



Title	ニッケル觸媒による水素と重アムモニアとの交換反應
Author(s)	堀内, 壽郎; HORIUCHI, Juro; 鈴木, 仁藏 他
Description	原報 Original Papers
Citation	觸媒, 4, 1-24
Issue Date	1948-12
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22392
Type	departmental bulletin paper
File Information	4_P1-24.pdf



ニッケル觸媒による水素と重アムモニアとの交換反應*

Exchange Reaction between Hydrogen and Heavy water in the
Presence of Nickel Catalyst.

堀内 壽郎 鈴木 仁藏

Juro Horiuchi & Jinzo Suzuki

(昭和 22 年 4 月 20 日受理)

緒 言

ニッケル觸媒存在に於ける水素と液態の水との交換反應及びニッケルの水素電極反應が水素分子の解離吸着又は其逆操作によつて律せられることはよく確められてゐる⁽¹⁾⁻⁽⁹⁾ 理論的研究⁽⁵⁾⁽⁸⁾によれば之等の場合に解離吸着によつて生成する中性水素原子 H(a) は觸媒乃至電極に接觸する物質の透電恒数が小さい程安定になる。それならば液態の水を液態アムモニアに、更に之を氣態アムモニアに替へて行つたならば中性水素原子は益々安定となつて水の場合と同じ徑路によつて交換反應が起る筈である。但し水素分子の解離吸着が律速的になるとは限らない。出來た H(a) がアムモニアの水素原子と入れ換る操作が律速的になるかも知れないからである。

この問題を検討するために氣態重アムモニア及び常水素をニッケル觸媒と共存せしめ夫等の間の交換反應速度を各分壓及び溫度に於て測定した。其方法實驗結果並びに之に基づく検討結果をここに報告する。ここには Protium P 及び Deuterium D を總括して H と表はし、任意の重水素原率のアムモニア及び水素を夫々 NH₃ 及び H₂ と記すことにする。

§1. 試 料

水素：—亞鉛と硫酸とより又は電解によつて製し、パラジウム盲管で濾過して用いた。

重アムモニア：—第一圖に示す實驗裝置の一部を用ひて次の様にして作つた。容量 3 立のテックス製活栓付フラスコ (G) の下部突起に 5 gm の Mg 粉を入れ、(G) を真空裝置に連ねて排氣したる後、水及び酸素を除いたボムベの窒素を 500 mm Hg 丈け入れ、突起を 650°C に數時間 壓變化が認められなくなる迄熱し、放冷排氣の後重水容器 (D₂O) より 99.6% 重水 0.5 gm をここに蒸溜し込み活栓を閉ちて室溫に放置した。反應が終つた頃生成物を金屬ソーダ容器 (Na)^{**} に蒸溜し込んで脱水し、更に在り得る觸媒毒を除くため (Pt) の白金黒の上に蒸溜し込んで放置した後蒸發せしめて容器 (NH₃) に貯へた。以上の操作に基き生成重アムモニアの重水素原率を原料重水のと同じく 99.6% とした。

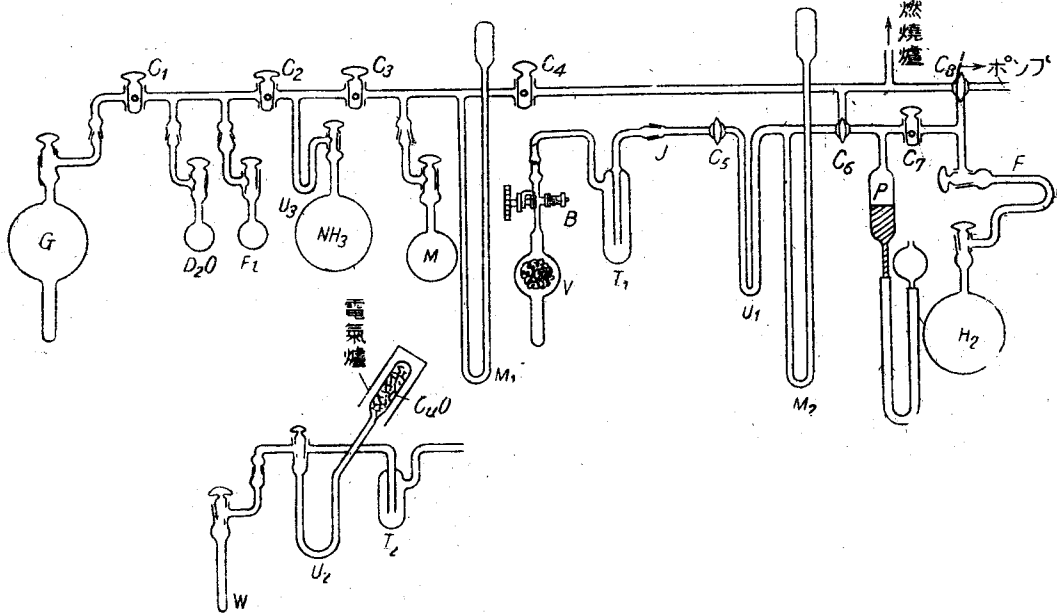
ニッケル觸媒：—徑 0.075 mm の市販ニッケル線を 700°C で焼鈍した後反應器 (V) の球部に入れ數十時間 300°C で還元したものである。

§2. 實 驗 裝 置

*) 觸媒研究所報告第 28 號

***) (D₂O) と同型の容器であつて (D₂O) 用済の後其位置に置換へる。

觸 媒



第1圖 實驗 裝置

實驗裝置を第一圖に示す。(V) は並硝子製 容量約 350 cc の反應器であつて 觸媒を容る球狀部及び NH₃ 凍結に用ひる下部の突起とより成り 上部は薄肉の銅管を介して 金屬活栓 (B) に接合せられる。金屬活栓の上部は 更に薄肉の銅管を経てトラップ T₁ に、トラップ T₁ は接合子 J 及び活栓 C₅ に順次連り 反應器及び付屬管系 (以後之を V 管系と略記する) を J より取外せる様にしてある。(M₁), (M₂) は壓力計, (P) は水銀を用ふるガスピペットである。(H₂) は水素溜であつて 還元ニッケルを容る、曲管 (F) を隔て、真空装置に接合される。金屬活栓 (B) は硝子活栓の塗沫劑が 觸媒上に沈着するのを防ぐために用ひられ, (F) の還元ニッケルは 水素中の觸媒毒を除くため 後述第二列以下の實驗に用いたものであつて 豫め曲管中に酸化ニッケルを入れて加熱還元して製し、水素が (H₂) に入出入する度に之に觸れる様にしてある。(CuO) は酸化銅を容る燃焼器, (U₂) は H₂ が燃焼して生成する水を凍結捕集する U 字管, (W) は U₂ の水を蒸溜し込んで 重水分析装置に移すに用ふる容器である。

§3. 實驗 操作

先づ (NH₃) 及び (H₂) の内部を除く C₁ の右の全管系を 10⁻⁶ mm Hg 程度に排氣した後 活栓 (C₂), (C₄) を閉ち, (C₃) 及び (NH₃) の活栓を開いて 容積既知 (376 cc) の容器 (M) に NH₃ を導入し, (M₁) によつて壓を測つた後 (M) 及び (NH₃) の活栓を閉ち, U 字管 (U₃) を液態空氣で冷して 残りの NH₃ を其處に呼び戻して (C₃) を閉ち, 戻つた NH₃ を (NH₃) へ戻す一方 V の突起を液體空氣で冷して (M) 中の NH₃ を -80°C に保つたトラップ (T₁) を通じて (V) 中に蒸溜し込む。(V) 中の NH₃ の壓 (室溫) は (V) と (M) の容積及び (M₁) によつて測つた壓より 氣體律によつて算出される。次に (V) のみならず (T₁) 及び (U₁) をも液

ニッケル觸媒による水素と重アムモニアとの交換反應

態空氣に漬けて (H_2) より (V) に徐々に水素を入れる. 必要あらば ガスピペット (P) を用ひて加壓し, 最後壓 $P_a^{H_2}$ を (M_2) にて讀み 金屬活栓 (B) を閉ちて反應の準備を完了する.

反應は 次の如くして行はれる. 先づ V 管系を接合子 J より取外してから V の突起を液態空氣から取出し 其全體を所定溫度の恒溫槽に入れ 記録時間の後之を取出して 再び突起部を液態空氣に漬ける. (V) を恒溫槽に漬けた時に反應が始まり, 其突起部を液態空氣に漬けた時終るものとして 其記録時間を反應時間とする. 次に V 管系を其まゝ元通り眞空装置に接合し, (V) の突起の外トラップ (T_2) 及び U 字管 (U_2) を液態空氣に漬け, C_3 と C_6 との間の空間を充分排氣した後 C_6 及び (B) を開き三方活栓 C_6 を適當に廻して, (V) 中の水素を $270^\circ C$ に保たれた (CuO) に導びいて燃焼し, U_2 に捕集された氷を 溶かさずに 極めて徐々に $-80^\circ C$ から 液態空氣溫度に昇華して (W) に入れ, 分析装置に移して其重水素原率を定めた.

かくて突起が液態空氣に漬けられ H_2 が引出されたまゝの状態に在る反應器には (H_2) から再び所要壓の水素を導入して 上記と同様の實驗を繰返へした. NH_3 の一定濃度に於ける交換反應速度と溫度 及び之と水素壓との關係は この様にして定められる. 交換反應速度と NH_3 の濃度との關係の測定法につきては 後に述べる. 反應器に封入せる NH_3 の各同一試料に就て 上記の如く繰返された各列の實驗結果に就て 以下議論しつゝ進むことにする.

§4 豫備實驗

豫備實驗の結果を第一表に示す

第 一 表

第一列實驗 (豫備實驗)

反應器: — 332 cc

觸 媒: — 18.89 gm (長サ 480 m 表面積 1150 cm^2);

水素壓 260 mm Hg, $300^\circ C$ に於て 42 時間還元

NH_3 の壓: — ca. 500 mm Hg (室溫)

反應溫度: — $25^\circ C$

實驗番號	H_2 の 壓 mm Hg		反應時間 t 時	H_2 の 重水素原率 100 D %	交換反應速度 $100 \bar{D} =$ $100D/t\%$ 時	NH_3 の 重水素原率 %
	見掛け $P_a^{H_2}$	補正 P^{H_2}				
1	36	39	—	0.03	—	99.6
2	36	39	—	0.03 ⁵	—	99.6
3	42	45	1. 12 時 分	2.9 ⁵	2.46	99.4
4	42	45	1. 01	2.39	2.35	99.3
5	41 ⁵	45	45	1.88	2.50	99.2
6 ($0^\circ C$)	43	45	8. 50	2.48	0.28	99.0
7	88	95	1. 01	1.00	1.00	98.9
8	129	135	1. 00	0.80	0.80	98.8
9	63	68	2. 00	2.31	1.61	98.5
10	107	116	3. 56	2.85	0.35	98.1
11	73	79	2. 02	1.68	0.82	97.9
12	177	191	3. 02	1.48	0.49	97.5
13	141	141	2. 05	1.24	0.62	97.3

