



Title	アルコールの接觸分解に對する觸媒 表面陰性原子の効果
Author(s)	管, 孝男; 高崎, 良男
Citation	觸媒, 3, 76-85
Issue Date	1948-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/30394
Type	departmental bulletin paper
File Information	3_P76-85.pdf



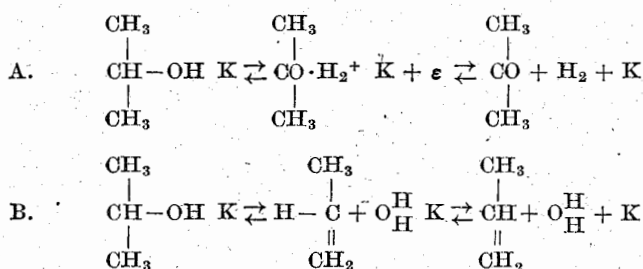
アルコールの接觸分解に對する觸媒 (*) 表面陰性原子の效果

管 孝 男・高 崎 良 男

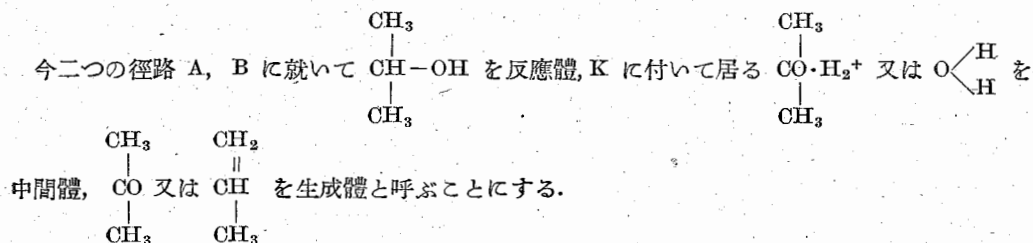
1. 緒 言

アルコールは各種の酸化物觸媒存在の下に脱水素及び脱水の兩反應を夫々特有の速度を以つて促進せしめることは既に知らるゝところである。本研究の目的はこの二つの反應の接觸機構を觸媒表面の陰性原子の效果に注目して以下述べるやうな考への下に速度論的に調べるにある。

著者の一人は先に硫黄の如き陰性原子を被覆したニッケル觸媒によるアセトンの水素添加或はイソプロピルアルコールの脱水素及脱水反應が次の徑路によつておこることを報告した⁽¹⁾。



こゝに H_2^+ はアセトンの陰性基カルボニルと觸媒表面の陰性原子 K との間に挟まれて安定に存在する電離水素分子を、 e は金屬實體内にある電子を示す。脱水反應に於ては、第一段に於て OH 基の陽原子 H を引付けて居る觸媒表面の陰性原子 K はアルコール分子より $\text{O} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ 分子をもぎ取つてクーロム力により安定に引付け、次に第二段によつて $\text{O} \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ 分子が脱着して行くとするものである。



反應體 → 中間體, 中間體 → 生成體の何れの段階が律速的であつたとしても、律速段階の速度、従つて反應速度は次の二條件の成立する限り中間體の極小ポテンシャルと共に増減する筈で

(*) 觸媒研究所報告第 26 號。

(1) 管;「觸媒」第一輯(昭 21) 18 頁。

ある。

即 1. 律速段階の臨界系の極小ポテンシャルは中間體の極小ポテンシャルと共に増減し、且極小附近のポテンシャルエネルギーが中間體の極小ポテンシャルの上下によつて殆んど變りない。

2. 律速段階の極小ポテンシャルの低い程律速段階從つて全反應が速かに進行する。

さて先に提出した二つの徑路に於ける中間體 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CO} \cdot \text{H}_2^+ \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 及び $\begin{array}{c} \text{O} \cdot \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ は何れも觸媒表面の陰性原子 K により安定に引付けられておるものであり、その力は何れも静電氣力に基づくものと考えた。(2)

