

固 體 反 應 速 度 論

窪 川 眞 男

固體が自然に化學變化を起して他の物質に變る時次の二つの場合が一般に考へられる。即ち

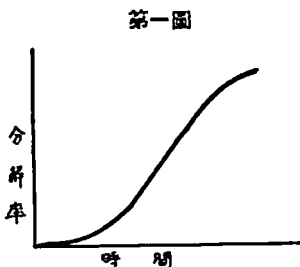
固體——固體

固體——固體＋氣體（或は液體）

例へば單斜硫黃の斜方への轉移は前者に屬し、種々の含水鹽類の脱水反應、或は酸化物・炭酸鹽等の分解は後者に屬する。更に複雑なる場合として二種以上の固體間の反應、或は固體と氣體又は固體と液體との反應があるが茲では上記の如く一種類の固體から出發する場合を主として反應速度論的に考へて見度いと思ふ。

1. 固體反應の特徴

固體系の反應で特有な點は總て自己觸媒反應である點である。反應生成物自身



が觸媒となつて反應は常に反應生成物と接する界面に於て起るのである。従つて反應速度は最初の間は急激なる増大を示し反應速度の極大點があつて之を過ぎると再び減少する。今縦軸に分解率を、横軸に時間を取れば第一圖の如きシグモイド曲線を示すのが普通である。併し乍ら條件によつては必ずしも圖の如

き形を示さない事は後に述べる如くである。

—(紹介)—

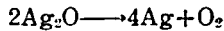
(44) (窪川眞男) 固 體 反 應 速 度 論

何故に反應が斯の如く異相間の界面に於て起るかと思ふ事と、最初反應の出發する點は何處であるかと思ふ事は興味ある問題であるが之は項を更めて述べる事として次に大體現今迄の思想を年代を逐ふて紹介して見様と思ふ。

2. 反應速度論の進歩

〔1〕 G. N. Lewis の研究

固體の反應速度に關して最初に研究を初めたのは G. N. Lewis¹⁾ であらうと思はれる。彼の取扱つた試料は酸化銀であつて



此當時は未だ考へが進歩しなかつたので當時の Ostwald の均一反應に對する自己觸媒反應の式を其儘適用したのである。即ち分解された酸化銀の分數を x とし、時間を t とすれば

$$\frac{dx}{dt} = kx(1-x) \dots \dots \dots (1)$$

積分して

$$\ln \frac{x}{1-x} = kt + C$$

となる。反應速度は略々半分分解が行はれた時即ち $x = \frac{1}{2}$ の時極大となる事實から此時の時間を $t=0$ と置けば $C=0$ となり従つて

$$\frac{x}{1-x} = e^{kt}$$

書き換へて

$$x = \frac{e^{kt}}{1 + e^{kt}}$$

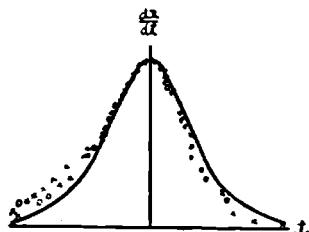
之を(1)に代入すれば

$$\frac{dx}{dt} = \frac{ke^{kt}}{(1+e^{kt})^2}$$

實驗値と比較の便宜上反應速度の極大點に於て $\frac{dx}{dt} = 1$ と置けば此時 $x = \frac{1}{2}$ なる故(1)に代入して $k=4$ となる。即ち

—(紹 介)—

第二圖

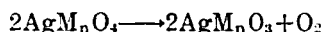


$$\frac{dx}{dt} = \frac{4e^{at}}{(1+e^{at})^2} \dots \dots \dots (2)$$

此式と實驗値とを比較すれば第二圖の如くである。縦軸に $\frac{dx}{dt}$ をとり横軸に t をとつた。實線は (2) 式を表はしたものであつて之を見れば或程度の一致は見られるが反應の前後に於ては未だ十分な一致とは云ひ難い。

〔2〕 A. Sieverts 及び Theberath²⁾ の研究

此人達の取扱つた反應は



前の G. N. Lewis と同様 Ostwald の式を用ひて

$$\frac{dx}{dt} = kx(a-x) \dots \dots \dots (3)$$

此式に實驗値を代入して k を出すと次の如くである。

第一表

x	t	$k \cdot 10^3$
43	72	—
232	216	4.9
456	266	6.0
620	290	6.1
1253	351	5.8
3060	469	5.6
3620	501	6.2
4230	546	5.9
5200	844	4.2

