

熱解析法によるコロイド觸媒作用の研究 (第5報)

 H_2O_2 分解に對する CO 毒作用より見た

Pt 觸媒表面状態

水 渡 英 二

I. 緒 言

觸媒の被毒現象は工業的に重大な問題であると共に理論的にも觸媒表面の諸性質を知る上に有力な手掛を與へる點で大切である。一般に被毒現象は

(I) 永久的被毒現象

(II) 一時的被毒現象

の二つの場合に分けられる。前者は反應物質により毒物を除去しても觸媒活性が回復しない場合にて、毒物と觸媒との間に安定な化合物を生成する事が多い。後者は觸媒活性が毒物の除去により回復する場合にて、(IIa) 毒物による表面化合物の生成、或は (IIb) 毒物が強い吸着により觸媒活性部分を占有し反應の進行を妨害する。この適例として知られてゐるものはアンモニア合成用の促進劑添加鐵觸媒に於ける O_2 又は H_2O の毒作用¹⁾、白金觸媒によるパラ水素變換反應に對する C_2H_4 の毒作用²⁾、白金又はパラジウム觸媒による酸水素反應に對する CO 毒作用³⁾等がある。この際反應物質と毒物との間に反應が起り毒物が反應系より除去されるもので、その反應にかなりの時間を要する場合が多い。

著者は反應速度熱解析法を用ひコロイド觸媒作用特にその基本的例である白金ゾルによる過酸化水素分解反應を研究してゐるが⁴⁾、當反應が種々の物質の微量により抑制される事は被毒現象の著明な例としてよく知られてゐる。多くのものは永久的毒作用をするが、 CO の毒作用は一時的である⁵⁾。この CO による被毒現象を熱解析法を活用して研究したるに、毒物 CO が反應物質 H_2O_2 により酸化され活性の回復する事及び觸媒たるゾルの種類により前述 (IIa) の場合と (IIb) の場合とあり、前者では毒による觸媒の活性化作用の起る事を知つた。

1) J. A. Almquist & C. A. Black, *J. Am. Chem. Soc.*, 48, 2814 (1926).P. H. Emmett & S. Brunauer, *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 2682 (1930).2) A. Farkas, L. Farkas & K. Rideal, *Proc. Roy. Soc.*, A146, 630 (1934).3) M. G. T. Burrows & W. H. Stockmayer, *Proc. Roy. Soc.*, A176, 474 (1940).

小野宗三郎, 物理化学の進歩, 17, 115 (1943).

4) 水渡英二, 物理化学の進歩, 13, 76 (1939), 15, 1, 155 (1941).

5) 水渡英二, 物理化学の進歩, 16, 1 (1942).

6) G. Bredig & K. Ikeda, *Z. phys. Chem.*, 57, 1 (1901).

併せて觸媒表面の状態を考察しようと思ふ。

II. 実験方法

反應速度熱解析の實驗裝置並びに實驗方法は從來⁹⁾と同様である。即ち觸媒溶液である白金ゾル 50 c.c. と過酸化水素溶液 50 c.c. とを硝子製熱量計内にて混合し反應せしめ、 H_2O_2 の分解熱による反應系の溫度上昇 ΔT を時間 t と共に測定する。

$$\text{熱解析式} \quad \frac{dT}{dt} + K \cdot \Delta T = \frac{Q}{W} \cdot \frac{dx}{dt} \dots\dots\dots (1)$$

K : 反應系の冷却恒數

W : 反應系の水當量

Q : 反應熱, 即ち H_2O_2 の分解熱

に依つて各時間に於ける反應速度 $\frac{dx}{dt}$ (W , Q が一定なれば $\frac{Q}{W} \cdot \frac{dx}{dt}$) を求め、 $\Delta T \sim t$ 關係又は $\log \frac{Q}{W} \cdot \frac{dx}{dt} \sim t$ 關係よりして反應進行の様子を見る。尚、 H_2O_2 の分解反應自身は一次なれば $\log \frac{Q}{W} \cdot \frac{dx}{dt} \sim t$ の直線關係の傾斜より一次反應速度恒數 k を求め觸媒活性度の比較に用ひた。

白金ゾルの製法は第四報⁹⁾と同様に高周波の電氣的分散法に依つた。貯藏に對しては水素ゾルより酸素ゾルの方が安定なれば⁷⁾主として酸素ゾルを作り貯藏し、水素瓦斯を通じて水素ゾルとした。

一酸化炭素瓦斯は 120~130°C に温めた純硫酸に蟻酸を滴下し發生せしめ、伴生する不純物たる CO_2 , 酸の蒸氣を KOH 溶液にて充分洗滌除去して用ひた。

反應溫度は全實驗を通じ 25°C である。

III. 豫備實驗

(CO 被毒反應の實驗上の注意)

先づ最初に CO 瓦斯を白金ゾルに 10 分間通じて (1 秒に 2—3 泡出)、かゝる前處理を行つたゾルにて過酸化水素を分解せしめた。(Exp. No. 2.) 被毒の爲め恐らく分解は抑制され反應速度は非常に遅いと思はれたのであるが、豫期に反して影響は少しも現はれず無處理のゾルによる標準の場合 (Exp. No. 1) と反應型及び反應速度共に同一であつた。 CO 瓦斯の通じ方が不足の爲と考へ 2 時間以上通じて見たが毒作用は現はれず、反つて活性度が少しく増加した (Exp. No. 3.) 次に瓦斯を通ずる代りに CO 密閉氣中でゾルを 20 分間振盪して見た。すると

