

ON EXPLOSIVE REACTIONS OF GASES.

I. Explosive Reaction of Oxyhydrogen Gas induced by a Heated Platinum Ribbon. (Filament Explosion).

By REMPEI GOTO.

(Abstract)

The object of the present investigation is to examine experimentally the condition necessary to allow a platinum ribbon (0.06 mm. $\times$ 1.0 mm. $\times$ 10 mm.) electrically heated in the atmosphere of oxyhydrogen to induce an explosive reaction. From the fact that the energy is applied through the surface of a solid, this filament explosion is considered to be the same as an explosive reaction taking place in a reaction vessel heated at high temperatures. Further, the fact that energy is concentrated in a small part of a reaction system suggests the similarity with the spark ignition.

In the present experiment, under various conditions of the gas phase, the surface temperature of the platinum filament was observed as follows.

When a platinum filament is heated in such a non-reacting gas as oxygen, hydrogen, nitrogen or the air, the surface temperature T reaches an equilibrium under the condition shown in the equation :

$$\frac{dT}{dt} = k_1 VI - W = 0. \quad (1)$$

where T is the mean surface temperature, V and I are the terminal voltage and electric current respectively ; W is the cooling effect caused by radiation, the conductivity of the lead wire used, and the conductivity and convection of a gas. Hence, the observed value of VI at each equilibrium temperature gives the relation between the cooling effect W and temperature.

The experimental results show that under a constant pressure there holds such a relation as

$$W = k \Delta T^n$$

where ΔT denotes the difference between the surface temperature and room temperature (Fig. 5 ~6). The value of n is found to be approximately 1.4 for each gas. The value of k is largest for hydrogen, and there is little difference among those for oxygen, nitrogen and the air. The thermal equilibrium of a platinum ribbon in a mixed gas of oxygen and hydrogen obeys equation (1) below a certain temperature and the equilibrium temperature depends on its composition rather than on the total pressure. But above a critical temperature the equilibrium relation is readily broken, which indicates that a catalytic reaction suddenly takes place on the surface of platinum. This is verified from the relation between electric heating power and the surface temperature (Fig. 8 ~ Fig. 11).

The increase of electric heating power, the increase of pressure of reacting gases and the

baking out process of the platinum surface intensify the surface reaction in question so that the reaction proceeds from the surface into the gas phase; hence explosion takes place. It was not observed that the explosive reaction takes place before the equilibrium of the surface temperature is broken.

In other words, the occurrence of the explosive reaction of a gas necessarily follow the intensification of the catalytic reaction on the platinum surface above a certain critical value. This is confirmed by the evidence that when the platinum surface has been previously washed with a dilute solution of potassium chloride, potassium iodide or sodium chloride, the reaction starts at a markedly higher temperature, so that the 'explosion temperature' seems to rise higher.

The above-mentioned facts lead to the following conclusion the explosive reaction of a gas induced by a heated solid surface is preceded by a sudden surface reaction and 'the explosion point of a gas' denotes the starting point of this sudden surface reaction. Such a sudden surface reaction corresponds to "the spark" in the case of a spark ignition. The energy locally concentrated in a small part activates the adjacent part where a reaction zone accompanied by emission of light and heat, i.e. flame, is generated, which is propagated farther towards the unaffected part. In short, the explosive reaction induced by a spark or a heated ribbon is to be considered as a flame propagation phenomenon whose starting point is the spark or the ribbon. This suggests also that the explosive reaction observed in a highly heated reaction vessel may take place under the similar mechanism.

*Chemical Institute,
Kyoto Imperial University.*

(July, 29, 1942)

氣體爆發反應の研究 (第1報)

加熱白金纖維に依る酸素水素爆發反應の誘起¹⁾

後 藤 廉 平

摘 要

酸素水素混合氣中で、白金纖維を加熱して爆發反應を誘起せしめる時には、爆發反應に先立つて、白金表面上に急激發熱反應が起る事を、表面温度の觀察に依て確認し、一般に高温固體表面の存在の下に誘起される氣體爆發反應の所謂發火點(或は爆發點)は、單に氣相條件のみに依て規定されるものに非ずして、固體表面の觸媒能と密切なる關係がある事を推論した。

目 次

I 緒 論

II 實驗裝置及び實驗方法

III 加熱纖維の熱平衡に関する考察

1. 非反應系に於ける加熱纖維の平衡温度と冷却効果
2. 纖維温度の時間的變化
3. 反應系中に於ける纖維の熱平衡

IV 實驗結果

1. 非反應系に於ける纖維の熱平衡
2. 酸素水素混合氣中に於ける纖維の加熱條件と表面熱平衡
3. 反應氣體の壓力と纖維の温度變化

4. 表面發熱の誘導期間

5. 表面發熱現象に伴ふ壓力變化

6. 反應氣體の組成と纖維熱平衡曲線

7. 窒素の影響

8. アルカリ鹽類の影響

9. グリース蒸氣の影響

V 實驗結果に對する考察

1. 加熱纖維の表面反應と爆發反應

2. 爆發點と發熱點

3. 纖維點火と爆發波(火焰)の傳播

VI 結 論

I 緒 論

Semenoff の氣體熱爆發反應の理論に依れば、或組成の爆發性混合氣體の爆發限界壓 P_0 と爆發温度 T_0 との間には、

$$\log \frac{P_0}{T_0} = \frac{A}{T_0} + B \quad (A)$$

$$\text{或は} \quad \log P_0 = \frac{A}{T_0} + B \quad (B)$$

に依て示される様な關係があるとされて居る。²⁾

1) 本研究の一部は先に堀場教授と共著にて *Proc. Imp. Acad.*, 16, 218 (1940) に發表されたものである。

2) Semenoff: "*Chemical Kinetics and Chain Reactions*", Oxford, p. 83 (1935)。

この関係は、氣體の爆發條件が一定の組成の下に於ては、その氣體の壓力と溫度とに依て一義的に決定されると云ふ事を前提として理論的に導かれたものである。然るに硝子容器内に於ける酸素水素混合氣の低壓爆發反應に關する木俣、青水及び後藤³⁾等の實驗に依れば、爆發條件は單に、壓力、及び溫度のみならず、溫度の上昇速度、金屬の存在、及び反應容器内壁の前處理等に依て著しい影響を受ける事は明かである。これは換言すれば、混合氣體の組成及び壓力史では、爆發溫度は規定されないと云ふ事になる。少く共高温硝子容器内に於ける爆發反應に於ては、爆發溫度迄反應系の溫度を上げる爲に熱エネルギーは固体表面を通して與へられねばならないのであるから、爆發反應の誘起條件と反應容器の表面との關係が重要な意味をもつ事は容易に推察される處である。

此等の問題に關聯して、加熱固体表面、特にその溫度變化と爆發誘起條件との關係を觀察し、所謂爆發溫度なるものの實驗的意義を考察せんとするのが本研究の目的である。

II 實驗裝置

第一圖は實驗に用ひた裝置の主要部分を示すものであつて、反應管は直徑約 10 cm の球形

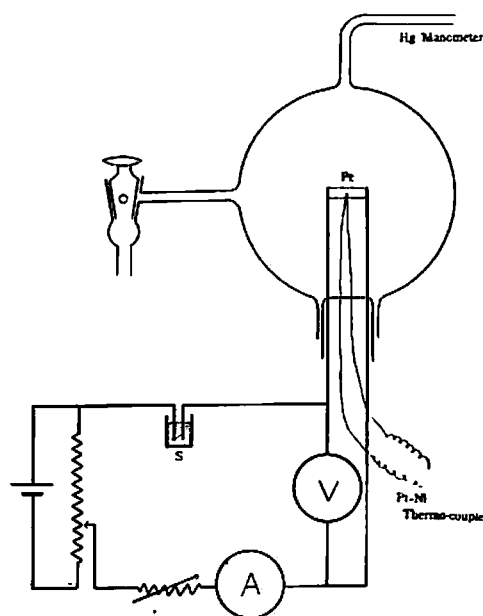


Fig. 1.

