



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	白金觸媒の研究(第一報) : 白金觸媒に依る重アムモニアと輕水素との交換反應速度の温度變化に就て
Author(s)	金子, 義久; KANEKO, Yoshihisa; 榎本, 三郎 他
Description	原報 Original Papers
Citation	觸媒, 6, 8-18
Issue Date	1950-02
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/22408">https://hdl.handle.net/2115/22408</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	6_P8-18.pdf



# 白金觸媒の研究(第一報)\*

白金觸媒に依る重アムモニアと輕水素と  
の交換反應速度の溫度變化に就て

Research on the Platinum Catalyst Part I  
Temperature Variation of the Rate of the Exchange  
Reaction between Heavy Ammonia and Hydrogen.

金子義久, 榎本三郎  
Yoshihisa KANEKO and Saburo ENOMOTO

## 緒言

水素電極反應並に水素接觸反應は、固體表面に吸着せられた中性水素原子  $H^{\alpha}$ <sup>1)</sup>, 電離水素分子  $H_2^x$ , 及び陽子  $H^+$  の中で、夫々の場合に於て最も安定なものを中間状態として起る。就中水銀若しくは白金水素電極反應<sup>2)</sup>, 及白金觸媒によるケトン若しくはアルデヒドの如き有極性液體の水素添加反應は、何れも  $H_2^{\ddagger}$ <sup>4)</sup> を中間状態として起る事が確められて居る。

理論的推論の結果に依れば、 $H_2^{\ddagger}$ <sup>5)</sup> を安定に存在せしむる諸因子は次の如きものである。

1. 觸媒體の仕事函数が大きい事。
2. 水若しくは水と同程度の双極子能率を有する分子が存在し、而も  $H_2^{\ddagger}$  はその分子の双極子の負端に附着して、 $H_2^{\ddagger}$  の電荷と、その分子の双極子との間で大きな引力ポテンシャルを作つて居る事。

此等の事は更に、仕事函数の大きい白金觸媒存在の下に、水と氣體水素とは交換反應を起し、而もその反應が  $H_2^{\ddagger}$  なる中間状態を経て起る事に依つて確められて居る。<sup>1) 3) 6)</sup>

従つて、白金觸媒存在の下に、水の代りに、水と同程度の双極子能率を持ち、且つ交換し得る水素原子を有するアムモニアを使つても、 $H_2^{\ddagger}$  を中間状態として氣體水素とアムモニアとは交換反應を起してもよい筈である。

\*) 觸媒研究所報告第 39 號

- 1) 堀内：服部報公會研究報告，第 8 輯（昭 14，11，20）P，211.
- 2) Horiuti & Okamoto: Sc. Pap. I.P.C.R. 28 (1936), 231.  
Okamoto: J.Sci. Hokkaido Imp. Univ. Ser. III 2 (1938), 116.
- 3) Horiuti & Ikusima: Proc. Imp. Acad. Tokyo., 15 (1939), 39.
- 4) Horiuti & Kwan: Proc. Imp. Acad. Tokyo., 15 (1939), 105.  
管：觸媒 I (1946) 99.
- 5) Horiuti & Hirota: Bull. Chem. Soc. Japan., 13 (1938), 223. 若しくは (2) 参照.
- 6) Horiuti & Polanyi: Nature., 123 (1933), 819; ibid (1933), 931.  
Farkas & Farkas: Trans. Far. soc., 32 (1936), 922.  
Horrex, Greenhalglid. & Polanyi: ibid 35 (1939), 511.  
Eley & Polanyi: ibid. 32 (1936), 1388.

若し此の交換反應が、水素電極反應と同様に  $H_2 \rightarrow H^+$  なる段階によつて律せられるか、或は  $H^+$  が更に他に變る段階によつて律せられるものとするれば、何れにしても次の如く推論せられる。

今溫度を徐々に上げて行つたとすると、白金面上に毛管凝縮して居るアムモニア分子は急に蒸散したり、若しくは勝手に向きを變へたりするだらう。そうすれば、 $H^+$  を安定にして居るアムモニア分子の双極子と  $H^+$  の電荷との引力ポテンシャルは減少して  $H^+$  は不安定になる。そうすれば高温に於ける水素の中間體は不安定乍らも  $H^+$  のままであるか、或はより安定な他のものになるかの何れかである。何れにしても  $H^+$  が或る定つた活性化熱を持つて居る状態から、この様な變化が起り他の違つた活性化熱を持つた状態になれば、反應速度の對數  $\log v$  と絶對溫度  $T$  の逆數  $1/T$  との関係は直線から外れ得る。

白金觸媒存在の下に、アムモニアと水素とが交換反應を起し、且  $\log v$  は  $1/T$  の直線函數とはならない事は、三谷<sup>7)</sup>、森山<sup>8)</sup>等に依つて定性的には確められて居る。

