

抄 録

12. 白金に依る水素及重水素吸着の動力學

E. B. Maxted & C. H. Moon, *J. Chem Soc.*, 1542~6 (1936).

白金の如き金属による水素の吸着は一般に表面現象に續いて、第二次の過程(溶解)を伴ふと考へられる。然し未此の二つの過程への分解はあまり明瞭でなく、第一次過程の期間及粒子或は結晶内部表面(Grainboundaries or Smekal cracks)へのガスの擴散に相當する中間過程の混入する度合に就ては殆んど知られてゐない。又表面に沿うてのみでなく、ガスが金属内部へ侵入する活性化移動(Rideal)の考へもある。

上述の疑問を解決せんとし、著者は水素を重水素で置換した際吸着速度、吸着速度式の變化を測定した。

約 15gm の白金黒を用ひ、-79°C 及 -21°から50°迄で吸着速度を10秒毎に測定した、此れによると、Ward の式 $x/\sqrt{t}=k$ や Bangham & Burt の關係は成立せず、水素の吸着は Bangham & Sever がガラスに CO₂ 吸着の如き化學的中性系の吸着に對して得た次の式が甚だ良くあてはまつた。(a: saturation capacity; t: time)

$$\log a/(a-x) = kt^n \dots\dots\dots (1)$$

(1) は又次の積分した物と見做すと、nk が速度恒數となる、

$$dx/dt = nk(a-x)^{n-1} \dots\dots\dots (2)$$

(1) は又次の如く變形すると、左邊は log t と直線關係を有す。

$$\varphi = \log [\log a/(a-x)] = \log k + n \log t \dots\dots (3)$$

吸着の初期は(3)に一致して、 φ は log t と直線となつた。續いて(3)から徐々に偏差を生ず。偏差を起す時間は温度上昇と共に早くなる。(0°C では水素導入後30分、50°C では2-3分目)然し偏差が起る吸着はあまり温度に關しない。且つ注目すべき事は相當量のガスを直ちに吸着する過程の存しない事である。従つて偏差を生ずる吸着は明かな第二次吸着であらう。又全吸着は數週間の後にも達しない。著者は更に第一次吸着に就いて(3)式から $nk = 0.0311$ を得、n は温度に關せず、吸着速度は過度上昇と共に連續的に増加し、lognk は 1/T (T: 温度)に對

し直線關係を得た。此れから見かけの活性化熱として約2500 cal (温度係數 1.16/10°C に相當す)を得た。此の低い値は擴散が速度を支配してゐる様に思はれたので、重水素の吸着を測定した。速度式は水素と同一であつたが、重水素の吸着速度の方が何時も遅く速度比は約 1.5であつた。此の比が兩水素の質量の平方根の比に近しい事は、やはり第一次吸着でさへ内部表面への擴散が速度を支配してゐる事を暗示せる物であると著者は云つてゐる。(仲川)

13. 吸着層に於ける水素原子の再結合

O. I. Lypunsky, *Acta Physicochim.* U. R. S. S., 5, 271~98 (1936).

真空中に於ける蒸發によつて作つた Ni, Fe, Cu 及 Al 薄膜上の吸着水素原子の再結合を -180~0°の間で研究した。先づ氣相中で作つた水素原子を-180°C に於て金属面に吸着せしめ次に温度を-145°, -130°C 等に上げて之等の温度に於ける水素の脱着速度を測定してその結果より金属表面上に於ける吸着水素原子の再結合の機構を考察した。但しこの際再結合によつて出來た水素分子は直ちに脱着するものと假定してゐる。今 t 時間の間に脱着した水素の量を q とすれば $q = \frac{at}{1+bt}$ なる關係が成立する。この式は吸着せる水素原子が表面上で活性化擴散をなし他の原子と出會つた時に再結合して分子となり脱着すると考へて導いた式である。初期の數分間を除けば上式は實驗結果とよく一致する。初期に於ける違背は著者によれば表面の活性度の不均一性によるものである。

