



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	觸媒化学討論會記事
Description	討論會記事 Abstract of "Conference on Catalysis"
Citation	觸媒, 10, 73-82
Issue Date	1954-03
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22460
Type	other
File Information	10_P73-82.pdf



觸媒化学討論會記事

日本化学会北海道支部及び触媒研究所共催の下に、触媒化学討論會が昭和28年7月23—25日の3日間、触媒研究所講堂でおこなはれた。

参会者は本州方面の各大学、研究所及び地元北大の研究者、学生等約150名であつた。先づ世話人堀内触媒研究所長挨拶の後、第1日は午前にガスの固体に対する吸着、吸収の問題、午後にアムモニア合成、第2日には午前有機、生物化学に於ける触媒反応、午後酸化物触媒の作用について計10件の報告があり、夫々自由且つ十分に討論がなされた。

第3日目は堀内所長の「アムモニア合成反応の機構」と題する特別講演で、アムモニア合成及び分解反応の「構造解析」が詳細に紹介され多大の感銘を与へた。

この間触媒研究所の見学が2日目の9.00—10.00時に、懇談會が18.00—20.00時に夫々もたれ、又最終日の午後には、札幌市郊外の宇都宮牧場にバスをかり、北海道酪農の実態を満喫するなど、盛会交友のうちに全プログラムを終了した。

尚、懇談會席上では、堀内所長が、英国ファラデー協会の討論會を例にとり、今後の討論會のあり方について意見を述べ、又述語の統一、討論會のテーマの決め方等について議論が沸騰した。

プログラム

7月23日 午前10.00より

司会 戸谷 富之

1. 吸着速度について
(北大触研) 管 孝 男
2. ニッケルによる水素吸収の機構について
(北大触研) 松田 秋 八

午後 1.30 より

司会 小林 秋 男

3. ニッケル蒸着膜の研究(第3報) COの常温吸着及び高温分解反応について
(電通研) 織田 善次郎
4. アンモニア合成用熔融触媒の顕微鏡的研究
(京大理三菱化成) 大 隅 義 男

5. アンモニア合成触媒中のKと触媒活性の關係について

(北大工) 小林 晴 夫
西 島 治

7月24日 午前10.00より

司会 管 孝 男

6. 三環式含窒素化合物の水素添加反応
(北大理) 正 宗 直
7. 銅イオンによるアスコルビン酸化触媒機構
(北大理) 山 崎 勇 夫

午後 1.30 より

司会 堀内 寿 郎

8. 固溶体合金の“Einwirkungsgrenzen”に関する研究
(北大工) 和 田 良 澄
9. 酸化ニッケル白土混合触媒の作用機構
(東工大) 尾 崎 翠
10. 五酸化バナジウムの触媒作用について
(京大工) 多 羅 間 公 雄
寺 西 士 一 郎

7月25日 午前10.00より

特別講演

アンモニア合成反応の機構
堀内 寿 郎

午後

宇都宮牧場見学

講 演 要 旨

1. 吸着速度について

(北大触研) 管 孝 男

アムモニア合成触媒に対する窒素吸着の速度は次式によりあらわされる。(管, 山森: 日本化学会第6年会(1953)発表)

$$-\frac{dp}{dt} = k_a p \theta - \alpha - k_a \theta \beta \dots\dots\dots(1)$$

ここに P は圧, θ は吸着率, k_a , k_d 等は恒数である。この実験式の特徴は $-\frac{dp}{dt} = 0$ で Freundlich の式を与えることである。

従来の吸着速度に関する報告を通覧すると, Langmuir 流の理論式

$$-\frac{ap}{dt} = k_a P (1-\theta) - k_d \theta \dots\dots\dots(2)$$

に基礎をおくものと, empirical な式にたよるものゝ二群に大別される。

例えば前者に属するものとして

- Kingman (1932) C H_2
- Barrer (1935) C H_2
- Kubokawa (1938) Ni CH_4
- Iijima (1938) Ni H_2 or C_2H_4
- Kwan (1949) Cu H_2

後者では所謂〇〇の式と呼ばれているもので

- Bangham (1924) glass CO_2 $x = \kappa t^n$
(x は吸着量)
- Sameshima (1932) SiO_2 vapours
 $\frac{dx}{dt} = \kappa \frac{S-x}{x}$

- Zeldowich (1934) } Ni C_2H_4 $\frac{dx}{dt} = ac - \alpha x$
- Roginsky (1937) }
- Temkin (1940) } Fe N_2
- Brunauer (1942) }

$$-\frac{dp}{dt} = k_a P e^{-\alpha \theta} - k_d e^{\beta \theta}$$

等が挙げられる。

わたくしどもは(1)式の適応性を, ここに列挙したいろいろのガス-固体系の測定値についてしらべてみたところ, 満足すべき結果を得たので, それについて述べる。

但し調査の方法は次の通りである。

(1)より

$$-\frac{dp}{dt} = k_a p \theta - \alpha \left(1 - \frac{k_a \theta \beta}{k_a p \theta - \alpha} \right) = k_a P \theta - \alpha \left(1 - \frac{P_e}{P} \right)$$

$$\text{又は } \ln \left(\frac{-\frac{dp}{dt}}{P(1-\frac{P_e}{P})} \right) = -\alpha \ln \theta + \ln k_a \dots\dots\dots(3)$$

ここに P_e は刻々の θ に対応する平衡圧である。

$P \gg P_e$ なるときは

$$\ln \left(\frac{1}{P} - \frac{dp}{dt} \right) = -\alpha \ln \theta + \ln k_a \dots\dots\dots(3')$$

