HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	海外研究抄録
Description	海外研究抄録 Abstracts of Literature
Citation	觸媒, 8, 82-90
Issue Date	1952-03
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22442
Type	departmental bulletin paper
File Information	8_P82-90.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

海外研究抄錄

1. 放射性一酸化炭素 C*O の吸着による鐵觸媒の研究

J. T. Kummer, P. H. Emmett, J. Am. Chem. Soc., 73, 2886 (1951)

固體觸媒に對するガスの吸着熱が吸着率の増加とともに減少する事實は，一般に表面不均一のあらわれと吸着體同志の反撥ポテンシヤルに因るものとの何れにも解釋され得る。然しながら同位元素を利用すれば次の如くしてその何れかを判定することが出來る。即ち觸媒表面を同位元素を含む或るガスで部分的に覆い，次に同位元素を含まない同じガスで覆つてやる。かかる狀態の觸媒を排氣する際，若し表面が不均一であれば先に吸着させたガスは吸着エネルギーの大きい部分に吸着しているから，最後まで觸媒面に殘留するであろうし，又一方均一であれば脫着するガスは機會均等であるからその同位元素含量は常に兩者の混合比にのみよる筈である。このような考えの下に著者が既に表面不均一としている鐵觸媒に對して，放射性一酸化炭素 C^*O を用いて吸着の研究をおこない，之を確認しようとしたものである。

即ち 30gr の還元鐵 (2.26% Al_2O_3, 0.21% ZrO_2, 0.62% SiO_2 を含む) に −78° で C^*O (1512 C./min./cc) 13.4cc を吸着させ，これに同温度で 6.85cc の通常の CO を追加吸着させ，かかる觸媒を −78.5, −30, 0, 60, 110° と逐次温度をあげて排氣し，脫着してくるガスをあつめて，夫々その放射能（酸化して CO_2 に變え，更に炭酸バリウムの形にして）を測定したものである。第一表に結果の一例を示す。

第 一 表

排氣温度 °C	排氣時間 hr.	排氣量 cc	放射能 C./min./cc	觸媒面の殘留ガス cc
−75.5	3.75	3.37	500	16.88
−30	3	2.77	820	14.11
0	3.7	1.70	958	12.41
60	19	7.51	1170	4.90
110 − 300	12	1.46	1280	3.44
310	(CO_2として脫離)	4.25	1122	−0.81

最初に吸着させた C^*O と次に吸着させた CO とが機會均等に脫着するとすれば，その放射能は約 1000 C./min./cc になるべき筈であるが，第一表第四行に示される通り，あとから加えた CO が優先的に脫着することが明かに認められる。從つて先の見地から鐵觸媒面が不均一であるとしてよい。

なお表に見られる通り C^*O の一部は少くとも可なり速かに CO と混つて脫着するが，これは部分的に均一な面が觸媒面にあるためと解釋する。（管）

2. 鐵觸媒に依る N_2^{30} と N_2^{28} との交換反應

J. T. Kummer, P. H. Emmett J. Chem. Phys., 18, 289 (1951).

Joris 及び Taylor [J, Chem. Phys. 7, 893 (1931)] 等によればアムモニア合成觸媒面に於ける。

$$N^{14}N^{14}+N^{15}N^{15}=2N^{14}N^{15}$$

の交換反應速度は 450 ～ 500°C の温度域で非常に小さく水素を共存させたとき始めてアムモニア合成速度に匹敵する値になる。彼等はこの交換反應の律速段階が觸媒面に於ける窒素分子の解離吸着或は吸着窒素原子の表面移動にあるとしているが，この結論は同じ温度域に於いて窒素分子が合成觸媒に極めて容易に吸着脫着することを見出した Brunauer の結果と矛盾する。又一方窒素原子の表面移動を律速段階とする考えも著者等の提唱するアムモニア合成機構と調和しない以上の理由により著者等は合成觸媒による上記の交換反應の速度の再檢討を行つたものである。合成觸媒は Taylor 等の用いたものが入手出來なかつたため同種の觸媒であるが番號の異なつた觸媒 435, (0.8% Al_2O_3, 0.25% K_2O) 423, (2.26% Al_2O_3, 0.62% SiO_2, 0.21% ZrO_2) 及び 422 (1.55% Al_2O_3, 0.58% ZrO_2) を使用した。觸媒 435 では 500°C に於て一定量の觸媒に對して瓦斯の容量を Taylor 等と同條件に取つて測定した。その結果交換反應は速かに進み 16時間で殆んど交換平衡に達した。觸媒面に於ける吸着窒素原子の表面移動による交換が平衡にあるとすれば交換反應速度は Brunauer, Love 及び Keenan [J. Am. Chem. Soc., 64, 751 (1942)] の表式によつて計算された脫着速度と同じ order になる。觸媒423を使つた場合觸媒を多く取つたのであるが10分で交換平衡に達した。この觸媒に對しては比較する測定値がないので新たに窒素の脫着速

度を實測した。その結果交換反應速度と脫着速度は同じであつた。更に良く排氣した觸媒に重窒素を一定量吸着させ，氣相に輕窒素を導入して5分，14分後に吸着相及び氣相の重窒素含有率を測定した所實驗誤差内でこれが一致した。從つて吸着窒素原子 N^{14} 及び N^{15} の表面移動が速かに進んでいることが證明される。次いで觸媒422を使つて水素瓦斯を共存させた場合には交換反應は促進され又少量の酸素瓦斯を共存させるためその供給源として H_2O を入れた場合には交換反應は極度に阻害される事を確めた。それ故 Taylor 等が失敗した理由は觸媒を十分還元しなかつたため表面に酸化物が殘つていて交換反應速度を小さくしたためである。以上の結果により合成觸媒による窒素分子間の交換反應は觸媒の表面構造に或る假定を設けなくても窒素分子の脫着過程に律速段階を設ければ實驗結果を說明することが出來る。　（榎本）