實驗の結果によれば表面の活性度が強いほど再結合は容易に且低温に於ても起る。

水素原子の活性化擴散の活性化熱は再結合速度の温度係數より求めると 2~4 kcal となり絶對速度の式より立體因子を 1 として求めると 10~17 kcal となる。この事から考へると立體因子はこの場合非常に小さい事になる。著者はこの立體因子に對して種々の考察を行つてゐるが未だ十分な説明は出來てゐない。(田村)

14. 平滑 Ni 面上の水素の活性化吸着の動力學
O. Leypunsky, *Acta Physicochim. U. R. S. S.*,
5, 807~12 (1936).

真空中で蒸発によつて作つた平滑な Ni 面上の水素の活性化吸着の研究である。著者の實驗條件に於ては -183°C に於ては $20.2 \cdot 10^{17}$ 分子が吸着された。次に温度を -145°C まで上げると先に吸着したものはそのまま残つて更に其以外に $2.9 \cdot 10^{17}$ 分子が吸着された。この事から -183°C に於てファンデアワールス吸着の状態にあつた分子は -145°C に於て直ちにそのまま活性化吸着されその他に更に $2.9 \cdot 10^{17}$ 分子が徐々に活性化吸着したものと考へられる。著者は之よりして本實驗の如く非常に純潔な條件のもとで作つた表面でも非常な不均一性があると結論してゐる。普通分散觸媒上の活性化吸着はラングミューアの理論と一致しないが -145°C で起る上記の活性化吸着はラングミューアの理論から導いた式と非常によく一致する。さて次に更に温度を -118°C に上げると今までの吸着の他に更に $0.25 \cdot 10^{17}$ 分子が吸着され、 0°C にすると更に $1.08 \cdot 10^{17}$ 分子が吸着される。著者は吸着の活性化熱として 2050 cal , 立體因子として $2.2 \cdot 10^{-1}$ を與へてゐる。この立體因子は分散觸媒の場合に比して非常に小である。實際に吸着された分子の数は反應速度式から計算した zugängliche Stelle の数の2.4倍であつた。

(田村)

15. アムモニア合成觸媒の表面に於ける
アルカリ助觸媒の蓄積

P. H. Emmett & S. Brunauer, *J. Am. Chem. Soc.*,
59, 310~5 (1937).

約 1% 内外の K_2O とそれと殆んど同量の Al_2O_3 とを含めるアムモニア合成鐵觸媒の高壓に於ける活性度は、 Al_2O_3 のみで促進された觸媒より可なり大なるものであると云ふことは屢々指摘されて來た。従來此の現象に於て、 K_2O に依つてなされた役割殊に觸媒の表面に關しては未だ明にされてゐない。本論文は 1% 内外の K_2O を含む五つの相異つた合成アムモニア觸媒に對する N_2 , CO , 及び CO_2 の低温吸着等温式から前記の問題に對して考察を行つる。

實驗方法は以前に用ひられた方法 [J. Am. Chem. Soc., 56, 35 (1934)] を多少變形して用ゐた。吸着量

は 1 氣壓の下に -78.5°C と -183°C に於て測定された。

-78.5°C にて吸着された CO_2 の容積と -183°C で吸着された N_2 の容積の比は、 K_2O の量を増加すると共に増加したと云ふ事實から、又 CO_2 の吸着量の増加することは加里分子と化學吸着をすることを意味し、之は原子状ではなくて、鐵分子又は酸化物と一種の錯化合物を形成するらしい事實から、加里分子は表面上に蓄積されると云ふことが結論された。 CO_2 が一分子層を形成し、各々の加里分子が CO_2 の一分子を吸着すると云ふ假定及び觸媒表面積の評価から約 1% のアルカリは觸媒表面の約 70% を覆ふことが結論された。

