

Studies on Explosion Reaction

— The Union of Hydrogen and Oxygen —

By

Wasaburo Jôno

Abstract

The reaction of hydrogen and oxygen is apparently one of the most simple chemical reactions, and therefore, its research would contribute much to the study of the mechanism of chemical reaction. The very reaction has long been studied by many investigators and it has generally been observed that the reaction belongs to the so-called chain reaction and that the explosion occurs in a certain region of pressure at a certain temperature. Nevertheless, the mechanism of this reaction and the explosion limit are not yet elucidated successfully. The purpose of the present investigation is to inspect the mechanism of this reaction from the analysis of the reaction velocity at the primary stage.

First, the reaction caused by spark was studied chiefly at room temperature. The experimental results obtained under various conditions by means of such an apparatus as Fig. 1 are shown in Figs. 2, 3 and 4. The reaction velocity is proportional to the first power of H_2 concentration and to the higher power of O_2 . The mixture of H_2 and O_2 in the ratio of 1 : 2 is most favourable to the explosion. The relation between the pressure change and the number of chain links is shown in Fig. 6. As shown in this, the chain length is suddenly enlarged, as it approaches to the explosion point. This indicates that the explosion by spark is the heat explosion. The reaction in the vessels packed with glass fragments shows the phenomenon that an explosion once made retards the occurrence of successive explosion, and the formation of H_2O_2 was confirmed. From these results the reaction mechanism was deduced (See p. 8), by which the explosion reaction is considered to occur in the case of thermal reaction.

The reaction by spark at lower temperatures does not present much chain character and it is difficult to obtain the stationary result. Therefore, making researches for the thermal reaction, the writer considered the mechanism of this reaction chiefly from these results. The apparatus is shown in Fig. 7. H_2 and O_2 were introduced, being separated with glass diaphragm, with the sudden destruction of which both gases were mixed. The change of the pressure by the reaction was measured by means of the method of Fig. 7, b, c, that is, the change of pressure was transported to the galvanometer through the manometer of condenser type with help of the Triode valve and was recorded on a film together with time. The velocity of reaction was calculated from the curves of the pressure change by means of the thermal analysis used in the photochemical union of H_2 and Cl_2 by Dr. Ichikawa. Experiments were made in various pressures, compositions and temperatures, especially in details at the neighbourhood of the critical pressure of explosion. This explosion limit actually observed in the same reaction vessel that used in the main experiment is shown in Fig. 13. Fig. 33 is the curves on the films

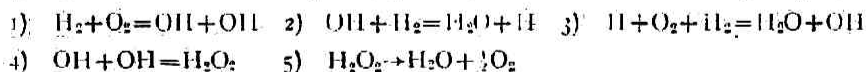
made by the experiment, which are reformed into the change of pressure in Figs. 14, 16, 19, 20, 21, 24, 25 and 28. Further the change of the reaction velocity in the course of the reaction is presented in Figs. 15, 22, 24, 26, and 29.

Thus it is summarized that in each case the reaction velocity accelerates first from a small value up to the maximum and then goes down to a certain stationary velocity. And in the neighbourhood of the lower limit of explosion the transition from the non-explosion to the explosion in the reaction velocity is made comparatively slowly and smoothly, and there exists some region where the temperature scarcely rises in spite of the luminescence. Above the upper limit the maximum reaction velocity is high at the points near the explosion, and corresponding to the increase of pressure it becomes lower, and as the pressure increases again it is restored. The velocity of the primary reaction, however, is simply proportional to the pressure increase. From these experimental evidences the writer discussed the continuity of the reaction in the explosion region and the non-explosion one. Furthermore, regarding the lower limit of explosion as a wall effect he inferred from the above-mentioned experimental results that the bimolecular collision of intermediate products on the wall brought about the deactivation chiefly at lower pressures. In the same way he concluded that at higher pressures the deactivation would be brought about by the bimolecular collision in the gas phase of intermediate products.

The summary of the experimental results is as follows :

1) The chain character of this reaction was directly demonstrated by the initial reaction velocity. (2) The velocity at $t=0$ increases simply with the pressure increase in spite of such a phenomenon as the explosion limit. (3) The chain, once starting, spreads through the gas phase, and the chain breaking reaction arises in the vessel wall at lower pressures and in the gas phase, at higher pressures. (4) The deactivation is the disappearance of intermediate products, and being judged from the change of the reaction velocity with time, the chain breaking reaction ought to be of higher order than the reaction in the chain concerning intermediate products. (5) Accordingly the chain breaking reaction is the mutual destruction of intermediate products, which are considered to be atoms or radicals from the reaction velocity at lower pressures. (6) Besides these, it is confirmed that OH exists in the reaction at 500–600°C from the spectroscopic study of the luminescence at the above-mentioned low pressure.

Thus the writer examined the possibility of reaction and obtained the following mechanism :



The reaction velocity calculated by the mechanism is shown at p. 33, which corresponds well to the velocity of the reaction in a stationary state obtained experimentally as shown in Figs. 31 and 32.

The Laboratory of Physical Chemistry,
Kyoto Imperial University, Nippon.
June, 1934.

爆 発 反 應 の 研 究

酸 素 水 素 の 結 合

城 野 和 三 郎

緒 言

化学反応の多くの場合に反応の連鎖を伴ふことは近時一般に信ぜられてゐることであつて、殊に爆発反応に属する化学反応は例外なく連鎖反応であると云ふも決して過言ではない。物質分子が反応する爲には該分子が活性化される必要あり、然るに通常爆発的に反応する温度に於て反応に必要な活性のエネルギーを有する反応分子の数は極めて少く、反応連鎖の考へを入れなければ爆発の如き速かなる反応を説明することは到底不可能である。

酸素水素の結合反応は爆発反応に属し、且一般の酸化反応の場合と同じくその爆発に一定の臨界温度及び二つの臨界圧を有することは周知の事實である。この反応の爆発でない部分は最初 Bodenstein¹⁾, Bone and Wheeler²⁾, Rowe³⁾ 等によつて反応速度の測定がなされ、その後 Hinshelwood and Thompson⁴⁾ その他多くの人々⁵⁾ によつて詳細に研究されてゐる。又爆発の臨界圧の存在は Dixon⁶⁾, Hinshelwood, Thompson⁷⁾ 等によつて見出され、Semenoff⁸⁾, Sagulin⁹⁾ 等によつて更に研究が進められた。その他 Bonhoeffer and Haber¹⁰⁾ は焰のスペクトルから反応の機構を論じ、Alyea and Haber¹¹⁾ その他の研究者¹²⁾ によつてそれぞれ獨特の方法による研究が行はれた。酸素水素の反応は見掛け上最も簡単な反応の一つであり、而も上述の如く古くから多くの研究がなされてゐるに拘らず反応の機構等未だ充分明かであるとは言ひ得ない。連鎖反応を論ずるには反応初期の現象を研究することは最も必要な手段の一つである。酸素水素の爆発は他の一般の場合と同じくその反応の速度は非常に大きく、従つて反応の速度を直接測定解析することは殆ど不可能である。併し乍ら筆者はこの反応の爆発部分と非爆発部分が同一の機構によつて起ることを實驗的に證明し、堀場教授並に市川博士¹³⁾ によつて酸素水素の光化学結合の研究に用ひられた初期反応研究の方法を用ひて非爆発部分の初期現象を研究し、更にスペクトルによる研究を並用してこの反応の機構を考察し、爆発臨界圧現象の説明に及ぼして、一般の爆発反応の機構の究明に資する目的を以て本實驗を行つた。

最初は火花放電による反応を行つたがこの方法によれば充分定量的な結果を得ること困難であり、殊に低温に於ては連鎖は短かく、連鎖反応の特性を多く示さない故に、後には540°C 附近に於ける熱反応の初期現象を観察し、主としてこの方面から反応の機構を考察した。

I 火花放電による反応

酸素水素の反応の速度測定に就てこれまで行はれた實驗は凡て反応が定常状態に達して後のものである。併し乍らもし反応が連鎖機構によつて起るものとすれば初期の現象を知ることが最も興味

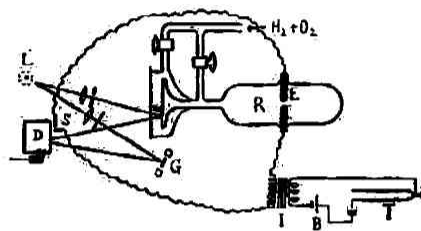
- 1) *Z. physik. Chem.*, 29, 665 (1899). 2) *Phil. Trans. A*, 206, 1 (1906). 3) *Z. physik. Chem.*, 59, 41 (1907). 4) *Proc. Roy. Soc. A*, 118, 170 (1928). 5) 本誌, 5, (紹)122 (昭和六年). 6) *J. Chem. Soc.*, 97, 661 (1910). 7) *Proc. Roy. Soc. A*, 122, 610 (1929). 8) *Z. physik. Chem. B*, 6, 307 (1929). 9) *Z. physik. Chem. B*, 1, 275 (1928). 10) *Z. physik. Chem.*, 137, 263 (1928). 11) *Z. physik. Chem., B*, 10, 193 (1930). *J. Am. Chem. Soc.*, 53, 1324 (1931). 12) 本誌, 1, No. 2, 1 (昭和二年); 4, (原) 1 (昭和五年).

あることと思はれる。この目的には一定組成の均一混合氣體に何等かの方法によつて活性を與へるのが最も都合がよい。本實驗に於ては火花放電を用ひた。併し乍らこの反應の連鎖は 400°C 以下に於ては非常に短かく、從つて $1/60\text{ sec.}$ 程度の間隔を有する放電によつては初期に於て何等の變異をも認めなかつた。只爆發を引き起す壓力に非常に近い場合に於てのみ初期に於て反應の加速が認められた。それ故に特に初期現象としては興味ある結果を得なかつたが、火花放電による反應の種々の現象を観察した。

1. 實驗方法

實驗裝置は Fig. 1 に示す如きもので市川博士¹⁾のものと同様である。反應容器RはEなるアルミ

Fig. 1



ニウム電極を有し、この間隙にて放電して反應を起さしめる。SはEの放電間隙と直列にある放電間隙であつて放電をフィルムに記録する爲のものである。放電の状態を出来るだけ一定ならしめる爲電池Bの電壓を出来るだけ一定にし、Tなる音叉を用ひて一次電流を斷続した。雲母薄膜示差壓力計及び時間記録方法は市川博士のものと同じである。反應容器はそのまゝのもの及び硝子の破片を充したものを用ひた。フィルム上

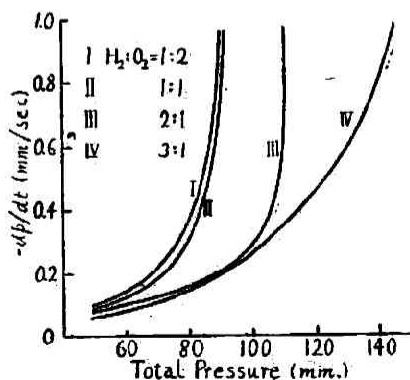
に表はれた曲線は爆發に非常に近い場合を除き反應熱による壓力の増加なきことを示してゐる。從つて反應速度はフィルム上の曲線から直接計算することが出来る。

2. 實驗結果

火花放電による初期反應の速度を見るに $1/60\text{ sec.}$ の間隔を有する活性化によつては反應速度の加速が認められない。これは反應の連鎖は短かいことを意味する。併し乍ら爆發に非常に近い壓力では最初反應速度が次第に大きくなり、一定の値に達する。即ち反應の連鎖がこの附近に於て急激に長くなり、遂に爆發に達するのである。爆發の初期に起る現象を見るに爆發は瞬間的に起り數百分の一秒の誘導期間も認められなかつた。これは連鎖が非常に有効に分れすることを示す。以上は硝子の破片をつめない場合であるが爆發に近い場合の反應速度の變化は硝子片を充した反應容器を用ふることによつて一層明かになる。

硝子片を充した容器を用ひて、反應速度の壓力による變化は Fig. 2 に示す様で、反應速度は壓力と共に大きくなるのは勿論であるが、壓力の大なる所では反應速度の増加は非常に急激である。而してこの曲線の形から爆發は只非爆發反應の速度が大きくなつた場合であると簡単に考へられる。比較的低壓の場合は酸素水素の混合比によつて反應速度に大なる相違はないが、壓力が高くなればこの相違が顯著となり、反應に最も都合のよい混合比は酸素の多い方にあることがわ

Fig. 2



かる。このことは Fig. 3 の全圧を一定にして混合比を變へて行つた實驗結果によつて一層明かである。これによれば爆發に最も都合のよい混合比は $\text{H}_2 : \text{O}_2 = 1 : 2$ の附近にあることがわかる。

Fig. 3

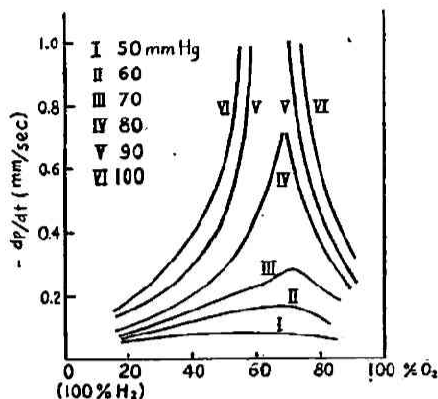


Fig. 4

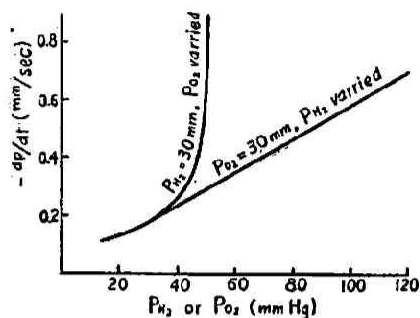


Fig. 4 は酸素或は水素の何れか一方の分圧を一定にし、他を變へて行つた實驗の結果であつて、これによれば反應速度は水素の濃度の一乗に比例し、酸素の濃度には三乗以上の高次で比例することがわかる。

硝子の破片を充たした容器に於ては最初の爆發が全く誘導期間なく起るに拘らず爆發を繰返すに従つて次第に誘導期間とも言ふべきものが現はれてくる。爆發の臨界壓附近に於ては一度爆發すれば同一の壓力では次の爆發が起らず壓力が次第に高くなるに従つて引續き爆發は起り得るが上述の如く誘導期間が出来、又殘壓の増加から爆發は次第に弱くなることが想像される。而して遂に爆發が止る。Table I はよくこの現象を表はしてゐる。一度爆發の起らなくなつたものを或時間放置す