硝子容器である。この中央部に幅約 1 mm、長さ 10 mm、厚さ 0.06 mm の白金リボンを直徑 1 mm のニツケル棒及び Kovar-B 線 (B. S. ≈ 19) を經て挿入し、之を圖に示す様な配線に依て電氣的に加熱するのである。この時白金リボンの表面の溫度は全面的に一樣ではなく、ニツケル導線に近い部分と中央部とで非常に違ふのであるが、大體中央部に太さ 0.1 mm の白金—ニツケル熱電對を熔接して、その電動力をミリボルトメーターで讀む事にした。斯くして觀測される溫度は上記白金の表面の中の比較的最高溫度に近い或一部分の値を示すに過ぎないものであつて、以下に述べる實驗記錄に於ては、この局部的溫度を平均溫度と見做して、これと種種の實驗條件との相對

的關係を問題にし様とするのである。白金—ニツケルの熱電對の較正はその儘の状態では行ひ難いので、Landolt-Börnstein の恒數表に依る事にした。この時熱電對の熔接がなる可く一點に於て行はれないと加熱電源の影響がミリボルトメーターに現れる恐れがあるから、加熱電源

3) 木俣、青水、後藤：本誌 15, 42 (昭16)。

の極を交換してもミリボルトメーターの示度に變化がない様に熔接する事が必要である。白金はとりつける前に熱濃硝酸中で煮沸してよく水洗したものを用ひた。酸素及び水素は共に市販のものを用ひ、固體炭酸と五酸化燐に依て水分を除去した丈である。

實驗方法としては白金纖條の表面溫度或はその時間的變化と爆發反應の誘起條件との關係を觀察せんとするものであるが、先づ種々の氣相條件に於て白金纖條の熱平衡が如何なる形式の下に成立するかと云ふ事に就て考察して見る。

III 加熱纖條の熱平衡に関する考察

(1) 加熱纖條の平衡溫度と冷却效果

或氣體中或は真空中に於て電氣的に加熱された白金纖條は、後に述べる様な白金表面に於ける觸媒反應が起らぬ限り、Joule 熱と冷却效果との相對的關係に依て熱平衡を保ち得ると考へられる。今纖條の端子電壓を V 加熱電流を I とし、種々の冷却效果の内白金表面の熱輻射に依るものを單位時間に就て W_R 、導線の傳導に依るものを W_L 、氣體の傳導及び對流に依るものを W_C とすれば、纖條の平均溫度 T の時間的變化は次の如く與へられる。

$$\frac{dT}{dt} = kVI - [W_R + W_L + W_C] \quad (1)$$

真空中に於ては $W_C = 0$ となるから (1) は次の如く書直される。

$$\frac{dT}{dt} = kVI - [W_R + W_L] \quad (2)$$

一般に加熱效果が一定の時冷却效果と溫度との關係は第2圖の如きものと考へられるから、この交點 T_0 なる溫度で纖條の熱平衡が成立するものと考へられる。即ち

$$\frac{dT}{dt} = 0$$

從て、(1)、(2) から平衡溫度 T_0 に於ては、

$$W_R + W_L + W_C = k_1 V_1 I_1 \quad (3)$$

$$\text{或は} \quad W_R + W_L = k_1 V_2 I_2 \quad (4)$$

從て平衡溫度 T_0 と、その時の加熱電力 VI との關係を實驗的に求めると、氣體中或は真空中に於ける

冷却效果と平衡溫度との關係が得られるわけである。又或一定溫度 T_0 に於ける氣體中及び真空中の平均加熱電力 $V_1 I_1$ 及び $V_2 I_2$ を知れば (3) と (4) より

$$k_1(V_1 I_1 - V_2 I_2) = W_C \quad (5)$$

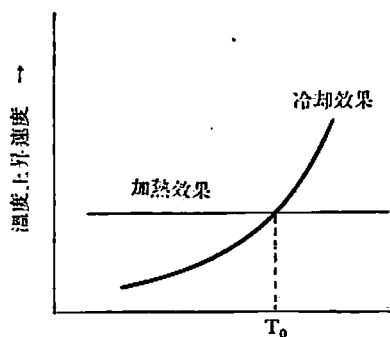


Fig. 2.

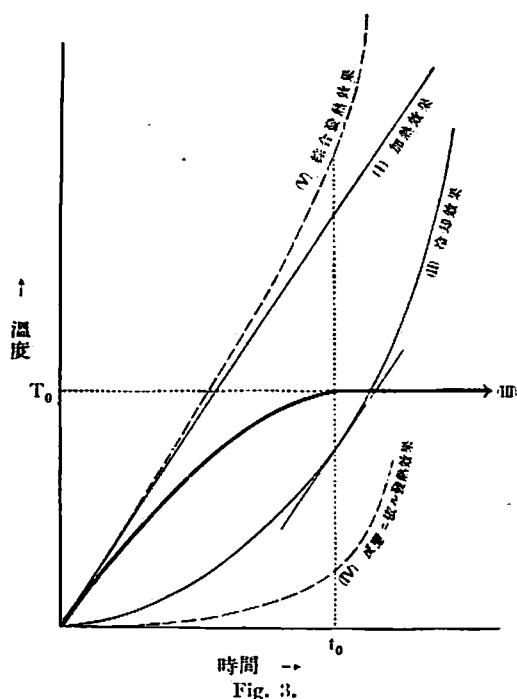


Fig. 3.

