HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	海外研究抄録
Description	海外研究抄録
Citation	觸媒, 7, 132-139
Issue Date	1951-02
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22433
Type	departmental bulletin paper
File Information	7_P132-139.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

海外研究抄錄

1. 物理吸着膜の性質に及ぼす固體の影響

G. Jura & W. D. Harkins; Phys. Rev. 67 (1945) 61.

固体表面に對する氣体の物理吸着の問題を理論的に取扱ふ際，固体と吸着膜の相互作用は通常無視出來るものと考へられてゐる．著者等は種々の固体に對する有機蒸氣の物理吸着に就いて多くの研究を爲したが，その結果より次の事實を擧げて固体と吸着膜との相互作用が無視出來ないものである事を述べてゐる．即ち

(1) 100種の固体に對する窒素の有効斷面積（吸着に對する）を計算した結果 14.0，15.2 及び 16.2 Å² なる三極大値が存在する事が見出された．又若干の場合には吸着に有効なる面積と固体の組成或は結晶構造との間に尠くとも一つの關係がある事を見出した．

(2) プロピルアルコールは硫酸バリウム上では單分子膜を，二酸化チタン及び石英上では多分子膜を形成する．膜の厚さは固体の格子常數に關係する．

(3) 一固体上に於ける氣狀膜→中間膜轉移は分子の占有面積 1000 Å² で一次型であつても，結晶構造及び粒子の大さの等しい他の固体では 50 Å² で二次型といふ場合もある．(屢伊)

2. 觸媒の電子顯微鏡寫眞

J. Turkevich; J. Chem. Phys. 13 (1945) 235.

著者は 2% ピロキシリンの醋酸アミル溶液に觸媒を混入粉碎せるものを，水面上で約 200 Å の厚さにし 200 メツシユニツケル金網にすくひ上げ乾燥せる試料について電子顯微鏡寫眞を撮影し表面の形狀，粒子の大きさを觀察した．

得られた主なる結果は次の如くである．

(i) Adam 白金黑の粒子の大きさは 200～10000 Å で平滑な側面を有する．(ii) フイツシヤー合成用觸媒に就いては，珪酸ゲルが直徑1300 Å の穴を多數有しニツケル及びトリアの擔体として巨大な場所を提供してゐる事，又寫眞では一部の穴は完全に塡まつてゐるが大多數の穴はほんの少し塡まつてゐる丈である事が觀察された．(iii) 白金アスベストに就いては，先づアスベストが幅 300～600 Å の平滑な表面を有してゐる事，白金づけをしたアスベストは極めて微細な白金で平滑表面は覆はれ，且 1 μ 位の立方形白金結晶がその端でアスベストに附着してゐる樣子が明瞭に見られる．次に之を 600°C で半融した後觀察された寫眞ではアスベストは再び白金づけしない前と同樣の平滑表面を露出し白金は群蜂狀に固まつて全く角や端は丸味を帶びて仕舞つてゐる事が見られる．(屢伊)

3. 放射性炭素 C* を用ふる Fischer-Tropsch 合成の研究

J. T. Kummer, T. W. Dewitt and P. H. Emmett; J.A.C.S., 70 (1948) 3632

Fischer-Tropsch の石油合成に於て，金屬炭化物が反應の中間体となること，即ち一酸化炭素が先づ觸媒と反應して金屬炭化物を生じ，次いで水素により還元されメチレン基を經て更に高級炭化水素を生ずるものとする考へは，Fischer 以來多くの人によつて承認されて居る．この研究は放射性炭素 C* を用ふることにより，かかる機構の可否を檢討したものである．

即ち若し炭化物が中間体であれば，C*O であらかじめ觸媒面に炭化物層をつくつておき，ここへ通常の一酸化炭素及び水素を通ずると最初に生成する炭化水素中の C* 含量は炭化物中のそれと大略等しくなる筈であるし，又逆に通常の一酸化炭素 CO で炭化物層をつくつておき，ここへ C*O と水素を通じた場合，生成した炭化水素の放射能は反應ガスのそれに比べて遙かに小さくなる筈である．

金屬觸媒としてアルミナ，シリカ及びデルコニアを含むアンモニア合成用鐵觸媒，混合比 100 : 10 : 100 のコバルト—トリア—珪藻土の Fischer 觸媒等を用ひこの豫想を實驗に訴へた．

結果は豫想に反し，あらかじめ C*O で觸媒面に炭化物層をつくつた場合，生成した炭化水素中の C* 含量は觸媒面のそれに比べて著しく少く，又一方の場合，生成した炭化水素の放射能は原料ガスのそれより僅かの低下しか示さないことがわかつた．アンモニア合成觸媒に就いての一例を次表に示す．

觸媒；1.95 g.，反應溫度；252°C

反應時間；332 min.，壓力；765～580 mmHg

反應前の表面放射能		1410 Counts/min./c.c.
反應後の 〃		745 〃
反應ガス	水素 82.2 c.c.	一酸化炭素 80.1 c.c.
生成体又は殘溜物 (c.c.)		放射能
CO	45.5	4.7 C./min./c.c.
H_2	22.2	
CH_4	5.1	199 C./min./c.c.
CO_2	3.02	
$C_{2,6}H_5$	3.98	45 C./min./c.c.
H_2O	23.1	of CO_2