Table I

Initial Pressure (mm.)	Explosion (+) Non-Explosion (-)	Time interval between Successive Expts. (min.)	Residual Pressure (mm)
140.4	-		
147.0	+		46.1
147.0	-	10	
147.0	-	10	
162.0	+	3	86.3
162.0	-	10	
162.0	-	10	
164.0	+	1	92.7
164.0	-	2	
164.0	-	39	
164.0	-	3	
172.2	+	20	96.5

172.2	-	2	
206.0	+	1	99.9
206.0	+	2	111.0
206.0	+	2	117.2
206.0	+	2	124.2
206.0	+	2	130.4
206.0	+	3	132.7
206.0	+	1	134.4
206.0	-	2	
206.0	-	2	
206.0	-	2	
206.0	+	3	
206.0	-	2	134.9
206.0	-	3	
206.0	+	2	142.0
206.0	-	8	
206.0	-	14	
206.0	+	2	140.2
206.0	-	49	
206.0	+		124.2

れば再び爆発する性質を回復し、それに要す時間は壓力の大なる程短い。又極めて短時間真空ポンプにて減壓にすることによつても爆発する性質を回復する。水の蒸氣を室温に於ける飽和蒸氣壓だけ混合した場合にも全壓が酸素水素のみの爆発臨界壓に達すれば爆発が起る。それ故に上述の現象は反應の結果出来る水の影響でないことは明かである。電極が爆発によつて何等かの變化を受けるものとすれば同一の現象が硝子片を充たさない容器に於ても認められなければならない筈であるが、この場合は幾回にても同一の壓力で爆発する。硝子表面の性質が變化して連鎖を破る能力が大きくなるものとすれば、斯かる表面の性質は極めて短時間の減壓によつて回復することは困難と考へられる。それ故に爆発を妨げる現象は反應の中間生成物が硝子片をつめた爲に速かに冷却され安定となつて氣相中に存在するものと考へられる。而してこれはあまり安定なものではない。このものを決定することは反應の機構を考察する上に極めて重要な事柄である。酸素水素を急冷すれば H_2O_2 を生ずること及び過酸化物の燃焼妨害作用等から、これが H_2O_2 の如きものであらうと考へ、 H_2O_2 を豫め反應容器中に加へて爆發現象を観察した所が上述の實驗事實とよく一致する結果と同時に反對の場合も亦認められた。併し乍ら酸素水素の反應に対する NO_2 の作用と同様 H_2O_2 の量が關係を有し、この實驗結果から直ちに H_2O_2 の作用でないとは斷言出来ない。次に放電を行ひつゝある反應容器を通つた氣體を太い硝子管により $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ を入れたU字管に導き H_2O_2 の存在をしらべた所、明かに H_2O_2 をみとめた。

火花放電による酸素水素の反應に臨界低壓のあることは既に明かなことであるがこの臨界低壓は

室温から400°C 附近迄あまり變らない。臨界高壓は一氣壓迄の實驗に於ては見出し得ず、斯かる現象はなきものゝ様である。

前に述べた如く酸素水素反應の連鎖は室温に於て、殊に硝子の破片をつめた場合は非常に短かい。Frankenburger and Klinkhardt によれば室温に於けるこの反應の連鎖の環の数は1である。これを正しとし、且放電によつて最初に出来る活性中心の数は放電間隙に存在する分子の數に比例するとせば反應連鎖の環の数は反應速度から容易に計算される。即ち單位容積中の反應分子の數が等しい場合の反應速度の比から計算することが出来る。この目的の爲に溫度を變へて實驗を行つた。實驗結果の一例を挙げれば Table II の様である。第3欄は反應速度を表はし、第4欄は反應速度から計算した連鎖の環の數である。Fig. 5 及び Fig. 6 はこれらを圖示したものである。本實驗に於て放電回數は毎秒57.6回である。

Table II

Temp. °C	Initial Pressure mm.	$\Delta N_{H_2O}/\text{spark cc.}$ $\times 10^{-12}$	Number of Chain Links
20	50	5.72	1
20	60	9.29	1
20	70	10.97	1
20	80	16.63	1
20	90	21.03	1
20	100	26.56	1
420	50	56.34	35
420	60	49.58	37
420	70	56.87	38
420	80	71.95	40
420	90	72.47	42
420	100	92.92	42
420	107	125.00	51
420	110	∞	∞
455	50	49.93	35
455	60	46.80	39
455	70	54.61	41
455	80	73.16	51
455	85	283.80	160
455	89.8	∞	∞

$\Delta N_{H_2O}/\text{spark}$...Number of Molecules H_2O produced
per one spark.

算した連鎖の環の數である。Fig. 5 及び Fig. 6 はこれらを圖示したものである。本實驗に於て放電回數は毎秒57.6回である。

Fig. 5

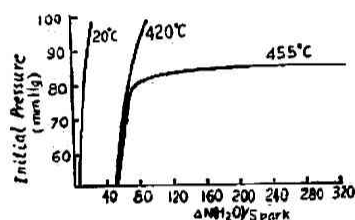
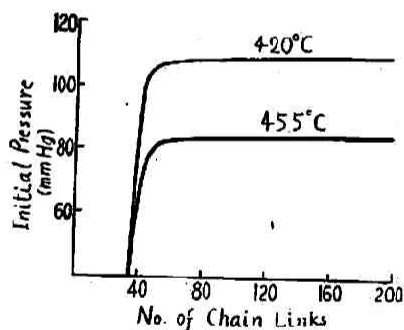


Fig. 6

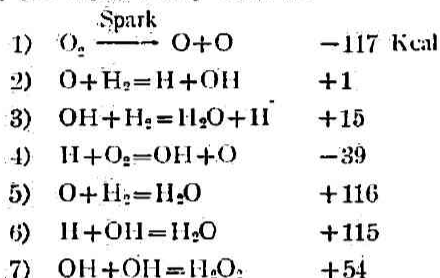


3. 反應の機構

實驗結果を見るに火花放電による反應はその速度が水素の濃度の一次に比例し、酸素の濃度の高次乗に比例し、爆發に最も都合のよい混合比は酸素の多い方にあること等からこの反應は 500°—600°C で起る等溫熱反應の場合と異ることが想像される。反應連鎖の長さは低壓に於ては非常に短かく壓力及び溫度(400°C 附近まで)によつて大なる相違はないが、爆發に非常に近い所で急激に長くなり遂に爆發を引き起すこと及び爆發の臨界高壓の存在しないことからこの場合の爆發は壓力の増加と共に連鎖が長くなつた爲に起る爆發ではなく熱爆發であると考へられる。即ち或小容積に於

1) *Z. Physik. Chem. B*, 15, 421 (1932).

て反応の爲に發生する熱量が熱傳導によつて冷却するよりも多くなつた點に於て急に爆發を起すのである。而して爆發に誘導期間のないことから反應連鎖が枝分れし、それが有効に起るものでなければならぬ。これは反應の起つてゐる部分が非常に高温になつてゐる爲であるとすれば都合がよい。實驗的にみても爆發の際に大なる壓力の増加を示し、高温になつてゐることをあらはしてゐる。反應によつて H_2O_2 の出來ることは明かであつて、これが一次的に出來るものか否かは充分明かでないが OH の存在することはスペクトルから認められてゐる故に H_2O_2 は恐らく OH から二次的に出來るものであらう。放電によつて一次的に生成され次の反應に入り込むものは酸素原子¹⁾であつて、反應帶は非常に高温である故に、 $500^\circ\text{--}600^\circ\text{C}$ の反應には恐らく起り得ないと考へられる所の O -原子が連鎖の途中に出來、それによつて連鎖が分岐するのであらう。斯くして反應様式は次の如きものであらうと考へられる。



最初の活性中心の少い時は O -原子が少く、従つて H 及び OH も亦少い故に 5) 6) 等の連鎖破壊反應によつて反應系が熱せられるよりも冷却速度の方が大なる故に反應系の温度が上昇せず依然として低温なる故に反應の連鎖が續かないが、活性中心の數が増加して 5) 6) の反應の爲に反應系が熱せられる様になれば 2) 3) 4) の反應連鎖が長くなり、これが非常に有効に續き得る温度に達すれば反應系は自己の反應熱の爲に加速度的に熱せられ、反應速度もそれに従つて加速度的に大きくなり遂に爆發現象を呈するのである。 H_2O_2 の生成は 7) の反應によるものであると考へられる。

II 熱 反 應

酸素水素の熱反應は古くから研究されてゐる。Bodenstein²⁾, Bone and Wheeler³⁾ 及び Rowe⁴⁾ はこの反應を流動方法によつて研究し、反應の次數等を與へた。Hinshelwood は Thompson⁵⁾ 及び Gibson⁶⁾ と共に始めて靜止法によつてこの反應の速度を研究し、多くの定量的結果を得た。これは反應の速度が比較的遅い場合のものに就て、反應が定常状態に達して後の現象である。酸素水素の爆發に一定の臨界低壓のあることは Dixon⁷⁾ によつて認められ、Hinshelwood and Thompson⁸⁾ は臨界高壓の存在を見出した。Sagulin⁹⁾, Semenov¹⁰⁾, Hinshelwood¹¹⁾ 等はその後この現象を詳細に研究し、種々説明を與へた。Alyea¹²⁾ も亦これに關して異つた見地から説明を加へてゐる。Konhoefer and Haber¹³⁾ は焰のスペクトルからこの反應の機構を論じてゐる他多くの研究者が種々の見地からこの反應を研究し、殆ど餘す所がない。併し乍らこの反應の機構等尙未だ明かでない點多く、反應が連鎖を伴ふことに異議を挟むものは無いとしても、その中間生成物の如きも H , OH , H_2O_2 , O , H_2O^* 等種々考へられ一致する所がない。爆發の臨界壓に就ても或は氣相中の作用に歸し或は表

1) 放電によつて H 原子の出來ることも考へられるが H 原子は低温に於ては次で起るべき連鎖の反應に入り難い故にこゝでは酸素原子のみを考へた。

2) 3) 4) 5) 前出。 6) *Proc. Roy. Soc. A*, 119, 591 (1928). 7) 8) 9) 10) 11) 12) 13) 前出。

面現象として説明し、これ亦定説がない。筆者は初期反応の研究方法に依り幾分にてこの反応の機構を明かにせんとして本実験を行つた。

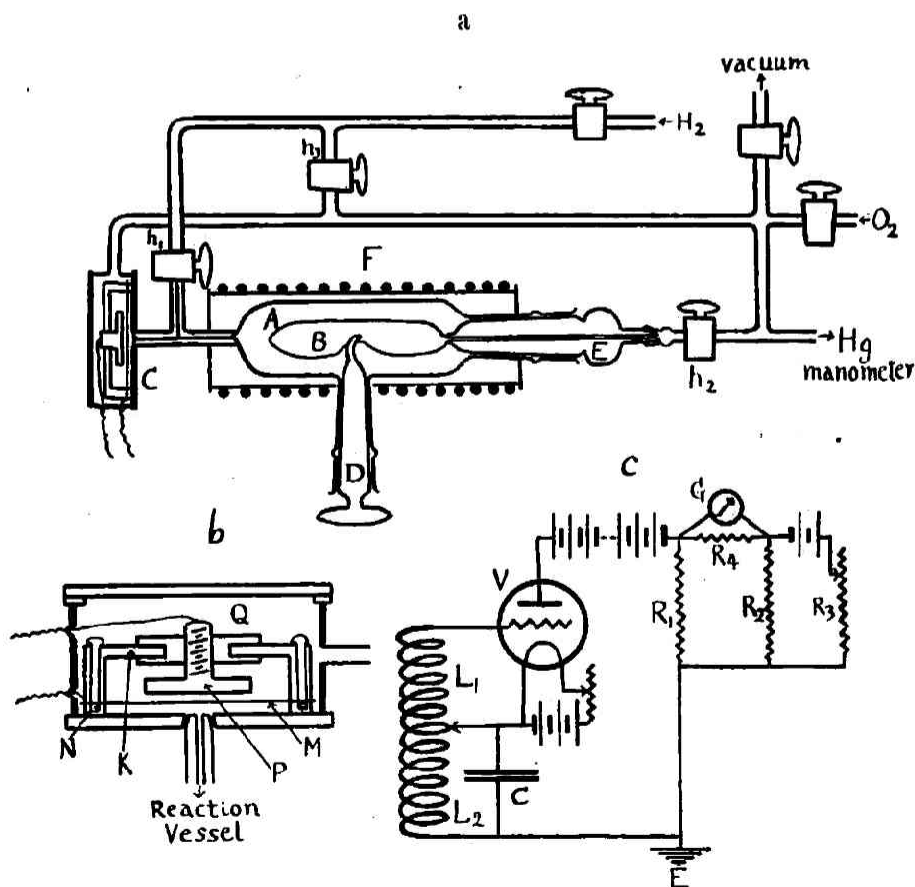
1. 反応速度測定の実験

a. 実験方法

熱反応の初期現象を研究することは実験上非常に困難である。豫め均一混合氣體を作つておくことは勿論不可能であり、兩氣體を混合する際に活栓を用ひて通常の方法によつてすることも初期現象の觀察に不適當であることは言ふ迄もない。又混合の操作によつて反應容器が動く故に火花放電の實驗に用ひたと同様の壓力計を用ふことが出来ない。それ故に筆者は電氣容量壓力計を用ひ、次の様な方法によつて實驗を遂行した。

實驗裝置は Fig. 7 に示す。Fig. 7 a に於て A, B は直徑約3cm. 容積77c.c. の反應容器であつて全實驗を通じて同一の反應容器を使用した。C は電氣容量示差壓力計、F は電氣爐である。反應容器はバイレックス硝子よりなり、薄い硝子隔壁にてA及びBの二つの部分に分たれてゐて、Bの容積によつて混合比を任意に變ずることが出来る。反應容器を反應を行はせる溫度よりも20-30度高い溫

Fig. 7

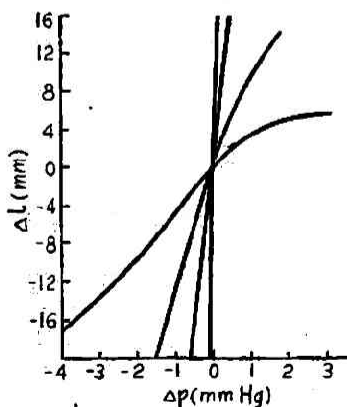


度に熱し乍ら数時間真空ポンプにて引き、然る後活栓 h_3 を閉ちて反応を行はせる温度に於てA及びBに夫々別々に水素及び酸素を一定壓力迄充たす。反應速度測定にあつては活栓 h_1 及び h_2 を閉ち、Dを廻轉することによつてA,B間の隔壁を破壊する。斯くして水素酸素の兩氣體を廣い表面にて急激に混合し、その瞬間からの壓力の變化をCなる壓力計により後に述べる方法によりフィルム上に印する。A,B 兩方に共に空氣を入れて行つた實驗の結果から最初存在した壓力の相違は 1/60 sec. 以内で平均することがわかる。D及びEは摺合せで、反應容器が高温になる爲反應容器から最も離れた部分にのみグリースをつけこれを冷水にて冷した。

