



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	白金上, 水素アンモニア混合気体の適応係数の温度変化
Author(s)	戸田, 源治郎; TODA, Genjiro
Description	原報 Original Papers
Citation	觸媒, 15, 35-44
Issue Date	1958-03
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/22523">https://hdl.handle.net/2115/22523</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	15_P35-44.pdf



# 白金上, 水素アンモニア混合気体の 適応係数の温度変化

戸田 源 治 郎  
(北大理学部化学教室)  
(昭和33年2月6日受理)

## Temperature-Dependence of Accommodation Coefficient of Gas Mixture of Hydrogen and Ammonia on Platinum

Genjiro TODA

### Abstract

Observations were conducted on the heat discipation from platinum filament in a thermal conductivity gauge filled with  $H_2-NH_3$ -mixture and kept in  $0^\circ C$  bath, raising the temperature of the filament gradually from  $30$  to  $50^\circ C$ . No abrupt change of the heat discipation rate was observed which might be expected from such change of the accommodation coefficient accompanying the N-point phenomena, i.e. the discontinuous change of the rate of exchange between hydrogen and ammonia at ca.  $40^\circ C$  as observed by Kaneko and Enomoto [*Shokubai*, Hokkaido Univ., No. 6, 8 (1950)].

Reported anomalies [Kaneko, *Shokubai*, Hokkaido Univ., No. 7, 98 (1951)] at the above N-point temperature of the resistance of Pt-black mass in the atmosphere of  $H_2-NH_3$ -mixture and of the pressure of  $NH_3$  at adsorption equilibrium on Pt-black were reexamined but not reproduced.

### 緒 言

白金触媒の存在下では, 水素とアンモニアは電離水素分子  $H_2^+$  を中間体として交換反応を起すであろうという理論的予想の下に, 金子, 榎本は, 重水素アンモニアと軽水素との交換反応を研究した<sup>1)</sup>. その結果, この交換反応速度の対数  $\log v$  と絶対温度の逆数  $1/T$  との関係は, 中間に不連続部分のある, ほぼ二本の直線によつて与えられることが分つた (この関係を金子等はその形から N 点現象と名付けた). このような交換反応速度と温度の関係の非直線性の原因として, 金子等は, この交換反応が次の三つの機構の中の何れかをとるためであろうと予想した:

- (1) 中間体は常に  $H_2^+$  で変則点の温度でアンモニアの蒸散が起る。
- (2) 中間体は常に  $H_2^+$  で問題の温度でアンモニア分子の規則—不規則転移が起る。

1) 金子・榎本, 触媒, 第6輯 (昭25), 8.

(3) 問題の温度で中間体が  $H_2$  から  $H(a)$  に変る。

これを確かめるために、金子等は、N点現象のアンモニア圧に対する依存、白金黒の抵抗の温度並びに封入気体の種類に対する依存、及び白金黒によるアンモニア吸着量の温度依存等を調べ、これらの結果からN点現象が起るのは、白金面上に吸着したアンモニア分子の排列の規則一不規則転移並びに  $H_2$  が  $H(a)$  に変るためによるものだと確らしいと結論した<sup>2)</sup>。

もしそうであるならば、変則点の温度の上下では、白金面上のアンモニア及び水素の吸着状態が違っていることになるから、白金表面から気体分子によつて運ばれる熱量は、白金表面の温度を徐々に高くして行つた場合、この温度附近で温度に対して直線的に変らないことが予想される。

本研究は、この可能性を確かめるために行われた。

## §1. 方 法

Amdur<sup>3)</sup>等は、白金線上の種々の気体の適応係数が吸着量と共に直線的に変わり、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、白金表面上に於て、アンモニア及び水素の吸着量又は吸着状態が違えば、白金表面と気体分子との適応係数が変ることが類推される。そうならば白金線条を張つた熱伝導計を使つて、アンモニア、水素の圧を一定に保ちながら、線条の温度を徐々に上げて行けば、変則点の温度 (40°C) 附近で熱伝導量が変則的に変る筈である。逆に、このような変則が見出されれば、この温度で、白金表面上の水素、アンモニアの吸着量又は吸着状態に変化が起つたと推定出来、N点現象を明らかにする一つの手がかりを与えることになる。

