

The Decomposition of Methane on the Surface of Platinum. III.

On a Velocity Equation of New Type in Heterogeneous Catalytic Reactions.

By

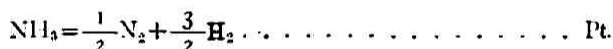
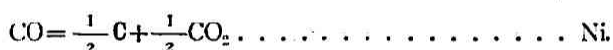
Masao Kubokawa.

(1) The Velocity equation proposed in the previous report was as follows:

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{(a-x)}{x^n}$$

where a is the initial amount of the reactant; x , the decomposed amount at time t ; and n , certain constant larger than 1.

This equation is inconsistent with the general equation derived from Langmuir's isotherm in respect to the relation $n > 1$; however, it was satisfied by the following reactions the products of which are strongly adsorbed by the catalysts (Gothic letters represent the products strongly adsorbed by the catalysts).



(2) The cause of the relation $n > 1$ is attributed to the following facts:

a) Among the various centers of different activities, some centers may form stable compounds with the reaction products, especially when the adsorption of the products is strong.

b) Even at the centers whose activities are not strong enough to form stable compounds adsorption equilibrium may still fail because of the small velocity of desorption of the reaction products.

For the centers of both a) and b), the general velocity equation derived from Langmuir's isotherm becomes inapplicable.

(3) The new equation was derived approximately by the following assumption: The desorption rate of the reaction products on the active portion of the surface is zero, whereas on the less active portion the adsorption equilibrium is held according to Langmuir's isotherm.

The ratio of the active portion to the total surface was roughly estimated to be 10^{-2} for platinum surface in the present experiment on the decomposition of methane.

(4) The magnitude of n in the velocity equation varies with experimental conditions, such as different temperatures, pressures, and treatment of the catalyst. This variation was explained satisfactorily by the above assumption.

The Laboratory of Physical Chemistry,
Kyôto Imperial University, Nippon.

July, 1934.

白金表面に於けるメタンの分解

(第 三 報)

觸媒反應に於ける新らしき型の反應速度式に就て

窪 川 眞 男

著者が第二報¹⁾に發表せる反應速度式は Langmuir の吸着平衡を基礎とせる理論によつては説明出來難いものであつた(以下單に Langmuir の理論と呼ぶ事とする)。然るに其後、他の觸媒反應に就て行はれた他の著者等の實驗結果に就て嚴密に考察せる結果、吾々の新らしき速度式と全く同じ形で表はされる場合の屢々ある事を見出した。茲に於て吾々の得たる速度式は觸媒反應に於ける一般的な或問題に根據を有するものと考へざるを得ない。

吾々は Langmuir の理論を否定するものではない。何となれば Langmuir の理論は熱力學的に或は統計力學的に確固たる支持を有するからである。Langmuir の理論によれば反應速度式に於て、反應生成物の濃度は一次よりも大となり得ないにも拘らず吾々の場合は一次よりも大となつてゐる(後章参照)。故に此點を Langmuir の理論に對する違背と呼ぶ事とし、此違背の生ずる原因を次の如く考へた。即ち觸媒表面は不均一なりとし、活性なる一部表面に於ては Langmuir の理論の基礎をなす處の吸着平衡が成立せざる爲であると考へた。次に先づ新らしき速度式の適用される二三の例に就て述べ様と思ふ。

〔1〕 新らしき速度式の適用される二三の例に就て

著者が第二報に發表せる反應速度式は次の如くであつた。

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{(a-x)}{x^n}, \quad n > 1 \dots\dots\dots(a)$$

茲に a は反應瓦斯の最初の量、 x は時間 t に於ける分解量、從つて反應生成物の量に比例するものである。 n は 1 より大なる恆數である。

(a) 式は白金表面に於けるメタン分解の場合のみならず、還元ニツケルの存在に於ける一酸化炭素の分解、及び白金表面に於けるアムモニアの分解の場合にも適用される事を見出した。是等の場合はいづれも反應生成物が觸媒表面に強く吸着する爲に抑制される反應である。

(1) 還元ニツケルの存在に於ける一酸化炭素の分解²⁾

還元ニツケルの存在に於ける一酸化炭素の分解は溫度 240~300 °C、壓力 15~70 cm. Hg の範圍に於て特異な階段反應を示すが、其第一階段は反應生成物なる炭素原子の強い吸着(可逆的並びに不可逆的吸着を含む)によつて現はれる抑制型反應である事が確められた。此場合 $k_m - x/t$ 圖は吾々の場合と同様に直線關係を示し、且つ新らしき速度式に於て $n > 1$ なる關係が、活性なる觸媒を使用せる時に屢々見出される(Table I 参照)。

