物理化學の進步 第18卷第3,4輯(昭和19年7月)

# 熱解析法によるコロイド觸媒作用の研究(第6報)

ー時的被毒反應の動力學

## 水渡英二

# 1. 緒 言

前報<sup>1</sup>に於て自金ゾルによる H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分解に CO が一時的影作用をする事が示され,且つ種々 のゾルに闘する實驗結果から自金觸媒の表面狀態に闘して考察した。一般に一時的被毒現象 に於ては毒物が何ちかの原因により除去される。その内反應物質と毒との反應による場合が ある。例へば酸水素接觸反應に對する CO 毒作用では O<sub>2</sub> が CO を酸化除去し<sup>3</sup>, バラ水素 の接觸變換反應に對する C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> の毒作用では H<sub>2</sub> が C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> を無毒の C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> とする<sup>3</sup>, 即ち無 毒化反應が進行した後普通の接觸反應に入る。之等は氣相系反應の例であるが,著者の實驗の 如く液相系の被毒反應の場合も同様と考へられる。CO 被毒の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分解反應に於て被毒狀態 にある無活性部分の抑制反應即ち無毒化反應は毒物 CO の反應物質 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> による酸化反應に て, この反應により反應系の CO が全部消失すれば普通の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 接觸分解反應(活性部分)に 入ると推論される。か、る反應機構が正しか動力學的に少しく詳細に考察して見ん。

## II. CO 被毒 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分解反應の反應型

前報の CO 被毒により抑制の出る反應を通覺するに、明らかに不活性部分(抑制反應)と活 性部分(分解反應)の二段に分れてゐる。その一例として Exp. No. 34 を第六闘\*に示す。不 活性部分 (a-b) の發熱曲線 ( $4T \sim t$  關係) を見るに徐々ではあるがかなりの發熱があり、反 應速度曲線  $\left(\log \frac{Q}{W} \cdot \frac{dx}{dt} \sim t$  關係) より解る如くこの部分の反應は零次若しくは零次に近 い反應である。活性部分 (c-f) は被毒されぬ  $H_2O_2$  分解反應の場合と全く同様にて主要部は 一次反應である。

扨て反應物質 H₂O₂の濃度, 觸媒 P⊢ゾルの濃度, 毒物 CO の量等と反應特に抑制反應との關係を檢して見た.

- 2) M. G. T. Burrows & W. H. Stockmayer, Proc. Roy. Soc., A176, 474 (1940). 小野宗三郎, 物理化現の進歩, 17, 115 (1943).
- 3) A. Farkas, L. Farkas & K. Rideal, Proc. Roy. Soc., A146, 630 (1934).
- \* 便宜上賞驗番號及び圖表番號は前報(第5報)の続き番號を用ふ。

<sup>1)</sup> 本誌, 18, 96 (1944).



No. 3, 4



水渡英二

(原報)

Fig. 6. An example of the reaction type.

#### Ш. 抑制反應に就いて

# (a) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度との関係

110

過酸化水素の濃度比を 4:2:1 にして行つた實驗結果は第六表及第七圖の如くである。

Table VI	•
Conc. of Pt-sol (Hydrogen-sol	) 1.5 x 10 <sup>-5</sup> g·atom/l.
Both Pt-sol and ILO2-soln sa	turated with CO gas.

Exp. No.	Initial conc. of II2O2 (mol/l)	a (min)	k_1	a <sub>1</sub> (mol)	$a_1 + a_2$ (mol)
18	0.0450	8	0.99	0,000098	0.00462
42	0.0225	27	0.31	0.000102	0.00225
43	0.0112	60	(ca 1.0)*	0.000130	0.00112

ILO: 分解反應の H-type の初期部分の値にて、直線部の値(4)はこれよりかなり小さい。



抑制反應の繼續時間 a は略 H2O。 濃度に逆比例 (1:2:4) してゐる。H2O2 分解反應に開 しては (a) 圖に見られる如く發熱量が濃度比に比例するは當然にて, 又活性度を示す kg が等

しいのも當然である.

Vol. XVIII

熱解析法によるコロイド觸媒作用の研究 (第6報)

#### (b) Pt-ゾル濃度との關係

自金ゾルの濃度比 20:4:1 の實驗結果を比較するに第七表及び第八個の如くである。

#### Table VII.

Initial conc. of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0.022 mol/l.

