



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



海外研究抄録

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来る。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。かかる状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、最後まで觸媒面に残留するであろうし、又一方均一であれば脱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、脱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、更に炭酸バリウムに於て) 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 残留ガス 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 て脱離)	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

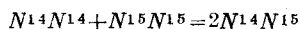
機會均等に脱着するとすれば、その放射能は約 1000 C./min./cc になるべき筈であるが、第一表第四行に示される通り、あとから加えた CO が優先的に脱着することが明かに認められる。従つて先の見地から鐵觸媒面が不均一であるとしてよい。

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 と混つて脱着するが、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。



の交換反應速度は $450 \sim 500^\circ C$ 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であるとしているが、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脱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検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来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 $500^\circ C$ 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脱着速度と同じ 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脱着速

との関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。實驗は真空中で 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温度で反應せしめ、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来る鹽化銀とアルミニウム金屬とを約 $45^{\circ}C$ 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) 温度の影響

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 $100^{\circ}C$ 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 $-21^{\circ}C$ 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 $100^{\circ}C$ で2時間加熱せられた場合次の如き影響を受ける。

- a) $10^{-3} \sim 10^{-1}$ m/l \rightarrow 97~100%
- b) 10^{-4} 以下 \rightarrow 1~10%
- c) a) と b) の中間 \rightarrow 20~85%

$100^{\circ}C$ 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も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	$0^{\circ}C$ 1 hr.	22%
	$25^{\circ}C$ 2 hr.	53%
(B) のとき	$0^{\circ}C$ 1 hr.	0%
	$28^{\circ}C$ 1.5hr.	0%

加えられた水のモル数は $AlCl_3 + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3HCl^*$ 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、この値は従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 $CCl_4 + AlCl_3 \rightleftharpoons CCl_3 + AlCl_4^-$ なる機構に従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 19 Kcal とすると約 200 Kcal 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) $CCl_4 \rightarrow CCl_3 + Cl$; -65 kcal
- (b) $Cl + e^- \rightarrow Cl^-$; $+86$
- (c) $CCl_4 \rightarrow CCl_3 + e^-$; -230
- (d) $AlCl_3 + Cl^- \rightarrow AlCl_4^-$; $\geq (+209)$ (over-all activ. energy)

結論として表題の交換反應は従來考えられてきたフリーデルクラフツ反應の機構 $CCl_4 + AlCl_3 \rightleftharpoons CCl_3 + AlCl_4^-$ 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状有機
鹽化物との交換反応及びベンゼンと
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ぼ同様の實驗方法により Cl^{36} を含む固體鹽化アルミニウムとガス状の四鹽化炭素、*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、室温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條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。

$$x C_6H_6 + CCl_4^* \xrightarrow{AlCl_3} (C_6H_5)_x CCl^*(4-x) + x HCl^*$$

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経過とともに褐色の物質ができることからフェ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、この條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
脱水素反應の觸媒活性

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

不活性ガス存在の下に Ni の蒸着膜をつくる時土台に平行に(110)方位膜が得られるとする先の Beek 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真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テクロヘキサンの脱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小さいものほど大きい値を得る。今 $-195^\circ C$ に於ける兩蒸着膜に對する H_2 の吸着等温線(化學吸着)の形から壓 0.1 mmHg の吸着量を飽和値と見做し、 H 原子 1ヶ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。従つて寸法の小さい 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 \AA^2 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ヶの占める面積

膜の種類	B. E. T. 吸着劑	H 原子 1ヶの 占める面積 \AA^2
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ヶ當りの占める面積を求めると 8.65 \AA^2 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ヶの占める面積は 8.70 \AA^2 となり先の値とよい一致を示す。同様にして、無方位膜上 H 原子の占める面積 6.17 \AA^2 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ヶ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テクロヘキサンの脱水素：—

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, 温度 $58^\circ C$)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。

