

原 報

熱解析法によるコロイド觸媒作用の研究 (第4報)

水素 酸素及び窒素-白金ゾルに就いて

水 渡 英 二

一般に疎水ゾルの組成は簡単なものでなく、吸着イオンの爲めかなり複雑であるが、最近になり詳細な研究によりその表面状態が次第に明らかになつて来た。従つて微不均一系のコロイド觸媒反應に於て、その表面状態と反應との關係を知る事は興味ある問題である。

著者は反應速度熱解析法を用ひて、白金ゾルによる過酸化水素の接觸分解反應を動力學的に研究してゐる。¹⁾ 第3報では酸 (H_2SO_4) 及び鹽基 (KOH) を添加した白金ゾル (Bredigの方法にて生成) を用ひて研究し、吸着イオンの差により反應型の異なる事及びコロイド表面のζ-ポテンシャルと反應速度との關係を論じた。即ち其の際はコロイド表面の吸着イオン状態を他の電解質の添加により變化せしめたのであるが、他方電氣的分散法によりゾルを生成する際に水中の溶解氣體を異にする事により表面状態の異つたゾルが得られるものである。²⁾ 依つて本實驗では單一瓦斯(水素、酸素、窒素)中にて白金ゾルを作り、かかるゾル及びそれらに像かじめ種々の瓦斯處理を行つたゾルによる過酸化水素の分解を熱解析法を用ひて實驗した。而してその結果、主として反應型と活性度とよりしてコロイド表面状態と反應との關係を確かめんとした。

尚、ゾルの組成がより明瞭簡単に考察し得る様に、ゾルの生成には第3報までに用ひたBredig法ではなく、今回はSvedberg法を採用した。

ゾルの製法

1) 用ひた水及び瓦斯の精製

水: 蒸留水に少量の過マンガン酸加里及び苛性加里を加へ、分溜管を通じてバイレックス製凝結管を用ひ蒸溜す。次に CO_2 を除去した空氣を通じ、傳導水 (conductivity water) にする。尚、貯藏器はすべて硬質ガラスを使用した。

水素及び酸素: 水の電解により得た瓦斯を苛性加里飽和溶液で洗ひ、更に粒狀苛性加里に通じ充分 CO_2 を除

1) 水渡英二, 本誌, 13, 74 (1939), 15, 1, 155 (1941).

2) N. Bach u. N. Balaschowa, *Acta Physicochim. U.R.S.S.*, 3, 79 (1935);

N. Bach and A. Rakow, *ibid.*, 7, 85 (1937);

N. Balaschowa and N. Bach, *ibid.*, 7, 899 (1937);

A. Zimin and N. Bach, *ibid.*, 11, 1 (1939).

き、次に加熱した白金アスベスト通をじ瓦斯溜に入れる。

窒素：ポンベの瓦斯を苛性加里飽和液中及び粒状苛性加里上に通じ CO_2 を除き、次にアルカリ性ピロガロール(數本)及び濃硫酸で洗ひ、加熱した銅網上に通じ充分 O_2 を除く。

各瓦斯は總べて瓦斯溜に約2氣壓まで溜め、一度純水の洗濯壺を通して次の如くに使用した。

2) 單一氣體中に於けるゾルの生成

實驗に用ひるゾルは第1圖に示す如き装置にて作つた。

先づ装置内を真空にした後所要の瓦斯、例へば水素を滿たす。上述の方法にて精製した水を a_1 よりAに入れる。水流ポンプにてA部を減壓にし、少しく加熱する事により沸騰せしめて(4~5時間)充分水中の空氣を追ひ出す。 a_2 より水素ガスを入れ常壓にもどした後、更に數時間水素ガスを通じ充分水素のみで飽和した水とする。次にかゝる水を水素ガスの壓力を利用して a_3, b_1 を通じBに入れる。 b_1 より水素ガスを絶えず泡出(1秒に2~3泡)せしめながら次第の如く白金極の電氣的分散を行ひ非常に濃い水素白金ゾルを生成する。かくして生成したゾルを b_1 よりCのピウレット c_2 に、又Aより水を c_1 に入れ、適當の比(約5~10倍)に稀釋し、Dに入れて貯へ、 d_1 より一定量取り出して實驗に用ひた。

装置の各部分 A, B, C, D は接續部 s にて夫々取りはづし得るもので、すべてテレックス・ガラス製にて豫かじめクロム混液及び蒸氣洗濯が施してある。液の移動はすべて瓦斯の壓力を利用し、液の通るコック及び接續部は液とグリースが接觸しない様特別な型をしてゐる。

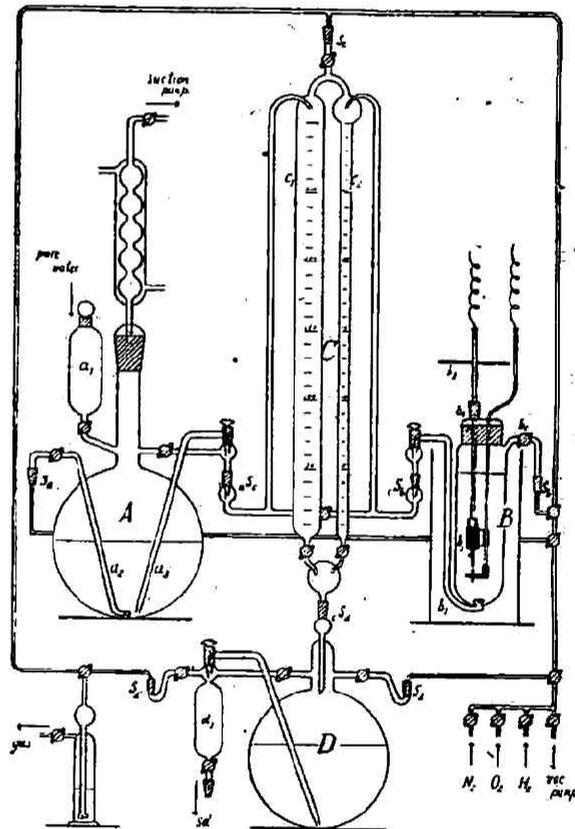


Fig. 1. Apparatus for preparation of sol in atmosphere of a definite gas.

- A: A vessel for exchange the gas in water: a flask of about 2 litre with a reflux condenser.
- B: Colloid formation vessel: a cylinder flask of about 250 cc.
- C: A sol dilution vessel: a burette of 25 and 250 cc.
- D: A sol storage vessel: a flask of about 1 litre.

