助觸媒作用*に就て（其の一）

川北公夫

促進作用或は促進劑に關する研究は現今に於ける研究題目の最も重要なるものの一つである．從つて種々の研究が盛に行はれ實に枚擧に遑がない位である．故に一々之等を記載することは出來ないが，特に我々物理化學者の立場から觀て興味のある點を出來るだけ廣く御紹介しようと思ふ．

尙下記の順序に從つて記述するが便宜上〔Ⅰ〕及〔Ⅱ〕を其の一とし，〔Ⅲ〕—〔Ⅶ〕を其の二とし，二回にわけて御紹介する．

其の一
- 〔Ⅰ〕緒論
  - (1) 化合物生成
  - (2) 促進作用
  - (3) 擔持作用
- 〔Ⅱ〕概論
  - (1) 化合物生成の實例
  - (2) 促進作用の定義及從來の代表的研究
  - (3) 促進作用の機構に關する諸說
  - (4) 擔持作用と促進作用

其の二
- 〔Ⅲ〕混合觸媒の活性度とその結晶構造との關係
- 〔Ⅳ〕促進劑添加アムモニア觸媒に對する H_2 及 N_2 の吸着
- 〔Ⅴ〕アムモニア觸媒の還元に際しての促進劑の抑制作用の機構
- 〔Ⅵ〕アムモニア觸媒の酸化物の狀態に於ける促進劑の分布
- 〔Ⅶ〕結論

〔Ⅰ〕緒論

促進作用と云ふ問題は表面化學に於て最も興味ある問題の一つである．同時に又工業的方面に於ても實際的價値の上から云つて必要缺く可からざる問題である．

何故に促進劑を觸媒に入れると促進作用を呈するか．即ち促進作用の機構は如何樣になつてゐるか．この問題は古くから多くの學者によつて研究されてゐるが，全體としてその今昔をみる時其處に未だ判然たる定說はないようである．又その理論的研究も目覺ましい發達がないので，遺憾ながら誠に不充分と云はなくてはならぬ．何故かと云ふと，既に堀場敎授が昭和四年の化學研究所の講演會に於ても提唱せられたように[1]，斯る問題は常に實際家の手によつてつ取扱はれ，嚴重なる秘密が守られてゐる爲，實際家と理論家との間の緊密なる提携が缺け，從て充分なる理論的研究の發展を遂げることが出來ないような狀態に置かれてゐるからである．然しながら促進劑のより良き研究は素より現下の急務である．

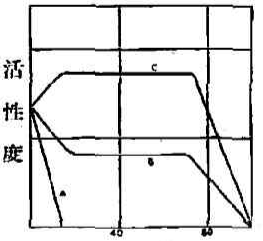
所が最近蘇國の雜誌を見て居ると二三之に關係する論文が發表せられてゐることを見出し，且今迄に該方面のことは餘り紹介されたことがないので，古きを見て新しきを知る意味に於ても意義あることと考へ，之等をとり纏め尙最近の他の二三の代表的研究をも併せて，玆に此の方面の一端を御紹介しようと思ふ．

從來の促進作用の研究では觸媒は觸媒反應に使用するそのままの狀態，例へばアムモニア合成觸媒に於ては促進劑添加酸化鐵を還元して合成に使用する狀態で種々の研究が爲されてゐる．勿論此の場合の研究に就ても述べるが，特に筆者が興味を感じて玆に御紹介しようと思ふことは Kobosev 一派の研究であつて促進劑を入れて適當な熱處理を施したままの還元前の狀態に就ての色々な研究例へば促進劑を入れた時の觸媒の還元速度を測定したり，還元前の觸媒

* 此の言葉は Promoter Action の譯として理化學辭典によつた．然し一般に促進作用なる言葉を以て通用してゐるから筆者は本文中は之を用ひた．

の吸着を測定したりして其の結果から促進作用を觀察して行かうと云ふ一つの研究方法（之は其の二に於て述べる）である．以下前頁の目次の如く順次に述べる．

今一成分の觸媒に第二の物質が加へられる時その作用に於て各々單獨に用ひた場合と非常に異なつた結果が招來する場合がある．今此の個々の場合に就て考へて見るに第一圖の如く表はし得るのである[2]．



