

(68)

(李 泰 圭) ニッケル銅觸媒の存在に於ける水素の臨界電壓

ニッケル銅觸媒の存在に於ける 水素の臨界電壓

李 泰 圭

私は今ニッケル銅觸媒の存在に於ける水素の臨界電壓と題する J. H. Wolfenden⁽¹⁾ の論文を紹介しようとするが此の實驗の目的は單に水素の臨界電壓を計るにあらずして觸媒作用の機作を究明せんとするにあるから私は次に觸媒作用の機作に關する從來の論を概括して述べて見ようと思ふ。

觸媒作用の機作に關する諸論

觸媒作用の機作に關する從來の諸見を二つに大別する事が出来る。一つは純物理的にとかんとするものにして他は純化學にとかんとするものである。前者は吸着説がそれであつて後者は中間化合物説がそれである。吸着説は遠く Faraday⁽²⁾ の金屬による瓦斯體の吸着に關する研究に基を發したと言つてよい。彼によれば或金屬に於ては多量の瓦斯を吸着し其の表面に於て多量の瓦斯が濃厚にされ而して壓縮されて居ると云ふ。此の見地から斯る金屬の表面に於ては其の大なる濃度の爲に化學反應が容易に起るであらうと云ふ事が想像される。此れが觸媒作用の機作を説明する吸着説と云ふものである。此れは van't Hoff が或容器内の瓦斯反應の研究に唱導して以來多くの學者によつて其の式が試みられて居り Baneroff が此の説に關する多くの材料を纏めて J. Phy. Chem, 21, 767 (1917) に發表して居る。中間化合物説は中間に反應物の一つと觸媒とが不安定な化合物を造り此れの分解によつて化學反應を促進すると云ふのである。此の説は de

la Rive 及び Marceet⁽³⁾ が 1823 年に唱導して以來 Haber が此れを強調し Sabatier が有機化合物の水素添加作用 hydrogenation に此れを應用して居る。

斯く此の兩者共に其の根柢には多くの根據があり又種々の現象をよく説明するとは言へ未だ完全なる説とは言へない。近年に於ける此れに關する所見は此の兩者を折衷したものとも言へる。即ち觸媒ニッケルが多量の水素を吸着すると言ふ事實⁽⁴⁾に暗示されて水素は單に觸媒表面に吸着されるのではなくて二次原子價或は一次原子價 (Secondary Valency or Primary Valency)⁽⁵⁾ を以て原子状態⁽⁶⁾にて金屬表面にくつついて居ると云ふ Langmuir の説がそれである。斯く見て來ると接觸表面に於ける吸着と云ふ事が此の觸媒作用の機作に關する研究に重要な役目をなして居る。それで本實驗の目的は此の吸着の性質が如何なるものであるか従つて觸媒作用による水素添加の機作は如何なるものなるかを究明せんとしてやつたのである。私は此の表題に關する數個の論文を紹介する前に臨界電壓とは如何なるものなるかを駁辯ながら述べて置かふと思ふ。

臨界電壓

電子が分子或は原子と衝突する時に若し電子の速度従つて其の有する運動エネルギーが小なる間は普通の彈性衝突をなすが其の速度が一定の値に達して相當な運動エネルギーを有する様になると此の電子衝突 Electronic impact はもはや彈性衝突でなくして電子の有するエネルギーは分子或は原子に吸収せられ此處に分子の解離又は分子及原子の電離 Ionization とか或は原子を興奮状態に持ち來らしめて輻射による共鳴 Resonance と同様の現象が起る。今電子を電場に於て電壓の差によつて其の速度を加減するとす。然らば此の加速電壓が或

(70) (李 泰 圭) ニツケル銅觸媒の存在に於ける水素の臨界電壓

一定の價になつて始めて電子は上の現象を起すに足るべき運動エネルギーを得る様になる。靜止せる電子をして斯る現象を起すに足るべき運動エネルギーを附加する様な電壓を臨界電壓と云ふ。故に臨界電壓には解離電壓電離電壓共鳴電壓及び此等の複合せるものがある譯である。然らば電離及び共鳴とは如何なるものであるか。Bohrによれば水素原子は正電荷の原子核の周りを一個の電子が回轉して居る。然し此の軌道は只一個ではなくて可能軌道は次の式で與へられる。

$$a_n = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 e^2 m}$$

a_n : 軌道半徑

h : プランク氏恒數

n : 量子數 (quantum number) = 1, 2, 3, ……

e : 電子の有する電荷

m : 電子の質量

普通狀態の水素原子に於ける電子軌道は $n=1$ で與へられる。然らば如何なる條況の下に電子が高量子軌道を回轉する様になるかと云ふと原子が或條況の下に於て相當のエネルギーを吸収した時に電子は高量子軌道の方に動いて回轉する様になるのである。斯く電子が低量子軌道から高量子軌道に移動して回轉する様になつた原子を興奮狀態の原子 Excited state atom と云ふ。此の興奮狀態の原子が普通狀態の原子に復する時即ち電子が高量子軌道から低量子軌道に落ちる時に原子は此のエネルギーを單色光として放射するのである。此の放射光の振動數を ν とすると

$$dE = h\nu \quad (1)$$

(李 泰 生) ニツケル銅網媒の存在に於ける水素の臨界電壓

(71)

 dE : 吸収したエネルギー h : プランク氏恒数 ($=6.55 \times 10^{-27} \text{ ergs. sec.}$)

なる關係が成立す。今 V なる加速電壓に於て電離又は共鳴が起つたとすると此の時の電子運動エネルギーは $\frac{1}{2}mv^2 = Ve$ にして

$$Ve = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (2)$$

なり。 r は Bohr によれば

$$r = R\epsilon \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right] \quad (3)$$

$$\text{或は } r_0 = \frac{1}{\lambda} = \frac{r}{\epsilon} = R \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right]$$

 r_0 : 波数 wave number

なり。 R は Rydberg 氏恒数であつて

$$R = \frac{2\pi^2 e^2 m}{ch^3} = 109.677 \text{ cm}^{-1}$$

$$e = 4.774 \times 10^{-10} \text{ e. s. u.}$$

$$m = 9.00 \times 10^{-28} \text{ gr.}$$

$$c = 3 \times 10^{10} \text{ cm/sec.}$$

(3) 式に於て m 及 n を變へる事によつて次の列を得る。

Series	m	n
Lyman	1	2, 3, 4,
Balmer	2	3, 4, 5,
Paschen	3	4, 5, 6,
Brackett	4	5, 6, 7,

(2) と (3) とを組合はすと

$$Ve = h\nu = hR\epsilon \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right]$$

$$\therefore V = \frac{hc}{e} R \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right] = \frac{hc}{e} r_0 \quad (4)$$

(72) (李 泰 主) ニッケル銅觸媒の存在に於ける水素の臨界電壓

$$\therefore \lambda = \frac{hc}{eV} \quad (5)$$

なる關係を得る。此處に於て V 及 e は *c. s. u.* にして λ は *cm.* 單位である。今 V を實用單位に直し λ を $\text{\AA}$ 單位に直すと上の(4)及(5)は次の如くなる。

$$V(\text{volts}) = 300 \times \frac{hc}{e} \nu = 12346 \times 10^{-8} \nu \quad (4')$$

$$\therefore 1 \text{ volt} = \frac{1}{300} \text{ c. s. u.}$$

$$\lambda(\text{\AA}) = \frac{12346}{V(\text{volt})} \times 10^{-8} \times 10^8 = \frac{12346}{V(\text{volt})} \quad (5')$$

$$\therefore 1 \text{ cm} = 10^8 \text{\AA} \quad (6)$$

電離とは普通狀態に於ける水素原子の電子を無窮遠の所に持つて行く事であつて此れに要する電壓が電離電壓である。故に電離電壓は(4')により

$$V = 12346 \times 10^{-8} R \left[\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty^2} \right] = 13.5 \text{ volts}$$

で與へらる。共鳴とは電子が $n=1$ なる量子軌道から $n=2$ なる量子軌道に飛び上る時の現象であつて此れに要する電壓を共鳴電壓と言ふ。此は(4')式により

$$V = 12346 \times 10^{-8} R \left[\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right] = \frac{3}{4} \times 13.5 = 10.16 \text{ volts}$$

同様に Lyman series の第二線の共鳴電壓は

$$V = 1234 \times 10^{-8} R \left[\frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2} \right] = \frac{8}{9} \times 13.5 = 12.03$$

他の列に對する他の線に對しても同様に此れを求める事が出来る。以上は水素原子についての臨界電壓であるが水素分子については此れが先づ原子に解離するに要すべき解離電壓と云ふものが必要である。

(李 泰 圭) ニツケル銅鋼媒の存在に於ける水素の臨界電圧 (73)

此の解離電圧を Bohr の水素分子説から理論的に求めて見ると

$$D = 2.71 \text{ vo'ls}$$

になる。然しながら Bohr の水素分子型は未だ不十分であつて此れが確實な價は實驗によらなければならない。確實な實驗數値は

$$D = 2.9 \text{ volts}$$

である故に水素分子の臨界電圧は次の如くなる。

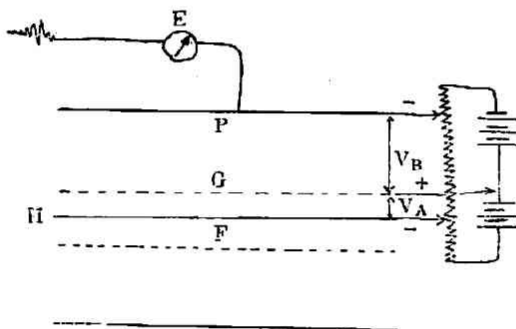
$$13.5 + 2.9 = 16.4 \quad \text{電離電壓}$$

$$10.2 + 2.9 = 13.1 \quad \text{共鳴電壓(Lyman 列の第一線)}$$

$$12.0 + 2.9 = 14.9 \quad \text{共鳴電壓 Lyman 列の第二線}$$

斯く水素の臨界電圧なるものは理論的に求め得られるが此れを實驗的に求めるには如何にするか。

第 一 圖



F: filament

G: 格子

E: 電位計

P: 金屬の聚集板

圖の如く装置を H に電流を流すと F が熱せられて此れから電子を放出す。此の電子は F と G との間の電位差 V_A によつて G の方に加速せられる。此處に於て此の容器内の瓦斯分子或は原子と衝突して

