

低速度電子の衝突による化学變化

佐々木 申二

長 田 蓼 男

I. 普通一般に化学反應が瞬間的に起らずして相當の時間繼續すると云ふ事は反應系中の分子のある幾部分のみがそのまゝで反應することの出来る状態になつてゐるからである。反應が繼續するためにはこの活性分子を補給する必要がある。又普通の状態では殆ど全く反應の起つてゐない様な反應系にはある方法によつてこの活性分子を與へることによつて初めて認めらるゝ程の變化が起つて来る。

活性分子は普通の不活性分子に比して幾分の過剰な内部エネルギーを有すると考へられてゐる。従つて活性分子を作ることは適當な方法で不活性分子に必要量(又はそれ以上)のエネルギーを吸収せしむることにある。

是には色々の方法がある。溫度を上げるとは反應分子間の衝突を激烈ならしめ以て運動のエネルギーを必要な内部エネルギーに變化することゝ解釋されてゐる。(化学反應の輻射説によれば溫度上昇による反應速度の増加は黒體輻射の密度の増加によるためとも解釋されてゐるが其の妥當性は疑問である。分子混沌からわかる通りこの衝突は甚だ雜多である。平均的に衝突をより以上に激烈にすることは出来るが各衝突の激烈さを溫度の調節によつて制御することは勿論不可能である。

光によつて分子の活性化が出来る。併し之は分子の吸収し得る波

(134)

(佐々木中二・長田蓼男) 低速度電子の衝突による化学變化

長のみ有効である。分子のとり得る量子的状態がすべて相當な波長の光の吸収によつて生ずるものではない。光による活性化は之の大きな不便がある。殆ど同一な波長の光を得ることは假令常に困難ではないにしても斯様な單色の強い光源を得ることの困難はまたこの活性化方法の可なり大きな缺點である。

低速度の電子による活性化は此等の缺點や不便をある程度まで除くことが出来る。適當の陰極を用ふれば可なり大きな電子流が得られる。そして之には欲するまゝの速度従つて運動のエネルギーを與へることが出来る。尙一層の長所は光では不可能である様な量子状態を分子に與へる事が出来る。之の點に於て電子的活性化は熱反應に於ける活性の過程と類似の點が多い様に思はれる。従つて普通の熱反應の理論はこの方面の研究によつて貴重なる暗示を得ることゝ信ずる。尙この外複雑なる普通の放電による化學反應の機構もある程度まで明かにすることが出来る事は勿論である。併し普通放電の際分子イオンも亦その衝突によつて大なる役割を演ずることは疑ふ餘地もないが所謂低速度イオンによる化學變化の研究は未だ行はれてゐない。此の場合は電子の場合と異り各イオンの個性が發揮せられてきつと面白いと思ふが電子の場合以上の實驗的困難は免れることは出来まい。低速度電子の衝突法にも矢張缺點がある。先づ熱陰極を用ふことは之に觸れる分子を變化せしめる點に於て大いに困難を感じる。(尤も電子をば隔離した發生室から取り出してその化學的活躍を研究することも出来る¹⁾)。それから陰極から出る電子は陰極の溫度に相當したMaxwellの速度配分法則に従つてゐる。従つて陰極と格子電極に一定の電位差を與へても反應室に送り込まれる悉くの電子に一定の運動のエネルギーを與へることは出来ない、之は大

きな缺點である。尙外に陰極線條に沿ふた電位降下や線條の機械的並に化學的耐久性等他の方法と同様に相當な不便はその優秀な長所に附隨することは免れることは出来ない。低速度電子の化學的應用は比較的最近のことである。低速度電子による原子や分子の興奮やイオン化及之に陽極線分析の併用した研究並に分子スペクトル理論の發達は益々化學的方面の研究を促してゐる。分子の分解に関する研究は可なり多數に上つてゐる。併し低速度電子による分子合成はその例が甚だ稀である。以下多くの内からたゞ水素窒素一酸化炭素の分解反應を選び水素と窒素一酸化炭素と水素との間の合成反應と併せて紹介しようと思ふ。

II. 電子衝突による水素分子の分解

4.3 volt 電子

水素分子の解離熱は 4.3 Volt (98000 カロリー) であることは分子スペクトルの方からかなりの正確さで知られてゐる。従つて 4.3 volt に相當する運動エネルギーを有する電子が水素分子に衝突したならば水素分子は解離するだらうと先づ考へられる。分子の解離は色々な機構によつて起るものである。只今の様な電子の衝突の場合には先づそのもつてゐる運動のエネルギーが水素分子を作つてゐる二原子間の振動のエネルギーに移る。そしてそのエネルギーの量が 4.3 volt に達する時は二原子はその間の引力に打勝つて正に辛じて相離散するのである。斯の様な過程の理論的考察によれば分子内の電子系に變化を起すことなく單に核間の振動エネルギーのみを増すことは假令之が起りうるとしても甚だ稀にしか起らないものである。況んや水素分子の解離には核振動は約十二量子を吸収する必要があるから益この種の解離が困難であることがわかる。

(136)

(佐々木申二・長田蓼男) 低速度電子の衝突による化学變化

Dorsch と Kallmann⁵⁾ は實驗的に之の種の水素解離が極微弱に起ることを明かにしてゐるが PbCl_2 が還元せられて黒くなることによつて之とても決定的の正確さを持つてゐる譯ではない。そしてこの解離の起るのは 4.3 volt の電子ではまだ認められぬ、漸く 7 volt 近くに至つて初めて辛じて認められる。彼等の概算によれば 800 000 回の電子の衝突中只僅一回の割合で分解が起るに過ぎぬ。

