



Title	靑酸合成の研究(第一報)：硫酸觸媒に就て
Author(s)	堀内, 壽郎; HORIUCHI, Juro; 木下, 多喜夫 他
Description	原報 Original Papers
Citation	觸媒, 4, 53-56
Issue Date	1948-12
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22396
Type	departmental bulletin paper
File Information	4_P53-56.pdf



青酸合成の研究(第一報)*

硫酸觸媒に就て

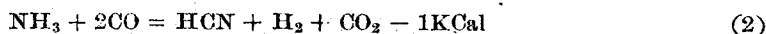
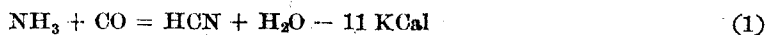
Synthesis of Prussic Acid. Part I. Sulphuric Acid Catalyst for the
Preparation of Prussic Acid from Carbon Monoxide and Ammonia.

堀内 壽郎・木下多喜夫

Turo Horouchi & Takio Kinoshita.

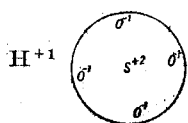
(昭和 22 年 4 月 20 日受理)

青酸がアムモニアと一酸化炭素とから次の反應の何れかによつて生成することは既に知られてゐる。



又(1)式の反應の平衡が常溫附近に於て著しく左邊の方に即ち青酸分解の方に偏して居り、其吸熱性により平衡が溫度の上昇と共に漸く青酸合成の方に移ること並びに青酸が熱濃硫酸に觸れると瞬間的に分解して一酸化炭素と硫酸を生ずることもよく知られてゐる

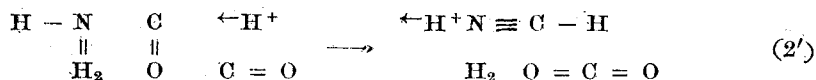
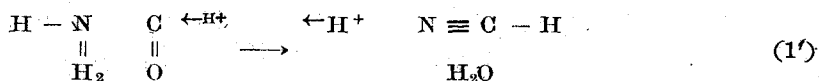
一方結晶中の硫酸基が S を中心とする正四面體の各頂點に O が在る様な構造を持つてゐることは X 線研究に依つて既に明らかにされて居るが著者は濃硫酸中の硫酸分子がこの正四面體の原子の外側に二個の陽子が配位せる構造を持つとするとき。



H^{+1} なる電子状態が最も安定であつてこの状態に在る陽子 H^{+1} は炭化水素

其他の水素原子を含む化合物に活潑なる陽子移動 (Proton Transfer) を起し得べきことを理論的に示しこの理論によつて硫酸觸媒及び之と類似の構造を有する磷酸觸媒による不飽和炭化水素の重合異性化反應を説明した¹⁾。

この事から上記(1)及び(2)の反應が硫酸觸媒に依り次の陽子移動機構によつて起ることが豫想される。



(1')に於ては C 原子に陽子が近付くと量子力學的共振によりこの陽子が中性水素原子 H となつて C 原子と均極結合を作り N に付いて居た H が身代りに陽子となつて外れて行つた状態に移行することによつて HCN が生成せられ(2')に於ては同様の陽子移動機構により HCN, H_2 及び CO_2 が生成するとする。

青酸が濃硫酸により瞬間的に分解せられて CO と硫酸になるといふ實驗事實は上の機構を支持

*) 觸媒研究所報告第 32 號

1) 堀内「觸媒」第一輯(昭 21) 67 頁

する。濃硫酸が(1)の逆反応を促進するならば同じ程度に正反応をも促進しなければならないからである。

然らば濃硫酸は青酸合成の觸媒となり得べき筈であるが青酸の收量より云へば幾多の問題がある。觸媒として用ふる硫酸の容積が氣相の容積に比して甚だ小さければ青酸の收量の上限は氣相中の平衡恒數によつて定るが炭化水素の重合異性化に於ける如く硫酸の容積が氣相のに比して相當大きければ其上限は硫酸中の平衡恒數によつて定つて来る。一般に上限はこの二つの極端な場合の値の中間に在るから硫酸中の平衡恒數は特に注意を要する。

反應(2)に於ては左邊 NH_3 の化學ポテンシアルは特に硫酸によつて強く引下げられ従つて平衡は氣相中に於けるよりも更に甚だしく、青酸の分解に偏するから青酸合成の目的からは問題にならないが(1)に於ては右邊にも硫酸によつて化學ポテンシアルを著しく引下げられる H_2O が在るから一通り問題になる。尤も熱濃硫酸が青酸を分解すると云ふ上記實驗事實はこの場合にも濃硫酸中の平衡が青酸合成に不利なることを示して居るがこの實驗に於ける濃硫酸は $\text{SO}_3:\text{H}_2\text{O}$ が 1:1 以下の濃度のものであるから他の濃度範圍に於てどうなるかは始めからきまつた事ではない。

