

最近の接觸々媒理論 (其の二)

Topochemie^{*} に就て¹⁾

李 泰 圭

現今一般に認められて居る接觸々媒作用の理論に二つの重要な二律背反が有る事を見逃してはならない。

觸媒の表面は一樣に活性ではなくして其の所々に分配されて居るところの活性中心なるものが觸媒作用をなすものであり、然も其の活性中心にも色々の種類のもものがあつて其の活性の度合も種々異つて居ると云ふ H. S. Taylor の説は觸媒作用に於ける凡ての現象を微妙によく説明し得るものである。例へば觸媒の熱及毒に對する作用、促進劑の作用、吸着量と活性との關係、觸媒の歴史的現象等は之れ無くしては説明し難きものであつて此説は主に吸着量及び吸着熱の測定に依つて導き得られたものである。²⁾ 然るに一方觸媒反應の動論的研究に於ては觸媒表面は均一なるものと想像して導き得られたる Langmuir の吸着式を基礎とし、此上に建てられた彼の觸媒理論を依然として用ひて居る。³⁾ 之が一つの矛盾である(之に就いては異論が有るが後に述べる)。

次に吸着説に就いても Langmuir 及び Taylor の説を以つてすれば吸着された分子は固體表面に固く吸着して其場所を離れないと考へら

* Topo とは希臘語の τόπος (Platz の意) から來た接線形である。然かも其の表す意味は或る特定した場所を指すのであつて Grenze の意味が含まれてゐる。Topochemie とは Grenzflächenchemie に對する言葉であつて日本語では此れを界線化學としたら如何と思ふ。

(62) (李奉圭) 最近の接觸々理論 (其の二) Topochemie に就て

れる(勿論表面原子を中心として熱振動は可能であるが。⁵⁾之れに反し Volmer 一派の人々は反對の説を有するものであつて彼等は吸着された分子は其表面に於て二元の熱運動(Zweidimensionale Wärmebewegung)が可能であると云ふ。之れが第二の矛盾である。Langmuir (Taylor 説も亦同様の吸着論に就いては既に紹介したのであるから⁶⁾以下 Volmer の吸着理論を簡単に紹介しようと思ふ。

Volmer の吸着理論

Volmer 及 Erstermann⁷⁾は硝子面に水銀蒸氣が凝結する時に其傳導度は或點に達すると急速に減少する事を認めたのである。而して此現象を彼等は次の様に説明して居る。

水銀が硝子表面に凝結する時には之れに先づ吸着されるのである。而して之れが此面に於て二元の熱運動をして居る内に他の吸着された水銀原子に衝突して相合し其質量を増して二元運動が不能となつた時には停止して結晶の核を造るから急に硝子面に水銀の結晶膜が張る様になる。之が爲に傳導度が或る點に達すると急に減少すると云ふ。此所に於て始めて吸着分子(原子)の二元運動を假定したのである。又彼等は水銀の結晶が成長する時に次の様な現象を観察したのである。水銀の結晶が或る點迄長さの方向に成長すると此方向の成長が急に止つて次には幅の方向に成長する。之も或る點まで達すると次には厚さの方向に成長する。斯様に繰り返されて水銀の結晶が段々成長して行くのを見た。之れを彼等は次の様に説明して居る。

結晶面に水銀原子が凝結する時に矢張此は之れに吸着するのである。而して此面に於て之れが二元熱運動をして居る間に(1)今一度蒸發するか、(2)結晶面の端へ行つて此結晶の成長を計るか、(3)或は新しい核となつて他の結晶面を造る源となるのである。而して此三つの

可能性の中で結晶面が相當に成長した場合に於ては(2)の可能性は非常に少なくなつて(3)の可能性が増して来る。故に上の様な現象が起ると云ふ。

結晶面の成長速度 v は理論的に次式にて與へられる。

$$v = \frac{G}{S} = \frac{\alpha}{S} \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} p.$$

此所に於て

$$G = \alpha \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} p. \quad ^{5)}$$

にして單位面積に蒸氣相から單位時間に衝突する水銀の互數, S は固體水銀の比重である。今 -10° の水銀蒸氣が -60° の水銀結晶面に凝結する時の結晶の成長速度は

$$v = 3.10^{-5} \text{cm./分}$$

になる。然るに實驗値は 3.10^{-2}cm. となる。即ち實測値は千倍も大となる。或時に於ては斯の如く實測値が計算値より大になるが或る時には前者が後者より遙かに小さくなる場合もある。此事は明かに結晶面に凝結した水銀原子は直ちに結晶面の成長を計るものではなく、其表面上に於て二元熱運動をする間に上記の三の行動の中何れかを爲すものである事に依るのである。

Erstermann⁵⁾ は此説を銀の原子線に依つても確める事が出来た。即ち硝子板に銀の原子線を沈澱せしめて極く薄い銀膜を造る。其厚さは 5.10^{-5} 或は 3.10^{-5}cm. (2—0.1 原子層) にして物理的現像法に於て認め得る最少限度の厚さのものである。斯る薄い膜ですらも之を限外顯微鏡で見ると所々に限外微結晶を認めるのであつて、此微結晶は少くとも 1000 個の原子からなつて居なければならぬと云ふ。如何にして上記の如き薄膜に斯る微結晶が出来たのであろうか。之れは矢張硝子板に沈澱した銀原子は、之れに吸着されて二元熱運動をする間に

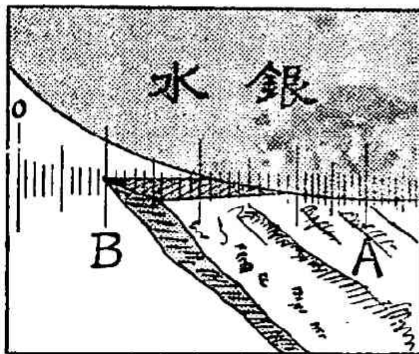
(64) (李奉圭) 最近の接觸々膜理論 (其の二) Topochemie に就て

