

低速電子衝撃による吸着氣體の脱離 (第4報)

吸着水分子の層の厚さ並びに吸着素域の決定

石川 義興

固体表面への氣體の吸着實驗は數多く行はれて、之等の結果を綜合する種々の等温吸着式も多く呈出せられた¹⁾。

就中、Langmuir の吸着式²⁾は多くの實驗事實に可成よく適合するので、この吸着式が導き出された根本假定、即ち Langmuir の單分子層形成の假説は、吸着氣體の壓力が甚しく大でない時には、實驗的にも理論的にも多くの支持を得てゐる。

併し多分子吸着層形成説も古くより行はれ、之を支持する事實も多く見出された³⁾。

固体表面が單分子層或は單原子層で蔽はれた場合に、ヴァン・デル・ヴァールス吸着或は他の何らかの吸着が起らなくなるか、尙吸着が進行して多分子層が形成せられるかは未だ一義的な決定は困難である。

多くの吸着實驗が行はれたにも係らず、之が決定出来ないのは氣體を吸着し得る眞の固体の表面積を測定することが困難な爲である。巨視的には平滑な金屬表面も結晶子 (crystallite) や裂罅 (fissure) が多く存在して、見掛けの表面積の數百倍にも達する面積を有することさへある⁴⁾。斯る固体表面に於ては氣體の吸着量が如何に正確に測定出来ても、その吸着層の厚さを決定することは出来ない。

表面積を決定する困難を避け、氣體の吸着量を測定せず、直接に吸着層の厚さを知る方法が種々工夫せられた。之等の方法には收容係數 (accomodation coefficient)⁵⁾、熱電子放出 (thermionic emission)⁶⁾、表面反射光の橢圓偏光 (elliptical polarization of light reflected from a surface)⁷⁾、及び表面電位差 (surface potential)⁸⁾等の測定がある。

1) J. W. McBain, *The Sorption of Gases and Vapours by Solids* (Routledge, 1932).

S. J. Gregg, *The Adsorption of Gases by Solid* (1934).

2) I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 2221 (1916).

3) M. Polanyi, *Verh. deut. phys. Ges.*, **18**, 55 (1916).

S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938).

S. Brunauer, L. S. Deming, W. K. Deming and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1723 (1940).

4) N. K. Adam, *The Physics and Chemistry of Surfaces* (Oxford, 1938) 246.

5) J. K. Roberts, *Some Problems in Adsorption* (Cambridge, 1939).

6) J. H. de Boer, *Electron Emission and Adsorption Phenomena* (Cambridge, 1935).

7) J. H. Frazer, *Phys. Rev.*, **34**, 644 (1929); S. Silvermann, *ibid*, **36**, 311 (1930).

8) H. K. Walley and E. K. Rideal, *Proc. Roy. Soc.*, **A 140**, 434 (1933).

著者は低速電子衝突による吸着水分子の脱離を測定して先に吸着分子の電子状態を知り得たが⁹⁾, 更に吸着水分子層の厚さ及び吸着素域 (elementary space) の半径を決定することが出来た。

実験結果よりすれば、白金表面の水分子の吸着層は水の蒸気圧が飽和に近い様な場合には百分子層にも達する厚い分子層を形成し、凝縮すら生ずるが、低圧に於ては、単分子層—高々數分子層—をなして吸着してゐる。斯る吸着層に於ては一箇の吸着分子の占める白金表面積、即ち吸着素域 (elementary space) の大きさは略吸着分子自身の大きさに等しいことが判つた。

装置及び方法

装置及び方法は前報の論文¹⁰⁾と全く同様であるので此處では省略する。

排 氣

二極管のガラス表面積は白金板の表面積約 1 cm^2 に比して著しく大である。随つてガラス器壁表面の水の吸着量も白金のそれに比して甚だ大で、二極管の管壁の排氣並びに管壁の吸着状態に關して細心の注意が必要である。

二極管の管壁及び白金板は數時間 350°C 以上に加熱排氣し、特に白金板は電子衝突に依つて赤熱し、吸着吸着気体の排氣を行つた。常温に冷却後、二極管は液態空氣に浸したトラツプに依つて保護し、他の蒸氣の侵入してこれに吸着汚染するのを防いだ。この方法によれば、低速電子衝突によつては殆んど氣体の脱離が認められない良好な排氣状態が得られる。

實 驗 結 果

白金表面への水分子の吸着

二極管に通ずるトラツプに水の極微量を導入して、排氣を行ひながら蒸發させると水分子は一部分二極管に流入して白金板及びガラス管壁に厚い分子層をなして吸着するが、尙排氣を続けると一端吸着した水分子が再び吸着表面より脱離する。

脱離した水分子は加熱陰極繊維に衝突した場合には分解して永久氣體を生ずる。この氣體の量をピラ=真空計を用ひて追跡測定すると水分子の蒸發經過を知る事が出来る。

最初ピラ=真空計 (感度 10^{-6} mm.Hg) によつて測定出来ない程多量の永久氣體を生ずるが、約二時間程は急速に排氣量を減少し、その後は漸減する傾向を示す。

9) 石川義興, 本誌 17, 176 (1943);

10) 石川義興, 本誌 16, 86, 119 (1942), 17, 176 (1943).

衝撃実験を行ふには更に排氣を續行して、排氣量が極めて少なく且つ定常的になつた状態に迄排氣した。

脱離 實 験

一定電壓 (V) を掛けて放出する熱電子電流 (i) を加速し、陽極白金板上に吸着してゐる水分子に衝撃させた。この衝撃を蒙けた吸着水分子は或る少なる確率 ϵ (10^{-3} 程度) を以て、白金表面に於て解離、前期解離を生じ、原子及び遊離基 (OH) 或はそのイオンに分解する。分解生成物は自己の有する運動エネルギーによつて吸着層を脱離するに至る。

三分間の衝撃を蒙けて脱離する永久氣體の量 4μ をピラニ真空計を用ひて測定した。OH は液態空氣の溫度に迄冷却したトラップによつて捕集せられて¹¹⁾、ピラニ真空計には水素分子のみが集まる。

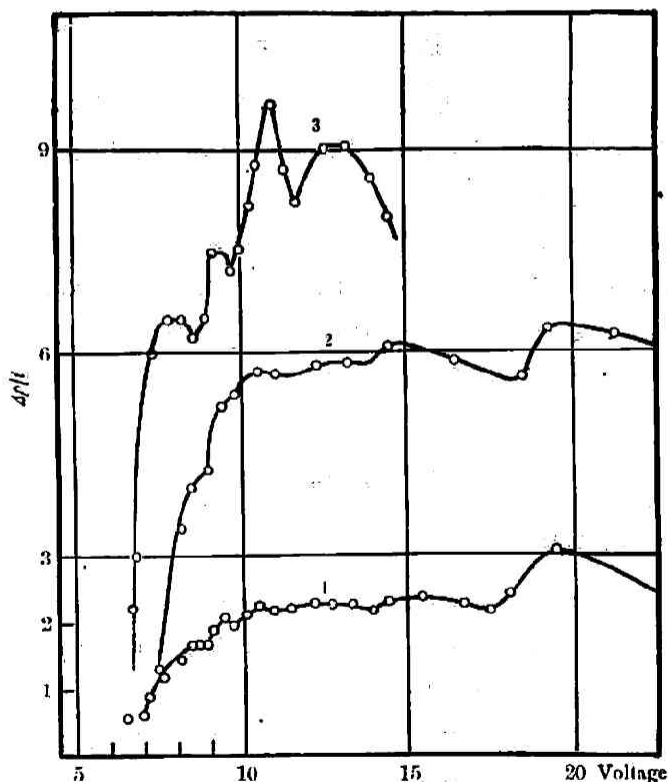


Fig. 1. The desorption curves of the multi-molecular layer of adsorbed water by electron impact. (The curves 1, 2, 3 in Fig. represent mono-, di- and tri-molecular layer respectively.)

