



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	セレン被膜ニツケル觸媒の研究（第2報）：セレン被膜ニツケル觸媒による重アムモニアと軽水素との接触交換反応について
Author(s)	金子, 義久; KANEKO, Yoshihisa
Description	原報 Original Papers
Citation	觸媒, 10, 20-25
Issue Date	1954-03
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/22454">https://hdl.handle.net/2115/22454</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	10_P20-25.pdf



## セレン被膜ニツケル觸媒の研究 (第2報)

セレン被膜ニツケル觸媒による重アンモニアと軽水素との  
接触交換反応について

金子 義 久

Research on the Selenium Coated Nickel Catalyst Part II.

On the Mechanism of Exchange Reaction Between Deutero-Ammonia and  
Hydrogen in the Presence of Selenium Coated Nickel Catalyst.

Yoshihisa KANEKO

### Abstract

The mechanism of  $N$ -point i.e. the  $N$ -form variation of exchange rate between deutero-ammonia and hydrogen with temperature [This Journal; 6,36 (1950)] was investigated by the following two experiments.

(1) The equilibrium pressure of  $NH_3$ -adsorption on selenium coated nickel catalyst was observed successively raising and then lowering the temperature around the  $N$ -point to find a hysteresis there.

(2) The electric resistance of the catalyst was similarly observed with rising and then lowering temperature in  $NH_3$  or  $NH_3+H_2$  or  $H_2$  atmosphere or in vacuum, the hysteresis being observed only in the first two cases around the  $N$ -point.

It was suggested from the result that  $N$ -point is due to the order-disorder transition from the arrested to free rotation of  $ND_3$  with rising temperature or vice versa at the point.

### 緒 言

先に著者は、白金触媒存在の下に、重アンモニアと軽水素とは交換反応を起し、而もその交換反応速度の対数  $\log D$  は絶対温度の逆数  $1/T$  の直線関係とはならない事を見出した<sup>1)</sup>。即ち  $\log D$  は温度と共に上昇して上方に凹になるが、 $40^\circ C$  附近で一旦不連続的に減少し、再び温度と共に上昇して  $\log D$  と  $1/T$  との関係は  $N$ 型となる (この事を  $N$ 点現象と名附けた) ことを見出した。

更に種々な実験結果から、白金触媒による  $N$ 点現象の機構は、“白金面上に吸着したアンモ

1) 金子, 榎本: 触媒第六輯 8 (昭25)

ニア分子が $N$ 点で規則—不規則転移を起すと同時に中間体 $H_2^+$ が急に中性水素原子 $H(a)$ に代る為である”と推測した。<sup>2) 3)</sup>

一方白金類の触媒作用を有するセレン被膜ニツケル触媒 (以下セレン化ニツケルと呼ぶ) に依つてもまた重アンモニアと軽水素とは交換反応を起し、而も $\log D$ と $1/T$ との関係は、白金の場合と類似の $N$ 型をなす事が見出されている。<sup>4)</sup>

この研究の目的は、このセレン化ニツケルの $N$ 点現象の機構を推察するにある。

所でセレン化ニツケルは白金類の触媒作用を持つ事が、理論的にも実験的にも確められているから、その $N$ 点現象の機構もまた、白金のと全く同様、若しくわ、それと類似であろうと推察される。そうだとするとセレン化ニツケルの $N$ 点現象は次の(I), (II), (III)の3つの中のいずれか一に依つて起ることになる。

(I) アンモニア分子が $N$ 点で規則—不規則転移を起す。

(II) 中間体 $H_2^+$ が、 $N$ 点で急に中性水素原子 $H(a)$ に代る。

(III) 白金との全く同様に、 $N$ 点でアンモニア分子が規則—不規則転移を起すと同時に中間体 $H_2^+$ が急に $H(a)$ に代る。

若し(I)アンモニア分子が $N$ 点で規則—不規則転移を起すならば、白金触媒の場合に、この機構が起るものとして理論的に予測し、且、それが実験的に確められたと同様に、セレン化ニツケルに依るアンモニア吸着の平衡圧の温度変化にも $N$ 点附近ヒステリシスが現れるべき筈である。

然しセレン化ニツケルは $H_2^+$ 及び $H^+$ は安定に存在せしめ得るが、 $H(a)$ は安定ではない事が理論的に予測せられているから、(II)中間体 $H_2^+$ が $N$ 点で急に $H(a)$ に代ることは起りそうにもない。(III)も同様である。

