

低速度電子の衝突による化学變化 (二)

佐々木申二

長田蓼男

前號では水素窒素及び一酸化炭素が夫々低速度電子の衝突によつて受ける變化を述べた。以下水素と窒素又は水素と一酸化炭素が混在してゐる時に、低速度電子の作用によつてどんな化学變化がお互の間に起るかを述べ様と思ふ。

水素と窒素との反應 水素と窒素とからは此場合アンモニアが生成されることは既に Heidemann,¹⁾ Andersen,²⁾ Storch 及び Olson³⁾ が研究してゐる。併し近時 Caress 及び Rideal の行つた研究⁴⁾は比較的詳細に亘つてゐるから以下重にこの研究を紹介しやうと思ふ。

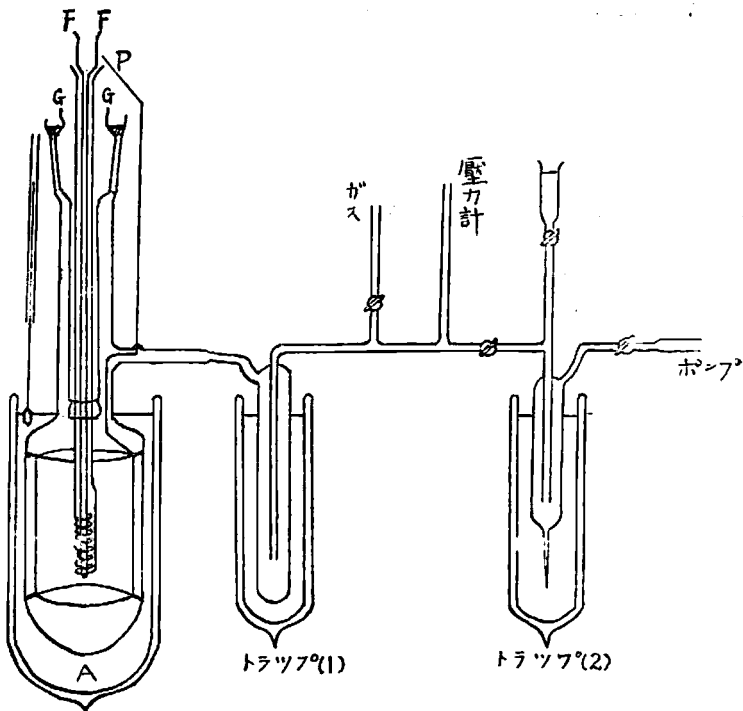
その用ひた實驗裝置は次の通りである。

反應管 A 中には線條 F, 格子 G, 陽極板 P とがあり線條は半徑 0.1mm 長さ 30mm のタンゲステン線よりなり管の中央部にある。これを中軸としてモリブデン螺旋線の格子がある。而して陽極板は格子と中軸を同じくし半徑 16mm 長さ 40mm の白金又はニッケル圓筒から出来てゐる。反應管は之をトラップ(1),(2)を経て排氣してのち夫々純粹な窒素及水素の混合瓦斯を入れ線條より出る熱電子の作用による混合瓦斯の變化を管内の壓力の變化で以て測定する。反應生成物はトラップ(2)に集め上部よりネツスレル試薬を以て驗す。反應管及トラップは液態空氣で冷却する様になつてゐる。F, G, P 間の電氣的連結の様子は第二圖で明かである。圖中 V は電壓計 A は電流計 R はラヂ

(226)

(佐々木中二・長田蓼男) 低速度電子の衝突による化学変化(二)

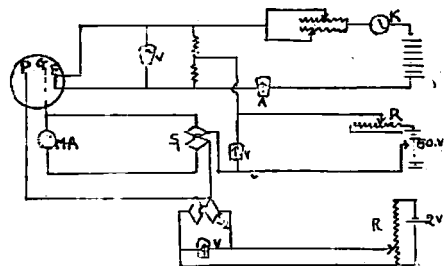
第一圖



第二圖

オ用ポテンシヨメーター, M.
Aは耗電流計, S₁は全電子流
又は陽極電子流とを測るた
めのスイッチ, S₂は格子陽極
間に電圧を與へるためのス
ウィッチである。

