

白金表面に於けるメタンの分解

(第 一 報)

窪 川 眞 男

I. 緒 言

メタンの分解反応即ち $\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2$ は種々の觸媒に依つて反應速度に影響を受ける異相反應の最も簡單なる一つの例である。從來の研究は主として此反應の平衡を論じ或は觸媒の影響を見たのみであつて、最近急速なる進歩を遂げた異相反應の動力學的見地より研究せるものは殆んどなく僅に酸化物觸媒に就て行つた G.-M. Schwab 及び E. Pietsch の研究²⁾を挙げ得るのみである。

彼等の得た結果によれば本反應は簡單なる一次反應である。そして酸化物を塗らない純白金表面に於ては反應速度が著るしく小となる事を附記してゐる。著者は何故に白金表面に於て反應速度の減少が起るかを動力學的に説明し更に進んで斯かる最も簡單なる反應に依つて微妙なる觸媒表面の作用に関し新らしい何物かを見出し得るであらうと云ふ希望があつたので本研究に着手した。茲には主として定性的な二三の結果を纏めて第一報とする。

II. 實 驗 材 料

(1) メタン

- 1) 從來の研究に就ては茲に一々舉げない。その紹介として

窪川：物理化学の進歩，3 (報) 239 (1929).

更に

G. Egloff, R. E. Schaad and C. D. Lowry: J. phys. Chem., 34, 1617 (1930).

参照

- 2) G.-M. Schwab und E. Pietsch: Z. physik. Chem., 121, 189 (1926)

Z. Elektrochem., 32, 430 (1926).

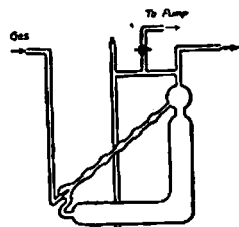
(52)

(窪川眞男) 白金表面に於けるメタンの分解

メタンは炭化アルミニウムに熱湯を加へて發生せしめた。

炭化アルミニウムは次の如くして造つた。Merck 製のアルミニウム粉末と炭素末とを 5:3 の比にとり流動パラフィンにて糊狀に煉つて十分混合せしめた後石墨製の坩堝に詰め、空氣との接觸を防ぐ爲上部には炭素のみを煉つて覆ふ。此坩堝を爐の中に入れ最初徐々に加熱し、流動パラフィンの蒸發し去つた頃より約 30 分間 1000°C 以上に強熱する。斯の如くして得た炭化アルミニウムは灰綠色の塊りで少量の酸化物、窒化物及び未反應のアルミニウムを含んでゐる。混入のアルミニウムを除く爲低溫度に於て苛性曹達の稀薄溶液にて洗ひ次に純アルコールを注ぎ乍ら吸引ポンプで乾燥せしめる。此處理に依つて試料は可成り減少するが尙 1 gm. より 200 c.c. の瓦斯を發生する。上の方法に依つて得たる試料 50 gm. を取り 1 L. のフラスコ中に入れ十分眞空となしたる後導管より 80°C に加熱せる蒸溜水を注入する。瓦斯の發生は最初徐々であるが次第に猛烈となる故にフラスコに冷水を注いで之を調節する。發生せる瓦斯は約 10 L. の瓦斯溜の中に貯へる。斯の如く發生せしめたる瓦斯の中にはメタンの他不純物として水素、エチレン、アセチレン、炭酸ガス、アンモニア、硫化水素等が混入してゐると考へられる故に R. Schenck¹⁾ の用ひた方法に依り次の過程を経て之を精製した。1). アンモニア性鹽化第一銅溶液を通してアセチレンを吸收せしめる。液は新鮮なるを要するから使用前に之を造つた。液を容れる液漚瓶は第一圖の如き恰好のものを用ひて出来るだけ有効ならしめた。以下總て此型のものを用ひた。2). 濃硫酸を通してアンモニア及び水を吸收せしめる。3). 粒狀酸化銅を滿せる管を通して水素を除く。之は 200°~230°の間に於てメタンと水素との間に分別酸化が可能であつて殆んど水素のみが酸化される。管は油槽の中に入れて溫度を調節した。4). 苛性

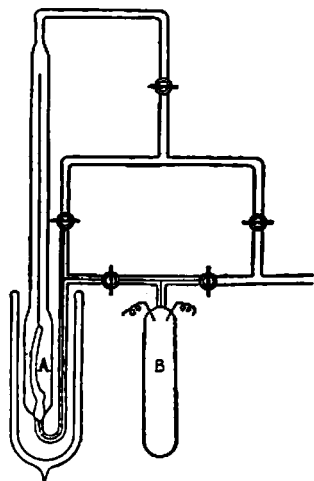
第一圖



1) R. Schenck: Z. anorg. u. allgem. Chem., 164, 145 (1927).

曹達溶液を通して炭酸瓦斯を吸収せしめる。5). ピロガロールのアルカリ溶液を

第 二 圖



通して酸素を吸収せしめる。6). アンモニア性鹽化第一銅溶液を再び通し 3) に於て生成される恐れあるアセチレンを吸収せしめる。7). 濃硫酸、五酸化磷を通して完全に乾燥せしめる。

以上の方法に依ると精製せる試料は非常に純粹なものと記載されてゐるが、之を確める爲に第二圖の如き装置で分析を行つた。簡単に之を説明すると、Aは撥條壓力計、B は白金極の附いた爆發管である。Bに一定壓のメタンを容れ之に過剰の酸素を加へて爆發せしめる。次に之を固態炭酸に浸し生成せる水のみ凝固せしめ炭酸瓦斯と過剰の酸素とを A に移して壓力を讀

む。次に A を液態空氣に浸し炭酸瓦斯を凝結せしめ過剰の酸素を除き去つた後炭酸瓦斯の壓力を讀む。

此方法に依つて分析せる結果、試料は 99.9% の純度を有し其他の不純物は微量の爲檢出出来なかつた。

(2) 酸素及び水素

觸媒の前處理に依る活性の影響を見る爲に用ひた酸素及び水素はいづれも市販の電解瓦斯を赤熱せる白金アスベストを通した後、濃硫酸、五酸化磷によつて乾燥せしめて使用した。