他の吸着原子と衝突して質量を増し其運動が不自由になつた時に結晶核となつて微結晶を造るのであると云ふ。Volmer 及び Adhikari¹⁰⁾ は更に進んで固體表面に吸着された吸着分子は確かに其表面上に於て二元運動をなすといふ事を實驗的に示す事が出来た。

硝子板上に過冷した Benzophenon の溶融液の一滴を落し之を顯微鏡で窺く時其の結晶は溶融液の落された部分から遙かに遠くまで其尖端が發達して行くのを見たのである。之は確かに結晶表面に吸着した Benzophenon の分子は其表面上を運動して結晶尖端に運ばれる事を示すものである。此時溶融液は毛細管現象に依つて結晶尖端に運ばれると云ふ疑點もあるが少くとも此場合には斯る疑が少しもないと云ふ事は此溶融液は過冷してあるから尖端に運ばれる前に結晶して仕舞ふからである。故に溶融液の分子は結晶表面に吸着して尖端に運ばれるものとせねばならぬ。

次に又彼等は Benzophenon の針狀結晶を第一圖の如く B の尖端から

第一圖



2-3 mm. 離れた A 點を水銀滴で撫でて行く様にした。但し此水銀滴は下方の毛細管から上方に奔出して A 點に於て丁度 Benzophenon の結晶に接觸し此點に於て反射されて再び下方に落ちる様に調節する事が出来るのである。而して紙面に直角なる方向より日盛の入つて居る顯微鏡で之れ

を觀測するのである(第一圖は顯微鏡の接眼鏡に現れたる像を示す)。斯くすると少しも水銀滴に觸れない B の尖端が漸次磨り減されて行

くのを見たのである。

之れを彼等は次の様に説明して居る。即ち結晶の成長が上述の如く其表面に吸着された分子に依つて爲されるものであるならば結晶の溶解及び昇華(蒸發)も此層を通して爲されるものであらう。即ち結晶面から分子が離れて一旦其の面に吸着し、之れが其の面に於て二元運動をして居る間に水中に溶解し或は昇華するものと考へられる。故に Benzophenon の結晶の表面は何時も吸着分子で覆はれて居る。斯る表面に水銀滴が觸れると Benzophenon は水銀滴に依つて洗ひ去られる。A 點の吸着分子が斯く洗ひ去られると他の吸着分子が此點に運動して來て又水銀滴に依つて洗ひ去られる様になるのである。斯くして水銀滴に少しも觸れない B 點が磨り減されるのであると云ふ。此時勿論 A 點の新しい結晶から吸着分子を出す可能性もあるが之れは他の吸着分子が此所に運動して來る速度より遅い様に思はれる。

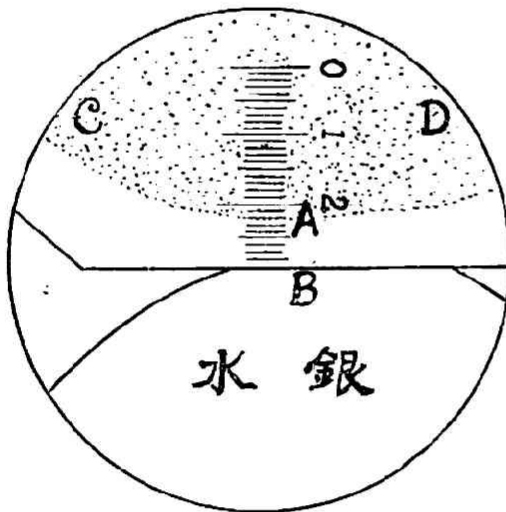
又此時次の様な疑が無いとも限らない。即ち(1)水銀滴を結晶に當てる事に依つて全體が動いたのではあるまいか、(2)水銀滴を結晶面に近ける事によつて結晶蒸發速度を早くさせたのではあるまいか、又(3)顯微鏡では水銀滴が B 點に當る様には見えないが實際に於て A に於て之れが反射される時に B 點に當つて來るものではないか。此の中(1)は結晶の或特殊な點と目盛とを合はせて見ても斯かる現象は起ると云ふのであるから問題にはならない。(2)は水銀滴を A に當らない様にして A の附近に幾ら奔出させても少しも磨り減る様な事は無かつたと云ふから之れも問題にはならない。(3)は或瞬間に於ての水銀滴の存在を確める爲に活動のフィルムに之れを収めたのであるが其何れの中にも水銀滴が B に觸れた様なものは無かつたと云ふ。然らば之れは確かに上の如き現象に依つて起るものと言はねばならない。

(56) (李泰主) 最近の接觸・凝理論 (其の二) Topochemie に就て

更に Fr. Moll.¹¹⁾ は之れと同様な方法で Phthalsäureanhydrid, Cumarin, Diphenylmethan 等に就いて陽性の結果を, Paraffin, Cetylalkohol に就いて陰性の結果を得て居る。然し此時 Paraffin 及び Cetylalkohol は水銀滴に附着しないものであるから陰性の結果を與へるのは當然な事である。

Volmer 及 Adhikari¹²⁾ は更に進んで吸着分子が固体表面を擴散(二元運動をして)する事を認めるのに成功した。硝子板に Benzophenon の薄膜を造りそれが第二圖の如く端の方から $\frac{1}{10}$ —1mm. 離れた A の所まで

第 二 圖



延びる様に造る。而して上の實驗の如く下から水銀滴を當てると此の重さが漸次減少する事を認めたのである。然かも其重さの減少は單なる蒸發に相當するよりも數倍も大であつたと云ふ。それは確かに Benzophenon の吸着分子が硝子面の AB 間を擴散したとしなければ説明し難い事實である。上記の Moll も之と同様な方法で

