

Title	ギ酸の接触分解の研究
Author(s)	大滝, 忠昭
Citation	大阪大学, 1960, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28258
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

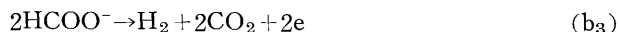
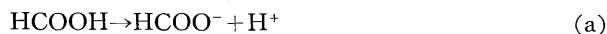
氏名・(本籍)	大 滝 忠 昭 おお たき ただ あき
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 9 0 号
学位授与の日付	昭 和 35 年 3 月 25 日
学位授与の要件	理学研究科無機及び物理化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	ギ 酸 の 接 触 分 解 の 研 究
	(主 査) (副 査)
論文審査委員	教 授 広 田 鋼 蔵 教 授 仁 田 勇 教 授 伊 勢 村 寿 三

論 文 内 容 の 要 旨

表題の反応は解媒作用の基礎的問題を研究する際に、検定反応としてしばしば用いられたが、詳しい反応機作は明らかにされていない。そこで機作解明を目的とし、銀およびニッケルによる脱水素反応 $\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ について、重水素標識ギ酸を用いて研究した。

まず還元銀において、初期生成気体中に炭酸ガスより水素が多いことを見出し、 HCOO^- (電荷の有無は不明) が反応中触媒表面に吸着されていると推定したが、広田研究室で行なわれた赤外線分光法による研究で、それがギ酸イオン HCOO^- であることが明らかにされた。同じく還元銀において HCOOD あるいは DCOOH を分解した場合に、 HD のみならず H_2 , D_2 が生成したため、それぞれ C-H または O-H の水素同志の結合が起こることが明らかとなった。

これらの結果よりギ酸イオンを中間体とする次の複合反応的機作を提出した。



ただし H^+ はかならずしもプロトンを意味せず、その状態は決定されていない。 (b_1) (b_2) (b_3) は併発反応とするが、定常状態では物質収支から (b_1) と (b_3) の速度は等しいはずである。銀蒸着膜を触媒とし、ほぼ 100% D 置換したギ酸-d を 200°C において分解した結果より、この条件で (b_2) は (b_1) , (b_3) の 2.54 倍の速さで起こることが推定された。

また反応速度が HCOOH , HCOOD , DCOOH の順におそくなることを見出したが、これは Block らの銀線による実験結果と一致する。この反応速度に対する同位元素効果を、上の複合反応的機作について近似計算し、実験値と定性的に一致することを示した。なお以上の議論を行なう上に、生成水素の同位元素組成の分析値がギ酸分解の一次的生成物の組成を示していることが重要であるので、水素交換反応に

ついてやや詳しく実験的に検討し、交換反応がほとんど無視できることを確かめた。

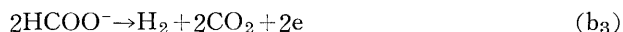
ニッケルでは、常温および約 100°C においてギ酸の水酸基の水素と気体の水素との間に交換反応が起こることを見出し、ギ酸が触媒表面で解離することを裏づけた。またニッケルは銀と異なり、水素、炭酸ガスに対する吸着力が強いため、ギ酸イオンの分解は銀と異なる機作で行なわれる可能性があることを述べた。

論文の審査結果の要旨

理学修士大滝忠昭君提出の学位請求論文は金属触媒によりギ酸が水素と一酸化炭素とに分解する機作の解明を研究対象としたものである。数年前まで、この反応は多くの触媒研究者により分子状に吸着されたギ酸の単分子的分解による機作が一般に認められていた。これに対し大滝君は多くの金属触媒において、ギ酸イオンを中間体とする複合反応的機作が妥当であるとの結論に到達した。本論文はここに至る実験的研究をまとめたものである。

第1報においては、銀粉末を用い 81~130°C で行った初期分解生成物中の H_2/CO_2 の比が必ず1より大きく、特に低温程それが著るしいこと、1回の実験終了後単なる排気脱ガスのみでは、次の実験の反応速度が著るしく増大することなどの事実が認められ、しかも銀は CO_2 や H_2 を殆ど吸着しないから、恐らく $HCOO$, $HCOO^+$, $HCOO^-$ の何れかが表面に生成していると推定した。この予想は桑田、中井の行った赤外線吸収法による研究により証明され、これが $HCOO^-$ であることが判った。

第2報では重水素で標識したギ酸 $HCOOD$ 及び $DCOOH$ の分解を行い、生成水素の同位体組成を調べた。もし単分子的機作によるとすれば、何れの場合にも、 HD のみ生ずべきであるが H_2 と D_2 とが明らかに出現し、それが $HCOOH + D_2 \rightleftharpoons HCOOD + HD$ または $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$ の交換反応によるものでないことも確かめられた。したがって、この事実もまた $HCOO^-$ の銀表面での生成を支持することが明らかとなった。そこで以上の実験結果にもとづき、大滝君は新たに



で示される、a を第1段階とし b_1 , b_2 , b_3 を並発反応とする第2段階より成る機作を提出した。しかし第2報は第1報と同じ還元銀触媒で行ったため、吸蔵水素による結果の不確かさが伴うので新たに銀蒸着膜による研究を行った。その結果を第3報にしるす。この際さらにほとんど100%の $HCOOD$ を用い、圧力計をガラス製ブルドン型とし、水銀と触媒との反応をさけたので、結論は第2報と同一であるが、より確実な実験事実が得られた。そこで前報で認めた反応速度が $HCOOH > HCOOD > DCOOH$ の順序になる理由を考察した。同様な事実は Blockら (1959) も独立に認め、理論的に Eley らとは異なる単分子的分解機作を提案している。所が大滝君がこの理論を自身の前述の機作に適用した結果によると、むしろこの機作の方が分解速度の同位体効果を説明できることを知った。

第4報においては銀以外の金属として、ニッケルをえらび同様の実験を行ったが、粉末の場合にも蒸着

膜の場合にも同じく前述の機作が適合することが示された。ただ注意すべきは HCOOD または DCOOH を分解した場合、初期生成水素中の D %が50%以上または以下にそれぞれに成るが、何れの場合にも $\text{H}_2 : \text{HD} : \text{D}_2$ の比は同位体交換が成立することが判った。これはニッケルが著るしい水素活性化の能力を有する事実から考えて当然である。それと共にニッケルの場合には HCOO^- の生成に伴い生ずべき H^+ の存在がニッケルに吸着または吸収されていることが明らかにされた。

以上の反応機作は銀とニッケルに関するものであるが、広田研究室で行われた赤外線吸収法による研究で、他の多くの金属でも HCOO^- の存在が認められる事実を考慮し、大滝君はギ酸の接触分解において前述の複合反応的機作を結論しさらにこのような結果は、酸素が d 空孔の有無に関せず多くの金属ともイオン結合を成して吸着する事実を考慮すれば必ずしも不思議でない点に注意している。

以上を要するに、大滝君は多年にわたり、ギ酸の接触分解の研究を行い、これにより新しい機作を提案し、それは海外の研究者にも支持されるに至っている。したがってこの論文は理学博士の学位論文として十分の価値あるものと認める。