著者はこの考への下に硫酸で飽和した發烟硫酸を 200° に保つて之に CO を通過し其 CO を液體空氣で冷したトラップに導いて得らるる凝結物中の青酸を検出したが全く陰性であつた。

この失敗の原因を明らかにして置くために次の推論と實驗を行つた。均一系の平衡恒數 K は例へば反應(1)に就て次の如く表はされる。

$$-RT \log K = \mu_1^{\text{HCN}} + \mu_1^{\text{H}_2\text{O}} - \mu_1^{\text{NH}_3} - \mu_1^{\text{CO}}$$

ここに μ_1 等は標準状態の化學ポテンシアルである。

今液相の $\log K$ と氣相中のものとの差を $\Delta \log K$ で表はせば、

$$RT \Delta \log K = \Delta \mu_1^{\text{NH}_3} + \Delta \mu_1^{\text{CO}} - \Delta \mu_1^{\text{HCN}} - \Delta \mu_1^{\text{H}_2\text{O}} \quad (3)$$

$\Delta \mu_1$ 等は液相中の標準状態の化學ポテンシアルと氣相中のものとの差である。(3)式右邊の $\Delta \mu_1^{\text{NH}_3} - \Delta \mu_1^{\text{H}_2\text{O}}$ は更に次の如く表はされる。

$$\Delta \mu_1^{\text{NH}_3} - \Delta \mu_1^{\text{H}_2\text{O}} = \Delta \bar{X}_{1,P}^{\text{NH}_3} - \Delta \bar{X}_{1,P}^{\text{H}_2\text{O}} - T(\Delta \bar{S}_{1,P}^{\text{NH}_3} - \Delta \bar{S}_{1,P}^{\text{H}_2\text{O}}) \quad (4)$$

ここに $-\Delta \bar{X}_{1,P}$ 等は微分溶解熱を、 $\Delta \bar{S}_{1,P}$ 等は溶解のエントロピー^{*}を夫々表はす。溶解のエントロピーとは標準状態に在る液相又は氣相中の溶質の偏分エントロピー $\bar{S}_{1,P(L)}$ と $\bar{S}_{1,P(G)}$ の差である。即ち

$$\Delta \bar{S}_{1,P} = \bar{S}_{1,P(L)} - \bar{S}_{1,P(G)} \quad (5)$$

SO_3 濃度の高い時には液相中の H_2O は甚だ緊密に SO_3 に結合せられ出來た H_2SO_4 又は $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ も水素結合により結晶内部の様に周囲の分子に縛られるから標準状態の偏分エントロピー

*) 堀内「化學反應論」1940 岩波講座 物理學 X. c. 2. 下巻 96 頁

は甚だ小さいとしてよい。NH₃ についても同様であるから $\overline{S}_{1,P(L)}^{NH_3} - \overline{S}_{1,P(L)}^{H_2O}$ を省略して $\Delta S_{1P}^{NH_3} - \Delta S_{1P}^{H_2O}$ を次の如く表はし得る。

$$\Delta S_{1P}^{NH_3} - \Delta S_{1P}^{H_2O} = \overline{S}_{1P}^{H_2O} (G) - \overline{S}_{1P}^{NH_3} (G)$$

右邊各項の 25°C に於ける値^{**) (**) を入れて次式を得る。}

$$T(\Delta S_{1P}^{NH_3} - \Delta S_{1P}^{H_2O}) = -0.24 \text{ Kcal} \quad (6)$$

一方 $\Delta X_P^{NH_3}$ 及び $\Delta X_P^{H_2O}$ を別報に述べる様に SO₃ の質量百分率 81.2% より 95.2% までの硫酸乃至發煙硫酸 (純 H₂SO₄ 中の SO₃ の重量百分率は 81.7%) につき測定した結果 $-\Delta X_P^{NH_3} + \Delta X_P^{H_2O}$ は最小 26 Kcal であつた。従つて (4) 式は實際的に次の如く書かれる。

$$\Delta \mu_1^{NH_3} - \Delta \mu_1^{H_2O} \leq -26 \text{ Kcal} \quad (7)$$

一方 (3) 式の $\Delta \mu_1^{CO}$ と $\Delta \mu_1^{HCN}$ とは夫々 CO 及び HCN の溶解度 γ と次の關係にある。