(3) 白金線條

觸媒として用ひた白金線條は市販の純白金である。其詳細は次章に譲る。

III. 實驗方法並びに裝置

—(原 報)—

(1) 實驗方法

高温に於ける異相反應の研究に於て觸媒を細い線條の形にして之を電氣的に加熱する方法は Langmuir, Hinshelwood, Schwab 其他の人々の屢々用ひた所であつて容易に高温度に加熱される便利がある。吾々の實驗に於ては $900^{\circ}\sim 1300^{\circ}\text{C}$ の範圍に於て此方法に依つた。又線條を用ふる事に依つて粉末觸媒に就ては見られぬ如き表面構造の變化を直接顯微鏡を用ひて見る事が出来たが其發表は次の機會に譲らうと思ふ。

メタンの壓力は $1\sim 20\text{ mm. Hg}$ の如き比較的低壓に於て實驗を行つた。

$\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2$ の平衡は温度の上昇と共に右側へ進む。 1100°C , 1氣壓の下に於て CH_4 は 0.8% に迄減少する。¹⁾ 吾々の實驗の如き低壓の下では更に減少するが故に此反應を全く one side reaction として取扱ふ事が出来る。

反應速度は壓力變化のみに依つて之を見た。何となれば反應が完結すれば壓力は二倍となるからである。

(2) 實驗裝置

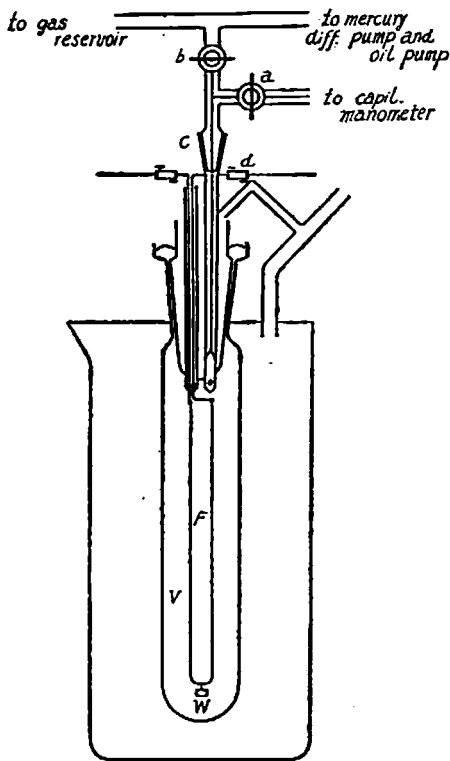
裝置の主要部分は第三圖の如くである。反應容器 V は約 250 c.c. の容量を有し上部に擦り合はせの栓が被さつてゐる。栓の底は容器の中へ突出し擦り合はせの部分で兩側から水で冷却し grease の溶けるのを防ぐ。栓の底には二本の硝子管が封入されてゐる。一本は毛細管で容器内に通じ之によつて瓦斯を導入し又壓力計に連なる。他の一本の硝子管の中には二本の銅線が入り、銅線に熔接せる直徑 0.5 mm. の白金線の部分で硝子に封入されてゐる。二本の銅線は接觸を防ぐ爲にその内一本には細い硝子管を通した。

c は擦り合はせであつて之と d の接續部とを外して反應容器を取外す事が出来る。

反應容器は大形のビーカーに入れ流水を以て冷却して器壁の熱せられるのを防

1) R. C. Cantelo: J. phys. Chem., 30, 1641 (1926). 参照。

第 三 圖



いだ。温度の變化は 1°C 以内に調節出來た。

壓力は水銀壓力計にて補正せる毛管壓力計を使用した。毛管壓力計の中には Merck 製純硫酸(s.g. = 1.84) を入れ液の接する部分は直徑 3mm. の管を用ひた。感度は $\frac{1}{50}$ mm. 以上であつた。液の蒸氣壓は反應瓦斯の壓力に對して無視される程度であるが眞空中に於て線條を赤熱する場合には活栓 *a* を閉して之を行つた。

反應容器より活栓 *b* 及び壓力計に連なる部分は毛細管を用ひdead space を反應容器の容積に比して無視し得る程度となした。

(3) 白金線條

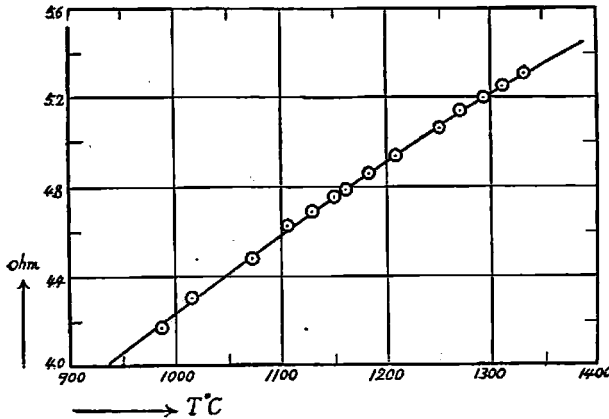
白金線條は主として直徑0.3 mm. 長さ20~70 cm. のものを用ひ第三圖 F の如く懸垂せしめた。長き線條を用ふる場合には五等分に折り曲げて使用した。斯様に比較的太く且長き線條を用ひたのは反應表面を大ならしむる爲と連續使用に依る損失を少からしめん爲である。Wは硝子製の錘であつてFに接する部分は直徑0.1 mm. の白金線を用ひ傳導に依る線條の溫度降下を少からしめた。Fの上端は直徑0.5mm. の白金線に連なる。此處に雲母の薄片を置いて上部の熱せられるのを防いだ。

白金線條に電流を通ずると膨脹の爲錘は垂直に降下する。線條と線條との間隔

(86)

(窪川眞男) 白金表面に於けるメタンの分解

第 四 圖



を出来るだけ等しくし且容器の中央に位置する様に注意すると 1000°~1300°Cの間に於て温度の分布は接續部の附近を除き全長の約90%は10°C以内の變化で均一になる事を見た。

