

日本物理化学 觸媒座談會速記録 研究會主催

昭和十二年三月二日 午後六時開會 於京大樂友會館

出席者 (發言順)

李 泰 圭 (京都帝國大學)	窪 川 眞 男 (京都帝國大學)
北 川 徹 三 (京都帝國大學)	村 川 重 郎 (日本農藥株式會社)
富 永 齊 (東北帝國大學)	田 村 幹 雄 (京都帝國大學)
松 野 吉 松 (臺北帝國大學)	外 山 修 (京都帝國大學)
後 藤 廉 平 (化學研究所)	速 水 永 夫 (リグナイト工業株式會社)
谷 口 德 治 (日本曹達株式會社)	川 北 公 夫 (京都帝國大學)
藤 堂 良 讓 (旭電化工業株式會社)	阿 部 惠 造 (大日本塗料株式會社)
久 米 泰 三 (京都帝國大學)	根 岸 良 二 (京都帝國大學)
中 田 金 市 (横須賀海軍航空廠)	松 山 秀 雄 (京都帝國大學)
城 野 和 三 郎 (旅順工科大學)	平 林 興 郎 (化學研究所)
守 谷 健 一 (京都帝國大學)	石 野 俊 夫 (大阪帝國大學)
吉 田 房 雄 (京都市立衛生試験所)	鈴 木 敏 夫 (日本曹達株式會社)
中 瀬 古 六 郎 (同志社大學)	萩 原 篤 太 郎 (京都帝國大學)

司會者 堀 場 常 務 理 事

司會者 それでは是から觸媒座談會を開きます。詢に僭越ながら座長をさして戴きます。初めての試みでありますからどういふ風に行きますか、座長が拙いから巧く進行せぬかと思ひますが、實は觸媒に就きまして…申すまでもなく觸媒といふのは化學反能の總てが殆ど皆觸媒に關係を有つて居りまして觸媒に關係のないものは殆ど例外とすべきであります。従つて化學工業上に極めて有意義の問題であります。そこで日本物理化学研究會の一つの重要なテーマとしたいといふやうな考を有つて居りますからして、一つ皆さんの方からして觸媒に就て色々お話を承りたい。吾々理論的な方面のことをやつて居つて一向實際の仕事の方は出来ませぬけれども出来得れば實際問題に關係して居られる方から色々お話を承り、又教室の色々な研究、其の間に聯繫が保ち得られたならば結構だと思つて居ります。實際家は觸媒を非常に秘密に

されて居るから理論と實際とが離れ離れになつて居る。勿論實際方面に關係して居られる方は色々な關係上話が出来ないといふやうなことは當然のことでありまして實際家の方から秘密を開かうといふやうなさう云ふ考は毛頭ないのでありますけれども、先づ實際に當つて居られる方から研究を斯う云ふ風にしてやつたらどうかといふやうなサヂエスチョンでも與へられたら非常に結構だと思ひます。みんな觸媒を一つのテーマにして色々なことを話したらお互に利益することがあるのであります。さう云ふ考で斯う云ふ座談會を一つ催してみようと思つたのでありますが、どんなに進行しますか解りませぬ。それで先づ最初少し觸媒の理論的の方の立場から進んで、そして應用の話を承り、觸媒の理論と實際の兩方面から話し合つて戴いたらどうかと思ひます。成べく指名をした方は進んでお話し下さるやうにお願いしたいと思ひ

ます。

李君まづ理論の方面から御話し下さい。

李 觸媒は種々の機構によつて反應を促進するのであります。此の種々雑多なる機構を或一つの立場より分類綜合し、接觸觸媒作用の理論に一つの系統を與へて見ようと私は嘗て試みたことが御座いました。之に就ては既に私が「物理化学の進歩」に書いた事も御座いますが、今晚は極く簡単に、然も其の大略をかい擱んで話したいのであります。

觸媒が如何なる機構を以て反應を促進させ得るか？ 一般に反應が起るためにはポテンシャル障壁を超える丈の活性化エネルギーを必要とします。其處で觸媒の作用は第一に此の活性化エネルギーを減少せしめるものであらう。第二に活性化エネルギーを得易くするものであらう。第三に一定の活性化エネルギーを得たる分子に對しては其の反應生成系への轉位確率を大にするものであらうと考へられるのであります。第二及第三の問題に就ては時間の都合上省略致すこととし、主に第一の問題に就て述べさせて戴き度いのであります。即ち觸媒が如何なる機構に依て活性化エネルギーを減少させるかと云ふ事であります。

一般に或る物質の活性化エネルギーは其の分子構造と密接な關係を有するのであります。今何等かの方法で其の分子構造に變動を起し、反應し易い形になし得たとすれば、活性化エネルギーは著しく減少する事であらうと考へられるのであります。故に觸媒は反應分子の構造に或種の變形を起し、活性化エネルギーの降下を結果するものと云へるのであります。然らば觸媒は如何なる機構で如何なる變形を分子に引き起すのでありませうか？ 之を觸媒と反應分子間に作用する「力」の考察からすれば、次の二つの場合に大別され得ると思ひます。一つは觸媒表面の力場(電場磁場)によつて反應分子に變形が起る場合であつて、他は觸媒原子と反應分子間の特殊の相互作用によつて電子スピン對を合成せんとする傾向を生じ、從つて電子雲の變形を起す場合であります。前者は更に三つの場合に分け得られます。何となれば觸媒の表面は一種の電場磁場と見らるべきものなれば、之等の力場によつて分子に誘起される變形に三個の異なる場合があると考へられるからであります。即ち誘電分極、誘磁分極及びシユタルク効果及ゼ