之を見れば可成りの恒數が得られてゐるが併し乍ら豫め反應生成物 m を附加した場合

$$\frac{dx}{dt} = k(x+m)(a-x) \dots (4)$$

によつて加速されねばならないが此場合にはよく實測と一致しない。

以上の二例は均一反應に於ける自己觸媒反應の式を共々適用したと云ふ以外に何等の意味がない譯である。

〔3〕 Hinshelwood 及び Bown³⁾ の研究

此人等の取扱つた反應は過マンガン酸加里及び重クロム酸アムモニウムの分解

(46) (窪川眞男) 固 體 反 應 速 度 論

であつて反應速度式として

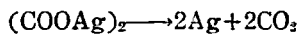
$$\frac{dx}{dt} = A + Bx^n \dots\dots\dots (5)$$

n は例へば 0.85 の如き値を取る。

此式は單なる實驗式であるが彼等は反應が結晶表面に於て起るものであり且つ反應の進行につれて結晶が次第に壞れて小さくなる爲に反應が加速されるものと考へた。反應が反應生成物との界面で起ると云ふ現今の説には違ひが兎に角表面反應である事に着目した點は進歩である。

〔4〕 Macdonald 及び Hinshelwood⁴⁾ の研究

彼等の取扱つた例は蓚酸銀の分解である。



此研究に於て反應が出發するのに核 (nucleus) が必要である事が確められた點が注目に値する。即ち最初イオンを吸着せしめたり或は酸素氣流中で實驗を行ふと反應が非常に抑制される。之は銀の核に之等の物が吸着されて被毒が行はれる爲である。此實驗によつて反應速度を決定するものは核の發生と此核が次第に大きくなる速さと二つの因子より成る事が明かとなつた譯である。

〔5〕 W. Fraenkel 及び W. Goetz⁵⁾ の研究

此人達の考へは前の場合と同様で先づ核が存在し、此核を中心として球狀に反應界面が擴がると云ふ考へである。球の擴がる速さ u は一定と考へられるから任意の時間 t に於ける球の半径 r は

$$r = u \cdot t \dots\dots\dots (6)$$

球の比重を S , 質量 m , 核の数を Z とすると全反應量 M は

$$M = Z \cdot m = Z \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 S = Z \cdot \frac{4}{3} \pi S u^3 t^3 \dots\dots\dots (7)$$

球の全表面積を F とすると $F = Zf = Z \cdot 4\pi u^2 t^2$ なる故反應速度は

$$\frac{dM}{dt} = 4\pi Z S u^3 t^2 = u \cdot S \cdot F \dots\dots\dots (8)$$

彼等は $S_{\text{monoc.}} \longrightarrow S_{\text{rhomb.}}$ の轉移を考へたのであるが此理論と實測との比較は出

來なかつた。

〔6〕 Roginsky 及び Schulz の研究

彼等は過マンガン酸加里の分解に就て前者と同じ考へで一步を進めた。

即ち一個の核から球狀に反應が擴がる時、時間 t に於ける球の質量即ち生成物の量を x とし、球の表面積を σ とすれば

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

球の半径を r とすれば σ は r^2 に比例し、 x は r^3 に比例するから

$$\frac{dx}{dt} = kx^{2/3}$$

最初 N' 個の核があり、之から皆同時に反應が出發すれば全反應速度は

$$\frac{dX}{dt} = kN'x^{2/3}, \quad x = \frac{X}{N'} \quad \text{なる故}$$

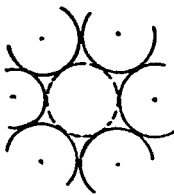
$$\frac{dX}{dt} = k'X^{2/3} \dots\dots\dots (9)$$

積分して

$$(X_t^{\frac{1}{3}} - X_{t_0}^{\frac{1}{3}}) / (t - t_0) = K \dots\dots\dots (10)$$

此式が反應速度が極大になる附近迄は可成り當嵌る事は第二表に見る如くである。(三番目の欄の説明は後に譲る)

第三圖



第二表

$t(\text{min.})$	$X(\text{cm}^3)$	k	K
60	0.2	$736 \cdot 10^{-8}$	$260 \cdot 10^{-4}$
75	0.5	795	291
90	1.7	850	299
105	5.3	828	265
135 (max)	16.4	—	—

併し乍ら極大速度を越すと K は最早や恒數を示さない。此場合には第三圖の如く多くの球面が互に接し始めると考へられるから今度は反應速度は未反應の部分

(48)

(窪川眞男) 固 體 反 應 速 度 論

の界面（やはり球面と考へる）に比例すると考へられる故に前と同様に

$$\frac{dX}{dt} = k''(A-X)^{2/3} \dots \dots \dots (11)$$

茲に A は最初の反応物質の量である。(11) 式を $t_{\max}$ から t_{∞} 迄積分すれば

$$[(A-X_{\max})^{1/3} - (A-X_t)^{1/3}] / (t-t_{\max}) = K' \dots \dots \dots (12)$$

