物理化学の進歩 Vol. 17 No. 5 (1943)

原　報

銅觸媒の物理化學的研究（第二報）

水素による酸化銅還元の動力學（其の二）

反應核の生成

長谷川繁夫

接觸反應に於ける觸媒の作用がその表面狀態，結晶構造等によつて著しく影響を受ける事，及び固體反應に於ける固體試料が，同樣にその狀態により反應經過を異にする事から，ある固體物質の有する接觸作用と，その物質自身の與る反應との間に何等かの關係のある事が期待される．かゝる關係を見出す第一歩として，著者は水素による酸化銅の還元反應速度を靜的方法によつて160°～280°Cに於て測定したのであつた[1]．而してその反應は自觸的に進行するもので，反應速度は最初非常に遲いが，次第にその速度を增し，或時間の後に最大となり，再び徐徐に減少する事を見た．此の反應は反應核，即ち反應生成物質なる還元銅と未反應物質なる酸化銅との界面に於て進行すると考へて，次の反應速度式を導いた．即ち

$$\frac{dx}{dt}=k_0N^{1/2}x^{2/3}(a-x)=Kx^{2/3}(a-x) \qquad (1)$$

此處に x は水素壓の減少，a は水素の初壓，K 及び k_0 は溫度に依つて變はる恒數，N は固體上に存在する反應核の數である．而してこの反應核には，反應の初めより存在するものと，反應の進行中に生成するものとが考へられるが，核の生成が餘り重要でないものと假定し，反應の初期には，反應核の數には變化が無いと考へて，結局

$$\frac{dx}{dt}=k_0N_0^{1/2}x^{2/3}(a-x)=K_0x^{2/3}(a-x) \qquad (2)$$

を得た．然るに此の反應速度式の適用し得るのは，反應の開始してより反應速度が略々最大となる迄の間であつて，之よりも後の部分は上式より著しく違背する．即ち第一報，第二圖，曲線2に於ける如く $\left\{\log\frac{dx}{dt}-\log(a-x)\right\}$ を縱軸，$\log x$ を橫軸にとつて圖を畫くと，反應の前半はよく直線を示すが，後半部は此の直線よりも著しく上方へ離れる．此の事は，後半に於ては反應速度が (2) により與へられるよりも，一層大となる事を示すものであつて，(2) とは異れる速度式を必要とする譯である．本報に於ては，此の後半部に對する速度式を導き，且此の速度增加の原因について考察を試みようと思ふ．

1) 長谷川繁夫，本誌，17，49（昭和18）．

實驗結果

第一報に於ては，反應開始より反應速度が最大になる點迄の間の反應經過について考察を進め，後半部に對しては少しも觸れなかつた．以下に於ては同一の結果の後半部について取扱つて行く．

1. 各種溫度に於ける反應．

160°, 180°, 200°, 240°, 280°C に於て得られた結果(第一報，第二圖)の後半部について，$\log \frac{dx}{dt} - \log [x^{2/3}(a-x)]$ を縱軸にとり，t^2 を横軸にとつて圖示すれば，第一圖の如くなる．

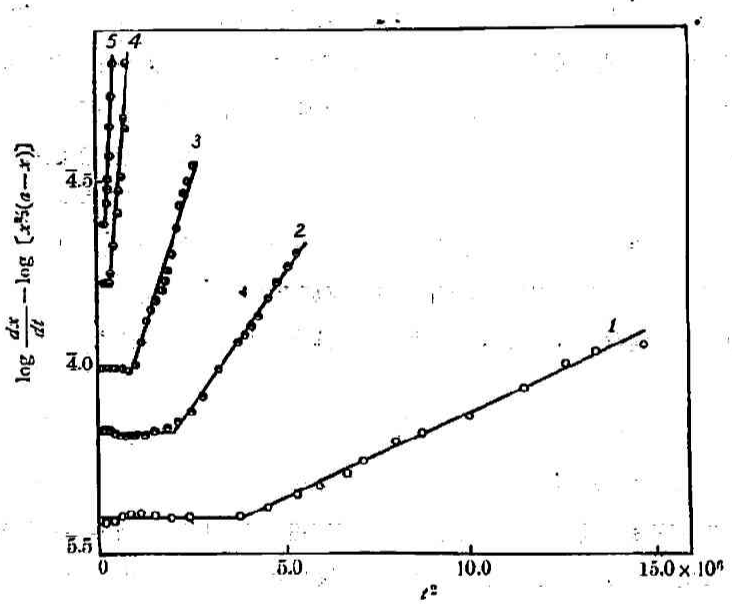

Fig. 1. The reactions at various temperatures.
Exp. No. 1 ○ at 160°C, Exp. No. 2 ◓ at 180°C, Exp. No. 3 ◐ at 200°,
Exp. No. 4 ◒ at 240°C, Exp. No. 5 ◐ at 280°C.

