



| | |
|------------------|---|
| Title | 白金觸媒の研究（第三報）：白金觸媒に依る重アムモニアと輕水素との交換反應の機構に就いて |
| Author(s) | 金子, 義久; KANEKO, Yoshihisa |
| Description | 原報 Original Papers |
| Citation | 觸媒, 7, 98-106 |
| Issue Date | 1951-02 |
| Doc URL | https://hdl.handle.net/2115/22431 |
| Type | departmental bulletin paper |
| File Information | 7_P98-106.pdf |



白金觸媒の研究 (第三報)

白金觸媒に依る重アムモニアと軽水素との
交換反應の機構に就いて^{*)}

金子 義久

Research on the Platinum Catalyst Part III
On the Mechanism of the Exchange Reaction of Hydrogen between
Heavy-Ammonia and Hydrogen in the Presence of Platinum

Yashihisa KANEKO

Abstract

The mechanism of N-point phenomena i.e. that the rate of ND_3 , H_2 exchange reaction varies with temperature in N-form [Shokubai, 6 (1950) 8] was studied by three series of experiments described below.

(1) N-point was traced at 10 mmHg, 320 mmHg and 600 mmHg ammonia partial pressure, the N-point temperature being found not depending upon the partial pressure.

(2) The equilibrium adsorption pressure of NH_3 on Pt-black was observed successively raising and lowering the temperature around the N-point. It was found that the equilibrium pressure vers. temperature curve reveals a hysteresis.

(3) A discontinuous rise of resistance of Pt-black was observed when the latter was in the atmosphere of $\text{H}_2 + \text{NH}_3$ but not in that of H_2 or NH_3 .

It was concluded from result (1) and (2) that N-point phenomena is not due to the vaporization of ND_3 but to the order-disorder transition at which ND_3 begins to rotate with rising temperature and from (3) that H_2^+ covering the catalyst surface at lower temperature is converted into H there.

緒 言

白金觸媒存在の下に、水素と氣體アムモニアとは、電離水素分子 H_2^+ を中間體として交換反應を起し、然も交換反應速度の對數 $\log_{10} \dot{D}$ と絶對溫度の逆數 $1/T$ とは直線關係とはならない事が豫想せられる¹⁾。この豫想は定性的には三谷²⁾、森山³⁾等に依つて確かめられて居たが、著者及び榎本⁴⁾は先に報告した様に、重アムモニアと軽水素との交換反應速度 \dot{D} を、白金觸媒存在の下に 0°C から 100°C の間の種々なる溫度で測定して定量的に確かめた。即ち $\log_{10} \dot{D}$ は

^{*)} 觸媒研究所報告第 56 號

温度上昇と共に上昇するが、40°C 附近に於て一旦不連続的に減少し (この點を N 點と名付けた) 再び温度と共に上昇して $\log_{10} \dot{D} \sim -1/T$ 曲線は N 型になる、(この現象を N 點現象と名付けた) ことを見出したのである。

本稿の目的は此の N 點現象の機構を調べるにある。其の爲に先づ、必ずしも H_2^+ が温度の全域に亘つて中間體になるとは限らないとして、先づ次の三つの機構を考へる。

[I] 温度の全域に亘つて、 H_2^+ が中間體であり且水素電極反應⁴⁾と同様に、白金面上で H_2 が H_2^+ になる段階、即ち $H_2 \rightarrow H_2^+$ が律速段階であるが、白金面上に毛管凝縮して居るアムモニア分子が温度上昇して N 點の温度で急に蒸散するため、 H_2^+ を安定にして居る因子の一つである H_2^+ の電荷と之を圍むアムモニア分子の双極子との引力ポテンシャル⁶⁾が減少し、従つて交換反應速度はこの温度で激變²⁾するとするのが第一の機構である。

[II] 矢張り温度の全域に亘つて、 H_2^+ が中間體であり、且 $H_2 \rightarrow H_2^+$ が律速段階ではあるが白金面上で規則正しく排列して居るアムモニア分子が N 點で急に不規則となるため、矢張り前述の理由で交換反應速度が激變するとするのが第二の機構である。