然らば之等中間體の極小ポテンシャルは陰性原子 K の陰性度大なる程低下する筈である。

從つて陰性度の異なる一列のハロゲン元素をニッケルの表面に被覆したものを觸媒とするイソプロピルアルコールの脱水素及び脱水反應の速度は、如上の假定の成立する限り陰性度と比例すべきことが豫想される。

以下實驗方法及びこの豫想を實驗に問うた結果、更にその反應速度論的考察を進めた結果について述べる。

2. 試料及び測定方法

ハロゲン被覆ニッケル觸媒；「國產化學」の保證付鹽基性炭酸ニッケルを空氣中 500°C にて焼いたものを 0.1 g 次に述べる反應器中に納め 350°C に保ち、水素により約一週間還元し 10⁻⁵ mmHg 程度に排氣したる後、ハロゲン化水素約 1 cc N.T.P と 200°C にて十數時間反應せしめたものを用いた。ハロゲン化水素の未反應のものは殆んど認められず、この反應したハロゲンの量並びに觸媒面のニッケル原子數より推定すればハロゲン原子の被覆は 1~2 層と思はれる。ハロゲン化水素の分解生成物である水素の發生が豫期に反して認められなかつたが、被覆の條件と觸媒作用との關係に就いての研究は後報に譲り、こゝでは如上の状態のもとに於ける被覆觸媒を取扱ふことにする。

イソプロピルアルコール；「武田」の最純を常壓蒸溜により精製し活栓付小容器に納め液態空氣で凝結せしめ、排氣したる後その蒸氣を所要量採取して用いた。

ハロゲン化水素；鹽化水素は濃鹽酸と濃硫酸とより、臭化水素及び沃化水素は夫々の加里鹽と正磷酸とより發生せしめたものを五酸化磷の管を通し液態空氣により眞空中再蒸溜を行つたものを用いた。脱水素及び脱水反應の速度測定裝置及び測定操作は前報と概ね同じである。(1)

(2) Bernal, Fowler; J. Chem. Phys. 1 (1933) 515. 水分子の陽電氣の中心は分子表面近くにあり陰性原子とその双極子との間にクーロン引力の作用することが推測される。

(*) 純還元ニッケルの表面積は Brunner, Emmet 及び Teller (J. A. C. S. 59 (1937) 2682) の方法に従つて N₂ の物理吸着より測定したところ 1 g に就いて 25 × 10⁴ cm² となつた。ニッケル原子は ~10¹⁵/cm² あるからハロゲン 1 原子がニッケル 1 原子に結合すると假定して凡そ層の厚さが求められる。

即、ノーマルジョイント及び直角コックを附した容積約 100 cc のテレックス製反應器にアルコール一定量を封じ込み、静止法で反應せしめ生成せる水素若しくはプロピレン^(*)を液態空氣或は -80°C の溫度でアルコール若しくはアセトンより分離し、擴散ポンプにより容積既知の部分に蒐め定量するものである。

尙、今回は反應中觸媒がグリース蒸氣と接觸することを防ぐため特別に可碎接合子の如きものを使用しなかつた。

3. 實 驗 結 果

第 1, 2, 3 表に夫々沃素、臭素及び鹽素を被覆したニッケル觸媒による脱水素並に脱水反應速度の實測結果を示す。

第 1. 表 (室温 18.5~19.5°C)

觸 媒	實驗 番 號	イソプロピル アルコール初 量 cc N.T.P.	反應溫度 °C	反應時間 min.	水素生成量 cc × cmHg	脱 水 素 反應速度 cc N.T.P./hr.g	プロピレン 生 成 量 cc × cmHg	脱水反應速度 cc N.T.P./hr.g
沃化ニッケル 0.0996 g	1	15	250	30	0		7.5	1.846
	2	15	300	30	0		75	18.56
	3	15	270	120	3.16	0.195	75	4.64
	4	15	300	120	15.8	0.975	200	12.3
	5	14	250	120	7.9	0.49	18.6	1.15
	6	14	230	180	5.5	0.23	6	0.25
	7	14	270	120	24.5	1.52	37.2	2.3
	8	14.5	300	70	82.1	8.64	74.5	7.90
	9	14.5	250	120	13.4	0.83	11	0.68
	10	14.5	270	60	18.18	2.25	18	2.23
	11	14.5	270	60	19.75	2.45		

