HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	白金觸媒の研究(第二報)：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に對するアムモニアの壓效果に就て
Author(s)	金子, 義久; KANEKO, Yoshihisa; 榎本, 三郎 他
Description	原報 Original Papers
Citation	觸媒, 6, 19-24
Issue Date	1950-02
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22409
Type	departmental bulletin paper
File Information	6_P19-24.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

白金觸媒の研究(第二報)*)

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に對するアムモニアの壓效果に就て

Research on the Platinum Catalyst Part II
The Effect of the Variation of the Partial Pressure of Ammonia on the Exchange Rate between Heavy Ammonia and Hydrogen

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

緒　　言

著者等は先に[1]，白金觸媒に依る重アムモニアと輕水素との交換反應に於ては，アムモニア及水素の壓夫々一定の狀況の下に於て，その交換反應速度 $\dot{D}$ の對數 $\log \dot{D}$ は絶對溫度 T の逆數 $1/T$ の直線函數とはならないで 40°C 附近まで次第に上昇して，其處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ことを見出し，このことを，不連續點以下の溫度では，觸媒面上にアムモニア分子が毛管凝縮して居り，そのために H_2^+ が安定な中間體として存在して居るが，溫度上昇と共にアムモニア分子は不安定となり，遂に 40°C 附近に於て蒸散するため，H_2^+ は安定に存在し得なくなり之に變つて中性水素原子 H が安定な中間體となるとした．

若しも此の樣に不連續點以下の溫度に於てアムモニア分子が毛管凝縮をして居るものならば交換反應速度は溶液內反應と同樣に殆んど氣相中のアムモニアの分壓の影響を受けない筈であり，且又不連續點の出來るのがアムモニア分子の蒸散に由つて來るものならば，アムモニアの分壓が小さければ，大きい場合よりも早く蒸散する筈であるから，從つて不連續點の溫度は低くなる筈である．

一方不連續點以上の溫度に於ては H が安定な中間體となるものならばニツケル觸媒に依る重アムモニアと輕水素との交換反應[2]に於て良く確められて居る樣に交換反應速度はアムモニアの分壓に無關係となる筈である．

此等の豫想が正しいか否かを實驗により確めるのが本研究の目的である．

以下その實驗方法並に結果に就て述べる．

§1. 試料，實驗裝置及操作

アムモニアの壓を種々に變へるには，反應器の下部突起を純物質又は含水アルコールを液體空氣で冷した寒劑を用ひて冷し，その溫度で示すべきアムモニアの壓を表[*]より求めて反應器中のアムモニアの壓とした．試料，實驗裝置，上記以外の操作は第一報[1]に述べたと同樣であある．

---

*) 觸媒研究所報告第 40 號
1) 金子，榎本：本誌 8 頁．
2) 堀內，鈴木：觸媒第四輯 (1948) I
*) Landolt—Börnstein: Erg. III. C. 2444

