(日本化学会誌, 1979, (11), p.1468~1471)

© 1979 The Chemical Society of Japan

各種遷移金属による窒素とアルカリ金属との同時取り込み

(1979年6月16日受理)

大屋 朝夫・秋鹿 研一・尾崎 萃*

ルテニウム金属粉末に窒素雰囲気下でカリウムを蒸着すると窒素が取り込まれ、 $(\text{KN}_2\text{Ru})_n$ の化学式で示される化合物の形成が推定されることをすでに報告したが、この種の新しい化合物は、他の遷移金属およびアルカリ金属においても生成することが期待される。そこで遷移金属として Fe, Co, Rh, Os, Ir の5種の金属を選び、またアルカリ金属としてカリウム以外のセシウムおよびナトリウムについて、この種の化合物生成の有無を調べた。ルテニウムを相手としてアルカリ金属 (M_A) を変えた場合は、Ru-K 系の場合と同様に、取り込まれた窒素量とアルカリ金属量の比がほぼ1に近く、 $(M_A\text{N}_2\text{Ru})_n$ で示される化合物の生成が示唆された。また、その取り込み窒素量は、アルカリ金属の電気陰性度にしたがい $\text{Cs} > \text{K} > \text{Na}$ の順であった。さらに、窒素分子間同位体交換反応活性もこの順序にしたがっている。つぎにカリウムを相手として遷移金属 (M_T) を変えた場合は、鉄族 (Fe, Ru, Os) が多くの窒素を取り込み、コバルト族 (Co, Rh, Ir) の窒素取り込み量は少なかったが、 $(\text{KN}_2M_T)_n$ の生成が示唆された。これらの触媒を加水分解すると、鉄およびオスミウムの場合にはヒドラジンの生成が確かめられ、同時に真空蒸留後の残留物中にそれぞれ2本の N_2 によると考えられる赤外吸収帯が $2160, 2040\text{ cm}^{-1}$ (Fe) および $2160, 2080\text{ cm}^{-1}$ (Os) に見いだされ、水溶性 N_2 錯体の生成を示唆した。

1 緒 言

ルテニウムにカリウムを加えると窒素分子活性化の触媒能が、いちじるしく向上することはすでに報告した^{1)~3)}。また金属ルテニウム粉末を用いて、窒素気流中で金属ルテニウム粉末にカリウムを蒸着すると同時に窒素を取り込み、この取り込み窒素量と取り込まれたカリウム量とのモル比が1に近く、窒素がカリウムとルテニウムの相互作用において、結合剤の役割を果たすことがわかった⁴⁾。また $\text{Ru-Al}_2\text{O}_3\text{-K}$ 系ではカリウムがアルミナとも反応するため、 N_2/K 比については明らかではないが、 N_2/Ru 比が0.8に達する多量の窒素の取り込みが見いだされているので⁵⁾、 $(\text{KN}_2\text{Ru})_n$ に相当する化合物の生成を推定した⁶⁾。この取り込まれた窒素の一部は、加水分解によりヒドラジンおよびアンモニアに転化され、また他の一部は、 $2160, 2200\text{ cm}^{-1}$ に吸収をもつ水溶性のルテニウム窒素錯体を生成する⁷⁾。このような化合物形成は、他のアルカリ金属についても期待される。

本報では、セシウムおよびナトリウムについてこれを検討するとともに、ルテニウム以外の遷移金属についても同様な化合物の形成を調べ、窒素分子活性化能との関連性を考察する。

2 実 験

2.1 試 料

2.1.1 アルカリ金属：セシウムは Hirashima らの方法にしたがい⁸⁾、小さな鉄製のルツボ中に塩化セシウムとマグネシウム粉末を入れ、真空中 800°C に加熱してつくったのち、蒸留をくり返し精製して用いた。ナトリウムは市販のものを真空中で蒸留して用いた。

2.1.2 遷移金属粉末：ルテニウム、ロジウム、オスミウムおよびイリジウムは田中貴金属社製のもの、また鉄およびコバルトは和光純薬社製のいずれも、金属粉末を 450°C 、24時間水素処理して用いた。水素処理後の比表面積は表2に示す。各金属の純度は99.9%以上である。

