



# HOKKAIDO UNIVERSITY

|                  |   |
|------------------|---|
| Title            | 炭化水素の低温酸化反応(第3報) : 反応生成物の分析(その2)  |
| Author(s)        | 金子, 義久  |
| Citation         | 觸媒, 1, 52-61  |
| Issue Date       | 1946-10   |
| Doc URL          | <a href="https://hdl.handle.net/2115/22381">https://hdl.handle.net/2115/22381</a> |
| Type             | departmental bulletin paper   |
| File Information | 1_P52-61.pdf  |



# 炭化水素の低温酸化反応 (第3報)

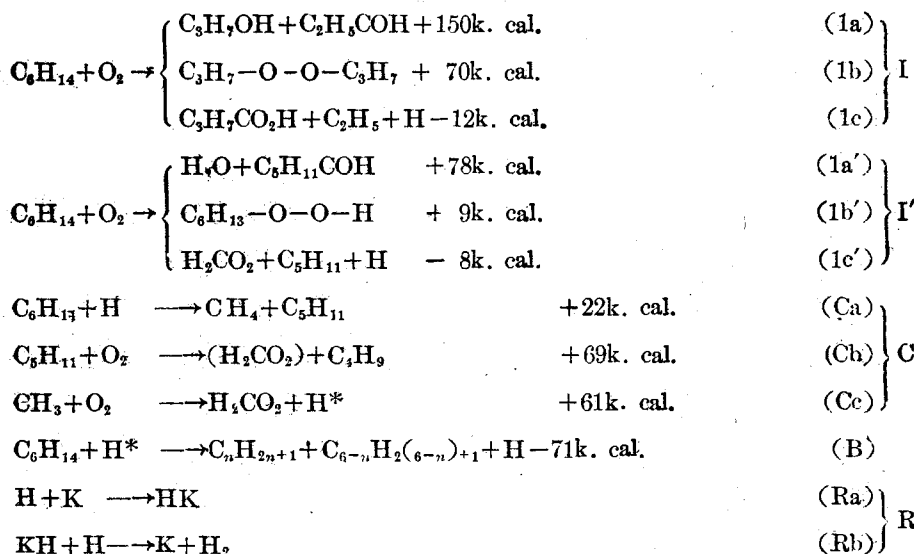
## 反応生成物の分析(その2)

金子 義久

### 1. 反応機構

燃焼産物中の炭素化合物の炭素数は主に1であつて、より多い炭素原子を持つものは著しく少いか、或ひは全くないことは、原子状水素を連鎖連絡員とする連鎖反応機構には都合がよい。この機構による連鎖反応に於いては、炭化水素の反応が1より多い炭素数で止ることはないからである。<sup>(6)</sup> この機構の細い點を上記實驗結果に合ふやうにきめて、次の如く描いて見る。

各反應式に附記した反應熱は、原子生成熱が各結合に就いて加成的なものとして計算せられた、各結合の加成恒數<sup>(7)</sup>より算出せる値である。



即ち最初 O<sub>2</sub> が C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> と 2 分子衝突をして、I 又は I' にまとめてある素反應の何れかを起すものとする。この O<sub>2</sub> は熱運動エネルギーの分配を受けてゐるものとしなければならないから、この實驗に於ける如き低温に於いては、活性化熱の小さい素反應を擇り好みして起すことになる。しかるに均極結合をしてゐる水素原子は、速くまで届く交換反撥ポテンシャルを及ぼすことが知

(6) 堀内、石川；第39會『理研講演會要旨』174 (昭和16.6.) 堀内、石川、金子：昭和17年10月4日；學振第13小委員會講演

(7) Landolt-Börnstein; Phys. Chem. Tabellen. Erg. III. C. 2867

(8) 堀内：理研講演 (昭和16.6)