[III] 最後に N 點以下では H_2^+ が中間體であり、且 $H_2 \rightarrow H_2^+$ が律速段階であるが、N 點で中間體が急に中性水素原子 H (a) に變り、且 $H_2 \rightarrow 2H (a)$ が律速段階となるため、交換反應速度が激變するとするのが第三の機構である。

此等の機構 [I]、[II] 及び [III] から、實驗に関ひ得る結論が夫々次記 I、II 及び III の如く導き出される。

I 中間體は常に H_2^+ だが N 點でアムモニアの蒸散が起る。 反應器中のアムモニアの分壓が小さい時は、大きい時よりも早く蒸散する筈である。従つてアムモニアの分壓が小さい時は N 點の温度は低くなる筈である。

II 中間體は常に H_2^+ だが N 點でアムモニア分子が規則——不規則轉移をする。 規則 \rightarrow 不規則轉移を行ふ物質に於てはその轉移點附近に於て、可成一般的に履歴の現はれる事が確かめられて居る^{7,8)}。然も Eucken⁹⁾等は CH_4 の内部エネルギーの温度變化には 20.0~20.5°K の温度範圍に本質的な履歴^{*)}の現はれる事を見出し、その事を熱力學的に満足に説明して居る。同じ理由によつて白金にアムモニアが吸着せる場合、その平衡壓の温度變化には N 點附近に履歴が現はれてよい筈である。若しそうならば平衡壓一定の場合、吸着の温度變化には N 點

*) 外部條件 (例へば温度) を充分緩徐に變へても、又その物質を充分精製しても尚且現れる履歴を言ふ。

1) 金子、榎本：觸媒第六輯 (昭 25)，8。

2) 三谷：理研彙報，18 (昭 14) 879。

3) 森山：昭和十四年度北大卒業論文。

4) Horiuti & Okamoto：Sc. Pap. I.P.C.R. 28 (1936) 231。

5) Horiuti & Ikushima：Proc. Imp. Acad. Tokyo, 15 (1939) 39。

6) 堀内：服部奉公會研究報告第八輯，(昭 14)，210。

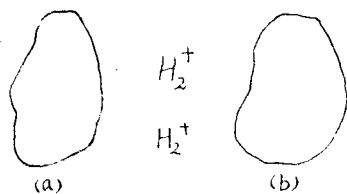
7) 仁田：化學實驗學 (河出書房發行)，第一部六卷，406頁。

8) Ubbelohde：Trans. Farad. Soc., 33 (1937)，1198。

9) Eucken & Bartholome：Gött. Nachr., N.F. Fachgr., II, 2 (1936)，51。

附近に矢張り履歴が現はれても良い筈である。

III N 點で中間體が H_2^+ から H (a) に變る。第 1 圖の様に二つの白金黒の粒子 (a) 及び (b)



第 1 圖

を考へる。その間に H_2^+ がある時は無い時よりもその正電荷のために、その附近の電子の電位は低いから、 H_2^+ がある時は一つの粒子から他の粒子に電子は移り易くなる。従つて、此の粒子を集めて製つた白金黒の電気抵抗は、 H_2^+ が H (a) に變る所で急激に増加する筈である。然し水素がなくても、又水素が H_2^+ になるために必要な有極性分子

アムモニアが無くてもこの事は起り得ない。

以下順次此等の結論を確かめるために行つた實驗並びにその結果に就いて夫々 § 1, 2, 及び 3 に述べ、§ 4 にそれ等の結果を綜合して N 點現象の機構を考察する。

§ 1. 交換反應速度に對するアンモニアの壓効果

1. 本節には、N 點がアムモニアの壓と共に移動するか否かを確かめるために、反應器中のアムモニアの分壓を夫々 10 mmHg, 320 mmHg, 600 mmHg として N 點を測定した結果に就いて述べる。

2. 試料、装置及び操作は前に報告した¹⁾と全く同様である。

3. 實驗結果は交換反應速度の對數 $\log_{10} D$ を縦軸とし、絶對温度の逆數 $1/T$ の負値の 10^3 倍を横軸として第 2 圖に示す。圖中の (1), (2), (3) はアムモニアの分壓 10 mmHg, 320 mmHg, 600 mmHg の場合に夫々得られた結果を示す。