壓力計Cの構造は Fig. 7 b に示す。Nは内徑5cm. 厚さ3mm の真鍮の環であつて、これに厚さ0.05mm の雲母の薄膜Mを貼る。雲母膜は固有振動の周期を小さくする爲非常に緊張して貼りつける必要がある。雲母膜の上面にはスパッタリングの方法により白金をつけて電導性を與へ蓄電器の一方の極とする。Kによつて支へられてPなる直徑約3cm. の金屬圓板を置く。Kはエポナイトより成り、PをMから絶縁する爲のものである。PとMとはその間に約0.1mm の間隙を有し、蓄電器を構成する。示差壓力計として用ふる爲上述の蓄電器全體を圖の如く硝子容器内に納め、反應容器に附屬せる不用の容積を出来るだけ小さくする様製作した。反應容器内に壓力の變化が起れば薄膜Mは僅かに動き M,Pの距離を變へ、その爲にPMなる蓄電器の容量が變化する故、これを Fig. 7 c のCの位置に挿入する。Fig. 7 c に於てVは三極真空管 (UX 201A), Cは上述の蓄電器、 L_1, L_2 は夫々直徑12cm. 及び16cm. 巻數50のコイルであつて適當にカップルして振動を起さしめる。Cの容量が變化すれば陽極電流に變化を生ずる故にこの變化を電流計にて測ることが出来る。 R_1, R_2, R_3 なる抵抗及び電池によつて陽極電流を消去し、その變化のみを電流計Gによつてはかる。 R_4 はGと並列にある抵抗で、Gの感度を變化せしめ、又はGを保護する用をなす。Gはオツシログラフの電流計であつて周期は非常に小さく且ダンプする様になつてゐる故に速かなる變化を表はすことが出来る。時間はオツシログラフの別の電流計に入る直流を1/60 sec. の周期を有する音叉によつて斷続し、それに相當する變化を電流計に起さしめる。斯様にして電流計に附屬せる鏡によりその變化を一定方向に動いてゐるフィルム上に投射して壓力の變化を時間と共に記録することが出来るのであつて、この壓力計は初期反應の研究に用ひて種々の都合のよい點を持つてゐる。第一に非常に敏感にすることが出来る。

上述の如き簡單なる方法により、 10^{-6} アムペアの感度の電流計を使用すれば 10^{-4} mm の壓力の變化を知ることが出来る。第三に反應容器全體の動くことに全く無關係であつて、このことは特に本實驗の如き場合に最も必要なる性質である。第三に R_4 なる抵抗の大きさを變へることにより、必要に應じて簡単に任意に感度を變へることが出来る。第四に適當に調節すれば可成り廣い壓力の範圍に亘つて壓力と電流計の動きは直線關係である。豫め壓力の變化に對する電流計の光點の動きを知れば、フィルム上の曲線から反應による壓力の變化を知ることが出来る。Fig. 8 は壓力と電流計の動き (ΔI) の關係を種々感度を變へて表はしたものである。

Fig. 8



b. 實驗材料

實驗に使用した酸素及び水素は何れもボンベのものであつて、これを白金アスベストを400°Cに

熱した上を通して精製し乾燥して用いた。

c. 反応曲線の解析及び反応速度の計算

実験によつて得た反応曲線の例を Fig. 33 に示す。これから明かである様に低壓に於ては所謂爆発と稱する部分に入つても尚反應熱による温度の上昇がなく、單に反應による壓力の減少のみである故にフィルム上の曲線は直接反應速度を示す。これに反して高壓に於ては反應熱による温度の上昇を伴ふ故にこの曲線から反應速度を計算する爲には堀場教授によつて考案され市川博士の鹽素水素の光化學結合の研究に用ひられた熱解析の方法によつた。

反應氣體が理想氣體の法測に従ふものとすれば

$$p_1 V = n k T_1$$

V を單位容積 (l.c.c.), ν を l.c.c. 中の分子の數とすれば

$$p_1 = \nu k T_1 \quad (1)$$

時間 t に就て 1) を微分すれば

$$\frac{dp_1}{dt} = \nu k \frac{dT_1}{dt} \quad (2)$$

反應容器の温度を T , その時の壓力を p とし, 反應熱の爲それが T_1 及び p_1 になつた場合 T , p , T_1 , p_1 の間に次の關係が成立するものとす。

$$p_1 = p + \Delta p \quad T_1 = T + \Delta T$$

これから

$$\frac{d(\Delta p)}{dt} = \nu k \frac{d(\Delta T)}{dt} \quad (3)$$

dt 時間に $d\nu$ 分子の H_2O が反應によつて單位容積 (lcc) 内に生成したとして, H_2O — モルの生成熱を Q , 混合氣體の分子比熱 (恒容) を C_v とすれば

$$dT_1 = \frac{\frac{Q}{N} d\nu}{\frac{C_v}{N}} \quad (4)$$

dT_1 は反應による温度の上昇を示し, N はアボガドロの恒數である。 dt 時間に dT_1' の冷却を作ふとすれば事實上の温度上昇は

$$dT_1 - dT_1' = \frac{Q d\nu}{C_v} - dT_1' \quad (5)$$

冷却速度 $-\frac{dT_1'}{dt}$ は反應器内の温度 T_1 と周囲の温度 T との差の函數である。

$$-\frac{dT_1'}{dt} = -\frac{d(\Delta T)}{dt} = f(T_1 - T) = f(\Delta T) \quad (6)$$

5) 6) から

$$dT_1 - dT_1' = \frac{Q d\nu}{C_v} - f(\Delta T) dt$$

3) 式の $d(\Delta T)$ の代りに事實上の温度上昇 $dT_1 - dT_1'$ をとれば

$$\frac{d(\Delta p)}{dt} = \nu k \frac{d(\Delta T)}{dt} = \frac{\nu k Q}{C_v} \frac{d\nu}{dt} - \nu k f(\Delta T) \quad (7)$$

6) 式から冷却速度は

$$-\frac{d(\Delta T)}{dt} = f(\Delta T) = k \Delta T$$

$$\Delta T = \frac{1}{\nu k} \Delta p.$$

故に

$$-\frac{d(\Delta p)}{dt} = k \Delta p$$

k は冷却恒数である。kΔp を 7) 式に代入すれば

$$\frac{d(\Delta p)}{dt} + k \Delta p = \frac{\nu k Q}{C_{\nu \nu}} \frac{d\nu}{dt} = K \frac{d\nu}{dt} \quad (8)$$

$$K = \frac{\nu k Q}{C_{\nu \nu}}$$

酸素水素の反応の初期に於ては H_2O は存在せず、 H_2 及び O_2 のみである。 H_2 及び O_2 の分子熱を夫々 $C_{\nu H_2}$ 及び $C_{\nu O_2}$, 1cc 中の分子数を ν_{H_2} 及び ν_{O_2} とし、分圧を p_{H_2} 及び p_{O_2} とすれば

$$K = \frac{\nu k Q}{C_{\nu H_2} \nu_{H_2} + C_{\nu O_2} \nu_{O_2}}$$

$$\nu = \nu_{H_2} + \nu_{O_2}, \quad p = p_{H_2} + p_{O_2}$$

$$\nu_{H_2} = \frac{p_{H_2}}{kT}, \quad \nu_{O_2} = \frac{p_{O_2}}{kT}$$

$$K = \frac{\nu k^2 T Q}{C_{\nu H_2} p_{H_2} + C_{\nu O_2} p_{O_2}}$$

$$= \frac{pkQ}{C_{\nu H_2} p_{H_2} + C_{\nu O_2} p_{O_2}}$$

$$a = p_{H_2}/p, \quad b = p_{O_2}/p \quad \text{とすれば}$$

$$K = \frac{kQ}{aC_{\nu H_2} + bC_{\nu O_2}}$$

$$Q = 57000 \text{ cal.}$$

$$N = 6.062 \times 10^{23}$$

$$k = 1.029 \times 10^{-19} \text{ cc. mm/degree}$$

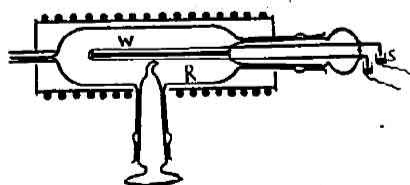
$C_{\nu H_2}$ 及び $C_{\nu O_2}$ が知られてゐる故に反応は各単位容積に於て同様に起つてゐるとすれば反応速度が計算される。この反応の場合反応の進行と共に壓力が減少する故にこれに對する補正を要する。最初壓力の減少が定常状態の反応速度によつて減少するものと假定して反応速度を計算し、斯くして計算した反応速度から壓力の減少を求め、斯かる壓力の減少あるものとして更に反応速度を計算することが出来る。併し乍ら第二の補正によつて初期反応の形に大なる變化を與へない。

d. 冷却速度の測定

熱解析の方法によつて反応速度を求める爲には冷却速度を知る必要がある。熱反応の場合は反応を中断すること不可能なる故に光化學反應の場合の如く反應氣體に就て直接冷却速度を知ることが

出来ない。それ故に本實驗に於ては次の様な間接法によつて冷却速度を測定した。實驗裝置は Fig. 7 a の反應容器をそのまま用ひ、Fig. 9 に示す如く A, B 間の硝子隔壁の代りに W なるニクロム線を挿入した。R に酸素或は水素を別々に入れ、種々の溫度、種々の壓力に於て W に電流を通じて氣體の溫度を高め、S なる接続を切つて後の冷却曲線をフィルム上に記録する。

Fig. 9



斯くして得た冷却曲線を図示すれば Fig. 10 の如くなる。冷却速度は 6) 式に示す如く簡単に ΔT に比例するものとして冷却恒数 k を計算し、一定値を示す部分のみをとった。併し乍ら斯くして得た冷却速度は純粹に氣體のみによるものでなく、導線 W を含み、この影響が無視し得ない程大きい。この影響を避ける爲に W と同じニクロム線を 2 本乃至 3 本並列に挿入して同一の測定を繰返した。

Fig. 10

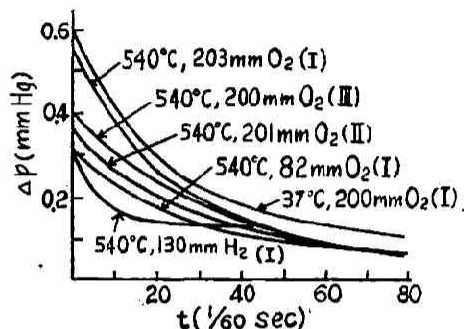


Fig. 11

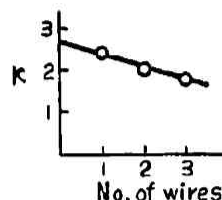


Fig. 10 に (I), (II), (III) と記したのはニクロム線 1 本, 2 本及び 3 本の場合を意味する。斯くして得た値を用ひ、Fig. 11 に示す如き演繹法によつてニクロム線無き場合の實際の冷却速度を求めた。これを反應速度の計算に用ふる場合混合氣體の冷却速度は混合比によつて決定されるものとした。斯くして得た冷却恒数は Table III に示す様である。

Table III
Cooling constant k

Temp. °C	H ₂ : O ₂	Pressure mm.	k
540	3 : 1	150	4.01
540	3 : 1	200	4.36
540	3 : 1	250	4.70
540	3 : 1	300	5.02
540	3 : 1	350	5.35
540	3 : 1	400	5.68
540	3 : 1	450	5.97
540	3 : 1	500	6.26
540	3 : 1	550	6.53
540	3 : 1	600	6.70
540	2.2 : 1	224	4.25
540	3 : 1	224	4.41
540	3.8 : 1	224	4.52
540	5 : 1	224	4.60
400	3 : 1	200	4.15
450	3 : 1	200	4.22
500	3 : 1	200	4.28
540	3 : 1	200	4.36

2. 爆発臨界圧の決定

爆発の臨界圧に就ては既に多くの測定はあるが、これは反応容器の大きさその他種々実験上の相違によつて多少異なる。それ故に爆発臨界圧の現象を論ずる爲には反応速度測定の実験と全く同一條件の下に於て臨界圧を決定する必要がある。測定には Fig. 12 に示す如き簡單なる装置を用ひた。R は反応容器であつて、これは反応速度の測定實驗に用ひたのと同じ硝子管の一部であり、從つて直徑が等しく容積も出来るだけ等しくした。F は電氣爐である。臨界高壓の測定には低溫に於て R に

Fig. 12

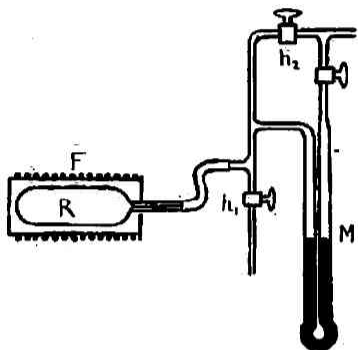
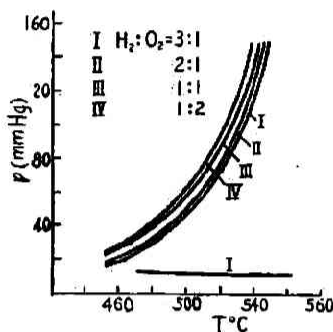


Fig. 13



臨界高壓よりも高い壓力まで混合氣體を充たし、これを電氣爐に入れて溫度が一定になつた後活栓 h_2 を通して徐々に減壓にする。臨界壓に達すれば爆発する故にこの時の壓力を水銀柱壓力計 M によつて読み臨界高壓とした。反應生成物の影響を成るべく小さくする爲この操作は出来るだけ速に行つた。臨界低壓は眞空に引かれて一定の溫度に存在する反應容器 R に活栓 h_1 を通して徐々に混合氣體を入れ、發光及び壓力の急激なる變化を測定として決定した。斯くして得た結果は Fig. 13 に示す通りである。臨界高壓は明確に決定され酸素の多い程高い。これに反して臨界低壓は甚だ漠然たるものであり、實測値も充分なる一致を示さず、これらの平均値をとつたのが Fig. 13 の臨界低壓である。

