



Title	酸化エチレンの接触異性化並びに水素化開環(第1報) : Ni, Pd及びPtの触媒能
Author(s)	天間, 正子; TENMA, Shoko; 管, 孝男 他
Description	原報 Original Papers
Citation	觸媒, 15, 11-20
Issue Date	1958-03
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22521
Type	departmental bulletin paper
File Information	15_P11-20.pdf



酸化エチレンの接触異性化並びに 水素化開環 (第1報)

Ni, Pd 及び Pt の触媒能

天間正子 管孝男

(北大触媒研究所)

(昭和33年1月受理)

Contact Isomerization and Hydrogenation of Ethylene Oxide in Vapour Phase (Part I)

Activities of Nickel, Palladium and Platinum Catalysts

Shoko TENMA and Takao KWAN

Abstract

Isomerization reaction of ethylene oxide to acetaldehyde was studied statically on nickel, palladium and platinum catalysts respectively at 50°C. Relative activities of the catalysts were found to be Pd>>Pt>Ni, *viz.*, reverse with the magnitude of the heat of adsorption of hydrogen on these catalysts.

The rate of hydrogenation of ethylene oxide was determined on platinum at 100°C with an expression $R = k p_{\text{H}_2}^{1/2} p_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}}^0$ over the pressure range 50–200 mmHg. Relative activities of the three metals for this reaction were paralleled with those of the isomerization. In all cases alcohol-formation was not the exclusive reaction, in contrast with the hydrogenation of acetaldehyde, but accompanied to a minor extent by the formation of ethylene, ethane and probably water.

A mechanism was suggested that both isomerization and hydrogenolysis of ethylene oxide are initiated by the ring-opening addition of adsorbed hydrogen atom to an adsorbed ethylene oxide molecule to form half-hydrogenated radical $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\cdot)$ or $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}(\cdot)$ which gives rise to acetaldehyde upon subtracting hydrogen atom or to alcohol or ethylene plus water upon further addition of hydrogen atom.

§1. 緒言

炭化水素の異性化反応には従来所謂‘酸触媒’が有効であり、一方水素化及び脱水素反応には専ら金属触媒が賞用せられていることは周知の通りである。然し乍ら酸触媒である Al_2O_3 ¹⁾でも、処理如何によつては、エチレンの水素化或いは H_2 — D_2 交換反応に対して触媒能をもつこと、一方金属触媒上では不飽和炭化水素の炭素二重結合の移動或いは *cis-trans* 異性化反応等の進行することが、断片的に報告されている。従つてかかる触媒能は排他的のものではない。

1) 斯波・越後谷, 日化, 76, 1046 (1955).

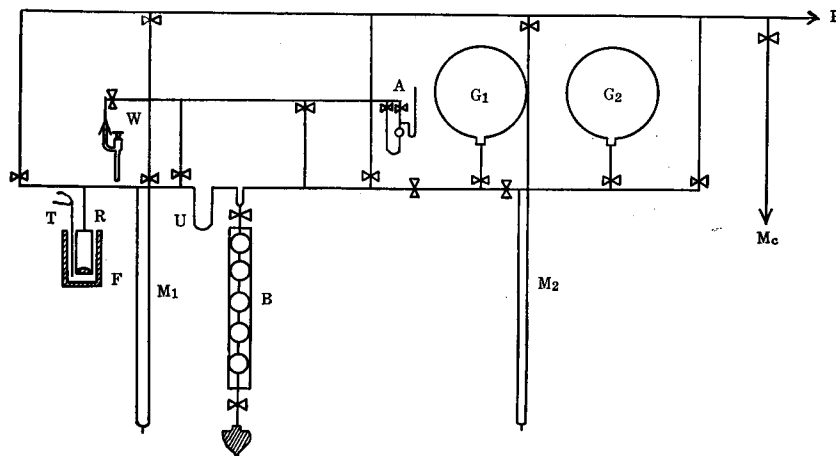
従つて、例えば石油工業で実用化されている‘二元触媒’の作用も、金属面で水素化又は脱水素が、酸面で異性化が起ると論断する^{*)}ことは危険である。

然し乍ら金属触媒の水素化及び脱水素反応に対する活性についての茫大な報告に比べてその異性化に対する触媒能の研究は、余りにも貧弱である。そこで我々はこの二つの反応に対する金属の触媒能につき比較研究をおこなつた。

