

(103)

(北川徹三) 觸媒に用ひる還元銅に依る水素の収着

觸媒に用ひる還元銅に依る水素の収着

北 川 徹 三

緒 論

觸媒には觸媒表面に於ける氣體の吸着作用の他に、觸媒の内部に向ふ氣體の吸收作用が同時に存在する事が屢々論ぜられてゐる。著者は觸媒に用ひる還元銅に依る水素瓦斯の吸着の研究中、觸媒に水素を吸着せしめると閉管内に於ては直ちに壓力は或る程度迄減少するが、それに續いて徐々なる壓力の減少が長時間に亘つて經續する事を見た。嘗て本教室に於て飯島氏は還元ニッケル觸媒と水素とに付いても同様な現象のある事を認めて居られる。著者は此の現象を吸着に伴つて起る吸收に原因するものとして、還元銅に對する水素の吸收速度及び吸着量、吸收量等を測定して、最近 A. F. H. Ward²⁾ の發表した理論と一致する結果を得たので報告する。

[A] 實驗裝置及び材料

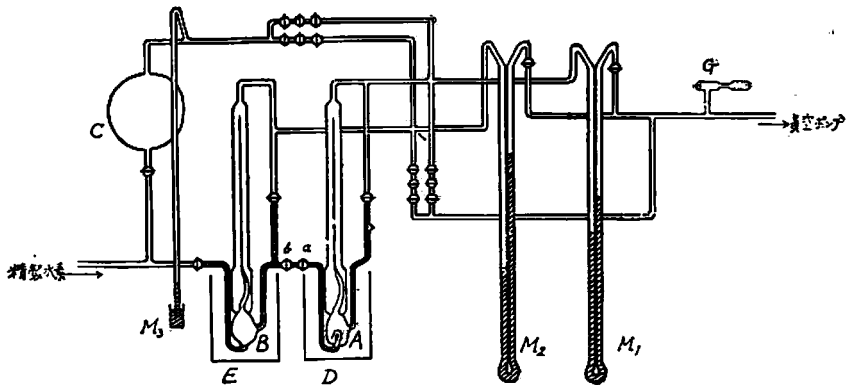
[1] 實驗裝置

第一圖に實驗裝置を示す。A 及び B は Pyrex 硝子製の撥條壓力計³⁾である。

- 1) 飯島「還元ニッケルの水素吸着」未發表 (1929)
- 2) Ward, A. F. H.: "The Sorption of Hydrogen on Copper," Part I and Part II, Proc. Roy. Soc. A, 133, 506, 522, (1931)
- 3) 堀場, 物理化学の進歩, 第一卷, 第三輯, 269頁 (1927)

其等の壓力は夫々水銀壓力計 M_1 及び M_2 にて讀む事を得。先づ壓力計 A の中に最初酸化銅の粉末約 10gr を封入して、後に述べる方法に依り、この中に於て還元して、觸媒たる還元銅を得る。之に一定量の水素を加へて收着を起さしめそ

第 一 圖



の結果生ずる壓力の變化を測定する。次に壓力計 B は水素瓦斯の溜器で、豫め之に或る壓力迄水素を充しておき、二個のコック a, b を適當に開閉して、所要量の水素を觸媒容器 A に送る。此の際 A に入つた水素の量は、B 壓力計の體積、溫度及び壓力の減少より計算する事が出来る。A 及び B の溫度を一定にする爲に恒温水槽 D 及び E を設ける。

B の體積は水銀を充してその質量を測る方法によりて測定した結果 40.89cc., A の觸媒 (還元銅 8.834gr) の體積を除いた自由容積は、觸媒に吸着されない氣體として空素を用ひて測定した結果 41.75cc. を得た。

接條壓力計の接條部を構成する硝子薄膜は之を通過して、水素が逸出する恐れ

(108)

(北川徹三) 觸媒に用ひる還元銅に依る水素の收着

があるので、大きな硝子球 (ca 1000cc.) C を設けて水素の溜器とし、撥條壓力計の外側にも水素を満して之を防ぐ事にした。C 中の氣體の壓力は簡單な水銀壓力計 M_3 を以て略之を見る事が出来る。

壓力計 A 中の觸媒に依つて收着せられた水素の量を知るには、壓力計 B より A に導入した水素の量より、A の自由容積中に残留する水素の量を引いた差によつて與へられる。

装置を真空にする爲に Cenco の Hyvac pump と Langmuir の水銀ポンプとを直列にして用ひ、真空度は Geissler 管 G を以て見た。

〔2〕 實驗材料

水素は市販の鐵のポンベにつめた電解水素を、熱した白金石線の上を通して酸素を除き、濃硫酸及び五酸化磷を以て乾燥した。

還元銅觸媒はメルク製粉末酸化銅を約 10gr とり、之を撥條壓力計 A の内に焼封して、電氣爐にて、約 270°C に熱しつつ、精製した水素を經續して 48 時間通して還元した。還元終了後、觸媒に收着した水素を除く爲に、その溫度に於て 12 時間、更に冷却する迄、真空に引いた。

一實驗を終つた後、觸媒に收着した水素を除かんとする時には、成る可く低溫度に於て、即ち觸媒の活性度を傷けないが爲に $100^{\circ}\text{--}150^{\circ}\text{C}$ の間に於て 12 時間真空に引いた。