觸			媒			
14	41 ⁵	45	54	1.34	1.49	97.2
15	42 ⁵	46	02	0.32 ⁵	—	97.2
16	41	44	51	1.36	1.60	97.1
17	—	—	—	0.10 ⁴	—	—
18	41 ⁵	45	1. 06	0.22	—	97.1
19	59 ⁵	64	50	0.86	1.03	97.1
20	—	—	—	0.23	—	—
21	40	43	38	0.23	0.36	97.0
22	73	79	1. 00	0.89	0.89	96.9
23	25 ⁵	27	40	0.86	2.58	96.6
24	427	46	57	—	—	—
25	305	327	1. 12	0.68	0.57	96.6
26	41 ⁵	45	59	—	—	—
27	42	45	1. 00	1.20	1.20	96.5

表の第一行「實驗番號」は NH₃ の同一試料を用ひ、H₂ のみを更へて 逐次行つた實驗の順序を、第二行は 反應器の下部突起を 2 cm 位 液態空氣に漬けて水素を導入し、水銀壓力計 (M₂) で測つた見掛けの水素壓 P_a^{H₂} mm Hg を示す 突起は圓筒狀であつて 其内徑は約 2 cm であるから 約 7 cc の容積が 液態空氣の溫度に保たれる 其溫度に於て氣體は 室温 18°C の約 3.5 倍の密度を有するから、反應器の全容積が 室温に於て (3.5 - 1) × 7 = 17 cc だけ増大したのと同じ結果になる。第三行は 之丈けの水素が 反應溫度 25°C に於て呈すべき壓 P^{H₂} = $\frac{298}{291} \times \frac{332 + 17}{332}$ P_a^{H₂} を示す。第四行は 反應器を恒温槽に漬けてから之を取出して 液態空氣に漬けるまでの「反應時間」*t* を、第五行は 反應後の水素を燃焼 分析して得た重水素原率 *D* を、第六行は 交換反應速度 $D = D/t$ を、第七行は 各實驗後に於ける NH₃ の重水素原率を示す。この値は 一回の實驗に於ける NH₃ の重水素原率減少を $D \times \frac{2}{3} \times \frac{P^{H_2}}{P^{NH_3}}$ とし*) 之を其番號の實驗の終まで積算**) して得らるゝ値 $\sum \frac{2}{3} \frac{P^{H_2}}{P^{NH_3}} D$ を NH₃ の最初の原率 99.6% より 差引いて算出せるものである。

實驗 1 及び 2 は 反應器に NH₃ を入れるまへに 水素のみを入れて 之を燃焼 分析せるものである。この値は 微量比重計の測定誤差 0.02~0.04% の範囲内であつて、この装置に特有な組織的誤差のない事を示す***).

實驗 6 は 0°C に於ける測定、實驗 15, 17 及び 20 は 交換反應以外の原因によつて 分析試料に重水素が混入して來る程度を調べるために行つたものである。實驗 15 に於ては 通常の實驗操作に於ける如く NH₃ を凍結して置いて水素を入れ、金屬活栓を閉ぢて NH₃ を一旦氣化してから又直ちに凍結し、水素を引出して 燃焼 分析した。その「反應時間」は其水素が反應器に入つてから 引出さるゝまでの時間の 大略を示す。實驗 17 及び 20 は 前回の實驗後 金屬活栓

*) $\frac{2}{3}$ なる因子は H₂ 及び NH₃ が夫々 2 及び 3 個の H を有することによる。

**) *D* の測定不能なりしものを 積算から除外してある。

***) 水銀蒸氣 又は燃焼爐の酸化銅の粉末が 試料水に混入すると 之が著しく 重くなることがある。

を閉ぢたまゝ NH_3 を一旦氣化して凍結し、次に金屬活栓を開いて液態空氣によつて凍結せざる氣體を 水素燃焼装置に導いて燃焼し、重水分析に必要な 10 數 mg の試料水を得るために常水素を追加燃焼して分析せるものである。實驗 18 は NH_3 を液體空氣で凍結したまゝ、水素を導入し「反應時間」丈け放置した後 水素を引出して燃焼分析せる結果を示す。

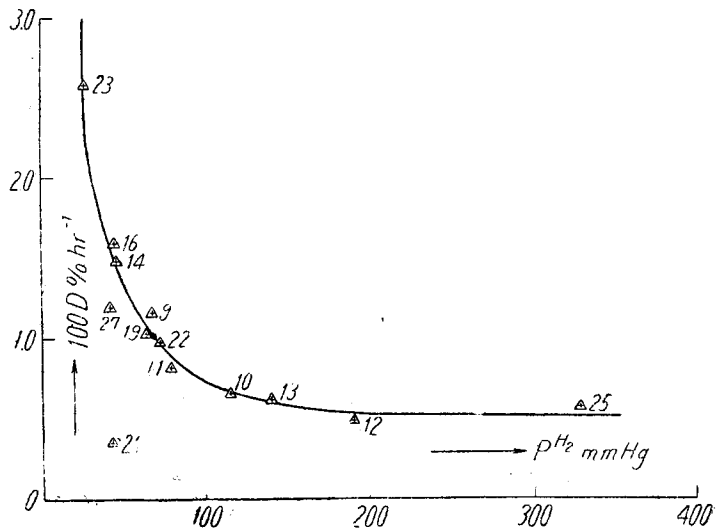
實驗 15 の數分の「反應時間」に起り得る重水素原率増加を 前後の實驗 14 及び 16 の結果より推測すれば 0.053% になる。之を實驗 15 に於ける原率増加 0.325 より差引いて 0.27 を得る。一方實驗 17 及び 20 に於て常水素を追加燃焼して得られた其試料の分量 10 數 mg は實驗 15 のものと略同程度であるから 夫等の D は 不正確乍ら 含まるゝ重水素の量に比例するとし得る。然らば之等の實驗に於て 0.2% 程度の D が 交換反應以外の原因によつて引出されて來る事になる。この事は前回の反應で出來た重水素が 反應器に残つて居るか 重アムモニアが引出されるか或は 兩方に歸せられなければならない。

先づ重水素の殘留による部分を除くために 21 以後の諸實驗に於ては 各回實驗終了後 NH_3 を凍結して 10^{-6} mm Hg 程度に排氣した後 金屬活栓を閉ぢ、 NH_3 を一旦蒸發後凍結し 再び金屬活栓を開いて排氣する操作を 數回繰返してから 次の實驗を行つた。

實驗 21 の交換反應速度は著しく小さいが 其原因は不明である。實驗 24 及び 26 は事故の爲分析不能になつたもの、實驗 26 及び 27 は 25 の約二週間後に 連続して行はれたものを 夫々示す。

第七行に示す如く NH_3 の重水素原率は 幾分低下するが 交換反應速度は大體之に比例するから 上記程度の誤差に對して この原率低下は問題にならない。この事は 第二列以下の實驗にも 同様に當はまる。

上述により この列の交換反應速度測定値に 0.2% 時¹程度の誤差在ることを覺悟して 第一表の結果を通覽すれば 略一定の P^{H_2} に對する交換反應速度は 最初から實驗 9 位迄 漸減するが以後は再現的となり、其値は P^{H_2} が大きい程 小さくなることが見られる。實驗 9 以下の交換反應速度を縦軸に、補正水素壓を横軸に取つて、この關



第二圖 第一列實驗
交換反應速度と水素壓の關係 溫度 25°C

係を第二圖に示す。

§5. 交換反應速度と水素壓との關係

豫備實驗によつて認められた交換反應速度と水素壓との關係を更に確めるために、第一圖水素容器 (H_2) に還元ニッケルを容る、曲管 (F) を新に取付けて行つた第二列の實驗結果を第二表に示す。

第 二 表
第二列實驗 (交換反應速度と水素壓との關係)

反應器 350 cc
觸 媒 14.51 gm (長さ 365 m 表面積 860 cm²),
280°C 44 mm Hg の H_2 で 12 時間還元
 NH_3 の壓 490 mm Hg (室温)
反應溫度 31°C

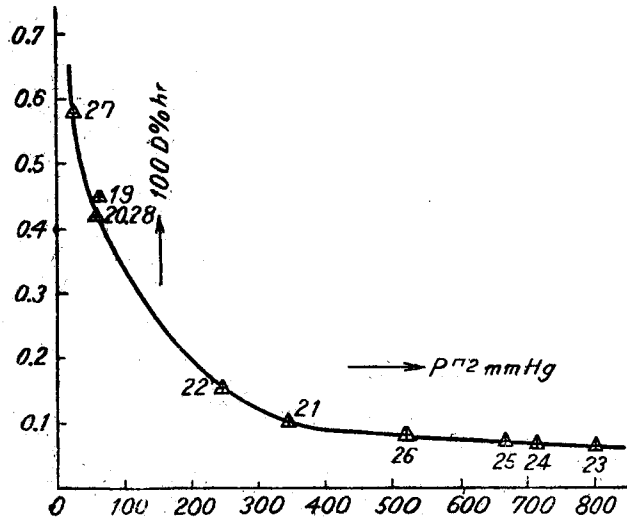
實驗番號	H ₂ の 壓 mm Hg		反應時間 t 時	H ₂ の 重水素原率 100 D %	交換反應速度 100D=100D/t %時 ⁻¹
	見掛け P _a ^{H₂}	補正 P ^{H₂}			
1	72	79	1時30分	0.06	
2	57	63	56	0.91	0.97
3	51	56	59	0.65	0.66
4	200	219	58	0.19	0.20
5	58	64	58	0.65	0.67
6	120 ⁵	137	1. 00	0.39	0.39
7	22	24	1. 00	0.97	0.97
8	50	60	57	0.75	0.79
9	336	369	1. 00	0.25	0.25
10	420	461	1. 00	0.20	0.20
11	240	263	1. 00	0.16	0.16
12	299	328	58	0.18	0.19
13	56	61	1. 00	0.54	0.54
14	34	37	59	0.39	0.40
15	87	95	1. 00	0.33	0.33
16	57	63	58	0.54	0.55
17	55	60	59	0.66	0.66
18	55	60	3. 00	1.34	0.45
19	60	66	3. 00	1.34	0.45
20	60	66	5. 00	2.09	0.42
21	315	346	7. 00	0.78	0.11
22	223	245	7. 00	1.12	0.16
23	731	802	7. 00	0.50	0.071
24	649	712	7. 00	0.48	0.069
25	605	664	9. 10	0.68	0.074
26	474	520	10. 12	0.85	0.083
27	23	25	7. 00	4.03	0.58
28	61	67	7. 00	2.92	0.42
29	53	58	7. 00	2.41	0.34
30	55	60	6. 30	2.14	0.33

各行の意味は 第一表に於けると同様である。水素壓の補正值は 實驗溫度 31°C に於ける値を示す。

實驗 1 は反應器にニッケル線を入れずに NH₃ 及び H₂ のみを入れ 普通に燃焼 分析した結果を示す。其の D の値 0.07% は第一列實驗の誤差 0.2% よりも小さいが 尙 D 測定の誤差を超え、NH₃ 無しに行つた第一列の考試實驗 1 及び 2 のよりも大きい。重水素殘溜は この場合問題にならないから、この誤差は水素を引出すときに NH₃ が隨いて來ることに 殘せられなければならない。之を抑へるために 爾後

