

(堀場信吉) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報) (73)
李 泰 圭還元ニッケルの存在に於ける
一酸化炭素の分解 (第一報)堀 場 信 吉
李 泰 圭

I. 緒 論

觸媒の表面は皆一様に活性ではなく、其所々に分配されて居る所の活性中心なるものが觸媒作用をなすものであり、然も其活性の度合も種々異つて居るといふ。H. S. Taylor の所謂活性中心説は、現今一般に認められて居る所のものである。而して此説に依つて觸媒作用の諸現象例へば觸媒に對する毒の作用、觸媒の熱處理、觸媒の歴史的現象、觸媒の選擇作用、觸媒の促進剤の作用等が非常に鮮かに説明される事は周知の事である。

併しながら一方振り返つて現今盛に行はれて居る所の觸媒反應の化學動力學的研究は如何と見るに、斯る事實とは全然無關係に、觸媒表面は均一なるものと假定したる Langmuir の簡單なる吸着恒温式を應用して凡ての場合をよく説明して居る²⁾。然らば何故に化學動力學に於ては實際上觸媒表面は均一なりとして何等の矛盾を生じないのであらうか。

抑、觸媒表面に關する Taylor の活性中心説は或一反應の化學動力學

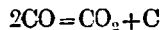
-
- 1) Proc. Roy. Soc. A, 108, 105 (1925); J. Phys. Chem., 30, 145 (1926); Z. Elektrochem., 35, 542 (1929).
 - 2) Hinshelwood, Kinetics of Chemical Change in Gaseous Systems (Oxford press) (1926); Schwab, Theoretische und experimentelle Fortschritte auf dem Gebiete der heterogen Gasreaktionen in Ergebn. d. exakt. Natwiss. Bd. VII, 276 Berlin (1928).

(74) (堀場信吉) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報)
李 泰 圭

的研究によつて歸納されたるものではなく、Taylor 氏一派の研究者等に依つてなされたる吸着作用の研究¹⁾吸着量と吸着熱との關係²⁾吸着量と反應速度との關係等の研究によつて導かれたるものである。而して尙ほ未だ化學動力學的研究即ち Vayon u. Husson⁴⁾の如き方法ではなく、純粹に或一つの反應の速度論的研究に依つては確められて居らない。

故に今或る適當な反應の研究に依つて Taylor の説を反應動力學的に證明し進んで其反應經過を Taylor 説を根底として Langmuir 理論⁵⁾を以つて説明出来る事を證明しよりもつと進んで如何にして一般の觸媒反應に於て觸媒表面が均一なる如く作用するかを證明する事が出来るならば Taylor の活性中心説に新しき有力なる材料を提出するものと信ずる。

扱て吾人は先きに觸媒作用を物理化學的に研究しようとして還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解反應



を取つたのであるが、其れは此反應が非常に簡単な氣體反應であつて、斯る反應の研究に依つてこそ初めて觸媒表面の微妙なる作用を攻究

- 1) Taylor & Burns, J. Am. Chem. Soc., 43, 1273 (1921); Gauger & Taylor, J. Am. Chem. Soc., 45, 920 (1923); Taylor, J. Phys. Chem., 28, 921-933 (1924), 30, 145-150 (1926) 参照。
- 2) Beebe & Taylor, J. Am. Chem. Soc., 46, 43 (1924); Dew & Taylor, J. Phys. Chem., 31, 277 (1927); Beebe, J. Phys. Chem., 30, 1538 (1926); Fryling, J. Phys. Chem., 30, 818 (1926); Taylor & Kistiakowsky, z. phys. Chem., 125, 341 (1927); Kistiakowsky, Flösdorf and Taylor, J. Am. Chem. Soc., 49, 2200 (1927).
- 3) Pease, J. Am. Chem. Soc., 45, 1196, 2235 (1923); Pease & Steward, J. Am. Chem. Soc., 47, 1235 (1925); Russel and Taylor, J. Phys. Chem., 29, 1325 (1925).
- 4) Compt. rend., 175, 277 (1922).
- 5) Langmuir の吸着恒温式を化學動力學に應用して反應速度を論ずるものを斯く命名しよう。Langmuir, Trans. Farad. Soc., 17, 621 (1922); 李, 物理化学の進歩, 第一卷, 第三輯 109 頁, 同第四輯 57 頁参照。

(堀場信吉) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報) (75)
 (李泰圭)

する事が可能であり、従つて化学動力学的研究に依り觸媒表面の不均一性を示す事に就いて新しい曙光が與へられるであらうと云ふ微かな希望があつたからである。而して其一部の結果は既に之を報告したのであるが此處に其後に得たる結果を経めて其の一部を本研究第一報として報告しようと思ふ。

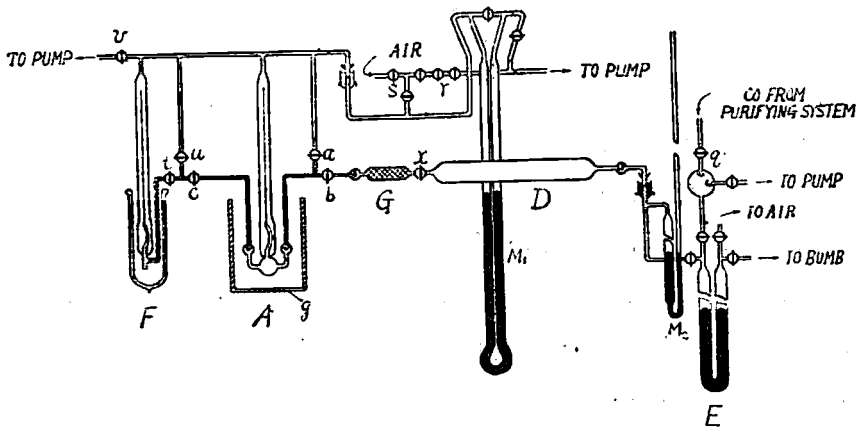
II. 實 驗

(1) 装 置

大體に於て豫報に示したる装置を用いたのであるが研究の進行中共不完全なる所を漸次改良し其確實性に就いては一々豫備實驗に依つて確めたものである。而して最完全なるものとして次の装置(第一圖)を用ひて測定を初めた。其改良されたる諸點は次の如くである。

(A) 豫報に於ける B (活栓 *b* の grease をつけてない中央部からの

第 一 圖



- 1) Horiba & Ri, Bull. Chem. Soc. Japan, 3, 18 (1928) (Preliminary Report), 堀場, 李, 物理化学の進歩, 第二巻, 第一輯, 11 頁 (豫報); 日本學術協會報告, 第四巻, 163 頁, (昭和三年)。

(76) (堀場信吉) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報)
李泰圭

leakageを防ぐ爲に水銀封じ mercury sealing をする装置) C(熔封せる硝子の尖端を磁石の作用を用ひ鐵片にて破壊し反應器に瓦斯を填める装置)部を廢して單に硝子細片を詰めたる G 管を挿入し、豫熱器 D の電氣爐を廢して瓦斯を豫熱しない事にした。それは豫報に於て示したる装置によりて豫熱せる CO gas を grease に接觸しない様にして反應容器 A に詰めて測定せる場合と、此装置に依りて豫熱しない瓦斯を普通の活栓 x b を通して A に詰めて測定せる場合と比較して見て、初壓及終壓測定に何等の相違を見出さなかつたからである(實驗誤差の範圍内に於て¹⁾)。

G 管は D に詰められたる CO gas を活栓 x を開けて眞空にせる反應容器 A に入れる時、活栓 x より作ふ grease を差し止め、且又速度を弱めて豫め開けてある活栓 b を通る時に成る可く grease を作はない様にする爲めに付けたものである。

兎に角此方法に依つて活栓 b の grease は反應容器 A 内に絶対に入らない事を確めたのである²⁾。

(B) A 部の左に新しく F 部を連結し之れに依つて反應生成物を分析する事が出来る様にした。即ち反應容器 A と同様な撥條壓力計からなつて居て外部から液體空氣で冷却する様にして居る。

分析の方法は活栓 u を閉ぢ t を開けて活栓 c を徐々に開く時反應容器 A 内の瓦斯は液體空氣で冷却した F 部の壓力計内に集る様になる。此處に於て CO₂ gas は凝固するから殘餘の一酸化炭素の壓力を壓力計に示す事が出来る。

1) 堀場, 李, 日本學術協會報告, 第四卷, 188 頁 (昭和三年) 細字參照。

2) 此報文には豫報に於ける B 部は其儘にして C 部のみを G 管で置き換へたる装置を用ひて測定せし結果も擧げて置いた。即ち Cat. V, VI の外は全部斯る装置で測定したのである。

(堀場信吉) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報) (77)

(C) 第二圖はA部の詳細を示す圖である。

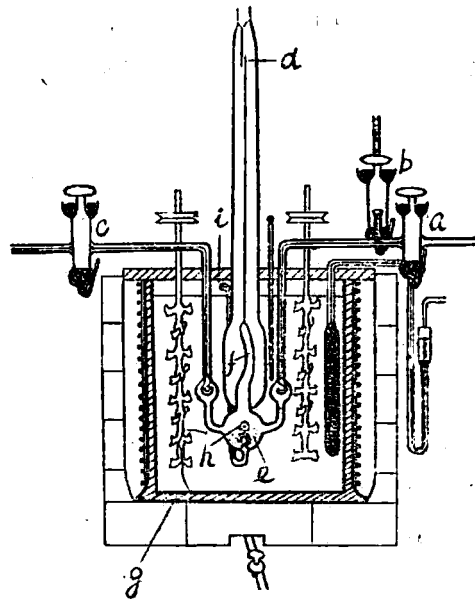
恒温槽 g は高さ 38 cm. 直径 21 cm. 厚さ 0.8 cm. の鋼鐵製圓筒にして其外圍を石綿板にて包み其の上をニクロム線で巻き其上を更に石綿粉末とカオリン、マグネシアを捏ね合はしたもので塗り、よく保温に耐ゆるものとした。而してよりもつと保温を完全ならしめる爲に圖に示せる如く更に Isolite¹⁾ で包圍して保温を十分になすと

共に熱が少しでも活栓 a, b, c 等に行かない様にする事が出来た。而してなほ安全を期する爲に之等の活栓は何時も上より水を流して冷却する(圖示せぬ)。

g 中に存在する KNO_3 と $NaNO_3$ との等分子混合融液は瓦斯と電氣で加熱され、二本の硝子製の攪拌器でよく攪拌されるが故に恒温槽の最上部を最低部との温度の差は $1^\circ C$ を超えない様にする事が出来た。

更に水銀の温度調節器を用ひて $\frac{1}{5}^\circ$ の差範囲内に於て一定温度に保たしめる事が出来る。恒温槽の上部は厚くして堅き石綿板で覆ふて熱の放散を防ぐ様にした。

(D) 撥條壓力計 f の指針の尖端 d は(第二圖)投影法によりて其敏感



1) 天然産保温煉瓦。

(78) (堀場信吉) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報)
(李泰圭)

度を肉眼によるよりも10倍に増加せしめ以つて反應速度測定に實驗誤差を少ならしむる様注意した。¹⁾

恒温槽より外に現はれる dead space は毛細管を以つてし全體の容積に比べて全く無視し得る程小なる事は豫報に於けると同様である。

(E) 上述の如き反應容器を以て反應速度を測定せんとする時に、活栓 *a, b, c* に施せる grease が如何であるかといふ疑問が生ずる。之れを確むる爲に發條マノメーター(本實驗に使用せしそれと略、同一感度 (0.1 mm.) を有するもの)で使用せし grease の蒸氣壓を測定した。其の結果 30°C 以上に於て漸く測定し得る程の蒸氣壓を生じ、それ以下の溫度に於ては之れに現はれる程の蒸氣壓を出さない事が解つた。尚ほ此事は 30°—40° 間の蒸氣壓を測定して其曲線を extrapolate する事に依つても確めた事である。又 grease と CO 又は CO₂ とが反應せざるやを見る爲に grease に CO 又は CO₂ を詰めて其壓力變化を見たのに全然無變化である事が解つた。(之は CO の分解反應の研究に依つても確められたのである。後節参照)。かくして此裝置に對する十分なる信用度を得たのである。

(F) 此裝置の他部は豫報に於けると全く同様なるが故に此處には述べない。

(2) 材 料

之れも豫報に於けると同様であるが其製法に於ける主なる相違は次の如くである。

(A) Ni-觸媒 酸化ニッケルは Kahlbaum (Co free) 硝酸ニッケルを 300°C に於て完全に脱硝して製した (Nitron 10% 醋酸溶液で試験した)。而し

1) 此報文には投影法を用ひないで測定せし結果も擧げてある。(Cat. V, VI の外のものについての測定結果が即ちそれである。

(堀場信吉) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報) (79)
(李泰圭)

て之の 3—4 瓦を反應容器 A の e 部(第二圖)に測管 h より入れて(紙面に直角)之を封じ第一圖及第二圖の如く設置する。次に恒溫槽を 280°C 附近に保つて、管 i より精製した水素(電解水素を熱せる白金アスベストの上を通したるもの)を約一晝夜通して還元し次に管 i を封じて所要の觸媒を得る。然し斯様にして得たる Ni は多量に水素を吸着して居るが故に、此溫度に於て Cenco hyvac pump. と Langmuir の水銀擴散ポンプに依つて一晝夜以上眞空に引いて、十分に水素を脱着して測定に用いた。

本實驗に使用せし觸媒の種類及其の生成の條件は次の如くである。

種 類	使用せし NiO の量	還元溫度	還元時間	眞空に引く時間
Cat. I	3.71 g.	230°C	25 時間	25 時間
Cat. II	3.71	300°	28	24
Cat. II [*]	3.71	—	—	—
Cat. III	3.71	280°	24	26
Cat. III [*]	3.71	—	—	—
Cat. V	4.03	280°	27	30
Cat. VI	4.26	281°	26	20

Cat. II^{*}, Cat. III^{*} の生成條件は各實驗に依りて異なるが故に本文参照。

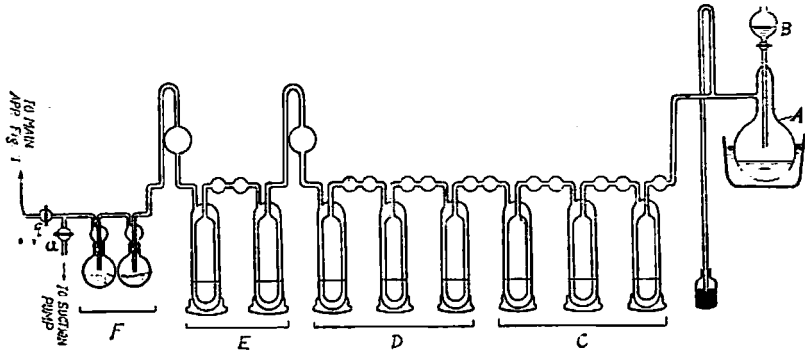
(B) 一酸化炭素 此製法に用いた裝置は第三圖の如きものである。洗滌瓶と洗滌瓶との間は硝子連結であつて決してゴム管を用ひなかつた。フラスコ A 中の濃硫酸 (Merk für Analyse, s. g. 1.84) は油浴で 120°C に熱せられる。

C の洗滌瓶中にあるアルカリは KOH の 55% 溶液、D のピロガロール溶液は上の 55% KOH 溶液の中に其の 3.4% を溶したるもの、E 中の濃硫酸はフラスコ A に用いたものと同一で、F には P_2O_5 を入れてある。

CO を發生せしめんとする時は先づ活栓 a を通じて水流ポンプで十分に減壓する。然る後に滴下漏斗 B から蟻酸 (Kahlbaum 95%) を熱

(80) (堀 信吉) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報)

第 三 圖



せられたる A 中の硫酸に滴下して徐々に発生せしめる。

次に再び水流ポンプで減圧にして CO を又発生せしめる。始めの十回乃至十二回は此方法を繰り返して此系内を CO で清浄にするのである。然る後に始めて本実験に用ひる CO を発生せしめるのである。斯くして得た CO は分析(鹽化第一銅アムモニア溶液による吸収法)に依つて 100% の純度のものである事が解つた。

測定せんとする時には上の方法に依つて得たる純粹なる CO 瓦斯を活栓 q を通して第一圖の D 中に詰める。其間は勿論硝子連結であつてゴム管は使用しなかつた。

(3) 測定法

其方法は豫報に於けると全然同様である。

即ち實驗に先ち第一圖に示せる系内を十分に真空にする(ガイスレル管が螢光を呈しない迄)。然る後に活栓 x を閉め q を開けて、CO 発生器(第三圖)から来る CO 瓦斯を D の中に詰めて、E のポンプで任意の壓に壓縮する。

急、測定せんとする時には x を開けて、D 中の CO 瓦斯を反應容器 A

(堀場信吉) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報) (81)
(李泰主)

の中に詰めて素早く b 及 a を閉める(活栓 c は豫め閉めてある)。 a を閉め終つた瞬間を零時とし、此時水銀壓力計 M_1 に表はれる壓力を以つて初壓 p_0 とする。

此操作に要する時間は 18—20 秒である。故に精密なる計算を要する時には、上の零時よりも 9—10 秒(上記の時間の半分)早き瞬間を以つて零時とした。上の時間の半分を取つたのは、CO 瓦斯が反應容器 A に詰め終る迄の時間の中間の時間を以つて零時と見做し度かつたからである。而して表に於ては [] を附して此を區別した。又上の如く測定した初壓には實驗誤差(實驗結果の項細字参照)が含まれて居るが故に、精密な考察を要する時には反應終結後の終壓(一日以上放置して無變化の時のもの)の二倍をとりて初壓とした(其理由は次の實驗結果の項細字参照)。

又時には p_0 は時に於ける此系の全壓と t (上の如く矯正せるもの)との曲線を描き此を $t=0$ に延長して p_0' を定め、此と最終壓より得られる p_0'' との平均を取りて初壓とした事もある。

次に豫め撥條壓力計 f の指針の尖端 d (第二圖)を此装置の前方 3 米の所に立てたる衝立上に投影し、此尖端の像を時々零位に保たしめる事に依つて任意の時間に於ける容器 A 内の壓力を測定する事が出来る。斯くして容易に分解速度が算出されるのである(豫報参照)。

(4) 實驗結果

(A) 反應經過を示す典型的一例

斯くして得た實驗の中其の最典型的な一例を挙げれば次の如きものがある。

1) 堀場, 物理化学の進歩, 第一卷, 第三輯, I 頁参照。但し硝子製窓 WW' を附けずとも可なるが故に高壓測定も可能である。

(82) (堀場信吉) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報)
李泰圭

第 一 表

(Cat. V)

Exp. 1. (255°C)

 $r_0 = 411.2 \text{ mm.}$

2 月 15 日 (1930).

