

抄

録

33. 有機物質の炭素原子に於ける原子価電子の自由なものと拘束されたものと及び結合の緩きものと堅きもの

O. Schmidt, *Z. Elektrochem.*, 43, 238~46 (1937).

著者は以前から種々の有機分子の分解に就て研究し、一般的によく當嵌る法則を提出した。最近此の實驗的に得られた分解の法則を理論的に解釋し様と努力してゐる。本論文もその一つである。

著者の唱へる有機分子の分解法則を簡単に述べると次の様である。有機分子に於て二重結合或は三重結合の如き多重結合が存在する場合及び遊離基の如く遊離原子価電子が存在する場合には、此等の多重結合若しくは遊離原子価に隣接する単一結合の炭素結鎖は結合が強められ、その次の炭素結合は反對に弱められ、此の關係が交互に全分子に波及する(勿論距離が増すと共に影響は漸次小さくなる)。その結果斯かる分子が熱分解する様な場合には當然最も結合が弱められた場所即ち多重結合又は遊離原子価から二番目の炭素結合が先づ切れる事になる(此の分解法則の妥當な事を立證する爲著者は從來の報文に於て多數の實例を擧げて論じてゐる)。最初から多重結合を持たない有機分子の分解に於ても著者の考へに依れば、先づ一つの単一結合から水素原子等がとれて二重結合を持った分子を生じ、此のものが更に上述の分解法則に従つて分解する場合が多い。

此の分解の法則は最初簡単に遊離原子価又は多重結合に存在する殘餘原子価の爲に隣接する単一結合が強められ従つてその次は弱められるとして説明されたが、著者は最近更に原子価電子の持つエネルギーを考へて問題を論じてゐる。

金屬の自由電子が Fermi 統計力學に従ふ結果所謂縮退を生じ大なる零度エネルギーを持つ事はよく知られた事實であるが、一般に原子の核外電子からなる系も同様に統計力學的に扱ふ事が可能であり、従つて原子価電子が同様に大きな零度エネルギーを持つ事は容易に理解される。二個の原子が化合して均極結合を造る場合は量子力學的共鳴の結果二個の原子価電子は安定な電子對を造り各々の零度エネルギーは小さくなる。併し二重結合に於ては單一結合に比し原子間の原子価電子の密度が高まる結果零度

エネルギーは再び増大する。故に單一結合の原子価電子(著者は之を A 電子と呼ぶ)が安定なるに反し遊離原子価電子及多重結合の原子価電子(B 電子)は大きな運動のエネルギーを持つてゐると考へられる。従つて是等の B 電子は丁度金屬の自由電子に比較し得るものであつて、著者は次の様にして此の關係を説明してゐる。即ち先づベンゼンから出發してナフタリン、アンスラセン、或はフェナンスレン、……と逐次ベンゼン核の数が增加する分子を考へて行くと漸次化合物の色が濃くなり遂に黑色の金屬的電導性を持ったグラフアイトに到達する。之はベンゼンにあつてはその六個の B 電子のエネルギーが量子力學的共鳴の結果小さくなつてゐるが、ベンゼン核の数が増すと共に核一個あたりの B 電子の数が漸次減少し(グラフアイトになると一個の核に就き B 電子二個となる)、その結果 B 電子の結合は緩くなり容易に移動する様になる爲である。此の様にして一見何等關係のない金屬と有機物質とは上述の如き立場から全く相似的に考へる事が出来る。

前述の有機物の分解法則を著者は此の金屬の自由電子に比すべき B 電子の作用として説明してゐる。即ち遊離原子価或は多重結合に存在する B 電子は大なる運動のエネルギーを所有しその附近の他の炭素結鎖に侵入する確率を持つ。その結果その部分の電子密度は高まり原子価電子は相互に反撥し合ひ炭素結鎖が弱められる。併しその場合何故直ぐ隣の炭素結鎖が攻撃されずにその次の結鎖が弱められるかと云ふ事は更に次の様にして説明される。今

$\text{CH}_2^{(1)}\text{:CH}^{(2)}\text{-CH}_2^{(3)}\text{-CH}_3\cdots$ なる分子に於て二重結合の位置の B 電子が外へ飛び出したとすると (1) の部分は電子密度が減じ従つて電氣的に + となる。その爲に (2) の部分は電氣的に -、(3) の位置は又 + と云ふ風に交互に + と - とが生じ、従つて飛び出した B 電子は (3) の位置へ最も侵入し易いわけである。尙分子を構成する炭素原子の原子価電子のスピンを考慮に入れても同様な結論に到達する。(外山)

