原　報

青酸合成の研究（第八報）

青酸合成反應の機構*)

堀 内 壽 郎

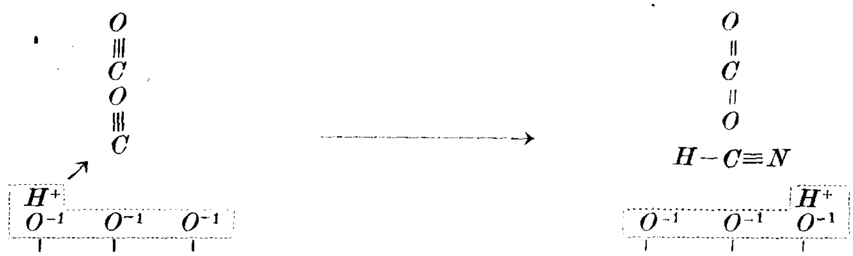
Synthesis of Prussic Acid. Part VIII

Reaction Mechanism

Juro HORIUTI

Abstract

The previously suggested mechanism [Part I, Horiuti & Kinosita; This Journal 4 (1948), 52. Part II, Kinosita, Yano & Sato; This Journal 5 (1949), 60] of the catalysed prussic acid synthesie reaction, $2CO + NH_3 = HCN + CO_2 + H_2$, in the presence of thoriated sulphuric acid catalyst supported on alumina was detailed on the basis of the structure of the catalyst previously concluded by the present author [This Journal 1 (1946), 67] as that,



i. e. that the reaction proceeds in one act of proton transfer caused by the group of atoms belonging to the catalyst sulphuric acid molecule which consists, as indicated by the surrounding dotted line, of three monovalent oxygen ion O^{-1} each linked to the central S^{+2} ion by a covalence bond and a proton resting on one of them.

On the basis of the mechanism the rate of the reaction was formulated according to the general theory of reaction [Horiuti; Journ. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ. 1 (1948), 8] allowing for the occupation of the above described seat of the reaction by one NH_3 and one or two HCN molecule either simultaneously or separately. Comparing now the formula obtained with the experimental fact [Pact IV, This Journal (1951), 8] that at atmospheric pressure, 650°C and the mixing ratio 10 of CO and NH_3

*) 觸媒研究所報告第57號

of the reactant gas, the steady rate of the reaction varies lineary with HCN concentration in the gas phase, it was concluded that the simultaneous adsorption of NH_3 and two HCN is negligible, and that the rate of reaction increases more than proportional to the square of the total concentration.

Further conclusions experimentally verifiable using isotopic tracer was derived and the method of verification was theoretically developed arriving at the conclusion that, hydrogen isotope is inadequate but other isotopes may well be used for the purpose.

緒　　言

前報以來トリヤ添加硫酸[1][2]存在の下にNH_3とCOとから流動法によつて青酸を合成する氣相不均一系反應[*]を研究した。

第三報[3]には，この反應が化學方程式

$$2CO+NH_3=HCN+CO_2+H_2 \qquad (1)$$

に從つて起ることを確證し，第四報[4]にはこの結果に基ずき反應(1)の平衡恒數，反應熱，反應速度及び活性化熱を定め，且つ大氣壓，600°乃至700°C，混合比(CO對NH_3) 10において反應速度がHCN濃度の直線函數となることを見出した。

第二報に提出した青酸合成反應の機構をこの實驗事實によつて精密化し，それから實驗に問い得る結論を引出すのが本報の目的である。

この事實は氣相から觸媒面への又はその逆の擴散が律速的であるとき可能であるが，第四報に述べたように，この前提は活性化熱の實測値によつて否定される。そうでなく觸媒面の反應自體が律速的であるとし，(1)の正及び逆反應の速度[*]がそれぞれNH_3及びHCNの濃度に比例するものとしても次に述べるようにこの實驗事實は導き出される。

(1)の左右兩邊の分子數は等しいから總計N_T個の分子を含む原料ガスに反應が起つても分子總數は變わらない。而も(1)によればHCN 1個出來る毎にNH_3 1個宛消費されるから，原料ガスの中のCOとNH_3との混合比をm，反應のある段階におけるHCNの分率をCとすれば原料ガス總計N_T箇分子中に最初含まれていたNH_3の數は$\frac{N_T}{m+1}$

1) 第一報　本誌　第四輯　(昭23)　53

2) 第二報　本誌　第五輯　(昭24)　60

*) 反應物(反應によつて消費されるもの)も生成物(反應によつて出來るもの)も氣相にあるが，反應速度が不均一(ここでは氣相と固形觸媒とからなる)の界面の大いさによつて變わる反應。堀内：「化學反應論」岩波講座「物理學」XCZ (昭15)　60　(2巻)　參照

3) 第三報　本誌　第七輯　(昭26)　1

4) 第四報　本誌　第七輯　(昭26)　8

*) 例えば反應(1)に於て左邊の素子系が右邊のに一方的に變わつて行く事件を，その逆の事件から區別し得る場合各々が單位時間に起る回數を夫々正及び逆反應の速度と云う。左邊素子系の消費速度として測られる反應速度は兩者の差になる。

その段階におけるHCNの分子數はN_TC殘存するNH_3の數は$N_T\left(\frac{1}{m+1}-C\right)$である。

今N_Tを反應狀況における單位容積中の分子數に採れば，恒定な大氣壓の下に起る反應においてはそれは常に單位容積を占めるから$N_T\left(\frac{1}{m+1}-C\right)$, N_TCはそれぞれNH_3及びHCNの濃度になる。從つて上記假定は，反應速度が次のように表わせるとすることになる。

$$U=\overrightarrow{k}N_T\left(\frac{1}{m+1}-C\right)-\overleftarrow{k}N_TC \qquad (2)$$

ここに$\overrightarrow{k}$及び$\overleftarrow{k}$は假定により恒温恒壓において恒數である。

併しそうすれば平衡即ち$U=0$において

$$\frac{C_e}{\frac{1}{m+1}-C_e}=\frac{\overrightarrow{k}}{\overleftarrow{k}} \qquad (3)$$

を恒定とすることになり，次に述べるように平衡恒數Kが一定温度において恒定なりとする熱力學の主張と矛盾する。

(1)によつてCO_2とH_2とはHCNと等モル宛出來，而も原料ガスはこれ等の成分を含まないから反應の各段階に現存するこれらの分子の濃度N^{CO_2}, N^{H_2}及びN^{HCN}はすべてひとしい。從つて

$$N^{CO_2}=N^{H_2}=N^{HCN}=N_TC \qquad (4a)$$

又一方原料ガス中のCOの分率はmの定義により，NH_3のもの$\frac{1}{m+1}$のm倍$\frac{m}{m+1}$であり且つ(1)によつて消費されたCOの分子數は出來たHCNのものの2倍であるから

$$N^{CO}=N^T\left(\frac{m}{m+1}-2C\right) \qquad (4b)$$

(4a)及び(4b)のN^{NH_3}等及びCに附加記號eを附けてそれ等の平衡における値を表わして，平衡恒數の表式に入れれば，次の關係を得る。

$$K=\frac{N_e^{HCN}N_e^{CO_2}N_e^{H_2}}{N_e^{NH_3}(N_e^{CO})^2}=\frac{C_e^3}{\left(\frac{1}{m+1}-C_e\right)\left(\frac{m}{m+1}-C_e\right)^2}=\text{恒定} \qquad (5)$$

(3)と(5)とは明らかに兩立しない。

本報には第四報の結果に基ずき觸媒面の反應自體が律速的であるとし，先ず氣相不均一系反應の速度と氣相中の各成分の濃度との關係について熱力學の要求が自動的に含まれている一般理論を展開し(§1)，一方第一報に提出した反應機構をもつと具體的に描き，(§2)，次にその一般理論を機構に特殊化し，(§3)，その理論を第四報の實驗事實と對照することによつて反應機構をより精確に規定し，(§4)，かく規定せられた反應機構から實驗に問い得る諸結論を引出す。(§5乃至§8)。

*) 正又は逆反應の「反應次數」を投試的にきめて實驗事實に合せようとする古典反應動力學的とも云うべき行きかたでる。

§1　氣相不均一系反應の速度と氣相の組成との關係[5]

正反應の速度$\overrightarrow{U}$から逆反應の速度$\overleftarrow{U}$を差引いた殘りのU即ち直接測れる反應速度は一般に$\overrightarrow{U}$と次の關係にある[*]

$$U=\overrightarrow{U}(1-X^{\frac{1}{\mu}}) \tag{1.1.U}$$

ここに
$$X=p^{\delta L}/p^{\delta R} \tag{1.1.X}$$

μは(1)の反應一回毎に起る律速段階の數を表わす。

$p^{\delta L}$及び$p^{\delta R}$は化學方程式左邊及び右邊の素子系δ^L及びδ^Rの化學ポテンシアル$\mu^{\delta L}$及び$\mu^{\delta R}$と次の關係にある[**]

$$\mu^{\delta L}=-RT\ log\ p^{\delta L},\ \mu^{\delta R}=-RT\ log\ p^{\delta R}$$

氣相反應については及$p^{\delta L}$び$p^{\delta R}$はそれぞれδ^L及びδ^Rを構成する氣體分子$\delta_l{}^L$等及び$\delta_r{}^R$等のp^δによつて次の如く表わされる[***]

$$p_\delta^L=\overset{l}{\Pi}(p^{\delta_l^L})^{\nu_l^L}\quad p^{\delta_r^R}=\overset{r}{\Pi}(p^{\delta_r^R})^{\nu_r^R} \qquad (1.2.L)\ (1.2.R)$$

ここにν_l^L又はν_r^Rは化學方程式左邊又は右邊のδ_l^L又はδ_rの係數を示す。

然るに氣體分子のp^δは次のように表わされる[****]

$$p^\delta=\frac{Q^\delta}{N^\delta} \tag{1.3}$$

ここにQ^δは氣體分子δの分配函數を，N^δは氣相におけるδの濃度をそれぞれ示す。

(1.2)の$p^{\delta_l^L}$及び$p^{\delta_r^R}$を(1.3)によつて表わし得られる$p^{\delta L}$及び$p^{\delta R}$の表式を(1.1.X)に代入すれば次式を得る。

$$X=\frac{\overset{r}{\Pi}(N^{\delta_r^R})^{\nu_r^R}}{\overset{l}{\Pi}(N^{\delta_l^L})^{\nu_l^L}}\cdot\frac{\overset{l}{\Pi}(Q^{\delta_l^L})^{\nu_l^L}}{\overset{r}{\Pi}(Q^{\delta_r^R})^{\nu_r^R}} \tag{1.4}$$

