

氣體爆發反應（第2報）

酸素水素混合氣體の火花爆發

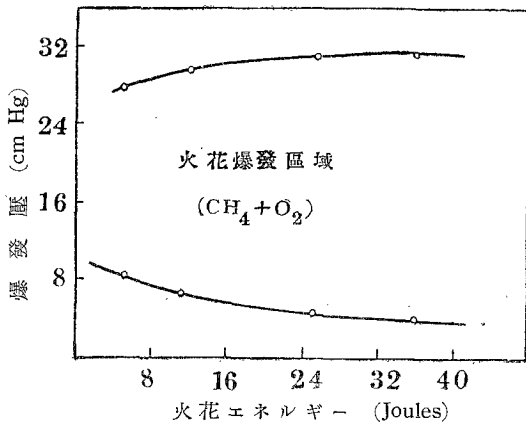
堀場研究室

理學士 早川 晃 雄

理學士 後藤 廉 平

低壓に於ける可燃性氣體の熱爆發反應に於て認められる上限界壓は、主として氣相條件のみに依て規定されるものであつて、反應容器表面には無關係であると考へられて來た。²⁾その實驗的根據の一つとして、Lavrov 及び Bestchastny³⁾等は火花放電に依て誘起される爆發反應に

第 1 圖

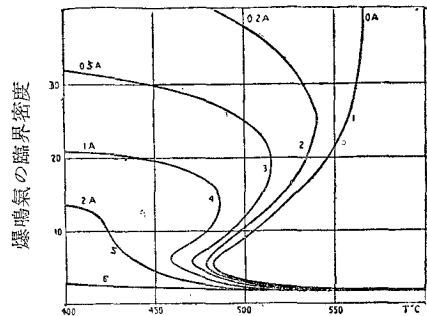


於ても上限界壓が存在すると云ふ事實を擧げて居る。第1圖は Lavrov 等の得た結果であつて、これは Semenov⁴⁾等に依て展開された氣體爆發反應の連鎖機構説を支持するものと解釋されたのである。又 Thompson⁵⁾は酸素水素の火花爆發の下界限壓を觀察してその結果に對して連鎖説の適用出来る事を示して居る。併し、Lavrov 等も Thompson も火花

爆發に對する本質的な考察は行つて居ないのである。然るに Semenov に依て引用された Gorchakov⁶⁾の實驗結果に依れば、火花エネルギーの増大するに連れて上限界は上昇し従つて爆發區域は増大し終には上限界は消失して下限界が延長する傾向が認められる(第2圖)。この結果に對して何等説明は與へられて居ないが、この事實は上限界壓が氣相條件のみに依て規定されるのではなくて、寧ろそれ以外の他の條件即ちエネルギーの與へ方の、種類と程度

於ても上限界壓が存在すると云ふ事實を擧げて居る。第1圖は Lavrov 等の得た結果であつて、これは Semenov⁴⁾等に依て展開された氣體爆發反應の連鎖機構説を支持するものと解釋されたのである。又 Thompson⁵⁾は酸素水素の火花爆發の下界限壓を觀察してその結果に對して連鎖説の適用出来る事を示して居る。併し、Lavrov 等も Thompson も火花

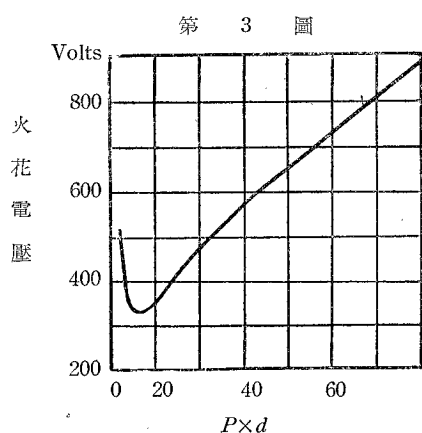
第 2 圖



[$2\text{H}_2 + \text{O}_2$] の爆發臨界密度 (1) は熱爆發限界 (2) (3) (4) (5) (6) は種々の火花エネルギーに依る爆發限界