<sup>(8)</sup> 著者がその交換反応のポテンシャルを、 $n-C_6H_{14}$  の如き連鎖炭化水素に就いて推測した結果によれば、3箇の水素原子を持つてゐるメチル基から遠い炭素の真中で極小となり、メチル基の外側では勿論炭素鎖が離れると共に減少して行く。このことにより、 $O_2$  は (I) の如く炭素鎖の真中か、或ひは (I') の如くメチル基の外側に吸付くものとし、それぞれ相對應する3種の素反応を起すものとした。よく似た素反応では、活性化熱が反應熱と並行して變るといふ實驗的關係を持つて來れば、I 又は I' の場合、(Ia) 又は (Ia') が最も頻繁に起り、過酸化物を作る (Ib) 又は (Ib') は、稀に酸・遊離基及び遊離水素原子 H を作る ( $I_c$ )、又は ( $I_c$ ) は更に稀に、この素反應の吸熱性に逆つて、これを起し得るほどの例外的に大きな、エネルギーを持つ  $O_2$  によつてのみ起されることになる。然し一旦 ( $I_c$ ) 又は ( $I_c'$ ) が起つて H が出來れば、Trenner, Morikawa & Taylor 等<sup>(9)</sup> 及び Gorin, Kanzmann, Walter & Eyring 等<sup>(10)</sup> の D と、 $n-C_4H_{10}$  との反應に関する研究結果より類推して、 $CH_4$  及び遊離基を生ずる ( $C_a$ ) の素反應が容易に起ることが出来る。更に ( $C_a$ ) によつて生じた遊離基は、( $C_b$ ) の如く澤山ある  $O_2$  と順次反應して、 $CH_2$  を一つづつ失つて遂に ( $C_c$ ) に終る式とし得る。堀内、石川及び金子の理論的考察によれば、 $O_2$  が炭素鎖から  $CH_2$  をもぎ取つて ( $H_2CO_2$ )、又は  $H_2CO$  を作る素反應は容易に進行するからである。但し ( $C_b$ ) の ( $H_2CO_2$ ) は  $H_2+CO_2$  又は  $H_2O+CO$  を表し、( $C_c$ ) の  $H^*$  は以下述べる理由によつて、多量のエネルギーを持つ遊離水素原子を表す。

かくして出來た  $H^*$  が、過剰のエネルギーを失つて H となれば、再び ( $C_a$ ) の素反應を起して分岐なき連鎖反應を進行せしむることになる。一方 ( $I_c$ ) 又は ( $I_c'$ ) によつて生じた遊離アルキル基は、( $C_b$ ) 又はこれと同様の素反應を起して別に連鎖反應を始めるとする。

( $C_b$ )、( $C_c$ ) 等の素反應に於いて、 $H_2+CO_2$  が出來るか ( $H_2CO_2$ ) が出來るかは、素反應によつて生じた過剰のエネルギーがよく放散されるか否かに懸つてゐる。今、一つの原子團、例へば  $CH_2$  と  $O_2$  とから出來る錯合物 ( $CH_2O_2$ ) が、過剰のエネルギー  $Q$  を持つてゐてそのエネルギーを進行の運動エネルギーに替へて、1,2 なる分子對に分れて行くとすれば、各分子の質量  $m_1, m_2$ 、及び速度  $v_1, v_2$  の間にエネルギー保存則

$$\frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 = Q \quad (1)$$

及び運量保存則

$$m_1 v_1 + m_2 v_2 = 0 \quad (2)$$

が成立たねばならぬ。但し素反應が起る前に、 $H_2, CO_2$  の如き原子團が持つてゐる熱運動の運動量は、熱運動のエネルギーに較べて巨大な  $Q$  に相當する運動量  $m_1 v_1$ 、及び  $m_2 v_2$  に較べて無視されるものとして (2) 式の右邊を零と置いた。従つて各分子の運動エネルギーの比  $\frac{1}{2} m_1 v_1^2 / \frac{1}{2} m_2 v_2^2$

(9) Evans & Polanyi; Trans. Faraday. Soc. 34 (1938) 11

(10) E. R. Trenner, K. Morikawa & H. S. Taylor; J. Phys. Chem. 5, (1937) 203

(11) E. Gorin, W. Kanzmann; I. Walter & H. Eyring; J. Phys. Chem. 7 (1939) 633

$m_2 v_2^2$  は、(1)及び(2)式によつて各分子の質量の反比  $\frac{m_2}{m_1}$  に等しくなる。従つて極めて軽い H を放出する ( $C_2$ ) 素反應に於いては、( $C_0$ ) 及び類似の素反應の場合に較べて、 $H_2CO_2$  如き原子團に變るエネルギーが遙かに少い筈である。以上は Q が分子の全體の運動エネルギーに變るとしたが、その中の一つ、例へば H とこれが直接結合されてゐた他の一つの分子中の 1 原子に、Q が配分されるとしても同様である。この場合後者の得た運動エネルギーの 1 部は、これの屬する分子の内部運動例へば振動、回轉等のエネルギーになり、他は進行のエネルギーになる。

( $C_0$ ) の場合、H が C 原子から離れて行くものとしてその反應熱及び  $CH_3$  が、豫め持つてゐることの出来る内部運動の最大のエネルギー 90k. cal.\* との和 150k. cal. が、上記理論によつて C と H とに分配されるものとするれば、その C 原子従つて  $H_2CO_2$  の取る分け前は、進行及び内部運動のエネルギーを合はせて  $\frac{1}{18}$ 、即ち 12k. cal. に過ぎないことになる。これだけが全部内部運動のエネルギーであつたとしても、 $H_2CO_2 \rightarrow CO_2 + H_2$  若しくは  $H_2CO_2 \rightarrow CO + H_2O$  なる素反應の活性化熱の推測値は 40k. cal. 若しくは 36k. cal. に足りない。