時 間 (秒)	壓 力 (mm.)	x (mm.)	v	$0.434k_m^{1)}$	時 間 (秒)	壓 力 (mm.)	x (mm.)	v	$0.434k_m$
0	411.2				3198	290.7	120.5	0.0377	0.120×10^{-3}
230	384.4	26.8	0.112	0.254×10^{-3}	3317	288.0	123.2	.0371	.120
364	375.9	35.3	.0970	.225	3517	283.4	127.8	.0363	.120
483	369.7	41.5	.0860	.203	3674	279.6	131.6	.0358	.121
621	363.3	47.9	.0771	.186	3850	275.5	135.7	.0353	.122
760	357.3	53.9	.0709	.174	4037	271.3	139.9	.0347	.123
919	351.5	59.7	.0650	.162	4212	267.2	144.0	.0342	.124
1038	347.3	63.9	.0616	.156	4387	263.2	148.0	.0337	.126
1212	341.9	69.3	.0572	.147	4554	259.2	152.0	.0334	.128
1368	337.0	74.0	.0541	.142	4710	255.2	156.0	.0331	.131
1578	330.9	80.3	.0509	.136	4888	251.4	159.8	.0327	.133
1718	326.2	85.0	.0495	.135	5111	246.4	164.8	.0322	.137
1891	322.1	89.1	.0471	.131	5355	240.3	170.9	.0319	.144
2050	317.9	93.3	.0453	.128	5602	234.7	176.5	.0315	.152
2253	313.3	97.9	.0435	.125	5819	230.2	181.0	.0311	.159
2406	309.8	101.4	.0421	.123	6041	225.9	185.3	.0307	.167
2580	305.3	105.9	.0411	.122	6344	221.7	189.5	.0299	.174
2704	297.3	108.9	.0403	.121	7171	217.2	194.0	.0270	.174
2864	298.3	112.9	.0394	.121	7951	216.0	195.2	.0245	.163
3063	294.0	117.2	.0383	.120					

豫報に於て示した四列の實驗結果に於て反應終期に於て壓力が稍上昇する傾向を示して居た。此原因は觸媒に吸着した水素によると考へて來たが今回の實驗に於て充分によく吸着せる瓦斯を除いた觸媒を用いたるに、反應終期に於ける壓力は一定であつて一日放置しても不變であつた。

1) 豫報に於て此の係数を 2.303 とせるは誤謬につき此れを訂正する。

(堀場信吉) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報) (83)
李泰圭

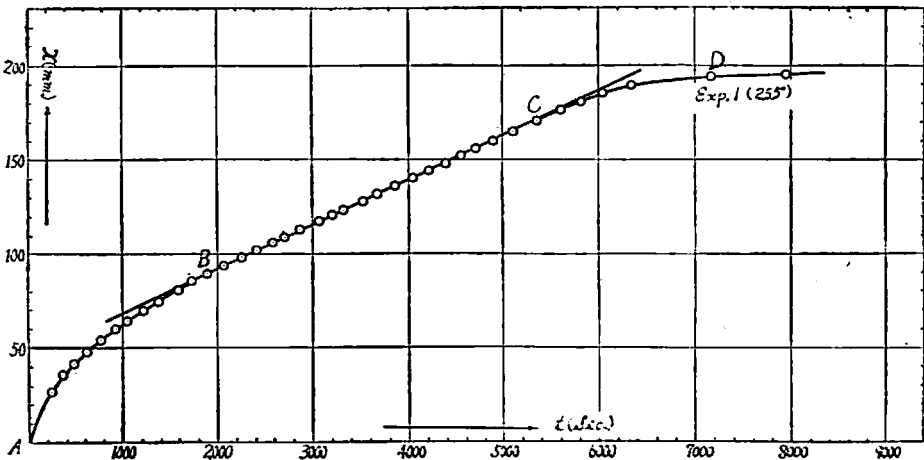
然し尙ほ此最終の壓力を以てしても反應最初の壓力の半分よりも大なる時がある(以下各實驗値参照)。即ち此反應が恰も完結して居ない様に見える。併しながら 300°C 以下の反應溫度にては熱力學的に考へて殆んど不可逆に進行す可きであるから、反應生成物を F 部に依つて分析して見た。即ち第一圖の c, t の活栓を徐々に開けた所 A, F 共に眞空になつた。即ち生成瓦斯は全部 CO_2 で反應が完全に進行した事を示したのである。故に終壓が初壓の半分にならないのは初壓測定に含まれて居る實驗誤差によるものゝ様に思はれる。而して之は主に CO 瓦斯が反應容器 A 内に全部詰め終る迄の時間 (18—20 秒) 内に反應又は吸着に依つて壓力の減少を來し、或は又容器 A 内に D 中の CO 瓦斯が(豫熱されて居ない)入つて起す熱膨脹に依りて起る様に思はれる(熱膨脹は極少なるものにして上のものとは反對の影響を呈するものであるが)。

表中 x , v , k_m は夫々次の如き値を示す。

$$x = p_0 - p_t$$

$$v = \frac{x}{t}$$

第 四 圖
(Calc. V)



—(原 報)—

(84) (堀場信吉) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報)
(李 泰 圭)

$$k_m = \frac{1}{t} \ln \frac{p_0}{p_t - p_0} \quad (\text{一次反應速度恒數})$$

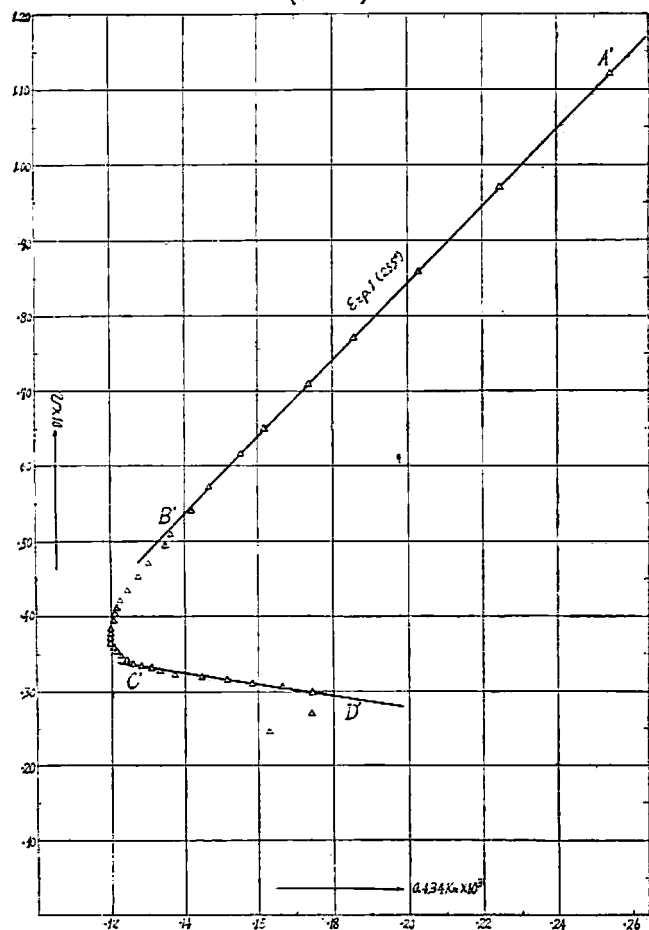
此所に於て p_0 は初壓, p_t は t 時間に於ける此系の壓を示す。今 x (分解量) を縦軸, t を横軸にして之を圖示すれば第四圖の如くなる。

又 v を縦軸 k_m

第 五 圖
(Cat. V)

を横軸にとれば第五圖の如くなる。

第四圖の $x-t$ 曲線は凡そ三部よりなり最初の彎曲部 AB と次に來る直線部 BC と、最終に再び表はれる彎曲部 CD よりなる。而して之を第五圖の $v-k_m$ 圖と對照して見る時に夫々 A'B', B'C', C'D' に相當する事を見る。然らば此の反應は少くとも三つの階段を経て進行す



1) 譯報に於ても斯る關係あり。堀場, 李, 日本學術協會報告, 第四卷, 183 頁, (昭和 3 年)。

(堀場信吉) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報) (85)
(李泰圭)

る事が判る。即ち初期に於て抑制反應の如く次に一次反應後期に至りて分數次反應の如く進行する。

(B) AB 彎曲部に就て

(a) AB 彎曲部の消滅 同一觸媒 (Cat. I) に就て反應速度を測定したる結果(第二,三,四,五,六表)を圖示すれば第六圖の様になる。圖に於て Exp. の數は操作の順序を同時に示すものである(以下同様)。即ち還元ニッケルに就て一番最初になしたる實驗 Exp. 1 は第四圖の如く AB 部を表はすが、其次に行ひたる實驗 Exp. 2 は反應初期より略直線的に進行する。即ち Exp. 1 の如き反應初期の彎曲部が表はれない。

第 二 表

(Cat. I)

Exp. 1. (226°C)

 $p_0 = 395.0 \text{ mm.}$

5 月 29 日 (1929).

時 間 (秒)	壓 力 (mm.)	x (mm.)	時 間 (秒)	壓 力 (mm.)	x (mm.)
0	395.0		13650	287.7	107.3
239	375.7	19.3	14489	284.1	110.9
446	371.3	23.7	15108	280.7	114.3
726	366.7	28.3	15891	276.6	118.4
1049	362.6	32.6	16832	274.0	121.0
1411	358.0	37.0	17370	270.4	124.6
1722	353.5	41.5	17910	267.4	127.6
2262	348.5	46.5	18729	264.1	130.9
2723	344.9	50.1	19553	260.8	134.2
3186	340.7	54.3	20401	257.5	137.5
3904	336.1	58.9	20911	252.8	142.2
4496	332.2	62.8	21486	249.4	145.6
5100	328.1	66.9	21922	246.7	148.3
5957	324.1	70.9	22468	243.1	151.9
6597	319.9	75.1	23247	240.2	154.8
7495	316.2	78.8	23849	237.1	157.9
8297	312.2	82.8	24329	233.9	161.1
9214	309.7	85.3	24841	231.2	163.8
9713	305.3	89.7	25847	225.4	169.6
10542	301.8	93.2	27119	219.3	175.7
11371	297.9	97.1	28344	213.9	181.1
12097	294.3	100.7		197.6	197.4
12773	291.6	103.4			

1), 2) 本報文第一頁, 脚註 (2) の文献參照, 尙ほ理論的考察の部に詳述する。

(86) (堀場信吉) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報)
李 泰 圭

第 三 表

(Cat. I)

Exp. 2. (235°C)

 $p_0 = 401.3$ mm.

5 月 31 日 (1929).

時 間 (秒)	壓 力 (mm.)	x (mm.)	時 間 (秒)	壓 力 (mm.)	x (mm.)
0	401.3		5221	303.7	97.6
150	394.0	7.3	5428	300.0	101.3
486	388.7	12.6	5630	296.1	105.2
770	384.5	16.8	6030	289.0	112.3
933	380.1	21.2	6251	285.1	116.2
1158	375.3	26.0	6512	280.1	121.2
1454	370.7	30.6	6786	276.7	124.6
1690	366.1	35.2	7082	271.2	130.1
1953	362.1	39.2	7354	266.8	134.5
2174	357.6	43.7	7669	261.2	140.1
2378	353.5	47.8	7881	256.9	144.4
2630	349.2	52.1	8179	252.0	149.3
2876	345.0	56.3	8437	247.1	154.2
3116	341.0	60.3	8698	242.6	158.7
3356	337.1	64.2	8939	237.7	163.6
3603	332.5	68.8	9303	232.0	169.3
3802	328.5	72.8	9610	226.1	175.2
4094	324.3	77.0	9962	220.5	180.8
4326	320.3	81.0	10334	214.9	186.4
4584	316.4	84.9	10692	209.9	191.4
4791	312.3	89.0	11049	207.5	193.8
5051	307.0	94.3	11344	203.9	197.4

(堀場信吉) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報) (87)

第 四 表

(Cat. I)

Exp. 3. (244°C)

$p_0 = 402.8$ mm.

6 月 1 日 (1929).

時 間 (秒)	壓 力 (mm.)	x (mm.)	時 間 (秒)	壓 力 (mm.)	x (mm.)
0	402.8		15433	302.4	100.4
476	399.3	3.5	15865	299.0	103.8
709	396.7	6.1	16584	295.6	107.2
1352	394.0	8.8	17320	291.1	111.3
1826	391.4	11.4	17938	287.5	115.3
2446	388.9	13.9	18444	284.0	118.8
2725	387.0	15.8	18943	280.5	122.3
3308	382.8	20.0	19439	277.2	125.6
3775	379.2	23.6	19961	273.7	129.1
4220	377.0	25.8	20423	270.3	132.5
4882	372.5	30.3	20879	267.0	135.8
5580	368.3	34.5	21352	263.9	138.9
6133	363.5	39.3	21822	260.8	142.0
6760	359.0	43.8	22326	257.0	145.8
7385	354.8	48.0	22828	254.0	148.8
8086	350.5	52.3	23198	250.4	152.4
8597	346.0	56.8	23775	247.2	155.6
9289	342.1	60.7	24281	244.3	158.5
9781	337.9	64.9	24735	239.4	163.8
10481	332.8	70.0	25182	237.0	165.8
10978	329.7	73.1	25670	232.7	170.1
11629	325.6	77.2	26162	228.2	174.6
12188	321.7	81.1	26632	223.9	178.9
12872	317.9	84.9	27130	219.6	183.2
13617	314.1	88.7	27705	215.6	187.2
14373	310.0	92.8	28103	212.8	190.0
14807	306.1	96.7	28856	208.9	193.9

—(原 報)—

(88) (堀場信吉) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報)
(李 泰 圭)

第 五 表

(Cat. J)

Exp. 4 (267°C)

 $p_0 = 598.2$ mm.

6 月 3 日 (1929).

時 間 (秒)	壓 力 (mm.)	x (mm.)	時 間 (秒)	壓 力 (mm.)	x (mm.)
0	398.2		2664	301.0	97.2
123	394.4	3.8	2817	295.4	102.8
271	388.5	9.7	2997	287.9	110.3
409	383.6	14.6	3151	280.9	117.3
529	379.3	18.9	3440	272.1	126.1
660	374.8	23.4	3597	265.5	132.7
837	367.5	30.7	3752	259.1	139.1
1015	361.1	37.1	3907	252.7	145.5
1191	354.8	43.4	4102	246.6	151.6
1362	348.4	49.8	4268	240.4	157.8
1518	342.1	56.1	4498	231.6	166.6
1710	335.8	62.4	4667	225.5	172.7
1883	329.7	68.5	4857	219.9	178.3
2041	323.6	74.6	5105	214.3	183.9
2190	317.9	80.3	5362	212.0	186.2
2346	312.1	86.1		206.1	192.1
2496	306.4	91.8			

第 六 表

(Cat. I)

Exp. 5. (276°C)

 $p_0 = 407.3$ mm.

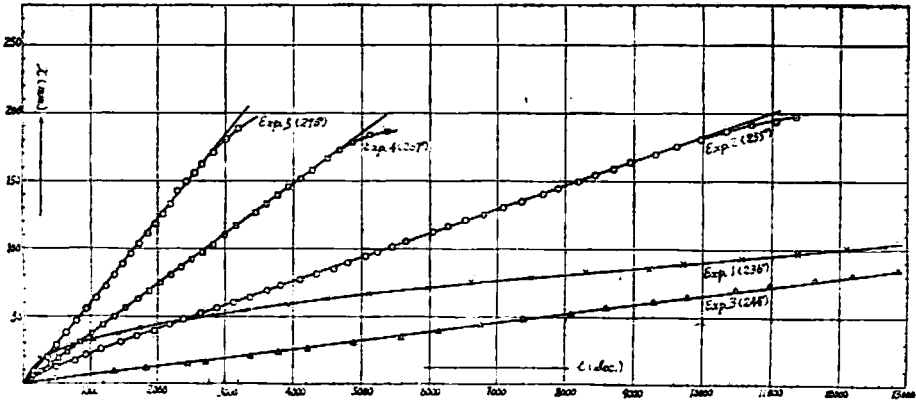
6 月 3 日 (1929).

時 間 (秒)	壓 力 (mm.)	x (mm.)	時 間 (秒)	壓 力 (mm.)	x (mm.)
0	407.3		1734	303.7	103.6
158	397.5	9.8	1854	296.0	111.3
355	387.6	19.7	1966	288.9	118.4
497	378.5	28.8	2081	281.7	125.6
645	369.3	38.0	2190	274.9	132.4
793	360.6	46.7	2299	264.9	142.4
925	351.7	55.6	2421	258.4	148.9
1080	343.7	63.6	2541	251.6	155.7
1217	335.1	72.2	2649	245.5	161.8
1348	327.0	80.3	2824	236.7	170.6
1465	318.9	88.4	3013	226.6	180.7
1600	311.2	96.1	3181	219.2	188.1

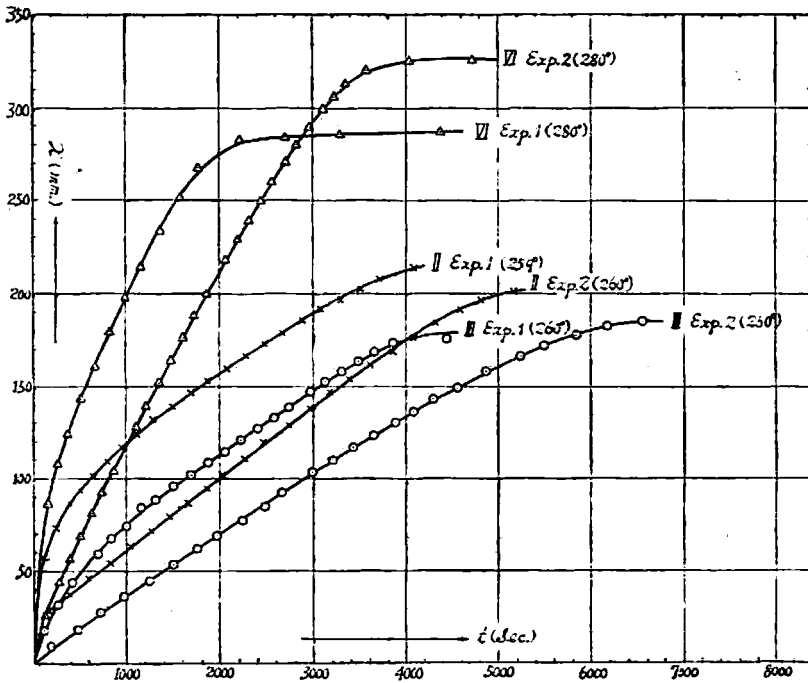
—(原 報)—

(堀場信吉) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報) (89)

第 六 圖
(Cat. I)



第 七 圖
(Cat. II, III, VI)



—(原 報)—

(90) (堀場信吉 李泰圭) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報)

Exp. 3, 4, 5 等も矢張り Exp 2 の如く進行する。他の異なる Cat. II (第七,八表), III (第九,十表), IV (第十一,十二表)に就ても同様の事を見た¹⁾(第七圖参照)。

第 七 表

(Cat. II)

Exp. 1. (259°C)

$P_0 = 2 \times 212.7 = 425.4 \text{ mm.}$

7 月 6 日 (1929).

