



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	放射性塩素による觸媒の研究：第二報 触媒に付いた塩素の状態
Author(s)	堀内, 寿郎; HORIUTI, Juro; 田部, 浩三 他
Description	原報 Original Papers
Citation	觸媒, 9, 30-35
Issue Date	1953-03
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/22445">https://hdl.handle.net/2115/22445</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	9_P30-35.pdf



# 放射性塩素による觸媒の研究

## 第二報 觸媒に付いた塩素の状態\*

堀内寿郎, 田部浩三, 渡辺佳弘, 田中一範

### Research on Catalysts with Radiochlorine $Cl^{36}$ .

#### Part II. State of Chlorine deposited on Catalysts.

by Juro HORIUTI, Kozo TANABE, Yoshihiro WATANABE and Kazunori TANAKA.

### Abstract

Test pieces treated by radioactive HCl as reported in Part I were soaked in water at room temperature for 24 hrs, their radioactivity then measured and in some cases the water analysed. All test pieces except that of platinum lost their activity by once or twice the above treatment and the chloride was detected in the water. The platinum lost its activity partly by cathodic reduction, the remaining part being, however, not removed even by repetition of the latter treatment.

It was concluded that chlorine forms chlorides at the surface except in the case of platinum, when it does chemisorbed atoms as attributed to the part removable by the cathodic reduction.

### 緒 言

第1報に述べたように、放射性の塩化水素で觸媒の試片を処理（以下HCl\*処理と略記する）すると、どれにも塩素が付く：滑らかな白金試片のように、それが認められなかつた場合でも、表面積の大きい白金付白金を使うことにより明かになつた。

本報には、このようにして塩素を付けた各觸媒試片につき、いろいろな実験観察を行つて付いている塩素の状態を調べた結果を報告する。

### §1 亜鉛試片

第1報、第1表に示すように、HCl\*処理による見掛けの変わり方及び計数増加の最も著しいのは亜鉛試片である。出来た灰白色のものが塩化亜鉛の相であることを確かめるため、その亜鉛試片を20ccの蒸溜水に24時間漬けた後、取出して新しい蒸溜水で洗い、濾紙で水気をとつ

\* ) 觸媒研究所報告第64号

て其の計数を測り、38ct/min (自然計数を含む)を得た。一方その浸出に使つた水の中の塩素を定量して0.5mgを得、同時にその水をアンモニア性として硫化水素を通じ、白い沈澱を得て、亜鉛イオンを確認した。

この塩素量に、第1報、§4に定めた係数1200ct/min.mgを掛けて得られる600ct/minはこの亜鉛試片が浸出前に持つていた放射能<sup>\*)</sup>  $584 - 34 = 550\text{ct/min}$ と、実験誤差範囲内でよく一致する。

試片の、浸出後の上記放射能は自然計数34より幾分多いので、更に浸出を上記と同様に繰返し、後者と殆ど一致する33を得た。

これらの実験事実により、 $\text{HCl}^*$ 処理によつて、巨視的な塩化亜鉛の相と同じものが出来たことには疑いを容れない。

## §2 白金試片

第1報、第1表に示す様に、滑らかな白金試片では、前節の亜鉛と正反対に、見掛けも変らなかつたし、計数増加も認められなかつた。その白金を亜鉛と同様に取扱つて調べることは興味あることであるが、測れる程の放射能が無いので、第1報、第3表に示すように、9.8mm Hgで $\text{HCl}^*$ 処理をした白金付白金試片を蒸溜水約10ccに24時間漬け、試験紙でその水のpHが元と変つて居ないことを確かめた後、その水に放射能のない $\text{NaCl}$ 約10mgを加え、之を蒸発乾涸して得られる $\text{NaCl}$ の微粉を集め、第1報、§3の方法によつてその放射能を測つたが、全く認められなかつた。この実験事實は、白金付白金試片に付いて居る $\text{Cl}^*$ が蒸溜水中に出て行かなかつたことを示す。若し出て行つたとすれば、この操作により、その大部分が $\text{NaCl}^*$ として蒸発乾涸される筈だからである。次にその試片を更に蒸溜水で洗い、濾紙の上において水気を取り放射能を測つて150ct/minを得た。この値は第1報、第3表のと殆ど同じであるから、塩素が蒸溜水中に出て行かなかつたことは更に確かめられる。

