



Title	金属觸媒によるオレフィン等と重水素の反応
Author(s)	宮原, 孝四郎; MIYAHARA, K.
Description	綜報 Reviews
Citation	觸媒, 13, 72-102
Issue Date	1956-06
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/22509">https://hdl.handle.net/2115/22509</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	13_P72-102.pdf



# 金属觸媒によるオレフィン等と重水素の反応

宮原孝四郎

(北大理学部化学教室)

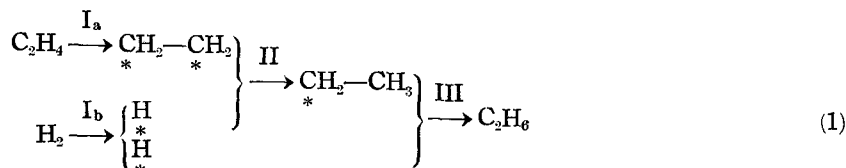
(昭和31年3月受理)

§1. まえがき	72
§2. 実験操作	73
i) 試料の作成	73
a) 純重水素	74
b) 重水素化物……C <sub>3</sub> まで	74
ii) 反応装置	76
iii) 分析方法	76
§3. エチレンと D <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> ) の反応	77
i) 水素添加反応	77
ii) 重水素交換反応	79
iii) 反応機構	80
iv) 質量分析による実験	84
§4. プロピレン, ブテンと D <sub>2</sub> の反応	88
§5. その他の重水素添加並に交換反応	94
i) アセチレン	94
ii) アムモニア, メタンその他の飽和有機化合物の重水素交換反応に 関する Kemball 等の研究	96
§6. (補項) 重水素化物の分解における水素同位元素効果	100
§7. あとがき	101

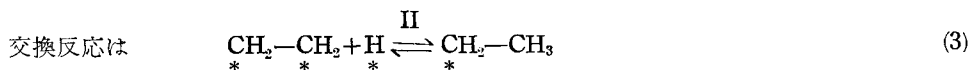
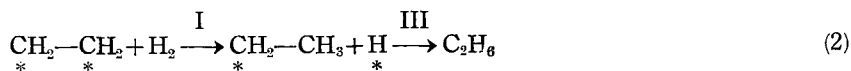
## §1. まえがき

オレフィンの接触水素添加反応特に Ni 触媒によるエチレンの水素添加反応は, Sabatier<sup>1)</sup> 以来数多くの研究があり, 重水素交換反応を含めて次の様な反応機構が提出されている。

a) 二重結合を開いて二つの吸着点に吸着したエチレン分子 (associative adsorption, CH<sub>2</sub>\*—CH<sub>2</sub>\*)、触離吸着水素原子 (H)\* 及び吸着エチル基 (half-hydrogenated state, CH<sub>2</sub>\*—CH<sub>3</sub>\*) を中間体とする Horiuti 及び Polanyi<sup>2),7)</sup> の会合機構 (associative mechanism) (III) を律速的とする制限はその後堀内<sup>7)</sup> によりはざされた。



b) 上の I<sub>b</sub> なる過程がなく, 水素添加反応は



とする Twigg 及び Rideal の機作<sup>3), 19), 20)</sup> (機作 a) で I<sub>b</sub> を律速的とした場合と同義であるが、H<sup>\*</sup> が過程 (2) によつてのみ出来ると強調する点に特徴がある。

c) H 及びエチレンから H 原子 1 箇がとれた吸着 ヴィニル基 (dissociative adsn., CH=<sup>\*</sup>CH<sub>2</sub>+H) を中間体とする A. & L. Farkas<sup>1)</sup> の触離機作 (dissociative mech.)

d) H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> を中間体とする主過程の他に H 及び気相エチレンを原系とする過程 (Twigg 等と対称的である) があり、且つ W, Ta 上では触媒表面の大部を被毒しているアセチレン型錯合物 CH=<sup>\*</sup>CH の脱離が律速的であるとする Beek<sup>5)</sup> の機作、及び

e) 特に吸着炭化水素分子及び基間の H 原子移動を主張する Wagner 等<sup>6)</sup> の機作等である。

a) から d) までの機作の論拠となつている交換反応の諸事実は、気相水素中の D 原率変化の測定によるものであるが、近年質量分析計や赤外線分光計を利用して、オレフィン中の D 原子分布が詳細に解る様になつて、更に機作 e) が主張されるに至つた。e) は反応機作と云うには余りに漠然としたものであるが、これが改めて主張される一事に照しても、オレフィン中最も簡単なエチレンの接触水素添加反応の機作決定が、如何に混乱しているかがうかがえる。この様な混乱の主な原因は、堀内教授の云う如く<sup>7)</sup>、重水素交換反応を、水素添加の定常反応に随伴して起る現象として見ずに、両反応を同格に扱う誤りにあると考えるが、更に加えて水素添加反応とは区別すべき分解反応の結果まで、ごつちやに解析の対象としている事にも原因している。

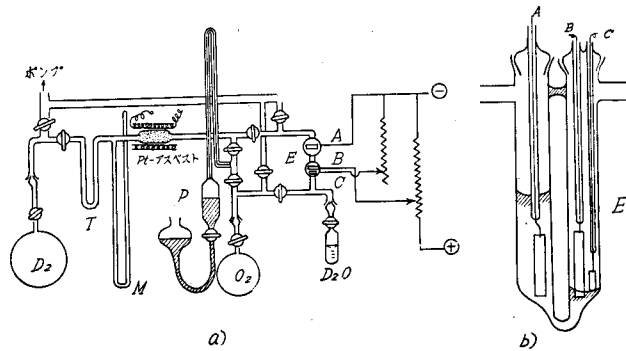
堀内教授の研究<sup>7)</sup> は、Ni によるエチレンの接触水素添加反応に関する 1940 年迄の諸事実の統一的な説明に成功した唯一の研究であり (残念なことには、ミスプリントが多く、難解である)、その機作はその後の新事実に対しても破綻がなく、最も有望である。

筆者は表題の研究を当面の目的として、目下質量分析計を組立て中であるが、その間若干の関係文献を調べたので、実験を中心にとまとめてみた。同じ問題につき最近 Bond その他の綜報<sup>8)</sup> がある。

## §2. 実験操作

### i) 試料の作成

軽オレフィンの製法については、とり立てて新しい方法はない。多くはボンベの気体を適当な温度で真空蒸溜する事により精製する。

第1圖 重水电解装置：Norling<sup>9)</sup>

**a) 純重水素** 重水 (99.8%) を分解する。金属 Na, Ca 或は Mg を使う方法は、収量の理論値が低い上に、水素化物を作る等の事が伴うのでよい方法とは云えず、結局電解法が多く採用される。少し古いが Norling<sup>9)</sup> の方法を紹介する (第1図)。要点は 1 cc 程度の重水でも電解出来る事、及び酸素水素両気体の圧力差を数 mm 水柱に保つことにある。テブラーポンプ P は O<sub>2</sub> 側の全容量を D<sub>2</sub> 側のそれの 1/2 より稍大きく保つため、及び使用残りの D<sub>2</sub> を小容器に詰め直すためのもので、原著ではついてない。電解槽 E の直径約 1 cm、重水の使用量は 0.5~5 cc、電解終点で底部に残る D<sub>2</sub>O は高々 0.2 cc である。補助電極 C で D<sub>2</sub> の一部を発生させて O<sub>2</sub> 側の圧力調整をするが、これに要する D<sub>2</sub> の量は、うまくいくと全 D<sub>2</sub> の数%以内止め得る。E に重水を蒸溜し込む前に重水を充分ガス抜きし、E には濃度数%に計算量の塩 (例えば K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の如き H を含ませぬもの) を封入しておく。電解電流は初期に小さく、後最大 1 A 程度にあげ、常圧 3 l の D<sub>2</sub> を得るのに数十時間を要するから、装置の真空洩れには嚴重な注意が必要である。電解中 E を氷水でひやさぬと沸騰する。

**b) 重水素化物の製法** 数十 volt の加速電子による質量スペクトルから、反応生成物の D 分布を知るためには、その内幾つかの重水素化物単独の標準スペクトルを作らねばならないし、又重水素交換反応の解析を容易ならしめる為に、D 分布の知っている試料を使うことが必要である。以下一分子内に  $n$  箇の D 原子を含むものは  $d_n$  と附記することにする。

アセチレン— $d_2$ :  $\text{CaC}_2 + \text{D}_2\text{O}$  (99.8%)<sup>10)</sup>, 約 1% の  $d_1$  を含む。

トランス・エチレン— $d_2$ : アセチレン— $d_2$  を  $\text{CrCl}_2$  触媒上、 $\text{H}_2$  で還元する<sup>11), 12)</sup> 純度 98.8%。

Ni—硅藻土触媒上、アセチレン— $d_0$  と  $\text{D}_2$ , 反応温度  $-80^\circ\text{C}$  では シス—エチレン  $d_2$  を得る<sup>12)</sup>。

エチレン— $d_1$ : アセチレン— $d_2$  を  $\text{D}_2$  で還元する。触媒は Ni, 純度 97.4%, エチレン— $d_3$  が 1.5%, エタン— $d_0$  が 0.8%<sup>12)</sup>。D<sub>2</sub> が充分過剰でないか又は反応温度が高すぎると (0~100°C が適温) エタンや重合物が多くなる<sup>12)</sup>。

メタン— $d_1$ : グリニヤ試薬 ( $\text{CH}_3\text{MgI}$  in  $\text{Bu}_2\text{O}$ ) +  $\text{D}_2\text{O}^{10,13}$ 。  $\text{D}_2\text{O}$  を少量宛加えて発生するメタンを質量分析計でしらべ、試薬の H の影響がなくなった後、所要量のメタンを作る<sup>13)</sup>。第1回目のメタンは  $d_1$  75%。

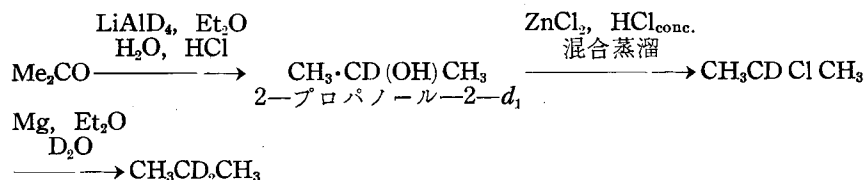
メタン— $d_2$ : Al カーバイト +  $\text{D}_2\text{O}^{13}$ 。

エタン— $d$ : グリニヤ試薬 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ ) +  $\text{D}_2\text{O}$ , 操作はメタン— $d_1$  と同様<sup>13)</sup>。

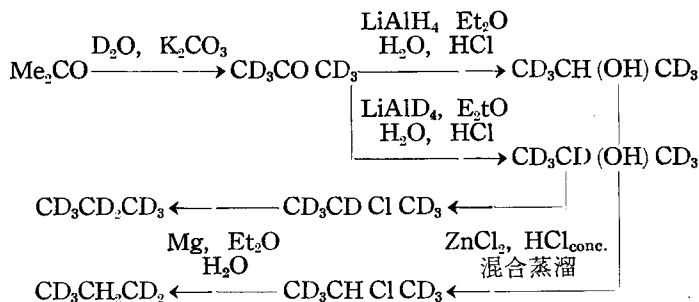
エタン— $d_6$ :  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  を  $450^\circ\text{C}$  で5時間還元して作った Ni 触媒上, エチレン— $d_0$  22.2 cc を  $\text{D}_2$  50.4 cc で水素添加 ( $0^\circ\text{C}$ ) 後,  $138^\circ\text{C}$  に2.5時間放置して D 交換を充分行わせる。反応ガスを  $\text{Cu} + \text{CuO}$  ( $275^\circ\text{C}$ ) 上に導いて水素を焼き, 又倍量の  $\text{D}_2$  を入れ, 都合7回反応を繰返す<sup>14)</sup>。最終エタンの収量 22 cc で D 含量は 99%。エチレン— $d_4$  に  $\text{D}_2$  を添加する方が遙かに簡単だろう。

プロパン—1— $d_1$ , —2— $d_1$ : グリニヤ試薬 (夫々  $n$ -及び  $i$ -ロパンの臭素化物 +  $\text{Mg}$ ) +  $\text{D}_2\text{O}$  でメタン— $d_1$  と同様の操作による<sup>13)</sup>。

プロパン—2,2— $d_2$ <sup>15)</sup>: 下記の方法で得たものを  $-44^\circ\text{C}$ , 748 mmHg で精溜する。収量はアセトンの 20%。



プロパン—1, 3— $d_6$ , — $d_8$ <sup>16)</sup>:



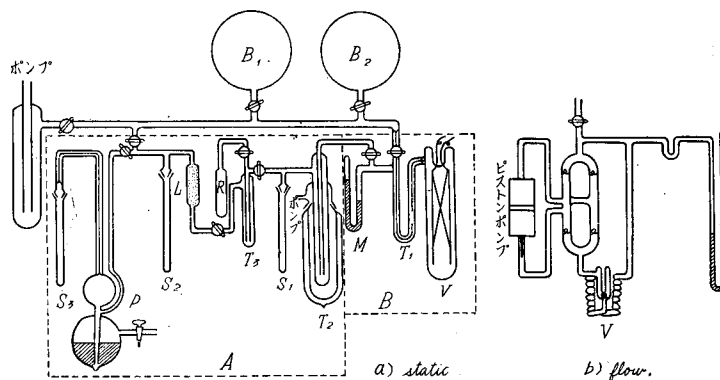
重プロパンの  $243.3^\circ\text{K}$  における蒸気圧 (mmHg) 及び  $231^\circ\text{K}$  の蒸発熱 (Kcal/mole) は夫々  $d_0$  が 878, 4.8; —2,2— $d_2$  が 903, 3.9; —1,3— $d_6$  が 932, 3.6; — $d_8$  が 943, 3.4 である。