1) 本誌, 8, (原) 19~31 (昭和9年)。

2) 李, 本誌, 4, (原) 73 (昭和5年); 5, (原) 41 (昭和6年); Ri. Rec. trav., 51, 641 (1931)。

(濱川) 白金表面に於けるメタンの分解(第三報)

35

Table I

T°C	a(mm.)	n	Reference
259	425.4	1.08	1st report, p. 90 exp. 1
251	408.0	1.01	2nd report, p. 46 exp. 2
251	263.2	1.05	” p. 47 exp. 3
251	298.2	1.01	” p. 47 exp. 4
264	325.1	1.85	” p. 90 exp. 1

Table I に於て最初の欄は實驗溫度、次は一酸化炭素の初壓である。最下段の例は他の例と異つて階段反應を示さず、殆んど反應終結に至る迄抑制型反應を示す場合であつて、觸媒の活性が極めて大であると考へられてゐる。此場合 n の格別に大なる事は注目すべき事と思はれる。

(2) 白金表面に於けるアムモニアの分解 (A)

Hinshelwood 及び Burk ³⁾ は加熱白金線によるアムモニアの分解速度式として Langmuir の理論に従つて次式を提出した。

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{(a-x)}{x} \dots \dots \dots (b)$$

併し乍ら上式は加入せる水素の影響より推定せる式に過ぎない。此式が果して適用されるか否かは上式を積分せる次式に測定値を代入すれば解る。

$$k' = 2.303 a k_m' - x/t$$

茲に a はアムモニアの初壓、x は時間 t に於て分解せるアムモニアの分壓 (従つて水素の分壓に比例する量)、 k_m' は常用對數で表はした一次反應の速度恆數である。此式に彼等の測定値を代入して得た k' は Table II. 第5欄に示す如く次第に減少して恆數を示さない。

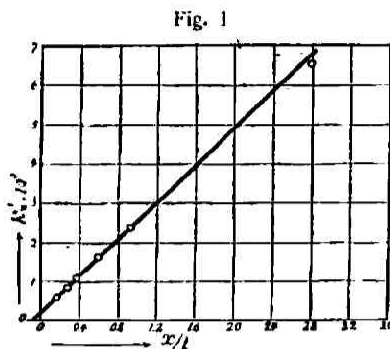
Table II

a=200 mm. T=1138°K

t (sec.)	x (mm.)	k_m'	x/t	k'	k (n=1.10)
10	28	0.00656	2.800	0.22	—
60	56	0.00238	0.933	0.16	0.12
120	72	0.00162	0.600	0.15	0.14
240	89	0.00107	0.371	0.12	0.14
360	100	0.000836	0.278	0.11	0.14
720	120	0.000553	0.167	0.08	0.13

此事實は Schwab 及び Schmidt (後述) によつても指摘せられた處である。即ち Langmuir の理論の要求するより以上の強い抑制作用が行はれてゐる。此場合 Fig. 1 に示す如く $k_m' - x/t$ 圖は直線關係にあるから吾々の場合と同様にして次式を得る(第二報参照)。

3) Hinshelwood and Burk, *J. Chem. Soc.*, 127, 1105. (1925).



$$\frac{dx}{dt} = k \frac{(a-x)}{x^n}, \quad n = 1.10$$

此式に依つて求めた k は Table II の最後の欄に示す如く恒数となつてゐる。

(3) 白金表面に於けるアムモニアの分解 (B)

Schwab 及び Schmidt⁴⁾ は前記の Hinshelwood と同様に白金線を觸媒としてアムモニアを分解せしめた。其結果 0.25~4mm. の如き低壓に於ては前記 (b)

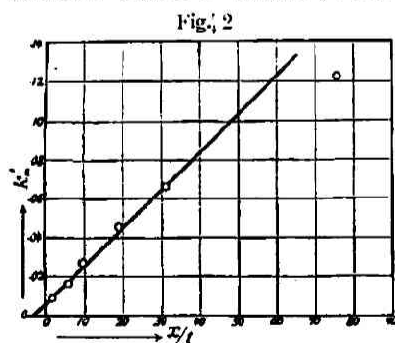
式が適用されるが 10~300mm. の如く比較的高壓に於ては彼等によつて提出された複雑なる速度式⁵⁾ によつて表はされる。併し乍ら其速度式の意義に就ては満足なる説明が與へられてゐない。⁶⁾ 兎も角彼等の測定値に就て前と同様の計算を行ふと Table III の如くなる。

