(北川) 鹽素水素燃燒の焰のスペクトル

Emission Spectrum of the Flame of Chlorine Burned in Hydrogen

By

Tetsuzo Kitagawa

Abstract

Chlorine is burned in the atmosphere of hydrogen with the apparatus shown in Fig. 1 and the flame emission is examined spectroscopically. (The photograph of the flame is shown in Plate 1.) The author has constructed a spectrograph with three 60° angle glass prisms for use, and its dispersive power is $12\text{\AA}/\text{mm}$ at $\lambda 4500\text{\AA}$ and $45\text{\AA}/\text{mm}$ at $\lambda 5900\text{\AA}$. The emission spectrum of the flame is, as a whole, one continous spectrum which extends from the visible to the ultraviolet region. The author has found about 18 vibrational emission bands in the region of $\lambda 6500-5590\text{\AA}$ and the band-heads are measured as shown in Table 1. (The reproduction of the emission bands is in Plate II with the reference spectrum of iron.)

The emission bands in the flame are compared with the absorption bands of chlorine in a quartz absorption tube with a length of about 1 metre, which can be heated electrically. The absorption spectrums of chlorine at various temperatures $(22^{\circ}-810^{\circ}C)$ are reproduced in Plate III, No. 1–7, and the wave-lengths of the absorption bands at high temperatures are measured as shown in Table 3. In comparison between the above two bands in Table 4, we find that the two band-systems are identical and therefore the carriers of the emission bands must be contributed to the excited chlorine molecules in the flame.

The band-heads are analysed in Table 5 and the vibrational quantum numbers of the emission bands in the flame are decided from Tables 5 and 6, as v' = 5-13 and v'' = 4-6. These results are also explained by means of the U(r)-curves of Cl₂ in Fig. 2, which is drawn by means of Morse's function usig the molecular constants of Table 2.

Semenoff's explosion theory about the mixture of H_2 and Cl_2 is discussed. And the author proposes new branching-chain-reaction mechanisms, (2), (3'), (4), (5) and (6), which include the excited chlorine molecules Cl_2^* as intermediate products. (See Fig. 3.) The writer calculates the probabilities of branching of the chains under these conditions and finally obtains an expression for the minimum pressure of explosion, p and the absolute temperature, T, which is analogous to Semenoff's.

The Laboratory of Physical Chemistry,

Kyôto Imperial University, Nippon

May, 1934

71

-(原 報)-

(北川)鹽素水素燃燒の焰のスペクトル

鹽素水素燃燒の焰のスペクトル

北川 徹 三

緒 論

氣體が燃焼反應を行ふ際にその掲より發する光は、黒體の熱輻射に依る發光とは全然趣きを異に して居て、黒體輻射ならば Wien-Planck の輻射式にあてはまるエネルギーの分布を有する連續スペ クトルが得られる筈であるが、氣體燃烧の焰のスペクトルを見る時は、分子又は原子の内部電子エ ネルギーの變化に由る帶スペクトル(或は連續スペクトル)又は線スペクトルを認める事が出来る。

これは氣體が化學反應を行ふ際に、發生する反應エネルギーの傷に、反應分子又は中間生成分子 が電子的勵起を受けて多量に勵起分子を生成し、それが正規狀態への復歸の際に、我々は發光を認 め得るが故であらうと考へられる。9

夫れ故に焰の光のスペクトルを研究し、その發光源、並びに發光機構を明かに為し得たならば、 氯體燃燒反應の中間生成物の存在を確かめ、更に反應機構の一端を覗ふことが出来るものと思ふ。 従来化學的方法に依つては全く檢出の不可能であつた中間生成物も、その發光スペクトルに據りて 始めて確定され得るものも少くないであらうと思はれる。

著者の選んだのは、古來、鹽素爆鳴氣として知られてゐる鹽素と水素との燃烧反應であつて、水 素の氣流中に於て鹽素を連續的に燃焼せしめて、その超より出る光のスペクトルを研究した。之迄 の文献によれば、Urey 及び Bates³⁾ は鹽素水素燃烧の超の發光スペクトルに於て、可視部より紫外 部に互る一個の連續スペクトルを見出してゐる。これは後に述べる如く彼等に依つて、一種の再合 發光として解釋せられてゐるが、著者は更に可視部 え5590~6500Å の間に於て、十餘個の帶スペク トルの現はれてゐるのを見出した。それ故に本文に於ては主として、この帶スペクトルの發光機構 に關して研究した結果を報告しようと思ふ。

[1] 鹽素水素焰の發光スペクトル

(1)實驗裝置

水素中に於て鹽素を燃焼せしめる装置の主要部は Fig. 1, (a). に示す通りである。A はホャ秋の Pyrex 硝子製の球管で底部の管より精製せる H₂ を流速計を通して送り込み, 過剰の H₂ は燃焼後 に生成した HCl と共に上方の管より空氣中に逃れしめる。B はやゝ太い側管で共の口を磨合せに し、別の流速計を通して來た Cl₂ を插入管 D を通じて連続的に流し,魚尾形の管口 C に於て鹽 素水素の焰を點する。C に近い部分は焰に不純物を混えない鍋に,特に石英を以て作る。C の前面 に窓を開けて水晶板 F を貼り、硝子叉は水晶の集光レンズを以て焰の像を分光器のスリットの上に 結ばしめる。

紹に點火する時は、先づ栓 D を除き B ロに於て空氣中にて H: に點火し、次に Cl: を C ロより 流出せしめつ、之を B 内に插入する。然るときは C ロに於て H:-Cl: の偈を生じ、次で B ロの磨合 せを閉づれば空氣中の H: の偈は消滅する。D 管はこの為に Cl: を流しつ、自由に B 内を出入せし

----(原 報)---

72

۱

例へば空氣中又は酸素中に於て H。の燃燒する場合には焰のスペクトルに OH 發光帶が現はれ、 NH。 の燃燒の場合には NH 發光帶が現はれる等である。

²⁾ H. C. Uiey and J. R. Bates, Phys. Rev., 34, 1541 (1929).

(北川) 驪素水素燃焼の焰のスペクトル

め得なければならない。その為に Fig. 1,(b)に於ける E の如き中空にして唯 一孔を有するコックを考案して、之を Fig. 1,(a)の E, E, 及び E₃の如く三 個組み合せて共の目的を達した。廲素 に觸れるコックにはすべて豫め鹽素を 以て飽和せしめたグリーズを用ふ。

水素はボンベの電解水素を、熱した 白金石綿上に通じて混在する O₂ を水 として除き、五酸化燐を以て乾燥した・ 鹽素は過マンガン酸カリウムに鹽酸を 加へて製したものを水で洗ひ濃硫酸に て乾燥し、之を周形炭酸とアルコール とを以て冷却して液體鹽素となして貯



え、徐々に蒸發せしめて燃燒用に供した。然し後にはボンベの電解鹽素をその儘使用した。

分光器は自ら製作した硝子分光寫眞器を用わた。即ちスリット (Hilger 製), レンズ二個(コリメ ートル色消レンズ f, 25 cm; dia., 2.5 cm 及び寫眞用單レンズ f, 40 cm; dia., 3.0 cm.) 及び三個の 60° 硝子ブリズム (獨 Halle 製)を組合せて目的に適ふ様に製作したものである。分散度は λ4500Å 附近に於て 12Å/nm, λ5900Å 附近に於て 45Å/nm である。乾板は Ilford Special Rapid Panchromatic Plates を用ねた. 波長測定用として鐵の弧光スベクトルを用ふ.. この他に紫外スベクトルを撮る 笃に Zeiss 製石英分光寫眞器を使用した. 露出時間は前者に於ては約9時間。後者に於ては約3時 間を要する.