第 一 圖

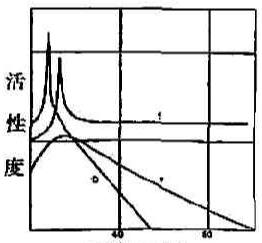
茲に，A は化合物が不活性なる場合，　B は化合物が第一の成分よりも活性でない場合，　C は化合物が第一の成分よりも活性である場合である．

(1)　化合物生成 (Compound formation)

二成分の觸媒の間に相互作用が起るならば上記の三つの場合が考へられる．若し化合物が全然觸媒作用が無いならば結果は觸媒の活性度を急激に減少せしめる．丁度觸媒の被毒現象と同様な結果が起り第一圖 A の如くなる．一方又，新しい化合物が元の觸媒よりも活性度が低いか又は高い時，即ち兎に角新化合物の作用が正の觸媒效果を 持つてゐる 場合は第一圖の B 及 C に示す結果となる．

(2)　促進作用 (Promoter action)

茲に，D は促進劑自身が不活性なる場合　E は促進劑自身が正の活性度を有する場合　F は實際測られる曲線である．

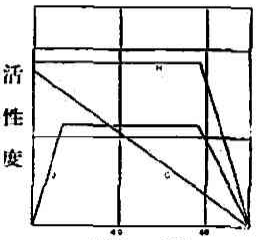


第 二 圖

第二圖に於て曲線に非常に鋭い最大點が出來て次に漸次減少すると云ふ場合は即ち眞の促進作用である．最大點から曲線が段々減少して遂に活性度が零になるもの即ち促進劑自身が全く觸媒能の無い場合もあれば一定の正の活性度の所で止まるもの即ち促進劑自身が觸媒的に活性の場合もある．即ち第二圖に於ける D と E の場合である．若し促進劑の量の非常に短かい間の所を正確に測定することが出來なければ實際測られる曲線は F のような形になる．

(3)　擔持作用 (Carrier action)

茲に，G は直線的稀釋の場合，　H は延引的稀釋の場合，　J は *Sintering* を防止する場合である．



第 三 圖

第三圖に於て G は直線的稀釋の起る最も簡單な場合で H の場合は相當量の擔體を加へても觸媒の活性度が變化しないような延引的稀釋である．擔體を加へることによつて活性度が上昇し觸媒能を低下さす物理的變化を防止する場合は即ち J の場合である．

上述(1) (2) 及 (3)に於て現今一般に廣義の解釋に於ける促進作用と認められてゐるものは(1)第一圖の C，(2) 第二圖の E, F, D, の場合である．

〔II〕 概　　論*

二成分の觸媒には上述の如く其の作用機構に於て三つの異なつた場合が存在することを既に

* 最近出版された Griffith 著 "The Mechanism of Contact Catalysis" を通覽すると促進作用に關する事柄が比較的豐富に記載されてあるので，〔II〕の項目の内容は此の本より重要と考へられる部分を拾つて御紹介しようと思ふ．

述べた.

扨て，吾人は玆に於て，廣義の促進作用を二つに分けて考へることが出來る．卽ち.

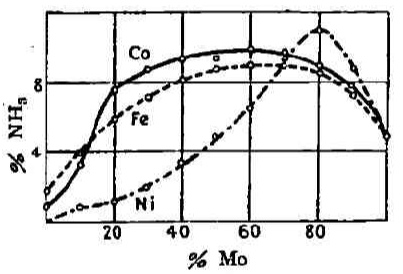
廣義の促進作用 { イ) 促進劑の量が比較的多量を要する場合 (化合物生成の場合第一圖の C) ロ) 促進劑の量が極微量の場合(第二圖 E, F, D)

に分けることが出來る.

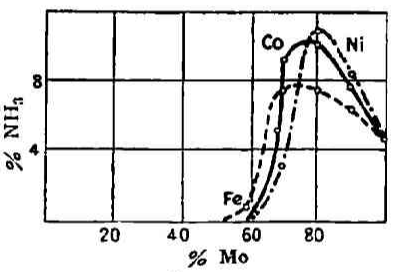
次にイの化合物生成並にロの促進劑の量が極微量の場合に就ての大體の概略及實例を述べようと思ふ.