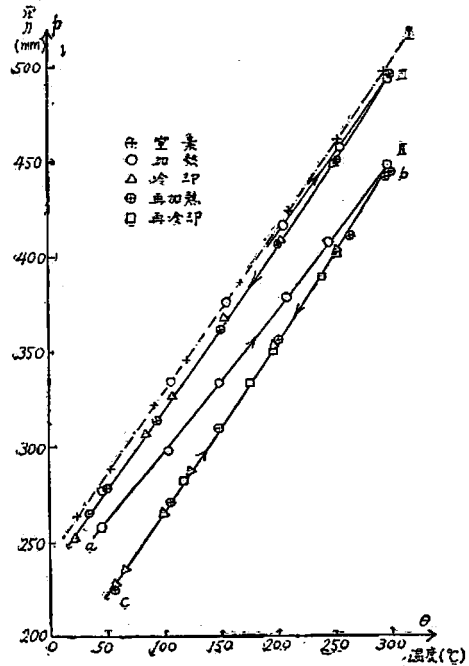
〔B〕 豫 備 實 驗

嘗て著者は還元銅觸媒に吸着された水素の吸着量が、觸媒の溫度を高める事によつて如何に變るかと云ふ事を見る爲に次の如き實驗を試みた。即ち觸媒を電氣爐に依つて、徐々に熱して 300°C に到らしめ、次にそのまゝ放冷して、 50°C 迄冷却し、更に加熱して 306°C に爲し、斯くして $300^{\circ}\text{C}\text{--}50^{\circ}\text{C}$ の間に於て加熱及び冷却を繰り返へして、その間に起る壓力の變化を 50° 毎に測定した。最初室溫に於て約 250

mmHg の水素を加へて、之を直ちに加熱した場合には第二圖(A)の如き曲線を得る。圖は縦軸に壓力をとり、横軸に

第 二 圖 (A)

觸媒温度をとる。曲線Iは觸媒に依つて吸着されない氣體として等量の窒素を用ひて測定した値であつて、曲線II及びIIIは共に水素を用ひた値である。即ち一定温度に於て窒素と水素との示す壓力の差は水素の吸着量に相等するものである。今曲線 II に於て $ab \rightarrow$ は最初の加熱曲線、 bc は次の冷却及び再度の加熱及び冷却曲線にして、後者はすべて同一の曲線上に一致してゐる。又曲線 III は同一の觸媒を高温度に熱して(450°C に於て3時間)所謂、熱處理を施して脱活性したものに付て試みたのであるが、活性度の



著しく衰へたが爲に、水素の吸着量は熱處理前のものに比して、著しく減少してはゐるが、やはり最初の加熱時に同様の曲線の變位を認める。曲線 II に付いて、壓力の變化を吸着量の變化に換算した値は第二圖(B)に示す如くである。

それでは何故最初の加熱の際に斯くの如きのみ曲線の變位が現はれるのであらうか。今その原因を考へて見るのに

- 1) 觸媒中に残留せる未還元の酸化銅が高温度に於て、水素の爲に更に還元を受けて、水素は水として更に吸着されるか、或は冷部に凝結して、水素の量が減少したものか、或は

(110)

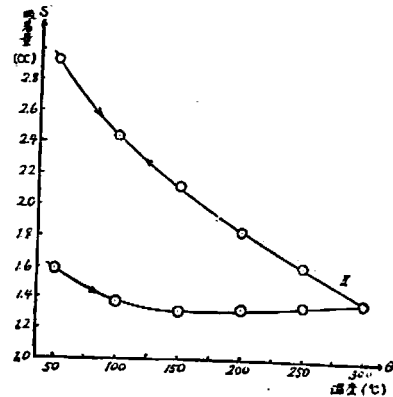
(北川徹三) 觸媒に用ひる還元銅に依る水素の吸着

- 2) 觸媒の吸着速度に遲速の差のある二種以上の吸着様式が存在して居るからある。

第 二 圖 (B)

然るに觸媒は既に高温度に於て充分還元を終つたものであり、又曲線の變位は唯最初の加熱のみに現れて、その後は一種の平衡に達するものと見らるゝが故に此の原因は 1) に非ずして明かに 2) の事實が原因してゐる事と考へられる。

今試に一定温度に於て觸媒の吸着速度を測定してみれば、その速度は實際に可成り遅いものがある事が分る。例へば



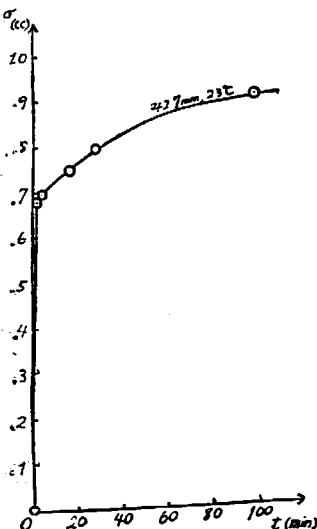
23°C, 始めの壓力 42.7mm. の下に於ける吸着速度曲線は第三圖(第一表(c))に

第 三 圖

示す通りである。此の圖より明かに吸着様式は只一種で無い事が分る。

扱て茲に存在する種々なる吸着様式の内、最初に起る速い吸着は、觸媒表面の作用に依る眞の吸着であると考えてよいが、之に續いて起る極く遅い吸着は何を意味するものであらうか。我々は今之を水素が觸媒の内部へ滲散してゆく吸収に依るものであると考へる。

茲に第三圖に表はした、吸着量 σ は 10 gr の還元銅によつて捕獲される水素の體積を 0°C, 1 氣壓の下に於けるものに換算した値である。以下吸着量乃至吸収量等を表はすには總て之に準る事にする。