Exp. No.	Conc. of Pt-sol $(\times 10^5 \text{ g-atom/l})$	a (min)	<i>k</i> 1	n <sub>i</sub> (mol)	<b>a</b> 1+a2 (mol)
24	10	26	(3.9)*	0.000123	0.00228
29	2	37	1.56	0.000174	0.00182
34	, 0.5	61	0.073	0.000138	0.00171

Both Pt-sol (Oxygen-sol) and II202-soln saturated with CO gas.

\* 約 1 min で分解反應が終る賃正確でない、この値よりかなり大きいと思ふ、



Fig. 8. The reactions with the various concentration of Pt-sol.

抑制反應の時間 α は濃度が大なる程小であるが、その比は濃度比に比べ進だ小さい. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分解反應に對しては反應速度がゾル濃度に比例しない事はコロイド觸媒の特長を示してゐる.

(c) CO 濃度との關係

Exp. No. 34 は白金ゾル及び H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液共に CO で飽和せしめた場合にて, Exp. No. 36, 37, 38 及 41 は何れか 一方のみを CO で飽和せしめた場合であつて, 従つて 反應溶液中の CO 濃度は大體 2:1 と考へられる。 兩者を比較するに (第八表参照), 抑制反應の長さは略 2:1 となつてゐ 5<sup>4</sup> 勿論 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分解反應は兩者同樣に進行する.

### (d) ゾルの種類との關係

略同一ゾル濃度の水素ゾルと酸素ゾルを比較するに、(前報<sup>1)</sup> Exp. No. 18 と 29)前者の方が 遙に短い、即ち抑制反應に對する活性度も水素ゾルの方が大である事を示す。

4) 本質驗方法の特質上溶液中の CO の濃度は酸化により多少變化してゐるから嚴密には比例しない.

#### (原報)水渡英二

No. 3, 4

# Table VIII.

Initial cone. of  $H_2O_2$ : 0.022 mol/l. Cone. of Pt-sol:  $0.5 \times 10^{-5}$  g-atom/l.

Exp. No.	CO-saturation	a (min)	a, (mol)	$a_1 + a_2 \pmod{mol}$
34	Both Pt-sol & H2Og-soln	61	0.000138	0.00171
36	Pt-sol	36	0.000053	0.00212
37	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -soln	16	0.000043	0.00209
38	21	26	0.000051	0.00210
41	n	20	0.000027	0.00217

#### IV. 反應物質量より反應機構の吟味

以上の如き實驗結果, 即ち抑制反應の時間 (a) が CO 量に比例し, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 量に逆比する事 から CO と H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 何れにも關係する反應, 即ち CO の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> による酸化反應

 $CO + H_2O_2 = CO_2 + H_2O + 91.5 \text{ Kcal}^{(3)} \dots (1)$ 

を考へる. しかしてこの反應により CO が全く除去された後 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の分解反應

 $H_{2}O_{2} = H_{2}O + \frac{1}{2}O_{2} + 23.9 \text{ Kca}^{(6)}$  .....(2)

が普通の如く進行すると考へるのが最も妥當と思はれる。今,かゝる(1)(2)兩反應の二段 逐次反應が正しいとして CO 及び H<sub>2</sub>O,の反應量を檢討して見よう。尙, CO の酸素による 酸化反應は

 $CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2 + 67.6 \text{ Kca}^{(7)}$  .....(3)

である.(第六岡参照8).)

5) CO の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> による酸化の反應熱の測定は従來ないので、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の分解熱 (2式) 及び CO の燃焼熱(3 式)より求めた.

 $CO(g) + H_2O_2(l) = CO_2(g) + H_2O + 91.5$  Kcal.