従つて、 $H_2CO_2$  は ( $C_0$ ) の場合には安定化されなければならぬ、一方 ( $C_0$ ) 及びこれに類する素反應は約 70k. cal. だけ發熱的である。これだけの發熱量を上記理由によつて折半するとしても、

\* 90k. cal. 以上のエネルギーを持つてゐれば、C-H 結合が切れてしまはなくてはならぬからである。Engler 及び Grimm [Bericht. 30 (1897) 2931] は H. COOH 10c. c. を封管に入れ、150 乃至 160° C に於いて 8 時間熱したところ、300 cc. の氣體が発生し、その中 1.2% が  $CO_2$  であつたことを認めた。H. COOH は  $CO_2 + H_2$  又は  $CO + H_2O$  に分解するから、CO は氣體の  $100 - (1.2 \times 2) = 97.6\%$  でなければならぬ。この種の反應が、何れも均一氣相中の單分子素反應なるものとして、素反應速度恒數  $k^1$  を計算すれば、その値は一般に過大である。何となれば、一般に液相中又は界面に於いても分解反應は起るとしなくてはならぬし、氣相に於いても他の機構によつて反應は起り得るからである。従つてこの速度恒數の値を用ひて算出せられた活性化熱の値は、一般に過小であつて、即ちその下限である。

一方  $H_2CO$  が  $H_2$  と  $CO$  とに分解する反應は、均一反應であつて一次的に進行し、その活性化熱は 44.5k. cal. なることが知られてゐる。[Schumacker "Chemische Gasreaktionen" (1938), 180頁] その反應が單一な素反應

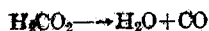


とりなるものとし、この素反應の反應熱とよく似てゐる素反應

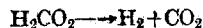


のものとを第 52 頁の各素反應に就いても同様に計算すれば、それぞれ 36k. cal. 及び 40k. cal. となる。

よく似た素反應に於いては、反應熱の増加の半分ぐらゐ減少するといふ實驗的關係 [Evans & Polanyi: Trans. Faraday Soc. 34 (1938) 11] を持つて來れば、(ii) の反應熱は  $44.5 - 8.5 = 36k.$  cal. になり、Engler 及び Grimm の實驗結果より算出せられた上記下限と一致する。従つて、蟻酸分解の素反應



及びこの素反應熱の違ひはない。



は主として氣相均一系の單分子素反應として起り、その活性化熱はそれぞれ 36k. cal. 及び 40k. cal. であるとしてもよき筈である。以上の理由により、Engler 及び Grimm の實驗結果より推算した下限を、そのまま活性化熱の推測値とした。

炭化水素の低温酸化反応

35k. cal. はある。その上、これ等素反応の反応は、前に起る素反応の反応熱を幾分受け継いでいるとしなければならない、なぜならば、 $O_2$  は澤山あるから、或素反応によつて出来た遊離基に、この素反応によつて得た多量のエネルギーを持つたまま、その直ぐ次ぎの  $CH_2$  を一つもぎ取られる素反応を起すとし得るからである。従つて、 $H_2CO_2$  なる原子團のエネルギーの分け前は、35k. cal. 以上であつて、 $C\uparrow + H_2O$  を作る素反応は勿論、 $CO_2 + H_2O$  を作るのも十分起り得るとしてよささうである。以上の理由により、 $(C_6)$  の素反応によつて  $(H_2CO_2)$  が出来るとした。

$(H_2CO_2)$  が  $H_2O + CO$  又は  $H_2 + CO_2$  になつてゐる割合は、次の如く推測される。一定エネルギー  $E_0$  に於ける素反応速度に関する堀内の理論<sup>(12)</sup>によれば、その速度は尤もらしい假定の下に  $(E_0 - V_0)^{\frac{n-1}{2}}$  に比例する。ここに  $V_0$  は臨界系のポテンシヤル、エネルギーであり、 $n$  はその素反応に於いて問題となる自由度と、これとエネルギーを融通し合ふ自由度の總數である。  $H_2CO_2$  の自由度の總數15より、進行及び廻轉の自由度の和6を除いて  $n=9$  を得る。従つて、各素反応の速度は  $(E_0 - V_0)^4$  に比例する。  $V_0$  は近似的に活性化熱に等しいとし得るから、各素反応に就いての  $V_0$  の差は 4k. cal. である。一方、 $E_0$  は上述により 35k. cal. を超ゆること數 10k. cal. 程度のもとし得るから、 $H_2O + CO$  の出来る素反応の  $(E_0 - V_0)^4$  と  $H_2 + CO_2$  の出来るものとの比、従つてそれ等の速度の比は 1 つ程度のものである。