平衡においては$U=0$，從つて(1.1)により$X=1$であるから次の關係がある。

$$\frac{\overset{l}{\Pi}(Q^{\delta_l^L})^{\nu_l^L}}{\overset{r}{\Pi}(Q^{\delta_r^R})^{\nu_r^R}}=\frac{\overset{e}{\Pi}(N^{\delta_l^L})^{\nu_l^L}}{\overset{r}{\Pi}(N_e^{\delta_r^R})^{\nu_r^R}} \tag{1.5}$$

(1.4)と(1.5)とより次式を得る。

$$X=\frac{\overset{r}{\Pi}(N^{\delta_r^R}/N_e^{\delta_r^R})^{\nu_r^R}}{\overset{l}{\Pi}(N^{\delta_l^L}/N_e^{\delta_l^L})^{\nu_l^L}} \tag{1.6}$$

一方この反應の律速段階の正方向（反應を進める方向）の速度を$\overrightarrow{v}$すとれば$\overrightarrow{v}$はμの定義によ

---

5)　堀内，殿村著〃化學反應の統計力學〃三共出版社，1950

*)　文献（5）(41．5)式

**)　文献（5）(21.12)式

***)　同上　　(17．1)式

****)　同上　　(18．5)式

り$\vec{U}$と次の關係にある*)

$$\vec{v} = \mu \vec{U} \tag{1.7}$$

又一方これは反應速度論によつて次のように表わされる。**)

$$\vec{v} = \kappa \frac{kT}{h} G q_{\sigma^*}^{\delta^*} \Theta_{\sigma^*(0)} / p^{\delta I} \tag{1.8}$$

ここにκは透過係數 (Transmission Coefficient), kは Boltzmann 恒數, hは Planck 恒數, G は 1gr の觸媒***) 表面にある律速段階の起る場所即ち臨界系が坐る場所σ^*の數, $q_{\sigma^*}^{\delta^*}$は特定のσ^*が空いているとき素子系δ^*をその標準狀態からそのσ^*に持つてきて臨界系として其處に坐らせるに要する可逆仕事$\varepsilon_{\sigma^*}^{\delta^*}$の Boltzmann 因子$e^{-\frac{\varepsilon_{\sigma^*}^{\delta^*}}{kT}}$****), $p^{\delta I}$は律速段階の原系δ^Iのp^δ函數である。

律速段階の原系δ^Iは必ずしも氣相にない。少くともその一部分が吸着せられた分子であり得る。併し律速段階があつて，氣體分子からδ^Iを作る他のすべての素反應は平衡にあれば互に平衡にある素子系のp^δは相等しいから，$p^{\delta I}$はδ^Iを作る氣相中の分子の或る一組のp^δに等しい。*****) それが氣體分子δ_i^I各ν_i^I個宛からなるとすれば (1.2) の$p^{\delta L}$又は$p^{\delta R}$と同様に次の如く表わされる。

$$p^{\delta I} = \prod^{i} (p\delta_i^I)^{\nu_i^I} \quad \text{或は (1.3) により} \quad p^{\delta I} = \prod^{i} \left(\frac{Q^{\delta_i^I}}{N^{\delta_i^L}} \right)^{\nu_i^I} \tag{1.9}$$

$p^{\delta I}$を (1.9) より (1.8) に代入すれば$\vec{v}$は次の様に表わされる。

$$\vec{v} = \kappa \frac{kT}{h} G \quad q_{\sigma^*}^{\delta^*} \quad \Theta_{\sigma(0)} \quad \prod^{i} \left(\frac{N^{\delta_i^I}}{Q^{\delta_i^I}} \right)^{\nu_i^I} \tag{1.10}$$

以上が律速段階のある氣相不均一系反應に就いて一般的に言い得ることである。

特に反應 (1) に就てはXは (4) によつて次の様に表わされる。

$$X = \frac{\prod^{l} (N^{\delta_r^R} / N_e^{\delta_r^R})^{\nu_r^R}}{\prod^{l} (N^{\delta_l^L} / N_e^{\delta_l^L})^{\nu_l^L}} = \frac{N^{HCN} / N_e^{HCN} N^{CO2} / N_e^{CO2} N^{H2} / N_e^{H2}}{N^{NH3} / N_e^{NH3} (N^{CO} / N_e^{CO})^2} = \frac{C^3 \left(\frac{1}{m+1} - C_e \right) \left(\frac{m}{m+1} - 2C_e \right)^2}{C_e^3 \left(\frac{1}{m+1} - C \right) \left(\frac{m}{m+1} - 2C \right)^2} \tag{1.11}$$

(1.1U) のXを上式より代入し，$\vec{U}$を (1. 7) と (1. 10) によつて表わして同式に代入すれば次式を得る。

---

*) 文献 (5) (41.1$\vec{u}$) 式

**) 文献 (5) (39.9$\vec{u}$) 式

***) (1.8) のG。從つて$\vec{v}$は文献 (5) (24.9v) 式に於ては界面の單位面積に割付けたものとしている。この場合Uを觸媒 1gr に割付けてあるから$\vec{v}$從つてGも同様にしなければならぬ。

****) 文献 (5) § 19.20 參照

*****) この一組は必ずしもδ^Lではない。

$$U=\underbrace{\frac{\kappa}{\mu}\ \frac{kT}{h}}_{I}\ Gq^{\delta *}_{\sigma *}\quad \underbrace{\Theta_{\sigma *(0)}}_{II}\quad \underbrace{\prod_i^{i}\left(\frac{N^{\delta^I_i}}{Q^{\delta^I_i}}\right)^{\nu^I_i}\left[1-\left\{\frac{C^3\left(\frac{1}{m+1}-C\right)\left(\frac{m}{m+1}-2C_e\right)^2}{C_e^3\left(\frac{1}{m+1}-C\right)\left(\frac{m}{m+1}-2C\right)^2}\right\}^{\frac{1}{\mu}}\right]}_{III} \quad (1.12)$$

後の取扱のために上に示すように U の各因子を，夫々 I, II 及び III と記しておく。(1.12) は反應(1)が律速段階を持つとき一般的に成立つ關係である。

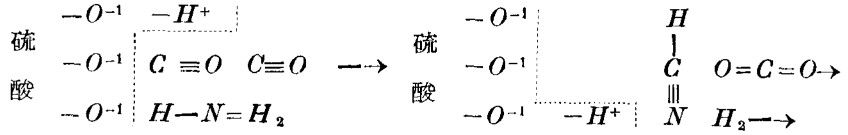
§2　反 應 機 構

反應(1)の既報機構[1] を次記諸項によつてもつと具體的に描く。

(i)　この反應の律速段階は反應其物である。即ち律速段階の原系 δ^I は(1)の左邊の素子系 NH_3+2CO であつて律速段階はこれ等分子の三分子素反應である。

(ii)　觸媒硫酸分子は筆者の前研究[6] により一價の酸素イオン S^{+2} を中心とする正四面體[7] の各頂點にあり，その中の二つは夫々一つ宛陽子 H^+ を S^{+2} の反對側に結合しているとする。H^+ を結合している酸素イオンの一つは擔體の多價金屬，酸化物の酸素原子と水素結合を作つて硫酸分子を擔體に保持する役をし，H^+ を持つもう一つの酸素イオンと H^+ を持たぬ殘りの二つの酸素イオンは正三角形の各頂點にあつて σ^* を形成する。今後 H^+ と酸素イオンの結合したものを $-O^{-1}-H^+$, H^+ と結合してない酸素イオンを $-O^{-1}$ と夫々記す。

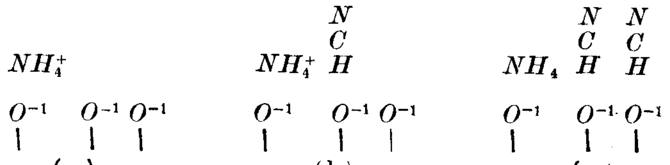
(iii)　律速段階即ち(1)の反應はこの σ^* の上の陽子移動により次の如く起る。[8]



(a)　　　　　　　　　(b)

即ち2個の CO がその双極子によつて $-O^{-1}$ に吸着され，もう一つの $-O^{-1}$ は NH_3 と水素結合を作つて(a)のような位置にある時，量子力學的共振によつて原子結合の組替えが起り，(b)の如く HCN, CO_2 及び H_2 を生じ，硫酸はその陽子 H^+ を NH_3 からの H^+ と交換するだけで元の狀態に止まる。

(iv)　律速段階の起る場所 σ^* は次の圖式に示すように NH_3 及び HCN によつて，いろいろに占據され，そのいずれの場合にも律速段階は妨げられる。



(a)　　　　　(b)　　　　　(c)

6)　堀內；觸媒，第一輯 (昭21) 67

7)　Pauling; "The Nature of the Chemical Bond," New York 1939. P.239 Cornell University Press.

8)　堀內；觸媒，第一輯 (昭21) 67

$$\begin{array}{ccccccccc}
 & N & & & N & N & \\
H^+ & C & & & C & C & \\
 & H & & & H & H & H^+ \\
O^{-1} & O^{-1} & O^{-1} & & O^{-1} & O^{-1} & O^{-1} \\
| & | & | & & | & | & | \\
 & (d) & & & & (e) &
\end{array}$$

(a)はNH_3が$-O^{-1}-H^+$の陽子H^+とアムモニウムイオンを作つて$-O^{-1}$につき酸性硫安を作つている狀態，(b)はその酸性硫安の二つの$-O^{-1}$のうちの一つとHCNとが水素結合を作つている狀態，(c)は夫ら二つの$-O^{-1}$に一つ宛HCNか水素結合を作つている狀態(c)及び(d)は夫々(b)及び(c)からNH_3を取り去つて得らるる狀態である。

(v) 觸媒硫酸分子同志は充分離れていて，違う硫酸分子についているδ^* HCN, NH_3相互間の作用は無視される。氣體分子とδ^*間の相互作用も同樣である。

§3. 反應速度式の特殊化

前節の機構につき(1.12)の各因子I, II及びIIIを以下同名の各項に特殊化する。

(I)(V)によりK及び$\varepsilon_{\sigma*}^{\delta*}$從つて$q_{\sigma*}^{\delta*}$は氣相の組成及び壓に無關係である。從つて$I$は一定溫度に於て一定である。

(II) $\Theta_{\sigma*(0)}$を前節の機構につき次の一般的關係*)によつて展開する。

$$\frac{\Theta_{\sigma(\delta)}}{\Theta_{\sigma(0)}} = \frac{q_\sigma^\delta}{p^\delta} \qquad (3.1)$$