第三 表

實測値を代入して K' を求むれば第三

$t-t_{\max}$ (min.)	$A-X_t$ (cm. ³)	K'
21	53.8	$824 \cdot 10^{-5}$
40	52.3	805
60	45.2	820
90	35.8	851
121	27.7	857
152	21.5	843
180	16.4	845
210	12.2	838
242	8.1	849
280	5.0	854
300	3.9	829

表の如くである。

彼は又前記 Fraenkel の得た式 (7) を
書き直して

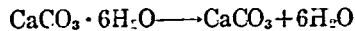
$$(M_{\max} - M_x) / (P_{\max} - P_x) = k \dots \dots \dots (13)$$

彼の數値を此式に代入して出した k の
値は第二表の第三欄に戴せた如く恒數を
示すのは同じ考へ方に出發してゐる結果
當然であらうと思はれる。彼は又 (10) 式
を Centnerszwer 及び Bruz⁷ の炭酸カ

ルシウムの分解に對して得た數値に適用し當嵌る事を見た。

〔7〕 Topley 及び Hume⁸⁾ の研究

彼等の取扱つた反應は



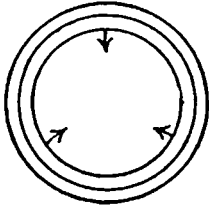
である。今迄の研究は實際細かい結晶粉末に就いて行はれたにも拘らず各結晶粒子の大きさを考へに入れなかつた。併し乍ら最初反應の出發する核は粒子の表面に存在するであらうと考へられるから核の數は粒子の表面と密接な關係がなければならぬ。

簡單の爲各粒子は球狀であると考へると次の三つの極端な場合が容易に計算される。

—(紹 介)—

- a. 核が瞬間的に各粒子の表面に出来る場合。

第四圖



此場合反應は表面から第四圖の如く球殻狀に内部に向つて進むと考へられる。球の半径を a , 界面の直線速度を k とすれば任意の時間 t に於ける分解率 α は次の如くなる。

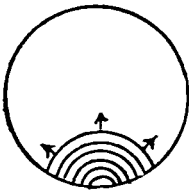
$$\alpha = \frac{\frac{4}{3}\pi[a^3 - (a-kt)^3]}{\frac{4}{3}\pi a^3} \\ = 3\left(\frac{kt}{a}\right) - 3\left(\frac{kt}{a}\right)^2 + \left(\frac{kt}{a}\right)^3 \dots \dots (14)$$

- b. 核の生ずる速度が非常に小なる場合

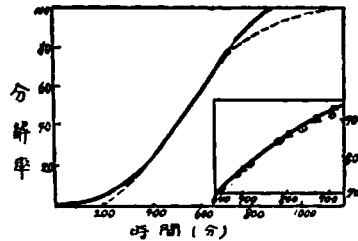
此場合表面に於て一旦核から反應が出發すれば其粒子が直に全部反應してしまふと考へられるから丁度放射能物質の崩壊の如く一分子反應の形をとるであらう。

- c. 以上二つの中間の場合。

第五圖



第六圖



此場合は最も重要であるが計算が困難なる爲第五圖の如く各粒子の表面に一箇宛核が存在する場合に就て計算すると次の如くなる

$$\alpha = \frac{1}{2}\left(\frac{kt}{a}\right)^3 - \frac{3}{16}\left(\frac{kt}{a}\right)^4 \dots \dots (15)$$

Topley 及び Hume の實測値と(15)式とを比較すれば第六圖の如くである。圖中點線が實測曲線であるが反應の前後に於て少しく偏移してゐる。即ち反應の初期に於ては各粒子に核が一個宛も無かつた事を示し、反應終期に於ては反對に

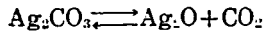
(50)

(注川眞男) 固 體 反 應 速 度 論

核が澤山出来てゐる事を示す。此場合に(14)式を適用すると第六圖中の右下の如く更によく接近して来る。

[8] Spencer 及び Topley の研究

彼等の取扱つた例は可逆反應を検べる爲に



先づ反應の初期に於て前の(14)式を書き換へた式

$$\frac{k}{a} = (1 - \sqrt[3]{1 - \alpha}) / t \quad \dots\dots\dots (16)$$

に數値を適用すると第四表の如くよく合ふ事を見た。

第 四 表

t	α	k/a
5	0.130	9.0
10	0.247	9.0
20	0.468	9.5
30	0.642	9.7
40	0.750	9.3
60	0.847	7.7
80	0.908	6.7

次に此反應の可逆性を説明する爲に炭酸銀と酸化銀との界面に炭酸ガスの單分子層が存在すると考へた。そして CO_2 イオンが振動によつて CO_2 を遊離し之が界面の未だ CO_2 を吸着してゐない所へ吸着される。此吸着された CO_2 は Langmuir の吸着式に従つて酸化銀格子を通つて蒸發すると考へられる。尙振動