FeC_2 を中間体とする生成物の%

$$\frac{(45)(2)(100)}{1410+745}=4.2\%$$

表中 FeC_2 を中間体とする生成物の百分率は次式によつて求めたものである.

$$100\,(C_J-C_P)\,/\,(C_J-\overline{C_S})$$

但し C_J は原料 CO の, C_P は生成炭化水素の, 又 $\overline{C_S}$ は反應前後の觸媒表面にある炭素の放射能の平均値を夫々示す. 尙念のため觸媒面炭化物の炭素と氣相の一酸化炭素又は炭化水素の炭素とが交換反能をおこすか否かを實驗的に確かめたところ, 200°C 程度の溫度では殆ど進行しないことがわかつた.

結論として一酸化炭素で "あらかじめつくつた炭化物" は Fischer 合成の中間体となるわけにはゆかない. 然し實際の合成反應では所謂 "發生期の炭化物" が中間体として重要な役割を演ずることも可能であらう. (管)

4. ニツケル觸媒に依る不飽和炭化水素の水素添加の研究 I. 水素のニツケルに對する吸着

A. Eucken ; Z. Elektrohem. **53** (1949) 285.

不飽和炭化水素の接觸水素添加反應を研究するために問題をニツケル觸媒の場合に限定し, 其の動力學のみならず各反應物質と Ni との相互作用をも精細に調べる方法を採つた.

第一報の內容は水素のニツケルに對する吸着平衡, 吸着熱及び吸着速度の測定及び其の結果に基づく吸着現象の理論的研究である. 使用した Ni 觸媒は $Ni(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ を 500°C で NiO にし之を 280°C で水素氣流中で還元して得られた粉末 Ni 觸媒である. 90°K に於ける Ar の吸着によつて普通の如く測定した其の表面積は, 1.60 $cm^2\,gr^{-1}$ であつた. (あまり小さいので誤植かと思ふ. 著者に問合せ中である).

吸着平衡の測定 所定溫度に保たれた觸媒容器にガスビユレツトから計測量の水素を毛管を通じ注意して流し込み, 或ひはそれから擴散ポムプで水素を引出して定量する方法によつて觸媒容器中の水素量を定め, 一方容器中の水素壓をピラニ管で追跡して平衡に於ける吸着量, 溫度及び水素壓の關係を定める方法により, 吸着等溫線, 等壓線及び等量線を夫々直接測定した. 吸着等量線は平衡に時間を要しないため測定に最も便利であつた. 之等測定に於ける溫度は 0° 乃至 266°C, 壓は 2×10^{-3} 乃至 0.25 mmHg, 吸着量と觸媒表面積から算出された吸着率は 0.03 乃至 0.41 である.

熱量計に依る微分吸着熱の測定

E. Wicke [Z. Physik. Chem. ; **193** (1944) 417 ; Z. Elektrochem. **52** (1948) 90] の使つた斷熱金屬塊熱量計を以て 15°, 120° 及び 175°C に於ける微分吸着熱を測定した. 15°C に於ては水素を觸媒容器に流し込むと通常の如く熱量計の溫度が急激に上昇し時間的に緩く直線的に變る溫度に達するが, さうなつてからも尙吸着が起つて徐々に熱が發生して居ることを實驗結果の解析より結論し, それに基いて見掛けの吸着熱に補正を加えた. 112°C 及び 175°C の實驗ではその樣な事がなく且之等溫度の實驗結果から Kirchhoff の法則によつて算出せられた 15°C の吸着熱は上記補正假とよく一致した. 從來の測定が 0°C 以下で行はれたのに對し夫以上の高溫を擇んだのは吸着平衡到達を速くして上記の困難に由來する測定の不精密を避けるためである.

かくして得られた 0° 乃至 20°C の吸着熱は吸着率が 0 から 0.5 迄增すとき 21 から 12 kcal/mole 迄直線的に低下する.

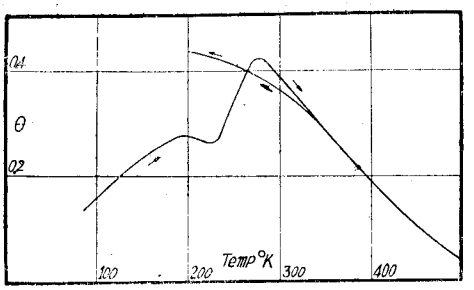
吸着平衡に關する推論

上記吸着平衡の實驗結果を水素の分子狀又は原子狀吸着を假定して導かれる Laugmuir 型の吸着等溫式に入れて夫々吸着熱を算出し原子狀吸着のみが上記實測と一致する事を示して平衡に於ける原子狀吸着を結論した.

吸着速度の測定

吸着平衡測定の裝置をそのまま用ひ, 恒壓 0.01 mmHg の下に溫度を 3 分に 1 度の割で變へ又は 0° に一定に保つて吸着量の時間的變化を測定した. 前の場合の吸着率 θ_H の變化は 100°K～500°K の間で圖の樣になる.

