



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	重酸素を同位元素トレーサーとして用いた塩素酸カリウムの分解に対する、二酸化マンガンの接触作用の機作の研究
Author(s)	福島, 昭三; FUKUSHIMA, Shouzow; 堀部, 純男 他
Description	原報 Original Papers
Citation	觸媒, 9, 44-52
Issue Date	1953-03
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22447
Type	departmental bulletin paper
File Information	9_P44-52.pdf



重酸素を同位元素トレーサーとして用いた
塩素酸カリウムの分解に対する、二酸化マ
ンガンの接触作用の機作の研究

福島昭三・堀部純男*

A Study on the Mechanism of the Catalytic Action of
Manganese Dioxide on the Decomposition of Potassium
Chlorate by Use of Heavy Oxygen as an Isotopic Tracer.

by SHOUZOU FUKUSHIMA and Yoshio HORIBE

Abstract

Potassium chlorate labelled with heavy oxygen is prepared by the anodic oxidation of potassium chloride in an aqueous solution containing heavy oxygen above its ordinary concentration.

The isotopic analysis of the gas evolved by heating the intimate mixture of fine powders of ordinary manganese dioxide and of the potassium chlorate labelled with heavy oxygen at 320°C. and 345°C., revealed that some portion of the gas evolved is originated from manganese dioxide. It has been also shown that the exchange reaction of oxygen atoms between manganese dioxide and gaseous oxygen is improbable at any temperatures below 350°C. by another isotopic experiment.

From these experimental results it has been concluded that at the thermal decomposition of potassium chlorate in the presence of manganese dioxide an unstable intermediate compound is composed between potassium chlorate and manganese dioxide and oxygen gas is evolved by the decomposition of this intermediate compound.

The comparison of the concentrations of heavy oxygen in gases evolved at different stages of the decomposition has shown also that the active part capable of composing such an intermediate compound with potassium chlorate is only a limited portion of the manganese dioxide catalyst, and such an active part readily loses its activity by a severe treatment such as the heating of the catalyst at high temperatures in vacuum.

*) 大阪大学理学部化学教室

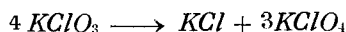
要 約

塩素酸カリウムの熱分解反応に対する、二酸化マンガンの接触作用の機作を研究するため、重酸素重水中で塩化カリウムを陽極酸化することにより、重酸素で標識付けられた酸素を含む塩素酸カリウムを作り、これと普通の二酸化マンガンの混合物を、 320°C 及び 345°C に熱して分解させた。そして、発生する酸素を同位元素分析にかけたところ、その一部は触媒たる二酸化マンガンから来ていることがわかった。しかるに又一方、気体状の酸素と、二酸化マンガンの間の酸素原子の交換反応は、 350°C 以下の温度では起らないことが他の実験で証明された。それで、これらの事実から、二酸化マンガンの存在の下における塩素酸カリウム接触分解に当っては、両者の間に不安定な中間化合物を生じ、このものが分解して酸素を発生するものであることが結論される。

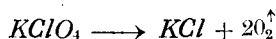
また、発生する酸素を数段に分けて採取し、その同位元素組成を比較した結果、二酸化マンガンの粒子の中で、以上のような触媒能のある活性な部分は、おそらく表面の一部分であることが推論された。

序 論⁽¹⁾

純粋な塩素酸カリウムをそのまま単独に熱すると、 370°C で融解し、そして 400°C 附近から分解し始めて、先づ過塩素酸カリウムと塩化カリウムを生じるが、



更に高温に熱すると、酸素を放つて、全部が塩化カリウムに変わってしまう。



しかるに、この反応に対して、種々なる金属の酸化物、特に二酸化マンガが著しい触媒作用を有することは、古くからよく知られて居り、酸素ガスを得る簡便な方法の一つとして広く利用されている。すなわち、二酸化マンガンの粉末は、それ自身では 520°C 以下の温度では大気中に酸素を放出しないが、塩素酸カリウムの粉末に混ざると、塩素酸カリウムは既に 235°C ~ 292°C に於ても徐々にではあるが分解し始め⁽²⁾、中間に過塩素酸塩を生ずることなく、酸素ガスを放出して、直ちに塩化カリウムとなり、他方、二酸化マンガは反応の前後において化学的に変質しないと言われている。この二酸化マンガンの存在の下における塩素酸カリウムの接触分解は、1832年に Döbereiner⁽³⁾ によつて研究せられて以来、多数の研究者によつて注目せら

1) Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, Kalium 22, 473; Chlor 6, 342

2) Brown, Burrow, Mc Laughlin; J. Am. Chem. Soc., 45, 1343 (1923); Neville; J. Am. Chem. Soc., 45, 2331 (1923); Burrows, Brown; J. Am. Chem. Soc., 48, 1790 (1926); Balerew, Kolloid-Z. 66, 317 (1934).

