のケイ素の拡散係数の値は明らかでないが、一般に熔融金属中における元素の拡散係数の値は大略 10^{-5} 位の値であり¹⁴⁾、ここで

- 14) W. Jost, "Diffusion in Solids, Liquids, Gases" p. 479, (1952) Academic Press.

えられた拡散係数の値は妥当な値と考えられる。これらの拡散係数の値から、拡散の活性化エネルギーを求めると 5.1 kcal/mol となる。

(昭和34年4月, 日化第12年会講演)

硫酸酸性溶液中における二酸化イオウによる亜テルル酸の還元 およびセレンとテルルの分離への応用†

(昭和35年8月15日受理)

浜田 圭之助*

硫酸工場の副産物として得られるセレン含有の硫酸泥からのセレンの簡易精製法は^{1~3)}、結局、硫酸酸性における亜セレン酸の二酸化イオウによる還元反応に帰着される。

本精製法においては、テルルの除去のために、特別の措置を講ずることなしに、テルルが除去出来た^{3~7)}。この原因を研究するために、まず塩酸酸性中における二酸化イオウによる亜テルル酸の還元反応を速度論的に研究したが⁸⁾、引き続き首題の反応について研究を行なった。

首題の反応は、亜セレン酸の場合の反応²⁾(可逆反応)およびテルルが硫酸に溶解する^{9,10)}ことから、可逆反応が予想されたので、反応停止のため、反応物を水で希釈する方法は採用できなかったが、他の点では、第1報⁸⁾と同様にして実験を行なった。

この反応が予想されたように、可逆反応であるか否かは、実験結果からは判断できなかったが、硫酸酸性溶液中の亜セレン酸の還元反応²⁾の場合とは、甚だ異なる結果を得ると同時に、セレンとテルルが分離される原因が明白になった。すなわち、亜セレン酸の場合には、亜セレン酸に関して、2次反応であったが、亜テルル酸の場合には、亜テルル酸に関して1次反応であった。反応速度は亜セレン酸の場合には $[H^+]^2$ に比例したが、亜テルル酸の場合には $[H^+]^2$ に逆比例することが判明した。結局、硫酸溶液中においては、水素イオンは、前者の還元の場合には正触媒として作用するが、後者の還元の場合には、負触媒として作用するので、水素イオン濃度を高くすることにより、亜セレン酸は還元されて、セレンを析出するが、亜テルル酸は還元されないことが明らかになった。

1 実 験

1.1 試 薬

市販の亜テルル酸(最純試薬)を1級硫酸(比重1.84)に溶解し、この溶液を蒸留水で希釈して 0.138 mol/l および 0.069 mol/l の亜テルル酸の硫酸酸性溶液をつくった。

この溶液 10 ml を水あるいは希硫酸で 200 ml に希釈し、pH (精度 ± 0.1 pH の pH メーターで測定した)が、それぞれ 0.51, 0.23 および -0.02 の溶液を調製した。水素イオン濃度は pH より計算により求めたが、それぞれ 0.31, 0.59 および 1.05 g.

† 本研究を「二酸化イオウによる亜テルル酸の還元反応の速度論的研究(第2報)」とする。

* 広島大学理学部化学教室: 広島市東千田町。

- 1) K. Hamada, *Bull. Chem. Soc. Japan* 34, 593 (1961).
- 2) K. Hamada, *ibid.* 34, 596 (1961). (以上、日本化学会第13年会講演).
- 3) K. Hamada, *ibid.* 34, 600 (1961).
- 4) Gmelins Handbuch der Anorg. Chem., 8 Auf. Nummer 11, Te. p. 130.
- 5) E. Diver, M. Shimose, *Chem. News* 51, 199 (1885).
- 6) *Chem. Abst.* 32, 4101 (1938).
- 7) T. L. Pokrovskaya, *Zavodskaya Lab.* 7, 15 (1938).
- 8) 中国四国支部 10 周年記念大会講演; 浜田, 日化 82, 424 (1961).
- 9) Gmelins Handbuch der Anorg. Chem., Nummer 11, Te p. 234.
- 10) A. Gutbier, *Z. anorg. Chem.* 31, 335 (1902).

