

抄 録

1. 量子力学による化学力の解釋
2. 高周熱放電による N_2O の解離
3. 金屬觸媒上に於ける水素の交換反應
4. 酸素及水素の結合に對する Pd の觸媒作用
5. 固體表面に於ける H_2 と D_2 との反應
6. 酸化亜鉛及酸化モリブデン表面上に於ける水素及一酸化炭素の吸着
7. 重水素の實驗 [III]. 水素同位元素の電解分別
8. 同位元素分離の研究, 擴散による純重水素の精製

1. 量子力学による化学力の解釋

H. Hellmann 及 W. Jost, Z. Elektrochem.,
40, 806~14 (1934).

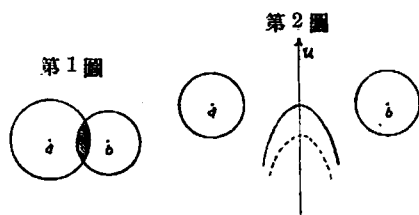
本論文は化学者に波動力学の助けを藉らずに平易に然も具象的に原子及イオン間の力を理解せしめんとするに重點を置きたる近來稀に見る快著であるが、唯綜説なるが故に茲に十分なる抄録の出来ないのを遺憾とする。著者等は先づ状態空間中の胞室 (Zelle): $\Delta r = \Delta x \Delta y \Delta z \Delta V_x \Delta V_y \Delta V_z = \left(\frac{h}{m}\right)^3 [x, y, z]$: 座標, V_x, V_y, V_z : x, y, z 方向の速度分値, h : Planck 恒数, m : 電子の質量) を定義し Pauli 原理は此 1 個の Δ の中に反對のスピンを持った 2 個の電子しか入り得ないことを意味し、同時に此の結果として絶対零度運動エネルギーの存在することを示した。而して後者は電子密度 ρ との間に次の如き關係があることを示した。

$$T = \frac{3}{10m} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} h^2 \rho^{\frac{2}{3}} \dots\dots\dots (1)$$

但し T は絶対零度運動エネルギー。尙ほ進んで (1) 原子價電子を有しない原子或はイオンが相接近する時に生ずる斥力 (2) 價電子を有する原子が接近する時に生ずる無極結合力及 (3) van der Waals 力等の本性を此の Pauli 原理及 (1) 式によつて明快に説明してゐる。

(1) 斥力の本性 今原子を球状と假定し其の中心に核が存在し其の周圍に電子が分配されて居るとする。而して a, b なる兩原子を相接近させて第 1 圖の如く電子殻が相重る程度にさせたとする。然らば (1) 式により ρ が大となり、従つて T が大となる。故に此の増加したエネルギーに相當する外外部より兩原子の接近を妨害する様に働く所の力に抗して仕

事してやらなければならない。此の力が即ち斥力である。



(2) 價電子の意義と無極結合力の本性 Pauli 原理によつて各胞室は反對スピンを有する 2 個の電子によつて始めて飽和される。然し奇數個の電子を有する原子系に於ては少くとも 1 個の不飽和状態の胞室が存在すべきである。斯る胞室に存在する電子が即ち無極結合を生じ得る價電子である。更に水素の場合を例に取りて無極結合力を次の如く説明して居る。2 個の原子 a, b が第 2 圖に示せる如く十分に離れて居れば兩核の中間に於けるポテンシャル經過曲線 (即ち圖に於て a の電子を a より b へ持つて來ると同時に b の電子を反對の方向に持つて來る時此の全系のポテンシャルエネルギーの變化を示せる曲線) は圖示せる如く中間に大なるポテンシャル山の存在するものとなる。之がため電子の a より b への移行及逆方向への移行が困難となる。然しながら兩原子が相接近すると點線の如く此の山は段々低くなり此の移行が容易となつて來る。斯る電子の移行が何を結果するかを調べて見よう。兩原子が離れて居る時に電子の移行が不可能であると云ふことは各電子は各原子核の周圍の電子殻 (球) 内にしか存在し得ないことを意味する。然しながら相接近するに従つて移行が容易になると云ふことは各電子が 2 個の球を共有し得ると云ふことである。故に 1 個の電子が存在し得る容積は 2 倍となり其の密度は半分となる。今此の容積内に於て反對スピンの 2 個の電子が存在すれば最早各々の運動は妨害されなくなるであらう (Pauli 原理)。密度が減少すれば (1) 式により T が減少しなければならない。之即ち發熱を供ふ結合を意味する。即ち無極結合は各原子の不飽和スピン電子が相寄りて相互に飽和されて兩原子核に共有される現象である。