34. 低壓水素塩に於ける OH 基

V. Kondratjew & M. Ziskin, *Acta Physicochim. U.R.S.S.*, 6, 307~10 (1937).

水素化合物が燃える時に生ずる煙には常に OH 基

の強い発光帯スペクトルを伴ふ。然し之が所謂連鎖反応によつて生ずるものなりや、或は水蒸氣の高温による解離によつて生ずるものなりやの發生原因に就ては未だ不明であり、従つて其の化學的機構は全く不明であつた。著者は之が究明には可及的低温の焰に就き研究する事の必要を感じ、掲題の焰を吸収スペクトルで研究した。

吸収管は直径 2cm, 長さ 33cm の石英管, 470°~550°C に熱せる之を通ふして $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ の混合物を一定の速度にて流出する。Hilger E_3 の分光器を用ひ、 H_2O の放電管の光源を用ひて、上記石英管中の水素焰の吸収スペクトルを撮るのである。然る後 3064Å 帯を Moll 微光度計にて検査し各帯線の吸光係数を決定する。然らば次の関係により焰の温度 T を決定することが出来る。

$$\mu_i = C i e^{-\frac{hcF(J'')}{kT}}$$

μ_i : 吸光係数 (l は吸収管の長さ), C : 濃度に比例する恒数, i : 強度因子, $hcF(J'')$: J'' なる準位の分子の廻轉エネルギー。實驗結果は

$$p = 7\text{mm} \text{ なる時 } T = 985^\circ\text{K}$$

$$p = 14.5\text{mm} \text{ ,, } T = 1103^\circ\text{K}$$

であつた。茲に p は吸収管内の壓力である。著者等は直接電熱堆により焰の温度を測定せしに、殆んど上記と一致するを見た。著者等は上記の焰の温度に於て OH が H_2O 等の解離平衡によつて生ずるものとすれば其の濃度が幾何なるかを $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$, $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{OH}$ 等の解離恒数より計算し、焰に於ける OH の實際の濃度は解離平衡に相當するよりも 1000 倍大なることを認めた。之より OH は H_2 及 O_2 間の反應に於ける反應連鎖によつて生ずるものにして、之は此の反應に於て重要な役割を演ずるものとした。(李)

35. 化學反應に於ける轉移狀態

M. Polanyi, *J. Chem. Soc.*, 629~35 (1937).

化學動力學の理論的研究に二つの方法即ち量子力學的方法(London)と轉移狀態法(Polanyi 及 Eyring)があることは周知に屬する。此の兩者を比較するに化學反應の活性化熱の理論的計算に對しては共に同等に有效であるが、後者は轉移狀態の熱力學的考察により、種々の現象の理論的説明と豫言をなし得る長所を有する。本抄録は之等の長所に關し、著者が既に報告せる所を纏めて、本年 2 月 ロンドン化學會

によつて開催された表題の討議會に提出せる論文の内容である。

著者は既に轉移狀態の熱力學的考察により、

$$\partial F_1 / \partial \lambda = RT \partial \ln K_1 / \partial \lambda = RT \partial \ln k_1 / \partial \lambda \dots\dots (1)$$

$$\text{“衝突因子”} = \frac{1}{2} c S_1 / R v \dots\dots (2)$$

なる式を誘導した。茲に K_1 は轉移狀態及反應物質間の平衡恒数, F_1, S_1 は夫々此の兩狀態間の自由エネルギー及エントロピーの差, λ は轉移狀態の或るパラメーター, k_1 は正反應速度恒数, v は熱運動速度であつて, “衝突因子”なるものは反應速度式に入つて來る衝突數 $\times$ 立體因子即ち Z_p なるものである。

轉移狀態法の有効條件 扱て轉移狀態法が如何なる場合に上述の如き長所を有するかと云へば轉移狀態のパラメーター(エントロピー, 容積等)が反應物質のそれと生成物のそれとの中間の値を持つ場合か或は生成物のそれと略同一値を持つ場合である。即ち $A+B=AB$ (A, B は原子或は原子團)なる反應の場合である。何んとなれば此の場合には例へばエントロピーに關し、理論的に次の關係が成立するからである。

$$S_1 - S = \text{恒数 (一定温度に於て)} \dots\dots (3)$$

茲に S は全反應系のエントロピー變化・反應條件により S_1, S は共に變化するであらう。併し(3)が成立するには S の變化に相當する變化が S_1 に伴はねばならぬ。即ち此の場合には轉移狀態のパラメーターが生成物のそれと略同一値を持つ事が解る。他のパラメーターに就ても上述の反應は此の轉移狀態法の有効條件を滿足する。次に斯る反應及之に類する反應に就き轉移狀態法を應用して説明される數種の現象を述べよう。

