

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 I.) 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 $4500\text{\AA}$ and $45\text{\AA}/\text{mm}$ at $25900\text{\AA}$. The emission spectrum of the flame is, as a whole, one continuous spectrum which extends from the visible to the ultraviolet region. The author has found about 18 vibrational emission bands in the region of $46500\text{--}55900\text{\AA}$ 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 ($22^\circ\text{--}810^\circ\text{C}$) 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 $v' = 5\text{--}13$ and $v'' = 4\text{--}6$. These results are also explained by means of the $U(r)$ -curves of Cl_2 in Fig. 2, which is drawn by means of Morse's function using 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

鹽素水素燃焼の焰のスペクトル

北 川 徹 三

緒 論

氣體が燃焼反應を行ふ際にその焰より發する光は、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続スペクトルが得られる筈であるが、氣體燃焼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(或は連続スペクトル)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爲に、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、それが正規状態への復歸の際に、我々は發光を認め得るが故であらうと考へられる。

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爲し得たならば、氣體燃焼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窺ふことが出来るものと思ふ。従來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焼反應であつて、水素の氣流中に於て鹽素を連續的に燃焼せしめて、その焰より出る光のスペクトルを研究した。之迄の文獻によれば、Urey 及び Bates¹⁾ は鹽素水素燃焼の焰の發光スペクトルに於て、可視部より紫外部に亙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 5590~6500 Å 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。

[I] 鹽素水素焰の發光スペクトル

(1) 實 驗 装 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 はホヤ狀の Pyrex 硝子製の球管で底部の管より精製せる H_2 を流速計を通して送り込み、過剰の H_2 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 はやや太い側管で其の口を磨合せにし、別の流速計を通して來た Cl_2 を插入管 D を通じて連續的に流し、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爲に、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、硝子又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。

焰に點火する時は、先づ栓 D を除き B 口に於て空氣中にて H_2 に點火し、次に Cl_2 を C 口より流出せしめつゝ之を B 内に插入する。然るときは C 口に於て H_2-Cl_2 の焰を生じ、次で B 口の磨合せを閉づれば空氣中の H_2 の焰は消滅する。D 管はこの爲に Cl_2 を流しつゝ自由に B 内を出入せし

1) 例へば空氣中又は酸素中に於て H_2 の燃焼する場合には焰のスペクトルに OH 發光帶が現はれ、 NH_3 の燃焼の場合には NH 發光帶が現はれる等である。

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

め得なければならない。その爲に 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_1 , E_2 及び E_3 の如く三個組み合せて其の目的を達した。鹽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スを用ふ。

水素はポンベの電解水素を、熱した白金石綿上に通じて混在する O_2 を水として除き、五酸化磷を以て乾燥した。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、之を固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焼用に供した。然し後にはポ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ゐた。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° 硝子プリズム (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 $\lambda 4500 \text{ \AA}$ 附近に於て $12 \text{ \AA/mm}$, $\lambda 5900 \text{ \AA}$ 附近に於て $45 \text{ \AA/mm}$ である。乾板は Ilford Special Rapid Panchromatic Plates を用ゐた。波長測定用として鐵の弧光スペクトルを用ふ。その他に紫外スペクトルを撮る爲に 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

白金—白金ロジウム熱電對の接續部を石英製の薄い細管を以て保護し、焰中に挿入して焰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

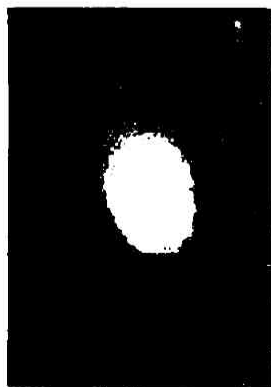


Plate I
The Chlorine-Hydrogen-
Flame (Enlarged $\times 2$)

焰の色は肉眼にては蒼白色を呈し、縁に少し赤味を帯びて居る。その擴大寫眞は Plate I に示す通りである。

焰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強い連續スペクトルを得る。これは $\lambda 3500 \text{ \AA}$ 附近より急に弱くなつて、 $\lambda 2760 \text{ \AA}$ 迄及んでゐる事が分る。

次に分散度の大きな硝子分光器 (自製) によつて可視部を検するに、黄色部を中心として $\lambda 6500$ — $5590 \text{ \AA}$ の間に十數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。發光帶の帶頭は餘り明瞭でないが、總て赤外の方に疊せられて居り、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