(3) van der Waals 力の本性 原子間に無極結合力が作用し得ない様な距離に 2 個の原子を置いた時に其間に起る van der Waals 力を水素原子の場合

を例にとりて次の如く説明して居る。H 原子は陽核と電子よりなるが故に之を一種の双極子〔零度振動により偶発的に生ずる一種の感應双極子：筆者註〕と考へる。斯る 2 個の原子が一定の距離に對置された場合に若し 0° エネルギーが何等影響を及ぼさないとすれば兩者は最少ポテンシャルの位置を取るべく移動するであらう。此の時に van der Waals 力が現れるのである。實際には零度エネルギーが或程度の妨害をなし結局に於て斯る位置をとるのであつて van der Waals 力による兩原子間のポテンシャルエネルギーは次の如く表されたとした $\epsilon = -\frac{1}{3} \frac{p^4}{E R^6}$ [E は 0° エネルギー、p は核と價電子によつて造られたる双極子の能率] 之は Debye-Keesom の双極子距離効果の式と全く一致する由。(李)

2. 高周灼熱放電による N_2O の解離

E. A. Stewardson, Trans. Farad. Soc., 30,

1018~27 (1934).

N_2O が一般に高周灼熱放電に遣ふ時、解離することは能く知られてゐることである。然れども其の多くの研究はかゝる分解反應の本性に關するものが多い、其の變化の時間的割合及び之に影響する因子に關する研究に至りては等閑に付されてゐる。著者は此の點に着眼して本研究を企圖せるものである。實驗方法としては著者がかつて提案した所の光楯杆壓力計を用ふる裝置を採用した。其の主要部分は放電作用管に壓力器を直接に連絡するようにし、兩器間の氣壓變化を出來丈精密に讀み得る様にした。

實驗施行に當りては、灼熱放電管内の N_2O 瓦斯の初期氣壓を約 1mm 乃至數 mm 間に種々變へ或ひは高周灼熱放電電壓を夫々變化せしめたる場合に就いて夫々行つたものである。後者にありては採用高周灼熱放電電壓を 13, 17, 及び 20 Kilo-Volts の各場合に於いて實驗してゐる。

而して高周灼熱放電で比較的敏速なる初期反應速度も測定し得ることを示した。次に其の結果が從來諸案によりて發表されたる結果と一致することを示し、該灼熱放電場が強い場合は單分子解離が行はれる壓力以上の範圍があることが認められ、弱い場合には解離の初期割合は反應器の初壓に大體無關係なることを示した。第三に更に個々解離は單分子反應に大體に於ける接近を示めすものゝ、どちらかと云

へば解離は二分子型又はそれ以上の型である。而して速度恒数は壓力に關することを示してゐる。第四にかゝる二種の解離型間の關係は適用する電氣的灼熱放電電壓と灼熱放電管内の初壓との間に週期的關係曲線が得られることを示した。(速水)

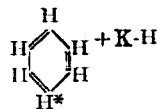
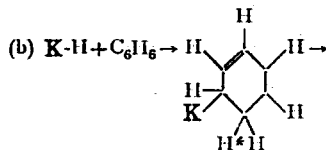
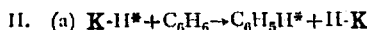
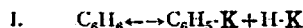
3. 金屬觸媒上に於ける水素の交換反應

J. Horiuti 及 M. Polanyi, Trans. Farad. Soc.,

30, 1164~72 (1934).

