

表面に於けるパラ-オルト水素轉移反應

仲 田 幸 男

パラ水素は觸媒作用¹⁾、金属と水素との熱交換²⁾の研究、自由基の検出³⁾、水素原子の濃度の決定⁴⁾等に應用せられ、此れ等研究の優秀な一新武器をなすに到つた。本節*にては固態觸媒表面に於ける轉移反應に就て紹介したい。

表面に於ける轉移反應は三つの異なる機構によつて進行する。即ち、(1) 交換反應による轉移、(2) 活性化吸着による轉移、及 (3) 分子不均等磁場による轉移である。(1) の轉移機構は 300°C 附近にて Al_2O_3 を觸媒としたる時、 Al_2O_3 に 300°C で少量の水蒸氣を吸着せしめると、轉移速度が2倍以上にも増加するので、Taylor⁵⁾ は此れは次の交換反應によつて轉移を起すものと考へてゐる。



此れは頂度 Al_2O_3 の存在に於ける重水素と水の水素原子の交換反應⁶⁾ $\text{D}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HD} + \text{HDO}$ と同様であり、亦均一系反應に於ても、L. Farkas u. H. Sachsse⁷⁾ が B_2H_6 の構造決定の際、20°C より高温にて次の轉移反應が起る事



を認めたが、 B_2H_6 の2個の H が p- H_2 と交換して轉移する物と考へたのとも類似である。故に表面に於ても交換反應による轉移機構を考へ得る。

(2) の機構は水素分子は表面に於て原子に解離するか、或は甚だ原子間の結合が弛緩したる時、此の状態にては、パラとオルトの區別が無くなり、再び表面を脱離再結合する際生成する p- H_2 と o- H_2 は其の表面の温度に於ける熱的平衡状態をとる物と考へられる物で、H. S. Taylor と Sherman⁸⁾ は表面の活性化吸着を示す能力と轉移能力の間に比例関係のある事を Ni, ZnO, $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, CdO, Cd, $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 及 Al_2O_3 に就て過去の吸着測定値と自己の轉移速度の測定値を比較して示し、且つ p- H_2 の轉移速度は問題の壓と温度に於いて活性化吸着のエネルギーと程度に依つて決定せられるものとした。此の際轉移反應其自身には活性化熱を要しない。

(3) の機構はオルト水素分子が常磁性體に衝突又は吸着したる時、其の表面の不均等磁場によつて引き起される大なる攝動の爲め原子核スピンの方向轉移が或程度可能となり、パラ水素に変化する。均一系反應の O_2 , NO , N_2O_4 (常磁性ガス) による轉移に就ては Wigner⁹⁾ の理論があるが、不均一系に於ても觸媒の表面原子が永久磁氣能率を有する場合轉移が起ると考へられてゐる。但し此の場合水素の純粹な van der Waals の吸着を必要とし、活性化吸着の混在によつて (3) の機構による轉移は毒作用を受けて活潑に進行しない。従つて此の轉移は低温度に於てのみ見られる現象である(小くとも室温より以下)。以下更に (2) 及 (3) の機構による轉移反應に就いて詳述せん。先づ (2) から述べん。

白金線を觸媒としたる場合¹⁰⁾ 先づ反應は次の一次式に従ふ。(時間 t に於けるパラ水素の濃

* パラ水素の一般性質に就ては次の書物を参照されたい。

堀場：本誌 5 紹 1—23 (1931)。

A. Farkas: Light and heavy hydrogen (Cambridge Series) (1935)。

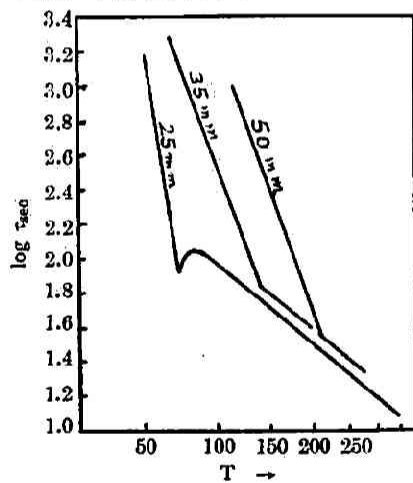
度%を P_t ; P_0 は最初, P_∞ は平衡に於ける%)

$$P_t - P_\infty = (P_0 - P_\infty)e^{-kt},$$

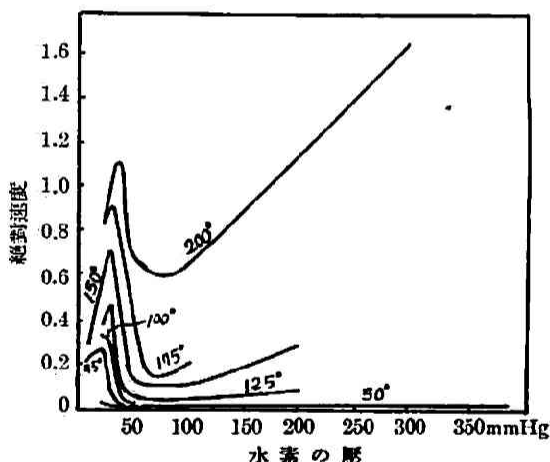
白金以外の他の觸媒上にて此の一次式に従ふ*. 水素の全壓の増加(30~400mmHg)と共に轉移の半變時間(τ)は2—3倍増加し, 溫度關係は次の式に従ふ.

