

ON EXPLOSIVE REACTIONS OF GASES.

II. An Experiment which shows the Heterogeneity of the Thermal Explosion of Oxyhydrogen Gas.

By REMPEI GOTO.

(Abstract)

It has been admitted that the explosive reaction of oxyhydrogen gas taking place in a vessel heated to high temperatures is a homogeneous gas reaction which proceeds rapidly throughout the gaseous system. In connection with the subject, the theory of chain mechanism proposed by Semonoff, Hinshelwood and other investigators has been accepted these ten years.

According to the chain theory, a relatively small number of the active substance or active centres generated thermally bring forth larger number of new active centres in every elementary reaction: such an increase of the active centres or chain branching leads to the acceleration of the reaction in the whole system, and when extremely high velocity is attained, what is called explosion takes place.

The reason why the theory has been accepted is that most of the facts about the low pressure explosion have been satisfactorily interpreted in terms of the chain theory. According to the theory, the lower limit of the explosion pressure depends on the probability that the active centre is deactivated on the wall of the reaction vessel, and that probability is lessened by the enlargement of the diameter of the vessel or the addition of an inert gas. The upper limit, on the other hand, depends on the probability of deactivation throughout the gaseous phase which is made stronger with the rise of the total pressure. This consideration has been supported by the facts that the upper limit appears to be independent of the diameter of the vessel as well as the nature of the surface.

In the chain theory it is assumed that the main process of the explosive reaction is a homogeneous one in the gaseous phase. But it is doubtful whether this assumption can be accepted unconditionally. It has not been verified by any experimental facts yet.

What the author proposes here is this: the main part of the thermal explosive reaction of a gas is not a homogeneous process throughout the gaseous phase, but it is the propagation of the flame caused by a momentary exothermic catalytic reaction on the wall of the vessel. In other words, chain branching does not lead to simultaneous inflammation or explosion of the whole gaseous phase, but the explosion starts locally on the surface of the wall.

Such conclusion was verified by an experiment carried out with the apparatus shown in Fig. 3. Four copper lead-wires oxidized preliminarily were inserted in a spherical bulb of Pyrex glass, whose diameter was about 7.5 cm, and two fuses of silver foil, F_1 and F_2 , were set near

the wall and in the centre respectively. In such an electric circuit as shown in the figure, deflection of the ballistic galvanometer is to occur only when F_1 is cut earlier than F_2 . In this bulb, whenever the oxyhydrogen gas reached the upper limit and the explosion occurred, the galvanometer showed deflection: it indicates that F_1 was cut earlier than F_2 or, in other words, the reaction was not homogeneous.

Thus it is concluded that at least the low pressure explosion is not a homogeneous process in the gaseous phase. From this point of view, the chain theory of the explosive reaction which stands on the basis of the homogeneous mechanism and neglects the propagation of flame requires a fundamental revision.

*Chemical Institute,
Kyoto Imperial University.*

(July, 29, 1943)

氣體爆發反應の研究 (第2報)

酸素水素熱爆發反應の不均一性¹⁾

後 藤 廉 平

摘 要

從來の熱爆發反應の理論に於ては、混合氣體の均一定常反應速度が増大した極限の場合を以て、爆發反應を定義し、之を基礎として動力學的に爆發限界條件を誘導せんとしたのであるが、本實驗に依て、高温度に加熱された硝子容器内に起る酸素水素爆發反應が、均一氣相反應ではなくて、器壁表面から出發して内方に向ふ火焰傳播現象である事が確認され、從來の理論の根本假定が誤なる事が指摘された。而して、氣體爆發反應とは少く共

1) 局部的急激發熱反應の開始

2) 急激反應帶の未反應部分への傳播

なる二條件を充たす化學反應過程であると云ふ結論に到達した。

目 次

I 緒論：熱爆發反應理論の根本假定に就て

II 實驗裝置及び實驗操作

III 實驗結果

IV 考 察

V 結 論

I 緒 論

(熱爆發反應理論の根本假定に就て)

