

On the Chemisorption of Carbon Dioxide by Reduced Iron. [I].

By

Kimio Kawakita.

Abstract.

The present author found a very interesting phenomenon due to a strong chemisorption of CO_2 by reduced iron in the course of his experimental research on the decomposition reaction of CO (see Table 1 and Fig. 4.). The chemisorption occurred so strongly that the final pressure of CO_2 was observed to be nearly zero at $300^\circ\text{--}400^\circ\text{C}$ in a closed system (see Table 2, Figs. 5 and 6.).

It is the author's intention to discuss the above mentioned phenomenon from the standpoint of surface chemistry in the hope that it would serve to be in some way a revelation of still unknown surface natures of catalyst.

Experimental Results.

In case of CO_2 acting on reduced iron catalyst at $300^\circ\text{--}400^\circ\text{C}$, the author found, in the measurement of sorption velocity, that an irreversible sorption always took place in the normal state of the activity of the catalyst (see Figs. 8 and 13.) and the sorption amount was proportional to the square root of time in the intermediate stage of the sorption, excepting its initial and final stages (see Figs. 7 and 9.): the final pressure of CO_2 always approached to zero practically. Such an irreversible sorption as said above was observed to begin at $150^\circ\text{--}200^\circ\text{C}$ as shown in Figs. 10 and 11. Successive actions of CO_2 brought its definite equilibrium pressure (see Table 4 and Fig. 12.) and the weakened activity of reduced iron; the latter was observed to recover again by the re-reduction with H_2 , forming water (see Figs. 13 and 14.).

Using the catalysts of various activities, the author found some selectivity of catalytic action from the results of experiments of CO and CO_2 : when the decomposition of CO took place, the sorption of CO_2 did not occur in both cases of the catalyst saturated with CO_2 and of the sintered catalyst as shown in Figs. 13 and 16, while CO and CO_2 did not act in case of the poisoned catalyst (see Fig. 15.).

Some Consideration on Experimental Results.

The knowledge of diffusion enables us to explain properly why sorbed amount is proportional to the square root of time.

The writer observed the experimental results to be well elucidated by grain boundary diffusion as a diffusion mechanism, as Lennard-Jones¹⁾ did. And there may be, as easily be

1) J. E. Lennard-Jones, Trans. Farad. Soc., 28, 333-359 (1932).

thought, some chemical interaction between CO_2 molecules diffused along the inner surface and active metal atoms.

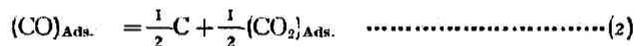
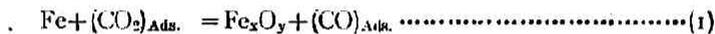
[A] *On Possibility of Chemisorption.*

(a) Applicability of Sieverts's Law.

Our case does not correspond to Henry's Law (see Table 8.) but comparatively well to the relation that the amount of sorption is proportional to the square root of pressure, as given by Sieverts and his school (see Table 9.). The relation given by Sieverts means to be applicable when gas is dissociated for solution at high temperatures, and we may anticipate from this the sorption of CO_2 after its chemical transformation.

(b) Possible Chemical Reaction Proposed by the Author.

Some material chain reaction is the most possible here:—



CO from the reaction (1) will be decomposed catalytically at once to carbon and carbon dioxide in the solid phase, and the equilibrium of the reaction (1) ought to shift to the right side, because of the irreversibility of the reaction (2) at $300^\circ\text{--}400^\circ\text{C}$ from the standpoint of the thermodynamics.

CO_2 from reaction (2) reacts again with active iron atoms as shown in reaction (1) by two-dimensional thermal motion. Thus a chain reaction with reactions (1) and (2) is formed, where reaction (2) is considered to take place mainly in small fissures.

Facts proving the above mentioned material chain reaction are summarized as follows:

- (i) The catalyst saturated with CO_2 recovers its activity, forming water, by its re-reduction with H_2 .
- (ii) The formation of free carbon was ascertained.
- (iii) The sorption is irreversible and has some self-poisoning.

[B] *Action of CO_2 and CO for the Catalyst with Various Activities.*

(a) On the Catalyst Saturated with CO_2

This case means that every minute cracks or fissures of the catalyst are filled with oxides, carbon and others on account of the sorption of CO_2 and there is not almost any free active iron atom; also that the decomposition of CO , however, can occur on the outer surface or even on the crystal surface with some weak activity.

(b) On the Poisoned Catalyst

It makes the decomposition of CO impossible that active centers are poisoned, especially on the outer surface; CO_2 is considered unable to diffuse into minute cracks or grain boundaries of small dimension because of impossibility of adsorption on the outer surface.

(c) On the Sintered Catalyst

In this case, the sintered catalyst is considered to come from the remarkable diminution

of the small fissures. And the decomposition of CO can occur from the existence of some weak active centers on the outer surface, though the strong active centers—crystal edges or crystal corners etc.—are almost to be lost.

The Laboratory of Physical Chemistry,

Kyoto Imperial University, Nippon

October, 1934.

還元鐵に依る二酸化炭素の化學的收着

(第一報)

川北 公夫

[I] 緒 論

瓦斯觸媒反應の研究に於て、先に堀場教授及李博士¹⁾に依りて Taylor の説が反應動力學的に妥當なることが認められ、更に其の反應經過を Taylor 説を根柢として、Langmuir 理論を以て説明し得ることが證明された。以上の見地より、著者は還元鐵の存在に於ける一酸化炭素の分解反應に關する研究中、固らずも 300°—400°C に於て觸媒である還元鐵に一酸化炭素を作用せしめると、封鎖系内では直ちに壓力は殆ど零となることを見出した。一酸化炭素の接觸分解反應 $2CO = CO_2 + C$ は 300°—400°C に於ては、熱力學的に考へて殆ど不可逆的に進行すべきであるから、生成された二酸化炭素が觸媒に對して何ら作用を及ぼさぬものとすれば、反應終期に於ける壓力は初壓の半分になる可き筈である。

前述の如き異常現象は、一酸化炭素の分解によりて生成される二酸化炭素の化學的收着に歸因することを確め得た。

茲に於て、著者は先づ幾分なりとも斯る二酸化炭素の收着現象を明かにする材料を得んが爲に、還元鐵觸媒に對する二酸化炭素の收着²⁾速度を測定し、且、收着後の生成物の化學分析等を行ひ、還元鐵に依る二酸化炭素の收着の物理化學的研究を試みたのである。

元來鐵に對する一酸化炭素及二酸化炭素の作用、換言すれば鐵、炭素、酸素、三元系に於ける各種の化學反應は、工業上に於て極めて重要な反應である。故に該反應の特に高溫度に於ける平衡論的研究^{3)~24)}は、工業上實際的價值を有するが故に、其の文獻も非常に多數に上るのである。之に

- 1) S. Horiba & T. Ri, Bull. Chem. Soc., 3, 18—25 (1928).
- 2) 堀場及李, 本誌 第四卷, (原) 73—132 (昭和五年).
- 3) 李, 本誌 第五卷, (原) 41—112 (昭和六年).
- 4) S. Horiba & T. Ri, Rec. trav., 51, 641—647 (1931).
- 5) 堀場及李, 日本學術協會報告, 7, 691—702 (1932).
- 6) 收着なる言葉を用ひたが複雑なる機構を意味するものである。
- 7) O. Boudouard, Ann. chim. phys., [vii] 24, 1—85 (1901).
- 8) E. Bauer & A. Glaessner, Z. physik. Chem., 43, 354—368 (1903).
- 9) R. Schenk u. F. Zimmerman, Ber. Dtsch. chem. Ges., 36, 1231—1251 (1903).
- 10) T. F. E. Rhead & R. V. Wheeler, J. Chem. Soc., 99, 1140—1153 (1911).
- 11) S. Hilpert u. T. Dieckmann, Ber. Dtsch. chem. Ges., 48, 1281—1286 (1915).
- 12) G. Chaudron, Compt. Rend., 172, 152 (1921); Ann. chim., 16, 253—279 (1921).
- 13) R. M. Eastman, J. Am. Chem. Soc., 44, 975—998 (1922).
- 14) A. Matsubara, Z. anorg. Chem., 124, 39—55 (1922).
- 15) E. D. Eastman & R. M. Evans, J. Am. Chem. Soc., 46, 888—903 (1924).
- 16) The Sexagint, p 185—201 (1927).
- 17) K. Hofmann, Z. Elektrochem., 31, 172—176 (1923).
- 18) F. E. C. Scheffer, Rec. trav. 45, 803—816 (1926).
- 19) R. Schenk u. Mitarbeiter, Z. anorg. Chem., 167, 254—328 (1927).
- 20) V. Falcke, Z. Elektrochem., 21, 37—50 (1915); 22, 121—133 (1916); 27, 268—278 (1921); 32, 194—201 (1926); 33, 1—11 (1927).
- 21) U. Hofmann, Ber. Dtsch. chem. Ges., 61, 1180—1195 (1928).
- 22) R. Schenk u. H. Wesselkoek, Z. anorg. Chem., 184, 39—57 (1929).
- 23) H. Dünwald u. C. Wagner, Z. anorg. Chem., 199, 321—346 (1931).
- 24) A. Bramley & H. Dennis, J. Chem. Soc., 1641—1669 (1932). [以上代表的なるもの]

主として Fig. 1. に示すが如く A, B, G, R, T₁, T₂, M₁, M₂ の八部分より成る。A は撥液壓力計³⁵⁾にして、全部バイレックス硝子製であり、活栓 a, b, c 及 h を有する三本の毛細管を備へ、底部 V は反應容器にしてその容積は 7 lcc. である。觸媒は V の部分に詰める。g は硝酸ナトリウムと硝酸加里との等分子比の混合熔融物より成る恒温槽であり、硝子製攪拌機に依りて攪拌される(圖示せず)。G は内部に硝子細片を詰めたる管にして、R に詰められた瓦斯を活栓 x を開けて真空にせる反應容器 A 及 V に同時に入れる時偶發的の事故により活栓より伴ふ grease を成る可く避ける爲に附けたものである。B 部は V 内の反應生成物の氣相中に於けるものを分析する部分であり、A と同様な撥液壓力計より成り、外部から液體空氣或は固形炭酸で冷却するようにしてある。分析の方法は活栓 c を閉ち、d を開けて活栓 c を徐々に開く時、反應容器 V 内の瓦斯は液體空氣に依りて冷却した B 部の壓力計内に集る様になる。此處に於て二酸化炭素は凝固する。T₁ は硝子製 Trap にして、二酸化炭素を凝固せしめ、不純物として含まるる可能性の最も多い酸素の存否を検出せんが爲に附けたものである。即ち精製装置より R 内に詰められた二酸化炭素を液體空氣にて凝固せしめる。此時二酸化炭素が完全に純粹であれば、Geissler 管が殆ど螢光を發しない程度の真空度となる。T₂ は反應容器 A 及 V を長時間真空に引く場合に、T₁ と同じく液體空氣若しくは固形炭酸にて冷却し、水銀の蒸氣其他觸媒に對する毒物の V 内への侵入を防がんが爲に附けたる Trap にして、其の有効性に就ては一々豫備實驗に依りて確めたものである。M₁ は V 内の壓力の變化を讀む水銀壓力計であり、M₂ も亦瓦斯貯藏器 R 内の壓力を讀む水銀壓力計である。P は R 内の瓦斯の壓力を任意の壓力に迄上げる爲に用ひる装置であつて、其の方法は炭酸瓦斯のポンペを一端に連結することに依りて行ふのである。装置を真空にする爲に Cenco Hyvac pump と本研究室製水銀ポンプとを直列にして用ひた(圖示せず)。装置内の真空度は Geissler 管を以て觀察した。尙、此の装置以外に實驗中種々の目的を以て恒温槽として電氣爐を使用したも此處には圖示せず。

Fig. 2.