テクロヘキサンの脱水素(壓 29—58 mmHg, 温度

324°C)は一次である。一次恒数は無方位膜が方位膜の比べて11倍も大きい。この実験事實は Balandin の Multiplet Hypothesis (テクロヘキサンの脱水素に就いては face centre 金属の (111) 面が活性を示す) と調和する。(管)

7. 銅単結晶を觸媒とする 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ェルトに滲ませたアルミナで軽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% 以内では (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% 程度に増すと全面一様に赤褐色の粉末があらわれる。

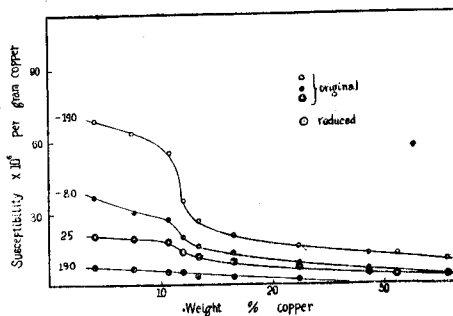
2. 反應速度: 同じ表面積の (111) 及び (100) 面上に於ける水素と酸素の反應速度は酸素分壓の小さい場合は (111) が (100) の約 2 倍であるが分壓の増加とともに (100) の速度が一旦大きくなり更に逆轉して同じになる。これは (100) 面が (111) 面に比べ敏感に耕されるための表面積増大に歸し得る。酸素分壓を 1.25% に保ち表面狀態が少くとも見掛け上變らない狀況では 230 ~ 400°C にわたつて (111) の速度が (100) のに比べ 2 倍大きい。(管)

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, ibid 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属及び金属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 頁参照)と同様にして測定し 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

$$\text{Curie Weiss law } R = \frac{C}{T + \Delta} \quad (R: \text{受磁率 } C: \text{Curie 恒数 } \Delta: \text{Weiss 恒数 } T: \text{絶対溫度})$$

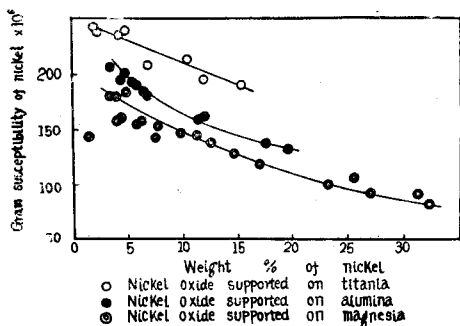
Curie 恒数 Δ : Weiss 恒数 T : 絶対溫度)は 10% までは適合する事が認められ、Weiss 恒数の解析により、銅イオンの間の距離は銅の含量が増えるに従つて大きくなる事が認められ、又得られた Curie 恒数の實測値より、銅イオンの磁氣能率は Cu^{2+} の “Spin only” の理論的磁氣能率に等しい事が判つた。X 線廻折によれば銅の含量の大なる域では酸化第二銅の line が現われが 10.3% になるとそれが消える。従つて磁氣的性質と X 線廻折の結果より Cu と O とは銅の含量 10% 以下では unit cell を廣い範圍内に亘つて保ち得ず銅イオンは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。従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-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応を行い、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状態とは異つて來ている爲と思われる。

(2) 酸化ニッケル-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-アルミナと同様である。受磁率對ニッ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 恒数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。

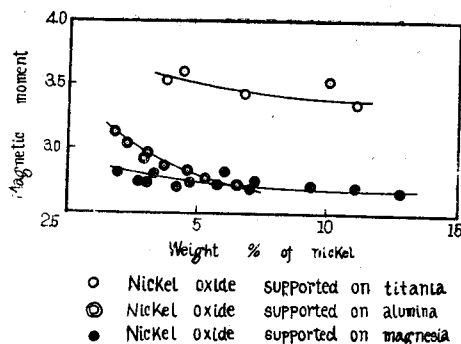


第 2 圖

一方 $\mu = 2.83 \sqrt{C}$ (μ : 磁気能率) の關係式によつて Curie 恒数より磁気能率を算出し、 $\mu = \sqrt{n(n+1)}$ (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状態が判る。恒数よりその金屬イオンの荷電状態を知り得る。今酸化ニッケル-アルミナ、マグネシヤ又はチタニヤのニッケルイオンの磁気能率と濃度との關係を求め第3圖更にイオンの荷電状態を求めた所、ニッ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。