比較的低壓に於ける爆發性混合氣の爆發限界壓と温度とに關して、第1圖に示される様な關

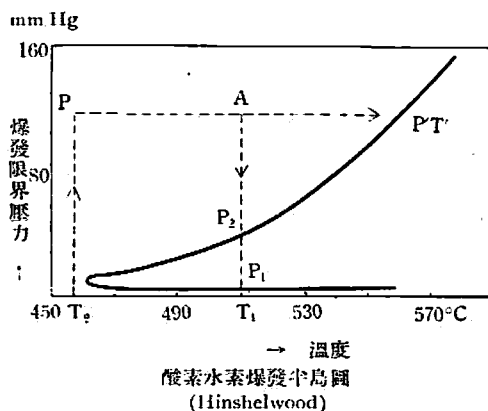


Fig. 1.

係即ち所謂爆發半島がある事は Semenoff²⁾ 及び Hinshelwood³⁾ 等に依て發見されて以來多くの研究者に依て一般に認められて居る處である。

この現象に就て特に注意すべき點は、温度 T_1 に於ては壓力が $P_1 \sim P_2$ の範囲内でのみ爆發反應が起るのであつて、壓力が P_2 以上例へば A 點に相當する壓力の下には爆發が起らないと云ふ事實である。實際比較的低温 T_2 で混合氣を P まで入れ第1圖の點線で示す経路を

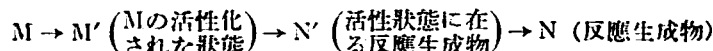
1) 本研究の一部は堀場教授と共著にて *Proc. Imp. Acad.* 16, 218 (1940) 及び日化, 61, 1083 (昭15) に發表されたものである。

2) Semenoff: "Chemical Kinetics and Chain Reaction", Oxford, (1935), p. 54.

3) Hinshelwood: "Reaction between Hydrogen and Oxygen", Oxford, (1934).

經て A 點に到り、ここで減壓(減壓法)すると P_2 に到つて始めて、爆發反應が認められるのである。(A 點から更に溫度を T' 迄上げると、 $(P'T')$ で示す様な状態に於ても爆發が起る：溫度上昇法)この所謂爆發反應に上下兩限界が存在するといふ事は氣體反應速度論の立場から見極めて不可解なものであつた。この事實を説明する爲に Hinshelwood は Semenoff の理論を取入れて、次の様な連鎖機構理論を提出した。¹⁾

今 M なる分子が



なる順序を経て進行する一分子分解反應を假定する。

反應分子 M の濃度を n 、活性分子 M' の濃度を a 、而して活性状態に在る反應生成物 N' の濃度を a' とすると定常反應が進行する爲の條件としては

$$\frac{da}{dt} = 0 \quad \text{及び} \quad \frac{da'}{dt} = 0$$

なる二つの條件が充たされたらよいと假定する。

而してこの條件が次の様な機構に依て充たされると假定する。

$$\frac{da'}{dt} = Aa - Z_1na' = 0 \quad (1)$$

活性分子(M')が 活性反應生成物質との
反應を起す割合 衝突に依て非活性分子
A は或恒数 M の活性化される割合

$$\frac{da}{dt} = Kn^2 + aZ_1na' - Aa - Z_2na = 0 \quad (2)$$

非活性反應分子間の (1) 式の第 (1) 式第一 非活性分子との
衝突に依て一次的に 二項に相當 項に相當す 衝突に依て活性
活性化される割合 するもの るもの を失ふ割合

(1) から $a' = \frac{Aa}{Z_1n}$ 、之を (2) に代入して

$$Kn^2 + aAa - Aa - Z_2na = 0$$

$$\therefore a = \frac{Kn^2}{Z_2n + A(1-a)}$$

次に、この反應速度が活性分子の反應速度に支配されると假定する。と、

$$\text{反應速度} = Aa = \frac{AKn^2}{Z_2n + A(1-a)}$$

これは一分子反應を衝突説に依て説明せんとした Christiansen-Kramers の連鎖機構理論²⁾に外ならないものであるが Hinshelwood はこの結果をその儘一般化出来ると假定して一般連鎖反

1) Hinshelwood: "Kinetics of Chemical Change", Oxford (1940), p. 150.

2) Christiansen and Kramers: Z. phys. Chem., 104, 451 (1923).

