

塩素酸カリウムの分解 (第1報)

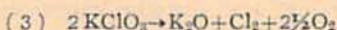
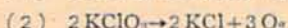
(昭和25年10月12日受理)

山本祐徳・浅羽哲郎

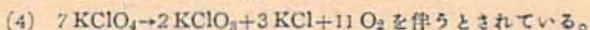
(東京大学第一工学部火薬教室)

摘 要

KClO₃の熱分解は加熱温度により主反応を異にする。その反応は



であつて、(1)は500°以下の低温度で、(2)は500~600°でそして(3)は600°以上の高温度での夫々主反応をなし、なお低温度で(1)に従つて生じたKClO₄は



本研究はかく云われた既往の研究を追跡したものであるが、(i) 420°の低温度ではKClO₃にKClO₄が共存すると酸素発生が盛んになり、KClが共存するとそれが阻止されることから(1)と(4)の併立を認め、(ii) 中等の540°では(1)と(2)そして(iii) 670°の高温度では(2)と(3)がほぼ同等にしかも共に急激に起ることを知見した。

I 緒 言

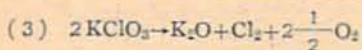
塩素酸カリウム KClO₃ はマッチや煙火剤に広く用いられているが、これらの反応は或は緩やかな燃焼をなし、或は激しい爆発を呈する。又 KClO₃ そのものの熱分解についても古くから研究せられ、周知の如く簡単な酸素発生の方法に、又は過塩素酸カリウム KClO₄ の製法に用いられているが、両者の反応機構が異なることは自ら明らかであろう。これに関して Sodeau, Scobai, Otto & Fry 等の諸氏の研究(註)を要約すると次のようである。すなわち KClO₃ は吸熱化合物であつて爆発的に分解する傾向はもっているが、徐々に加温されると370°で融解し、約400°で(1)を主反応として KClO₄ の生成を始める。



急激な加熱では(2)によつて爆発的に酸素を遊離するが、



400°~500°ではこの反応(2)は上の(1)の副反応として随伴するにすぎない。云々までもなく酸素を発生させるには MnO₂ 或は CuO のような触媒を用いて比較的低い温度(200~300°)でこの反応を行わせるのが常である。又600°以上の高温度では



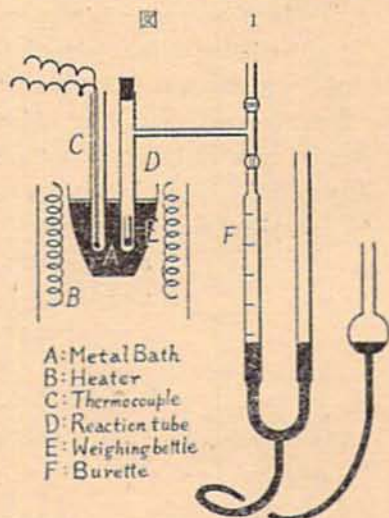
の反応が本質的であるという。

これらの見解をたしかめ、火工製品の上に応用の広

い KClO₃ の基本反応を明らかにする目的でこの実験検討を試みた。

II 実験装置と実験方法

実測値を Otto & Fry 両氏の実験結果と比較対照し得るように、それとほぼ同様の装置を用いた。図1において KClO₃ の試料を石英製の秤量瓶Eに採り、これを同じく石英製の反応管Dに入れ、電熱Bで融した金属浴Aで加熱する。試料の分解によつて発生したガス(第一假定としてことごとく酸素と考えた)をビ



A: Metal Bath
B: Heater
C: Thermocouple
D: Reaction tube
E: Weighing bottle
F: Burette

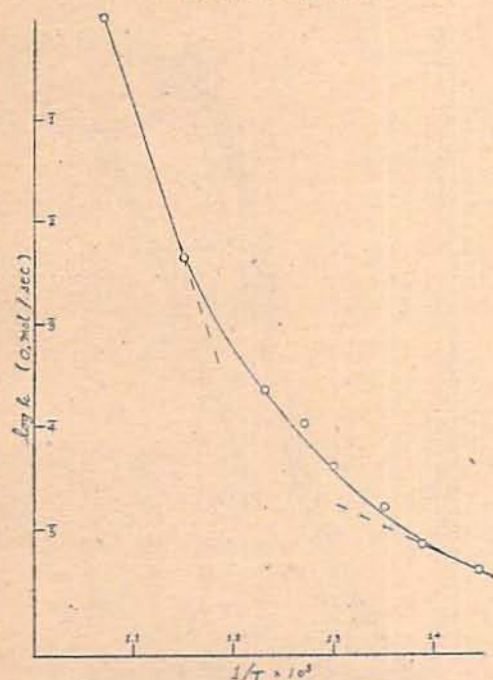
ユレット下で定圧法により観測する。金属浴の温度は変圧器で調節し、熱電対Gを用いて測る。秤量瓶E内に残った試料は化学分析によつてその変化をしらべる。発生ガス容積を測るピュレットには容積一定のものを用いたから、加熱温度によつて試料の採取量を変えねばならなかつた。しかし実験値は特別の場合を除き KClO_3 の1モルについての値に換算して整理した。装置の石英部分をテラックスで代用した場合もある。