以上の結果と一致することは -183°C に於ける CO の吸着(並びに化學吸着)と N_2 の吸着との比較によつても得られた。

各のアルカリ分子が何個の CO_2 を吸着するか、又表面アルカリは如何なる性質を有するかに就いては何等の報告がなされてゐない。又アルカリが Al_2O_3 と共に存在するときには表面の活性を非常に急激に増加する機構も亦知られてゐないが本研究の結果云ひ得ることは、

- 1) K_2O と Al_2O_3 に依つて促進された觸媒は純鐵觸媒の場合より一層大なる表面をもつてゐること。
- 2) K_2O と Al_2O_3 の二つを含める觸媒は Al_2O_3 のみで促進された觸媒の 1 位の表面積をもつてゐる。(前者が高壓に於ては後者より遙に活性であるが。)第 2 の結論から K_2O と Al_2O_3 は、夫々の有する活性よりも遙に活性なる新しい中心を生成する。

(根岸)

16. 混合觸媒の收着能 (I) アムモニア
觸媒に對するアムモニアの收着と
助觸媒の作用

M. J. Kagan, N. W. Morozov, u. O. M.
Podurovskaja, *Acta Physicochim.*
U. R. S. S., 5, 491~508 (1936).

現今アムモニア合成並に分解に於て鐵觸媒に含まれる酸化アルミニウムと酸化カリウムとのなす役割は大部分の熱による表面 sintering, 或は鐵分子の大きな clustering の生成を防ぎ、觸媒表面を安定ならしめる擔體としてであつて、上記の助觸媒の有する特異の機能は無視されて來たのである。

本論文に於ては、アムモニア合成及分解に與る瓦斯に關して Al_2O_3 と、純鐵と、 K_2O を含み或は含まざる酸化アルミニウムにより賦活された鐵との特有なる吸着能が研究されてゐる。吸着は瓦斯の全壓力の減少によつて測定され、分解生成物はアムモニアの中和と水素の燃焼とにより分析されてゐる。

純酸化アルミニウムに對するアムモニアの吸着はフロイドリツヒの式に従ふ。吸着能力は温度の上昇と共に減少するが高温 (500—700°C) に於ては可なり安定する。700°C 以下の温度に於てはアムモニアの脱着は非常に遅く不可逆的となる。等温曲線 (365, 515, 465°C) からして、與へられた表面に對する吸着熱を測定すると、吸着量の増大に従ひ 30—12 kcal に變化する。

この高吸着エネルギーによつて知る事は、酸化アルミニウム表面に於いてアムモニア分子に可なりの變化が起ることが分る。これは 500°C に於いてアムモニアの分解生成物に可なり多量の水素が見出される事によつて明かである。恐らく分解機構は $NH_3 \rightarrow NH_2 + H$ であらう。

酸化アルミニウムに對する K_2O (0.7%) の影響はアムモニアに對する酸化アルミニウムの吸着力を減少する事であり、(16—10 kcal), 脱着は更に低壓の場合に於ても可逆的となる。

又アムモニアの吸着を減ずるにも拘らず水素の吸着を増加する。此等の考察からして、酸化アルミニウムと K_2O の如き他の酸化物は鐵觸媒に對して單なる安定劑ではないことを知る。

不活性鐵觸媒に對するアムモニアの吸着は大ではなく、幾分のアムモニア分解が 305°C に於て認められる。活性觸媒に對しては、0°C に於てさへ 1gm に對して 0.5cm³ のアムモニアが一氣壓の下に於て吸着される。0°C と 30°C との等温線から測定された吸着熱は 16—7 kcal であつた。

50% Fe—50% Al_2O_3 の吸着力は純アルミニウムよりは弱くこれは窒化物の分解が始る 300°C 以上に於て特にさうである。又 200°C から 250°C 迄に於て分解を伴ふアムモニアの吸着が始つて、混合觸媒の吸着能に變化を示す。1% から 2% の酸化アルミニウムが充分に助觸媒効果を齎すからには、酸化アルミニウムは表面に於ける鐵結晶の間に非常に緻密に分布されてゐるらしい。これは Wickoff, Crittenden, Brill や Natansohn 等による X 線による研