應に於ては

$$\begin{aligned} \text{反應速度} &= \frac{\text{反應物質の濃度の函數}}{\left[\text{固體表面に於ける反} \right] + \left[\text{氣相中に於ける} \right] + A(1-\alpha)} \\ &= \frac{F(c)}{f_n + f_g + A(1-\alpha)} \quad (3) \end{aligned}$$

なる關係が成立すると考へた。茲に α は一個の活性分子から更に別の活性分子を生ずる數で(連鎖分枝の確率)、 F は或恒數或は濃度の函數である。

(3)式に於て f_n, f_g が共に小さく、且つ $\alpha < 1$ なる限り反應は相當の速さで定常反應が進行し得る事になるが、若し $\alpha > 1$ の場合、即ち一つの活性分子が各素子反應を起す毎に新活性分子を一個以上發生させ得る場合を想定すると $A(1-\alpha) < 0$ となる。この負の値が $(f_n + f_g)$ に匹敵する程度となると(3)の反應速度を與へる式は無限大となり、反應が最早定常的に進行し得なくなる。換言すれば反應連鎖の分枝の確率 $A(\alpha-1)$ が連鎖破壊の確率 $(f_n + f_g)$ を凌駕すると反應速度は時間と共に急激に増大する。これが所謂爆發反應に外ならないと考へた。¹⁾

而して、第1圖に示した様な現象に於て、低壓の場合には氣相中で活性分子が消失する割合即ち f_g が小さくて、連鎖破壊が主として、固體表面(f_n)で起ると假定すると、その時の限界條件即ち

$$f_n = A(\alpha - 1)$$

は下限界壓に對應し、次に壓力が高い場合には f_n が小さくなり、 f_g が主として連鎖破壊確率を表すものと假定すると、この時には

$$f_g = A(\alpha - 1)$$

が上限界壓に對應する限界條件を與へるものであると解釋された。そして、その實驗的根據として、下限界壓は反應容器表面の性質に依て影響を受けるが、上限界壓には、その影響が比較的著しくないと云ふ事實が擧げられた。

更に酸素水素及び不活性氣體 M の混合氣に於て反應は活性分子 $[X], [Y]$ の衝突に依て進行し、且つその分枝係数を α 、衝突係数を k とすると活性分子の増加の割合は $\alpha k[X][Y]$ で表される。一方 X と Y との衝突の際に第三物質として $[H_2], [O_2]$ 或は $[M]$ が關與する時には活性を失ふものと假定すると、活性分子の消失即ち連鎖破壊の割合は

$$Z_1[X][Y][H_2] + Z_2[X][Y][O_2] + Z_3[X][Y][M]$$

で表される。但し、 Z_1, Z_2, Z_3 は夫々三分子衝突係數である。

1) これは Semenoff, Hinshelwood 等に依て與へられた爆發反應の定義で、爆發反應の動力學的研究の基礎的概念となつて居るものである。

今爆発上限界圧は、この活性分子の連鎖分枝と破壊の割合が丁度均衡を保つ場合であると假定すると

$$ak[X][Y] = Z_1[X][Y][H_2] + Z_2[X][Y][O_2] + Z_3[X][Y][O_2]$$

或は $Z_1[H_2] + Z_2[O_2] + Z_3[M] = aK$ (4)

不活性氣體を含まぬ場合には (4) は

$$Z_1[H_2] + Z_2[O_2] = ak$$
 (5)

或は $P_{H_2} = \text{const} - bP_{O_2}$ (6)

然るに Hinshelwood の実験¹⁾に依れば、上限界圧の實測値は第1表の如く (6) 式に依る計算値とよく一致する事を示した。この時 (6) 式は

$$P_{H_2} = 76 - 0.325 P_{O_2}$$
 (7)

として計算された。而してこの時 $[P_{H_2} + P_{O_2}]$ が上限界圧 P_0 に相當するわけである。

更に (5) 式に於て、 a 即ち連鎖分枝係数の温度係数が限界圧 P_0 の温度係数に對應する事及び分枝係数 a が衝突分子のエネルギーに依て左右される事を假定して、 $\log P_0$ と $\frac{1}{T}$ との直線關係を誘導し、これが第2圖に示す様に實驗結果に一致する事を示したのである。