表1 各温度において KClO_3 1モルから発生した酸素(モル)の時間的变化

時間(分)	1	3	5	9	12	15	21	30
温度°C								
420	0.0 ⁵ 54	0.0 ² 145	—	0.0 ² 472	0.0 ² 510	0.0 ² 58	—	0.0 ² 80
450	0.0 ² 13	0.0 ² 29	—	0.0 ² 69	0.0 ² 87	0.010	0.012	0.0147
470	0.0 ² 20	0.0 ² 55	0.0 ² 80	0.0122	0.0152	0.0179	0.0213	0.0255
500	—	0.0 ² 74	0.0147	0.0302	0.0398	0.0467	0.0630	0.0813
525	—	0.0192	0.0460	0.0784	0.0962	0.1150	—	—
540	—	—	0.0365	0.0910	0.1180	0.1460	—	0.272
600	0.218	0.500	0.725	1.040	1.180	—	—	1.480*
時間(秒)	15	25	35	50	55	60		
670	0.200	0.700	1.325	1.375*	1.375*	1.375*		

この結果から反応速度定数 k (O_2 モル/秒) を求め、その対数と絶対温度の逆数との関係を描くと図2にな

図2 Activation energy $\log k = c - \frac{E}{4.574 T}$
 k : reaction velocity const.
 E : activation energy
 T : absolute temperature



III 実験と結果

3. 1. 実験 I KClO_3 の分解による酸素発生量の概要
 金属浴の温度を 400, 420, 470, 500, 525, 540, 600, 及び 670° の各々に保ち、時間の経過とともに発生したガス (主として O_2) の体積を測つた。その結果のあらましは表1に示す通である。

る。ここに温度によつて反応に段階があり、主反応を異にするであろうことがうかがわれる。それについては後の実験で更に検討することにした。なお図2の数値及びそれから計算した活性化エネルギーを表2に与えておく。

表 反応条件と活性化エネルギー

温度 $T^\circ\text{K}$	$1/T$	k (O_2 モル/秒)	$\log k$	活性化エネ ルギー (cal.)
693	0.001445	0.0 ² 383	-5.583	20,600
723	1385	716	-6.855	
743	1350	0.0 ⁴ 166	-5.222	
773	1300	400	-5.602	47,500
798	127	0.0 ² 110	-4.041	
813	123	213	-4.328	
873	115	0.0 ² 43	-3.636	136,000
943	107	1.06	0.025	

3. 2. 実験 II 器壁 (或は反応表面) の影響

王水で処理し、かつ KClO_3 で煮たガラス粉を KClO_3 の試料に混じ、420°C で加熱してガス発生量と KClO_4 の生成とを観測定量した。添加したガラス粉の粒大及び量からその総表面積を求め、これとガス発生すなわち反応の速度との関係を図3に示した。ガラス粉は KClO_3 よりも熱の傳わりがよいから、 KClO_3 はガラス粉のまわりからとけて分解を始める。従てその影響は反応の初期には著しいが、しばらく時間を経過すると度外視される。他方 KClO_4 の生成もガラス粉の表面積と共に増大する (図4)。ここに図3と図4との間には或種の並行関係が示されるから、酸

* ほとんど全部の酸素が発生遊離した。

図3 Effect of the surface of the glass vessel upon the decomposition of KClO_3 (420°C)