Fig. 1, (a)
The Main Part of the Apparatus

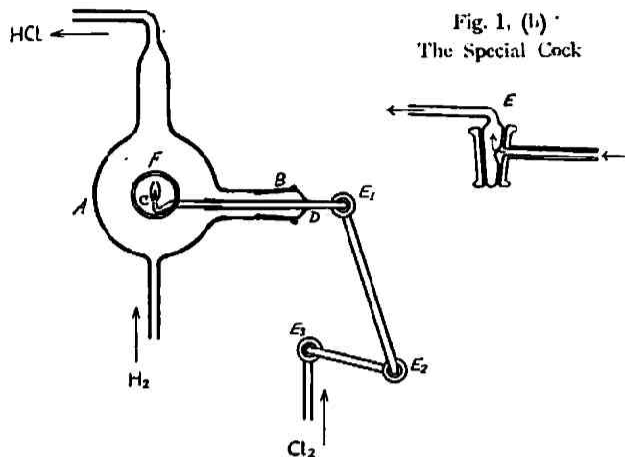


Fig. 1, (b)
The Special Cock



Plate II. The Emission Bands in the Chlorine-Hydrogen-Flame.

Upper (1), Fe-arc 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。

Table 1 に發光帶の18個の帶頭に就て、位置を測定した結果を掲げる。 λ は波長(單位, $\text{\AA}$)、及び ν は真空中に於ける 1 cm 内の波數(單位, cm^{-1})を表はす。

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

No.	λ , $\text{\AA}$	ν , cm^{-1}	Int.	No.	λ , $\text{\AA}$	ν , cm^{-1}	Int.
1	5690	17883	1	10	5942	16825	5
2	5630	17757	1	11	6003	16655	5
3	5669	17636	2	12	6073	16403	4
4	5716	17491	3	13	6134	16297	3
5	5761	17352	4	14	6201	16121	2
6	5821	17175	4	15	6267	15952	1
7	5842	17113	4	16	6344	15758	1
8	5882	16997	5	17	6419	15574	1
9	5898	16951	5	18	6501	15378	0

(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。扱て焰中に存在する二原子分子としては、 H_2 , Cl_2 及び HCl の三者が考へられる。この内 H_2 の發光帶スペクトルは、其の分子の慣性能率の小なるが爲に、普通の帶狀を現はさないで無數の線として散在し、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、 $\lambda 2300\text{\AA}$ 以下の短波長領域に於て連続吸収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。随つてその原因は Cl_2 にあらうと思はれる。 Cl_2 の常溫に於ける吸収スペクトルは Plate III, No. 1 (at 22°C) に示す如く、約 $\lambda 5300-4785\text{\AA}$ の間に於て多數の吸収帶があり、 $<\lambda 4785\text{\AA}$ は連続吸収に接続して居るが故に、「度焰の發光帶の現はれる位置には吸収帶を有して居らない。然るに今 Cl_2 を加熱しつゝ高溫度に於て吸収スペクトルを撮影した處、發光帶と全く一致する吸収帶を得たので、次に其の實驗に就て述べる。

[II] 高温度に於ける鹽素吸収帯

(1) 實驗装置

吸収管としては高温度に加熱する必要上、直径 1.5 cm、長さ 120 cm の石英管を用ひ、其の兩端を球狀にふくらませて窓の代用とする。吸収管を加熱しつつ、側管より真空ポンプと水銀蒸氣ポンプとを以て管内を長時間十分に排氣したのち、鹽素を空温に於て約 60 cm Hg の壓力運入れて熔封する。而して管の周圍を石綿紙にて包み、其の上に B. S. 18 番ニ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来るだけ熱の逸散を防ぐ。ニ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。吸収管の温度はその管壁に近く装置した白金—白金ロヂウム熱電對を用ひて測定した。

光源は 200 Watt のタングステン電球を用ひ、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収スペクトル

此の装置に依つて、種々の温度に於ける鹽素の吸収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 の吸収帯は、夫々温度 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。吸収管は高温度に加熱すれば赤熱し相當の温度輻射を出す、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、Cl₂ は低温度に於ては、約 5300-4785 Å の間に吸収帯を有してゐるに過ぎないが、温度の上昇すると共に益々長波長側に新しい吸収帯を現出して、遂に 810°C に於て吸収帯は 6500 Å 迄達し随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収帯に及ぼす影響は、之を Cl₂ 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 Cl₂ 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、是に夫々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' (勵起状態) が附屬する。分子の U(r) 曲線は普通 Morse の函数³⁾を用ひて計算する事が出来る。即ち U は次式にて與へられる。

$$U = E_e + D_e [1 - e^{-a(r-r_e)}]^2, \quad a = \sqrt{8\pi^2 c x_e \omega_e \mu / h}$$

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_e は分子に於ける電子エネルギー、D_e は解離エネルギー、r_e は平衡位置に於ける核間の距離、ω_e 及び x_eω_e は振動項に於ける係數、c は真空中の光速、μ は二原子の有効質量、h は Planck 恒數、e は自然對數の底である。Cl₂ 分子に關する諸恒數の値は Table 2 の如くである。

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

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

(北川) 鹽素水素燃焼の焰のスペクトル

Plate III, No. 1-7.