(室温 15~17°C)

觸 媒	實驗 番 號	イソプロピル アルコール初 量 cc N.T.P.	反應溫度 °C	反應時間 min.	水素生成量 cc × cmHg	脱 水 素 反應速度 cc N.T.P./hr.g	プロピレン 生 成 量 cc × cmHg	脱水反應速度 cc N.T.P./hr.g
臭化ニッケル 0.1007 g	1	11	249	120	0		81.9	
	2	11	270	120	1.28	0.079	201	12.4
	3	11	302	120	4.9	0.303	432	26.7
	4	12	299	120	4.9	0.303	350	21.7
	5	11	302	120	11.2	0.70	232	14.3
	6	11	272	127	29.4	1.72	87.9	5.2
	7	12	250	120	38.1	2.36	22.3	1.38
	8	13	269	120	65	4.02	52.2	3.22
	9	13						
	10	13	279	30	84.5	20.9	37.2	9.2
	11	13	271	30	32.9	8.14	14.9	3.68

(*) 硫酸第二水銀の硫酸溶液に吸収せしめプロパンの生成して居ないことを確認した。

アルコールの接觸分解に對する觸媒表面陰性原子の効果

觸 媒	實驗 番號	イソプロピル アルコール量 cc N.T.P.	反應溫度 °C	反應時間 min.	水素生成量 cc×cmHg	脱 水 素 反應速度 cc N.T.P./hr.g	プロピレン 生 成 量 cc×cmHg	脱水反應速度 cc N.T.P./hr.g
臭化ニッケル 0.1007 g	12	13	249	30	15~16	3.74	0	0
	13	13	271	30	40.4	10.00	11.2	2.76
	14	13	301	30	119.5	29.6	29.8	7.38
	15	13	273	30	46	11.38	14.9	3.68
	16	13	251	30	20.4	5.04	0	
	17	12	270	30	46	11.38	7.5	1.856
	18	12	300	30	149.5	37.0	22.3	5.52
	19	12	269	30	42.7	10.56	0	
	20	12	300	30	156.5	38.8	22.3	5.52
	21	11	252	30	26.85	6.64	0	
	22	11	230	60	10.21	2.52	0	
	23	11	200	60	6.32	0.784	0	
	24	11	203	60	6.32	0.784	0	
	25	11	201	60	5.53	0.684	0	
	26	11	181.5	120	4.74	0.2935	0	

(室温 1~13, 23°C, 14~25: 19°C)