此の圖より見ると，反應開始より或時刻迄は，横軸に平行な直線となるが，此の時刻附近より徐々に此の水平直線より上方へ離れ始め，之を過ぎると，或る傾斜を有する直線となる．而して曲線が水平直線より離れ始めるのは丁度反應速度が最大となる時である．換言すれば，此の反應は，反應速度の最大點を屈折點とせる二直線より成り，その前半は横軸に對して平行，後半は傾斜を有する直線となる．而して反應溫度が異れば，此の直線の傾斜が異り，反應溫度が高くなる程，直線の傾斜は大となる．今

$$\log \frac{dx}{dt} - \log [x^{2/3}(a-x)] = \log K' \qquad (3)$$

と置く．反應の前半に於ては $\log K'$ が常數なる故，此の水平直線が縱軸を截る點を $\log K_0$

とすれば，此の部分に對して，

$$\log \frac{dx}{dt} - \log [x^{2/3}(a-x)] = \log K_0$$

となり，結局之より，

$$\frac{dx}{dt} = K_0 x^{2/3}(a-x)$$

が得られる．即ち前半に對しては (2) なる式が適合する．此の事は既に第一報に於て詳細に報告した通りである．

次に後半部の直線に對してその傾斜を x'' とし，反應速度の最大となる迄の時間を τ とすれば，τ 以後に於ける $\log K''$ と t^2 との直線關係より，

$$\log K'' = x''(t^2-\tau^2) + \log K_0$$

と置く事が出來る．之より

$$K'' = K_0 e^{x'(t^2-\tau^2)}$$

此處に $x' = x'' \times 2.303$．上式を (3) に代入して，

$$\frac{dx}{dt} = K_0 e^{x'(t^2-\tau^2)} x^{2/3}(a-x)$$

$K_0 = k_0 N_0^{1/2}$ なる故

$$\frac{dx}{dt} = k_0 N_0^{1/2} e^{x'(t^2-\tau^2)} x^{2/3}(a-x)$$

$$= k_0 \{N_0 e^{x(t^2-\tau^2)}\}^{1/2} x^{2/3}(a-x) \qquad (4)$$

此處に $x = \frac{1}{3}x'$，又 x''，x'，x は夫々恒數であつて，反應の溫度，酸化銅試料の狀態等によつて異る．此の關係より見れば，後半部に對する反應速度式は，前半部に對する速度式と根本的に異つたものでなく，之に $e^{x(t^2-\tau^2)}$ なる項の加はつたものに等しい．換言すれば，此の項は (2) なる速度式が後半部に對しても適用し得る樣に施した補正項であると見做される．此の補正は後に述べる如く，N_0 に對して施されるものと考へることが出來る．從て (1) と (4) とを比較すれば

$$N = N_0 e^{x(t^2-\tau^2)} \qquad (5)$$

が得られる．反應の $t < \tau$，即ち反應速度が最大になる迄は $N \fallingdotseq N_0$ で，反應の最初に存在する核の數は殆ど變化しないと考へられるのであるが，$t > \tau$ 即ち，反應速度が最大となつて再び徐々に減少し初める樣になると，核の數は上式で與へられる如く次第に增加して來るため，反應速度は (2) によつて與へられるよりも次第に增加するのである．上述の如く (5) は $t > \tau$ に於て始めて成立つものであつて，それ迄は核の增加は起らない．斯く考へると，τ は

核の生成の誘導期間と考へる事が出來る．此處に x は反應核の生成速度に關する恒數であつて，第一圖の直線の傾斜 x'' より求める事が出來る．此の値を示せば第一表の如くなる．

Table I.

The reactions at various temperatures.

Exp. No.	Reaction temp. (°C)	$\frac{1}{T}$	Initial pressure (mm.Hg)	x''	log x''	τ (sec.)	$x''\tau^2$
1	160	2.310×10^{-3}	175.6	4.36×10^{-8}	$\bar{8}.6395$	1795	0.139
2	180	2.208×10^{-3}	175.2	1.34×10^{-7}	$\bar{7}.1271$	1146	0.166
3	200	2.113×10^{-3}	176.9	3.25×10^{-7}	$\bar{7}.5119$	682	0.151
4	240	1.949×10^{-3}	175.0	9.00×10^{-7}	$\bar{7}.9542$	386	0.134
5	280	1.803×10^{-3}	176.6	1.57×10^{-6}	$\bar{6}.1962$	300	0.141

第一表第五行に見る如く，x'' 即ち核の數の變化の割合は反應溫度が高い程大となる．此の事は當然豫想せられることであつて，又既に從來の研究によつても認められてゐる．一方 τ なる誘導期間は，反應の開始より反應速度が最大となる迄の時間であるが，之はその $x\sim t$ 曲線より見る如く(第一報，第二圖)，反應溫度が高くなる程小となる．然るに第八行目に示されたる如く，$x''\tau^2$ なる積は反應溫度には無關係に略々等しい値をとることが判る．