[I] 衝突因子に關する諸問題 (a) A, B の複雑性と衝突因子との關係. A 及 B が複雑なる原子團なる程衝突因子は小となる事が實驗的に認められてゐる。例 $2\text{CPh}_3 = (\text{CPh}_3)_2$. 之は A 及 B が複雑になると S が小となるを以て(即ち特殊なる方法を以て結合しなければならぬ故結合の確率は小となる)(3)により S_1 も小となり従つて(2)により衝突因子が小となるからである。(b) 氣相及液相反應の衝突因子. 今氣相反應のエントロピーを S とすれば液相反應のそれは $S^* = S + S_A + S_B - S_{AB}$ で與へられる。然らば(3)により S_1^* は $S^* - S$ 丈増加しなければならぬ故 $S_A + S_B > S_{AB} = S_2$ (S_2 は轉移狀態のエントロピー)ならば衝突因子は増加し(例 CCl_4 溶

液に於ける $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$, $S_A + S_B < S_C$ ならば減少する。(c) 種々の溶媒に於ける反応の衝突因子と活性化熱との関係. 一つの溶質の種々の溶媒に於ける溶液のエントロピーが溶解熱と共に小となる場合がある. 今反応物質及轉移状態に關して上述の規則性が成立するとすれば衝突因子が小となるに従つて活性化熱も減少することが期待される ((1) 及 (2) 式). 實際に於て種々の溶媒に於ける第三アミン及ハロゲン化アルキルより第四アミンの生成反應は之に屬する.

〔Ⅱ〕 溶液反應速度に對する水壓力の影響. 上述の轉移状態の有效條件より, 或るパラメーターの變化に對する轉移状態の或る量の變化の割合は, 反應物質及生成物のそれに相當する量の中間(廣義)にある事が解る. 本項及次項に於ては轉移状態の斯る性質により簡単に説明される場合を述べよう. van't Hoff によれば一般に $\partial F / \partial \pi = V_1 - V_2$ (F は或反應の自由エネルギー, V_1, V_2 は夫々反應物質及生成物の容積, π は水壓力). 故に $\partial F_1 / \partial \pi = \alpha(V_1 - V_2)$ である. 蓋し轉移状態の有效條件により $0 < \alpha < 1$ であるからである. 此の式を (1) に代入する事により容易に $\partial \ln k_1 / \partial \pi = \alpha(V_1 - V_2) / RT$ を得る. 故に容積減少のある場合には反應速度は水壓力の増加によつて加速され, 逆の場合には減速される. 實際に於て斯る例は澤山研究されてゐる.

〔Ⅲ〕 プロトン運搬反應. 之に屬する反應に二つある. 一つは (a) 水素の電解析出であつて, 他は (b) 酸-鹽基觸媒反應である. 前者に於ては $H_3O^+ = H^+ + H_2O$ (此の H^+ は電極面に於て放電される) なる反應が速度を決定するものとし, 此の轉移状態に就き $\partial F_1 / \partial \epsilon = \alpha n A$; $0 < \alpha < 1$ が與へられる. (全體の反應に就ては $\partial F / \partial \epsilon = n A$). 茲に $n(=1)$ は H^+ によつて運搬される電荷の数, A は Faraday 當量, ϵ は分極電壓即ち過電壓である. 上式を (1) に代入し, 反應速度の代りに電流 i を入れると所謂 Tafel の式 $\ln i = \alpha n A e / RT + \text{const.}$ を得る. 後者 (b) に於ては $AH + B = A^- + H^+ + HB$ (A は酸, B は鹽基) なる反應が速度決定の反應であつて, 此の轉移状態に就き $\partial F_1 / \partial \chi = \alpha \partial F / \partial \chi$ ($\alpha \sim 0.5$) が成立すると考へ (轉移状態の有效條件) 之を (1) に代入する事により所謂 Brønsted 式 $\ln k_1 = \alpha / n K + \text{const.}$ を得る. 茲に k_1 は酸或は鹽基の接觸恒数, K は其の解離恒数である. 此の兩式がよく事實を表す事は既に研究されて居る

所である. 轉移状態法により上述の如く之を簡単に誘導し得る事は注目に値する. (李)

36. 化學動力學に於ける轉移状態法

Hinshelwood, *J. Chem. Soc.*, 635~41 (1937).

化學動力學に於ける運動論的方法と熱力學的方法(即ち轉移状態法)とは一見非常に相違する様に見えるが實際に於てはそうではない. 著者は本報文(前抄録と同様の討議會に提出せる論文)に於て此の兩者を比較し, 其の類似點と共に其の長短とする所を指摘し, 併せて自然現象の完全なる理解は此の兩者の併用にあることを示してゐる.