ーマン効果とも見らるべきエネルギー準位不明化の現象等であります。

先づ誘電分極觸媒作用に就て申し上げます。分子内に誘電分極が起ると何うして活性化エネルギーが降下するのでありませうか、之を詳述することは餘りに理論になるので省略することに致します。簡単に其の具象的な所を申し上げますと誘電分極によつて原子核距離が延びたと考へてもよいかと思ひます。之を量子力學的に取扱ふのは非常に興味深きことと思ひます。私は鹽酸とアムモニアとの反應に對する微量水分の觸媒作用を水分の電場による誘電分極作用として量子力學的計算を行ひましたが、大體此の場合活性化エネルギーは殆ど零カロリーに近づくのを見ました。もう少し詳しく計算して發表しようと思ひますが此の種の計算は餘りなされて居ないやうであります。

次に誘磁分極觸媒作用に就て申します。之に屬する反應は餘り知られて居ません。僅かにオルト水素とパラ水素間の轉移のみを舉げることが出来るのであります。從つて誘磁分極觸媒作用と云ふのも私が誘電分極觸媒作用になぞらへて勝手に付けた名前であります。オルト水素の轉移に於て磁場が核スピンの方向を轉換せしめるものであることが實驗的にも理論的にも解つて來ました。例へば固體觸媒による此の轉位速度は其の帶磁率從つて磁氣能率に比例するのであります。

御承知の通り無極結合は電子スピン對から出來て居るのであります。即ち反對方向の電子スピンの2個相寄り、對をなす時に無極結合を生ずるのであります。反之同方向のスピンの相寄つた時には反撥し分解を生ずるのであります。私は金屬間に溶解せる H_2 の解離は恐らく斯る磁場の影響によるものではないかと考へて居ります。それは此の場合にもオルト、パラ水素轉位の場合と同様に帶磁率と活性度との間に平行關係を認めるからであります。之等の場合に於て活性化エネルギーが殆ど零であることが實驗的に分つて來ましたが、それは其の機構より自明でありませう。

次に共鳴觸媒作用に就て申し上げます。觸媒表面の電場及び磁場によつて反應出發系と生成系のエネルギー準位に不明化が起り、ポテンシャル障壁以下の或る準位が兩者相一致したとします。然らば此の兩者間に共鳴現象が起り出發系はポテ

シャル障壁を越える事なしに生成系へ轉位し得るのであります。即ち活性化エネルギーは著しく減少するのであります。斯る概念の下にボルン、フランク、及びロジンスキー、ローゼンケウキツチ及びレーンジャー等が量子力學的に反應速度を計算して居るが實驗的驗證は未だ得て居ないのであります。又此の考へ方の非常に面白い所は促進劑の作用等も容易に之で説明出来ることであります。が時間の都合上省略することゝ致します。

扱て最初申しました二大別の後者即ち觸媒と反應分子との相互作用による電子雲の變形によつて觸媒作用の現はれる場合であります。此の場合を更に二つに分つことが出来ます。一つは觸媒原子と反應分子間に完全に電子スピン對の生ずる場合であつて、他の一つは不完全なる電子スピン對の生ずる場合であります。前者は中間化合物が生ずる場合であつて、後者は表面複合物等の生ずる場合即ち、活性化吸着の起る場合であります。故に之を夫々中間化合物觸媒作用及活性化吸着觸媒作用と命名する事に致します。共に遷移元素或は其の化合物の觸媒に於て多く現はれるのであります。之には理論的根據も多々あるのであります。然らば如何様にして中間化合物或は表面複合物等の生成に依て反應が促進されるのでありませうか之には種々の説明方法もありませうが、ロジンスキー、ローゼンケウキツチ等の量子力學的考察によれば、中間化合物及び吸着複合物等の生成の時に生ずる反應熱が活性化熱として利用され、所謂エネルギー償却作用を起すものである事が解つたのであります。更に面白い事は此の考察によると觸媒反應が大概の場合に於て階段反應である事も説明されるのであります。尚ほかゝるエネルギー償却作用が起るとポテンシャル障壁の幅が狭くなり、從つてトンネル効果を惹起せしむる可能性も多くあります。又活性狀態の反應生成系への轉位確率も大いに増大する事で御座いませう。之等を理論的に考察し實驗に徴する事は興味深き事で御座りますが、左様な研究はまだないやうであります。

私は上述に於て如何なる機構で活性化エネルギーを降下せしめると云ふ事に就いて申上げた次第であります。尚ほ觸媒が活性化エネルギーを得易くする事及び活性狀態の生成系への轉位確率を

大にする事による觸媒機構には言及しなかつたのであります。之は適當な機會に「物理化学の進歩」に書く積りで居ります。

之等の觸媒理論の考察に於て最も困難を感じるのは未だ金屬の表面狀態に關する理論的發展して居ないことであります。故に今までなされて居る量子力學的計算等を見ても皆金屬内部に於ける波動函數を其の儘使つて計算して居るのであります。それでさへも實驗と理論との比較は完全になされて居ません。それは理論の不備によるのは勿論であります。又今迄の實驗が餘りにも大觀的であるのにもよるのであります。私は近世物理學の寵兒たる量子力學が私等の觸媒作用に對しても必ずや指導原理を與へてくれるであらうと信ずるものであります。そして其の指導原理の下に幾多の小觀的な精密實驗が陸續として行はれる日の一日も早からん事を祈るものであります。御靜聽を感謝致します。

司會者 大變難解なる所を解り易く話して戴きました結構であります。今お話の中のマグネチックフールドの問題、是は面白い問題だと思つて私も前から考へて居つたのですが、北川君、一つ其のお話を……。

北川 水素のパラオルソ轉移の觸媒としまして酸素が有効に働らくのでございますが、之は酸素の分子の有する磁氣能率の作用であらうと考へられてゐます。酸素の分子中には互に平行した電子スピンがありますからそれに依つて磁氣能率が現はれるのであります。それ故に一般に觸媒作用と磁性との間に何等かの關係がないかと云ふ事が考へられるのであります。

