

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **XI**, 11.

DANNELSEN AF AMMONIAK VED ELEKTRONSTØD

AF

E. BUCH ANDERSEN



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI A/S

1932

I et tidligere Arbejde¹ blev det forsøgt at studere Mekanismen af en kemisk Reaktion i Gasfase, idet den til Processen fornødne Aktiveringsenergi skulde tilføres Molekylerne ved Elektronstød. Det blev fundet, at Dannelsen af Ammoniak af Komponenterne var egnet til en saadan Undersøgelse, og at man ved at paavirke en Kvælstof-Brint Blanding med Elektroner fra en Glødekatode kunde faa dannet Ammoniak, medens den glødende Wolframtraad alene ikke i mærkbar Grad reagerede med Luftblandingen under de anvendte Forsøgsbetingelser.

De væsentlige Resultater i dette Arbejde er senere blevet verificeret gennem forskellige Undersøgelser fra anden Side². Man har endvidere anstillet teoretiske Betragtninger om Reaktionens Natur, men er ingenlunde naaet til Klarhed i dette Spørgsmaal. Et større sammenhængende Eksperimentalarbejde af Forf.³ tilvejebragte heller ikke Materiale af afgørende Karakter til Belysning af Processens enkelte Trin.

Blandt de i Henvisningen nævnte Forskere er der med en enkelt Undtagelse (CARESS og RIDEAL) Enighed om, at Reaktionen ved voksende Elektronenergier sætter ind ganske

¹ E. BUCH ANDERSEN. Zs. f. Phys. 10. 54. 1922.

² STORCH og OLSON. Journ. Am. Ch. Soc. 45. 1605. 1923. — CARESS og RIDEAL. Proc. Roy. Soc. A. 115. 684. 1927. — KUNSMAN. Phys. Rev. 31. 307. 1928. — BRETT. Proc. Roy. Soc. A. 129. 319. 1930. — KEITH BREWER og MILLER. Journ. Am. Ch. Soc. 53. 2968. 1931.

³ E. BUCH ANDERSEN. Disputats. Kbh. 1926. I det følgende citeret som E. B. A. Disp.

skarpt ved Luftmassens Ionisationsspænding (ca. 17 Volt) og derefter vokser springvis. Denne Omstændighed viser nu straks, at man her staar overfor en Reaktion af speciel Karakter, idet den til Ionisationsspændingen svarende Aktiveringsenergi maa anses for at være alt for høj til ogsaa at gælde for den sædvanlige termiske Reaktion. Det var ikke muligt at skelne mellem Brintens og Kvælstoffets Ionisationsspændinger, men det kunde paa forskellig Maade sandsynliggøres, at Kvælstoffets Ionisation var den væsentlige Faktor.

Skønt altsaa Reaktionens Indtræden er nøje knyttet til en Elektronhastighed lig med eller større end Ionisationsspændingen, kunde der dog anføres forskellige Grunde, som taler imod, at den kemiske Proces forløber over Ioner. Da nemlig Rekombination ude i Luftrummet under de givne Forsøgsbetingelser maa være en yderst sjælden Proces, kan de dannede positive Ioner kun aflades ved at komme i Berøring med Katoden, som har en Temperatur paa henimod 2000° , og af rent kemiske Grunde er det lidet sandsynligt, at et Ammoniakmolekyle eller eventuelle Mellemprodukter ved dets Dannelse skulde kunne taale et saadant Sammenstød uden Sønderdeling. Hertil kommer yderligere, at det ved massepektrografisk Undersøgelse¹ af de i Luftmassen dannede Ioner ikke lykkedes at paavise andre Produkter end dem, der ogsaa faas ved Elektronstød i ren Brint eller rent Kvælstof.

