HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	海外研究抄録
Citation	觸媒, 6, 73-84
Issue Date	1950-02
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/22415
Type	bulletin (article)
Note	海外研究抄録
File Information	6_P73-84.pdf

Instructions for use

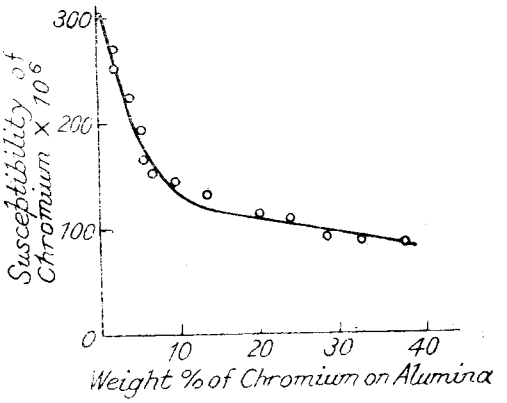
Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

海 外 研 究 抄 錄

1. クロミウム—アルミニウム酸化物觸媒の構造と活性

R.P. Eischens & P.W. Selwood; J.A.C.S. 70 1271 (1948)

先に Cr の含量 1.8～34.5% の γ-Al_2O_3 の受磁率は Cr の含量が增加するに從つて急激に減少し，Cr の含量約 10% でその減少の度合は急に緩徐となり，受磁率對 Cr の含量曲線は第一圖に示す如く "l型" をとる事を見出した．



第 一 圖

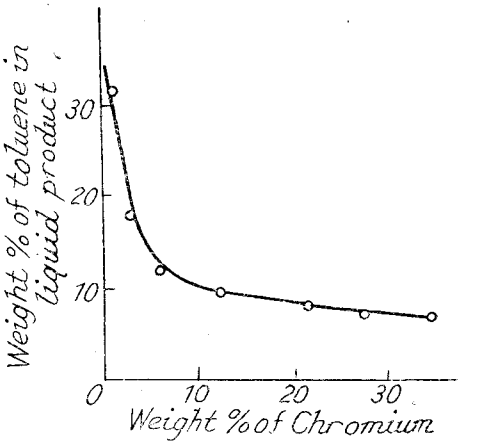
更に上記の如き觸媒の表面には Cr 原子が三層に並んで集團をなして居るべき事を，實測された Weiss 恒數を理論的に解析する事に依つて示した．(ibid. 69 1590 (1947))

この研究に於ては上記の如き觸媒の受磁率と，觸媒の活性度及表面積との關係を調べるために次の如き實驗を行つた．

〔Ⅰ〕 N_2 を用ひ *B. E. T* 法に依つて上記觸媒の表面積を求めた所，表面積は Cr の含量が增すと共に直線的に減少した．

〔Ⅱ〕 活性度を見る爲に，上記觸媒を粒狀にして用ひ 490°C に於て *n*-heptane を接觸させて toluene となし，toluene の收量と Cr の含量との關係を調べた所，第二圖に示す如き結果が得られた．

この結果より．上記觸媒の受磁率と觸媒の活性度とは密接な關係のある事が分る．(金子)



第 二 圖

2. 賦活鐵觸媒に依るアムモニア合成反應の動力學

M. Temkin & W. Pyzhev; Acta Phys. Chim., 17 327 (1940)

鐵觸媒に依るアムモニア合成及分解反應の律速段階は N_2 の鐵觸媒に對する吸着及脫着にありとして，合成及分解反應の速度式を理論的に導き出しそれと實驗結果とを比較した．

〔Ⅰ〕 分解反應の動力學

Winter (*Z. Phys. Chem.*, **B** 13 401 (1931)) は 500°～700°C に於て流動法に依り，鐵觸媒に依る NH_3 分解反應の速度を實測し，それが次式に依つて現はされることを見出した．

$$-\frac{dp_{NH_3}}{dt}=k\frac{p_{NH_3}^{0.9}}{p_{H_2}^{1.5}} \qquad (1)$$

この實驗式は次の如く理論的に導き出される．

N_2 の吸着速度は次式で現はされる．

$$v=k_a\,p e^{-g\theta} \qquad (2)$$

又一方脫着速度は次式で現はされる．

$$w=k_d\,e^{h\theta} \qquad (3)$$

(2) 式と (3) 式より吸着平衡で

$$\theta=\frac{1}{g+h}\ln a_0 p \quad \text{但し } a_0=\frac{k_a}{k_d} \qquad (4)$$

分解反應の律速段階は N_2 の脫着にあるとし更に次の平衡

$$2\,NH_3 \rightleftarrows N_2+3H_2$$

が成立つて居るとすれば，$(p_{N_2})_{eq}=k'\dfrac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3}$ であるから，N_2 の吸着率 θ はこの關係と(4)式とか

ら次の如くなる.

$$\theta=\frac{1}{g+h}\,ln\,a_0\,k'\frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3} \qquad (5)$$

(3) 式と (5) 式とより次式を得る.

$$w=k_a e^{h/f}ln\,a_0\,k'\frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3}$$

$$=k_2\left(\frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3}\right)^{\beta} \qquad (6)$$

此處に $f=g+h$, $\beta=h/f$ である.

Winter の場合は $\beta=\frac{1}{2}$ のときである. 更に(6)式が正しいものとすれば分解反應の活性化エネルギーは 46.500 Cals となり, Winter 等の實測値 51.000 Cals 及後述の實測値 40.000 Cals と可成良く一致する.

〔Ⅱ〕 合成反應の動力學

觸媒面上の N_2 の吸着率 θ は (5) 式に依つて現はされるとすれば, (5) 式と (2) 式とから次式が導き出される.

$$v=k_1 p_{N_2}\left(\frac{p_{H_2}^3}{p_{NH_3}^2}\right)^{\alpha} \qquad (7)$$

此處に $\alpha=g/f$ であり, Winter の實測値より $\alpha=1/2$ であるから (7) 式は次の如くなる.

$$v=k_1\frac{p_{N_2}p_{H_2}^{1.5}}{p_{NH_3}} \qquad (8)$$

實測される合成反應の速度は, 合成反應と分解反應の夫々の速度の差であるから (8) 式と (6) 式とから次式が導き出される.

$$\frac{dp_{NH_3}}{dt}=k_1\frac{p_{N_2}p_{H_2}^{1.5}}{p_{NH_3}}-k_2\frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{1.5}} \qquad (9)$$

平衡狀態では (8) 式左邊は 0 である事から次の關係が導き出される.

$$\frac{k_1}{k_2}=\frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2}\cdot p_{H_2}^3} \qquad (10)$$

今 $(p_{NH_3})_{eq}$ を分壓が夫々 p_{N_2}, p_{H_2} なる N_2 及 H_2 と平衡にある NH_3 の分壓とすれば(10) 式から $(p_{NH_3})_{eq}^2=\frac{k_1}{k_2}p_{N_2}p_{H_2}^3$ となる事, 及或る溫度に於ける平衡恒數より求めたアムモニアの生成量に對する實際に生成したアムモニアの量の比は, $\frac{p_{NH_3}}{(p_{NH_3})_{eq}}=x$ (收率)なる事より (9) 式は次の如く變形される.

$$\frac{dx}{dt}=\frac{k_2}{p_{H_2}^{1.5}}\left(\frac{1}{x}-x\right) \qquad (11)$$

更に流動法に依る實測の場合, 接觸時間 t, 空間速度 V, 及觸媒單位容積當りの自由容積 φ との關係 $t=\frac{273p\cdot\varphi}{T\cdot V}$. 及普通用ひられる $(0.5N_2+1.5H_2)$ なる原料氣體では $p_{H_2}=0.75p$ なる事を考慮して (11) 式を解けば次の如くなる.

$$k=-\frac{1}{2}p^{0.5}\,Vln\,(1-x^2) \qquad (12)$$

但し $k=\frac{273\varphi k_2}{0.75^{1.5}T}$ (13)

此處に得られた理論式が實驗を滿足するか否かを見る爲にアルミナ及酸化カリウムを賦活劑として含む鐵觸媒を 450°C で約 50 時間還元して, 流動法に依りアムモニア合成速度を實測せる場合に得られた結果を第一表に示す. 表より k の値は溫度のみに關係し, V には無關係な事が分る.