11) R. W. Campbell and W. H. Rodebush, *J. Chem. Phys.*, 4, 283 (1936).
K. H. Geib, *ibid.*, 4, 391 (1936).

電子衝撃実験は初め低速度の電子に依つて試み、順次加速電圧を高め、6V—30Vの範囲に亙つて0.3Vより0.5Vの間隔を以て約30回行つた。

実験結果は $\Delta p/i$ と V の間の関係として第一圖に脱離曲線によつて表はした。

脱離曲線の特性

第一圖の脱離曲線に於て横軸には電子の加速電圧をボルトを以て表した。之の電圧は實際に適用した電圧より接觸電位差等に基く補正值 1.4V を差引いて示した⁹⁾。縦軸は $\Delta p/i$ の大いさを表した。 Δp は電子衝撃による三分間の氣體の脱離量で、ピラ = 真空計の振れ (cm) より測定した。 i は一定電圧 (V) に依つて加速せられた衝撃電流 (mA) である。

脱離曲線の特性の第一は多くの屈曲點を有することで、この屈曲點に相當する電圧より吸着分子の勵起電圧が測定出来ることは既に述べた處である⁹⁾。

特性の第二は脱離曲線に高さを異にする三種の曲線が得られ、その外觀は夫々よく似てゐる點である。

實驗より求めた 26 本の脱離曲線に就て、比較的平坦な外觀を有する 10.5V より 15V の範囲の $\Delta p/i$ 値を測定し、その値の出現回數とその値の大いさとの間の關係を求めて第二圖に圖示した。

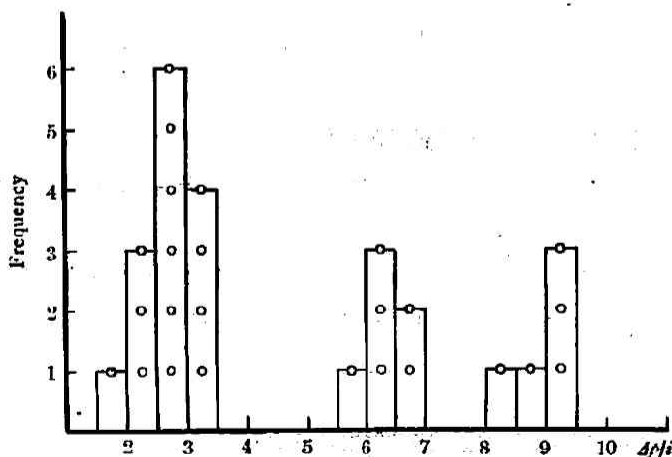


Fig. 2. Values $\Delta p/i$ and their frequency.

此處に興味あるのは $\Delta p/i$ の値の出現回數は連続な分布を示さないで、特に $\Delta p/i$ の値 3, 6, 9 の附近に集中するのが見られる。これは脱離曲線の著しい第三の特性と考へられる。即ち斯る $\Delta p/i$ の値の不連続性は吸着層の特異な性質に基くものであることが想像出来る。

一定加速電子電流の長時間連続衝撃による $\Delta p/i$ 値の変化

水の吸着層に対して、衝撃電圧を変化せず、一定に加速した電子衝撃を長時間に亘つて継続し、その間、 $\Delta p/i$ 値の変化する様子を視た。第三圖は衝撃電子電流 0.3 mA, 加速電圧 11 V に於て長時間連続衝撃を行つた場合の経過で、圖に於て縦軸には $\Delta p/i$ の値を、横軸には電子衝撃を加へた時間を示す。

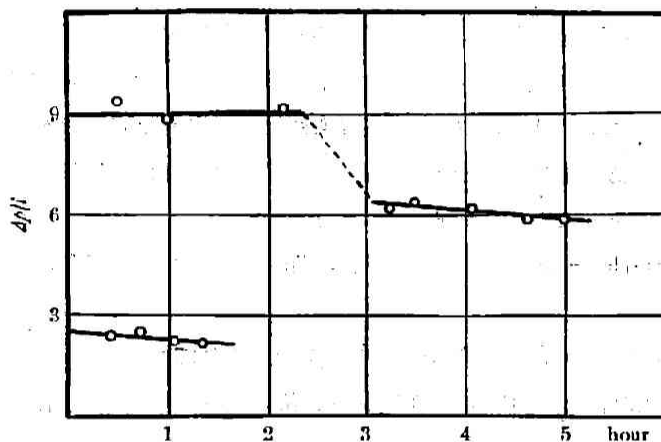


Fig. 3. The variation of $\Delta p/i$ by the impact of electrons at the definite voltage.

$\Delta p/i$ の値は二時間以上も略一定値 3, 6, 9 を保つてゐるが、時には衝撃開始後二時間を経て急に $\Delta p/i$ 値が 9 より 6 に變化する場合がある。併し一度 6 に下ると $\Delta p/i$ は更に二時以上も同一値を保つてゐる。

この事實は先の脱離曲線の高さが不連続的な値 3, 6, 9 を取らうとする傾向と相関聯するもので、3, 6, 9 は $\Delta p/i$ の特異値と考へられ、折る現象は吸着層の構造の特異性に基くことが想像出来る。

然し $\Delta p/i$ 値が特異値を取らうとする傾向は二極管の管壁を液態空氣に浸さない時のみ生ずるので、器壁吸着層が液態空氣によつて凍結せられた場合には $\Delta p/i$ 値の特異性は見られない。

二極管壁の吸着水分子層の白金表面吸着層に及ぼす影響

前項に述べた如く、實驗時の二極管壁の溫度が電子衝撃の脱離経過に大なる差異を生ずる。この原因は器壁吸着水分子層に依るものと考へられる。

二極管壁を作つてゐるガラスは一般に氣體の吸着に對して複雑な性質を示すもので、既に知る如く適當な排氣處理を加へると水素原子等に對して Clean up 効果を示すが¹⁰⁾、又多量の氣體を吸着することも知られてゐる。特に水に對しては表面に複雑なシリカゲルの層を生ず

る¹²⁾。

斯る器壁のガラスに対して加熱排氣處理 或ひは液態空氣を用ひて冷却處理を行つた場合に電子衝撃實驗に如何なる効果を生ずるかを以下に述べる。

i) 二極管の加熱處理の影響。

二極管に微量の水を導入して蒸發させて、器壁及び白金面に水の厚い吸着層を生じた後、單にポンプによる長時間の排氣を續けた場合に第1圖の (1), (2), (3) 曲線に相當する排氣状態が得られたが、排氣と同時に二極管壁の加熱を併用すると短時間(約一時間以内)で上と同様な状態に達する。

即ち 160°~200° 附近約 40 分加熱し器壁の排氣を行ふと第一圖の (3) に相當する吸着状態が得られ、220° 附近に同一時間加熱すると脱離曲線の (2) に相當する状態が得られる。又二極管を 200°C 附近に加熱しながら、同時に 300 V に加速した電子電流約 5 mA を以て約 3 時間白金板に衝撃すると、加速電壓 12 V 附近の低速電子衝撃によつては d_p/i の値が 1 以下を示す様な吸着量の非常に少ない状態が得られる。