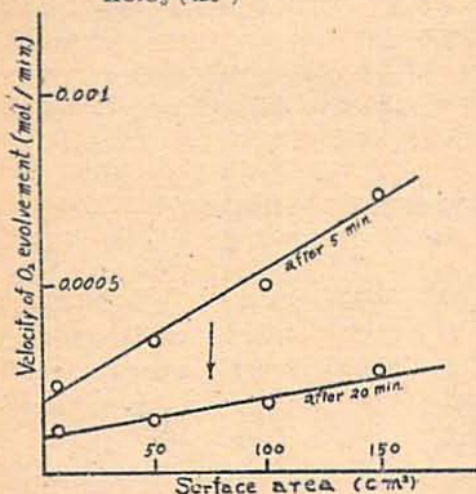


図4 Effect of the surface of the glass vessel upon the quantity of KClO_4 produced from KClO_3 (420°C)

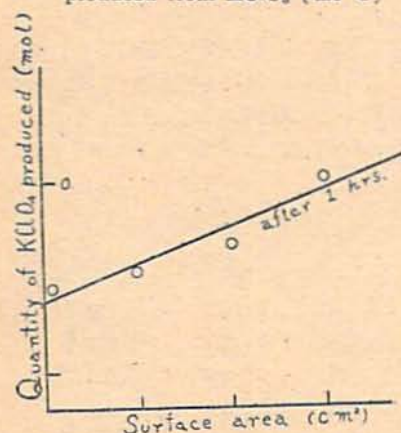
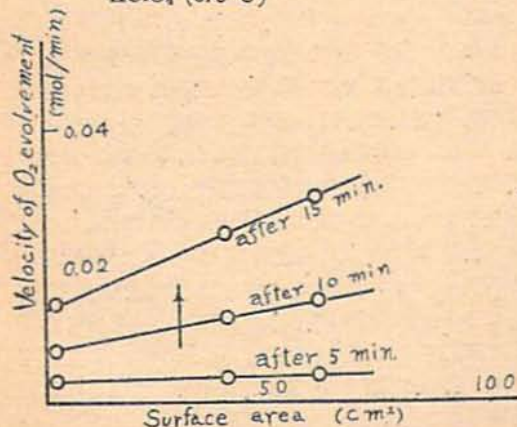


図5 Effect of the surface of the glass vessel upon the decomposition of KClO_4 (570°C)



素発生量の増加は生成された KClO_4 の分解によるのではなからうかと考えられる。これについては、実験Ⅲで検討する。

KClO_4 のみを加熱して分解させる場合 (温度 570°C) にガラス粉を加えると、図5に示すように初期には正の作用が見られるが、反応が定常化すると影響が少くなる。

3. 3. 実験Ⅲ KClO_3 の酸素発生に及ぼす (a) KClO_4 および (b) KCl の影響

図6 Oxygen evolved from 1 Mol of KClO_3 with KClO_4 at 420°C

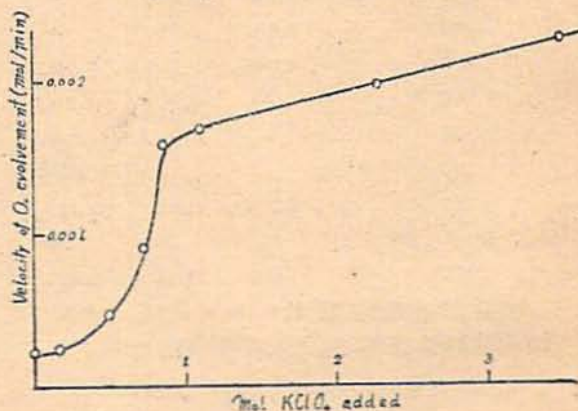


図7 Oxygen evolved from 1 Mol of KClO_4 at 570°C

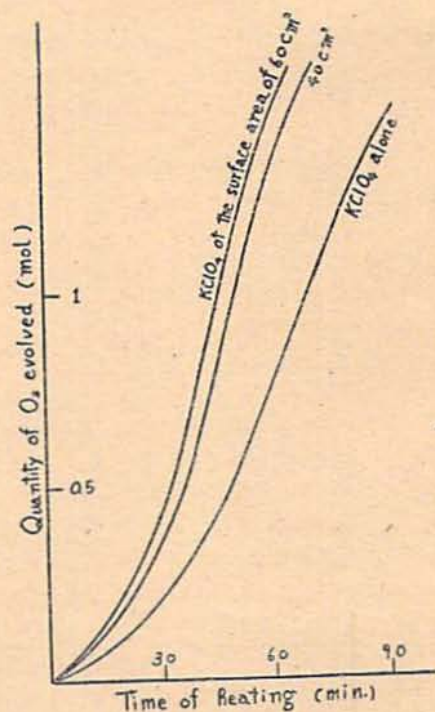
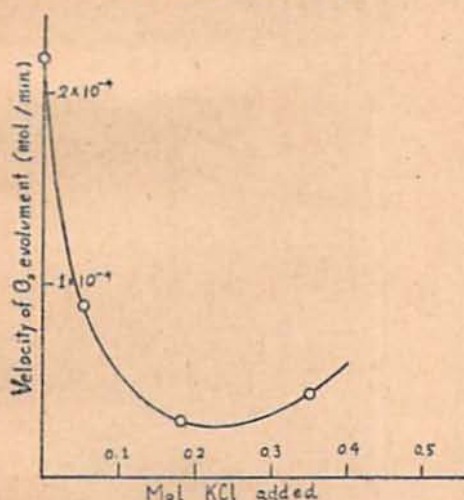