第　一　表

空間速度, 溫度及混合氣體組成とアムモニア生成量との關係

溫度	空間速度 V	$\frac{p_{H_2}}{p_{N_2}}$	NH_3 生成量 %	能率 x	速度恒數 k
400	13,450	2.93	0.155	0.373	1.0×10^3
400	20,550	3.0	0.133	0.320	1.10×10^3
400	29,550	3.0	0.107	0.258	1.01×10^3
400	29,700	1.48	0.111	0.294	0.96×10^3
400	30,600	6.0	0,0925	0.259	1.21×10^3
450	29,800	3.0	0.134	0.629	7.73×10^3
450	20,000	3.0	0.157	0.738	7.84×10^3

(13) 式より, k_2 が Arrhenius の式で滿足されるとすれば k は次の如く表はされる.

$$k=\frac{B}{T}e^{-A/RT} \qquad (14)$$

第一表に於ける實測値より $p_{H_2}/p_{N_2}=3$ なる場合の k の平均値を取れば 400°C に於ては $k_1=1.04\times10^3$ であり, 450°C では $k_2=7.78\times10^3$ であるから夫等の値と (14) 式とから $A=40.000$ Cals となる. 此の A の値は合成反應の實測値より求めたが(13)式の溫度に關係する項は k_2 であるから, この値は分解反應の見掛けの活性化熱に外ならない.

合成反應の活性化熱を求むるには k_1 の溫度變化を求めなければならないが, その爲には $0.5N_2+1.5H_2=NH_3$ の平衡恒數 Kp は $Kp=\frac{p_{NH_3}}{p_{N_2}^{0.5}p_{H_2}^{1.5}}$ である事及 (10) 式より $\frac{k_1}{k_2}=Kp^2$ なる關係が導かれる從つて k_1 は次の如く表はされる.

$$k_1=k_p^2k_2=Ke^{-\frac{A}{RT}}e^{\frac{2Q}{RT}}=Ke^{-\frac{A'}{RT}}$$

此の關係式より A は上述により 40.000 Cals なる事及 Q は $0.5\,N_2+1.5\,H_2=NH_3$ なる反應の反應熱 13.000 Cals なる事から，A^1 即合成反應の活性化熱は 14.000 Cals となる．

〔Ⅱ〕 高壓合成反應の動力學

高壓反應の場合には反應の進行と共に反應氣體の容積が減少するから以上の取扱は出來ず一層複雜になる．

今高壓の場合に，原料氣體中に於て $\frac{p_{H_2}}{p_{N_2}}=3$ なるものとし，反應の進行と共に容積が減少するとして (9) 式を解けば

$$k=p^{0.5}Vz(1+Z)I(Z) \qquad (15)$$

此處に Vz は出口に於ける空間速度であり，Z は混合氣體中に於ける NH_3 の分子百分率にして $I(Z)$ は次式で表はされる．

$$I(Z)\cong\int_0^Z \frac{Z(1-2.5Z)}{L^2(1-2Z)^2-Z^2}dZ$$

L は全壓 p 及前出 k_1, k_2 等と次の關係にある．

$$L=\left(\frac{1}{4}\right)^{0.5}\left(\frac{3}{4}\right)^{1.5}p\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{0.5}$$

此の (15) 式が高壓反應の場合に實測値を滿足するか否かを見るために，前の樣にアルミナ及酸化カリウムを賦活劑とした鐵觸媒を用ひて 420°C に於て Larson & Taur 等に依つて行はれた實驗値を第二表に示す．表に於て k は (15) 式を用ひて算出

第 二 表

420°C に於ける NH_3 の合成

(Larson & Taur の結果)

壓 力 P(in atm)	出口の空間速度 Vz	NH_3の容量百分率 100 z	速度恒數 k
10	0	2.98	—
10	5,000	2.65	$1{,}1\times10^4$
10	10,000	2.19	1.1×10^4
10	20,000	1.71	1.1×10^4
10	40,000	1.35	1.1×10^4
31.6	0	8.48	—
31.6	5,000	6.65	1.0×10^4
31.6	10,000	5.46	1.1×10^4
31.6	20,000	4.24	1.2×10^4
31.6	40,000	2.88	1.0×10^4

した値であり此の表より上記の理論式は良く滿足される事が分る．(金子)

3. 鐵觸媒による窒素の吸着とアンモニア分解機構

Stephen Brunauer, Katharine S Love and Robert G. Keenan; J. A. C. S. 64 (1942) 751

先に Temkin 及び Pyzhev (Acta Physico Chim., 12 (1940) 327) は鐵觸媒によるアンモニア合成，又は分解反應の速度が窒素分子の觸媒面への吸着又は脫着速度によつて律せられるものと假定し，實驗結果を理論的に說明しようとした．そのために用ひた基本式は次の通りである．

脫着速度; $\omega=k_d\,e^{h\theta}$ (1)

吸着速度; $Z=k_a\,pe^{-g\theta}$

從つて吸着平衡では次の等溫吸着式を得る．

$$\theta=\frac{1}{f}ln\ a_0\,p \qquad (3)$$

但し $f=h+g$

この論文は上式が吸着率 θ の O 或は 1 に近い場合あてはまらないことを指摘し，特別の場合にのみこれ等の式を包含する一般式を樹て，吸着速度に關する實測値を利用して，等溫吸着を理論的に算出する一方，分解反應の次數，活性化熱等をも求めて實驗結果と比較したものである．

吸着及び脫着速度; ——

脫着速度は一般に次式で與へられる．

$$\omega=b\theta e^{-\frac{Ed}{RT}} \qquad (4)$$

但し E_d は脫着の活性化熱である．今觸媒面を不均一なものとして ds に分割し，且つ全表面を $S=1$ とする．このやうな場合各 ds に就いての吸着率 θ_s を考慮し全表面にわたつて積分を行ひ脫着速度式を與へるのが正しいけれどもここでは次のやうな近似法をとる．即ち觸媒面をかりに二つの部分 (一方は吸着體によつて完全に蔽はれて居るが他は空つぽである) に分ける．さうして $S=0$ から S の最も大きな値即ち θ までの積分をとることによつて次のやうに (4) 式を置換へる．

$$\omega=\int_0^\theta be^{-E_d/RT} \qquad (5)$$

今 E_d が S と共に直線的に變ること

$$E_d=E_d^0-\beta S \qquad (6)$$

を假定して (5) 式にこの關係を入れ積分を行ふと次式を得る．

$$\omega=be^{-\frac{E_d^0}{RT}}\left(\frac{RT}{\beta}\right)\left(e^{\frac{\beta\theta}{RT}}-1\right) \qquad (7)$$

