

On the Sorption of Hydrogen by Reduced Nickel, IV.

Velocity of the Sorption of Hydrogen by Reduced Nickel.

By

Shun-ichiro Iijima.

Abstract

The velocity of the sorption of hydrogen by reduced nickel was observed for 90 minutes except the first 15 seconds after hydrogen was introduced, and curves for its velocities were then obtained. These curves are perceived to consist of three parts, (1) (2) and (3); that is, these curves bend their courses at two points, (a) and (b), as shown in the accompanying diagram (Fig. 3).

(I) The results from the observation of the sorption velocity at 21° under various pressures are shown as follows: (i) the necessary time to reach the point (a) is about 1 minute in every case, and the influence of pressure was not clearly perceived; (ii) the relation between the pressure and the quantity of the sorption at (a) is fully in accord with the adsorption-formula given by Langmuir; (iii) the time required for the sorption to reach the point (b) is hardly observable when the pressure is lower than 10 cm. or so; and (iv) if the temperature is constant, the velocity of the sorption, $\frac{dx}{dt}$, in the region between (a) and (b) can be expressed by the following formula:

$$\frac{dx}{dt} = Ap^{\frac{1}{n}}$$

where p is pressure, and both A and n are constants.

The present author considers that the first kind of the adsorption described in the report ¹⁾ corresponds to the sorption in the early stage up to the point (a), and the second kind of the adsorption described in the same report corresponds to the sorption after crossing the point (a).

(II) The velocity of the sorption was observed also at various temperatures between 0° and 100 with about 25 cm. of pressure, and results show that the necessary time to reach the point (b) is halved when the temperature increases by 10° or so, but the point (b) at 70° and 100° was not clearly observed.

(III) All the above experimental results may be explained by the way of consideration that the sorption in the early stage up to the point (a) corresponds to van der Waals' adsorption and that the sorption after crossing the point (a) corresponds to activated adsorption. As to the internal diffusion which continues for a long period, it was already explained in the previous report.

1) S. Iijima, S. P. I. P. C. R., 22, 294 (1933.)

還元ニッケルの水素收着に就て

(第四報)

再び水素收着の速度に就て

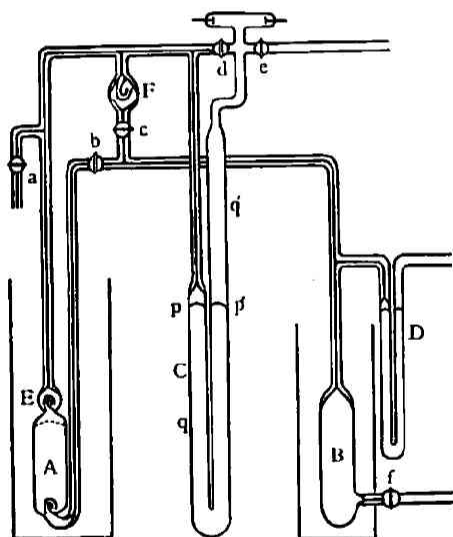
飯島 俊一郎

第一報¹⁾に述べたやうに還元ニッケルの水素吸着に、二つの様式があるならば、この二つの様式は、當然收着速度の曲線の上に現れてくるであらうと考へて、特に收着初期の速度を詳しく観測しその結果に就て考察を試みたものが本報告である。

〔I〕 実験装置

著者が第一・二・三報の実験に於て用ひた装置では收着初期の壓の變化を観測することは困難であるからこれを改めてFig. 1.の如くした。

Fig. 1.



圖のAはバイレックスガラス製で其の容積は約20 cc. 此の中に秤量した酸化ニッケルを入れて還元し、其のまゝ使用する。

Bは水素の貯藏器で其の容積は約85cc. 恒温槽の中に入れておく。

Cは高さ約75cm. 内径1.2cm. の水銀壓力計で、cm. 目盛の外にcc. 目盛を有する。

Dは水銀を入れた示差壓力計で、他の水銀壓力計に連る。

E, Fは偶發的事故による個體の運動を阻止するための安全装置で其の他は全部直径0.75mm. 位の毛管である。

〔II〕 実験の方法

(1) 還元 前報²⁾に述べた方法と同一でAに秤量した酸化ニッケルを入れ電氣爐の中で還元温度に熱し、空氣を排除したる後 f, b, a なる活栓を開いて、毎分約17cc. の割合で水素を送る。この時aから空氣が逆流しない装置をする。還元温度は280°, 全時間は11時間で、1時間内に秤量し得べき程度の水分が出なくなつてから尙5時間還元操作を續けた。

(2) 脱着 これも前報に述べたと同一の方法で、還元ニッケルの存在するAを電氣爐に入れたまゝ、d, e の活栓のみを開き、センコハイバツクポンプ及び水銀擴散ポンプを以て引く。脱着の温度は280°, 時間は眞空となつてから尙1時間。

