

Langmuir 氏の觸媒理論 (其一)

李 泰 圭

觸媒反應の機作に關する諸説は余が本誌第一輯に其の概略を述べた。而した未だ尙ほ觸媒作用に關する完全なる理論の存せざることも述べたのである。今 Langmuir 氏の觸媒理論を見るに其の根底には幾多の疑問もあるが從來のものに比し頗る革命的な所のあることを見る事が出来る。

一般多相反應に關する從來の諸説

固體が液體に溶ける時固體表面は何時も飽和溶液を以て圍繞せられて居るが故に其の溶解速度は溶解物質の周圍への擴散速度によることを Noyes and Whitney (1) が見て居る。Nernst (2) は此の理論を一般に適用し固體表面の上には吸着層が出来て反應物質は此を通過して始めて固體或は此が含んで居る他の反應物質と反應することが出来るとした。而して境界面に於ける平衡は甚だ大なる速度を以て成立するが擴散による平衡は甚だ徐々なる速度を以て成立するものとして多相反應に於ける反應速度の式を出して居る。即ち

$$\frac{dx}{dt} = SD \frac{a-x}{\delta}$$

S : 表面積

D : 擴散係數

 δ : 吸着層の厚さ $a-x$: 或瞬間に於ける擴散物質の濃度

此の式が一部の眞理を表はすことは E. Brunner (3) によつて證明された。併し此の式を一般に廣めることは出来ない。何んとなれば此

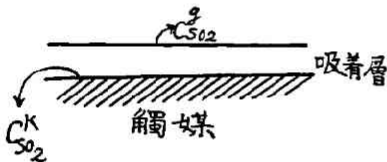
(110)

(李泰圭) Langmuir 氏の觸媒理論 (其一)

の式に従へば凡ての多相反應は一次反應でなければならないからである。然るに實驗によれば多相反應速度の次数は往々にして整数ならずして分數次数を有することがある。即ち Bodenstein 及び Fink (4) は白金觸媒による SO_2 酸化に際して反應速度は SO_2 の濃度の自乗根に反比例し SO_2 の濃度に正比例することを見て居る。此を説明するために彼等は Nernst の説を變更し吸着層の厚さは瓦斯の壓力によつて變じ得るものであるとした。即ち白金表面には SO_3 の吸着層があつて其の厚さは SO_3 の分壓の自乗根に比例し SO_2 が此の層を擴散して O_2 と反應するものとした。(此の時 O_2 は SO_2 より多くあることを要す)斯くして彼等は次の如き式を出した。

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D}{\delta} (C_{\text{SO}_2}^g - C_{\text{SO}_2}^s)$$

氣 相



$C_{\text{SO}_2}^g$: 吸着層の瓦斯相に對する側に於ける SO_2 の濃度

$C_{\text{SO}_2}^s$: 吸着層の觸媒表面に對する側に於ける SO_2 の濃度

然るに觸媒表面では SO_3 は直

ちに SO_3 になるから $C_{\text{SO}_3}^s = 0$ としてよい。

$$\therefore \frac{dx}{dt} = \frac{D}{\delta} C_{\text{SO}_2}^g$$

然るに

$$\delta = k \sqrt{\text{SO}_3}$$

$$\therefore \frac{dx}{dt} = k' \frac{a-x}{x^{\frac{1}{2}}}$$

斯くして吾人は種々の多相反應速度を説明することが出来るが其の根本には全く任意的な假説を基礎にして居ることを見る。即ち如

何にして或瓦斯は其の吸着層が其の分壓に比例するのに他の瓦斯は其の自乗根に比例するか。Fink は吸着層の厚さを計らんが爲に SO_2 の Pt による吸着量を計つて見たが其の量は丁度一分子膜 (Monomolecular film) を形成するには足ることを見て居る。然らば彼等の説は全く論理的根據を失ふことになつて来る。Langmuir の多相反應説觸媒理論は實に此れを解決せるものと言つてよい。吾人は彼の説を伺ふ前に彼の吸着理論(5)を考究すべき必要がある。