Absorption Bands of Chlorine at Various Temperatures.

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

No. 1.

at 22°C



No. 2.

at 285°C



No. 3.

at 360°C



No. 4.

at 560°C



No. 5.

at 650°C



No. 6.

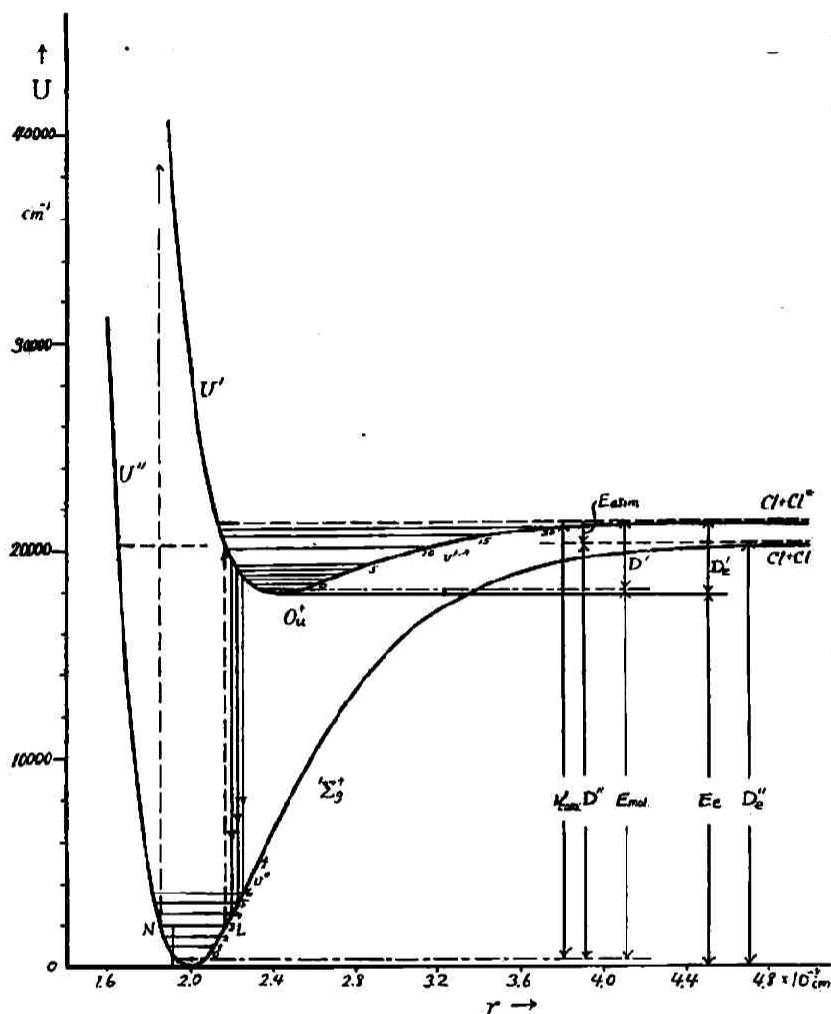
at 730°C



No. 7.

at 810°C



Fig. 2. $U(r)$ -Curves of Cl_2 -Molecule with Vibrational Levels.

Upper Curve, Excited Molecule.

Lower Curve, Normal Molecule.

Table 2. Molecular Constants for Cl_2 .

Molecular Constants	E_e	D_e	r_e	ω_e	$x_e\omega_e$	a
Units	cm^{-1}	cm^{-1}	10^{-8} cm	cm^{-1}	cm^{-1}	10^8 cm^{-1}
Excited State (勵起状態)	17869	3291	2.42	261.1	5.42	2.39
Normal State (正規状態)	—	20304	1.983	564.0	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, 1932, p. 280.

Franck-Condon の原理⁶⁾ に依れば、吸収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、即ち $U(r)$ 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、正規分子が光の吸収後に取り得る振動状態は、その交點に於て立てた垂線が、上の $U(r)$ 曲線と相交する點によつて示される。⁷⁾

扱て比較的低溫度に於ては、 Cl_2 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、溫度の上昇すると共に分子は振動エネルギーを得て、漸次 $v''=3, 4, 5, 6, \dots$ の高振動階段に在るものの數が増加して来る。今斯くの如き高振動状態の正規分子が光を吸収すれば、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)、隨て吸収帶は益々長波長のものとなる。

(4) 焰の發光帶と高溫度に於ける鹽素吸收帶との比較

今 Plate III に於て、高溫度に於ける No. 5 (650°C), No. 6 (730°C) 及び No. 7 (810°C) の三枚の乾板に就き、 $\lambda 6500 \sim 5380 \text{Å}$ 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に暈せられてゐる。

Table 3.
Absorption Bands of Chlorine at High Temperatures.