此の事を更に定量的に確めるのが本研究の目的である。以下その實驗方法並結果に就いて述べる。

## § 1. 試料

水素；—電解水素をパラジウム盲管で濾過して使用した。

重アムモニア；—第一圖「重アムモニア生成裝置」を用ひ、次の様にして作つた。

容量約 50 cc. のテレックス製容器 ( $Mg_2N_3$ ) に約 5 gm のマグネシウム粉を入れ約  $200^\circ C$  にして  $10^{-5}$  mm Hg 迄排氣後水及酸素を除いたポンベの窒素を約 500 mm Hg 入れ、突起を  $650^\circ C$  にして壓變化が認められなくなる迄數時間熱し、放冷排氣の後重水容器 ( $D_2O$ ) より溶存氣體を除いた 99.6% 重水をここに蒸溜し込み室溫に放置した。壓力の増加が認められなくなつた後生成物を金屬曹達<sup>\*</sup>に觸れしめて脱水し、毒拔用白金黒を入るる容器 ( $NH_3$ ) に蒸溜し込んで貯へた。以上の操作に基き、生成重アムモニアの重水素原率を重水のと同じく 99.6% とした。

白金觸媒；經 0.07 mm の白金網を  $800^\circ C$  で焼鈍し、濃鹽酸及濃硝酸で各々一時間處理した後、反應器に入れ 5 cm. Hg の水素を用ひて  $300^\circ C$  で約 2 時間還元後、その儘の溫度で數時間排氣した後使用した。

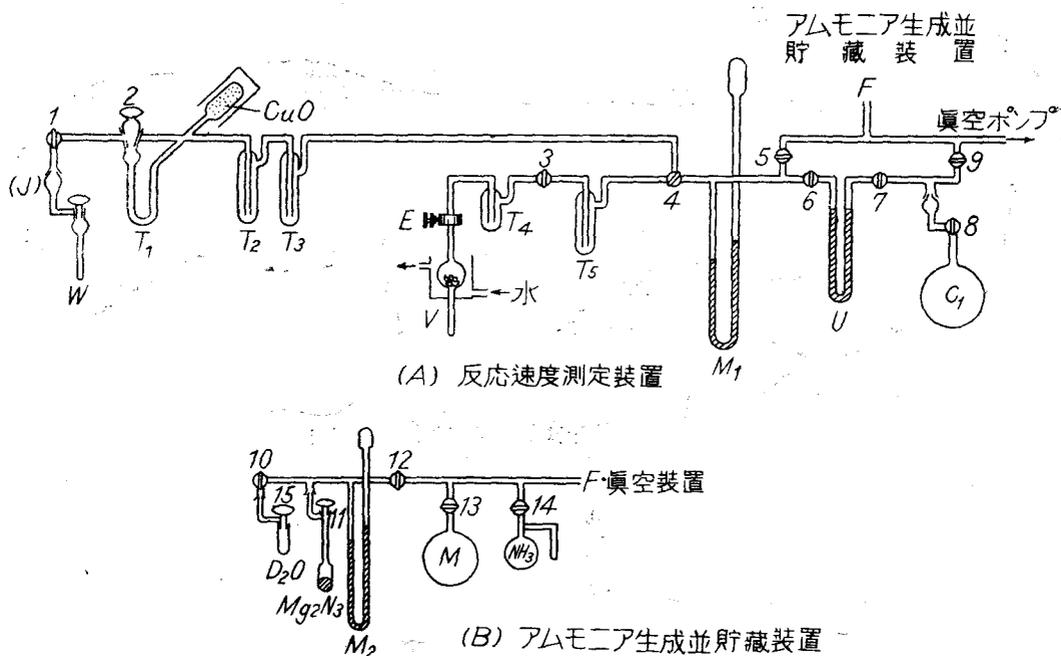
## § 2. 實驗裝置

實驗裝置を第一圖に示す。第一圖に於て (A) は反應速度測定裝置にして (V) は反應溫度調節用小恒溫槽を付する並硝子製容量約 350 cc の反應器にして觸媒を入るる球狀部、及び  $ND_3$  凍結に用ひらるる下部突起とより成り上部は薄肉銅管を介して金屬括栓 (E) に接合せらる。(E) の上部は更に薄肉銅管を介してトラップ ( $T_4$ ) に接合せられ ( $T_4$ ) は更にトラップ ( $T_5$ ) に順次接合せらる。(M<sub>1</sub>) は水銀壓力計、(V) は毒抜き用白金黒を入るる (U) 字管にして (C) は容