Langmuir 氏の吸着理論

(A) 吸着現象は化學現象なり

吸着現象は表面張力によつて生ずると云ふ從來の説に比し又此處に破天荒的な彼の創見を見ることが出来る。吸着現象は單なる物理現象であると信ぜし多くの學者は其が化學現象であると云ふ彼の説に接して如何に驚いたことであらう。然らば其の理論的根據は如何

吾人は此處に固體表面の狀態を一考する必要がある。固體結晶内部の原子は互に規則正しき格子を造つて居ると云ふことは Bragg 父子の研究によつて明かになつた。併しながら其の表面に於ける原子は内部に於けるが如き原子格子を造ることが出来ないから不飽和の狀態に存すべきことは容易に考へられることである。今斯る表面に瓦斯分子が飛んで來たとす。然らば固體原子は其の free bond を以て瓦斯分子を引き捕へるであらう。此れが即ち吸着にして此れは取も直さず化學的現象である。何んとなれば此の現象を起す力は化學親和力にして氣體分子は然も化學的に結合して居るから。今氣體分子が化學的に結合して居ると云つたが此處に注意すべきは此に二つの異なる場合があることである。Pt に N_2 と O_2 との吸着せられる有様を見るに N_2 は低溫(液體空氣)に於て吸着せられるが常溫に於ては吸着せら

れない。然るに O_2 は低温は勿論高温度 (330°) に於ても吸着せられる。此の相違は如何にして起るか。原子價に一次原子價と二次原子價の存することは A. Werner (6) 以來一般に認められて居ることである。此の一次原子價は Langmuir (7) の八偶説 (Octet theory) によれば二つの原子が化合する時授受する電子の對 (pair) の數であるが二次原子價は原子の有する residual force である。吸着現象が化學現象である限り吾人は此の兩原子價に基く異れる二つの現象を期待し得べきである。即ち Pt に N_2 の吸着は二次原子價によるものにして O_2 の吸着は一次原子價によるものである。

吸着が化學現象なることの證明は又此を熱金屬の電子放出の現象 (Electron emission) (8) から認めることが出来る。

一般に金屬を眞空の中で熱すると電子を放出する。此の電子放出による電流を測つて見るに眞空の中に残留瓦斯が少しでも存在すると大に此れを減少するのである。例へば W 線を眞空中にて 1900°K に熱し此れに 1 bar (1 dyn per cm^2) の O_2 を注入すると電子放出は眞空に於けるよりも數千倍小になつて来る。何故に斯る少量の酸素が電子放出現象を妨げるのであるか。此れは酸素が膜をなして W 表面を包圍するとしなければ説明されない。然も斯る高温と高眞空度に於て存在し得る爲には此の膜は非常に安定でなければならない。Langmuir (9) は此の膜が O 原子から出来て居て然も此の O 原子は普通の O 原子に比し其の化學的性質を随分異にして居ると云ふことを見て居る。即ち此の O 原子は 1500°K に於て H_2 と作用しないのである。然らば吾人は此の膜は W 酸化物としても作用しないし又高壓に壓縮された酸素瓦斯としても作用しないと云ふことが分る。今此の酸素膜の異常なる安定度と化學性質の轉變から類推すれば W 表面は W と化合し

た(併し W-酸化物ではない)O 原子で被はれて居ることが分る。此の酸素原子は W-酸化物のそれでもないし又自由酸素原子でもない。故に此の酸素原子は恐く一次原子價(四對電子)にて W 表面の不飽和 W 原子に吸着され化學的に完全に飽和されて居ることが分る。此れ以外に吸着が化學現象であるとの多くの證據があるが此處には省略する(10)。

(B) 吸着膜が單一分子層なることの證明

(a) 理論的考察

然らば吸着層の厚さは如何なるものであるか。果して Bodenstein 氏等が考へた様に壓力により變り得るものであるか。即ち複分子層であるか。吾人は理論的に此れを考へる時氏等の考へし複分子層の存在が不可能なることが分る。