なる關係に依て、氣體に依る冷却効果と温度の關係も得られる事になる。

(2) 纖維温度の時間的變化

今(1)或は(2)式に依て示された平衡關係が成立する迄の時間的經過に就て考へると、加熱効果及びそれに對應する冷却効果は、夫々第3圖の直線 (I) 及び、曲線 (II) の如き形で示される。⁴⁾ 從て纖維温度は電流を通じ始めてからこの加熱及び冷却の増大率が等しくなる迄上昇して茲に平衡狀態が成立すると考へられるから、温度上昇は大體第3圖曲線 (III) の如き經過をとるものと推定される。

(3) 反應系中に於ける纖維の熱平衡

以上述べた纖維の熱平衡關係は、何れも

真空中或は非反應性混合氣中の場合であるが、次に酸素酸素混合氣の如き、反應性氣體中に於ける、白金纖維の熱平衡に就て考へる。

この場合には、冷却効果の性質は前と同様と考へられるが、發熱効果としては電氣的加熱の外に表面反應に依るものを併せ考へねばならない。

即ち熱平衡式は全冷却効果を W とすると、

$$\frac{dT}{dt} = k_1 VI - W + \frac{Sq}{C} \frac{dx}{dt} \quad (6)$$

となる。但し、 $\frac{dx}{dt}$ は白金纖維の單位表面積に對する平均反應速度で S は全表面積、 q は 1 mol に就ての反應熱、而して C は纖維の熱容量である。然るに一般に反應速度と温度との關係は次の如く表される。

$$\frac{dx}{dt} = Ae^{-E/RT} f(c)$$

但し、 A は温度に無關係の恒數、 $f(c)$ は反應分子の濃度 c の函數で、 E は活性化エネルギーである。要するに上記反應速度は温度に關して、指數函數的に急激に増大する性質のものである。而して後に示す様に W は近似的に ΔT^n に比例する値であるから、(6) 式は次の如く書直される。

4) 冷却効果は單獨に變化するものではなく、加熱效果に對應して變化するのである。即ち曲線 (II) は假想的なものである。これは次に述べる曲線 (III) に就ても同様である。

$$\frac{dT}{dt} = k_1 VI - k_2 \Delta T^n + \frac{Sq}{C} A e^{-E/RT} f(c) \quad (7)$$

但し ΔT は表面温度と室温との差である。

今、反応生成物質に依る促進或は抑制作用を無視し得ると考へて、表面反応の爲の發熱效果

が第3圖の曲線 (IV) の如く表し得るものとする、(I) と (IV) との綜合發熱效果は同圖曲線 (V) の如く表し得る、この綜合發熱效果と、冷却效果との温度に關する増大率の相對的關係を圖に示すと第4圖の如く三種類の場合が考へられる。但し Q は單位時間に就ての發熱量或は失熱量である。

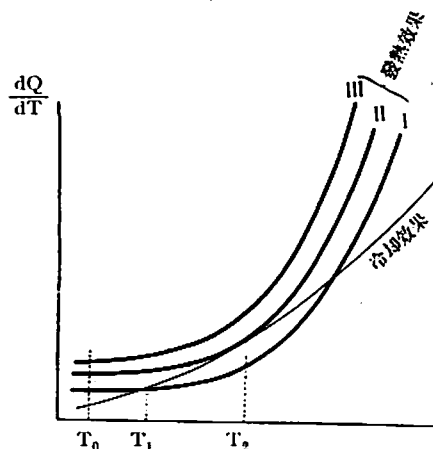


Fig. 4.

即ち同圖曲線 (I) の場合には反應系の温度は T_1 に於て平衡状態となり、反應は等温定常的に進行するのであつて、これは不均一系觸媒反應の動力學的研究が可能となる爲の必要條件の一つである。次に曲線 (III) の場合には常に、發熱效果の増大率は冷却效果のそれより大となつて、纖維の熱

平衡が成立する様な温度が存在しない事になる。即ちこの時には纖維には表面反應と共に急激な發熱反應が起るわけである。併しこれは、必ずしも反應速度が無限に大きくなるとか、或は直ちに爆發反應になるとか云ふ事を意味するものではない。唯表面温度の平衡が成立しないと云ふ丈である。

最後に曲線 (II) は上の二つの場合の限界に相當するもので、この時温度 T_2 はその限界温度を示す事になる。

IV 實驗結果

(1) 非反應系に於ける纖維の熱平衡

第1圖に示した装置を用ひ真空中並に種々の非反應性の氣體中に於て、白金纖維に電流を通じると、約30秒にして高温計の針は靜止して、纖維温度が平衡状態に達する事がわかる。この時の加熱電力と高温計の読みとを圖に示すと第5圖の様になつた。

この場合、熱平衡に在る纖維に關して各加熱電力は(3)及び(4)式に示した様に夫々真空中及び種々の氣體中に於ける冷却效果に相當するものである。これらの結果に就て夫々加熱電力と纖維温度との對数をとつて圖示すると第6圖の様になつた。この結果から冷却效果と温度との間に夫々次の如き關係のある事がわかる。

$$W_R + W_L = k_2 \Delta T^n \quad (8)$$

$$W_R + W_L + W_C = k_2' \Delta T^n \quad (9)$$

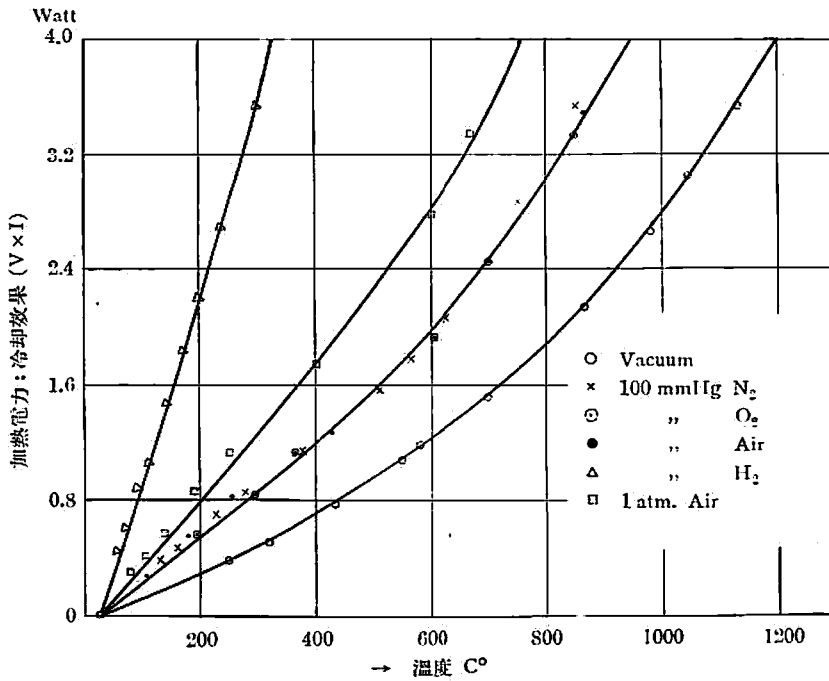


Fig. 5.

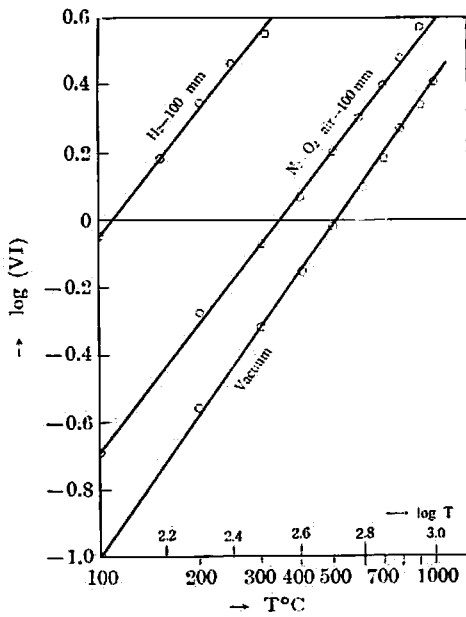


Fig. 6.