以下この結論を実験に問うた結果を §.1 §.2 に述べ §.3 にそれらを考察して $N$ 点の機構を推測する。

## § 1 セレン化ニツケルに対するアンモニアの吸着

1. 試料のセレン化ニツケルは交換反応速度測定に使用したのをそのまま用いた。<sup>4)</sup>  
アンモニアは先に報告したと同様にして精製した。<sup>1)</sup>
2. 実験装置及び操作は先に報告したのと全く同様である。<sup>1)</sup>
3. (I) 以上の様にして得られた結果を平衡圧 pm.m.Hg を縦軸とし温度 ( $^{\circ}C$ ) を横軸として第1図に示す。図中の円は温度を上げて行つた場合、三角は温度を下げていつた場合に得

2) 金子, 榎本: 触媒第六輯 19 (昭25)

3) 金子 : 触媒第七輯 98 (昭26)

4) 金子, 榎本: 触媒第六輯 36 (昭25)

5) 松田 : 触媒第三輯 1 (昭23)

られた結果である。

図より明かな様に  $N$  点の温度附近に履歴が現れる。

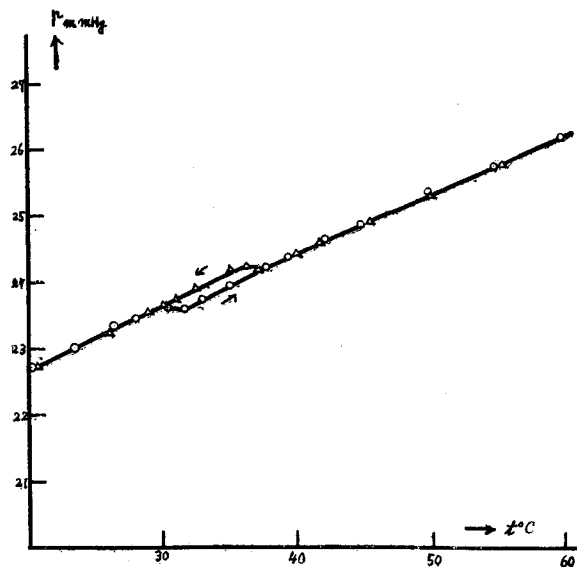
(II) 上述の如くして求めた各温度に於ける吸着平衡圧の対数  $\log p$  (m.m.Hg) と吸着量の対数  $\log_{10} a$  (c.c.N.T.P) との関係を  $\log_{10} p$  (m.m.Hg) を横軸とし、 $\log_{10} a$  (c.c.N.T.P) を縦軸として第2図に示す。図中の各直線に附記した数字は夫々測定温度 ( $^{\circ}C$ ) を表わす。

第2図より前に履歴の現れた平衡圧 24m.m.Hg の場合の吸着量と温度との関係を求め、吸着量  $a$  c.c.N.T.P を縦軸とし、温度 ( $^{\circ}C$ ) を横軸とし

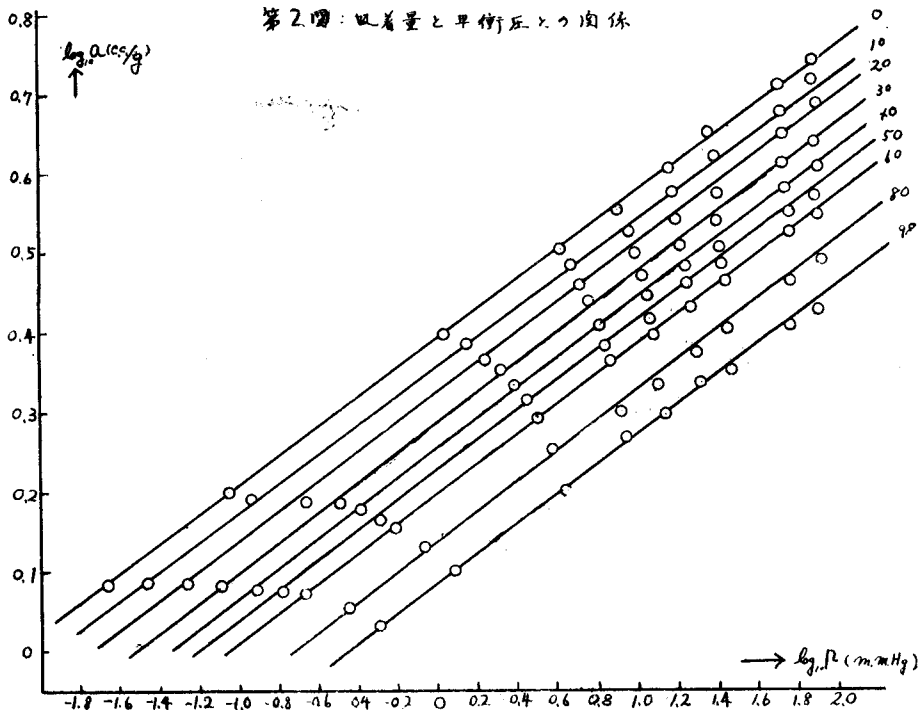
て第3図に示す。図より明かな様に吸着量の温度変化には不連続の様子は無いが、これは吸着量の温度変化の不連続が測定誤差以内であるためと推察される。