してゐる CO_3 イオンから CO_2 を遊離する場合に丁度酸化銀格子の側に CO_2 が吸着されてゐると分解が起らず、然らざる場合にのみ遊離されると考へられる。

逆反應の場合と之と同じ考へ方である。今 R_1 , R_2 を夫々正反應及び逆反應の速度とし、 σ を界面の全面積、 γ を界面の中 CO_2 で覆はれた分數とすると

$$R_1 = k_1(1 - \gamma)\sigma$$

$$R_2 = k_2\gamma\sigma$$

故に實測の反應速度 R は

$$R = R_1 - R_2 = \sigma[k_1 - \gamma(k_1 + k_2)] \quad \dots\dots\dots (17)$$

γ は CO_2 の壓力 P によつて支配される。今 k , k' を界面に於ける CO_2 の吸着

に関する恒数とすると

$$k\gamma = k'(1-\gamma)P$$

之より

$$\gamma = P/(P + k/k') \dots\dots\dots (18)$$

$P=0$ の時の分解速度 $R_0 = \sigma k_1$ であるから

$$R/R_0 = 1 - \gamma \left(1 + \frac{1}{K} \right), \text{ 茲に } K = k_1/k_2$$

従つて(18)より

$$R/R_0 = \left(1 - \frac{k'P}{Kk} \right) / \left(1 + \frac{k'P}{k} \right) \dots\dots\dots (19)$$

平衡壓 P_e (炭酸銀の解離壓) に於て $R=0$ となる。即ち

$$1 - \frac{k'P_e}{Kk} = 0, \text{ 或は } k/k' = P_e/K$$

之を(19)に代入すると

$$R/R_0 = (P_e - P)/(P_e + KP) \dots\dots\dots (20)$$

此式の適用される事は第五表の如くである。 $P_e = 140\text{mm}(172.8^\circ\text{C})$

[9] Hume 及び Colvin の研究¹⁰⁾

第 五 表

此研究は前記 Topley 及び Hume [7] の考へをまとめたものである。即ち今迄の研究によつて明かなる如く結晶の或一點が新らしい物質の出来る核となつて其處から反應が進行する事と、其點は結晶の表面に在ると云ふ事並びに反應は新らしい固相と接する界面に於て起り、此界

R/R ₀	P/P _e	K
0.619	0.014	—
0.432	0.036	27
0.303	0.075	28
0.197	0.157	21
0.120	0.250	21
0.067	0.357	24
0.044	0.500	21

面はすべての方向に一定の速度で進行すると考へられる（之は直線速度と呼ばれる）故に反應速度を支配するのは次の三つの因子でなければならない。

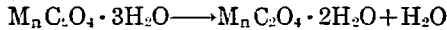
1. 核の生成速度

(52) (窪川眞男) 固 體 反 應 速 度 論

2. 傳播の直線速度

3. 粒子の形及び大きさ

此三つの因子に就いて少しく考察して見やう。先づ第の核の生成速度であるが之は條件に依つて非常に遅速のあるもので、例へば



の反應は飽和溶液と共にある時は 25°C に於て 3 時間で完結する。然るに冷たい蒸留水で洗つてから同一温度に保つと三日以上も反應が起らない。然し一度反應が起ると前と同様の速度で速に完結する。斯様に核生成には永い感應期間のあるものもあるが又一方非常に速に起る場合もある。此場合核生成速度が直線速度に比して大であるから粒子は最初から生成物の層で覆はれてゐると考へて導いた式がよく適用される——(14) 及び (16) 式参照——。

併し乍ら直線速度に比して核生成速度が小であれば [7] b に述べた如く反應速度は核生成速度に比例する譯である。此場合

$$\frac{-dN_t}{dt} = k_c N_t \dots\dots\dots (21)$$

茲に N_t は時間 t に於て残存する反應粒子の數、 k_c は單位時間に生成される核の

數で此式は一次反應の形である。

例へば單斜硫黃が斜方硫黃に轉移する場合に適用すると第六表の如くである。

t は日數で表はし、 N は反應量、 K は一次反應の速度恒數である。

一般に粒子を細かくすればする程一次反應に近づく傾向がある。

次に (2) 及び (3) の考察に移るのであるが先づ直線速度に就ての Hume 及び Colvin の研究を紹介し様と思ふ。

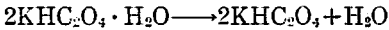
第 六 表

t	N	K
0.0	0.0	—
0.03	0.06	0.2533
0.13	0.24	0.2393
0.71	0.82	0.1644
2.10	1.90	0.1632
3.0	2.36	0.1642
4.0	2.71	0.1638
5.0	2.95	0.1635
5.8	3.09	0.1639
∞	3.48	—