温度の測定には

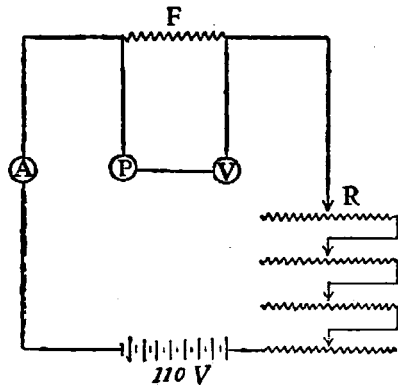
standard lampによつて補正せられた Siemens 製 optical micro-pyrometer を使用した。

amperemeter 及び voltmeter の読みより求めた電気抵抗と温度の關係は第四圖の如くである。

(4) 温度の調節

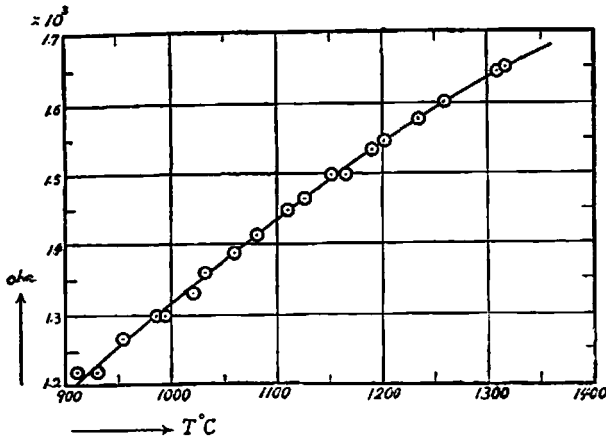
白金線の温度は反應によつて生成される水素の爲に次第に低下する。實驗中温度を一定に保つ爲には線條の電気抵抗が一定であるやうに調節すればよい。之を簡便にせん爲には第五圖の如く voltmeter V の直列に 100,000 ohm の抵抗 P を入れて voltmeter の読みを低下し amperemeter A の読みと同一になる様に抵抗 R (50 ohm) を調節す

第 五 圖



—(原 報)—

第 六 圖



ればよい。線條 F¹⁾ の温度を變へ様とする場合には P の抵抗を變へればよい。P の抵抗と線條の温度との關係は第六圖の如くである。此圖に依り實驗温度に相當する抵抗を P に與へて常に ampere-

meter と voltmeter との讀みを一致せしめる様に R を加減すれば一定の温度の下で實驗が出来る。

後述の如く長時間酸素中に於て線條を加熱する必要がある爲時々白金線の抵抗を測定してその變化を見なければならぬ。此爲に別に Wheatstone bridge の装置を作つて室温に於ける抵抗を測定した。吾々の用ひた太さの線條は 1200° C 以下の温度に於ては長時間反應と酸素處理とを繰返しても抵抗の變化は非常に僅で常に 0.5% 以内の變化の下で實驗を行つた。

IV. 實驗結果

[I] 觸媒の前處理に関する實驗

(1) 連續實驗による活性の減少。

實驗を行ふに當つて非常に困難を感じたのは幾回も實驗を重ねると白金の活性

1) G.—M. Schwab und H. Schmidt: Z. physik. Chem., B 3, 340 (1929). 比較。

(88)

(窪川眞男) 白金表面に於けるメタンの分解

が減少して遂に反應速度の測定が出来ぬ程小になる事である。¹⁾

1200° C に於ける一例を第一表に掲げる。毎回初壓を略同一にとり同一時間 (30 分) 後に於ける分解の%を見た。第一欄は實驗回数、次は室温に於ける初壓

第 一 表

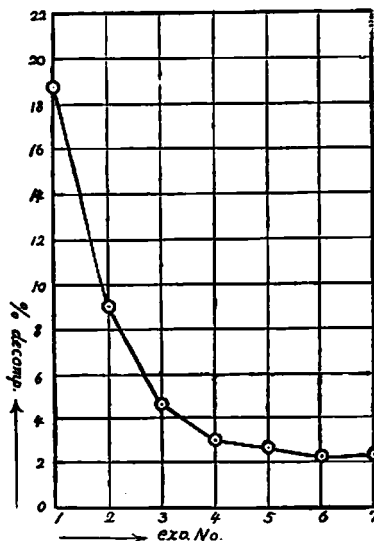
No.	p_0 (cm.)	p (cm.)	%decomp.	No.	p_0 (cm.)	p (cm.)	%decomp.
1	3.62	4.20	18.8	5	3.67	3.77	2.7
2	3.60	3.92	8.9	6	3.59	3.77	2.2
3	3.69	3.85	4.3	7	3.70	3.79	2.4
4	3.67	3.78	3.0				

(p_0) 其次は同一温度に於ける終壓 (p) を、最後に分解の%をとつた。

此結果を第七圖に記した。活性の減少の最初大なる事は注目すべき事である。

此原因として考へられるものは表面構造の變化と反應生成物の不可逆的吸着による被毒とであるが、單なる表面構造の變化によつて、——例へば sintering によつて活性中心が失はれると考へると之が反應進行中に限つて行はれると云ふ事は考へ難い。故に唯一つ考へられるのは反應生成物による被毒である。即ち反應生成物が白金の活性中心と非常に強く結

第 七 圖



1) 還元ニッケルの存在に於ては連續 30 回の實驗に依つても活生に變化がないと報告されてゐる (850°C に於て)。

R. Yamaguchi: Bull. Chem. Soc. Japan, 2, 289 (1927). 参照。

合する爲に活性が減少すると考へなければならない。然らば斯かる不可逆的吸着をなすものは水素であるが炭素であるかと云ふ事が問題となる。

第一表最下列の No.7 は No.6 の反應後 mercury diffusion pump で十分真空に引き乍ら 1200°C に於て一時間脱着せしめた後行つた結果である。其結果殆んど活性が回復されてゐない事を見、之に依れば不可逆的吸着をなすものは水素

第二表

No.	$p_0(\text{cm.})$	$p(\text{cm.})$	% decomp.
8	1.81	2.20	21.5
9	1.83	1.94	6.0
10	1.83	1.89	3.0
11	1.83	1.88	2.7
12	1.83	1.87	2.2
13	1.83	1.87	2.2

熱せる後に於て前同様の實驗を行つた。但し反應溫度は 1300°C 、時間は 30 分間である。其結果を第二表及び第八圖に掲げる。

此結果假令水素が不可逆的吸着をなすとも之を炭素の夫に比すれば非常に弱いものである事が解る。何となれば若し水素の不可逆的吸着に依つて活性が著るしく減ぜられるものとすれば豫め充分水素を吸着せる線條に就て實驗せるが故に之等の實驗に於ては殆んど同一の活性を示すべきである。