3. 酸素ガスと酸化物觸媒との O^{18} の交換反應

E.R.S. Winter, Trans. Faraday. Soc., 8, 231 (1950)

質量分析器を使用して酸素ガス中の O^{18} と酸化物 (Cr_2O_3, MgO, ThO_2, $\gamma-Al_2O_3$) との間の酸素原子交換反應を測定した。使用した分析器は Nier 型のもので毛細管リークを通して 10^{-5}g./hr. の速度で絶えず試料を採り出して分析し，速度を測つた。交換は速に起る O^{18} に關しての一次反應と，それに次ぐ遲い零次反應の二つに分けられる。前者を酸化物表面の酸素イオンと氣相との間の交換反應，後者を觸媒面のイオン層に對する酸素の擴散が夫々律速的であると考えた。此處では前者のみを取扱う。

交換反應は次の平衡に依り表わされるものと考える

$$Og^{18}+Os^{16}\rightleftarrows Og^{16}+Os^{18},$$

Og, Os は夫々化學吸着された酸素原子及び酸化物表面の酸素イオンを示す。

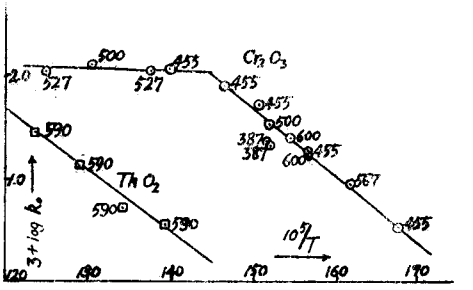
反應の過程を次の三つの段階，a）酸素の化學吸着 b）酸化物表面に於ける交換。c）酸素の酸化物表面よりの脫着に分け，これらの何れかが律速段階をなすものとして，MgO, Cr_2O_3 に就て交換反應の温度で同時に酸素の吸着速度を測定し，a)が b)よりも非常に速である事を確めた。それで b)或は c)が律速段階である場合の式を提出したが，その式が測定困難な量を含んで居る爲，明確な結論を出すには更に吸着，脫着の實驗が必要である。

次に得られた主な結果を示す。

1）交換可能な表面の温度に依る變化。 交換した酸素原子の數より，表面に於ける活性點の數の温度變化を調べた。ThO_2, $\gamma-Al_2O_3$ では排氣温度が590°C でも515°C でも，反應温度 400°C～500°C で變化が見られなかつた。Cr_2O_3 では排氣温度380°C～570°C，反應温度 380°C～530°C では變化がないが，排氣温度を 600°C に上げれば減少し，半融した事を示す。MgO では減少が更に著しい。

2）酸素壓の交換速度に對する影響。 壓を大にすれば毛細管リークが滿足に働かなくなり，又酸素と酸化物との比を調節しなければならない爲，未だ充分な實驗がなされて居ないが，MgO では40～84mmHg, Cr_2O_3 では 69～140mmHg の範圍で速度恒數は一定である。

3）排氣温度の交換速度に對する影響。 圖の點に示す數字が排氣温度である。Cr_2O_3 では445°C で排氣したものは 387°C で排氣したものより幾分速度が大きいが，445°C 以上では影響がない。



第　1　圖

4）交換速度の温度係數。 圖には ThO_2, Cr_2O_3 のそれを示す。Cr_2O_3 では活性化熱の異なる二つの部分よりなるが ThO_2 では一つである。活性化熱の大きさより考えて，Cr_2O_3 の低い活性化熱 1±4Kcal/mol の部分では眞の交換反應が律速的であり，高い活性化熱 29·5 ±0.5 Kcal/mol. の部分では酸素の脫着が律速的であると考えられる。ThO_2 では 27±0.5Kcal/mol で脫着が律速的であると考えられる。MgO の場合にもやはり二つの部分よりなる。

Cr_2O_3 で變曲點が大體位 410°C である事は，Anderson et al. (J. Chem. Soc., 1948, 1729) が半融して作つた Cr_2O_3 板の電導度を測定し，それの對數と $1/T$

との關係を求めた際の變曲點と極めて良い一致を示すAnderson はこの變曲點に就て何も説明を與えて居ないが，變曲點で反應機構が變化する事は電導度の傾斜の變化と關連を有するものと考えられる。（藤田）

4. 鹽化アルミニウムと四鹽化炭素との Cl^{36} の交換反應

C.H. Wallace, J. E. Willard, J. Am. Chem. Soc., 72, 5275 (1950).

鹽化アルミニウムを觸媒とするフリーデルクラフツ反應の機構を解明する第一段階として表題の交換反應が行われた。實驗は眞空中で in situ に準備された Cl^{36} を含む鹽化アルミニウムに充分乾燥せしめた四鹽化炭素を一定溫度で反應せしめ，一定時間後反應物を水で洗滌して四鹽化炭素と鹽化アルミニウムを分離し，Geiger-Müller counter でそれらの放射能を測定して居る。鹽化アルミニウムは Cl^{36} を含む鹽酸溶液に硝酸銀を加えて出來る鹽化銀とアルミニウム金屬とを約 450°C に熱し昇華してくるのを液體空氣で凝縮せしめることによつて準備された。

實驗結果として次の諸點が注目される。

(1) 溫度の影響

鹽化アルミニウムの四鹽化炭素に對する濃度が 10^{-3} m/l より大で 100°C で 2 時間加熱せられた場合 Cl^{36} の殆んどすべてが四鹽化炭素に移る。鹽化アルミニウムが全く水分を含まないとき四鹽化炭素の融點−21°C でさえも交換が起る。

