



| | |
|------------------|---|
| Title | 水素中の微量一酸化炭素の定量法：コバルト表面上の水素の適応係数に対する一酸化炭素の効果 |
| Author(s) | 戸田, 源治郎; 堀内, 壽郎 |
| Citation | 觸媒, 11, 26-35 |
| Issue Date | 1955-03 |
| Doc URL | http://hdl.handle.net/2115/22464 |
| Type | bulletin (article) |
| Note | 原報; Original Papers |
| File Information | 11_P26-35.pdf |



[Instructions for use](#)

水素中の微量一酸化炭素の定量法

コバルト表面上の水素の適応係数に
対する一酸化炭素の効果

戸田源治郎 堀内壽郎

Determination of Small Amounts of Carbon Monoxide in Hydrogen Gas; Effect of Carbon Monoxide on the Accommodation Coefficient of Hydrogen on the Surface of Cobalt.

Genjiro TODA and Juro HORIUTI

Abstract

Rate of heat discipation from cobalt filament at 5°C. in a thermal conductivity gauge filled with hydrogen + 0~3% carbon monoxide kept in a bath at 0°C. was investigated, with special reference to the effect of carbon monoxide on the accommodation coefficient of hydrogen; a particular effect and its possible application to the determination of the carbon monoxide content in hydrogen was expected on account of the observed selective adsorption of carbon monoxide on cobalt. [Kwan; "Syokubai", Hokkaido Univ., No. 5, 43 (1949)].

The accommodation coefficient was found 0.209 in the absence of carbon monoxide, which increased irreversibly by 0.046 by admission of carbon monoxide into the gauge. The lack of reproducibility rendered the above application of the effect to the instantaneous determination inadequate.

緒 言

水素中に微量含まれる一酸化炭素を定量する方法には種々ある。一酸化炭素を五酸化沃素によつて選択的に酸化して無水炭酸とし水酸化バリウム水溶液に吸収させ、その水溶液の電気伝導度の変化から一酸化炭素の量を決定する方法や、亜硫酸パラジウムをつけたシリカゲルに一酸化炭素を含む混合ガスを通し、この時起る色の変化によつて含量を知る方法等がある。しかしこれらの方法には一長一短があり、例えば後者の場合は軽便且つ一酸化炭素含量の少ない時でも使えるが、使用した試薬は再生して使うことが出来ないし、又長時間の連続測定には不適當である。

もし一酸化炭素の分圧変化に伴う金属の一酸化炭素吸着量の変化が、金属表面と気体分子との適応係数 (Accommodation coefficient) に変化を起すとしたら、熱伝導を測つて水素中の微量一酸化炭素の定量をなし得る筈である。この可能性を調べるために、微量の一酸化炭素を

水素中の微量一酸化炭素の定量法

含む水素の熱伝導を測ると共に、その結果から一酸化炭素の分圧変化に伴う適応係数の変化を調べた。

§1. 方 法

上に予想した一酸化炭素分圧変化に伴う金属の一酸化炭素吸着量の変化及びこれによる適応係数の変化の可能性を、夫々次に検討して見る。

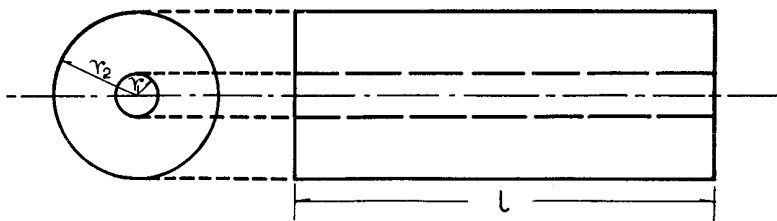
管¹⁾はニッケル、コバルト及び白金に対する水素及び一酸化炭素夫々の吸着量を測定した。その結果コバルトはニッケル又は白金と異り、水素の吸着量が一酸化炭素の吸着量よりも少ないことを見出した。もし単独吸着に於ける吸着量の多少関係が混合吸着の場合にも保持されるとすれば、他の金属に比べコバルトは一酸化炭素を選択的に吸着し、従つて一酸化炭素の分圧変化に伴つて、その吸着量が大きく変る可能性がある。

