



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	海外研究抄録
Description	海外研究抄録 Abstracts of Literature
Citation	觸媒, 9, 69-82
Issue Date	1953-03
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22449
Type	departmental bulletin paper
File Information	9_P69-82.pdf



海外研究抄録

(1) 強誘電体の遷移と不均 一系觸媒作用

G. Parravano, J. Chem. Phys.
20 (1952) 342

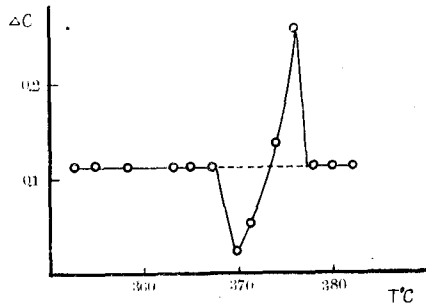
強誘電体の透電恒数 (ϵ), 分極方位 ($\tan\delta$) は或る遷移温度で異常変化を示すが, これは構造及び電子分布の遷移に起因するもので, 同時に光学的, 電氣的等色々な物性も著しい変化を示す。他方 CO の接触酸化反応は NiO と Cu_2O の場合, 気体分子と触媒間の電子授受過程 を経ることが確められている。従つて, この過程が律速的である場合には, 強誘電遷移温度で起る固相の電子分布変化によつて, CO 酸化反応速度に著しい変化の起ることが当然予想される。

著者はこの予想を $NaNbO_3$, $KNbO_3$, $LaFeO_3$ の三触媒について確めた。

Mathias, Remeika の報告により, niobates の遷移温度の中 ϵ , $\tan\delta$ の変化の最も大きい温度, 即ち $NaNbO_3$ は $224, 434^\circ C$ の中 $434^\circ C$, $KNbO_3$ は $-80, 370, 480^\circ C$ の中 $370^\circ C$ について, $LaFeO_3$ は約 $200^\circ C$ (cubic structure は変わらず, 光学的に著しい anisotropy がみとめられる) について実験した。測定条件は恒容, 且反応温度上昇速度を恒定にした。触媒は何れも $30\sim 40$ メツシユ。

結果を次図に示す。総て reproducible であり, CO 酸化の律速段階が電子授受にある事を示している。温度上昇速度を大きくすると, 異常点が高温側にずれる事実は強誘電的变化に relaxation があるためである。

(宮原)



$NaNbO_3$ (1.88g). $CO + O_2 = 1:1$,
 $P_0 = 300mmHg$,
Heating rate $0.22^\circ C/min$.

Fig. 1. ΔC ; Increment of conversion in % for 2° temp.

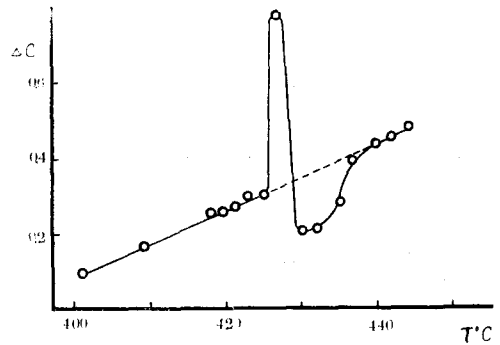


Fig. 2a. $KNbO_3$ (1.88g). $CO + O_2 = 1:1$,
 $P_0 = 300mmHg$,
Heating rate $0.22^\circ C/min$.

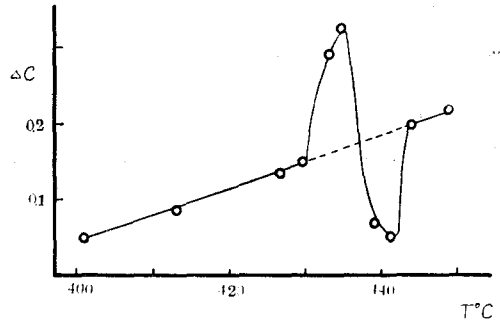


Fig. 2b. $KNbO_3$ (1.88g).
Heating rate $0.56^\circ C/min$.

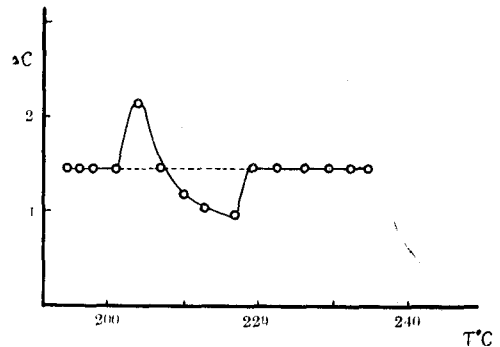


Fig. 3. $LaFeO_3$ (0.40g). $CO + O_2 = 1:1$,
 $P_0 = 300mmHg$,
Heating rate $0.31^\circ C/min$.

(2) 半導体への吸着

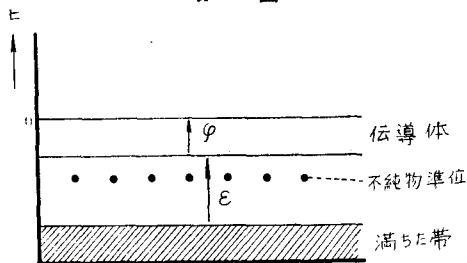
P. Aigrain, C. Dugas, Z. Elektrochem., 56, (1952) 363.

多数の半導体, 特に酸化物と硫化物が工業的触媒として使用されてゐる。半導体の性質が化学吸着に於て果す役割りを調べることに依り, 酸化物, 硫化物が有用な触媒となり得る理由の一部が理解される。

一般に chemisorption と呼ばれてゐる現象では, 吸着媒と吸着質との間の結合は化学結合の性質を帯びてゐる。半導体では必ずしも化学結合の性質を持たないことが認められる。以下電氣的陰性の分子(又は原子)が電子過剰型 (n-type) 半導体に吸着する場合について論じよう。

n-type 半導体に陰性原子がやつて来ると, 表面の原子が電子を与へて, 結合する場合は少なく, 表面から一定距離内にある不純物中心が電子を与へることが多い。かゝる場合結合は化学結合の性質をもたず, 静電氣的性質になる。今簡単化する為めに不純物準位から伝導帯に電子を持ち来すエネルギーを無視する。(1~2 kcal/mol の誤差で殆んど結論に影響しない。) 陰性原子の電子親和力を η とし, 吸着状態に於ける電子親

第 1 圖



和力を η' とする。($\eta - \eta'$ は負イオンを無限遠から半導体表面に持ち来すに要する仕事に当り, 数 kcal/mol 程度の発熱を示す。) 第1図の記号を用ひ, 次の二つの場合を区別する。

- i) $\eta' > \varphi + \epsilon$
- ii) $\eta' < \varphi + \epsilon$

i) の場合は吸着原子と表面原子(又はイオン)とが反応を生じ, 所謂不可逆吸着を起す。

ii) の場合には吸着原子は不純物中心から電子を貰ふ。従つて静電氣的結合を作り, 可逆的吸着をなす。我々はかゝる場合を扱ふ。初期吸着熱 E_0 は,

$$E_0 = (\eta' - \varphi) e.$$

今 ii) の場合であるから $\eta' - \varphi < \epsilon$ なる条件がある。故に ϵ の大きい半導体が吸着媒, 触媒として有効であ

ることが分る。 M atom/cm² の吸着をなした場合を考へる。表面に $-Me$ の電荷が出来る。一方半導体の表面の厚さ l なる薄い層に正電荷が生ずる。 $l = \frac{Me}{Nc} = \frac{M}{N}$ と仮定する。(第一近似として充分認められる仮定。) こゝに N は cm³ 当りの不純物中心の数とする。この仮定は薄層の中では不純物中心は全部, 電子を放出してゐることを意味する。上記の model を使用し静電氣的にポテンシャルを計算すれば簡単に M atom/cm² 吸着した場合の積分吸着熱 E' と微分吸着熱 E_{ad} が求まる。

$$E' = (\eta' - \varphi) eM - \frac{4\pi}{3\epsilon_0} \frac{M^3}{N} e^2 \quad *$$

$$E_{ad} = \frac{\partial E'}{\partial M} = (\eta' - \varphi) e - \frac{4\pi}{\epsilon_0} \frac{M^2}{N} e^2$$