3. 實驗結果

a. 爆発の臨界低壓附近の反應速度

酸素水素の爆発に臨界低壓のあることは古くから知られてゐる事であつて、一般にこの臨界點に於て反應速度が實際上零から無限大にまで急激に變化するものと考へられてゐる。併し乍ら臨界低壓の存在は本來反應に伴ふ發光現象或は反應氣體の壓力の急激なる變化の單なる目測によつて考へられてゐるのみであつて、その位置の如きも筆者の臨界壓決定の實驗に就て見られる如く甚だ漠然たるものである。筆者の初期反應研究の方法により直接反應速度を測定してみることによつて臨界低壓の本性が幾分明かにされたのは興味あることである。本實驗は凡て 540°C , $\text{H}_2:\text{O}_2=3:1$ の混合氣體に就て行つた。所謂臨界低壓附近に於ては反應の速度は可成り急激に變化するが反應速度は漸近的に無限大に近付くことがわかる。換言すれば反應速度が無限大になつた所を爆発と定義するならば、在來臨界低壓と考へられてゐたものは或る幅を有し、この壓力の範圍に於ても發光を作り、外見上壓力の急激なる變化が認められる。

Fig. 33 a, b はこの壓力の範圍に於ける初期反應の速度を示す寫眞である。Table IV はこれらの

Table IV
 Temperature = 540°C., $H_2 : O_2 = 3 : 1$

Initial Pressure = 10.0 mm.			
Time (1/60 sec)	$-\Delta p$ mmHg.	dp_{H_2O}/dt mm. per sec.	$(dN_{H_2O}/dt) \times 10^{-16}$ per sec. per cc.
0	0	0	0
1.5	0	0	0
2.0	0.010	3.00	3.62
2.5		4.20	5.14
3.0	0.045	3.00	3.70
3.5		2.50	3.11
4.0	0.062	2.00	2.51
4.5		1.70	2.14
5.0	0.076	1.80	1.84
6.0	0.082	0.90	1.16

Initial Pressure = 13.7 mm.			
Time (1/60 sec)	$-\Delta p$ mmHg.	dp_{H_2O}/dt mm. per sec.	$(dN_{H_2O}/dt) \times 10^{-16}$ per sec. per cc.
0	0	0	0
1.0	0	0	0
1.25	0.015	4.1	5.0
1.5	0.046	14.8	18.1
1.75	0.084	16.9	21.0
2.0	0.129	17.2	21.8
2.5	0.213	20.0	26.4
3.0	0.274	15.2	20.9
3.5		11.2	15.8
4.0	0.365	6.0	8.6
4.5		4.8	7.1
5.0	0.410	4.6	6.8
6.0	0.440	4.4	6.6

Initial Pressure = 23.4 mm.			
Time (1/60 sec)	$-\Delta p$ mmHg.	dp_{H_2O}/dt mm. per sec.	$(dN_{H_2O}/dt) \times 10^{-16}$ per sec. per cc.
0	0	0	0
1.25	0	0	0
1.5	0.013	8.8	10.6
1.75	0.040	18.5	22.5
2.0	0.044	23.0	28.3
2.5	0.197	33.0	42.1
3.0	0.350	33.4	44.5
3.5	0.494	27.8	38.8
4.0	0.600	21.4	30.8
4.5	0.682	16.2	23.9
5.0	0.721	11.0	16.6

Initial Pressure=34.8mm.			
0	0	0	0
1.5	0	0	0
1.75	0.027	20.6	25.0
2.0	0.116	54.4	66.7
2.25	0.243	66.9	84.0
2.5	0.376	63.2	81.4
3.0	0.586	48.8	65.6
3.5	0.785	43.8	61.4
4.0	0.945	33.6	48.7

dN/dtNumber of molecules H_2O produced per sec, per cc.

写真から得た壓力の變化及び反應速度を示す。これを圖示すれば Fig. 14 の曲線となる。この曲線から明かなる如く反應速度は急激ではあるが連続的に變化する。所謂臨界低壓は12—14mmの壓力に存在すると考へられてゐて、實際壓力がこの大きさに達すれば反應に發光を作るのであるが、反應の速度を見るに爆発とは言ひ得ない程小さい。反應進行の状態を見るに最初反應の速度は小さく次第に加速して或る極大値に達し、再び減少する。この關係は反應速度が $[H_2][O_2]$ に比例するとし

Fig. 14

Temp.=540°C

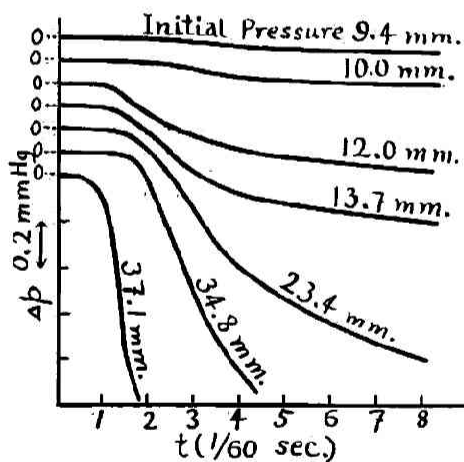
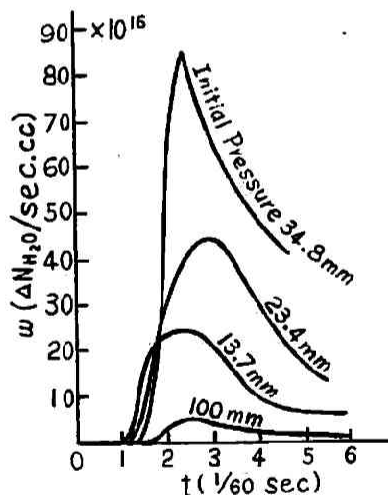
 $H_2 : O_2 = 3 : 1$ 

Fig. 15

Temp.=540°C

 $H_2 : O_2 = 3 : 1$ 

て反應進行中の速度に壓力減少の補正をほどこして得た反應速度の時間的變化を見れば一層明かである。Table IV の第4欄及び Fig. 15 は反應速度を上述の如くにして凡て初壓の場合に換算した値である。最初の反應速度の加速は連鎖反應の特性として當然起り得ることであつて、最大速度に達する迄を反應の、或は爆発の誘導期間と看做すならば酸素水素の爆発はこの附近に於て 3/60—4/60 sec. 程度の誘導期間を有することになる。再び反應速度の減少することに就ては後に考察する。

Fig. 33 a, b 及び Fig. 14 の曲線から見られる更に興味ある現象は臨界低壓附近の反應に於ては反應速度が非常に速く且發光を伴ふに拘らず反應熱による壓力の増加が全然認められないことであ

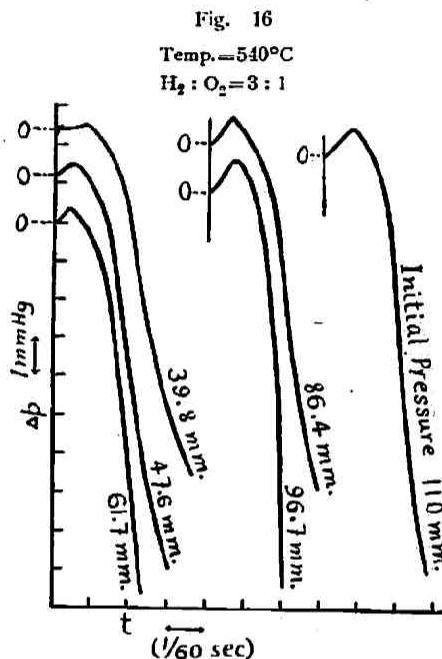
る。即ち純粹の連鎖爆発であり、發光は純粹なる化學發光である。

b. 爆発部分の反應

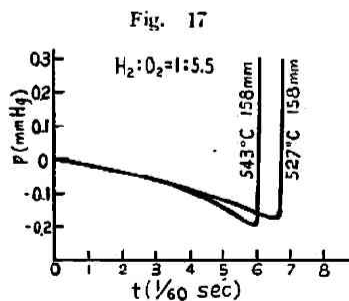
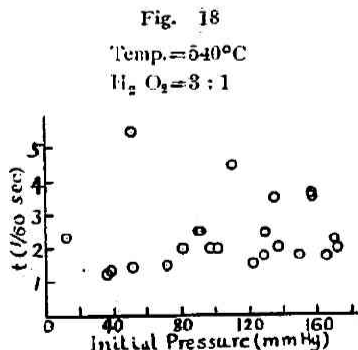
酸素水素の爆発は低壓に於ては上述の様であるが、壓力が40mm.附近に達すれば本當の意味の爆発となり、それと共に反應熱による溫度上昇が現はれ始め、壓の増加と共に益々大きくなる。Fig. 33 c は爆発の寫眞である。Table V は反應が爆発的になつてからの爆発による壓力の時間的變化を

Table V
Temperature 540°C. $H_2 : O_2 = 3 : 1$

Initial Pressure	39.8mm.	47.6mm.	61.7mm.	86.4mm.	110.0mm.
Time (1/60 sec)	Δp (mmHg)				
0	0	0	0	0	0
0.25	0.08	0.13	0.18	0.47	0.19
0.5	0.10	0.15	0.21	0.76	0.56
0.75	0.08	0.08	0.06	0.78	0.70
1.0	0.03	-0.16	-0.21	0.35	0.60
1.25	—	-0.89	—	-0.09	—
1.5	-0.66	-1.90	-1.75	-0.40	-0.22
1.75	—	-4.13	—	-1.48	—
2.0	-2.67	-4.93	-6.1	-3.07	-3.35
2.5	-5.15	-7.93	-10.5	-6.74	—
3.0	-7.20	-10.28	—	-9.00	-13.5
4.0	-10.2	—	—	—	—



種々の初壓の場合に就て表はし、Fig. 16 はこれを圖示したものである。Fig. 16 を見るに爆発反應は非常に速かであつて、反應の速度を知ることは殆ど不可能であり、又初壓の變化によつて爆発の強弱が殆ど見分けられない。誘導期間の長さは大體2/60 sec. 程度の大さで、Fig. 18 に示す如く、



不明の原因により多少異なる他、壓力の變化による相違は爆発の範圍に於ては認められない。誘導期間は低壓に於けるものと異り、非常に小なる速度から急激に大なる速度に達し、一見反應速度零から無限大になる様に見えるが、壓力計を敏感にして誘導期間の壓力の變化を測定すれば Fig. 17 に見

られる様な曲線となり、非常に急激ではあるが反応速度の加速によつて漸次爆発に達する状況がよくわかる。Fig. 17 は誘導期間の特に長い場合のものである。Fig. 16 の曲線を見るに壓力が極大になつてから右側の曲線は純然たる冷却曲線ではなく、この部分に於ても尙反應が完結してゐないことを示してゐる。この曲線の形からすれば、反應が爆発状態に入つてから完結する迄に少くとも $2/60$ sec. の時間を要することが想像される。この時間は初壓の變化によつて殆ど變化を認めず、反應が斯く短時間に完結することは連鎖が非常によく分岐することを示すものである。以上の實驗結果は 540°C , $\text{H}_2 : \text{O}_2 = 3 : 1$ の混合氣體に就てである。

c. 爆発の臨界高壓附近の反應速度

爆発の臨界高壓は非常に明瞭なる現象であつて、臨界低壓に於ける反應速度の變化に見る如き連鎖性は一見無き様に見える。實際初期反應を見ても比較的遅い反應と非常に速い殆ど無限大に近い反應との中間の速度を有する反應を見出すことが出来ない。殊に非爆発部分の定常反應と比較するならばその變化は全く不連続に見える。これは連鎖反應としては當然起り得ることである。

本實驗は 540°C の溫度に於て $\text{H}_2 : \text{O}_2 = 3 : 1$ の混合氣體に就て行つたのであつて、この混合氣體の爆発の臨界高壓は Fig. 13 によれば 120mm である。この壓力以下に於ては反應の速度は無限大に近い。この壓力を越せば通常の方法によれば反應速度は非常に小さくなるのであるが、本實驗の如き方法による時は臨界高壓を越しても尙 Fig. 33, d, e 及び Fig. 19 に示す如く爆發現象を続ける。換言すれば兩氣體を急激に混合することによつて臨界高壓は高まるのであつて、これは臨界高壓の

Fig. 19
Temp. = 340°C
 $\text{H}_2 : \text{O}_2 = 3 : 1$

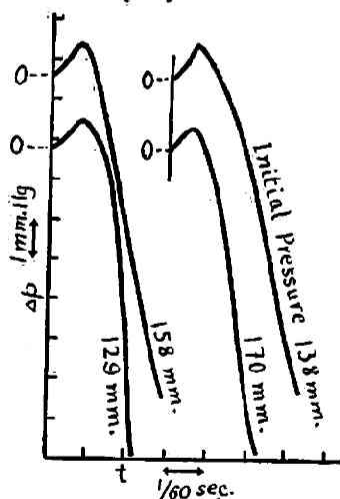
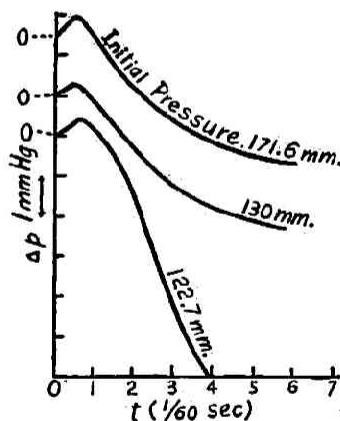


Fig. 20
Temp. = 540°C
 $\text{H}_2 : \text{O}_2 = 3 : 1$



現象を説明するに非常に興味あることである。更に臨界高壓に對する筆者の見解を確かめる爲に兩氣體を混合する前に豫め少量の水素を酸素中に入れて實驗した所、臨界高壓以下に於てはこれによつて爆発が止らないに反し、それ以上に於ては爆発が止る (Fig. 20)。然るに豫め加へる水素の量が少量過ぎる時は爆発を止め得ないが、爆発が弱くなる。普通の意味の臨界高壓は 540°C , $\text{H}_2 : \text{O}_2 = 3 : 1$ の場合 120mm であり、急激に混合する場合のそれは 180mm 位まで高くなる。この後者の臨界高壓附近の反應による壓力の時間的變化は Table VI の第2欄に示す。この値に反應による壓力減少

Table VI
Temperature = 540°C, $H_2 : O_2 = 3 : 1$

Initial Pressure = 155.9 mmHg		
Time (1/60 sec)	Δp (mmHg)	$dN_{H_2O}/dt \times 10^{-14}$ (per sec. per cc.)
0	-0.13	—
0.5		11.0
1.0	-0.03	17.4
1.5	0.04	27.5
2.0	0.10	35.2
3.0	0.15	42.6
3.5		65.5
4.0	0.25	61.4
5.0	0.28	23.2
6.0	0.27	9.6
8.0	0.25	6.6
10.0	0.22	1.8
15.0	0.13	1.7
20.0	0.06	1.0

Initial pressure = 190.6 mmHg		
Time (1/60 sec)	Δp (mmHg)	$dN_{H_2O}/dt \times 10^{-14}$ (per sec. per cc.)
0	-0.028	—
0.5		13.6
0.75		19.5
1.0	0.018	30.6
1.25		54.0
1.5		60.3
2.0	0.149	45.3
3.0	0.207	24.7
4.0	0.221	12.1
5.0	0.207	6.2
7.0	0.188	5.4
10.0	0.167	5.0
15.0	0.130	4.1
20.0	0.093	3.4

Initial Pressure = 210.5 mmHg		
Time (1/60 sec)	Δp (mmHg)	$dN_{H_2O}/dt \times 10^{-14}$ (per sec. per cc.)
0	-0.047	—
0.5		16.3
1.0	0.024	20.6
1.5		29.0
2.0	0.087	26.1
3.0	0.120	17.7
4.0	0.142	13.8
5.0	0.150	8.9
7.0	0.146	4.4
10.0	0.114	3.7
15.0	0.103	3.6
20.0	0.094	3.2

dN_{H_2O}/dtNumber of molecules H_2O
produced per sec. per cc.

