

水素の吸着熱の測定

飯島俊一郎

1. 緒言 金属觸媒の接觸作用と其の氣體吸着との間に密接な關係あることは既に明かである。従つて接觸作用の機作の研究觸媒の機能の研究等にあたつては先づ其の吸着熱に就て講究するの要がある。

吸着に際して熱を發生する事實は既に Mitscherlich によつて其の著 „Sur L'affinite Chimique” の中に記述されて居るがこれが定量的の研究を試みたのは Favré¹⁾ を以て第一とする。Favré は水銀の熱量計を以て數種の氣體が木炭に於ける吸着熱、水素の白金に於ける吸着熱を見て居る。其の後 Chappuis²⁾、Dewar³⁾ 等の研究があり、Titoff⁴⁾ は Bunsen の氷熱量計を以て N_2 、 NH_3 、 CO_2 等が木炭に於ける吸着熱を可なり正しく測定し又 Lamb⁵⁾ と Coolidge との種々の有機化合物の蒸氣の吸着の研究もあり更に Ramsay, shields 及び Mond⁶⁾ が白金に對する水素の吸着熱の測定もあるが、相等信を置ける程度のものであるとしては先づ Gauger と Taylor とが 1923 にニッケルに於ける水素の吸着熱を吸着等溫線の研究結果から Clapeyron の式を用ひて計算し間接的に求めたものが第一であろうと思う。私は此の研究から始めて最近に至る迄の水素吸着熱の測定に關する主なる論文を紹介しようと思う。

2. 吸着等溫線よりの計算 Gauger 及び Taylor⁷⁾ が行つた方法は次の如くである。

使用の觸媒 純硝酸ニッケルをカセロールに入れブンゼン燈の小焰にて脱水し次にこれをピペットの如き形のガラス管に入れ空氣を通

(278)

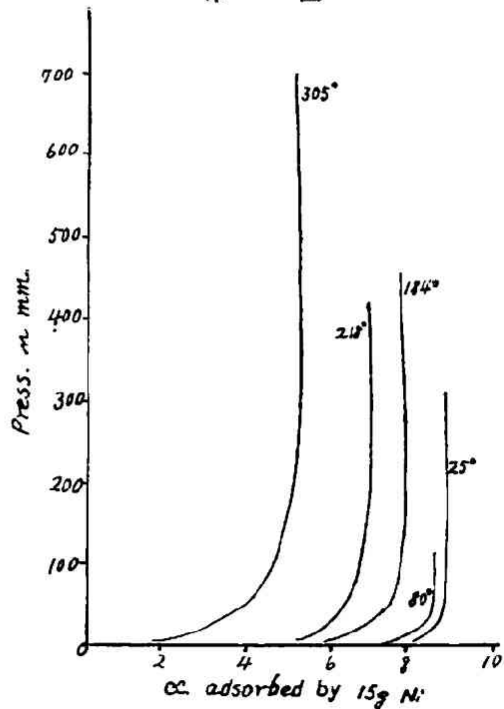
(飯島俊一郎) 水素の吸着熱の測定

じながら電気爐にて 300° に熱して酸化物となし次に水素を通じつゝ尚 300° に保つて還元し其のまゝ吸着に使用した。

實驗の方法 上の如くして得たニッケルを 300° — 310° に熱して眞空に引いた後任意の溫度に冷却しこれに純粹な乾燥水素の既知量を入れ平衡に達するや直ちにこれに接した壓力計にて吸着器の壓を読む。次に此の溫度に保つたままこれに接續した Töpler ポンプにて少量づゝの水素を引き出し其の量を毎回 0.01c.c. 迄目盛りし 0.002c.c. 迄補正したガスビュレットにて読み同時に吸着器中の壓を読む。次第にかくの如くして遂に吸着器中の壓が零となるに至れば此の一定の溫度に於て吸着器中に残つて

