HOKKAIDO UNIVERSITY

| | |
|---|---|
| Title | 低壓ガスの吸着による固體觸媒の研究(第三報)：還元ニッケル還元コバルト及び白金黑に對する一酸化炭素の吸着並びに分解に就て |
| Author(s) | 管, 孝男; KWAN, Takao; 伊豆, 都紀 他 |
| Description | 原報<br>Original Papers |
| Citation | 觸媒, 5, 43-55 |
| Issue Date | 1949-02 |
| Doc URL | https://hdl.handle.net/2115/22401 |
| Type | departmental bulletin paper |
| File Information | 5_P43-55.pdf |

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

# 低壓ガスの吸着による固體觸媒の研究（第三報）*)
## 還元ニッケル還元コバルト及び白金黑に對する一酸化炭素の吸着並びに分解に就て

Research on Solid Catalysts by Means of Gas Adsorption at Low Pressures. Part III. Adsorption and Catalysed Decomposition of Carbon Monoxide on Platinium Black or Reduced Nickel or Reduced Cobalt.

(昭和 22 年 9 月 25 日受理)

管　孝　男, 伊　豆　都　紀
Takao Kwan & Toki Izu

## 緒　　言

一酸化炭素を利用する接觸合成反應は工業的に重要なものが多く，觸媒の種類，或は同一觸媒でもその反應條件等によつて生成體を異にし，一酸化炭素が觸媒の影響を受け夫々如何なる狀態に在り反應に與るかは興味ある問題である．例へば Fischer 反應に於て，炭化物の生成が一酸化炭素の炭素及び酸素原子への解離吸着によるか[1]，或は分子狀に吸着した一酸化炭素と水素との反應により水の發生を含む次つ反應[2]

$$\begin{array}{ccccc} & O & & & \\ & \| & & & \\ & C & & C & \\ & | & & | & \\ Me & + & H_2 & \longrightarrow Me & + H_2O \end{array}$$

によるものかが夫々動力學的立場より推論されて居る．

吸着の研究から推論したものとして Beeck[3] 等は同一ニッケル薄膜に對する一酸化炭素及び水素の等溫吸着曲線を比較し，一酸化炭素の吸着量 1 に對して水素は $\frac{1}{2}$ と言ふ吸着比を出して居る．このことは水素の吸着狀態が原子狀であることを承認して居るから一酸化炭素は水素と同樣の解離吸着をするとの考へを明かに否定するものでなくてはならない．

いまこの問題を吸着平衡論の立場より考察して見る．

$\delta$ なる化學種が吸着平衡にある時これが分子狀の吸着をする場合

$$\delta \rightleftarrows \delta(a)$$

及び二つの異つた原子 $\delta_1$ 及び $\delta_2$ に解離して居る場合

$$\delta \rightleftarrows \delta_1(a) + \delta_2(a)$$

等溫吸着式は夫々次の如く導かれる．

$$\frac{\theta_{a(\delta)}}{\theta_{a(0)}} = \frac{q^\delta}{p^\delta} \qquad 從つて \qquad \frac{\theta}{1-\theta} = \frac{q^\delta}{p^\delta} \tag{1}$$

---

*) 觸媒研究所報告第 34 號

1) Fischer; Brenn. Chem, 7 (1926) 97, 松村，兒玉，多羅間；工業化學會雜誌 *43* (1940) 420

2) Craxford; Trans. Far. Soc., *35* (1939) 946

3) Beeck, Smith & Wheelor; Proc. Roy. Soc., *177* (1940) 64

4) 堀内壽郎；岩波講座，化學反應論．XC 2，參照

解離して居るときは，

$$\frac{\Theta_{\sigma(\delta 1)}}{\Theta_{\sigma(0)}}=\frac{q^{\delta 1}}{p^{\delta 1}}\ ,\qquad \frac{\Theta_{\sigma(\delta 2)}}{\Theta_{\sigma(0)}}=\frac{q^{\delta 2}}{p^{\delta 2}}$$

但し $\Theta_{\sigma(\delta)}$, $\Theta_{\sigma(\delta 1)}$, $\Theta_{\sigma(\delta 2)}$, $\Theta_{\sigma(0)}$ は $\delta$, $\delta_1$ 又は $\delta_2$ が觸媒面の $\sigma$ なる吸着點を占めて居るか或は全く占めて居ない確率を $q$, $p$ 等は吸着體 $\delta$, $\delta_1$ 或は $\delta_2$ の部分狀態和である.[4] 然らば之等の定義により

$$\Theta_{\sigma(\delta 1)}+\Theta_{\sigma(\delta 2)}+\Theta_{\sigma(0)}=1$$

$$\theta=\Theta_{\sigma(\delta 1)}=\Theta_{\sigma(\delta 2)}$$

$$\Theta_{\sigma(0)}=1-2\theta$$

$$\frac{\Theta_{\sigma(\delta 1)}+\Theta_{\sigma(\delta 2)}+\Theta_{\sigma(0)}}{\Theta_{\sigma(0)}}=\frac{1}{1-2\theta}=\frac{q^{\delta 1}}{p^{\delta 1}}+\frac{q^{\delta 2}}{p^{\delta 2}}+1$$

然るに $\qquad \dfrac{q^{\delta 1}}{p^{\delta 1}}=\dfrac{q^{\delta 2}}{p^{\delta 2}}\ ,\ p^{\delta 1}p^{\delta 2}=p^{\delta}$

なることを考へれば

$$\frac{1}{1-2\theta}=2\frac{q^{\delta 1}}{p^{\delta 1}}+1=2\sqrt{\frac{q^{\delta 1}q^{\delta 2}}{p^{\delta}}}+1$$

$$\left(\frac{\theta}{1-2\theta}\right)^2=\frac{q^{\delta 1}q^{\delta 2}}{p^{\delta}} \qquad (2)$$