(2) 焰の温度の測定

自金一白金ロヂウム熱電對の接續部を石英製の薄い細管を以て保護し、層中に插入して層の温度 を測定するに、約900°Cの指度を示した。然し實際の温度は之より高いであらうと想像される。

(3) 焰の發光スペクトル



Plate I The Chlorine-Hydrogen-Flame (Enlarged×2)

岩の色は肉眼にては苔白色を呈し、縁に少し赤味を帶びて居る。 その擴大寫真は Plate 1 に示す通りである。

「招のスペクトルを分散度の小さい石英分光器にて撮影すれば、既 に Urey 及び Bates によつて見出されてゐる如く、赤の端より紫外 部にかけて一個の强い連續スペクトルを得る。これは↓3500Å 附近 より急に弱くなつて、↓2760Å 迄及んでゐる事が分る。

次に分散度の大たる硝子分光器(自製)によつて可視部を检する に、黄色部を中心として λ 6500-5590Å の間に十数個の發光帶を見 出した。之は今迄に發見されて居なかつたものである。後光帶の帶 頭は餘り明瞭でないが、總て赤外の方向に量せられて居り、比較的 簡單なる構造を有してゐる。 之は Plate II の複寫(2)に示す通り である。

「以上の連續スペクトル及び帶スペクトルの他に、例へば水素原子

—(原 報)——



Plate 11. The Emission Bands in the Chlorine-Hydrogen Flame.
 Upper (1). Fearc spectrum; Lower (2): Flame spectrum.
 (The central gap in the flame spectrum corresponds to the least sensitive region of a panchromatic plate, but in the original plate it comes in one continuous spectrum.)

による Balmer 系線の如き線スペクトルの現はれる事も豫想してゐたが、之は豫期に反し見出し得 なかつた。

No.	λ, Å	v, cm-1	Int.	No.	λ. Å	v, cm1	Int.
1	5590	17883	1	10	5942	16825	5
2	5630	17757	1	11	6003	16655	5
3	5669	17636	2	12	6073	16463	4
4	5716	17401	3	13	6134	16297	3
5	5761	17352	4	14	6201	16121	2
6	5821	17175	4	15	6267	15952	Ì
7	5842	17113	4	16	6344	15758	1
8	5882	16997	5	17	6419	15574	1
9	5898	16951	5	18	6501	15378	0

Table 1. Emission Bands of Chlorine-Hydrogen-Flame.

(4) 發光帶を現はす分子に就ての考察

Plate II に現はれた發光帶を見るに、一見して比較的簡單なる構造を有してゐるが故に、其の整 體は多くの原子よりなる分子ではなくて、恐らく二原子分子であらうと想像される。扨て超中に存 在する二原子分子としては、H₂ Cl₂ 及び HCl の三者が考へられる、この内 H₂ の發光帶スペクト ルは、其の分子の慣性能率の小なるが傷に、普通の帶狀を現まさないで無数の輝線として散在し、 所謂「多線スペクトル」となつて現はれる。又 HCl は可視領域は全く透明にして、A2300Å 以下の 短波長領域に於て連續吸收を有するのみなるが故に、共に斯くの如き帶スペクトルを現はすものと は考へられない、踏つてその原因は Cl₂ にあらうと思けれる。Cl₂ の常温に於ける吸收スペクトル は Plate III, No. 1 (at 22°C) に示す如く、約 λ5300-4785Å の間に於て多数の吸收帶があり、 くλ4785Å は連續吸收に接續して居るが故に、丁度娼の發光帶の現はれる位置には吸收帶を有して 居らない。然るに今 Cl₂ を加熱しつゝ高温度に於て吸收スペクトルを撮影した處、發光帶と全く一 致する吸收帶を得たので、次に其の實驗に就て述べる。

——(原 報)——

(北川) 職業水素燃焼の掲のスペクトル

[11] 高温度に於ける鹽素吸收帶

(1)實驗裝置

吸收管としては高温度に加熱する必要上, 道徑 1.5 cm, 長さ 120 cm の石英管を用ゐ, 其の兩端 を球狀にふくらませて窓の代用とする, 吸收管を加熱しつつ, 開管より真空ボンプと水銀蒸氣ボン プとを以て管内を長時間十分に排氣したのち, 鹽素を室溫に於て約 60 cm Hg の壓力迄入れて熔封 する. 而して管の周圍を石綿紙にて包み, 其の上に B. S. 18番=クロム線を適當の長さに捲きつけ て、其の外側を更に石綿及び石綿紙を以て十分に保温し、之を Isolite を積み重ねた外壁中に收めて 出來るだけ熱の逸散を防ぐ。=クロム線に通ずる電流を抵抗器に依つて加減して温度を調節する. 吸收管の温度はその管壁に近く装置した白金一白金ロデウム熱電動を用ゐて測定した.

光源は 200 Watt のタングステン電球を用ゐ,分光寫眞器及び乾板は實驗〔I〕と同一のものを使 用した,波長比較用としては鐵の弧光スペクトルを用ふ..

(2) 高温度に於ける鹽素の吸收スペクトル

此の装置に依つて、種々の温度に於ける鹽素の吸收スペクトルを撮影した。スペクトル寫眞は Plate III に示す通りで、No. 1-7 の吸收帶は、夫、温度 22°, 285°. 360°, 560°, 650°, 730° 及び 810°C に於けるものである。露出時間はすべて同一で 2分間である。吸收管は高温度に加熱すれば赤熱し 相當の温度輻射を出すが、露出時間が短かいので其の影響は殆ど無い。Plate III に見る如く、Cle は 低温度に於ては、約 λ5300-4785Å の間に吸收帶を有してゐるに過ぎないが、温度の上昇すると共 に益、長波長側に新しい吸收帶を現出して、遂に 810°C に於て吸收帶は 6500Å 迄遠し隨つて此の 温度に於ける 鹽素瓦斯の色は 濃赤色を呈するに至る。斯くの如く 温度變化の吸收帶に及ぼす影響 は、之を Cle 分子の位置エネルギー曲線圖、即ち所謂 U(r) 曲線に就て考へて見れば自ら明瞭であ る・

(3) Cl₂ 分子の U(r) 曲線

Fig. 2 は縦軸に分子内部エネルギー U をとり、横軸に原子核間の距離 r をとつて表はした Ch の U(r) 曲線にて、下の曲線は分子の正規状態、上の曲線は勵起状態を表はし、是に失 × 分子振動のエ ネルギー階段を附け加へてゐる。各振動階段には量子數 v''(正規状態)。及び v'(勵起狀態)が附 屬する。分子の U(r) 曲線は普通 Morse の函数⁽⁹⁻¹⁾ を用ゐて計算する事が出來る。即ち U は次式 にて與へられる。

 $\mathbf{U} = \mathbf{E}_{\mathbf{e}} + \mathbf{D}_{\mathbf{e}} [1 - e^{-\mathbf{a} (\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\mathbf{e}})}]^2, \qquad \mathbf{a} = \sqrt{8\pi^2 c \mathbf{x}_{\mathbf{e}} \omega_{\mathbf{e}} \mu / h}$

又分子振動エネルギー, G(v) は

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - x_e \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2$$

に依つて計算せられる..