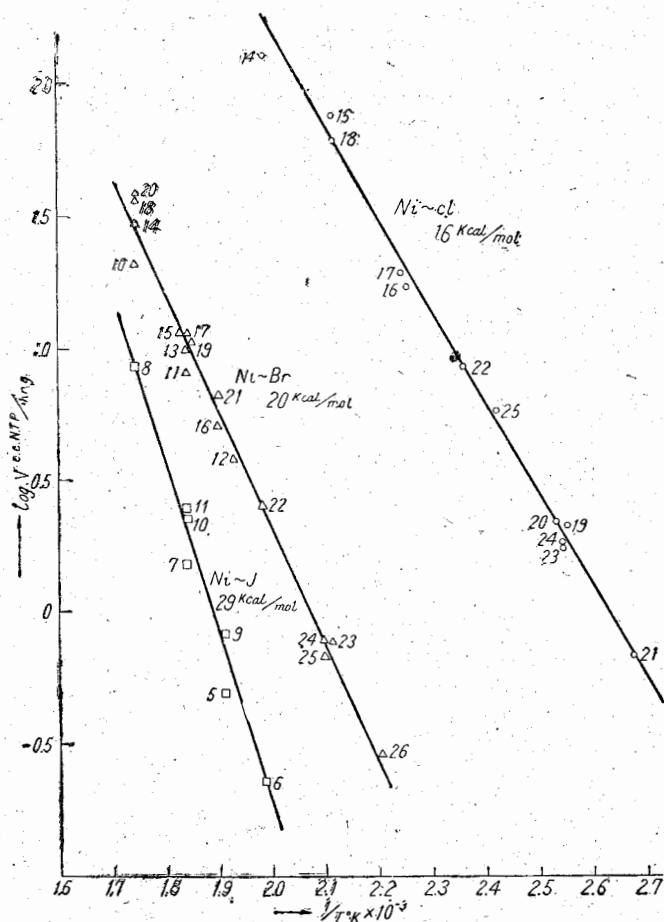
觸 媒	實驗 番號	イソプロピル アルコール量 cc N.T.P.	反應溫度 °C	反應時間 min.	水素生成量 cc×cmHg	脱 水 素 反應速度 cc N.T.P./hr.g	プロピレン 生 成 量 cc×cmHg	脱水反應速度 cc N.T.P./hr.g
鹽化ニッケル 0.1003 g	1	16	200	30	0	0		
	2	16	230~260	30	0	0		
	3	16	300	30	131	32.4		
	4	16	300	30	1219	300.0		
	5	16	300	30	675	166.4	20	4.83
	6	18	270	30	682	168.0	10	2.42
	7	17	250	20	517	191.1		
	8	16	200	20				
	9	16	200	20	822	30.3		
	10	16	200	20	68	25.14		
	11	18	200	30	126.5	31.6		
	12	16	200	20	413	102.0		
	13	15	200	30	125	30.8	0	
	14	15	230	30	520	128.0	0	
	15	15	200	20	207	76.2	0	
	16	15	170	20	46.6	17.19	0	
	17	15	172	30	79	19.40	0	
	18	12	200	30	250	61.6	0	
	19	12	125	30	8.6	2.12	0	
	20	12	122	60	17.8	2.19		
	21	12	101	60	5.53	0.6 ³	0	
	22	13	150	60	70.3	8.6 ⁵	0	
	23	13	110	60	14.2	1.7 ⁴	0	
	24	13	120	60	15.0	1.8 ⁴	0	
	25	13	140	60	47.4	5.8 ²	0	

表の第二列はアルコールを新しく封じ込んで反応を観測したその順序を、第三列はアルコール蒸気の標準状態に換算した量を、第七列は單位量の觸媒に對し單位時間に發生した水素の量を、第九列には同様のプロピレン量を夫々示した。實驗番號の極く若い初期に於ける接觸作用はどの觸媒でも脱水素反應の速度が遅く脱水反應が明かに進行して居るけれ共、反應を繰返すにつれて前者は逐次速かに後者は遅くなり、遂に略再現性の得られるやうになる。この狀況に於ける脱水素反應の速度 $v(\text{脱水素})$ は

$$\text{Ni} \sim \text{Cl} > \text{Ni} \sim \text{Br} > \text{Ni} \sim \text{J}$$

と被覆元素の陰性度が大きい程大きい。

脱水反應の速度 $v(\text{脱水})$ は $\text{Ni} \sim \text{Cl}$ の場合は著しく遅く測定にかゝつて來ないが、他の二つの觸媒では十分に測り得るものとなり脱水素の場合と逆に次の關係となる。



