HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	セレン被膜ニッケル觸媒の研究(第一報)：セレン被膜ニッケル觸媒によ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; 榎本, 三郎
Description	原報 Original Papers
Citation	觸媒, 6, 36-39
Issue Date	1950-02
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22412
Type	departmental bulletin paper
File Information	6_P36-39.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

セレン被膜ニッケル觸媒の研究 (第一報)*)

セレン被膜ニッケル觸媒によ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 Selenium Coated Nickel Catalyst Part I. Temperature Variation of the Exchange Rate between Heavy Ammonia and Hydrogen.

金子義久, 榎本三郎
Yoshihisa Kaneko and Saburo Enomoto

緒　　言

管所員其の他の屢次の研究結果に依れば，酸素，硫黄，セレン等の被膜を施したニッケル觸媒は白金類似の觸媒作用を有する[1) 2)]．特に硫黄の被膜を施したニッケル觸媒に依るアセトンの水素添加反應[1)]及硫黄又はセレンの被膜を施したニッケル觸媒（以下夫々硫化ニッケル，セレン化ニッケルと呼ぶ）によるアセチレンの水素添加反應[2)]は電離水素分子 H_2^+ のみを中間體として起ることが明かにせられて居る．

一方著者等は，白金觸媒に依る重アムモニアと輕水素との交換反應[3)]に於ては，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 附近で N 點が表はれるのを見出した．即ち溫度上昇と共に一旦そこで不連續的に減少し再び $\log \dot{D}$ は上昇して $\log \dot{D}$ 對 $-\frac{1}{T}$ 曲線が N 型になる．著者は此の事を低溫に於て安定な中間體 H_2^+ が溫度上昇して急に H に變るためであることを示唆した．

所でセレン化ニッケルの表面では H_2^+ は安定であるが H はさうでない事は理論的に豫想されて居るが[2)]，この場合 N 點が現れるかどうかを調べるのがこの研究の目的である．

§1 試料，實驗裝置及操作

試料，反應器其の他の實驗裝置及操作はすべて前報と殆んど同樣である．セレン化ニッケルは次の如くして製つた．

國產化學保證付鹽基性炭酸ニッケルを 500°C で燒いて酸化物としたる後，電解水素を白金石綿及パラジウム石綿で精製した水素を用ひて約 350°C で還元終了後，約 20 層になるだけのセレン化水素*)を約 200°C で一晝夜反應させてセレン化ニッケルとし，その儘の溫度で2時間排氣して後使用した．

§2 實驗結果

---

*) 觸媒研究所報告第 43 號
1) 管: 觸媒 1 (1946) 5.
2) 管, 松田: 觸媒 3 (1947) 1, 6
3) 金子, 榎本: 本誌第六輯.
*) P_2Se_5 と水とより作つて脫水分溜して精製した.

以上の様にして製つたセレン化ニッケルを 0.2 gr 用ひ，重アムモニア 35 cm Hg，輕水素 3.4 cm Hg とを共存せしめ，0°C から 90°C の間の各溫度に於ける交換反應速度を測定した場合に得られた結果を第一表に示す.

第一表に於て第一行は逐次行つた實驗の番號を 第二行は反應溫度を，第三行は $1000/T$ を，第四行は反應時間（時間）t を，第五行は反應後重くなつた水素を燃燒して得られた水の重水素原率 $\dot{D}$ を，第六行は交換反應速度 $\dot{D}=D/t$ を，第七行は $\dot{D}$ の對數 $\log_{10}\dot{D}$ を表はす.