運動論によれば最も簡單なる二分子反應の速度式は(單位濃度につき)

$$\left\{ 8\pi RT \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \right\}^{\frac{1}{2}} e^{-E/RT} \dots\dots\dots (1)$$

で與へられる. σ は兩分子の半徑の和. 然るに轉移状態法によれば(例へば二原子の結合反應等につき)

$$\frac{\left\{ \frac{2\pi(m_1+m_2)kT}{h^2} \right\}^{\frac{3}{2}} \frac{8\pi^2 I k T}{h^2} \cdot \frac{kT}{h}}{\frac{(2\pi m_1 k T)^{\frac{3}{2}} (2\pi m_2 k T)^{\frac{3}{2}}}{h^3}} e^{-E/RT} \dots\dots\dots (2)$$

である. 茲に慣性能率 $I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \sigma^2$ と置けば (2) は (1) と全く同形の式となる. 然るに反應動力學に於ける σ なる量は必らずしも粘度値等より得たるものと同一値とは限らない. 異常的に大なる場合がある. σ に如何なる値を採り入れるべきかは非常に困難なる問題であるが, 此の困難さは兩方法に於て同一である事が解る.

以上に於て運動論法と轉移状態法とは全く同一の結果に到達するものであつて, 一方の方法に於て假定しなければならぬものは他方に於ても假定しなければならぬ事が解る. 斯様な事は複雑分子の反應に於て現れる所謂立體因子の計算に於ても現れるのであつて, 普通考へるが如く轉移状態法がより精確な値を與ふるものではない. 故に轉移状態法の特徴とする所は上述の如く, より精確なる計算を可能ならしむるにあるのではなく, 寧ろ吾人をして熱力學的考察により轉移状態の性質を明かにし, 同時に其の一般化により, 或種の豫言をなさしむるにあると言へよう. 斯る例は前抄録にもあるが故に茲には述べない事にする.

尚ほ熱力學法の長所は上述の外に數式的取扱に於て其の簡明なる點を挙げねばならぬ. 然し其の物理

的意味に於ては鮮明なる認識に缺け、同時に實驗に徴し得ない場合が屢々ある。之に反し運動論法は具象的認識を吾人に提供し、簡明直截的に事實の把握を可能ならしむる便を有する。著者は溶液反應に於ける直線的對數關係(例 Brønsted 關係式)及立體因子等特殊問題に就き此の兩方法を比較し、兩者の方法によつて始めて完全なる認識を得る事を示して居るが、冗長に亙る故原報に譲る。(李)

37. 接觸觸媒作用の一理論

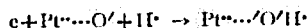
L. Pissarjewski, *Acta Physicochim. U.R.S.S.*,
6, 555~74 (1937).

金屬觸媒特に Pt が水素酸素反應に於て如何なる機構の下にその作用をなすかに就て考察したものである。

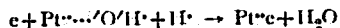
電子瓦斯の理論によると、金屬は正電荷イオンの格子と、それに依つて取圍まれた自由電子即ち電子瓦斯から成立つて居る。此の自由電子は格子内を自由に運動して居るが、之を外に取出すにはエネルギーを要する。今此の金屬に何等かの物質が吸着されると此の電子は外に出て來てその分子と作用して負荷イオンを作る。

さて Pt に吸着された水素は陽子と電子とに解離して居るが、此の H^+ イオンと Pt とは表面化合物を作つては居ない。之に反して Pt と接觸せる酸素は自由電子と O^+ イオンを作り、此の O^+ イオンが Pt^{++} イオンと所謂活性中心なる部分に於て表面化合物を作る。

今 Pt^{++} と O^+ イオンとの表面化合物を $Pt^{++} \cdots O^+$ としてあらはすと陽子と電子が之に作用して



となり更に之に陽子と電子が作用して



かくして Pt の觸媒作用により水素と酸素が反應を終つた事になる。

豫め水素を充した Pt に酸素を接觸させると酸素分子はイオンになる時間がなく、直に先に解離せる陽子と電子とに作用して OH が出來、之が H_2O_2 を作り更に解離して H_2O と酸素とになる。反對に Pt に先酸素を充せば Pt と酸素とは表面化合物を作り、之は最初の如き過程に依つて反應が進み、 H_2O_2 が出來る過程は除外される。Pt に直接水素酸素の混合物を接觸させると上の過程が同時に起る。

以上の如き機構に依つて水素酸素の反應のみならず、エチレンの水素化、CO のメタノール又はメタンへの還元、アムモニア合成に於ける窒素の水素化の反應に於ける金屬の接觸作用も同様に説明し得られる。(長谷川)

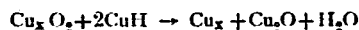
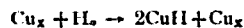
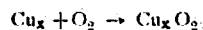
38. 銅及銅合金上に於ける H_2 及 O_2 の接觸結合