即ち実験状況に応じて(3)又は(3')を用い夫々 $\ln \theta$ と左辺の量との間に直線関係の有無をしらべる。

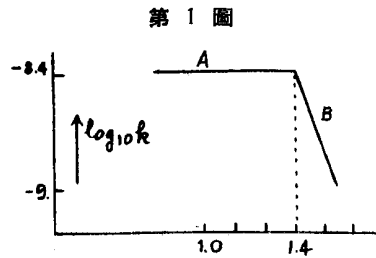
2. ニッケルによる酸素吸収の機構について

(北大触研) 松 田 秋 八

10^{-3}mmHg 附近におけるニッケルの水素吸収速度は, 実験式

$$\dot{n} = k \left\{ P - \left(\frac{P_0 - P}{P_0 - P_e} \right)^2 P_e \right\} \dots\dots\dots(1)$$

に従う。 \dot{n} は吸収速度 $\text{mol/sec}\cdot\text{cm}^2$, P_0 は初期圧, P_e は平衡圧を表わす。速度恒数 P_e の温度変化は第1図に示す。



k は 460°C 附近で急激に折れまがり

460°C 以下では

$$k_B = 4 \times 10^{-6} e^{-9500/RT} [\text{mol/sec}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mmHg}] \dots\dots(2)$$

460°C 以上で恒定値

$$k_A = 3.8 \times 10^{-9} [\text{mol/sec}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mmHg}] \dots\dots(3)$$

となる。

次に, 吸収量の平衡値は圧の平方根に比例する

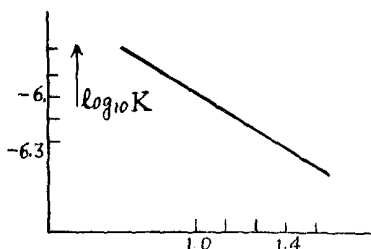
$$n_e = K \sqrt{P_e} \dots\dots\dots(4)$$

K の温度変化は第2図に示す。

平衡恒数の温度依存性は速度恒数と異り 200°C ~ 800°C にわたり単一である。第2図より溶解熱は 5.2 kcal/mol となる。

以上の実験結果を基礎にして吸収の機構を決め速度恒数の変化を論ずる。

第 2 圖



第 2 図より明らかなように、ニッケルに溶解した水素は解離状態にある。ガス状水素分子がニッケルにとって解離状態となる段階を律速段階と考え、不均一系反応に対する堀内教授の一般式を基礎として進めてゆく。

transition State はニッケル表面に水素分子が束縛されている状態とすると吸収速度は次の一般式で表現される。

$$U = K \frac{kT}{h} \frac{QC_{H_2^*}/QC}{QC_{H_2^*}/QC}$$

但し C は反応係数 K と外部 A とよなる系全体を表わす
 実測の k は $P = \text{const}$ の状態の速度である故、この場合

$$\frac{QC_{H_2^*}}{QC} = \frac{QC_{H_2}}{QC_K} \cdot e^{-\frac{P\Delta V}{RT}}$$

$$= \frac{kT}{P} Q_0 e^{-\frac{\epsilon_{H_2} + P\Delta V}{RT}} \dots\dots(6)$$

次に transition state について考える。

$$\frac{QC_{H_2^*}}{QC} = \frac{QC_{\sigma^*(0)}^*/QC}{QC_{\sigma^*(H_2^*)}^*/QC_{H_2^*}} \cdot \frac{QC_{H_2^*}^*}{QC_{\sigma^*(0)}^*} \dots\dots(7)$$

$$QC_{\sigma^*(0)}^*/QC = \Theta_{\sigma^*(0)}^* \doteq 1$$

$$QC_{\sigma^*(H_2^*)}^*/QC_{H_2^*} = 1/G$$

$$QC_{\sigma^*(H_2^*)}^*/QC_{\sigma^*(0)}^* = Q_{\sigma^*(H_2^*)}^*$$

$$\therefore \frac{QC_{H_2^*}}{QC} = G Q_{\sigma^*(H_2^*)}^* \dots\dots(8)$$

$-kT \log Q_{\sigma^*(H_2^*)}^*$ は σ^* なる site が空の状態から臨界状態 H_2^* をつけ加えるために必要な仕事である。此を水素に関するものと H_2^* のまわりの金属に関

するものとの二部分に分ける。

$$-kT \log Q_{\sigma^*(H_2^*)}^* = -kT \log Q_{H_2^*}^* - kT \log \frac{QM_{\sigma^*(H_2^*)}}{QM_{\sigma^*(0)}} \dots\dots(9)$$

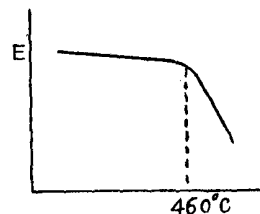
右辺第 1 項は臨界系の水素の状態和に由来するもの、第 2 項は σ^* が空の状態から H_2^* が入つたために生ずる金属の状態和の変化に由来する項である。今金属の状態を規定する変数を α_i 、それと共軛な力を Π_i で表わせば

$$-kT \log \frac{QM_{\sigma^*(H_2^*)}}{QM_{\sigma^*(0)}} = -\sum_i \Pi_i \Delta \alpha_i \dots\dots(10)$$

Π_i は実験的には hydrostatic pressure, tensile strength, Young's modulus, surface tension 等で表わされるものである。