第一表：交換反應速度の溫度變化

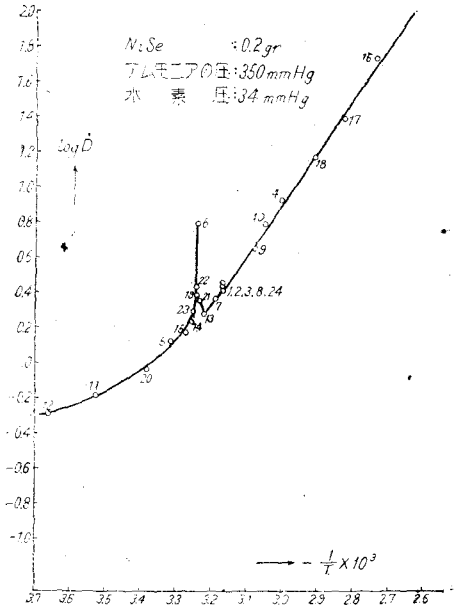
NiSe: 0.2 gr

アムモニアの壓: 350 mm Hg

水素壓: 34 mm Hg

實驗番號	反應溫度 (°C)	$\frac{1}{T}\times10^3$	反應時間	D%	$\dot{D}$%/時	$\log\dot{D}$
1	42.3	3.170	1時間	2.9	2.9	0.46
2	〃	〃	1時間	2.61	2.61	0.42
3	〃	〃	1時間	2.77	2.77	0.44
4	59.0	3.015	31分	4.42	8.55	0.93
5	28.5	3.315	1時間	1.33	1.33	0.12
6	35.0	3.245	30分	3.13	6.26	0.80
7	40.0	3.193	30分	1.18	2.36	0.37
8	42.5	3.169	1時間	2.61	2.61	0.42
9	50.5	3.08	30分	2.30	4.60	0.66
10	54.5	3.054	30分	3.18	6·36	0.80
11	10.7	3.527	1時間	0.65	0.65	−0.19
12	0.	3.660	1時間	0.51	0.51	−0.29
13	37.7	3.219	30分	0.94	1.88	0.27
14	34.2	3.255	30分	0.86	1.72	0.24
15	32.2	3.274	30分	0.755	1.51	0.18
16	92.1	2.738	10分	9.19	55.14	1.74
17	79.8	2.834	20分	8.35	25.05	1.40
18	70.0	2.914	20分	5.05	15.15	1.18
19	35.1	3.245	30分	1.22	2.44	0.39
20	22.2	3.387	35分	0.532	0.912	−0.04
21	35.8	3.238	30分	1.16	2.32	0.37
22	35.0	3.245	30分	1.40	2.80	0.44
23	34.4	3.252	30分	0.99	1.98	0.30
24	42.3	3.170	30分	1.38	2.76	0.44

第三行の $1/T\times10^3$ に負號を付けた値を横軸に取り第七行の $\log \dot{D}$ を縦軸に取つて第一表の結果を圖示すれば，第一圖の如くなる．圖中に付せる數字は實驗順序を示し，之を圖中に追跡すれば，この結果は始めから終り迄再現的である事が分る．



第　　一　　圖

併しこの様な實驗狀況では輕水素は交換反應その物のみならず，重アムモニアの分解に依つても重くなり得る．

そこで分解の有無を確めるために，反應器に輕水素を入れないでセレン化ニッケルと重アムモニアとを 100°C に 30 分間保つた後，重アムモニアを液體空氣で凍結して置いて反應器に輕水素を一旦入れ直に燃燒し，その水の重水素原率を測定した結果，その値は實驗誤差範圍內で零であつた．從つて上に得られた結果は交換反應そのものによるとしなければならない．

§3. 考　察

第一圖より明かな様に，この交換反應の速度 $\dot{D}$ の對數 $\log_{10}\dot{D}$ は絕對溫度 T の逆數 $1/T$ の簡單な直線函數とはならないで，$\log_{10}\dot{D}$ は溫度上昇と共に上昇し，35°C に於て急激に增大し，直に不連續的に減少し，再び溫度と共に直線的に上昇する．卽ち白金の場合の N 點類似の現象が認められる．

併し，セレン化ニッケルでは H が安定ではないから，白金の様に中間體の轉移によるとすることは出來ない．この様な不連續的な低下が起るためには交換反應の律速段階の臨界系が H_2^+ に近いものであつて，之を靜電氣的引力によつて安定して居る觸媒面上の NH_3 液膜（低溫で毛管凝縮して居る）が 35°C 附近で急に蒸散するとしてもよいし，或は又蒸散しなくても低溫に於て

規則正しく配列して居るアムモニア分子が溫度上昇と共に次第に不規則になり，35°C 附近で完全に不規則になるとしてもよい．之等のいづれか又は他が妥當なるかは今後の研究にまたねばならない．

概括

セレン化ニッケルに依る重アムモニアと輕水素との交換反應に於ては，白金と殆んど同樣に，交換反應速度の對數 $\log_{10}\dot{D}$ と絶對溫度 T の逆數 $1/T$ とは直線函數とはならないで，溫度上昇と共に上昇し，35°C に於て不連續的に減少し，それ以上の溫度では $\log\dot{D}\sim 1/T$ は全く直線關係となる事を見出した．

終りに終始熱心に御指導下される堀内敎授並に熱心に手傳はれた兎澤宏君に深謝する．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よる．