水素を燃焼する場合 反應器から 燃焼器への徑路に在るトラップ (T₂) の外 (T₁) 及び U 字管 (U₁) をすべて液態空氣に漬けることにした。

夫以後の $P^{H_2} = 60$ mm Hg に於ける交換反應速度に注目すれば實驗 18 に到る迄 次第に減少して來て 遂に安定してゐる。依つて夫以後のが 再現的なるものとし 實驗 19 から 28 まで 反應時間を長くして 交換反應速度を正確に捕へ得る様にして 行つた。其結果を 第三圖に示す。圖上の各點に付記した數字は 實驗番號を示す。之を圖上に追跡すれば 交換反應速度は殆んど完全に再現的であつて 豫備實驗に於けると同様に P^{H_2} の増加と共に明かに減少する。



第三圖 第二列實驗
交換反應速度と水素壓の關係 溫度 31°C

結果を 第三圖に示す。圖上の各點に付記した數字は 實驗番號を示す。之を圖上に追跡すれば 交換反應速度は殆んど完全に再現的であつて 豫備實驗に於けると同様に P^{H_2} の増加と共に明かに減少する。

§6. 素反應速度の統計力學的表式

交換反應速度を理論的に取扱ふ爲に、先づ本節に正逆素反應速度 \bar{v} 及び \bar{v}' の統計力學的表式を次の如く再録する。

$$\bar{v} = \frac{kT}{h} G \frac{q_{\sigma}^{\delta*} \theta_{\sigma}^{*(0)}}{p^{\delta^1}} \quad \bar{v}' = \frac{kT}{h} G \frac{q_{\sigma}^{\delta*} \theta_{\sigma}^{*(0)}}{p^{\delta^2}} \quad (1. \bar{v}), (1. \bar{v}')$$

こゝに k は Boltzmann 恒數、 h は Planck 恒數、 T は絕對溫度、 G は素反應が起る場所 σ^* の數を示す。表式中の他量を説明するために 先づ次の諸量⁽¹⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾の定義を述べる。

$$q_{\sigma}^{\delta} = \Delta C_{\sigma(\delta)}^{\delta} / \Delta C_{\sigma(\delta)}, \quad v^{\delta} = \Delta C_0^{\delta} / \Delta C_0 \quad (2), (3)$$

$$\theta_{\sigma(\delta)} = \Delta C_{\sigma(\delta)}^{\delta} / \Delta C_0^{\delta}, \quad \theta_{\sigma(\delta)} = \Delta C_{\sigma(\delta)} / \Delta C_0 \quad (4), (5)$$

こゝに $\Delta C_{\sigma(\delta)}^{\delta}$ は 或原子團 δ が 特定量子狀態 又は場所 σ を 確實に占領して居る狀態に在る 反應系 $C_{\sigma(\delta)}^{\delta}$ の 狀態和を、 $\Delta C_{\sigma(\delta)}$ は $C_{\sigma(\delta)}$ から δ を系外に取去り、且つ σ を 空位のまゝに

得らるゝ系 $C_{\sigma(\delta)}$ の状態和を, $\Omega C_{\sigma}^{\delta}$ 及び ΩC_0 は $C_{\sigma(\delta)}^{\delta}$ 及び $C_{\sigma(\delta)}$ から σ に関する制限を取去つて夫々得らるゝ系 C_{σ}^{δ} 及び C_0 の状態和を表はす.

$-RT \log q_{\sigma}^{\delta}$ は δ を其標準状態より空いて居る σ に持來すに要する可逆仕事*) を δ の 1 gm. mol に割付けた量 ε^{δ} を, $-RT \log p^{\delta}$ は 同じく標準状態に在る δ を C_0 に付加して C_{σ}^{δ} を作るに要する可逆仕事を 1 gm mol に割付けた値 即ち化學ポテンシヤル μ^{δ} を 夫々表はす^{(3),(4),(5)}. 即ち

$$\varepsilon^{\delta} = -RT \log q_{\sigma}^{\delta}, \quad \mu^{\delta} = -RT \log p^{\delta} \quad (6), (7)$$

$\Theta_{\sigma(\delta)}$ 又は $\theta_{\sigma(\delta)}$ は σ が δ に占領せられ 又は空いて居る確率を, $-RT \log \Theta_{\sigma(\delta)}$ 又は $-RT \log \theta_{\sigma(\delta)}$ は C_{σ}^{δ} 又は C_0 の σ を δ をして占領せしめ 又は空けるに要する可逆仕事を 1 gm mol に割付けた値を 夫々に與へる⁽⁴⁾⁽⁵⁾

(2), (3), (4) 及び (5) 式の定義より 直ちに次の關係を得る⁽⁴⁾⁽⁵⁾.

$$p^{\delta} = \frac{\Theta_{\sigma(\delta)}}{\Theta_{\sigma(\delta)}} q_{\sigma}^{\delta} \quad (8)$$

(8) 式は δ が氣體分子なるとき次の特殊型を採る⁽⁴⁾⁽⁵⁾.

$$p^{\delta} = Q_{\sigma}^{\delta} / N^{\delta} \quad (9)$$

こゝに N^{δ} は δ の濃度, Q_{σ}^{δ} は單位容積中に在る δ の状態和を示す.

(1) 式に於て $q_{\sigma}^{\delta*}$ は δ が臨界系 δ^* , σ が σ^* なる q_{σ}^{δ} の特例を, $\theta_{\sigma^*(\delta)}$ は $\sigma \equiv \sigma^*$ なる $\theta_{\sigma(\delta)}$ の特例を, $p^{\delta I}$ 又は $p^{\delta P}$ は δ が原系 δ^I 又は生成系 δ^P なる p^{δ} の特例を 夫々示す.

§7. $H_2 \rightarrow 2H(a)$ の速度表式

前節に再録した素反應速度の表式を次の諸假定の下に 水素分子 H_2 が解離吸着によつて 吸着水素原子 $H(a)$ になる素反應, $H_2 \rightarrow 2H(a)$, に特殊化する.

- (i) 觸媒面は 網平面の小片によつて覆はれ, σ^* は網平面上的隣接金屬原子對であつて 各小片は σ^* に比して充分大きくて 幾何學的に同等な σ^* は 物理的にも同等とし得る.
- (ii) 觸媒面を占據する δ は 實際的に $H(a)$ のみである.
- (iii) 各々の $H(a)$ は 各一個の 表面ニッケル原子の與へる吸着場所 σ を占據する.
- (iv) 各 $H(a)$ は 統計的に獨立に 一つの σ から他の σ へ 動きまはる.
- (v) σ は σ^* と同様に 一つの網平面に於ては すべて物理的に同等である.
- (vi) $H(a)$ 同志 及び $H(a)$ と臨界系 H_2^* との間には 交換反撥が働く.
- (vii) 臨界系 H_2^* 及び $H(a)$ の q_{σ}^{δ} , p^{δ} , $\Theta_{\sigma(\delta)}$ 及び $\theta_{\sigma(\delta)}$ は 網平面の各種につき 吸着率 $\theta (= H(a) \text{ の數/表面ニッケル原子の數})$ と溫度 T のみによつて定り, H_2 及び NH_3 の氣相中に於ける濃度 N^{H_2} 及び N^{NH_3} に無關係である**)

*) 全系を 統計力學的平衡に保ちつゝ 所要の操作を行ふに要する仕事.

***) この前提は 電氣的中性の原子間に働く力が 原子の寸法程度の距離にしか及ばないこと 及び N^{H_2} 及び N^{NH_3} が充分小さい事に基く.

先づ (6) 式は H_2^* 及び $H(a)$ につき 夫々次の如く書かれる。

$$-RT \log q_{\sigma^*}^{H_2^*} = -RT \log q_{\sigma^*}^{H_2^*} = \varepsilon^{H_2^*}, \quad -RT \log q_{\sigma}^{H(a)} = \varepsilon^{H(a)} (10 \cdot H_2^*), \quad (10 \cdot H(a))$$

(9) 式は $\delta^I \equiv H_2$ につき 次の如く書かれる。

$$p^{\delta^I} \equiv p^{H_2} = Q_0^{H_2} / N^{H_2} \quad (11. I)$$

或は (7) 式により

$$\mu^{\delta^I} \equiv \mu^{H_2} = -RT \log p^{H_2} = RT \log N^{H_2} / Q_0^{H_2} \quad (12. I)$$

ここに $Q_0^{H_2}$ は次の如く表はされる。

$$Q_0^{H_2} = Q_{00}^{H_2} e^{-\frac{\varepsilon^{H_2}}{kT}}, \quad Q_{00}^{H_2} = \frac{(2\pi m kT)^{3/2}}{h^3} \frac{4\pi^2 I kT}{h^2}, \quad \varepsilon^{H_2} = \varepsilon_0^{H_2} + h\nu^{H_2}/2$$

(12. Q₀), (12. Q₀₀), (12. ε)

m は H_2 分子の質量, I は慣性能率, $\varepsilon_0^{H_2}$ は最低ポテンシャルエネルギー, ν^{H_2} は振動数である。

次に 統計的に互に独立に行動する二個以上の部分より成る系の p^{δ} が各部分のもの、相乗積になる事⁽¹⁾⁽⁴⁾⁽⁶⁾に注意すれば, (8) 式は $\delta^{\sigma} \equiv 2H(a)$ につき 次の如く書かれる。

$$p^{\delta^{\sigma}} = \{p^{H(a)}\}^2 = \left\{ \frac{\theta_{\sigma(a)}}{\theta_{\sigma(H)}} \frac{q_{\sigma}^{H(a)}}{q_{\sigma}^{H_2}} \right\}^2 \quad (11. F)$$

(ii) 及び (v) により

$$\theta_{\sigma(a)} + \theta_{\sigma(H)} = 1, \quad \theta = \theta_{\sigma(H)}$$

従つて

$$\theta_{\sigma(a)} = 1 - \theta$$

なる事に注意すれば (11.F) 式は (7) 及び (10.H(a)) 式により 次の如く書直される。

$$\frac{1}{2} \mu^{\delta^{\sigma}} \equiv \mu^{H(a)} = -RT \log p^{H(a)} = \varepsilon^{H(a)} + RT \log \frac{\theta}{1-\theta} \quad (12. F)$$

以上得られた (10), (11) 及び (12) 式^(*) により 正逆素反應速度の表式 (1) は 次の如く書かれる。

$$\vec{v} = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\varepsilon^{H_2^*}}{kT}} \theta_{\sigma^*(a)} / p^{H_2}, \quad \bar{v} = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\varepsilon^{H_2^*}}{kT}} \theta_{\sigma^*(a)} / (p^{H(a)})^2 \quad (13. \vec{v}), (13. \bar{v})$$

(12. F) 式は各網平面に, (13) 式は各網平面の各種 σ^* に 夫々特有である。然るに (12) 及び (13) 式を用ひて θ , \vec{v} 及び \bar{v} を計算した結果によれば, 吸着は (110) 網平面に最も強く起り, \vec{v} 及び \bar{v} は 同面の 距離 3.52 \AA なる 隣接ニッケル原子對の σ^* に於けるものが最も大きい。而も最近の山口所員の研究によれば 表面に在る網平面の大部分は (110) である。この事により 吸着は専ら (110) 面に, 素反應は専ら (110) 面の原子間距離 3.52 \AA なる σ^* に起るものとして 推論する。

*) (1. \vec{v}) と (1. \bar{v}) 式又は (11. I) と (11. F) 式を夫々總括して 單に (1) 又は (11) 式と記す。以下之に倣ふ。

§8. 交換反應速度の壓變化の理論

交換反應速度 \dot{D} が 水素壓 P^{H_2} の増加と共に減少すると云ふ第一、二列の實驗事實を、水素分子の吸着解離 $H_2 \rightarrow 2H(a)$ が律速的なるものと豫想して説明する。

