HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	白金觸媒の研究（第4報）：白金触媒存在に於ける重水と軽水素との交換反応速度の温度変化について
Author(s)	金子, 義久
Description	原報 Original Papers
Citation	觸媒, 10, 26-29
Issue Date	1954-03
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22455
Type	departmental bulletin paper
File Information	10_P26-29.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

白金觸媒の研究（第4報）

白金触媒存在に於ける重水と軽水素との交換反応速度の温度変化について

金子義久

Research on Platinum Catalyst Part IV
Temperature Variation of Exchange Rate between D_2O and H_2.

by Yoshihisa KANEKO

Abstract

The rate $\dot{D}$ of the exchange reaction of D_2O with H_2 was measured in the presence of Pt wire over 21～338°C temperature range, to see whether the "N-Point" anomaly [Part I; This Journal **6**, 8 (1950): Part II ibid **6**, 19 (1950): Part III ibid **7**, 98 (1951)] observed in the similar exchange reaction of ND_3 existed or not. Log $\dot{D}$ was found to vary linearly with reciprocal absolute temperature without any sign of the anomaly over the whole temperature range of observation, the appropriate activation energy being 12.0 Kcal.

The result was discussed with referrence to the difference of the molecular structure of water or ammoia.

緒　　言

先に著者は，白金触触媒存在の下に重アムモニアと軽水素とは交換反応を起し，而も，交換反応速度の対数 $\log D$ と絶対温度の逆数 $1/T$ との関係は，直線関係とはならないで，$\log \dot{D}$ 対 $1/T$ 曲線は，N型になる事を見出した。[(1)] 更に，種々な実験結果より，この N 度現象の機構は，触媒面上に吸着して居るアムモニア分子が，N点以下では規則正しく並んでいるが，以上では廻転運動を起して不規則になると共に，N点以下では中間体は H_3^+ だが，以上では，中性水素原子になる為であると結論した。[(2)]

(1) 金子，榎本 ： 触媒第六輯 8 （昭25）
(2) 金子　　： 触媒第七輯 98 （昭26）

所で水の構造は，アムモニアのとは違つて平面型である。この様な性質を持つ水をアムモニアの代りに用いても，N点現象が現れるかどうかを確めるのが，此の研究の目的である。

白金触媒存在に依る気体に水と水素との交換及び反応速度は，既に測定されているが[3]，不正確であるので，著者は出来る丈精密な測定を行つて，N点が現れるかどうかを確めた。

以下，その実験方法並結果に就いて述べる。

§1 試　　料

試料として用いた軽水素は，前と同様に[1]，電解水素をパラジウム盲管で沪過して精製し，白金黒を入れたガス溜に貯蔵して後使用した。

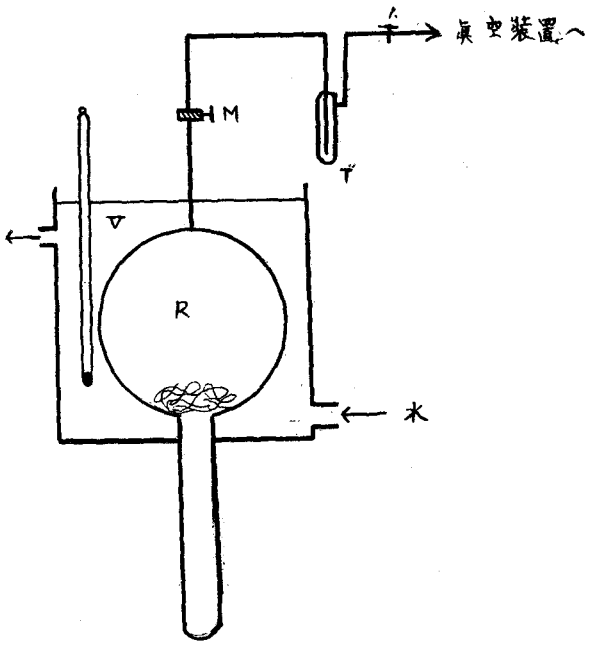
重水は延岡の“旭化成”より提供された96%の白金黒で毒抜きしてから使用した。

白金触媒は，直径約 0.7mm の白金網を前同様に[1]処理してから使用した。

§2 測定装置並操作

反応器を第1図に示す。図に於てRは，下部に突起を有する容量約 300cc の反応器であつて，その中には前述の如くに処理した白金網を入れ，薄肉銅管を介して，金属括栓にM接合される。反応器の下部突起は前述の如く処理した試料重水約 1cc を入れておく。

第1圖 反応器略図



Mは更に薄肉銅管，トラップT及真空括栓1を通じて真空装置に連結される。Vは恒温槽であつて，反応温度100°C以下のときは，ここに所要温度の水を別に設けた大恒温槽より循環させて反応温度とし，100°C以上のときは，ここを電気炉で熱して所要の反応温度とした。

其の他の実験装置並に操作は前に報告[1]したのと全く同様である。

§3 測定結果

以上の様にして表面積約300cm²の白金網を用い，水素の分圧4.2cmHg重水の分圧約 1.5cm Hg[4] の場合に

(3) C. Horrex, R. K. Greenhalgh, & M. Polanyi : Trans, Farad. Soc **35** 1 (1939)

(4) G. N. Lewis & R. T. Macdonald, J. Am. Chem. Soc., **55** 3057 (1933); Nature, **132** 248 (1933)

21°C より 197° C の間の各温度に於ける交換反応速度を測定して得られた結果を第2図に示す。図に於て縦軸は交換反応速度の対数 $log_{10}\dot{D}$ を，横軸は絶対温度の逆数 $1/T$ に 10^3 倍した値を夫々表わす。