(3) 水素の導入 脱着終つて全部の活栓を閉ぢる。次にAを恒温槽に浸し、温度の平衡を得たる後、一瞬間活栓cを開いてBの水素をAに入れる。此の時入れる水素の量は、Bの壓を豫め加

1) 本誌第7卷 8 (1933)

2) 本誌第7卷 8 (1933)

減しておくことによつて調節する。又水素を入れると同時に押し時計を動かす。

(4) 観測 Cなる壓力計の二つの水銀柱の頭は、水素を入れる前は p, p' にある。水素を入れると同時に q, q' となり、爾後吸着が進むに従つて、 q は昇り q' は降る。よつて此の q, q' の目盛を適當の時間毎に観測する。但し吸着の初期に於ては、其の動きが大きき、ために q, q' の二つを同時に正しく観測することは困難であるから、 q のみを観測し、 q の變化に伴ふ q' の變化は、豫め測定して表を造つておき、此の表から q に相應する q' を求め、 q, q' の差を以て容器内の壓とする。

又 q の變化に伴ふ容器の容積の變化も、豫め測定して表を造つておく。かくの如くすれば、 q の變化を観測することに依つて、容器内の壓の變化及び容器の容積の變化を知ることができる。

(5) 計算 ニッケル容器内の空間を、第一報に述べた方法で豫め測定しておけば、以上の測定によつて、水素吸着の速度を計算することができる。

[III] 實驗の結果

(1) 室温(21°)に於ける吸着速度

上述の方法によつて、21°に於ける吸着速度を観測した結果を、Table 1 (印刷の都合上數箇の實驗の數値のみ記載)及び Fig. 2. (1)(2)に記した。

Table 1.

Sample,.....Reduced Ni from 9.8890g. Nickel oxide
Sorption Temp.,.....21°, Room Temp.,.....21°±0.5°

Expt. No.	I		II		V	
H ₂ admitted, (cc.)	19.84		14.46		10.44	
time.	press. (cm.)	sorbed amount (cc.)*	press. (cm.)	sorbed amount (cc.)	press. (cm.)	sorbed amount (cc.)
min. 15 sec.	29.26	4.97	20.59	4.88	12.84	4.75
30	28.98	5.15	23	5.09	60	5.07
1	70	33	19.89	27	24	25
1 30	53	45	71	38	06	34
2	35	56	57	46	11.94	40
2 30	17	67	45	53	80	46
3	03	76	31	60	66	53
3 30	27.91	84	—	—	58	57
4	80	91	11	71	46	62
5	59	6.05	18.91	82	28	70
6	37	19	71	93	08	80
7	17	31	53	6.03	10.92	88
8	10	36	41	09	80	94
9	03	41	32	14	66	6.00
10	26.96	45	26	18	52	07
12	91	48	12	25	28	17
14	86	51	06	27	18	23
16	82	53	17.97	34	07	28
18	80	55	93	36	10.60	31
20	78	56	90	37	9.94	34

(飯島) 還元ニッケルの水素吸着に就て(第四報)

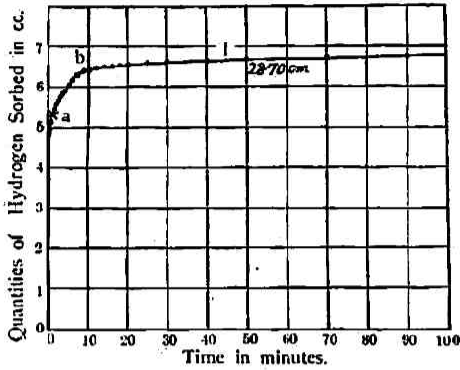
25	73	60	85	40	84	38
30	69	62	78	44	77	42
40	63	65	71	47	70	45
50	58	68	67	50	66	47
60	—	—	64	51	60	49
70	52	72	61	53		
80	—	—	58	54		
90	47	75	55	56		

* The sorbed amount is the volume reduced to N.T.P., and so forth throughout this paper.

Table I. (continued)

Expt. No.	VI		VII		R	
H ₂ admitted. (cc.)	7.18		5.64		3.55	
time.	press. (cm.)	sorbed amount (cc.)	press. (cm.)	sorbed amount (cc.)	press. (cm.)	sorbed amount (cc.)
min. 15 sec.	6.12	4.77	2.56	4.68	0.00	3.55
30	5.57	5.00	21	81		
1	22	14	1.96	91		
1 30	00	24	80	97		
2	4.48	29	72	5.00		
2 30	76	34	—	—		
3	68	37	58	06		
3 30	60	40	—	—		
4	54	43	50	09		
5	43	47	40	12		
6	25	55	32	15		
7	13	59	—	—		
8	03	63	20	20		
9	3.96	66	—	—		
10	85	71	10	24		
12	71	76	02	27		
14	56	82	0.94	30		
16	41	91	88	32		
18	27	94	82	34		
20	18	98	76	36		
25	01	6.04	68	39		
30	2.87	10	60	42		
40	72	16	48	47		
50	61	20	40	50		
60	56	22	—	—		
70	53	23	34	52		
80	47	25	—	—		
90	44	27	31	53		

Fig. 2. (1)



記入した壓は始めから1分後の壓である

Fig. 3.