交換反應に於ては全體として水素の生成消費はないから律速素反應 $H_2 \rightarrow 2H(a)$ の正逆速度は等しい。即ち

$$\dot{v} = \dot{v} \quad (14)$$

(14) 式は (13) 及び (12) 式により 次の諸型に書かれる。

$$p^{H_2} = (p^{H(a)})^2 \quad (15. p)$$

$$\mu^{H_2} = 2\mu^{H(a)} \quad (15. \mu)$$

$$RT \log \frac{N^{H_2}}{Q_0^{H_2}} = 2\varepsilon^{H(a)} + 2RT \log \frac{\theta}{1-\theta} \quad (15. \theta)$$

(15. θ) 式右邊に於て $\varepsilon^{H(a)}$ は $H(a)$ 間の反撥ポテンシヤルにより θ と共に増さなければならぬ。従つて同邊は θ と共に單調に増大する。一方左邊は N^{H_2} と共に單調に増大するから θ と $H(a)$ による反撥ポテンシヤルは N^{H_2} と共に増大しなければならぬ。

次に第一、二列の實驗に於ては NH_3 の重水素原率が殆ど 100% である。而も $H_2 \rightarrow 2H(a)$ を律速的としたから $H(a)$ のも同様でなければならぬ。然るに (13) 式の \dot{v} 又は \dot{v} は單位時間にこの素反應によつて \dot{v} 生成又は消失する水素分子の數を表はすから、單位時間に H_2 に入り来る重水素原子の數は \dot{v} の二倍である。一方 H_2 の含む全水素原子數は所在水素分子の總數 N^{H_2} の二倍であるから重水素原率 D の時間的増加の割合 \dot{D} は次の如く表はされる。

$$\dot{D} = \dot{v} / N^{H_2} \quad (16)$$

或は (14), (16), (13. \dot{v}) 及び (11. I) 式により

$$\dot{D} = \frac{kT}{Vh} e^{-\frac{\varepsilon^{H_2^*}}{kT}} \theta_{\sigma^*(a)} / Q_0^{H_2} \quad (18)$$

$$\text{こゝに } V = \frac{N^{H_2}}{N}$$

は反應器の容積を示す*)。

前述の如く $H(a)$ による反撥ポテンシヤル及び θ は N^{H_2} と共に増大するから $\varepsilon^{H_2^*}$ は N^{H_2} の大と共に増大し $\theta_{\sigma^*(a)}$ は反對になる。従つて (17) 式により \dot{D} は實測せられた如く N^{H_2} の増大と共に減少しなければならぬ。

§9. 水素電極反應と $H(a)$ 間の反撥

水素電極反應に関する Tafel-Bowden-Rideal の實驗的關係も、交換反應の場合と同様に水素分子の解離吸着を律速段階とし、 $H(a)$ 間の反撥を考慮することによつて次の如く説明せられる。

*) この事は反應器の各部分の溫度が均一なるとき成立つ。然らざる場合には V は反應器中の H_2 が均一に N^{H_2} なる濃度を持つとき之が占むべき容積を示す。

Tafel⁷⁾ は $-\eta > 0.5$ volt なる過電壓域に於て 水素發生に伴ふ陰極電流 i を 過電壓 η と共に測定し 各種電極金屬に就て

$$\alpha = -\frac{RT}{F} \left(\frac{\partial \log i}{\partial \eta} \right)_T \quad (18)$$

が 0.4 と 0.6 との間に在る恒定値となる事を見出し, Bowden 及び Rideal⁸⁾⁽⁹⁾ は $-\eta > 0.1$ volt なる過電壓域に於けるニッケルの水素電極反應を精査し α に次の値を見出した.

$$\alpha = 0.52^{(9)} \quad (19)$$

ここに F は Faraday を表はす.

H_2 の解離吸着が 律速的ならば i は一般に 次の如く表はされる.

$$i = \frac{2F}{N_A} (\bar{v} - \bar{v}^{-1}) \quad (20)$$

一方 (13) 及び (12) 式より 次の關係を得る

$$RT \log \frac{\bar{v}}{\bar{v}^{-1}} = 2\mu^{H(a)} - \mu^{H_2} \quad (21)$$

又解離吸着が 律速的ならば $H(a)$ は水素イオン 及び金屬電子より成る系と 平衡に在る. 従つて

$$\mu^{H(a)} = \mu^{H^+} + \mu^e \quad (22)$$

ここに μ^e は $\mu_0^e = (\mu^e)_{\eta=0}$ と η とによつて 次の如く表はされる.

$$\mu^e = -F\eta + \mu_0^e \quad (23)$$

$$\text{従つて} \quad \mu^{H(a)} = \mu^{H^+} + \mu_0^e - F\eta \quad (24)$$

(21) 及び (24) 式より

$$RT \log \frac{\bar{v}}{\bar{v}^{-1}} = 2\mu^{H^+} + 2\mu_0^e - \mu^{H_2} - 2F\eta$$

然るに水素電極反應が平衡にあるとき即ち可逆水素電極に於ては 定義により $\eta=0$ である.

$$\text{従つて} \quad 2\mu^{H^+} + 2\mu_0^e - \mu^{H_2} = 0$$

$$\text{或は} \quad RT \log \frac{\bar{v}}{\bar{v}^{-1}} = -2F\eta \quad (25)$$

(25) 式により Bowden 及び Rideal⁸⁾ の過電壓域に於ける \bar{v}/\bar{v}^{-1} を計算すれば 10^3 以上になる. 依つて (20) 式の \bar{v}^{-1} を \bar{v} に對し無視して i を 次の如く表はし得る

$$i = \frac{2F}{N_A} \bar{v} \quad (26)$$

* 過電壓零なる可逆電極より η なる電極に 金屬電子 1 gm mol を 移すに要する仕事は 化學ポテンシャルの定義により $\mu^e - \mu_0^e$ である. 一方 單位の正電氣を 同様に移すに要する仕事は 電位の定義により $F\eta$ であるから 金屬電子 1 mg mol につきては $-F\eta$ となる. 従つて (23) 式が得られる.

(18), (24) 及び (26) 式より α は次の如く表はされる.

$$\alpha = RT \left(\frac{\partial \log \bar{v}}{\partial \mu^{H(a)}} \right)_T \quad (27)$$

或は §7. vii 及び (13), (10) 式より 一定温度に於ては \bar{v} 及び $\mu^{H(a)}$ は θ のみの函数であることに注意すれば上式は 次の如く書かれる.

$$\alpha = RT \left(\frac{\partial \log \bar{v}}{\partial \theta} \right)_T \bigg/ \left(\frac{\partial \mu^{H(a)}}{\partial \theta} \right)_T \quad (29)$$

各微分係数は (13. \bar{v}) 及び (12. F) 式より 次の如く表はされる.

$$\left(\frac{\partial \log \bar{v}}{\partial \theta} \right)_T = - \left(\frac{\partial \varepsilon^{H_2^*}}{\partial \theta} \right)_T \bigg/ RT + \left(\frac{\partial \log \Theta_{\sigma^*(a)}}{\partial \theta} \right)_T + 2 \left(\frac{\partial \mu^{H(a)}}{\partial \theta} \right)_T \quad (29. \bar{v})$$

$$\left(\frac{\partial \mu^{H(a)}}{\partial \theta} \right)_T = \left(\frac{\partial \varepsilon^{H(a)}}{\partial \theta} \right)_T + \frac{RT}{\theta(1-\theta)} \quad (29. \mu)$$

従つて

$$\alpha = 2 - \frac{\left(\frac{\partial \varepsilon^{H_2^*}}{\partial \theta} \right)_T - RT \left(\frac{\partial \log \Theta_{\sigma^*(a)}}{\partial \theta} \right)_T}{\left(\frac{\partial \varepsilon^{H(a)}}{\partial \theta} \right)_T + RT/\theta(1-\theta)} \quad (30)$$

$\varepsilon^{H_2^*}$ 又は $\varepsilon^{H(a)}$ が夫々の $\theta = 0$ に於ける値 $\varepsilon_0^{H_2^*}$ 又は $\varepsilon_0^{H(a)}$ に 反撥ポテンシャルの統計力學的平均値を 夫々加へて表はさるゝものとし, 其上其平均値が θ に比例するものとして $\left(\frac{\partial \varepsilon^{H_2^*}}{\partial \theta} \right)_T$ 及び $\left(\frac{\partial \varepsilon^{H(a)}}{\partial \theta} \right)_T$ を略算すれば⁽⁵⁾ 夫々 6.70 及び 5.65 Kcal となる. 之等の値は 云ふまでもなく $\theta = 1$ に於ける反撥ポテンシャルの値である.

然し $\left(\frac{\partial \varepsilon^{H_2^*}}{\partial \theta} \right)_T$ 及び $\left(\frac{\partial \varepsilon^{H(a)}}{\partial \theta} \right)_T$ の値は この略算値と可成違ふとしなければならない. 反撥ポテンシャルは 近距離に於て大きく 距離増大と共に 急激に減少するから, θ の小さい間は $H(a)$ は 他の $H(a)$ 又は H_2^* に近づくのを避け 成る可く互に反撥を 及ぼし合はない位置に居るから $\varepsilon^{H_2^*}$ 及び $\varepsilon^{H(a)}$ は θ に殆ど無関係であるが θ が増して来て $H(a)$ が 他の $H(a)$ 又は H_2^* に 止むを得ず接近する様になれば 反撥ポテンシャルは急激に増大し θ の比較的狭い變域で $\theta = 1$ に於ける値に 近付かねばならない. 従つて $\varepsilon^{H_2^*}$ 及び $\varepsilon^{H(a)}$ は θ と直線的に變化せず, θ の其變域に於ては $\left(\frac{\partial \varepsilon^{H_2^*}}{\partial \theta} \right)_T$ 及び $\left(\frac{\partial \varepsilon^{H(a)}}{\partial \theta} \right)_T$ は直線的とせるとき 得らるゝ上記の値より 相當に大きくならなければならない.