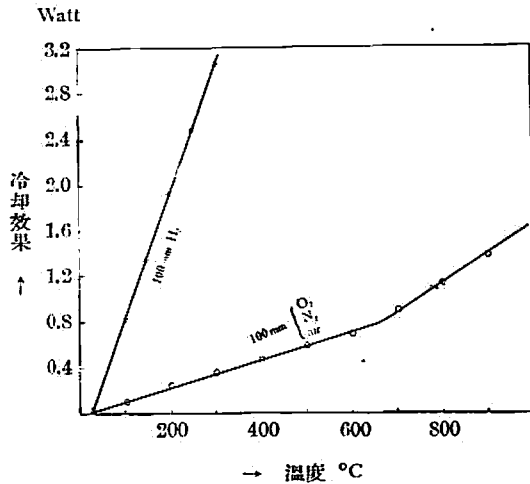


Fig. 7.

茲に k_2 及び k_2' は夫々冷却係数, ΔT は表面温度と室温との差であるが, T が大きい範囲では近似的に, 實測表面温度と見做し得ると考へられる. 而して第6圖の各直線が大體平行

となる事から n は近似的に一定値をとり圖から大體 1.4 なる事がわかる。

而して各直線が縦軸を截る點から冷却係數 k_2 及び k_2' の對數が與へられる。これからも水素の冷却係數が著しく大きい事及び窒素、酸素、空氣の冷却係數が殆ど等しい事が示される。

第5圖の各曲線に就て各溫度に於ける加熱電力を眞空の場合に比較すると、夫々の氣體の、その溫度に於ける冷却効果が與へられるが、之を圖示すると、第7圖の様になる。即ち比較的低温に於ては大體溫度に比例して増大して居る。即ち近似的に

$$W_c = k_2'' \Delta T$$

なる關係のある事がわかる。但しこれらの冷却効果は各氣體の對流及び傳導の綜合的效果であつて所謂熱傳導度そのものではない。第5圖に示す様な加熱平衡曲線に對する壓力の影響は比較的小さく、本實驗の様に 30 mm ~ 100 mm Hg の範圍では、組成の影響に比して遙に小さい。

(2) 酸素水素混合氣中に於ける纖維加熱條件と表面熱平衡

第8圖は酸素水素の比 1:2、壓力 50 mm の混合氣中で、白金纖維を一定電力に依て加熱する時に認められる表面溫度の時間的變化を示すものである。即ち比較的加熱電力が小さい時、即ち表面溫度が低い時には曲線 (I) に依て示される様に表面溫度は約一分以内に平衡狀態に達し長時間に亘つて、この狀態が持續される。この間は反應系の壓力の變化は殆ど認められ

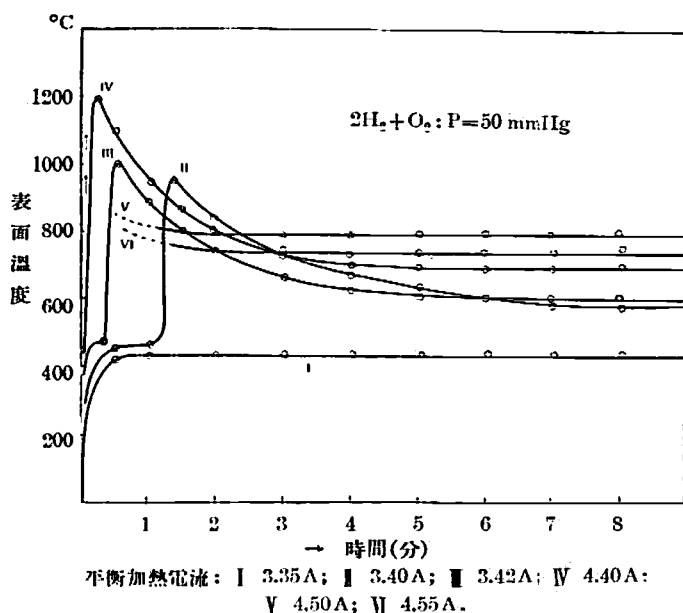


Fig. 8.

ないから、表面反應は起つて居るとしても極めて小さいものと考へられる。

更に電力を増して行くと曲線 (II) の様に或時間の經過後急に溫度平衡が破れて、白金表面は自動的に赤熱される事が認められる。この時表面溫度は最高 1000°C 以上にも達して居る筈であるが、必しも爆發反應は誘起されない。

而して、この急激な發熱現象は可成り速かに減衰して始めの平衡溫度より高い或平衡溫度に到達する。この時反應

系の壓力は比較的緩慢な減少を示す事から、上記急激發熱現象の現れた時には白金纖維に依る觸媒反應が起つて居る事が推察される。而してこの觸媒反應が、反應氣體がまだ充分多量に

存在するにも拘らず (Fig. 11 参照), 又急に減衰すると云ふ事實は反應の開始と共に反應抑制現象が附隨して起つて居る事を示すものである。これは反應生成物質の表面吸着の爲か、或はその擴散速度がおそい爲と考へられる。

尚、加熱電力を増して行くと、曲線 (III) (IV) (V) (VI) に示す様に平衡破壊の割合が増大して終には急激發熱と同時に反應系全體に亘る發光及び衝擊性音響を伴つて急激な壓力減少が認められる。即ち、爆發反應⁹⁾が起つた事が認められるのである。この時には、高温溫度計の針は殆ど静止して、最早表面の溫度上昇に追隨する事が出来ない。併し瞬間的に肉眼で認められる白金織條の白熱狀態から、急激溫度上昇の起つて居る事は明かで、少く共 1000°C 以上にも達して居ると推察されるが、正確に何度で爆發反應が起つたと云ふ事はわからない。

而して、第8圖の曲線 (I) は第4圖 (I) に、(IV) (V) (VI) は第4圖 (III), そして (II) 及び (III) は第4圖 (II) に夫々對應する場合であると考へられる。

(3) 反應氣體の壓力と織條溫度變化

第8圖曲線 (II) の加熱條件即ち表面反應の現れ始める様な加熱條件に電氣回路を調節して置いて、反應容器に種々の壓力の反應氣體を入れ、瞬間的に水銀スイッチ(第1圖 S)を閉ぢて溫度變化を觀察すると、第9圖の様になつた。同圖曲線 (III) (IV) (V) は何れも爆發が起つた場合である。

即ち溫度平衡の破れる様な狀態に於ては、壓力が増す程發熱効果は大きく、その溫度上昇速度が或限界値を超えると爆發反應になると云ふ事になる。併し、この場合にも何度で爆發反應が起つたと云ふ事は云へない。

