

原 報

觸媒の被毒現象の研究 (第I報)

Pd 線上の酸素水素反應に對する CO の毒作用*

小 野 宗 三 郎

目

次

I 序 論

II 實 驗

- (a) 實驗裝置—壓力及抵抗測定法
- (b) 電氣爐の恒溫度
- (c) 水素溶解に依る Pd の抵抗増加
- (d) Pd の活性化と活性度の再現性

III 實驗結果と其考察

- §1. $[\text{CO}(\text{微量}) + 2\text{H}_2 + \text{O}_2]$ 系の反應の特性概観
- §2. $[(\text{CO}(\text{微量})) + (2\text{H}_2 + \text{O}_2)]$ 系の反應より見たる CO の酸化反應機構
 - (A) 反應速度測定方法
 - (B) $[(\text{CO}(\text{微量})) + (2\text{H}_2 + \text{O}_2)]$ 系
 - (i) CO の壓力の影響
 - (ii) O_2 の壓力の影響
 - (C) $[(\text{CO}) + (\text{O}_2) + (2\text{H}_2)]$ 系
 - (D) $[(\text{CO}) + (2\text{H}_2) + (\text{O}_2)]$ 系

(E) $[(\text{CO} + \text{O}_2) + 2\text{H}_2]$ 系(F) $[(\text{CO} + 2\text{H}_2) + \text{O}_2]$ 系

(G) CO の酸化反應の特性の總括

(H) 反應速度測定方法の吟味

(I) CO の酸化反應の機構

§3. $[(\text{CO}(\text{微量})) + (m\text{H}_2 + n\text{O}_2)]$ 系の反應より見たる酸素水素反應機構

(A) 基本機構

(B) H_2 の抑制作用

(C) 反應生成物の抑制作用

§4. $[\text{CO}(\text{微量}) + (2\text{H}_2 + \text{O}_2)]$ 系の P_{O_2} 大なる時に起る新現象—二重振切れ

§5. 酸素水素反應機構に對する論議

§6. 總 論

IV 結 論

V 摘 要

I 序 論

從來の氣一固不均一系觸媒反應の研究に於ては、Langmuir 及 Hinshelwood 以來、主として反應速度論的に進められ、封鎖系に於ける反應進行測定方法としては殆んど壓力のみと言へる¹⁾。當堀場研究室に於ても、李、窪川、外山及川北の諸博士は皆此方法²⁾を取つた。著者は反應進行に伴ふ壓力變化と同時に他の物理量の變化をも平行して觀測する事に依つて、壓力のみよりせる研究では觸れ得なかつた點をも明かに出来る筈であるとし、壓力と共に觀測すべき物理量として、便宜上觸媒の抵抗を採つた。而して觸媒として Pd を用ひた。其故は H_2 が Pd に溶解

* 本研究の一部は日化 64, 770 (昭和18年)に發表した。

1) Schwab, "Katalyse von Standpunkt der chemischen Kinetik" (Springer 1931); Hinshelwood, "Kinetics of Chemical Change" (Oxford 1940).

2) 李, 窪川, 外山及川北, 本誌原報參照。

する時は、壓力の平方根に比例して溶解し、溶解量に比例して抵抗が増加し³⁾、且 Pd 中の水素の擴散は充分速い⁴⁾から抵抗値より Pd 表面上の水素の舉動を推定する事が出来る。従つて反應としては、水素を一つの反應體とするものであればよく、先づ便宜上酸素水素反應を撰定した。本研究以前、此方面の研究は餘り見受けない。唯一つ Dobytshin 等が Pd 蒸發薄膜を用ひ、 -78°C に於て、エチレンの水素添加反應⁵⁾及酸素水素反應⁶⁾を研究した位のものであらう。之は薄膜としての特徴を生かしたものではあるが、膜自身使用中の少しの構造變化により又單なる氣體吸着に依り抵抗が相當變化するので細い議論がし兼ねる譯である。著者は Pd 線を用ひ、溫度 $100\sim 160^{\circ}\text{C}$ に於て研究した。又水素溶解に依る抵抗變化を明瞭にする爲に、餘り低壓は用ひられず、酸素水素當量混合體として、約 $1\sim 30\text{ mm Hg}$ に於て反應せしめた。

然るに Pd は酸素水素反應に對して非常に活性度高く、單に表面を清淨に保つのみで、強力な觸媒能を示す。前記の條件に於て反應せしめると、反應體導入と同時に急激な反應が起り、10秒以内に殆んど完了し、Pd は反應熱の爲に抵抗急増するに至る。其故反應が恒溫的でないから抵抗を測定しても、それから H_2 の吸着濃度を推定し得ない事が分つた。従つて Pd, H_2 及 O_2 のみの系で壓力と抵抗との同時測定を活用する事が不可能である。そこで次の手段を併用した。

CO を微量 ($156/1000\text{ mm Hg}$ 以下) 附加する事に依つて、反應は著しく抑制される事及後で詳述する様に CO が酸化されて CO_2 になると、急激な酸素水素反應が起り抵抗は急増する事が分つた。斯くして CO に依る酸素水素反應の被毒現象を種々の條件に於て觀測する事に依つて、反應の特長を掴む事が出来るのである。

又 CO に依る被毒反應中の抵抗を測定すれば、Pd 上に於ける H_2 の舉動を推定する事が出来る。斯くの如くにして、壓力及抵抗の同時測定に依り、 CO に依り毒されたる酸素水素反應の特性を明かにせんとするのが本研究の目標とする所である。

II 實 驗

(a) 實驗裝置—壓力及抵抗測定法：

第一圖は裝置の主要部分を示すもので、反應瓶は内容約 100 cc のテフックス硝子圓筒で、中央に段繼ぎした石英管が内封してある。此石英部分は弗化水素で腐蝕してスパイラル狀の溝を刻し、其中へ Pd を巻き付けてある。Pd は最初の内は徑 0.25 mm 、長さ約 110 cm の

3) Hagen u. Sieverts, *Z. phys. Chem. (A)*, 165, 1 (1933).

4) C. Wagner, *Z. phys. Chem. (A)*, 159, 459 (1932).

5) Dobytshin & Frost, *Acta Physicochim.*, 5, 111 (1936).

6) Dobytshin & Gellbart, *Acta Physicochim.*, 6, 95 (1937).

ものを用いた。之を以後 Pd (I) と名付ける。而して途中より専ら径 0.1 mm, 長さ約 22 cm のものを用いたが、之を Pd (II) と名付けて置く。反應瓶の左はアピエゾン・グリース・N を塗

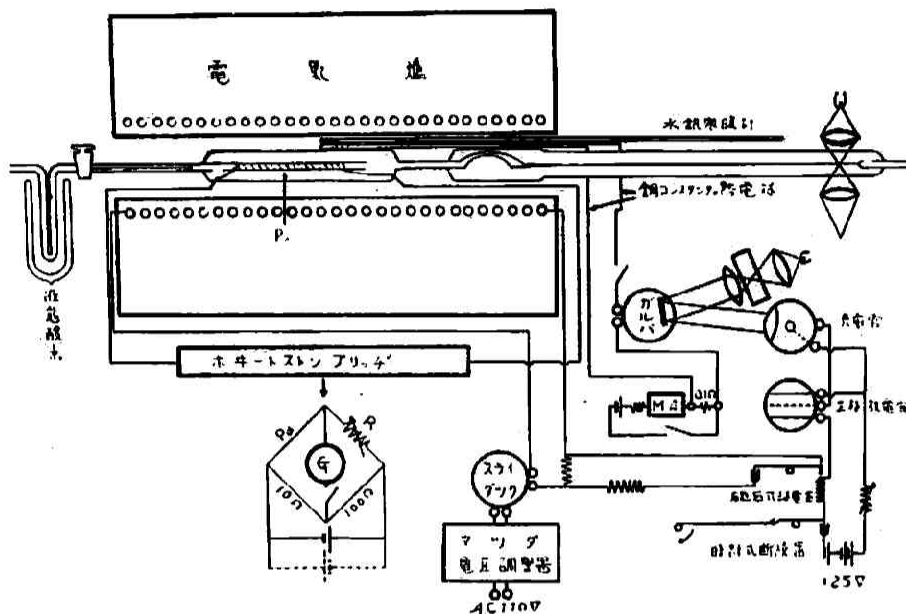


Fig. 1

つた活栓及液態酸素で冷却した U 字管を経て、マクレオッド壓力計、水銀壓力計、各種瓦斯溜及水銀擴散ポンプに通じる。酸素及水素は33%苛性加里水溶液に少量の水酸化バリウムを混じしたものゝを電解して發生せしめ、先づ Pt アスベストを通し、水素は其後五酸化磷瓶2個を通し、又酸素は一旦苛性加里塔を通して後、五酸化磷瓶2個を通して、夫々五酸化磷上で乾燥貯藏した。CO は 130°C に熱せられた濃硫酸に蟻酸を滴加して發生せしめ、苛性加里水溶液、アルカリ性ピロガロール水溶液及五酸化磷瓶を通して後、最後に液態空氣のトラップを経て貯藏瓶に蓄へた。N₂ は市販のポンプのものを用ひ、300°C の還元銅上を通過せしめて後、苛性加里塔及液態酸素のトラップを通して貯藏した。

系の壓力はテレックス硝子製ブルドン型壓力計の針のフレで測る。針先は光學的に擴大し且つ狭めフレを検定して置く。正確度は最高 1/70 mm Hg である。抵抗測定には圖示せる如く、10 Ω 及 100 Ω の標準抵抗を固定腕とし、最小目盛 0.1 Ω なるダイヤル型抵抗箱 R を可變腕とせるホキートストーン橋を造つてあるので、Pd の抵抗は R の目盛に10倍の値となつて現はれる。Pd (I) では電池電流 12 mA を流し、Pd の 0.0006 Ω の變化は反照型檢流計 G のフレで 0.1 cm, 正確度は 0.0001 Ω の程度である。反應開始前及終了後の如き平衡状態に於ける

抵抗値は、電池電流の向きを変じて得る抵抗の讀みの平均を以てし、反應中の抵抗値は檢流計のフレを豫め檢定して置いて、フレより算出する。檢流計のフレの感度は時々 1Ω の標準抵抗を Pd の代りに用ひて R の 0.1Ω の變化に應じ檢流計のフレが一定であるかどうかを見て確めた。Pd (II) の場合には、電池電流を小さくしないと加熱せられるので、5 mA とした。

(b) 電氣爐の恒温度：

後述する如く 160°C に於て 0.1 mm Hg の H_2 を送入する時は、Pd (I) の抵抗は真空中の時より 0.0029Ω 増加する。然るに爐の温度が 1°C 變化すれば 0.0080Ω 變化するのである。 1°C の恒温度は普通の壓力のみ測る瓦斯反應に於ては充分な値であるが、抵抗を測る本實驗の如き場合には明かに不充分であつて、特に高い恒温度を得るべく努めた。電氣爐は内徑約 6 cm、長さ 45 cm の鐵管にアスベストを巻き、その上にニクロム線を端に密に中央に疎になる如く巻き付け、尙其上にアスベストとカオリンとを水で煉つたものを塗付け、乾燥して後特製イソライト煉瓦で外圍ひした。爐の加熱電流を一定にする爲、マツダの電壓調整器を用ひて電壓の變動を小にし、スライダツクで所要の一定電壓にした。而して温度調節には、圖示する如く光電管を利用した調節器を手製した。温度計として Cu-コンスタンタン熱電對を直列に二個繼いだものを用ひ、之の電動力をポテンシオメーター式に大半相殺して置いて小さい變動を特に電壓感度のよい檢流計(電壓感度 $1 \times 10^{-7} \text{ V}$)に入れる。今若し所要の温度より高くなれば檢流計はフレて、ラムプの光は光電管に入り、其爲三極放電管(グリム繼電器)のグリッドに電壓が掛つて放電管が働き、機械的繼電器を動かして電氣爐加熱用補助電流回路を開く。反對に所要温度より下れば光電管に光が入らず、放電管が働かず、其爲に機械的繼電器が動かず補助電流回路を閉じる。時計式斷續器を特に附加した理由は、グリム繼電器は一旦放電し出すとグリッドの電壓が變化しても放電を繼續するので、30秒に一回約 $1/10$ 秒間放電管の附加電壓を切つて光電管に光が入つてゐなければ放電が夫以上繼續しない様にする爲である。斯くして 160°C にする爲には、加熱用の主回路は 1200 mA、補助回路には 50 mA 流して、水銀寒暖計では 160°C に針付け出来る。又抵抗變化から見て温度の變動は高々 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 、實驗中 0.1°C の恒温度を保つには困難を感じなかつた。