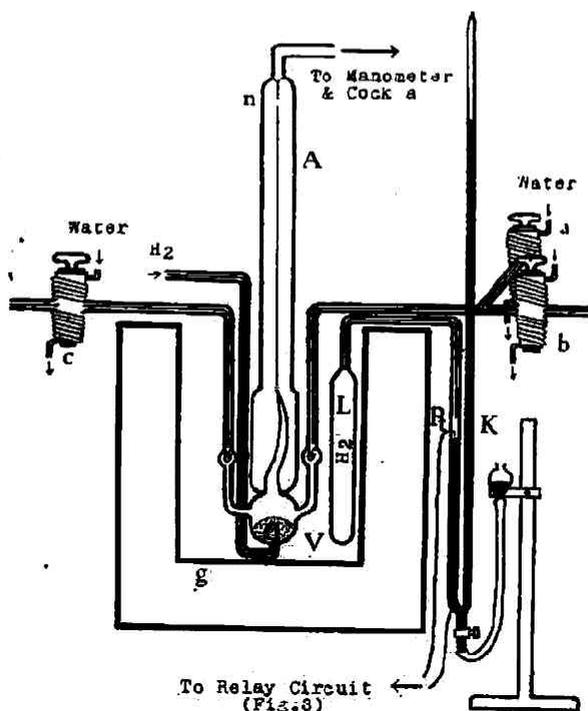


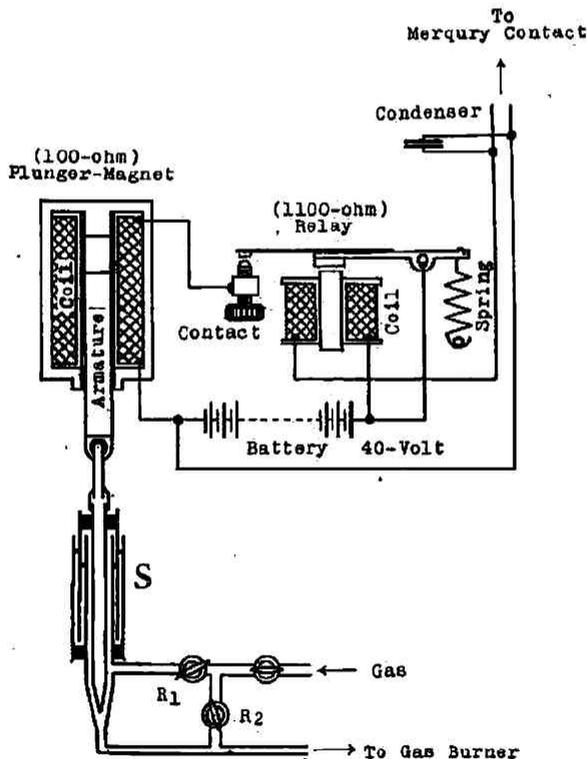
Fig. 2. は反應容器の詳細を示す圖である。恒温槽 g は鋼鐵製圓筒の周圍を石棉及 Isolite にて包圍し、間隙は凡て石棉粉末とカオリン、マグネシアを捏ね合したるものを以て塗り潰し、十分保温に耐えるように造られてゐる。活栓 a, b 及 c は外徑 5mm. の細鉛管にて周圍を取巻き、鉛管内には絶えず水を流通せしめて冷却した。恒温槽の上部は厚き石棉板にて覆ひ熱の放散を防ぐようにした。機係壓力計の指針の尖端 n は投影に依りて其の感度を増大せしめた。

温度調節

g 中の硝酸加里と硝酸ナトリウムとの等分子混合融液は、瓦斯にて加熱され其の温度は 360°C を越える。故に Fig. 2. の K の如き特別製の水銀温度調節器を使用した。L はパイレックス硝子を以て作られ、其の容積は約 200 cc. にして、中に精製せる水素を入れて置くのである。L 中の水素の壓力は丁度 500°C にて一氣壓になるようにしてある。

今、恒温槽の温度下り、今まで白金線に接觸せざりし水銀面が白金線の尖端に觸れるや否や Fig. 3. に示すが如くそこに電流通じ、リレーにはたらいて瓦斯の火焰が大きくなり、自然に槽の温度も昇るよ

Fig. 3.



27) 土屋, 理研彙報 206—219 (1929).
 28) pyrophoric activity を有する鐵の意味である。著者の使用せる觸媒も一種の自燃性鐵である事を認めた。自燃性鐵に就ては T. G. Finzel, J. Am. Chem. Soc., 52, 142—149 (1930) 参照。
 29) N. Nikitin, Z. anorg. Chem., 154, 130—143 (1926).
 30) T. G. Finzel, J. Am. Chem. Soc., 52, 142—149 (1930).
 31) 文献参照
 鐵の存在に於ける一酸化炭素の分解反應を封鎖系内で行つた Schenk 及 Zimmermann の實驗がある。實驗は 360°C, 445°C, 及 508°C に於て行つてゐる。445°C 及 508°C の測定を見ると反應終期の壓力は一酸化炭素の初壓の半分よりも少なくなつてゐる。併しかかる現象に對して Schenk 及 Zimmermann は二酸化炭素の收着作用を全然考慮してゐない。

白金線と水銀との間の電路に、4 MFD のコンデンサーを挿入した。S は水銀で封じた瓦斯開閉装置であり、上部は Plunger-Magnet に連結してある。而して温度調節は S の下部に於ける瓦斯通路より瓦斯の流量を調節するのであつて、數箇月間 1°C の差異内に於て一定温度に保たしめることを得た。尚、活栓 R₁ 及 R₂ を適當に調節することに依り、測定時間中温度の移動は 0.1°C 以下に保つことが出来た。

(2) 材 料

[A] 鐵燐煤 Kahlbaum 社製硝酸鐵を 400°C で脱硝して製した酸化鐵(酸化鐵は = トロン醋酸溶液を用ひて硝酸根を含みぬことを確めた)を精製せる水素を一晝夜以上通じて還元し、Cenco Hyvac pump と水銀擴散ポンプに依りて一晝夜以上真空に引きたるものを測定に使用した(此時 Fig. 1. の T₁ は固形炭酸或は液體空氣を以て冷却した)。

[B] 一酸化炭素 一酸化炭素は 120°C に熱したる純粹な濃硫酸に純粹な蟻酸を滴下して發生せしめた。而して其の精製は苛性加里溶液 (55%)、苛性加里ピロガロール溶液 (55% KOH + 3.4% Pyrogallol)、純濃硫酸、曹達石灰、苛性加里及五酸化磷に依りて行つた。

[C] 二酸化炭素 二酸化炭素は Kahlbaum 社製重炭酸曹達を加熱して發生せしめた。精製は先づ鹽化カルシウム及二個の濃硫酸洗滌瓶を通して乾燥し、更にバイレックス管内に詰められた還元鋼を約 300°C に熱した中を通し微量の酸素を除き、後再び三個の純濃硫酸洗滌瓶を通し、最後に三個の五酸化磷管を通すことに依り充分乾燥して精製せるものを使用した。斯くして精製せる二酸化炭素は装置の部に於て説明した方法に依り殆ど 100% の純度を有することを確めた。

[III] 測 定 法

實驗に先立ち、Fig. 1. に示す所の反應系内を十分真空に引く。真空度は Geissler 管が殆ど螢光を呈せざる程度にする。次に瓦斯貯藏器 R 内の一酸化炭素或は二酸化炭素を真空にせる反應容器 A 及 V 内に活栓 x を開けて同時に詰める。そこで素早く活栓 b 及 a を閉めるのであつて、a を閉め終つた瞬間を零時として初壓を壓力計 M₁ にて讀み、漸次時間の経過に伴ふ壓力の減少を讀むのである。V 内の壓力の變化を測定するには、撥條壓力計 A の指針の尖端 n を投影し、此の尖端の像を時々零位に保たしめることに依りて任意の時間に於ける V 内の壓力を測定し得る。斯くして收着速度を測定するのである。

[IV] 實 驗 結 果

§ I 實驗結果の總括的一例

[A] 一酸化炭素の作用

- 32) M. Hirschkowisch, Z. anorg. Chem., 115, 162 (1921). 参照
Hirschkowitsch の論文には 500°C 附近に於て二酸化炭素が活性なる鐵に對して化學反應を起し二酸化炭素は鐵に依り還元せられて一酸化炭素になる事が記載されてある。併し 500°C 以下の温度では實驗されてゐない。
- 33) 文献 29) 参照
Nikitin の論文には 510°C に於ては二酸化炭素の鐵に對する吸着が 18°C の時よりも増大する結果を得てゐる。之は鐵に二酸化炭素が溶解する事に因るものと考へてゐる。以上 31) 32) 33) は二酸化炭素の收着作用に比較的關係があると考へらるる文献であるが何れも二酸化炭素の終壓が零になるが如き記載は無い。
- 34) 堀場及宇, 本誌 第四卷, (原) 75—78 (昭和五年)。
- 35) 堀場, 本誌 第一卷, (原) 269—273 (昭和二年)。

(川北) 還元鐵に依る二酸化炭素の化學的收着

97

下記の如き觸媒を用ひ、一酸化炭素を反應容器内に詰めて測定したる結果は次の如くである。

實 驗 I_a

觸媒の生成條件

使用せる酸化鐵の量	還元溫度	還元時間	水素脱着時間
4.7085 g	362°C	35hr	362°C で 24hr

Table I. Reaction Temp...367°C.