No.	$\lambda, \text{Å}$	ν, cm^{-1}	No.	$\lambda, \text{Å}$	ν, cm^{-1}
1	5384.8	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	20	5898.5	16949
6	5521.6	18106	21	5945.1	16816
7	5546.1	18026	22	6008.8	16638
8	5590.3	17883	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	6344.6	15757
13	5702.1	17533	28	6429.4	15550
14	5713.4	17498	29	6511.9	15352
15	5762.2	17350	30		

扱て Table 1 と Table 3 とを見較べると、其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、第三行は焰に現はれる發光帶の波數、第四行は其の誤差である。即ち實驗誤差の範圍内に於て兩者は良く一致してゐると云へる。

夫れ故に焰に現はれる發光帶は、焰中に存在する勵起されたる鹽素分子より發光せられものである。

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頁参照。

Table 4.
Comparison of the Absorption Bands of Chlorine with the Emission
Bands of the Flame.

No.	Chlorine-Bands cm ⁻¹	Flame-Bands cm ⁻¹	Diff. cm ⁻¹	Calculated Wave Numbers cm ⁻¹
1	17883	17883	0	17883.2
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	-5	17176.8
11	17103	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				

る事が分る。而も發光帯が赤外の方向に暈せられてゐる事は【(I), (3)], 鹽素の吸収帯が亦赤外の方向に暈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 の鹽素吸収帯は Cl₂ の正規状態 $^1\Sigma_g^+$ より勵起状態 O_u^+ への轉移、即ち $O_u^+ \leftarrow ^1\Sigma_g^+$ 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帯は、Cl₂ 分子の $O_u^+ \rightarrow ^1\Sigma_g^+$ なる轉移に相當して居なければならぬ。⁹⁾

著者は、鹽素に於て斯くの如く吸収帯と全く一致せる發光帯が得られた事は、未だ聞かないのである。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、何れも吸収帯に一致した鹽素發光帯は現れず、却つて鹽素の連続吸収の領域に於て、數十個の數光帯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屬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、 $A \leftarrow B$ は光の吸収を表はし、 $A \rightarrow B$ は發光を表はすものとする。

10) M. Kimura and M. Fukuda, *Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ.*, 4, 155 (1920).

11) Y. Ota and Y. Uchida, *Jap. J. Phys.*, 5, 53 (1928).

〔III〕 帶頭分析に據る振動量子数の決定

Table 3 の吸収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、焰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 $\text{H}_2\text{-Cl}_2$ -flame are seen in the frame, and the figures measured by others in parentheses.]

v''	2	3	4	5	6
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
10	18566 (18578.7)	18026 (18024.5)	17498 (17496.0)	16949	
11		18170 (18167.0)	17635 (17637.6)	17103	
12		18299 (18295.9)	17770 (17765.1)		
13		18419 (18414.5)	17863		

既に、鹽素の吸収帶は Kuhn¹²⁾ 及び 中村氏¹³⁾ に依りて詳細に測定せられ、更に Elliott¹⁴⁾ に依つて帶分析が行はれて居る。今簡單の爲その帶分析表の數字を省略して掲げると Table 6 の如くなる。即ち表中○印は之等の人々に依つて測定せられた吸収帶を表はす。縦軸及び横軸の振動量子數 v' 及び v'' は、Elliott¹⁴⁾ に依つて鹽素の同位元素効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、其他は盡く既に測定せられた値と一致する。たとへば Table 5 に於ける括弧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。従つて Table 5 に於ける圍まれた發光帶の部分は、Table 6 に於て△印の位置に入る事が明かである。即ち焰に於ける鹽素の發光帶は $v'=5\sim13$ 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、Elliott¹⁴⁾ に依つて與へられた吸収帶の波數 ν_0 を表はす式、

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

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. Kyoto Imp. Univ.*, **A**, **9**, 353 (1926).

14) A. Elliott, *Proc. Roy. Soc., A*, **127**, 638 (1930); 125, 629 (1929).

發光帯に關する上の帶頭分析の結果を再び Fig. 2 (77頁) に就て見れば、焰に於ける發光帯は Cl_2 分子の勵起状態 $v'=5\sim 13$ の振動階段より、正規状態の $v''=4\sim 6$ 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、嚴密に Franck-Condon の原理に適ふ如き作圖は困難である。

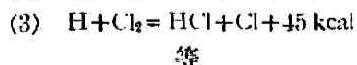
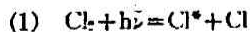
扱て發光帯の初項の v' は唯 $v'=5\sim 13$ が現はれて居るのみである。その他に $v' < 5$ に屬する發光帯は Fig. 2 より分る通り恐らく更に波長の長いものとなつて、殆ど使用せる汎色乾板の感光範圍外なる赤外部に存在するものと考へられる。従つて焰の中に在る鹽素の勵起分子は、振動階段 $v'=13$ 以下のものである事が明かである。又 $v'=13$ 及び 12 に屬する發光帯は比較的強度が弱いが故に、焰中には主として $v'=11$ 及びそれ以下の振動状態の勵起分子が生成せられてゐるものと見る事が出来る。