3) Döbereiner: Ann., 1, 236 (1832)

れ、従つて二酸化マンガンの作用機作についても、色々の仮説が提出せられているが、その中で最も有力なものの一つは、中間化合物の生成である。すなわち、反応の第一段階として、塩素酸カリウムと二酸化マンガンの間に不安定な中間化合物を生じ、このものが二次的に分解して、酸素を出し、塩化カリウムと二酸化マンガンを生ずるものである⁽⁴⁾。この仮説は、上述のように二酸化マンガンの存在の下における塩素酸カリウムの接触分解の機作としては、最も有力なものの一つなのであるが、この中間化合物の生成を証拠立てる直接的な実験は、十分でなかつた様である。

しかしながら、若し以上の様に、発生する酸素が中間化合物を経るものであるならば、発生した酸素の中には、塩素酸カリウムのみならず、二酸化マンガンに由来する酸素原子も含まれていなければならない。そして、このことは、塩素酸カリウムか二酸化マンガンかいずれか一方のものの酸素を、重酸素によつて標識付けておけば、発生する酸素の同位元素組成を検べることによつて、実証することが出来る筈である。

以上のような見地から、本研究においては、重酸素を自然濃度以上に含む塩素酸カリウムを作り、これを通常の二酸化マンガンの存在の下に分解せしめ、このときに発生する酸素の同位元素組成を比較検討してみた。

試料の調製

本研究に用いた重酸素の濃縮された塩素酸カリウムは、塩化カリウムを重酸素重水中で陽極酸化することによつて作つた。すなわち、水の分別蒸溜によつて作られた重酸素重水に塩化カリウムを飽和せしめた溶液を、特殊の工夫を施した電解槽の中で、石墨を陽極とし、70°Cで電気分解することによつて、塩化カリウムを塩素酸カリウムの形に変えることができた。しかも、このようにして作られた塩素酸カリウムの中の酸素は、全部重酸素重水から来たものであるから、その中に重酸素の濃縮されていることは申すまでもない。ただし、このようにして作られたばかりの塩素酸カリウムの中には、なお未反応の塩化カリウム、および陽極である石墨の粉末などが多量に含まれていた⁽⁵⁾ので、再結晶によつて精製したが、再結晶を4回繰返したものの純度は99.6%であつた。このようにして作られた重酸素の濃縮された塩素酸カリウムを、以下の記述では $KClO_3^*$ なる記号で表わすことにする。ただし、その中の重酸素の濃度については後に述べる。

次に触媒として作用すべき二酸化マンガンとしては、通常の市販のものを用いた。一般にマンガンの酸化物の化学組成および触媒能などは、その調製法に著しく左右されるものである

4) McLeod: J. Chem. Soc., 55, 184 (1889); Sodau: J. Chem. Soc., 81, 1066 (1902); Proc. Chem. Soc., 18, 136 (1903); Dhar: J. Phys. Chem., 28, 953 (1924); Deniges: Bull. travoc. Phann Bordeaux, 74, 93 (1936); Bhatnagar, et al: J. Indian Chem Soc. 17, 124 (1940)

5) 中性な水溶液の中における塩素酸カリウムと水との間の酸素原子の交換反応は無視し得る故 (Titani, Goto: Bull. Chem. Soc. Japan, 13 667 (1938)), 再結晶には普通の水を用いた。

重酸素を同位元素トレーサーとして用いた、塩素酸カリウムの
分解に対する、二酸化マンガンの接触作用の機作の研究

が、われわれの研究の対象としては、最も普通に行われている条件の下における反応が望ましいので、特に調製することなく、市販の二酸化マンガンそのまま使ったのである。これを後述の方法で乾燥した後、そのマンガンの含有量を焦性磷酸塩法で検したところ、 $MnO_2 \cdot H_2O$ なる組成に一致する結果を得た。それで、以下の記述では、これを $MnO_2 \cdot H_2O$ なる記号で表わすことにする。