7) 第四報にて酸素ゾルは不安定であつたが、今回は安定なものが得られる様になつたので解毒剤 (NaOH) は添加しなかつた。貯藏に對しては非常に安定であるが、 H_2O_2 を分解せしめると直ちに凝析沈澱する事は前回の場合と異なる。

反応は最初抑制され殆んど發熱なく或る時間後に普通の H_2O_2 分解反応が起つた。(Exp. No. 4.) 抑制部分の長さ (a) はこの場合8分であつた。(全反應終結時間は約50分.) 依つて CO 氣中でゾルを振盪すれば被毒により抑制現象が出るが, CO を通じて出来ないと云ふ奇妙な結果となつたので, 種々の場合を繰返して見た。(第一表参照.)

Table I.
Initial conc. of H_2O_2 : 0.045 mol/l.
Conc. of Pt-sol (Hydrogen sol) 1×10^{-5} g-atom/l.

Exp. No.	白金ゾルに対する前處理		a (min)	k_1
	減壓沸騰の有無	CO gas 處理		
1	無	無(標準)	—	0.140
2	〃	10 min 通ず	—	0.142
3	〃	2 hr 〃	—	0.186
4	〃	20 min 振る.	8	0.086
5	〃	30 min 〃	3	0.069
6	有	〃	9	0.042
7	〃	10 min 通ず	1	0.402
8	無	〃	$1\frac{1}{2}$	0.242
9	有	0.00015 mol/l CO^* を加ふ	—	0.435
10	〃	0.000015 〃	—	0.274
11	〃	5 min 振る	2	0.218
12	〃	20 min 〃	$3\frac{1}{2}$	0.230
13	〃	1 hr 〃	$3\frac{1}{2}$	0.209
14	〃	40 hr CO 中に放置	1	0.338
15	〃	30 min 振る	3	0.288
16	〃	30 min 振つた後 1 day 空氣中に放置	—	0.269

* 反應時に於ける濃度, CO の水中への溶解度より求める.

(a) ゾル中に豫じめ溶存してゐる他の瓦斯(水素又は酸素)が CO 瓦斯侵入の邪魔をしてゐるのではないかと考へ, CO 瓦斯處理をする前にゾルを減壓で10~20分間沸騰せしめ溶存する瓦斯を出来るだけ排除した。(Exp. No. 5 及 6, Exp. No. 7 及 8.) 減壓沸騰處理をする方が抑制が長くなる様であるが確かでない. この際 CO 瓦斯を通じた場合も極く短かく抑制が現はれるのを認めた.

(b) 一定量の CO を加へる爲めに, ゾルを稀釋する際に CO 瓦斯にて飽和した水を用ひて行つた。(Exp. No. 9 及 10.) この場合抑制が全然現はれなかつた.

(c) 抑制部分の時間 a を長くせんと思ひ CO 處理の時間を種々變化せしめた。(Exp. No. 11~14.) しかし a と CO 處理との間の相互關係は見られなかつた.

斯くの如く種々實驗してゐる間に, 反應開始前に熱平衡に達してゐる筈のゾルの温度が極く僅かづゝ上昇する事を見出した. この原因として空氣中より溶解侵入し来る酸素瓦斯である

と考へ次の如き實驗を行つた。即ち抑制現象を明らかに示したゾルを一日空氣中に放置したるに抑制反應が全然出なくなつた。(Exp. No. 15 及 16.)

以上の事からして CO 處理方法よりも, CO 處理後反應開始迄に(熱平衡にする爲約 1~1.5 時間要す), 空氣中より溶解し來る酸素瓦斯が重要な役割をしてゐる事, 即ち抑制現象の出來ないのは一度入つた CO が O_2 により消失する事が解つた。又 Exp. No. 9 及 10 に全然抑制の現はれないのはゾルの稀釋は 2 倍にしたのであるからゾルの方に溶存してゐた酸素により CO が酸化され盡してゐたものと思ふ。尙, Exp. No. 11 で解る如く CO 處理は短かくとも抑制が出るから CO 被毒は強く速かに起る事が想像される。

従つて以下の本實驗に於ては次の點に注意して測定した。

(a) ゾル又は過酸化水素溶液内に溶存する瓦斯を明確にしてをく事, 即ちゾルは勿論 H_2O_2 溶液にも豫じめ CO (又は H_2) 瓦斯を約 1 時間通じて充分溶存せる他の瓦斯(主として O_2) を追出し, CO (又は H_2) 瓦斯で飽和せしめたものを用ひた。(b) 瓦斯處理後流動パラフィン (5 c.c.) で液を覆ひ空氣と遮斷することに依り出来るだけ O_2 の溶解を防いだ。勿論, 反應容器に詰める爲多少空氣に触れる事は止得ない。

IV. 實驗結果

(I) 水素ゾルによる實驗

先づ水素ゾルを用ひた場合の結果は第二表及び第一圖に示す如くである。

Table II. Hydrogen Sol.
Initial conc. of H_2O_2 : 0.045 mol/L
Conc. of Pt-sol: 1.5×10^{-5} g-atom/l.

