

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

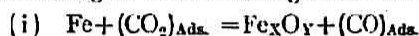
### The Influence of the Chemisorption on van der Waals' Adsorption of Carbon Dioxide at 0°C.

By

Kimio Kawakita.

#### Abstract

In a recent communication from this laboratory<sup>1)</sup>, a study of the interaction of carbon dioxide with the reduced iron showed that some of the adsorbed CO<sub>2</sub> molecules acted upon the iron atoms according to such a heterogeneous chain reaction as



Here in this paper the influence of the above-mentioned chemisorption of CO<sub>2</sub> upon van der Waals' adsorption of the same gas at 0°C. is reported.

*Experimental Results:* the experimental results are divided into three classes: [A], [B] and [C] as shown in Fig. 2. In [B], the remarkable increase in van der Waals' adsorption should be noted. In Fig. 4<sup>2)</sup> and 5 the results are also shown in detail.

*Some Considerations on Experimental Results:* if  $\theta_1$  denotes a fraction which is covered with adsorbed molecules, we have

$$\theta_1 = \frac{N}{N_0} \eta \quad \dots\dots\dots (1)$$

where  $N$  is Avogadro's constant, and  $N_0$  is the number of elementary spaces and  $\eta$  the number of gram molecules of gas adsorbed per  $\overline{\text{cm}}^2$  of the surface. Now we put

$$Q = \eta S = a\theta_1 = a \frac{N}{N_0} \eta \quad \dots\dots\dots (2)$$

where  $Q$  is the observed amount of adsorption,  $S$  the whole area of surface and  $a$  a proportional factor.

If we apply Langmuir's isotherm upon the value  $\theta_1$ , we have the linear relation between  $p/Q$  and  $p$ , from which we can calculate the value of  $a$ . Then  $\theta_1$  and  $N_0S$  can be easily evaluated from equation (2). Table 8 shows the values of  $\theta_1$  and  $N_0S$  in experiments [A], [B] and [C] in Fig. 2.

In Table 8, there are the following relations between [A] and [B].

$$\begin{array}{ll} \theta_1 & \dots\dots\dots [\text{A}] \div [\text{B}] \\ N_0S & \dots\dots\dots [\text{A}] < [\text{B}] \end{array}$$

The total number of the elementary spaces in the case of [B] is remarkably greater than in that of [A], while the fraction covered with adsorbed molecules remains not so much influenced,  $\theta_1$  being always within 0.90~0.96 at 150 mm.

The Laboratory of Physical Chemistry Kyoto Imperial  
University, Nippon July, 1936.

1) K. Kawakita, This Review, 8, 89~116 (1934); Proc. Imp. Acad. Tôkyô, 12, 61~63 (1936).  
2) The results of Exps. 8, 10 and 15 are similar to those gained by J. Howard (Trans. Farad. Soc., 30, 278~287 (1934)) on the Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> system and those by R. M. Barrer and E. K. Rideal (Proc. Roy. Soc. [A], 147, 246~247 (1935)) on the charcoal-H<sub>2</sub> system.

## 還元鐵に依る二酸化炭素の化學的收着 (第二報)

## 化學的收着の 0°C. に於ける van der Waals 吸着に及ぼす影響

川北 公夫

## 〔I〕 緒 論

堀場教授御指導の下に於て、著者は先に一酸化炭素の接觸分解反應の研究中、固らずも 300° ~ 400°C. 附近に於て觸媒である還元鐵に反應の生成物たる二酸化炭素が強く化學的に收着され、閉鎖系反應容器内に在りては終壓が殆ど零となる極めて興味ある現象を見出した。既に本研究の第一報<sup>1)</sup>に於ては二酸化炭素の化學的收着は吸着せられたる二酸化炭素分子の或るものは主として觸媒の細隙部の内部に擴散して後鐵原子と作用して



の如き不均一連鎖反應の起る可きことを提唱し、之を證明する幾多の事實を擧げた。尚ほ上記の (i) の反應は觸媒細隙部の如き非常に強き活性度の中心に於ける鐵原子によりて起ると考へられ、(ii) の反應は觸媒表面の強き活性中心は勿論、弱き活性度の中心によりても起ることが確められた。

本研究の目的とする所は上記二酸化炭素の化學的收着が觸媒表面に對して如何なる作用を及ぼすかを出來得る限りよく洞察し以て二酸化炭素の化學的收着の機構の究明に資せんとするにある。

本報告に於ては、高溫に於ける二酸化炭素の化學的收着と 0°C. に於ける其の van der Waals 吸着<sup>2)</sup>との關係を調査し、化學的收着の觸媒表面に及ぼす影響を觀察した。今迄に高溫に於ける吸着を低温に於ける van der Waals 吸着を測定することにより調査された文獻は最近、酸化クロム-水素系に就て J. Howard<sup>3)</sup>の發表せるものと、木炭-水素系に就て R. M. Barrer 及 E. K. Rideal<sup>4)</sup>の發表せるものとの二篇がある。著者は此の兩論文を通讀して此等には未だ認められて居らない新しい事實を見出し得たので茲に此等の實驗結果を報告し、併せて二三の考察を行ひ度いと思ふ。

## 〔II〕 實驗裝置及材料

第一報の實驗に於て用ひた裝置では吸着量を精密に測定することは困難であるから其の一部に改良を加へて圖の如くした。

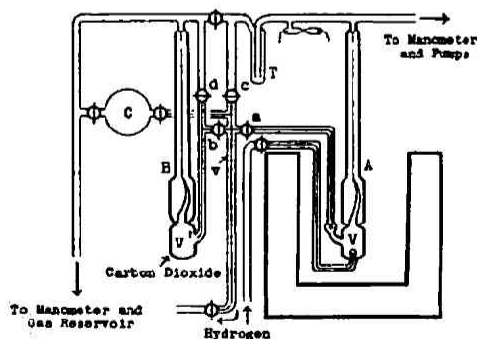


Fig. 1.—Sorption Apparatus

- 1) 川北, 本誌第 8 卷, (原)89~116(昭和9年).
- 2) 固體氣體間の低温に於ける吸着は普通 van der Waals 力によつて起る. 詳細は London, Z. Physik, 63, 245(1930), 及李, 本誌第 6 卷, (紹)158~9(昭和8年), 等参照
- 3) J. Howard, Trans. Farad. Soc., 30, 278~287(1934).
- 4) R. M. Barrer & E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc. [A], 149, 246~247(1935).