同位元素分析

この実験の遂行に当つては、酸素の単体および種々なる酸素化合物の中に含まれている酸素の同位元素組成を決定する必要があつたが、それには、これらの酸素を同位元素組成の知られた水素と化合させて水の形に変え、その密度を測定するという方法をとつた。すなわち、まず単体の気体状の酸素は、 $400^\circ C$ に加熱された銅を触媒とし、ボンベ水素と化合させて水の形に変えた。次に塩素酸カリウムの場合には、これを触媒なしで $650^\circ C$ に加熱すると、完全に分解して、全酸素を気体の形として放出するから、これを前記と同じ方法で、ボンベ水素と化合させて水とした。また二酸化マンガンの場合には、これをまず十分乾燥した後、約 $500^\circ C$ で前記と同じボンベ水素の気流中で一酸化マンガン MnO まで還元し、このときに得られた水を試料とした。ただし、この還元反応に於て、水素と化合して水となつた酸素と、一酸化マンガンとして残留した酸素との間の、同位元素的な偏りは無視した。

以上の方法で得られた試料水は、いずれもまず苛性ソーダと過マンガン酸カリウムの少量を加えて5時間 $100^\circ C$ に加熱後、真空蒸溜を繰返して精製し、浮秤法によつて過剰密度を測定した。一回の測定に要した水の量は $0.5 \sim 0.8 \text{ cm}^3$ であつたが、一つの試料について、少なくとも二つ以上の部分について精製と密度の測定とを別々に行い、その結果が互に 1γ の範囲内で一致する迄、精製と測定とを繰返した。故に後掲の第1表の値は、試料番号(7)を除いて、その誤差は 1γ を越えない。ただ(7)の場合には、試料の全量が少なかつたために、少々大なる誤差を避けられなかつた。

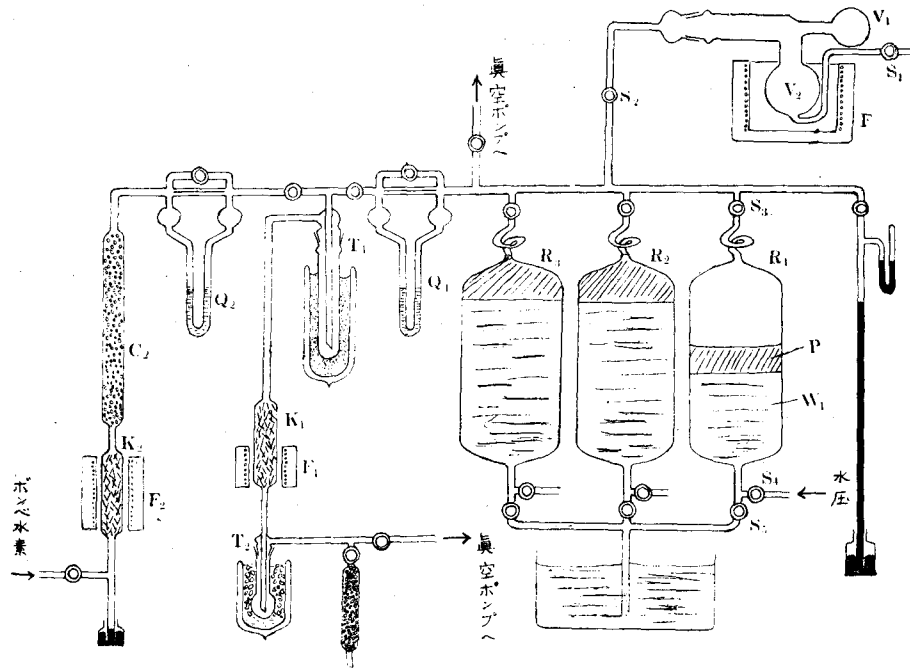
反応装置と実験条件

第1図に示した装置を用いて、以下に説明する三つ乃至四つの実験を行つた。

実験 I)