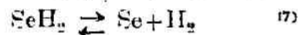
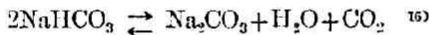
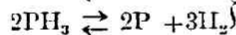
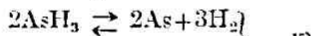
此事實を認めたのであるが彼は偏光顯微鏡を以つて A 點のみならず C, D の如き部分に於てすらも膜の厚さが減少する事によつてニュートン環を顯はす事を認めたのである。¹³⁾ 斯の如き實驗によつて吸着分子が固体表面に於て二元運動をなす事は確かな事實となつて來た。今液体表面に吸着された分子が其表面に於て二元運動を爲す事は一般に認められて居る事實であるを思ふ時, Volmer の此説は決して荒

唐無稽な説ではなく、より一般的な説である事がわかるのである。

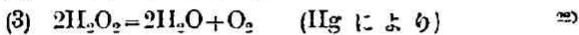
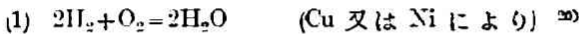
然らば如何にして此矛盾を解決し接觸觸媒作用に確固たる唯一の理論を導く事が出来るか。彼等の Topochemie の理論は此點から見て非常に面白いものであると思ふ。

Ostwald-Langmuir の理論

抑、不均一系に於ける多くの化學反應が異相の境界線に於て起り、而して此處に於て加速されると云ふ事は古くより知られて居る事實であつて之れを Ostwald-Langmuir の理論と云ふ。例へば解離反應としての次の諸反應は皆異相の界線に於て起り而して加速されて居る。



更に次の諸反應も皆異相の界線に於て起るものであつて(1)の反應は Cu 又は Ni が酸素によつて酸化されると此 CuO と Cu との境界線に於て反應が起る。



(3)は液相に於ける反應にして之れも酸化されて生じた HgO と Hg との間で反應が起る。

此現象に對する Langmuir の説明は次の様である。⁽²³⁾

一般に不均一系反應は結晶の不完全な所より進むものである。故に(2)の例をとれば結晶格子が崩れて少しでも Cu と O とが離れた所

(68) (李泰圭) 最近の接觸々媒理論 (其の二) Topochemie に就て

があれば先づ氣相より H_2 が此 Cu に吸着して活性になり隣にある CuO を還元するものであると云ふ。即ち CuO と Cu 相の境界線の所が一番先に還元せられる。

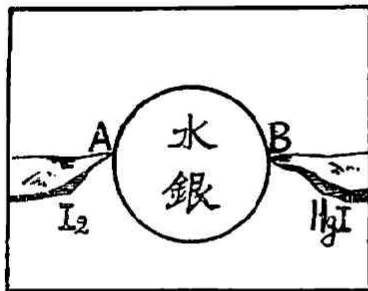
斯くして新しい Cu が出来れば上の如き順序を繰り返して反應は一點を中心として順次に進行するものであらうと云ふ。併し此反應に於て一度反應の中心が出来ると反應は頗る早い速度で進行するものであつて斯る現象は Langmuir の此説では逆も説明し難き事である。何となれば氣相から此反應中心に H_2 が吸着する機会は非常に少であるからである。然らば如何にせば此難點を解決し得るか。

扱之等の反應に於て反應は何時も異相の境界線に於て行はれ、然も加速されて居る。斯る現象が眞の觸媒反應に於ても行はれるものではなからうか。H. Cassel³⁴⁾ は混合觸媒に就いて此意見を主張して居るが單一觸媒に就いても此意見は妥當なものであると思ふ。何となれば表面單一觸媒の如く見らるるものも決して單一なものではなく結晶尖端あり結晶稜あり結晶面あり又結晶面の攪亂されたる所等があつて、之等の場所の力場が非常に強いといふ事は一般に認められて居る事である。^{*} 故に斯る所が Taylor の所謂活性中心となる場所ではなからうかといふ事である。即ち活性中心は異相界線に排列して居ると彼等は考へて居る。故に吸着分子が觸媒表面に於て二元熱運動をして居る間にかゝる異相界線に引張られて此線に並んで吸着される事は考へられる所にして彼等は之を吸線着 Adlineation と呼んで居る。斯の如く吸着分子が表面を運動して更に吸線着を爲すものとすれば上記の Langmuir の難點は免れ得る。然らば果して吸線着なるものが存在し得るものであらうか。

* 彼等は更に此等の場所が結晶核生成速度を速くし、又反應能力の大なる爲め非常に強き觸媒能を呈することを實例によつて示してゐる。(Z. Elektrochem. 35, 573 (1929)).

Schwab 及 Pietsch²⁵⁾ は A. Eisner の研究結果を引用して之が存在を立證して居る。即ち A. Eisner は Crocoit (PbCrO_4) に放射性鉛を吸着させたものを寫真乾板に曝寫するとそれに表はれるものは結晶尖端とか結晶稜に相當するものが顯はれると云ふ。即ち放射性鉛は確かに吸線着をすると云ふのである。^{*} 斯る考を以て G. Adhikari 及 J. Felmann²⁶⁾ の仕事を見る時は實に面白い。彼等は第三圖の如く沃素の結晶を保つて

第三圖



此尖端に上述の實驗に於ける如く水銀滴を觸れしめる様にした。然る時は何等の變化も起らないのであるが之れに HgI_2 の結晶尖端を圖の如く一寸でも觸れしめると直ぐ HgI_2 の結晶が成長し其速度は此結晶が成長するに従つて加速せられると云ふ。之れは確かに A 點に於て供給せられた I_2

は Hg の表面に擴つて B 點に来るものとせねばならぬ。而して此所に HgI_2 の結晶がある時には此處に異相界線を生じ反應が進行すると云ふ直接的證明になる。

斯くして Volmer の吸着理論を以て觸媒作用をよく證明する事が出来るが此考へを以つて觸媒反應の動論を完全に解決し得べきか。

Topochemie と觸媒反應の動論

觸媒反應の動論に於ける Langmuir 理論

吾人は觸媒反應の動論的研究に於て次の如き種々の場合を實驗的に發見して居る。²⁷⁾

^{*} 彼等は更に進んで吸線着による化學反應を研究してゐる。Z. Elektrochem 35, 582 (1929), Z. Phys. Chem. B, 5, 1 (1929).