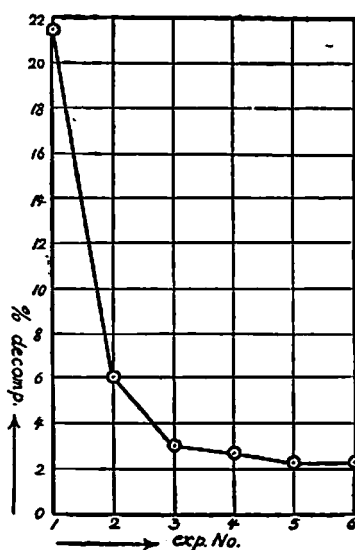
(2) 酸素處理による活性の回復

被毒せる線條は真空中に於て赤熱しても

でなく炭素であるらしく思はれるが更に次の實驗を行つて之を確め様とした。

即ち充分酸素處理(後述)を行つて脱着せる線條を更に多量の水素(反應壓の5倍)中に於て長時間(反應時間の3倍) 1300°C に於て加

第八圖



之を脱着する事が出来ない。活性を回復する爲には酸素處理を必要とする。酸素處理も相當長時間を要するから此間に於て表面構造が變るものと見なければなら¹⁾ない。然し乍ら或程度の處理によつて sintering と蒸發とが平衡に達して略一定の構造が得られ、夫以上長時間に亘る時には唯線條の直徑が減少するのみと考へられる。故に時々線條の電氣抵抗を測定して其變化の無し視得べき範圍内に於²⁾て實驗を行はねばならない。

如何なる程度の酸素處理によつて一定の活性状態が得られるかを見る爲に次の實驗を行つた。即ち毎回略同一初壓のメタンに就て同一時間 (30 分間) 1200°C に於て反應を行はしめ且前處理の酸素は毎回 10 cm. にして唯其處理時間を色々變へて行つた。酸素處理の溫度も反應溫度に同一にした。其結果を第三表及び第九圖に掲げる。第三表に於て第一欄は實驗番號、第二欄は酸素處理の時間、第三欄はメタンの初壓、次は反應後に於ける壓力、最後の欄は分解の%である。

此表に就て簡単に説明すれば No. 14 は充分長時間 (120 分間) 前處理を行つて後反應せしめた場合であつて No. 15 は No. 14 の後そのまま反應せしめたもの、No. 16—No. 24 は次第に前處理の時間を長くして行き活性の回復されるのを見た。No. 25—No. 29 は之を繰返して確めた。

第 三 表

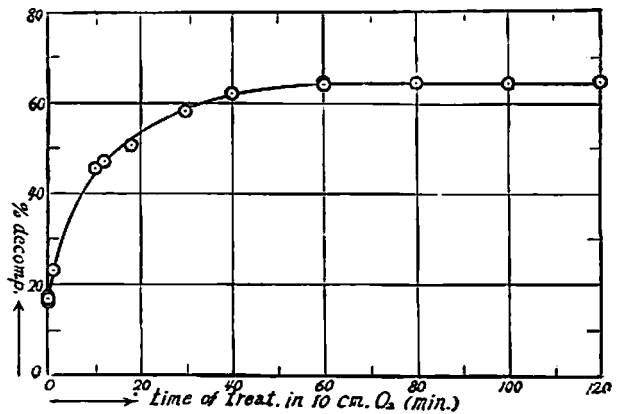
No.	time of treatment in 10 cm. O ₂ (min.)	p ₀ (cm.)	p (cm.)	% decomp.
14	120	1.35	2.22	64.4

- 1) 酸素處理を行ふと反應容器の壁に褐色の薄い膜が出来る。之は白金の酸化物らしく水素で還元すると黒色となる。反應前に之を器壁より除き又線條に吸着せる酸素は眞空中に於て赤熱して除いた。赤熱眞空中に於て脱着される事は C. N. Hinshelwood and Prichard: J. Chem. Soc., 127, 334 (1925). 参照。
- 2) 室温に於ける抵抗の變化 0.5% 以内に於て實驗を行つた。此變化は $R_t = R_0 (1 + 0.0025 t)$ に於て R_0 を室温に於ける抵抗と見なして概算すると 1200°C に於て 8°C の溫度降下に相當する。

15	0	1.34	1.57	17.2
16	1	1.32	1.62	22.7
17	10	1.32	1.93	46.1
18	12	1.34	1.98	47.1
19	18	1.34	2.02	50.7
20	30	1.33	2.10	57.9
21	40	1.33	2.15	61.7
22	60	1.30	2.14	64.6
23	80	1.29	2.12	64.3
24	100	1.29	2.12	64.3
25	0	1.33	1.57	18.0
26	60	1.29	2.12	64.3
27	0	1.29	1.50	16.3
28	60	1.29	2.12	64.3
29	0	1.33	1.57	18.0

此結果に依れば活性の回復は幾回も reproduce 出来るものであつて前記の條件の下に於ては60分間の酸素處理に依つて活性が回復され夫以上長時間の處理の必要がない事を示してゐる。勿論メタンの初壓を増し或は反

第 九 圖



應時間を延すと更に長時間の前処理を必要とする。上の結果から見るとメタンから生成される炭素が全部表面を被毒するとしても之を脱着する爲には酸素の衝突数の数十倍も必要とする。此様に脱着の困難な事は炭素が非常に強く白金と結び着いてゐる——恐らく carbide¹⁾の如くなつてゐるか或は更に表面から結晶内部へ入り込んでゐるもの²⁾と考へねばならない。

(3) 炭素被毒並びに水素被毒の説明

(1)の實驗によつて水素は假令不可逆的吸着をなして反應を抑制する作用があつても炭素の夫に比すれば非常に小さいと云ふ事を知つたが水素に果して斯る作用があるか否かは分らない。

(2)の實驗に依つて反應生成物による被毒を全部除き去つて一定の活性表面が得られる事を知つた。勿論被毒が除き去らるゝと共に白金自身も侵されるから全然同一の表面ではなく活性中心の分布が略等しいと云ふ意味である。此表面に就て始めて不可逆的吸着をなすものが水素と炭素の兩者であるか或は炭素のみであるか證明される。

(2)の實驗に於て全然被毒されない表面に就て 64% の分解が行はれるが一回の實驗に依つて被毒された表面に就ては之が 17% に迄減少する。然らば水素によつて被毒すれば如何かと云ふと反應壓の約十倍の水素で以て前處理を行つて後反應せしめても活性の減少は僅で 50.7% の分解が行はれる。此様に水素の不可逆的被毒は僅であるが之を真空中に於て脱着出来るか否かを見る爲に 1200°C に於て 10 分間 mercury diffusion pump で引いた後實驗を行つた。其結果活性は幾分回復して 59.5% の分解が行はれた。更に長時間脱着を行ふと 64% に近づく筈である。