ここにσはσ^*其物或はその一部分 例えば$-O^{-1}$の一つの如く或る素子系δを收容する特定の場所を一般的に，$\Theta_{\sigma(\delta)}$及び$\Theta_{\sigma(0)}$はσがδによつて占據せられている或は空いている確率**)を夫々表わす。q_σ^δは次式によつて定義せられる統計力學的函數***)であつて，$q_{\sigma*}^{\delta*}$と同樣にδを其標準狀態からσに持つて來て坐らせるに要する可逆仕事$\varepsilon_\delta^\delta$の Boltzmann 因子なる物理的意義を持つ。

$$q_\delta^\delta = \frac{\mathfrak{B}C_{\sigma(\delta)}^\delta}{\mathfrak{B}C_{\sigma(0)}} \qquad (3.2)$$

ここに$\mathfrak{B}C_{\sigma(0)}$は$\sigma$が空いているときの全系$C_{\sigma(0)}$の狀態和を，$\mathfrak{B}C_{\sigma(\delta)}^\delta$はその空いている$\sigma$に他から$\delta$を一つ附加えて得られる系$C_{\sigma(\delta)}^\delta$の狀態和を夫々表わす。

次にσをσ^*とし，(2.2)の各場合の素子系NH_3, NH_3+HCN, NH_3+2HCN等をδとして(3.1)を次の様な特殊型に書く。*)

---

*) 文献 (5) (18.1) 式

**) 同上 (15.3) 式

***) 同上 (15.2) 式

*) 硫酸のH^+が一つの$-O^{-1}$に固定されているとしても，三つの$-O^{-1}$の上を自由に動き廻るとしても$q_{\sigma*}^{NH\delta}$等の値は變わらない。(3.2)に於てH^+が自由に動き廻るとすれば$\mathfrak{B}C_{\sigma(0)}$が固定されているとする場合の三倍になる代りに$\mathfrak{B}C_{\sigma(\delta)}^\delta$も同樣になるからである。

$$\text{(a)}\quad \frac{\Theta_{\sigma^*(0)}}{\Theta_{\sigma^*(NH3)}} = \frac{p^{NH3}}{q_{\sigma^*}^{NH3}} \qquad (5.3.a)$$

$$\text{(b)}\quad \frac{\Theta_{\sigma^*(0)}}{\Theta_{\sigma^*(NH3+HCN)}} = \frac{p^{NH3+HCN}}{q_{\sigma^*}^{NH3+HCN}} \qquad (3.3.b)$$

$$\text{(c)}\quad \frac{\Theta_{\sigma^*(0)}}{\Theta_{\sigma^*(NH3+2HCN)}} = \frac{p^{NH3+2HCN}}{q_{\sigma^*}^{NH3+2HCN}} \qquad (3.3.c)$$

$$\text{(d)}\quad \frac{\Theta_{\sigma^*(0)}}{\Theta_{\sigma^*(NCH)}} = \frac{p^{HCN}}{q_{\sigma^*}^{HCN}} \qquad (3.3.d)$$

$$\text{(e)}\quad \frac{\Theta_{\sigma^*(0)}}{\Theta_{\sigma^*(2HCN)}} = \frac{p^{2HCN}}{q_{\sigma^*}^{2HCN}} \qquad (3.3.e)$$

NH_3がつく場所は一つだけであるがHCNが附く場所O^+は二つあるからHCNが一つだけ付いている(d)の場合は二通りあつて夫々の場合に$q_{\sigma^*}^{\delta^*}$が定義せられる。然し $-O^{-1}$ $-H^+$ と二つの$-O^{-1}$は正三角形の各頂點に有り從つて二つの O^{-1} は物理的に同等であるから各場合の $\epsilon_{\sigma^*}^{HCN}$ 從つて $q_{\sigma^*}^{HCN}$ は全く等しいとし得る。二つの$q_{\sigma^*}^{NH3+HCN}$も同様である。即ち(b)と(d)とは二つ宛の數値的に同等な關係を表わす。

§2. iv) により σ^* がこれ等或は全く空いた狀態のいずれかに在るならば次の關係がなければならぬ。

$$\Theta_{\sigma^*(0)}+\Theta_{\sigma^*(NH3)}+2\Theta_{\sigma^*(NH3+HCN)}+\Theta_{\sigma^*(NH3+2HCN)}+2\Theta_{\sigma^*(HCN)}+\Theta_{\sigma^*(2HCN)}=1 \qquad (3.4)$$

(3.4)の $\Theta_{\sigma^*(HCN)}$ 等を(3.3)より代入し，二つ以上の氣體分子から成る。δ の p^δ は(1.2)又は(1.9)と同様に各分子の p^δ の積に，p^{NH3} 等を更に(1.3)で表わせば次式を得る。

$$II=\Theta_{\sigma^*(0)}=\left\{1+\frac{q_{\sigma^*}^{NH3}}{Q^{NH3}}N^{NH3}+\frac{2q_{\sigma^*}^{NH3+HCN}}{Q^{NH3}Q^{HCN}}N^{NH3}N^{HCN}+\frac{q_{\sigma^*}^{NH3+2HCN}}{Q^{NH3}(Q^{HCN})^2}N^{NH3}(N^{HCN})^2 +\frac{2q_{\sigma^*}^{HCN}}{Q^{HCN}}N^{HCN}+\frac{q_{\sigma^*}^{2HCN}}{(Q^{HCN})^2}(N^{HCN})^2\right\}^{-1}$$

或は N^{NH3} 等を(4)より代入して次式を得る。

$$=\Theta_{\sigma^*(*)}=\Big\{1+\underset{\text{(a)}}{N_T\frac{q_{\sigma^*}^{NH3}}{Q^{NH3}}\left(\frac{1}{m+1}-C\right)}+\underset{\text{(b)}}{2N_T^2\frac{q_{\sigma^*}^{NH3+HCN}}{Q^{NH3}Q^{HCN}}\left(\frac{1}{m+1}-C\right)C}$$

$$+\underset{\text{(c)}}{N_T^3\frac{q_{\sigma^*}^{NH3+2HCN}}{Q^{NH3}(Q^{HCN})^2}\left(\frac{1}{m+1}-C\right)C^2}+\underset{\text{(d)}}{2N_T\frac{q_{\sigma^*}^{HCN}}{Q^{HCN}}C}+\underset{\text{(e)}}{N_T^2\frac{q_{\sigma^*}^{2HCN}}{(Q^{HCN})^2}C^2}\Big\}^{-1} \qquad (3.5)$$

ここに { } 内の各項の下に記した(a)(b)等は當該各項が夫々(2.2)の同名の各吸着狀態に對應することを示す。

§2の(i)により δ^I は(1)の左邊其物である。即ち

$$\delta^I \equiv NH_3+2CO \qquad (3.6)$$

従つて§1，μの定義により

$$\mu = 1 \tag{3.7}$$

(3.6)，(1.9)及び(4)によりIIIの第1因子$\overset{i}{\Pi}(N^{I}_{\delta i}/Q^{I}_{\delta i})^{\nu^{I}_{i}}$は次の如く表わされる。

$$\overset{i}{\Pi}\left(\frac{N^{I}_{\delta i}}{Q^{I}_{\delta i}}\right)^{\nu^{I}_{i}} = \frac{N^{NH3}(N^{CO})^2}{Q^{NH3}(Q^{CO})^2} = N^3_T \frac{\left(\frac{1}{m+1}-C\right)\left(\frac{m}{m+1}-2C\right)^2}{Q^{NH3}(Q^{CO})^2} \tag{3.8}$$

従つて(1.12)，(3.7)及び(3.8)により

$$III = \frac{N^3_T}{Q^{NH3}(Q^{CO})^2}\left\{\left(\frac{1}{m+1}-C\right)\left(\frac{m}{m+1}-2C\right)^2 - \frac{C^3\left(\frac{1}{m+1}-C_e\right)\left(\frac{m}{m+1}-2C_e\right)^2}{C^3_e}\right\}$$

上式{ }内の表式は$C=C_e$なるとき零になるから，$C-C_e$なる因子を持たなければならないこの因数分解を行つて，次式を得る。

$$III = \rho\, III_q (C_e - C) \tag{3.9 III}$$

$$\text{ここに}\ \rho = \frac{N^3_T}{Q^{NH3}(Q^{CO})^2}\ \frac{m^2}{(m+1)^3 C_e} \tag{3.9. ρ}$$

$$III_q = 1 + \left\{\frac{1}{C_e} - \frac{(4+m)(m+1)}{m}\right\}C + \left\{\frac{4(1+m)^3}{m^2} - \frac{(4+m)(1+m)}{mC_e} + \frac{1}{C^2_e}\right\}C^2 \tag{3.9. q}$$

III_qのCの係数はmとC_eによつて定る。然るにC_eも(5)によつてmの函數であるから夫等は一定溫度に於てmのみの函數である。

(1.12)及び(3.9.III)により

$$U = \rho.\ I.\ II.\ III_q(C_e - C) \tag{3.10}$$

$\rho.\ I$は(1.12)及び(3.9.ρ)により一定溫度，壓の下に恒定であるからC_e-Cの係數の可變部分は$II,\ III_q$である。

§4. 吸着狀態と反應速度表式の決定

IIの表式(3.5)には(2.2)に擧げた吸着のすべての場合が考慮に入れてあるが，其各々がUに影響する程起るか否かは$q^{NH3}_{\sigma*}$等の大，小によつて定る。

これ等をUが或る特定狀況の下にCの線型函數になつたと言う實驗事實によつて出來るだけ具體的に決めた後，これから實驗に問い得る結論を引出す。

600°乃至700°C一定溫度，一定壓及び$m=10$に於けるUの値U_0がHCNの分率C_0の直線函數になると言う第四報の實驗事實は次の樣に表わされる。*)

$$U_0 = H_0\ (C_{e,0} - C_0) \tag{4.1}$$

ここに$C_{e,0}$は平衡に於けるC_0の値，H_0は一定溫度，壓で一定な恒數である。今後，650°C，1氣壓，$m=10$なる狀況を單に特定狀況と言い，その狀況に於ける諸量を(4.1)のように附加記號。を付けて表わす。