3) 高周波電弧による分散

コロイド生成槽B中の白金電極の間隙の調節は、 b_1 の擦合せを利用して b_2 を回轉し、微動装置 b_3 により極く少しづつ上下に動く様になつてゐる。尚、金屬部は總べて純パラヒンで覆つてある。コロイド生成は高周波電流を用ひる電氣的分散法、即ち Svedberg 法に依つた。その配線圖は第2圖の如くである。一次電流の強さ $A_1=5\pm 0.2$ amp. ($V_1=40\pm 0.3$ volt, 60 cycle) として、二次電流 $A_2=0.45\pm 0.02$ amp. にて飛散せしめた。

4) ソルの性質

かゝる製法は飛散が回滑にて且つ殆んど發熱のない事³⁾を特長とする。従つて Bredig 法の場合と異なり出來たコロイド粒子は均一にて、且つ飛散する白金はすべてコロイドとなり沈澱は殆んど見られなかつた。水 200 cc. に 2—4 時間の飛散により非常に濃き安定なソルが得られた。ソルの濃度決定はかゝる原液 100cc. に少量の電解質を加へ凝析せしめ、沈澱を一度灼熱して坪量した。約 10—20 mg. であつた。

興味ある事は生成したソルの色が水素ソルと酸素ソルとで大いに異なる事である。水素ソルは前報までに用ひた空氣ソル (Bredig) に似て眞黒であるが、酸素ソルは淡褐色(餛茶色)を呈した。窒素ソルは酸素ソルに近い。尚、水素ソル及び窒素ソルは安定であるが、酸素ソルは不安定にて、電壓及び電流の強さを種々變じて見たが、總べて直ちに凝析し安定なソルが得られなかつた。従つて解膠劑として少量の NaOH を加へ安定な酸素ソルを作つて用ひた。⁴⁾

測定結果

反應速度熱解析の實驗装置並びに實驗方法は前報と同様である。即ち上記の方法で作つたソル又はそれに種々の瓦斯による前處理⁵⁾をしたソル 50cc. と過酸化水素溶液 50cc. とを硝子製熱量計にて混合し反應せしめる。 H_2/O_2 の分解熱による反應系の温度上昇を時間と共に測定し、熱解析式に従ひ各時間の反應速度 $(\frac{Q}{IV} \cdot \frac{dx}{dt})$ (Q は反應熱, IV は反應系の水當量にて、兩者共恒數である。) を求む。當反應の主要部は一次式に従ひ進行し、初期部が一次反應より外れ、それが各ソルにより特徴を示すものであるから、各反應に就き $\log \frac{Q}{IV} \cdot \frac{dx}{dt} \sim t$ 關係を求めた。しかして初期部分の長さ a , 反應初速度 $(\frac{Q}{IV} \cdot \frac{dx}{dt})_{int.}$ 及び $\log \frac{Q}{IV} \cdot \frac{dx}{dt} \sim t$ 曲線の直線部の傾斜により得られる一次反應速度恒數 k_1 を求めた。

- 3) Bredig 法の如く外筒を氷で冷却する必要がなく、かへつて冷却しない方がよきソルが出來た。
- 4) NaOH の濃度は反應時に於て 0.0005 mol/litre. 以下にて第3報に述べた如く、かゝる少量のアルカリは反應(反應型及び活性度)に何らの影響をも與へない。尚、酸素ソルはアルカリを加へないと安定でないのは白金酸の生成が多量過ぎる爲めと思はれる。
- 5) ソルの貯藏液に種々の瓦斯(精製した水素、酸素、窒素)を一定速度(2—3氣泡/秒)で一定時間通じる。

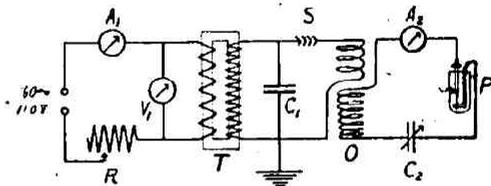


Fig. 2. Wiring diagram for high frequency current.

A_1 : Ammeter. V_1 : Voltmeter. R : Variable resistance. T : Transformer (capacity: 3KW, voltage: prim. 100V; sec. 10,000V). C_1 : Oil condenser (capacity: 0.02 mf.). S : Mica spark gap. O : Oscillation transformer (prim. 10 turns of helix, 12 cm. in dia made of 0.5 cm. copper wire; sec. 100 turns of copper wire). A_2 : Hot wire ammeter. C_2 : Variable oil condenser (capacity 0.0003 mf.). P : Spark gap for "colloid-forming" with micrometer (Pt-electrode of 1.2 mm. in dia).

全実験を通じ H_2O_2 の初濃度は 0.030 mol/litre にて、反応温度即ち恒温槽の温度は $25^\circ \pm 0.002^\circ C$ であつた。又總べてゾルは凝析してをらず、反応後も凝析しなかつた。

各ゾルに就いて得られた測定結果は次の如くである。

(1) 水素ゾルによる反応

水素ゾルによる反応は第3圖、第1表に示す如く、反応主要部が正しく一次式に従ひ進行する點は前報の空氣ゾル (Bredig) と同様であるが、初期部が空氣ゾルの如く抑制されずかへつて促進されてゐる。以下従來の空氣ゾル (Bredig) に特有な反應型を酸素型 (oxygen type),

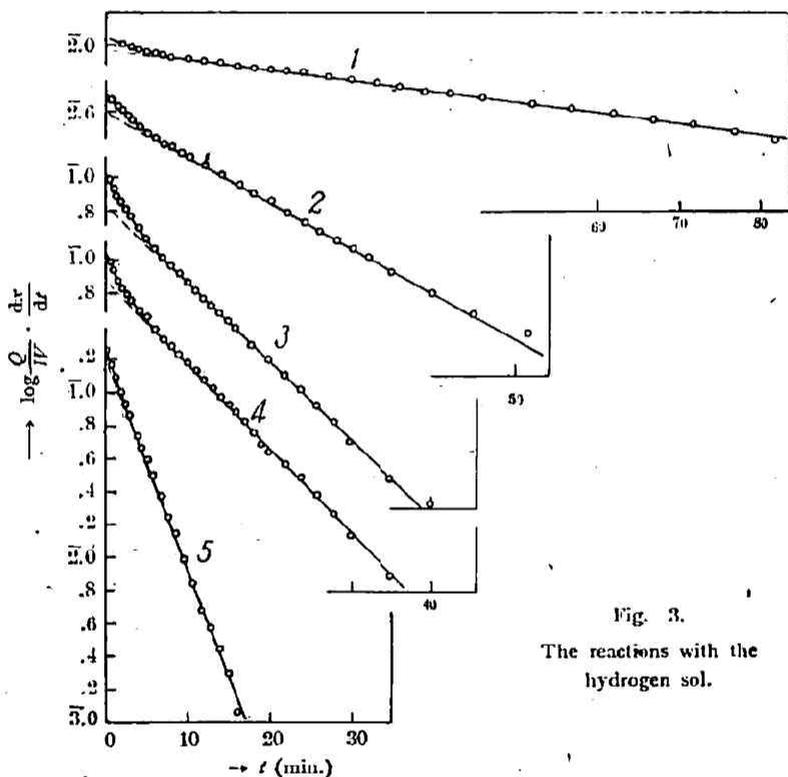


Fig. 3.
The reactions with the hydrogen sol.