A. B. Van Cleave & E. K. Rideal, *Trans. Farad. Soc.*, 33, 635~43 (1937).

Cu 及び酸化銅表面に於て H_2 と O_2 が結合して H_2O になる反應の機構は一般に銅の交互的酸化還元でありとされてゐる。併しその詳細なる機構並びに速度を決定する反應については確な事は判つてゐないので著者は壓力 $0 \sim 150 \times 10^{-3} \text{ mm}$ 温度約 500°C に於て之を研究し大要次の如き結果を得た。

Cu:— 銅表面上に於ける H_2 及び O_2 の結合反應の速度は實驗毎に増加するが表面が Cu_2O にて覆はれるに至つて遂に再現可能の結果を得ようになる反應の初期即ち未だ Cu_2O にて覆はれない時について研究してみると消費される H_2 と O_2 との比は 2:1 でなくて 1:1 である。又活性化熱は約 13 kcal であり之は水素の銅中への擴散の活性化熱 14 kcal と大體一致する。故に著者は速度を決定するものは Cu 中への水素の擴散であつて、反應は水素が擴散して遊離した Cu へ酸素が化學吸着して後に起るものと考へた。

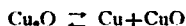
Cu_2O :— この場合も混合瓦斯に於ける H_2 と O_2 の最初の比が 1:1, 2:1, 4:1 のいづれであつても消費量は 1:1 である。反應速度は O_2 が幾分なりとも残つてゐるかぎり全壓に關して一次の式で表はされる。又活性化熱は約 6 kcal である。著者によればこの場合の反應機構は Cu_x で固態の銅を表はすとすれば



反應が続いて起る爲には引續いて水素の化學吸着が起る必要がある。それ故 Cu_2O 中の O が更に下層の銅の中に擴散して水素の爲に席を空けなければならぬ。この酸素の活性化擴散が反應速度を決定するものであると考へられる。

CuO :— Cu の表面を黒色氧化物(電子廻折による)と之は CuO に富んだ CuO と Cu_2O の混合物で

なる結晶より出来て居る)で覆ひたるものでは H_2 と O_2 は 2:1 の比で消費され反応は $1I_2$ が残つてゐる間は一次反応である。活性化熱は 8~9 kcal であつて之は酸化物中を酸素が擴散する時の活性化熱 9 kcal と一致する。この擴散は酸素の移動とも見られ又次の如く Cu_2O と CuO が交互に生成されるものとも考へられる。



かゝる酸素の移動により遊離した Cu が水素を化学吸着する。かくして吸着された水素は比較的移動し難く酸素の方が此處へ移動して來てはじめて反応が起るものと考へられる。

Cu_3Au, Cu_4Au, Cu_5Au :— かくの如き合金を用ひた時は Cu のみの時とは様子が異り合金の酸化反応のみ盛んに起り $1I_2$ は殆どそのまま残り O_2 が全部消費されて後はじめて徐々に還元反応が起るのが認められる。尚 $350^\circ C$ に於て Au のみで行つた實驗によると Au は接觸能を持たない。(田村)

39. 鐵を含有する炭による炭化水素の吸着と水素添加反應

R. Klar, *Z. Elektrochem.*, **43**, 379~89 (1937).

鐵を夫々 0.08, 0.36, 2.5% 含有する本炭及び純鐵に對するエタン, エチレン, アセチレン及び水素の吸着と水素添加反應との間の關係に就ての研究である。

先づ 25° より 75° の間に於てエタン及びエチレンの吸着等温式を求め、之より吸着熱の計算を行つた。其結果吸着量の減少に伴つて吸着熱の増大すること(エチレンの場合 6 → 16 kcal/mol), 及び鐵の含量の増加に伴つて吸着熱の増大する事を見た。次に純鐵に對する實驗を行つて之と比較すると鐵が炭素表面に分布してゐる状態が判り、吸着熱の變化が説明された。

アセチレンの吸着を檢べると、瞬間的に起る物理吸着と之について徐々に起る活性化吸着とを區別することが出来た。そして前者の測定から吸着熱を、後者の測定から活性化熱を計算した。

次に此三種の炭に對する水素の吸着をしらべた。其結果鐵の含量が大となると吸着速度が大となり、活性化熱は反對に下る (18.9 → 17.5 kcal)。水素の活性化は炭素表面に於て起るのではなく鐵の中心に於て起る事は炭素表面に於ける活性化熱 ($C-C$ 距離

1.45Å として)は 50 kcal の如く大である事から明かである。尙炭の排氣温度が高くなると活性化熱は下つた。之は一す妙であるが、新しい鐵中心が生成される事によるらしい。

アセチレンの活性化吸着の速度は吸着量に比例した。此場合重合反應の速度が測定せられる。エチレンも重合を起す。

エチレンの水素添加は 75° と 150° に於て測定し活性化熱として 7.5~7.7 kcal を得た。純鐵によるエチレンの水素添加を重水素に就ても行つて水素添加の機構を論じてゐる。