Exp. No.	Pretreatment		α (min)	k_1
	Pt-sol saturated with	H_2O_2 soln saturated with		
17	(H_2)	air	—	0.350
18	CO	CO	8	0.290
19	CO	CO	8	0.298
20	CO- O_2	CO	—	0.304
21	(H_2)	CO	—	0.313
22	(H_2)	CO	(2)	0.035*

* Sol の濃度が低い。

前述の諸注意の下で CO 飽和のゾルを用ひて H_2O_2 を分解せしめたるに Exp. No. 18, 19 の如く抑制部分の時間 α が 8 分にて大體一致した。第一圖 (a) で解る如く抑制部分では極く徐々な發熱があるが, 反應液を觀察するに瓦斯の發生を認めない。或る點より (8 分後) 急激な溫度上昇と共に盛んに發泡 (H_2O_2 分解による O_2 瓦斯) する。その後は被毒されぬゾルの場合 (Exp. No. 17) と同様である。Exp. No. 20 は一度 CO にて飽和せしめたゾルに O_2 瓦斯

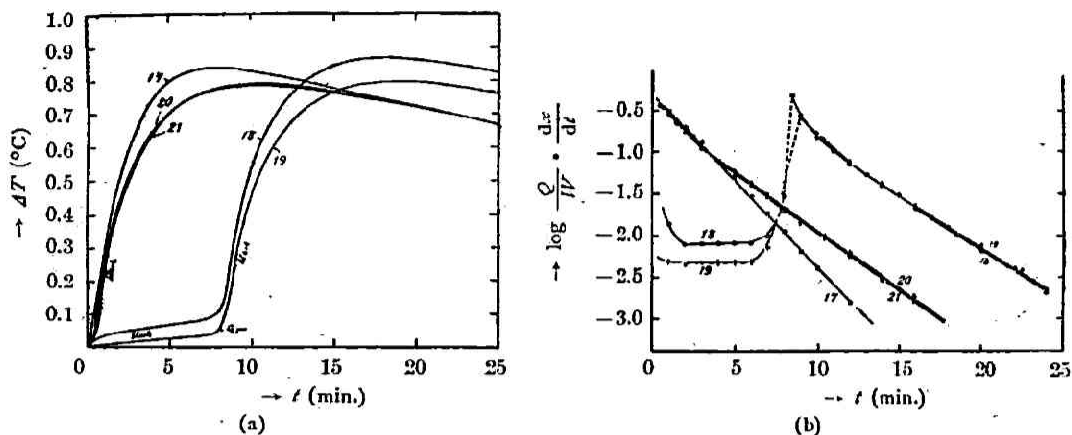


Fig. 1. The reactions with the hydrogen sol.

を通じ O_2 にて置換したゾルの場合, Exp. No. 21 はそれと比較する爲めに H_2O_2 溶液は CO で飽和せしめたが, ゾルは CO 処理をしない場合にて, 何れも抑制現象は現はれず, 標準の場合と同様に進行する. 尚すべての場合に觸媒たるゾルは黒色にて反應に依り變色せず, 且つ凝析もしない.

第一圖 (b) より解る如く CO 被毒を受けぬ場合反應は主として一次で進行し, 唯初期に少しく水素ゾルに特有な曲りを示してゐる. (第 4 報⁹⁾ 参照.) CO 被毒を受けた場合の反應は抑制部分が略々零次で進みある點で急に反應速度が飛躍して, 以後は一般の場合と同様一次で進行し, 最初少しの曲りの現はれる事も同じである. 反應型に關しては次報で詳細に論ずるが, 要するに抑制部分では溶存する CO が H_2O_2 により酸化される反應にて, CO が酸化し盡され即ち CO 被毒が除去されて普通の H_2O_2 のゾルによる接觸分解反應が進行すると考へられる.

H_2O_2 分解の一次反應速度恒數 k_1 を見るに標準反應に比べて多少減少してゐるが略々等しい. 即ち水素ゾルでは CO 被毒除去後 H_2O_2 に對する分解の活性度は略々回復する事を示す.

(II) 酸素ゾルによる實驗

(a) ゾル濃度 10×10^{-6} g-atom/l の場合に行ひたる結果は第三表及び第二圖の如くである.

Exp. No. 23 はゾル及び過酸化水素溶液共に何等の前處理をしない標準の場合にて, (b) 圖で解る如く 酸素ゾルは水素ゾルと異り 反應初期が下方に曲る事は前報⁹⁾にて得られた結果と同様である. 反應半ば以上にて屈曲の多いのは酸素ゾルは H_2O_2 分解に對して不安定にて反應進行後暫時にして凝析する爲である. 活性度は水素ゾルに比べ非常に劣る. 尚, 酸素ゾルは褐色(鉛茶色)にて H_2O_2 分解反應に依つては變色しない. 酸素ゾルに CO 瓦斯を通じてゐるとゾルの色は次第に赤味を帯びて來てルビー色となる. (かなりの時間を要す.) 此のゾルにて反應せしめたものは Exp. No. 24 にて, 水素ゾルの CO 被毒の場合と同様に不活性な抑制

Table III. Oxygen sol (a).