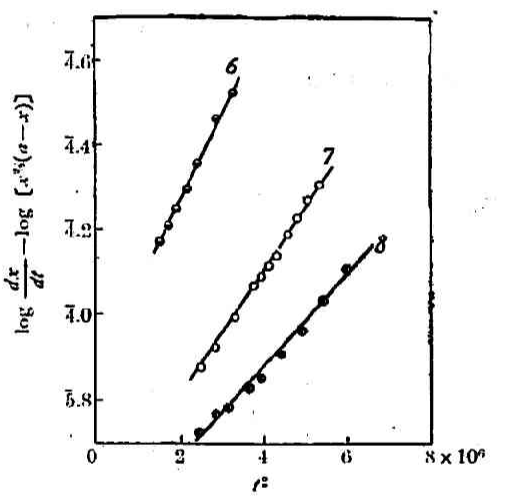

Fig. 2. Influence of initial pressure.
Exp. No. 6 ◒ a=115.0 mm.Hg
Exp. No. 7 ○ a=175.2 mm.Hg
Exp. No. 8 ◖ a=234.5 mm.Hg

2. 初壓の影響

180°C に於ける反應の初壓を種々變化させて實驗せる場合の結果(第一報，第五圖)について，$\left\{\log\frac{dx}{dt}-\log[x^{3/2}(a-x)]\right\}\sim t^2$ 曲線を作れば第二圖の如くなる[2]．之等の結果に對しても，同樣にその後半部には (4) なる速度式が適用される事がわかる．而して此の場合の直線の傾斜は第二表の如くなる．

Table II.

Influence of initial pressure.

Exp. No.	Reaction temp. (°C)	Initial pressure (mm.Hg)	x''	τ (sec.)	$x''\tau^2$
6	180	115.0	2.02×10^{-7}	1044	0.220
7	〃	175.2	1.45×10^{-7}	1221	0.216
8	〃	234.5	1.11×10^{-7}	1420	0.223

2) 第二圖以下に於ては，反應の後半部のみを示し，前半の水平部分は圖示しなかつた．

直線の傾斜 x'' は反應溫度が同一であつても，その初壓によつて變化する．卽ち，初壓が小なる程傾斜は大となり，又一方反應速度の最大となるに要する時間 τ は初壓の大となる程大である．然るに $x''\tau^2$ なる積をとれば，初壓の大小に拘らず互に等しい値を得る．

3. 溫度處理の影響

豫め 847°C にて 5 時間加熱してある試料酸化銅を，797°C にて溫度處理を施すと，反應速度は著しく減少し，その影響は處理時間の長い程著しいことを見た．而してその前半の速度式は何れも (2) によつて與へられ，溫度處理の影響を受けたのは唯 K_0 のみであつた．卽ち處理時間の長い程 K_0 は小となり，このため反應速度が小となるのである．此場合反應條件は等しく，從て反應速度恒數 k_0 は同一と考へられるから，結局溫度處理によつて N_0 の減少を招き，之が處理時間の長い程著しいためであることを結論した．

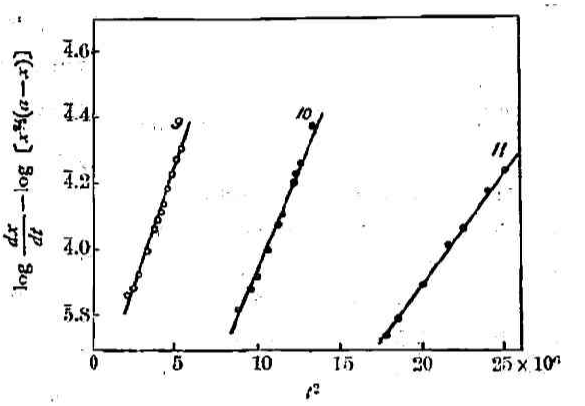

Fig. 3. Effect of heat treatment.
Exp. No. 9 ○ No treatment
Exp. No. 10 ◓ Treated for 2 hrs. at 797°C.
Exp. No. 11 ◖ Treated for 5 hrs. at 797°C.

かゝる溫度處理を施せる試料について得た結果(第一報，第七圖)の後半部に對して $\left\{\log \frac{dx}{dt}-\log\left[x^{3/2}(a-x)\right]\right\} \sim t^2$ 曲線をとれば第三圖の如くなり，同樣に (4) がよく適合する事がわかる．此の圖に得られる直線の傾斜 x'' は處理時間の大となる程小となる．一方處理時間が大となる程 K_0 は小となるため，反應速度が最大となるに要する時間 τ は大となる．此の場合について $x''\tau^2$ の値を比較するに，第三表に見る如く一定とならず，處理時間の大なる程 $x''\tau^2$ は大となる．

Table III.
Effect of heat treatment.