究、或は又 Deby 寫眞に於ける酸化アルミニウムの構造線の現出せざる事によつても示さる。この緻密なる分布はそれと Fe_2O_3 との間の固溶體の生成によつて助成される。而して又それは $Ni-Al_2O_3$ 觸媒の場合に於ける如く二つの固相の境界に、鐵を有する活性中心の新しい部分を形成するといふことも考へられる。この推定は Ussatschew, Tarakanowa, や Komarow 等の CO_2 が 430°C に於て 10cm³ の工業用觸媒から 9.8cm³ のアムモニアを置換したといふ研究によつて證明される。何となれば CO_2 は低吸着ポテンシャルの爲めにアムモニアを酸化アルミニウムから置換出來ないと同時に可なり多量も鐵より來ることは恐らくあり得ない。故にこのアムモニアは酸化アルミニウムと鐵との間の境界に於ける活性中心の共通の部分から來たものに相違ないと考へられる。

アムモニア合成に對する助觸媒鐵觸媒に於て酸化カリウムが如何に働か未だ明かでないがこの研究から分る事は K_2O が Al_2O_3 による NH_3 の吸着熱及び吸着能力を減ずるといふ事及び之により觸媒表面に於けるアムモニアの堆積を妨げて反應を助長せしむるものであるといふ事である。(根岸)

17. アムモニアの光分解

H. J. Welgea & A. O. Beckman, *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 2462—7 (1936).

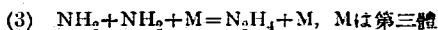
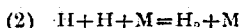
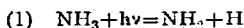
是迄のアムモニア光分解の研究は、その分解生成物が $H_2 : N_2 = 3 : 1$ の混合物である事及び量子收率が約 0.25 なる事に一致してゐる。併し是等は何れも諸種の理由から分解量の比較的大なる場合 (0.01mm 以上) に就いてのみ行はれてゐた。著者は特に分解量の少い場合 (10⁻⁴mm 程度) に就いて、直接光分解及び Hg 光増感分解の分解生成物の成分並に量子收率を測定し以上と異なる結果を得た。

(A) 實驗結果 (i) 直接光分解. 分解生成物 NH_3 の分解量が可成多い時には N_2 75%, H_2 25% よりなる事は是迄の結果と一致するが分解量を減じて行くと H_2 の% は増加し 95% にも達することを認めた。(2 $NH_3 = N_2 + 3H_2$ とせば H_2 75%)。此のことは分解生成物として H_2 及び少量の N_2 以外に N_2H_4 が出來ることを示す。著者はこの N_2H_4 が反應器壁に吸着されてゐるのを實驗的に確めた。

量子收率 1900Å の單色光を用ひて分解量の少い

時の量子収率を測定した結果、反応器壁が完全に清浄なる場合は 0.75 であつたが、豫め H₂ を数 mm 入れ Hg 蒸氣の存在に於いて共鳴輻射をあてる事により原子状 H で反応器壁を覆ふ時には量子収率は 0.87 まで増加するのを見出した。又何れの場合も分解量が少い限り NH₃ 壓に無關係であつた。(ii) Hg 光増感分解。生成物及びその成分、並に分解量による%の變化は (i) と同じである。量子収率は 0.12 で (i) より遙に少である。

(B) 分解機構の考察。初期反應が下記の(1)であることは一般に認められてゐる。著者は(A)に基き次の如き簡単な機構を新しく提出した。



この機構は上述の壓力に無關係に量子収率が1に近い事及び H₂ が100%に近い事をよく説明する従つて是迄量子収率が0.25なることを説明する爲考へられてゐた NH₂ + H → NH₃ なる再結合を假定するを要せぬ。而して(1)を除き反應は器壁にて進行するものと考へた H₂ が100%より稍少く又量子収率が1より稍小なるは、Dixon の見出した如く N₂H₄ の一部が原子状 H で分解され N₂ 及び NH₃ を生ずるとして説明出来る。(ii) に於いて量子収率がより遙に小なるは螢光を出すによるとした。(志田)