(74) (李 泰 圭) ニッケル銅觸媒の存在に於ける水素の臨界電壓

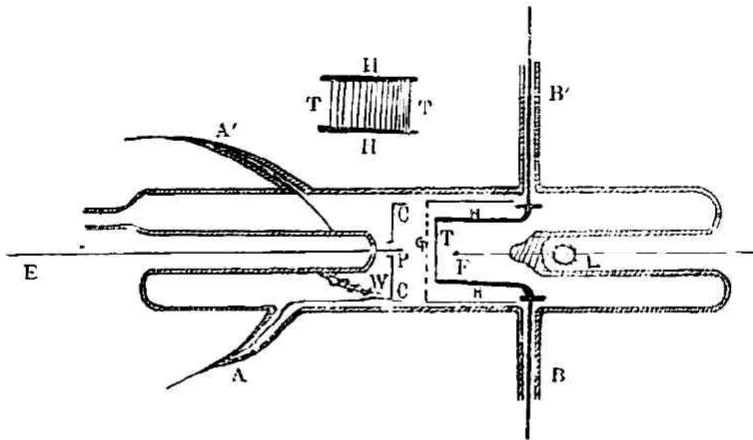
電離或は共鳴の現象を起す。併しながら此の電子は $V_H(>V_A)$ なる加速電壓によつて P に到着することは出来ない。今 V_A なる加速電壓が電離電壓より小にして共鳴電壓よりはる大なる時には原子は電子のエネルギーを吸収して興奮状態の原子になる。此れが元に復する時に放射光を出す。此の放射光が P なる金属板に當ると光電効果によつて光電子を放出し P 自身は正電荷を帯びる様になり此れに相當する振れを電位計に與へる。 V_A が大なれば大なるほど E の振れは大になる。斯く V_A を漸次大にして次の共鳴電壓に持ち來たしとする。然らば此處に於て原子はより大なるエネルギーを吸収して興奮状態になる。此れが元に戻る時にはより ν の大なる放射光を出す。故に此れによつて生ずる光電効果はより強くなり E に於ける振れはより大になる。今若し V_A を大にして電離電壓にまで至らしめたとす。然らば始めて正負のイオンを生じ正イオンは P の方に加速せられるが負イオンは G に引き戻される。故に E により大なる振れを與へるべきである。故に此の結果を V_A を横軸とし E の振れを縦軸にして曲線を書いて見ると各臨界電壓に於て吾人は曲線の不連続性を見出すべきである。故に第一圖の如く装置し此の中に水素瓦斯を導入し II に電流を通して F より電子を放出せしめ V_A なる加速電壓を變へて此の時に流る電流を電位計で読み電壓—電流の曲線を書いて其の不連続點即ち切れ目 (Break point) に相當する電壓を見ればよい。此の切れ目に相當する電壓は即ち臨界電壓であつてそれが如何なる性質のものなりや即ち何の種類に屬する電壓であるかは上述の理論的數値と比較して定めるのである。

然らば理論によらずして純實驗的に臨界電壓を分析的に其の數値と種類とを定める方法はないだらうか。私は次に P. S. Olmstead⁽⁷⁾ の

此れに関する研究の概略を紹介しよう。

装置

第 二 圖



第二圖は此の装置の断面圖であつて Lenard type の element を含んだ硝子管からなつてゐる。而して只相違する點は網 G に接近して此れと Filament F との間に熱裝置 T が入れてあることである。此の F はタングステン filament であつて其の中央に於て只三回螺旋にまかれてある。此の Filament の電位差は 1.6-1.7 volts に保ち 3.5-4.0 amp の電流を通す。然らば螺旋の部分に於ては電位降下が僅かに 1 volt の分數になるから此の Filament は略同電位を有する電子の源になる。網 G は白金圓筒の一端を覆ふておく此の白金圓筒は F から出る電子の放出量を測定するために測管 L から入つておる導線によつて電流計に連結されておる。T は熱裝置の格子であつて別圖に示されてある通り HH なる銅板に二十本のタングステンの細線 TT が入れてあ

(76)

(李 泰 圭) ニツケル銅觸媒の存在に於ける水素の臨界電壓

る。而して此の格子の各線は filament D に垂直になつてゐる。又 HH は石英末等によつて網及白金圓筒等と絶縁されてゐる。此の銅板 HII は太い銅線によつて連結されて居り此の銅線は圓管 B B' に De Kohtinsky 氏のセメントで封ぜられてゐる。

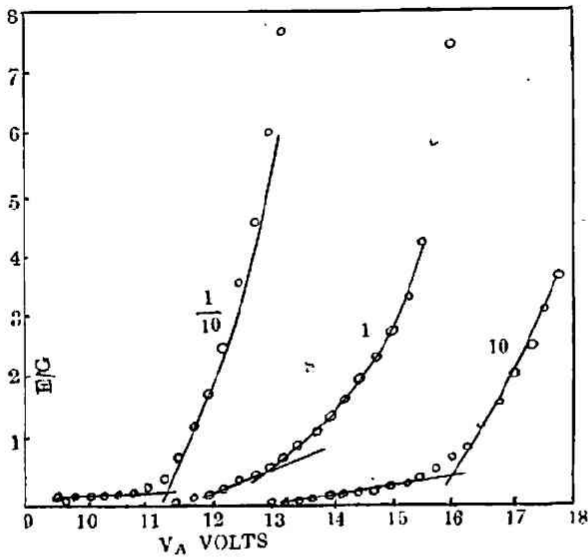
次に此の装置の特殊な點は受極 C 及 P にある。C は白金のコップであつて白金細線極の P を包んでゐる。而して C は P に連結も出来るし又絶縁も出来る様にしてある。今 C と P とを連結したら放射電離の共同効果を電位計 E に於て讀む事が出来る。然しながら C を P から絶縁し P から E に電流が洩れない様に絶縁しておく(W は此れが爲の装置) E に於て讀む電流は只電離による効果である。何んとなれば P は細線であるから其の斷面積は極めて小さく光電効果によつて電流計に振れを與ふる程の放射光を受けられないからである。D は擴散ポンプ、McLeod Gauge 及び水素源に繋がる。此の間に液體空氣で冷した二個の器が入れてあつて D に近い所にあるものは椰子炭が入れてある。水素は電解的に造つたものを精製して使つた。實驗に先だち此の管を眞空にして 300° で焼く。而して時々水素を入れては引くなどして此の管内の凡ての殘留瓦斯をとつてしまはなければならない。熱格子はなるべく網の方に接近せしめ正熱イオンによる影響がない様にしなければならない。此の熱格子に電流を流すと熱によつて水素分子を解離し原子の濃度は大になる。故に此の格子に電流を流して格子を高温度にした時に E に表はる効果は此れを水素原子に歸せねばならない。此れに反し格子に電流を流さない時の効果は水素分子に歸すべきである。又 C と P とを連結するか或は絶縁する事によつて分子或は原子の放射電離効果を觀測することが出来る

實驗結果

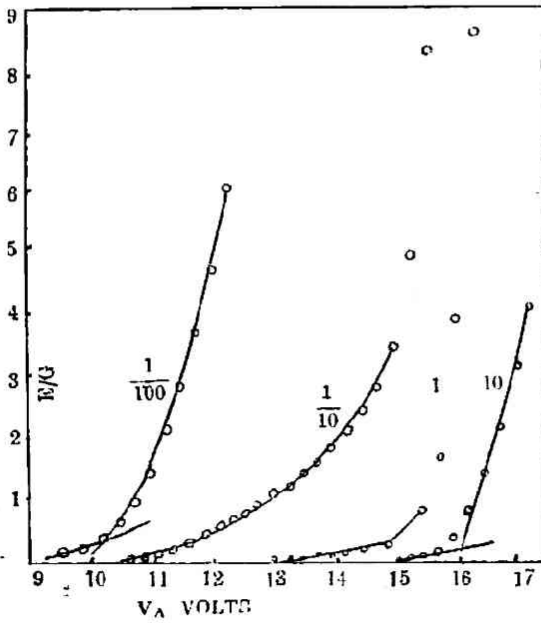
(李 泰 圭) ニッケル銅觸媒の存在に於ける水素の臨界電位

(77)

第三圖
R(off)曲線

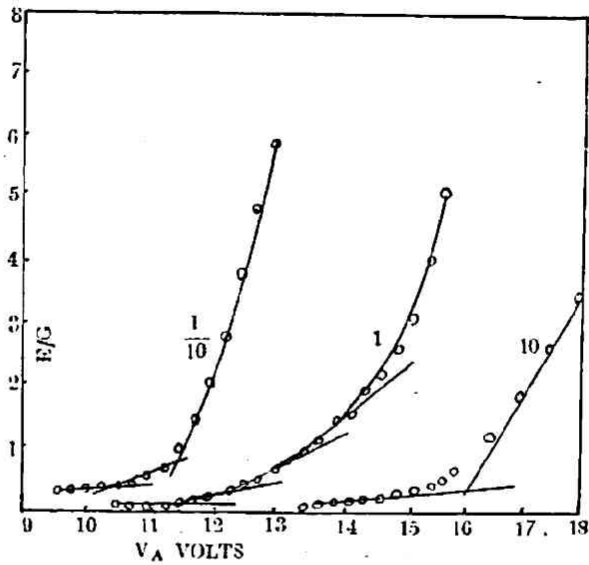


第四圖
I(off)曲線

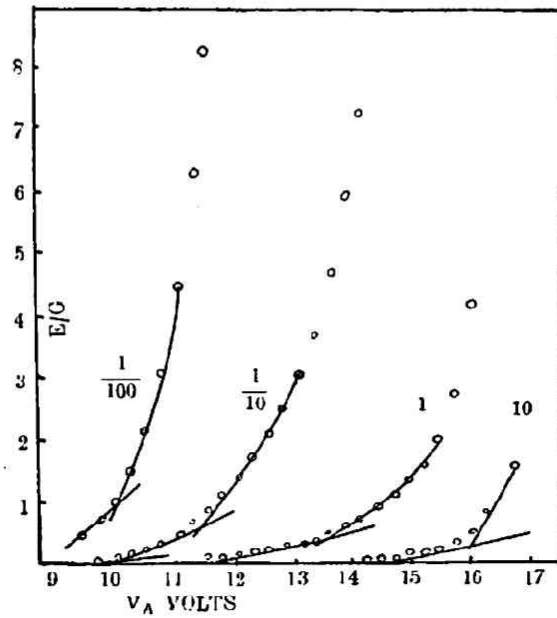


(78) (李 泰 圭) ニッケル銀觸媒の存在における水素の臨界電圧

第五圖
R(on)曲線



第六圖
I(on)曲線



(李 泰 圭) ニツケル銅觸媒の存在に於ける水素の臨界電圧 (79)

