



Title	硫化ニッケル觸媒の研究(第2報) : 水素添加反應速度に對するアミン効果及び水素壓効果
Author(s)	管, 孝男
Citation	觸媒, 1, 5-17
Issue Date	1946-10
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/22375
Type	bulletin (article)
File Information	1_P5-17.pdf



[Instructions for use](#)

硫化ニッケル觸媒の研究 (第2報)⁽¹⁾

水素添加反應速度に對するアミン効果及び水素壓効果

菅 孝 男

緒 言

白金觸媒を用ひてアセトンの水素添加を行ふ際に、酸若しくは鹽基を共存させると反應速度が著しい影響を受けるが、ニッケル觸媒を用ふれば實驗誤差範圍内で如上の影響は認められない。⁽²⁾ この事實を吾々は白金及びニッケル觸媒の上に在る水素の中間體が、それぞれ次に述べる理由により異なるものとして定性的に説明した。

即ち白金觸媒はその仕事函数が 6.3 e. v. であつて、ニッケルのよりも大きいために、水素は電子を觸媒に與へて H_2^+ 若しくは H^+ なる中間體となるが、ニッケル觸媒では仕事函数が 5.0 e. v. であつて、より小さい爲に水素の中間體は中性原子であるとした。このことから、陽子 H^+ に強い親和力を有する Brönsted 鹽基アミンが、 H_2^+ 又は H^+ を中間體とする白金觸媒の接觸反應速度のみ變化せしむべきことを推論したのである。

しかるに Bosworth⁽³⁾ によれば、ニッケルに酸素の薄膜をつけると仕事函数が約 1.5 e. v. 増大する。この値は白金のそれとほぼ等しいから、上記推論によれば酸化皮膜を施したニッケル觸媒では、同様の接觸水素添加反應に於いて、ニッケルよりは白金に類似する筈である。

又酸素と化學的性質の類似した硫黄の薄膜を施したニッケル觸媒に就いても同様のことが期待される。ニッケルの酸化觸媒に就いては、先に小泉氏がアセトン水素添加反應に就いて分子百分率 2 のトリエチルアミンをアセトンに加へたところ、反應速度がアセトンのみの場合の約 3 倍に飛躍することを觀測した。^(*) このことは通常のニッケル觸媒が、實驗誤差範圍内でこのやうなアミン効果を示さない事實に對し、明かな差異を與へるものであり、吾々の推論を支持するものである。著者以下述べるやうに、硫黄の薄膜を施したニッケル觸媒による同様の水素添加反應に就いて、アミンの効果及び水素中間體の種類及び状態によつて、いろいろになる筈の水素壓の効果を實驗し、その結果を上述の機構によつて考察した。

1. 試 料

硫化ニッケル觸媒；國產化學保證附鹽基性炭酸ニッケル $3 NiCO_3 \cdot 2 Ni(OH)_2 \cdot 5 H_2O$ を 500°

(1) 觸媒研究所報告第 2 號

(2) J. Horiuti & T. Kwan; Proc. Imp. Acad. Science 15 (1939) 105.

(3) Bosworth; Trans. Far. Soc. 35 (1939) 397

(*) 小泉; 未發表

C で焼いて酸化物に變じたるものを、パラジウム盲管にて濾過したる水素により約 $350^{\circ}C$ で還元し、更にチオフェン及び水素と後に述べる状況の下に、反應せしめて硫化皮膜を施したるものを用ひた。この觸媒は反應に用ひた後、分解して硫黄の含量をヨード滴定により定め、一方觸媒の表面積をメチレンブルーの吸着よりきめ、 $1cm^2$ に 10^{15} 箇の硫黄原子が配列すると假定すれば、硫化皮膜が單原子層になつてゐることが推定された。尙又、硫化皮膜の施されたニッケル觸媒の表面構造を電子廻折により調べたが、その結果によれば硫黄のみ含む結晶面が表面に露出してゐる事が明かになつた。

アセトン； メルク分析用のものを蒸溜精製したる後、真空容器中にて鹽化カルシウムにより乾燥し、更に還元ニッケル粉末と接觸振盪することにより、十分觸媒毒を除いたものを用ひた。

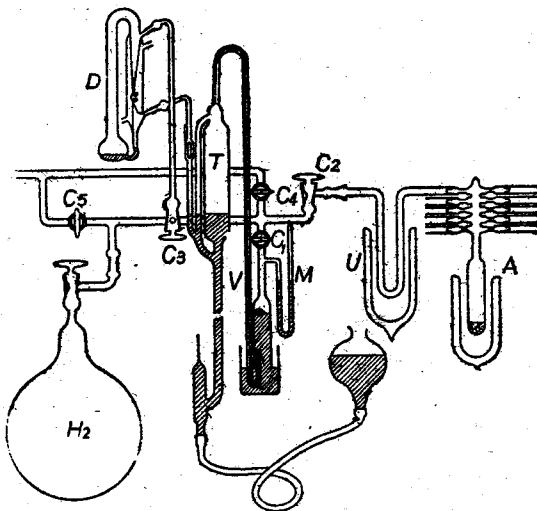
チオフェン； 三硫化磷と琥珀酸ソーダを乾溜したるものを精製して用ひた。

水素 キップの装置より發生せしめたものを、パラジウム盲管により濾過して用ひた。

トリエチルアミン； カルバウム分析用のものをアセトンと同様の方法により精製して用ひた

2. 装置及び測定方法

反應器は可碎栓十數本を有する容量約 $100cc$ のテレックス容器である(第1圖A)。この容器にニッケルの酸化物約 $2g$ を封じ込み、真空装置に連結して $350^{\circ}C$ の溫度に保ち、 $10^{-5}mmHg$ ま