Exp. (a). Initial Press.=40.79cm Final Press.=0.02cm

Time(min) t	Press.(cm) p	t	p	t	p
0	40.79	5.53	3.93	18.87	0.03
1.37	22.21	6.78	1.53	14.40	0.02
3.20	11.22	8.03	0.45		
4.37	7.06	10.03	0.08		

Exp. (b). Initial Press.=45.86cm Final Press.=0.02cm

t _{min}	P _{cm}	t	p	t	p
0	45.86	5.20	9.79	10.37	0.48
1.37	29.66	6.61	5.95	18.37	0.06
2.78	20.39	8.20	2.70	14.40	0.02
3.95	14.64	9.28	1.33		

Exp. (c). Initial Press.=48.07cm Final Press.=0.04cm

t _{min}	P _{cm}	t	p	t	p
0	48.07	6.63	11.33	13.47	0.69
1.30	36.58	7.97	8.05	14.80	0.29
3.13	25.04	9.30	5.05	21.13	0.16
4.38	19.33	10.80	2.89	23.63	0.07
5.47	15.07	12.22	1.38	14.40	0.04

Exp. (d). Initial Press.=45.63cm Final Press.=0.04cm

t _{min}	P _{cm}	t	p	t	p
0	45.63	7.40	11.35	14.67	0.92
2.40	28.70	8.43	8.96	16.20	0.36
3.78	22.99	9.70	6.46	19.23	0.13
5.07	18.18	11.18	4.09	25.81	0.05
6.28	14.37	12.80	2.25	37.73	0.04

(川北) 還元織に依る二酸化炭素の化学的収着

Exp. (e). Initial Press.=44.19cm Final Press.=0.05cm

t_{min}	P_{cm}	t	p	t	p
0	44.19	6.35	16.27	13.92	3.82
1.28	35.07	7.62	13.14	15.23	2.26
2.47	29.44	9.33	9.56	16.95	1.13
3.82	24.15	11.18	7.14	18.88	0.43
5.07	19.98	12.63	5.02	22.35	0.05

Exp. (f). Initial Press.=47.03cm Final Press.=0.04cm

t_{min}	P_{cm}	t	p	t	p
0	47.03	7.32	16.78	15.47	3.38
1.10	38.56	8.47	14.11	16.80	2.30
2.50	31.73	9.73	11.22	18.62	1.23
3.80	26.81	11.40	8.48	20.37	0.55
4.98	23.01	12.80	6.55	22.07	0.21
6.10	19.86	14.02	4.92	14.40	0.04

Exps. (a), (b), (c), (d), (e), (f) は操作の順序を示すものである。Exps. (b) 及 (c) は測定を行ふ前に反応容器を真空に引かずに行へるもので、(d), (e) 及 (f) は之を一晝夜真空に引きたるものに就き行つたのである。此等の結果を壓力—時間曲線にて圖示せば Fig. 4. の如くなる。

Fig. 4.

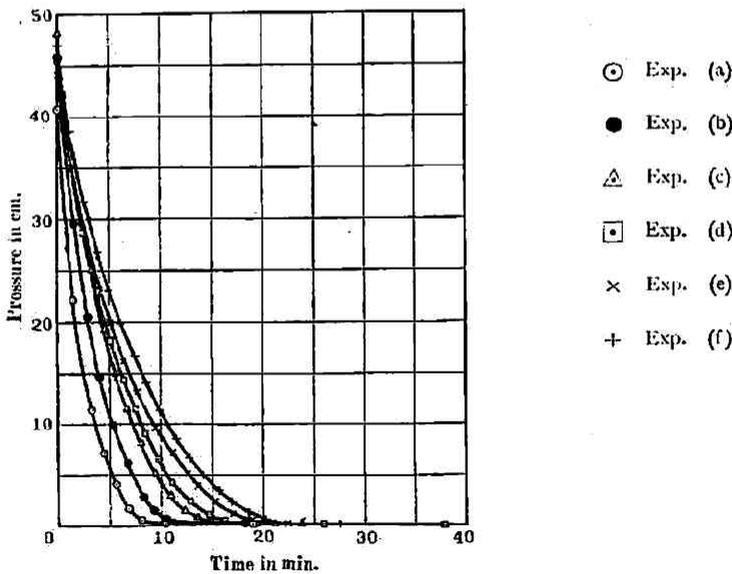


Fig. 4. 及 Table 1. より明かなるが如く、各測定を通じ初壓40—50cm に對し終壓は常に0.02—0.04cm となり、又一測定を終りて後一分反應容器を真空に引きて次の測定を行ふも、Exps. (d), (e) 及 (f) に見るが如く $p-t$ 曲線は再生しない。

然らば何故に斯くの如き興味ある現象を生ずるのであらうか。先づ可能的に考へられる原因として、

第一、一酸化炭素が分解すること無くして直ちに鐵上に廣範圍に強く吸着するか。

第二、又同様にして一酸化炭素が鐵と蒸氣壓又は分解壓の小さな固體化合物の生成をなすか。

第三、一酸化炭素が鐵と化合して揮發し易き Carbonyl³⁶⁾ 例へば $Fe(CO)_5$ の如き化合物となりて鐵上に強く吸着するか。

第四、一酸化炭素の分解に因りて生ずる生成物が鐵と作用するか。

を列舉し得る。併しながら豫備實驗に於て、反應進行中互層に於ける生成物を液體空氣及固形炭酸にて装置の B部に依りて分析したる結果、一酸化炭素は一度分解して $2CO \rightarrow C + CO_2$ となることを確め得た。勿論この時固形炭酸の溫度にて凝固す可き鐵の Carbonyl 等も存在して居らぬことを確めた。故に第一、第二、第三は實驗 Ia の原因として考へることは全然不可能である。然らば此等の原因として第四を考へざるを得ない。即ち以下は二酸化炭素の作用に就て研究を進めることにする。

〔B〕 二酸化炭素の作用

下記の如き觸媒を用ひ、二酸化炭素のみを反應容器内に詰めて測定したる結果は次の如くである。

實 驗 I_b

觸媒の生成條件

使用せる酸化鐵の量	還元溫度	還元時間	水素脱着時間
1.0019 g	420°C	24hr	360°C で 24hr

Table 2.

CO₂ Sorption at 360°C.

Time (min).	Pressure (Pcm).	\sqrt{t}	Sorbed Amount (Xcm).	Time (min).	Pressure (Pcm).	\sqrt{t}	Sorbed Amount (Xcm).
0	18.05	0	0	11.70	14.90	3.42	3.15
0.50	17.92	0.71	0.13	12.90	14.46	3.59	3.59
1.00	17.81	1.00	0.23	14.00	14.17	3.74	3.88
2.00	17.76	1.41	0.29	15.75	13.62	3.97	4.43
2.52	17.71	1.59	0.34	17.33	13.15	4.16	4.90
3.10	17.56	1.76	0.49	18.40	12.77	4.39	5.28
3.99	17.33	1.99	0.72	20.00	12.30	4.47	5.75
6.30	16.65	2.51	1.40	21.00	12.05	4.60	6.00
7.61	16.15	2.76	1.90	22.15	11.71	4.71	6.34
8.88	15.77	2.98	2.28	23.46	11.30	4.84	6.75
10.04	15.29	3.17	2.76	24.98	10.95	4.99	7.10

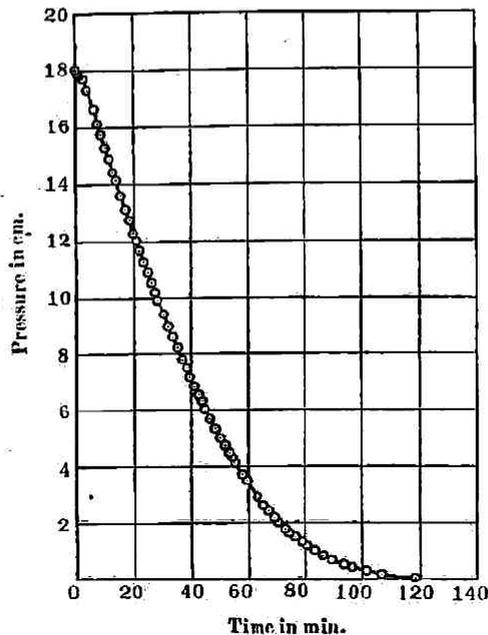
36) $Fe(CO)_5$ の外に Carbonyl として $Fe_2(CO)_9$, $Fe(CO)_4$ 等があるが、何れも熱分解其他に依りて比較的安定な $Fe(CO)_5$ となる。180°C 以上になると $Fe(CO)_5$ [沸點 102.8°C 749mm にて] は直ちに分解して $Fe(CO)_5 \rightarrow 5CO + Fe$ となる。 $Fe(CO)_5$ の性質に關しては、A. Stoffel, Z. anorg. Chem., 84, 56-76 (1914). 參照。

(川北) 還元鐵に依る二酸化炭素の化學的收着

26.10	10.58	5.11	7.47	57.80	3.72	7.60	14.33
27.30	10.25	5.23	7.80	59.25	3.51	7.70	14.54
28.50	9.95	5.34	8.10	60.20	2.94	7.94	15.11
30.37	9.42	5.51	8.63	65.75	2.62	8.11	15.43
31.88	9.03	5.65	9.02	67.20	2.43	8.20	15.62
33.50	8.62	5.79	9.43	69.25	2.20	8.32	15.85
35.05	8.23	5.92	9.82	70.75	2.05	8.41	16.00
36.30	7.80	6.07	10.25	73.25	1.81	8.53	16.24
38.30	7.49	6.19	10.56	74.80	1.66	8.65	16.39
39.40	7.18	6.28	10.87	76.50	1.52	8.75	16.53
41.00	6.84	6.40	11.21	79.10	1.32	8.89	16.73
42.38	6.55	6.51	11.50	80.70	1.20	8.98	16.85
43.40	6.32	6.59	11.73	83.35	1.02	9.13	17.03
44.60	6.06	6.68	11.99	86.25	0.82	9.29	17.23
46.50	5.70	6.82	12.35	89.50	0.67	9.46	17.38
48.30	5.36	6.95	12.69	93.80	0.49	9.69	17.56
50.04	5.00	7.07	13.05	96.52	0.40	9.82	17.65
51.70	4.77	7.19	13.28	101.60	0.28	10.08	17.77
53.00	4.51	7.28	13.54	107.00	0.13	10.34	17.92
54.25	4.32	7.37	13.73	118.35	0.08	10.88	17.97
55.04	4.11	7.42	13.94				

Table 2. の値を用ひて壓力—時間曲線を描くと Fig. 5. の如くなる。Fig. 5. は二酸化炭素の典型的收着曲線圖である。初期の部分をより正確に測定する爲に、直接撥條壓力計指針にて壓力の變化を讀んだ。

Fig. 5.



茲に於て前述の一酸化炭素の興味ある現象は二酸化炭素の作用に因ることが一層明瞭である。斯る收着の共通性として、時間 t と收着量 x との間の關係は

- (1) t が小なる値の時 $x \propto t$
- (2) t が中間の値の時 $x \propto t^{\frac{1}{2}}$
- (3) t が大なる値の時 x は t に關して指數函數

である。Table 2. の $x-t$ 曲線を描くと Fig. 6. の如くなる。

Fig. 6.