時 間 (秒)	壓 力 (mm.)	x (mm.)	v	$0.434k_m$	時 間 (秒)	壓 力 (mm.)	x (mm.)	v	$0.434k_m$
[10]	392.0	33.4	.		1875	272.8	152.6	0.0814	0.293×10^{-3}
112	368.3	57.1	0.510	1.21×10^{-3}	2085	266.3	159.1	.0763	.287
250	351.8	73.6	.294	0.738	2290	259.3	166.1	.0725	.288
400	339.0	86.4	.216	.566	2487	253.1	172.3	.0693	.290
516	331.6	93.8	.182	.489	2681	247.1	178.3	.0665	.295
649	323.7	101.7	.157	.435	2891	240.5	184.9	.0640	.306
808	315.8	109.6	.136	.389	3090	234.4	191.0	.0618	.321
963	308.5	116.9	.121	.360	3298	229.6	195.8	.0594	.333
1117	300.9	124.5	.111	.342	3510	223.7	201.7	.0575	.366
1300	293.4	132.0	.124	.324	3722	218.2	207.2	.0557	.426
1512	286.7	138.7	.0917	.303	4090	212.7	212.7		
1695	279.2	146.2	.0863	.298					

第 八 表

(Cat. II)

Exp. 2. (260°C)

$P_0 = 2.009 \times 2 = 401.8 \text{ mm.}$

7 月 6 日 (1929).

時 間 (秒)	壓 力 (mm.)	x (mm.)	v	$0.434k_m$	時 間 (秒)	壓 力 (mm.)	x (mm.)	v	$0.434k_m$
[10]	382.8	19.0			2479	282.0	119.8	0.0483	0.159×10^{-3}
165	373.3	28.5	0.173	0.402×10^{-3}	2752	272.8	129.0	.0469	.162
398	364.2	37.6	.0945	.226	2973	264.0	137.8	.0464	.169
599	355.8	46.0	.0768	.188	3182	255.4	146.4	.0460	.179
829	347.5	54.3	.0655	.165	3389	248.0	153.8	.0454	.186
1049	338.4	63.4	.0604	.157	3621	240.6	161.2	.0445	.194
1266	330.1	71.7	.0566	.151	3855	233.3	168.5	.0437	.206
1466	322.4	79.4	.0542	.149	4084	225.9	175.9	.0431	.222
1665	315.3	86.5	.0520	.147	4344	217.9	183.9	.0423	.247
1872	307.5	94.3	.0504	.147	4599	211.1	190.7	.0415	.281
2032	300.1	101.7	.0500	.151	4821	205.6	196.2	.0407	.338
2267	291.1	110.7	.0488	.153	5176	200.9	200.9	.0388	

1) 此處に發表しない數多の場合に於ても例外なしに此の現象を認めてゐる。

(堀場信吉) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報) (91)
(李泰圭)

第 九 表

(Cat. III)

Exp. 1. (260°C)

 $p_0 = 388.1 \text{ mm.}$

8 月 1 日 (1929).

時 間 (秒)	壓 力 (mm.)	x (mm.)	v	$0.434k_m$	時 間 (秒)	壓 力 (mm.)	x (mm.)	v	$0.434k_m$
0	388.1				2064	274.5	113.6	0.0550	0.185×10^{-3}
111	370.7	17.4	0.157	0.366×10^{-3}	2231	268.4	119.7	.0537	.187
274	356.4	31.7	.116	.282	2406	262.4	125.7	.0522	.188
422	344.8	43.3	.103	.260	2585	256.2	131.9	.0510	.192
698	329.2	58.9	.0840	.225	2743	250.8	137.3	.0501	.195
847	321.2	66.9	.0790	.217	2977	242.8	145.3	.0488	.202
1014	314.5	73.6	.0726	.204	3127	237.5	150.6	.0482	.208
1171	307.0	81.1	.0693	.201	3311	232.0	156.1	.0471	.214
1342	300.2	87.9	.0655	.195	3492	226.6	161.5	.0462	.222
1518	293.1	95.0	.0626	.193	3660	221.6	166.5	.0455	.232
1695	287.1	101.0	.0596	.188	3861	216.6	171.5	.0444	.242
1881	280.6	107.5	.0572	.186	4449	215.0	173.1	.0389	.217

第 十 表

(Cat. III)

Exp. 2. (260°C)

 $p_0 = 384.5 \text{ mm.}$

8 月 2 日 (1929).

時 間 (秒)	壓 力 (mm.)	x (mm.)	v	$0.434k_m$	時 間 (秒)	壓 力 (mm.)	x (mm.)	v	$0.434k_m$
0	384.5				3428	268.6	115.9	0.0338	0.117×10^{-3}
191	374.9	9.6	0.0503	0.117×10^{-3}	3655	262.3	122.2	.0334	.120
493	366.0	18.5	.0375	.0888	3887	255.8	128.7	.0331	.124
753	356.9	27.6	.0377	.0920	4084	249.6	134.9	.0330	.129
981	348.4	36.1	.0368	.0921	4306	243.4	141.1	.0328	.134
1255	340.3	44.2	.0352	.0905	4565	237.4	147.1	.0322	.138
1515	331.5	53.0	.0350	.0925	4868	228.6	155.9	.0320	.149
1777	323.3	61.2	.0344	.0936	5245	220.4	164.1	.0313	.159
1978	315.9	68.6	.0347	.0969	5590	214.7	169.8	.0309	.170
2254	308.1	76.4	.0339	.0976	5844	209.0	175.5	.0300	.181
2490	300.5	84.0	.0337	.100	6166	204.3	180.2	.0292	.195
2670	293.0	91.5	.0343	.105	6550	202.0	182.5	.0279	.198
3000	282.3	102.2	.0341	.110		200.4	184.1		
3211	275.7	108.8	.0339	.113					

—(原 報)—

(92) (堀場信吉) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報)
李 泰 圭

第 十 一 表

(Cat. VI)

Exp. 1. (280°C)

 $p_0 = 586.8 \text{ mm.}$

3 月 19 日 (1930).

但 $p_0' = 580.0 \text{ mm.}$ $p_0'' = 2 \times 296.8 \text{ mm.}$

時 間 (秒)	壓 力 (mm.)	x (mm.)	v	$0.434k_m$	時 間 (秒)	壓 力 (mm.)	x (mm.)	v	$0.434k_m$
[10]	548.4	38.4			1566	335.8	251.0	0.160	0.576×10^{-3}
146	500.9	85.9	0.589	0.963×10^{-3}	1763	320.3	266.5	.151	.589
263	478.7	108.1	.411	.759	2211	304.5	282.3	.128	.643
370	462.8	124.2	.336	.645	2689	303.3	283.5	.105	.547
509	443.5	143.3	.282	.571	3277	302.0	284.8	.0869	.468
656	426.3	160.5	.245	.524	4367	300.6	286.2	.0655	.369
816	407.7	179.1	.220	.502		299.9	286.9		
988	389.6	197.2	.200	.490		298.1	288.7		
1155	373.2	213.6	.185	.490		296.8	290.0		
1358	353.7	233.1	.172	.506					

第 十 二 表

(Cat. VI)

Exp. 2. (280°C)

 $p_0 = 667.7 \text{ mm.}$

3 月 20 日 (1930).

但 $p_0' = 658.0 \text{ mm.}$ $p_0'' = 2 \times 338.7 \text{ mm.}$

時 間 (秒)	壓 力 (mm.)	x (mm.)	v	$0.434k_m$	時 間 (秒)	壓 力 (mm.)	x (mm.)	v	$0.434k_m$
[8]	654.8	12.9			2053	450.4	217.3	0.106	0.223×10^{-3}
118	641.5	26.2	0.222	0.300×10^{-3}	2181	439.3	228.4	.105	.230
276	623.5	44.2	.160	.224	2301	428.9	238.8	.104	.237
386	611.3	56.4	.146	.208	2433	418.5	249.2	.102	.245
501	599.0	68.7	.137	.200	2554	408.2	259.5	.102	.255
626	587.0	80.7	.129	.192	2687	397.9	269.8	.100	.267
741	575.1	92.6	.125	.190	2814	388.3	279.4	.0993	.280
858	563.5	104.2	.121	.190	2954	378.8	288.9	.0978	.295
973	552.2	115.5	.119	.190	3091	369.1	298.6	.0966	.316
1103	539.2	128.5	.117	.191	3207	362.3	305.4	.0952	.333
1214	528.3	139.4	.115	.193	3329	355.2	312.5	.0939	.359
1346	515.5	152.2	.113	.196	3554	347.9	319.8	.0900	.387
1470	503.4	164.3	.112	.200	4019	343.6	324.1	.0806	.382
1600	491.6	176.1	.110	.203	4716	342.8	324.9	.0689	.333
1724	479.8	187.9	.110	.208		341.0	326.7		
1857	468.5	199.2	.107	.212		338.7	329.0		

—(原 報)—

(堀場信吉) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報) (93)

然も此時兩者の反應の溫度を等しくする時は直線部が平行になる事は注意すべき事である。

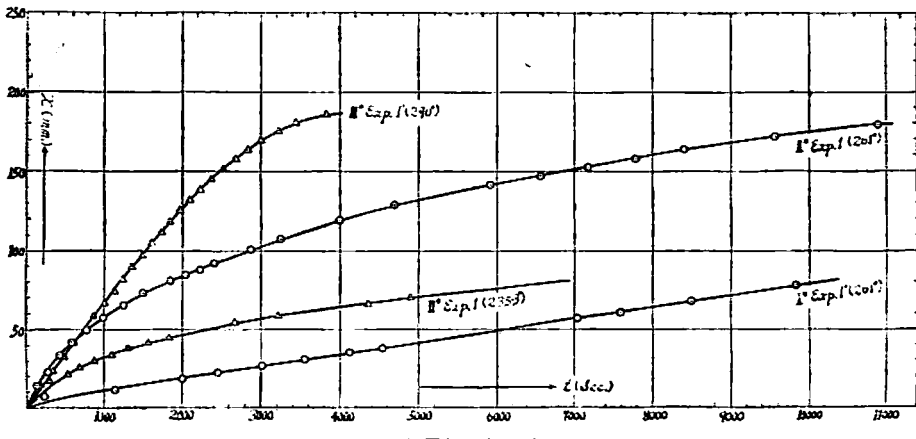
(b) AB 變曲部の再現

(i) 水素によつて 次に同一觸媒 (Cat. II*) につき幾度も測定して第八圖の Exp. I' (261°C, 第十三表) を與へる様なものに、水素を 280° に於て一晝夜通してやる(此時觸媒が空氣に觸れない様に最善の努力を拂つた) 而して此の溫度に於て約6時間眞空にして 261°C に於て反應速度を計れば Exp. 1 (第十四表) の如くなり、新しく變曲部が現はれる。而して直線部は Exp. I' と平行になる。Cat. III* に就ても同様な關係を見出した。但し Exp. 1 (第十六表) は Exp. I' (290°C, 第十五表) の後 290°C に於て14時間水素を通じ此溫度に於て7時間眞空にして 235.3°C に於て行へる實驗である。併しながら此場合には溫度が相違するから兩直線部は平行しない。(第八圖参照)。

豫報に於ける4列の實驗結果は同一の觸媒に就て行へるものであるけれども、實驗と實驗との間に於ては操作の都合上毎度水素を詰めたの

第 八 圖

(Cat. II, * III*)



1) 便宜の爲に此を Exp. I' とす。

—(原 報)—

(94) (堀場信吉) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報)
(李泰圭)

である。之等の $x-t$ 圖に於て初期の彎曲部が現はれて居るが之は水素に因つて再現した様に思はれる。

第十三表

(Cat. II*)

Exp. 1'. (261°C)

 $p_0 = 389.7 \text{ mm.}$

7 月 13 日 (1929).

時間 (秒)	壓力 (mm.)	x (mm.)	v	0.434km	時間 (秒)	壓力 (mm.)	x (mm.)	v	0.434km
0	389.7				7038	332.5	57.2	0.0812	0.214×10^{-4}
221	382.4	7.3	0.0330	0.525×10^{-4}	7588	328.8	61.0	.0804	.215
1128	378.6	11.1	.0984	.224	8496	321.2	68.5	.0806	.221
1993	371.5	18.2	.0913	.214	9819	311.4	78.3	.0797	.227
2444	367.6	22.1	.0904	.212	13154	287.0	102.7	.0781	.247
3007	362.9	26.8	.0891	.213	16683	264.2	125.5	.0752	.269
3551	358.7	31.0	.0873	.212	20279	242.2	147.5	.0727	.303
4114	354.2	35.5	.0863	.212		192.6	197.1		
4534	351.7	38.0	.0838	.208		194.8	194.9		

第十四表

(Cat. II*)

Exp. 1. (261°C)

 $p_0 = 396.8 \text{ mm.}$

7 月 25 日 (1929).

時間 (秒)	壓力 (mm.)	x (mm.)	v	0.434km	時間 (秒)	壓力 (mm.)	x (mm.)	v	0.434km
0	396.8				2862	295.2	101.6	0.0355	0.117×10^{-3}
122	382.8	14.0	0.115	0.257×10^{-3}	3233	288.2	108.6	.0336	.106
264	373.9	22.9	.0867	.201	3976	276.1	120.7	.0304	.102
420	362.8	34.1	.0812	.195	4676	267.0	129.8	.0278	.0986
571	354.7	42.1	.0737	.181	5900	253.9	142.9	.0242	.0938
757	346.7	50.1	.0662	.167	6557	248.2	148.6	.0227	.0915
975	338.8	58.0	.0595	.154	7173	242.6	154.2	.0215	.0909
1230	330.8	66.0	.0537	.143	7783	236.9	159.9	.0205	.0915
1483	323.0	73.8	.0498	.136	8391	231.0	165.8	.0198	.0935
1839	315.2	81.6	.0444	.125	9541	222.8	174.0	.0182	.0954
2027	311.7	85.1	.0420	.120	10875	215.2	181.6	.0167	.0986
2208	308.3	88.5	.0401	.116		201.3	195.5		
2390	304.0	92.8	.0388	.115					

1) 堀場, 李, 日本學術協會報告, 第四卷, 190 頁 (昭和 3 年), 第四圖參照。

(堀場信吉) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報) (95)

第十五表

(Cat. III*)

Exp. 1'. (290°C)

 $p_0 = 397.7 \text{ mm.}$

8月5日 (1929).

時間 (秒)	壓力 (mm.)	x (mm.)	v	0.434km	時間 (秒)	壓力 (mm.)	x (mm.)	v	0.434km
0	397.7				1852	279.2	118.5	0.0640	0.200×10^{-3}
177	382.9	14.8	0.0836	0.120×10^{-3}	1980	272.1	125.6	.0634	.206
345	374.0	23.7	.0687	.125	2098	265.7	132.0	.0629	.199
487	365.3	32.4	.0665	.133	2228	259.0	138.7	.0623	.215
614	356.3	41.4	.0674	.143	2375	252.4	145.3	.0612	.192
740	348.3	49.4	.0668	.150	2525	246.0	151.7	.0601	.233
872	339.0	58.7	.0673	.155	2680	240.0	157.7	.0588	.240
1080	331.4	66.3	.0614	.149	2834	234.0	163.7	.0578	.249
1138	323.5	74.2	.0652	.164	3000	228.2	169.5	.0565	.259
1238	315.7	82.0	.0662	.171	3224	222.5	175.2	.0543	.267
1364	307.8	89.9	.0659	.178	3439	216.9	180.8	.0526	.278
1487	300.8	96.9	.0652	.182	3828	211.2	186.5	.0487	.277
1611	293.0	104.7	.0650	.189		208.7	189.0		
1735	286.0	111.7	.0644	.195					

第十六表

(Cat. III*)

Exp. 1. (295.3°C)

 $p_0 = 387.7 \text{ mm.}$

8月10日 (1919).