更に 350°C 以上に器壁を加熱排氣すると 50 V 以上に加速した電子の衝撃によつても殆んど氣體の脱離を生じない完全に近い排氣状態に達する事が出来る。この場合勿論加熱と同時に白金板には高速電子衝撃を加へて排氣する。

ii) 二極管壁を液態空氣で凍結する場合。

水を二極管に流入し蒸發後、直ちに二極管を液態空氣中に浸して、器壁吸着水分子を凍結させ、その蒸發を防ぎ、而る後白金板の吸着層に低速電子衝撃を加へると d_p/i の値は 10.7 V の加速電壓の場合に於ても 260 以上に達し、多量の水分子が白金板に吸着してゐることが判る。更に衝撃實驗を續行し、毎回の d_p/i の値を測定し、その減少を調べると約十回の衝撃の後には d_p/i 値は 30 程度迄に減少することが判つた。

尚、二極管の管壁を前と同様に液態空氣に浸して、白金板の水の吸着量が比較的によくない

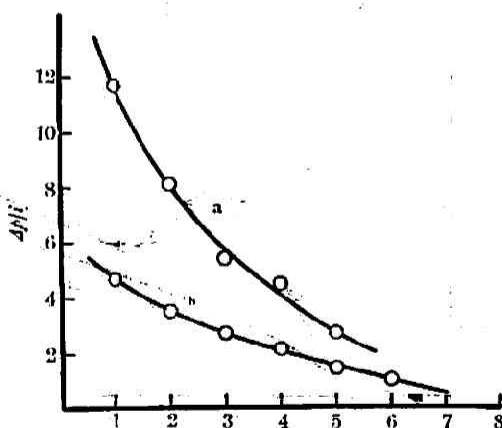


Fig. 4. The decrease of the value d_p/i after every experiment on impact.

12) R. G. Sherwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1045 (1918).

J. W. McBain, *Sorption of Gases by Solids* (1932), Chapt. vii.

状態に於て電子衝撃による脱離実験を行ひ、毎回の衝撃実験による dp/i 値を測定し、之を第四圖に圖示した。

第四圖に於て a 曲線は一定衝撃電圧 11 V に加速した電子電流による脱離を示し、b 曲線は衝撃電圧を 10.6 V より 18.5 V 迄少し宛變じて脱離実験を行つた場合の一例である。兩曲線に關する實驗數値を第一表に表示した。

第四圖は第三圖に比較すると大に趣きを異にして、 dp/i 値の特異値を取らうとする傾向は見られず、電子の脱離能率 dp/i は毎回の衝撃実験によつて連続的に減少する。

水分子と水素分子の共存吸着

適當な排氣處理によつて dp/i の値が 10.5 V より 15 V 迄の範圍に於て 3, 6, 9 を示す様な吸着層の状態が安定に生ずるが、更に器壁加熱排氣を併用すると dp/i 値が 3 以下の値を取る様な吸着量の少ない吸着層をも生ずる。

この様な種々の水の吸着層に對して水素を接觸させて水素吸着の影響を視た。水素は水銀柱三種程の壓力に於て二極管に導入して、數時間放置後、之を排出した。低速電子衝撃によつて再び脱離曲線を測定し水素導入前後に於ける脱離曲線の變異を調べた。

第一圖の (1), (2), (3) に相當する曲線は水素接觸による効果をあらはさないが、 dp/i 値が 1 附近を示す脱離曲線に於ては第五圖に示す様に、水素特有の極大¹⁰⁾を 10 V 附近に生じ、水素が水と同時に吸着してゐることが判る。

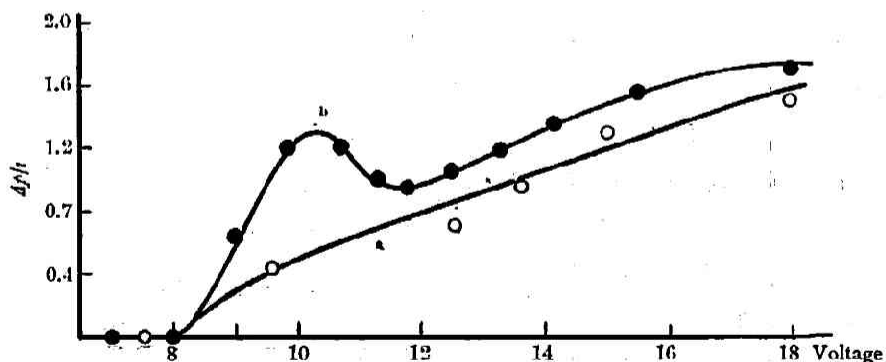


Fig. 5. The desorption curve of the co-adsorbed film of water and hydrogen molecules by electron impact.

● the desorption curve of the co-adsorbed film.

○ the desorption curve of the adsorbed water molecule.

第五圖の (a) は水素導入前の吸着水分子のみの脱離曲線を示し、(b) 曲線に水素導入後のもので水素と水との同時吸着の生じてゐるのを瞭らかにし得た。即ち 10 V 附近に於て生ずる脱離曲線の極大は水素分子の $^1\Sigma_g \rightarrow ^3\Sigma_u$ 勵起に基く水素原子の脱離によるものである¹⁰⁾。

論 議

脱離機構

吸着水分子の低速電子衝撃による脱離機構に就て前報に於て詳細に論じ、脱離現象が分子の解離及び前期解離に基づく事実を瞭らかにした^{9) 10)}。

吸着層の構造

吸着分子が解離或は前期解離を生ずる爲には、分子は一定速度に加速した電子と衝突しなければならぬ。吸着気体分子の脱離量は有効衝突回数に比例するから、単位表面に於ける吸着分子の密度 c 、電子電流 i 及び電子衝撃による解離確率 ϵ の積に比例する。従つて気体の脱離量は下式で表はすことが出来る。

$$dp = \epsilon \cdot c \cdot i \quad (1)$$

脱離曲線の高さ dp/i 即ち電子の脱離能率は上式より解離確率 ϵ と吸着密度 c との積に等しいことが判る。

然るに第一圖に瞭らかな如く、脱離曲線は高さを異にする三種類を生じ、而も第二圖に見られる如く、その高さ dp/i の値は倍數的な關係を持つ一定値 3, 6, 9 に夫々集中する。

斯様に dp/i 値が非連続的な値を取らうとする傾向は (1) 式より考察すれば、 dp/i に比例する吸着密度 c が非連続的な値をとることによるものである。

然し多少の不規則性はあるにしても、同一原子が二次元的な排列をする金属表面に於て、單分子吸着層が形成せられる場合に、吸着分子の密度が非連続的に變化するとは考へられない。斯る非連続的な値を取る理由は當然吸着層の構造の多重性に歸せねばならぬ。

従つて第一圖の (1), (2), (3) に相當する曲線は夫々吸着層が單分子層、二分子層、三分子層を形成することによつて生じたものと考へられる。 dp/i の値に簡単な數值的な關係を持つのは層の構造の規則性に基因することを豫想させる。

斯る多分子吸着層に就て、第一、第二、第三の各層の表面吸着密度を夫々 c_1, c_2, c_3 とし、一定加速電子が各層を通過後、金属内に達するものとする。各層に於ける衝撃電子の脱離能率 dp/i は次の如く計算出来る。