Tilsyneladende staar man her overfor et Paradoks. Man kunde imidlertid endnu tænke sig, at f. Eks. en N_2^+ -Ion ved Stød mod den glødende Katode aflades og dissocieres, og at de frie Kvælstofatomer derpaa enten adsorberet paa Traaden eller efter at være diffunderet ud i Luftrummet reagerer med Brint. I saa Fald kan Ammoniakdannelsen kun i uegentlig Forstand kaldes en Reaktion

¹ E. B. A. Disp. 118.

ved Elektronstød. Det blev tidligere anset for eksperimentelt umuligt at prøve denne Hypotese. Hastigheden for Ammoniakdannelsen viser omtrentlig Proportionalitet med Elektronstrømstyrken, og det skønnedes, at det ikke vilde være muligt at opnaa maalelige kemiske Effekter med de Elektronstrømme, som lader sig udløse fra en kold Katode. Fornylig er imidlertid dette Spørgsmaal taget op til Undersøgelse igen, og det har da vist sig, at Sagen eksperimentelt stiller sig væsentligt gunstigere end ventet. I nærværende Arbejde berettes om en Forsøgsrække over Ammoniakdannelsen ved Elektronstød i et Apparat, hvor Elektronerne frigøres fotoelektrisk fra en kold Katode.

Som Katodemateriale anvendtes Platin. Dette Metal er først fotoelektrisk følsomt for Kvarts-Ultraviolet, og den fotoelektriske Følsomhed overhovedet er ikke stor; men disse Ulemper maatte tages med af Hensyn til den kemiske Renlighed. Først anvendtes et Apparat, i hvilket Platinkatoden blev bestraalet med Lyset fra en Kvarts-Kviksølvlampe gennem en paa Apparatet kittet Rude af Kvarts. I ca. 10 mm's Afstand fra Katoden og parallel med denne var anbragt et stormasket Platinet, der tjente som Anode. Reaktionsprodukter blev frosset ud med flydende Luft, og Reaktionen kunde følges ved at maale Trykket i Apparatet paa et MacLeod Manometer. For at gøre Effekten saa stor som mulig var alle Apparatdeles og Tilledningsrørs Rumfang gjort saa smaa, som Forholdene tillod.

Ved Brugen af dette Apparat viste det sig nu for det første, at Platinets fotoelektriske Følsomhed i Løbet af den første Tid steg fra en ganske ringe Værdi op til en saadan Størrelse, at der uden Vanskelighed kunde arbejdes med Strømme paa 10^{-5} Amp. Denne forøgede fotoelektriske Følsomhed skyldes Brint, som adsorberes i eller paa Platinet,

og er et velkendt fotoelektrisk Fænomen. Endvidere viste det sig, at der ved Indvirkning af Elektronstød paa en Blanding af Kvælstof og Brint foregik en Reaktion, som var ledsaget af en Trykformindskelse. Der optraadte imidlertid tillige uvedkommende Trykændringer af generende Størrelse. Paa Grund af Kitningen ved Kvartsruden kunde Apparatet ikke varmes under Udpumpningen, og det var derfor umuligt med denne Anordning at foretage blot nogenlunde nøjagtige Maalinger. Det kunde dog med Sikkerhed ses, at Reaktionen hidrørende fra Elektronstødene ikke afhang paa samme karakteristiske Maade af Luftblandingsens Kvælstofindhold som Ammoniakkdannelsen i Glødetraadsapparaterne¹.

For at muliggøre nøjagtigere Maalinger blev der derefter konstrueret et Apparat af sammenblæst Kvarts og Glas. Dets Indretning er vist i Fig. 1. Reaktionsrummet *R* er et fladt cylindrisk Kammer af klar Kvarts, i hvilket der er anbragt en cirkulær Platinplade *P*, der tjener som Katode, og et Platinet *N* med Maskevidde paa 10 mm, som er Anode, og gennem hvilket Katoden bestraales. Gennem Røret *A*, som bestaar af Kvarts i den ene Ende og Glas i den anden, er Kvartskammeret sammenblæst med den øvrige Del af Apparatet, der er af Glas. Ved Hjælp af to andre Kvarts-Glasrør er Elektrodetilledningerne ført ind. Røret *B* kan under Forsøgene køles med flydende Luft. Resten af Apparatet er et sædvanligt MacLeod Manometer. Røret *D* fører gennem Haner til henholdsvis et Vakuum- og et Trykreservoir, der tjener til at bevæge Kviksølv. Røret *C* fører til Gasreservoir og Pumpe. Naar Apparatet udpumpes eller fyldes med Luftblanding, stilles Kviksølvoverfladen ved *a*; under Forsøgene stilles den ved *b*, saa-

¹ E. B. A. Disp. 73.

