

Spektroskopische Studien über Reaktionsflammen. II. Die Reaktionsflamme von Quecksilber und Halogen.

Von Hitoshi TOMINAGA und Go OKAMOTO.

(Eingegangen am 6. August 1937.)

Einer der Autoren (O.)⁽¹⁾ teilte vor kurzem über das Flammenspektrum mit, das bei Einwirkung von Chlor auf Quecksilber emittieren wird. Er hat ein neues Band gefunden, das Haber,⁽²⁾ Kallmann⁽³⁾ und Kondratjew⁽⁴⁾ bei ihren Versuchen über Verbrennung von Quecksilber in Halogen nicht bemerkt hatten. Wir haben nochmals die Versuche von Haber und Kallmann wiederholt und neue Aufnahme von der Quecksilber-Brom-Flamme gemacht, dadurch es uns erklärbar wurde, welcher Art der Reaktionsmechanismus war, und wodurch die Bandenemission verursacht wird.

(1) Okamoto, *J. Chem. Soc. Japan*, **54** (1933), 702.

(2) Haber und Zisch, *Z. Physik*, **9** (1922), 302.

(3) Frank und Kallmann, *ibid.*, **34** (1925), 924.

(4) Kondratjew, *ibid.*, **45** (1927), 67.

Experimentelles. Um eine für die Versuche bequeme, stabile und lichtstarke Flamme hervorzubringen, war es nötig, immer einen Überschuss von Halogen zu gebrauchen. Bei Anwendung der Apparatur A in Abb. 1 hat das neue Band eine besonders deutliche Struktur. Spektrograph: Hilgersches „Constant deviation type“; Füßssches „Lichtstark“. Platte: „Wratten hypersensitive panchromatic“. Beleuchtungsdauer: 2 bis 5 Stunden mit „Constant deviation type“; 30 Minuten mit „Lichtstark“. Spektrogramm: Abb. 2.

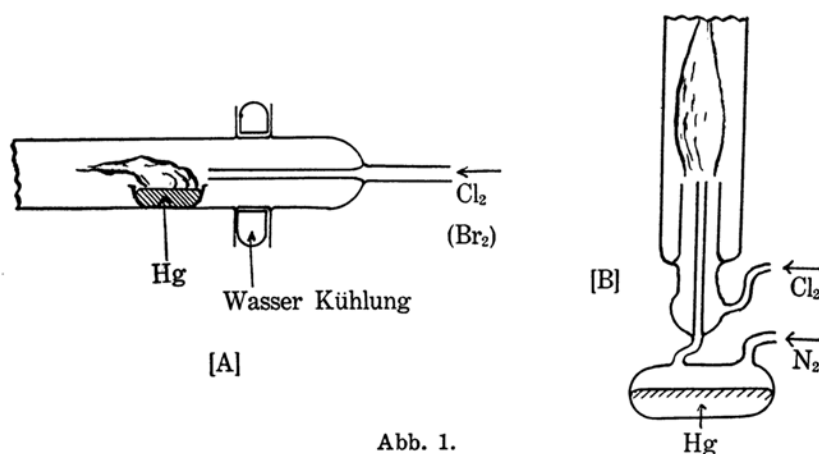


Abb. 1.

[A] sowie [B] von aussen bis ca. 300°C. elektrisch geheizt.

A. Flamme mit $\text{Cl}_2 + \text{Hg}$. Band(1), das seine Intensitätsmaximum bei 5600 Å hat und nach dem Gebiet der kürzeren Wellen zu diffus ist. Band(2), ein Band zwischen 6700 und 5700 Å.