ϵ_0 は透電恒数とする。 E_{ad} は抛物線的に0迄下る。 M の極大値 M_{max} は $E_{ad} = 0$ から求まり,

$$M_{max} = [\epsilon_0 N (\eta' - \varphi) / 4\pi e]^{\frac{1}{2}}$$

[本理論についての議論]

先づ注意すべきことは, 上記理論は $\varphi < \eta' < \varphi + \epsilon$ が満される限り吸着, 被吸着物質の化学的的特性に左右されない。次ぎに, 初期吸着熱は ϵe の大きき迄は許される。酸化物, 硫化物の ϵe は 2~4 eV 位である。これ位の大ききがあれば, 分子の解離によるエネルギー損失を補つて解離吸着を生じ得る。これが酸化物, 硫化物が触媒として有用である一部の理由をなす。又 M_{max} を決める一番大きな要素は N 即ち不純物中心の数である。故に半導体が良好な吸着媒である為の条件は

- 1) ϵ が大きい。
- 2) 不純物中心の数が多し。この場合二つに別れて,
 - a) 吸着物質が電氣的陽性ならば, ϵ が大きく P 型不純物をもつ半導体。
 - b) 逆に陰性ならば, φ が小さく, n 型不純物を加へたもの。(例へば $MgO + Cu$).

[結論]

半導体で電氣的に測定されるものは固体全体の平均的である。一方 active な触媒は特殊な処理により表面を活性化してゐる訳であるから, 在来の測定値を以て定量的な説明は出来ない。

[紹介者註]

*) 左辺第2項は静電エネルギーであり, $\frac{1}{2}$ を乗ずべき所を落してゐる。従つて之から後の式でもすべて此の点を訂正しなければならない。[小林教授の指摘による。紹介者も小林教授の御意見に賛成である。]

(高 石)

(3) 不整格子の理論から見た
化学吸着の機構

K. Hauffe, H. J. Engell Z. Elektrochem.

56 (1952) 366

ガスが固体に吸着すると、固体の電子状態に変化を生ずる。ここでは酸化物に酸素の吸着する場合を考へ、化学吸着の機構を考へ度い。今特に ZnO の様な電子過剰型半導体と酸素を問題にする。酸化物/O₂ の境界に所謂境界層が出来る。表面では吸着した O が酸化物の準自由電子に、より低いエネルギー準位を提供するから、電子は酸化物から O に流れ込み O⁻ が出来る。余り高温でなければ表面に近い領域の電子のみが O の方に流れ込む。この領域を境界層と呼ぶ。今境界層の厚さを *l* とし、この領域内では不純物中心はすべて電子を失つてゐるものとする。之れは第一近似である。不純物中心の密度を *n_H* cm⁻³ とする。吸着酸素の数の 2 倍を *n* で示せば、上記の仮定から次式が成立する。

$$n = n_H l$$

表面と境界層の末端との間の電位差 *V_D* は、

$$V_D = \frac{2\pi en_H}{\epsilon} l^2 \quad (\epsilon \text{ は透電恒数})$$

$$\text{従つて、} l = \sqrt{\epsilon V_D / 2 \cdot en_H}$$

上式から分ることは *n_H* が小さくなると *l* が大きくなることである。故に ZnO に低原子価のカチオンを混ぜると *n_H* が非常に小さくなるから、*l* が大きくなり、半導体の内部迄均一に電荷を生ずる。高原子価のものを混ぜると、逆に *l* が小さく即、境界層が薄くなる。これらの現象が、電気伝導度 κ に敏感にひびいて来る。境界層の effective な比重気伝導度 κ_{eff} は簡単な計算により求めれば

$$\kappa_{eff} = \text{konst.} \cdot a \cdot n_H^{\frac{3}{4}} \cdot V_D^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{e}{kT} \exp[-eV_D/kT] \dots (1)$$

ここに *a* は単結晶の平均の直径を示す。

上式は実験値を割合によく説明してゐる。之の式は *V_D* を含むが、*V_D* ~ *P_{O₂}* の関係を求めれば κ_{eff} の *P_{O₂}* に対する関係式を作ることが出来る。吸着平衡条件、電場の方程式から

$$V_D = K^2 n_H^3 \cdot P_{O_2} \exp[-4eV_D/kT] \dots (2)$$

(*K*² は平衡恒数) が得られる。(1), (2) から次式を得る。

$$\kappa_{eff} = \text{konst.} \cdot a \cdot n_H^{\frac{3}{4}} P_{O_2}^{-\frac{1}{4}} \dots (3)$$

内部の比伝導度を κ_H とすれば、sinter した物体の

比伝導度 κ は、

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{a-2l}{a} \frac{1}{\kappa_H} + \frac{2}{a} \frac{1}{\kappa_{eff}} \dots (4)$$

(3)を(4)に代入すれば

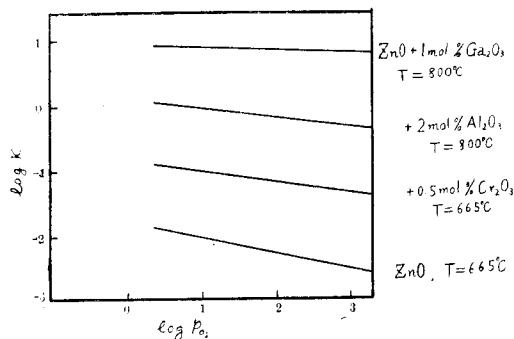
$$\kappa = \kappa_H \frac{a}{a + P_{O_2}^{\frac{1}{4}}} \dots (5)$$

ここに $a = \left(1 - \frac{2l}{a}\right) \frac{a}{2C\kappa_H}$, $C \propto n_H^{\frac{3}{4}}$ とする。

(5)から分ることは $a \ll P_{O_2}^{\frac{1}{4}}$ ならば

$$\kappa \propto P_{O_2}^{-\frac{1}{4}}$$

となる。一方 $a \propto n_H^{\frac{3}{4}}$ であるから、*n_H* が大きくなると *P_{O₂}* の κ に対する影響は少くなる。ZnO に Cr₂O₃, Al₂O₃, Ga₂O₃ 等を混入して、*n_H* の値を変化させた際の κ の値を第一図に示す。(5)式から予想される如き、



P_{O₂} と κ の関係が良く示されてゐる。又吸着等温式としては、

$$n_{O_2}^{(\sigma)} = \frac{1}{4} \left\{ \frac{\epsilon}{\pi e} \cdot n_H \log \frac{P_{O_2}^{\frac{1}{2}} n_H^2 K}{n_{O_2}^{(\sigma)}} \right\}^{\frac{1}{2}} \dots (6)$$

を得る。(*n_{O₂}*^(σ) は吸着酸素原子数

〔結論〕

もし境界層を形成せず半導体内部の準自由電子の密度が一樣に変化するものとするときと甚だしい矛盾が生ずる。即ち、この仮定をする場合吸着等温式(6)を修正し、 κ の実測を用ひて吸着量 *n_{O₂}*^(σ) を求めるならば ZnO + 1 mol % Ga₂O₃, T = 600°C については 7~8 原子層の O が吸着することになる。之れは全く不可能なことであるが、境界層の形成を仮定する立場に立てば、かかる矛盾は生じない。吸着量の直接測定は実験進行中であるとの事であり、又電子不足型半導体について更に一般的な論議は近々 Z. physik. Chem. に発表する由である。(高石)

(4) 吸着と表面構造

G. F. Hüttig, O. Theimer, Z. Elektrochem.,
56 (1952) 490

多分子層を形成しない場合のフアンデルワールス吸着に関する理論を展開して、固体表面が均一か不均一かを判断するパラメーターを決定し、このパラメーターを種々の実験結果につき吟味した。その結果定性的には多くの場合固体表面が不均一なることを結論している。

1) 吸着理論の二三の結果

多分子層を形成しない低圧で、先づ固体表面が均一なるものとし表面の各原子が同一の吸引ポテンシャルを持つものとするれば次の如き Langmuir の一般式を得る。

$$\frac{n}{n_0} = \Theta = \frac{P \exp\left[\frac{\mu_g - \mu_{ab}}{kT}\right]}{1 + P \exp\left[\frac{\mu_g - \mu_{aa}}{kT}\right]}$$

