

The Decomposition of Methane on the Surface of Platinum. II.

By

Masao Kubokawa.

(Laboratory of Physical Chemistry, Kyoto Imperial University.)

Abstract from 1st Report.*

The reaction $\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$, was investigated with an electrically heated wire of platinum. The results obtained by the qualitative experiments are as follows:—

- (1) The reaction being entirely heterogeneous, the activity of the surface rapidly decreases in the successive experiments on account of a poisonous substance produced by the reaction.
- (2) The poisonous substance which adhered so strongly to the surface was found to be carbon produced by the reaction.
- (3) It was found that the activity reappeared after the removal of the carbon by heating the wire in the atmosphere of oxygen under certain conditions.
- (4) The analysis of the reaction velocity led to the conclusion that the retarding effect of the reaction products was too strong for Langmuir's theorem to be applicable.

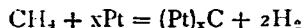
Abstract from the Present Report.

(1) A new equation was proposed for the reaction velocity of the decomposition of methane on the surface of platinum, that is

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k(a-x)}{x^n}, \quad n > 1$$

where a is the initial amount of methane; x , the decomposed amount at time t ; and n , a certain constant, larger than one, which seems to depend upon the heterogeneity of the surface.

- (2) The above equation was proved with satisfaction in several experiments with the pressure range of 0.79—4.51 mm. and the temperature range of 1000°—1300°C.
- (3) No effect of the added hydrogen was observed.
- (4) The value of 31 Kcal was obtained for the apparent heat of activation. This low value was accounted for by the occurrence of the following reaction:



which probably takes place on the active portion of the surface.

Feb. 1934.

* This Review, 6, 81—105 (1932).

白金表面に於けるメタンの分解

(第 二 報)

窪 川 眞 男

著者は前報¹⁾に於て加熱白金線の存在に於けるメタンの分解に就て二三の定性的實驗結果を報告した。そして此反應が全く異相的であつて反應生成物なる炭素が白金の一部表面に對して不可逆的に吸着される爲に反應が著るしく抑制される事を見出した。反應速度論的に見る此場合從來一般に適用されてゐる Langmuir の式の不適當なる事を指摘したが本報に於ては先づ適當なる速度式を提出し、更に其後行はれた二三の實驗結果を報告し様と思ふ。

〔I〕 新らしき反應速度式に就て

先づ次の如き反應速度式を考へて見る。

$$(1) \quad \frac{dx}{dt} = k \frac{(a-x)}{x^n}$$

但し a はメタンの最初の分子數、 x は時間 t 迄に生成された炭素原子の數、從つて $(a-x)$ は時間 t に於けるメタンの分壓に比例する量である。 k 及び n は夫々恒數を示す。此式の意味は次の如くである。即ちメタンの分解速度は白金表面に衝突するメタンの分子數に比例し、生成された炭素原子 x は觸媒表面をメタン分解に都合のよい部分から順次に覆ふと考へて x^n に逆比例すると置いたのである。²⁾

此式の理論的考察は次報に譲る事として 先づ均一表面に對する速度式と比較して見様と思ふ。³⁾

(1) 式に於て $n=0$ と置けば一次反應となり反應生成物の吸着が非常に弱く反應に對して何等抑制作用を呈しない場合である。次に $0 < n < 1$ の場合は反應生成物が多少抑制作用を示す場合であつて $\frac{dx}{dt} = \frac{k(a-x)}{1+bx}$ の近似式である。更に $n=1$ の場合は反應生成物の吸着が甚だ強い極限の場合である。然るに吾々の場合は $n > 1$ であつて(後章参照)均一表面に對する理論では説明出来ぬ程強い抑制作用を受けるのである。

偕て (1) 式を積分すれば次の如くなる。

$$(2) \quad kt + \text{const.} = -a^n \ln(a-x) + na^{n-1}(a-x) - \frac{n(n-1)}{2} a^{n-2} \frac{(a-x)^2}{2} + \dots \\ \dots + (-1)^{k-1} \frac{n(n-1)(n-2)\dots(n-k+1)}{k!} a^{n-k} \frac{(a-x)^k}{k} + \dots$$

$t=0$ の時 $x=0$ であるから積分常數は次の如くなる。

$$(2') \quad \text{const.} = -a^n \ln a + na^{n-1}a - \frac{n(n-1)}{2} a^{n-2} \frac{a^2}{2} + \dots \\ \dots + (-1)^{k-1} \frac{n(n-1)(n-2)\dots(n-k+1)}{k!} \frac{a^n}{k} + \dots$$

故に

$$(3) \quad kt = a^n \ln \frac{a}{a-x} - na^{n-1}x + \frac{n(n-1)}{2} \frac{a^{n-2}}{2} [a^2 - (a-x)^2] - \dots \\ \dots + (-1)^k \frac{n(n-1)(n-2)\dots(n-k+1)}{k!} \frac{a^{n-k}}{k} [a^k - (a-x)^k] + \dots$$

1) 本誌, 6, (原) 81—105(昭和7年)

2) 此考へは鯨島氏が多孔質固態の氣體收着速度に對して探られた考へとよく似てゐる。鯨島, 本誌, 6, (原) 1—15 (昭和7年)

3) 本誌, 6, (原) 102(昭和7年)

此級数は n が整数であれば有限であるが其他の場合は無限級数である。然し吾々の場合、 $\frac{a-x}{a} < 1$ なる故収斂であり且つ n が1よりあまり大でないから近似値として(3)の右邊の最初の二項のみをとる事が出来る。⁴⁾