即ち → で示すように溫度を上げて行くと, 吸着率は 200° 附近及び 270° 附近で極大になりそれから先は單調に下降する. 次に 500°K から ← で示すやうに溫度を下げてくると, 300° 附近で溫度上昇曲線の下を



遣ふ事が見出された．0°Cに於けるθの時間的變化の測定は吸着水素を完全に除いた觸媒 (I) 及び一旦高い溫度 (100～200°C) で水素を豫め喰はせた觸媒 (II) とについて比較して行つた．結果最初は勿論 (II) のθが大きいが其の吸着速度が小さく時間がたつと逆になるといふ奇現象が認められた．

水素吸着の機構　圖の2ツの極大を H. S. Taylor 流に觸媒面上の2つの異つた部分に歸し，其の各々に於て溫度が上昇すると共に吸着が進行して始めθが增大し，そのうちに脫着が起り出すために極大を經てθが減少する2つの現象が重り合つたものとすれば，同圖の溫度降下曲線が部分的に上昇曲線の下に遣ふ事を說明出來なくなる事を指摘して之を否定し，其の代りに觸媒面は一樣であつて低溫及び高溫の極大は夫々分子狀吸着竝びに原子狀吸着に歸せられるものとし，降下曲線が部分的に上昇曲線を下廻る事及び吸着熱がθの增加と共に減少する實驗事實を一樣な觸媒面に於ける吸着体同志の相互作用に歸して次の如く說明した．

吸着水素原子は附近のニツケル原子に電子を與へて之等を或程度飽和するため互に接近して吸着せられた水素原子同志は結合を弱め合つてポテンシアルエネルギーを高め，同時に自ら得る正電荷同志が反發するから出來る丈互に遠ざからうとする．從つて觸媒面に於ける水素原子の移動の自由な高溫に於ては夫等は出來る丈觸媒面に散開する．其の狀況の下に溫度を下げてくれば水素分子の吸着，それの解離吸着竝びに解離した水素原子が既に散開している水素原子間に割込んで行く操作が何れも著しく妨げられるため，前述の觀測に於ける如く高溫で水素を喰つた觸媒の吸着速度は低溫で同量丈け喰つたものに於けるよりも遲くなり，其の結果更に圖の下降曲線が部分的に上昇曲線を下廻る現象が起ると說明した．

水素吸着の實驗式　原子狀水素を生成する水素吸着の速度は後で接觸水素添加の研究に重要なので 0° 附近に於ける其の實測結果を次の實驗式にまとめておいた．

$$\frac{d\theta_H}{dt} = (1-\theta_H)\,0.85\cdot 10^4 P_{H_2}\cdot e^{-\frac{6600+9200\theta}{RT}}$$

ここに P_{H_2} は mmHg で表はした水素壓である．(堀内)

5. 鹽類及び鹽類二成分混合物の觸媒作用

G. M. Schwab & A. Karatzas ; J.P.C.C., 52 (1948) 1053.

觸媒の活性度と phase diagram との間の關係を求むるために，熱分析に依つて相の異く分つて居る6種類の觸媒，即ち $BaCl_2$, PbCl , $MnCl_2$ 及びそれ等を各々2つ宛組合せて作つた $BaCl_2$–$PbCl_2$(Mixed Crystal), $MnCl_2$–$PbCl_2$ (Eutectic), $BaMnCl_4$ (Compound) 等を夫々觸媒として，$C_2H_5Cl \rightarrow C_2H_4+HCl$ なる反應の速度を 330～380°C の溫度範圍で測定し比較檢討した．

その結果次の如き，諸實驗事實が見出された．

(1) Arrhenius の式，$\log_{10} v = B - q/2.3\,RT$ の B と q の間には正確に次の關係が成立つ．

$$B = 0.343\ (\text{kcal.}) - 0.25$$

(2) Mixed Crystal $BaCl_2$–$PbCl_2$ の活性化熱は $BaCl_2$, $PbCl_2$, 各々のそれ等よりも小さい．即ち $PbCl_2$ は Promoter になつて居る．

(3) Euteictic $PbCl_2$–$MnCl_2$ の活性化熱は，$PbCl_2$, $MnCl_2$ の各々の活性化熱の間の値を示す．即ちこれは Additive Catalyst をなして居る．

(4) Compound Crystal $BaMnCl_4$ の活性化熱は非常に小さな値 13 kcal であつて，上記分解反應の吸熱量と等しい．

一方著者の一人が先に理論的に導き出した，流動反應に於て，觸媒の全表面が完全に反應物に蔽はれて居る場合，即ち0次反應の場合のBの値と，この實驗で得られたBの實測値とは頁く一致する．從つてこの反應は0次反應であると結論出來る．(金子)

6. ニツケル觸媒の一時的被毒に就いて

G. M. Schwab & S. Pesmatjoglow ; Särtryck ur Festskrift Tillägnad J. Arvid Hedvall, 1948.

Hume—Rothery 合金を觸媒として，蟻酸の脫水素反應の速度を測定した多くの實驗結果によれば，上記合金の α-相では電子密度が增すに伴つて，上記反應の活性化熱は增すが，β, ε 及び γ-相による活性化熱は電子が一杯つまつた α-相の活性化熱に等しいか，若しくはそれよりも小さい．

