



Title	漆原ニツケルについて：(補遺並びに訂正)
Author(s)	漆原, 義之; 小林, 道夫; 西村, 重夫 他
Description	講演要旨 Contributed Papers
Citation	觸媒, 12, 160-166
Issue Date	1955-12
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22495
Type	departmental bulletin paper
File Information	12_P160-166.pdf



漆 原 ニ ッ ケ ル に つ い て

(補遺並びに訂正)

漆原義之・小林道夫・西村重夫・上原英男

(東京大学理学部化学教室)

a. 107頁, §2の3行目を次のように訂正する。

接触的に殆んど不活性の沈澱物をアルカリ又は稀有有機酸に温浸すれば……

b. 同6行目, 「(B)アルカリによる温度」を

(B)アルカリ又は有機酸水溶液による浸漬とする。

c. 108頁, 2行目は

漆原ニッケル B (U-Ni-B と略記) の製法—『亜鉛末 10 g を……とする。』

d. 108頁, §3の直前に以下を挿入する。

漆原ニッケル A (U-Ni-A と略記する) の製法。塩化ニッケル水溶液と亜鉛末との反応生成物を酢酸プロピオン酸で処理する事により, アルカリ処理によつて作られた漆原 (ニッケル B 又は U-Ni-B) に匹敵する高活性のニッケル触媒 (漆原ニッケル A 又は U-Ni-A) が得られる。其の製法の一例を挙げれば,

『塩化ニッケル ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 4.04 g と亜鉛末 10 g との反応生成物 (ここまでは U-Ni-B に同じ) を 13%, 酢酸 160 cc 中に投じ常温で殆んど反応が終了するまで (約 3~5 分を要す) 穩かに攪拌する。沈澱をガラスフィルター上に集め, 成るべく空気にふれない様に 50~60°C の蒸溜水で洗滌し, 還元の溶媒に置換する。』こうして出来た U-Ni-A は, U-Ni-B に比べて残存する亜鉛の量が遙かに少なく, 従つて容積も小で且つ中性の触媒を得るのが容易である。

用いる酸の量と U-Ni-A の活性との関係

試 料 ニトロベンゼン 2×10^{-2} モル, 溶媒 20 cc のエタノール, Ni の量 0.4~0.5 g, 温度 25°C, 常圧

酸の量 (cc)	酸水溶液 の全容積 (cc)	酸の濃度 (%)	水素吸収量 (cc/10min)	酸 の 量	酸水溶液 の全容積 (cc)	酸の濃度 (%)	水素吸収量 (cc/10min)
0	80	0	9	酪 酸 30 (cc)	80	36.6	76
4	80	5	61	プロピオン酸 17	80	21.3	303
6	80	7.5	78	蟻 酸 8 (80%)	80	9.5	72
8	98	8.2	135	塩 酸 10 (37%)	80	5	5
8	80	10	176				
10	80	12.5	256				
11	80	13.8	263				
12	80	15	243				
12	100	12	246				
12	120	10	213				
14	80	17.5	209				
U-Ni-B			265				

- e. 108頁, §3の7行目は
ない物があり, 又アルカリが存在すると著しく害になる場合もあるので U-Ni-B では適当にアルカリの水洗……とする。
- f. 108頁, §3の12行目は
ら上記の製法で作つた U-Ni-B をそのまま使用するのが良い。……とする。
- g. 108頁, §4の直前に以下を挿入する。
U-Ni-A ではニトロベンゼン, 肉桂酸エチル等の還元には其のまま中性で行つて好結果が得られ, ケトン, ニトリル等の還元の場合には, 夫々適量のアルカリを加えて還元すれば能率良く還元を行う事が出来る。二種の化合物の還元を U-Ni-B と比較すれば次表の如くなる。