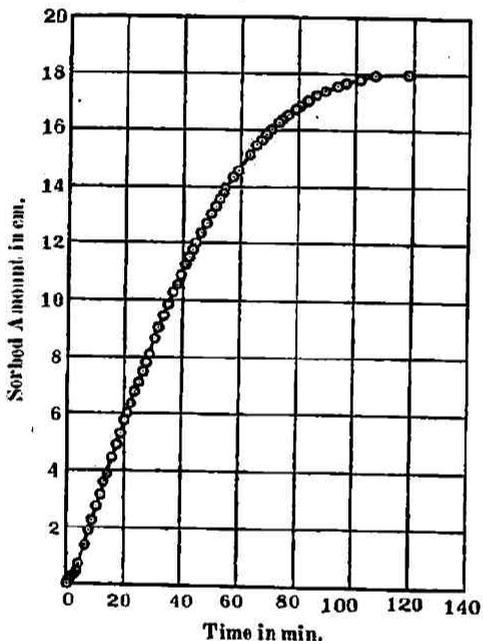
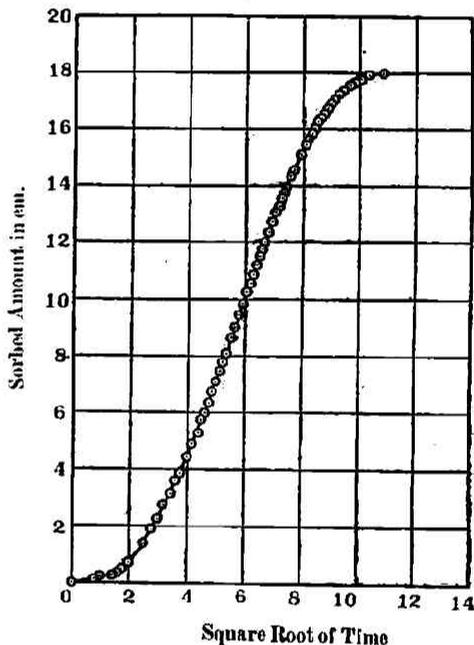


Fig. 7.



即ち初期の部分は直線を示すのである。又 $x-\sqrt{t}$ 曲線を描くと Fig. 7. の如くなる。

Fig. 7. に於て明かなる如く初期及終期の部分を除いては直線を示すのである。

§ II 二酸化炭素の不可逆的收着

二酸化炭素の收着は不可逆的に起るものであることを確めた。以下は煩雜を避けて其の一例を示す一實驗のみを記載する。

實 驗 II

觸媒の生成條件

使用せる酸化鐵の量	還元溫度	還元時間	水素脱着時間
4.1721 g	420°C	48hr	420°C で 22hr

三回測定を行つて收着の不可逆なることを確めた。Fig. 8. は其の壓力—時間曲線である。Exps. 1, 2, 3. は操作の順序を示すものである。

Fig. 8.

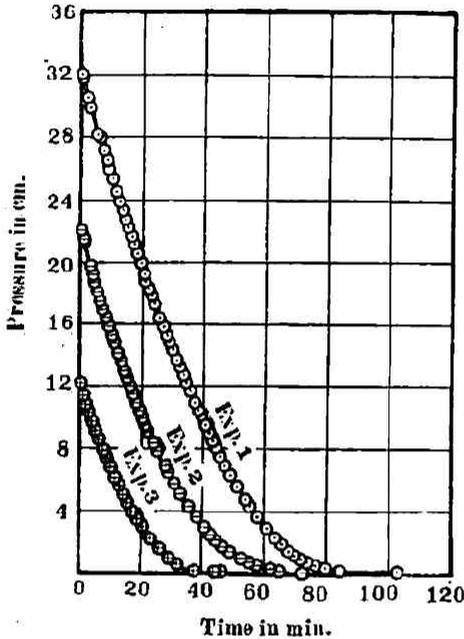
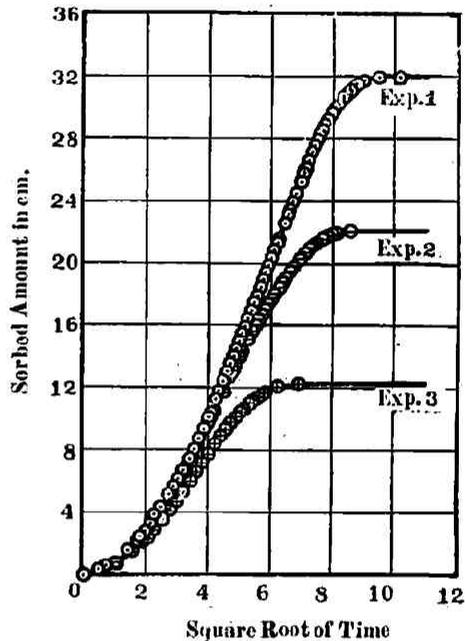


Fig. 9.



又收着量— $\sqrt{\text{時間}}$ 曲線を描くと Fig. 9. に示すが如くなる。

三測定は何れも十分注意して一晝夜以上真空に引いた後行つたものである。Fig. 8. に於て收着の終期の部分を観ると明かなる如く還元鐵の活性度が段々悪くなる様に考へられる。又此事は Fig. 9. に依りても一層明瞭であつて、直線部の傾斜は Exps. 1, 2, 3. と測定回数を重ねるに従つて段々減少するのである。

§ III 平衡壓と温度との關係

最初撥條壓力計の零點の温度に依る補正を行つた後、室温を出發點として250°C 迄に於ける收着平衡壓の變化を調査する目的より次の實驗を行つた。

反應容器 V (Fig. 2.) 内の還元鐵に豫め室温にて二酸化炭素の吸着を行はしめ、吸着平衡に達した時其の平衡壓を測定し、反應容器は其の儘にして、次に室温を出發點として漸次爐（此時は特に電氣爐を使用した）の温度を高めて行き、收着の平衡壓を 50°, 100°, 150°, 200° 及 250° に於て測定した。平衡壓は何れの温度に於ても、一日放置して撥條壓力計の指針が少しも變化しない時の壓力を採つた。

實 驗 III

觸媒の生成條件

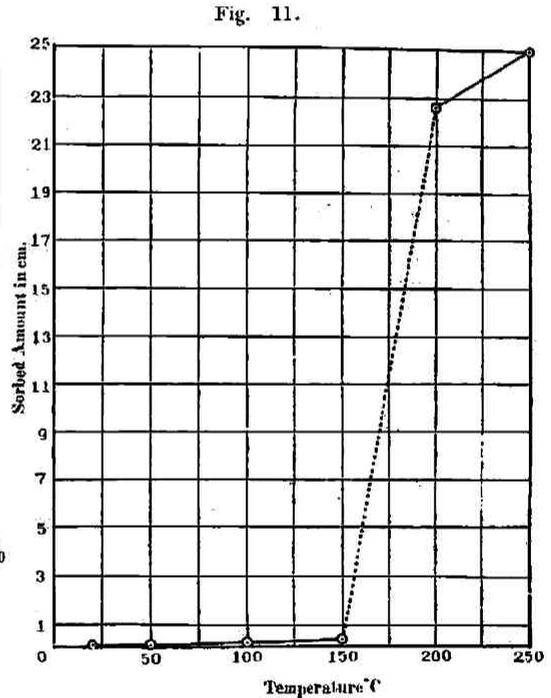
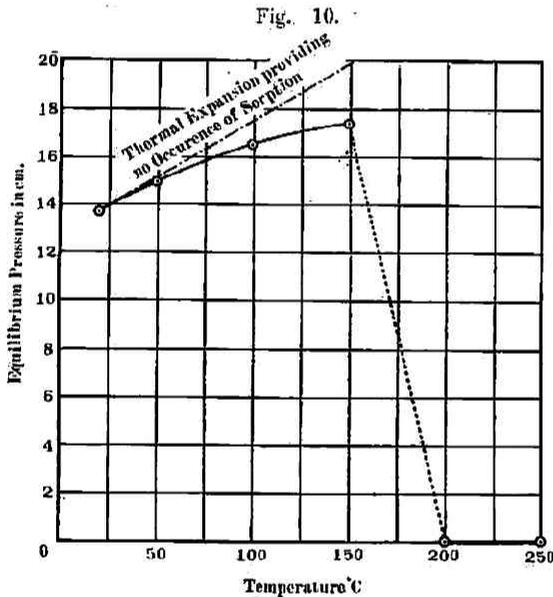
使用せる酸化鐵の量	還元温度	還元時間	水素脱着時間
6.204 g	430°C	24hr	430°C で 24hr

實驗結果は Table 3. に示すが如き値を得た。

Table 3.

No.	Temp.(°C).	Equilibrium Press.(cm).	Thermal Expansion Providing no Occurrence of Sorption ³⁷⁾	Initial Press.(cm) ³⁸⁾	Sorbed Amount(cm).
1	20	13.71		14.01(obs.)	0.3 (obs.)
2	50	14.93	15.11	15.44(calc.)	0.51(calc.)
3	100	16.51	17.45	17.83	1.32
4	150	17.37	19.79	20.22	2.85
5	200	0.02	22.13	22.61	22.59
6	250	0.02	24.47	25.01	24.99

Table 3. の値を用ひて平衡壓—溫度曲線及收着量—溫度曲線を描くと Figs. 10. 及 11. の如くなる。



Figs. 10. 及 11. より明かなる如く常溫より150°C迄の間は平衡壓と收着を考へない理論的熱膨脹との差は小であるが、150°—200°C に於て突然急激なる變化が起る。即ち200°C 附近に於て異常なる收着が起り約一箇月餘の後 0.02cm の終壓を呈するに至るのである。故に二酸化炭素の興味ある收着現象は200°C 以上に於て起り得ることを確めたのである。

§ IV 收着量と平衡壓との關係(360°C に於ける)

觸媒の量多く且、二酸化炭素の收着量の少ない間は、終壓は事實上零となり、正確に測定し得る平衡壓を得られないのである。之に反し觸媒の極微量を採る時、收着量が段々増加して、二酸化炭

37) 20°C に於ける平衡壓13.71 cm. に對し、收着を考へない理論的熱膨脹を意味する。
 38) 50°C 以上に於ける初壓は20° に於ける實測値より計算に依りて求めた。

素の飽和値に近づくに従つて斯る不可逆的收着に於ても或る種の平衡壓を呈する様になる (考察の部 [B] の (b) 参照). 此處に其の一例を示すと著者は約50日を要して鐵 6.672×10^{-3} mol に對して二酸化炭素の收着量と平衡壓との關係を 360°C に於て測定した.

實 驗 IV

實驗結果は Table 4. に示すが如き値を得た. 平衡壓は一日放置して壓力の變らぬものを採つた.

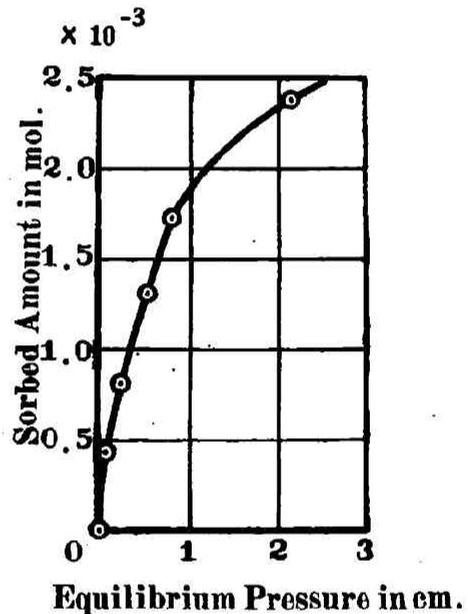
Table 4.

No.	Equilibrium Pressure P(cm).	Sorbed Amount(obs.) M(mol).
1	0.08	0.4271×10^{-3}
2	0.23	0.8059
3	0.53	1.3073
4	0.79	1.7278
5	2.14	2.3802

Table 4. の數値に就て收着等温曲線を描くと Fig. 12. の如くなる.