一方ニツケル觸媒は極めて微量の硫黃によつて毒される．然るに 50% 硫黃の入つた NiS は γ-相であり，

一部分硫黄に依つて被毒されたニツケルは，恐らくは電子の滿員になつたα相である．從つて前者の活性化熱は後者のよりも小さくなる筈である．

この事を確かめるために，流動法によつて蟻酸の脫水素反應の速度を，300°C附近の溫度で，Ni, NiS, NiSe, NiTe, NiAs, NiSb 及び NiBi を觸媒として測定し，得られた活性化熱を，1 atom% の S, Se, Te, As, Sb 及び Bi を含んだニツケル觸媒による上記反應の活性化熱と比較檢討した．

その結果に依れば，純粹のニツケル觸媒による上記反應の活性化熱は 15 kcal. であつた．所が NiS, NiSe, NiTe 及び Ni＋1% S, Ni＋1% Se, Ni＋1% Te, Ni＋1% As, Ni＋1% Sb, Ni＋1% Bi 等による上記反應の活性化熱は，純粹のニツケルの夫れと殆ど等しい．この事はニツケルの表面にある S, Se, Te, As, Sb, Bi 等は反應中にはがれて來て，Ni その物の表面が出て來た爲と結論される．

所が NiAs, NiBi, NiSb 等による活性化熱は約 25 kcal. の非常に大きな値となつた．これは As, Bi, Sb 等は永久被毒をなして居るものと結論される．

又一方 Arrhenius の式 $\log_{10} v = B - q/2.3\,RT$ の B と q とは各觸媒夫々に於て $B = B_0 + q/R\theta$ なる關係のある事が示される．(金子)

7. 液體の「構造」と液相反應のアレニウス式に於けるパラメーター間の關係

C. E. Waring, P. Becher : J. Chem. Phys. 15 (1947) 488.

液体は準結晶構造を持つと考へられる．本報の目的は準結晶模型によつて單純な無極性溶液反應の動力學に關連する若干の現象を說明せんとするものである．先づ粘性の問題に適用し次で溶液反應に擴張する．

液体の流動度　極めて short range な準結晶格子を液体分子が形成しているものとし，各分子は特定の振動數で格子點で振動していると假定する．完全な結晶でなく必ず任意分子の隣りには格子穴が存在しているとするのが準結晶構造であるが，分子はエネルギー增加によつて振幅を增し或る限界値に達すれば穴へ飛込み流動が起るとする．振動を調和型とし，qc を限界振幅値，m を質量，ν を振動數とすれば，飛込むに必要なエネルギー ε は

$$\varepsilon = 2\pi^2 m\nu^2 qc^2 \qquad (1)$$

遷移狀態法により Eyring は流動度 ϕ を，V 分子容，遷移狀態と始原狀態の分配函數を F' 及び F として

$$\phi = (V/hN)\cdot(F'/F)\exp(-E_\phi/RT) \qquad (2)$$

準結晶模型の之の理論では F' と F とは振動狀態のみが異なる丈であるから (2) は次の形となる．

$$\phi = (V\nu/RT)\exp(-E_\phi/RT),\quad E_\phi = N\varepsilon. \qquad (3)$$

次に液体分子の振動數は Debye の特性振動數 ν_D

$$\nu_D = C(3N/4\pi V)^{1/3} \qquad (4)$$

と等しいと假定する．C: 液体中の音速 (縱橫波の平均)，V: 容積，N: 分子數．qc に reasonable な値を用ひ實測の E_ϕ とより (1) を用ひ ν を算出して音速實測値より (4) で算出した振動數 ν_D と比較した．qc の値は多くの液体について略一定していると考へられるから 1 つの qc 値で良い一致が得られるであらう．第 1 表に結果を示す．アルコール族では $qc = 0.75$ Å. (水素結合半徑に略等し)．qc に 0.5 Å, C に實測値を用い E_ϕ を計算すれば多くの液体につき 15% 以內で實驗と一致する．(3) は $\phi = B\exp(-E_\phi/RT)$ といふ形で Arrhenius, Guzman 式と類似性を持つ．(1) と比較すれば

$$B = f(\nu),\qquad E_\phi = F(\nu^2)$$

で B と E_ϕ とは關係がある　實測では B の對數と E_ϕ とは同種類の液体については直線關係がある．

準結晶溶媒中の反應　A：單分子反應　反應分子 A (a 個)，溶媒分子 B (b 個)，($b \gg a$)．稀薄溶液故 A 同志は遠く離れ，凡て n 個 ($6 \le n \le 12$) の B に圍まれている．A は B の準結晶格子位置に固定されていると假定すれば，衝突は B の格子振動の結果として起る．衝突の限界振幅値 qc', ($q'c \simeq qc$)．每秒 A に衝突する數は $n\nu\exp(-E_\phi'/RT)$, 全衝突回數は

$$Z_{AB} = an\nu\exp(-E_\phi'/RT) \qquad (6)$$

衝突の裡特定のエネルギー E_a 以上が特定內部自由度 S に分布しているものが反應を起すから，反應衝突數は ($E_\phi' + E_a = E_{obs}$ として)

$$Z_{AB}\cdot\frac{1}{(S-1)!}\left(\frac{E_a}{RT}\right)^{S-1}\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$= \frac{an\nu}{(S-1)!}\left(\frac{E_a}{RT}\right)^{S-1}\exp\left(-\frac{E_{obs}}{RT}\right) \qquad (7)$$