第 3 圖

Π_i の温度変化は実測されているものは少いが Young's modulus は第 3 図に示す変化をなす。



従つて $\Pi_i = \Pi_{i,\sigma}(1 - \beta T)$ とすれば

$$-kT \log \frac{QM_{\sigma^*(H_2^*)}}{QM_{\sigma^*(0)}} = -\sum_i \Pi_i \Delta \alpha_i = -\sum_i \Pi_{i,\sigma}(1 - \beta T) \Delta \alpha_i$$

$$\text{従つて } \frac{QM_{\sigma^*(H_2^*)}}{QM_{\sigma^*(0)}} = e^{\sum_i \Pi_{i,\sigma}(1 - \beta T) \Delta \alpha_i / RT} \dots\dots(11)$$

$$\text{又 } Q_{H_2^*} = Q_0^* e^{-\frac{\epsilon_{H_2^*}}{RT}} \dots\dots(12)$$

(9), (11), (12) より

$$Q_{\sigma^*(H_2^*)}^* = Q_{H_2^*}^* \cdot \frac{QM_{\sigma^*(H_2^*)}}{QM_{\sigma^*(0)}} = Q_0^* H_2^* \cdot e^{-\frac{\epsilon_{H_2^*} - \sum_i \Pi_{i,\sigma} \Delta \alpha_i}{RT}} = Q_0^* H_2^* \cdot e^{-\frac{\sum_i \Pi_{i,\sigma} \Delta \alpha_i}{R}}$$

従つて速度式は次のようになる。

$$U = KG \frac{kT}{h} \frac{Q_0 H_2^*}{Q_0} \cdot e^{-\frac{\sum \beta_i \pi_i, o \Delta \alpha_i}{R}} \cdot e^{-\frac{\epsilon H_2^* - \epsilon H_2 - \sum \pi_i, o \Delta \alpha_i}{RT}} \cdot \frac{P}{kT}$$

昔し π_i の温度の依存性が Young's modulus のような様子を示すならば吸収速度恒数 Pe の温度による折れまがりを説明することができる。即ち活性エネルギーの減少と同時に活性化エントロピーの減少をもたらす事を了解出来る。

以上の論旨に従って詳論する。

3. ニッケル蒸着膜の研究 (第3報)

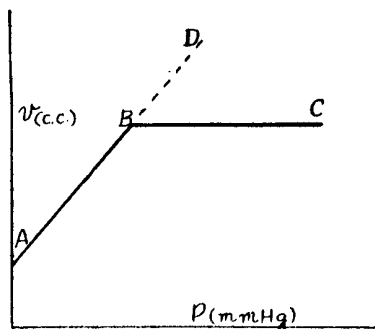
COの常温吸着及び高温分解反応について

(電通研) 織田 善次郎

第1報に於て Ni 蒸着膜の結晶構造の電子廻折的研究について報告を行い、其の後窒素吸着と結晶構造の変化との関係についてもしらべたが、今回は主として CO の常温吸着並びに高温分解反応について得られた結果を報告したい。Ni 試料、蒸着法等は第1報とはほぼ同じで、蒸着条件を一定にしてほぼ同一量(約3mg)の Ni を管壁に蒸着させ、90°C で約10分間安定化させる。吸着は定容法で行い、予め精製して貯えた CO をガスピペットにより少量づつ入れて $10^{-1} \sim 10^{-2}$ mm の範囲で吸着速度並びに吸着平衡を観測した。

I 常温吸着 $-78 \sim 100^\circ\text{C}$ 間の吸着等温曲等を描くと第1図の如く、 $\log U - \log P$ 関係は $P = 1 \times 10^{-3}$ mmHg 以下の傾斜1のAB部分と、それ以上の平衡圧でのBC部分に分たれる。AB間では速かに平衡に到達

第1図



するに拘らず、BC間では数時間～十数時間を要し吸着の増加も極めて少い。一旦ABCの履歴を経た膜について、排気後、再び吸着を行わせてもAB部分は現れない。又AB間の平衡吸着量は吸着温度に余り関係せず、ほぼ一定している様である。これらの事からB点は不可逆吸着への転移を示している。

表面被覆率を検討するため、B点以下の急速な吸着量 $V_{(CO)}$ と O_2 の急速な吸着量 $V_{(O_2)}$ の比を求めると $V_{(CO)} / V_{(O_2)} = 1/2$ となり、Beeck等の説く如く O_2 は Ni 表面に4原子層を作るとすれば、COは平衡圧が 10^{-4} mm Hg の桁で既に単分子層を作ると云うことになる。従つてBC部分は第2層の形成、或は内部拡散と考えるべきである。又 O_2 吸着により汚れた膜に対するCO吸着量は、清浄の15~20%程度に減少し、且つ特温線にAB部分が現れない。

II 高温分解反応 COのNi蒸着面上での分解反応は 150°C 以上で顕著に現われ、分解に負やされたCOと生成 CO_2 の比はほぼ2:1で、 $2CO = CO_2 + C$ なる反応が起つていることが判る。COを少量づつ入れて行くと、最初の中はNi表面に吸着するのみで CO_2 の生成は見られないが、(此の場合も第1図ABCで表される) B点近くなると分解が始まる。COの消失全量(吸着量と分解量の和)を U' 、反応後の平衡圧を P とすると、 $\log U' - \log P$ 関係は第1図ABCなる一直線で表される。而も反応温度如何に拘らず、最終的には此の直線に落着く。反応速度は実験的には次式で表わされる。

$$-\frac{dP}{dt} = kp \frac{1}{n} \quad n > 1$$

即ち分離速度は吸着量に関係すると考えられる。又反応後のNi面は電子廻折的には変化は見られない。

此等の結果に基づいて、従来の還元ニッケル触媒の場合と比較検討して見たい。

- 1) 小野, 織田: 触媒化学討論会 昭和26.9
- 2) 織田: 日本物理学会第七回年会 昭和27.10

4. アンモニア合成用熔融触媒の顯微鏡的研究

(京大理三菱化成) 大隅 義男

アンモニア合成用鉄触媒に関してはこれまで数多くの研究がなされているが、演者は光学顕微鏡、表面電子顕微鏡、表面イオン顕微鏡を用いて組織的な観察を行い、カリ混合触媒では二種の結晶粒が存在し、それ

