

Emission Spectrum of the Flame of Bromine Burning in Hydrogen and Mechanism of the Reaction.

By

Tetsuzo Kitagawa

Abstract

The emission spectrum of the flame of bromine burning in hydrogen atmosphere was studied for the purpose of the elucidation of its reaction mechanism.

Fig. 1 shows the apparatus to make the flame, whose colour was bright orange-yellow. The spectrographs used were the same as before [This Review, 8, 71 (1934).]. The emission spectrum of the flame is shown in Plate I (exposure, ca. 1 hr.). About 43 emission bands, which degrade all to red, are found between $\lambda 6875\text{\AA}$ and $\lambda 5600\text{\AA}$. The wave length and the wave number of these band-heads are shown in Table 1. The wave number of these bands is compared with the wave number of the absorption bands of the bromine vapour measured by G. Brown (Table 2), and from their full coincidence it is confirmed that the emitter of the band spectrum is the bromine molecule in the flame. The band-heads are analysed in Table 3 and Table 4, from which the vibrational quantum numbers v' and v'' for the excited and the normal bromine molecules are determined respectively as follows:

$$v' = 5, 6, 7, \dots, 21; \quad v'' = 1, 2, 3, \dots, 7.$$

The calculated wave number from the formula (2) substituting these v' - and v'' -values agrees well with the emission bands in Table 2. These results show that a large number of excited bromine molecules (O_2^+ -state), whose vibrational states are mostly limited in $v' = 0 \sim 15$, are produced in the flame reaction.

The mechanism of the emission of the band spectrum is discussed from the consideration of the reaction mechanism of the combination of hydrogen and bromine, and then a new branching chain reaction mechanism is introduced in the combusting reaction of bromine and hydrogen (see Fig. 3).

The Laboratory of Physical Chemistry,
Kyoto Imperial University, Nippon
Oct., 1935.

臭素と水素との燃焼の焰のスペクトルと その化学反応機構

北 川 徹 三

緒 論

氣體燃焼の焰の發光スペクトルの研究より、その化学反応機構を明かにせんとする目的を以て、嚮に¹⁾ 鹽素及水素の燃焼の焰の發光スペクトルを撮影して、十數個の發光帶の現はれる事を見出した。是は勵起せられたる鹽素分子に屬する帶スペクトルである事を確かめ、而して是等の結果より、鹽素と水素との燃焼或は爆發反應の反應機構に就て論議した。

本報は鹽素以外の他のハロゲン氣體と水素との間の反應に於ても、亦上と同様な反應機構が存在するであらうとの豫想の下に、水素中に於ける臭素の燃焼反應に就て同様な研究を行つた。臭素の水素氣流中に於て燃焼する焰の發光スペクトルには、勵起せられたる臭素分子に屬する數十個の新しい發光帶が見出された。此の結果により次に臭素及水素の燃焼反應の機構に就て論じて見ようと思ふ。

[I] 臭素と水素との燃焼の焰のスペクトル

(i) 實 驗 装 置

Fig. 1 に實驗裝置の主要部を示す。a は透明なる石英管(直徑約 3cm, 長さ約 10cm)にて製し、その前面 f 部を球形に膨ませて、石英窓の代りとする。c なる側管より精製せる水素を流速計を通じて送り、燃焼の結果生成せる臭化水素及過剰の水素は他の側管 d を通して空氣中に逃れしめる。b は容積約 100cc の容器にて、其中に臭素液體を貯へ、b の外側にはニクロム細線(RS, No. 38)を適宜に捲き是に電流を通じて、その温度を液體臭素の沸騰點(58.7°C)附近に保ち、臭素蒸氣が絶えず g, h を通じて一定の速度にて流出する様に調節する。h の先端に點する焰に不純物を混じらない爲に、gh 管は特に石英にて作りて、g 部は磨合とする。臭素蒸氣の通路即ち h より h に至る間は、凡て一樣にニクロム細線を捲いて之に弱い電流を流し、臭素の沸騰よりやゝ高い温度に保ちて臭素蒸氣の管壁に凝結するのを防ぐ。

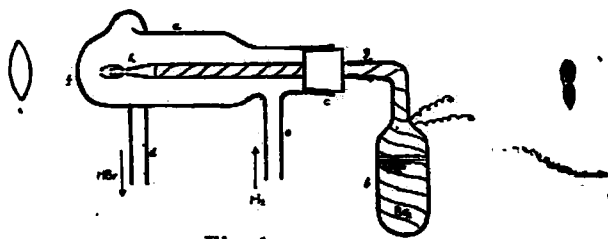


Fig. 1.

The Main Part of the Apparatus.

焰を點する操作は、前實驗りに於ける鹽素及水素の焰の場合に於けると同じく、第一に栓を除き、c に於て空氣中にて水素を燃焼せしめ、次に h より臭素蒸氣を流出せしめつゝ、c に於ける水素焰中を通して u 内に挿入する。而して栓を閉すれば c に於ける水素の焰は消え、h に於て所要の焰を得る。(h の内徑は 1.5~2.0mm が適當である。)集光レンズ i によりて、焰の像を分光器のスリット上に結ばしめる。

使用した水素はポンペ入の電解水素を熱したる白金石棉上に通じて酸素を除き、五酸化磷を以て乾燥した。臭素は市販の純臭素を五酸化磷上に通して蒸餾し、乾燥したものをを用ゐた。燃焼裝置に於ける臭素蒸氣の通路には全然グリースを用ゐず、唯 g の磨合部は少量の粘潤なる磷酸を以て接合した。