以下報告するのは、炭化水素ではないが、酸化エチレンのアセトアルデヒドへの接触異性化及びエチルアルコールへの水素化の速度論的研究である。両反応ともに、常温附近で可なり大きい自由エネルギー減少を伴なう^{*)}。又異性化反応の生成物アセトアルデヒドは、その微量を化学試薬で、検出し得る便があるが、水素により還元され易い物質であるから、異性化反応に対する水素共存の効果を観測できない不便がある。金属触媒としては、周期律第八属遷移金属群の中心にある、Ni, Pd 及び Pt の三つを選んだ。

§ 2. 実験装置及び操作

実験に用いた装置は、第 1 図に示す通りである。約 66 cc の並ガラス反応容器 R に、金属触媒を所要量 (Ni: 酸化物として 0.5 g, Pd: 0.053 g, Pt: 0.28 g) 封じ、外部から電気炉 F で加熱して、300°C に保ち、数 cmHg の水素で還元した。



第 1 図 酸化エチレンの異性化及び水素化反応実験装置

R: 反応器 B: ガスビュレット P: 拡散ポンプ T: サーマコップル G₁, G₂: ガスフラスコ U: トラップ F: 電気炉 A: 微量ガス容器 W: 試料捕集器 M₁, M₂: 水銀マノメーター Mc: マクレオド計

i) 異性化能測定

先ず反応系の水素を、300°C で 30 分間排気する。温度を下げつつ排気を続け、200°C に下つた時、コックを閉じて排気をやめ、反応器を反応温度に保つ。ガスフラスコ G₁ に貯蔵して

2) 管, 「化学」(触媒化学特輯) 2, 3 (1957), 化学同人発行.

*) $\Delta F_{298}^{\circ} = -29.2 \text{ kcal}$ ($\text{CH}_2=\text{CH}_2=\text{CH}_2\text{CHO}$), $\Delta F_{298}^{\circ} = -27.5 \text{ kcal}$ ($\text{CH}_3-\text{CH}_2+\text{H}_2=\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) [Selected

Value of Chemical Thermodynamic Property, National Bureau of Standards, 122 (1952)].

ある酸化エチレンガスを、ビュレット *B* に、一定圧とり、 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 程度の恒温に保つた反応容器に導入する。直ちに、水銀マンオメーター *M*₁ で圧変化が、起るか否かを調べる。一定時間反応させたガスの一部を、反応系から取り出し、生成物捕集容器 *W* に、液体窒素で凝縮させる。この試料を、Stotz 法³⁾ でアセトアルデヒドの比色分析を行う。

ii) 水素化能測定

所要温度に保つた反応器に、ガスフラスコ *G*₂ に貯えた水素を、ビュレット *B* により、所要圧導入し、次いで酸化エチレンガスを、一定圧同様にして加えて、直ちにマンオメーター *M*₁ に示される全圧の時間的变化を、カセットメーターで、追跡した (感度 0.05 mmHg)。生成物の分析の際は、U 字管を、液体窒素で冷して凝縮するガスを捕えて排気する。次に U 字管をドライアイスの温度にした時、出るガスを吸収剤⁴⁾ を用いて化学的に或いはガスクロマトグラフィーで分析する。

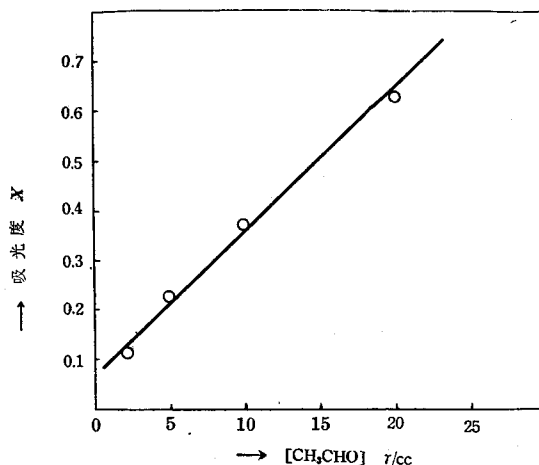
iii) アセトアルデヒド定量法

異性化反応の生成物アセトアルデヒドの分析 (Stotz 法) は次の通りに行つた。これは、アセトアルデヒドが、p-hydroxydiphenyl 溶液の作用で、紫色を呈する反応を利用して、比色定量する方法であり、従来血液などに含まれる微量のアセトアルデヒドの検出法としては、最も高感度で、特殊性が強いとされているものである。この方法によれば、0.2~2.0 r/cc のアセトアルデヒドが、2% 以内の精度で測定でき、アルコール、酸化エチレン、エチレングリコール等の共存による妨害は、全く認められない。