Table III

$a=350.8 \text{ mm.}$ $T=1485^\circ\text{K}$

$t \text{ (min.)}$	$p \text{ (mm.)}$	$x \text{ (mm.)}$	k_m'	x/t	k'	$(\log k'')$	$\log k$ ($n=1.59$)
2	502.0	151.2	0.1125	75.60	23.4	—	—
8	599.2	248.4	0.0669	31.05	23.0	3.857	2.170
15	620.4	278.6	0.0458	18.57	18.4	3.888	2.375
32	654.4	303.6	0.0272	9.49	12.5	3.787	2.338
66	674.0	373.2	0.0167	5.65	8.6	3.713	2.155
215	698.0	347.2	0.0092	1.61	5.9	3.762	2.190

Table III に於て k' は前記 (b) 式によつて求めた値で恒数を示さない。次に $\log k''$ は彼等の速度式によつて求められた恒数であるが多数の實驗値の平均であるから括弧を附して比較の爲に掲げた。最後の欄の $\log k$ は吾々の速度式に従つて $n=1.59$ として求めた値で可成りよい恒数を示してゐる⁷⁾



$k_m' \sim x/t$ 圖は Fig. 2 の如くであつて此場合は前者 (Fig. 1) 程よい直線とならない。

以上の諸例に於けるが如く反應生成物の強い吸着の行はれる場合或條件の下では常に Langmuir の理論に對する違背が現はれ且つ吾々の新らしき速度式に適合する事が知られる。他の觸媒反應に於ても一般に反應生成物の吸着の強い場合には同様の現象が現はれるものと考え度いのであるが次に先づ斯

4) Schwab und Schmidt, *Z. physik. Chem.*, (B) 3, 337 (1929).

5) $-\frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = k'' \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{H}_2]} \cdot \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{H}_2]([\text{H}_2] + b[\text{NH}_3])}$

6) 高壓に於て表面から連鎖反應が起るのでないかと云つてゐる。尙後参照 G.-M. Schwab: *Katalyse*, S. 216 (1931).

7) 此場合 n が大きいので k の計算法に少し無理を生じてゐる。

かる異常なる反應速度の現はれる原因に關して少しく考察を試み様と思ふ。

〔II〕 Langmuir の理論に對する違背の原因に就て

吾々の場合、何故均一表面に對する理論より違背するかに就て考へる前に是非とも觸れなければならぬ次の如き問題があると思ふ。

即ち觸媒表面は一樣に活性ではなく表面に分布されてゐる所謂活性中心なるものが觸媒反應に與るものであり、而も其活性中心にも色々種類があつて夫々活性の度合を異にすると云ふ Taylor の説は、周知の如く例へば吸着量の増加に伴ふ吸着熱の異常なる變化、撰擇觸媒作用、被毒、半融等の微妙なる現象に對して満足なる説明を與へてゐる。

然るに一方觸媒反應の動力學に於て觸媒表面は均一なりとして導かれた Langmuir の理論が極めて多くの反應に對して満足なる説明を與へてゐる(勿論吾々の場合に現れるが如き違背は前記 Hinshelwood の如く看過された傾向がある)。

斯くの如き矛盾に對する説明として、或特定の反應に對しては或一種類の中心のみが反應に與ると云ふ説明では不充分である。⁸⁾ そこで一般に異種中心も亦同時に反應に與るものと考へねばならないが、此場合各種中心に於ける反應型式が同一であれば前記の矛盾は問題とならない。⁹⁾ 又各種中心に於ける反應型式が夫々異なる場合に於ても、吸着平衡が成立する限り平均現象として均一表面に對する理論が適用されるものと思はれる。併し乍ら $A \rightarrow B + C$ の如き反應に於て B 又は C (或は双方共) の吸着が強い場合には次の理由によつて均一表面に對する理論より違背するものと考へられる。以下便宜上二つの原因に區別して考へたが兩者の間には根本的な差異はなく、何れも活性なる表面部分に於て B 又は C はの脱着速度の小なる爲に吸着平衡の成立せざる結果である。

(1) 活性なる表面部分に於て安定なる吸着化合物が生成される場合

一般に化合物生成(不可逆的吸着を含む)と可逆的吸着との間には確然たる差異は考へられない。何となれば化學結合力と吸着力との間には明かな轉移階段が考へられないからである。¹⁰⁾ そこで此兩者を Langmuir の理論に於て單に吸着係数の大小を以て區別するならば次の如き矛盾を生ずる。