(第 1 圖)

で排氣したる後、パラジウム盲管を透過せしめたる水素により還元を行ふ。

還元は液體空氣にて反應管の管壁の一部分を冷却することにより、氷膜の生成の認められざるに至るまで續行する。1晝夜で計算量の水素は殆ど吸收されるが、このやうな操作による還元反應が完結するまでに約10日間を要する。

還元終了後、チオフェン蒸氣約 $250cc \cdot cmHg$ 、水素 $800cc \cdot cmHg$ を封じ込み、 $250^{\circ}C$ で約4時間熱する。

(*) 久保田・芳河；『理研彙報』 18 (昭和14年) 356の報告を真空閉鎖容器中で施される如き状況に改修した。

(4) 山口・管；第1報『日本化學會誌』 65 (昭和19) 378

(5) Vanino；Präp. Chem. II Band 743頁

分解生成物を 10^{-3} mm Hg 程度に排氣したる後、約 8 cc のアセトン可碎栓より蒸溜し込む水素添加速度を測定するには、先づ第 1 圖に示す反應器 A を u 字管 u に熔接し、接続管を排氣したる後に容器中のアセトンを液體空氣で凝縮せしめる。次いでテブラーポンプ T を用ひて、容積既知なるガス溜 V に水素を所要量集め、附屬せる小マノメーター M により壓力を讀んで水素の量を知る。活栓 C_1 を閉ち、 C_2 、 C_3 を開いて u に接続せる A の可碎栓を開き、反應容器へ水素を導入する。

次ぎに可碎栓の狭小部を封じ切り、活栓 C_1 を閉ち、 C_2 、 C_3 及び擴散ポンプ D を通し、残つた水素を再びテブラーポンプにより容積 10 cc のガス溜 V に集めて定量し、先に測つた水素の全量との差を反應器に封じ込まれた水素の量とする。

かくして密封せられた反應器を、 $0^{\circ}C$ に保ちたる斷熱瓶に入れ振盪機により毎秒 4—5 回程度の振盪をする。これを所要時間續けた後、直に容器を液體空氣に浸し、残つてゐるアセトン及び生成せるイソプロピルアルコールを凝縮せしめ、水素を可碎栓より取出し、擴散ポンプ D 並びにテブラーポンプを用ひて V に集め、これを前と同様に定量し、これと最初に封じ込まれた水素の量との差を、吸収せられた量とする。

かくして反應器から水素を取出した後、上記と全く同様に新既知量の水素を導入して、次の實驗を行ひ、可碎栓のあるだけ、これを續行して一列の實驗を完了する。

アミン効果を觀測するに當つては、一列の實驗の最初の數回をアミンなしに行ひ、次に精製して徑 3mm の細長い管狀の眞空容器に封じ込んであるアミンを、可碎栓の一つを通じて反應器へ蒸溜し込んで、その列の實驗を續行し得らるる結果を最初の數回のと比較した。水素壓の効果は各實驗毎に導入する水素の量を變へて觀測した。この場合には各實驗に就いて、水素壓が餘り變らない内に反應を中止するやうに注意し、最初の反應器に封じ込んだ水素量、反應溫度及び反應器の容積より、氣體律によつて計算せられた水素壓を、その實驗に於ける水素壓とした。

3 實驗結果

アミン効果： 上述の如くして、アミン効果を觀測するために行つた一列の實驗結果を第 1 表に、他の一列を第 2 表に示す。各列の實驗は上述の如く、數多の可碎栓により同一觸媒に就いて次々に行はれたものである。各表の第 5 及び第 6 行は最初反應器に導入せられた水素の量、及び残つた水素の量を室温 $17^{\circ}C$ に於ける容積 v_0 と壓 cm Hg との積で表し、第 7 行はそれ等の差を反應時間及び觸媒の g 數に割附けたものを、第 8 行は第 7 行の數値と最初導入せられた水素量との比の 100 倍を示す。

實驗番號中 * 印を附せるものはトリエチルアミンを加へて行つた事を示す。第 1 表實驗 5・6・7 に見らるる如く、アセトンに分子百分率 2 のアミンを加へた時の水素添加速度は加へない時の約 4 倍になつてゐる。この結果は小泉氏によつて得られた酸化皮膜を施したニッケル觸媒の

結果と同様であつて、白金觸媒と逆である。

然し實驗 8 の示す如く、アミンの量を更に倍にしても添加速度は寧ろ減少する。

第 2 表の 1 列の實驗はアミン効果の再現性を調べるために行つたものである。即ち同様の實驗 5 までを、第 1 表の實驗 5 までと同様に行つた後、アセトン及びアミンの混合物を可碎粒の一つ

第 1 表
NiS によるアセトンの水素添加のアミン効果

觸 媒 ; 1.6 g.
アセトン ; 8 cc

實驗 番 號	溫 度 ± 0.1°C	時 間 hr	トリエチル アミン量 cc	水 素 量		吸 收 量 cm×cc/ hr.gr	添 加 速 度 %/hr.gr
				反 應 前	反 應 後		
1	20	2.5		543	537	1.5	0.3
2	50	4.0		276	247	4.5	1.6
3	50	5.0		276	244	4.0	1.4
4	50	7.5		351	295	4.7	1.3
5*	50	7.7 ^s	0.32	300	109	15.4	5.1
6*	50	6	0.32	261	124	14.2	5.4
7*	50	5.8	0.32	263	129	14.3	5.4
8*	50	3.3 ^s	0.64	258	190	12.7	4.9