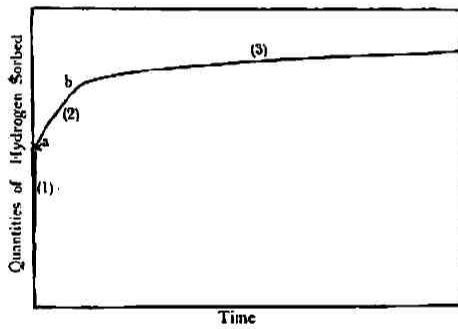
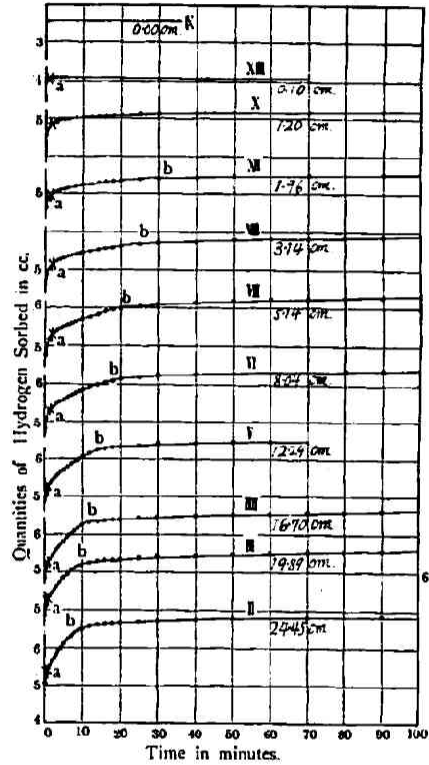


Fig. 2. (2)

各曲線共15秒以前の部分を省いた



記入した壓は始めから1分後の壓である。

Table 2.

Expt. No.	time O-a.	press. at a. (cm.)	sorbed amunt. (cc.)	press/sorb. am.
I	Regarded as 1 min. in every Expt.	28.70	5.33	5.38
II		24.45	5.44	4.49
III		19.89	5.27	3.77
IV		16.70	5.23	3.19
V		12.24	5.25	2.33
VI		8.04	5.24	1.53
VII		5.22	5.14	1.01
VIII		3.14	5.01	0.62
IX		1.96	4.91	0.39
X		1.20	4.78	0.25
XI		0.10	4.02	0.02
XII		0.00	3.55	0.00

Fig. 2. の曲線を検するに、これを模式的に描けば Fig. 3. の如く、a に於て可なり明かに方向を轉じ、その後は稍直線に近い形となり、b の附近に於て再び方向を轉じてゐる。そして時間の軸に於て a は何れの曲線も 1 分内外の所にあり、b は壓の低い場合程右にかたよつてゐる。今何れの場合も a が始めから 1 分のあるものと見做し、Table 1 の數値に就て a に於ける壓と、その收着量との關係を求めれば Table 2 の如くである。

Table 2 の數値に就て收着等溫線を描けば Fig. 4. の如くである。

(飯島) 還元ニッケルの水素収着に就て(第四報)

Fig. 4.

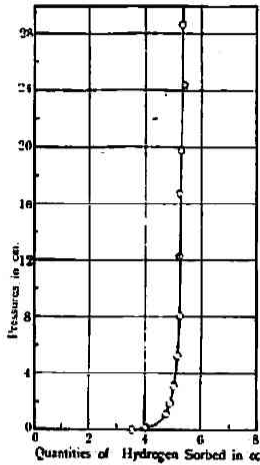


Fig. 5.