即ち Langmuir の理論に従ふと B 又は C (或は兩方共) の吸着係数が如何に大であつても此爲に表面が全く覆はれて反應速度が零となる關係は與へられない(次章参照)。然るに全表面が安定なる吸着化合物を作る場合には B 又は C が表面原子と化合して遊離表面が無くなれば明かに反應速度は零となる。

偕て觸媒表面に存在する各種種類の活性中心の内、反應に對して活性なる中心程、毒に對する結合能力も亦強いと考へられる。¹¹⁾ 故に化學量的な、結晶性の化合物が知られて居ない場合にも、最も活性なる表面原子は安定なる吸着化合物を作り得ると考へられる。

白金表面に於けるメタンの分解【第一報, p. 87】、及び還元ニツケルの存在に於ける一酸化炭素の分解¹²⁾の二例に於ては觸媒の一部表面に於て炭素の不可逆的吸着が行はれてゐる。故に前者に於て

8) Constable, *Proc. Roy. Soc., (A)* 108, 355 (1925).

9) 活性中心の分布と活性化エネルギーとの關係から、異種中心が同時に反應になつても平均現象として恰も最も活性なる一種類の中心に於て反應が行はれるのと同じ結果になる。Constable, *loc. cit.*, Cremer u. Schwab, *Z. physik. Chem., (A)* 144, 243 (1929), Schwab, *Z. physik. Chem., (B)* 5, 406 (1929).

10) Sauter, *Z. Elektrochem.*, 36, 874 (1930).

11) Constable, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 23, 832 (1927).

12) 李本誌, 第4卷, (原) 113 (昭和5年).

は白金の炭化物、後者に於てはニッケルの炭化物、 Ni_3C の如き化合物が生成されると考へられる。

要するに一部表面に於て安定なる化合物の生成せられる場合、之を無視して Langmuir の理論を適用する事は不適當と思はれる(次項参照)。

(2) 活性なる表面部分に於て吸着平衡の成立せざる場合

次に反應生成物の吸着が前者の如く安定なる化合物を作る程強くない場合に於ても、尙且つ活性なる表面部分に於て吸着平衡の成立せざる事が考へられる。一般に吸着平衡を考へると反應過程は次の如く解析される。



Langmuir の理論に於ては吸着平衡は反應進行中常に成立するものと考へた。即ち圖に於て(1)及び(3)、(4)の吸着及び脱着速度が何れも(2)の速度に比して大である場合に、最も遅き速度(2)が測定せられる原理によつて適用される譯である。併し乍ら斯かる理想的な場合の他に(1)及び(3)、(4)の速度の小なる場合も考慮しなければならない。¹³⁾

吾々の如く反應生成物が強く吸着される場合には就中、(3)及び(4)の脱着速度が小さい。(3)のみを考へると $\text{B}_{\text{ads.}} \rightarrow \text{B}$ の速度が小である。活性なる表面部分に於ては特に他の部分に比して反應速度が大であると共に脱着速度は反對に小さい。故に吸着平衡は成立せず、 $\text{B}_{\text{ads.}}$ の供給過多の爲に遂に此表面部分は全く生成物によつて覆はれるに至る。反應速度の大なる條件、例へば反應瓦斯 A の壓力の大なる時に於ては殊に然りである。そして吸着平衡の成立する比較的不活性なる表面部分に於ては依然 B が生成される故に活性なる部分に對する $\text{B} \rightarrow \text{B}_{\text{ads.}}$ の速度は益々大となる。従つて活性なる表面部分に於ては最初反應の行はれた後は反應終結に至る迄殆んど $\text{B}_{\text{ads.}}$ に覆はれた儘で反應に與らないと考へる事が出来る。¹⁴⁾ 故に安定なる吸着化合物が出来る前項(1)の場合と全く同様に取扱ふ事が出来る。

白金表面に於けるアムモニアの分解【本報(1)、(2)及び(3)】に於て、白金に對する水素の吸着は非常に強いものと考へられてゐる。故に活性なる表面部分に於ては以上の如く吸着平衡の成立せざる場合が考へられる。

要するに 1)、2) の區別は本質的なものでなく、何れも反應生成物の吸着が強い場合には觸媒表面の特に活性なる一部分に於て吸着平衡の成立せざる事を意味する。故に觸媒表面は均一なりとし且つ反應進行中常に吸着平衡が成立するものとして導いた Langmuir の理論を適用すれば違背を生ずるのは當然の如く思はれる。

【III】 新らしき反應速度式の近似的誘導

$\text{A} = m\text{B} + n\text{C}$ なる反應に於て生成物、B 又は C (或は兩方共) が反應物、A よりも強く吸着されるものとして近似的に新らしき速度式を誘導し様と思ふ。

A の最初のモル數を a とし、 x を時間 t に於ける其分解數とすれば、 mx 、 nx は夫々時間 t に於ける B 及び C のモル數である。

13) Frankenburg, Z. Elektrochem., 35, 278 (1929).