一方酸化ニッケル-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ッ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。即ち酸化ニッケルは“Valence inductivity” 即ち

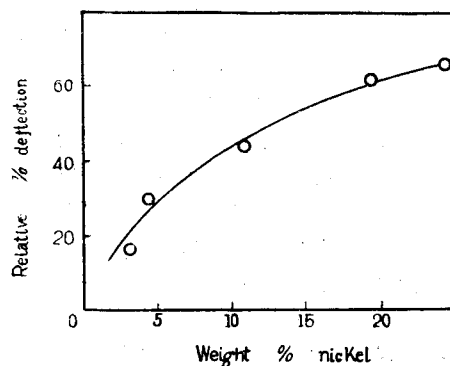
ニッケルの荷電状態が土合の擔體に影響されるものと解釋する。



第 3 圖

次に磁気能率が濃度の増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 として計算した磁気能率を μ_0 、實測の磁気能率を μ とし、その差を covalent bond によるものとし、便宜的に $\frac{\mu_0 - \mu}{\mu_0} \times 100$ 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。酸化ニッケル-アルミナ觸媒の場合、ニッケル含量が5%の觸媒ではニッケルイオンを+3價とすると29であり、含量の増加と共にニッケルイオンは互に近接して行く事が推論せられた。

又酸化ニッケル-アルミナを還元した數種の試料について1瓦當りの磁化の強さを測定し、塊状ニッケル1瓦當りの磁化の強さを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。ニッケルの含量の少い部分に於てはこの値は非常に小さく、ニッケルの原子の集合が強磁性を示すには不充分である事を示す。

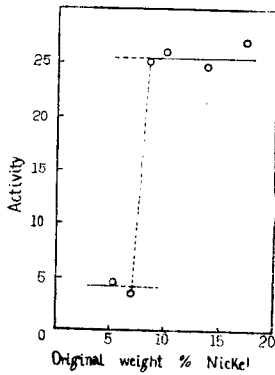


第 4 圖

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, 一酸化炭素の化学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単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。従つてニッケルは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、多数回、浸潤、乾燥、焙焼の過程を繰返して製した“Multiple impregnation”の觸媒についての磁気能率及び磁化の強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収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。



第 5 圖

又multiple impregnationの觸媒では10.5%のものは殆ど活性を示さない。

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濃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) 数が隣接吸着點上のそれに関係無きとして導かれたBETの isotherm は第1圖の様に大きな相対壓で過大の吸着量を與える。この事の説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 の數従つて entropy factor が大きくなりすぎるためであるとし、
 b) を乘せて 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

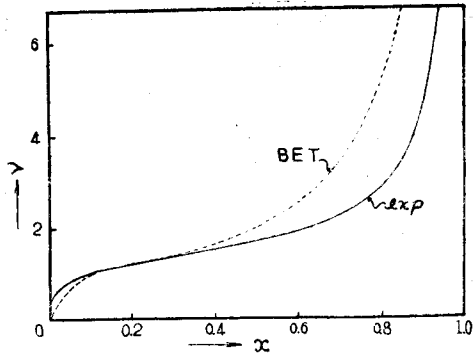


Fig 1. 吸着等温線 BET と實測の比較

x : 相対壓 = p/p^0
 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、吸着相の分配函数 Q の中、平面構造を規準とした過剰表面エネルギー U に関する項の積分 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 の内容を求め、 $e^{\frac{-U}{kT}}$ を各吸着點 (λ, μ) 上の分子の位置 λ, μ 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 の正方形格子點を含む 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、その過剰面積 ΔA は

