

接觸々媒作用と化學的收着

E. Sauter (Z, Elektrochem. 36, 874(1930))

李 泰 圭 譯, 補 註

此處に譯出する所の論文は固體表面に於ける收着作用と觸媒作用との關係を今までの殆ど凡ての文献より論じたる綜説である^{*}。而して筆者が屢々本誌上にて紹介せる事項を一括して讀者諸氏に提出するためには最もよき文献と思ふが故に筆者は此れに適當なる補註を加へつゝ其の大意を茲に紹介せんとする。

緒 論

接觸々媒作用に關する研究は近時異常なる進歩をなしたるものにして、觸媒の表面現象に關する吾人の知見は今や明瞭となり且つ深刻化しつゝあるのである。此れは近時斯域に集中されたる異常的興味と物理化學的測定法の驚歎的微細化によることは言ふまでもない。扱て此の研究に於て多くの學者の興味の中心となつてゐるものは界面反應に於ける分子活性化の現象は如何なるものであるか、又其の反應機構に如何なる説明を下さねばならないかと云ふことである。此れを解決する方法は種々あるであらうが其の凡てのものは觸媒と物質、觸媒と反應物質間の交互作用を理論と實驗によりて確めようとする努力に於て一致してゐる。

扱て此の交互作用は化學的結合力を以つてなすものであるか、或は副原子價を以つてするものであるか。即ち原子間の力によるものであるか。或は分子間のそれによるものか。此れは現今の化學者に屢々疑問とされてゐる所の大な問題である。理論物理學は量子力學的考察によりて原子、其の狀態、及び作用面積の知識

* 此の綜説には反應動力學は入れてゐない。

より化學結合を探究すべく努力して居り、帶狀スペクトルの分光學は極めて的確且つ明快に原子間の交互作用(分子構成)と其のエネルギーについての識見を供給してゐる。

化學的結合は Lewis 及 Langmuir によれば原子間の電子連結によつて生ずるものにして(連結電子對 *bindende Elektronenpaare*) 其の究極のものはイオン結合と無極結合である。副原子價(配位結合)は Werner の所謂“一次化合物”を生ずる所のものであつて、一方に於て $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCCO}_3$ の如き化學的結合を生ずることもあれば又他方に於て van der Waals の分子引力による結合を與へる場合もあり得る。van der Waals の引力は化學的結合力よりも比較的に少なるものにして其の電氣引力的考察は分子の中に於て電荷は對稱的に分配されてゐることを示すのである(Debye, Kesson 氏等による)。故に双極分子(自然的或は感應的)の強き引力は van der Waals の引力の原因として起るものと見做し得る。

扱て接觸作用に於ける觸媒の作用は活性化現象の研究と密接な關係を持つものである。故に觸媒と活性化さるべき物質間の作用は第一に此等異物質間の相互關係は如何なるものにして此の際此等の分子間に何が起るかと云ふことを研究することによつても明瞭にされ得べく又第二に此の系の交互作用が壓力、濃度、溫度、表面等によりて如何に影響されるかを研究することによつても追求し得られる。第一の場合に於ては吾人は活性化現象の問題を取扱つてゐるのであつて最近此れは量子力學的見地より論ぜられてゐる¹⁾。第二の場合に於ては收着現象と稱せられてゐる所の界面現象を論ずるものにして、收着作用の知識が活性化現象に或る結論をもたらすことは周知のことである。然し收着作用の重要性は寧ろ不均一系觸媒反應の動力學に重要な意味を持つことに存することを忘れてはならない。此處には簡単に收着作用と活性化現象の簡單な關係を述べんとする。²⁾

平滑表面に於ける收着

收着が接觸々媒作用に於て重要な意味を有することは已に古くより知らてゐることである。抑々收着とは或る物質の界面に於て或物質の増殖する現象の一般的名稱にして此れを細分して吸収 (Absorption), 吸着 (Adsorption) 及化學的收着 (chemische Sorption) にする事が出来る。³⁾ 吸収とは固體の内部に蒸氣或は瓦斯が侵入して固溶體を造るが如きものにして此の際表面作用は何等の役割も演じない所の現象である。吸着とは例へば或瓦斯が固體表面に溶解或は化學的に結合する事なくして附着する現象にして、化學的收着とは此の際化學的結合によりて附着するものである。今吸着と化學的收着について詳述せんとする。何んとなれば此等の現象は理論的及實驗的研究の最も興味深き對象であつて從來多くの學者 (就中 J. Langmuir,⁴⁾ M. Polanyi,⁵⁾ A. Eucken,⁶⁾ E. Jaquet,⁷⁾ R. Lorentz u. A. Lande,⁸⁾ A. Magnus,⁹⁾ 及 E. Hückel¹⁰⁾) が、重要な業績を此に残して居るからである。

此等の業績及それに關聯する多くの事實はそれが接觸々媒作用に重要な關係を有するから面白いのである。即ち活性化現象は觸媒と活性化さるべき物質間の化學的交互作用に關聯するものであることが示された。故に接觸々媒作用に於ける收着現象は觸媒と物質間の特殊作用によるものにして此れは化學的收着でなければならない。

吸着と化學的收着とは相類似せる現象にして其の間に判然たる區劃を設けることは不可能である。何んとなれば吾人は van der Waals の引力と化學的結合力の

* 此れは接觸々媒作用に關する最初の見解 (化學説) であつた。即ち Sabatier は彼の實驗結果を全部此の化學作用によつて説明してゐる。然し乍ら A. Mittasch, R. Willstätter, H. Wieland 及其他の人は恒に此の間反應説に強く反對したのである。接觸々媒作用特に接觸的水素添成反應に於て O. Schmidt (Z. phys. Chem. 133, 263 (1928)) によると最良の觸媒に對しては其のイオン半徑の大きさに制限が存在すると云ふが、此れは注目に値するものである。何れ O. Schmidt, Z. phys. Chem. 118, 193 (1925) 參照。