水素の圧力: 気圧, 温度 25°C

化合物	量		溶媒	触媒	還元に要する時間
	モル数	g			
ニトロベンゼン	$2/3 \times 10^{-2}$	0.821	EtOH 20 cc	U-Ni-A (酢酸)	25分
〃	〃	〃	〃	U-Ni-A (プロピオン酸)	19
〃	〃	〃	〃	U-Ni-B	20
肉桂酸エチル	2×10^{-2}	3.52	EtOH 20 cc	U-Ni-A (プロピオン酸)	6
〃	〃	〃	〃	U-Ni-B	4

(但し, ニッケルの量は U-Ni-A の場合 0.40g, U-Ni-B の場合 0.45 g)

- h. 109頁, 1行目は
此の還元に要する時間は漆原ニッケル U-Ni-B (0.45~0.5 gr.) では 40~50 分……とする。
- i. 110頁, 下から4行目は
左図でハイドロキノン, フェノール水素化を……とする。
- j. 111頁, 下から8行目に入っている図は削除する。
- k. 112頁, 7行目は
(222) 1.017 98.5 0.04 ……とする。
- l. 114頁, 第3表の1行目の
NiCl₂ の濃度 は NiCl₂ の濃度 (NiCl₂·6H₂O)……とする。
- m. 115頁, §5Bの前に以下を挿入する。

§A'. クリスタットの大きさと触媒活性の関係

触媒の活性は, 反応初期の1分間当りの H₂ 吸収量の平均値で示す。クリスタリットを立方体と仮定すると, 一定量のニッケル当りの全表面積はクリスタリットの大きさに反比例することになる。この程度のせまい範囲では, 触媒の活性は全表面積に比例すると仮定すると,
(触媒活性)

$$\times(\text{クリスタリットの大きさ}) = \text{const.}$$

になる筈であるが, 右図のデーターは略々これを満足する。NiO を H₂ で還元してつくつた還

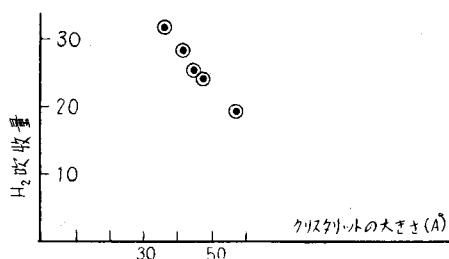
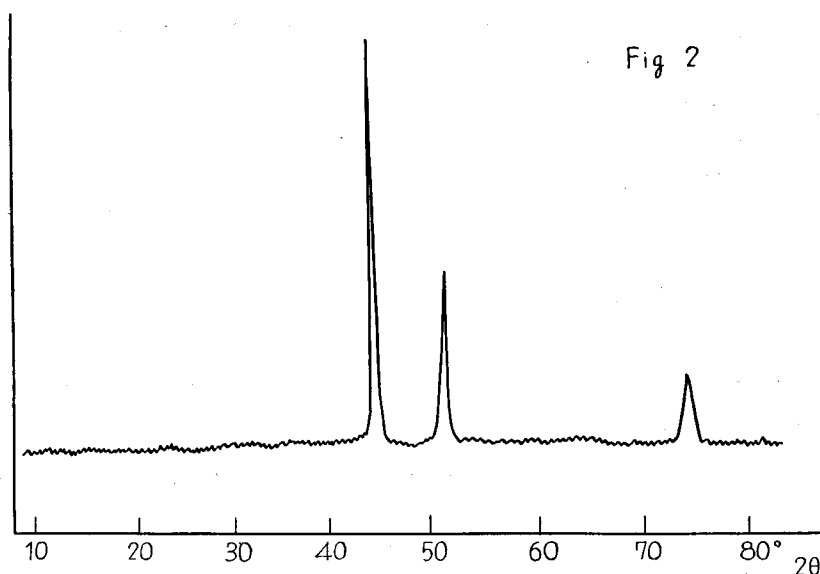


Fig. 1



元ニッケルでは、クリスタリットの大きさは 350 \AA (330° での還元), 380 \AA (400° での還元) 位であるが、常温、常圧では、ニッケルカルボニルからのニッケル同様に、殆んど触媒作用を示さない。