Table 4. 及 Fig. 12. に就ては, 實驗結果の考察の部に於て述べる.

Fig. 12.



§ V 二酸化炭素を充分還元鐵に作用せしめたる觸媒に就き

- (a) 二酸化炭素の作用 (測定 3)
- (b) 一酸化炭素の作用 (測定 4)
- (c) 水素に依る再還元 (測定 5)

實 驗 V

觸媒生成及測定條件

(a) 二酸化炭素の作用

測定番號	使用せる酸化鐵の量	還元温度	還元時間	水素脱着時間
	0.5054g	420°C	48hr	360°C で 72hr
1	測定温度は 360°C (以下同じ)			
2	測定1を終りてより 360°C にて24時間真空に引きたるものに就き測定			
3	測定2を行ひてより觸媒を 360°C で二酸化炭素中に216時間放置の後反應容器を真空に引きたるものに就き測定			

(川北) 還元鐵に依る二酸化炭素の化學的收着

(b) 一酸化炭素の作用

4	測定3を行ひてより一度反應容器を真空にし一酸化炭素を以て測定
---	--------------------------------

(c) 水素に依る再還元

5	上記測定1, 2, 3及4を終りて水素にて再び還元, 還元温度 430°C, 還元時間24時間, 水素脱着温度 300°C にて24時間, 300°C にて二酸化炭素を以て測定
---	------------------------------------------------------------------------------------------

測定結果はTable 5. に示すが如き値を得た.

Table 5.
CO₂ Sorption (Exps. 1, 2, 3, and 5.) and CO Decomposition (Exp. 4.) at 360°C.
Exp. 1.

t_{min}	P_{cm}	\sqrt{t}	x_{cm}	t_{min}	P_{cm}	\sqrt{t}	x_{cm}
0	13.62	0	0	142.50	5.07	11.93	8.55
4.00	13.56	2.00	0.06	150.00	4.80	12.25	8.82
9.25	13.14	3.02	0.48	159.06	4.43	12.59	9.19
13.00	12.85	3.61	0.77	165.00	4.18	12.84	9.44
15.38	12.71	3.92	0.91	170.00	3.95	13.04	9.67
21.25	12.19	4.61	1.43	176.33	3.74	13.28	9.88
24.21	12.03	4.92	1.59	183.50	3.54	13.55	10.08
28.31	11.74	5.31	1.88	192.50	3.35	13.88	10.27
32.31	11.52	5.68	2.10	199.00	3.15	14.11	10.47
36.93	11.18	6.07	2.44	207.50	2.99	14.41	10.63
40.83	10.85	6.39	2.77	213.50	2.84	14.61	10.78
46.13	10.51	6.78	3.11	220.40	2.69	14.85	10.93
51.30	10.29	7.16	3.33	223.80	2.68	14.96	10.94
55.10	9.96	7.42	3.66	228.00	2.54	15.10	11.08
59.25	9.65	7.69	3.97	231.75	2.41	15.22	11.21
64.00	9.34	8.00	4.28	247.83	2.09	15.74	11.53
72.50	8.79	8.52	4.83	258.63	1.87	16.08	11.75
77.00	8.48	8.78	5.14	267.50	1.66	16.36	11.96
85.25	8.01	9.23	5.61	286.50	1.34	16.93	12.28
91.91	7.61	9.59	6.01	297.50	1.18	17.25	12.44
96.83	7.30	9.84	6.32	305.00	1.07	17.46	12.55
101.18	7.08	10.06	6.54	348.50	0.51	18.67	13.11
107.73	6.73	10.38	6.89	383.00	0.26	19.57	13.36
113.76	6.37	10.66	7.25	433.00	0.05	20.81	13.57
124.83	5.83	11.08	7.79	463.00	0.01	21.52	13.61

Exp. 2.

t_{min}	P_{cm}	\sqrt{t}	x_{cm}	t_{min}	P_{cm}	\sqrt{t}	x_{cm}
0	18.06	0	0	5.50	17.92	2.32	0.14
2.50	18.06	1.58	0	9.50	17.67	3.08	0.39

(川北) 還元鐵に依る二酸化炭素の化學的收着

14.25	17.38	3.77	0.68	91.66	13.39	9.57	4.67
19.00	17.12	4.36	0.94	100.00	13.01	10.00	5.05
25.00	16.74	5.00	1.32	109.66	12.66	10.47	5.40
29.66	16.41	5.44	1.65	117.16	12.39	10.83	5.67
34.83	16.12	5.89	1.94	148.00	11.25	12.17	6.81
37.00	16.02	6.08	2.04	178.00	10.58	13.34	7.48
41.50	15.75	6.44	2.31	191.50	9.83	13.84	8.23
47.25	15.56	6.87	2.50	222.00	9.05	14.90	9.01
53.00	15.17	7.28	2.89	286.00	7.67	16.91	10.39
58.00	14.88	7.62	3.18	390.00	5.69	19.75	12.37
65.66	14.52	8.10	3.54	485.00	3.55	22.02	14.51
72.25	14.22	8.50	3.84	507.00	3.12	22.52	14.94
79.00	13.92	8.89	4.14	1947.00	0.01	44.13	18.05
86.25	13.68	9.29	4.48				

Exp. 3.

t_{min}	P_{cm}	\sqrt{t}	x_{cm}	t_{min}	P_{cm}	\sqrt{t}	x_{cm}
0	18.02	0	0	115.00	17.92	10.73	0.10
2.00	18.02	1.41	0	289.00	17.86	17.00	0.16
5.00	18.02	2.23	0	1355.00	16.94	36.81	1.08
20.00	18.02	4.47	0	1765.00	16.08	42.01	1.94

Exp. 4.

t_{min}	P_{cm}	\sqrt{t}	x_{cm}	t_{min}	P_{cm}	\sqrt{t}	x_{cm}
0	18.10	0	0	193.00	16.10	13.89	2.00
10.00	18.10	3.16	0	243.00	15.79	15.59	2.31
21.00	17.90	4.58	0.20	453.00	15.42	21.29	2.68
34.00	17.52	5.83	0.58	850.00	13.88	29.16	4.22
43.00	17.02	6.55	1.08	1020.00	13.79	31.86	4.31
122.00	16.48	11.00	1.62				

Exp. 5.

t_{min}	P_{cm}	\sqrt{t}	x_{cm}	t_{min}	P_{cm}	\sqrt{t}	x_{cm}
0	14.02	0	0	39.00	12.74	6.25	1.28
2.00	14.02	1.41	0	43.00	12.57	6.56	1.45
3.00	14.02	1.73	0	51.00	12.24	7.14	1.78
5.00	13.87	2.24	0.15	57.00	11.97	7.55	2.05
12.00	13.65	3.46	0.37	60.00	11.82	7.75	2.20
17.00	13.61	4.12	0.41	63.00	11.63	7.94	2.40
20.00	13.50	4.47	0.52	70.00	11.29	8.37	2.73
24.00	13.30	4.90	0.72	84.00	10.70	9.17	3.32
28.00	13.17	5.29	0.85	95.00	10.25	9.75	3.77
33.00	12.97	5.74	1.05	101.00	10.12	10.05	3.90

(川北) 還元鐵に依る二酸化炭素の化學的收着

107.00	9.83	10.34	4.19	261.00	3.64	16.16	10.38
111.00	9.64	10.53	4.38	271.00	3.41	16.46	10.61
119.00	9.17	10.91	4.85	281.00	3.19	16.76	10.83
127.00	8.78	11.27	5.24	288.00	3.11	16.97	10.91
134.00	8.26	11.57	5.76	318.00	2.42	17.83	11.60
165.00	7.11	12.85	6.91	329.00	2.18	18.14	11.84
184.00	6.43	13.57	7.59	335.00	2.03	18.31	11.99
191.00	6.08	13.82	7.94	352.00	1.72	18.76	12.30
202.00	5.64	14.21	8.38	370.00	1.39	19.24	12.63
211.00	5.29	14.53	8.73	398.00	1.02	19.95	13.00
220.00	4.99	14.83	9.03	419.00	0.84	20.47	13.18
238.00	4.35	15.43	9.67	1859.00	0.04	43.11	13.98
249.00	3.99	15.78	10.03				

Table 5. の數値に就て、壓力—時間曲線を描くと Fig. 13. の如くである。

Fig. 13.

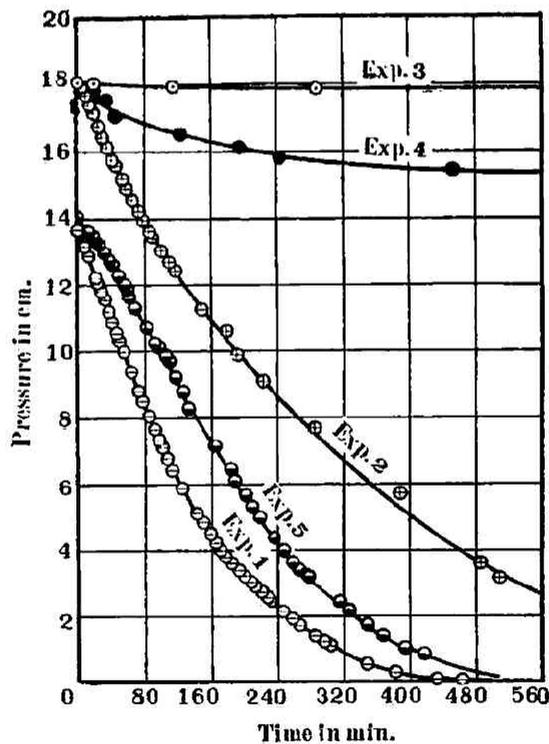


Fig. 13. の Exps. 1. 及 2. を見ると不可逆的收着の一例を示してゐることが判る。茲に注意すべき事は Exp. 3. に於て明かなる如く、360°C で216時間鐵を二酸化炭素中に放置して後、反應容器を一度真空に引いて新たに二酸化炭素を詰めて測定しても收着速度が非常に緩慢であつて、鐵の活性度が著しく衰へたるを観るのである。次に最も興味深きことは Fig. 13. に於ける Exp. 4. を見ると、二酸化炭素がほぼ飽和の状態に近きにも拘らず、一酸化炭素を作用せしめたる場合には相當

の速度にて分解反應が進行することを觀察したのである。更に興味ある事實は、二酸化炭素を飽和せしめても、後之を水素にて再還元することに依りて再び收着が現れることである(Fig. 13. Exp.5). 而して再還元の際には水の生成することを認めたのである。Fig. 14. は壓力の減少と時間の平方根との關係を圖示したものである。

Fig. 14.