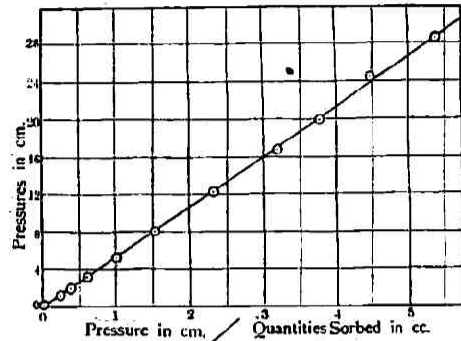


Fig. 4. の収着等温線は一見して Langmuir の吸着式が表す曲線に似てゐることが判る。今これがどの程度迄 Langmuir の吸着式に合致するかを見るために、第二報³⁾に述べた理由によつて、(壓/収着量)と(壓)とを二つの軸として曲線を描けば、Fig. 5 の如く可なりよい直線となつて、Langmuir の吸着式によく合致する等温線であることが示される。Fig. 5 を描くに用ひた數値は Table 2 に併せ記しておいた。

次に a を過ぎてから b の附近に至る間の収着速度と壓との關係を求めるために、この間に於て、最も直線に近く見える部分の3分間 (Δt) 内に於ける (I-VI に於ては2分-5分の間、VII-X に於ては5分-8分の間) 収着量 (Δx) と、この3分間の前後に於ける壓の平均 (p_m) とを第1表の數値に就て各實驗毎にこれを求め、 $\frac{\Delta x}{\Delta t}$ と p_m とを Table 3 に記した。Table 3 の數値に就て $\frac{\Delta x}{\Delta t}$ と p_m との曲線を描けば、Fig. 6 の如く、一見して、

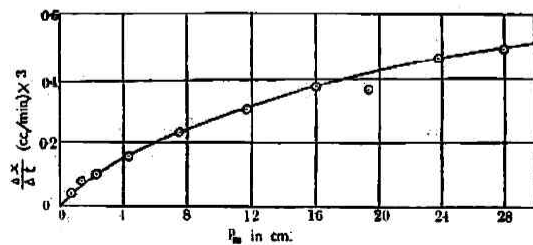
$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = A p_m^{\frac{1}{n}}, \quad (A, n \text{ は恒數})$$

なる式にて表される曲線に類似してゐることが判る。

Table 3.

Expt. No.	$\frac{\Delta x}{\Delta t} \times 3(\text{cc.})$	p_m (cm.)
I	0.49	27.97
II	0.46	23.72
III	0.36	19.24
IV	0.37	15.97
V	0.30	11.61
VI	0.23	7.49
VII	0.16	4.23
VIII	0.10	2.27
IX	0.08	1.30
X	0.04	0.67

Fig. 6.



3) 本誌第7卷 30 (1933)

よつて試みに $\log \frac{dx}{dt}$ と $\log p_m$ とを以て曲線を描けば Fig. 7 のやうに大體に於て直線となつて、 $\frac{dx}{dt} = Ap_m^{\frac{1}{n}}$ なる式に可なりよく合致することが示される。A は還元ニツケルの量に關係ある恒数であることが明かであるからこれをおき、n を Fig. 7 に就て求めてみると、

$$\begin{aligned} n &\doteq 1.48 \\ \frac{1}{n} &\doteq 0.67 \end{aligned}$$

となる。即ち a から b の附近迄の間に於て、主として行はれる吸着の速度は壓の 0.67 乘に比例する結果となる。

(2) 0°-100° に於ける吸着速度

(a) 同壓の吸着速度

温度が異れば氣體分子の運動速度が異り、又ニツケル表面の状態も異るであらうから、吸着の温度が異れば、吸着速度を表す曲線の形も異るであらう。これを實驗的に研究する爲めに、前項と同様なる方法により、種々なる温度に於ける吸着速度を觀測した。

此の實驗に於て、吸着させる水素を、豫め吸着温度と同じ温度にしておく必要があるならば、實驗上の困難がある。それはかくの如き必要がある場合には、Fig. 1 の C なる水銀壓力計を、吸着温度と同じ温度の恒温槽に入れ、恒温槽の外から水銀柱の動きを觀測しなければならないことである。けれども吸着させる水素が室温でよいならば此の困難は起らない。よつて先づこれが可能であるか否かを檢するのために、次の二つの豫備實驗を試みた。

豫備實驗其一

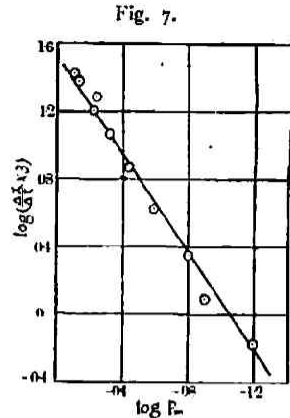
ニツケルを入れるべき器Aを、何も入れないで密封し、100° の恒温槽に浸す。温度の平衡を得たる後真空にして、この中に室温の水素或ひは室温の空氣を入れ、その後の壓の變化を觀測した。その結果によれば水素・空氣の何れを用いた場合に於ても、數回の實驗が皆、10秒以後に於ては壓の變化を示さなかつた。