(4) 表面發熱の誘導期間

第8圖の曲線 (II) (III) (IV) に於て、表面反應に依る發熱効果が現れるのに誘導時間とも云ふ可き準平衡狀態がある事が示されたのであるが、この期間は加熱條件を一定にした丈では、一定値を示

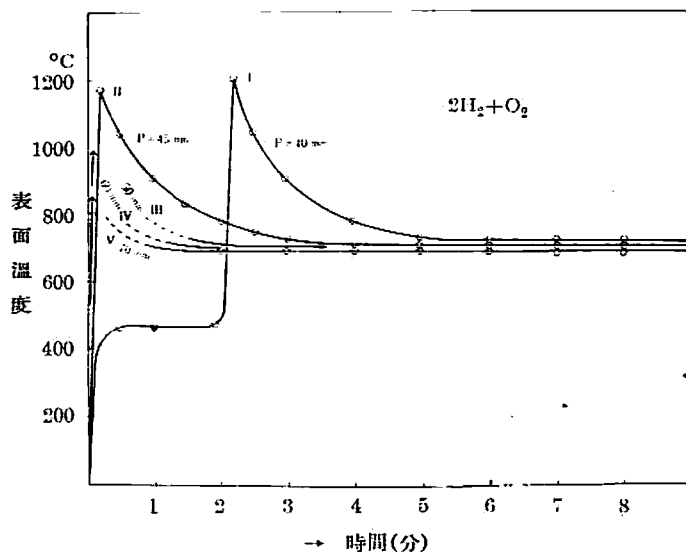


Fig. 9.

さない。これは白金織條の履歴効果に屬するものであつて、反應を繰返す毎に、この時間は延長し、實驗前に豫め真空中で短時間高溫度に加熱すると短縮する性質のものである事がわかつた。

5) 即ち、光、音、及び壓力の急激變化を以て、爆發反應の實驗的定義として居る事になる。

即ち第10圖は各實驗毎に纖維の前處理を施さぬ場合には、(I), (II), (III), (IV) と實驗を繰返す度に次第に、誘導期間が延長し、遂には急激温度上昇は起らなくなり、曲線 (IV) に示す様に緩慢な温度上昇を示す丈になつて了ふ事を示すものである。この様な状態になつた纖維を眞空熱處理(約1200°Cで3分間)を行ふと、第10圖曲線 (V) に示す様に、再び急激發熱反應が起る。第11圖は曲線 (I) に示す様な白金纖維に反應毎に 1200°C 30秒間の眞空熱處理を施すと、曲線

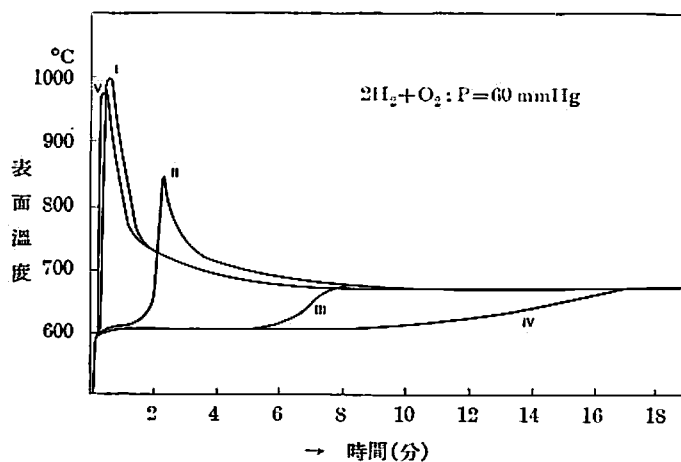


Fig. 10.

(II), (III), (IV)の順に誘導期間が短縮されて、時には爆發反應を起すに至る事を示して居る。これらの事實は反應中に表面の活性度を減衰せしめる様な觸媒被毒現象が起つて居る事、及びその被毒現象は、眞空熱處理に依て或程度迄除去される事を示すものであると考へられる。従つてこの平衡破壊の限界條件を一定にする爲には、一定の眞空熱處理を

施さねばならぬと云ふ事になる。それで以下の實驗に於てはこの表面前處理は眞空中 (10^{-5} mm Hg) で約 1200°C に於て5分間加熱する事にした。

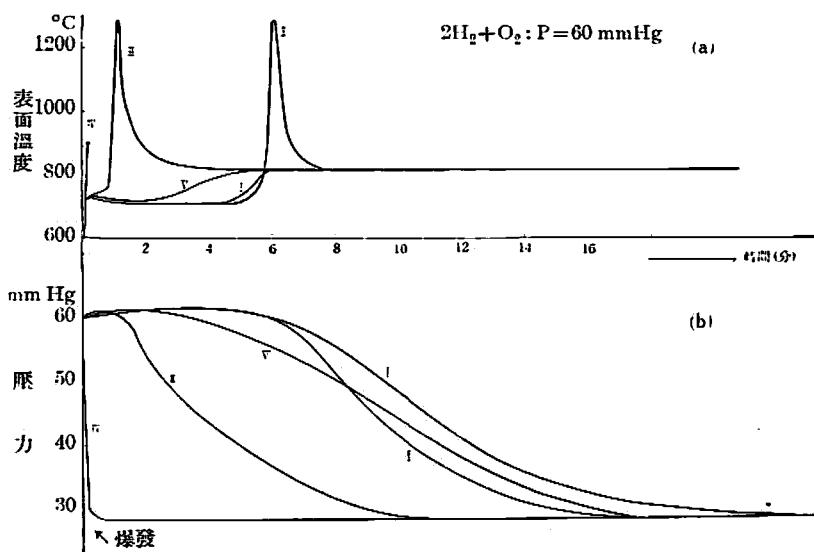


Fig. 11.

(5) 表面發熱現象に伴ふ壓力の變化

第11圖 (a) に示す様な表面發熱現象、即ち表面反應の起つて居る時に同時に反應系の壓力變化を觀測すると第7圖 (b) の様になる。即ち曲線 (III) や (II) の様に急激發熱效果の認められる時も (I) や (V) の様に緩慢發熱效果を示す時でも爆發反應の起つた時を除いて全壓力の變化は比較的緩慢で、夫々大體に於て壓力減少速度には反應初期を除いて大差がない事を示して居る。即ち局部的急激反應や、白金表面の活性度の差は全壓力の變化には餘り強くは現れて居ない、又緩慢な表面反應の進行中は、纖維溫度は大體一定狀態に保たれて居る事がわかる。

(6) 反應氣體の組成と纖維熱平衡曲線

次に一定壓力の下に酸素及び水素の種々の割合の混合氣に就て電力と平衡溫度の關係を見ると第12圖の如き結果が得られた。(點線は溫度平衡の破れた事を示して居る。)