こゝに、 n は吸着分子の数、 n_0 は単分子層を形成するに要する吸着分子の数、 P は測定圧、 μ_g は大気圧に於けるガス状吸着質の化学ポテンシャル、 μ_{aa} は Konfigurationentropie $kT \ln(n/n_0 - n)$ を含まない吸着相の化学ポテンシャルである。

μ_{ab} を表面力による部分 (μ_0) と吸着分子間の力による部分 (μ_M) の和として表はし、更に μ_M を Θ 冪級数 ($a_1\Theta + a_2\Theta^2 + \dots$) に展開すると (a_i は分子間ポテンシャルの函数である。) a_1 は可動吸着の場合

$$a_1 = \epsilon_0/2 + b_2\epsilon_0^2 + b_3\epsilon_0^3 + \dots$$

非可動吸着の場合

$$a_1 = Z\epsilon_a + C_2\epsilon_a^2 + C_3\epsilon_a^3 + \dots$$

と展開し得る。こゝに ϵ_0 は互に接触してゐる吸着分子間の、 ϵ_a は d なる距離の吸着点に吸着してゐる二分子間のポテンシャルエネルギー、 b_i, c_i は内容不明の係数、 Z は表面に特有な配位数 (1乃至6) である。

今 $e^{\frac{\mu_g - \mu_0}{kT}} = K$ と置くくと吸着式は次の如くなる。

$$\Theta = \frac{K \exp\left[-\frac{1}{kT}(a_1\Theta + a_2\Theta^2 + \dots)\right]}{1 + K \exp\left[-\frac{1}{kT}(a_1\Theta + a_2\Theta^2 + \dots)\right]}$$

この式に於て低圧 ($\Theta \leq 0.2$) の弱い吸着 (ϵ 小) を考へると、 Θ^2, Θ^3 以下の項には省略出来る。

i) かくる状況に於て吸着を実測すれば、 a_1 従つて分子間ポテンシャル ϵ を算出し得る。この ϵ が若し物理的に見て非合理的に高い値を持つときは、吸着式は

形式的に偶然成立したもので、この結果よりむしろ表面の不均一性を推定し得る。

ii) 前式と Clausius-Clapeyron の式より微分吸着熱 ΔI^* を求めると、 $\Delta I^* = A - a_1\Theta$ (A は恒数) となり吸着熱 $\sim \Theta$ は直線関係になり又直線の勾配は a_1 を意味する。

iii) K の定義より $\log K \sim 1/T$ は直線関係になるべきである。

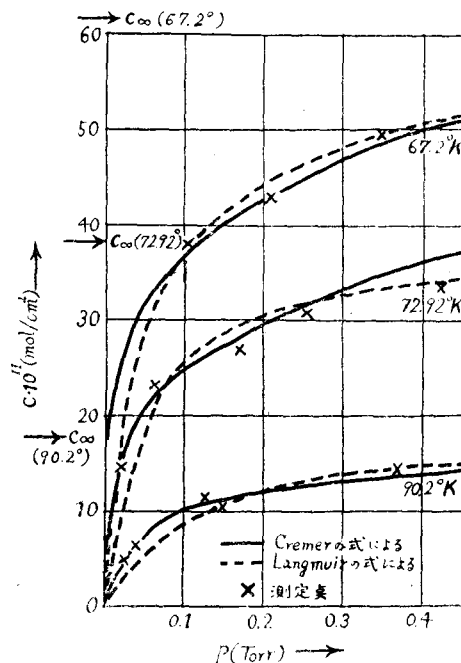
以上は均一面の仮定より誘導された結論であるが、固体表面が不均一なものとし、E. Cremer 等 (Z. phys. Chem. (B) 41 (1939) 453) のモデルに従ひ、Freundlich の式 $n = \alpha p^\beta$ (n は吸着量、 p は圧、 α, β は恒数) が成立する場合の微分吸着熱を求めると、 $\Delta I^* = -A + B \ln n$ (A, B は恒数) となり吸着熱は吸着量従つて吸着率の対数と直線関係となる。

2) 不均一面の存在に対する実験的論証

a) 吸着曲線の形——例へば、 CO_2 -木炭系の吸着は近似的にも Langmuir の式に従はず、Freundlich の式に従ふ。又 CO -ガラス系の吸着は第一図の如く

第一圖 ガラスによる CO の吸着

[A. van Itterbeek und W. Verwey, Z. phys. Chem. (B) 48 (1941) 131]

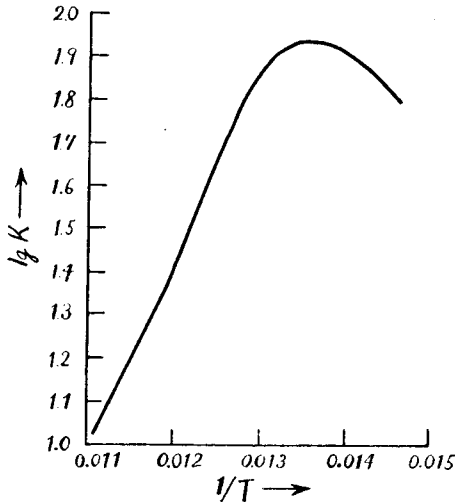


測定点に一番あつたように、Langmuir の吸着曲線を描いても、実験的曲線 (Cremer の式によく一致する)

の上下を通る。これは吸着量増加と共に吸着分子間の力が吸引又は反撥になることを意味し均一面の仮定に反する。

b) 吸着曲線の温度変化——パラメーター n_0 及び K を CO—ガラスの場合につき実験的に求めると、 n_0 の値は $67.3^\circ K$ に於ては $90^\circ K$ の約 3 倍になる。しかし、高温になるに従つて、非可動吸着より可動吸着に変化することにより、 n_0 は変化し得るから、 n_0 が測定温度により変化したからと云つて、面の均一、不均一を推測することは困難である。しかし $\lg K \sim 1/T$ の実測結果は第二図に示す如く著しく曲り、これは均一面の仮定に反する。

第二図 ガラスによる CO の吸着に対する $\lg K = f(1/T)$



c) 微分吸着熱——例へば、骨炭— NH_3 系の吸着に於て均一面を仮定して $\Delta l^* \sim \theta$ の勾配より分子間ポテンシャルを求めると、 $\theta = 0.05$ に於て、 $+10 Kcal/mol$ (反撥) となり吸着熱 $-8 Kcal/mol$ より大で物理的に殆ど説明が困難である。吸着熱の θ による変化を元来は均一な表面が異分子の吸着により不均一になる「不均一性」の特殊な場合として形式上理解し得るが、理論的には猶ほ全く不明である。これに対し Van der Waals 力の理論による微分吸着熱の絶対値の計算は表面構造の問題に対して興味ある結果を与える。例へば De Boer & Custers (Z. phys. Chem. (B) 25 (1934), 225) の完全な石墨面上のガスの吸着熱の計算結果は実測結果より常にかなり低く、又角、稜、穴等に於ける吸着熱は理論的には確かに充分大きな値となるから、この点からも面の不均一性が推測される。

d) 脱着速度——Eucken d W. Hunsmann (Z. phys. Chem. (B) 44 (1939) 163) の Ni 粉末— H_2 系の脱着速度の解析によれば、脱着の活性化熱が $10 Kcal/mol$ の活性中必が 20%, $20 Kcal/mol$ のものが 80% の割で存在してゐることを強調しているが、これは不均一面の存在に関する重要な論証の一つである。(佐藤)

(5) 金属觸媒の誘發された不均一性

M. Boudart, J. Am. Chem. Soc. 74, (1952) 3556

金属単結晶の表面のような a priori に均一な面に例へば水素原子が化学吸着する場合を考へる。結合にあづかる電子は、一般に金属又は水素原子の何れかに偏在し、双極子能率 M_0 を生ずる。