第 1 圖

Ni ~ Cl < Ni ~ Br < Ni ~ J

第 2 表

第 1 圖には脱水素反應速度が略再現される域に於て溫度係數を實測した結果を示す。

圖に見られるやうに各ハロゲン被覆觸媒に就て實測溫度域に於ける反應速度と絕對溫度の逆數は直線的と

なり、その溫度係數は第 2 表に示される通りである。

4. 結果 の 考 察

ニッケル表面に被覆した陰元素の陰性度と之を觸媒とするイソプロピルアルコールの脱水素及び脱水反應の速度に關する如上の測定値は緒論に於ける推論と相反するものであるが、こゝにこの推論を下すに當つて假定したこと柄が如何なる程度及び範圍に適合するかを吟味する。

先づ緒言で述べた假定 (一) は次の三假定から導かれる。

(I) 臨界系は原系と生成系との境目の電子状態に在つて其の極小ポテンシャルの點は反應素子系のポテンシャルエネルギーの鞍點を爲す。

(II) 反應素子系はあらゆる核構造に於て最低のポテンシャルエネルギーを有する。

(III) 臨界系附近の核構造に於て $W^{\delta I}$ 及び $W^{\delta F}$ は座標と共に變化する。

但し $W^{\delta I}$ は純粹に原系の電子状態に在る反應素子系のポテンシャルエネルギーを、 $W^{\delta F}$ は生成系の同様な量を表はす。 $W^{\delta I}$ 及び $W^{\delta F}$ は何れも反應素子系の構造の函數であつて (II) により原系の構造範圍に於ては $W^{\delta I}$ が $W^{\delta F}$ より小さく生成系の構造範圍に於ては其の逆になる。

臨界系のポテンシャルエネルギー $W^{\delta*}$ は

$$W^{\delta I} - W^{\delta F} = 0 \quad (1)$$

なる附帶條件の下に $W^{\delta I}$ 又は $W^{\delta F}$ に等しい。即ち

$$W^{\delta*} = W^{\delta I} \quad (2)$$

附帶條件 (1) に勝手な因子 λ_0 を乗じて (2) に加ふれば $W^{\delta*}$ は次の一本の式によつて表はされる。

$$W^{\delta*} = W^{\delta I} - \lambda_0 (W^{\delta I} - W^{\delta F}) \quad (3)$$

(3) 式により $W^{\delta I}$ 又は $W^{\delta F}$ による臨界系の極小ポテンシャルエネルギーの變化を吟味する、極小に於てはあらゆる座標 $q_1, q_2, \dots, q_n$ についての $W^{\delta*}$ の偏微分係數が消失しなければならない。即

$$\frac{\partial W^{\delta I}}{\partial q_i} - \lambda_0 \left(\frac{\partial W^{\delta I}}{\partial q_i} - \frac{\partial W^{\delta F}}{\partial q_i} \right) - (W^{\delta I} - W^{\delta F}) \frac{\partial \lambda_0}{\partial q_i} = 0$$