14) 斯くの如く生成物 B によつて覆はれても、B は脱着可能であるから反應速度は B の脱着速度によつて表はされる。従つて零次或は一次反應の形をとるであらう。Frankenburg, loc. cit. 参照。併し乍ら斯くの如き活性なる表面部分は極めて小部分であると思はれるから、他の吸着平衡の成立する部分に對する反應速度に比して無視する事が出来る。

觸媒の全表面の内觸媒反應に與る表面積を1とし σ を其分數とする。1なる表面に於て尙觸媒能及び吸着力を異にする種々の表面部分を考へると甚だ複雑となるから、觸媒能に關しては各部分均一であると考へ、生成物の吸着力に關しては極端なる二つの部分が存在すると考へる。

σ_A , σ_B , 及び σ_C , を夫々 A, B 及び C によつて覆はれた分數とし、之等の表面部分に於ては反應進行中常に吸着平衡が成立するものとする。次に σ_D を B 又は C の一部によつて覆はれた分數とし、此表面部分に於ては吸着平衡が成立せざるものとし、簡單の爲に脱着速度を零と置く。

A, B 及び C が吸着平衡にあれば、周知の如く遊離表面に對する吸着速度と吸着物質の脱着速度とを等置して下式が成立する。

$$b_A (a-x) (1-\sigma_A-\sigma_B-\sigma_C-\sigma_D) = \sigma_A \dots\dots\dots (1)$$

$$mb_B x (1-\sigma_A-\sigma_B-\sigma_C-\sigma_D) = \sigma_B \dots\dots\dots (2)$$

$$nb_C x (1-\sigma_A-\sigma_B-\sigma_C-\sigma_D) = \sigma_C \dots\dots\dots (3)$$

茲に b_A , b_B 及び b_C は夫々 A, B 及び C の吸着係數であつて一定の溫度に於ては恒數である。次に σ_D に於ては脱着速度が零であるから此表面部分に於ては生成物は其儘表面に残留して遊離表面を減少せしむるが故に c を比例の恒數とすれば

$$\sigma_D = c \cdot x \dots\dots\dots (4)$$

上の四式を解いて反應物の吸着せる表面部分、 σ_A を求むれば、

$$\sigma_A = \frac{b_A (a-x) (1-cx)}{1+b_A (a-x) + (mb_B + nb_C)x} \dots\dots\dots (5)$$

(5) 式に於て、分子の $(1-cx)$ の項より明かなる如く生成物が全表面を覆ふ様になれば、 $cx = \sigma_D = 1$ なる故 $\sigma_A = 0$ となる。従つて反應速度が零となる關係が得られる。併し乍ら σ_D 即ち不可逆的吸着をなす表面部分は常に1より小であるから二項定理によつて

$$1-cx \doteq \frac{1}{1+cx}$$

更に Langmuir の吸着等溫式と Freundlich の吸着等溫式との近似關係から¹⁵⁾

$$\frac{1}{1+cx} \doteq \frac{c'}{x^m}, \text{ 但し } 0 < m < 1$$

此關係を (5) に代入し、且つ (5) 式の分母に於て b_B 或は b_C が大なる爲 $(mb_B + nb_C)x$ の項に對して他の項を省略する事が出来るから

$$\sigma_A = \frac{c' (a-x)}{x^{m+1}}, \quad 0 < m < 1 \dots\dots\dots (6)$$

反應速度は σ_A に比例するが故に

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k (a-x)}{x^n}, \quad 1 < n < 2 \dots\dots\dots (7)$$

即ち新らしき速度式が近似的に導かれた譯である。

扨て上式の誘導に於て、本報に引用せる三例の内炭素の生成される場合、即ちメタン及び一酸化炭素の分解の二例には特別の注意を要する。即ち此二例に於ては何れも原子狀炭素が可逆的並びに不可逆的吸着をなすと考へたが、原子狀炭素は表面にのみ存在し得るから (2) 式は二元表面に於て考へねばならない。偕て Schwab 及び Pietsch の二元表面に於ける吸着平衡の理論¹⁶⁾ は三元氣體

15) Langmuir, *J. Amer. Chem. Soc.*, 40, 1383 (1918).