[IV] 鹽素勵起分子の生成機構

次に鹽素水素燃焼反應の際に於て、如何なる機構によつて、斯くの如き電子的勵起を受けたる鹽素分子が生成するかと云ふ問題に就て考へて見たい。

(1) 反應エネルギーの大小

鹽素及び水素の光化學的結合の機構は今日に於て次の如く考へられてゐる。¹⁵⁾



即ち反應 (1) に於て、光のエネルギー $h\nu$ (ν は光の振動數) を吸収して第一次的に生成した Cl 原子は、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. Simplified Expression of the Analysis of Absorption Bands of Chlorine.

- Absorption bands observed by Nakamura and Kuhn.
 △ Emission bands in the $\text{H}_2\text{-Cl}_2$ -flame observed by the author

$v'' \backslash v'$	0	1	2	3	4	5	6
0							
1							
2							
3							
4			○				
5			○		△		
6			○	○	○△	△	△
7			○	○	○△	△	△
8		○	○	○	○△	△	△
9		○	○	○	○△	△	△
10	○	○	○	○	○△	△	
11	○	○	○	○	○△	△	
12	○	○	○	○	○△		
13	○	○	○	○	△		
14	○	○	○	○			
15	○	○	○	○			
16	○	○	○	○			
17	○	○	○	○			
18	○	○	○	○			
19	○	○	○	○			
20	○	○	○	○			
21	○	○					
22	○	○					
23	○	○					
24	○	○					
25	○						
26	○						
27	○						
28							
29							

15) C. N. Hinshelwood, *The Kinetics of Chemical Change in Gaseous Systems*, 1933, p. 101; 田村, 本誌, 第8巻, (原), 60 (昭和9年). (1)式に於ける Cl^* は鹽素勵起原子 ($2^1P_{1/2}$ 状態) を表はす. 尙脚註 23) 参照.

一般に爆発又は燃焼反應の如き反應速度の非常に速なる反應に於ては、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ねばならない。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爲に、鹽素分子は勵起作用を受け、反應の中間に Cl_2^* (今後便宜上、鹽素勵起分子を Cl_2^* にて表はす) を生成すると考へねばならない。

次に此の反應熱は、 Cl_2 を勵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。 Cl_2 の勵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、 Cl_2 の正規分子が $v''=0$ なる振動状態にある時、勵起エネルギーは約 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、 $v''\geq 6$ 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、焰の温度 ($>900^\circ\text{C}$) に於て有する分子の衝突エネルギーを加算すれば、(3) の反應エネルギーを以て丁度十分に Cl_2 を勵起するに足る事が分る。

又實際、焰の温度に於て $v''=4$ 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、振動量子数 $v''=4, 5, 6, \dots$ に屬する吸收帯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衡

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_2 を勵起せしめるであらうか。更に溯つて、反應エネルギーは反應 (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蓄えられるものであるかに就て考へて見たいと思ふ。

Semenoff¹⁶⁾ は鹽素水素の爆発反應に關して、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。然るに今焰の温度に於て有する分子の平均熱運動エネルギーを計算してみるに、約 4 kcal 弱に過ぎない¹⁷⁾。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存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蓄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三種である。然しこの場合、反應 (3) の生成分子 HCl 或は Cl が、電子エネルギーとして反應エネルギー 45 kcal を保存する事は、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、 HCl 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蓄へられたと假定すれば、 HCl は計算上¹⁹⁾、振動量子数 $v=5$ 又は 6 なる振動階段に存在する事が分る。 $v=0, 1, 2, 3$

16) N. Semenov, *Z. physik. Chem.*, [B], 2, 161 (1929).

17) 絶對温度 T に於ける分子の平均運動エネルギーは氣體 1 モルに對して $\frac{3}{2}RT$ である。ここに R は氣體恒數で約 0.002 kcal/Mol に當る。 $T=1173^\circ\text{K}$ を代入して計算すれば $\frac{3}{2}RT \approx 3.5$ kcal を得る。

18) E. Eyring 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、(紹) 133 (昭和 8 年) 参照。

19) HCl の振動エネルギーは公式 $G(v) = \omega_e(v + \frac{1}{2}) - x_e\omega_e(v + \frac{1}{2})^2$ により $\omega_e = 2989.68 \text{ cm}^{-1}$, $x_e\omega_e = 51.90 \text{ cm}^{-1}$ 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。

の四振動階段は既に鹽化水素瓦斯の赤外吸収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。²⁰⁾

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



(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 HCl^* は、丁度 Cl_2 を、勵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 Cl_2 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 Cl_2 に移し、 Cl_2 を勵起して茲に Cl_2^* を生ずる、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。