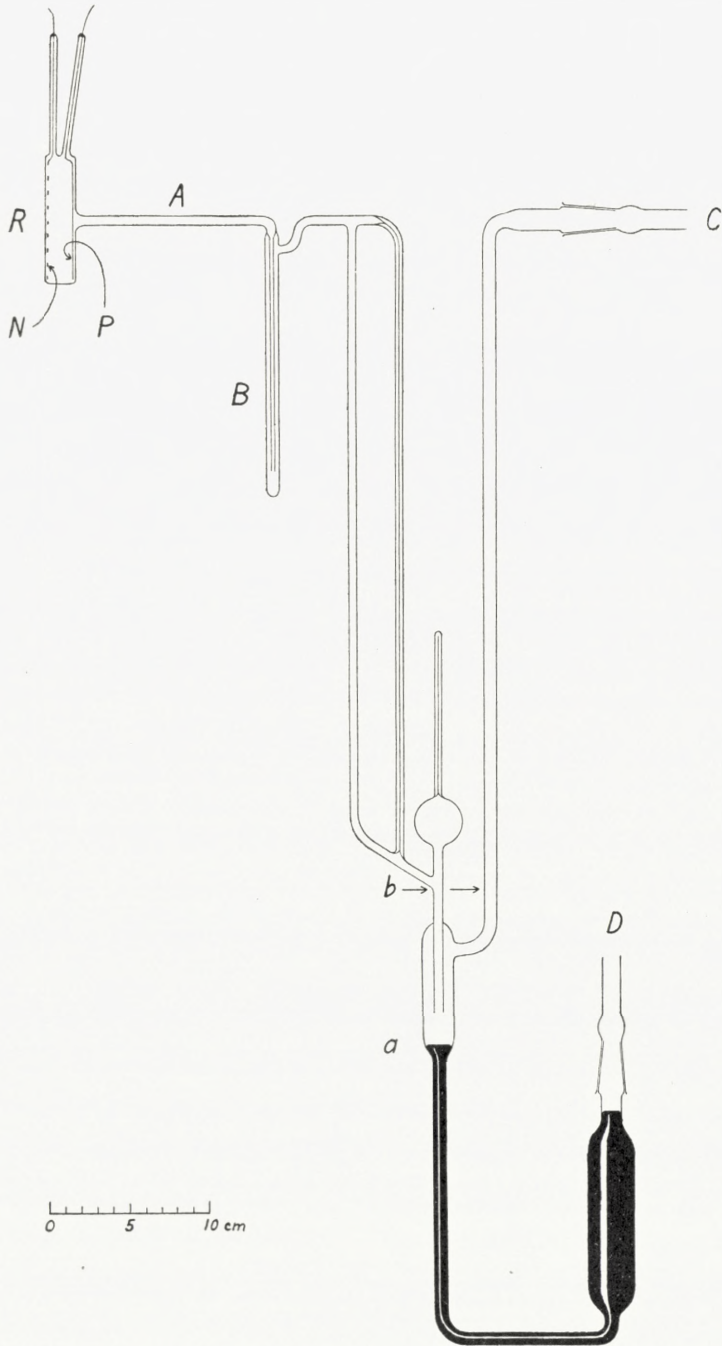


Fig. 1.

ledes at den i Apparatet indesluttede Luftmasse (ca. 60 cm³) er helt afspærret fra Hanefedt. Med denne Anordning lykkes det under Anvendelse af en Strøm paa 10^{-5} Amp. at naa et klart Resultat.