次に金屬觸媒を考へて見ますに、金屬結晶内部の原子は結晶格子の一部となつてゐますから明かに單獨にある氣體原子の性質とは異つた状態をとつてゐる様に思はれます。實際觸媒反應は金屬表面の所謂活性中心に於て行はれるのでございますから、表面の原子になると段々と結晶の一部としての性質を離れ單獨原子の性質に近づいてゆくのではないかと考へられます。即ち稜とか角とか又は突起の頂點とかにある原子の狀態は氣體原子の狀態に近く、近似的に單獨原子の實驗値を用ひて比較し得るものと假定します。

氣體原子の磁氣能率はスペクトロスコピーの方

から計算によつて求められる。原子には二種の廻轉能率があつて一は電子の核の周囲の公轉一はそれ自身の自轉に依つて起るもので是等は夫々帯電體の運動であるからそこに磁氣能率が生ずる。この合成磁氣能率を各原子の正規状態に就て計算して見たのでございますが、その結果を申し上げますと一般に磁氣能率の大きな元素は是迄經驗上觸媒作用の強い金屬として用ゐられたものであります。一例を挙げますと稀土類元素のガドリニウム、ユーロビウム、等が非常に大きく次にルテニウム、クロム、モリブデン、鐵、オスミウム、コバルト、マンガン、ニッケル、白金等でありまして是等は凡て正規状態に於て高い磁氣能率を有してゐます。チタニウム、ヴァナヂウム及びタングステン は温度を高むれば極く少しのエネルギーを與へる事に依つて磁氣能率の高い勵起状態に持ち來す事が出来るのであります。

其他原子の原子量イオン化電壓或は格子エネルギー等の諸性質よりも寧ろ原子の磁氣能率と觸媒作用との間に上に述べた如く密接なる關係が含まれて居る様に考へられますので、甚だ定性的な考へてありますが御參考迄に申述べました。

司會者 大變面白いと思ひます。今まで觸媒といふものはアウトラランダムに使つて經驗上いいといふやうなことは分つて居るが理論的には説明をされて居らない。實際の方がウンと進歩して理論の方が其の後を追ひかけてゐるといふやうな現状でありましたが今の話など洵に面白いぢやないかと思ひます。

次は松野さん。

松野 私ははるばるやつて來ましたがお聞きすることだけにして戴きたい。

司會者 教室關係の人ばかり話をして居りますと餘り理窟っぽい話ばかりですが……。

富永 電子のスピンといふ問題は今まで化學の方ではやつて居りませぬ。是はどうしてももう少し化學の方に取入れて考へねばならぬと思ひますが餘り難し過ぎると思ひます。逆も金屬表面の問題でエレクトロンのスピンをもつて來る事は愚か氣體の状態でもまだ幼稚園をやりつゝあるのでありますから固體の問題には私は全然申上げられぬのです。さつきもお話に出たやうな、酸素の作用は非常に面白いものだと思ひます。けれどもメタルに

まで進める譯には行きませぬ。氣體の問題で酸素の問題なんか非常に面白いと思つて勉強して居ります。

司會者 さういふ所から段々やつて行けばいいですね。

富永 パラマグネチズムがどうも吾々解らない所が多いやうに思ひます。

司會者 後藤君、觸媒表面の研究に就て何か……。

後藤 北川君の申された様に各金屬の元素としての特質がその觸媒能に重要な關係があらうと思はれますが、同じ物質であつてもその表面の状態に依つて觸媒能を異にすると云ふ事もある様であります。

・ そんな表面の性質状態を精確にしらべる事は實驗的に随分困難な事ですが、最近著しい發展を示して居る電子光學的な方法はそう云つた方面の研究に相當役立ちはしないかと思はれます。電子廻折法の如きは既に用ひられて居る處ですが、その他電子顯微鏡法などもまだ應用の路があるのではないかと思はれます。

觸媒現象の純理論的考察も次第に進められて居る様ですが、細かい處を考へるのには實驗的にも、もつと色々多方面の角度から觀察する事が必要だらうと思はれます。

司會者 大分理論的な話に進みましたが、少し實際問題を聞かして戴きたいと思ひますが、谷口さん何かちよつと高壓工業で、秘密を言つてくれといふ譯ぢやありませんかから、色々な御經驗の結果何か一つお話をお願いしたいと思ひます。

谷口 餘り喋りますと叱られますので(笑聲)

司會者 極く概念的のことでもいいですから……。

谷口 實際的方面と致しまして今觸媒の生命が問題になつて居ります。

司會者 實際問題としては非常にアクチーブな事よりもむしろ生命が問題となるとは、御尤もですな、藤堂さん、一つ斯う云ふやうな風に話が進んで居りますので、實業界から見た觸媒といふやうなことに就て何か御經驗を……。

藤堂 私も觸媒を使ふ仕事はして居りますけれども是は二十年前で其の時分は非常に新しい仕事でしたがもう今日では古くなつてしまつて格別どうと申上げることはありませんが、まあ實際使ひます場合には觸媒といふのはどんな場合でもだらう

と思ひますがそれはアクチヴィチが強いといふこと、生命が長いといふこと、もう一つは其のアクチヴィチは容易にレカヴァー出来るといふこと、此の三つの必要條件があるだらうと思ひますが、まあ結局吾々の立場から見ますればさう三つ揃つてゐても高くついたんぢやなんにもならない。(笑聲) まあ出来たものが差異がないならばアクチヴィチは悪くても又レカヴァーがどんなんでも安けりやい。(笑聲) まあ結局は安く製品が造れるといふことが大事であります。それにはどういふ風なものを使つてどうして行けばいいかといふことが問題です。随分理論も進みましたが、さういふことはちつとも知らない。二十年やつて居りますけれども一つも知らない。早くからやつて居りますがまだなんにも解りませぬ。