即ち

$$(4) \quad \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{n}{a} \frac{x}{t} + \frac{k}{a^n}$$

左邊は一次反應の速度恆數である。之を常用對數で表はして K_m' と置けば

$$(4') \quad K_m' = \frac{n}{2.303a} \frac{x}{t} + \frac{k}{2.303a^n}$$

此式は第一報に於て認めた總ての傾向を満足させる。即ち

- 1) K_m' と x/t との直線關係を與へる。
- 2) 此直線の傾斜は $1/2.303a$ より大である。
- 3) x/t 軸上の交點は $|x/t|_{K_m'=0} = k/na^{n-1}$ なる故に初壓 a の大なる程原點に近くなるから、初壓の異なる各直線は x/t 軸上の一點に交はらない。⁵⁾

〔II〕 速度恆數の計算

(4')式を、既に第一報に發表せる實驗結果並びに新らしく行つた實驗結果に適用し様と思ふ。實驗裝置及び方法は第一報と同一である。即ち一定の活性表面を得る爲に一定時間酸素中で線條を赤熱して吸着炭素を除き然る後更に一定時間水素中に於て赤熱して吸着された酸素を除いた後(即ち一定條件に於て水素を吸着せる線條に就て)メタン分解を行はしめた。此處理に依つて始めて活性なる表面を得ると共に再現し得る結果が得られた。

以下第一表より第五表迄は既に發表せる Filament 1. に對する計算結果、第六表より第十一表迄は新らしく行つた Filament 2. に對する計算結果である。是等の表に於て t は時間(分)、 x は分解量 (mm. Hg)、 k' は比較の爲(1)式に於て $n=1$ と置いて計算せる速度恆數であつて t の増加と共に減少して恆數を示さない。最後の欄、 k [min⁻¹] は新らしき速度式(1)に於ける速度恆數であつて先づ $K_m' - x/t$ 直線の傾斜から n を算出し之を(4')に代入して得た値である。 k は各實驗毎に多少異なるが一つの實驗に於ては可成りよい恆數を示してゐる。但し各實驗の最初の數値のみは常に小さい値を示すので除外した。之は線條の溫度が未だ實驗溫度に到達しなかつた爲であると思はれる。

Table I
Exp. 30. (1200°C) Fil. 1.
 $p_0=1.02\text{mm.}$ $p_0'(a)=1.41\text{mm.}$

t (min.)	x (mm.)	k'	k ($n=1.23$)	t	x	k'	k ($n=1.23$)
1	0.54	0.140	—	60	1.21	0.026	0.023
2	0.61	0.095	0.027	70	1.25	0.026	0.023
4	0.67	0.060	0.027	80	1.28	0.026	0.023
5	0.72	0.057	0.026	90	1.31	0.027	0.026
7	0.76	0.047	0.024	100	1.33	0.027	0.026
10	0.83	0.042	0.025	110	1.35	0.028	0.028
15	0.90	0.035	0.023	120	1.36	0.028	0.028
20	0.95	0.031	0.022	140	1.37	0.026	0.026

4) 例へば $n=1.1$, $a=10$, $x=5$ の場合 (3)の各項は次の如くなる。 $kt=8.93-6.93+0.26-0.06+\dots$

5) 本誌, 6. (原) 101 (昭和7年), 第14圖参照。

(窪川) 白金表面に於けるメタンの分解

21

25	1.00	0.030	0.022	160	1.38	0.025	0.025
30	1.05	0.029	0.023	180	1.38	0.022	0.022
40	1.12	0.028	0.023	200	1.39	0.023	0.023
50	1.17	0.027	0.023				mean 0.0245

Table II
Exp. 31. (1200°C). Fil. 1
 $p_0=0.79\text{mm.}$ $p_0'(a)=1.07\text{mm.}$

t (min.)	x (mm.)	k'	k (n=1.24)	t	x	k'	k (n=1.24)
1	0.45	0.133	0.025	30	0.87	0.031	0.023
2	0.51	0.091	0.030	35	0.90	0.030	0.025
4	0.59	0.066	0.031	40	0.93	0.031	0.026
7	0.67	0.055	0.022	45	0.95	0.031	0.026
10	0.73	0.045	0.027	50	0.97	0.031	0.029
15	0.78	0.041	0.029	55	0.98	0.030	0.027
20	0.82	0.037	0.027	60	1.00	0.032	0.028
25	0.85	0.034	0.026				mean 0.0274

Table III
Exp. 32. (1200°C). Fil. 1
 $p_0=1.73\text{mm.}$ $p_0'(a)=2.45\text{mm.}$

t (min.)	x (mm.)	k'	k (n=1.24)	t	x	k'	k (n=1.24)
1	0.80	0.167	—	15	1.45	0.050	0.032
2	0.98	0.135	0.022	17	1.49	0.047	0.032
3	1.07	0.111	0.032	20	1.52	0.042	0.030
5	1.18	0.086	0.036	23	1.56	0.040	0.029
7	1.25	0.070	0.034	26	1.60	0.038	0.029
10	1.33	0.059	0.033	30	1.67	0.038	0.031
12	1.39	0.054	0.032				mean 0.0310