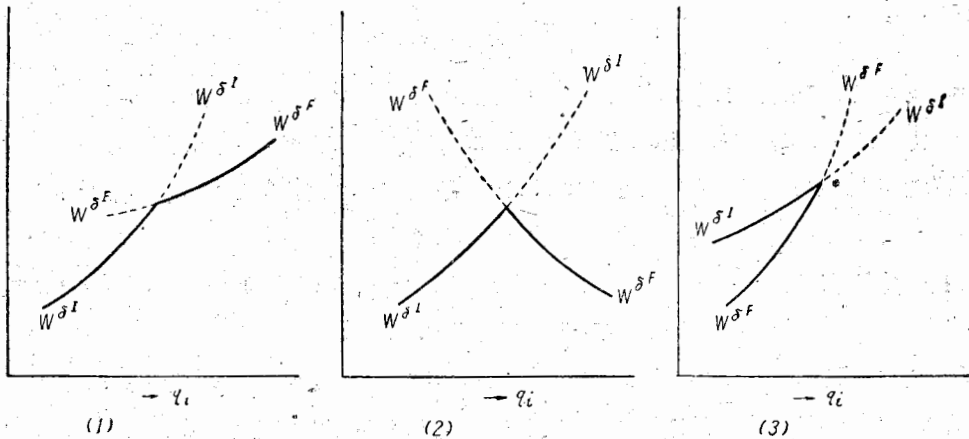
$$i = 1, 2, \dots, n$$

(1) 式により上式左邊第 3 項は消失する。従つて

$$\lambda_0 = \frac{\frac{\partial W^{\delta I}}{\partial q_i}}{\frac{\partial W^{\delta I}}{\partial q_i} - \frac{\partial W^{\delta F}}{\partial q_i}} \quad (4)$$

$$i = 1, 2, \dots, n$$

$W^{\delta I}$ 及び $W^{\delta F}$ と q_i との関係には一般に次の 3 種類の場合及び夫々に於て $W^{\delta I}$ と $W^{\delta F}$ とが役割を替へた場合がある。



第 二 圖

但し實線部分は、實在の原系 δ^I 又は生成系 δ^F のポテンシャルエネルギーを表はし、點線部分は δ^I 又は δ^F が夫々の純粹の電子構造を保つものとして延長せる部分である。然し (1) 及び (3) の場合は夫々 (I) 及び (II) に適合しないから除外されなければならぬ。従つて残るものは (2) の場合のみである。この場合には (III) により $\frac{\partial W^{\delta I}}{\partial q_i}$ 及び $\frac{\partial W^{\delta F}}{\partial q_i}$ は互に符號を異にする零ならざる量であるから (4) 式により

$$0 < \lambda_0 < 1 \quad (5)$$

従つて (3) 式により $W^{\delta*}$ は $W^{\delta I}$ 又は $W^{\delta F}$ と共に變ずる。

然るに中間體は律速段階の δ^I 又は δ^F であるから $W^{\delta*}$ は中間體の極小ポテンシャルエネルギーと共に變化することになる。

然し乍ら假定 (I), (II) 及び (III) は特に脫水素及び脫水反應に豫想せられる律速段階の何れに於ても否定されさうにもない。然らば假定 (I), (II) 及び (III) に基礎を置く (一) は保存さるべきである。

(3) 堀内壽郎；「他學反應論」岩波講座，物理學 XC2 (昭 15) 118, 119 頁。

次に(二)を吟味する。不均一系素反應從つてこゝに問題とする律速段階の速度は反應速度の統計力學的理論によつて次の如く與へられる。

$$\vec{v} = \kappa \frac{kT}{h} G \frac{q_{\sigma^*}^{\delta^*}}{q_{\sigma^*(0)}^{\delta^*}} a^{\delta I} \theta_{\sigma^*(0)}^{\delta^*} \quad (6a)$$

或は

$$\vec{v} = \kappa \frac{kT}{h} G \frac{q_{\sigma^*}^{\delta^*}}{q_{\sigma^*(\delta M)}^{\delta^*}} a^{\delta I} \theta_{\sigma^*(\delta M)}^{\delta M} \quad (6b)$$

こゝに $\vec{v}$ は單位時間に觸媒の單位面積について素反應をおこす原系の數、 k は Boltzmann 恒數、 T は絶對溫度、 h は Planck 恒數を夫々表はす。 κ は透過係數であつて、水素原子若しくはイオンの如き輕量體が主役を演ずるこの場合の脱水素又は脱水反應に於ては1として差支へない。