1) 北川、本誌、8, (原) 71 (昭和9年)。

分光器は前報¹⁾に於て述べたと同一の自家製三稜鏡式硝子分光写真器を用いた。その分散度は $4500\text{\AA}$ に於て約 $12\text{\AA}/\text{mm}$ 及び $5900\text{\AA}$ に於て約 $45\text{\AA}/\text{mm}$ である。尙此の他に紫外スペクトルを撮る爲に Zeiss 製石英分光器を用いた。乾板は Ilford Hypersensitive Panchromatic Plates を使用し、波長比較用として鐵アークスペクトルを用いた。

〔ii〕 焰の温度の測定

白金及白金ロヂウムの熱電対の接續部を、非常に薄い Pyrex 硝子にて蔽て保護し、是を焰中に挿入して温度を測定した。其の結果約 $480\sim 500^\circ\text{C}$ の指度を得た。然し實際の温度は是より少し高いであらうと考へられるが、前報の鹽素及水素焰が約 1000°C に近い高温を有する事に較ぶれば、臭素の焰は比較的低温の焰である事が分る。

〔iii〕 臭素及水素の焰の發光スペクトル

焰の呈する色は、肉眼にては可なり明るい橙黄色である。

石英分光器にて撮影したスペクトル写真は、分散度の小なる爲に唯一様なる連続スペクトルを得た。スペクトルは赤黄部に極大を有し、更に $\lambda 4200\text{\AA}$ 迄弱い連続スペクトルが續き、後消滅してゐる。

次に分散度の大きな前記硝子分光器にて、可視部を擴大して撮影すれば、Plate I に示す如きスペクトル写真を得る。露出は約1時間である。Plate I に於て $\lambda 6880\sim 5600\text{\AA}$ の範圍に近つて、約43個の帯スペクトルが現はれてゐるのを見出し得る。帯の微細構造は不明瞭であるが帯頭は明かに認められ、帯は總て赤方へ暈してゐる。

Plate I.

The Emission Spectrum of the Flame. (Reference, Fe-arc spectrum.)

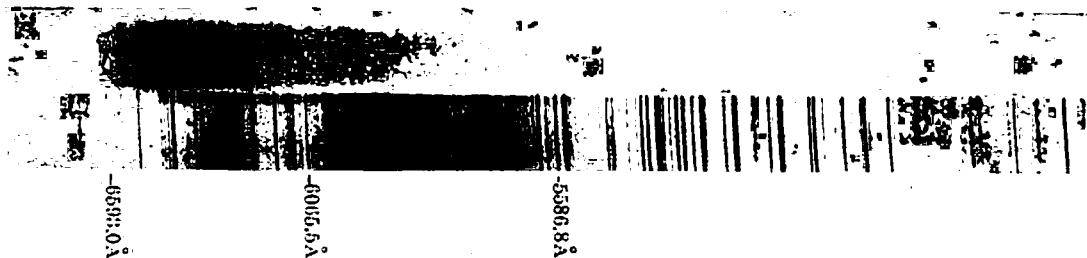


Table 1. は是等の發光帯の帯頭の位置を、鐵アークスペクトルを基準として測定した波長 λ 及び真空中の波數 cm^{-1} を示す。最後の行は目算による強度である。

Table 1.
Band Heads in the Emission Spectrum of the Bromine-Hydrogen-Flame.

No.	Wave length $\lambda, \text{\AA}$	Wave number ν, cm^{-1}	Int.	No.	Wave length $\lambda, \text{\AA}$	Wave number ν, cm^{-1}	Int.
1	6875	14541	0	7	6605	15135	7
2	6801	14700	1	8	6593	15163	7
3	6744	14823	3	9	6548	15269	8
4	6729	14857	3	10	6532	15305	8
5	6675	14978	5	11	6474	15443	10
6	6667	14995	5	12	6417	15579	10

13	6406	15605	6	29	5982	16712	4
14	6360	15719	9	30	5957	16781	3
15	6342	15763	7	31	5941	16827	3
16	6313	15836	8	32	5910	16916	5
17	6290	15893	9	33	5887	17039	5
18	6264	15961	6	34	5831	17146	4
19	6240	16021	8	35	5802	17230	1
20	6220	16072	3	36	5794	17254	3
21	6189	16155	7	37	5761	17354	2
22	6168	16209	5	38	5753	17377	1
23	6142	16276	6	39	5724	17467	2
24	6120	16334	4	40	5692	17563	1
25	6097	16398	5	41	5660	17663	1
26	6072	16466	4	42	5629	17762	1
27	6056	16508	2	43	5600	17852	0
28	6024	16596	4	44			

〔iv〕 發光體は如何なる分子に屬するか

Table 1. に於ける如き發光帶は如何なる分子に屬するか? Plate I. に現はれた帶スペクトルは比較的簡單なる構造を示してゐるから、その擔體となるべき分子は、複雑なる分子でなく或る二原子分子でなければならぬと考へられる。今水素及臭素の焰の化學反應系に於て、存在し得る二原子分子は H_2 , Br_2 及 HBr の三である。

此の中 H_2 に屬する帶スペクトルは所謂帶狀を示さず、無數の線となつて散在し、一般に多線スペクトルと呼ばれてゐる。又 HBr に屬する帶スペクトルは、是迄に知られてゐるものは連續スペクトルのみである。Weizel, Wolff 及 Binkle²⁾ は HBr の放電管に於て、紫外領域に波狀連續スペクトルを見出してゐるが、著者の實驗に於て是に相當する發光スペクトルは見出し得なかつた。故に焰に現はれる發光帶は是等の分子に屬してゐない事は明かである。