1) PtC_2 の存在は

W. C. Zeise: J. prakt. Chem., (1), 20 209 (1841).

等が唱へてゐるが X 線分析に依らねば確な事は言へぬと思ふ。

2) 炭素が白金内部へ溶解する事は例へば

W. Hempel und P. Rücktschel: Z. angew. Chem., 17, 322 (1904). 参照。

要するに反應生成物中不可逆的な吸着をなして反應を抑制するものは主として炭素である水素の作用は極めて弱く且眞空中に於て脱着する事が可能である。

〔II〕 反應速度の解析

(1) 反應速度の測定

線條に電流を通すると一定の溫度に達するのに少くとも5秒を要する。實際は夫以上の時間を要するらしいが便宜上此時間を以て $t=0$ と置いても反應時間が大なる爲誤差は最初の間だけしか入つて來ない。

次に加熱溫度に於ける時間 $t=0$ の時の壓力 p' を求むるには最初の間壓力變化が大なる爲直接測定出來ず又 graph から extrapolate しても定め難い。そこで室溫に於ける最初の壓力を p 、加熱溫度に於て反應進行中の壓力を p' 、之が電流を切つて室溫に於て p になつたとすると Boyle の法則に依り

$$p_0' = p_0 \cdot \frac{p'}{p}$$

此關係を用ふと一々電流を切つて冷却後の壓力を読む必要がなく線條を熱したまゝ續けて測定が出来る。此關係はメタンと反應によつて生成される水素との熱傳導度の溫度係数が等しければ成立するものであるが次の實驗によつて略成立する事が解る。

Exp. 30 (第四表及び第1圖) は長時間反應せしめて殆んど反應を完結せしめた一例である。

第 四 表

Exp. 30. (1200°C)

$p_0 = 1.02$ mm. $p_0' = 1.41$ mm.

$t(\text{min.})$	$p'(\text{mm.})$	$x(\text{mm.})$	$t(\text{min.})$	$p'(\text{mm.})$	$x(\text{mm.})$
1	1.95	0.54	60	2.62	1.21

1) G.-M. Schwab und H. Schmidt : loc. cit. も NH_3 の分解に此關係を用ひて測定してゐる。

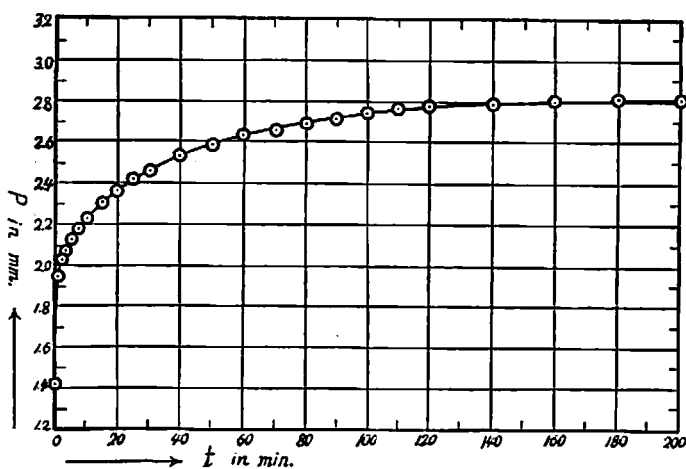
(94)

(窪川眞男) 白金表面に於けるメタンの分解

2	2.02	0.61	70	2.66	1.25
4	2.08	0.67	80	2.69	1.28
5	2.13	0.72	90	2.72	1.31
7	2.17	0.76	100	2.74	1.33
10	2.24	0.83	110	2.76	1.35
15	2.31	0.90	120	2.77	1.36
20	2.36	0.95	140	2.78	1.37
25	2.41	1.00	160	2.79	1.38
30	2.46	1.05	180	2.79	1.38
40	2.53	1.12	200	2.80	1.39
50	2.58	1.17			

 $p = 2.02 \text{ mm.}$

第 十 図



此實驗に於て p は p_0 の約 2 倍であつて graph から見て殆んど反應の完結を

—(原 報)—

示してゐる。¹⁾ 又

$$p_0' = 1.02 \times \frac{2.80}{2.02} = 1.41 \text{ mm.}$$

は graph から extrapolate した點と矛盾しない。²⁾

任意の時間 t に於ける壓力を p' とすると反應に依つて生成された炭素原子の數 x は一般に次の如く表はされる。

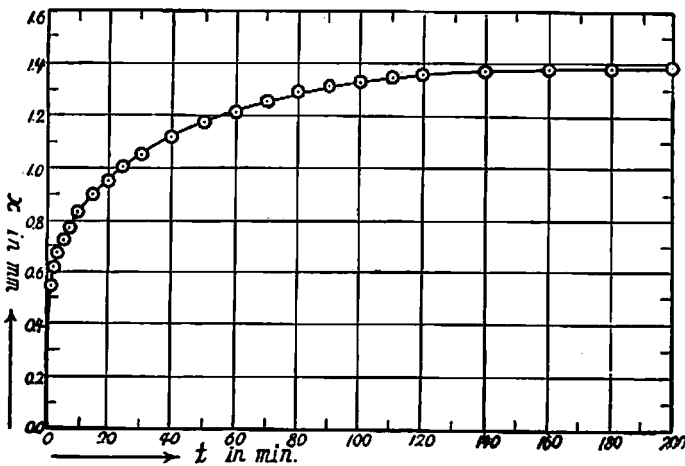
$$x = n(p' - p_0')$$

n は比例恒數である。

従つて水素分子の數は $2x$ である。

x と t との關係は第十一圖の如くである。

第 十 一 圖



(2) 典型的一例に就て

一次反應の速度恒數

- 1) 白金に對する水素の吸着 (或は溶解) も十分無視出来る事を示してゐる。
- 2) 此方法に依らずに冷却して測定した反應速度も解析すれば此方法に依るのと全く同様の結果を示した (次報)。