從つて $\theta$ が 1 に比して非常に小さい場合は (1) 及び (2) に就いて $\theta=\dfrac{q^{\delta}}{p^{\delta}}$ , $\theta=\sqrt{\dfrac{q^{\delta 1}q^{\delta 2}}{p^{\delta}}}$ となり一定壓，一定溫度の下に於ける $\theta$ は $\delta$ の吸着熱，$\delta$, $\delta_1$, $\delta_2$ 等の分子恒數が與へられれば算出し得る．從つて觸媒の表面積がわかれば吸着分子の總數を觸媒面原子に割つけて $\theta$ を求め上述 (1) 及び (2) のものと比較することにより吸着狀態に關する回答が與へられる筈である．

著者は[5]先に白金黑に對する水素の等溫吸着の實測から水素の吸着熱が Taylor 等の吸着量と共に激減的傾向をもつ測定値と著しく違ひ Maxted のものに一致する吸着量と共に恒定な吸着熱 18.000 ± 0.500 Kcal/mol を與へることを認めこの値を用ひ水素分子が解離吸着するとして統計力學的表式より算出した水素原子の吸着率が白金黑表面に於ける白金原子一ケに水素原子一ケを割付けて得られた吸着率に略一致することを認めた．一酸化炭素の白金黑に對する吸着熱の實測値としては，僅かに前記 Taylor 等のもののみが與へられて居るに過ぎない．然るにこの値は水素の吸着熱に關する同研究者の測定値から推して確からしいものであるとなし難い．

そこで著者は等溫吸着の實測より[*]先づ白金黑に對する一酸化炭素の吸着熱を求めんとした．

ニッケル及びコバルトに對する一酸化炭素の吸着熱は現在の所知られて居ない．之等の金屬による比較的高溫の接解分解 $2\,CO \rightarrow C + CO_2$ に就いては Bahr,[6] 李,[7] 土屋[8]の諸氏の報告がある．分解反應も當然吸着の素反應を含んでおり之等を同時に解析出來る實驗狀況の下にその關係をし

*) 吸着平衡が成立する限り等溫吸着より吸着熱を算出する方法は吸着熱の吸着率による變化を問題とする場合特に直接法に比して正確と思はれる．

5) 管，伊豆；「觸媒」‥第四輯 (1948) 44

6) Bahr & Bahr; Ber. *61* (1928) 2177

7) 李；物理化學の進歩 (昭 5) 113

8) 土屋；理研彙報，*10* (1931) 951

らべることは一酸化炭素と他の化學種との接觸反應機構を探る上にも必要なことと思はれる．

以上述べた如く本研究の目的は，白金黑，還元ニッケル，還元コバルトに對する一酸化炭素の等溫吸着を觀測しこれを基礎にして統計力學的に吸着機構をしらべる一方若し分解反應を伴ふならばその機構に就ても考察して，一酸化炭素を用ひる接觸反應の機構決定上有力な基礎知識を得ようとするものである．

## 試料及び測定方法

觀測に用ひた裝置及び測定方法は前報[9]と同樣である．

**一酸化炭素**；分液ロートを附した枝付フラスコを充分氣密に保つて眞空裝置にとりつけ蟻酸と濃硫酸とより通常の如く發生させた一酸化炭素を液態空氣のトラップ二ケを通して豫め $10^{-5}$mm Hg 程度に排氣してあるフラスコに納めて貯へておいたものを用ひた．

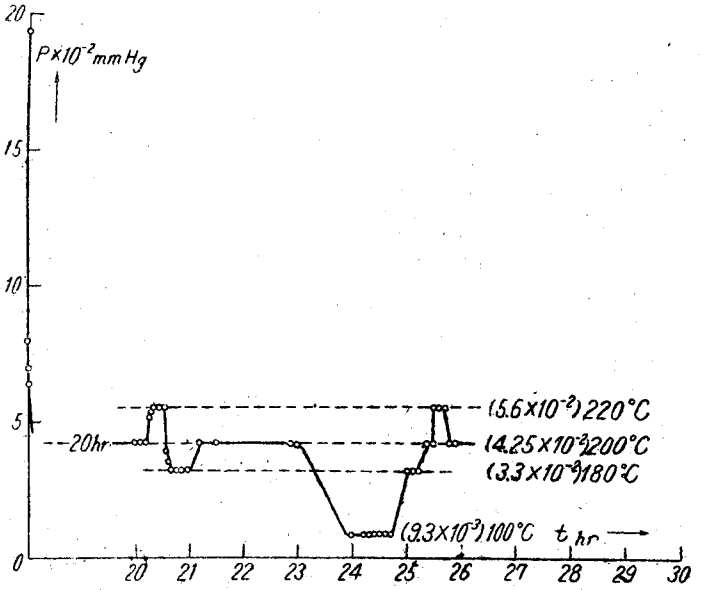
**白金黑**；前報[5]と同樣にして作つたものを用ひた．　重量 0.93 g.