—(原 報)—

〔C〕 吸収速度の測定

〔1〕 吸収速度

先に述べた如く所謂、第二種の徐々とした吸着之れを水素が觸媒の内部へ滲散して行く吸収であると考へ、而して Ward に倣つて、その吸収速度を計算して見よう。

今或る壓力の下に於て吸着平衡に在る觸媒を考へる。(從つて觸媒の表面には一定の吸着量 S_1 が吸着してゐる。) この壓力に於て更に吸収が飽和に達した場合、水素の濃度を c_0 と假定する。吸収が未だ飽和に達しない間は、觸媒内部の水素の濃度は表面に近い部分は c_0 で、内へ入るに従つて濃度は小になり、遂に零に終つてゐる。扱て吸収の起る方向を x とし、濃度を c とすれば濃度の勾配は $-\frac{\partial c}{\partial x}$ である。 x に垂直な任意の平面を通して σ なる量の水素が吸収されたとすれば、吸収速度 $\frac{\partial \sigma}{\partial t}$ は濃度の勾配に比例するが故に、

$$(1) \quad -\frac{\partial \sigma}{\partial t} = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

である。ここに D は擴散恒數であつて、一定溫度に於ては一定である。

扱て擴散の一般微分方程式は

$$(2) \quad \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

である。この方程式の解は條件に依つて異なるが故に、今擴散は無限大の距離に起るものと假定する。即ち今考へてゐる様な時間内に於ては觸媒の内部は未だ濃度零なる部分が殘つてゐるとする。更に表面に近い部分の濃度 c_0 は吸収の起りつゝある間、常に一定であると假定すれば

$$(3) \quad c = c_0 \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\pi} e^{-u^2} du \right); u = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

を得る。

これを (1) に代入すれば、觸媒の表面に近い、 a なる面積を通して表面より内に擴散する速度は

(112)

(北川徹三) 觸媒に用ひる還元銅に依る水素の収着

$$(4) \quad \left(\frac{\partial \sigma}{\partial t} \right)_{x=0} = ac_0 \sqrt{\frac{D}{\pi}} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}}$$

となる。故にある時間 t の後に於ける全吸収量 σ は上式を積分して

$$(5) \quad \sigma = 2ac_0 \sqrt{\frac{D}{\pi}} \sqrt{t}$$

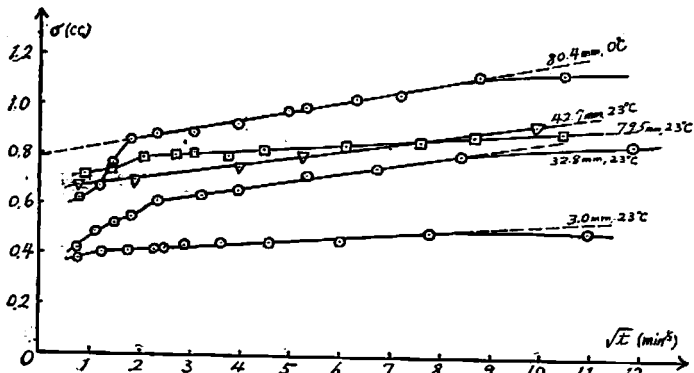
を得る。夫れ故に一定温度に於て、表面の濃度 c_0 が一定なる時は、吸収量 σ は時間の平方根に比例する。

〔2〕 吸収速度の測定結果。

上の計算によつて得た結果を、實驗の結果と比較してみよう。第三圖の如き吸收速度曲線を、今吸収量 σ と時間の平方根 $\sqrt{t}$ との関係で表はしてみると、第四圖の如き曲線

第 四 圖

を得る。(各曲線には其の温度及び吸収の起る始めの壓力を附記する。)各曲線の最初及び最後の部分を除いた中間の部分



はすべて一様な直線を示してゐる。即ち此の部分に於ては(5)式の結果が正しい事が分る。

之に反して吸着直後即ち曲線の最初の部分は、直線の上に乗らずに、下方から著しく彎曲して上つて来る。即ちこの部分は吸着に時間を要しない第一次吸着の他に、吸着に多少の時間を要する活性化熱を必要とする第二次吸着が伴つて起つてゐ

1) Taylor, H. S. : J. Am. Chem. Soc. 53, 578. (1931)

るのであるかも知れない。然しこの透りは吸着の速度が非常に速くて、壓力の變化を正確に測定する事が困難であるので之以上確言する事は出来ない。又時間の非常に大きくなつた直線の最後の部分に於ては、再び直線から離れて来る。これは時間の経過するに従つて微分方程式を解く爲の條件、即ち觸媒の内部は濃度が零であると云ふ事が満足されなくなるのと、今一は吸収は閉管内で行はれてゐるが故に水素の吸収されるに従つて壓力を減じ、表面濃度 c_s が減少したからである。

第 一 表 吸 收 速 度

(a) 32.8mm. 23°C

時間 t	壓力 p	收着量 σ	$\sqrt{t}$	時間 t	壓力 p	收着量 σ	$\sqrt{t}$
時 分 秒	mm	cc	分 $\frac{1}{2}$	時 分 秒	mm	cc	分 $\frac{1}{2}$
0, 30	32.8	0.42	0.71	1, 10	26.0	0.81	8.35
1, 10	31.7	0.49	1.09	2, 20	25.1	0.86	11.8
2, 1	31.1	0.52	1.43	3, 23	24.9	0.87	14.2
3, 10	30.5	0.55	1.79	5, 42	24.2	0.92	18.5
5, 20	29.4	0.61	2.30	7, 47	23.5	0.95	21.6
10, 10	29.0	0.64	3.19	22, 00	23.1	0.97	36.3
15, 10	28.8	0.66	3.90	32, 00	23.0	0.97	43.8
28, 10	27.3	0.73	5.30	48, 00	22.9	0.98	53.6
45, 00	26.9	0.76	6.70				