(84)

(李 泰 圭) 接觸を媒作用と化学的收着

間に確然たる轉換階段があるとは考へられないからである。¹¹⁾

上述の如く吸着作用は吸着媒と吸着質間の van der Waals の分子引力に起因するものにして化学的收着は化学力(イオン結合より無極結合にまで變じ得る所の)によるものである。純粹なる吸着の例は活性炭素と不活性瓦斯間の系にして此處に純粹なる C と CO₂ 及び NH₃ の吸着を研究せし Magnus¹²⁾ 等々の研究を擧げることが出来る。化学收着の例は Langmuir¹³⁾ によりて研究されし CaO に CO₂ の收着, Pt 及 W に O₂ の收着がそれである。Volmer¹⁴⁾ 等によりて研究されし Hg 表面に I₂ の化学的收着は最も興味深くして且つ一般に知れ渡つてゐる事實である。

吸着と收着とは上述の如く其の理論的根據に於てよく類似せる現象である。然し乍ら其のエネルギー考察によつて此の兩者を區別することは可能である。

van der Waals の引力の作用は物質によつて種々相違があるであらうことは想像され得ることにして吸着層が一分子層であるか或は多分子層であるかは此れによつて生ずるものである。

M. Polanyi (loc. cit) は吸着層の厚さは多分子層であると云ふことを彼の Potentialtheorie の根底に置いてゐる。而して吸着層が氣相と相違するは唯單に界面に於ける異常濃度によるものとした。而してそれは一つの特種なる相として作用し其の状態方程式は一般に van der Waals の方程式にて示されるとしたのである。彼は吸着恒温曲線と吸着熱曲線を平衡壓と吸着量の函數として表して其の經過を論じてゐる(此の時に表面は平滑なるものと考へる)。即ち低平衡壓(例 C-CO₂ の場合 1/1000mm, 0°)に於ては氣相及吸着相に於て共に $pv = RT$ なる式が適用される。此れが適用される壓力範圍内に於ては吸着量は外壓に比例して増加するものにして其の恒温曲線は原點(吸着量と平衡壓の座標系)を通ふる直線となる。等量の吸着量につき(二の異温度恒温曲線より) Clausius-Clapeyron の式に

—(紹介)—

よりて微分吸着熱(對 1 Mol) を計算すれば此の範圍内に於て全く一つの恒數となる。^{*}次に平衡壓が稍高壓なる時は吸着相に始めて van der Waals の引力が表れる様になる。而して吸着量は外壓に比例するよりも餘計に増加し吸着熱(對 1 Mol) はそれに相應して大となる。外壓をもつと大にするときは吸着分子同志間の衝突を大にして遂に毛管凝結現象(Kapillarkondensation)を起す様になる。此の際吸着熱は壓の増加と共に増加して一つの極大に達しそれより凝結現象が起るまで漸次減少する様になる。

運動論的一分子吸着説は此れを簡單に双極子説と稱することが出来る。^{**}此れによれば理想界面に於ける吸着恒溫曲線は上述のものとは異なる經過を有するものである。従つて Clausius-Clapeyron の式により計算せる吸着熱の曲線も異なる形狀を有する。此の場合に吸着氣體は Volmer の如く二元氣體と考へるべきであつて、此れは界面と平行なる方向に於て自由なる運動をなして相互衝突をなし得れども垂直なる方向に於ては分子直經大の振動をなし得るのみである。而して平衡に於ては單位時間に同數の分子が吸着し且つ脱着するものである。恒溫曲線の經過は吸着質が界面に定方位的に吸着するものとしてよく説明される。例へば吸着量の少なる場合には分子と分子は相當に遠く離れてゐるが故に其の作用球によつて影響を受けることが少い。故に斯る場合には吸着相に對して正確に理想二元氣體方程式 $p/p^0 = RT$ が適用される。此の式より吸着量が外壓に比例することは容易に誘導出来る。然しながら吸着濃度が大なる時には定方位的吸着分子は相互に密

* M. Polanyi u. K. Welke (Z. phys. Chem. 137, 371 (1928)) の如く $Q = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{P_2}{P_1}$

を應用して計算する。

** 研究者によりて此の問題を種々異りたる様式に取扱つて居るけれども、其の根底に於て悉く吸着層は一分子なること、並びに吸着分子は界面に於て定方位的に吸着されてゐることを假定してゐる。吸着された分子は本來の双極子であるものもあらうし又界面にて斯るもの(感應双極子)となるものもある。其れについての詳しく關係は E. Hückel (loc. cit.) によつて研究されてゐる。

(58)