茲に、E。は分子に於ける電子エネルギー、Deは解離エネルギー、re は平衡位置に於ける核間の 距離、 ω_e 及び xe ω_e は振動項に於ける係數、c は真空中の光速度、 μ は二原子の有效質量、h は Planck 恒數、e は自然對數の底である。Cle 分子に闘する諸恒數の値は Table 2 の如くである。

-75

—(原 報)—

³⁾ P. M. Morse. Phys. Rev., 34, 57 (1929).

⁴⁾ W. Jevons, Report on Band-Spectra of Diatomic Molecules, 1932, p. 23:北川. 本能, 第7卷, (紹) 82 (昭和9年)

(北川) 鹽素水素燃燒の絽のスペクトル

and a second of the second of the second sec

Plate 111, No. 1-7.

Absorption Bands of Chlorine at Various Temperatures.

(Upper, Chlorine absorption spectrum Lower, Iron arc spectrum (ref.)



—(原 報)—

70

1

٦

.

(北川) 職素水素燃燒の焰のスペクトル







Molecular Constants	Ee	De	Γe	(i)ę	Χ _e ω _e	a
Mole- cular States	cm	cm-1	1()8 cm	cm-1	cmi-1	10 ⁶ cm ⁻¹
Excited State (助起状態)	17869	3291	2.42	261.1	5.42	. 2.::9
Normal State (正規狀態)		20304	1.983	564.9	4.0	2.06

此の表の数値は Jevons の Report on Band-spectra of Diatomic Molecules より採用した.5)

5) W. Jevons, Report on Band-Spectra of Diatomic Molecules, 1922, p. 280.

77

-(原 報)-

(北川)鹽素水素燃燒の焰のスペクトル

Franck-Condon の原理⁶に依れば、吸收又は輻射の際に於ける電子の轉移は、分子振動に比べて 遙かに迅速に行はれるが故に、轉移の前後に於ける原子核の距離は變化しないものと見做し得る。 而して又轉移の確率は、分子振動運動の方向轉換明、卽ち U(r)曲線に就て云へば、分子の存在す る振動階段と U(r)曲線との交點附近に於て最も大なるが故に、正規分子が光の吸收後に取り得る 振動狀態は、その交點に於て立てた垂線が、上の U(r)曲線と相交る點によつて示される.⁵⁾

扱て比較的低溫度に於ては、Cleの正規分子は殆ど大部分 v"=0.1.2 の諸振動階段に存在する が、温度の上昇すると共に分子は振動エネルギーを得て、漸次 v"=3.4.5.6……… の高振動階段 に在るものの数が増加して來る、今斯くの如き高振動狀態の正規分子が光を吸收すれば、Franck-Condon の原理によりて、轉移のエネルギーは小さくなり (Fig.2 参照)、隨て吸收帶は益と長波長 のものとなる。

(4) 焰の發光帶と高温度に於ける驪素吸收帶との比較

今 Plate III に於て、高溫度に於ける No. 5 (650℃), No. 6 (730℃) 及び No. 7 (810℃) の三枚 の乾板に就き, λ6500~5380Å の間の吸收帶の帶頭の波長を測定した結果は Table 3 の如くである。 之等の吸收帶は總て赤外の方向に暈せられてゐる。

No.	λ, Å	v, cm-1	No.	λ. Å	ν, cm−1
1	5384.6	18566	16	5786.9	17276
2	5427.7	18419	17	5819.3	17180
3	5463.2	18299	18	5845.5	17103
4	5475.6	18258	19	5878.1	17008
5	5502.2	18170	j 20	5898.5	16949
6	5521.6	18106	21	5945.1	16816
7	5546.1	18026	1 22	6008.8	166:38
8	5590.3	17882	23	6064.8	16484
-9	5625.8	17770	24	6133.1	16300
10	5646.0	17707	25	6204.5	16113
11	5669.0	17635	26	6265.1	15957
12	5680.7	17599	27	0344.6	15757
13	5702.1	17533	28	6429.4	15550
İ4	5713.4	17498	29	6511.9	15352
15	5762.2	17350	30		

Table 3.

Absorption Bands of Chlorine at High Temperatures,

扨て Table 1 と Table 3 とを見較べると、共の中に互に共通の波長を有する吸收帶が存在する 事が分る。兩者を cm⁻¹ 單位にて相對して並べてみれば Table 4 の如くである。第一行は番號,第 二行は高溫度に於ける鹽素吸收帶,第三行は侶に現はれる發光帶の波數,第四行は共の誤差である。 卽ち實驗誤差の範圍內に於て兩者は良く一致してゐると云へる。

夫れ故に招に現はれる發光帶は、昭中に存在する黝起されたる鹽素分子より發光せられものであ

6) J. Franck, Trans. Farad. Soc., 21, 536 (1925); E. U. Condon, Phys. Rev., 28, 1182 (1926).

7) 木村正路,「分光學」, 岩波講座, 171頁參照,

78

——(原 報)——

(北川) 顧素水素燃燒の焰のスペクトル

No.	Chlorine-Bands cm-1	Flame-Bands cm-1,	Diff. cm=1	Calculated Wave Numbers cm ⁻¹
1	17883	1788;;	0	
2	17770	17757	-13	17766,0
3	17707			•
4	17635	17636	1	17635.0
5	17599			
6	17533			
7	17498	17491	7	17493.1
8	17350	17352	2	17340.4
9	17276			
10	17180	17175	ô	17176.8
11	17108	17113	10	17110.1
12	17008	16997	-11	17002.4
13	16949	16951	2	16968.2
14	16816	16825	9	16815.5
15	16638	16655	17	16651.9
16	16484	16463	-21	16477.5
17	16300	16297	- 3	16298.6
18	16113	16121	8	16135.0
19	15957	15952	- 5	15960.6
20	15757	15758	1	15775.4
21	15550	15574	24	15579.3
22	15352	15378	26	15372.4
23				

 Table 4.

 Comparison of the Absorption bands of Chlorine with the Emission Bands of the Flame.