Exp. No.	Time of heat treatment (hr.)	Reaction temp. (°C)	Initial pressure (mm.Hg)	x''	τ (sec.)	$x''\tau^2$
9	0	180	175.2	1.45×10^{-7}	1221	0.216
10	2	〃	178.2	1.20×10^{-7}	2800	0.941
11	5	〃	176.3	6.59×10^{-8}	4074	1.094

4. 反應生成物質の影響

反應生成物質の存在が反應を促進することは，既に多數の研究に於て認められてゐることであるが，本實驗に於ても此の影響を見るために，一度反應せしめたものを再酸化することな

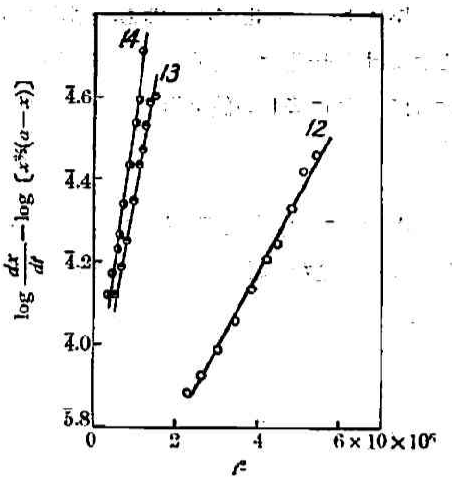

Fig. 4. Effect of reaction product.
Exp. No. 12 ○ Oxidized before experiment.
Exp. No. 13 ◓ Unoxidized and performed immediately after Exp. No. 12.
Exp. No. 14 ◑ Unoxidized and performed immediately after Exp. No. 13.

く，反應生成物質，即ち還元銅を其儘系中に殘して引續いて反應を行はしめ，その影響を見た（第一報，第九圖）．かゝる反應生成物質の存在によつて反應速度は著しく増大する事が認められたが，かゝる生成物質添加の影響を受けた反應の結果に對しても，(4) が適用されるか否かを檢して見るに第四圖及び第四表の如くなる．此の場合にも前半の速度式として (2) なる式がよく適合することは既に第一報にて報告した．即ち，反應生成物質の影響は，溫度處理の場合と同樣に單に K_0 にのみ現はれ，生成物質の量が大なる程 K_0 は大となる．而も反應速度恒數 k_0 は變化しないと考へられるから，結局生成物質添加により N_0 が增加し，從て反應速度が大となるのであると結論した．第四圖及び第四表より，此の場合にも後半部に對して同樣に (4) なる速度式が適用し得る事がわかる．而して反應生成物質の量が多くなる程 x'' は大となり，τ は小となる．一方 $x''\tau^2$ も等しくならず，生成物質の量が多くなる程小となる．

Table IV.

Effect of reaction product.

Exp. No.	Treatment	Reaction temp. (°C)	Initial pressure (mm.Hg)	x''	τ (sec.)	$x''\tau^2$
12	Oxidized before experiment.	180	178.8	1.88×10^{-7}	1514	0.431
13	Unoxidized and performed immediately after Exp. No. 12.	〃	177.9	5.84×10^{-7}	503	0.148
14	Unoxidized and performed immediately after Exp. No. 13.	〃	178.1	6.41×10^{-7}	451	0.130

考　　察

第一報に於て論じた如く，固體反應が自觸的經過を辿つて進行するに際し，考慮に入れなければならない要素として，1. 反應の初めに存在する核の數，2. 核の生長の速度，3. 核の生成の速度等がある．

反應の初めに存在する核が非常に多數である場合，即ち固體表面が核で蔽はれてゐる樣な場合には，反應は結晶表面より內部へ一樣に進行して行く結果，後に示す如く自觸的なものとな

らない．又此の核の數が餘りに少く，反應の開始に當り殆ど存在しない場合には，その初速度は非常に緩漫となり，核の生成の速度が問題となる．核の生長及び生成の速度は互に相對的な關係を有する樣に思はれる．生成の速度が生長の速度に比べて非常に大なる時は，反應の最初の瞬間に於て，既に各結晶粒子の表面が核に蔽はれると考へられるから，その反應は最初から核が多數に存在した場合と同樣となる．次に核の生長の速度が生成の速度に比較して非常に速かなる場合には，生成せる核は直に反應してしまふため，反應速度は核の生成の速度に支配される事になり，之も自觸的なものとならない．結局反應が自觸的な經過をとる爲には，1. 最初に存在する核の數が比較的少數であり，2. 核の生成の速度は小さく，3. 核の生長の速度は餘り早過ぎる事なく適度である事が必要である．而してかゝる場合，反應速度は核の生長速度に比例する事になる．

斯る事情，及び反應は反應生成物質と未反應物質との界面に於て進行すると云ふ從來の結果を考慮に入れて，反應の前半部に對しては

1. 反應は未反應物質と反應生成物質，卽ち反應核との界面に於て進行する．
2. 反應の初めに存在する核の數は餘り多過ぎる事なく，而も同一の結晶上に存在する核の間の距離は大であつて各核の生長は獨立であり，相互作用，卽ち核の接觸が起らない．
3. 反應の進行は核の生長の速度に比例し，核の生成は重要でなく，從て核の數は殆ど變化がない．

なる假定の下に (2) なる反應速度式を得たのである．

然るに此の速度式を反應の全般に亘つて適用して見ると，反應の開始より速度の最大點迄はよく一致するが，それ以後は實際の反應速度が (2) によつて期待されるよりも大きくなつて來る爲に適用する事が出來なくなる．而して前述の如く後半部に對する速度式としては最早 (2) は適用されず，(4) が適用される事を見たのである．斯くの如く，反應の途中に於てその速度式が突然變化する原因として，上に與へた假定が，反應が進行した爲に，後半部に對しては最早成立たなくなつた爲か，又は何か新しい狀態を生ずるためであると考へられる．次に上の假定について檢討して見る．