16) Schwab u. Pietsch, *Z. physik. Chem.*, (B) 1, 385 (1928), *Z. Elektrochem.*, 35, 135 (1929).

のみを考へた Langmuir の理論よりも一般的であると思はれるが、結果に於ては両者は同型の吸着等温式を示す。故に炭素原子に就ては二元表面に於て (2) 式が成立する譯であるが、炭素原子の特異なる點は表面濃度が大となれば相互に衝突して不可逆的に結晶狀炭素となり、表面から離れて系外に出る事である。故に (2) 式の適用されるのは炭素原子の濃度の小なる間、即ち反應初期のみである。一酸化炭素の分解の場合、(2) 式が適用されて抑制型反應を示すのは一般に反應初期のみである事は之によつて了解される。¹⁷⁾ メタン分解の場合は之に反して反應の終結に至る迄抑制型反應が行はれる。此理由は一酸化炭素の場合に比して著しく低壓で實驗を行つた爲に炭素原子の表面濃度は小で従つて系外に出る結晶狀炭素の量が無視される爲であると考へるか、或は次の如き考察も可能である。即ち炭素原子の濃度の小なる間は (2) 式によつて炭素原子の抑制作用が考へられるが濃度が大となれば (2) 式は最早成立しない。併し他の反應生成物である水素は (3) 式に従つて表面に吸着し得るから反應終結に至る迄抑制型反應を示す事が可能である。¹⁸⁾ 故にメタン分解の場合 (2) 式によつて炭素原子のみに就て考へるか、或は (2), (3) 式を夫々炭素原子及び水素分子に就て考へるかの問題は他日決定し度いと思ふ。何れを考へても (7) 式の形には影響を及ぼさないからである。

次に不可逆的吸着をなす表面部分 σ_D に就て少しく考察を試み様と思ふ。上の誘導に於て此表面部分に對する反應速度は他の表面部分に對する速度と同一であり、唯吸着平衡の成立するか否かによつて區別をした。併し乍ら斯かる活性なる表面部分は一般に他の表面部分に比して大なる反應速度を示すものであるから次の如き極端なる假定が許されるものとすれば斯かる表面部分の大きさを概算する事が出来る。

即ち $t=0$ に於て既に斯かる活性なる表面部分は全部反應を完結して安定なる吸着化合物によつて覆はれるものとする。メタン分解を例にとると任意の時間 t に於て分解されたメタンの分子數、従つて生成された炭素原子の總數を x とし、活性なる表面部分に於て炭化物生成の爲に消費せられたメタンの分子數を c とすれば、不活性部分に可逆的に吸着して反應を抑制する炭素原子の數 x' は次式の如く表はされる (水素分子が可逆的吸着をなすものとすれば $2x'$ と置かれる)。

$$x' = x - c \dots\dots\dots (8)$$

偖て測定せられる反應速度は炭化物の生成された残りの表面部分に對してであるから、吸着平衡の成立する條件から前と同様にして

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= \frac{k(a-x)}{x'} \\ &= \frac{k(a-x)}{x-c} \dots\dots\dots (9) \end{aligned}$$

之を積分すれば

$$k_m = \frac{1}{a-c} \cdot \frac{x}{t} + \frac{k}{a-c} \dots\dots\dots (10)$$

茲に k_m は一次反應の速度恒數であつて、(10) 式は k_m と $\frac{x}{t}$ とは直線關係にあり、且つ其直

17) 李, 本誌, 4, (原)113 (昭和5年)。

18) 水素加入の實驗結果 (第二報, p. 27) から直に水素の抑制作用を否定する事は出来ない。何となれば豫め加入せる生成物は何等の抑制作用を示さざるにも拘らず反應によつて生成せる生成物が抑制作用を示し得るからである。Schwab u. Eberle, *Z. physik. Chem.*, (B) 19, 102 (1932). 白金に對する水素の強い吸着によつてアンモニア分解が抑制される。故にメタン分解の場合も水素の抑制作用を期待する事が出来る。

線の傾斜 $\frac{1}{a-c}$ は吾々の実験結果を満足させて $\frac{1}{a}$ より大である【第一報, p. 104】¹⁹⁾ 故に実験結果と比較して c , 即ち炭化物の量を近似的に求める事が出来る。