Fig. 1. に於て A はパイロックス硝子製、B は並硝子製の夫々撥係壓力計である。其等の底部 V 及 V' の壓力は二個の水銀壓力計にて讀むことを得る。A の底部 V には觸媒たる還元鐵が封入され、B の底部 V' には二酸化炭素が詰めてある。C は既知容積のフラスコで撥係壓力計の底部 V, V' の容積及活栓 a, b, c 及 e に圍まれたる毛管接続部 v の容積を測定せんが爲に附けたものである。V 及 V' の部分は測定中は溫度を 0°C. に保つた。V 部に於て二酸化炭素の化學的收着を行はしめる場合には上下に動く電氣爐を使用して V 部を 300°~500°C. に保つた。T 部は Trap にして V 部を眞空に引く場合には常に固形炭酸とアルコールの混合物にて冷却した。Fig. 1. に示す装置以外の部分は第一報に於て用ひたものと同様であるから圖示及説明を省略する。

還元鐵觸媒の製法及二酸化炭素の製法並に精製は第一報の場合と全く同様である。

### [III] 測定法及實驗操作

#### (1) V' 及 v の容積測定

Fig. 1. に於て活栓 a 及 c を閉し、b 及 c に通ずる活栓を開き測定せんとする部分 V' 及 v と C の中に空氣を入れ、其の壓力  $P_1$  を讀む。次に b を閉し v 及 C 部を眞空にした後 c の右側の活栓を閉したまゝ b を開ける。此時の壓力  $P_2$  を讀む。最後に c の右側の活栓を開けたときの壓力を  $P_3$  とする。此の場合 Boyle 及 Geyser 法の法則を應用して次の關係が成立する。

$$V' = C \frac{P_2 P_3}{P_1 (P_2 - P_3)}, \quad v = V' \frac{P_1 - P_2}{P_2}$$

斯くして容積を測定せる結果 V' は 77.16cc., v は 1.38cc. を得た。

#### (2) V の容積測定

最初 V に酸化鐵 3.2868g を封入したまゝ上記(1)と全く同様の方法に依り V 部の酸化鐵の容積を除いた自由容積を測定し、後酸化鐵の體積を還元鐵の體積に換算し、酸化鐵と還元鐵の體積の差を測定値に加へることにより、V 部の還元鐵觸媒の體積を除いた自由容積が求まる。斯くして V は 47.07cc. を得た。

#### (3) 0°C の吸着量測定及實驗操作

實驗に先立ち、Fig. 1. に示す所の反應系内を充分眞空に引く。眞空度は Geissler 管が全く螢光を呈せざる程度にする。次に活栓 a 及 c を閉し瓦斯貯藏器より B, V' 及 v に二酸化炭素を詰める。最後に活栓 d を閉し水銀壓力計にて V' の壓力を讀みたる後、徐々に活栓 a を開きて適量瓦斯を溫度 0°C. の V 内へ導入して活栓 a を閉し、V 内の瓦斯平衡壓を水銀壓力計にて讀む。V 内の觸媒によりて吸着された二酸化炭素の量は (V'+v) 中より V に導入した二酸化炭素の量より V の自由容積中に残留する二酸化炭素の量を引いた差によつて與へられる。斯くして 0°C. の吸着量が求まる。

化學的收着の 0°C. の吸着に及ぼす影響を調査する爲には上記の操作の後 0°C. 或は 300°~400°C. 附近で反應容器を充分眞空に引く。然る後 300°~400°C. 附近に加熱せられた電氣爐中に入れる。而して其の溫度にて二酸化炭素の化學的收着を行はしめる。此時の化學的收着の量は上記 0°C. の吸着量を求めたと全く同様の方法によりて求める。次に 0°C. 或は其れ以上の溫度に於て反應容器 V を充分眞空に引く。最後に電氣爐を降し、再び V を 0°C. に保ちて二酸化炭素の van der Waals 吸着を行はしめる。斯くして化學的收着を行はしめた表面に就ての 0°C. の van der Waals 吸着量が求まる。

### [IV] 實驗結果

0°C. に於ける二酸化炭素の van der Waals 吸着等溫線は再生的であり(後述 §4 の (1) 参照)、且一分間以内に平衡壓に到達する。

#### § 1. 實驗結果の總括的な例

高温 (300°~400°C. 附近) に於ける二酸化炭素の化學的收着と 0°C. に於ける其の van der

Waals 吸着との關係を調査した實驗結果を三種類に大別し、其の中の各種に就き最も典型的なる一例を夫々求めて、之を圖示すると Fig. 2. に示すが如き結果となる。

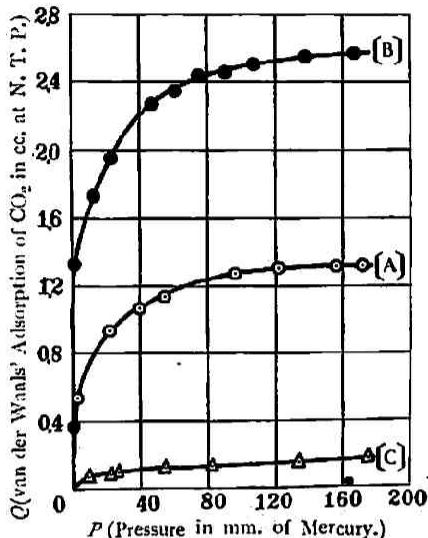


Fig. 2. —Influence of the Chemisorption on the Isotherm for van der Waals' Adsorption of Carbon Dioxide at 0°C.