又 Amdur²⁾等は白金線上の種々の気体の適応係数が吸着量と直線的に変わり、その吸着量と圧との関係が Langmuir の恒温式に従うとしてよく表わされることを見出した。このことからコバルト表面に於ても、吸着量の増加と共に適応係数が単調に変る可能性が予想される。従つてコバルトの場合一酸化炭素の分圧の増加と共に適応係数の単調な変化が起つて、後者の測定から前者を決定出来てもよい筈である。

以上の考察により、コバルト線条を張つた熱伝導度計を使つて、微量一酸化炭素を含む水素の熱伝導を測ると共に、その結果から一酸化炭素分圧変化に伴う適応係数の変化を調べた。

§2. 測定方法

今気体の圧が数 cmHg 乃至十数 cmHg であるとする、第1図のように長さ l 、内側の円筒の半径 r_1 、外側の円筒の半径 r_2 なるとき、温度の高い内側の円筒から外側の円筒に単位時間



第 1 図

に移動する熱量即ち熱伝導量 W_{cond} は $r_1 \ll r_2$ なるとき次のように表わされる³⁾。

$$W_{\text{cond}} = \frac{2\pi Kl(T_1 - T_2)}{\log \frac{r_2}{r_1} + \frac{g}{r_1}} \quad (1)$$

1) 管, 觸媒, 第4輯 (1948) 28, 44; 第5輯 (1949) 43.

2) I. Amdur, J. Chem. Phys., 14, 339 (1946).

3) Kennard, "Kinetic theory of gases" (Mc. Graw Hill Book Co. 1938), p. 314 参照.

但し

$$g = \frac{2-a}{a} (2\pi RT)^{\frac{1}{2}} \frac{K}{(r+1)CvP} \quad (2)$$

ここで内側及び外側の円筒の温度を夫々 T_1 及び T_2 , 両円筒間に満した気体の熱伝導度を K , 恒容比熱を Cv , 恒圧比熱と恒容比熱の比を γ , 圧を P で示す。 R は気体常数 (但し 1g の気体について), T は内側の円筒の附近の平均温度, a は内側の円筒表面と気体との適応係数である。

この熱量は内側の円筒即ちこの場合金属線条を電氣的に加熱して発生した熱量によつて補われ, 線条は常に T_1 なる温度に保たれる。線条の抵抗を \mathfrak{R} , 電流を i とすれば, 毎秒発生する熱量は $i^2 \mathfrak{R}$ で, この熱量は一部分対流, 輻射及び線の両端からの伝導等によつて失われるが, 条件を適当に選べばこれらは無視出来る。後に示すようにこの条件は本実験に於て充されているから次のようにおき得る。

$$W_{\text{cond}} = i^2 \mathfrak{R} \quad (3)$$

(1) と (3) 式より

$$i^2 \mathfrak{R} = \frac{2\pi Kl(T_1 - T_2)}{\log \frac{r_2}{r_1} + \frac{g}{r_1}} \quad (4)$$

であるから, これより適応係数を決めることが出来る。

今水素中に微量の一酸化炭素を加えて行く場合を考えると, 一方では予想しているように適応係数が変わつて熱伝導量が変わるであろうが, 他方, 水素と一酸化炭素の熱伝導度が違うためにやはり熱伝導量が変わつて来る。もし熱伝導度に組成についての **additive law** が成立するものとすれば, $10^{-1}\%$ の一酸化炭素の添加によつて熱伝導度は水素のその 7.6×10^{-4} だけ減ることになり, 熱伝導量も (1) 及び (2) 式に従つて変化する。それ故適応係数の変化は熱伝導量の変化から熱伝導度の変化を考慮に入れて (1) 及び (2) 式から算出される。