要するに、爆発反應とは活性分子の連鎖的發生率が活性消失率を凌駕する時の均一系非定常反應を指すものであると云ふ假定(或は定義)に基づき、これから導かれる理論的歸結が實驗的事實と定性的に一致を示したと云ふのが Hinshelwood 等の主張する處である。

然るに上述の理論を見ると爆発反應

の主要過程は氣相均一系に屬し特に上限界附近に於ける爆発に於ては、爆発になるかならぬかは、氣相中に於ける活性分子の連鎖的發生率と連鎖破壊率とに依て左右されると云ふ事を根本假定として居る事になる。この假定に基づいて導かれた理論的歸結が、如何に實驗結果と一致

Table 1.

H ₂ :O ₂	上限界壓(計算)	上限界壓(實測)
1:4	165	165
1:3	138	143
2:3	127	128
1:1	115	116
3:2	104	104
2:1	98	97
3:1	91	91

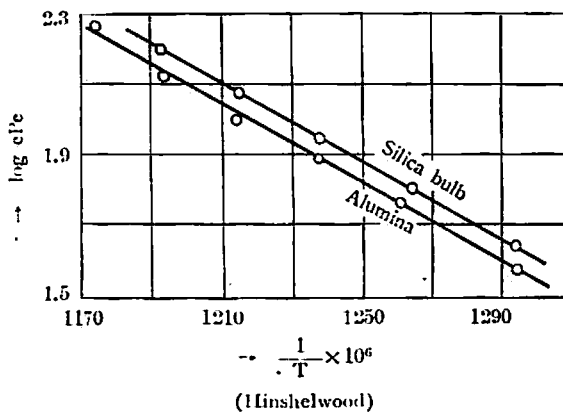


Fig. 2.

1) Grant and Hinshelwood, Proc. Roy. Soc., A 141, 29 (1933).

堀場一後藤, 化學綜報, 第1輯, 67頁 (昭6) 參照.

を示したとは云へ、果して、この假定は無條件で承認される可き性質のものであらうか。これは一應吟味を要する所であると思はれる。

然るに木俣、青水—後藤等¹⁾の實驗に依れば、パイレックス硝子製反應管中に於ける爆發反應の上限界壓は、反應容器表面の前處理、金屬表面の存在、等に依て著しい影響を受ける事が指摘される。この事實にして誤りがなければ、上記 Hinshelwood 等の理論の根本假定ひいては、爆發反應の定義は再検討を加へなければならぬ事になる。閉鎖系反應管内の酸素水素爆發反應は果して均一反應なりや否や？之を實驗的に確めんとするのが本研究の目的である。

II 實驗裝置

第3圖は實驗裝置の主要部分を示すものである。即ち反應容器は直徑約 7.5 cm. のパイレックス硝子球で之を電氣爐中で加熱する様になつて居る。加熱はスレート製の圓筒を距てて行ひ、溫度は反應管の外壁に添へて挿入したアロメル—クロメル熱電對に依て測定した。摺合せ S の部分は電氣爐の外に出た部分丈にグリースをつけ、之を氷で常に冷却する様にした。

A は混合氣の注入口で、これは又水銀壓力計に接続し、反應氣體の壓力變化を觀測すると共に爆發反應の檢出に用ひた。摺合せの部分 S を通して太さ約 0.5 mm の銅線を四本圖の如く挿入し、その先端 F_1 及び F_2 には極めて薄い銀箔を張りつけた。 F_1 の方は器壁から約 1 mm の間隔に近づけ、 F_2 は球の中央部に配置した。そして、この銅線は、圖の如く電池、彈動電流計及び高抵抗 R_1 (10 M Ω) 及び R_2 (50 K Ω) を含む回路に接続されて居る。従てこの儘の状態では、電流は殆ど電流計を流れないのであるが、 F_1 丈が截斷されると始めて B に電流が流れる。今反應管の内部に爆發反應が起つた際

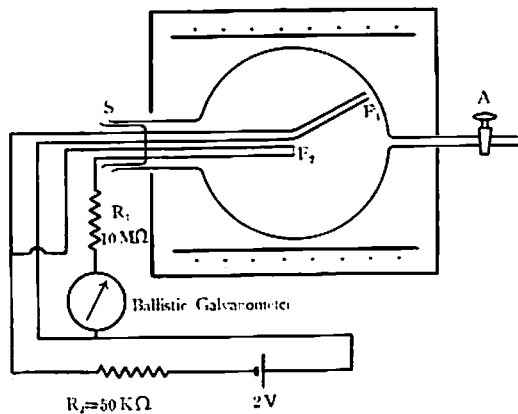


Fig. 3.