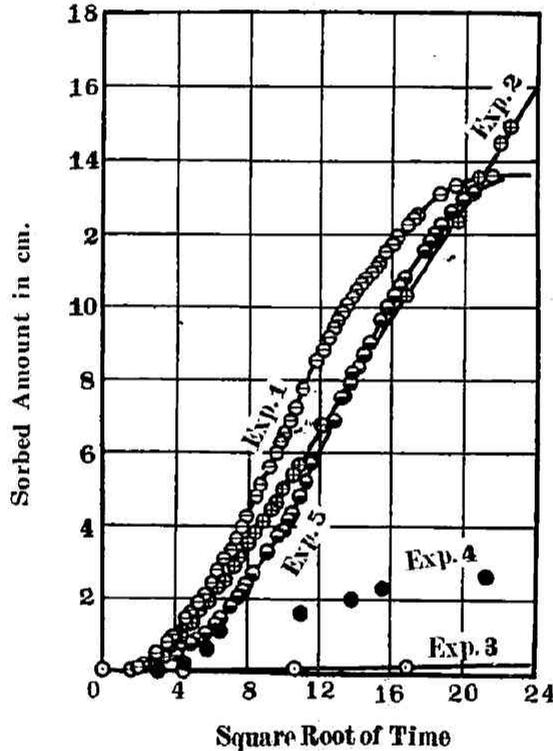


Fig. 14. に於て Exps. 1, 2, 3. 及 5. に就ては各直線部が存在して居るが、Exp. 4. のみは其が現れてゐない。又 Exp. 1. と Exp. 5. の直線部を比較すると兩者の傾斜はほぼ同一である。即ち活性度は再還元に依りて回復すると考へられる。

§ VI 被毒觸媒に就き

Grease の極少量を反應容器内に入れ、觸媒の被毒による影響を観た。測定は二酸化炭素及一酸化炭素の兩者に就き行つた。

實 驗 VI

觸媒の生成條件

使用せる酸化鐵の量	還元溫度	還元時間	水素脱着時間
0.5319g	360°C	24hr	360°C で 24hr

349°C. にて二回測定を行つて Table 6. に示すが如き値を得た。

(川北) 還元鐵に依る二酸化炭素の化學的收着

Table 6.

Exp. 1. CO ₂				Exp. 2 CO.	
t _{min}	P _{cm}	t _{min}	P _{cm}	t _{min}	P _{cm}
0	46.62	25.48	45.72	0	41.90
1.42	45.94	31.24	45.72	2.51	41.90
3.01	45.81	36.26	45.67	11.51	41.90
5.39	45.78	46.46	45.67	14.01	41.81
10.36	45.69	57.46	45.67	1440.00	41.81
17.07	45.72	∞	45.67	∞	41.81
20.14	45.72				

Fig. 15.

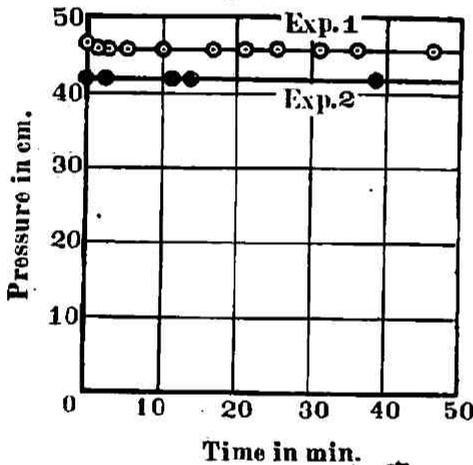


Table 6. の數値に就て壓力—時間曲線を描くと Fig. 15. の如くである。

Fig. 15. に於ける Exp. 1. は二酸化炭素に對する測定結果であり, Exp. 2. は Exp. 1. の後24時間反應容器を眞空に引きて後一酸化炭素に就て測定した結果である. Fig. 15. より明かに二酸化炭素の收着は勿論一酸化炭素の分解も起らぬことが解る。

§ VII 半融(Sintering)したる觸媒に就き

高温還元に依りて半融したる觸媒に就き二酸化炭素及一酸化炭素を實驗 VI と同様各々單獨に作用せしめて其の影響を觀察した。

實 驗 VII

觸媒の生成條件

使用せる酸化鐵の量	還元溫度	還元時間	水素附着時間
0.5296 g	500°C	48hr	500°C で 36hr

340°C にて二回測定を行つて Table 7. に示すが如き結果を得た。

Table 7.

Exp. 1 CO ₂				Exp. 2 CO	
t _{min}	P _{cm}	t _{min}	P _{cm}	t _{min}	P _{cm}
0	19.64	0	27.06	24.50	24.49
3.5	19.44	3.20	26.70	29.68	24.07
7.5	19.14	5.28	26.44	37.58	23.48
15.00	19.44	7.00	26.13	44.15	23.01
20.00	19.32	9.68	25.85	50.13	22.61
110.00	19.32	12.62	25.52	57.68	22.05
125.00	19.32	17.58	25.08	62.60	21.82

161.00	19.32	72.20	21.33	164.72	18.51
250.00	19.32	82.50	20.85	171.60	18.18
300.00	19.32	94.00	20.51	194.27	17.71
∞	19.32	98.82	20.29	217.60	17.32
		105.22	20.10	237.93	17.28
		113.72	19.89	249.93	17.17
		127.13	19.56	969.93	14.15
		138.68	19.26		

Fig. 16.

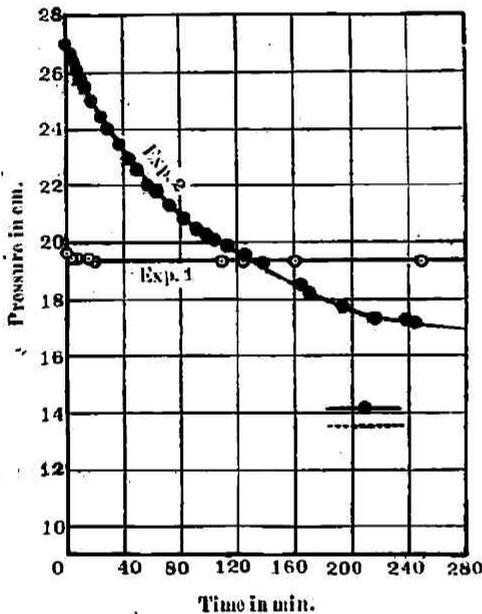


Table 7. に於ける Exp. 1. は二酸化炭素に對する測定結果であり, Exp. 2. は Exp. 1. を行つて後一度反應容器を真空に引き, 同温にて一酸化炭素に就て測定した結果である.

Table 7. の數値に就て壓力-時間曲線を描くと Fig. 16. の如くなる.

Fig. 16. に於て Exp. 1. より明かなる如く, 500°C で長時間還元を行ひ, 而も長時間真空に引くことに依り, 觸媒は半融現象を起し, 其の結果活性度が非常に悪くなり, 二酸化炭素の收着が殆ど起らないのである. 併しながら, 茲に最も興味ある事は Fig. 16. に於ける Exp. 2. に依りて明かなるが如く斯る觸媒にても一酸化炭素の分解はほぼ完全に行はれることを確め得た. Exp. 2. の終壓は一日放置しても變らぬものを探つた. Fig. 16. に於て點線を引けるは, 一酸化炭素分解に於ける終壓の理論數値にして初壓の半分である.

上記實驗 VII は觸媒の半融現象に依る影響を觀たのであるが, 之と反對に比較的低温にて長時間還元せる觸媒は, 非常に二酸化炭素の收着に對して活性なることを確めた. 例へば 330°C で 96 時間還元せる觸媒は, 非常に觸媒の活性で觸媒自身は自然性に富むことを實驗的に確めた.

[V] 實驗結果の考察

實驗結果の概要 著者等の實驗に於て得た結果を概括すれば, 還元鐵觸媒に 300°—400°C に於て二酸化炭素を作用せしめたる場合には, 觸媒の活性度の平常なる状態に於ては, ①收着の初期と終期を除き中間部に於ては必ず時間の平方根に比例する速度を以て②不可逆的收着が起り, ③常に二酸化炭素の終壓は事實上零に近づくのである. 而して④其の不可逆的收着は, 150°—200°C に於て急激に起ることを確めた. 次は⑤二酸化炭素の收着の飽和値附近に於ける平衡壓と收着量との關係を調査した. 又⑥二酸化炭素の連続作用に依りて鐵の活性度が著しく衰へたるものは, 水素にて再還元を行ふことに依り水を生成して活性度を回復することを確めた.

最後に觸媒の種々なる活性度に對する實驗結果であるが, ⑦觸媒を被毒したる場合には, 二酸化炭素も一酸化炭素も何ら作用を呈せぬが, ⑧二酸化炭素を觸媒に飽和せしめたる場合と⑨觸媒を半融せしめたる場合には, 二酸化炭素の收着はほぼ起らぬのに反し, 一酸化炭素の分解は起ると云ふ或

種の選擇性の存在せることを確めた。以下此等の實驗結果に就て少しく是を考察して見ようと思ふ。

[A] 收着量が時間の平方根に比例する事に就て

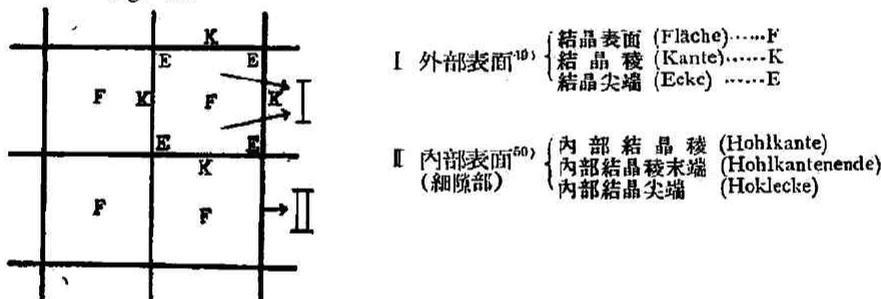
北川氏³⁹⁾は還元銅に對する水素の收着量が時間の平方根に比例することを觀て居り、又飯島氏⁴⁰⁾は還元ニッケルに就て同様な結果を得て居られる。而して其の理由としては Ward⁴¹⁾と同じく、吸着水素の觸媒金屬内部への擴散に因る收着であるとされた。斯る現象は金屬の酸化の場合にも現れるのであつて Dunn⁴²⁾, Feitknecht⁴³⁾, Wilkins⁴⁴⁾, Rideal⁴⁵⁾等に依りて研究された、彼の所謂 Parabolic Law なるものは此の現象に外ならないのである。而して此が理由は、酸素が結晶格子を透して、金屬内部へ擴散(結晶格子擴散)することにより、或は酸化物皮膜即ち酸化物の微結晶の界面を透して然ること(結晶界面擴散)により起るものである。

Lennard-Jones⁴⁶⁾は Ward の實驗結果を理論的に考察することに依り、此の場合還元銅の表面には無数の細隙⁴⁷⁾(分子大)の存在することを指摘し、且つ表面に吸着された水素原子は二元熱運動によりて此の細隙内に擴散(即ち界面擴散)するものとして、Ward の得たる凡ての實驗結果を良く説明してゐる。

扨て吾人は二酸化炭素が還元鐵に收着される場合にも、上述と同様な現象が現れることを觀た。之が二酸化炭素の擴散によることは上述の研究より明かである。⁴⁸⁾ 而して其の擴散機構としては、次の如き界面擴散を採ることに依り凡ての實驗結果が良く説明されることを觀たのである。

即ち觸媒の表面を多くの微結晶より成るとして之を模型的に Fig. 17. の如く考へる。

Fig. 17.