(7) 式で θ が充分大きい場合は最終括弧中の -1

を無視して Temkin の (1) 式が得られる．但し

$$k_a = be^{\frac{-E_d^0}{RT}}\left(\frac{RT}{\beta}\right),\quad h=\frac{\beta}{RT}$$

吸着速度は次の一般式

$$Z = ap(1-\theta)e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

に活性化熱 E_a の S による直線的增加

$$E_a = E_a^0 + \gamma S$$

を假定し (8) 式に代入し θ と 1 の限界で積分を行ひ次式を得る．

$$Z = ape^{-\frac{E_a^0}{RT}}\left(\frac{RT}{\gamma}\right)\left(e^{-\frac{\gamma\theta}{RT}}-e^{-\frac{\gamma}{RT}}\right)$$

上式で θ が充分小さい場合は，最終項括弧中の $e^{-\frac{\gamma}{RT}}$ を無視して (2) を得る．但し

$$k_a = ae^{-\frac{E_a^0}{RT}}\left(\frac{RT}{\gamma}\right),\quad g=\frac{\gamma}{RT}$$

觸媒面の性質が均一な場合でも吸着體同志の引力乃至反撥力を假定し，それ等によつて活性化熱が直線的に變化するとすれば同樣にして吸着或は脫着の速度式が導かれる．卽いま反撥力を考慮に入れ

$$E_a = E_a^0 - \beta\theta \qquad (11)$$

と置き，この關係を (4) 式に代入すれば次式を得る．

$$\omega = be^{-\frac{E_a^0}{RT}}\theta e^{\frac{\beta\theta}{RT}} \qquad (12)$$

同樣に吸着速度式として次式を得る．

$$Z = ape^{-\frac{E_a^0}{RT}}(1-\theta)e^{-\frac{\gamma\theta}{RT}} \qquad (13)$$

かくて θ が 1 に近づけば (12) 式は (1)式に，又 0 に近づくと (13) 式は (2) 式になる．

等溫吸着式は (7) 式及び (10) 式を，或は (12) 式及び (13) 式を等置して得られる．前者を用ひ，β 及び γ が充分大きく θ が 0 にも 1 にも接近していない場合は $-e^{\frac{\gamma}{RT}}$ 及び -1 を無視し次式を得る．

$$\frac{a}{b} = e^{\frac{(E_d^0-E_a^0)}{RT}}\frac{\beta}{\gamma}p = e^{\frac{(\beta+\gamma)\theta}{RT}} \qquad (14)$$

いま $E_d^0 - E_a^0 = q_0$ 且つ $\beta+\gamma=\alpha$ と置き對數をとれば Temkin の式 (3) が得られる．卽

$$ln\, a_0\, p = \alpha\frac{\theta}{RT} \qquad (15)$$

但し $a_0 = \left(\frac{a}{b}\right)e^{\frac{q_0}{RT}}\left(\frac{\beta}{\gamma}\right)$

又一方 (12) 式及び (13) 式から等溫吸着式として

$$p = \left[\frac{\theta}{a_0(1-\theta)}\right]e^{\frac{\alpha\theta}{RT}} \qquad (16)$$

を得る．この場合 a_0 は先のものとは別の意味をもつ．(16) 式は先に R. H. Fowler により統計力學的に又 Eyring により絶對反應速度論から導かれたものと同じである．又 $\theta=0.5$ と置けば Temkin の (3) 式を得る．

吸着速度から等溫吸着の算出；——

θ が 0 にも 1 にも近くない場合 (7) 式及び (10) 式から θ の時間的變化が次の式で與へられる．

$$\frac{d\theta}{dt} = ape^{-\frac{E_a^0}{RT}}\left(\frac{RT}{\gamma}\right)e^{-\frac{\gamma\theta}{RT}} - be^{-\frac{E_d^0}{RT}}\left(\frac{RT}{\beta}\right)e^{\frac{\beta\theta}{RT}} \qquad (17)$$

吸着率を時間 t 及び壓 p に於けるガス吸着量 v，及び單分子吸着を完結するに要する吸着量 v_m で表はす．　$\theta = \frac{v}{v_m}$

さうすると

$$\frac{dv}{dt} = k_a p v_m e^{-\frac{\gamma v}{v_m RT}} - k_d v_m e^{\frac{\beta v}{v_m RT}} \qquad (18)$$

(18) 式は 4 つの恒數，$k_a v_m$，$k_d v_m$，$\frac{\gamma}{v_m}$ 及び $\frac{\beta}{v_m}$ を含むがこれ等は實驗的に決定される．卽ち吸着初期では右邊第二項を無視して對數をとり吸着量と速度の對數との直線關係から二つの恒數 $k_a v_m$，$\frac{\gamma}{v_m}$ を，更に吸着平衡に近い實測値に之等の恒數を入れて殘りの二恒數を求め得る．アンモニア合成觸媒 *No.* 931 に就て窒素の吸着を $T=397°C$ $p=752$ mm Hg で測定して得られたこれ等の恒數を第一表に示す．

$k_a v_m$	$k_d v_m$	$\frac{\alpha}{v_m}$	$\frac{\beta}{v_m}$
0.0200	0.000957	2900 cal	800 cal

第　一　表

吸着平衡では $\frac{dv}{dt}=0$．從つて (18) 式から

$$ln\, p = ln\frac{k_d}{k_a} + \frac{\beta+\gamma}{v_m RT}v \qquad (19)$$

を得る．上式に第一表の數値を用ひて p と v との關係を求め一方實測より得られたものと比較したところ兩者は能く一致した．

アンモニア分解速度の算出；——

分解速度を Temkin と同じく窒素の脱着が律速的であるとして次の如くおく.

$$\omega = k_d e^{-\frac{\beta\theta}{RT}} \qquad (20)$$

吸着率 θ は (15) 式により與へられる. 卽ち $\theta = \left(\frac{RT}{\alpha}\right) ln\, a_0 p_{N_2}$ いま窒素の分壓が次式

$$p_{N_2} = K' \frac{p^2_{NH_3}}{p^3_{H_2}} \qquad (21)$$

で與へられるとする. 但し K' は分解反應の平衡恒數これ等の關係を (20) 式に入れて

$$\omega = k_d e^{\left(\frac{\beta}{\alpha}\right) ln a_0 K' \left(\frac{p^2_{NH_3}}{p^3_{H_2}}\right)} \qquad (22)$$

或は $$\omega = k \left(\frac{p^2_{NH_3}}{p^3_{H_2}}\right)^{\frac{\beta}{\alpha}} \qquad (23)$$

但し $$k = k_d (a_0 K')^{\frac{\beta}{\alpha}} \qquad (24)$$

を得る. 第一表より $\frac{\beta}{\alpha} = \frac{800}{2900} = 0.276$ を (23) 式に入れると

$$\omega = k \frac{p^{0.55}_{NH_3}}{p^{0.83}_{H_2}} \qquad (25)$$

となり Love 及び Emmett (J. A. C. S. 63 (1941) 3297) の實驗値

$$\omega = k \frac{p^{0.60}_{NH_3}}{p^{0.85}_{H_2}} \qquad (26)$$

と能く一致する.