7) 三谷：理研彙報 18 (1939) 879；

8) 森山：昭和 14 年度北大卒業論文

\*) ( $D_2O$ ) と同型の容器で ( $D_2O$ ) 用済の後其の位置に置き換へる。



第一圖

量約3立の水素溜めである。

(W) は後述分析用生成重水を入れる容器にして標準接合子(J)を以て全装置系より取外し出来る様にしてある。(T<sub>1</sub>)は生成重水捕集用トラップにしてT<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>は相接触せられて同一断熱瓶の液体空気で冷される様にしたトラップであり(CuO)は酸化銅を入れるテレックス製水素燃焼爐である。1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9等は真空用括栓であり(E)は金属括栓にして真空用滑剤が觸媒面上に沈着するのを防ぐために用ひらる。

(B)は重アムモニア生成並貯蔵装置にして(D<sub>2</sub>O)は99.6%重水を入れる容器,(Mg<sub>2</sub>N<sub>3</sub>)はテレックス製にして窒化マグネシウムを入れる容器,(M<sub>2</sub>)は水銀壓力計にして(M)は容量既知(1217 cc)のフラスコ(NH<sub>3</sub>)は中に白金黒の入つたND<sub>3</sub>貯蔵用の瓦斯溜めである。(F)は(A)の(F)に接合せられて全真空装置系に接合せられる。

### § 3. 實 験 操 作

先づND<sub>3</sub>を反應器に移すには次の如くして行つた。真空装置の所要部分を10<sup>-6</sup>mm Hg迄排氣したる後(NH<sub>3</sub>)の中のND<sub>3</sub>を一定量(M)に導入したる後、括栓4を閉じて他の部分のND<sub>3</sub>を(NH<sub>3</sub>)中に呼び戻し(T<sub>5</sub>)を-80°Cの低温槽に浸し、液体空気を以て(V)の下部突起を冷して(M)中のND<sub>3</sub>を(V)に蒸溜し込んだ。此の様にして(V)中に呼び込まれたND<sub>3</sub>の壓(室温)は、(V)及(M)の容量と(M)に依つて測つたND<sub>3</sub>の壓とより氣體律に依つて算出した。次に(V)の下部突起、(T<sub>4</sub>)及(T<sub>5</sub>)を液体空気につけた儘(C)中の水素を(U)を通して極めて徐々に反應器(V)に入れ(E)及(3)を閉ぢ、(V)に付する小

恒温槽に、別に設ける大恒温槽より所定温度の温水を循環させて反応温度とし、反応準備を完了する。

反応準備完了後 (V) の下部突起及 (T<sub>4</sub>) の液體空気を外し記録時間の後、再び之等を液體空気に漬ける。液體空気をはづした時反応が始まるものとし再び液體空気に漬けた時反応が終るものとして、その記録時間を反応時間とした。

次に (V) を除く (6) より右の部分を充分排氣したる後 (T<sub>1</sub>), (T<sub>2</sub>), (T<sub>3</sub>), (T<sub>5</sub>) を液體空気に漬け (V) 中の水素を 300°C に保たるる (CuO) に導いて燃焼し (T<sub>1</sub>) に捕集された水を溶かさず (T<sub>1</sub>) を -20°C, (W) を -40°C の低温槽に漬けて (W) 中に蒸溜し込み、別に設けられた分析装置に移して其の重水素原率<sup>9)</sup>を定め、得られた重水素原率を單位時間に割付けて反応速度とした。