時間 (秒)	壓力 (mm.)	x (mm.)	v	0.434km	時間 (秒)	壓力 (mm.)	x (mm.)	v	0.434km
0	387.7				1566	345.8	41.9	0.0268	0.0674×10^{-3}
302	370.4	17.3	0.0440	0.133×10^{-3}	1844	341.8	45.9	.0249	.0636
531	366.0	21.7	.0409	.0970	2672	333.2	54.5	.0204	.0536
692	361.9	25.8	.0373	.0893	3224	329.1	58.6	.0182	.0485
880	357.6	30.1	.0342	.0830	4364	321.8	65.9	.0151	.0413
1102	353.6	34.1	.0309	.0761	4900	317.8	69.9	.0143	.0396
1307	349.5	38.2	.0292	.0728					

茲にて中止す

—(原 報)—

(96) (堀場信吉 李泰圭) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報)

(ii) 反應溫度の相違によりて 上述の如く Exp. 1 と Exp. 2 に於ける兩反應溫度が等しいか又は其差が少なる時には、前者に於て現はれたる彎曲部は後者に於て消滅して現はれない。併しながら溫度の差が大なる時には如何。第九圖の Exp. 1 (第十六表) は Cat. III* に就て 235.3°C に於て行へる實驗にして, Exp. 2 (第十七表) は 280°C に於けるものである。其兩者共反應初期に於て彎曲部の表はれて居るのを見る。即ち Exp. 2 に於ける反應溫度が Exp. 1 に於けるよりも格段に高い時には、再び彎曲部の現はれるのを見る。Exp. 3 (第九圖には表はしてない) Exp. 4 (第十八表, 第九圖) に就ては實驗結果の考察の部に於て述べる。

(iii) 水素脱着の程度によりて 上の Exp. 4 の後觸媒を 295°C に保

第 十 七 表

(Cat. III*)

Exp. 2. (280°C)

 $p_0 = 393.3 \text{ mm.}$

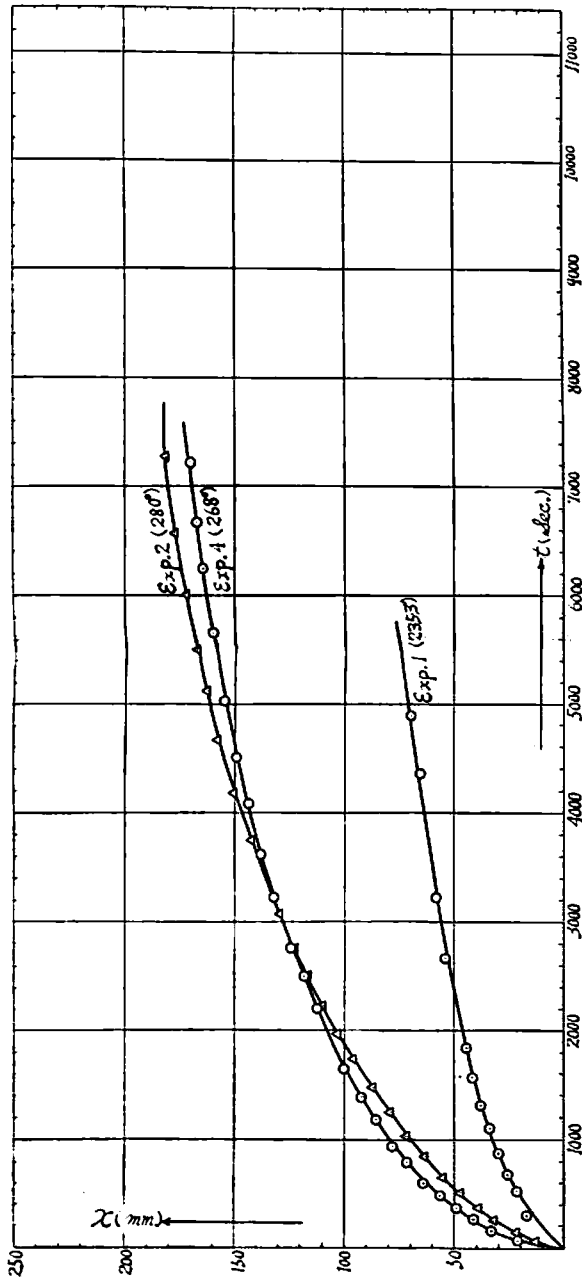
8 月 11 日 (1929).

時 間 (秒)	壓 力 (mm.)	x (mm.)	v	0.434km	時 間 (秒)	壓 力 (mm.)	x (mm.)	v	0.434km
0	398.3				2514	281.5	116.8	0.0465	0.153×10^{-3}
64	384.9	13.4	0.209	0.472×10^{-3}	2765	275.2	123.1	.0445	.151
150	376.2	22.1	.147	.339	3077	268.7	129.6	.0421	.148
261	366.4	31.9	.122	.290	3751	256.0	142.3	.0379	.145
375	359.0	39.3	.105	.254	4180	248.3	150.0	.0359	.145
522	350.6	47.7	.0914	.228	4666	240.8	157.5	.0338	.146
663	342.6	55.7	.0840	.215	5122	235.3	163.0	.0318	.145
848	334.8	62.5	.0745	.197	5512	231.1	167.2	.0303	.144
1028	326.8	71.5	.0700	.188	6008	226.6	171.7	.0286	.143
1249	318.9	79.4	.0636	.177	6577	221.5	176.8	.0269	.144
1466	311.2	87.1	.0594	.170	7268	217.3	181.0	.0249	.143
1737	302.4	95.9	.0552	.164	7804	214.8	183.5	.0235	.142
1966	295.4	102.9	.0523	.161		209.7	188.6		
2227	288.4	109.9	.0493	.156		202.5	195.8		

第

χ_L
(Cat. III*)

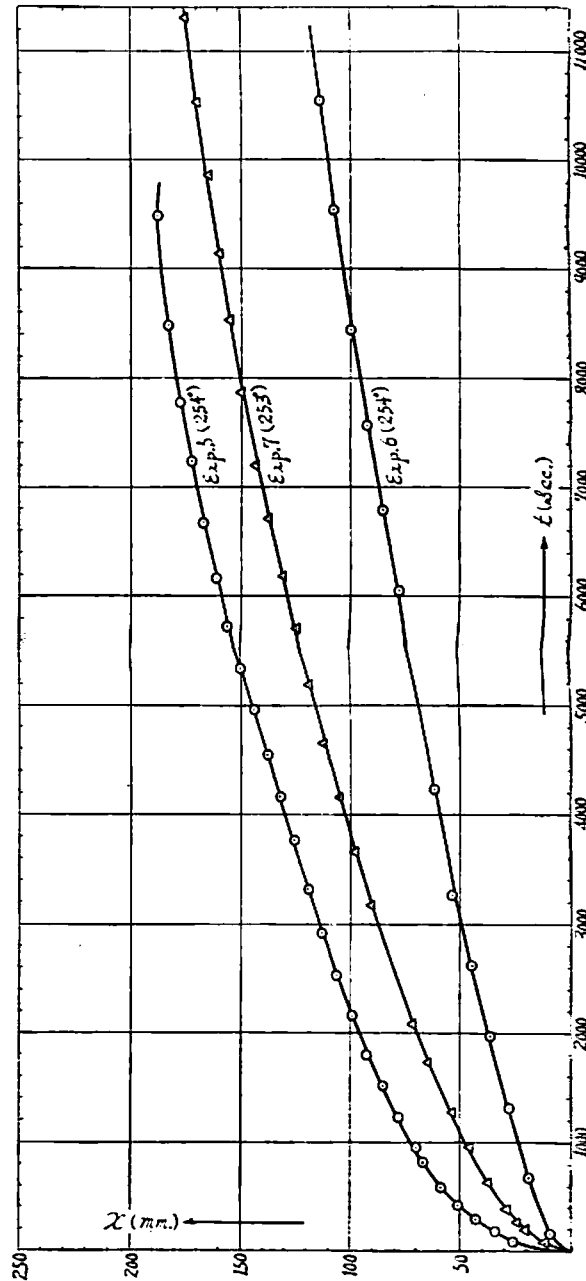
第



第

χ_L
(Cat. III*)

第



(堀場信吉) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報) (97)

第十八表

(Cat. III*)

Exp. 4. (268°C)

 $p_0 = 377.0 \text{ mm.}$

8月14日 (1929).

時間 (秒)	壓力 (mm.)	x (mm.)	v	0.434 km	時間 (秒)	壓力 (mm.)	x (mm.)	v	0.434 km
0	377.0				2208	264.9	112.1	0.0508	0.178×10^{-3}
76	355.8	21.2	0.279	0.683×10^{-5}	2505	258.8	118.2	.0472	.171
165	343.6	33.4	.202	.513	2765	252.5	124.5	.0450	.170
270	336.0	41.0	.152	.394	3227	244.8	132.2	.0410	.163
366	328.1	48.9	.134	.356	3622	239.4	137.1	.0379	.156
487	320.7	56.3	.116	.316	4094	233.4	143.6	.0351	.152
613	313.0	64.0	.104	.294	4506	228.0	149.0	.0331	.151
802	305.6	71.4	.0890	.258	5042	222.5	154.5	.0306	.148
994	298.7	78.3	.0788	.235	5662	217.3	159.7	.0282	.144
1186	291.4	85.6	.0722	.222	6253	212.8	164.2	.0263	.142
1388	284.9	92.1	.0664	.210	7224	207.1	169.9	.0235	.139
1656	277.0	100.0	.0604	.193		203.1	173.9		
1901	276.6	100.4	.0528	.174					

つて更に水素を約15時間通じ、然る後に水素存在の儘 260°C に温度を降下して約20時間放置した。此温度に於て眞空に引く事5時間更に温度を 254°C に下けて Exp. 5 (第十九表) の實驗をした(第十圖)。然る後 266°C に於て眞空に引く事一晝夜再び温度を 254°C にして實驗せるものが Exp. 6 (第二十表) である。此結果は第七圖に於けると全く同様である。(第十圖参照)。

然るに Exp. 6 の後温度を 290°C に上げて此温度に於て約一晝夜眞空にする。然る後に再び温度を 253°C にして此温度に於て測定すれば, Exp. 7 (第二十一表) の如くなり彎曲部の生ずる事を見る。

上述の Exp. 5, 6 及 7 の直前に於ける操作條件より考ふれば前者よ

1) 260°C に保つべき筈であるが自然に斯の如く上昇した。

(98) (堀場信吉) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報)
李泰圭

第十九表

(Cat. III*)

Exp. 5. (254°C)

 $p_0 = 393.7 \text{ mm.}$

8月16日 (1929).

時間 (秒)	壓力 (mm.)	x (mm.)	v	0.434 km	時間 (秒)	壓力 (mm.)	x (mm.)	v	0.434 km
0	393.7				3316	274.8	118.9	0.0350	0.121×10^{-3}
92	367.8	25.9	0.282	0.664×10^{-3}	3750	268.5	125.2	.0333	.117
182	359.7	34.0	.187	.452	4159	262.0	131.7	.0317	.115
293	351.3	42.4	.145	.359	4545	256.0	137.7	.0323	.115
425	343.4	50.3	.118	.301	4965	249.9	143.8	.0290	.115
595	335.4	58.3	.0980	.256	5336	243.9	149.8	.0281	.116
826	327.5	66.2	.0801	.215	5725	238.0	155.7	.0272	.121
956	323.9	69.8	.0730	.199	6171	232.7	161.0	.0261	.120
1227	316.2	77.4	.0631	.177	6673	227.0	166.7	.0250	.122
1518	308.8	84.9	.0559	.161	7236	221.6	172.1	.0238	.125
1800	301.3	92.4	.0513	.153	7777	216.3	177.4	.0228	.129
2158	294.9	98.8	.0458	.141	8482	211.0	182.7	.0215	.135
2527	287.6	106.1	.0420	.133	9493	206.1	187.6	.0198	.140
2918	281.0	112.7	.0386	.120					

第二十表

(Cat. III*)

Exp. 6. (254°C)

 $p_0 = 410.3 \text{ mm.}$

8月18日 (1929).

時間 (秒)	壓力 (mm.)	x (mm.)	v	0.434 km	時間 (秒)	壓力 (mm.)	x (mm.)	v	0.434 km
0	410.3				4226	348.7	61.6	0.0146	0.0367×10^{-3}
160	401.0	9.3	0.0581	0.125×10^{-3}	6063	332.5	77.8	.0128	.0341
694	391.5	18.8	.0271	.0597	6795	325.3	85.0	.0125	.0342
1317	382.6	27.7	.0210	.0478	7568	318.2	92.1	.0122	.0342
1972	374.0	36.3	.0184	.0427	8446	311.0	99.3	.0118	.0340
2621	365.6	44.7	.0171	.0406	9350	303.2	107.1	.0112	.0336
3270	356.7	53.6	.0164	.0402	10560	297.0	113.3	.0107	.0330

茲にて中止す

—(原 報)—

(堀場信吉) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報) (99)

第二十一表

(Cat. III*)

Exp. 7. (253°C)

 $p_2 = 393.4 \text{ mm.}$

8月20日 (1929).

時間 (秒)	壓力 (mm.)	x (mm.)	v	0.434 km	時間 (秒)	壓力 (mm.)	x (mm.)	v	0.434 km
0	393.4				5118	275.5	117.9	0.0227	0.0573×10^{-3}
70	382.0	11.4	0.163	0.367×10^{-3}	5711	269.3	124.1	.0217	.0758
188	373.3	20.1	.107	.249	6183	262.5	130.9	.0212	.0769
273	369.4	24.0	.0875	.207	6710	256.5	136.9	.0204	.0771
385	364.9	28.5	.0740	.176	7205	250.7	142.7	.0199	.0779
523	360.8	32.6	.0623	.151	7872	244.2	149.2	.0190	.0784
643	356.8	36.6	.0569	.139	8527	238.9	154.5	.0181	.0782
963	348.1	45.3	.0470	.118	9139	234.1	159.3	.0174	.0789
1284	340.4	53.0	.0413	.106	9855	229.5	163.9	.0166	.0789
1728	328.6	64.8	.0375	.101	10524	223.8	169.6	.0161	.0818
2084	321.9	71.5	.0343	.0941	11504	218.5	174.9	.0155	0.845
3176	302.9	90.5	.0285	.0843	12190	213.5	179.9	.0148	.0877
3659	295.6	97.8	.0267	.0816	13229	208.5	184.9	.0140	.0924
4160	288.6	105.0	.0252	.0797		204.8	188.6		
4654	281.2	112.2	.0241	.0789					

りも後者の場合に於て觸媒は遙に少量の水素を吸着して居る。故に吸着水素を充分に脱着する事によつて彎曲部が再現する事を見る。

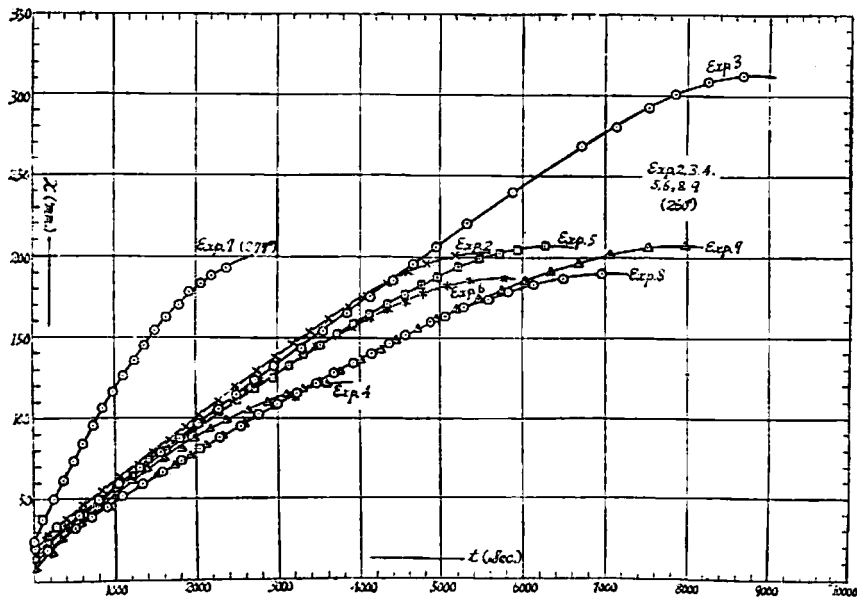
(C) 直線部 BC に就て

此所に於ける直線部 BC とは Exp. 1 の $x-t$ 圖に現はれる直線部と共に Exp. 2, 3, ……等に於て反應初期より表はれるそれをも含む。

(a) 自毒作用 吾人は Cat. II に就て次の如き現象を見付けた。第十一圖に於て Exp. 2, 3, 4 (夫々第八二十二・二十三表) は同溫度(260°C)に於て壓力を異にして行へる實驗である。Exp. 5 及 6 (夫々第二十四・二十五表) は反應生成物の存在の儘之れを夫々 278°, 289°C に熱して後眞空にして 260°C に於て行へるものである。之等の傾斜は皆同一で

(100) (堀場信吉 李泰圭) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報)

第十一圖
(Cat. II)



第二十二表
(Cat. II)

Exp. 3. (260°C)

$p_2 = 2 \times 314.4 = 628.8 \text{ mm.}$

7月7月(1929).

時間 (秒)	壓力 (mm.)	x (mm.)	v	0.434 km	時間 (秒)	壓力 (mm.)	x (mm.)	v	0.434 km
[10]	609.9	18.9			3850	463.9	164.9	0.0428	0.0838×10^{-3}
276	595.9	32.9	0.120	0.173×10^{-3}	4132	453.8	175.0	.0424	.0855
555	589.2	39.6	.0714	.105	4424	443.9	184.9	.0418	.0870
804	579.4	49.4	.0614	.0922	4663	433.5	195.3	.0419	.0904
1051	569.8	59.0	.0561	.0859	4963	422.8	206.0	.0415	.0932
1313	559.8	69.0	.0526	.0819	5332	408.2	220.6	.0414	.0985
1574	550.1	78.8	.0500	.0793	5887	388.9	239.9	.0408	.106
1802	541.4	87.4	.0485	.0785	6718	360.6	268.2	.0399	.124
2029	532.1	96.7	.0477	.0787	7148	348.2	280.6	.0393	.135
2275	523.5	105.3	.0463	.0778	7535	336.2	292.6	.0388	.154
2498	514.2	114.6	.0459	.0787	7857	328.1	300.7	.0383	.173
2723	505.5	123.3	.0453	.0794	8255	320.3	308.5	.0374	.209
2973	496.7	132.1	.0444	.0795	8694	316.7	312.1	.0359	.246
3293	485.9	142.9	.0434	.0799		314.4	314.4		
3556	475.1	153.7	.0432	.0819					

—(原 報)—

(堀場信吉) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報) (101)
(李 泰 圭)

第二十三表

(Cat. II)

Exp. 4. (260°C)

 $p_0 = 2 \times 123.0 = 246.0 \text{ mm.}$

7 月 7 日 (1929).

時 間 (秒)	壓 力 (mm.)	x (mm.)	v	0.434 km	時 間 (秒)	壓 力 (mm.)	x (mm.)	v	0.434 km
[10]	238.0	8.0			1818	164.8	81.2	0.0447	0.258×10^{-3}
142	229.0	17.0	0.120	0.454×10^{-3}	1972	158.2	87.8	.0445	.276
337	220.3	25.7	.0763	.302	2166	152.2	93.8	.0433	.288
477	214.9	31.1	.0652	.265	2372	146.7	99.3	.0419	.302
658	207.1	38.9	.0591	.231	2637	141.1	104.9	.0398	.316
819	199.2	46.8	.0571	.234	2872	135.9	110.1	.0383	.341
1023	192.6	53.4	.0522	.242	3110	130.7	115.3	.0370	.387
1207	185.0	61.0	.0505	.246	3299	127.2	118.1	.0360	.445
1386	178.0	68.0	.0491	.252	3587	124.9	121.1	.0338	.505
1598	171.5	74.5	.0466	.253		123.0	123.0		

第二十四表

(Cat. II)

Exp. 5. (260°C)

 $p_0 = 2 \times 207.0 = 414.0 \text{ mm.}$

7 月 9 日 (1929).