$KClO_3$ 0.051 モルと、 $MnO_2 \cdot H_2O$ 0.045 モルとを取り、これをいづれも細粉した後、 $KClO_3$ は V_1 に、 $MnO_2 \cdot H_2O$ は V_2 に入れて別々に乾燥した。すなわち、 $KClO_3$ は $20^\circ C$ で3時間真空に引いて乾燥、 $MnO_2 \cdot H_2O$ は $320^\circ C$ で2時間コック S_1 , S_2 を通じて乾燥空気を通じた後、 $20^\circ C$ で3時間真空に引いて乾燥した。乾燥後、 V_1 中の $KClO_3$ を $MnO_2 \cdot H_2O$ の入れである V_2 中に移し、真空中で密に混合した。それから、電気炉 F を開いて V_2 も加熱すると、

第 1 圖 反 応 装 置



附近から酸素が徐々に発生し始め、 320°C 附近では適当な速度で発生して来たが、この反応温度は V_2 の外壁に密接して置かれた熱電対によつて測定したものである。かくして酸素の発生は約50分で完結したが、この間電気炉内部の温度は $320^{\circ}\pm 3^{\circ}\text{C}$ に一定に保つた。そして発生した酸素の量は、 $1.7l$ であつたが、これをコック S_2 , S_3 および S_4 を開いて、全部 R_1 中に水上捕集した。但し、この捕集器の水 W の表面には、捕集された酸素と、水中に溶存する空気酸素との交換を防ぐ目的で、厚い流動パラフィンの層 P が浮かしてある。このようにして、反応が完結したならば、下方のコック S_5 を閉じ、捕集器 R_2 の中に捕集された酸素は、コック S_3 から圧入される水によつて上方に押し出し、流量計 Q_1 および水分を除去するためのドライアイストラップ T_1 を通して、触媒管 K_1 に送り、こゝで左方から来るポンベ水素と化合させて、水の形に変えた。ただし、この再結合の触媒 K_1 としては銅を用い、これを電気炉 F_1 の中で約 400°C に熱してある。また、この反応に用いるポンベ水素は、電気炉 F_2 で熱せられた銅触媒 K_2 、塩化カルシウム管 C_1 、流量計 Q_2 およびドライアイス、トラップ T_1 等を順次に通つて、その中に含まれている水、酸素を除去されてから、触媒管 K_1 へ来るようになってゐる。そして触媒管 K_1 の中で出来た水は、氷で冷されたトラップ T_2 の中に捕集して試料とした。

實 験 II)

KClO_3 を 0.053 モル取つた以外は、凡ての反応条件及び操作は、実験 I と同じである。

実験Ⅲ)

此の実験で用いた $KClO_3^*$ 及び $MnO_2 \cdot H_2O$ の量は、それぞれ 0.093 モル及び 0.095 モルであつたが、 $MnO_2 \cdot H_2O$ は実験Ⅰ及び実験Ⅱに比べてやや烈しい条件の下で前処理した。すなわち、先づ $480^\circ C$ で 2 時間乾燥空気を通じて後、 $320^\circ C$ で 3 時間真空処理を施した。この烈しい前処理の結果として、触媒の活性度は減退し、前の実験ⅠおよびⅡで適当な反応速度を与えた $320^\circ C$ では、酸素の発生は殆ど認められず、 $345^\circ C$ で漸く前回に比すべき発生速度に達した。また、先の実験ⅠおよびⅡでは、一回の実験で発生する酸素を全部一つの捕集器の中に捕集したが、この実験Ⅲでは、これを三つに分け、最初に発生して来た 1.05l は R_1 に、次に発生して来た 1.05l は R_2 に、最後に発生して来た 0.35l は R_3 に、別々に捕集し、この三つの部分をそれぞれ別々に水の形に変えて試料とした。

実験Ⅳ)

この実験の目的および操作は、前の三つの実験とは全く異なるものであつて、塩素酸カリウムの分解によつて生じた酸素ガスと触媒として用いた二酸化マンガンの間に、二次的に酸素原子の交換反応が起るか否かを検するために行つたものである。

すなわち、この実験では、先づ $KClO_3^*$ を触媒なしで $650^\circ C$ に加熱して完全に分解することによつて、 $KClO_3^*$ の酸素と同じ同位元素組成を持つた酸素ガスを作り、これを捕集器 R_1 の中に捕集した。また一方 $MnO_2 \cdot H_2O$ の方は実験Ⅰ及びⅡと同じ方法で乾燥したものを、この目的の為に特別に作つた触媒管 (図には示さず) の中で $350^\circ C$ 、すなわち、実験Ⅰ、ⅡおよびⅢのいずれの反応温度よりも高い温度に加熱しておき、その上に前記の酸素ガスを、1.85l/時間の速度で徐々に通して後、ポンペ水素と化合させて試料水とした。