Table IV
Exp. 33. (1200°C). Fil. 1
 $p_0=1.86\text{mm.}$ $p_0'(a)=2.60\text{mm.}$

t (min.)	x (mm.)	k'	k (n=1.23)	t	x	k'	k (n=1.23)
1	0.87	0.188	—	16	1.51	0.047	0.032
2	1.00	0.131	0.020	20	1.58	0.043	0.032
3	1.06	0.100	0.024	23	1.62	0.040	0.030
5	1.18	0.078	0.029	26	1.66	0.037	0.029
7	1.28	0.069	0.033	30	1.70	0.035	0.027
10	1.36	0.057	0.032				mean
13	1.43	0.050	0.030				0.0289

(窪川) 白金表面に於けるメタンの分解

Table V

Exp. 34. (1200°C). Fil. 1

 $p_0 = 2.76 \text{ mm.}$ $p_0'(a) = 4.00 \text{ mm.}$

t (min.)	x (mm.)	k'	k (n=1.23)	t	x	k'	k (n=1.23)
1	1.40	0.320	—	15	2.00	0.052	0.020
2	1.51	0.191	0.025	20	2.10	0.044	0.027
3	1.56	0.138	0.026	25	2.18	0.039	0.026
5	1.67	0.094	0.024	30	2.24	0.035	0.024
7	1.75	0.077	0.027				
10	1.85	0.063	0.028				mean 0.0262

Table VI

Exp. 35. (1200°C). Fil. 2

 $p_0 = 0.60 \text{ mm.}$ $p_0'(a) = 0.79 \text{ mm.}$

t (min.)	p' (mm.)	x (mm.)	K_m'	x/t	k'	k (n=1.16)
1	1.09	0.30	0.2074	0.300	0.077	—
2	1.16	0.37	0.1372	0.185	0.061	0.034
3	1.21	0.42	0.1098	0.140	0.060	0.036
5	1.27	0.48	0.0812	0.096	0.052	0.035
7	1.31	0.52	0.0666	0.074	0.047	0.034
10	1.35	0.56	0.0536	0.056	0.041	0.031
15	1.41	0.62	0.0445	0.041	0.040	0.032
20	1.45	0.66	0.0392	0.033	0.038	0.033
25	1.49	0.70	0.0377	0.028	0.040	0.035
30	1.51	0.72	0.0348	0.024	0.039	0.034
						0.0338

Table VII

Exp. 36. (1200°C). Fil. 2

 $p_0 = 1.06 \text{ mm.}$ $p_0'(a) = 1.50 \text{ mm.}$

t (min.)	p' (mm.)	x (mm.)	K_m'	x/t	k'	k (n=1.17)
1	2.00	0.50	0.1761	0.500	0.1083	—
2	2.10	0.60	0.1109	0.300	0.083	0.034
3	2.17	0.67	0.0857	0.223	0.073	0.038
5	2.27	0.77	0.0626	0.154	0.062	0.038
7	2.33	0.83	0.0500	0.119	0.054	0.036
10	2.42	0.92	0.0413	0.092	0.051	0.038
15	2.52	1.02	0.0330	0.068	0.046	0.037
20	2.59	1.09	0.0282	0.055	0.042	0.036
25	2.65	1.15	0.0253	0.046	0.041	0.036
30	2.70	1.20	0.0233	0.040	0.036	0.036
						0.0366

(窪川) 白金表面に於けるメタンの分解

23

Table VIII

Exp. 37. (1200°C). Fil. 2.

 $p_0 = 1.60 \text{ mm.}$ $p_0'(a) = 2.34 \text{ mm.}$

t (min.)	p' (mm.)	x (mm.)	K_m'	x/t	k'	k (n=1.17)
1	3.09	0.75	0.1652	0.750	0.140	—
2	3.21	0.87	0.0995	0.435	0.101	0.032
3	3.28	0.94	0.0734	0.313	0.082	0.034
5	3.40	1.06	0.0517	0.212	0.066	0.035
7	3.47	1.13	0.0404	0.161	0.056	0.034
10	3.55	1.21	0.0312	0.121	0.047	0.031
15	3.66	1.32	0.0238	0.088	0.040	0.029
20	3.76	1.42	0.0200	0.071	0.037	0.029
25	3.84	1.50	0.0172	0.060	0.033	0.026
30	3.93	1.59	0.0163	0.053	0.035	0.030
						0.0311

Table IX

Exp. 38. (1200°C). Fil. 2.

 $p_0 = 1.86 \text{ mm.}$ $p_0'(a) = 2.76 \text{ mm.}$

t (min.)	p' (mm.)	x (mm.)	K_m'	x/t	k'	k (n=1.17)
1	3.53	0.77	0.1421	0.770	0.133	—
2	3.71	0.95	0.0917	0.475	0.108	0.033
3	3.80	1.04	0.0685	0.347	0.088	0.035
5	3.89	1.13	0.0457	0.226	0.065	0.032
7	3.97	1.21	0.0358	0.173	0.055	0.030
10	4.07	1.31	0.0279	0.131	0.046	0.029
15	4.21	1.45	0.0216	0.097	0.040	0.028
20	4.31	1.55	0.0179	0.078	0.036	0.027
25	4.41	1.65	0.0158	0.066	0.034	0.029
30	4.50	1.74	0.0144	0.058	0.034	0.028
						0.0301

Table X

Exp. 39. (1200°C). Fil. 2.