随つて此の發光帶は Br_2 に屬するものでないかと考へられる。臭素の吸収スペクトルは多くの人々に依つて研究せられてゐる。常溫に於ける臭素の吸収帶は約 $6600 \text{ \AA}$ 邊りより始まり、 $5107 \text{ \AA}$ に於て收斂極限を有し、連續吸収に連なつてゐる。是等の吸収帶は總て赤方へ暈してゐる。次に此の臭素の吸収帶と焰の發光帶とを比較して見ようと思ふ。臭素の吸収帶の波長は、Kuhn,³⁾ Nakamura⁴⁾ 及び最近 Brown⁵⁾ 等に依りて測定せられてゐる。Table 2. に於ける第二行目の數字は Brown に依る測定値を cm^{-1} 單位にて現はしたものである。尚括弧内の數字は、勵起及び正規臭素分子の振動量子數の値である。第三行目は實測に依る焰の發光帶の波數である。(Table 1. 参照) 此の兩者の波數値を比較して見るに、實驗誤差の範圍内にて非常に良く一致してゐるのを見る事が出来る。随つて焰に現はれた發光帶は、焰の化學反應系中に存在する臭素分子 Br_2 に歸因するものである事が明かとなつた。尙この事實は又焰の發光帶及臭素の吸収帶は、共に同じく赤方へ暈してゐる事に依りても確かめられる。

2) W. Weizel, H. W. Wolff u. H. E. Binkle, Z. physik. Chem., B, 10, 459 (1930).

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

4) G. Nakamura, Mem. Coll. Sc. Kyoto Imp. Univ., A, 9, 335 (1926).

5) W. G. Brown, Phys. Rev., 38, 1179 (1931); 39, 777 (1932).

Table 2.

Comparison of the Absorption Bands of Bromine with the Emission Bands of the Flame.

No.	Absorption bands of bromine (by G. Brown) cm ⁻¹	Vibrational quantum number (v', v'')	Emission bands of the flame (by the author) cm ⁻¹	Calculated value cm ⁻¹	Difference cm ⁻¹
1			14541	14552.4	11
2 ₁			14700	14694.4	-6
2 ₂			14700	14714.6	15
3			14823	14832.9	10
4			14857	14860.1	3
5			14978	14967.8	-10
6			14995	15002.1	7
7			15135	15140.6	6
8	15169.2	(6,5)	15163	15170.2	7
9			15269	15275.5	7
10	15311.6	(7,5)	15305	15312.2	7
11	15450.0	(8,5)	15443	15450.7	8
12	15585.5	(9,5)	15579	15585.6	7
13	15624.6	(7,4)	[15605]	15624.6	20
14	15714.7	(10,5)	15719	15716.8	-2
15	15762.6	(8,4)	15763	15763.1	0
16	15845.1	(11,5)	15836	15844.3	8
17	15898.8	(9,4)	15893	15898.0	5
18	15967.2	(12,5)	15961	15969.1	8
19	16029.4	(10,4)	16021	16029.2	8
20	16078.4	(8,3)	16072	16077.7	6
21	16156.4	(11,4)	16155	16158.7	2
22	16214.0	(9,3)	16209	16212.6	4
23	16278.9	(12,4)	16276	16281.5	6
24	16343.4	(10,3)	16334	16343.8	10
25	16401.4	(13,4)	16398	16400.5	3
26	16472.2	(11,3)	16466	16471.3	5
27	16517.5	(14,4)	16508	16516.6	8
28	16594.4	(12,3)	16596	16596.1	0
29	16718.7	(13,3)	16712	16715.1	3
30	16789.1	(11,2)	16781	16788.3	7
31	16831.5	(14,3)	16827	16831.2	4
32	16912.9	(12,2)	16916	16913.1	-3
33	17033.7	(13,2)	17039	17032.1	-7
34	17150.0	(14,2)	17146	17148.2	2
35			17230	17232.3	2
36	17259.8	(15,2)	17254	17260.4	6
37	17353.3	(13,1)	17354	17351.3	-3
38	17368.4	(16,2)	17377	17368.8	-8
39 ₁	17472.1	(17,2)	17467	17473.0	6
39 ₂	17467.1	(14,1)	17467	17467.4	0
40 ₁	17572.0	(18,2)	17563	17573.1	10
40 ₂	17579.4	(15,1)	[17563]	17579.6	17
41	17667.6	(19,2)	17663	17669.1	6
42	17759.9	(20,2)	17762	17761.0	-1
43	17845.8	(21,2)	17852	17848.6	-3

〔v〕 Br₂ の發光帯に就て

臭素の發光スペクトルに関する研究は、その吸收スペクトルの研究に較べて甚だ少數である。而して吸收帯と全く一致する臭素の發光帯は、Br₂ 中の放電管に於ては未だ見出されてゐない。⁶⁾

Urey 及 Bates⁷⁾ に依れば臭素を含有する酸素を水素中に燃焼せしめた場合の焰には、紫外 3400 Å より可視部に近る一の連続スペクトルの他に、λ 4250~4675 Å の範圍に弱い帶スペクトルが現はれる。是は恐らくハロゲンと酸素との化合物に屬するものと考へられてゐる。本報に於ける水素と純粹の臭素蒸氣との燃焼の場合の焰には、斯くの如き波長範圍内に何等發光帯は認められない。

尙 Urey 及 Bates は此の焰に於て、著者の得たる Table 1. の如き發光帯 (λ 6430~5690 Å) は觀測して居らない。

R. S. Mulliken⁸⁾ に依れば臭素分子 Br₂ の正規状態は $^1\Sigma_g^+$ 、この勵起状態は Ou^+ に相當する。故に臭素の吸收帯は $Ou^+ \leftarrow ^1\Sigma_g^+$ 、焰に於ける臭素の發光帯 (Plate I.) は $Ou^+ \rightarrow ^1\Sigma_g^+$ なる電子轉移に依つて現はれるものでなければならない。夫れ故に勵起せられた臭素分子、即ち Ou^+ 状態の Br₂ が焰の中に於て生成してゐなくてはならぬ。次に化學反應により如何にして臭素分子が勵起を受けるかを考へるに先立つて、先づ焰中に於ける Ou^+ 状態の分子の有する振動エネルギーを、帶頭分析に依つて求めて見よう。