実験結果とその考察

第 1 表 実 験 結 果

番 号	試 料	試料水の重酸素のみによる過剰密度	密 度 差
1	$KClO_3^*$	$48.3 \pm 0.8 \gamma$	標 準
2	$MnO_2 \cdot H_2O$	$0.8 \pm 0.5 \gamma$	- 47.6 γ
3	実験Ⅰで発生した酸素ガス	$32.6 \pm 1.0 \gamma$	- 15.7 "
4	実験Ⅱ "	$34.6 \pm 1.0 \gamma$	- 13.7 "
5	実験Ⅲの初期 "	$37.8 \pm 0.2 \gamma$	- 10.5 "
6	" 中期 "	$48.5 \pm 0.3 \gamma$	+ 0.2 "
7	" 後期 "	$46.5 \pm 2.6 \gamma$	- 1.8 "
8	実験Ⅳの交換の反応後の酸素ガス	$48.0 \pm 0.2 \gamma$	- 0.3 "

実験の結果を第 1 表に記す、ただし、第二行の試料水の過剰密度というのは、第一行の試料の中の酸素をポンペ水素と化合させて得られた水の、常水 (大阪市水道水) に対する重酸素

のみによる過剰密度である。そして、最後の行の密度差というのは、試料番号1の $KClO_3$ の過剰密度とそれぞれの試料の過剰密度の差、すなわち、 $KClO_3$ の密度を標準に取つたもの、それぞれの試料の過剰密度である。

第1表の試料番号1と2とを比較すれば明かなように、実験に用いた $KClO_3$ は $MnO_2 \cdot H_2O$ よりも、過剰密度47.5%に相当するだけ多くの重酸素を含んでいる。それでもし、実験I、IIおよびIIIなどで発生した酸素ガスが、全く $KClO_3$ のみから来たものならば、これらの酸素を水に変えた試料水は、実験番号1の $KClO_3$ のものと等しくなければならない筈であるが、実際には、試料番号3および4の、実験IおよびIIで発生して来た酸素からの試料水の過剰密度は、試料番号1の $KClO_3$ のものに比べて著しく小さい。すなわち、このことは、 $MnO_2 \cdot H_2O$ の存在の下に、 $KClO_3$ の接触分解によつて発生して来た酸素の中には、触媒である $MnO_2 \cdot H_2O$ からの酸素が多量に含まれていることを示している。

しかるに又、一方試料番号8の、 $KClO_3$ 非接触分解によつて作つてから、 $350^\circ C$ に加熱された $MnO_2 \cdot H_2O$ と接触せしめた酸素からの水の過剰密度は、 $KClO_3$ のものと、実験誤差の範囲において全く一致しており、実験IおよびIIで、塩素酸カリウムを分解するのに使つた $350^\circ C$ 以下の温度においては、酸素ガスと $MnO_2 \cdot H_2O$ との間に測り得べき酸素原子の交換反応の起らないことを示している。

そこで、この二つの実験から、二酸化マンガンの存在の下における塩素酸カリウムの接触分解においては、先づ両者の間に不安定な中間化合物を生じ、その分解によつて酸素が発生するという仮定が、如実に実証されたわけである。

そして、この点から見て特に興味のあるのは、実験IIIの結果である。すなわち、この場合には、第1表の試料番号5、6および7を比較すればわかるように、実験の初期に発生して来た酸素は、実験IおよびIIにおけると同じように、 $KClO_3$ のものよりも著しく小さな過剰密度を示しているのに対して、中期および後期に発生して来たものは、実験誤差の範囲内において、 $KClO_3$ のものと全く同一の過剰密度を持つているが、このことは、次のような仮説によつて説明することが出来る。