定義より一次單分子反應

$$-da/dt = k_1 a \qquad (8)$$

より速度恒數

$$k_1 = \frac{n\nu}{(S-1)!}\left(\frac{E_a}{RT}\right)^{S-1}\exp\left(-\frac{E_{obs}}{RT}\right) \qquad (9)$$

E_a は氣相反應の活性化熱，E_a と E_{obs} との差は溶媒効果である．

B：二分子反應　同樣の取扱ひを A (a 個), B (b 個) 及び溶媒 C (c 個) に擴張する ($c \gg a \simeq b$). A の周圍 (n 個) に B の在る確率は近似的に bn/c, A-B 對全數は $a(bn/c)$. 全分子の質量が同程度とすると，或る平均の振動數 ν_c で振動していると考へられる. AB の衝突回數

$$Z_{AB(C)} = (ab/c)\, n\nu_c \exp(-E_b'/RT) \qquad (10)$$

毎秒反應を起す衝突回數は

$$(ab/c)\, n\nu_c \exp(-E_b'/RT) \exp(-E_a/RT) = (ab/c)\, n\nu_c \exp(-E_{obs}/RT) \qquad (11)$$

速度恒數は

$$k_2 = (n\nu_c) \exp(-E_{obs}/RT) \qquad (12)$$

Arrhenius 式のパラメーター

速度恒數式は共に $k = A \exp(-E_{obs}/RT)$ と書ける.

$$A = f(\nu_C), \quad E_{obs} = F(\nu_c^2)$$

であつて粘性の場合と類似している. 一方本理論が正しければ實際の A と E_{obs} との關係が粘性で見出されるものと等しいものであらうことが豫期出來る. benzene diazonium chloride, acetic-dicarboxylic acid の分解等の單分子反應, pyridine と methyl iodide, *m*-nitrobenzene ester, benzoic ester の加水分解其の他の多數の二分子反應を各種溶媒中で行つた例について A と E_{obs} との關係を調べた處，極めて良い直線關係のある事が見出された. 斯くて所謂溶媒効果は準結晶の概念から旨く粘性とも關連つけて說明出來るものである. (優伴)

第 1 表　$q_C = 0.50$ Å

	$\nu_D \times 10^{-13}$	$\nu \times 10^{-13}$
クロロホルム	0.106	0.111
エーテル	0.113	0.133
クロルベンゼン	0.148	0.125
ニトロベンゼン	0.169	0.142
ベンゼン	0.155	0.165
アニリン	0.196	0.218
トルエン	0.117	0.137
エチルベンゼン	0.143	0.130
アセトン	0.150	0.104
四鹽化炭素	0.105	0.113
n-ヘキサン	0.115	0.128
n-ヘプタン	0.115	0.126

8. 絕對反應速度の非平衡論

By Bruno J. Zwolinski & Henry Eyring; J.A.C.S. 69 (1947) 2702

反應粒子間の力に基いて算出した活性化エネルギーをつかい，活性狀態と初期狀態の平衡を假定して (S. Arrhenius, Z. Phys. Chem. A. 4, 226 (1889)) 速度恒數を算出するのが反應速度論の常道である. 此の方法はポテンシアルの山をこえて原子の組みかへがおこる化學反應や物理變化には大きな成功を治めてゐるけれども (A. Marcelin Ann. Phys. 3, 158 (1915); W. F. K. Wynne-Jones and H. Eyring, J. Chem. Phys. 3, 493 (1935); E. A. Guggenheim and J. Weiss; Trans. Farad, Soc. 34, 57 (1938)) 平衡論を此等の問題に適用することは絕對反應速度理論の完全な表現をうる上に更に深い考察を要する (M. Polanyi & M. G. Evans. Trans. Farad. Soc. 31, 875 (1935)). 化學反應理論の現狀は，衝突の問題として活性狀態を作る各過程及びその濃度を決める有効衝突を導き出しうる程進歩してゐない. 此の問題に對して見事な近づきを示したのは Kramers である. (H. A. Kramers, Physica 7, 284(1940), S. Chandrasaker, Rev. Mod. Phys. 15, 1 (1943)) 彼は絕對反應速度理論の適用性を確かめるためにポテンシアルの穴に捕へられた 1 粒子がポテンシアルの山を越へて出る確率に對するブラウン運動の影響を調べた. 彼の結果によれば粘性の相當廣範圍にわたつて絕對反應速度理論は 10% 以內で正しい事を示してゐる. 彼は古典的擴散理論をつかつてゐるから量子化された分子のエネルギー準位を考慮に入れてみよう. アレニウスの古典的假定は量子力學的取扱ひにおいては初期狀態の種々の內部自由度の間に平衡が存在するといふ事と同等である.