Initial conc. of H_2O_2 : 0.022 mol/l.Conc. of Pt-sol: 10×10^{-5} g-atom/l.

Exp. No.	Pretreatment		α (min)	k_1	Pt-sol	
	Pt-sol saturated with	H_2O_2 -soln saturated with			Colour	Coagulation
23	(O_2)	(air)	—	0.133	brown	coag.
24	CO	CO	27	3.9	ruby→black	coag.
25	CO- O_2	CO	—	5.7	black	no coag.
26	H_2	CO	—	6.2	black	no coag.
27	(O_2)	CO	(5)	0.153	brown	coag.

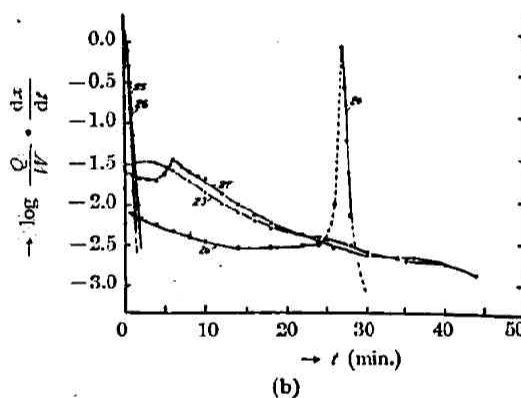
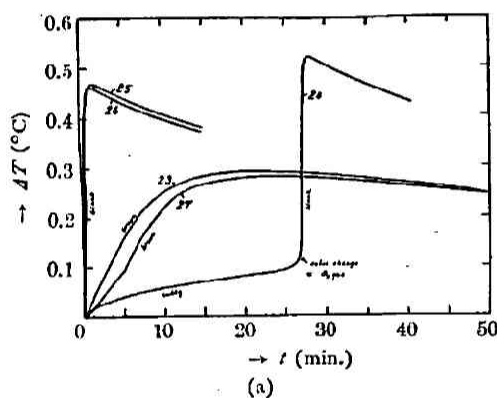


Fig. 2. The reactions with the oxygen sol. (a).

反応が初めに進行し(27分間)後 H_2O_2 分解反応に移る。水素ゾルと異なる点は抑制反応中はゾルはルビー色であるが發熱と同時に黒色に變る事と H_2O_2 分解反応の活性度が標準の場合に比べ40~50倍にも増加してゐる事である。斯くの如く毒物であるCO處理によりかへつて觸媒の著しい活性化の起る事は注意すべきである。

CO飽和のルビー色のゾルに O_2 瓦斯を通ずると1~2分にて黒色となる。更に O_2 瓦斯を通じ充分 O_2 にて飽和したゾルにて行つたものは(Exp. No. 25)抑制は現はれないが活性は甚だ大になつてゐる。尚、酸素ゾルに H_2 瓦斯を通ずると約15分にて突然黒色となるが、かかる水素ゾルによる反応がExp. No. 26である。Exp. No. 25とExp. No. 26とが同一結果を示す事は注目すべき事である。Exp. No. 27は H_2O_2 溶液のみにCOを飽和せしめた場合にて弱い抑制が現はれてゐる。かかる弱い抑制は水素ゾルの場合にもゾル濃度を薄くして反応を遅くすると現れた(Exp. No. 22)。(第三圖参照。)

(b) ゾル濃度 2×10^{-5} g-atom/l の場合に關して行つた結果は第四表及び第四圖の如くである。

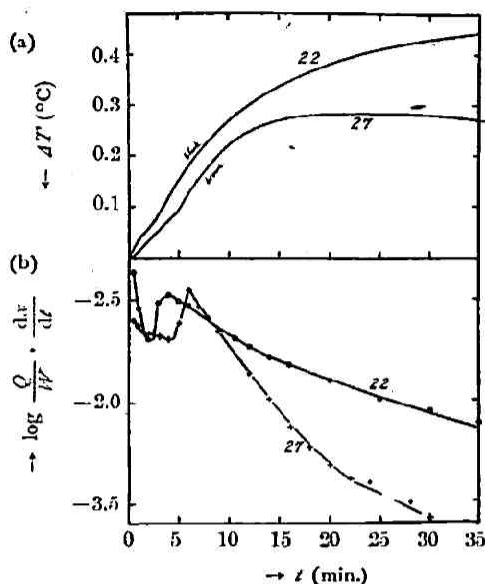


Fig. 3.

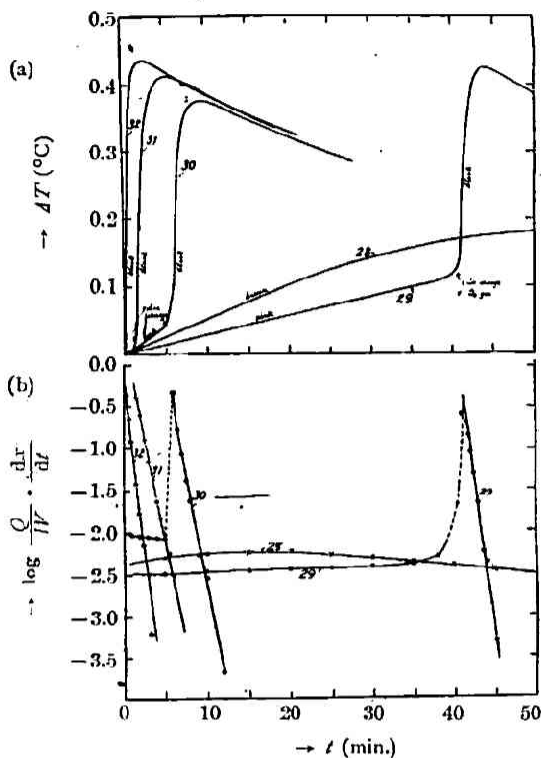
Exp. No. 22. Hydrogen sol. (1.5×10^{-5} g-atom/l); $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.45$ mol/l.,, 27. Oxygen sol. (10×10^{-5} g-atom/l); $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.022$ mol/l.