電子の源として酸化物陰
極を使用することは後で述べる様な不便があるので、特別の場合以外



—(紹介)—

はタングステン陰極を使用してある。この陰極から充分な電子流を得るためには之を少くとも 1300° 以上に熱しなければならぬ。この時水素分子は陰極で分解されて多量の水素原子になるから、この事實を常に考慮に入れなければならぬ。

實際斯様にして生じた水素原子はある條件の下では電子の衝突なしに窒素と化合してアンモニアを作ることができるのである。故にまづこの様な反應即格子電壓 $=0$ の場合の反應を調べて置かねば電子の作用を明かにする上に不便がある。

格子電壓 $=0$ の場合

一般に水素原子が窒素分子と化合するかどうかといふ事に就いては種々の實驗結果が得られてゐる。

Langmuir,⁵⁾ Bonhoeffer,⁶⁾ や Marshall⁷⁾ 及 Taylor⁸⁾ によれば化合は起らぬ。Hirst⁸⁾ は水銀面の存在に於てハイドラジンとアンモニアを検出してゐる。又 Willey R. Rideal⁹⁾ は Wood の放電管から得た水素一般に水素原子を含むと考へられてゐる)と窒素との化合することを認めた。最近 Beu-rath Lewis は水素原子と通常窒素分子とは化合しないが所謂活性窒素 (active nitrogen)¹⁰⁾ とならば化合することを實驗的に明かにした。

Caress 及 Rideal は先づ窒素又は水素を夫々單獨に液態空氣で冷した反應管に入れ陰極を白熱した。この時窒素は格子電壓が 0 から 50V に至るまで少しも壓の變化を示さなかつた。之に反し水素は格子電壓が零の場合は勿論之が $-15V$ の場合でも尙盛に壓の減少を示した。併し壓の減少にはある限界がある。之は熱せられたタングステン陰極で生じた水素原子が器壁や陽極の表面に吸着されるためである。(因にこの吸着の程度は格子電壓 50V まで殆同一で何等増加を示さぬ)

(230) (佐々木中二・長田蓼男) 低速度電子の衝突による化学變化(二)

今 $H_2:3+N_2:1$ なる混合瓦斯 (0.1mm Hg 程度) を同一處理に附する時は又壓の盛なる減少が起る。この場合アンモニアが合成されてゐるのである。其故は壓の減少には限りがなく明かに水素原子の吸着との差別を示し得る。且つ若し窒素の過剰を入れて置く時はこれに相當する壓に至つて減少が停るのである。且反應管内にはアンモニアの生成を Nessler の試薬に依つて認める事ができる。

このアンモニアの發生は何によるか。上述の多くの人々の實驗結果が眞であるならばこの場合其の生成機構は次の二通りあるばかりである即(1)窒素分子がタングステン陰極面で活性化されて水素原子と化合するか(2)陽極に吸着せられた水素原子が之に衝突し來たる窒素分子と化合するかである。之の何れが正しいかを決するため陽極を取り去つて實驗を繰返した。其結果アンモニアの生成が起らぬ事が明になつた。即化合の機構は(1)ではなく(2)であることが明になつた。即液態空氣の溫度に於てニッケル又は白金面上に吸着された水素は窒素分子と化合するといふ驚くべき結論を得たのである。

格子電壓を種々變化した場合。前記の陽極を取り外した實驗に於て 12—14V 附近にて初めてアンモニアの發生が初まり次に 17V で之が急激に増加することが認められた。勿論陽極なしの實驗は正確な測定値を與へるものではないが上述の水素原子の表面反應から離れた純電子作用のあることを確めた點に其價値がある。次には水素原子が電子作用に於て演ずる役割を明かにすることが必要である。水素原子の作用を全く分離除外するためには水素分子を分解せぬ程度の低溫度の陰極を使用しなければならぬ。問題になるのは酸化物陰極であるが之は水素の中ではあまり安定でないといふ缺點がある。白金に酸化バリウムと酸化ストロンチウムの混合物を塗り付けた陰