〔II〕 帶頭分析及び臭素分子の U(r) 曲線

〔i〕 發光帯の帶頭分析

焰に於ける臭素の發光帯 Table 1. に就て、帶頭分析を行つた結果は、Table 3. に示す如くである。表に於て單位は cm^{-1} 、括弧内の數字は強度である。

G. Brown⁵⁾ は臭素同位元素 (Br^{79} 及 Br^{81}) に依る臭素吸收帯の變位により、振動量子數の正しい値を求めてゐる。Table 3. に於ける v' 及び v'' の値は、斯くして定められた臭素分子の夫れ勵起及正規状態の振動量子數を表はしてゐる。

扱て Table 3. に於て、帶頭分析の結果により臭素の發光帯は、勵起状態 (Ou^+) に於ける $v' = 5 \sim 21$ なる振動状態より、正規状態 ($^1\Sigma_g^+$) に於ける $v'' = 1 \sim 7$ なる振動状態への電子轉移に際して現はれるものである事が分る。即ち發光帯に屬する勵起及正規状態の振動量子數 v' 及 v'' の値を次の如く決定する事が出来る。

$$\begin{aligned} v' &= 5, 6, 7, \dots, 21, \\ v'' &= 1, 2, 3, \dots, 7. \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} v' &= 5, 6, 7, \dots, 21, \\ v'' &= 1, 2, 3, \dots, 7. \end{aligned}} \right\} (1)$$

Brown⁵⁾ は臭素の帶系 ($Ou^+ \leftarrow ^1\Sigma_g^+$) に於ける帶頭の波數 ν を表はす公式を次の如く與へてゐる。

$$\begin{aligned} \nu &= 15831.2 + (163.81v' - 1.59v'^2 - 0.0087v'^3) \\ &\quad - (322.71v'' - 1.15v''^2) \text{ cm}^{-1} \dots \dots \dots (2) \end{aligned}$$

6) Y. Uchida and Y. Ota, Jap. J. Phys., 5, 59 (1928).

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

8) R. S. Mulliken, Rev. Mod. Phys., 4, 1 (1932).

Table 3.

Band Analysis of the Emission Bands in the Flame. [Br_2 , $\text{O}_2 \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$] $(v'$ and v'' are the vibrational quantum numbers of the excited and the normal states respectively.)

v''	1	2	3	4	5	6	7	
5						14700(1)		${}^1\Sigma_g^+$
6					15163(7)	14857(3)	14541(0)	
7				15605(6)	15305(8)	14995(5)	14700(1)	
8			16072(3)	15763(7)	15443(10)	15136(7)	14823(3)	
9			16209(5)	15893(9)	15579(10)	15269(8)	14978(5)	
10			16334(4)	16021(8)	15719(9)			
11		16781(3)	16465(4)	16155(7)	15836(8)			
12	17230(1)	16916(5)	16596(4)	16276(6)	15961(6)			
13	17354(2)	17039(5)	16712(4)	16398(5)				
14	17467(2)	17146(4)	16827(3)	16508(2)				
15	17563(1)	17254(3)						
16		17377(1)						
17		17467(2)						
18		17563(1)						
19		17663(1)						
20		17762(1)						
21		17852(0)						
22								

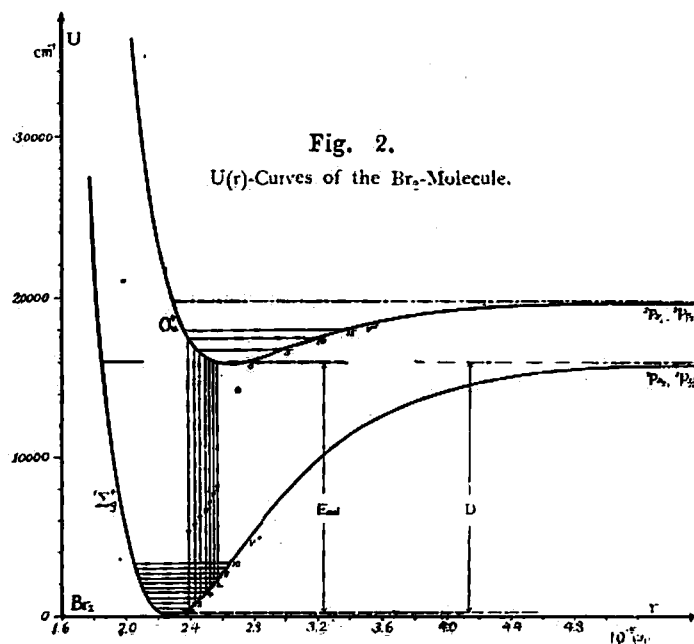
 O_2^+ 

Fig. 2.

 $U(r)$ -Curves of the Br_2 -Molecule.

Table 4.

Simplified Expression of the Band Analysis of Bromine in the Transition $O^+ \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$.

○ Observed in the absorption spectrum by G. Brown.