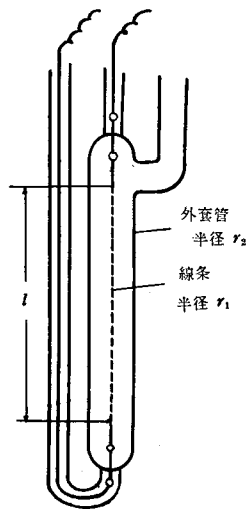
## §2. 測 走 方 法

第1図のような、線条の半径  $r_1$ 、外套管の半径  $r_2$ 、長さ  $l$  の熱伝導度計の線条加熱温度を  $T_1$ 、外套管の温度を  $T_2$  (但し  $T_1 > T_2$ ) とすれば、線条表面から、内部に満された比熱  $C_v$ 、圧  $p$ 、熱伝導度  $K$  及び恒圧比熱と恒容比熱の比  $\gamma$  なる気体によつて単位時間に外套管に運ばれる熱量  $W_{\text{cond}}$  は、

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

$$\text{但し } g = \frac{2-a}{a} \cdot (2\pi RT)^{\frac{1}{2}} \frac{K}{(\gamma+1)C_v p}$$

によつて与えられる<sup>4)</sup>。ここで  $a$  は気体と線条面との適応係数、 $R$  は気体常数 (但し 1 g 宛) である (線条の両端から失なわれる熱量、及び輻射により失なわれる熱量等は  $W_{\text{cond}}$  に比べて小



第1図 熱伝導度計

2) 金子, 触媒, 第7輯 (昭26), 98.

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

I. Amdur, M. M. Jones and H. Pearlman, J. Chem. Phys. 12, 159 (1944).

4) E. H. Kennard, Kinetic Theory of Gases, Mc. Graw-Hill Book Co. (1938), p. 312 参照.

さいとして無視した)。

この熱量は、定常状態では、線条の抵抗  $R'$  を通つて流れる電流  $i$  により発生したジュール熱によつて補われているから

$$W_{\text{cond}} = \frac{i^2 R'}{J} \quad (2)$$

今、線条の温度を徐々に変えて行くと、(1)及び(2)式に従つて、その温度に線条を保つに必要な電流が変化する。一方、もし前記のように  $40^\circ\text{C}$  附近の変則点で線条表面の気体の吸着量又は吸着状態が変るものとすれば、これが熱伝導量の変化として測定にかかるためには、これによる熱伝導量変化が線条の温度変化のみによつて起る熱伝導量変化の実験誤差を超える大きさをもっていることが必要である。次にいくつかの仮定の下にこの点を調べて見る。

今、外套管の温度を  $0^\circ\text{C}$ 、線条の抵抗の温度変化が  $R = R_0(1 + aT)$  で表わされるとする(但し  $R_0$ :  $0^\circ\text{C}$  に於ける抵抗,  $a$ : 抵抗の温度係数)。(1)式右辺分母第二項は以下に示す条件下では第一項に比べて小さいから、これを省略して次式を得る。

$$\frac{i^2 R_0}{J} (1 + aT) = \frac{2\pi K l T}{\log \frac{r_2}{r_1}}$$

$$\therefore \frac{1}{i} \frac{di}{dT} = \frac{1}{2T + 2aT^2}$$

$T_1 = 40^\circ\text{C}$ ,  $a = 4.0 \times 10^{-3} / ^\circ\text{C}$  とすれば

$$\frac{1}{i} di = \frac{1}{92.8} dT \quad (3)$$

一方、適応係数の変化による熱伝導量の変化は(1), (2)式から

$$\frac{1}{i} \frac{di}{da} = \frac{K(2\pi RT)^{\frac{1}{2}}}{\left(\log \frac{r_2}{r_1} + \frac{g}{r_1}\right) r_1 (r+1) C_v p a} \quad (4)$$

によつて与えられる。

水素とアンモニアとの混合気体の熱伝導度  $K$ , 比熱  $C_v$ , 及び平均分子量を組成について加成的とすれば、水素 5 cmHg, アンモニア 10 cmHg の混合気体について、次の値を得る。

$$K = 0.144 \times 10^{-3} \text{ cal/cm deg sec}$$

$$C_v = 0.477 \text{ cal/g}$$

$$\text{平均分子量} = 13.2$$

これらの値を(4)式に入れると

$$\frac{1}{i} di = \frac{1.33 \times 10^{-2}}{a^2} da$$

(但し  $r_1 = 0.025 \text{ mm}$ ,  $r_2 = 0.5 \text{ cm}$ ,  $T = 40^\circ\text{C}$  とする)。