今水素原子が $1 cm^2$ に σ ケ ($\sigma = \theta \sigma_1$, 但し σ_1 は吸着点の数) 吸着すると、金属内部より電子 1 ケを真空中へ取り出す仕事は、 M_0 に起因する電気二重層の厚さを d とすれば、静電学的に

$$\Delta \varphi = Fa = 4\pi \sigma_1 M_0 e \theta \quad (1)$$

だけ変り、仕事函数 φ は、二重層の向きにより θ とともに直線的に次のように増大若しくは減少する。

$$\varphi = \varphi_0 \pm 4\pi \sigma_1 M_0 e \theta \quad (2)$$

吸着エネルギーは電気二重層の生成で、吸着率 θ の増加とともに減少する。その減りかたは、結合にあづかる電子が二重層の中間にあるとして、

$$\Delta q = F \left(-\frac{a}{2} \right) = 2\pi \sigma_1 M_0 e \theta$$

で与へられるものとする。則ち仕事函数と同じく θ とともに直線的に減少し、両者の間に次の関係を得る。

$$\Delta q = \frac{1}{2} \Delta \varphi \quad (3)$$

Taylor—Langmuir によれば W に対する C_2 の吸着エネルギーは $\theta = 0.002 - 0.05$ の範囲で 67.4 から $62 Kcal/mole$ と約 $5 Kcal$ 減少するが、(1)式中 M_0 に reasonable な値を用いて $\Delta \varphi$ を算出すると $10 Kcal$ となり、(3)式を満足する。

結合にあづかる電子の数を n とすれば

$$\Delta q = \frac{n}{2} \Delta \varphi \quad (4)$$

が一般的である。次に表面が清浄であると考へられる金属蒸着膜について一定吸着率に於ける Δq 並びに $\Delta \varphi$ の実測値に(4)式の信頼性を問うてみる。(第一表参照)

第一表

$\Delta q(\text{Kcal})$	H ₂ -W	H ₂ -Ni	O ₂ -W	N ₂ -W
Calcd.	12	4	24	15.9
Obsd.	13.5	5	30	15

但し Δq の Calcd. は(4)式により $\Delta\phi$ の実験値より求めたものである。表に見られる通り、(4)の関係はよく成立する。

従来の吸着エネルギーが吸着率とともに減少することは、表面が a priori に不均一である為と考へられていたが、吸着によつて「誘発された」不均一性とした方が妥当である。

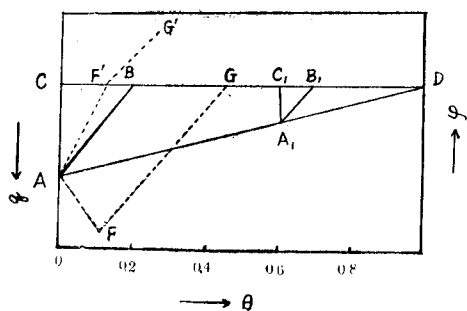
Beecck は Fe 蒸着膜に対する H₂ 及び N₂ 吸着で

$$\Theta_N = 0.2 (1 - \Theta_H) \quad (5)$$

なる関係を見出した。これは表面が a priori に不均一であるとしては説明出来ない。誘発効果で次のようにして説明出来る。NはHより electro negative であるから Θ_N の増加と共に急激に ϕ が大きくなり、 q が小さくなる。

$\Theta_N = 0.2$ で吸着がそれ以上実際的におこらなくなる程活性化エネルギーが増加する。

第一圖



模式的には第一図のように N₂はABに H₂はADに沿うて夫々吸着エネルギーが減少する。CDより上の領域では吸着はおこらない。図より

$$CB : CD = 0.2$$

とすれば Beecck の関係式

$$C_1 B_1 = 0.2 (1 - CC_1)$$

を得る。

アムモニア合成触媒のように F_e の表面が electro positive な元素で覆はれている場合は、Nの吸着エネルギーを増大せしめる。又還元不十分でOが表面に残つてるとこの効果を消殺する許りでなく残留量によつてはNの吸着を禁止する。第一図で示せば、さきの場合はNの吸着はFGに沿い、あとの場合はF'G'に沿う。(管)

(6) 導体表面の異分子の吸着状態

R. Suhrman, Z Elektrochem.,
56, (1952) 351

1) 吸着に対する仕事函数の影響

結晶面により吸着能がちがう。吸着熱は地下金属の仕事函数、吸着分子の分極率、吸着分子に対する隣接原子数による。吸着熱 ϕ のうち、前の二つによる部分を ϕ_p 、第三のものによる部分を ϕ_{aa} として分ける事が出来る。(polar と homopolar いう位の意味で)。タングステン (b. c. c.) の各面での仕事函数 ψ と隣接数を下の表に示す。ここで n_1, n_2, n_3 は面中にある(m)原子の、及び面に接した(ad)原子の第1, 第2, 第3近隣原子数。

Wの各面での ψ と隣接数(Nicholsの測定)

面のhkl	表面構成子に対する隣接数	隣接数			仕事函数 ψ_{ev}
		n_1	n_2	n_3	
011	in	6	4	7	>4.66
	ad	2	2	5	
112	in	5	3	7	4.66
	ad	3	3	5	
001	in	4	5	8	4.53
	ad	4	1	4	
111	in	4	3	9	4.36
	ad	4	3	3	
116	in	4	3	7	4.36
	ad	4	3	5	

表から面の充てん密度(m) n_1, n_2 が大きいと ψ が大きい事がわかる。吸着の場合には ψ と吸着分子の分極率が大きいと ϕ_p が優勢になる。例; W上ではC₁は(011), (112)面のみ吸着。又分極率が小さいと(ad) n_1, n_2 の大きい面に吸着する。例; W上でThは(111)のみ吸着。

2) 光電子放射による触媒表面の研究

光電子放射の場合は、低温でもよい事、高真空で面を純粋にしうる事、スペクトル分布、速度分布等から吸着状態を問題にしうる。Fowlerのplotにより対抗電極の影響なしに吸着前後の ψ の変化が測定される利点がある。吸着による光電効果の変化と電気抵抗の変化を研究している。

b) Ni と Pt 上に水素の吸着

高真空中で Ni を 180Å の厚さに蒸着し、200°で数時間化成する。83°Kで 23 Ω , これに Pd管からの水素

を0.5mm Hg圧で吸着させると、抵抗は83°Kで0.2%, 290°Kで0.6%だけ下る。H₂がNi上で一部分解してHになり、格子間にとけて proton と電子になるため電気伝導度が上がったのであろう。

白金も水素を解離吸着する。2.5 × 10⁻⁴amp, 280Vの電子線で白金膜をたたくと、はじめ分光感度は長波長にのび、次に短波長にうつる。これに約1mm圧で水素を吸着させると又感度5倍に上り、ψが下る。電子衝撃ではじめ感度が上るのは未解離のH₂が解離してH⁺の表面密度がますためであり、更に衝撃をつづけると感度がおちるのはH⁺がはがされるためである。

b) NiとPt上での酸素の吸着

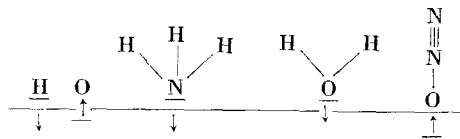
O₂は解離吸着するとHと反対に負に帯電する。O₂は蒸着Mo膜上で解離し、Mo (ψ = 4.1eV) の電気伝導度を下げる事は de Boer により示された。Ni (ψ = 5.0eV) 又はPt (ψ = 5.4eV) 上ではψが大きいので解離はより少く、温度と共にます。

83Åの蒸着Ni膜に80°KでO₂を0.5mm Hgで吸着させます。抵抗は0.1%ます。290°Kでa/mmHgの圧では抵抗は2.6%ます。水素の場合(a)にくらべ時間的変化は数倍おそく、平衡まで数十分かかる。酸素をぬいてももとにもどらない。

白熱した(表面にHがついている)Pt箱の限界波長は3200Å、これに3022Åの光をあてて83°Kで光電感度を測定する。O₂を吸着すると感度は83%までさがり、O₂をぬくと94%までもどる。箱を1200°Cに白熱すると、感度はなくなり、2267Åの光でも感度はない。O₂がついたためψがまったのであろう。

c) Pt, Fe 上に N₂, NH₃ 及び Pt 上に H₂O, N₂O, NH₃, H₂O は分極して、ψをへらし、光感度をます。N₂O は Pt 上でψを上げるように分極する。

以上の事を図示すると下のようになる。(小林)