ion/l であった。

二酸化イオウは、市販の液体二酸化イオウを水で洗浄して使用した。

1.2 測 定

前述のようにして調製した 200 ml の亜テルル酸の硫酸酸性溶液を 300 ml のエルレンマイヤーフラスコに入れ、恒温槽中で恒温に保つ ($\pm 0.1^\circ\text{C}$)。同じ槽中に水の入った洗浄ビンを入れ、これを通した二酸化イオウを亜テルル酸の溶液に通す。所定時間経過後、析出したテルルを予め秤量、乾燥したガラスフィルター(1 G 4)で速やかに別して、水洗後、空気乾燥器中で 110°C 前後で乾燥し、ついで秤量することにより析出したテルルを求めた。

この秤量値より、反応達成率を求めて経過時間に対してプロットした。

反応達成率 = (析出したテルル/溶液中の最初のテルル) $\times 100$

2 結果および考察

2.1 亜テルル酸の初濃度の影響

実験に使用した亜テルル酸の硫酸酸性溶液は 0.0069 mol/l および 0.0034 mol/l である。それぞれの濃度の溶液について、温度 (40°C)、水素イオン濃度 (0.59 g. ion/l) を一定にして、所定時間、二酸化イオウを通し※1、析出したテルルを前述のように処置して(1.2 参照)反応達成率に換算し、これを経過時間に対し

※1 二酸化イオウは、反応の間中十分通しているため、二酸化イオウに関しては0次である。

図1 定温 (40°C), 定水素イオン濃度 (0.59 g. ion/l) における H_2TeO_3 の SO_2 による還元反応に及ぼす H_2TeO_3 の初濃度の影響

てプロットしたものが, 図1である。

図1において, 反応初期についてのみ見ると, 反応達成率は, 亜テルル酸の初濃度には無関係であることを示している。すなわち, 本反応は, 反応初期においては亜テルル酸に関して1次反応であることを示している。これを数式で表わすと次のようになる。

$$-\frac{d(a-p)}{dt} = \frac{dp}{dt} = k_2(a-p) \quad (1)$$

ただし, a : 亜テルル酸の初濃度 mol/l,

p : t 秒後の反応量 mol/l, k_2 : 反応速度定数 sec^{-1}

(1) 式を積分すると

$$t = \frac{2.303}{k_2} \times \log \frac{a}{a-p} = \frac{2.303}{k_2} \times \log \frac{1}{1-x} \quad (2)$$

ただし, x : 反応達成率 (%), したがって $p = ax$

反応初期における実験値たとえば $t = 336$ 分 (20,160 秒) の時反応達成率は5%である。これらの値を(2)式に代入すると, 反応速度定数 $k_2 = 0.2536 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ を得る。この k_2 の値を(2)式に代入して, 反応時間 t における反応達成率 x を求め, t に対して x をプロットすると, 図1の曲線を得る。すなわち, 本曲線は亜テルル酸に関する1次反応の理論曲線である。

反応初期においては, 実験値はこの曲線と一致するが, 反応が進むに従って, 実験値は理論曲線より甚しく離反してくる^{※2}。

2.2 水素イオン濃度の影響

亜テルル酸の初濃度 (0.0034 mol/l), 温度 (40°C) を一定にして, 水素イオン濃度をそれぞれ 0.31, 0.59 および 1.05 g. ion/l として反応速度におよぼす影響を調べた。図2は, 図1におけると同様にして求めたものである^{※3}。ただし図2の曲線 D, E については後に述べる。時間の経過とともに理論曲線と実験値との離反が甚しくなることは, 図1の場合と同様である。