もしこの変則点附近で両気体について平均の適応係数が  $0.3^{\text{D}}$ , 適応係数の変化が  $0.1$  あつたも

5) 白金上水素の適応係数は数 cmHg 程度の所では  $0.34$ , 同じくアンモニアは  $0.66$  と報告されている。

B. G. Dickins, Proc. Roy. Soc. A 143, 517 (1934).

のとすれば

$$\frac{\Delta i}{i} = 1.47 \times 10^{-2} \quad (5)$$

(3) 及び (5) 式の比較により、もし適応係数が 0.1 変化した時は、線條の温度を  $1^\circ\text{C}$  上げた時と同じ程度  $i$  を変えることになる。従つて吸着量又は吸着状態の変化がこの程度の適応係数の変化を起すとすれば、それによつて起る熱伝導量の変化は充分測定出来る筈である。

### § 3. 試 料

用いた試料は次の通りである。

#### (1) 白金線

田中貴金属工業株式会社製(純度 99.92% 以上)、直径 0.05 mm のものを使った。

#### (2) アンモニヤ

ボンベからのアンモニヤを液態空気で冷したトラップ中にとり、苛性カリをつめた管中を数回通して脱水、脱炭酸ガスを行つた後、数回分溜を繰り返してナトリウム金属を入れたガスフラスコに溜えて使用した。

#### (3) 水 素

電解水素をパラジウム盲管を通して精製し、毒拔用白金黒を入れたガスフラスコに溜えて使用した。

### § 4. 測定装置及び測定法

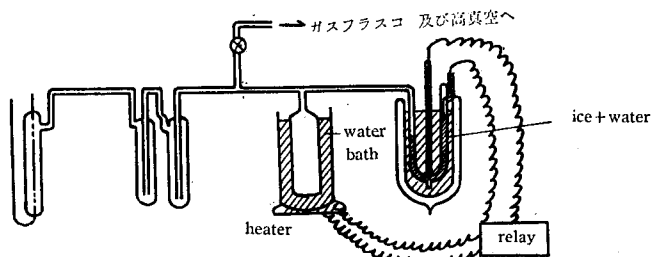
使用した熱伝導度計は、内径 1.0 cm、外径 1.2 cm の硝子管に直径 0.05 mm、長さ約 10 cm の白金線を張つたものである。この熱伝導度計は、測定時には、蒸留水で作つた氷水を攪拌して一定温度に保つた魔法瓶中に浸される。

熱伝導度計中の圧を一定に保つために、図のような簡単な恒圧装置を用いた(第 2 図)。

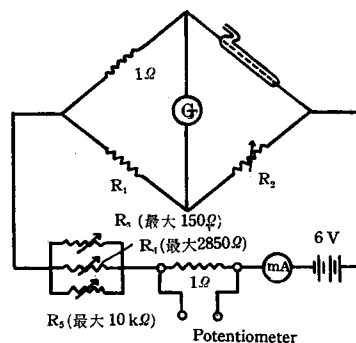
測定に使用した電気回路は第 3 図の通りである。熱伝導度計の線條の抵抗がホイートストン橋の一つの腕になるように挿入し、予め定められた線條の抵抗値でこの橋が平衡を保つように電流を抵抗  $R_3$ 、 $R_4$  及び  $R_5$  によつて調節する。この時の電流値を回路に挿入された  $1\ \Omega$  の抵抗の両端の電位差から求めるようにしてある。

熱伝導度計直前のトラップは 2 本共  $-60^\circ \pm 5^\circ\text{C}$  のアルコール冷浴によつて冷される。

測定に先立ち、予め熱伝導度計の線條は数 cmHg の水素中で  $450^\circ\text{C}$  に加熱還元後、真空中で数分間  $1100 \sim 1200^\circ\text{C}$  で灼熱した。その後再び水素を熱伝導度計中に入れ、各温度に於ける線條の抵抗値を微小電流を