(1) 化合物生成の實例

アムモニア合成に對する二成分のモリブデン觸媒に關する Mittasch[3] 及其の共同研究者の研究によると，Mo—Ni 觸媒に於て化合物 Ni Mo をつくるために要する Ni の量よりも多量に Ni を加へると活性度が非常に惡いが Mo を過剩に加へると窒化モリブデンを生ずるような非常に高い活性度の觸媒を得ることが出來ると報告されてゐる．實驗結果を圖示すると第四，及五圖の如くなつてゐる．第四圖はアムモニア合成24時間後，第五圖は 6 週間後に於ける活性度曲線である



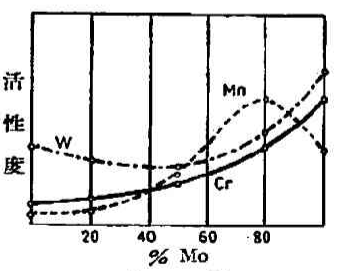
第 四 圖



第 五 圖

Fe 及 Co は相似たる傾向を示し，第二成分が多量であるから之等は化合物生成による促進作用と考へられる．併し Cu,Ag, Cr 及 W 等は Fe, Ni, Co 等と全く異つて全然化合物を生じない．其等の活性度成分の曲線は第六圖に示すような結果である.

次にメタノールの合成に於て用ひられる Cu—Zn 觸媒の場合，銅の結晶格子の膨脹が起ることを Frohlich[4] 等は見出してゐる．又 Frost[5] によると此の場合眞鍮が生成されることによるものであるとされてゐる．兎に角斯る銅の結晶格子の膨脹が觸媒活性度に密接な關係が存在することは確かである．之に反して同じメタノールの合成反應に於ても觸媒として酸化亞鉛を用ひて之に促進劑を加へても結晶構造には何ら變化がないのである.



第 六 圖

此外に化合物生成の例としてフエノールよりベンゼンをつくる場合に觸媒として酸化モリブデンを用ひるが，此時酸化ナトリウムを加へると觸媒の活性度が直ちに消失してしまふが酸化セリウムを相當量加へると Cerium Molybdate が出來觸媒の活性度が良く保持せられる[6]．之は 450°C に於てフエノール，水，水素，ベンゼンの存在に於て Mo—Na 結合や Mo—Ce 結合が生ずる爲である.

同様なる化合物觸媒の例は Kingman 及 Rideal[7] によつてモリブデンを含む heteropoly acid に就て, 上記と同じフエノールよりベンゼンの生成の場合に認められてゐる.

(2) 促進作用の定義及從來の代表的研究

觸媒の活性度が他の物質の少量の添加により非常に增加すると云ふ事實は Badische Anilin und Soda Fabrik の特許[6]によつて始めて重大視されるに至つたのである. 其後各方面の研究報告或は又特許の明細書に斯る事實が記載され殆ど枚擧に遑がない程である.

然らば促進作用とは如何なるものか. 卽ち其の定義を判然たらしめることは之から促進作用を云々する上に於て是非共必要事である.

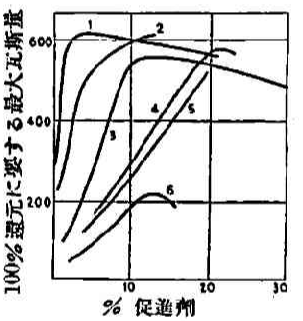
Pease 及 H. S. Taylor[9] の文獻によると「促進作用とは二つ或はそれ以上の物質の混合が夫々の物質各〻單獨に或は又存在する物質各〻の量に比例して作用すると假定して說明出來るよりももつと大なる觸媒效果を生ずることが出來る場合の觸媒作用」を云ふ. 之を我々は廣義に於ける促進作用と考へても差支へない. 卽ち此の意味に於ては化合物生成をも含むのである.

Rideal 及 Taylor[10] によると上記の定義に或る制限を設けて「或る觸媒に其れ自身は不活性であるか或は殆ど觸媒能が無いような物質の比較的少量を加へることによつて觸媒單獨に使用した場合よりも著しい觸媒效果を生ずる場合」にかぎつて考へて居る.

之を我々は狹義に於ける促進作用と考へる. 以下少しく狹義の促進作用に關する實例に就て述べようと思ふ.

Medsforth[11] は一酸化炭素或は二酸化炭素の水素による還元反應を種々の促進劑添加ニツケル觸媒に就て研究を行ひ第七圖に示すが如き結果を得た.