操作法：生成ガスを凝縮させた容器 *W* を、真空装置からはずし、生成物を容器の底部にのみ凝縮させる様に注意して、液体窒素で冷し、ピペットで純水 1 cc を加えた後、温め乍ら充分良く振つて、生成物を水に溶かし込む。この水溶液をピペットで吸い出して、試験管に移し、先ず硫酸銅 5% 溶液 0.05 cc を加え、次に氷冷 (或いは水道水で冷す) して乍ら、濃硫酸 8 cc を静かに滴下し、充分攪拌する (ガラス製グリースレスコックを備えたビュレットを使えば好都合)。これに、p-hydroxydiphenyl 溶液 0.2 cc を滴下し、静かに混和すれば、紫色を呈してくる。充分良く振つて、30 分後に湯浴中で、90 秒間加熱し、放冷して 3 時間内に、光度計による吸光度の測定を行つた。使用した光電分光光度計は、島津製紫外部可視部両用 QB 50 型であり、吸光度の測定波長は 600m μ である。

検量線作成：呈色液の吸光度を測定して、アセトアルデヒドの濃度を求める為には、予め標準溶液について、吸光度と濃度との関係を調べ、検量線を作成しておかなければならない。

標準溶液には、パラアルデヒドを用いた。パラアルデヒドは、等重量のアセトアルデヒドと呈色液の吸光度が等しい



第2図 アセトアルデヒド検量線

3) E. Stotz, J. Bio. Chem. 148, 585 (1943).

4) 分析方法は、管, 理研彙報 23, 205 (1944) に準じて行つた。

し、アセトアルデヒドよりも沸点が高く (124°C)、比重 0.995 で、より純粋なものが得られるという利点がある。パラアルデヒドを、ピペットで正確に 1 cc とり、メスフラスコに入れ、純水で 1 l に希釈し、充分攪拌してこれを原液として、種々に希釈し、標準液列を作る。各々について呈色反応を行わせ、吸光度を測定したところ、第 2 図に示す如く、大略 Beer の法則が成立した。

§ 3. 試 料

i) 反応物質

酸化エチレン：市販(鹿印)一級エチレンクロルヒドリン (bp 127~129°C) を、KOH 溶液と 100°C で反応せしめ、発生した蒸気を、固体 KOH で乾燥した。これを真空中、液体窒素でかため室温との間で、数回蒸溜を繰り返す、その都度、中間部をとり、最後のものを、3 l のフラスコに保存した。

水 素：電解水素をパラジウム管で、ろ過し、3 l のフラスコに保存した。

アセトアルデヒド：市販一級アセトアルデヒド(鹿印)を、真空中で酸化エチレンと同様の方法で精製して用いた。

ii) 触 媒

白金黒：市販(鹿印)特級塩化白金酸 ($H_2PtCl_6 \cdot 6 H_2O$) の 1 g を、KOH フォルマリンで還元して得た。これを、並ガラスの反応器に入れ真空装置に連ぎ、充分排気後、300°C に保つて水素と接触させ、還元後反応に使用した (0.28 g)。

パラジウム黒：市販(横沢化学)特級塩化第一パラジウム ($PdCl_2$) の 1 g を、白金黒と全く同様の方法で製造、処理後、このうち 0.053 g を用いた。

粉末還元ニッケル：粒状ニッケル (Mont Ni) 1 g を、特級硝酸約 25 cc に溶かして、徐々に加熱し、酸化物にしてから、更に 300°C で 1 時間、次に 500°C で 1 時間、電気炉中で熱処理後、その 0.5 g を反応器に入れ温度 350°C に保ち、水素を接触させて還元を続けた。生成した水は、排気し、新しい水素を補給して、水素圧の減少が認められなくなる迄行つた。

iii) アセトアルデヒド定量用試薬

p-hydroxydiphenyl：市販(鹿印)一級のものを用いた。1 g を熱 2 N 苛性ソーダ溶液 25 cc に溶かし、熱いうちに 75 cc の純水を加え、褐色瓶に保存する。