(李 泰 主) 接觸々膜作用と化學的吸着

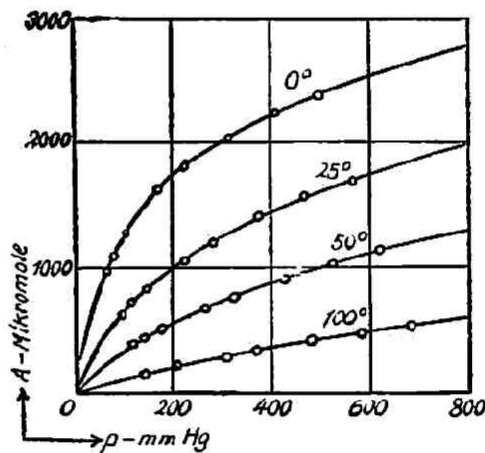
集し其の間に起る衝突力は無視出来ない様になる。何人となれば此の際同方位的
 双極子（自然的又は感應的）間の衝突力は著しく大となるからである。Magnus¹⁵⁾
 は Hückel とは獨立に二元氣體分子の狀態方程式を擴張して van der Waals の
 式の如きものを適用したのである。即ち凝集壓 $\frac{a}{v^2}$ の代に衝突壓 $\frac{a'}{v'^2}$ を招來し
 て吸着物に對して $(p' - \frac{a'}{v'^2})(v' - b') = RT$ なる式を誘導した。高壓即ち p' の大
 なる時には或範圍内に於て此の式は $p'(v' - b') = RT$ に單純化することが出来る。
 此の式より Volmer の如く熱力學的に Langmuir-Boichinstein の吸着恒温式
 $n = \frac{k_1 p}{1 + k_2 p}$ なる式を誘導することは容易である。此の考へ方によると凝結現象
 は一分子吸着相に於て稍高壓

に致るまで殆んど起らないの
 である。而して恒温曲線は
 $n-p$ 圖に於て原點より直線
 的に進みそれより p 軸の方へ
 彎曲する（此の時 Freundlich
 の近似式 $n = kp^r$ に於て r
 は 1 より漸次少になり飽和狀
 態の時には $r=0$ となる。（第
 一圖）

吸着熱（Clausius-Clapeyron
 式により微分實熱量として計
 算せるもの）と吸着量の曲線

は一定の極大吸着熱（Magnus は此れを Henry 域吸着熱と稱せしが此處には極
 限吸着熱 Grenzsorptionswärme と稱せん）より漸次吸着量と共に減少する（第
 二圖参照）。

第 一 圖
 CO_2 恒温曲線（高壓）



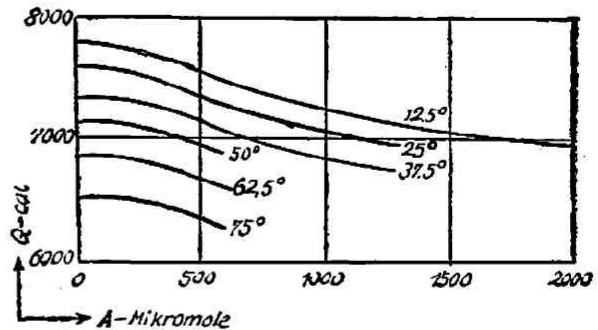
* 此れに關しては A. Magnus, Z. phys. Chem. (A) 142. 401 (1929) を参照されたし。

然しながら實際に於ては斯る理想的な場合は表れないのであつて多少此れより違背せる現象が表れる。今此のことについて論ぜん。

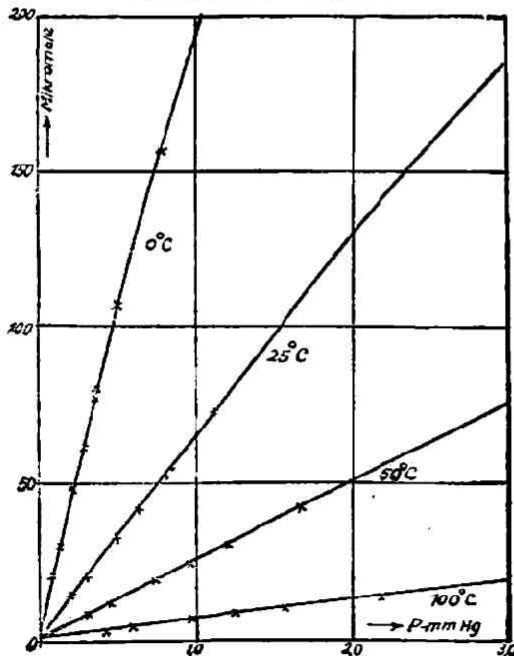
多くの吸着現象に関する研究結果は一分子吸着層なることを示し

て居り此れは双極説より期待せられる所のものである。然らば如何にして斯説より

第 二 圖
吸着熱 (CO_2 , 精製炭)



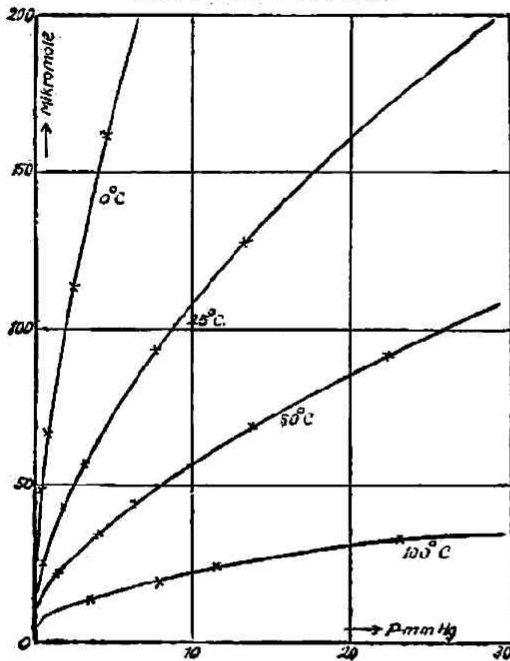
第 三 圖
吸着恒温曲線 (CO_2 , 精製炭)