同一の反應に於て，その反應の機構が反應の途中で突然變化する事は考へられないから，假定 1. の變化は先づ除外する事が出來る．卽ち後半に於ても反應は未反應物質と反應生成物質との界面で進行するものであると考へるべきである．

次に假定 2. に於ては，核の生長が起つても其等の間の距離は充分大である爲，核の間の接觸は起らず，各核は獨立に生長すると考へたのであるが，今核の生長が次第に大となり，從てその相互距離が小となり，終に互に接觸が起つた場合について考へて見る．斯る接觸の結果，各結晶表面は反應生成物を以て蔽はれ，第五圖の如く

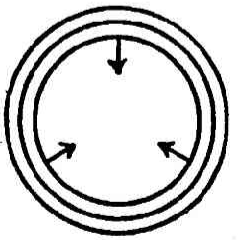

Fig. 5.
Progress of reaction, the whole surface of cupric oxide being covered with nuclei.

反應は一様に表面から内部へ向つて進行する様になる. 今各酸化銅結晶の一個の質量を m とし, 結晶の總數を n とすれば, 一個の結晶の内部に未反應として殘る酸化銅の量 x'' は

$$x''=m-\frac{c'x}{n}$$

c' は反應せる水素の量を酸化銅に換算する恒數である. 反應は此の未反應物質と反應生成物質との界面に於て吸着水素との間に起る. 而して此の界面の面積は $x''^{2/3}$ に比例し, 吸着水素の量は水素の吸着が弱いと考へると, 氣相中の水素の壓力 $a-x$ に比例するから, 未反應物質 x'' の減少する速度は次式で與へられる.

$$-\frac{dx''}{dt}=-\frac{d\left(m-\frac{c'x}{n}\right)}{dt}=\frac{c'}{n}\frac{dx}{dt}$$
$$=k'\left(m-\frac{c'x}{n}\right)^{2/3}(a-x)$$

之より

$$\frac{dx}{dt}=k'\frac{n}{c'}\left(m-\frac{c'x}{n}\right)^{2/3}(a-x)$$
$$=k'\frac{n^{1/3}}{c'}(mn-c'x)^{2/3}(a-x)$$
$$=k'\frac{n^{1/3}}{c'}(M-c'x)^{2/3}(a-x)$$

此處に M は酸化銅の全量とする. 反應速度の最大點が, 丁度核の接觸が起つた時であるとすれば, 後半に於ける速度式は前半に於けるものとは異り, 上の如きものになる筈である. Roginsky und Schulz[3] は過マンガン酸カリ結晶の熱分解に於て, その反應速度に極大の現れる事を見出し, 此の點は核の生長の結果互に接觸の起り始めた點であるとして, 上と同様な考へ方に從てその前後に於て異れる速度式を提出し, それがよく實驗結果と一致する事を見た. 今の場合に於て試料としてとつた酸化銅の量 M は非常に多量であり, 之に比して一回の反應に於て使用する水素の量は少量である. 即ち $M\gg c'x$, 從て M に比して $c'x$ を無視して考へる事が出來る. 而して k', c', n, M は常數なる故

$$\frac{dx}{dt}=k'\frac{n^{1/3}}{c'}M^{2/3}(a-x)=k''(a-x)$$

となり, 後半に於ては反應速度は氣相中の水素の壓力のみに比例し, 反應量には無關係となる筈である. 既に論じたる如き, 反應の初めに存在する核の數が非常に多い場合, 及び核の生成速度が生長速度に比べて非常に大なる場合も亦結晶は核により被はれる事になり, 之と同様に進行するものと思はれる. 此等の場合には最初から自觸的な經過を示さず, 反應速度は一次反

3) S. Roginsky und E. Schulz, *Z. physik. Chem. A*, **138**, 21 (1928).

應として現れる筈である．然るに實際に於ては此の式は實驗結果を滿足しない．更に若し斯くの如く酸化銅の表面が，既に反應速度の最大點に於て反應生成物質によつて蔽はれてしまつたものとすれば，之を再び酸化せずして反應を行はしめた場合には，最早反應は自觸的な經過を取らず，上式に從つて一次反應となる筈である．然るに實際に行つた實驗に於ては，第一報，第九圖に見る如く，明に反應速度の最大を示し，その速度式は他の場合と同樣 (2) 及び (4) が適用し得るから，反應の後半に於て上の如き反應核の接觸が起る事は考へられず，假定 2. は後半部に對しても適用し得るものと考へられる．即ち核は反應の全般に亙つて獨立に生長して行くものである事が結論される．