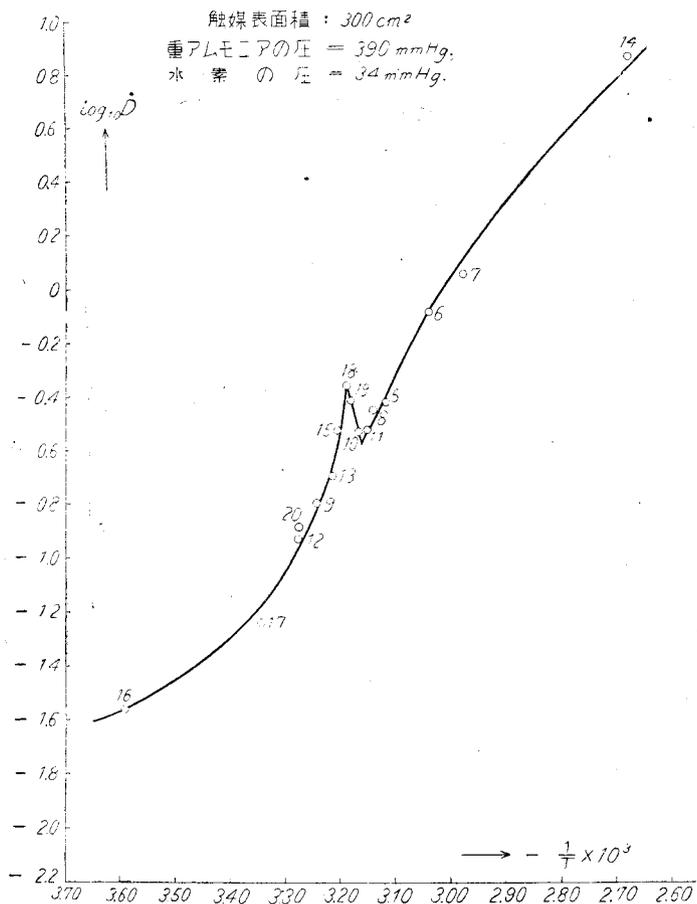
第一表：交換反應速度と温度との關係

觸媒 300 cm<sup>2</sup>：アムモニアの壓：390 cm Hg

水 素 壓：34 mm Hg

實驗番號	温 度 °C	1/T × 10 <sup>3</sup>	反 應 時 間 (時 間)	D %	$\dot{D}$ %時 <sup>-1</sup>	log <sub>10</sub> D
1	32.0	3.278	—	0.03	—	—
2	32.0	3.278	—	0.02	—	—
3	32.0	3.278	1	0.12	0.12	-0.921
4	32.0	3.278	1	0.12	0.12	-0.921
5	48.0	3.114	1	0.39	0.39	-0.409
6	57.0	3.03	2/3	0.41	0.65	-0.211
7	63.0	2.975	1	1.13	1.13	0.053
8	45.0	3.142	1	0.34	0.34	-0.469
9	35.0	3.245	1	0.16	0.16	-0.796
10	42.0	3.171	3/6	0.25	0.30	-0.523
11	43.7	3.155	1	0.31	0.31	-0.509
12	32.0	3.278	2	0.26	0.13	-0.886
13	38.0	3.215	1	0.20	0.20	-0.698
14	100.0	2.679	1	7.74	7.77	0.869
15	38.9	3.205	1	0.30	0.30	-0.523
16	5.0	3.599	10	0.28	0.028	-1.55
17	26.1	3.34	106/60	0.11	0.057	-1.247
18	39.9	3.19	1	0.27	0.27	-0.569
19	41.0	3.183	1	0.29	0.29	-0.538
20	32.0	3.278	1	0.13	0.13	-0.886

9) 岡本, 進藤: 日化., 5 (1936), 607.



第 二 圖

斯くして突起が液體空氣に漬けられた儘の反應器には充分排氣後、再び水素を入れて上記と同様の實驗を逐次繰返して行つた。

#### § 4. 實 驗 結 果

以上の如くして  $ND_3$  の壓 390 mm Hg,  $H_2$  の壓 34 mm Hg として温度のみを種々に變へて行つた場合に得られた實驗結果を第一表に示す。此の場合使用せる白金觸媒の表面積は太さ及目方より算出して 300 cm<sup>2</sup> であつた。

第一表に於て第一行は逐次行つた實驗の番號を、第二行は反應溫度 (°C) を、第三行は反應溫度 (°K) の逆數に 10<sup>3</sup> 倍せる値を、第四行は上記の如く定めた反應時間を、第五行は反應後の重くなつた水素を燃焼して得られた水の重水素原率を、第六行は第五行の重水素原率を單位時間 (時間) に割付けた値即ち交換反應速度を、第七行は第六行の値の對數を夫々示す。

白金觸媒の研究

第二表：交換反應速度と温度との關係  
 觸媒表面積：90 cm<sup>2</sup>  
 重アムモニアの壓：370 mm Hg  
 水素の壓：34 mm Hg