次に $\Theta_{\sigma^*(a)}$ を 近似的に一つのニッケル原子が空いて居る確率 $1-\theta$ の二乗に等しいとすれば $-\left(\frac{\partial \log \Theta_{\sigma^*(a)}}{\partial \theta} \right)_T$ は $\frac{2}{1-\theta}$ となる. この近似は 隣合つたニッケル原子が空く確率が 互に無関係なるとき 正確になるが, 反撥ポテンシャルが在る限り 一つが空けば其隣りは 他よりも塞がり易くなるから 一般に正確ではない. 然しこの事を 考慮に入れて推論しても $-\left(\frac{\partial \log \Theta_{\sigma^*(a)}}{\partial \theta} \right)_T$ の値は $\frac{2}{1-\theta}$ とあまり變らない事 及び $\theta = 0$. 又は $\theta = 1$ なるとき 正確に等しくなることが示

される。従つて α は (30) 式により $\theta = 0$ 又は 1 なるとき $\alpha \approx 2$ 又は 0 となる事になる。

θ が 0 にも 1 にも近くなければ、 $\frac{2RT}{1-\theta}$ 及び $\frac{RT}{\theta(1-\theta)}$ は 常溫付近に於て 數 Kcal 程度である。従つて近似的に之等を省略して (30) 式を 次の形に書き得る。

$$\alpha = 2 - \frac{\partial \varepsilon_{H_2}^*}{\partial \theta} \bigg/ \frac{\partial \varepsilon^{H(a)}}{\partial \theta} \quad (31)$$

而も (12.I) 式によれば $\mu^{H(a)}$ の可成大きい變域に互り θ の變化は小さいから $\mu^{H(a)}$ の範圍の違ふ交換反應及び水素電極反應の何れにも (31) 式が適合し得る。

(31) 式により α が水素電極反應に就て認められた如く眞分數なる事は 次の如く説明せられる。 H_2^* 及び $H(a)$ に対する反撥ポテンシヤルは 距離と共に激減するから その大部分は 直ぐ傍の σ に在る $H(a)$ に由るものである。然るに H_2^* は 直ぐ傍に 6 つの坐席を、 $H(a)$ は 4 つの坐席を持つ。従つて夫等の坐席に在る $H(a)$ による反撥ポテンシヤルが θ と共に増加する割合 $\left(\frac{\partial \varepsilon^{H_2^*}}{\partial \theta}\right)_r$ 及び $\left(\frac{\partial \varepsilon^{H(a)}}{\partial \theta}\right)_r$ には $2\left(\frac{\partial \varepsilon^{H(a)}}{\partial \theta}\right)_r > \left(\frac{\partial \varepsilon^{H_2^*}}{\partial \theta}\right)_r > \left(\frac{\partial \varepsilon^{H(a)}}{\partial \theta}\right)_r$ なる關係が在る。従つて α は (31) 式により 眞分數にならなければならない。即ち理論は θ が 0 にも 1 にも近くないとき、 α が $\frac{1}{2}$ 付近の恒定値を保つことを説明すると共に θ が 0 又は 1 に近いとき α が 2 又は 0 となることを豫測する。

§ 10. 交換反應と水素電極反應との關係

§ 4 及び § 5 の實測交換反應速度 D と水素壓 P^{H_2} との關係は η^{H_2} が一定溫度に於て P^{H_2} に比例することに注意すれば、(16) 式により 次の如く表される。

$$\beta = \left(\frac{\partial \log \dot{D}}{\partial \log P^{H_2}}\right)_{T,e} = \left(\frac{\partial \log \bar{v}}{\partial \log P^{H_2}}\right)_{T,e} - 1 \quad (32)$$

添字 e は (14) 又は (15) 式の平衡關係の 成立つて居ることを示す。左邊の $\left(\frac{\partial \log \bar{v}}{\partial \log P^{H_2}}\right)_{T,e}$ は 更に次の如く展開せられる。

$$\left(\frac{\partial \log \bar{v}}{\partial \log P^{H_2}}\right)_{T,e} = \left(\frac{\partial \log \bar{v}}{\partial \mu^{H(a)}}\right)_{T,e} \left(\frac{\partial \mu^{H(a)}}{\partial \log P^{H_2}}\right)_{T,e} \quad (33)$$

前節に述べた如く \bar{v} 及び $\mu^{H(a)}$ は 共に T 及び θ のみの函數である。従つて $\left(\frac{\partial \log \bar{v}}{\partial \mu^{H(a)}}\right)_{T,e}$ は 平衡關係の有無に係はらず θ のみによつて定るから、之は (27) 式により α/RT に等置される。又恒溫に於ては $P^{H_2} \propto N_{H_2}^{\square}$ であるから、 $\left(\frac{\partial \log \mu^{H(a)}}{\partial \log P^{H_2}}\right)_{T,e}$ は (15. μ) 及び (12.I) 式により $\frac{RT}{2}$ になる。

従つて

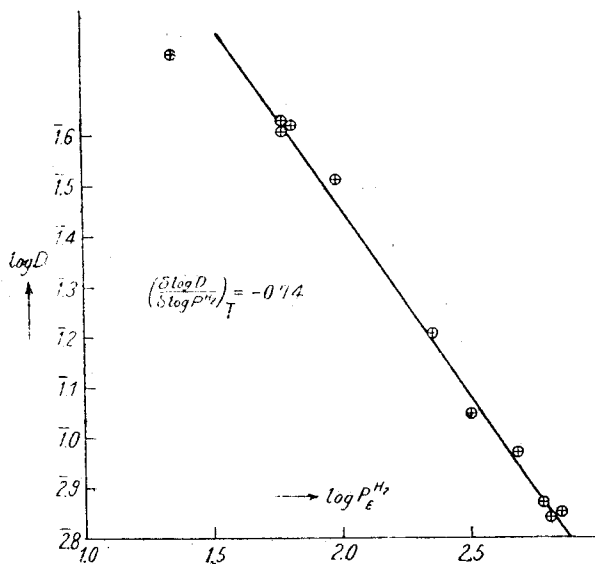
$$\left(\frac{\partial \log \bar{v}}{\partial \log P^{H_2}}\right)_{T,e} = \frac{\alpha}{2} \quad (34)$$

(34) 及び (32) 式により

$$\beta = \left(\frac{\partial \log \dot{D}}{\partial \log P^{H_2}} \right)_{T,c} = \frac{\alpha}{2} - 1 \quad (35)$$

α に (19) 式の Tafel 恒数の値を入れれば β は -0.74 となる。

この結論を §5 の実験結果について検証するために $\log \dot{D}$ を縦軸に、 $\log P^{H_2}$ を横軸に夫々取つて第四圖を作つた。圖の示す如くこの関係は直線的であつて其傾き β は次の如くなる。



第 四 圖

$$\beta = \left(\frac{\partial \log D}{\partial \log P^{H_2}} \right)_{T,c} = -0.74 \quad (37)$$

即ち實驗値は上記理論値と全く一致する。

この事實は 交換反應も水素電極反應も ϵ^{H^*} 及び $\epsilon^{H(a)}$ が θ と共に 急激に變化する状況の下に起る $H_2 \rightarrow 2H(a)$ なる素反應によつて律せられ、而も其律速素反應に於ては (1) 式の $q_{0,0}^*$ $\theta_{0,0}$ が水 又は NH_3 の在否によつて殆ど變らないと云ふ前提から 正確に導かれる。

之等前提の中 水素電極反應に關するものは 既に證明せられて居る (1), (5), (10)~(15)。從つてこの事實は 交換反應に關する §8 の豫想機構を 強く支持するものである。

然し若し然らば D は NH_3 の壓 P^{NH_3} に無關係でなければならぬ。この結論を検證するために 次節の實驗を行つた。

§11. 交換反應速度と重アムモニア分壓との關係

重アムモニアの壓 P^{NH_3} を變へて 交換反應速度 \dot{D} を測定する一列の實驗は 反應器の球部を小恒温槽で圍み、之にポンプで 大恒温槽の水を循環せしめ、小恒温槽の底から ゴム栓を通じて 下方に出てる反應器の突起を 各温度の冷媒に漬けて行つた。冷媒には 種々の純物質の液體と固體との混合物を用ひ その融點に於ける NH_3 の蒸氣壓を 球部に在る觸媒周圍の NH_3 の分壓

とした。實驗結果を第三表に示す。

第 三 表

第三列實驗 (交換反應速度と NH_3 の壓との關係)

反 應 器 : — 350 cc
 觸 媒 : — 第二列實驗のを其儘用ふ。
 反 應 温 度 : — 32°C
 NH_3 の 壓 : — 645 mm Hg (15.5°C)
 H_2 の 壓 : — 71 mm Hg (室温, 見掛け)

實驗 番號	凝 結 NH_3 の 温 度, 蒸 氣 壓		H_2 の 壓		反 應 時 間 t 時	H_2 の 重水素原率 100 D %	交換反應速度 $100 \bar{D} =$ $100 D / t \% \text{時}^{-1}$
	冷 媒	温 度 $t^\circ\text{C}$	蒸 氣 壓 mm Hg	P^{H_2} mm Hg			
1	ナ シ	32	682	74	4時 45分	2.00	0.42
2	クロロベンゼン	-45	350	73	4. 30	2.08	0.41
3	醋酸エチル	-83	21	72	3. 00	1.24	0.41
4	ナ シ	32	682	74	3. 00	1.34	0.45
5	クロロベンゼン	-45	350	73	3. 00	1.25	0.42
6	クロロホルム	-63	117	73	3. 00	1.27	0.42
7	ナ シ	32	682	74	3. 00	1.39	0.46
8	キシロール	-61	140	73	3. 00	1.27	0.42
9	醋酸エチル	-84	21	71	3. 00	1.26	0.42
10	クロロベンゼン	-45	350	73	3. 24	1.46	0.43
11	ナ シ	32	682	74	3. 39	1.60	0.44

第三表第二行は冷媒として用いた純物質を, 第三行は各々の融點^{*})を, 第四行は各融點に於ける蒸氣壓^{**)}を夫々示す。第五行は反應器の下部突起が冷媒中に在つて球部より低い温度になつて居ることを考慮して, 表に掲げた「 H_2 の壓」(室温, 見掛け) $P_a^{\text{H}_2}$ より 次の如く算出せられた球部に於ける H_2 の壓 P^{H_2} を示す。

最初に反應器に水素を導入するとき室温 T_1 (絶対温度) 及び液態空氣温度 T_1' に夫々保たれる、反應器の各部分の容積を V_1 及び V_1' , 反應に於て反應温度 T_2 及び冷媒温度 T_2' に夫々保たれる、各部分の容積を夫々 V_2 及び V_2' とすれば 氣體のモル數は PV/T に比例するから次の關係が在る。

$$P_a^{\text{H}_2} \left(\frac{V_1}{T_1} + \frac{V_1'}{T_1'} \right) = P^{\text{H}_2} \left(\frac{V_2}{T_2} + \frac{V_2'}{T_2'} \right)$$

$$\text{従つて} \quad P^{\text{H}_2} = P_a^{\text{H}_2} \left(\frac{V_1}{T_1} + \frac{V_1'}{T_1'} \right) / \left(\frac{V_2}{T_2} + \frac{V_2'}{T_2'} \right) \quad (37)$$

*) Landolt "Tabellen" Hw. I, 366 頁。

**) -83°C 以外の温度に對する蒸氣壓は液態 ND_3 の蒸氣壓 P^{ND_3} の測定値 [Landolt Erg. III c. 2444 頁] より内挿した。 -83°C のは固態 ND_3 の蒸氣壓なるものとし、之を求むるために先づ液態 ND_3 の蒸氣壓 $P_i^{\text{ND}_3}$ と液態 NP_3 の $P_i^{\text{NP}_3}$ [Landolt Erg. II b, 1298 頁] とより $\log_{10} P_i^{\text{ND}_3} / P_i^{\text{NP}_3} = -\frac{29}{T} + 0.061$ なる關係を求めて $\log_{10} P_i^{\text{ND}_3} / P_i^{\text{NP}_3}$ を -83° に外挿し、この値が固態につきても同じものとして、之を固態 NP_3 の蒸氣壓 $P_s^{\text{NP}_3}$ の對數の同温度に於ける外挿値 $\log_{10} P_s^{\text{NP}_3} = 1.416$ に加へて算出した。

第五行の値は $P_a^{H_2} = 71 \text{ mm Hg}$, $V_1 + V_1' = V_2 + V_2' = 370 \text{ cc}$, $V_1' = 7 \text{ cc}$, $V_2' = 20 \text{ cc}$, $T_1 = 291^\circ$, $T_1' = 90^\circ$, $T_2 = 305^\circ$ とし T_2' に 第三行の攝氏温度に相當する絶對温度を入れて算出せられたものである。