る事が分る。而も發光帶が赤外の方向に量せられてゐる事は【[1]、(3)】、鹽素の吸收帶が赤赤外の方向に量せられてゐる事實と共に、一層此の推測を確かならしめるものである。

Mulliken⁸ に依れば Plate III の鹽素吸收帶は Cl₂ の正規状態 ¹ S_{g}^{*} より動起状態 O₁^{*} への轉移、 即ち O₁^{*} \leftarrow 1 S_{g}^{*} なる分子項間の轉移に依つて現はれるものであると考へられてゐる。それ故に焰 に於ける發光帶は、Cl₂ 分子の O₁^{*} \rightarrow 1 S_{g}^{*} なる轉移に相當して居なければならない。⁹

著者は、鹽素に於て斯くの如く吸收帶と全く一致せる發光帶が得られた事は、未だ開かないので ある. 唯だ鹽素氣流中に於ける放電管の發光に於て、木村及び福田¹⁰⁾、太田及び内田¹¹⁾ 諸氏の研究 に依れば、何れも吸收帶に一致した鹽素發光帶は現れずに、却つて鹽素の連續吸收の領域に於て、 数十個の数光帶が現はれる事が報告せられてゐるが、之は未だ如何なる分子に属するか決定されて 居ない。

- 8) R. S. Mulliken, Rev. Modern Physics, 4, 1 (1932).
- 9) 分子内に於て A は B より高エネルギー 状態と假定すれば、A←B は光の吸收を表はし、A→B は養光 を表はすものとする。
- 10) M. Kimura and M. Fukuda, Mem. Coll. Sci. Kyöto Imp. Univ., 4, 155 (1920).
- 11) Y. Ota and Y. Uchida, Jup. J. Phys., 5, 53 (1928).

-(原 報)----

(北川) 鹽素水素燃焼の塔のスペクトル

80

[III] 帶頭分析に據る振動量子數の決定

Table 3 の吸收帶の帶頭の波數値に就て行つた帶分析の結果は Table 5 の通りである。線にて圍 つた部分に屬する振動帶は、始に於て發光帶として現はれるものである。

Table 5. Band-Analysis.

[Emission bands in the H_g -Cl_g-flame are seen in the frame, and the figures measured by others in parentheses,]

1	r‴ 2	3	-4	5	Ŭ.
, ·	-				
5 '			16638		
6		17350 (17352.1)	16816 (16813.1)	16300	15757
7	18106 (18088.8)	17533 (17536.5)	17008 (16994.1)	16484	15957
8	18258 (18261.8)	17707 (17707.0)	17180 (17166.8)	16638	16113
9	18419 (18417.9)	17883 (17866.7)	17350 (17338.5)	16816	16300
0 ' 	1856 6 (18578.7)	18026 (18024.5)	17498 (17 496.0)	16949	
1		18170 (18167.0)	17635 (17637.8)	17103	
2		18299 (18295.9)	17770 (177 65.1)		
3		18419 (18414.5)	17883		

既に、 際素の吸收帯は Kuhn¹³ 及び 中村氏¹⁵⁾ に依りて詳細に測定せられ、更に Elliott¹⁴⁾ に依つ て帯分析が行はれて居る。今簡單の為その帶分析表の數字を省略して掲げると Table 6 の如くにな る。即ち表中〇印は之等の人々に依つて測定せられた吸收帶を表はす。縦軸及び横軸の振動量子數 ビ 及び τ'' は、Elliott¹⁴⁾ に依つて魔素の同位元素效果により確定せられてゐる。今 Table 5 を此の 表と比較すれば、Table 5 に於ける一部の新しく測定せる帶を除いては、共他は盡く既に測定せら れた値と一致する。たとへば Table 5 に於ける括低内の數字は中村氏の測定値の一部を示してある が、兩者は互に良く一致してゐる事が分る。從つて Table 5 に於ける 園まれた發光帶の部分は、 Table 6 に於て Δ 印の位置に入る事が明かである。即ち掲に於ける鹽素の發光帶は v'=5~13 と v''=4,5,6 との間の轉移に依るものである事が分る。

今此の v' 及び v'' の値を, Elliou¹⁴⁾ に依つて與へられた吸收帶の波數 い を表はす式,

 $\nu_0 = 17657.7 + (255.7 \text{ v}' - 5.42 \text{ v}'^2) - (560.9 \text{ v}'' - 4.0 \text{ v}''^2)$

に代入して計算して見ると、計算値は Table 4, 第五行の如くなり實測値とよく一致して居る.

12) H. Kuhn, Z. Physik, 39, 77 (1926).

13) G. Nakamura, Mem. Coll. Sci. Kyöto Imp. Univ., A, 9, 353 (1926).

14) A. Elliott, Proc. Roy. Soc., A, 127, 638 (1930); 123. 629 (1929).

——(原 報)——

(北川) 鹽素水素焼燃の塩のスペクトル

發光帶に開する上の帶頭分析の結果を再び Fig. 2 (77頁) に就て見れば、焰に於ける發光 帶は Cl. 分子の斷起狀態 v'=5~13 の振動階 段より、正規狀態の v''=4~6 の振動階段に 轉移した場合に、過剰エネルギーを光として 輻射するものである。Fig. 2 に於ける下に向 ふ矢印はこの轉移を表はしてゐる。但しこの 曲線を計算するに用ひた Morse 函数は本來 近似的なるが故に、螢密に Franck-Condon の 原理に適ふ如き作岡は困難である。

urti,

扨て發光帶の初項の v' は唯 v'=5~13 が現 はれて居るのみである. この他に v'<5 に屬 する發光帶は Fig. 2 より分る通り恐らく更 に波長の長いものとなつて, 殆ど使用せる汎 色乾板の感光範圍外なる赤外部に存在するも のと考へられる. 従つて始の中に在る鹽素の 勤起分子は, 振動階段 v'=13 以下のもので ある事が明かである. 又 v'=13 及び 12 に屬 する發光帶は比較的强度が弱いが故に, 焰中 には主として v'=11 及びそれ以下の振動狀 態の勤起分子が生成せられてゐるものと見る 事が出来る.

[IV] 鹽素勵起分子の生成機構

次に龐素永素燃燒反應の際に於て、如何な る機構によつて、斯くの如き電子的動起を受 けたる龐素分子が生成するかと云ふ問題に就 て汚へて見たい。

(1) 反應エネルギーの大さ

鹽素及び水素の光化學的結合の機構は个自 に於て次の如く若へられてゐる。¹⁵

- (1) $C!_{+}+h\bar{\nu}=C!_{+}+C!$
- (2) $Cl+H_2 = UCl+H + \sim 0$ kcal
- (3) H+Cl₂= HCl+Cl+45 kcal 等

即ち反應(1)に於て,光のエネルギー hi (i は光の振動数)を吸收して第一次的に生成し た Cl 原于は,次に第二次的に(2),(3)等の 連鎖反應を誘起して,反應は速かに進行する.
 Table 6. Simplifed Expression of the Analysis of Absorption Bands of Chlorine.