らが異つた性質を示すことをみとめた。またそれらの結晶粒を構成している物質が異なる程度に磁性をもつことを認めたので、粉末にした触媒を磁石を用いて二種の粉末に分離し、各々について化学分析およびX線廻折写真の撮影を行つた。さらに両粉末の少量宛を用い常圧流動法によりアンモニア分解試験の比較を行つた。次に以上の結果についてのべる。

(1) 未還元触媒の研磨面を光学顕微鏡で観察すると助触媒の添加してないものでは全面が一杯に研磨されているが、 K_2O を添加すると(Al_2O_3 , CaO , MgO 等の添加の有無に拘らず)多くの結晶粒が観察される。その各々の境界内はこまかい、方向の揃つた劈開面で占められている。(以後この種の粒子をAという)この他に、劈開せずに滑かに研磨されている部分が、主としてこれらの境界部に点在するのが認められる(以後この部分をBという)B部は恰も、触媒融液からA結晶の成長する際に、結晶粒界に折出したもののように見える。

次に試料を $400^\circ C$ 前後の温度で水素還元しながら、時々とり出して観察すると、Aの劈開面は顕著な変化を示すが、Bは粒界に沿う方向に亀裂を生じる外は、比較的变化が小さく、また塩酸に浸漬して時々とり出して観察すると、Aは酸に侵され難いが、Bは著しく侵されることが分つた。

(2) 触媒の熱電子放出能が触媒の種類によつて、また同一触媒の場所によつて違いがあるかどうかを検べるため、磁界型陰極電子顕微鏡で研磨面の熱電子像を観察した(電圧約 $3000V$)。助触媒の種類と添加量のことなる12種の未還元触媒について観察した結果、いずれも $1000^\circ C$ 以上で電子を放出するが、 K_2O のはいつてないものでは非常によわい全国的放出が見られ、はいつたものではいづれも強い電子放出が見られる。まれ後者の中で、研磨面の結晶粒子境界の鮮明なものでは、電子像の明るい模様が観察され、光学像と対照すると、この模様(即ち電子をよく放出する場所)はB部に相当している。なおこの模様は加熱 $20\sim 30$ 分で消失する。

触媒試片を顕微鏡内に置いたまま水素還元を行うと約 $800^\circ C$ で模様が観察され、これはB部に生じた亀裂に相当している。この模様も時間と共に消失することから、還元を行うと、カリウム原子は $800^\circ C$ で既に移動しやすくなつており、亀裂に沿つて外表面に出て来て蒸散すると考えられる。

(3) A, Bの分布とカリウムの分布との間の関係を見るために、電界レンズを用いた表面イオン顕微鏡を

つくり、試片を陽極として研磨面の熱イオン像を観察した。 K_2O 添加触媒を用い、未還元試片(電圧約 $4500V$)を負極にして約 $1000^\circ C$ に上げると、かなりの鮮明な電子像が観察されるが、そのとき試片を正に切りかえても像らしいものは見えず、全面的に弱いイオン放出を見るだけである。そのままの位置で顕微鏡内で水素還元を行うと、約 $1000^\circ C$ ではじめは全面明るく、後不明瞭ではあるが電子像(即ちB部)に相当した模様がみられる。また磁場を与えてイオン像をずらし、その大きさをカリウム・イオン源の像のずれの大きさと比較して、このイオンがカリウム・イオンであることを確めた。

還元した試料について、約 $700^\circ C$ から $1000^\circ C$ まで、負、正の電圧を交互に与えて電子像とイオン像を引づき観察すると、約 $950^\circ C$ 以下では電子像だけが見えそれ以上では逆にイオン像だけが見える。このことから還元を行つた触媒を熱すると、カリウムがFeにより還元遊離され、そのカリウム原子は、 $950^\circ C$ 以下では鉄粒子の境界を移動して表面に出るが未だ表面からの蒸発は著しくはなく、 $950^\circ C$ 以上になると蒸発の方が活発に行われるようになると考えられる。

(4) 光学顕微鏡下で観察しながら、タングステン針の尖端でA部とB部を微量づつづつとつて、磁石の極(約 500 Gauss)を近づけるとA部は $2\sim 3$ cmの距離から強く吸引されるが、B部は磁極の稜部を $1\sim 2$ mmの距離に近づけて吸引される程度である。そこで試料を粉末にして、この帯磁性の異なりを利用してA粉末とB粉末に分離した。上記12種の触媒についてこの分離試験を行つた結果、カリ添加触媒では必ずB部が数パーセント分離される(例えば Al_2O_3 , K_2O 添加触媒では 3%)。陰極電子顕微鏡の磁極上にA, B粉末を同時に並べておいて観察すると、明らかにB粉末のみが強く電子を放出する。

A, B粉末について化学分析を行うと、Aには -0.5% , Bには -5% でカリウムが含まれている。X線廻折(粉末)写真を撮影すると、A粉末は論ずるまでもなくいづれも Fe_3O_4 の廻折像を示す。 K_2O のみを添加したものの粉末は FeO (Fe_3O_4 の線もかすかに含む)の廻折像を示し、 Al_2O_3 , K_2O で添加触媒のB粉末は(CaO , MgO 等の有無に関らず)複雑な廻折像を示す。後者はA. S. T. M., Hanawalt等のTableに掲げられた化合物のものと同じではないが、 Fe_3O_4 の廻折像と比較すると、これとあまり異つた結晶構造をもつものではなく、カリウムが多くはいつたために対称度を減じた結晶格子を構成しているものと考えられる。