(7) 吸着と接觸反應による觸媒表面構造の研究

E. Cremer, Z. Elektrochem., 56 (1952) 439

吸着曲線の解析と反応速度の測定結果より觸媒の表面構造を研究した。

A. 吸着と表面構造

1. 等温平衡吸着曲線に関する経験則

例へば Fe₂O₃-NH₃, BaCl₂-C₂H₄ 系の等温吸着を測定し、吸着量 a の対数を縦軸、気相中の吸着質の 1cc 中の分子の数 c の対数を横軸にとると、log a ~ log c の関係曲線が近似的に三つの直線領域 (n=1, 1>n>0, n=0, n:直線の勾配) に分類し得、更に 1>n>0 の領域の直線につき、次の経験則の成立することを見出した。

1) nは吸着温度(絶対温度)に比例する。

2) 種々の吸着温度に於ける直線を外挿すると横軸 log c の値が -log v (v: 吸着質の液体としてのモル容積) に等しい縦軸上の一点で交はる。

この経験則によれば或る温度 T₀ で等温吸着曲線を求めると、他の任意の温度 T_x の等温吸着曲線が得られることになる。

2. 経験則の理論的説明

この経験則を二つの吸着理論の立場より説明してゐる。

I: 触媒表面の吸着点が不均一なるものとし i なる種類の吸着点の数が e^{-λ/konst} (λ: 吸着熱) に比例し各種類の吸着点に於ける吸着がそれぞれ独立にラングミュアーの式に従ふものとして計算すれば次式を得る。

$$a = a_s (vc)^n \quad n = T/T_c \quad T_c = \beta T$$

こゝに T_c は吸着質/吸着媒の系に特有な恒数、T は触媒の前処理温度、β は比例恒数、a_s は飽和吸着量である。

一定温度 T に於て n は恒数となる故、log a ~ log c のグラフは明らかに直線関係となり、又 n は T に比例してゐる。

c = 1/v 則ち log c = -log v に於て a = a_s となり 温度に無関係な一定数となる。

II: 吸着熱 λ を吸着量従つて吸着率 σ の函数としラングミュアーの一般式

$$a = \frac{Zvc e^{\lambda(\sigma)/RT}}{1 + vc e^{\lambda(\sigma)/RT}}$$

が成立するものとするれば (Z: 吸着点の数) a = kcⁿ

n = T/T_c の関係と組合はせて、

$$\lambda(\sigma) = (\lambda m - \lambda_0) (1 - \sigma) + \lambda_0$$

なる関係式が近似的に得られる。こゝに λ₀, λm は吸着エネルギーの最小値、最大値である。

例へば λ₀ = 3, λm = 5.5 Kcal として、前式に代入して

λ を σ の函数として表はし、 $\log a \sim \log c$ 曲線を求めると、非常に良い近似で前述の三領域の直線関係を再現し得る。更に $a = konst$ とすれば、 $\log c = -\frac{\lambda}{RT} - \log v$ となり、 $\lambda = 0$ とすれば $\log c = -\log v$ を得る。又 $1 > n > 0$ の領域の直線の勾配を求めると、

$$n \approx -\frac{konst RT}{\lambda m} \text{ なる結果を得る。}$$

3. 前処理温度 (T) の影響

触媒の前処理温度を上げると、一般に吸着が増大する場合と減少する場合がある。

I; 吸着が増大する場合

前述の二つの理論から導きだされた、 n を比較すると、 $\lambda m = konst, RT$ となり、これが両理論の本質的な仮定となる。従つて、 $n = konst \frac{T}{I}$ と云ふことになるが、この関係は、種々の T, I で n を決定し、 β の恒定性を吟味すればよいことになる。 $Nd_2O_3-C_2H_5OH, MnO_2/Mn_2O_3-CO_2$ 系の吸着の場合、 β は殆ど一定である。又これら酸化物を段階的に熱処理する場合常に測定し得る微量のガスが放出される。これらの実験事実より考へて、前処理温度を上げて行くと、 O_2 等の陰イオンが分解放出されて、こゝに新たにより強い吸着点が生じ、この吸着点は低温に於ても温存されてゐるものと考へた。

II; 吸着が減少する場合

多くの場合、より高温に於て触媒を熱処理すると吸着は弱くなるが、この効果は熱処理により、吸着点の強さが比較的均一に近づき従つて第二の領域が減少し $n=1$ の領域が増大するものとして $BaCl_2-C_2H_4$ 系の吸着の実験結果を説明してゐる。

4. 吸着ガスの臨界温度 T_k と n の関係

$X, Kr, Ar, N_2, C_2H_2, C_2H_4$ 等の木炭に対する吸着の測定結果より、 $T_k/\beta T \approx 0.8$ で殆ど恒定となることを見出した。これにより一種類のガスの等温吸着の測定結果より、他の稀有ガスの等温吸着を知り得る可能性が生じる。

B. 接触反応と表面構造

反応速度恒数は一般にアレウスの式 $k = Ae^{-q/RT}$ によつて表現し得る。こゝに q は活性化熱である。又 $A = avZ$ (α ; sterischer Faktor. ν ; 振動数, Z ; 活性中心の数) である。 α, ν が数値的に恒定であれば A より Z が計算し得るわけであるが、 α, ν 特に α を恒定とすることは妥当でない。又実験的に屢々次式が成立する。

$$\log A = \frac{q}{RT_s} + \log B$$

これは所謂“相殺効果”であるが、この効果は活性中心の数が指数的に変化すると云ふモデルにより一応説明し得るが、定量的には殆ど正しくない。温度と吸着率により活性化熱が変化すると仮定すると、多くの場合、数式的には可能な意味を持つようになる。かくの如く反応速度論的に表面構造を研究することは、現在なお多くの不明確の点を含んで居り、正しくは量子力学的なトンネル効果を考慮しなければならぬ。(佐藤)

(8) 金属面に於けるエネルギー移行の機構と觸媒反応速度

K. Schäfer, Z. Elektrochem., 56 (1952) 398

Accommodation coefficient (収容係数) は今迄に Roberts, Langmuir, Dickins, 及び最近には, Amdur 等によつて測定されて来たが、これらは主として、金属とガスとの組合はせを色々変へて見て収容係数がどう変るか、又それがガスの圧、金属の温度によつてどう変るかに主眼をおいてこれらのことから、吸着反応引いては触媒反応の本質に入ろうとしていた。一方理論的には収容係数は、金属の諸原子の振動のエネルギーとガス分子のエネルギーとの間の相互作用として取扱はれ一部の実験の解析も行はれたが、更に一層立入つた解析はなされていなかつた。そして一般的には収容係数の測定結果から吸着反応を考察することは伸びなやみの形になつていた。

Schäfer はこの論文で、今迄の研究と合はせ考へて、少し強引ではあるが、収容係数を唯一の武器として、これと反応速度との連関性をもとめている。

次にその概略をたどつて見る。

一般に収容係数は立入つて考へて見ると、実際に又実験からも並進運動及び回転運動のエネルギーの収容係数と振動のエネルギーの収容係数とに分けて考へることが出来る。この両者はお互の相互作用が強くさまたげられていることが分つている。次に振動のエネルギーの収容係数は更に、各基準振動の収容係数に分けて考へることが出来る。この分離は実験的には未だ不可能であるけれども理論的には出来る。即ち一つの基準振動をしている分子が、ある温度に相当した結晶の格子振動と、内部エネルギーを交換するのに、その緩和時間 β_i を要するとする。分子がこの表面に止まる時間を T とすると、今考へている基準振動の部分収容

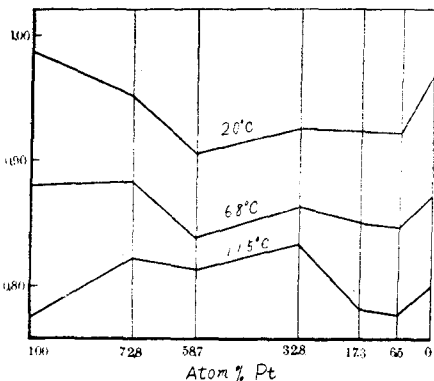
係数 α_i は、

$$\alpha_i = \frac{T}{T + \beta_i}$$

である。この β_i は理論的に吸着分子と結晶表面との間の相互作用のポテンシャルを考慮して、量子力学的な遷移確率の計算から決められる。少くともいくつかある基準振動のお互いの関係から、どの基準振動がよく適応するかが分る。この結論として、一般に赤外部に活性な基準振動がよく適応し、そうでないものは余り、適応しないことが分つた。