今 κ を A/ρ なる原子容を有する元素の壓縮係數とす。然らば固體單位容積に就て ΔV なる容積を減縮せしむるに要する仕事は $(\Delta V)^2/2\kappa$ である。若し固體を其の容積を増加せしむる様な張力に作用せしめたら單位容積にいつて ΔV なる増加をなすに要する仕事は同じく $(\Delta V)^2/2\kappa$ である。今一瓦原子について λ (蒸發潛熱)なる仕事を適用した時に單位容積について ΔV_0 なる増加を來たしたとす。然らば吾人は容易に次の式を得。

$$(\Delta V_0)^2 = \frac{2\lambda\kappa}{A/\rho}$$

此の式により一原子を完全に蒸發させる爲には如何ほど元の位置から取り離さなければならぬかを計算することが出来る。然し注意すべきは κ を蒸發する時まで恒數と置き居ることである。故に此の式によつて得られる所のものは單に其の概略値に過ぎない。

上の式で ΔV_0 を計算することが出来る。今容積は 1 から $1+\Delta V$ に

(114)

(李泰圭) Langmuir 氏の觸媒理論 (其一)

増加したのであるから單位の長さは $\sqrt[3]{1+\Delta V_0}$ に増加して居る。故に σ を原子間の距離とすると蒸發するまでに引き離すべき距離は $\sigma \times \{1 - \sqrt[3]{1+\Delta V_0}\}$ である。此を $\Delta\sigma$ とすると各元素について次の數値を得る。

第 一 表

金 屬	κ (C.G.S)	λ (ergs)	Δ/ρ	$\sqrt[3]{1+\Delta V_0}$	σ cm.	$\Delta\sigma$ cm.
W	0.28×10^{-12}	9.2×10^{12}	9.6	1.20	2.8×10^{-8}	0.57×10^{-8}
Pt	0.38×10^{-12}	5.4×10^{12}	9.1	1.19	2.78×10^{-8}	0.53×10^{-8}
Mo	0.46×10^{-12}	7.4×10^{12}	11.1	1.21	2.96×10^{-8}	0.62×10^{-8}
Hg	3.95×12^{-12}	0.58×10^{12}	14.8	1.16	3.26×10^{-8}	0.52×10^{-8}
Cs	61.0×10^{-12}	1.0×10^{12}	71.0	1.12	5.50×10^{-8}	0.66×10^{-8}

此の表に於て σ は各結晶に於て原子は面中心立方體 (Face centered cube) に配列せるものとして計算せるものである。

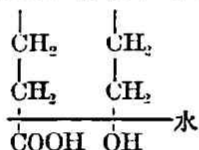
$$\sigma = \sqrt[3]{\frac{3}{2N} \frac{A}{\rho}}$$

$\Delta\sigma$ の價を見るに略 0.6×10^{-8} cm. である。故に原子間の距離を普通の状態に於けるよりも 0.6×10^{-8} cm. 餘計取離せば原子間の力は全く働かない様になる。然らば吾人は次のことを結論することが出来る。即ち或る固體表面の原子の力はそれに吸着せる分子(或は原子)にのみ及ぶものにして此の吸着分子(或は原子)を超えて他の第二の分子(吸着分子の上に吸着された分子)に及ぶことは出来ない。何んとなれば分子の直径は皆 $1\text{\AA}$ 以上であるから。併し第一の分子が第二の分子に化學的に結合して居るとすれば固體原子の力は第二の分子にまで及ぶのである。然し此の場合に於ても第二の分子に働く力は非常に弱く斯る複分子層が出来てもそれが即ち蒸發すべきことは次に平均生命の所で説かん。斯く見て來れば吸着は必ず單一分子層的に行はるべ