(5) Al_2O_3 , K_2O 添加触媒の A, B 粉末について、次のやうに常圧のアンモニア分解試験を行つた。A 粉末, B 粉末, A + B 粉末 (分離しない) 0.5g づつとり 3 本のテックス細管の横にしたものの中に夫々上部をすかして入れ、ニクロム線を巻いた銅棒にあけた三つの穴に通し、水素還元を行う。還元は流速約 40cc/分で、温度 350°C から 520°C まで 6 段に変え、各温度で流方向を 6 通りかえて (1 時間宛、計 6 時間) シリーズに流し、計 36 時間かかつて行つた。分解試験の際は、原料ガスの入口流速を 3.8c.c./分とし、400~500°C の間の分解量を測定した。測定には一定量の生成ガスを真空容器に吸いこみ、残留アンモニアを純硫酸に吸収させて、圧力の変化を測定した。

原料ガスの $NH_3:H_2$ を 10:90, 20:80, 25:75, 30:70, 50:50 に変えて試験すると、いずれの場合も A と A + B は同よりの分解率を示し、B はこれ等に比して劣つてゐる。 $NH_3:H_2=25:75$ について、原料ガスに約 2.5mmHg の水蒸気を加えると、A, B それぞれある程度の分解率の減少を示し、約 3 mmHg の CO ガスを混入すると、 H_2O の場合と全て同よりの被毒現象を示した。又被毒の進行および回復の速度をはかると、 H_2O の場合も、 CO の場合も、A, B 共に大体同じであつた。

次に熱需理の試験を行つたが、水素ガスを通じながら、約 1 時間 740°C に上げた後 (翌日) 分解試験を行つても、A, B 共に余り変化はない。さらに約 1 時間 830°C に上げた後 (翌日) 行くと B は明らかな分解率の低下を示し、A もはじめの間だけ末需理の場合より低い分解率を示した。

B 部のカリウムが触媒全体に影響を与えるかどうかをしらべるため、 AP_2O_5 添加触媒の粉末 (A') とこの粉末 97 部に Al_2O_3 , K_2O 添加触媒の B 粉末 3 部を加えたもの (A'+B) の活性を比較したが、熱需理の前後に於て同よりの活性を示し、B 粉末は、このような需理では、触媒全体にあまり影響を与えないと考えられる。

5. アンモニア合成触媒中の K と 触媒活性の関係について

(北大工) 小林晴夫, 西島 治

アンモニア合成触媒中の K を分類する目的で数種の工業用 $Fe-Al_2O_3-K_2O$ 系触媒を用いて、水による抽出の実験を行つた。

其の結果、触媒中の K は抽出され易い部分と抽出され難い部分に分けられる事、及び触媒によつてその割

合が非常に異なることを見出した。

この様にして分類された K の中、抽出され難い状態で含まれている K の量と、其の触媒を用いて高压合成を行つた場合の正反応の速度恒数より求めた Arrhenius の活性化エネルギー E との間に次の関係が見出された。

即ち抽出され難い K を 0.5% (K_2O /末還元触媒の比) 以上含む触媒は、その K の量に無関係に略 16kcal の E をもつが、0.5% 以下になると、抽出され難い K が少い触媒程、 E の値は大きくなる。

この事からアンモニア合成触媒中の K は、その全含量よりも、上記の方法で分類した中とり難い状態の K の量が問題であり、その最少所要量は約 0.5% であると推論した。

6. 三環式窒素化合物の水素添加反応

(北大理) 正 宗 直

Acridine, carbazol, phenanthridine の各 perhydro-化合物の合成を目的として、該化合物及びそれらの部分水素加化合物に対し、白金, ラネーニッケル等の触媒を用い、常温常圧或は高温高压の下で水素添加反応を試みた。それらの結果をまとめると次の如くなる。

- (1) Carbazol, phenanthridine に対して各 1 箇, acridine では少なくとも 4 個の Perhydro 化合物を得た。
- (2) perhydro 化合物迄の水素添加は Carbazol が最も困難であり、phenanthridine は最も容易である。これらの結果は脱水素反応 (パラジウム及び Chloranil) の結果と逆である。
- (3) Phenanthridine の pyridine 核は benzene 核に比べて還元が困難で、この傾向は acridine と逆な傾向である。
- (4) Perhydro 化合物の合成は白金に比べてラネーニッケルの方が好結果を与える。
- (5) Cis-hexahydro carbazol, cis-octahydroacridine 及び octahydro phenanthridine は白金により、室温にて異性化、或は脱水素をおこなすが、trans 型ではそのようなことは見受けられない。
- (6) Symm-octahydroacridine, symm-octahydrophenanthridine 等の如く、pyridine 核を除いて他の部分が水素加された化合物は室温にて白金による水素添加反応に抵抗する。
- (7) Cis-hexahydro carbazole, cis-octahydroacridine 等が白金による水素添加反応に際して、完全に

計算量の水素を吸収しないという事実は(5), (6)の結果からも説明される。

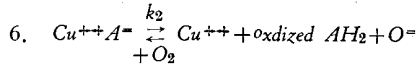
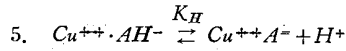
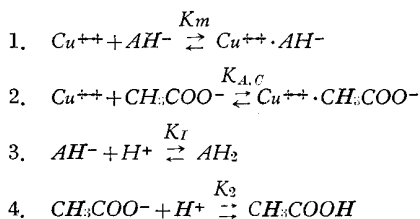
7. 銅イオンによるアスコルビン酸化空気触媒機構