重水並びに重水素の發見以來之を利用して化學反應の機構を探らんとする研究が次々とは行はれてゐる。此論文も其一つで著者の既に行はれた「ベンゼンの水素を重水素と接觸的置換をする實驗」に就て考へられた機構を確める實驗及び之と同様にエチレンと水素との原子交換に關する實驗及び考察とより成つてゐる。

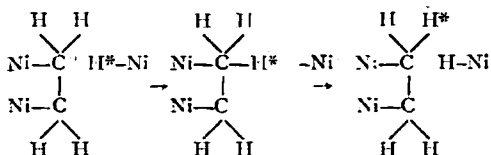
ベンゼンを構成する水素原子を重水素にて接觸的に置換する場合次の如き機構が考へられる (K は觸媒を表す)。



先づ著者は I の反應よりも II の反應の可能なる事を次の實驗によつて確めてゐる。即ち、水—ベンゼン及び水—エチレン間の原子交換速度を測定して前報の水素—ベンゼン及び水素—エチレンの場合と比較したのであるが前者は共に後者より甚だ小さい速度を示した。實驗には 2.7% D_2O を含む水を使用し、觸媒として白金黒又は還元ニッケルを使用した。實驗温度は $80^\circ \sim 200^\circ C$ 。反應速度はベンゼン又はエチレンを取出して燃焼せしめた水の比重増加より知る事が出来る。水は觸媒表面に於て容易に吸着水素原子を解離すると考へられるから、水との原子交換速度が水素瓦斯との交換速度に比して小なる事實から反應の機構として I が否定され、II が可能であると推論してゐる。

著者は更にベンゼン—エチレン間の水素原子交換に就ても実験を行ひ、水—ベンゼン、水—エチレンの場合よりも更に小さい反応速度を得てゐる。

次に II(a) によるか II(b) によるかの決定は、量子力學的考察を加へて II(b) の方が可能であるとしてゐる。之によればエチレンの水素交換反応は次の如く考へられる。



エチレンの水素添加の説明も上と同様にして更に 1 個の H^*-Ni が作用し、水素原子が交換の代りに結合するものとして説明された。(窪川)

4. 酸素及水素の結合に對するPdの觸媒作用

D. L. Chapman 及 G. Gregory, Proc. Roy. Soc., 147, 68~75 (1934)

700°C の石英管中に於て、1 時間水素中で加熱し、7 時間排氣を行つた Pd 箔は、酸素水素爆鳴瓦斯に對して、約 90 分の “Induction period” を示した後、始めて觸媒作用を現し、その速度は次第に増大して數分間にして、最大速度を示すに至る。

この活性状態に在る Pd に、常溫に於て水素を觸れしめると、再び不活性状態となるが、之を排氣して、酸素に觸れしめると又直ちに活性状態を回復する。

即ち水素は Pd の觸媒能に對して、妨害作用を及ぼし、酸素は促進作用を有する。

この現象は、Pd に強く吸着された水素は、直接酸素とは結合せずして、Pd 上に徐に酸化膜を形成する酸素と始めて、反應するものと解される。

即ち斯くの如き金屬の觸媒作用は、酸化還元が交互に起りながら進行すると云ふ de la Rive (1828) 等の說に對する根據を與へるものであると述べて居る。(後藤)

5. 固體表面に於ける H_2 と D_2 との反應

A. J. Gould, W. Bleakney 及 H. S. Taylor, J. Chem. Phys., 2, 362~73 (1934).

本研究は水素のイソトープを觸媒の吸着現象を明かにする爲に用ひたものである。著者は先づ H_2 、

D_2 及び HD の濃度決定、及び H_2 と D_2 との分離法について考察し、Pd の膜を通して出てくる瓦斯が $\text{H}_2 + \text{D}_2 = 2\text{HD}$ の平衡に達してゐることを認めて水素が Pd を通る場合原子状態であると結論してゐる。更に又液體空氣の溫度に於ける活性炭素からの脱着の難易を實驗しこれから、斯かる條件の下に於ては van der Waals の吸着であるとしてゐる。