次に  $(C_6)$  の素反応によつて出来た  $H^*$  は、上述によりこの素反応の反応熱 61k. cal. と  $CH_2$  が、 $C_2H_2$  からこれを生ずる前の素反応から受け継いで来たエネルギーの大部分を持つてゐるとしてよい。かくして生じた  $H^*$  は、 $C_6H_{14}$  と出會ふ前に澤山ある  $O_2$ 、その他の分子と何回も衝突しなければならない。  $O_2$  との衝突に於いては稀に 3 分子衝突が起つて、第 3 體が  $O_2$  との結合エネルギーを持ち去つてくれる場合を除き、2 分子間の彈性衝突に終らなければならない。しかるに彈性衝突の場合には、 $H^*$  の衝突前の運動エネルギーと、衝突後のものとの間に次の関係がある。  $H^*$  が初速度  $V_0$  を以つて止つてゐる分子  $M$  と彈性衝突をすることを、初速度の  $x$  方向の分速度を  $V_{0,x}$ 、 $x$  衝突後の  $H^*$  及び  $M$  の速度をそれぞれ  $V_H$  及び  $V_M$ 、 $x$  方向の速度をそれぞれ  $V_{H,x}$  及び  $V_{M,x}$ 、質量をそれぞれ  $m_H$  及び  $m_M$  とすれば、エネルギー及び運動量の保存則によつて次の関係がある。

$$m_H v_{H,x} + m_M v_{M,x} = m_H v_{0,x}$$

$$m_H v_{H,x}^2 + m_M v_{M,x}^2 = m_H v_{0,x}^2$$

これ等の関係を聯立に解いて次の解を得る。

$$v_{H,x} = \frac{m_H - m_M}{m_H + m_M} v_{0,x}, \quad v_{M,x} = v_{0,x}$$

第二の解は衝突せず素通りした場合に相當する。

第 1 の解を取り次の結果を得る。

(12) 堀内：岩波『物理學講座』化學反應論、XC. 2, 44 頁

$$\frac{1}{2} m_H \cdot v_{H,z}^2 + \frac{1}{2} m_M \cdot v_{O,z}^2 = \left( \frac{m_M - m_H}{m_M + m_H} \right)^2$$

この関係は  $y$  及び  $z$  方向の分速度にも、同様に當て嵌まるから次式を得る。

$$\frac{1}{2} m_H v_H^2 / \frac{1}{2} m_H v_0^2 = \left( \frac{m_M - m_H}{m_M + m_H} \right)^2 \quad (3)$$

従つて、 $H^*$  は  $M=O_2$  と衝突することによつて元の運動エネルギーの  $\left(\frac{31}{33}\right)^2 \times 100 = 94\%$  を保有する。それ故  $C_6H_{14}$  が非常に稀薄でこれに出合ふ前に、多数回  $O_2$  と衝突しなければならなかつたり、特に軽い分子があつたり、又は非弾性衝突を起して  $NO$  と  $OH$  とを生ずるとした\*の加き分子があつたりしない場合には、 $H^*$  の少くとも1部はその運動エネルギーの大部を持つたまま、 $C_6H_{14}$  に出會つて約 70k. cal. の活性化熱<sup>(3)</sup>を要する素反応 B を起し得る。

B が起れば遊離基が出来、その遊離基及び  $H^*$  が過剰のエネルギーを失つて出来た H が、それぞれ連鎖反応を始めて連鎖分岐を生ずる。素反応 B に於いて、 $H^*$  は十分の運動エネルギーを持つてゐるから、 $H^*$  の取附く場所によるか、活性化熱の小さな差異は大した役割をしない即ち何處の C—C 結合でも、大體同じやうに切られるとしなければならない。このことを表すために、B の表式に出来る一つの遊離基の炭素数を  $n$  とし、他のを  $6-n$  とした。但し  $n$  は勿論 6 よりも小さい数である。

以上の如き分岐連鎖反応が起るとすれば、1 回の連鎖分岐に就いて H 原子が 2 箇つつ新たに出来ることになる。これ等過剰な H は K を以つて表した器壁、 $O_2$  その他の第 3 體にエネルギーを與へて、 $(R_n)$  や  $(R_{6-n})$  の如く水素分子にまとめられて連鎖連絡員の機構を失ふものとした。

$(C_6)$  の素反応の生成系  $H_2CO_2 + H^*$  の代りに、 $H_2CO + OH$  又は  $H_2 + CO + OH$  が出来る素反応も起らないとはいへない。その素反応の反応熱を他のものと同様に計算すれば、それぞれ 62 k. cal. 及び 51k. cal. であつて、 $(C_6)$  のと同じくである。活性化熱と反応熱との間の實驗的關係を持つて來れば、上等の素反応はほぼ同程度の速度を以つて進むことになる。 $H_2CO$  が出来るとすれば重い OH が放出されるから、前に述べた理由によつて  $H_2CO$  に残るエネルギーが甚だ大きくなり、結局  $CO$  と  $H_2$  とに撥けてしまふことになる。即ち