(b) 3.0mm 23°C

時間 t	壓力 p	收着量 σ	$\sqrt{t}$	時間 t	壓力 p	收着量 σ	$\sqrt{t}$
時 分 秒	mm	cc	分 $\frac{1}{2}$	時 分 秒	mm	cc	分 $\frac{1}{2}$
0, 30	3.0	0.38	0.71	21, 00	1.7	0.45	4.53
1, 30	2.7	0.40	1.22	36, 00	1.5	0.46	6.00
3, 00	2.6	0.41	1.73	60, 00	1.0	0.50	7.75
5, 00	2.3	0.42	2.24	2, 00	0.7	0.51	10.97
6, 00	2.1	0.43	2.45	24, 00	0.4	0.53	—
8, 00	2.0	0.44	2.83	48, 00	0.4	5.33	—
13, 00	1.8	0.45	3.60				

(114) (北川徹三) 觸媒に用ひる還元銅に依る水素の收着

(c) 42.7mm. 23°C

時間 t	壓力 p	收着量 σ	$\sqrt{t}$	時間 t	壓力 p	收着量 σ	$\sqrt{t}$
時 分 秒	mm	cc	分 $\frac{1}{2}$	時 分 秒	mm	cc	分 $\frac{1}{2}$
0, 30	42.7	0.68	0.71	1, 37	38.2	0.93	9.84
3, 30	42.3	0.70	1.87	3, 47	37.6	0.96	15.06
15, 30	41.5	0.75	3.93	16, 45	36.0	1.06	—
27, 00	40.4	0.80	5.20	20, 00	35.0	1.12	—

(d) 80.4mm. 0°C

時間 t	壓力 p	收着量 σ	$\sqrt{t}$	時間 t	壓力 p	收着量 σ	$\sqrt{t}$
時 分 秒	mm	cc	分 $\frac{1}{2}$	時 分 秒	mm	cc	分 $\frac{1}{2}$
0, 30	80.4	0.62	0.71	29, 00	74.2	1.00	5.38
1, 20	79.7	0.07	1.14	39, 00	37.7	1.04	6.24
2, 00	78.1	0.77	1.41	51, 00	73.5	1.05	7.14
3, 00	76.7	0.86	1.73	1, 16	72.2	1.13	8.71
5, 00	76.2	0.88	2.24	1, 48	72.0	1.14	10.39
9, 00	76.0	0.89	3.00	3, 00	70.9	1.21	13.40
15, 00	75.6	0.93	3.87	5, 07	69.9	1.28	17.52
24, 00	74.4	0.99	4.90				

第一表 (a), (b), (c), (d) に第四圖の吸收速度曲線の data の一部を挙げる。

第一表 (a) 及び (b) には、圖示したよりも更に長時間即ち一日乃至二日置いた後には、吸收量の變化は非常に小となつて、吸收は平衡に近づいた事を示してゐる。

〔D〕 吸收量の測定

〔1〕 吸收量と吸着量との比例的關係。

次に再び、一定の壓力の下に於て、吸着平衡に在る觸媒を考へてみる。従つて觸媒の表面は一定の吸着量 S_1 を以て蔽はれてゐる。即ち吸着層の分子は再び氣相へ蒸發してゆく速度と氣相からの衝突によつて表面に吸着する速度とが等しくなつて一定の平衡を保つてゐる。今吸着と同時に吸收が起るものとすれば吸着層の

分子の一部は更に觸媒の内部に向つて滲散して行かねばならないから吸着量は減少する。然し吸着が平衡に達する時間は吸収の平衡に達する時間に較べて非常に短いから直ちに吸着平衡は恢復されて、吸収の起りつゝある間は、始終表面の吸着層に於ける S_1 なる吸着量は全壓の一定なる範圍に於て一定に保たれてゐると考へられる。隨て更に吸収が飽和に達した場合に於ては全吸収量は表面の吸着量に比例する。

今斯くの如く吸着並に吸収が平衡に達した場合に於て吸収量を S_2 吸着量を S_1 を以て表す時は、吸着量に對しては Langmuir の吸着恒溫式¹⁾が適用されるが故に

$$(6) \quad S_1 = \frac{a_1 bp}{1 + bp}$$

が成立する。ここに p は壓力、 a_1 及び b は恒數である。扱て S_1 は S_2 に比例するが故に、比例恒數を k とすれば

$$(7) \quad S_2 = k S_1$$

従つて吸収量 S_2 は

$$(8) \quad S_2 = k \frac{a_1 bp}{1 + bp} = \frac{a_2 bp}{1 + bp}$$

で表はされる。即ち吸収量も亦 Langmuir's isotherm の形で表はす事が出来る更に吸着量と吸収量との和を收着量と稱すれば、收着量 S_3 は同様に

$$(9) \quad S_3 = \frac{a_3 bp}{1 + bp} ; a_3 = a_1 + a_2$$

を以て表す事が出来る。

一般に一の恒溫線が果して Langmuir の恒溫式を満足するか否かを檢するに於ては次の如くする。即ち一般式 $S = \frac{abp}{1 + bp}$ を變形して

$$(10) \quad p/S = \frac{1}{ab} + \frac{1}{a} p$$

とすれば、 p/S と p とは互に直線的關係を有するが故に縦軸に p/S をとり、横軸に p をとれば一個の直線を得る。而してその直線の縦軸に於ける intercept は

1) 李, 物理化学の進歩, 第一卷, 第三輯 377頁 (1927)