圖より明らかな様に N 點の温度はアムモニアの壓に無關係である。

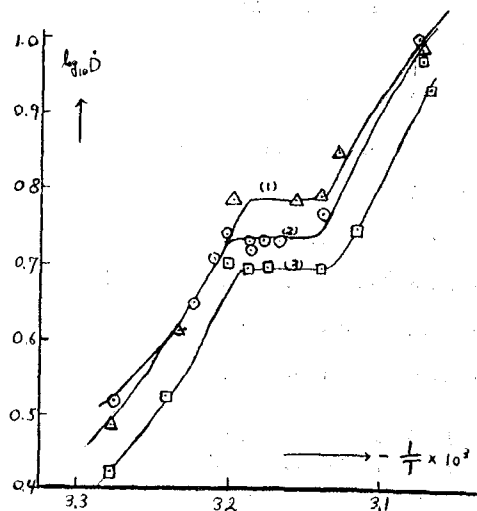
§ 2. 白金黒に對するアムモニアの吸着

1. 本節には、白金黒に對するアムモニアの吸着平衡壓の温度變化に N 點附近で履歴が現はれるか否か、並びに一定平衡壓の場合の吸着量の温度變化に N 點附近で履歴が現はれるか否かを確かめた結果に就いて述べる。

2. 試料とした白金黒は鹽化白金をフォルマリンで還元して製つた。

： $\log_{10} D$ と $-1/T$ の關係

(1) Δ — Δ — Δ $P_{NH_3} = 10 \text{ mmHg}$
 (2) \circ — \circ — \circ $\quad \quad \quad = 320 \text{ "}$
 (3) \square — \square — \square $\quad \quad \quad = 600 \text{ "}$

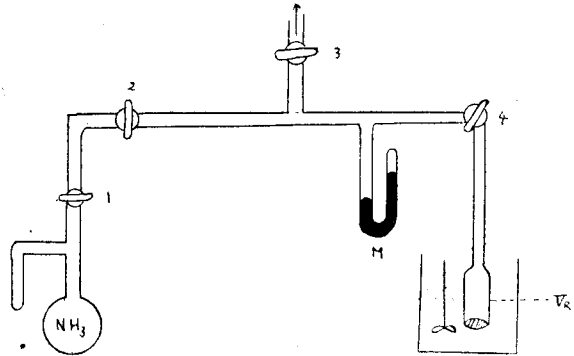


第 2 圖 $\log_{10} D$ と $-1/T$ の關係

10) 金子, 榎本: 觸媒第六輯 (昭 25), 19.

アムモニアは、ポンベのを固型 KOH を通し、數回分溜して後金屬ソーダに觸れしめて脱水して使用した。

3. 測定装置を第3圖に示す。圖に於て (NH₃) は試料のアムモニアを貯藏するガス溜め、(M) は水銀壓力計、(V_n) は吸着觸媒を入れる容器であり、(1), (2), (3) 及び (4) は夫々真空用活栓である。



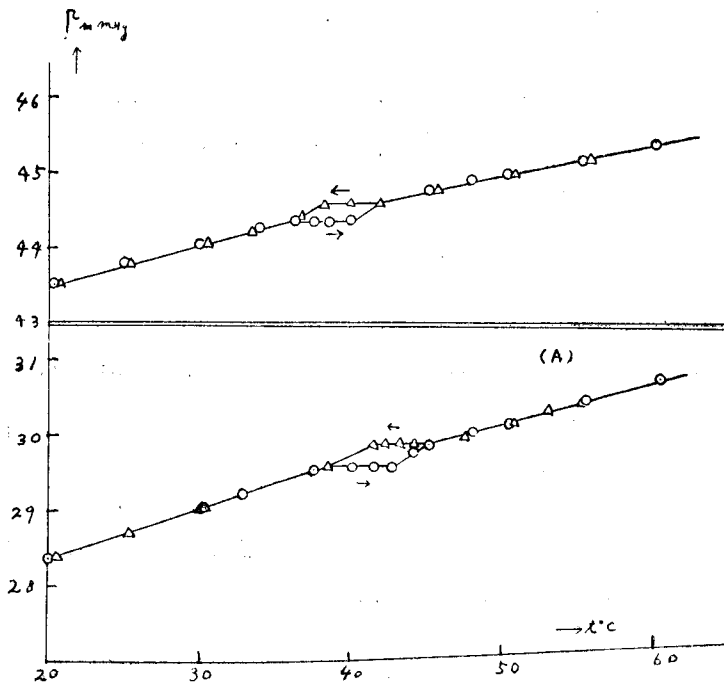
第3圖 吸着測定装置

装置の各部分の容積は水を入れてその目方を測つて求めた。其の結果 (V_n) を含む活栓 (4) より下の部分の容積は 45 c.c., (4) より左、活栓 (2), (3), (4) に區切られた部分の容積は 123 c.c. で恆溫槽に浸された (V_n) の容積は 9 c.c. であつた。