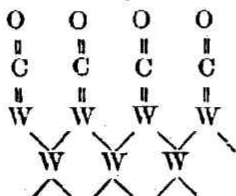
きことが想像される。

(b) 實驗的考察

次に固体表面に瓦斯分子が吸着される時一分子層に吸着さるべきことを想像さす實驗がある。それは Lord Rayleigh が 1899 年にやつた實驗である。彼は水の上に olive oil の膜を造りしに其の厚さが $10\text{\AA}$ なることを見て居る。此れは正に一分子層の厚さである。此んなことから吾人は瓦斯が固体に吸着される時にも一分子層に吸着されることが想像される。直接に固体に於ける氣體の吸着量を測つた Langmuir の實驗(11)は正に此の想像が正しきことを證明して居る。(此の實驗結果は後に提出せん)水面に油の膜を開張さす上の實驗は更に分子が吸着される時に Orientation (方向を定めること)をなすことを示してくれる。即ち此の實驗に用ひた油は $-\text{COOH}$ $-\text{OH}$ 等を有するものにして此等の分子が水の上に廣る時に此等の活性基は水の方に向つて次の如く Orientation をすると云ふのである。(此等の界面現象に関する研究(12)は最近盛んに行はれてゐる)



同様なことが固体に於ける氣體の吸着に對しても考へられる。即ち CO が W 表面に吸着される時に CO は C の不飽和度の爲に次の様に吸着されるものと思はれる。



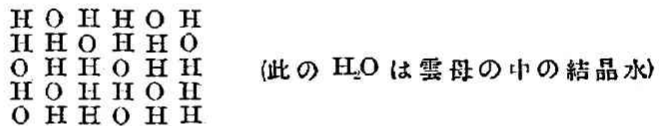
(116)

(李泰圭) Langmuir 氏の觸媒理論 (其一)

此の Orient した一分子層の吸着氣體が觸媒反應一般に多相反應に重要な役割を呈して居る。吾人は此の觸媒理論を考究する前に更に吸着現象が如何なる機構にて成立するかを考へて見よう。

(c) 吸着現象の機構

固體表面に於ける原子の配列はそれが結晶質であるか無結晶質のものであるか或は粉末状のものであるかによつて夫々配列を異にして居る。今結晶質のものを取つて考へて見ると其の表面に於ける分子は平面格子を作つて居ることが想像される。故に結晶表面は一つの碁盤の様な格好をなして居ると考へてよからう。然し此の碁盤の目 (elementary space) は結晶全面に亘つて一様であるとは言へない。例へば雲母の結晶を取つて考へると其の表面に於ける原子配列は次の如き二つの elementary spaces を與へ得るものである。



即ち $\frac{\text{H}\text{O}}{\text{H}\text{H}}$ で圍れた space と $\frac{\text{H}\text{O}}{\text{O}\text{H}}$ で圍れた space とである。今瓦斯分子が此の elementary space の中央に吸着さるものとしたら此の二つの space は其の吸着能を異にして居るべきである。故に今瓦斯の壓力が増加して行く時には吸着は逐次的に行はれるであらう。即ち一種類の space が吸着分子で飽和された後に他の space が飽和される様になる。一般に結晶表面は多くの elementary space からなつて居るから其の吸着現象も複雑である。今は只一の elementary space からなる結晶表面に瓦斯分子が吸着する場合を考へよう。此の場合に於ても一つの瓦斯分子が一個の elementary space を取るか或は二個以上の space を取るかによつて考へを變へなければならない。故に今は只一個の瓦

斯分子が一個の elementary space を占領する時のみを考へて見よう。
(此れ以外の場合に於ける吸着現象は原文を参照され度し)

扱て瓦斯分子が固定表面に衝突する速度は氣體運動論によつて(13)

$$m = \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} p$$

m: Number of gr. of gas striking the surface
per sq. cm. per second.