---

*) $C=C_e$なるとき$U=0$になるからである。

(3.10) を (4.1) と比較し，前節により $\rho.I$ が一定溫度，壓の下に一定なことを考慮すれば II_0 $III_{q,0}$ は C_0 に無關係な或る恒數 D であることが分る。即ち

$$II_0 \quad III_{q,0} = D \tag{4.2}$$

然るに III は (3.9.q) により，初項1なる二次式であるから II_0 は次の形を持たなければならない。

$$II_0 = DIII_{q,0}^{-1} = D(1+2.5C_o+97.5C_o{}^2)^{-1} \tag{4.3}$$

但し (4.3) 第三邊分母は (3.9.q) の各係數に特定狀況 $m=10$，$C_e=0.056$ に於ける値である。以下 II_0 が (4.3) の形に表わされるための條件を吟味して (3.5) 第三邊分母中の諸恒數 $N_T\dfrac{q_{\sigma*}^{NH3}}{Q^{HN_3}}$ 等を決めるために先ず次の假定を置く。

(i) 2個以上の分子 δ_a 等から成る δ の $q_{\sigma*}^{\delta}$ は各分子 δ_a 等が單獨に付く場合の可逆仕事の和と平衡位置に於ける各吸着分子相互間のポテンシアルとの總和 Boltzmann 因子である。分子 δ_a が單獨に付くときの可逆仕事の Boltzmann 因子は $q_{\sigma*}^{\delta a}$ であるから $q_{\sigma*}^{\delta}$ は $q_{\sigma*}^{\delta a}$ 等の積に吸着分子相互間の上記ポテンシアルの Boltzmann 因子を乘じたものに等しい。

特に $\delta\equiv NH_3+2\,HCN$ の場合，NH_3 と二つの HCN は正三角形の各項點に在るから NH_3 と二つの HCN の各々との間のポテンシアルは互に等しい。これを $\varepsilon(NH_3,\ HCN)$ とし，HCN 相互間を $\varepsilon(HCN,\ HON)$ とすれば，$q_{\sigma*}^{NH3+\sigma 2HCN}$ は次のように書かれる。

$$q_{\sigma*}^{NH3+2HCN} = q_{\sigma*}^{NH3}(q_{\sigma*}^{HCN})^2\,l_{12}^2\,l_{22} \tag{4.4.c}$$

ここに　$$l_{12} = e^{-\frac{\varepsilon(NH_3,HCN)}{kT}}, \qquad l_{22} = e^{-\frac{\varepsilon(HCN,HCN)}{kT}} \qquad \begin{matrix}(4.5.\mathrm{l}_{12})\\(4.5.\mathrm{l}_{22})\end{matrix}$$

同様にして $q_{\sigma*}^{NH3+HCN}$ 及び $q_{\sigma*}^{2HCN}$ は次のように書かれる。

$$q_{\sigma*}^{NH3+HCN} = q_{\sigma*}^{NH3}\quad q_{\sigma*}^{HCN}\quad l_{12} \tag{4.4.b}$$

$$q_{\sigma*}^{2HCN} = (q_{\sigma*}^{HCN})^2\quad l_{22} \tag{4.4.e}$$

(4.4) を (3.5) に入れれば II は次のようになる。

$$II = \Theta_{\sigma*(0)} = \Bigl\{\underset{(\mathrm{a})}{1+l_1\Bigl(\frac{1}{m+1}-C\Bigr)}+\underset{(\mathrm{b})}{2l_1l_2l_{12}\Bigl(\frac{1}{m+1}-C\Bigr)C}$$

$$+\underset{(\mathrm{c})}{l_1\,l_2^2\,l_{12}^2\,l_{22}\Bigl(\frac{1}{m+1}-C\Bigr)C^2}+\underset{(\mathrm{d})}{2l_2C}+\underset{(\mathrm{e})}{l_2^2\,l_{22}\,C^2}\Bigr\}^{-1} \tag{4.6.II}$$

ここに　$$l_1 = N_T\frac{q_{\sigma*}^{NH3}}{Q^{NH3}}, \qquad l_2 = N_T\frac{q_{\sigma*}^{HCN}}{Q^{HCN}} \qquad \begin{matrix}(4.6.\mathrm{NH_3})\\(4.6.\mathrm{HCN})\end{matrix}$$

は (1.3) 及び (3.1) により氣相に於ける NH_3 又は HCN の濃度 N_T なるとき，σ^* に NH_3 又はが一粒付いている確率 $\Theta_{\sigma*(NH3)}$ 又は $\Theta_{\sigma*(HCN)}$ と全く空いている確率 $\Theta_{\sigma*(0)}$ との比を夫々表わす。各項の下に記した (a), (b) 等は (3. 5) に於けると同じく當該各項が夫々 (2. 2) の同名の各

吸着狀態に對應することを示す。

Πが(4.3)の形に表わされるためには，Cについて三次の項を與える(c)項が消失しなければならぬ。このことが數學的に正確に成立つこと即ち

(ii) $l_1\ l_2^2\ l_{12}^2 l_{22}=0$　從つて $l_1=0$　或は $l_2=0$　或は $l_{12}=0$

或は $l_{22}=0$ なることを假定して，次のように推論する。(4.6)の { } の中をCの昇巾の順に整頓すれば次のようになる。

$$\Pi=\left\{1+\frac{l_1}{m+1}+(-l_1+2\frac{l_1 l_2 l_{12}}{m+1}+2l_2)C+(-2l_1 l_2 l_{12}+l_2^2 l_{22})C^2\right\}^{-1}$$

上式において $l_2=0$ とすればCの係數が，$l_{22}=0$ とすれば C^2 の係數がそれぞれ負となつて何れも實驗事實(4.3)に合わなくなる。從つて $l_1=0$ 又は $l_{12}=0$ でなければならない。各々の場合上式はそれぞれ，

$$\Pi=(1+2l_2C+l_2^2 l_{22}C^2)^{-1} \tag{4.7.a}$$

又は

$$\Pi=\left\{1+\frac{l_1}{m+1}+(l_1+2l_2)C+l_2^2 l_{22}C^2\right\}^{-1} \tag{4.7.b}$$

の形となり，前の場合には(4.3)との比較により $D=1$ となる。この何れか決定するために更に次の假定をおく。

(iii) 吸着されたHCNの直線分子はSO_4^{-2}正四面體の中心(S^{+2})と頂點(O^{-1})とを結ぶ直線上にあつてO^{-1}と水素結合を作り，且つ中心から一定距離にあつてその双極子の正端をそれに向けている。

吸着された二つのHCN間の相互作用はそれらの双極子間のものであり從つて反撥する。

(iii) により $\varepsilon(HCN,\ HCN)>0$

從つて(4.5. l_{22})により

$l_{22}<1$

從つて(4.7.a)によりCの係數の半分はC^2の係數よりも大きくならなければならない。これは實驗事實(4.3)に反する。

從つて(4.7.b)即ち $l_{12}=0$ のみが可能な場合として殘る。$l_{12}=0$ ならば(4.6.II)により可能な吸着は(2.2)の(a), (d)及び(e)のみである。即ちNH_3のみか，さもなければHCNが一つ又は二つ吸着される。この吸着狀態は上記の假定を含む。

推論が成立つ限り，特定狀況以外の一般狀況で成立たなくてはならない。即ちΠは(4.6.2)の(a), (d)及び(e)項のみを保有し，次のように表わさなければならない。

$$\Pi=b(1+a_1C+a_2C)^{-1} \tag{4.8.II}$$

ここに $b=(1+l_1/m+1)^{-1}$，　$a_1=b(2l_2-l_1)$，　$a_2=bl_2^2\ l_{22}$

(4.8.b),　(4.8.a_1),　(4.8.a_2)

(4.8)に出て來る統計力學的量 l_1，l_2 及び l_{22} は溫度のみの函數である。(V)によつて一つの硫

子酸分に NH_3 又は HCN を持つて來るに要する可逆仕事。從つて $q_{\delta_2}^{NH_3}$ 等は周圍の素子系の影響を受けないからである。從つて或る溫度でこれ等の量の値を決めておけば同溫度の一般狀況で II，從つて U を豫測することが出來る。(4.8) を特定狀況で成立つ (4.3) と比較すれば次の關係を得る。

$$D = b_0 = \left\{ 1 + \frac{l_1}{m+1} \right\}^{-1} \qquad (4.9.\mathrm{D})$$

$$a_{1.0} = b_0 \quad \{ 2l_2 - l_1 \} = 2.5 \qquad (4.9.\mathrm{a})$$

$$a_{2.0} = b_0\ l_2^2 l_{22} = 97.5 \qquad (4.9.\mathrm{a})$$

(4.9) は三つの未知量に對し，二つの條件を與える。從つてもう一つの條件が與えられば，各々を定めそれによつて U を豫測することが出來る。

以上の推論の基礎となついる三假定のうち (i) は十分な精度を持つと見做され，(iii) は可成り本當らしいものである。これ等が許されるならばこの結論の當否は (ii) の精度にかかる。然るに (ii) の精度はIIにおける C の三次項を零なりとする (4.1) の關係即ち U_0 と C_0 との實驗的直線關係の精度によつて定る。その精度の大小によりこの結論の特定狀況附近における適用範圍の大小がきまつてくる。

§5· 反應機構から導かれる結論—1

前節の結果から容易に推論されるように l_1，l_2 及び l_{22} の中の一つを適當に決めれば與えられた N_T，m 及び C における II は (4.8) 及び (4.9) によつて III は (3.9) によつてそれぞれ定る。I は §3 (I) に述べたように恒定であるから (3.10) により I は U と II, III との比例恒數である。これを特定狀況における U と實測値とを比較して決定しておけば，同一溫度における特定狀況以外の任意の狀況における U が算出される。即ち前節までの推論によつて得られる一つの結論は特定狀況と同一溫度の一般狀況におけるが一つのパラメータによつて表わされるということになる。この結論を實驗に問う便宜のため l_{22} に本當らしい値*) 1 を入れて他の二つの未知量を (4.9) によつて計算すれば，次の値を得る。

$$l_1 = 28.4, \qquad l_2 = 18.7 \qquad (5.1.1_1) \qquad (5.1.1_2)$$

これ等の値を入れて得られる $U(m,\ N_T,\ C)$ の變化を概觀するため U と U_0 との比を計算する。

U の可變部分は §3 により II, III であるから。

$$\frac{U}{U_0} = \frac{II\ III}{II_0 III_0} \qquad (5.2)$$

II は (5.1) の値を (4.8) に入れて次の如く求められる。

*) §4 (iii) の模型により $S^{+2}\ O^{-1}$ 距離 1.51Å なる四面體の頂點に在る O^{-1} (半徑1.37Å) の外側の一點に HCN の双極子が集中しているとして，二つの吸着 HCN 間のポテンシアル $\epsilon(HCN,\ HCN)$ を計算しても 1.25 kcal にしかならない。650°C に於けるその Boltzmann 因子即ち l_{22} は 0.51 である。HCN の双極子がこんなに酸素原子に近い筈はないから $\epsilon(HCN,\ HCN)$ はもつと小さく，從つて l_{22} はもつと 1 に近くなければならない。

$$II=(1+\frac{28.4}{m+1}P+9.0PC+350P^2C^2)^{-1} \qquad (5.3.\mathrm{II})$$

ここに　$P=N_T/N_1$　(5.3.p)