 $p_0 = 2.01 \text{ mm.}$ $p_0'(a) = 2.98 \text{ mm.}$

t (min.)	p' (mm.)	x (mm.)	K_m'	x/t	k'	k (n=1.18)
1	3.86	0.88	0.1520	0.880	0.163	—
2	4.03	1.05	0.0943	0.525	0.122	0.034
3	4.13	1.15	0.0706	0.383	0.101	0.039
5	4.26	1.28	0.0488	0.256	0.079	0.030
7	4.34	1.36	0.0378	0.194	0.065	0.037
10	4.41	1.43	0.0284	0.143	0.051	0.032

(窪川) 白金表面に於けるメタンの分解

15	4.54	1.56	0.0215	0.104	0.043	0.030
20	4.65	1.67	0.0179	0.084	0.039	0.030
25	4.76	1.78	0.0158	0.071	0.037	0.030
30	4.86	1.88	0.0144	0.063	0.036	0.030
						0.0324

Table XI

Exp. 40. (1200°C). Fil. 2

 $p_0 = 2.94 \text{ mm.}$ $p_0'(a) = 4.51 \text{ mm.}$

t (min.)	p' (mm.)	x (mm.)	K_m'	x/t	k'	k ($n=1.18$)
1	5.79	1.28	0.1449	1.280	0.225	—
2	6.01	1.50	0.0877	0.750	0.161	0.035
3	6.08	1.57	0.0619	0.523	0.120	0.034
5	6.23	1.72	0.0417	0.344	0.089	0.036
7	6.32	1.81	0.0318	0.259	0.071	0.033
10	6.43	1.92	0.0241	0.192	0.058	0.031
15	6.60	2.09	0.0180	0.139	0.048	0.030
20	6.74	2.23	0.0148	0.112	0.042	0.028
25	6.88	2.37	0.0129	0.095	0.039	0.030
30	7.01	2.50	0.0117	0.083	0.038	0.031
						0.0320

Filament 2. に対する各実験 (Exp. 35—40) に就て $x-t$ 図並びに $K_m'-x/t$ 図を畫けば夫々 Fig. 1 及び Fig. 2 の如くである。

Fig. 1

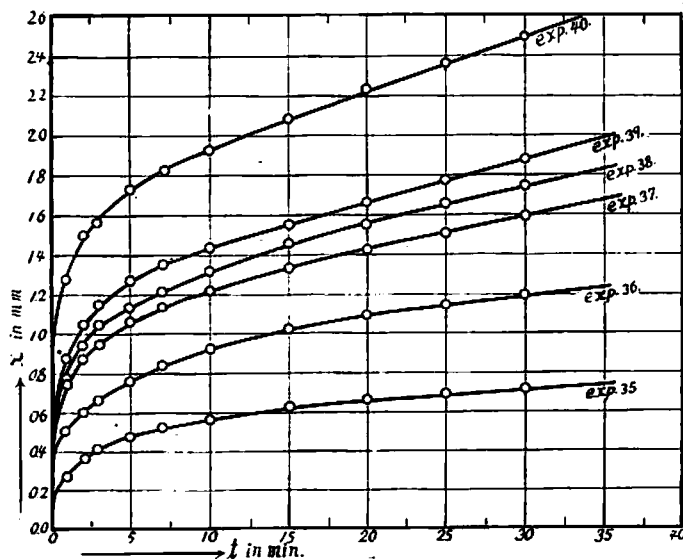
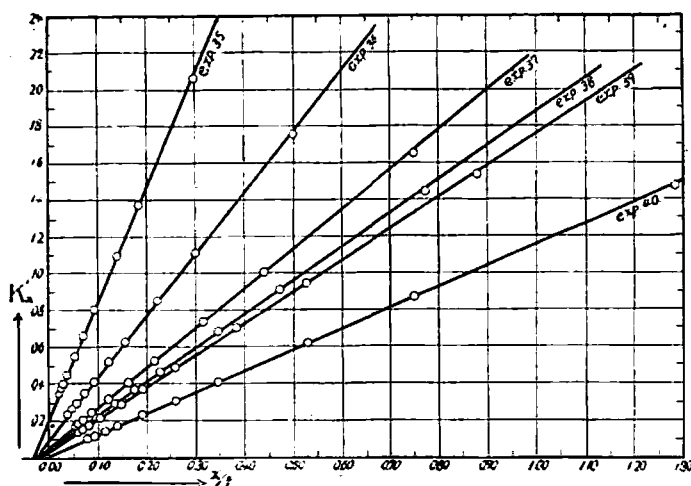


Fig. 2



以上の実験結果によれば 1200°C に加熱せる白金表面に於けるメタンの分解速度は(1)式によつて充分よく表はされてゐる (Exp. 30 によれば反応が完結する迄適用される事が解る)。次に比較の爲以上の各実験に對する n 及び k (平均値)を Table XII に掲げる。

Table XII

Filament 1.				Filament 2.			
Exp.	a (mm.)	n	k	Exp.	a (mm.)	n	k
31	1.07	1.24	0.0274	35	0.79	1.16	0.0338
30	1.41	1.23	0.0245	36	1.50	1.17	0.0366
32	2.45	1.24	0.0310	37	2.34	1.17	0.0311
33	2.60	1.23	0.0289	38	2.76	1.17	0.0301
34	4.00	1.23	0.0262	39	2.98	1.18	0.0324
				40	4.51	1.18	0.0320