For at afgøre om den iagttagne Trykformindskelse skyldes en Dannelselse af Ammoniak, anvendtes den samme Frem-

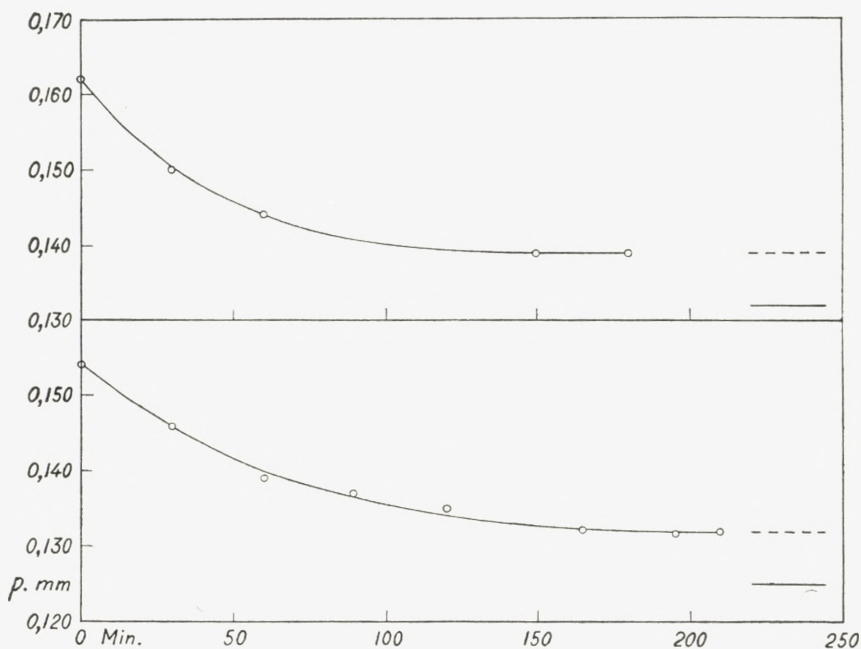


Fig. 2.

gangsmaade som i den tidligere Undersøgelse, nemlig at lade Reaktionen løbe til Ende i en ikke-støkiometrisk Luftblanding og bestemme det Tryk, ved hvilket Processen standser. I en Række Forsøg viste det sig da, at Reaktionen hører op, naar der er indtraadt en Trykformindskelse lig Brintens Partialtryk i Blandingen. Fig. 2 gengiver grafisk to af disse Bestemmelser.

Totaltrykket i Apparatet (i mm Hg) er afsat som Ordinater, Tiden som Abscisse; begge Kurver refererer sig til en Luft-

blanding med 14 % Brint og en accelererende Spænding paa 90 Volt. Den punkterede vandrette Linie til højre for hver Kurve angiver det Tryk, ved hvilket Processen skal ophøre, saafremt kun Brinten forbruges, medens den optrukne vandrette Linie nedenunder angiver Slutningstrykket under Forudsætning af, at Brint forener sig med Kvælstof i Forholdet 3 : 1 og forsvinder fra Gasfasen. Det ses ganske tydeligt, at der kun har været Tale om en Okklusion af

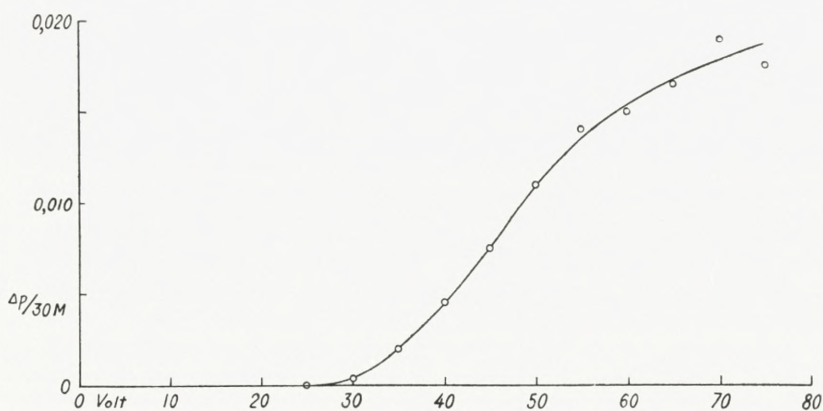


Fig. 3.