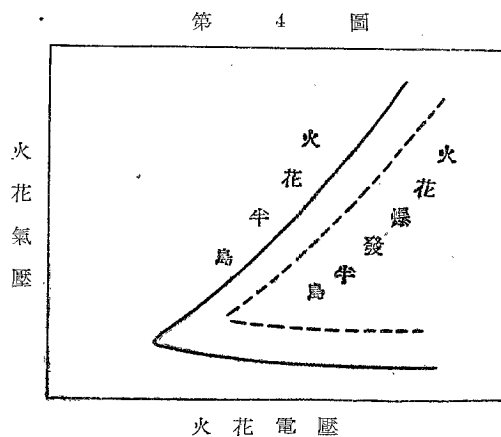
に依て大いに左右される事を示すものと考へられる。又この時火花放電は容器表面の状態に影響を與へなかつたとは斷言する事が出来ない。何となれば、火花の發生はガス分子に熱的、電氣的及び光化學的影響を與へるのみならず、極めて強い壓力波の發生をも伴ふからである。

又一方に於て氣體中に於ける火花放電に關して Paschen の法則がある事はよく知られた所である。即ち“一定溫度に於て、平等電界に於ける火花電壓 (V_s) は火花間隙 (d mm) と氣體の壓力 (P mm Hg) との積の函數である。”この法則は氣體の壓力が特別に高い場合を除いて多くの氣體に適用される通則であるとされて居る。



例へば空氣に就ては第三圖⁷⁾ に示す様な結果が得られて居る。扱酸素水素混合體の如き化學的反應性のある氣體に就て Paschen の法則の適用される事を確認した實例は筆者等の知らない所であるが、恐らく第三圖と定性的に類似の關係が存在する事が期待される。

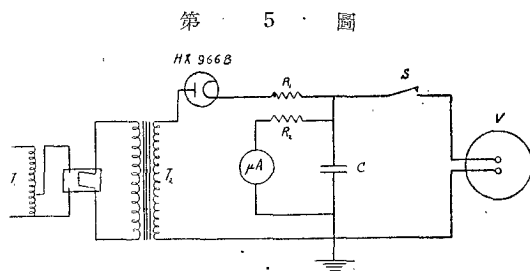
次に蓄電器の放電に依る火花エネルギーは火花電壓 V_s の函數であるから、今若し第一圖の如き關係がありとすれば、爆發壓 P は V_s の函數として表はされるわけである。而して火花が發生しなければ爆發は起り得ない筈であるから、火花爆發の範圍は當然、火花の起る範圍内になければならない。従つて一定の火花間隙の下に於ける火花放電の範圍と火花爆發の範圍との關係は第四圖に示した様なものであらうと豫想された。これは、第一圖及び第三圖を書き換へたものに外ならない。今この二種類の曲線に夫々、火花半島及び火花爆發半島と名付けることにする。これらの曲線は、實驗條件こそは大いに異なるのであるが、その形式の點に於て、熱爆發限界の半島圖形⁸⁾ に對應するものである。この報告の目的とする



所は、酸素水素混合體に關して火花半島及び火花爆發半島の存在を實驗的に確め、火花爆發及び熱爆發現象の性質を考察する参考に供せんとする所にある。

實 驗 装 置

火花發生の電氣的結線は第五圖に示した。Vは球形硝子製の反應管でその中にニツケル製の



球狀電極が挿入されて居る。電極は直径約 5 mm で火花間隙は約 2 mm に保たれて居る。電極電圧は 0 ~ 15,000 V の範囲内で連続的に變へられる様になつて居り、その電圧は高抵抗 R を通してマイクロアムメーター μA に依て測定する事