今吸着層が三分子層よりなる場合に就て考へると

(1) 式を用ひて、第三層目を通過する場合、電子の脱離能率は下式で示される。

$$dp_3 = \epsilon_3 c_3 i \quad \therefore dp_3/i = \epsilon_3 c_3 \quad (2)$$

第二層目を通過する場合には、電子の一部は第三層の吸着分子を解離させてそのエネルギーを失ふので一定加速された電子の数は減少する。

$$dp_2 = \epsilon_2 c_2 (i - \epsilon_3 c_3 i) \quad \therefore dp_2/i = \epsilon_2 c_2 (1 - \epsilon_3 c_3) \quad (3)$$

更に第一層目を通過して金属に達する場合、

$$\begin{aligned} \Delta p_1 &= \varepsilon_1 c_1 \{i - \varepsilon_3 c_3 i - \varepsilon_2 c_2 (i - \varepsilon_3 c_3 i)\} \\ \therefore \Delta p_1 / i &= \varepsilon_1 c_1 \{1 - \varepsilon_3 c_3 - \varepsilon_2 c_2 (1 - \varepsilon_3 c_3)\} \end{aligned} \quad (4)$$

各添字 1, 2, 3 は吸着層の第一層目, 二層目, 三層目に關することを示す。

前報⁹⁾の實驗結果に於て、吸着層の水分子の電子状態は氣相、液相の水分子の電子状態と殆んど變りがないことが決定出來たから、電子衝撃による水分子の解離確率 ε は各吸着層の分子に就ても略々同一であることが像想出來る。各層の吸着分子の解離確率を同一として次式の如く置く。

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \varepsilon$$

ε の値は $c=1$ と假定して第一圖の曲線 (1) に關して計算すると 4×10^{-4} molecule/electron 程度になるが ε がこれよりも大きくなるとしても、その高次の項は無視出來る程小さいから (3), (4) 式の ε の二次以上の項を消すと電子が第一, 第二, 第三の各層を通過する場合の脱離能率 $\Delta p/i$ は夫々

$$\begin{aligned} \text{第一層に於て} & \Delta p_1 = \varepsilon_1 c_1 \\ \text{第二層} & \Delta p_2 = \varepsilon_2 c_2 \\ \text{第三層} & \Delta p_3 = \varepsilon_3 c_3 \end{aligned}$$

如くなる。

吸着分子層が単分子層, 二分子層, 三分子層をなす場合の電子の脱離能率 $\Delta p/i$ は特異値 3, 6, 9 を取ることが脱離曲線の特性より判つてゐる。各多分子層を電子が通過する場合の脱離能率は各吸着層の脱離能率の和と考へて次式の如く置ける。

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta p}{i}\right)_{\text{單分子層}} : \left(\frac{\Delta p}{i}\right)_{\text{二分子層}} : \left(\frac{\Delta p}{i}\right)_{\text{三分子層}} &= \varepsilon_1 c_1 : (\varepsilon_1 c_1 + \varepsilon_2 c_2) \\ & : (\varepsilon_1 c_1 + \varepsilon_2 c_2 + \varepsilon_3 c_3) \\ & = 3 : 6 : 9 \end{aligned} \quad (5)$$

之を計算すると $c_1 = c_2 = c_3$ が得られる。

即ち水分子の多分子層が形成せられる場合には、各層の表面密度が同一である様な構造をとる必要がある。分子が斯様な排列をする爲には吸着層は充填せられた状態をとるから、吸着分子層には突起した部分や吸着層の穴が存在し難い事を示してゐるものと考へられる。この事實は結晶面の生長の場合に於ても動力學的な考察より同様に推論されてゐる¹³⁾。

吸着水分子層に於ける吸着素域 (Elementary space) の半径の決定

既に述べた如く吸着水分子層は多分子吸着層を形成し、且つ吸着層は水分子をもつて充填せ

13) M. Volmer, *Kinetik der Phasenbildung*, (Steinkopff, 1939) 32.

られてゐるものと考へられる。

斯様な多分子吸着層に低速電子を衝撃して吸着分子を脱離せしめ、その層の厚さの減少を測定して白金吸着表面の吸着素域 (elementary space) の半径を決定し得た。此実験を行ふには器壁吸着水分子が白金面に飛來することを極力避けなければならぬので、器壁を充分深く液態空気に浸して、吸着分子を完全に凍結して分子の移動を妨げた。

脱離曲線の特長(第二圖)より知られる如く、衝撃電壓 10.5 V より 18 V の範圍では $\Delta p/i$ の値は 3, 6, 9 の如き不連続的な倍數關係を示す。 $\Delta p/i$ 値が 3 である時には完全な單分子層が形成せられることが想像出来るから、今任意に実験を行つて $\Delta p/i$ を測定すれば $\frac{1}{3} \frac{\Delta p}{i}$ の値より吸着層が幾分子層よりなるか決定し得る。數分子層の厚さを有する吸着層に對して 10.5 V より 18 V の範圍で低速電子衝撃を行つて、次々に $\Delta p/i$ の値を測定し、夫々

$$\frac{\Delta p_1}{i_1}, \frac{\Delta p_2}{i_2}, \frac{\Delta p_3}{i_3}, \dots, \frac{\Delta p_n}{i_n} \text{ とする。}$$

この場合、多分子層の厚さは夫々

$$\frac{\Delta p_1}{3i_1}, \frac{\Delta p_2}{3i_2}, \frac{\Delta p_3}{3i_3}, \dots, \frac{\Delta p_n}{3i_n}$$

となつて漸次減少する。

n 回の衝撃実験を行つた後の層の厚さの減少は次式で表し得る。

$$\frac{1}{3} \left\{ \frac{\Delta p_1}{i_1} - \frac{\Delta p_n}{i_n} \right\}$$

この間に脱離する氣體の量は下の如くなる。

$$\sum_1^{n-1} \Delta p_{n-1}$$

随つて一層を形成する分子の数は脱離氣體分子数を層の厚さの減少で除すると得られる。又電子衝撃を蒙ける表面積を S とし、その單位面積に吸着する分子の数を n_0 とすれば、衝撃を蒙ける表面に於て單分子層を形成する分子の数は $n_0 S$ であらはし得るから下の如き關係が存在する。

$$2 \sum_1^{n-1} \Delta p_{n-1} \left/ \frac{1}{3} \left\{ \frac{\Delta p_1}{i_1} - \frac{\Delta p_n}{i_n} \right\} \right. = n_0 S \quad (6)$$

之を變形すると

$$\frac{1}{3} \left\{ \frac{\Delta p_1}{i_1} - \frac{\Delta p_n}{i_n} \right\} = \frac{2}{n_0 S} \sum_1^{n-1} \Delta p_{n-1} \quad (6')$$

(6) 式の左邊の恒數 2 は吸着水分子が電子衝撃によつて II と OII に解離する場合に OH は液態空気で冷却せられた器壁に完全に吸着凍結せられる¹⁰⁾ 故に、二分子の水より一分子の水

素が生ずる事を示す。随つて解離した吸着水分子の数は脱離水素分子の数の二倍となる。

(6') 式に於て $n_0 S$ を除いては悉くの量が實驗的に測定し得る。今 $\frac{1}{3} \left\{ \left(\frac{\Delta p}{i} \right)_1 - \left(\frac{\Delta p}{i} \right)_n \right\}$ 及び $\sum_1^{n-1} \Delta p_{n-1}$ の二量を夫々座標にとつて作圖すれば原點を通る直線が得られる筈である。且つ直線の傾斜より $n_0 S$ を決定出来る。

