

(36) (飯島俊一郎) 還元ニッケルの水素吸着に就て (第三報)

還元ニッケルの水素吸着に就て (第三報)

還元ニッケルの熱処理と其の水素吸収速度及び水素吸収能との関係

飯島俊一郎

還元ニッケルの熱処理は其の觸媒としての機能の上に大なる関係があることは、明かな事實であるから、此の熱処理は又其の水素吸収能及び水素吸収速度の上にも関係がなければならぬと推定し、此の関係を明かにしたい希望の下に試みたのが本實驗である。

〔I〕 試料

水素及び還元ニッケルを造る方法並びに其の原料は本論文の第一報¹⁾に述べた所と同一である。一つの試料に就て先づ吸収速度及び吸収能を測定し、次にこの試料を 300° に 1 時間加熱した後、同様な測定を試み、以後 350°, 400°, 450°, 500° に 1 時間加熱する毎に全く同様な測定を反復した。

〔II〕 實驗の方法

試料の脱着を終へた後、其の容器 B を零度の恒温槽中に浸し、温度の平衡を得るを待つて、水素の貯蔵器 A (これは空温に近い恒温槽に入れてある) よりこれに水素を送り、送り始めてから 10 分にして B 内の壓を 20.30 cm. とした。爾後水素が吸収されるに従つて、A より B に水素を送り、B 内の壓は常に 20.30 ± 0.05 cm. に保ち、適宜の時間毎に A 内の壓を觀測した。依つて A 内の壓が減少する速度は、即ち試料が 0°, 20.30 cm. に於ける水素吸収の速度に比例するものである。

1) 本誌 7 (1933)

(飯島俊一郎) 還元ニッケルの水素吸着に就て (第三報) (37)

〔III〕 実験の結果

1) 水素吸収の速度 今水素貯蔵器A内の圧と時間との関係を記せば第1表の如くである。但し最初水素を送り始めてから、20.30 cm. の圧となる迄には、各実験共に 10 分を要したけれども、時間の原点としては水素の入れ始めを取つたものである。又第1表の数値に就て圧と時間との関係を圖示すれば Fig. 1 及び Fig. 2 の如くである。尙 Fig. 2 に於ては時間=0 なる點の壓を省略してあることを附記しなければならない。

TABLE I.

試料……20.7344 g の酸化ニッケルを還元したもの。
 還元温度は 280°, 時間は 41 時間。
 脱着……280° で 1 時間。
 吸収……温度は 0°, 圧は 20.30 cm. の恒壓。

試料	時間(分)	容器の圧(cm.)	
		観測値	圧の減少量
還元したままのもの	1	59.65-12.14=47.51*	12.10
	31	35.41	1.23
	61	34.18	0.34
	132	33.84	0.23
	288	33.61	0.20
	510	33.41	0.30
	1360	33.11	
300° に加熱したもの	0	52.13-12.14=39.99	11.51
	30	28.48	0.51
	60	27.97	0.09
	90	27.88	0.18
	150	27.70	0.14

* 59.65 は最初の壓であるが、その中 12.14 はニッケル容器の空間を充たすために消費される。それ故最初の壓として此の差 47.51 をとる。以下同様。

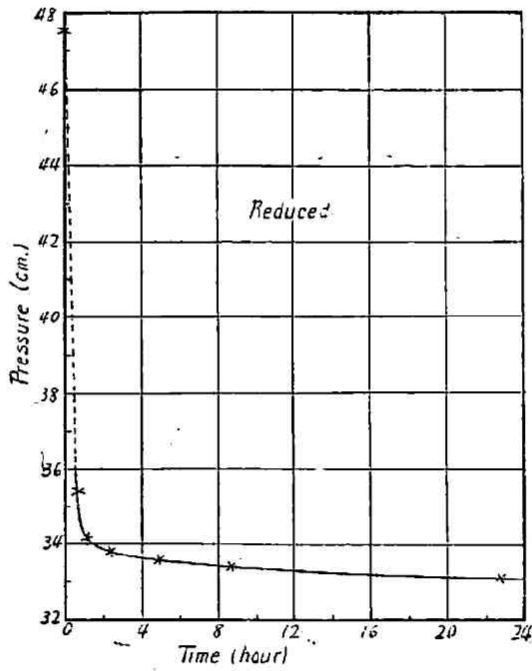
(38) (飯島俊一郎) 還元ニッケルの水素吸着に就て (第三報)

	334	27.56	0.27
	540	27.29	0.24
	1150	27.05	
350° に加熱したもの	0	48.26 - 12.14 = 36.12	10.60
	30	25.52	0.50
	60	25.02	0.22
	93	24.80	0.19
	165	24.61	0.07
	234	24.54	0.04
	288	24.50	0.18
	480	24.32	0.31
400° に加熱したもの	0	44.92 - 12.14 = 32.78	9.67
	30	23.11	0.34
	60	22.77	0.17
	96	22.60	0.15
	162	22.45	0.06
	228	22.39	0.05
	312	22.34	0.16
	564	22.18	0.21
450° に加熱したもの	0	44.22 - 12.14 = 32.08	8.30
	30	23.78	0.19
	60	23.59	0.12
	102	23.47	0.07
	162	23.40	0.05
	240	23.35	0.17
	422	23.18	0.09
	1166	23.09	
	0	42.42 - 12.14 = 30.28	6.60