2.2 実験法

使用した反応装置は通常の閉鎖循環系であり、反応管には遷移金属粉末を石英綿を支持層にして充てんし、その上方からアルカリ金属を導入し、 350°C で40~110時間窒素(300 Torr)を循環して反応させた。窒素の取り込み量はガス圧の変化から求め、アルカリ金属の収着量あるいは取り込み量は、水で処理したのち汙別し、汙液を塩酸で滴定した。ルテニウムに収着したカリウムのうち、吸着分は 350°C 、2時間の排気で大部分除かれることがわかっている⁹⁾ので、他の金属の場合も 350°C 、2時間排気の条件を描いて残存カリウム量を取り込み量と見なした。このカリウム量測定のため、水を加える操作をアルゴン気中で行ない、金属

* 東京工業大学資源化学研究所, 227 横浜市緑区長津田町

1) A. Ozaki, K. Aika, H. Hori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 3216(1971).2) K. Aika, H. Hori, A. Ozaki, *J. Catal.*, **27**, 424(1972).3) K. Aika, J. Yamaguchi, A. Ozaki, *Chem. Lett.*, **1973**, 161.4) A. Ohya, K. Urabe, K. Aika, A. Ozaki, *J. Catal.*, **58**, 313(1979).5) K. Urabe, K. Aika, A. Ozaki, *ibid.*, **32**, 108(1974).

6) M. Hirashima, M. Asano, "Adv. Electronics and Electron Physics", Academic Press (1966) Vol. 22A.

粉末を分別した水溶液を真空蒸留して、ヒドラジンおよびアンモニアの検出定量をそれぞれ Petit⁷⁾ による方法、および森田⁸⁾ による方法により行なった。蒸留残留物は KBr をまぜて赤外吸収を調べた。各金属粉末の比表面積はアルゴン吸着による BET 法により行なった。また窒素分子間同位体交換活性の測定法は既報⁹⁾ のとおりである。

3 結果と考察

3.1 ルテニウム粉末による窒素とアルカリ金属の同時取り込み

ルテニウム金属粉末 (0.9 m²/g) を用いセシウムまたはナトリウムを加えたのち、300 Torr の窒素を導入して窒素の取り込みを調べた。図 1 は、このときの窒素取り込みの経時変化を示し、既報のカリウムを用いたときの結果をあわせて示した。セシウム、カリウムの場合には、40 時間後には吸収速度が落ち、窒素吸収量はそれぞれ 3.4 ml STP/g-Ru および 2.7 ml STP/g-Ru に達する。ナトリウムの場合には、非常に遅いが一定の吸収速度で 110 時間を経たのち、ようやく速度が落ち、窒素吸収量は 0.92 ml STP/g-Ru に達する。ナトリウムの取り込みが遅いのは蒸気圧が低いことも一因であるが、ナトリウムの化学的性質すなわち電気陰性度が他の 2 金属 (Cs, K) より大きく、その反応性が低いことも一因であろう。表 1 に取り込まれた窒素量およびアルカリ金属量の定量結果を示した。

この結果から、セシウムおよびナトリウムの場合にも取り込み

Fig. 1. Time course of nitrogen uptake at 350°C

$P_{N_2}=300$ Torr

Table 1 Uptakes of nitrogen and alkali metal at 350°C

Catalyst	N ₂ uptake (μmol/g-Ru)	Alkali metal uptake (μmol/g-Ru)	M _A /N ₂	N ₂ /Ru (surf)	N ₂ /Ru (bulk) (%)
Ru-Cs	150	160	1.1	8.2	1.5
Ru-K	130	130	1.0	7.1	1.3
Ru-Na	41	46	1.1	2.6	0.4

M_A: Alkali metal.

7) M. Petit, A. Petit, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 29, 122 (1940).

8) 森田弥左衛門, 小暮幸全, 日化, 84, 816(1963).