第 2 図



第 3 図

通して測定しておく。

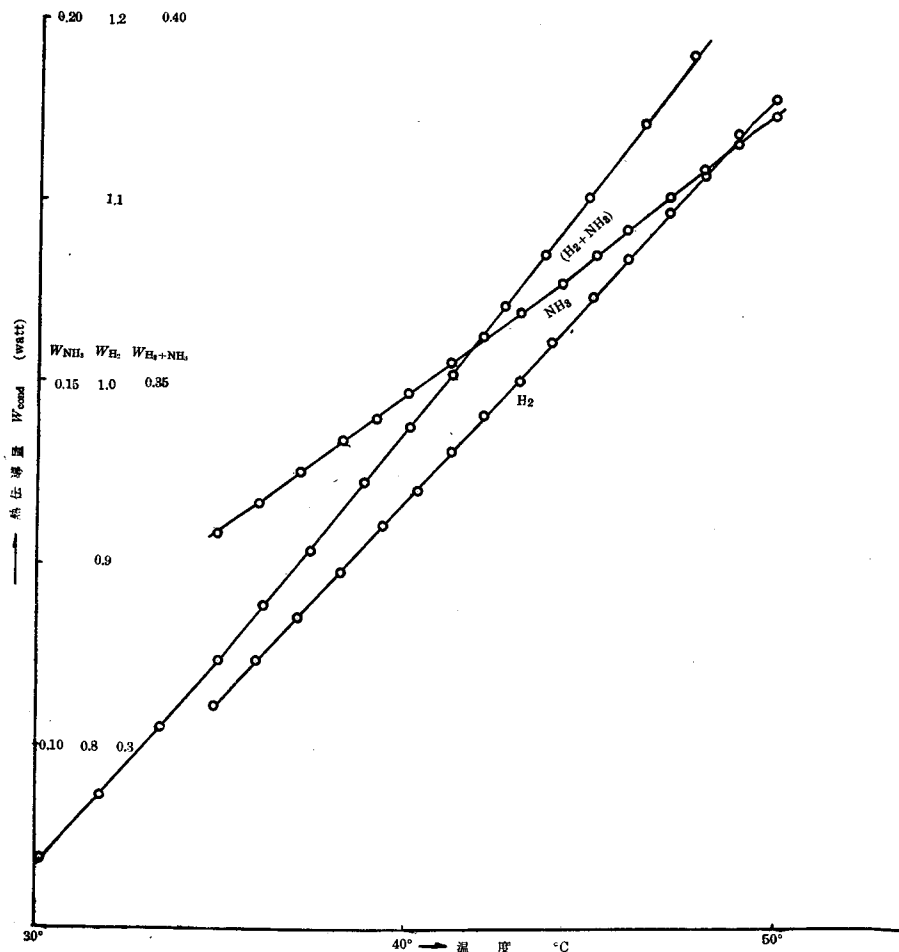
### §5. 結 果

第4図に得られた結果を示す。横軸は線条の温度を、縦軸は毎秒線条から運び去られる熱量 (watt) を示す。図中、直線の傍に示した  $H_2$ ,  $NH_3$  は熱伝導度計に満された気体の種類を示し、 $H_2+NH_3$  は混合気体 (水素圧 4 cmHg, アンモニア圧 9.9 cmHg) を示す。何れの場合も圧は 139 cmHg である。縦軸のスケールは、各気体毎に別々にしてある。