メチルアセチレン— $d_1$ , — $d_4$ <sup>17)</sup>: 臭化プロピレンを 6N-KOH の  $n$ -ブタノール中に滴下して得る  $d_0$  を  $\text{D}_2\text{O} + \text{NaOD}$  と数週間接触させると 70% 以上の—1— $d_1$  を得る。  $700^\circ\text{C}$  に保つた Mg 粉末上に  $i$ -ペンタンを通して作った  $\text{Mg}_2\text{C}_3$  に  $\text{D}_2\text{O}$  を加えて— $d_4$  を得る。

2-メチルプロパン—2— $d_1$ <sup>15)</sup>: グリニヤ試薬 (第3級ブチルの塩化物 +  $\text{Mg}$ ) と  $\text{D}_2\text{O}$  から。

## ii) 反応装置

反応生成物の分析を容易にする為に、試料は、質量分析計に導く前に、水素、オレフィン及びパラフィン夫々に分離しておく事が望ましい。Turkevich 等<sup>18)</sup>がエチレンと  $D_2$  の反応に使った装置を第2図 a に示す。



第2圖 オレフィンの接触水素添加反応装置  
Turkevich et al.<sup>18)</sup>, Wilson et al.<sup>6a)</sup>

$B_1$ ,  $B_2$  はガス溜め、 $A$  部分が反応系、 $B$  部分が分析系である。a 図では触媒は Ni 線で電氣的に所要時間反応温度に保たれる。水素添加速度はマンメーター  $M$  で読む。触媒が粉末の時や反応ガス圧が高い時は b 図の様な循環装置がつかわれる<sup>6)</sup>。触媒は直径約 1 cm の反応管の中心に置かれ、気体は反応管をとりまく蛇管で予熱されてから触媒にふれる。温度調節は適宜のバス又は電気炉で行う。 $T_1$  は Hg 蒸気による触媒の被毒を防ぐ為のトラップである。a 図の分析系では、全反応気体 (高圧ならば一部) をトラップ  $T_2$  (liq.  $N_2$ , 20 mmHg) を通して引出し、非凝縮部分をテプラー  $P$  によつて試料瓶  $S_3$  に押し込む。 $T_2$  の凝縮物を酸化して一部を  $S_1$  にとり残りを  $T_3$  に集める。 $R$  から  $T_3$  に  $Br_2$  を入れ室温にあげてオレフィンを臭素化した後  $-80^\circ C$  に冷し、 $NaOH$  を詰めた  $L$  を通しパラフィンを  $S_2$  に導く。 $S_1$  と  $S_3$  の試料から水素とパラフィンの質量スペクトルを、 $S_2$  と  $S_3$  のその差からオレフィンのスペクトルをうる。水素の分析のみを行つた Farkas 等<sup>19), 20)</sup>の実験では、分析系は  $T_2$ ,  $P$ ,  $S_3$  のみで  $S_3$  が試料瓶でなく熱伝導計となる。

## iii) 分析方法

反応生物中の  $D$  を分析する方法の内、従来の熱伝導計、ガス天秤、浮秤等では各成分の平均値しか得られず、熟知の方法なので省略する。質量分析計を使つて、気体分析のための質量スペクトルを得るには、大別して 2 つの方法がある。1 つは 2 価以上のイオンを生じない程度のエネルギー (60~150 eV) の電子でイオン化して、分解生成物のピークを含むスペクトルを作る方法、他の 1 つは分解を起さぬ程度の低速電子 (5~15 eV) で親イオンのピークのみから成るスペクトルを作る方法である。前者では、前述の様に、各  $d_n$  の相対値を得るのに十分な数

の方程式を立てる為に、試料に含まれるいくつかの同位元素異性体単独の標準スペクトルが必要であり、又分解生成物の出現確率について、例えば  $d_n$  と  $d_0$  と同様であるとする様な荒い仮定をせねばならず(補項参照)、後者では加速電子のエネルギーを充分制御しうる分析計である事が要求される。何れの場合もイオン化における同位元素効果は、簡単化のため無視される。後者の方法が多く採用されている。本報にあらわれる実験例を第1表にかかげる。赤外線吸収スペクトルによる分析例はアセチレン、エチレンと  $D_2$  の反応<sup>3)</sup> にみられる。

§3. エチレンと  $D_2$  ( $H_2$ ) の反応

i) 水素添加反応

エチレンの接触水素添加反応の速度に対する圧効果、温度効果を第2表に掲げる。圧効果の一部は Laidler<sup>23)</sup> の表を参照した。

第1表 質量分析における電子加速電圧

分析試料	イオン化エネルギー (eV)	電子加速電圧 (volt)	実験者	
アムモニア	11.2†	13	Kemball <sup>22)</sup>	
メタン	14.5†	?	Kemball <sup>23)</sup> , Thompson et al <sup>27)</sup>	
エチレン	12.2†	5.5	Wagner et al. <sup>6)</sup>	
	10.6**	150	Turkevich et al. <sup>15)</sup>	
エタン	12.8†	7.5	Wagner et al. <sup>6)</sup>	
	11.7**	15.5	Anderson and Kemball <sup>24)</sup>	
		5.5, 67.5	Turkevich et al. <sup>13)</sup>	
プロピレン	9.8**	15, 23	Bond and Turkevich <sup>25)</sup>	
プロパン	11.8**	17	Kemball <sup>70)</sup>	
ブテン	9.7**	6	Kemball <sup>6)</sup> (a)	
ブタン	10.4~11.0**	8	Kemball <sup>6)</sup>	
ペンタン	10.5(n), 10.1(i)**	15	Kemball <sup>82)</sup>	
ペンゼン	9.5**	15.5	Kemball <sup>83)</sup>	
アルコール	メチル	11.4*	14.5	Anderson and Kemball <sup>60)</sup>
	エチル	11.2*	14.9	
	i-プロピル	10.9*(n-プロピル)	13.6	
	三級ブチル	10.7*(n-ブチル)	15.7	
アミン	メチル	9.4**	13.5	Kemball <sup>84)</sup>
	ジメチル	9.6**	12.5	
	トリメチル	9.4**	11.1	

† Chemiker-Taschenbuch (1936).

\* 大村・馬場・東: 質量分析 No. 3 (1954), 19.

\*\* 門田・石田・増田: 同上 No. 6 (1956), 59.

第 2 表 エチレン接触水素添加反応の動力学

触媒	処理方法	反応温度 (°C)	分圧 (mmHg)	速度式 ( $v=k[H_2]^m[Et]^n$ )	最適温度 (°C)	活性化熱 (Kcal/mole)	測定者
Ni foil	硝酸浸漬, 水素焰で分解後 H <sub>2</sub> 低圧で還元	73~200	全圧 760	H <sub>2</sub> 過剰 $m=0, n=1$ " $1, 0$	137 >190	低温側 1.8	Rideal <sup>29)</sup>
Ni wire	air 600°C, H <sub>2</sub> 300°C	99~165	~200	$k[H_2][Et]/1+K[Et]$	>165 $\frac{P_{H_2}-45}{P_{Et}-51}$		Toyama <sup>31)</sup>
Ni powder		-73~0	~50	$k[H_2][Et]/\{1+K[Et]\}^2$			Toyama <sup>30)</sup>
Ni wire	air 室温, H <sub>2</sub> 200°C	-10~130	$\frac{P_{Et} 0.08, P_{H_2} < 0.04}$	$m=1, n=0$ 1 (120°C 以上)	~60	低温側 4.6	Zur Strassen <sup>32)</sup>
	air 600°C, H <sub>2</sub> 330°C	84~207	$\frac{P_{Et} 7.3\sim 40.4, P_{H_2} 29.4\sim 56.7}$	$m=1, n=0$ (低温で $m < 1$ ) $\geq 1$ (200°C 以上)		84°C 13~14 207°C -1~0	Twigg and Rideal <sup>29)</sup>
		0~200	3~5 (D <sub>2</sub> )	全圧につき 0 次	160~163	同上	Tucholuski and Rideal <sup>33)</sup>
		20~155	$P_{Et} = \frac{P_{H_2}}{2} = 1\sim 20$	$m=1, n=0$			A. Farkas et al. <sup>19)</sup>
Ni film	evaporated	0°		$m=1, n=0$		10.7	Beeck <sup>34)</sup>
Pt		0~80	20~100	$m=1, n=-1$			A. & L. Farkas <sup>35)</sup>
			(D <sub>2</sub> )	$m=1.3, n=-0.8$			Bond and Turkevich <sup>36)</sup>
Cu		150~300		$m=1, n=1$			Grassi <sup>37)</sup>
	CuO on Brick, H <sub>2</sub> 200°C	0~220	100~600	$m=1, n=0$ (100°C) $n=-1$ (220°C)		100°C 以下 11~14 (6 on Cu film 600°C)	Pease and Harris <sup>38)</sup>
	硅藻土上 5%	109~253	$P_{Et} 46, P_{H_2} 113$	$m=0.5, n=1$ (低温) $m=0, n=1$ (高温)			雨宮 <sup>39)</sup>
活性炭	300°C で evac. 不純物 Fe, Cu	-84~50	0~760	$m=1, n=1$ $\frac{P_{Et} 小}{P_{Et} 大}$	50~75	25°C 以下 2	Schuster <sup>40)</sup>
活性炭+Ni	1%	0		$m=1, n=0$		3.6	Schuster <sup>41)</sup>
Ni 合金	NiSi, NiSi <sub>2</sub> , NiAl, NiAl <sub>2</sub> ; H <sub>2</sub> 300°C	0~180	50~250	$k[H_2][Et]/1+K[H_2]+K'[Et]$	~185 (calc)	18.7	Schwab and Zorn <sup>42)</sup>
均一反応		475~555		$m=n=1$		43.15	Pease <sup>43)</sup>

Ni 触媒では速度が  $P_{H_2}$  の 1 次に比例し、 $P_{Et}$  については低温側で 0 次、高温で 1 次に近づくと言うのが大体一致した結果であるが、実験者や状況で少しづつ違ふ。この点で最近の質量分析計による実験が、D 分布の測定に集中して動力学の決定をおろそかにしている傾向があるのは問題である。Toyama の速度式では、 $P_{Et}$  がふえると速度は極大を経て減少する事になるが、Schwab<sup>44)</sup> は純粹の触媒ではその様な現象がなく、有りとなればそれは触媒の被毒によるものであると主張している。堀内<sup>45)</sup> は、低温では触媒表面にエチレンの液膜が出来、 $P_{Et}$  増大と共にその厚さを増すことが速度減少の原因となりうる事を注意してゐる。又特に反応系に添加したエタンは不活性ガスとしての役割しか示さなかつた<sup>31)</sup>。

Ni-硅藻土触媒を Ni 触媒と同格に扱う例が多いが、エチレン、プロピレンの重合が白金黒付け Pt では 170°C 迄、Ni 粉末では 100°C 迄起らないのに、Ni 15% の硅藻土触媒上では室温でも容易に起る事実<sup>46)</sup> や、エチレンの  $d_0$  と  $d_4$  間の交換反応が Ni 上では 330°C でもみとめられないのに Ni-硅藻土触媒上では室温でも容易に起る事<sup>47)</sup> から見て、いわゆる重合触媒である Ni-硅藻土触媒上では、明かにエチレンの解離吸着が主役を演じているらしく、Ni 触媒とは一応区別すべきものとする。

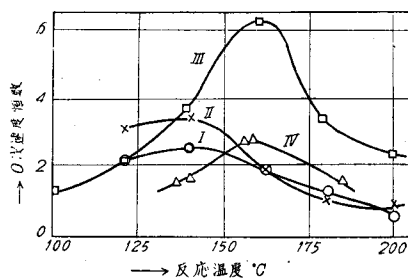
Ni 触媒で、水素添加反応速度が最大になる、いわゆる最適温度がある事はよく知られている。第 2 表に示した様に、反応条件にもよるが略 100°C 前後にあり、その一例を第 3 図、第 5 図に示す。Ni 以外に活性炭でも同様の現象が見出されている<sup>48)</sup>。第 2 表の Schwab の最適温度は、高温側で吸着エチレンが脱離する為とする彼の理論によつて算出したもので、それには堀内の反論<sup>7)</sup> があり、又その後実測にもかかつていない様である。

ii) 重水素交換反応

1940 年迄の実験では、気相水素の D 原率変化を追う方法がとられ、その代表的な研究として Farkas 等<sup>3), 10)</sup> 及び Rideal 等<sup>19), 20), 33)</sup> の実験がある。Farkas 等<sup>10)</sup> は Ni 線上、20°C で交換起らず、却つて水素の D% がまし、120°C、155°C で著しく交換する事を見出し (第 3 表)、Twigg 及び Rideal<sup>20)</sup> は 99% の  $D_2$  を使い、60~270°C で交換反応速度が  $P_{D_2}$  に比例し、活性化熱が 60°C で 18.6, 207°C で 4 Kcal/mole、実験温度域を通じて水素添加反応のそれよりも 4~5 Kcal/mole 大きく、更に又水素平衡反応  $D_2 + H_2 = 2 HD$  が平衡になくて第 4 図の様に、160°C 以下で一致した反応量を示す事を見出した。

第 3 表 Farkas 等<sup>10)</sup> の実験結果 (Ni 線)

反応温度 (°C)	反応時間 (分)	分圧 mmHg		水素中の D%
		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	水 素	
20	0	21.5	32.5	30.6
	37	1.0	12.0	33.8
120	0	15	25	63.8
	27	0	10	26.0
155	final	12	24	22
	0	20	17	62
D 22% の水素を純 H <sub>2</sub> で置換すると				
155	0	13	16	0
	final	10	13	13



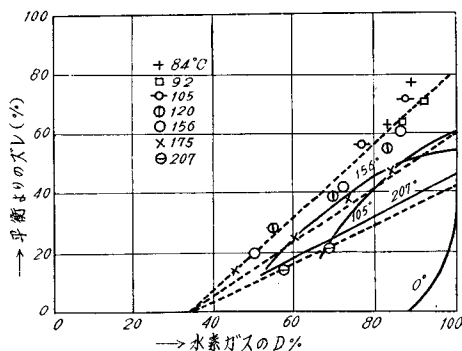
第3圖 エチレンの水素添加  
反応速度の温度変化 (Ni)