前述の如くして吾人は此の装置によつて四個の異なる観測をなすことが出来る。即ち格子に電流を流さないで (grid off) C と P とを連結する時には分子による放射電離の複合効果を観測し得る。(第三圖又 C と P とを絶縁すると分子による電離効果を観測し得る。(第四圖

次に格子に電流を流して (grid on) C と P とを連結すると原子による放射電離効果を観測することが出来るし(第五圖) C と P とを絶縁すると原子による電離効果を観測することが出来る。(第六圖)

斯く電氣連結を上のように變へて加速電壓と電位計 E の振れとの關係を圖に表はすと吾人は此處に四個の曲線を得る。然し一定の瓦斯壓と一定の電子電流に於て (E から G の方へ) 加速電壓が一定なれば一定の E の振れを生ずる。故に瓦斯壓と加速電壓を一定にすると電位計の振れと電流計の振れとの比 (E/G) は常に一定である。故に圖に於て單なる電位計の振れの代に E/G を用ひ此れと加速電壓 V_A との關係を書いたのである。今第一の場合即ち grid off の時に C と P とを連結せる時の $E/G - V_A$ 曲線を grid off for radiation R(off) 曲線と名付け第二の場合即ち grid off の時に C と P とを絶縁せる時の曲線を grid off for ionization I(off) 曲線と名付ける。同様に第三の場合の曲線を grid on for radiation R(on) 曲線と名付け第四の場合の曲線を grid on for ionization I(on) 曲線と名付ける。然らば前述の様に R(off) · I(off) 曲線に於ては分子による放射電離効果を期待し得るし R(on) · I(on) 曲線に於ては原子による夫々の効果を期待し得る。

管内の瓦斯を入れ替へ略同一條況に於て観測せし數回の實驗結果の平均曲線は第三・四・五・六圖の様になつた。

(注意) 此の圖に於てもつとも強い break が 16.0 volts (分子の解離 + 原子一個の電離) に来る様に補正してある。

(80) (李 泰 圭) ツケル銅觸媒の存在に於ける水素の臨界電壓

各曲線の示す break は次の如し。

曲線:	Break Points					
R (off)	—	11.4	—	12.9	—	16.0
I (off)	10.1	11.5	—	—	—	16.0
R (on)	10.2	11.4	12.2	12.9	13.7	16.0
I (on)	10.1	11.5	—	—	13.6	16.0

吾人は各曲線に於て特有な Break と共通な Break とを認めるが此の Break は如何にして求めるか。勿論此の Break は各曲線の切れ目であるが此は此の點を通ふる兩曲線の道を如何に選ぶかと云ふ事によつて随分異つた價を持たせる事が出来る。故に Break Point の兩側に於ける兩曲線は二 volts の間に於て略直線的であるとして曲線を描いてその切れ目を求めたのである。此の四曲線を瞥見するに 16.0 volts に於けるそれは他のそれと趣を異にす。即ち他のものに於ては break point に於て兩曲線が切り合ふて居るが 16.0 volts のそれは 15 volts の所から曲線は著しく上昇しており break point を通らない。此の相違は何によるか。抑々 break は電子の有する運動エネルギーが或る一定の價に達した時に分子原子との非弾性的衝突によつて此等に吸収せられる時に生ずる事を前に述べた。故に此の break は電子速度の函數である。然し此の電子の速度なるものは加速電壓が臨界電壓 V_A になつたからとて必らず皆

$$\frac{1}{2}mv^2 = eV_c$$

によつて與へられる様な速度を得るものでない。電子のあるものは此れより大なる速度も有し得べく或る者は小なる速度も有し得る。而して或者は丁度上の式に相當する速度を持つ事もあるであらう。

(李 泰 主) ニッケル銅電極の存在に於ける水素の臨界電圧 (81)

而して只其の平均が上の式を満足するのみである。實際に於て此の速度の分布は Maxwell の速度分配律に従ふ。故に臨界電圧以下に於て V_c に相當するより大なる速度を有する電子もあり得べく臨界電圧以上に於て V_c より小なる速度を有する電子もあり得る。故に臨界電圧附近の兩側に於ける兩曲線は只單一現象の効果を表はすものにあらずして兩現象の複合効果を表はす。故に此處に鮮明なる切れ目を發見する事の出来ないのは當然である。次に Wolfenden^(s) の言つて居る様に斯る裝置では F と G との中間に於て瓦斯分子或は原子との衝突が起る。故にこれによつても上の現象が起る事を想像し得る。然らば斯る現象は獨り 16.0 volts の點に限らず他の break にも起り得る。今若しより精密なる裝置を使ひより精密なる觀測をして此れを大なる座標に表はしたとすれば吾人は確かに速度分配の効果を認めるであらう。併し此の圖に於て此れが 17.0 volts の點に於てのみ表はれると云ふことは(特に此れを表はす曲線は $\frac{1}{10}$ に縮小せる座標を用ひたのにも係らず)此の點に於ては特別に速度分配効果の大なることを示す。即ち斯る Strong break に於ては電子の大多數が新しい現象を起すに十分な速度を持ち得ない事を示す。此れに反し Weak break に於ては電子は容易に新しき現象を起すに十分な速度を得る様になる。

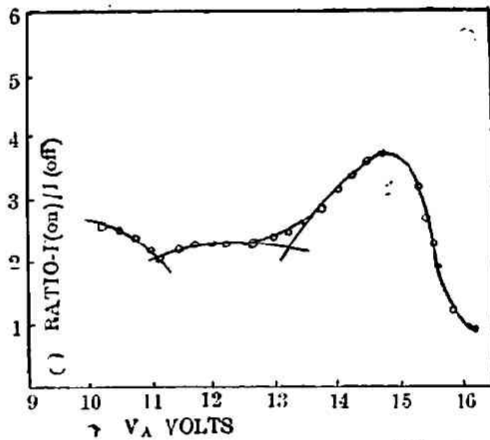
上述の如く此の速度分配効果は座標の精密度如何によつて此れを表はす事もなくす事も出来るから實際に於ては適當な座標を選ぶ事が肝要である。普通は break の兩側に於て兩曲線が 1—2 volt の間見られる様に表はす。而して兩曲線の殘餘部分の傾斜を表はす切線を引いて其の交點を求むれば正しき break を得る。斯くの如くして吾人は電子の速度分配の如何に係らず正しき臨界電圧を求めることが出来る。尙ほ速度分配効果を考慮に置き理論的に break point を求む

(82) (李 泰 圭) ニツケル銅觸媒の存在に於ける水素の臨界電壓

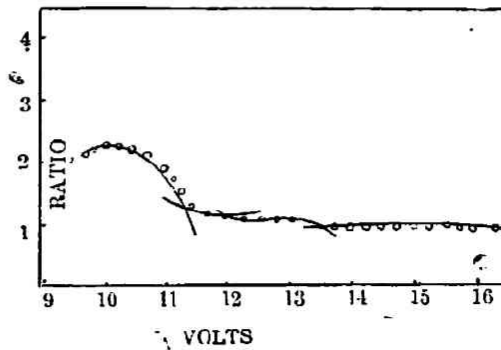
る方法もある。⁽⁹⁾ 然らば上述の四曲線によつて得られた夫々の break point を如何に説明するか。次に各臨界電壓を説明する解析法を述べよう。

解析法 今上述の第三・四・五・六圖を基礎として次の四個の比曲線を書く。

$$\frac{I(\text{on})}{I(\text{off})} \quad \frac{R(\text{on})}{R(\text{off})} \quad \frac{R'(\text{on})}{I(\text{on})} \quad \frac{R(\text{off})}{I(\text{off})}$$

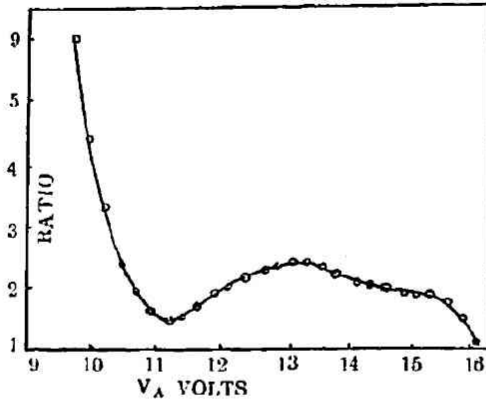
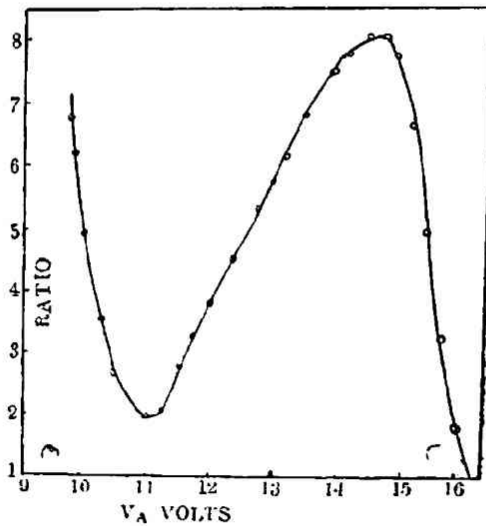
第 七 圖 $I(\text{on})/I(\text{off})$ 曲線