§ 3. 試 料

用いた試料は次の通りである。

1. コバルト線

(1) 及び (2) 式から, 適応係数の変化による熱伝導量の変化を大きくするためには, 線の半径が小さいことが望ましい。しかし実際コバルト金属を線引きして見ると, 加工硬化が大きくなる程度以上細くすることは困難であつた。結局直径 0.065 mm の線を用いた。原料コバルトの純度は約 98% で, 加工を容易にするため約 0.1% のマンガンを加えた。

2. 気 体

a) 水 素

電解水素を, 加熱したニッケル及び白金の触媒層を順次通し, 次に塩化カルシウム管及び

水素中の微量一酸化炭素の定量法

五酸化燐管を通して乾燥後、液態空気のトラップを通してガス溜に貯え使用した。

b) 一酸化炭素

加熱した濃硫酸上に溶解空気を除いた蟻酸を滴下し、発生した一酸化炭素をソーダ石灰管及び五酸化燐管を通して乾燥後、液態空気トラップを通してガス溜に貯え使用した。

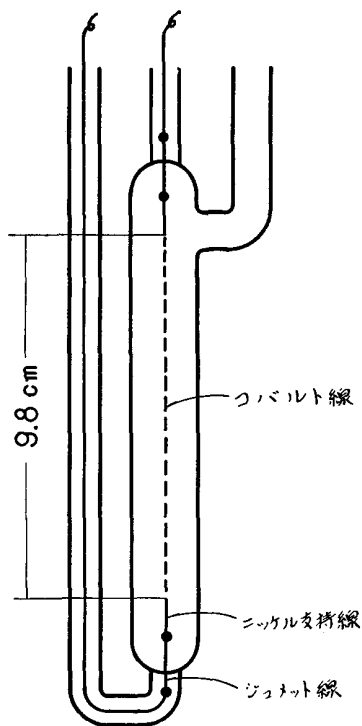
c) 水素と一酸化炭素の混合ガス

一酸化炭素の分率、夫々 0.109% (0.1%), 0.584 (0.6%), 1.0% (1%) 及び 2.78% (3%) の混合ガスを作り、各々ガス溜に貯えて使用した。以後簡単のため各混合ガスを括弧内の百分率で表わすことにする。

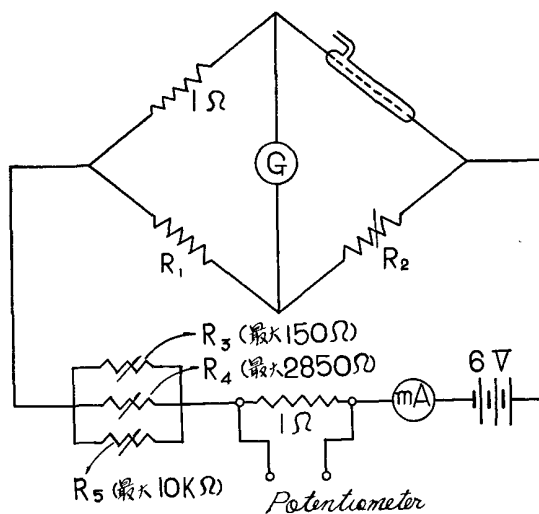
§ 4. 測定装置及び測定法

使用した熱伝導度計の形状を第 2 図に示す。外側の硝子管は内径 1.0 cm, 外径 1.2 cm, 中心のコバルト線は長さ 9.8 cm, ニッケルの支持線をへて外側の硝子管と熔封されたジュメット線に結ばれる。この熱伝導度計を水素及び混合ガスのガス溜を備えた真空装置に熔接する。この熱伝導度計は魔法瓶中の、蒸溜水で作った氷水に浸け氷水を攪拌して正確に一定温度に保たれる。

使用した電気回路を第 3 図に示す。熱伝導度計の線の抵抗が Wheatstone 橋の一つの腕になるように挿入し、この橋に電源電池より抵抗 R_3 , R_4 及び R_5 で加減しながら電流を通し、橋を釣り合わせて線の抵抗値を求める、一方回路に挿入した 1Ω の標準抵抗の両端の電位差から電流を定めるようにしてある。