豫備實驗其二

實驗(1) と同じ方法で脱着した還元ニツケルを21°及び50°の恒温に保ち、これに21°の窒素(ニツケルには殆ど吸着されない)を導き入れて、その後の壓の變化を觀測した。その結果によれば導き入れる水素の温度が21°でも50°でも、水素を入れてから後の壓の變化は極めて微々たるもので、この變化を表す曲線は二つが殆ど全く同一であつた。

以上二つの豫備實驗によつて、吸着温度と吸着させる水素の温度とが異つても、その差が大きくなければ、その影響は吸着速度の曲線には現れないことが明かになつた。よつて以後の實驗に於ては、21°の恒温槽に入れておいた水素を使用した。

尚吸着温度の差による吸着速度の異同を見るためには、壓を皆同一にしたいのであるが、これは實驗上不可能であつた。然るに著者が數個の温度に於て、25cm. 及び 30cm. に近い二つの壓に於ける吸着速度を觀測した結果 (Table 4, Fig. 8.) によれば、この程度の壓に於ては數 cm. の壓の相違は吸着速度の曲線の本質的形狀に、變化を及ぼさないことが認め得られる。こゝに於て、始めの壓が 25cm.-30cm. であれば、壓に於ける多少の差は、これを無視して温度の差による吸着速度の異同を論じ得ることが明かになつた。



(飯島) 還元ニッケルの水素吸着に就て(第四報)

51

Table 4.

Temp.		0°			
H ₂ admitted. (cc.)		20.67 (1)		17.15 (2)	
time.		press. (cm.)	sorbed amount(cc.)	press. (cm.)	sorbed amount(cc.)
min.	15 sec.	29.99	6.55	24.41	6.34
	30	62	78	01	57
1		34	95	23.72	73
1	30	16	7.06	—	—
2		09	10	50	85
2	30	00	16	41	90
3		28.94	19	35	93
3	30	90	22	31	95
4		84	25	27	98
5		74	31	19	7.02
6		68	35	13	05
7		62	38	05	10
8		56	42	22.98	14
9		52	45	96	15
10		46	49	92	17
12		36	55	77	25
14		22	62	68	30
16		14	68	59	35
18		02	74	53	38
20		27.93	80	46	42
25		70	92	27	52
30		47	8.08	06	63
40		12	28	21.72	82
50		88	43	48	95
70		72	52	17	8.11
90		67	55	09	17

Table 4. (continued.)

Temp.		60°			
H ₂ admitted. (cc.)		19.67 (1)		16.43 (2)	
time.		press. (cm.)	sorbed amount(cc.)	press. (cm.)	sorbed amount(cc.)
min.	15 sec.	29.56	5.86	24.01	5.85
	30	28.86	27	23.39	6.20
1		55	46	22.98	42
1	30	41	55	86	49
2		35	58	76	54

(飯島) 還元ニッケルの水素吸着に就て(第四報)

2	30	33	60	72	56
3		28	63	68	59
3	30	24	65	64	61
4		20	67	60	63
5		16	70	52	67
6		12	72	48	70
7		06	75	42	73
8		02	78	36	76
9		00	79	32	78
10		27.98	81	30	79
12		95	83	24	83
14		90	85	18	86
16		85	88	14	88
18		81	90	12	89
20		81	90	10	90
25		70	97	03	94
30		64	7.01	21.95	98
40		58	04	87	7.03
50		49	09	77	08
70		38	16	66	14
90		29	21	54	20

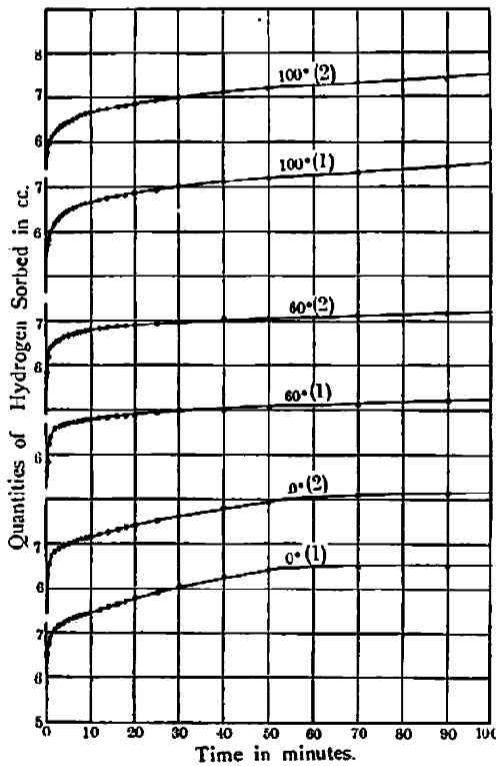
Table 4. (continued.)