G は觸媒面が全く空いて居るとき、臨界系が其處に座り得る場所 σ^* の數を $q_{\sigma^*}^{\delta^*}$ は $-kT \log q_{\sigma^*}^{\delta^*}$ が反應素子系を其の標準狀態より σ^* に持ち來し、臨界系たらしむるに要する可逆仕事を表はす。 $q_{\sigma^*}^{\delta M}$ は σ^* に座り込む δ^* 以外の素子系 δ^M について同様の量を表はす。(一)により極小ポテンシアル附近のポテンシアルの形が中間體の極小ポテンシアルの變化によつて變らなければ $-kT \log q_{\sigma^*}^{\delta^*}$ は(3)式により次の如く表はされる。

$$-kT \log q_{\sigma^*}^{\delta^*} = W^{\delta^*} + \text{恒數} = (1 - \lambda_0) W^{\delta I} + \text{恒數} = \lambda_0 W^{\delta F} + \text{恒數} \quad (7)$$

(7)式第三邊又は第四邊は中間體が律速素反應の原系又は生成系なるときに夫々 $-kT \log q_{\sigma^*}^{\delta^*}$ を表はす。

$a^{\delta I}$ 、 $a^{\delta M}$ は夫々 δ^I 及び δ^M の活動能を表はし、 $\theta_{\sigma^*(0)}^{\delta^*}$ 及び $\theta_{\sigma^*(\delta M)}^{\delta M}$ は σ^* が空いて居る確率及び δ^M によつて占められて居る確率を夫々表はす。

(6a)及び(6b)式は同等であるが、前者は σ^* が殆んど總べて空いて居る時、即ち $\theta_{\sigma^*(0)}^{\delta^*} = 1$ なるときに、後者は σ^* が殆んど總べて中間體 δ^M によつて占領されて居るときに便利な形である。夫々の場合、各式は $\kappa=1$ として次の形を取る。

$$\theta_{\sigma^*(0)}^{\delta^*} = 1 \quad \vec{v} = \frac{kT}{h} G a^{\delta I} q_{\sigma^*}^{\delta^*} \quad (8a)$$

$$\theta_{\sigma^*(\delta M)}^{\delta M} = 1 \quad \vec{v} = \frac{kT}{h} G a^{\delta I} \frac{q_{\sigma^*}^{\delta^*}}{q_{\sigma^*}^{\delta M} a^{\delta M}} \quad (8b)$$

今、脱水素及び脱水反應の徑路(A),(B)に於て、中間體 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CO} \cdot \text{H}_2^+ \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 又は $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{O} - \text{H} \end{array}$ を δ^M とし、

律速素反應の速度を (8a) 及び (8b) によつて比較する。

反應體から中間體を生成する段階が律速的なものとすれば δ^I は反應體そのものである。又 δ^M 即中間體は生成體と豫備平衡にある。従つて脱水素反應の場合には中間體がその儘生成體に變化するから δ^M 即中間體の活動能は生成體のに等しく従つて恒定である。脱水反應の場合は δ^M は生成體の一部である遊離の H_2O 即水蒸氣分子と豫備平衡に在るが生成體の活動能は H_2O のと $CH_3-CH=CH_2$ のとの積であり、而も H_2O と $CH_3-CH=CH_2$ とは等量であるから夫等の活動能の比は一定であり、従つて生成體の活動能の一定値に對しては遊離 H_2O 、従つて之と豫備平衡にある吸着水分子の活動能も一定でなくてはならぬ。

従つて反應體の一定活動能に於ては (8a) 式の a^{δ^I} 及び (8b) 式の $a^{\delta^I}/a^{\delta^M}$ は夫々一定であるから、各ハロゲン被覆の觸媒に就て $\vec{v}$ を比較する爲には (8a) 式に於ては $q_{\sigma^*}^{\delta^*}$ を (8b) 式に於ては $q_{\sigma^*}^{\delta^*}/q_{\sigma^*}^{\delta^M}$ を夫々比較すればよいことになる。次に中間體が生成體に移行する段階が律速的ならば δ^I は反應體と豫備平衡に在るから a^{δ^I} は上と同様の議論により反應體の一定活動能に對し一定なることが示される。又この場合 δ^I と δ^M とは同じものであるから $a^{\delta^I}/a^{\delta^M}$ は一定値 1 になる。従つて $\vec{v}$ を各ハロゲン被覆觸媒に就いて比較するには (8a) 式の $q_{\sigma^*}^{\delta^*}$ 又は (8b) 式の $q_{\sigma^*}^{\delta^*}/q_{\sigma^*}^{\delta^M}$ のみを取扱へばよいことは前同様である。