- O Absorption bands observed by Nakamura and Kuhn.
- △ Emission bands in the H2-Cl2-flame observed by the author

~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~	0	1	2	3	4	5	6
0							
Î	ù			•			
2							
3							
4			0				
5		And the second second	0		Δ		
6			0	0	ΟΔ	Δ	Δ
7			0	0	ΟΔ	Δ	Δ
8		0	0	0	OΔ	Δ	Δ.
9		0	0	0	ΟΔ	Δ	Δ
10.	0	0	0	0	04	Δ	
11	0	0	0	0	OΔ	Δ	
12	0	0	0	0	04		
13	0	0	0	0	Δ		
14	Ö.	0	0	0			
15	0	0	0	0			
16	0	0	0	0			
17	0	0	0	0			
18	Ó	0	0	0			
19	0	0	0	0			
20	0	0	0	0			
21	0	0			li si		
22	0	0					
23	0	0					
24	0	0					-
25	0			[			
26	0						
27	0						
28							
29		Transmission					

15) C. N. Hinshelwood, The Kinetics of Chemical Change in Gaseous Systems, 1933, p. 101; 田村,本誌, 第8卷,(原), 59(昭和9年). (1)式に於ける Cl* は鹽東蘭起原子 (21-1 秋葉)を長はす。 尚牌註 23) 参照。

朝)

( ) [ [

81

学の進歩 Vol 8 No. 3(1934)

(北川) 鹽素水素烧燃の焰のスペクトル

一般に爆發又は燃焼反應の如き反應速度の非常に速かなる反應に於ては、常に連鎖反應機構が行 はれてゐると信ぜられてゐる。 従つて鹽素及び水素の燃焼反應に於ても亦 (2),(3)等の連鎖機構が 行はれて居るものと考へればならない。扨て反應(2)に於ては反應熱は殆ど0に等しいが、反應(3) に於ては約45 kcalの反應熱を發生する。この反應エネルギーの為に、鹽素分子は勵起作用を受け、 反應の中間に Cl.*(今後便宜上、鹽素勵起分子をCl.*にて表はす)を生成すると考へればならない。

次に此の反應熱は、Cl₂を随起せしめるに果して十分なる大さのエネルギーであるか否かに於て 吟味して見よう。Cl₂の 随起エネルギーはそれが如何なる振動状態に 在るかに 依つて 値を異にす る. 今鹽素の吸收帯の波長より計算するに、Cl₂の 近規分子が v''=0 なる振動状態にある時、 随起 エネルギーは約58 kcal を要し、v''=1 にては約 56 kcal、v''=2 にては約 53 kcal、v''=3にては約52 kcal、v''=4にては約 49 kcal、v'=5 にては約 47 kcal、v''>6 にては更に之より少ないエネルギーに て十分である。 夫れ故に、若し鹽素分子が少くとも v''=4 乃至5 以上の振動階段に在る時は、 始の 温度(>900℃) に於て有する分子の衝突エネルギーを加算すれば、(3)の反燃エネルギーを以て丁 度十分に Cl₂ を動起するに足る事が分る。

又實際, 超の溫度に於て №34の振動階段にある正規分子が相等の濃度に存在する事實は, 810°C に於ける鹽素の吸收スペクトル (Plate III, No. 7) に於て, 振動量子數 v"=4, 5, 6……… に屬する吸收帶が強く現はれてゐる事より明かである。(Table 4 及び 5 比較参照).

(2) 反應エネルギーの行衛

次にこの反應エネルギーは反應(3)に於て發生した後、如何なる徑路を辿つて、Cl。を闡起せしめ るであらうか。更に溯つて、反應エルネギーは反應(3)の直後に於て、如何なる形のエネルギーと なつて生成分子に落えられるものであるかに就て考へて見たいと思ふ。

Semenoff¹⁰は鹽菜水素の爆發反應に開して、反應(3)に依つて發生する反應熱は、生成分子に均等に分配せられ、全部熱運動エネルギーに變ると云ふ假定を置いてゐる。然るに今熠の溫度に於て 行する分子の平均熱運動エネルギーを計算してみるに、約4kcal弱に過ぎない¹⁰.故に到底斯くの如 き大なる反應エネルギーを、全部熱運動エネルギーとして保行する事は考へられない。

夫れ故に反應熱は生成分子の内部エネルギーとして落へられて居なければならない。分子の内部 エネルギーは電子エネルギー、振動エネルギー及び廻轉エネルギーの二種である。然しこの場合、 反應(3)の生成分子 HCI 或は Cl が、電子エネルギーとして反應エネルギー 45 kcal を保有する事 は、分光學上より有り得ないと考へられる。又廻轉エネルギーは非常に小なるが故に、結局反應熱 は全部、HCI 分子の振動エネルギーの形となつてゐなければならない。

最近 Eyring 及び Polanyi の研究に依れば、反應(3)の如き活性化エネルギーの非常に小なる原子 反應に於ては、發生する反應熱は全部、飛行のエネルギーとならずに生成分子 HCl の振動エネル ギーとなる事が、量子力學的計算の結果證明せられてゐる.¹⁸⁾

若し 45 kcal なるエネルギーが HCl の 正規分子の 振動エネルギーとして 著へられたと 假定すれば、HCl は計算上¹⁹⁾、振動量子敷 v=5 又は 6 なる振動階段に存在する事が分る。v=0, 1, 2, 3

- 17) 総對温度 T に於ける分子の平均運動エネルギーは氣體 I モルに對して 兆RT である。ここに R は氣 體恒數で約 0.002 kcal/Mol に営る。T=1173℃ を代入して計算すれば 兆RT=3.5 kcal を得る。
- 18) E. Fyring and M. Polanyi, Z. physik. Chem., (B), 12. 279 (1931); C. F. Goodeve. Trans. Farad. Soc.. 30. 60 (1934): 高木. 木誌. 第6卷, (額) 133 (昭和8年) 参照.
- 19) HCl の振動エネルギーは公式 (i(v)=we(v+1)-xewe(v+1) により ωe=2989.68 cm-1, xewe=51.90 cm-1 を代入して計算される、v は振動量子数、1 kcal は約.353 cm-1 に相當する.

報)-

——(源

82

¹⁶⁾ N. Semenoff, Z. physik. Chem., [13]. 2, 161 (1929).

の四振動階段は既に鹽化水素瓦斯の赤外吸收スペクトルの研究に依つて詳細に側定せられ其の存 在が明かにせられてゐるが故に、v=5,6の振動階段の存在も恐らく確實であらう.⁸⁰

今斯くの如き大なる振動エネルギーを有する HCI 分子を,便宜上 HCI* にて表はせば、反應(3) は(3)にて置き換えられる。

(3')  $H + Cl_2 = HCl^* + Cl$ 

(3) エネルギー共鳴反應

扱て反應(3')に於て生成した活性なる HCI* は、丁皮 Cl₂ を、動起するに十分なるエネルギーを 有して居る、夫れ故に、若し之が Cl₂ と衝突する時は、エネルギーの共鳴現象に依つて、その振動 エネルギーを Cl₂ に移し、Cl₂ を動起して茲に Cl₂ を生する、 即ち反應(4)の如きエネルギー交換 現象が行はれるであらうと想像される。

(4)  $Cl_{2} + HCl^{*} = Cl_{2}^{*} + HCl$ 

Polanyi 一派の實驗に依れば²¹⁾、ナトリウムとハロゲン例へは Cle との反應に於て、反應超に Na の D 線を幅射する。その反應機構として、Na_e+Cl=NaCl+Na+75 kcal なる反應の結果、振動エ ネルギーを多く有する活性なる NaCl* が生成し、之が Na 原子との衝突に依つて

 $NaCl^* + Na = NaCl + Na^*$ 

なるエネルギー授受を行ひ, Na 原子は勤起される (Na* の勤起エネルギーは 48.3 kcal) ものと考 へられてゐる. 即ちこの實驗に於ては, 生成分子 NaCl の振動エネルギーが Na 原子の勸起エネル ギーとして移つたのであり, 吾人の實驗に於ては, HCl の振動エネルギーが Cle の如き分子の勤起 エネルギーとして共鳴したのであると云ふ事が出来る.