- [A] Isotherm at 0°C. on the fresh surface of the catalyst.  
 [B] Isotherm at 0°C. on the surface which beforehand chemisorbed a considerable amount of  $\text{CO}_2$  at 300°~400°C. and was evacuated at the same temperatures.  
 [C] Isotherm at 0°C. on the surface which beforehand chemisorbed a small amount of  $\text{CO}_2$  and was not evacuated.

つた。實驗を大體下記の如く三種類に分割することが出来る。

- (i) 化學的收着を行はざる觸媒に就ての 0°C. の吸着等温線
- (ii) 300°~500°C. に於て化學的收着を行はしめ、100°~500°C. にて反應容器を眞空に引きたる後の 0°C. の吸着等温線
- (iii) 300°~500°C. に於て化學的收着を行はしめ、0°C. にて反應容器を眞空に引きたる後の 0°C. の吸着等温線

上記 (i), (ii) 及 (iii) の中共の最も代表的なる一例をその各々に就て夫々求めて之等を圖示すると Fig. 3 に示すが如き結果となる。

Fig. 3 に於て、(ii) の場合著しく van der Waals 吸着の増加するに反し、(iii) の場合は §1. に於ける [C] の如く (i) よりもむしろ減少してゐることが判る。

Fig. 2. に於て、

[A] は還元直後の化學的收着を行はざる觸媒に就ての 0°C. に於ける吸着等温線

[B] は相等量の二酸化炭素を 300°~400°C. に於て化學的收着を行はしめ其の温度附近にて反應容器を眞空に引きたる後の 0°C. の吸着等温線

[C] は極微量の二酸化炭素を終壓が零に至る迄化學的收着を行はしめて後反應容器を眞空に引きたる場合の 0°C. の吸着等温線

である。

Fig. 2. により明かなるが如く、[B] の場合には [A] よりも著しく van der Waals の吸着の増加したことは注意すべき現象である。斯くの如く、觸媒を高温の化學的處理によつて van der Waals 吸着の増加する現象は今迄に認められて居らない。

### §2. [A] の場合に就て

[A] の場合即ち還元直後の化學的收着を行はざる觸媒に就ての 0°C. に於ける吸着等温線を、二つの異なる觸媒に就て求めた。第一の觸媒に就ては後述 §3 の (i) (Fig. 3 の (i) 及 Fig. 4 の Exp. 1), 第二の觸媒に就ては後述 §4 の (1) (Fig. 5 の Exp. 1 及 1') に示すが如き結果を得た。

### §3. [B] の場合に就て

[B] の場合に就て實驗條件を種々變へて測定を行

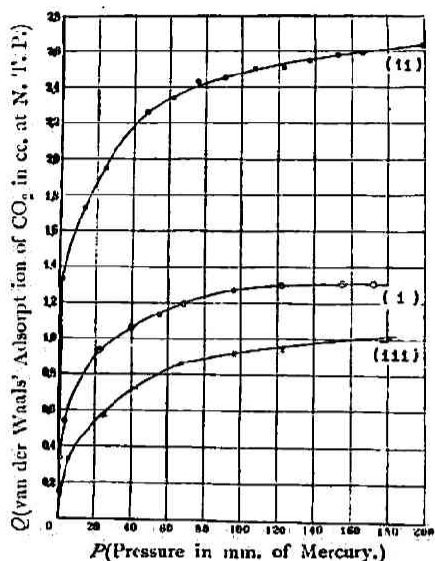


Fig. 3.—Isotherms for the Adsorption of Carbon Dioxide by Reduced Iron at 0°C. The Relation between the Chemisorption and van der Waals' Adsorption.

- (i) Isotherm at 0°C. on the fresh surface of the catalyst.
- (ii) Isotherm at 0°C. on the surface which beforehand chemisorbed a considerable amount of CO<sub>2</sub> at 300°~400°C. and was evacuated at 100~500°C.
- (iii) Isotherm at 0°C. on the surface which beforehand chemisorbed a considerable amount of CO<sub>2</sub> at 300°~400°C. and was evacuated at 0°C.

(a) 上記 (i), (ii) 及 (iii) の夫々に就て  
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
0.4088g	440°C.	24hrs.	440°C.で24hrs.

上記の如き觸媒を用ひ十六回測定を行つた。實驗條件が色々であるから Table 1. に化學的收着の量, 化學的收着の溫度, 眞空に引く溫度及時間を列記する。Table 2. は測定結果である。

Table 1.

Experimental Condition

Expt. No.	Chemisorption of Carbon Dioxide cc. at N. T. P.	Temperature of Chemisorption(°C.)	Temperature of Evacuation (°C.)	Time of Evacuation(hrs.)
1	0		0	24
2	0.103	360.	200	24
3	0.426	360	360	24
4	0.609	360	100	24
5	1.166	360	360	5
6	1.877	360	360	10
7	5.687	360	100	24
8	74.609	420	0	24
9	74.609	420	360	24
10	82.324	430	0	24
11	82.324	430	360	8
12	82.324	430	360	77
13	82.324	430	450	24
14	82.324	430	460	24
15	421.345	440	0	24
16	421.345	440	460	24

Table 2.