- I, III:  $C_2H_4$  3 mm,  $D_2$  5 mmHg  
 II:  $C_2H_4$  3 mm,  $H_2$  5 mmHg  
 IV:  $C_2H_4$  5 mm,  $D_2$  5 mmHg  
 Tucholski and Rideal<sup>33)</sup>

### iii) 反応機作

以上の諸事実及び  $76^\circ C$  でエチレンの  $d_0$  と  $d_4$  間の交換がみとめられない事<sup>47)</sup> から Twigg と Rideal は、交換は (3) の過程をとり段階 I が律速的、添加は  $D_2$  が 1 箇の吸着エチレンの二重結合に同時に付加されるとしたが、その後 Twigg<sup>33)</sup> は、 $H_2 + D_2$  1:1 の混合気体及びその平衡組成気体によるエチレンの添加反応生成物を赤外線スペクトルで調べて両者に同一のエタンを得た為、添加反応でも水素は原子状を経るとせざるを得なくなり、結論 b) の機作に訂正するに到つた。高温側 ( $100^\circ C$  以上) で活性化熱が小さくなる点については、エチレンの単独の脱離が  $160^\circ C$  以上で起る事から高温側でエチレンが離脱する為であるとする Schwab 等の説を否定し、物理吸着した  $H_2$  が減るためであるとし、添加速度が低温側で  $P_{H_2}$  の 1 次以下になる事をその証拠としている。水素添加反応の機作を探るために、トレーサーとして重水素を使い (この場合気相の水素及びエチレン夫々にあらわれる H 或は D を測ることになるから、現象としては水素の平衡反応とエチレンの交換反応と 2 種類の交換反応がある) 或はパラ水素変換反応の同時測定を行う場合、之等 3 つの示標反応は、当然添加反応の機作に従つて、添加反応に随伴して起るとする統一的立場に立つべきである。活性化熱がちがうとか、単独では早い反応である水素の示標反応が、エチレンの共存下でおそくなると云つた現象から、直ちに夫々に別個の過程をあてはめようとする Twigg 等の考え方は、上述の意味で現象論的である。堀内の速度理論によれば、低温域でエチレンの水素添加反応に伴なう水素平衡反応の活性化熱は、 $RT^2 \frac{d \log[\bar{v}(I_b)/\bar{v}(III)]}{dT} = 2E(I_b) - E(III)$  であり、反応経路を組立てているどの素反応の活性化熱をも表わしては、各素反応速度を算定する事により、低温域で 17,  $200^\circ C$  で 4 Kcal と、Twigg 及び Rideal の観測を定量的に導き出す事が出来る<sup>7)</sup>。ここに  $\bar{v}(I_b)$ ,  $\bar{v}(III)$  は夫々素反応  $I_b$  の逆方向及び III の正方向の速度、 $E(I_b)$ ,  $E(III)$  は夫々の活性化熱である。

A. 及び L. Farkas 等が彼等の解離機作の論拠としている Morikawa 等の実験<sup>45), 48)</sup> は、前に注意した Ni-硅藻土触媒によるものである。Koidzumi<sup>49)</sup> は  $Ni(CO)_4$  から作つた Ni 触媒を使



第4圖 エチレンと  $D_2$  の反応に  
伴う水素平衡反応 (Ni)

- ..... 実測: Twigg and Rideal<sup>20)</sup>  
 ——— 計算: Horiti<sup>7)</sup>

い、重エチレンとプロピレン、*n*-, *sym*-, *iso*-ブチレン等夫々の混合物を室温で10~30日間放置した結果  $d_2$  まで交換する事を見出した。この事は Ni 上でもオレフィンの解離吸着がある事を示すが、Ni に対するエチレン単独の吸着実験で室温でも若干のメタンが出来る事からもいづらかエチレンが解離吸着する事は予期される事であつて、だからと云つて、その事だけで、Ni 上の水素添加反応でも解離機作が主体であると主張する根拠とするにはよわ過ぎる。ブテンの二重結合移動による異性化反応が、水素の共存下でのみ起る事実<sup>51)</sup> 及び水素添加反応で共存エタンは不活性気体としての役割りしか示さぬ事実<sup>31)</sup> 等は、エチレンが二重結合を保持したまま吸着するとする解離機作に不利である。

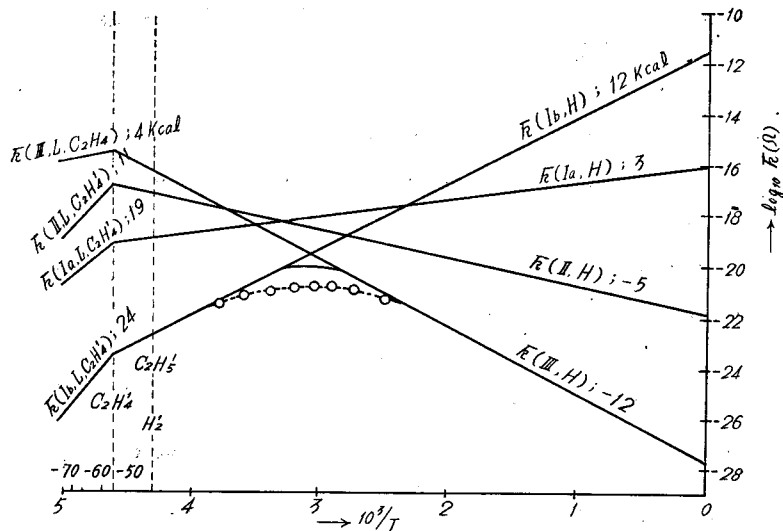
又 BeecK の機作の根拠は次の様なものである。反応物の吸着、Ni 表面での原子組換え、生成物の脱離の3段階に分けて考えると、全過程の反応熱が 32.5 Kcal、一方水素の化学吸着熱が 30 Kcal ( $\theta \sim 0$ ) で、残りの過程には 2.5 Kcal しか余りがなく、エチレンも吸着するとすればその吸着熱 60 Kcal の出処がない。従つてエチレンは触媒表面から同時に H<sub>2</sub> 箇を拾いあげてエタンになるとし、反応の初期では水素の化学吸着を妨げているアセチレン錯合物が水素化されて表面から取り去られる速度が水素添加反応速度に大きく効いていると云うのである。BeecK のこの考え方は、反応速度よりもむしろ触媒表面上の中間体の構造を推定することが主体となつているから、速度論としては Hinshelwood-Langmuir 流の説明、 $v = k'\theta_{H_2}\theta_{C_2H_4} \cong k \frac{P_{H_2}}{P_{Et}}$   $P_{Et} = kP_{H_2}$  以外に何の結論も得られない。

堀内は会合機作(1)の立場から最適温度が Schwab 等の云う如く吸着エチレンの脱離によるものとすれば、それは実測より遙かに低温に現われるべき事を示し、更に最適温度より低温側では I<sub>b</sub> が、高温側では III が律速的であるとして、諸事実を定量的に説明した。又第4図の事実について、I<sub>b</sub> が確実に律速的となる低温では、図の破線で示す如く曲線が目立つて下廻るべき事を予測している。Zur Strassen の実験状況  $P_{H_2} = P_{Et} = 0.03$  mmHg に合わせて計算された反応速度合成図を第5図に示す。水素添加反応速度に対する H<sub>2</sub> と D<sub>2</sub> の差(第4表)及び最適温度が H<sub>2</sub> で約 140°C、D<sub>2</sub> で約 160°C である事(第2表)も、この条件下で I<sub>b</sub>, II, III の各素反応速度を算出する際、H と D のちがひによる活性化熱の差が I<sub>b</sub> で最も大きい事によつて説

第4表 エチレンの接触水素添加反応速度に対する水素の同元素効果  
Tucholuski and Rideal<sup>39)</sup>

$P_{Et}/P_{H_2}$ , mmHg	5/8	5/8	3/5	3/5	5/5	3/5	5/5	3/5	3/5
反応温度 (°C)	0	17	120	139	139	165	168	160	198
$k_H$	0.40	0.58	3.1	3.36	2.80	1.90	1.84	1.01	0.81
$k_D$	0.24	0.38	2.25	2.54	1.92	1.84	1.83	1.34	0.54
$k_H/k_D$	1.66	1.52	1.38	1.32	1.46	1.03	1.01	0.75	1.5?

$k$  は全圧に関する 0 次反応恒数 (第2表参照)。



第 5 圖 エチレンの水素添加反応速度の合成

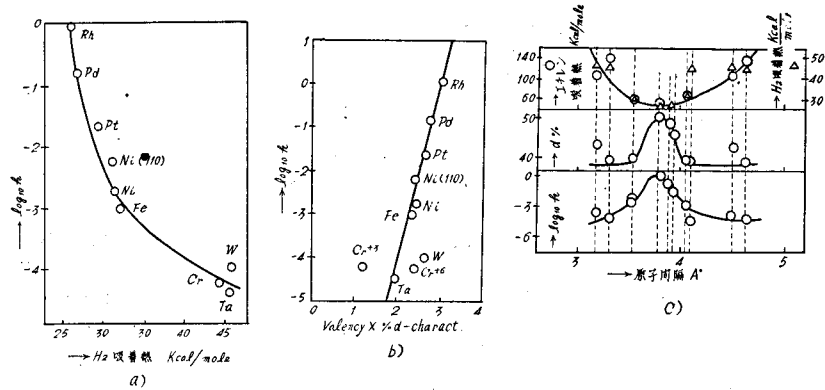
○ Zur Strassen の実測: Horuti<sup>7)</sup>

命  $(r)$  は素反応  $r$  の反応速度,  $(Ib, H)$  は  $Ib$  が律速的且臨界系の坐るべき吸着点の大部分が空いている事,  $(III, L, C_2H_4)$  は  $III$  が律速的且その臨界系の坐るべき吸着点の大部分が吸着エチレンで占められている事を示す。その他も同様。数字は夫々の素反応につき算出した活性化熱を示す。

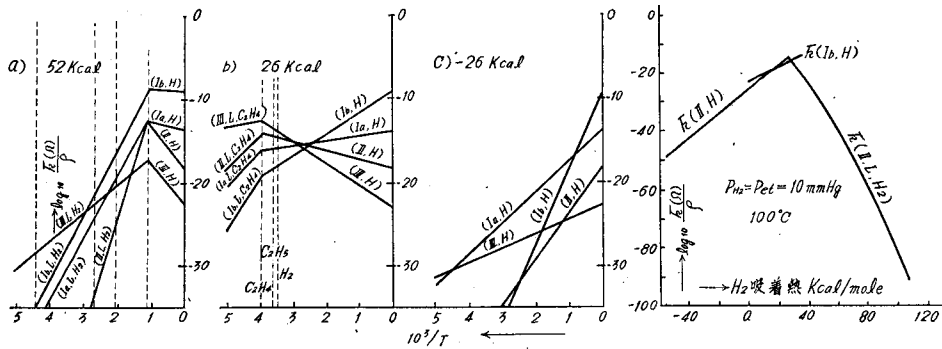
明される。詳細は原著<sup>7)</sup>を見られたい。付言すれば、各素反応速度算出において、各素反応の活性化熱推定の基礎数値として、Ni に対する各中間体の吸着熱を知らねばならぬが、堀内の計算では、エチレンには Fe に対する実測値<sup>31)</sup>から推定した 16 Kcal,  $H_2$  には Fryling<sup>32)</sup>の測定値 (25~10 Kcal) を  $\theta \sim 1/2$  に内押して得た 12 Kcal を使用し、又吸着エチル基の生成エネルギーを原子間結合エネルギーの組合せによつて推算している。Beeck の測定によれば Ni に対する吸着熱は、 $H_2$  が 30~18 Kcal, エチレンが 60~20 Kcal/mole で、上の数値は稍小さすぎ、又中間体の生成エネルギーの推算に可成りの幅があるから、より確実な実測値に基づいて再計算する事が必要である。

以上 Ni 触媒について述べたが、異なる金属触媒の活性度比較になると、新たな問題が提起される。Beeck<sup>33,34)</sup> は  $0^\circ C$  における各種金属蒸着膜上のエチレンの水素添加反応をしらべ、活性度 ( $\log k$ :  $k$  は 1 次速度恒数) と金属の諸性質の間に第 6 図の如き関係を得た。 $H_2$  の活性化吸着は  $-183^\circ C$  でも瞬間的に起るから、その活性化熱は極めて小さく、従つて実測の活性度の差 (例えば Rh は W の約  $10^5$  倍) を  $H_2$  吸着の活性化熱の差で説明する事は不可能であるとし、気相エチレンが触媒表面から同時に 2 箇の H を拾うために、結晶の原子間隔が触媒活性に重要な役割をもつと云い、明確な反応機作の提出を避けている。一方堀内<sup>35)</sup> は、すべての触媒が会合機作をとるとし、素反応の原系或は終止系のポテンシャルが夫々の吸着熱の触媒による差だけ上下するのに伴つて生ずる活性錯合物のエネルギーの上り下り (従つて素反応の活性化熱

の相対変化)を見積り, Niの計算結果に基づいて, 水素の吸着熱に色々な値を入れて反応速度を合成し(第7図), 100°Cにおける活性度と水素の吸着熱との間に第8図の関係を得た。更に堀内はH<sub>2</sub>の吸着熱に第5表の如き数値を使つてNi, Ptが最も活性であると結論している。今第8図を使つて0°Cの活性度を見積り(従つて各素反応速度算出に当つては, Niに対するエチレン, 水素の吸着熱は夫々16, 26 Kcalを, 又反応速度のエントロピー因子には100°Cの値を使



第6図 エチレンの水素添加反応における各種金属薄膜の, 触媒活性度とその他の性質との関係; Beek<sup>6)</sup>



第7図 H<sub>2</sub>吸着熱をパラメーターとした, エチレン水素添加反応速度の合成  
P<sub>H<sub>2</sub></sub> = P<sub>e<sub>t</sub></sub> = 10 mmHg; Horiuti<sup>7)</sup>