(116) (北川徹三) 觸媒に用ひる還元銅に依る水素の收着

$\frac{1}{ab}$ を與へ直線の傾斜より $\frac{1}{a}$ が得られるから、恒數 a 及び b を求める事が出来る。

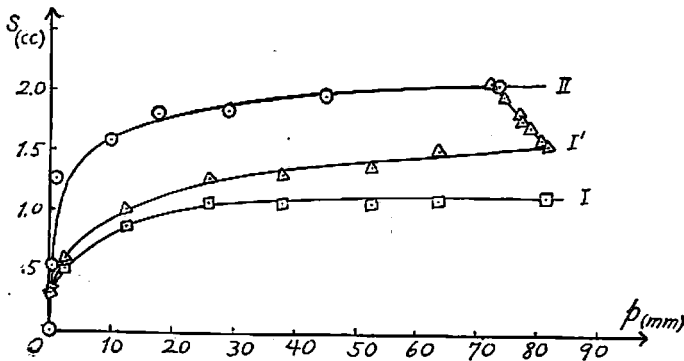
次に實驗的に果して吸収量が Langmuir's isotherm の形に依つて表はされるか否かを確めてみよう。

〔2〕 實驗結果

實 驗 I

吸着と吸収との速度の間には非常に大きな差があるが故に之を利用して、吸着

第 五 圖



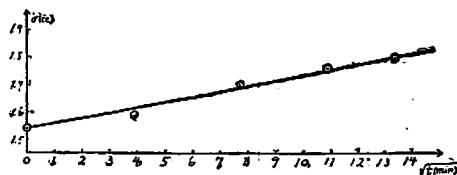
量と吸収量とを別々に測定する事が出来た。以下實驗溫度は 23°C である。

第五圖は縦軸に吸着及び收着量を、横軸に壓力をとる。曲線 I' は觸媒に水素を次々と成る可く急速に加へて行つた場合の吸着量である。もしこの場合吸収が全然起らないとすれば此の曲線は眞の吸着恒温線である筈であるが、これだけの操作を行ふ間には可成りの時間を要するが故に、この間に水素は絶えず吸収されつゝあつたものと考へられる。故に此の操作中に吸収された水素の量を知る爲に、最後の吸着時に於て、其儘放置し、暫く吸収速度を測定してみた(第二表)。それは第五圖に於て曲線 I' の右端から左上方に向ふ曲線に相當する。これを吸収量 σ と

時間の平方根 $\sqrt{t}$ との関係を以て畫けば、[C]節にて述べた如く一個の直線を得る(第六圖)。曲線Iを全部畫くには約50

第 六 圖

分を要したが故に一操作に要する時間は操作の數7で割つて、平均 7.1分である。この時間に對する吸着量は第六圖の直線から求める事が出来る



るから之を各吸着量から差引いて、眞の吸着量を求める事が出来る。斯くの如き

第 二 表 (實驗I)

吸 收 速 度

時間 t	壓力 p	吸着量 σ	$\sqrt{t}$	時間 t	壓力 p	吸着量 σ	$\sqrt{t}$
時 分 秒	mm	cc	分 $\frac{1}{2}$	時 分 秒	mm	cc	分 $\frac{1}{2}$
0, 00	81.9	1.54	0.00	3, 00	77.2	1.80	13.41
15, 00	80.8	1.59	3.88	22, 00	74.3	1.97	36.30
1, 00	78.9	1.70	7.75	28, 00	74.3	1.97	41.00
2, 00	77.7	1.76	10.90				

第 三 表 (實驗I)

Cu, 10gr に依る H_2 の吸着量, 23°C

No	壓力 p	吸 着 量	補 正 値	眞吸着量 S_1	p/S_1
	mm	cc	cc	cc	cm/cc
1.	0.0	0.37	-0.05	0.32	0.00
2.	2.3	0.61	-0.10	0.51	0.45
3.	12.2	1.02	-0.15	0.87	1.40
4.	26.0	1.28	-0.20	1.08	2.40
5.	38.2	1.31	-0.25	1.06	3.60
6.	52.9	1.37	-0.30	1.07	4.94
7.	64.0	1.46	-0.35	1.11	5.77
8.	81.9	1.54	-0.40	1.14	7.18

(118)

(北川徹三) 觸媒に用ひる還元銅に依る水素の收着

第 四 表 (實驗 I)

Cu, 10gr に依る H_2 の收着量, 23°C

No	壓力 p	收着量 S_a	p/S_a	No	壓力 p	收着量 S_a	p/S_a
	mm	cc	cm/cc		mm	cc	cm/cc
1.	0.4	0.54	0.07	5.	29.2	1.83	1.60
2.	0.9	1.28	0.07	6.	45.0	1.95	2.31
3.	10.0	1.58	0.63	7.	73.6	2.06	3.57
4.	17.6	1.81	0.97				

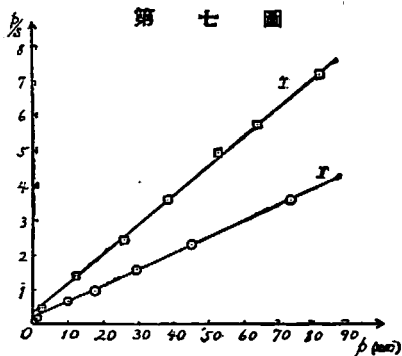
補正を I' に施せば眞の吸着恒温線即ち第五圖曲線 I を得る(第三表)。

次に曲線 II は同じ觸媒に水素を加へ、之を一回毎に 24—48 時間放置した後、即ち吸収が殆ど平衡に達した後測定した値であつて、吸着量と吸収量との和即ち收着量を與へる(第四表)。夫れ故に一定の壓力に於て曲線 I 及び曲線 II の差を取れば吸収量が求められる。

是等の二曲線 I 及び II について夫々 p/S_a 及び p/S_b を求め(第三表及び第四表)これと p との關係を圖に畫けば、第七圖の如く各々一本の直線の上に乗る。即ち [D] 節 [1] 章で述べた如く曲線 I, II は共に Langmuir's isotherm に適合する事が分る。