図2の曲線, A, B および C における速度定数と水素イオン濃度の関係を表1に示す。

表1の最後の欄に示すように, 速度定数と, 水素イオン濃度の自乗の積が一定である。このことは, 本反応の速度が $[\text{H}^+]^2$ に逆比例することを示す。すなわち, 水素イオンは, 負触媒として

※2 この実験値と理論曲線との離反についての考察は2.4において述べる。

※3 2.1の項参照。

図2 定温 (40°C), 定初濃度 (0.0034 mol/l) における H_2TeO_3 の SO_2 による還元反応に及ぼす $[\text{H}^+]$ の影響

表1 速度定数 k_2 と水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ との関係

pH	$[\text{H}^+]$	$[\text{H}^+]^2$	$k_2 (\text{sec}^{-1})$	$k_2 \times [\text{H}^+]^2$
0.51	0.31	0.0961	0.8871×10^{-5}	0.8525×10^{-6}
0.23	0.59	0.3481	0.2538×10^{-5}	0.8830×10^{-6}
-0.02	1.05	1.1030	0.0775×10^{-5}	0.8548×10^{-6}

作用する。硫酸酸性溶液における亜セレン酸の二酸化イオウによる還元反応においては, 水素イオンは正触媒として作用する^{※1}。したがって硫酸酸性溶液中においては水素イオン濃度を増すことにより, セレンとテルルを分離することができる。

2.3 温度の影響

亜テルル酸の硫酸酸性溶液において, 亜テルル酸濃度 (0.069 mol/l) を一定とし, 水素イオン濃度 0.31, 0.59 および 1.05 g. ion/l の3種類の溶液について, 温度を 30°, 40°, 50° および 60°C として二酸化イオウを通し, 析出したテルルから反応達成率を求め, これを反応時間に対して, プロットしたが(図は省略)反応初期においては, 実験値が非常に接近し, また反応が進むにしたがって実験値が不連続な値をとり^{※4}, 賦活エネルギーを求めることができなかった。したがって, 温度による反応速度定数の変化を定量的に知ることはできなかった。しかしながらかなりの温度差があっても, 反応初期においては反応速度にほとんど変化がないことは, 賦活エネルギーが非常に小さいことを示している。今かりに, 賦活エネルギー $E \approx 0$ と仮定すると

$$k_2 \propto e^0 \quad (3)$$

また2.2項より, 反応速度定数は, 水素イオン濃度の自乗に反比例するので,

$$k_2 \propto 1/[\text{H}^+]^2 \quad (4)$$

温度 40°C, 水素イオン濃度 0.31 g. ion/l の時の実験値を採り(3)および(4)式を総合すると, 速度定数の一般式として次式を得る。

$$k_2 = 0.8528 \times 10^{-6} \times 1/[\text{H}^+]^2 \text{ sec}^{-1} \quad (5)^{\text{※5}}$$

2.4 実験値の理論曲線よりの離反に関する考察

図1および図2に見られるように, 反応初期においては, 実験値は亜テルル酸に関して1次の反応と考えた場合の曲線によく一

※4 この理由については2.4において考察する。

※5 (5)式は 40°C における式であるが, 反応初期においては温度の影響がほとんど表われないので速度定数の一般式として(5)式が近似的に考えられる。

致するが、しだいにこの曲線から離反してくる。この事実について考察を進める。

亜テルル酸より、二酸化イオウにより還元析出したテルルは、希硫酸中に溶解する^{9,10}。また亜セレン酸の場合、硫酸酸性中では二酸化イオウにより析出したセレンは、硫酸に溶解して、可逆反応²⁾を呈する等の事実から、首題の反応も可逆反応であることが予想される。

ただし、 k_2 : 正反応 (→) の速度定数、 k_2' : 逆反応 (←) の速度定数

式で表わすと

$$-\frac{d(a-p)}{dt} = \frac{dp}{dt} = k_2(a-p) - k_2'p \quad (6)$$

ただし、 a : 亜テルル酸の初濃度、 p : t 秒後のテルルの析出量
(6) 式の解を求めると

$$t = \frac{2.303}{k_2 + k_2'} \times \log \frac{k_2 a}{k_2 a - (k_2 + k_2')p} \quad (7)$$