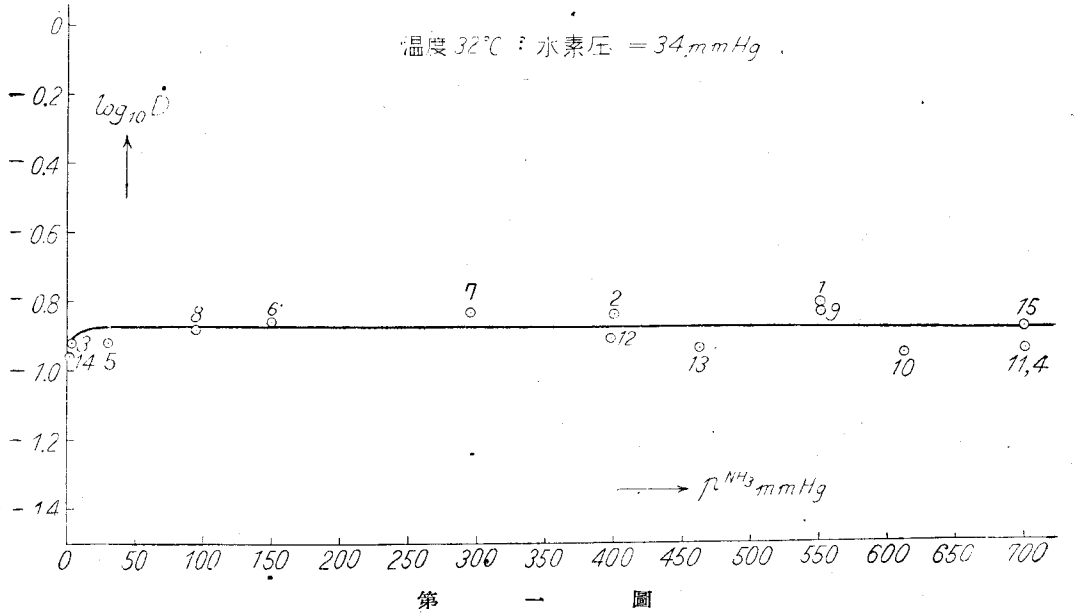
§2. 實驗結果

〔I〕: 不連續點以下の溫度に於て交換反應速度がアムモニアの分壓に無關係か否かを確めるため，溫度 32°C，水素壓 34 mm Hg としてアムモニアの壓のみを種々に變へて行つた場合

第一表　：交換反應速度とアムモニアの壓との關係

反應溫度 32°C　　p^{H} =34 mm Hg

番號	寒劑	溫度°C	p^{NH_3} mm Hg	反應時間（時間）	D%	$\dot{D}$百分率/時間	$\log_{10}\dot{D}$
1	アニソール	− 37.3	550.0	1	0.16	0.16	−0.776
2	モノクロールベンソール	− 42.5	400,0	1	0.14	0.14	−0.854
3	エタノール	−110.0	0.5	1	0.12	0.12	−0.921
4	ナシ	常溫	690.0	$\frac{5}{3}$	0.2	0.12	−0.921
5	ブタノール	− 80,0	25.5	1	0.12	0 12	−0.921
6	水＋エタノール	− 60.0	150.0	1	0.14	0.14	−0.854
7	〃	− 49.0	290.0	1	0.15	0.15	−0.824
8	〃	− 66.0	95.0	1	0.16	0.16	−0.896
9	アニゾール	− 37.3	550.0	1	0.18	0.18	−0.745
10	水＋エタノール	− 35.0	615.0	1	0.12	0.15	−0.824
11	ナシ	常溫	690.0	1	0.12	0.12	−0.921
12	モノクロールベンゾール	− 42.5	400.0	1.5	0.24	0.16	−0.896
13	ピリジン	− 40,0	465.0	1	0.12	0.12	−0.921
14	エタノール	−110,0	0.5	1	0.11	0.11	−0.959
15	ナシ	常溫	690.0	1	0.14	0.14	−0.854



第　一　圖

に得られた結果を第一表及第一圖に示す．

第一表に於て第一行は逐次行つた實驗の番號を，第二行は寒劑として用ひた純物質又はそれと水との混合物を，第三行は第二行に示す物質の夫々の融點を，第四行は各融點に於けるアムモニアの蒸氣壓[*)]を第五行は反應器の下部突起の液體空氣をはづして，記錄時間の後それを液體空氣につけるまでの時間，卽反應時間を，第六行は反應終了後の重くなつた水素を燃燒して得た水の重水原率を，第七行は第六行の重水素原率を單位時間(時間)に割付けた値卽交換反應速度 $\dot{D}\%$/時を，第八行は第七行卽反應速度の對數を夫々示す．

第一圖はアムモニアの壓を橫軸に取り反應速度の對數値を縱軸に取つて第一表の結果を圖示せるものである．

第一圖より明かな樣に交換反應速度はアムモニアの壓 0.5 mm Hg より 690 mm Hg の範圍に於て，實驗誤差範圍內で一定である．

〔II〕： 次に不連續點の溫度がアムモニアの分壓に影響せられるか否かを確めるために水素壓 34 mm Hg とし，アムモニアの壓が夫々 600 mm Hg, 320 mm Hg, 10mm Hg の三つの場合に，溫度を種々に變へて交換反應速度を測定した場合に得られた結果を第二，三，四表に示す．第二，三，四表に於て第一行は實驗の順序を，第二行は反應溫度を，第三行は反應溫度の絕對溫の度逆數に 10^3 倍せる値を，第四行は反應時間 t を，第五行は反應後の水素の重水素原率 D を，第六行は交換反應速度 $\dot{D}=D/t$ を，第七行は交換反應速度の對數 $\log \dot{D}$ を夫々示す．

之等の結果より $\log \dot{D}$ を縱軸に取り $-\frac{1}{T}\times 10^3$ を橫軸に取つて第二圖，(1)(2)(3) に夫々示す．第二圖に於て (1)(2)(3) はアムモニアの壓夫々 600 mm Hg, 320 mm Hg, 10 mm Hg, のときに得られた結果を示す．