時 間 (秒)	壓 力 (mm.)	x (mm.)	v	0.434 km	時 間 (秒)	壓 力 (mm.)	x (mm.)	v	0.434 km
[10]	309.8	14.2			3132	281.6	132.4	0.0423	0.141×10^{-3}
165	309.5	24.5	0.148	0.331×10^{-3}	3319	275.0	139.0	.0419	.146
457	300.5	33.5	.0733	.168	3523	268.8	145.2	.0412	.149
630	293.5	40.5	.0643	.156	3720	261.9	152.1	.0409	.155
819	284.1	49.9	.0609	.146	3918	255.9	158.1	.0404	.160
1007	278.2	55.8	.0554	.136	4117	249.5	164.5	.0400	.167
1212	270.0	64.0	.0528	.132	4344	243.6	170.4	.0392	.173
1412	261.7	72.3	.0512	.132	4556	237.8	176.2	.0387	.182
1629	254.0	80.0	.0491	.130	4764	231.9	182.1	.0382	.193
1839	246.0	88.0	.0473	.129	4971	226.9	187.1	.0376	.205
2076	238.3	95.7	.0461	.130	5220	220.2	193.8	.0371	.229
2285	230.8	103.2	.0452	.131	5480	215.0	199.0	.0363	.258
2500	223.2	110.8	.0443	.133	5729	212.3	201.7	.0352	.278
2708	216.0	118.0	.0436	.135	5954	209.7	204.3	.0343	.317
2935	209.0	125.0	.0426	.137	6273	207.0	207.0	.0330	

—(原 報)—

(102)

(湯堀信吉
李 泰 圭)

還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報)

第二十五表

(Cat. II)

Exp. 6. (260°C)

 $p_0 = 2 \times 186.4 = 372.8 \text{ mm.}$

7 月 10 日 (1929).

時 間 (秒)	壓 力 (mm.)	x (mm.)	v	0.434 km	時 間 (秒)	壓 力 (mm.)	x (mm.)	v	0.434 km
[10]	355.8	17.0			2794	249.9	122.9	0.0440	0.167×10^{-3}
143	346.7	26.1	0.183	0.456×10^{-3}	2980	243.8	129.0	.0433	.172
391	339.8	33.0	.0834	.216	3291	234.8	138.0	.0419	.178
593	330.6	42.2	.0712	.188	3474	227.0	143.8	.0420	.200
788	322.6	50.2	.0637	.173	3711	222.0	150.8	.0406	.194
993	315.0	57.7	.0581	.162	3912	216.3	156.5	.0400	.203
1199	307.4	65.4	.0545	.156	4140	211.0	161.8	.0391	.212
1383	300.2	72.6	.0525	.155	4359	205.8	167.0	.0384	.226
1577	292.9	79.9	.0507	.154	4570	200.9	171.9	.0376	.243
1784	285.7	87.1	.0488	.153	4778	195.5	177.3	.0371	.274
2075	275.3	97.5	.0470	.155	5047	191.0	181.8	.0360	.319
2250	269.0	103.8	.0461	.157	5366	187.2	185.6	.0321	.441
2438	262.4	110.4	.0453	.160	5781	186.4	186.4		
2618	256.0	116.8	.0446	.163					

第二十六表

(Cat. II)

Exp. 7. (277°C)

 $p_0 = 2 \times 168.3 = 336.6 \text{ mm.}$

7 月 10 日 (1929).

時 間 (秒)	壓 力 (mm.)	x (mm.)	v	0.434 km	時 間 (秒)	壓 力 (mm.)	x (mm.)	v	0.434 km
[10]	361.5	24.1			1246	250.0	135.6	0.109	0.423×10^{-3}
107	348.0	37.6	0.351	0.879×10^{-3}	1372	240.7	144.9	.106	.441
246	335.8	49.8	.203	.527	1504	232.0	153.6	.102	.460
367	323.9	61.7	.168	.456	1635	223.6	162.0	.0991	.487
493	311.9	73.7	.149	.424	1807	215.5	170.1	.0941	.514
612	301.0	84.6	.138	.410	1934	207.5	178.1	.0921	.578
738	290.3	95.3	.129	.401	2073	202.7	182.9	.0882	.622
851	279.2	106.4	.125	.410	2203	197.2	188.4	.0855	.745
984	269.2	116.4	.118	.408	2388	192.8	192.8	.0807	
1112	259.6	126.0	.113	.413					

(堀場信吉) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報) (103)
李 泰 圭

第二十七表

(Cat. II)

Exp. 8. (260°C)

 $P_0 = 2 \times 190.0 = 380.0 \text{ mm.}$

7 月 11 日 (1929).

時 間 (秒)	壓 力 (mm.)	x (mm.)	v	0.434 km	時 間 (秒)	壓 力 (mm.)	x (mm.)	v	0.434 km
[10]	365.7	14.3			3236	264.7	115.3	0.0356	0.125×10^{-3}
170	356.0	24.0	0.141	0.344×10^{-3}	3475	258.4	121.6	.0350	.128
506	348.0	32.0	.0632	.158	3689	252.2	127.8	.0346	.131
709	341.5	38.5	.0543	.130	3922	245.8	134.2	.0342	.136
902	335.3	44.7	.0496	.120	4153	240.0	140.0	.0337	.140
1091	328.4	51.6	.0476	.126	4369	234.0	146.0	.0334	.145
1338	321.2	58.8	.0439	.120	4567	228.1	151.9	.0323	.153
1589	313.7	66.3	.0417	.117	5081	216.9	163.1	.0321	.167
1821	306.4	73.6	.0404	.117	5299	212.0	168.0	.0317	.177
2051	299.0	81.0	.0395	.117	5598	206.2	173.8	.0310	.191
2314	291.5	88.5	.0382	.118	5831	201.4	178.6	.0306	.210
2551	284.9	95.1	.0373	.118	6135	196.8	183.2	.0297	.235
2781	277.7	102.3	.0368	.117	6496	192.9	187.1	.0288	.230
3005	271.1	108.9	.0362	.123	6976	190.0	190.0	.0272	

第二十八表

(Cat. II)

Exp. 9. (260°C)

 $P_0 = 2 \times 207.0 = 414.0 \text{ mm.}$

7 月 12 日 (1929).

時 間 (秒)	壓 力 (mm.)	x (mm.)	v	0.434 km	時 間 (秒)	壓 力 (mm.)	x (mm.)	v	0.434 km
[10]	338.5	15.5			3756	284.9	129.1	0.0344	0.113×10^{-3}
175	338.5	25.5	0.146	0.325×10^{-3}	4008	278.1	135.9	.0339	.116
565	329.9	34.1	.0604	.141	4264	271.1	142.9	.0335	.119
794	320.6	43.4	.0547	.120	4449	265.0	149.0	.0335	.124
1090	362.0	52.0	.0477	.115	4710	258.2	155.8	.0331	.129
1301	355.8	58.2	.0447	.110	4964	251.9	162.1	.0327	.134
1516	349.2	64.8	.0427	.107	5197	246.1	167.9	.0327	.139
1721	343.1	70.9	.0412	.106	5468	240.0	174.0	.0318	.146
1920	337.1	76.9	.0401	.106	5746	234.2	179.8	.0313	.153
2120	331.1	82.9	.0391	.105	6034	228.4	185.6	.0308	.163
2324	325.1	88.9	.0383	.105	6337	223.0	191.0	.0301	.176
2594	317.5	96.5	.0372	.105	6680	217.1	196.9	.0295	.196
2783	311.8	102.2	.0367	.106	7060	212.5	201.5	.0285	.223
2955	306.5	107.5	.0364	.108	7523	208.0	206.0	.0274	.175
3224	299.0	115.0	.0357	.109	7975	207.0	207.0	.0260	
3493	291.5	122.5	.0351	.111					

—(原 報)—

(104) (堀場信吉) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報)
李 泰 圭

ある。故に測定を反覆しても活性度は變化しない事が判る。

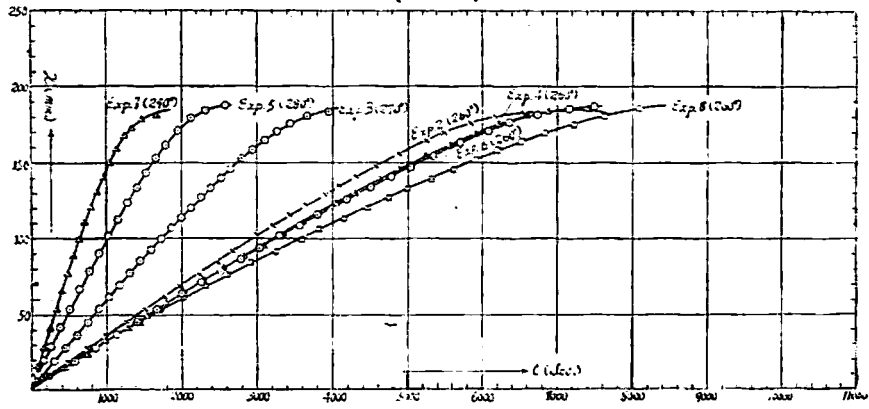
然るに Exp. 7 (277°C, 第二十六表) の測定をなしたる後真空にして再び 260°C に於て實驗すれば Exp. 8 及 9 (第二十七, 二十八表) となる。即ち反應速度は減じ抑制作用が起つた事が解る(第十一圖参照)。之が溫度上昇による sintering に原因するもので無い事は、此觸媒がもと 300°C に於て作られたるものである事に依ても解るし、且又上の Exp. 5, 6 によつても解る事である。(Exp. 5, 6 の操作條件参照)。

Cat. III に就いても同様なる結果を得た。即ち第十二圖に於て Exp. 2 (260°C, 第十表) の後溫度を順次に 270°C (Exp. 3, 第二十九表), 280°C (Exp. 5, 第三十一表), 290°C (Exp. 7, 第三十三表) に上げて反應速度を測定し、然る後に溫度を 260°C に下げて夫々上の諸實驗の後に行ひたる實驗 Exp. 4, 6, 8 (夫々第三十, 三十二, 三十四表) より見れば、觸媒の活性度が漸次少くなる事を見る(第十二圖参照)。此を自毒作用と呼ぶ事にする。

同様な事を Cat. I に就いても見たが此所には省略する。

第 十 二 圖

(Cat. III)



1) Exp. 4 と Exp. 6 とは餘り違背してゐないことを見る。此は實驗誤差によるものであらう。

—(原 報)—

(堀場信吉) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報) (105)

第二十九表

Exp. 3. (270°C) (Cat. III)
 $p_0 = 393.8 \text{ mm.}$ 8月3日 (1929).

時間 (秒)	壓力 (mm.)	x (mm.)	v	0.434 km	時間 (秒)	壓力 (mm.)	x (mm.)	v	0.434 km
0	393.8				2002	280.0	113.8	0.0568	0.172×10^{-3}
121	384.5	9.3	0.0769	0.172×10^{-3}	2133	273.2	120.6	.0565	.193
289	375.2	18.6	.0644	.149	2270	266.5	127.3	.0561	.199
453	366.1	27.7	.0611	.143	2402	260.0	133.8	.0557	.206
606	357.6	36.2	.0597	.145	2527	253.8	140.0	.0554	.213
746	349.0	44.8	.0601	.150	2666	247.6	146.2	.0548	.221
893	340.3	53.1	.0595	.137	2814	241.0	152.8	.0543	.231
1031	332.4	61.4	.0596	.157	2953	235.2	158.6	.0537	.241
1174	324.4	69.4	.0591	.159	3103	229.4	164.4	.0525	.252
1312	316.5	77.3	.0589	.165	3268	223.5	170.3	.0521	.266
1452	308.7	85.1	.0586	.169	3441	218.2	175.6	.0510	.281
1589	301.2	92.6	.0583	.174	3665	213.0	180.8	.0493	.297
1731	294.1	99.7	.0576	.177	3945	210.8	183.0		
1867	286.9	106.9	.0573	.182		209.2	184.6		

第三十表

Exp. 4. (260°C) (Cat. III)
 $p_0 = 389.8 \text{ mm.}$ 8月3日 (1929).

時間 (秒)	壓力 (mm.)	x (mm.)	v	0.434 km	時間 (秒)	壓力 (mm.)	x (mm.)	v	0.434 km
0	389.8				3598	279.8	110.0	0.0306	0.1000×10^{-3}
199	380.2	9.6	0.0482	0.109×10^{-3}	3801	273.0	116.8	.0307	.104
429	375.6	14.2	.0331	.0760	4051	266.7	123.1	.0304	.107
742	366.6	23.2	.0313	.0741	4290	260.0	129.8	.0303	.111
992	357.6	32.2	.0325	.0782	4623	255.4	134.4	.0291	.110
1267	349.2	40.6	.0320	.0800	4875	244.0	145.8	.0299	.123
1527	341.0	48.8	.0320	.0820	5235	235.2	154.6	.0295	.131
1784	332.8	57.0	.0320	.0841	5571	228.1	161.7	.0290	.138
2024	324.8	65.0	.0321	.0870	5898	221.0	168.8	.0286	.148
2285	316.8	73.0	.0319	.0891	6220	214.6	175.2	.0282	.160
2550	309.1	80.7	.0316	.0910	6598	208.8	181.0	.0274	.174
2814	302.0	87.8	.0312	.0923	6877	206.3	183.5	.0267	.179
3089	294.8	95.0	.0308	.0939	7407	205.0	184.8	.0249	.174
3346	287.6	102.2	.0305	.0964					

—(原 報)—

(106)

(堀場信吉) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報)
李 泰 圭

第三十一表

(Cat. III)

Exp. 5. (280°C)

 $p_0 = 401.7 \text{ mm.}$

8 月 3 日 (1929).

時 間 (秒)	壓 力 (mm.)	x (mm.)	v	0.434 km	時 間 (秒)	壓 力 (mm.)	x (mm.)	v	0.434 km
0	401.7				1154	288.9	112.8	0.0977	0.310×10^{-3}
70	391.7	10.0	0.143	0.314×10^{-3}	1286	278.3	123.4	.0960	.322
162	382.1	19.6	.121	.275	1415	268.3	133.4	.0943	.335
263	373.5	28.2	.107	.249	1544	258.2	143.5	.0929	.329
377	360.3	41.5	.110	.266	1670	249.0	152.7	.0914	.371
505	347.8	53.9	.107	.268	1803	239.8	161.9	.0898	.390
637	334.9	66.8	.105	.276	1957	230.9	170.8	.0873	.422
769	322.8	78.9	.103	.281	2125	222.3	179.4	.0844	.457
904	311.0	90.7	.100	.280	2321	217.0	184.7	.0796	.472
1031	299.9	101.8	.0987	.298	2584	214.4	187.3	.0725	.453

第三十二表

(Cat. III)

Exp. 6. (260°C)

 $p_0 = 393.3 \text{ mm.}$

8 月 4 日 (1929).

時間 (秒)	壓 力 (mm.)	x (mm.)	v	0.434 km	時間 (秒)	壓 力 (mm.)	x (mm.)	v	0.434 km
0	393.3				3565	284.9	108.4	0.0304	0.0976×10^{-2}
220	383.4	9.9	0.0450	0.102×10^{-3}	3796	278.0	115.3	.0304	.101
579	374.3	19.0	.0328	.0756	4182	268.0	125.3	.0300	.105
854	365.3	28.0	.0328	.0781	4504	259.7	133.6	.0297	.110
1135	356.5	36.8	.0324	.0792	4766	252.6	140.7	.0295	.115
1407	348.3	45.0	.0320	.0800	5044	247.1	147.2	.0292	.118
1671	339.9	53.4	.0320	.0822	5342	238.7	154.6	.0289	.125
1996	329.3	64.0	.0321	.0856	5710	229.8	163.5	.0287	.135
2264	322.1	71.2	.0315	.0862	6078	222.9	170.4	.0281	.144
2526	314.2	79.1	.0313	.0884	6364	217.2	176.1	.0277	.154
2787	306.2	86.6	.0311	.0904	6738	212.2	181.1	.0269	.164
3027	299.2	94.1	.0311	.0934	7160	208.2	185.1	.0259	.172
3291	291.4	101.9	.0310	.0963	7487	206.7	186.6	.0249	.172

(堀場信吉) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報) (167)

第三十三表

(Cat. III)

Exp. 7. (290°C)

 $p_0 = 393.9 \text{ mm.}$

8月4日 (1929).

時間 (秒)	壓力 (mm.)	x (mm.)	v	0.434 km	時間 (秒)	壓力 (mm.)	x (mm.)	v	0.434 km
0	393.9				789	273.3	120.6	0.154	0.522×10^{-3}
72	379.5	14.4	0.200	0.453×10^{-3}	876	263.0	130.9	.149	.542
152	366.4	27.5	.181	.429	956	253.6	140.3	.147	.566
238	353.4	40.5	.170	.419	1043	244.0	149.9	.144	.596
315	340.8	53.1	.169	.433	1132	235.0	158.9	.140	.631
396	328.9	65.0	.164	.439	1235	226.5	167.4	.136	.667
469	317.1	76.8	.164	.458	1335	221.0	172.9	.130	.684
548	305.1	88.8	.162	.475	1472	215.2	178.7	.121	.702
625	294.4	99.5	.159	.489	1667	213.1	180.8	.109	.651
702	283.5	110.4	.157	.509		210.7	183.2		

第三十四表

(Cat. III)

Exp. 8. (260°C)

 $p_0 = 394.3 \text{ mm.}$

8月5日 (1929).