の補正を加へたものは Fig. 21 の曲線であり、これから熱解析によつて計算した反應速度は Table VI の第3欄に示す様である。更にこれを圖示すれば Fig. 22 の様になる。Fig. 22 からわかる様に反應の速度は最初は小さく次第に加速して極大値に達し、再び減少して一定の速度となる。この極大速度は壓力の小さな程即ち臨界高壓に近い程大き

Fig. 21

Temp. = 540°C

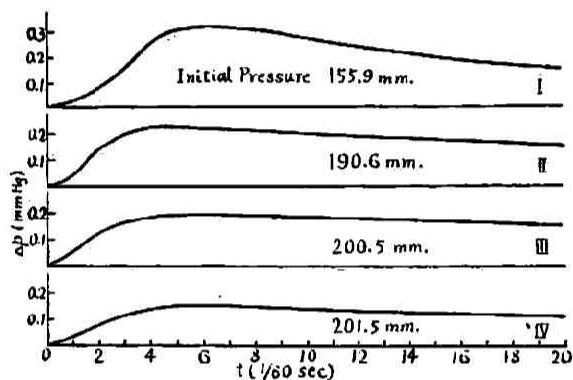
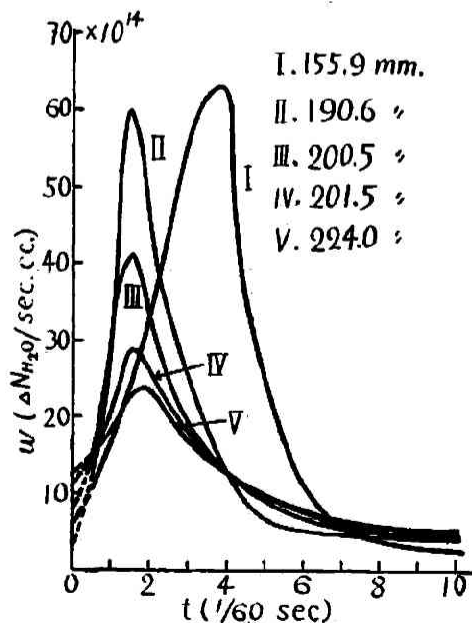
 $H_2 : O_2 = 3 : 1$ 

Fig. 22

Temp. = 540°C

 $H_2 : O_2 = 3 : 1$ 

く、この附近に於ては壓力による變化は非常に著しい。曲線 I は初壓が 153mm のもので普通爆發を起すべきものであるが最初少量の水素を酸素中に混じて爆發を起さない様にしたものであつて、これ又爆發を起さないが大なる初期速度を示す。

d. 温度の變化による反應速度の變化

定常反應が温度によつて變化することは勿論であるが、その變化の中には第一次反應のみならず連鎖の様子の變化をも含み甚だ複雑である。本實驗に於ては一定混合比の混合氣體に就て、全壓を一定 (200mmHg) にし、温度を 400°, 450°, 500°, 540° と變化せしめて初期反應の速度を測定した。その結果の一例を示せば Table VII に示す様である。Fig. 23 はこれから反應速度による壓力の變化の補正を行つた曲線であり、更にこれから計算した反應速度の時間的變化は Table VII の第 3 欄並に Fig. 24 に示す曲線である。各温度に就て反應速度は最初小さく、次第に加速して極大を経て再び減少するといふ同一の経過をたどり、温度の上昇によりこの極大値は非常に大きくなり、極大

Table VII

$H_2 : O_2 = 3 : 1$ Initial Pressure = 200mmHg

Temperature = 400°C			Temperature = 500°C		
Time (1/60 sec)	Δp (mmHg)	$dN_{H_2O}/dt \times 10^{-14}$ (per sec. cc.)			
0	-0.035	-	0	-0.050	-
1	0	0.09	1	0.002	11.1
2	0.001	0.52	2	0.031	15.1
3	0.003	0.70	3	0.067	20.6
4	0.009	1.31	4	0.099	12.8
5	0.012	2.36	5	0.104	8.5
6		2.88	6	0.110	6.5
7	0.023	2.97	7		5.8
8		3.05	8	0.111	4.3
9		2.88	10	0.105	4.0
10	0.039	2.71	15	0.083	3.2
12		1.92	20	0.060	2.2
15	0.060	1.57	Temperature = 540°C		
20	0.064	1.57	0	-0.065	-
Temperature = 450°C			0.5		16.5
0	-0.054	-	0.75		22.0
1	-0.040	3.86	1	0.045	35.0
2	0.002	7.81	1.25		39.7
3	0.021	9.74	1.5		41.2
4	0.050	10.97	2	0.108	33.2
5	0.075	10.12	3	0.152	19.1
7	0.085	4.30	4	0.164	11.4
10	0.075	2.98	5	0.164	10.0
15	0.060	2.72	7	0.164	6.8
20	0.060	2.54	10	0.141	5.4
			15	0.102	5.0
			20	0.068	4.5

dN_{H_2O}/dtNumber of Molecules H_2O produced per sec. per cc.

Fig. 23

Initial Pressure = 224 mmHg.
 $H_2 : O_2 = 3 : 1$

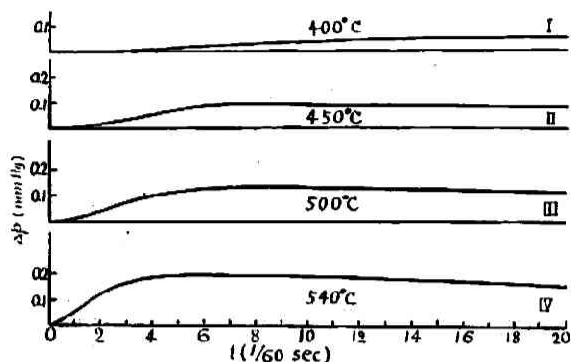
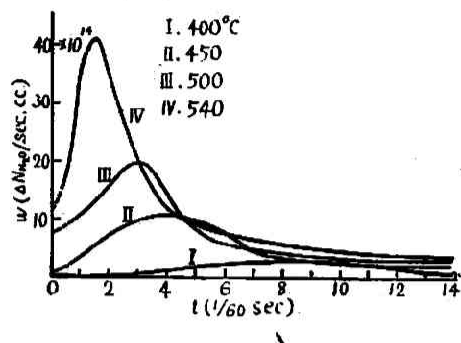


Fig. 24

Initial Pressure = 224 mmHg.
 $H_2 : O_2 = 3 : 1$



に達する時間も温度の高い程短かい。従つて極大の左側に於ける反応速度増加の曲線は温度の上昇により著しく急傾斜となる。即ち加速度が温度によつて大なる變化をなすことを意味する。直線連鎖ならば温度の變化によつてこれ程大なる變化を示さない筈であつて、これは連鎖の分歧に歸すべきであらう。極大の右側の曲線の傾斜も亦温度の上昇によつて、従つて極大の大きさにより非常に急になる。これは反應を抑制する作用が連鎖の長くなると共に急激に増すことを意味する。曲線の形から $t=0$ に於ける反應速度の大きさが想像される。曲線の形を見ればわかる様に温度が低くなれば極大が小さくなるのみならず、左側が w 軸に對て凸となり爆發する性質から違ふことを示す。400°C は爆發の臨界温度以下であるがこの曲線は $t=0$ に於ける速度が小さいのみならず最初から全然爆發になる傾向が認められない。

e. 壓力による反應速度の變化

一定混合比の氣體に就て、一定温度に於て、壓力の變化による反應速度の變化は爆發の臨界高壓附近に於ては極めて特異の變化を示すことは前述の通りであるが、壓力が次第に大きくなるに従つてこの變化は正常になつてくる。540°C に於て $H_2 : O_2 = 3 : 1$ の混合氣體に就て種々の壓力に於ける反應曲線は Fig. 23 f, g, h に示す様になる。これを壓力の變化に換算したものを Table VIII の第2欄に示す。これから壓力の零點に對する補正をほどこしたものは Fig. 25 の曲線であり、更にこれから計算した反應速度の時間的變化は Table VIII の第3欄並に Fig. 26 の曲線である。何れの壓力に於てもその経過は小なる最初速度から極大を経て、再び減少し、定常状態に達することに變りはない。Fig. 22 及び Fig. 26 を通覽するに、極大速度に達するに要する時間は壓力の小なる程長くなるが 250 mm 附近で最長時間を要し、それより壓の減少により再び短くなるが、200 mm 附近に於ては極大速度が壓力によつて大なる變化を示すに拘らずそれに達する時間は殆ど變りがない。極大の左側の曲線の形は壓力の低い時は w 軸に對して著しく凹であるが、壓力が高くなるに従つて凹の部分次第に少くなり凸に變化する。250 mm 以上になれば曲線は主として凸になり、従つて所謂連鎖爆發を行ふ性質から次第に違ふ。右側の曲線の形は極大反應速度の大なる程傾斜が急である。即ち反應速度の大なる程これを抑へる作用も亦大きい。極大速度の大きさ如何に拘らず $t=0$ に於ける速度は壓力の増加の方向に對して單純に増大するのみである。これは第一次反應はその速度が壓力に比例する普通の形のものであるが、その後の連鎖の傳はる方法によつて臨界高壓以

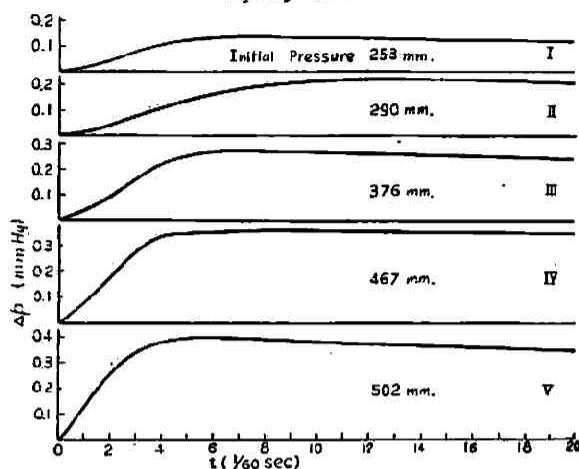
Table VIII
Temperature = 540°C $H_2 : O_2 = 3 : 1$

Initial Pressure = 502 mmHg			Time (1/60 sec)	Δp (mmHg)	$dN_{H_2O}/dt \times 10^{-14}$ (per sec. cc.)			
0	-0.015	-				3	0.160	45.5
0.5		69.4				4	0.217	33.0
0.75		76.2				5	0.251	24.7
1	0.119	81.4				6	0.263	19.1
1.5		81.1				7	0.272	15.5
2	0.202	67.5				8	0.277	13.5
3	0.328	61.0				10	0.255	11.6
4	0.379	33.0				12	0.240	11.5
5	0.384	26.5				15	0.218	11.1
6	0.379	22.2				20	0.190	10.7
7	0.374	19.3				Initial Pressure = 290 mmHg		
8	0.360	19.1				0	-0.043	-
10	0.338	19.5				1	0.002	11.8
12	0.321	19.0				1.5		14.9
15	0.300	18.6				2	0.045	18.2
20	0.273	17.9				2.5		20.7
Initial Pressure = 467 mmHg						3	0.070	22.1
0	-0.009	-				4	0.104	21.9
1	0.059	50.1				5	0.126	20.6
1.5		59.6				6	0.152	20.3
2	0.159	64.4				7	0.172	17.4
2.5		63.2				8	0.190	15.8
3	0.280	59.6				10	0.201	11.9
4	0.329	34.3				12	0.200	9.5
5	0.343	23.2				15	0.189	9.2
6	0.345	21.3				20	0.172	9.0
7	0.338	20.1				Initial Pressure = 253 mmHg		
8	0.331	19.5				0	-0.012	-
10	0.328	19.1				0.5	0.019	
12	0.316	18.9				1	0.034	9.5
15	0.314	18.7				1.5		11.1
20	0.297	18.6				2	0.072	14.3
Initial Pressure = 376 mmHg						2.5		18.0
0	-0.036	-				3	0.095	21.5
1	0.009	26.8				4	0.110	19.5
1.5		34.3				5	0.124	14.0
2	0.101	40.0				6	0.129	9.2
2.5		43.5				7	0.124	6.8
						8	0.119	4.7
						10	0.107	4.7
						15	0.105	4.6
						20	0.090	4.6

dN_{H_2O}/dtNumber of Molecules produced per sec. per cc.