M: 分子量

p: 壓力 (bar)

で與へられる。今此の速度を瓦分子 $\mu = m/M$ で表はすと

$$\mu = \frac{p}{\sqrt{2\pi MRT}} = 43.75 \times 10^{-6} \frac{p}{\sqrt{MT}} \quad (1)$$

$$R = 83.2 \times 10^6 \text{ ergs per degree}$$

今氣體分子が固體表面に衝突したとすれば其の中の α 部分が固體原子の力によつて吸着されて他の $1-\alpha$ 部分は撥ね反されるであらう。斯く吸着されたものも永久に固體表面上に保たれるのではなく或時間の後には此の固體表面から蒸發されるのである。故に長時間の後には此の凝結 (Condensation) と蒸發との間に平衡が成立する様になる。

今凝結速度を考へて見るのに已に氣體分子で被はれた固體表面を氣體分子が衝突しても凝結は起らない。只被はれてない bare space を衝突した時にのみ吸着現象が起るのである。故に其の速度は $\alpha\theta\mu$ で與へられる。 θ は bare space の fraction。同様に蒸發の速度は $\gamma_1\theta_1$ で與へられる。 γ_1 は氣體分子で完全に被はれた表面からの蒸發速度 (gr. mol per sq. cm. per sec.) θ_1 は氣體分子で被はれた表面の部分 (fraction)。故に平衡が成立した時には

$$\alpha\theta\mu = \gamma_1\theta_1$$

(113)

(李泰圭) Langmuir 氏の膜理論 (其一)

の式を得。

$$\theta + \theta_1 = 1$$

なるが故に

$$\theta_1 = \frac{\alpha\mu}{\nu_1 + \alpha\mu} \quad (2)$$

$$\frac{\alpha}{\gamma_1} = \sigma_1 \quad \text{とす。}$$

$$\theta_1 = \frac{\sigma_1\mu}{1 + \sigma_1\mu} \quad (3)$$

今 η を単位面積に吸着された瓦斯の瓦分子の數とすると

$$\frac{N}{N_0}\eta = \theta_1 = \frac{\sigma_1\mu}{1 + \sigma_1\mu} \quad (4)$$

N : Avogadro 恒數 $= 6.06 \times 10^{23}$

N_0 : 單位面積の固體表面上に於ける elementary space の數

今 σ_1 を相對生命 (relative life) と命名せん。此は表面に吸着された瓦斯分子の平均生命と簡單な關係を有す。

今固體表面に衝突する凡ての氣體分子が此れに吸着されるものであるとすれば或瞬間に於ては必らず全表面が氣體分子で被はれる。此の時に於ける吸着分子の平均分子の平均生命は疑ひもなく $N_0/N\gamma_1$ である。併し衝突分子中の α 部分丈が吸着されるものとすれば或瞬間に於て固體表面は α 部分だけ被はれて居る譯である。此の時の平均生命を τ とすると τ は

$$\tau = \frac{N_0\alpha}{N\gamma_1}$$

となる。此の關係を (4) に代入すると

$$\eta = \frac{\tau\mu}{1 + \sigma_1\mu} \quad (5)$$

非常に低壓なるか或は高温なる時は ($P_1 \propto T$) $\sigma_1 \mu$ は 1 に對して無視し得る。然らば (5) は次の形となる。

$$\eta = \tau \mu \quad (6)$$

即ち低壓高温の時には吸着は壓力に比例する。然し同壓に於ては吸着量は温度に反比例することを見る。

次に高壓低温の時には $\sigma_1 \mu$ に對して 1 を無視し得るから (5) は

$$\eta_{\infty} = \frac{\tau}{\sigma_1} = \frac{N_0}{N} \quad (7)$$

となり η は極限值を得る様になる。然らば N_0 が温度によつて變らない限り此の値は温度に無關係となる。

然らば吾人の從來知つて居る Freundlich の吸着式

$$q = ap^n$$

q : 吸着された量

p : 平衡状態に於ける壓力

a : 恒数 n : 恒数にして >1

と上に誘導した Langmuir のそれとの中で何れがよく實驗と一致するか。吾人は此の兩者を比較する前に F 氏の式を應用する時に際して起る不便を指摘して見よう。