Fig. 2 Arrhenius plots of isotopic equilibration rate (R) of dinitrogen over alkali metal-ruthenium catalyst

$P_{N_2}=150$ Torr

窒素量とのモル比はほぼ 1 に近く、Ru-K 系と同様な関係にあることがわかる。すなわちアルカリ金属 (M_A) を変えた場合にも、(M_AN₂Ru)_n で示される化合物が生成していると考えられる。また窒素の取り込み量を表面露出ルテニウム原子数 (1.2×10¹⁹ atom/m²) に割った値を同時に記した⁹⁾。Ru-Cs 系および Ru-K 系においては、多量に窒素ガスが吸収されて、ルテニウム表面層より内部に反応が進行している (7~8 層)。しかしながら、Ru-Na 系の場合は比較的少なくせいぜい 2 層までである。

3.2 各種アルカリ金属-窒素-ルテニウム触媒による窒素分子間同位体交換活性

添加するアルカリ金属の違いによりルテニウム触媒のアンモニア合成活性が変化し、その活性に対する効果は Cs>K>Na の順であることはすでに報告されている²⁾。しかしながら窒素分子間同位体交換活性については調べられていない。そこで、既報の Ru-K のほかに Ru-Cs、および Ru-Na について交換活性を窒素圧 150 Torr で測定し、図 2 にその Arrhenius プロットを示した。アンモニア合成活性において示されたように、交換活性においても Cs>K>Na の順に活性促進効果が減る。この活性序列は、取り込み窒素量すなわち化合物生成量とも対応しており、交換活性の高い組み合わせほど、化合物生成量も多いことがわかる。交換活性に対する見かけの活性化エネルギーは、Ru-Cs, Ru-K, Ru-Na 系触媒について、それぞれ 28, 28, 31 kcal/mol とほぼ同じ値を得た。

3.3 各種遷移金属による窒素とカリウムの同時取り込み

350°C で各種遷移金属 (M_T) による窒素とカリウムの同時取り込み量を求めた。その結果を BET 表面積測定結果とともに表 2 に示す。この表において (a) は取り込みを示している。カリウムの取り込み量は、カリウム処理後 350°C 2 時間排気したのちの測定値である。ルテニウムにくらべ他の金属は窒素およびカリウムの取り込み量が少ない。Anderson の与える各金属の露出原子断面積¹⁰⁾と BET 表面積から、それぞれの表面金属原子数を求め、

9) R. A. Dalla Betta, *J. Catal.*, 34, 57(1974).

Table 2 Nitrogen uptake and potassium uptake on various transition metal-K catalyst at 350°C

Metal	N ₂ contact (hr)	BET (m ² /g)	N ₂ uptake (μmol/g)	K uptake (μmol/g)	K(a)/N ₂ (a)	N ₂ (a)/Me (surf)
Fe	117	0.12	10	16	1.6	2.8
Ru	40	0.90	130	130	1.0	5.3
Os	45	0.51	14	22	1.6	1.0
Co	81	0.22	5.7	14	2.5	1.1
Rh	100	0.04	1.5	8.0	5.3	1.7
Ir	72	0.27	1.0	8.3	8.3	0.2

(P_{N₂}=300 Torr) Fig. 3 Potassium uptake on various transition metals (M_T) as a function of nitrogen uptake

取り込み窒素分子数をその値に割りつけるとルテニウムおよび鉄の場合には、1より大きく内部の原子まで取り込みがおよんでいることを示唆している。

取り込み量の比 K(a)/N₂(a) は、ルテニウムのように取り込み量が多い場合は1に近いが、小さい場合は1から大きくずれている。鉄およびオスミウムの場合は1.6と1に近いことから、ルテニウムの場合と同様な化合物の生成が期待される。そこでこの取り込みカリウム量と、取り込み窒素量との関係を図3のようにプロットしてみると直線関係を示すことがわかった。この直線の傾きがほぼ1であるから、実際に取り込まれたカリウム量と取り込み窒素量との比を1と考え、縦軸の切片 7 μmol/g-Me を化合物生成と関係のない各金属共通の吸着カリウム量と考えると理解できる。

実際、ルテニウムにヘリウム気中カリウムを蒸着したのち、350°C で2時間排気したときに、約 7 μmol/g-Ru の化合物生成と無関係なカリウムが残存していた¹⁰⁾。したがってオスミウムおよび鉄はもちろん、コバルト、ロジウム、イリジウムについても

(KN₂Ru)_nと同様な (KN₂M_T)_n型の化合物が各金属の表面上では存在するものと考えられる。オスミウム、ルテニウムおよび鉄では、これが多少固体内部まで進行し、したがって取り込み量も多いと考えられる。なお、これらの非担持触媒上で窒素分子同位体交換反応の測定を試みたが、ルテニウム系以外は活性が小さく、定量的な活性値は得られなかった。これらを活性炭に担持したときの活性はすでに報告してあるが¹¹⁾、この活性と表2の窒素取り込み量との間に相関があることは興味深い。