, 此の他に, Cla* の生成機構としては

(3")  $H+Cl_2+Cl_2=HCl+Cl+Cl_2*$ 

の如き三重衝突も考へられるが、三重衝突反應は前者に比べて、はるかに共の機合が少ないであら うと思はれる。

(4) 帯發光の機構

之を要するに Cl* の生成機構は、主として先づ反應(3')によつて活性なる HCl* が生じ、之と Cl。との衝突に依つてエネルギー共鳴的に Cl。が勵肥せられると見るべきである、斯くして生じた

20) HCl の翅轉振動幣, (i→0) 及び (i→0) に相等する吸收は計算上, 夫々 7470Å(赤部) 及び 6345Å(澄部) の位置に現はれる事になる。 従つて 之等の吸收帯は 實際に 可視領域に於て 観測する事が可能である。 著者は今此の實驗に就て研究中である。 然し乍ら HCl の光の 吸收に由る (i→0) 乃至 (i→0) なる轉。 移は, 自ら 化學反應の 際に H+Cl = HCl*+Cl となりて 反應熱が 全部 HCl に蓄積せられる過程と は, 全然過程を異にするものと見るべきであるが故に, 光の吸收に依りてたとへ吸收帶の現はれる事 が困難であつても, 化學反應に由る HCl* の生成は比較的容易であらうと考へ得られる。 著者は 1 atm の HCl に就て長さ 12.6m の吸收管を使用して未だ吸收帶を見出す事は出來ないが, 更に長い吸收管を 使用するか又は HCl の氣壓を増加すれば之等の吸收帶を観測する事は恐らく可能ではあるまいかと信 じてゐる。

斯くの如く分子鉄の IICl が光の吸收によつて高振動狀態に達する事は相當確率が少なくて困難であ ちうが,他方化學反應に於て <u>HCl 分子が原子より合成される際に</u>,高振動狀態の分子を生する事は, 當然有り得るものと考へられる.たとへば下園の如き場合に,AB なる分子と C な る原子とが闢の如き方向に衝突して AB+C=A+BC+Q なる反應(Q は反應熱) OO+ O が起ると考へると、かゝる反應の活性化ニャルギーは非常に小なるが故に,C が ABに接近すると共に,B は C に楽引せられ A を置き去りにして AB 間の結合は破れ BC なる分子を生

じ、結局反應熱Q は全部 BC 間の分子振動エネルギーとして蓄積せられる事が考へられる。 21) M. Polanyi u. a., Z. physik. Chem., (B), 1, 3 (1928). 市用、本誌, 第3卷, (紹) 155 (昭和4年).

——(原 報)——

(北川) 鹽素水素焼燃の焰のスペクトル

勘起分子 Cle* は、共の平均生命約 10⁻⁶ sec 後に、自然に輻射を行ひ元の正規分子に戻る。即ち (5)  $Cl_2^* = Cl_2 + h\tilde{\nu}$ (發光帶)

此の際に, 吾人は焰に於て發光帶を認め得るのである.

豫期して居た水素原子の Balmer 系線等を焰のスペトル中に認め得なかつた理由は、勿論偽中に H 原子の生成は行はれてゐるのであるが, H を勵起せしめる爲には, 少くとも Ha 線に對して 276 kcal を必要とするが故に、到底 45 kcal の反應熱にては不十分である事を良く理解する事が 出來る・

# 

前達に於て鹽素水素燃燒の熖に現れる發光帶の起因を明かにしたが,次にかくの如く豐富なるエ ネルギーを有する鹽素勵起分子 Cl.* が反應の中間に生成せられるならは、共れが燃燒叉は爆殘反 應の中間生成物として,如何なる役割を演じて居るかに就で考察して見たいと思ふ。

(1) 新分枝連鎖機構の提出

鹽素水素の爆發反應に於て, Cl 原子が中間生成物として重要なる役割を占めてゐる事は明かであ る.鹽素分子の解離エネルギーはそれが正規狀態に在るか又は勵起狀態に在るかに依つて大いに其 の値を異にする、即ち鹽素の正規分子の解離エネルギーは約57 kcal を要するに反し,動起分子 Cl* を一個の正規原子 CI と一個の職起原子 CI* とに分解するには卽ち

# $Cl_2^* = Cl(^{\circ}P_2) + Cl^*(^{\circ}P_1),$

分解熱は約 9 kcal を要するに過ぎない、之は Fig. 2 を見れば明かな如く,闘起分子の U(r) 曲線 に於ては、其の極小値が非常に浅いからである。随て勵起分子が高温度に於て或る程度以上の振動 エネルギーを所有すれば、僅かな熱的衝突によつて容易に分解するであらう云ふ事が分る。今假り に v'=11 の振動階段(振動エネルギーは約 6 kcal である)に在る Cle* を考へると、之を分解せしめ るに要する活性化エネルギー, E は約 9-6=3 kcal なるが故に, 焰の温度に於て活性化エネルギ ー E 以上のエネルギーを有する衝突数の、全衝突数に對する割合は e^{-2x11万}=0.28 とたる。 勿論 E 以上のエネルギーを有する衝突が總て分解を起すとは限らないが、この温度に於て非常に分解し 易いことが分る.

Hertel²²⁾は鹽素水素の光化學的反應に於て,混合氣體に Cl_eの帶吸收領域の光を當てる時は,連。 績吸收領域の光を當てた時と同様に,光化學反應が進行する事を實驗した。後者の場合には,光の 吸收に依つて一次的に 解離して 生じた,CI 原子によりて連鎖反應が誘起せられる事は 明かである が¹⁵⁾、前者の場合に於ては一先づ光の吸收に依つて勵起分子 Cl。を生じ、之が他の分子との衝突に 依つて解鍵して CI 原子を生するものと考へられる。Hentel の實測値によれば, 量子生成率は前者 は後者に比べてその約 1/10 である、従つて Cl.* の約 10%が衝突によつて解離するものと見てゐる。

從つて、Cl.** は他の分子(之を假りに M にて表はす)との衝突によりて、比較的容易に解離し て CI 原子を生するものと假定して次の如き一の連鎖反應型式を考へて見る。

- (2)  $Cl+H_2=HCl+H$
- (3') H+CE = HCI*+CI
- (4)  $HC_1 + C_2 = HC_1 + C_2^*$
- (5)  $Cl_2^* = Cl_2 + h\hat{\nu}$
- (6)  $Cl_2^* + M = 2Cl + M$ (左右南邊のMの運動エネルギーは異る)

22) E. Hertel, Z. Physik. Chem., [B], 14, 443 (1931).

-(原 報)-

S4 ·

即ち反應(2)及び(3')は Nemst の連鎖反應であつて、之は繰り返へされて ーの連鎖を形成する. 然るに(3') に於て生成した HCI* は、別に(4) 及び (6)の一の連鎖を生み、最後に(6) に於て2 個の CL原子を生する. 之は更に 反應の種子となつて、同時に二個の連鎖を發生するから茲に連鎖反應は分枝 する事となる.