(70) (李泰主) 最近の接觸々媒理論 (其の二) Topochemie に就て

第 一 表*

I. 單一氣體反應

1. 制止作用のない場合

a) 一次反應: $\frac{dx}{dt} = kp$

b) 分數次數反應: $\frac{dx}{dt} = \frac{kp}{1+b'p}$

c) 零次反應: $\frac{dx}{dt} = k$

2. 反應生成物(壓力 p')による制止作用のある場合

a) 一次反應に稍、強き制止作用のある場合: $\frac{dx}{dt} = \frac{kp}{1+b'p'}$

b) 一次反應に非常に強き制止作用のある場合: $\frac{dx}{dt} = \frac{kp}{p'}$

c) 分數次數反應に強き制止作用のある場合: $\frac{dx}{dt} = \frac{kp}{b'p+b'p'}$

II. 二種氣體間の反應(壓力 p, p')

1. 制止作用のない場合

a) 二次反應: $\frac{dx}{dt} = kp p'$

b) $\frac{dx}{dt} = \frac{k p p'}{(1+b'p')^2}$

c) $\frac{dx}{dt} = \frac{k p p'}{p'^2} = \frac{kp}{p'}$

2. 反應生成物による制止作用のある場合

III. 特殊な場合

a) $\frac{dx}{dt} = \frac{k p p'}{1+b'p'}$

b) $\frac{dx}{dt} = kp$

c) $\frac{dx}{dt} = \frac{kp}{1+b'p} \cdot \frac{p'}{1+b'p'}$

* 各1の場合に於ける反應の例を擧げた表は Z. Elektrochem 35, 574 (1929). を参照せられたし。

之れを Langmuir の説では次の如く説明して居る。均一表面に於ける單一氣體の吸着式 $\alpha(1-\theta_1)p = Y\theta_1$ より θ_1 (吸着されたる表面の部分)は

$$\theta_1 = \frac{bp}{1+bp} \dots\dots\dots (1)$$

で與へられる。²³⁾ 若しも吸着される氣體が二種 (壓力 p, p') ある場合には次の二の吸着式より $\begin{cases} \alpha(1-\theta_1-\theta_1')p = Y\theta_1 \\ \alpha'(1-\theta_1-\theta_1')p' = Y'\theta_1' \end{cases}$

$$\theta_1 \text{ 及 } \theta_1' \text{ は } \theta_1 = \frac{bp}{1+bp+b'p'} \dots\dots\dots (2) \quad \theta_1' = \frac{b'p'}{1+bp+b'p'} \dots\dots\dots (3)$$

にて與へられる。此處に於て α, Y 及 θ_1, b 等は前と同意味を有す。前表に於て I_1 即ち單一氣體の反應にして制止作用のない場合は直接反應速度は(1)に比例するものとして導き得られる。(a)は氣體の吸着が弱い場合(b が非常に小さい場合)(b)はかなり吸着される場合(c)は非常に吸着される場合(b が非常に大い場合にして $1 \gg bp, 1 \ll bp$ として(a)及(c)は導き得られる。 I_2 即ち單一氣體反應であつて其生成物の一が制止作用を呈する場合には反應速度は(2)に比例するとして導き得られる。但し b, p' は夫々反應生成物に關するものとする。(a)は生成物が反應氣體よりも強く吸着する場合。(b)は之れが非常に強く吸着する場合。(c)は兩者ともに強く吸着する場合である。 I_3 即ち二種の氣體間の反應にして制止作用の無い場合には反應速度は(2)(3)の積に比例するとして容易に計算出来る、但し $\theta_1, b'p'$ を他の反應氣體に相當するものとする。(a)は兩者と共に吸着弱き場合(b)は一方の氣體(p)の吸着が弱き場合(c)は一方の氣體(p')の吸着が非常に強い場合である。

反應生成物に依つて制止される場合 (I_2) は複雑であるから此處には略する事とする。茲に二種の氣體間の反應にして次の如き場合 III がある。

III 。は p' 氣體の吸着層に氣層から p の氣體が衝突して反應が起る

(72) (李泰主) 最近の接觸々媒理論 (其の二) Topochenie に就て

場合, III_0 は p' 氣體の吸着が強き場合であつて III_0 の極限の場合, III_0 は兩者の吸着する活性中心が異なる場合にして反應は唯兩吸着層の境界に沿ふてのみ起ると考えられる場合である。

斯くの如く Langmuir の觸媒理論は動論的研究に依つて見つけた凡ての場合をよく説明し得るが Schwab 等の Topochenie の理論は如何に説明するか。

状態方程式

之には先づ吸着分子の状態方程式を考へねばならぬ。之れは理論的に理想及び實在氣體状態方程式を氣體運動論的に導けると同様な方法で次の如く求められる。

第 二 表
状 態 方 程 式

理想性	Dimensionen		
	三 元	二 元	一 元
理想 i	$pv = RT$	$\Phi\Omega = RT$	$\Psi l = RT$
非理想 u	—	$\Phi(\Omega - \beta) = RT$	$\Psi(l - \delta) = RT$

此表に於て Φ は吸着による表面張力の減少にして即ち二元系の壓力, Ω は分子面積 Mollfläche (cm^2), β は 1 Mol の氣體が吸着するに要する面積, Ψ は吸線着による線張力の減少にして即ち一元系の壓力, l は分子長 Mollänge (cm), δ は 1 Mol の氣體が吸線着するに要する長さ。此表に於て理想吸着分子とは三元系の氣體に於けるが如く (1) 吸着分子は完全なる弾性球なる事, (2) 其面積は一つの點と見做し得る事及び (3) 吸着分子間には引力及斥力が働かないものであつて此表の状態方程式は (3) の因子は考慮に入れてない。