實 驗 II

前實驗に於ては一操作中に吸収された水素の量を知る爲に、唯最後の操作に於て、吸収速度を測定し、これより求めた値を各操作に均一であると假定して補正を行つたが、吸収速度は壓力に依つて異なるが故に、此度は同溫度に於て、各操作毎に吸着の直後に於ける吸収速度を一々測定した。而して此の値から眞の吸着量を



求めるには次の如くする。

吸収速度は之を吸収量と $\sqrt{t}$ との関係で表せば [C] 節で述べた如く、第四圖の如き直線を得る。此の直線を更に延長して $t=0$ に於て縦軸と交る點の値を求めれば、吸収の全く起らない時の眞の吸着量を求める事が出来る。斯くして一々の操作に於て求め得た眞の吸着量 (第五表) を加算すれば一の吸着恒温線を得る事が出来る (第六表)。

第 五 表 (實驗 II)

吸 收 速 度

[] は $t=0$ に對する外挿値である。

實際は $p-\sqrt{t}$ 圖に於て $t=0$ に對する p を求め、眞吸着量は之より計算した (第六表參照)。

時間 t 分 秒	壓力 p mm	$\sqrt{t}$ 分 ^{1/2}	時間 t 分 秒	壓力 p mm	$\sqrt{t}$ 分 ^{1/2}
No. 1.			No. 2.		
0	[3.3]	0	0	[8.6]	0
0, 30	3.0	0.71	0, 30	8.1	0.71
1, 30	2.7	1.22	1, 30	7.2	1.22
3, 00	2.6	1.73	3, 40	6.9	1.92
6, 00	2.1	2.45	7, 00	6.0	2.64
13, 00	1.8	3.60	15, 00	6.0	3.87
21, 00	1.7	4.58	20, 00	5.9	4.47
60, 00	1.0	8.75	65, 00	5.8	8.05
24 時	0.4	—	24 時	4.2	—
No. 3.			No. 4.		
0	[17.4]	0	0	[26.2]	0
0, 20	17.3	0.58	0, 30	26.9 ?	0.71
1, 00	17.2	1.00	2, 00	25.8	1.41
5, 00	17.0	2.24	6, 00	25.6	2.45

—(原 報)—

(120)

(北川徹三) 觸媒に用ひる還元銅に依る水素の收着:

11, 00	16.8	3.32	11, 00	25.3	3.32
20, 00	16.5	4.47	20, 00	25.3	4.47
37, 00	16.5	6.08	60, 00	25.3	7.74
24 時	15.0	—	24 時	24.8	—
No. 5.			No. 6.		
0	[37.3]	0	0	[52.1]	0
0, 30	36.8	0.71	0, 20	52.0	0.58
1, 20	36.2	1.14	1, 30	52.0	1.22
3, 00	35.9	1.73	3, 30	51.9	1.87
5, 00	35.9	2.24	5, 00	51.9	2.24
10, 00	35.9	3.16	10, 00	51.9	3.16
42, 00	35.8	6.48	23, 00	51.9	4.80
24 時	35.4	—	24 時	51.2	—
No. 7.			No. 8.		
0	[67.3]	0	0	[84.3]	0
0, 30	67.1	0.71	0, 40	84.2	0.82
2, 30	66.7	1.58	2, 00	84.1	1.41
5, 00	66.5	2.24	5, 00	84.1	2.24
10, 00	66.5	3.16	13, 00	84.0	3.60
40, 00	66.4	6.32	28, 00	83.9	5.29
24 時	66.0	—	24 時	83.6	—
No. 9.					
0	[104.7]	0			
0, 50	104.7	0.89			
3, 00	104.4	1.73			
5, 00	104.2	2.24			

(北川鐵三) 觸媒に用ひる還元銅に依る水素の收着

(121)

12, 00	103.9	3.46
30, 00	103.6	5.47
63, 00	103.4	7.94
24 時	103.0	—

第 六 表 (實驗 II)

Cu, 10gr に依る H_2 の吸着量, 23°C

No.	壓力, p (第五表) mm	逐次吸着量 cc	全吸着量, S_1 (補正せる値) cc	p/S_1 cm/cc
1.	3.3	0.36	0.36	0.92
2.	8.6	0.19	0.42	2.04
3.	17.4	0.23	0.63	2.76
4.	26.2	0.13	0.73	3.59
5.	37.3	0.03	0.74	5.05
6.	52.1	0.01	0.75	6.95
7.	67.3	0.00	0.75	8.97
8.	84.3	0.04	0.79	10.68
9.	104.7	0.00	0.79	13.25

第 七 表 (實驗 II)

Cu, 10 gr に依る H_2 の收着量, 23°C

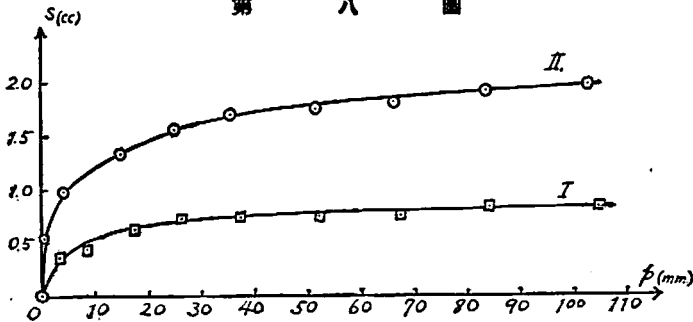
No.	壓力, p (第五表) mm	收着量, S_3 cc	p/S_3 cm/cc	No.	壓力, p (第五表) mm	收着量, S_3 cc	p/S_3 cm/cc
1.	0.4	0.53	0.08	6.	51.2	1.75	2.93
2.	4.2	0.98	0.43	7.	66.0	1.84	3.60
3.	15.0	1.34	1.12	8.	83.6	1.92	4.34
4.	24.8	1.54	1.61	9.	103.0	2.00	5.15
5.	35.4	1.69	2.10				