即ちこれは先に單一氣體及び非反應性混合氣に關して得られた第5圖に對應するものであるが、兩圖を比較して、明かに表面反應の影響が認められる。即ち各組成の酸素、水素混合氣に於ては、溫度上昇と共に、先に得られた

$$W = kAT^n$$

なる關係から違背して、或溫度に於て終に溫度平衡が破壊されるのである。この場合酸素水素の比が (3:1) 及び (1:1) の場合には壓力が 30 mm Hg 以上では、溫度平衡が破れると同時に容易に爆發反應に移るが (1:2) 及び (1:3) の場合には強い表面反應が起る丈である。壓力の増加と共にこの爆發反應の起り得る酸素水素の組成限界は水素の多い方に移る傾向がある。

第12圖からも明にわかる様に水素の割合が増すと共に混合氣に依る冷却效果は急激に増大して、水素の冷却曲線に近づく。即ち冷却效果が大きくなるに従て、溫度平衡が破壊された後表面反應が主として起り、爆發反應は起り難くなる傾向が認められる。然るに、各組成を通じて溫度平衡の破れ始める溫度 (假に發熱點と呼ぶ事にする) には大差なく、一定の大きさの纖

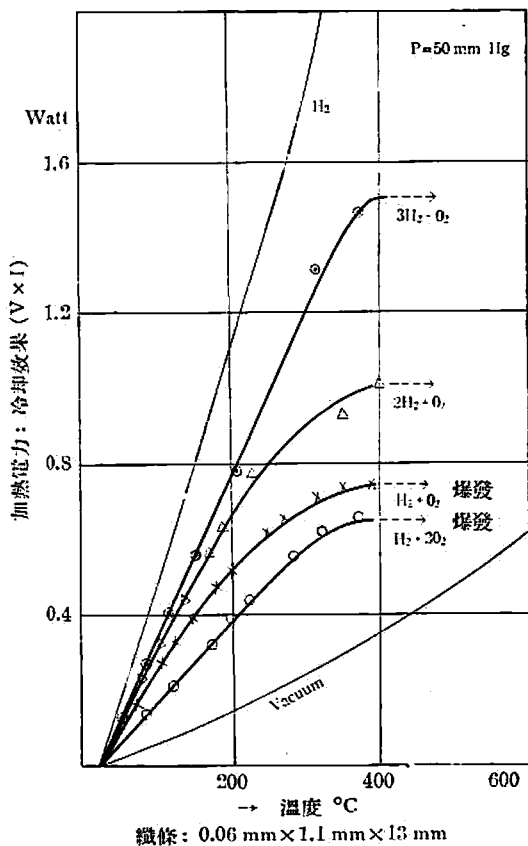
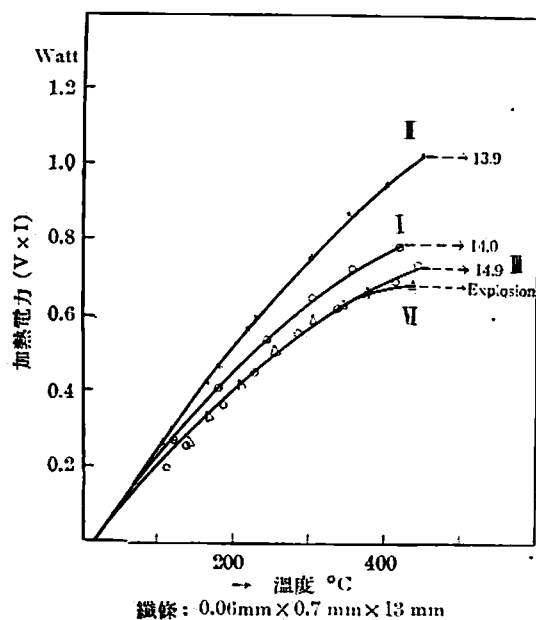


Fig. 12.

條に関しては大體近い値を示して居る事は注意す可き事實である。⁶⁾ 壓力 20~100 mm の範圍内に於ては、發熱點に對する壓力の影響は殆ど認められない。



鐵條: 0.06mm × 0.7 mm × 13 mm

Fig. 13.

I: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 50 \text{ mmHg}$
 II: [I] + 10 mm H_2
 III: [I] + 10 mm N_2
 IV: [I] + 10 mm O_2

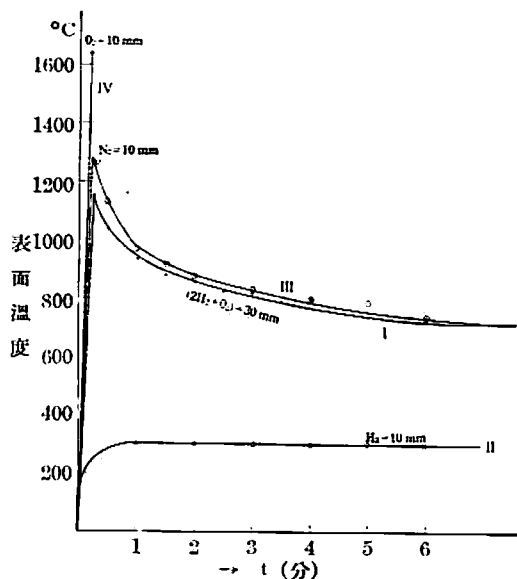


Fig. 14.

I: 30 mm ($2\text{H}_2 + \text{O}_2$)
 II: " " + 10 mm H_2
 III: " " + 10 mm N_2
 IV: " " + 10 mm O_2

(7) 窒素の影響

酸素水素の割合が 1:2 壓力 50 mm の混合氣を基準とし之に水素、窒素、及び酸素を夫々 10 mm 宛加へた場合の溫度平衡曲線を示すと第 13 圖のようになる。(第 12 圖の實驗に用ひた鐵條と第 13 圖に用ひたものとは幅が違ふ。) 之に依て水素を加へた場合には冷却效果は著しく増大するが酸素及び窒素を加へた場合には、基準混合氣に比して壓力は増しても冷却效果は却て減少するのである。而して前節と同様に、平衡が破れる溫度は互に大差は認められないが、發熱效果の極大値(ミリボルトメーターの指度)に於て顯著な差が認められる、即ち第 13 圖に記入してある様に、その發熱效果は水素の添加に依て減少し、窒素添加に依て増大し、酸素添加に依ては更に増大して爆發に至つて居る。30 mm の ($2\text{H}_2 + \text{O}_2$) に就て、10 mm 宛の H_2 , N_2 及び O_2 を添加した場合に就て、平衡破壊後の鐵條溫度變化を圖示すると、第 14 圖のようになる。この時には水素過剰の場合、最早表面發熱現象すら抑制されて了ふ。この發熱效果の數値は實驗條件に依て色々異なる値をとり得るが、大體に於て、($2\text{H}_2 + \text{O}_2$) に對して水素は發熱

6) これらの現象は、表面を覆ふ反應抑制物質がこの溫度で除去される事を暗示するものと考へられる。

効果を減少し従て爆発反應の誘起を抑制するが、窒素及び酸素は發熱効果を増大して爆発反應の誘起を助長する傾向が認められる。而してこの發熱並に爆発助長効果は窒素に比較すれば酸素の方が遙に大きい。