すなわち、触媒である二酸化マンガンは、既述のように、塩素酸カリウムとの間に不安定な中間化合物を作り、酸素は、この中間化合物の分解によつて発生するものであるが、このような中間化合物を作り得るような活性な部分は、与えられた二酸化マンガン粒子の中の一部分だけであつて、その他の部分には、このような能力が無いか、あるいはもしあつたとしても、活性な部分に比べて、はるかに微弱であるとする。それで、このような性質あるいは構造を持つた二酸化マンガンの存在の下に、塩素酸カリウムが分解したとすれば、反応の進行とともに二酸化マンガン粒子の中の活性な部分は、分解しつづつある塩素酸カリウムと、速かに交換平衡の状態に達して了うが、残余の不活性な部分は殆んど変化しない。従つて、このような状態が到達された以後においては、塩素酸カリウムと二酸化マンガンの間に酸素原子の交換反応が

重酸素を同位元素トレーサーとして用いた、塩素酸カリウムの分解に対する、二酸化マンガンの接触作用の機作の研究

行われつつあるにもかかわらず、発生する酸素の同位元素組成は、塩素酸カリウムのものと殆ど同一になってしまう。実験Ⅲの中期および後期は、このような状態が到達されたものとすることができる。

また、以上のように仮定すると、実験に用いた $KClO_3^*$ と $MnO_2 \cdot H_2O$ とのモル数、 $KClO_3^*$ 中の酸素の過剰密度および発生して来た酸素の過剰密度とから、与えられた $MnO_2 \cdot H_2O$ 試料中の活性な部分の中に含まれる酸素原子の数 N と酸素原子の総数 N_0 との比を求めることができる。第2表の第2行に記した数字がそれである。

第2表 二酸化マンガンの活性層の割合と厚さ

試料	N/N_0	活性層の厚さ
実験Ⅰに使用せるもの	0.37	2.2 μ
Ⅱ	0.32	1.8 μ
Ⅲ	0.072	0.4 μ

この活性な部分が、二酸化マンガン粒子の中の、いかなる部分であるかは、的確にはわからないが、それが粒子の表面に存在しているものと仮定するのは、最も自然であろう。また、本実験に用いた

二酸化マンガンの粒子を顕微鏡で観察した結果、それは平均約30 μ の直径を有する球であると見做し得ることがわかった。それで、これと第2表の第2行に記した N/N_0 の値とから、活性な部分は、この球の外殻に層状をなして存在するものとして計算すると、この層の厚さとして、第2表の最後の行に記したような値が得られる。

そこで、これらの値を、実験Ⅰ、ⅡおよびⅢで用いた二酸化マンガンの試料について比較して見ると、実験Ⅲに用いたものは、実験ⅠおよびⅡに用いたものに比べて、活性の部分が著しく少ないことがわかるが、それは次のようにして説明することができる。すなわち、先に実験条件のところで述べたように、実験ⅠおよびⅡに使つた二酸化マンガンは、市販の二酸化マンガンを320°Cで2時間乾燥空気を通じて乾燥した後、さらに20°Cで3時間真空中で引いたものであるのに対して、実験Ⅲに用いたものは、その前処理がこれよりも苛酷であつて、先づ480°Cで2時間乾燥空気を通じて乾燥した後、さらに320°Cで3時間真空中で引いたものである。そしてまた、このことに相当して、実験Ⅲに用いたものは、実験ⅠおよびⅡに用いたものよりも触媒能が微弱であり、これらのものを塩素酸カリウムと混じて熱したときに、実験ⅠおよびⅡにおいては、320°Cにおいて適当な速度で酸素の発生が見られたが、実験Ⅲにおいてこれと同じ酸素の発生速度を得るためには、345°Cまで熱する必要のあつたことも、既に述べた通りである。それで、これらの事実を、先の仮定に基づいて算出された活性部分の割合あるいは活性層の厚さと比較すれば、実験Ⅲに用いた二酸化マンガンの触媒においては、その苛酷な前処理によつて、活性な部分が著しく失われたものとするすることができる。

これを要するに、二酸化マンガンの存在の下における塩素酸カリウムの熱分解においては、両者の間に不安定な中間化合物を生じ、その分解によつて、酸素が発生するものであるが、このような中間化合物を容易に作り得る活性な部分は、二酸化マンガンの一部分であり、

触 媒

そしてこの活性な部分は、真空中で高温に熱するような苛酷な取扱いによつて、比較的容易に失われるものであることが結論出来る。

終りに臨み、本研究の指導に当つた千谷教授に感謝の意を表する。また、本研究に要した費用の一部は、文部省科学研究費によつたものである。

(昭和二十六年四月日本化学会第四回年会で講演)