活性化熱 $E = RT^2 \frac{dlnk}{dT}$ は (22) 式より次の如く與へられる.

$$E = E_d^0 - \left(\frac{\beta}{\alpha}\right) q_0 + \left(\frac{\beta}{\alpha}\right) Q \qquad (27)$$

Q はアンモニア分解反應 $2NH_3 = N_2 + 3H_2$ の反應熱で 25.000 cal である. q_0 及び E_d^0 は實驗値より外挿して求めると 44.000 cal 及び 10.800 cal となり結局 E_d^0 は 54.500 cal となる.

これ等の値を (27) 式に入れると $E = 49.500$ cal/mol となり Emmett 及び Love の實驗値 45.600±2.000 cal/mol と能く一致する. (管)

4. 白金陰極によるプロチウムートリチウム電解分離率

Maxwell L. Edinoff, J.A.C.S., 69 (1947) 2507

プロチウムH—トリチウム T 電解分離率 $(T/H)_{liq}/(T/H)_{gas}$ をアルカリ水溶液で白金極を用ひて測定した. この溶液の T の原子率は 10^{-11}, D は通常のものである. 液相及び氣相の T の原子率は極めて小さいから各相から得た水素ガスの放射能に比例する. アルカリ溶液中のはその水を 625°C に熱したマグネシウムの上を通し水素ガスに變へて測定した.

放射能の測定はガイガー計數管による. 尙 "Countering gas" としては H_2 25 mm Hg, Ar 20～25 mm Hg, C_2H_5OH 20～25 mm Hg の混合體を用ひた.

表面の滑かな白金極を用ひ, 電流密度 0.1 amp/cm², 10% アルカリ水溶液, 温度 20°C なる條件の下に觀測された結果は次の通りである.

水素ガス源	Tの放射能 Counts/min. mmHgH_2, at25°C	分離率
アルカリ水溶液	57.4 56.8, 57.0 av.57.1	
陰極發生ガス Ⅰ	38.9	14.7
〃 Ⅱ	42.7	13.4

この實驗操作に伴ふ誤差に分離率に於て3%以内である. 二回の測定値が誤差以上の開きを示して居るのは電解中, 白金面が變化したためと思はれる, 若し同位元素の交換反應が平衡にありとすれば分離率は $HT + H_2O \rightleftarrows H_2 + HTO$ の平衡恒數に等しくならなければならない. この反應の平衡恒數は Black 及び Taylor (J. Chem. Phys., 11 (1943) 395) によれば 20°C に於て 6.47±0.12 であり又 Libby (J. Chem. Phys., 11 (1937) 115) の計算によれば 20°C に於て 6.24 であるが測定された分離率は大略この 2 倍となつて居る.

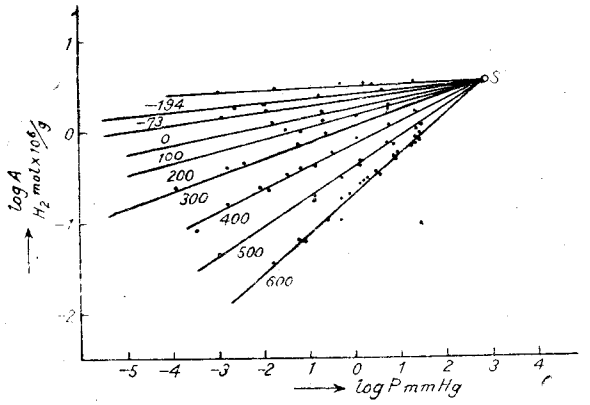
この觀測値は岡本 (北大紀要 (1937) 115), 及び Eyring-Glasstone-Laider (J. Chem. Phys., 7 (1939) 1053) の理論に對して貴重なデータを提供するものと思ふ. (松田)

5. 粉體タングステンに對する水素の吸着

Walter G. Frankenburg, J.A.C.S., 66 (1944) 1827～1838

金屬に對する水素吸着の研究に, 金屬の存在によつて消費せられるガス容積を測定する容量法と, 熱電子放出能, 從容係數或は接觸電位差等のやうに, 金屬表面が吸着體によつて蔽はれたとき示す性質の變化を利用する直接法がある後者の方法による多くの研究結果は, 室温壓 10^{-4} mm Hg の狀況で既に表面が殆んど蔽はれて居ることを示すが, 容量法に

よると吸着が飽和に達するためには稍かに高い壓力を必要とする. (Smithells; "Gas and Metalls" p 29～76)



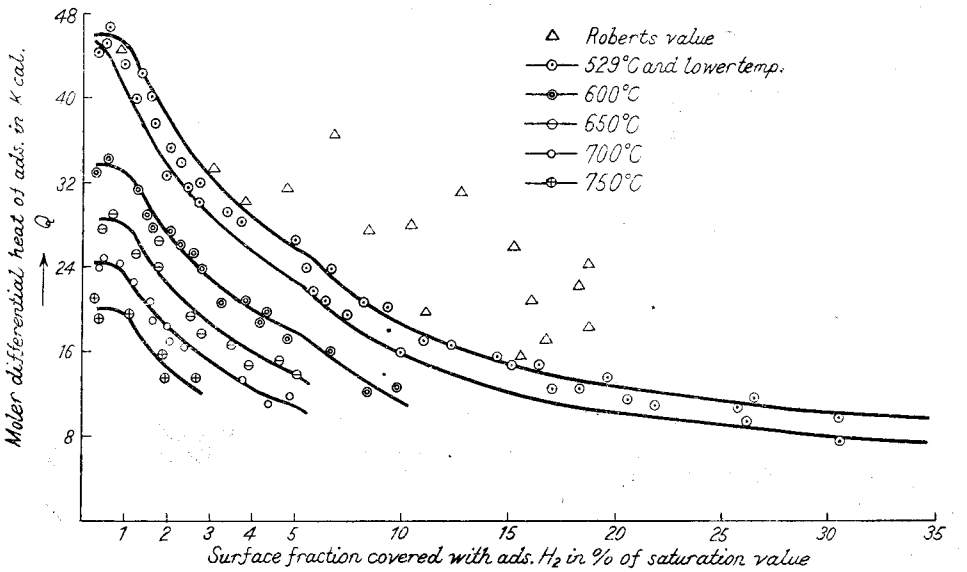
第一圖　The scale of the abssissa is reduced above 5% of surface covering. The values found by Roberts are entered at surface fraction which are smaller by a factor 4.5, than the values calculated by Roberts.

このことはタングステン線を用ひ從容係數を測定することによつて水素吸着をしらべた Roberts (Proc. Roy. Soc. A 152 (1935) 445, 477) の研究及び容量法による Frankenburger 及び Holder (Trans. Far. Soc. 28 (1932) 299) のそれとを對比しても明かであるが, かかる不一致の原因を容量法に於ては表面淨化の操作が不充分なためと考へこの點に特別の注意をはらつて行つた研究である.

實驗は高純度のタングステン粉體 (Fe, 0.005%, Silica, 0.1%, Alkali 0.003%) を水素氣流中 750°C で還元し, この溫度で 35～50 時間高眞空下に "outgassing" の操作をおこなひ, 水素の等溫吸着を壓力 1×10^{-5} より 30 mm Hg, 溫度 -194° より 750°C の廣範圍にわたつて觀測したものである.

タングステン試料 No 9799 に就て得られた, 吸着量の對數 log A と平衡壓の對數 log P との關係を第一圖に示す.