Temperature of van der Waals' Adsorption.....0°C.

Q: van der Waals' Adsorption of Carbon Dioxide cc. at N. T. P.

P: Equilibrium Pressure mm. for van der Waals' Adsorption.

Expt. No.	Q	P	P/Q (mm./cc.)
1	0.149	0.1	0.671
	0.338	0.2	0.592
	0.537	3.5	6.518
	0.929	22.4	24.112
	1.065	39.8	37.371
	1.132	55.3	48.852
	1.195	68.4	56.401
	1.267	96.4	76.085
	1.301	122.1	93.851
	1.307	155.8	119.204
1.300	172.1	131.174	
2	0.460	0.1	0.217
	0.842	5.0	5.938
	1.023	12.4	12.121
	1.179	25.5	21.628
	1.298	39.4	30.354
	1.391	50.5	36.305
	1.394	67.3	48.278
	1.469	94.1	64.064
	1.505	106.2	70.565
	1.522	121.6	79.895
	1.543	137.1	88.853
	1.549	157.0	101.356
	1.549	185.5	119.755
1.540	202.4	130.665	
3	0.174	0.1	0.575
	0.949	11.0	12.540
	1.221	32.4	26.536
	1.372	56.5	41.181

	1.499	72.9	51.739		1.185	163.2	137.722
	1.432	89.6	62.570		1.212	184.3	152.063
	1.501	111.1	74.017		1.921	204.4	167.404
	1.503	133.8	89.022		0.358	0.1	0.279
	1.526	150.3	98.493		0.680	0.2	0.294
	1.548	168.1	108.592		1.311	2.5	1.907
	1.574	186.6	118.551		1.748	16.3	9.325
	1.574	197.3	125.349		2.009	33.7	16.775
	0.383	0.1	0.261		2.093	51.8	24.749
	0.790	12.5	15.823	9	2.198	68.7	31.256
	0.980	22.9	23.367		2.317	86.5	37.333
	1.146	36.3	31.675		2.359	105.5	44.722
	1.260	69.4	55.079		2.375	120.9	50.905
	1.341	96.6	72.036		2.411	137.5	57.030
	1.394	118.5	85.007		2.431	155.6	64.006
	1.394	139.3	99.928		2.464	173.5	70.414
	1.404	161.3	114.886		2.464	187.8	76.218
	1.407	191.1	135.821		2.464	203.3	82.508
4	0.406	0.1	0.246		0.377	4.9	12.997
	0.747	3.2	4.284		0.647	25.4	39.258
	1.030	16.1	15.631		0.825	49.5	60.000
	1.200	30.6	25.500		0.928	65.8	70.905
	1.331	45.8	34.410	10	0.937	82.3	87.834
	1.354	54.6	40.930		1.051	96.3	91.627
	1.391	67.5	48.526		1.056	113.5	107.481
	1.443	84.1	58.281		1.102	162.0	147.005
	1.454	99.8	68.638		1.117	181.5	162.488
	1.505	116.1	77.143		1.156	196.8	170.242
	1.516	134.4	88.654		0.368	0.05	0.136
	1.516	149.3	98.483		1.330	1.5	1.123
	1.554	165.7	106.628		1.728	13.2	7.639
	1.559	184.0	118.024		1.945	24.2	12.442
	1.560	196.7	126.090		2.260	47.8	21.150
	0.536	0.1	0.187		2.337	61.8	26.444
	0.937	6.5	6.937	11	2.430	75.8	31.193
	1.098	16.1	14.663		2.450	90.6	36.980
	1.176	28.0	23.810		2.490	106.9	42.777
	1.239	39.6	30.721		2.505	123.1	49.142
	1.336	51.9	38.847		2.546	137.5	54.006
	1.407	64.6	45.913		2.575	152.7	59.301
	1.407	81.8	58.138		2.588	166.5	64.335
	1.464	93.6	63.934		2.631	199.6	75.865
	1.490	112.5	75.503		0.445	0.1	0.225
	1.524	129.6	85.039		0.987	0.4	0.405
	1.547	144.8	93.601		1.412	5.7	4.037
	1.577	162.3	102.917		1.674	15.7	9.379
6	0.425	1.0	2.353		1.860	25.0	13.925
	0.820	6.3	7.600	12	2.013	38.3	18.747
	0.959	16.1	16.788		2.171	53.8	24.781
	1.032	29.5	27.264		2.267	70.2	30.966
	1.133	45.6	38.546		2.346	86.1	36.701
	1.233	62.4	49.800		2.389	101.3	42.403
	1.299	75.7	58.276		2.415	119.1	49.317
	1.337	91.1	68.138		2.445	136.7	54.225
	1.371	106.4	77.608		2.470	160.8	65.101
	1.371	124.6	90.883		0.618	3.0	4.854
	1.403	143.1	101.996		0.699	4.6	6.581
	1.403	161.3	114.968		1.619	20.9	12.900
	1.425	180.1	126.386		1.818	39.0	21.452
	1.441	195.9	135.947	13	2.015	65.4	32.457
	0.309	2.2	7.120		2.145	94.5	44.056
	0.531	9.7	18.267		2.174	124.9	57.452
	0.750	31.5	42.000		2.266	194.4	85.790
	0.823	47.9	58.202		2.313	233.0	100.735
	0.978	65.4	66.871		0.696	3.0	4.310
	1.036	85.0	82.046		1.238	8.5	6.866
	1.094	104.1	95.155		1.589	24.8	15.007
	1.094	123.9	113.254		1.747	40.8	23.354
	1.136	142.3	125.264	14	1.872	67.2	35.897
8							