$$K_m = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

に於て a はは最初のモル数 $a-x$ は t 時間後に於けるモル数である。吾々の場合には $a=p'_0$, $x=p'-p'_0$ と置き得るから

$$K_m = \frac{1}{t} \ln \frac{p'_0}{2p'_0 - p'}$$

便宜上常用對數に直して之を $K_{m'}$ と置けば

$$K_m = 2.303 K_{m'}$$

Exp.30 に於て $K_{m'}$ と x/t とを求め (第五表) 之を圖示すれば第十二圖の如くである。

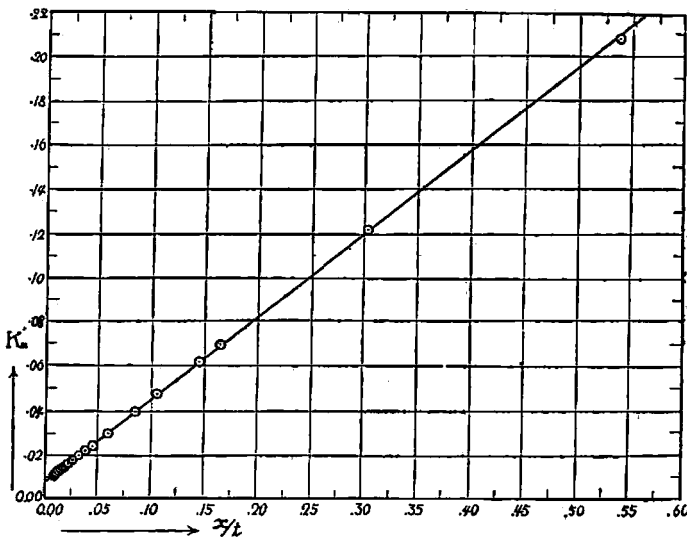
第 五 表

Exp. 30. (1200°C)

第 四 表 參 照

$t(\text{min.})$	$K_{m'}$	x/t	$t(\text{min})$	$K_{m'}$	x/t
1	0.2098	0.5400	60	0.0141	0.0202
2	0.1232	0.3050	70	0.0135	0.0179
4	0.0700	0.1675	80	0.0129	0.0160
5	0.0621	0.1440	90	0.0123	0.0146
7	0.0480	0.1086	100	0.0125	0.0133
10	0.0386	0.0830	110	0.0125	0.0123
15	0.0294	0.0600	120	0.0121	0.0113
20	0.0243	0.0475	140	0.0111	0.0098
25	0.0215	0.0400	160	0.0105	0.0086
30	0.0198	0.0350	180	0.0093	0.0077
40	0.0172	0.0280	200	0.0092	0.0070
50	0.0154	0.0234			

第 十 二 圖



第五表を見れば K_m' 従つて K_m は恒数を示さず反應の進行に従つて漸減してゐる。之は酸化物觸媒に對する Schwab 其他の研究者の結果と大いに異なる所である。

更に興味ある事は第十二圖に示す如く反應の殆んど全過程に於て K_m と x/t とが直線關係を示す事である。

之は〔I〕に於て認めたる炭素の被毒が反應進行中に影響する結果であると考へられるが尙二三の實驗によつて確めて見様と思ふ。

(3) 更に二三の例に就て

實驗を行ふ前に毎回〔I〕の(2)に記せる如き前處理を行つて同一の活性表面に

1) G.-M. Schwab und E. Pietsch: loc. cit.

は白金に塗つた CaO と Ba F_2 (10:1) の表面に於て一次反應を示す事を見た。

又 W. A. Bone and H. F. Coward: J. Chem. Soc., 93, 1206 (1908).

は Porcelain の表面に於て反應初期を除き一次反應を示す事を見た。

(8)

(窪川眞男) 白金表面に於けるメタンの分解

しなくてはならない。¹⁾ Exp. 30 及び以下の實驗は略同一活性の表面に就て行つた結果であつて之を第六表乃至第九表に掲げる。

第 六 表

Exp. 31. (1200°C)

 $p_0=0.79$ mm. $p_0'=107$ mm.

$t(\text{min.})$	$p'(\text{mm.})$	$x(\text{mm.})$	K_m'	x/t
1	1.42	0.45	0.2370	0.450
2	1.58	0.51	0.1407	0.255
4	1.66	0.59	0.0870	0.148
7	1.74	0.67	0.0610	0.0957
10	1.80	0.73	0.0478	0.0730
15	1.85	0.78	0.0378	0.0520
20	1.89	0.82	0.0316	0.0410
25	1.92	0.85	0.0275	0.0340
30	1.94	0.87	0.0243	0.0290
35	1.97	0.90	0.0228	0.0257
40	2.00	0.93	0.0221	0.0233
45	2.02	0.95	0.0211	0.0211
50	2.04	0.97	0.0206	0.0194
55	2.05	0.98	0.0195	0.0178
60	2.07	1.00	0.0197	0.0167

第 七 表

Exp. 32. (1200°C)

 $p_0=1.73$ mm. $p_0'=2.45$ mm.

$t(\text{min.})$	$p'(\text{mm.})$	$x(\text{mm.})$	K_m'	x/t
1	3.25	0.80	0.1717	0.800
2	3.43	0.98	0.1109	0.490

- 1) 此爲には反應時間と反應壓力とに應じて十分酸素處理を行はねばならない。
又酸素處理後器壁及び線條に吸着せる酸素の影響を無くする爲毎回水素處理(1 cm. 5 min., 1200°C)を行つて後メタンを詰めた。

—(原 報)—

(窪川眞男) 白金表面に於けるメタンの分解

(99)

3	3.52	1.07	0.0831	0.357
5	3.63	1.18	0.0571	0.236
7	3.70	1.25	0.0443	0.179
10	3.78	1.33	0.0340	0.133
12	3.84	1.39	0.0303	0.117
15	3.90	1.45	0.0259	0.0967
17	3.94	1.49	0.0239	0.0876
20	3.97	1.52	0.0210	0.0760
23	4.01	1.56	0.0191	0.0678
26	4.05	1.60	0.0177	0.0615
30	4.12	1.67	0.0166	0.0557

第 八 表

Exp. 23. (1230°C)

 $p_0 = 1.86$ mm. $p_0' = 2.60$ mm.

t (min.)	p' (mm.)	x (mm.)	K_m'	x/t
1	3.47	0.87	0.1770	0.870
2	3.60	1.00	0.1055	0.500
3	3.66	1.06	0.0758	0.353
5	3.78	1.18	0.0525	0.236
7	3.88	1.23	0.0421	0.183
10	3.96	1.36	0.0322	0.136
13	4.03	1.43	0.0267	0.110
16	4.11	1.51	0.0233	0.094
20	4.18	1.58	0.0203	0.073
23	4.22	1.62	0.0184	0.070
26	4.23	1.66	0.0170	0.064
30	4.30	1.70	0.0154	0.057

第 九 表

Exp. 34. (1200°C)

 $p_0 = 2.73$ mm. $p_0' = 4.06$ mm.