(c) 水素溶解に依る Pd の抵抗増加：

Pd (I) を用ひた場合、 160°C に於ける水素の壓力の平方根と Pd の抵抗との間との關係は第二圖の如くである。然るに電氣爐の最高恒温度は前述の如く 0.1°C であつて之に

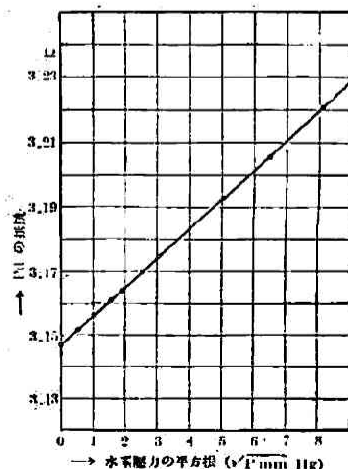


Fig. 2

基づく抵抗變動は 0.0006Ω , 安全の爲 0.2°C の變動ありとして 0.0012Ω の變動がある。 0.0012Ω の増加は第二圖より H_2 の分壓の平方根として 0.19 , H_2 の分壓 0.023 mm Hg に相當する。即ち 0.03 mm Hg 以上の壓力の H_2 は確實に抵抗より分別出来る。

又 H_2 以外の氣體, CO , O_2 , N_2 及 H_2O の吸着に依り高々約 0.0010Ω の抵抗増加を來す。

(d) 觸媒の活性化と活性度の再現性:

Pd は酸素水素反應に對して最も活性度高い觸媒である。それだけに種々の物質に依る毒作用を受け易い。活栓のグリースの種類に依つては顯著な毒作用を呈する。ラノリン・ピースワックス・グリースの毒作用に就ては次報に詳述する事にする。斯くして毒性の非常に強いアビエゾン・グリース・ N を用ひ、且つ次に述べる如く活性度保持に充分の吟味を行つた。

活性化處理法: 之には三方法を採つた。爐を 300°C に保ちつゝ排氣 2 時間、續いて 10 mm Hg の O_2 中 1 時間、 10 mm Hg の H_2 中 1 時間放置して後、排氣しつゝ溫度を低下せしめる。之を活性化處理 (I) と名付ける。反應直前には反應容器を 160°C に保ちつゝ、 Pd のみを 540°C に真空中で 15 分間加熱し、次に 10 mm Hg の O_2 中で 15 分間 300°C に熱し、次に 10 mm Hg の H_2 の中で、15 分間 200°C に熱し、最後に又真空中で 540°C に 15 分間加熱し、 H_2 を入れて Pd を保護して 160°C に一定溫度に調節する。之を活性化處理 (II) とする。或は簡単に Pd のみを 540°C に真空中で 15 分間加熱するだけで活性化する。之を活性化處理 (III) とする。反應前は原則として活性化處理 (II) を行ふ事に依つて(最初の内は各實驗前活性化處理 (III) を行ふのみ)一連の實驗で充分再生出来る結果が得られた。一旦實驗を休んでゐて再開する時は、必ず活性化處理 (I) を活性化處理 (II) の前に行つた。

活性度の比較法: 一旦活性化處理した Pd は其後真空中に放置すれば多少活性度は減少する筈であるが、單に酸素水素反應の速さで比較しやうとすると活性化處理直後のものと數時間真空中で放置したものが差違なく共に 10 秒以内に大半反應する。是程アビエゾン・グリース・ N の毒性は小さい事が分る。然し後の III §2 (B 項にて述べる如く、 $\{[\text{CO}] + [2\text{H}_2 + \text{O}_2]\}$ 系に於て CO が無くなつて $[2\text{H}_2 + \text{O}_2]$ の迅速反應に移る時間 t_1 を以て比較すると、今度は眞空に長時間放置すると、 t_1 が少し長くなる。即ち Pd は少しは毒を受ける事が分る。従つて此方法は非常に鋭敏な活性度試験方法と言へる譯である。

活性度保持法: 上記の試験法に依つて、アビエゾン・グリース・ N の毒性を實驗例により示すと以下の如くなる。即ち Pd を前記の活性化處理 (II) を行ひ、 H_2 中で 30 分間放置して後、 $P_{\text{CO}}=150/1000 \text{ mm}$, $P_{\text{H}_2}=7.90 \text{ mm}$ 及 $P_{\text{O}_2}=3.95 \text{ mm}$ の系に於ける t_1 を測定すると、一連の結果は 433 秒, 438 秒及 436 秒、従つて平均 436 秒を與へる。又同様 H_2 中放置 1 時間のものは、 $t_1=440$ 秒, 2 時間のものは $t_1=445$ 秒となる。之に對し眞空中 1 時間放置する場合には $t_1=470$ 秒となる。而して活性度保持の爲には、 H_2 中に放置する方が、 O_2 中に放置するより若干勝る様である。更に又以上は室溫が 26°C の場合の結果であつて、溫度の上る程毒作

用も大となる。其故安全の爲以下の實驗では總て 22°C 以下で行つた。以上の吟味に依つて Pd を活性化處理して後 H_2 中に保護し且成丈早く反應せしめる事に依つて充分再生出来る活性度を一連の實驗中保持し得たのであつて、アピエゾン・グリース・N の毒は此實驗に何等の妨げをなすものでなく、CO のみの影響を安んじて観測する事が出来た譯である。

III 實驗結果と其考察

§1. $[\text{CO}(\text{微量}) + 2\text{H}_2 + \text{O}_2]$ 系の反應の特性概観

(a) $[(\text{CO}(\text{微量})) + (2\text{H}_2 + \text{O}_2)]$ 系—CO の濃度の影響: 觸媒は Pd (I) を用ひ、酸素水素當量混合體の壓力約 26 mm の反應經過に對する CO 附加の影響を調べると、第三圖の如く

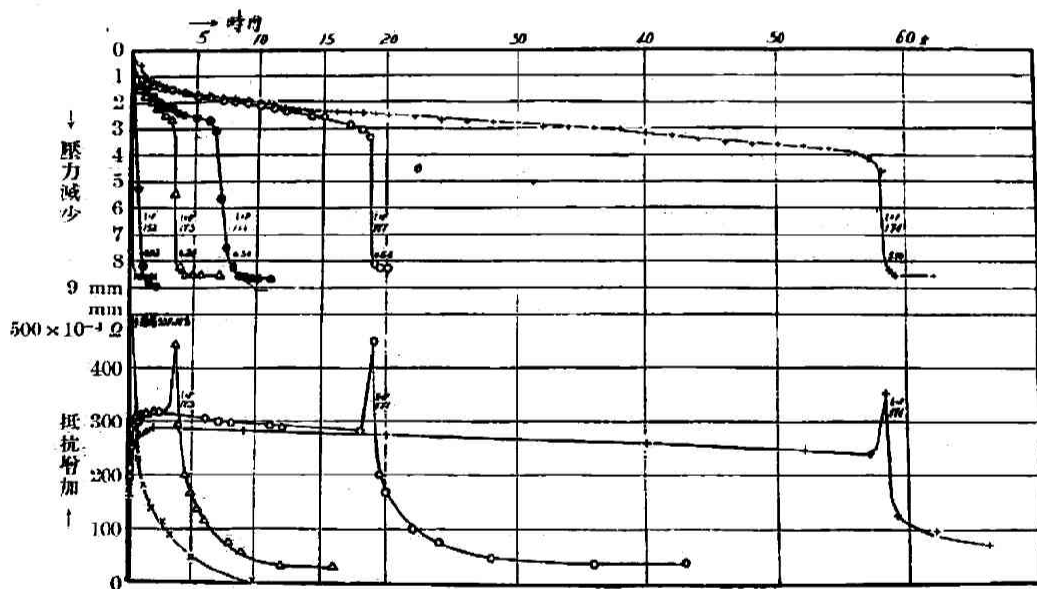


Fig. 3

成る。上半は系の壓力減少、下半は Pd の抵抗増加の夫々時間的變化を示すものである。最左端の曲線は CO の無い場合であつて、10 秒以内に反應の大半は完了する。抵抗値は始めより急激に増加して、最高増加量 $584 \times 10^{-4} \text{ g}$ に達する。所が最初 0.02 mm Hg の CO を送入して後 10 分にして酸素水素當量混合體を入れた時は、右隣の壓力曲線と興へる。CO の量が 0.24, 0.30, 0.64 及 1.1 mm と増加するに従つて、CO に依つて益々顯著に毒される。此一連の實驗に於ては、Pd の活性化は、先づ活性化處理 (I) 及 (II) を行つて置いて、各實驗前に活性化處理 (III) を行つたものである。第三圖に於て抵抗の原點は酸素水素當量混合體のみの場合の反應後の平衡値を取つてある。従つて Pd に残る微量の H_2 及 Pd に依る H_2O と CO_2 等の吸着の爲反應前の Pd のみの抵抗値よりは少し大である。又 CO の量の増すに

つれて反応終了後の抵抗値の大となつてゐるのは、送入する酸素水素は當量であるので、COの増すにつれて未反応の H_2 が増大する爲である。

(b) $[(CO(\text{微量})) + O_2] + (2H_2 + O_2)$ 系： 以上は何れも CO を最初に入れて、後から酸素水素を入れたのであるが、今度は 0.24 mm の CO を入れて後、 O_2 を 1 mm 入れ、60 分間放置して後酸素水素を 26 mm 送入すれば、第三圖に見られる如き被毒が現はれぬ。

(c) $[(CO(\text{微量})) + H_2] + (2H_2 + O_2)$ 系： 次に先づ 0.24 mm の CO を入れて後 H_2 を 1 mm 入れ、60 分間放置後酸素水素を送入すれば、被毒は現はれる。

(d) $[(O_2) + (CO(\text{微量}) + 2H_2)]$ 系及 $[CO(\text{微量}) + 2H_2 + O_2]$ 系： 又先づ O_2 を入れ、CO と H_2 との混合體を送入する時或は CO, H_2 及 O_2 の混合體を始めから送入する時は、(a) の場合と同一組成である場合、(a) の場合より被毒が小となるが矢張り現はれる。以上の結果から、CO は Pd 上に於て O_2 或は酸素水素反応中の O_2 に依つて無毒にせしめられるものであつて、此無毒化反應は、 $CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$ と推定される。

所が本實驗中發表された Burrows 等の研究⁷⁾がある。それは $20^\circ C$ に於ける Pd に依る酸素水素反應に對する CO の毒作用を 10^{-3} mm Hg の壓力下で觀測したのであるが、完全に反應しない誘導期間が現はれるのである。Taylor 等の Pd への CO の吸着の實驗⁸⁾に依れば、CO の活性化吸着は $0^\circ C$ で最高となつてゐるから、Burrows の場合は著者の場合に比して CO の毒作用がより顯著に現はれる事は當然豫想される事であり、CO の無毒化反應を O_2 に依る酸化反應であるとした點著者と一致する所である。然し Burrows 等は抵抗を測定して居らず、酸素水素反應の機構に就ては Pd の酸化還元の連續なりと結論してゐるのみであるから、此等兩反應の平行して起る際の現象を更に詳しく吟味する事に依つて、又 Burrows 等は行はなかつた抵抗測定をなす事に依つて、酸素水素反應のみならず CO の酸化反應の機構をも、更に一段立入つて覗ふ事が出来るものと考へて次の如く實驗を進めた。

(e) $[(CO(\text{微量})) + (2H_2 + O_2)]$ 系—温度の影響： 第三圖に歸り、各壓力曲線の各部分に於て、如何なる變化が起つてゐるかを考へると、最初の壓力急減部は直ぐ後で述べる如く CO の酸化反應と酸素水素反應とが既に起つてゐる爲でもあるが、主な壓力減少の原因は Pd への H_2 の溶解に 基づくものである。其證據を示すと、第三圖は觸媒が Pd (I)、即ち徑 0.25 mm、長さ約 110 cm のもの、に就て得られた結果であるが、Pd (II) 即ち徑 0.1 mm、長さ約 22 cm のものを用ひて、Pd の體積を約 $1/40$ とし、酸素水素混合體の壓力を半分とすれば、第四圖に示す如く、最初の壓力減少は非常に小となるからである。此實驗及び之以後の總ての實驗に於ては、各實驗前活性化處理 (II) を行つてある。

次に第二の壓力變化の緩慢な部分は、CO の酸化と酸素水素反應とが平行してゐる部分であ

7) M. G. T. Burrows & W. H. Stockmayer, *Proc. Roy. Soc. (A)*, 176, 474 (1940).