が出来ゝる。

酸素及び水素は市販のものをその儘等量の割合に混じて用ひた。反應管には水銀壓力計を連結し之に依て爆發の發生を検出すると同時に反應量を測定した。

實驗操作及び結果

I. 空氣中に於ける火花半島

先づ空氣中に於て壓力と火花電壓との關係を求めた。火花電壓は次の二通りの方法で電極に與へられた。

(A) 靜電壓に依る火花：第五圖のスイッチ S を閉じた儘で可變單捲變壓器(スライダック)を用ひて靜かに連続的に電壓を高めて火花電壓 V_0 に到達せしめる。

(B) 衝撃電壓に依る火花：S を開いた儘で一定の電壓に高めて置いて、急激に S を閉じて兩電極に衝撃的にその電壓を與へるのである。

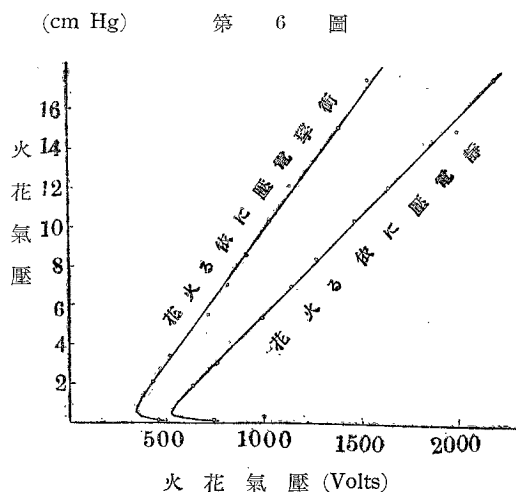
茲に、靜的と云ひ衝撃的と云つても比較的の話で、手働的に操作の出来る程度のものである。火花が發生したかどうかは音と光とマイクロアムメーターのフレに依て檢出した。この時一時間以上放置した電極の第一回目の火花電壓は非常に高く且つ不規則な値を示すが、數分間の間隔を以て連続的に行はれた放電に於ては遙に低く且つ規則的な値が得られた。以下の實驗では、この規則的な火花電壓をとる事にした。その一例を示すと第一表の如きものである。長時間の放置に依て火花電壓が異狀に高くなると云ふ事實は、明かに電極表面の性質の變化に起因するものであると考へられる。この變化は恐らく括栓につけたグリーズの蒸氣その他の物質の附着に依るものと推定される。毎回電極の表面を磨く事に依てこの影響は幾分除かれるがこの實驗に於てはそれを行はなかつた。何れにしても火花電壓が電極表面殊に陰極表面の性質に依て著しく左右されると云ふ事は周知の事實であつて、⁹⁾ 火花及火花爆發に關する現象の基

第 1 表

空気の壓力 (mm)	最初の火花電壓 V_{oi} (Volt)	第 2 回以後の火花電壓 V_i	(Volt) V_s
1	1020	460	760
18	1680	410	610
34	2000	510	820
103	3780	1020	1480

本的特性の一として注意せねばならない。尙電極に電壓を與へても直ちに火花が出るとは限らない、所謂火花の“おくれ”があるが、それが5分間以上に及ぶ時は火花が出ないものとした。

次に、一回放電を行ふ毎に空気を入れ換へないと幾分火花電壓は低くなり且つ不規則になるので毎回空気をとりかへる事にした。斯くして得られた火花半島を圖示すると第六圖の様になつた。これは先に述べた Paschen の法則に外ならない。この結果は、同じ壓力の下に於ては靜的電壓 V_s に依る火花電壓の方が、衝擊電壓 V_i に依る火花電壓より一般に高くなる事を意味するものである。これは換言すれば衝擊電壓に依る方が火花が出易いと云ふ事である。即ち、火花電壓は、氣相の状態丈できまるものではなくて、その電壓に到達する過程に依ても左右される事を明瞭に示すものである。以下の實驗に於ては主として衝擊電壓に依て火花を發生せしめた。



(2) 酸素水素中に於ける火花爆發

種々の壓力の酸素水素中で電極に種々の電壓を衝擊的に與へて火花及び爆發反應の發生條件を觀察した。

a) 火花爆發の判定

火花の發生は前節に述べたのと同様の方法で檢出した。火花が出ても爆發反應は必しも誘起されない場合があるが、この爆發反應は(1)反應管全體に互る發光、(2)水銀壓力計の急激な動搖及び(3)全壓力の減少の割合、等の三つの現象に依て判定した。