[I] 平衡壓の溫度變化

4. 吸着平衡壓の溫度變化は次の如くして求めた。

(V_n) に前述の様にして製つた白金黒 0.9 gr. を入れ、之を 200°C で約 3 時間乾燥排氣後、



第4圖 平衡壓の溫度變化

第3圖活栓 (2), (3), (4) に區切られた部分 (以下 (2), (3), (4) の部分と書く.) に所定壓のアムモニアを入れ、その壓をマノメーター (M) 及び $\frac{1}{100}$ mm. 迄讀取り可能のカセットメーターで讀み、次に (4) を開いて (V_n) に迄アムモニアを擴げて白金黒に吸着せしめる。その儘吸着平衡に達する迄放置した後、(V_n) を浸けてある恆溫槽の溫度を極めて徐々に上げ、又は下げて (約 5 分に 1°C) 10°C から 70°C 迄の各溫度で示す (M) の壓をカセットメーターを用ひて測定

して、各温度に於ける平衡壓を求めた。

5. 以上の如くして壓の少し違つた二つの場合に得られた結果を、平衡壓 p_{mmHg} を縦軸とし、温度 ($^{\circ}\text{C}$) を横軸として第4圖 (A) 及び (B) に示す。圖中の圓は温度を上げて行つた場合、角は温度を下げて行つた場合に夫々得られた結果である。圖により明らかな様に N 點附近に履歴が現はれる。

[II] 吸着量の温度變化

6. 平衡壓一定の場合の吸着量の温度變化は間接的に次の如くして求めた。

任意壓 $p_{0\text{mmHg}}$ のアムモニアを第3圖 (2), (3), (4) の部分に取り、その量 $n_{0\text{c.c.N.T.P.}}$ を、その壓 $p_{0\text{mmHg}}$ 及び (2), (3), (4) の部分の容積 V_r とより、アムモニアが氣體律に従ふものとして次式から求める。

$$n_{0\text{c.c.N.T.P.}} = \frac{p_0}{R} \left(\frac{V_r}{T_r} + \frac{1/2 a p_0}{T_r} \right) \times 2.24 \times 10^4$$

此處に R : 氣體恆數

T_r : 室温 ($^{\circ}\text{K}$)

V_r : 第3圖 (2), (3), (4) の部分の容積

$1/2 a p_0$: 水銀壓力計の壓變化に對する補正項

$a = \pi r^2$: 水銀壓力計の横斷面積にして、 r は水銀壓力計の半径

p_0 : 水銀壓力計の読み

を夫々表はす。

次に (4) を開いて (V_R) に迄アムモニアを擴げて、吸着平衡に達した後、その平衡壓 $p_{0\text{mmHg}}$ を (M) 及びカセトメーターに依つて求め、装置全體に吸着されずに残つて居るアムモニアの量 $n_{\text{c.c.N.T.P.}}$ を前と同様に假定して次式より求める。

$$n_{\text{c.c.N.T.P.}} = \frac{p}{R} \left(\frac{V_r'}{T_r} + \frac{1/2 a p}{T_r} + \frac{V_R}{T_R} \right) \times 2.24 \times 10^4$$

此處に T_R : 恆溫槽の温度 ($^{\circ}\text{K}$)