8) H. S. Taylor & Mc Kinney, *J. Am. Chem. Soc.*, 53, 3604 (1931).

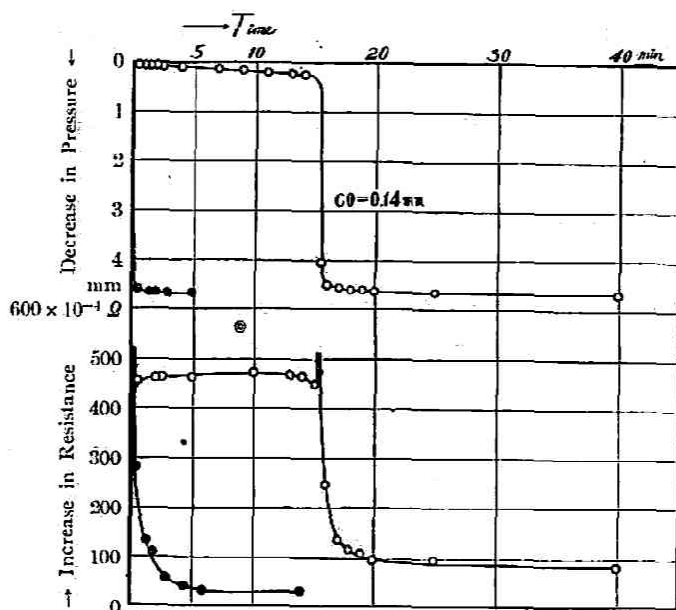


Fig. 4

る。何故ならば、此部分の壓力減少が CO の酸化のみに依るものとすれば、第四圖に於ては、0.07 mm でなければならぬが、實際はそれより遙かに大である。従つて CO の酸化反應と平行して酸素水素反應も起り且酸素水素反應の方が CO の酸化反應より速度が大である事が分る。第三圖に於ても、酸素水素の壓力が約倍である故酸素水素反應は更により速くなつてゐる。

第三の急激な變化部分は、CO が略消費し盡されて、酸素水素反應が急に起る部分である。之に就ては後で詳しく述べる。

一方 Pd の抵抗變化を見ると、H₂ のみの場合より H₂ に依る抵抗増加速度が少し遅いが 20 秒以内に溶解平衡に達する。緩慢變化部分の抵抗値は H₂ の分壓より期待されるものより若干小となつてゐる。例へば、第四圖に於て、◎印はその時刻に於ける H₂ の分壓より期待される値であつて實測値との間に差がある。此差は主として CO (H₂O も若干關與する) が Pd に吸着してゐる爲である。

次に CO の毒作用に對する溫度の影響を述べる。以上は 160°C の場合であるが、溫度の下る程 CO の毒作用が顯著に成つて來る。第四圖の實驗に比適する條件で、唯溫度を 100°C にすると、反應に依る壓力變化は 4 時間以上も全くなく、20 時間以上して結局反應し盡す。即ち CO の酸化も酸素水素反應も最初見掛上停止してゐる。然るに H₂ の溶解は起り、氣相の H₂ の分壓より期待される抵抗増加の約 80% に達する。勿論此溫度でも CO さへ無ければ、非常に早く反應して恒溫反應が望まれぬ程である。

以上の實驗結果から、Pd 上の CO, O₂ 及 H₂ の舉動に就て推定を試みる。今 Pd 上の反應に與る部分に對する三つの氣體の吸着力を比較すると、CO が最も強く活性部分に撰擇的

に吸着する事に依つて、斯くも顯著な毒作用をなすものである事は容易に推定される。従つて CO の吸着層(之を以後 CO—Pd 面と呼ぶ)は確かにある。而して 100°C に於ては、此活性部分は CO によつて獨占せられ、O₂ の吸着が起り得ないのではなからうか。然るに H₂ は Pd との特別な親和性に依つて、酸素水素反應に對する活性部分を CO に依つて押へられても残りの部分に吸着し、Pd 内部へ溶解して行つて、氣相中の H₂ の濃度から期待される抵抗増加の約 80% にも達する。従つて H₂ の吸着せる表面(之を H₂—Pd 面と言ふ)が確かにある譯である。即ち活性部分では CO—Pd 面、又他の部分に H₂—Pd 面が存在する事は確かであるにも拘らず兩反應が起らないのである。之は活性部分が CO に獨占せられて O₂ の吸着が起り得ない爲に依るものではなからうか。又溫度が 160°C になると兩反應が進行するのは、溫度上昇と共に CO の被覆力が弱るので、O₂ の吸着を許す様になつて斯る吸着層、之を O₂—Pd 面と言ふが、之がある爲に兩反應が進行するのではなからうか。

斯くの如く Pd 上の活性部分に O₂—Pd 面が生成する事が兩反應に必要であると考へても無理ではないと考へられる。斯くすれば何か不都合な事が起るかどうかと又斯くする事によつて如何に廣い範圍の事實を含み得るかを詳しく吟味せんとして以下の實驗を行つた。

§2. [(CO(微量)) + (2H₂ + O₂)] 系の反應より見たる CO の酸化反應機構

(A) 反應速度測定方法

さて CO に依る被毒酸素水素反應を知る爲に、先づ CO の酸化反應の特性を調べる必要がある。然るに第四圖に見る如く、CO = 0.14 mm に對して O₂ = 4.45 mm の如く O₂ が非常に過剰な場合でも、其反應速度が小であつて、斯る系の全壓力に比して CO の小さな壓力減少を精密に測定する事は困難であるが、幸な事に CO が酸化しきへすれば、酸素水素反應が急に起り、反照型檢流計は振切れる。

第四圖に於ては、Pd (II) を用ひてあつて、第三圖に於ける Pd (I) に比して Pd の單位の長さ當りの反應表面積の減小率より熱容量の減小率の方が大であるし、傳導による冷却効果も Pd (II) の方が小である等の理由で、急激反應に際しては溫度上昇がより顯著となる爲、Pd (I) の時は抵抗急増に止まるが、Pd (II) の時は檢流計は振切れるに至る。第四圖に於ける矢印は此振切れを示すものである。即ち [(CO) + (2H₂ + O₂)] 系に於て檢流計の急にフレ始める時刻を以て、[CO + $\frac{1}{2}$ O₂] 反應の終了する時とする事が出来るといふ計算の下に、此方法に依り [CO + $\frac{1}{2}$ O₂] 反應の特性を調べた。

(B) [(CO) + (2H₂ + O₂)] 系

(i) CO の壓力の影響

先づ CO を送入し、然る後 11.1 mm の酸素水素當量混合體を入れてより檢流計が急にフレ出す迄の時間を t_1 とすれば、CO の壓力と t_1 との關係は第五圖の如くなる。CO の壓力が

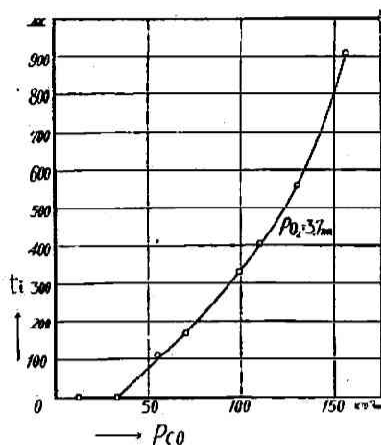


Fig. 5

0~33×10⁻³ mm迄は酸素水素を入れると同時に検流計は振り切れて $t_i=0$ である。COの増加と共に t_i が増加するが、其増加率はCOの増加に伴ひ段々大となり、曲線は横軸に凸である。即ちCOの壓力の増すにつれてCOの酸化反應は起り難くなる事を示してゐる。先に第四圖に於て急激な酸素水素反應の起るのは、COの殆んど無くなる時としたが、第五圖の結果よりすれば、 $P_{O_2}=3.7$ mmの時は $P_{CO}=33/1000$ mmになる時といふ譯である。

(ii) O₂の壓力の影響

次はCOの壓力を127/1000 mmと一定にし、酸素水素當量混合體の壓力を變化した場合を調べると第六圖に示す結果を得た。此場合は縦軸に t_i の逆數を取つてあつて、 t_i はCOの無くなる迄の時間の近似値であるから、 t_i の逆數は反應速度の近似値である譯である。又横軸には酸素水素當量混合體中のO₂の分壓を取つてある。概觀した所、反應速度はO₂の分壓に略比例する事が分る。

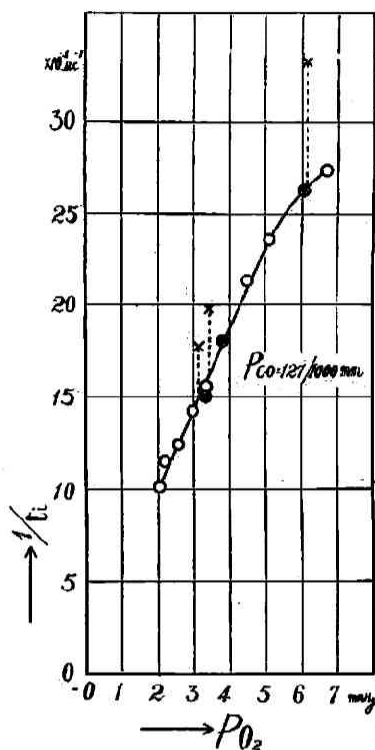


Fig. 6

(C) [(CO)+(O₂)+(2H₂)] 系

COを先に入れる事に變りはないが、次には先づO₂を入れて、而る後H₂を入れて酸素水素が當量になる様にし、且つO₂とCOとが接觸した時刻を時間の原點とすると、◎印に示す如く、酸素水素混合體を送入した(B)の場合と差が分らぬ。

(D) [(CO)+(2H₂)+(O₂)] 系

(C)の場合とは逆に、水素を先に入れて後O₂を入れて當量酸素水素混合體になる様にし、且つO₂を送入した時刻を原點に取ると矢張り略曲線上に乗つて来る。

(E) $[(\text{CO} + \text{O}_2) + 2\text{H}_2]$ 系

以上は全部 CO を一番先に入れた場合であるが、今度は CO と O_2 との混合體を送入して後 H_2 を入れる時は、 $\times$ 印に示す如く反應速度は大となる。

(F) $[(\text{CO} + 2\text{H}_2) + \text{O}_2]$ 系

之に反して CO と H_2 との混合體を先に入れ、而る後 O_2 を入れた時は曲線上に乗つて来る。

(G) CO の酸化反應の特性の總括

以上の諸事實に基づいて、 CO の酸化反應の特徴を纏めると、次の如くなる。第五及六圖より反應速度は CO の分壓の大なるにつれ小となり、 O_2 の分壓に略比例して大となる。又 CO を先に入れた時と CO と O_2 との混合體を入れた時とを比べると、後者の方が速度が大である。而も此系では O_2 と CO との壓力とを比べると、 O_2 の方が数十倍大である。従つて活性部分に於ける CO の吸着力は O_2 に比して非常に大である事が分る。 CO を先に入れて後から O_2 を入れた時は活性部分に於て一旦強く吸着された CO を O_2 が押しのけて吸着平衡に達する譯で、 CO と O_2 とを豫め混合して導入した時より平衡に達するのに時間の遅れがある。従つてそれだけ反應進行中の O_2 の吸着濃度は前者の方が最初小であるから、前者の方が反應速度が小であると解釋される。