(2) 濃度の影響

鹽化アルミニウムの四鹽化炭素に對する濃度の變化により交換の % (四鹽化炭素の Cl^{36}/最初の鹽化アルミニウムの Cl^{36}) は 100°C で 2 時間加熱せられた場合次の如き影響を受ける。

a) 10^{-3}～10^{-1} m/l ——→97～100%

b) 10^{-4}以下 ——→ 1～ 10%

c) a) と b) の中間 ——→20～ 85%

100°C に於て 10^{-3} m/l 以上の濃度では鹽化アルミニウムはその四鹽化炭素に對する溶解度以上となり反應時間中固體が存在しその固體表面で交換が行われ，10^{-3} m/l よりすこし小さくなると融けるまでに存在する固體表面で交換が起るが 10^{-4}m/l 以下になると融けるに要する時間がずつと小さくなるため殆んど交換が行われない。即ち交換反應は鹽化アルミニウムの固體表面で行われるとしている。交換が起るためには鹽化アルミニウムが固體で存在しなければならないということを更に確めるためガス狀の鹽化アルミニウムと四鹽化炭素の混合物を數時間反應せしめているが，豫期通り交換が起きないことを認めている。

(3) 水分の影響

鹽化アルミニウムは水により水酸化アルミニウムを生じ，これが固體表面を覆ひ鹽素の交換を阻止すると考えられるが，その結果は次に示す如く微量加えられる水の量が或る限度を越えると著しく交換を阻止することを示して居る。

	(A)	(B)
$AlCl_3$ の濃度	4.5×10^{-3} m/l	5.3×10^{-3}m/l
加へられた水	1.5×10^{-5}mole	2.6×10^{-5}mole
(A) のとき	0°C 1 hr.	22%
	25°C 2 hr.	53%
(B) のとき	0°C 1 hr.	0%
	28°C 1.5hr.	0%

加えられた水のモル數は $AlCl_3$*$+3H_2O\rightarrow Al(OH)_3+3HCl$* によつて生じた HCl* を Geiger Müller counter で測定し，その測定値から計算せられている。このことは 10^{-5}mole 程度の水を定量的に分析するのに利用し得ると述べている。

(4) 交換反應の賦活エネルギーの上限を實驗値から，反應した分子の數/衝突の數$=e^{-E/RT}$ なる式に基づいて 19 Kcal と算出し，この値は從來フリーデルクラフツ反應の機構として考えられて來た $CCl_4+AlCl_3\rightleftarrows CCl_3^+ + AlCl_4^-$ なる機構に從つて表題の交換反應が起るとすることを否定している。即ち下記 (d) の反應熱が賦活エネルギーを 19Kcal とすると約 200Kcal となり，これは "impossibly high value" であるから上記の機構によつて交換反應が起るのではないというのである。

(a) $CCl_4\longrightarrow CCl_3+Cl$; −65kcal

(b) $Cl+e^-\rightarrow Cl^-$; +86

(c) $CCl_4\longrightarrow CCl_3^+ + e^-$; −230

(d) $AlCl_3+Cl^-\rightarrow AlCl_4^-$; $\geqq(+209)-$(over-all activ. energy)

結論として表題の交換反應は從來考えられてきたフリーデルクラフツ反應の機構 $CCl_4+AlCl_3\rightleftarrows CCl_3^+ + AlCl_4^-$ によつて起るのではないということ，及び交換が起るためには鹽化アルミニウム觸媒が固體で存在することが必要であるということである。（田部）

5. 固體鹽化アルミニウムとガス狀有機鹽化物との交換反應及びベンゼンと四鹽化炭素のフリーデルクラフツ反應

M. Blau, J. E. Willard, J. Am. Chem. Soc. 73, 442 (1950).

先に著者等の1人 Willard は Cl^{36} を含む固體鹽化アルミニウムと四鹽化炭素との間に急速な交換反應が起ることを認め，この交換反應は鹽化アルミニウムの固體表面で起ることを結論したが，この研究では更に以前とほゞ同樣の實驗方法により Cl^{36} を含む固體鹽化アルミニウムとガス狀の四鹽化炭素，n-エチルクロライド，n-プロピルクロライド，クロロホルム，n-アミルクロライド及びベンチルクロライドとの交換反應を行ひ，室溫で數分の反應時間により鹽素の交換が容易に起ることを認めた。

以上の觀察からフリーデルクラフツ型反應も同狀件で起るだらうという豫則のもとに Cl^{36} の標識をつけた氣體四鹽化炭素に氣體のベンゼンを鹽化アルミニウム觸媒存在の下に反應せしめ次の化學方程式によつて生ずる鹽化水素の放射能を調べた。

$$x\,C_6H_6+CCl_4^* \xrightarrow{AlCl_3} (C_6H_5)_xCCl^*_{(4-x)}+xHCl^*$$

その結果生成した鹽化水素に20%の放射能が見出された。このことは明かにフリーデルクラフツ反應が起つたことを示している。又氣體の壓變化を測りその減少及び反應時間の經過とともに褐色の物質ができることからフエニルクロロメタンの生成を推認している。

結局著者等はこれまでの研究により鹽化アルミニウムと有機鹽化物との鹽素の交換反應は鹽化アルミニウムの固體表面の存在が必要なることを見出し，この狀件に基いて簡單なるフリーデルクラフツ反應を行わしめ成功している。（田部）

6. 金屬蒸着膜の構造と水素化及び脫水素反應の觸媒活性

O.Beeck, A.W. Ritchie, Trans. Faraday Soc. 8, 159 (1950)

不活性ガス存在の下に Ni の蒸着膜をつくるとき土台に平行に(110)方位膜が得られるとする先の Beeck 等の電子廻折的觀測を，更に吸着實驗で證明し，次にかかる方位膜と高眞空下の蒸着で得られる無方位膜とを夫々觸媒としてベンゼンの水素化及びチクロヘキサンの脫水素の速度を實測し，その結果から結晶構造が觸媒活性を左右することを主張したものである。

