

氣體の化學發光に就て

北 川 徹 三

第一章 發光反應の機構

1. 發 光 反 應

一般にルミネセンスなる諸現象の中で、我々に最も親しく且つ興味あるものは化學反應に伴つて發光する化學發光(化學ルミネセンス)の現象である。化學發光は現象そのものが、著しく人の注意を惹くが故に古くから研究せられ、今日迄に見出されてゐる發光反應の種類は非常に多い。

例へば燐の酸化反應に伴ふ化學發光は周知の現象である。其の他特に著しく強い光を放つ發光反應としては例へば Wedekind によれば、クロールピクリン (Cl_3CNO_2) とフェニールヨードマグネシウム ($\text{C}_6\text{H}_5\text{MgI}$) との反應に於て(溶液反應)華麗なる帶黃綠色の光を發する。又 Trautz 及 Schorrigin の處方に依れば 10%ピロガロール溶液:1, 40%苛性加里液:2, 35%フォルムアルデヒド:2 及び 30%過酸化水素水:2~3 を暗所に於て混合すれば著しい橙赤色光の化學發光を行ふと云ふ。其他種々の有機化合物即ちアルデヒド、フェノール及アルコール等を過酸化水素又は他の酸化劑を以て酸化する時は、多くの場合微弱乍ら發光を行ふ事が知られてゐる。概して化學發光は酸化反應に伴ふものが多い。

上述の如く之迄に知られてゐる發光反應の大部分は溶液反應である。而して反應の種類は非常に多いに拘らず、化學變化に際して如何にして發光するかと云ふ化學發光機構の十分明かにされたものを殆ど擧げる事は出来ない。其の一の理由として溶液反應の反應機構そのものが簡單でなく、研究が未だ十分に行はれてゐない爲であらうと考へられる。

2. 化學發光の分光學的研究

化學發光機構の研究にとつて反應機構の智識を必要とするが、又他の有力なる手段として化學發光のスペクトルの研究が必要である。其のスペクトルが若し輝線スペクトルならば、發光物質は原子狀であり、線の波長より如何なる原子であるかを判定する事が出来る。又發光スペクトルが帶スペクトルならば、發光物質は分子であり、帶分析の結果により發光に際しての分子の状態を詳細に知る事が出来る。故に化學發光に於て發光スペクトルを研究する事に依り、少くとも發光物質の如何なる分子又は原子であるかを決定する事が出来ると思へられる。

然るに今日の分光學の進歩は原子及び簡單なる二原子分子に關する智識に止まり、普通化學發光に與かる如き複雑な多原子分子の示すスペクトルに關しては何等致へる所がない。而も化學發光のスペクトルは連續スペクトルを示すものが多く、是に就て分析を行ふ事が不可能である。此の如き事情も亦多くの發光反應に就いて機構の明かにされてゐない一つの原因であらう。夫れ故に化學發光の機構を明かにするには、先づ差當り最も簡單なる分子の關與する而も最も簡單なる形式の化學反應を取扱はなければならぬ。

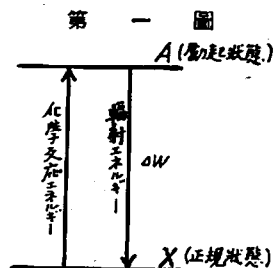
3. 化學發光と螢光

一般に發光物質たる分子、或は原子が發光を行ふに當つて如何なる過程が必要であらうかを

考へて見よう。量子論の教ふる所に依れば第一圖に於て原子又は分子はエネルギーを過剰に有する A 状態より、エネルギーの低い他の X 状態に轉移した場合に、その差のエネルギー ΔW を

$$\Delta W = h\nu$$

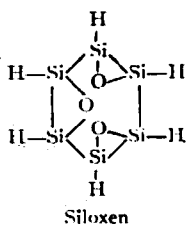
なる關係にて表はされる ν なる振動数を有する單色光として輻射する。故に分子又は原子は、光を輻射するに先立つて、先づエネルギーの大きい A 状態に迄、勵起せられてゐなければならない。



夫れ故に先づ發光を爲すに當つて、分子又は原子は何處からその勵起エネルギーを供給されるか？ 若し勵起エネルギーが光エネルギー $h\nu$ によりて供給された場合、言ひ換ふれば分子又は原子が光を吸収し勵起状態となり、次で再び光を輻射して元の正規状態に戻る様な場合には、即ち螢光 (Fluorescence) の現象となる。之に對して原子又は分子の勵起エネルギーが、或る化學反應によつて發生する反應熱に依つて供給される場合には、此の現象は化學發光 (Chemiluminescence) と名付けられる。夫れ故に化學發光及び螢光は互に相似た現象で、その異なる所は唯發光物質の勵起エネルギーが、化學的エネルギーに依つて與へられるか、又は光エネルギーに依つて與へられるかの相異があるのみである。隨つて同一の物質に於ても容易に螢光を發し易い物質は、亦或る條件の下に於て適當に是に化學的エネルギーを供給しさえすれば、容易に化學發光を行はしめ得る事が考へられる。而してこの場合化學發光のスペクトルは、勿論その物質の螢光スペクトルと全然同一の發光スペクトルを與へなければならない。

4. 珪素化合物による色素の化學發光

次に發光反應に於て發生した反應熱が、如何にして反應生成物より發光物質に移動して行くかを考へて見よう。是に就て興味ある一の實例を述べよう。ロダミン (Rhodamine) と云ふ赤色色素は紫外線を當てれば容易に螢光を發する物質である。Kautsky¹⁾ はロダミン色素を Siloxen ($\text{Si}_6\text{O}_5\text{H}_6$) なる珪素化合物の吸着剤に吸着せしめて、之を過マンガン酸加里にて酸化した際に、美しい赤光を放つのを認めた。



Siloxen なる物質は左の如き構造式を有する無色の固體であつて、容易に酸化を受けて $\text{Si}_6\text{O}_5\text{H}_2(\text{OH})_2$ なる Oxysiloxen になる。此の場合、酸化の際に發光する物質は Siloxen 乃至 Oxysiloxen であらうか、又は吸着せるロダミン分子であらうか？ Kautsky はロダミンを吸着せしめない場合には Siloxen を酸化しても發光しない事を見、更に化學發光のスペクトルは丁度ロダミンの螢光のスペクトルと全く同じく 612μ 附近に極大値を有し兩者全く一致する事等より、化學發光に於ける直接の發光物質は Siloxen でなくして、ロダミン分子である事を確かめた。

從つて次の如き發光機構を考へる事が出来る。Siloxen が酸化の際に發生する反應熱は、發生直後に於て暫く生成分子 Oxysiloxen の中に蓄へられてゐるが、次の瞬間に於て此のエネルギーは固體表面に吸着せるロダミン分子に移行し、之を勵起状態に上らしめる。斯くて化學反應熱によつて勵起したロダミン分子は、後に再びそのエネルギーを光として放出して、元の正