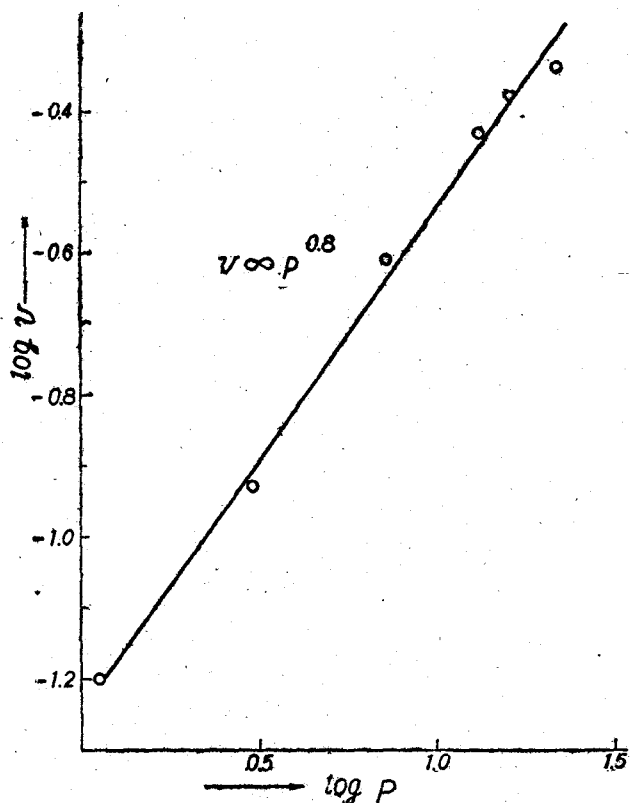
第 2 表
NiS によるアセトンの水素添加のアミン効果

觸 媒 ; 0.8 gr
アセトン ; 8 cc

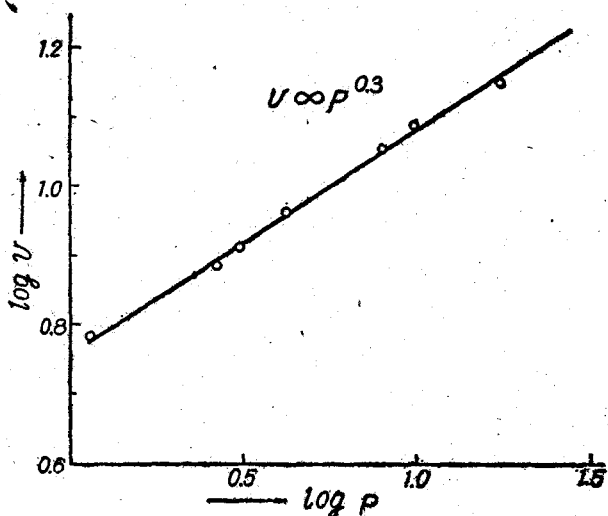
實驗 番 號	溫 度 ± 0.1°C	時 間 hr	トリエチル アミン量 cc	水 素 量 cc. an		吸 收 量 cc. cm / gr	添 加 速 度 %/hr gr
				反 應 前	反 應 後		
1	50	6.5		268	248	3.8	1.4
2	50	6.0		279	264	3.1	1.1
3	50	7.0		281	267	2.3	0.82
4*	50	7.1	0.64	282	199	14.6	5.2
5*	50	4.0	0.64	296	251	14.0	4.7
6	50	7.7		290	257	5.4	1.9
7	50	4.0		317	305	3.8	1.2

より蒸溜によつて出し、新たにアセトンのみ蒸溜し込んで實驗 6 及び 7 を行つたものである。その實驗 6 及び 7 の結果が、アミンを入れる前の 1. 2. 3 のにほぼ復してゐることは、アミンが再現的に反應速度を増加することを示してゐる。

水素壓力効果 水素壓の水素添加速度に及ぼす効果を觀測した結果を第 2 圖に示す。圖の縦軸は單位時間に吸收された水素の量で (cc. cm.Hg) の對數を、横軸は水素壓 p (cm.Hg) の對數を示す。圖は $\log v$ と $\log p$ との關係がほぼ直線的なることを示し、その傾きより水素壓 2~10 cm.Hg



第 7 圖
硫化ニッケル觸媒によるアセトンの水素添加反應
(水素壓効果 0°C)



第 8 圖
ニッケル觸媒によるアセトンの水素添加反應
(水素壓効果 0°C)

の範囲内で適合する、 $v \propto p^{0.8}$ なる關係が得られる。第 8 圖は比較のために、同一状況の下に硫化皮膜を施さない同量の純ニッケル觸媒について行つた同様の 1 列の實驗の結果を示す圖より明かな如く、この場合にも $\log v$ と $\log p$ はほぼ直線的になり、 $v \propto p^{0.3}$ なる關係がある。

4. 實驗結果の考察

緒言に於いて述べたやうに、水素の中間體が H_2^+ 若しくは H^+ として、觸媒面に吸着せられてゐるものとして統計力學的理論を組立て、それによつて得られた實驗結果を考察する。