**ニッケル**；前報[9]水素の吸着に用ひたものをその儘引續いて用ひた．

**コバルト**；前報[5]水素の吸着に用ひたものをその儘引續いて用ひた．

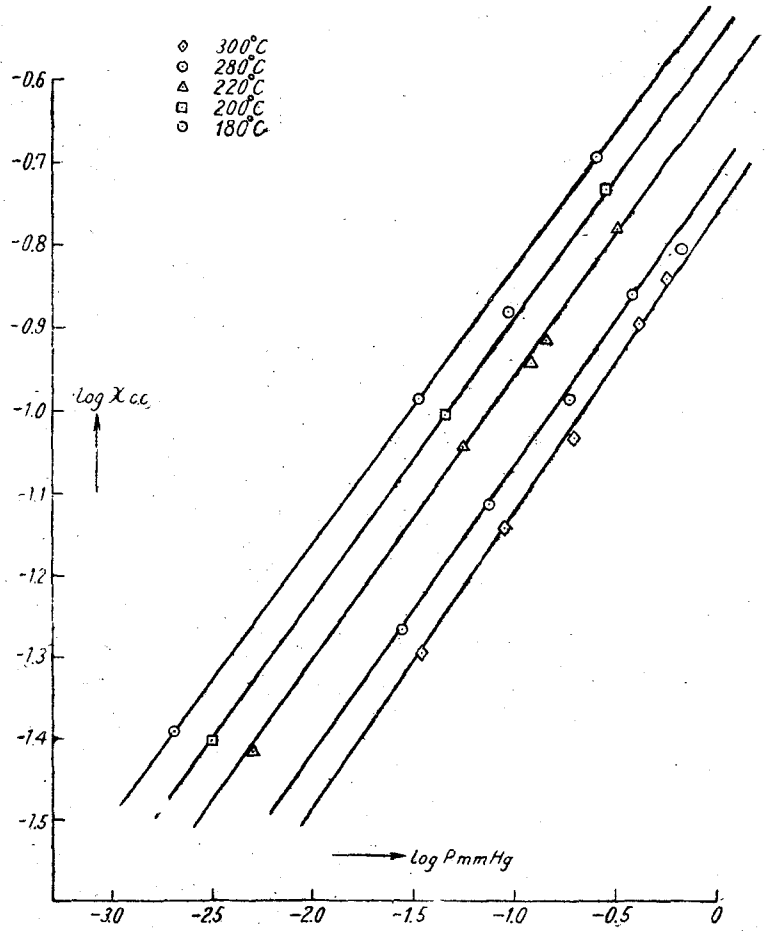
## 白金黑に對する吸着の測定結果及び考察

一酸化炭素の白金黑に對する吸着速度は水素の場合と略同樣に最初は極めて速かでその後數時間緩慢な狀態を示す．そこで約 20 時間後に於いて示す壓が平衡壓として信用され得るかどうかを前報[9]と同樣に溫度變化により調べた．第一圖には一例として 200°C → 220°C → 180°C → 200°C と溫度を變へた場合の壓變化を




第一圖　一酸化炭素吸着の可逆性

9）管，伊豆；「觸媒」第四輯（1948）28



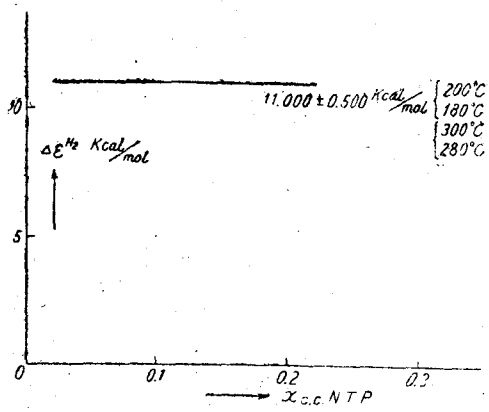

第 二 圖　吸着等溫線

示す．300°C 近邊に於ても同樣なことが認められ平衡壓として信用のおけることがうかがはれる

かかる溫度域に於て一酸化炭素が白金黑表面で

$$2CO \rightarrow C + CO_2$$

なる分解反應をおこすかどうかを液體空氣の溫度に保つてあつた $U$ 字管を $-80°C$ のアルコール浴に浸して壓變化を調らべることにより吟味した結果氣體の法則に從ふ程度の壓上昇しか認められなかつた．從つて吸着開始後約 20 時間に於ては一酸化炭素の吸着平衡が成立して居るものとしてよい．




第三圖　一酸化炭素の吸着熱

かかる方法の下に平衡壓を 220°C, 200°C 及び 180°C で觀測し三本の等溫吸着線を得た．この

結果を第二圖に示す.

300°C 及び 280°C の觀測値は其の後白金黑を 10 cm Hg の水素と 350°C で 2 時間處理してから規定の排氣[*)]をして吸着を行はせたものである. この結果は先の 200°C 近邊のものと對照すれば概ね再現的である.

之等の近接溫度に於ける等溫吸着線より $\left(\frac{\partial \log P}{\partial T}\right)_x = \frac{\Delta\varepsilon^{CO}}{RT^2}$ を用ひて吸着熱 $\Delta\varepsilon^{CO}$ を求めたその結果を第三圖に示す.

吸着は 200°C 及 220°C の等溫吸着線より求めたものも 300°C 及び 280°C より求めたものも實驗誤差範圍內で一致し 11.00 ± 0.500 Kcal/mol の吸着量により不變の吸着熱を與へた.

緒言に導いた分子狀及び解離吸着の吸着等溫式 (1) 及び (2) を夫々 $p$ の內容を含めて表式化すると次の如くなる.

$$\frac{\theta}{1-\theta} = q^{\delta(a)}\, e^{T\frac{\partial \log q^{\delta(a)}}{\partial T}} \frac{P^{\delta}}{kT\frac{(2\pi m^{\delta}kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3}\,\frac{8\pi^2 I^{\delta}kT}{sh^2}\left(1-e^{-\frac{h\nu^{\delta}}{kT}}\right)^{-1} e^{\frac{7}{2}}}\; e^{\frac{\Delta\varepsilon^{\delta}}{RT}} \qquad (1)$$

$$\frac{\theta}{1-2\theta} = \sqrt{q^{\delta_1(a)}q^{\delta_2(a)}}\; e^{T\frac{\partial \log\sqrt{q^{\delta_1(a)}q^{\delta_2(a)}}}{\partial T}} \sqrt{\frac{P^{\delta}}{kT\frac{(2\pi m^{\delta}kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3}\,\frac{8\pi^2 I^{\delta}kT}{sh^2}\left(1-e^{-\frac{h\nu^{\delta}}{kT}}\right)^{-1} e^{\frac{7}{2}}}}\; e^{\frac{\Delta\varepsilon^{\delta}}{2RT}} \qquad (2)$$

但し　$\Delta\varepsilon^{\delta}$; 吸着熱

$P^{\delta}$; 平衡壓

$h$; プランク恒數

$k$; ボルツマン恒數

$m$, $I$, $\nu$; 氣態 $\delta$ 分子の質量, 慣性能率及び基準振動數

$q^{\delta(a)}$, $q^{\delta_1(a)}$, $q^{\delta_2(a)}$; 吸着した $\delta$, $\delta_1$, $\delta_2$ 等の狀態和

上式に於て $\delta \equiv CO$, $\delta_1 \equiv C$, $\delta_2 \equiv O$ とし

かりに　$q^{CO(a)}\, e^{T\frac{\partial \log q^{CO(a)}}{\partial T}} = 1$,　$\sqrt{q^{C(a)}q^{O(a)}}\, e^{T\frac{\partial \log\sqrt{q^{C(a)}q^{O(a)}}}{\partial T}} = 1$

として $P^{CO}$ と $\theta$ との關係を求めて見た.