第1圖：平衡圧と温度との関係

セレン被膜触媒：1.07g

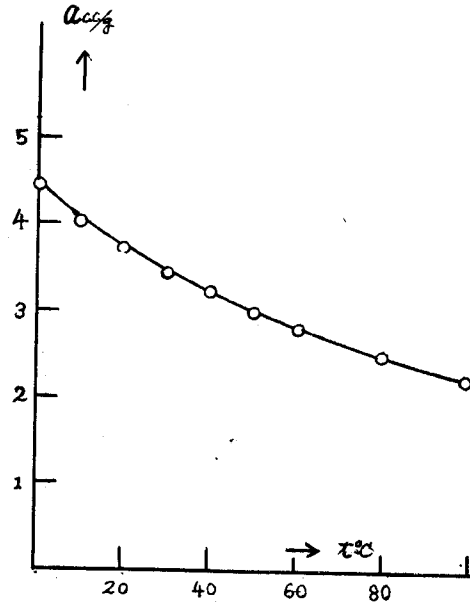


第2圖：吸着量と平衡圧との関係



第2図より吸着量一定の下に於ける、微分吸着熱を  $RT^2 \left( \frac{\partial \log p}{\partial T} \right)_a$   
 $= \Delta E$  に従つて求むれば温度範囲  $0^\circ\text{C} \sim 98^\circ\text{C}$  で  $7.5 \text{ k.cal/mol}$  となる。

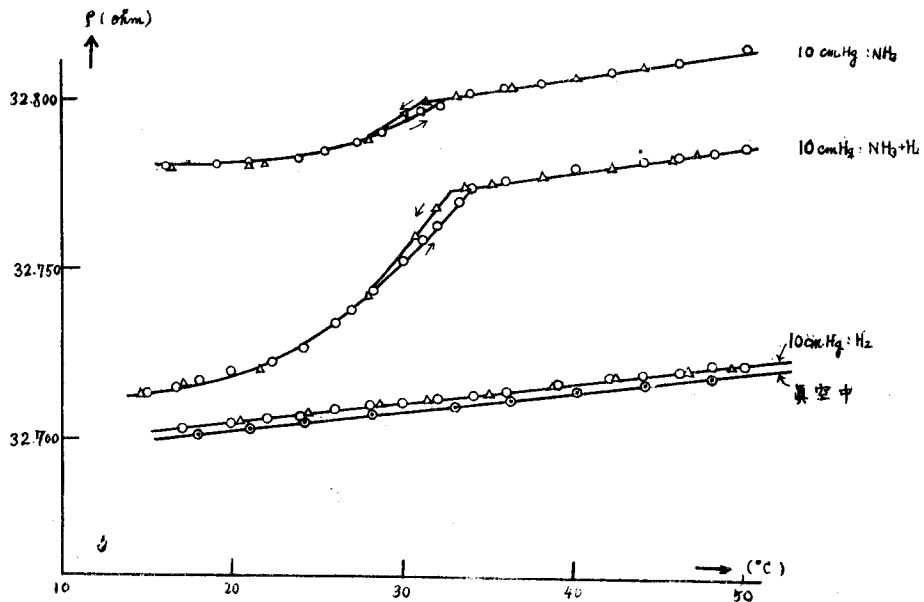
第3圖：吸着量と温度との関係



### § 3 セレン化ニツケルの電気抵抗

1. 本節には種々の雰囲気中でセレン化ニツケルの電気抵抗を測定した結果について述べる。

第4圖：セレン化ニツケルの電気抵抗の温度変化



2. 試料として用いたセレン化ニッケル及アンモニアは前述のと同様である。

その他の試料, 実験装置及び操作は, 前に報告したのと全く同様である。

3. 以上の様にして得られた結果を抵抗を縦軸とし, 温度を横軸として第4図に示す。

第4図に於て(1)は  $NH_3$  のみ 10cmHg, (2)は ( $NH_3+H_2$ ) 混合気体10cmHg, (3)は  $H_2$  10cmHg, (4)は真空の場合に得られた結果を夫々示す。