司會者 非常に遅れて居るのは、先輩の指導よろしきを得なかつたといふことにも罪がある譯ですね。今後は……………

藤堂 安く出来るやうに考へて戴いたら、一番結構で、少々アクチヴィチが悪くても結構ですよ。(笑聲)

司會者 高壓なんか是からやらうといふやうな吾々の考もありまして、久米さん一つ高壓に就て……

久米 高壓化学は實際問題に迫られた關係からか觸媒と相俟つて工業的にはどんどん進んでゐるが、理論の方は随分遅れてゐます。

併し今教室には堀場先生が二十年前に獨乙から御持ち歸りになつた高壓實驗の機械がありますから、こちらでは高壓化学の研究は随分早くから計畫されてゐた様です。

司會者 どうも持つて歸つてやらうと思つて居つてもそれだけの經費がなかつた、まあ是から實際家から笑はれるけれども、幼稚園から始めようと思ふのですが、どうぞ實際の経験のある方から宜しく御指導を願ひたいと思ふのですが、一つ久米君理想でも、前から斯ういふことを考へて居つたといふやうなことで……

久米 どうも困りますね、一年生ですから……………。化学反應の結果から見れば壓力は觸媒と似た効果がある様ですから、高壓化学には必ず從來と違つた一つの新しい途があると思ひます。幸こちらの研究室には爆發反應の研究がありますから、それ等と並行して新しい燃料合成等の問題迄行かうと

云ふ譯ですが……、今から餘り大きな話は止めて置きます。

司會者 航空廠の中田さん、私は先立つて拜見させて頂きまして日本の海軍として洵に心強い氣が致しました。一つお差支ない範圍に於きまして色々御發表願ひます。

中田 私は觸媒反應に就きましては何も知りませぬが、元來發動機屋ですから皆さんに問題を提出してそして考へて戴きたいと思ふのでありますが、

司會者 大變結構であります。

中田 發動機は機械的にも色々問題がありますけれどもコンバツションの方から殆ど研究したことがないのであいつを如何にしてエンジンにアツプライするかと云ふことが問題です。吾々の本當にやつて欲しいことはコンバツションを自由にコントロールしたい。壓力を高くしていつてもそんなに早くならないことがある。さういふ場合に何か適當な觸媒がないではないか、も一つはガソリンでなくてディーゼルエンジンですとお話が違ひましてディーゼルエンジンは御承知のやうに空氣をシリンドラーの中へ入れて置いてコンプレッスして溫度を高くして、重油を吹き込んでから自然燃焼を起すまでに相當時間がかかる、そして可成り重油がシリンドラーの中へ這入つて來てそいつが燃焼して一度に澤山の熱量にかはるといふことがディーゼルエンジンの缺點です。それには出来るだけ吹き込んだ其の瞬間から火が着いて圓滑に燃焼を起す様な觸媒がないでせうか？

次に航空用としてディーゼルエンジンが使へない唯一の原因はエンジンが重い。大體今のガソリンですと一馬力出しますのにエンジンの重さが0.559キロ位、そいつがディーゼルエンジンですと一馬力あたりに0.9キロ若くは1キロ位、大體倍位です。さういふ所に皆さんの興味を向けて戴いてもう少しやつて戴けば結構ぢやないかと思ひます。

司會者 大變結構ですが、實は吾々なんにも斯ういふ方面は解らぬですけれども爆發といつたやうな問題、燃焼といつたやうな問題、それはやはりアノチックに聯關して物理化学として十分研究すべき問題だと思つて居ります。爆發の研究なんかさういふ目的で一つ初からやつて見度い。併し實際問題に對して今知識がないのでございますから

どうぞ宜しく御指導下さいまして吾々の方でもそれが何か實用化される方に向けて行けば同じ理論をやるにしても大變意味があると思ひますからどうか一つ宜しく願ひ致します。爆發の問題が出ましたから城野さん。

城野 私は酸素水素の問題だけしかやつて居りませんので斯ういふ問題は……大體水素にしてもガソリンの様なものにしても似たものぢやないかと云ふやうな気がする、さうすれば簡単に酸素水素の研究で大體見當がつくぢやないかと思ひます。それから燃料のことに就て、實際固體燃料から液體燃料へ進んで來たやうに結局ガス體燃料に行けばよいやうに思ひます。それで電力など使つて水素を造りさういふやうなものを使つてエンジンを動かすやうなことをやつたらどうかと思ひます、結局ガス體燃料の方へ行へのでないかと思ひます。

中田 瓦斯ですと壓縮してポンペに詰めねばなりませんから重くなつて特殊な場合の他はとても實用にならんとと思ひますが。

司會者 守谷さん一つ。

守谷 要するに氣體の爆發は連鎖分枝反應ですから有機物の燃料にしてもそれが燃焼する時は恐らく連鎖反應で説明がつくといふことが、セメノフ、ヒンシエルウッドなどのやつた今までの實驗から解つて居ります。さういふ連鎖が分枝しない様に、或は適當な速さで、所謂中間の活性化物質を脱活性すればさう云ふものがネガチーフの觸媒として非常にいいではないかと思はれます。今まで其のネガチーフの方を餘りました経験がございませぬ。今足から新たに出發をやらうといふ所ですけれども、中田さんの教をまあどうぞよろしく願ひ致します。