この際極微量の不純物例へば水銀等が興奮されてそのために水素原子が生じたかも知れぬといふ憂のあることを附記して置く必要がある。

電子の衝突によつて水素分子がその振動のエネルギーと廻轉のエネルギーを増加しその和が解離のエネルギーに等しいが又は之より大きい場合にはそれ自身では分解しなくとも他の分子と衝突することによつて分解することがある。これを水素原子の二次的生成といふ。Dorsch 及 Kallmann⁵⁾ の得た水素原子は一次的のものか又は二次的のものであるかは之を判斷する材料がない。

10.8 volt 電子の運動エネルギーは水素分子の中の一つの電子を一段高い量子的状態に持ち來すことが恰度できる。この電子はその歸還するに當つて核振動を 4.3 volt 以上に興奮することが出来る。この時水素原子は互にある速度を以て離散し連続スペクトルを發する⁶⁾、この現象は 10.8 volt 以上の電子の衝突に依つても起る。Dorsch 及 Kallmann は正に之の發光現象と之に伴ふ水素原子の盛なる生成を認めてゐる。水素原子は液態空氣で冷した器壁に吸着せられる。Hughes 及 Skellett⁶⁾ はこの性質を利用して水素原子の發生が 11 volt 近くから初まることを證明してゐる。而もこの發生速度と水素の氣壓の實驗的關係から水素原子は一次的に發生することを結論してゐる。

10.8 volt で興奮された水素分子は電子的である。従つて之が所謂 metastable の状態でない限りその平均生命は 10^{-8} 秒程度のものである。一方 metastable の水素分子は未だその存在が知られてゐない。もし興奮された水素分子が二次的に水素原子を生成するために他の分子の衝突を待つならば平均 10^{-6} 秒を要する。 $(10^{-1}$ mm Hg の壓力で) 10.8 volt の水素分子の二次的分解は故に極めて稀なことがわかる。

14.5 volt 電子のエネルギーは水素分子を興奮し一つの正常水素原子と一つの興奮された水素原子とに分解せしむるに正に必要且充分である。²⁾ 14.5 volt は水素原子の共鳴電壓 (Resonance potential) 10.2 volt と水素分子の解離エネルギー 4.3 volt の和である。Dorsch 及 Kallmann³⁾ は 15 volt 附近に於て水素原子發生が再び急激に増加することを觀察した。

斯の種の興奮された水素分子が他の分子との衝突によつて二次的に分解することの稀なことは前に述べたところと同じである。

16 volt 以上の電子は初めて水素分子をイオン化する。此のイオン化に當つて何んな種類のイオンが生ずるかといふ事は陽線分析(positive ray analysis) の助けによつて詳に知る事ができるが一方分光化学其他の智識から發生しうるイオンの種類を豫想することができる。

16 volt 電子:之は H_2^+ イオンを作るに充分なるエネルギーを持つてゐる。

17.8 volt 電子:水素分子分解のエネルギー $H_2 \rightarrow H + H$ 4.3 volt

水素原子のイオン化エネルギー $H \rightarrow H^+$ 13.5 volt

$H_2 \rightarrow H + H^+$ 17.8 volt

即 17.8 volt 電子は水素分子から一個の水素原子と一個の水素原子イ

(138)

(佐々木中二・長田蓼男) 低速度電子の衝突による化学変化

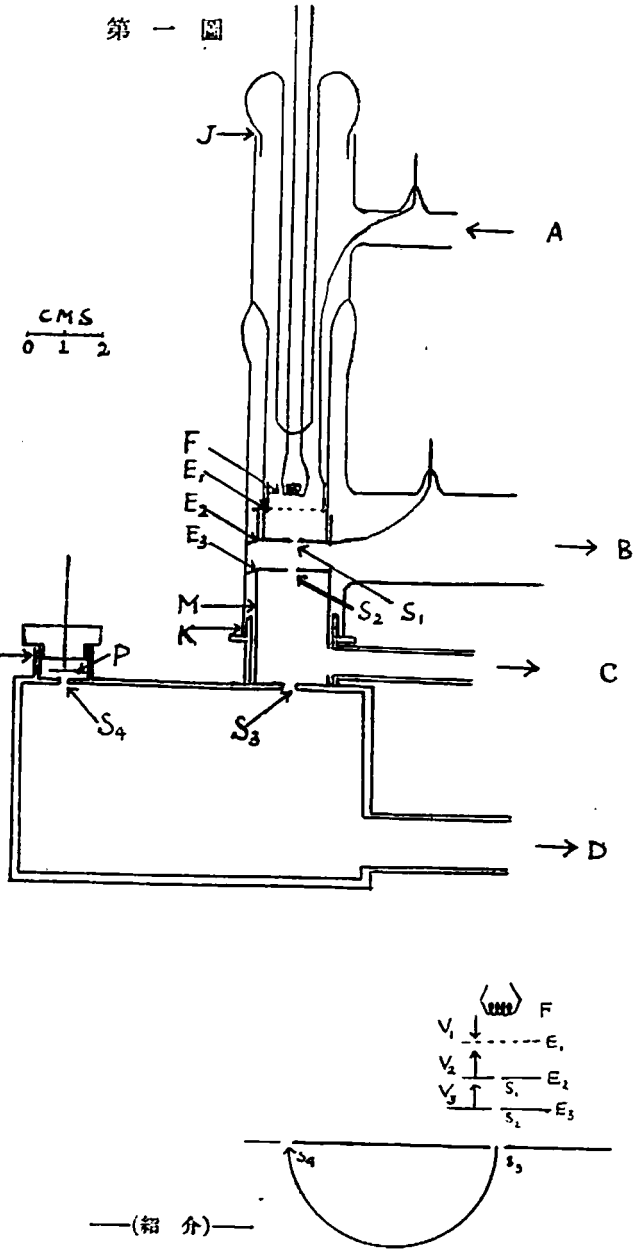
オンとを作るに充分なエネルギーを持つてゐる。

31.3 volt 電子: 同様な計算によつてこの電子のエネルギーは水素分子から二個の水素原子イオンを生ずるに充分である事がわかる。

扱實際發生するイオンの種類及その發現の電壓は豫想と一致してゐるであらうか。之を述べる前に陽線分析(又は magnetic analysis と云はれる)の原理を説明する必要がある。