	2.004	91.8	45.808		0.093	149.0	150.050
	2.142	119.5	55.789		1.013	181.5	179.171
	2.142	151.7	70.822		1.055	211.1	200.095
	2.227	176.9	79.434				
	2.245	201.4	89.710				
15	0.332	5.4	16.265	16	0.419	8.4	20.048
	0.573	25.4	44.328		0.711	30.8	43.319
	0.727	41.9	57.634		0.883	54.6	61.835
	0.859	67.2	78.231		1.948	82.2	78.435
	0.919	97.0	105.550		1.225	137.6	112.327
	0.937	123.0	131.270		1.225	171.7	140.163
					1.275	205.3	161.020

Table 2. の結果に就て吸着等温線を描くと Fig. 4. の如くなる。

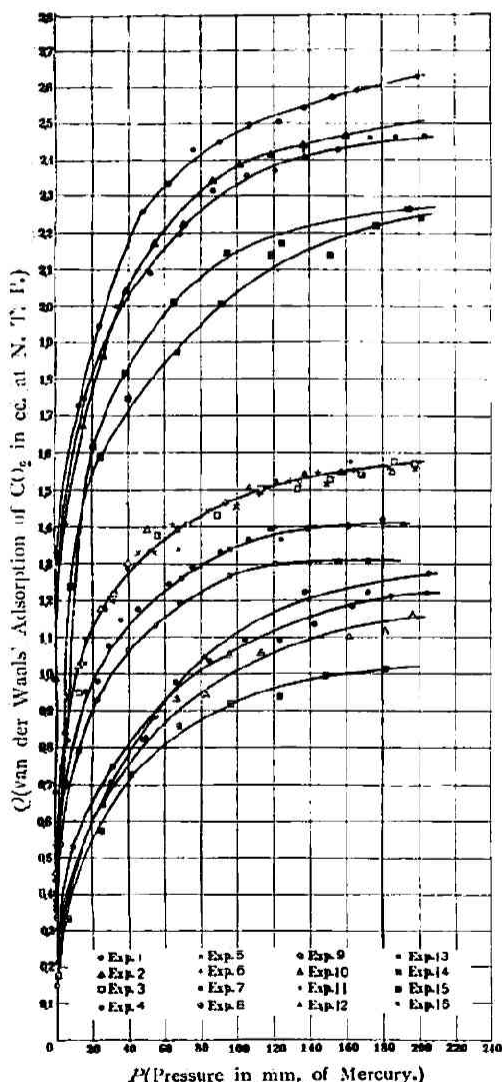


Fig. 4.—Isotherms for the Adsorption of Carbon Dioxide by Reduced Iron at 0°C. The Relation between the Chemisorption and van der Waals' Adsorption

(b) Exps. 2, 3, 5 及 6 に就て Fig. 4. に於て, Exps. 2, 3, 5 及 6 の吸着等温線は Exp. 1. のそれよりも稍々上昇を示し, 且注意す可きことには略々同一の曲線を示してゐることである。即ち同一觸媒にて, 化學的收着の温度が全部 360°C. 眞空に引く温度が同じく 360°C. (或は 200°C.) であれば, 化學的收着の量が増加してもそれによつて 0°C. に於ける van der Waals 吸着は餘り影響されないことが解る。

(c) Exps. 4 及 7 に就て Exps. 4 及 7 は兩者共化學的收着の温度 360°C., 眞空に引く温度は 100°C. である。此時も吸着等温線は上記 (b) と同様略々同一曲線を示してゐることが解る。

(d) Exps. 9 及 11 に就て Exps. 9 及 11 は化學的收着の温度は夫々 420°, 430°C., その眞空に引く温度は共に 360°C. であるが化學的收着の温度が Exp. 11. の方が 10°C 高い。兩者を比較すると Exp. 11. の方が上昇を示してゐる。

(e) Exps. 11 及 12 に就て 兩測定に於て實驗條件の異なるのは眞空に引く時間である。即ち眞空に引く時間の長い Exp. 12. の方が稍々下降を示してゐる。

(f) Exps. 11, 13, 14 及 16 に就て 四測定に於て特に實驗條件の異なるのは眞空に引く温度である。即ち Exp. 11 は 360°C., Exp. 13 は 450°C., Exp. 14 は 460°C. で, 温度を段々高めると漸次活性度が低下し, Exps. 11, 13, 14 の順に吸着等温線は段々下降して來

るのを観る。Exp. 16は、觸媒の還元温度と同温度で殆ど飽和に近く二酸化炭素を化學的收着を行はしめ、後460°C. で眞空に引いたのであるから活性なる鐵原子を多大に失ふと考へられ、斯る場合のみは Exp. 1よりも吸着等温線はむしろ下降して來るのである。

(g) Exps. 8, 10及15に就て Exps. 8, 10及15は化學的收着の後の眞空に引く温度が全部0°C. である。斯る場合には吸着等温線は、Fig. 4. に於て觀るが如く、Exp. 1よりもむしろ漸次下降を呈するのである。此の結果は殊に Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> 系に就て J. Howard の得た結果及木炭-H<sub>2</sub> 系に就て R. M. Barrer 及 E. K. Rideal の得た結果と同様である。

§ 4. [C]の場合に就て

(1) 化學的收着を行はざる觸媒に就ての 0°C. の吸着等温線

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
3.2868g.	440°C.	24hrs.	360°C. で 24hrs.