[方法]

初期狀態のエネルギー準位から生成狀態の準位へうつる分子衝突を考へる. 準位 i から j への遷移速度 k_{ij} は既知とする. (N. F. Mott & H. S. Maury "Theory of Atomic Collisions") 分子種 A 以外のものは濃度に變化なしとし，i 準位にある分子數を A_i とすれば反應物，生成物の全エネルギー準位の數 n 個の線型速度方程式を得る.

$$\frac{dA_i}{dt} = \sum_{j \neq i} (k_{ji} A_j - k_{ij} A_i) \qquad (1)$$

$A_i = B_i e^{bt}$, $B_i = \text{const}$, b はパラメーター，なる特

殊解があるとして (1) に代入すれば次の關係を得る.

$$\sum_{j\neq i}[k_{ji}B_j-(k_{ij}+b)B_i]=0 \qquad (2)$$

(2) は $B_1\cdots B_n$ が全部同時に 0 となる事はないから $B_1\cdots B_n$ の係數の行列式が 0 でなければならない.

$$\begin{vmatrix} -\left(\sum_{j\neq 1}^{n}k_{1j}+b\right), & k_{21}, \cdots\cdots & k_{n1} \\ k_{12}, & -\left(\sum_{j\neq 2}^{n}k_{2j}+b\right), & \cdots\cdots\ k_{n2} \\ \vdots & & \vdots \\ k_{1n} & & -\left(\sum_{j\neq n}k_{nj}+b\right) \end{vmatrix}=0 \qquad (3)$$

b は (3) の解として n 個の値がきまる. k 番目の根を b_k とし (2) に代入して $B_{jk}=G_kC_{jk}$ を得る. C_{jk} は數値が與へられ, G_k は全 j について共通の任意常數である. 從つて (1) の一般解は

$$A_i=\sum_{k=1}^{n}B_{ik}e^{b_kt}=\sum_{k=1}^{n}G_kC_{ik}e^{b_kt} \qquad (4)$$

を得る. G_k は $t=0$ に於ける $A_1\cdots A_n$ の濃度を與へれば (4) よりきめることが出來る. 從つて A_i は時間の函數とし完全に知る事が出來る.

[特殊模型への應用]

初期狀態の準位 1, 2, 生成狀態の準位 3, 4 の 4 準位よりなる系を考へる. 速度方程式は次の如くなる.

$$\frac{dA_1}{dt}=-\sum_{j\neq 1}^{4}k_{1j}A_1+k_{21}A_2+k_{31}A_3+k_{41}A_4$$

$$\frac{dA_2}{dt}=k_{12}A_1-\sum_{j\neq 2}^{4}k_{2j}A_2+k_{32}A_3+k_{42}A_4$$

$$\frac{dA_3}{dt}=k_{13}A_1+k_{23}A_2-\sum_{j\neq 3}^{4}k_{3j}A_3+k_{43}A_4$$

$$\frac{dA_4}{dt}=k_{14}A_1+k_{24}A_2+k_{34}A_3-\sum_{j=1}^{3}k_{4j}A_4$$

$n(n-1)=12$ 個の遷移速度恒數 k_{ij} 間に次の假定を設ける. i) 活性狀態の一準位からどの生成狀態の準位への崩壞確率も相等しく, 逆過程も同樣とする. ii) 反應が小さい即ち初期狀態の準位と生成狀態の準位が略等しい. iii) 初期狀態及び生成狀態の活性化及び脫活の確率が相等しい. 然るとき

$$k_{13}=k_{14}=k_{41}=k_{42},\quad k_{23}=k_{32}=k_{24}=k_{31},$$
$$k_{12}=k_{43},\quad k_{21}=k_{34}$$

となり, パラメーター b_k は

$$b_1=0,\quad b_3=-(k_{12}+k_{21}+k_{13}+k_{31}).$$

$$b_2=\frac{-\alpha-\sqrt{\alpha^2-4\beta}}{2},\quad b_4=\frac{-\alpha+\sqrt{\alpha^2-4\beta}}{2},$$

$$\alpha=(k_{12}+k_{21}+3k_{13}+k_{31}+2k_{23}),$$

$$\beta=[2k_{12}(k_{23}+k_{31})+2k_{13}(2k_{21}+k_{31}+3k_{23})],$$

ここにおいて $k_{12}=0.01$, $k_{23}=0.1$, $k_{21}=1$, $k_{13}=0.001$ とすれば

k	b_k	C_{1k}	C_{2k}	C_{3k}	C_{4k}
1	0	1	0.01	0.01	1
2	-1.306	-1	1.437	-1.437	1
3	-1.111	1	-1	-1	1
4	-6.737	-1	-6.959	6.959	1
	$\times10^{-3}$		$\times10^{-3}$	$\times10^{-3}$	

平衡狀態と非平衡狀態の速度方程式の一般解を求めるために夫々の G_k を算出する. 平衡狀態では

$n_i=\dfrac{De^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum_{j=1}^{4}e^{-\varepsilon_j/kT}}$ (D は分子 A の全數, 各準位の統計的 Weight は等しいとする) Detailed balance の原理により $k_{ij}=k_{ji}e^{-\varepsilon_{ji}/kT}$ $\varepsilon_{ji}=\varepsilon_j-\varepsilon_i$ 故に $n_i=D\Big/\sum_{j=1}^{4}\dfrac{k_{ij}}{k_{ji}}$ となる. 非平衡狀態では A_1 だけが平衡の値を持ち其の他は 0 とする. 即ち $A_1=D/2.02$, $A_2=A_3=A_4=0$ G_K は次の如くなる.