Temp.		100°			
H ₂ admitted. (cc.)		18.67 (1)		16.77 (2)	
time.		press. (cm.)	sorbed amount(cc.)	press. (cm.)	sorbed amount(cc.)
min.	15 sec.	28.08	5.73	24.89	5.80
	30	27.89	84	30	97
1		55	6.04	11	6.13
1	30	37	15	23.93	23
2		27	21	73	34
2	30	15	28	68	37
3		06	33	62	40
3	30	26.97	39	54	44
4		93	41	45	50
5		83	47	35	55
6		73	53	22	62
7		63	58	11	68
8		57	62	22.98	75
9		51	66	96	77
10		45	69	92	79

(飯島) 還元ニッケルの水素収着に就て(第四報)

12	36	74	73	88
14	34	77	69	91
16	28	80	60	96
18	20	84	54	99
20	12	88	48	7.03
25	25.08	97	33	10
30	90	7.02	17	19
40	68	14	00	29
50	54	22	21.87	36
70	32	34	64	48
90	14	45	45	58

Fig. 8.



圧が同一でないから収着の絶対量を比較することはできない。

との関係を見ると Table 6 の如き数値が得られる。即ち b に達するに要する時間は温度が 10° 上る毎に大約 1/2 となるを見る。

今 25cm. に近い圧で、10°, 30°, 40°, 50°, 70° に於ける収着速度を観測した結果を記せば Table 5 の如く、Table 5 の数値、及び Table 1、Table 4 の数値を併せ用ひて、始めの圧が約 25 cm. なる収着の 0°, 10°, 21°, 30°, 40°, 50°, 60°, 70°, 100° に於ける収着速度の曲線を描けば Fig. 9 の如くである。

Fig. 9 を見るに a は 0°, 10°, 21° の曲線に於ては可なり明瞭に現れて居るが、30° の曲線に於ては明瞭を缺き、40° 以上の曲線に於ては全く認めることができない。又 a を明瞭に認め得る 0°, 10°, 21° の曲線に於ても a に達するに要する時間が短くて精密に観測することができないために、この時間と温度との數量的關係を得ることはできなかつた。

次に b は 70° 及び 100° の曲線の外は何れもよく認めることができる。

今 b に達するに要する時間と、温度

(飯島) 還元ニッケルの水素吸着に就て(第四報)

Table 5.

Temp.	10°		30°		40°	
H ₂ admitted, (cc.)	17.87		16.78		16.48	
time.	press. (cm.)	sorbed amount (cc.)	press. (cm.)	sorbed amount (cc.)	press. (cm.)	sorbed amount (cc.)
min. 15 sec.	25.92	5.41	24.57	5.66	24.31	5.74
30	58	61	21	86	23.89	97
1	34	75	23.84	6.07	23	6.34
2	09	90	21	41	22.54	71
3	24.91	6.02	22.80	66	28	85
4	75	11	50	82	14	93
5	63	18	31	92	11	95
6	53	27	18	99	08	96
7	45	29	14	7.01	03	99
8	31	36	12	03	00	7.01
9	22	42	09	04	21.96	03
10	13	47	07	05	93	04
12	23.93	59	03	08	91	05
14	72	71	21.99	10	88	07
16	65	76	93	13	85	09
20	42	89	89	15	79	12
25	22	7.01	84	18	73	15
30	13	06	82	19	70	17
40	06	11	73	24	65	20
50	22.97	15	68	31	55	24
70	91	19	62	34	50	27
90	88	20	56	37	44	31

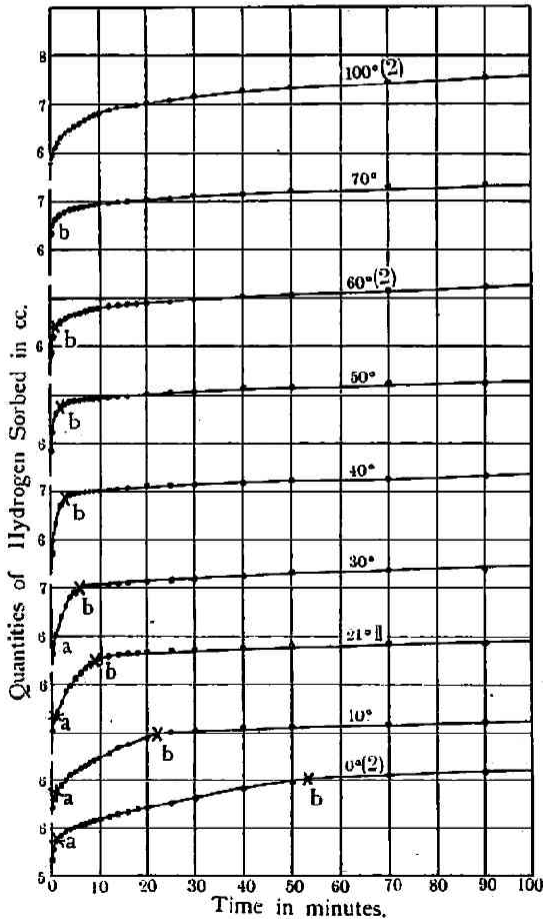
Table 5. (continued.)