B. Flamme mit $\text{Br}_2 + \text{Hg}$. Band(3), ein Band zwischen 6700 und 4300 Å.

Tabelle 1. Messungsergebnisse der Bandenkante.

| A. Flamme mit $\text{Cl}_2 + \text{Hg}$. | | B. Flamme mit $\text{Br}_2 + \text{Hg}$. | | | |
|---|------|---|------|------|------|
| 6519 Å | 6151 | 6602 Å | 6297 | 6065 | 5880 |
| 6436 | 6086 | 6569 | 6238 | 6029 | 5835 |
| 6358 | 6015 | 6476 | 6181 | 5994 | 5798 |
| | | 6413 | 6136 | 5953 | 5769 |
| 6214 | 5897 | 6365 | 6108 | 5914 | 5736 |

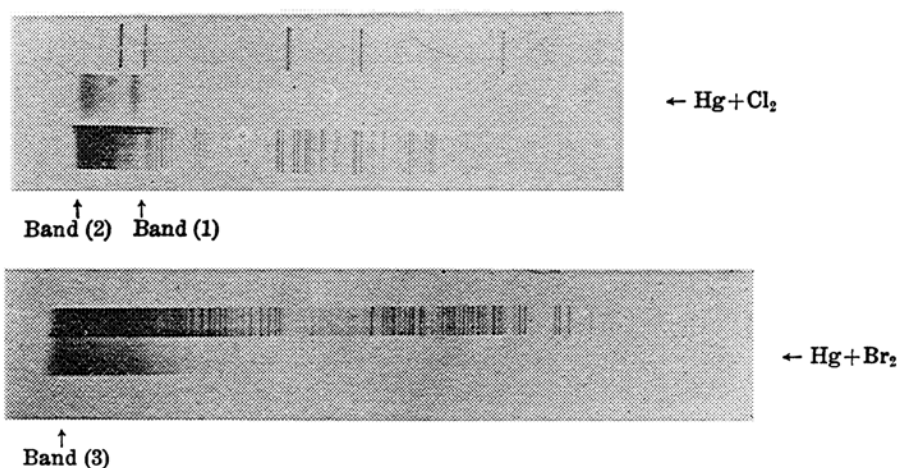


Abb. 2.

Erörterung der Resultate. Von der Analyse der oben angegebenen Spektrogramme ist es leicht zu vermuten, dass die Bande von zweiatomigen Halogenmoleküle verursacht werden. Unsere Bande zeigen hinreichend gute Übereinstimmung mit denjenigen, die Kitagawa⁽⁵⁾ bei der $\text{H}_2\text{-Cl}_2$ -Reaktion, und Brown⁽⁶⁾ bei molekularem Br_2 fand. Im ganzen sind diese Bande von der Übergang von $O_u^+ \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$.

Tabelle 2. Vergleich von der Bande der Reaktionsflamme mit der Absorption des molekularen Halogens.

| Cl_2 | | | |
|-------------------------|---------------|---------------|---------------|
| $\nu' \backslash \nu''$ | 4 | 5 | 6 |
| 2 | | | |
| 3 | | | |
| 4 | | | 15352 (15339) |
| 5 | 16638 | | 15550 (15537) |
| 6 | 16816 | 16300 (16257) | 15757 (15728) |
| 7 | 17008 (16957) | 16484 (16431) | 15957 (15903) |
| 8 | 17180 | 16638 (16627) | 16113 (16092) |
| 9 | 17350 | 16816 (16802) | 16300 |

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

(5) Kitagawa, *Rev. Phys. Chem. (Japan)*, **8** (1934), 1; **11** (1937), 25.

(6) Brown, *Phys. Rev.*, **39** (1932), 777.

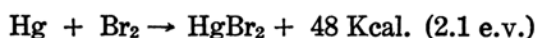
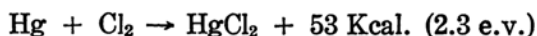
Br_2

| $\nu \backslash \nu''$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 6 | | | | | 15169 (15146) |
| 7 | | | | | 15311 (15223) |
| 8 | | | | | 15450 (15441) |
| 9 | | | | 15898 (15880) | 15585 (15593) |
| 10 | | | 16343 (16371) | 16029 (16031) | 15714 (15711) |
| 11 | | 16789 (16798) | 16472 (16488) | 16156 (16178) | |
| 12 | | 16912 (16909) | 16594 (16586) | 16278 (16297) | |
| 13 | 17353 (17334) | 17033 (17006) | 16718 (16683) | | |
| 14 | 17467 (17434) | 17150 (17138) | 16831 | | |
| 15 | 17579 | 17259 (17247) | | | |

$$\nu = 15831.2 + (163.81 \nu' - 1.59 \nu'^2 - 0.0087 \nu'^3) - (322.71 \nu'' - 1.15 \nu''^2)$$