+ Observed in the emission spectrum of the Br_2-H_2 flame by the author.

v, v'	0	1	2	3	4	5	6	7
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	○	○						
...	...	...						
48	○							

今この公式(2)に於て、(1)の v' 及 v'' の値を代入し、帯頭の波数 ν を計算すれば、Table 2. の第四行目の計算値を得る。第三行目の焰の發光帯の帯頭の波数値と比較すれば、よく一致する事が分る。第五行目は其の誤差である。

Table 4. は臭素の吸収帯と發光帯との関係を示さんが爲に、臭素の帯頭分析表の數字を簡略して掲げたものである。表中○印は常溫に於ける臭素の吸収スペクトルに於て Brown によつて測定せられた帯、+印は著者に依つて水素中の臭素の焰の發光スペクトルに於て觀測せられたる帯を現はしてゐる。

次に臭素分子に於ける吸収帯及び發光帯の現はれる機作を一層明かにする爲に、臭素分子の $U(r)$ 曲線を畫いて見る。

〔ii〕 Br_2 の $U(r)$ 曲線

原子核間の距離 r に於ける二原子分子内の位置エネルギー U を表はす式は、Morse に依つて次の如く與へられてゐる。⁹⁾

$$U = E_e + D_e [1 - e^{-a(r-r_e)}]^2 \text{ cm}^{-1}, \\ a = 1/\sqrt{8\pi^2 c x_e \omega_e \mu / h} \text{ cm}^{-1} \quad (3)$$

又振動量子数 v なる二原子分子の振動エネルギー $G(v)$ は次式によつて表はされる。⁹⁾

$$G(v) = \omega_e (v + \frac{1}{2}) - x_e \omega_e (v + \frac{1}{2})^2 \\ + y_e \omega_e (v + \frac{1}{2})^3 - \dots \text{ cm}^{-1}. \quad (4)$$

但し $y_e \omega_e$ はその値が非常に小なる故に、 v が餘り大でない時は (4) 式の右邊第三項以下は切捨てて差支えない。

是等の式に於て E_e , D_e , r_e , ω_e , $x_e \omega_e$, $y_e \omega_e$ 及 μ 等の有する意味は、前報¹⁾に於けると同様である。臭素分子 Br_2 に對する是等の諸恒數の値は、Table 5. に表示する。

9) W. Jevons, "Report on Band-Spectra of Diatomic Molecules," 1932.

Table 5.

Molecular Constants of the Excited and the Normal States of the Bromine Molecule.¹⁰⁾

Constants	Ee	D		De	ω_e	$x_e\omega_e$	r_e	a
Units	cm ⁻¹	volt	kcal	cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹	10 ⁻⁸ cm	10 ⁸ cm ⁻¹
Ou ⁺ state	15910.5	0.462	10.65	3827.3	165.39	1.59	2.65	1.947
¹ Σg ⁺ -state	—	1.961	45.20	16057.5	323.86	1.15	2.28	1.655

Table 5. に於ける分子恒数の値は Jevons 著 Report on Band-Spectra of Diatomic Molecules¹¹⁾ より採用した。

是等の値を用ひ、(3) 式に依りて、分子の位置エネルギー U を計算すれば、Fig. 2. の如き所謂 Br₂ の $U(r)$ 曲線を得る。Fig. 2. は縦軸に内部エネルギー $U(\text{cm}^{-1})$ をとり、横軸に二原子核間の距離 $r(\text{cm})$ をとつて表はす。上の曲線は勵起状態 (Ou⁺ 状態)、下の曲線は正規状態 (¹Σg⁺ 状態) を表はしてゐる。又 (4) 式に依りて各状態に於ける分子の振動エネルギーを計算すれば圖に於て水平線を以て示した如く、振動階段が得られる。

前節 [i] に於ける帶頭分析の結果により、焰の發光帶は、Br₂ 分子の Ou⁺ → ¹Σg⁺, $v'=5\sim 21 \rightarrow v''=1\sim 7$ なる轉移の際に現はれる事が分つた。此の事實は Fig. 2. に於て、Franck-Condon の原理により、上より下に向ふ矢印を附した垂直線にて示す事が出来る。

扱て帶頭分析に依れば Ou⁺ 状態の臭素分子の振動量子数は $v'=5\sim 21$ しか現はれて居ない。 $v' < 5$ なる振動状態に屬する發光帶は Fig. 2. に於て Franck-Condon 原理によりて分る通り更に長波長となりて、使用せる寫眞乾板の感光範圍外に在るものと思はれる。故に焰中に存在する Ou⁺ 状態の臭素勵起分子は、主として振動量子数 $v'=21$ より以下の振動状態のものである事が分る。又 Table 3. 帶分析表より明かな如く、 $v' > 16$ に屬する發光帶の強度は非常に小なるが故に、Ou⁺ 状態の臭素分子は主として $v'=15$ より以下の振動状態に在るものと考えられる事が出来る。

[III] 化學反應機構と帶發光の機構

[i] 焰の發光機構

臭素及水素の燃焼反應系中に、Ou⁺ 状態に迄勵起せられたる臭素分子が存在しなければならぬ事は前章に於て明かになつた。本章に於ては臭素及水素の化學反應に際して、如何にして Br₂* (今後便宜上 Ou⁺ 状態の臭素分子を Br₂* にて表はす) が、生成され得るかと思ふ機作を、化學反應機構の上より論じて見ようと思ふ。

(1) 先づ臭素勵起分子 Br₂* を生成するには幾許の勵起エネルギーが必要であるかを考へる。凡て二原子分子の内部エネルギーには電子的エネルギー、振動エネルギー及び廻轉エネルギーが含まれてゐる。この中廻轉エネルギーはエネルギー量子が他の二者に較べて非常に小さいが故に顧慮の外において考へる。

Jevons¹¹⁾ の Report より臭素分子を Ou⁺ ← ¹Σg⁺ の如く勵起するに要する電子的エネルギー E_{mol} は

10) Table 5. に於て $D = D_e - G(0)$, 即ち D は D_e と零度振動エネルギーとの差にて、實際上の解離熱を表はす。今茲にては計算に用ゐない。後節参照。

11) W. Jevons, "Report on Band-Spectra of Diatomic Molecules," 1932, p. 280.

$$E_{\text{mol}} = 45,000 \text{ cal} \quad (\nu^{(0,0)} = 15831 \text{ cm}^{-1})$$

である。実際には尙是れに對して振動エネルギーを考慮に入れなければならない。今分子の勵起及び正規状態の振動エネルギーを夫々 $E_{v'}$ 及び $E_{v''}$ にて表はせば、實際に必要な勵起エネルギー W は次式にて表はされる。

$$W = E_{\text{mol}} + E_{v'} - E_{v''} \dots\dots\dots (5)$$

而して振動エネルギー $E_{v'}$ 及 $E_{v''}$ の値は前述の如く [II] [ii] の公式 (4) によりて, Table 5. の分子恒数を用ゐて計算する事が出来る。Table 6. に $E_{v'}$ 及び $E_{v''}$ の計算値を掲げる。¹²⁾ 随つて (5) 式を用ゐて勵起に要するエネルギー W を計算する事が出来る。之は (3) にて述べる。

Table 6.