規状態に戻り、此の際に所謂化學發光を呈するのである。

分光學の立場より、ロダミン分子の如き非常に複雑なる有機物の勵起状態及び勵起エネルギーに等就ては全く不明である。故に反應エネルギーがロダミン分子内に如何にして移行し、如何なる内部エネルギーとなり得るかに就ても審かでない。然し乍ら此のエネルギー移行の方法は、直接に分子より分子へであつて、その中間に紫外輻射線を媒介とする所謂螢光作用でない事は確かである。なんとすれば Siloxen が酸化反應を行ふ際に紫外線が現はれ、其の紫外線の爲にロダミンが螢光を發するものならば、紫外線自身は所謂化學發光よりも一層強度が大でなければならぬに拘らず、かゝる紫外線の輻射は認められなかつたからである。

珪素化合物による色素の化學發光の現象は、其の發光物質が發光スペクトルによりて明かである事と、それによりて或る程度迄化學發光の機構が伺ひ得る事とによりて興味ある實驗である。

5. 化學發光の機構考察

此の實驗結果より推して、一般に化學發光に關して、次の如き機構が考へ得られる。一般に化學發光を行ふ反應は發熱反應であつて、發生した反應エネルギーは、反應後に於て暫時反應生成物中に蓄藏せられる。此の際生成分子の内部エネルギーの内廻轉、振動及び電子の何れの形のエネルギーとなつて反應熱が貯藏せられるかと云ふ事も興味ある問題である。それは兎に角化學發光の機構中、最も簡單な場合は、反應生成物が自ら貯えてゐる反應エネルギーの一部を直接に輻射エネルギーとして放出する場合である。もしこの反應熱が生成分子内に貯えられた後、直ちに光として輻射される事なく、是れに衝突した他の分子又は原子にエネルギーを移行する場合には、斯くしてエネルギーを過剰に與へられた分子又は原子は電子的に勵起状態となり、再び元の正規状態に戻る際に光を輻射して化學發光を行ふと考へられる。此の際衝突によつてエネルギーを受け取る物質は反應分子又は他の第三物質の分子或は反應の中間生成分子であつても可い。

扱て光化學反應 (Photochemical reactions) は、反應分子が直接光エネルギーを吸収したために化學反應が進行する場合であり、又光化學増感反應 (Photochemical sensitised reactions) に於ては、一度吸収せられた光エネルギーが、他の分子内に移行した結果、化學反應が行はれる場合である。故に光化學反應乃至光化學増感反應の機構は丁度上述の化學發光の機構の全く逆の過程であると云ふ事が出来る。

現在に於て化學反應機構の研究の最も進んでゐるものは氣體に於ける化學反應である。又分光學に於ても氣體スペクトルは液體乃至固體スペクトルに較べて遙かに研究が進んでゐる。随つて我々は今後複雑なる發光反應の機構を考へるに先だつて、先づ最も簡單なる場合として氣體に於ける化學發光に就て考へて見ようと思ふ。

6. 氣體化學發光

氣體反應に於ける化學發光に就て歴史的に研究の跡をたどつて見よう。

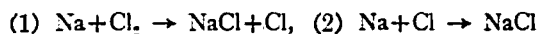
Haber 及び Zisch²⁾ は1922年、ナトリウムの金屬蒸氣がハロゲンと觸れて反應を始めるとき、化學反應の行はれる部分に黄色の光を發するのを認めた。この黄色光輝は分光器にて檢するにナトリウムの共鳴線即ち所謂 Na-D 線である事が分つた。この發光は勿論化學的エネルギーによりて Na 原子が勵起せられ³P なる勵起状態となり、再び安定なる正規状態 (³S) に戻る際に

114 (紹介)

(北川) 氣體の化學發光に就て

化學發光を行ふものである。ナトリウムの代りに他のアルカリ金属を用ふるときは皆夫々特有の輝線スペクトル即ちその共鳴線を化學發光として輻射する。然るにアルカリ金属の代りに、水銀を用ふるときは Hg による化學發光を全く認める事が出来なかつた。この理由は Hg の共鳴線即ち $\lambda 2537$ を輻射するには少くとも 112 Kcal の勵起エネルギーを必要とするに反して、アルカリ金属にては僅かに 48 Kcal より以下のエネルギーにて十分であるからである。故に反應熱として 112 Kcal 以上のエネルギーを與へ得る反應があるならば、十分に Hg の $\lambda 2537$ を化學發光として現はす事が出来るであらう。

Kallmann 及び Frantz³⁾ は更に水銀蒸氣と Cl_2 との反應氣流中にナトリウム蒸氣を加へたとき化學發光として水銀の共鳴線を認め得た。但し Br_2 を用ひたときは認め得なかつた。之を次の如く解釋してゐる。即ち二段の反應が進行し、



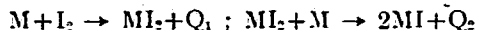
(2) によりて生成した NaCl は反應熱 109 Kcal の過剰のエネルギーを有し、この爲に Hg が勵起を受ける。之に反し Br_2 を用ゐるとき NaBr の有する反應熱は 101 Kcal に過ぎないから不足であると。

Ljalikov 及 Terenin⁴⁾ は I_2 蒸氣を種々のアルカリ金属即ち Li, Na, K 及 Rb に作用せしめた時、第一表に示す如き * 印を附した輝線スペクトルのみを化學發光として認め得た。

第 一 表

反・應 金属+沃素	ス ペ ク ト ル 項	線 Å	勵起エネルギー cal	反應エネルギー ($\frac{1}{2} Q_2$) cal
Li	2P-1S	* 6708	42000	81000
	3P-1S	3233	88000	
Na	2P-1S	* 5890.6	48000	65000
	3P-1S	3302.3	86000	
K	2P-1S	* 7666	37000	71000
	3P-1S	* 4044.8	70000	
	4P-1S	3446.7	82000	
Rb	2P-1S	* 7800.9	37000	71000
	3P-1S	* 4202.1	67000	
	4P-1S	3349.5	85000	

今アルカリ金属を M にて表はせば、此の反應は次の如くに二段に行はれると假定される。



而して第二段の反應にて發生した反應熱 Q_2 は生成した二個の MI 分子に均等に分配せられると假定する。然るときは第一表の如く $\frac{1}{2} Q_2$ なる反應熱以上の勵起エネルギーを有するスペクトル線は勵起されない。觀察せられた輝線スペクトルは凡て $\frac{1}{2} Q_2$ 以下のものである事が分る。