更にその試片の、放射能を測らなかつた側をパラフィンで塗りつぶし、之を10mgの苛性ソーダの溶液20ccに浸して、それを陰極にし、別の白金板を陽極として20分間電解した後、面を乾して放射能を測り、90ct/minを得た。

一方電解に使つた溶液を放射能のない塩酸で中和し、蒸発乾涸してその残渣の放射能を測り、88ct/minを得た。この計数から自然計数を差引いた値、54ct/minは、電解による上記試片の計数減少<sup>\*\*)</sup>  $152 - 90 = 62\text{ct/min}$ と略一致している。このことは電解によつて表面の塩素原子が溶液中に出て行つたこと並びに表面の白金粒子は、放射線を吸収して居なかつたことを示す；若ししているとすれば、この操作による計数減少は、上記のように蒸発乾涸して得られた $\text{NaCl}^*$ (それ自身の吸収のないことは第1報、§4の実験によつて確かめられている)の54ct/min

\*) 第1報、第1表参照

\*\*) 第1表、第3表参照

よりも小さい筈だからである。

従つてこの実験に使つた白金付白金試片の実面積が Bowden 等のと略同じとすれば、前報により塩素原子が実面積の 1/10 程を占領していることになるが、<sup>\*</sup> 実面積は白金付白金試片の作り方によつても違い得るし、そこへ  $Cl^*$  の付く量は、前報に述べたように触媒毒によつても変り得るから、このような定量的議論は今の処差控える。

$HCl^*$  処理によつて白金に付いた塩素のうち、陰極還元によつて溶液中に出て来る部分は 1 つ宛表面の白金原子に付いているのであつて、塩化白金のような水に溶ける相を作つてゐるのではないとすることが出来る：第 1 報並びに本報の実験結果は、次に記すそのための必要条件を充すからである。

- a)  $HCl^*$  処理した試片を蒸留水に漬けても放射能が減らない。
- b) 白金付しない白金試片を  $HCl^*$  処理しても、その付き方から理論的に予期されるように測れる程の放射能が認められない。<sup>\*</sup>
- c) 白金付白金板の場合には、同じく理論的に予期される放射能の最大値より小さい、然しはつきり測れる放射能が現れる。

塩素がこうして付いてゐるとすることは、金子が重水素を使つて、水素と塩化水素との間の水素原子交換反応速度を、同一白金触媒存在の下に、繰返し測定したとき、水素、水及び水素、アンモニア間の同様な交換反応速度が全く再現的に測れたのに、その速度が測定<sup>1)</sup>の度毎に落ちて行つて、再現的な結果<sup>\*\*)</sup>が得られなかつた実験事実と符合する：塩素原子がついてゐる表面の白金原子は、交換反応が起る場所として、役に立たないとし得るからである。

陰極還元によつて出て来なかつた部分は、 $HCl^*$  処理の温度で、白金の実体内にもぐり込んだとすることが出来るが、これを更に追及することは今後譲る。

### §3 パラジウム・金及び硝子試片

第 1 報、第 1 表の状況で  $HCl^*$  処理したパラジウム試片を、先づ 160 倍の顕微鏡で観察し第 1 図の結果を得た。 $HCl^*$  処理しない試片に見えるすじは、表面に焦点を合わせるために後から付けたものであつて、そろしなればならない程、表面は平らで一樣であつた。

処理した方には斑点が見られる。この斑点は、試片を乾燥器から取出した直後には見られないで、撮影に要する約 30 分の間に現れる。一旦斑点の現れた試片を又乾燥器に入れておくとそれを取出した直後には見られなくなつて居り、そのまゝ 30 分も空気中に置くと、又現れる。