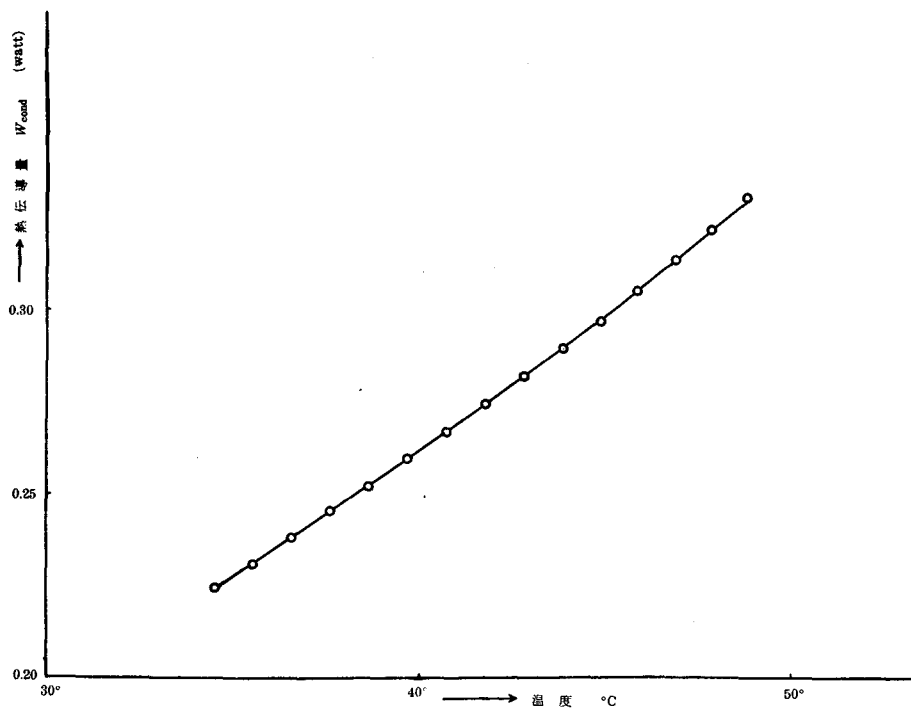
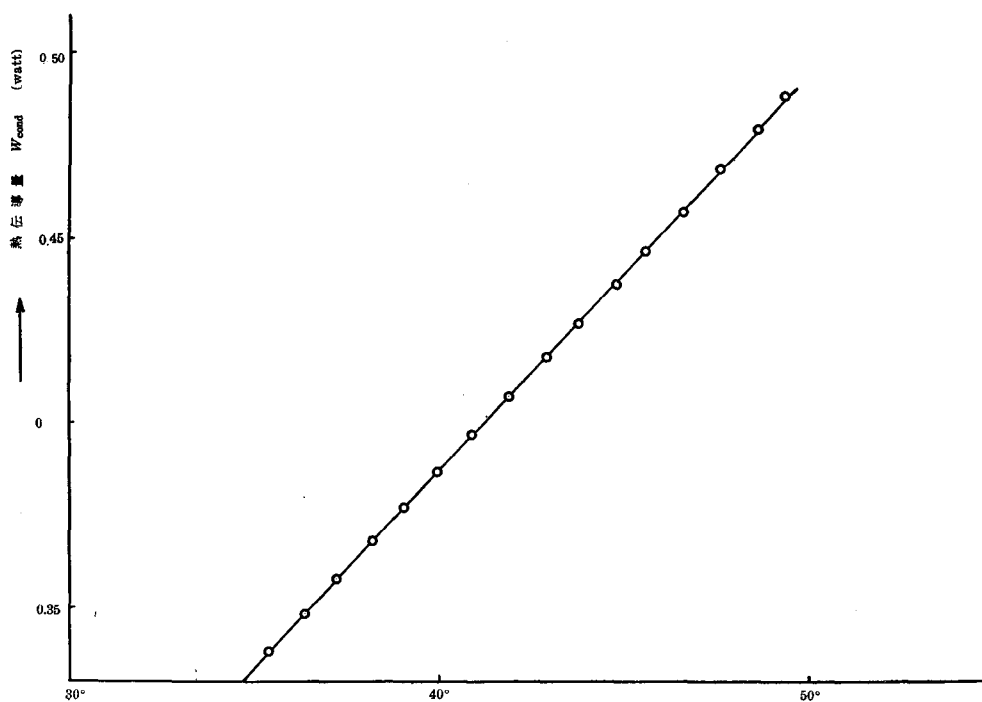
混合気体の場合、水素又はアンモニア単独の場合同様、 $40^\circ C$  附近で何等変則的な現象は見出されなかつた。

測定中トラップをつけたアルコール冷浴の温度が徐々に上昇して補集されていた不純物が蒸発し、白金表面を汚すことが考えられるので、グリースコック (第2図) の代りに水銀カットオフを使い、トラップを除去して測定したが、やはり  $40^\circ C$  附近で何等変則的な現象は見出されなかつた (第5図)。

又更に、水銀蒸気の影響を除くために、気体を導入した後、熱伝導度計を封じ切つて (従



第4図 各種気体に対する熱伝導量の温度変化<sup>(I)</sup>

第5図 熱伝導量の温度変化(II) ( $\text{NH}_3+\text{H}_2$ )第6図 熱伝導量の温度変化(III) ( $\text{NH}_3+\text{H}_2$ )

つて恒圧ではなしに)測定を行つたが、やはり変則的な現象は見出されなかつた(第6図)。

### §6. 結果の考察

以上の結果より、金子等が見出した水素アンモニア混合気体中で白金表面に現われる変則的な現象は、同気体中の白金表面の適応係数の変化としては測定出来なかつた。実験の精度から、もし適応係数に変化があるとしても、 $40^{\circ}\text{C}$ 附近で適応係数が0.3位とすれ、0.01以下でなければならぬ。