1. Ni(110)方位膜露出の吸着實驗による證明：—Ni 蒸着膜の表面積を B. E. T. 法で測定すると無方位膜の場合は吸着劑（Ne, Kr, CH_4, n-C_4H_{10}）の種類如何によらず常に恒定値を得るが方位膜では吸着分子の寸法の少さいものほど大きい値を得る。今−195°C に於ける兩蒸着膜に對する H_2 の吸着等溫線（化學吸着）の形から壓 0.1mmHg の吸着量を飽和値と見做し，H原子1ケの占める面積を算出すると次表に示す如く方位膜 Ni の場合に限り B. E. T. 吸着劑の種類で値が變動する。このことは明かに方位膜が多孔性であることを示す。從つて寸法の小さい H_2 分子の吸着に適應した表面積は更に大きくなることが期待される。いま H_2 分子の這入り得る面積を 1 Å² と假定して，Ne, Kr, $n.C_4H_{10}$ による B.E.T. 表面積から外挿により "H_2—B.E.T. 表面積" を求めた。

第 1 表　H原子1ケの占める面積

膜の種類	B.E.T.吸着劑	H原子1ケの占める面積 Å²
無方位膜	Kr	6.18
	Ne	6.18
	CH_4	6.14
	n-C_4H_{10}	6.18
方位膜	Kr	6.42
	Ne	7.25
	Kr	6.37
	n-C_4H_{10}	4.68
	Ne	7.18

この値を基礎としてH原子1ケ當りの占める面積を求めると 8.65Å² となる。一方，方位膜の表面が總べて(110)面でかこまれているとすれば Ni 原子1カの占める面積は 8.70Å² となり先の値とよい一致を示す。同樣にして，無方位膜上 H 原子の占める面積 6.17Å² はその表面に(110), (100)及び(111)の各面が同等に露出しているとした場合の Ni 原子1ケの占める平均面積によく一致する。

2. Pt 蒸着膜によるベンゼンの水素化及びチクロヘキサンの脫水素：—

無方位 Pt 蒸着膜，部分的(110)方位 Pt 蒸着膜によるベンゼンの水素化反應（全壓 240 mmHg，溫度58°C）は H_2 壓に就いて 0.44次，C_6H_6 壓に就いて 0 次である。水素化速度は方位膜の方が1.24倍大きい。

チクロヘキサンの脫水素（壓 29—58 mmHg，溫度

324°C)は一次である。一次恒數は無方位膜が方位膜のに比べて11倍も大きい。この實驗事實は Balandin の Multiplet Hypothesis (チクロヘキサンの脫水素に就いては face centre 金屬の (111) 面が活性を示す) と調和する。 (管)

7. 銅單結晶を觸媒とする水素と酸素との反應

A.T. Gwathmey. H Leidheiser, J. Am. Chem. Soc. 70, 1200 (1948).

觸媒の活性と結晶構造との關係を明かにする目的で銅の單結晶を球狀並びに所望の結晶面が露出するように板狀に加工し，これ等を觸媒として，1. 水素と酸素の各種反應條件（反應溫度，反應時間，混合比）に於ける表面狀態の變化，2. (111), (100) 兩面のこの反應に對する活性度を觀測したものである。

觸媒として用いた單結晶は，先ず研磨紙 No. 1 より No. 0000 で逐次磨いた後，電流密度0.02 amp./sq. cm で長時間電解研磨を施し最後にフエルトに滲ませたアルミナで輕く磨きあげたもので，かかる表面處理で充分再現的な觀測値が得られる。

觸媒反應は流動的におこない，表面狀態の變化は光の反射並びに光學顯微鏡による觀察により，反應速度は生成物たる水の重量分析によつた。

實驗結果:

1. 表面狀態: 球狀の觸媒を水素氣流中 400°C に保ちこれに酸素を混ぜてやるとその分壓に應じて表面は特異的な變化を示す。即ち酸素分壓が14%以內では (111) 極附近は平滑化されるのに對し (100) 極附近は甚しく粗雜化される。然し反應時間を充分かけるか又酸素分壓を20%程度に增すと全面一樣に赤褐色の粉末があらわれる。

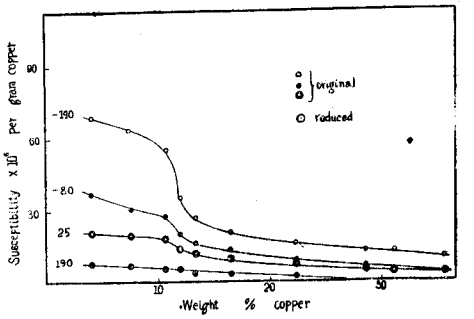
2. 反應速度: 同じ表面積の (111) 及び (100) 面上に於ける水素と酸素の反應速度は酸素分壓の小さい場合は (111) が (100) の約2倍であるが分壓の增加とともに (100) の速度が一旦大きくなり更に逆轉して同じになる。これは (100) 面が (111) 面に比べ敏感に耕されるための表面積增大に歸し得る。酸素分壓を1.25%に保ち表面狀態が少くとも見掛け上變らない狀況では 230～400°C にわたつて (111) の速度が (100) のに比べ2倍大きい。 (管)

8. 擔持觸媒の磁氣化學的研究

P.W. Selwood, N. S. Dallas, J. Chem. Soc., 70, 2145, (1948). F. N. Hill, P. W. Selwood, ibd 71, 2522 (1949).