この図から明らかな様に  $NH_3$  気体がある時のみ抵抗は温度と共に  $N$  点迄急激に増加し, 上方に凹となるが, それ以上では, 直線的に増加する。然し乍ら  $H_2$  気体のみ若くは真空中では, その様な現象は見られない。

### § 3 結果の考察

§. 1. 第1図に示すように, 吸着の平衡圧の温度変化には,  $N$  点附近に機構(I)から予期した通り履歴が現れる。

この機構により §. 2. 第4図に示す結果を次の如く解釈する。

山口博士の電子廻折に依る研究結果<sup>6)</sup>に依れば, セレン化ニッケルの表面は  $Se$  層で被われている。所で  $Se$  は電氣的陰性であるから, 大きな双極子能率を持つアンモニア分子は, その双極子の正側即ち窒素の  $H$  原子を  $Se$  側に向け, 温度の低いときにはそれ等の作る正三角形を, それ等の間の静電氣的相互作用のエネルギーが, 極小になるように, 第5図のように規則正しく並べて坐るものと推測される。

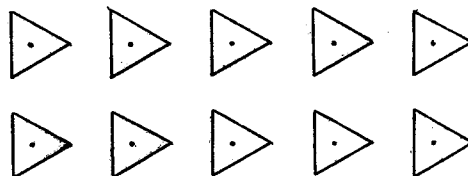
温度が上昇してアンモニアが廻転し出すと, 協力的に静電氣的エネルギーを極小にしている。

構造がこわれて規則—不規則 転移になる。

今その層の中にあるとする1個の  $H_2^+$  を考える。 $H_2^+$  は周囲のアンモニア分子に静電氣的に影響を及ぼすと同時に, 逆にアンモニアは  $H_2^+$  に対して静電氣的の影響を及ぼす。その  $H_2^+$  に対する周囲のアンモニアの静電氣的ポテンシャルは周囲のアンモニアが  $H_2^+$  に適当な方向に整列している時に極小であつて廻転し出すとそれよりも高くなる。即ちこの転移が起つた時に  $H_2^+$  の静電氣的ポテンシャルが急に高くなつて,  $N$  点現象が起ると説明される。

更に抵抗の温度変化は次の様に説明される。アンモニア分子の  $H$  原子の有効荷電は正であるから, その電子のポテンシャルは低くなる筈である。そしてアンモニア分子が規則的に排列する。時には, アンモニアの  $H$  原子は電子密度の大きい所を掴んで付き, その電子の

第5図：セレン化ニッケル面上における  
アンモニア分子の配位



6) 山口：未発表

通過を他の所へ付いたときよりも容易にしている。

アンモニアが廻転し出すと、アンモニアの $H$ 原子は、その位置から外れる為抵抗は第4図(1)、(2)に見られる様に $N$ 点で急激に増加するものと解される。

水素を加えた場合の方が抵抗が小さいのは、その $H_2^+$ が正電荷に依つて著しく電子の通過を容易にするためであると了解される。

以上二つの実験結果より、セレン化=ツケルの $N$ 点現象の機構は、“ $N$ 点の温度で、セレン化=ツケルの上に吸着したアンモニア分子が廻転の規則—不規則転移を起すためである”と推測される。

## 概 括

セレン化=ツケル存在の下に於ける重アンモニアと軽水素との交換反応速度が一定温度迄上昇し、そこで一旦不連続的に低下し、再び上昇する $N$ 型の変化をするとゆう $N$ 点現象の機構を調べる為に次の実験を行つた。

1. セレン化=ツケルに対するアンモニア吸着の平衡圧の温度変化には $N$ 点の温度で履歴が現れる。
2. セレン化=ツケルの電気抵抗はアンモニアがある時にのみ、温度上昇と共に $N$ 点迄急激に増加し、電気抵抗対温度の関係は上方に凹になるが、それ以上では増加は緩徐になり、直線関係をなす。

以上の実験結果より、 $N$ 点現象の機構は、“ $N$ 点の温度で、セレン化=ツケル上に吸着したアンモニア分子が廻転の規則—不規則転移を起すためである”と推測した。

この研究を行うに当り終始熱心に御指導下された北海道大学 堀内寿郎教授に深謝する。尙この研究は北海道大学触媒研究所に於て行い、その研究費の一部は同位元素トレーサー研究委員会より仰いだ事を附記し、深謝の意を表す。