$$\Delta A = \frac{1}{2} \iint_A \left[\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)^2 \right] dx dy \quad (1)$$

$$\text{今 } z(x, y) = a \sum_{en} a_{e,m} F_{en}(x, y) \quad (2)$$

とおけば成分 $F_{e,m}(x, y)$ の直交性を使つて

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

$$\text{更に } U = \int \epsilon dA \geq \epsilon \Delta A$$

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

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

とおけば

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

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

$$\beta^2 = (2\pi^2/N^2) (\epsilon d^2/kT)$$

一方 conformation 積分は

$$Q_C = N \int \dots \exp [-U\{\nu\}/kT] \prod'_{\lambda,\mu} d\nu_{\lambda,\mu} \quad (7)$$

ここに \prod' 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

$$Q_C = \int \dots \exp[-\beta^2 (l^2 + m^2) a_{lm}^2] \prod'_{m,l} da_{l,m} \quad (8)$$

この積分は 1) 平均層が ν , 2) 全ての吸着點で $\nu_{\lambda,\mu} \ll 0$, である様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、上の積分條件を満足し、且 $a_{l,m} \rightarrow$ 大で (8) の被積分函数 \rightarrow 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

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

一方 BET では

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

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

$$\text{ここに } \nu = cx/[1 + (c-1)x] 1-x \quad (10')$$

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

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

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

従つて近似的に全ての a_{lm} を獨立變數として扱えば (8) は

$$Q_C = 2\pi \int_{l,m,0}^{\bar{a}} \exp[-\beta^2 (l^2 + m^2) a^2] da \quad (12)$$

$$\text{ここに } -\bar{a} \leq a_{lm} \leq \bar{a}$$

$$\text{且 (11) より } \nu^2 = \langle a^2 \rangle = \frac{1}{\bar{a}} \int_0^{\bar{a}} a^2 da = \bar{a}^2/3 \quad (13)$$

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。氣相の規準状態を飽和壓 p^0 吸着相のそれを準液相である飽和吸着状態にとれば $\mu_g - \mu_g^0 =$

$kT \ln x \left(x = \frac{p}{p^0}\right)$, 及び吸着相の Helmholtz の自由エネルギー

$$A - A^0 = -kT \ln \frac{Q}{Q^0} = -kT \ln \frac{Q_C}{Q_C^0} \quad (14)$$

であるから吸着平衡で

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

$$= \frac{\partial}{\partial (N^2 \nu)} \sum_{e,m} \frac{\int_0^{\bar{a}} \exp[-\beta^2 (l^2 + m^2) a^2] da}{\int_0^{\bar{a}} \exp[-\beta^2 (l^2 + m^2) a^2] da}$$

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

$\eta = (l^2 + m^2)^{1/2}$ 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

$$- \ln x = \frac{\pi}{2N^2} \left(\frac{\partial \bar{a}}{\partial \nu}\right) \int_0^{\bar{\eta}} \frac{\exp[-\beta^2 \eta^2 \bar{a}^2] \eta d\eta}{\int_0^{\bar{a}} \exp[-\beta^2 \eta^2 a^2] da} \quad (16)$$

ここで $\beta = 0$ とおけば BET 模型の解が得られる。即ち (15) から $-\ln x = \frac{1}{\nu} x \cong 1$ では $-\ln x = -\ln [1 - (1-x)] \cong 1-x$, 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 $\omega = \beta^2 \bar{a}^2 \eta^2$, $\xi = a/\bar{a}$ とおけば (16) は,

$$- \ln x = \frac{\pi}{4N^2 \beta^2 \bar{a}^3} \frac{\partial \bar{a}}{\partial \nu} \int_0^{\bar{\omega}} \frac{e^{-\omega} d\omega}{\int_0^1 e^{-\omega \xi^2} d\xi} \quad (17)$$