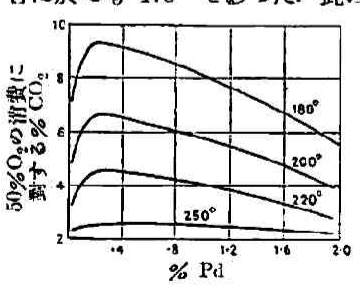
卽ち促進劑の最適量は各〻の反應物質によつて又觸媒の製法によつて皆異つてゐる.



1) Ce_2O_3 促進劑, COの還元.
2) ThO_2 〃 CO 〃
3) ThO_2 〃 CO_2 〃
4) BeO 〃 CO 〃
5) BeO 〃 CO_2 〃
6) Mo_2O_3 〃 CO 〃

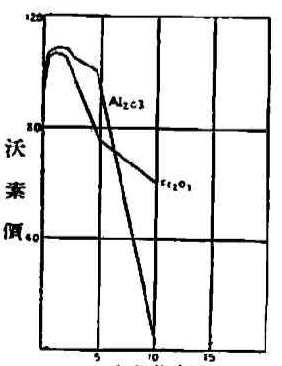
第 七 圖

第七圖に於て促進劑添加の初期に於て著しい活性度の增加が現はれてゐるが, 斯る事實は又 Hurst 及 Rideal[12] によつても認められ, 水素との混合瓦斯中に於ける一酸化炭素の選擇的燃燒に使用するパラヂウムを含む銅觸媒の場合に於て同様なる結果が確められてゐる. 此の場合種々の觸媒混合物が用ひられたが促進劑の存在は選擇的效果の最適溫度には何ら影響することなく, どの場合に於ても 175° であつた. 此の溫度は銅と酸素の作用により酸化銅が出來る (尙低い溫度では亞酸化銅が出來る) 溫度である. 促進劑の濃度と一酸化炭素の酸化の關係は第八圖の如くなる.



第 八 圖

Armstrong 及 Hilditch[13] は促進劑を含むニツケル觸媒を混合溶液より炭酸ナトリウムを以て沈澱せしめて後水素にて還元してつくり, 還元直後の觸媒を二酸化炭素の氣流中に置き後 cotton seed oil の中へ觸媒を落し, 180° に於て該油中の水素の吸收度卽ち生成物の沃素價の變化によつて觸媒の活性度を觀察してゐる.



第 九 圖

第九圖は卽ちその結果である．

第九圖に於て，明かに促進劑濃度の僅少の所に於て著しい活性度の上昇が起り後直ちに急降下してゐることが解る．

Scott及 Leach[13] はアムモニアの酸化に於て，コバルト觸媒の活性度は促進劑を添加することにより急激なる增加を示し最大點に到達し後徐々に減少することを觀てゐる．一方 Goggs[14]は一化炭素の燃燒に用ひられる thoria に促進劑として酸化セリウムを添加すると促進劑の最適量の濃度に非常に急銳に接近することを觀てゐる．Goggs の結果の一部は第一表の如くである．

第 一 表

ThO_2 による一酸化炭素の燃燒（觸媒は Th 及 Ce の硝酸鹽混合物を蓚酸にて沈澱せしめてつくりたるもの．）

% CeO_2	CO_2 生成速度
0.0	1.30
0.5	9.0
0.8	14.0
0.96	18.0
1.2	16.2
3.0	4.3

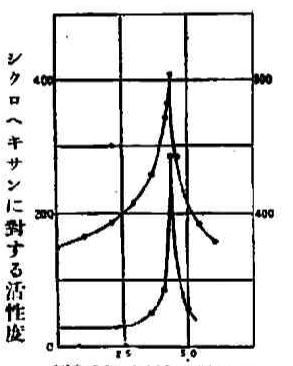
第一表に於て，明かなる如く，CeO_2 の 1％以內の極僅少なる變化によりて觸媒の活性度が著しい增加を示してゐることを觀るのである．卽ち最大の觸媒能を示す促進劑の量の範圍が非常に狹いのであつて上記の如き促進作用は狹義の促進作用の典型的なるものである．上述の如き種々の促進作用の例は〔I〕の章の(2)に於て述べた典型的な促進作用例へば第二圖に於ける D と Eの曲線にて示されるが如き場合と非常に良い一致は示して居らないが傾向としては大體同種類のものである．

Griffith 及 Plant[15]はヘキサン及シクロヘキサンの分解に使用する酸化モリブデン觸媒の活性度に對するシリカの影響を調査して第十圖に示すが如き結果を得てゐる．