さて実験は、白金—銅系合金の種々の混合比のものゝ線をつくる。その線について一方では常温から、約 100°C の温度でエタンの収容係数を測定する。他方同じ線を使つて 600°C 位でエタンの分解の反応速度を調べる。

第一圖



収容係数は、第一図の如くなる。これから、(1)モル比熱に最も寄与する基準振動が、純白金の場合の低い温度で適応して、(2)高温では他の基準振動が適応して来て全体の収容係数は下る、(3)高温では合金の適応は純白金よりも大きいが低温では逆に小さい、等のことが、上の考察と、温度依存性から、結論出来る。このことから、一応、半定量的な収容係数の分配を行つて見る。全体の収容係数と、個々の収容係数との関係は、

$$\alpha_{total} \left(C_v + \frac{R}{2} \right) = \alpha_{trans} \cdot 2R + \alpha_{rot} \cdot \frac{3}{2} R + \sum_i \alpha_{vi} C_{vi}$$

(C_v 恒容モル比熱, C_{vi} i 番目の基準振動のモル比熱の分前

α_{vi} i 番目の基準振動の収容係数)

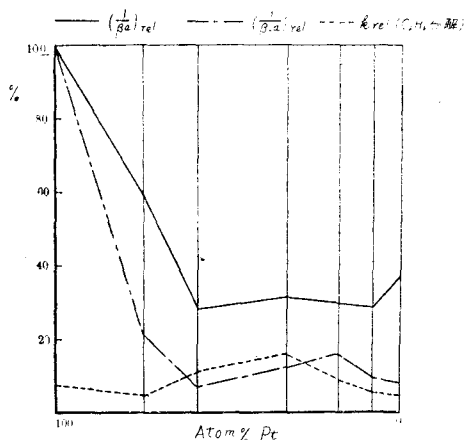
で与えられる。考へなければならぬ基準振動は、①赤外部に活性なもの、②赤外部に不活性なもの、③内部回転で、④は大体 1 としてよい。

α_{trans} , α_{rot} を 1 と考えると、上で結論したことを考へに入れて例えば下の三つの混合比の合金については、その分配は、次のように考へることが出来る。

atom%Pt	T°K	α_{total}	α_a	α_{ia}	α_{roti}	$1/\beta_{ia}$	$1/\beta_a$
100	293	0.97	0.95	0.70	1.00	0.6×10^7	2.3
	341	0.85	0.90	0.20	0.95	0.4	3.1
	370	0.77	0.85	0.10	0.60	0.8	5.0
59	293	0.89	0.80	0.30	1.00	0.4	0.8
	341	0.83	0.80	0.45	0.95	0.5	0.9
	370	0.80	0.80	0.30	0.90	0.5	1.3
8	293	0.91	0.65	0.50	1.00	1.0	1.0
	341	0.84	0.65	0.30	0.95	0.8	1.2
	370	0.77	0.65	0.20	0.90	1.4	1.3

部分収容係数から、遷移確率も計算出来る。上の表の右二つは各赤外不活性、赤外部活性の基準振動の遷移確率である。遷移確率の温度との関係から、分解反応の温度での遷移確率が分る。それで、この確率を白金を 1 としてそれとの比で表はし、又一方、エタンの

第二圖



分解反応の反応速度恒数を純白金の場合の値との比で表はして、双方を合金組成を変数として図に示すと、第二図のようになり、赤外部活性の基準振動の収容係数と、反応速度恒数とが平行的な関係にあることが分る。(戸田)

(9) $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ に対する炭化水素の吸着

R. C. Zabor, P. H. Emmett,

J. Am. Chem. Soc., 73 (1951) 5639

cracking catalyst 上に於ける炭化水素の分解に於

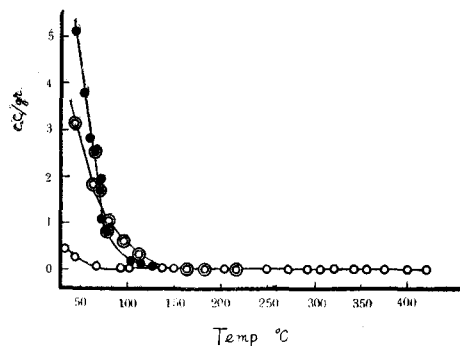
ては、触媒上の H⁺ion と炭化水素の分子が結合して carbonium ion 或は polarized complex が先づ出来、それが分解すると考えられて居るが、cracking catalyst に対する炭化水素の吸着の data は皆無と言つてよく、以上の機構に正確な判定を下す事は出来ない。それで実際に cracking が行はれて居る状況で触媒上ほどの程度炭化水素で覆はれて居るかを明らかにする事が必要である。

試料及び実験装置: 吸着質としては n-butane, n-heptane, n-octane を使用した。装置は容量法と重量法とを併用し、両者とも循環装置を設け流動法の実験との対比に便なる様にしてある。

第一圖

Fig.1. Volumetric Measurements., P=4mmHg.

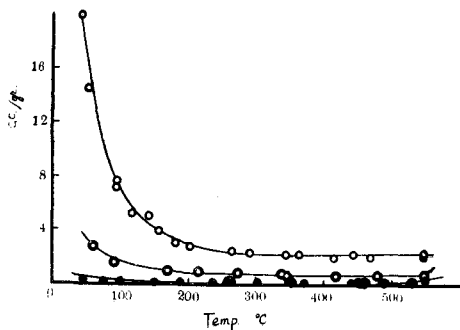
- n-butane
- ⊙ n-heptane
- n-octane
- ⊙ // after the chemisorption of 1.8cc/gr H₂O



第二圖

Fig.2 Gravimetric Measurements.

- n-butane 760mmHg
- ⊙ // 100mmHg
- // 5mmHg
- ⊙ purified n-butane 760mmHg



實驗結果: Fig.1, Fig.2参照

a) n-butane: 容量法で 4mmHg で測定した結果は Fig.1 に示す如くならかな等圧線が得られた。37°C では 0.5cc/gr. 150 ~ 424°C (初期の分解の起る温度) では殆んど一定で 0.002cc/gr. 吸着し、これは吸着率 0.01% に相当する。n-butane の吸着は測定した全範囲で可逆的であり、且つ予め吸着した水に影響されない事から物理吸着である事が判る。

循環装置を使用して最初に行つた結果は Fig.2 に示す如く異状に大きな吸着量を与えた。圧 5mmHg での等圧線の平な部分での吸着量は 0.1cc/gr. と増えて、100mmHg 及び 760mmHg では夫々 0.8, 1.6cc/gr. である。この吸着量は静的方法で測定した時より非常に増大して居て、化学吸着が行はれて居る事を示すものである。流動法で吸着量を測定した場合には n-butane 中の不純物が影響を与えるのではないかと考え、n-butane を注意して精製した後、同様の実験を繰返した処が Fig.2 の黒丸で示す様に 1 気圧で行つた場合にも吸着量は 0.1cc となつた。最初の結果が n-butane 中の酸素に依るものかどうかを確かめる為、精製した butane に逆に酸素を混ぜて吸着量を測定すると案の状、最初の値に上昇した。触媒の色も最初の実験に於ては変色が強く認められたが、精製した butane を使用した場合には殆んど認められなかつた。

以上の実験より、n-butane の吸着量は非常に少なく、又 490, 531°C (急速に cracking の行はれる温度) でも吸着量の急激な増加は認められなかつた。

n-butane の吸着が低温 (50 ~ 250°C) では本質的に物理的なものである事は、脱着したガスを質量分析器で殆んどが n-butane である事から確めた。

b) n-heptane, n-octane: Fig.1 に示す如く n-butane の場合と略々同様である。

考察:

炭化水素の cracking 触媒に対する吸着は他に一二あるが吸着量が非常に小さいか、或は吸着されないと報告されて居る。H. S. Taylor 等 (J. Am. Chem. Soc. 70, 2269 (1948)) はメタンの吸着を行つたが、吸着が全然認められなかつた。然し CH₄ と CD₄ とは 350°C で交換反応を行ふ事を確めた。この事実は少く共触媒上でメタンが解離吸着する事を示すものである又 Hansford 等 (A. A. S. Meeting, Chicago, Ill., Sep. 1950) も炭化水素の H と、触媒に吸着された D₂O 及び表面の D⁺ion との間で交換反応を起す事を示した。