水素がその中間體 H^+ 又は H_2^+ として觸媒面にあるとしても、律速素反應の原系が、それぞれ H^+ とアセトン若しくは H_2^+ とアセトンとからなるとは限らない。中間體が H^+ である時、その原系が H_2^+ とアセトンよりなる事もあり得るし、反對に中間體が H_2^+ であつて、臨界系が H^+ とアセトンからなることもあり得る。前の場合には中間體 H^+ が、先づ一つ種集つて律速素反應の原系の 1 員たる H_2^+ を作ればよいし、後の場合には H_2 から出來た H_2^+

が先づ分解して H^* なる原系の1員を作ればよいからである。

問題をより一般的に取扱ふために、2種の間媒体及び律速素反應の2種の原系の組合はせによつて生ずる四つの場合を取扱ふことにし、先づ律速素反應の原系が、 H_2^+ とアセトンとなりなる場合について次の如く推論する。統計力學的反應速度理論により律速素反應の速度、從つて水素添加反應の速度 v を次の如く表す

但し K : 通過係數

$$v = K \frac{kT}{h} G q_{\sigma^*}^{\delta^*} \theta_{\sigma_0^*} \alpha^{\delta^*} \quad (1)$$

k : Boltzmann 恒數

h : Planck 恒數

G : 界面に於いて不均一系素反應の臨界系 δ^* が坐り得る場所 σ^* の總數

$kT \log q_{\sigma^*}^{\delta^*}$: 臨界系 δ^* を標準状態より σ^* に持つて來て坐らせるに要する可逆仕事

$\theta_{\sigma_0^*}$: σ^* が空いてゐる確率

α^{δ^*} : 原系の活動能

ここに σ^* は活性點といひ得るものである。その活性點は觸媒の表面に不連続的に分布せられ、且つすべて同等なるものであつて、 δ^* 以外には H_2^+ 又は H^+ によつて占領せられ、 H_2^+ 又は H^+ がそこにゐない時には δ^* が入れるやうに“空いてゐる”ものとする。さうすれば觸媒面に在る H_2^+ 又は H^+ の數と σ^* の總數との比 即ち吸着率 θ は一つの σ^* か、 H_2^+ 又は H^+ によつて占領されてゐる確率に等しく、 $1-\theta$ は空いてゐる確率 $\theta_{\sigma_0^*}$ に等しい。

即ち $\theta_{\sigma_0^*} = 1 - \theta \quad (2)$

一方吸着水素 δ_m は H_2 と豫備平衡にありとしたから、 $\delta_m \rightleftharpoons H_2^+$ 又は $\delta_m \rightleftharpoons H^+$ の場合にそれぞれ次の關係がある。

$$\left. \begin{aligned} a^{H_2^+} \alpha^{\delta} &= a^{H_2} & (3 \cdot H_2^+) \\ (a^{H_2^+} \alpha^{\delta})^2 &= a^{H_2} & (3 \cdot H) \end{aligned} \right\} (3)$$

ここに α は觸媒中の金屬電子を表す。

しかるに、氣相にある分子の活動能は次の形に、

$$a^{H_2} = \frac{N^{H_2}}{Q_0^{H_2}} \quad (4)$$

觸媒面に吸着した H_2^+ 若しくは H^+ の活動能は、それぞれ

$$\left. \begin{aligned} a^{H_2^+} &= \frac{\theta}{\theta_{\sigma_0^*} q_{\sigma^*}^{H_2^+}} & (5 \cdot H_2^+) \\ a^{H^+} &= \frac{\theta}{\theta_{\sigma_0^*} q_{\sigma^*}^{H^+}} & (5 \cdot H^+) \end{aligned} \right\} (5)$$

* 水素の間媒体が H_2^+ 又 H^+ であるといふことは、勿論何れか一方のみあつて、他の絶無といふ事ではなく、何れか一方が主要な中間體であつて、他も統計的に幾らかの平均生命を以つて現れ得るとする事である。從つて、律速素反應の原系の1員に主要な中間體以外のものがあるとしても差支へない。

なる形に表される。^{*}

ここに N^{H_2} ; 氣相の單位容積中にある水素分子の數

$Q_0^{H_2}$; 氣體の水素分子1箇の状態和

$-kT \log q_{\sigma^*}^{H_2^+}$ 又は $-kT \log q_{\sigma^*}^{H^+}$; H_2^+ 又は H^+ を標準状態より σ^* に持つて來て吸着状態にする可逆仕事

従つて(2), (3), (4), 及び(5)式によつて次の關係が得られる.

$$\left. \begin{aligned} \frac{\theta}{1-\theta} \frac{a^{\sigma^*}}{q_{\sigma^*}^{H_2^+}} &= \frac{N^{H_2}}{Q_0^{H_2}} & (6 \cdot H_2^+) \\ \frac{\theta}{1-\theta} \frac{a^{\sigma^*}}{q_{\sigma^*}^{H^+}} &= \sqrt{\frac{N^{H_2}}{Q_0^{H_2}}} & (6 \cdot H^+) \end{aligned} \right\} (6)$$

又原系 δ^I は H_2^+ とアセトン分子各1箇づつよりなるとしたから(3)式により次の關係がある。

$$\left. \begin{aligned} a^{\delta^I} &= a^{\sigma^*} a^{H_2^+} = a^{H_2} a^A = \frac{N^{H_2}}{Q_0^{H_2}} a^A & (7 \cdot H_2^+) \\ \text{又は} \\ a^{\delta^I} &= a^{\sigma^*} a^{H^+} a^A = \sqrt{a^{H_2} a^A} = \sqrt{\frac{N^{H_2}}{Q_0^{H_2}}} a^A & (7 \cdot H^+) \end{aligned} \right\} (7)$$