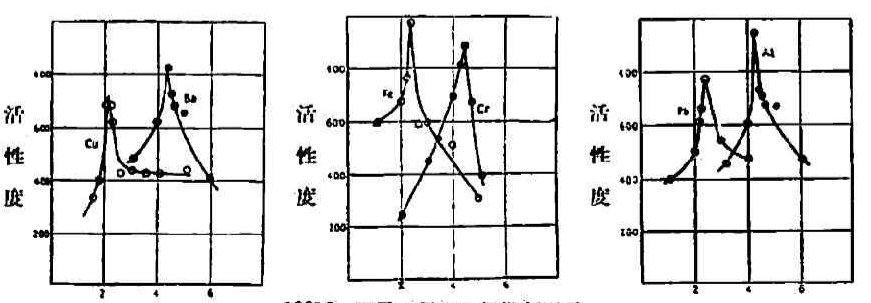
第十圖に於て促進劑の濃度は Mo の100原子に對する Si 原子の比を以て表はしてある．第十圖に於て最大點を示す促進劑の濃度の限界が非常に狹い範圍內であることが解る．

次に同一反應同一觸媒にて種々の促進劑の比較を行つた研究がある．卽ち Griffith[16] はヘキサンの 500° に於ける分解に酸化モリブデンを用ひ之に促進劑として Cr, Na, Ce, Al, Ba, B, Si, Th の酸化物及金屬 Fe, Pb, Cu 等の內一つを混和して（促進劑元素の溶解性鹽類にモリブデン酸アムモニウムを加へてつくる）活性度を調査して第十一圖に示すが如き結果を得てゐる．

第十一圖の結果より促進作用は此の場合同じような傾向を示す曲線の狀態から化合物生成によるものではないと考へられる．此



第 十 圖



第 十 一 圖

等の結果を比較すると第二表の如くなる.

第二表より最大の觸媒的活性度を, 與へる所の Mo に對する促進劑元素の比は種々の金屬酸化物に就て殆ど同じ値を示して居る (Fe, Cu, Pb は金屬狀であるから値は異なる). 卽ち 100 Mo 原子に對する促進劑原子の比は促進劑としての金屬酸化物に無關係に略ゝ同一値を示してゐる. 斯る事實より Griffith は促進劑の最適量は母體の觸媒によつて決まるものであつて促進劑の如何によるものではないと考へてゐる.

第 二 表

酸化モリブデン觸媒に對する促進劑の最適量
(100 Mo 原子に對する促進劑原子の比)

促進劑元素	促進劑原子の比	活 性 度
Na	4.3	694
Cr	4.3	898
Ce	4.25	618
Al	4.6	950
Ba	4.3	833
B	4.3	844
Th	4.5	613
Si	4.3	825
Fe	2.1	1,000
Cu	2.1	687
Pb	2.35	744

Larson 及 Brooks[17] はアムモニア合成に使用する鐵觸媒に對する混合促進劑の影響を調査して次の如き事實を見出した. 卽ち著し促進劑としての酸化物が化學的に非常に良く似た物質である時は促進劑添加觸媒の觸媒能は純粹に additive であるが, 促進劑としての酸化物が化學的に相似でない物質である時は非常に大きな影響が現れることを觀てゐる.

Almquist 及 Crittenden[18] は上記と同樣に二つの化學的に非相似の酸化物が同時に存在することによつて非常に觸媒として顯著な影響が現れることを指摘してゐる.

上述は皆促進作用の實例に就て代表的なものを擧げたが, 此の外の擔持作用, 化合物生成等の因子によりても單に少量の促進劑添加觸媒よりももつと大なる活性度が得られる場合がある. 故に屢ゝ之等が促進作用と混同せられ又事實上促進作用が如何なる因子に基くものであるか判斷に苦しむ場合が往々にしてあるのである. Cassel[19] は斯る點に就て, 促進作用は觸媒の主成分が一方の反應物質を吸着し促進劑が他の反應物質を吸着する場合に起るものであると考へてゐる.

(3) 促進作用の機構に關する諸說

H.S. Taylor[20] は一酸化炭素の還元に於てニツケル觸媒に對する促進劑として thoria の影響を研究し, 此の場合促進劑は三つの異つた形で作用すると考へた. 卽ち i) 觸媒に存在する活性中心を保護する, ii) 加成的の活性表面を生ずる, iii) 反應物質と反應生成物を吸着する割合を變へると云ふ. 此の三つの場合に就て考察を試みたのである.