$$\tau \sim A \cdot e^{\frac{Q}{RT}}$$

A は恒數, Q は一種の活性化熱で $Q=14500$ cal となる. 此の値の大なる事は此の轉移が活性化吸着による事を示すものである. 白金はトリエオール, H_2S に依つて毒され, 室溫で酸素と接觸すると著しく活性度を増し, 此の溫度係數は純粹な白金表面に於けるより小さい. $W^{11)}$ を觸媒とした場合は白金と大體同様なれども, O_2 が著しい毒作用を呈する. 此の W を水素中で加熱($360^\circ C$)還元したる物より真空中で $2400^\circ C$ に加熱したる物は著しく活性である事から, O_2 は W に2様の結合をしてゐる事がわかる. それから轉移反應は水素と金屬との間の熱の Akkomodation に影響する. O_2 を被つた W と純粹の W に於て水素の熱交換の度合を比較すると, 低温では, 前者の方が熱交換がよいが, $600^\circ C$ より高温では, 此の反對となる. 此れと一致して, 純粹 W 上で $600^\circ C$ 以上では轉移反應は測定し得ない程速くなる. 此れは Baule¹²⁾ の法則から説明が出来る.



第一圖



第二圖

觸媒 Ni 上では¹³⁾ 外觀興味ある結果が得られた. 此の結果は第一圖及第二圖に示した. 兩圖に於て, 反應曲線に折目を生じ, 反應が三段になつてゐる. 第二圖にて, 折目を生ずる點が溫度と壓力に依つて決つており, 且つ第三段の反應は溫度が低く壓力が高い程横軸に平行してゐる. 此の折目は水素と Ni の熱交換の度合と溫度の關係を示す曲線にも認められた. 此の説明として, 初めは一定溫度に於て一定の分解壓を持つ Ni-hydride の生成が考へられた. 第二圖曲線の第一段は純粹表面に於ける轉移, 第二段は hydride の生成點, 第三段は hydride 表面に於て轉移が起ると考へられた. 然し後著者自身此の考へを變更し, 曲線に折目を生ずるのは Bush¹⁴⁾ の安定條件が満たされない爲めの單なる物理的原因に過ぎない事が解つた. Bush の條件とは均一な針金を電気で加熱する場合, 針金に沿つて各部分同一溫度に加熱されるには條件

* Emmett は全轉移量の80%位の所以後は此の一次式に従はない事を Fe 觸媒に就いて認めてゐる(1935).

がある。此の條件が満たされない時は、部分的に過熱された所を生ずる。従つて速度曲線にも此の點で異常を生ずる。此の條件は次の如し。

$$\frac{1}{A(T)} \cdot \frac{dA(T)}{dT} > \frac{1}{R(T)} \cdot \frac{dR(T)}{dT}$$

$A(T)$ は温度 T に於ける針金から周囲のガスが奪う熱量, $R(T)$ は針金の抵抗なり。

尚興味ある一事は, M. Calvin²⁰⁾ は觸媒の白金黒付白金を $N \cdot H_2SO_4$ 中に浸し, 此れを電極となし, 氣相に於て, 轉移反應を測定せしに, 轉移速度は電極電位差, 即ち觸媒の分極度に影響される事を, 定性的ではあるが, 觀測した事である。

次は(3)の不均等磁場による轉移である。H. S. Taylor と Diamond¹⁹⁾ は多くの常及反磁性觸媒に就て $-190^\circ C$ に於て轉移速度を比較して, 常磁性體は觸媒能が受磁率に比例し, 反磁性體は一般には轉移能を有せざるも, 表面原子のみ磁氣能率を有する物はやはり相當の觸媒能をもつ事を示した。此れは第一表¹⁹⁾ で示した。