最後にアセチレンと水素との等量混合物の炭による反應を檢べた處、水素添加は行はれずに重合反應が行はれた。此事は水素添加が行はれるにはアセチンと同様、水素も同時に表面に吸着されねばならぬが兩者の吸着係數に大差があつて水素は殆んど吸着されずアセチレンのみ吸着されるから重合反應が起るのであると説明した。(窪川)

40. Pd に溶解せる水素に依る水素化

D. Dobyschin u. A. Frost, *Acta Physicochim. U.R.S.S.*, **5**, 111~20 (1936).

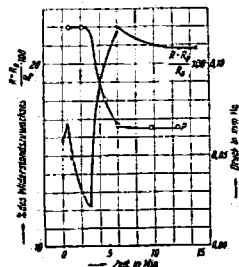
一般に金屬が氣體を收着して行く場合には先づ電氣抵抗が増大するのが普通であるが、就中 Pd に水素の收着する時は之が顯著であつて、吸收量と抵抗増加との間には相當定量的な關係が見出されて居る様である。であるから水素をよく收着する Pd を觸媒とし、水素を含む様な反應に於ては、反應の進行中觸媒の電氣抵抗を測定する事が、其間の水素の舉動とか反應の機構なりを窺ふ一つの手段たり得る本研究は斯る見地より Pd に依る水素化反應を取扱つたものである。

Pd は、蒸發法に依つて、 $-78^\circ C$ に冷却せる硝子管内壁に沈積して、 $3mg/80\sim 90cm^2$ なる薄膜狀のものを造り、眞空ポンプで排氣しつゝ、溫度を $0^\circ C$ に高めて、膜を安定化して後使用した。電氣抵抗の測定は、ホイートストン橋に依つた。以下實驗は斷りのない限り $-78^\circ C$ で行はれた。

斯る Pd は約 10Ω 程度の抵抗を有するが、之に H_2 を收着さして行くとき段々抵抗が増加し、増加率約 40% に達する、逆に脱着すると抵抗は減少する。(ヒステリシスの模様あり)。Pd に充分 H_2 を收着した後、少量エチレンを入れると、抵抗は減少し

て、一定値に達する。之は Pd 中の H_2 が消費されてエチレンの水素化が起つたと解せられる。又充分 H_2 を收着させた Pd を、排氣しつゝ抵抗減少を測定し(之を脱着速度と言ふ)、次に少量のエチレンを導入して反應進行中の抵抗減少を測り(反應速度とする)、以下同様に排氣、水素化を交互に繰返せば、常に水素化速度の方が脱着速度よりも大である。以上の事から、水素化の機構として、Pd 膜中に溶けてゐる H_2 が表面に擴散して來て、氣相から Pd 表面に吸着して來たエチレンと其處で反應し、生成物は脱着すると考へてゐる。で此際反應速度を決定するものは、 H_2 の擴散速度か又は水素化速度か其何れかを決定せんとした。即ち炭化水素の種類に依る反應速度を比較すると、エチレンが最大、ブチレン之に続き、アセチレンが最小である。脱着速度は此等の内アセチレンの反應速度と同程度であつて他の二者に及ばない。Pd 上に於ける各炭化水素の吸着は少くとも一分子層はある。又他方の種々の H_2 含有量(極小含有量を除いて)の反應速度に及ぼす影響は認められぬ。之等から反應速度を支配するものは、 H_2 の表面への擴散ではなくに、表面上の反應である。

今度はエチレンと H_2 との混合氣體を Pd に導入する際には、Pd が豫め H_2 を少しく含有して居る場合と全然含まない場合とで模様が異なる。前者では例へば 10~30 atom % H_2 を收着して居る Pd に、反應氣體を導入した時の變化の模様は圖に示す通り



で、始め少しく抵抗が増すが直ちに元溶解して居た H_2 を反應に消費して抵抗は減少して行く。約 2 分後氣相中の H_2 の Pd への溶解が起り、氣壓の急減と平行して、抵抗の急増が起り反應終結に赴く

之に反して Pd に全然 H_2 を含まない場合には、エチレンが H_2 の溶解を妨げ、従つて抵抗増加率は小で反應進行中 1~3% を出でない。従つて反應速度が著しく小である。たゞ H_2 過剰の場合のみエチレンの消滅後残留 H_2 に相當する抵抗値に急増するのみである。次に反應を常溫で、約 20mm, Hg で行ふ時は、 H_2 の溶解は高々數 atom % を出でず、最大

抵抗増加は 1~1.5% である。

以上を要するに、Pd 薄膜を觸媒とした水素化反應に於ては、先づ充分 H_2 を收着させて置く事が觸媒を活性化せしめる事に成る。反應機構は Pd に溶けて居た H_2 が擴散して表面に行き其處でエチレン等と反應し、反應速度を支配するものは此表面反應である。(小野)