上の如く假定 1., 假定 2. はその儘後半部に對しても成立つと考へられる．次に假定 3. について考へて見る．前半に於て，此の反應の速度を支配するものは擴散や吸着の速度ではなく，眞の反應の速度である事を論じたが，若し後半部に於て吸着や擴散の速度が反應速度を支配する樣になつたとすれば，その速度式は (4) とは全く異つたるものとなる事が考へられる．然るに此處に得た (4) なる式は (2) とは殆ど異る事なく，唯 $e^{\kappa(t_2-\tau_2)}$ が添加せるだけである．斯く考へると，此の場合にも同樣に，反應速度と核の生長とが比例して進むものであると思はれる．

最後に問題となるのは核の數である．前半に於ては核の生成は重要でなく，殆どその數には變化がないと考へる事が出來た．然るに實際の場合には，勿論核が新しく生成する事は可能である．核の生成による核の數の增加は (2) に於ける N_0 の增加となり，最早 N_0 を常數とする事が出來なくなるであらう．而も N_0 が增加する事により，當然實際の反應速度は (2) にて與へられるよりも大となる筈である．而して (4) に得た實驗式は (2) とは本質的に異るものでない事から，(2) なる反應速度式に $e^{\kappa(t_2-\tau_2)}$ なる補正を施したものと考へられる．然るに式中の $x^{2/3}$ は，反應核と未反應物質との界面の面積，$a-x$ は吸着水素の量に相當する故，之等の項が後半に於て斯る補正を必要とする如く變化するとは考へられない．一方反應核が獨立に生長して行くものとすれば，核の數の增加によつて變化を受けるものは單に K_0 のみであつて，速度式の形には變化しない筈である．而も反應速度恒數 k_0 は同一條件の下では同一であるから，結局 $e^{\kappa(t_2-\tau_2)}$ は核の生成による核の數の變化に對する補正と見なす事が出來る．一方 (1) は任意の時刻に於ける核の數 N に對する速度式であるから，(4) と (1) とを比較して，結局 (5) なる關係を得る事になる．換言すれば (5) は任意の時刻に於ける核の數を與へる實驗式である．

以上の結果より核生成の速度式として，

$$\frac{dN}{dt}=\kappa_0 Nt \qquad (6)$$

を得る．之より

$$\ln N=\frac{1}{2}x_0t^2+c$$

$t=\tau$ の時, $N=N_0$ なる故, $c=\ln N_0-\frac{1}{2}x_0\tau^2$ となり,

$$N=N_0e^{x(t^2-\tau^2)}$$

此處に $x=\frac{1}{2}x_0$ とする.

斯くの如く, 核の生長と共に核の生成の伴ふ事は, 固體反應の最も一般的な形であると思はれるが, 從來研究された固體分解反應に於ても, その反應が核の生成を考慮に入れなくてはならない場合が屢々見出された. 即ち, 含水炭酸カルシウム結晶の脱水反應, $CaCO_3\cdot6H_2O\rightarrow CaCO_3+6H_2O$[4]. 蓚酸マンガン結晶の脱水反應, $MnC_2O_4\cdot3H_2O\rightarrow MnC_2O_4\cdot2H_2O+H_2O$[5]. 重蓚酸カリ結晶の脱水反應, $KHC_2O_4\cdot\frac{1}{2}H_2O\rightarrow KHC_2O_4+\frac{1}{2}H_2O$[6], 炭化石灰の窒化反應, $CaC_2+N_2\rightarrow CaCN_2+C$[7] に於ては核の生成速度が, 存在する核の數に比例する. 又 Wischin[8] は窒化バリウムの熱分解に於ける核の生成速度を實測し, これが t^2 に比例する事を見出してゐる.

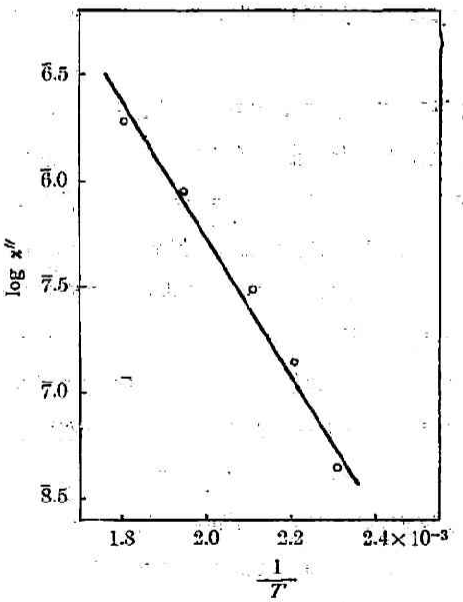

Fig. 6. Variation of log x'' with temperature.

然るに之等の研究に於ては, 單に核の生成に對する實驗式を與へたに過ぎず, その機構に關しては何等觸れて居らぬ. 唯 Mott は彼の電子傳導理論によつて, Wischin の結果, 及び Garner and Maggs[9] の金屬窒化物の光分解の結果より, その反應及び核生成の機構を提出した[10]. 勿論かかる金屬窒化物の分解と酸化銅の還元反應とはその事情を異にするものであるが, 第一報に於ては Mott の理論に倣つて還元機構を論じたのであつた. 此の反應に於ては核生成の速度式は窒化物とは異る故, その機構を同樣に考へる事は出來ないが, 前に考へた反應機構の類似より考へて, 同樣に Mott の理論によつて說明する事が出來る樣に思はれる. 然しこの核の生成機構に關しては, 上の實驗結果のみから論ずる事は尙早と思はれるから, 之については觸れない事にする.