第 一 表

觸 媒	温 度 $^\circ C$	壓力 mmHg	接 觸 時 間	轉 移 率 %	受磁率 $\chi \times 10^6$
Gd_2O_3	-187		76 cc/min	57	130
Nd_2O_3	"		75 "	40	30.9
La_2O_3	"	700	360 min	17	—
$La_2O_3 + 2\% Nd_2O_3$	"	"	" "	50	
CeO_2	"	570	150 "	9	0.39
CeO_2 (Crude)	"	520	5 "	100	
ZnO	"	625	360 "	58	—
$ZnO \cdot Cr_2O_3$	"		126 cc/min	60	
Cr_2O_3 Gel	"		175 cc/min	100	20.1
Ag	"	260	150 min	35	—
	-78	"	"	13	
	0	"	"	15	
	100	340	"	53	
Cu	-187	350	5	44	—
Cu 560°-heat	"	380	"	43	

表中受磁率の一印は反磁性體を示す。 La_2O_3 の僅かの轉移能は常磁性不純物によるらしい。 Cr_2O_3 gel の大なる觸媒能は gel の大なる van der Waals 吸着量にも起因す。Ag は反磁性體なれども表面原子のみ磁氣能率¹⁷⁾を有する爲め觸媒能があるとも考へられ、又活性化吸着による轉移とも考へられる。勿論吸着速度測定からは、かゝる低温に於て、活性化吸着を認め得ないが、轉移反應は活性化吸着のより良き detector たり得るからである。Cu も同様である。かゝる固相の不均等磁場による轉移が氣相における同様の轉移と同じ機構で反應が進行するか



どうかに就ては, E. Cremer¹⁸⁾ が絶對 20° にて, 固態酸素上の轉移速度を測定し, 計算によつて此れを氣態酸素の場合と比較した。第二表は固態酸素の測定結果で, 單位時間に轉移する量 (k_0) は大なる壓の變化にも恒數となり, 反應次數が零次となり, 更に絶對速度に換算して氣相の場合と比較すると, 固相の場合の方が 10^5 倍も速くなり, 兩者に於て次數と絶對速度が異なり, 機構が兩者に於て異なる事が解る。

第二表 固態酸素による轉移(-253°)

觸媒	時間 t	全壓 P	x_A	x_E	$\frac{x_A - x_E}{t}$	k_0	$k(0.1)$	$k(0.08)$
Solid O ₂ I	10	~760	75	66	0.8	6.5	6.7	—
" II	1.7	690	75	73	0.9	6.5	6.6	6.6
" III	3.3	174	73	61	3.5	6.2	6.7	6.8
" IV	11.5	130	75	21	4.7	6.1	7.2	—
" V	1	76	75	68	7.0	5.4	6.3	6.6
" VI	9	64	75	10	7.1	4.6	6.9	—
" VII	3	47	61	34	9.1	4.3	6.3	6.8

 x_A : 初めの o-H₂ の濃度% x_E : 終りの o-H₂ の濃度%

$$k_0 = \frac{P(x_A - x_E)}{t}$$

此れは固相にては吸着現象が含まれるからである。今反應關與物によつて被はる觸媒の表面の部分を σ とすると、轉移速度は (P_x : オルト水素壓)

$$-\frac{dP_x}{dt} = k\sigma, \quad \sigma = \frac{bP_x}{1 + bP_x} \text{ (ラングミュア一定理)}$$

$P_x = xP$ (P : 全水素壓, x : オルト水素の部分)

上三式より
$$\frac{1}{b} \ln \frac{x_A}{x_E} + \frac{P(x_A - x_E)}{t} = k$$

此れを次の如く書き直す。

$$\frac{1}{b} k_1 + k_0 = k$$

b と k は k_0 と k_1 の實驗値より最小自乗法で求めると, $b = 0.1 \pm 0.015$, $k = 6.67 \pm 0.12$

パラ水素も同時に吸着するとし、此の吸着係数 b' を求めると, $b' < 0.007$ となり, p-H₂ は殆んど吸着されない。 b' の甚だ小なる理由は吸着熱と轉移熱から明で, $b = B \cdot e^{\frac{\lambda}{RT}}$ から吸着熱を求めると

$$\lambda_{ortho} = 423 \pm 5 \text{ cal,}$$

$$\lambda_{para} < 285 \text{ cal.}$$

然るに o-H₂ → p-H₂ の時發生する轉移熱(廻轉エナジーの差)は 337 cal で, λ_{para} より大で λ_{ortho} より小であるから、パラ水素は轉移熱で直ちに脱着すると考へ得る。従つて反應は o-H₂ のみ觸媒に飽和状態に吸着され進行する。かゝる吸着層の存在によつて絶対速度が 10⁵ 倍にもなるのは何によるかは次の計算より解る。第二表より轉移速度 $k = 6.7 \text{ mm Hg/Stunde} = 0.55 \cdot 10^6$ 分子/秒, 此れを觸媒の單位面積にすると, $k = 1.4 \cdot 10^{16}$ 分子/cm²·sec となる。