第8図 100°Cにおけるエチレン水素添加反応の定常反応速度とH<sub>2</sub>吸着熱の関係; -Horiuti<sup>7)</sup>

第5表 水素の化学吸着熱

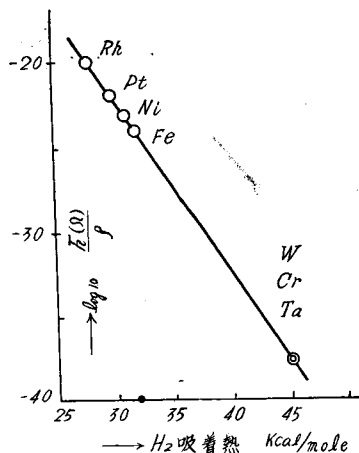
金 属		Ag	Pt	Rh	Ni	Ta	W	Cr	Al	Cu	Au	Fe
吸 着 熱 Kcal/mole	堀 内 <sup>53)</sup>	5†	16 <sup>54)</sup>		26		40 <sup>55)</sup>		41†	47†	79†	
	最近の実測 <sup>56)</sup>		30	28	31	45	45	45		9		32

† 金属水素化物の解離エネルギーから推算した値。

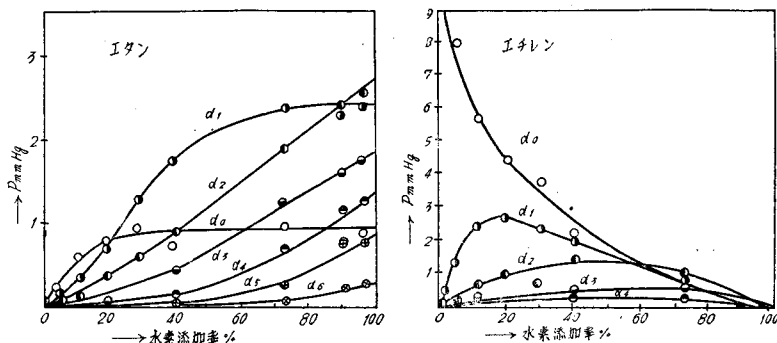
う事になる), 各金属に対する  $H_2$  の吸着熱に第5表に掲げた最近の実測値を入れて,  $H_2$  の吸着熱と  $0^\circ C$  の活性度との関係を求めると第9図を得る。活性度の絶対値を論外にすれば, Beeckの実測した第6a図との間により一致が見られる。以上の計算は, すべての金属触媒が会合機作をとる事を前提としている。第9図と第6a図との一致は, Ni, Pt, Rh 以外の金属では,  $0^\circ C$  の律速段階が会合機作のIIである事を示し, 第6b, c図に示された金属の諸性質は, 主として  $H_2$  の吸着熱を左右する事を通して触媒活性とむすびついている事になる。Schwab<sup>(7)</sup>等が蟻酸の分解実験で主張する, 触媒と反応体間の電子授受が, 今の場合にも起つていか否かは即断出来ない。Best及びRussel<sup>(8)</sup>がNi-Cu合金について, エチレンの水素添加反応を  $-70 \sim 100^\circ C$  でしらべた処では, electronic structure sensitive なCu 60原子%の組成が最高の触媒活性を示す事を報告している外明らかな関係がみつかつていない。

#### iv) 質量分析による実験

Turkevich等<sup>(15), (50)</sup>は  $600^\circ C$  で空気,  $330^\circ C$  で  $D_2$  処理したNi線上に  $D_2$  ( $H$ が4%以下) 20.5 mm, 次いでエチレン  $d_0$  (純度99.5%以上) 9.9 mm を入れ, 所要時間  $90^\circ C$  に保つた後, 全反応気体を分析する操作を繰返して第10図の結果を得た。全分析により  $H$  40.3,  $D$  40.2 mmHgなる物質収支を確めているが, 水素平衡反応の解析を忘れていた。電子加速電圧150 voltのスペクトル解析に当つて, イオン化や分解における同位元素効果を無視しているから, 補項に述べる理由により, 或る程度の誤差はさげられない。エタンの初期生成速度中  $d_0$  が最大である事から, 添加反応につき, 吸着エチレンが水素からでなく他のエチレンから水素原子をうけと



第9圖  $0^\circ C$ におけるエチレン水素添加反応の触媒活性度と  $H_2$  吸着熱の関係; —Horiuti<sup>(7)</sup>のデータから概算



第10圖 Ni線上,  $90^\circ C$ ,  $C_2H_4 + D_2$  (1:2) の反応生成物  
—Turkevich et. al<sup>(15)</sup>

るとする Wagner 等の機作<sup>6)</sup>を提出した。Laidler<sup>60)</sup>が、同じ立場で(5)式(後述)の  $x$  が小さい事を理由とするのに対し、Keii<sup>61)</sup>は、堀内の会合機作に立ち、個々の重水素化物について定常条件式を立てて、夫々の初期生成速度の比を求めた結果、最適温度(約 130°C)より低温側で Turkevich 等の観測をよく説明出来る事を示すと共に、水素の初期生成速度が低温側で  $H_2 > HD$ 、高温側で  $H_2 < HD$  なるべき事、及び高温側でエタン  $d_n$  の生成速度が、初期に  $d_2$  を最大として  $n > 2$  で順に小さくなるべき事を予測した。尚 Keii の解析に現われる各吸着中間体の濃度  $y^{D(a)}$  に関する定常条件式、例えば吸着チエル基  $-d_0 (C_2D_0(a))$  と書く)に関する式

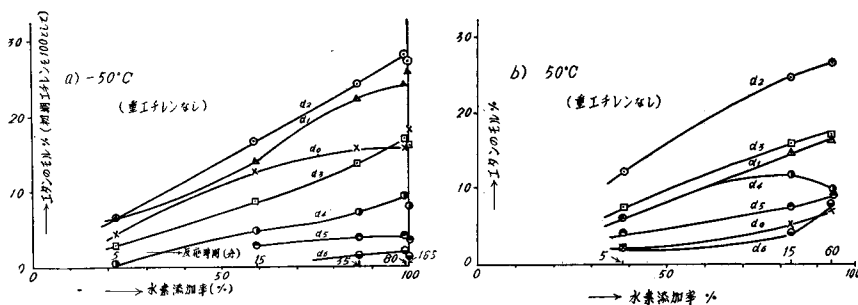
$$\{\bar{v}(II) + \bar{v}(III)\} y^{C_2D_0(a)} = \bar{v}(II) y^{C_2D_0(a)} y^{D(a)} + \bar{v}(III) \{1/6 y^{C_2HD_0} + y^{C_2D_0}\} \quad (4)$$

は H と D が全く同様にふるまう事を前提としているが、この前提をはずす事によつてより定量的な解析をすると共に、水素の同位元素効果を探ることが出来よう。その場合の各定常条件式がどの様な形になるかは目下検討中である。

又 Wagner 等<sup>6)</sup>が Ni-硅藻土 6:4 の触媒で行つた実験結果では、第 11 図に示す様に、Turkevich 等が Ni 線触媒で見出した、反応初期におけるエタン  $d_0$  の優先的生成はみとめられない。更に反応全体を通して重エチレンが出来ず、又水素についても、水素添加反応の終点でも H が 0.45% (-50°C)、5.2% (50°C) と平衡反応が殆んど起きていない点は、Ni 触媒の場合と甚だ違つている。この事を見ても、Ni-硅藻土触媒の反応結果にもとずいで出された Wagner 等の機作を Ni 触媒上の機作と同様に扱うのは問題がある。Wagner 等は D が触媒表面上の各吸着炭化水素分子間に再分配されるとして、一分子に  $N$  箇の水素原子をもつパラフィンが生成する確率が

$$D_n = \frac{N!}{n!(N-n)!} x^n (1-x)^{N-n} \quad (0 \leq n \leq N, \text{ 且 } x \text{ は表面上の D の原率}) \quad (5)$$

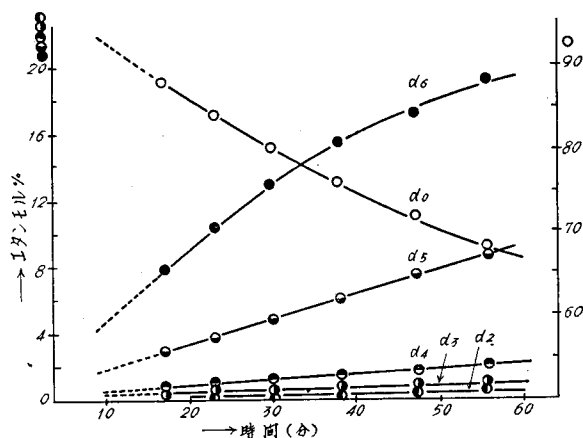
に比例するとし、例えばブタン(後述)について 10.5 モル % の  $d_2$  と残り平均  $d_{2.15}$  ブタンの混合物の間で D が再分配されると仮定して、D の分布を算出している。しかし、再配分以前におけるこの様なブタン  $d_n$  のわりふりは、全く任意であり又この様な計算をしてもエチレン(50°C)の分布(原著<sup>6b)</sup> Fig. 7)の如く実測と全然合わない場合が多い。更に彼等は考へうる素反応として



第 11 図 Ni-硅藻土上、-50°C (a), 50°C (b),  $C_2H_4 + D_2$  の反応生成物; —Wilson et al.<sup>6b)</sup>

11種もあげているにも拘らず、水素の平衡反応がオレフィン共存で阻害される事を理由に表面上にHなしとし、珉藻土触媒に当然考慮すべきオレフィンの解離吸着を考慮外においているのは不可解である。

**エタンとD<sub>2</sub>の交換反応:** 次に Anderson 及び Kemball<sup>24)</sup> が多くの金属蒸着膜で行ったエタンとD<sub>2</sub>(1:8)間の交換反応の結果を第12図及び第6表に示す。反応はエタンd<sub>0</sub>濃度、或はエタン中のD濃度何れで測つても(6)、(7)式の様1次反応である。



第12圖 Rh上、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>+D<sub>2</sub>(1:8)の反応生成物  
エタンd<sub>1</sub>はtrace; —Anderson and Kemball<sup>24)</sup>

第6表 エタンとD<sub>2</sub>の反応: Anderson and Kemball<sup>24)</sup>

触 媒	反応温度 (°C)	活性化熱 (Kcal)	エントロピー因子 (log <sub>10</sub> At)	M <sup>*)</sup> = $\frac{k_1}{k}$
W	-80~-29	8.2	23.7(20.2)	1.30
Mo	-50~0	7.0	21.5	1.16
Ta	-44~0	7.8		1.15
Ni	0~75	6.5~2§)		1.30
Ni (orient)	0~75	6.5~2§)		1.05
Ni	162~195	18.0	23.8(20.8)	3.1
Zn	158~192	15.4	23.5	2.3
Cr	149~215	13.9	23.4	2.5
V	102~160	20.7	26.8	2.6
Pt	134~192	12.5	22.3(19.5)	3.5
Pd	145~207	21.4	25.8(22.9)	4.8
Rh	0~77	11.7	24.0(21.0)	5.0
Co, Fe	300°C 以上で分解反応起る			
Mn, Ag	400°C に到るまで不活性			

†) A mole/mg ( ) 内は mole/cm<sup>2</sup>

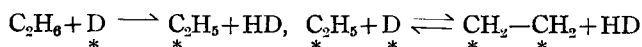
\*) M はエタン1分子当り、単位時間にエタンに入るDの数

§) 0~25°Cで6.5, 50~75°Cで2 Kcal

$$-\log_{10}(P-P_{\infty}) = \frac{kt}{2.303(100-P_{\infty})} + C \quad (6)$$

$$-\log_{10}(\phi_{\infty}-\phi) = \frac{k_{\phi}t}{2.303\phi_{\infty}} + C_{\phi} \quad (7)$$

ここで  $\phi = \sum_{n=1}^6 nx_n$ ,  $P$ ,  $x_n$  は夫々エタン  $d_0$ ,  $d_n$  のモル%である。  $k$  と  $k_{\phi}$  から求めた活性化熱は一致する。第6表の  $M$  の値によつて触媒を夫々 Mo, Cr, Rh で代表される3つの組に分け、Moの組には



を、Rhの組には会合機作、 $C_2H_6 \rightleftharpoons C_2H_4 + H(D) \rightleftharpoons C_2H_5-CH_2 + 2H(D)$  を対応させている。又之等の機作に関係なく、一般的に吸着エチル基が、吸着エチレンを経て水素交換する機会と、脱離して気相に出る機会との比を  $\tau$  とし、各重エタンの出来る確率を

$$b_1 = 1/\tau + 1, \quad b_2 = 3\tau/(\tau+1)(2\tau+3),$$

$$b_N = \frac{(7-N)\tau}{(6-N)\tau+6} b_{N-1} \quad (N=3\sim6) \quad (8)$$

と求める。これは吸着エチル又はエチレンは必ず  $H^*$  でなく  $D^*$  をひろうとする仮定を含む。実測

第 7 表

触 媒	$\tau_1$	$\tau_2$	触 媒	$\tau_1$	$\tau_2$
W	0.20 (93.5)	4.0 (6.5)	Ni (高温側)	0.50 (48.6)	16.0 (51.4)
Mo	0.25 (100)	—	Ni (低温側)	0.115 (96)	30 (4)
Ta	0.25 (100)	—	Ni (orient)	0.115 (100)	—
Zr	0.36 (70.3)	13.5 (29.7)	Pt	2.0 (54.0)	20.0 (46.0)
Cr	0.48 (64.7)	13.2 (35.3)	Pd	—	18.0 (100)
V	0.45 (61.9)	14.0 (38.1)	Rh	—	28.0 (100)

の重エタン分布に合う様に  $\tau$  をきめた結果第7表を得た。表中の  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  は単一の確率計算では実測と合わないの、2様の分布が重り合っているとした時の  $\tau$  値であり、( ) 内の数値は夫々の確率分布の重さを示すものである。体心立方格子の W, Mo, Ta, Cr, Zr, V は  $\tau < 0.5$ , 面心立方の Rh, Pd, Pt は  $\tau > 18$  に大別される。Ni は低温側では明かに  $\tau > 0.5$  に属するが、高温側で中途半端なので、それ自体で一つの組を作るとした方が良いと云っている。  $\tau$  が、素反応 I<sub>b</sub> 及び II から成る経路の定常交換反応速度と、III の全反応速度の比である事に注意して、Ni が低温側で  $\tau < 0.5$  の組に高温側で  $\tau > 18$  の性質を帯びる事を始めとする第6表の諸事実と、エチレンの水素添加反応に関する堀内の会合機作との関係をしらべる事は興味がある。詳しくは目下検討中であるが、得らるべき結論は、第9図の結論と矛盾せず且つ第6表の低温域の値から求まる 0°C の触媒活性度が、