(H) 反應測定方法の吟味

CO の酸化反應速度を $[(\text{CO}) + (2\text{H}_2 + \text{O}_2)]$ 系の檢流計が急にフレ始める迄の時間より測定したのであるが、今此方法の妥當性を吟味して見る。第四圖に於ける檢流計の振り切れる現象を考へて見ると、 CO が酸化して行つても、氣相中に尙相當 CO が残つてゐる間は補給して CO 吸着層を相當頑強に確保してゐるが、第五圖の結果に依つて見れば、 O_2 の初壓 3.7 mm の時は CO の壓力が 33/1000 mm の時に於ける O_2 の吸着濃度が或る強さの酸素水素反應を起し其發熱量が Pd の leads より冷却及氣相を通じての冷却等で相殺出來なくなつて、 Pd の溫度が少しく上り出す。少しでも上れば、 CO の吸着濃度は減少する。従つてそれだけ O_2 吸着濃度が大となる。一方溫度が上れば酸素水素反應の速度は増大する。此二つの爲に益々反應熱は増大して溫度は昇る一方で、遂に檢流計の振り切れを起すものと考へられる。従つて檢流計の振り切れる現象を起す基本條件は主として Pd 上の O_2 - Pd 面の廣さ、leads より冷却及び氣相よりの冷却に依つて定まるものである。従つて嚴密に言へば、二つの點を補正すべきものである。一つは CO の反應量に關してであつて、例へば O_2 の初壓 3.7 mm の時は、振り切れ直前迄に反應した CO の量は送入了た CO の全量ではなくして約 33/1000 mm だけ小なるものと見做されるからである。又一方冷却の方は leads よりのもは一定と見做しても、氣相の熱傳導度が壓力に依つて變化するから、振り切れを起すに要する O_2 - Pd 面の廣さが變化すべきであるからである。故に以上の二點で補正すべきであるが、第一に今其正確な補

正が出来ないし、又第二には出来たとしても其結果は上に得た所の CO の酸化反応の特性に對して何等根本的變更を要求するものではないと考へられるので、此方法は近似法として今の目的に充分副つて居るものであるとする事が出来る。

(I) CO の酸化反應機構

然らば CO と O₂ とが如何に反應するかに就て考察する。先づ CO—Pd へ O₂ が氣相中より飛んで來て反應するものではない。今假に斯く反應するとしたらどうなるか。第五圖に於て CO の壓力が 33×10^{-3} mm から 156×10^{-3} mm に増す時、假に CO—Pd 面の大きさが一定とすれば、O₂ の壓力は一定であるから、圖の曲線は直線となる筈である。然し CO—Pd 面は、上記の壓力範圍で、CO の壓力の増加するに従ひ大となると考へる方が妥當であるから、CO の壓力の増すにつれて反應し易くなり曲線は横軸に凹な部分が出來、CO の壓力が大となつて CO—Pd 面の大きさが飽和値に達した後は曲線は一定傾斜となつてよいと考へられる。然るに實際は始め直線で CO の壓力の増すにつれて横軸に凸となる。即ち CO の壓力の増すにつれて反應し難く成る事を意味してゐる。故に最初の假定は正しくなく、CO—Pd 面へ O₂ が來て反應するものではない。§2 の (E) で述べた事實も之を裏書する。又 §1 (c) の事實及後の §4 で述べる新しい現象も亦然りである。

次に然らば (a) 吸着酸素と吸着 CO との表面二分子的の反應であるか、或は (b) O₂—Pd 面へ CO が氣相中より衝突して直ちに反應するのか (c) 或は O₂—Pd 面上に CO が一旦吸着して後反應するのか何れかであるが、之を一義的に決定する事は出来ぬ。其理由は次の通りである。

前述の實驗結果即ち (i) O₂ の分壓に比例して反應速度が増加する、(ii) CO の分壓の増大と共に速度が小となると言ふ事が、CO と O₂ とのみの系で得られたのであるならば、直ちに (a) 及 (b) の機構を否定し (c) を取るのである。何故ならば (a) 及 (b) 兩機構共に CO の或壓力で反應速度最大値を示すべき事を要求するからである。

然るに今取扱つてゐる系は CO と O₂ との他に H₂ が存在し、酸素吸着濃度が一定以上になれば、急激酸素水素反應が起るから、(後述の §4 の結果参照) CO の酸化反應を調べるに當つて實驗し得る O₂ 吸着濃度には限度がある。従つて CO の或壓力で最大が認められぬからと言つて直ちに (a) 及 (b) 兩機構を否定する譯には行かぬ。

然らば残る (c) の機構は如何と言ふに、之も次に述べる事より可能性があると考へられる。即ち Mc Kinney の研究⁹⁾に依れば、PdO への CO、O₂ 及 CO₂ の吸着實驗に於て、CO は 100°C で最高となる如き活性化吸着をなし、脱離する時は、CO₂ の形で出て行く。又 O₂ は殆んど吸着せず、CO₂ は低溫程吸着量の大となる如き物理的吸着をなす。著者の實驗の如き O₂—Pd 面と Mc Kinney の PdO とは勿論全然同一視するといふ譯には行かないが相當參考とすべき

9) P. V. Mc Kinney, *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 3626 (1933).

であるからである。細かい決定は將來の事として、今茲で確實に言へる事は、CO の酸化には O_2 -Pd 面が不可欠であるといふ事である。

今 CO-Pd の CO の反應性に就て考察して見る。Langmuir の研究¹⁰⁾に依れば、Pt 線上の CO の酸化反應に於て、CO の吸着力が強く、反應を抑制する。CO の吸着から免れた Pt の裸の面へ O_2 が來れば、直ちに酸素原子吸着層を造り、反應は此吸着層へ氣相中より CO が衝突する毎に反應する。又 CO の吸着面では氣相からの O_2 の 10^{12} 回の衝突に一回の割合で反應が起る。高温度では前者の機構のみで反應が起り、低温度では CO が殆んど全表面を覆ふので後の機構も能率の悪いのにも拘らず問題になる。然し反應の主體は矢張り CO に依つて僅かに残された酸素吸着面へ CO が衝突する機構に依る。著者の結果と考へ合はせる時非常に似てゐる點が興味深い。Langmuir の實驗では McLeod 壓力計で測れる壓力範圍であり、CO と O_2 とが當量比或は夫に近い組成のものである。著者の實驗は Langmuir のそれと異り、CO に対して O_2 が非常に過剰であるから第五圖及第六圖に示す如き實驗條件に於ては、CO-Pd 面と O_2 -Pd 面が互に競合してゐると見るのが至當であつて、 O_2 -Pd 面は確かにあり、從つて反應は此上で起つたものである。CO-Pd 面の CO の反應性は全然ないとは言へぬが、CO-Pd 面の CO と氣相よりの O_2 との反應は O_2 -Pd 面を中心とする反應に對して無視しても差支へないと考へられる。

斯くして結論を言へば、 $[CO(\text{微量}) + 2H_2 + O_2]$ 系に於ける CO の酸化反應は O_2 -Pd 表面が反應を進行せしめる中心であつて、之の存在及大いさが決定的因子である。

§3. $[CO(\text{微量}) + (2H_2 + O_2)]$ 系の反應より見たる酸素水素反應機構

(A) 基本機構

§1 (c) に述べた如く、Pd 面上に於て、CO-Pd 面及 H_2 -Pd 面が確かに存在すると推定出来る時にも、酸素水素反應も CO の酸化反應も共に進行しないのである。即ち CO の酸化反應の起り得ない時は、酸素水素反應も起らないのである。之に反して第四圖に示す通り CO の酸化反應の起つてゐる時は、酸素水素反應も起つてゐるのである。然るに §2 に於て、CO の酸化反應には、 O_2 -Pd 面の存在が不可欠であると結論した。從つて同様酸素水素反應も亦 O_2 -Pd 面を不可欠とする譯である。從つて斯る活性部分には H_2 -Pd 面のみが生成し、其上に O_2 が氣相中より來て反應する事。換言すれば O_2 -Pd 面が存在しないで酸素水素反應が起る事はあり得ない譯である。

然らば斯る活性部分は、酸素水素混合氣體中で O_2 -Pd 面のみより成り、又 CO が存在すれば CO-Pd 面と O_2 -Pd 面のみより成つてゐて H_2 -Pd 面がないかと言へば、そうではなく、後で述べる如く、 H_2 の過剰によつて H_2 の抑制作用が僅かながら存在する事を確めたのであるから、 H_2 -Pd 面も確かにある。然し反應する爲には、 O_2 -Pd 面の存在が不可

10) I. Langmuir, *Trans. Farad. Soc.*, 17, 621 (1922).

缺なのである。

今迄 O_2 -Pd 面及 H_2 -Pd 面の酸素及水素の状態に就ては一言も觸れなかつたが、恐らくは酸素は原子状酸素、水素は H^+ の形であらうとは想像するが、第一に著者の實驗から直ちにそうだと断定も出来ぬし、又第二に明確に状態を假定しなければ困る事もないから、強いて假定する事は止めて、Pd 上の吸着酸素、吸着水素と書く代りに、夫々 O_2 -Pd 面、 H_2 -Pd 面とした迄であつて、決して文字通り分子状酸素及分子状水素であると言ふ意味ではない。又活性部分に於ける H_2 -Pd 面と、不活性部分に於ける H_2 -Pd 面とが、如何なる差があるかについても將來の問題とする。

さて斯る O_2 -Pd 面が反應に不可欠であるが、相手の H_2 が氣相から來るものか、Pd 内部からか、或は又 Pd 表面上からのものか分らないが、何れにしても、 O_2 -Pd 面の酸素は相手の H_2 に不自由しないので、 O_2 -Pd 面の割合が反應速度を決定するものと假定する事は無理ではないと考へる。之以上の事は將來の問題とする。

次に CO が無ければ酸素水素が非常に急激に反應する事が、Pd 上に起る此反應の特質である事を論じたいが、之は後の §5 に於て述べる事とする。

而して次には $[(CO \text{ (微量)}) + (mH_2 + nO_2)]$ 系の反應に對する、酸素水素混合體の組成に依る影響、又 H_2O 及 CO_2 の影響を調べた。

(B) H_2 の反應抑制作用

先づ $[(CO \text{ (微量)}) + (mH_2 + nO_2)]$ 系に於て、CO と O_2 との壓力を一定にして H_2 の壓力を變化した場合に、反應經過が如何に變化するかを調べ、酸素水素反應に對して水素の抑制作用があるか否かを檢した。第七圖の○印を結ぶ曲線は、 $P_{CO}=150/1000\text{mm}$ に一定として、酸素水素當量混合體の場合の $1/t_1$ を P_{O_2} に對して圖示したものである。 $P_{O_2}=3.91\text{mm}$ に於て、 $P_{H_2}=7.82\text{mm}$ であれば、CO の酸化反應速度は $24.6 \times 10^{-4}/\text{秒}$ である。之に對して $P_{O_2}=3.88\text{mm}$ で、 $P_{H_2}=4.40\text{mm}$ 、從つて H_2 が當量より不足であれば、反應速度は大となり、◎印に示す如くなる。又之に反して $P_{O_2}=3.88\text{mm}$ 、 $P_{H_2}=18.55\text{mm}$ 及 $P_{O_2}=3.90\text{mm}$ 、 $P_{H_2}=18.72\text{mm}$ の如く著しく H_2 が過剰となれば●印に示す如く速度は小になる。今 O_2 の壓力を一定にして、當量、 H_2 不足及 H_2 過剰の三つの場合の檢流計の振り切る迄の壓力減少を圖示すると、第八圖の上方の曲線群の如くなる。但し H_2 の溶解による壓力減少を補正してあるので此壓力減少は CO の酸化反應