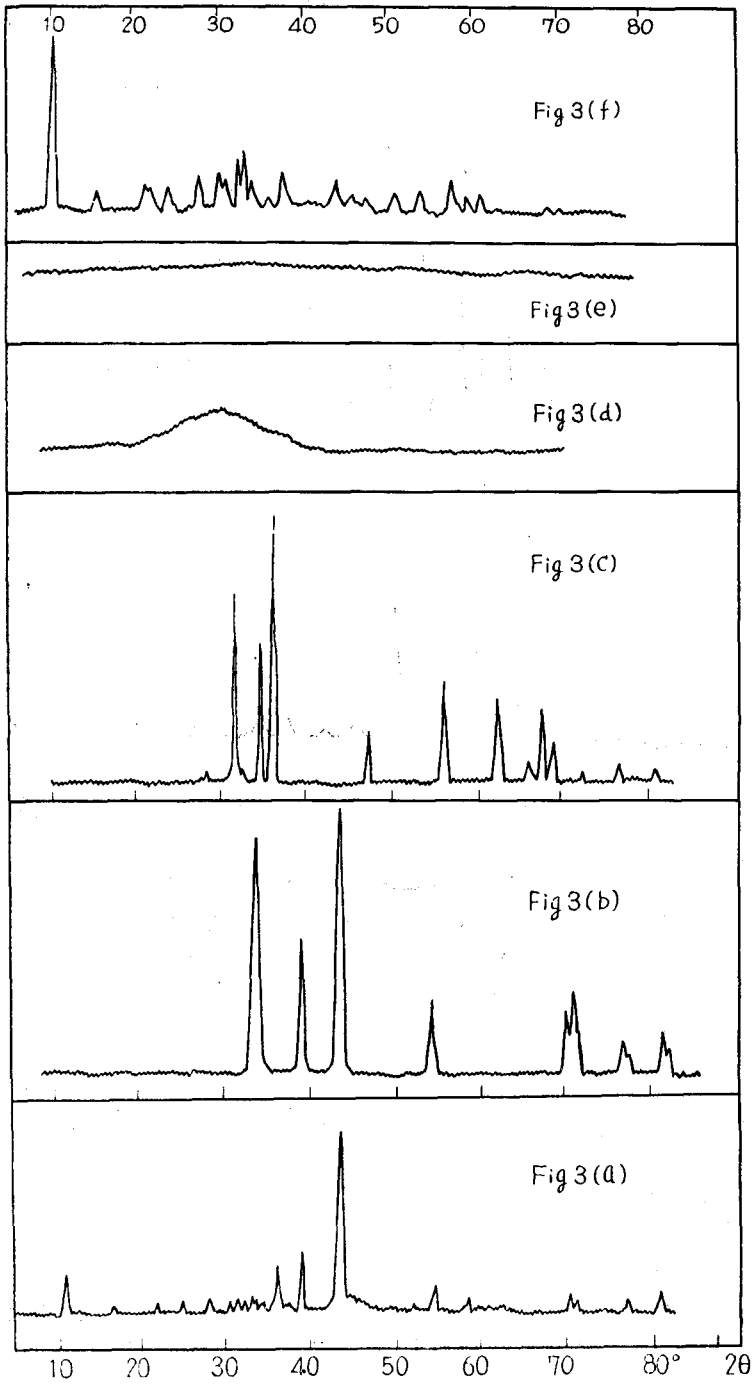
n. 115頁の最終行を以下でおきかえる。

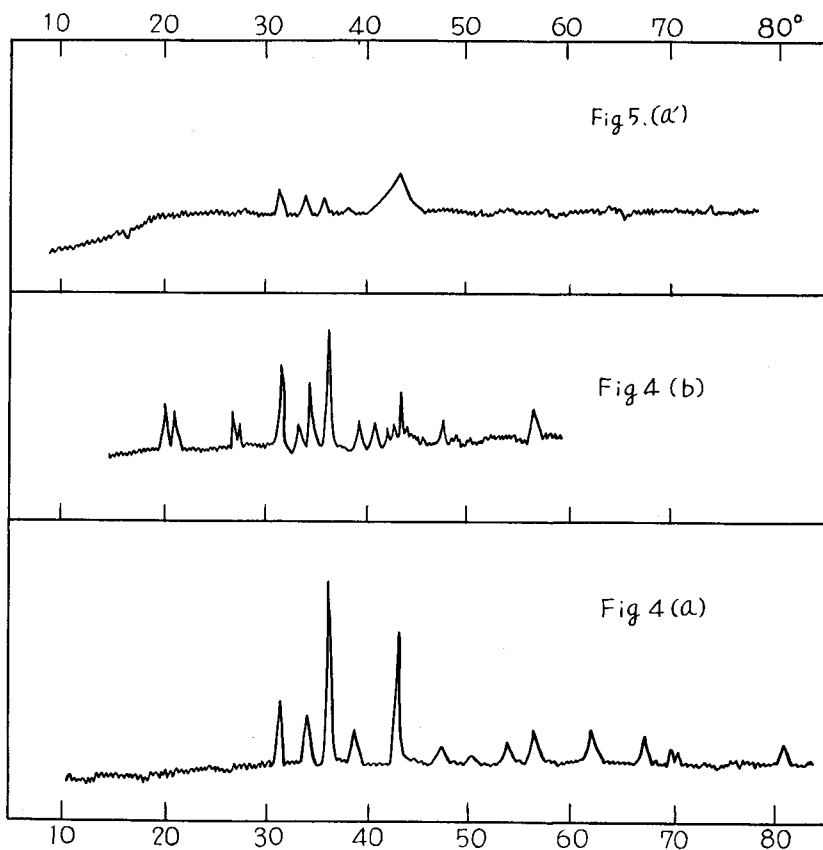
§6 漆原ニッケル触媒の活性の本質について

塩化ニッケルと亜鉛末との反応によつて出来た沈澱ニッケルがアルカリによつても酸によつても活性となる事は次の事実と共に此の活性化の機構は、ニッケルの沈澱が析出する時に必然的に出来る多量の亜鉛の塩基性塩化ニッケルの表面がおおはれ、此れがアルカリ又は酸によつて除かれるのであると考えられる。即ち酸で処理しても、テルカリで処理しても多量の塩素イオンが溶出し、又直接沈澱ニッケルのX線並びに電子線回折によつても此の塩基性塩の生成が認められた。又此の塩基性塩の溶解速度は亜鉛の溶解速度に比べてアルカリ中では著しく大で、実際にもU-Ni-Bの場合では不十分なアルカリを作用させた大部分の亜鉛が残存せる状態で既に最高の活性を示すのに反し、U-Ni-Aの場合には不十分な酸では極めて活性が弱く、更に亜鉛を完全に溶解し、ニッケルの一部をも溶解する程度の酸を作用せしめて始めて高活性のものが得られるが此の場合再び多量の塩素イオンが溶出する。

U-Ni-Bを種々の量のプロピオン酸或は酢酸で処理したものの活性は次の如くなる。ニトロベンゼン 2×10^{-2} モル、溶媒エタノール 20 cc、ニッケル 0.4~0.5 gr、温度 25°C 、常圧活性は最初 10 分間に吸収した水素の量 (cc) で示す。

酸で処理する前の U-Ni-B	用いたプロピオン酸の量* (cc)				用いた酢酸の量* (cc)		
	6	8	10	12	5	6	7
265 cc	177	283	233	212	243	286	258