Temp.	50°		70°	
H ₂ admitted, (cc.)	18.53		16.65	
time.	press. (cm.)	sorbed amount (cc.)	press. (cm.)	sorbed amount (cc.)
min. 15 sec.	28.08	5.86	24.81	6.32
30	27.42	6.25	43	52
1	26.79	62	25	62
2	53	77	04	73
3	43	81	23.92	79
4	35	86	87	82
5	33	87	82	84
6	31	89	77	87
7	30	89	73	89
8	26	91	69	92

(飯島) 還元ニッケルの水素収着に就て(第四報)

9	23	93	67	92
10	20	95	63	94
12	18	96	58	97
14	15	98	55	99
16	12	99	49	7.02
20	05	7.03	37	08
25	00	06	35	09
30	25.98	07	29	13
40	88	13	16	19
50	82	16	07	23
70	72	22	22.94	31
90	66	26	85	35

Fig. 9.



壓が同一でないから収着の絶対量を比較することはできない。

Table 6.

Pressure ca. 25cm.

Temp.	time to reach b (min.)
0°	53
10°	22
21°	9
30°	6
40°	4
50°	2
60°	1
70°	—
100°	—

〔IV〕 実験結果の考察

(1) 最初に実験結果を要約して見る。

(i) 温度21°で種々の壓に於ける収着速度の曲線 (Fig. 2.) を見ると何れも始めから約1分の所 (a) で方向を轉じて、ここから急に収着速度が小さくなることを示してゐる。又 a に於ける壓と a に達する迄に収着した量との關係は Langmuir の吸着式に適合する。

(ii) 又同じ速度曲線を檢するに、a より後に於ては稍直線に近い形となり、この直線に近い形をした部分は、1-V の曲

線に於ては、b と表した附近に於て再び方向を轉じて收着速度が更に一段と小さくなることを示す。しかし VI 以後の曲線に於てはこの方向轉換を明かに認めることはできない。

(iii) 同温に於ける收着に於て a-b 間の收着速度 $\frac{dx}{dt}$ は次の式で表すことができる。

$$\frac{dx}{dt} = Ap_m \frac{1}{n}$$

即ち收着速度は壓の $\frac{1}{n}$ 乗に比例する。n は1より大きい。

(iv) 壓が約 25cm. で温度を異にする收着の速度曲線 Fig. 9 を見るに (ii) に記した二回目の方向轉換は、70° 及び 100° の場合の外は何れの場合もよく認めることができる。又 a は 21° 以下の場合のみ明かに認めることができる。尙又收着の始めから、二回目の方向轉換をする迄に要する時間は温度 10° 上る毎に約 1/2 となる。

(v) 又同じ速度曲線を見るに、b 以後の曲線は低温の收着に於ては水平に近く、温度が高い收着程横軸に對する傾きが大きくなつてゐる。

(2) 收着の機構

以上の實驗的事實は、收着の機構を次の如く考へることによつて説明することができると思ふ。

即ち、水素を入れてから a に達する迄の間に主として行はれる收着は、著者が第一報に於て述べた所の第一の吸着に相等するものであつて、所謂 van der Waals の吸着である。

a-b 間に於て行はれる收着は、主として活性化吸着で、ab なる部分はこの活性化吸着の速度を表すものである。又水素の活性化は特に活性に富んだ Elementary Spaces ——これを假りに活性中心と呼ぶ——に於てのみ行はれ、活性中心に於て活性化された水素は活性中心の周圍に移り行き、活性中心に於てはその周圍が活性化された水素を以て飽和される迄、絶えず水素の活性化が行はれる。それ故この活性化吸着の速度は、活性中心に於ける活性化の速度と、活性化された水素が活性中心の周圍に移行する速度との中何れか少なる一方の速度に支配される。

b 以後に於て行はれる收着は始め活性中心の周圍に移行した活性化水素の擴散であつて、これが擴散して行つた後の空位は、又活性中心に於ける氣體水素の活性化によつて補はれる。それ故この部分で行はれる收着も廣い意味の活性化吸着である。この收着の速度は a-b 間に行はれる收着の速度よりも小さい。

(3) 實驗的事實の説明

(1) に記した實驗的諸事實は (2) に記した收着機構によつて次の如く説明することができる。しかし著者は尙實驗を重ねて以上の如き機構が果して妥當なりや否やを研究する考である。

(i) van der Waals の吸着は極めて短い時間内に終了する性質のものであることは、疑ふ餘地のない所であるから、始めから約 1 分にして終る收着がこれであるとするのは適當ではあるまいか。又 van der Waals の吸着は分子吸着に外ならないから、a に於ける壓と a 迄の收着量との關係が Langmuir の吸着式に適合するのは説明を要せずして了解し得る所と思ふ。