	W	Mo	Ta	Rh	の如く、エチレンの水素添加反応で最低の活性度を示した W や Ta
$\log_{10}k$	8.8	5.7	4.7	0	が、今の場合に高い活性を示す事をも、同時に説明出来るものでな

ければならない。なおメタン、エタンと  $D_2$  の反応では Rh のみが、重水素化度の大きい生成物程多いと云う、他の金属に見られない特異な現象を示している(第 12, 19 図参照) 点も興味ふかい。

#### §4. プロピレン、ブテンと $D_2$ との反応

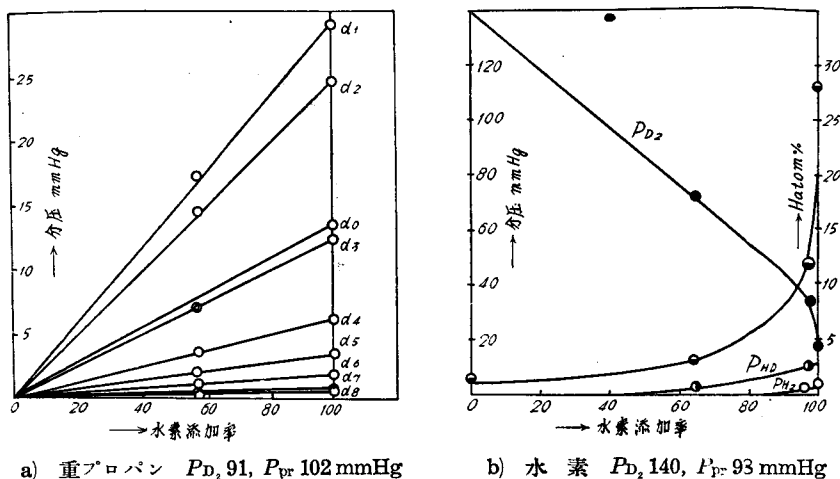
Toyama<sup>62)</sup>によれば、プロピレンの水素添加反応速度は、Ni 線上、100°C、各分圧 50~90 mmHg で  $v = \frac{k_1[H_2][Pr]}{1+k_2[Pr]}$  で表わされ、活性化熱は 25~160°C でエチレンの場合より 4 Kcal 小さく、且つ最適温度が 110°C であつた。Twigg<sup>63)</sup>は 600°C で酸化、300°C で還元した Ni 線上でエチレン、プロピレン、ブテンの重水素化を行い第 8 表の結果を得た。活性化熱は 55~120°C の観測から求める。Ueq の B 列と観測値との一致は、オレフィンすべての水素原子が交換しうる事を示す。更にオレフィンの分子量が大きい程、活性化熱が下る事の説明として、オレフィンの吸着率が立体障害の為減つて、物理吸着した  $D_2$  が吸着層に入りやすくなる為であると云い、水素平衡と水素添加両反応が略同速度であるにも拘らず、活性化熱が 7~9 Kcal も違うのは驚くべき事であると云う。この驚くべき事が、示標反応を水素添加の定常反応に随伴するものと見ない誤りから出た判断である事は、エチレンの処で述べた通りである。

第 8 表 オレフィン+ $D_2$  1:1, Ni 線触媒<sup>63)</sup>

オレフィン	Ueq (97°C)			活生化熱 (Kcal/mole)		
	obs	calc. A	calc. B	交換 $E_x$	添加 $E_H$	$E_x - E_H$
エチレン	32.4	33.3	33.3	17.2±0.5	8.2±0.5	9.0±0.2
プロピレン	25	40	25	13.7	6.0	8.0
ブテン-2	18	50	20	10.0	3.3	7.0
イソブテン	13	50	20	10.0	3.3	7.0
トリメチル エチレン	14	66.7	16.7			

Ueq: 交換平衡における気相水素中の D%, calc. A と B は夫々二重結合の H のみ或はすべての H が交換しうるとして算出したもの。

又最近 Bond 等<sup>25), 64), 65)</sup>は Pt-軽石触媒による重水素添加反応をしらべている。Ni を使わずこの触媒をえらんだのはオレフィンによる触媒の被毒をさける為である。水素添加反応速度は -10~130°C で  $v = k[D_2]^{0.5}[Pr]^{-0.5}$ , 活性化熱は 6.3 Kcal である。質量分析結果の一例を第 13 図に示す<sup>25)</sup>。データの大半が反応終期の試料に関するもので、速度論的解析の対象になり難い。実験結果を要約すれば、a) 重プロピレンは 18°C 以上で出来る、b) 重プロパンの組成は、 $D_2$  過剰の時  $d_2$  が最大で、 $P_{D_2}$  ますにつれ  $d_0$  がへり  $d_2$  がふえ  $d_{4-8}$  はあまり変らない、プロピレン過剰の時  $P_{Pr}$  ますと極大が  $d_2$  から  $d_0$  に移る、c)  $H_2 + D_2$ ,  $H_2 + HD + D_2$  による添加生成物の組成は同一、且つ水素平衡反応はプロピレン共存で阻害される、d) 反応温度が高い程プロパン中の D がふえ、 $n$  の平均値は 2, 極大は  $d_{1-2}$ , e) プロピレン  $d_0$  と  $d_6$  間の交換反応は水素の共存下でのみ起る、f) 10 mmHg のプロピレン ( $d_0$  51.5,  $d_6$  41.5,  $d_8$  7% の混合物) と過剰の D とから出来る



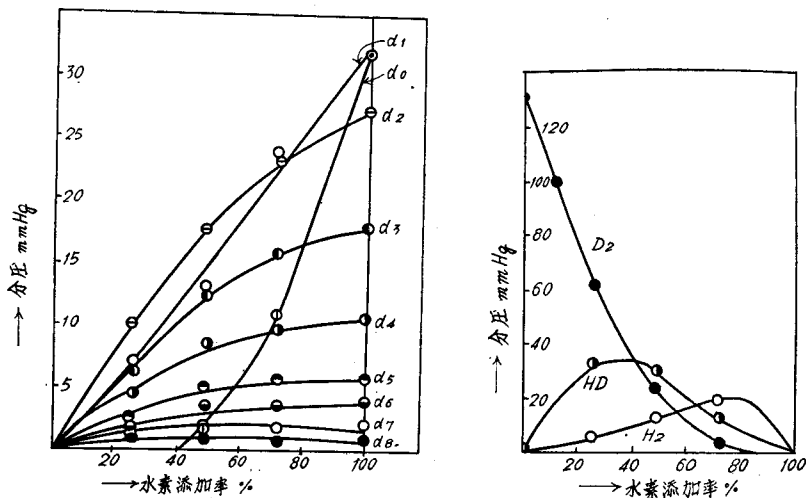
第13圖 プロピレンとD<sub>2</sub>の反応 (Pt-軽石, 18°C)  
—Bond and Turkevich<sup>25)</sup>

プロパン中に  $d_5$ ,  $d_6$  が無いが D<sub>2</sub> 不足の時はすべての重プロピレン, プロパンが出来る。e) の事実は, Pt-軽石が, Ni-硅藻土とちがい, むしろ単体金属触媒に似た性質をもっている事を示す。Bond 等は添加, 交換両反応共に会合吸着したプロピレン, D 及び half-hydrogenated state が中間体になつているとし, 且つ f) の事実から Wagner 等の機作を重視している。Keii<sup>65)</sup> はエチレンの場合と同様の手続きにより会合機作の立場から第13 a 図の初期速度比を説明している。

次に Pt-軽石触媒上のチクロプロパンと D<sub>2</sub> (過剰) との反応では<sup>64), 66)</sup>, 0°C, 18°C における水素添加反応速度は  $v = k[D_2]^m[C_3H_6]^l$  であるが, その成立範囲は初期の  $[D_2]/[C_3H_6]$  が 1 からはなれる程狭くなる。202°C, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 54 mmHg では,  $P_{D_2} = 27 \sim 150$  mmHg で  $v = k[D_2]^{0.39}[C_3H_6]^l$ , それ以上の  $P_{D_2}$  では再び  $[D_2]$  に無関係になる。活性化熱は  $-18 \sim 52^\circ\text{C}$  で  $8.0 \pm 1.0$  Kcal, 18°C, 等モル混合の時の分析結果を第14 図 a, b に示す。反応を通じて重チクロプロパン或は重プロピレンは生成しない。b 図は反応を通じて水素平衡反応が平衡にある事を示し, 0°C における水素 ( $H_2/D_2 = 4/5$ ) 52 mmHg の平衡反応は, 反応開始後 30 秒で平衡の 84% に,  $H_2/D_2 = 5/6$  の水素 41 mmHg に 32 mmHg の C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> を加えた時は, 30 秒後平衡の 63% に達する事からも, 水素平衡反応に対するチクロプロパンの阻害作用の小さい事がわかる。水素添加反応の温度効果等を第9 表に, プロパンと D<sub>2</sub> との交換反応の結果を第10 表に掲げる。

プロピレンの場合と甚だ違う事は, 低温域における重プロパンの分布が  $d_2$  と  $d_4$  とに 2 つの極大がある事 (プロピレンでは  $d_2$ ), D<sub>2</sub> 過剰の時に  $P_{D_2}$  大きい程  $d_1$  が減る事, 及び高温程  $d_1$ ,  $d_3$  が急増する事である。之等はすべて, チクロプロパンが 2 重結合をもたず, その化学吸着が恐らく解離型である事に帰せられると考える。

プロパンと D<sub>2</sub> との交換反応については, この他に Morikawa 等<sup>67)</sup>, Farkas<sup>68)</sup>, Kauder



a) 重プロパン  $P_{PP} 144, P_{D_1} 132 \text{ mmHg}$       b) 水素

第14圖 チクロプロパンと  $D_2$  の反応 (Pt-軽石,  $18^\circ\text{C}$ )  
—Bond and Turkevich<sup>(64)</sup>

第9表 チクロプロパンの重水添加反応: Pt-軽石触媒

温度 ( $^\circ\text{C}$ )	-18.0	0.0	25.0	52.0	90.0	146.0	200.0	活性化熱 Kcal	
分圧 mmHg $\begin{cases} C_3H_6 \\ D_2 \end{cases}$	3.8 196.2	5.4 280.4	4.8 255.7	5.4 278.0	4.3 257.2	4.1 203.4	5.0 224.0		
反応率 %	72.0	100.0	90.0	22.0	88.0	95.0	93.0		
プロパン %									
$d_8$	3.1	6.2	8.6	10.5	14.5	27.8	32.5	10.6	
$d_7$	3.4	6.3	8.4	9.6	13.1	20.8	25.4	10.1	
$d_6$	6.5	8.3	8.7	10.2	10.0	7.0	25.5	6.3	
$d_5$	9.5	11.8	12.0	12.7	12.6	10.0	17.1	7.4	
$d_4$	25.6	23.8	22.1	23.3	19.7	15.5	13.1	7.4	
$d_3$	19.6	17.9	20.8	15.5	14.8	9.3	8.0	6.9	
$d_2$	26.6	21.8	16.2	15.4	13.3	7.8	6.7	6.6	
$d_1$	5.8	3.9	3.2	2.4	2.0	1.8	1.8		
水素中の H (atom %)	1.7	2.6	3.3	1.1	2.6	5.3	6.7		

第10表 プロパンと  $D_2$  の交換反応: Pt-軽石触媒

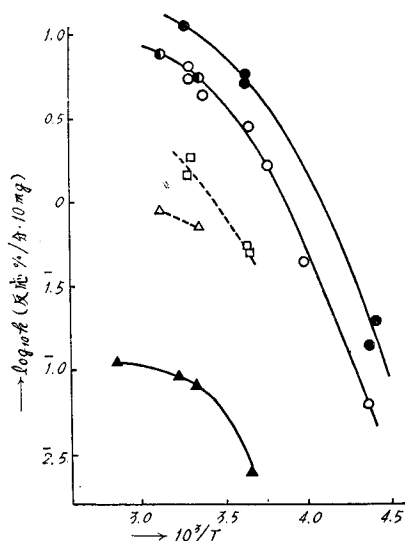
$C_3H_8$ (mm)	$D_2$ (mm)	反応率 (%)	時間 (分)	$d_8$	$d_7$	$d_6$	$d_5$	$d_4$	$d_3$	$d_2$	$d_1$
24.0	76.0	31.0	10.0	1.6	7.1	15.3	19.5	17.9	14.3	12.3	11.7
9.0	120.0	84.0	90.0	3.1	9.4	15.3	18.1	17.8	14.6	10.9	10.9

第11表 プロパン  $d_0+D_2$  の圧変化:  $-\frac{d[d_0]}{dt}=k[d_0]^a[D_2]^b$   
 $P_{C_3H_8}=5.8, P_{D_2}=11.6 \text{ mmHg}$

触 媒	反応温度 (°C)	a	b	測 定 者
W	-75	-0.4	-0.4	Kemball <sup>70)</sup>
Rh	-24	0.5	-0.8	
Ni	-25	1.0	-0.6	
Ni-硅 藻 土	65~110	0.62	-0.76	Morikawa et al <sup>67)</sup>

第12表 重水素交換反応の活性化熱とエントロピー因子: Kemball<sup>70)</sup>

パラフィン	触 媒	反応温度 (°C)	活性化熱 (Kcal/mole)	エントロピー因子 $\log_{10}A$ 分子/sec·cm <sup>2</sup>
プロパン	W	-82~-24	9.0	21.8
	Rh	-25~-16	13.3	25.0
	Ni	-47~0	10.4	21.7
i-ブタン	W	-82~-27	7.9	20.1
	Ni	-47~0	9.0	20.5