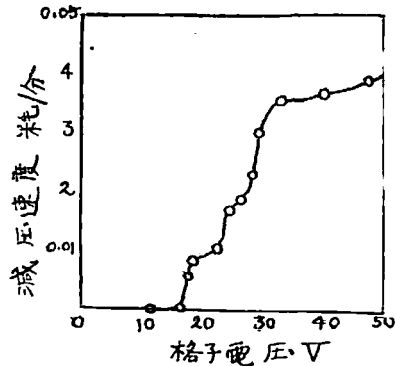
極を使用した結果は第三圖の通りである。圖中縦軸は減壓速度横軸は格子電圧を示してゐる。

屈折點は 17, 23, 28V である、即 17V 以下ではアンモニアの生成もなく且又水素原子の吸着による壓力減少も起らない。17V で急にアンモニアの生成が初まる。28V 附近の壓力減少の急激な増加は水素イオンが陰極酸化物を還元して水を發生するためである。之以上の電圧での實驗は不可能である。

この結果は次の如き結論を與へる點に於て甚だ重要である。前に認めた二つの事實(1)ニッケル又は白金陽極の存在で起るアンモニアの生成及び(2)陽極の有無(以下参照)に不拘 13V 附近のアンモニア生成の二つの現象は全く水素原素の存在を必要とすることが明かになった。この點につき以下論ずる所あるべし。

Caress 及 Ridenl は再び安定に且便利なタングステン陰極を採り而して水素原子、及分子の作用を巧妙なる手段に依つて成る可く分離しやうと企てた。この手段は格子の形を適當に變へる事にある。格子の形は次の通りである。長さ 20mm のタングステン陰極を中心としこの周圍に 0.2mm のモリブテン線を螺旋狀に巻いて格子とする。格子(a)に於いては螺旋の直徑大にして (12mm) 卷數は數回に過ぎぬ。一定温度の陰極から發出する電子は格子に捕へられることが少く大部分陽極に到達する。格子の形狀から判る通り瓦斯分子と衝突する電子のエネルギーが一定でない缺點があるが陽極電流が瓦斯の壓力の廣い

第三圖



(232) (佐々木中二・長田蓼男) 低速度電子の衝突による化学變化(二)

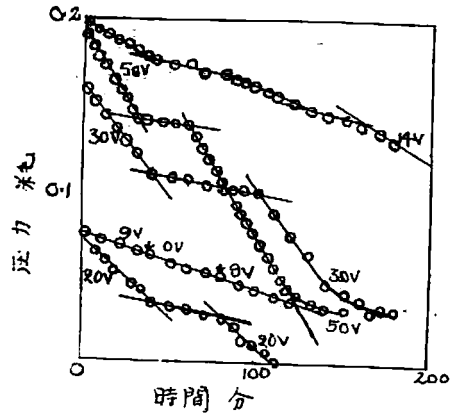
範囲内一定であるといふ長所を持つてゐる。

であるから格子 (a) を以つてする時は總電子電流陰極温度及び格子電圧を一定にしたまゝ $H_2 + N_2$ 混合物の化合の経過を永く測定することができる。従つて正確なる測定値を得ることができる。其結果は次圖の通りである。

例へば格子電圧 30V の場合で

は最初 40 分間格子に電圧をかけて壓力の減少を測定する。反應は陽極面上と空間内とで起つてゐる。次に格子の電圧を取り去ること 60 分。この間反應は唯陽極面上のみで起る。又次に格子に 30V をかける時は反應は再び舊の速さを以て初まり約 40 分の後衰勢に移る。線の傾きから反應速度が正確に知られる。陽極面上の反應速度を S 、水素原子の興奮による空間の反應速度を H 、其他の分子(窒素と水素)の興奮による反應速度を N とする時は上の測定によつてある格子電壓に於ける S と $H+N+S$ (全反應速度) とを従つて $H+N$ 即空間に起る全反應速度を知る事ができる。種々異なる格子電壓に對する $H+N$ の測定結果を圖示すれば次圖中下の曲線を得る。この曲線は均一反應速