(ii) b は活性化吸着の速度を表す曲線 ab と、擴散の速度を表す曲線との交點にあたる。然るに前者は $\frac{dx}{dt} = Ap_m \frac{1}{n}$ なる關係に規定されて、低壓の收着の場合横軸に近き傾きをなし、後者は壓の大小に關らず、殆ど横軸に並行である。それ故この兩者の交點 b は壓が高い場合には明かに現れるが壓が低い場合には現れない。

(iii) 活性化吸着の速度 $\frac{dx}{dt}$ に關係ある二つの因子、活性中心に於ける活性化速度と、活性化された水素が活性中心の周圍に移行する速度との中、移行の速度は直接壓の影響を受けるとは思はれ

ない。然るに観測された $\frac{dx}{dt}$ は壓に對して一定の関係がある。故に移行の速度が活性化の速度よりも大きくて、観測された速度は活性化の速度である。そしてこの活性化の速度が壓の $1/n$ 乗に比例する。

(iv) a-b 間で行はれる収着が活性化吸着であれば、これが多くの化學反應と同様な温度の影響を受けることは、寧ろ期待される所である。

又 70° , 100° の収着に於て、b が明かに認め得られないのは、温度が高いために擴散の速度が大きいからであり、 30° 以上の収着に於て a が明かに認め得られないのは、活性化吸着の速度が van der Waals の吸着と相似たる大きさを有するによるものであらう。

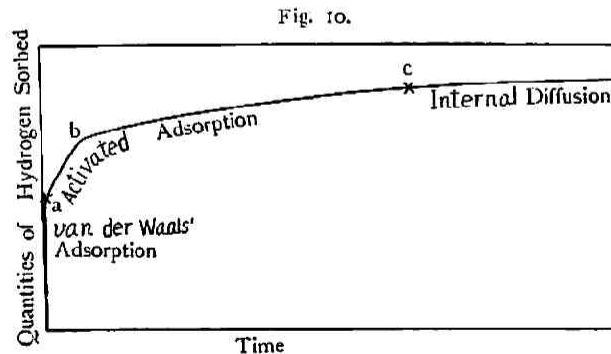
(v) 低温の収着で b 以後の速度曲線が横軸に殆ど平行してゐるのは擴散の速度が小さいからで、温度が高い収着の曲線程横軸に對する傾きが大きくなるのは、温度が高い程擴散の速度が大きいからである。

尙この擴散の速度は、氣體水素の壓よりも寧ろ活性中心の周圍に於ける活性化吸着の量に關係あるべきことは想像するに難くない。しかし本報告に掲げたる實驗結果のみを以てしては、壓に直接關係がないことだけは明かであるが、活性化吸着の量と擴散の速度との關係を十分なる確實さを以て述べることはできない。

尙又以上に於て擴散と述べたのは、表面上の擴散と格子内部への擴散とを含むのであるが、収着が進行すると遂には内部への擴散のみが行はれるやうになると考へ得られる點を、時間の平方根と収着量とを二つの軸とする曲線の上に認め得ることは既に第一報に於て述べた所である。

〔V〕 還元ニッケルに於ける水素収着速度の模式圖

第一、四報を通じて見たる、還元ニッケルの水素収着速度を表す曲線の全體を描けば、Fig. 10 の如くである。但し c は横軸に時間の代りに時間の平方根をとるときに初めて明かに認め得る性質の點⁴⁾である。



〔VI〕 第一報に所謂第一の吸着と第二の吸着

以上によつて、著者が第一報に於て第一の吸着と述べたのは a にて終る van der Waals の吸着であり第二の吸着と述べたのは a から b を經て c に至る間の活性化吸着に相當するものであることが了解される。それ故本研究の目的であつた所の、二つの吸着を區別することは大體に於て達せられたものと考へてよいと思ふ。

4) 本誌第7卷 14 (1933)

〔VII〕 要 約

- (1) 脱着した還元ニッケルに水素を送つてから、15秒—90分の収着速度を観測した実験結果の要約は実験結果の考察の部の始めに記しておいた。
- (2) 第一報に於て述べた所の著者の所謂第一の吸着及び第二の吸着を、その速度の差から見分けることができた。
- (3) 還元ニッケルに於ける水素収着の機構を想定して実験結果を説明した。
- (4) 還元ニッケルの水素収着速度を表す全曲線を描き、これに該曲線の各部に於て、主として行はれる収着を記入して還元ニッケルに於ける水素収着の行様を明かにした。

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、及び理化学研究所に於て実験を行ふの機会を與へられ、且種々貴重なる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。