但し a^A はアセトンの活動能を示す。

(1)式に吾々の模型の内容を盛つて、還元反應速度に對するアミン及び水素壓の効果を論ずるために、1g モルに就いて計算した可逆仕事 $-RT \log q_{\sigma^*,0}^{\delta^*}$, $-RT \log q_{\sigma^*,0}^{H_2^+}$ 及び $RT \log q_{\sigma^*}^{H^+}$ を次の如く示す。

$$\left. \begin{aligned} -RT \log q_{\sigma^*}^{\delta^*} &= -RT \log q_{\sigma^*,0}^{\delta^*} + u^* \theta + a F V & (8 \cdot \delta^*) \\ -RT \log q_{\sigma^*}^{H_2^+} &= -RT \log q_{\sigma^*,0}^{H_2^+} + u \theta + F V & (8 \cdot H_2^+) \\ -RT \log q_{\sigma^*}^{H^+} &= -RT \log q_{\sigma^*,0}^{H^+} + F V & (8 \cdot H^+) \end{aligned} \right\} (8)$$

ここに $-RT \log q_{\sigma^*,0}^{\delta^*}$ 等は、注目する δ^* 等の周圍に H_2^+ も H^+ もなく、且つ靜電氣的ポテンシャル V が零になるときの $-kT \log q_{\sigma^*}^{\delta^*}$ 等の値である、但し觸媒の電位を零とする。 $u^* \theta$ 等は周圍にある H_2^+ 又は H^+ による σ^* 等のポテンシャルエネルギーから靜電氣的部分を差引いたものであり、 $a F V$ 等はその靜電氣的部分である。 $u^* \theta$ 等は H_2^+ 又は H^+ の吸着率 θ に比例するものとしてゐる。 u^* 等は比例恒數、即ち $\theta=1$ なるときの値である。 H^+ に注目する場合には、周圍にゐるものも H^+ であつて、周圍によるポテンシャルエネルギーは靜電氣的部分のみであるから、(8. H^+) 式の $u^* \theta$ に擔當する項はなく、 F は Faraday を $a F$ は臨界系の有効荷電である。臨界系は $H_2^+ + A$ と中性のアルコールとの混合状態としたから、 a は正の眞分數である (8. H^+) 式右邊2項の中、反應系にアミンを入れた時、獨立に變化する項は $-RT$

* 堀内壽郎, 岩波講座『化學反應論』19頁

$\log q_{\sigma^*,0}^{H^+}$ でなければならない。アミンは Brønsted の鹽基、即ち陽子收受者であり、従つて H^+ をその標準状態より σ^* に持來す時得られる仕事 $RT \log q_{\sigma^*,0}^{H^+}$ を増加せしむるからである。 H_2^+ は HH^+ と H^+H との混合状態*として描かれるから、各状態の1員 H^+ の $-RT \log q_{\sigma^*,0}^{H^+}$ を増加させるアミンは、 $RT \log q_{\sigma^*,0}^{H_2^+}$ をも増加させなくてはならない。然し混合状態の成分である各状態 HH^+ 及び H^+H に於いて、アミンは中性水素原子の反撥ポテンシャルを受けなくてはならない。又混合状態に於いては、アミンは一つの成分の H^+ のポテンシャルを最も低下せしむる位置と、他の成分の同様な位置との中間に坐つてゐなくてはならぬから、 $RT \log q_{\sigma^*,0}^{H_2^+}$ のアミン添加による増加は $RT \log q_{\sigma^*,0}^{H^+}$ のよりも小さい筈である。

臨界系の水素は H_2^+ とアルコールに附いてゐる2箇の中性水素原子との混合状態であるから、 $RT \log q_{\sigma^*,0}^{\delta^*}$ のアミンによる増加は更に小さくならなければならない。このことを次のやうに表して置く

$$\delta RT \log q_{\sigma^*,0}^{\delta^*} = \beta_1 \delta RT \log q_{\sigma^*,0}^{H_2^+} = \beta_2 \delta RT \log q_{\sigma^*,0}^{H^+} \quad (9)$$

但し

$$1 > \beta_1 > \beta_2 > 0$$

σ^* に於ける電位 V が、同一平面上にある H_2^+ 及び H^+ の如き帯電體のみによつて定り、従つて、 σ^* 附近の電位が電氣二重層の模型によつて表されることは確かに正確ではない。アミンのやうな有極性分子が觸媒に垂直な方向に選擇的に双極子並べたりすれば、元の二重層は多少でも變型するからである。然し陽子を取込むやうに、 N の一端に電子雲を集積し、他端に大きなエチル基を三つも持つてゐるトリエチルアミンが仕事函数が大きく従つて表面に陰電氣を集めてゐる筈の觸媒の上に、 H^+ 又は H_2^+ を間に挟まずに双極子を一方向に並べて坐り込むことはありさうもない。このやうな事は、陽電氣の中心になつてゐる陽子を、分子の外側近くに持つてゐる酸の場合には注意すべき事であつても、現在の場合には無視しても大した誤はなさうである。それで、電氣二重層の模型を取つて、その電位 V が觸媒表面の H_2^+ 又は H^+ の吸着率と次の如く直線的に變るとした。