著者等の実験及び以上の事実より、触媒表面の極く僅かの部分が化学吸着に与る事が考えられる。

cracking の行はれる温度に於ても炭化水素の化学吸着が極めて小さいと言う事は、carbonium ion 説では次の様に考える事が出来る。即ち、表面の H^+ ionと炭化水素とから先づ carbonium ion が出来る為には $C-C$ 或は $C-H$ 間の結合が切れる事が必要である事を考えると、此の段階が律速的となつて居て、この遅い段階が可成りの速度で起る温度に於ては出来た carbonium ion は直ちに揮発性の生成物に分解して行き、cracking の行はれる温度域に於ても吸着量が急激に増えない為であると説明される。(藤田)

(10) W蒸着膜に対する N_2 及び C_2H_4 吸着

B. M. W. Trapnell, Trans. Far. Soc., 48, (1952) 160

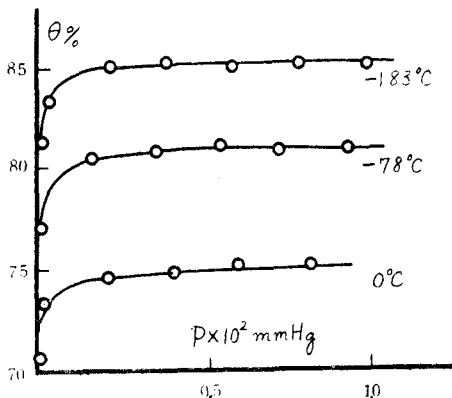
窒素、エチレンのタングステン蒸着膜に対する吸着、及びこれらのガス及び酸素の吸着膜に対する水素の吸着を行つた。その結果酸素及びエチレンのバラ水素転換反応に対する毒作用は唯単に表面の吸着点を塞ぐ事に帰因するものであるが、窒素の毒作用は水素の凝縮係数を減少させる為である事が明らかとなつた。

実験結果：

(i) 窒素の吸着：タングステン蒸着膜に対する窒素の吸着は表面の40%が蓋はれるまでは急速に行はれ、それに次いで徐々に46%まで吸着が続くが、それ以後は殆んど吸着が認められない。20°C及び0°Cに於

第一圖

Fig. 1. Hydrogen chemisorption into nitrogen layers.



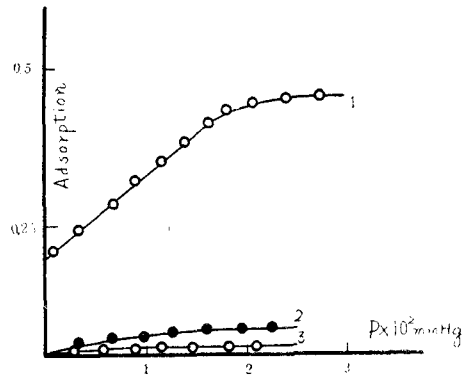
ける等温吸着を求めたが、これらの温度に於ては吸着量は圧 10^{-2} mmHgと徹底的に排気した場合とで変化なく、吸着は本質的に不可逆なる事を示して居る。

(ii) 水素の窒素吸着層に対する吸着：窒素で46%覆はれたタングステン蒸着膜に対する水素の等温吸着はFig 1に示される。縦軸は窒素と水素原子を合せた全吸着率を採つてある。水素のみの吸着の場合と同様に急速な化学吸着と、遅い水素の溶解とが観察される。可逆的に吸着が行はれる部分での吸着熱は12,500→2,500cal/molとなり、此の大きな吸着熱は化学吸着であり、窒素の吸着層への van der Waals 吸着に依るものでない事を示して居る。此の事は更に水素をとことんまで吸着させた時の窒素と水素を合せた全吸着率が100%を越えない事からも明らかである。又吸着した窒素と水素との全量が、同一条件で水素のみを clean surface に吸着させた時の吸着量より少ない事から、窒素の吸着は水素の吸着を弱めるものである事が判る。

(iii) エチレンの吸着：吸着されたエチレン層からはガスがゆるやかに放出され分解反応が行はれる事を示して居る。

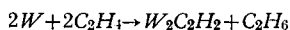
第二圖

Fig. 2. Ethylen adsorption at 0°C



0°Cに於ける結果はFig. 2に示される。curve 1は新しいタングステン蒸着膜に対するエチレンの吸着、2は1を排気してエチレンを吸着させた時、3は更にもう一度排気して吸着を行つた時の等温吸着を示す。明らかに不可逆であり、膜は次第に吸着能を失うに至る。此の事は先づ化学吸着が行はれ、次いで気相中のガスが吸着層と反応を起して、吸着層の構造が不可逆的に変化し、それが反応をself-poisoningする為であるとして説明される。反応がself-hydrogenation であ

る事は質量分析器で気相中のガスは大部分がエタンで占められる事から確められた。curve 3 を求めた後の表面は水素を全然吸着しないと言う事は acetylenic complex が全く表面を覆つて居る事を明確に示すものであり、全く毒された表面が acetylenic complex のみよりなつて居るものとすれば、self-hydrogenation は次式で表はされ



self-hydrogenation の最後に於ける全吸着量がタングステン原子一個に対して0.55分子であると言う実験事実とよく調和する。

(iv) 水素のエチレン及び酸素の吸着層に対する吸着：水素は過剰のエチレン及び酸素を導入した表面には吸着しない。

パラ水素転換反応に対する毒作用

前報で得られた速度式 (Proc. Roy. Soc. A, 209, 39 (1941))

$$R = \frac{\alpha(P-Pe)}{\sqrt{2\pi mkT}} \cdot \frac{1-\theta}{1+\varepsilon} \text{ molecules/cm}^2, \text{sec}$$

に於て、毒作用は α , θ , 或は ε が変化する事で表はされるが、エチレン及び酸素の場合には先に述べた様に吸着率 θ が変化する為である事は明らかである。窒素の場合には単なる θ のみの変化で表はせない事は実験結果の処で述べた。 ε は clean surface の場合より大きくなり得ないと考えられる故、窒素の毒作用は α の減少に帰因するものと考えられる。(藤田)

(11) 不飽和炭化水素と水素又は重水素との触媒反應

T. I. Taylor and V. H. Dibeler,
J. Phys.-Colloid. Chem. 55 (1951) 1036

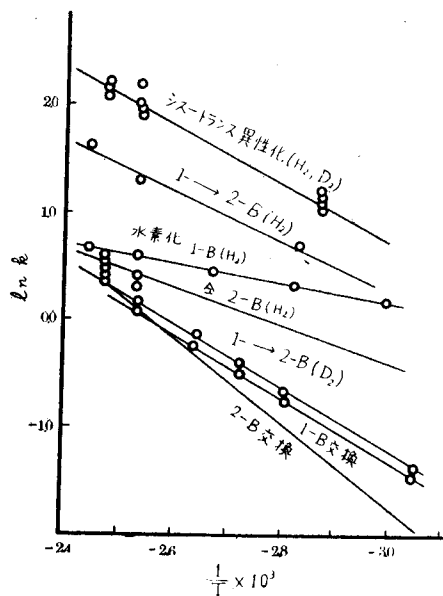
未だ統一的機構の決まつていない不飽和炭化水素の水素化、二重結合移動、シス・トランス異性化及び交換の反応を質量分析器、赤外分光器を用い Ni 触媒でしらべた。新しいデータが得られたが、未だ反応機構決定には至らない。

實驗 気相水素中の重水素原率を追ふ代りに専ら不飽和炭化水素(ブテン)分子の変化に注目した。純度99%と称する市販1-ブテン、2-ブテン(赤外分析の結果シス85%)、シス、トランス-2-ブテンは98%純度、電解ポンプ水素及び99.5%重水素、市販99.9%以上のNi線、を材料とした。装置はTwigg型 [Proc. Roy. Soc. A178, 106(1941)] 400cc反応器中に