Table XII を一覽すれば n は一定温度 (1200°C) に於ては壓力に無關係であつて線條を異にすれば變化する。而して此場合二つの線條は略々同一表面積を有し表の如く殆んど同一の速度恒數を示してゐる故に n は觸媒表面の微細性 (Differenziertheit) を表はす一つの係數であると考へる事が出来る。

〔III〕 種々の條件に於ける實驗結果

以上の各實驗は何れも 1200°C に於てメタンの壓力のみを變化せしめて行つたのであつた。次に測定方法を變へた場合、被毒線條を使用せる場合、水素を加入せしめた場合、及び種々の溫度に於ける測定結果に就て述べ様と思ふ。

(1) 測定方法を變へた場合

反應速度の測定に當つて今適用した方法は次の如くであつた。⁶⁾ 即ち先づ室溫に於て反應管に瓦

6) 本誌, 6, (原) 93 (昭和7年) 参照

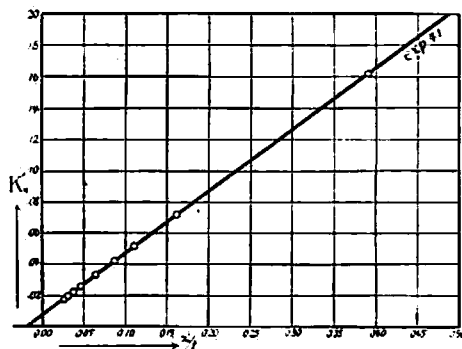
斯を満たし(壓力 P_0)、次に線條に電流を通し始めてから(5秒後を $t=0$ と置いて)任意の時間に於て線條を加熱せる儘刻々變化する壓力(p')の測定を行つた。そして $t=0$ に於ける壓力 P_0' は直接求め難き爲最後に電流を切つて室溫に下つた時の壓力(p)から Boyle の法則が適用されるものとして計算を行つた。此方法は加熱状態に於ける管内の平均溫度が壓力の變化に對して餘り變化しない場合には差支へないが、吾々の場合果して穩當であるかどうか疑問である。

此疑問を除く爲に次の如き測定方法を用ひた、即ち從來の如く電流を通じた儘連續的に壓力を測定する事を避けて斷續的に電流を絶つて室溫に於ける壓力を読む事とした。毎回電流を絶つて後約20分置いて壓力を讀んだ。斯くの如くすれば上述の如き疑問の餘地がなくなると共に P_0' に對する假定も不必要になる。此方法に依つて行つた實驗の一例 (Exp. 41)を Table XIII 及び Fig. 3 に掲げる。

Table XIII
Exp. 41. (1200°C). Fil. 2
 $p_0(a)=1.25\text{mm.}$

t (min.)	p (mm.)	x (mm.)	K_m'	x/t	k'	k ($n=1.15$)
1	1.64	0.39	0.1623	0.390	0.097	0.019
3	1.74	0.49	0.0720	0.163	0.044	0.020
5	1.81	0.56	0.0516	0.112	0.037	0.021
7	1.87	0.62	0.0425	0.089	0.034	0.021
10	1.93	0.68	0.0341	0.068	0.030	0.021
15	2.00	0.75	0.0265	0.050	0.026	0.020
20	2.05	0.80	0.0222	0.040	0.024	0.019
25	2.10	0.85	0.0198	0.034	0.023	0.019
30	2.15	0.90	0.0184	0.030	0.023	0.021
						0.0201

Fig. 3



算出困難である) 線條に就て行つた實驗結果を Table XIV に掲げる。

此結果を見れば n 及び k の値を少しく異にするのみで、(1)式が適用されるから上述の疑問も解消される譯である。

(2) 被毒線條を使用せる場合

前記諸實驗はいづれも實驗前に酸素處理並びに水素處理を行つて一定の活性状態に回復せしめた後行つたのであつた(第一報 p. 89, 98 参照)。前處理を行はざる場合、或は前處理が不完全なる場合には吸着せる炭素の爲に甚だ小さい反應速度を與へる。今極めて微量の被毒を受けた(不可逆的に吸着せる炭素の量は

Table XIV

Exp. 42. (1200°C). Fil. 1.
 $p_0 = 1.74 \text{ mm.}$ $p_0'(a) = 2.50 \text{ mm.}$

t (min.)	p (mm.)	x (mm.)	K_m'	x/t	k ($n=1.10$)
1	2.84	0.34	0.0633	0.346	—
2	3.00	0.50	0.0485	0.250	0.0047
4	3.06	0.56	0.0276	0.140	0.0050
10	3.17	0.67	0.0136	0.0670	0.0051
12	3.20	0.70	0.0119	0.0583	0.0048
15	3.24	0.74	0.0102	0.0493	0.0049
20	3.30	0.80	0.00838	0.0400	0.0047
25	3.36	0.86	0.00732	0.0344	0.0047
30	3.40	0.90	0.00647	0.0300	0.0047
40	3.50	1.00	0.00555	0.0250	0.0049
					0.00483

此結果を活性表面に就て行つた前記 Exp. 31—34 (Table XII 参照) と比較すれば k の非常に小なる事と同時に n も亦小となる事が知られる。斯かる傾向は前處理の不完全なる場合にも見られる。斯様に被毒線條に就て反應を行ふと n が小になる事は注目すべき事と思はれる。