Fig. 4. The reactions with the oxygen sol. (b).

Table IV. Oxygen sol (b).

Initial conc. of H_2O_2 : 0.022 mol/l.Conc. of Pt-sol: 2×10^{-5} g-atom/l.

Exp. No.	Pretreatment		a (min)	k_1	Pt-sol	
	Pt-sol saturated with	H_2O_2 -soln saturated with			Colour	Coagulation
28	(O_2)	(air)	—	0.025	brown	coag.
29	CO	CO	41	1.56	pink→black	no coag.
30	CO- H_2	CO	6	1.20	pink→black	no coag.
31	CO	H_2	$1\frac{1}{2}$	1.06	pink→black	no coag.
32	CO- H_2	H_2	—	2.3	pink→black	no coag.

ゾル濃度を (a) の場合の $1/4$ にすれば, CO を飽和せしめたゾルは美しいピンク色を呈した。反応様式は前の場合と全く等しい。(Exp. No. 29.) 即ち抑制反応が終ると同時にゾルは黒變し H_2O_2 分解反應に移る。CO 飽和のゾルに H_2 瓦斯を通ずるも變色せず, CO 飽和の H_2O_2 溶液と反應せしめるに Exp. No. 30 の如く反應様式はゾル及 H_2O_2 溶液兩者共 CO で飽和した場合 (Exp. No. 29) と同一であるが抑制部分が短くなつてゐる。 H_2 で飽和した H_2O_2 溶液を CO 飽和ゾルで分解する場合抑制反應は現はれるにかゝらず (Exp. No. 31), CO 飽

和後 H_2 で追出したゾルでは混合と同時に黒變し抑制反應は現はれない (Exp. No. 32).

(c) ゾル濃度 0.5×10^{-5} g-atom/l の場合に關する實驗結果は第五表及び第五圖の如くである。

Table V. Oxygen sol (c).
Initial conc. of H_2O_2 : 0.022 mol/l.
Conc. of Pt-sol: 0.5×10^{-5} g-atom/l.

Exp. No.	Pretreatment		α (min)	k_1
	Pt-sol saturated with	H_2O_2 -soln saturated with		
33	(O_2)	(air)	—	<0.001
34	CO	CO	61	0.073
35	(O_2)	CO	(60)	<0.001
36	CO	H_2	36	0.063
37	H_2	CO	16	0.057
38	CO- H_2	CO	26	0.074
39	CO- H_2	H_2	—	0.046
40	CO- O_2	H_2	—	0.046
41	H_2 - O_2	CO	20	0.045

Pt-sol: colour 不明, no coag.

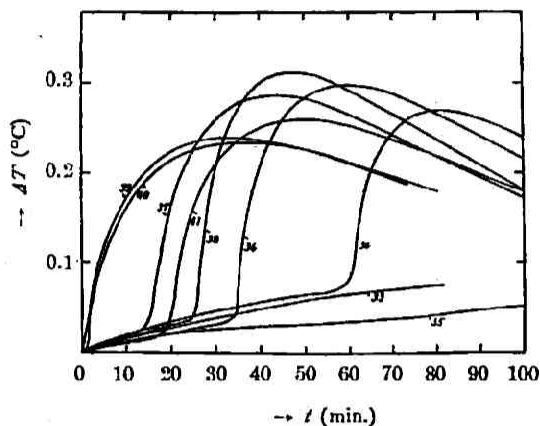


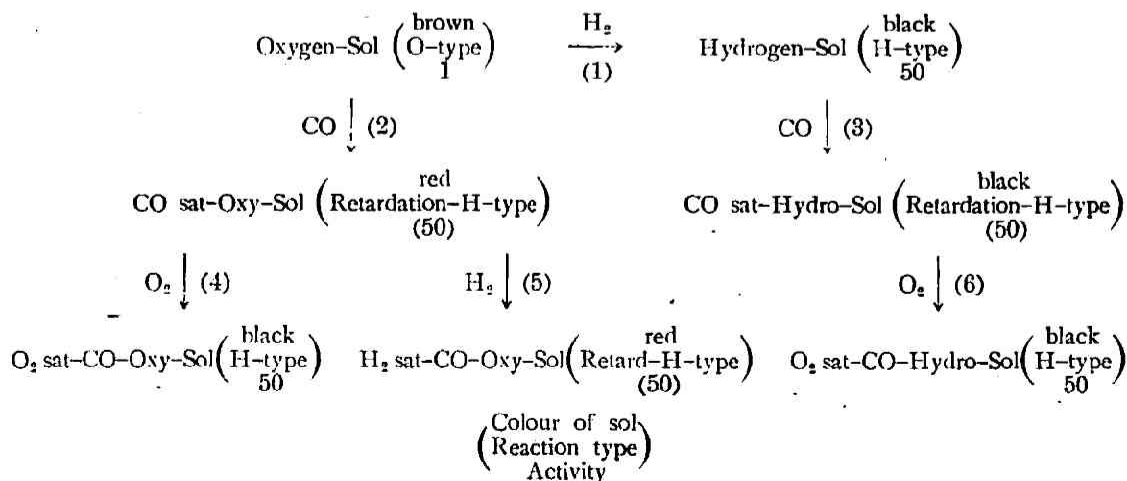
Fig. 5. The reactions with the oxygen sol. (c).