- 39) 北川, 本誌 第六卷, (原) 106—126 (昭和七年).
- 40) 飯島, 本誌 第七卷, (原) 3—36 (昭和八年).
- 41) A. F. H. Ward, Proc. Roy. Soc. [A], 133, 506—522 (1931).
- 42) J. S. Dunn, Proc. Roy. Soc. [A], 111, 203—219 (1926).
- 43) W. Feitknecht, Z. Elektrochem., 35, 142—151 (1929).
- 44) F. J. Wilkins, Proc. Roy. Soc. [A], 128, 407—417 (1930).
- 45) F. J. Wilkins & E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc. [A], 128, 394—406 (1930).
- 46) J. E. Lennard-Jones, Trans. Farad. Soc., 28, 333—359 (1932).
- 47) 細隙に關しては Lennard-Jones & Dent, Proc. Roy. Soc. [A], 121, 247(1928); cf. also Smekel, Physik. Z., 26, 707 (1925); Z. Physik., 45, 869 (1927); Stranski, Z. Elektrochem., 36, 25 (1930). 參照.
- 48) 著者等の得た實驗結果を飯島教授の多孔質固體の氣體收着速度の特に後期の部分に與へられた式 $x = a \log t = k$ (但し t は時間, x は收着量, a, k は何れも恒數) に當該まるや否やを觀たる所. 例へば實驗 I_0 に就て x と $\log t$ との關係を示す曲線を描くと收着の初期と後期を除きては大體に於て直線關係を示したのである. 併し吾人の場合には $x \propto \sqrt{t}$ なる關係がより一層良く當該まることを觀る. 上記 $x = a \log t = k$ なる式は氣體分子が固體原子或は分子間の極めて狭い間隙に押し進んで行くものと假定して出された式である.
- 飯島, 本誌 第六卷, (原) 1—16 (昭和七年). 參照.
- 49) Fig. 17. に於て角の部分は結晶尖端, 縁の部分は結晶稜, 四角内の部分は結晶面を示す.
- 50) Fig. 17. に於ては I の細隙部は結晶稜に沿つて内部に向つて擴がつてゐる故に圖には表はしてゐない.

而して瓦斯相より飛來せる二酸化炭素分子は、先づ外部表面の結晶面、結晶稜、結晶尖端の如き所に吸着されると考へられる。此時内部表面に細隙(分子大)を通りて最初から吸着される確率は非常に少ない。故に吸着された二酸化炭素分子は二元熱運動によりて先づ細隙部に至り、それより内部表面に擴散し得るものと考へらる。斯の如く考察すれば收着量が時間の平方根に比例する事が至當である。

斯くして内部表面に擴散して入來りたる二酸化炭素分子は如何様になるであらうか。

Stransky⁵¹⁾に依れば、外部の表面の結晶稜、結晶尖端等よりは内部の表面の内部結晶尖端、内部結晶稜末端等がより一層エネルギーに豊んで居り、従つて活性であると云ふ。然らば斯る活性部に入來りたる二酸化炭素分子と此等の金屬原子との間に何等かの作用が存在し得るであらうことは容易に考へ得るのである。然らば此の作用は如何なるものであらうか。

[B] 化學的收着の起り得る可能性に就て

(a) Sieverts 法則の適用性に就て

上述の考察に依り吾人の場合に於て或る種の吸収或は溶解の起つて居ることは確かである。故に Table 4. に得た平衡壓と吸収量との關係が $M = kP$ なる Henry の法則に當嵌まるや否やを試しようとする。但し M は吸収量、 P は壓力、 k は比例恒數である。

Table 8.

No.	M_H (calculated from Henry's formula: $M_H = 2.92P \times 10^{-3}$) ⁵²⁾	Δ_H $M(\text{obs.}) - M_H$
1	0.2336×10^{-3}	$+0.1935 \times 10^{-3}$
2	0.6716	+0.1343
3	1.5476	-0.2403
4	2.3068	-0.5790
5	6.2488	-3.8686

$$\Sigma \Delta_H = -4.3601 \times 10^{-3}$$

Table 8. は Henry 式より求めた收着量 M_H と實測値との比較を表はしたものであつて、一見 Fig. 12. からも解ることであるが、その差は可成り大きい値を示してゐる。

51) I. N. Stransky, Z. Elektrochem., 36, 25, 26 (1930). G.-M. Schwab, Katalyse, S. 202 (1932).

52) 終壓が零になる原因には非常に強い吸着か或は化學的收着の何れかを考へねばならぬ。Kingman は閉鎖系内に於て瓦斯壓が事實上零になる様な吸着に對して

$$-\frac{dp}{dt} = (\text{恒數}) \times (\text{壓力}) \times (\text{有効表面})$$

$$= a \cdot p(C-x) \quad \text{但し } a \text{ 及 } C \text{ は溫度に依て變る恒數}$$

即ち書き換へると $= k \cdot p(A+p)$ p は任意の時間 t に於ける瓦斯壓、 x は吸着量(壓力減少)
 A 及 k は一定溫度に對しては恒數

なる速度式を呈出して實驗結果の良く當嵌まることを見出してゐる。上式は終壓が零になるを以て瓦斯分子の蒸發を考へに入れぬ式であり、著者等の場合が若し單なる吸着であるとするならば、非常に良く似た一例であらうと思ふが、實驗 I_b に於ける Fig. 4. の切線を求めてその傾斜を利用して、 A 及 k を計算したが恒數にならない。故に上記の速度式は吾人の場合には適用出来ない。

F. E. T. Kingman, Trans. Farad. Soc., 28, 269-272 (1932). 參照。

53) Table 4. に示した P 及 M の各の値に就て M/P を計算し、Henry 式の恒數となる可き k の値の平均値 2.92 を求めた。

(川北) 還元鐵に依る二酸化炭素の化學的收着

Table 9.

No.	M_s (calculated from Sievert's formula : $M_s = 1.71\sqrt{P} \times 10^{-3}$) ⁵⁴⁾	Δ_s $M(\text{obs.}) - M_s$
1	0.4839×10^{-3}	-0.0568×10^{-3}
2	0.8208	-0.0149
3	1.2449	+0.0624
4	1.5202	+0.2076
5	2.5017	-0.1215

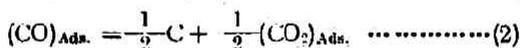
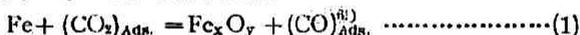
$$\Sigma \Delta_s = -0.0758 \times 10^{-3}$$

次に Sieverts⁵⁵⁾⁻⁶⁰⁾ 一派の研究者は、金屬例へば銅、鐵、ニツケル、タンタル等に高温度で瓦斯が溶解する場合には、其の溶解量 M は壓力 P の平方根に正比例すると云ふ關係を認めて居る。

今、 $M = k\sqrt{P}$ なる Sieverts の與へた實驗式に吾人の場合が當嵌まるや否やを觀るに、Table 9. に示すが如く Sieverts 式から求めた收着量 M_s と實測値との差は極めて僅少であつて、該式の十分なる適用性を發見するのである。而して一般に $M = k\sqrt{P}$ なる式は、固體表面に瓦斯分子が解離して溶解する時に當嵌まる關係であるが故に、吾人の場合に二酸化炭素が化學的に變形されて吸收されることは此事よりも想像し得るのである。然らば如何なる化學變化が行はれてゐるのであらうか。

(b) 可能的化學反應

茲に於て最可能的に考へられる化學反應は



なる一種の連鎖反應である。即ち(1)、(2)の部分反應より成る連鎖が成立する。

或は反應(2)と同時に $3\text{Fe} + 2(\text{CO})_{\text{Ads.}} = \text{Fe}_3\text{C} + (\text{CO}_2)_{\text{Ads.}}$ が考へられる。先づ吸着二酸化炭素分子は活性なる鐵原子と作用し(1)の反應に依りて鐵の酸化物及一酸化炭素を生ずる。今反應(2)は熱力學的に $300^\circ\text{--}400^\circ\text{C}$ では不可逆と考へられるが故に、反應(1)に因りて生じた一酸化炭素は、直ちに觸媒的に炭素及二酸化炭素に分解される。故に當然(1)の平衡は破れて右の方に移行す可き筈である。

54) Table 4. に示した P 及 M の各の値に就て M/P を計算し、Sieverts 式の恒數となる可き k の値の平均値1.71を求めた。

55) A. Sieverts, Z. Elektrochem., 16, 707—713 (1910).

56) A. Sieverts, Z. physik. Chem., 77, 591—613 (1911).

57) A. Sieverts u. Joh. Hagenacker, Z. physik. Chem., 68, 115—128 (1910).

58) A. Sieverts u. E. Bergner, Ber. Dtsch. chem. Ges., 44, 2394—2402 (1911).

59) A. Sieverts u. W. Krumbhaar, Ber. Dtsch. chem. Ges., 43, 893—900 (1910).

60) F. M. G. Johnson & P. Lanse, J. Am. Chem. Soc., 46, 1377—1389 (1924); 49, 312—326 (1927).

61) 鐵、炭素、酸素三元系の化學平衡として現在迄文獻に現はれたる凡ての反應を列挙すれば

- | | |
|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} \rightleftharpoons 3\text{FeO} + \text{CO}_2$ | 7. $\text{Fe}_8 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Fe}_7 + \text{CO}$ |
| 2. $\text{FeO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{CO}_2$ | 8. $\text{Fe}_5\text{O}_8 + 3\text{CO} \rightleftharpoons 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$ |
| 3. $\text{FeO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Fe}_8 + \text{CO}_2$ | 9. $\text{Fe}_5\text{O}_8 + 3\text{C} \rightleftharpoons 3\text{CO} + 2\text{Fe}$ |
| 4. $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{CO} \rightleftharpoons 3\text{Fe} + 4\text{CO}_2$ | 10. $3\text{Fe}_5\text{O}_8 + \text{CO} \rightleftharpoons 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$ |
| 5. $3\text{Fe} + 2\text{CO} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{C} + \text{CO}_2$ | 11. $\text{FeO} + \text{C} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{CO}$ |
| 6. $3\text{Fe}_8 + 2\text{CO} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{C} + \text{CO}_2$ | 12. $3\text{FeO} + 5\text{CO} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{C} + 4\text{CO}$ |

以上の反應の内 3, 4 及 8 が此の場合連鎖の初反應として考へられる。又還元鐵中に微量の酸化物が若し存在してゐるとすれば、同時に 1 及 10 を考へる必要があると思ふ。此等の點に就ては目下 X 線廻折に依りて調査中である。

62) 現在では大體に於て 450°C 附近に於て一酸化炭素の分解の際には炭化鐵は出來るとされてゐる。川北、本誌 第六卷、(紹) 57—73 (昭和七年)。參照。

(2) の反應に因りて生ずる二酸化炭素は二元熱運動により再び活性なる鐵原子と(1)の如く反應する。茲に於て反應(2)は主として細隙部に於て起ると考へられる(後述)。