(3) 水素を加入せしめた場合

既に前處理の項に於て (第一報, p. 87—92) 水素の不可逆的吸着による妨害作用の極めて小なる事を知つたが反應進行中に生成される水素も亦何等の抑制作用を呈しないものであらうか。此問題を確める爲に次の如く豫め水素を加入せしめたメタンに就て反應を起さしめた。即ち比較の爲毎回メタンの初壓を略々同一にとり、之に水素を加へざる場合及び種々の壓力にて加入せしめた場合に就き何れも 1200°C に於て10分間加熱せしめて分解の%を比較した。其結果を Table XV に掲げる。

Table XV

Exp.	CH_4 (mm.)	H_2 (mm.)	% decomp.
43	1.09	0.00	83.5
44	1.09	0.00	83.5
45	1.13	0.00	81.4
46	1.08	0.00	83.3
47	1.15	0.71	81.7
48	1.12	1.05	83.9
49	1.10	1.58	83.6
50	1.10	2.28	82.7
51	1.10	3.02	81.5

Table XV を見れば加入せる水素は反應に對して何等の妨害作用を呈しない事が解る。反應速度解析の結果も亦加入水素の影響を認めなかつた。

(4) 種々の温度に於ける實驗結果

以上の各實驗の温度は 1200°C であつた。1300°C の附近になると白金に對する炭素の吸着が非常に強くなる爲脱着による活性の回復に困難を作つた。又 1000°C 以下に於ては反應速度が極めて小となる爲測定が困難であつた。斯くの如く實驗温度に制限を受ける爲に温度の廣範圍に互つて測定出来なかつた。次に 1100°C 及び 1000°C に於ける實驗結果を Table XVI 及び XVII に掲げる。

次に 1100°C 及び 1000°C に於ける實驗結果を Table XVI 及び XVII に掲げる。

Table XVI

Exp. 52. (1100°C). Fil. 2.

 $p_0 = 1.59 \text{ mm.}$ $p_0'(a) = 2.31 \text{ mm.}$

t (min.)	p' (mm.)	x (mm.)	K_m'	x/t	k'	k ($n=1.13$)
1	2.88	0.57	0.1232	0.570	0.085	0.0126
2	2.95	0.64	0.0704	0.320	0.054	0.0146
3	3.02	0.71	0.0532	0.237	0.046	0.0171
5	3.09	0.78	0.0358	0.156	0.034	0.0159
7	3.14	0.83	0.0276	0.118	0.029	0.0151
10	3.21	0.90	0.0214	0.090	0.024	0.0135
						0.0148

Table XVII

Exp. 53. (1000°C). Fil. 2.

 $p_0 = 1.63 \text{ mm.}$ $p_0'(a) = 2.31 \text{ mm.}$

t (mm.)	p' (mm.)	x (mm.)	K_m'	x/t	k'	k ($n=1.06$)
1	2.62	0.31	0.0626	0.310	0.023	0.0047
2	2.69	0.38	0.0391	0.190	0.018	0.0069
3	2.75	0.44	0.0306	0.147	0.016	0.0074
5	2.83	0.52	0.0222	0.104	0.014	0.0083
7	2.87	0.56	0.0172	0.080	0.012	0.0070
10	2.92	0.61	0.0133	0.061	0.010	0.0064
15	3.01	0.71	0.0105	0.047	0.009	0.0063
20	3.06	0.75	0.0085	0.038	0.007	0.0052
25	3.11	0.80	0.0074	0.032	0.007	0.0057
30	3.16	0.85	0.0066	0.028	0.007	0.0057
						0.00636

Exp. 52 及び 53 の如く 1000°C 及び 1100°C に於ても 1200°C に於けると全く同じ反応型式をとるが n の値が低温になるに従つて減少して次第に 1 に近づく傾向を示してゐる。

〔IV〕 活性化熱の計算と初期反応に就て

異相反應に於ても均一反應に於けると同様に Arrhenius の式によつて反應の溫度係数は次の如く表はされる。

$$\frac{1}{k} \cdot \frac{dk}{dT} = \frac{d \ln k}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$$

茲に Q は均一反應の場合と異なり見掛け上の活性化熱である。上式は次の如く書き換へられる。

$$\frac{d \log k}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = \frac{-Q}{2.303 R}$$

此式に依つて Q を求める爲に $\log k$ 及び $\frac{1}{T}$ の關係を求めた (Table XVIII 参照)。

(窪川) 白金表面に於けるメタンの分解

29

Table XVIII

Exp.	T° K	$\frac{1}{T}$	k	log k
52	1273	0.000785	0.00636	-2.20
51	1373	0.000728	0.0148	-1.83
35-40 (mean)	1473	0.000679	0.0327	-1.49

Fig. 4

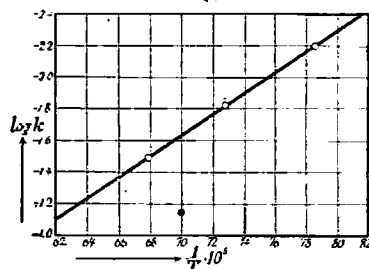


Fig. 4 に図示すれば $\log k$ と $\frac{1}{T}$ とは直線関係にあるから其傾斜から

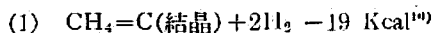
$$Q = 6750 \times 2.303 \times 1.989 = 30920 \text{ cal.}$$

斯くの如くして求められた Q は吾々の如く生成物の抑制作用を伴ふ場合には見掛けの活性化熱 (scheinbare Aktivierungswärme) であつて、眞の活性化熱 E と次の如き関係にあると考へられる。⁷⁾