(北大理) 山崎 勇夫

銅イオン触媒によるアスコルビン酸 (AH_2) が溶液に溶けている分子状酸素により酸化をうける場合、複雑な反応が関与していると考えられるが、次の様な実験条件、即ち $pH \sim 6$ 、酸素は大気圧と平衡、実験温度 $10^\circ C \sim 40^\circ C$ 、 $10^{-4} M$ 程度の Cu^{++} 、 $1 \times 10^{-4} M$ 程度の AH_2 の反応系では、銅イオンと AH_2 との間に活性な中間結合物が存在し、その濃度が反応に律速的であるという結果が実験的に得られた。即ち

- (1) AH_2 の解離型 AH^- が Cu^{++} と結合すると、第2の H^+ も解離して A の形で Cu^{++} と結合する。
- (2) H^+ 緩衝のために用いた CH_3COO^- は AH^- と拮抗的に Cu^{++} と結合して不活性とする。
- (3) Br^- , Ce^- は AH^- と拮抗的に Cu^{++} と結合しその内 $Cu^{++}Br^-$ は活性であるが、 $Cu^{++}Br_2^-$ となれば不活性となる。即ち $CH_3COO^- + Cu^{++}$ 系に Br^- を加えると低濃度の Br^- で賦活され高濃度の Br^- では不活性化される。
- (4) Cu^{++} の $700m\mu$, $800m\mu$ の吸収スペクトルに CH_3COO^- , Br^- を加えると吸収が強くなるが、その影響は CH_3COO^- の方が強い。 Cu^{++} の酢酸塩溶液中に Br^- を加えていくと最初吸収が減少し次に増加が見られる。これは $CH_3COO^- - Cu^{++}$ 結合物が $Cu^{++} - Br^-$ 結合物におきかわることを示している。
- (5) CH_3COO^- で不活性化された系に H_2O_2 を加えても不活性化を除き得ないが、 Br^- で不活性化された系に H_2O_2 を加えるとその不活性化を除き得る。(但し H_2O_2 は便宜上 O_2 の代りに用いたものである。)

以上の結果の内主なものの素反応を表すと



このときの速度は

$$U = \frac{V'_{max} [AH_2]_0}{K'_m + [AH_2]}$$

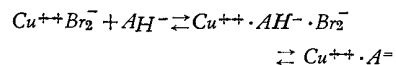
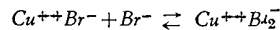
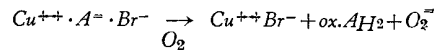
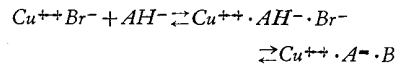
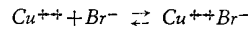
但し

$$K'_m = K_m \left(1 + \frac{Ac.o}{K_{Ac} \left(1 + \frac{H^+}{K_2} \right)} \right) \left(1 + \frac{H^+}{K_I} \right)$$

$$V'_{max} = V_{max} \left(1 + \frac{H^+}{K_{II}} \right)$$

但し $V_{max} = k_2 \cdot C$

又この系に Br^- が入つたとき、次の素反応も加えられる。



以上の結果は数値的にも大体裏付けられる。

8. 固溶体合金の Einwirkungsgrenzen に関する研究

(北大工) 和田 良澄

二元系合金に於てその状態図が共晶型の場合又は安定なる金属同化を有する場合の合金の電溶圧と合金組成との間の関係は比較的簡単である金が固溶体型の場合には時としてその原子組成の倍数の組成で電溶圧が急激に上昇することがあるという所謂“Einwirkungsgrenzen”なる現象が古くより認められこれが Tammann の規則格子説のもととなつた。所でこれに対する説明は不完全なものである。そこでこれに対する説明を説明する目的で本研究を行つた。先づ固溶体合金の起電力と温度係数の変化と合金組成との間の関係を導き更に固溶体合金の起電力と組成の間の関係を導いた。そして実測値と対比して平衡状態にある場合の固溶体の耐酸限なる現象を定量的に説明することの出来る事を示した。次に種々の腐蝕性水溶液中に於ける合金の電溶圧を $Mg-Cd$ 系合金を用いて測定し又腐蝕性溶媒中の電位の式を導き、これを計算

する事によつて腐蝕性溶液中に於ける耐酸限現象をその合金の規則度と結びつけて内容を明らかにすることが出来た。

9. 酸化ニッケル白土混合触媒の作用機構

(東工大) 尾 崎 華

白土又は珪藻土に酸化ニッケルを附着した混合触媒が C_2H_4 重合触媒として秀れていることは既に小泉正夫等によつて認められ、 C_2H_4 が触媒表面上の反応する場所に至る前に触媒上の他の場所に一旦吸着する段階があり、この吸着点から反応点に到る過程を律速過程とする反応機構によつて速度式が導かれ、実際結果を再現することができた。このように吸着点そのまま反応点にならないという機構に対しては、何故 C_2H_2 が真直ぐに反応する場所に赴くことができないのか、或はできても反応することができないのか、という疑問が残る。従つて反応速度が実験結果を再現するからという直ちにその基本的となる機構を承認することはできないのである。