V_r' : 第3圖 (2), (3), (4) 及び (4) より下で恆溫槽に浸つて居ない部分の容積

V_R : 恆溫槽に浸つて居る部分の容積

を夫々表はし、其の他の諸記號は前と同様である。

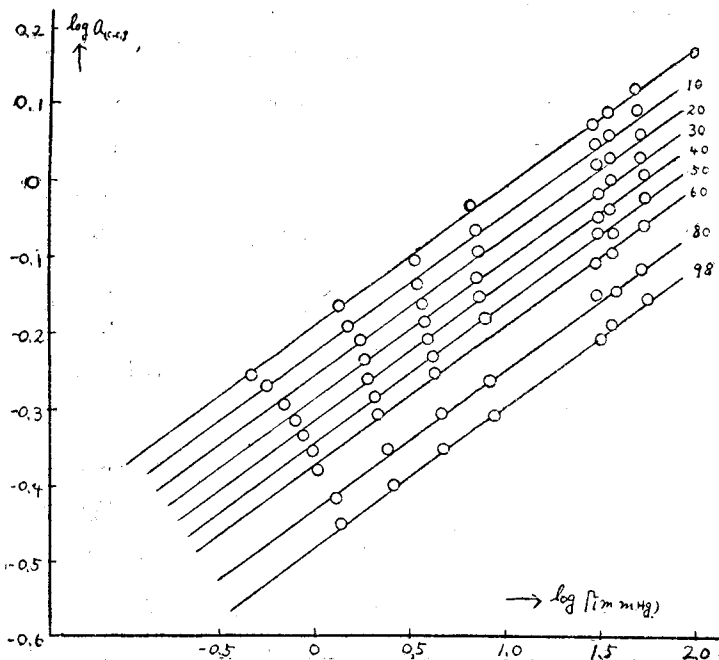
かくして求めた n_0 と n との差を所定温度に於ける吸着量 $a_{\text{c.c.N.T.P.}}$ とした。次に装置全體のアムモニアの量は變へずに、(V_R) を浸けてある恆溫槽の温度を徐々に上げ、 0°C , 10°C , 20°C , 30°C , 40°C , 50°C , 60°C , 80°C , 98°C にの各温度に於ける平衡壓 p_{mmHg} 等と吸着量 $a_{\text{c.c.N.T.P.}}$ 等とを前同様にして夫々求める。

次に既知量のアムモニアを少量加へて、吸着平衡に達した後、前と同様に再び温度を徐々に上げて、上記各温度に於ける平衡壓等と、吸着量等とを夫々求める。以下順次此の如くして

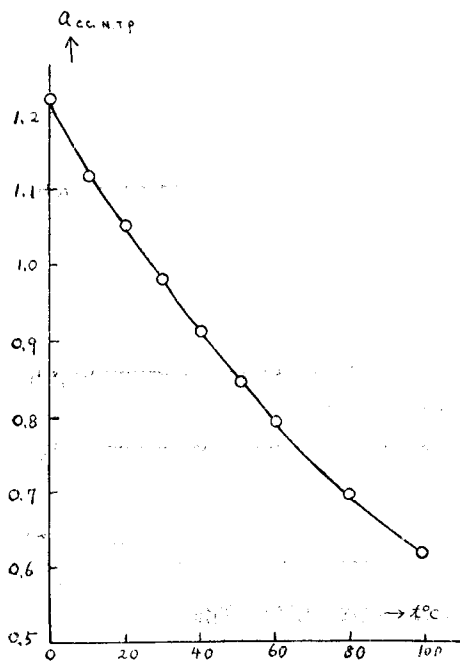
上記各温度に於ける一連の平衡圧 p_{mmHg} 等と吸着量 ($a_{\text{c.c. N.T.P.}}$ 等とを夫々求め、それ等の各々の對數を取り、上記各温度の $\log a_{\text{c.c. N.T.P.}}$ と $\log p_{\text{mmHg}}$ との關係圖 (吸着等温線圖) を求める。

此の様にして求めた吸着等温線圖より p_{mmHg} 一定の場合の $a_{\text{c.c. N.T.P.}}$ と温度との關係を求めて吸着量の温度變化とした。

7. 以上の如くして求めた、前記各温度に於ける平衡壓の對數 $\log p_{\text{mmHg}}$ を横軸とし、吸着量を縦軸として第5圖に示す。圖中の各直線に附記した數字は、各々測定温度 ($^{\circ}\text{C}$) を現はす。



第5圖 $\log a$ と $\log p$ との關係



第6圖 吸着量と温度との關係

第5圖より前に履歷の現はれた平衡壓 29.5 mmHg の場合 (圖中に點線を以て示す) の吸着量と温度との關係を求め、吸着量 $a_{\text{c.c. N.T.P.}}$ を縦軸とし、温度 ($^{\circ}\text{C}$) を横軸として第6圖に示す。圖により明らかな様に吸着量の温度變化には履歷は現はれない。