に F_1 及び F_2 共に截斷されるとして、若し F_1 及び F_2 同時に截斷された場合或は F_2 が F_1 より先に截斷された場合には、B に電流が流れる事は出来ないが、 F_1 が先に切れて、後 t 時間後に F_2 が切れる様な場合には、この t 時間丈に電流が通ずる事になる。従て爆發反應が起つた時に、B の針が動くか動かないかを觀察した後、反應管内の F_1 及び F_2 の切斷を確める事が出来れば、フューズの切れ方の先後がわかる事になるわけである。但し實驗に用ひた彈動

1) 木俣、青水、後藤：本誌，15，42 (昭16)．化研講演集，第12輯，51頁(昭16)．

電流計の線輪抵抗は 994Ω , 臨界抵抗 230.000Ω , 感度 0.45×10^{-10} アンペア, 1.7×10^{-10} クーロン, そして週期は 25 秒である。

III 実験結果

前記木俣, 青水—後藤等の研究に依て反応容器中に種々の金属を入れると, 爆発領域即ち爆発半島の形が著しく變はる事は豫想されるから, 銀のフューズに比し表面積の大きい銅線の方は觸媒能を抑制する爲に豫め空氣中で灼熱して, 眞黒な酸化銅で被覆せしめた。この状態の下に, 種々の壓力の混合氣(酸素:水素=1:2)を入れ溫度上昇法に依て, 爆発溫度を實測して, 第4圖の如き結果を得た。即ち銅線を入れない場合と殆ど同じ形式の爆発半島圖が得られたのであるが, 溫度を 500° 以上に上げると, 最早全然爆発反應が起らなくなつて了つたのみならず, 再び低溫度に於て實驗を試みても圖の様な爆発半島が求められないで, 而も壓力は徐々に低下して行くのが認められた。そこで反應管を開いて見ると始め眞黒に酸化されて居た銅線は赤紫色に變じて居る事がわかつた。即ち一部酸化銅が還元されて居たのである。従て上の現象は木俣等の研究から見てこの還元銅の觸媒作用の爲に生ずる水蒸氣の爲に爆発反應が抑制

された事に起因するものである事は明かである。そこで再び銅線を酸化した後壓力 70 mm Hg, 溫度は 500°C 以下の上限界壓で爆発を起させる事にした。

斯くして第4圖上限界壓に於て爆発を起させて彈動電流計の動きを見ると第一表に示す様に常に約 3~12 mm のフレを示した。而して, この

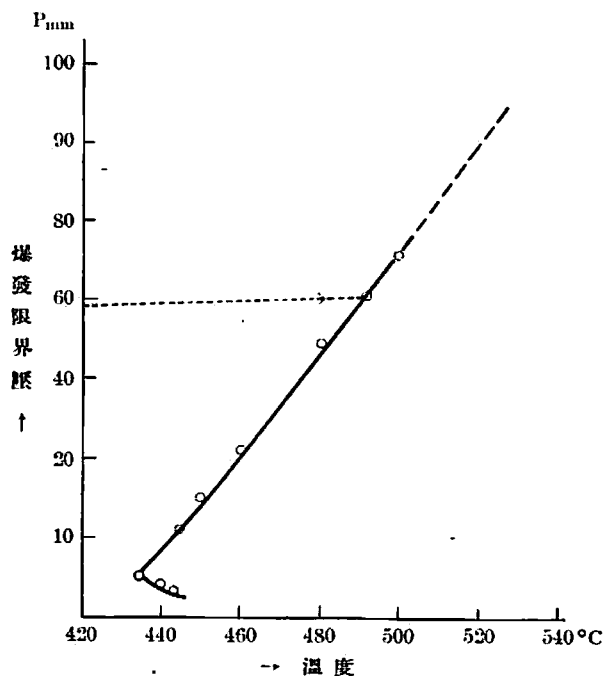


Fig. 4.