但し　$\Delta\varepsilon^{CO} = 11.000$ Kcal/mol　　$I = 14.37 \times 10^{-40}$ g. cm$^2$ [**)]

$\nu = 2168{,}89$ cm$^{-1}$ [**)]

一方白金黑の表面積を水素の等溫吸着に於て信用されさうに思へた $200 \times 10^4$ cm$^2$/g [***)] を用ひ $10^{15}$/cm$^2$ の白金原子をとつて, 各壓の下に於ける $\theta$ を計算した. 之等の結果を次表に示す.

---

*) 白金黑に吸着して居る水素を常に 350°C の溫度で 1 時間排氣するといふ固定操作によつて除いた.

**) Sponer; Molekülspektren Bd. I

***) 電子廻折による推定値の上限 (第二報參照)

第　一　表

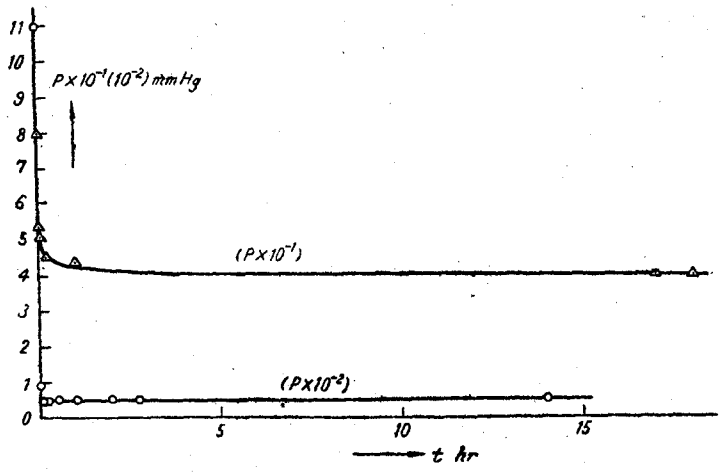
平衡壓 $P$ と吸着率 $\theta$ との關係　$T = 300°C$

| | | | $P$ mm Hg | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | 1 | 0.1 | 0.01 |
| $\theta$ | 理論値(1) | $CO \rightleftarrows CO(a)$ | $10^{-10}$ | $10^{-11}$ | $10^{-12}$ |
| | 理論値(2) | $CO \rightleftarrows C(a) + O(a)$ | $10^{-5}$ | $3\times10^{-6}$ | $10^{-6}$ |
| | 觀測値 | $S = 200\times10^4$ cm²/g | $2\times10^{-4}$ | $1\times10^{-4}$ | $4\times10^{-5}$ |

白金黑面に CO が分子狀で吸着するとした場合は理論的に計算した $\theta$ と表面積の上限値を用ゐて求めた $\theta$ とが $10^6 \sim 10^7$ 程度の著しく大きな差異を與へる反し，解離吸着するとした場合はせいぜい 20 ～ 40 倍の差が與へられるに過ぎない．以上は吸着した一酸化炭素の $f^{CO(a)} e^{T\frac{\partial \log g^{CO(a)}}{\partial T}}$ 等を略 1 とする假定の下に導かれた結果である．この假定がどの程度に許容されるかは分からないけれ共，二つの場合に就いてここに示された著しい差異から CO が分子狀に吸着するとするよりは，C 及び O に解離吸着するものと結論すべきである．

## ニッケルに對する吸着及び分解の測定結果並びに考察

一酸化炭素を所要量採り液態空氣の溫度に保つてある $U$ 字管を通してニッケル（0.5 g 酸化物より作つたもの）に觸れしめ壓の時間的變化を求めた．50°C の觀測値を第四圖に示す．




第四圖　ニッケルに對する一酸化炭素の吸着（分解）速度　50°

圖のやうに壓の減少が瞬間的に起りそれに續いて十數時間全く恒定であるやうな結果は 100°C 200°C 及び 300°C の何れの場合も同樣であつた．

この壓の減少が一酸化炭素の吸着のみに因るものか或は又 $2CO \rightarrow C + CO_2$ なる反應がニッケル面でおこつたことによるものかを調べるために $U$ 字管の浸してある液態空氣浴を − 80°C の

アルコール浴に變へて見た．若し分解反應がおこつておるものとすれば生成した炭酸ガスは直ちに液態空氣の溫度に保たれてある $U$ 字管の內壁に凝縮するがこの部分を $-80°C$ の溫度に保てば凝縮して居た炭酸ガスは，蒸發してその壓は Mcleod 壓力計で測定されるからである．