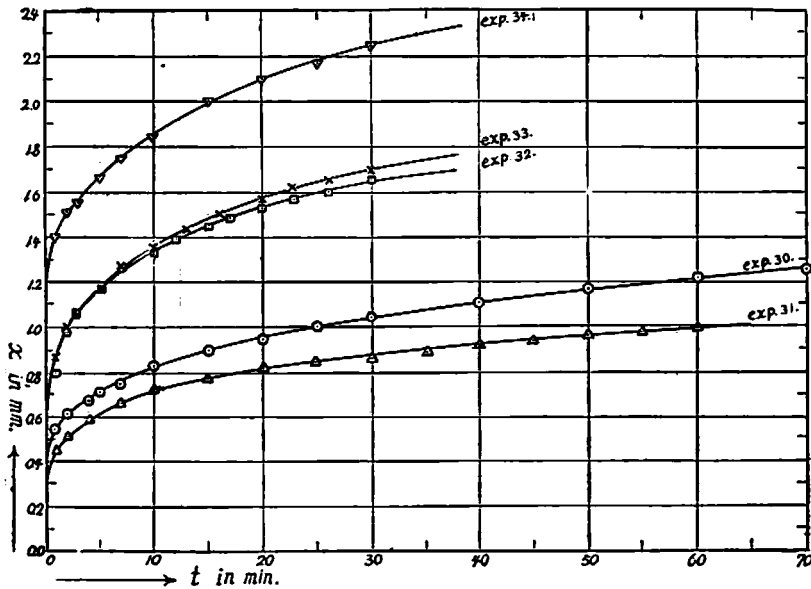
—(原 報)—

(100)

(窪川眞男) 白金表面に於けるメタンの分解

$t(\text{min.})$	$p'(\text{mm.})$	$x(\text{mm.})$	K_m'	x/t
1	5.40	1.40	0.1870	1.400
2	5.51	1.51	0.1029	0.755
3	5.56	1.56	0.0715	0.520
5	5.67	1.67	0.0466	0.334
7	5.75	1.75	0.0356	0.250
10	5.85	1.85	0.0269	0.185
15	6.00	2.00	0.0201	0.133
20	6.10	2.10	0.0162	0.105
25	6.18	2.18	0.0137	0.0872
30	6.24	2.24	0.0119	0.0747

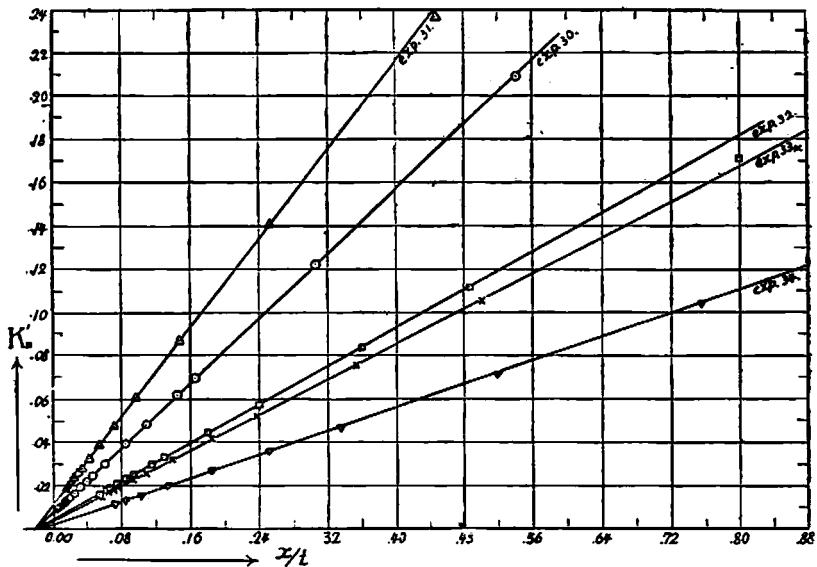
第 十 三 圖



是等の實驗に對する $x-t$ 圖及び $K_m'-x/t$ 圖を夫々第十三及び第十四圖として掲げる。

—(原 報)—

第十四圖



第十四圖に見る如く K_m' と x/t とは常に直線關係をなし其傾斜は初壓の大きな程小さい。そして各直線は x/t 軸上の一點に交はる如く見える(嚴密には一點ではなく少し開いてゐるが之に關しては次報に於て説明する)。

(4) 實驗結果に對する考察

既に〔I〕に於て見た如く觸媒の前處理如何に依つて分解の%に非常な差異を生ずる事は heterogeneous reaction の特性である。故に heterogeneous reaction に對する一般的な見地から先づ Langmuir の isotherm を適用して見様と思ふ。

任意の瞬間に於て白金の全表面の内 CH_4 で覆はれてゐる分數を σ , C 及び H_2 に對して夫々 σ_1 及び σ_2 とすれば自由表面に對する CH_4 分子の吸着速度は

$$+\frac{d\sigma}{dt} = k_1[\text{CH}_4](1 - \sigma - \sigma_1 - \sigma_2)$$

吸着表面よりの蒸發速度は

—(原 報)—

(102)

(窪川眞男) 白金表面に於けるメタンの分解

$$-\frac{d\sigma}{dt} = k_2\sigma$$

k_1 及び k_2 は恒数である。吸着平衡の條件として上の二式を等置して

$$b(a-x)(1-\sigma-\sigma_1-\sigma_2) = \sigma$$

但し $b = k_1/k_2$ (吸着係数), a は CH_4 の最初のモル数, x は分解せるモル数である。C 原子に対しても同様に

$$b_1x(1-\sigma-\sigma_1-\sigma_2) = \sigma_1$$

H_2 分子に対しては

$$2b_2x(1-\sigma-\sigma_1-\sigma_2) = \sigma_2$$

上の三式より CH_4 分子によつて覆はれた表面の割合 σ を計算すれば

$$\sigma = \frac{b(a-x)}{1+b(a-x)+(b_1+2b_2)x}$$

$b_1+2b_2 = b'$ と置けば¹⁾

$$\sigma = \frac{b(a-x)}{1+b(a-x)+b'x}$$

反応の速度恒数を K とすれば反応速度は次の如くである。

$$\frac{dx}{dt} = K\sigma$$

故に

$$\frac{dx}{dt} = \frac{Kb(a-x)}{1+b(a-x)+b'x}$$

此式を積分するに當り b 及び b' の大きさに依つて次の如く簡單になる。

i) CH_4 の吸着が弱く C の吸着が中強度なる場合。

$$\frac{dx}{dt} = \frac{Kb(a-x)}{1+b'x}$$

積分すれば

1) [I]の實驗に依つて少くとも C の吸着は考へねばならないが H_2 に就ては疑問であるから之に關して更に實驗を行ふ必要がある。然し σ の形を見ると C と H_2 との兩方が入つて來ても或は C のみであつても形の上には影響がない。