第15図 Ni 薄膜上の重水素交換  
 反応の温度効果

▲: エタン, ○: プロパンの secondary H atom (● は  $D_2/C_3H_8=8$ ), △: プロパンの primary H atom, ●: イソブタンの tertiary H atom, □: イソブタンの primary H atom. —Kemball<sup>70)</sup>

第13表 プロパン  $d_0$  30% における  $d_n$  分布

触 媒	W	Ni	Rh
反応温度 (°C)	-46.5	29.2	16.1
プロパン $d_1$	32.1	40.5	4.1
$d_2$	20.7	22.3	5.1
$d_3$	10.3	5.1	4.8
$d_4$	4.1	0.8	4.7
$d_5$	1.6	0.2	4.6
$d_6$	0.7	0.06	11.1
$d_7$	0.4	—	19.3
$d_8$	0.1	—	16.3
$M_P$	1.24~2.0		5.2~5.6
$M_B$	1.20~2.0		~5.8

及び Taylor<sup>60)</sup>, Kembal<sup>70)</sup> 及び Thompson 等<sup>27), 71)</sup> の研究がある。Morikawa 等は Ni-硅藻土触媒 (21~81°C) を使い, Farkas は Pt-軽石上 26~126°C で活性化熱が 26~11 Kcal の間で変化する事を見出し, Kauder 及び Taylor は白金黒付け -Pt 上で 1-C の水素よりも 2-C の水素がより交換しやすい事を見出した。Thomson 等の実験はコバルト-トリア触媒で, 183°C における主生成物はプロパン  $d_3$  及び少量の  $d_7$  である。Kembal は W, Rh, Ni 各蒸着膜によるプロパン イソ, ブタンと  $D_2$  との反応をしらべ, 軽プロパン減少速度に対する圧効果として第 11 表, 活性化熱として第 12 表を得た。又 Ni 触媒の活性度の温度効果を第 15 図に示す。Ni の低温で生ずる  $d_1$  の大部分がプロパンでは -2- $d_1$ , イソブタンでは  $(CH_3)_3CD$  である。

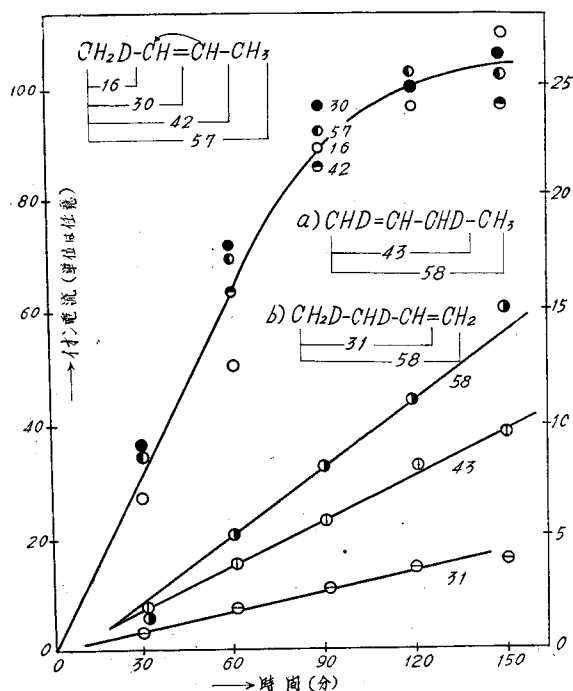
又 Rh による重プロパン, 重 *i*-ブタンの分布は第 13 表に示す如く, W, Ni とは大いに異なっている。表の  $M_P, M_B$  は第 6 表同様夫々プロパン, *i*-ブタン 1 分子当りに入る D の数である。 $M_P$  の値から原著者はプロパンの吸着状態として, W, Ni には  $CH_2-CH_2-CH_3$  を, Rh には  $CH_2-CH_2-CH_2$  を考えている。

ブテンでは水素添加, 交換反応の他に二重結合移動による異性化及びシス-トランス異性化反応が起りうる。プロピレンでも 1-C を  $^{13}C$  にすれば二重結合異性化反応を追求出来る筈である。解離機作で不可能なブテンの二重結合移動が, 会合機作では起りうると云う Horiuti 等の予想は Twigg<sup>50)</sup> その他の実験で確められた。即ちブテン 1  $\rightarrow$  ブテン 2 の反応は水素の共存下でのみ起る<sup>63), 47), 5b)</sup>。Ni 線触媒によるブテン 1 の水素添加, 二重結合異性化及び交換反応の各速度の圧変化は, 等しく<sup>5b)</sup>

$$v = k [H_2]^{0.5} [Bu]^{0.5} : 60^\circ C; \text{Twigg}^{50)}$$

$$= k [H_2]^0 [Bu]^1 : (60 \sim 135^\circ C, H_2 \text{ 充分過剰}) \text{ Taylor 及び Dibeler}^{5b)}$$

である。この反応に伴う諸反応の活性化熱を第 14 表に示す。交換で  $d_3$  以上の重ブテンは出来ない。Twigg によれば 76°C における水素平衡反応速度はブテンの二重結合異性化の約 1/6 で, 圧効果は  $v_B = k [H_2]^{0.5} [Bu]^{0.5} (60^\circ C)$  であるが, Taylor 等の実験では両者同速度であり, 確定していない。彼等は質量分析中 C-C 結合の破壊に水素による同位元素効果なしとして  $CH_2D^+$ ,  $C_2H_4D^+$ ,  $C_2H_3D^+$ ,  $C_4H_7D^+$  各イオンの



第 16 圖 Ni 上, cis-2-Butene と  $D_2$  の反応: 質量スペクトルの時間変化 -Taylor and Dibeler<sup>5b)</sup>

第14表 プテンと水素の反応の活性化熱<sup>8b)</sup>

	ブテン-1	シス-2-ブテン	トランス-2-ブテン
水素添加 (H <sub>2</sub> )	$k=1.84$ $2.0 \pm 0.3$ (2.5)	$k=1.52$ $3.5 \pm 0.7$	$k=1.41$ $3.5 \pm 0.7$
二重結合の異性化 (H <sub>2</sub> ) (D <sub>2</sub> )	$k=3.72$ $5.0 \pm 0.5$ $k=0.88$ $7.8 \pm 0.8$ (5.9)		
交換 (D <sub>2</sub> )	$k=0.78$ (100°C) $7.1 \pm 0.7$ (9.0)	$k=1.21$ $8.0 \pm 1.0$	$k=1.10$ $8.0 \pm 1.0$
シス-トランス異性化 (H <sub>2</sub> , D <sub>2</sub> )		$k=7$ $5.3 \pm 1.0$	$k=6$ $4.8 \pm 1.0$

( ) は Twigg<sup>8b)</sup> の測定値,  $k$  は 120°C の速度恒数 (hr<sup>-1</sup>)

第15表 cis-2-Butene + D<sub>2</sub> (1 ミリモル<sup>\*\*</sup>) + 9 ミリモル)

反応温度 (°C)	反応時間 (分)	ブテン (%)		ブタン (%)											
		d <sub>0</sub>	d <sub>1</sub>	d <sub>0</sub>	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>	d <sub>7</sub>	d <sub>8</sub>	d <sub>9</sub>	d <sub>10</sub>	
-78	50	3.1	0.0	7.1	20.2	35.5	21.3	8.7	2.7	0.6	0.3	0.1	0.1	0.1	
-48	5	91	0.7	1.0	1.8	2.9	1.4	0.8							
	15	65	1.6	3.5	7.1	10.8	5.5	3.2	1.3	0.5					
	35	38	2.2	6.0	12	20	12	6.0	2.2	1.0	0.8				
	75	11.5	1.4	7.3	18	29	18	9	3.0	1.5	0.5				
0	10	63	1.6	4.0	6.3	8.6	7.0	4.9	2.6	1.4	0.5				
	60§)	1.8	0.2	5	17	25	22	15	9	5	2	1			
50	5	45.5	0.4	3.2	6.3	11	11	8.3	5.9	4.4	3.2	1.2			
	50*)	3.9	0.07	2	9	21	21	19	14	9	5	2	1		

†) 反応を通じて水素は 2.05% H, ブタンに換算すれば 24% D となるが分析結果は 23.2% D.

§) 水素中 4.9% H, ブタンで 29.8% D, obs. 29.0% D.

\*) 10.2% H, 40.4% 〃 36% 〃

\*\*\*) 1 ミリモルは 200°K で, 約 4.2 mmHg.

第16表 イソブチレン + D<sub>2</sub> (1 ミリモル + 9 ミリモル)

反応温度 (°C)	反応時間 (分)	ブテン d <sub>0</sub>	ブタン						
			d <sub>0</sub>	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub> ...	
-46	20	18	...	...	70	7	1.3	trace	
-78	20	~0	...	...	97	2.4	0.5	trace	

$m/e=16, 30, 42, 57$  等各ピークへの寄与を統計的に求め, それに注目するイオンと親イオンの感度比を乗じて, 反応に伴う各イオン強度の時間的変化をしらべ, 第16図を得た. イオン

16, 30, 42, 57 の点が一一致する事は、最初に出来るブテン  $d_1$  が図の a) である事を意味し、又 D 交換と二重結合移動とが同時に起る機作 (hydrogen-switch mechanism) をとる可能性があると考えた。この機作は会合機作で段階 III を律速的とするのと同義である。この会合機作を主張する事は、第 12 表で  $k$  が交換で 0.8, 水素添加 ( $H_2$ ) で 1.84 と後者の速度の方が大きい事と一見矛盾するかに見えるが、二重結合異性化において  $H_2$  による速度が  $D_2$  の 4 ( $60^\circ C$ )~2.5 ( $130^\circ C$ ) 倍であり、又原著者に従つて反応時間 150 分におけるピーク 60 がすべて水素添加反応に起因するものとすれば、交換速度が D 添加に比し 25 倍、水素添加反応そのものでは H が D の 85 倍 (一恐らく過大評価であらうと原著者も云っている) 早い事を考慮すれば、D 添加速度は表の  $k=1.84$  よりは遙かに小さい値を持つべく、矛盾はないと考える。

最後に Wilson 等<sup>6b)</sup> が Ni-硅藻土 (6:4) 触媒上で行つたイソブチレン、シス-2-ブテンと  $D_2$  との反応結果を第 15 表、第 16 表に掲げておく。

### § 5. その他の重水素添加並びに交換反應

#### i) アセチレン

アセチレンの接触水素添加反応は、エチレン同様 Sabatier<sup>72)</sup> 以後多数の研究があるが、エチレン、エタンを生ずる単純な添加反応に加えて、重合反応を伴ない、 $C_3$  以上の各種の飽和、不飽和炭化水素を生ずるから、オレフィンの水素添加反応に比べて遙かに複雑である。例えば Sheridan<sup>75)</sup> によれば、Ni 触媒による  $C_2$  (エチレン、エタン) の生成量は  $0^\circ C$  で 65%,  $126^\circ C$  で 31%, 又  $200\sim 250^\circ C$  における反応生成物は、 $C_4$  25,  $C_5$  2 ( $n$ -ペンタン, 2-メチルブタン),  $C_6$  25 ( $n$ -ヘキサン, 3-メチルペンタン),  $C_7$  2 (3-メチルヘキサン),  $C_8$  5,  $C_{9-11}$  7,  $C_{15-30}$  17,  $C_{31}$  以上 17% で、上記の鎖状炭化水素の他にチクロヘキサン、チクロヘキセン、及びそのメチル誘導体、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、イソプロピルベンゼン等を含んでいる。又単体金属触媒での著しい被毒現象を抑える為、通常軽石や硅藻土等のシリカアルミナ系の担体を用いられ、そのために更に重合反応が促進される傾向が強い。従つてアセチレ

第 17 表 アセチレンの接触水素添加反応

触 媒	反応温度 ( $^\circ C$ )	圧 (mmHg)	速 度 式	活性化熱 (Kcal)	測 定 者
Ni-軽石 1:5, 10	20~170	数100	Ac 過剰 $k[H_2][Ac]^0$	126 $^\circ C$ で $E_I=10.9, E_{II}=12.7$	Sheridan <sup>75)</sup>
			$H_2$ " $k[H_2]^0[Ac]^0$		
			$k[H_2]^0[Ac]^{-0.5}$		de Pauwe and Jungers <sup>74)</sup>
Pt-軽石	73		$k[H_2]^{1.2}[Ac]^0$	$E_I=12$	Sheridan <sup>77)</sup>
			Ac 過剰 $k[H_2]^{1.2}[Ac]^{-0.7}$	$E_{II}=13\sim 14$	
Pd-軽石 1:10, 40	49	50~400	$k[H_2]^0[Ac]^{-0.4\sim -0.7}$	$E_I=E_{II}=12$	Sheridan <sup>78)</sup>
HCl で洗滌した軽石のみでは不活性					Cremer et al. <sup>79)</sup>

ンの水素添加反応の動力学は、 $C_2$ の生成速度(I)と $C_3$ 以上のそれ(II)とに分けて解析するのが通例である。アセチレン減少速度の圧変化を第17表に示す。 $C_2$ の収量は0~120°CでPt, Pd-軽石は80%以上, Ni-軽石は60%以下, 又エチレンとエタンの生成速度比はPd(24°C)で10, Ni(80°C)で5, PtはNiより小さい。管<sup>10)</sup>はSe被膜をつけたNi触媒によつて, 生成ガスの約80%がエチレンとなる事を見出している。