若し爆發が起つて反應が完全に進行するならば、全氣壓の減少度 ΔP は一般に初壓 P に比例する筈である。即ち

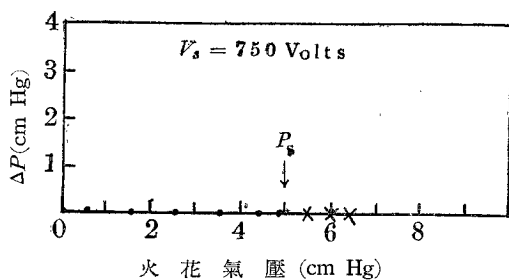
$$\Delta P = aP + b \quad (1)$$

茲に a は或恒數で b は室溫に於ける水蒸氣の蒸氣壓に相當する恒數である。發生する水蒸氣の壓力が室溫に於ける水蒸氣壓以下の場合には

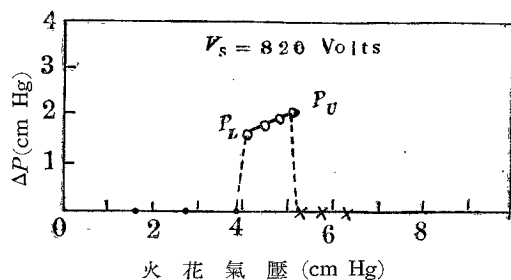
$$\Delta P = cP \quad (2)$$

になる筈である。但し c は比例常數である。而して(1)及び(2)式で示される關係は反應が全面に互つて完結した場合にのみ成立するものであつて、之を爆發反應に必要な條件の一つと假定すると、他の特性と併せて爆發反應の判定に用ひられるわけである。併し(2)の關係は實