低壓高温に於ては $1/n \div 1$ となり高壓低温の時には $1/n$ は屢々 0.1 まで小くなる時がある。故に此の式を壓力變化の廣い範圍に應用することは出来ない。上に述べた $1/n$ の變化は L 氏の式で充分に説明される。即ち前者の場合に $1/n \div 1$ なることは q は p に比例することを示すのであつて (6) 式が此れを證明し後者の場合に於て $1/n$ が非常に小くなると云ふことは q は壓力に無關係にして一定の極限值をとると云ふことになり (7) が此れを證明する。

(120)

(李泰圭) Langmuir 氏の觸媒理論 (其一)

實驗的結果について此の兩式を比較して見よう。Langmuir は 90°K に於て N_2 の雲母 (表面積 5750cm^2) に於ける吸着量を計つて次の結果を得て居る。

第 二 表

p	$q_{\text{obs.}}$	$\alpha=0.156 \quad b=38.9$		F式: $q_F=8.4p^{0.412}$	
		$q_{\text{cal.}}$	Diff.	q_F	Diff.
34.0	33.0	32.8	-0.2	36.8	+3.8
23.8	30.8	30.7	-0.1	31.6	+0.8
17.3	28.2	28.4	+0.2	27.3	-0.9
13.0	25.5	26.0	+0.5	24.2	-1.3
9.5	23.9	23.2	-0.7	21.2	-2.8
7.4	21.6	20.8	-0.8	19.1	-2.5
6.1	19.0	19.0	0.0	17.7	-1.3
5.0	17.0	17.0	0.0	16.3	-0.7
4.0	15.1	15.0	-0.1	14.9	-0.2
3.4	13.4	13.5	+0.1	13.9	+0.5
2.8	12.0	11.8	-0.2	12.9	+0.9

此の表に於て p は平衡状態に於ける瓦斯の壓力にして, bar で表はしたもの, $q_{\text{obs.}}$ は此の壓力に於て雲母の表面に吸着された容積にして cub. m m. ($20^{\circ} 760\text{ m m.}$) で表はしたものである。これから見ても $q_{\text{obs.}}$ は低壓に於ては壓力に比例し高壓に於ては略極限值を取ることが理解される。 $q_{\text{cal.}}$ は(3)から理論的に計算せるものにして此れが爲めに次の如くする。(3)は次の如く變形することが出来る。

$$q = \frac{abp}{1+ap} \quad (8)$$

此處に於て $\sigma, \mu = ap \quad (9)$

$$q = b\theta_1 = b \frac{N}{N_0} \eta \quad (10)$$

(8) は又

$$\frac{p}{q} = \frac{1}{ab} + \frac{p}{b} \quad (11)$$

に變形し得る。故に實驗結果が此の式を満足するとせば p/q を p の函數として圖を書いた時に吾人は直線を得べきである。第二表に於ける p 及 q_{obs} の價を此の式に代入して圖を書いて見れば直線となる。故に L 氏の吸着式は正しいことが分る。更に此の直線の勾配から $1/b$ の價及び y 軸 (p/q) との intercept から $1/ab$ の價を求めることが出来る。此れから更に a 及 b を計算して見ると $a=0.156$ $b=38.9$ を得る。此の値を (8) に代入して得たものが $q_{cal.}$ である。吾人は此の値と $q_{obs.}$ との間に充分なる一致を發見するのである。

更に F 式が満足さるものであれば

$$\log q = \log a + \frac{1}{n} \log p \quad (12)$$

なるが故に q と p との對數をとつて圖を書けば亦直線を得べきである。第二表の p 及 q の價を (12) に代入して圖を書いて見ると曲線になつて直線にはならない。成るべく多くの點を通ふる様な直線を書いて上と同様に a 及び $1/n$ の價を求めると $a=8.4$ $1/n=0.417$ となる。故に F 式は

$$q_F = 8.4 p^{0.417}$$

となる。此の式で計算した値が q_F にして $q_{obs.}$ と可成り大い差を示して居る。此れ以外の多くの data について此の式が正しいことを證明してゐるが略しておく。

次に $1mm^2$ は $4.16 \times 10^{-8} gr. mol$ であるから ($20^\circ 760 mm.$)

$$\eta = 4.16 \times 10^{-8} q/S$$

S : 雲母の表面積

(122)