上記の如き觸媒を用ひ二回測定を行つた。結果は Table 3. 及 Fig. 5. に示すが如くなる。Exps. 1 及 1' は共に化學的收着を行はざる表面に就ての 0°C. の吸着等温線であり、Exp. 1' は Exp. 1 の後反應容器を 0°C. にて 24時間眞空に引いた後再び 0°C. にて測定を行つた結果である。

Table 3.

Temperature of van der Waals' Adsorption..... 0°C  
 Temperature of the Chemisorption .....360°C  
 Q: van der Waals' Adsorption of Carbon Dioxide cc. at N. T. P.  
 P: Equilibrium Pressure mm. for van der Waals' Adsorption

Expt. No.	Chemisorption of Carbon Dioxide cc. at N. T. P.	Q	P	P/Q (mm./cc.)
1	0	0.05	0.1	2.00
		0.21	6.1	29.04
		0.27	19.9	73.70
		0.31	25.8	83.23
		0.37	70.1	189.45
		0.38	108.1	284.47
		0.40	124.8	312.00
		0.43	178.2	414.42
1'	0	0.14	4.0	28.57
		0.30	22.1	66.97
		0.35	43.8	124.81
		0.37	94.5	255.41
		0.44	182.6	415.00
2	0.290	0.063	8.9	141.27
		0.083	22.2	267.47
		0.093	26.4	283.87
		0.113	54.8	484.95
		0.125	81.8	654.40
		0.125	93.7	749.60
		0.140	133.3	952.10
		0.170	175.0	1029.41
3	0.494	0.007	1.5	214.29
		0.049	18.0	367.34
		0.085	59.7	702.35
		0.098	99.3	1013.26
		0.103	124.5	1208.73
		0.110	169.9	1544.54
		0.113	189.9	1680.53

Fig. 5. に於ける Exps. 1 及 1' より吸着等温線は再生的であることが解る。

(2) 360°C. に於て極微量の二酸化炭素を終壓が零に至る迄化學的收着を行はしめて後反應容器を眞空に引かざる場合の 0°C. の吸着等温線。

Exp. 1' の後 0°C. で反應容器を充分眞空に引きて後、360°C. に加熱せられた電氣爐中に入れ、其の温度にて二酸化炭素の化學的收着を行はしめ、終壓が殆ど零になつた時に電氣爐を除き、再び 0°C. に於て van der Waals 吸着を行はしめた。結果は Table 3. 及 Fig. 5. の Exp. 2 の如くである。Exp. 3 は Exp. 2 の後、Exp. 2 に於て行つた操作と同様にして測定を行つた。但し化學的收着の量は Exp. 2 に於ては 0.290 cc.、Exp. 3 に於ては 0.494 cc. で



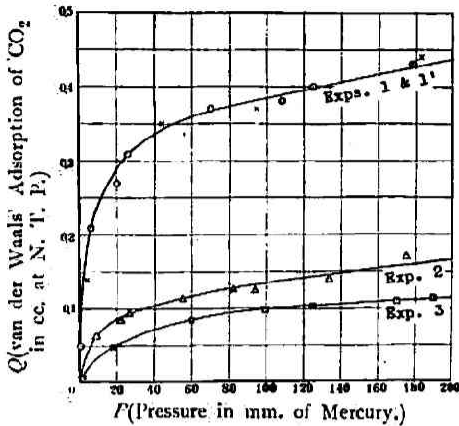


Fig. 5.—Isotherms for the Adsorption of Carbon Dioxide by Reduced Iron at 0°C. The Relation between the Chemisorption and van der Waals' Adsorption.

Exps. 1&1': Isotherm at 0°C. on the fresh surface of the catalyst.

Exps. 2&3: Isotherm at 0°C. on the surface which beforehand chemisorbed a small amount of CO<sub>2</sub> and was not evacuated.

ある。

[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、①二酸化炭素の化學的收着を行はしめ、其の溫度(300°~400°C.)附近にて反應容器を真空に引きたる後の0°C.の吸着等溫線は化學的收着を行はざる場合の0°C.の吸着等溫線に比して一般に上昇し、特に真空に引く溫度の高き場合(例へば§3の(iii)或は同じく(iv)のExp. 11)には著しき上昇を示す、②但し同一觸媒に就て、化學收着の溫度、化學的收着後の真空に引く溫度及時間が各實驗を通じて同一であれば van der Waals の吸着は化學的收着の量に餘りに影響されない。(Fig. 4. の Exps. 2, 3, 5 及 6) ③極微量の二酸化炭素を 終壓が零になる迄化學的收着を行はしめて後反應容器を真空に引かさる場合の0°C. の吸着等溫線は、還元直後の觸媒に比較して van der Waals の吸着を漸次減少せしめる(Fig. 5. の Exps. 2 及 3). ④の化學的

收着の後の真空に引く溫度が0°C. である場合には上記①の場合と異り van der Waals の吸着は還元直後の化學的收着を行はざる場合よりむしろ減少する。以上此等實驗結果に就て少しく是を考察して見ようと思ふ。

§ 1. 氣體分子にて蔽はれたる表面の部分比及表面全體の素表面の數の計算

今氣體分子にて蔽はれたる表面の部分比(fraction)を  $\theta_1$  とすると、 $\theta_1$  は次の式で表はし得るのである。

$$\theta_1 = \frac{N}{N_0} \eta \dots\dots\dots (1)$$

茲に  $N$  は Avogadro の恒數、 $N_0$  は  $1\text{cm}^2$  上の固體表面上に於ける素表面(elementary space)の數、 $\eta$  は  $1\text{cm}^2$  上の固體表面上に於ける吸着分子の瓦分子の數を示すものである。