径0.25mm Ni線80cmを置き、電流により5分間100mm空気中600°Cに加熱、次で電流を断つて空気を抜き水素気流中で500°C、5分間加熱、この操作を約8回繰返し触媒を活性化した。数mmの水素を残して50mmブテンを入れ液体空気冷却しておいてガス抜きをし、更に50mm水素を加える。之を所要温度浴に入れ反応開始とする。適当時間後若干量のガスを質量分析器(60°ニア型)又は赤外分光器[パーキン・エルマー型12C]に採り出し分析する。赤外分析は1-ブテン、2-ブテン、シス・トランス異性体の分析に使用 [Beek; Recent Advances in Analytical Chemistry p69, (1949)]。

實驗結果 生成物のモル分率を1から引いた値の対数を時間に対してプロットしその初期勾配を以て速度 hr^{-1} とした。温度は55°~135°C, 速度恒数 k , 温度 t , 活性化熱 E を第1表に総括する。

次に $1/T$ に対し速度の対数をプロットすれば 図の如くであつた。



實驗結果の要約

- 1-ブテンの二重結合移動(1→2-ブテン)には水素又は重水素が必要。
- この實驗状況ではブテンの交換反應は起らない
- 再現性あるデータはブテンより前に水素を反応器中に入れておかなければ得られない。
- 重水素による1-ブテン→2-ブテン反應の速度は重水素交換速度に等しい。

5. 圧効果は水素化, 交換, 二重結合移動同一速度
 $\sim (P_{H_2})^{1/2} (P_{1-B})^{1/2}$
 水素大過剰 $\sim (P_{1-B})$ で P_{H_2} に無関係

1-ブテン μ 反応起らず
 論文の初に紹介した機構 (解離機構, 会合機構等)
 では実験全結果をカバー出来ないのである。(慶伊)

第一表 速度恒数と活性化熱

反 応	1-ブテン			シス-2-ブテン			トランス-2-ブテン		
	t	k	E	t	k	E	t	k	E
水素化 (H_2)	°C	hr^{-1}	Kcal						
	60	1.22		75	0.72		75	0.72	
	80	1.38							
	100	1.60							
	120	1.84		120	1.52		120	1.41	
	135	2.01	2.0±0.3	130	1.90	3.5±0.7	130	1.60	3.5±0.7
二重結合移動 (H_2)	60	1.20							
	80	2.02							
	100	2.76							
	120	3.72							
	135	4.92	5.0±0.5						
同 (D_2)	55	0.25							
	83	0.50							
	93	0.66							
	105	0.88							
	130	1.76	7.8±0.8						
交 換 (D_2)	55	0.23							
	83	0.48		75	0.32		75	0.32	
	93	0.61							
	105	0.78		120	1.21		120	1.10	
	130	1.60	7.1±0.7	130	1.48	8.0±1.0	130	1.82	8.0±1.0
異性化 (H_2)				75	3.2		75	2.6	
				120	8		120	7	
				130	9	5.3±1.0	130	9	4.8±1.0
同 (D_2)				75	2.8		75	3.1	
				120	7		120	6	
				130	8	5.3±1.0	130	8	4.8±1.0

(12) エチレンと重水素の相互作用

G. Turkevich, D. O. Schissler, P. Irsa,
 J. Phys.-Colloid. Chem. 55 (1951), 1078.

1対2容の割で C_2H_4 と 99.5% D_2 (99% D_2O の分解より) との反応, Ni 線触媒, 90°C, 質量分析器により, 水素化反応進行中の各種重エチレン, エタン生成量を追跡した。

實 験 常にエチレンより先に重水素を反応器に充

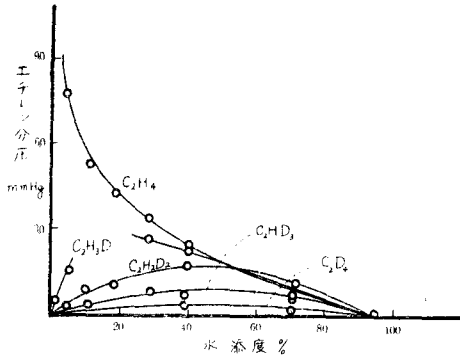
した。 Ni 触媒 (径0.1mm, 80cm) は空气中600°Cでの酸化と重水素中330°Cでの還元を繰返えして賦活した。質量分析器は Brookhaven National Laboratory の G. E. 分析器でイオン化電圧150e.V. 加速電圧2100V エチレンとして39.6mmH原子, 重水素として41.0D原子を用いた実験結果を図示する。

結果の要約

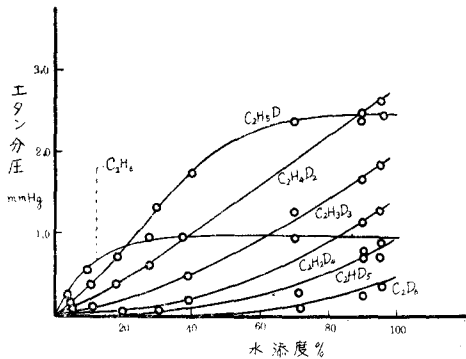
交換反応の方が水素化反応より速い。 C_2H_4 は対数的に減少する。重エチレンは極大値を経て零になる。驚くべき結果は, 完全に軽いエチレン (C_2H_4) と D_2

とより C_2H_6 が生成していることである。この結果は、初め他のエチレンに属していた H により水素化が影響をうけることを示唆している。この点に関しては今後研究を進めたい。(慶伊)

第一圖



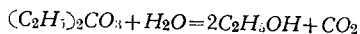
第二圖



(13) Diethyl Carbonate 加水分解の觸媒活性

R. W. Saner, K. A. Krieger,
J. Am. Chem. Soc., 74, (1952) 3116

Diethyl Carbonate は水溶液中で次のように加水分解し、



その速度は酸性側で著しく遅く、塩基性の増大とともに速くなることが知られている。

この反応を固体触媒存在の下におこない、上述の酸塩基接触反応の特徴に照合して、固体触媒面の「塩基度」なるものを知ることが出来ないかという着想のもとに行つた研究である。

實驗, 用いた触媒は各種金属の酸化物, ハロゲン, 硫酸塩, 反応は常圧流動法, 流速は H_2O 蒸気, $(C_2H_5)_2CO_3$ 蒸気 夫々 1cc/min. 近辺, 触媒容積 10cc, 反応温度域 170—270°C.

實驗結果, 不均一系でも溶液と同じ反応がおこる。

1. BeO , ZnO , PbO , NiO , $NaCl-C$, $KCl-C$, $CdSO_4-C$, $CaO-C$ 等の触媒では反応は何れも H_2O に就いて零次であり, 活性化熱, 頻度因子は触媒の種類に関せず, 夫々 $E=21Kcal/mole$, $\log A=11min^{-1}$ なる略々恒定値をとる。

2. Cr_2O_3 では H_2O に就いて一次, $E=11Kcal/mole$, $\log A=7.4$

3. NiO , CdO , PbO は $(C_2H_5)_2CO_3$ 中の不純物によつて被毒され易いか, 又は再現的な活性を与へ難い。

毒された状態では反応は H_2O に就いて零次, E 並びに $\log A$ は上記の場合より夫々遙かに大きい。

4. Cr_2O_3 , Al_2O_3 , CdO 等の触媒で, H_2O の代りに 0.5M HCl を用うると活性を示さなくなるが, H_2O に戻すと回復する。0.5M H_2SO_4 では活性は寧ろ増す。

5. $PbCl_2$, $CaCl_2$ の活性は微弱である。

考察

1 の触媒群で, E と A が略々一定値をとることは同一機構で加水分解が進行していることを示すものと考えられる。これらの触媒は結晶形とかイオン半径等, 物理化学的性質が大巾に変動しているにも拘らず, かかる結果を示すことは注目すべきことである。

塩化物の微弱な触媒能, Cr_2O_3 の H_2O に対する弱い吸着能は, これらがイオン性に乏しい為であろう。

結局所期の成果は得られなかつたが, 1 の触媒による反応機構としては, H_2O の解離によつて生じた H^+ と OH^- が触媒面を完全に覆い, その上に $(C_2H_5)_2CO_3$ が吸着し, OH^- と $(C_2H_5)_2CO_3$ との結合を律速的とするものもつもらしい。(管)