Table 2.

P	電流計の振れ
50 mm	4 mm
52 mm	6 mm
54 mm	3 mm
57 mm	12 mm
58 mm	12 mm
58 mm	9 mm
61 mm	7.5 mm

時常に F_1 及び F_2 は截斷されて居る事が認められた。即ち上限界壓に於ける爆発反應に於て

は、フューズは常に器壁に近い F_1 の方が中央部の F_2 より先に截断される事が確認された。これは云ひ換へると上限界に於ける爆発反應に於ては、銀のフューズを截断する様な程度の反應が壁に近い方から起つて、中央部に向ふ事を意味するものと解釋される。この銀フューズを截断する様な効果を急激反應帶即ち火焰であると考へると、上の事實は、火焰が器壁若しくは、その附近から發生して中央部に傳播した事を意味するものであると云ふ事になる。何れにしても、上限界壓に於て起る爆発反應は反應容器内の空間一様に進行するものではない。即ち均一氣相反應ではないと云ふ事になつたわけである。

IV 考 察

(1) 熱爆發反應の不均一性

以上の實驗結果から導かれた結論は Hinshelwood や Semenov 等の爆發反應理論に於て、根本假定とする所、即ち氣體爆發反應は氣相均一系の連鎖反應過程であると云ふ考へと全く相反する事になる。即ち爆發反應の際に、反應管内の二ヶ所のフューズ F_1 及び F_2 が同時に切斷されないで常に器壁に近い方から先に切れると云ふ事は、反應が氣相中で均一に進行するものでないことと云ふ事を決定的に示すと同時に、反應開始點は器壁或は少く共器壁とフューズ F_1 との間(この間隔は約 1 mm 以下である)になければならない事を暗示するものである。而して、實驗溫度が、硝子表面で酸素水素觸媒反應が起り得る範圍である事、及び第 1 報の實驗に示した様に急激表面反應から火焰が發生し得ると云ふ事實を併せ考へると、この硝子反應管内の熱爆發現象も器壁表面の急激觸媒反應から出發する火焰傳播現象であらうと云ふ事が推察される。硝子表面に果して、加熱白金纖條表面と同じ様な急激發熱現象が起り得ると云ふ直接證明はないが熱傳導度が金屬に比して遙に小さい硝子表面に於ては、白金纖條の場合に比し比較的弱い表面反應に依ても、その發熱効果は大きくなり得るものと考へると、上の様な機構にも可能性があると思はれる。

曾て Haber 及び Alyea¹⁾ 等は豫め別々に加熱された酸素と水素との氣流を窒素の閉鎖氣中で交叉させたが、硝子反應管中で認められる爆發溫度では發火を認めなかつたのに反して、この交叉點に硝子、磁器、或は金屬棒を挿入すると容易に發火する事を確認した。そこで Haber 等は酸素水素爆發反應は固體表面に於て活性化された分子が、氣相中に放出されてこれが、Semenov 等の所謂分枝連鎖反應機構に従て、終に爆發反應が誘起されると考へたのであるが、これは Hinshelwood 等²⁾ に依て、爆發上限界壓が表面の影響を餘り強くは受けないと云ふ事、

1) Haber and Alyea: *Z. physik. Chem.*, B. 10, 193 (1930).

Alyea: *J. Am. Chem. Soc.*, 53, 1324 (1931).

2) Hinshelwood: *Trans. Farad. Soc.*, 28, 184 (1932).