〔10〕 Hume 及び Colvin¹¹⁾ の研究

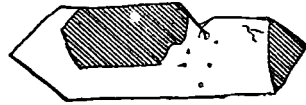
此人達によつて所謂直線速度が單一結晶に就て直接顕微鏡によつて測定せられ、計算の結果と比較せられた。

試料は酸性砒酸加里の脱水反應であつて



單一結晶は第七圖の如くであつて厚さの薄

第七圖



いものである。之を移動式顕微鏡で觀察すると反應は主として結晶稜から出發して一定の速度で進行する。但し各稜の方向に従つて多少異なる速度を有する事が見られた。例へば 20°C に於て

$$u = 1.4 \sim 3.9 \cdot 10^{-6} \frac{\text{cm.}}{\text{sec.}} \quad (\text{平均 } 2.72 \cdot 10^{-6} \frac{\text{cm.}}{\text{sec.}})$$

次に各粒子を厚みのない矩形と考へ之が各邊より一樣に速度 u で小さくなると考へて多數の結晶の集合(略々一定の大きさに撰ぶ)に就て行つた實驗値より

$$u = 1.27 \cdot 10^{-6} \frac{\text{cm.}}{\text{sec.}}$$

此値は上の直接測定した値より小さい。そこで次に各粒子を直徑 a なる圓と考へると分解率 α は

$$\alpha = 2u(t - t_0)/a - u^2(t - t_0)^2/a^2 \dots\dots\dots(22)$$

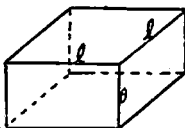
之に數値を入れて出すと

$$u = 1.3 \sim 2.3 \cdot 10^{-6} \frac{\text{cm.}}{\text{sec.}}$$

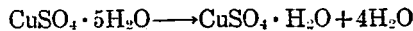
となり直接測定した値に近くなる。

〔11〕 Hume 及び Colvin¹²⁾ の研究

第八圖



彼等の取扱つた反應は



此反應に於ても核の生成速度が速かで最初から粒子表面が反應生成物で包まれてゐると考へた。そして今度は粒子

(54)

(窪川眞男) 固 體 反 應 速 度 論

の形を球若しくは厚みのない矩形、或は圓と考へたが此場合第八圖の如く各稜の長さ l, l, θ , 容積 V なる平行六面體と考へて各面から一定速度 u を以て收縮するものとした。然らば分解率 α は

$$\alpha = \frac{V - (l - 2ut)^2(\theta - 2ut)}{V}$$

$$= \frac{2ut(l^2 + 2\theta l) - 4u^2t^2(2l + \theta) + 8u^3t^3}{l^2\theta} \dots\dots\dots(23)$$

第七表

t	100α	$u \cdot 10^4 \frac{\text{mm.}}{\text{min.}}$
10	12.2	4.20
15	20.4	3.70
20	29.2	3.43
25	37.1	3.53
30	45.5	3.42
35	52.9	3.43
40	59.7	3.46
45	66.9	3.45
50	71.4	3.47
55	76.0	3.42
60	80.2	3.41

試料として一定大きさの結晶を集め、 l, θ を實測して任意の時間 t に於ける分解率より u を出せば第七表の如くである。

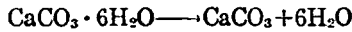
尙此反應は中間に $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の存在が知られてゐるが $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{a})$ の速度は $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{b})$ の速度に比し非常に遅い爲實測の反應速度は (a) の場合に就て測定せられる事を確めた。

(12) Bradley, Colvin 及び Hume¹³⁾
の研究

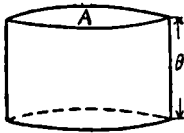
既に〔9〕に於て指摘せる如く反應速度を支配するのに三つの因子がある。其第一の因子である核生成速度と第二の因子である直線速度との間に二つの極端なる差のある場合を考へたのである。即ち第一の場合は核生成速度が直線速度に比して非常に大であつて此場合最初の瞬間に於て各粒子の全表面が核に覆はれて居ると考へた故に第三の因子である粒子の幾何學的考察のみによつて反應速度が計算された。(〔7〕a,〔8〕,〔10〕,〔11〕参照)。他の場合は之とは逆で核生成速度が直線速度に比して非常に小なる場合であつた。(〔7〕b,〔9〕参照)。

然し以上二つの中間の場合として核生成速度と直線速度との間に格段の差のな

い場合が普通であると考へられるから此場合は反應進行中に次々と生成される核を考へに入れねばならない。先づ次の反應に對して爲された考察を紹介し様と思ふ。



第九圖



先づ試料が第九圖の如く面積 A なる平行面より成り厚さ θ なる粒子 n_0 個より成る。そして一個の粒子に於て一度核生成が起つたならば瞬間的に兩平行面に擴がるものと假定すれば此兩面より直線速度 u を以て直角に内部に反應が進行するものと考へられる。