第二表： アムモニアの壓效果 $p^{NH_3}=600$ mm Hg　$p^{H_2}=34$ mm Hg

番　號	溫　度 (°C)	$1/T\times 10^3$	時　　間	$D\%$	$\dot{D}\%$時$^{-1}$	$\log \dot{D}$
1	52.0	3.075	30分	5.05	10.1	1.00
2	52.0	3.075	30分	4.07	8.14	0.91
3	47.2	3.120	30分	2.78	5.56	0.745
4	42.0	3.177	30分	2.40	4.80	0.681
5	39.0	3.205	30分	2.51	5.02	0.70
6	36.0	3.235	30分	1.65	3.30	0.699
7	40.6	3.187	30分	2.50	5.00	0.584
8	32.1	3.278	30分	1.30	2.60	0.415
9	44.9	3.143	30分	2.48	4.96	0.695
10	52.0	3.075	30分	4.62	9.24	0.97
11	52.0	3.075	30分	4.52	9.12	0.96

第三表　アムモニアの壓效果

$p^{NH_3}=320$ mm Hg　　$p^{H_2}=34$ mm Hg

番　號	溫　度 (°C)	$1/T\times10^3$	時　　間	D%	$\dot{D}$%時$^{-1}$	log $\dot{D}$
1	52.0	3.075	1時間	9.58	9.58	0.981
2	52.0	3.075	1時間	10.4	10.4	1.017
3	52.0	3.075	1時間	10.00	10.00	1.0
4	45.0	3.142	1時間	5.97	5.97	0.776
5	43.0	3.172	1時間	5.31	5.31	0.725
6	40.2	3.190	50分	4.4	5.28	0.723
7	52.0	3.075	30分	4.60	9.20	0.964
8	41.8	3.178	40分	3.62	5.43	0.735
9	40.2	3.190	41分	3.46	5.40	0.716
10	37.0	3.225	40分	2.96	4.44	0.647
11	32.0	3.278	30分	1.65	3.30	0.518
12	38.0	3.215	30分	2.52	5.04	0.706
13	39.0	3.205	30分	2.77	5.44	0.744
14	52.0	3.075	29分	5.01	10.02	1.001

第四表　アムモニアの壓效果

$p^{NH_3}=10$ mm Hg　　$p^{H_2}=34$ mm Hg

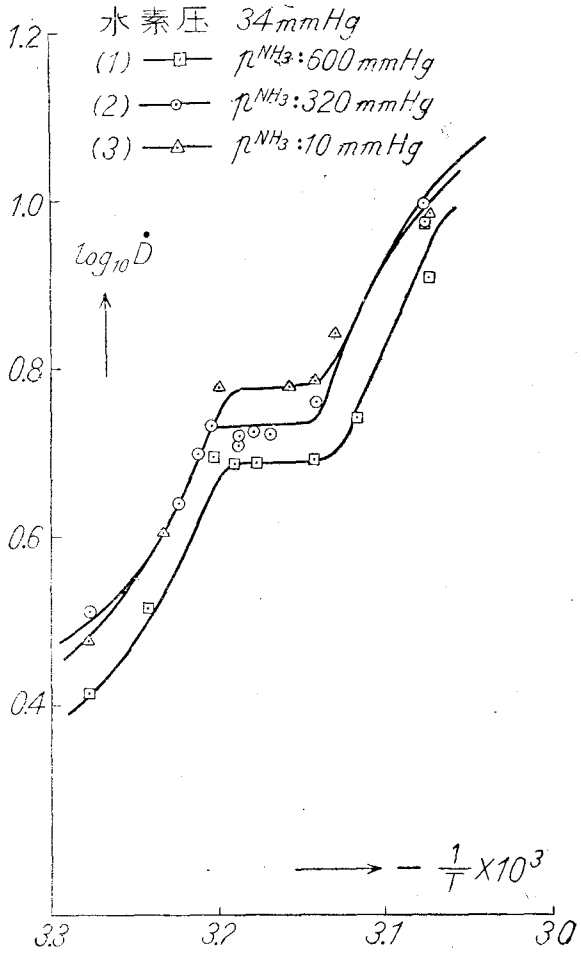
番　號	溫　　度	$1/T\times10^3$	時　　間	D%	$\dot{D}$%時$^{-1}$	log $\dot{D}$
1	43.6	3.159	30分	3.02	6.04	0.781
2	52.0	3.075	30分	4.80	9.60	0.983
3	43.6	3.159	30分	3.04	6.08	0.784
4	46.5	3.128	30分	3.48	6.96	0.842
5	45.0	3.145	30分	3.04	6.08	0.784
6	39.0	3.20	30分	3.07	6.14	0.788
7	36.0	3.235	30分	2.02	4.04	0.606
8	32.0	3.278	30分	1.5	3.0	0.477
9	52.0	3.075	30分	4.4	8.8	0.945
10	52.0	3.075	30分	4.7	9.4	0.973

此の圖より明かな様に實驗誤差範圍內に於て，不連續點の溫度はアムモニアの壓に無關係である．

〔III〕：　不連續點以上の溫度に於て交換反應速度がアムモニアの分壓に無關係か否かを確むるために溫度 73°C，水素壓 34 mm Hg としアムモニアの壓を種々に變へて行つた場合に得られた結果を第五表，及第三圖に示す．

第五表，及第三圖は夫々對應する第一表及第一圖の標題と同じ意味を表はす.