Exp. 36【第二報, p. 22】の実験結果を(10)式に代入すれば, $c=0.22\text{mm}$. となる. 之を炭素原子の數に換算すれば

$$\frac{N_{pv}}{RT} = \frac{6.10^{21} \times 0.22 \times 250}{6.2 \cdot 10^3 \times 410} = 10^{18}$$

次に使用せる白金線條の表面積は, 比表面を 10^3 と假定すれば²⁰⁾ 次の如くなる。

$$0.06 \times 3.14 \times 70 \times 10^3 = 10^4 \text{ cm}^2$$

故に白金の格子常数を $3.9 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{21)}$ とし, 白金表面の原子數を求むれば $10^{14+16} = 10^{30}$ の order となる. 炭化白金の spacing に就ては不明であるが, 白金と炭素とが 1:1 の比に結合するものと假定すれば, 炭化物を作る活性なる表面部分の全表面に對する割合は $10^{18-30} = 10^{-12}$ となる。

以上の如き簡單なる假定によつて活性なる表面部分に對して理解し得る値²²⁾ を得た事は興味ある事と思はれる。

次に上の如き考察に依つて (9) 式も亦吾々の実験結果を満足させる事から, (9) 式と (7) 式との近似關係が豫想されるが, 之は次の如くして導く事が出来る。

即ち (9) 式を書き直せば

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k(a-x)}{x} \cdot \frac{1}{1-\frac{c}{x}} \dots\dots\dots (11)$$

$\frac{c}{x}$ は常に 1 より小であるから二項定理によつて

$$\begin{aligned} \frac{1}{1-\frac{c}{x}} &\div 1 + \frac{c}{x} \\ &= 1 + \frac{\frac{x}{c}}{1+\frac{x}{c}} \end{aligned}$$

次に前と同様に Langmuir の吸着等温式と Freundlich の吸着等温式との近似關係によつて

$$\frac{\frac{x}{c}}{1+\frac{x}{c}} \div c' x^m, \text{ 但し } 0 < m < 1$$

是等の關係を (11) 式に代入すれば

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k'(a-x)}{x^{m+1}}, \text{ 但し } 0 < m < 1 \dots\dots\dots (12)$$

19) (10)式によれば初壓, a を異にする各直線は皆 x/t 軸上の一點に會しなければならぬ. 之は實驗事實に適合しない. 故に實驗式としては (7)式が適當と思はれる。

20) 使用せる白金表面は酸化, 還元を繰返へして極めて微細なる構造になつてゐる事が顯微鏡によつて見られた. その比表面に就て知る事が出来なかつたが, 從來の比表面の測定方法によつては原子の order に近い微細性が小さく評價される事を考慮すれば, Constable, *Nature*, 122, 399 (1928). 参照, 吾々の場合白金黒に對する測定値 10^3 の order であると考えてよいと思ふ. Bowden and Rideal, *Proc. Roy. Soc.*, 120 (A), 59 (1928).

21) Owen and Yates, *Phil. Mag.*, 15, 472 (1933).

22) 白金黒の表面に於て電氣化學的に吸着水素を置換し得る意味に於いて活性なる表面部分は見掛けの表面積の 16 倍であつた. Erbacher, *Z. physik. Chem.*, (A) 163, 231 (1933). 故に全表面の比表面 10^3 (前出) との比をとると 10^{-2} の order となる。

茲に於て $m + 1 = n$ と置けば(7)式が導かれた譯である。

初て(7)式と(9)式とは最初に於て異なつた假定に基いて導かれたものであるが、夫にも拘らず相等しい結果に到達した。之は近似的誘導法によつた爲であると思はれる。更に嚴密なる誘導は、之を他の機會に試み様と思ふ。

[IV] 種々の條件に對する係數 n の變化

前章の考察に於て新らしき速度式に於ける $n > 1$ なる關係、即ち Langmuir の理論に對する違背は一部表面に於ける反應生成物の不可逆的吸着によるものと考へた。此説明によつて種々の條件に對して係數 n が變化する實驗事實が次の如くよく説明される。

(1) 觸媒の前處理に對して

被毒せる白金線條に就てメタン分解を行ふと n が小になり 1 に近づく事を見た【第二報 [II], (2)】。此現象は次の説明によつて明かである。即ち化合物生成が行はれる活性部分は豫め被毒を受けてゐるから、殘された表面部分に於ては Langmuir の理論が其ま適用される譯である。