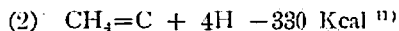
$$Q = E - \lambda + \lambda'$$

茲に λ 及び λ' は夫々メタン及び炭素の白金に對する吸着熱である。 λ に就ては 5 Kcal⁸⁾ の如く小さい値が考へられるが λ' に就ては不明である。Schwab⁹⁾ u. Pietsch⁹⁾ の實驗によれば酸化銅觸媒の表面に於けるメタン分解には炭素の抑制作用が現はれない。従つて上式に於て $\lambda' = 0$ と置き得るのであるが、此場合見掛けの活性化熱として 50-60 Kcal の如く大なる數値を得てゐる。此結果より考ふれば吾々の場合は更に炭素の吸着熱だけ加はつた大きい値が得られる筈であるのに (E 及び λ は同一と假定して)、31 Kcal の如く反つて小さい値が得られたのは如何なる原因によるのであらうか之に關して少しく考察を試み様と思ふ。

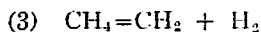
吾々の反應は熱化學的に次式の如く表はされる。



併し乍らメタンは上式に従つて直に反應生成物に迄分解するのでなく Polanyi⁸⁾ に従つて中間階段として原子状態を考へるのが妥當である。此際全部原子に迄分解すれば、



の如く非常に大なる吸熱反應となり、活性化熱の實測値を説明するのに不適當である。又



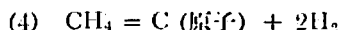
の如き遊離基の生成もメタンの均一分解の際に初期反應として考へられる處であるが觸媒表面に於て斯かる反應を初期反應と考へる事は次の考察によつて不適當である。

Kassel¹²⁾ は觸媒能を有しない石英管中でメタンを分解させ活性化熱 79 Kcal を得て上式の如く CH_2 の生成を氣相に於ける初期反應と考へた。又 Storch¹³⁾ も加熱せる炭素線條の存在に於てメタンを分解せしめ CH_2 の生成を初期反應と考へてゐる。此際活性化熱として 77 Kcal を得てゐる結果より考察すれば炭素は何等觸媒能を有せず(活性化熱を低下せしめざる故)従つてメタン分子は炭素線條の附近の高温度の氣相に於て相互衝突によつて上式の如き反應を起すものと考へられる。

7) Hinshelwood, *Kinetics of Chemical Change in Gaseous System*, p. 232 (1929) 8) Polanyi, *Z. Elektrochem.*, 27, 143 (1921). 9) Schwab u. Pietsch, *Z. physik. Chem.*, 121, 189 (1926); *Z. Elektrochem.*, 32, 430 (1926). 10) Neumann u. Jakob, *Z. Elektrochem.*, 30, 557 (1924). 11) Fajans, *Ber.*, 55, 2826 (1923) に従つて、水素の解離熱を 80 Kcal, 炭素の解離熱(原子昇華熱)を 150 Kcal とすれば上の値となる。12) Kassel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54 3949 (1932) 13) Storch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54 4188 (1932)

扱て吾々の場合の如く活性なる白金觸媒の存在に於ては第一報所載の如く白金表面に於ける異相反應が主として測定せられ、均一相に於ける反應は無視し得る程小である。茲に於て Kassel とは別個の吸着相に於ける初期反應の考察が必要となる。

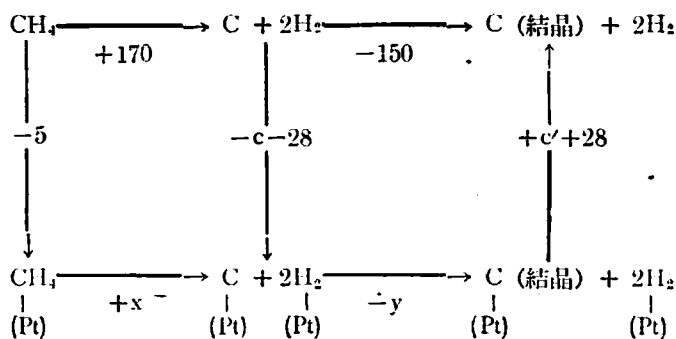
そこで吸着相に於ける初期反應として次の反應を考へ様と思ふ。



此反應に於て水素分子は必ずしも同時に 2 個出来る必要はなく、最初 CH_2 となり更に C (原子) と H_2 とに分れるものと考えられる。茲に吸着相に於ける CH_2 が果して容易に C (原子) となるか或は均一相に飛出して他の瓦斯分子と衝突して反應を起すかと云ふ事が問題となる。此問題は C-H の結合のエネルギーと C-Pt の結合のエネルギーとの大小によつて決定されるが後者に對しては今の處數値を與へる事が出来ない。併し乍ら炭素と活性なる白金原子との間に安定なる吸着化合物(或は炭化物)の生成が考へられる事から(第一報参照) C-Pt 間の結合のエネルギーは相當大なるものであると考へられる。故に CH_2 は不安定、且つ一時的なものであつて氣相に飛出す事なく容易に C (原子) に逆分解されるものと考えられる¹⁴⁾