装置は圖で示される。圖中 A から調べんとするガスを極く除々に入れ

第一圖



—(紹介)—

ながら B C D より絶えず排氣する。F はタングステン線條若しくはバリウム、カルシウム等の酸化物で被膜せられた白金線條から出来てゐる。此に對する E_1 , E_2 は夫々白金網で作られた電極であつて E_1 は格子となつて居り、 E_2 の中央には徑 0.1 耗の小穴 S_1 がある。M は軟鐵よりなる下底なしの中空圓筒であつてその下にある磁場の侵入を防いでゐる。その上底の中央には徑 0.2 耗の小穴 S_2 がうがたれてある。上底面 E_3 は E_1 , E_2 と同じく電極に使用される。此の圓筒の下部には大電磁石の兩極に挟まれた眞鍮の箱があつて S_1 , S_2 の延長線上に徑 2 耗の小穴 S_3 を有してゐる。此の小穴 S_3 と同一平面上の距りたる他の點に同じ大きさの小穴 S_4 がある。其の上部の小さい部屋の中には眞鍮で作られた圓板がエボナイトで絶縁されて取り付けられてある而してその板の端は非常に鋭敏な電氣計に連結してある。J K L は封蠟で封じてある。實驗にあたりては先づ F に電流を通じ此れを高熱する。而して E_1 -F 間には V_1 , E_2 - E_1 間には V_2 , E_2 - E_3 間には V_3 volt の電位差を與える。(各電極間に與えられる電壓の方向は電子の進む方向を指す矢を以て示してある)

F を出た電子は V_1 に相當するエネルギーを持つて E_1 に飛び込んで E_1 - E_2 間にて其處にあるガス分子と衝突して之をイオン化する此時生じたイオンは V_2 及 V_3 によりて次の (1) 及 (2) 式で示される v_1 及 v_2 の間のある速度 v を得て S_1 及 S_2 を通り S_3 に入る。

$$(1) \frac{1}{2}mv_1^2 = e[V_2 + V_3] \quad (2) \frac{1}{2}mv_2^2 = e[V_3] \quad v_1 > v > v_2$$

m はイオンの質量で e は其の電荷である。今 V_3 を V_2 に比して大きくとれば v は大體に於て v_2 に近くなるし又 V_2 を V_1 に比して大きくすればイオン化の現象が E_1 の極く近くで起こる事となるから v は v_1 と見てもいい様になる。結局 V_1 , V_2 , V_3 の調節により比較的

(140)

(佐々木中二・長田肇男) 低速度電子の衝突による化学變化

一定した速度を有するイオンを S_3 に送ることが出来る。 S_3 に入つたイオンが磁力によつて丁度半圓周を描いて S_4 に至るためには次の様な關係が満足されればよい。即磁場の強さを H , 半圓の半徑を ρ とすれば

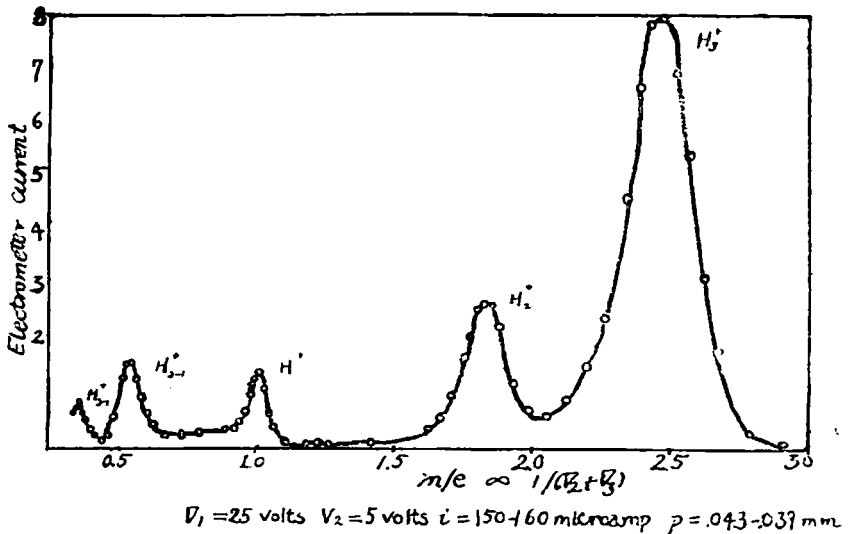
$$\frac{mv^2}{\rho} = Hev \dots \dots \dots (3)$$

そしてこのイオンの m/e は (1) (2) 及 (3) 式から相當の正確さで算出することができる。

此時使用される磁場の強は 5000–20000 ガウスであつて磁極間の距離並に磁極の斷面積は夫々 2.9 cm. $10 \times 9 \text{ cm}^2$ の程度のものである。