(off) 曲線



(李 泰 圭) ニッケル銅觸媒の存在に於ける水素の臨界電圧

(83)

第 九 圖 $R_{on}/I(on)$ 曲線第 十 圖 $R_{off}/I(off)$ 曲線

此等から吾人は重要な結論を得る。即ち $I(on)/I(off)$ 曲線に於て曲線の上昇は $I(on) > I(off)$ なる事にして原子の電離効果が分子のそれより大なる事を示す。而して此の曲線を下の方へ降下せしめる原因は

(84) (李 泰 圭) ニッケル銅觸媒の存在に於ける水素の臨界電圧

分子の電離効果による。同様に $R(\text{on})/R(\text{off})$ 曲線を説明せることが出来る次に $R(\text{on})/I(\text{on})$ 曲線に於て曲線の上昇は原子の放射電離の複合効果が原子の電離効果より大なる事を示し下降は後者が前者より大なる事を示す。 $\frac{R(\text{off})}{I(\text{off})}$ も分子について同様に説明することが出来る。斯く此の四個の曲線の行動を比較對照する時には吾人は第一表を構成することが出来る。

第 一 表 (比曲線から得た材量)

効果の範圍	説 明	理 山
9.50 か 10.2 volts まで	原子からの放射	$\frac{R(\text{on})}{I(\text{on})}$ 及び $\frac{R(\text{off})}{I(\text{off})}$ 共に高く登つておる $\frac{R(\text{on})}{R(\text{off})}$ 曲線も上昇し増加す
10.2-11.4	分子による電離	$\frac{R}{I}$ 曲線は急に下降す。 Grid on する事によつて効果に増加なし
11.4-12.1	原子からの放射	$\frac{R}{I}$ 曲線は共に急に上昇す $\frac{R(\text{on})}{R(\text{off})}$ 曲線は上昇の傾向あり
21.1-13.0	分子からの放射	$\frac{R}{I}$ 曲線は尚ほ下降せず $\frac{R(\text{on})}{R(\text{off})}$ は少しく下降せり
13.0-15.0	原子の電離	$\frac{R(\text{on})}{I(\text{on})}$ は非常に平坦化せり $\frac{R(\text{off})}{I(\text{off})}$ は何等の影響なし $\frac{I(\text{on})}{I(\text{off})}$ は急に上昇せり $\frac{R(\text{on})}{R(\text{off})}$ は少しく上に向く
15.5 から研究せし極限まで	分子の電離	$\frac{R}{I}$ は急に降下す

(李 泰 主) ニッケル銅觸媒の存在に於ける水素の臨界電壓

(85)

$$\frac{R(\text{on})}{R(\text{off})} \text{は變化なし}$$

$$\frac{I(\text{on})}{I(\text{off})} \text{は急に降下す}$$

次に吾人は第三・四・五・六圖に歸つて其の break が如何なる範圍に入るかを見第一表と對照比較する時にはそれが何によつて起つたかを説明することが出来る。斯くして吾人は第二表を得る。

第 二 表 實驗曲線上ノ break

位置	観測せし點	説 明	曲 線
16.0	16.0	分子の解離+原子一個の電離	I(on)
	16.0	_____	I(off)
	16.0	_____	R(on)
	16.0	_____	R(off)
13.6	13.6	原子の電離	I(on)
	13.7	_____	R(on)
12.9	12.9	分子の解離+原子一個からの放射	R(on)
	12.9	_____	R(off)
12.2	12.2	原子からの放射	R(on)
11.5	11.5	分子の電離	I(on)
	11.5	_____	I(off)
	11.4	_____	R(on)
	11.4	_____	R(off)
10.1	10.1	原子からの放射	I(on)
	10.1	_____	I(off)
	10.2	_____	R(on)

(86) (李 泰 圭) ニッケル銅觸媒の存在に於ける水素の臨界電圧

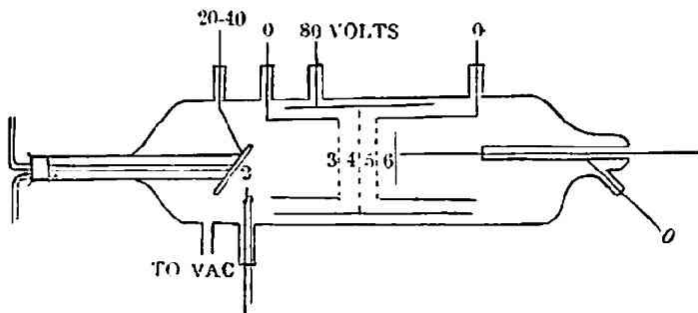
私は例として 11.4 volt が分子の電離電圧なることを證明しよう。
 R/I 曲線は共に此の點に於て急激に下降してゐる。此は電離効果が急に大になつたことを示す。併し goid on することによつて此の下降効果は増加しない。故に原子は此れに無關係なることを示す。斯く考へると此の點の附近に於ては分子の電離が起ることゝ想像さる。更に第三・四・五・六圖に歸つて見るに此の break は四個の曲線の凡てに表はれてゐる。此は豫期し得べき事にして此は 11.4 volts が分子の電離電圧なることを確める。次に以上の表に於て原子の共鳴電圧 10.1 volts の break が只單に R(on) 曲線に於てのみ豫期し得られるのに I(on) 及 I(off) 曲線に於て表はれて居る。此れが理由の記述は餘りに冗長に渡る恐れがあるから省く。⁽¹⁰⁾ (以下参照)

私は此れで臨界電圧の意義及其の測定法の大體を述べた。此より進んで本題目の研究に關する諸文献を紹介しよう。

此のもつとも興味深き然も暗示に豐める研究をしたのは A. W. Gauger⁽¹¹⁾ 氏が第一人である。

A. W. Gauger 氏の研究

第 十 一 圖



(李 泰 圭) ニッケル銅觸媒の存在に於ける水素の臨界電圧 (87)

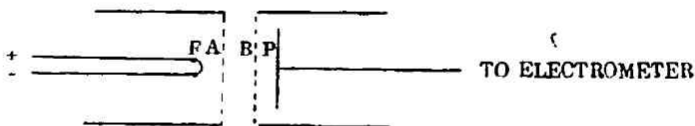
装置 (1)は電子を供給する filament にして常に 13-17 volts の電圧に保つ。(2)は Ni の標的であつて此れを硝酸につけ次に溶解せる硝酸ニッケルにつけ 400° に熱して酸化ニッケルにし此れを 300° に於て還元して活性化した。此は Ni 線によつて硝子管の端に附着せられており此の硝子管には常に Ni 標的を冷却する爲に冷水を循環させておる(2)の電位は(1)のそれよりは常に大であつて Potential divider と電動力源によつて種々異れる電位を與へることが出来る様にしてある。(3)は銅線の衝立であつて此れを零電位に保つ。故に(3)は電子を反撥し正イオンを加速する。(4)も銅線の衝立であつて 80 volts に正に電荷されておる。故に此れは電子を吸引し正イオンは反撥す。(5)は白金線の衝立であつて零電位に保つ。(6)は白金板であつて標的からの放射光を受ける極である。而して此れは Compton 氏の電位計に連結してある。水素は濃厚苛性曹達を電解して造つたものを熱せる白金アスベストを通して純化したものを使ふ。

測定法 今(1)に電流を流すと此れから電子を放出し此れは(2)の方へ加速せられて水素分子或は原子と衝突して放射光を出す。此れを(6)が吸収して光電子を放出して電位計に振れを與ふ。然し電子若くは衝突によつて生じた正負のイオンは(3)-(4)-(5)の衝立によつて(6)には到着しない。故に(6)に表はるものは放射効果のみによれものである。測定に先だち此れを 400° に熱し同時にポンプで引いて真空にし 10⁻⁴ mm. で一晩保たしむ。然る後に瓦斯を入れる事なくして電子を放出して電流電位曲線を書いて見るも何等 break point は發見し得なかつた。それで 10 mm 壓に水素を入れて五分間放置した後にポンプで引いて 10⁻⁴ mm にし電子を放出して觀測をした。此の時標的上の電位は 0.5-1.0 volts の割合に増加して此れに相當する電流を E から讀ん

(88) (李 泰 主) ニツケル銅觸媒の存在に於ける水素の臨界電壓

だ。而して上述の例の如く電流—電位の圖を書いて此れから不連続點を求めたのである。然るに此處に考ふべき事は(1)から出る電子は或る初速度を以て放出さる。故に此れに對する補正を加へなければならぬ。同時に又接觸電壓に對する補正も必要である。故に第十二圖の如き裝置で此の補正量を定めた。

第十二圖



F はタンダステン filament であつて此れから電子を放出し而して常に正電壓に保つてある。A は觸媒 Ni の網であつて F よりは少々大なる正電壓に電荷されておる。B も同様な Ni 網であつて負性に電荷されて居る。P は白金板であつて電位計に連結してある。今 F と A との電壓を固定して F に電流を通して此れを熱し前實驗に於ける如く水素瓦斯を導入して B の電壓を上げて行く。(丁度電子が P に到着せられない様になるまで)然らば A—F は加速電壓であるから電子が初速度を有せずとすれば B に於て A—F に於けると同一の負性の電壓を加ふればよい。實驗結果によれば負電壓は加速電壓よりも 0.2 volts 大なることを要す。即ち此れ丈觀測値より引かなければ眞の臨界電壓は得られない。九度瓦斯を變へ電子を放出して得たる break points は第三表の如し。

第三表 (實驗曲線上の Break)