以上の考察によつて (4) 式を吸着相に於ける初期反應と考へたが此反應の活性化エネルギーに就て考察を進め様と思ふ。

吾々の場合には次の如き輪狀機構が考へられる。



メタン分子は均一相に於て左上から上の途を通つて右上の生成物に達する途と、白金表面に吸着されて下の途を通ると二通りの途が考へられる。吾々の場合問題となるのは吸着せられたる活性状態に必要なエネルギー x である。均一相に於ては此値は 170 Kcal の如く非常に大なる數値が考へられるが、吸着相に於ては C 原子及び H_2 分子の吸着熱が大なればなる程 x の値は小さくて済む譯である。今水素分子の白金に對する吸着熱を 14 Kcal,¹⁵⁾ 炭素原子の吸着熱を c Kcal とすれば

14) 最近 Belchétz, *Trans. Faraday Soc.*, 30 170 (1934). は加熱白金線の存在に於てメタンを分解させ、極めて微量の CH_2 遊離基の生成を検出したと報告してゐる。此 CH_2 は白金表面に於ける初期反應によつて生成されたものでなく、氣相に於ける均一反應によつて生成されたものである事は以上の考察によつて明かである。著者の實驗に於ては酸化還元を繰返へして極めて活性となした白金線を使用したのだから斯くの如き均一反應は純表面反應に比して無視する事が出来る(第一報参照)。

尙白金の如き金屬觸媒が存在する時は、其觸媒が活性である限り直接 C 及び H_2 に分解する表面反應が遊離基の生成される均一分解に比して優位である事は次の事實からも明かである。即ち一般に金屬觸媒が存在する時は高級炭化水素、或は不飽和炭化水素の生成が極めて困難である

Egloff, *Schaad and Lowry, J. Phys. Chem.*, 34 1648 (1930).

此説明として不飽和炭化水素、或は高級炭化水素は CH_2 の如き遊離基の反應によつて生成されると考へられるからである。

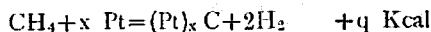
15) Mond, Ramsay and Shields, *Z. physik. Chem.*, 25, 657 (1898)

$$x = 170 + 5 - 28 - c$$

$$= 147 - c \text{ Kcal}$$

c の値は不明である。併し乍ら吾々の実験によつて炭素は白金の一部表面に對して不可逆的に強く吸着される事から(第一報参照)活性なる表面部分に於て炭素の白金に對する吸着は安定なる化學結合と見る事が出来る。¹⁶⁾ 故に c の値として炭素の解離熱 150 Kcal に近い値をとると考へると、從つて x は零に近くなる。尚 C (結晶) の白金に對する吸着熱 c' (先に λ' と置きたるもの) は c に比して非常に小さいものと考へられる。¹⁷⁾ 故に x 及び c' とも零に近いものと考へれば此輪狀機構に於て吸着過程をとる際に吸収すべきエネルギー (+ 記號のみをとる), 即ち見掛けの活性化熱の最小値は 28 Kcal に近く, 測定値の 31 Kcal を満足させる。

次に白金と炭素との間に安定なる化合物が出来るものと考へても同様の結果が得られる。即ち



q に就ては其値を知る事が出来ないが上の如き考察によらず、之と類似の他の反應と比較しても亦小さい値である事が推定される。¹⁸⁾ 要するに炭素原子の白金に對する非常に強い吸着によつて活性化熱の低下する事が考へられる。

最後に上の如く安定なる炭化物の生成されるのは觸媒表面の活性なる一部分であると考へられる。新しい反應速度式の説明も斯くの如く純粹の觸媒反應以外に行はれる表面反應を考慮しなければならぬ。此問題に就ては次報に譲り度いと思ふ。

摘 要

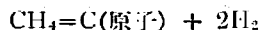
(1) 加熱白金線の存在に於けるメタン分解の反應速度式として次式を提出した。

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{(a-x)}{x^n}, \quad \text{但し } n > 1$$

此式は異種活性中心の存在を假定して考へられるものであるが詳細は次報に譲り、本報に於ては白金線の温度 $1000^\circ \sim 1300^\circ \text{C}$, メタンの壓力 $0.79 \sim 4.51 \text{ mm}$, Hg の範圍に於て上式がよく實驗結果に適合する事を見た。

(2) 加入水素の影響は之を認めなかつた。

(3) 反應の温度係数より活性化熱 31 Kcal を得た。其結果初期反應として



が考へられ且純粹の觸媒反應以外に化合物の生成反應の行はれてゐる事が推定された。

終に臨み、終始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。

尚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9年6月

京都帝國大學物理化學研究室に於て

16) 化學結合力と吸着力との間には明かな轉換階段が考へられない。London, *Naturwiss.*, 17, 526 (1929), Sauter, *Z. Elektrochem.*, 36, 874 (1930).

17) C(結晶)は C(原子)が相集つたものであるから C(原子)相互の原子價力が相殺されてゐる。白金表面に強く吸着されて反應を抑制するものは原子狀炭素であり結晶狀炭素は容易に表面から離れるものと考へられる。還元=ツケルの存在に於ける一酸化炭素の分解に於ても同様な考察が行はれてゐる。李, 本誌, 4, 73(昭和5年)

18) $\text{CH}_4 + 3\text{Fe} = \text{Fe}_3\text{C} + 2\text{H}_2 - 22 \text{ Kcal}$, 渡瀬, 日本化學會誌, 54, 110(昭和8年). $\text{CH}_4 + x\text{Ni} = \text{Ni}_x\text{C} + 2\text{H}_2 - 11 \text{ Kcal}$, Scheffer, *Dokkum and Al. Rec. Trav. Chim.*, 45, 803 (1926) 故に Pt に對しても同じ order であると考へられる。