Table I. Hydrogen-sol.

Initial conc. of H_2O_2 : 0.030 mol/litre, Temperature: $25^\circ C$.

Exp. No.	Conc. of Pt-sol ($\times 10^3$ g.-atom/litre)	Treatment	α (min.)	$(\frac{Q}{IV} \cdot \frac{dr}{dt})_{int.}$	k_1
1	3	none	8	0.0097	0.015
2	5	none (standard)	7	0.0473	0.066
3	"	1 hr. O_2 gas	7	0.098	0.109
4	"	(1 hr. O_2 gas, 12 hrs. H_2 gas)	7	0.099	0.117
5	"	12 hrs. O_2 gas	4	0.180	0.301

Colour of sol: black, Type of reaction: hydrogen.

略して O-type と呼び、それに対し水素ゾルに特有な反応型を水素型 (*hydrogen type*) 略して H-type と呼ぶ事にする。

水素ゾルに酸素ガスを通ずるも何ら外見上の變化は起らず、かゝる處理をしたゾルによる反應もやはり H-type である (Exp. No. 3 及 5). 但し活性度はかなり増加する。酸素ガスを通じた後水素ガスを通ずるも變化がない (Exp. No. 4).

(2) 酸素ゾルによる反應

Table II. Oxygen-sol.

Initial conc. of H_2O_2 : 0.032 mol/litre, Temperature: 25°C.

Exp. No.	Conc. of Pt-sol ($\times 10^5$ g.-atom/litre)	Treatment	a (min.)	$(\frac{Q}{V} \cdot \frac{dx}{dt})_{\text{int.}}$	k_1	Colour of sol	Type of reaction
6	15	none	4	0.032	0.053	brown	oxygen
7	10	none (standard)	6	0.017	0.031	brown	oxygen
8	"	10 min. H_2 gas	6	0.026	0.052	brown	oxygen
9	"	15 min. H_2 gas	—	0.75	1.727	black	(hydrogen)
10	"	20 min. H_2 gas	—	0.86	1.727	black	(hydrogen)
11	"	2 hrs. H_2 gas	—	0.85	1.900	black	(hydrogen)
12	"	(2 hrs. H_2 gas, 12 hrs. O_2 gas)	—	0.73	1.704	black	(hydrogen)
13	2	20 min. H_2 gas	6	0.056	0.078	black	hydrogen
14	2.5	"	6	0.074	0.100	black	hydrogen
15	15	none (standard)	10	0.020	0.051	brown	oxygen
16	"	30 min. Boiled at 20°C (reduced press.)	12	0.021	0.056	brown	oxygen
17	"	10 min. Boiled at 100°C	0	0.024	0.041	brown	linear
18	"	1 hr. Boiled at 100°C	0	0.028	0.046	brown	linear

(註: Exp. Nos. 6—14 に用ひたゾルと Exp. Nos. 15—18 に用ひたゾルは生成時を異にする。)

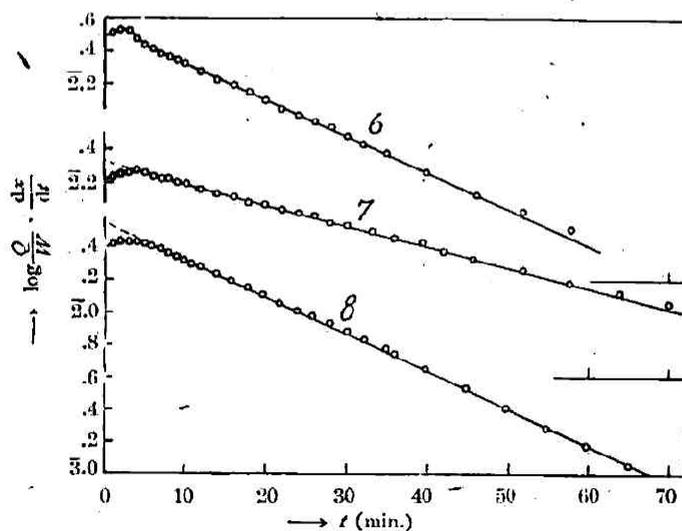


Fig. 4. The reactions with the oxygen sol.

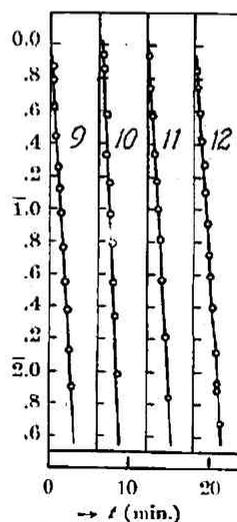


Fig. 5. Influence of hydrogen gas on the oxygen sol. (a).

酸素ゾルによる反応は前報の空気ゾル (Bredig) と同様 O-type である (Exp. No. 6, 7 及 15). その結果は第4圖に示した.

酸素ゾルの色は前に述べた如く褐色 (brown) であるが, これに水素ガスを通じると約 12—13分にて急に黒色 (black) に變化する. 黒變するまでのゾル, 例へば10分間通じたゾルによる反応は瓦斯處理をしない標準 (standard) のものと餘り異らず O-type であり, 活性度も僅かに増加するのみである (Exp. No. 8). しかるに黒變後のものは, その活性度が約50—60倍にも増加する (Exp. No. 9, 10 及 11). しかも15分間通じたものも長く 2時間通じたものも活性度が大差なく, 又一度水素ガスにて飽和したゾルに酸素ガスを通ずるも活性度の減少はない (Exp. No. 12). 第5圖に示す如くその反應型は反應速度が餘りに大なる爲解らないから, 濃度の小なるゾルに就き實驗したるに第6圖に示す如く H-type であつた (Exp. No. 13 及 14).

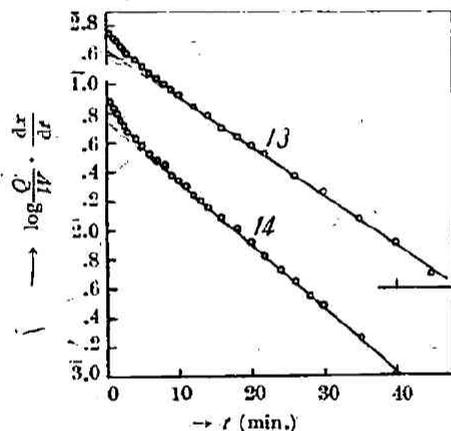


Fig. 6. Influence of hydrogen gas on the oxygen sol. (b).