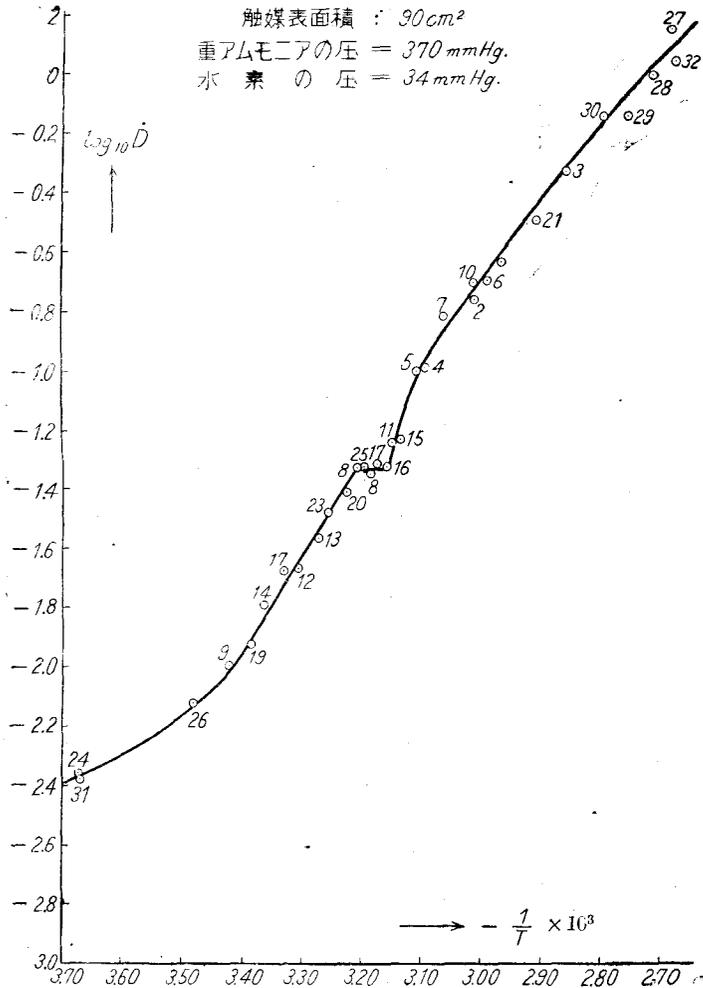
實驗 番 號	温 度	$\frac{1}{T} \times 10^3$	反 應 時 間		D %	D%時間-1	log <sub>10</sub> D	
			反應時間	時 間				
1	59.0	3.013	1時間28分	$\frac{88}{60}$	0.29	0.197	1.296	-0.704
2	56.2	3.010	2時間	2	0.35	0.175	1.23	-0.77
3	77.8	2.850	54分	$\frac{54}{60}$	0.42	0.466	1.669	-0.331
4	51.35	3.085	2時間	2	0.21	0.105	1.0021	-0.998
5	49.0	3.105	1時間50分	$\frac{110}{60}$	0.19	0.1035	0.0015	-0.9985
6	62.9	2.280	1時間	1	0.19	0.19	1.279	-0.721
7	54.6	3.055	70分	$\frac{7}{6}$	0.18	0.154	1.188	-0.812
8	39.9	3.20	3時間	3	0.14	0.047	2.672	-1.328
9	20.0	3.415	17時間19分	$\frac{1139}{60}$	0.2	0.0105	2.0023	-1.998
10	59.0	3.01	1時間12分	$\frac{72}{60}$	0.21	0.175	1.243	-0.759
11	45.2	3.14	3時間	3	0.17	0.0567	2.753	-1.247
12	30.7	3.30	14時間32分	$\frac{872}{60}$	0.31	0.0213	2.319	-1.681
13	33.1	3.27	5時間11分	$\frac{311}{60}$	0.14	0.027	2.431	-1.569
14	24.8	3.36	16時間51分	$\frac{1011}{60}$	0.27	0.016	2.21	-1.79
15	47.0	3.125	3時間17分	$\frac{197}{60}$	0.19	0.058	2.763	-1.237
16	44.8	3.150	5時間44分	$\frac{344}{60}$	0.27	0.0471	2.673	-1.327
17	42.9	3.165	4時間50分	$\frac{290}{60}$	0.23	0.0476	2.677	-1.323
18	41.6	3.180	2時間45分	$\frac{165}{60}$	0.12	0.0437	2.64	-1.36
19	23.0	3.380	14時間45分	$\frac{865}{60}$	0.17	0.0118	2.07	-1.93
20	58.0	3.215	2時間42分	$\frac{162}{60}$	0.10	0.087	2.568	-1.432
21	72.0	2.90	30分	$\frac{1}{2}$	0.15	0.30	1.477	-0.523
22	64.6	2.97	39分	$\frac{39}{60}$	0.15	0.23	1.362	-0.638
23	35.1	3.25	4時間15分	$\frac{455}{60}$	0.14	0.0329	2.52	-1.48
24	0	3.665	48時間	48	0.21	0.0048	3.64	-2.36
25	40.6	3.190	3時間	3	0.14	0.047	2.67	-1.33
26	15.2	3.470	14時間23分	$\frac{863}{60}$	0.11	0.00764	3.88	-2.12
27	99.2	2.690	30分	$\frac{1}{2}$	0.71	1.42	0.152	0.152
28	95.1	2.720	32分	$\frac{32}{30}$	0.54	1.01	0.05	0.05
29	89.5	2.760	30分	$\frac{1}{2}$	0.37	0.74	1.869	-0.131
30	84.5	2.80	37分	$\frac{37}{60}$	0.39	0.731	1.864	-0.136
31	0	3.665	45時間10分	$\frac{2710}{60}$	0.19	0.0041	3.624	-2.376

實驗 1. 及 2 は反應器にアムモニアを入れる前に水素のみを入れて、これを燃焼分析せる結果である、此の値は微量比重計の測定誤差 0.02~0.04% 範圍内であつて此の装置に特有な組織的誤差のない事を示す。

一方分解の有無を検するため水素を入れないで反應器を 100°C に 1 時間保つた後  $ND_3$  を凍結して水素を導入し直に燃焼してその水を分析せる結果その重水素原率は實驗誤差範圍内で零であつた。従つて第一表に得られた結果は交換反應そのものに依るとしなければならない。