司會者 大分話がネガチーフの方へ行きましたのでポジチーフの方へ方向轉換をしまして、吉田さん。

吉田 色々お話を伺ひましたが私には猶小判のやうで……此處でお話になつて居ることは皆小判のお話であります。まだまだ少し猶の頭にも解るやうな形にして人間の體に關係のあるやうなことから問題にして提供して載きましたらばと思ひまして、精々一つ御研究あらんことを、

司會者 中瀬古先生一つ。

中瀬古 私も全く猶に小判でございます。今の世の

中として猶も少し勉強せねばならぬと思つて拜聴さして載いて居るのであります。

松野 私が問題を提供して皆さんに解いて貰ひたいと思つて居るのですが、それは新しい燃料、どうかして是は天然ガスの研究所といふものがもつと出來まして、メタンからスタートして新しい燃料を拵へる、もう一つは今度は之を燃料とした場合のアンチノックでさういふやうなことを一つ皆さんに……。

司會者 大變面白い題を提出して載きました。

松野 それで工業方面になりますれば此の天然ガスを利用して大いに事業を起す、之にはまあ補助金をうんと與へて研究を獎勵し大いに工業を起さうと斯う云ふ譯であります。

司會者 天然ガスの問題が出ましたが窪川さん。

窪川 メタンの利用法は色々ございますが、やはりよい觸媒を發見する事によつて工業化の問題が解決されると思ひます。反應としましてはメタンのみから出發する場合と、他の瓦斯と反應せしむる二つの場合が考へられます。前者ですと還元ニツケルの如き觸媒を用ひるとカーボンと水素とが得られます。又高温の管を通して急冷すると少量ですがベンゼンの如き液體燃料が得られます。此の場合觸媒として金屬を用ふると炭素を遊離して了ひますから他に適當なものを考へねばなりません。又電氣火花によつてアセチレンを造り之を利用すると云ふ事も考へられます。次に他の瓦斯と反應させて利用する方法も色々考へられて相當に實施されて居る様であります。第一に考へられるのは不完全燃焼でありまして、米國から多量に輸入してゐるカーボンブラックは此方法によつて造られる譯であります。適當な觸媒を用ふるとフォルマリンが得られます。又一酸化炭素と水素との混合物も得られます。此混合物は更に觸媒を使用することによつてメタノール合成の方面にも使用されます。次に考へられるのは水蒸氣酸化でありまして、やはり一酸化炭素と水素との混合物が得られます。觸媒はニツケル混合觸媒が用ひられます。そしてメタノール或はベンゼンの合成に用ひられる事は前と同様であります。次に考へられるのは鹽素との反應でありまして之も適當な觸媒を用ひて反應を調節し、鹽化メチルや四鹽化炭素が造られます。最後にメタンの利用法として興味の

あるのは窒素との反応でありまして露國の窒素研究所に於て最近行はれてゐるらしく、二千度以上の高温度に於て青酸と水素とが出来る反応であります。此反應は高温度の爲め相當技術に困難があるだらうと思はれますが外國で天然瓦斯の利用に就て色々研究して居る事は注目に値すると思ひます。

司會者 どうしても吾々の研究としては分解の方よりも合成の方をやりたいけれども、合成の方はむづかしいので夫をやる前に分解をやると云ふことになります。併し先程ちよつと久米君が言ひかけてやめたけれども、ウンと高壓を使つて是から段々合成の方へ進みたいといふ事を吾々は考へて居るのですけれども……。却々實際問題の方は、高壓の器械を買はうと思ひましても、十五、六萬圓要ります。それで日本物理化学研究會の方で寄附を集め、一つ皆さん御後援下さいまして、合成の方が出来るやうになればよいと思ひます。アンモニアに致しましても分解の方は直ぐ出来ますけれども合成の方が却々出来ませぬ。そこで先づ分解といふやうなことになるのですが實際は合成をやらなければならぬと思ひます。液體燃料にしましても兎に角ウンと高壓を加へて合成すれば色々な面白いものが出来やしないか、出来ればそれに對するエンジンも考へて貰はうかといふ、さういふ方針で進みたいと思つて居りますが却々……。

城野 今どの位の高壓が得られるのでせうか？

司會者 フランスでは三萬氣壓、さういふのが市場に出て居りますからやはり日本は遅れて居る、ウンと高壓を使ふと色々な面白いものが出来る譯ですからこの事を前から考へて居るのですけれども、是も一つ御援助下さつて協力して行くやうにしたいと思ひます。

壓力は小さいとまづい、小さいものを使ふとさういふものはいゝ加減なことになりがちである。今は高壓を使ひたいことを標榜して居るだけで事實はまだそこまで行かない。併しまあもう十年経てばどうなるか……。次に村川さん。

村川 私の方は植物ばかり相手ですが植物へ色々な藥劑を刺激劑として例へば有機水銀劑等をかけますと植物の成育が非常に増進されるのです。是は一つの觸媒作用でないかと思つて居ります。