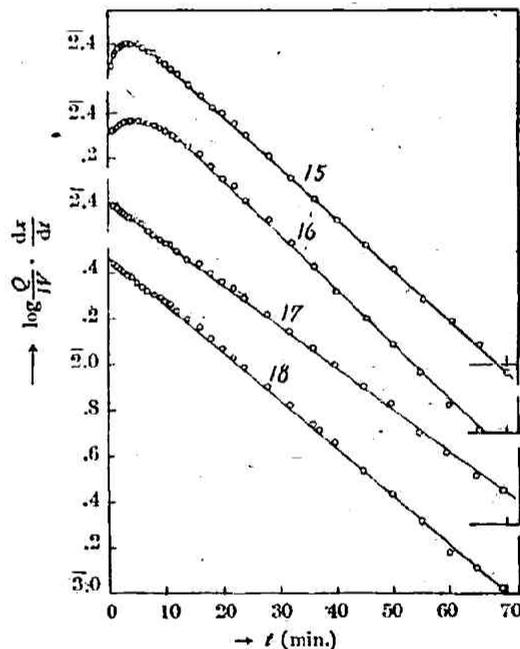


Fig. 7. Influence of boiling on the oxygen sol.

酸素ゾルに対する煮沸 (boiling) の影響を検したるに第7圖に示す如くである. 減壓常温にて煮沸するも變化なく O-type であるが (Exp. No. 16), 100°C での普通の煮沸では空気ゾル (Bredig) の如く⁶⁾初期部の抑制が消え, 反應は最初より正しく一次式に従ひ進行す. 即ち直線型 (linear type) となる (Exp. No. 17 及 18). 尚煮沸によつてはゾルの變色は認められなかつた.

6) 第2報, 本誌15卷, 10頁.

(5) 窒素ゾルによる反応

窒素ゾルの色は酸素ゾルより少しく黒味を帯びるが大體類似してをり、それによる反応もやはり酸素ゾルと同じく O-type である (Exp. No. 19, 20, 24 及 29).

かゝるゾルに酸素ガスを通ずるに外見上何等の變化もなく、第8圖に示す如く反應型の變化もない。且つ活性度の變化も少ない (Exp. No. 21, 22 及 23).

Table III. Nitrogen-sol. (a)

Initial conc. of H₂O₂: 0.030 mol/litre, Temperature: 25°C.

Exp. No.	Conc. of Pt-sol (× 10 ² g.-atom/litre)	Treatment	α (min.)	$\left(\frac{Q}{V} \cdot \frac{dr}{dt}\right)_{int.}$	λ ₁
19	10	none	8	0.077	0.152
20	8	none (standard)	8	0.047	0.097
21	"	10 min. O ₂ gas	8	0.050	0.101
22	"	1 hr. O ₂ gas	8	0.053	0.103
23	"	12 hrs. O ₂ gas	8	0.058	0.111

Colour of sol: brown, Type of reaction: oxygen.

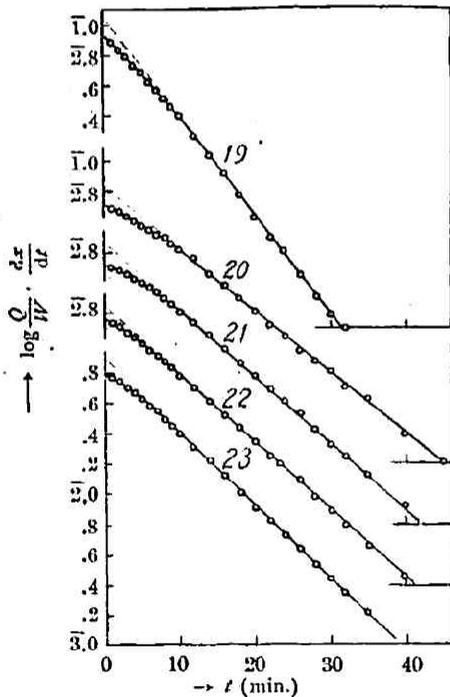


Fig. 8. Influence of oxygen on the nitrogen sol.

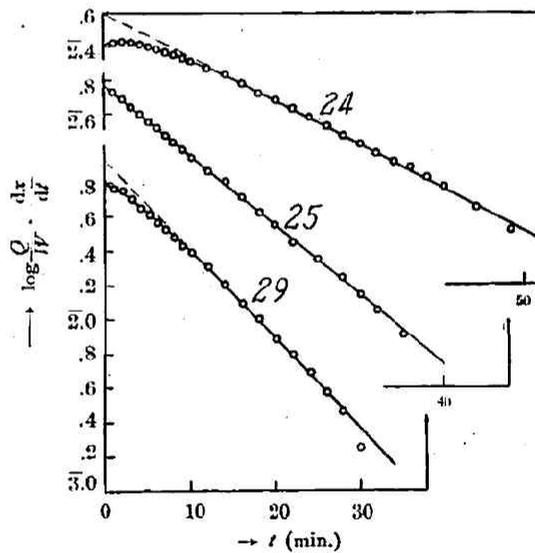


Fig. 9. The reactions with the nitrogen sol.

次に窒素ゾルに対する水素ガスの影響を見るに、酸素ゾルの場合と同様に或る點(約2分)で急に黒變する。黒變するまでのゾルでは餘り活性度の増加なく、第9圖に示す如く初期部の抑制が消える程度であるが (Exp. No. 25), 黒變したゾルでは第10圖に示す如く活性度が約8—

9倍に増加する (Exp. No. 26, 27 及 30). 一度黒變したゾルに窒素ガスを通ずるも變化はない (Exp. No. 28). しかしてかゝるゾルの反應型は第11圖に示す如く H-type である (Exp. No. 31 及 32).

Table IV. Nitrogen-sol. (b)

Initial conc. of H_2O_2 : 0.030 mol/litre, Temperature: 25°C.

Exp. No.	Conc. of Pt-sol ($\times 10^6$ g.-atom/litre)	Treatment	α (min.)	$(\frac{Q}{W} \cdot \frac{dx}{dt})_{\text{int.}}$	k_1	Colour of sol	Type of reaction
24	6	none (standard)	10	0.0259	0.055	brown	oxygen
25	"	2 min. H_2 gas	0	0.0513	0.090	brown	(linear)
26	"	2.5 min. H_2 gas	—	0.201	0.403	black	(hydrogen)
27	"	2 hrs. H_2 gas	—	0.278	0.466	black	(hydrogen)
28	"	(2 hrs. H_2 gas, 12 hrs. N_2 gas)	—	0.251	0.502	black	(hydrogen)
29	9	none	10	0.0576	0.118	brown	oxygen
30	"	6 min. H_2 gas	—	0.336	0.818	black	(hydrogen)
31	1	2.5 min. H_2 gas	25	0.0201	0.0265	black	hydrogen
32	1	2 hrs. H_2 gas	20	0.0120	0.0203	black	hydrogen
33	6	30 min. Boiled	0	0.116	0.190	brown	linear
34	6	(2 hrs. H_2 gas, 30 min. Boiled)	3	0.161	0.236	black	hydrogen
35	3	(30 min. Boiled, 2 hrs. H_2 gas)	4	0.0504	0.077	black	hydrogen

(註: Exp. No. 19-23 (Table III) と Exp. No. 24-35 (Table IV) とに用ひた兩ゾルは生成時を異にする.)