上記の考へは Wyckoff 及 Crittenden[21] のアルミナ及 K_2O を含む鐵觸媒に就ての實驗によつて支持されてゐる. それによるとアルミナや K_2O の促進劑は觸媒の sintering を防ぐが併しある限界の濃度以上に於ては過剩の促進劑によつて表面が蔽はれ活性度が低下することを認めてゐる.

尙もつと詳細な實驗ではマグネシア, 酸化亞鉛, 酸化クロム, アルミナ等によつて促進される酸化銅觸媒, 及ニツケルによつて促進される銅觸媒に就て Wagner, Schwab 及 Staeger[22] 等によつてX線的に調査され, 觸媒活性度が非常に增大する場合でも結晶構造には變化がないと云ふことを認めてゐる. 同樣なる結果を Griffith 及 Hill[23] が酸化モリブデン—シリカ混合物に就て認め, 又 Smith 及 Hawk[24] は酸化亞鉛—酸化クローム觸媒に就てメタノールの分解反應に於て同樣の結果を認め, 尙X線的にも促進作用を示す觸媒は特別な特性廻折圖を示して

ねないことを觀てねる.

或る場合には, 然し, 結晶構造と觸媒活性度とが關係がある場合があるが, 斯る場合は化合物生成によるものと考へられてねる. Natta[25] はイオン半徑が 0.6—0.9 Å のものの二價の酸化物は酸化亞鉛と固溶體をつくり, 結晶格子が歪められ, 其の爲觸媒活性度を增大せしめ, 之に反し酸化亞鉛と spinel をつくる無定形の酸化物は觸媒活性度を低下せしめることを觀てねる.

上記の如く促進劑の添加により結晶構造に影響がある場合もあるが一般には少量の促進劑の存在は何ら觸媒の結晶構造に影響せぬと考へられてねる.

Applebey[26] はアルミナがアムモニア觸媒の鐵の觸媒能力の減少を防ぐ 卽ち觸媒の 疲勞を防ぐ作用を 有してねることを觀察してねる. 尙又觸媒を Fe_3O_4 からつくると Fe_2O_3 からつくるよりも遙かに活性であると述べてねる. 促進劑としてアルミナを使用することは, 著者によると, 斯る促進作用の現はれる元の原因は Fe_3O_4 と $Fe(AlO_2)_2$ の isomorphism によるものであると考へてねる. アルミナの存在は觸媒粒子の成長を防ぎ, 活性な鐵の中心の破壞されることを防ぐものであると考へられる. 以上のような Spinel 型の生成の可能性は Schenck[27] によつて詳細に研究されてねる.

Mittasch, Keunecke 及 Brill[28] は α- 及 γ-Al_2O_3 は Fe_2O_3 と混晶をつくることを示してねる. それ故に Fe_2O_3 を還元する時 Al_2O_3 は丁度表面に適當に分布されて鐵結晶の生長することを抑制すると考へてねる.

Wyckoff 及 Crittenden[29] の促進劑添加アムモニア觸媒の結晶構造に關する最近の實驗によると酸化鐵に對して 最も良い促進效果を顯す 金屬酸化物は 還元されにくい 型の酸化物で Fe_3O_4 と同一の cubic symmetry の spinel を與へて固溶體をつくるようなものであることを指摘してねる. 又彼等は結晶格子の大きは促進劑を加へることによりては影響されないで, むしろ鐵の結晶の生長を非常に減少せしめるものであることを提唱してねる.

一酸化炭素の還元に於て Schenk 及 Wesselkock[30] は Co 及 Ni 觸媒を用ひた場合マグネシア及アルミナ等が非常に良好なる促進劑であることを認めてねる.

Kobosev, Jerofejev, 及 Sluchowski[31] は鐵の窒化物の分解を アルミナ を加へたものと然らざるものと比較研究しアルミナを加へたものは Fe_2N 或は Fe_3N 單獨よりも 5—6倍分解速度が速い. 而してアルミナ添加の混合物は其の分解の活性化熱には變化がないが窒化物單獨の表面の約 8 倍の表面を持つてねることを示してねる.