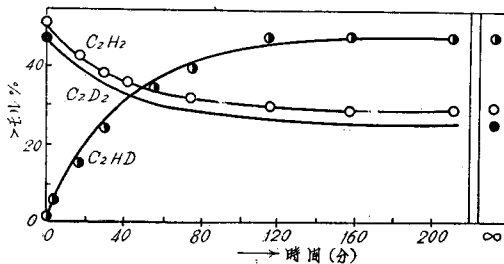
第18表 Ni-硅藻土触媒によるアセチレンの水素添加, 交換反応

系	触媒	反応条件	結果	
$C_2D+H_2$	10/10 mmHg	硅藻土	室温 30分	交換も水素添加もなし
$C_2H_2+D_2$	5/1 "	Ni-硅藻土	室温	$C_2HD$ : 初期0.4%後に1% エチレン: 初期の80%が $d_0, d_1$
$C_2H_2+D_2$	44/29 "	"	-80°C, 20時間	エチレン: シス $d_2$ 50, トランス $d_2$ 20, $d_1$ 15, $d_3$ 10%
$C_2H_2+H_2+D_2$	45/15/15 "	"	" 22.5 "	エチレン: シス $d_2$ 10, フランス $d_2$ 15, $d_1$ 25, $d_3$ 35%
$C_2H_2+C_2D_2$	10/10 "	"	室温	$C_2HD$ 13%
"	5/5 "	"	-80°C 5.5時間	" 13%

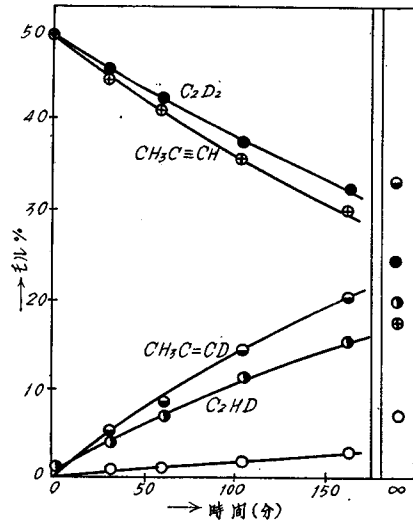
Douglas 及び Rabinovitch<sup>12)</sup>によればNi-硅藻土上, -80°Cで $H_2+D_2$ 及びその平衡組成混合物とアセチレンの反応からは同一組成のエチレンが得られる。彼等の実験結果を第18表に示す。Bond等<sup>21)</sup>は赤外線スペクトルによりNi触媒上のアセチレン $d_0$ と $d_2$ 間の交換を更に詳しくし

$$d[d_1]/dt = k(3.2[d_0][d_2]-[d_1]^2) = k'P^{0.65}$$

(ここに3.2はこの反応の実測の平衡恒数の平均値,



a)  $C_2H_2$ と $C_2D_2$ の反応 (Pt-軽石, 60°C)  
—Bond et al.<sup>21)</sup>



b)  $CH_3C\equiv CH$ と $C_2D_2$ の反応  
(Pt-軽石, 62°C)

$P$  は全圧) を, 活性化熱として 10.7 Kcal を得た。又  $C_2D_2$  はエチレン, アレンとは交換しないが, メチルアセチレンとは 1 箇の D を交換する ( $v \propto kP^{0.47}$ , 活性化熱 12.3 Kcal)。分析結果を第 17 図 a, b に示す。反応速度が吸着率に比例すると云う Schwab 流の解析により,  $d_0$  と  $d_2$  の反応で一方のアセチレン分子は気相にあるモデルを提出している。

アセチレンは吸着して  $HC=CH$  となり, 吸着ビニル基  $HC=CH_2$  を経てエチレンに一部が異性化して  $-HC-CH_2$  となつて重合反応を起すとするのが, 反応機作について一致した考え方である。パラ, オルト水素変換反応に対するアセチレン阻害作用はエチレンよりも大きい<sup>81)</sup>。アセチレン誘導体の水素添加反応その他については Bond の綜報<sup>88)</sup> を参照されたい。

## ii) アンモニア, メタン, その他の飽和有機化合物の重水素交換反応に関する Kemball 等の研究

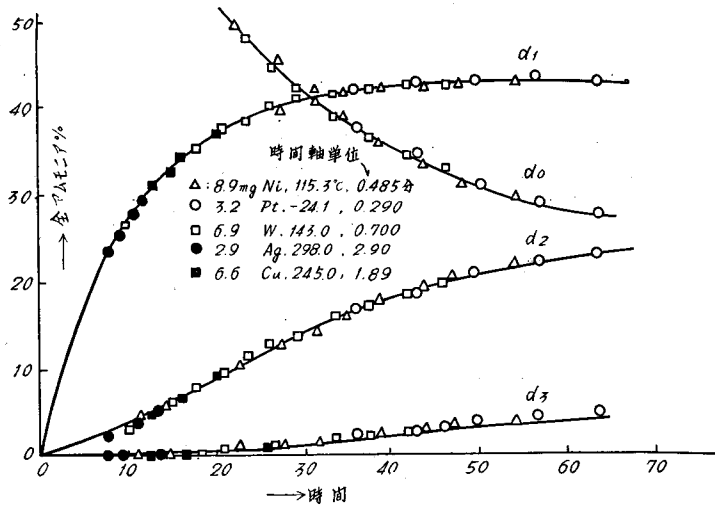
1951 年以来 Kemball 等は, Ni その他多数の金属蒸着膜を触媒として, 質量分析計により, アンモニア<sup>22)</sup>, メタン<sup>23)</sup>, エタン<sup>24)</sup>, プロパン及びイソブタン<sup>72)</sup>, ネオペンタン<sup>82)</sup>, ベンゼン, チクロプロパン, チクロペンパン及びチクロヘキサン<sup>85)</sup>, 更にアルコール類<sup>26)</sup>並びにアミン類<sup>84)</sup>の重水素交換反応をしらべている。重水素交換をしそうなものは手当り次第と云つた感がなくもない。彼等の意図は, 水素化合物の化学構造と水素の反応性或は触媒活性との間の法則性を見出す点にある。エタン, プロパン, イソブタンについては既にふれた。彼等がどの反応にも共通して採用している解析方法は次の様なものである。即ち, アンモニアと  $D_2$  との反応を例にとれば, 反応にあづかる水素原子の移動に関して H と D は同様にふるまい, 且つアンモニアに D が入る確率  $Q$  が気相水素の D 原子率に等しいとして, 各アンモニア  $d_{0-3}$  のモル % 夫々  $w, x, y, z$  につき次の微分方程式を立てる。

$$\left. \begin{aligned} -\frac{dw}{dt} &= k_{\phi} \left[ wQ - \frac{1}{3}x(1-Q) \right] \\ \frac{dx}{dt} &= k_{\phi} \left[ \left( w - \frac{2}{3}x \right) Q - \left( \frac{1}{3}x - \frac{2}{3}y \right) (1-Q) \right] \\ \frac{dy}{dt} &= k_{\phi} \left[ \left( \frac{2}{3}x - \frac{1}{3}y \right) Q - \left( \frac{2}{3}y - z \right) (1-Q) \right] \\ \frac{dz}{dt} &= k_{\phi} \left[ \frac{1}{3}yQ - z(1-Q) \right] \\ Q &= 1 - \frac{x+2y+3z}{200} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

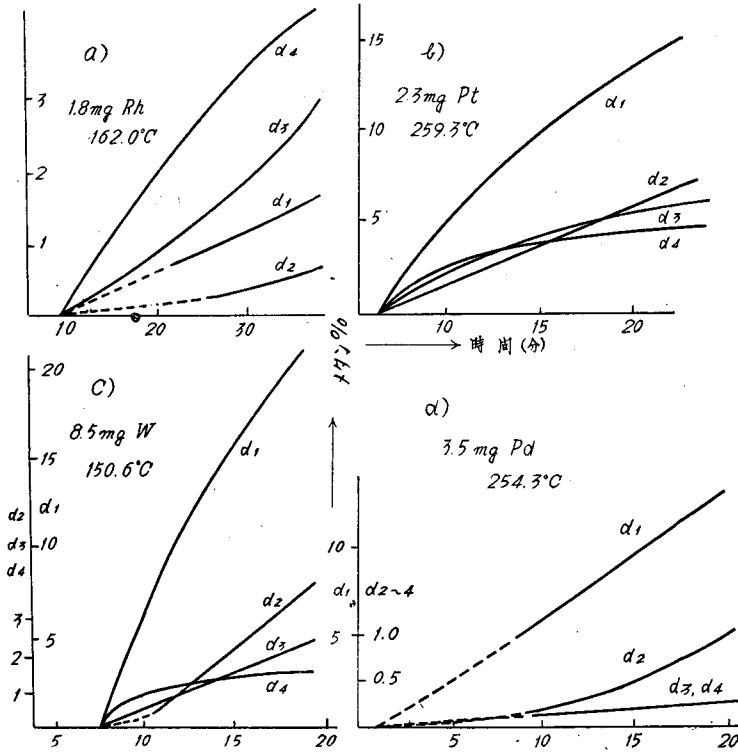
ここで  $\phi = x+2y+3z$  とおいて上式から

$$\frac{d\phi}{dt} = k_{\phi} \left( 100 - \frac{5}{6}\phi \right)$$

を得, これを積分して (7) 式を得る。アンモニアの場合は  $\phi_{\infty} = 120$  である。一方  $d_0$  の減少速度は (6) 式で表わされ, 両式が反応初期で成立つことを確かめた上で,  $M = \frac{k_{\phi}}{k}$  により反応初期



第18圖 アムモニアとD<sub>2</sub>の反応; —Kemball<sup>(23b)</sup>



第19圖 メタンとD<sub>2</sub>の反応; P<sub>CH<sub>4</sub></sub> = P<sub>D<sub>2</sub></sub> = 645 mm, 0°C  
 —Kemball<sup>(23b)</sup>

における  $d_0$  一分子当りの交換水素原子数を,  $\log_{10} k$  或は  $\log_{10} k_p$  から触媒活性度と活性化熱を知る。(9) 或は (7) 式が成立つ事から水素の中間体を吸着水素原子とし, 又  $M$  の値から反応有機化合物の中間体を適宜推定する。例えば  $M$  の値の小さい金属に対しては, エタンでは  $C_2H_5^*$ , プロパンでは  $CH_2-CH_2-CH_3^*$  を,  $M$  が大きい金属では夫々  $CH_2-CH_2^*$ ,  $CH_3-CH_2-CH_2^*$  の如く  $D$  を受けとる機会の大きい構造を中間体として重視する。メタン  $D_2$  との反応では  $d_1$  及び  $d_{2-4}$  を与える過程として, 夫々  $CH_3^*$  及び  $CH_2^*$  以上の解離物を中間体とする 2 つの別個の過程を推定している。更に, § 3. iv) で述べた如く, 之等の中間体が水素原子を交換する機会と, 気相にもどる機会との比  $r$  の函数として, 夫々の重水素化合物の生成確率  $b_N$  を求め, 実測の分布

第 19 表  $NH_3 + D_2$  の活性化熱その他

触 媒	$E$ (Kcal)	温 度 (°K)	$\log_{10} k$	$\log_{10} A$
Pt	5.2	235	16.4	21.2
Rh	6.7	286	16.3	21.4
Pd	8.5	302	15.8	21.9
Ni	9.3	339	15.1	21.1
W	9.2	393	15.0	20.1
Fe	12.5	408	14.8	21.5
Cu	13.4	485	15.3	21.3
Ag	14.1	544	15.5	21.2

第 20 表  $CH_4 + D_2$  の活性化熱その他

触 媒	$E_I$ (Kcal)	$\log_{10} A_I$	$E_{II}$	$\log_{10} A$	温 度 (°C)
Ni	23.8	24.2	29.4	27.3	206~255
Pd	22.0	24.6	34.2	28.6	243~308
Pt	20.8	24.3	24.5	25.9	159~275
Rh	20.0	24.4	24.4	27.4	138~217
W	8.9	19.3	11.3	20.0	92~174

第 21 表  $CH_4 + D_2$  の圧効果

触 媒	$k_I = k[CH_4]^a[D_2]^b$		$k_{II} = k^1[CH_4]^c[D_2]^d$		速度比 $\frac{d_1}{d_3}$
	$a$	$b$	$c$	$d$	
Ni	1.0	-0.5	1.0	-1.0	3.3
Rh	1.0	-0.5	1.0	-0.9	3.1
W	0.6	-0.4	0.8	-0.8	1.5
Pt	0.4	-0.2	0.4	-0.7	1.3
Pd	0.6	-0.1	0.3	-0.5	1.0

$k = k_I + n k_{II}$ ,  $n$  は初期条件下  $CH_4$  に入る  $D$  の数  $3 < n < 4$

第22表 ネオペンタン+D<sub>2</sub>, 各 19.4 mmHg

触媒	温度 (°C)	d <sub>0</sub>	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	活性化熱(Kcal)		log <sub>10</sub> A	温度 (°C)	M
							k から	k から			
Ni	96	85	13.68	1.24	0.09	—	—	—	—	—	1.05~1.54
W	0	85	13.20	1.40	0.34	0.06	11.2	10.3	20.2	0~45	—
Rh	11.4	85	12.57	1.45	0.88	0.10	15.5	14.3	23.4	0~76	1.16~1.84
Pd	—	—	—	—	—	—	33	33	30.0	112~174	0.95 (148°C)
活性化熱(共通)	—	—	12.5	17.6	17.8	21.7	d <sub>5</sub> 23.7				

と合う様にτの値をえらぶ事も行っている。元来、 $M (= \sum_1^N Nb_N)$  或はτなる量は、素反応に特有の量ではないから、反応が只一つの素反応から成る場合の外、反応機作決定の決め手とはなり得ない。この点で、定常反応を組立てている各素反応速度の相対値を知る1つの手懸りである水素平衡反応の同時測定を忘れてるのは片手おちである。

彼等のアンモニア、メタンに関する測定結果を第18, 19 図, 第19, 20, 21 表に示す。各種アンモニアの相対量は触媒の種類によらず同じである(第18 図)が、メタンでは相当の差異がある(第19 図)。Ni 上 91°C における NH<sub>2</sub>D の生成速度は  $\sim k[\text{NH}_3]^4[\text{D}_2]^{0.5}$  である。

次に、ネオペンタンと D<sub>2</sub> の反応の質量分析は 15 volt 電子でイオン化して生ずる 3 級ブチルイオン (Me)<sub>3</sub>C<sup>+</sup> のピーク強度比較によっている。分析例を第22表に掲げる。