一酸化炭素の分解に於ても、還元直後の如く活性なる中心が多數存在する時に n が 1 より大となる傾向がある【本報 [I], (1)】。之も同様に説明される。

(2) 壓力の變化に對して

吾々の實驗に於ては操作の都合上、メタンの壓力は 0.79~4.51mm. の狭い範圍で實驗を行つた。此範圍に於ては n の變化が認められなかつた。一酸化炭素の場合は壓力の變化に對する n の變化は不明である。此兩者は共に活性なる表面部分に於て安定なる化合物の生成される場合である。化合物は極めて低壓に於ても生成されるが故に此場合實驗結果に示された如く壓力の影響のあまり現れない事が理解される。

アムモニアの分解に對して、Hinshelwood and Burk【本報 [I], (2)】の實驗では data が一つしかないで壓力の影響は不明である。然るに Schwab u. Schmidt【本報 [I], (3)】の場合は、0.25~4 mm. の間では $n=1$ であるが、10~300mm. の間では $n > 1$ となつてゐる。之は次の如く説明される。即ち白金に對する水素の強い吸着の爲、活性なる表面部分に於て吸着平衡の不成立が考へられる。そこで反應瓦斯の壓力が高い事は益々斯かる傾向を高める事となるから【本報 [I], (2)】、高壓に於ては n が 1 より大となる。極めて低壓で實驗を行へば Langmuir の理論がそのまま適用される譯である。

次に高壓に於ては n の増大と共に活性化熱の大となる結果が得られてゐる。即ち Schwab u. Pietsch の實驗に於て、低壓の場合活性化熱 44 kcal. を得、高壓の場合 140 kcal. を得てゐる。斯くの如き活性化熱の異常なる變化は、高壓に於いて二次反應、或は連鎖反應の可能性を考へさせる。併し乍ら吾々の如く異種中心の作用を考へると或程度の説明は出来る。即ち低壓に於ては主として最も活性なる表面部分のみが反應に與る(活性化熱は小)、之に反して高壓になれば斯かる表面部分は瞬時に覆はれて了ふから低壓に於て考慮する必要の無かつた不活性なる表面部分、即ち活性化熱の大なる表面原子が主として反應に與る様になる。故に高壓に於て測定せられる平均活性化熱は低壓の場合よりも大となる事が出来る。

(3) 溫度の變化に對して

メタン分解の場合、白金に對する炭素の結合は溫度の上昇と共に益々強くなり、 n も亦溫度の上

昇と共に大となる傾向が現れてゐる【第二報 [III], (4)】。此説明は、化合物生成は一般に温度の上昇と共に都合よくなる事から明かである。

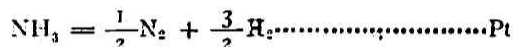
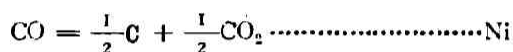
一酸化炭素の場合、温度と n の関係は不明である。

アムモニア分解の場合、 n の変化の不明なのは遺憾であるが、一般に吸着物質の平均生命は高温になるに従つて減少する。故に吸着平衡の不成立が考へられる時、反應の活性化熱が小であれば温度の上昇と共に n は反つて減少する事が期待される。

以上の如く種々の實驗條件に對する n の変化が満足に説明される事は理論の正しい事を證明するものと思はれる。

摘 要

(1) 一般に反應生成物の強い吸着によつて抑制される觸媒反應として次の三例を數へる事が出来る(太字は觸媒に強く吸着する生成物を示す)。



是等の反應の速度式は何れも一般に

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{(a-x)}{x^n}, \text{ 但し } n > 1$$

なる形で表はされる。

(2) 上の反應速度式は均一表面に對して反應進行中常に吸着平衡が成立するものとして導いた Langmuir の理論とは $n > 1$ なる點で違背する。此違背の生ずる原因として次の如き考察をなした。即ち觸媒表面に存在する異種活性中心を考へると、反應生成物の吸着の強い場合には特に活性なる表面部分に於て不可逆的吸着が行はれるか、又は吸着平衡の成立せざる事が考へられる。

(3) 上の如き考察に従つて新らしき反應速度式を近似的に誘導した。又簡単な假定によつて、活性なる表面部分の概算値が得られた。

(4) 種々の實驗條件に對する係數 n の変化が満足に説明せられた。

終に臨み、御懇篤なる御指導と御校閲の勞を執られたる堀場先生、並びに有益なる助言を賜りたる李博士に對して厚き感謝の意を表す。

昭和9年7月

京都帝國大學物理化學研究室に於て