ゾル濃度が非常に薄い爲その色及び凝析の有無の識別は困難であつたが、反應の様子は同一である。

CO 處理と H_2 處理及び O_2 處理を組合せた場合に關しても、前述の (a) 及び (b) の場合の結果を更に確實になし得た事を示す。

V. 實驗結果の總括

實驗結果を綜合するに次の如くなる。



(1) 褐色の酸素ゾルによる H_2O_2 分解反応も、それに H_2 瓦斯を通じて得た黒色の水素ゾルによる反応も、共に反応型式は主として一次式に従ふ。(唯最初の小部分の直線よりの偏異の方向を逆にする。 O_2 -type に関しては第四報⁹⁾参照。) 活性度は酸素ゾルを1とすれば、水素ゾルは約50である。

(2) 褐色の酸素ゾルに CO 瓦斯を飽和せしめると赤色のゾルとなる。かゝるゾルによる反応には CO 被毒現象が現はれ、抑制反応(不活性部分)と H_2O_2 分解反応(活性部分)の二段の逐次反応 (consecutive reaction) となる。且つ兩反応の移行點にてゾルの色が赤色より黒色に變化する。 H_2O_2 分解反応に對する觸媒活性度は元の酸素ゾルより著しく大にて水素ゾルのそれに略等しい。

(3) 黒色の水素ゾルに CO 瓦斯を飽和するも色の變化はない。然しかゝるゾルによる反応にはやはり CO 被毒現象が現はれ抑制反応と H_2O_2 分解反応の二段となる。(移行點に於いて色の變化はない。) H_2O_2 分解に對する活性度は元の水素ゾルに比べ餘り差がない。

(4) CO 飽和の酸素ゾルに O_2 瓦斯を通ずるに赤色は黒色に變化す。かゝる黒色ゾルによる反応は抑制なく一次にて水素ゾル自身の場合に等しく、活性度も高く水素ゾルに類似す。

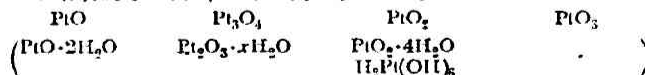
(5) CO 飽和の酸素ゾルに H_2 瓦斯を通ずるも赤色のまゝで變色しない。かゝるゾルによる反応は CO 飽和の酸素ゾルと同様であるが、抑制が短くなる。活性度は高い。

(6) CO 飽和の水素ゾルに O_2 瓦斯を通ずると黒色のまゝである。かゝるゾルによる反応には抑制なく反応様式及び活性度共に元の水素ゾルと同じである。

VI. 觸媒表面に對する考察

以上の事實よりして、褐色の酸素ゾルは白金コロイド表面(又は内部)が酸化されてゐる酸化白金ゾル (PtO_m)⁸⁾ であり、それに H_2 處理をすれば(操作(1))表面が還元されるもので、かゝる黒色の水素ゾルは眞の白金ゾル (Pt)⁹⁾ であると考へる。酸素ゾルを CO 處理して(操作(2))得られる赤色ゾルはコロイド表面にカーボニルの出來た白金カーボニル・ゾル ($\text{Pt}(\text{CO})_m$) であり¹⁰⁾、これに O_2 處理をすれば(操作(4))、カーボニルが酸化され表面の CO が除去された黒色

8) 白金と酸素との化合物及其の水加物として次のものが知られてゐる。



これの混合物と考へ PtO_m とした。本報では吸着イオンに關しては考へない。

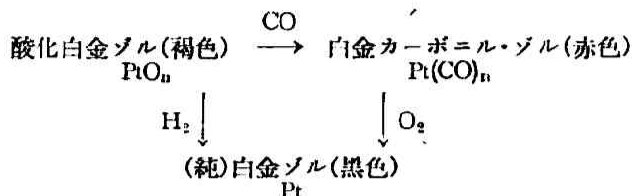
9) 第4報(本誌, 16, 12 (1942)) では水素化膜の存在を考へたが本實驗結果より考察して白金自身とする方がよい。

10) 赤色の白金ゾルに關しては

佐野 樞, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 9, 320 (1934); 15, 196, 207 (1940)

の研究がある。尙、白金と一酸化炭素との化合物には $\text{PtO} \cdot \text{CO}$ も知られてゐるが、かくすれば褐色ゾル(酸素ゾル)に CO 處理により得た赤色ゾルが O_2 處理で褐色ゾルにもなる筈である。然るに本實驗では黒色ゾル(純白金)になる事から $\text{Pt}(\text{CO})_m$ とした。