Brint, samt at der indenfor Maalenøjagtigheden (0.0005 mm Hg) ikke har fundet nogen Ammoniakdannelse Sted i de Tidsrum, Forsøgene har strakt sig over, da Kurverne ellers vilde gaa ned under den punkterede Grænselinie. At det virkelig er Brinten, som forsvinder, viser sig yderligere derved, at en saadan Trykformindskelse som Følge af Elektronstød ogsaa kan faas i ren Brint, endog uden Anvendelse af flydende Luft, medens der i rent Kvælstof under samme Forhold ikke iagttages nogen Trykændring hverken med eller uden flydende Luft.

Hvad der sker med Brinten er ikke opklaret. Processen synes ikke at indtræde skarpt ved nogen bestemt Elektron-

hastighed. Reaktionen begynder at blive mærkbar ved ca. 30 Volt, og Reaktionshastigheden stiger derfra jævnt med voksende Elektronenergi.

Fig. 3 viser Reaktionshastigheden, maalt ved Trykfaldet (i mm Hg) i 30 Minutter, som Funktion af den accelererende Spænding og ved en Strømstyrke paa 10^{-5} Amp. Kurven

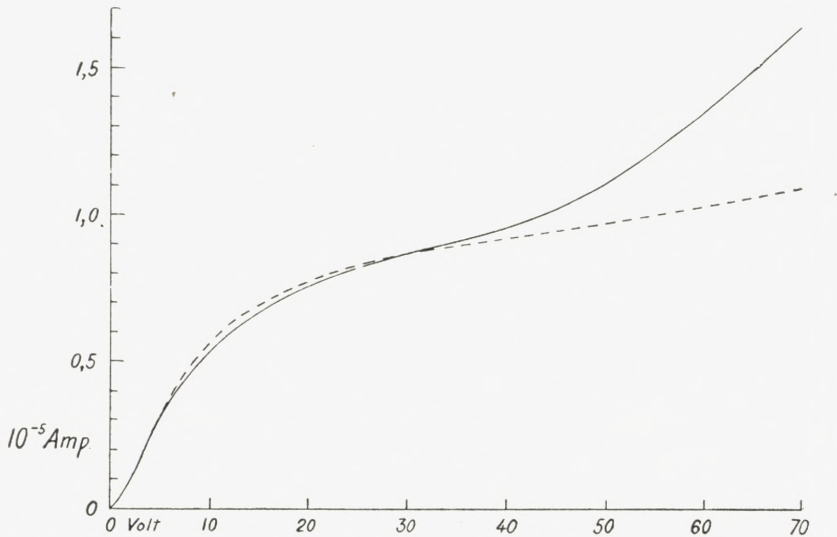


Fig. 4.

er optaget for en støkiometrisk Luftblanding med et Totaltryk paa ca. 0,150 mm Hg. Ionisationsspændingen eller andre karakteristiske Potentialer giver sig ikke til Kende i Kurvens Forløb. Men Reaktionen er dog utvivlsomt knyttet til en Ionisation i Luftmassen. I Fig. 4 viser den punkterede Kurve Apparatets Karakteristik ved et Tryk paa 0,0005 mm Hg af støkiometrisk Blanding. Den optrukne Kurve viser Karakteristiken under ellers samme Forhold, men med støkiometrisk Blanding af 0,150 mm's Tryk i Apparatet. I elektrisk Henseende repræsenterer Anordningen jo en gasfyldt fotoelektrisk Celle, der som bekendt ikke kan

give Mætningsstrøm, men derimod paa Grund af Ionisationen har en med Spændingen stadig stigende Karakteristik. Ionisationsspændingen (ved 15,4 Volt) mærkes slet ikke, da Katoden har saa stor Overflade, at Rumladningen ikke kan gøre sig gældende. Men fra 15,4 Volt og opefter maa en Del af den maalte Strøm skyldes positive Ioner, og denne Del maa af rumgeometriske Grunde vokse med Spændingen. Ved ca. 30 Volt begynder den optrukne Kurve at fjerne sig fra den punkterede, d. v. s. omtrent ved denne Spænding naar Strømmen hidrørende fra de positive Ioner en mærkbar Størrelse. Omtrent ved samme Spænding tager Okklusionen af Brint sin Begyndelse, hvilket tyder paa en Sammenhæng mellem de to Fænomener.