硫酸銅：市販(和光純薬)の特級結晶硫酸銅を用い、5% 水溶液として使う。

硫酸：市販(鹿印)特級硫酸。

パラアルデヒド：市販(鹿印)一級パラアルデヒドを、蒸溜し、114~115°C の部分をとつた。

§ 4. 実 験 結 果

I. Ni, Pd 及び Pt の酸化エチレン異性化に対する触媒能

酸化エチレンガスを、反応系の容積 66 cc 中で、3~4 cmHg の圧を示す程度に、反応系に導入して反応を行わせ、一定時間毎に、前記の方法で反応系内のガス (2~3 mmHg) を採取し、その中に含有されるアセトアルデヒドの量を求めた。反応容器の温度は、50°C で、この温度では、反応中、圧変化は全く認められず、重合とか分解は何れの金属触媒でも進行していない。圧増加あるいは、酸化エチレンの分解は 200°C 以上で認められた。

採取ガスに、発色操作を施し、呈色液の吸光度を測定して第 2 図の検量線を使つて、吸光

第 1 表

触 媒	反応温度 (°C)	反応時間 (min)	反応系 (66 cc) より採取した ガス圧 p (mmHg)	吸 光 度 X	アセトアルデヒドの濃度 [CH ₃ CHO] × 10 ⁷ (mole/cm ³ S.T.P.)
Ni (酸化物として 0.5 g)	50	30	4.3	0.11	1.25
		90	4.5	0.11	1.19
		150	3.4	0.14	2.54
		190	3.5	0.19	2.53
Pd (0.053 g)	50	15	3.4	0.68	19.6
		30	2.8	0.98	31.5
		60	2.8	0.98	33.3
		130	2.7	0.65	36.0
Pt (0.28 g)	50	15	3.2	0.29	6.98
		30	3.2	0.41	11.2
		60	2.8	0.54	18.2
		160	1.9	0.59	27.6

度 X より, アセトアルデヒドの濃度を知り, 反応系内ガス 1 cm³ S.T.P. に含まれる モル数を求めて, 第 1 表及び第 3 図に示す様な結果を得た。

いま, 異性化の初速度を, 次の様に表現する。

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = k \cdot \frac{[\text{catalyst}]}{V} \cdot [\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}_2}]^r$$

但し [CH₃CHO] は, アセトアルデヒドの濃度 mole/cm³, k は恒数, [catalyst] は触媒量 g, V はガスの容積 cm³ S.T.P., [CH₂-CH₂] は

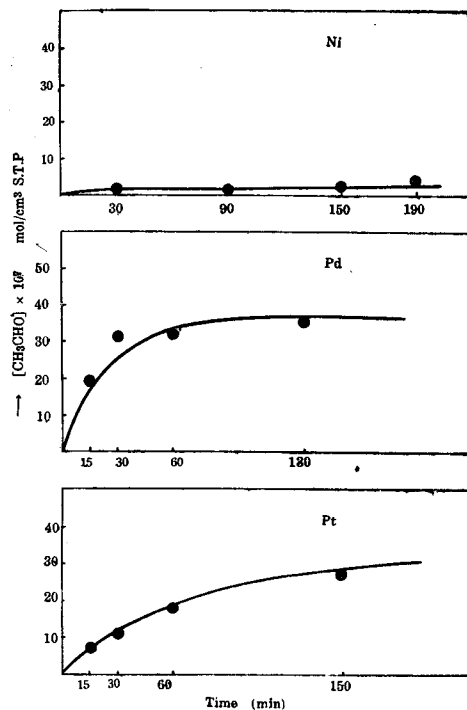
酸化エチレンの濃度, r は反応の次数で, $0 < r < 1$ の値をもつてであろう。従つて

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} \cdot V / [\text{catalyst}] \equiv R_{\text{isom}}$$

は単位量の触媒について, 単位時間に生成されるアセトアルデヒドのモル数である。

反応の初期 15 分間に於ける R_{isom} を以つて, 初速度として, Ni, Pd 及び Pt の各々について求めた値を, 第 2 表に示す。これから明らかなように, 酸化エチレン異性化の初速度は

$$\text{Pd} \gg \text{Pt} > \text{Ni}$$



第 3 図 Ni, Pd 及び Pt による酸化エチレンのアセトアルデヒドへの異性化速度

$T=50^\circ\text{C}$ Ni (酸化物として 0.5 g) Pd 黒 (0.053 g) Pt 黒 (0.28 g)