反應の始めから時間 t に於て dt 時間内に核の生成される結晶の數は (21) 式と同じ考へから

$$kn_0 e^{-kt} dt$$

次に時間 t に於て核の生成された一つの粒子を考へると t_2 時間に反應せる體積 dv は

$$dv = 2Au(t_2 - t)$$

故に時間 t に於て核の生成された全粒子に對して

$$dV = 2Aun_0 k(t_2 - t)e^{-kt} dt$$

従つて時間 t_2 迄に分解された全容積 V_t は

$$\begin{aligned} V_t &= 2Aun_0 k \int_0^{t_2} (t_2 - t)e^{-kt} dt \\ &= 2Aun_0 \left(t_2 + \frac{e^{-kt_2} - 1}{k} \right) \end{aligned}$$

茲に於て分解率は $\alpha_{t_2} = \frac{V_{t_2}}{n_0 A \theta}$ なる故に

$$\alpha_{t_2} = \frac{2u}{\theta} \left(t_2 + \frac{e^{-kt_2} - 1}{k} \right) \dots\dots\dots (24)$$

(55)

(森川眞男) 固 體 反 應 速 度 論

(24)式は $t=0$ の時核生成の行はれた粒子が完全に分解される迄即ち $t_2 = \frac{\theta}{2u}$ 迄は成立するが之以上時間が経過すると(24)式は實際より大きい値を與へる故に $t_2 = \frac{\theta}{2u}$ より大なる時間 t_3 に於ては過剰の量だけ差引かねばならない。此過剰の量は $t=0$ と $t=t_3 - \frac{\theta}{2u}$ の間に分解された量に等しい。故に

$$\begin{aligned}\alpha_{t_3} &= \frac{2u}{\theta} \left(t_3 + \frac{e^{-kt_3} - 1}{k} \right) - \frac{2u}{\theta} \left(t_3 - \frac{\theta}{2u} + \frac{e^{-k(t_3 - \frac{\theta}{2u})} - 1}{k} \right) \\ &= \frac{2u}{\theta} \left[\frac{\theta}{2u} + \frac{e^{-kt_3}(1 - e^{\frac{k\theta}{2u}})}{k} \right]\end{aligned}$$

書き換へると

$$\alpha_{t_3} - 1 = \frac{2u}{k\theta} (1 - e^{\frac{k\theta}{2u}}) e^{-kt_3} \dots\dots\dots (25)$$

(25)式は更に次の如くなる。

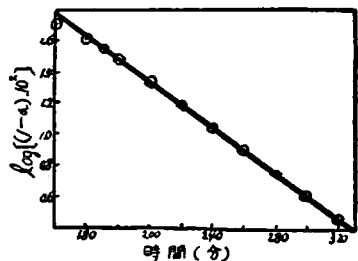
$$\log(1 - \alpha_{t_3}) = \log k' - 0.4343kt_3$$

$$\text{茲に } k' = \frac{2u}{k\theta} (e^{\frac{k\theta}{2u}} - 1)$$

故に $\log(1 - \alpha_{t_3})$ と t_3 とは直線關係を示さねばならない。

第十圖に見る如く實驗の結果は此關係を満足させてゐる。此直線の傾斜から k 即ち核生成の速度恒数が得られる(第八表参照)。尙此實驗曲線の始めの部分が直線を外れてゐるが此直線と交はる時間が近似的に $\frac{\theta}{2u}$ を與へる譯であるから之から直線速度 u が計算される(θ は豫め測定されて居る)。正しい u の値は k を(24)に代入して得られる。

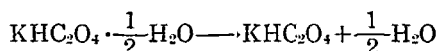
第十圖



第 八 表

温度°C	$2u/9 \cdot 10^3 \text{ min.}^{-1}$	$k \cdot 10^3 \text{ min.}^{-1}$	$u \cdot 10^7 \frac{\text{cm.}}{\text{min.}}$
7.07	2.54	9.69	6.31
7.07	2.58	9.89	6.48
10.07	6.65	17.4	16.62
10.07	6.50	16.8	16.26

次に彼等の取扱つた反應は



此反應は既に〔10〕に於て取扱はれたが(22)式の適用されるのはシグモイド曲線の終りの部分であつた。此處には其初めの部分を核生成速度を考へに入れた一層厳密なる考察を紹介し様と思ふ。

今迄は核生成が單に結晶表面に於て起ると考へたが更に進んでより活性である結晶稜に於て起ると考へる方が妥當である。そこで結晶を厚さの非常に薄い平面状のものと考へ核生成速度を其周邊に比例すると假定する。尙多くの結晶を考へ