となり得る。かくして出来た OH は、 $C_6H_{14}$  と次の素反応



を起し、出来た  $C_6H_{13}$  は  $C_6$  と同様の 1 列の素反応を起して、 $(C_6)$  若しくは (3) に終り、そして複合連鎖よりなる反應の起ることが豫想せられる。然し (3) が  $(C_6)$  と同等若しくは以上の速

\* 第 1 報参照

- (1) 原子の關與する發熱反應の活性化熱は甚だ小さい。[Polanyi 及び共働者 "Atomic Reactions"] からその逆の反應熱負なる素反應の活性化熱はその反應熱の絶対値にほぼ等しいことになる。このことより、素反應 B の活性化熱を、この素反應によつて切られる C—C 結合のエネルギー 70k. cal. にほぼ等しいとした。

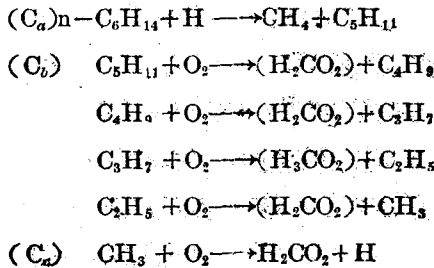
炭化水素の低温酸化反応

度を以つて進むとすれば、この素反応及びこれによつて惹起される一連の素反応によつては、 $H_2CO$  は出来ないから第1表の示す如く、 $C_1$  が  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$  等と同程度に出来ることを説明し得ない。分析結果を立てるためには、(3)が( $C_0$ )とほぼ同程度の速度を以つて進むとしても、その速度は後者のものの先づ  $\frac{1}{10}$  ぐらゐとしなければならない。然しながら、(3)が幾分でも  $OH$  を生ずることは、低温壓のこの現象が、気筒内の反応と同一機構によつて起ることを豫想した上、気筒内反応に於いて  $OH$  の發光スペクトルが認められるといふ實驗事實<sup>(13)</sup>を説明するに都合がよい。

著者は上述の分枝連鎖反應が、非定常的に起る機構を以つて爆發反應の機構とせんとするものである。

この機構により、分析結果その他の實驗事實は次の如く説明せられる。

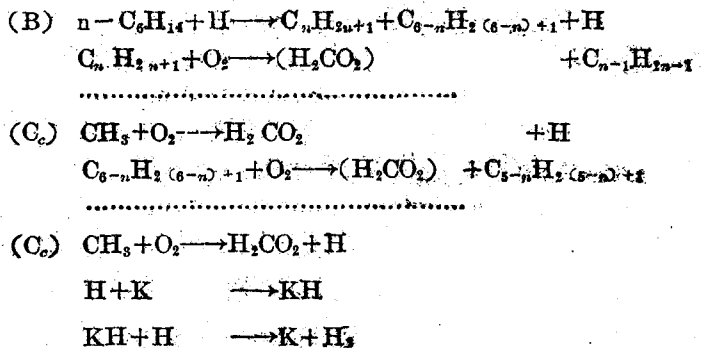
1. この連鎖反應が起つてゐるとすれば、 $n-C_6H_{14}$  の1箇分子が、分枝せざる通常の連鎖段階によつて消費せらるる毎に、( $C_a$ )、( $C_b$ )、( $C_c$ )、及び( $C_d$ )の同種の各素反應の總和



+) —————



及び分枝連鎖反應



によつて、示さるる各分子が出来ることになる。従つて分枝なき連鎖によつて、 $n-C_6H_{14}$  の1箇

(13) Rasweiler & Withrow; Ind. Eng. Chem. 24 (1932) 528

分子が消費される間に、8箇の  $n-C_6H_{14}$  が分岐連鎖によつて消費せられるとすれば、 $(H_2, H_2CO_2, H_2CO_2)$  及び  $H_2$  の生成する割合は  $1:1+2r:4(1+r)r$  となる。即ち

$$Q_{CH_4} = \frac{Q_{H_2CO_2}}{1+2r} = \frac{Q_{H_2CO_2}}{4(1+r)} = \frac{Q_{H_2}}{r}$$

ここに  $Q$  等は各分子のモル数を表すものとし、 $Q_{H_2}$  は  $(R_n)$  及び  $(R_o)$  によつて出来る  $H_2$  のモル数を表す