—(紹介)—

Hertz-Knudsen 方程式

次に又 Hertz-Knudsen の方程式 $\mu = \frac{p}{\sqrt{2\pi MRT}}$ に相當する式を二元系の吸着分子が異相界線に衝突する場合及び一元系の吸着分子が1つの點に衝突する場合に導かなければならぬ。之等の場合にも Hertz-Knudsen 方程式を導けると同様な方法で次の表に於ける諸式を導く事が出来る。

第 三 表

Hertz-Knudsen 式

理想性	Dimensionen		
	3—2	2—1	1—0
衝突される相が理想	$\mu = \frac{p}{\sqrt{2\pi MRT}}$	$\mu^* = \eta \sqrt{\frac{RT}{4\pi M}}$	$\mu^{**} = \xi \sqrt{\frac{RT}{4M}}$
衝突される相が非理想	—	$\mu^* = \frac{\eta}{1-\eta\beta} \sqrt{\frac{RT}{4\pi M}}$	$\mu^{**} = \frac{\xi}{1-\xi\delta} \sqrt{\frac{RT}{4M}}$

此表に於て η は吸着分子の表面濃度 Mol/cm². にして $\eta = \frac{b p}{1 + b p}$ にて與へらる。 ξ は線濃度 (Linear Konzentration) Mol/cm. である。

此表に於て衝突される相の理想非理想と云ふのは吸着性の弱強を云ふのと全く同意味である (以下同様)。

吸着, 吸線着恒温式

上の如く状態方程式と Hertz-Knudsen の方程式が求まると吸着の式に相當する吸線着恒温式が求められる (Langmuir と同じ方法を以て)。

第四表に於て 3i-1i の恒温式は 3i-2i と 2i-1i から求めても 3i-2u 2u-1i とから求めても同一式になる。3i-1u の場合も同様 (第四表参照)。

(74) (李泰圭) 最近の接觸々線理論 (其の二) Topochemie に就て

第 四 表
吸着吸線平衡温式

理想性	Dimensionen		
	3—2	2—1	1—0
理想—理想	$\eta = \frac{b}{\beta} p$	$\xi = \frac{b^*}{\delta} \eta$	$\xi = \frac{bb^*}{\beta\delta} p$
理想—非理想	$\eta = \frac{b}{1 + bp}$	$\xi = \frac{b^*}{1 + b^*\eta}$	$\xi = \frac{bb^*}{1 + \frac{bb^*}{\beta} p}$
非理想—理想	—	$\xi = \frac{b^*}{1 - \beta\eta}$	—
非理想—非理想	—	$\xi = \frac{b^*}{1 - \beta\eta + b^*\eta}$	—

I₁ の反應速度式

然らば單一氣體反應にして制止作用なき場合の反應速度式はLangmuir の場合に於ける如くにして容易に求められる。然し此時反應は

第 五 表

吸着 表面 脱着 表面		表面上 ノ衝突	表面上 ノ反應	界線上 ノ衝突	界線上 ノ反應	一點上 ノ衝突
i	i	I _{ia}	I _{ia}	I _{ia}	I _{ia}	I _{ia}
i	u	I _{ia}	I _{ia}	I _{ib}	I _{ib}	I _{ia}
u	i	I _{ib}	I _{ib}	I _{ia}	I _{ia}	I _{ia}
u	u	I _{ib}	I _{ib}	I _{ib}	I _{ib}	I _{ia}

$$I_{ia} = kp$$

$$I_{ib} = \frac{kp}{1 + bp}$$

—(紹介)—

次の様な機構によつて起るものと考へられて居る。(1)三元氣體分子が吸着されて居ない表面に衝突する時、(2)表面に於て吸着せる二元氣體分子の均一分子反應の機構に依つて、(3)二元氣體分子が吸線着されて居ない界線に衝突する場合、(4)界線に於て一元氣體分子の均一分子反應機構に依つて、(5)一元氣體分子が或一點に衝突する場合等、斯く考へて反應速度を理論的に導くと第五表の様になる。即ち第一表の I_{1a} , I_{1b} を Topochemisch に考へても出て来る。 I_{1c} は I_{1b} の極限の場合である。

I_2 の反應速度式

次に制止作用のある場合には Hertz-Knudsen 方程式に補正を與へねばならぬ。何となれば此時に吸着する氣體は二種類にして吸着面積が一種類の場合と違ふからである。此場合も前と同様な方法で次の第六表の如く求め得る。

第 六 表
複 Hertz-Knudsen 方程式

理 想 性	Dimensionen		
	3—2	2—1	1—0
第一ノ氣體理想 第二ノ氣體非理想	—	$\mu^* = \frac{\eta}{1-\eta'\beta'} \sqrt{\frac{RT}{4\pi M}}$	$\mu^{**} = \frac{\xi}{1-\xi'\delta'} \sqrt{\frac{RT}{4M}}$
第一ノ氣體非理想 第二ノ氣體非理想	—	$\mu^* = \frac{\eta}{1-\eta\beta-\eta'\beta'} \sqrt{\frac{RT}{4\pi M}}$	$\mu^{**} = \frac{\xi}{1-\xi\delta-\xi'\delta'} \sqrt{\frac{RT}{4M}}$

此表に於て'を附した量は反應生成物に關するものである。此表に依つても判る様に衝突する氣體が理想的の場合には單一氣體の非理想性吸着に於けると形に於て同じ式を與へる事が判る。此式を用ひて此場合に於ける吸着及吸線着式を求める事が出来る。

(76)

(李泰圭) 最近の接觸々線理論 (其の二) Topochemie に就て

第 七 表
複 吸 着, 吸 線 着 恒 温 式

理想性	Dimensionen		
	3—2	2—1	3—1
$i, i' - u, u'$	$\eta = \frac{b}{\beta^p} \frac{p}{1 + bp + b'p'}$	$\xi = \frac{b^*}{\delta} \frac{\eta}{1 + b^*\eta + b'^*\eta'}$	$\xi = \frac{bb^*}{\beta\delta} \frac{p}{1 + \frac{bb^*}{\beta}p + \frac{b'b'^*}{\beta'}p'}$