の順である。

II. Ni, Pd及びPtの酸化エチレン水素化に対する触媒能

各触媒について、反応系に水素を、3~4 cmHg 導入し、続いてほぼ同圧の酸化エチレンを加えた後、直ちに全圧 p の時間的変化を追跡した。Pd, Pt 触媒では、反応温度 50°C で、圧減少速度が、カセットメーターで読むに、都合の好いスピードであつたが、Ni では、この実験状況では、著しく遅かつたので、100°C で測定した。この様にして求めた $t=0$ に於ける $-\frac{dp}{dt}$ は、次の様な値を示した。

触 媒	Ni	Pd	Pt
温 度 (°C)	100	50	50
$-\frac{dp}{dt}$ mmHg min ⁻¹ g ⁻¹	0.28	2.4 ⁵	1.1 ⁵

各金属について、水素化の初速度 $R_{\text{hydro.}}$ を

$$R_{\text{hydro.}} \equiv -\frac{dp}{dt} \cdot V_0 / [\text{catalyst}]$$

—但し V_0 は反応系の容積—とし、これを、mole min⁻¹g⁻¹ に換算して、第2表に $R_{\text{isom.}}$ と比較した。

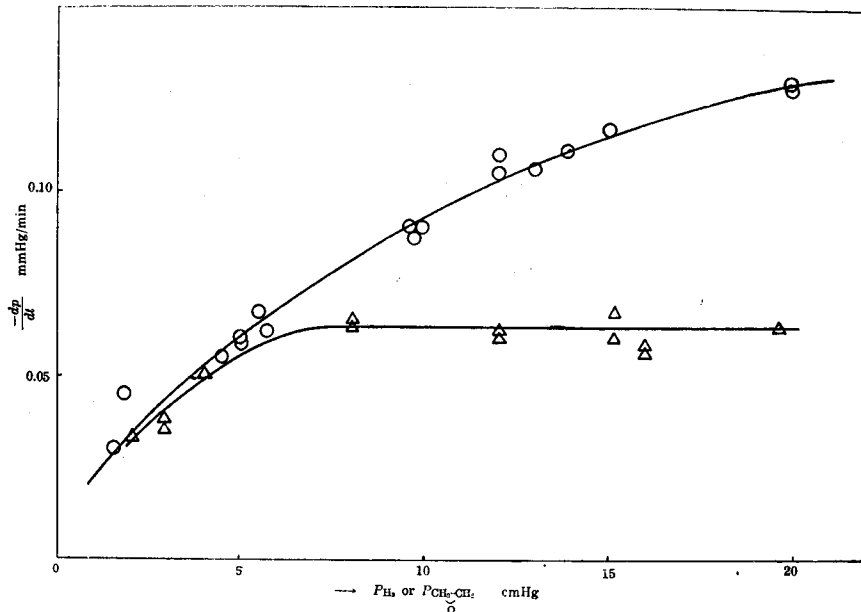
第2表 酸化エチレンガスの異性化と水素化の初速度比較
(初圧は異性化の場合 $p_{\text{CH}_2=\text{CH}_2} \doteq 4$ cmHg, 水素化の場合 $p_{\text{CH}_2=\text{CH}_2} \doteq p_{\text{H}_2} \doteq 4$ cmHg)

触 媒	Pd	Pt	Ni
$R_{\text{isom.}}$ mole min ⁻¹ g ⁻¹	5.8×10^{-5}	3.1×10^{-7}	2.2×10^{-8}
反 応 温 度 (°C)	50	50	50
$R_{\text{hydro.}}$ mole min ⁻¹ g ⁻¹	7.9×10^{-6}	3.7×10^{-6}	9.0×10^{-7}
反 応 温 度 (°C)	50	50	100

水素化反応に関しても、Ni, Pd 及び Pt の触媒能は、異性化の場合と同様に、Pd が最も大で、次に Pt, Ni の順を示している。Pt, Ni では、異性化より水素化の方が初速度が大で、Pd では逆に^{*)}、異性化の方が速くなつている。異性化と水素化の平行関係はともかく、両者の速度値の比較は、異性化の $t=0$ 附近の初速度が、水素の共存で求められない限り、無理であろう。しかし、第2表に現われた両反応の初速度は、大胆ではあるが大差ないと云えるのではなからうか。