水素分子は表面に固態水素の格子をなし一分子層を被ふとすると, $7 \cdot 10^{14}$ オルト分子/cm² が並び得る。其故觸媒の各單位面積に於て $1.4 \cdot 10^{16} / 7 \cdot 10^{14} = 20$ 分子が 1 秒間に轉移する。従つて 1 轉移を起す爲めに平均に於て $\frac{1}{20}$ 秒間 オルト水素が表面に存在すれば良い事になる。此れを氣相の場合に就て求めると $\frac{1}{14}$ 秒となり, 酸素の作用* には大して變りない事が解る。従て 10⁵ 倍にも速くなるのは、吸着層の存在によつて、オルト分子を酸素の作用範囲内に在らしめる率を多くする結果に起因すると考へ得る。

* 氣態の酸素と固態の其れの磁氣受磁率は異なる。

(固) O₂: $\chi = 375 \times 10^{-6}$, (氣) O₂: $\chi = 1497 \times 10^{-6}$.

次は活性炭を觸媒とした場合に就いて述ぶ。先づ液體空氣の溫度に於ける轉移速度¹⁹⁾は次の一次式に従ふ。

$$P_t - P_0 = (P_\infty - P_0) (1 - e^{-kt})$$

半變時間は 7 mmHg 以上の壓力に於て恒數となり、反應が一次である事を示し、7 mmHg 以下に於ては急に半變時間の減小がある(第三表)。此れは表面が其の活性度に於て不均等である事を示す。又吸着ガスの觸媒に對する毒作用の研究から、木炭の表面の、ガスを吸着する部分の大部分は轉移に對して活性であるが、其の觸媒活性度は均等でない事が認められてゐる。

第三表 砂糖炭

壓力 mm	半變時間
0.03	3.5
0.25	8.2
0.54	14.5
7	19
60	19
102	19.5
170	21
760	20

第四表

木炭	半變時間
木炭 (Bonhoeffer)	2½
骨炭 (市販)	2½
椰子炭 (Magnus)	12
砂糖炭 (Frankin)	23

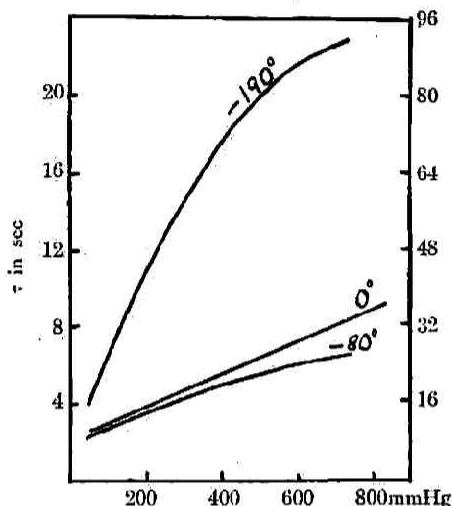
活性炭は其の種類に依て觸媒能を異にす(第四表)。觸媒能とガスの吸収能とは無關係で最大活性の骨炭は他の三者に較べ、吸収能が甚だ弱いのである。亦金屬不純物の含量にも

關係しない事は木炭を HCl + HF で洗滌したり、木炭に白金を付けても觸媒能は變化しない。白金付け木炭は他の反應に於てはより良き觸媒となるのであるが。又活性炭は空氣中にさらした儘にては活性度が甚だ弱く、高溫にて長時間高眞空に排氣すると活性度を増す。但し此れ以上排氣しても活性度を最早變化しない一定の限度に到達する。排氣した活性炭は一定以上の溫度に於て H₂, N₂, NO, O₂ 等と接觸すると活性度を減す。但し液體空氣の溫度に於ける O₂ の分子狀吸着に依ては O₂ の磁氣能率の爲め却つて活性度を増加する。活性炭は其のガス賦活法に依つて一般反應に於る觸媒能を増すが、低溫轉移に關しては却つて減小する。さらに絶對 63—106°K に於て轉移速度に對する溫度の影響を靜的方法で測定すると、溫度係數は零となり、此の反應には活性化熱を要しない事になつた。流動法による場合は低溫度範圍にて負の溫度係數を得たが、K. W. Rummel は此れを溫度上昇と共に van der Waals の吸着量の減小に歸してゐる。Bonhoeffer, Farkas u. Rummel²⁰⁾ は Ni, Cu, NaCl 等にも低溫の轉移に負の溫度係數を認めて、不均等磁場による轉移の特徴の如くなつたが、後此の機構の轉移にも小さい正の溫度係數が觀察された。活性炭は反磁性體²¹⁾ で且つ炭素原子は磁氣能率を有しない²¹⁾ が、表面原子の殘留原子價による磁氣能率を考へ、低溫轉移は不均等磁場によるものと考へられて居る。Burstein²²⁾ は活性炭に就て上述の Rummel と異なる結果を得た。排氣木炭に於て 20—90°K に於て靜的方法にて小なる正の溫度係數を認め、流動法によつては 90—573°K に互つて小なる正の溫度係數を認め、轉移は低溫から可なり高溫迄同じ機構(不均等磁場)によつて進行する結果を得た。又此の低溫轉移の眞の活性化熱として約 300 cal を得た。且高溫(500°C)に於ける小量水素の活性的吸着が室溫と、300°C 及 -190°C に於ける觸媒能に異なる毒作用を呈する事から木炭表面に 2 種の活性中心を假定してゐる。然し Burstein の實驗は一般に低壓(2 mmHg 以下)に於て行はれてゐる事は注意すべき事である。