第 2 図



第 3 図

以上の装置により、線条が一定の抵抗を示し、従つて一定温度にあるように電流を加減しその電流値より線条と管壁との一定温度差に対する熱伝導量を(3)式によつて定めた。但し使つた機器には、線条と管壁との温度差を 5°C 程度以上にして安定な測定をなし得る丈の容量がなかつたので、線条を常に 5°C に保つて実験した。そのために予め線条を 5°C にして小さい電流で抵抗を測つておき、実測にあつては線条がこの抵抗値を示すように電流を加減した。

この条件の下に測定を行うに先立ち、この熱伝導度計を数時間 300°C で排気した後水素を約 2 cm Hg 入れ、線条に電流を通して 450°C で約2日間加熱還元した。

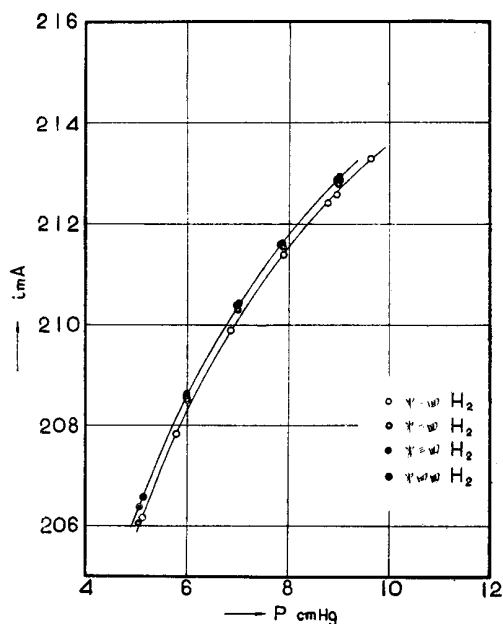
次に熱伝導度計を約10分間排気し、圧が 10^{-5} mm Hg 以下になつてから各試料気体を導入し、その圧を変えながら線条を 5°C に保つに必要な電流値(以下その試料気体の所要電流と呼ぶ)をもとめた。

§5. 実験結果

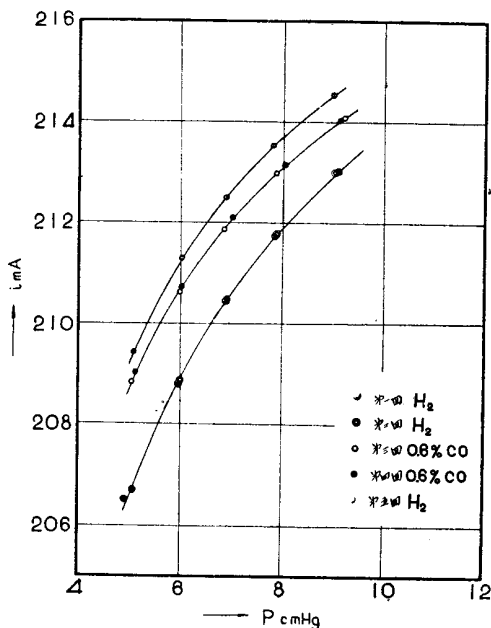
第4~11図の各図は図番号の順に行つた各列測定の結果を、図中に示した回数はその順序に気体を導入して行つたその列の各回測定を指す。

第4図は水素についての測定値を示す。図に示すように同一測定の繰返しに伴い、一定圧でも所要電流が僅か乍ら増加する。

第5図は0.6%混合ガスの所要電流がその前に測つた水素のに比べて著しく大きく、その後測つた水素の所要電流はこの混合ガスのよりも更に大きくなることを示している。この混合ガス導入前後の水素の所要電流の増加は、熱伝導度は変らないから、適応係数の増加に帰せ