41. Pd 上のエチレン水素化反應に於ける酸素の役割

D. Dobyschin & A. Gelbart, *Acta Physicochim. U.R.S.S.*, 6, 95~104 (1937).

前抄録の續報で、 O_2 の影響を見たものである。 H_2 を含む反應に於て、金屬觸媒に混在せる O_2 (如何な形なるかは知らず) が其活性度に大なる影響を與へる事は多くの例がある。本研究も此點から見て少しく面白い。

先づエチレンと H_2 の混合氣體に、0.01~1.0 % の O_2 を混入せしめた所、反應速度に影響がないが膜の sintering を防ぐのに役立つ事が分つた。Pd 膜は造りたてが一番活性であつて、反應に用ひると段々 „aging“ を起し活性度が低下して行くのが普通であるが、此膜で酸素水素反應をやらずと反對にエチレン水素化反應に對して造り立てのものより遙に大なる活性度を有するに至る。膜の酸素前處理と亦同方向の影響を與へる。

斯る結果を説明する爲に、 O_2-H_2 反應中の抵抗測定を行つた。 O_2-H_2 が當量混合物であると、Pd 中には餘り H_2 が溶けないのは前のエチレン水素化の場合の同様である。 H_2 過剰の時は O_2 が消費し盡されると抵抗は急に増大し H_2 の溶解を示す。反對に O_2 が過剰であると、 H_2 の消滅後抵抗は急に 1000 000 Ω に成る。之は恐らく Pd の酸化物であらうが、之は H_2 と接觸せしめても又は排氣しても變化しないが、 H_2 過剰に於て O_2-H_2 反應を行はしめる時始めて又元の抵抗値に復歸する。之は酸化及還元反應であつて、膜の構造の變化ではない。著者は „或金屬觸媒が促進する O_2-H_2 反應に依つて、其觸媒の酸化(或は還元)を促進するといふ一例だ“ と言ふ。

結局 O_2-H_2 反應を行はしめた Pd 膜は酸化還元の結果膜が崩壊して、抵抗が増大する。之は恐らくは結晶格子の劣化、歪を引き起すのであつて、エ

チレンの水素化の觸媒として未處理のものより活性なものに成るのであり、反應氣體中の O_2 は膜の sintering 防止剤とし働く。(小野)

42. 酸活化アルミニウム水酸質による 過酸化水素の接觸分解

A. W. Thomas & B. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 268~72 (1937).

中性溶液に於ける過酸化水素の分解は廣き範囲にて沃素イオン (iodide ion) の濃度に比例する。酸化アルミニウム水液 (hydrous aluminum oxide) は夫自身にても、又本研究に用ひた種々のカリウム鹽の存在にても、過酸化水素には接觸作用を有しない。酸活化アルミニウム "aluminum oxyiodide" — 鹽基性沃化アルミニウム即ち沃素イオンを吸着又は contra ions とする酸化アルミニウム — のピドロソルは過酸化水素を均一一次的に分解し、しかも同一濃度の沃素イオンの水溶液に於けるより大なる接觸作用を有する。尙、實驗に用ひた pH. 5.6~8 の間では pH により影響されぬ。扱、このゾルに種々のカリウム鹽を加へたものに付き過酸化水素の分解速度及び沃素イオン活動度、沃素イオン活動度 (pH) を測定し、それ等と加へた鹽溶液の濃度 (0~0.1 規定) との關係を見た。濃度の増加と共に分解速度は減少し、I- 活動度及び pH の値は増加し、夫々一定値に達する傾向にある。何れの場合もその影響の程度は酒石酸鹽 > 硫酸鹽 > 醋酸鹽 > 硝酸鹽の順にて、分解速度とイオン活動度との間に平行關係のあるを示した。尙、豫備實驗によると H_2O_2 -KI 系反應に對するかかる鹽の作用は 4% 以下で無視し得る。又、ゾルに 0.1 規定の K_2SO_4 を加へ沈澱せしめたものの上澄液に含まれる沃素の量を分析したるに大體最初のゾル中の沃素の全量に近い。以上よりして束縛沃化物 (iodo 基) を有す鹽基性アルミニウムのミセルは沃素イオンより過酸化水素に對しより活性にて、他の加へた陰イオンはミセル上の iodo 基と置換により沃化物の自由イオンを作ると思はれる。(水渡)

43. 不均一觸媒に對する溶媒の影響. 種々の 溶媒中の過酸化水素接觸分解 (I)