$\frac{\log P}{\log A}=\alpha$ は溫度降下とともに大きくなるが A の增加によつても僅かに實驗誤差を越へる程度に增加する各溫度の實測値を吸着量の多い方へ外挿すると扇型に一點に集中するがこの點は眞の飽和吸着量ではない. 續報 (J. A. C. S., 66 (1944) 1839) に述べるやうに等溫線の傾きを考慮して "true saturation value" S を算出すると 660×10^{-8} mol/g となる. タングステン試料 No. 9799 に就いて觀測された特に著しく吸着量の少い域では各溫度の等溫線が平衡であり且つ $\alpha=2$ となる. "true saturation value" を同樣にして求めると $S=1820\times10^{-8}$ mol/g になるが *B.E.T.* 法による表面積が前試料の 2.84倍であるから, 單位面積當りの吸着量は殆んど同じになる. タングステンは (100) 及び (110) 面に就いて 1 cm^2 に10.07 及び 14.24×10^{14} 個ヶの原子があり, 飽和吸



第 二 圖　Adsorption isotherm for H_2 on W (No. 9798)

着量 S の値から計算するとタングステン1原子に就いて水素原子1ヶが吸着することになる.

等温吸着から算出せられた各吸着量に於ける微分吸着熱 Q を第二圖に示す

A<0.008 S では恒定値 46.000 cal/mol を與へるがこの値を越へると急激に減少しその變化のありさまは次式であらはされる.

$$Q=Q'-\gamma\log\left(\frac{A}{A'}\right)$$

但し Q' は初めの恒定値, $A'=0.008$ S, γ は恒數,

ここに Q は -194 から 530°C の間では吸着量の增加とともに同じやうに減少するが 530°C を越へると圖に示すやうに初期から低値となる. Roberts の測定値は初期吸着熱 45.000 cal/mol より吸着の飽和時に於けるまで直線的に減少して居るが彼の所謂飽和値なるものはこの實驗では搖かに小さい吸着率に相當する値である. この場合 Roberts の用ひたタングステン線の true "molecular" surface がその幾何學的表面の 4.5 倍であるとすれば能く一致する. (タングステン線は 2000°K より常溫に下げられるとき表面が disintegrate される可能性がある.)

初期吸着熱のよく一致して居ることはこの實驗で充分に行つた "outgassing" の操作で Roberts の 2000°K に於ける "flushing out" と同程度に表面淨化が進んでいたことを示すものと云へよう. (管)

6. 粉體タングステンによる水素の吸着

G. Halsey, H.S. Taylor. J. Chem. Phys. 15 624 (1947)

W-H_2 系の Frankburg 實驗結果 [J. Am. Chem. Soc. 66 1827 ('44) 本誌抄錄 (5)] を解析するには, W表面が, 同じ吸着熱を與へる吸着點から成るとしては駄目で, 吸着ポテンシヤルを χ として $N=C\exp(-\chi/\chi_m)$ なる吸着點分布をなすものとせねばならない事を述べ表面不均一說を主張する. C, χ_m は常數.

先づ均一說の立場で導かれたる Fowler-Guggenheim 吸着等温式

$$p=p_0(\theta/1-\theta)\cdot\exp(2\theta w/RT) \qquad (1)$$

p_0 は温度のみの函數. 吸着熱は簡單に

$$-q=k\ d\ln p/d(1/T)=k\ d\ln p_0(1/T)+2\theta w \qquad (2)$$

第一項は $\theta=0$ に於ける吸着熱, 第二項は吸着原子相互作用が θ に比例して入つて來る事を示す. (2) は q 對 θ の一次關係となつているが實驗結果は $\log\theta$ 對 q に一次關係があるので一致しない. 又相互作用の全エネルギーへの寄與を $E=Ns(\theta^2w+\theta^3v+\cdots\cdots)$ として (前例は v 以下の高次項が零の場合である) 導かれる吸着等温式

$$p=p_0(\theta/1-\theta)\cdot exp\{(2\theta w+3\theta^2v+\cdots)/RT\} \qquad (3)$$

から吸着熱は

$$-q=k\ d\ln p_0/d(1/T)+2\theta w+3\theta_2v+\cdots\cdots \qquad (4)$$

實驗の q 對 θ は θ が小なるとき極大の勾配を示し變曲點を持たないから (4) でも說明出來ない. 又 (1), (3) 共に實驗等温式の Freundlich 型を說明出來ない. 强ひて說明しようとするには, θ の高次項の v 等を負にすることであるが極大勾配を說明するには $w/kT\sim100$ の必要が生じ相互反撥力としては過大で不可能であらう. 故に, 表面均一の立場からは說明出來ない.

次に表面不均一の立場から考察する.

表面の吸着點は夫々特有の吸着ポテンシヤルを有していると考へ, あるポテンシヤル χ を持つ一群は吸着に關し同等であるから Langmuir 式が成立すると考へてよい. (吸着原子相互作用はないと假定する).

$$\theta_\alpha/1-\theta_\alpha=p/p_0=a\ \exp(-\chi/RT) \qquad (5)$$

吸着點の分布函數を $N(\chi)$ とすれば全體としての吸着率 θ は

$$\theta=\int N(\chi)\theta_\alpha d\chi \qquad (6)$$

(5) より θ を解いて (6) に代入すれば

$$\theta=\int N(\chi)d\chi/(a/p)\exp(-\chi/RT)+1 \qquad (7)$$

$N(\chi)$ の函數形で種々の場合が生ずる.

(I) $N(\chi)=$Const. χ の範圍を χ_0 から $\chi_0+\Delta\chi$ とすれば (7) に代入して

$$\theta=1+(kT/\Delta\chi)ln\{(1+a)/p\cdot\exp(-\chi_0-\Delta\chi)/kT)/(1+a/p\cdot\exp(-\chi_0/kT)\}$$

之から低壓の場合 $((a/p)\exp(-\chi_0/kT)\gg1)$ (9)

$$-q=\text{const}-[(1-\theta)\exp\{-(1-\theta)\Delta\chi/kT-\}\Delta\chi\exp(-\Delta\chi/k_T)]/[\exp-(1-\theta)\Delta\chi/kT-\exp(-\Delta\chi/kT)$$

高壓では $((a/p)\exp((-\chi_0-\Delta\chi)/k_T)\ll1)$

$$-q=\text{const}-[(1-\theta)\Delta\chi\exp(1-\theta)\Delta\chi/kT)]/\exp((1-\theta)\Delta\chi/kT-1) \qquad (10)$$

但し之れは何れも複雜で實驗と比較出來ない.

(Ⅱ) $N(\chi)=C\exp(-\chi/\chi_m)$　C,χ_m を常數 $-\infty\leqslant\chi\leqslant+\infty$ とす.

$$\theta=\int_{-\infty}^{\infty}\exp(-\chi/\chi_m)d\chi/(a/p)\exp(-\chi/kT) \quad (11)$$

$\chi_m/kT>1$ なる時積分は收斂して

$$\theta=C\ kT(p/a)^{kT/\chi_m}f(k_T/\chi_m) \quad (12)$$

(12) より　$ln\,\theta=(k_T/\chi_m)lnp+\text{const}$　(13)

且　$d\,lnp/d\,ln\theta=\chi_m/kT$　(14)

又　$-q=\text{const}+\chi_m\,ln\theta$　(15)

で實驗結果の Freundlich 型である事,吸着熱と吸着率との關係と,一致する. q を零にする θ の値は Const が溫度に無關係ならば,凡ての溫度で一致する. 今 $\theta=1$ で $q=0$ とすれば

$$-q=\chi_m\cdot l_n\theta \quad (16)$$

且　$l_{np}=(\chi_m/kT)l_n\theta+l_n p_0$　(17)

實驗結果も外秤すれば p_0 なる溫度に無關係な壓力で等溫線は交はる. 之れで實驗の "main part" は說明出來た. 而し $\theta\leqq0.015$ で等溫線は Langmuir 型で吸着熱も θ に無關係に恒定であるから,以上の分布函數で凡て說明は出來ない. 故に,均一分布の吸着點が若干存在するとせねばならない. 又實驗では 529°C 以下では吸着熱は溫度變化を示さないが,それ以上では顯著な溫度變化がある,之も說明困難である.