今 V_3 を連続的に變化して電氣計の示す電流を測定し $1/(V_2 + V_3)$ を横軸に電流の強さを縦軸にとる時は第二圖に示す様な曲線を得る。各の凸起は夫々一定の m/e を有するイオンの存在を示してゐる。こ

第 二 圖



—(紹 介)—

の方法では例へば N_2^{++} イオンと N_1^+ とは同一の m/e を持つてゐるから區別することのできぬ事は勿論である。

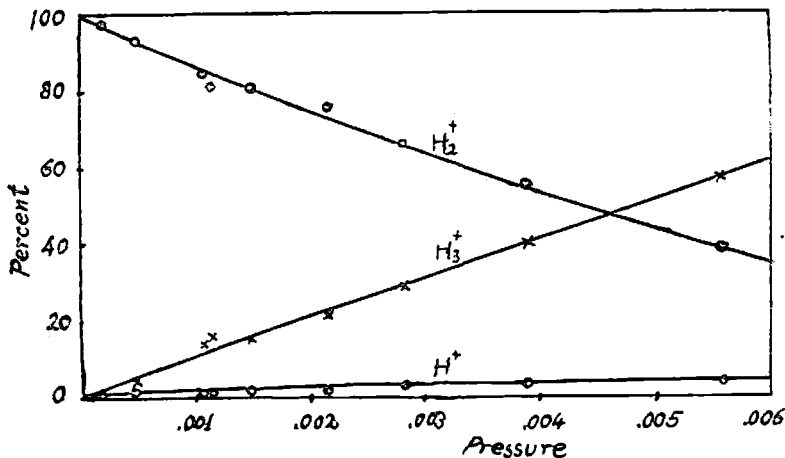
水素のイオン化生成物は陽線分析の結果によれば H_1^+ , H_2^+ , H_3^+ の三種類である。外に H^{+2-1} 及び H^{+3-1} もある文献に載つてゐる。

以下各イオンに就いて詳述する。

第一に問題になるのは之等のイオンは果して水素分子から電子の衝突に依つて直接に即第一次的に生じたものであるか否かといふことである。

H_1^+ , H_2^+ , 及 H_3^+ イオンの生成量とイオン化室内の水素の壓力との關係を測定した結果は次圖の如し。⁸⁾

第 三 圖



H_2^+ イオンは $p=0$ に於て尙零ならざる生成量を示してゐる。故に H_2^+ イオンは一次的生成物である。 H_1^+ 及 H_3^+ イオンは之に反し

(142)

(佐々木中二・長田蓼男) 低速度電子の衝突による化学變化

$p=0$ では生成しない。故に之等二種のイオンは二次的生成物である。即 H_1^+ と H_3^+ イオンとは水素分子の存在に於てのみ起るところの H_2^+ イオンの反應生成物である。⁹⁾

それならば H_1^+ イオンの發現は H_2^+ の發現に必ず附随しなければならぬ。實際 H_1^+ 及 H_2^+ イオンは同一の V_1 の値で現はれ初める。尙此上に H_1^+/H_2^+ なる比は V_1 のみを 16 volt 附近から 40 volt の間變化する場合 0.5% 以内で一定値をとつてゐる。^{8) 10)} 之の事は廣い壓力の範圍内で成り立つ。此事實から次の結論が出る： H_1^+ イオンが H_2^+ イオンから生成する割合は H_2^+ を生成した電子のエネルギーには無關係である。且 H_1^+ イオンの一次的發生が起るにしても之は全 H_1^+ イオンの 0.5% 以下に過ぎない。従つて 17.8 volt 及 31.3 volt に於て豫想される H_1^+ イオンの一次的生成はあつてもこの範圍以上には出ぬ。

茲に問題が起る。16 volt 電子によつて生じた H_2^+ イオンの分解に必要なエネルギーは如何にして供給されるか。

先づ考へられる方法は H_2^+ イオンと中性分子との熱的衝突である併し之は高々半 volt に過ぎぬ。17.8-16=1.8 volt には遙に足らぬ。電子の衝突によつて生じた H_2^+ イオンは V_2 により運動のエネルギーを得る。併 V_2 が殆零に近い時でも H_1^+ イオンの發生は盛である。衝突によつてのみ必要なエネルギーが得られるとするならば相對の運動エネルギーは 1.8×2 volt 以上を必要とするのである。特に V_2 を變化した實驗も H_1^+/H_2^+ 比に何等の變化を來たさぬ。水素の場合は H_2^+ イオンが生ずれば必ず H_1^+ イオンが生ずることは前述の通り。窒素の場合は 24 volt 以下の V_1 でできた N_2^+ イオンは N_1^+ イオンを與へない(後述)。之の特點を利用して V_2 に 100 volt までの電壓を與へたが N_1^+ は生じなかつた。¹⁰⁾ 之等の事實から次の結論が出る：運動の

エネルギーが可なりの分量だけ分子の振動のエネルギーに移るといふ事は比較的稀な事である。之は化学反應速度論上甚だ重要な推論である。

Hogness⁸⁾ 及 Lunn は V_2 を可なり大きくし電子によつてイオン化がイオン化室の最上部に極限される様にするると H_1^+ 及 H_2^+ が多く生ずることを認めてゐる。若し H_2^+ イオンの運動エネルギーがその分解に影響がないものとしたならばこの現象は次の如く説明すべきであらう。 H_2^+ イオンはこの際イオン化室の上部から下部までを通過しなければならない。故に之が H_2 分子と衝突する機会が増加する。従つて二次的生成物が多く生ずる。併しこの説明法は後述の實驗結果と正に矛盾することを豫め注意して置く。