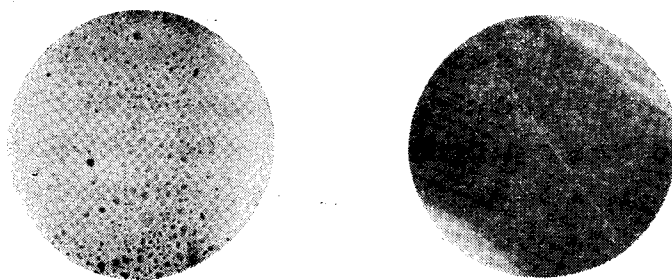
\*) 第 1 報 §5 参照

\*\*\*) 金子 義久；未発表

1) 金子 義久；触媒第 6 輯 (昭 25), 8, 28；第 7 輯 (昭 26), 98

第 1 圖

蒸着パラジウム試片の顕微鏡写真



*HCl*\* 処理

温度; 250°C 時間; 8 hrs

*HCl*\* 分圧: 9.8 mm Hg

*HCl*\* 処理せず

そこで第1報の第1並びに第3表の状況で *HCl*\* 処理したパラジウム試片、夫々(1)及び(3)を、別々に 5cc の蒸溜水に24時間漬けた後、取出して蒸溜水で洗い、濾紙と乾燥器で乾かして夫々の放射能を測つたが、何れのものも全く認められなかつた。一方これ等試片を漬けておいた水を蒸発乾涸して、残渣の放射能を測つたところ、(1)のは自然計数を含み、55ct/min、(3)のは同じく 47ct/min であつた。之等の値は各試片が元持つて居たのと夫々同じであるから、水に浸したとき、*Cl*\* はすべて水に移つたことになる。

従つて塩素は、白金の場合と違い、その表面で塩化物の相を作つているとし得る。

それならば、塩化パラジウムは知られて居る通り吸湿性であるから、試片を乾燥器から出すと、空気中の湿気を吸い、水滴となつて顕微鏡写真の斑点を現し、又乾燥器に入れると湿気を失つて斑点が消える筈である。

塩素がパラジウムそのものに付いて居るか否かを 第1報、§5 に問題にしたが、付いて居ることは此の結果によつて略確められる。

然し第1報に述べたように、パラジウムにも白金と同じく負に帯電した塩素原子を仮定してその触媒作用を説明したので、上の結果は甚だ意外であつた。この事が、白金試片が普通の板であつたのに対し、パラジウムのが蒸着膜であつたことに由るのかも知れないから、蒸着膜について何分の知識を得るために、金の蒸着膜と共に、それを王水で台の硝子板から溶かし去り、前後の目方の差から、パラジウムの蒸着膜の<sup>\*)</sup>を 0.20mg、金の<sup>\*)</sup>を 0.15mg と定めた。其の各々に、ニツテルについて測られている 1g 当りの実面積  $9 \times 10^4 \text{cm}^2/\text{g}$ <sup>\*)</sup> を掛けて、各蒸着膜の

2) 堀内寿郎・渡辺佳弘; 本輯 36 頁

\*) 第1報に之等蒸着膜の厚さを 400~500Å と推測したが、この値と夫々の密度から算出されるパラジウムの 0.10mg、金の 0.17mg の値は、之等の値とよく一致する。

3) Beek; "General Discussion", Faraday Soc. 8 (1950), 159

実面積、 $18\text{cm}^2$  及び  $14\text{cm}^2$  を得た。若し実面積が異常に大きかつたならば、表面エネルギー従つて遊離エネルギーが大きくなつて反応し易くなる一方、その事によつて反応速度も大きくなるから、蒸着膜が異常な性質を持つとすることに根拠が与えられるが、之等実面積の値は、巨視的面積の10倍程度であつて、Bowden 等が普通の滑らかな金属板について見出した2倍と桁違いではない。その上1g 当りの実面積をニツケルので間に合せている上の計算は甚だ不確實であるから、この結果を以て、これ等蒸着膜の現象を、普通の金属板の試片には現れない異常なものとも又そうでないものとも断定することは出来ない。この点は、金及びパラジウムの板で今後行うことになつてゐる実験によつてきめられよう。