第5圖より吸着量一定の下に於ける微分吸着熱¹⁾を次式 $RT^2 \left(\frac{\partial \log p}{\partial T} \right)_a \equiv \Delta E$ に従つて求むれば、温度範圍 0°C から 98°C の間で $7.5 \pm 1 \text{ kcal}$ となる。

§3. 白金黒の電氣抵抗

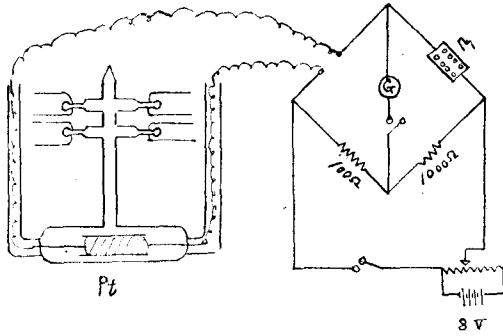
1. 本節には種々なる雰圍氣中に於ける白金黒の電氣抵抗の温度變化を測定した結果に就いて述べる。

2. 試料として用ひた白金黒及びアムモニア

觸 媒

は前節に述べたと同様にして製つた。水素は電解水素をパラジウム管で濾過したものである。用ひたアムモニアと水素との混合氣體は容量比 2:1 である。

3. 實驗装置を第7圖に示す。圖に於て主要部 (Pt) は直径約 0.5 cm, 長さ約 0.5 cm の硝子管内に白金黒を充填し, その兩端を封じ込み用白金線の付いた白金板で挟んで締めつけ, それを容量約 10 c.c. の硝子器内に封入したものである。白金黒は兩端の白金線によつて圖の様に wheatstone 橋に挿入し, 硝子容器は可碎接合子に依り真空装置に熔接して内部を真空にしたり, 混合氣體, アムモニア若しくは水素を導入したりした後真空装置より熔斷出来る様にしてある。



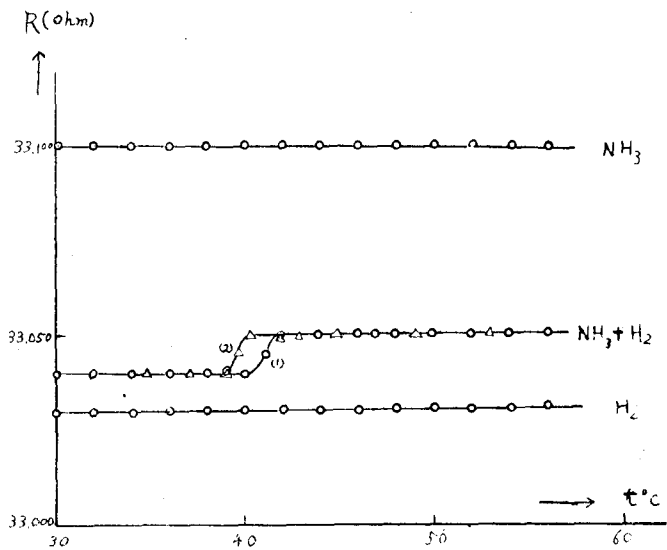
第7圖 抵抗測定装置

實驗はつぎの如くして行つた。(Pt)を約 200°C で十數時間排氣した後, 混合氣體又はアムモニア若しくは水素を導入し, 可碎接合子を熔斷した後之を所定温度の恆溫槽に浸け, 一定温度に於て (Pt) に 2m.A. の電流を通し乍ら可變抵抗 r_1 を種々に變へて wheatstone 橋を釣り合はして (Pt) の抵抗を求めた。

次にその恆溫槽の温度を徐々に上げ, 又は下げて各温度に於ける抵抗を測定して行つた。

5. 以上の様にして混合氣體 15 cmHg の場合に得られた結果を, 抵抗 (ohm) を縦軸とし, 温度 (°C) を横軸として第8圖の (NH₃ + H₂) に示す。圖に於て (1) は温度を上げて行つた場合, (2) は温度を下げて行つた場合に得られた結果であり, 圖により明らかな様に電氣抵抗は温度上昇とともに N 點附近で不連続的に増大する。

次に 10 cmHg のアムモニア, 若しくは 5 cmHg の水素を入れて, 前と同様に夫々の抵抗を各温度で測定したが, その結果はアムモニアの場合



第8圖 抵抗と温度との關係

(1) 管: 觸媒第四輯, (昭 23), 28.