第 4 圖



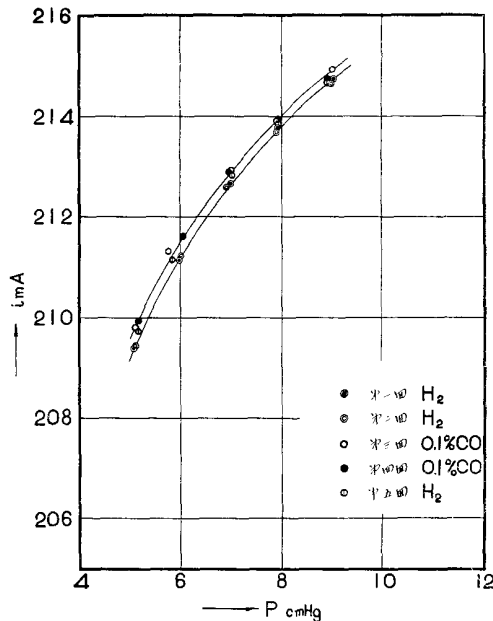
第 5 圖

水素中の微量一酸化炭素の定量法

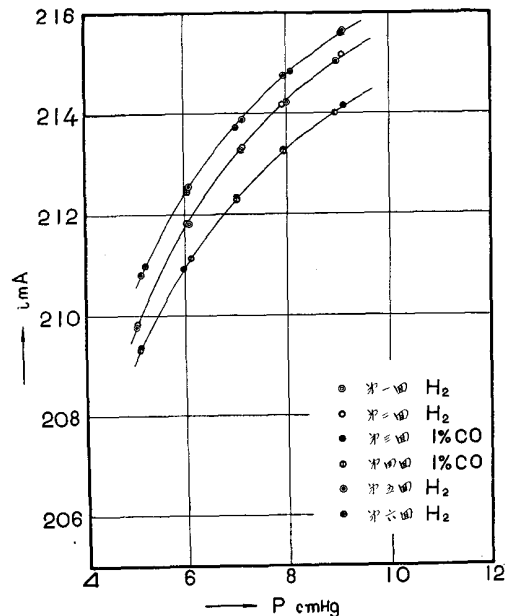
られる。

第6図は0.1%混合ガスの所要電流がその前に測つた水素のに比べ少し増加し、その後測つた水素の所要電流は前に測つた第1回水素のと同じになることを示す。水素の所要電流が変わらないことから、0.1%混合ガスを入れたことによつて水素の適応係数は変化しなかつたと結論出来る。

第7図の測定は第6図最終回の最低圧の水素を熱伝導度計に入れたまま約1昼夜室温に放置した後行つた。この図によれば、第1回の水素の所要電流は第6図最終回の水素のに比べ幾分増加し、次に1%混合ガスについて測定した時所要電流はその前の水素のに比べ減少し、排気後再び測定した水素の所要電流は第1回の水素のよりも増加している。この水素の所要電流の増加も上と同様に適応係数の増加に帰せられる。