以上述べた以外の反応の詳細については、本報の主旨から外れるので、簡単なメモ程度に止めることにする。テクロヘキサンその他と D<sub>2</sub> との反応<sup>25)</sup> の触媒は Pd, Rh, W, Pt, Ni, Ni (orient), Rh (orient) である。Ni (orient) による重テクロヘキサンの分布は無定形 Ni 膜のそれと大部ちがう。又 Ni 上でベンゼンは水素交換するが添加されない。アルコール類(メタノール, エタノール, *i*-プロピル及び3級ブチルアルコール)と D<sub>2</sub> の反応<sup>26)</sup> は Ni (0~109°C), W (52~88°C), Rh (0~98°C), Pd (0~106°C), Fe (0~112°C), Ag (262°C), ZnO (177°C) 及び Fischer-Tropsch 触媒 (0~144°C) でしるべ、主に水酸基が重水素化され Aliphatic の水素交換では夫々対応する飽和炭化水素のそれと同一の結果を得た。水酸基の重水素化に関する各触媒の活性度序列はアンモニアのそれに似ている。メチル-, チメチル-及びトリメチルアミンと D<sub>2</sub> の反応<sup>24)</sup> の触媒は Pt, Pd, Ni, Fe, W で、アンモニアで活性の高かつた Pt, Pd はアミノ基の重水素化にすぐれ、活性の低かつた W はメチル基の重水素化にすぐれている。Ni はその中間の活性をもつ。炭化水素の重水素化で不活性な Fe が総体的に活性である。メチルアミンの D 交換速度は  $k[\text{D}_2]^{0.6}[\text{Am}]^{0.3}$  で表わされる。ネオペンタンの結果と一緒にして、W, Fe, Pd 等の活性化熱とエントロピー因子との間には直線関係がある。尚 Thompson 等<sup>27)</sup> は Fischer-Tropsch 触媒で、合成条件下におけるメタン, プロパン, *n*-及び *i*-ブタンと D<sub>2</sub> との反応を調べている。

## 6. (補) 重水素化物の分解における水素の同位元素効果

数十ボルト以上の加速電子により得られる質量スペクトルを使つて分析する場合には、親イオンのみならず、分解生成物すべてのピークを考慮しなくてはならないが、重水素化の度合によりスペクトルの強度分布或はスペクトル自体が違ふのが一般である。一例として Turkevich 等の研究<sup>15)</sup>を紹介する。彼等はメタンの  $d_0$ 、エタンの  $d_0$ ,  $d_1$ , プロパンの  $d_0$ ,  $1-d_1$ ,  $2-d_1$  夫々純粋の試料を作り、Consolidated 型質量分析計で 55 volt, Nier 型で 67.5 volt の加速電子によるスペクトルを比較した。第 23 表にメタンの分析を示す。Evans 等は  $d_1$  分子の C—H, C—D,  $d_0$  分子の C—H 各結合の解離確率がちがうとする統計を採用したが、親イオンの感度, 全イオン電流が同じでも、 $d_0$  で 5 箇のピークが  $d_1$  で 6 箇にふえている事から、Evans 等の統

第 23 表 メタンの質量スペクトル

m/e	$d_0$			$d_1$			$d_3$ a	$d_4$ a
	a	b	c	a	b	c		
20								100
19							100	
18							?	82.8
17				100	100	100	51.2	—
16	100	100	100	78.2	76.0	71.3	?	14.5
15	83.5	83.1	81.2	22.3	22.5	18.7	6.1	—
14	17.0	17.1	12.5	8.8	9.4	6.8	?	7.9
13	8.3	8.2	5.7	5.0	5.2	3.7	1.5	—
12	2.6	2.4	1.8	2.5	2.4	1.8	2.5	2.5
Total	211.4	—	—	216.8				207.7
親イオンの感度比	61.8	—	—	65.0			63.3	63.3

a) Consolidated Eng. Corp. Masspect.

b) Evans, Bauer and Beach; J. C. P. 14 (1941), 701.

c) Nier type.

計は正しくないとして、次の如く考える。第 23 表の  $d_1$  の c 列のピーク 16 は  $\text{CH}_2\text{D}^+$  であるが、反応速度に D と H のちがいによる差がないものとすれば、計算では  $d_0$  パタンの  $\text{CH}_3^+$  ピークの  $3/4$  として  $81.2 \times 3/4 = 60.9$ , 実験は 71.3 であるから、メタン分子中の C—H 結合は、 $d_0$  にくらべて  $d_1$  が 1.17 倍切れやすい事になる。又  $d_1$  のピーク 15 は  $\text{CHD}^+$  と  $\text{CH}_2^+$  とを含む。計算では  $d_0$  パタンの  $\text{CH}_2^+$  の  $3/6$  と  $\text{CH}_3^+$  の  $1/4$  の和として 26.5, 実測は 18.7, そこで、C—D 結合の切れる確率が C—H のその  $1/2$  とし、且つ上述の因子 1.17 を考慮して計算し直すと 18.4 で実測とよく合う。エタン, プロパンの質量スペクトルについても、C と H 或は D 間の結合の切れやすさの比として上記の 1.17, 0.5 なる 2 つの因子を考慮して  $d_0$  のスペクトルから算出すれば、実測と甚だよく一致したスペクトルの得られる事がわかつた。

## §7. あとがき

以上 Ni によるエチレンの接触重水素添加反応を主題として、最近の質量分析計を応用した触媒反応速度の研究を概観した。オレフィンの接触重水素添加、及び交換反応の機作として Horiuti 及び Polanyi の機作が、いよいよ確かなものとなりつつあるが、最終決定をみるまでには実験的にも理論的にも、まだ多くの問題が残されているようである。最近のものを加えこの分野の重要データは一応採り上げた積りであるが、或は重要な文献を見落しているかも知れないし、又筆者の批判的を外れた点が多い事を恐れている。各位の御教示をお願いする次第である。

終りに本総報を書くに当つて色々便宜を戴いた触媒研究所の慶伊富長助教授、文献の抄読その他に助力をお願いした大学院学生八劍吉文君に感謝します。

## 文 献

- 1) Sabatier: Compt. rend., **124**, 1860 (1897).
- 2) Horiuti and Polanyi: Trans. Faraday Soc., **30**, 1164 (1934).
- 3) Twigg: Discuss. Faraday Soc., **8**, 152 (1950).
- 4) A. & L. Farkas: Trans. Faraday Soc., **37**, 837 (1937).  
A. Farkas: *ibid.* **35**, 906 (1939), **36**, 522 (1940).
- 5) Beeck: Discuss. Faraday Soc., **8**, 118 (1950).
- 6) a) Wagner, Wilson, Otvos and Stevenson: J. Chem. Phys., **20**, 338, 1331 (1952),  
b) Wilson, Otvos, Stevenson and Wagner: J. Ind. and Eng. Chem., **45**, 1480 (1953).
- 7) 堀内: 触媒, **2**, 1 (1948).
- 8) a) Bond: Quart. Rev., **8**, 279 (1954).  
b) Taylor and Dibeler: J. Phys. and Colloid. Chem., **55**, 1036 (1951).
- 9) Norling: physik. Z., **35**, 711 (1935).
- 10) Farkas and Melville: "Exp. Methods in Gas Reaction", McMillan and Co. London (1939).
- 11) Patterson and de Vigneaud: J. Biol. Chem., **123**, 327 (1938).
- 12) Douglas and Rabinovitch: J. A. C. S., **74**, 2486 (1952).
- 13) Turkevich, Friedman, Solomon and Wrightson: *ibid.*, **70**, 2638 (1948).
- 14) Morikawa, Benedict and Taylor: *ibid.*, **58**, 1765 (1936).
- 15) Condon, McMurry and Thornton: J. Chem. Phys., **19**, 1010 (1951).
- 16) Condon: J. A. C. S., **73**, 4675 (1951).
- 17) Trambarulo and Gordy: J. Chem. Phys., **18**, 1613 (1950).
- 18) Turkevich, Schissler and Irsa: J. Phys. and Colloid. Chem., **55**, 1078 (1951).
- 19) Farkas, Farkas and Rideal: Proc. Roy. Soc. London, **A 146**, 630 (1934).
- 20) Twigg and Rideal: *ibid.*, **A 171**, 55 (1939).
- 21) Bond, Sheridan and Whiffen: Trans. Faraday Soc., **48**, 715 (1952).
- 22) a) Kemball: Trans. Faraday Soc., **48**, 254 (1952).  
b) *idem*: Proc. Roy. Soc. London, **A 214**, 413 (1953).
- 23) a) *idem*: *ibid.*, **A 207**, 539 (1951).  
b) *idem*: *ibid.*, **A 217**, 376 (1953).
- 24) Anderson and Kemball: *ibid.*, **A 223**, 361 (1954).
- 25) Bond and Turkevich: Trans. Faraday Soc., **49**, 281 (1953).
- 26) Anderson and Kemball: *ibid.*, **51**, 966 (1955).
- 27) Thompson, Turkevich and Irsa: J. A. C. S., **73**, 5213 (1951).
- 28) Laidler: "Catalysis" I, Waverly. Press. Inc., Bartimore, U. S. A. (1954), p. 170.
- 29) Rideal: J. Chem. Soc. London, **121**, 309 (1922).
- 30) Toyama: Rev. Phys. Chem. Japan, **11**, 353 (1937).
- 31) *idem*: *ibid.*, **12**, 115 (1938).

- 32) Zur Strassen: *Z. physik. Chem.*, **A 169**, 81 (1934), cf. Schwab: *ibid.*, **A 171**, 421 (1934).
- 33) Tutcholski and Rideal: *J. Chem. Soc. London*, **1935**, 1701.
- 34) Beeck: *Rev. Mod. Phys.*, **17**, 61 (1945).
- 35) Farkas and Farkas: *J. A. C. S.*, **60**, 22 (1938).
- 36) Bond and Turkevich: see re. 8).
- 37) Grassi: *Nuovo. Cimento* (6), **11**, 147 (1916).
- 38) Pease and Harris: *J. A. C. S.*, **49**, 2503 (1927).
- 39) 兩宮: *触媒*, **12**, 39 (1956).
- 40) Schuster: *Z. physik. Chem.*, **B 14**, 249 (1931).
- 41) idem: *Trans. Faraday Soc.*, **28**, 406 (1932).
- 42) Schwab and Zorn: *Z. physik. Chem.*, **B 32**, 169 (1936).
- 43) Pease: *J. A. C. S.*, **54**, 1876 (1932).
- 44) Schwab: *Discuss. Faraday Soc.*, **8**, 79 (1950).
- 45) 堀内: ref. 7), p 69.
- 46) 例えば千谷・小泉: *触媒*, **3**, 105 (1948).
- 47) Conn and Twigg: *Proc. Roy. Soc.*, **A 171**, 70 (1939).
- 48) Morikawa, Benedict and Taylor: *J. A. C. S.*, **58**, 1445 (1936).
- 49) Koidzumi: *J. Chem. Soc. Japan*, **63**, 1486, 1516 (1942).
- 50) Twigg: *Proc. Roy. Soc. London*, **A 178**, 106 (1941).
- 51) Magnus and Klar: *Z. physik. Chem.*, **A 161**, 241 (1932), Klar: *ibid.*, **A 166**, 273 (1933).
- 52) Fryling: *J. Phys. Chem.*, **30**, 818 (1926).
- 53) 堀内: ref. 7), § 70.
- 54) Maxted and Hassid: *J. Chem. Soc. London*, **83**, 3313 (1931).
- 55) Roberts: *Proc. Roy. Soc.*, **A 152**, 445 (1935).
- 56) see (a) Eley: "Catalysis and the Chemical Bonds" Univ. Notre Dame Press (1954), (b) Trapnell: "Chemisorption", Butterwarths Sci. Publ., London (1955).
- 57) Schwab: *Discuss. Faraday Soc.*, **8**, 166 (1950).
- 58) Best and Russel: *J. A. C. S.*, **76**, 838 (1954).
- 59) Turkevich, Bonner, Schissler and Irsa: *Discuss. Faraday Soc.*, **8**, 352 (1950).
- 60) Markham, Wall and Laidler: *J. Chem. Phys.*, **20**, 1331 (1952).
- 61) Keii: *J. Res. Inst. Cat., Hokkaido Univ.*, **3**, 36 (1953).
- 62) Toyama: *Rev. Phys. Chem. Japan.*, **14**, 86 (1940).
- 63) Twigg: *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 934 (1939).
- 64) Bond and Turkevich: *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 1333 (1954).
- 65) Bond and Sheridan: *ibid.*, **48**, 713 (1952).
- 66) Keii: *J. Chem. Phys.*, **23**, 210 (1955).
- 67) Morikawa, Trenner and Taylor: *J. A. C. S.*, **59**, 1103 (1937).
- 68) Farkas: *Trans. Faraday Soc.*, **36**, 522 (1940).
- 69) Kauder and Taylor: *Science*, **113**, 238 (1951).
- 70) Kamball: *Proc. Roy. Soc. London*, **A 223**, 377 (1954).
- 71) Tompson, Turkevich and Irsa: *J. Phys. Chem.*, **56**, 243 (1952).
- 72) Sabatier and Senderens: *Compt. rend.*, **128**, 1173 (1899).
- 73) Sheridan: *J. Chem. Soc. London*, **1945**, 133.
- 74) Vassiliev: *Bull. Soc. Chim.*, **1948**, 331.
- 75) Sheridan: *J. Chem. Soc. London*, **1944**, 373.
- 76) de Pauw and Jungers: *Bull. Soc. Chim. Berg.*, **57**, 618 (1948).
- 77) Sheridan: *J. Chem. Soc. London*, **1945**, 305.
- 78) idem: *ibid.*, **1945**, 470.
- 79) Cremer, Knorr and Plieninger: *Z. Elektrochem.*, **47**, 737 (1941).
- 80) 菅: *触媒*, **3**, 6 (1948).
- 81) Farkas and Farkas: *J. A. C. S.*, **61**, 3396 (1939).
- 82) Kamball: *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 1344 (1954).
- 83) Anderson and Kamball: *Proc. Roy. Soc. London.*, **A 226**, 472 (1954).
- 84) Kamball and Wolf: *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1111 (1955).