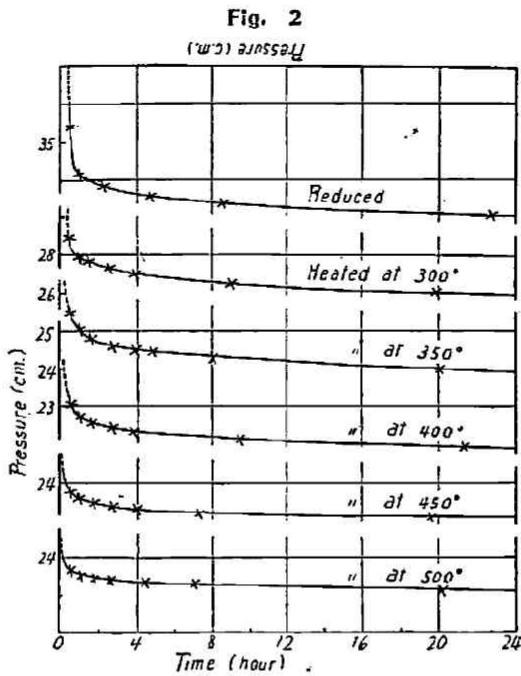
(飯島俊一郎) 還元ニッケルの水素吸着に就て (第三報) (39)

500° に加熱したもの	30	23.08	0.14
	60	23.54	0.04
	96	23.50	0.06
	156	23.44	0.03
	258	23.41	0.09
	420	23.32	0.19
	1200	23.13	

Fig. 1



(40) (飯島俊一郎) 還元ニッケルの水素吸着に就て (第三報)



次に水素の吸収量と時間の平方根との関係を求めれば、第2表及び Fig. 3 の如くである。

TABLE II.

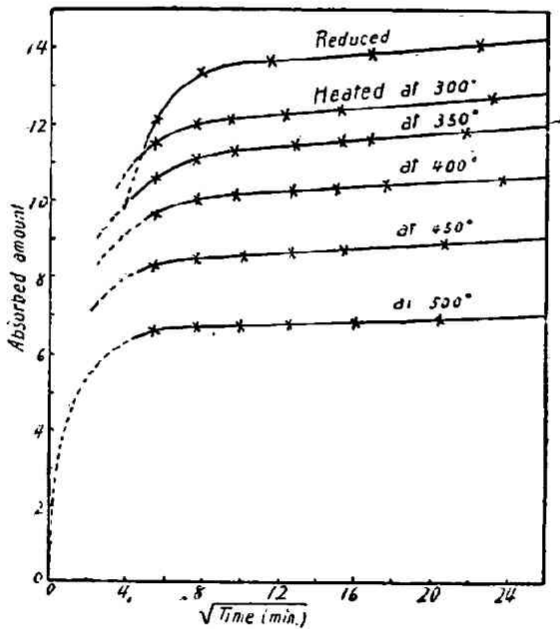
試料	時間(分)の平方根	水素の吸収量*	試料	時間(分)の平方根	水素の吸収量
還元したままのもの	0	0	300° に加熱したもの	0	0
	5.56	12.10		5.47	11.51
	7.81	13.43		7.74	12.02
	11.49	13.67		9.48	12.11
	16.97	13.90		12.25	12.29
	22.58	14.10		15.30	12.43
	36.88	14.40	23.23	12.70	
			33.91	12.94	

* 単位は水素貯蔵器 A 内の圧。

(飯島俊一郎) 還元ニッケルの水素吸着に就て (第三報) (41)

	0	0		0	0
	5.47	10.00		5.47	9.67
	7.74	11.10		7.74	10.01
350°	9.64	11.32	400°	9.79	10.18
に加熱したもの	12.84	11.51	に加熱したもの	12.73	10.33
	15.30	11.58		15.10	10.39
	16.97	11.62		17.66	10.44
	21.91	11.80		23.75	10.60
	34.64	12.11		35.67	10.81

Fig. 3



(42) (飯島俊一郎) 還元ニッケルの水素吸着に就て (第三報)

	0	0		0	0
	5.47	8.30		5.47	6.00
	7.74	8.47		7.74	6.74
450°	10.10	8.61	500°	9.97	6.78
に加熱したもの	12.73	8.68	に加熱したもの	12.40	6.84
	15.40	8.73		16.06	6.87
	20.78	8.90		20.40	6.96
	34.15	8.99		34.64	7.15