私自身やつたのですが非常に違ひますな、色々な藥劑をかける。

司會者 何處へ？

村川 葉の上へかける。

藤堂 さういふことが出来ると内地でも米が澤山獲れる。

司會者 今度は米が獲れすぎる。

村川 さう澤山獲れるやうになると工業用の原料になる。

司會者 誰か一つ光に關係のある方……。

田村 私は觸媒の事はよく存じませんが觸媒反應に對する光の影響或は光化学反應に對する觸媒の作用の物理化学的な研究は未だ餘り行はれて居ないやうで御座居ます。觸媒表面上では反應に要する活性化熱は小でありますから同じ光化学反應でも氣相中に於けるよりもエネルギーの少い、即ち長い波長の光で起り得ると考へられるので御座居ます。之は又實驗的にも認められてゐるので御座居まして例へば沃素と水素から沃化水素が出来る反應は氣相中では可視光線は勿論紫外でも二千五百オングストローム位のものでは起らず二千二百オングストローム位の光でやつと起るので御座居ますがテレニンと云ふ人によりますと沃化タリウムの表面上に於ては六千五百オングストローム位の長い波長の光でも此の反應が起るらしいのであります。之はほんの一例で御座居ますがこのような場合は他にも澤山ある事と存じます。只今申し上げました例では吸着された分子に吸収された光が反應に興るので御座居ませうが觸媒が金屬である場合には觸媒自身に吸収せられた光も光電子を出す事によつて觸媒反應に何か影響を與へる事があるだらうと想像されるので御座居ます。之は單に想像で御座居ますが光の波長が短い時、特にX線の如きもの場合は相當な影響があるのではないかと考へられます。普通光化学で觸媒と云ふのはそれ自身では光を吸収せずに光化学反應を促進或は抑制するもので御座居ますが今まで比較的よく研究されて居るのは均一系の場合で御座居ます。詳しい話をしてゐては際限が御座居ませんが兎に角觸媒反應に於て光を同時に作用させる事は少くとも純學術的には相當興味のある事で御座居まして又應用方面に於ても相當重要性があるかもしれない。初めにも申し上げましたようにこの方

面の研究は未だ餘り行はれてゐないようであります。今後には俟つ點が甚だ多いように思はれるので御座居ます。

司會者 光の話が出たのですが、高周波の問題も大いにそれに關係するだらうと思ひますが、外山さん。

外山 詳しい事は知りませんが、化學反應に高周波の電氣を應用しやうと云ふ試みは随分以前から行はれてゐます。種々の氣體に無極放電を行つた實驗等澤山あります。觸媒反應への應用は最近日本でも研究されて來た様です。殊に近頃やかましい液體燃料の合成等にも相當効果がある様です。併しどう云ふ譯で反應が促進されるかと云ふ事は現在では未だ中々むづかしい問題の様です。勿論高周波の作用を受けて種々のイオンが出來たりするでせうが、さう云ふイオン化だけでは説明のつかない現象もあるさうです。それから又ある特殊の波長を使はなければ効果がないと云ふ様な結果がよく見受けられますが、これ等も今後更に理論的な研究が必要なわけですね。殊に觸媒を使ふ時觸媒そのものがどう云ふ作用を受けるかと云ふ事は中々複雑な問題だらうと思ひます。

速水 今高周波のお話が出たのですが、私は聞いた話で確かな所は解りませぬですが、高周波で醬油を造ると云ふ話があります。それは福岡縣の人でパテントを三つ四つ取つて居ります。周波數によつて酵母が非常に繁殖したり或は或る周波數を限度に全然醬油を馬鹿にしてみせふ。其の人は大變な成功をして居る。一年以上かゝる所を僅か一月足らずで出來てそれに醬油には全然カビが出來ない、ですから高周波は存外馬鹿にならぬ、是は一つ金儲しようと思ふと、野菜の方でも燃料の方でも酵母に對すると同様に高周波の波長といふやうな問題は相當に研究の値打があらうと思ふ。

村川 植物の生長といふことには大變關係があると思ひます。

吉田 果物の熟する場合、果物は熟するまで置いて置くと其の樹木の壽命が早く縮まる。成るべく若いうちにつて人工的に熟さず、臺灣バナナなんか電氣等を應用してやる研究が成功したら……。

司會者 臺灣で木で熟したのを喰べると美味しいですか？

松野 よいのは内地へ持つて來ますから どうです

か……庭に出て行つて熟したのを喰べると美味しい。北川 光と觸媒との問題に就て思ひついたのですが植物が空氣中の炭酸ガスと水から葉のクロロフィルを觸媒として太陽の光のエネルギーを用ひて炭水化物を作る、あれを何とか簡単な無機觸媒を使つて炭素同化作用の眞似が行へないか……。

司會者 それは光化學の根本問題でせう。燃料問題、石油とか石炭とか大問題だけれども將來さういふ天然資源がなくなつた時に光を利用することが成功するか成功せぬかといふことに問題がある。實際難しい問題ですが、唯さういふものが出來る時代が來ますでせう。

速水 私も酸化銅光電池をやつて居ましたので相當大きな抱負は持つてゐる。併し現在の光電池ですと百ヴォルトの電源を得る爲に何個繼いだらいいか計算した事はありませんが、とても澤山要る、又キャパシティーの點でまだまだ研究の餘地があると思ひます。

司會者 さういふ風にして光をあてゝ飛行機が飛べるやうになつたらば……。プロモーターの話が一向出て來ないのでありますが、一つ川北さん何か。

川北 促進作用と云ふ問題は表面化學に於て最も興味ある問題の一つであります。同時に又工業の方面に於ても實際的價值の上から云つて必要缺く可からざる問題であらうと思ひます。先程から度々觸媒の生命の問題が出ましたが之は促進劑と重要な關係があると考へられます。何故に促進劑を觸媒に入れると促進作用を呈するか。即ち促進作用の機構は如何様になつてゐるか。此の問題は古くから多くの學者によつて研究されて居りますが全體として未だ判然たる定説は無く又その理論的研究も先程の堀場先生の御話のように遺憾ながら誠に不充分と云はなくてはなりません。促進作用には促進劑の極少量が促進効果を顯す場合と、同じ効果を顯すのに促進劑の比較的多量を要する場合とがあります。例へば前者に於てはアムモニア合成の鐵觸媒の酸化アルミニウムの作用の如きもので後者に於ては同じくアムモニア合成の際の鐵—モリブデン觸媒の如きものであります。尙前者の促進劑に就ては現今の所母體觸媒の結晶構造には餘り變化が無くて其の作用は觸媒結晶の生長を防ぐものであると考へられます。之に反して後者の方は化合物生成或は結晶構造變化の影響に