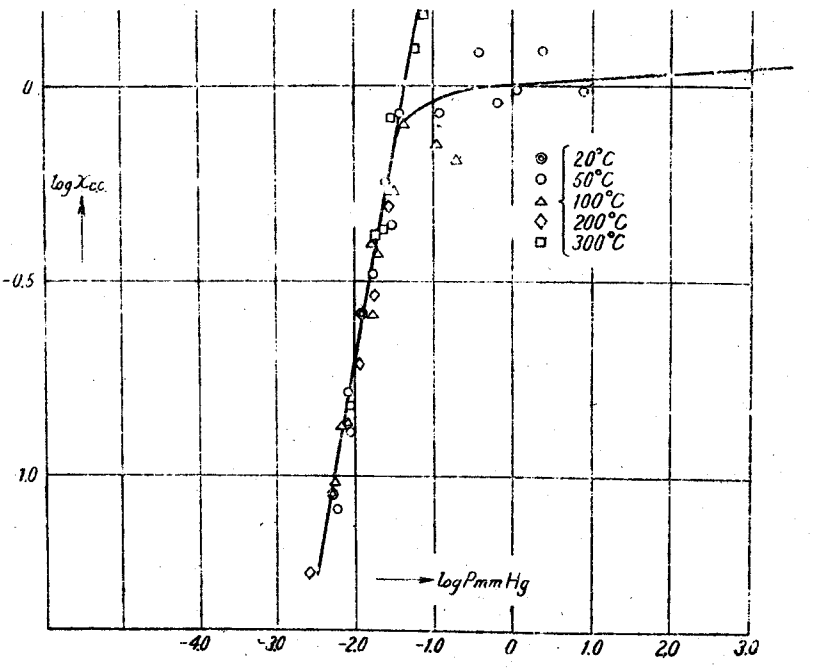
炭酸ガスはこの程度の溫度に保たれてあるニッケルには全く吸着しないことが知れて居るから[10] $U$ 字管を $-80°C$ に保つた場合示す壓に氣體律による補正を施せば分解生成物たる炭酸ガスの量がわかる．從つて吸着して居る一酸化炭素の量も求め得る．

壓の變化が恒定である間に界面で分解反應がおこつておるかどうかをしらべるために吸着をさせた直後及び十時間後の二回上記要領[*]で調べた所全く進行しておらず分解反應も甚だ速かに進むことが明かとなつた．

第五圖に液態空氣を用ひてU字管を冷却して居た場合の一酸化炭素の壓 $P$ と一酸化炭素の吸着及び分解に消費された量の和 $x$ との關係を，第六圖には各一酸化炭素の壓の下に於ける炭酸ガスの生成量と一酸化炭素の吸着量とを各溫度で觀測した結果を示す．

吸着及び分解に消費される一酸化炭素の全量は溫度に無關係に壓にのみ比例して增加する．

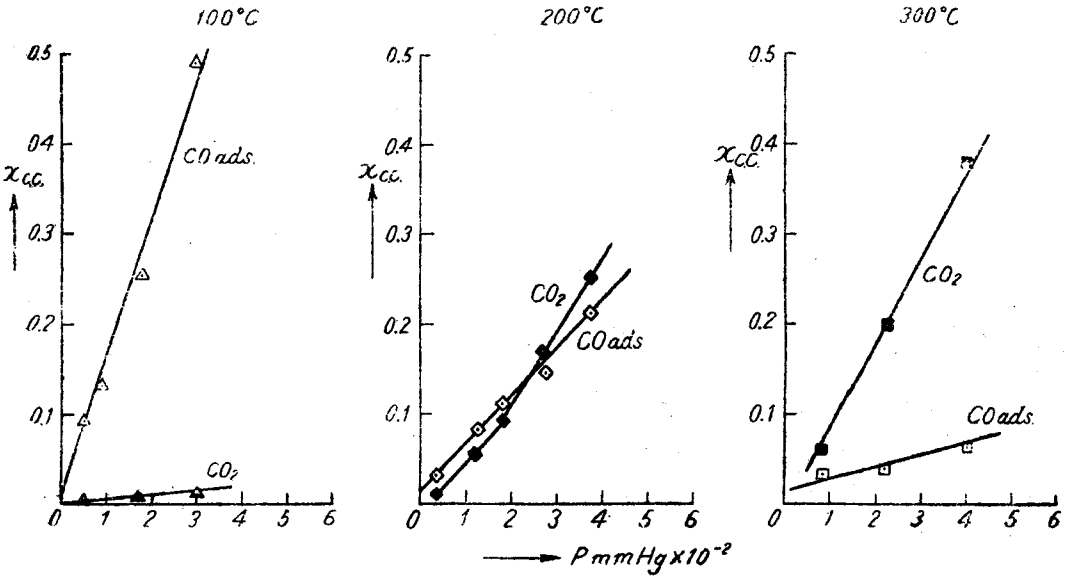
然し吸着量と分解量の比は各溫度で變り第六圖に示されたやうに 100°C では吸着量が大部分




第五圖　吸着（分解）等溫線

10) Nikitin; Z. anorg. Chem., *154* (1926) 130

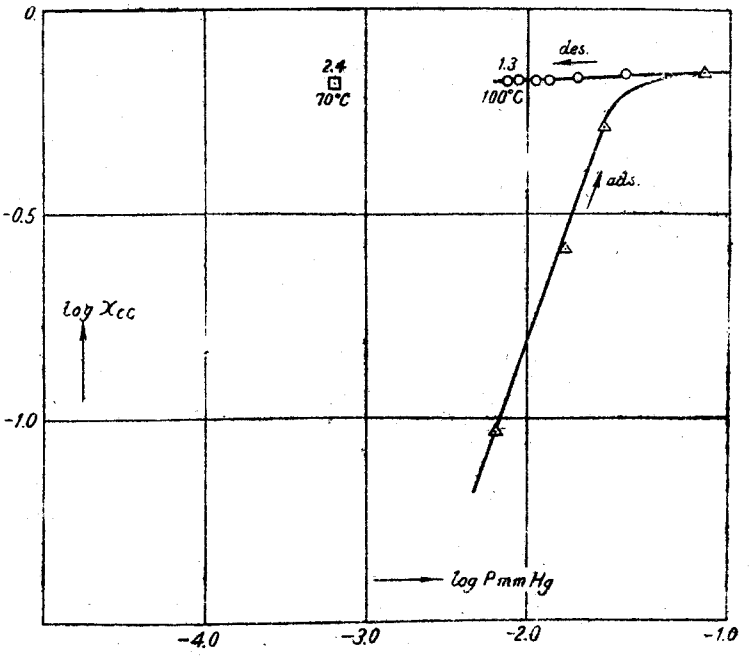
*) 一度 $-80°C$ の溫度に保つてから再び液態空氣の溫度に戻した場合壓は直ちに元のものに復する．




第 六 圖　ニッケルに對する一酸化炭素の等溫吸着及び分解量

であるに對して 200°C では略同等に 300°C では分解量が著しく多い.