は第8圖 (NH₃) に、水素の場合には同圖 (H₂) に見る様に全く恆定であつた。

§ 4. 考 察

本節には § 1, 2 及び 3 に於て得られた結果を基にして、緒言に述べた三つの機構を [I], [II] 及び [III] に考察し、最後にそれ等を綜合して N 點現象の機構を推測する。

[I] 中間體は常に H₂ だが N 點でアムモニアの蒸散が起るとする第一の機構

アムモニアの分壓 10 mmHg, 320 mmHg, 600 mmHg の三つの場合に N 點の溫度域は變らない。この事は第一の機構より導き出した結論 I に反するからこの機構は妥當ではない。

[II] 中間體は常に H₂ だが、N 點でアムモニア分子の規則—不規則轉移が起るとする第二の機構

§ 2, 第 4 圖により明らかな様に、平衡壓の溫度變化には N 點附近に履歴が現はれる。この履歴は前述の様に、溫度は充分徐々に上下させたものであり、又水銀壓力計の水銀が器壁に附着しない様に充分注意しても尙且現はれたのであるから、本質的な履歴と見做しても良いだらう。従つて結論 II によつて白金面上に吸着したアムモニア分子は N 點で規則—不規則轉移を起す事は確からしいが、この場合常に H₂ が安定な中間體であるかどうかは保證はされない。

この様に平衡壓の溫度變化に履歴が現はれるならば、吸着量の溫度變化にも履歴が現れても良い筈であるが、第 6 圖に示す様にそんな様子はない。此の事は履歴現象が吸着量測定の誤差範圍内に入つてしまつた爲と考へられる。

[III] N 點で中間體が H₂ から H (a) に變るとする第三の機構

§ 3, 第 8 圖に示す結果より明らかな様に (アムモニア + 水素) 氣體中に於ける白金黒の電氣抵抗は溫度上昇と共に N 點附近の溫度で不連続的に増大するが、アムモニア若しくは水素のみの場合には此の様な現象は見られず全く恆定である。此の事は第三の機構より導き出した結論と良く一致するからア (ムモニア + 水素) 氣體中に於ける白金面上には N 點以下の溫度では H₂ が、以上では H (a) が存在する事は確からしい。

以上の考察結果に依り、白金面上に於ては N 點の溫度附近でアムモニア分子の排列の規則—不規則轉移並びに H₂ + ε → 2H (a) なる轉移が起つて居る事は確からしい。従つて N 點現象は、始めに考へた三つの機構の中の何れに由るのでも無く、第二及び第三の修正された次の機構

“N 點が出来るのは白金面上に吸着せるアムモニア分子の排列の規則—不規則轉移、
並びに H₂ が H (a) に變るために由る”

とするのが確からしい。

摘 録

概 括

白金觸媒存在の下に於ける重アムモニアと軽水素との交換反應速度が一定溫度迄上昇し、そこで一旦不連続的に低下し再び上昇する N 型の變化をすると云ふ N 點現象の機構を調べるために次の諸實驗を行つた。

1. N 點の溫度域はアムモニアの分壓 10 mmHg, 320 mmHg, 600 mmHg に於て全く同じであつた。
2. 白金黒に對するアムモニアの吸着平衡壓の溫度變化には N 點の溫度で履歴現象が現はれる。
3. 白金黒の電氣抵抗は (アムモニア + 水素) 氣體中では溫度上昇と共に N 點附近で不連続的に増大するが、アムモニア若しくは水素のみの場合には全く恆定であつて、この様な現象は見られない。

以上の實驗結果より N 點現象の機構は、N 點の溫度で白金面上に吸着せるアムモニア分子の排列の規則—不規則轉移が起ること、並びに中間體が H_2^+ から急に $H(a)$ に變るにあると推測した。

終りに本研究を行ふに當り終始御懇篤な御指導を賜りたる堀内教授、並びに熱心に手傳はれた榎本三郎理學士、兎澤宏君、岸名辰巳君に深謝する。