第6図

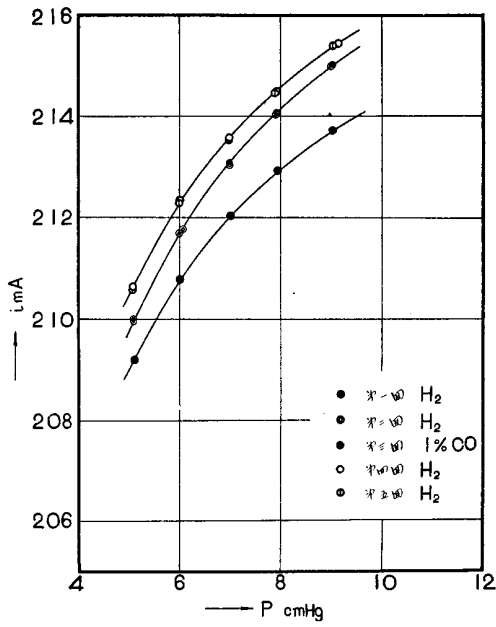


第7図

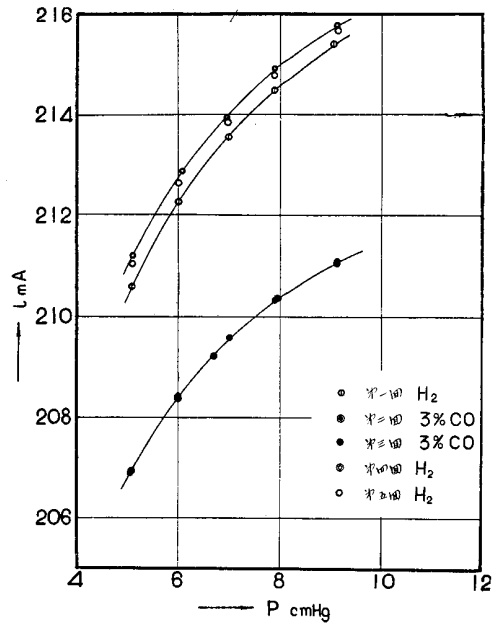
第8図の測定も第7図のと同様に第7図最終回最低圧の水素を入れたまま約1昼夜室温に放置した後行つた。第1回の水素の所要電流は第7図第1回の水素ののによく一致するのみならず、その後測定した1%混合ガス並びに水素の所要電流は第7図のとそれぞれ殆んど同じになる。

第9図は3%混合ガスの所要電流がその前に測つた水素のに比べ著しく減少するが、その後測つた水素の所要電流は第1回の水素のに比べて増加することを示す。水素の所要電流増加が適応係数の増加に帰せられることは同様である。