時間 (秒)	壓力 (mm.)	x (mm.)	v	0.434 km	時間 (秒)	壓力 (mm.)	x (mm.)	v	0.434 km
0	394.3				4148	281.1	113.2	0.0273	0.0894×10^{-3}
239	384.8	9.5	0.0398	0.0887×10^{-3}	4472	274.2	120.1	.0269	.0912
511	375.7	18.6	.0364	.0841	4748	267.4	126.9	.0267	.0881
804	366.9	27.4	.0341	.0806	4997	261.0	133.3	.0267	.0980
1135	358.1	36.2	.0319	.0774	5319	254.5	139.8	.0263	.101
1464	349.8	44.5	.0304	.0758	5615	248.1	146.2	.0260	.105
1731	341.5	52.8	.0305	.0780	5907	242.0	152.3	.0258	.109
2031	333.2	61.1	.0301	.0793	6210	236.0	158.4	.0255	.114
2329	325.3	69.0	.0296	.0803	6528	230.0	164.3	.0252	.119
2609	318.1	76.2	.0292	.0813	6827	224.4	169.9	.0249	.126
2920	309.7	84.6	.0290	.0823	7221	218.9	175.4	.0243	.133
3256	302.9	91.4	.0281	.0831	7615	213.4	179.0	.0235	.139
3586	295.0	99.3	.0277	.0848	8078	208.4	185.9	.0230	.154
3821	287.7	106.6	.0279	.0884	8510	207.0	187.3	.0220	.153

(108) (堀場信吉) 還元=ツケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報)
(李 泰 圭)

(b) 反應初期に於ける直線部と $v-k_m$ 圖 第六、七十一及十二圖に於て示せる如く、各觸媒に就ての實驗 Exp. 2, 3, 4, ……等は反應初期より略直線的に進行する。然し此の $v-k_m$ 圖は矢張り初期に於て正傾斜の直線 (A'B') を示す。第十三圖は第十一圖に示せる結果に就き $v-k_m$ 圖を描いたものである。

即ち $x-t$ 圖に於ては表面直線的に見えるが眞の直線的でない事が判る。而も $v-k_m$ 圖の A'B' 直線は相次いでなされたる實驗に於ても表はれる(第十三圖参照)。他の觸媒例へば Cat. VI に就いても同様な事實を見る事が出来る(第十四圖第十二、三十五、三十六表参照)。

(D) 反應後期に於ける變曲部 CD に就て

上述の各實驗に於ける $x-t$ 曲線は第四圖に示せる如く反應後期に於て再び變曲部を造る(各圖参照)。而して此部に就て $v-k_m$ 圖が第五圖に於て示せる如く直線的關係を與へるが其傾斜を示す正切が負なる事は注意すべきである。而して同溫に於けるものは相互に平行し、高溫に於けるものは低温に於けるよりも傾斜が急なる事は面白い事實である(第十三、十四圖参照)。但し第十三圖に於て Exp. 7 は此の圖の原點(0,0)を ($k_m=0.10$, $v=0.6$) として描けるものである。尙ほ上の二圖より見れば Exp. 2, 3, 4, ……等も Exp. 1 の如く三階段的に進行することが解る。(第五圖参照)。

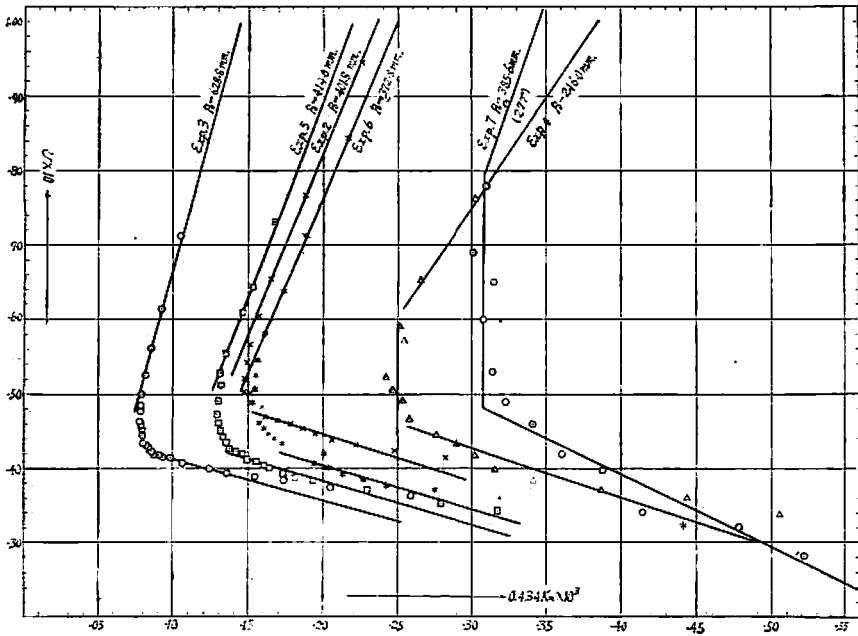
III. 實驗結果の考察

(1) AB 變曲部を生ずる最可能的原因

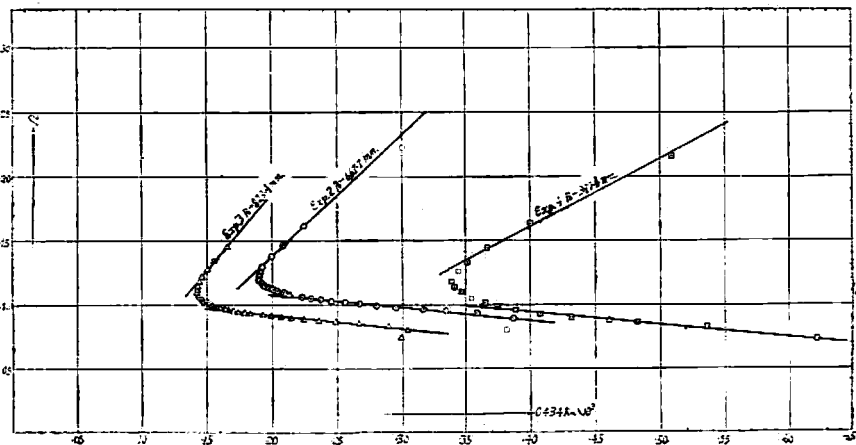
(A) 吸着水素の影響に依るのではないか 上章に於ける諸實驗を通覽するに、AB 變曲部は Exp. 1 即ち觸媒を水素の還元によつて製し

(堀場信吉) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報) (109)

第 十 三 圖
(Cat. II)



第 十 四 圖
(Cat. VI)



—(原 報)—

(110) (堀場信吉) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報)
李 泰 圭

第三十五表

(Cat. VI)

Exp. 3. (280°C) $p_0 = 823.4 \text{ mm.}$ 但 $p_0' = 815.3 \text{ mm.}$ $p_0'' = 2 \times 415.7 \text{ mm.}$ 3月20日 (1930).

時 間 (秒)	壓 力 (mm.)	x (mm.)	r	0.434 km	時 間 (秒)	壓 力 (mm.)	x (mm.)	r	0.434 km
[8]	806.4	60.9			2972	540.8	292.5	.0951	0.170×10^{-3}
422	762.5	73.1	.0144	0.165×10^{-2}	3098	530.9	302.1	.0944	.174
548	750.3	85.3	.133	.155	3221	521.3	310.8	.0938	.178
672	738.1	97.2	.127	.150	3345	512.6	326.6	.0929	.183
800	726.2	109.2	.122	.146	3561	496.8	335.9	.0917	.192
920	714.2	120.9	.117	.144	3694	487.5	344.4	.0903	.199
1060	702.5	134.4	.114	.143	3819	479.0	353.0	.0902	.206
1204	689.0	146.4	.112	.143	3950	470.4	361.5	.0894	.214
1347	677.0	157.8	.109	.142	4087	461.9	370.0	.0885	.224
1470	665.6	168.8	.107	.143	4226	453.4	386.3	.0876	.235
1596	654.6	180.0	.106	.143	4374	445.3	394.3	.0864	.248
1722	643.4	190.5	.105	.145	4542	437.1	399.0	.0851	.266
1848	632.9	201.3	.103	.146	4749	429.1	401.7	.0830	.289
1976	622.1	212.3	.102	.148	4968	424.4	402.6	.0803	.304
2100	611.1	222.4	.101	.150	5395	421.7	404.2	.0745	.299
2224	601.0	232.6	.100	.152	5790	420.8	405.4	.0695	.286
2350	590.8	243.4	.0990	.154	6216	419.2	406.5	.0584	.252
2475	580.0	253.5	.0983	.157		418.0	406.0		
2604	569.9	263.6	.0974	.160		416.9			
2721	559.8	273.1	.0969	.163		417.4			
2852	550.3	282.6	.0958	.166		418.1			

たる直後に於て行ひたる實驗に於てのみ表はれて居る(第九圖に於ける Exp. 2, 第十圖に於ける Exp. 7 は例外)。然らば觸媒に吸着して居る水素が此彎曲部をなす原因ではあるまいか。

- 1) 此は取り去るべく十分の注意を拂つた(觸媒の製法参照)。然し水素は頑強に Ni 觸媒に吸着するものであつて十分に高温でなければ完全にとれないと云はれてゐる。

(堀場信吉) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報) (111)
(李 泰 圭)

第三十六表

(Cat. VI)

Exp. 4. (280°C) $p_1 = 397.4 \text{ mm.}$ 但 $p_1' = 393.3 \text{ mm.}$ $p_2'' = 2 \times 200.7 \text{ mm.}$ 3月21日 (1930).

時 間 (秒)	壓 力 (mm.)	x (mm.)	v	0.434 km	時 間 (秒)	壓 力 (mm.)	x (mm.)	v	0.434 km
[10]	382.6				1416	257.2	140.2	0.0990	0.375×10^{-3}
134	368.5	28.9	0.216	0.509×10^{-3}	1548	248.4	149.0	.0963	.389
251	356.4	41.0	.163	.400	1695	239.2	158.2	.0933	.408
367	344.5	52.9	.144	.367	1843	230.5	166.9	.0906	.432
481	333.4	64.0	.133	.351	1984	222.9	174.5	.0880	.461
589	323.3	74.1	.126	.344	2062	218.8	178.6	.0866	.483
721	311.9	85.5	.119	.339	2260	210.9	186.5	.0825	.536
847	300.8	96.6	.114	.341	2677	203.0	194.4	.0726	.622
974	290.0	107.4	.110	.347	3112	202.7	194.7	.0626	.545
1152	276.2	121.2	.105	.355		201.7	195.7		
1284	266.2	131.2	.102	.365		200.7	196.7		

第十圖に表はせる結果より見れば之れは何等の影響も呈しない事が分る。何となれば Exp. 7 は Exp. 5, 6 よりは遙に水素を少く吸着して居る觸媒に就て行へる實驗であるからである(實驗結果 (B) (b) (iii) 項に於ける操作條件参照)。即ち吸着水素を十分に脱着する事によつて却つて AB 彎曲部の生ずる事を見るのである(第十圖参照)。尚ほ此事は NiO を CO で還元したる觸媒に就き確めようと思ふ。

(B) 反應前に於ける眞空に引く時間の長短に因るものではないか。

Exp. 1 は吸着水素を十分にとる爲に長時間(一晝夜)に亘つて眞空に引きたる後に行つたものである(Ni 觸媒製法の項及實驗結果 (B) (a) 項参照)。故に此彎曲部は眞空に引く時間の長短に依つて生ずるものではないかと云ふ疑問が生ずる。第十圖 Exp. 6 は之を確める爲に行へ

1) Exp. 2, 3, 4……等の實驗に於て眞空に引く時間はガイスレル管の螢光が消える迄なしたる故其時間は區々なれども最長 3 時間なり。

(112) (堀場信吉) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報)
(李泰圭)

る實驗である。即ち反應初期より略直線的に進行するを見る(實驗結果(B)(b)(iii)項の操作條件並びに第十圖参照)。故に之は眞空に引く時間の長短如何に依つて生ずるものではない様に思はれる。

(C) CO , CO_2 或は C によるものであるか。然らば反應物なる CO と反應生成物なる CO_2 又は C に因つて生ずるものでは無いかと云ふ疑問が生ずる。

抑、上章各觸媒の Exp. 1 に於て表はれる AB 彎曲部(第六、七、八圖参照)は一つの抑制作用に依つて起るものである(Cat. III^{*}に就ての Exp. 1, 2, 4, 5, 7, (第九、十圖)等の反應初期に於けるそれも亦同様である)。何となれば此部分に於て其正切は常に小なる方向に向はんとする傾向があるし、又 Exp. 1 と 2 とを比較して見る時に後者は反應初期に於て前者よりも活性度が非常に減ぜられて居る事からも解る。又、此部分に於て $v-k_m$ 圖が直線關係を示す事からも理解せられる事である。²⁾ 然らばその原因は如何なるものであらうか。

此抑制作用の原因として

- i. CO が Ni と或化合物を造り之を不活性にし或は CO が Ni を酸化すると考へる。
- ii. 生成物の CO_2 が Ni の活性部を毒すると考へる。
- iii. 生成物 C が Ni の活性部に吸着されるか又は化合して carbide を生成すると考へる。等の考へ方がある。

CO_2 が之の原因でない事は次の實驗に由つて明かである。Cat. III^{*}に就て Exp. 2 (實驗結果(B)(b)(ii)項参照)の實驗をなしたる後水素で 12 時

1) 反應初期に於て極少し彎曲して居る。之は溫度が 260° から 266°C に上昇して此溫度に於て長時間(一晝夜)眞空にせるが故に幾分の水素が脱着されて生じたる様に思はれる。

2) 本報文第 1 頁脚註 (2) の文献参照。

(堀場信吉) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報) (113)
(李 泰 圭)

間還元し (302°C) 次に 255°C に於て CO_2 の吸着の實驗を行つた (Exp. 3). 此結果 CO_2 を吸着しない事を見たのである。¹⁾ 次に Exp. 4 (268°C) の測定を行ひたるに矢張り彎曲部が現はれる (第九圖)。若し毒作用があるならば之は現はれない筈である。CO も之に無關係なる事はもし CO が上の毒作用の爲に消費されるものとすれば、反應後の生成物の壓力は初壓の $\frac{1}{2}$ よりも可なり小でなければならぬ。然るに實際は $\frac{1}{2}$ に略等しい (各實驗の終壓参照)。故に炭素が最可能な原因である。

[2] 炭素の影響

(A) 原子狀炭素 C_{atom} の不可逆的抑制作用

(a) AB 彎曲部を生ずる理由 一般に $2\text{CO}=\text{CO}_2+\text{C}$ に依つて生ずる C が如何なる影響を呈するかは頗る興味深き問題である。何となれば上の反應によつて生じて来る炭素は原子狀のものであつて非常に活性であるからである。而も觸媒の表面には普通の Ni 原子よりも活性な表面原子が存在して居ると考へられるが故に容易に之等の間に何等かの作用が生じ得る事は想像し得られる事である。故に普通高温 (opt. temp. 2100°C²⁾) でなければ生じないとせられて居る Ni_3C ³⁾ でも容

1) Nikitin も 335°C に於て同様な結果を得てゐる。(Z. anorg. Chem., 154, 130 (1926)).

2) Briner & Senglet, J. chim. phys., 13, 351 (1915).

3) Meyer u. Scheffer (Rec. trav. chim., 46, 1 (1927)) は 250°C に於て此れの生成を直接に確めてゐる。此の生成は理論的には亦可能である。

$$\text{CO}=\text{C}_{\text{atom}}+\text{O}_{\text{atom}}-258,000 \dots\dots\dots (1)$$

$$*\text{CO の解離熱, Birge \& Spomer, Phys. Rev., 28, 259 (1926).}$$

$$3\text{Ni}+\text{C}_{\text{atom}}=\text{Ni}_3\text{C}-9,200+150,000 \dots\dots\dots (2)$$

$$**\text{Ni}_3\text{C の生成熱, Roth, Z. angew. Chem., 42, 981 (1929).}$$

$$\nabla\text{C の昇華熱, Fajans, Ber., 55, 2826 (1922), Comp. rend., 1, 1931 (1928).}$$

$$\text{CO}+\text{O}_{\text{atom}}=\text{CO}_2+67,900+81,000 \dots\dots\dots (3)$$

$$\nabla\nabla\text{O}_2 \text{ の解離熱 } \left(\text{O}=\frac{1}{2}\text{O}_2+\frac{162,000}{2} \right), \text{ Birge \& Spomer, loc. cit.}$$

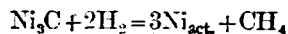
$$(1), (2) \text{ 及 } (3) \text{ より } 3\text{Ni}+2\text{CO}=\text{Ni}_3\text{C}+\text{CO}_2+31,700 \dots\dots\dots (4)$$

を得る。此れは此の反應が可能であることを示すものである。故に活性な表面原子に於ては最と可能である。尙ほ H. A. Bahr & Th. Bahr, Ber., 61, 2177 (1928) 参照。尙ほ此の生成は X 線分析によつて此を確めようと思ふ。

(114) (堀場信吉) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報)
(李泰圭)

易に 300°C 附近に於て生じ得ると考へられる。若しも然りとすれば非常に活性な活性中心に於ては $2\text{CO}=\text{CO}_2+\text{C}$ の反應を非常に早く促進さすと共に其生成物の C_{atom} による抑制作用が惹起される譯である。

各 Exp. 1 の初期に於て現はれる彎曲部は斯くして生ずる様に思はれる。而もそれが Exp. 2 より現はれずに(第六七圖参照)水素によつて漸く再現せられる事は(第八圖参照)



によつて活性な Ni 原子が再生せられるに依るものの様である¹⁾。之を C_{atom} の不可逆的抑制作用と命名しよう。

(b) 自毒作用を生ずる理由 或る溫度に於て Ni_3C 生成の不可能の活性中心でも其溫度が高い時には容易に Ni_3C 生成をなす譯である。第十一圖、第十二圖に表はれたる自毒作用は斯くして生ずる様に思はれる。例へば Cat. II (第十一圖)に就て 260°C に於て實驗を反覆しても其活性度が不變である事は、此溫度に於て Ni_3C 生成をなす活性中心は全部之になつてしまつて居るからである。然るに Exp. 7 (277°C) の測定をなしたる後に、活性度が Exp. 8, 9 の如く減少して居るのは、260°C に於て Ni_3C 生成をしない活性中心でも、その中幾分の活性なものは此溫度 (277°C) に於ては容易に Ni_3C 生成をなすが故である。故に Exp. 8, 9 に於ては Exp. 2, 3, 4, 5, 6 の場合よりも活性中心が量質共に劣り斯くして自毒現象が現はれる。第十二圖の場合も同様にして説明される。