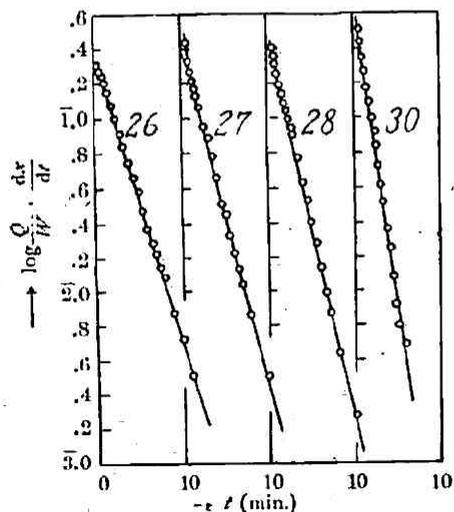


Fig. 10. Influence of hydrogen gas on the nitrogen sol. (a).

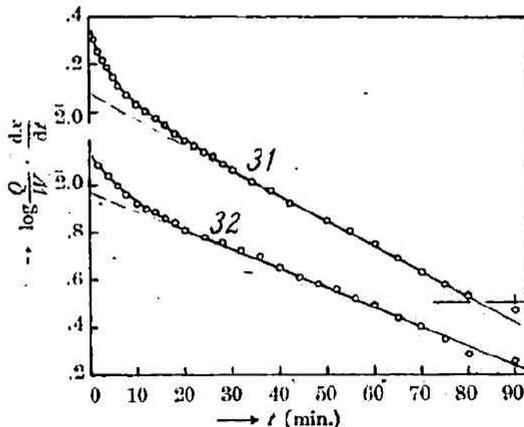


Fig. 11. Influence of hydrogen gas on the nitrogen sol. (b).

窒素ゾルを一度煮沸すれば酸素ゾルと同じく第12圖に示す如く直線型となり、やはり活性度の増加がある (Exp. No. 33). これに更に水素ガスを通ずると H-type に變る (Exp. No. 35). 水素ガスを通じて H-type になつたものを煮沸するもやはり H-type のまゝである (Exp. No. 34).

(4) 空氣ゾルによる反應

以上に於て Svedberg 方法にて生成した水素ゾル, 酸素ゾル及び窒素ゾルに関する測定結果を述べたが, 第3報までに用ひた, 且つ多くの研究家によりよく性質の知られてゐる Bredig 方法にて生成した空氣ゾル (3 amp. 40 volts. D.C.) に就き實驗した.

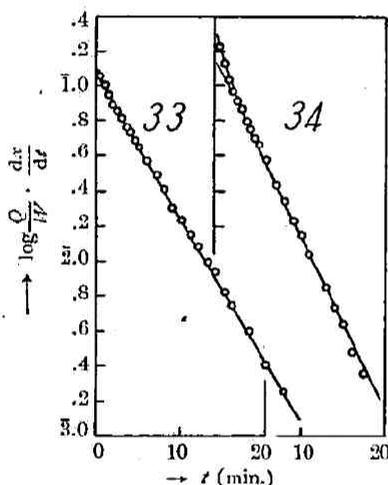


Fig. 12. Influence of boiling on the nitrogen sol.

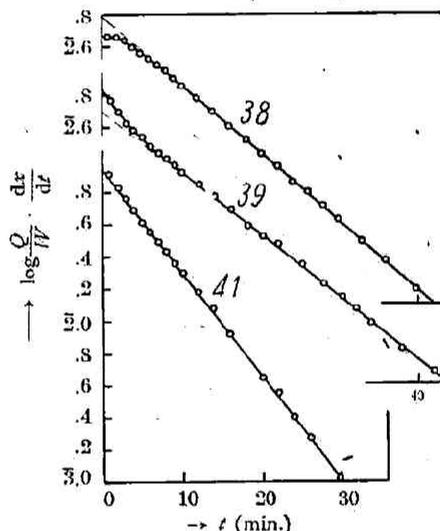


Fig. 13. Influence of hydrogen gas and boiling on the Bredig air sol.

Table V. Air-sol (Bredig).

Initial conc. of H_2O_2 : 0.030 mol/litre, Temperature: 25°C.

Exp. No.	Conc. of Pt-sol ($\times 10^5$ g.-atom/litre)	Treatment	α (min.)	$(\frac{Q}{W} \cdot \frac{dx}{dt})_{int.}$	k_1	Colour of sol	Type of reaction
36	2.4	none	2½	0.201	0.430	brown	oxygen
37	"	15 min. H_2 gas	2	0.286	0.404	black	hydrogen
38	1.2	none (standard)	5	0.0450	0.0978	brown	oxygen
39	"	20 min. H_2 gas	6	0.0507	0.0878	black	hydrogen
40	"	(20 min. H_2 gas, 30 min. Boiled	6	0.0396	0.0554	black	hydrogen
41	"	30 min. Boiled	0	0.0810	0.1356	brown	linear
42	"	(30 min. Boiled, 1 hr. H_2 gas	6	0.0693	0.1007	black	hydrogen
43	1.2	1 hr. O_2 gas	5	0.0373	0.0829	brown	oxygen
44	1.2	1 hr. N_2 gas	6	0.0235	0.0490	brown	oxygen

Bredig ゾルによる反応は、その特徴とする O-type であり (Exp. No. 36 及 38), その色は酸素ゾルと水素ゾルとの中間にて褐色味を帯びた黒色 (*brownish black*) である。これに水素ガスを通ずると約 7—8 分にて黒色となる。同時に反応は H-type に變る (Exp. No. 37 及 39)。この際活性度は少しく減少する點⁷⁾が酸素ゾル、窒素ゾルと異なり興味がある。一度水素ガスにて飽和したゾルを煮沸するも H-type のまゝにて、活性度は少しく減少する (Exp. No. 40)。一度煮沸して直線型になつたもの (Exp. No. 41) を水素ガスにて飽和すれば H-type と變じることが、活性度はかへつて減少する (Exp. No. 42)。

尚、酸素ガス及び窒素ガスを通ずるも外見上の變化もなく、反応型も變らない (Exp. No. 43 及 44)。

測定結果の總括

以上の結果を綜合するに次の如くである。

(1) 種々のゾルの活性度

今、ゾルの一定濃度 (1×10^{-5} g.-atom/litre) に對する反應速度恒數 k_1 を求め、⁸⁾ 更に酸素ゾルのそれを單位として各ゾル及び他の瓦斯を飽和したゾルの活性度を比較するに第 6 表第 2 行の如くである。

Table VI.