— (紹 介) —

り要求せられる結果が實際に現れないのであるか。此のことにつき Magnus の研究結果を擧げて説明せんとする。¹³⁾ Magnus, Sauter 及 Kratz は特別に精製せる吸着炭について CO_2 の吸着量を計り双極子説より要求せられる所の直線吸着區域 (Henry 域) の存在することを認めた (第三圖)。又此の研究は吸着炭を十分に酸化混合物より精製しないことによつて CO_2 の吸着恒温曲線に變化が起ることを見たのである (第四圖)。即ち吸

第 四 圖
吸着恒温曲線 (CO_2 , 不純炭)



着炭に混入された酸化金屬

(特にアルカリ土金屬) はそれ自身一つの吸着系を形成し (此の時 C が擔體となる) CO_2 に對して C よりも大なる收着ポテンシャルを有する様になる。今までの多くの研究者は C の純度には餘りに無頓着であつた。従つて其の間に起る不一致は此の不純物によつて生ずるものであることが解る。Magnus u. Kratz,²⁰⁾ Magnus u. Giebenhain,²¹⁾ Magnus u. Kieffer²²⁾ の結果 (CO_2 , NH_3 の C 及無水珪酸に於ける吸着) が從來に於けるものより

もよく一致してゐること、並びに吸着熱の實測値と計算値がよく一致する事等から考へれば此の事はよりもつと明かになつて來る。上述の如く純粹なる吸着炭に於ける研究結果は此の双極子説の眞なることを證明するものである。Magnus u. Kratz は C に CO_2 の吸着に際して恒温曲線上の直線部分を測定しそれより極限吸着熱 (恒數) を計算して次の價を得た (12.5° に於て 7800cal, 75° に於て -6400cal)。此等の價は吸着熱 (積分) の直接的測定によつても確められたものである (Giebenhain)。強き双極子能率を有する NH_3 の吸着は非常に興味深きものである。(C については Kratz; 珪酸については Kieffer)。 CO_2 の吸着に於いては Henry 域に於て如何なる恒温曲線に於ても略同數の分子が吸着されてゐる

ら。故に NH_3 の吸着に際しても同様な關係が成立すべきことが想像されるが然し此の場合には此の Henry 域を認めることが出来ないのである。此れは NH_3 の強吸着性のために斯る少量の吸着を起すためには外壓を $1/1000\text{mm}$ に保たねばならないことによるのであつて斯る條件に於て此の装置の精密度は非常に悪いからである。然し乍其の恒溫曲線の性質は CO_2 のそれとよく類似してゐることが解つた。故に吸着熱と吸着量との關係を表す曲線を吸着量零の所まで extrapolieren して 0° に於て 11680 cal を得たのである。此れは此の説によつて要求される所の Henry 域の吸着熱にして此の時表面は略々均一なるものとし同一吸着能を有するものと假定してゐる。此等のことは吾人に次の結論を與へるものである。即ち CO_2 の C に於ける吸着に於て理論と實驗が一致するは此の吸着面の各部分に於ける力の作用が略々同一であると云ふことである。而して強吸着性の瓦斯或は蒸氣 (NH_3 , H_2O , SO_2 等の双極子氣體, 高分子量物質) にありては直線吸着區域が非常なる低壓 (常溫に於て $1/100\text{ mm}$) に存在するが故に今日に至るまで此の區域の測定がなかつたのである。

故に此の説によつて期待される所の極限吸着熱は非常なる低壓に於てのみ測定されるべきものである。然るに純粹なる吸着は van der Waals の引力によりて起るものと考へられるが故に極限吸着熱は(吸着媒の表面は均一なりと考へれば)吸着熱と吸着質間に働く力に相當するものと考へることが出来る。従つて此れにより吸着媒同志間の吸着ポテンシヤルを比較することも可能である。然し乍ら此れは van der Waals 引力から化學的結合力に至るまで連續的に變化するであらうことは勿論のことである。

故に以上一分子吸着作用について述べたる凡ての事項は原理に於て化學收着にも應用することが出来る。此れについての古典的例は Langmuir と Volmer の研

* 此れは Krtaz (loc. cit.) の測定によると 0° , 0.6mm 平衡壓に於て $1\text{ 瓦 } C$ に對して略々 25 ミクロモル である。

(90)

(李 泰 生) 接觸々媒作用と化學的收着

究がそれであつて此等は化學的收着に際して起る特殊現象を詳しく研究して此れを糺明せるものである。

吸着媒と吸着質間に化學親和力がある時には或特殊な表面化合物が生ずると考へられる。今例として Polanyi 等の研究に係る低温に於て Cl_2 瓦斯の金屬銅に對する作用を考へて見よう。

Cl_2 の化學作用は Cu を終極には CuCl_2 にまで變化させるであらう。然し此れは一時には起らないのであつて茲に數段の變化があるであらうことが想像される。此の最初の階段に於ける現象が吾人にはもつとも面白きものであつて此れは即ち化學收着に外ならないのである。 Cl_2 瓦斯が Cu 表面に到着した時には已に茲に原子價力的作用が起るであらうことが想像される。 Cu 表面原子と Cl_2 分子の間には可なり強き力の作用が起り此れによりて Cl_2 分子に著大なる分極作用が起ると考へられる。化學的術語で言へば Cu_2Cl_2 を造りんとする此の力の作用は此の系内に於て一方に變形された Cl_2 分子に弛み(二原子核間の大なる距離によりて生ず)を與へてイオンの性質を與へる様になる。此れは物理的に言へば即ち Cl_2 の完全なる解離である。斯く分極イオン化せる鹽素分子は分極せる銅の表面原子と結合して同方位的に並ぶのである。而して一定な化合物が生ずるためには此の表面化合物は聯合結晶作用を起して其の時の表面より分離 (Auflockerung) しなければならない*。かくして反應は漸次固體内部に進入して行くことが出来るのである。(此の時表面に於て生成せし分子が一定方向をとるためには或る抵抗に打ち勝つてなされねばならない。此れには一定な活性化エネルギーが必要にしてそれには非常に過量のエネルギーが必要であることが解つた)。然し乍ら温度、壓力、反應の適當なる條件に於ては主に化學收着のみを起すことが可能であつて反應の内部への侵入を防ぐことが出来る。不均一系觸媒作用に於て斯る化學的收着は實際に起るものと考へられてゐる。故に或化學系に於て温度、壓力等の條件が