Vibrational Energy of the Normal and the Excited States of the Bromine Molecule.

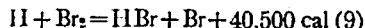
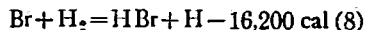
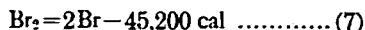
Excited state, $\text{O}u^+$		Normal state, $1^1_g^+$	
v'	$E', \text{ cal.}$	v''	$E'', \text{ cal.}$
0	0	0	0
1	500	1	900
2	900	2	1,800
3	1,400	3	2,700
4	1,800	4	3,600
5	2,200	5	4,500
6	2,600	6	5,400
7	3,000	7	6,200
8	3,400		
9	3,800		
10	4,200		
11	4,600		
12	4,900		
13	5,300		
14	5,600		
15	6,000		

(2) 次に勵起エネルギー W のエネルギー源は何處に在るか? 此の勵起現象は、化學反應に際して起り得るものであるが故に、そのエネルギーは必ず化學反應熱 Q より得來らねばならない。若し然りとすればこの化學反應は少くとも勵起エネルギー W よりも大なる反應熱 Q を發生するものでなければならない。

一般に我々は臭素及び水素の結合反應を次の如く書く。



但し此の反應は、光化學反應或は熱反應の數多の實驗結果に依り、(6) 式の如く簡單には行はれず次の如き形の反應機構を以て進む事が明かとなつてゐる。¹³⁾



即ち第一次反應 (7) に於て、熱エネルギーに依つて生成した Br 原子は、續いて

(8), (9) の如き第二次反應を起す。臭素及水素の燃焼反應の如き高温度の反應系に於ては (8) 及 (9) の反應は互に繰返へされて、所謂連鎖反應を形成し反應速度を増大すると考へる事が出来る。今この連鎖反應に於て (8) は吸熱反應であり、發熱反應は唯反應 (9) のみである。故に Br_2^* の勵起エネルギー W を供給するエネルギー源は (9) の反應熱でなければならない。

(3) 次に (9) に於て發生する反應熱 $Q = 40,500 \text{ cal}$ は果して W に對して十分であるか否かを吟味してみよう。

1. (5) 式に於て $E_{v'} = 0$ なる場合を考へる。言ひ換ふれば Br_2^* の最も低い振動状態迄勵起するに要するエネルギーを $W(0)$ とすれば

12) $E_v = hc \cdot G(v)$ erg, 又エネルギーの諸單位の間には次の關係がある。

1 volt = $8106 \text{ cm}^{-1} = 23,055 \text{ cal} = 1.59 \times 10^{-12} \text{ erg/molecule}$.

13) K. F. Bonhoeffer u. P. Harteck, „Grundlagen der Photochemie,“ 1933, S. 233.

$$W(O) = E_{\text{mol}} - Ev'' \dots\dots\dots (10)$$

にて表はされる。Q は少くとも W(O) より大であると考ふれば

$$Q \geq W(O) = E_{\text{mol}} - Ev'' \dots\dots\dots (11)$$

故に

$$Ev'' \geq E_{\text{mol}} - Q \dots\dots\dots (12)$$

この式に $E_{\text{mol}} = 45,000 \text{ cal}$ 及 $Q = 40,500 \text{ cal}$ を代入すれば

$$Ev'' \geq 4,500 \text{ cal}$$

となる。是は即ち Br_2 が勵起せられる爲には $^1\Sigma_g^+$ 状態に於て少くとも 4,500 cal 以上の振動エネルギーを所有してゐる事を表はす。Table 6. に於て $Ev'' = 4,500 \text{ cal}$ は丁度振動量子数 $v'' = 5$ の振動状態に存在する事に當る。故に最初に於て $v'' = 5$ 以上の振動状態に在る Br_2 分子は十分に勵起せられて、 Br_2^* を生じ得る事が分る。而して常溫に於ても尙 $v'' = 5$ なる振動状態の臭素分子の存在する事は、常溫に於ける臭素蒸氣の吸収スペクトル (Table 4. 参照) に於て $v'' = 5$ に屬する吸収帯の現はれてゐる事より明かである。溫度の上昇と共に分子は振動エネルギーを得て、益々高い振動状態に昇り得るが故に焰の如き高溫度の場合に於ては、 $v'' = 5$ 以上の振動状態の分子は、相當濃度に存在し得る事が明かである。

此の場合、焰の溫度に於て有する分子の平均運動エネルギーより二分子の衝突エネルギーを計算すれば、約 5,000 cal となる。故に Br_2 との衝突の際に有する運動エネルギーが、勵起エネルギーに加はり得るものと假定すれば、上の如く振動エネルギーの代りに熱運動エネルギーのみにて十分に勵起現象を説明する事が出来る。