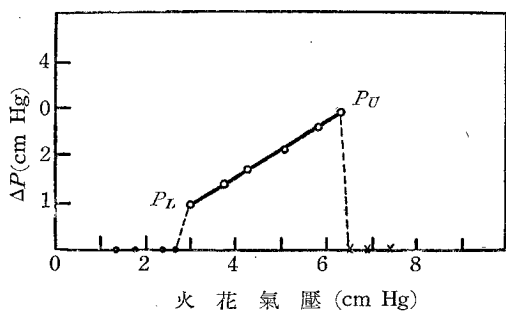
第 7 圖



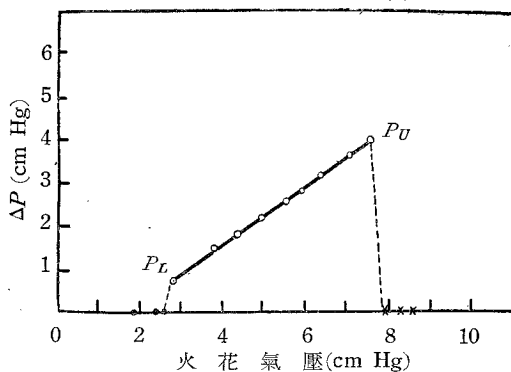
第 8 圖



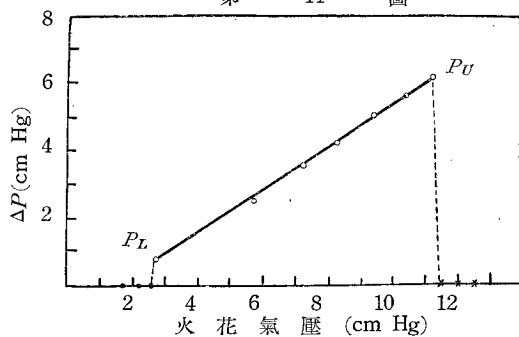
第 9 圖



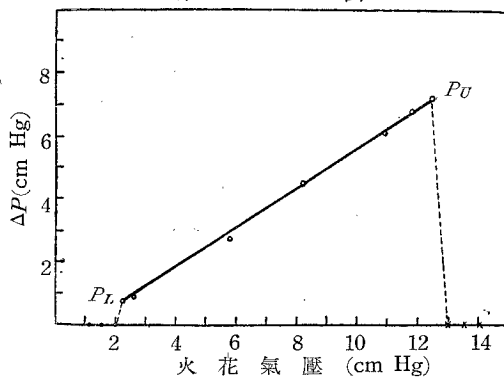
第 10 圖



第 11 圖



第 12 圖



際には経験されなかつた。これは斯くの如き低圧では反應が不完全になる事を意味するものと考へられる。

b) 火花放電後の全壓の變化及び爆發限界壓

第七圖から第十二圖に至る結果は、酸素水素 ($H_2 : O_2 = 1 : 1$) に就て種々の火花電壓の下に得られた ΔP と P との關係を示すものである。之等の結果を通じて少く共次の様な三つの場合のある事がわかる。

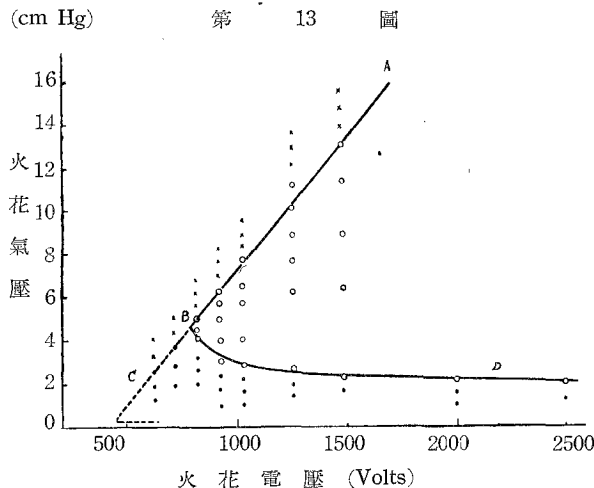
〔I〕 火花區域 (●印)：この範圍では、火花は發生するが、 ΔP は殆ど測定出來ない程度で (1) 式に従はない。即ち反應は起つて居るとしても極めて微小である。この状態に於て數回連續的に火花放電を繰返すと、電極間に深紅色の安定な弧光が現れる。これは壓力の高い所では認められないものである。この現象に就ては別の機會に報告する事にする。又初壓が、極めて低く (1 mm Hg 以下) になると無放電區域に入る筈であるがそれに關する觀察は行はなかつた。

〔II〕 火花爆發區域 (○印)

この區域に於ては、火花と同時に發火が認められ ΔP は大體 P に比例して増大する。即ち反應は二つの限界壓——上限界壓 P_U 及び下限界壓 P_L ——の間で完全となる。そして之と同時に全面的發光及び水銀壓力計の衝擊的動搖が認められる。即ち爆發反應が起つたのである。但し下限界壓附近に於ける發火は極めて微弱であつて、暗室でなければ判定し難い程度である。

〔III〕 無放電區域 (×印)

上述の P_U 以上の壓力では最早その電壓の下には火花が發生しない、従つて反應は全然起り得ないわけである。火花が發生して居り乍ら、而も爆發が起らないと云ふ場合は、 P_L 以上の (cm Hg)



壓力では経験されなかつた。第七圖に示す様な條件に於ては、火花區域と無放電區域のみが存在して火花爆發區域は現れない。即ちこの時 P_S は明かに火花放電の上限界壓である事になる。

c) 火花爆發半島

前節に於て述べた P_L 及び P_U を火花電壓に對して夫々圖示すると第十三圖の様になる。斯くして、 $P-V_S$

平面は、曲線 $A-B$, $D-B$. 及び $C-B$ に依て三つの區域に分割されたわけである。

即ち

〔I〕 CBD の下部—— 火花區域 (●印)

〔II〕 ABD の内部—— 火花爆發區域 (○印)

〔III〕 ABC の上部—— 無放電區域 (×印)

即ち〔II〕に相當する區域が求める火花爆發半島に外ならぬものであつて、始めに豫想した第四圖の關係とは多少異なるが意味は全く同じものである事がわかる。即ち火花爆發半島の一部が火花半島と重疊して居る事を示すものである。