居る水素の量が壓と共に如何に變ずるかを知らることが出来る。吸着器中に残つて居る水素の一部は吸着器の空間を充し他はニッケルに吸着されて居る。それ故此の空間を充して居る水素の量を知れば吸着されて居る水素の量を知ることが出来る。空間を充して居る水素の量は壓が分つて居るから其の空間の體積を知れば分る。此の空間の體積を知るにはニッケルには殆

第一圖



ど吸着されない窒素の既知量を水素の代りに入れて其の壓を読みこ
れから計算した。此の空間の體積は又實驗がすんだ後に水を入れて
見て確めた。かくの如き實驗を種々の溫度に就て行つた結果は第 1
圖の如くであつた。

圖を一見して明かなるが如く壓が小さい間は壓の増加と共に吸着
量が増加するけれども或る壓以上になると壓が増しても吸着量は増
さなくなる。そして此の或る壓は溫度と共に次第に低下してくる。

吸着熱の計算 諸

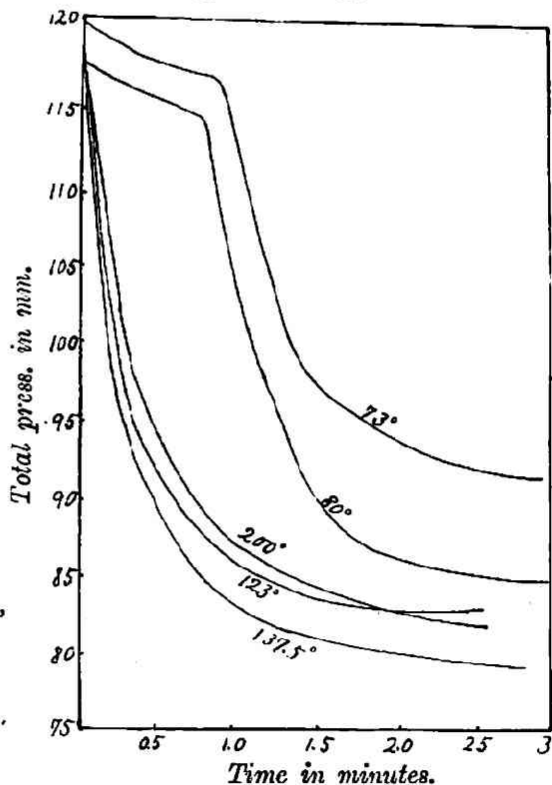
Clapeyron の式 $L = RT^2 \frac{d \log p}{dT}$
を用ひて或る液体の氣化
熱 (L) を計算する場合に
は或る任意の相近き溫度
 T_1, T_2 に於ける此の液体
の蒸氣壓 p_1, p_2 を上式の
積分形

$$L = 1.987 \times 2.303$$

$$\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{p_2}{p_1}$$

に代入すればよいのであ
るが今ニッケルの表面か
ら吸着されて居る水素が
氣化して行くものと考え、
尙此の際に吸収する熱量
は相近き溫度の間に於て
は變化なきものとすれば
任意二つの溫度と此の二

第 二 圖



(280)

(飯島俊一郎) 水素の吸着熱の測定

つの温度に於て水素に就て飽和したニッケルと平衡にある水素の壓とから上式を用ひてニッケルの表面から水素が氣化して行く時に吸収する熱量即ち吸着熱と絶對値を等しくする熱量が得られるわけである。Gauger と Taylor とは水素に就て飽和したニッケルと平衡にあり得る水素の最低の壓を第 1 圖から求め、これと其の温度とを上の式に代入して次表の如き結果を得た。

3. Rideal の間接的測定

Rideal は $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$ なる反應の速度をニッケルの存在に於て研究し、純粋な C_2H_4 と H_2 とを用いれば此の反應系の壓は第 2 圖 $a \cdot b \cdot c$ 線の如く圓滑に減じて行くけれども、電解水素を用いる時は最初の間は壓の變化が極めて遅く、或る時間を経過した後始めて前の揚

t_1 °C	t_2 °C	吸着熱
80	25	2140 cal.
184	25	2025
218	25	2200
305	25	2385
184	80	1720
218	80	2076
305	80	2382
218	184	3590
305	184	3300
305	218	3209
		平均 2529