Fig. 25

Temp. = 540°C

 $H_2 : O_2 = 3 : 1$ 

上の複雑なる変化を生ずることを意味する。而して連鎖爆発の傾向は壓力の増加と共に消滅するに拘らず壓力が大きくなれば第一次反應の速度が大なる故に極大速度も從つて大きくなり、この傾向を続けるならば連鎖の傳はるプロパビリティーが1より小であつても第一次活性化によつて生成される活性中心の數が充分多くなつた爲に反應速度が或る極限值を越して再び爆発になる。この爆発は連鎖を含むこと勿

論であるが、熱爆発の方が主である。酸素水素の混合氣體が壓力の充分高い所で再び爆発に入るとは爆発の臨界壓曲線の形からわかる通り既に一般に認められてゐる所である。

臨界高壓以上に於ける定常反應の速度は反應開始後約1分後にフィルム上に記録する方法によつて測定した。Fig. 33 i はこれを示す。Table IX は540°C, $H_2 : O_2 = 3 : 1$ の混合氣體の種々の壓力

Table IX

Initial Pressure	253 mm.	358 mm.	414 mm.	434 mm.
Time (1/60 sec)	-ΔP (mmHg)			
0	0	0	0	0
10	0.003	0.005	0.008	0.010
20	0.005	0.010	0.013	0.019
30	0.010	0.015	0.022	0.029
40	0.013	0.020	0.029	0.037
50	0.015	0.024	0.034	0.048
60	0.017	0.030	0.042	0.058
80	0.026	0.041	0.058	0.075
100	0.030	0.052	0.071	0.094
120	0.035	0.061	0.083	0.112

Fig. 26

Temp. = 540°C

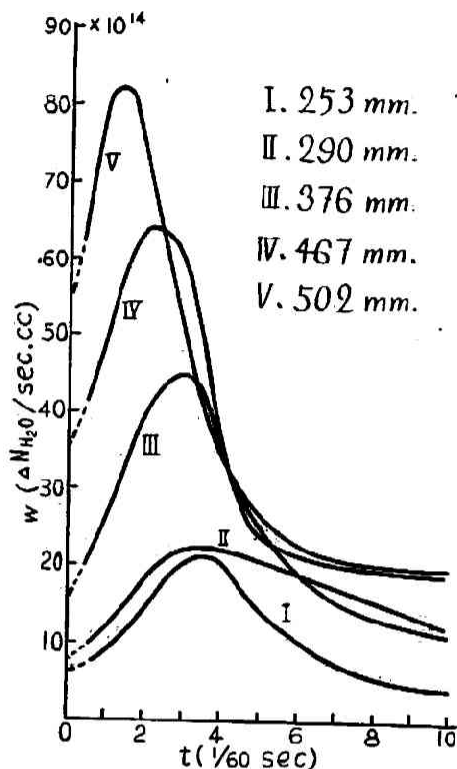
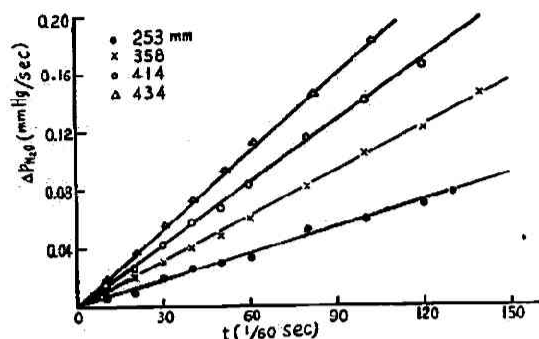
 $H_2 : O_2 = 3 : 1$ 

Fig. 27

Temp. = 540°C

 $H_2 : O_2 = 3 : 1$ 

に於ける反応による壓力の減少を示す。これを圖示すれば Fig. 27 の様になる。短時間には壓力の減少が直線となる故にその傾斜から直ちに反應速度を知ることが出来る。Table X はこれらの結果をまとめたものである。

Table X

Temperature = 540°C $H_2 : O_2 = 3 : 1$	
Pressure	dP_{H_2O}/dt (mm/sec)
253	0.056
290	0.062
323	0.066
330	0.079
358	0.062
414	0.085
423	0.106
434	0.112
467	0.142
502	0.149
550	0.147
600	0.186
600	0.249

f. 組成による反應速度の變化

臨界高壓以上に於て同一の壓力(224mm Hg)、同一溫度(540°C)の氣體に就てその組成を變化して初期反應速度の變化を觀察した。Table XI は實驗値である。これに壓力の零點の補正を行つたものは Fig. 28 の曲線である。更にこれから計算した反應速度の時間的變化は Fig. 29 及び Table

Table XI

Temperature = 540°C, Initial Pressure = 224mmHg

$H_2 : O_2 = 5 : 1$			$H_2 : O_2 = 3.8 : 1$		
Time (1/30 sec)	Δp (mmHg)	$dN_{H_2O}/dt \times 10^{-11}$ (per sec. cc.)			
0	-0.016	-	0	-0.003	-
1	0.008	15.8	0.5	0.007	-
1.5		25.9	1	0.026	19.7
2	0.063	31.3	1.5		24.3
2.5		32.0	2	0.080	28.4
3	0.122	24.3	2.5		27.9
4	0.145	14.9	3	0.121	25.5
5	0.150	10.7	4	0.138	21.4
6	0.153	6.5	5	0.144	6.0
7	0.152	5.6	6	0.139	4.6
8	0.148	4.5	7	0.130	
10	0.130	3.3	8	0.119	3.8
12	0.117	3.5	10	0.109	3.5
15	0.110	3.7	12	0.109	4.0
20	0.091	3.9	15	0.107	3.9
			20	0.100	3.8

$H_2 : O_2 = 5 : 1$			$H_2 : O_2 = 2.2 : 1$		
0	-0.010	-	0	-0.010	-
0.5	0.001		1	0.010	17.7
1	0.024	17.1	1.5		19.5
1.5		21.6	2	0.055	20.4
2	0.063	23.7	2.5		20.4
2.5	0.084	23.5	3	0.080	19.0
3	0.084	20.6	4	0.109	13.8
4	0.114	11.6	5	0.128	11.2
5	0.128	7.0	6	0.134	7.9
6	0.122	5.2	8	0.133	7.9
8	0.120	4.8	10	0.120	4.0
10	0.114	4.4	15	0.112	4.0
15	0.105	4.4	20	0.099	3.9
20	0.094	4.2			

dN_{H_2O}/dtNumber of Molecules H_2O produced per sec. per cc.

Fig. 28
Temp. = $540^\circ C$
Initial Pressure = 224 mmHg.

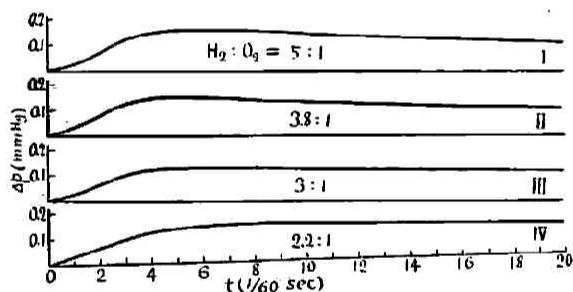
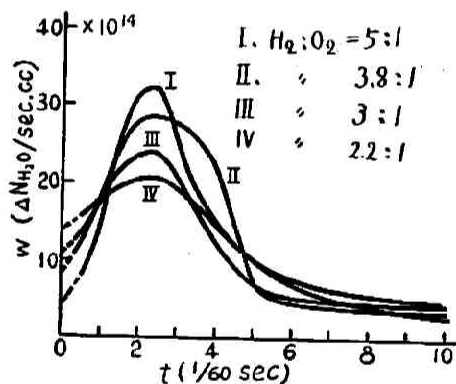


Fig. 29
Temp. = $540^\circ C$
Initial Pressure = 224 mmHg.



XI の第3欄に示す。混合氣體の組成は Fig. 7 のBの容積を變へることにより $H_2 : O_2 = 2.2 : 1$ から $5 : 1$ まで變化した。反應初期に於ける速度變化の過程は各組成共同様であるが Fig. 2) からわかる様にこの壓力の下では $H_2 : O_2 = 5 : 1$ は $t=0$ に於ける速度最小なるに反し、極大速度は最も大きい。而して極大に達するまでの速度曲線は最も加速性を表はし、極大から右側の曲線は又傾斜が急であり、小なる定常速度に達する。 $H_2 : O_2 = 2.2 : 1$ となれば曲線は著しく扁平となり、 $t=0$ に於ける速度大なるに反し、極大速度が小さく、曲線の形も w 軸に對して凸になつてくる。この中間の組成のものはこの兩極端の中間の形を示す。極大速度に達するまでの時間には大なる相違をみとめない。

組成の變化による定常反應の速度は Table XII 及び Fig. 30 に示す。Fig. 30 の直線の傾斜から反應速度を求め、これを纏めたのが Table XIII である。

Table XII

$H_2 : O_2$	2.2 : 1	3 : 1	3.8 : 1	5 : 1
Time (1/60 sec)	$-\Delta p$ (mmHg)			
0	0	0	0	0
10	0.004	0.005	0.002	0.002
20	0.007	0.007	0.005	0.005
30	0.010	0.011	0.008	0.007
40	0.011	0.014	0.010	0.008
50	0.014	0.017	0.012	0.010
60	0.017	0.020	0.015	0.012
80	0.022	0.027	0.019	0.016
100	0.029	0.033	0.025	0.019
120	0.036	0.038	0.029	0.021

Fig. 30

Temp. = 540°C

Initial Pressure = 224 mmHg.

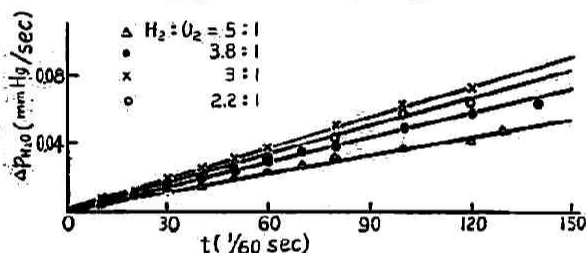


Table XIII

Temperature = 540°C	Pressure = 224 mmHg
$H_2 : O_2$	dp_{H_2O}/dt (mm/sec)
2.2 : 1	0.036
2.2 : 1	0.035
2.2 : 1	0.034
3 : 1	0.034
3 : 1	0.037
3.8 : 1	0.029
3.8 : 1	0.029
5 : 1	0.023
5 : 1	0.021
5 : 1	0.022

4. 爆発に伴ふ発光のスペクトル

焰の光を分光學的に研究することによつて燃焼反應の中間生成物を見出すことはしばしば行はれて居り, Bonhoeffer and Haber¹⁾ は酸素水素焰のスペクトルに於て 3064Å に帶頭を有する OH 帶を認め、これによつて酸素水素反應の中間生成物として OH の出来ることを結論してゐる。この方法は中間生成物決定法として直接法であり、有力なる助けとなることは勿論であるが斯くして得た中間生成物をそのまゝ、焰の溫度に比して比較的低溫に於て起る等溫反應の場合に用ひて適當であるか否かは可成り議論の餘地がある。のみならず千數百度の溫度に於ては H_2O 分子と雖も解離して OH を出してゐる筈である。

筆者の初期反應の實驗に於て所謂爆発の臨界低壓附近に於ては爆発によつて光を發するに拘らず溫度の上昇なきことを認めたことは前述の通りであつて、この現象は中間生成物を決定するに非常に都合のよいことである。即ちこの發光のス

1) 前出。

ベクトルから實際反應速度の測定を行ふ温度に於ける中間生成物を直接見出すことが出来る筈である。この爆発の光は勿論非常に弱く、この點に於て實驗上種々の困難が作ふ。實驗方法は 550°C に熱せられたる電氣爐中に存在する直徑約 2cm. 長さ約 10cm. の石英容器に徐々に爆発混合氣體を入れ、臨界低壓附近に於て爆発せしめ、然る後これを減壓にし、再びこれに混合氣體を入れる。この操作を自動的に繰返させることにより、16000 回の爆発を繰返し撮影して得たスペクトル寫眞は Fig. 33 j に示す。斯くしても尚曝射不充分となるおそれある爲分光器のスリットを可成り廣くした故に幾分明瞭を缺くが、これを Fig. 33 h の焰のスペクトルと比較するに明かに OH 帶であることがわかる。それ故に $500^{\circ}\text{--}600^{\circ}\text{C}$ の等温反應に於て OH が中間生成物として存在することは最早疑ふ餘地がない。

次に OH からの生成物と考へられる所の H_2O_2 の存在を確かめる爲、火花放電の場合 H_2O_2 の確認に用いたのと同様の装置を用ひ、只火花放電の代りに 550°C に存在する容器を通した所、この方法によつて H_2O_2 を認め得なかつた。室温に於て認められるに拘らず高温に於て存在しないのは H_2O_2 が最初出来ても非常に早く H_2O になる爲であらう。

III 理論的考察

1. 爆発反應及び非爆発反應の連續性

爆発に關する在來の概念は、爆発反應は殆ど瞬間的に起り、大なる壓力の増加を作ひ、その臨界壓は非常に明瞭であつて、臨界壓の範圍外に於ては反應速度は非常に小なるに反し、限界を越えてその範圍内に入れば反應速度は急激に非常に大きくなるといふのである。換言すれば反應速度はこの臨界點に於て零に近い値から無限大に變化すると考へるのである。連鎖反應から考へるならば爆発と非爆発とが急激に移り變り得ることはもとより當然であるが、殆ど不連続に見える程急激なる變化のあることのみから見れば反應そのものが果して同一機構によつて起るものであるか否か疑なきを得ない。併し乍ら上述の如き結論は爆發現象を壓力の急激なる變化或は發光等による單なる觀察から生れ來るものであつて、筆者の如き方法によつて初期現象を觀察するならば爆発と非爆発反應とが連続したものであつて、その移り變りが極めて滑かであることがわかる。即ち爆発の臨界低壓附近に於ては曩に述べた如く、反應が所謂爆発部分に入つても、發光を作ふに拘らず尚測定し得る速さにて進行し漸次大なる速度に達する。従つてこの部分に於て不連続のないことは最早何等の説明を要しない。更に爆発が強くなつても反應が完結するのに 2/60 sec. 程度の時間を要し、又誘導期間なるものが存在し、この間の反應の速度は非常に小なる値から次第に加速して無限大となるまでの経過が明かにされたことから見ても爆発と非爆発とが連続したものであると結論することが出来る。

爆発の臨界高壓に於ては反應速度は非常に急激に變化し、全然連續性なき様に見えるが、この部分に於てさへも初期反應の研究から連續性が立證された。即ち臨界高壓なるものは一定の温度一定の反應容器及び氣體の組成によつて一定したものではなく、本實驗の場合の如く急激に混合する時は臨界壓は高くなる。然るに混合する以前に豫め一方の氣體に他を少量入れておけば、これによつて或場合には爆発を止めることが出来る。又爆発の起らない高い壓力に於ても最初の反應速度は非常に大きく、所謂 "Entartete Explosion"¹⁾ の現象を示し、而してその Entartete Explosion の大きさは臨界高壓に近い壓力に於ては壓力の小なる程即ち臨界壓に近い程大きい。以上の實驗的事實から

1) N. Semenov, Z. physik. Chem. (B), 11, 464 (1931).