Beutler, Bogdandy 及 Polanyi⁵⁾ は其後種々のハロゲンと種々のアルカリ金属との間の化學發光に於て、Ljalikov 及 Terenin に依つて見出されなかつた更に高い勵起エネルギーを要する輝線スペクトルを見出した。故に上の假定よりすれば、反應熱は生成分子に均等に分配せられるのではなく、何れか一方に偏在し、集中してゐるものと考へねばならない。

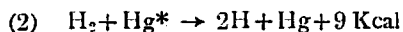
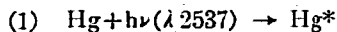
以上述べた諸實驗により、定性的乍ら發光を行ふ原子の勵起エネルギーの大きさと、化學反應に於て發生する反應熱の大きさの間には或る關係が成立しなければならない事が明かとなる。即ち一の基礎反應に於て發生した反應エネルギーは、一量子として發光物質分子内に移行する結果、原子の勵起エネルギーが反應エネルギーより大なる如き原子項は勵起せられない。化學發光を行ふ爲には、反應熱は原子の勵起エネルギーよりも大でなければならぬ。

第二章 エネルギーの移行

7. 光化學的増感反應

斯くの如く化學發光の機構中には、少くとも分子と分子間（又は原子間）の内部エネルギー移行の問題が重要な因子として含まれてゐる。この問題は單に化學發光機構のみならず、一般に氣體化學反應機構に於て重要であらうと思はれるので以下少しく是れに就て説明する。

第一章5に於て化學發光の機構は、丁度光化學増感反應の逆の過程に相當するものである事を述べたが、此のエネルギー移行の適切な實例は亦光化學増感反應の實驗に於て多く見出される。今 O_2 及び H_2 の混合氣體を水銀燈にて照らしても化學反應は起り得ないに拘らず、之に極く少量の水銀蒸氣を混合しておくときは、水銀燈の紫外線によりて容易に化學反應を起す事が出来る。是は光化學増感反應の一例である。その機構は周知の如く混合氣中の Hg 蒸氣が紫外線 $\lambda 2537$ を吸収して 3P_1 狀態の勵起原子 Hg^* を生じ、この Hg^* は内部エネルギー（電子エネルギー）として過剰のエネルギー 112 Kcal を有してゐるから、大きい化學的活性を有すると考へられる。故に今 Hg^* が H_2 分子に衝突するときは、 H_2 はこのエネルギーを受とつて (H_2 の分解エネルギーは 103 Kcal) 十分に原子に解離する。

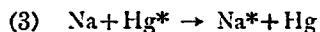


斯くして水素酸素爆發反應に必要な水素原子が與へられるので兩氣體は化合をする。

今(1)及び(2)の反應を見るに、光エネルギー $h\nu$ が原子に吸収せられて勵起原子を生じ、その勵起エネルギーは他の物質分子内に移行して、化學的分解エネルギーとなつた場合であるから、丁度是は化學反應熱が光エネルギーとして系外に輻射される化學發光の場合の逆である事分る。

8. 増感發光とエネルギー共鳴現象

上の増感反應の例に於て H_2 の代りに Na と置きかへた場合を考へると(2)式の代りに次の(3)式が得られる。



此の事實は實際にナトリウム蒸氣及び水銀蒸氣の混合氣に水銀燈の光を照射した場合に起る現象であつて、 $\lambda 2537$ を吸収した水銀の勵起原子 Hg^* は Na に衝突する時、その勵起エネルギーを移行しその結果ナトリウムの勵起原子 Na^* が生成する事を表はしてゐる。而して斯くして生じた Na^* は再び元の正規狀態に戻る際に光を輻射する。故に一定の波長の光 $\lambda 2537$ を照射すると、その發光スペクトルとして Hg の $\lambda 2537$ 以外に $Na^* \rightarrow Na + h\nu$ による種々の Na のスペクトル線を得る事が出来る。この現象は増感發光 (Sensitised fluorescence) と云はれてゐる。

扱て Na には第二表に示す如く種々の勵起状態が存在する。(3) 式に於て此の中如何なる勵起状態が最も容易に勵起を受けるか? 第二表に於て第1行目は Na の原子項, 第2行目は是等の項を初項として, 終項 $2^2P_{1/2}$ 及び $2^2P_{3/2}$ に轉移する場合の輝線スペクトルの波長, 第3行目は初項の勵起エネルギーである。常識的には (3) 式に依りて最も多く勵起を受けるものはこれ等の項の中最も勵起エネルギーの低いもので, 漸次高くなるに随ひ減少すると考へられる。然る

第二表 Na の勵起状態 [正規状態: 1^2S_0]

項	スペクトル線 Å (二重線)	勵起エネルギー		J/g
		Volt	Kcal	
4^2D	$\lambda\lambda 5688, 5683$	4.259	98.2	13.7
4^2S	5154, 5149	4.485	103.4	7.7
5^2D	4983, 4979	4.567	105.3	6.6
5^2S	4752, 4748	4.687	108.0	7.1!
6^2D	4669, 4665	4.734	109.1	4.8
6^2S	4545, 4543	4.805	110.8	5.0
7^2D	4497, 4494	4.834	111.4	5.9
7^2S	4423, 4420	4.880	112.5	41.3!!
8^2D	4393, 4390	4.899	112.9	6.8
8^2S	4345, 4341	4.930	113.6	—
9^2D	4320, 4316	4.943	113.9	0.9

に實驗的にスペクトル線の強度を検する⁶⁾に, 第二表最後の行に示す如く大體以上の考察に合致してゐるが, 其の中 $\lambda\lambda 4423, 4420$ の二重線のみが例外的に強度大なるのを認める。從つて (3) 式に於て豫想に反して, Na 7^2S 項が特別に強く勵起せられる事が分る。

今 Na 7^2S 項の勵起エネルギーを見るに 112.5 Kcal (4.880 Volt) であるに對して, (3) 式に於ける Hg* (2^3P_1) の有する勵起エネルギーは 112 Kcal (4.860 Volt) である。故に Na 7^2S は Hg 2^3P_1 に著しく近い勵起エネルギーの値を有してゐる事が分る。

斯くの如く互に接近したエネルギー値の勵起状態を有する二つの原子の間には, そのエネルギーが, 一方より他方へと容易に移行し易い現象が起る。⁸⁾ 而して或る場合には是等二種の原子は氣體運動論で考へられる如く所謂衝突を行はずとも, 互に離れた距離に於て既にエネルギーの交換を始める事が出来る。これは丁度振動数の等しい二個の振動體が互に共鳴を行ひエネルギーを交換し合ふのと同様なる現象であつて, 原子の内部エネルギー間の共鳴現象は量子力学によりて理論的⁷⁾に取扱ふ事が出来る。故に上述の現象を量子力學的エネルギー共鳴現象 (Quantum-mechanical energy resonance phenomenon) と云ふ。故に又原子は分子内に一定のエネルギー値を有する量子状態が存在するときは容易に他からエネルギー共鳴現象によつてエネルギーを得る事が出来る。前7の水銀原子による H_2 の分解反應もエネルギー共鳴現象の一例に過ぎない。