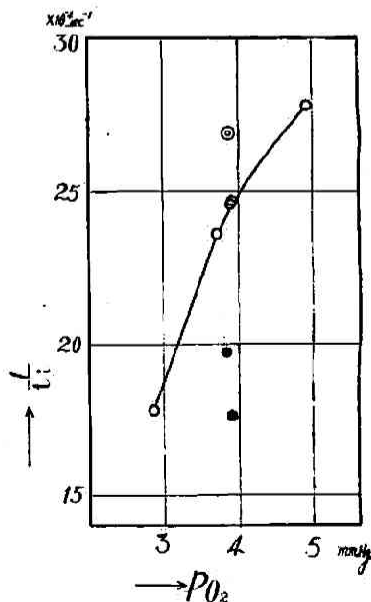


Fig. 7

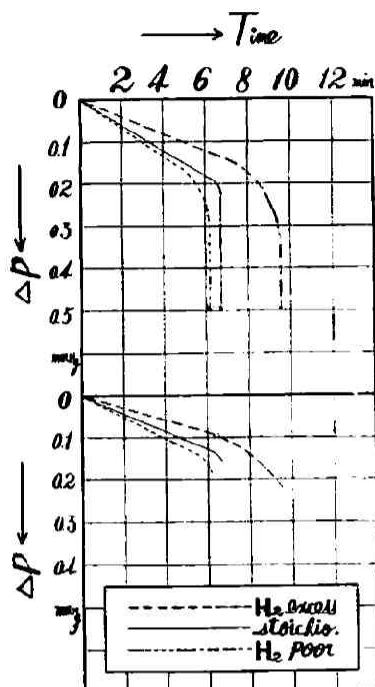


Fig. 8

t_1 秒間に反応すると假定する。又反応量は時間に比例すると略算する。かくして壓力減少の内 CO の酸化に基づくものを差引いたものは第八圖の下方の曲線群の如くなる。さて振り切れが何を意味するかと言ふに、前述した如く、Pd 上の O_2 -Pd 面が大となり之に比例する酸素水素反応熱が Pd より冷却に打勝つた事であるので、系の瓦斯の組成が t_1 に對して相當影響を與へるべき事は當然である。H₂ 過剰の時は當量の時に比して氣相の熱傳導度が大であるので振り切れを引き起すべき單位時間の表面反應量がより大なる事が要求される結果、 t_1 は當量の時に比して大となる事は當然である。が然し H₂ の過剰が單に氣相の熱傳導度のみに影響を與へて表面反應に對して何等の變化を與へないならば、H₂ 過剰の時の壓力減少曲線は、當量の時のそれと最初大體一致するが、後半に於て t_1 が大なるだけ當量の時の曲線を或る程度延長した所で振り切れに移行すべきである。所が實際は H₂ 過剰の時は壓力變化が最初から小になつてゐる。従つて H₂ 過剰は t_1 を大にするだけでなく表面反應そのものをも抑制してゐると見るべきである*。H₂ 過剰は CO の酸化反應も酸素水素反應も共に遅くする働きを有するものであつて、前述の如く CO の酸化反應は O_2 -Pd 面の大きさが決定因子であるので H₂ 過剰は CO の酸化反應に對して O_2 -Pd 面を減少せしめる事に依つて反應速度を減少せしめたのである。之を酸素水素反應より見れば H₂ 過剰は O_2 -Pd 面を減少せしめる事に依つて同様反應速度

と酸素水素反應との兩方に依るものである。然るに導入した CO は 150/1000 mm であつて、CO の酸化のみによる壓力減少は 0.075 mm であるから、第八圖は主として酸素水素の反應に基づくものである。CO の酸化に基づく壓力減少を差引く事が出来れば、酸素水素反應のみの速度が分るが、之を正確にやる事は今不可能であるので、大膽に次の如く略算する事とする。§2 で述べた如く $P_{O_2}=3.72$ mm の時、 $P_{CO}=33/1000$ mm 以下では $t_1=0$ となるので、 P_{CO} が 33/1000 mm 以上の時は、CO が酸化に依り消滅して行つて丁度 33/1000 mm になつた時振り切れが起るものと略算しても大した誤りでない。今の場合 $P_{O_2}=3.90$ mm であるから、振り切れを起す CO の壓力は 33/1000 mm より若干小となるものと推定されるが、先づ同一としても大した誤差はないので略算として此値を取る。即ち CO の $(150-33) \times 10^{-3}$ mm = 117×10^{-3} mm が

* 表面反應が相當早い時は、瓦斯の熱傳導度の如何が直接速度に影響を與へるかも知れないが、第8圖に示す如き遅い表面反應に對しては影響を與へるとは考へられない。

を減少せしめるものと推定出来る。之に反して H_2 が當量より不足の場合は、酸素水素反應に對して反對に都合よい事が分る。

(C) 反應生成物の抑制作用

次に反應生成物たる水が酸素水素反應に對して抑制作用があるかどうかを調べた。160° に於て、當量酸素水素を反應せしめて生成物たる水を封じ込んだ儘、更に當量酸素水素を送入すれば、水の無い時と變らぬ早さで反應し檢流計は振り切れる。従つて生成物たる水の抑制作用が若しありとしても CO に比べて非常に小さいものとせざるを得ない。然し上の實驗だけでは、直ちに H_2O の抑制が全然ないとは言へない。前に述べた如く、Pd の活性度を檢す時に、唯當量酸素水素混合體で其反應速度を比べやうとすると、皆一樣に急激反應になつて差が分らなかつたが、 $[CO(微量)] + (2H_2 + O_2)$ 系の反應經過で比較すれば Pd の活性度の異なる程 t_i が小となつて、Pd の活性度の小さな差が量的に表現出來たのであるが、今度の H_2O の影響も同一の方針により、 $[(A) + (CO + 2H_2 + O_2)]$ 系の t_i の大いさが、A が夫々 H_2O , N_2 及 H_2 の場合で異なるかどうかによつて調べた。其結果は第九圖の通りであつて、△印は豫め過剰の水素を含む酸素水素を送入して水を生成せしめ、即ち $P_{H_2O} = 0.42$ mm, $P_{H_2} = 0.01$ mm を封じ込んで後、CO を 0.12 mm と當量酸素水素 12.86 mm との混合體を送入した時の t_i を表はしてゐる。●印は P_{H_2} を 0.44 mm 送入して後、CO を 0.12 mm と當量酸素水素を 12.84 mm 混合して送入した時の値であり、□印は同様にして豫め N_2 を 0.44 mm 封じた時の t_i を示す。即ち豫め H_2O を封じ込んだ系と豫め H_2 を封じ込んだ系とに於て t_i が殆んど等しい事を示す。緩慢反應中の反應速度も豫め封じ込む氣體が H_2O と H_2 の場合は殆んど等しく N_2 の場合は僅に早い。 H_2O は H_2 に比して著しく熱傳導度が小であるから、表面反應速度が同一なれば t_i が小となる筈であるが、實際 t_i が略同じである事は少くとも H_2 と同一程度の反應抑制作用がある事を示すものである。又 H_2O の場合と N_2 の場合とを比較すると、 H_2O は N_2 に比して熱傳導度が少し小であるから N_2 と等しく不活性であれば、 H_2O の場合は N_2 の場合よりも t_i が小なる事こそあり得ても大なる事はあり得ない。然るに實際はより大であるから H_2O は確かに反應を抑制するものである。

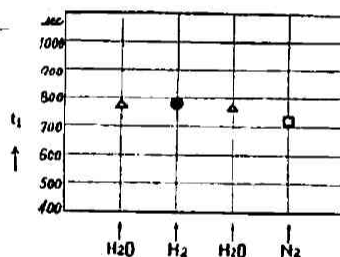


Fig. 9

他方 CO の酸化に依つて出来る CO_2 の影響はどうかを考へて見る。先に §1 (b) に於て述べた如く、CO と過剰の O_2 とを送入して CO_2 に變化せしめて後に酸素水素混合體を入ると、全然被毒現象が現はれないのであるから、 CO_2 は H_2O と同様 CO に比して著しく吸着力が弱い事が分る。然し H_2O の場合には前述の如く僅かながら抑制作用があるので CO_2 の場合も檢す必要がある。然し CO_2 を液態空氣で冷却せる U 字管を通じて反應瓶に挿入し得な

い事は H_2O の場合と同一であるので、此場合も CO の酸化を前もつて行ふ必要がある。然し O_2 が非常に過剰でなければ反応が進行せず、 CO_2 だけを生成せしめて此物のみの影響を見る爲には、長時間を要して完全反応を見とゞけ難いし、斯くしてゐる間に Pd の活性度が變化する恐れがある。従つて此實驗は遂行しなかつた。然し先に述べた如く、Mc Kinney⁹⁾ の實驗に於て $PdO \rightarrow CO_2$ がよく吸着するので CO による被毒反應中 O_2-Pd 面へ CO_2 が吸着する可能性があつて、之が偽反應を毒する可能性があるが、之の決定は將來の問題とする。

§4. $[(CO) + (2H_2 + O_2)]$ 系に於ける O_2 の壓力大なる時に起る新現象—二重振切れ

第六圖の曲線に於ける如く、 CO を先づ送入し、10分間後當量酸素水素混合體を送入する場合には、 O_2 の壓力の増加につれて t_1 が減じ、従つて CO の酸化速度が増大して行くが、 O_2 の壓力が大となれば或一定値に收斂するかの如き傾向が見え始めてゐるので、更に O_2 壓の大なる場合につき調査せんと別の一連の實驗を行つた。 $P_{O_2}=150/1000$ mm とし又 Pd は活性化處理 (II) を行つた。所が又新しい現象が出て來たが、前述の反應機構を結局は支持するものであるので記す事とする。第十圖に於て、 $P_{O_2}=$

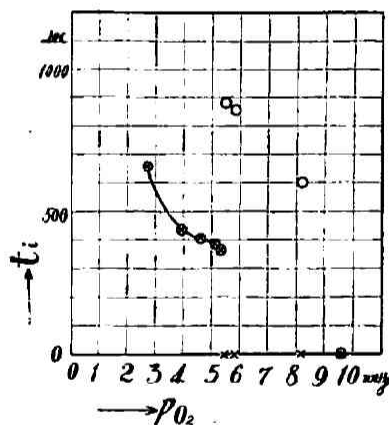


Fig. 10

5.37 mm. では、 $t_1=366$ 秒であるが、 $P_{O_2}=5.50$ mm となると、酸素水素送入と同時に検流計が振り切れるので、 $t_1=0$ であるが、殘壓を見ると、明かに未反應の酸素水素がある事が分る。此振り切れを圖で $t_1=0$ とし×印で表はす。其後非常に遅い反應が続いて 888 秒後第二回目の検流計の振り切れが起り、今度は全部反應して終ふ。此時間を○印で表はしてある。即ち $P_{O_2}=5.50$ mm では二回振り切れが起るのである。此現象を二重振切れと名付ける。 P_{O_2} が更に大となると何れも之と同様の現象を観測する事が出来る。斯くの如く P_{O_2}

が或一定値を越えると、送入と同時に急激な酸素水素反應が起るが全部反應せぬ内に一旦酸素水素反應は非常に遅くなるのである。此現象は以下の如く説明する事が出来る。

既述せる如く、酸素水素反應に於ける緩慢變化より急速變化への移行時に検流計の振切れは、 O_2-Pd 面の廣さが或臨界値を越すが如き條件に依つて引き起されるものと考へられる。第六圖の場合及第十圖の $P_{O_2}=5.37$ mm 以下の場合には、 O_2-Pd 面の廣さが最初は急速反應を起すに充分でないのであつて、従つて O_2-Pd 面の廣さが臨界値に迄擴大するのに有限の時間を要するのである。此時間が t_1 である。然し第十圖の $P_{O_2}=5.50$ mm の場合は、此廣さが最初から急速反應を起すのに充分であつて、急速反應に基づく Pd の溫度上昇は CO の蒸發を誘發する。従つて系内に相當多量の CO があるにも拘らず、初期の被毒現象が現はれ

ないのである。斯くして酸素水素反応中 CO の酸化も起つてゐるが、酸素水素反応が相當進行し、 O_2 の分圧が低下して又 Pd の温度も下つて來ると、残つてゐた CO が再び Pd に吸着し活性點を押へ反應を毒する。斯くして緩慢な酸素水素反應となるが、之と平行して CO の酸化も起つて居て、CO の壓力が低下し其被覆力が弱つて來て、 O_2 -Pd 面上で一定限界の酸素水素反應を起すに充分となれば、此處に再び急激酸素水素反應を起すのである。斯くの如く二重振切れの内、第二の振切れは第十圖の $P_{O_2}=5.37$ mm 以下の場合の如き振切れと同じ性質のものである。

此二重振り切れの現象が起るのは、導入酸素水素の壓力が高くなつて、CO を機械的に押しける爲でないかとの懸念を無くする爲に、送入酸素水素の組成を變化して次の實驗を行つた。

先づ水素を過剰にして、例へば $P_{O_2}=3.85$ mm, $P_{H_2}=18.77$ mm とすれば、全壓力より見れば二重振り切れを起すべき當量混合體の全壓力よりも大であるに拘らず、決して二重振り切れを起さない。反つて前に §3 (B) で述べた如く、斯る場合の t_i は、 $P_{O_2}=3.85$ mm なる當量混合體の t_i よりも大となるのである。

今度は反對に O_2 を過剰にし、例へば $P_{O_2}=9.60$ mm, $P_{H_2}=4.29$ mm の場合は、即ち全壓力のみより見れば 15 mm 以下で、當量であれば當然 $t_i > 400$ 秒となるべき所、 $t_i=0$ となるばかりでなく、第二の急激反應も起らない。之を第十圖の◎印で示す。即ち唯一回の急激反應が最初に起つて其儘 CO の毒作用が現はれないのである。之は以下