爆発と非爆発の反応が同一の機構によつて起ることは略推論出来る。従つて非爆発部分の反応から爆発部分を伺ふことも不可能ではない。勿論反応が一度爆発になれば連鎖の分岐の様子が爆発でない部分と多少異なることは考へられるが爆発の際は等温反応ではなく、低温に於て起り得なかつた連鎖の分岐が新たに起るのは當然である。

2. 爆発臨界壓の説明

爆発反応は連鎖反応である故に反応の速度 w は次の式で表はされる。

$$w = \frac{n_0}{1-\alpha}$$

n_0 は第一次反応によつて生成される活性中心の数であり、 α は連鎖の傳はるプロバビリティーである。この反応は $\alpha < 1$ の時に於てのみ定常状態を有し、 $\alpha > 1$ ならば自然に爆発になる。 $\alpha = 1$ が爆発の臨界点であつて、 n_0 が小さければこの臨界点是非常に明瞭である。一定の容器に於ては α は氣體壓の函數である故に若し α が壓力の増加と共に急激に増し、極大値を経て再び減少する性質のものであるならば $\alpha = 1$ なる二点を有し、従つて二つの臨界壓を有することになる。これは Semenov¹⁾ 及び Hinshelwood²⁾ の臨界壓に對する考へであつて、彼等は最初の α の増加を容器壁の連鎖破壊作用の減少に歸し、第二の α の減少を成る反應による氣相中の連鎖破壊作用が壓力の増加によつて増すと説明した。

Alyea and Haber³⁾ は酸素水素の連鎖が容器壁から出發することを證明し、その結果として爆発の臨界高壓も亦氣相中に於ける性質よりも寧ろ壁の吸着状態によるものとして説明した。即ち臨界高壓に於ては壓力の増加と共に最初の活性中心を多く作る状態から、あまり多く作らない様な状態に壁の吸着現象を變化せしめるものと考えるのである。Haber and Oppenheimer⁴⁾ は酸素水素の混合氣體に H—原子を加へるならば爆発を起すが、この際には臨界高壓が存在しないことを觀察し、充分多くの活性中心を加へるならば臨界高壓の現象が消失する故に Alyea and Haber の説明を裏書きする様に見える。併し乍ら Hinshelwood and Garstang⁵⁾ は Alyea の所論に反對する現象を認め、若し強ひて彼等の説によつて説明せんとすれば酸素と水素との役割をおきかへなければならぬ結論に達した。又最近 Williamson⁶⁾ 及び Melville and Roxburg⁷⁾ は臨界高壓の値と吸着現象の間に關係なきことを直接證明した。更に又最近 Nalbandjan⁸⁾ は O—原子 或は H—原子による反應にも臨界高壓のあることを見出した。

臨界低壓を壁の作用に歸するは多くの人々の一致せる結論である。筆者の實驗によれば臨界低壓に於ては最初反應の速度は非常に小さいが、次第に加速して或る極大値に達し、再び減少することは前に示す通りである。而してこの部分に於ては反應速度は壓力によつて連続的に變化する故に、壓力の増加により連鎖が長くなつて爆発するとして説明することが出来る。壓力の増加によつて連鎖の長くなることは實際起り得るが、氣相中に於ける連鎖の状態のみに着目するならば壓力の少しの變化によつて實驗結果の示す如き大なる變化があるとは考へられない。既に多くの人々によつてなされてゐる如くこの部分に於ける連鎖破壊作用は主として容器壁の作用と考へなければならぬ。即ち壓力の増加と共に氣相中にある活性中心が壁に達して破壊されるのを助け、従つて連鎖が長くなると考へられる。これは諸研究者の一致した考へであるが、この連鎖破壊反應が如何なる機

1) 2) 3) 前出。 4) *Z. physik. Chem.* [B], 16, 443 (1932).

5) *Proc. Roy. Soc.* [A], 1, 1 (1931). 6) *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 1437 (1933). 7) *Nature*, 131, 690 (1933). 8) *Sov. Phys.* 4, 747 (1933).

構によつて行はれるかに就ては深く考へられてゐない。只活性なる中間生成物が壁に達すれば活性を失ふと簡単に考へられてゐるのみである。併しこの連鎖がエネルギー連鎖ならば上の如く考へられないこともないが、物質連鎖の場合は簡単にこの物質が壁と衝突して常に活性を失ふとは斷ぜられない。筆者の實驗結果を見れば初期反應の速度は或る極大を通つて再び減少することを示してゐる。即ち連鎖破壊作用は反應の速さによつて支配されるものでなければならない。中間物質一個が壁に於て單獨に破壊されるものとすれば、破壊作用は反應速度に比例するが、併し一度大となりたる反應速度を再び小さくする如き作用はない。斯く考へ來るならば壁の連鎖破壊作用は、少くとも酸素水素の反應の場合は壁に於ける中間生成物相互の衝突に起因するものでなければならない。この反應の中間物質が多くの人々によつて原子或は化學基であると考へられてゐることから見れば、これらのものの再結合が連鎖を破壊するものであつて、低壓に於ては壁に於けるこれらの二分子衝突による反應であるとは寧ろ當然考へられることである。

臨界高壓に就ては多くの異なる見解がある。併し乍ら上に挙げた文獻の多くの實驗結果を比較するに假に連鎖の出発は壁からであるとしても爆発の臨界高壓を決定するものは氣相中に於ける連鎖の状態である様に思はれる。筆者も亦曩に述べた實驗の結果から斯く考へるものである。只壓力の高くなると共に連鎖が短くなることは甚だ理解し難いことの様に見えるが、若しこゝに反應の初期に於ける反應速度の時間的變化を考へるならば臨界高壓の現象が極めて自然に説明される。臨界高壓に對する Alaya の説に異論が多いとすれば斯かる壓力の下に於ては氣相中に於ける連鎖破壊作用が臨界壓を決定するものでなければならない。臨界高壓の附近に於て最初反應速度は小さく、次第に加速して非常に大なる値に達し、再び急激に小さくなることは、此の部分に於て反應速度を支配するものは第一次反應、連鎖及び連鎖破壊作用であつて、此の種々の組合せにより上述の経過を辿るものと考へられる。而してこの相互作用の大きさにより、爆発を起し、又は爆発を起さない最後の結果に到達する。爆発が起る爲には勿論或る程度の大きさの第一次反應を必要とするが反應の途中に生成される中間物質が相互に脱活性を行ひ、その爲に第一次反應速度の過大なる時は却つて反應を抑制するといふ結果にもなり得るのである。連鎖の傳播が中間生成物に就て一次の反應であるに對し、破壊反應がこれについて二次であるとすればこの作用は一層大である。臨界高壓以上の壓力に於ける初期反應を見るに、この壓力に於ては如何なる壓力に於ても爆発にならうとする最初の傾向あるに拘らず實際は爆発にならないのであつて、これから反應の進行に伴つて何等かの抑制作用が働いて反應速度を小さくすることは確かである。而して極大から降下する様子を見ればこの作用は反應の結果出来る中間生成物によることも亦確かである。而して或る一定値まで減少して止ることから見ればこの作用は反應の最後生成物によるものでないことも亦明かである。第一次反應の速度は壓力の増加と共に増すことは當然であつて、これは Fig. 22 及び Fig. 26 の曲線にも表はれてゐることである。壓力が高くなれば斯く第一次反應の速度が大なる故に従つて連鎖破壊反應も最初から大きく、連鎖が短くなるといふ結果になり、従つて又極大速度も比較的小さいのである。壓力が高くなれば反應の最初から大なる加速を伴はないことは Fig. 26 の曲線が W 軸に凸になつてくることからわかる。極大に達する時間の短いことも亦壓力が高くなると共に連鎖の短くなることを示すものである。壓力が低下すれば第一次反應の速度は小さくなるが連鎖反應である故に加速を伴ふことに何等變りはない。而して第一次反應の小さい爲に初期に於ける連鎖破壊作用も小さく、壓力が低くなるに従つて却つて連鎖が長くなるといふ結果になる。その結果として反應速度の加速は壓力の小なる程大きくなる。勿論この場合にも反應速度の大きくなると共に連鎖破壊作用も亦大きくなるが、既に大なる加速速度を示してゐるものはそれにも拘らず大なる反應速度に達する。このこ

とは Fig. 22 の曲線から見られることであつて、極大速度に達するまでの反応速度の時間的變化がよくこの現象を表はしてゐる。臨界高壓附近の壓力に於ては壓力の減少と共に極大反應速度の大きくなることは實驗結果の示す所であり、以上の考察からも明かであつて、この極大値が或る一定値を越せば反應系が自然作用を作り、從つて連鎖の特殊の分岐も加はつて、所謂爆發の現象を示すものである。上述の考へは Fig. 19 及び Fig. 22 の曲線 1 の實驗の示す如く爆發の普通の臨界高壓と本實驗の場合の臨界高壓との間の壓力の場合に最初水素の少量を酸素中に入れておけば、Fig. 22 の曲線 1 の如き経過を辿つて所謂爆發にならないことから説明される。即ち最初の混合によつて生じた中間生成物の抑制作用が加はることによるものである。又普通の臨界高壓以下の壓力の場合には同様の操作を行つても爆發を起すことから見れば、この部分に於ては斯くしても尚最初に出来る中間生成物の濃度が爆發を止める大さにならないことを示す。この部分に於ては最初から酸素水素を完全に混合しておいても爆發するのである故に、當然斯くあるべきである。

3. 反應の機構

Hinshelwood は Thompson¹⁾, Glibson²⁾ 等と共に酸素水素の反應を詳細に研究して、この反應の次數は 500°C 附近に於ては一次であり、550°C 附近になれば $[H_2]$ に比例し $[O_2]$ の影響はそれよりも小さく、更に高温高壓になれば反應の速度は $[H_2]$ $[O_2]$ に比例することを見出した。反應様式として Hinshelwood の與へた所のものは中間生成物として H_2O^* , O_2^* 或は H_2O^* を含み可成り複雑である。Semenoff³⁾ は別段實驗的根據はないが H (或は O) 及び HO_2 を含む連鎖を考へた。Bonhoeffer and Haber⁴⁾ は焰のスペクトル中に OH 帶を認めたといふ實驗事實を基礎として主として H 及び OH を含む連鎖機構を提唱した。その他多くの研究者が大同小異の多くの反應様式を提出してゐるが、その何れが正しいか確定した結論に達してゐない。

本實驗によつて明かになつた反應機構考察に關係ある諸事實は次の様である。

1. 酸素水素の反應が連鎖反應であることは既に假説の域を脱してゐるが、初期反應の實驗結果として、反應の初期に於ける速度變化の状態から直接反應が連鎖を作ふことを見ることが出来た。
2. $t=0$ に於ける反應速度、即ち第一次反應(起鎖反應)の速度は爆發の臨界壓なる現象に拘らず簡単に壓力に比例するものである。
3. 一度出發した反應の連鎖は氣相中に於て傳はると共に、一方これを破壊する作用があり、この作用は低壓に於ては容器壁に於てであるが、高壓に於ては氣相中の反應であると考へられる。
4. 連鎖の破壊は容器壁及び氣相中に於て中間生成物が活性を失ふことによつて起る。
5. 反應の経過は何れの場合にも最初小なる値から次第に加速して極大に達し、再び減少すること、及びこの極大値は第一次反應の速度によつて變化する有様から見て連鎖破壊反應は中間生成物に就て連鎖反應よりも高次のものであると想像される。
6. 從つて連鎖破壊作用は中間生成物の相互脱活性であり、低壓に於ける壁の脱活性の様子から中間生成物としては原子或は化學基であることが考へられる。
7. 低温 (550°C) に於ける爆發の發光スペクトルから 500°—600°C 附近の等温反應に於て OH の存在することが證明された。

これらの實驗結果を基礎として酸素水素結合反應の機構を考察してみよう。中間生成物として OH を含むことは確であるとしてそれ以外は全く不明であるが、この反應が H—原子によつて生起

1) 2) 前出 3) Z. physik. Chem., [B] 2, 161 (1929) 4) 前出

される故に H—原子を有することが想像される。勿論 O—原子によつても反応は起り得るが O—原子からの反応は爆発になるか、然らずんば比較的低温度に於ては起り難いと考へられる故に、こゝでは H, OH の反応連鎖が傳はるものとする。

i) 起鎖反応

起鎖反応は中間生成物を作る反応であり、その温度に於て分子自身の有するエネルギーによつて起るものでなければならない。又 400°C 以下の温度に於ては殆ど起らないことから多少吸熱反応であると考へられる。これは又實驗結果から見るに壓力に比例して大きくなる普通の形のものである。Alyea and Haber はこの反応が壁に於て起るといふ實驗結果に到達したが茲では壁から出發するか、氣相中に於て起るか斷定する材料がない。活性化熱を實驗的に求めることも不可能である。本實驗に於ては反応は混合した瞬間即ち $t=0$ に於ても可成り大なる速度を有することから筆者は起鎖反応は氣相中に於ける二分子衝突による反応であると假定する。最初 H が出来るか OH が出来るかに就ては H が出来るとすれば適當なる反応が見當らない。 $H_2 + M = H + H + M$ なる形で表はされる H_2 の解離には非常に大なるエネルギーを要し、500°C—600°C に於ては起り得ないと見なければならぬ。OH の出来る反応としても可能なるものは尠く、最も適當なるものとして次の反応が考へられる。



この反応であるならば吸熱量からも適當と思はれる。第一段の反応として $O_2 \rightarrow {}^1O_2 - 37 \text{ Kcal}$ が考へられないこともないが、この 1O_2 は結局 1) の反応に入り込むのであつて、本質的には何等變りはない。

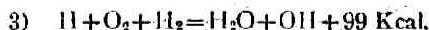
ii) 反應連鎖

連鎖を構成する部分の反応は多少共發熱反応でなければならない。又反應速度が短時間に大なる値に達することから簡單なる連鎖であることも亦略想像される。のみならず同様の理由から連鎖の長い場合に分歧を伴ひ得るものであると考へられる。OH との反応として先づ考へられるのはこれと H_2 との反応である。



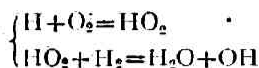
2) の反応は次の中間生成物 H を作り且多少發熱を伴ふ故に都合がよい。この反応の活性化熱は G. von Elbe and B. Lewis¹⁾ 及び Frankenburger and Klinkardt²⁾ によれば 14,000 cal. である故にこの反応の衝突の有効率 540°C に於て 10^{-4} となる。酸素水素の連鎖が室温に於ては有効に傳はらないが、この反応の室温に於ける有効衝突率は同様の計算によれば 10^{-10} となり、非常に起り難いこととなり、實驗事實の要求する所とよく一致する。

連鎖の第二の反応として H—原子の反応であるが、この反応によつて OH を作るのみならず、この反応の反應熱が OH の 3064 Å の帶を勵起する量だけあれば非常に都合がよい。このエネルギーは 92 Kcal に相當する。 $2H + O_2 = 2OH + 84 \text{ Kcal}$ は濃度の小なる H—原子二個を含む三分子衝突を要する故に連鎖の反応としては起り得ない。