斯くの如きエネルギーの交換現象は原子の勵起エネルギー間のみならず, 又分子の振動エネルギーとの間にも行はれる。Hg の 2^3P_1 状態の直ぐ下に 2^3P_0 なる勵起状態が存在する。その間のエネルギー差は約 5 Kcal (0.218 Volt) である。Hg* (2^3P_1) が N_2 分子と衝突する時は, その差のエネルギーを N_2 の振動エネルギーとして與へ Hg* (2^3P_0) を生ずる。この際には勿論光の幅

射を伴はない。水銀の 3P_0 状態は所謂準安定状態であつて、光を輻射して正規状態に戻る事は堅く禁制せられてゐる。故に 3P_0 状態の平均生命は非常に長く、此の勵起エネルギー (107 Kcal = 4.642 Volt) をエネルギー共鳴現象等に依つて再び他の分子等と與へる確率も随つて大きい。故に此のエネルギーを適當に利用すれば種々なる増感反應乃至増感螢光を行はしめる事が出来るであらう。實驗的に前記のナトリウム蒸氣と水銀蒸氣との中に少量 (<1mm) の N_2 瓦斯を混合し、水銀燈の光を當てるときは、前の場合と異なり λ 4752, 4748 の二重線が強く現はれる。是れ即ち $Hg^*(^3P_0)$ と Na とのエネルギー共鳴現象によつて $Na\ 5^2S$ 項 (108.1 Kcal) が強く勵起せられたに他ならぬ。

この實驗に於て N_2 と同様なる作用は又 CO 或は H_2O の振動エネルギーに依つても行ひ

第 三 表

混入氣體	振動量子 Volt	エネルギー差 Volt	作用面積 倍
N_2	0.287	0.069	~ 30
CO	0.265	0.047	~ 60
H_2O	0.228	0.010	~ 100

得る。而してその作用面積は第三表⁷⁾の如く Hg の ($^3P_1 - ^3P_0$) 間のエネルギー差と夫々の分子の振動量子の値とが接近してゐる程大きくなつてゐる。

茲に $Hg\ ^3P_1 \rightarrow ^3P_0$ なる轉移は、分光學上嚴密に禁制せられた轉移であつて、即ち光を輻射して $^3P_1 \rightarrow ^3P_0$ に移る事は絶體に不可能で

ある。夫れにも拘らずこの禁制が破れて、而も容易に $^3P_1 \rightarrow ^3P_0$ なる輻射を起し得る事はエネルギー共鳴現象に特有な事實とに興味がある。

以上分子又は原子間のエネルギー移行の問題を、光化學的増感反應及び増感螢光の實驗に照らして考へて來たが、その結果、之等の現象の根柢となる顯著な事實は共に量子力學的エネルギー共鳴現象である事が分つた。斯くの如き現象が亦化學發光の機構の上に於て重大な役割を演じて、エネルギー移行の確率を増大せしめてゐる事が豫想せられる。

第三章 氣體に於ける發光反應

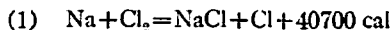
9. 氣體の化學發光に關して二三の研究結果は既に第一章6に於て述べたから、其後の研究に就て述べる。1928年以後に於て Polanyi, Beutler, Kondratjew 及びその他の人々に依りて、氣體の化學發光に就て多くの研究が行はれた。而して最初 Haber と Zisch によりて見出されたアルカリ金屬とハロゲンとの化學發光の現象は單に純粹のハロゲンとアルカリ金屬との反應のみならず、多くのハロゲン化合物即ちハロゲン化水素、シヤン化水素及び氣化し易いハロゲン化合物、例へば $HgCl_2$, $HgBr_2$, $CdCl_2$, $ZnCl_2$,²⁰⁾ $SnCl_4$, $CuCl_2$, $CuBr_2$,²¹⁾ 等の鹽類蒸氣が氣相に於て Na 又は K と反應するときには夫々特有の化學發光を行ふ事が見出された。次に是等の中二三の發光反應の機構に就て述べよう。而して第一章5に於て考察した化學發光機構が果してあてはるまか否かを検討して見よう。

10. ナトリウムと鹽素との發光反應

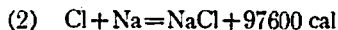
Polanyi 及び Schay⁹⁾ はナトリウムと鹽素との反應を 0.001mm 程度の壓力の下に於て行はしめ、その化學發光現象を研究すると同時に、反應動力學的に重要な基礎反應の反應速度を測定した。此の如き焰を Hochverdünnte Flammen¹⁰⁾ と云ふ。

長さ約1米直徑數厘の硝子管をとり、その兩端より夫々鹽素及びナトリウム蒸氣を送り入れるときは、管の中央に於て接觸し、反應の行はれる領域に黃色の光輝を發する焰を生ずる。又

管壁には鹽化ナトリウムの沈澱を附着する。この場合如何なる反應が豫想せられるか。最初反應系には鹽素 (Cl_2)、ナトリウム (Na) 及少量のナトリウム分子 (Na_2) を含んでゐる。故に先づ考へられる反應は第一次反應として

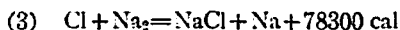


である。この反應に於て生成した鹽素原子 Cl は次の第二次反應を起す。



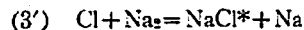
但しこの反應は二原子が直接結合して一個の分子と成る反應であるから、生成した反應熱 97600 cal の一部を何か他の第三の衝突分子に依つて取り去られねば、 NaCl は再び元の原子に分解をなす。斯くの如き三重衝突の機會は低壓にては起る機會が少ない。故に反應 (2) は必ず器壁に於て起る。

第一次反應 (1) に於て生じた Cl は、再び第二次反應に於て Na_2 分子と反應をする。

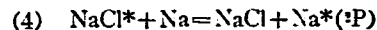


此の反應は氣相に於て行はれ得る。故に結局氣相に於て行はれる反應は (1) 及び (3) の二のみである。又此の焰の化學發光は氣相に於て行はれるものなるが故に、化學發光に與かる反應は以上の (1) 及び (3) の中の何れかでなければならない。