次に各溫度で氣相の一酸化炭素を一定量コックを開けて排氣した所，これに伴つて吸着して居た一酸化炭素は脫着せず吸着は完全に不可逆的であることが認められた.




第 七 圖　ニッケルに對する一酸化炭素の等溫吸着 100°C, 70°C

然し乍ら一酸化炭素の吸着を進めてゆき或る吸着量に達すると始めて可逆的に吸着，脱着のおこることが認められる．即ち第七圖に示すやうに 100°C に於て一酸化炭素吸着量が凡そ 0.7 cc に達した頃極く小量の一酸化炭素を系の外に排除すると明かに脱着が認められた．

そこでこの狀態で 100°C と 70°C の間で溫度變化を繰返したところ，吸着，脱着が直ちにおこつて夫々の溫度で再現的に吸着平衡壓が與へられた．圖中の番號はその觀測順序をあらはす．

この部分に於て吸着量は殆ど溫度により變らないから

$$\left(\frac{\partial \log P}{\partial T}\right)_x = \frac{\Delta\varepsilon^{CO}}{RT^2}$$

なる式より一酸化炭素の吸着熱を求めた所，18 Kcal/mol となつた．一酸化炭素は白金黑の場合と同樣にニッケル表面に於ても炭素原子と酸素原子とに解離吸着して居る可能性がある．*)

若しさうであるとすれば吸着した炭素原子及び酸素原子はお互に獨立であつて一ケの吸着炭素原子が脱着する場合どの酸素原子一ケと對を作つて一酸化炭素ととて脱着しても或は又酸素原子二ケを拾つて炭酸ガスを生成し氣相へ移行してもよい譯である．

吸着が不可逆より可逆に移る所では一酸化炭素が解離吸着するものとし，分解反應を無視すれば凡そ

$\frac{2\times0.661\times6.0^6\times10^{23}}{22.400} = 3.6\times10^{19}$ のニッケル原子が炭素及び酸素原子により弊れたことになる．

一酸化炭素がニッケル結晶面 (110) 及び (100) 等の如何なる距離のニッケル原子對に對して解離吸着するかわからないけれどもニッケル表面積 $25\times10^4$ cm²/g を考慮すれば凡そ $\frac{1}{3}$ 乃至 $\frac{1}{2}$ の吸着率に達するまで不可逆的に吸着することになる．

かかる不可逆より可逆への吸着の轉移が何故おこるものか正確な議論は今のところ出來ない．然し吸着率のかなり大きいところにその轉移のあるところから推して吸着體同志の反撥ポテンシャルエネルギーが効き始め吸着熱が急に減少して脱着の活性化エネルギーを低下せしめたことに因るものとすることも可能であらう．

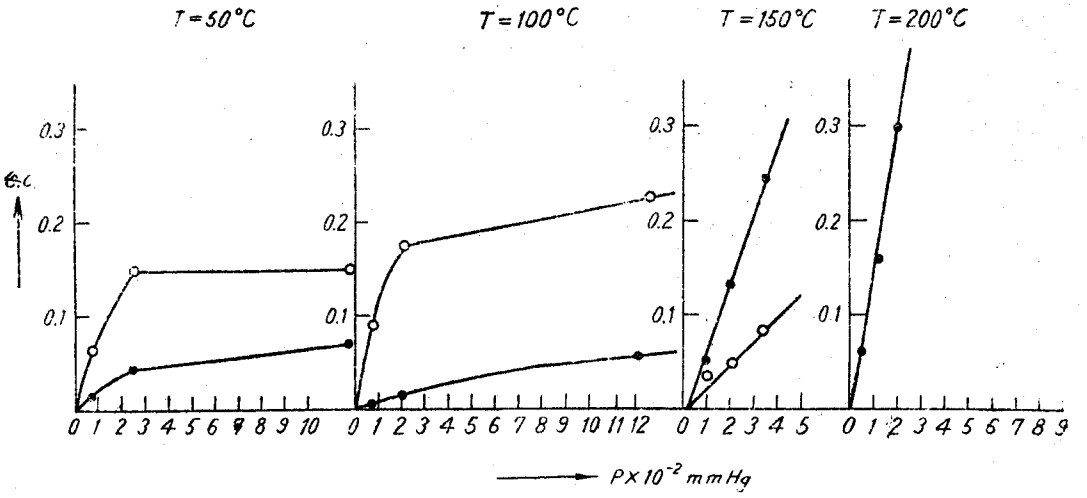
## コバルトに對する一酸化炭素の吸着及び分解の測定結果並びに其の考察

非常に速かな吸着及び炭酸ガス生成を伴ふ分解反應がニッケルの場合と同樣に不可逆的に進行する．只異る點はニッケルでは吸着と分解にあづかる一酸化炭素の比が 200°C に於て兩者殆んど相等しくこれよりも高溫域では吸着量が分解量に比し小さく低溫域では大きくなるに對してコバルトでは 200°C 附近で殆んど分解反應のみ進行し，吸着量は實驗誤差範圍内で認められないことである．**)

---

*) 正確な議論は今後の研究に俟たねばならない．然し純鐵の場合（吸着して居る C 及び O 原子は相互に關係を有する（管；近日發表））と反應論的に比較して推論すると解離して居る可能性がある．

**) 炭酸ガスがコバルトに吸着しないとして，其の發生量を觀測し算出したものである．若し相當の吸着をするものであれば，炭酸ガス發生量はそれだけ少く評價され，見掛上一酸化炭素としての吸着量に見積られる譯であるが，結果は與へた氣態一酸化炭素が全部炭素及び炭酸ガスに變つたものとして觀測されるから，コバルトに對する炭酸ガスの吸着は無視してよいものと思へる．




第八圖コバルトに對する一酸化炭素の等溫吸着及び分解　○ 吸着量　● 分解量

50°C, 100°C, 150°C 及び 200°C に於ける一酸化炭素の吸着量及び分解量を各壓に就て觀測した結果を第八圖に示す.