は全壓である。ここに N_1 は特定狀況において單位容積中にある分子數を示す。

III は (3.9) によりそのまま與えられる。

一方 II, III の特定狀況における値 II_0 III_0 は (3.9) により，次の如く表わされる。

$$II_0\ III_0=P_0\ II_0\ III_{g0}\,(C_{e0}-C_0)$$

上式中 II_0 III_{g0} は (5.1 1_1) (4.9.D) 及び (4.2) により 0.279 となる。この値並びに (3.9.p) に特定狀況の恒數 m 10, $p=\frac{N_T}{N_1}=1$ を入れて得られる p_0 を上式に代入すれば次式を得る。

$$II_0\ III_0=\frac{0.0210N_1^2C_{e0}^2}{Q^{NH3}(Q^{CO})^2}(C_{e0}-C_0) \qquad (5.4)$$

II を (5.3.II) より，III を (3·9) より II_0 III_0 を (5.4) よりそれぞれ (5.2) に代入して次式を得る。

$$\frac{U}{U_0}=P^3\frac{47.6m^2\left(1+\left\{\frac{1}{C_e}-\frac{(4+m)(m+1)}{m}\right\}C+\left\{\frac{4(1+m)^3}{m^2}-\frac{(4+m)(1+m)}{mC_e}+\frac{1}{C_e{}^2}\right\}C^2\right)}{(m+1)^3\ (1+\frac{28.4}{m+1}P+9.0PC+350P^2C^2)}$$

$$\times\frac{C_e-C}{C_{e0}-C_0} \qquad (5.5)$$

(5.5) によれば $\frac{U}{U_0}$ は一定溫度において P, m, c, 及び C_0 の函數である。 P 及び m の一般變域における變化を概觀するため特に U/U_0 の

$$\frac{C_e}{C_{e.0}}=\frac{C}{C_0}=\frac{C_e-C}{C_{e.0}-C_0} \qquad (5.6)$$

における値即ち HCN の分率とその平衡値との比が特定狀況と任意の狀況とにおいて互にひとしいときの U/U_0 を求める。

その値 κ は (5.5) の $\frac{C_e-C}{C_{e.0}-C_0}$ を (5.6) によつてこれと等しい $\frac{C_e}{C_{e.0}}$ に置き換えて次のように表わされる。

$$\kappa=P^3\frac{47.6m^2}{(m+1)^3}\frac{1+\left\{\frac{1}{C_e}-\frac{(4+m)(m+1)}{m}\right\}C+\left\{\frac{4(1+m)^3}{m^2}-\frac{(4+m)(1+m)}{mC_e}+\frac{1}{C_e{}^2}\right\}C^2}{1+\frac{28.4}{m+1}P+9.0PC+350P^2C^2}\ \frac{C_e}{C_{eo}} \qquad (5.7)$$

(5.7) の示すように κ の計算にはmの各値における C_e の値が必要である。これを $C_{e.0}=0056$ から (5) 式によつて計算すれば第一表の値を得る。

第一表の C_e 値を (5.7) に入れて得られた

第1表　青酸合成反應の平衡恒數と平衡に於ける青酸の分率 C_e

K_p	C_e		
	m=1	m=10	m=100
0.0079	0.79	(0.056)	0.0098

κの値を第二表に示す。

第　2　表　κ 650°C

m	c \ p	0.1	1	10	100
1	0	0.0035	0.55	59	5900
	$C_e/2$	0.0040	0.66	49	1480
10	0	0.0029	(1)	133	13,800
	$C_e/2$	0.0032	(1)	62	1,360
100	0	0.000079	0.063	21.2	2,772
	$C_e/2$	0.000078	0.060	15.7	684

第二表によればPが1またはそれ以下のときmの各値を通じκはCによつてあまり變らない。今假にκがCに無關係に全く恒定であつたとすれば次のように推論される。

先ず(4.1)に倣つて一般のUを次の形に書く。

$$U = H(C_e - C) \tag{5.8}$$

但しHは一般にCの函數である。(4.1)及び(5.8)により

$$\frac{U}{U_0} = \frac{H}{H_0}\ \frac{C_e - C}{C_{e,0} - C_0} \tag{5.9}$$

(5.9), (5.5)及び(5.7)より次式を得る。

$$\frac{H}{H_0} = \kappa \frac{C_{e,0}}{C_e} \tag{5.10}$$

(5.10)によつてκがCに無關係に恒定ならばHもそうでなければならぬ。從つて(5.8)によりUはCの直線函數でなければならない。

このことから常壓又はそれ以下では$U(c)$の直線關係からの外れはあつても僅であること即ち直線關係はPに極めて鈍感であることが豫測される。

更に同表はこの直線關係が$P=1$より高い壓域で成立たないこと並びに從つてUがPに極めて敏感なことを示している。特に後のことは實驗によつて反應機構を檢證するのに，便利なるのみならず次に述べるように青酸合成應用上重要である。

青酸合成を工業化するためには，收率一定における空間速度を增すことが最も望ましい。併しそのためには反應體の觸媒面への擴散，觸媒面における反應及びそこに出來た生成體の氣相への擴散なる一連の操作を經て起る青酸生成の速度が增すことが必要である。*この理論によれば觸媒面における反應が遲くて，これが律速的なる限り，壓の增加によつて青酸生成速度を著しく增し得るが，擴散速度が小さくこれが律速的であつたら壓をましても青酸生成速度は殆んど增し得ない。擴散速度は濃度の傾きと擴散恒數との積であつて濃度の傾きは壓に比例して增すが，平均自由行路に比例する擴散恒數の方は略壓に反比例して減少するからである。

然るに第四報の研究によれば特定狀況における青酸合成反應は觸媒面の反應によつて律せられている。從つて上記結論により壓を增して青酸生成速度を增加し得る。併し觸媒面の反應の速度が增して行つて壓に殆んど無關係な擴散速度に達すれば擴散が律速的になつてしまつてそれ以上青酸生成速度は增さなくなる筈である。擴散速度によつてきまる青酸生成速度從つて一定收率における空間速度の上限が何處にあるかは觸媒面の構造によつて定まることとであつてその決定は將來の實驗に俟たなければならない。

§6. 反應機構から導かるる結論 -2a

§3. III) によりこの機構の μ は 1 である。從つて μ を實驗的にきめることによつてこの理論を檢證することが出來る。既に提出した μ 測定の一般的方法(**) をこの場合について以下具體的に展開する。

一般的方法は要するに實驗狀況によつて定まる (1.4) の X の各値に對する $\vec{U}$ 及びを實測して，その結果に適する μ を定めるか[8] 或は (1.1.U) を X で次の如く微分し，平衡において $U=O$ に從つて $X=1$ になることを考慮して得られる次式により $(dU/dX)\,U=b$ 及び $\vec{U}_{U=0}$ の實測からこれを定る*にある。

$$\mu=\vec{U}_{U=0}\Big/\left(\frac{dU}{dX}\right)U=0 \qquad (6.1)$$

Uは (5.5) により，Xは (1.11) 及び (5) により，一定溫度，壓の下では何れも m と C との函數である。從つて (6.1) の $\left(\frac{dU}{dX}\right)_{U=0}$ は次の形に書かれる。

$$\left(\frac{dU}{dX}\right)_{U=0}=\left\{\frac{\frac{\delta U}{\delta C}dC+\frac{\delta U}{\delta m}dm}{\frac{\delta X}{\delta C}dC+\frac{\delta X}{\delta m}dm}\right\}_{U=0}=\frac{\left(\frac{\delta U}{\delta C}\right)_{U=0}\frac{dC_e}{dm}+\left(\frac{\delta U}{\delta m}\right)_{U=0}}{\left(\frac{\delta X}{\delta C}\right)_{U=0}\frac{dC_e}{dm}+\left(\frac{\delta X}{\delta m}\right)_{U=0}} \qquad (6.2)$$

$U=O$ 即ち平衡に於ける C と m との關係は (5) により C_e と m との關係としてきめられるからである。

$\delta U/\delta m$を (3. 10), (4.7.b) 及び (3.9.q) により $\delta x/\delta m$ を (1.11) により夫々計算すれば次の様になる。

$$\frac{\delta U}{\delta m}=PI(C_e-C)\left\{\frac{III_c l_1}{m+1}-\frac{II}{m^2}C(m^2-4)(1+\frac{C}{C_e})+4\frac{II}{m^3}(1+m)^2(m-2)C^2\right\}$$

$$\frac{\delta X}{\delta m}=X\frac{(C-C_e)}{(m+1)^2}\left\{\frac{1}{\left(\frac{1}{m+1}-C_e\right)\left(\frac{m}{m+1}-C\right)}-\frac{2}{\left(\frac{m}{m+1}-2C_e\right)\left(\frac{m}{m+1}-2C\right)}\right\}$$

何れも $C-C_e$ なる因子を持つから $\left(\frac{\delta U}{\delta m}\right)_{U=0}$ 及び $\left(\frac{\delta X}{\delta m}\right)_{U=0}$ は共に零である。從つて (6.2) は次の形になる。

**) 第四報 (3) 式參照，こゝに云う青酸生成の速度とは同式に於ける U_h である。

8) Horiuti, Ikushima, Proc. Imp. Acad. Tokio. **15** (1939) 39

*) 文献 (5), §27 參照

$$\left(\frac{dU}{dX}\right)_{U=0}=\left(\frac{\delta U}{\delta C}\right)_{U=0}\Big/\left(\frac{\delta X}{\delta C}\right)_{U=0} \tag{6.3}$$

特定狀況を選ぶとすれば(4.1)により $\delta U/\delta C$ は H_0 である。即ち

$$\left(\frac{\delta U}{\delta C}\right)_{U=0}=H_0 \tag{6.4}$$

又 $\delta X/\delta C$ は(1.11)により次の如く表わされる。

$$\frac{\delta X}{\delta C}=X\left(\frac{3m}{(m+1)^2}-2C\right)\Big/C\left(\frac{1}{m+1}-C\right)\left(\frac{m}{m+1}-2C\right) \tag{6.5.a}$$