考 察

上述の結果から酸素水素混合體に就て火花爆發半島が存在する事が確認されたわけである。換言すれば一定の火花電壓に關して上限界壓と下限界壓とが存在する事になる。而してこの關係は火花電壓の代りに火花エネルギーをとつても同様に得られる筈であつて、その意味で第十三圖に得られた火花爆發半島は、Lavrov 等に依て與へられた關係（第一圖）と定性的に同じ意味を持つものであると考へられる。然るに Lavrov 等は茲に現れた上限界壓を單に爆發反應の限界と解釋して Semenoff 等の連鎖機構説を支持せんとして居るが、上述の實驗結果に依れば吾々の得た上限界壓は明かに火花放電の限界に相當するものであつて、始めに述べた Paschen の法則そのものの現れに外ならない。それは上限界曲線が火花區域へ延長される事に依て明かである。下限界より高い壓力の下に於て火花が発生する時にはいつでも爆發が起つて居るのであるから、この事實は Lavrov の云ふ様に火花に依て發生された活性分子が、高壓になると氣相中で活性を失つてその結果連鎖反應の進行が阻止されると云ふ考へ方を支持する事にはならない。

火花放電の古典理論に従へば壓力を高めて火花放電が抑制される理由は、氣壓の高まると共に平均自由行程が短くなつて火花間隙内に介在する氣相のガス分子のイオン化の割合が減少する爲であると一應は考へられる。併し一方に於て火花電壓が陰極表面の性質に著しく左右されると云ふ事實は廣く認められて居る處である。又電壓の與へ方に依ても火花電壓が著しく變ると云ふ事なども併せ考へると、火花放電現象自體が、單に氣相條件や電極間の靜電壓丈で定まるものではないと云ふ事になる。

火花放電の機構に關して未だ決定的な解決は與へられて居ないが、少く共火花が発生する前提條件として氣體が電氣的導體になる事が必要である。この火花前の過程は同時に氣體分子の

化學的活性化に重要な関係があると云ふ事は、たとへ、イオン化過程が直ぐに化學的活性化過程であるとは云へないにしても、容易に推察される所である。そして何れも陰極或は陰極附近がその過程の重要な作用場であると考へられる。換言すれば火花放電と爆發反應とがその初期過程を共有すると云ふ事も考へられない事はない。尙この實驗は他の條件の下に續行中である。

總 括

1) 熱爆發半島に對して、火花半島及び火花爆發半島を定義し、空氣及び酸素水素等量混合體中で之を實驗的に確認した。

2) 火花爆發に於ける上限界壓は、火花放電の上限界壓に一致するものである事を推論した。

3) 火花放電と火花爆發反應とがその初期過程に於て密接な關係を有する事を推論した。

本研究を行ふに當り、御懇篤なる御指導と御鞭撻を賜りたる 堀場教授に厚く御禮申上け度い。又この研究は、文部省科學研究費及び昭和報公會獎學資金の補助を仰いだ。併せて感謝の意を表する次第である。

(昭和16年8月) 京都帝國大學化學研究所堀場研究室

文 獻

- 1) 物化進歩, 15, 118(昭16)より再録
- 2) Hinshelwood-Williamson, "The Reaction between Hydrogen and Oxygen." Oxford. (1934).
- 3) Lavrov-Bestchastny, *Acta Physicochims.*, 1, 975 (1934).
- 4) Semenov, "Chemical Kinetics and Chain Reactions." Oxford. (1935).
- 5) Thompson, *Trans. Farad. Soc.*, 28, 299 (1932).
- 6) Semenov, *Chemical Kinetics* p. 212.
- 7) L. B. Loeb, "Fundamental Process of Electrical Discharge in Gases," p. 411. New York (1939).
- 8) 第一報 本誌53頁参照.
- 9) Loeb, *Electrical Discharge*, p. 451.
- 10) 同上, p. 409.

中谷宇吉郎, 火花放電の近年の研究, 7 頁 (岩波)

鳥山四男, 高壓電氣工學原論, 79頁 (電氣之友社)