(李泰主) Langmuir 氏の觸媒理論 (其一)

此の η の値を(10)に代入すると

$$N_0 = 25.2 \times 10^5 \text{ b/S} \quad (12)$$

$$N = 6.06 \times 10^{21}$$

又(9)を(1)で割ると

$$\sigma_1 = 22860 a \sqrt{MT} \quad (13)$$

故に(12)及び(13)から N_0 及び σ_1 を計算することが出来る。

$$N_0 = 25.2 \times 10^5 \cdot \frac{38.9}{5750} = 0.170 \times 10^{15}$$

即ち

$$\sigma_1 = 22860 \times 0.156 \sqrt{28 \times 90} = 178000 \text{ sec.}$$

N_0 は單位面積上に於ける elementary space の數にして即ち雲母の單位面積上に吸着さるべき瓦斯分子數の極大値である。今原子間の距離を $3 \times 10^{-8} \text{ cm.}$ とすると一原子によつて占領されて居る面積は $9 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ にして單位面積上に存在する原子の數は 1.5×10^{15} になる。即ち上の實驗によつて得た N_0 の値は此れと同じ次數を有して居るのである。此れから考へても上の計算は正しい。更に分子が立方體であると假定し吸着された瓦斯分子は液體と同じ比重を有すると假定せば單位面積上に一分子層として吸着さるべき分子の數は $1/\left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}}$ で與へられる。 V : 分子容. N : Avogadro 恒數

N_2 に向つては $V = 35.5 \text{ cm}^3$ なるが故に此の値は 0.66×10^{15} となる。此の値と前に得た N_0 との比は

$$\theta_1 = \frac{0.175 \times 10^{15}}{0.66 \times 10^{15}} = 0.26$$

となる。此の値は N_2 で飽和された面積の fraction を表はすものにして此れは吸着された量は尙ほ未だ一分子層を造るのに不充分であることを示すものである。Langmuir は雲母硝子に $N_2 \cdot CH_4 \cdot CO_2 \cdot O_2$ 等の吸着を計つて θ_1 の價を計算して居るが此れは皆一より小である。此の事は我等に固體表面の分子全體が皆均一な吸着能を有するものでな

いことを示すものにして最近 H. S. Taylor (14) が出した説と一致する。

σ_1 は前述の如く相対生命にして吸着分子の平均生命に比例するものである。(expressed in sec. required for the evaporation of one gr. mol. per sq. cm.) 今此の σ_1 の値を同温に於て液化瓦斯の表面から瓦斯分子が蒸發する時のそれと比較する時重要な結論を得るのである。

飽和蒸氣と平衡にある液體に向つて吾人は

$$\alpha\mu = \gamma_1$$

なる式を得。 $\alpha\mu$ は凝結速度。 γ_1 は蒸發速度。

$$\therefore \frac{\alpha}{\gamma_1} \mu = \sigma_1, \mu = 1 \text{ or } \sigma_1 = \frac{1}{\mu}$$

故は 90°K に於ける N_2 (液體) の蒸氣壓を知つて得れば (1) によつて μ が計算されるから上の式で σ_1 の値を計算することが出来る。 N_2 に向つて 0.30 sec. の値を得て居る。今吸着 N_2 の相対生命 178000 sec. と比較する時後者は 60 萬倍も小になつて居る。即ち $17800/0.30 = 593000$ 倍丈吸着分子(第一層の分子)の生命が第二層分子のそれよりも永い。此の事實から吾人は次のことを結論することが出来る。即ち吸着瓦斯を液體瓦斯と見做し得るものとすれば吸着層の上に他の分子が凝結したとしても其の生命は

第 三 表

非常に小であるから即く蒸發するものである。即ち複分子層は出来ない。併し或る特定の條件に於ては複分子

温 度	吸 着 量			
	酸素 q cu. mm. N_0		一酸化炭素 q cu. mm. N_0	
20°C	2.1	0.17×10^{15}	3.6	0.29×10^{15}
100	3.6	0.29	4.1	0.33
200	5.4	0.44	3.9	0.32
330	5.2	0.42	1.2	0.10