G_k	平衡	非平衡
G_1	$D/2.02$	$0.2451\,D$
G_2	0	$-1.193\times10^{-3}\,D$
G_3	0	$2.451\times10^{-3}\,D$
G_4	0	$-0.2463\,D$

從つて平衡狀態, 非平衡狀態の速度方程式の一般解は夫々

$$A_1=D/2.02,\qquad A_2=\frac{D}{2.02}\times10^{-2},$$

$$A_3=\frac{D}{2.02}\times10^{-2},\qquad A_4=D/2.02,$$

$$A_1=D[0.2451e^{b_1t}+1.193\times10^{-3}e^{b_2t}+2.451\times10^{-3}e^{b_3t}+0.2463e^{b_4t}]$$

$$A_2=D\times10^{-2}[0.2451e^{b_1t}-0.1714e^{b_2t}-0.2451e^{b_3t}+0.1714e^{b_4t}]$$

$$A_3=D\times10^{-2}[0.2451e^{b_1t}+0.1714e^{b_2t}-0.2451e^{b_3t}-0.1714e^{b_4t}]$$

$$A_4=D[0.2451e^{b_1t}-1.193\times10^{-3}e^{b_2t}+2.451\times10^{-3}e^{b_3t}-0.2463e^{b_4t}]$$

速度論において活性錯合物理論に要請される平衡論の正否を調べるためには初期狀態の間の平衡が反應の進行につれてどの位亂されるかを調べる必要がある.

平衡狀態の速度は, 初期狀態の A_i が Maxwell-Bollzmann 分布をしてゐると假定して

$$v_e = (k_{13} + k_{14})(A_1 + A_2)\frac{e^{-\varepsilon_1/kT}}{\sum_{i=1}^{2} e^{-\varepsilon_i/kT}} + (k_{23} + k_{24})(A_1 + A_2)\frac{e^{-\varepsilon_2/kT}}{\sum_{i=1}^{2} e^{-\varepsilon_i/kT}}$$

非平衡狀態においては

$$v_a = (k_{13} + k_{14})A_1 + (k_{23} + k_{24})A_2$$

兩者の比 $\Gamma = \frac{v_a}{v_e}$ の時間的變化を調べる.

$$\Gamma = \frac{(k_{13} + k_{14})N_1 + (k_{23} + k_{24})N_2}{(k_{13} + k_{14})e^{-\varepsilon_1/kT}\Big/\sum_{i=1}^{2} e^{-\varepsilon_i/kT} + (k_{23} + k_{24})e^{-\varepsilon_2/kT}\Big/\sum_{i=1}^{2} e^{-\varepsilon_i/kT}}$$

$N_1 = \frac{A_1}{A_1 + A_2}$, $N_2 = \frac{A_2}{A_1 + A_2}$, $\frac{k_{23} + k_{24}}{k_{13} + k_{14}} = e^{\varepsilon_2/kT}$, $k_{12} = k_{21}e^{-\varepsilon_2/kT}$ を用ひて

$$\Gamma = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{k_{12}}{k_{21}}\right)\left(N_1 + \frac{k_{21}}{k_{12}}N_2\right) = \frac{[0.4902 - 0.1702e^{-1.307t} - 0.2426e^{-1.111t} + 0.4177e^{-6.737\times10^{-3}t}]}{[0.2476 - 5.212\times10^{-4}e^{-1.306} + 0.2480e^{-6.737\times10^{-3}t}]}$$

反應の進行と共に平衡からどれだけずれるかを次表に示す.

Time (in Sec.)	Γ	A_1 in D unit	Amount of Reaction $\frac{(A_1)_{t=0} - (A_1)_t}{(A_1)_{t=0}} \times 100$
1	0.7967	0.4908	0.87
2	0.8858	0.4885	1.33
3	0.9134	0.4865	1.74
4	0.9222	0.4848	2.08
5	0.9251	0.4832	2.40
10	0.9276	0.4754	3.98
100	0.9492	0.3707	25.1
1000	0.9944	0.2480	49.9
∞	0.9998	0.2451	50.5

極めて簡單な模型を用ひてゐるとは云へ絕對反應速度理論から期待される誤差の最大は 20% を示す. 實際には反應系のエネルギー準位は極めて多いから活性狀態の平衡の急激な回復が助長されるであらう.

[四準位模型の修正]

次の3ツの觀點　i) 非隣接準位間の遷移の影響, ii) k_{ij} の大いさ, iii) 非平衡狀態に對する種々の初期條件, を考慮に入れて上述の一般理論に基いて平衡の場合と比較する.

(1) $k_{13} = k_{31} = k_{14} = k_{41} = k_{24} = k_{42} = 0$
$k_{21} = k_{23} = k_{32} = k_{34} = 1$
$k_{12} = k_{43} = 0.01$

此の條件で初期條件が (イ) 準位 1, 2 の濃度は平衡にあり, 3,4 の濃度は 0 の場合, (ロ) 準位 1 の濃度は平衡, 他は 0 の場合を次に掲げる.