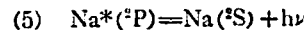
黄色の焰の化學發光は Na-D 線のみより成つてゐる。然るに Na-D 線を現はすには Na を 2^2P 状態迄勵起しなければならない。 $\text{Na } 2^2\text{P}$ 状態の勵起エネルギーは 48000 cal である。然るに上述の氣相反應 (1) 及び (3) の中 48000 cal 以上の反應熱を發生する基礎反應は (3) のみである。故に化學發光に直接に關與し、 Na 原子の勵起エネルギーを供給する反應は (3) でなければならない。化學發光の機構中に反應 (3) が含まれてゐると云ふ事實は、次の實驗に依つても證明せられる。即ち反應の行はれつゝある管壁を外部より熱すれば、 Na_2 分子の分解熱は比較的低いから容易に熱解離して反應 (3) は起り得なくなる。随つて化學發光の強度は減退する。故に化學發光の強度を Na_2 の濃度に比例するものとして發光の強少の減少と加熱溫度との關係より實驗的に Na_2 の分解熱を求めて見ると 2000 cal の誤差にて 18000 cal なる値を得る。是を Na_2 の分子スペクトルより決められた解離熱 17500 cal と比較して見るに良く一致してゐる。故に反應 (3) は次の如くしてエネルギーを Na 原子に移行するものと考へられる。



及び



而して勵起を受けた $\text{Na}^*(^2\text{P})$ は再び正規状態に戻りて D 線を發光する。



茲に (3') の NaCl^* は反應直後に於て反應エネルギーの殆ど大部分を、分子の振動エネルギーとして保有する活性なる分子であると假定する。 NaCl^* の振動エネルギーは、(4) に於て之に衝突した Na 原子に電子的エネルギーとして移行し之を勵起する。この場合 (3') に於て何故直接に Na^* が生じないかと云ふ事は理論的に問題の存する所であるが、實驗的に反應 (3') は N_2 氣體の添加に依つて化學發光の減退する事によりて證明せられてゐる。即ち直接に Na^* が生ずると假定するよりも數倍大なる減退率を示す。

斯くの如くナトリウムと鹽素との發光反應の機構は是を詳細に解析すれば、丁度前章に於て考へた如き化學發光の機構がそのまま適用されるのを見る。即ちこの場合に化學發光は (1)、

(3'), (4), (5) なる過程を踏んで行はれる事が分る。

尙此の稀薄焰の研究は反應動力學に於て非常に重要な結果を導く事が出来るのであつて、此の方面の研究に關しては市川博士¹¹⁾の紹介論文を参照されたい。

11. ナトリウムと沃素及臭素との發光反應

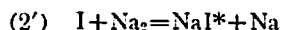
ナトリウムと沃素との反應¹²⁾に於ても以上の機構が全く同様に考へられる。即ち第一次反應として



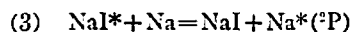
次に氣相に於て第二次反應として



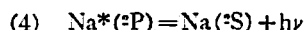
が起る。或はこの反應式を書き直せば



即ち反應熱を、分子振動エネルギーとして保有する活性なる NaI^* 分子を生じ、このエネルギーは次に衝突した Na 原子に移行し、

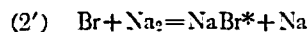


而して



によりて Na の D 線を發光する。茲に(2)に於ける反應熱は 49600 cal にて Na の勵起エネルギー 48000 cal に對して充分である。

沃素の代りに臭素を用ゐた場合も全く是と同様であつて、只沃素の場合の(2)及び(2')の代りに



となり、茲に NaBr^* の保有するエネルギーによりて Na が勵起せられ化學發光が行はれる。このエネルギーは又 Na の勵起エネルギーに對して充分である。

管壁の加熱によりて發光強度の減退する事は前と同様であつて、夫れより定められた Na_2 分子の分解熱は、沃素及臭素の反應に於て夫々 16500 cal 及 19000 cal を得てゐる。

以上のハロゲン及ナトリウム蒸氣の反應熱は亦ナトリウム分子即ち Na_2 の $^1\Sigma$ 及 $^1\Pi$ なる勵起状態のエネルギー (夫々 42600 cal 及び 57600 cal) を與へるに十分である。故に適當なる條件の下に於ては Na -D 線のみならず、 Na_2 分子による化學發光が赤部及び綠部に發光帶スペクトルとして認め得る筈である。H. Schüler¹³⁾ はこれを Na^* による増感發光として解釋してゐる。又ハロゲン分子 Cl_2 , Br_2 及び I_2 も亦 44~50 Kcal の範圍内に、勵起エネルギーを有する勵起状態 (O_2) を有してゐるので、條件によつてはハロゲン分子による化學發光として帶スペクトルを認め得るであらう。

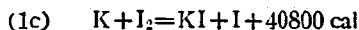
12. カリウムとハロゲンとの發光反應

アルカリ金屬としてナトリウムの代りにカリウムを用ゐた反應に就ては、鹽素及び臭素とカリウムとの反應は Krocák 及 Schay¹⁴⁾ に依り沃素とカリウムとの反應は Roth 及 Schay¹⁵⁾ によりて爲されてゐる。

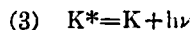
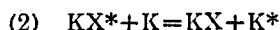
化學發光の機構は殆どナトリウムの場合と同様であるが、唯 K の勵起エネルギーが Na の場合と異る。即ち $\text{K } 2^2\text{P}$ 状態の勵起エネルギーは 37000 cal で Na より低い。故に $\text{K } 2^2\text{P} \rightarrow$

1^3S による轉移は赤い二重線 (λ 7665, 7699) となつて現はれる。之は丁度ナトリウムの D 線に相當するものである。カリウムの化學發光には時としてこの他に同一のスペクトル系列に屬する $3^3P \rightarrow 1^3S$ なる轉移による紫の二重線 (λ 4044, 4047) が現はれる事がある。この 3^3P の勵起エネルギーは 70600 cal である。

扨てカリウムと Cl_2 , Br_2 及 I_2 との發光反應に於てその第一次反應として起るものは

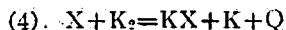


である。茲に第一次反應の反應熱は凡て K の 2^3P を勵起するに十分である。然し 3^3P を勵起するには不十分である。故に第一次反應の反應熱にて既に K は赤い二重線を勵起せられる。即ち (1a), (1b), 及 (1c) に於て生じた夫々の反應熱を擔ふ活性分子 KCl^* , KBr^* , KI^* は K との衝突によつて K を勵起する。今、ハロゲン原子を X にて表はせば



によりて K の線スペクトルを現はす。この機構による赤い化學發光は前述の如く反應管の加熱によつて發光の強度を減少しない。なんとすればこの機構中にカリウム分子 K_2 を含む反應が加はつてゐないからである。

次に第二次反應として次の反應も生ずる。



但し鹽素及び臭素の反應の場合には反應熱 Q は K 3^3P を勵起するに十分なるエネルギーであつて、K の紫の二重線を現はす。是れに反し沃素の場合に、 $Q = 58000 \text{ cal}$ にて紫二重線を勵起するには不十分である。故に第二次反應からも亦赤の二重線を現はす。管壁を加熱する事に依り、此の第二次反應による赤の二重線のみは K_2 の分解により強度を減少するが故に、赤色發光を第一次反應に依るものと第二次反應によるものとに分離する事が出来る。かくして K_2 の分解熱として 18700 cal を得てゐる。