合の如き壓の變化をなし同圖 $d \cdot e$ 線の如くなることを認めた。此の原因は酸素にあるのではないかと考えて純粋の水素に既知量の酸素を混じて同様の實驗を試みた所が、此の普通の反應が起る迄の時間には混じた酸素の量によつて長短あることを認めた。そこで若し酸素と C_2H_4 との分壓の比を一定にしたならば此の普通の反應が起るに至る迄の時間は酸素の絶對量に比例するものではないかと考え、此の比を一定にして H_2 と C_2H_4 との分壓の比を廣い範圍に變えて試みた所が次表の如き結果となり其の考の正しいことが明かになつた。

(飯島 俊一郎) 水素の吸着熱の測定

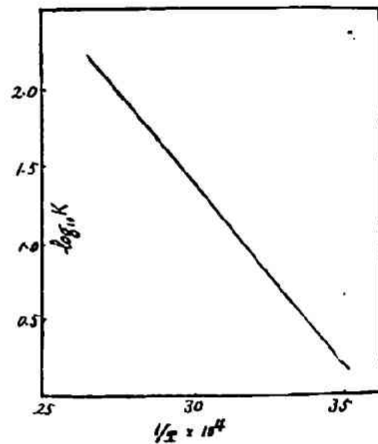
(281)

温 度	H ₂ の分圧	C ₂ H ₄ の分圧	O ₂ の分圧	t	t'
68.8°	86.5mm	35.5mm	2.16mm	82.2sec	41.2sec
"	59.5	17.5	1.07	42	40.2
"	80	40	2.44	90	40.5

こゝに t は普通の反応が起るに至る迄の時間, t' は 1 c.c. の酸素を消費するに要する時間である。氏は又同様の實驗を種々の温度に於て試み次の如き結果を得た。

温 度	t'	k
45°	545	1.8
55	52.65	18
65	41.75	23.8
68.8	40.5	24
71	40	25
75	32.8	43.5
80	15.6	64
90	11.1	90
101	7.2	139
123	5.0	200

第三圖



k は 1 秒間に消費される酸素の量を 10^6 倍したものである。此の結果に於て k の対数と絶対温度の逆数とで圖を造ると第 3 圖の様になる。

Rideal は此の直線の傾きから水素の吸着熱を計算して 12000 cal. なる値を得た。

4. 實測値 I 次に直接熱量計を用いて測定した結果を見ようと思う。先づ Beebe と Taylor⁹ とが 1924 年に發表した方法を説明する。

—(紹介)—

(282)

(飯島俊一郎) 水素の吸着熱の測定

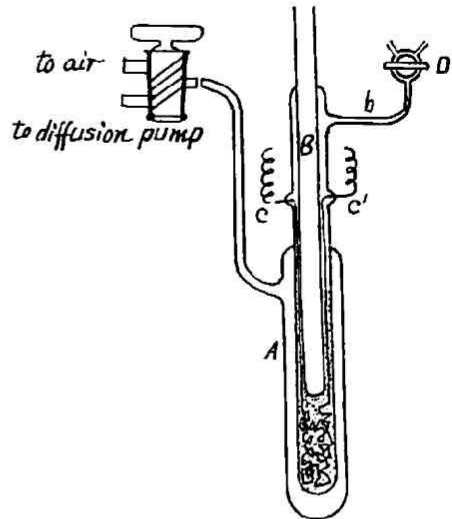
装置 第4圖は Beebe 等が
用いた熱量計であつて A は
Dewar の器である。中にニッ
ケルの解媒を入れる。此の部
分は *b* を經、D に依つて Töpler
ポンプ及びガスビュレットに
連絡する。又 A は 10 分間以内
に 10^{-5} mm 迄引くことができる
水銀ポンプに連る(此の壓は
McLeod の壓力計で讀む)。B は
解媒の中央迄達し此の中に
Beckmann の寒暖計を挿入する。
抵抗 8 オームの Pt-Ir 合金の