$H_2^+ + H_2 = H_3^+ + H^+$ なる化学反應に依つて H_1^+ イオンが生ずるとも考へられる。然るにヘリウム又はアルゴンを添加すると V_1 の大小、水素の壓力の如何に不拘 H_1^+ イオンの生成が増加するといふ事實がある。之は化学反應の假設では説明できない。

最後に考へられる事は H_2^+ イオンが壁を作用しそのために H_1^+ イオンの生ずることである。併し之の假設には反對の事實がある。即水素の壓力を大きくした時及ヘリウムやアルゴンを加へた時 H_1^+/H_2^+ かの比が増加する事である。

それは兎も角又次の様な事實もある。即イオン化室の深さのみを變化した場合 H_1^+ イオンの生成には變化がないことである。この事實は次の如く説明ができる： H_1^+ イオンの生成はイオン化室の内部全體で起つものでなくしてその底部にあるスリット板の附近で起るものである。スリット板の下部には 1000 volt 近くの電壓がある。この電壓の一部がスリットを洩れてイオン化室の下部に侵入しこのため

(144)

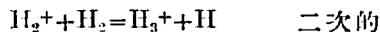
(佐々木申二・長田蓼男) 低速度電子の衝突による化学變化

に H_2^+ イオンが非常な運動エネルギーを得て分解するとも考へられる。或は H_2^+ イオンがスリット板の表面で何か化学變化を起すためとも考へられる。(勿論是の考に對しては先に述べた様な反對の事實もあるが)

後で述べる様に之等の實驗條件では中性水素原子の一次的及二次的の發生が起つてゐる。然らば $\text{H}_2^+ + \text{H} = \text{H}_2 + \text{H}_1^+$ なる反應によつても H_1^+ が發生しうるであらう。水素原子は電子源たる高熱せられたタングステン陰極の表面でも生じ格子電極の網をくぐつてイオン化室に出得るであらう。又ヘリウム、アルゴン又は水素分子の中には電子衝突によつて興奮されてゐるものがあるからこれ等は H_2^+ イオンと相會した時にその解離に必要なエネルギーを之に與へるかも知れぬ。

要するに H_1^+ イオン生成の機構は尙將來の研究によつて解決さるべきものであらう。

H_3^+ イオンの發生については H_1^+ イオンの場合の様な困難は生ぜぬ。之のイオンが一次的に發生せぬ事は既に明である。然らばその發生は二次的であるか又は三次的である。 H_3^+ イオンの生成に就いて次の二通りの場合が考へられる。



H_1^+ イオンの量は H_3^+ イオンに比して甚だ少ない。 H_1^+ イオンとは proton である。その平均自由徑路は甚だ長い。故に H_3^+ の三次的生成は甚稀であることがわかる。一般に二個の簡單なる分子又は原子が相會して一つの分子を形成することは量子論上甚だ稀にしか起らぬ現象である。即 H_2^+ イオンは三次的には甚だ稀にしか生ぜぬ筈である。 H_3^+ イオンは二次的に生ずると見る方が合理的である。そ

してこの生成は H_2^+ イオンと異りイオン化室内部で起るものである。何となれば $\text{H}_2^+/\text{H}_2^+$ の比はイオン化室の深さと共に増加するからである。そしてその反應式は上掲のものであらう。

此際中性水素原子が発生する。實驗によつてこの水素原子はその存在が證明せられてゐる。⁵⁾ 一方また之を否定する様な實驗結果も擧つてゐる。水素原子が冷却面で吸著されて生ずる壓力の低下速度は水素の壓力に比例するが故に水素原子の二次的生成はないといふのである。⁵⁾ 併しこの際少量の二次的生成があつても認められなかつたかも知れない。上來述べた様に H_2^+ イオンは殆どすべて二次的生成によるといふ事實のある一方 H 原子は殆ど全く一次的生成によるものであるといふ事實のある事は互に矛盾するものではない。何となれば H_2^+ イオンの生成は水素のイオン化によつて H_2^+ が生ずることと關聯し、 H 原子の生成はイオンの生成によるものでなく興奮された H_2 分子の生成に關聯してゐるからである。勿論極少量の H 原子は H_2^+ イオンから二次的に生成することはあるけれども。ある文献^{12), 13)} には H^{+}_{2-1} (又は $\text{H}^{1/2+}$ と書く) 及 H^{+}_{3-1} なるイオンを陽線分析で得てゐることが報告されてゐるが之は H_2^+ 又は H_3^+ イオンが力場のない所即第一圖 S_2 と S_3 との間で他の分子と衝突分解して H_2^+ イオンを生ずるためであると説明せられてゐる。

III. 電子衝突による窒素の分解

窒素の電子衝突による分解は水素ほどには研究されてゐない。その分解エネルギーも 10 volt 近くといふ事は明であるが正確なる値に就てはまだ議論がある。且つ水素の原子の化学的や物理的檢出法に相當する窒素原子の檢出法がない。従つて中性窒素原子の發生と衝突電子エネルギーとの關係については何事も明かでない。尤も高速

(146)

(佐々木中二・長田蓼男) 低速度電子の衝突による化学變化

度電子の衝突による窒素原子の發生は密度測定¹⁴⁾やもつと直接的な發揮スペクトル¹⁵⁾の方法で證明せられてゐる。

窒素分子の出すスペクトルの内第一第二第四正帯 (positive band) は中性分子から出ることが Wien¹⁶⁾ のカナル線によつて直接明かにされてゐる。一方臨界電壓の測定や窒素分子スペクトルの分析から窒素分子の電子を興奮するに要する衝突電子エネルギーも略分明してゐるがその分解やその化学的性質に就いてはまだ知る事はできない。一度イオン化されるとイオンの種類は陽線分析の方法で知る事ができる。