及び緒論にも示した様に上限界壓が三分子衝突に依る活性消失作用を假定する事に依て理論的に説明されると云ふ理由に依て否定されるに及んで、Alyea も之を承認して、その後は専ら Hinshelwood 等の考へに従て考察する様になつたのである。¹⁾ 併し乍ら、Hinshelwood 等の否定は決定的のものではあり得ない。即ち上限界壓は第2圖にも見られる様に實際上器壁表面の影響を受け(これは Hinshelwood 等の他の實驗結果の中にも指摘する事が出来る)²⁾ のみならず、上述の如くその理論の根本假定自身に疑問の餘地があるからである。又、Haber-Alyea 等の實驗事實そのものは、酸素酸素爆發反應に對する固體表面の影響を確證するものであつて、これは二硫化炭素に就ても同様に Thompson³⁾ に依て確認されて居る處である。

この Thompson の實驗は又吾人の追試に依ても確認されたのみならず、固體棒(例へば磁製管)を二硫化炭素と酸素との氣流交叉點に挿入する時に火焰が、その固體表面から直接發生する事が撮影記録されて居る。⁴⁾ この事實及び本實驗の結果を併せ考へると固體表面は、單に Haber 等の言つた様な活性分子の發生源であると言ふ程度ではなくて、表面から直接急激反應帶即ち火焰が發生して居ると考へる方が妥當であると考へられる。

要するに、加熱された硝子容器内の爆發反應も加熱纖維點火の場合と同様に急激表面反應から出發する火焰の傳播現象であると考へる事が出来る。従て Hinshelwood 等の理論の根本假定に對して疑惑を抱かざるを得ない結果となつたのである。

(2) 爆發反應の定義

緒論に於て述べた様に Semenov, Hinshelwood 始め動力學的立場に立つ人々は、連鎖反應に關して一般に

$$\text{反應速度} = \frac{F(C)}{\beta - \alpha}$$

なる關係が成立するものとし[但し $F(C)$ は反應分子の濃度の函數、 β は連鎖破壊の確率、 α は連鎖分枝の確率]。上式に於て $\beta - \alpha \leq 0$

なる場合を以て、反應が爆發的になるとして居る。即ち爆發反應とは氣相均一反應の速度が極めて大なる極限の場合であると云ふ定義を與へた事に外ならない。

然るに上述の如く、爆發反應が均一氣相反應ではなくて、局部的に發生した火焰傳播現象であると云ふ事になると、上の定義は全く實驗的意義を失つた事になる。

然るに第1報並に本研究に於て得られた實驗結果が一般熱爆發反應にも適用出来るものと

1) Frost and Alyea: *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 3227 (1933).

2) Thompson and Hinshelwood: *Proc. Roy. Soc.*, **122**, 610 (1929).

Danby and Hinshelwood: *J. Chem. Soc.*, 464 (1940).

3) Thompson: *Z. physik. Chem.*, **B. 10** (1930).

4) 未發表.

すると、爆発反応とは、局部的に発生した急激反応帯の傳播現象に外ならないと云ふ事になる。
これは換言すれば少く共、

- (1) 反應系の一局部に急激反應帯が発生する事(起爆條件)
- (2) この急激反應帯が未反應部分に向つて傳播する事(傳播條件)

なる二つの條件を満足する様な 化學反應過程を以て 爆発反應の定義とせねばならない事になる。而して、これが火花爆発の場合にも適用出来る事は明かである。この理論的考察並に、それに基づく爆発反應に關する諸問題の解釋は次報に譲る。

結 論

加熱硝子反應管中の酸素水素爆発反應は 器壁表面から出發する 火焰傳播過程に屬するものである。従て、氣體爆発反應が氣相系均一反應であると云ふ前提の下に誘導された從來の爆発反應理論は茲に全くその實驗的意義を失つたことになる。

本研究を行ふに當り 終始御懇篤な御指導を賜つた 堀場教授に厚き感謝の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)

訂 正

氣體爆発反應の研究 第1報 (本誌 第16卷 第5輯)

頁	誤	正
110	Fig. 12 縱軸目盛 0.4, 0.8, 1.2, 1.6 Watt	0.8, 1.6, 2.4, 3.2 Watt
111	Fig. 13 同上 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2 Watt	0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0, 2.4 Watt
112	Fig. 15 同上 0.4, 0.8, 1.2, 1.6 Watt	1, 2, 3, 4 Watt
114	爆発點表 H_2 の割合	H_2 の割合%
”	同上 爆発點	爆発點 °C