Eingeklammerte Zahlen sind die von unseren Beobachtungen ausgerechneten Werte.

Nun möchten wir den Mechanismus der Entstehung des aktiven Chlor- bzw. Brom-Moleküls darlegen. Die Bildungswärme des HgCl_2 und des HgBr_2 aus den normalen Molekülen der Bestandteile ist wie folgt:

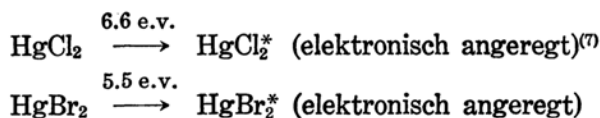


Die Aktivierungsenergien, die Cl_2^* bzw. Br_2^* erzeugen, müssen nach dem Anfangs- ν'' -Zustand der Moleküle verschieden sein, wie man aus der folgenden, mittels unserer spektroskopischen Daten ausgerechneten Tabellen ersieht.

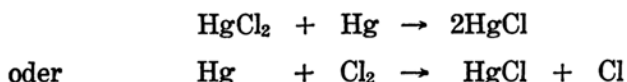
Tabelle 3. Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Anfangszuständen

| $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}_2^*$ | | $\text{Br}_2 \rightarrow \text{Br}_2^*$ | |
|---|----------|---|------------|
| $\nu'' = 0$ | 58 Kcal. | $\nu'' = 0$ | 50.6 Kcal. |
| 1 | 56 | | |
| 2 | 53 | 1 | 49 |
| 3 | 52 | | |
| 4 | 49 | 2 | 46 |

Aus den oben angegebenen Zahlen, könnte man folgern, dass die aus der Reaktion von Quecksilber mit Halogen entstandenen Quecksilberhalogenide, die ihre Bildungsenergie als eigne innere Energie in sich behalten, durch den Stoss zweiter Art andere Halogenmoleküle aktivieren, wenn nur bei Cl_2 $v'' > 2$ und bei Brom $v'' > 1$ ist. Diese innere Energie ist von solcher Grösse anzunehmen, dass sie als Schwingungsenergie im Moleküle vorhanden ist; für Elektronenenergie reicht sie nicht aus.



In Bezug auf die Ursache des diffusen Bandes(1) möchten wir annehmen, dass das HgCl -Molekül, das aus einer der folgenden beiden Reaktionen entstanden ist, durch den Stoss mit HgCl_2^* , aktives HgCl^* bildet, das der Bandenaussender sein kann.



Bei dem Brom ist die Entstehung eines Band(1)-ähnlichen Bandes ausgeschlossen, weil die elektronische Anregungsenergie des HgBr 2.5 e.v., also grösser als die Energie des HgBr_2^* (2.1 e.v.) ist.

Der Grund, aus dem kein Cl_2^* in $v'' > 2$ -Zustand bei der Reaktion $\text{Hg} + \text{Cl}_2$ zu finden ist, könnte darin liegen, dass es dem diffusen Band(1) superponiert und von ihm verdeckt ist.

Weitere Einzelheiten des Reaktionsmechanismus möchten wir später durch Anwendung reaktionskinetischer Methoden untersuchen.

Dem Gakuzyutu-Sinkokwai möchten wir an dieser Stelle auch für seine finanzielle Hilfe vielen Dank aussprechen.

*Chemisches Institut, Hokkaido Universität,
Sapporo, Japan.*

(7) Wieland, *Z. Physik*, **77** (1932), 157.