筆者はこの点を全く別の角度から検討して見たい。

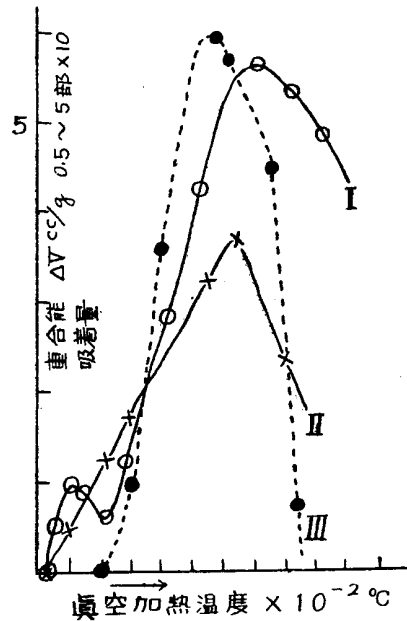
1. 先づ触媒の賦活機構を明らかにするため、異なる温度で真空加熱した触媒の重合能を比較して真空加熱による賦活曲線(1図)を求めたところ、 $30^\circ C$ 及び $200^\circ C$ 附近に20の賦活点を認め、この賦活触媒を真空加熱の際触媒から除かれる水、酸素で処理した触媒と比較することによつてこれらの賦活が脱水によることを確めた。また真空加熱温度 $100 \sim 200^\circ C$ に於ける重合能減は触媒から(酸水+水)が離脱することに基くことを知つた。

2. この触媒の賦活に際しての触媒成分たる白土及び酸化ニッケルの表面の役割を調べるため、両者それぞれの C_2H_4 低圧吸着能の変化を求めたところ(曲線Ⅱ白土、Ⅲ酸化ニッケル)白土は $30^\circ C$ 、酸化ニッケルは $200^\circ C$ 附近に於てこの吸着能が賦活されることを知つた。即ち重合能に於ける20の賦活点は夫々白土及び酸化ニッケルの C_2H_4 吸着能の賦活点と一致している。またこの吸着能の賦活が重合能と同じく脱水に基くことを認めた。吸着能の山の位置も重合能の位置と略一致している。

3. 賦活過程で得たこの関係を賦毒過程に於て再検討するため、先づ水、エーテルによる被毒を検討した。

この結果水又はエーテル賦毒量の増加と共に C_2H_4

重合反応速度の成ずるのが見られ、反応を完全に停止せしめる量は45%酸化ニッケル触媒についてエーテル $130 \mu mol/g$ であつた。この量を以下致死量と呼ぶ。次に酸化ニッケル及び白土の C_2H_4 吸着能に対するエーテルの抑制効果を調べたところ、やはりエーテル賦毒量の増加と共に吸着能が減じ、エーテル致死量は酸化ニッケル10t白土 $110 \mu mol/g$ である。



いま重合能のエーテルによる消失が、この吸着能の消失によるものとして触媒中の白土、酸化ニッケルの表面積にそれぞれのエーテル致死量を割当て、これを合計すると $165 \mu mol/g$ となつて、前記致死量に近い値を得る。実際には酸化ニッケル表面が先に吸着能を失い、その後もなお酸化ニッケルに対するエーテルの吸着が続くので、合成値が少くでるのは予期できる。

4. 次に CO による被害を調べたところ、前記触媒に対し致死量として著しく小さい値 $1.5 \mu mol/g$ を得た。もしエーテルと同様の説明が成立つたならば、 C_2H_4 吸着能に対する致死量も亦著しく小さい筈である。白土に対する CO の吸着は物理吸着のみであり、而も無視できる量であるから酸化ニッケルについてこの値を求めると、エーテルと同じ $11 \mu mol/g$ が得られた。これを触媒中の酸化ニッケル表面積に換算すると $5 \mu mol/g$ が致死量となる筈である。この値と著しい差がありエーテルの説明が CO では立成たない。

5. 触媒の組成と重合能の關係を示す曲線を作り、この曲線の形の真空加熱温度による変化を見ると、

100°C 附近では酸化=ツケル 10~20%に山があり、400°C になるとこれが酸化=ツケルの多い方へ移り 30~40%となる。

以上の実験事実に基づいて触媒の作用機構を考察する。

先ず触媒成分単体の吸着能の賦活と一致するという事実を偶然の一致と見なければ、この吸着能が重合能の成立に不可欠のものとせねばならない。然し亦、重合能は両成分を Hydrogel の状態で混合焼成することによつて初めて得られるものであるから、この混合によつて生ずる両成分自体とは別の表面又は点が必要である。このように重合能の成立に2種の点が必要であることは、吸着点とそのまゝ反応する場所とはならないとする機構によつて満足される。即ち C_2H_4 が反応点に到達する前に2つの C_2H_4 分子の中少くとも一つは、触媒成分固有の表面上の吸着点を經由する必要があるとする機構が、この場合に合理的である。この機構は触媒の被害に於て2種の被害型があり、一方は吸着能の消失による重合能の消失として説明し得るに反し、一方はこの説明が成立しないという事実で裏書きされる。また酸化=ツケル表面が賦活される 200°C 以上の真空加熱に於て、重合能一組成曲線の山が酸化=ツケルの多い方へ移ることも本機構によれば予期される所である。以上のような解釈が正しいとすれば CO によつて被害される場所こそ C_2H_4 の重合する場所であり、この被害面の追求によつて更に触媒活性面の機構が明かになるものと期待される。

この他に CO による被害の解毒機構についても触れる。(本報は前回報告と一部重複する)

10. 五酸化バナジウムの

触媒作用について

(京大工) 多羅間公雄, 寺西士一郎

有機化合物の空気酸化反応に触媒として V_2O_5 が使用される事は周知の通りであるが、この場合触媒の作用機構として Weiss により提出されたものがあるがこれは平衡論的な実験結果にもとづいて推論されたもので速度論的な裏付けがない。

そこで我々は酸化反応に対する V_2O_5 の作用機構の一つと考えられる。Oxidation-reduction mechanism に主として速度論的な立場から検討を加えた。