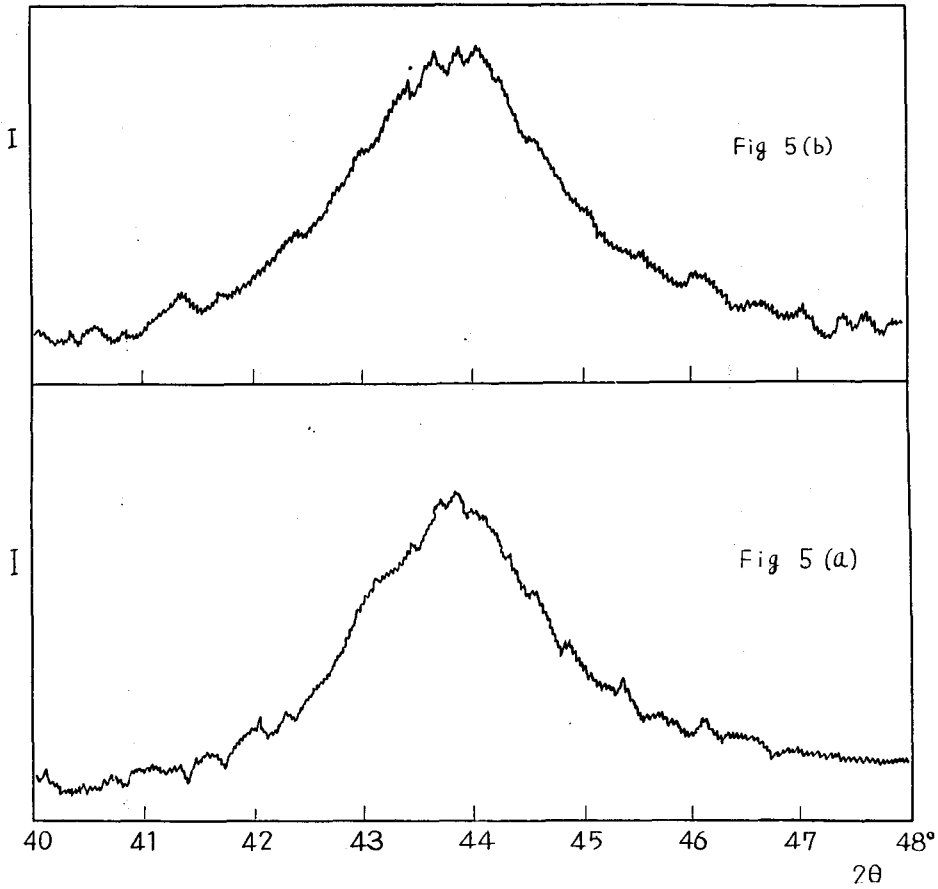




以上の結果から、不十分な酸を用いた場合には、元の U-Ni-B よりも活性が低下する事が分る。これは残存する亜鉛と不十分な酸との反応で不溶性の塩基性プロピオン酸亜鉛或は塩基性酢酸亜鉛が出来て、これが活性ニッケルの表面を覆う事によるものと考えられる。U-Ni-A を製する場合に、不十分な酸を用いると活性が小さく、殆んど亜鉛を完全に溶解し更にニッケルをもわずか溶解する程度の量の酸を用いないと最高の活性が得られない原因の一つも此の点にあるものと考えられる。

此の事は X 線回折により、亜鉛末と塩化ニッケル水溶液との反応生成物を不十分な酸の水溶液 (酢酸 6 cc/80 cc 水溶液) で処理して作った触媒と、酢酸亜鉛水溶液に苛性ソーダ水溶液を加えてゆき、フェノールフタレインに中性の所で生じた沈澱とは共に同じ Bragg の $2\theta = 6.6^\circ$ の所に明確な回折像を有する事で確かめられた。

以上の事実、§5 で述べた様に U-Ni の活性がクリスタリットの大ききで決定されること、ラネー・ニッケルの活性とクリスタリットの大ききが U-Ni と同程度であること等を考え併せると、これらのニッケル触媒の活性の本質となるものはいずれも同様で、触媒をつくる時の条件によつて、クリスタリットの大ききがきまり、これによつて触媒の最高活性は決定されてしまう。その表面に他の物質、例えば塩基性塩化亜鉛などが強く附着していると活性が低下するのであつて、種々の賦活法は、この附着物を除くことによつて触媒の活性を本来の値にま



で戻すことによつて効果を現わすものと解釈される。従つて、高活性の触媒をつくるには、クリスタリットの大きさを出来るだけ小さくする様な製造条件を考案することが必要であると考えられる。

○. §5 A に以下の附図は附属するものである。