—(原 報)—

(122)

(北川徹三) 觸媒に用ひる還元銅に依る水素の收着

第 八 圖

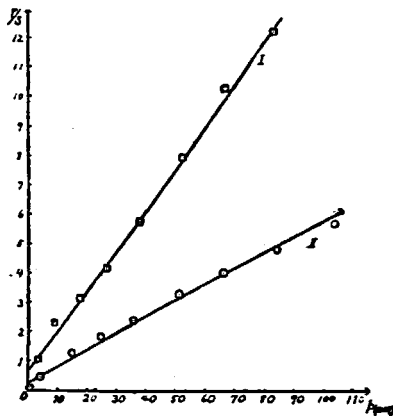


次に收着量を決定する爲に、上の如く一々吸収速度を測定した後24時間放置して減少した壓力から計算し

て求めた (第七表)。

第八圖に於て曲線 I は吸着恒温線、曲線 II は收着恒温線である。然し茲に曲線 I を求める爲に吸着量を加算する場合に、加へらる可き吸着量は、吸収の全く終つた場合の減少した壓力に於けるものでなければならぬから、この値を第八圖、曲線 I の上から内挿的に求めつゝ全曲線 I を得た。

第 九 圖



斯くの如き方法に依つて得た二個の恒温線即ち曲線 I 及び II が再び Langmuir's isotherm の形にて表せるか否かを見る爲に、各曲線に付いて夫々 p/S を求め、 p/S と p とに付いて圖を畫けば第九圖の如き二直線を得る。従つてこの場合にも曲線は共に Langmuir's isotherm に適合する。

又て實驗 I 及び實驗 II に於て、收着恒温線及び吸着恒温線が共に夫々 Langmuir's isotherm の形を以て表はす事が出来た

のを見た。次に第七圖及び第九圖に依つて前節に述べた通りにして Langmuir's isotherm の恒数 a, b を計算してみよう。その結果は

$$\text{實驗 I} \quad \begin{cases} \text{吸着:} & a_1 = 1.190; & b_1 = 2.400 \\ \text{收着:} & a_2 = 2.174; & b_2 = 2.300 \end{cases}$$

—(原 報)—

$$\text{實驗 II} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{吸着: } a_1 = 0.826; \quad b_1 = 2.241 \\ \text{收着: } a_3 = 1.938; \quad b_3 = 2.281 \end{array} \right.$$

となる。

茲に明かにこの二の實驗に於て夫々 $b_1 = b_3$ である事が判る。即ち收着量 S_3 は任意の壓力に於て吸着量 S_1 と正比例すると云ふ事が出来る。(實驗 I 及び實驗 II に於て、相對應する恒數は一致しないのは觸媒を熱して眞空に引いた場合に多少活性度に變化を來した爲であらうと思はれる。)

次に一例をとつて、例へば實驗(II)に於て、第八圖から吸收量を求むれば、第八表に示す通りである。一方上に得た恒數から、吸收量 $S_2 = \frac{a_2 b p}{1 + b p}$ に對する恒數 a_2 及び b を求むれば

$$\text{吸收: } a_2 = a_3 - a_1 = 1.112; \quad b = \frac{b_1 + b_3}{2} = 2.261.$$

依つて吸收量に對する Langmuir's isotherm は

$$(11) \quad S_2 = \frac{2.514 p}{1 + 2.261 p}$$

を得る。従つて此の式から吸收量を計算する事が出来る。即ち第八表に示す通り計算値と實測値とを比較すれば可成りよく一致して居る。

第 八 表

Cu, 10 gr に依る H_2 の吸收量, $23^\circ C$

壓力, p mm	吸收量, S_2 (實驗値) cc	$\sqrt{p/S_2}$	吸收量, $S_2 = \frac{2.514 p}{1 + 2.261 p}$ cc (計算値)	壓力 p mm	吸收量, S_2 (實驗値) cc	$\sqrt{p/S_2}$	吸收量, $S_2 = \frac{2.514 p}{1 + 2.261 p}$ cc (計算値)
2.0	0.40	1.12	0.24	40.0	1.00	2.00	1.00
5.0	0.62	1.14	0.59	60.0	1.05	2.33	1.04
10.0	0.75	1.33	0.77	80.0	1.10	2.56	1.05
20.0	0.87	1.63	0.91	100.0	1.10	2.83	1.06
30.0	0.95	1.82	0.97				

[E] 論 議

A. F. H. Ward¹⁾ は還元銅に於ける水素の吸収速度を 25°C—201°C に於て、種々の壓力の下に測定して次の結果を得た。即ち一定温度に於て吸収速度は之を (5) 式に依つて $\sigma - \sqrt{t}$ 圖に畫けば種々の壓力に相應して夫々直線を得る。(第四圖参照) これ等の直線の傾斜より $\sigma/\sqrt{t}$ を求め之と p との關係を Langmuir's isotherm にあてはめてみたが、之にてよく表はされるのみならず、更に $\sigma/\sqrt{t}$ は表面の吸着量 S_1 に正比例する事を見た。即て (5) 式より $\sigma/\sqrt{t}$ を求むれば

$$\sigma/\sqrt{t} = 2a c_s \sqrt{D/\pi}$$

となり、従つて右邊の c_s が表面の吸着量 S_1 に正比例する事になる。茲に c_s は水素の飽和濃度なるが故に、飽和に達した時の水素の吸収量は觸媒表面の吸着量に比例すると云ふ結果になる。