上記取扱ひでは χ_m は溫度に無關係としたが實驗では溫度と共に變化している. 故に今迄の式を吸着熱の點で再檢討する. χ_m は溫度の函數とすると

$$-q=\text{const}+ln\theta\,(\chi_m-T(\partial\chi_m/\partial T)) \quad (18)$$

(18) で $\chi_m-T\,(2\chi_m/\partial T)=\chi_m{}^0$ を一定として解けば

$$\chi_m=\chi_m{}^0+CT \quad \text{卽ち} \quad -q=\chi_m{}^0\,ln\theta \quad (19)$$

實驗結果は略次式で表はされる

$$\chi_{m\theta}=16.6-0.005\,(T-273^0) \quad (20)$$

が最もよく實驗に適合するのは

$$\chi_m=\chi_m{}^0+C\ lnT \quad (21)$$

以上で實驗の W (No, 9799) $-H_2$ 系の等溫式は

$$p/1350=(m_{H_2}/1.00\times10^{-5})^{(8.90-10\log T/300)/RT} \quad (22)$$

m_{H_2} : 吸着 H_2 モル 數/g.

χ_m の溫度變化の存在は表面吸着點によつてのみ χ が變るものでない事を示している又 χ のうちに比例する項は吸着のエントロピー變化に伴ふものである筈だが明確な意味は明でない.　(慶伊)

7. 觸媒表面の構造

R. Sips : J. Chem. Phys. 16 490～495 (1948)

Taylor, Liang [J. Am. Chem. Soc. 69 1306('47)

本誌抄錄 (10)] の研究は觸媒表面が異なつた吸着熱を與へる種々の活性中心から出來ている事を示す. 然らばその分布を實驗結果から決定するにはどうしたらよいか. 之に對して一方法を提出する.

今 $N(q)dq$ を吸着熱が q と $q+dq$ の間にある活性中心數の分率とする. 吸着分子間に相互作用なしとすれば Langmuir 式が成立する.

$$\theta(q)dq=N(q)\,dq/1+(a/p)\exp(-q/RT) \quad (1)$$

ここで θ は吸着率, p は平衡壓, a は全活性中心に對して同じ恒數と假定する. (1) を全活性中心に就て加へ合はせれば表面全體に就ての吸着率が得られる. 分布は q に關し連續で且 $-\infty$ から $+\infty$ に亙つているものとすれば

$$\theta=\int_{-\infty}^{\infty}N(q)dq/1+(a/p)\exp(-q/RT) \quad (2)$$

(2) は溫度一定に於ける θ と p の關係卽ち等溫線を表はす. 實驗的に等溫式が決定された時逆に適合する處の $N(q)$ の函數形を知らうとするのが本報の目的である. (2) 式で $a/p=y$, $\exp(q/RT)=x$, とおくと

$$\theta(a/y)=RT\int_0^{\infty}N(RT\log x)\,dx/x+y \quad (3)$$

Stieltjes 變換理論 [Widder : Laplace Transform ('46) p 340] によれば

$$f(y)=\int_0^{\infty}\varphi(x)\,dx/x+y \quad (4)$$

のとき

$$\varphi(x)=\{f(x\exp(-\pi i))-f(x\exp\pi i)'/2\pi i \quad (5)$$

で $\varphi(x)$ が與へられる. 卽ち (3) と (4) とは同型であるから實驗等溫式 $\theta(p)$ より $N(q)$ が決まることになる. 之の方法を二三の實驗式に適用し對應する分布函數を決定してみる.

(1) Freundlich　$\theta(p)=Ap^c$　(6)

$f(y)=Aa^c\,y^{-c}/RT$ であるから (5) に代入して $\varphi(x)=Aa^c/RT$, $\sin\pi c/\pi\cdot x^{-c}$, 變數を元へ戻して

$$N(q)=Aa^c/RT\cdot\sin\pi c/\pi\cdot\exp(-cq/RT) \quad (7)$$

之れは Freundlich 式が適合する Frankenburg の W-H_2 系の實驗を解析する爲に Taylor, Halsey [J. Chem. Phys. 15 624 (1946) 本誌抄錄 (5)] が導入した分布函數と同型である. 故に彼等の證明をした事になる. (7) を q の全域に就て積分すれば1となるべきであるが∞となつて仕舞ふ. これは Freundlich 式が $p\to\infty$ でも成立するとする假定から來ている.

(ii) 吸着は實際上飽和を示す事を考慮して Freundlich 式を若干修正した形

$$\theta(p)=Ap^c/1+Ap^c \qquad (8)$$

に對して分布函數を決定してみると

$$N(q)=1/\pi RT\cdot A\alpha^c \exp(-cq/RT)\sin\pi c/1+2A\alpha^c exp(-cq/RT)\cos\pi c+(A\alpha^c)^2 exp(-2cq/RT)$$

之は $\int_{-\infty}^{\infty}N(q)dq=1$ を與へる.

(9) は極大値を一つ持つ (q_mにて). 今 $x=(q_m-q)/RT$, $c=\frac{1}{2}$ とし, Gauss 分布函數 $1/2\pi\cdot exp(-x^2/4\pi)$ と比較すると非常によく類似している事が分かる.

Gauss 分布函數から逆に對應する等温式を決定する事も興味あるが簡單に積分出來ない. 而し (8) に良く似たものとなる事が豫想出來る.

(iii) 最近得られた新しい型の等温式 [Temkin, Pyzhev, Brunauer 等] $\theta(p)=A\log cp$ (10)

A, c. は常數. 之に對する分布函數は

$$N(q)=1/RT \qquad (11)$$

であつて q を含まない.

以上は凡て無解離吸着の場合であるが, 解離吸着の場合でも方法は變りなく, 唯最初の Langmuir 式が次の如く修正され

$$\theta(q)dq=N(q)dq/1+(b/\sqrt{p})\exp(q/2RT) \qquad (12)$$

從つて $b/\sqrt{q}=y$, $\exp(q/2RT)x$ とおいて

$$\theta(b^2/y^2)=2RT\int_0^{\infty}N(2RT\ \log\ x)dx/+y \qquad (13)$$

を用ふる事になる. (慶伊)

8. 强磁性より常磁性轉移の觸媒活性に及ぼす影響

G. Cohen, J.A. Hedvall J. Phys. Chem. 46 841～947 (1942)

1930年以來, 磁氣變態點で觸媒作用が變化する事を主張している Hedvall 一派の最近の研究である. 强磁性→常磁性變態に於て電子狀態が變化する. 電子の狀態が觸媒活性度の本質的因子であるといふ前提より著者等は Co-Pd 合金の磁氣變態點を含む温度域に於て反應 $HCOOH\rightarrow CO_2+H_2$ の速度を測定した.