針金を極めて薄いガラス管で絶縁して觸媒の中にできるだけ一様に
配し其の兩端は *c, c'* を經て電流計・電壓計及び 2 ボルトの蓄電池に連
る。

熱容量の測定 先づ此の熱量計の熱容量を測らなければならない。
それには *c, c'* 以下を全部氷の中に漬け温度の平衡を見た時 *c, c'* から
既知量の電氣エネルギーを送つて毎 1 分毎に寒暖計を讀みその結果
から熱容量を計算する。此の時觸媒中には 1 氣壓の水素を入れてお
いて事情を實測の時と同一ならしめる。又實驗に先だつて温度の平
衡を得る時間を短縮するために A 内に空氣を入れておき電流を送る
前に真空にする。

熱容量の計算にあつて寒暖計の讀みが直ちに最高温度を示すも
のではない。冷却のために低く讀まれて居るからこれを加えなけれ

第 四 圖



ばならない。此の冷却の影響は全装置を高い温度に熱して放冷し毎1分毎に寒暖計を読み其の結果から冷却曲線を造り此の曲線の切線から求めた。これらの補正の正確度は2%、同様の補正は吸着熱の測定にあたつても行うべきは當然である。

吸着熱の測定 以上の準備を終つて愈實測するにあたり先づなすべき事は實際に吸着される水素の量を知ることであるがこれは前述の Burns と Taylor とが行つたように水素の代りに吸着されない窒素をニッケル上に送り水素を送つた場合との壓の相違から吸着器の體積を知りこれから計算した。

次に考えるべきことは吸着以外に熱を發生し又は吸収する原因の有無である。明かに尙二つの原因がある。即ち

(1) 水素が吸着器中に入る際の體積の變化による熱の出入。

(2) 水素が室温から熱量計の温度になる際の熱の出入。

の二つであるが此の影響による温度の變化を見るために水素の代りに窒素を入れ其の際の温度の變化は上記二つの原因に因るものとした。水素分子も窒素分子も共に二原子よりなるのであるから其の比熱は相等しいと見てよい。依つて此の二つの影響は同體積の水素及び窒素に就ては同一である。故に窒素の 1c.c. による影響を知れば任意量の水素を用いた時の影響を知ることができる。

尙吸着の前に装置の全體が温度の平衡を得る (c.d 迄氷につけるから) 時間を短縮するためにニッケルの中にも豫め少量の窒素を入れておいた。此の時 A 部にも空氣を入れ此の空氣は平衡に達した時ポンプで引き取つたことは熱容量測定の場合と同様である。今代表的の實驗例を舉げて見ると次のようである。

(284)

(飯島 俊一郎) 水素の吸着熱の測定

吸着器内に送った水素	60.89 a.o. (0°—760mm)
吸着器に始め入れておいた窒素	2.19
合 計	62.99
吸着器中の空間を充す水素	47.27
吸着された水素	15.72
見かけの温度上昇	0.773°
冷却による温度の補正(始めの1分)	0.039
(次の1分)	0.042
(其の次の1分)	0.135
眞の温度上昇	0.980
吸着以外の原因による温度上昇	0.088
吸着による温度上昇	0.892
熱量計の熱容量	11.20
故に吸着熱 = $Q = \frac{11.20 \times 0.892 \times 22400}{15.72} = 14249 \text{ cal.}$	