尙、吾人は吸着量  $Q$  を次式の如く置くことが出来る。

$$Q = \eta S = a \theta_1 = a \frac{N}{N_0} \eta \dots\dots\dots (2)$$

茲に  $S$  は固體の全表面積、 $a$  は一つの比例因子を示すもので、一つの吸數等溫線に就ては恒數である。

扱て、吾人は  $\theta_1$  の値に對して Langmuir の吸着等溫式を適用するならば、 $p/Q$  と  $p$  ( $p$  は平衡壓) の直線的關係を示すことから  $a$  を求めることが出来、從つて  $\theta_1$  及  $N_0 S$  を複雑なる計算を行はずとも簡単に算出することが出来る。

i) 比例因子  $a$  の計算

著者等の實驗に於て得た 0°C. の吸着等溫線が果して Langmuir の吸着等溫式

$$Q = a\theta_1 = a \frac{bp}{1+bp} \dots\dots\dots (3)$$

(3)を書き直して

$$p/Q = \frac{1}{ab} + \frac{1}{a} p \dots\dots\dots (4)$$

を満足するか否かを検しようと思ふ。先づ、實驗結果の項 § 3. の Table 2. の  $p/Q$  と  $p$  の値に就て  $p/Q-p$  曲線を描いて見ると、Fig. 6. に示すが如くなり、各測定を通じ明かに直線的關係を示すことが判る。

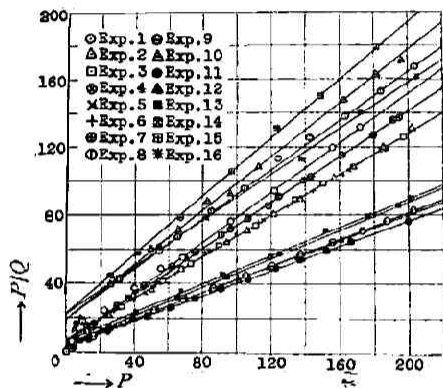


Fig. 6.—Data for the Adsorption of Carbon Dioxide by Reduced Iron at 0°C. graphed according to the Langmuir equation.

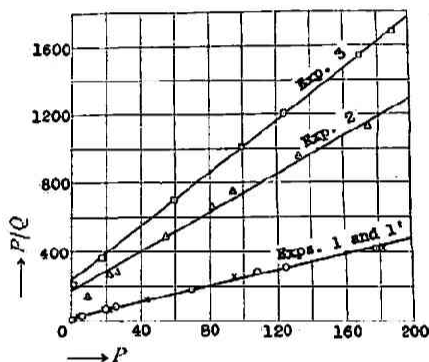


Fig. 7.—Data for the Adsorption of Carbon Dioxide by Reduced Iron at 0°C. graphed according to the Langmuir equation.

Table 4.

Expt. No.	$a$
1	1.364
2	1.655
3	1.655
4	1.480
5	1.655
6	1.655
7	1.480
8	1.381
9	2.583
10	1.269
11	2.738
12	2.635
13	2.421
14	2.423
15	1.170
16	1.474

Table 5.

Expt. No.	$a$
1 & 1'	0.440
2	0.179
3	0.130

Fig. 6. に於ける直線の傾斜より  $1/a$  が求まり、斯くして  $a$  の値を決めることが出来る。§ 3 の Table 2. の Exps. 1~16 に就て  $a$  を夫々求めると Table 4 に示すが如くなる。(  $a$  は便宜上 cc. 単位をとる。) 同様にして § 4 の Table 3.

の  $p/Q$  と  $p$  の値に就て  $p/Q-p$  曲線を描くと、Fig. 7. に示すが如く、前者と同様直線的關係を示すことが判る。

Table 5. は § 4 の Exps. 1, 1', 2 及 3 に就て求めた  $a$  の値を示すものである。

ii) 0°C. の van der Waals 吸着に於ける  $\theta_1$  及  $N_0S$  の計算  $a$  の値が決定出来たから  $\theta_1$  は次式により直に求めることが出来る。

$$\theta_1 = Q_{obs}/a \dots\dots\dots (5)$$

又  $N_0S$  は(2)式より

$$N_0S = aN \dots\dots\dots (6)$$

を得る。但し上述の  $a$  の値は  $Q$  を吸着せる瓦斯の cc. 量を以て示したる故に

$$N_0S = \frac{6.06 \times 10^{23}}{22412} \times a = 27,0276 \times 10^{18} \cdot a \dots\dots\dots (7)$$

を得る。今實驗の§3及§4に於ける各測定に就て夫々 $\theta_1$ 及 $N_0S$ を計算して見る。Table 6.は實驗の§3に於ける各測定の $\theta_1$ 及 $N_0S$ を示し、Table 7.は實驗の§4に於ける其等を示すものである。

Table 6.

Fraction covered with Adsorbed Molecules,  $\theta_1$ , and Total Number of Elementary Spaces,  $N_0S$ .

Expt. No.	$Q$ (cc.) (at 150mm.).	$\theta_1$ (at 150mm.).	$N_0S$ . $10^{18} \times$ .	Increase $\oplus$ or decrease $\ominus$ in $N_0S$ compared with the fresh surface
1	1.306	0.957	36.877	
2	1.545	0.933	44.743	
3	1.545	0.933	44.743	$\oplus$
4	1.400	0.946	40.001	$\oplus$
5	1.545	0.933	44.743	$\oplus$
6	1.545	0.933	44.743	$\oplus$
7	1.400	0.946	40.001	$\oplus$
8	1.173	0.849	37.333	$\oplus$
9	2.426	0.939	69.821	$\oplus$
10	1.110	0.875	34.297	$\ominus$
11	2.568	0.938	74.014	$\oplus$
12	2.458	0.933	71.216	$\oplus$
13	2.232	0.922	65.435	$\oplus$
14	2.181	0.900	65.490	$\oplus$
15	0.995	0.851	31.614	$\ominus$
16	1.223	0.830	39.830	$\oplus$

Table 7.