試料：85% Pd の Co-Pd 合金, キュリー點は 152～160°C. 表面微細構造の影響をなくする爲に薄板狀(全表面積約 50 cm² にして H_2 氣流中 930°C で 20 hr 燒鈍したもの.)

135°, 185°C にてデバイ・シェラー環は鮮鋭な Pattern を與へた.

實驗方法： 實驗温度 130～180°C, 反應の進行は壓變化をマノメーター (0.05 mm Hg まで) で讀んだ. 反應管は石英管で ±0.2°C に保持した. HCOOH 初壓は 25 mm Hg. Hinshelwood [J. Chem. Soc. 123 1014 ('23)] によつてこの反應を Pd で行つた場合不純物の影響で觸媒活性が實驗の繰返へしと共に低下する事が知られているので, 本實驗では各反應前に觸媒を 40 分 H_2 で約 930°C に熱した後排氣し且各反應間に 180°C で活性度を調べ再現する事を確めて置いた.

實驗結果： 最初 H_2 收着に起因する誘導期がありその後速度は零次に相當する恒數となる.

第一表に典型的な run を第二表に强磁性と常磁性狀態に於ける活性化熱 (誤差 ±1.5K cal) 及びアレニュウス恒數 C の對數 (誤差 ±0.15 使用觸媒表面 50 cm² に對する mm Hg/min) を示す

第一表 Co-Pd 合金による蟻酸の分解

温度°C	初壓	速度(mm Hg/min)	
180.2	25.7	0.879	平均 0.83
180.1	21.9	0.767	
180.1	25.6	0.836	
180.1	25.7	0.783	
180.0	24.9	0.865	
180.1	20.9	0.810	
180.2	18.9	0.858	
165.2	27.0	0.315	
155.1	25.7	0.219	0.235
155.8	24.7	0.253	
140.5	25.1	0.065	
130.5	25.1	0.065	0.067
130.2	24.4	0.068	

第二表 活性化熱とアレニュウス恒數

No.	活性化熱 K cal		$\log_{10}$ C	
	强磁性	常磁性	强磁性	常磁性
1	18.9	24.6	9.1	11.9
2	16.3	22.8	7.65	10.6
3	17.5	25.7	8.2	12.3
平均	17.5	24.4	8.3	11.6

以上の實驗結果では, 實驗誤差以上の大きな開きがキュリー點の上下で見出されている. 但し活性化熱とアレニュウス恒數の差は補償して結局常磁性狀態の方が 30% 反應速度大となつている. (慶伊)

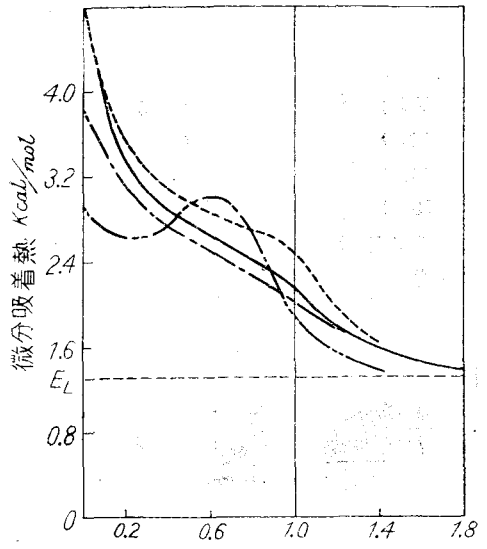
9. 窒素及び炭化水素ガスのカーボンブラツクに對する吸着熱

R.A. Beebe, J. Biscoe, W.R. Smith, C.B. Wendwell and M.H. Polley; J. Am. Chem. Soc. 69 (1947) 95, 2294

カーボンブラツクのゴム補強作用が如何なる機構に依るものかを知る一つの試みとしてカーボンブラツクに元素ガス及びゴムにその化學成分が類似し且つ氣態として取扱ひ易い低級脂肪族炭化水素を吸着せしめ，等溫線及び吸着熱を觀測したものである．カーボンブラツクの試料は次の種類，即ち Channel 法による Spheron Grade 6 (MPC)，之を 927°C に熱して表面の揮發物（主として酸素及び其の化合物)を除いた Spheron Grade 6 "devolatilizing" 更に 2900°～3200°C で强熱して一部分石墨化させた Graphon，及び furnace 法によつて得られる Sterling S (SFR)，及び Sterling L. (HMF) である．

Spheron Grade 6 及びその "devolatilizing" は試驗の結果最も補强效果があり Sterling S 及び Sterling L は多少粒子の大きさは粗く，補强作用は前二者に次ぎ，Graphon は最も效果は少い．

これ等の各試料に對する窒素，酸素及びアルゴンの吸着熱を −195°C に於て白金熱量計 (J.A.C.S. 59 (1937) 1627) を用ひて測定した．窒素の吸着熱を第一圖に示す．



第一圖　窒素の各種カーボンブラツクに對する吸着熱 (−195°C)

但し横軸は *B. E. T.* 法で決めた單分子層を完結するに要する吸着量 V_m を以て吸着量 V を割つたものである．吸着熱が吸着量と共に減少することに就いては表面の物理的不均一性と吸着分子の相互作用によるものであり，Graphon は Spheron Grade 6 を高溫に熱したため表面の活性點を失ひ，初期吸着熱の減少を來したものと考へられる．これ等の結果から一般に補强作用の大きいカーボンブラツクは初期吸着熱が大きいといふ並行關係が認められる．

次に *n*-ブタン，各種ブテン，ブタヂエン，トリメチルエチレン，*n*-ペンタン及び各種ペンヂン等の等溫線及び吸着熱を 0°C に於て，前と同樣な方法で觀測した．

今，單分子層を完結するに要する炭化水素の量を求め，窒素分子一個の占める面積を 16.2Å² として算出したカーボンブラツクの表面積から逆に炭化水素一個分子の占める面積を求めたところ，例へば *n*-ブタンに就いては Spheron Grade 6 上で 45.1Å² Graphon 上では 39.7 Å² となる．一方X線廻折其の他の方法を參照して炭化水素が圓筒型で固體面上に液體で最密充塡的に平にねてゐるものとした時の一個分子の占める面積を求めると *n*-ブタンは 35.4～40.0Å² となり先のものと略一致するから，炭化水素分子はカーボンブラツク上に平にねて居るものと考へてよい．カーボンブラツク表面が窒素分子しか入れない程度の凹凸を有して居るものとすれば吸着實驗よりの値は大きくなる筈であり，Spheron Grade 6 と Graphon に就いてこの値を比較すると前者は表面凹凸のはげしいことを示して居る．

吸着熱の實測値は數多いが，一例を示すと，Spheron Grade 6 上の *n*-ブタン及び *n*-ペンタンに就いて初期吸着熱は夫々 16 K cal 及び19.5 K cal であり窒素の場合と同樣に吸着量の增加と共に減少する．又炭化水素の各種カーボンブラツクに對する吸着熱の大小とそのゴム補强作用の强弱との關係は窒素の場合と同樣に並行關係にある．*n*-ブタンと *n*-ペンタンの吸着熱の差及び之等の分子が平にねて居る事から一個の $-CH_2$ 基又は $-CH_3$ 基に約 4 K cal の初期吸着熱が割當てられる．ゴムの彈性は C—C 軸の廻轉と密接に關係づけられるものとされて居るが (James and Guth; J. Chem. Phys. 11 (1943) 455)，上記吸着熱は C—C 軸の廻轉エネルギーの障碍ポテンシヤルの大いさ 2～3K cal (Kitiakowsky and Rice; J. Chem. Phys. 8 (1940) 618) と略同