第六、七及び八行は 第一、二表の各同一標題の行と同じである。第八行「交換反應速度」には 第五行「水素の壓」の不同に對する補正*を加へたが 表の有効數字は變つて來なかつた。

表の示す如く 交換反應速度は 再現的であり且つ P^{NH_3} に殆ど無關係であつて 前節の要求を充分満足して居る。

§ 12. 交換反應速度の温度變化

本節には N^{H_2} 一定に於ける交換反應速度の温度變化につきて 豫想機構より推論し 其結果を實驗と比較する。

\bar{v} は θ と T との函数であるから N^{H_2} 一定に於ける D の温度變化は (16) 式により 次の如く表はされる。

$$\left(\frac{\partial \log D}{\partial T}\right)_{N^{H_2}} = \left(\frac{\partial \log \bar{v}}{\partial T}\right)_\theta + \left(\frac{\partial \log \bar{v}}{\partial \theta}\right)_T \left(\frac{\partial \theta}{\partial T}\right)_{N^{H_2}} \quad (38)$$

(38) 式右邊を展開するために $\log \bar{v}$ を (1. \bar{v}), (13. \bar{v}) 及び (12. F) により 次の如く表はす

$$\log \bar{v} = \log \dot{D} N^{H_2} = \log \frac{kT}{h} G - \frac{\epsilon^{H_2^*} - 2\epsilon^{H(\alpha)}}{RT} + \log \theta_{\sigma^*(\theta)} + 2 \log \frac{\theta}{1-\theta} \quad (40)$$

反撥ポテンシヤル從つて $\epsilon^{H_2^*}$ 及び $\epsilon^{H(\alpha)}$ を θ のみの函数とすれば

$$\left(\frac{\partial \log \bar{v}}{\partial T}\right)_\theta = \frac{1}{T} + \frac{\epsilon^{H_2^*} - 2\epsilon^{H(\alpha)}}{RT^2} + \left(\frac{\partial \log \theta_{\sigma^*(\theta)}}{\partial T}\right)_\theta \quad (40)$$

次に (38) 式右邊第二項の $\left(\frac{\partial \theta}{\partial T}\right)_{N^{H_2}}$ を求めるために、(15. μ) 式の $\mu^{H(\alpha)}$ は θ と T のみの函数、 μ^{H_2} は (19) 及び (12) 式により N^{H_2} 一定に於て T のみの函数なることに注意して 兩邊を微分すれば 次の關係を得る

$$2 \left(\frac{\partial \mu^{H(\alpha)}}{\partial \theta}\right)_T d\theta + 2 \left(\frac{\partial \mu^{H(\alpha)}}{\partial T}\right)_\theta dT = \left(\frac{\partial \mu^{H_2}}{\partial T}\right)_{N^{H_2}} dT$$

$$\text{或は} \quad \left(\frac{\partial \theta}{\partial T}\right)_{N^{H_2}} = \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu^{H_2}}{\partial T}\right)_{N^{H_2}} - \left(\frac{\partial \mu^{H(\alpha)}}{\partial T}\right)_\theta \right\} \bigg/ \left(\frac{\partial \mu^{H(\alpha)}}{\partial \theta}\right)_T \quad (41)$$

式中の $\left(\frac{\partial \mu^{H_2}}{\partial T}\right)_{N^{H_2}}$ は更に次の如く表はされる。

$$\left(\frac{\partial \mu^{H_2}}{\partial T}\right)_{N^{H_2}} = \left(\frac{\partial \mu^{H_2}}{\partial T}\right)_{P^{H_2}} + \left(\frac{\partial \mu^{H_2}}{\partial P^{H_2}}\right)_T \left(\frac{\partial P^{H_2}}{\partial T}\right)_{N^{H_2}}$$

* (32) 及び (36) 式によれば次の關係がある。

$$\left(\frac{\partial \log \bar{v}}{\partial \log P^{H_2}}\right)_{T, \theta} = 0.26$$

本文の實驗狀況に於ては N^{H_2} は一定であるから (16) 式により D は \bar{v} に比例する。從つて

$$\Delta \log \dot{D} = 0.26 \Delta \log P^{H_2}$$

この關係により 第八行の交換反應速度を $P^{H_2} = 74 \text{ mm Hg}$ に於けるものに補正した。

$$\text{或は } P^{H_2} = kTN^{H_2} \quad (42)$$

及び (12. I) 式により次式を得る.

$$\left(\frac{\partial \mu^{H_2}}{\partial T}\right)_{N^{H_2}} = \left(\frac{\partial \mu^{H_2}}{\partial T}\right)_{P^{H_2}} + R \quad (43)$$

然るに H_2 及び $H(a)$ の偏分エントハルピー $\bar{X}_P^{H_2}$ 及び $\bar{X}_a^{H(a)}$ は次の如く表はされる⁽⁶⁾.

$$\bar{X}_P^{H_2} = \mu^{H_2} - T\left(\frac{\partial \mu^{H_2}}{\partial T}\right)_P, \quad \bar{X}_a^{H(a)} = \mu^{H(a)} - T\left(\frac{\partial \mu^{H(a)}}{\partial T}\right)_a \quad (44. H_2), (44. H(a))$$

こゝに付加記號 a は 吸着量 a が恒定なることを示す.

又一方吸着熱 $\Delta\varepsilon$ は 偏分エントハルピーと次の關係に在る⁽⁶⁾.

$$\Delta\varepsilon = \bar{X}_P^{H_2} - 2\bar{X}_a^{H(a)} \quad (45)$$

$\theta \propto a$ なることに注意すれば (41), (43), (44), (15. μ) 及び (45) 式により

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial T}\right)_{N^{H_2}} = \frac{-\Delta\varepsilon + RT}{2T\left(\frac{\partial \mu^{H(a)}}{\partial \theta}\right)_r} \quad (47)$$

(46) 及び (28) 式により (38) 式右邊第二項は 次の如く表はされる.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \log \bar{v}}{\partial \theta}\right)_r \left(\frac{\partial \theta}{\partial T}\right)_{N^{H_2}} &= \frac{-\Delta\varepsilon + RT}{2T} \left(\frac{\partial \log \bar{v}}{\partial \theta}\right)_r \bigg/ \left(\frac{\partial \mu^{H(a)}}{\partial \theta}\right)_r \\ &= \frac{-\Delta\varepsilon + RT}{2RT^2} \cdot RT \left(\frac{\partial \log \bar{v}}{\partial \mu^{H(a)}}\right)_r = \frac{\alpha}{RT^2} (-\Delta\varepsilon + RT) \quad (47) \end{aligned}$$

(38), (40) 及び (47) 式により 交換反應の「活性化熱」 E は 次の如く表はされる.

$$E = RT^2 \left(\frac{\partial \log D}{\partial T}\right)_{N^{H_2}} = \varepsilon^{H_2^*} - 2\varepsilon^{H(a)} - \frac{\alpha}{2} (-\Delta\varepsilon + RT) + RT + RT^2 \left(\frac{\partial \log \Theta_{\sigma^*(\theta)}}{\partial T}\right)_\theta \quad (48)$$

(48) 式により E が θ 及び T のみの函数なることに注意すれば, 其の N^{H_2} による變化は 次の如く表はされる.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \log N^{H_2}}\right)_r = \left(\frac{\partial E}{\partial \theta}\right)_r \left(\frac{\partial \theta}{\partial \log N^{H_2}}\right)_r \quad (49)$$

$$\text{こゝに } \left(\frac{\partial E}{\partial \theta}\right)_r = \left(\frac{\partial \varepsilon^{H_2^*}}{\partial \theta}\right)_r - 2\left(\frac{\partial \varepsilon^{H(a)}}{\partial \theta}\right)_r + RT^2 \frac{\partial^2 \log \Theta_{\sigma^*(\theta)}}{\partial \theta \partial T} - \frac{\alpha}{2} \left(\frac{\partial \Delta\varepsilon}{\partial \theta}\right)_r \quad (50)$$

$\Delta\varepsilon$ は, $\varepsilon^{H(a)}$ を θ のみの函数とすれば, (45), (12.F), (15. μ) 及び (44.H(a)) 式により次の如く表はされる.

$$\Delta\varepsilon = \bar{X}_P^{H_2} - 2\varepsilon^{H(a)}$$

$$\text{従つて } \left(\frac{\partial \Delta\varepsilon}{\partial \theta}\right)_r = -2\left(\frac{\partial \varepsilon^{H(a)}}{\partial \theta}\right)_r \quad (52)$$

(50) 及び (51) 式により

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \theta}\right)_r = \left(\frac{\partial \varepsilon^{H_2^*}}{\partial \theta}\right)_r + (\alpha - 2) \left(\frac{\partial \varepsilon^{H(a)}}{\partial \theta}\right)_r + RT^2 \frac{\partial^2 \log \Theta_{\sigma^*(\theta)}}{\partial \theta \partial T} \quad (52)$$

§9 により $\left(\frac{\partial \log \Theta_{\sigma^*(\theta)}}{\partial \theta}\right)_r$ は 相當正確に $2/1-\theta$ によつて表はされるから (52) 式右邊第三項

は殆ど消失する。更に α に (31) 式の近似値を入れれば第一、二項、従つて (49) 式により $\left(\frac{\partial E}{\partial \log N^{H_2}}\right)_T$ も消失する。従つて E は N^{H_2} 又は P^{H_2} を變へても殆ど變らない事になる。

一方 N^{H_2} 恒定に於ける E の溫度變化は (48) 式により 次の如く表はされる。

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{N^{H_2}} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{N^{H_2}, 0} + \left(\frac{\partial E}{\partial \theta}\right)_{N^{H_2}, T} \left(\frac{\partial \theta}{\partial T}\right)_{N^{H_2}} \quad (53)$$

E は θ と T のみの函數であるから上式の $\left(\frac{\partial E}{\partial \theta}\right)_{N^{H_2}, T}$ は (50) 式の $\left(\frac{\partial E}{\partial \theta}\right)_T$ と同一物である。然るに $\left(\frac{\partial E}{\partial \theta}\right)_T$ は上述の如く消失するから上式右邊第二項は消失する。更に $\varepsilon^{H_2^*}$ 及び $\varepsilon^{H_2(\alpha)}$ を θ のみの函數とし、 $\theta_{0^*}(\theta) = (1 - \theta)^2$ なる近似を用ひて第一項を算出すれば (53) 式は次の如くなる。

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{N^{H_2}} = \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right) R \quad (54)$$

(54) 式によれば E の溫度變化は甚だ小さく、 100°C の溫度上昇に對し 0.25 Kcal 程度に増加するに過ぎない。其値は $\log D$ の溫度變化より求められる、 E の誤差範囲内であるから $\log \dot{D}$ は $1/T$ の直線函數として得られる筈である。

是等の結論を實驗に問ふために N^{H_2} を一定に保ち溫度をいろいろに變へて先づ第四列の實驗を行つた。其結果を第四表に示す。

第 四 表

第四列實驗 (交換反應速度と溫度との關係)

反應器、觸媒：—第三列のを其まゝ用ふ。

NH_3 の 壓：—645 mm Hg (室溫)

H_2 の 壓：—71 mm Hg (室溫、見掛け)
75 mm Hg (室溫、補正)