I. W. Pissarjewsky u. T.S. Glückmann, *Acta Physicochim. U.R.S.S.*, 6, 575~86 (1937).

反應物質の溶媒和作用は何等かの方法により觸媒への吸着、從つて接觸分解の速度に影響する。又、

その反應が觸媒表面に始まり、溶液相に於ける連鎖反應として進行するなら、こゝでも溶媒和は重要な役割を演ずると考へられる。扱、白金板による過酸化水素の分解を水、エーテル溶液中で檢した。過酸化水素の水エーテル混合溶液は純エーテルとベルヒドロール (水溶液) とを振盪して作り、それを鹽化カルシウム又は濃硫酸にて乾燥しエーテル溶液 (勿論完全に乾燥せず多少の水分を有す) を得た。分解速度は混合溶液中の方が水溶液やエーテル溶液中よりも早い。更に、水エーテル溶媒中の水の濃度と一定時間内の過酸化水素の分解量即ち分解速度との關係を見たに、水の含有量を増すも最初は一定であるが 7×10^{-3} gm./c.c. H_2O の量に達し急に増大し、 12×10^{-3} gm./c.c. にて極大値となり以後一定である。第二の點は丁度常温に於けるエーテル中に溶解得る水の最大量に相當する。これ以上水を加へても最早速度は増加せぬ、從つて反應には影響せぬ。第一の點が觸媒に特有な値であるかどうか見る爲種々の大きさや加工した白金に付き行つたがその値は同一であつた。尙、 MnO_2 による分解も水エーテル混合溶媒での分解が一番早い。アセトン水の混合溶媒での實驗でも接觸分解の連鎖機構從つて溶媒による連鎖の切斷の機構が可能と考へられる。しかし純粋なエーテル溶液中では分解は起らぬだらう。この事は溶媒が觸媒の活性度に直接影響する事を示すと思はれる。(水渡)

44. Mo 觸媒に對する助觸媒の影響

F. E. T. Kingman, *Trans. Farad. Soc.*, 33, 784~93 (1937).

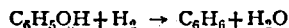
石炭、タール等の水素化分解反應に於ては Mo 化合物特に硫化物が優秀な觸媒作用を示す事が知られて居る而して、その中でも三硫化物は觸媒能が大きいが、二硫化物に分解するに從て、その活性が失はれるとされて居る。

この $MoS_3 \rightarrow MoS_2$ なる熱變化はこの兩者の連続的固溶體を形成しつつ進行する様に見える。而してその時の X 線圖を見ると、この化學變化の外に結晶形の變化を伴ひ、始めの MoS_3 は極めて微細な結晶で無定形に近い性質を示すのに熱處理と共に結晶粒子が大となり、 MoS_2 の結晶形に近づく。

この結果からこの硫化物の結晶粒子の sintering に依る成長を防ぐ事に依て、始めの活性の減少を防

ぎ得ると云ふ事が期待される。

觸媒能の比較反應としては



が用ひられた。而して H_2 の過剰に於て反應速度は一次反應として計算された。

最初 MoS_3 觸媒を用ひて、明かに熱處理の時間と共に活性の減少する事が認められた。次に助觸媒として SiO_2 , Cr 及び Al_2O_3 とを混じたが何れも却て活性を減ずる傾向が認められた。然るに Mo の Heteropoly-acid の鹽類(12 acid: $\text{Rn}[\text{X}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$; 6 acid: $\text{Rn}[\text{M}(\text{MoO}_4)_6]$)を加へると著しく活性を増大する事がわかつた。而して、これらの助觸媒は單獨に用ひても強い觸媒能を示した。但し使用の際には之等を 480°C で處理されるから、實際觸媒として働くものは Mo の混合酸化物と、 M . (Cu , Ni , Cr , Co & c) や X (P , Si , As , Th , Sn & c) などの混合體であつて、 M や X が助觸媒として働くと考えられる。 X が Th や Sn の場合には活性は却て減少した。

次に斯くの如き觸媒の比表面積を、 0°C に於ける CO_2 の吸着量 (Van der Waals 型) から比較すると、この表面積の大なるもの必ずしも活性度大と云ふ事にはならなかつた。即ち、 X として、 Th や Sn を用ひた時など表面積は Cu の場合より大であつて、而も活性は小となつて居る。

最後にこれらの結晶構造を X 線で見ると、 MoO_3 が主體であつて、 X に P を用ひた場合などは、微結晶構造が保持されるが、 M に Cu , Cr , Ni 等を用ひた場合には何れもよく成長した結晶形を示した。而もこれらが相當強い活性を續けて示すのは、これらが所謂大きな内部表面を有し且つ、sintering が起り難い爲と考えられる。

單に、 $[\text{NH}_4]_2\text{MoO}_4$ の熱處理でつくつた觸媒は比表面積の比較的小さい割合に活性は大であるが、これも内部表面が大きい爲と考えられるが、併しこれは sinter し易い爲に活性が直ぐ弱る。即ち上の助觸媒作用は主としてこの結晶の sintering を防ぐ事にある様に見える。

(後藤)