$$-\Delta \mu_1 = RT \log \gamma$$

一酸化炭素の濃硫酸中の溶解度は 25°C に於て 0.02 程度であるから $\Delta \mu_1^{CO}$ に次の値を得る。

$$\Delta \mu_1^{CO} = 2.3 \text{ Kcal} \quad (8)$$

青酸の同温度に於ける溶解度は別に報告する如く 10³ 程度であるが、定性的經驗事實に依り硫酸へののは之より小さいことが推測されるから次の關係を得る。

$$-\Delta \mu_1^{HCN} < RT \log 100 = 4.1 \text{ Kcal (25°C)} \quad (9)$$

(3), (7), (8) 及び (9) 式を邊々相加へて次式を得る。

$$-26 < RT \Delta \log K < -19 \text{ Kcal}$$

或は $-\Delta \log_{10} K > 13$

即ち氣相から濃硫酸乃至發煙硫酸中に移るとき K は 10⁻¹³ 倍以下に減少する。従つて常溫よりあまり高くない温度域に於ては濃硫酸又は發煙硫酸中の平衡恒数は氣相中のよりも更に甚しく青酸合成に都合悪く、上述の實驗に於て青酸が出来ないのが當然だつたのである。

然しこの事は硫酸が青酸合成のよき觸媒であることを否定しない。少くとも検出し得る程度の青酸の收量を得るためには其量を著しく少なくしなければならない事を示すのみである。然し硫酸が少量であつたら原料瓦斯の NH₃ と結合してすべて硫安となる筈である。

硫安の結晶を用ひて表面積を充分大きくし適當な温度にしておけば表面附近の硫酸基の上に配位して居るアモニウムイオンの一部は陽子を殘して氣相中に飛去り或は氣相から NH₃ が飛來つてアモニウムイオンを作り結晶表面は統計的に陽子移動に役立つ陽子の一定量を保持するであらう。硫安の結晶を熱すれば NH₃, SO₃ 等に分解昇華する事實はこの考へを充分支持する。然らば硫安の結晶を觸媒として (1) 又は (2) の反應により青酸が合成されてもよい筈である。

**) Landolt "Tabellen" Erg. III CS. 2854

***) Seidell, "Solubilities" D. Van Nostrand, New York (1940) P 217.

この考への下に径 2 cm 長さ 20 cm の硝子管に 100°C で乾燥した硫安の結晶を満し周圍を電氣爐で 200°C に熱した反應管に CO と NH₃ の 1 對 1 の混合物を約 100 cc/min の速度で通し出て來た混合氣體を更に液體空氣で冷したトラップを通じて數時間循環せしめた後トラップに溜つた凝縮物を取出して分析した結果少量の青酸を認めた。

始め述べた様に (1) 式による青酸合成の平衡は低温に於て不利である。一方 (2) 式によるものは吸熱量が測定誤差範囲内で零なることより青酸合成の平衡は温度によつて殆んど變らないと心得るが上記實驗結果は假令平衡が青酸合成に有利であつたとしても低温では反應速度が遅くて實際に不適當なることを示してゐる。従つて青酸收量をよくする爲には何れにしても温度を上げなければならない。上記硫安觸媒の温度を 300°C 附近まで上げると豫想さるる如く硫安の昇華甚しく實用にはならなかつた。依つて著者等の研究は高温に於て表面に H₂SO₄ を生じ且つ之をよく保持する觸媒を探索することに集中された。カリウムイオンが結晶内に於て硫酸基をよく保持し得べきことを靜電氣的に推算し硫安及び硫酸加量の複鹽の結晶を用ひて觸媒の温度を 400°C 附近に上げよりよき結果を得た。

アルミニウムは鹽基の結晶内に於て三價のイオンになつて居るから陰性の硫酸基²⁾を保持する能力は一價のアムモニウム又はカリウムイオンに比して著しく強いとしなければならない。山口所員はアムモニウム明礬を炭と燻蒸しよき收率を以て青酸を合成することに成功し且つ其結晶構造が上記理論的要請を満足することを示した。

更に四價の陽イオンを有するウラニヤ・トリヤは一層より硫酸基の固定劑とならなければならない。アムモニウム明礬より種々の方法で作つた觸媒並びに之にトリヤを助觸媒として加へたものに依つて青酸合成を行つた結果につきは後に報告する。

2) 山口成人;「觸媒」第一輯(昭和 21 年) 66 頁