の如く説明する事が出来る。
 O_2 の壓力が大であるので、 O_2 -Pd 面の廣さが急速酸素水素反應を最初から起すのに充分であるので、從つて最初の CO の毒作用を現はしめない。それのみならず、 O_2 が過剰であるので、酸素水素反應が終りに近づいても、 O_2 -Pd 面の廣さは相當大なる値を保持し續けるものと考へられる。從つて CO は酸素水

素反應を毒する程は Pd に吸着し得ないので、第二段の CO の毒現象も現はれなくものと考へられる。此種の振切れは二重振切れの内第一の振切れと同じ性質のものである譯である。

今迄に得られた結果より、瓦斯の組成と檢流計の振り切れ出現との關係を纏めると、第十一

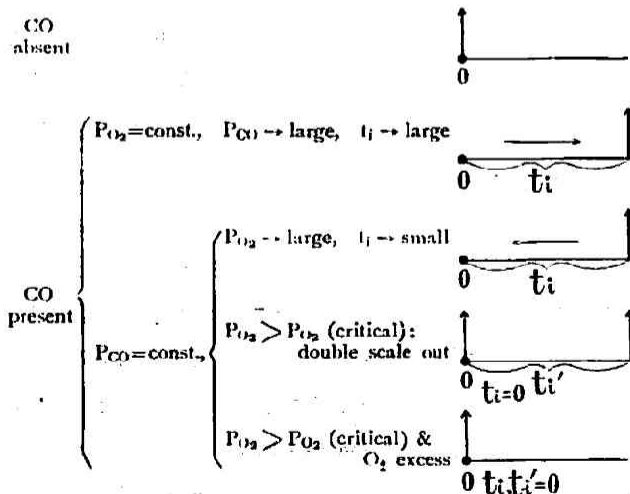


Fig. 11

圖の如くなる。振り切れを矢印で示し、 t_1 及 t_2 は夫々第一回及第二回目の振り切れを起す迄の時間である。

以上の如く、酸素水素反應及 CO の酸化反應に對して O_2 -Pd 面が決定的重要因子であると考へる事に依つて、總ての振り切れ現象をよく説明する事が出来る。

§5. 酸素水素反應機構に對する論議

以上の實驗結果及考察により、Pd 上の CO に依る被毒酸素水素反應の特性を述べると、要點は次の如くである。

- (1) Pd 上に O_2 -Pd 面が生成する事が不可缺因子である。
- (2) H_2 及 H_2O は反應を抑制する。

今此反應機構が CO の無い恒溫酸素水素反應にも當嵌るものと假定して、之より他人の結果と比較し反應機構に就て論議する。

(1) 今迄の他の研究を見るのに、動力學的研究に於て又靜的なものでは殆んど總て McLeod 壓力計で測れる壓力範圍である。又反應生成物たる水は固態炭酸や液態空氣で凝結せしめてゐる。金屬を觸媒とせる酸素水素反應の機構に對しては、古くから [de la Rive (1828)] 提出されてゐる所の金屬の酸化還元反覆反應なりとするのが大部分である。Burrows 及 Stockmayer⁷⁾ も又 Pd の酸化還元反覆反應とするのである。

Dohytschin 及 Gelbart⁸⁾ は $-78^\circ C$ に於て、蒸發法で造つた Pd 薄膜を以て 0.1 mm 程度の壓力の酸素水素反應中の抵抗を觀測した。始め 10 Ω 程度の抵抗であるが、 O_2 過剰の時は、 H_2 消失後抵抗が非常に急増する ($10^5 \Omega$)、斯く成つた Pd 膜は H_2 過剰なる酸素水素混合體で反應せしめる事に依つてのみ元の抵抗値に復歸せしめ得る事から、上記の状態を酸化物と解し、彼等も亦酸化還元説を支持するのである。

然るに著者の實驗より Pd 上の活性部分へ酸素が吸着する事が不可缺である事を明かにしたのであつて、反應の中心 O_2 -Pd 面は二次元的な酸化物と言へるわけで上記の研究者の言ふ酸化物に對應せしめ、又反應によつて酸素が除かれた状態を還元物に對應せしめると著者の機構は酸化還元説を含み得るものであり、而も後述する通り H_2 の過剰が反應を抑制し得る事實は上記の説では説明困難であるが、著者の説では O_2 -Pd 面を小にする爲としてよく説明出来る。

(2) 次に H_2 及 H_2O の抑制作用に就て考へる。多くの研究に於て、 H_2 は觸媒の活性度を低下し O_2 は活性度を高めるといふ事が屢々報告されてゐる。之を文字通り直接的なものとして觸媒の構造の變化に基づくものと考へる事が多い¹¹⁾。

然しそれだけとすると飛んだ誤りをする場合があつて、觸媒に對する毒物が H_2 中では其

11) 例へば C. Wagner & K. Hauffe, Z. Elektrochem., 45, 409 (1939) 参照。

毒性を失はないが、 O_2 中では無毒となる爲に、一見上記の如き特性を有するが如く思はれる場合がある。

例へば Chapman 及 Gregory¹²⁾ は Pd を H_2 中に放置する時は不活性になるが、 O_2 中に放置すれば活性化される事より、Pd が或程度酸化されてゐる状態の時活性であつて、此酸化物を出発物とする酸化還元反覆反応であるとしたのである。然し其後 Chapman 一派の Burrows 及 Stockmayer¹³⁾ の研究に於て、之を以下の如く訂正した。即ち H_2 中で不活性になるのは、 H_2 と硝子中から出る微量の CO_2 との反応により生じる微量の CO の爲に Pd が不活性*になる事又 O_2 中では CO が生成しない事を明かにして、 H_2 そのものの抑制作用を撤回したのである。従つて Pd は清浄であればよいとなつた譯である。

次にグリース等の毒作用が見掛上同様の現象を引き起す事がある。著者の實驗に依れば、ラノリン・ピースワックス・グリース蒸氣は Pd に對して強い毒作用をなすのである。然し O_2 中に Pd を保てば或程度活性度低下を喰ひ止め得るが、 H_2 中に Pd を保てば喰ひ止め難くて、一見 H_2 に抑制作用があり、 O_2 に促進作用があるかの如く見える典型的實例を得たのである¹⁴⁾。従つて多くの研究に於て H_2 の抑制作用を言つてゐても、それがグリース等の毒作用に對しての吟味が充分になされてゐない限り再検討の要がある譯である。

著者が今言はんとするのは上述の如き二次的な原因に依る抑制ではない。§3 (C) に於て述べた如く、著者の實驗に於て、 H_2 の眞の抑制作用を僅かではあるが認めたのである。而して之は H_2 の過剰が O_2 -Pd 面を小にする事に依つて起るものとして容易に説明される。之に反して前記の如き漠然たる酸化還元反覆反応説では説明困難である。C. Wagner 等¹⁵⁾ の流動法の實驗に於て、 H_2 の大きい抑制作用を観察してゐるが、送入瓦斯中に H_2O を混入せしめてゐる關係上何等 Pd の保護がなされてゐず、グリース毒の反省がないから、大きな抑制作用を共盡には受け取り難い。

次に H_2O の抑制作用であるが、前述の如く、靜的研究では皆水を凝結してゐるので比較出來ないので、流動法の研究と比較し得るのみである。§3 (C) 項で述べた如く、Mc Kinney¹⁶⁾ の研究に於て、Pd は反應により生成する水をよく吸着する事から抑制作用が期待される。又 C. Wagner 等¹⁷⁾ も之を可能とし、送入瓦斯中に絶えず一定壓力の H_2O を混入せしめてゐる。

最後に CO さへ無ければ、酸素水素反應が非常に早く、 $160^\circ C$ に於て、1~30 mm の壓力範圍で、10 秒以内に殆んど大半が反應し、觸媒は加熱されるといふ現象は如何にして説

12) D. L. Chapman & G. Gregory, *Proc. Roy. Soc. (A)*, 147, 68 (1934).

* Burrows 等の實驗では溫度が低くて $20^\circ C$ であり、又酸素水素の壓力は McLeod 壓力計で量る程度であるから、CO が 10^{-6} mm でも顯著な毒作用が現はれたが、著者の如く $160^\circ C$ で又 O_2 の壓力が 3.7 mm の時は CO の壓力が 33×10^{-3} mm 以下では CO の毒作用が現はれないのであるから、著者の場合は硝子から出る CO_2 は問題に成らぬ。

13) 本誌, 17, 145 (1943).

明するか、之に就て述べる。

斯る現象を起す爲には、觸媒は單に清淨に保たれてゐれば充分であつて、觸媒の活性化處理は此爲のものである。Pd の活性點は氣相中に H_2 の存在する時にも、 O_2 を吸着し得る部分である事は屢々述べた通りであつて、(1) 斯る點が上記の如き反應條件に於ては非常に數多く存在する事、又 (2) O_2 -Pd 面と H_2 との反應が相當早い事を想像すれば、(3) 反應熱の大なる反應である故、其反應熱が蓄積して溫度上昇が不可避となるものと考へられる。而して觸媒が到達し得る最高加熱溫度は、觸媒の形に依つて異なる。表面積の割合に熱容量が小で冷却速度の小なる程高くなる事は當然であつて、Pd (II) [徑 0.1 mm, 長約 22 cm] の方が Pd (I) [徑 0.25 mm, 長約 110 cm] より溫度が高くなつたのである。然し溫度の昇らぬ様に Pd の形を變じて、成丈表面積を小にし、熱容量を大、冷却を大としても、普通に觸媒として用ひられる程度では自ら限度があり、Pd が清淨である限り恒溫反應を期待する事は至難であるとせざるを得ない。

此點より考へて、著者の實驗結果より當然豫想されるものと了解に苦しむものとの二例を述べる。

〔前者の例〕Faraday (1833)¹⁴⁾ に依れば、Pt 板 [長約 6.36 cm, 巾約 1.27 cm, 厚さ約 0.36 cm, 0.127 cm, <0.042 cm 等] は、之を清淨にすれば、倒立試験管中に水上置換された一氣壓の酸素水素當量混合體を常溫に於て、自觸的且最後は爆發的に化合せしめ、Pt 板は著しく加熱される現象を見出した。Pd 板では更に顯著であると述べてゐる。斯る現象は著者の實驗より考へれば、當然豫想し得るものである。

〔後者の例〕T. Tucholski は針金で釣下げられた Pd 板 [長 3.5 cm, 巾 2.5 cm, 厚 0.1 mm] を用ひ、靜的に研究したが、200°C 以下の場合と¹⁵⁾、200°C 以上¹⁶⁾の場合とで反應の特性が異なる様である。200°C 以下に於て、8~30 mm の酸素水素當量混合體は、反應經過の約 80%が零次反應となり、大半反應するのに數十分以上を要するといふ。即ち追隨可能な恒溫表面反應をなすと言ふ事を意味する。斯くの如き事は著者の實驗結果からは了解に苦しむ所であつて、Tucholski の用ひた如き形の Pd 板でも、著者と同一の活性度であればもつと早く、恐らくは著者と殆んど變らぬ位の早さで反應するものと期待される。又 160°C に於て例へば第三圖の壓力 0.20 mm の CO に依つて被毒された緩慢反應中の酸素水素反應速度と Tucholski の場合の夫とを比較すれば、容易に著者の場合の夫の方が反つて早い事が示し得られる位である。然るに著者の Pd は單に 540°C に熱するだけの處理で上記の現象を起すに充分であり、又 Pd は肉眼で見て普通の金屬光澤を有してゐるから、特別活性化された状態

14) M. Faraday, *Phil. Trans.*, 1, 55 (1834); 電氣學實驗研究(I), 岩波文庫 p. 244.

15) T. Tucholski, *Roczniki Chemii*, 17, 284, 340 (1937).

16) T. Tucholski, *Z. phys. Chem. (B)*, 40, 333 (1938).