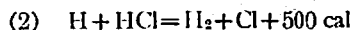
ハロゲンとカリウムとの反應に於ける化學發光はナトリウムとの場合に較べてやゝ複雑であるが、線スペクトルの發光は根本的に同様の機構に支配せられてゐると考へられる。然るにカリウムの焰に於ては常に青綠色の附近に極大を有する連続スペクトルが伴ふ。此の現象はナトリウムの焰には見られないものである。此の連続スペクトルの發光機構に就ては未だ確かでない。又カリウムの焰に著しい特徴は焰の電氣傳導度の大なる事實にて、焰中に自由電子の存在を示してゐる。是は連続スペクトルの發光機構との間に何等かの聯關があるかの様に考へられてゐる。

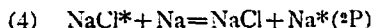
13. ナトリウムと鹽化水素との發光反應

以上純粹のハロゲンとナトリウムとの反應に於ける化學發光に就て述べたが、次にナトリウムと鹽化水素¹⁶⁾との反應に於ても亦 Na-D 線を化學發光として幅射する。その機構は次の如く考へらる。先づ第一次反應として

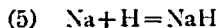


に依りて水素原子 H が生成し、第二次反應を惹起する。第二次反應の一部分は

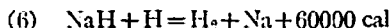




に依り、他の一部分は



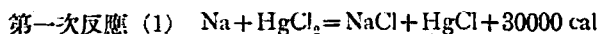
なる反應が器壁に於て行はれ、次で



なる反應によりて得らるゝ 60000 cal なる反應熱にて Na が勵起せられる。

14. ナトリウムと揮發性ハロゲン化合物との化學發光

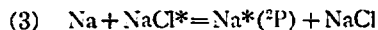
次に揮發性のハロゲン化合物例へば HgCl_2 を使用した化學發光の例に就て述べよう。Ootuka 及 Schay¹⁵⁾ に依ればナトリウムと昇汞の蒸氣の反應は次の如くである。



この二の反應に於て Na を勵起するに十分なるエネルギーを發生するものは第二次反應のみである。故に(2)を書き直せば



となる。NaCl* は反應熱 57000 cal を擔ひ次で



によりて Na を勵起し Na-D 線を輻射する。

此の場合も亦前のナトリウムとハロゲンとの化學發光の場合と殆ど同様な機構を有してゐるが、唯其の相異は機構中に全く Na_2 分子を必要としない事である。随つて反應管の加熱に依りて發光の減退する事實は無い。

15. Bentler, Bogdandy 及 Polanyi¹⁶⁾ は $\text{Na} + \text{HgCl}_2$ の反應に於ける Na の化學發光に於て、單に D 線のみならず更に高い勵起エネルギーを有する Na のスペクトル線が現はれる事を見て居る。又 Beutler 及 Jeseph¹⁷⁾ はこの反應に於て Hg の共鳴線 $\lambda 2537$ が化學發光として輻射されるのを觀測してゐる(第二圖參照)。然るに Hg $\lambda 2537$ を勵起するには 112000 cal を要するに對し第二次反應(2)によりて發生するエネルギーは高々 57000 cal に過ぎない。この事實は如何にして説明されるか？

第 二 圖

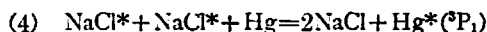


化學發光スペクトル

a) $\text{Na} + \text{Cl}_2$ 反應

b) $\text{Na} + \text{HgCl}_2$ 反應

今14に於ける反應(2')によりて生成せる NaCl^* は反應熱として 57000 cal のエネルギーを所有し、且つ2個の NaCl^* が同時に、Hg 原子に衝突すると考ふれば、その時與ふるエネルギーは $57 \times 2 = 114 \text{ Kcal}$ である。このエネルギー値は丁度 Hg $^3\text{P}_1$ の勵起エネルギー 112 Kcal に近く、第二章にて述べた量子力學的エネルギー共鳴現象が起り、エネルギーは容易に Hg に移りて之を勵起する。即ち

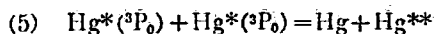


と考へられる。即ち NaCl^* は相當に長い平均生命を有し(10^{-9} sec 程度)、衝突する迄に輻射によつてエネルギーを失はないものと

考へる事が出来る。斯くして Hg による $\lambda 2537$ の化學發光が説明される。

16. 次に斯くして生じた $\text{Hg}^*(^3\text{P}_1)$ は第二章 8 にて述べた如く、勵起エネルギーの一部を失へば $\text{Hg}^*(^3\text{P}_0)$ なる準安定分子になる。Beutler 及 Josephy は $\text{Na} + \text{HgCl}_2$ の發光反應に於て現はれる Na の諸スペクトル線の強度を測定した結果第四表の如くなつた。是を圖示すれば第三圖の如くなる。茲に著しい事實は Na の 5S 項及 7S 項が特に著しく勵起せられてゐる事である。8 に於て述べた如くこの事實は明かに反應焰中に Hg の準安定原子 $^3\text{P}_0$ 及び $^3\text{P}_1$ を生成してゐる事を示してゐるものである。

反應焰中に於ける準安定状態 $\text{Hg } ^3\text{P}_0$ の平均生命は比較的長い。故に二個の $\text{Hg } ^3\text{P}_0$ が互に衝突する確率も存在する。即ちこの時、



の如きエネルギーの移行現象が起ると考へられる。¹⁶⁾ この時若しエネルギー共鳴現象が行はれると假定すれば Hg^{**} は丁度 $\text{Hg}^*(^3\text{P}_0)$ のエネルギーの二倍の勵起エネルギーを有するであらう。事實 Beutler 及 Josephy は $\text{Na} + \text{HgCl}_2$ の化學發光に於て紫外線スペクトル $\lambda 2967$, $\lambda 3132$, $\lambda 3663$, $\lambda 3126$ 等を認めてゐる。これらのスペクトル線は夫々 Hg の 3^3D_3 , 3D_2 , 3^3D_1 , 2^3S_1 等よりの轉移に依りて出るものであるが、是等の諸項は丁度 $\text{Hg } 2^3\text{P}_0$ の二倍の勵起エネルギーを有してゐる。この結果は既に (2^3P_0 を生成するに 2 個の NaCl^* を要したから) 是等の諸項を生成するには總計 4 個の NaCl^* の擔ふエネルギーが集中せられる事を意味してゐる。(脚註)

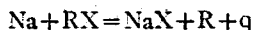
第四表

Na の初項	J/vg
4^2S	10.8
5^2D	6.7
5^2S	22.8
6^2D	3.7
6^2S	2.1
7^2D	1.4
7^2S	4.4
8^2D	1.05