よる場合も多々あります。尙促進作用に類似した作用で撥持作用がありますが之は例へば銅-酸化マグネシウム觸媒によるデカリンの脱水素の場合の如きもので添加物質たる酸化マグネシウムは比較的少量でその作用機構は半融抑制作用と考へられます。

従來の促進作用に關する研究結果は極言すれば各人各様と云つても差支へありませんが大體共通的な所を一言にして云ふならば促進劑の微量の存在は特に結晶構造を變化せしめることなく觸媒に作用し半融を防止するのであります。又混合觸媒の示す促進作用は時に其が化合物生成によるものであります。

シュワブー派の研究者は促進劑の作用機構に就て半融抑制及び活性中心の新らしい物を造ると云ふ二者を考へに入れ反應動力學的にもX線的にも之に對する證明を與へて居ります。

ロイター派の研究者は鐵モリブデン觸媒に對する酸化アルミニウムの影響を研究し此の作用は觸媒の再結晶或は表面積減少を防止し且表面の活性中心が増加することによるものと考へて居ります。

ナタンソン及びコボシユー等は酸化鐵觸媒に促進劑が存在すると酸化鐵の水素による還元を抑制する作用があることを觀察し、この場合還元抑制度と促進作用とは正比例的關係があることを觀て居ります。即ち還元抑制度が大であれば、表面活性で促進作用の著しい觸媒が得られることを指摘して居ります。之等は面白い研究と思ひます。

又コボシユー派の研究者は酸化アルミニウム添加酸化鐵による酸素の吸着を測定して簡單な計算によつて一パーセントの酸化アルミニウムは約五十パーセントの酸化鐵結晶の表面を被覆することを認めて居ります。

尙研究方法として面白いものにブリューアーのアモニア觸媒のアルカリ原子並にイオンの放出を調査したものがあります。そして彼は觸媒を半融せしめるとアルカリが表面に彌散し易くなることを觀て居ります。尙此時酸化アルミニウムは半融温度を高める作用があると思へて居ります。餘り長引きますといけませんから此位で止めて置きますが結局將來は斯る問題を取扱ふ上に於ては違つた角度から又新しい方法で觀察することによつ

て理論的にも又實驗的にも何等かの面白い問題が横はつてゐるのではないかと考へて居ります。

司會者 阿部さん一つ變つた方面から……。

阿部 僕は別にありませぬけれども最近工業方面にバナヂウム觸媒が用ひられてゐますが10%つけるといふ様なことに意味があるのでしょうか？

司會者 學理的にはどうかと思ひますが……。

根岸ドクトルに、アメリカの學界に於ける觸媒の研究といふことを一つ。

根岸 在米中私は觸媒反應や觸媒の性質並びに活性などに關する問題を研究してゐたから、アメリカに於けるその方面の現状に就て實は餘りお話しすることは出来ないのです。併しざつと見渡しただけで誰でも、アメリカでは、一般工業研究所と大學の研究室との間に日本に於けるよりも遙かに密接な連絡と、協力があると云ふことを充分察することが出来ませう。私が居りました加州大學でさへ、そこでは私は専ら學究的で而も理論的な物理化學的研究に従事してゐたのでありますが、研究費の大額は大工業會社、二三の例をあげますとドウボアンとか、赤貝、スタンダード石油會社などから援助を仰ひたり寄附を受けたりしてゐたやうです。觸媒反應を取扱つてゐる研究には、主として實際方面の研究に力を入れてゐる一般工業會社研究部と、學理方面に没頭してゐる大學研究室の如きものとの間に緊密な關係を持つことは特に望ましいことだと思ひます。實際者々はどうかすると、餘りに學理に走り過ぎたり、小局的見地に身を没したりして、全體としてのその問題の大局的立場を忘れ勝ちであります。恰度井戸の中の蛙のやうに。

吾々は問題の理論的方面の必要をいくら強調しても強調し過ぎると云ふことはありませんが、それかと云つてそれと同時に、大量のデータを蓄へねばならぬと云ふことを怠つてはならないと思ひます。尤も量子力學は或る簡単な觸媒反應や觸媒並びに助觸媒の活性機構を明にするに大いに役立ってはゐますけれどもそのみが現下の問題を解決する唯一の鍵であると思つてはならないでせう。目下尙前途遙かな發展途上にある量子力學は常態或は非常に簡單な状態にある原子或は分子を對象とする場合に役立つに過ぎませんし、寧ろ變態にあるやうに思はれる觸媒の性質並びに活性の

神秘を開くとは思はれません。又他方データからの推定のみではその問題の定量的解明を與へることは出来ませんが、併し細心の注意を拂つて得たデータから推定すれば、實際に起つてゐるものの真相は大體判明するでせう。

近き將來に於て量子力学は充分發達をとげて觸媒現象の全理論を了解し易くしてくれるでせうが、併しその時期の來るまで吾々は學理と實際の兩方面から各研究者一團となつて問題を討究しなければならぬと思ひます。以上のやうな次第ですから既に私が述べました如く、一般研究所と、大學の研究室との間の實明なる協力と云ふことが大切であり望まじきことであると考へるのであります。

速水 私も一つお願いして研究して載きたいことがあります。私は今フェノールレジンをやつて居りますが、酸を觸媒とした場合とアルカリを觸媒とした場合とで出來た製品の性質が非常に違つて來る。其の理由は私など解らないですが、本當に研究したら面白いと思ひます。一つ皆さんに御研究を願つてゐる智慧を與へて貰ひたいと思ひます。