$$K_m = \frac{Kb}{1+ab'} + \frac{b'}{1+ab'} \cdot \frac{x}{t}$$

ii) CH_4 及び C が共に強く吸着する場合。

$$\frac{dx}{dt} = \frac{Kb(a-x)}{b(a-x)+b'x}$$

積分すれば

$$K_m = \frac{Kb}{ab'} + \frac{b'-b}{ab'} \cdot \frac{x}{t}$$

iii) CH_4 が弱く C が強く吸着する場合。

$$\frac{dx}{dt} = \frac{Kb(a-x)}{b'x}$$

積分すれば

$$K_m = \frac{Kb}{ab'} + \frac{1}{a} \cdot \frac{x}{t}$$

以上三つの場合を見るといづれも K_m と x/t とは直線関係を表はしてゐる。之は吾々の実験結果と一致する所である。然らば i), ii), iii) の中いづれをとるべきかに就ては之等の直線の傾斜を比較すればよい。i), ii) の傾斜は共に $1/a$ より小さい。

(ii) に於て $b' \leq b$ の時傾斜は零又は負となる。iii) の傾斜は丁度 $1/a$ に等しい。

第十四圖から得た傾斜と $1/a$ とを比較の爲之を第十表に掲げる (第十四圖の K_m' は常用對數なるがに故 $1/2.303 a$ と比較しなければならない。又 a の代りに p_o' を置き得る事は (2) に記した如くである)。

第 十 表

No.	$p_o' (=a)$	$1/2.303 p_o'$	slope
31	1.07	0.4058	0.5039
30	1.41	0.3030	0.3789
32	2.45	0.1772	0.2300
33	2.60	0.1670	0.2059
34	4.00	0.1086	0.1341

之を見ると $K_m - x/t$ 直線の slope は常に $1/a$ よりも少しく大きい。故に實驗誤差の範囲内に於て iii) の場合が適用されると考へる事は i) 及び ii) の場合を考へるよりも probable である。然し乍ら個々の場合に就て速度恒數 K (或は iii) に於て $K \frac{b}{b+a}$) を求むると反應の前後に於て非常なる差を生じ之を實驗誤差と見る事は困難である。¹⁾ 即ち反應生成物の最も強き吸着によつて表はされる iii) の場合と雖も吾々の場合をよく説明し得ないのである。

之に關して吾々は次の問題を考へねばならないと思ふ。²⁾ 即ち Taylor 一派によつて證明せられた如く觸媒の表面は必して均一なる活性中心より成つてゐるものでないと云ふ事である。然るに均一なる表面に就て導いた Langmuir の理論が多く³⁾の異相反應をよく説明してゐるのは何故であるか。

先づ吸着を二大別すると可逆的吸着と不可逆的吸着 (reversible and irreversible adsorption) とになり之が夫々一時的並びに永久的被毒 (vorübergehende und bleibende Vergiftung)²⁾ をなす。前者は觸媒表面との緩い結合を意味するが後者は非常に強く殆んど化學結合に近いものと考へられてゐる。故に前者に於ては假令色々の強さの活性中心が存在してゐても之等の特異性が現はれずに均一表面に對する³⁾の Langmuir の理論を以て實際の場合がよく説明されてゐる。

所が後者の bleibende Vergiftung に關しては實際の場合觸媒の最大活性中心に於て見出されてゐるものであつて微量の Gift の吸着によつて殘された $1-\sigma$ σ_{eq} に對する活性は著るしく減少する。即ち此場合に於て觸媒表面の不均一性が

1) 計算の結果は第二報に掲げ様と思ふ。

2) G.-M. Schwab: Katalyse, s. 189 (1931).

H. S. Taylor and E. K. Rideal: Catalysis in Theory and Practice, p. 127 (1926). 参照。

3) 反應生成物が二つ乍ら強い抑制作用をなす場合にも前記 iii) 式が適用される事が NH_3 分解の場合に見られてゐる。此場合生成物 N_2 及び H_2 はいづれも一時的被毒をなすに過ぎない。

G.-M. Schwab: Z. physik. Chem., 128, 161 (1927).

現はれるのであるが反應生成物が *bleibende Vergiftung* をなす場合を反應速度論的に取扱つた例を未だ見ない。

然し乍ら [I] に於て見た如く反應生成物が明かに *bleibende Vergiftung* をなす吾々の場合に於て均一表面に對して適用される前記 iii) の式が適用されず、更に強い抑制作用を表はす式が必要であるのは當然の如く思はれる。尙此場合に於ても $K_m - x/t$ が直線關係を示すのは興味ある事である。

之等の問題に關しては更に今後の研究に俟たねばならないと思ふ。

V. 摘 要

(1) 1200°C 以上に赤熱せる、白金線條の存在に於て比較的低壓のメタンを分解せしめた結果此反應の全く異相的な性質を見る事が出来た。

(2) 反應によつて生成された炭素が白金に對して不可逆的吸着をなし其結果著しく反應が抑制される。水素には斯かる作用が殆んどない。

(3) 斯くの如き炭素の被毒は酸素處理によつて化學的に脱着される。

(4) 反應速度を解析せる結果從來酸化物觸媒に就て見られたるが如き一次反應を示さない。

(5) $K_m - x/t$ 圖は直線を示すが均一表面に對する Langmuir の理論によつては説明し難い。其理由として炭素の不可逆的吸着に歸したが之に關しては更に今後の研究に譲らうと思ふ。

終に臨み御懇篤なる御指導と御校閲の勞を執られたる堀場先生に厚き感謝の意を表す。

尙本研究の研究費の一部は服部報公會の補助を受けた。併せて感謝の意を表す。

昭和七年七月

京都帝國大學物理化學研究室に於て。