—	—	—	16.6	—	20.6	—
10.7	12.2	13.5	16.6	—	20.6	22.6

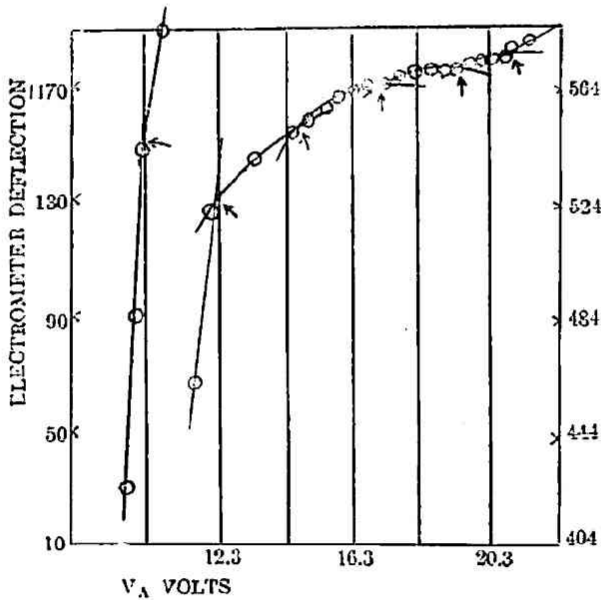
(李 泰 圭) ツツケメ銅觸媒の存在に於ける水素の銜界電壓

(89)

10.3	12.2	13.4	16.5	17.9	20.6	22.2
—	—	—	16.1	18.0	20.8	—
10.1	—	13.4	16.1	18.2	20.1	23.3
10.8	—	13.3	16.1	18.2	20.6	—
10.7	12.0	14.2	16.5	18.4	20.0	22.2
10.3	11.5	13.2	16.2	18.3	20.8	—
10.2	11.9	14.0	16.7	—	—	—
平均	10.4	12.0	13.6	16.4	18.2	20.5

此れを表はす平均代表曲線は第十三圖である。

第 十 三 圖



Break Points の説明

10.4 volts: 水素原子一個の共鳴電壓

(90) (季 泰 圭) ニツケル銅陽媒の存在に於ける水素の臨界電圧

12.0 " : 水素原子の共鳴電圧 (Lyman 列の第二線)

13.6 " : 水素原子の電離電圧 (或は一分子の解離 + 一個原子の共鳴電圧 = $2.9 + 10.4 = 13.3$)

16.4 " : 水素一個分子の解離 + 一個原子の電離

18.2 " : Ni・水素複合物の解離 + 水素原子の電離 (或は一水素分子の解離 - 水素原子の電離 + Balmer 列の第一線の共鳴 = $2.9 + 13.5 + 1.8 = 18.2$)

20.5 " : 二個水素原子の共鳴

22.6 " : 分子電離

今此等の臨界電圧を他の研究者によつて報告されたそれと比較すると第四表の如くなる。

第四表 (臨界電圧の計算値と他の研究者の観測値)

計 算	観 測	Olsen と Glockler	Holton と Davis	Mackay	Franck	Olmstead
10.15	10.4	—	10.2	—	—	10.15
12.03	12.0	11.98	11.9	—	—	12.05
—	—	—	12.6	—	—	—
13.53	13.6	—	13.5	—	—	13.54
—	16.4	—	15.9	15.8	16.4	16.00
—	18.2	—	—	—	—	—
—	20.5	—	—	—	—	—
—	22.6	—	22.8	—	—	—

第一列は Bohr の原子型から理論的に計算せるもの第二列は Gauger によつて観測せられた値にして他列に於ける數値は夫々の研究者によつて報ぜられたものである。以上の七個の臨界電圧の中 10.4, 12.10, 13.6, 20.5 は水素原子によつて生ずるものである。今若し此の實驗が

(李 泰 圭) ニッケル銅觸媒の存在に於ける水素の臨界電壓 (91)

正しいとすれば此等の原子による臨界電壓を如何に説明するか。此れは此の系内に水素原子の存在を假想しなければ説明し得られない。然らば此の原子は如何にして生じたのであるか。今水素と Ni との間に次の化學反應が起ると考へる。



Ni:H=Ni・水素の複合物(:Hは吸着せられた水素を示す)



今(1)と(2)の平衡は早く或立するが(3)のそれは遅しとする。(此の結論に對し Balmer 列に關する R. W. Wood⁽¹²⁾ の實驗は或證明を與ふ) 然らば吾人は Ni の表面に於て水素原子の存在理由を説明する事が出来る。兎角此の實驗によつて觸媒 Ni の表面に於ては水素が活性狀態になつておることが分る。而して此れが爲めに觸媒作用をなす事が理解される。然らば果して此の實驗が正しいものであるか。Wolfenden は此の實驗方法及結果につき精密な批評を下しておる。

J. H. Wolfenden の研究⁽¹³⁾

Gauger 氏の研究に對する批評 (1). Gauger 氏の曲線を見るに臨界電壓の中二個を除き他は皆 negative break である。即ち break 直後の放射は break 直前のそれより早く増加しない。斯る型の break は極く稀⁽¹³⁾れであつて今までの水素臨界電壓研究者の如何なる人によつても斯る型の break は報告されなかつた。此の曲線の異常なことは此の實驗結果の眞偽を疑ふに十分である。

(2)電子の初速度と接觸電壓に對する複合補正は間違ひである様に思はれる。Gauger 氏の方法によつて求むる範圍に於て此の補正は引

(92) (李 泰 圭) ニツケル銅觸媒の存在に於ける水素の臨界電壓

くのではなくして加へなければならない。而してそれは $+0.4$ volt である。

(3) 此の複合補正量の不正確な事は次の二つの理由による。

第一。此の補正の方法は放射光を見付ける装置(第十一圖)と最初の電子を見付ける装置(第十二圖)とが同じ感度を有することを假想して居る⁽¹⁴⁾

第二 接觸電壓に對する補正量は filament と白金板間のものである(第十二圖)。然るに主實驗に於て要する補正量は filament と Ni 標的間のものである(第十一圖)。故に此の補正には Ni 標的と白金板間の接觸電壓は餘計に入つておる。

今初速度と接觸電壓に關する批評を綜合して考ふるならば Gauger 氏の臨界電壓は次の補正を受けなければならない。

$$+0.4 - x + y \text{ volt}$$

此處に x は第十一十二圖の兩裝置の放射及最初電子を見付ける感度の相違によつて起る補正であつて y は Ni 標的と白金板間の接觸電壓である。

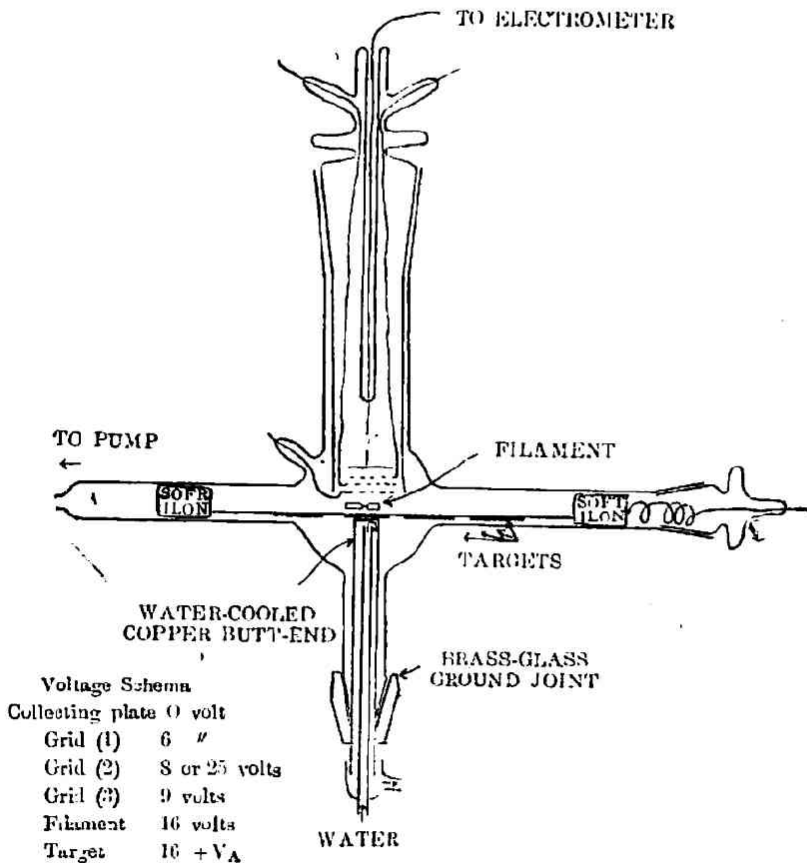
(4) Gauger 氏の實驗に於ては觀測した放射光の起原が分明でない。例へば觸媒 Ni がなくとも filament の熱によつて水素が解離することを考へれば原子に特有な臨界電壓を吾人は觀測し得るであらう。よし此の効果は除き得たとしても此の放射源には三個のものがある即ち殘留水素觸媒の表面に於ける水素及觸媒其れ自身である。上述の様に Gauger 氏は彼の實驗に於て水素を入れずに實驗して何等の放射をも認めなかつた。故に Ni によらない事は明かである。併し殘留瓦斯によるのか或は觸媒表面に於ける水素によるのであるかは明かでない。故に Wolfenden 氏は Gauger 氏の裝置を改良し特に補正

(李 泰 主) ニッケル銅觸媒の存在に於ける水素の臨界電圧 (93)

はより正確な値を得る様に施し而して水素分子の影響が大なる時の結果と觸媒表面に於ける水素の影響が大なる時の結果と比較して重要な結論を出して居る。而して尙ほ此の方法を用ひてW氏は觸媒Ni 普通 Ni 及び觸媒銅の効果を比較して居る。

材料と装置 觸媒 Ni はNiO を 370° に於て水素で還元して造つた而して此のNiOは鹽化物を含まない硝酸ニッケルの溶液を普通の金

第十四圖



(94) (李 泰 圭) ニッケル銅觸媒の存在に於ける水素の臨界電壓

属 Ni 板の上に引き延ばし此の薄層を焼いて造つたのである。觸媒銅は還元を 200° に於てやつた。其の他の操作は全く Ni と同じ。此の兩者の場合に於ても又普通の Ni の場合に於ても金属は觸媒層を施す前に真空の中に入れて爐の中で赤熱にやいた。W氏の用ひし装置は第十四圖の如きものである。