斯る直線關係の存在することは第四圖の二つの曲線に就て之を確めることが出来た。第六圖は前記曲線に関する實驗値を第一表より求めて (6') の關係式を圖示したもので、原點を通過する直線上に實驗的に求めた各點が乗つてゐるのが見られる。

單分子層を形成する分子數 $n_0 S$ はこの直線の傾斜より知り得るから衝擊面積 S を實驗的に決定出来れば吸着素域 (elementary space) の大いさを決定出来る。然し S は陰極纖維より放出した電子が陽極白金板を衝擊する面積であつて、直接に測定は困難であるし、又幾何學的に求めた表面積に數倍する有效衝擊面積を取らねば眞の表面積を示し得ない。

熱電子放出の際の空間電荷の理論によれば、熱電子電流は空間電荷の影響を受けて次式に示す如き電流を生ずる¹⁴⁾。

$$i = 2.33 \times 10^{-6} \frac{V^{3/2}}{d^2} S \tag{7}$$

d は兩極間の距離 (cm) で、 S は陽極の有効衝擊面積 (cm²)、 V は兩極間に掛けた電壓である。本實驗に於ける如く陰極に沿ふ電位變化 E_f が陽極電壓 V に比して無視出来ない程度の電壓を持つ場合には、(7) 式より寧ろこの影響による補正を加へた下式がよく適用出来る¹⁵⁾。

$$i = \frac{2.33 \times 10^{-6}}{d^2} V^{3/2} \left(1 - \frac{3}{4} \times \frac{E_f}{V} \right) S_{calc} \tag{8}$$

(8) 式に於て V は陽極電壓、 E_f は加熱電流による陰極の兩端の電壓降下で、その實測値

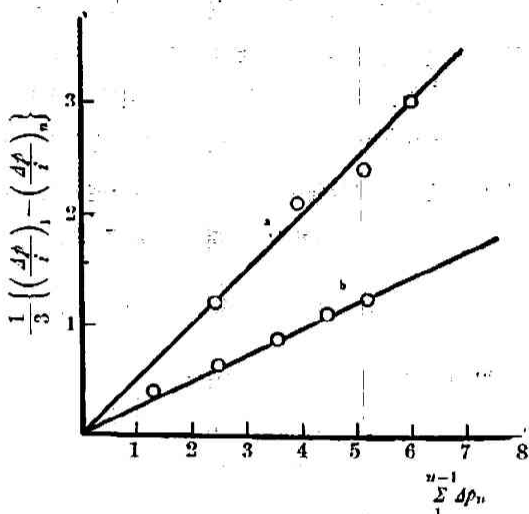


Fig. 6. The linear relation between the desorption amount $\sum_1^{n-1} \Delta p_{n-1}$ and the decrease of the thickness of the adsorption layer

$$\frac{1}{3} \left\{ \left(\frac{\Delta p}{i} \right)_1 - \left(\frac{\Delta p}{i} \right)_n \right\}$$

14) I. Langmuir, *Phys. Z.*, 15, 348 (1914).

15) G. Kusunose, *Proc. I. R. E.*, 17, 1706 (1929).

は 3V である。(8) 式を用ひて、 i, d, V, E_f が實測出来るから有效陽極面積 S_{calc} の大いさを決定出来る。

二極管壁を液體空気に浸して試みた電子衝突實驗、即ち第四圖の (a) 及び (b) 曲線に關して、(6') 式及び (8) 式の計算に必要な實驗上の諸數値を整理して第一表に表示した。

Table I.
Numerical Values of Experiments on Impact.

Curve a.

No. of Impact	Δp	$\sum_1^n \Delta p$	i	$\left(\frac{\Delta p}{i}\right)_n$	$\frac{1}{3}\left(\frac{\Delta p}{i}\right)_n$	$\frac{1}{3}\left\{\left(\frac{\Delta p}{i}\right)_1 - \left(\frac{\Delta p}{i}\right)_n\right\}$	V%	S_{calc} (cm ²)
1	2.4	2.4	0.205	11.7	3.9	0	36.5	0.12
2	1.5	3.9	0.185	8.1	2.7	1.2	36.5	0.11
3	1.2	5.1	0.222	5.4	1.8	2.1	36.5	0.13
4	0.9	6.0	0.200	4.5	1.5	2.4	36.5	0.12
5	0.6	6.6	0.222	2.7	0.9	3.0	36.5	0.13

Curve b.

No. of Impact	Δp	$\sum_1^n \Delta p$	i	$\left(\frac{\Delta p}{i}\right)_n$	$\frac{1}{3}\left(\frac{\Delta p}{i}\right)_n$	$\frac{1}{3}\left\{\left(\frac{\Delta p}{i}\right)_1 - \left(\frac{\Delta p}{i}\right)_n\right\}$	V	V%	S_{calc} (cm ²)
1	1.31	1.31	0.27	4.7	1.57	0.	10.6	34.3	0.171
2	1.16	2.47	0.33	3.5	1.17	0.4	11.6	39.5	0.177
3	1.08	3.55	0.38	2.8	0.93	0.64	12.6	44.7	0.177
4	0.90	4.45	0.41	2.15	0.71	0.86	13.5	49.6	0.170
5	0.73	5.18	0.52	1.4	0.47	1.10	15.5	61.0	0.171
6	0.69	5.87	0.69	1.0	0.33	1.24	18.5	79.6	0.170

曲線 (a) は第一表に示される如く一定衝突電壓 (11V) に依つて脱離實驗を行つた場合の一例である。表に見る如く (8) 式を用ひて計算して得た S_{calc} は 0.125 cm² を示す。

曲線 b は衝突電壓を 10.6V より 18.5V 迄順次に變じて脱離實驗を行つた一例である。この衝突電壓範圍では衝突電子の解離確率は大きく變化しない。第一表に見る如く衝突電壓及び電流が可成變じてゐるに拘らず、(8) 式を用ひて計算した衝突面積 S_{calc} は一定値 0.17 cm² を示してゐる。以上の方法により S_{calc} を計算すれば、 $n_0 S$ の値は第六圖の直線の傾斜より決定出来るから之より $\frac{S_{calc}}{n_0 S} = \frac{1}{n_0}$ を計算することが出来る。 $\frac{1}{n_0}$ は吸着分子一個が占有する白金表面積に相當する。 $n_0 S$ の單位は電流計の振れ (cm) として表はされてゐるから、ピラ = 眞空計の感度 10⁻⁶ mm.Hg とし、眞空計及びそれに連絡する導管の部分の總容積を 200 cc とすると、脱離水素分子の數が正確に計算出来るから之より n_0 を決定出来る。更に $\frac{1}{n_0} = \pi r^2$ として吸着分子層の吸着素域の半徑を計算することが可能である。

以上の實驗及び計算より吸着素域の半徑を決定すると、a-曲線よりは 1.17 Å が得られ、b-曲線より 1.0 Å が得られた。

水分子の半径の測定は種々の方法に依つて行はれ、第二表は種々の方法で求めた半径の大きを示す¹⁶⁾。

Table II.
Molecular Radii of Water Molecule in Å Units.

	Radii	Experimental Methods
I	2.29	From data on: Viscosity, heat conductivity and diffusion.
II	1.36	Viscosity.
III	1.44	Volume correction in van der Waal's equation.
IV	1.17	Volume correction in Wohl's equation.
V	0.67	Quenching of mercury fluorescence.
VI	1.38	X-ray analysis of the structure of ice.