今この連鎖の分枝の塑式を圖示して見ると Fig. 3 の如くなる。即ちー方に 於て所謂『物質連鎖』、他方に於て所謂『エネルギー連鎖』を派生して、結局一 個の Cl より三個の Cl を生じ、之を繰り返へして連鎖は盆々分枝を続けるこ とになる.⁵³⁾



11.-Clg Chain

Reactions.

··Cl

H

(2) 紫外連續スペクトルの解釋

上の分枝連鎖 反應型式を 假定する時は、 薀素 水素燃焼の 増中には多量に Cl (*P₄) 及び CF (*P₄) が生成せられて居なければならない。なんとなれば Cl^{*} が分解する時には、 先づ Cl 及び CFを一 個宛生成するからである。 先きに吾人が鹽素水素燃焼の増の スペクトルに於て得たる連續スペクト ル [[1], (3)]は、 Urey 及び Bates²¹ の解釋に依れば、 鹽素の正規原子 (*P₄) と勘起原子 (*P₄) とが互 に衝突し、 再結合して正規の Cl^{*} 分子となる際に發光するものであると考へられて居る.²⁴

Cl ("Pa)+Cl*("Pa)=Cla+hi (連續發光)

即ち一種の「再合發光」であつて、 鹽素分子が連續領域の光の吸收に依つて二個の原子に解離する場合の全く逆の現象である。 斯くの如く 吾人の分枝連鎖機構の假説によれば、此の可な かの 强度を有する連續 パペットルの起因をも説明する事が出来る。

(3) Semenoff の爆發反應理論

Semenoff の爆發反應理論に依れば、すべて氣體が燃燒又は爆發を起す如き非常に速かなる反應に 於ては常に分枝を伴ふ連鎖機構が行はれてゐると信ぜられてゐる。即ち Semenoff は一般に爆發反 應は發熱的なるが故に反應直後に於ける生成分子は反應エネルギー及び活性化エネルギーの和を所 有し、其のエネルギーを以て、更に新たに反應分子を活性化する事が出來、斯くして新しい連鎖を 發生して爆發反應に導くと考へた。是が即ち彼の第二次活性化說である。

鹽素水素の爆發反應に於て、Semenoff は反應(3) に於ける反應エネルギー 45 kcal は、生成せる HCl 及び Cl に飛行エネルギーとして等しく分配せられ(即ち各 ≥ 23 kcal 宛を保有す)、之等が次 に 34 kcal 許りのエネルギーを所有する Cl₂ 分子と衝突する時は、これを分解して二個の Cl を生 じ、連鎖は枝分れすると考へた。然るに既に述べた如く(3)の反應エネルギーは全部生成分子の飛 行のエネルギーと成る事は考へ難く、又 34 kcal の如き大なるエネルギーを振動エネルギーとして 所有する魔素正規分子の生成は相當困難であらうと思はれる。夫れ故に、前述の如く(3)の反應エ ネルギーに依つて生じた鹽素勵起分子 Cl₂* が、その中間生成物として重要なる役割を呈して居る

23) Rollefson 等によりて Cl* と Cl との反應能力の相異が論ぜられてゐるが、未だ確定した結論は得られ ゐない。ここでは ()* も Cl も化學反應の中間生成物として、 同様の活性を有するものとして取扱つ た、 實際は Cl* は電子エネルギーとして。 Cl より 2.5 kcal の過剰のエネルギーを有する。

24) V. Kondratjew and A. Leipunsky, Trans. Parad. Soc. 25, 736 (1929); Z. Physik, 50, 366 (1928); 56, 3534(1929).

25) 後藤, 木誌, 第5卷(紹) 59 (昭和6年). 市川, 本誌, 第5卷(紹) 101 (昭和6年). 城野, 本誌, 第7卷(紹) 63 (昭和9年).

に紹介せられて居る。

85

—(原 報)—

のではないかと思はれる。即ち吾人の反應型式はこの難點を自然的に解決し、臨素水素爆發反應の 機構を一層明かにしたものと云はねばならない。

(4) 連鎖反應の分枝の確率

(a) 次に此の分枝連鎖反應型式の假定の下に、分枝の確率を計算して見よう。先づ反應(4)に於て

(4)  $HCl^*+Cl_2=HCl+Cl_2^*$ 

この反應が行はれる笃には、前述の如く正規の( $l_{e}$  は少くとも或る振動エネルギー U₁ 以上を有し て居らねばならない。(U₁ の値は大凡 Cl_e の v''=4~5 の振動階段のエネルギーに相等し、約 6~8 kcal である。) 従つて Cl_e の動起される割合は Cl_e の分歴 [Cl₋] に比例するが故に、 $k_{4}$  [Cl₂]  $e^{-\frac{U_{1}}{RT}}$ となる。ここに  $k_{4}$  は比例恆数である。又一方に於て HCl^{*} は或は廻轉振動帶の輻射に依り、或は 他の分子 M との衝突に依つて振動エネルギーを失ふが故に、今輻射の確率を毎秒  $k_{4}'$  とし、M の 分壓を [M] とすれば、毎秒 HCl^{*} が脱活性される割合は  $k_{4}'+k_{4}''$  [M] となる。ここに  $k_{4}''$  は比 例恆数である。従つて一個の HCl^{*} に就き、Cl_e の勤起せられる確率 a は

$$a = \frac{k_4 [\text{Cl}_2]}{k_4' + k_4'' [\text{M}]} e^{-\frac{\text{U}_1}{\text{R}_T}}$$
(A)

にて表はされる.

若し反應系の溫度 T が比較的低い場合には、U₁以上のエネルギーを有する分子數, 従つて e⁻⁻ <u>ht</u> の値は非常に小となり. 確率αは亦甚だ小さくなる. 即ち低溫度に於ては, 連鎖反應の分枝は殆ど 行はれないものと見て良い. 然し溫度の上昇と共に, 此の値は漸次增大し, 益、連鎖分枝の可能性 は大となる.

(A) 式に於て HCl* の輻射の確率 & は量子力學より & =10³~10¹ となるが故に,^{\$6}) その平均生 命は 10⁻⁵~10⁻¹ となり可なり長いものである事が分る。従つてその間に受ける衝突数は非常に大 きく, HCl* の殆ど大部分は衝突に依つて振動エネルギーを失ふものと見れば, & な & に對し て無視する事が出來る. 更に分歴 [Cl₂] 及び [M] は全歴 p に比例するものと考ふれば, a は近似 的に次の形となる.

$$a = C_1 e^{-\frac{U_1}{RT}}$$

 $(A_1)$ 

ここに C, は比例恆数である.