中央の球は直径 9cm のものであつて標的と聚集板との距離は 2.5cm である。而して電氣連結は G氏のそれと略等しいが只氏の装置に於ては電離電流も放射電流も計られる様になつて居ることが違ふ。又 filament は白金線を使ひ此れを BaO 或は SrO で着せてある。此れから出た電子は冷水を循環させて冷やしてある銅板臺の上に載せてある所の觸媒 Ni の標的の方に加速せられる。此處で分子或は原子と衝突して出来た放射光は Compton 氏電位計に連結してある所の白金板に落ちる。標的と聚集板との間には三個の白金の網があつて其の電位は(圖に説明してある)イオン或は電子が板に到着しない様に與へる。中央の網を 52 volt に保つと電位計の読みは標的と filament 間の瓦斯からの放射による光電流を示す。スイッチによつて此れを 8 volt にすると正イオンは聚集板に加速せられて吾人は放射と電離との複合効果を觀測することが出来る。標的は二本の線の Ni 上に載せてあつて此の Ni 線の兩端は軟鐵の圓筒に繼がれて居る。故に電磁石によつて標的を電子源の前に持つて行つて銅板臺の上に載せることも出来るし此れから取り去ることも出来る。filament につながる導線は中央の球についておる側管(紙面に直角)を通つて外に出で居る。而して凡ての硝子連結は de Khotinsky のセメントを以て封じてある。此の装置は前の装置に於ける如く二個の液體空氣で冷せる器を通して水素發生器(水素は水酸化バリウムを電解して造つた) McLeod gauge

及び擴散ポンプに繼がる。實驗に先立ち此の裝置を 370° に於て10時間焼く。高温度は此の觸媒の活性を小にする恐れがあるから注意を要す。此の W 氏の裝置と G 氏の裝置との相違點は filament の熱による H_2 の解離の機會を少にせんが爲めに酸化物で着せてある filament を使つて居ることである。又數個の標的が入れてあつて管をあけることなしに此れを動かす様にしてあること又聚集板が標的と大なる角度をなして居つて従つて大なる感度を以て放射光を見付ける様にしてあること又標的と板とをより接近させることによつて觸媒表面に於ける水素による効果を他の中間の水素による効果よりも大にしてあること等である。

實驗方法 filament のスイッチを入れて 6 amp. の電流を通ふす。然らば filament は十分に赤熱せられ而して熱電子を放出する様になる。水素は始め 10 mm. 壓に入れて五分鐘標的と接觸せしめ然る後にポンプで引いて壓力が 2×10^{-4} になつたら實驗をする。加速電壓は 0.25 volt 宛増加し電位計の電流 I と filament と標的間の熱イオン電流 G (microammeter で計る) とを計る。而し V_A を横軸とし I/G を縦軸として實驗結果を圖に表はす。低電壓に於ては I の読みは振れの比で電流を計り高電壓に於ては分路を入れて constant deflection の方法で電流を測る。

實驗結果

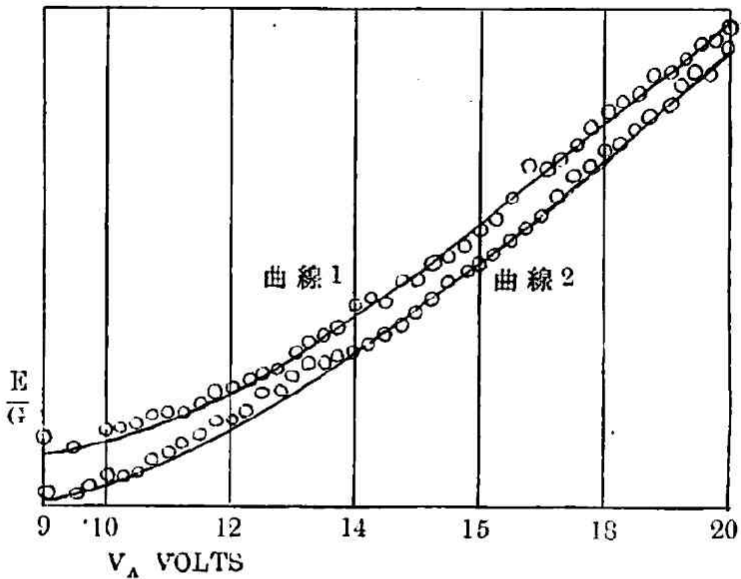
(a). 觸媒 Ni と普通 Ni からの放射効果

最初の實驗は G 氏の如くタンゲステン filament を用ひ放射光のみによる光電電流を測つた。而して觸媒 Ni と普通 Ni とを使つて數回の測定をなし多くの曲線を描いたのであるが第十五圖は代表的のものである。

(96)

(李 泰 圭) ニッケル銅觸媒の存在に於ける水素の臨界電壓

第十五圖



曲線 1 は觸媒ニッケルのものであつて曲線 2 は普通ニッケルのものである。(此の圖及次の圖に於て縦軸は任意の大きさのものであつて同圖に於ける相隣れる曲線と比較するために水平の零軸を上下に動かして居る。横軸の電壓は補正しない觀測せる値である。)圖に於て見る様に此等の點は少々の不規則的昇降はあるが此れは多くの實驗によつて全く任意的のものであることが分つた。故に此の曲線は平滑にして何等の break をも示して居ない。此れは放射効果のみでは臨界電壓の測定は不可能なる事を示すものである。故に臨界電壓の測定には電離効果によらなければならないことが分る。電離効果による研究が放射効果による研究よりも便利な點を挙げば

(1). 測るべき電流が可なり大なること。

(李 泰 圭) ニッケル銅觸媒の存在に於ける水素の臨界電圧 (97)

(2) 實驗結果がよりもつと簡単に説明されること。分子或は原子に對する放射電壓(共鳴電壓)は澤山あつて其の起原も十分に確定されては居ないが原子の電離電壓 13.4 volts と分子の電離電壓の 16.0 volts は確定的のものであること。

3). 10^{-2} mm 壓の水素に於ける數回の實驗によつて電子の初速度と接觸電壓に對する聚合補正を簡単に然も確定的に定めることが出来ること。概し斯る壓力に於ては水素分子による効果が優勢であつて此の實驗結果の曲線に於ける唯一の Strong break は 16.0 volts に相當するものであるからである。

此等の理由の爲めに次の實驗結果は凡て酸化物で着せた filament を使ひ電離電流を測つて得たものである。(普通のタングステン filament は其の不純物の爲めに多くの正イオンを出す事が分つた。酸化で着せると斯る缺點を除くと共に熱解離の可能性を弱くす。)

(a) 觸媒ニッケルと普通ニッケルによる電離測定

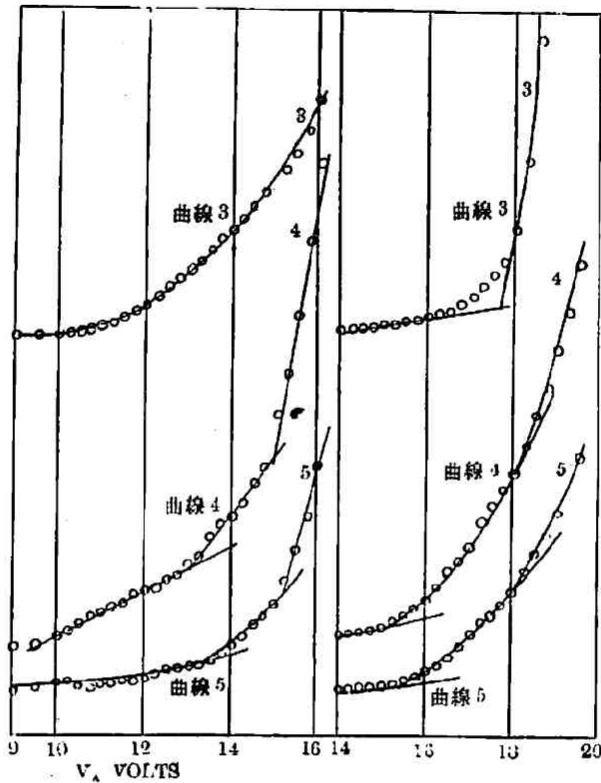
觸媒 Ni と普通 Ni を用ひ 10^{-4} mm 及 10^{-2} mm の水素壓に於て測定をした。此の結果の代表的曲線は第十六圖である。

前述の様に 10^{-2} mm. 水素壓に於ける測定は水素分子によるものである。普通 Ni を用ひて此の壓に於て曲線(3)を得た。故に 17.6 volts に於ける break は 16.0 volts に相當するものでなければならぬ。故に -1.6 volts の補正を必要とす。曲線(4)及(5)は 10^{-4} mm. に於て夫々觸媒 Ni と普通 Ni によつて得られたものである。斯る低壓に於ては觸媒表面の水素が優勢効果を示さなければならぬ。圖によつて見る如く曲線(3)と曲線(4)及(5)とは著しく其の趣を異にす。曲線(4)(5)に於ては 11.4 volts (13.0-1.6) 及び 13.4 volts (15.0-1.6) に於て Strong break を示す 又 18 volts に於て非常に Weak break を示して居るが此れは

(95)