反応初期においては、析出するテルルは極めて少量であるので、(6) 式において p は無視できる。したがって近似的に次式が成立する。

$$dp/dt = k_2 \cdot a \quad (6)'$$

本式は、亜テルル酸に関して1次の式であるので、反応初期において実験値と1次の理論曲線がよく一致することが説明できる。反応が進むにしたがって、析出するテルルはしだいに多量になるが、同時にテルルは凝集してくる。したがってその相対的な表面積は小さくなる。その結果、テルルの溶解の速度(逆方向の反応)は減少するはずである^{※6}。このように反応の進行中に逆反応の速度定数が変化するので、図1および図2に見られるように不連続な実験値が得られることは自ら明らかである。

しかし析出したテルルの凝集のために逆反応の速度定数 k_2' が小さくなる時、その極限、すなわち $k_2' = 0$ においては(6)式は(1)式と全く同じものになる。したがって時間の経過とともに、不連続な値を採ることは、前述のように説明できるが、実験値が $k_2' = 0$ の時の式、すなわち亜テルル酸に関する単純な1次反応の式が表わす曲線(図1の曲線および図2の曲線 A, B および C) が示す反応達成率より高い値を示すことはあり得ない。

すなわち実験値と、理論曲線(亜テルル酸に関する単純な1次反応の理論曲線)の不一致の原因を本反応が実際には、単純な1次反応ではなく、次に述べるような可逆反応の変形であるということと説明しようとしたが、うまく説明できなかった。「本反応は、実際には可逆反応であるが、析出してくるテルルの凝集のためにテルルの相対的な表面積が減少し、逆方向の反応速度が減少するような反応である」。このように考えた場合すでに述べたとおり、反応初期の実験値と、理論曲線の一致およびしだいに実験値が不連続になることは説明できるが、実験値が理論曲線の示すところの反応達成率より高い値を示すことは説明できない。たとえば、図2の点線で示す曲線 D, E は実験値を示すものではないが、前者は $k_2 = 1.555 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 、 $k_2' = 0.845 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ として(7)式より求めた可逆反応を表わす曲線で、後者は $k_2 = 1.155 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 、 $k_2' = 0$ として(2)式より求めたところの

※6 固態の溶解の速度は固態の表面積に左右される。

※7 正反応のみの反応で逆反応等の起らない場合の1次反応。

単純な1次反応の曲線であるが、曲線 D の示す可逆反応の逆反応の速度定数 k_2' がしだいに小さくなる場合、反応達成率は D の示す値より当然高くなる。しかし $k_2' = 0$ の極限の場合でも、反応達成率は、曲線 E ($k_2' = 0$ のとき、曲線 D は、曲線 E となる) の示す値をとるが、その示す値より高い値は採り得ない。

以上のように、実験値と理論曲線との不一致の原因は明らかでないが、テルルの凝集を防ぐよう^{※8}、実験上の工夫がなされれば、この点の解明に非常に有利であろう。

3 セレンとテルルの分離への応用

セレンを精製するに際して、最も厄介な不純物の一つは、テルルである。このテルル除去のために種々の措置が講ぜられていることは既に述べたが⁹⁾、著者の方法⁹⁾では、テルルに対して、特別の配慮を払うことなしに、テルルを除去することができた。本実験により、この原因が明白になった。

亜テルル酸^{※9}の硫酸酸性溶液における二酸化イオウによる還元速度定数 k_2^{Te} は(5)式より

$$k_2^{\text{Te}} = 0.8525 \times 10^{-6} \times 1/[H^+]^2 \text{ sec}^{-1}$$

亜セレン酸^{※9}の硫酸酸性溶液の場合には、速度定数 k_2^{Se} は

$$k_2^{\text{Se}} = 2.054 \times 10^{16} \times [H^+]^{+2} \times \exp(-22,500/RT) \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1,2)}$$