$$V = V_0 + C\theta \quad (10)$$

V_0 は $\theta=0$ なる時 V であり、 C は二重層の電氣容量によつて定る恒數である。二重層の容量を水素電極について實測された値 $20 \mu F cm^{-2}$ とすれば、 $\theta=1$ なる時は觸媒表面に $1 cm^2$ につき 10^{15} 程度の H_2^+ 又は H^+ が並ぶから、二重層の電位は $\theta=0$ なる時よりも $96500 \times \frac{10^{15}}{6.06 \times 10^{23}}$ $\times \frac{1}{20 \times 10^{-6}} = 8.0 \text{ volt}$ だけ高いことになる。従つて

$$C = 8.0 \text{ volt}$$

* 二つの陽子 H_a^+ 及び H_b^+ の一方、例へば H_a^+ に電子が乗つて H_a なる中性水素原子と、 H_b^+ とよりなる状態及びその逆の状態 H_a^+ H_b なる状態の混合状態の意である。

(6) Frumkin; Z. physik. Chem. A. 164 (1933) 121

となる。以上より還元速度に対するアミン及び水素壓の効果を調べるために、(1)式の $q_{\sigma^*,0}^{H_2}$ を(8. g^*)式より、 θ_{cat} を(2)式より、 a^{H_2} を(7)式より、 V を(10)式より、それぞれ代入して微分を取つて變分すれば、次の關係を得る。

$$\delta \log v = - \left(\frac{u^{H_2} + aFC}{RT} + \frac{1}{1-\theta} \right) \delta \theta + \delta \log q_{\sigma^*,0}^{H_2} + \delta \log N^{H_2} \quad (11)$$

K は特定素反應及び一定温度に於いては一定としてよいし、 $\frac{kT}{h}$ は一般恒數、 G は觸媒により $Q_0^{H_2}$ は一定温度に於いて a^{H_2} は多量の液體アセトンのある問題の實驗狀況に於いてそれぞれ一定なる恒數であるからである。

同様に(5 H_2^+)、(8 H_2^+)及び(10)式より次式を

$$\left(\frac{u^{H_2^+} + FC}{RT} + \frac{1}{\theta} + \frac{1}{1-\theta} \right) \delta \theta = \delta \log q_{\sigma^*,0}^{H_2^+} + \delta \log N^{H_2^+} \quad (12. H_2^+)$$

(5 H^+) (8 H^+) 及び(10)式より次式を

$$\left(\frac{FC}{RT} + \frac{1}{\theta} + \frac{1}{1-\theta} \right) \delta \theta = \delta \log q_{\sigma^*,0}^{H^+} + \frac{1}{2} \delta \log N^{H^+} \quad (12. H^+)$$

u^* 及び $u^{H_2^+}$ は水銀水素電極につきて計算せられた結果によれば、4~8 Keal 程度であつて FC の數%に過ぎない。従つて、(12)式の $\frac{u^{H_2^+} + FC}{RT}$ も $\frac{FC}{RT}$ も常温に於いて300程度になる。

従つて、

(I) $\theta < \frac{1}{300}$ なる範圍に於いては $\frac{1}{1-\theta}$ 殆ど1に等しいから、(12 H_2^+) 及び(12 H^+) 式は次のやうに書ける。

$$\left. \begin{aligned} \delta \theta &= \theta (\delta \log q_{\sigma^*,0}^{H_2^+} + \delta \log N^{H_2^+}) & (13. H_2^+) \\ \delta \theta &= \theta (\delta \log q_{\sigma^*,0}^{H^+} + \frac{1}{2} \delta \log N^{H^+}) & (13. H^+) \end{aligned} \right\} (13)$$

従つてこの範圍に於いては(11)式の $\delta \theta$ の項を省略し、 $\delta \log q_{\sigma^*,0}^{H_2}$ を(9)式より代入に $\delta \log v$ を次の如く表すことが出来る。

$$\delta \log v = \beta_1 \delta \log q_{\sigma^*,0}^{H_2} + \delta \log N^{H_2} \quad (14. H_2^+)$$

或ひは

$$\delta \log v = \beta_2 \delta \log q_{\sigma^*,0}^{H^+} + \frac{1}{2} \delta \log N^{H^+} \quad (14. H^+)$$

即ちこの領域に於いてはアミンを加へても水素壓、従つて N^{H_2} を増しても反應速度は増加し、しかも水素壓に比例して増加する。次に

$$(II) \quad \frac{1}{300} < \theta < 1 - \frac{1}{300}$$

なる範圍に於いては、(12 H_2^+) 式及び(12. H^+) 式の括弧内各項の中、第1項のみ利いて來るからこれ等及び(11)式より次の2式を得る。

$$\begin{aligned} \delta \log v &= (\beta_1 - \frac{u^* + aFC}{u^{H_2^+} + FC}) \delta \log q_{\sigma^*,0}^{H_2^+} + \left(1 - \frac{u^* + aFC}{u^{H_2^+} + FC}\right) \delta \log NH_3 \\ \delta \log v &= \left(\beta_2 - \frac{u^* + aFC}{FC}\right) \delta \log q_{\sigma^*,0}^{H^+} + \left(1 - \frac{u^* + aFC}{2FC}\right) \delta \log NH_3 \end{aligned}$$