にあるとは考へられぬ。従つて Tucholski の Pd が恐らく何等かの永久毒物を持つてゐるものであつて、清浄な状態にすれば、恐らく著者の場合に極めて接近して来るものと想像し得るのである。又 C. Wagner 等⁽¹⁾の實驗でもグリースの反省がないので同様信用し難い。

Pd が以上の如く酸素水素反應を急激に起さしめるが、斯る場合の反應の全部が表面のみにて起るとは限らない。強い表面反應より二次的に發生せしめられる氣相反應も恐らく伴生するものと想像される。

以上を要するに、160°C 附近に於て、1~30 mm の如き壓力範圍では、Pd 線 (徑 0.1 mm ~ 0.25 mm) を用ひて 10 秒以内に大半が完了する程早く反應し Pd の溫度上昇を伴ふ。他の形の Pd を用ひても、恒温變化を期待する事は至難とせざるを得ない。此性質は決して著者の場合にのみ現はれるべきものではなくして、一般に、少くとも 160°C 附近に於て、清浄な Pd と少くとも 1 mm 以上の酸素水素當量混合體との組合せに依つて起る本質的な性質であらうと考へられるのであつて、更に決定的な事は將來の問題とする。

§6. 總 論

以上の如く、Pd 上の $[(CO(\text{微量})) + (2H_2 + O_2)]$ 系の反應より、CO の酸化反應及酸素水素反應夫々の機構を明かにしたのである。換言すれば、CO の毒作用が存在し、CO の酸化反應の起つてゐる系に於ける酸素水素反應、及酸素水素反應の起つてゐる系に於ける CO の酸化反應機構が明かにされ、又之に基づいて CO の無い系での酸素水素反應機構が推論された。

さて不均一系觸媒反應一般を考へる時に、純粹な物質 A 及 B より單一物質 C を得る場合は理想例であつて、(1) 寧ろ避け難い不純物 D があつて $A+B \rightarrow C$ 反應の外に、 $A+D \rightarrow E$ なる反應が先行或は平行する場合があり、(2) 又材料物質が A と A' (A に類似する) との混合物であつて、同時に酸化したり還元したりする場合、即ち $A+B \rightarrow C$ 及 $A'+B \rightarrow E$ なる場合、(3) 出發物質が階段的に変化する場合、即ち $A+B \rightarrow C$, $C+B \rightarrow E$ が起る場合等が先づ考へられる。

本實驗は第 (1) の場合の典型例であつて、D は意識的に附加した毒物 CO の場合であり、CO は自己の酸化に反應抑制物として働き、又他の反應即ち酸素水素反應に對して毒物として働く。其他酸素水素及 CO の酸化兩反應相互の關係が本實驗に依り明瞭に示された譯である。第 (2) の場合の例としては、不飽和炭化水素の水素添加反應が考へられ、又第 (3) の場合は、炭化水素の酸化が考へられる。斯くの如き場合にも、反應に關與する物質の反應に對する毒作用及抑制作用(或は促進作用、感應作用もあるかも知れず)を明かにすれば、觸媒反應機構の研究に寄與するものと考へられる。

尚又炭化水素の燃焼反應に於ける誘導期間 (induction period) の存在或は氣體爆發反應の誘起過程と被毒現象及抑制現象との間に何等かの關係が見出せるかも知れない。

IV 結 論

(1) 酸素水素反應の起る爲には、Pd 上の酸素吸着層 (O_2 -Pd 面) の存在する事が不可欠である。

(2) CO の毒作用は、Pd に対する CO の撰擇的吸着に依つて、 O_2 -Pd 面を小ならしめる爲に起る。

(3) CO に依る被毒酸素水素反應中、CO は O_2 に依つて酸化されて CO_2 となり、此 CO_2 には毒性がない。此 CO の酸化反應も亦 O_2 -Pd 面を必要とする。

V 摘 要

(1) Pd 線を觸媒とし、 $160^\circ C$ に於て 1~30 mm の當量酸素水素反應を行はしめると早過ぎて解析出来ない。CO を 156/1000 mm Hg 迄混入すると、酸素水素反應に對し顯著な毒作用を爲す。CO の無毒になる反應は O_2 に依る酸化反應であつて、此反應が進行中酸素水素反應は非常に遅くなり、CO の酸化が略完了すると急激な酸素水素反應が起る。

(2) 反應溫度は斷りの無い時は $160^\circ C$ であり、 $100^\circ C$ のものも若干ある。

(3) 反應の經過は壓力及 Pd の電氣抵抗を同時に測定して追跡した。反應が遅い時は抵抗増加から Pd への H_2 の溶解量を知り、之と平衡にある水素の吸着濃度を推定した。

(4) 本研究は (1) 及 (3) を併せ利用し、CO に依る被毒酸素水素反應の機構を明かにせんとする事を目標とした。

(5) $[(CO \text{ (微量)}) + (2H_2 + O_2)]$ 系の反應に於ける急激な酸素水素反應に移行する迄の時間を測定して、CO の酸化反應の速度を近似的に測る事が出来た。

(6) 斯くして CO の酸化反應速度は當量酸素水素混合體の酸素の分壓に略比例して大となり、CO の壓力の増大と共に小となる事が分つた。又 CO を先に入れ後より O_2 を入れた時より、CO と O_2 とを混じて入れた時の方が反應速度が大である。

(7) CO に依る被毒酸素水素反應中の Pd の抵抗を測定すれば、氣相中の H_2 の分壓より期待される値より若干小となる。又同様の條件に於て唯溫度を $100^\circ C$ にすれば、CO の毒作用は非常に増大して、長時間酸素水素反應と CO の酸化反應の兩反應共見掛上停止するに至る。此時も H_2 は Pd に溶解して、抵抗増加は H_2 の氣相濃度より期待する値の約80%に達する。

(8) Pd 上の反應に與る部分に對する、CO、 O_2 及 H_2 の吸着力を比較すると、CO が最大であつて、斯る活性部分に撰擇的に吸着し之を獨占せんとする。斯くして CO の顯著な毒作用が起る。此時でも H_2 は Pd 内部へ溶解して行くので、 H_2 の吸着してゐる表面、(之を H_2 -Pd 面と言ふ) も確かにある。即ち活性部分に CO 吸着層(之を CO-Pd 面と言ふ)、其他の部分に H_2 -Pd 面が生成してゐても、兩反應は起らない。

(9) (6)の結果より考察して、CO の酸化反應は、CO-Pd 面と氣相よりの O_2 との結合に

依るものではなく、Pd 上の酸素吸着層 (O_2 -Pd 面と名付ける)の存在を不可缺とする事が結論された。(7) 及 (8) の結果は此結論を裏書する。

(10) (i) (8) より、 CO -Pd 面及 H_2 -Pd 面が確かに存在すると推定出来る時にも、 CO の酸化反応も酸素水素反応も起らない。(ii) (7) に述べた如く、 CO の酸化が起り得ない時は、酸素水素反応も起り得ないが、(1) に述べた如く、 CO の酸化が起つてゐる時は、酸素水素反応も亦起つてゐる。(iii) (9) に述べた如く、 CO の酸化反応は、 O_2 -Pd 面の存在を不可缺すると結論した。

此等三つの事實及結論より、酸素水素反応も亦 O_2 -Pd 面を不可缺とするものであると結論する。

(11) 酸素水素混合體の組成の影響を見ると、 H_2 過剰は反応を抑制するが、之は O_2 -Pd 面を小にする爲であるとして説明される。之に反して H_2 不足は反応を促進する。

(12) H_2O は 反応を抑制するが、之は Pd に吸着して、 O_2 -Pd 面を小にする爲であるとして説明される。

(13) 以上の如き著者の提出せる反應機構は CO の無い恒溫反應にも當嵌るものと假定すると、從來最有力視されてゐる Pd の酸化還元反復説を含み且つ此説では説明困難である所の H_2 の抑制作用を説明する事が出来る。

(14) $160^\circ C$ 附近に於て、1~30 mm の當量酸素混合體中では、Pd が清淨であれば、反應が早過ぎて恒溫反應が望まれぬ事を論じて他人の結果と比較した。

(15) 其他 $[(CO(\text{微量})) + (mH_2 + nO_2)]$ 系の反應に於て起る總ての現象を、酸素水素反應及 CO の酸化反應何れに對しても、 O_2 -Pd 面が決定的重要なものであると言ふ考へからよく説明出来た。

終りに臨み、終始御懇篤なる御指導を賜つた堀場先生に厚く感謝する次第である。又有益なる御討論を頂いた後藤博士に謝意を表する。

京都帝國大學
化學研究所

(昭和18年5月23日受領)

ON THE POISONING OF CATALYSTS.

I. The Poisoning Effect of CO on the Oxyhydrogen Reaction on a Pd Wire.

By SÔZABURO ONO.

(Abstract)

In most of kinetical researches of the gas-solid heterogeneous catalysis, only the pressure change during the course of the reaction has been measured, while in the present investigation the measurement of electric resistance is also made. Hydrogen, one of the reactants, is absorbed by Pd in proportion to the square root of the concentration in the gaseous phase, and to this absorbed amount the increase in the electric resistance of Pd is proportional. From this relationship the adsorbed hydrogen concentration on the Pd surface is deduced. To make clear the resistance change by the H_2 absorption, the partial pressure of H_2 should not be too low. Therefore, a stoichiometrical oxyhydrogen mixture was allowed to react under the pressure range from 1 to 30 mm Hg.. In this case, if the surface of Pd is only kept clean, Pd has highly catalytic activity. For example, at the moment the reactants were introduced at $160^\circ C$, a violent reaction took place and was almost completed within 10 seconds, and consequently the resistance of Pd was rapidly and enormously increased owing to the heat evolved thereby (See Fig. 3). Thus the measurement of the resistance did not lead to the deduction of the adsorbed hydrogen concentration during the course of the reaction, because the reaction was not isothermal. Namely, it was found to be impossible to make a good use of this parallel measurement method in the kinetical research of the above reaction, when there was no poison present. And so the following method was used jointly.

It was found that a trace of CO (within about 150/1000 mm Hg.) poisons the reaction and that when CO has been oxidized to CO_2 a violent oxyhydrogen reaction occurs (See Fig. 4). The observation of such an oxyhydrogen reaction poisoned by CO under various conditions enables us to make clear the nature of the reaction on Pd. And by measuring the electric resistance of Pd during the poisoned reaction, the behaviour of H_2 on Pd can be deduced.

Thus, by dint of these two methods it is aimed to elucidate the mechanism of the oxyhydrogen reaction poisoned by CO.

Experiments.

The principal part of the apparatus is shown in Fig. 1. The reaction vessel is a Terex glass tube, the catalyst being a Pd wire 0.1 mm in diameter and about 22 cm in length. The pressure was read by the deflection on a glass Bourdon gauge. The resistance was measured by means of a Wheatstone bridge. For the lubricant of the taps was used Apiezon Grease-N,

and the U-tube was cooled with liquid oxygen. The constancy being kept within 0.1°C . at 160°C ., 0.03 mm Hg of the H_2 pressure could be detected from the resistance. Pd was remarkably poisoned by various substances, but by the use of the said grease for the taps and the keeping of Pd clean by careful pretreatments, the degree of activity of Pd was reproducible during the course of a series of experiments. Unless specially mentioned the experimental temperature was 160°C .

Experimental results and their consideration.

A typical example of the poisoning effect of CO on the oxyhydrogen reaction is given in Fig. 4. Let us take the pressure decrease as the ordinate in the upper part of the figure and the resistance increase in the lower part and then take the time as the abscissa. As seen from the curve in the left side, the introduction of 13 mm of a stoichiometrical oxyhydrogen mixture leads to the occurrence of a rapid reaction which is almost completed within 10 seconds: the resistance is rapidly increased from the first, until at last it causes the galvanometer to scale out. On the other hand, if 0.14 mm of CO is preliminarily introduced, it poisons the reaction remarkably as shown in the right side. It is ascertained that during the poisoned reaction CO is oxidized by O_2 to be CO_2 , which is not poisonous. If the pressure decrease during the poisoning is caused only by the oxidation of CO, it should be 0.07 mm, but as seen from the slow change part of the pressure curve it is in fact much larger. This shows that parallel with the oxidation of CO the oxyhydrogen reaction proceeds and the rate of the latter reaction is much larger than that of the former. As soon as CO is consumed, there occurs a rapid oxyhydrogen reaction. This phenomenon will be discussed later. And the resistance curve shows that the absorption velocity of H_2 in the poisoned reaction is slightly lower than in the case of H_2 alone, but within 20 seconds an absorption equilibrium is established and the resistance values are a little smaller than those expected from the partial pressure of the hydrogen in the gaseous phase. In the figure, for example, the mark $\odot$ refers to the theoretical value, which differs from the observed one. This difference is probably due mainly to the reduction of adsorbed H_2 concentration caused by the adsorption of CO on Pd. As for the influence of the temperature on the poisoning effect of CO, with the fall of temperature the degree of the poisoning becomes higher. Under the same experimental conditions as in Fig. 4, except a temperature of 100°C ., the pressure change by any reaction does not take place for 4 hours and the measurable oxyhydrogen reaction occurs after more than 20 hours. Thus both the oxidation of CO and the oxyhydrogen reaction are entirely inhibited at first, while the solution of H_2 takes place and the resistance increase reaches about 80% of the value expected from the partial pressure of the hydrogen present in the gaseous phase. It was also found that if CO was not present in the above system, the oxyhydrogen reaction was so rapid that the isothermal reaction could not be expected to occur as in the case at 160°C .