第十一圖



る代りに全周邊と同一の周邊を有し、全表面積と同一の表面積を有する一つの結晶を考へる。

最初の周邊の長さを l_0 、此周邊の中に於て核になり得る點の數を n_0 とし時間 t に残つて居る値を夫々 l_t 及び n_t とする。然らば

$$-\frac{dn_t}{dt} = kl_t \dots\dots\dots (23)$$

第十一圖の如く周邊から速度 u を以て半圓が成長すると考へれば時間 t に於て反應の出發した點の數は $(n_0 - n_t)$ であるから有効な周邊は次式に従つて減少する。

(58)

(窪川眞男) 固 體 反 應 速 度 論

$$-\frac{dn_t}{dt} = 2(n_c - n_t)u \dots\dots\dots (27)$$

此 dt 時間に dn_t 個の核が生長するが此影響は二次的であるから無視して(26), (27)兩式より

$$-\frac{d^2n_t}{dt^2} + 2k(n_c - n_t)u = 0$$

之を積分して

$$n_c - n_t = l_c \left(-\frac{k}{2u} \right)^{\frac{1}{2}} \sin \left[(2ku)^{\frac{1}{2}} t \right] \dots\dots\dots (28)$$

扱 t と $t+dt$ の間に出来る核から t_1 時間に成長する面積は(半圓と假定して)

$$\frac{1}{2} \pi u^2 (t_1 - t)^2 \frac{dn_t}{dt} \cdot dt$$

故に時間 t , 迄に反應の起つた全面積は

$$\int_0^{t_1} \frac{1}{2} \pi u^2 (t_1 - t)^2 k l_c \cos \left[(2ku)^{\frac{1}{2}} t \right] dt \dots\dots\dots (28)$$

此積分を行ふと分解率は $\sin \left[(2k\mu)^{\frac{1}{2}} t \right]$ に比例せねばならない。併し乍ら此結果は實驗結果を満足せしめない故に理論に修正を加へねばならない。

上の考へでは結晶稜に於て核生成が起ると假定したが結晶表面に於ては更に一層活性な點がある。即ち結晶先端である。通常の格子點、結晶稜及び結晶先端の三つは夫々核生成の活性化エネルギーに大なる差を持つてゐるが此内最も非對稱的な結晶先端が最も大なる活性を有し従つて最も大なる核生成速度を有しなければならない。

一つの結晶に於て核となり得る點(即ち結晶先端)が n_c 個存在すると考へる。時間 t に於て n_t 個残つてゐるとすれば前と同様の考へで

$$n_t = n_c e^{-kt}$$

次に結晶の形を n_c 角形と考へ、其各先端から扇形に反應が進むと考へると扇形の平均中心角は次の如くである。

$$\pi \left(1 - \frac{2}{n_c} \right)$$

故に(29)式と同様の導き方によれば任意の時間 t_1 に於ける生成物の面積は

$$A_{11} = \int_0^{t_1} \frac{1}{2} \pi \left(1 - \frac{2}{n_0} \right) k n_0 u^2 (t_1 - t)^2 e^{-kt} \cdot dt \dots \dots \dots (30)$$

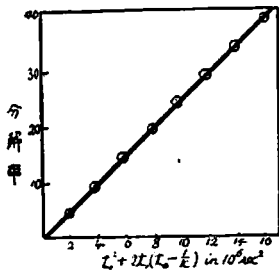
之を積分し且實驗値との比較の爲 $t=0$ に對する補正をすれば次の如くなる。

$$A_{11} / \frac{1}{2} \pi n_0 u^2 \left(1 - \frac{2}{n_0} \right) = t_1^2 + 2t_1 \left(t_0 - \frac{1}{k} \right) + \frac{2e^{-kt_0}}{k^2} (1 - e^{-kt_1}) \dots \dots \dots (31)$$

(31)式の最後の項は小なる故無視すれば分解率は

$$t_1^2 + 2t_1 \left(t_0 - \frac{1}{k} \right)$$

第十二圖



に比例しなければならない。此關係は Hume 及び Colvin [11] の數値によつて第十二圖の如く充分満足されてゐる。

尙十二圖の直線の傾斜から得られる

$$\frac{1}{2} \pi A_0 n_0 u^2 \left(1 - \frac{2}{n_0} \right)$$

の値に $2.55 \cdot 10^{-8}$ に $A_0 = 1.04 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$,

$u = 2.72 \cdot 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ を代入すると $n_0 = 4 \sim 5$