勿論 CO(g) は溶存瓦斯である. (この際 H<sub>2</sub>O: の接觸分解により發生した O: が CO を酸化するさ も考へられるが發熱量を考へる際には関係がない。)

6) 種々の値が測定されてゐるが、茲では本熟解析法により質測された値(本誌 8, 85 (1939))を用ひた。
 7) CO の燃烧熱の主なる質測値は次の如きものがある。

CO(g)+1O2(g)=CO2(g) 18°C 1 氣脈

 Awberg & Gritfiths, Proc. phys. Soc., 38, 378 (1926),
 67.55±0.10

 F. D. Rossini, Bur. Stand. J. Research, 6, 791 (1931),
 67.61±0.03

 R. W. Fenning & F. T. Cotton, Proc. Roy. Soc., A141, 17 (1933),
 67.65±0.05

 平上値こして 67.6 Kcal を用ひた。

8) (b) 圖に於て log  $\frac{Q}{IV} \cdot \frac{dx}{dt}$  の値は ab の部分の Q さしては反應(1)の反應熱 Q<sub>1</sub>=91.5 Kcal を cf 部分に對しては反應(2)の Q<sub>2</sub>=23.0 Kcal させねぼならぬ. 従つて真の反應速度曲線 (log  $\frac{dx}{dt} - t$ 關係) を示ずには隔反應の曲線 (ab 郄と cf 部と) log  $\frac{Q_1}{IV} - \log \frac{Q_2}{IV} = 0.6 だけ更に引躍さねばならぬ.$ 

.

Vol. XVIII

扨, 本實驗に用ひた反應速度熱解析法の特長は反應速度の測定と同時に反應熱が求め得る事 である。逆に反應熱が既知であれば反應量が出る譯である。

熱解析基本式

$$\frac{dT}{dt} + K \Delta T = -\frac{Q}{W} \cdot \frac{dx}{dt} \qquad .....(a)$$

$$K = 0.0138$$

$$W = 119.5 \text{ cal}$$

に於て, 或る時間 t までの反應量 a とすれば

$$\mathbf{a} = \frac{W}{Q} \left\{ K \cdot \int_{0}^{t} dT \cdot dt + \int_{0}^{t} dT \right\} \qquad (b)$$
$$= \frac{W}{Q} \left\{ K \cdot S + (JT)_{t} \right\} \qquad (c)$$

が得られる.茲に (4T), は時間 t に於ける反應系の濃度差にて、S は t までの ( $4T \sim t$ ) 曲線の圖上積分面積を示す.

今抑制反應の終結時間  $t_1$  (a) に於ける溫度差を  $AT_1$ , それまでの面積を  $S_1$  とし, 全反應 終結後の或る時間  $t_2$  に於ける溫度差を  $S_2'(S_2=S_2'-S_1)$  とすれば(第六圖 (a) 参照)兩反應に 對して夫々

となる. Q<sub>1</sub>, Q. として上式 (1) 及び (2) の値を用ひ抑制反應 (1) の反應量 a, 及び分解反應 (2) の反應量 a. を求めた. その結果を第六, 七, 八表に示してある.

今、CO 瓦斯の水中への溶解度を考ふるに Henry 律恒數として 25°C. 1 氣脈にて K=4.2 ×10<sup>7</sup> である<sup>9</sup>. これより計算するに CO の飽和水溶液の濃度は 0.00098 mol/l となる.

尚こいに觸媒たるコロイド表面上に何如程の CO が吸着されるかを考慮してをく必要がある。本實驗で用ひた白金ゾルの最高濃度  $10 \times 10^{-8}$  g-atom/l の場合に就いて計算して見る。 白金コロイドを半徑を  $2 m \mu^{10}$  なる球と假定すればゾル 100 c.c 中のコロイド粒子の数は  $3 \times 10^{5}$  個となり, 従って全表面積は 1500 cm<sup>2</sup> となる。 依って CO 分子の半徑を 1.9 Å として<sup>11)</sup>, コロイドの全表面積を完全に一分子を以って覆つた場合, CO の分子数は  $1.3 \times 10^{18}$  個, 従って約  $2 \times 10^{-6}$  mol となる。以上組織な計算ではあるが, 白金觸媒表面上に吸着される CO

- 9) International Critical Table, III, 259.
- 10) Svedberg 白金コロイド粒子の大きさに開して直接得られた測定値はないが、 金コロイドに開しては 限外顕微鏡、X線滲透歴、沈降法, 携散法等により詳細に求められてゐるからそれらの値の平均値 2 mµ を取つた. (H. B. Weiser: Inorg. Colloid. Chem., Vol. 1, (New York, 58 (1933).)