更に  $(H_2CO_2)$  の  $H_2+CO_2$  になつてゐる部分の全體に対する比を  $x$  とすれば、

$$x Q_{(H_2CO_2)} = Q_{H_2}'' = Q_{CO_2}$$

$$(1-x) Q_{(H_2CO_2)} = Q_{CO} = Q_{H_2O}$$

ここに  $Q_{H_2}''$  は  $(H_2CO_2)$  に含まれる  $H_2$  のモル数を表す

$$Q_{H_2} = Q_{H_2}' + Q_{H_2}''$$

を以つて出来て来た  $H_2$  の全體のモル数を表せば、上記4式より  $Q_{H_2CO_2}$ 、 $Q_{H_2}'$  及び  $Q_{H_2}''$  を追ひ出して次の關係を得る。

$$Q_{CH_4} = \frac{Q_{H_2CO_2}}{1+2r} = \frac{Q_{CO_2}}{4(1+r)x} = \frac{Q_{CO}}{4(1+r)(1-x)} = \frac{Q_{H_2}}{4(1+r)x+r} \quad (6)$$

$$Q_{CO} = Q_{H_2O}$$

更に(6)式より  $x$  を追ひ出して次式を

$$Q_{CH_4} = \frac{Q_{H_2CO_2}}{1+2r} = \frac{Q_{CO} + Q_{CO_2}}{4(1+r)} = \frac{Q_{CO} + Q_{H_2}}{4+5r} \quad (6')$$

(6')式より  $r$  を追ひ出して次の關係を得る。

$$Q_{CO} + Q_{CO_2} = 2(Q_{CH_4} + Q_{H_2CO_2}) \quad (7)$$

$$2(Q_{CO} + Q_{H_2}) = 3Q_{CH_4} + 5Q_{H_2CO_2} \quad (8)$$

$$Q_{CO} = Q_{H_2O} \quad (9)$$

$H_2CO_2$  が水に溶解する成分の炭素数1なるもの、即ち  $C_1$  を與ふるものとして、(7)及び(8)式の各邊を計算すれば次の値を得る。

$$Q_{CO} + Q_{CO_2} = 0.82 \text{ c. c. N. T. P.}, \quad 2(Q_{CH_4} + Q_{H_2CO_2}) = 0.8 \text{ c. c. N. T. P.}$$

$$2(Q_{CO} + Q_{H_2}) = 1.74 \text{ c. c. N. T. P.}, \quad 3Q_{CH_4} + 5Q_{H_2CO_2} = 1.68 \text{ c. c. N. T. P.}$$

即ち(7)及び(8)式はよく満足されるが、第1表の示す如く  $Q_{H_2O}$  は  $Q_{CO}$  よりかなり小さくなつてゐて、(9)式は満足されない。然し  $H_2O$  はよく知られる如く、液體空氣で冷やしたトラップを1回通過せしめただけでは、中々捕へ難いものであり、且つ活栓の滑剤等に吸収されて偏差を生じ易いものであるから、その點の注意の十分でなかつた本實驗に於いて、 $1H_2O$  が少な過ぎるやうに出るのはあり得ることである。この問題の検討は將來の研究に俟つとして、疑はしい  $H_2O$  の量に關係なき(6')式を用ひ、その第1邊を第2、3及び4邊とそれぞれ等置して5を求むれば、それぞれ 0.23、0.23 及び 0.32 を、平均して  $r=0.26$  を得る。即ち分岐なき連鎖約4回につき、1回の連鎖分岐が起つてゐることになる。

炭化水素の低温酸化反応

この  $r$  の平均値を更に (6) 式に入れ、第 1 邊及び第 2 邊の平均値を、第 3 乃至第 5 邊とそれぞれ等置して  $x$  を求むれば、平均して  $x=0.3$  を得る。即ち  $(H_2CO_2)$  の 7 割が  $H_2O+CO$  に、3 割が  $H_2+CO_2$  になつてゐることになる。この結果は  $H_2O+CO$  の量と  $H_2+CO_2$  の量との比が、1 の程度であるといふ前記理論的結論も満足する。

2. この機構は  $(I_a)$  に於いて  $C_3H_7OH$  及び  $C_2H_5CO_2I$  が、 $(I_a')$  に於いて  $C_3H_{11}COH$  が作られ、しかもこれ等の素反応は  $(I_c)$  又は  $(I_c')$  の連鎖開始素反応よりは、ずつと頻繁に起るとするから、水に溶ける  $C_3$  と  $C_6$  とが出来るといふ第 1 表の實驗結果を説明する。

3.  $(I_a)$  及び  $(I_a')$  はアルデヒドを、 $(I_b)$  及び  $(I_b')$  は過酸化物をそれぞれ検出せる定定性分析結果を説明する。

4. この機構は第 1 報に述べた如く、反応器に多量のガラスを入れた時、爆發反應が止つてしまふが、ガラスを入れなければ、反應器の器壁が何であつても同じやうに、爆發反應が起るといふ實驗事實を説明する。氣相中到的所に器壁があれば、これを第 3 體 K とする  $(R_a)$  及び  $(R_b)$  の素反應が進行して、 $H^*$  は連鎖分枝を奪はれてしまふが、ガラスを入れないときのやうに第 3 體が、即ち表面が氣相内部から遠くにある時には、 $H^*$  は第 3 體に捕らない中に  $C_6H_{14}$  に出會つて、連鎖分枝を起すとし得るからである。