〔李 泰 圭〕 ニッケル銅觸媒の存在に於ける水素の過電圧

第 十 六 圖



曲線⑤に於ける 17.6 に相當するものであつて此れは認められないほど小である。三個の曲線につき求め得られた break は次の様である。

觸 媒 Ni

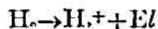
普 通 Ni

第一 break	11.3	11.3	11.3	11.2	11.4	11.6
第二 break	13.4	13.4	13.4	13.4	13.4	13.4

故に壓力を變へて觸媒 Ni 表面に於ける水素による効果を測る様にしてやると分子による 16.0 volt はなくなつて 13.4 及 11.4 volts の二

break が顯著に表はれて来る。此れが原因を吾人は觸媒 Ni 及普通 Ni の作用に歸せねばならない。

Breaks の説明。13.4 volts の Break は水素原子の電離壓と一致す。然らば 11.4 volts の break は何によつて起るか。此れにつき四つの可能性が起り得る。即ち水素分子・水素原子・Ni 標的及水素・Ni 複合物によつて起らなければならない。最後の兩者は次の事實によつて否定される。即ち 11.4 volts の break は銅標的を用ひても表はる。又脱氣標的 (degased target) を用ひると此れによる電流は上の測定に於ける電流に比して全く無視し得べき程である。即ち放射電離の電流の原因は標的ではなく水素瓦斯に存す(以下参照)。然らば 11.4 volts の break は水素分子或は原子によつて生ぜねばならぬ。然るに 10^{-3} mm 壓に於て此れが表はれないと云ふことは此れは分子によるものではなく原子によるものでなければならないことを示す。然らば此れは原子の何によつて生ずるものであるか。上述の如く Olmstead 氏も此の 11.4 volts の break を觀測して此れは分子の電離電壓 $\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2^+ + \text{Elec}$ であることを證明して居る。此處に於て兩者の齟齬を發見する。然らば 11.4 volts の break は何によつて生ずるか。Paulic⁽¹⁵⁾ 及 Niessen⁽¹⁶⁾ 氏の理論によると



の臨界電壓は 23.7 volts でなければならないと云ふ。併し以前の研究者は此の現象は 11 volts に於て起るものとした。

(Thea Krüger: 10.8 volts, Foote 及 Mohler: 10.4 volts, Horton 及 Davis 10.5 volts)

併し今は此れは分子の電離によるものではなく分子放射によるものであることが明かになつた。即ち Franck によると 11 volts に於て特

(100)

(李 泰 圭) ニッケル銅觸媒の存在に於ける水素の臨界電壓

殊な ultraviolet band spectrum ($100\text{\AA}$ の波長に相當する)が興奮化されると云ふ。然らば次の疑問が起れであらう。

◀(1) 何故に W 氏曲線(3)に於ては 11.4 volt の break が表はれないで曲線(4)(5)に於ては表はれるか。

(2) Olmstead 氏の此れに對する證明は間違つて居るか。

Wolfenden 氏は 11.4 volts break が曲線(3)には表はれないで曲線(4)(5)に表はれて居る故を以て直ちに此れは分子によらずして原子によるものであることを論定して居るが此れは不當であらうと思ふ。何んとなれば此の兩者の場合に於て實驗の狀況が違つて居るからである。即ち曲線(3)は 10^{-2}mm 壓に於ける實驗であつて曲線(4)(5)は 10^{-4}mm 壓に於ける實驗である。次に示す通り Olmstead 氏の實驗と綜合して考へる時には低壓に於ては斯る分子放射線が容易に興奮化される様に思はれる。(然し未だ文献に接しないから決定的な事は言へないが)。斯くして曲線(3)に 11.4 volts の break が表はれないことは明かになつたが曲線(4)(5)に此れが表はれるのは何によるか。吾人は曲線(4)(5)に於て勿論原子の優勢的効果を認める。(以下参照) 然し全く分子がないのではない(此の曲線に於て 16.0 volts の break を認める限り)。故に分子による 11.4 volts の break の表はれるのは不思議でない。

次に Olmstead の 11.4 volts break に關する證明は尙ほ不十分であらうと思ふ。前に述べた通り彼は只 R/I 曲線の行動によつてのみ此れが分子の電離壓なることを示して居るが吾人は第三・四・五・六圖に於て 11.4 volts break は電離曲線に於てよりも放射曲線に於て Strong break をなして表はれて居ることを見る。此れは 11.4 volts break が電離によらずして放射によることを示すのではないだらうか。次に此曲線第七・八・九・十圖に於て見る如く 11.4 volts の break は曲線の特異な所に

(李 泰 圭) ニッケル銅觸媒の存在に於ける水素の臨界電壓 (101)

存在して居る。今 break point は新しい現象を惹起する起源であることを念頭に置いて $R(\text{on})/I(\text{off})$ 曲線を見る時には此の點は分子放射によつて生ずるものであることが理解されないだらうか。然らば 11.4 volts 直前の R/I 曲線急下は如何に説明するか。此れは分子放射よりも分子電離の効果が急に増す事を示す。然し極小點に於ても分子放射の効果は電離効果よりも二倍大である。即ち此の部分に於ける曲線の急下は新しい現象によるものでなく只放射及び電離効果の電壓に對する増加率の相違によつて起るものの様である(此れは容易に理解さる事である)。然し 11.4 volts になると此處に新しい放射の現象を生じ曲線が上昇すると理解した方がもつと論理的でないかと思ふ。兎角此の點は他の點に比べて特異な位置に存在して居るから他の點に於ける如く簡単に説明することは出来ない。若し此の装置を改良してタングステン filament により熱解離が起らない様にし又 Wolfenden 氏の装置に於ける如く放射及び電離効果を各別々に測定することが出来たら此等の結果はより簡単に示されるであらう。

Wolfenden 氏は彼の實驗曲線に於て 11.4 volts の break の隱顯に關し何等精密なる考察をしないで即ぐに Olmstead 氏の曲線と比較して居る。即ち彼れは(P. 472)に於て次の如く言つて居る。

“11.4 volts break は O 氏の $I(\text{off})$ 曲線に表はれて居ない。然し $I(\text{on})$ 曲線には 13.4 volts break と共に表はれて居る。故に $I(\text{off})$ 曲線は余の曲線(3)と等しく $I(\text{on})$ 曲線は曲線(4)(5)に等し”。斯くの如き比較により彼は自己の實驗の正確さを支持せんとするが如き傾向があるが果して彼の云ふ様に $I(\text{off})$ 曲線に 11.4 volts break が表はれて居ないか。吾人は第四圖(原文通り)に於て 11.5 volts の所に非常に弱き break を發見す(他の點に於ける如く外挿曲線で示しては居ないが圖の下 break

(102) (李 泰 圭) ニッケル銅觸媒の存在に於ける水素の臨界電圧

の説明には入れてある。又第二表にもあると書いてある。故に氏が $I(\text{off})$ 曲線に 11.4 volts の break がないと云ふのは多分見損ひではないかと思ふ。然らば Olmstead 氏の $I(\text{off})$ 曲線は W 氏の曲線(3)とは相違す。此れは當然なことであつて $I(\text{off})$ 曲線は 10^{-4}mm 壓に於て測定せるものであつて W 氏の曲線(3)は 10^{-2}mm に於て測定したものであるからである。上述の様に 11.4 volts break が曲線(4)(5)に於て表はる限り此れが $I(\text{off})$ 曲線に表はるのは豫期し得べきことであつて又當然なことである。故に私は O 氏の $I(\text{off})$ 曲線と W 氏の曲線(3)とは比較されないと云ふのではない。11.4 volts break の有無に関し以上の見解があるならば此れを比較して類似點を指摘してもよい。次に W 氏の言ふ通り O 氏の $I(\text{on})$ 曲線と W 氏の曲線(4)及(5)はよく類似して居る。然しながら $I(\text{off})$ 及 $I(\text{on})$ 曲線に 10.1 volts break の表はる理由は filament の熱による水素分子の熱解離により水素原子が生ずるによる。今 W 氏の如き酸化物で着せた filament を使ふならば此れは全く消失し Olmstead の $I(\text{off})$ 曲線と W 氏の曲線(3) O 氏の $I(\text{on})$ 曲線と W 氏の曲線(4)(5)はよりもつと類似して来るであらう。➤

今本に戻つて考ふるに 11.4 volts break の起源は何であらうとも曲線(4)及(5)に於て 13.5 volts の break を示して居ることは觸媒 Ni 或は普通 Ni の表面に於ては水素は原子状態に於て多量に存することを示す。而して Olmstead の實驗に於て赤熱せる熱格子が熱解離をして原子を生ずると同様な効果を此の Ni が示しておることが分る。

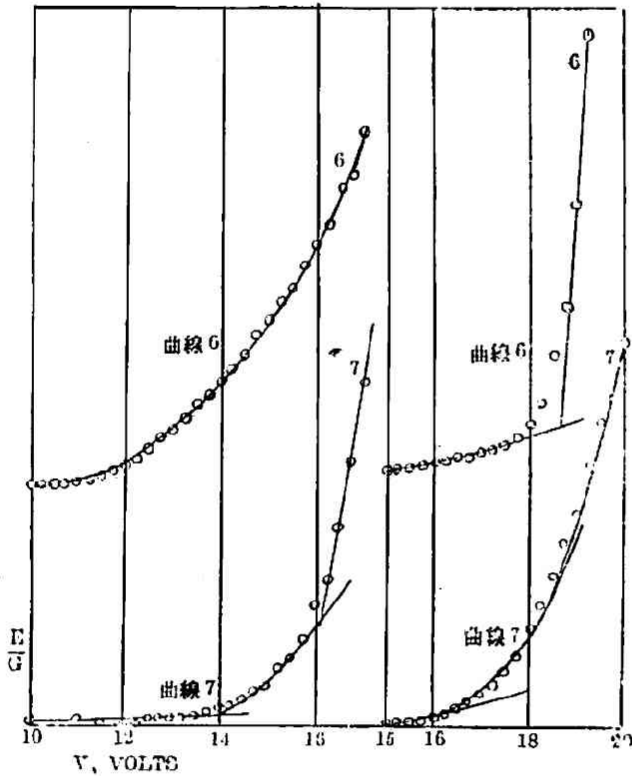
銅觸媒による電離測定

以上と同様な測定を銅觸媒についてやつた。併し普通銅の標的がない爲めに此れによる測定はやらなかつたと云ふ。概し普通 Ni と觸媒 Ni との類似的結果は此れが實驗の無駄な事を示して十分であ

(李 泰 圭) ニッケル銅觸媒の存在に於ける水素の臨界電圧 (103)