<sup>11)</sup> E. A. Moelwyn-Hughes, Physical Chemistry, (Cambridge), p. 37 (1940).

No. 3, 4

#### (原報)水 浅 英 二

114

最は飽和液中に溶存する CO 量に比べ無視し得る程小なる事は解る.

依つて本實驗に於て Pt-ソル及び H.O. 溶液共に CO にて飽和せしめた場合は反應系內 (100 c.c.) にある CO 量は約 0.0001 (10<sup>-4</sup>) mol にて Pt-ソル及び H.Q. 溶液何れか一方のみ に飽和せしめた場合はその半分の量となる筈である。上掲の抑制反應 (1) の反應量 a, は CO の量を示すのであるが、この理論的に考へられる値に略近い値が出てゐる。依つて抑制部分に 於て反應溶液系內に溶存する CO が H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> との反應 (1) により全部消費し盡されるする事 は誤りでない。

次に  $H_2O_2$  の全量は抑制反應(1)の反應量  $a_1$  と分解反應(2)の反應量  $a_2$  との和である が、この値は各表に示された如く 1/10 N KMnO<sub>4</sub> 満定により求めた  $H_2O_2$  の初濃度と略一致 してゐる.

a,の値は理論値より多少大となる傾向にて、特に抑制部分の長い場含(Exp. No. 29, 34, 43)ではその差が著しい.かいる場合 a, +a₂ が小と出る事から、抑制部分に於ても多少 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分解が同時に進行してゐる為と考へればよい.

#### V. 反應機構の動力學的考察

前節に於て反應物質量の立場より反應機構を吟味したが,茲では觸媒反應の動力學的立場より CO 被毒 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分解反應を少しく詳細に考察して見る.

接觸觸媒反應に於ては反應物質の觸媒表面への吸着が重要な問題である。 一般に單分子層の吸着の理論式としてよく用ひられる Langmuir 恒温吸着式によれば反應物質の觸媒表面への吸着量 2 は次式により表はされる。

$$x = \sigma \frac{\mu p}{1 + \mu p}$$

茲に σ は吸着分子の分子層と觸媒吸着點の數に開する恒數にて, p (反應物質の壓力) が大な れば x=σ, 即ち飽和吸着量を示すものである. μ は所謂吸着係數と呼ばれるものにて, 觸媒 表面への飛來分子の吸着割合及び吸着分子の離脱速度に關係する. 即ち σ, μ 共に吸着物質に 特有な恒數である. 稀薄溶液の場合に壓力 p の代りに吸着物質の濃度 C とすればよく, 又二 種の吸着物質が共存する場合は

 $x = \sigma \frac{\mu C}{1 + \mu C + \mu' C'}, \quad x' = \sigma' \frac{\mu' C'}{1 + \mu C + \mu' C'}$ 

となる。・

扨て、本實驗に於て反應機構を前記の反應(1)及び(2)であると假定すれば、考慮すべき 分子は反應物質 CO, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> と反應生成物 O<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> とである、今 CO, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 及 O<sub>2</sub> の吸着係 数を a, β, γ とする、

先づ反應(1)

Vol. XVIII

CO+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=H<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub> を考へる.

CO 毒作用の强烈なる事共他種々の實驗事實より考へ、 $\alpha \gg \beta$  にて、觸媒表面は殆んど CO で 覆はれてゐると考へねばならね。 従つて反應機構として吸着 CO 分子(その濃度  $(\overline{CO})$ )と液 相より來る  $H_aO_a$  分子(その濃度  $(H_aO_a)$ )との二分子反應であるとする。 依つて反應速度と して

 $\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \operatorname{const} \times (\overline{\mathrm{CO}}) \times [\mathrm{H}_2\mathrm{O}_2] = \operatorname{const} \times \sigma_{\mathrm{CO}} \frac{a(\mathrm{CO})}{1 + a(\mathrm{CO})} \cdot (\mathrm{H}_2\mathrm{O}_2)$ 

となる, 茲に [CO] は飽和吸着量とすればよく, 且つその量は前筒で計算した如く液中に溶 存する CO の量に比べ茜だ小である, 即ち

> $[\overline{CO}] = \sigma_{CO} \ll [CO]$ 10<sup>-6</sup> mol 10<sup>-4</sup> mol