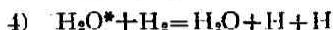


は反應の結果 OH が生成され發熱量も亦 OH を勵起するに充分である。只この反応は三分子衝突によるものであるが H_2 及び O_2 の濃度が大なる故に衝突の有効率が大きければ起るとしても差向へない。又この反應を次の様に二つに分離することも出来る。

1) J. Am. Chem. Soc., 54, 552 (1932). 2) 前出

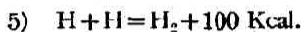


3) で出来た OH が 2) の反応に入ることにより連鎖が直線的に続くのである。3) で発生する 99 K_a のエネルギーが OH の励起に用ひられる他、これが H₂O* に與へられるプロバビリティーも亦考へられるわけであつて、反応速度の大なる時は H₂O* の量も多くなる故に、このエネルギーを多くもつた H₂O* が H₂ と衝突すればこれを解離して二個の H-原子を作り、連鎖を分岐させることが出来る (H₂ → H + H - 100 Kcal)。



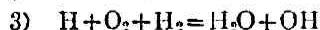
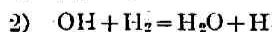
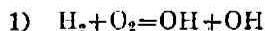
iii) 連鎖破壊反応

連鎖破壊反応は中間生成物の相互脱活性であることは實驗結果の要求する所であつて、これには次の三つの場合が考へられる。

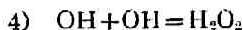


5) の反応の起り得ないことは既に説明を要せずして明かである。6) の反応は 5) 程でないとしても出来る分子の簡単な割合に發熱量が大きく主として三分子衝突或は壁に於ける反応でなければならぬ故に主反応とはなり得ない。7) の反応は Bonhoeffer and Pearson¹⁾ は起り得ないとした。彼等は水蒸氣中に放電して、OH の強い發光スペクトルを認めたが、この OH は非常に速かに消失すること、及び最後の生成物中に H₂O₂ を認めなかつたことを根據としてゐるのであるが、彼等の實驗の場合には有極放電を用ひた故に、電極の金属が飛散して特殊の影響を與へることを考慮に入れなければならない。最近 Rodebush²⁾ は無極放電によつて同様の實驗を繰返して OH の強い發光と共に H₂O₂ を認め、その結果として 7) の反応が起り得ると結論した。のみならずその平均生命の測定から衝突有効率は 10⁻³ といふ可成り大なる値を得た。Klinkhardt and Frankenburg³⁾ も亦 H₂ + O₂ から H₂O₂ の出来る反応として OH + OH = H₂O₂ が主反応であるとすれば都合のよい實驗結果を得た。それ故に筆者は 7) の反応を連鎖破壊の主反応であると考え、この時に發生する反應熱は Rodebush によれば H₂O₂ が充分分子内に蓄へ得る。一分子反應に對する Lindemann の機構は一、二の例外を除きよく一分子反應を説明することが出来る。この機構によれば衝突によつて活性化された分子が分解するまでに或る平均生命を有し、その間に大部分が次の衝突によつて脱活性をうけ、脱活性を受けない小數のもののみが分解を起すのである。即ち活性分子が全體としては分解を起し得るだけのエネルギーを持ちながら大部分が脱活性を受け一小部分のみ分解するのである。H₂O₂ 程度の多原子分子であつて、而もその有するエネルギーが上述の如く分子内に持ち得る程度に活性である分子がこの逆の経過を行ふことは考へても少しも差支へない。即ち出来た H₂O₂* は一小部分再び解離するが大部分は次の衝突により脱活性を受け安定となる。斯様にして 7) の連鎖破壊作用は二分子衝突により、且大なる衝突有効率を以て起り得るものと考えられる。

以上の考察からすれば 540°C に於て定常反應の機構は次の如きものとなる。



1) Z. physik. Chem., [B], 14, 1 (1931) 2) J. Chem. Phys., 1, 696 (1933) 3) 前出



この反応様式を假定すれば反応が定常状態に達した時は中間生成物の濃度に變化なき故、次の諸關係式が成立する。

a) $\frac{d[\text{H}]}{dt} = k_2[\text{OH}][\text{H}_2] - k_3[\text{H}][\text{O}_2][\text{H}_2] = 0$

b) $\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_4[\text{OH}]^2 - k_5[\text{H}_2\text{O}_2] = 0$

c) $\frac{d[\text{OH}]}{dt} = k_1[\text{H}_2][\text{O}_2] - k_2[\text{OH}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{O}_2][\text{H}_2] - k_4[\text{OH}]^2 = 0$

d) 反應速度 $w = \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = k_2[\text{OH}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{O}_2][\text{H}_2] + k_5[\text{H}_2\text{O}_2]$

a), b) の關係を c) 及び d) に代入すれば

c') $k_1[\text{H}_2][\text{O}_2] - k_4[\text{OH}]^2 = 0$

$$[\text{OH}] = \frac{k_1^{\frac{1}{2}}[\text{H}_2]^{\frac{1}{2}}[\text{O}_2]^{\frac{1}{2}}}{k_4^{\frac{1}{2}}}$$

d') $w = 2k_2[\text{OH}][\text{H}_2] + k_1[\text{H}_2][\text{O}_2]$

$$= \frac{2k_2k_1^{\frac{1}{2}}[\text{H}_2]^{\frac{3}{2}}[\text{O}_2]^{\frac{1}{2}}}{k_4^{\frac{1}{2}}} + k_1[\text{H}_2][\text{O}_2]$$

$$= k[\text{H}_2]^{\frac{3}{2}}[\text{O}_2]^{\frac{1}{2}} + k_1[\text{H}_2][\text{O}_2]$$

Table X の種々の壓力に於ける定常反應の速度を圖示すれば Fig. 31 の様になる。曲線はこれらの値に出来るだけ一致する様にした所の、即ち 200 mm に於て $dP_{\text{H}_2\text{O}}/dt = 0.022$ mm. per sec. の點を通過する $[\text{H}_2]^{\frac{3}{2}}[\text{O}_2]^{\frac{1}{2}}$ 及び $[\text{H}_2][\text{O}_2]$ の曲線である。反應速度式と實驗値とはよく一致することがわかる。又 Table XIII の組成の變化による反應速度を圖示すれば Fig. 32 の様になる。點線であらした曲線は $\text{H}_2:\text{O}_2=3:1$ に於て實驗値と一致する様にした所の $[\text{H}_2]^{\frac{3}{2}}[\text{O}_2]^{\frac{1}{2}}$ 及び $[\text{H}_2][\text{O}_2]$

Fig. 31.

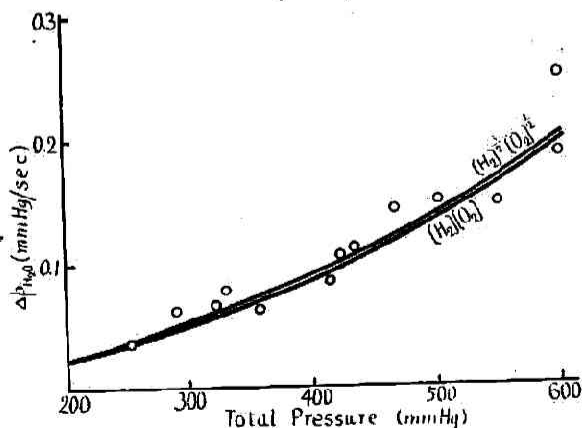
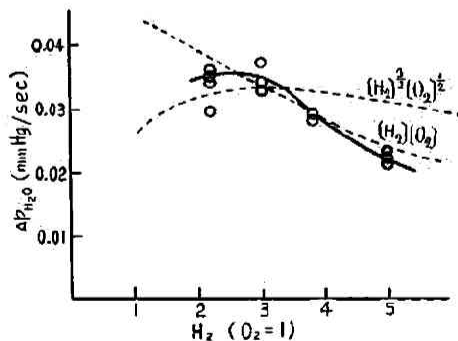


Fig. 32



曲線である。實驗結果と計算値との傾向は一致するが H_2 の多い所で實驗値は小さ過ぎる。これは H_2 があまり過剰になれば餘分の水素は單に不活性氣體效果を呈するのみであると考へれば上述の速度式によつて實驗結果が表はせるものと言ふことが出来る。この次數は又 Hinshelwood の測定

34 (原稿)

(城野) 爆発反応の研究

結果とも符合する。

Hinshelwood の実験結果を見ればより高い温度及び壓力の下に於ては反應の次數は更に高くなるが斯かる條件の下に於ては連鎖の分岐が起り得る故に反應様式は次の如きものであると考へられる

- 1) $\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{OH}$
- 2) $\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$
- 3) $\text{H} + \text{O}_2 + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O}^* + \text{OH}$
- 4) $\text{H}_2\text{O}^* + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H} + \text{H}$
- 5) $\text{OH} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O}_2$
- 6) $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$
- 7) $\text{OH} + \text{H} + \text{M} = \text{H}_2\text{O} + \text{M}$

前の場合と同様に計算して

$$w = 2 \frac{k_5^{\frac{3}{2}} k_3^{\frac{1}{2}}}{k_5^{\frac{1}{2}} k_7^{\frac{1}{2}}} [\text{H}_2]^2 [\text{O}_2]^{\frac{1}{2}} + \frac{k_3 k_2}{k_7} [\text{H}_2] [\text{O}_2]$$

k_7 は非常に小さいと考へられる故に反應速度は主として第二項によつて支配される。

$$w = k [\text{H}_2] [\text{O}_2]$$

この反應が反應の初期に於ても亦起り得る。爆発部分に於ては自熱作用等もあつて、O—原子による連鎖の分岐を起す様になり、曩に火花放電による反應の際に述べたのと同様の連鎖が起り得て反應速度は非常に速くなる。

總 括

1. 火花放電による酸素水素の反應の諸現象を観察し、これによつて反應の機構を考察した。

2. 酸素水素の結合の熱反應の初期反應を種々の條件の下に於て電氣容量差壓力計を使用して測定し、特にその爆発の二つの臨界壓附近の速度を詳細に研究し、何れの場合にも最初反應の速度は小さく、次第に加速して極大に達し再び減少することを認めた。更に又爆発臨界壓を決定し、スペクトルによる中間物質の確認を行ひ、これらの實驗結果を總合して爆発部分の反應と非爆発部分の反應の連続性を論じ、爆発の臨界壓を説明し、最後にこの反應の機構を提出した。而してこの反應機構から計算した反應速度式はよく定常反應速度の實驗値と一致することを認めた。

終りに臨み本實驗を行ふに當り、終始御熱心御懇篤なる御指導を賜はりたる堀場先生に厚き感謝の意を表す。

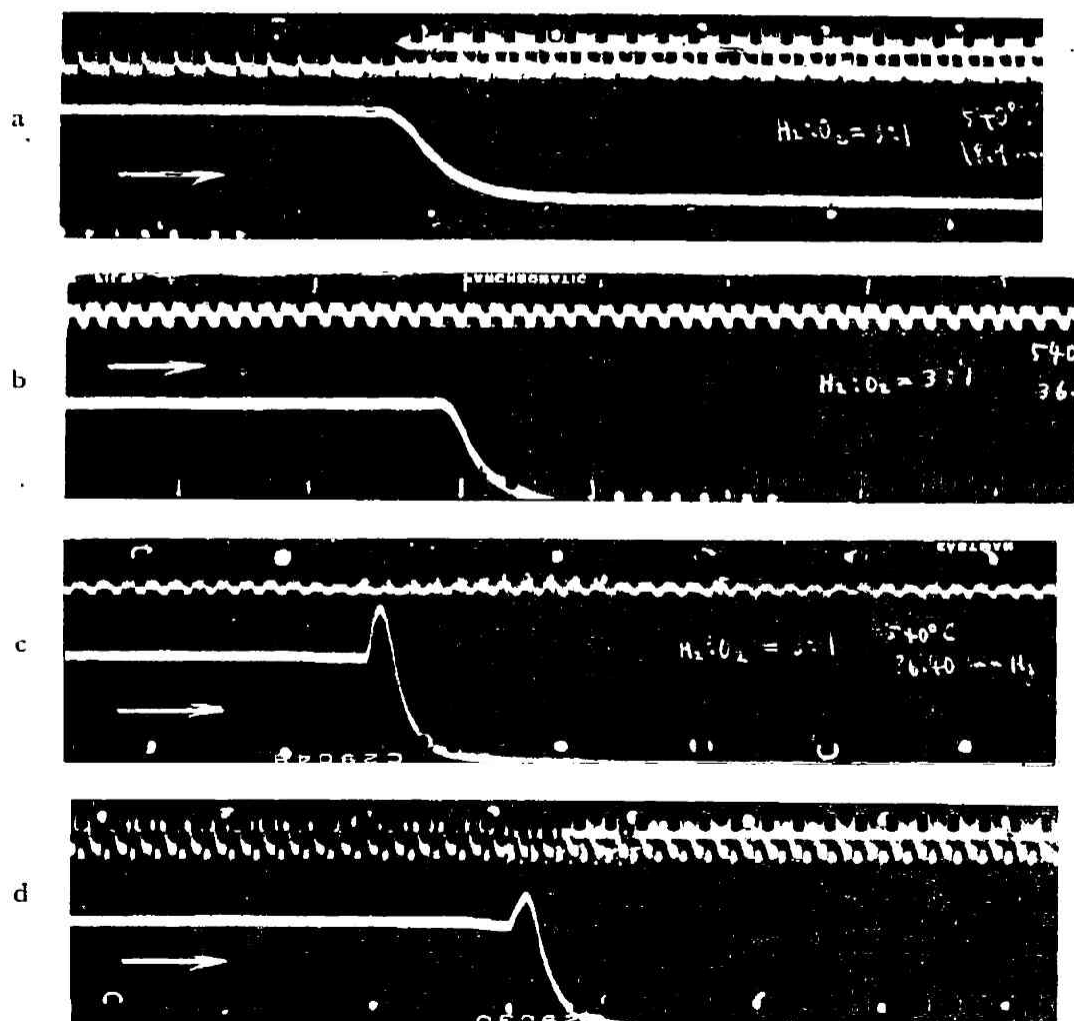
帝國學士院の研究費補助を感謝す。

昭和九年六月

京都帝國大學物理化學研究室に於て

Fig. 33

- a. Temp. 540°C, Initial Pressure 18.9 mm Hg., $\text{H}_2:\text{O}_2=3:1$
 b. 540 36.0 3:1
 c. 540 86.4 3:1
 d. 540 166.0 3:1
 e. 540 171.6 3:1
 f. 540 224.0 3:1
 g. 540 290.0 3:1
 h. 540 467.0 3:1
 i. Stationary Reaction (540°C, 290 mm Hg., $\text{H}_2:\text{O}_2=3:1$).
 j. Spectrum of H_2-O_2 Explosion.
 k. Spectrum of H_2-O_2 Flame.



36 (原報)