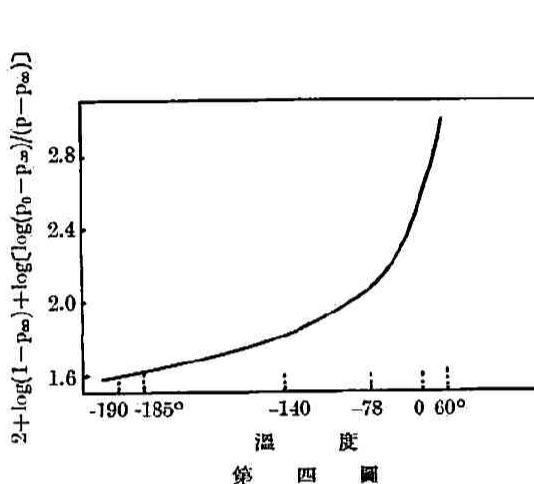
次は鐵及 (Pt, Ni) を觸媒とした Emmett & Harkness²³⁾ の研究を述べん。鐵はアムモノ合成用の純鐵及び „doubly promoted“ の鐵 (K₂O + Al₂O₃) 觸媒を用ゐた。

鐵、白金、ニツケルは高溫で H₂, N₂, O₂ と接觸すると、-190°C に於ける轉移反應に對し

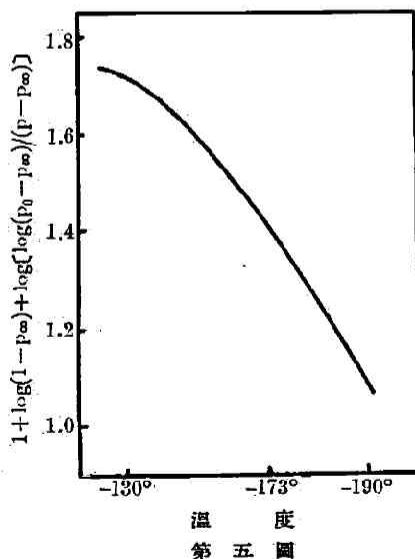
て、此等觸媒の活性度が減少する事を認めた。鐵觸媒を還元して此れを H_2 中で $-190^\circ C$ 迄冷却すると、 He 中で冷却するのとで、後者の方 10—20 倍活性である事を知り、又著者等の主張する活性化吸着の 2 種即ち type A (-78°) と type B ($100^\circ C$) の活性化吸着は低温轉移に對して、夫々異なる毒作用を呈する事を認めた。鐵觸媒上の反應速度に對する壓力及溫度の影響は第三圖、第四圖、及第五圖に示す通りである。第三、四圖は水素中で冷却した純鐵觸媒を用



第三圖



第四圖



第五圖

ひ、第四圖の縦軸は速度恒数の對數也。共に流動法を用いた。第五圖は He 中で冷却した助觸媒添加鐵を觸媒にした場合で、同じく流動法によつた。第四圖の如く全溫度範圍に亘つて正の溫度係數を示せども、 $-78^\circ C$ 附近を境とし低温の方は溫度係數が甚小で、高温の方は甚だ大で、兩者に於て反應の機構が異なる事が解る。活性化熱は $-190^\circ C$ で $160 cal$ なれども、 $30^\circ C$ に於ては $4800 cal$ となる第五圖の曲線では活性化熱は $-190^\circ C$ で $730 cal$ 、 $-125^\circ C$ では $230 cal$ となり溫度上昇と共に下降する。

第三、四、五圖に於ける轉移速度に對する溫度及壓の影響は次の如く一般の動力學的方程式を立てる事によつて、可なり良く説明する事が出来る。

$p-H_2 \rightarrow o-H_2$ の轉移の total net rate は何時も觸媒表面に $p-H_2$ 分子の凝縮速度と表面からの蒸發速度の差に等しいとすると、單位表面に就て、

$$-\frac{dN}{dt} = k_1(1-S)P_p - k_2S\bar{p} \dots\dots\dots (1)$$

N : 反應容器中の氣相の $p-H_2$ 分子數

P : 水素の全壓

p : 時間 t に於けるパラ型にある氣狀水素の fraction.