アルミナ，マグネシヤ，チタニヤ上に擔持されている金屬及び金屬酸化物の凝集狀態又は荷電狀態を磁氣化學的にしらべ觸媒活性との關係を研究したものである。

(1) 酸化銅—アルミナ—試料はアルミナを硝酸銅溶液に浸潤して溶液を除き乾燥，焙燒して製した。受磁率は酸化クロム—アルミナ（觸媒第6輯72頁參照）と同樣にして測定し Wiedemann の加成律が成立つものとして銅1瓦に對する受磁率を計算した。この受磁率と銅含量の關係は第1圖に示す如く，銅の含量が10%附近になると急に落ちる事が認められた。



第　1　圖

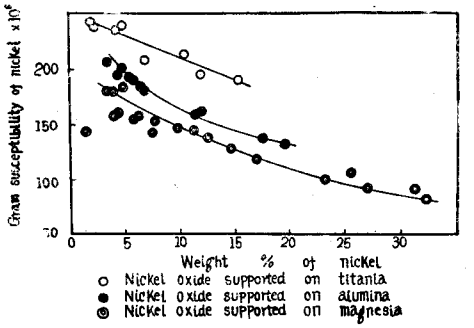
Curie Weiss law $R=\frac{C}{T+\Delta}$ (R: 受磁率 C: Curie 恒數 Δ: Weiss 恒數 T: 絕對溫度) は10%までは適合する事が認められ，Weiss 恒數の解析により，銅イオンの間の距離は銅の含量が增えるに從つて大きくなる事が認められ，又得られた Curie 恒數の實測値より，銅イオンの磁氣能率は Cu^{++} の "Spin only" の理論的磁氣能率に等しい事が判つた。X線廻折によれば銅の含量の大なる域では酸化第二銅の line が現われが10.3%になるとそれが消える。從つて磁氣的性質と X線廻折の結果より Cu と O とは銅の含量10%以下では unit cell を廣い範圍內に亘つて保ち得ず銅イオンはよく分散している事が推論せられた。

又孤立した銅原子は奇數個の電子を持つている故常磁性である。從つて銅含量の大きい觸媒を還元すると塊狀の銅となり，銅含量の小さいものは常磁性となる筈であるが，結果は豫期に反した。又何度も浸潤して

製した觸媒を還元しても，同じ銅含量の一回の浸潤で製したものと常磁性は變らなかつた。以上により銅は極めて凝集する傾向が大きい事が推論された。

酸化銅一アルミナに含まれる銅の量を一定として，400°C 2 時間還元した觸媒につきイソプロピアルコールの脱水素反應を行い，生成物たるアセトンの收率を以て比較した所銅%の少い觸媒は活性度が大きいが11%附近では，急激な變化が見受けられなかつた。これは還元した觸媒は酸化物の狀態とは異つて來ている爲と思われる。

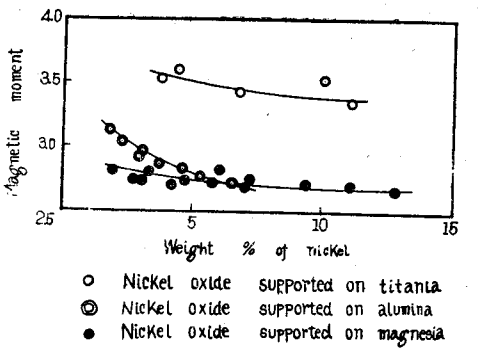
(2) 酸化ニツケル—アルミナ，マグネシヤ又はチタニヤ—製法及び受磁率の計算の方法は酸化銅—アルミナと同樣である。受磁率對ニツケルの含量との關係を第2圖に示す。Curie Weiss law は全域に亘つて適合するが Weiss 恒數は非常に小さく誤差の範圍内であるので何らの推論も導き出せなかつた。



第 2 圖

一方 $\mu=2.83\sqrt{C}$ (μ: 磁氣能率) の關係式によつて Curie 恒數より磁氣能率を算出し，$\mu=\sqrt{n(n+1)}$ (n はその金屬イオンの不對電子の數) の關係式により不對電子の數を算出した。不對電子の數が判ればその金屬イオンの荷電狀態が判る。恒數よりその金屬イオンの荷電狀態を知り得る。今酸化ニツケル—アルミナ，マグネシヤ又はチタニヤのニツケルイオンの磁氣能率と濃度との關係を求め第3圖更にイオンの荷電狀態を求めた所，ニツケルの含量の非常に少い觸媒については夫々 +3, +4, +2 に近い事が推論せられた。

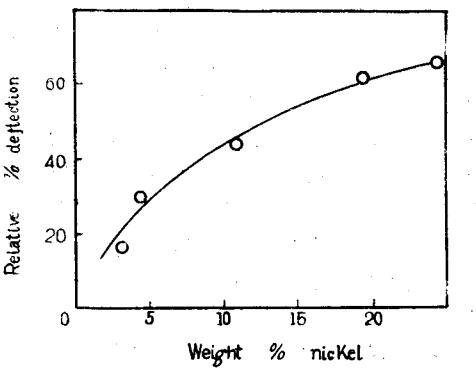
一方酸化ニツケル—アルミナを還元するに要した水素の量を實測した結果ニツケルイオンは少くとも2價以上10%以下であれば+3價に近くなる事が認められた。即ち酸化ニツケルは "Valence inductivity" 即ちニツケルの荷電狀態が土台の擔體に影響されるものと解釋する。



第 3 圖

次に磁氣能率が濃度の增加と共に減少して行くのは covalent bond の影響と考える。即ち Spin only として計算した磁氣能率を μ_0，實測の磁氣能率を μ とし，その差を covalent bond によるものとし，便宜的に $\frac{\mu_0-\mu}{\mu_0}\times100$ を以て cation 間の covalency 程度を表わす。例えば cation 間の距離が無限大の時と近接している時は夫々 0 及び 100 である。酸化ニツケルアルミナ觸媒の場合，ニツケル含量が5%の觸媒ではニツケルイオンを+3價とすると29であり，含量の增加と共にニツケルイオンは互に近接して行く事が推論せられた。

