

白金-酸素結合の驚くべき性質

昨年の本レポート (No.22) で、白金酸化物および白金水酸化物の中で初めて、白金酸 $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ の標準生成エンタルピーが、マイクロ燃焼熱測定によって厳密に決定されたことを報告しました。その後分子熱力学研究センターで、酸化白金水合物 (アダムス触媒) $\text{PtH}_{2.76}\text{O}_{3.89}$ およびその脱水試料 $\text{PtO}_{2.52}$ についても、同じ方法で標準生成エンタルピーが決定されました。組成は Pt と H の含量で決定しました。また、これらの化合物は常圧酸素気流下 900 K で、酸素を放出して金属白金になることから、TG および DSC を使って、 PtO_2 の分解反応のエンタルピーも決定しました。Table 1 はそれらの結果と白金酸、 Pt_3O_4 、 $\text{Pt}(\text{OH})_2$ の文献値をまとめています。

アダムス触媒などはアモルファスですが、表にあるすべての化合物 PtH_xO_y において、白金原子は、酸素原子もしくは OH 分子、水分子の酸素と結合しているとして、298.15 K における次のような擬原子化反応を仮定します。

$x \leq y$ の時、 $\text{PtH}_x\text{O}_y(\text{solid}) = \text{Pt}(\text{g}) + x\text{OH}(\text{g}) + (y-x)\text{O}(\text{g})$

$x > y$ の時、 $\text{PtH}_x\text{O}_y(\text{solid}) = \text{Pt}(\text{g}) + (2y-x)\text{OH}(\text{g}) + (x-y)\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

気相の Pt 原子、O 原子、OH ラジカル、水分子の標準生成エンタルピーは既知であるので、Table 1 にまとめられた標準生成エンタルピーの値を使って、それぞれの擬原子化反応のエンタルピー $\Delta_f H$ が算出されます。ただし白金酸

の場合、結晶構造から 1 分子あたり 2 つの水素結合があることが知られているので、この水素結合は 1 つあたり標準的な 25 kJ mol^{-1} 程度の寄与があるとして、擬原子化エンタルピーから差し引きます。それらの結果をまとめたのが Table 2 です。

白金酸では OH は白金原子の周りに 6 配位しているので、Pt-OH の結合解離エネルギーは 246 kJ mol^{-1} となります。この結合解離エネルギーが仮にすべての化合物について共通であるとする、擬原子化エンタルピーを 246 kJ mol^{-1} で割ることによって、それぞれの化合物における白金原子の周りの酸素原子の見掛けの配位数を導出することができます (Table 2 の $\Delta_f H^\circ / \Delta_f H^\circ(\text{Pt-O})$)。驚くべきことに、このようにして算出された配位数は、実際に EXAFS などで決められた配位数と非常に良く一致します。このことは、Pt-O の結合解離エネルギーが白金原子の原子価、配位数に寄らず一定であるということを意味します (Fig. 1)。これは白金酸化物が混合原子価や不定比化合物を作りやすいことの熱力学的根拠と考えることもできます。また、Pt-O 結合は白金の触媒反応において重要な役割を担っていることは疑いもなく、この Pt-O 結合の驚くべき性質がその触媒機能にとっても本質的に重要であることが示唆されます。

(長野八久)

Table 1. Standard enthalpies of formation of platinum oxides and hydroxides at 298.15 K.

materials	$-\Delta_f H^\circ(\text{solid}) / \text{kJ mol}^{-1}$
$\text{PtH}_{2.76}\text{O}_{3.89}$	519.6 ± 1.0^a
$\text{PtO}_{2.52}$	101.3 ± 5.2^a
PtO_2	80^b
$\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$	1287.9 ± 3.6^c
Pt_3O_4	163^d
$\text{Pt}(\text{OH})_2$	351.9^d

^aThe present study. ^bEstimated in the present study.

^cY. Nagano, *J. Chem. Thermodyn.*, **34**, 1745-1750 (2002). ^dNBS Table (1982)

Table 2. Enthalpies of pseudo-atomization reaction of platinum oxides and hydroxides.

materials and reaction	$\Delta_r H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_r H^\circ / H^\circ (\text{Pt-O})^2$	coordination number by XRD or EXAFS (Pt-O distance / nm)
PtH_{2.76}O_{3.89}			
PtH _{2.76} O _{3.89} = Pt(g) + 2.76OH(g) + 1.13O(g)	1474	6.0	6.1 (0.205) ^c
PtO_{2.52}			
PtO _{2.52} = Pt(g) + 2.52O(g)	1294	5.3	
PtO₂			
PtO ₂ = Pt(g) + 2O(g)	1143	4.6	4.5 (0.205) ^d 4.0 (0.192), 2.0(0.202) ^e
H₂Pt(OH)₆			
H ₂ Pt(OH) ₆ = 4OH(g) + 2H ₂ O(g)	1525		
contribution of H-bond in the crystal	-50 ^b		
	1475	6.0	6.0 (0.200)
Pt₃O₄			
PtO _{1.33} = Pt(g) + 1.33O(g)	952	3.9	4.0 (0.198)
Pt(OH)₂			
Pt(OH) ₂ = Pt(g) + 2OH(g)	995	4.0	4.0 (0.202) ^f

^aSupposed the dissociation energy of Pt-O bond $\Delta_r H^\circ (\text{Pt-O}) = 246 \text{ kJ mol}^{-1}$. ^bEstimated. ^cAdams' catalyst. ^d β -PtO₂. ^ePtO.

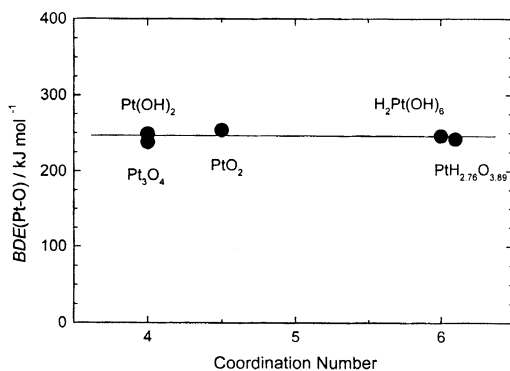


Fig. 1. Variation of bond dissociation energies of Pt-O in platinum oxides and hydroxides as a function of the coordination number. Surprisingly, they are independent of the coordination numbers and valences of platinum atom.

発表

Yatsuhisa Nagano, *J. Therm. Anal. Calor.*
69, 831 (2002).

Surprising Pt-O Bond Energies

Standard enthalpies of formation of amorphous platinum hydrous oxide PtH_{2.76}O_{3.89} (Adams' catalyst) and dehydrated oxide PtO_{2.52} at $T = 298.15 \text{ K}$ were determined to be $(-519.6 \pm 1.0) \text{ kJ mol}^{-1}$ and $(-101.3 \pm 5.2) \text{ kJ mol}^{-1}$, respectively, by micro-combustion calorimetry. Standard enthalpy of formation of anhydrous PtO₂ was estimated to be -80 kJ mol^{-1} based on the calorimetry. A meaningful linear relationship was found between the pseudo-atomization enthalpies of platinum oxides and the coordination number of oxygen surrounding platinum. This relationship indicates that the Pt-O bond dissociation energy is 246 kJ mol^{-1} at $T = 298.15 \text{ K}$ which is surprisingly independent of both the coordination number and the valence of platinum atom. This may provide an energetic reason why platinum hydrous oxide is nonstoichiometric.

(by Y. Nagano)