ニッケルと同じやうに或る吸着量に達すると可逆的となるが, 100°C に於ける一酸化炭素の等溫吸着と其の可逆的な模様を脱着並びに溫度變化により調べた結果を第九圖に示す.

これより一定吸着量に於ける吸着熱を計算すると 20±2 Kcal/mol 程度となる. 一酸化炭素の吸着熱が水素の 18 Kcal/mol (200°C) よりも約 2 Kcal/mol 大きいといふことは, 還元ニッケル及び白金黑の場合逆に數 Kcal/mol 小さいことと照合して甚だ興味のあることである.

今一酸化炭素の吸着熱が吸着量と共に一定の 20 Kcal/mol を有して居るものとして同壓の水素及び一酸化炭素が夫々コバルトに吸着して居る時の吸着率の比を 200°C に於て大略求めて見る. と次のやうになる.

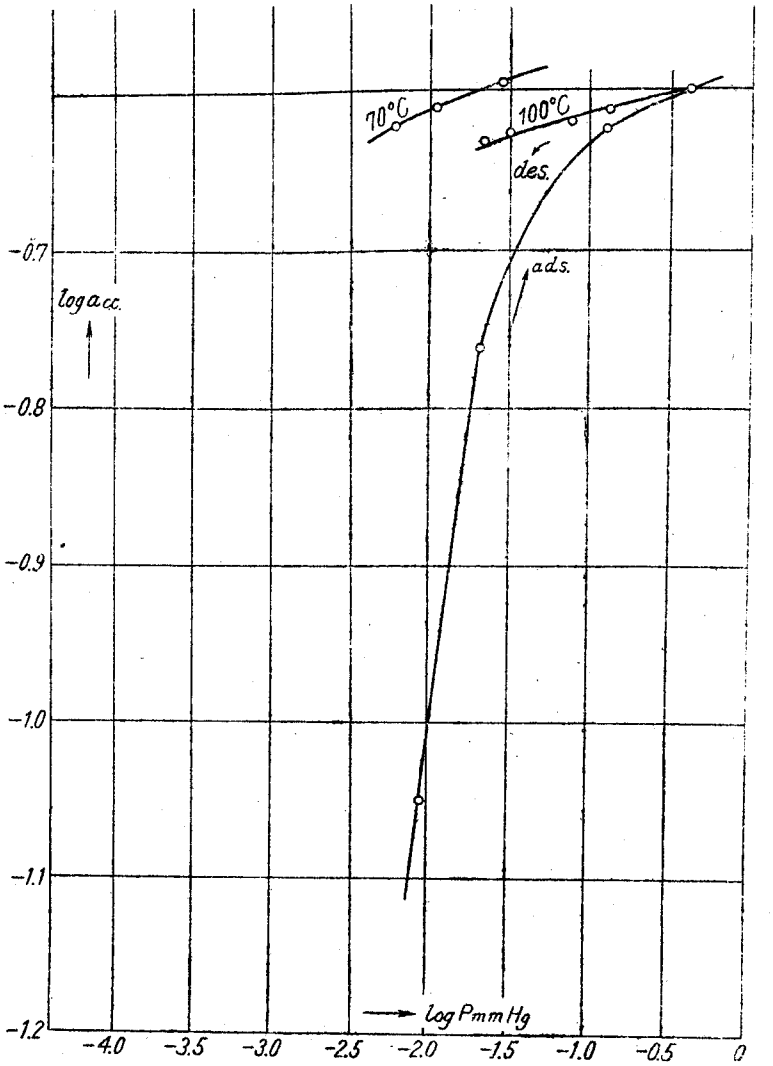
$$\left(\frac{\theta_H}{\theta_C}\right)^2 = \left(\frac{m_{CO}}{m_{H_2}}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{2I_{CO}}{I_{H_2}} e^{-\frac{2000}{RT}} \approx 4\ 00$$

$$\frac{\theta_H}{\theta_C} \approx 20$$

但し $\theta_H$, $\theta_C$ は H 原子及び C 原子の吸着率, $m$ は質量 $I$ は慣性能率である. 卽コバルト表面に於ける水素原子の濃度は吸着炭素原子の 20 倍程度である. 勿論實測吸着熱の誤差等を考へればこの比は相當變動するけれ共還元ニッケル及び白金黑の場合の同樣な計算に比すれば兩者の濃度が極めて近接したものであることは明かである.*)

一酸化炭素の吸着より分解への進行過程が溫度によつて如何になるかと言ふことは, 100°C 及

*) 白金の場合, 一酸化炭素の吸着熱 11 kcal/mol 及び水素の吸着熱 18 kcal/mol から同樣の計算をおこなうと $\frac{\theta_H}{\theta_C}$ が $10^6$ 位になる.