Nattanson[32] は上記 Kobosev 等の研究に關聯して同樣の研究を行ひ, アルミナ—窒化鐵の晶粒は事實上 Fe_2N のみの晶粒の大きさと同一であることを見出し, 結論として促進劑は表面を增加せしめ, 他物質の擴散を阻止し, 母體觸媒の結晶生長を防ぐのであると述べてねる.

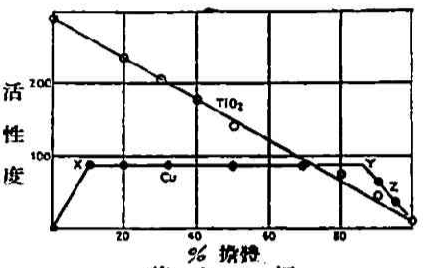
之を要するに狹義の促進劑に就ては上述の如く觸媒の結晶構造には變化がなくて觸媒結晶の生長を防ぐものであると考へても差支へないと思ふ. 狹義の促進作用の機構に就ては各人各樣の議論を行つて居るが大體に於て共通した 點は 卽ち 觸媒の sintering を防ぐと云ふ點である. 之に反して廣義の促進作用に於ては卽ち化合物生成もあり結晶構造變化の影響による場合も多々あるのである. 概して云へば各人一つの反應なり一つの觸媒なりに就ては皆相當纏つた結果を得て居るが其處に一貫した實驗や定說が無いのであつて廣汎な一般性を持たないのである.

(4) 擔持作用と促進作用

擔持作用と促進作用とは屢〻混同されて考へられてねる場合がある. 又事實上何れであるか

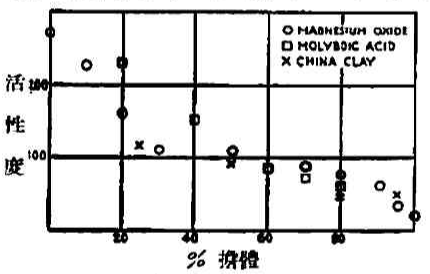
判明しない場合もある．即ち〔1〕章に於て述べた第三圖に於ける J の場合は其の作用機構に於て促進作用と明かには區別することが出來ない．

此の場合の實例として，500℃に於て金屬銅を用ひたデカリンの脫水素反應が考へられる[32]．觸媒は純粹の酸化銅に酸化マグネシウムを擔體として加へて之を還元したものである．還元銅のみにても最初相當の觸媒的活性度があるが二三時間にして直ちに不活性となつてしまふのであるが，酸化マグネシウムの少量を加へると活性度低下を阻止し第十二圖の如く一定した活性度を保つことが出來，圖中Xなる點を得るのである．X は Sinter を完全に阻止する點，Y は稀釋の起る點，Z は酸化物が金屬に迄還元されない部分である．尙擔體を多量加へても活性度—促進劑濃度曲線は X Y の直線となり活性度は變化ないのである．而して Y に至れば活性度が低下して擔體自身の活性度を示す點まで直線的に下降する．第十二圖に於て直線的稀釋を示すは TiO_2 を觸媒として用ひた場合であつて sintering 防止の X Y Z 曲線の場合と比較する意味で御參考迄に其の實例を示したのである．圖に於て明かに sintering 防止の場合の曲線の形は丁度化合物生成による促進作用と良く類似してゐるのである．又其の作用機構は狹義の促進作用と同樣に考へられる．



第十二圖

然らば擔持作用と促進作用は如何なる關係にあるか．今デカリンの脫水素反應に用ひる促進劑添加クローム觸媒に擔體として酸化マグネシウム，モリブデン酸及 china clay 等を加へて活性度の影響を觀ると第十三圖の如くなる．[33]