この方法でその存在の明かにせられたイオンは N_1^+ N_2^+ 及び N_2^- ^{10) 11) 17)} である。

この際 N_2^+ イオンは一次的に生じ N_1^+ イオンが二次的に生ずる事は水素の場合とよく似てゐる。 N_1^+ イオンは窒素の壓力が下ると共に減少し 10^{-5} mm ではもう検出することができない。 N_2^+ イオンは斯様な減少を示さぬ。即 N_1^+/N_2^+ なる比は壓力零の點で零となる特に低壓で測定した N_1^+/N_2^+ の比は廣い V_1 の値の間屈折點を示さぬ¹⁰⁾。之は衝突電子のエネルギーに不拘 N_1^+ イオンが一次的に發生しないことを示してゐる。

之に反して N_2^+ イオンは一次的發生による。その初發生の V_1 は約 16.5 Volt である。この値は測定者によつてかなりの相異を示してゐる。Kallmann¹¹⁾ は窒素水素及アルゴンの混合物につき各元素のイオン化電壓を測定した。アルゴンのそれを 15.6 Volt とし之を標準にとる時は窒素は約 16.5 Volt 水素は 16.5—17.0 Volt となる。(多くの測定者の平均は水素につき 16.0 Volt を與へてゐて窒素とその順を逆にしてゐる)。Kallmann の測定値の絶対値はとにかくとしてそのイオン化の初

まる順序は正しいものであらう。但し N_2^+ イオンの量と電圧との關係を示す曲線が水素のそれと甚しく形を異にしてゐることは上の結論に少々不安を與へる。

16.5 Volt から 24 Volt までの電子衝突によつてできた N_2^+ イオンは水素の場合と異り N_1^+ イオンを二次的に發生せぬ即 N_1^+ イオンは 24 Volt から現はれ初める。16.5—24 Volt の N_2^+ イオンに高速度を與へて之を分解せしめやうと企てた實驗は負の結果を與へた。¹⁰⁾

24 Volt 以上の N_2^+ イオンは他の分子との衝突によつて N_1^+ イオンを生ずる。併し N_2^+ イオンの有する速度はこの分解には影響を與へない。之の事實は水素の場合と同様である。併し N_2^+ イオンの分解は H_2^+ イオンの分解程の理論的困難を與へない。 N_2 分子の解離に要するエネルギーを 11.5 Volt とし N 原子のイオン化エネルギーを 12.5 Volt とすると N_2 分子が一つの正常な原子と原子イオンを生ずるに要するエネルギーは 24 Volt となる。従つて 24 Volt 以上の N_2^+ イオンは既にその内部に分解に必要なエネルギーを生成と同時に持つてゐることとなる。斯様な N_2^+ イオンは他の分子との軽い衝突に誘はれて分解するであらう。

Hogness 及 Lunn は 16.5 Volt にて生じ初める安定な N_2^+ イオンと 24 Volt から生じ初める不安定な N_2^+ イオンの生成の機構を想像してゐる。

Lewis の説に従へば N_2 分子は



の様な電子配列を有してゐる。16.5 Volt の電子によつて窒素分子中の共有されて居らぬ電子が去る時は安定な N_2^+ イオンが生ずる。兩核を結合する電子は 24 Volt の電子によつて初めて取り去られ不安定

(148) (佐々木中二・長田蓼男) 低速度電子の衝突による化学變化

なる N_2^+ イオンを生ず。この説明を証明する實驗的事實はまだない。Smyth や Kallmann 及 Bredig¹³⁾ は N_1^{++} なる二價イオンを検出してゐる。陽線分析の原理上 N_1^{++} と N_1^+ なるイオンは互に區別することはできぬ。 H_2^+ から推して N_1^{++} イオンは N_2^+ イオンではないかと思はれる。 N_1^+ なる形式的イオンは N_2^+ イオンが力場外で分解して生じた N_1^+ イオンであることは H_2^+ イオンに就いて述べたと同様である。この説明法は水素の場合よりも合理的に考へられる。 N_2^+ イオンがその分解エネルギーに殆んど等しいエネルギーを有してゐると假定するならば他分子との衝突は軽いものでよい。従つて之によつて N_2^+ の速度の方向が變へられる憂がない。又 N_2^+ が衝突によつて分解してもこゝに生じた N 及 N^+ イオンは互に對して速度を持つてゐない。故に力場なき所で分解し生じた N_1^+ イオンは N_2^+ イオンが前持つてゐた速さを以て N_2^+ イオンと同一方向に進む。この様な N_1^+ イオンは N_1^+ に相當する事は自明である。Smyth は N_2^- なるイオンをも發見してゐるがその量は少くしてその由つて生ずる所以は明でない。

IV. 電子衝突による一酸化炭素の分解

一酸化炭素は窒素分子と同一の原子價電子を持つて居りその配列も可なり互に相類似してゐるだらうと考へられてゐる。化學上の性質は必ずしも大きな共通點はないが物理性の類似は可なり著しい。この意味から一酸化炭素の電子衝突による分解は興味がある。併その分解の様子は次に述べる如く窒素とは全く異つてゐる。