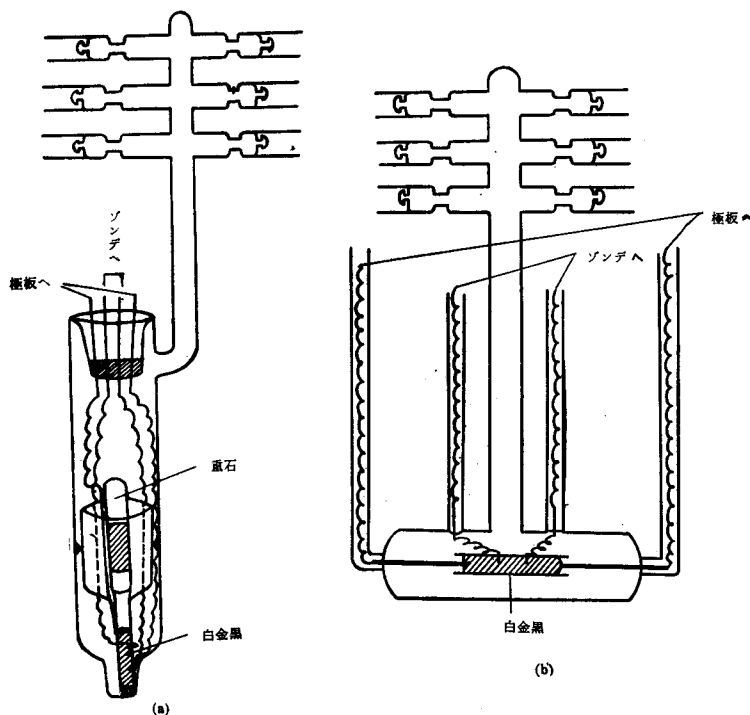
### §7. 金子等の実験の追試

金子等は所謂N点現象を最初重アンモニアと軽水素との交換反応で見出し、この現象を明らかにするために混合気体中の白金黒の抵抗の温度変化と、白金黒上のアンモニアの吸着を調べている。我々はN点現象を更に明確にしたいと考え、金子等の行つた混合気体中の白金黒の抵抗の温度変化の実験と、白金黒上のアンモニアの吸着の実験を追試した。

#### (1) 白金黒の抵抗の温度変化の測定

金子等の報文にある通り、白金黒を径5mm位のガラス管中につめたが、白金黒の層の中程2箇所(それらの間隔は5mm位)に白金線のゾンデを封じこみ、層の両端を導線の付いた白金極板でおさえた。このガラス管を第7図に示すように縦(a)又は横(b)になるようにガラス容器に封じ込んだ。縦おきの場合には、上側の白金極板の上に一定重量の重石をのせ、一定圧の荷重の下に抵抗を計るようにした。

この第7図に示す装置を電気炉中で $200^{\circ}\text{C}$ に十数時間排気した後、アンモニア若しくは水素又はそれ等の混合気体を導入して抵抗を測定した。



第7図 抵抗測定装置

抵抗は白金黒の層に 25 mA 位 (金子の場合には 2 mA 位) の電流を通し、層の中程に封入した二つのゾンデ間の電位差から計算して求めた。

得られた結果の内の数列を第 8 図及び第 9 図に示す。

金子等の結果と異なる点は

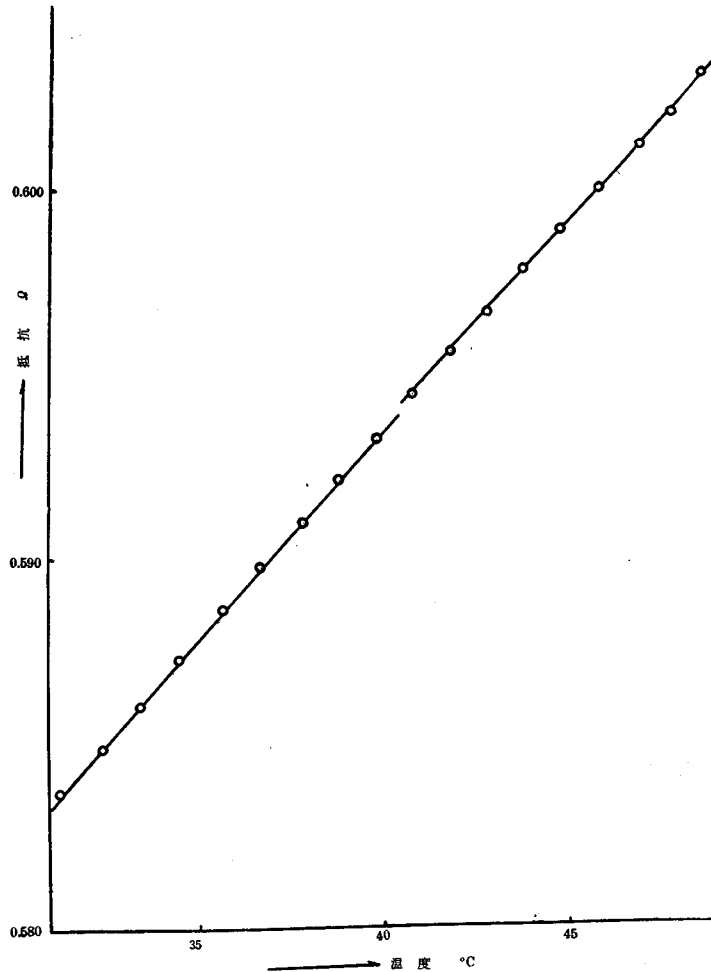
(a) この粉体の抵抗の測定は非常に再現性に乏しかつた。特に微少な振動によつても敏感に抵抗値が変つた。