Polanyi 一派の實驗に依れば²¹⁾、ナトリウムとハロゲン例へば Cl_2 との反應に於て、反應焰に Na の D 線を輻射する。その反應機構として、 $\text{Na}_2 + \text{Cl} = \text{NaCl} + \text{Na} + 75 \text{ kcal}$ 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



なるエネルギー授受を行ひ、 Na 原子は勵起される (Na^* の勵起エネルギーは 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 原子の勵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 Cl_2 の如き分子の勵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、 Cl_2^* の生成機構としては



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、はるかに其の機會が少ないであらうと思はれる。

(4) 帶發光の機構

之を要するに Cl_2^* 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_2 との衝突に依つてエネルギー共鳴的に Cl_2 が勵起せられると見るべきである。斯くして生じた

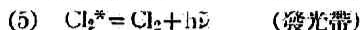
20) HCl の廻轉振動帶、 $(5 \leftarrow 0)$ 及び $(6 \leftarrow 0)$ に相等する吸収は計算上、夫々 $7470 \text{ \AA}$ (赤部) 及び $6345 \text{ \AA}$ (橙部) の位置に現はれる事になる。従つて之等の吸収帶は實際に可視領域に於て觀測する事が可能である。著者は今此の實驗に就て研究中である。然し乍ら HCl の光の吸収に由る $(5 \leftarrow 0)$ 乃至 $(6 \leftarrow 0)$ なる轉移は、自ら化學反應の際に $\text{H} + \text{Cl}_2 = \text{HCl}^* + \text{Cl}$ 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、光の吸収に依りてたとへて吸収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 12.6 m の吸収管を使用して未だ吸収帶を見出す事は出来ないが、更に長い吸収管を使用するか又は HCl の氣壓を増加すれば之等の吸収帶を觀測する事は恐らく可能ではあるまいかと信じてゐる。

斯くの如く分子狀の HCl が光の吸収によつて高振動狀態に達する事は相當確率が少なく困難であらうが、他方化學反應に於て HCl 分子が原子より合成される際に、高振動狀態の分子を生ずる事は、當然有り得るものと考へられる。たとへば下圖の如き場合に、 AB なる分子と C なる原子とが圖の如き方向に衝突して $\text{AB} + \text{C} = \text{A} + \text{BC} + Q$ なる反應 (Q は反應熱) が起ると考へると、かゝる反應の活性化エネ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 に牽引せられ 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).

市川、本誌、第3巻、(紹) 155 (昭和4年)。

勵起分子 Cl_2^* は、其の平均生命約 10^{-8} sec 後に、自然に輻射を行ひ元の正規分子に戻る。即ち



此の際に、吾人は焰に於て發光帶を認め得るのである。

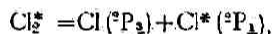
豫期して居た水素原子の Balmer 系線等を焰のスペクトル中に認め得なかつた理由は、勿論焰中に H 原子の生成は行はれてゐるのであるが、H を勵起せしめる爲には、少くとも $\text{H}\alpha$ 線に對して 276 kcal を必要とするが故に、到底 45 kcal の反應熱にては不十分である事を良く理解する事が出来る。

[V] 鹽素水素爆發反應の機構に就て

前章に於て鹽素水素燃焼の焰に現れる發光帶の起因を明かにしたが、次にかくの如く豊富なるエネルギーを有する鹽素勵起分子 Cl_2^* が反應の中間に生成せられるならば、其れが燃焼又は爆發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て考察して見たいと思ふ。

(1) 新分枝連鎖機構の提出

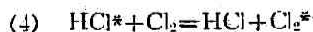
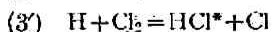
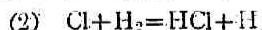
鹽素水素の爆發反應に於て、Cl 原子が中間生成物として重要な役割を占めてゐる事は明かである。鹽素分子の解離エネルギーはそれが正規状態に在るか又は勵起状態に在るかに依つて大いに其の値を異にする。即ち鹽素の正規分子の解離エネルギーは約 57 kcal を要するに反し、勵起分子 Cl_2^* を一個の正規原子 Cl と一個の勵起原子 Cl^* とに分解するには即ち



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、勵起分子の $U(r)$ 曲線に於ては、其の極小値が非常に浅いからである。隨て勵起分子が高溫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 Cl_2^* 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、焰の溫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數の、全衝突數に對する割合は $e^{-\frac{3000}{2 \times 1173}} \approx 0.28$ となる。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、この溫度に於て非常に分解し易いことが分る。