S: 吸着水素に依つて被はれた表面の fraction.

k_1 : 吸着されるに十分なエネルギーを以つて水素の單位壓に就て1秒間に標の表面の 1cm^2 に衝突する水素分子数.

k_2 : 吸着バラ水素を以つて被はれた單位表面についての脱着速度.

$\bar{p}$: 脱着する分子中のバラ型にある部分, 或はバラ型にある吸着分子の fraction.

又此の表面反應は吸着バラ及オルト分子に關して眞に一分子反應であるから, (1) は次の如く書く事を得る.

$$-\frac{dN}{dt} = k_1 S \bar{p} - k_2 S (1 - \bar{p}) + \frac{d\bar{N}}{dt} \quad (2)$$

k_1, k_2 は吸着されたバラ及オルト水素を以つて被はれた單位面積の表面についての轉移速度を夫々示し, $\bar{N}$ は時間 t に於て觸媒表面にあるバラ水素分子数を示す. (2) の右邊第一項は $p\text{-H}_2 \rightarrow o\text{-H}_2$, 第二項は $o\text{-H}_2 \rightarrow p\text{-H}_2$ の轉移速度で, 第三項は觸媒表面中で $p\text{-H}_2$ が $o\text{-H}_2$ に變る速度で, 此の $o\text{-H}_2$ が第二項に依つて $p\text{-H}_2$ となつて脱着する物を考へに入れた項である. 平衡に於ては (1), (2), を 0 とおき $p=p_\infty$ とすると,

$$k_1(1-S)P = k_2 S \quad (3)$$

$$k_2 = k_1 p_\infty / (1 - p_\infty) \quad (4)$$

觸媒を小量使用すると, $\bar{N} \ll N$ となり, $\frac{d\bar{N}}{dt}$ を省略出来る. (此れがあると積分困難也).

(1), (2), (3), (4) から,

$$\begin{aligned} -\frac{dN}{dt} &= \frac{k_1(1-S)k_2(1-p_\infty)Pp}{k_2(1-p_\infty)+k_1} - \frac{k_1 p_\infty(1-S)k_2 P(1-p)}{k_2(1-p_\infty)+k_1} \\ &= k_1 p - k_2(1-p) \quad (5) \end{aligned}$$

此所に,

$$k_1 = \frac{k_1(1-S)P k_2(1-p_\infty)}{k_2(1-p_\infty)+k_1} = \frac{k_2 S(1-p_\infty)}{[(1-p_\infty)+k_2/k_1]} \quad (6)$$

$N = PVpA/RT$ (A : アボガド口數) とおいて, (5) を積分すると, ($b = VA/R$ とす.)

$$k_1 t = \frac{b(1-p_\infty)P}{T} \ln \frac{p_0 - p_\infty}{p - p_\infty} \quad (7)$$

(6) と (7) から半變時間 τ は

$$\tau = \frac{b(1-p_\infty)P[(1-p_\infty)+k_2/k_1]}{T k_1 S(1-p_\infty)} \ln 2 = \frac{k_2 P}{S} \quad (8)$$

k_2 は T の函数なれど, P は然からず.

τ の壓力に關する關係は此れで理解できる. 低温では van der Waals 吸着量は $P^{1/3}$ として増加する. 此れは第三圖の -190°C に於ける鐵上の轉移と一致する. -78° と 0°C に於ては Fe 上の水素吸着の等溫式は得られてゐないが, 分子吸着に對して若し (3) により S を P で示すならば, (8) は

$$\tau = k_2 [(k_1 P + k_2)/k_1] \quad (9)$$

此の式は第三圖の -78° と 0° に於る曲線を近似的に示してゐる. 若し又轉移が水素分子の吸着の時吸着原子に分解し, それから觸媒の溫度に相當のオルトバラ比の平衡に再結合し, 表面から蒸發する結果起るとすれば, 原子吸着に對する Langmuir の等溫式から次の式を得る.

$$\tau = \left(\frac{k_1 P}{k_2} + 2\sqrt{\frac{k_1 P}{k_2}} + 1 \right) k_{10} \dots\dots\dots (10)$$