第四圖



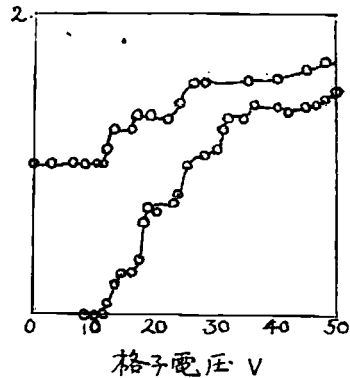
* 陰極及電子衝突で分解して發生する水素原子は N と H と S とに配分されるのであるから H と S とが水素原子發生の速度と同一程度の場合には格子電壓を與へて測定した總反應速度 $N+H+S$ 中の S は格子電壓零の時測定した S よりも著しく小である。従つて兩者を等しいと假定して得反應速度—電壓曲線では水素原子を必要とする反應に關する屈折點が不明瞭になる傾がある。

度と電子エネルギーとの関係を比較的正確に示すものである。電子流を一定に保つための格子電圧が小さくなるにつれ陰極の温度を高めた結果水素原子の濃度高くなり従つて H の値 S も勿論は大きくなつてゐるが曲線の屈折點を示す上には此の不都合もない。屈折點は 11, 17, 23, 30, 34V に現はれてゐる。この屈折點は空間に起るすべての種類の反應の電圧關係を示してゐる。

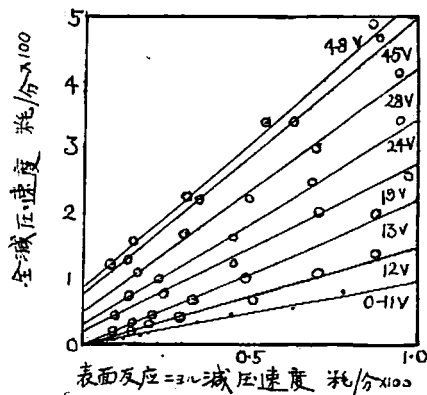
次に格子(b)の形は格子(a)に比してその螺の直徑が著しく小さく且巻数が甚多い。従つて氣體分子と衝突する陽極電流の電子の速度は均齊である。構造上陰極の温度が高くなつても格子電流が大きいいため陽極電流は小さい。そしてこの陽極電流は一定條件の下では壓力が減少する時甚しく増加する。

今この格子(b)を以て一定の陽極電流による窒素水素混合物の反應経過を時間的に測定するに當つては反應の進行即壓力の減少と共に常に陰極の温度を下げて陽極電流を一定に保つ必要がある。この時 S 及 H も共に減少する。格子(a)の場合の如く時々格子電圧を去

第五圖



第六圖



つて S を測定し之に對し $H+N+S$ を圖示する時は一つの格子電壓に就いて一つの直線を得る。種々の格子電壓の直線は次圖の如し。

0-11V の直線の傾斜が 1 であることは反應はたゞ陽極面上のみで起り電子の衝突による反應のない事を示してゐる。12V 及 13V の直線の傾斜が 1 以上であることは電子の衝突が効果を顯してゐることを示すものである。共に原點を通過してゐる事から電子の衝突による反應は水素原子の存在を必要とすることが判る。然るに 19V 以上になると傾斜が 1 以上である許りでなく $S=0$ にて原點の上方を通過してゐる。之は水素原子を必要としない反應が起つてゐることを示してゐるものである。直線と縦軸との交點及原點間の長さ N_0 は即その反應速度を示す。水素原子を必要としない活性分子(例へば N_2^+ イオン)は(1)水素分子と化合することができぬかも知れず又(2)化合する事ができぬかも知れぬ。今假りに(2)の場合が正しいとしたら N_0 は水素原子の濃度には無關係である。従つて $(N+H+S-N_0)/S-1 = N-N_0+H/S$ 即直線の傾斜から 1 を減じたものは全く水素原子の存在を必要とする反應にのみ關係してゐる。各種の格子電壓に相當するこの量を定め圖示すると第 5 圖上の曲線となる。

屈折點は 11, 16, 23V である。

扱以下これまで得た屈折點の電壓に意義をつけ之により反應の機構を明かにしようと思ふ。

反應の機構

格子電壓零の場合に起る反應はニッケル又は白金の陽極面に吸着された水素原子と之に衝突し來る窒素分子との間に起るものであることは既に述べたところである。この際生成するアンモニアは陽極面に凝縮するにも不拘アンモニア生成の速度に變化を認めない(第 4