るからである。故に銅觸媒を用ひ 10^{-2} 及 $10^{-4}mm$ 壓に於て實驗した結果の代表曲線は第十七圖の如くなつた。

第 十 七 圖



曲線(6)は $10^{-2}mm$ 壓に於ける測定にして 18.5 volts に於て大な break を示してゐる。故に凡ての實驗數値に -2.6 volts の補正が必要である。曲線(7)は $10^{-4}mm$ 壓に於ける測定であつて 11.4 及 13.3 volts (補正した)の strong break と 16.0 volts に於ける弱 break とを示してゐる。三個の實驗曲線につき次の break points を得た。

(104) (李 泰 圭) ニッケル銅觸媒の存在に於ける水素の臨界電圧

10 ⁻³ mm 壓			10 ⁻⁴ 壓		
11.4	break	なし	11.4	11.3	11.4
13.3	break	なし	13.2	13.2	13.4
16.1	15.9	16.1	16.0 volts に於ける break は 弱くて認める事困難		

斯く此の結果は Ni の場合のそれとよく一致して居る。故に銅觸媒の表面に於ても水素は原子状態にて多量に存することが分る。次に觸媒銅の時には 2.6 なる大なる補正を施しても Ni の場合の結果と一致した値を與ふるは此の實驗の方法が正確であつて補正方法が正しき事を示す。

10⁻⁴mm 壓に於て觀測せる効果は觸媒表面の水素によるものなることの證明

10⁻⁴mm 壓の實驗に於ては吾人は中間の水素瓦斯よりも觸媒表面の水素による効果を觀測して居ると云ふ證據となるものに二つある第一の理由は 10⁻⁴mm 壓に於て觀測せる電流電位の曲線は 10⁻³mm 壓に於て測定せるそれと随分異つて居ると云ふことである。第二の理由は 10⁻⁴ 及 10⁻³mm 壓に於ける實驗に於て或一定の加速電壓に對してそれに相當する電離電流を比較することによつて與へらる。若しも低壓に於て表面作用がなかつたならば電離法測と同じ原理によつて此の電流は壓力に比例しなければならない。然るに實驗によると低壓に於ける電離電流は壓力比例に相當するよりも 5-10 倍大であつた。此のことは觸媒 Ni の時も普通 Ni の時も共に眞理であつて低壓に於て始めて表面の強作用を觀測し得ることを示す。

金屬標的は何等觀測せし結果に影響を及ぼさないことの證明。

斯る吟味は前述の實驗をもつと決定的なものたらしむるために必

要である。然しながら Gauger 氏の實驗に於けるが如き單なる blank experiment はなし得られなかつた。此れは一度 H_2 を吸収した金屬標的及銅板臺の存在に於ては頑丈に水素が吸着せられ全然瓦斯から自由になることが出来なかつたことによる。それで標的を取り出し銅板臺を下の眞鍮硝子連結にねぢ入れてある所の Ni 柱の上に支えられている普通 Ni 板で置き變へる。標的を熱して脱氣し實驗管は更に長い時間と高温度に熟して焼く。斯る標的と實驗管とを以て始めて瓦斯を含まない標的の影響による効果を計る事が出来る。水素瓦斯を入れることなしに filament から電子を放出して放射のみによる電流を計つて見たが其の結果は此れを前述の諸實驗に比して無視し得べきほどのものであつた。故に標的は何等の効果も與へない事が分る。

實驗結果に對する論議

上述の數個の實驗は觸媒 Ni 普通 Ni 及觸媒銅と接觸せる水素系に於て水素原子の存在に關する定性的實證である。併し此の實證には數個の制限が入つて居る。即ち

- (1) 吸着層に於ける水素原子の量に關しては何等示することがない
- (2) 此の實驗は水素原子の存在と觸媒の活性との相關々係を示して居ない。

併し(1)に關しては 13.5 volts の break が可なり強きが故に原子が極小量存在すると云ふことは考へられない。(2)の制限が實驗し得られたら面白い結論が導き出される。今 Pb (活性がない)を使つて此の相關々係が證明し得られたとすれば觸媒 Ni と普通 Ni との類似作用を如何に證明するか。此れは普通 Ni の微弱なる活性化と觸媒の可能的部分脱活性作用によつて説明せられると思ふ。兎角此の實驗

(106) (李 泰 主) ニッケル銅觸媒の存在に於ける水素の臨界電壓

は觸媒の活性差異については何等示す所がない。此の電子衝突の方法は將來此の方面に歩を進めるべきである。

斯く此の實驗によつて觸媒表面に於ては水素原子の存在が明かになつたのであるが觸媒作用の機作に關する謎は尙ほ未解決の儘に取り残されてある。即ち上の實驗によつて水素分子が觸媒表面に於て活性狀態に存することは理解さるが此れと反應する他の反應物も此れによつて活性化さるや否やの研究は未だないからである。私は次に此のことにつき解決を與へたと言つてよい H. S. Taylor 及 A. L. Marshall⁽¹⁵⁾ の研究の概略を報告して筆を措かうと思ふ。

接觸作用の機作に關しもつとも重要な暗示を下したと言つてよい人は Bancroft⁽¹⁶⁾ である。彼れは接觸作用の機作は此れを光化學的研究と比較對照することによつて完ふせられるであらうと言つてゐる。此れがために彼れは有機化合物の觸媒水素添加作用と紫外光線による光化學反應とを比較研究して居るが此れが研究をして困難ならしむる諸點は次の様である。

- (1) 有機化合物の觸媒水素添加は複雑で觸媒の製法及其の不純物によつて他の異なる反應或は側反應が起る⁽¹⁷⁾
- (2) 光化學的研究も複雑であつて同時に起る數個の反應もあり分解の他此の分解物によつて新しい化合物が合成せる等頗る複雑しておる。

此れが爲めに斯る研究の目的にはなるべく側反應のない簡單な反應を選び然も其の反應速度は測定し得べき程のものであつて定量的に進むことが必要である。斯る目的に向つて適當な反應は觸媒水素添加である。而して水素は Wood⁽¹⁸⁾の方法か或は Cario Frank⁽¹⁹⁾の方法で活性化した水素を使ふ。斯る方法で Taylor 及 Marshall は C_2H_4 , CO_2

(李 泰 圭) ニッケル銅觸媒の存在に於ける水素の臨界電壓 (107)

O_2 及 CO_2 , N_2 の水素添加反應を研究した。(詳細は近森君の報告を参照せられたし) 此の結果は吾人に重要な結論を與へる。即ち斯る水素と上の反應物(觸媒水素添加を受ける)の一つとが反應する時には觸媒水素添加には水素のみが觸媒によつて活性化されて十分である。此れに反し斯る水素原子と上の反應物の一とが反應を示さない時には觸媒は他の反應物も活性化しなければ觸媒的に反應は起らないであらう。例へば興奮化した水銀原子を以て活性化した水素は C_2H_2 , CO , O_2 と反應して C_2H_4 , $HCHO$, H_2O を造る。此の反應は觸媒によつても起る。故に觸媒によつて水素が活性化されることを示す。然るに CO_2 及 N_2 は上の方法で活性化した水素と容易に化合しない。所が觸媒によつて容易に CH_4 と NH_3 になる。此れは觸媒によつて CO_2 及 N_2 も活性化されることを示す。

故に Gauger 及 Wolfenden 氏の實驗は Taylor 及び Marshall の説をより確かに證明すると共に又後者によつて觸媒作用の機作を或る點まで十分に説明して居ると言つてよい。然らば觸媒が如何なる機作を以て反應物を活性化するかと云ふ問題については此の實驗は少しも示して居ないし又示さるべきものでない。故に此の方面の研究は他の方面から進んで歸納的に説明する外はない。此の研究が成就されない間は觸媒作用の機作は尙ほ未解決の問題と言つてよいであらう。

以上述べたことは餘りに冗長に渡り其の眞のある所を曖昧にせる感がないでもないが其の要とする所は觸媒表面に於ては水素は原子の状態に存することを實驗的に確めたことに存する。而して此の研究は前述の様に Taylor 及 Marshall の假説を證明すると共に後者によつて觸媒水素添加反應の機作を或る程度までに完全に説明したことに重要な意味を有するのである

(103) (李 泰 圭) ニッケル銅觸媒の存在に於ける水素の臨界電壓

文中 $\langle \rangle$ の所は潜越ながら自分の私見(雑誌会で發表しない)を述べさせて置いたものであります。多分間違つた所が澤山あるだらうと思ひます。どうか其の不備な點は御教示の程を願ひ上げます。

文 献

- (1). Proc. of the Roy. Soc. 110 A 754, P. 454 (1926).
- (2). Experimental Research in Electricity (1849) 1 165, 6th series. Nos. 564—659
- (3). Ann. Chim. Phys., (2), 39, 328, (1828).
- (4). J. Am. Chem. Soc., 43, 1277, (1921).
- (5). J. Am. Chem. Soc., 38, 2221, (1916).
- (6). J. Am. Chem. Soc., 34, 1310, (1912).
- (7). Phy. Rev., 22, 613, (1922).
- (8). Proc. Roy. Soc, 110 A 471, foot note, (1925).
- (9). Phy. Rev., 20 624—628 (1922).
- (10). Phy. Rev., 20, 623, (1922).
- (11). J. Am. Chem., Soc., 46, 674, (1924).
- (12). Phil. Mag., 44, 538, (1922).
- (13). Phy. Rev., 18, 468 (1921).
- (14). Phy Rev., 14, 409, (1919).
- (15). Am. der Phy., 68 177 (1922).
- (16). Diss. Utrecht, (1922).
- (17). J. Phy, Chem., 29, 1140, (1925).
- (18). First Report. Comitee on Contact Catalysis, National Research. Ind. Eng. Chem., 16, 270, (1924).

(李 泰 圭) ニッケル銅觸媒の存在に於ける水素の臨界電壓

(109)

- (19). J. Am. Chem. Soc., 44 385, 2175, (1922);
 45, 809, (1923);
 46, 120, (1924);
 47 807 (1925).
- (20). Proc. Roy. Soc., 102, A 1, (1922).
- (21). Zeit. Phys., 11, 162, (1922).