α を水素電極反応の殆どすべての場合に認められる $\frac{1}{2}$ 附近の値なるものとして、 aFC に対して u^* を、 FC に対して $u^{H_2^+}$ をそれぞれ省略すれば次の式を得る。

$$\left. \begin{aligned} \delta \log v &= (\beta_1 - \alpha) \delta \log q_{\sigma^*,0}^{H_2^+} + (1 - \alpha) \delta \log NH_3 & (15.H_2^+) \\ \delta \log v &= (\beta_2 - \alpha) \delta \log q_{\sigma^*,0}^{H^+} + \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right) \delta \log NH_3 & (15.H^+) \end{aligned} \right\} (15)$$

即ちこの範囲に於いては、 α が β_1 若しくは β_2 より大ならばアミン効果は負になり、 v は NH_3 の $(1-\alpha)$ 乗又は $(1-\frac{\alpha}{2})$ 乗に比例する。何れにしてもアミン添加によつて反応速度が下るならば、 v は NH_3 の 1 よりも小さい巾に比例しなければならない。最後に

$$(III) \quad \theta > 1 - \frac{1}{300} \quad \text{或ひは} \quad 1 - \theta < \frac{1}{300}$$

なる範囲に於いては、(12. H_2^+) 及び (12. H^+) 式の括弧内の各項の内 $\frac{1}{1-\theta}$ なる項のみ利用して来る。(11)式に於いても同様である。従つて(11)、(12 H_2^+) (12 H^+) 及び(9)式より次の二關係を得る。

$$\left. \begin{aligned} \delta \log v &= (\beta_1 - 1) \delta \log q_{\sigma^*,0}^{H_2^+} & (16.H_2^+) \\ \delta \log v &= (\beta_2 - 1) \delta \log q_{\sigma^*,0}^{H^+} & (16.H^+) \end{aligned} \right\} (16)$$

従つて水素が觸媒面に H_2^+ として吸着されてゐる場合も、 H^+ として吸着されてゐる場合も、アミン効果は負であつて水素壓効果はない。以上考察した三つの範囲の二つの境界附近に於けるアミン効果は、(11)、(12 H_2^+) 及び (12 H^+) 式の $\delta \log NH_3$ を零と置いて(9)式を考慮して得らるる次の二式

$$\begin{aligned} \delta \log v &= \left(\beta_1 - \frac{\frac{u^* + aFC}{RT} + \frac{1}{1-\theta}}{\frac{u^{H_2^+} + FC}{RT} + \frac{1}{\theta} + \frac{1}{1-\theta}}\right) \delta \log q_{\sigma^*,0}^{H_2^+} \\ \delta \log v &= \left(\beta_2 - \frac{\frac{u^* + aFC}{RT} + \frac{1}{1-\theta}}{\frac{FC}{RT} + \frac{1}{\theta} + \frac{1}{1-\theta}}\right) \delta \log q_{\sigma^*,0}^{H^+} \end{aligned}$$

の示す如く、範囲 I に於ける型から II に於ける型へ、又は II のから III のへ單調に移行するものである。

v に對する壓効果に就いても同様の事が示される。律速素反應の原系が H^+ とアセトンとよりなる場合については、前の場合と同様に推論することにより (11)に相當する次の式を得る。

$$\delta \log v = - \left(\frac{u^* + aFC}{RT} + \frac{1}{1-\theta} \right) \delta \theta + \delta \log q_{\sigma^*,0}^{\delta^*} + \frac{1}{2} \delta \log NH_3 \quad (11.H^+)$$

($12H_2^+$) 及び ($12H^+$) 式はこの場合にもその儘適合する (11), ($12H_2^+$) 及び ($12H^+$) 式によつて推論すれば, 前の場合と同様にアミン効果及び圧効果に於いて, 互に異なる θ の三つの範囲 (I) $\theta < \frac{1}{300}$, (II) $\frac{1}{300} < \theta < 1 - \frac{1}{300}$ 及び (III) $1 - \theta < \frac{1}{300}$ を區別し, これ等の効果が θ の増加と共に一つの範囲から他の範囲に, 単調に移行すべき事を示すことが出来る. 又同様にしてこの場合の β_2 が 0 と 1 との間にあるべきこと, 及び $\beta_1 > 0$ なるべきことを論じ得るが, $\beta_1 < 1$ なるべき理由はこの場合にはない.

この場合に於ける各範囲のアミン効果 $\frac{\delta \log v^{(*)}}{\delta \log q_{\sigma^*,0}^{H^+}}$ 及び圧効果 $\frac{\delta \log v}{\delta \log NH_2}$ を前の場合のと共に第 3 表に示す.

第 3 表第 1 列は律速素反応の原系を示す. 第 3 及び 5 行にそれぞれ示す各原系の場合のアミン効果は, 記號的に何れの場合にも同じであるが, β_1 の大いさの範囲が異なるから數值的に幾分異つて来る.