平衡 $U=0$ に於ける $X=1$ の値並びに特定狀況に於ける諸恒數 $m=10$，$C_0=C_{e,0}=0.056$ を上式に入れて次の値を得る。

$$\left(\frac{\delta X}{\delta C}\right)_{U=0}=6.78,\quad 650^\circ,\quad m=10 \tag{6.5.b}$$

(6.3) (6.4) 及び (6.5.b) により，特定狀況に於ける $\left(\frac{dU}{\sigma X}\right)_{U=0}$ は次の如く得られる。

$$\left(\frac{\delta U}{\delta X}\right)_{U=0}=0.1475H_0\quad 650^\circ\quad m=10 \tag{6.6}$$

次の問題は(6.1)の $\overrightarrow{U}_{U=0}$ 決定である。

今(1)左邊の何れかの分子 M に含まれる或原子 a の一部をそれの重い又は放射性の同位元素 i で置換えておき，H_0 が測られたと同じ實驗狀況に於て反應(1)が丁度平衡に在るよう左邊並びに右邊の各物質を付加えて觸媒の上に送り込んでやつたとする。

そうすれば i は正反應に乘つて右邊の分子に入つて行き，その代りに逆反應によつて右邊の分子から a 入つて來て，所謂交換反應が起り，M に於ける i の濃度は減つて行く，今若し，

i) i と a とは機會均等に反應に與かる事並びに

ii) i と a とは反應のみによつて交換され他の操作によつてされない事が保證されるならば，以下述べるようにして $U_{U=0}$ を決定する事が出來る。

(1)の左邊に於ては何れの原子も唯一種の分子のみ含まれている。例えば N 原子は NH_3 分子にのみ，C 及び O 原子は CO 分子にのみ含まれている。この事に據つて次の様に推論する。

今 M 分子は s^M 個の a 原子を含むとし*，M に入つている i の原率を x^M**)，平衡に於ける恒定な M の濃度を N_e^M，左邊に於ける M の係數を ν^M とすれば單位時間に右邊の分子に飛び込んで行く i の數は次の様に表わされる。

$$-S^M\nu^M N_e^M\frac{dx^M}{dt} \tag{6.7,a}$$

然るに i) より i は a と機會均等に反應に與えるから正反應によつて左邊から右邊に單位に時間に持ち去られたる a 種原子の數 $S^M\nu^M\overrightarrow{U}_{U=0}$ のうちの x^M 部分丈けがである。從つて正

*) M が CO で a が C ならば $s=1$ M が NH_3 で a が H ならば s は 3 である。

**) M の形になつて反應系に含まれている i の總數と a 種原子(i をも含む)の總數との比。

反應によつて左邊から右邊に入つて行くものの數は

$$x^M S^M \nu^M \overrightarrow{U}_{U=0} \tag{6.7.b1}$$

である。

次に a を引き受ける右邊の分子 δ_r^R 等に於ける i の原率を $x^{\delta_r^R}$ 等とすれば逆反應によつて δ_r^R が吐出す i の數は同様に

$$x^{\delta_r^R} S^{\delta_r^R} \nu^{\delta_r^R} \overleftarrow{U}_{U=0} \tag{6.7.b2}$$

であるから結局單位時間に反應によつて左邊から右邊に移る i の數は次の様になる

$$x^M S^M \nu^M \overrightarrow{U}_{U=0} - \sum_r x^{\delta_r^R} S^{\delta_r^R} \nu^{\delta_r^R} \overleftarrow{U}_{U=0} \tag{6.7.c}$$

(6.7 c) を (6.7 a) と等置し平衡に於ては $\overrightarrow{U}_{U=0} = \overleftarrow{U}_{U=0}$ なる事に注意すれば次式を得る。

$$-S^M \nu^M N_e{}^M \frac{dx^M}{dt} = \left(x^M S^M \nu^M - \sum_r x^{\delta_r^R} S^{\delta_r^R} \nu^{\delta_r^R} \right) \overrightarrow{U}_{U=0} \tag{6.8}$$

i は最初 M のみに含まれ右邊の δ_r^R には何れも含まれていないとした。a を持つた左邊の分子はこの狀態から出發して正反應によつて機會均等 i を受取り，

逆反應によつて，同じく機會均等に i を送り出しているのであるから夫等に於ける i の原率等 $x^{\delta_r^R}$ はすべて等しくなければならない。その等しい値を x' とすれば i の全量一定なることにより次の關係がある。

$$x^N S^M \nu^M N_e^M + x' \sum_r S^{\delta_r^R} \nu^{\delta_r^R} N_e^{\delta_r^R} = x_0^M S^M \nu^M N_e^M \tag{6.9}$$

ここに x_0^M は交換反應が起る前 x^M の値である。

(6.8) の $x_{\delta r}^R$ 等を x' に書換えて，これを (6.9) より代入すれば次式を得る。

$$\frac{-dx^M}{dt} = \frac{\overrightarrow{U}_{U=0}}{N_e{}^M} \left\{ x^M (R+1) - R x_0{}^M \right\} \tag{6.10.x}$$

ここに

$$R = \frac{\sum_r S_{\delta_r}^R \nu_{\delta r}^R N_e^M}{\sum_r S_{\delta r}^R \nu_{\delta r}^R N_{e\delta}^{Rr}} \tag{6.10R}$$

例えば a を炭素とすれば $\sum_r S^{\delta_r^R} \nu^{\delta_r^R} = 2$,
$\Sigma S^{\delta_r^R} \nu^{\delta_r^R} N^{\delta_r^R} = N_e^{HCN} + N_e^{CO_2}$ であるから R は (4) により次の様に書かれる。

$$R = \frac{2N_e^{CO}}{N_e^{HCN} + N_e^{CO_2}} = \frac{\left(\frac{m}{m+1} - 2C_e \right)}{2C_e}$$

從つて特定狀況 $m=10$ $C_e=0.056$ に於ては次の値を持つ。

$$R_0 = 14.23 \tag{6.10.n}$$

(6.10.x) を積分し $t=0$ なる時 $x^M = x_0{}^M$ なる初期條件を入れれば次式を得る。

$$log\left\{\frac{x^M\ (R+1)-R\ x_0{}^M}{x_0{}^M}\right\}=-\frac{\vec{U}_{U=O}}{N^M}(R+1)t \qquad (6.11)$$

更に $dx/dt=O$ 即ち $x^M(R+1)-R\ x_0{}^M=O$ に於ける x^M の値 x^M_∞ で R を次の如く表し，

$$R=\frac{x^M_\infty}{x_0{}^M-X^M_\infty}$$

これを(6.11)に代入すれば次の式を得る。

$$log\frac{x-x_\infty}{x_0-x_\infty}=-\frac{U_{U=0}}{N^M}\frac{x_0}{x_0-x_\infty}t \qquad (6.12)$$

x と t との關係を實驗的に追跡すれば(6.11)又は(6.12)によつて $\vec{U}_{U=0}$ が決まる。從つて(6.1)及び(6.6)によつて μ が決まる。

以上の推論の前提(i)及び(ii)の當否については，次の如く云い得る。アルコホルと酸とからエスターを生ずる反應に就いて知られている如く，アルキル基の水素原子はこの反應に於て原子結合の組替えに與らない。即ちこれらの水素原子は酸基又は水酸基の水素原子と機會均等に水分子になる事はない。

然し(1)に於てはアンモニアの中，三つの水素原子は構造的に全く對稱な事が知られているから，これ等は機會均等に HCN や H_2 に入つて行くとし得る。逆反應に就いても H_2 の二つの水素原子は勿論 CO_2 の二つの酸素原子も構造が對稱的であるから，夫々機會均等に NH_3 なり CO なりに入つて行くとし得る。從つて反應(1)に關する限り以上述べたような化學的構造物の理由によつて i が a と機會均等でなくなる事はあり得ない。

然し i と a とは質量が違う場合には全く對稱的な位置に在つても反應に與る事が違い得る。この事は實際に觀測され且つ量子力學的反應速度理論によつて說明されている。[9) 10)] それによれば構造的に同等な H と D が反應に與る率の違いは數倍程度であるが，$C.O$ 及び N のような重い原子になると稍々數%位である。*

即ち重い原子の場合には(i)が大體保證される。

又これらの原子について(ii)が成立たない事も從來の同位元素化學知識から推して殆んど豫想されない。加之重い原子に就て(ii)が成立つか否かは平衡から充分外れた狀況即ち反應物のみであつて生成物が殆んどなく(1.6)の X

$$X=\overset{r}{\Pi}(N^{\delta^R_r}/N_e^{\delta^R_r})^{\nu^R_r}/\overset{l}{\Pi}(N^{\delta^L_l}/N_e^{\delta^L_l})^{\nu^L_l}$$

9) Hirschfelder, Eyring, & Topiey; J. Chem. Phys. 4 (1936), 170
Okamoto, Horiuti & Hirota; Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokio 29 (1936), 223
Wheelder, Topley & Eyring; J. chem phys 4 (1936), 178

10) Horiuti, Keii & Hirota; 北大 觸媒研紀要に發表の豫定

*) 水素以外の同位元素の率の違いについて，正確な測定は殆んどないが理論的に，同位元素の異種原子間分配係數（平衡に於ける分率の比）の1からの違いと同程度とし得る。その違いは多くの場合數%程度である。Urey & Greiff; J. Am. Chem. Soc. 57 (1935), 321 參照

が1に對して無視される様な狀況でU及び$\vec{U}$の實測を行いその比が(i)になるか否かを調べる事によつて適確に檢證し得る。それが出來る事は重い原子に就て(i)がよく成立つお陰であつて次節に述べる重水素の場合には，そうでないために，この方法による(ii)の檢證はそれ程度適確でない。そればかりでなく次節に述べるように比較的手に入り易い重水素によるμ決定の手續きは甚だ複雜であつて，それ丈不正確になり易い。從つて重水素以外の同位元素入手及び實驗操作に伴う困難を排除して直進するのがむしろ得策であろう。

§7. 反應機構から導かれる結論 -2b

重水素Dを用いて$\vec{U}_{V=0}$を決定する實驗の基礎理論を以下展開する。但しDは反應に與るすべての水素化合物を通じHに比べて充分僅かであつて二つ以上のDを含む分子の數は一つ丈のものに比べて無視されるとする。そうすれば輕水素のみの關與する(1)の反應

$$NH_3+2CO=HCN+CO_2+H_2 \qquad (7.1.0)$$

の他にアンモニアに含まれるDが青酸又は水素分子に入つて行く次の二種の反應が起ることになる。

$$NH_2D+2CO=DCN+CO_2+H_2 \qquad (7.1.1)$$

$$NH_2D+2CO=HCN+CO_2+HD \qquad (7.1.2)$$

(7.1)の各正反應の速度の總和が逆反應速度の總和と釣合つている狀況を平衡(e)と呼び，その狀態に於ける濃度その他の諸量に附加記號eを附けて，平衡(e)の成立つていない場合のもの(何もつけない)並びに正逆反應が(7.1)の各々について個別的に釣合つている平衡(i)(付加記號iを付ける)から區別することにする。