3.4 各種遷移金属-窒素-カリウム系触媒の加水分解による生成物

ルテニウムの場合に詳細に述べた方法と同様にして、窒素共存下カリウム処理した遷移金属粉末をアルゴン雰囲気中で加水分解し、真空蒸留して得た留出液について、ヒドラジン、アンモニアの定量を試みた。鉄およびオスミウムの場合は、可視吸収 (460 nm) により非常にわずかのヒドラジンの存在が確かめられたが、定量は困難であった。他の金属の場合 (Co, Rh, Ir) は、460 nm の吸収がまったく検出されなかった。表2でも示したように、コバルト、ロジウム、イリジウムの場合の窒素取り込み量がルテニウム、オスミウムおよび鉄の場合よりも極端に少ないため、ヒドラジンが生成したとしても検出は困難であろう。

さらに、真空蒸留後の残留物について赤外で検討したところ、鉄 (2160, 2040 cm⁻¹)、オスミウム (2160, 2080 cm⁻¹) の場合に、ルテニウム (2200, 2160 cm⁻¹) の場合と同様に配位窒素によると見られる2本の吸収が見られた。しかし、検体の量が少なく、ルテニウムの場合のようにはっきりしたものではなかった。他の金属の場合には、2000~2200 cm⁻¹ の領域にはほとんど吸収が見られなかった。ルテニウム以外の遷移金属についても、ヒドラジンおよび水溶性窒素錯体の存在が示唆されたことは、出発物質中に N-N の結合をたもった状態で窒素が取り込まれていることを示し、Os, Fe, Co, Ir, Rh についても (M_nN₂M_T)_n 型の化合物が各金属の表面上では存在することを示唆する。オスミウムおよび鉄の場合には、これが多少固体内部まで進行し、したがって窒素とカリウムの取り込み量も多く、水溶性窒素錯体も少量ながら生じるのであろう。

4 結 論

ルテニウムの場合に形成される (M_nN₂Ru)_n 化合物は、アルカリ金属 (M_n) の電気陰性度の低いほど生成しやすく、また同種の化合物は他の遷移金属についても生成が推定され、この種の化合物形成能が窒素活性化の触媒活性と密接な関連を示している。すなわち窒素分子活性化能の高い遷移金属-アルカリ金属の組み合わせほど、その表面において窒素分子を取り込んだ化合物の形成がいちじるしい。おそらくこの化合物形成にも窒素の活性化が必要であることを示すものであろう。

10) J.R. Anderson, "Structure of Metallic Catalysts", Academic Press (1979) p.296.

11) K. Urabe, A. Ohya, A. Ozaki, J. Catal., 54, 436 (1978).

Cooperative Incorporation of Dinitrogen and Alkali Metal on Transition Metals

Asao OHYA, Ken-ichi AIKA and Atsumu OZAKI

*Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology;
Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama-shi 227 Japan*

Cooperative incorporation of dinitrogen and sodium (or cesium) takes place on metallic ruthenium, as observed with potassium. Although the rate of dinitrogen incorporation decreases in the order of $\text{Cs} > \text{K} \gg \text{Na}$ as shown in Fig 1., the relative amount of dinitrogen against sodium (or cesium) incorporated is close to unity, indicating that the compounds, $(\text{MN}_2\text{Ru})_n$, analogous to $(\text{KN}_2\text{Ru})_n$ as suggested for K-Ru system are also formed in the Na-Ru or Cs-Ru system. The above uptake sequence of alkali metals are in accord with the activity sequence of ruthenium catalysts promoted by alkali metals in the isotopic equilibration of dinitrogen as shown in Fig 2.

The cooperative incorporation of dinitrogen and potassium was further examined for other VIIIth group metals. The extent of dinitrogen uptake on those metals in the presence of potassium (under conditions of 350°C, 300 Torr N_2) was found to be much less than that on ruthenium, while the uptakes on iron family metals are generally larger than those on cobalt family metals. Since the potassium uptake increases linearly with increase in the dinitrogen uptake with an inclination of unity in mole basis as shown in Fig 3, the analogous ternary compounds of potassium-dinitrogen-transition metals are suggested. In addition to $(\text{KN}_2\text{Ru})_n$, the iron and osmium compounds, in particular, were found to give hydrazine upon hydrolysis of these compounds.