18. 立體障害の理論

W, Hückel, Z. Physik. Chem. [A],

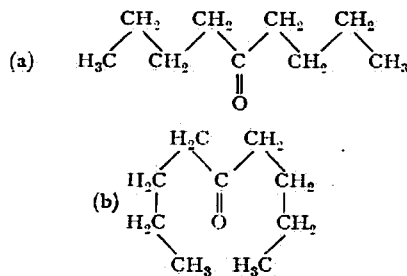
178, 113~2 (1936).

近時種々の温度で反應速度を測定し、Arrhenius 式 $k = \alpha \cdot e^{-q/RT}$ より活性化エネルギー q 及び作用恒数 α を求め、それと物質構造との關係が檢されてゐる。立體異性の存在する 脂環アルコールのエステルアルカリ鹼化反應に付て見るに、(a) シス- α -メチル-シクロヘキサノールや シス- α -デカロールの フタルエステルがこれらのトランス型異性體に對する如く、 q と α が同時に大なる場合がある。反對に (b) トランス- α -デカロールの琥珀酸エステルや 第三ブタノールの 錯酸エステルの場合、 q は大であり α は小である。この反應は q と α の兩者の影響により非常に遅くなる。所謂、立體障害の一例である。

今、二つの温度にては夫々 $k_1 = \alpha \cdot e^{-q/RT_1}$, $k_2 =$

$\alpha_2 \cdot e^{-q/RT_2}$ 故に、 $q = R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{k_1}{k_2} + R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{\alpha_1}{\alpha_2}$ なり。普通 $\alpha_1 = \alpha_2$ として、即ち $\alpha = f(T)$ を無視して第一項のみより q を求め、更に $\ln \alpha = \ln k + q/RT$ より α を求めてゐる。しかし $\alpha_1 \neq \alpha_2$ にて假りに $\alpha_1 > \alpha_2$ ($T_1 > T_2$, $k_1 > k_2$) ならば q の値は $\alpha_1 = \alpha_2$ の場合よりも大となるべきである。x cal. 大とすれば、 α は前式より解る如く $10^{x/7400}$ 倍 ($T \sim 300^\circ$) の高き値となる。かゝる概算は、(a) 例の如き場合に q の増加量と α の増加量との關係に付きよき一致を示す。

初、しからば α の温度從屬を明らかにせん爲、少しく α の理論的意味を考へよう。一般に α は分子衝突數と純立體因子の積であり、Boltzmann によれば分子の弱點 (empfindliche Bezirke) の大きさを表すとされてゐる。若し、(1) 弱點の大きさが温度に無關係であり、H(2) 弱點の相逢ふ回數の全衝突數に對する比が温度に無關係、即ち衝突分子相互のあらゆる立體的配位が許されるなら、 α は温度に無關係と云へる。この兩條件は一般に簡単な分子に付ては近似的に満足されるだらうが、多原子分子には成立せぬ。例へば (a), (b) の如く長鎖ケントのカルボニル基



の自由さは連鎖の型により異なる。温度により (a) (b) の量的關係を異にするなら、明らかに條件(1)は成立しない。又衝突後に兩分子が反應に適せる配位を取るには轉位エネルギー (Orientierungsenergie) が問題となる。例へば有極分子を考へるに、