の白金ゾル (Pt) となると考へると總ての實驗事實がよく説明され得る。



茲に純白金ゾルでも操作(1)により得られたものは表面に H_2 を吸着した白金コロイドを有する H_2 瓦斯で飽和した純白金ゾル ($\text{Pt} \cdots \cdots \text{H}_2$) 溶液にて、操作(4)にて得られたものは O_2 を吸着した白金コロイドを有する O_2 瓦斯で飽和した純白金ゾル ($\text{Pt} \cdots \cdots \text{O}_2$) 溶液である。又水素ゾルに CO 処理をするも(操作(3))カーボニル・ゾルとはならぬが、かゝるゾルは CO を吸着した白金コロイドを有する CO 瓦斯で飽和した純白金ゾル ($\text{Pt} \cdots \cdots \text{CO}$) 溶液である。これに O_2 処理をすれば(操作(6)) CO は酸化又は追出され O_2 を吸着した純白金ゾル ($\text{Pt} \cdots \cdots \text{O}_2$) 溶液となり、これは操作(4)にて作られたものと同一であると思はれる。

CO 飽和の酸素ゾルに H_2 処理をすれば(操作(5)), 液中の CO は追出され H_2 瓦斯に代るが、コロイド表面はカーボニルのまゝ残る爲に赤色を呈す。同じカーボニル・ゾルでも操作前は CO を吸着したカーボニル・ゾル ($\text{Pt} \cdots (\text{CO})_n \cdots \cdots \text{CO}$) にて操作後は H_2 を吸着したカーボニル・ゾル ($\text{Pt} \cdots (\text{CO})_n \cdots \cdots \text{H}_2$) と考へられる。

尙、カーボニル・ゾルによる反應に於て抑制反應より分解反應に移行する際、赤色より黒色に變化するのはコロイド表面の CO が H_2O_2 により酸化除去され純白金ゾルになる爲である。

扱て反應を併せ考へるに、 CO 被毒現象である抑制反應の現はれるのはゾルの色に関係なく CO 瓦斯を吸着(飽和)したゾルであればよい。即ち白金カーボニル・ゾルでも純白金ゾルでもよい。(抑制反應の機構に關しては次報で詳細に論ずる)。次に黒色の純白金ゾルであれば如何なる操作((1), (4) 又は (6))によつて作られようとも、即ち如何なる瓦斯を吸着してゐても、 H_2O_2 分解の反應型式は水素ゾルの場合 H-type であり、褐色の酸化白金ゾルの O-type と異なる。(例. Exp. No. 20 と 21, Exp. No. 25 と 26 比較。)又 H_2O_2 分解に對する活性度も黒色の純白金ゾルなれば總て非常に大にて酸化白金ゾルの約 50 倍である。

褐色の酸化白金ゾルは H_2 處理にて黒變し CO 處理にて赤色に變るが、一度黒色の純白金ゾルになれば CO 及び O_2 處理により變色しない。尙、貯藏に對しては酸化白金ゾルは純白金ゾルに比べ安定にて殆んど長期間に對して凝析しないが、 H_2O_2 分解反應に對しては逆にて純白金ゾルでは反應により凝析しないが酸化白金ゾルは H_2O_2 溶液混合後速かに凝析する。この理由は今の處解らないが興味ある問題と思ふ。

要するにゾルの色はコロイド表面の性質によるもので吸着瓦斯には關係しないと思はれる。即ち黒色ゾルは純白金表面のコロイド、褐色ゾルは酸化白金のコロイド、赤色ゾルは白金カー

ボニル表面のコロイドであると考え。尚、かく考へる事により酸素ゾルでは水素ゾルと異り CO 被毒現象と共に觸媒の活性化現象が起る事がよく説明される。即ち水素ゾルの場合の被毒は單なる CO の強い吸着であるが、酸素ゾルの場合では毒物 CO と觸媒とが化合物を作りそれが更に除去される。全體を通じて考へれば毒により觸媒表面の酸化膜が除去された事となる。後者の場合、活性度の著しい増大はかくの如き觸媒の表面状態の變化に基くのであるが、毒によりかへつて觸媒活性度の増大する事は興味がある。

VII. 要 約

1. 反應速度熱解析法を用ひて白金ゾルによる H_2O_2 分解反應に對する CO の毒作用を検した。
2. この被毒現象は一時的である。即ち被毒状態の抑制反應(不活性部分)が終つて後普通の分解反應(活性部分)に入る。
3. CO 被毒の白金ゾルは空氣中より溶解し來る酸素の爲め CO が酸化除去され容易に無毒となる。
4. 水素白金ゾル(黑色)に關しては被毒回復後 H_2O_2 分解に對する觸媒活性度は元のまゝであるが、酸素白金ゾル(褐色)に關しては回復後活性度の著しい増大がある。
5. 水素白金ゾルのコロイド表面は純白金にて、これに CO が強く吸着される爲に毒作用を呈する。
6. 酸素白金ゾルのコロイド表面は酸化白金にて CO により一度白金カーボニルとなる。かかるカーボニル・ゾル(赤色)では CO 毒が除去されると(H_2O_2 との反應によるも、 O_2 との反應によるも共に)黑色の白純金ゾルとなる。従つて活性度の増大はかかる表面状態の變化による。

終りに本研究を通じて終始御懇篤なる御指導と御鞭撻とを賜はりし堀場信吉先生に衷心謝意を表す。

STUDIES OF COLLOIDAL CATALYSTS BY THERMAL ANALYSIS OF REACTION VELOCITY.