平衡(e)に於ける(7.1.0), (7.1.1)及び(7.1.2)の各正反應の速度を夫々$\vec{u}_{0,e}$, $\vec{u}_{1,e}$及び$\vec{u}_{2,e}$，としてNH_2DのDが夫々DCN又はHDに入つて行く正反應に於けるDの偏り$\vec{w}_1$及び$\vec{w}_2$を次式で定義する。

$$\vec{u}_1=\frac{\vec{u}_{1,e}/N_e^{NH2D}}{\vec{u}_{0,e}/N_e^{NH3}}, \qquad \vec{u}_2=\frac{\vec{u}_{2,e}/N_e^{NH2D}}{2\vec{u}_{0,e}/3N_e^{NH3}} \qquad \begin{matrix}(7.2.1)\\(7.2.2)\end{matrix}$$

$\vec{u}_{1,e}/N_e^{NH2D}$は單位時間に正反應によつて青酸に入つて行くアンモニアのD原子の數$\vec{u}_{1,e}$の單位容積中の夫等の總數N_e^{NH2D}に對する率を，$\vec{u}_{0,e}/3N^{NH3}$は同じく單位時間に正反應によつて青酸に入つて行くアンモニアのH原子の數$\vec{u}_{0,e}$の單位容積中に在る夫等の總數$3N^{NH3}$に對する率を表わす。

(7.1.0)の正反應1回毎にH原子は一粒宛HCNになつて行くから其數は$\vec{u}_{0,e}$其物になるからである。$\vec{w}_2$の場合には(7.1.0)の正反應一回毎に二個宛H_2に入つていくから其率は(7.2.2)分母の如く$2\vec{w}_{0,e}/3N_e^{NH3}$になる。

$\vec{w}_1$及び$\vec{w}_2$はDとHが全く同じ行動をするものだつたら1になるべき量である。

同様に(7.1.0), (7.1.1)及び(7.1.2)の各逆反應の速度を$\overleftarrow{u}_{0,e}$及び$\overleftarrow{u}_{1,e}$及び$\overleftarrow{u}_{2,e}$とし(7.1.1)及び(7.1.2)の逆反應に於けるDの偏り$\overleftarrow{w}_1$及び$\overleftarrow{w}_2$を次の様に定義する。

$$\overleftarrow{w}_1=\frac{\overleftarrow{u}_{1,e}/N_e^{HCN}}{\overleftarrow{u}_{0,e}/N_e^{HCN}},\qquad \overleftarrow{w}_2=\frac{\overleftarrow{u}_{2,e}/N_e^{HD}}{2\overleftarrow{u}_{0,e}/2N_e^{H^2}}\qquad \begin{matrix}(7.3.1)\\(7.3.2)\end{matrix}$$

(7.2) 及び (7.3) は次の樣に書き直される。

$$\overrightarrow{u}_{1,e}=\overrightarrow{w}_1\frac{x_e^{NH3}}{1-3x_e^{NH3}}\overrightarrow{u}_{0,e},\qquad \overrightarrow{u}_{2,e}=\overrightarrow{w}_2\frac{2x_e^{NH3}}{1-3x_e^{NH3}}\overrightarrow{u}_{0,e}\qquad (7.4.\overrightarrow{u_1})\ \ (7.4.\overrightarrow{u_2})$$

$$\overleftarrow{u}_{1,e}=\overleftarrow{w}_1\frac{x_e^{HCN}}{1-x_e^{HCN}}\overleftarrow{u}_{0,e},\qquad \overleftarrow{u}_{2,0}=\overleftarrow{w}_2\frac{2x_e^{H2}}{1-2x_e^{H2}}2\overleftarrow{w}_{0,1}\qquad (7.4.\overleftarrow{u_1})\ \ (7.4.\overleftarrow{u_2})$$

ここに x_e^{NH3}, x_e^{HCN} 及び x_e^{H2} は夫々 NH_3, HCN 及び H_2 に於ける D-原率

$$x^{NH3}=\frac{N^{NH2D}}{3(N^{NH3}+N^{NH2D})}\qquad x^{HCN}=\frac{N^{DCN}}{N^{HCN}+N^{DCN}},\qquad x^{H2}=\frac{N^{HD}}{2(N^{H2}+N^{HD})}$$

$$(7.5.NH_3),\quad (7.5.HCN),\quad (7.5.H_2)$$

の平衡 (e) に於ける値である。

(7.4) を平衡 (e) の條件,

$$\overrightarrow{u}_{0,e}+\overrightarrow{u}_{1,e}+\overrightarrow{u}_{2,e}=\overleftarrow{u}_{0,e}+\overleftarrow{u}_{1,e}+\overleftarrow{u}_{2,e}$$

に入れ x^{NH3} 等について二次の項を 1 に對して省略すれば次式を得る。

$$\frac{\overrightarrow{u}_{0,e}}{1-3x^{NH3}}\left\{1+(\overrightarrow{w}_1-1)\,x_e^{NH3}+(\overrightarrow{w}_2-1)\,x_e^{NH3}\right\}$$

$$=\frac{\overleftarrow{u}_{0,e}}{(1-x^{HCN})(1-2x^{H2})}\left\{1+(\overleftarrow{w}_1-1)\,x^{HCN}+(\overleftarrow{w}_2-1)\,x^{H2}\right\}$$

兩邊の因子 $\frac{\overrightarrow{u}_{0,e}}{1-3x_e^{NH3}}$ 及び $\frac{\overleftarrow{u}_{0,e}}{(1-x_e^{HCN})(1-2x_e^{H2})}$ は (7.5) により夫々 $u_{0,e}\frac{N^{NH3}+N^{NH2D}}{N^{NH2}}$ 及び $u_{0,e}\,\frac{N_e^{NCH}+N_e^{DCN}}{N^{DCN}}\,\frac{N_e^{H2}+N_e^{HD}}{N_e^{H2}}$ に等しく從つて反應に偏り無かりせば，或は在つても x_e^{NH3} 等が充分小さければ夫々 $\overrightarrow{U}_{U=0}$ 及び $\overleftarrow{U}_{U=0}$ になるべき量である。偏りがなくても x_e^{NH3} 等が小さくても兩邊の { } 等は 1 となつて夫等が互に等しい事を保證する。x^{NH3} は充分小さいとしたから之等の因子を x^{NH3} 等が零の時得らるべき正反應の速度 $U_{U=0}$ に等置することにする。

即ち

$$\frac{\overrightarrow{u}_{0,e}}{1-3x_e^{NH3}}=\frac{\overleftarrow{u}_{0,e}}{(1-x_e^{HCN})(1-2x_e^{H2})}=\overrightarrow{U}_{U=0}\qquad (7.6)$$

$\overrightarrow{u}_{0,e}$及び$\overleftarrow{u}_{0,e}$を (7.6) より (7.4) に代入して x^{NH3} 等について二次の項を一次のに對して省略すれば次式を得る。

$$\overrightarrow{u}_{1,e}=\overrightarrow{w}_1\ x_e^{NH3}\ \overrightarrow{U}_{U=0},\quad \overrightarrow{u}_{2,e}=2\overrightarrow{w}_2\,x_e^{NH3}\ \overrightarrow{U}_{U=0}\qquad (7.7.\overrightarrow{u_1})\ \ (7.7.\overrightarrow{u_2})$$

$$\overleftarrow{u}_{1,e}=\overleftarrow{w}_1\ x_e^{HCN}\ \overleftarrow{U}_{U=0},\quad \overleftarrow{u}_{2,e}=2\,\overleftarrow{w}_2\ x_e^{H2}\ \overleftarrow{U}_{U=0}\qquad (7.7.\overleftarrow{u_1})\ \ (7.7.\overleftarrow{u_2})$$

單位時間にアムモニアから失われて行く D の數は $\overrightarrow{u}_{10}+\overrightarrow{u}_{20}-\overleftarrow{u}_{10}-\overleftarrow{u}_{20}$，青酸分子に入つて行く數は $\overrightarrow{u}_{10}-\overleftarrow{u}_{10}$ であるから (7.7) により次の微分方程式が成立つ

$$-3\,N_e^{NH3}\,\frac{dx_e^{NH3}}{dt}=(\overrightarrow{w}_1\ x_e^{NH3}+2\overrightarrow{w}_2\ x^{NH3}-\overleftarrow{w}_1\ x^{HCN}-2\overleftarrow{w}_2\ x^{H2})\overrightarrow{U}_{U=0}\qquad (7.8.0)$$

$$N_e^{HCN}\,\frac{dx_e^{HCN}}{dt}=(\overrightarrow{w}_1\,x_e^{NH3}-{}_1\overleftarrow{w}\ x_e^{HCN})\overrightarrow{U}_{U=0}\qquad (7.8.1)$$

一方(6.9)の代りに次の關係が成立つ

$$3\,x_e^{NH3}\,N_e^{NH3}+x_e^{HCN}\,N_e^{HCN}+2x_e^{H2}\,N_e^{H2}=3x_e^{NH3}\,N_e^{NH3} \qquad (7.9)$$

$\vec{w}_1$等を交換反應の進行に無關係に恒定なるものとし $t=0$ に就て $x_e^{NH3}=x_{e,0}^{NH3}, x_{e,0}^{HCN}=x_{e,0}^{H2}=0$ 即ち最初アムモニアにのみDが在つたとする初期條件の下に(7.8)及び(7.9)を連立に解けば次式を得る。

$$x_e^{NH3}-x_\infty^{NH3}=Ae^{-\alpha\vec{U}_{U=0}t}+Be^{-\beta\vec{U}_{U=0}t} \qquad (7.9)$$