此の式は少くとも定性的に -78°C と 0° に於る第三圖の曲線を示す。

以上は靜的系に對して方程式を誘導した。動的系に對しては t を接觸時間即ち單位時間に觸媒を通過するガスの容積の、觸媒の見かけの容積に對する比を置換すれば良い。今室溫と壓に於て測定したガスの流速 F を一定とすると、接觸時間 t は

$$t = V_0 P 273 / F T \cdot 760, \quad (V_0: \text{觸媒の容積})$$

(7)式から、

$$k_{11} = b_1 (1 - p_\infty) \log(p_0 - p_\infty) / (p - p_\infty) \dots\dots\dots (11)$$

b_1 は溫度に無關係也。見かけの活性化熱 E_{obs} は

$$\frac{d \log k_1}{dT} = \frac{E_{obs}}{RT^2} \dots\dots\dots (12)$$

$$\log k_1 = (-E_{obs}/RT) + C \dots\dots\dots (13)$$

第四、五圖から (11), (13) 式によつて E_{obs} を求め得る。今高溫 (-78° と 0°C) に於ては、即ち轉移は水素の活性化吸着によると思はる溫度に於ては、轉移速度 k_1 は蒸發速度 k_2 に比し大きいから、式(6)は次のく簡單化される。

$$k_1 = k_2 S (1 - p_\infty) \dots\dots\dots (14)$$

故に、

$$\frac{d \log k_1}{dT} = \frac{d \log k_2}{dT} + \frac{d \log S}{dT} + \frac{d \log (1 - p_\infty)}{dT} \dots\dots\dots (15)$$

-78° 以上では $(1 - p_\infty)$ は恒數で、

$$k_2 \propto e^{-E_2/RT} \quad \text{とおくと}$$

$$k_1 = c_1 e^{-E_1/RT/T^{1/2}}$$

E_2, E_1 は脱着及吸着の活性化エネルギーを夫々示す。式(3)から、(λ : 吸着熱)

$$S = \frac{1}{1 + \sqrt{T} c_2 e^{\frac{-(E_2 - E_1)}{RT}}} = \frac{1}{1 + \sqrt{T} c_2 e^{-\frac{\lambda}{RT}}} \dots\dots\dots (16)$$

$$\frac{d \log S}{dT} = \frac{-(\lambda + RT/2)(1 - S)}{RT^2} \dots\dots\dots (17)$$

(17)を(15)へ入れると

$$E_{obs} = E_2 S + (1 - S) E_1 - RT/2(1 - S) \dots\dots\dots (18)$$

式(18)から高溫度範圍の見かけの活性化熱は吸着過程の活性化熱と脱着過程のそれとの中間にあるだらう。溫度上昇と共に -90°C から E_{obs} の突然の上昇は此の範圍 ($-90^\circ \rightarrow 40^\circ\text{C}$) の轉移が Type A の活性化吸着によつて居ると考へられる。然し式(18)が事實と一致して、此の溫度範圍の活性化熱を示すか否かは未だ確かめられない。

次に、より低溫に於てあり得る如く、若し k_2 が k_1 よりはるかに小なる場合は、式(6)は

$$k_1 = k_2 S$$

$$\frac{d \log k_1}{dT} = \frac{E_{obs}}{RT^2} = \frac{d \log k_2}{dT} + \frac{d \log S}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} - \frac{\left(\lambda + \frac{RT}{2}\right)(1 - S)}{RT^2} \dots\dots (19)$$

λ は水素の van der Waals 吸着熱、 E_m は次の式によつて定義される轉移の眞の活性化熱を示すと考へられる。

$$k_s = c_s e^{(-E_m/RT)} \dots\dots\dots (20)$$

式(19)から、

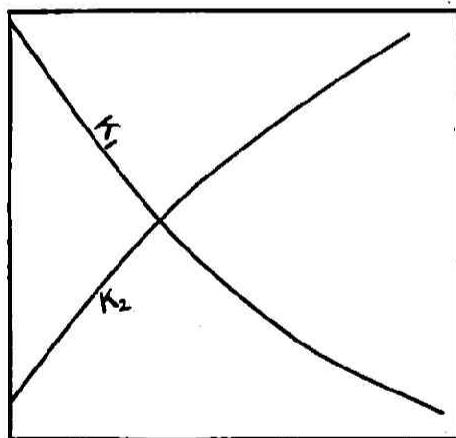
$$E_{obs} = E_m - (\lambda + RT/2)(1-S) \dots\dots\dots (21)$$

(21)によると、唯の van der Waals の吸着のみによる轉移に於ても第四、五圖の如き正の溫度係數をもつ事が説明し得る。(Farkas 等は木炭に就て、此の範圍で溫度係數は零の値を得てゐる。)即ち相當の活性化熱 E_m^* が低温の轉移に含まれてゐる。更に T が上昇し、 S が減するにつれ、 E_{obs} は此の式に従つて減少する。事實前述の通り $\lambda = 2100$ cal に對し $-190^\circ\text{C} \rightarrow -125^\circ$ に於て 730 cal $\rightarrow 230$ cal と減小した實測値を得た。(21)によると亦 Ni, Cu, NaCl に就て報告せられた轉移の負の溫度係數をも説明し得る。かやうな場合は多分 E_m が λ より小さいのであつて、表面反應の緩徐なのは、 c_s の値の小なる事によると説明し得るのである。