(イ) $A_1 = \frac{D}{1.01}$, $A_2 = \frac{D}{1.01}\times10^{-2}$, $A_3 = A_4 = 0$

時間(sec.)	N_1	$N_2\times10^2$	$N_3\times10^2$	N_4
0	0.9901	0.9901	a	a
1	0.9931	0.6798	59	0.42
10	0.9932	0.6732	9.91	0.902
100	0.9923	0.7676	1.679	0.9834
1000	0.9901	0.9893	0.9909	0.9901
∞	0.9901	0.9901	0.9901	0.9901

(ロ) $A_1 = \frac{D}{1.01}$, $A_2 = A_3 = A_4 = 0$

時間(sec.)	N_1	$N_2\times10^2$	$N_3\times10^2$	N_4
0	1.000	0	a	a
1	0.9951	0.4742	73	0.32
10	0.9932	0.6722	10.9	0.891
100	0.9922	0.7667	1.687	0.9831
1000	0.9901	0.9779	1.002	0.9899
∞	0.9900	0.9900	0.9900	0.9900

非隣接準位間の遷移がない場合準位 2 の濃度が正方向の速度をきめ, (イ) においては 2 秒後 $\Gamma = 0.07$ になる.

(2) $k_{13} = k_{31} = k_{24} = k_{42} = k_{14} = k_{41} = 0$
$k_{23} = k_{32} = 0.1$
$k_{21} = k_{34} = 1$
$k_{12} = k_{43} = 0.01$

此の場合 10 秒後 $\Gamma = 0.918$ となる. (1) の (ロ) はあらゆる點で化學反應に似てゐる. A_1 と A_4 は夫々安定な反應物及び生成物であり, A_2, A_3 は不安定である. 此の場合は A. Skrabel の取り扱つたものと似てゐる. (A. Skrabel, Monatsh. 24, 293 (1943) and earlier papers) 此の方法は稀ガスの有る無しにかかはらず單分子反應に適用することが出來る. 反應物の一つが他よりきわめて濃度が低いとき二分子或ひは高次の反應に適用出來る. 非線型となる數學的困難のある他の場合にも結果は同樣であらう. (松田)

9. 固體表面上の多分子膜と新吸着等溫式

W. D. Harkins & G. Jura: Phys. Rev. 65 (1944) 66

蒸氣より固体表面上に吸着せる薄膜は種々の相を形成するが其等の裡特に重要なのは氣体膜と凝縮膜である. 水溶液表面上の單分子凝縮膜 (液体膜, 固体膜どちらでも) に對しては膜壓 π と分子の占有する面積 σ との間に次の關係が成立する.

$$\pi = b - a\sigma \qquad (1)$$

但し a 及び b は恒數. 固体表面上の薄膜の膜壓を Bangham の方法 (Trans. Farad. Soc. 33 (1937) 1463) で算出したところ, 膜壓の小さい處では (1) の成立する單分子膜であるが膜壓が大きくなると何等 a の値に變化なく多分子膜になる事を見出した. 今 Gibbs の吸着式を用ひて (1) を書換へると

$$\log (p/p_0) = B - (A/V^2) \qquad (2)$$

となる. 此處で V は標準狀態に於ける吸着容積, p 及び p_0 は平衡壓及び飽和吸着壓, A 及び B は膜に關する恒數である. (2) は今迄に提出された如何なる吸着等溫式よりも大なる壓力範圍に亙つてその一次關係を與へるものである. (慶伊)

10. 蛋白に對する水の吸着

L. Pauling; J.A.C.S., 67 (1945) 555

各種蛋白に對する水吸着の實測値を B.E.T. 法によつて解析しその表面積を求めると, これ等蛋白を 10 Å の厚さの膜に擴げて得られる表面積と 1:2.5 乃至 1:8 程度のくひ違ひを生ずる. これは水分子が蛋白中の特定有極基にのみ吸着するためであらう.

一般に蛋白分子中には 2 種類の型の親水基があるとされて居る. 即ち一つは側鎖にあるアミノ酸の有極基であり他の一つはペプチド結合を形成するカルボニル基及びイミド基である. 後者はその數に於て前者よりも遙かに多いが >N−H···O=C< で示されるように, 水素結合をつくつて水分子の吸着する餘地を與へない. 從つて殆ど側鎖の有極基のみが水吸着の役割を演ずるものと思はれる.

いま側鎖のアミノ酸 1 ケが水分子 1 ケを收容すると假定して, この數と B.E.T. 法による第一層吸着の水分子の數とをいろいろな蛋白に就いて比較してみたところ次表に示すとほり概してよい一致をみた.

Protein	Water adsorbed in first layer, moles/10^5 g	Numbers of polar groups, moles/10^5 g
Silk	296	219—223*
Ovalbumin,	329, 342, 344	277—313
Wool	366	303—341
Gelatin, collagen	485, 529	323—609
C-Zein, B-Zein	210, 228	305—390
Salmin	592	611—709

*本行第 2 列の數字は側鎖有極基のほかに, 蛋白中の水素結合を形成しないカルボルニル基の數も合算したもの.

尙 Salmin に關しては B.E.T. 式が適合しないがこの蛋白の有極基が互に近接して密に存在しておるものとし, 2 つの相隣れる有極基が協同作業で先づ 1 ケの水分子を收容し, 次いで夫々 1 ケ宛從容し, 逐次多層吸着に移るものとして B.E.T. 式に修正を施した 1 等溫式を提出した. (菅)