第一表、第六行の  $\log_{10} \dot{D}$  を縦軸に取り、第三行の  $-\frac{1}{T} \times 10^3$  の値を横軸に取つて第二圖にす。

第二圖より明かな様に此の反應の速度は 40°C 附近に於て不連続的に低下する。此の事を更に確める爲に次に述べる様に、より詳細な實驗に問うて見た。先づ反應時間を長くして、より正確



第三圖

に反應速度を測定するために觸媒を反應器より取り出し、稀硝酸を用ひて約 3 時間常溫で處理し、更に付着したかも知れない真空用滑劑の蒸氣を洗ひ去る爲に再蒸溜ベンゼンにて數回洗滌後、それを反應器に入れ前と同様に還元排氣の後使用した。その表面積は前の約  $1/3$  の  $90 \text{ cm}^2$  であつた。

此の様な觸媒を用ひ  $\text{ND}_3$  の壓  $370 \text{ mm Hg}$ 、 $\text{H}_2$  の壓  $34 \text{ mm Hg}$  として前と同様に溫度のみ種々に變へて行つた場合に得られた結果を第二表に示す。第二表の各行は第一表の相對應する各行と夫々同じ意味を表す。第二表に示す  $\log_{10} \dot{D}$  を縱軸に  $\frac{1}{T} \times 10^3$  を横軸に取つて第三圖に示す。圖に於て各點に附記した數字は實驗番號を示す。之を圖上に追跡すれば交換反應速度は殆ど再現的であつて、此の場合も又  $40^\circ\text{C}$  附近に於て  $\log_{10} \dot{D}$  對  $1/T$  曲線は不連續的となる。

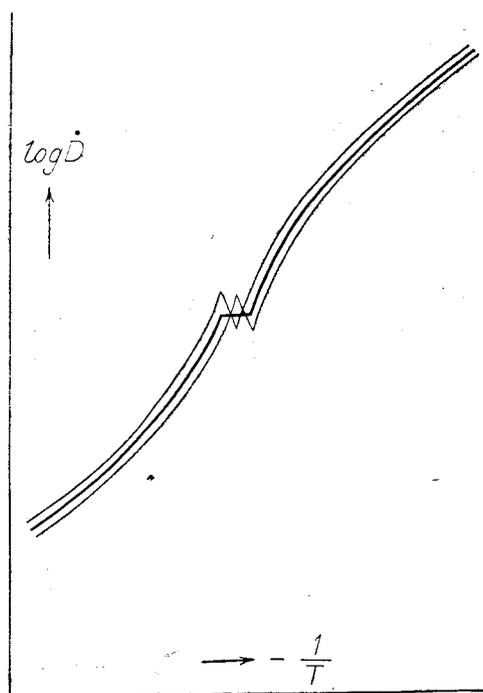
### § 5. 實驗結果の考察

以上二つの實驗結果に依り此の交換反應に於ては  $\log_{10} \dot{D} \sim \frac{1}{T}$  曲線には次の三つの特徴のあることが明瞭である。

- (i)  $40^\circ\text{C}$  附近まで次第に上昇しそこで一旦不連續的に減少し再び溫度と共に連續的に上昇する。
- (ii)  $40^\circ\text{C}$  より下の溫度域 (以下低溫度域と稱す) に於ては溫度上昇と共に凹型になる。
- (iii)  $40^\circ\text{C}$  より上の溫度域 (以下高溫度域と稱す) に於ては溫度上昇と共に凸型になる。

(i) に述べた事は第二圖及び第三圖に示す結果に於て著しく異つて居る。即ち第二圖のは N 型であるが第三圖のは腰掛型である此の結果は次の様に説明される。

山口所員<sup>10)</sup>が N 型の結果を與へた白金觸媒と全く同じ方法で作つた觸媒につき電子廻析により其表面を調べた結果によれば其表面は殆ど (110) 面のみによつて覆はれて居る。此の試料を稀硝酸で處理して得られる腰掛型の觸媒に於ては其浸蝕により (110) 面以外の主要面が相當に現はれて居る事が可能である。純粹の (110) 面に於て N 型が得られるものとすれば他の主要面に於ては其曲線は一般にずれて居なければならぬ。併し幾分原子排列の違ふ他の主要面に於ける曲線が N 型と全く違ふ形になる理由はないから浸蝕された觸媒に於ける曲線は位置のずれて居る N 型の重疊にな