前述の如く低温轉移の正の溫度係數は眞の活性化熱 E_m の存在に歸してゐるが、若しこれがないとすれば、van der Waals の吸着と脱着に活性化熱を假定する道がある。(此の時は式(18)による)。然し此の假定は現今決定的なものではない。

低温轉移の溫度係數は氣相に於ける常磁性ガスによる轉移²⁰⁾の其れと同様であつて、測定される速度恒數は $o\text{-H}_2 \rightarrow p\text{-H}_2$ の恒數 K_1 と、 $p\text{-H}_2 \rightarrow o\text{-H}_2$ の恒數 K_2 の和であつて、平衡恒數 K 自身は溫度によつて變化し、此の上昇と共に K も上昇する。

$$K = \frac{K_2}{K_1} = \frac{o\text{-H}_2}{p\text{-H}_2}$$



溫度
第六圖

である。(9, 1937)

低温にてはバラ→オルトの轉移は廻轉量子數が 0 から 1 になる吸熱過程であるから、 K_2 は正の溫度係數をとるが、逆のオルト→バラ轉移は E. Wigner²⁰⁾ の理論により、低い量子數に於て、好都合であるから K_1 は負の溫度係數を取る事が考へられる(第六圖)。Bonhoeffer, Farkas u. Rummel が木炭上に於て $K_1 + K_2$ の和の溫度係數が零と得たのは寧ろ偶然であつて、其の後の研究者が正の溫度係數を認めたのは當然と云はねばならない。

以上を要するに一般に活性化吸着による轉移は、比較的高溫に於て現れ常に高い正の溫度係數をとるが、不均等磁場による轉移は低温に於て現れ、負又は小さい正の溫度係數をとるもの

文 獻

- 1) Eley & Polany, *Trans. Farad. Soc.*, **32**, 1388 (1936). A. & L. Farkas, *ibid.*, **33**, 678 (1937).
- 2) A. Farkas, *Z. Physik. Chem.*, [B] **14**, 371 ((1931).
- 3) W. West, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1931 (1935).
- 4) L. Farkas & P. Harbeck, *Z. Physik. Chem.*, [B] **25**, 257 (1934).
- 5) H. S. Taylor & Diamond, *J. Amer. Chem.*

* 常磁性酸素氣體による轉移は殆んど活性化熱を含まない。(Farkas, Sachsse u. Wigner,)

- Soc.*, 57, 1251 (1935).
 6) H. S. Taylor & Diamond, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1256 (1935).
 7) L. Farkas & H. Sachsse, *Trans. Farad. Soc.*, 30, 331 (1934). 及 W. Klemm: *Magnetochemie*, 180 (1936).
 8) H. S. Taylor & Sherman, *Trans. Farad. Soc.*, 28, 247 (1932).
 9) E. Wigner, *Z. Physik. Chem.*, [B] 23, 28 (1932).
 10) Bonhoeffer & Farkas, *Z. Physik. Chem.*, [B] 12, 231 (1931).
 11) A. Farkas, *Z. Physik. Chem.*, [B] 14, 371 (1931).
 12) Baule, *Ann. Physik.*, 44, 145 (1914).
 13) 11) = 同ジ
 14) Bush, *Ann. Physik.*, 64, 401 (1921). A. Farkas & H. Rowley, *Z. Physik. Chem.*, [B] 22, 335 (1933).
 15) H. S. Taylor & Diamond, *loc. cit.*
 16) 李, 本誌, 10, 274, (1936).
 17) 北川, 本誌, 11, 171, (1937).
 18) E. Cremer, *Z. Physik. Chem.*, 28, 383 (1935).
 19) K. W. Rummel *Z. Physik. Chem.*, 167, 221 (1933).
 20) Bonhoeffer, Farkas u. Rummel, *ibid.*, [B] 21, 225 (1933).
 21) 北川, *loc. cit.*
 22) Burstein & Kashtanov, *Trans. Farad. Soc.*, 32, 823 (1936). 本誌, 10, 抄録 52, (1936). (仲田). Burstein & Kashtanov, *Acta Physicochimica, U. R. S. S.*, 1, 465 (1934).
 23) Emmett & Harkness, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1624 (1935).
 24) Farkas & Sachsse, *Z. Physik. Chem.*, [B] 23, 1 (1933).
 25) E. Wigner, *loc. Cit.*
 26) M. Calvin, *Trans. Farad. Soc.*, 32, 1428 (1936).
 27) 然し椰子炭や獸炭等は (其の常磁性不純物の爲め) 常磁性を示す事あり.
 S. S. Bhatnagar: *Magnetochemistry*, 160 (1935).