Pt 黒触媒について、温度 100°C で水素化の初速度に対する水素及び酸化エチレンの圧依存性を調べた。この結果は酸化エチレンについては、 $p_{\text{CH}_2=\text{CH}_2} = 6 \sim 20$ cmHg の範囲で圧に無関係、水素については、同様の圧範囲で、大略圧の 1/2 乗に比例して増すことが解つた(第4図)。従つて、Pt 触媒による酸化エチレン水素化反応の速度式は、反応ガスの初圧が、夫々数 cmHg

^{*)} Pd は H₂ を吸収すると水素化触媒能が低下する (A. Amano and G. Parravano, *Advances in Catalysis*, 9, 716 (1957)) から、この効果が逆関係を生んだのかも知れない。



第4図 Ptによる酸化エチレン水素化反応の初期速度の圧依存性
 T=100°C ○は酸化エチレン圧を一定に保ち、水素圧を変えた場合、
 △はその逆の場合を示す。

以上では

$$R_{\text{hydro.}} = k p_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}} \cdot p_{\text{CH}_2=\text{CH}_2}^0$$

で表現できる。他の金属触媒については、かかる測定は行わなかつた。

尚比較のため、各触媒について、酸化エチレンの水素化と全く同様の実験状況で、アセトアルデヒドの水素化速度を測定した。その初速度は、どの触媒でも、酸化エチレン水素化速度に比べ、少くとも、orderが一つ以上大きかつた。この実験を行つている最中、たまたま、アセトアルデヒドでは、反応の終末点で、理論値に相当する圧減少値を示すに対し、酸化エチレンは、それより少々多い圧減少値を与えることに気が付いた。そこで $\text{CH}_3-\text{CH}_2+\text{H}_2=\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

なる反応式以外の副反応が、並起していると考え、生成物を液態窒素で、トラップに凝縮させ、これを、ドライアイスの温度に変えたところ、僅かではあるが、熱ぼう脹以上のガス圧の上昇を認めた。アセトアルデヒドの水素化生成物では、この様な現象は認められない。

ドライアイスの温度で認め得るガス圧を示す物質を、微量試料容器に導入し、ガスクロマト又は吸収剤に吸収する方法によつて分析したところ、エチレンを混えたエタンであることが解つた。従つて、 $\text{CH}_3-\text{CH}_2+\text{H}_2=\text{CH}_2=\text{CH}_2+\text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_2=\text{CH}_2+\text{H}_2=\text{CH}_3-\text{CH}_3$ が副反応であり上にのべた過剰の圧減少は生成物である H_2O 蒸気の器壁への吸着に因るものと察せられる。

§5. 考 察

緒言で述べた様に、有機物の異性化反応は、基礎的にも、応用的にも、従来殆んど酸触媒

でのみ行われてきたが、本実験では金属触媒でも明らかに進行することが認められた。そしてこの実験でしらべた Ni, Pd 及び Pt 三金属の異性化触媒能は、 $Pd \gg Pt > Ni$ の序列である事を見出した。又水素化開環の活性順も、これに平行であるという結果を得た。そこで、これ等金属のこの様な活性の差違及び異性化、水素化の反応機構を、次に考察してみよう。

Ni, Pd, Pt は、いずれも周期律第八属に位する遷移金属で、その電子構造及び結晶構造は、良く類似している。しかし周知の如く、その水素吸収及び吸着能には、可成りの差違がある。いまこれ等の金属に対する水素吸着熱の実測値⁵⁾及び計算値⁶⁾を眺めると

$$Ni > Pt > Pd$$

となり、酸化エチレン異性化能又は水素化能と丁度逆平行になる*。

さて、異性化反応の進行している状況での酸化エチレンの触媒に対する吸着量の問題であるが、これは、Pt では、ほぼ同じ状況の水素化反応の反応次数が、酸化エチレンについては、零次であつたから、触媒面は殆んど、吸着酸化エチレンにより、覆われているとしてもよい。そこで異性化も零次反応とすれば、異性化速度は