尙前述 Beebe 及び Taylor の方法によつて造つたニッケルに就て測定した結果は次の如くである。

試 料	実験番號	吸着した水素	温度の上昇	吸 着 熱
1	1	17.56 a.o.	1.044°	14590
	2	16.21	0.916	14210
	3	15.72	0.899	14240
	4	7.86	0.636	20500
	5	8.31	0.696	21000
2 (450° に 21 時 加 熱) (間 加 熱)	1	34.26	1.951	13350
	2	25.35	2.060	13700
	3	16.64	1.107	15640
	4	15.81	1.065	15350

此の結果に就て特に注意すべきことは高温に熱した觸媒即ち觸媒としての機能が減退したものの方が吸着熱が大きいことである。又觸媒を造る上の僅かの事情の差が吸着熱に影響することは同じ方法

で造つたと稱せられる試料 1・2 の吸着熱に着しい差のあることを見れば明白である。

尙同様の實驗を銅に就て行つた結果は次の様である。ニッケルの場合に比してよく一致した結果を與えているのは銅の場合には吸着のみが起るけれどもニッケルの場合には吸着以外に水素とニッケルとの間に別種の反應が行われていることを暗示するものと考えられる。

吸着熱	9520
	9560
	9590
	9600
平均	9600

5. Beebe, Taylor の訂正 Beebe 及び Taylor はかくの如くして實測した値がよく Rideal の計算値と一致し、吸着等温線から Clapeyron の式を用ひて算出した Burns 及び Taylor の値とは甚だしい相違のある所から次の如き提言をなした。即ち Clapeyron の式を用ひるに當つては温度 $T_1 \cdot T_2$ に於ける壓 $p_1 \cdot p_2$ は同量の水素を吸着したニッケルと平衡にある水素の壓を用いるべきである。此の方法に依つて計算するには Burns 及び Taylor の實驗結果は甚だ不充分であるが尙 184° と 218° との測定結果から算出することができる。其の値は 13000 cal. となり實測の値とよき一致を見ると。

6. Fryling¹⁰⁾ の實驗 かくの如くして多くの研究により水素がニッケル又は銅に對する吸着熱は 10000—20000 cal. で沸點に於ける水素の蒸發熱 450 cal. よりも遙かに大きく、又各觸媒の歴史によつて可なり廣い範圍に變化するものであることが明かになつたが Fryling は前述 Beebe, Taylor 等と同じ方法を用ひて、トリア又はセリアを加えて觸媒機能を増進したニッケルに就て試みたが、前數氏の結果と略同様なる

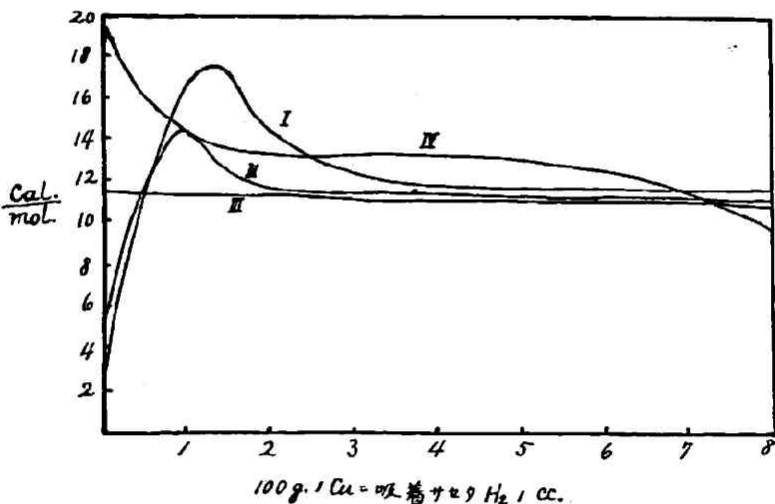
(286)