II. 次に前章の終りに述べた如く、焰中には少くとも $v' = 15$ 迄の振動状態の勵起分子 Br_2^* が存在する事が明かである。Table 6. に依り $v' = 15$ に對する振動エネルギーは $Ev' = 6,000 \text{ cal}$ となるが故に、 $v' = 15$ なる振動状態に迄勵起するに要するエネルギーは

$$W(15) = E_{\text{mol}} + Ev' - Ev'' \dots\dots\dots (10')$$

今、之に加ふるに此の溫度に於て有する熱運動エネルギー $E_{\text{kin}} = 5,000 \text{ cal}$ が勵起作用に與かり得るものと假定すれば

$$Q + E_{\text{kin}} \geq E_{\text{mol}} + Ev' - Ev'',$$

$$\therefore Ev'' \geq 5,500 \text{ cal}$$

を得る。 $Ev'' = 5,500 \text{ cal}$ に相當する振動状態は、Table 6. に依り振動量子数 $v'' = 6$ に相當する。故に最初に $v'' \geq 6$ の如き振動状態に在る Br_2 分子は、十分に Br_2^* の $v' = 15$ の振動状態迄勵起せられ得る事が分る。

帶頭分析の結果 [II] [ii] より、焰中に生存する Br_2^* は主として $v' = 15$ より低い振動状態に存在するが故に、以上の考察に依りて、反應 (9) に於て發生する反應エネルギー $Q = 40,500 \text{ cal}$ の大さは、 Br_2 の勵起作用を十分に説明する事が出来る。¹⁴⁾

14) 焰の化學反應系中には勿論 H 及び Br 原子が生成してゐる。然し焰のスペクトル中には、是等の原子に基く輝線スペクトルを見出し得なかつたのみならず、又 H_2 分子に屬する多線スペクトルをも見出し得ない。この事は全く是等の原子又は分子の勵起エネルギー W が、(9) の反應熱 Q よりも遙かに大なるが爲に他ならないと考へられる。例へば H_2 , H 及 Br の發光スペクトルが觀測範圍内に現はれる爲には夫々少くとも次のエネルギーが必要であるからである。

H_2 , 318 kcal; H (Balmer α), 276 kcal; Br, 180 kcal.

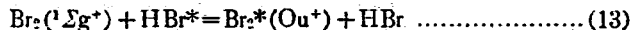
(4) 次に反応(9)の反応エネルギー $Q=40,500$ cal は反応完結直後に於て、如何なる形のエネルギーとして放出されるかを考へて見よう。



焰の温度は約 800°K であつて、この温度に於て有する分子の平均運動エネルギーは僅かに $2\sim 3 \text{ kcal}$ に過ぎない。故に、 $Q=40.5 \text{ kcal}$ が全部生成分子の熱運動エネルギーに變り得る事は考へられない。故に Q は殆ど生成分子の内部エネルギーとなつて現はれるであらう。生成分子 HBr には $Q=40.5 \text{ kcal}$ のエネルギー値の附近には電子的勵起状態を有しない。又 Br 原子には勵起エネルギー 10.5 kcal の $^2\text{P}_{3/2}$ 状態を有する他に、 Q の値の附近に電子的勵起状態を有しない。随つて若し HBr の廻轉エネルギーを考慮に入れないとすれば、 Q は HBr の振動エネルギーとして蓄へられてゐなければならない事になる。故に今反応(9)の完結直後に於て、反応エネルギー Q は、殆ど全部生成分子 HBr の振動エネルギーとして保たれると假定し、斯くの如き豊富なるエネルギーを内部エネルギーとして所有する HBr 分子を便宜上 HBr^* にて表はす事にする。

計算によるに、¹⁵⁾ 正規状態 $^1\Sigma$ に於ける HBr 分子が $Q=40.5 \text{ kcal}$ なるエネルギーを保有する爲には、丁度振動量子数 $v''=6$ なる振動状態に存在すれば可能なる事が分る。臭化水素の赤外吸収スペクトルの研究に於て、現在迄に $^1\Sigma$ 状態の HBr の $v''=2, 1, 0$ なる振動状態の存在は十分に確かめられて居るが故に、將來 $v''=6$ なる振動状態の存在も明かにされ得る事と思ふ。

(5) 扱て HBr^* が Br_2 に衝突する時は、 HBr^* の有するエネルギーを衝突分子 Br_2 に移し、是を勵起して $\text{Br}_2^*(\text{Ou}^+)$ を生ずると考へる事が出来る。茲に HBr^* の平均生命は相當長く、衝突迄に大部分の振動エネルギーを失はないものと假定する。



斯くして勵起せられた Br_2^* は再び、 $\text{Ou}^+ \rightarrow ^1\Sigma_g^+$ なる電子轉移を行つて正規分子に戻る。



此の際に焰のスペクトルに發光帯を現はす。茲に ν は發光帯の振動数である。

之を要するに焰に於ける帶スペクトル發光の機構は次の如く云ひ表はす事が出来る。即ち(9)なる反応に於て發生した反応エネルギー Q は、反応完結直後に於て HBr 内の振動エネルギーとして貯へられ、 Br_2 が是と衝突する時、そのエネルギーを授受して Br_2 は電子的勵起を受ける。斯くして勵起せられた Br_2^* 分子は帶發光を行つて再び電子轉移に依り正規分子に戻る。言ひ換ふればこの際に於ける帶スペクトル輻射のエネルギー源は、臭素及水素結合の化學反應エネルギーであつて、焰の帶スペクトル發光は、亦一種の「化學發光」であると云ふ事が出来る。

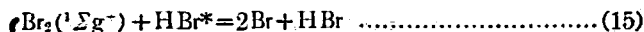
〔ii〕 燃焼反應に於ける連鎖反應の分枝機構

前節に於て、燃焼の焰に於ける帶發光の機構を明かにし得た。次に氣體が燃焼反應或は爆發反應を行ふ場合には、その化學反應機構中に分枝を行ふ連鎖反應が含まれて居なければならないと考へられてゐる。臭素及水素の燃焼反應に於ける連鎖の分枝は如何にして説明されるか。