Hertel⁽²²⁾ は鹽素水素の光化學的反應に於て、混合氣體に Cl_2 の帶吸收領域の光を當てる時は、連續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、光の吸収に依つて一次的に解離して生じた、Cl 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⁽¹⁾、前者の場合に於ては、先づ光の吸収に依つて勵起分子 Cl_2^* を生じ、之が他の分子との衝突に依つて解離して Cl 原子を生ずるものと考へられる。Hertel 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_2^* の約 10% が衝突によつて解離するものと見てゐる。

従つて、 Cl_2^* 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 Cl 原子を生ず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。



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

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一の連鎖を形成する。然るに (3') に於て生成した HCl^* 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 原子を生ずる。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型式を圖示して見ると Fig. 3 の如くなる。即ち一方に於て所謂「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益々分枝を続けることになる。²³⁾

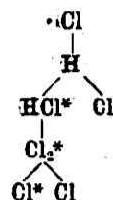


Fig. 3.
The Branching
Scheme of the
 $\text{H}_2\text{-Cl}_2$ Chain
Reactions.

(2) 紫外連鎖スペクトルの解釋

上の分枝連鎖反應型式を假定する時は、鹽素水素燃焼の焰中には多量に Cl ($^2P_{3/2}$) 及び Cl^* ($^2P_{3/2}$) が生成せられて居なければならない。なんとすれば Cl_2^* が分解する時には、先づ Cl 及び Cl^* 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焰のスペクトルに於て得たる連鎖スペクトル [I], (3) は、Urey 及び Bates²⁾ の解釋に依れば、鹽素の正規原子 ($^2P_{3/2}$) と勵起原子 ($^2P_{3/2}$) とが互に衝突し、再結合して正規の Cl_2 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⁾



即ち一種の「再合發光」であつて、鹽素分子が連鎖領域の光の吸収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、此の可なりの強度を有する連鎖スペク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、すべて氣體が燃焼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来、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説である。

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(即ち各々 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 Cl_2 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鹽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 Cl_2^* が、その中間生成物として重要な役割を呈して居る

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ない。ここでは Cl^* 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. Harod. Soc.* 25, 736 (1929); *Z. Physik*, 50, 366 (1928); 56, 353 (1929).

25) 後藤、本誌、第5巻(紹) 59 (昭和6年)。

市川、本誌、第5巻(紹) 101 (昭和6年)。

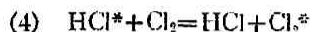
城野、本誌、第7巻(紹) 63 (昭和9年)。

に紹介せられて居る。

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、鹽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



この反應が行はれる爲には、前述の如く正規の Cl_2 は少くとも或る振動エネルギー U_1 以上を有して居らねばならない。(U_1 の値は大凡 Cl_2 の $\nu'' = 4 \sim 5$ の振動階段のエネルギーに相等し、約 $6 \sim 8$ kcal である。) 従つて Cl_2 の勵起される割合は Cl_2 の分壓 $[\text{Cl}_2]$ に比例するが故に、 $k_4 [\text{Cl}_2] e^{-\frac{U_1}{RT}}$ となる。ここに k_4 は比例恒数である。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'' は比例恒数である。従つて一個の HCl^* に就き、 Cl_2 の勵起せられる確率 α は

$$\alpha = \frac{k_4 [\text{Cl}_2]}{k_4' + k_4'' [M]} e^{-\frac{U_1}{RT}} \quad (A)$$

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、 U_1 以上のエネルギーを有する分子數、従つて $e^{-\frac{U_1}{RT}}$ 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、此の値は漸次増大し、益々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 k_4 は量子力學より $k_4' = 10^8 \sim 10^9$ となるが故に、²⁶⁾ その平均生命は $10^{-9} \sim 10^{-10}$ sec. 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數は非常に大きく、 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、 k_4' を k_4'' に對して無視する事が出来る。更に分壓 $[\text{Cl}_2]$ 及び $[M]$ は全壓 p に比例するものと考えれば、 α は近似的に次の形となる。

$$\alpha = C_1 e^{-\frac{U_1}{RT}} \quad (A_1)$$

ここに C_1 は比例恒数である。

(b) 次に Cl_2^* が衝突の爲に分解を受ける確率を考へる。反應(6)に於て



Cl_2^* が分解を受ける爲には、やはり或る程度の振動エネルギー U_2 以上を有して居なければならぬと考へると、 Cl_2^* の分解する割合は $k_6 e^{-\frac{U_2}{RT}} [M]$ となる。 k_6 は比例恒数である。一方に於て Cl_2^* は、分解を受けずに衝突に依つて脱活性せられ(無効衝突)、或は光の輻射に依つて正規状態に戻るが故に、(5)式の輻射の確率を毎秒 k_5 とし、又無効衝突の割合を M の分壓に比例するものと考えれば、 Cl_2^* が分解せずに脱活性を受ける割合は $k_5 + k_5' [M]$ となる。 k_5' は比例恒数である。随つて一個の Cl_2^* が毎秒分解を受ける確率 β は