V_2O_5 と有機化合物の蒸気との反応について研究した結果、 V_2O_5 の V_2O_4 への還元速度曲線は金属の酸

化における所謂抛物線の法則が適用されることを知つた。即縦軸に V_2O_4 の生成率、横軸に時間の平方根を取つた場合何れも原点を通る直線関係が存在する。又この直線の傾きより求め拡散速度恒数 D は同一温度に於て有機化合物の種類により変化し、又夫々の温度変化より求めた活性化エネルギーも有機化合物の種類によつて変化する。このことは先の拡散速度恒数 D が

$$D = \frac{D'}{\alpha} (C_0 - C_s)$$

$$\left(\begin{array}{l} C_0 : \text{内部の } V_2O_5 \text{ の } O \text{ イオン濃度} \\ C_s : \text{表面における } O \text{ イオン濃度} \\ D' : \text{拡散速度恒数} \\ \alpha : \text{比例常数} \end{array} \right)$$

なる関係にあり、この内 C_s なる項が有機化合物の種類によつて変化するためと説明される。次に V_2O_5 の還元機構としては触媒表面は比較的速かに有機化合物によつてその一部の酸素原子が奪はれて空席を生じこの空席は拡散して来る酸素イオンによつて補給されるが再び有機蒸気によつて奪はれる。この過程が繰返されることにより表面的にある定常的な酸素イオン濃度を保ちつゝ V_2O_5 の還元が逐次内部に進んで行くと考えられる。

次に V_2O_5 の還元により生成する V_2O_4 の酸素による酸化速度を酸素分圧 110~311 mm Hg, 231~303°C の条件で測定した結果、還元速度同様抛物線の法則が成立することを認めた。又酸化の場合の機構としては内部の V イオンが表面に拡散する段階が律動的として実験結果が良く説明された。

次にベンゼン酸化における際の V_2O_5 の作用状態を明らかにするため、ベンゼンによる V_2O_5 の還元速度と V_2O_4 の酸素による酸化速度との比較検討を行つた結果、345°C 以上の温度においてはベンゼンによる還元温度の方が、一方 314°C 以下の温度では反対に酸化速度の方が大きいことが見られ、この中間温度範囲ではベンゼン、酸素の混合比によつて何れが一方が大なることが判つた。そこで実際にベンゼン、空気の混合ガスを用い触媒の組成変化を測定した結果、326°C 以下の温度では触媒は主として V_2O_5 の相で、又 345°C 以上の温度では V_2O_4 の相で作用し、この中間の温度例えば 38°C では $P_B/P_O = 1.4$ で触媒組成が急激に変化する事を認めた。ここに次にベンゼン酸化において問題となる点は触媒の組成が余り変化を起さない温度範囲でも反応が起つているかという事と、起つているとすれば V_2O_5 と V_2O_4 の何れの相で酸化を行

う方が良いかという点であるが、このためベンゼン酸化により生成するマレイン酸及び CO_2 発生量を測定した。(条件 V_2O_5 0.2g, $P_B/P_0=0.37$ 空気流速 2.76l/hr, 時間 100 分)

その結果触媒組成は 330°C 附近にて急激に変化しこれに伴つて CO_2 発生量は増大する。一方マレイン酸生成量は温度と共に増加するが 350°C をすぎると反つて減少し、これはマレイン酸の二次的分解が起つてゐることを示す。マレイン酸の有効反応率で比較すれば V_2O_5 の相の温度範囲における方が V_2O_4 の相の温度範囲におけるよりも有効反応率が大きくこの点よりベンゼン酸化では V_2O_5 の相で酸化を行う方が良好であると考えられる。反応速度の見地よりすれば温度が高い程酸化反応速度が大であるから出来るだけ高温で然も V_2O_5 の相を保つ様な条件でベンゼン酸化を行えば良いことになる。

次に V_2O_5 に対する担体及び助触媒の作用について調べるため担体として $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、助触媒として MoO_3 を使用して実験した。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (56%) を担体として用いた場合 V_2O_5 単独の場合と同一条件でベンゼン酸化を行つた。その結果 V_2O_5 の相は大体 360°C 附近迄保持し得るが、温度の上昇と共に漸次 V_2O_5 の組成を減少する。又この場合有効反応率は V_2O_5 同等程度であるが V_2O_5 の如く 330°C 附近で急激な組成変化と共に CO_2 発生量を増大する様な現象は見られなかつた。この様に担体に附着せしめた場合 V_2O_5 単独とは異つた作用を行うが、これは $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ により V_2O_5 表面に何等かの変化を生じたことを示す。この事は種々の担体に附着せしめた V_2O_5 のベンゼンによる還元速度の温度変化より求めた活性化エネルギーが V_2O_5 単独の場合に比較して約 $\frac{1}{2}$ 程度となる事、及びこれを選元して作つた $\text{V}_2\text{O}_5\text{-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒に対する H_2 の吸着速度より求めた吸着活性化エネルギーが V_2O_5 単独の場合よりも著しく小となる事よりして担体が何等かの質的な変化を与えていると考えられる。次に助触媒として MoO_3 を添加 (20.5wt%) した場合も V_2O_5 単独の場合と同一条件でベンゼン酸化を行つたがこの場合マレイン酸の有効反応率は 42~43% 程度迄上昇出来た。この時ベンゼンの全反応は V_2O_5 単独の場合に比較して小となるが、これは MoO_3 を加えることによりベンゼンによる還元速度が小となる事と關聯性をもつ。又 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ 二成分系の X 線分析及び化学分析の結果一部 V イオンが M イオンにより置換を受けた状態となり固溶体を生成することが認められたが、この固溶体

生成によ V_2O_5 の酸化状態が幾分安定化され、その結果ベンゼンによる還元速度の減少を來たし全反応率が低下すると考えられる。