Sol	Activity	Reaction type	Colour of sol (ratio of brown : black)	Time required before colour change (min.)
Hydrogen-sol +O ₂ gas	~7	<i>hydrogen</i>	<i>black</i> (0 : 10)	
	30—35	<i>hydrogen</i>	<i>black</i> (0 : 10)	
Oxygen-sol +H ₂ gas	1	<i>oxygen</i>	<i>brown</i> (10 : 0)	12—15
	50—60	<i>hydrogen</i>	<i>black</i> (0 : 10)	
Nitrogen-sol +H ₂ gas +O ₂ gas	~5	<i>oxygen</i>	<i>dark brown</i> (8 : 2)	2—2.5
	40—45	<i>hydrogen</i>	<i>black</i> (0 : 10)	
	(<5)	<i>oxygen</i>	<i>dark brown</i> (8 : 2)	
Air-sol (Bredig) +H ₂ gas +O ₂ gas +N ₂ gas	~240	<i>oxygen</i>	<i>brownish black</i> (3 : 7)	6—8
	~220	<i>hydrogen</i>	<i>black</i> (0 : 10)	
	(<200)	<i>oxygen</i>	<i>brownish black</i> (3 : 7)	
	(<200)	<i>oxygen</i>	<i>brownish black</i> (3 : 7)	

7) Exp. No. 36 と 37 及び Exp. No. 38 と 39 とを比べると、 $\left(\frac{Q}{W} \cdot \frac{dx}{dt}\right)_{int.}$ は増加するが、 k_1 は減少してゐるに注意。

8) 第一報にて Bredig ゾルに關する結果によれば、ゾルの濃度 C と反應速度恒數 k_1 とは比例せず $\frac{k_1}{k_1'} = \left(\frac{C}{C'}\right)^n$, $n=2$ の關係が得られてゐる。今回の Svedberg ゾルに就いても大體同様な事は前出の測定値を見れば解る。従つてこの關係を用ひて 1×10^{-5} g.-atom/litre の k_1 を求めた。勿論測定された濃度は餘り正確でないから得られる比活性度の値も大略である。

即ち酸素ゾルの活性度が最小であり、それを1とすれば窒素ゾルは約5、水素ゾルは約7となる。空気ゾルでは240も大きな活性度を示す。⁹⁾しかして酸素ゾル、窒素ゾルが水素ガスを飽和すれば、活性度が夫々50—60倍及び8—9倍も増加し、夫々50—60及40—45となる。しかるに空気ゾルでは水素飽和によりかへつて少しく減少する。又、水素ゾルが酸素ガスにて飽和すれば、活性度は4—5倍増加し、30—35となる。従つて酸素ゾル(窒素ゾル)に水素処理をするも、水素ゾルに酸素処理をするも大體同様な活性度に近づく如く思はれる。尚、酸素と水素と混在する時の方が夫々一方のみの場合よりも活性度は大であると考へてよく、最初より混在すると思はれる空気ゾル (Bredig) は非常に大きな活性度を有する。

(2) 反 應 型

水素ゾルによる反応は H-type にて酸素及び窒素ガスの処理にて變化しない。これに對し酸素ゾル、窒素ゾルによる反応は空気ゾルと同様 O-type にて、それらが窒素ガス、酸素ガスを飽和しても反應型の變化がないが、これらのゾルが水素ガスを飽和すれば總べて H-type となり、一度 H-type となつたものは他の瓦斯を通ずるも煮沸するも變化しない。

次にゾルの色を見るに、水素ゾルは黒色にて、酸素ゾルは褐色である。窒素ゾルは酸素ゾルに近いが少しく黒味を帯び、空気ゾルは水素ゾルに近いが多少褐色を呈する(第6表参照)。酸素ゾル、窒素ゾル及び空気ゾルに酸素ガス、窒素ガスを通ずるも色の變化はないが、水素ガスを通ずるといづれのゾルも黒色に變化し、水素ゾルの色となる。

その變色はある點にて急激に起るもので、それに要する時間は酸素ゾルでは約12—15分、窒素ゾルでは2—2.5分、空気ゾルでは6—8分であつた。即ち後述の如く還元により起るものと考へれば、酸素ゾルが一番難しく、窒素ゾル(表面の極く一部は酸化してゐると考へる)が一番容易にて、一部酸化されてゐる空気ゾルではその中間であるのは當然と考へる。

かくの如く、褐色を帯びたゾルによる反応は O-type にて、黒色ゾルによる反応は H-type である。即ちゾルの色と反應型との間に密接な關係がある。しかも酸素及び窒素は大體不活性にて、主として水素がこれらの原因をなす事は興味がある。

考 察

(種々のゾルの表面状態)

上述の如く水素ゾルは他のゾルと性質(色及び反應型)が大いに異なるが、これら種々のゾルの表面構造を考察して反應との關係を見よう。N. Bach 一派⁹⁾によれば、種々の瓦斯氣相中の白金ゾルの表面の状態は丁度白金瓦斯電極の表面状態に相當すると考へられてゐる。彼等の研

9) 水素、酸素及び窒素ゾルは Svedberg 法により生成した爲め粒子の大きさは一様 (homodisperse) にて且つ生成條件が同一であるから、互に同一の大きさと考へられるが、空気ゾルは Bredig 法なる爲め粒子の大きさは一様でない (heterodisperse)。かゝる分散度の差による活性度の差も考へるべきであるが、それは大きくないと思はれる。

究では、ゾルの生成に Bredig 法を用ひ、出来たゾルの傳導度、移動速度の測定よりゾルの組成を白金電極と比較研究してゐる。本實驗では Svedberg 法にて白金の電氣分散の際に伴ふ陽極酸化又は陰極還元の影響が殆んどないと考へられるので、コロイドの表面構造を考へるに都合がよい。各ゾルに就き次の如くに推察する。

水素ゾルはその表面(或ひは内部までも)が水素化膜 (hydride film) 或ひは吸着水素(原子状)層にて蔽はれてをり、その外側に水素イオンより成るイオン圈があり、これが擴散二重層の外層を形成してゐると考へる。これに對し酸素ゾルはその表面(或ひは内部までも)が酸化膜 (oxide film) で蔽はれ、更に生成の際に出来る溶解性の白金酸¹⁰⁾又は他の電解質を表面イオン (surface ionogen) として吸着してをり、その外側に水素イオンが對イオン (counter ion) として存在すると考へる。(即ち水素ゾルには $\text{Pt}_{\text{II}} \dots \text{H}^+$, 酸素ゾルには $\text{PtO} : \text{R} = \dots \text{H}^+$ を考へる。)