17. ナトリウムと有機ハロゲン化物との反應

以上の諸實驗は化學反應熱が Na 或は K の共鳴線スペクトルを現はすに十分なるが爲に化學發光として現はれた場合である。

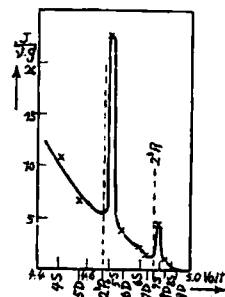
然し乍ら化學反應に於ける反應熱が Na 或は K の最低の勵起エネルギーにさへ足りない場合には、化學反應は進行するに拘らず、それに伴つて勿論化學發光は現はれない。其の例としてハロゲン化アルキルとアルカリ金屬との反應を舉げる事が出来る。Hartel 及 Polanyi²⁰⁾によれば、例へば CH_3F , CH_3Cl , CH_3Br 及 CH_3I 等の有機ハロゲン化物と Na との稀薄焰に於て、全然 Na による黄色の化學發光が認められない。それはアルキル基を R にて表はせば



にて與へられる反應熱 q が約 20000 cal 許りにて Na の勵起エネルギー 48000 cal に満たないからである。焰の中には勿論 Na 原子 (正規状態) は存在する。故にこの無色の焰を眼に見える様にするには、他のナトリウム燈より Na-D 線に依つて照らせば、焰は螢光作用の爲に黄色に認められる。

準安定原子の衝突により、一の原子にエネルギーの集中する現象は、化學發光のみならず、單に水銀蒸氣の發光スペクトルに於ても見出される。即ち Hg 蒸氣に N_2 , CO , H_2O 又は NH_3 を少量加へたものは水銀燈の $\lambda 2537$ の照射により (5) の如きエネルギー交換を行ひ $\text{Hg}^*(^3\text{S}_0)$ を生ずる。この事は $\lambda 2857$ ($3^3\text{S}_0 \rightarrow 2^3\text{P}_1$) なるスペクトル線より明かである。¹⁹⁾ 或は又 Hg^{**} に再び $\text{Hg}^*(^3\text{P}_0)$ が衝突すれば、 Hg^{**} はこのエネルギーを受取り、電離して遂に Hg^+ イオンを生ず。これは電氣傳導度の増加によりて示される。

第三圖



$\text{Na} + \text{HgCl}_2$ 反應に於ける化學發光スペクトル線の強度

18. 連続スペクトルの化學發光

以上の如く Na, K 或は Hg 等の線スペクトルを化學發光として現はすものは、原子の勵起エネルギーが明かに知られてゐるが故に、化學發光機構を考へるに容易である。然るにアルカリ金屬による化學發光中には連続スペクトルを發光するものがある。前に述べた如く K とハロゲンとの反應にカリウム焰に特有の連続スペクトルが現はれる事があるが、その機構は未だ確定されて居ない。又 Polanyi 及 Schay²¹⁾ に依ればハロゲン化錫とアルカリ金屬との反應に於て強い連続スペクトルを發光するのを認めた。その連続スペクトルの波長領域は次の通りである。

反 應	反 應
$K + SnCl_4, 4000 \sim 5500 \text{ \AA};$	$Na + SnBr_4, 4400 \sim 6000 \text{ \AA}$
$Na + SnCl_4, 4050 \sim 5400 \text{ \AA};$	$Na + SnI_4, 5000 \sim 6200 \text{ \AA}$

斯くの如く連続スペクトルの化學發光の際には、發光物質を定める事が困難であり、發光機構を論ずる事が困難である。

19. 氣體化學發光の機構

以上大體に於てアルカリ金屬蒸氣と純粹のハロゲン或はハロゲン化合物との反應に於ける化學發光に關して、其の機構に就て概観した。其等の中連続スペクトルを發光するものは暫く置いて、一般に氣體の化學發光に於て、次の如き發光機構が存在する事が結論される。

一次反應乃至二次反應に拘らずの基礎反應に於て發生した反應エネルギーは、一時反應生成分子内にその大部分を分子振動エネルギーとして蓄へられ、その結果非常に豊富なエネルギーを所有する所謂活性分子を生ずる。この活性分子は比較的長い平均生命を有し、再び衝突する迄エネルギーを失はないと考へられる。次に此の活性分子に他の原子又は分子——之等の勵起エネルギーは、少くとも活性分子の有する反應エネルギーより小なる——に衝突する時は、エネルギーは之等の原子又は分子内に移行し、是等を電子的に勵起状態とする。この際若し反應濃度が高い時は、活性分子の濃度も大きく、それ等の數個が同時に他の原子に衝突すれば反應エネルギー以上の高い勵起状態迄にも上り得る。斯くの如きエネルギー移行の際に問題となるのは量子力學的エネルギー共鳴現象にて、この現象の行はれる爲に著しくエネルギー移行の確率を高め、化學發光の收量を増加する事がある。斯くして結局、化學反應熱の移行によりて、勵起状態となつた原子又は分子は、再び元の正規状態に戻る際に所謂化學發光を行ふものであると解せられる。即ち此の種氣體の化學發光には第一章5にて推定したる一般の化學發光機構が適用されるのを見る事が出来る。

20. 化學發光と増感發光との類似

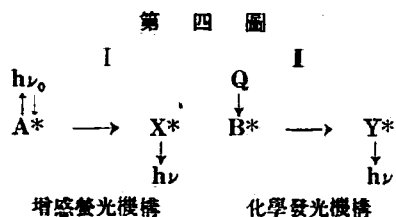
第一章5に於て化學發光の機構は丁度光化學反應乃至光化學増感反應の全く逆の過程に相當するものであると述べた。然るに今化學發光の物理的意義に就て考ふるに、それは丁度第二章8にて述べた増感發光の場合に、非常に良く類似した現象であると云ひ得る。

増感發光及び化學發光は共に今迄考へた機構に依れば、エネルギーを豊かに所有する物質粒子が、衝突に際して、他の分子又は原子(發光すべき)にエネルギーを量的に移行する現象に他ならない。唯最初にエネルギーを豊かに所有する物質粒子が、何處よりエネルギーを得來るかが問題となるのみである。即ち其のエネルギーの源は、一は吸収した光エネルギー $h\nu_0$ で

あり、他は基礎反應に於て發生した反應熱 Q である點が異なるのみである。此の關係を簡単に圖示すれば次の第四圖の如くなる。

而して増感發光の機構に於て、 $h\nu_0$ を吸収して勵起する物質 A は主として原子であるに反し、化學發光機構中に於て B は必ず分子である點が特徴である。