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

$$\beta = \frac{k_n e^{-\frac{U_2}{RT}} [M]}{k_n e^{-\frac{U_2}{RT}} [M] + k_5 + k_5' [M]} \quad (B)$$

にて表はされる。

然るに勵起分子 Cl_2^* が全く他分子に依る擾亂(即ち衝突による分解又は無効衝突)を受けずに、平均生命の後に全部自然的輻射を行つて正規状態に戻る爲には、少くとも壓力が $\frac{1}{100}$ 氣壓以下でなければならない。²⁶⁾ 然るに爆發反應の如き高壓の下に於ては、 Cl_2^* の大部分は衝突分解又は無効衝突に依つて勵起状態を去り、一小部分が輻射を爲すと假定することが出来る。故に(B)式の分母に於て k_5 を他の恒數に比して無視する事を得、更に衝突に依つて分解する數は無効衝突に比べて非常に少數であると假定すれば $k_n e^{-\frac{U_2}{RT}}$ を k_5' に比して無視し得ることになり、近似的に β は次の如く表はすることが出来る。

$$\beta = C_2 e^{-\frac{U_2}{RT}} \quad (B_1)$$

ここに C_2 は比例恒數である。

(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 γ とすれば

$$\gamma = \alpha \cdot \beta = C_1 C_2 e^{-\frac{U_1 + U_2}{RT}} \quad (C)$$

にて表はし得る。

(5) 爆發臨界點と温度との關係式

初て Semenov の理論に依れば、²⁵⁾ 一般に連鎖反應の速度を w とする時は $w = n_0 l$ で表はされる。但し n_0 は反應の最初に生成される Cl の數、 l 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

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

にて與へられる。ここに γ は分枝の確率である。分枝の確率が漸次増大して、遂に爆發反應に移行する時には w は ∞ となり、隨て $l\gamma = 1$ である。茲に l の値は連鎖がもし氣相中にて切れるものと考えれば、Semenov により $l = \text{Const} \times p$ なる形にて與へられる。

夫れ故に、今爆發の條件たる $l\gamma = 1$ なる關係式に、 γ 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

$$\ln p = \frac{U_1 + U_2}{RT} + C \quad (D)$$

ここに C は或る恒數にて、 p は温度 T に於ける爆發の臨界壓力を與へることになる。

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

$$\ln p = -\frac{A}{T} + B \quad (E)$$

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関係し、 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 $\frac{U_1 + U_2}{R}$ なる物理的意義を附し得た事となる。

Sagulin²⁷⁾ は鹽素水素混合氣體の爆發反應の研究に於て、温度 $700^\circ \sim 500^\circ \text{C}$ の間に於て爆發の臨界

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

壓力 p を測定してゐる。彼の數値より (E) 式に據りて A 恒數を求むれば $A=5500$ を得る。今 $A=\frac{U_1+U_2}{R}$ に於て、 $U_1=6\sim 8$ kcal と置けば、勵起分子の振動エネルギー U_2 の値として $U_2=3\sim 5$ kcal を得る。之は即ち勵起分子 Cl_2^* の振動量子數 $v'=5\sim 8$ に相當するエネルギーである。言ひ換ふれば、 $v'=5\sim 8$ 以上の振動階段に在る勵起分子は衝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ことは非常に興味がある。

摘 要

1) 鹽素が水素氣流中にて燃焼する焰のスペクトルを撮影し、從來知られてゐた連続スペクトルの他に、 $25590\sim 6500\text{\AA}$ の間に於て、約18個の發光帶を見出した。

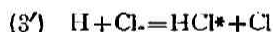
2) 比較の爲、高溫度(最高 810°C 迄)に於ける鹽素瓦斯の吸收スペクトルを撮影し、吸收帶の帶頭の波長を測定した。

3) 焰の發光帶と高溫度に於ける鹽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 Cl_2^* 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數 v' 及び v'' を夫々 $5\sim 13$ 及び $4\sim 6$ として決定する事が出来た。

5) Cl_2^* の生成機構に就て論じ、 $\text{H}+\text{Cl}_2=\text{HCl}+\text{Cl}+Q$ 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 Cl_2 と衝突する時はエネルギー共鳴現象に依つて Cl_2 を勵起して Cl_2^* を生ずると考へた。

6) 一般に $\text{H}_2\text{-Cl}_2$ 爆發又は燃焼反應の中間生成物として、 Cl_2^* が關與する事を論じ、 Cl_2^* の分解熱の非常に小なる事より新しい分枝連鎖反應機構として次の反應型式を提出した。



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 と溫度 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、その式中の恒數 A に $\frac{U_1+U_2}{R}$ なる意義を與へ得たことになる。此の恒數の實測値と理論値とは良き一致を示してゐる。

擧筆するに當り、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。

昭和9年5月

京都帝國大學物理化學研究室に於て