若し第十一、十二圖に表はるゝ自毒作用が上述の理由に依つて生ずるものとすれば比較的低温度 235.3°C に於て測定し (Exp. 1), 次に比較

1) Fischer u. Tropach, Ber., 59B, 830, 833 (1926), H. A. Bahr & Th. Bahr, loc. cit., 61B, 2465 (1928) 参照。

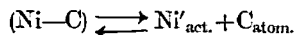
(堀場信吉) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報) (115)
(李泰圭)

的高温度280°Cに於て測定を繰り返せば (Exp. 2), 彎曲部が兩者に等しく現はるゝであらう。何となれば Exp. 1 に依つて一部は毒されて居るが始めから直線的に進行すべく餘りに活性なる中心が多數にあるからである。實驗の結果は實に豫想の如くなつたのである。(第九圖, Exp. 1 及 Exp. 2 参照)。

上述の事實より Exp. 1 の AB 彎曲部は確に其次に來る BCD よりは強い活性中心によつて生ずる事が解る。第十圖は此事をも亦如實に示すものである。即ち Exp. 5, 6 は普通のものゝ如く表はれて居るが十分に吸着水素を脱着する事によつて AB 彎曲部が表はれる (Exp. 7)。之は Exp. 5, 6 の時には水素の吸着によつて現はれなかつた(同時に C-毒作用から逃れ得たところの)活性中心が Exp. 7 の時には現はれるが爲である(操作條件参照)。而も此三曲線の直線部は相互に平行であるが故に彎曲部は確に直線部よりも活性な中心によつて起る事が判る。

(B) $C_{atom.}$ の可逆的抑制作用

若しも Ni 原子の活性度が左程活性でなかつたならば上の如き Ni_3C の生成は不可能であるがそれを吸着して一時的の吸着化合物を造り得る事は考へられる。然らば此時の $C_{atom.}$ の抑制作用は一時的のもので其活性度は自ら回復し得られる譯である。何となれば斯る吸着化合物 (Ni-C) は其自身の有する平衡關係



によつて活性原子 $Ni'_{act.}$ (' は前者の活性原子と區別する爲に附した) が再生せられるからである(尙ほ此平衡關係に就ては次の細字の項参照)。

1) 次の (C) 項参照。

(116) (堀場信吉) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報)
(李泰圭)

實驗結果 (C) (b) 項に於て述べたる事實は此原因によりて生ずるものゝ様である。何となれば Exp. 2, 3, 4.....等は反應初期に於て $v-k_m$ 圖に正傾斜の直線的關係を與へ、而もそれが相次いで凡ての實驗に於て現はれるからである(第十三圖, 第十四圖参照)。之を C_{atom} の可逆的抑制作用と命名しよう。

(C) 結晶狀炭素(C)の作用 Ni 原子の活性度がずつと小さくなつて Ni_3C も炭素の吸着化合物も其生成が不可能な場合には、反應によつて生ずる原子狀炭素は最早 Ni と作用する事は出来ない。故にそれは相寄りて結晶狀炭素を造るであらうと考へられる。かくなりたる炭素は活性原子に對しても作用する事が出来ないから第七圖に於ける如く, Exp. 1 と 2 の直線部は平行し第十一圖に示せる如く測定を反覆しても其活性度は變化しないといふ結果になる様に思はれる。

而して此事は結晶狀炭素が化學的に抑制作用を呈しない事を示すのみならず、進んで之が物理的にも何等の影響を及ぼさない事を教へるものである。即ち活性中心を之れが固く覆ふて之れに CO 瓦斯の擴散を妨害する事によつて生ずる物理的抑制作用は先づ無い様に思はれる(吾人の實驗範圍内に於て)。

又之が CO 分解に觸媒作用を有しない事も上に挙げた諸圖から直觀し得る事である。

$(Ni-C) \rightleftharpoons Ni + C_{atom}$ に就て 此平衡に於て C_{atom} は二元氣體と見做す

- 1) 淺原, Jap. Jour. Chem., 1, No. 2 (1922), 渡邊, 理研彙報, 8 輯, 288 頁 (1929), 土屋, 同上 206, 288 頁 (1929), Hoffmann, Ber., 61, 1180 (1928).
- 2) Volmer & Eistermann, Z. Physik, 7, 1, 13 (1921), Eistermann, Z. phys. Chem., 106 403 (1923), Volmer u. Adhikari, Z. Physik, 35, 170 (1925), Z. phys. Chem., 136, 183 (1928), Volmer u. Adhikari, Z. phys. Chem., 119, 46 (1926), Adhikari u. Felmann, Z. phys. Chem., 131, 347 (1928), Volmer, Z. Elektrochem., 35, 555 (1929).

(堀場信吉) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報) (117)
(李泰圭)

のである。故に之は equipotential の Ni 表面に於て二元の熱運動が可能であり、従つて其衝突によつて $[C]$ を生ずるものと考へる。然らば何故に此平衡によつて活性度が回復出来るか。反應進行中に於ては絶えず C_{atom} が $2CO=CO_2+C$ によつて生ずるが故に、上の平衡式に於て反應は右より左に進み活性中心は全く被毒してしまふ。然るに反應が完結して C_{atom} の供給が絶えれば、 $(Ni-C)$ は上の平衡に達する迄分解して、茲に元の活性中心を再現し、此時生じたる C_{atom} は相寄りて $[C]$ を形成するものである。斯くして C_{atom} の可逆的抑制作用が十分よく説明されるのである。然らば $(Ni-C)$ の分解速度(脱着速度)が CO 瓦斯の分解速度よりも大なる時には、反應進行中に於ても活性中心は回復出来る筈である。吾人は此事實も實驗的に確めたのであるが次報に譲り度いと思ふ。

(3) CO_2 及其他の影響

CO_2 が此反應に影響を及ぼさぬ事は之が殆ど吸着しない(實驗結果の考察 [1] (C) 及其他の實驗)事からも相像出来るし、又實驗的にも確め得られた事實である(次報)。又生成すると考へられる Ni_3C 及 $(Ni-C)$ に觸媒能なき事も上掲の諸圖より容易に理解し得る事である。

(4) 觸媒表面の不均一性

上述の考察によつて AB 彎曲部は確に直線部より活性な中心によつて生ずるものであつて、原子狀炭素の抑制作用に依るものである事が解る。故に少くとも之等の觸媒表面には二種の相違せる活性中心の存在する事が分る。更に實驗結果 [B] (b) 及 [C] 項に於て述べた諸實驗は活性度の相違せる種々の活性中心の存在を確證するものである。

既に吾人は此の反應が階段的に進行することを確認した。(實驗結果 (A), (C) (b), (D))。而して今 Exp. 1 の AB 彎曲部(従つて $v-k_m$ 圖の A'B' 直線)は其の次に來る BCD 部(従つて B'C'D' 部)よりは活性度の強き活性中心によつて生ずるものであることを知つたのである。即ち抑制

(118) (堀場信吉) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報)
(李泰圭)

反應は一次分數次反應等よりはより強き活性中心によつて生ずるものであることを實驗的に示したのである。一般に吾人の場合の如き異種活性中心の存在する觸媒表面に於て反應が起る時に其は最強き活性中心に於て一番先に起るものであらう。故に今 C_{atom} の抑制作用と此の觀念とを連結して此の反應の階段的進行を見る時に、一次反應(BC部)は亦分數次反應(CD部)よりも活性度の強き異種活性中心によつて生ずるものであることは想像に難くない。即ち觸媒表面の不均一性によりて斯る階段反應が生ずるのである。斯ることが Exp. 2, 3, 4……等に就ても眞なる事は論を俟たない。尙ほ此の事は反應速度の理論的考察によつても確められる事である(理論的考察の部参照)。

[5] H. A. Bahr 及 Th. Bahr 氏等の結果との比較

上の兩氏は Ni の存在に於ける CO 瓦斯の分解を研究し次の結果を得てゐる。

1. 270°C 以下の溫度に於ては Ni と CO が反應して Ni の全部が定量的に Ni_3C になる。而して之は此溫度以下に於て CO 分解反應を促進さす事なし。

2. 270°—(380°—420°) 間に於ては Ni_3C (Ni の全然存在しない) が觸媒作用をなす。

3. 380°—420° 以上に於ては Ni_3C の分解によつて生じたる Ni が觸媒作用をなす。

故に CO 分解を還元ニッケルの觸媒作用にのみ歸する事は誤謬であつて 270°—420° 間に於て得た結果は Ni_3C の觸媒作用に依るものであると云ふのである。

然るに吾人は上述の如く種々の觸媒に就き數多の實驗によつて

1) Ber. 61, 2177 (1928).

(堀場信吉) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報) (119)
(李泰圭)

- (i) Ni_3C は單に最活性なる中心に於てのみ生ずる事。
- (ii) Ni_3C の生成によつて抑制作用こそあれ觸媒作用は全然なき事。
- (iii) CO 分解は Ni 表面の活性中心に於てのみ行はれる事。

等を確めたのである。之は Bahr 氏等の結果と全然矛盾する事であつて之に就いての詳しい報告は次の機會に譲ろうと思ふ。

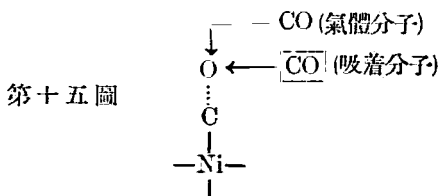
IV. 理論的考察

(1) 反應速度式の理論的誘導

上述の實驗結果及其の考察よりして吾人の用ひし觸媒の表面には活性度の相違せる種々の活性中心の存在する事を確め得たのである。斯る觸媒表面に於て反應が起る時に其反應速度は如何になるかを理論的に考へて見ようと思ふ。

(A) 反應の機構

觸媒表面の活性中心に CO が吸着して活性化され C と O との連結が緩くなつたとする。斯るものに氣相の瓦斯分子又は觸媒表面の吸着分子が二元熱運動をして此ものに衝突した時に反應が起り、 CO_2 が容易に取り去られて C_{atom} が残るとする。而して CO_2 は全然活性中心に對して作用がないが C_{atom} はその活性度の如何によりて抑制作用をなし或は爲さざる時もありとする。(實驗結果の考察の部参照)。第十五圖は之を圖解的に表はしたものである。



(B) 觸媒表面の考察

既に述べたる如く實驗的に觸媒表面には種々相違せる活性中心の

(120) (堀場信吉 李泰圭) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報)

存在する事が證明された。故に今觸媒の表面は n 種類の相違せる原子よりなると考へる。

勿論此 n 種類の原子が全然無秩序に存在するものでは無く、或る種のもは或規律の下に排列して結晶面をなし、此の相交によつて結晶稜を生じ更に之によりて結晶尖端を生ずるであらう。併しながら猶或種のもは全然任意的に存在するものもあるであらう。例へば結晶の攪亂されたる所(機械的或は生成當時の條件によつて生ず)及び結晶と結晶との相接によつて生ずる界線に於ける原子等の如きものである。而して之等の界線上の原子が非常に活性であつて、活性中心として作用する事は Schwab 等の既に示した所である。

(C) 吸着表面積の計算

今 $1, 2, \dots, n$ なる原子よりなる表面の面積を夫々

$s_1, s_2, \dots, s_n$ とし、觸媒の全面積を S とする。

而して $\frac{s_1}{S}, \frac{s_2}{S}, \dots, \frac{s_n}{S}$ を夫々 $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$ とすれば

$$\beta_1 + \beta_2 + \dots + \beta_n = 1 \quad \text{となる。}$$

今 s_1 表面に就て考へよう。

CO 及 C_{atom} に依りて吸着(此事に就きては已に實驗的に確め得た)された面積の、 s_1 に對する部分(比)を夫々 θ_1 及 θ_1' とし、斯る吸着面の單位面積より夫々が脱着する時の蒸發速度を夫々 γ_1, γ_1' (mol/cm². sec.) とす

1) Constable, Proc. Roy. Soc. A., 107, 270 (1925), 110, 283 (1926).

2) Schwab u. Pietsch, Z. phys. Chem. B, 1, 385 (1928).

Z. Elektrochem., 35, 135 (1929).

Z. Elektrochem., 35, 573 (1929).

Pietsch, Kotowsky u. Berend,

Z. Elektrochem., 35, 581 (1929).

Z. phys. Chem. B, 5, 1 (1929).

李, 本誌, 紹介参照

(堀場信吉) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報) (121)
(李 泰 圭)

る。然らば CO に就いて次の如き吸着平衡¹⁾が成立する。

$$\alpha_1(1-\theta_1-\theta_1')p = \gamma_1\theta_1 \dots\dots\dots(1)$$

何となれば吸着されて居ない面積 $(1-\theta_1-\theta_1')s_1$ (CO_2 が吸着されて居ないから斯くの如くなる)に氣相より CO 分子が衝突して凝結(吸着)する速度は

$$\begin{aligned} a_1(1-\theta_1-\theta_1')s_1\mu &= a_1(1-\theta_1-\theta_1')\frac{p s_1}{\sqrt{2\pi MRT}} \\ &= \alpha_1(1-\theta_1-\theta_1')s_1p. \end{aligned}$$

で表はされ²⁾吸着された面積 $\theta_1 s_1$ から蒸發(脱着)する速度は $\gamma_1\theta_1 s_1$ で示されるからである。

同様に C_{atom} に就て

$$\alpha_1'(1-\theta_1-\theta_1')x = \gamma_1'\theta_1' \dots\dots\dots(2)$$

が成立する。 x は CO の分解量にして即ち C_{atom} の量に比例するものである。

此式は C_{atom} が活性中心に假りに吸着すると考へる時には勿論の事、 Ni_3C を造ると考へる場合にも成立する事は容易に理解し得られる事である。

(1), (2) より

$$\theta_1 = \frac{b_1 p}{1 + b_1 p + b_1' x} \dots\dots\dots(3)$$

を得る。此所に於て吸着係数 b_1, b_1' は

1) Langmuir, J. Am. Chem. Soc., 40, 1361 (1918).

Trans. Farad. Soc., 17, 621 (1922).

2) 此處に於て $\mu = \frac{p}{\sqrt{2\pi MRT}}$ は單位面積に氣相から單位時間に衝突する CO の互分子の數 (mol/cm² sec) であつて a_1 は此中で何割吸着されるかを示す收容係數 accommodation coef. ($a_1 \leq 1$) である。

(122) (堀場信吉) 還元=ッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報)
(李 泰 圭)

$$b_i = \frac{\alpha_i}{\gamma_i}, \quad b_i' = \frac{\alpha_i'}{\gamma_i'}$$

である。而して此は夫々吸着 CO 分子及吸着 C_{atom} の平均生命に比例する恒数(温度一定の時)であつて之が大なれば大なる程活性度が大なるものである。(3)に

$$x = p_0 - p_i = \frac{1}{2}(p_0 - p)$$

を代入すると

$$\theta_i = \frac{b_i p}{\left(1 + \frac{b_i'}{2} p_0\right) - \left(\frac{b_i'}{2} - b_i\right) p} = \frac{b_i^* p}{1 - b_i'^* p}$$

茲に於て

$$b_i^* = \frac{b_i}{1 + \frac{b_i'}{2} p_0}, \quad b_i'^* = \frac{\frac{1}{2} b_i' - b_i}{1 + \frac{1}{2} b_i' p_0}$$

である。故に CO によつて吸着された全表面は

$$S \sum_1^n \beta_i \theta_i = S \sum_1^n \frac{\beta_i b_i^* p}{1 - b_i'^* p} \dots\dots\dots (4)$$

となる。

上の推理に於て表面原子 1, 2, n 等は必ずしも一つの結晶面を形成しなくてもよい。即ち結晶稜結晶尖端結晶の攪亂所異結晶界線上の原子に對しても斯る事は可能である。何となれば之等のものが如何に觸媒表面に於て散布されて居るにしても其等の同種のものに就て之の和をとれば多少なりとも一つの面積を與へるからである。

Schwab 及 Pietsch は觸媒反應は實際に於て活性中心に於て行はれるものであるにも係らず從來に於ける反應動力學が全然之を無視し、唯漠然と觸媒表面全體に於ける吸着のみを考慮して之に Langmuir の吸着恒溫式を應用して居るのを不合理としたのである。¹⁾ 而して彼等は活性中心

1) Schwab u. Pietsch, Z. phys. Chem. B, 1, 385 (1928).

Z. Elektrochem., 35, 135 (1929).

(堀場信吉) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報) (123)
 (李泰圭)

(即ち異相界線上に配列せる一元の均一不連続性の活性原子)に於ける吸線着 (Adsorption) 恒溫式を新しく誘導し、之に於ける反應動力學を試みて居る。而して Langmuir の觸媒理論によりて得たる凡ての反應速度式と全く同様なものを得て得る。

然し吾人の如く考へると Schwab 等の如き煩雜性なしに之を解結する事が出来る。何となれば Schwab 等の異相界線なるものは幾何學的意味の一元線にあらずして、上述の如く或程度の面積を有し得るからである。勿論此時吸線着は三元氣體の衝突によつても、亦二元吸着分子の二元運動によつても生ずると考へるのである。Schwab 等の理論的に誘導せる吸線着の恒溫式と吸着のそれとが同型なる事は正に吾人の此意見を理論的に證明するものである。

(D) 反應速度式

故に若しも反應が (a) 項に述べたる機構によるものとすれば反應速度式は

$$-\frac{dp}{dt} = S \sum_1^n \frac{\beta_i k_i p}{1 - b_i' * p} \dots \dots \dots (5)$$

で與へられる。茲に於て

$$k_1 = S \Omega_1 b_1 * = \frac{\Omega_1 b_1}{1 + \frac{1}{2} b_1' p_0}$$

である。

勿論 1, 2, n 原子 (之を同時に活性度の順位とす) 全部が此反應を促進さす事は不可能であらう。故に今 m 番目の原子まで觸媒能があるとすれば反應速度式 (5) は

$$-\frac{dp}{dt} = S \sum_1^m \frac{\beta_i k_i p}{1 - b_i' * p} \dots \dots \dots (6)$$

となる。故に (4) 式に示す如く吸着されても反應に與らないものが存在する譯である。然し之は全然反應に與らない事を示すものでは無

(124) (堀場信吉 李泰圭) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報)

くて、唯其自身が反應の中心 (reaction center) を爲し得ない事を示すものである (活性中心の活性弱き爲め)。故に斯る表面に吸着されたものは其表面に於て二元の熱運動をなし、それが活性中心に吸着された CO に衝突する事によつてのみ反應に與り得るのである。

次に (6) 式を吟味せんとするに先立ちて、先づ

$$-\frac{dp}{dt} = S \frac{\beta_1 k_1 p}{1 - b_1' p} \dots\dots\dots (7)$$

に就いて數學的考察を行はんとする。

[2] (7) 式の數學的考察

(A) $b_1' > 0$ 即ち $\frac{1}{2}b_1' > b_1$ なる時には上の微分方程式は次の如く積分される。

$$\begin{aligned} -\left(\frac{1 - b_1' p}{p}\right) dp &= S \beta_1 k_1 dt. \\ -(\ln p - b_1' p) &= S \beta_1 k_1 t + \text{const.} \end{aligned}$$

const. を代入すると

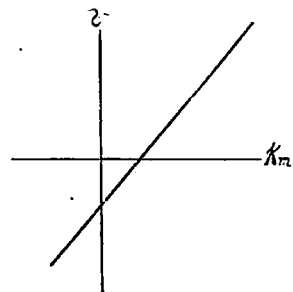
$$\frac{1}{t} \ln \frac{p_0}{p} - \frac{b_1' (p_0 - p)}{t} = S \beta_1 k_1$$

$p = (2p_t - p_0)$ を代入すると

$$\begin{aligned} \frac{1}{t} \ln \frac{p_0}{2p_t - p_0} - \frac{2b_1' (p_0 - p_t)}{t} &= S \beta_1 k_1 \\ \therefore k_m - 2b_1' v &= S \beta_1 k_1 \\ \therefore v &= \frac{1}{2b_1'} k_m - \frac{1}{2b_1'} S \beta_1 k_1 \dots\dots\dots (8) \end{aligned}$$

反應速度が此式で與へられるものは反應生成物が抑制作用をなす場合であつて $\text{N}_2\text{O} = \text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ (觸媒: Pt^{v}) は其の一例である。

第十六圖



1) Hinshelwood & Pritchard, J. Chem. Soc., 127, 327 (1925).