此第七表には $2uu' - 1uu'$ の如き複雑な場合に於ける恒温式は擧げてない。それは實際の反應に於ては必要がないからである。若しも二種類の氣體の中一つが理想氣體の場合には此式の分母の中でそれに相當する項を零に置いたらよい。上表の式を用ひて單一氣體反應の制止作用のある場合の反應速度は次表の如く導き得る。

第 八 表

機 構 表 面 界 線	機 構 表 面 界 線	表面上ノ衝突 (但シ生成物ガ表面ニ吸着サル場合)		表面上ノ反應 (表面ニ生成物ガ吸着サル場合)		界線上ノ衝突 (生成物ガ表面ニ吸着サル場合)		界線上ノ反應 (生成物ガ界線ニ吸着サル場合)		一點上ノ衝突 (生成物ガ界線ニ吸着サル場合)	
		生成物ガ表面ニ吸着サル場合	生成物ガ表面ニ吸着サル場合	生成物ガ表面ニ吸着サル場合	生成物ガ表面ニ吸着サル場合	生成物ガ表面ニ吸着サル場合	生成物ガ表面ニ吸着サル場合	生成物ガ表面ニ吸着サル場合	生成物ガ表面ニ吸着サル場合	生成物ガ表面ニ吸着サル場合	生成物ガ表面ニ吸着サル場合
i i'	i i'	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
i i'	i u'	—	—	—	—	—	—	I_{2a}	I_{2a}	—	I_{1a}
i i'	uu'	—	—	—	—	—	—	I_{2a}	I_{2a}	—	I_{1a}
i u'	i i'	I_{2a}	I_{2a}	I_{1a}	—	—	—	—	—	—	—
uu'	i i'	I_{2c}	I_{2c}	I_{1a}	—	—	—	—	—	—	—
i u'	i u'	I_{2a}	I_{2a}	—	I_{2a}	—	I_{2a}	—	I_{2a}	—	I_{1a}
i u'	uu'	I_{2a}	I_{2a}	—	I_{2c}	—	I_{2c}	—	I_{2c}	—	I_{1a}
uu'	i u'	I_{2c}	I_{2c}	—	I_{2a}	—	I_{2a}	—	I_{2a}	—	I_{1a}
uu'	uu'	I_{2c}	I_{2c}	—	I_{2c}	—	I_{2c}	—	I_{2c}	—	I_{1a}

$$— = \text{制止作用ノナリ場合} \quad I_{1a} = kp \quad I_{2a} = \frac{kp}{1 + b'p'} \quad I_{2c} = \frac{kp}{1 + bp + b'p'}$$

— (紹介) —

此時の反應は次の如き機構によつて起るものと考へて居る。

- (1) 三元氣體分子が反應生成物によつて吸着されてない表面に衝突する時。
- (2) 均一分子反應機構に依つて(反應生成物に依り制止作用を受けながら吸着表面に於て二元氣體分子の反應する場合)。
- (3) 二元氣體分子が界線に衝突する場合。

之れには更に次の如き三の場合がある。

- (a) 反應生成物が界線には吸線着しないで表面にのみ吸着する場合。
- (b) 界線にも表面にも吸線着及吸着する場合。
- (c) 界線には吸線着するが表面には吸着しない場合。

(4) 界線上に於て一元氣體分子の均一分子反應機構によつて(反應生成物が界線に吸線着されながら)。

(5) 一元氣體分子が或一點に衝突する場合(反應生成物が界線に吸線着されながら)。

第一表の $1_{ab}, 1_{ac}$ は $\frac{kp}{1+b\rho+b'\rho'}$ の極限の場合として求められる。

II. 反應速度式

次に二種類の氣體が反應する場合には上の場合の p' を第二の氣體のそれとすれば可なり。斯くして次表の如く反應速度が求められる。但し此時反應は次の如き機構によつて起るものとして居る。

- (1) 二種の三元氣體分子が表面上の一點に同時に二重衝突する時。
- (2) 一種の三元氣體分子が他の二元氣體分子で吸着された表面に衝突する場合。
- (3) 表面に於て二種の二元氣體分子が相反應する場合。
- (4) 二種の二元氣體分子が同時に界線上の一點に衝突する場合。

(73) (李泰主) 最近の接觸々媒理論 (其の二) Topochemie に就て

第 九 表

機・構 表面 界線	表面上の 二重衝突	吸着層に 他の三元 分子の衝 突	表面上の 均一二分 子反應	界線上の 二重衝突	吸着層分 子に他の 二元分子 の衝突	界線上の 均一二分 子反應	一點上の 二重衝突
i i'	II _{ia}	II _{ia}	II _{ia}	II _{ia}	II _{ia}	II _{ia}	II _{ia}
i i'	II _{ia}	II _{ia}	II _{ia}	II _a	II _a	II _{ib}	II _{ia}
i i'	II _{ia}	II _{ia}	II _{ia}	II _a	II _a	II _{ib}	II _{ia}
i u'	II _a	II _a	II _{ib}	II _{ia}	II _{ia}	II _{ia}	II _{ia}
uu'	II _a	II _a	II _{ib}	II _{ia}	II _{ia}	II _{ia}	II _{ia}
i u'	II _a	II _a	II _{ib}	II _a	II _a	II _{ib}	II _{ia}
i u'	II _a	II _a	II _{ib}	II _a	II _a	II _{ib}	II _{ia}
uu'	II _a	II _a	II _{ib}	II _a	II _a	II _{ib}	II _{ia}
uu'	II _a	II _a	II _{ib}	II _a	II _a	II _{ib}	II _{ia}

$$II_{ia} = kpp'$$

$$II_{ib} = \frac{kpp'}{(1+bp+bp')^2}$$

$$II_a = \frac{kpp'}{1+bp+bp'}$$

(5) 一種の二元氣體分子が他種の一元氣體分子で吸着着された界線上に衝突する場合。

(6) 界線上に於て二種の一元氣體分子が相反應する場合。

(7) 二種の一元氣體分子が界線上の一點に兩方の方向より來りて二重衝突する場合。

斯くして II_{ia} , II_{ib} , II_{ic} (II_{ib} の極限の場合として) II_a , II_b (II_a の極限の場合として) の場合が求められた(第九表参照。此等の機構の中(1)(4)及(7)の二重衝突による反應の可能性は非常に小なるものである。何となればそれは非常に短い時間と非常に小さい表面(或は長さ)に於て行はれなければならないからである。