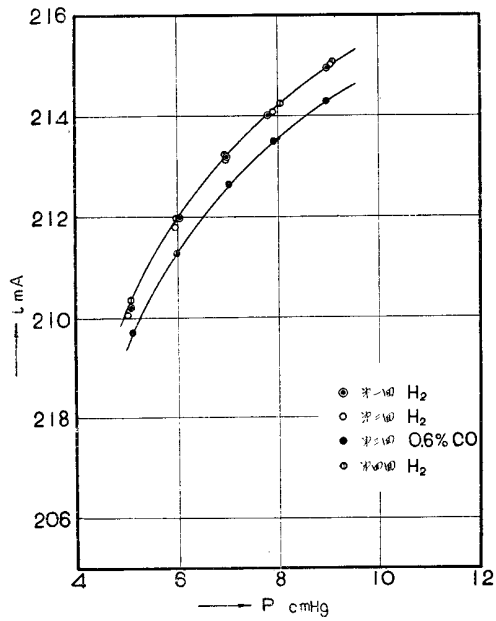
第10図の測定も第7及び第8図のと同様に水素を入れたまま約1昼夜放置した後行



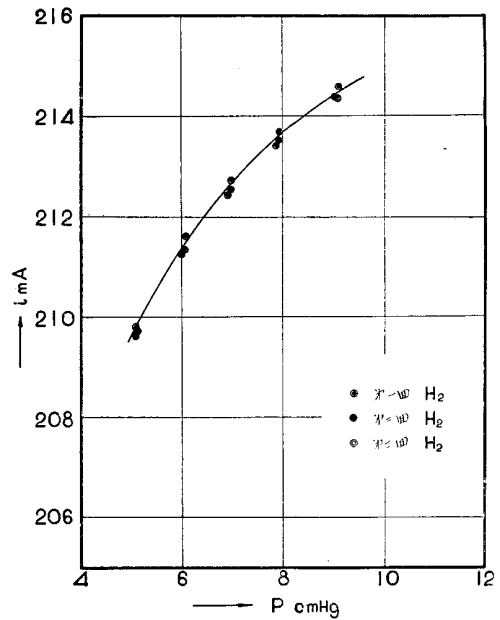
第 8 圖



第 9 圖



第 10 圖

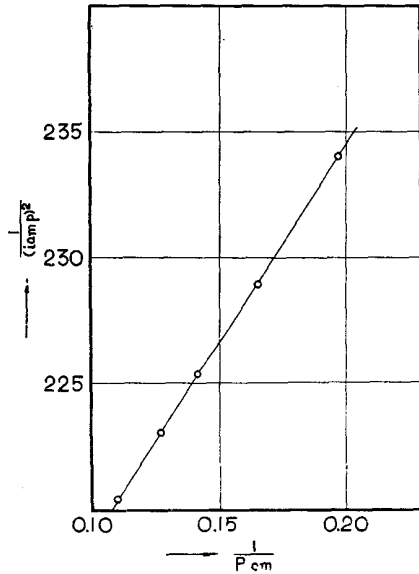


第 11 圖

つた。この図では第1回の水素の所要電流が第8図第1回の水素によく一致し、0.6%混合ガスの所要電流が、第5図第3回の場合とは全く異り、前回の水素のより小さくなつており、更に排気後測定した水素の所要電流はこの図第1回水素のに一致する。水素の所要電流が変らなかつたことから、水素の適応係数は変化しなかつたと結論出来る。

第11図は熱伝導度計を約1昼夜室温で真空に引いておいた後水素について測定した結果を示す。図に示すように真空に引いておくと所要電流は幾分減少する。

第12図は第5図第1回(水素)の測定に於ける $\frac{1}{i^2}$ と $\frac{1}{p}$ とがよく直線関係を満足することを示す。然るに i^2 は全発生熱量に比例し、一方(1)と(2)式とは $\frac{1}{W_{cond}}$ と $\frac{1}{p}$ との直線関係を要求する。従つて第12図の直線関係は対流による熱伝導が実際的にないための条件が充されていることを示す。この直線の傾きから適応係数 0.209 を得る。

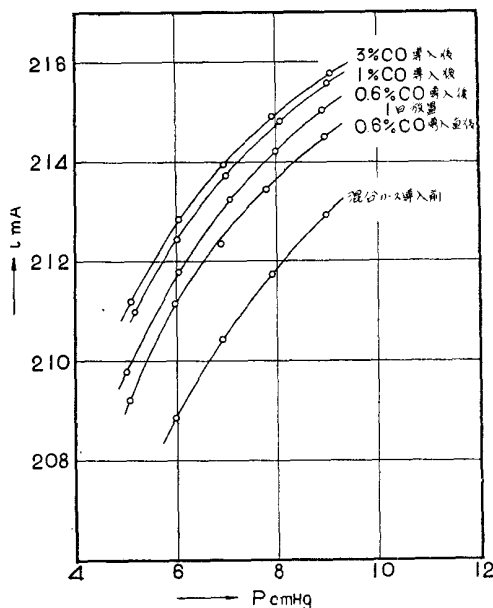


第12図

§6. 結果の考察

以上の結果から、当初予想したように水素中の一酸化炭素の分圧変化に伴つて適応係数が変り熱伝導量も変ることが実証された。しかし各混合ガス導入前後に於ける水素の所要電流は、第13図にまとめて示すように、互に異りその差は導入した混合ガスの分圧によつていろいろに違ひ、又線條を水素中に放置すれば幾分元に戻るが再現的ではない。従つて少くともこの状況に於て水素中の一酸化炭素の定量をすることは出来ない。

次に実際に使用した熱伝導度計では、圧 9 cm Hg の水素について適応係数 0.242 (第5図第5回の所要電流と同図第1回水素の適応係数 0.209 より後ののべる方法により算出) とすれば、(1)式分母第2項は第1項の約 1/20



第13図 水素の所要電流

になる。圧を含むのは第2項であるから、(4)及び(2)式により $\left(\frac{\partial i}{\partial K}\right)_a$ は圧に依存することが少ない。一方同じ式から次の関係を得る。

$$\frac{1}{i} \left(\frac{\partial i}{\partial a}\right)_K = \frac{K(2\pi RT)^{\frac{1}{2}}}{\left(\log \frac{r_2}{r_1} + \frac{g}{r_1}\right) r_1(r+1) C_v p a^2} \quad (5)$$