圖)ことは注意に値する。

12V 附近にある屈折點は酸化物陰極の時現はれずして $(N-N_0+H)/S-V$ 曲線に現はれてゐるから之は水素原子を必要とすることが明である。従つてこの電壓は

(1) 水素原子の興奮によるか $H'+H_2 \rightarrow NH_3$ 又は

(2) 窒素分子の興奮によるか $N_2'+H \rightarrow NH_3$ その一つである。

Caress 及 Rideal は次の理由から(1)を正しいものとしてゐる。

(1) 水素原子は恰も 12 附近に臨界電壓(critical potentials)を有すること。

(2) 原子の方が分子よりも容易に興奮され易いこと。

(3) Willey Rideal¹¹⁾ の實驗で Wood の水素が通常窒素分子と化合したのは生命の永い興奮された水素原子によるものであるとして説明せられること。

併し窒素分子も 12-13V 附近に第二正帯の出發狀態へ移る臨界電壓を持つてゐる。¹¹⁾ 且生命の永い所謂 metastable の水素原子は理論的にも實驗的にも存在しない。¹²⁾ 従つて 12V に初まる反應は Caress, Rideal の如く簡單に何れとも決定はできない。

次に 16-17V に屈折點が現はれてゐる。酸化物陰極の場合にも現はれてゐるから水素原子を必要としない事は明であるが、 $(N-N_0+H)/S$ の曲線に於て現はれてゐることは注目し値する。

前述の通り N は水素原子以前の分子の興奮による反應の速度である。之を詳しく考へると次の三つの反應速度から成立つてゐると思はれる。

$$N \left\{ \begin{array}{l} (1) H_2 \text{ の興奮による } N_2 \text{ との反應} \\ (2) N_2 \text{ の興奮による } H_2 \text{ との反應} \\ (3) N_2 \text{ の興奮による } H \text{ との反應} \end{array} \right\} N_0$$

(236) (佐々木申二・長田蓼男) 低速度電子の衝突による化学変化(二)

(1)と(2)は水素新原を必要としない反応であるから水素原子の存在せぬ場合 N_0 を與へる。併し興奮された N_2 は(2)と(3)の反応に分配されるから N_0 は S の函數である。従つて $N-N_0$ は(3)の反応速度を正確に示すことはできぬ。けれども $\frac{N-N_0+H}{S}-V$ 曲線の屈折點が水素原子の興奮による反応と(3)の反応とに關係することを示すだけでは充分である。故にこの曲線に現はれた 17V 附近の屈折點は恰もこの電壓に第一イオン化電壓を有する窒素分子から生じた N_2^+ イオンが水素イオンと反応し初めることを示すものである。(水素原子はこの附近に臨界電壓を持つてゐないから)

水素分子は 14.5V で $H+H^*$ になり 16V で H_2^+ H_3^+ H_4^+ 等を生ずる。従つて $\frac{H+N}{S}-V$ 曲線に現はれてゐる 17V 附近の屈折點には N_2 による(2)(3)の反応以外に H_2 による(1)の反応も含まれてゐるであらう。併し決定的の事を言ふ材料はない。こゝに注意すべきことは(1)又は(2)の何れかが起り得ない反応であると假定しても實驗の結果とは何等矛盾するところはない。従つて上の議論は決定的のものではありえない。

23V は恰も窒素分子の第二イオン化電壓に相當する。この N_2^+ イオンも亦水素分子や原子と化合するだらうことは 17V で論じたと同様の推理でわかる。

30V と 34V の屈折點は $17+13$ $17+17$ と考へるならば別に之の説明をする必要はない。

第 6 圖で 13V との直線が右方に開いてゐる。この事は上述(3)の反應の起りうる事又は水素原子の興奮が電子の有するエネルギーの増加と共に増加することを考に入れるならば容易に説明することができる。この事自身重大な意義はないが Cavers 及 Rideal は之に基いて