又酸化ニツケルアルミナを還元した數種の試料について1瓦當りの磁化の强さを測定し，塊狀ニツケル1瓦當りの磁化の强さを 100 として，各測定値の比較値と濃度との關係を第4圖に示す。ニツケルの含量の少い部分に於てはこの値は非常に小さく，ニツケルの原子の集合が强磁性を示すには不充分である事を示す。

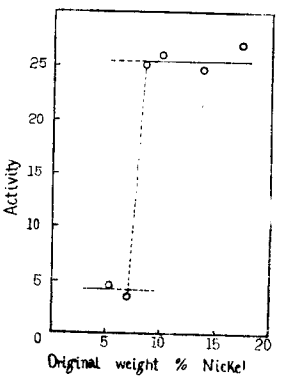


第 4 圖

次にニッケルを10.5%含む還元ニッケルアルミナの全表面積を窒素の低温に於ける吸着で求めると187m²/gr，一酸化炭素の化學吸着でニッケルの占める表面積を求めると24m²/g である。一方ニッケルの結晶構造を規定し單分子層をなしているものとして計算すると54m²/g を占める。從つてニッケルは2層以上であると推論される。

酸化ニッケル—アルミナを更に，多數回，浸潤，乾燥，焙燒の過程を繰返して製した "Multiple impregnation" の觸媒についての磁氣能率及び磁化の强さの測定は同一濃度 "Single impregnation" の試料より夫々小さくニッケルはよく分散している事を示す。

最後に酸化ニッケル—アルミナを使いベンゼンの水素化反應の觸媒活性度を生成したシクロヘキサンの收率で示したものを第5圖に示す。即ち3%までは殆んど活性を示さず，少しそれよりニッケルの含量の多い觸媒で急激に活性を示す。又mul tiple impregnationの觸媒では10.5%のものは殆ど活性を示さない。



第 5 圖

以上の諸結果より觸媒活性を示すには或程度のニッケルの凝集が必要である事が推論される。（衣山）

9. 多層吸着に於ける表面張力の役割

W.G. McMillan & E. Teller; J.Chem. Phys. 19 25 (1951)

a) 吸着熱が第1層で E_1，第2層以上で液化熱 E_L

b) 一吸着點上の吸着分子（又は層）數が隣接吸着點上のそれに無關係であるとして導かれたBETのisotherm は第1圖の樣に大きな相對壓で過大の吸着量を與える。この事の說明は色々あるが著者等はの假定により x 大で吸着相の configuration の數從つて entropy factor が大きくなりすぎるためであるとし，b) を棄てて a) に表面張力の効果を考慮する。この結果を，Hill [J. Chem. Phys. 17 (49) 590, 668] が a) の代りに觸媒表面分子が吸着分子に及ぼす遠隔力として $\frac{1}{r^6}$ の v. d. Waals 力を採用して得た結果と

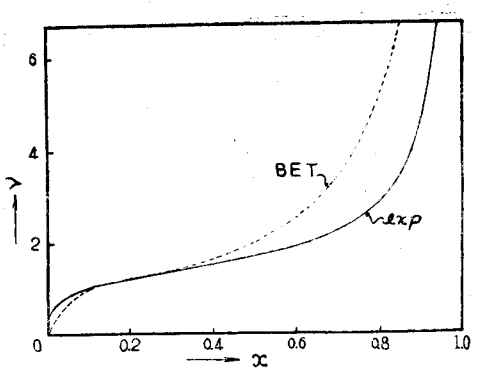


Fig 1. 吸着等溫線BETと實測の比較
x: 相對壓=p/p⁰
ν: 平均吸着分子層數

比較して，表面張力の効果は問題にならず，x 大における BET-isotherm と實測値の不一致は主に，Hill が主張した觸媒表面分子の遠隔力を無視した爲であると結論する。

この論文の主要部分は，吸着相の分配函數 Q の中，平面構造を規準とした過剩表面エネルギー U に關する項の積分 Q_C を求めることにあり，その爲に吸着相表面 $z=z(x,y)$ を水平座標 (x,y) について Fourier 展開して U の內容を求め，$e^{-\frac{U}{kT}}$ を各吸着點 (λ,μ) 上の分子の位置 $\nu_{\lambda,\mu}$ を變數とする sub-space (之を Conformation space と名付ける) について積分する (Conformation 積分)。即ち，觸媒表面を面積 A, N^2 の正方格子點を含む XY 平面とし，吸着相面上の各點における勾配を1に比し充分小さいと假定すれば，その過剩面積 ΔA は

$$\Delta A=\frac{1}{2}\iint_A\left[\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)^2\right]dxdy \qquad (1)$$

今
$$z(x,y)=d\sum_{e,m}a_{e,m}F_{e,m}(x,y) \qquad (2)$$

とおけば成分 $F_{e,m}(x,y)$ の直交性を使つて

$$\Delta A=\frac{d^2}{2}\sum_{e,m}a_{e,m}\iint_A\left[\left(\frac{\partial F_{e,m}}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial F_{e,m}}{\partial y}\right)^2\right]dx\,dy \qquad (3)$$

更に
$$U=\int\varepsilon d\Delta A\geqq\varepsilon\Delta A$$

$$F_{e,m}(x,y)=N^{-1}[(2-\delta_{e,0})(2-\delta_{um})]^{1/2}f_e(x)f_m(y) \qquad (4)$$

$$f_l(x)=\begin{cases}\cos(2\pi lx/Nd) & 0\geqq l\geqq\dfrac{N-1}{2}\\ \sin(2\pi lx/Nd) & \dfrac{N+1}{2}\geqq l\geqq N-1\end{cases} \qquad (5)$$

とおけば

$$\frac{\{Ua\}}{kT'}=\beta^2\sum_{l,m}(l^2+m^2)\,a_{lm}^2 \qquad (6)$$

但し d; 吸着分子又は觸媒分子の直徑　ε; $1cm^2$ 當りの表面エネルギー。

$$\beta^2=(2\pi^2/N^2)\,(\varepsilon d^2/kT')$$

一方 conforwation 積分は

$$Q_C=N\int\cdots\int exp\,[-U\{\nu\}/kT]\prod_{\lambda,\mu}{}'\,d\nu_{\lambda,\mu} \qquad (7)$$