2) 水素の吸収量 今吸収を始めてから 30 分の後、即ち水素を送り始めてから 10 分にして、20.30 cm. の壓となし、其の後 20 分を経たる時迄の吸収量、及び 300 分を経たる時迄、即ち何れの吸収に於ても、溶解のみが行はれるに至つた時迄の吸収量は第 3 表の如く、第 3 表の数値に就て時間と吸収量との曲線を描けば Fig. 4 の如くである。

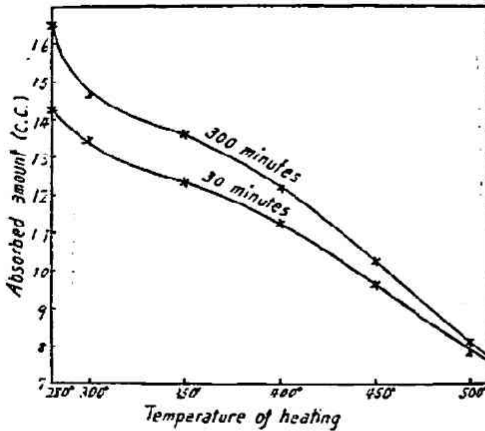
TABLE III.

加 熱 温 度	吸 收 量 (c.c.)	
	30 分 後	300 分 後
—	14.26	16.48
300°	13.47	14.63
350°	12.32	13.59
400°	11.24	12.20
450°	9.65	10.26
500°	7.88	8.06

Fig. 3 に見るが如く、吸収量は熱処理の温度が高くなるに従つて次第に減少する。本實驗に於ては加熱以外の原因に因る吸収量の變化は出來得る限り避ける

1) 飯島, 本誌 7 (1933)

Fig. 4

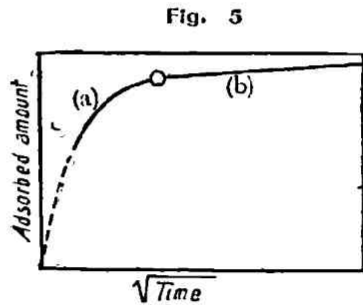


ことに努めた。例へば試料に吸着させる水素は、液體空氣に浸したガラス毛管の中を通過せしめて、活栓に用ひたダリースの蒸氣が、試料に觸れることを避けた如きは其の一である。依つて加熱に因る前述の如き性質の變化は全く加熱其のものに依る性質の變化と認めることができる。

尙本實驗に於ては吸収量を見て居るけれども、此の場合溶解量は同一であると見做すことができるから、吸収量の減少は即ち吸着量の減少と見てよいのである。

〔IV〕 實驗結果の考察

1) 吸収量と時間の平方根との關係を表す所の Fig. 3 の曲線は、何れも Fig. 5 に表した様に a 及び b の二つの部分からなつてゐる。a は水素が急に吸収されることを表す部分で曲線をなし、b は水素が極めて徐々に吸収される状態を表し、此の部分は一つの直線をなして居る。



偕此のbなる直線の部分は溶解のみが進行して居る吸収であるとすれば、次の二つの事實を認めることができる。即ち

(イ) b なる直線の部分は相互に殆ど並行して居る。これは水素が溶け込んで

1) 飯島, 本誌 7 (1933)

(44) (飯島俊一郎) 還元ニッケルの水素吸着に就て (第三報)

行く速度が、相等しいことを示すもので、高温に處理しても此の溶解速度に變化を來さないことを示すものである。

(ロ) Fig. 2 に就て 450° に加熱したもの、及び 500° に加熱したものの曲線を見る時は、 $\sqrt{t}=2.73$ 即ち吸收の初期より 30 分を経た邊から、既に直線の部分が始つて、吸着は平衡に達して、溶解のみが行はれて居る事を示して居る。然るにこれ等よりも加熱温度が低いものの曲線に於ては、加熱温度が低いものの曲線程、直線部が始まる點迄の時間が長く、還元したまゝのものに就てはこれが最も長い。これを一言にして蓋へば加熱温度が高いもの程早く吸着が平衡に達するのである。

それ故に還元ニッケルの水素吸着に二つの形式があることを想定して¹⁾、其の第一は水素に接してから間もなく平衡に達し、其の第二は比較的長い時間を要するものとすれば、還元ニッケルの表面に於て第二の吸着をなし得る部分は、高温處理のために次第に減少すると云ふ結果を得たことになる。

〔V〕要 約

- 1) 還元ニッケルの熱處理と恒壓に於る水素吸着能との關係を明かにした。
- 2) 加熱は水素吸着の平衡に達するに要する時間を短縮するものであることを認めた。
- 3) 還元ニッケルに水素が溶解する速度は、熱處理に依つて變化しないことを認めた。

本研究をなすに當つて懇篤なる御指導を賜つた恩師堀場信吉教授及び理化學研究所に於て實驗を行ふの機會を與へられ且種々貴重なる御助言を忝ふした恩師和田猪三郎教授に厚く謝意を表します。

1) 飯島、本誌 7 (1933)