Det maa vel betragtes som sandsynligt, at de i Luftrommet dannede H_2^+ -Ioner ved Anslaget mod Katoden adsorberes paa eller i denne (clean up) eller ved Afladningen dissocieres, hvorefter de frie Brintatomer diffunderer ud og adsorberes paa Apparatvæggene. Da denne Proces slet ikke mærkedes i Glødetraadsapparaterne, er den første Mulighed vel den sandsynligste. Reaktionen var, som det fremgaar af Fig. 3, særdeles reproducerbar, og nogen Art af Mætning blev ikke iagttaget i det Tidsrum, Forsøgene strakte sig over.

De eksperimentelle Resultater i nærværende Arbejde maa i høj Grad modificere Tydningen af tidligere Forsøg over Ammoniakdannelse i Apparater med Glødetraad. Dennes Tilstedeværelse er aabenbart en væsentlig Forudsætning for Ammoniakdannelsen, som altsaa kun indirekte er en Elektronstødreaktion. Da ingen tidligere Teori for Processens Mekanisme¹ har taget dette Forhold i Betragtning,

¹ E. B. A. Disp. 89. — OLSON. Journ. Am. Ch. Soc. 48. 1298. 1926. CARESS og RIDEAL. Proc. Roy. Soc. A. 115. 684. 1927. — KEITH BREWER og MILLER. Journ. Am. Ch. Soc. 53. 2968. 1931.

maa de alle tages op til Revision. Til Gengæld er Ionisations-spændingens Betydning som kritisk Potential for Processen blevet forstaaelig, ligesom det ogsaa er opklaret, hvorfor der ikke massespektrografisk kunde eftervises ladede Reaktionsprodukter.

Det maa stadig betragtes som overvejende sandsynligt, at Dannelsen af Kvælstofioner er det første væsentlige Led i Processen (jvnf. dog CARESS og RIDEAL¹). Nærværende Forsøg viser, at disse Ioner ikke reagerer med Brint under de givne eksperimentelle Betingelser. Derimod bliver en Reaktion mulig, naar Ionerne har stødt sammen med Glødetraaden. Man kan da tænke sig enten, at Afladningen under disse Forhold er ledsaget af en Dissociation, og at de frie Kvælstofatomer reagerer ude i Luftrummet, eller at Reaktionen er knyttet til selve Traadoverfladen. Der foreligger for Tiden intet Materiale, som tillader en sikker Afgørelse mellem disse to Muligheder. Videre Forsøg, i hvilke Reaktionenens Kinetik tages op til fornyet Behandling, er blevet nødvendige. Betydningen af Brintens Ionisation trænger ogsaa til nærmere Belysning.

Fra Undersøgelser over aktivt Kvælstof, der delvis bestaar af frie Atomer, vides det, at Kvælstofatomer kun i ringe Grad reagerer med Brintmolekyler (under Dannelse af Hydrazin), men derimod let danner Ammoniak med Brintatomer (STEINER², LEWIS³). Dette tyder i Retning af enten, at ogsaa Brinten maa ioniseres og dissocieres, eller at Reaktionen finder Sted ved Traadoverfladen; den rent termiske Brintdissociation leverer næppe et tilstrækkeligt Antal Brintatomer. Glødetraadens Betydning for Processen

¹ CARESS og RIDEAL. l. c.

² STEINER. Zs. f. Elektroch. 36. 807. 1930.