反應の機構を窺はんとして明白な誤謬に陥つてゐる様に思はれるから一言一寸附言して置くに過ぎぬ。

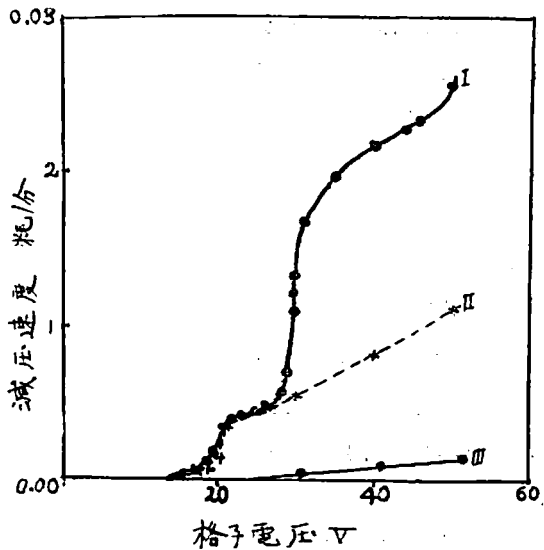
水素と一酸化炭素との反應 Caress 及び Rideal¹⁵⁾ は水素と窒素の反應を研究したと同様の装置を用ひて水素と一酸化炭素の低速度電子の衝突に依る反應を研究した。

前の場合と異り一酸化炭素單獨でも電子によつて分解するのであるから混合瓦斯の反應から一酸化炭素の分解反應を分離することが必要である。兩瓦斯の反應生成物は後で述べる様に重にフオルマルデハイドである。

酸化物陰極を使用した場合。陰極による水素原子の發生を防ぐために酸化バリウムと酸化ストロンチウムの懸垂膠質を塗付して作った陰極を使用した。之はアンモニア合成反應の時使用した粗粒子の塗付で作つた陰極より遙かに安定である。0.2-0.55

mmHg の兩瓦斯等量の混合氣體について得た結果は次圖の I で示してある。縦軸には反應による壓の減少する速さをとり横軸には格子電壓がとつてあるこの壓の減少曲線から、一酸化炭素の分解による影響を除くため同一の實驗條件で同じ總壓力と同じ電子流を用ひて實驗し

第七圖



(238)

(佐々木中二・長田蓼男) 低速度電子の衝突による化学変化(二)

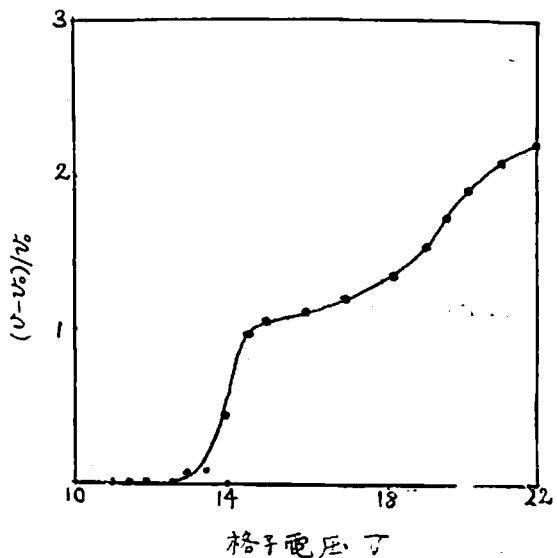
て其結果を併せ掲げてある。(曲線 II)。水素原子の吸着による減壓速度は曲線 III を以つて示してある。曲線 I に含まれてゐる一酸化炭素の分解速度が曲線 II で示し得るかといふ事は實驗裝置の性質上甚疑問である。従つて 30V 附近で兩瓦斯の反應が急激に増加することだけは明白であるが以外の何れの點にこの反應の屈折點があるかは不明である。併し Carless 及 Rideal は 13-14V 及 19V を其屈折點と認めてゐる。

タングステン陰極を使用した場合。陰極の表面から盛に出て来る水素原子は電子の助をからずして一酸化炭素と化合することができる。即混合瓦斯の壓力減少はすべての水素が原子として吸着のために除かれるのに相當する以上であり且フオルマルデハイドの化學的檢出もできる。水素原子と一酸化炭素との化合は窒素との化合の場合と異り金屬陽極の有

無には無關係に起りうるものである。この反應は他の場合にも觀察されてゐる。即 Francis-Cario の水素原子と一酸化炭素との化合は Taylor 及び Marshall¹⁴⁾によつて研究せられ Wool の水素原子との反應は Bonhoeffer¹⁵⁾が認めてゐる。