第十三圖

促進劑添加觸媒が單獨觸媒の場合よりも活性中心が增加するならば inert の擔體を共れに加へると稀釋效果が一成分の觸媒よりも促進劑添加觸媒の方がより小なる觸媒濃度に於て起るであらうと考へられる．此點に就てデカリンの脫水素に用ひる酸化クローム—シリカ（促進劑として）觸媒及酸化クローム—マグネシア(擔體として)觸媒に就て調査され，酸化クロームにシリカを加へると典型的な促進作用の曲線を示すが，併しこの促進劑添加觸媒に擔體を混ぜると第十三圖に示すが如く直ちに稀釋現象が起るのである．擔體として此外に china-clay やモリブデン酸を加へても同樣である．此時促進劑なくして酸化クロームのみの擔體による影響は，デカリンの脫水素反應に於ては延引的稀釋が起り活性度—擔體濃度曲線は ㄱ 形となり第十三圖の如くならない．故に今若し促進劑添加觸媒の促進作用を活性中心の增加によるもののみであると假定するならば，當然第十三圖は第三圖の H の如くなり延引的稀釋が起る可きであつて，急激に活性度が低下することは考へられない．斯る事柄から觀ると促進劑の添加は觸媒の活性中心を增加せしめるものではなくてむしろ一成分觸媒と全く異つた種類の表面をつくるものであると考へられる．

以上によりて促進作用と之に類似する作用との間の關係或はその區別並に促進作用の作用機構の概念を摑み得たと思ふ．尙解り易くする爲上述の諸事項を表示すれば次の如くなる．

作用の種類	添加物質の量	作用機構	實例
促進作用(狹義)	少量	半融抑制作用結晶成長防止	ThO_2–CeO_2 による CO の酸化
化合物生成	多量	高活性度化合物生成	Mo–Co によるNH_3 の合成
擔持作用	多量	半融抑制作用	Cu–MgO によるデカリンの脫水素

以上を以て本紹介其の一の說明を終り次には其の二に就て詳細に述べようと思ふ.

昭和十一年十月二十一日, 物理化學雜誌會にて

文献 (其の一)

1) 堀場, 本誌 4, (講演) 13～32 (昭和5).
2) R. H. Griffith, "The Mechanism of Contact Catalysis" p. 64～92 (1936).
3) Mittasch & Kuenecke, Z. phys. Chem., 574 (1931) Bodenstein Festh.; Z. Elektrochem., 36, 567, 690 (1930).
4) Frohlich & others, Ind. Eng. Chem., 21, 109 (1929).
5) Frost, Acta Physicochimica, 1, 511 (1934).
6) Griffith, "The Mechanism of Contact Catalysis" p. 69 (1936).
7) Kingman & Rideal, Nature, 137, 529 (1936).
8) B. P. 19249/10, B. P. 27963/13, B.P. 2306/14, &c.
9) Pease & H. S. Taylor, J. Phys. Chem., 24, 241 (1920).
10) Rideal & Taylor, "Catalysis in Theory and Practice" p. 102 (1926).
11) Medsforth, J. Chem. Soc., 123, 1452 (1923).
12) Armstrong & Hilditch, Proc. Roy. Soc. [A], 103, 586 (1923).
13) Scott & Leach, Ind. Eng. Chem., 19, 170 (1927).
14) Goggs, J. Chem. Soc., 2667 (1928).
15) Griffith & Plant, Proc. Roy. Soc. [A], 148, 191 (1935).
16) Griffith, Nature, 137, 538 (1936).
17) Larson & Brooks Ind. Eng. Chem., 18, 1305 (1926).
18) Almquist & Crittenden, Ind. Eng. Chem., 18, 1307 (1926).
19) Cassel, Naturwiss., 14, 103 (1926).
20) H. S. Taylor, J. Phys. Chem., 29, 1325 (1925).
21) Wyckoff & Crittenden, J. Am. Chem. Soc., 47, 2866 (1925).
22) Wagner, Schwab & Staeger, Z. phys. Chem. [B], 27, 439 (1934).
23) Griffith & Hill, Proc. Roy. Soc., [A], 148 194 (1935).
24) Smith & Hawk, J. Phys. Chem., 32, 415 (1928).
25) Natta, Giorn. Chem. Ind. Appl., 12, 13 (1930).
26) Applebey, Proc. Roy. Soc. [A], 127 255 (1930).
27) Schenck, Z. anorg. Chem., 148, 1, 39 (1929).
28) Mittasch, Keunecke. & Brill, Z. Elektrochem., 38, 666, 669 (1932).
29) Wyckoff & Crittenden, J. Am. Chem. Soc., 47, 2866 (1925).
30) Schenck & Wesselkock, Z. anorg. Chem., 184, 39 (1929).
31) Kobosev, Jerofejev & Sluchowski, Z. Elektrochem., 41, 274 (1935).
32) Nattanson, Z. Elektrochem., 41, 284 (1935).
33) Griffith, "The Mechanism of Contact Catalysis" p. 87 (1936).