(8) アルカリ鹽類の影響

曩に、木俣、青水、及び著者等は硝子容器内の酸素水素爆発反應に對して、アルカリ鹽類例へば NaCl, KCl, 或は KI の抑制作用のある事を確認したのであるが、今この白金織條に依

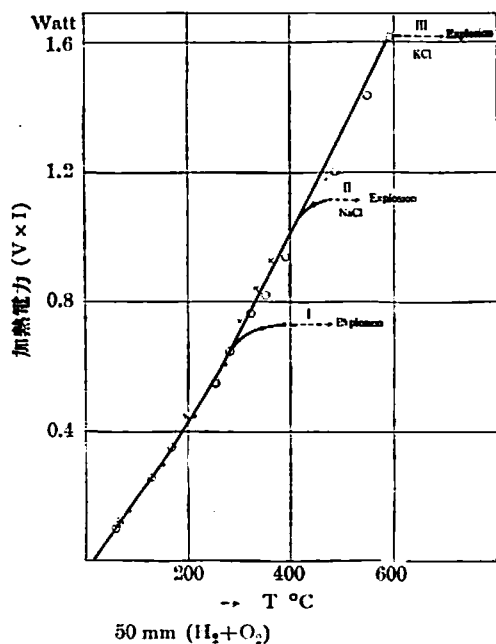


Fig. 15.

る爆発反應に對して如何なる影響があるかを確める爲に、夫々 NaCl, KCl, 及び KI の $\frac{1}{100} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ 溶液を以て豫め白金織條を洗滌した後反應容器中で排氣乾燥して、前と同様に、加熱曲線をとつて見た。その結果第 15 圖に見る如く、鹽類處理を施さぬ場合 (I) に比して溫度平衡範圍が高溫度の方に著しくずれる事がわかつた。(水で洗滌した丈では何の影響も認められない。) 而してその程度は KCl 及び KI に於ては平衡破壊溫度が無處理の場合 (I) に比し約 200° の上昇を示し、NaCl の場合は約 100° であり且つ溫度平衡が破れると同時に爆発反應の起る事が認められた。即ち一見爆発點が 100° 乃至 200° も上昇したかの如く見える。斯くして一旦爆発の起つた後に、鹽類處理並に、真空熱處理を行はずに、再び混合氣中で前と同様の加熱操作を行ふと、第 15 圖曲線 (I) と大體同じ發熱點を示す事から見ると爆発と同時に表面の鹽類は殆ど蒸發して了つて居る事が推察される。

而して第 15 圖からもわかる様に、鹽類溶液を塗附した織條の示す加熱曲線は發熱點に至る迄殆ど理論的冷却曲線に従つて居り、無處理の場合の様に著しい違背を示さない。これは發熱點附近迄(アルカリ鹽が蒸發する迄)表面反應が起つて居ない事を意味するものと考へられる。

(9) グリース蒸氣の影響

アルカリ鹽類溶液を白金織條に塗附する時に、豫め空氣中で約 1200°C で數分間熱處理をしなければ溶液が白金を濡らさない事が認められた。

これは明かにグリースの蒸氣が表面を覆つて居る事を示すものであつて、上記表面發熱現象に對しても相當の影響を與へて居る事と推察されるが、裝置の性質上グリース蒸氣を除去する事が出来ないで、その儘實驗を續けた。併しグリースの蒸氣の影響があるとしても本研究の

結論には関係がないと考へられるからであつた。但し實驗に用ひたグリーズは主として電子工業研究所のエレクトロングリーズ(硬質)である。表面反應の本性を詳細に考究する爲には、このグリーズ蒸氣の影響を極力避けて實驗を行ふ可きである事は云ふ迄もない事である。

V 考 察

(1) 加熱繊維の表面反應と爆發反應

以上の實驗結果を總括すると次の様になる。

(i) 酸素水素混合氣中で白金繊維を加熱すると必ず、繊維の熱平衡が破れて急激發熱を起す様な溫度が存在する。

(ii) この急激發熱は白金表面の觸媒作用に依るものである。

(iii) この表面反應に依る發熱効果が強烈に起り得る條件に於て反應は爆發反應となる。

(iv) 表面反應を抑制する條件の下には、急激發熱點が上昇する。

(v) 繊維の熱平衡の破れない様な條件の下には爆發反應は起らない。

之等の事實を綜合すると加熱白金繊維に依て爆發反應が誘起される爲の必要條件は、白金表面上に或程度以上の烈しい表面反應が起る事であると云ふ結論になる。

この考への下に所謂爆發溫度に就て考察して見る。

(2) 爆發點と發熱點

一般に混合氣の發火點或は爆發溫度 (Ignition point or Spontaneous ignition temperature) とは、混合氣が發火爆發を起す爲に加熱す可き容器表面の溫度を云ふのであるが、普通この實驗事實は“混合氣がその溫度に加熱されて急激氣相反應を起した結果として爆發反應が起る”と云ふ意味に解釋されて居る。本報告の最初に掲げた Semenov の式に用ひられて居る爆發限界溫度 T_0 も實にこの意味に外ならない。若し斯様な意味に於ける爆發點なるものが存在するならば、一定の組成及び壓力の混合氣は大體一定の溫度に於て爆發反應を起す可きである。然るに加熱效果に對して大きな影響を及ぼすとは考へられない様な表面處理、例へば 0.1% 以下のアルカリ鹽類溶液處理に依て所謂爆發點が數百度も上昇すると云ふ事實〔實驗(8)〕は、高溫度表面に依る氣體の加熱效果が直接爆發反應に必要な活性化過程とはなり得ない事を示すものと考へられる。本實驗に示された諸事實から考へると爆發點或は發火點とは加熱表面の急激發熱開始點、換言すれば急激表面反應開始點に相當するものであつて、此の溫度に於て(器壁から與へられた熱エネルギーに依つて)爆發反應が起つたと云ふよりは寧ろ、この溫度で開始された急激表面反應から放出されるエネルギーに依て爆發反應が誘起されたと云ふ可きである。而して、この場合表面反應の激しさの程度即 (6) 式に於ける $\frac{dx}{dt}$ が或限界値を超えなければ、たとへ表面溫度が 1000°C を遙に超えても爆發反應は誘起されないで、單なる表

而反應で終る事は定性的ではあるが上述の實驗に依て明瞭に示された處である。

一般に酸素過剰の場合には、白金纖條の赤熱以下の比較的一定の溫度に於て爆發反應が起るのであつて、而も溫度計には急激發熱現象は現れないが、この時白金纖條は瞬間的に白熱されて居る事は肉眼で容易に認められる。即ちこの時、溫度計に現れた限界溫度は、一見爆發點の如き觀を呈するが、上記の事實を参照して、發熱點或は急激表面反應開始點を示すものであると考へる方が妥當である。