次に格子に種々の電

第 八 圖



—(紹介)—

壓を與へた時の反應の研究である。電子流を一定に保つためには高い電壓の場合は陰極の温度を下げる必要があり、其結果水素原子の發生も弱くなる。従つて單に減壓の速度を格子電壓の函數として見る時は屈折點が甚だ明瞭を缺く事となる。そこで、單なる減壓速度 v の代りに $\frac{v-v_0}{v_0}$ をとる。 v_0 は格子電壓零の時の減壓速度である。屈折點は 13-14V 及 19-20V (尙電壓の高いところは實驗結果が出してない) に現はれてゐる。

各屈折點の意義。タングステン陰極を用ひた場合格子電壓零にても減壓の起るのは水素原子と一酸化炭素との化合によることは前述の通りである。

次に 14V 附近の屈折點は恰も酸化炭素のイオン化電壓に相當する。前にも述べた様にこの際起る反應は一酸化炭素のみの分解によるものか又は水素との化合によるものか判然しない。假令後の反應が起るにしても甚微弱であることは明かである。

次に 19V 附近の屈折點に於ては一酸化炭素は興奮されたイオンを發生する。この際一酸化炭素自身の分解の著しく増加することは前號に述べた通りであるが水素との反應がどの位起るかは前掲の曲線からは判斷が出来ぬ。併しフォルマルデハイドの生成は檢出されてゐる。

30V 附近に於て水素分子は二つの H^+ イオンに分れる之によつて水素と一酸化炭素との反應は著しく促進されるのである。

反應生成物最後の生成物中にはレゾルシノールと没食子酸檢出法によつてフォルマルデハイドが認められる。Caress 及 Rideal は反應の前後の室温での壓力 p_1, p_4 、及び液態空氣の温度での壓力 p_2, p_3 から $f = \frac{p_2}{p_1} \cdot \frac{p_1 - p_4}{p_2 - p_3}$ を計算してゐる。 f の意味は $xH_2 + yCO = uA + vB$ な

(240)

(佐々木中二・長田蓼男) 低速度電子の衝突による化学変化(二)

る反応でBのみが室温で気体である場合に $f = \frac{x+y-v}{x+y}$ となるのである。この f が 0.5 に近いことから電子による反応はフォルマルデハイド生成であるべきことを主張してゐる。

結語。窒素と水素一酸化炭素と水素との反応の研究は以上述べた様に未だ甚だ不完全なものである。併し反応物質の分子に任意のエネルギーを與へて之を興奮せしめその化学的活性を観察したことは化学反応論上著しき進歩である。一方光化学反応にて光の波長とその化学的効力との関係の研究が遅々たることを思へば Caress 及 Rideal の功績は偉大といふべきであらう。

文 献

- 1) Heidemann, Chemiker Zeit. 45 (1921) 1073;
- 2) Andersen, Zeit. Physik, 10 (1923) 64;
- 3) Storch and Olson, J. Am. Chem. Soc. 45 (1923) 1605; 48 (1926) 1298;
- 4) Caress and Rideal, Proc. Roy. Soc. A, 115, (1927) 684;
- 5) Langmuir,
- 6) Bonhoeffer, Zeit. Elektrochemie, 31 (1925) 521;
- 7) Marshall and Taylor, J. phys. Chem., 23 (1925) 1, 110;
- 8) Hirst, Nature 117 (1926) 626;
- 9) Willey and Rideal, J. Chem. Soc., (1927), 669;
- 10) Lewis, J. Am. Chem. Soc., 50 (1928) 27;
- 11) Franck and Jordan, Handbuch der Physik XXIII, S. 758;
- 12) 同 同 S. 697;
- 13) Caress and Rideal, Proc. Roy. Soc. London. A. 120 (1928) 370;

(佐々木中二・長田蓼男) 低速度電子の衝突による化学變化(二) (241)

- 14) Taylor and Marshall, J. phys. Chem. 29 (1925) 1140;
- 15) Bonhoeffer, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, VI, S. 228;

—(終)—

—(紹介)—