實驗番號	反應溫度 $t^\circ\text{C}$	反應時間 t 時	H_2 の重水素原率 100 \dot{D} %	交換反應速度 100 \dot{D} %, 時 ⁻¹
1	57.8	1時02分	2.00	2.0
2	0.1	13.42	0.85	0.062
3	67	.25	1.51	3.1
4	42.6	1.59	1.51	0.755
5*	116.5	.19	6.10	19.2
6*	80	.11	0.57	3.1
7*	97	.7	0.47	4.05
8	24.9	4.52	1.14	0.235
9*	96	.20	2.79	8.4

0°C の實驗は反應器全體を碎水中に、室溫以上 67°C までの電氣調節器付水槽恒溫槽に夫々入れて行つた。

80°C 以上の(番號に*を付して示す)は手動調節による恒溫電氣爐に反應器を入れ、入れた瞬間から取出すまでの時間を反應時間として行つた。この「反應時間」の精度を検するため

ニッケル觸媒による水素と重アムモニアとの交換反應

反應器を電氣爐に入れた瞬間から電氣爐の溫度に達するまでの時間を測つた所、2, 3分を要する事を見出した。而も之等の「反應時間」は甚だ短いから之等の實驗結果は不正確である。

一方水槽恒温槽を用いた實驗に於ては反應溫度が低いから熱傳導が電氣爐に於けると同程度であつたとしても反應溫度に到達するのにそれ程長い時間を要せず、加ふるに媒質が水であるから熱傳導が遙かによく而も反應時間が長い。

依つて 67°C 以下の實驗結果のみを採ることとした。

この測定値より得らるゝ交換反應の活性化熱に對する水素濃度 N^{H_2} の効果を實驗するため V^{H_2} を約六倍にし且つ上述の困難に注意して第五列の測定を行つた。其結果を第五表に示す。

第 五 表

第五列實驗 (交換反應速度と溫度との關係)

反 應 器：—第四列のを其儘用ふ。

觸 媒：—第四列に使用後反應器破損し空氣に觸れたものを 300°C にて 20 時間還元して用ふ。

NH₃ の 壓：—630 mm Hg (室溫)

H₂ の 壓：—416 mm Hg (室溫, 見掛け), 437 mm Hg (室溫, 補正)

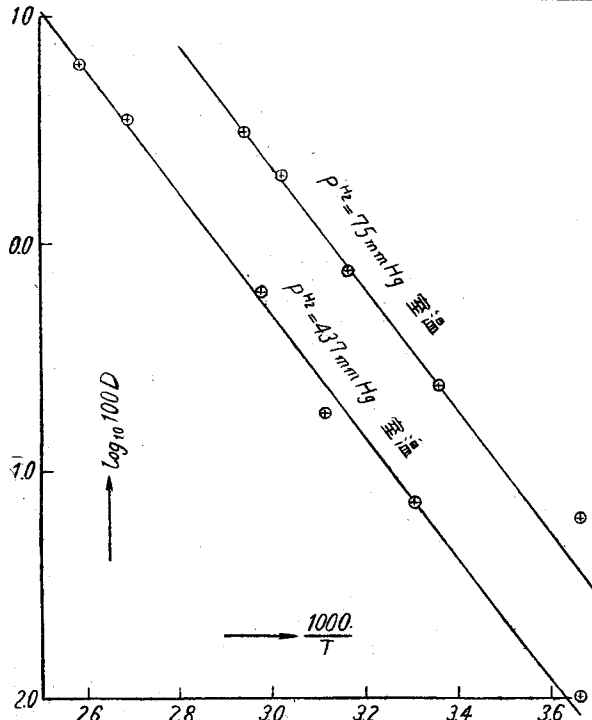
實 驗 番 號	反 應 溫 度 °C	反 應 時 間 t 時	H ₂ の重水素原率 100 D %	交 換 反 應 速 度 100D %, 時 ⁻¹
1	38	12時 10分	1.57	0.129
2	48	6. 56	1.25	0.180
3	0.1	33. 24	0.34	0.0102
4	99	. 36	2.04	3.4
5	114	. 22	2.25	6.1
6	62.8	1. 35	0.96	0.61
7	29	9. 00	0.65	0.073

比較的高溫に於て行はれた實驗 4 及び 5 に於ては、反應器の突起を液體空氣より取出して反應を開始する操作*)に於て、反應器の觸媒を容る球部のみを電氣爐に入れ突起を之から突出して液態空氣に觸れしめておき、その球部が反應溫度となるを待つて液態空氣を去り突起を温めて數秒間に NH₃ を蒸發せしめ、其時刻から反應時間を測つた突起が室溫に在ることによる觸媒周囲の P^{H₂} の差異を § 11 の方法によつて算出し、この差異に對する補正を同様に加へたが表所掲の有効數字は變つて來なかつた。

第四及び五列の各實驗を通じ或物の D は甚しく大きい。従つて交換反應速度の實測値が H₂ 又は NH₃ の觸媒表面に於ける重水素原率が氣相内部に實際的に等しい場合のを示す。

*) § 3 参照。

かは吟味を要する。概算の結果この濃度差は全く問題にならぬ事が示された*



第五圖 交換反應速度と温度との關係

*) 之等の實驗に於ては 觸媒が反應器の主要部(球部)一杯に擴つて居るから 觸媒面の各部分は 實際的に 夫々の近傍の氣體の交換反應を受持つて居ることが出来る。觸媒=ツケル線と同じ長さ $3.65 \times 10^4 \text{ cm}$ 及び反應器と等しい容積 350 cc とを有する圓筒の半径 R_2 は、ニツケル線の半径を $R_1 = 0.0038 \text{ cm}$ とすれば $\sqrt{\frac{350}{3.65 \times 10^4 \times \pi} + 0.38^2} \times 10^{-4} = 0.055 \text{ cm}$ である。H₂ と NH₃ とが 交換反應を起すために 移動しなければならない距離は 下部突起及び上方管部に在る小部分を除き この程度の大きさである。今 H₂ 及び NH₃ がこの圓筒の軸に垂直に、且つ定期的に擴散するものとすれば、H₂ 又は NH₃ に含まれて 單位時間にニツケル線を軸とし 半径 r 、長さ單位の圓筒の表面を横切つて 擴散し去り又はし來る重水素原子の數は 夫々 $2.2\pi r \lambda^{H_2} \frac{dD^{H_2}}{dr} N^{H_2}$ 又は $3.2\pi r \lambda^{NH_3} \frac{dD^{NH_3}}{dr} N^{NH_3}$ である。ここに D^{H_2} 及び D^{NH_3} は H₂ 及び NH₃ の重水素原率を、係數 2 又は 3 は 各分子に含まるる H 原子の數を 夫々表はす。定常状態に於ては 之等は互に等しく 且つニツケル線單位長當りの實測交換反應速度 $2\dot{D}N^{H_2}V/L$ に等しくなければならない。ここに L はニツケル線の全長さを表はす、即ち

$$2\pi r \lambda^{H_2} \frac{dD^{H_2}}{dr} N^{H_2} = 3\pi r \lambda^{NH_3} \frac{dD^{NH_3}}{dr} N^{NH_3} = \dot{D}N^{H_2}V/L$$

第三邊は r に無關係に恒定であるから 第一、三邊を積分して R_1 及び R_2 に於ける重水素原率 夫々 $D_{R_1}^{H_2}$ 及び $D_{R_2}^{H_2}$ につき 次式を得る。

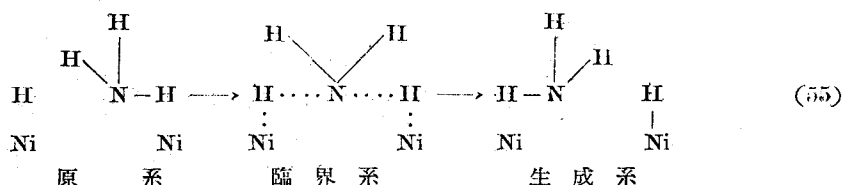
$$D_{R_2}^{H_2} - D_{R_1}^{H_2} = \frac{\dot{D}V}{2\pi \lambda^{H_2} L} \log \frac{R_2}{R_1}$$

\dot{D} に最高實測値を採つて $\dot{D} = \frac{20}{100 \times 3600}$ (第四列, 實驗 5), とし、更に $V = 350 \text{ cc}$, $L = 36500 \text{ cm}$, $R_1 = 0.0038 \text{ cm}$, $R_2 = 0.055 \text{ cm}$ と夫々して計算すれば、 λ^{H_2} は一氣壓付近の氣體に就て 1 cm sec^{-1} の程度であるから $D_{R_2}^{H_2} - D_{R_1}^{H_2}$ 及び $D_{R_2}^{NH_3} - D_{R_1}^{NH_3}$ は 10^{-7} 程度の大きさになる。従つて 100% 近くから 數%への重水素原率の差異は 觸媒面の反應其物によつて起り H₂ 及び NH₃ の 氣相中に於ける重水素原率の傾きは 實際的に全く問題にならない。

以上の如く確められた第四列並びに第五列實驗の $100 \bar{D}$ の對數を縦軸に、 $1000/T$ を横軸に取れば 第五圖を得る。第四列 ($P^{H_2} = 75 \text{ mm Hg}$, 室温) 及び第五列 ($P^{H_2} = 437 \text{ mm Hg}$, 室温) の實驗結果は、第四列の孤立せる零度のものを除き、平行な二直線に夫々乗り、 $E = R \times \left\{ \frac{\partial \log \bar{D}}{\partial (1/T)} \right\}_{N^{H_2}}$ が T 及び N^{H_2} に無關係に恒定なりとする理論の要求を満足して居る。各直線から定められた E の値は誤差範囲内で殆ど一致し 12 Kcal となる。

§ 3. 交換反應機構の考察

前諸節の實驗的證明により緒言の豫想機構を承認するならば次に問題となるのは H_2 の解離吸着なる律速段階によつて出来た $H(a)$ が NH_3 の H 原子と置換する素反應である。著者等はこの素反應を次の如く豫想する。



即ちピラミッド型の NH_3 分子が其一稜 NH の N を置換すべき $H(a)$ に向け、 H を一つ N の Ni 原子の上に置き、 $H(a)$, N , H が一直線上に在る原系が、量子力學的共振により N が圖形の對稱面上に在る臨界系を経て、原系の鏡像の構造を有する生成系に落付くとするものである。

この素反應の正逆速度 \bar{v} 及び \hat{v} は (13) 式と同様にして次の如く表はされる。

$$\bar{v} = \hat{v} = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\epsilon_{NH_3^*}}{RT}} \theta_{\sigma^*(0)} / p^{H_2} p^{NH_3} \quad (56)$$

ここに $\epsilon_{NH_3^*}$ は上記臨界系のエネルギーを、 $p^{H(a)} p^{NH_3}$ は $\delta' \equiv H(a) + NH_3$ の p^δ を表はす。交換反應の實驗狀況に於ては各素反應の正逆速度は夫々等しいから

$$p^{H_2} = (p^{H(a)})^2 \quad (57)$$

(56), (57) 及び (9) 式により次式を得る。

$$\bar{v} = \hat{v} = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\epsilon_{NH_3^*}}{RT}} \theta_{\sigma^*(0)} \sqrt{\frac{N^{H_2}}{Q_0^{H_2}}} \frac{N^{NH_3}}{Q_0^{NH_3}} \quad (58)$$