司會者 松山君、どうです。

松山 溶液系の觸媒反應で最も古くから、そして廣く研究されてゐるものは矢張酸とアルカリによる觸媒反應であります。しかし反應物質が主として複雑な有機化合物である爲に理論的取扱ひが非常に困難で、従つて一般的な反應機構を決定する事は容易でないであります。で現在の酸及びアルカリを觸媒とする化學工業は多く經驗を基礎とし成り立ち未だ我々の研究によつてその動向を定める迄には到つてゐないのであります。然し從來の廣汎な研究によつて幾分この方面も鮮明になつて來たと思はれます。同じ酸、アルカリ觸媒による反應でもこれ等の酸やアルカリが薄い場合と濃い場合があつて夫々その觸媒作用を異にしますが、現在特に研究の進んでゐるのは極微量の觸媒が反應を促進すると云つた様な場合で、この際理論的に非常に興味のある事は酸及び鹽基の概念が少しく變つて來た事です。即ち酸とはプロトン、言ひ換へますと水素イオンを出す物質であり、鹽基とはプロトンを受取る物質であると言ふのであります。従つて水素イオンや水酸基イオンに限らず不解離の酸や鹽基弱酸の陰イオン、弱鹽基の陽

イオン、それに水の如きものもこの範疇に入つて來るのであります。又從來強い酸や鹽基が最良の觸媒であると考へられてゐた事も理論的に説明出來る様になつて來ました。こう言ふ場合の觸媒反應機構は簡単に申しますと酸の場合ならば先づ酸のプロトンが相手の物質にくつついてそれが瞬間的に分解して行く、即ち之によつて活性化エネルギーが減少すると言ふ様に考へられて居ります。この外に新らしく解つて來た事は中性鹽の觸媒作用で、酸やアルカリの存在すると否とに拘らず、反應系に、實際反應には無關係な電解質を加へますと可成反應が促進されるのであります。その他實際とは非常に關係が深いであらうと思はれる様な觸媒反應もあるでせうが、何と言ひましても溶液反應の研究は現在やつとその緒に付いたと言つた状態で、今直接に皆さんにお役に立つ様な事を一般的に申し上げる事は遺憾ながら出來ないと思ひます。

司會者 どうかまあ澤山の材料を出していただき度い。研究の方は是だけ若い方が居りますから……。平林君、超音波の話はどうか……。

平林 超音波と觸媒に就いて突然の御質問なので何を申し上げたら良いのか一寸迷ひますが……。超音波にも色々な作用であつて、例へばテイクソトロピックゲルをゾルに轉移せしめたり、乳化作用を示したり、又化學反應の促進、特に廣義の酸化作用を促進させるのでまあこれらが觸媒作用と見ればポジティブカタライザーと見られないこともないでせうが……。とに角どの程度まで觸媒と關係があるか、あまり文獻にも見ませんので、この邊で……。

司會者 石野さん、何か……。

石野 私は觸媒の方はまだやつて居りませぬから……。電氣化學の方で電解をやつて居りますから、有機物の電解の場合に電極の種類で色々違つたものが出來るだらうといふことを期待して居るのですがまだ實驗してゐないから解らないのです、是は物理化學の頭で説明すれば明瞭な説明がつくぢやないかと思ひます。

司會者 どうも吾々有機の智識がないのです。前から感じて居りますが……。次に鈴木さん、面白い話があるだらうと思ひますが……。

鈴木 硫酸のいゝ觸媒が深山出來て來たのですが、

面白いのはさつきもありましたけれどもバナヂウム觸媒等……。さういつた方面を工科を出た者が研究をしてやつて居りまして、理科出身の方がもう少し研究をやればもつといふものが出来やしないかと思ひます。

司會者 成程……。

では萩原さん、最後に工業家と研究家との聯絡と云つた方面を……。

萩原 何うもかう云ふ廣い方面の事になりますと私達には仲々六ヶ敷い問題であります、先程からの御話を承つて居りまして藤堂さんからのお話を窺ひましても生産工業の成立には採算上の問題が必ず何を置いても先づ第一の根本になつて参ります處が研究室では純理論的研究と關聯してやるものですから、さて實際工業應用の問題となりますと吾々が相當眞剣に其方面に従事致しましたとしても、尙且つ、ベトリープの側から之を御覽になれば經濟上適切に、そのまゝ實施して満足な場合は仲々渺いのではないかと思はれます。此は工場外のラボラトリーの吾々が夫々現業の事情に深く精通致してゐない爲めでもあります。誠に残念に堪えないことであります。然かも日々研究室で積上げられて行く成績結果の内には實用の方面より見て目新しい事、見逃し難い點が益々増してゆく様に痛感致します。何んとか此等を學問的の價值と同時に能率よく利用更生の途をえて、御役に

立ち度いものであります。此には是非實際に携つておいでの方々の御好意に依て先づしよつちゆうラボラトリーの仕事に御注意を御願して、その結果を出來るだけ實際に生かして戴き、現業の點に就ても絶えず御話を受けるより外ないと思ひます。

何づれ物理化学の方面としましても應用を主とするものと、純理の基礎研究の二つは今後益々相關聯して發達を致すでありませうが、何れにしても利用家が更に深く之に關心を拂はれて御鞭撻を與へられん事を御願致します。

司會者 藤堂さん、何か……。

藤堂 私何も斯ういふ研究されることを輕蔑する譯でないですが、結局それを使つてそれが安く出来ればそれに越したことはない(笑聲)。實際の效果如何といふことと別に經濟的に計算をしました上で此の方がいいとか悪いとか云ふことを判斷しますとそれは論說だけでは出來ないことも随分あるかと思ひます。詰り經濟的に巧く行くか行かぬか……。

司會者 各方面から色々なお話を伺ひまして、吾々研究に従事して居る者としては大變いゝサヂエスチョンを澤山得られたことと思ひます。長い時間皆さん洵に有難うございました。

(文責記者)

閉會午後八時五十分