實驗的に求めた吸着素域の半径 1.17 Å は従來の實驗結果 1.38 Å に可成よく一致する。著者の實驗に於て二極管の兩極間の實測距離を 0.2 cm としたが、この距離の精密な測定は困難である。又表面吸着分子の移動は極力避けねばならぬがこの移動を完全に止めることは實驗上極めて困難である。移動が起れば吸着素域を減少する様な影響を及ぼすから、上の半径の差は此様な實驗誤差に基くものと考へられる。

然し白金表面の吸着水分子の吸着素域の半径が水分子の半径に略等しいことは吸着層に於て分子が充填せられた状態に排列してゐることを示すもので、前項に於ける第(5)式の示す吸着層の構造が正しいことを證明してゐる。

更に第二層、第三層に於ても全く同様な充填した排列を取り得る事は第六圖の直線關係が數分子層の範圍に互つて存在する事から之を證明出来る。

以上よりして水分子は多分子層に吸着して各層は空所のない充填した排列を取り、相隣つてゐる分子間の距離は水分子が水素結合をなす時の距離に等しい程度に近接してゐることが判る。又吸着層表面に於ても欠所や著しい突起部分は存在してゐないことが推論出来る。

吸着層の性質

i) 多分子吸着層の安定性

二極管に水の蒸氣を導入した直後に於ては電子衝擊實驗より求めた $d\rho/i$ 値は 260 以上をも示して、分子層の厚さは 90 層にも達してゐるものと思はれる。然し斯る厚い吸着層は低壓に於て吸着水分子が蒸發して層の厚さを減少し、長時間の排氣後には單分子層—高々數分子層—を生じて割合に安定に存在してゐる。斯様な吸着層は前項に述べた如く、吸着分子が一種の結

16) Landolt-Börnstein, *Physikalisch-chemische Tabellen*, Erg. Bd. I, (1927) 69.

A. C. G. Zemansky and M. W. Mitchell, *Resonance Radiation and Excited Atoms* (Cambridge, 1934).

W. H. Barnes, *Proc. Roy. Soc., A* 125, 670 (1929).

晶的な排列を示すものと考へられ、その表面には突起部分や吸着分子の缺けた穴は存在しない。

結晶表面に於ける構成分子或は原子はその存在する位置(稜、角、面等)に依つて位置のポテンシャルエネルギーを異にする事實が考察せられてゐる。即ち平滑な面上に孤立して存在する分子の結合エネルギーは平滑な面を構成してゐる分子の結合エネルギーに比して甚だ小さい。同様なことが結晶面の種々な位置に存在してゐる他の分子或は原子に就ても考へられる¹³⁾。

水の吸着層を一種の結晶構造を有するものと考へると、器壁より飛來した水の分子が平滑な吸着層上に吸着せられても、その結合のエネルギーは完全に平滑な吸着層を構成する水分子の結合エネルギーに比して少であるから單時間しか表面に止り得ない。又附近に吸着層の穴があれば移動して結合エネルギーの大きな空所を充填することも考へられる。之に反して平滑な吸着面を構成する水分子は結合エネルギーが大であるから、吸着面に穴を作つて脱離する確率は非常に少ない。随つて氣相の蒸氣壓が極めて低いときには穴を持たない平滑な吸着層が安定して存在し得る。これより脱離曲線の第二、第三の特性が生ずる理由を説明することが出来る。

斯る安定な吸着層に低速電子の衝撃を長時間續けても、吸着分子の脱離によつて生じた吸着層の穴は器壁吸着分子の飛來して之を補充する爲に、 $4p/i$ 値は第三圖に示す如く長時間に互つて一定値を保つてゐるが、飛來分子が減少して比較的大きな穴を生じた場合に大なる穴に隣る分子の結合エネルギーは小穴に隣るものに比して小さいから、穴を益々大になる傾向を生じ、比較的短時間の後には次り平滑な吸着面が顯れて之が安定化することが想像される。 $4p/i$ 値の9より6に急に變ずる現象を第三圖に見たが上の如き機構に基くものと考へると説明出来る。

ii) 水素分子の吸着水分子層への舉動

水の吸着層へ水素を導入接觸せしめた後、水の脱離曲線の形の變化より水素の共存吸着の成否を見た。第一圖の(1)、(2)、(3)の曲線に相當する水の吸着層に於ては水素の同時吸着は認められないが、第五圖より瞭らかな如く、同時吸着の可能な場合は $4p/i$ の値が1附近の場合である。 $4p/i=3$ に於て單分子層が完成せられてゐるものと考へられるから、 $4p/i=1$ に於ては白金表面の約1/3が水分子によつて蔽れ、残り2/3は未吸着部分である。水素は斯る白金板の未吸着部分に吸着して水分子と同時に吸着するものと考へられる。 $4p/i$ が更に増加して3に近づくと白金の未吸着部分を減じて遂ひには $4p/i=3$ に於ては水の單分子層が形成せられ、最早水素の吸着は生じない。水素は白金面には吸着し得るが、水の吸着層上に更に吸着することはない。斯る吸着分子間の結合력에關して後に述べる。

白金表面の水の吸着層と二極管壁の吸着層の関係

白金表面吸着層に二時間以上も連続して低速電子衝撃を加へ、計算よりすれば數十分子層に相当する吸着水分子が脱離してゐるに拘らず、 $4p/i$ 値は常に一定して、二分子層、三分子層が安定に存在することを示してゐる（第三圖参照）。之が原因は器壁吸着分子の飛來して補充することによるものと考へられるが次の實驗事實は之を證明してゐる。實驗の項に述べた如く補給源である器壁に對して加熱處理及び液態空氣による凍結の二方法を用ひ、其の補給を妨げると白金吸着水分子層の厚さを急激に減少する。ガラス表面が白金板に比して甚だ大きい表面積をもつてゐること及びガラス表面には一種のシリカゲル状態になり多量の水分子を吸着吸蔵し得る事を考へる¹⁹⁾と補給量の異なる理由が説明出来る。

従つて白金吸着層とガラス器壁の水の吸着層の間には常に吸着平衡が存在してゐるものと考へられる。

白金板上の水素吸着層と水の吸着層の差異

水の吸着層に電子衝撃を加へた場合には第一圖に示す如く高さを異にする脱離曲線を三種類生じた。然るに水素を吸着させた場合には一種類の脱離曲線しか得られない¹⁰⁾。

既に述べた如く脱離曲線の高さを異にするのは多分子層吸着を生じてゐる結果であるから水素の吸着の場合には水の吸着の如き多分子層を形成せず単分子層を形成することが判る。又この事實は水素と水の同時吸着の際の脱離曲線の傾向よりも推論出来る。

水の吸着層に關して第一式を用ひて s の大きさを計算し、衝撃電子の解離確率を計算すると 10.5 V より 15 V の範圍では絶対收量 3.8×10^{-4} molecule/electron であることが判る。

吸着水素分子の $^1\Sigma_g \rightarrow ^3\Sigma_g$ 勵起の際の絶対收量は實驗的に 6.4×10^{-5} molecule/electron 程度であることが知られてゐる¹⁰⁾。