第五表，及第三圖より明かな様に不連續點より以上の溫度に於ても又交換反應速度はアムモニアの壓に無關係である.



第　二　圖

§3. 考　察

以上の實驗結果により，此の交換反應の速度は不連續點より下の溫度域でも，上の溫度域でも共にアムモニアの分壓に無關係である.

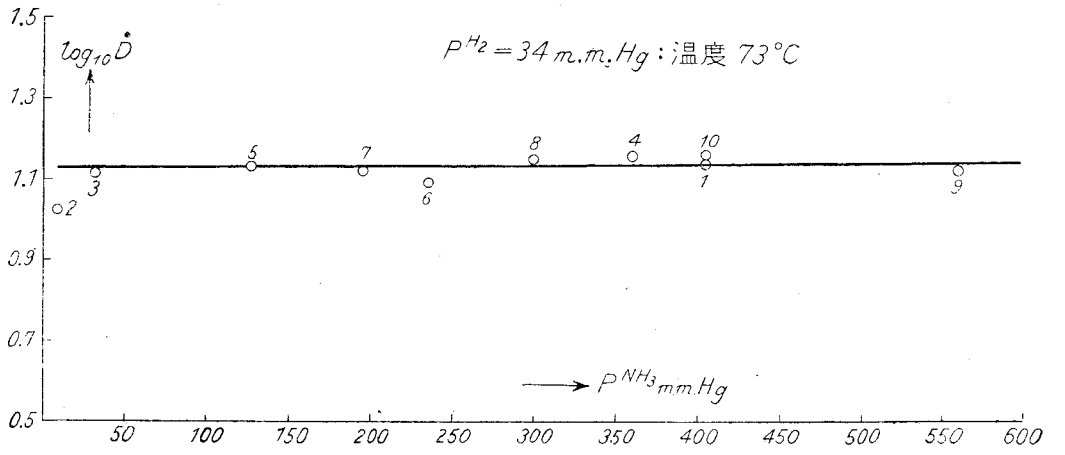
此の事は緒言に於いて述べた，不連續點以下の溫度ではアムモニア分子が毛管凝縮をして居るために H_2^+ が安定な中間體であり，以上では H が安定な中間體であるとする事を益々確からしくする.

然し乍ら不連續點の溫度がアムモニアの分壓の影響を全く受けない事は豫想に反する．此の事より，不連續點の出來るのが低溫に於て毛管凝縮をして居るアムモニア分子が急に蒸散すること

第五表　交換反應速度とアムモニアの壓との關係

溫度 73°C　　$p^{H2}=34$ mm Hg

番號	寒　　劑	溫　度°C	p^{NH3} mm Hg	反應時間（時　間）	D%	$\dot{D}$%/時	$\log_{10}\dot{D}$
1	モノクロールベンゾール	−45	405	1/2	7.18	14.36	1.16
2	アセトン	−94	6.7	1/2	5.4	10.30	1.03
3	ブタノール	−80	30	1/2	6.1	12.20	1.09
4	アルコール＋水	−44.5	360	1/2	7.33	14.66	1.17
5	アルコール＋水	−64.0	125.9	1/2	6.89	13.78	1.14
6	アルコール＋水	−55	227	1/2	6.3	12.6	1.10
7	アルコール＋水	−58	187	1/2	6.64	13.28	1.12
8	アルコール＋水	−50	307	1/2	7.14	14.28	1.16
9	アルコール＋水	−39	568	1/2	6.3	12.6	1.14
10	モノクロールベンゾール	−45	405	1/2	7.23	14.46	1.16



第　　三　　圖

に由つて來るものであるとする事は正しくない．從つて不連續點の出來る原因は何か他のものであるとしなければならないが，その追究は今後にまたねばならない．

終りに終始熱心に御指導下された堀內敎授，並に熱心に手傳はれた兎澤宏君に深謝する．本實驗に用ひた液體酸素は北海酸素株式會社の御好意による．