$q_{\sigma^*}^{\delta^*}$ の δ^I 又は δ^M の極小ポテンシヤル W^{δ^I} 又は W^{δ^M} による變化は (7) 式に與へられて居る、今の場合中間體 δ^M は δ^I 或は δ^M と同等なることに注意すれば $q_{\sigma^*}^{\delta^*}$ は中間體 δ^M の極小ポテンシヤルの函數として次の如く表はされる。

$$-kT \log q_{\sigma^*}^{\delta^*} = \lambda W^{\delta^M} + \text{恒數} \quad (9)$$

λ は (1) 式により正の眞分數である。

一方 $q_{\sigma^*}^{\delta^M}$ は (一) により次の如く表はされる。

$$-\lambda T \log q_{\sigma^*}^{\delta^M} = W^{\delta^M} + \text{恒數} \quad (10)$$

(9) 及び (10) 式によつて

$$q_{\sigma^*}^{\delta^*} \propto e^{-\lambda \frac{W^{\delta^M}}{kT}} \quad (11a)$$

$$q_{\sigma^*}^{\delta^*}/q_{\sigma^*}^{\delta^M} \propto e^{(1-\lambda) \frac{W^{\delta^M}}{kT}} \quad (11b)$$

即 λ は正の眞分數であるから $q_{\sigma^*}^{\delta^*}$ は W^{δ^M} の低下と共に増大するが $q_{\sigma^*}^{\delta^*}/q_{\sigma^*}^{\delta^M}$ は反對に減少する。

従つて脱水素及び脱水反應の場合に被覆された陰元素の陰性度増大と共に何れも増大するとしても脱水素の場合には $\theta_{\sigma^*(I)}^{\delta^*} = 1$ であり、脱水の場合には $\theta_{\sigma^*(\delta^M)}^{\delta^M} = 1$ 即、觸媒表面が殆んど完全に水

分子によつて覆はれてゐるものとすれば脱水素反應の速度が陰性度増大と共に増し、脱水反應のものが減る實驗結果は説明し得る。

第2表に掲げた數値より脱水素反應の溫度係數が實測速度の差異以上に各觸媒によつて著しい差異を示すことが認められるが、Ni~Jの觀測値中、比較的再現性のあるNo. 7~11の5つのものに就いて最小自乘法により活性化熱を求めると28.4 K cal/mol になり、その平均誤差は10 K cal 以上に達する。然るに數 K cal 程度の誤差を考慮するのみで實測速度と活性化熱より計算した速度は一致するから、所謂活性化エントロピンの項に關する議論に對しては更に精度の高い活性化熱の觀測値を必要とする。

之等の問題に關する研究は後報に譲り、本報では各ハロゲン元素の陰性度と脱水素及び脱水反應の速度とに關する定性的な考察にとどむ。

5. 要 約

1. イソプロピルアルコールの接觸的脱水素及び脱水反應の速度をニッケル表面に被覆した一列のハロゲン元素の陰性度に注目して豫測しこれを實驗に問ふた。
2. 脱水素反應の速度は Ni~J, Ni~Br, Ni~Cl の順に大となり、脱水反應のは之と逆に小なることが觀測された。
3. 速度論的考察の結果、脱水素反應に於ては律速素反應の臨界系の座るべき觸媒面の場所が殆んど空いて居り、脱水反應に於ては中間體の水分子がこの反應の臨界系の座るべき場所を殆んど占領して居るとして兩反應の速度を説明し得る。

本研究に對し御指導を賜りたる堀内壽郎教授に謝意を表す。