(b) 金子等の結果とは異なり、常に  $10^{-3}/^{\circ}\text{C}$  程度の抵抗の温度変化があつた (白金金属の抵抗の温度係数は  $4.0 \times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$ )。

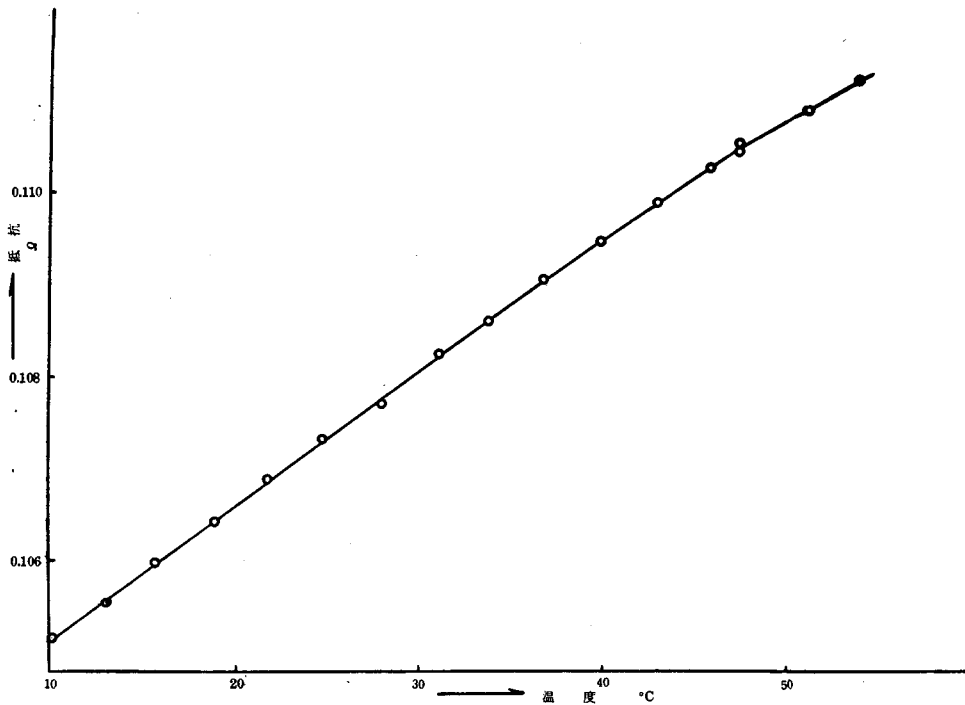
(c) 金子等の場合抵抗値が  $30 \Omega$  位あるのに比しずつと小さく  $0.6 \sim 0.1 \Omega$  程度であつた。

測定を繰返し繰返し行つた結果、第 8 図に出るような不連続点は常にこの温度で出るとは限らず、第 9 図のように現われなかつたり、又他の温度で出たりした。但し何れの場合にも、不連続点が出る場合には、不連続点は高い温度で抵抗値が不連続的に増すように現われた。

尚、金子等の行つたようなホイートストーン橋による抵抗測定とゾンデ法による抵抗測定と



第 8 図 白金黒の抵抗の温度変化 (I) ( $\text{NH}_3 + \text{H}_2$  中)

第9図 白金黒の抵抗の温度変化 (II) ( $\text{NH}_3 + \text{H}_2$  中)