(b) 次に Cl.* が衝突の貫に分解を受ける確率を考へる。反應(6)に於て

(6)  $Cl_2*+M=2Cl+M$ 

Cla* が分解を受ける為には、やはり或る程度の振動エネルギー Ua 以上を有して居なければならないと考へると、Cla* の分解する割合は  $k_{0}e^{-\frac{Ca}{RT}}$  [M] となる。 $k_{0}$  は比例 恒数である。一方に於て Cla* は、分解を受けずに衝突に依つて脱活性せられ (無效衝突)、或は光の輻射に 依つて 正規狀態 に戻るが故に、(5)式の輻射の確率を毎秒  $k_{5}$  とし、又無效衝突の割合を M の分解に比例するもの と考ふれば、Cla* が分解せずに脱活性を受ける割合は  $k_{5}+k_{6}$  [M] となる。 $k_{6}'$  は比例 恒数である。 随て一個の Cla* が毎秒分解を受ける確率  $\beta$  は

26) K. F. Bonhoeffer u. P. Harteck, Grundlagen der Photochemie, 1933. S. 37, 193 u. 194.

(B)

$$\beta = \frac{k_{\rm fr} e^{-\frac{U_{\rm g}}{\rm RT}} [\rm M]}{k_{\rm fr} e^{-\frac{U_{\rm g}}{\rm RT}} [\rm M] + k_5 + k_5' [\rm M]}$$

にて表はされる.

.然るに勸起分子 Cl.** が金く他分子に依る攪亂(即ち衝突による分解又は無效衝突)を受けすに、 平均生命の後に全部自然的幅射を行つて正規狀態に反る為には、少くとも壓力が 100 氣壓以下で なければならない。**) 然るに爆發反應の如き高壓の下に於ては、Cle* の大部分は衝突分解又は無效 衝突に依つて勵起狀態を去り。一小部分が輻射を爲すと假定することが出来る。故に (B) 式の分配 に於て ks を他の 頻敏に比して無視する事を得。更に補突に依つて分解する数は無效衝突に比べて 非常に少數であると假定すれば kne-12 を ki に比して無視し得ることになり、近似的に β は次 の如く表はすことが出來る.

$$\hat{\beta} = C_2 e^{-\frac{U_2}{RT}} \tag{B},$$

ここに、C。は比例恒数である.

(c) 夫れ故に連鎖反應が分枝する確率は(a).(b) 二段の過程に於ける確率の積にて表はされるが 故に、この確率を 7 とすれば

$$\gamma = a \cdot \beta = C_1 C_2 e^{-\frac{C_1 - C_2}{RT}}$$
(C)

にて表はし得る.

(5) 爆發臨界點と溫度との關係式

扨て Semenoff の理論に依れば、⁵⁰ 一般に連鎖反應の速度を w とする時は w=nol で表はされ る・但し w は反應の最初に生成される Cl の數, / は連鎖の長さである。 今若し此の連鎖反應が 分枝する時は

 $w = \frac{n_0 l}{1 - l r}$ 

にて與へられる。ここにては分枝の確率である。分枝の確率が漸次增大して、遂に爆發反應に移行 する時には w は ∞ となり, 随て (r=1 である, 茲に / の値は連鎖がもし氣相中にで切れるも のと考ふれば、Semenoff により l=Const×p なる形にて與へられる。

夫れ故に、今爆發の餘件たる lr=1 なる關係式に、7 及び l の値を代入すれば、

$$l\gamma = \text{Const} \times p \times e^{-\frac{U_1 + U_2}{RT}} = 1$$

を得る. この式の對數をとれば

$$n p = \frac{U_1 + U_2}{RT} + C$$

ここに C は或る恒数にて、p は温度 T に於ける爆發の臨界壓力を與へることにたる.

吾人の導いた (D) 式は、第二次活性化說の下に Semenoff に依つて導かれたる

$$\ln \mathbf{p} = -\frac{A}{B} + B$$

、なる關係式と全く同形である。ここに A は唯混合氣體の種類のみに關係し, B は外部の條件に依 つて影響を受ける恒數である。即ち吾人の式に於ては、此の(E)式に於けるAなる恒數に なる物理的意義を附し得た事となる.

Sagulin⁹⁷⁾は鹽素水素混合氣體の爆發反應の研究に於て、温度 700°~500°C の間に於て爆發の臨界

27) A. Sagulin, Z. physik. Chem., [15], 1, 275 (1928).

-(原

87

(D)

(E)

(北川)「驪素水素燃燒の焰のスペクトル

歴力 p を側定してゐる。彼の數値より (E) 式に據りて A 慎數を求むれば A=5500 を得る。今 A= $\frac{U_1+U_2}{R}$  に於て、 $U_1=6\sim8$  kcal と置けば、動起分子の振動エネルギー U: の値として U:=  $3\sim5$  kcal を得る。之は卽ち勵起分子 Cl* の振動量子数 v'=5~8 に相當するエネルギーである。言 ひ換ふれば、v'=5~8 以上の振動階段に在る勵起分子は砌突に依つて容易に分解するであらうと云 ふ事が分る。(D) 式の計算に當りて近似法を用ゐたに拘らず、可なり合理的なる結果を得たてとは 非常に興味がある。

1) 魔索が水素氣流中にて燃焼する船のスペクトルを撮影し、従來知られてゐた連續 スペクトル の他に、25590~6500Å の間に於て、約18個の發光帶を見出した。

2) 比較の為,高溫度(最高810°C 迄) に於ける鹽素瓦斯の吸收スペクトルを撮影し、吸收帶の帶 頭の波長を測定した。

3) 焰の發光帶と高温度に於ける 臨素吸收帶との波長の比較に依つて、焰の發光帶は焰中に存在 する鹽素勵起分子 Cla* に歸因するものである事を明かにした。

4) 帶頭分析に依り, 發光帶に屬する振動量子数 v' 及び v'' を夫 > 5~13 及び.4~6 として決定 する事が出來た.

5) Cl.* の生成機構に就て論じ、 H+Cl==HCl+Cl+Q なる反應に於て、 反應熱 Q は振動エネ ルギーとして HCl 分子に蓄えられ活性なる HCl^{*} を生じ、之が Cl₂ と衝突する時はエネルギー共 鳴現象に依つて Cl₂ を勤起して Cl₂* を生すると考へた。

6) 一般に H=Cl: 爆發又は燃烧反應の中間生成物として、 Cl.* が協興する事を論じ、 Cl.* の分 解熱の非常に小なる事より新らしい分枝連鎖反應機構として次の反應型式を提出した.

# (2) $Cl+H_2=HCl+H$

- (3')  $H+Cl_2=HCl*+Cl$
- (4)  $HCl^{*}+Cl_{2}=HCl+Cl_{2}*$
- (6)  $Cl_2^{*+}M = 2Cl + M$

7)此の反應機構の假定の下に、連鎖分枝の確率を計算して見た。そして最後に爆發臨界點 p と 温度 T との 關係式として

$$\ln p = \frac{U_1 + U_2}{RT} + C$$

を得た。之は Semenoff の導いた式と同形で、その式中の慎數 A に ^{(U1+U}) なる意義を與へ得たことになる。此の慎數の實測額と理論値とは良き一致を示してゐる。

擱筆するに當り,本研究を命ぜられるとともに,終止御懇篤なる御指導を忝うした 堀場教授に對して,並びに種々有益なる御助言を賜はり,本研究を完成せしめられた 物理學教室木村教授に對して衷心より感謝の意を表する次第である。又現熊本高等工 業學校教授宮西博士に對して御援助を賜つた事を厚く感謝する。

(灝

、昭和9年5月

#### 京都帝國大學物理化學研究室に於て