而して、この發熱點は、白金表面の觸媒活性度が強ければ比較的低温の方に移るものと豫想される。白金石棉上に爆鳴氣を通する時室溫に於てさへ爆發が起る事は周知の事實であるが、これは表面活性度が大きく且つ熱容量が小さい場合には、所謂發熱點が極めて低くなり得る事を示すものであつて、この場合混合氣の爆發點が低下したと云ふ事にはならない。又アルカリ鹽類處理に依て外見上爆發點が上ると云ふ事實は、この微量のアルカリ鹽の爲に白金表面の觸媒能が一時的に抑制された爲であつて加熱効果が減少されたのではないと考へられる。これは高溫度に加熱されたパイレックス管内を流れる酸素酸素混合氣の過酸化酸素生成速度が稀薄な鹽化加里溶液の處理に依て著しく減少すると同時に、爆發溫度も著しく上昇すると云ふ Pease の實驗⁷⁾とも一致する現象である。

又前掲、木俣、青水、及び後藤等の實驗に於てパイレックス反應管内の酸素酸素爆發區域が鹽化加里溶液處理に依て著しく減少する事實にも關聯するものであつて、高溫固體表面をエネルギー源とする熱爆發反應に共通な現象の如く考へられる。これは又熱爆發反應一般に、その

測定者	H ₂ の割合	爆發點	
Emich (1)	28.5	609	
Mallard-LeChatelier	28.5	550	
Taffanel-Le Floch	28.5	{ 590 625	→ 容積 350cc. 9cc.
Prettre	29.7	467	
Dixon-Crofts	28.5	571	
Tizard		410	
Holm		470	
Dixon		{ 630 572	誘導期間 0.5秒 15秒
Bloch	30	{ 608 613	乾燥氣 濕潤氣
Goldmann		580-590	交叉氣流
McDavid	29	700	
Withe-Price	27	715-860	
Silver	20	{ 930 800	石英球 徑 0.17(m) 0.5 (m)

7) Pease: *J. Am. Chem. Soc.*, 32, 5106 (1930); 53, 3188 (1931).

爆発条件の重要な一要素として表面反応を併せ考へねばならぬ事を暗示するものである。前頁の表⁹⁾に示す如く一気圧に於て大體一定組成の水素と空氣の混合氣の發火點が測定者に依て著しく異り區々として一致しないと云ふ理由も、この加熱表面の問題に關聯するものではないかと考へられる。尙多數の有機化合物の發火點に就ても全く同様の現象がある事を指摘する事が出来る。⁹⁾

要するに氣體の所謂發火點或は爆発溫度なるものは、その混合氣特有の数値ではなく、混合氣と加熱固體表面とを含む系に關するものであると考へられる。換言すれば、加熱條件を規定せずして單に混合氣の爆発點と云つても、その言葉には實驗的意義がないと云ふ事になる。(上表の Goldmann の交叉氣流の發火の場合には固體表面は與つて居ない事になつて居るが、果してそうであるかどうかは直ちに斷定する事は出来ない。又この時には溫度の測定自身にも尙疑問がある。)

(3) 纖維點火と爆発波の傳播に就て

加熱纖維に依て混合氣に點火すると云ふ實驗條件は、高溫固體表面を爆発反應のエネルギー源とすると云ふ點で一般熱爆発反應と共通な性質を持つものであつて、前節に於てはこの方面に就て考察したのであるが、一方に於て、點火エネルギーが氣相中の一局部に集中して與へられると云ふ意味に於ては、又火花點火の場合と相通する處があると考へられる。然るに火花點火現象の高速度撮影記録¹⁰⁾を見ると、明かに火花と同時に、そこから火焰が發生して、四方に向つて傳播して居るのであつて、火花に依て誘起された爆発反應は火花を中心とする火焰傳播現象に外ならないものである。この事實と比較して纖維點火の場合も、纖維を中心とする火焰傳播現象であると推定される。今纖維に依て誘起された爆発反應が纖維表面から出發した爆発波(火焰)の傳播現象であると考へると、これは火焰先端に起る急激(發熱)反應部分から放出されるエネルギー(必しも熱エネルギーと考へる必要はない)に依て之に隣接する未反應部分が活性化されて反應状態に入り、順次斯くの如くして活性化エネルギーが火焰先端即ち急激反應帶から未反應部分へと傳達されて行くものと推定される。換言すれば、火焰傳播現象とは活性化エネルギーの傳達過程、或は巨視的な意味に於ける方向性を持つた連鎖反應と云ふ事が出来る。この際火焰傳播速度は上述活性化エネルギー授受様式に關聯するものであると考へられる。この問題に就ては第3報に於て考察するが、少く共火焰傳播現象が成立する爲の必要にして且充分なる條件は、任意の瞬間に於て氣相中の或局部に放出されるエネルギー密度が或程度以上(火焰の不連続的存在が密度や發光度の差として實驗的に確認出来る程度)である所の

8) Jost: „Explosions- und Verbrennungsvorgänge in Gasen“, Springer (1939), p. 36.

9) 漆原—長澤: 化學實驗學, 第2部, 第3卷, 784頁參照(河田書房)。

10) 後藤: 本誌, 13, 222 (昭14) 紹介及び後藤, 清久保: 本誌, 16, 40 (昭17) 參照。

反應帶が或濃度以上の反應分子を含む未反應部分に隣接して居る事であると考へられる。云ひ換へると火焰先端のエネルギー放出の割合(即ち反應密度)がエネルギー吸収の割合(これは未反應分子の組成及び濃度の函数)と吊合ふ時茲に火焰或は反應帶の傳播が成立すると云ふ事になる。而してこの關係は火焰の最初の出發點に於て既に成立して居らねばならない。即ち最初の點火エネルギーの與へ方の割合が上述の火焰先端と同じ程度のエネルギー密度を持たなければならない。従て本實驗の如き纖維點火の場合には與へられた纖維溫度に於て最初に起る反應が火焰先端と同じ意味を持つ可きであると云ふ事になる。本研究に於て示された酸素酸素混合氣の纖維點火の際に、爆發反應の起る條件が直接表面溫度に依らずして、その溫度に於て誘起される表面反應の強さに依て左右されると云ふ事實は、上の推論と一致を示すものである。この意味に於て纖維點火の必要條件として、表面反應が、反應物質に依る抑制作用を受けない中に、火焰先端に相當する程度の強さで起らねばならないと云ふ事になる。¹¹⁾ 而して上述の實驗結果は、それが充分可能である事を示して居るものと考へられる。

結 論

要するに加熱白金纖維に依る 酸素酸素爆發反應は、白金表面の觸媒反應から誘起される火焰傳播現象であると考へられる。従て所謂爆發點とは、氣相條件のみに依て規定されるものではなく、加熱固體表面の觸媒作用を考慮に入れなければならない。

本實驗を行ふに當り 終始御懇篤な御指導を賜つた 堀場教授に深甚の謝意を表する次第である。

、 尙本研究の一部は文部省科學研究費に依つたものである。

京 都 帝 國 大 學
化 學 研 究 所

(昭和 17 年 7 月 29 日受領)

11) この急激表面反應が、火花點火の場合の火花に相當するものと考へられる。