Behaviours of gases on Pd: From the above experimental results the behaviours of CO, O_2 and H_2 on Pd may be inferred as follows. It is clear that such a remarkable poisoning

by CO may be easily attributed to the selective adsorption of CO on the active part of Pd which is capable to cause the oxyhydrogen reaction. Therefore, it is certain that a Pd surface covered with CO, which will be denoted as the CO—Pd surface hereafter, can exist on the active part. The fact that the oxyhydrogen reaction and the oxidation of CO are entirely inhibited at 100°C as already mentioned may be understood by presuming that the active part of Pd would be completely covered with CO. Even in such case, there is certainly a Pd surface covered with H₂, which will be designated as the H₂—Pd surface hereafter, because the increase in resistance indicates the solution of H₂ in Pd. Namely, in such case as the CO—Pd surface is formed on the active part and the H₂—Pd surface on the other part, both the oxyhydrogen reaction and the oxidation of CO are entirely inhibited. The fact may be attributed to the absence of the O₂ layer adsorbed on the active part of Pd, owing to the complete covering of that part with CO. This O₂ adsorbed surface will be designated as the O₂—Pd surface hereafter. At 160°C, however, both the above reactions can proceed from the first. It may be also explained as follows. Owing to the temperature increase, the covering force of CO becomes weaker and therefore the O₂—Pd surface may be permitted to exist on the active part of Pd and cause the both reactions. With the purpose of ascertaining the truth of the supposition that both the reactions require the O₂—Pd surface, the following experiments were carried out. At first the characteristics of the oxidation of CO was examined.

Measuring of the oxidation rate of CO: The oxidation of CO in the above system is low in its velocity even in considerable excess of O₂, as seen from Fig. 4 ($P_{O_2}=4.45$ mm, $P_{CO}=0.14$ mm). Therefore it is difficult to follow such a reaction of a system whose pressure change is small for its high total pressure.

But by measuring t_1 , the time interval elapsing before the occurrence of the rapid oxyhydrogen reaction in the [(CO (trace)) + (2H₂ + O₂)] system, and regarding it as the time demanded for oxidation of CO, the velocity of the oxidation of CO could be approximately determined. Fig. 5 shows the relation between t_1 and the pressure of CO introduced to the system (the pressure of the stoichiometrical oxyhydrogen mixture introduced = constant). If the pressure of CO is below 33/1000 mm, no poisoning occurs; hence $t_1=0$. If the pressure is above that value, the poisoning will appear, and with the rise of the pressure t_1 will be rapidly increased. Fig. 6 shows the relation between the $1/t_1$ and the partial pressure of O₂ in the stoichiometrical oxyhydrogen introduced to the system (the pressure of CO = constant). $1/t_1$ means the approximate velocity of the oxidation of CO. From the curve, it is clear that the oxidation rate of CO is almost proportional to the partial pressure of O₂. This is the case when a stoichiometrical oxyhydrogen mixture has been introduced after CO. Next, it was also made clear that the reaction takes place more rapidly when a mixture of CO and O₂ is introduced to the reaction vessel (in the case shown as the mark ×) than when CO is introduced first and then O₂ is introduced (in the case shown as the mark ○).

Mechanism of oxidation of CO: The fact that the reaction is not brought forth by the collision of O₂ from the gaseous phase with the CO—Pd surface is easily proved as follows.

In Fig. 5, if the adsorption concentration of CO is constant, under the pressure range from 33/1000 to 156/1000 mm Hg, t_1 must increase in proportion to the amount of the CO introduced, because the partial pressure of O_2 is constant. In other words, the curve obtained is to be a straight line. But it is more appropriate to consider that the adsorption concentration of CO should increase with the rise of pressure from 33/1000 to 156/1000 mm, and so the curve is expected to have a concavity for the abscissa and become a straight line after the adsorbed concentration of CO has reached to the saturation value. The fact, however, is contrary to this expectation. As clear from Fig. 5, the curve has a convexity: the greater the CO pressure becomes, the smaller the reaction rate. This proves that the collision of O_2 from the gaseous phase with the CO—Pd surface never brings about a reaction. Moreover, the fact that the reaction velocity is higher when a mixture of CO and O_2 is introduced than when O_2 is introduced after CO justifies the above conclusion. Hence, the O_2 —Pd surface is indispensable to the oxidation of CO.

Mechanism of oxyhydrogen reaction: As mentioned in the experiment at 100°C, though the existence of the CO—Pd surface and the H_2 —Pd surface on Pd in the [(CO (trace)) + ($2H_2 + O_2$))] system can be easily deduced, neither the oxidation of CO nor the oxyhydrogen reaction can take place. Namely, when the oxidation of CO can not take place, the oxyhydrogen reaction also can not take place. Moreover, the author has made clear the two following points. First, when the oxidation of CO can take place, the oxyhydrogen reaction also can take place. Secondly, the oxidation of CO needs the O_2 —Pd surface formed on the active part. Consequently, it is clear that the O_2 —Pd surface is also indispensable for the oxyhydrogen reaction.

And now it is a question whether the active part consists only of the O_2 —Pd surface in the oxyhydrogen mixture, or whether it consists of the CO—Pd surface and the O_2 —Pd surface in the presence of CO. As will be mentioned later, in excess of H_2 , the slight retardation by H_2 is observable and so it is probable that there also exists H_2 —Pd surface on the active part. But the reaction necessarily requires the O_2 —Pd surface. It is unknown yet where H_2 , the reaction partner of O_2 , comes from:—whether from the gaseous phase, from the interior or from the surface of Pd. But, as it is probable that O_2 has plenty of H_2 as the reaction partner, it is not unreasonable to assume that the area of the O_2 —Pd surface determines the reaction velocity.

Explanation of the scale-out: The scale-out of the galvanometer and also the rapid decrease in pressure as seen from the right side curves of Fig. 4 will be explained. The fall in the pressure of CO caused by the oxidation leads to the enlargement of the O_2 —Pd surface. When this enlargement reaches a certain critical value, the heat of the oxyhydrogen reaction overcomes the cooling from Pd and the temperature of Pd begins to rise. Any rise of temperature of Pd will accelerate the oxyhydrogen reaction on the one hand and enlarge the O_2 —Pd surface by inducing the evaporation of CO on the other hand. The latter effect, of course, favours the oxyhydrogen reaction. Consequently, by the overlapping of these two effects the

temperature of Pd will be increased. Thus the temperature of Pd and the reaction velocity may be rapidly increased, and then at last the abrupt pressure decrease and the sudden resistance increase may be simultaneously caused.

Retarding effect of H_2 or H_2O on the oxyhydrogen reaction: The retarding effect of hydrogen on the oxyhydrogen reaction is shown in the curves at the lower part of Fig. 8. Under the constant pressures of CO and O_2 , the processes of the reaction were examined in the following three cases: the stoichiometrical ratio, excessive H_2 , and deficient H_2 . The figure shows only the change by the oxyhydrogen reaction (the change by the oxidation CO is reduced by rough estimation). Now from the consideration of the property of the scale out, it can be expected that the pressure of the gas in the system and its composition considerably affect the value of t_1 . In excess of H_2 the heat conductivity of the gas is larger than that in the stoichiometrical ratio and so is also the critical surface reaction rate needed to bring forth the scale out: in other words the O_2 -Pd surface needed to induce the abrupt pressure change, should be larger. Therefore, t_1 in excess of H_2 is expected to be larger than that in the stoichiometrical ratio. If excess of H_2 , however, affects only the heat conductivity, the slowly decreasing part of the pressure curve should coincide with that in the stoichiometrical ratio except in the last stage. But, in fact, in excess of H_2 the rate of the reaction is lower from the first, which proves that excess of H_2 certainly retards the surface reaction. This may be easily attributed to the diminution of the area of the O_2 -Pd surface owing to the excess of H_2 .

In the same manner, it becomes clear that H_2O also slightly retards the oxyhydrogen reaction. This may be also attributed to the reduction of the O_2 -Pd surface owing to the adsorption of H_2O on Pd.

Double scale-out: In the case of a higher partial pressure of O_2 in the stoichiometrical oxyhydrogen mixture than shown in Fig. 6, there appears a new phenomenon, which supports the above reaction mechanism of both the oxyhydrogen reaction and the oxidation of CO. In Fig. 10 ($P_{CO} = \text{constant}$), as the pressure of O_2 is gradually raised until $P_{O_2} = 5.37$ mm, t_1 continuously decreases. If $P_{O_2} = 5.50$ mm, however, the introduction of oxyhydrogen mixture causes in an instant the scale-out; namely $t_1 = 0$. In this case the residual pressure indicates the presence of the oxygen and hydrogen yet unreacted. Such a scale-out is denoted by the mark $\times$ in the figure. After that the reaction proceeds so slowly and in 888 seconds the second scale-out of the galvanometer takes place; here all the reaction is completed. T_1 , the time between these two scale-outs, is denoted by the mark $\bigcirc$ in the figure. This phenomenon is designated as the double scale-out. And whenever the pressure of O_2 is higher than 5.50 mm, this double scale-out is always observed. This may be explained as follows.

As already mentioned, the transformation from the slow oxyhydrogen reaction to the rapid one and the scale-out of the galvanometer may be caused by a condition in which the area of the O_2 -Pd surface develops into the critical value. In the case of Fig. 6 and also in the case of $P_{O_2} = 5.37$ mm of Fig. 10, the area of the O_2 -Pd surface is not sufficient to bring

forth the rapid reaction from the first and therefore there is some finite time interval needed for the development of this area into the critical value. In the case of $P_{O_2}=5.50$ mm of Fig. 10, however, this area may be sufficient to bring forth the rapid reaction from the first and may make the temperature rise induce the evaporation of CO. Accordingly, in spite of the presence of considerably large amount of CO in the system, the initial poisoning does not occur. The progress of the oxyhydrogen reaction leads to the fall of the partial pressure of O_2 and also to the fall of the temperature of Pd. Then the residual CO is adsorbed on the active part of Pd and poisons the oxyhydrogen reaction. The oxidation of CO proceeds parallel with the slow oxyhydrogen reaction. Then the diminution of the CO—Pd surface area caused by the oxidation of CO will make the O_2 —Pd surface area become sufficient to bring forth the rapid oxyhydrogen reaction. Here the second scale-out takes place. Thus the second scale-out of the double scale-out is of the same nature with the scale-out previously mentioned.

Effect of the composition of the oxyhydrogen mixture on the scale-out: When H_2 is in excess, for example in the case of $P_{O_2}=3.92$ mm and $P_{H_2}=18.72$ mm, the double scale-out does not appear, in spite of a considerably high total pressure. Besides, t_1 in this case is larger than that in the case of the stoichiometrical ratio such as $P_{O_2}=3.92$ mm and $P_{H_2}=7.84$ mm. From these results it may be easily understood how decisive a condition the area of the O_2 —Pd surface is in these scale-out phenomena.

On the contrary, in excess of O_2 , e. g. $P_{O_2}=9.60$ mm and $P_{H_2}=4.29$ mm, only one scale-out takes place at first as denoted by the mark © in Fig 10.. This result may be explained as follows. Owing to the high pressure of O_2 , the area of the O_2 —Pd surface may be large sufficient to bring forth the rapid reaction from the first and moreover owing to the large excess of O_2 , it may maintain a considerable value throughout the reactions; hence CO may not be so adsorbed by Pd as to poison the oxyhydrogen reaction. Thus this kind of scale-out is of the same nature with the first scale-out of the double scale-out.

In conclusion, these new phenomena may be well explained by supposing that the O_2 —Pd surface is a decisive factor for both the oxyhydrogen reaction and the oxidation reaction of CO.

Conclusion.

- (I) The O_2 —Pd surface is indispensable for the oxyhydrogen reaction.
- (II) The poisoning effect of CO on the reaction is caused by the diminution of the area of the O_2 —Pd surface owing to the selective adsorption of CO on the active part of Pd.
- (III) While CO is poisonous for the reaction, it is oxidized by O_2 into CO_2 , which is not poisonous. The oxidation of CO also requires the O_2 —Pd surface.