第 四 圖

10) 山口：未發表

るものとする事が出来る。

即ち第四圖に示す様に二つの  $N$  型の重疊により第四圖に示す如く大體腰掛型が得られる。

以上の考察に基づき  $N$  型が基本的であつて腰掛型は其複合なるものとし、従つてこの専ら  $N$  型の現象に就て機構を論ずることとする。

さうすれば第二圖に見られる  $\log_{10} \dot{D} \sim \frac{1}{T}$  曲線の傾きの急激な變化は中間體が  $H^+$  のままであるとし元と他の状態との間の臨界系に  $NH_3$  分子の非協力的効果即各獨立に飛去ることによつて來る効果を及ぼすものとしたのでは到底説明されない。其臨界系が如何なる形のものであつたにせよ其周圍に  $NH_3$  がたかふことによつてエネルギーが下げられて居る効果が  $NH_3$  の各獨立な蒸散によつて失はれるものとするれば臨界系のエネルギー變化従つて活性化熱の變化は  $uN$  で表はされる。但し  $u$  は一個の  $NH_3$  が臨界系にたかつたために生ずる全系のエネルギー低下  $N$  は  $NH_3$  が臨界系の周圍に坐り得る總數である然るに  $\theta$  と  $T$  との関係は次の如く表はされる。<sup>11)</sup>

$$\frac{\theta}{1-\theta} = Ke^{-\frac{u}{RT}} \quad (1)$$

ここに  $K$  は氣相に於ける  $NH_3$  の濃度一定なるとき  $T$  に殆ど無關係な恒數である。今  $\theta=0.9$  から  $0.1$  まで變化するとすれば活性化熱は  $0.8 uN$  だけ變化する。此の變化を起すに要する溫度區間の大きさを次に計算する。

第二圖によれば、低溫及び高溫の折點に於いて活性化熱は夫々約  $80$  及び  $50$  kcal の變化をする。一方活性化熱の變化の總額は  $uN$  であるから之を  $80$  kcal に等置し更に  $N$  に其最小値を入れればその最大値  $80$  kcal を得る。一方 (1) 式より次の關係を得る。

$$\begin{aligned} \log \left\{ \left( \frac{\theta}{1-\theta} \right)_{T_1} / \left( \frac{\theta}{1-\theta} \right)_{T_2} \right\} &= \frac{u}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \\ \left( \frac{\theta}{1-\theta} \right)_{T_1} &= \frac{0.9}{0.1} = 9 \\ \left( \frac{\theta}{1-\theta} \right)_{T_2} &= \frac{0.1}{0.9} = \frac{1}{9} \end{aligned}$$

とし  $T_1, T_2$  に  $N$  型の中心  $40^\circ C$  の絶對溫度  $313^\circ K$  の二乗を代入すれば次式を得る

$$T_2 - T_1 = \frac{2 \times 313^2 \times 2.30 \times \log_{10} 81}{80000} = 11^\circ$$

$N$  を  $1$  より大きいとしても  $uN$  の値が  $80$  kcal より小さいとしても  $T_2 - T_1$  は上記の値より大きくなる。然るに  $N$  點現象の全體が  $5^\circ C$  位の範圍に起つて居る。従つて鋭い折點をこの様にして説明し得ることは全く思ひも寄らない。 $NH_3$  が臨界系の座る場所を占領する度合が溫度によつて變化するとしても  $NH_3$  の蒸散によつて  $H^+$  が不安定となりそれが臨界系の座る場

11) 堀内：觸媒第二輯 (1947) 11

所を塞く度合が温度によつて變化するとしても夫等によつて來る活性化熱の變化が實測のを説明すべく餘に鈍すぎるのは同様である。

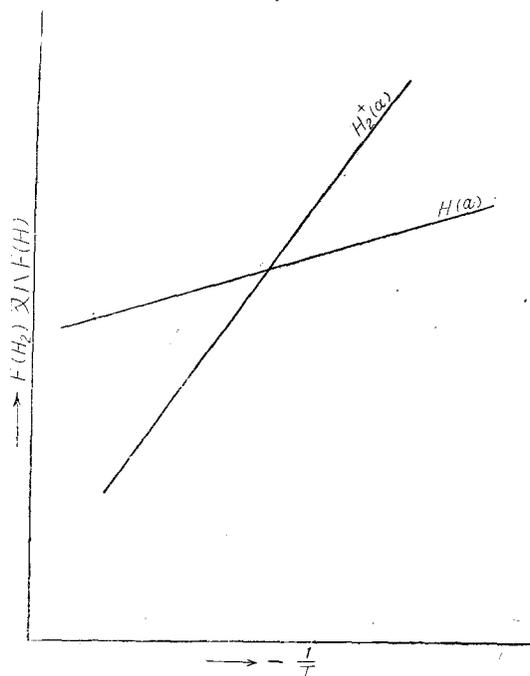
然らば何等かの協力的操作によつてこの現象が起るとしなければならぬ。白金面上に液膜となつて凝縮して居る  $\text{NH}_3$  が蒸散することも協力的操作である、 $\text{H}_2^+$  が其儘中間體であつて此の協力的操作による或温度に於ける不連続的な蒸散によつて臨界系のエネルギー従つて活性化熱の急激な變化も起るかもしれない。