分子スペクトルや臨界電壓の研究によれば 8 Volt 電子は所謂 A 状態に 10.7 Volt 電子は B 状態にまで一酸化炭素の電子を移動させる。¹³⁾

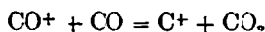
また一酸化炭素の分解のエネルギーは 11.2 volt と知られてゐる。¹⁹⁾
併し Caress 及 Rideal²⁰⁾ はイオン化電圧までは液態空氣冷却による一酸化炭素の壓力の減少を見て居らぬ。勿論此際白熱されたタングステン線と一酸化炭素の間には多少の作用があり Langmuir²¹⁾ は WCO なる化合物が生ずるといひ Hogness 及 Harkness²²⁾ は少量の炭酸ガスが生ずるといつてゐる。従つて電子のみによる極小の作用は見出す事ができぬかも知れぬ。

14.2 Volt の電子は初めて CO^+ イオンを一次的に發生せしめる。同時にガスの分解が始まる。Hogness 及 Harkness は陽線分析によつてこの分解の一機構を明かにしてゐる。その装置から明な通りある一つの種類のイオンが電氣計の集收板に焦點を結ぶためには磁場の強さが一定である時は、イオンが V_2 及 V_3 で得た速度がある適當な値をとることが必要である。普通の場合の如く V_2 が V_3 に比して甚だ小さい時はイオンの速度は殆全く V_3 によつて定まる。 V_2 が可なり大きい場合はイオンの最後の速度はイオンがイオン化室で生じた場所によつて異なる。例へばイオン化室の最上部で生じた場合にはイオンは $V_2 + V_3$ なる速度を有し最下部で生じた場合には V_3 の速度を有する。従つて同一のイオンにしてその生ずる場所が上の様に異なる時は之を焦點に集めるためには前者の場合には小なる V_3 を、後者の場合には大なる V_3 を使用しなければならぬ。之を逆に應用する時は V_3 の大小によつて、イオンの發生の場所従つて之が一次的又は二次的に發生することを區別する事ができる。何となれば一次的發生は主にイオン化室の上部で起り(殊に V_2 が V_1 に對して大きい場合)二次的發生の場合はその内部全體で起るからである。一酸化炭素の場合 C^+ イオンが CO^+ イオンと同じ $V_1 = 14.2$ Volt で生じ初める。この時

(150)

(佐々木申二・長田 夢男) 低速度電子の衝突による化学変化

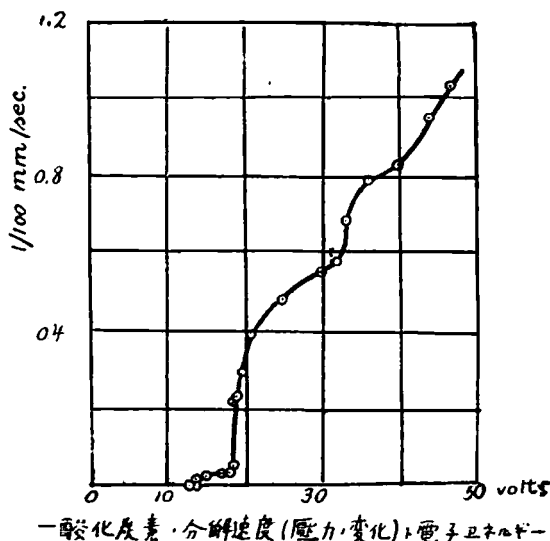
C^+ イオンによる電気計の電流は $V_3=1740$ Volt で極大を示す(但 $V_2=80$) 然るに V_1 が増して 22.8 Volt 以上になると C^+ イオン電流の極大が別に $V_3=1700$ Volt にできる。之の事實は $V_1=14.2-22.8$ Volt 間の C^+ イオンが二次的發生であり 22.8 Volt 以上の C^+ イオンが一次的發生であることを示してゐる。尙その結論は次の二つの事實により一層確められる。即 $V_1=21$ Volt で C^+/CO^+ なる比及び $\frac{C^+(V_1=21)}{C^+(V_1=28.5)}$ なる比は壓力と共に増加する。Hogness 及 Harkness はこの C^+ イオンの二次的發生を次の反應式で與へてゐる。



實際 Caress 及 Rideal⁹⁾ は

第 四 圖

14.2 Volt から初めて壓力の減少を認めてゐる。(液態空氣で冷却して)そして CO_2 の存在をバライタ水により検出しタンゲステン線上に炭素の附着してゐるのを認めた。壓力の變化から C_3O_2 なる低級酸化物の生成をも推論してゐる。壓力減少の速度と V_1 との關係は右圖の如し。



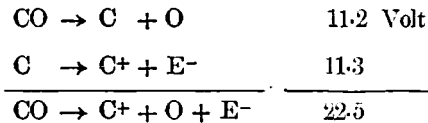
一酸化炭素の分解速度(壓力變化)と電子エネルギー

圖から判る通り 19 Volt までは分解速度の急激なる増加を示してをらぬ。16.7 Volt は一酸化炭素の分子スペクトル中 comet-tail band の出發狀態 A' に相當する A' 狀態にある。 CO^+ イオンはそのエネルギー

一含有量が多いにも不拘分解作用に於ては普通の X' 状態にある CO^+ イオンと變化のないことがわかる。後で述べる様にこの CO^+ イオンは水素に對してもその化学的活性に特段な點を示さぬ。

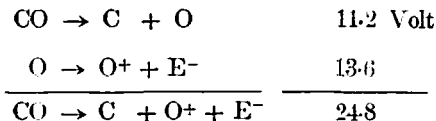
19.8 Volt は B' 状態に相當してをり first negative group, 及 Johnson-Baldet combination の出發状態である。分解はこの點から急に増加し初める。 B' にある CO^+ イオンは水素に對しても同様の活性を示すことは後で述べる。