即て我々の實驗に於て得た結論を概括すれば、還元銅觸媒に水素を吸着せしめた場合には必ず之に伴つて時間の平方根に比例する速度を以て吸収が起る。而して任意の壓力に於て平衡せる觸媒に於ては、その吸収量は觸媒表面の吸着量に正比例する。従つて吸収量に對しても Langmuir's adsorption isotherm に類似の恒溫式が成立する。即ち此の結論は Ward の結果と比べてよく一致するのみならず、之を直接に説明するものである。

然し本實驗に於て測定した吸収量は吸着後 24 時間後のものである。第一表(a) (b) に依れば、吸収量の増加は 24 時間以内に於てその變化の殆ど大部分を完了して平衡に達する如く見えるが、實際は未だ平衡に達したのではなくて尙長時日に亘つて微量乍ら吸収が繼續するものであると考へられる。然し斯くの如き平衡に達した後の眞の吸収量を測定する事は實驗上不可能なるが故に、上の如く 24 時間内に變化を終つた量について吸収量の比較を行ふ事とした。

次に特に高温度に於ける金屬に依る氣體の吸収に就ては之迄多くの研究がある

1) loc. cit.

が、それらの結果について少し考察してみたいと思ふ。800°C 以上の高温度に於て種々の金屬に種々の氣體が吸収される場合は A. Sieverts 及びその他の多くの¹⁾人々によつて研究せられてゐる。

即ち Cu, Fe, Ni, Ta 等に高温度に於て H_2 , SO_2 等が溶解する場合には溶解量 (S_2) は壓力 (p) の平方根に正比例すると云はれてゐる。即ち

$$(12) \quad S_2 = k_2 \sqrt{p}$$

を以て表はされる。茲に p は壓力, k_2 は比例恒數である。

一般に氣體が液體又は固體に溶解する場合には氣體の溶解量は壓力に比例する。従つて上の場合に於て此の Henry の法則が成立する爲には、氣體分子は金屬内に於て二個の原子に分解して居ると考へ²⁾なければならない。然るに此の考へ方は H_2 に対しては適當であるが、 SO_2 如き分子に向つては不適當である。更に Ward は H_2 が Cu 中に滲散する際の活性化熱を測定した結果 14,100 cal/mol を得た。³⁾ H_2 が若し Cu 中に於て原子に解離するならば、その活性化熱は 100,000 cal/mol (解離熱) を要する筈である。故に之を以て見るも Sieverts の $S_2 = k_2 \sqrt{p}$ なる法則を氣體分子の解離で説明する事は不適當であると云はなければならない。

然るに今 Langmuir's isotherm を導く特別な場合として、特に高温度に於ては、金屬の表面に吸着された氣體分子はその表面を自由に二元運動をしてゐる間に互に衝突して、二個の分子が一組となつて蒸發するものとすれば、表面よりの蒸發速度は吸着量の二乗 (S_1^2) に比例する。又表面への凝結速度は若し吸着分子

-
- 1) Sieverts u. Krumbhaar: Ber. 43, 893, (1910)
 Sieverts u. Hagenacker: Z. phys. Chem. 68, 115, (1910)
 Sieverts u. Bergner: Ber. 44, 2394, (1911)
 Sieverts, A.: Z. phys. Chem. 77, 591, (1911)
 Richardson, Nicol and Parnell: Phil. Mag. 8, 1, (1904)
 Johnson and Larose: J. Am. Chem. Soc. 45, 1377, (1924); 49, 312, (1927)
 2) Sieverts, A.: Z. Elektrochem, 16, 707, (1910)
 3) loc. cit.

(126)

(北川徹三) 觸媒に用ひる還元銅に依る水素の吸着

に蔽はれてゐる表面の部分が全表面に對して非常に小で之を無視する事が出来れば、氣體の壓力(p)に比例する。それ故に吸着平衡に於て、兩速度が相等しとすれば

$$(13) \quad S_1 = k_1 \sqrt{p}$$

なる吸着恒溫式を得る。隨て我々の得た結論によつて、吸着量は吸收到量に比例するが故に (12) 式の成立するのは當然である。故に Sieverts の言ふ如く (12) 式を氣體分子の解離を以て説明せずとも、之を Langmuir 式の特別な場合として考ふる事が出来る。實際に於て本實驗の如き比較的低い溫度に於て (12) 式が成立しない事は、第八表に示す如く、試に $\sqrt{p}/S_2$ をとつてみると、その値が恒數とならない事より明かである。

從つて金屬に依る氣體の吸收到量に就ては、之迄考へられてゐた $S_2 \propto \sqrt{p}$ よりも一層一般的な法則として Langmuir's isotherm が適用されるものであると云ふ事が言へると思ふ。

摘 要

- 1) 還元銅觸媒に水素を吸着せしめた場合に、同時に吸収が起る。
- 2) 彌散の一般微分方程式より吸収速度を計算すれば、吸収速度は時間の平方根に比例する。 0°C 及び 23°C に於て之を實驗的に確めた。
- 3) 23°C に於て測定して吸着量及び吸收到量の恒溫線が共に Langmuir's isotherm の形で表はされ兩者は正比例する事を示した。從つて吸收到量に付いても同様の事が言へる。
- 4) 金屬に氣體が溶解する場合に溶解量は壓力の平方根に比例すると考へられてゐたが、それより一層一般的に Langmuir's isotherm が適合する事を論じた。

終りに臨み本實驗を行ふに當つて終始御懇篤な御指導を蒙うした堀場教授に對して、又種々有益な御助言を賜つた李博士に對して心から厚く感謝する。

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。