次に，より高い温度域に於ける交換反応速度を測定する為に，触媒の表面積を約90cm² とし，水素の分圧，及重水の分圧は夫々前と全く同様の場合に反応温度 147°C から 338°C の間の各温度で得られた結果を第3図に示す。第3図の，縦及横軸は夫々第2図の縦及横軸と同様の意味を表わす。

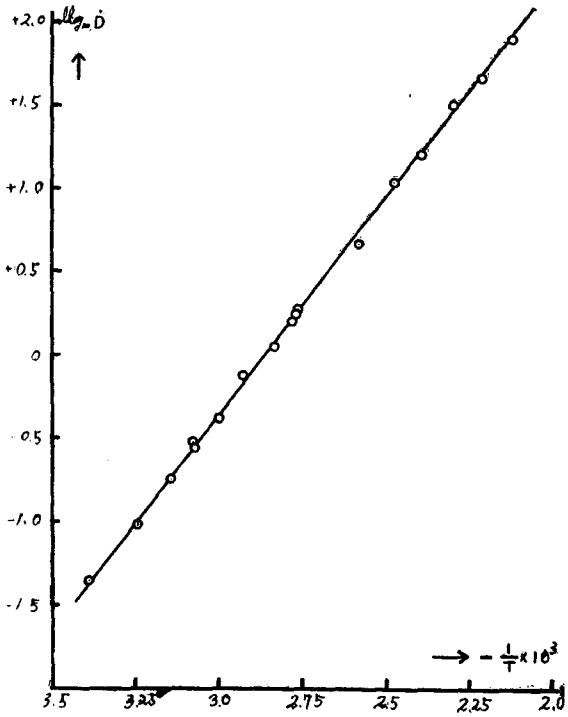
第2図から明らかな様に，反応温度 21°C 以上 197° C 迄の間では $log\,\dot{D}$ と $1/T$ とは全く直線関係となり，N 点は見られない。又，第3図から明らかな様に 147° C 以上 338°C の間にも，N 点は見られない。而も第2図と第3図とは 147°C と 197°C との間で，測定温度の範囲が重複している。従つて，この二つの結果より温度範囲 21°C から 338°C の間では N 点は現れない事になる。

然し乍ら，この様な状況で水素が重くなるのは，交換反応以外に重水の分解反応に依つても起り得る。そこで重水の分解反応の有無を調べる為，水素を入れないで反応器を 338°C に30分間保つた後，水素を入れ，直ちに水素のみを引き出して分析した結果，その重水素原率は実験誤差範囲内で零であつた。従つて，ここに得られた結果は交換反応そのものに依るとしなければならない。

尚，第2及第3図よりこの反応の活性

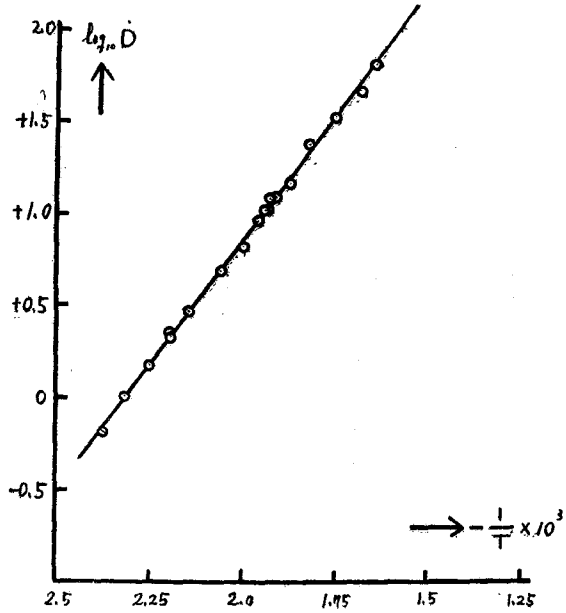
第2圖　交換反応速度の温度変化

触　媒：白金表面積約 200cm²
水素圧：42m. m. Hg　重水圧：約15mm. Hg



第3圖　交換反応速度の温度変化

触　媒：白金表面積約 90cm²
水素圧：42m. m. Hg　重水圧：15～19m. m. Hg



化熱を求める，12.0k.cal/mol となる，Polanyi 等の結果とほぼ一致する。

§4 結果の考察

アムモニアの場合N点現象が現れ，水分子のときそれの現れないのは次の様に解される。

前にも述べた様に，アムモニアの場合にはその構造がピラミツト型であるから，三つの水素原子を触媒側に向けて吸着され得る。その為に，温度が上昇すれば廻転運動を起す事が出来る。従つてその廻転の協力に依つてN点現象が現れる。

然し乍ら，水分子は平面的であるから白金面上に横たわつて吸着されるため，廻転運動は出来ない。従つてN点現象は現れないものと了解される。

概　　括

白金触媒存在による，重水と軽水素との交換反応速度の温度変化にN点現象が現れるか否かを確めるため，表面積約 300cm² 又は 60cm² の白金網を用い，上記の交換反応速度 $\dot{D}$ を，温度範囲 21°C から 338°C 迄測定した。

その結果交換反応速度の対数 $\log \dot{D}$ と絶対温度の逆数 $1/T$ とは直線関係をなし，N点現象は見られなかつた。

本研究を行うに当り終始熱心に御指導下された北大堀内寿郎教授に深謝する。尚本研究は北大触媒研究所に於て行い，又その研究の一部は同位元素綜合研究委員会より仰いだことを附記して深謝の意を表す。