之の化学的活性を Caress 及 Rideal は Cluster (群) の説で説明してゐる。即 $(CO, CO)^+$ なる群からは炭酸ガスと炭酸が生じ $(CO)_2^+$ なる群からは C_3O_2 及 CO_2 が生ずる。Hogness 及 Harkness は實際壓力の大なる時 $(CO)_2^+$ なるイオンを陽線分析によつて檢出してゐる。22.5 Volt 電子は一酸化炭素を分解して酸素原子と C^+ イオンとを作るに充分なエネルギーを有する。即



實驗的には $V_2=80$ Volt, $V_3=1700$ Volt の際 $V_1=22.8$ Volt で C^+ イオンの電流が初めて認められた。この一次的分解を伴ふイオン化は CO^+ イオンの發生に比して甚だ微弱である。

24.8 Volt 電子は一酸化炭素を分解して炭素原子と O^+ イオンとを作るに充分なエネルギーを有する。即



O^+/CO^+ なる比は壓力に無關係であるから O^+ イオンは一次的に發

(152)

(佐々木中二・長田蓼男) 低速度電子の衝突による化学變化

生するものと考へられる。 C^+ イオンの場合の様に V_2 が大なる時 V_1 を變化しても O^+ イオンの電流の極大に相當する V_2 は變化せぬ。且 V_2 が大なる時 V_1 が小さくて足る事から O^+ イオンは一次的發生によることが更に明かになる。然らば O^+ イオンの一次的發生が上式によるものであるとしたならばその發現は $V_1=24.8$ Volt に初まる筈である。實驗上之の發現は少量ながら己に 20 Volt に於て認められてゐる。併し V_1 が 25 Volt 附近から減少する時 O^+ イオンの量は急激に下る。従つて O^+ イオンの大部分は理論的計算から豫期される通り 24 Volt 附近から現はれ初めると見て差支がない。この一次的分解を伴ふイオン化は甚微弱である。

以上述べ來た所から明なる如く一酸化炭素の分解は窒素の場合と大いに異なる。即 CO^+ イオンは大部分そのまゝ残り一少部分が $CO^+ + CO = CO_2 + C^+$ なる反應で C^+ イオンを生ずる。 N_2^+ イオンが二次的に N_1^+ イオンを發生することは遙に著しい。 N_2^+ イオンの反應の機構は更に知る由もないが單なる衝突によつて分解するのであつて CO^+ イオンの場合の様に化學反應は起らぬらしく思はれる。窒素の場合一次的分解を伴ふイオン化がなかつた。一酸化炭素に於ても之の種のイオン化は極めて少ない。 CO^+ イオンがかく獨立的に他分子の衝突の助なくして分解しないことは A' 及 B' の状態にあるイオンの慣性能率が普通の分子より著しく大でないことから頷かれる。²³⁾ これは兩種ガスの共通點である。一酸化炭素に於て少量ながら C^+ 又は O^+ がイオン化と伴ひ一次的に發生することは A' や B' 以外の未知の状態にして慣性能率の著しく大なるものがあることを意味してゐる様に思はれる。

第四圖に於て 22.5 及 24.8 Volt 附近に屈折點のない事は之等の電壓

—(紹介)—

で起る前述の反應が極めて微弱であることと一致してゐる。

文 献

- 1) Mc Lennan and Greenwood, Proc. Roy. Soc. A. 120 (1928) 283,
Marshall, J. Am. Ch. Soc. 50 (1928) 3178
Busse and Daniels, J. Am. Ch. Soc. 50 (19 8) 3271
- 2) Sponer, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften VI. p. 75
- 3) K. E. Dorsch and H. Kallmann, Zeit Phys. 53 (1929) 80
- 4) G. Cario and J. Franck, Zeit. Phys. 11 (1922) 161
- 5) P. M. S. Blackett and J. Franck, Zeit. Phys. 34 (1925) 389
- 6) Hughes and Skellett, Phys. Rev. 30 (1927) 11
- 7) H. D. Smyth, Proc. Roy. Soc. A 102 (1922) 283, 104 (1923) 121
- 8) Hogness and Lunn, Phys. Rev. 26 (1925) 44
- 9) Dempster, Phil. Mag. 31 (1916) 4381; Proc. Roy. Soc. A. 6 (1916) 651
- 10) H. Kallmann and M. A. Bredig, Zeit. Phys. 43 (1927) 16
- 11) K. E. Dorsch and H. Kallmann, Zeit Phys. 44 (1927) 565
- 12) Smyth, Phys. Rev. 25 (1925) 452
- 13) Kallmann and Bredig, Zeit. Phys. 34 (1925) 736
- 14) Wrede, Zeit. Phys. 54 (1929) 53
- 15) Bay and Steiner, Zeit. phys. Chem. B. 3 (1929) 149
- 16) Wien, Ann. Phys. 69 (1923) 33
- 17) Hogness and Lunn, Phys. Rev. 26 (1925) 786
- 18) Birge, Nature 117 (1926) 229
- 19) Millikan and Bowen, Proc. Nat. Acad. Sci. 13 (1927) 531

(154)

(佐々木申二・長田蓼男) 低速度電子の衝突による化学變化

20) Caress and Rideal, Proc. Roy. Soc. A. (1928) 370

21) Langmuir, J. Am. Ch. Soc. 37 (1915) 1139

22) Hogness and Harkness, Phys. Rev. 32 (1928) 936

23) J. Franck, Zeit. phys. Ch. 120 (1926) 144

(未 完)