水素の場合に吸着密度を 1 と假定すると、吸着水分子と吸着水素分子の電子衝撃による解離確率は 6 倍に近い差があることが判る。

實際吸着氣體の脱離實驗を行つた場合に、器壁を液態空氣に浸すと水の吸着層に於ては第四圖に示す如く、毎回の衝撃實驗後に脱離曲線が著しく降下して表面密度の急激な減少が生じてゐることを示すが、吸着水素分子の層に於て斯る表面密度の著しい減少は顯れない。

この差異の生ずる原因として、第一は水素の電子による解離確率は水の解離確率に比して 1/6 の程度少で實驗時に於ける脱離量が少ない。

第二は水素分子の大きさが水のそれに比して小さいから表面の吸着分子数は水に比し大である事も理由として考へられる。今後の實驗に於ても形の大い解離確率の大きな分子はその脱離曲線は表面密度の影響が著しく顯れて、脱離曲線の急激な減少が豫想され、實驗上測定が困難と思はれる。この場合にはピラ = 感度を更に高めて少ない脱離量を以て實驗を行ふ必要

がある。

吸着分子層に働く力

氣體分子が白金表面上に吸着する場合に、吸着氣體の種類によつて分子層の厚さに差を生じる。即ち、水素が白金板に吸着せられる時には單分子層しか生じないが、水分子の吸着層は多分子層を形成する。斯る吸着層の厚さの差を生じる理由は當然分子層に働く力の差異に基くものである。

單分子層が形成せられる際には、金屬表面と吸着分子の間の力が主であるが、多分子層に於ては、層を形成する吸着分子相互間の力が重要になる。

金屬表面に氣體分子が吸着して、之と化學結合を生じない場合、或は吸着分子の解離を伴はない場合は、斯る吸着はヴァン・デル・ヴ、ールス吸着の名で呼ばれ、之の結合力はヴァン・デル・ヴァールス力によるものである。この力は近時、量子理論の解明に¹⁷⁾依つて力の本性が明らかにせられ、配位 (orientation effect)、誘起 (induction effect) 及び分散 (dispersion effect) の三効果より生ずる力の各々の寄與も計算せられてゐる。初めの二つの効果は靜電氣力による古典論的な力¹⁸⁾であるのに反して、分散力は新しい量子力學的な効果で、無極性分子の金屬表面に於ける吸着力の基因とせられてゐる¹⁹⁾。後者の吸着力に關しては、金屬の特性を考慮した計算が行はれ、金屬表面に於ける分子吸着の研究はこの方面より解決されつゝある。

併し分散力は距離の六乗に逆比例して、減衰するから金屬表面と吸着分子間の力は距離の増大に伴つて著しく減少し、多分子層が形成せられる際には吸着分子間に働く力が重大な影響を現はす様になる。斯る多分子層の構造は一種の分子性結晶に類似したものと考へられる。その層形成のエネルギーを分子性結晶エネルギーと同様に、分散力によるものとするとなつて分子性結晶の昇華熱の程度となり、酸素、窒素の如き無極分子に於ては 2 Kcal/mol 以下となつて實際多分子層形成が困難な理由を説明出来る。

水分子に於ても分散効果は甚しく大ではないから、この力のみで多分子層吸着を生じ得ない。併し水及びアンモニアの如き有極性分子に於ては配位効果が可成大である。配位効果に基く力はその力の性質が加算的 (additive) でないから一般に多分子層を形成する様な大きい凝集力を期待することは出来ない²⁰⁾。

17) F. London, *Z. Physik*, **63**, 245 (1930).

18) W. H. Keesom, *Physik. Zeits.*, **22**, 129 (1921).

P. Debye, *ibid.*, **21**, 178 (1920).

19) J. E. Lennard-Jones, *Trans. Farad. Soc.*, **28**, 833 (1932).

J. Bardeen, *Phys. Rev.*, **58**, 727 (1940).

H. Margenau and W. G. Pollard, *ibid.*, **60**, 128 (1941).

20) H. Margenau, *Rev. Mod. Phys.*, **11**, 1 (1939).

水素結合

水分子が多分子層を形成するには ヴェン・デル・ヴァールス力以外の何等かの引力の存在が豫想される。

一般に水、アンモニア分子等に於ては水素原子に基く水素結合 (hydrogen bond) の存在が古くより知られてゐる²¹⁾。

この力の本性に關しては、双極子効果を否定した水素原子交換機構の如き極端過ぎる考へ方も存在するが、兎も角、その力の型は、結合機構の嚴密な決定的な記述が困難な過渡的な型式に屬するものであらふ²²⁾。従つてその力の大きいさの如きも正確な計算は不可能である。

Pauling の固体の昇華熱等よりする大膽な概算によれば、水の水素結合のエネルギーは約 4.5 Kcal アンモニア分子の夫は 1.3 Kcal と推定せられてゐる²³⁾。先の分散力に比して、可成大きい値を示してゐるので、多分子層形成の基因として有力に作用するものと考へられる。

斯る水素結合が多分子吸着層の起因と考へられる實驗的な事實として次の事實が擧げられる。

水素結合が作られる場合には水分子が、2.5 Å—2.9 Å の距離に存在してゐることが知られてゐる。水素結合の存在にはこの程度の分子の近接が必要と考へられる。實驗的に多分子吸着層に於て水分子間の距離は 2.3 Å 程度と考へられるから 斯る近接吸着分子間に充分水素結合の存在が豫想出来る。

更に、實驗結果より知られる如く水分子の多分子吸着層は規則正しい排列を取つて層を形成してゐることが判る。斯る吸着層の構造は一種の結晶的な性質を有するものと考へられ、氷の結晶構造と關聯して考へるべきであらふ。氷に於ては、水分子の酸素が四面體的配置を取つて、その間を水素結合によつて結合せられてゐる²⁴⁾。多分子吸着層に於ても水分子はこれに類似した配置をとつて層をなすことが豫想され、水素結合が之等の吸着分子を比較的強く結合するものと考へられる。

又實驗的に水の吸着層上には水素の吸着層を生じないことが判つたが、水素分子の如き、電氣的陰性度の少なる原子よりなる分子に於ては、吸着層を形成する水分子との間には弱い分散力が働くのみで、水素結合の如き結合力を生じない。従つて水素は水の吸着層の上に吸着出来ないことが説明出来る。

以上の事實は著者の實驗より水素結合の存在を豫想せしめるものを選んだのであるが、尙

21) L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond* (Cornell press, 1940) 284.

22) G. Briegleb, *Zwischenmolekulare Kraft und Molekülstruktur* (Ferdinand Enke, Stuttgart 1937), 73.

23) D. M. Dennison, *Phys. Rev.*, **17**, 20 (1921).