又, 前掲の a, と a,+a: とを比べるに,

 $(CO) \ll (H_2O_2)$ 10<sup>-4</sup> mol 5×10<sup>-3</sup> mol

なれば、CO を全部酸化し猫しても〔HaOa〕はその初濃度 Chaoa より餘り減少しない。従つて

 $\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \mathrm{const} \times \sigma_{\mathrm{CO}} \times \mathrm{C}_{\mathrm{H}_2\mathrm{O}_2} = k_0$ 

となる、即ち零時反應なる事を示す。

しかもソル濃度一定の場合 (aco=const) CHaoa が2倍となれば ko が2倍となり,同一量の CO を酸化するには 1/2 の時間でよい.即ち抑制反燃(1)の時間 a が H<sub>2</sub>O2 の初濃度に逆比 例する. ソル濃度と a との關係に就てはコロイド觸媒の特質であるソル濃度と活性度と比例 しない點を考慮せねばならず,簡單に逆比例するとは云へね. 次にソル濃度及び H<sub>2</sub>O2 初濃 度共に同一なれば ko は一定にて, a は CO 量に比例する事は解る. 即ち a に開する實驗事 賞をよく説明し得る.

茲に,反應生成物の內 H<sub>2</sub>O は液相反應なれば問題でないが, CO<sub>2</sub> に對しては考へる必要 がある. CO の接觸酸化反應(反應(3))の多くの動力學的研究の示す處によれば反應生成物 CO<sub>2</sub> の抑制作用はないと云ふ結果が得られてゐる<sup>12)</sup>. 即ち CO<sub>2</sub> の吸着は CO に比べ甚だ小 と考へ省略してよい. 云ひかへれば CO の吸着が他に比べ甚だ强いのである.

次に反應(2)

 $H_2O_2 \rightrightarrows H_2O + \frac{1}{2}O_2$ 

I. Langmuir, Trans. Farad. Soc., 17, 621 (1922).
 G. M. Schwab, Z. Electrochem., 35, 573 (1929).
 堀場, 觸媒作用の理論(尚賢堂, 東京) 307頁.
 近聽令雄及外山 修, 物理化學の進步, 13, 166 (1939)等.

No. 3. 4

(原報)水液英二

を考へるに、反應速度は

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \mathrm{const} \times (\overline{\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}_{2}}) = \mathrm{const} \times \sigma_{\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}_{2}} \frac{(\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}_{2})}{1 + \beta(\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}_{2}) + \gamma(\mathrm{O}_{2})}$$

にて表はせる. β≪r と考へれば

$$= \operatorname{const} \times \sigma_{\Pi_{2}O_{2}} \xrightarrow{[H_{2}O_{2}]_{2}}{1 + \gamma [O_{2}]} \rightarrow k_{1} (\Pi_{2}O_{2})$$
$$[O_{2}] = \operatorname{const.}$$

となる。即ちこの反應の最初に於ては生成する O<sub>2</sub> による抑制が起り、O<sub>2</sub> が水中の他和に達 すれば O<sub>2</sub> 氣泡となり反應系外に出るから [O<sub>2</sub>] は一定となり、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> に闘し正しく一次に進 行すると考へれば實驗結果とよく合致する。(第六圖參照.) しかし本反應に闘しては連鎖機構 をも考慮せねばならぬ事は勿論である。

尚, 反應(1)の反應(2)への移行が急激なる事及びソルの色變を考へれば、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>に比べ CO の吸着が甚だ大なる事及び觸媒表面の吸着 CO 量は溶存 CO 量に比べ甚だ小にて CO が 溶存する限り觸媒表面は CO で完全に覆はれてゐる事は確かである。

斯くの如く液相系微不均一系接觸×媒反應に於ても Langmuir-Hinshelwood の吸着速度式 によりよく説明し得る事は溶存氣體分子又は H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分子の溶媒和の小なる為は勿論であるが 興味がある。

以上, CO 及 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の反應量が熱解析法による計算値と理論値又は實驗値と合致する事及 び反應の動力學的考察よりして, CO 被毒 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分解反應として前記(1)(2)の二段逐次反 應と考へる事の誤りでない事が證明されたと思ふ。

#### VL 約 要

1. 一時的被毒反應の一例である Pt ゾルによる H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分解に對する CO 毒作用に糊し反應 物質量の關係,並びに動力學的に考察を試みた.