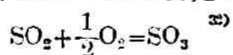
$$II_c \text{ 即ち } \frac{dx}{dt} = \frac{kp}{1+bp}, \frac{p'}{1+b'p'} \text{ は } H_2 + N_2O = H_2O + N_2 \text{ (Au 表面に於て)}$$



—(紹介)—

の場合に發見されたもので之れは Topochemisch には次の如く説明される。即ち相異なる表面に p, p' の氣體が相互に影響される事なく獨立に吸着して各、の二元氣體分子が其共通の界線上に相隣れる二點に吸着する場合に反應が起ると考へる。

二種氣體分子間の反應にして制止作用のある場合も同様にして説明出来るが餘り複雑になるから此處には略する事にする。而して實驗的にも僅かに次の場合に於てのみ發見されて居る。



此場合 SO_3 が制止作用をなす。

結果の考察

(1) 之等の反應式を誘導するに當つて反應は衝突機構によつて起る場合と均一反應機構によつて起る場合とを考へた。此兩者の考へによつて誘導された反應式は I_1 及 I_2 の場合には其の形に於て全く同一である。従つて實驗的に之れを區別する事は出来ない。併しながら II の場合には此兩者が相違するから(表から見て明なる如く)實驗的に之を區別する事が出来る。此兩者が等しくなる理由は吸着吸線着の恒温式と吸着分子又は吸線着分子で覆はれない表面或は界線の部分を表す式とが同一の形式を與へるによるものである。又吸着及吸線着は衝突の永いものであると考へても此兩式が等しくなる事は理解される。

(2) 兩機構の何れにしても表面及界線に於ける反應速度式は同一形式を與へる。故に實驗的に此兩者を區別する事は出来ないが Topochemisch に實驗事實を正確に説明する事は確かである。

(3) 一般に反應速度式の分母に p 又は p' の項が入つて居る場合を制止作用(自己制止作用も含めて)とすれば、斯る場合は衝突及均一反應

(80)

(李泰圭) 最近の接觸々媒理論 (其の二) Topochemie に就て

の行はれる相が非理想の時に起る(其分子が前に存在して居た相の如何に係らず)。(第五、八、九表を参照)

(4) 一元分子が或一點 (Active center) に衝突する時に反應が起るとして導いた式は皆同一形式を與へるが故に事實と矛盾する。故に斯る機構は實際には成立しない。

此理論に對する私見

(1) Schwab 等の説と Taylor 説との比較

此理論は觸媒反應の動論的研究によつて確實にされたる Ostwald-Langmuir の理論に依つて活性中心の性質と存在とを明かにして居る。勿論 Taylor の説も結晶尖端や結晶稜の如き場合に彼の活性中心の存在を暗示して居るが Schwab の理論ほど一般的なものではない。故に此點から見れば Taylor の説も Schwab 等のそれも全然同一なものである。蓋し此兩者の相違する點は Schwab 等の説は實驗的事實によつて確められたる Volmer の吸着理論に土臺を置いて居る事であらう。即ち觸媒表面は不均一なりとし各均一表面に吸着せる氣體分子は(此時 Langmuir の吸着式が成立する)その面上に於て二元熱運動をする間に異相界線に來つて反應すると考へるのである。

斯くして觸媒反應の動論を完全によく説明する事が出来るのみならず觸媒研究に於ける二大矛盾を鮮かに解決し得たのである。勿論第一の矛盾は Taylor の説を固執しても之を解決する事が出来る。即ち 1 なる表面原子に向つて

$$\theta_1 = \frac{b_1 p}{1 + b_1 p} \quad \text{なるが故に}$$

n 種類の表面原子よりなる時は

$$\sum_1^n \beta_i \theta_i = \sum_1^n \frac{\beta_i b_i p}{1 + b_i p}.$$

—(紹介)—

とすることが出来る。此處に於て β_1 は 1 なる原子よりなる表面積の全表面積に對する比にして

$$\beta_1 + \beta_2 + \dots + \beta_n = 1$$

なる關係あり。

此式は $\beta_1 b_1, \beta_2 b_2, \dots, \beta_n b_n$ 等の大小に依て種々の形式をとる。即ち其の觸媒の活性度の如何に依て

$$\sum_1^n \beta_i \theta_i = \beta, \frac{\beta b p}{1 + b p} \text{ 又は } \beta b p \text{ の如き形を取る。}$$

然らば反應速度は簡單に之等の式に比例するとして求められる(二種類の氣體の場合も同様)。故に此點から見たならば Schwab 等の説も Langmuir-Taylor の説も同等の妥當性を有すると言はねばならぬ。即ち Taylor が活性中心のみを考へて居るに反し彼は異相界線上に排列せる之と二元熱運動の可能なる吸着面とを考へて居る。而して反應は此者の何れの上に於ても起り得ると考へて反應速度式を誘導して居る。此點から見たならば Schwab 等の説は Taylor の説よりも、より一般的であると言はねばならない。然し之を以て直ちに Schwab 等の説を正しいとしては早計である。

(2) 兩説の是非

活性中心に於て反應が行はれる場合を取つて考へると Taylor は氣相より三元分子が吸着する時、Schwab 等は吸着面より二元氣體分子が吸着する時(衝突も含む)に反應が起ると考へて居る。此處に兩者の相違があれば是非も之れに依て明かにされなければならない。即ち同一の反應速度を與へるのに何れが可能なりや。之れには反應速度と三元氣體分子の吸着速度(界線上に)及び二元氣體分子の吸着速度との關係が明かにされねばならないと思ふ。