こゝに

$$x_\infty^{NH3}=\frac{a_3a_5}{a_1a_5-a_2a_4}$$

$$\alpha,\ \beta=\frac{-a_1-a_5\pm\sqrt{(a_1+a_5)^2-4(a_1a_5-a_2a_4)}}{2}$$

$$A=\frac{-x_0^{NH3}(a_1+\beta)+a_3+\beta x_\infty^{NH3}}{\alpha-\beta}$$

$$B=\frac{-x_0^{NH3}(a_1+\alpha)a_3+\alpha x_\infty^{NH3}}{\beta-\alpha}$$

但し

$$a_1=\frac{\vec{w}_1+2\vec{w}_2}{3N_e^{NH3}}+\frac{\overleftarrow{w}_2}{N_e^{H2}}, \qquad a_2=\frac{\overleftarrow{w}_1}{3N_e^{NH3}}-\frac{\overleftarrow{w}_2\,N_e^{HCN}}{N_e^{NH3}\,N_e^{H2}}$$

$$a_3=\overleftarrow{w}_2\frac{x^{NH3}}{N_e^{H2}}, \quad a_4=\frac{\vec{w}_1}{N_e^{HCN}}, \qquad a_5=\frac{\overleftarrow{w}_1}{N_e^{HCN}}$$

α, β, A 及び B を知れば各時刻 t に於ける x_e^{NH3} を測つて(7.9)により $U_{U=0}$ を定めることが出來る。併しそのためには$\vec{w}_1$, $\vec{w}_2$, $\overleftarrow{w}_1$ 及び $\overleftarrow{w}_2$ を知らねばならない。

若し之等が反應體のみ在つて生成體がなく從つて U と U とが等しい様な狀況でも變らないとすれば次に述べる樣にして其各々を決定し得る。先づ其狀況に於ける$\vec{w}_1$及び$\vec{w}_2$を(7.2)の付加記號 e を取つて一般化した次式によつて表わす。

$$\vec{w}_1=\frac{3\vec{u}_1/N^{NH2D}}{\vec{u}_0/N^{NH3}}, \qquad \vec{w}_2=\frac{3}{2}\,\frac{\vec{u}_2/N^{NH2D}}{\vec{u}_0/N^{NH3}}$$

生成體のない狀況に於ける$\vec{u}_0$は NH_3 の消費速度 $-\dot{N}^{NH3}$ に其まゝ等しく, $\vec{u}_1$及び$\vec{u}_2$はDCN及びHDの生成速度 $\dot{N}^{DCN}$ 及び $\dot{N}^{HD}$ に夫々其まゝ等しい。從つて

$$\vec{w}_1=-3\,\frac{\dot{N}^{DCN}\,N^{NH3}}{N^{NH3}N^{NH2D}}, \qquad \vec{w}_2=-\frac{3}{2}\,\frac{\dot{N}^{HD}\,N^{NH3}}{N^{NH3}N^{NH2D}}$$

(7.10.1)　(7.10.2)

即ちこの狀況に於て N^{NH3}, N^{DCN} 及び N^{HD} を測れば(7.10)によつて $\vec{\omega}_1$ 及び $\vec{\omega}_2$ が決定せられる。$\overleftarrow{\omega}_1$ 及び $\overleftarrow{\omega}_2$ はこれ等の値から次の樣に算出される。

今平衡(i)が成立つているとすれば(7.2)の$\vec{u}_{1,e}$及び$\vec{u}_{2,e}$は(7.3)の$\overleftarrow{u}_{1,e}$及び$\overleftarrow{u}_{2,e}$と夫々等しくなければならない。從つて次の關係が得られる。

$$\overrightarrow{\omega}_1 \frac{N_i^{NH2D}}{3N_i^{NH3}} = \overleftarrow{\omega}_1 \frac{N_i^{DCN}}{N_i^{HCN}}, \qquad \overrightarrow{\omega}_2 \frac{N_i^{NH2D}}{3N_i^{NH3}} = \overleftarrow{\omega}_2 \frac{N_i^{HD}}{N_i^{H2}} \qquad (7.11.1)\ (7.11.2)$$

ここに付加記號 i は平衡 (i) に於ける諸量を表わす。然るに N_i^{NH3} 等の間には統計力學によつて次の關係が在る*)

$$\frac{N_i^{NH3}}{N_i^{NH2D}} \frac{N_i^{DCN}}{N_i^{HCN}} = \frac{Q^{NH3}}{Q^{NH2D}} \frac{Q^{DCN}}{Q^{HCN}} = r_1 \qquad (7.12.1)$$

$$\frac{N_i^{NH3}}{N_i^{NH2D}} \frac{N_i^{HD}}{N_i^{H2}} = \frac{Q^{NH3}}{Q^{NH2D}} \frac{Q^{HD}}{Q^{H2}} = r_2 \qquad (7.12.2)$$

(7.11) 及び (7.12) から次式を得る。

$$\overleftarrow{\omega}_1 = \frac{\overrightarrow{\omega}_1}{3} r_1, \quad \overleftarrow{\omega}_2 = \frac{\overrightarrow{\omega}_2}{3} = r_2 \qquad (7.13.1)\ (7.13.2)$$

ここに Q^{NH3} 等は夫々 NH_3 等の分配函數であつて之等の複比 r_1 及び r_2 は原子間のポテンシアルが同位元素置換によつて變らないとする Urey の假定と各分子の既知の分子恒數から算出せられる。從つて $\overleftarrow{\omega}_1$ 及び $\overleftarrow{\omega}_2$ は $\overrightarrow{\omega}_1$ 及び $\overrightarrow{\omega}_2$ の實測値から (7.13) によつて算出され，從つて $\overrightarrow{U}_{V=0}$ が (7.9) によつて決定せられる。

以上の推論は次の二つの前提の上に成立つている。

A) $\overrightarrow{\omega}_1$ 及び $\overleftarrow{\omega}_2$ は反應が平衡にない場合，平衡 (e) 及び (i) の場合を通じて變りない。

B) D の入つて行く先は青酸及び水素分子のみである。

A) の前提は平衡から著しく外れた狀況に於ては吸着狀況が違うから成立つとはきまらない。然し水の電解に於ける D の偏りを表わす電解分離率は平衡からの外れを測る過電壓の廣い範圍に亘つて變らない。このことは反應機構が變らない限り理論的に保證される。[10)11)] 從つてAは可成り確からしいとすることが出來る。

B) は NH_3 が $\text{-}O^{-1}\text{-}H^+$ に吸着されて其處の H^+ と交換反應を起すような場合には成立たなくなる。この場合には青酸及び水素の他に擔體に吸着されている硫酸自體を D の「行く先」として理論を樹て直さなければならぬ。

若しこの交換が反應による HCN 又は H_2 との交換と同程度の速度で起る場合には推論が更に複雜になるがそれより著しく速く起る場合には NH_2D が硫酸によつて瞬間的に稀められるとして上記の計算を容易に補正することが出來る。
併しその場合には次節に述べる様な方法により，この交換相手によつて NH_2D がどれだけ稀められるかを量的に知つて置かなければならない。

§8.　反應機構から導かるる結論 –3

觸媒硫酸分子の H^+ が NH_3 のと交換する速度の大きさの程度並びに交換相手の水素原子

*) 文献 (5)，§30 參照

11) Okamoto, Horiuti & Hirota; Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. **29** (1936), 223

の數は，過量の100% ND_3 で硫酸の H^+ を D と完全置換しておき，然る後同じく過量の軽い NH_3 でその D を洗い出して定量することによつて容易に定められる。[1,2]

交換が實際起り，交換相手の水素原子數がこの方法で定れば，§2の反應機構から實驗に問い得る次の結論が引出される。

交換に與る硫酸の H^+ の數から少くとも大きさの程度で(1.12)の因子 I に含まれる G が知れる。*) 同じく I に含まれる

$q_{\sigma*}^{\delta*}=e^{-\frac{\varepsilon_{\sigma*}^{\delta*}}{kT}}$ の $\varepsilon_{\sigma*}^{\delta*}$ は $q_{\sigma*}^{\delta*}$ の大いさの程度に關する限り溫度に無關係な恒數を ε^* とすることが出來る。[13] 依つて(1.12)により I は $\mu=1$ として次の如く書かれる。

$$I=\kappa\frac{kT}{h}Ge^{-\frac{\varepsilon^*}{kT}} \tag{8.1.I}$$

一方 II，III に就いは(4.2)の成立つ特定狀況について同式，(3.9)及び(4.8. C)とにより次の樣に表わされる。

$$II_0\,III_0=\rho II_0\,III_{0q}(C_e-C)=\frac{N_1^3}{Q^{NH3}(Q^{CO})^2}\frac{100C_e^2}{11(1+l_1/_{11})}(C_e-C) \quad (8.1.\text{II}.\text{III})$$

從つて

$$U_0=I_0\,II_0\,III_0=\kappa\frac{kT}{h}G_e^{\frac{\varepsilon_{\sigma*}^{\delta*}}{kT}}\frac{N_1{}^3}{Q^{NH3}(Q^{CO})^2}\frac{100C_e^3}{11+l_1}\left(1-\frac{C}{C_e}\right) \quad (8.2)$$

$\kappa=1$ とすれば(8.2)により C/C_e 恒定に於ける U の活性化熱は次の如く表わされる。

$$RT^2\left(\frac{\partial log\,U}{\partial\,T}\right)_{C/C_e}=-2RT+\varepsilon_{\sigma*}^{\delta*}-RT\frac{2dlogQ^{NH3}}{d\,T}-2RT^2\frac{dlogQ^{CO}}{dT}$$

$$+3RT^2\left(\frac{\partial logC_e}{\partial T}\right)-RT^2\frac{\partial log\,(11+l_1)}{\partial T} \quad (8.3)$$

N_1 は常壓に於ける單位容積の分子數であるから，$RT^2\frac{dlogN_1}{dT}$ は $-RT$ になる。Q^{NH3} 等は溫度のみの函數であるからその微分を全微分に書いた。夫等は夫々 NH_3 及び CO の知れた分子恒數から各溫度に於いて算出せられる。C_e も第四報の平衡恒數の實測値から(4)により各溫度で算出せられる。$RT^2\frac{\partial log\,(11+C_1)}{\partial T}$ は§4の解析による l_1 の決定を各溫度に於て行うことによつて決定せられる**) 從つて $\left(\frac{\partial logU}{\partial T}\right)_{C/C_e}$ の實測値から $\varepsilon_{\sigma*}^{*}$ が決定される。

この値及び他の知れた値を(8.3)に入れて算出された U は§2の機構が正しい限り少くとも大いさの程度に於いて直接實測されたものと一致しなければならぬ。

---

12) 阿部; 理研彙報 20 (1941), 264
Abe; Sc. Pap. I.P.C.R. Tokio 38 (1941), 287

*) 若し觸媒硫酸分子を擔體に結び付けている H^+ が交換に與らないならば，硫酸分子は測られた水素原子と同數だけ，與るならば其の半分だけ在る。

13) 堀內; 觸媒，第2輯(昭22) 1

**) §5によれば，この解析はmを一定にして N_T を變えて行うのが最も有利である。