(124)

(李泰圭) Langmuir 氏の觸媒理論 (其一)

層の出来る場合もある(15))

Pt (表面積 312cm^2) に O_2 及び CO の吸着量を計つて彼は次の如き結果を得て居る。

此の表に於て q は Pt 表面に吸着された容積 ($20^\circ 760\text{mm}$), N_0 は單位面積に吸着されて居る瓦斯分子の數にして次の式で計算せるものである。

$$N_0 = 4.16 \times 10^{-8} \times \frac{q}{S} \times N$$

更に立方分子を考へて此れが單位面積の上に tightly packed した分子の數は前述の如く $1/\left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{2}{3}}$ にて計算さるべく O_2 に對して 0.77×10^{15} CO に對して 0.66×10^{15} である。此れと實驗値とを對照する時尚は吸着量は均一な單分子層を造るに不充分であることが分る。

吾人は斯くて實驗的に Langmuir 氏の吹着式が正しいことを證明し而して吸着膜は單分子層なることを見たのである。然らば觸媒反應の時に此れが如何なる役割をなすか此の單分子層の吸着説を以て Langmuir は如何に功妙に觸媒反應に於ける反應機作を説明して居るか。此れは次號に紹介しようと思ふ。

$$* \quad \kappa = \frac{\Delta V}{f} \quad \therefore f = \frac{\Delta V}{\kappa}$$

$$W = \int f d(\Delta V) = \int \frac{\Delta V}{\kappa} d(\Delta V) = \frac{(\Delta V)^2}{2\kappa}$$

† phase centered cube に原子が列ぶものとすれば一個の elementary cube には丁度 12 個の原子が配列される。

一瓦原子の中に斯る elementary cube が n 個入つて居るとすれば

$$N = 12n \quad (a)$$

となる。又此の elementary cube の容積は $(2\sigma)^3$ となるから(此の時 cube の一邊の兩端 $\frac{1}{2}\sigma$ の所まで考へに入れなければならない)

$$\frac{A}{\rho} = n(2\sigma)^3 \quad (b)$$

となる。(b)を(a)で割ると

$$\frac{A}{\rho N} = \frac{2}{3}\sigma^3$$

$$\therefore \sigma = \sqrt[3]{\frac{3}{2} \frac{A}{\rho N}}$$

文 獻

- (1) Noyes and Whitney, Z. physk. Chem., 23, 689 (1891).
- (2) Nernst, Ibid. 47, 52 (1904).
- (3) Brunner, Ibid. 47, 56 (1904).
- (4) Bodenstein and Fink, Ibid. 60, 46 (1907).
- (5) Langmuir, Jour. Am. Chem. Soc., 40, 1361 (1918).
- (6) A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganische Chemie, Braunschwig (1905).
- (7) Langmuir, Jour. Am. Chem. Soc., 42, 274 (1920).
- (8) Langmuir, Phys. Rev., 2, 450 (1913).
Physik. Z., 15, 516 (1914).
- (9) Langmuir, Jour. Am. Chm. Soc., 35, 105 (1913).

(126)

(李泰圭) Langmuir 氏の觸媒理論 (其一)

-
- (10) Langmuir, Ibid. 38, 2269—2278 (1916).
 - (11) Langmuir, Ibid. 40, 1331 (1918)
 - (12) Surface Phenomena, Trans. Farad. Soc., 22, 434—500 (1926).
 - (13) Meyer, Die Kinetische Theorie der Gase (1899) p. 82.

For simple derivation of the formula see also Taylor's Physical Chemistry
(1926) p. 971.

- (14) H. S. Taylor, Proc. Roy. Soc., (A) 108, 105 (1925).
- (15) Langmuir, Jour. Am. Chem. Soc., 40, 1374 (1918)

Proc. Nat. Acad. Sci., 3, 141 (1917)

Rideal, Surface Chemistry (1927) p.p. 139—145