又協力的操作により全體として觸媒面に安定に存在する或る中間體が他の中間體に不連続的に變り、従つて交換反應速度が不連続的に變ることも勿論あり得る。

現在の實驗結果により其何れかを斷定することは出來ない。然し次の如く推論し得る。先づ  $\text{H}_2^+$  と  $\text{H}(a)$  との間の次の反應を考へる。



茲に  $\varepsilon$  は金屬電子を表はす。(2) 式により左邊の化學ポテンシャルを充分上げれば之を右邊に變化させることが出来る。實際本多所員<sup>12)</sup>は  $5^\circ\text{C}$  に於て 1N KOH 及 28 cm Hg の水素に接觸する白金電極に就いて其陰分極を 0 と 0.17 Volt 間に保つとき  $\text{H}_2^+$  を中間體とする電氣化學機構に特徴的な 3 なる重水素電解分離率が得られるが 0.17 Volt 以上にすると不連続的に  $\text{H}(a)$  を中間體とする接觸機構に特徴的な 7 なる電解分離率が恒定に得られることを認めた。陰分極を大き



第五圖

くすれば  $\varepsilon$  の化學ポテンシャルが上るから (2) 式の左邊から右邊への變化が起つてよい筈である。

溶液と  $\text{NH}_3$  氣體とは勿論同じでないが  $\text{H}_2^+$  に對する安定効果は主として之に最も接近する  $\text{H}_2\text{O}$  又は  $\text{NH}_3$  分子に在るものとし  $\text{NH}_3$  の方が陽子親和力(鹽基性度)に於いて優ることを考慮すれば  $\text{H}_2^+$  の安定度に於いて大差ないものとし得る。そうだとすれば  $20^\circ\text{C}$  附近に於いては豫想せる如く  $\text{H}_2^+$  が安定な中間體であるとしてよい。而も  $\text{H}_2^+$  は相互の反撥が  $\text{H}(a)$  同志<sup>13)</sup> のよりも大きいから、其位置は觸媒表面に於いて比較的狭い範圍に局限され、従つて夫等全體のエントロピー  $S(\text{H}_2^+)$  は小さい。

12) 本多：昭和 14 年度北大卒業論文

13) 堀内 廣田 慶伊：近日發表豫定

従つて觸媒面に在る  $H_2^+$  全體の自由エネルギーを  $F(H_2^+)$  とすれば其の溫度係數

$$\frac{\partial F(H_2^+)}{\partial T} = -S(H_2^+)$$

は  $H(a)$  のもの  $\frac{\partial F(H)}{\partial T}$  よりも大きい。然るに上述の如く  $20^\circ C$  位の溫度に於いては  $H_2^+$  は  $H(a)$  よりも安定、従つて  $F(H)$  は  $F(H_2^+)$  よりも大きい。従つて  $F(H)$  と  $F(H_2^+)$  との溫度變化を第五圖の如く表はし得る。即ち  $20^\circ C$  位に於いて  $F(H_2^+)$  は  $F(H)$  より小さいが溫度と共により急激に上昇する。従つて充分高い溫度に於いては  $H(a)$  が入替つて安定となり  $H_2^+$  の安定が協力的操作によるならば不連続的であつて  $N$  點現象が現はれてよい筈である。

### 概 括

白金觸媒によるアムモニアと水素との交換反應速度の溫度變化を測定するために、容量約 350 cc の金屬括栓付反應器に徑 0.07 mm の白金線約 300 cm<sup>2</sup>、或は 90 cm<sup>2</sup> を入れ、ここに  $H_2$  及び  $ND_3$  を導入して所定時間  $t$ 、 $0^\circ C$  から  $100^\circ C$  の間の所定溫度に保つた後  $ND_3$  を液體空氣で凍結して水素のみを引出し之を燃焼分析して其の重水素原率  $D$  を定めた。

其の結果交換反應速度  $\dot{D} = D/t$  の對數  $\log \dot{D}$  は絶體溫度  $T$  の逆數  $1/T$  の直線函數とはならないで  $40^\circ C$  附近まで次第に上昇して其處で一旦不連続的に減少し再び溫度と共に連續的に上昇することを見出した。

この實驗事實からこの交換反應が  $40^\circ C$  以下では  $H_2^+$  を以上では  $H$  を中間體として起り、反應速度の不連続は  $40^\circ C$  に於いて觸媒面を占領する中間體  $H_2^+$  が急に  $H$  に變ることによると結論した。

本研究を行ふに當り、終始御懇篤なる御指導を賜りたる堀内教授及び熱心に手傳はれた鬼澤宏君に深謝する。尙本實驗に使用した液體酸素は北海酸素株式會社の御好意に依る。