³ LEWIS. Journ. Am. Ch. Soc. 50. 27. 1928.

understreges forøvrigt allerede ved en tidligere Iagttagelse af STORCH og OLSON¹. De finder, at tynde Glødetraade under ellers samme Forhold giver bedre Ammoniakudbytte end tykke, og mener at staa overfor en Virkning af Rumladningen. Paa Baggrund af nærværende Arbejdes Resultater kan man ogsaa heri se en Virkning af de tynde Traades højere Temperatur.

En Ammoniakdannelse som ren Elektronstødreaktion har der altsaa slet ikke været Tale om ved noget af de foran citerede Arbejder, og denne Kendsgerning stemmer godt med forskellige andre Forhold. F. Eks. faas efter BUSSE og DANIELS² ved Behandling af en Kvælstof-Brint Blanding med Elektroner fra et Coolidge-Rør kun en ganske ringe og for Maalinger utilgængelig Ammoniakdannelse. Endvidere har WARBURG og RUMP³ paavist, at Ammoniakdannelsen i et Siemens-Rør hovedsagelig foregaar ved Karvæggen, og at Udbyttet pr. Coulomb er ekseptionelt lille i Sammenligning med andre Reaktioner i Siemens-Røret. Derimod faar LIND og BARDWELL⁴ Ammoniak i godt Udbytte (0,2—0,3 Molekyler pr. Ionpar) ved at paavirke en Kvælstof-Brint Blanding med α -Partikler. Dette sidste viser i Overensstemmelse med andre Undersøgelser, at Ammoniakdannelse som homogen Reaktion er mulig, naar Betingelserne for Dannelsen af frie Atomere i tilstrækkelig Mængde er til Stede.

Med en Apparatur som den, der er beskrevet i dette Arbejde, kan man undersøge en Række Systemer, som ikke kunde behandles i et Apparat med glødende Katode, og det vil være af Interesse at søge efter en Reaktion, der egner

¹ STORCH og OLSON. Journ. Am. Ch. Soc. 45. 1605. 1923.

² BUSSE og DANIELS. Journ. Am. Ch. Soc. 50. 3284. 1928.

³ WARBURG og RUMP. Zs. f. Phys. 40. 557. 1926.

⁴ LIND og BARDWELL. Journ. Am. Ch. Soc. 50. 745. 1928.

sig til Studiet af den rene Elektronstød-Aktivering. Paa Forhaand kan det siges, at et saadant System (saafremt der anvendes Platinkatode) ikke maa indeholde fri Brint og naturligvis ikke maa være fotokemisk følsomt for Kvarts-Ultraviolet; for at faa en maalelig Virkning maa endvidere de aktiverede Molekyleres Levetid mindst være af Størrelsesordenen 10^{-5} Sek., eller ogsaa maa der kunne dannes Reaktionskæder. Endelig maa Reaktionen kunne følges manometrisk. Skulde det lykkes at finde en Proces, som opfylder disse Betingelser, og som lader sig iværksætte ved Elektronstød, vil det efter al Sandsynlighed vise sig, at Ionisationsspændingen ikke har den fundamentale Betydning, som den havde ved Ammoniakdannelsen i Glødetraadsapparaterne.

Resumé.

Tidligere Undersøgelser over Ammoniakdannelsen ved Elektronstød i Apparater med Glødetraad viste, at Processen begynder, naar de stødende Elektroner har Energi nok til at ionisere Kvælstof-Brint Blandingen. Ladede Reaktionsprodukter kunde ikke eftervises massespektrografisk.

Ammoniakdannelse kan slet ikke paavises, naar en Kvælstof-Brint Blanding udsættes for Stød af Elektroner, der udløses fotoelektrisk fra en kold Platinkatode. Ved tilstrækkelig Elektronenergi sker der en Okklusion af Brint alene.

Den glødende Wolframtraads Nærværelse er altsaa en væsentlig Betingelse for Ammoniakdannelsen ved Elektronstød. Herved bliver Ionisationsspændingens Betydning som kritisk Potential for Processen forstaaelig.

Februar 1932.

*Den polytekniske Lærestalts
kemiske Laboratorium A.*