4) B. Topley and J. Hume, *Proc. Roy. Soc. A*, 120, 211 (1928).
5) J. Hume and J. Colvin, *Phil. Mag.*, 8, 589 (1929).
6) J. Hume and J. Colvin, *Proc. Roy. Soc. A*, 125, 635 (1929).
7) T. Aono, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 7, 143, 247, 271, 287 (1932), 16, 91, 106 (1943).
8) A. Wischin, *Proc. Roy. Soc. A*, 172, 314 (1939).
9) W. E. Garner and J. Maggs, *Proc. Roy. Soc. A*, 172, 299 (1939).
10) N. F. Mott, *Proc. Roy. Soc. A*, 172, 325 (1939).

(6) より明かなる如く，x 從つて x'' は核生成の速度恒數 x_0 に比例する．故に $\log x''$ と反應溫度の逆數 $\frac{1}{T}$ との關係より核生成の見掛の活性化熱を求める事が出來る．此の關係は第六圖の如くなり，之より 14 kcal なる値を得る．此の結果についても核生成の機構が明かにならなければ何も言ふ事は出來ない．

前述の如く，反應速度が最大となる時間 τ は，核增加の起る誘導期間と考へる事が出來るのであるが，核の增加に對して斯る誘導期間の存在する事は，之がその機構の如何に拘らず，核の生成に對して重要なる役割を有する事を豫想せしめる．反應開始より τ なる時間を經て初めて核の生成が始まる事は，核が生成し始める爲には，ある條件を滿足せしめる必要がある事を示唆する．即ち τ なる時間の間に酸化銅表面では何等かの變化が起り，之がある一定狀態に達して初めて核の生成が始まるのである．而して核の生成には斯る一定狀態に達することが必要な條件である．斯る一定狀態が如何なるものであるかと言ふ事については何等の示唆をも與へることは出來ないが，(5) に於ける $e^{x\tau^2}$, $e^{x/2}$ は夫々 τ 及び t に於ける酸化銅の狀態を表はすものと考へる事が出來る．反應溫度の變化によつて x, τ は夫々變化する事は容易に豫想されるが，一方第一表より見る如く $x\tau^2$ は等しくなる．然るに此の場合反應の開始時に當つて N_0 從つて酸化銅の狀態はすべて等しいと考へられるから，核增加の始まる時に於ける $x\tau^2$ は當然等しくなる事が期待され，これは實驗結果と一致する．

同樣に水素の初壓を變化させた場合にも x, τ は夫々異る事を見たが，而も $x\tau^2$ は初壓の如何に拘らず一定である．此の場合も反應の初めに於ける核の數 N_0 は互に等しいと考へられるから，此の事實も上の考察の結果と一致する．

試料に溫度處理を施した場合について考へて見ると，此の時も當然 x が變化する事が豫想される．然るに此の場合には溫度處理の時間が長い程 N_0 が小さくなる．從つて今斯る狀態のものが核增加の必要條件たる一定狀態に達するためには，一層大なる內部變化を必要とする事が考へられ，斯くて溫度處理の長時間となる程 $x\tau^2$ が大となるべきを期待せしめる．此の事は實驗事實とよく一致する．

一方反應生成物質を添加したる場合は核の數 N_0 が大となる故，上の場合とは逆に速に一定狀態に達する事が出來る結果 $x\tau^2$ が小となる筈であつて，實驗結果も此の期待に背かない．

以上の如く核の增加は，表面が或る一定狀態に達して初めて起るものと考へられるのであるが，此の場合に於ても前述の如く，核の生長はすべて獨立に進行するものでなければならぬ．而して此處に言ふ表面の一定狀態については，上の實驗結果からは何も言ふ事は出來ないが，その固有の表面狀態に關係のある事は當然であつて，核の增加の始まる時の狀態，並びに τ なる誘導期間と核生成の機構との間に密接な關係のある事も豫想される．

要　　約

1. 水素による酸化銅還元の速度は反應速度の最大となる點の前後に於てその速度式を異にする事を認めた.

2. 後半の速度式として

$$\frac{dx}{dt}=K_0e^{x'(\sqrt{2}-\tau^2)}x^{2/3}(a-x)$$

を得た.

3. 後半部の反應速度式が上の如くなるのは後半に於て核の數が

$$N=N_0e^{x(\sqrt{2}-\tau^2)}$$

に從つて增加するためである.

4. 核生成の見掛の活性化熱として 14 kcal を得た.

5. 種々なる條件に於ける $x\tau^2$ の値を比較して, 核が增加する爲には表面がある狀態に達しなければならぬと考へた.

本研究を通じて終始御懇篤なる御指導と御鞭撻を賜つた恩師京都帝國大學堀場信吉先生に衷心より感謝の意を表する.