之に反して A^* 及 B^* よりエネルギーを受取る物質 X 及び Y は共に分子又は原子何れであつても良い。



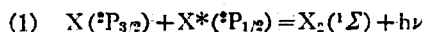
II の如き氣體の化學發光機構は、前述(第一章4)の Kantsky の實驗に於てロダミン色素の化學發光現象にも、丁度その儘適合するかの様に考へられる。然し乍ら斯くの如き固相反應に於ける反應エネルギーの移行方法、乃至分子の勵起狀態等に就て未だに不明の點が多い。故に上と同様な化學發光の機構が固相乃至液相に於ける發光反應に於ても亦その儘適用され得るや否やは現在如何とも答へる事は出来ない。

第四章 其の他の機構

21. 再 合 發 光

以上述べた所は氣體反應に於ける化學發光なる現象に就て、其の中に含まるゝ最も特色ある唯一機構に就て述べたに過ぎない。此の他に尙種々なる形式の機構の存する事が考へられる。

ハロゲン瓦斯を 1000°C 近くに強熱する時は、連續スペクトルを發光する。この發光は當該ハロゲン分子の收斂極限より短波長の方に迄及んでゐる。既に第一章5に於て氣體の化學發光は光化學的分解反應の逆過程である事を述べたが、此のハロゲンの熱發光は Kondratjew 及 Leipunsky²⁴⁾ に依れば丁度ハロゲン分子が光の吸収によりて光分解する過程の逆に相當するものである。即ちハロゲンを強熱した時熱解離に依つて生ずるハロゲン原子の中、一個の正規原子 ($^2P_{3/2}$) と一個の勵起原子 ($^2P_{1/2}$) とが互に衝突する時、反應エネルギーを光として輻射して相結合し、正規の分子と成る過程である。即ち

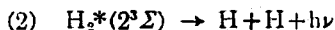


今この反應を右邊より左邊へと見る時は、丁度ハロゲン分子 X_2 が光エネルギー $h\nu$ を吸収して、一個の正規原子 X と、一個の勵起原子 X^* とに分解する反應となる。斯くの如く原子又は基の再結合によつて發光する場合には、その發光スペクトルは多く連續スペクトルを與へる。光の吸収に依つて氣體分子が光分解する過程に、上の如き分解方法の他に解離機 (Predissociation) なる現象がある。 S_2 は解離機スペクトルを現はすものとして有名であるが、硫黄の蒸氣を強熱する時は、 S 原子の再結合に當つて、解離機と全く逆の過程によりて分子となり、 S_2 の發光帶を發光する。

22. 分 解 發 光

上述の例は原子の分子への再結合反應に際しての發光現象であるが、化學發光の定義を少しく擴張して考ふれば、分子の分解反應に際して發光を行ふ現象がある。其の通例は水素分子に於て見出される。水素分子の勵起狀態 $2^3\Sigma$ に存在する H_2^* 分子は、 $1^3\Sigma$ 狀態に轉移する時に光を發し、同時に2個の H 原子に分解して了ふ。なんとすれば水素分子の $1^3\Sigma$ 狀態は不安定な狀態であつて、分子としての存在をゆるさないからである。²⁵⁾ 此の時發光される光は紫外領

域につけて、一の連続スペクトルとなつて現はれる。即ち



是と同様な現象は勵起状態のヘリウム分子即ち He_2^* に於ても見られ、發光と同時に二個の He に分解する。その時發光スペクトルは水素の場合よりも更に波長の短い連続スペクトルとなつて現はれる。

斯くの如く氣體分子の分解或は再結合に伴つての發光は主として連続スペクトルである。即ち多くの化學發光のスペクトルに於て屢々現はるゝ連続スペクトルの發光機構の中には、斯くの如き原子の再結合乃至分子の分解機構等が行はれる場合があるかも知れない。

23. 以上氣體の化學發光の機構に關して、概略を述べたが是が直ちに溶液乃至固體の化學發光の機構にもあてはまるか否かは今觸れる限りでない。將來是等の化學發光の研究には溶液乃至固體に於ける化學反應機構の研究を必要とし、更に分光學に於ても、多原子分子スペクトル並びに溶液又は固體スペクトルの研究が行はれて始めて解かるべき興味ある問題であらうと思ふ。

(昭 10. 11. 12. 稿)

文 獻

- 1) H. Kautsky, Trans. Farad. Soc., 21, 591 (1926).
H. Kautsky u. H. Thiele, Z. anorg. Chem., 144, 197 (1925).
- 2) F. Haber u. Zisch, Z. Phys., 9, 302 (1922).
- 3) H. Fränzl u. H. Kallmann, Naturw., 13, 441 (1925); Z. Physik, 34, 924 (1925).
- 4) K. Ljalikov u. A. Terenin, Naturw., 14, 83 (1926); Z. Physik, 40, 107 (1928).
- 5) H. Beutler, St. v. Bogdandy u. M. Polanyi, Naturw., 14, 164 (1926).
- 6) H. Beutler u. B. Josephy, Z. Physik, 53, 747 (1929).
- 7) H. Kallmann u. F. London, Z. physik. Chem. B, 2, 207 (1929).
- 8) A. C. G. Mitchell & M. W. Zemansky, "Resonance Radiation and Excited Atoms" 1934, Chapter II.
- 9) M. Polanyi u. G. Schay, Z. physik. Chem. B, 1, 30 (1928).
- 10) G. Schay, „Hochverdünnte Flammen" 1931.
- 11) 市川, 本誌, 3, (紹) 155 (昭和4年).
- 12) H. Beutler u. M. Polanyi, Z. Physik, 47, 379 (1928); H. Ootuka u. G. Schay, Z. physik. Chem. B, 1, 62 (1928).
- 13) H. Schüler, Z. physik. 43, 474 (1927).
- 14) M. Krocsák u. G. Schay, Z. physik. Chem. B, 19, 344 (1932).
- 15) E. Roth u. G. Schay, Z. physik. Chem. B, 28, 323 (1935).
- 16) G. Schay, Z. physik. Chem. B, 11, 291 (1930).
- 17) H. Ootuka u. G. Schay, Z. physik. Chem. B, 1, 68 (1928).
- 18) H. Beutler u. B. Josephy, Z. physik. Chem., 139, 482 (1928).
- 19) H. Beutler u. E. Rabinowitsch, Z. physik. Chem. B, 6, 233 (1929).
- 20) H. von Hartel u. M. Polanyi, Z. physik. Chem. B, 11, 97 (1930); H. von Hartel, N. Meer u. Polanyi, ibid., 19, 139 (1930).
- 21) M. Polanyi u. G. Schay, Z. Physik, 47, 814 (1928).
- 22) Horn, Polanyi u. Sattler, Z. physik. Chem. B, 17, 220 (1932).
- 23) V. Kondratjew, Z. Physik, 45, 67 (1927); 48, 310 (1928).
- 24) V. Kondratjew u. A. Leipunsky, Z. Physik, 50, 366 (1928); Trans. Farad. Soc., 25, 736 (1929).
- 25) 北川, 本誌, 5, (紹) 171 (昭和6年).