ここに積分上限 $\bar{\omega}$ は

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

である。しかるに $\epsilon d^2/kT$ 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、従つて (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

$$- \ln x \cong \left(\frac{kT}{18\pi \epsilon d^2}\right) \nu^{-3} \quad (18)$$

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

$$- \ln x = \left[\frac{\pi}{6} \rho_1^4 d_{11}^6 \sigma_1^3 \frac{\epsilon_{11}}{kT}\right]$$

$$\left(\frac{\rho_2 d_{12}^6 \epsilon_{12}}{\rho_1 d_{11}^6 \epsilon_{11}} - 1 \right) \nu^{-3} \quad (19)$$

ここで1,2は夫々吸着分子, 觸媒分子を, ρ は分子数密度, d_i 及び ϵ_i は分子對 $i-j$ の平衡距離, 及び平衡位置エネルギー, σ は有効分子衝突直径である。今近似的に $d_{11}^6 \sim \rho_1^{-2} \sim \sigma_1^3$, $\rho_1 \sim \rho_2$, $d_{11} \sim d_{12}$ とおけば

$$-\ln x = \frac{\pi}{6} \frac{\epsilon_{11}}{kT} \left(\frac{\epsilon_{12}}{\epsilon_{11}} - 1 \right) \nu^{-3} \quad (20)$$

今第一近似として, 分配函数 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関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子打消し, 吸着等温式として(19)と(20)の和

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

を得る。 $K \sim 4$ とすれば第2圖の様に實測と一致する。

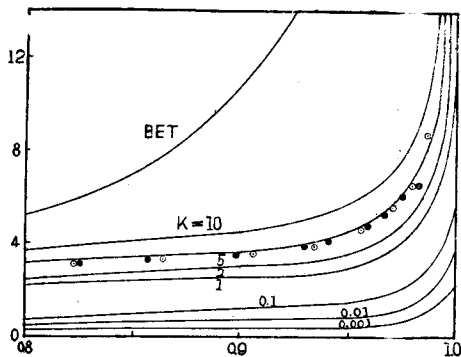


Fig 2. 吸着等温線 BET と(21)の比較
 $O_1 N_2$ at 78°K $H_2 O$ at 268°K on TiO_2
 [Jura & Harkins, J.A.C.S. 68 (1944) 1356]

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 $\frac{12}{2} \epsilon_{11}$ で, Troutonの法則により略々 $12kT$ に等しい。故に $\frac{\epsilon_{11}}{kT} \sim 2$ 。 $\frac{\epsilon_{12}}{\epsilon_{11}}$ は次の様に概算される。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 $3(\epsilon_{11} + \epsilon_{12})$ で, BET理論の E_1/N_0 (N_0 : アボガドロ数)に相當する。一方 $E_2/N_0 \sim 6\epsilon_{11}$ 。従つて $kT \ln C = (E_1 - E_2)/N_0 \sim 3(\epsilon_{12} - \epsilon_{11})$ 。 $\frac{\epsilon_{11}}{kT} \sim 2$ を入れて $\frac{\epsilon_{12}}{\epsilon_{11}} - 1 \sim \ln C^{1/3}$ 。 $C \sim 1000$ とすれば

$$\frac{\pi}{6} \frac{\epsilon_{11}}{kT} \left(\frac{\epsilon_{12}}{\epsilon_{11}} - 1 \right) \sim 1 \quad (22)$$

で粗い略算であるが實測と同次数である。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 ed^2 を液相分子の蒸發エネルギーの $1/3$ と見て $ed^2 \sim 4kT$ であるから

$$kT/18\pi ed^2 \sim 0.005 \quad (23)$$

となる。 K の妥當値の $1/1000$ にしかない。 $\epsilon \rightarrow \infty$ 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の得た結論と一致する。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 の次数が變る程 $\frac{kT}{ed^2}$ が變動する事はあり相もないが, BET等温線の型 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 $\epsilon_{11} > \epsilon_{12}$ 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)