. Chem. Soc. 73, 5575 (1951)
- (43) W.K. Wilmarth, J.C. Dayton, J.M. Flournoy J. Am. Chem. Soc. 75, 4549 (1953)
- (44) F. Schubert, K. Lang Angew. Chem. 72, 994 (1960)
- (45) J. Halpern Advances in Catalysis XI, 301 (1959)
- (46) G. Jander Die Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln, Springer-Verlag, Berlin 1949

- (47) A.B. Burg J. Am.Chem.Soc. 69,747 (1947)
und Vortrag auf XVII. IUPAC -
Kongreß München 1959
- (48) G.A. Mills, S.W. Weller, A. Wheeler J. Phys.Chem. 63,403 (1959)
- (49) E. Wicke, A. Küssner Z.Elektrochemie 63, 1013 (1959)
- (50) K.E. Wilzbach, L. Kaplan J. Am.Chem.Soc. 72,5795 (1950)
- (51) J. Bigeleisen, M.L. Perlman, H.C. Prosser Anal.Chem. 24,1356 (1952)
- (52) H. Adkins, H. Billica J. Am.Chem.Soc. 70,695 (1948)
- (53) G. Natta, R. Rigamonti in: Handbuch der Katalyse, V. Band, Springer-Verlag, Wien 1957, Seite 551
- (54) R. Haul, G. Dümbgen Chem.Ing.Techn. 32,349 (1960)
- (55) W. Frankenburger, A. Holder Trans.Farad.Soc. 28,229 (1932)
- (56) M. Wahba, C. Kemball Trans.Farad.Soc. 49,1351 (1953)
- (57) S.R. Logan, C. Kemball Trans.Farad.Soc. 56,144 (1960)
- (58) O. Beeck Advances in Catalysis II, 151 (1950)
- (59) M. Breiter Mitt. Blatt der Chem. Ges. in der DDR, Sonderheft 1959, Seite 9
- (60) M. Szwarc J. Chem.Phys. 17,505 (1959)
- (61) G.M. Schwab, H. Noller, J. Block in: Handbuch der Katalyse V Springer-Verlag, Wien 1957
- (62) E. Mc Laughlin Quant.Rev. 14,236 (1960)
- (63) K. Hannerz Acta Chem.Scand. 10,655 (1956)
- (64) A. Farkas, L. Farkas Trans.Farad.Soc. 33,678 (1937)
- (65) K.J. Laidler in: Catalysis Vol. I. Ed. by P.H. Emmett, Reinhold Publ. Corp., New York, 1954

- (66) Constructors-John Brown Ltd., London DB Patent 1.091.092 v. 20.10.60 (Anmeldung v. 4.5.57)
- (67) J.E. Burke, C.S. Smith J. Am.Chem.Soc. 69,2500 (1947)
- (68) G. Brauer in: Handbuch der präparativen anorg. Chemie, Ferdinand Enke-Verlag, Stuttgart, 1954
- (69) G. Kortüm in: Lehrbuch der Elektrochemie Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, 1957
- (70) B.E. Conway, J.O'M Bockris J. Chem.Phys. 26,532 (1957)

Herrn Dr. H. Ihle möchten wir für anregende Diskussionen während der Durchführung der Arbeit und Herrn Dipl. Phys. T. Dorf Müller für Mithilfe bei den massenspektrometrischen Messungen danken. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Bereitstellung eines Massenspektrometers zu Dank verpflichtet.