2. 反應は溶液系内に溶存する毒物 CO が反應物質 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> により全部酸化除去され被毒狀態より離脱し普通の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 接觸分解反應に移る.

3. 節ち、COによる一時的被志反應は次の如き二段逐次反應としてよく説明される. 抑制反 應 CO+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=H<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub> が徐々に進行した後、分解反應 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=H<sub>2</sub>O+ $\frac{1}{2}O_2$  が接觸的に起る.

4. 更に、本反應を Langmuir-Hinshelwood の吸着速度式に當てはめ吟味した.

終りに本研究を通じて終始御懇篤なる御指導と御鞭撻とを賜はりし 堀場先生に衷心謝意を 表す・

京都帝国大學理學部化學教室

物理化學研究室

(昭和19年2月11日受理)

# STUDIES OF COLLOIDAL CATALYSTS BY THERMAL ANALYSIS OF REACTION VELOCITY.

# VI. Kinetics of a transitory poisoning reaction.

## By EIJI SUITO.

# (Abstract)

In the case of a transitory poisoning, the poison is removed by one cause or another. One of these causes is the reaction between a reactant and the poison. In the poisoning of CO for the  $H_2O_2$  decomposition by Pt-sol, it is supposed that the poison CO is oxidized and removed by the reactant  $H_2O_2$ . The author intends to make a thorough kinetical study of this phenomenon and examine the quantitative relation of the reactants.

The  $H_2O_2$  decomposition reaction poisoned by CO consists of two periods—the inert period and the active period. In the former, the reaction is of zero order; its duration is in inverse proportion to the concentration of  $H_2O_2$  and proportional to that of CO. The higher the concentration of the sol is, the shorter the duration is, although the difference is small. In the active period the reaction is of the first order, like the unpoisoned  $H_2O_2$  decomposition. The reaction velocity constant is the same with that of the unpoisoned case.

From various experimental results it is concluded that the reaction is a consecutive reaction—

the	inert period :	$CO + H_2O_2 = CO_2 + H_2O$	(1)
the	active period :	$H_aO_a = H_aO + \frac{1}{2}O_a$	(2)

Both reaction (1) and (2) is the catalytic reaction taking place on the surface of colloidal platinum. The strong adsorption of CO also suggests that all the surface of the catalyst is nearly covered with CO. Its mechanism may be well considered to be that of a bimolecular reaction between the adsorbed CO molecule and the  $H_2O_2$  molecule coming from the liquid phase.

The amount of the CO molecules (saturated adsorbed amount  $\sigma_{CO}$ ) required for the monomolecular layer covering the whole surface of the catalyst is  $10^{-6}$  mol, which is negligible as compared with the amount of CO.  $10^{-4}$  mol, present in the reaction system (dissolved in the solution). The initial amount of  $H_2O_2$  is  $5 \times 10^{-3}$  mol. Even if it oxidizes all the CO present by the reaction (1), the concentration of  $H_2O_2$  will not become much lower than the initial concentration  $C_{H_2O_2}$ . Accordingly, we have

 $\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \mathrm{const} \times \sigma_{\mathrm{CO}} \times C_{\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}_{2}} = k_{0},$ 

(原報)水渡英二

which is of the zero order.

The reaction (2) is nothing but the decomposition of the adsorbed  $H_2O_2$ . Only the possibility of the retardation by the reaction product should be taken into consideration.

Thus, even a micro-heterogeneous catalysis in the liquid phase can be explained by the absorption isotherm of Langmuir-Hinshelwood.

In short, the transitory poisoning phenomenon of CO is due to the facts that CO covers almost the whole surface of the catalyst because of its highly adsorptive power for the poison and that the platinum catalyst exerts a catalytic action also on the oxidation of the poison CO by the reactant  $H_2O_2$ .

The Department of Physical Chemistry, Chemical Institute, Kyoto Imperial University,

(Received Feb. 11, 1944)

No. 3