5.  $NO_2$  が爆發反應を止めるのを、第 2 報に於いては、單にこれが  $H$  を  $OH$  に變へるためとして置いた。然し  $H^*$  も又  $NO_2$  によつて、特に多量のエネルギーを持つてゐない  $OH$  になり得る。 $NO_2^*$  と  $H^*$  との非弾性衝突により  $NO$  と  $OH$  とを生じて、過剰エネルギーは  $NO$  と  $OH$  との相對運動のエネルギーに變り、 $OH$  がかくして過剰エネルギーを得たとしても、同程度に重い  $O_2$  との衝突によつて速かにこれを失ふからである。何れにしても、出来た  $OH$  は (4) の素反應によつて連鎖を作ることが出来る。従つて  $NO_2$  は、分枝なき連鎖反應を止めはしないが連鎖分枝を止め、結局爆發反應を止めるといふことになる。

上記機構から、實驗に問ひ得る次の諸結論が引き出される。

1.  $C_6H_{14}$  の割合を現在のよりも小さくすれば、 $H^*$  は  $C_6H_{14}$  に出會ふ前に、より多數回  $O_2$  と衝突しなければならぬ。たとへ  $H^*$  が 1 回の衝突によつて失ふエネルギーは少くとも、度重なれば過剰エネルギーの大部分を失つて、(B) の素反應、従つて連鎖分枝、従つて爆發反應を起し得なくなる。

2.  $(I_a)$  及び  $(I_a')$  は連鎖開始の素反應  $(I_c)$ 、若しくは  $(I_c')$  よりも頻繁に起るとしたから、連鎖分枝従つて爆發反應が起つて、 $H_2$ 、 $H_2O$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 、 $C_1$  等が多量に作らるる前にも  $(I_a')$  ( $I_a$ ) が盛んに起つてゐて、 $C_3$  及び  $C_6$  が作られてゐなければならぬ。従つて、反應器に混合氣體を入れてから爆發の起る直前に、これを分枝すれば、 $C_3$ 、 $C_6$  の量の比は一定であつて、しかもそれ等全體が他の反應生成物に較べてずつと多くならなければならぬ。

3.  $Pb(C_2H_5)_2$  及び反應器中に入れられたガラス綿が、 $H$  を再結合させることによつて爆發を

止めるならば、これ等は分枝なき連鎖反応も分枝あるものも、すべて阻害しなければならないから、1と同様に反応生成物中のC<sub>3</sub>及びC<sub>6</sub>の割合が、相伴つて増さなければならない。これに反し、NO<sub>2</sub>が上述の如く連鎖分枝のみを止め、分枝なきものを自由に起さしむるならば、Pb(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>やガラス綿の場合ほどC<sub>3</sub>及びC<sub>6</sub>の割合を増すことはあり得ない。

4. n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>の代りにn-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>やn-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>の如く、奇数箇の炭素原子を有する炭化水素を用ふるならば、(I<sub>a</sub>)の如く炭素鎖が炭素数に就いて對稱的に切れることはあり得ないしかも(I<sub>a</sub>)に就いて論じたやうに、O<sub>2</sub>が炭素鎖の端からなるべく遠い所を選んで喰附くならば、第1表K.中にC<sub>6</sub>とC<sub>3</sub>とが現れる代りに、n-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>の場合ならばO<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>がn-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>の場合にはC<sub>7</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>が現れなければならない。
5. n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>の代りに、例へばn-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>を用ひたとし、n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>の場合と同様に推論すれば、CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O及びC<sub>1</sub>の量に関する(7)・(8)及び(9)の關係の代りに、次の關係が得られる。

$$Q_{CO} + Q_{CO_2} = \frac{3}{2}(Q_{CH_4} + Q_{H_2CO_2})$$

$$Q_{CO} + Q_{H_2} = 2Q_{H_2CO_2} + Q_{CH_4}$$

$$Q_{CO} = Q_{H_2O}$$

n-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>及びその他の場合にも勿論同様に推論して、n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>の場合と異なる關係が得られる。