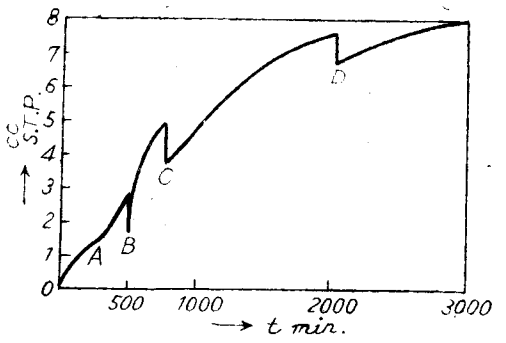
程度のものでありカーボンブラック上で $-CH_2$基の migration に大きな障碍とはならないであらう．(衣山)

10. 觸媒面の不均一性——酸化亞鉛に對する水素の吸着

H. S. Tayor and Shou Chu Liang, J. A. C. S., 69 (1947) 1306

1925—1930 にわたつて觸媒毒或は助觸媒の作用等に關する多くの研究が "active centre" の妥當性を證明するために行はれたが，最近 Beeck (Rev. Mod. Phys., 17 (1945) 61,)Emmett 及び Brunauer (J. A. C. S., 62 (1940) 1732), Rideal (J. A. C. S., 36 (1940) 533) 等は觸媒反應を觸媒體の結晶面の性質によつて解決しようとして居る．ところで先に Taylor 及び Strother (J. A. C. S. 55 (1934) 586) は酸化亞鉛に對する水素吸着の實驗で異なる活性化熱を與へると思はれる型の化學吸着を認めたので，今回實驗方法を改良し，この觸媒面の性質をあらためて，より深く追求した報告である．

實驗のやり方は蓚酸亞鉛を燒いて得た酸化物を一定溫度で眞空排氣したもの及び更に水素處理を施した試料に對して恒壓の下で水素吸着速度を觀測し，特に溫度を急に變へた場合に示す速度變化の特徴に注意を向けた．溫度は適當な液體浴又は蒸氣浴を利用して得られる—195, —78, 0, 56, 111, 154, 184, 218, 256, 302°C である．今試料に水素を一氣壓下で吸着させ蒸氣浴を他のものに變へ溫度を上げた場合に認められる吸着量の時間的變化を示すと第一圖の如とくなる．



Raising temperature adsorpion curve.

at A $0 \rightarrow 111$

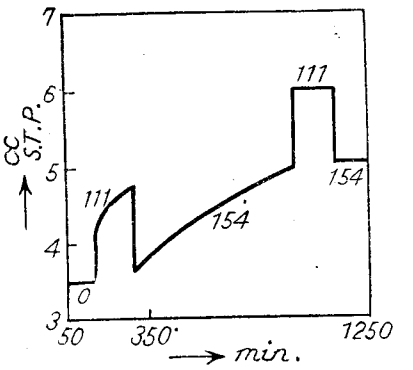
B $111 \rightarrow 154$

C $154 \rightarrow 184$

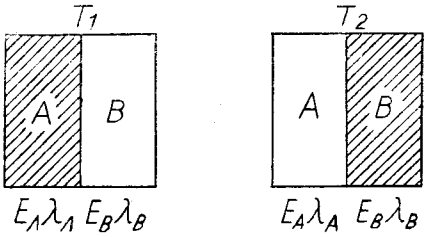
D $184 \rightarrow 218$

即ち例へば溫度を 111°C から 154°C に變へた場合，吸着量は急激に減少するが，直ちに增加して 10 分以內には元の値に復し，引續きどんどん增加してゆく．更に溫度を上げて 184°C に保つた場合も同樣に急激な吸着量の減少と引續いて回復更に吸着量の增加が認められる．

一方溫度を次次と下げた場合は夫々急激な吸着量の增加を伴ひ，その增加量は前の溫度上昇に際して認められた吸着量の減少量に大ざつぱに比例する．溫度上昇及び降下を繰返した場合，それに伴ふ吸着量の變化を第二圖に示す．



第二圖 Adsorption rate curve on raising and lowering temperature.



第三圖 Hypothetical adsorbent with two areas of different characteristic.

今觸媒面に性質の異なる A 及び B 區域を假想する．さうして夫々に對する吸着の活性化熱を E_A 及び E_B, 吸着熱を λ_A 及び λ_B とする．

T_1 なる溫度で E_A が充分小さく且つ λ_A が大きいときは A が吸着體により弊はれ一方，E_B が充分大きいときは B は空の狀況にあり得る．溫度が T_2 に上昇したとき A 區域からの脫着速度は $e^{-\frac{(E_A+\lambda_A)}{RT_2}}$ によつて支配されるが，急激な脫着がおこる程度に $(E_A+\lambda_A)$ が小さく一方 E_B

が $e^{-\frac{E_B}{RT_2}}$ によつて速度が觀測し得る程度の大きさを有し，且つ $E_B+\lambda_B$ が充分大きいと逐次 B 區域は弊はれ A は空になつてゆく，實際の觸媒面はこのやうな簡單な模型であらはせないと考へられるが，このやうな狀況が或る水素壓及び溫度の下で與へられるとすれば上述の特徵ある實驗事實が說明出來る．溫度の上昇によつて脫離する水素が觸媒面で Van der Waals 吸着をして居たとする考へかたもあるが，低溫度に於ける窒素の物理吸着と比較檢討することによりこの可能性が除かれる．

Kingman 及び Garner (Nature 126 (1930) 352) の ZnO—Cr_2O_3 に對する水素及び一酸化炭素の吸着 Beebe 及び Dodden (J. A. C. S., 60 (1938) 2912) の Cr_2O_3 ゲルに對する水素の吸着，Eucken (Z. Phys. Chem., B 64 (1939) 163) のニッケルに對する水素の吸着等に於ける觀測は何れも觸媒面の不均一性を示す本研究の結果と調和する．(管)

觸媒談話會記事

第27回　觸媒談話會　　昭和23年11月20日　午後 1.30

於 觸媒研究所雜誌室

1. 純鐵及びアンモニア合成用鐵觸媒に對する水素，一酸化炭素及び炭酸ガスの吸着に就て　　管　孝男
2. 物理吸着に關する最近の諸研究（紹介）
   Jura, Harkins の論文を中心として　　慶伊富長

第28回　觸媒談話會　　昭和24年3月8日　午後 1.30

於 低溫科學研究所會議室

白金並びにセレン被膜ニツケル觸媒による N 點現象の機構に就て　　金子義久

第29回　觸媒談話會　　昭和24年3月10日　午後 1.30

於 低溫科學研究所會議室

金屬觸媒面の均一並びに不均一性に就て
Ni, Pt, Co, Fe, W 及び I.G. NH_3 合成觸媒の表面　　管　孝男

第30回　觸媒談話會　　昭和24年3月16日　午後 1.30

於 低溫科學研究所會議室

1. ニツケル觸媒上に於けるエチレンのの吸着及び分解に就て　　松下三十郎
2. アンモニア合成反應の活性化熱に就て　　管　孝男
3. 靑酸合成用硫酸觸媒の研究　　矢野武夫，石塚和彥
4. エチレンと過酸化窒素との反應　　竹內豐三郎