両式に見られるように $[H^+]$ および温度が高いほど両者の開きが大きくなる。

今かりに、温度 70°C 、 $[H^+] = 1.0 \text{ g. ion/l}$ 亜セレン酸の初濃度 0.125 mol/l (亜テルル酸の場合、亜テルル酸に関して1次反応であるので、反応達成率は濃度に無関係である)の時^{※10}、亜セレン酸および亜テルル酸の二酸化イオウによる還元反応の反応達成率と反応時間との関係を、前2者の式から k_2^{Se} 、 k_2^{Te} を求め、この速度定数を基にして求めたものを^{※11}図示すると、図3に示すよ

図3 SO_2 による H_2SeO_3 と H_2TeO_3 の還元反応速度(硫酸中)
A: H_2SeO_3 ; 温度 70°C 、 $[H^+] 1.0 \text{ g. ion/l}$ 、初濃度 0.125 mol/l
B: H_2TeO_3 ; 温度 70°C 、 $[H^+] 1.0 \text{ g. ion/l}$ 、初濃度(任意通常 H_2SeO_3 にくらべて極めて小)

※8 テルルの凝集を防ぐことは逆反応の速度定数 k_2' を反応の期間を通じて一定にすることである。もし、可逆反応であれば k_2' が変化しなければ、曲線 D に示すように平衡値をとる。

※9 セレン精製の原料中のセレン、テルルは、発煙硫酸と硝酸で処理されるので亜セレン酸および亜テルル酸の硫酸酸性溶液として存在する。

※10 これらの諸条件は、セレンの精製⁹⁾の際の条件に大体一致している。

うになる。図3を見れば、セレンとテルルが分離されることは明らかである。とくに亜セレン酸の還元は、理論的には数分間で達成され(図3参照)、しかも通常亜テルル酸の濃度は亜セレン酸にくらべて非常に小さいので、テルルの析出は完全に無視できる。長時間二酸化イオウを通すことは、セレンの収率には無関係であるのみならず、テルルの析出を増進する不利を招く結果となる。

4 総 括

首題の反応は、亜セレン酸の硫酸酸性溶液における場合²⁾と類似の反応様式を採ると思われたが、実験の結果は、予想に反して異なる反応様式であることが判明した。

特に、水素イオンは亜セレン酸の場合には、正触媒として働く

※11 亜セレン酸の場合は文献 2) 参照, 亜テルル酸の場合は(2)式より求めた。

が、亜テルル酸の硫酸酸性溶液における還元反応においては、負触媒として作用することが明らかになった。この点を応用して、亜セレン酸の中に、亜テルル酸が混入していても、硫酸酸性溶液として高い水素イオン濃度で、二酸化イオウにより還元すれば、セレンを析出して、しかもテルルの析出を防ぎ得る。

なお実験結果について解明できない点もあるが、図3に見られるように、亜セレン酸の還元反応は、非常に短時間で平衡値に達するので、セレンとテルルの分離という目的から眺めれば、亜テルル酸の還元反応についても、反応開始後、極く短時間の間の反応に注目すればよい。

反応の初期について見れば、首題の反応は、亜テルル酸に関して1次の反応であると見なしうる。

種々御討論を賜った広島大学理学部福宜田博士に感謝す。

低沸点化合物の反応系外への放出による高圧水素還元用触媒, 特に銅系触媒の活性急増¹⁾

(昭和36年3月10日受理)