* 斯る分離エネルギーを Fischbeck は測定した (Z. Elektrochem. 35, 35, 670 (1929))。

熱力學的に考へて或化合物の生成には不可能（即ち化合物の蒸氣壓が分解壓よりも小なる場合）であるとしても化學的收着は起るものである。例へば Sabatier によりてなされたアルコールの酸素による酸化反應に於ては、擔體に沈積した Ag 觸媒を用ひ 250, 一氣壓に於て流式法で行ふのであるが、此の時 Ag_2O の分解壓は 100 氣壓であるが、實際に於て O_2 の Ag 表面に於ける化學收着は起るのである。最近 Langmuir²⁵⁾ は金屬（主に W , Pt ）表面に化學的に收着された氣體層の化學的並に電氣的行動について詳しく報告をなしてゐる。 W に O_2 の作用に就ては 900° に於て始めて化學的收着層を構成しそれは 1700° に至るも酸化タングステンを生成しない。酸素壓が十分に高くして其の全表面が O_2 によりて被覆される様になつて始めて WO_3 が生じ反應は固體内部へと進んで行く。故に酸素は W 表面に於て非常に強く附着されてゐなければならない。酸素原子の脱着熱は Langmuir によりて 160000 cal と計算された。即ち O_2 分子は此の金屬表面に於て O 原子に解離して存在することが分る。此れに關聯して述ぶべきは Polanyi が金屬表面に吸着せる H -原子について 40000 cal の收着熱を計算したことである。（ H -原子の再結合速度に關する Bonhoeffer の研究結果より）。 W に化學收着せる酸素は此れに同時に收着せる水素に對して強き反應性を有することは周知のことにして此れは上述の事柄より容易に理解されることである。化學收着の他の一の場合は Langmuir (loc.) によりて研究された CO_2 の CaO 表面に於ける收着である。此の場合に其の收着熱は可成小ではあるが吸着熱（化學親和力によらない）よりは實際に於て更に大である。

以上に述べたる化學收着の例より考へて見るときに吸着平衡と吸着恒溫式に於ける吾人の考察は此れを直ちに化學收着に應用しても可なることが解る。即ち多くの場合に於て化學收着は一分子層的に行れるものにして此の時に收着恒溫式は今までの吸着恒溫式と形式に於て同一である。又收着熱は均一なる界面ポテンシャルを考へる時に收着濃度の小なるに従つて一定の極大極限值（此れは比較的小

なる壓力に於て比較的大なる結合エネルギーに關係あるものである)をとる様になることも考へられる。文献に於て屢々見受ける所の收着熱の比較は吾人の知る所では此の壓力の關係について餘りにも十分なる顧慮が拂はれて居ない様に思はれる。

粗鬆なる觸媒表面上の活性中心の行動に關する最近の研究

以上は均一なる固體表面に收着現象が起る時にそれが如何に現れるかを述べたのである。此れによりて特別なる基礎なしに界面の原子と分子の行動を窺知し得ることは面白いことである。Langmuir と Haber によりて提出された原子價による收着説は Taylor²⁷⁾ によりて彼の活性觸媒表面説の根底とされたのである。此の説によると普通の觸媒表面に於て他の表面原子よりも大なる反應能を有する場所があると云ふ。斯る部分即ち活性中心は他の原子よりも原子價の大なる不飽和性によるものにして例へば結晶隅、結晶稜、結晶壞面等の如きものが此れであるとした。²⁸⁾ J. N. Shanski はイオン格子 (NaCl) について理論的に靜電氣的位置エネルギーの差について報告してゐる。即ち此のエネルギーは結晶稜に於て $0.181 - 0.313 \frac{e^2}{\delta}$ 、結晶隅に於て $0.494 - 0.807 \frac{e^2}{\delta}$ 、結晶面について $0.182 \frac{e^2}{\delta}$ (e : 電荷, δ 距離) である。

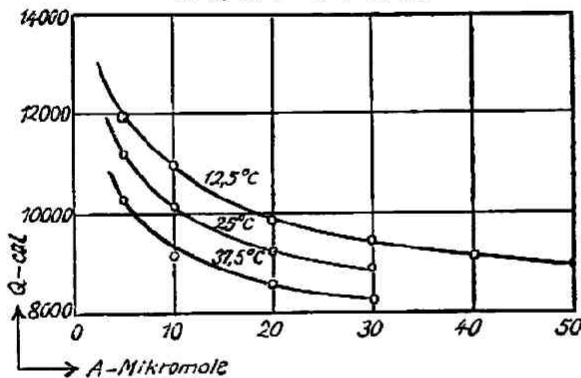
活性中心の存在についての實驗的根據は反應速度の増加は觸媒表面の面積に比例するよりも數層倍大であると云ふことに基いてゐる。^{*}