を同時に行い比較してみたが、ゾンデ法による方が遙かに再現的な単純な規則性のある結果を与えた。

#### (2) 白金黒によるアンモニア吸着の平衡圧の測定

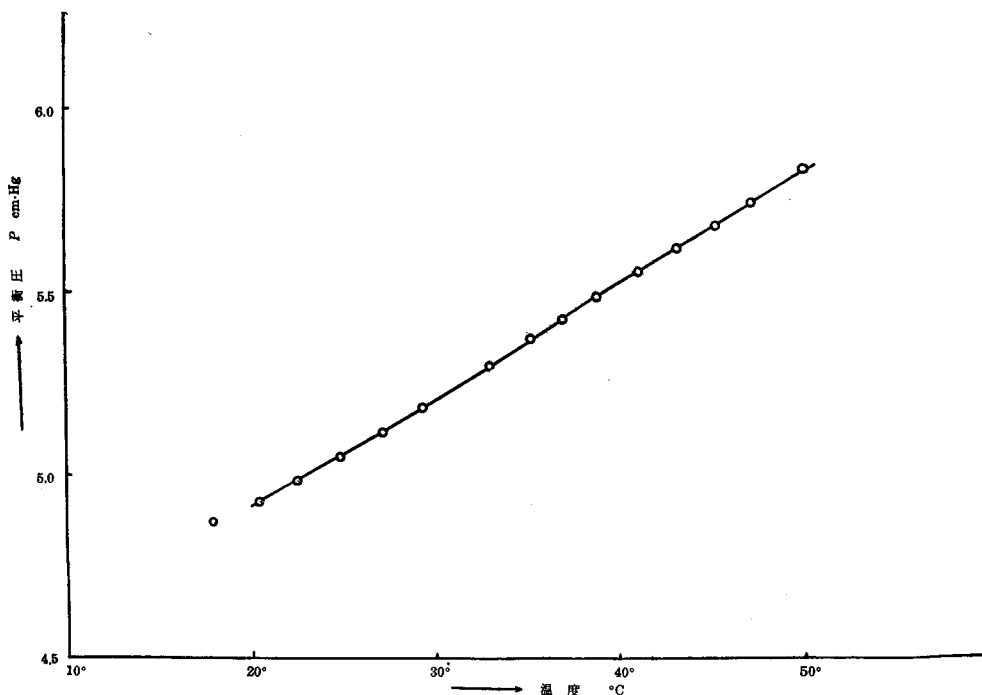
金子等の装置よりも dead space を  $1/3$  位に小さくして圧変化を大きく読みとれるようにし、又室温の変化を受けないように、試料容器以外の導管の部分(マンメーターを含む)を全部空気恒温室に入れた。

白金黒の熱処理及び測定方法等は、金子等の通りに行つた。得られた結果を第10図に示す。これから分るように白金黒上のアンモニアの平衡圧は、白金黒の温度を徐々に上げて行つた場合、 $40^\circ\text{C}$  附近で異常な変化は認められなかつた。

金子等の場合と異なり、マンメーターを含む導管の部分恒温を保つたのは、これらの部分の器壁にアンモニアが吸着し、室温の変化と共に脱離、吸着を起してこれが白金黒上アンモニアの吸着の平衡圧測定に無視出来ない誤差を与え、 $\pm 0.1^\circ\text{C}$  位の恒温にこの部分を保つことが必要なことが分つたからである。

我々の場合、空気恒温室を使つたので、白金黒を入れた容器の温度を  $20^\circ\text{C}$  から  $50^\circ\text{C}$  まで上げてから又温度を下げて来る一系列の測定の間中所要の恒温を保つことが出来なかつたが、 $35^\circ\text{C}$  から  $45^\circ\text{C}$  迄変える間、恒温室の温度は  $0.3^\circ\text{C}$  徐々に単調に上昇したに過ぎないから、ほぼ所要の恒温を保ち得たとしてよい。

以上行つた二つの追試は何れも金子等の報文にあるようなN点現象を支持する結果を与えなかつた。



第10図 平衡圧の温度変化

### 総 括

(1) 重アンモニアと軽水素の交換反応速度の対数と温度の逆数との関係が中間に不連続部分のあるばは2本の直線で表わされるという所謂N点現象から期待される適応係数の変化を調べるため、白金線を張りアンモニアと水素の混合ガスを満した熱伝導度計の熱伝導量を30~50°Cの温度域で測定した。

(2) その結果40°C附近では熱伝導量に何の異常も認められなかつた。

気体の性質の諸量に相加性を認め、又平均の適応係数を0.3と見積ると、この温度に於ける適応係数の変化はもしあつたとしても0.01以下でなければならない。

(3) N点現象を支持する実験即ち同上混合気体中の白金黒の抵抗の温度依存及び、白金黒によるアンモニア吸着の平衡圧の温度依存を追試したが、何れも上記温度で異常は認められなかつた。

終りに、本研究を行うにあたり終始御懇篤な御指導を賜つた堀内寿郎教授に厚く感謝する。又熱心に援助された北大理学部林信夫君にも厚く感謝する。