宮 文二・山西 卓郎・山 本 治*

オートクレープ(550 cc)にナタネ脂肪酸メチル 150 g, 銅クロマイト触媒 4.5 g を入れ, 275°C, 水素圧 120 atm で還元して高級アルコールをつくった。この反応の途中, 反応で生じたメタノールを水素とともにオートクレープ外に放出し, 再び新水素を入れて反応を続行すると, その後の反応速度が非常に速くなった。反応速度は反応圧を一定に保てば反応物のケン化価(S.V.)に関し1次, すなわち $d(S.V.)/dt = -k(S.V.)$ であるが, この k は $k = 0.0124 + 0.00106 P$ で表わされる。ただし k は放出後の速度定数(1/min), P は放出時の反応率(%)である。この現象に対しメタノールが最も重要な役割をする。つぎに原料にメタノールを添加し, 反応がおきない程度の低圧水素下にこれを加熱して 275°C までに至らせる。この間の各温度でいったん添加したメタノールを放出, 275°C に到達後 120 atm 下その温度での反応速度を測定した。その k は放出温度が 150°C 以上では放出温度とともに大となるが, 150°C 以下では k はほとんど一定である。活性急増はメチルエステルの代わりに脂肪酸, あるいはそのブチルエステルを用いた反応においても認められる。また触媒が脂肪酸銅セッケン, ラネー銅の場合も活性が急増する。さらにまた Zn-Al-O 触媒でも顕著な活性増大が認められる。ニッケル系触媒では認められない。これら一連の現象の真の原因は未だ不明である。

1 緒 言

ナタネ脂肪酸メチル(以下 R.F.A.Me と略記する)を, 銅クロマイト触媒²⁾を用いて高圧水素還元し高級アルコールにする反応において, 反応の途中水素とともに反応で生成したメタノールを放出し, 次に新水素を導入すると, それ以後の反応が予想以上にきわめて速くなることが見出されたので, これに関連することをさらにくわしく研究した。

2 試料, 実験法

2.1 試 料

(1) 銅クロマイト触媒; Calingaert ら³⁾の方法に準じてつくったものである。(2) ラネー銅触媒; 市販品, 50% 銅含有。

† 本報を「触媒活性増大に関する研究(第1報)」とする。

* 花王石鹸株式会社: 和歌山市湊。

1) 予報(研究速報)は宮, 工化 64, 240 (1961)。

2) H. Adkins, R. Connor, *J. Am. Chem. Soc.* 53, 1091 (1931)。

3) G. Calingaert, G. Edgar, *Ind. Eng. Chem.* 26, 878 (1934)。

(3) 銅セッケン; 試薬1級 CuO と蒸留ヤシ脂肪酸を当量まぜ 150°C, 30 分反応後口過した。(4) ラネーニッケル; 市販品。

(5) 安定化ニッケル; 市販品。(6) Zn-Al-O 触媒; $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 149 g を水 2950 cc にとかした液と $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 188 g を水 3750 cc に溶かした液とを合し, これに Na_2CO_3 133 g を水 500 cc に溶かした液を加える。生ずる沈殿を遠心分離機を用いて NO_3^- の認められなくなるまで水洗する。これを 105°C で乾燥後 410~420°C に2時間やき粉碎した。(7) ナタネ油脂脂肪酸メチル; ナタネ油とメタノールを KOH 触媒で常温エステル交換後水洗脱水口過してつくった。その性状は, A.V. 0.15, S.V. 173, I.V. 103, OH.V. 1.7。(8) ナタネ油脂脂肪酸ブチル; ナタネ油脂脂肪酸とブタノールを硫酸触媒でエステル化後アルカリ処理水洗蒸留した。A.V. 0.33, S.V. 153, I.V. 90.6, OH.V. 0.66。(9) ヤシ油脂脂肪酸; ヤシ油を高圧分解後蒸留した。N.V. 258, I.V. 10.3。(10) メタノール, ブタノール; 市販品試薬1級。(11) 水素; 水電解によるもの。(12) 窒素; 市販品。

2.2 実験法

おもに 550 cc 電磁かきまぜ式オートクレープを使用した。所定の原料および触媒を入れ水素初圧 10 atm 下に昇温させる。70