此のことについての結論は又收着現象の研究からも誘導されるものにして今此れについて簡単に述べんとする。觸媒表面の微細性は低壓に於ける收着の異常性によつて此れを確めることが出来る。²⁹⁾ Langmuir, Taylor (尙ほ Shanski の論文を参照されたい) によると活性中心は收着分子に對して非常に大なる原子價作用をなすものである。故に此れは低壓に於ける收着熱 (即ち Henry 域の收着熱)

* 例へば Ni 觸媒の表面を二倍にすることによつて其の反應速度は十倍以上に増大する (Taylor u. Kistiakowsky (1c) 参照)

によつて確められるべきである。然し此の方向に於ける研究結果 (H. S. Taylor u. Kistiakowsky (1.c.), M. Polanyi u. W. Welke,³¹⁾ A. Magnus u. W. Kälberer³²⁾) は相互によく一致しないのであつて此れは低收着濃度に於ては二次現象として金属に H_2 の擴散, C の不純混合物なる痕跡酸化金属に CO_2 及 SO_2 の化學收着等が起ることによる様である。故に此等の不確實性を除くためにはより正確なる實驗に待たねばならない。今此等のことを明かにするために Magnus 等の研究結果を擧げて説明しようとする。 CO_2 の C に於ける吸着に際して酸化不純物が存在すると低吸着濃度に於ては吸着熱の上昇が起るが (第五

第五圖
吸着熱 (CO_2 , 不純炭)



圖參照)此れは主に酸化物に (O_2 の收着によるものであることが明かにされた。又不純吸着媒に於ては外壓を $1/1000$ mm (常溫) にしても恒溫曲線の直線部は現れないのであつて此れは酸化物の強收着性によるものである。然しながら十分に精製された活性炭に於ては 0.6 mm から $1/1000$ mm (常溫に於て)に至るまでも此の直線部は表れる。此等のことより此の區域に於ては吸着媒の平均吸着力に何等の變化がないと云ふことが言へる。非常に活性なる吸着炭に於ては 1 gr, C に對して CO_2 の數ミクロモルが 60 に於て $1/1000$ mm 程の壓力に於て吸着されてゐる。然しながら金属に H_2 の化學收着に於ては其の大なる結合エネルギー (Cu: 0° に於て極限收着熱 11300 cal) のため Magnus 等の Henry 域に相當する條件を得るためには $1/1000$ mm に外壓を保たねばならない。又此の場合に

(94)

(李 泰 主) 接觸媒作用と化學的收着

C よりも金属の方が結晶が大なれば大なるほど (同一 *Herstellungstemperatur* に於て) 此の壓力は大となる。何んとなれば結晶が大なるほど其處に存在する活性中心の数が少になり理論との違背が少になるからである。Taylor 等によりて測定された低壓に於ける收着熱は非常なる異常性を表してゐる。即ち收着熱は或極大値より外壓 (従つて收着量) の増加と共に減少してゐる。Hrzford³⁴⁾ は此れを理論的見地より論じてそれに對する十分なる説明は未だないものとした。Sauter³⁵⁾ は收着熱の減少は少なる實熱量を有する溶解現象が共に起ることによつて起るものにして、收着量の少なる場合には其れは多大の影響を及ぼすものであらうことを示した。扱て Taylor 等の研究に於ては觸媒は非常に活性なるが故に低壓に於て非常に多數の活性中心が存在するとしなければならない。此れは Magnus の場合に於ける吸着炭に於てもそうでなければならぬ。然るに後者に於ては *Henry*^y 域を認むることが出来るが化學收着の場合には此れは認められない。化學收着の研究より活性中心に下したる結論は此處に其の不確實性を有してゐるのである。此れに對して活性中心を他の方面より説明しようとするものは活性中心に收着せる分子の界面に平行なる方向への移動性と各中心に對する固着性によつて説明しようとする Pokanyi u. Welke³⁶⁾ の論文である。Magnus の研究に於て界面より CO_2 に至る距離は約 $3-5\text{\AA}$ であつて其の移動性は金属に H_2 の收着に對して非常に大である。故に Magnus の研究に於て簡單なる表面を考へて誘導せる吸着説の理論と實驗がよく一致するは吸着分子の斯る移動性によつて生ずるものではないかと思ふ。即ち吸着分子の移動性の太なるために表面が實際にあるよりも均一なる如く表れる様に思ふ。

活性中心に對する新しき研究方法として W. Frankenburg³⁷⁾ のそれを挙げねばならない。即ち彼は純粋状態 (*Reinkultur*) に於て活性中心を觸媒表面より取り離して研究したのである。 H_2 或は N_2 瓦斯の低壓に於て電氣的に加熱せる Fe 線より此の金属を蒸發せしめて冷却せる硝子器壁に沈澱せしめた。而して氷

或は NaCl を同時に其の上に沈澱せしめて此の金屬沈澱物の聯合結晶作用により氣體の析出するを防ぐ様にしたのである。斯る状態に於て始めて 1 瓦原子の Fe に對し捕獲される所の瓦斯が極大量を示すものであつて水素の場合は $\text{Fe} : \text{H}_2$ なることが確められた。同様な方法を N_2 の場合に適用したのである。斯る方法にて出来るものは Fe の水化物と窒化物にして此等が觸媒の活性中心に於て出来るであらうことは何時も豫期されて居つたのである。此の時に面白い事實は Fe の結晶の大きさと其の時の水素の捕獲量間の關係である。研究條件を變へて單一結晶稜の長さを 10 から $150\text{\AA}$ に擴大すると Fe/H_2 の比を 1 から 9 に大にすることが出来る。