(堀場信吉) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報) (125)

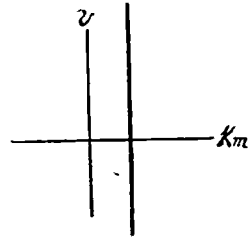
(B) $b_1'^* = 0$ 即ち $\frac{1}{2}b_1' = b_1$ なる時は

第十七圖

 $-\frac{dp}{dt} = S\beta_1 k_1 p$ となり之を積分すると

$$S\beta_1 k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{p_0}{2p_t - p_0} = k_m \dots \dots \dots (9)$$

此の式で與へられる場合は澤山あるが、代表的なものとして $2\text{HI} = \text{I}_2 + \text{H}_2(\text{Pt})$ を擧げる事が出来る。

(C)(a) $b_1'^* < 0$ 即ち $\frac{b_1'}{2} < b_1$ の時には

第十八圖

$$-\frac{dp}{dt} = S \frac{\beta_1 k_1 p}{1 + |b_1'^*| p}$$

之を積分すると

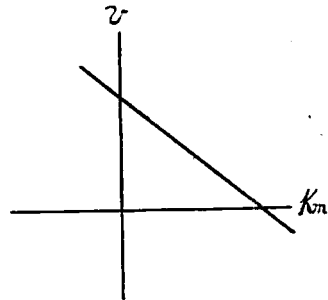
$$\frac{1}{t} \ln \frac{p_0}{2p_t - p_0} + 2|b_1'^*| \frac{(p_0 - p_t)}{t} = S\beta_1 k_1$$

となり

$$k_m + 2|b_1'^*| v = S\beta_1 k_1$$

$$\therefore v = -\frac{1}{2|b_1'^*|} k_m + \frac{1}{2|b_1'^*|} S\beta_1 k_1 \dots \dots \dots (10)$$

之は分數次反應であつて $\text{SbH}_3 \rightleftharpoons \text{Sb} + \frac{3}{2}\text{H}_2$ (Sb) は此式に従ふ。



(b) 若し上の場合に於て

 $1 \ll |b_1'^*| p$ ならば $-\frac{dp}{dt} = S \frac{\beta_1 k_1}{|b_1'^*|}$ となり之を積分すると

$$p_0 - p = S \frac{\beta_1 k_1}{|b_1'^*|} t$$

1) Hinshelwood & Burk. J. Chem. Soc., 127, 2896 (1925).

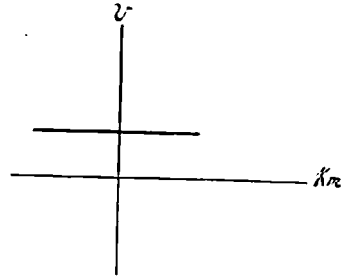
2) Stock u. Bodenstein, Ber., 40, 570 (1907).

(126) (堀場信吉 李泰圭) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報)

$$\frac{(p_0 - p_1)}{t} = \frac{S\beta_1 k_1}{2|b_1'^*|} = v \dots \dots \dots (11)$$

第十九圖

之は零次反應であつて, $2\text{HJ} = \text{H}_2 + \text{J}_2$ (Δu)
 は此一例である。今 v を縦軸 k_m を横軸
 とすれば (8), (9), (10) 及 (11) は夫々第十六,
 十七, 十八及十九圖の如き直線を與へる



(3) (6) 式の吟味

今 (6) 式の Σ を解くと次の様になる。

$$-\frac{dp}{dt} = S \left[\frac{\beta_1 k_1 p}{1 - b_1'^* p} + \dots + \frac{\beta_i k_i p}{1 - b_i'^* p} + \dots + \frac{\beta_m k_m p}{1 - b_m'^* p} \right] \dots \dots \dots (12)$$

各種活性中心の活性度は實際に於ては漸次に減少するものであろう。
 併し今便宜の爲に格段な差があると考へる。

$$\begin{aligned} \text{即ち} \quad & b_1 \gg b_2 \gg \dots \dots \dots \gg b_i \gg \dots \dots \dots \gg b_m \\ & b_1' \gg b_2' \gg \dots \dots \dots \gg b_i' \gg \dots \dots \dots \gg b_m' \end{aligned}$$

$$\text{とすれば} \quad |b_1'^*| \gg \dots \dots \dots \gg |b_i'^*| \gg \dots \dots \dots \gg |b_m'^*|$$

となり、²⁾

$$\text{又} \quad k_1 \gg \dots \dots \dots \gg k_i \gg \dots \dots \dots \gg k_m$$

となる。³⁾

(A) 抑制作用を伴ふ反應

故に第一概算として

1) Hinshelwood & Pritchard, J. Chem. Soc., 127, 1552 (1925).

$$2) \quad b_1'^* = \frac{\frac{1}{2}b_1' - b_1}{1 + \frac{1}{2}b_1'p} = \frac{\left(\frac{1}{2} - \frac{b_1}{b_1'}\right)}{\left(\frac{1}{b_1'} + \frac{1}{2}p_0\right)} \quad \text{によりて理解される。}$$

3) $k_1 \gg \dots \dots \dots k_i \gg \dots \dots \dots k_m$ となるが故に

$$k_1 = \frac{k_1 b_1}{1 + \frac{1}{2}b_1'p} = \frac{b_1}{\frac{1}{k_1} + \frac{1}{2}\frac{b_1'}{k_1}p_0} \quad \text{で理解される。}$$

(堀場信吉) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報) (127)
 (李泰圭)

$$-\frac{dp}{dt} = S \left[\frac{\beta_i k_i p}{1 + b_i' * p} \right] \text{ として積分し得る。}$$

此の物理的意味は Ni 觸媒の表面に CO 瓦斯分子が飛んで來た時に最活性なる中心に於て反應が起り初めると云ふ事である。斯る中心に於ては炭素の影響の項に於て述べたる如く活性中心は C_{atom} に作用されて、 Ni_3C 又は吸着化合物を造る。即ち $b_i' * > 0$ (即ち $\frac{1}{2} b_i' > b_i$)¹⁾ にして反應は抑制型となる。(8)式第十六圖参照。併しながら s_i 表面に於て此反應が進行するに従つて、 C_{atom} によつて被毒され β_i が段々少になり遂に零になる。然らば 12 式に於て第二項が優勢になり之も上の如く積分し得られる。此事は觸媒表面に於て反應が起る時に反應は最活性な中心から順次に反應が起ると云ふ事を示すのである。

(B) 一次反應

斯く反應が進行して i なる中心に達したとする。但し此中心に於ては $b_i' * = 0$ (即ち $\frac{b_i'}{2} = b_i$) と考へる。

$$\text{然らば} \quad -\frac{dp}{dt} = S \beta_i k_i p$$

となり、一次反應となるべきである。(9)式第十七圖参照。

(C) 分數次及零次反應

よりもつと反應が進んで m 番目の中心に到達したと考へる。但し此點に於ては $b_i' * < 0$ (即ち $\frac{1}{2} b_i' < b_i$) なりとする。即ち炭素の作用が非常に弱いとする。然らば

1) 茲に於て $\frac{1}{2} b_i' > b_i$ の意味は活性中心に吸着された CO を CO 分子として保つ力即ち C-O 間の引力(力の反作用の法則が此の場合に適用されるとすれば之は吸着 CO の C と Ni 間の引力に等し)よりも C と Ni 間の引力が強いと云ふ事であつて、即ち CO は活性化されて CO の結合が弱くなると云ふ事に等し。次の場合に於ても斯様に考へると明確なる觀念が得られる。

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \vdots \\ \text{C} \\ | \\ \text{---Ni---} \end{array}$$

(128) (堀場信吉) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報)
(李泰圭)

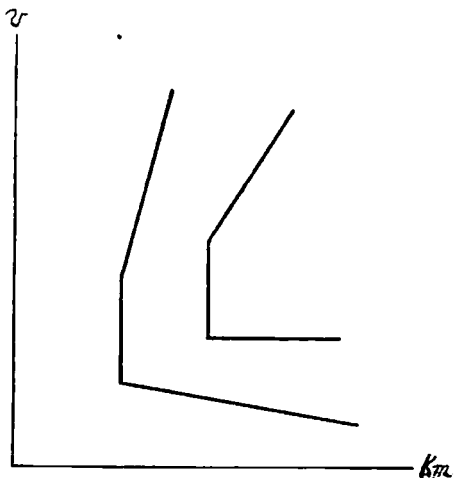
$$-\frac{dp}{dt} = S \frac{\beta_m k_m p}{1 + b_m^* p}$$

となり之は (10) 及 (11) 式の如く積分される。故に反應は分數次反應となり、又は零次の反應となる。(10)(11) 第十八、十九圖参照。

(D) 實驗曲線との比較

第二十圖

故に今若し CO 分解反應が上の如き機構によつて起るものとすれば、 $v-k_m$ 圖は第22圖の如きものになるであろう。此事は實驗によつて確められて居る(第五圖第十三、十四圖参照)。而して A'B' 及 C'D' 直線の v, k_m 軸上に於ける交點が夫々負、正のものである事も理論の要求する所と一致する。(8), (10) 式参照。



吾人は上に於て各中心の活性度の間には格段の差がある事を假定したのであるが、必ずしも斯く假定せずともよく説明される。即ち今之等の活性度の間には漸減的關係があるとするが、大體に於て之を $1, i, m$ の三種に區別する事が出来るとする。但し一種類のものに於ては $b_1^* > 0$, i 種類のものに於て $b_i^* = 0$, m 種類のものに於ては $b_m^* < 0$ とする。而して此三種のものに於ては活性度に格段な差があると考へるのである。然らば 1 種類のものに於ては平均として抑制型の反應が表はれるであろうし、 i 種類に於ては一次反應、 m 種類のものに於て分數次又は零次反應が表はれるであろう。

上の如く誘導せる反應速度式が如何によく事實を表はすかは上の事によつて知るべきである。蓋しそれは反應機構として全部實驗的

(堀場信吉) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報) (129)
 李 泰 圭

に確められたるものを土臺として誘導せるものであれば寧ろ當然の事であらふ。

尙茲に此理論の正確さを證明する多くの實驗と考察とがあるが之を次報に譲らんとする。

V. 結 論

一般に不均一なる觸媒表面に於て氣體反應が行はれる時にそれが如何に進行すべきであるかと云ふ事は面白い問題である。それは勿論それに存在する活性中心の種類(從つて活性度)と其の分布狀態の如何(主に其の數)に依るものであらう。

今若し觸媒表面は均一なりと假定し簡單なる瓦斯反應 $A=B+C$ が之れに依つて接觸的に行はれるものとすれば其の反應速度は如何になるであらうか。此時には其の活性度のみの強弱に依つて此場合に於ける反應速度の一般式

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k p_a}{1 + b_a p_a + b_b p_b + b_c p_c} \quad 1)$$

に於て次の如き諸種の場合が生ずるであらう事は想像に難くない。

i. $b_a \neq 0 \quad b_b \neq 0 \quad b_c \neq 0$

ii. " " $b_c \neq 0$

(a) $b_a < b_b$ 又は $b_a \ll b_b$ 抑制反應型、

(b) $b_a \approx b_b$ 一次反應型

1) A なる氣體で吸着されて居る面積 σ_a は Langmuir 吸着恒温式より

$$\sigma_a = \frac{b_a p_a}{1 + b_a p_a + b_b p_b + b_c p_c}$$

で與へられる。(Z. Elektrochem., 35, 574 (1929))

但し此所に於て b_a 及 p_a 等は各氣體に相當する吸着係數と其壓力である。而して餘り吸着しない氣體に對しては分母に於て、其氣體に相當する吸着係數 b_a 等を ≈ 0 と置けばよい。

(10) (堀場信吉 李泰圭) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報)

(c) $b_a > b_b$ 又は $b_a \gg b_b$ iii の場合と同様iii. $b_a \neq 0$ $b_b \neq 0$ $b_c \neq 0$ (a) $1 \ll b_a p_a$ 零次反応型(b) $1 \sim b_a p_a$ 分數次反応型iv. $b_a \neq 0$ $b_b \neq 0$ $b_c \neq 0$ 一次反応型

蓋し此處に於て i, ii, iii, iv は其活性度の順序にして最強き活性中心に於ては A, B 及 C 共に吸着すべく (故に i の如き條件が成立する), 然らざる所 (iv) に於ては A の氣體すら餘り吸着しない (故に iv の條件が成立する) であらうからである。

之等の諸種の場合には實際に於て反應動力學的に發見されて居るのである。¹⁾ 併し觸媒表面が實際に於て不均一なる事は論を待たない。然らば何故に觸媒は均一なる如く作用するのであるか。

今若し此反應が不均一なる觸媒表面に於て行はれるものとすれば、觸媒表面上の各活性中心は其活性度の如何によつて各異りたる機構、従つて上の異なる式を以つて與へられる様な反應速度を以て反應に與るものであろう。併し其中最も早き速度を與へるものが反應進行の形式を定める優勢な中心と成るべきである。Constable²⁾ 及 Taylor³⁾ は此事を理論的に證明した。故に觸媒表面が均一なる如く作用するのは觸媒の性質 (即ち活性中心の種類と其の分布状態) による平均現象に過ぎないのである。

然しながら若し一度反應を促進した活性中心は其生成物によつて被毒して全然活性中心たる資格を失ふものとすれば如何? 然らば之

1) Schwab u. Pietsch, Z. Elektrochem., 35, 574 (1929) 第一波參照。此れには少し變形されたものを含む。

2) Proc. Camb. Phil. Soc., 24, 303 (1923), Proc. Roy. Soc. A, 108, 355 (1925).

3) Z. Elektrochem., 35, 542 (1929).

(堀場信吉) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報) (131)
李泰主

等の反応が順次に階段的に起るであらう事は想像し得られる。何となれば最活性な中心に於て一番最初に反応が行はれるであらうからである。

然らば何故に斯る場合が實際に於て発見されなかつたのであらうか、それは従來の抑制反応に於ては其抑制作用が不完全にして反應進行中に其活性度が回復されるからである。即ち被毒中心が完全に反應に與らなかつたならば吾人の場合の如き階段反應が起るのであるが、實際に於ては然らざるが故に上述の如き平均の現象しか現はれなかつた様に思はれる(次報参照)。

吾人は CO の分解反應に於て上述の ii, iii, iv 等が一の反應進行中に於て階段的に表はれるのを見る。即ち單一氣體の接觸的分解に於て現はれる凡ての可能進行形式の中殆んど全部が此反應に於て階段的に表はれて居るのである。之が異種活性中心の存在による事は以上の考察によりて明白である。吾人は此事を實驗的にも、又理論的にも(夫々實驗結果の考察及理論的考察の部参照)確める事が出来たのである。

斯くして觸媒表面に對する Taylor の説は完全に反應動力學的に證明されたのである。

VI. 摘 要

- (1) 還元ニッケルの存在に於ける CO の分解速度を 240° — 300°C に於て測定した。
- (2) 此の反應が少くとも三つの階段を経て即ち初期に於て抑制反應次に一次反應終期に至りて分數次反應(時には零次反應)の如

1) 抑制反應、一次反應、分數次反應(時には零次反應)を経て最後に再び現はれるべき一時反應も實驗によつて確めた。

(132) (堀場信吉) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第一報)
李 泰 主

く進行する事を見た。

- (3) 初期に於ける抑制反應は C_{atom} の作用である事を確めた。而して之れの不可逆的抑制作用(Exp. 1に現れる)は Ni_3C の生成に、可逆的抑制作用(Exp. 2, 3,等に現れる)は C_{atom} 吸着化合物($Ni-C$)の生成に依るものとした。
- (4) CO_2 , 結晶性炭素 C_2 , 可能生物なる Ni_3C 及 C_{atom} の吸着化合物($Ni-C$)は此反應進行中に何等の影響も及さない事を見た。
- (5) Bahr 氏等の研究と比較し其矛盾を指摘した。
- (6) 實驗的に觸媒の表面には活性度を異にする種々の活性中心の存在する事を確めた。而して此反應の階段的進行が異種活性中心の存在によるものである事を指摘した。
- (7) Taylor 説を基礎とし、同種類の原子よりなる表面には Langmuir の吸着恒溫式が適用されるものとして反應速度式を誘導した。之れの數學的解析によりて之の反應經過をよく説明し得る事を見た。而して此の反應の階段的進行は異種活性中心の存在によるものである事を理論的に確める事が出來た。
- (8) 從來に於ける化學動力學的研究結果と著者等のそれとを比較して、後者は Taylor 説を化學動力學的に證明するものである事を確めた。

昭和五年六月

京都帝國大學化學研究所にて