(58) 式によりこの素反應が律速段階なるとき得らるべき實驗事實を次の如く推論し得る。

§ 11 の結果によれば素反應 $H_2 \rightarrow 2H(a)$ の $e^{-\frac{\epsilon_{H_2^*}}{RT}} \theta_{\sigma^*(0)}$ は N^{NH_3} に無關係に恒定でなければならぬ。(55) 式の素反應の $e^{-\frac{\epsilon_{NH_3^*}}{RT}} \theta_{\sigma^*(0)}$ が特に N^{NH_3} に影響さるゝ理由はないから、 $\bar{v} = \hat{v}$ は (58) 式により、 N^{NH_3} に比例することが豫期される。但しこの場合には一回の素反應によつて H_2 に送られる重水素原子は一個のみであるから (16) 式の代りに次の關係がな

ければならぬ。

$$\dot{D} = \bar{v}/2 \mathfrak{N}^{\text{H}_2} \quad (59)$$

何れにしても \dot{D} は $\mathfrak{N}^{\text{H}_2}$ 一定に於て $\bar{v} = \bar{v}$ に比例するから 此に豫想する實驗狀況に於ては

(i) \dot{D} は N^{NH_3} 又は P^{NH_3} に比例する。

$\bar{v} = \bar{v}$ と N^{H_2} 又は P^{H_2} との関係は この様に簡單ではない。前諸節の結論を承認すれば H (a) と H_2^* , 従つて H_2^* よりも H 原子を多く含む NH_4^* との間の反撥ポテンシャルが相當大きく従つてこの素反應の $e^{-\frac{\epsilon_{\text{H}_2^*}}{RT}} \Theta_{\sigma^*(a)}$ が P^{H_2} と共に著しく變化することを認めなければならぬからである。(13 \bar{v}) 式の \bar{v} が $1/(p^{\text{H}(a)})^2$ なる因子を有するに對し (56) 式のが $1/p^{\text{H}(a)}$ を有する事に注意すれば (30) 式と同様にして 次式が導かれる。

$$\alpha = RT \left(\frac{\partial \log \bar{v}}{\partial \mu^{\text{H}(a)}} \right)_T = 1 - \frac{\left(\frac{\partial \epsilon_{\text{NH}_4^*}}{\partial \theta} \right)_T - RT \left(\frac{\partial \log \Theta_{\sigma^*(a)}}{\partial \theta} \right)_T}{\left(\frac{\partial \epsilon_{\text{H}(a)}}{\partial \theta} \right)_T + RT/\theta(1-\theta)} \quad (60)$$

(60) 式第三邊第二項の分母は (30) 式と同じである。分子の $\left(\frac{\partial \epsilon_{\text{NH}_4^*}}{\partial \theta} \right)_T$ は $\left(\frac{\partial \epsilon_{\text{H}_2^*}}{\partial \theta} \right)_T$ と同等以上でなければならない。 NH_4^* は H_2^* と同様に Ni に接近した H 原子を二つ有する外 N 及び之と結合した H 原子への反撥も 考慮せられなければならないからである。

$-RT \left(\frac{\partial \log \Theta_{\sigma^*(a)}}{\partial \theta} \right)_T$ も 何れの場合にも 正でなければならないが、少くとも二つの Ni を占據する NH_4^* のは H_2^* のと同等以上でなければならぬ。従つて (60) 式第三邊第二項の絶対値は (30) 式右邊のよりも 大きい。然るに第一項は (31) 式に於て 2 であるに對し 1 であり、 α は (30) 式の場合眞分數であるから この場合 α は負でなければならない。即ち $\bar{v} = \bar{v}$ は N^{H_2} 又は P^{H_2} の増加と共に減少する。従つて (59) 式より §10 (35) 式の β は次の様になる。

$$(ii) \quad \beta = \left(\frac{\partial \log \dot{D}}{\partial \log P^{\text{H}_2}} \right)_{T,E} = \frac{\alpha}{2} - 1 < -1$$

次に素反應 $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}(a)$ が律速的な場合には H(a) が 實際的に $D(a)$ のみになるから H_2 の一個分子が この律速段階を超えて反應し去ると引換に D_2 が H_2 中に放たれ、従つて H_2 中では $P_2 + D_2 = 2PD$ の平衡は成立ち得ない。之に反し (55) 式のが律速的なこの場合には H_2 は H(a) と交換平衡に在るから

(iii) H_2 中で $P_2 + D_2 = 2PD$ の平衡が成立つて居なければならない。

最後に若し H_2 にパラ水素を用いたとすれば 素反應 $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}(a)$ が律速的な場合には 同上の理由によりパラ オルト變換が殆ど起らないうちに、 H_2 中に D_2 分子が入り來る交換反應が著しく起るに反し (55) 式のが律速的になつて居るこの場合には

(iv) パラオルト變換反應は交換反應よりも遙かに速い。

之等の結論を實證するためには 先づ (55) 式の素反應を 律速段階たらしめなければならぬ。

そのためには (58) 式により P^{NH_3} を減少せしめればよい。素反應 $H_2 \rightarrow 2H(a)$ の速度は P^{NH_3} に無關係に恒定だからである。然し P^{NH_3} を §11 に於ける如く NH_3 の大部分を反應器内に凝結して減少せしむるとすれば、交換反應が定常的に起るためには 觸媒上の交換反應により D 原子を失つた NH_3 分子は、凝結 NH_3 の所まで擴散して行き、反對に凝結 NH_3 よりの NH_3 分子が D 原子を運んで 觸媒の方に擴散して行かなければならぬ。従つて NH_3 の擴散又は凝結 NH_3 の蒸發操作が律速的となる場合も在り得る。若し擴散が律速的になつたとすれば 凝結アムモニアの面の付近に在る NH_3 分子は殆ど 100%、觸媒面に在るのは殆ど 0% の重水素原率を持つ。擴散の定常状態に於ては この境界條件の下に 次の Laplace 方程式が D^{NH_3} の空間的分布を定める。

$$\nabla^2 (\lambda^{NH_3} D^{NH_3} N^{NH_3}) = 0$$

今反應器の或る部分の溫度が變化したとすれば 擴散恒數 λ^{NH_3} は $T^{\frac{3}{2}}$ に^{*}、 N^{NH_3} は T^{-1} に比例し 従つて $\lambda^{NH_3} N^{NH_3}$ は $T^{\frac{1}{2}}$ に比例して夫々變化する。若し D^{NH_3} の傾きが 其場所で變らなかつたとすれば 定常状態の條件が保たれない。各部分の單位面積を通じて D 原子の流るゝ速度は $-\lambda^{NH_3} N^{NH_3} \nabla D^{NH_3}$ であるから 定常状態が保たれるためには、 $\lambda^{NH_3} N^{NH_3}$ が大きくなれば D^{NH_3} の傾き ∇D^{NH_3} が小さく、 $\lambda^{NH_3} N^{NH_3}$ が小さくなれば 其反對にならなければならぬ。従つて定常状態に於ける擴散速度の變化は $T^{\frac{1}{2}}$ に比例するよりも更に小さくなければならぬ。従つて若し擴散操作が律速的ならば 交換反應速度は 殆ど觸媒部分の溫度の影響を受けない。又蒸發操作が律速的ならば 全く觸媒部分の溫度の影響はない。

然るに一方 (55) 式或は其他の素反應が 律速的になつて居れば、この素反應従つて之が律する 交換反應速度は $H_2 \rightarrow 2H(a)$ が律速的なとき位の溫度係數 或は活性化熱 E を持ち得る。

従つて或狀況について 擴散又は蒸發の如き運搬操作が律速的なるか否かを 實驗的に決定し得る。従つて運搬操作が律速的でない狀況を選び出して上記四結論を實驗に問ひ、(55) 式の素反應が律速的になつて居るか否かを 決定することが出来る。

概 括

常壓常溫ニッケル觸媒存在に於ける H_2 と NH_3 との交換反應の律速段階が 水素分子の解離吸着なる事を豫想し、この豫想から導かるゝ次記諸結論を 輕水素と 99.6% の重アムモニアとを用ひて實驗的に證明した。

- (1) 溫度 T 及び重アムモニアの分壓 P^{NH_3} 一定なるとき 水素の重水素原率 D 増加の時間的割合 D は水素壓 P^{H_2} と次の關係に在る。

*) 擴散恒數は 氣體の組成一定なる限り 平均速度と 平均自由行路との積に比例する。前者は $T^{\frac{3}{2}}$ に 後者は濃度に反比例し、濃度は恒壓に於ては T に反比例するから結局 T に比例する。従つて擴散恒數は、恒壓に於て $T^{\frac{3}{2}}$ に比例する。

$$\frac{\partial \log \dot{D}}{\partial \log P^{H_2}} = -0.74$$

(2) T, P^{H_2} 一定なるとき \dot{D} は P^{NH_3} に無関係に一定である。

(3) P^{H_2}, P^{NH_3} 一定なるとき $RT^2 \frac{\partial \log \dot{D}}{\partial T}$ は T に殆ど無関係に恒定であり 其恒定値は P^{H_2} に無関係である。

実験は容量約 350 cc の金屬活栓付反應器に 徑 0.075 mm のニッケル線約 300 m を入れ、こゝに輕水素及び重アムモニアを導入して 金屬活栓を閉ち、反應器を所定時間 所定溫度に保ちたる後 重アムモニアを 液態空氣で凍結して水素を引出し、之を燃焼分析して 其重水素原率を定むる方法によつて行つた。

かくて豫想機構を證明した後 其機構によつて生じた吸着水素原子 $H(a)$ が 重アムモニアの D 原子と $H(a) + ND_3 \rightarrow HND_2 + D(a)$ なる素反應によつて 置換さるべき事、この素反應が P^{NH_3} が小さくなるととき 律速的となるべき事 並びに 其場合に觀測せらるべき實驗事實を理論的に豫測した。

文 獻

- 1) Okamoto, Horiuti & Hirota; Sc. Pap. I.P.C.R. Tokio 29 (1936), 223.
- 2) Horiuti; Bull. Chem. Soc. Japan. Katayama Commemoration Vol. 13 (1938), 210.
- 3) Hirota & Horiuti; Sc. Pap. I.P.C.R. Tokio 34 (1938), 1174.
- 4) 堀内; 「化學反應論」岩波講座物理學 X.C. 2 (1940).
- 5) Horiuti; Journ. Research Inst. for Catalysis (北大觸媒研究所紀要) 1 (1948), 8.
- 6) 堀内壽郎; 「觸媒」2 (1947), 1.
- 7) Tafel; Z. Physik. Chem. 34 (1900), 200; 50 (1905), 649.
- 8) Bowden & Rideal; Proc. Roy. Soc. 120 (1928), 59, 80.
- 9) Bowden & Agar; Annual Report. Chem. Soc. London 35 (1939), 90.
- 10) Horiuti & Okamoto; Bull. Chem. Soc. Japan 13 (1938), 216.
- 11) Okamoto; Journ. Facult. Sc. Hokkaido Imperial Univ. iii 2 (1937), 115.
- 12) Horiuti; Sc. Pap. I.P.C.R. 37 (1940), 274.
- 13) 堀内; 「水素電極反應」河出書房「化學實驗學」印刷中.
- 14) 堀内; 日本學振第十三小委, 講演録 15 頁.
- 15) 岡本, 飯島; 理研彙報 16 (1937), 1426.