(13)式に於て Br_2 を $\text{Ou}^+ \leftarrow ^1\Sigma_g^+$ の如く勵起するには $E_{\text{mol}}=45.0 \text{ kcal}$ を要した。然るに今 Br_2 の分解熱は Table 5. により $D''=45.2 \text{ kcal}$ である。即ち此の二の値は殆ど相等しく、 Br_2 に

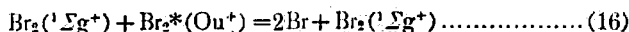
15) $\text{HBr}(^1\Sigma)$ の分子恒数 $\omega_e=2647 \text{ cm}^{-1}$ 及 $x_e\omega_e=44 \text{ cm}^{-1}$ を用ゐて公式(4)に依りて計算を行ふ。

HBr* が衝突した時は、(13)式の如く電子的励起作用が行はれると同時に、又一方に於て、



の如き Br_2 の分解反応が起り得るであらう。即ち斯くして生成した Br 原子は、再び(8)式に於ける新しい連鎖反応の種子となつて、茲に連鎖は枝分れを生ずる。

或は(13)式に依つて生成した $\text{Br}_2^*(\text{Ou}^+)$ は、前述の如く励起エネルギーとして丁度正規分子 Br_2 の分解熱に十分なるエネルギーを所有してゐる。夫れ故に今若し Br_2 と Br_2^* とが衝突すれば、エネルギー共鳴現象に依りて



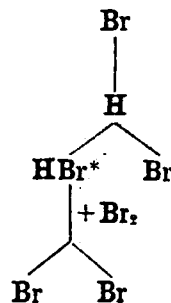
の如く前者は分解し、後者は正規状態に戻りて、茲に又連鎖反応の分枝を生ずる事になる。

或は又 Br_2^* 自身の解離熱は、Table 5. により $D^* = 10.7 \text{ kcal}$ に過ぎず、正規分子に較べて遙かに不安定である。それ故に單なる熱運動的衝突に依りても亦容易に分解するものと考へられる。W. Jost¹⁶⁾ は臭素及水素の光化学反応の研究より、 Br_2^* は衝突に依り容易に分解し易いものと考へてゐる。

斯くの如くして連鎖反応は分枝を重ねて、反応速度は急激に増大し、遂に爆發或は燃焼反應を惹起するに至る。 Br_2^* の濃度は Br_2 に比べて甚だ小であるから、連鎖反応の分枝に最も多く與かるものは恐らく(15)式であつて、(16)及び他の機構は之に較べて確率は小さいものと考へられる。即ち此の如き形式に依る連鎖の分枝は主として(8)―(9)―(15)―の如く行はれると考へられ、此の形式を圖示すれば Fig. 3. の如くなる。

(13)式及び(15)式に於て、何れがより大なる確率を以て行はれ得るかに就ては今論ずる事は出来ない。然し今假りに(13)及び(15)式が互に並行して同時に行はれるものと假定すれば、前者は焰に現はれる帯發光の機構を説明し、後者は燃焼反應に於ける連鎖反応の分枝機構を説明するものと見る事が出来る。

Fig. 3.
Schematic Expression
of the Branching of the
 $\text{Br}_2\text{-H}_2$ -Chain Reaction.



摘 要

1) 水素氣流中に於て臭素蒸氣の燃焼する焰の發光スペクトルに就て研究を行ひ、 $\lambda 6875 \text{ \AA}$ より $\lambda 5600 \text{ \AA}$ に至る間に於て約43個の帯スペクトルを見出した。尙此の他に $\lambda 4100 \text{ \AA}$ の邊りに紫外端を有する比較的弱い連鎖スペクトルの發光を見出した。

2) 焰の發光帯と臭素蒸氣の吸收帯との比較を行つた結果、帯頭の波数は完全に一致した。随つて此の發光帯は臭素分子に屬し、其の電子轉移は $\text{Ou}^+ \rightarrow ^1\Sigma_g^+$ に屬する事を明かに爲し得た。

3) 帯頭分析を行つた結果、臭素分子の發光帯に屬する振動量子数を次の如く定め得た。

$$v' = 5, 6, 7, \dots, 21; \quad v'' = 1, 2, 3, \dots, 7.$$

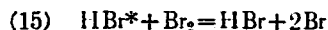
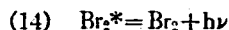
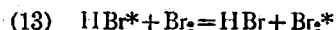
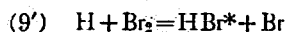
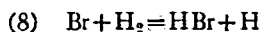
その結果大部分 $v' = 0 \sim 15$ の間の振動状態に在る臭素励起分子 (Ou^+ 状態) が焰の化学反應系中に生成して居る事が明かとなつた。

4) Morse 函数に依り、 Br_2 の $U(r)$ 曲線を書いて、以上の過程に就て説明を加へた。

16) W. Jost, Z. physik. Chem., 134, 92 (1928); B, 3, 95 (1929).

5) 燃焼反應に際しての臭素勵起分子 (Br_2^*) の生成機構を化學反應機構の上より論じ、而して焰の帶發光は一種の化學發光なる事を述べた。

6) 燃焼反應に際し、連鎖反應の分枝する機構を考察し、次の如き反應機構を提出した。



この中 (8) — (9') — (13) — (14) は帶發光の機構を與へ、(8) — (9') — (15) — 又は (8) — (9') — (13) — (16) — は連鎖反應の分枝機構を與へる。

終りに臨み、終始御懇篤なる御指導を忝うした堀場教授並に種々有益なる御示教を賜つた物理學教室木村教授に對して茲に厚く感謝の意を表する。

尙本研究の研究費の一部は日本學術振興會より補助を受けた。記して感謝の意を表はす。

昭和十年十月

京都帝國大學物理化學研究室にて