一方塩化物を還元して作つた、選択酸化の前述パラジウム<sup>2)</sup>触媒は、蒸着膜及び普通の金属板と又違つたものであり得るから、この実験結果は、パラジウム触媒に対する  $\text{HCl}^*$  効果について、第1報に述べた仮説を証明も反証もするものではない。之も亦更に進んで追及されなければならぬ。

第1報に、塩素がパラジウムそのものについたか否かを問題にしたのは、パラジウム試片と一緒に  $\text{HCl}^*$  処理した並硝子の試片が、前者と同じ位の放射能を得たからであるが、後者に付いた塩素の状態を調べるために、之も同様に蒸留水に24時間漬けた後、乾して其の放射能を測つたところ、全く認められなくなつた。この塩素は並硝子のナトリウムと、表面で食塩を作つて居たと思われる。そうすると、加里硝子、石英硝子等ではどうなるかは、面白い問題であるが、横路になるので追及を打切つた。

#### §4 他 の 試 片

前3節に述べたように、 $\text{HCl}^*$  処理によつて各物質に付いた塩素の、水による浸出其の他の操作に対する振舞は、試片物質の種類によつて著しく違う。他の物質、特に金や石墨に付いた塩素が、この浸出によつてどうなるかを調べるため、それらの試片をみんな水で浸出して見た。即ち各試片を別々に夫々20ccの蒸留水に浸し、24時間室温に放置した後、亜鉛試片と同様にしてその放射能を測つた。その結果を前節までのと一緒に第1表に示す。第1表第2行“浸出前の計数”は、白金付白金の浸出前の計数を第1報、第3表から、それ以外の試片のを同じく第1報、第1表から夫々再録した。第3行“第1回浸出後の計数”は、上述のようにして測られた計数を示す。但し、銀試片には、蒸留水の代りに、 $6N$ アムモニア水を用いた。括弧内の数字は、測られた計数から、各測定のときの自然計数を差引いた値である。浸出後残つてゐる放射能を表すその値は、白金の場合を除き、浸出前のより甚だ小さく、半数の試片のは零であるが、後の半数のは小さいながら尙値がある。放射能の残つてゐる之等試片を、もう1度同様に浸出したら、第4行に示すように、今度は放射能が全く無くなつた。

従つて白金を除き、金及び石墨を含むすべての場合、塩素は水に（銀の場合にはアムモニ

第 1 表

HCl\* 処理した試片の水浸後の計数

試 片	浸出前の計数 ct/min	第 1 回浸出後の計数 ct/min	第 2 回浸出後の計数 ct/min
Zn	584	38 (4)	33 (0)
Fe-O <sub>2</sub>	275	48 (14)	34 (0)
Fe	139	30 (0)	
Ni	141	41 (7)	33 (0)
Au	62	30 (0)	
Cu	56	30 (0)	
石 墨	134	40 (10)	35 (1)
Ag	55	33 (0)	
Pt-Pt	152	150	
Pd	57	34 (0)	

ア水に) 溶け出す、巨視的な塩化物と同じ相を作っているとし得る。この事は、第 1 報に述べたように、HCl\* 処理によつて、液体空気で凝縮しないガスが出る事実と符合する：塩化物と一緒に水素が出る筈だからである。

石墨の場合にも、第 1 表に示すように、付いた塩素がすべて水で洗い落されることは不思議であるが、この実験に使つた天然の石墨の結晶には、不純物として粘土鉱質及び水酸化鉄があり得るから、この実験結果から、いきなり塩素が純石墨の結晶に付いて居るとして、その状態を論ずることは無理であらう。石墨の試片を予め純水なり塩酸なりに浸けておき、出るものはみんな出して置いて、この実験を繰返すことは今後に譲つた。

本研究を行うに当り、北大理学部石橋教授はパラジウム蒸着膜及び石墨の観察を熱心に指導せられ、北大放射性同位元素研究委員会より多大なる御援助を受けた。こゝに同氏並びに同委員会に謹んで感謝の意を表する。