$\text{H}_2 + \text{D}_2 = 2\text{HD}$ の反應はオルト、パラ水素の轉移と非常によく似てゐるが只パラ、オルト水素の轉移は van der Waals の吸着が起り、それに表面の磁性が加はれば起り得るのに對し、 H_2 と D_2 の反應にはどうしても活性化吸着を必要とする點が相違してゐる。種々の觸媒を用ひて行つた實驗結果は次の様である。酸化クロムの表面に於ては -190°C から 110°C の間に於ては $\text{H}_2 + \text{D}_2 = 2\text{HD}$ の反應が起り、而もその速度は大きく、-190°C では 26 時間、-78°C では 1 時間で平衡に達する。 Cr_2O_3 の表面に於ては斯かる低溫に於ても活性化吸着の起つてゐることを示す。又平衡が氣相に於て成り立つてゐるのである故に吸着及び脱着の速度も亦大きくなければならない。従つてその活性化熱が小さくなくてはならない。これは高溫に於ける値と異なる。Ni も亦 Cr_2O_3 と同様で只活性度が小なるのみ。Pd も亦同様、活性炭素はオルト、パラ水素の轉移からみれば低溫に於て吸着がよく起つてゐる筈であるが、この溫度に於て $\text{H}_2 + \text{D}_2 = 2\text{HD}$ の反應を促進しない。従つて活性化吸着をやらないと見られる。

斯様にして H_2 と D_2 の反應を促進する表面は必ずオルト、パラ水素の轉移を起し得るが、この逆は必ずしも正しくない。それ故に H_2 と D_2 の反應を用ひて普通の方法では van der Waals の吸着から區別出来ない所で活性化吸着の存在を認めることが出来る。(城野)

6. 酸化亜鉛及酸化モリブデン表面上に於ける水素及一酸化炭素の吸着

H. S. Taylor 及 G. Ogden, Trans. Farad. Soc., 30, 1178~90 (1934).

本論文は酸化亜鉛の瓦斯吸着に對する酸化モリブデンの影響を促進作用の見地より研究したものである。酸化モリブデンは水素酸化炭化物觸媒に對する促進劑と想像されるのであるが、事實は之に反してメタノール合成の場合に於ては酸化亜鉛の水素化觸媒

能力を却つて減少せしめるのである。

上記の現象の起因する所を明かにせんが爲、活性化吸着と表面の化学的活性との関係を調査する目的を以つて水素及一酸化炭素の低温の Van der Waals 吸着と高温の活性化吸着を其々比較研究せり。一酸化炭素に対する Van der Waals 吸着熱は水素のそれよりも大である。之は兩瓦斯の蒸發潜熱より考へ得る所である。一方高温に於ける活性化吸着の活性化エネルギーは略々兩者同様である。併しながら活性化吸着の或る任意の時間に於ける吸着量は兩者非常に異つてゐる。下表は種々の温度に於ける水素及一酸化炭素の吸着量の比較である。表より Van der

温 度	194.5	273	329	424	678	717
水 素	0.0	0.0	0.0	16.3	12.87	12.0
一酸化炭素	7.66	1.96	0.79	0.80	0.55	0.35

(p=50mm.)

Waals 吸着量は一酸化炭素の方が大で活性化吸着量は水素の方が大である。酸化亜鉛と酸化モリブデンの混合は水素及一酸化炭素を高温で吸着（活性化吸着）する。酸化モリブデンを加へると水素の活性化吸着は非常に減少するが活性化エネルギーは増大する。而して 475~624°A に於ける水素の混合觸媒に対する活性化吸着速度を酸化亜鉛單獨の場合と比較すると、丁度後者の場合の 273~457°A に於ける速度と同様であつて、斯る事は水素の活性化相対速度に對して混合觸媒に於ては温度 180° 高きを要することを意味する。酸化亜鉛に對して、酸化クロムは、活性化吸着量を増加せしめ活性化エネルギーを減少せしめるのであるが、酸化モリブデンを加へる時は之と全く正反對である。斯る興味ある事實は同屬金屬に於ても吸着作用に關しては非常なる特異性が存在してゐると考へられる。（川北）

7. 重水素の實驗 (III). 水素同位元素の電解分別

A. Farkas 及 L. Farkas, Proc. Roy. Soc. [A],
146, 623~29 (1934).

電解が重水素を得る最有効手段なる事は周知の事實であるが、その分別機構に就いては餘りはつきした事は未だわかつてゐない。電解に於ては (a) 水素イオンの陰極への移動, (b) 陰極に於ける水素イオンの放電, (c) 陰極表面に於ける水素原子の結合及水素分子の脱着、の三過程を考へる事が出来るから

此の中のどれで分別が行はれるかと云ふ事が從來議論されて來た。その結果、 H^+ と D^+ (重水素イオン) の易動度の差は問題にならず、分別は (b) 又は (c)、或はその兩方で行はれるものと考へられるに至つた。即ち之に依れば (b) 又は (c) の確率が H とに於て異なる事が分別の原因となる譯である。