| | |
|---|---|
| + | - |
| + | - |

 如き配位が反應に適する状態ならば、かゝる配位に轉位するにはエネルギーを與へねばならぬ。即ち、轉位過程は吸熱である。反對に、

| | |
|---|---|
| + | - |
| - | + |

 の場合は發熱である。前者の例にデカルボン酸の無水物生成、後者にアミノ酸よりデオキソピペラジン生成を挙げ得る。

要するに、 α は純立體因子のみでなくエネルギー因子を有し、温度に關する函數である。勿論、本來

の化学反応自身、即ち活性化エネルギーには無関係である。従つて反応は(1) günstige Gruppierung と (2) chem. Geschehen との二つの過程の連りと考へる。(1) は上述の如く反応に適した分子の形を造る事及び二つの分子が適当な配位になる事である。この過程が吸熱であれば α は温度と共に増加し、發熱ならば減少する。尚、立體障害の反応では障害基の排斥を(1)の過程と同様に考へればよい。こゝに α は非常に小である事は勿論なり。(前述(b)例)更に著者はこの假設が實驗結果と定量的にもかなりの一致を示す事を論じてゐる。(水波)

19. 溶液反応の速度に影響する因子

R. A. Ogg, JR. & O. K. Rice, *J. Chem. Phys.*,
5, 140~2(1937).

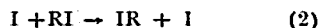
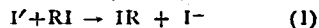
反応速度恒数は $K = Ae^{-E/RT}$ なる形で表はされるが、この A 及び E を變化せしめる因子及び其 K への影響について論じ、併せてこれらの効果を個々に検出する方法に就き述べてゐる。

1) 内部容積効果 溶液の全容積は溶媒分子が大部分を占める爲に、溶質分子が自由に動き得ないことは、溶質分子の (a) 直行運動 (b) 廻轉運動に影響を與へる。二次乃至高次の反応では、直行運動がより小さい範囲で行なはれ、従つて衝突振動を増す故に(a)は常に A を増す。(b)は増減兩様に作用する。即ち活性複合物の廻轉運動か又は通常分子のそれかの何れがより多く束縛されるかで定る。大部分は廻轉自由度の數に歸する。又反應中に内部容積の變化は當然考へられるから、活性化エネルギー E にも影響する。この効果の大きさに關しては、二次反應では直行運動の効果のみよりする、衝突數に於て20倍に増加し、又廻轉エントロピーよりすると A に於ける増加は 100 乃至 500 倍になる場合もある。

2) 溶媒和効果 溶媒和は溶媒溶質兩分子の自由度、即ちエントロピーを低下せしめる。故に溶媒和の状態のエネルギーが、溶媒和しない状態のエネルギーよりも小にならねば溶媒和は起らない。かゝる場合通常状態分子の溶媒和は A を増し E を増し K を減少さす(E の増加が A の増加を相殺して猶餘る)。一方活性複合物の溶媒和は逆の結果になる。

沃度原子の會合の如き例は直行運動のみが關係し、配位の效果や、又溶媒を適當に選擇して溶媒和の效果を除き得るので好都合である。一つの反應の種々の溶媒中での速度を比較すれば、この際内部容積効果は相似と見做し得るから、溶媒和に依る影響のみが見られる。又出来れば氣、液兩相での反應速度を比較すればよい。N₂O₅ の一分子分解は氣、液兩相で研究され、K, A, の値が氣相でのそれと殆んど等しい結果を與へる數種の "normal solvent" がある。他の "abnormal solvent" 中では氣相の場合より A と E は大に、K は小になる。

活性化エネルギーの變化が、溶媒和の量と測定と假定すれば、他の一分子反應の例に於いても A と E は増減を共にし、K はこれに逆行すると云へるが、必ずしも一般的ではない。溶媒和の效果を二次反應に延長するに、A, K, E の間の關係は大體同じ傾向が見られるが未だ斷定的ではない。この好例は ω -ブロム・アセトフェノンとアニリンとの附加反應で、ベンゼンとクロ、フォルム中では、他の數種アルコール、アセトン、ニトロベンゼン中よりもは、遙に小で、又 A も小であるが、豫期に反して K は非常に小である。二次反應の他の好例としては、原子及びそのイオンを含む置換反應を比較することで、次の二つの光學的轉化の反應で、



(1) は溶媒和を起し、(2) はその影響が少いと考へられる。(八木)