即ち吾人の最可能的に考へた反應は、一種の不均一系に於ける物質連鎖反應 (Material Chain Reaction) である。而して前述[A]及[B]の(a)に於て考察せる如く、(後に尙詳述するが)主として(1)の反應は觸媒の内部表面の活性なる部分に於て起ると考へられるから、二酸化炭素分子の外部表面に於て活性化されたものは、内部表面に向つて細隙を通りて擴散し、而して後或ものは活性なる鐵原子と反應を起す。此時一酸化炭素が生成されるが、後に[C]に於て述ぶるが如く、活性度の非常に低い部分に於ても分解を起すことが實驗 V の Exps. 3. 及 4. (Fig. 13.) 又實驗 VII の Exps. 1. 及 2. (Fig. 16.) に依りて認められるが故に、瓦斯層には一酸化炭素分子が出なくとも固相内の内部表面に於て直ちに分解して連鎖を續行するものと考へられる。茲に於て(2)の反應に因りて生ずる二酸化炭素分子は、(1)の反應を起すに十分なエネルギーを有する活性なる鐵原子の多數に存在する時は、連鎖は斷れないが活性なる鐵原子の缺乏、又は何等かの原因に依りて連鎖の斷れる場合には、二酸化炭素は内部表面に於て壓力を呈すると考へられる。斯る時瓦斯層の二酸化炭素と外部内部兩表面の吸着二酸化炭素とは或種の平衡状態に到達す可きであり、不可逆的收着にも拘らず上記の意味に於ける平衡壓を呈するのである。實驗 IV の結果の如く觸媒の極少量に就て行へる實驗は上記の場合に適合する。

次に一方、斯る化學的收着は實驗 III に依りて 150°C 附近に於て始めて起るものなることを觀たのである。斯くの如く 150°C 附近を境にして化學的收着の起る原因は、著者の考へでは、此の溫度附近に於て二酸化炭素分子の内部エネルギーの異狀性に因るのではないかと思はれるが⁶³⁾、尙此等の點に關しては詳細なる實驗結果を得た後、理論的考察を行ひたいと思ふ。

前記化學反應を證明する事實

i) 二酸化炭素を十分還元鐵に作用せしめたる觸媒を再還元する際水を生成する事。

實驗 V の Exp. 4. の後、水素にて再還元を行ふと水を生成して觸媒の活性度を回復することは



ii) 遊離炭素の確認

還元鐵に二酸化炭素を十分收着せしめたるもの約 3g を取り、之に Kahlbaum 社製鹽酸(比重 1.19) 約 50cc を作用せしめ逆流冷却器を附して、一日毎に鹽酸を新たに取換へ、160時間注意深く加熱沸騰せしめて鐵の大部分を溶解し去りたる時に生じたる最後の不溶解物質(黒色)を分析した結果

$$\text{C} = 96.17\% \quad \text{Fe} = 3.83\%$$

にして大部分炭素なることを確め得た。之に對し二酸化炭素を全然作用せしめざる新しき還元鐵を同様 Kahlbaum 社製鹽酸(比重 1.19) を作用せしめ、數分間加熱すると完全に溶解して鹽化鐵の透明溶液を得るのである。又顯微鏡的調査に依りても炭素なることを認めた。尙、偏光顯微鏡に依りても同様之を認めた。

iii) 自毒作用

63) Ibbes 及 Wakeman は熱擴散、粘度及比熱等の測定より二酸化炭素分子には溫度によりて轉移する二種類の異なる状態が存在することを指摘し、其の轉移溫度は 140°—145°C 附近であることを觀てゐる。T. L. Ibbes, A. C. R. Wakeman, Proc. Roy. Soc. [A], 134, 613, 628, 636(1932), 参照。

64) 二酸化炭素分子が何等變化無くして鐵に收着され之が普通の分子として水素と反應すると考へれば $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ が考へられぬでも無いが、この反應の自由エネルギーの式は $\Delta F^\circ = 10100 - 1.31 \ln T + 0.00445 T^2 - 0.0000068 T^3 - 0.54 T$ (Lewis & Randall, Thermodynamics p. 575 参照) であるため、430°C に於ては $\Delta F^\circ_{430} = 3342$ となり斯る反應は此の溫度では起り得ない。

吾人は、二酸化炭素が觸媒に收着されるに従つて、其の速度が減少する一種の自毒作用を認めた(實驗II Exps. 1, 2, 3. 及實驗 V Exps. 1, 2, 3.). 此が原因も主として $Fe + (CO_2)_{Ads.} \rightarrow Fe_xO_y + (CO)_{Ads.}$ により鐵の活性部分の減少することに因るが如く思はれる。勿論、此の場合にも鐵觸媒の或部分には、同時に Fe_3C の如き炭化物或は炭素の吸着化合物等を考慮に入れなくてはならぬ。Hofmann⁶⁵⁾ 及土屋氏⁶⁶⁾ は、鐵に一酸化炭素が 445°C 附近に於て作用した時に炭化物の生ずることを X線にて確めて居られる。吾人の鐵—二酸化炭素系に於ても Fe_3C の如き炭化物が生ずるや否やとは興味深き問題であらうと考へられるが、此は後報に譲らうと思ふ。

(C) 觸媒表面の性質に関する考察

(觸媒の種々なる活性度に對する二酸化炭素及一酸化炭素の作用)

(a) 二酸化炭素を飽和せしめた觸媒に就て

實驗 V Exp. 3. に依ると、二酸化炭素を飽和せしめたる觸媒は、之を一度眞空に引いて新たに二酸化炭素を導入して見ても、壓力減少は29時間餘にして 1.94cm を示し、收着は至つて緩慢である (Table 5, Exp. 3). 斯る觸媒に就き一酸化炭素の分解を観たるに、Exp. 4. の如く17時間にして 4.31cm の壓力減少を示して分解は進行するのである (Table 5, Exp. 4.). 之は何に原因するものであらうか。恐らく二酸化炭素を觸媒に十分作用せしめたことに依り、鐵の細隙部は二酸化炭素の收着に因りて其の酸化物、炭素等にて滿され、自由なる活性の鐵原子の減少に因るものではないかと思ふ。然るに、一酸化炭素の分解が比較的容易に起ることは、外部表面殊に比較的活性の悪い部分に於ても分解は起り得ることに因ると考へられる。此事は又 Fig. 14, Exp. 4. の結果からも推論し得るのである。勿論二酸化炭素の化學的收着は、主として内部表面に於て起ると考へられるが、外部表面の結晶稜、結晶尖端の内最も活性なる部分に於ては、化學的收着を考へても差支へないと思ふ。而して二酸化炭素が、化學的收着を起して鐵原子と一度化學反應を起せば、其の部分に於ては最早一酸化炭素の分解は起り得ないと考へられる。故に一酸化炭素の分解の起るのは、外部表面の弱き活性中心によるものであらうと考へられる。

(b) 被毒觸媒に就て

實驗 VI Exp. 1. を見ると、極少量の grease にて被毒せる觸媒は、ほぼ二酸化炭素に對して何ら作用無く、唯最初30分位迄は極僅か壓力の減少を示すのみである (Table 6, Exp. 1.). 斯る觸媒に一酸化炭素を作用せしめると、Exp. 2. に示せる如く全く分解は起らないのである (Table 6, Exp. 2.). 故に grease にて毒せる觸媒は、外部表面が凡て覆はれてしまふことが解るのであつて、即ち外部表面の凡ての活性中心が被毒に依りて一酸化炭素の分解も不可能となり、又二酸化炭素は表面に吸着され得ないことが解る。従つて、二元運動に依りて、二酸化炭素分子が細隙部に擴散することも出來ないのである。故に若し細隙部が素に依りて何ら影響を受けぬとしても、擴散して反應することは到底出來ない。

(c) 半融せる觸媒に就て

上記 (a) に相當する觸媒は、又高温還元に依る半融現象に因りても得られる。即ち實驗 VII Exp. 1. に依ると、半融せる觸媒は活性度が非常に悪く、二酸化炭素を反應容器に詰め終つて20分以後は全

65) U. Hofmann, Ber. Dtsch. chem. Ges., 61, 1180—1195 (1928).

66) 土屋, 理研彙報 206 288 (1929).

く壓力に變化が無いのである (Table 7, Exp. 1.)。斯る觸媒に就き一酸化炭素の分解を觀たると、Exp. 2. の如く相當の速度にて分解は進行し、16時間餘にして反應完結し、理論値よりも1.35cm 高き所にて終壓を呈するのである (Fig. 16, Table 7, Exp. 2.)。之は何に起因するであらうか。恐らく高温還元により半融現象が行はれ、細隙部の大なる減少に因るものではないかと考へられる。勿論、此時外部表面の結晶稜、結晶尖端等に相當する活性中心は、半融現象に依りて消滅されるであらう。併し尙、表面には弱き活性中心が存在すると考へられる。一酸化炭素の分解の起るのは之が爲であらう。

此を要するに、二酸化炭素の化學的收着は、主として細隙部に吸着二酸化炭素分子が擴散することに因りて起り、一方一酸化炭素の分解は、外部表面の弱き活性中心によりても行はれることが解る。⁶⁷⁾

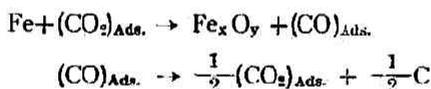
[VI] 總 括

[1] 還元鐵に對する一酸化炭素の分解速度を300°—400°C に於て測定し、此の場合終壓は殆ど零になることを見出した。

[2] 上記の條件に依りて、二酸化炭素の收着を觀察したると是亦終壓が殆ど零となつた。又斯る收着は不可逆的であることをも確め得た。此の場合に

i) 收着の中間期に於ては收着量は時間の平方根に比例する。此は吸着二酸化炭素分子が二元熱運動をなして、結晶の細隙を通りて内部に擴散することに因るものとした。

ii) 結晶内部に擴散したる二酸化炭素分子は鐵原子と作用して



なる連鎖反應を起し化學的に收着するものと考へた。

iii) 上記の反應に依り生成されると考へられる鐵の酸化物及炭素の存在は是を確め得た。

[3] 斯る二酸化炭素の化學的收着は150°—200°C に於て始めて起ることを見出した。

[4] 二酸化炭素を飽和せしめた觸媒、被毒觸媒、半融せる觸媒に就き、二酸化炭素の收着と一酸化炭素の分解との間に次の如き關係の存在せることを確めた。

觸 媒	二酸化炭素の收着	一酸化炭素の分解
二酸化炭素飽和觸媒	極 弱	有
被 毒 觸 媒	無	無
半 融 觸 媒	無	有

[5] 上記[4]に依り二酸化炭素の收着は主として觸媒の細隙部に於て起り、一酸化炭素の分解は表面の弱き活性度の中心に依りても起ることが解つた。

終りに臨み、本研究を爲すに當り、終始御懇篤なる御指導を忝うしたる堀場先生、並に種々有益なる御助言を賜りたる李博士に對して、厚き感謝の意を表す。

昭和九年十月

京都帝國大學物理化學研究室に於て

67) 上記 (a) 及 (c) に相當する觸媒に就て(實驗 V, Exp. 4. 及實驗 VII, Exp. 2.) 一酸化炭素の分解反應の經過を $v-K_m$ 圖を描いて檢べた所(堀場及李; 本誌 第四卷, (原)83; (昭和五年). 參照)反應初期を除きてはほぼ抑制反應型であることが解つた。