6. n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>の如き連鎖の炭化水素の代りに、分枝を有するものの同様な反應に於いては、分枝炭素鎖を持つ炭化水素はH\*に對し的小さくなるし、炭素鎖に附いてゐるH原子が空間的に集中せられ、つて侵入者に對し集中的な反撥ポテンシャルを及ぼし得るから、Bに相當する素反應が起し難くなる。又炭素鎖の枝の一つか(C<sub>a</sub>)、若しくはBによつて切られて遊離基を生じ、切られた枝のCH<sub>2</sub>が(C<sub>b</sub>)と同様な素反應によつて次々に振り取られて行つて、 $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} > \begin{matrix} H \\ C \end{matrix}$ の如き遊離基を生じたとすれば、これから先CH<sub>2</sub>が振り取られて、R<sub>1</sub>-R<sub>2</sub>なる遊離基を生ずるためにはR<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>'が近所に持ち來たされ、従つて炭素骨格が強く歪められなくてはならないから、活性化熱が著しく、大きくなることが豫想せられる。但しR<sub>2</sub>'はR<sub>2</sub>よりH原子一つだけ少き基を示す。R<sub>1</sub>-R<sub>2</sub>が出来る代りに、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>''が出来る素反應は、吸熱的であつて滅多に起り得ない。R<sub>2</sub>''はR<sub>2</sub>よりもH<sub>2</sub>原子2箇だけ少き基を示す。 $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{matrix} > C$ からR<sub>1</sub>-R<sub>2</sub>-R<sub>3</sub>'なる遊離基の出来る素反應の活性化熱は尙更高くなり、これが例へばR<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>'=R<sub>3</sub>とに分離する素反應は尙更起り難くなる。

これ等の事情が連鎖及びその分枝の生成に、どれだけ効果があるかは現在のところ推測出来ないが、何れにしても分枝連鎖反應、従つて爆發反應を多少とも起り難くするといへる。

7. この機構及びその理論によれば、H\*が過剰エネルギーを失ふか、OHにされてしまへば連鎖分枝、従つて爆發反應が止り、しかもH\*が衝突によつて過剰エネルギーを失ふとすれば、

失ひ方は衝突相手の軽い時には最も著しい。

一方第2報に於いて、反應生成物中に耐爆剤がなければならぬこと、及び反應生成物中  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  及び  $\text{CO}$  は、耐爆剤となり得ないことを結論した。従つてその耐爆剤が、本報の分岐によつて検出せられた諸物質の中に含まれてゐるとすれば、それは  $\text{C}_6$ 、 $\text{C}_3$ 、 $\text{C}_1$  及び  $\text{H}_2$  の中の何れかでなければならぬ。 $\text{C}_6$  や  $\text{C}_3$  は炭素鎖を持ち、従つて  $\text{H}^*$  に改められれば、 $n\text{-C}_6$ 、 $\text{H}_{14}$  とほぼ同様に反應するとしなければならぬから、耐爆剤となり得ない。 $\text{C}_1$  は本報の機構によれば  $\text{H}_2\text{CO}_2$  であるが、これは重いために弾性衝突によつて  $\text{H}^*$  のエネルギーを大して奪ふことは出来ないが、次の非弾性衝突



は起らないとはいへない。

しかるに、一方  $\text{H}^*$  と  $\text{H}_2$  との弾性衝突によつて、水素原子に残る過剰エネルギーを(II)式によつて計算すれば、 $1/3$  に過ぎないことになる。

しかも  $\text{H}$  と  $\text{H}_2$  との弾性衝突は、それらが力を及ぼし合ふ程度に近付きさへすれば、殆どすべての場合に起るが、 $\text{H}$  と  $\text{H}_2\text{CO}_2$  との非弾性衝突は、當り所のよい特別な場合にのみ起り得る。従つて問題の耐爆剤としては  $\text{H}_2$  の方が本當らしい。

## 2. 概 括

1. 容積百分率がそれぞれ 3.5 及び 96.5 なる  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$  と  $\text{O}_2$  との混合物を、容量 100c.c. の容器にて、 $281^\circ\text{C}$  34 cm 水銀壓に保つとき起る爆發反應の生成物を分岐し、水に溶解せざる生成物中に  $\text{H}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}$  及び  $\text{CO}_2$  を、水に溶解する生成物中に炭素数をそれぞれ 1, 3 及び 6 なる物質を見出して定量した。この爆發により  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$  はその 15% を消費せらるるのみである。定性分析により、アルデヒド及び過酸化物の存在を確めた。
2. 以上の分析結果に適合する反應機構を提出し、これによつて爆發反應に就いて知らるる現象を説明した。
3. この機構により數種の未經験事實を推測した。

終りに本研究の發表をお許し下された研究部長嘉納吉彦氏、並びに終始御懇篤なる御指導を賜つた堀内教授に深謝する。

(三菱石油川崎製油所研究部)  
北海道帝國大學釧路研究所)

(\*)  $\text{H}$  が  $\text{H}_2$  二つの  $\text{H}$  原子と一直線上にあるか、又は極く近い關係位置を保ちつつ、攻めて來た場合はよく知らるる如く、 $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$  なる素反應が起り得る。 $\text{H}^*$  がこの素反應を起すものとして身代りに外れて行く(元  $\text{H}_2$  に屬して居た)  $\text{H}$  の過剰運動エネルギーを計算すれば、 $\text{H}^*$  と餘り變らないことになる。