第 3 表

アミン及び水素壓効果の理論値

範囲	中間體	原系	H_2^+ + アセトン		H^+ + アセトン		
			アミン効果(*)		水素壓効果 $\left(\frac{\delta \log v}{\delta \log NH_2}\right)$	アミン効果	水素壓効果
			$\left(\frac{\delta \log v}{\delta \log q_{\sigma^*,0}^{H_2^+}}\right)$	$\left(\frac{\delta \log v}{\delta \log q_{\sigma^*,0}^{H^+}}\right)$			
I	H_2^+	β_1		1	β_1	$\frac{1}{2}$	
	H^+	β_2		1	β_2	$\frac{1}{2}$	
II	H_2^+	$\beta_1 - \alpha$		$1 - \alpha$	$\beta_1 - \alpha$	$\frac{1}{2} - \alpha$	
	H^+	$\beta_2 - \alpha$		$1 - \frac{\alpha}{2}$	$\beta_2 - \alpha$	$\frac{1 - \alpha}{2}$	
III	H_2^+	$\beta_1 - 1$		0	$\beta_1 - 1$	0	
	H^+	$\beta_2 - 1$		0	$\beta_2 - 1$	0	

先づ範囲 I に於いては β_1 及び β_2 は, 何れの場合にも共に正であるからアミン効果は常に正である. 範囲 II に於いては原型が H_2^+ + アセトン及び H^+ + アセトンなる場合を通じ, β_1 又は β_2 が α よりも大ならばアミン効果は正であり, 反対ならば負である. 範囲 III に於いては原系が H_2^+ + アセトンなる場合には, β_1 及び β_2 は共に 1 より小なるべきことを論じ得るからアミン効果は常に負であるが, 原系が H^+ + アセトンなる場合には, 中間體が H^+ なるときのみ常に

(*) $\frac{\delta \log v}{\delta \log q_{\sigma^*,0}^{H_2^+}}$ 等の値が正なる時は, アミンを加へることにより反應速度が増大し, 負なる時は減少する.

負であつて、 H_2^+ なる時には β_1 は 1 より大きくなり得るからアミン効果は正にもなり得る。

第 4 行及び第 6 行に示す結果によれば、原系が H_2^+ + アセトンなる場合には、水素圧効果が θ の増加と共に 1 から 0 に次第に減つて行くが、原型が H^+ + アセトンなる場合には $\frac{1}{2}$ から 0 へ減つて行く。以上の理論的結論に據つて本論文の實驗結果を考察する。實驗結果によれば、2.5 乃至 30 *cm Hg* の水素壓に於いてはアミン効果は正であり、アミンを増すと負になる。又アミンを加へずに水素壓を 1 乃至 10 *cm Hg* の範圍に變へる時、反應速度は水素壓の 0.8 乘に比例する。

しかるに第 3 表の示す如く、水素壓効果が 0.8 以上になることは律速素段階の原型が H^+ + アセトンである場合には起り得ない。従つてこの場合は先づ除外される。律速素段階の原型がアセトンであるとすれば、アミン効果は正であつて、水素壓の巾指數が 0.8 であることは (i) I と II との境界の範圍 (ii) II の範圍、(iii) II と III との境界の範圍に於いてのみ可能である。但し (ii) 及び (iii) の場合ならばアミン効果が正であるためには、(15. H_2^+) 式の β_1 が α より大きくなくてはならない。一方アミンの濃度又は水素壓を増加すれば、(12. H_2^+) 式の示す如く θ が増加し、従つて反應系の状態を I の方から III の方へ進めることになる。従つてアミン効果が逆轉したことは、(i) の場合に於ては反應狀況が (1a) I と II との境から II へ、若しくは (ib) III へ移行したことを示し、(ii) の場合に於ては II から III へ、(iii) の場合に於ては II と III との境から III へそれぞれ移行したことを示す。(ib) の場合なれば (15. H_2^+) 式の β_1 と α との關係は何であつてもよいが、(ia) の場合アミン効果が逆轉するためには $\beta_1 < \alpha$ でなければならぬ。(ia) の場合ならば水素壓を更に増せば、その巾指數は 0.7 より小さい恒數となり、減らせば 1 になる。又アミンをその効果が逆轉するだけ加へた時には、水素壓を増して行つたと同じ巾指數が現れなければならない。(ib) の場合ならば、水素壓を増しても減らしても巾指數は暫く恒定値 0.8 を保つてゐるが、十分増すか減らすかして反應系の状態を、I 又は III に導けば巾指數はそれぞれ 1 か又は 0 になる。又アミン効果が負になつた時のアミンの濃度に於いては、水素壓の巾指數は零にならなければならない。最後に、(iii) の場合には壓を増せば直ぐに巾指數は零となり、減らせば暫く 0.8 なる恒定値を保つてゐて、終に 1 になる。アミン効果が逆轉するアミンの濃度に於いて、水素壓の巾指數が零となるのは (ii) の場合と同じである。

結局本論文の實驗狀況が、これ等の場合の何れであるかは今後の研究によつて決定されなければならない。前に白金觸媒による同様の實驗に於いて、著者はアミン効果の負なることを見出し同時に 20~40 *cm Hg* の壓範圍に於ける水素添加速度の變化から、速度が大略水素壓に比例すること、即ち水素壓の巾指數がほぼ 1 に近いことを推定した。一方アミン効果は、60 *cm Hg* の水素壓の下で負であつたことが認められたが、若しこの壓力域に於いて、添加速度が水素壓の 1 よりも小さい巾に比例するならば、硫化ニッケルの場合と同様の議論の下に (i) (ii) (iii) 等の場合の可能性が考へられる。

以上述べた如く硫化ニッケル觸媒による著者の實驗結果は、 H_2^+ 又は H^+ を水素の中間體とし

硫化ニッケル觸媒の研究

アセトンを律速段階の原系とする機構によつて満足に説明せられる。

本研究を行ふに當り、御懇篤なる御指導を賜はりたる堀内教授に厚く感謝すると共に、研究費の補助に與つた日本學術振興會、並びに文部省科學研究費に謝意を表す。