扱本文の著者は前に重水に溶解せる蟻酸曹達を酵素及 Pd 黒を以つて分解せる場合に得らるゝ水素が $HD + H_2O \rightleftharpoons HOD + H_2$ の平衡を満足してゐる事を確めた。著者は此の事實から推して電解に於ても分別の原因は上記の平衡關係にあるのではないかと考へて本實驗を行つた。

先づ 0.2cc. の 26.2% 重水と 30mm. 20cc. の通常水素とを 20°C にて Pd 黒の存在に於て接觸せしめて上記の平衡に達せしめたる後氣相の D の濃度を熱傳導度法に依りて測定し 10.1% なる値を得た。次に同一濃度 (26.2%) の D を含む 0.2 N NaOH 溶液を同温度に於て小 U 字管内で (真空に引きたる後) Ni 線を極として 0.5-2 amp./cm². にて電解して得た水素中の D を調べた處、先の値 10.1% と殆ど一致した値 9.9% を得た。その水素を先と同様に更に元の 26.2% の重水と接觸せしめて平衡に達せしめた處、僅に D が増加して再び 10.1% となつた。併しとにかくこれに依つて上記の電解に依る分別は全く前記の平衡に基くものなる事がわかる。

10.1% と云ふ値から氣相と水中との H/D 値の比を求めると 3.16 となる。これは略々前記の平衡の恒數に近い値と見る事が出来る。此の値は一般の電解に依る重水素分別能率を大體説明出来る上に、分別能率が電極の種類、電流密度、 P_H 等の電解條件に餘り影響されぬ事もよく説明する事が出来る。無論平衡關係だけでは説明出来ぬ程分別能率のよい例も尠くない以上分別の原因を常に平衡にのみ歸する事は出来ない。斯かる場合は最初に述べた電解の過程に於ける兩水素の確率の差も分別に與るものと思はれる。（外山）

8. 同位元素分離の研究: 擴散に依る純重水素の精製

H. Harmsen, G. Hertz 及 W. Schütze, Z. Physik,
90, 703~11 (1934).

著者等は氣體擴散速度の差による氣體同位元素の分離の研究に従事してゐるが、嘗て Ne の同位元素

(20) 及び (22) の分離に成功した事がある。最近は従量に含まれる炭素、窒素及び酸素の重い同位元素 (C^{13} , N^{15} , O^{18}) の分離を企て、既に CH_4 瓦斯に就て少くとも 10% の C^{13} を含む少量の瓦斯を得た事を報じてゐる。今回は重い水素の同位元素の分離に関する擴散法による研究の結果である。

今迄使用した 24 個の分離器の数を倍加して 48 個となし極く微量に含まれる重水素を能率よく分離する事が出来た。材料は長年電解槽に使用したアルカリ水を用ひ、その水蒸氣を Mg で還元して水素試料を得たが、其中には約 1% の重水素を含んでゐた。之は然し多分全部 H^1H^2 の形となつてゐて、結局 50% の重同位元素を含む氣體しか得られないが故に、 H^1H^2 を一度分解して再び分子を構成し直す爲に分離器列の途中に放電管を備へて絶えず放電を行ふ。不純物を除く爲に特別を注意を拂つた。平均 8

時間毎に 1atm, 1cm³ の最純重水素を得た。

此の方法によつて得た重水素を分光器にて検するにバルマー H α 線は全く變位した場所に現はれ、分光學的に普通の H を検出する事は不可能であつた。又分子スペクトルは H_2^1 , H_2^2 及びその混合物 (H_2^1 , H_2^2 及び H^1H^2 を含む) によつて多線スペクトルの構造を異にする。質量スペクトルは明かに H^2 イオンの痕跡を現はし器械の金屬部分より來ると思はれる H^1 がかすかに現はれるのみである。重水素製造の實際的方法は電解法に如くものはないが、特別な目的に向つては擴散法は有利である。例へば相等に豊富な重水素を含む試料より最純の重水素を得るには極く少数の分離器の使用にて十分である。 H^1H^2 分子を最純に取り出すには擴散法に依るより方法はなからう。(北川)