Frankenburger の研究法は metastable System を容易に研究される様にしたと云ふ點に他の方法とは異なる創意を有するものである。然し其の研究條件は自由原子の發生に用ひしそれとよく類似してゐる。³⁸⁾ 此の場合に觸媒金屬に於て H_2 は H -原子の状態にて存在することが明かにされた。然しながら防害物のない場合には其の再結合効果 (金屬水化物の状態に於て) は金屬の聯合結晶現象を來すのである。故に H. v. Wartenburg³⁹⁾ 等の如き方法で原子狀水素により金屬水化物が造らるべきであらうことが豫明されるのである。嘗て Huber は NH_3 合成に際して N_2 が特異收着 (一般的意味に於ける化學收着) をなすものであらうと云ふことを提言したのであるが此の "Reinkultur" に於ける活性中心の研究は此の事をもよく證明するものである。此れは又 Bonhoeffer (l.c.) 及其他の研究者によりて研究された事實即ち原子狀水素は N_2 分子と反應しないと云ふ事と一致するものである。

F. Paneth⁴¹⁾ と G. von Hevesy によりて基礎づけられた放射能性指示法 (radioaktive Indikatormethode) の完成と O. Hahn⁴²⁾ によるエマニール法 (Emaniermethode) の改良は吾人に表面の比較的變化と其の絶對的測定を十分なる精密度を以て可能ならしむるであらう。若し此れが可能なる時には此の方法は理論的考察 (例へば

(96)

(李 泰 圭) 接觸々媒作用と化學的收着

Strauski⁴³⁾ がイオン格子の各部分の位置エネルギーについて與へられたるものゝ如き)と相俟つて活性中心の研究に劃期的の效果をもたらすことと思ふ。

上述の事實より觸媒と收着質間の交互作用を研究するためには收着現象の研究がもつとも適當なものであることが解る。然しそれより直ちに活性中心の作用に關して或結論を下さんとすることは容易なことではないのである。此れに關しては上述の如く他の方法が用ひられるのである。

不均一觸媒作用に於ける活性化熱

Polanyi⁴⁴⁾ は觸媒反應(反應分子の著大なる活性化による所の)に於て其のエネルギー關係は唯々分子が幾分解離してなければ説明出來ないと云ふことを示した。今強く變化する所の收着質の著大なる收着熱より考ふれば觸媒表面に於て其の活性化エネルギーの著大なる降下が理解出來るのである。活性化の機構の物理的考察は暫く措いて考ふるも多くの實驗的材料より考へられるが如く觸媒と物質間の重なる交互作用は所謂化學收着と云ふものである。C. N. Hinshelwood⁴⁵⁾ と G. M. Schwab (l.c.) は接觸々媒作用に於ける活性化熱を其の溫度係數より計算して此れを見かけ上の活性化熱と眞の活性化熱に分けて考へてゐる。即ち反應生成物が多少なりとも其の反應を抑制する場合には見かけ上の活性化熱にはその脱着熱が含まれて居る。所謂眞の活性化熱は其の特有の觸媒的活性化現象、分解、反應等の溫度關係より求められるものにして Frankenburger⁴⁶⁾ の示した様に多くの階段的變化よりなる反應に於ては其の中或一つの變化によつて其の速度が定まる時にのみ簡單なる物理的意味を有する様になるのである。活性化熱に對する新しき研究は Mark⁴⁷⁾ 及其の共同研究者によりてなされて居るのであつて彼等はアルコールの觸媒的脱水化のそれについて研究してゐる。此の時彼等は水による抑制作用を除くことによつて其の活性化熱を水の收着熱量(13000 cal, Bauxit について)丈下げることが出來た。^{*}又其の反應次數は水的作用を除くことによつて零次に表

* 例、イソプロピルアルコールの場合、39000 cal より 56000 cal へ

れることを見たのである。今若しも斯くの如き簡單な研究が觸媒の界面反應に於て其の個々の階段的變化につき明瞭なるエネルギー關係を與ふるものとすれば其の合目的性は明々白々である。然しながら此の方法を以つて各段の觸媒の界面反應を分析することは一般に出来ない。斯ることは Mitsch u. Frankenburg⁴⁸⁾ の NH_3 -觸媒反應に於ても又 H.S. Taylor u. Washburn⁴⁹⁾ の C_2H_4 の水素化反應に於ても示されることである。

結 論

收着作用の研究より、又比較的簡單なる理論によつて觸媒表面に於ける重要な現象につき如何に明瞭なる形象が得られるかを見ることは決して興味なき問題ではないのである。斯くすることによつて化學者には觸媒に於ける中間現象を追求し得べき新しき方法が與へられるのである。

1931, 2, 10,

物理化學研究室にて

文 献

- 1) P. Haber, Z. Elektrochem. 35, 583 (1929). 参照
- 2) 尚ほ E. Sauter, Kolloid-Zeit. 46, 143 (1923); 49, 450 (1929); E. Sauter, Wissenschaftliche Forschungsberichte, Bd. 23 Heterogene Katalyse (1930). 等を参照され度し。
- 3) E. Hückel, Adsorption u. Kapillarkondensation (1928), S. 4.
- 4) I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 38, 2263 (1916); 40, 1361 (1918).
- 5) M. Polanyi, Ber. Dtsch. Physikal. Ges. 16, 1012 (1914); 18, 55 (1916); Z. Elektrochem. 26, 370 (1920).
- 6) A. Eucken, Ber. Dtsch. Physikal. Ges. 7, 345 (1914), Z. Elektrochem. 28, 6 (1922).