Fraction covered with Adsorbed Molecules,  $\theta_1$ , and Total Number of Elementary Spaces,  $N_0S$ .

Expt. No.	$Q$ (cc.) (at 150mm.).	$\theta_1$ (at 150mm.).	$N_0S$ . $10^{18} \times$ .	Increase $\oplus$ or decrease $\ominus$ in $N_0S$ compared with the fresh surface
1 & 1'	0.413	0.930	11.892	
2	0.152	0.840	4.838	$\ominus$
3	0.107	0.824	3.508	$\ominus$

斯くして容易に $\theta_1$ 及 $N_0S$ を求めることが出来た。

茲に於て最も注意すべき事柄は、Table 6.に於て、Exps 10及15を除いては悉く $N_0S$ がExp. 1の場合よりも増加してゐることである。Exp. 11の如きは化學的收着を行はざる還元直後の觸媒に比較して全體の素表面の数が約二倍以上にも増加してゐることを觀るのである。即ち化學的收着の後、其の溫度附近(300°~400°C.)にて反應容器を眞空に引きたる場合には常に還元直後の表面に比較して全體の素表面の数の増加を來すことが解る。併しながら、Table 6.に於て、 $\theta_1$ の値は化學的收着により餘り影響を受けることなく、Exps. 8, 10, 15及16を除いては0.90~0.96(150mm.にて)の値を示してゐる。化學的收着の後0°Cで反應容器を眞空に引きたる場合には $\theta_1$ 及 $N_0S$ はむしろ減少してゐる場合が多い。

次にTable 7.を觀ると $\theta_1$ 及 $N_0S$ は兩者共にExps. 2, 3となるに従つて漸次減少してゐることが解る。即ち極微量の二酸化炭素を化學的收着を行はしめて後反應容器を眞空に引きたる場合は還元直後の表面に比較して全體の素表面の数が著しく減少する。

本研究の結果は之を要するにTable 8.によつて表はされる。

Table 8.

Expt.	$\theta_1$ (at 150mm.)	$N_0S$ $10^{18} \times$
[A]	0.957	36.877
[B]	0.938	74.014
[C]	0.849	4.838

- [A] Adsorption at 0°C. on the fresh surface of the catalyst.
- [B] Adsorption at 0°C. on the surface which beforehand chemisorbed a considerable amount of CO<sub>2</sub> at 300°~400°C. and was evacuated at the same temperatures.
- [C] Adsorption at 0°C. on the surface which beforehand chemisorbed a small amount of CO<sub>2</sub> and was not evacuated.

的收着を行はしめ其の温度(300°~400°C.)附近にて反應容器を真空に引くことにより0°C.の van der Waals 吸着が著しく増加すると云ふ今迄に見出されておなかつた新しい事實を見出し、簡單なる計算法により氣體分子にて蔽はれたる表面の部分比及表面全體の素表面の數の計算を行ひ、上記の如き觸媒の高溫化學的處理による van der Waals の吸着の増加は全體の素表面の數の増加に起因するものなることを指摘した。

[VI] 總 括

[1] 300°~400°C.附近に於ける二酸化炭素の還元鐵に依る化學的收着を其の0°C.に於ける van der Waals 吸着を測定することにより調査した。

[2] 化學的收着の0°C.に於ける van der Waals 吸着に及ぼす影響は次表によつて示されることを觀た。

表面	前 處 理	表面Aに比較して0°C の van der Waals 吸着 の増加+及減少-
[A]	化學的收着を行はざる還元直後のもの	
[B]	化學的收着の後其の温度(300°~400°C.)附近にて真空に引く	+
[C]	化學的收着の後真空に引かざる場合又は0°C.にて真空に引く	-

[3] 0°C.の van der Waals 吸着に於て、氣體分子で蔽はれたる表面の部分比及表面全體の素表面の數の計算を行つた。

[4] 上記[2]の表面[A],[B]及[C]に就き夫々表面の部分比

及表面全體の素表面の數を求めると、次の如き關係の存在せることが解つた。

$$\begin{aligned} \text{表面の部分比} & \dots\dots\dots [B] \neq [A] > [C] \\ \text{全體の素表面の數} & \dots\dots\dots [B] > [A] > [C] \end{aligned}$$

茲に於て、[B]の場合即ち觸媒の高溫化學的處理による van der Waals の吸着の増加は全體の素表面の數の増加に起因するものなることを指摘した。

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に對して、厚き感謝の意を表す。

尙ほ本研究は日本學術振興會觸媒委員會(第13小委員會)に提出したる論文の1編である。

(昭和十一年七月京都帝國大學物理化學研究室に於て)

Table 8. は實驗結果の總括的な例(實驗結果の項§1)に就て  $\theta_1$  及  $N_0S$  を求めたものである。

[A], [B] 及 [C] 三つの場合に就て比較すると

$$\begin{aligned} \theta_1 & \dots\dots\dots [B] \neq [A] > [C] \\ N_0S & \dots\dots\dots [B] > [A] > [C] \end{aligned}$$

なる關係を觀ることが出来る。即ち[B]は[A]に比べて吸着能には餘り變化がないが、全體の素表面の數が増加する。

§ 2. 結 論

以上考察した如く、本篇に於て高溫和に於ける二酸化炭素の化學的收着と0°C.に於ける van der Waals 吸着との關係を調査、吟味した結果、化學