V. On the surface condition of the Pt catalyst seen from CO-poisoning in H_2O_2 decomposition reaction.

By EIJI SUITO.

(Abstract)

The poisoning of a catalyst is generally divided into two kinds—permanent and transitory. The latter consists of (1) the case when the poison forms a compound with the catalyst surface and (2) the case when the poison is strongly adsorbed and occupies the active centres of the catalyst so as to prevent the progress of the reaction. The poisoning of CO for the decomposition of H_2O_2 by Pt-sol is transitory. The author has investigated this poisoning effect by the method of thermal analysis of reaction velocity and considered the surface condition of various Pt-catalysts.

Experimental results.

Kinetical examination of the decomposition of H_2O_2 with the Pt-sol poisoned by CO shows that the first considerably prolonged retardation due to the poisoning is followed by the ordinary H_2O_2 decomposition reaction. Such retardation reaction is probably due to the oxidation of CO by H_2O_2 . In other words, the reaction proceeds in two periods of a consecutive reaction. The Pt-sol poisoning by CO disappears by the removal of CO by its oxidation by the O_2 absorbed in the solution from the air. The results obtained with hydrogen-platinum sol and oxygen-platinum sol are summarized as follows:

(1) The H_2O_2 decomposition reaction by the brown oxygen and that by the black hydrogen sol produced by passing H_2 gas through it are, on the whole, of the first order. The catalytic activity of oxygen sol compared to hydrogen sol is ca 1 : 50.

(2) The brown oxygen sol turns red by saturation with CO gas. In such a sol, the effect of CO-poisoning is observed at the transition point where the retardation reaction changes to the H_2O_2 decomposition reaction, the colour of the sol turns from red to black. The catalytic activity of this sol for the H_2O_2 decomposition is very high as compared with that of the original oxygen sol, and is almost equal to that of the hydrogen sol.

(3) The black hydrogen sol never changes its colour even when saturated with the CO gas, but the poisoning phenomenon is observed, and the consecutive reaction proceeds in two periods, although there occurs no colour change at the transition point. The catalytic activity remains almost unchanged compared to the original hydrogen sol.

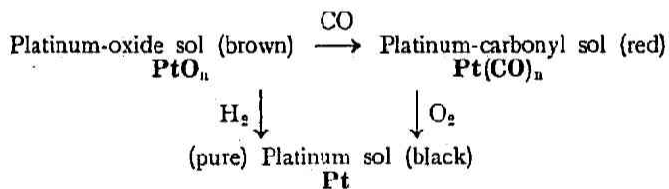
(4) The oxygen sol saturated with CO is changed from red to black by passing O_2 gas through it. The reaction of such a sol is of the first order and without retardation and is like the case of the hydrogen sol. The reactivity is also high like that of the hydrogen sol.

(5) The colour of the oxygen sol saturated with CO is not changed by passing H_2 gas. After such a treatment the reaction of this sol is like that of the oxygen sol saturated with CO, though the retardation period is shortened and the reactivity is higher.

(6) The passing of O_2 gas through the hydrogen sol saturated with CO causes no change of the black colour of the sol. The reaction of the sol thus treated proceeds without any retardation, its reaction type and reactivity being similar to those of the original sol.

Consideration of the Surface of Colloidal Pt-catalysts.

The above mentioned facts suggest the following consideration. The brown oxygen sol is the platinum oxide sol (PtO_n), consisting of the colloidal platinum whose surface (or interior) has been oxidized. By the treatment with H_2 gas, the surface is reduced to platinum and the black hydrogen sol thus formed is considered to be the real platinum sol (Pt). The red sol obtainable from the oxygen sol by the treatment with CO gas is the platinum carbonyl sol ($Pt-(CO)_n$) consisting of the colloidal platinum whose surface has been coated with carbonyl. The treatment with O_2 gas causes the oxidation and removal of carbonyl so that the sol turns real Pt-sol of black colour. By the above consideration, all the experimental facts are clearly explained according to the following scheme :



The retardation reaction which is the effect of CO-poisoning is observed only in the sol saturated with CO gas, being independent of its colour. The colour of a sol is dependent on the nature of the surface of the colloid and is probably independent of the adsorbed gas.

In short, the colloidal surface of the hydrogen sol consists of pure platinum, and the strong adsorption of CO on it causes poisoning. On the other hand, the surface of the oxygen sol consists of platinum oxide and this catalyst surface and the poison, CO, combine to form the platinum-carbonyl sol. Its removal leaves the surface of pure platinum which is then reactive. This amounts to saying that the poison removes the oxidized film on the surface of the catalyst. In this case, the remarkable enhancement of the catalytic activity is due to the change of surface state and it is interesting to see that the activity of the catalyst is heightened by the poison.

*The Department of Physical Chemistry,
Chemical Institute, Kyoto Imperial University.*

(Received Feb. 11, 1944)