即ち酸素ゾルは従來の空氣ゾル (Bredig) と略々同様の組成を有する。(實際に後者の方がより複雑な組成である事は後述する。) 従つて酸素ゾルが空氣ゾルと同様に酸素型反應なる事は當然にて、その酸素型反應の最初に現はれる抑制の原因は既に前報にて述べた如く、表面の酸化膜及びそれに吸着されたイオンによると考へる。これに對して水素型反應の初期に現はれる促進の原因は何であるか、夫々の反應型に現はれ抑制及び促進の繼續時間 (α) は略々同程度のものであるが、前者はゾルの煮沸により消失するに對し、後者は消失しない。又水素ゾルは上述の如くその表面に吸着イオンを有しないと考へられるから、その原因は他に求めなければならぬ。それには二通り考へられる。

(a) 白金ゾルは酸素水素結合反應のよき觸媒として作用するから、¹¹⁾ 表面に吸着されてゐる水素と過酸化水素の分解により發生したる酸素との間の反應が、過酸化水素の分解反應の初期に於て同時に起り、水素が消費された後は後者の分解反應のみとなり、即ち一次式で進行する。

(b) コロイド表面の水素化膜が、過酸化水素の分解により生成する發生機に酸素により一部酸化され、活性點が酸化膜で覆はれ、活性度が次第に減少し、ある點にて一定となり一次式に従ひ進行する。

後者の方がより妥當である。なんとすれば、後述の如く酸化膜より水素化膜の方が活性度は大であるから。(尚、酸化膜が反應を抑制する事は既に第2報で得られた實驗結果より明らかである。)

要するに、水素型反應の初期部の促進の原因として水素ゾルのコロイド表面に水素化膜のある爲めと考へ、しかして酸素型反應の初期部の抑制の原因として酸素ゾル表面の酸化膜及びそれに吸着された吸着イオンを考へる。

10) Hexahydroxyplatonic acid (S. W. Pennycook), platin-hydroxo acid (W. Pauli); 第3報, 本誌15卷 168 頁参照。

11) C. Ernst, *Z. physik. Chem.*, 37, 448 (1901).

次に窒素ゾルが酸素型反応である事及び煮沸により直線型になる事より、その生成の際充分酸素は除去する様努力したが、尚水中及び窒素ガス中に微量の酸素を残してをり、その爲めにゾルの表面の一部が酸素ゾルの如く酸化膜及び吸着イオンを有すると考へられる。

尚、酸素型反応を示す酸素ゾル、窒素ゾル及び空気ゾルに水素ガスを通ずると水素型に変化するのは、表面の酸化膜が還元されて水素化膜となり、吸着してゐた電解質を脱着する事によりよく説明がつく。N. Bach は酸素ゾルに吸着されてゐる電解質(豫かじめ H_2SO_4 を吸着せしめてをいた)が水素を通ずる事により脱着される事を實驗的に證明してゐる。逆に、水素ゾルに酸素ガスを通ずるも反應型の変化のないのは、水素化膜がかかる酸素處理では酸化され難い爲と思はれる。しかし Bach の實驗では容易に酸化され酸素ゾルになつてゐるから、反應型は吸着電解質にのみ關係するものか否かその點尙ほ研究を要する。

以上、表面構造と反應型との關係を論じたが、次に活性度との關係を見る。

酸素ゾルに比べ水素ゾルの方が活性度の大きなるのは、明らかに酸化膜より水素化膜の方が過酸化水素分解に對してより活性である事を示す。これは酸素ゾル、窒素ゾルに水素ガスを通じ水素化膜にすれば活性度の大きに増加する事實よりしても確實である。一方水素ゾルに酸素ガスを通ずるとやはり活性度を増大し、酸素ゾルに水素ガスを通じた場合と略々等しい活性度になつた。この際、恐らく一部に酸化膜を生ずると考へられる。即ちこれらの事實より水素化膜のみの場合、又は酸化膜のみの場合よりも両者が混在した表面の方がより活性であると云ふ結論に達す。

更に、空氣ゾル (Bredig) に就いて考へるに、これは酸素ゾルと反應型は同一であるが、その活性度は約 240 倍もあり、且つ後者の如く水素ガスによる活性度の増大はなくかへつて減少する事實を考へ、その組成として水素化膜と吸着イオンを有する酸化膜とが混在すると考へる。これは Bredig 法による電氣的分散に於ては生成に電解を伴ふ事より當然と考へられる。

以上により各ゾルの表面構造が明瞭となり、その活性度及び反應型の差異が充分に説明されたと思ふ。

氣相中に於ても電氣的に飛散、又は蒸發せしめた金屬を凝縮して作つた金屬膜の接觸作用の研究は廣く行はれてゐるが、その際の瓦斯の差違により活性度の異なる事が認められてゐる。¹²⁾ 例へば G. Bredig 及び R. Allolio は水素中で分散した白金膜はエチレンの水素添加及び爆鳴氣反應に對し全く不活性であるが極く僅かに活性であり、又酸素中にて分散したものは表面に酸化膜があり不活性にて水素で還元して初めて活性になると報告してゐる。又 A. Roginsky¹³⁾

12) 例へば白金に關し、G. Käl, *Z. physik. Chem.*, 115, 224 (1925);

G. Bredig u. R. Allolio, *ibid.*, 126, 41 (1927);

G. I. Finch, C. A. Murison, N. Stuart & G. P. Thomson, *Proc. Roy. Soc.*, A141, 414 (1933); 等。

13) K. Ablesowa u. A. Roginsky, *Z. physik. Chem.*, A174, 449 (1935); 等。

一派は高真空中で蒸發法により作つた金屬膜(ニツケル)に關して、ある少量の瓦斯 (H_2 , O_2 , N_2) が吸着された時最大の活性度を示す實驗結果より、瓦斯の助觸媒的作用を結論してゐる。これらの研究は氣相系反應であり、本實驗の如く液相の場合と直接比較は出來ないが、觸媒の活性度がその生成時の周圍瓦斯により大いに異なる點は相連關して興味ある問題である。又、酸素ゾルに水素を通ずると、ある點にて突然變色すると同時に活性度の激増する事は注目すべき現象と思はれる。

摘 要

(1) 單一瓦斯のみを溶解する水中で白金を高周波電流を用ひて分散せしめ、水素、酸素及び窒素-白金ゾルを生成した。かゝるゾル及びそれらを他の瓦斯で處理したゾルによる過酸化水素の分解反應を反應速度熱解析法に依つて檢した。