ここに $\prod'_{\lambda,\mu}$ は，吸着量一定では $\sum_{\lambda,\mu}\nu_{\lambda,\mu}=N^2\nu=$ 一定である爲，conf. space 中の自由度 (N^2-1) の超平面上で積分することを示す。この事と變換則

$$\left(\frac{z(y,x)}{d}\right)_{\lambda,\mu}=\nu_{\lambda,\mu}=\sum_{l,m}F_{lm\lambda\mu}\,a_{lm},$$

$$a_{l,m}=\sum_{\lambda,\mu}F_{lm\lambda\mu}\,\nu_{\lambda\mu},$$

により變數變換 $\{\nu\}\rightarrow\{a\}$ を行つて

$$Q_C=\int\cdots\int exp[-\beta^2\,(l^2+m^2)\,a_{em}^2]\prod_{m,l}{}'\,da_{l,m} \qquad (8)$$

この積分は 1) 平均層が ν, 2) 全ての吸着點で $\nu_{\lambda,\mu}\neq 0$, である樣に行われる必要がある。BETの模型で振巾 $a_{l,m}$ 最大であり，上の積分條件を滿足し，且 $a_{l,m}\rightarrow$大で(8)の被積分函數→小であるから，(8)の上限値としてBETの場合の値を採用する。即ち(2)，(4)から

$$\langle z^2\rangle=(1/A)\iint_A[z(x,y)]^2\,dx\,dy=(d/N)^2\sum_{lm}a_{lm}^2 \qquad (9)$$

一方BETでは

$$S_n/\sum_{i=0}S_i=cx^n(1-x)/[1+(c-1)x]$$

により $\langle n^2\rangle=\left\langle\left(\frac{z}{d}\right)^2\right\rangle=\nu(1+x)/(1-x)$ (10)

ここに $\nu=cx/[1+(c-1)x]\,1-x$ (10′)

(9)，(10)から $(1/N^2)\sum a_{lm}^2\sim 2\nu^2$

$a_{00}=N^{-1}\sum\nu_{\lambda\mu}=N\nu$ をパラメーターとして除外すれば

$$N^{-2}\sum_{l,m}{}'\,a_{lm}^2=\nu^2 \qquad (11)$$

從つて近似的に全ての a_{lm} を獨立變數として扱えば(8)は

$$Q_C=2\Pi_{l,m}\int_0^{\bar\alpha}exp\,[-\beta^2\,(l^2+m^2)\,\alpha^2]\,d\alpha \qquad (12)$$

ここに $-\bar\alpha\leqq a_{lm}\leqq\bar\alpha$

且(11)により $\nu^2=\langle\alpha^2\rangle=\frac{1}{\bar\alpha}\int_0^{\bar\alpha}\alpha^2 d\alpha=\bar\alpha^2/3$ (13)

一方吸着平衡の條件は氣相と吸着相の化學位が相等しいことである。氣相の規準狀態を飽和壓 p^0 吸着相のそれを準液相である飽和吸着狀態にとれば $\mu_g-\mu_g^0=kT\,lnx$ $\left(x=\frac{p}{p^0}\right)$，及び吸着相の Helmholtz の自由エネルギー

$$A-A^0=-kTln\frac{Q}{Q^0}=-kTln\frac{Q_C}{Q_C^0} \qquad (14)$$

であるから吸着平衡で

$$-kTlnx=kT\frac{\partial}{\partial(N^2\nu)}lu\frac{Q_C}{Q_C^0}$$

$$=\frac{\partial}{\partial(N^2\nu)}\sum_{em}\frac{\int_0^{\bar\alpha}exp[-\beta^2(l^2+m^2)\alpha^2]d\alpha}{\int_0^{\infty}exp[-\beta^2(l^2+m^2)\alpha^2]d\alpha}$$

$$=\frac{1}{N^2}\sum_{e,m}\frac{\frac{\partial\bar\alpha}{\partial\nu}exp[-\beta^2(l^2+m^2)\bar\alpha^2]}{\int_0^{\bar\alpha}exp[-\beta^2(l^2+m^2)\alpha^2]\,d\alpha} \qquad (15)$$

$\eta=(l^2+m^2)^{1/2}$ とおき $0\sim\eta\sim\bar\eta$ の範圍で積分する。但し $\bar\eta$ は $\frac{\pi}{2}\int_0^{\bar\eta}\eta d\eta=N^2$ で與えられる

$$-lnx=\frac{\pi}{2N^2}\left(\frac{\partial\bar\alpha}{\partial\nu}\right)\frac{\int_0^{\bar\eta}\frac{exp[-\beta^2\eta^2\bar\alpha^2]}{\int_0^{\bar\alpha}exp[-\beta^2\eta^2\alpha^2]d\alpha}\eta d\eta}{} \qquad (16)$$

ここで $\beta=0$ とおけばBET模型の解が得られる。即ち (15)から　$-lnx=\frac{1}{\nu}$　$x\cong 1$ では $-lnx=-ln[1-(1-x)]\cong 1-x$，即ち $\nu\cong(1-x)^{-1}$。一方(10′)に $cx>1$，$x\cong 1$ の近似を入れれば $\nu\cong(1-x)^{-1}$ となり一致する。更に $\omega=\beta^2\bar\alpha^2\eta^2$，$\xi=\alpha/\bar\alpha$ とおけば(15)は，

$$-lnx=\frac{\pi}{4N^2\beta^2\bar\alpha^3}\frac{\partial\bar\alpha}{\partial\nu}\int_0^{\bar\omega}\frac{e^{-\omega}d\omega}{\int_0^1 e^{-\omega\xi^2}d\xi} \qquad (17)$$