明治專門學校
應用化學教室

(昭和18年5月15日受理)

PHYSICO-CHEMICAL STUDIES ON COPPER CATALYST. (II)

The Kinetics of the Reduction of Cupric Oxide by Hydrogen.

(II) The Formation of the Reaction Nuclei.

By SIGEO HASEGAWA.

(Abstract)

In order to throw light upon the relation between the catalytic activity of copper and the reaction involved, the author has followed statically the velocity of reduction of cupric oxide by hydrogen. It was found that the reaction proceeded autocatalytically and the velocity reached maximum after a certain lapse of time. The velocity formulae differ in the courses before and after the velocity maximum. To the first part, the empirical formula

$$\frac{dx}{dt}=K_0x^{2/3}(a-x) \qquad (1)$$

is applied, where a is the initial pressure of hydrogen, x the decrease in hydrogen pressure and K_0 a constant. In the second part the velocity is much greater than that in the formula (1).

The reaction in the first part may be assumed to proceed as follows: (1) There occurs a reaction between adsorbed hydrogen and cupric oxide at the interface of reduced copper as the reaction nucleus and cupric oxide. (2) In the beginning of the reaction, the nuclei on the cupric oxide crystal are small in number, and they are never in contact with one another. (3) The progress of the reaction is proportional to the velocity of the growth of the nuclei and there is no change in their number. From these assumptions is derived the reaction velocity formula

$$\frac{dx}{dt}=k_0N_0^{1/3}x^{2/3}(a-x), \qquad (2)$$

where k_0 is the constant and N_0 the number of the reaction nuclei at first. Assuming $k_0N_0^{1/3}=K_0$, the formula (2) becomes identical with the formula (1), and the variations in K_0 according to the change of the reaction temperature, the heat treatment of cupric oxide or the addition of the reduction product, reduced copper, can be well explained by these assumptions.

The results obtained at 160°, 180°, 200°, 240° and 280°C are graphically shown taking $\log\frac{dx}{dt}-\log x^{2/3}(a-x)$ as the ordinate and t^2 as the abscissa (Fig. 1). The curve consists of two parts—a straight line parallel to the abscissa and an inclining straight one. From this figure the following formulae are deduced:

$$\frac{dx}{dt}=K_0x^{2/3}(a-x) \qquad (1)$$

for the first part of the reaction, and

$$\frac{dx}{dt}=K_0e^{x(t^2-\tau^2)}x^{2/3}(a-x) \qquad (3)$$

for the second part, where log K_0 is the intersect of the ordinate by the horizontal line, $x''=0.4343\,x'$ the inclination of the latter straight line and τ the time when the two straight lines intersect each other. It happens that τ is equal to the time for the velocity to reach a maximum. In comparison of (1) and (3), it is seen that (3) does not radically differ from (1), but it is nothing but (1) with the correction term $e^{x'(t^2-\tau^2)}$. With rising temperature, x'' becomes larger, while $x''\tau^2$ is constant independent of the reaction temperature (Table I).

The formula (3) is also applied when the initial pressure of hydrogen is varied (Fig. 2), and the higher the initial pressure is, the smaller is x'', while $x''\tau^2$ remains unchanged (Table II).

Moreover, the formula (3) is applicable not only when the sample is heated at 797°C (Fig. 3), but also when it is continuously allowed to react without being reoxidized (Fig. 4). In the former case, the longer the heating is, the smaller is x'' and the larger is $x''\tau^2$ (Table III). In the latter case the larger the amount of the reduced copper is, the larger is x'' and the smaller is $x''\tau^2$ (Table IV).

It is probably due to the failure of some of the above assumptions that the formula for the first part cannot be applied to the second part and it is necessary to make a correction by $e^{x'(t^2-\tau^2)}$. From the experimental results it is deduced that (1) and (2) of the three assumptions are applicable to the second part of the reaction and it should be considered that new nuclei are formed during the course of the reaction. The number of the nuclei does not change during τ, but after the lapse of τ it increases according to

$$N=N_0e^{x(t^2-\tau^2)}, \qquad (5)$$

and the increase in the number of the nuclei needs an induction period τ.

In the formula (5), the terms $e^{x\tau^2}$ and e^{xt^2} are considered to represent the surface condition of cupric oxide at τ and t respectively. It is found that at different reaction temperatures the values x and τ differ, but $x\tau^2$ remains constant. Such is also the case with different initial pressures. In these cases, the number of nuclei N_0 can be regarded as equal, namely, the surface condition of cupric oxide is the same at the start of the reaction. Therefore, $x\tau^2$ is expected from the formula (5) to be equal at the time when the number of the nuclei begins to increase. On the contrary, when the decrease in the number of the nuclei N_0 is caused by heating, $x\tau^2$ should become larger in order to reach the same state. And the enlargement of N_0 by the addition of reduced copper should lead to the diminution of $x\tau^2$. In fact, as seen in the tables, these expectations are satisfied with the experimental results.

The apparent activation energy of the fomation is found, from the values of log x at various temperatures, to be 14 kcal/mol, (Fig. 5).

The Department of Applied Chemistry,
Meidi College of Technology.

(*May 15, 1943*)