W. H. Bragg, *Proc. Phys. Soc.*, **54**, 98 (1922).

W. H. Barnes, *Proc. Roy. Soc.*, **A 125**, 670 (1929).

水の吸着実験に於て吸着熱の測定が行はれてゐる。

水が活性炭表面に吸着する際の微分吸着熱は 11.4 Kcal—9.5 Kcal/mol なることが測定せられた²⁴⁾。氷の昇華熱は 12.2 Kcal/mol であり、水の蒸發熱は 10.4 Kcal/mol であることが知られてゐるから、水が活性炭に吸着する場合に單なる分散力によつて吸着するのではなく、可成強く、水素結合が働いてゐることが判る。従つて吸着層が數分子層を形成する場合には水素結合によつて結晶的な構造を取ることが豫想され得る。

以上述べた理由により水分子の多分子層吸着を生ずるのは吸着分子間に水素結合による力が働いて、單なる分散力よりも強い結合をなすことに依るものである。

一般に吸着分子が多分子層吸着を生ずる爲には分散力以外に可成り大きな分子間の力の存在することを必要とする。水素結合の如き特種な分子間の力は之が基因として有力に働くものと考へられる。

要 約

以上實驗結果を要約すれば、白金表面に水分子が吸着する場合、水の蒸氣壓が飽和に近い様な壓に於ては、百分子層以上の厚い吸着層を生じ凝縮すら生ずるが、充分排氣した白金面に於ては單分子層を主として生じ時には數分子層の厚さを有する多分子吸着層を安定に生ずる。

水素分子が單分子層のみを生ずるのに反して、水分子に於ては容易に多分子層が形成せられる。

斯る水分子の多分子層に就て、その有する種々の特性を調べたが、斯る數分子層の厚さを有する吸着層は結晶的な排列を示すものであることを明らかにした。

吸着層が斯る結晶的な構造をとるのは、之を構成する吸着分子間に分散力以上の強い凝集力の存在を豫想させるが、之が水素結合に基くものであらふと推論した。實際吸着層の有する種々の物理化學的な性質はこの力の存在を證明してゐる。

又斯る白金板上の吸着層は器壁の水の吸着層と密接な關係を有するもので、この兩者の間に吸着平衡の存在する事實を瞭らかにした。

本實驗を行ふに當り、終始御懇篤な御指導を賜はつた堀場先生に厚く感謝申上ます。又研究費の補助を戴いた帝國學士院に感謝の意を表します。

京都帝國大學理學部化學教室

物理化學研究室

(昭和18年8月15日受理)

24) A. S. Coolidge, *J. Am. Chem. Soc.*, 49, 708 (1927).

THE DESORPTION OF THE ADSORBED GASES BY THE IMPACT OF SLOW ELECTRONS. (IV)

The Determination of the Elementary Space and the Thickness of an Adsorbed Molecular Layer of Water.

By YOSIOKI ISIKAWA.

(Abstract)

By measuring the desorption of the adsorbed water molecules by slow electron impact, the present author has succeeded in deducing both the elementary space and the thickness of the layer of the adsorbed water molecules without measuring the area. He establishes that the adsorption of the water molecules upon a platinum plate is in the form of a mono-molecular—tri-molecular at the highest—layer under very low pressures, except in the case of the pressure of the adsorbate approximating to the saturated vapour pressure, when the formation of thicker layers and even condensation in bulk may occur.

Experimental Results and Discussion.

The apparatus and procedure used are the same as given in the preceding papers. (*This Journal*, 16, 86, 119 (1942), 17, 176 (1943).)

In the report, the author makes clear that the desorption phenomenon is due to the dissociation or predissociation of the molecules by electron impact.

The number of the collisions between the adsorbed molecules and electrons, which cause such dissociation and predissociation is proportional to the fraction of the surface covered with the adsorbed molecules ϵ and the electron current i . Accordingly the desorbed amount Δp can be expressed thus:

$$\Delta p = \epsilon \cdot c \cdot i$$

where ϵ is the probability of dissociation by an electron impact. $\Delta p/i$: the height of the desorption curve is equal to the product of the dissociation probability ϵ and the adsorbed fraction c . In Fig. 1, however, the three desorption curves are found to differ in height, and in Fig. 2 the height, $\Delta p/i$, is seen in such a multiple relation as 3, 6 and 9.

Such discontinuity of the value of $\Delta p/i$ is due to that of the fraction of the covered surface c proportional to $\Delta p/i$. On a metal surface where the same atoms are arranged uniformly and two-dimensionally, though with some irregularity, it is not admitted that a mono-molecular layer is discontinuously built up by the successively adsorbed molecules. The cause of such discontinuity is to be sought in the multiplicity of the structure of the adsorption

layer.

The curves, (1), (2) and (3) in Fig. 1 are considered to correspond to the mono-molecular layer, di-molecular layer, and tri-molecular layer respectively.

As for such multi-molecular layers, let the fractions of the adsorbed surfaces of the first, the second and the third layers be represented by e_1 , e_2 and e_3 respectively. Suppose that the electron current i , after bombarding the layers and passing through them, reaches the interior of the metal. The ratio of the desorption efficiency $\Delta p/i$ of electrons concerning the mono-, di- and tri-molecular layers are as follows:

$$\left(\frac{\Delta p}{i}\right)_{\text{mono}} : \left(\frac{\Delta p}{i}\right)_{\text{di}} : \left(\frac{\Delta p}{i}\right)_{\text{tri}} = \varepsilon_1 e_1 : (\varepsilon_1 e_1 + \varepsilon_2 e_2) : (\varepsilon_1 e_1 + \varepsilon_2 e_2 + \varepsilon_3 e_3) = 3 : 6 : 9.$$

On calculation, we obtain $e_1 = e_2 = e_3$. This shows that the adsorbed surface fractions of the multi-molecular layers formed are quite the same. Such arrangement of molecules requires a fully packed adsorption layer: namely such an adsorption film has scarcely any attachment and hole.

As seen in Fig. 4 when the adsorbed molecules on the diode wall are frozen out to prevent vaporization, $\Delta p/i$ values decrease after each experiment on slow electron impact. It is presumed that when $\Delta p/i$ value reaches 3, the platinum plate is covered with a mono-molecular layer of water molecules, so that $\frac{1}{3} \frac{\Delta p}{i}$ corresponds to the thickness of the adsorption layer. The measurements of the decrease of the thickness of the adsorption layer by a series of electron impacts $\frac{1}{3} \left\{ \left(\frac{\Delta p}{i}\right)_1 - \left(\frac{\Delta p}{i}\right)_n \right\}$, of the desorption amount $\sum_{n=1}^{n-1} \Delta p$ and of the effective anode area S determine the radius of the elementary space of the adsorbed water layer by the relations, (6, 8) and its radius calculated 1.2 Å long is in fairly agreement with that of a water molecule 1.3 Å long from X-ray analysis of ice.

When a mono-molecular layer has been formed, a further heating and pumping produces an uncovered part on the platinum surface. As seen in Fig. 5, the introduction of hydrogen changes one into an adsorption layer where the molecules both of hydrogen and water exist simultaneously. This formation is possible only in the case when $\Delta p/i$ is smaller than 3.

In spite of the desorption quantity caused by more than 2 hours' electron impact which corresponds to several square centimeters mono-molecular film by calculation, the value of $\Delta p/i$ remains unchanged as seen in Fig. 3 and the film on the metal is not decreased in thickness. Nevertheless, the heating and pumping treatment of the wall of the diode above 200°C instantly decreases the value of $\Delta p/i$ below 2, that is, it decreases the thickness of the layer. It is considered that as soon as the adsorbed molecules on the metal are desorbed in consequence of electron impact, these are probably made up by the molecules adsorbed on the diode wall. When the adsorption layer of water on the wall is frozen with liquid air, the value of $\Delta p/i$, as seen in Fig. 4 becomes smaller by a series of electron impacts, and the constancy of the value of $\Delta p/i$ as in Fig. 3 is not maintained so long. This fact indicates that

there exists an adsorption equilibrium established between the adsorbed films on the metal and the wall.

The suggestion is made that the cause of the occurrence of multi-molecular adsorption is that between the adsorbates there are exerted strong forces of intermolecular attraction which reside in the formation of the hydrogen bond.

*The Laboratory of Physical Chemistry,
Kyoto Imperial University.*

(Aug. 15, 1943)