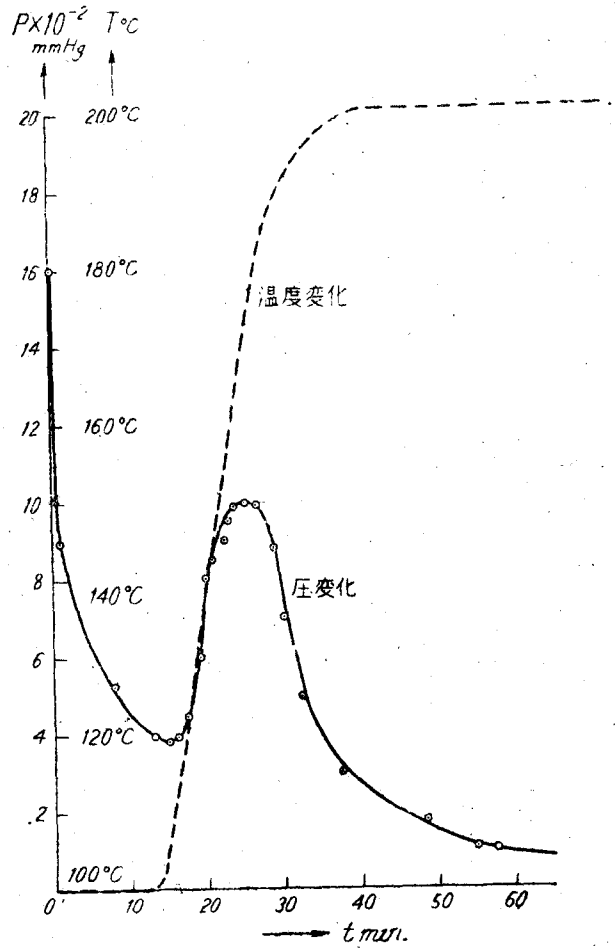



第九圖　コバルトに對する一酸化炭素の等溫吸着（100°C, 70°C）

び 200°C に於ける兩者の割合と Fischer 合成反應の溫度を考慮すれば合成反應と密接な關係にあるやうに思へる.

そこで第十圖に示す樣に 100°C に於て一酸化炭素を吸着せしめその壓變化を或る時間追跡し急に電氣爐の溫度を上げて 200°C に保つた.

卽 100°C では大部分吸着による壓の減少が認められる. 吸着平衡に近づきつつある時溫度を上げると壓が上昇する. これは脫着によるものとすべきであらう. 然し乍ら或る溫度卽 170°C—180°C 域に達すると再び壓が急に減少して來る. 200°C で一酸化炭素は總べて分解することは, 先の實驗で知れて居るからこの現象は $2CO(a) \rightarrow C + CO_2$ により生成した $CO_2$ が液態空氣の溫度にあるトラップに凝縮し空いた觸媒面に次々吸着する一酸化炭素も同樣に分解し壓が減少するものと考へられる.




第　十　圖

以上の觀測より Fischer 反應の機構に就て考察を加へて見る.

反應ガスの水素及び一酸化炭素は夫々原子に解離して吸着する.

即　　$H_2 \longrightarrow H(a) + H(a)$　　(1)

$CO \longrightarrow C(a) + O(a)$　　(2)

$H(a)$, $C(a)$ 等は夫々吸着水素原子及び炭素原子である. これ等の濃度は不可逆的に吸着して居る炭素原子も含めて考慮におけば略同程度である.

次に觸媒面でおこり得る反應は

$2H(a) + O(a) \longrightarrow H_2O$　　(3)

$C(a) + 2H(a) \longrightarrow -CH_2-$　　(4)

$C(a) + 2O(a) \longrightarrow CO_2$　　(5)

$-CH_2- \longrightarrow nCH_2$　　(6)

等であるが (5) の反應が 200°C 附近より溫度上昇と共に著しく急速に進行するといふ事實は

特に注意されなければならない.

(3) の反應も極めて速く酸化コバルトの水素による還元速度はニッケル及び鐵等の同族元素の場合に比して特に大きい.

Fischer 反應で水が生成體として與へられ溫度上昇とともに急に炭酸ガスへ移り變ることは (3) の反應の溫度係數よりも (5) のものが大きく 200°C 附近で速度の大小が逆轉するものとして說明されよう. 一酸化炭素と水素の低壓に於ける反應の速度論的研究に就いては稿を改めて後に發表する.

## 要　　約


1. 白金黑に對する一酸化炭素の等溫吸着を壓力 1 mm Hg 以下, 300°C, 280°C, 220°C, 200°C 及び 180°C の各溫度に於て夫々觀測した.

2. 一酸化炭素の分解反應 $2CO \rightarrow C + CO_2$ はこの程度の溫度では進行しない.

等溫吸着より吸着熱を求めた所何れの溫度域のものに就いても吸着量と共に恒定な 11.000 ± 0.500 Kcal/mol となり Taylor 等の直接法に依る觀測値 35 → 10 Kcal/mol と吸着量と共に激減するものとはおよそ對蹠的なものを與へた.

3. 觀測された吸着熱を用ひ等溫吸着を統計力學的に計算し一酸化炭素の吸着狀態に就いて考察した所 $CO \rightleftarrows C(a) + O(a)$ で示される解離吸着が妥當であつた.

4. 還元ニッケル存在の下に一酸化炭素は先づ次の二反應が不可逆的に

$$CO \longrightarrow CO(a), \qquad 2CO(a) \longrightarrow C(a) + CO_2$$

著しく速かに進行する.

5. 一酸化炭素の吸着及び分解に消費される量は 20°C より 300°C にわたる溫度域で壓にのみ比例する. 然し乍ら吸着量と分解量との比は溫度により異り 100°C では凡そ 9 割が吸着し 300°C で逆に凡そ 9 割が分解する.

6. 一酸化炭素の吸着はある吸着率をこへると可逆的となる. 可逆的に吸着する狀況に於ける吸着熱は約 18. Kcal/mol である.

7. 還元コバルト存在の下に一酸化炭素はニツケルに於けると同樣先づ不可逆的な吸着及び分解反應が進み, 或る吸着率に達しはじめて可逆的な吸着がおこる.

8. コバルトに對する一酸化炭素の吸着熱は可逆吸着の認められる狀況の下に 20±2 Kcal/mol である.

9. 一酸化炭素及び水素を夫々等壓コバルトに觸れさせた時の水素原子及び炭素原子の吸着率は略同程度である.

10. 一酸化炭素が炭素及び炭酸ガスに分解する速度は Fischer 反應の溫度附近より溫度上昇とともに著しく速かになる.


本研究に對し御助言を賜つた堀內壽郎教授に感謝する. 費用の一部は日本學士院にあづかつた.