(82) (李泰圭) 最近の接觸々媒理論 (其の二) 'Topochemie' に就て

(3) 表面反應と界線反應

反應が表面上に起るものであるか或は界線上に於て起るものであるか果して此兩者共存在するものであるかと明かにされたならば Schwab の説は、よりもつと確實になつて來ると思ふ。之れが爲には吸着と吸線着との關係が明かにされなければならぬ。然らば反應動論的に兩者を區別する事は容易である。例へば第五表に於て反應速度は

表面	界線	表面反應	界線反應
i	u	kp	$\frac{kp}{1+bp}$
u	i	$\frac{kp}{1+bp}$	kp

の如くなつて居る。故に吸着量が少でも反應速度が $\frac{kp}{1+bp}$ なる形式を取る時は此反應は界線反應であり(之は實驗的には可能である)吸線着量が小なるにも係らず(之を定める事は困難であらう) $\frac{kp}{1+bp}$ なる形式を與へる時は此反應は表面反應であらう。

(4) 異相界線と活性中心

Schwab 等の異相界線と Taylor の活性中心とが同一のものである事は前にも述べた。Schwab 等は異相界線上に於て一元氣體分子が或る點に一元運動をして衝突する時に反應が起るとして皆同一形の速度式を與へて居る。之は事實とは矛盾する事にして活性中心に吸着されたる分子は運動し得ないと云ふ證據になる。故に Taylor の説より所謂彼の活性中心なるものに吸着された分子が運動し得ないと考へる事は至當の事であつて決して Volmer の吸着理論と矛盾するものではない。故に吸着に於ける Schwab-Volmer の説は Taylor の説よりもより一般的なものである。

(5) 活性中心の性質

— (紹介) —

然らば活性中心とは如何なるものであるか。何故に異相界線が活性であるか。此點に關して Taylor 説の如く抽象的に考へられない事もないが、よりもつと充分な研究に依つて其の性質が明かにされたならば面白いと思はれる。(此に就ては次の機會に述べようと思ふ)。

一九二九年十月二十三日の

物理化學雜誌會にて。

文 献

- 1) G.-M. Schwab und E. Pietsch, Z. phys. Chem., B, 1, 385 (1928).
Z. Elektrochem., 35, 135(1929).
- 2) H.S. Taylor, J. Phys. Chem., 30, 145 (1926).
Proc. Roy. Soc., A 108, 105 (1925).
李, 物理化學の進歩, 2, 96.
- 3) C.F. Fryling, J. Phys. Chem., 30, 818 (1926).
H.S. Taylor und G.B. Kistiakowsky, Z. phys. Chem., 125, 341 (1927).
G.B. Kistiakowsky E.W. Flordorf and H.S. Taylor,
J. Am. Chem. Soc., 49, 2200 (1927).
- 4) C.N. Hinshelwood, Kinetics of Chemical
Change in Gaseous Systems, Oxford (1926).
G.-M. Schwab Ergebn. d. exakt. Naturwiss, B.I. VII, 276 (1928).
李, 物理化學の進歩, 1, 377, 1, 467.
- 5) 李, 同 上, 2, 96.
- 6) 李, 同 上, 1, 377.
- 7) M. Volmer und J. Erstermann. Z. Physik, 7, 1 (1921).
ibid., 7, 13 (1921).

(84.) (李泰圭) 最近の接觸々媒理論 (其の二) Topochemie に就て

- 8) 李, 物理化学の進歩, 1, 385. 参照
- 9) J. Ersterman, Z. phys. Chem., 106, 403 (1923).
- 10) M. Volmer und G. Adhikari, Z. Physik, 7, Nov. (1925).
- 11) Fr. Moll, Z. phys. Chem., 136, 183 (1928).
- 12) M. Volmer und G. Adhikari, Z. phys. Chem., 119, 46 (1926).
- 13) Fr. Moll, loc. cit.
- 14) Cf. Langmuir, J. Am. Chem. Soc., 38, 2263 (1916).
- 15) E. Cohen, Z. phys. Chem., 25, 483 (1898).
- 16) Lescoerces, Ann. chim. phys., 25, 430 (1892).
- 17) M. Bodnstein, Z. phys. Chem., 29, 429 (1898).
- 18) G.N. Lewis, Z. phys. Chem., 52, 310 (1905).
- 19) G.A. Hullet und G.B. Taylor, J. Phys. Chem., 17, 565 (1913).
- 20) A.T. Larson and F.E. Smith, J. Am. Chem. Soc., 47, 346 (1925).
- 21) H.S. Taylor and R.N. Pease, J. Am. Chem. Soc., 43, 217 (1921).
44, 1637 (1922).
- H.S. Taylor and H.A. Jones, J. Phys. Chem., 27, 623 (1923).
- 22) G. Bredig und Ad. Stark, Z. phys. Chem. B, 2, 282 (1929).
- 23) Cf. I. Langmuir, Trans. Farad. Soc., 17, 619-620 (1922).
- 24) H. Cassel, Naturwiss. 14, 103 (1926).
- 25) G.-M. Schwab und E. Pietsch, Z. phys. Chem. B, 2, 262 (1929).
- 26) G. Adhikari und J. Felmann, Z. phys. Chem., 131, 347 (1928).
- 27) G.-M. Schwab, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. Bd. VII, 276 (1928).
- 富永, 化学總覽 3 (進歩綜説) 15, 33.
- 28) 李, 物理化学の進歩, 1, 377.
- 29) M. Knudsen, Ann. Physik, (4) 28, 999 (1909).

- 30) W.K. Hutchinson and C.N. Hinshelwood,
J. Chem. Soc., 129, 1556(1926).
- 31) C.N. Hinshelwood and C.R. Prichard,
J. Chem. Soc., 127, 1546 (1925).
- 32) M. Bodenstein und C.G. Fink, Z. phys. Chem., 60, 1 (1907).