(98) 接觸々媒作用と化學的牧畜 (李 泰 圭)

- 7) E. Jaquet, Fortschr. chem. Physik u. physikal. Chem. 18, 1 (1925)
- 8) R. Lorenz u. A. Landé, Z. anorg. allg. Chem. 125, 47 (1922).
- 9) A. Magnus, Z. anorg. allg. Chem. 158, 67 (1926) ; Z. phys. Chem. (A) 142, 401 (1929).
- 10) E. Hückel loc. cit.
- 11) F. London, Natwiss. 17, 526 (1929). 参照
- 12) A. Magnus, E. Sauter, u. H. Kratz, Z. anorg. allg. Chem. 174, 142 (1928); A. Magnus u. H. Kratz, Z. anorg. allg. Chem. 184, 241 (1929)
- 13) I. Langmuir, loc. cit.
- 14) G. Adhikari u. F. Fehrmann, Z. phys. Chem. 131, 347 (1928)
- 15) A. Magnus, Z. anorg. allg. Chem. 158, 67 (1926) ; Z. Elektrochem. 34, 531 (1928).
- 16) G. M. Schwab, Ergeb. der exak. Natwiss. 7, 282 (1928).
- 17) Müller—Pouillet, Lehrbuch der Physik, neu herausgegeben von A. Eucken Bd. II ; A. Eucken, Lehrbuch der chemischen Physik (1930).
- 18) A. Magnus, E. Sauter, u. H. Kratz, Z. anorg. allg. Chem. 174, 142 (1928).
- 19) 尙ほ E. Sauter, Kolloid—Zeit. 49, 450 (1929). 参照
- 20) A. Magnus u. H. Kratz, Z. anorg. allg. Chem. 184, 241 (1929).
- 21) A. Magnus u. H. Giebenhain, Z. phys. Chem. (A) 143, 265 (1929).
- 22) A. Magnus u. R. Kieffer, Z. anorg. allg. Chem. 179, 215 (1929).
- 23) M. Polanyi u. St. v. Bogdandy, Z. Elektrochem. 12, 554 (1927).
- 24) M. Polanyi, Z. Elektrochem. 35, 561 (1929), 尙ほ E. Sauter, 46, 143 (1929).
- 25) I. Langmuir, Z. angew. Chem. 43, 296 (1930) ; Chem. Rev. 6, 451 (1929).

- 26) M. Polanyi, Z. Elektrochem. 35, 561 (1929).
- 27) H. S. Taylor u. G. B. Kistiakowsky, Z. phys. Chem. 125, 341 (1927).
H. S. Taylor, Proc. Roy. Soc. A 108, 105 (1925); J. Phys. Chem. 30, 145 (1926).
- 28) 此れについては尙ほ A. Smekal, Z. Elektrochem. 35, 567 (1929); Schwab u. Pietsch, Z. Elektrochem. 35, 573 (1929). を参照
- 29) J. N. Stranski, Z. Elektrochem. 36, 25 (1930).
- 30) M. Dunkel u. H. Mark, Österr. Monatshefte 53/54, 764 (1919). 参照
- 31) M. Polanyi u. K. Welke, Z. phys. Chem. 132, 371 (1928).
- 32) A. Magnus u. W. Külberer, Z. anorg. allg. Chem. 164, 345, 357 (1927).
- 33) E. Sauter, Kolloid—Zeit. 49, 450 (1929).
- 34) K. F. Herzfeld, J. Am. Chem. Soc. 51, 2603 (1929).
- 35) E. Sauter, Kolloid—Zeit. 49, 454 (1929).
- 36) M. Polanyi u. K. Welke, Z. phys. Chem. 132, 371 (1928).
- 37) A. Mittasch u. W. Frankenburger, Z. Elektrochem. 35, 920 (1929); W. Frankenburger u. Mayerhof, Z. Elektrochem. 35, 590 (1926).
- 38) K. F. Bonhoeffer, Ergeb. exakt. Natwiss. 6, 201 (1927).
- 39) G. Schultze u. E. Müller, Z. phys. Chem. (B) 6, 267 (1930). 鉛水化物について。
- 40) 尙ほ G. B. Kistiakowsky, J. Phys. Chem. 30, 1356 (1926). B. Anderson, Z. Physik, 10, 54 (1923). Marshall u. H. S. Taylor, J. Phys. Chem. 23, 1140 (1925). 参照
- 41) F. Paneth u. W. Vorwerk, Z. Physik 101, 445 (1922).
- 42) O. Hahn u. O. Müller, Z. Elektrochem. 29, 189 (1923); —u. M. Biltz, Z. phys. Chem. 126, 323 (1927). —u. L. Imre, Z. phys. Chem.

(100) (李 泰 圭) 接觸々媒作用と化學的收着

(A) 144, 161 (1929).

- 43) J. N. Straski, Z. Elektrochem. 36, 25 (1930).
- 44) G. M. Schwab, Ergeb. exakt. Natwiss. 7, 276 (1928). 参照
- 45) C. N. Hinshelwood, Kinetics of Chemical Changes in Gaseous Systems
1926 (Oxford). S. 177.
- 46) W. Frankenburg, Z. Elektrochem. 35, 271 (1929).
- 47) H. Dohse u. W. Kälberer, Z. phys. Chem. (B) 5, 131 (1926); Dohse
Ibid. 6, 348 (1929).
- 48) A. Mittasch u. W. Frankenburg, Z. Elektrochem. 35, 920 (1929).
- 49) H. S. Taylor, Z. Elektrochem. 35, 542 (1929).