$$R_{\text{isom.}} = C e^{-E/RT}$$

— C は恒数—で与えられ、活性化熱 E は、所謂‘真の活性化熱’で

$$E = \Delta E^* + q$$

で与えられる。但し q は、酸化エチレンの吸着熱、 ΔE^* は、酸化エチレンガスと活性錯合物との熱含量の差である。いま、零次反応が、Pd 及び Ni 触媒の何れの場合にも適用し、酸化エチレンの吸着熱が、水素の吸着熱と同じく、 $Pd < Pt < Ni$ の順であると仮定しよう**。そうすれば、吸着エネルギーの増加 Δq に対し、活性錯合物のエネルギー減少は、 $a\Delta q$ (但し $a \approx 0.5$) という周知の関係⁷⁾から、活性化熱は

$$E' = E + (1-a)\Delta q$$

となり、吸着熱が、大きくなる程大となる。従つて異性化の速度は、吸着熱の大きいもの程減少する。実験結果に現われた異性化触媒能の序列は、この様に解釈されよう。

次に酸化エチレンの異性化及び水素化の機構を、実験で得た初期反応速度の知識から、検討してみよう。

酸化エチレン異性化及び水素化反応の触媒活性序列が、平行関係にあるという実験事実から、両反応は全く別々の反応機構により起るのではなく、ある共通の機構により進行するものと思われる。然も、第2表に示す様に、異性化の初期速度は、Pt では、 $3.1 \times 10^{-7} \text{ mole min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ で、水素化のそれは、 $3.7 \times 10^{-6} \text{ mole min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ となつており、異性化では、反応15分間後の速度を以て、初速度としたのであるから、 $t=0$ のそれは、もつと速く、一方水素化は、水素分圧の減少と共に、速度は小さくなるから、両反応の速度値は歩みよりをみせるであろう。従つ

5) T. Kwan, J. Res. Inst. Catalysis 1, 89 (1949).

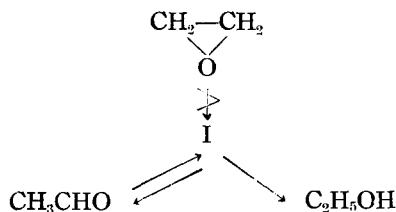
6) D. P. Stevenson, J. Chem. Phys. 23, 203 (1955).

*) 遷移金属の水素化触媒能を論ずる場合、Paulingの金属結合の d -character を取り上げて触媒能との規則的な関係が強調されてきた。これ等に対して替否両論の議論があるが、本研究の結果は肯定的である。

7) 理論面では M. Polanyi and M. G. Evans, Trans. Faraday Soc. 31, 875 (1935); 32, 1333 (1936); 34, 11 (1938). J. Horiuti and M. Polanyi, Acta Physicochim. USSR 2, 505 (1935). 吸着実験的には T. Kwan, J. Res. Inst. Catalysis 3, 109 (1955).

**) エチレン又は酸素のこれ等金属に対する吸着熱は水素のそれに平行する。但し $Pd-O_2$ の実測値はない。

ずるが中間体 $\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH(a)}$ は、その他に、 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ と H_2O を生ずるものとかんがえる。さて、以上の議論は、触媒面を舞台として、次のようにまとめられる。



ここに \rightarrow は H の附加又は脱離を、I は中間体を示す。すなわち酸化エチレンはアセトアルデヒドより還元され難く、その還元速度が、与えられた金属触媒では、異性化の速度と大差ない等の実験事実を満足する。ここに示したアセトアルデヒドの金属による水素化機構は、堀内及び著者の一人⁹⁾によつて、先に提出されたものである。すなわち、アセトアルデヒドのニッケル触媒による水素化反応は、アセトアルデヒドと H とで中間体 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ をつくる反応および逆反応が速くおこり、次の H の附加でアルコールを生ずる反応が律速的という機構である。異性体である酸化エチレンの水素化では、中間体に、 $\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH(a)}$ の様な物が、関与しているという点の特徴であり、中間体の生成が律速的であるという点が差異となる。あとの点が環化合物水素化の一般的機構であるかどうかについては今後更に研究をしてみたい。

この研究の初期に実験補助をされた加賀谷和夫君に感謝する。

9) J. Horiuti and T. Kwan, Proc. Imp. Acad. Tokyo 15, 105 (1939). 管, 「触媒」 No. 1, 99 (1946).