(2) 水素ゾルは黒色、酸素ゾルは褐色にて、これらによる反應もその初期の様子が兩者により異なる。即ち後者(酸素型反應)では抑制されてゐるが、前者(水素型反應)ではかへつて速い。窒素ゾル及び空氣ゾル (Bredig) は兩者の中間の色であるが、反應型は酸素ゾルと同様である。

(3) 各ゾルの表面構造を考察して、反應との關係を求めた。水素型反應の初期の原因をコロイド表面の水素化膜の酸化により、酸素型反應の抑制の原因を酸化膜及びそれに吸着された表面イオンによると考へた。

(4) その觸媒活性度は酸素ゾルが最小にて1とすれば、窒素ゾルは約5、水素ゾルは約7にて、空氣ゾル (Bredig) は非常に大きく約240である。

(5) 酸素ゾル、窒素ゾル及び空氣ゾルに水素ガスを通ずれば黒色の水素ゾルに變化し、水素型反應をする。同時に活性度が酸素ゾルでは約50—60倍、窒素ゾルでは約8—9倍増加し、空氣ゾルではかへつて少しく減少する。

(6) 水素ゾルに酸素ガスを通ずるも反應型の變化はないが、活性度は増加する。

(7) コロイド表面が水素化膜で蔽はれたゾルは酸化膜のゾルより活性であり、且つ夫々一方のみの場合よりも、兩者の混在する方がより活性と考へる。

終りに臨み、終始御懇篤なる御指導を賜つた堀場信吉先生に厚く感謝する。

尚、文部省科學研究獎勵金の補助を受けた。こゝに謝意を表す。

THERMAL ANALYSIS OF THE CATALYTIC ACTION OF COLLOIDS. (IV)

Hydrogen-, Oxygen-, and Nitrogen-Platinum Sol.

By EIJI SUITO.

(Abstract)

The present author has investigated the catalytic decomposition of hydrogen peroxide with platinum sol by the thermal analysis of reaction velocity. (this Journal, **13**, 74 (1939); **15**, 1, 155 (1941)) Generally, the surface state of colloidal particles is not simple, but is fairly complicated by adsorbed ions. It is, therefore, interesting to investigate the relation between the surface state and its catalytic action. In the previous report, the ionic state on colloidal surface was allowed to change with the addition of another electrolyte: an acid (H_2SO_4) and a base (KOH). It is also possible to obtain a sol of different surface state by using a different gas as atmosphere at the formation of the sol.

In the present experiments, the sol was prepared in the atmosphere of a definite gas (H_2 , O_2 or N_2) by means of the apparatus shown in Fig. 1. (see, page 2; in the body of this report) The water completely saturated with only a definite gas in A was poured into B, and by allowing the gas to bubble out continuously through b_1 , platinum was dispersed electrically by high frequency alternating current (Fig. 2; Svedberg method) into the water. The concentrated sol thus formed was diluted in a proper ratio at C and stored in D. The liquid was forced to flow by virtue of the pressure of the gas.

With such sols (hydrogen-, oxygen- and nitrogen-sol) and Bredig-air-sol or the sols treated with various gases, the decomposition of hydrogen peroxide was examined by the thermo-analytical method. The apparatus and method were the same as stated in the previous reports, and the reaction is ascertained chiefly from the activity and the reaction type.

Conclusion of the experimental results is as follows:

The colour of the hydrogen sol is *black* and that of the oxygen sol is *brown*. The type of reactions with the sols is different from each other in the early stage, though the main part proceeds as the first order. That is, the reaction with the hydrogen sol is accelerated as Exp. Nos. 1 & 2 in Fig. 3 (the *hydrogen type* reaction), but that with the oxygen sol is retarded as Exp. Nos. 6 & 7 in Fig. 4 (the *oxygen type* reaction). (see, page 4 & 5) The duration, α , of the acceleration and retardation is nearly the same. The nitrogen sol resembles the oxygen sol, but a little blackish; the air sol resembles the hydrogen sol, but somewhat brownish. Both of them are the same reaction type as the oxygen sol. The oxygen sol, the nitrogen sol and the air sol is changed suddenly to black in the treatment of hydrogen gas, while the change of the colour requires about 12—15, 2—2.5 and 6—8 minutes respectively. The sols that have once turned to black, present the same reaction type as the hydrogen sol. The sols of the hydrogen type reaction do

not change any more, whether treated with any other gases or boiled. When a sol of the oxygen type reaction is boiled, its colour is not changed, and the retardation in the initial stage is not observed (the *linear type* reaction).

The relative activities of various sols are tabulated in the second column of Table VI. The activity of the oxygen sol is 1, being lowest; that of the nitrogen sol is 5, and that of the hydrogen sol is about 7. The activity of the air sol is about 240. If the oxygen sol and the nitrogen sol are saturated with hydrogen gas, their activities increase about 50—60 and 8—9 times as much respectively, and their values become 50—60 and 40—45, while the activity of the air sol is rather decreased by the saturation of hydrogen. If the hydrogen sol is saturated with oxygen, its activity increases 4—5 times as much and its value is 30—35. Accordingly, it is considered that their activities tend to become equal.

From the facts mentioned above, the surface constitution of various sols is discussed and it is inferred as follows: The surface (and even the inside) of the hydrogen sol is covered with a surface hydride or a layer of bound atomic (adsorbed) hydrogen and that outside the layer there is an ionic atmosphere consisting of hydrogen ion, which forms the outer layer of the diffused double layer. On the other hand, the surface (and even the inside) of the oxygen sol is covered with an oxide film and it adsorbs soluble platinum acid or any other electrolyte generated at the formation as surface ionogen, and furthermore attaches the hydrogen ion as counter ion. (Namely, $Pt_{H}^{-} \dots H^{+}$ is considered for the hydrogen sol and $Pt \cdot O : R^{=} \dots H^{+}$ for the oxygen sol.) A part of the surface of the nitrogen sol has the oxide film and the adsorbed acid as the oxygen sol, in consequence of a slight amount of the oxygen left in both water and nitrogen gas in spite of careful removal of it at the formation of the sol. And the surface of the air sol is composed of the hydride film and the oxide having adsorbed ions.

It is concluded that the acceleration in the initial stage of the hydrogen type reaction is attributed to the oxidation of the hydride film on the surface and the retardation of the oxygen type reaction is due to the oxide film and the surface ions adsorbed on it; and also that sols are more active when their surfaces are covered with the hydride film than when covered with oxide film and that they are far more active when both of the films exist together than when either one of them exists.

In many studies of the catalytic action of metal films which are formed by condensing a spattered or evaporated metal vapour in gaseous phase, it has been admitted that the difference of the gas leads to that of the activity. Direct comparison cannot be drawn with the present study of the liquid phase reactions, but it is very interesting in both studies of gas and liquid phases that the activity of a catalyst is highly influenced by the atmosphere at the time of its formation.

*The Laboratory of Physical Chemistry,
Kyoto Imperial University.*