となる。即ち結晶が四角又は五角形を成す事となる。之は理解し得る値である。

以上で此項を終り最後に接觸作用の見地から少しく考察を試み様と思ふ。

3. 接觸作用の見地より見たる固體反應

既に[12]に於て紹介せる如く Hume 及び Colvin¹³⁾ の思想をたどると興味ある結果が得られる。即ち核になり得べき點を最初單に結晶表面と考へ次に結晶稜を考へ最後に最も活性的な點として結晶先端を考へたのである。併し乍ら結晶稜或は結晶先端を如何なる場合にも考へねばならないと云ふのではない。之は[9]に於て考へた3個の條件に依つて知られる様に試料が異り、又條件が異なれば反應速度式も異なるものであるから必ずしも結晶稜又は結晶先端を考へに入れる必要はないが如何なる場合に於ても最初反應を起し始める點は結晶先端、結晶の破壊點

の如く非常に不安定な分子であり同時に最も活性な分子であると考へねばならない。此考へは Taylor¹⁴⁾, Schwab 及び Pietsch¹⁵⁾ の氣體反應に於ける固體觸媒に就て考へたのと全く同様である。即ち斯る不安定な分子は自らの化學反應の活性化エネルギーが最も低くなければならない。従つて斯かる點は最も大なる反應速度を有する故に先づ其處から反應が出發するであらう。次に一旦核が生成すると之に隣つてゐる未反應の分子は活性化を受けて續いて反應を起すであらう。即ち氣體反應に於ける場合の如く吸着による活性化エネルギーの減少と同一であると考へられる。之が即ち固體反應の自己觸媒なる所以である。従つて反應生成物のみならず他の物質に接觸する事によつても反應が促進されねばならない。斯くの如き實例は屢々見出されてゐる。例へば Ag_2O の分解は白金によつて促進される¹⁾。此場合には白金自身が核になつて他の部分が出來た Ag 蒸氣を結晶せしめるのではないかと考へられるが他の物質例へば MnO_2 の如く結晶學的に著しく異つた物質によつても反應が促進される事から（此場合 MnO_2 が核になるとは考へられない）上の如く之等の物質に隣り合ふ事によつて反應の活性化熱が低下すると考へねばならない。尙輕石の如き物質によつても過マンガン酸銀の分解が促進される²⁾、其他窒化カルシウム生成に對するナトリウムの作用、或は酸化水銀の分解に對する Ni , Fe , Mn 等の酸化物の強い促進作用等¹⁰⁾が知られてゐる。尙興味のあるのは過マンガン酸加里の分解に對する Roginsky 及び Schulz⁵⁾ [前出] の研究であつて此反應は各種元素の酸化物によつて促進されるが就中

Ni , Co , Mn^{IV} , Fe , Cu

の作用が著るしく之に次いで

Mn^{III} , Ag , Sn , Pb , Cr , Al

然るに

W^{IV} , Mg , Ca , Si

によつては少しも促進されない。

斯くの如く轉移元素（一般に正磁性を有す）の強い觸媒作用は氣體反應に對しても亦屢々見られる處である。

文 献

- 1) G. N. Lewis: Z. physik. Chem. 52, 310 (1905).
- 2) A. Sieverts und Theberath: Z. physik. Chem. 100, 463 (1922).
- 3) Hinshelwood and Bown: Phil. Mag. (6). 40, 569 (1920).
- 4) Macdonald and Hinshelwood: J. Chem. Soc. L. 127, 2764 (1925).
- 5) W. Fraenkel und W. Goetz: Z. anorg. u. allg. Chem. 144, 45 (1925).
- 6) Roginsky und Schulz: Z. physik. Chem. A. 138, 21 (1928).
- 7) Centnerszwer und Bruzs: Z. physik. Chem. 119, 405 (1926).
- 8) Topley and Hume: Proc. Roy. Soc. 120, 211 (1928).
- 9) Spencer and Topley: J. Chem. Soc. 2633 (1929).
- 10) Hume and Colvin: Phil. Mag. 8, 589 (1929).
- 11) Hume and Colvin: Proc. Roy. Soc. (A) 125, 635 (1929).
- 12) Hume and Colvin: Proc. Roy. Soc. (A) 132, 548 (1931).
- 13) Bradley, Colvin and Hume: Proc. Roy. Soc. (A) 137, 531 (1932).
- 14) Taylor: Proc. Roy. Soc. L. (A) 108, 105 (1925).
Taylor: J. physic. Chem. 30, 145 (1926).
- 15) Schwab und Pietach: Z. physik. Chem. (B) 1, 335 (1929).
Schwab und Pietsch: Z. Elektrochem. 35, 573 (1929).
- 16) Antropoff und German: Z. physik. Chem. (A) 137, 209 (1928).
- 17) Roginsky, Sapogonikoff u. Kutscherenko: Zbl. 1929, II, 2747—

(62)

(窪川眞男) 固 體 反 應 速 度 論

Ukrain. chem. J. 4, 99 (1929).

- 18) Schwab: Katalyse vom Standpunkt der chemischen Kinetik. s. 175
(1931).