こゝに積分上限 $\bar\omega$ は

$$\bar\omega=\beta^2\bar\alpha^2\bar\eta=12\pi\nu^2\frac{\varepsilon d^2}{kT}$$

である。しかるに $\varepsilon d^2/kT$ は正則液體では大體3であるから $\bar\omega$ の値は最小100であり，從つて(17)の積分上限を近似的に $\bar\omega=\infty$ とする。その時は積分値として大體4/3を得る。故に

$$-lnx\leqq\left(\frac{kT}{18\pi\varepsilon d^2}\right)\nu^{-3} \qquad (18)$$

之が著者等が假定 a) に表面張力を考慮して得た結論である。

一方 Hill の結論は

$$-lnx=\left[\frac{\pi}{6}\rho_{11}^4\,d_{11}^6\,\sigma_{11}^3\frac{\varepsilon_{11}}{kT}\right.$$

$$\left(\frac{\rho_2 d_{12}^6 \varepsilon_{12}}{\rho_1 d_{11}^6 \varepsilon_{11}} - 1\right)\Bigg]\nu^{-3} \qquad (19)$$

ここで1.2は夫々吸着分子，觸媒分子を，ρは分子數密度，d_{ij}及びε_{ij}は分子對$i-j$の平衡距離，及び平衡位置エネルギー，σは有効分子衝突直徑である。今近似的に$d_{11}^6 \sim \rho_1^{-3} \sim \sigma_1^3$，$\rho_1 \sim \rho_2$，$d_{11} \sim d_{12}$とおけば

$$-lnx = \frac{\pi}{6}\,\frac{\varepsilon_{11}}{kT}\left(\frac{\varepsilon_{12}}{\varepsilon_{11}} - 1\right)\nu^{-3} \qquad (20)$$

今第一近似として，分配函數Qの中で表面エネルギーと，Hillの垂直方向の相互作用エネルギーに關する部分とが分離しうるものとすれば，兩エネルギーを同時に考慮した場合には，(14)で運動エネルギーの項が分母子打消し，吸着等溫式として(19)と(20)の和

$$-ln\,x = \left[\frac{\pi}{6}\,\frac{\varepsilon_{11}}{kT}\left(\frac{\varepsilon_{12}}{\varepsilon_{11}} - 1\right) + \frac{1}{18\,\pi}\left(\frac{kT}{d^2}\right)\right]\nu^{-3} = K\nu^{-3} \qquad (21)$$

を得る。$K \sim 4$とすれば第2圖の樣に實測と一致する。

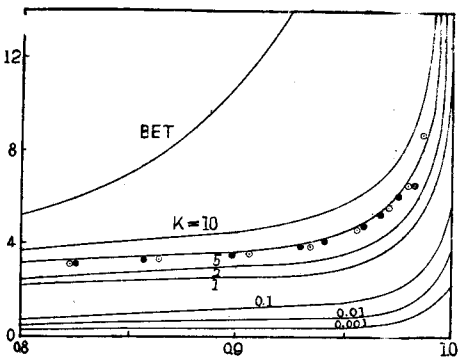


Fig 2. 吸着等溫線BETと(21)の比較
O_1N_2 at 78°K H_2O at 268°K on TiO_2
[Jura & Harkins. J.A.C.S. **68** (1944) 1356]

Kの中先ず Hill の項を考える。一分子當りの液相分子の蒸發エネルギーは，隣接分子が12カあるとして$\frac{12}{2}\varepsilon_{11}$で，Trouton の法則により略々$12kT$に等しい。故に$\frac{\varepsilon_{11}}{\varepsilon kT} \sim 2$。$\frac{\varepsilon_{12}}{\varepsilon_{11}}$は次の樣に概算される。第一層吸着分子の蒸發エネルギーは隣接分子が横に吸着分子6，下に觸媒分子3として$3(\varepsilon_{11}+\varepsilon_{12})$で，BET理論の$E_1/N_0$($N_0$：アボガドロー數)に相當する。一方$E_L/N_0 \sim 6\varepsilon_{11}$。從つて$kT/n\,C = (E_1 - E_L)/N_0 \sim 3(\varepsilon_{12} - \varepsilon_{11})$。$\frac{\varepsilon_{11}}{kT} \sim 2$を入れて$\frac{\varepsilon_{12}}{\varepsilon_{11}} - 1 \sim ln\,C^{1/9}$。$C \sim 1000$とすれば

$$\frac{\pi}{6}\,\frac{\varepsilon_{11}}{kT}\left(\frac{\varepsilon_{12}}{\varepsilon_{11}} - 1\right) \sim 1 \qquad (22)$$

で粗い略算であるが實測と同次數である。次に表面張力の項は表面分子一カ當りの表面エネルギーεd^2を液相分子の蒸發エネルギーの⅓と見て$\varepsilon d^2 \sim 4\,kT$であるから

$$kT/18\pi\varepsilon d^2 \sim 0.005 \qquad (23)$$

となる。Kの妥當値の1/1000にしかならない。$\varepsilon \to \infty$でこの項は零になり且吸着相表面は平面にならねばならないが，この事は Hill の得た結論に一致する。かくして著者等は多重層吸着は觸媒表面分子が及ぼす v. d. Waals 力によつて吸着エネルギーが各層で少し宛變化する事に大きく支配され，吸着相の表面張力の効果は無視しうる位小さいと結論する。

最後に液の種類によつてKの次數が變る程$\frac{kT}{\varepsilon d^2}$が變動する事はあり相もないが，BET等溫線の型 III に相當する原子番號の小さい觸媒に極性の大きい分子が吸着する場合には$\varepsilon_{11} > \varepsilon_{12}$となり上の略算が當てはまらなくなる事も考えられるが對比すべき實測がない事を附記している。（宮原）