(飯島俊一郎) 水素の吸着熱の測定

値に到達した。此所には其の結果を省略することとする。

Fryling は又水素の吸着にあつて一時に飽和させることなく、少量宛次第に吸着させ各吸着に於ける温度の變化から吸着熱を計算して見た所が、其の結果は少量の吸着の場合ほど小さく計算され、吸着の増加と共に大きくなり遂に極大に達して後次第に減少することを見た。氏はこの現象を説明して吸着と同時に吸着された水素の活性化が起るに原因するもので、此の活性化は $H_2 \rightarrow 2H$ で吸熱反應である。そして少量の吸着の場合程此の活性化に使はれる熱量の割合が大きいからであると述べてゐる。

第 五 圖



7. 實測値 II Taylor と Kistiakowsky とは先に Boebe, Taylor が用ひた熱量計に於て温度の測定に白金線の抵抗の變化を用ひる等殆ど原形を止めない迄に改良を施し、100g の觸媒に僅かに 1cc の何分の一 ($0^\circ-760\text{mm}$) という程度の吸着による吸着熱をも測定し得るものとな

—(紹介)—

¹²⁾し第5圖の如き結果を得た。

觸媒 此の實驗に用ひた觸媒は極めて純粹な酸化銅を 160° に加熱したまゝ數週間に渡つて純粹な水素を送り還元して造つた。1なる曲線はこれに就ての實驗結果である。曲線 II は更にこれを眞空中に於て 250° に30時間加熱したもの、曲線 III は尙これを 300° に8時間加熱したものに就ての實驗の結果である。

結果に對する説明 其の値は大體に於て前數個の報告と一致するのみならず少量宛次第に吸着させた時、其の吸着熱が極大に達することも Fryling の實驗と同様である。

Kistiakowsky は此の現象は Langmuir の修正吸着説とよく一致する所であつて、觸媒の表面には所謂 „elementary space” なる部分が散點し此の部分に於ては吸着と同時に吸着した氣體の活性化が起り、其の他の部分に於ては吸着のみが起るによるものであると説明してゐる。曲線 II の極大が曲線 I の極大よりも低く且右に寄るのは加熱のために „elementary space” を減少するがためであり、曲線 III に全く極大を缺くのは高温加熱のために „elementary space” を全部失うからである。又曲線 IV はニッケルを酸素にて毒したものに就て同様の實驗を試みた結果である。極大點なきは酸素が先づ „elementary space” に吸着されてこれを破壊するがためであらう。

かくの如く考え來れば嘗て Pease¹³⁾ が觸媒の氣體吸着能の減少と其の機能の減退との間に著しい差のあること、例えば還元銅を 450° に1時間加熱する時其の吸着能は水素に對して 70%、 C_2H_4 に對して 22% の減少を見るのみであるが、 $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$ なる反應の觸媒としての機能は 85% も減退したということを報告して居るが、觸媒作用は „elementary space” に於てのみ行われるものとすればこの事實をもよく説明

(288)

(飯島俊一郎) 水素の吸着熱の測定

することができる。

要 約

水素の吸着熱は 10300 cal—20000 cal で水素の蒸發熱よりも遙かに大きい。吸着量と吸着熱との曲線には極大がある。これは觸媒の表面には“elementary space”が存在するものであるという Langmuir の修正吸着説とよく一致する所である。

—昭和4年10月9日物理化学雑誌會にて—

文 献

- 1) Ann. Chim. Phys. (5) 1 209 (1874)
- 2) Wied. Ann. 19 21 (1883)
- 3) Proc. Roy. Soc. 74 122, 127 (1904)
- 4) Z. Physik. Chem. 74 641 (1910)
- 5) J. Am. Chem. Soc. 42 1146 (1920)
- 6) Z. Physik. Chem. 25 657 (1898)
- 7) J. Am. Chem. Soc. 45 920 (1923)
- 8) J. Chem. Soc. 121 309 (1922)
- 9) J. Am. Chem. Soc. 46 43 (1924)
- 10) J. Phys. Chem. 30 818 (1926)
- 11) J. Am. Chem. Soc. 49 2200 (1927)
- 12) Z. Physik. Chem. 1 25 341 (1927)
- 13) J. Am. Chem. Soc. 45 2296 (1923)