上式により所要電流の適応係数による変化は圧に逆比例する。第5図第3回(0.6%混合ガス)と第5回(水素)の所要電流を比べて見ると、これらの所要電流の差は圧によつてほとんど変わらないから、両回に於ける適応係数は実際的に同じで、この差は熱伝導度の変化のみに因るとし得る。何となれば若し適応係数が変つたとすれば、所要電流の違いは上述により圧と共に変わらなければならないからである。第7図第3回(1%混合ガス)と第5回(水素)及び第9図第2回(3%混合ガス)と第4回(水素)を比べて見ると、1%及び3%混合ガスについても同様に適応係数はほとんど変つていないことが結論される。

このようにして水素の所要電流同志を比較すれば、適応係数のみが変化した時の所要電流の差が、又水素と混合ガスの所要電流を比較してその差が圧に無関係なことを知れば、熱伝導度のみが変化したときの所要電流の差が決められる。それらを比較すると両者は略々同程度か又は前者が後者よりも小さい。それ故もし仮に再現性が得られたにしても、この方法は熱伝導度の変化のみから一酸化炭素の分圧を求める熱伝導度法と大した変りはない。

第13図の所要電流の変化から(5)式によつて適応係数の変化量を出し、その変化量を§5に得た混合ガス導入前の適応係数に加えれば第1表のようになる。

第1表 水素の適応係数

| | 混合ガス 導入前 | 0.6% ガス導入後 | 0.1% ガス導入後 | 1% ガス導入後 | 3% ガス導入後 | 0.6% ガス導入後 |
|---------------|-------------|---------------|---------------|-------------|-------------|---------------|
| | 0.209 | 0.242 | 0.242 | 0.263 | 0.267 | 0.255 |
| 一昼夜水素 中放置後 | | | 0.255 | 0.255 | 0.255 | |

混合ガスの適応係数は、それと適応係数の等しい事が上述の如くして証明される水素の所要電流と、知れた適応係数に於ける水素の所要電流とを比較して上と同様に次のように算出される。

| | |
|-----------|-------|
| 0.6% 混合ガス | 0.242 |
| 1% 混合ガス | 0.263 |
| 3% 混合ガス | 0.267 |

0.6%, 1% 又は 3% 混合ガスを夫々導入後、夫々を純水素におきかえて約1昼夜室温に放置すると、水素の適応係数が第5図第1回水素の0.209にならないで一定の値0.255を示した

水素中の微量一酸化炭素の定量法

ことは、一酸化炭素の脱離が完全に進行しないで一定量吸着されたまま残っていることを示す。管はコバルトに対する一酸化炭素の単独吸着の実験で、圧が小さいとき一旦吸着した気体は圧を下げても脱離しないが、或る程度以上の圧で吸着した部分は可逆的に脱離して来ることを見出したが、本実験では水素との混合ガス中でもやはり同様なことが起つていることが見出された。

要 約

(1) コバルト上の一酸化炭素の吸着量が水素のよりも大きいことに注目して、コバルト線を張つた熱伝導計を作り、水素中の一酸化炭素の分圧を変えながら熱伝導量を測定した。

(2) この結果から水素中の微量一酸化炭素の定量法としての適否を調べたが再現性の点で不適當だつた。

(3) 測定結果から水素の適応係数を計算した所、混合ガスの導入前は 0.209、又 0.6%、1% 及び 3% 混合ガスを夫々導入した後では夫々 0.242、0.263 及び 0.267 であつた。

(4) 0.6%、1% 及び 3% の混合ガスの適応係数は夫々 0.242、0.263、及び 0.267 である。

(5) 各混合ガスを夫々導入後水素におきかえて室温で約 1 昼夜放置すると、水素の適応係数は一定値 0.255 になつた。

本研究に於て使用したコバルト線條の作製は日本電信電話公社電気通信研究所比留間光一氏及び七条祐三氏の御好意によるものである。又加賀谷和夫氏は論文中の図版の製作に協力された。これらの方々に茲に厚く感謝の意を表する。