図8 Oxygen evolved from 1 Mol of KClO_3 with KCl at 420°C 

KClO_3 の試料に予めいくらかの KClO_4 又は KCl を添加して 420° で加熱し、時間による酸素発生量の変化を求め、その結果から添加物の量と酸素発生速度との関係を図6及び図8にとりまとめた。

(a) ここに KClO_4 の分解による酸素発生の有様は、 KClO_3 の場合と本質的に違ふようである(図7)。然るに KClO_3 に加えられるとまずこれの融解に費され、融解が始まると同時に発熱的の分解が起つて酸素を発生遊離する。之に反して KClO_4 のイオン結晶はかなり安定であつて融け難く、低温度で斜方晶系にあつた粉末は加熱によつて正軸晶系に転移しつつ結集する。かくして 400° を超えると徐々に分解して酸素を放出するが、これは吸熱分解であつて 450° 以下では著しいものではない。

しかし図6によれば KClO_3 に添加する KClO_4 の量とともに、最初はその自発的に酸素発生がさかんになり KClO_4 が KClO_3 と略同量に達してからは直線的増加に変わっている。よつてこの場合 (420° で) の酸素発生は KClO_4 の分解によるものでないとしても、これの存在が KClO_3 の酸素発生分解を促進するであらうことは明らかである。

(b) 図8によれば総じて KCl の添加は KClO_3 の酸素発生を抑制する方向に作用するように見られる。

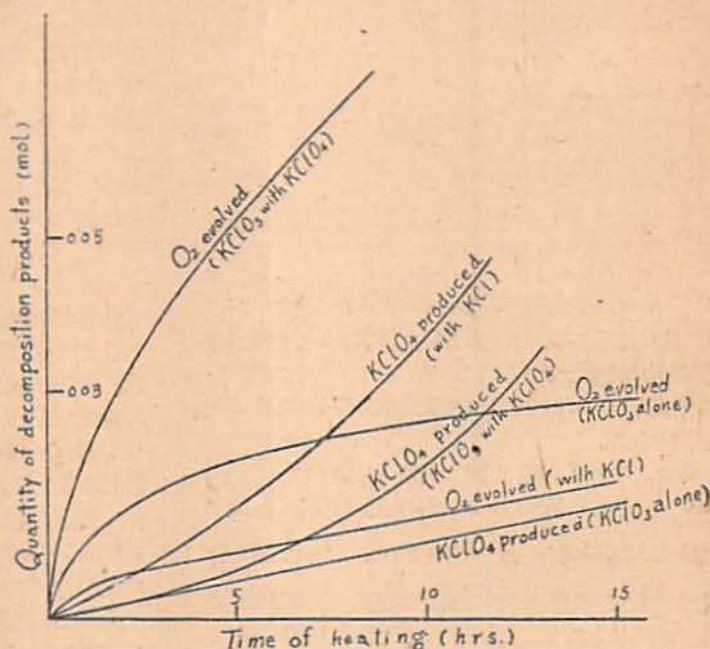
3. 4. 実験Ⅳ KClO_3 の低温長期分解

前実験では KClO_3 の初期分解のみを考察したに過ぎぬから、ここでは KClO_3 の単体、 KClO_4 と共存及び KCl と共存の場合について、 420° でかなり長時間の加熱による実験を行つた。測定事項は酸素発生と KClO_4 生成の時間的变化であるが、後者の定量操作は連続的に行ひ難かつたので毎回の試料は変つてゐる。実験結果は図9に示すような傾向を示した。

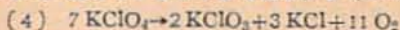
全体として酸素の発生は最初急進するが後漸減して下に凹な曲線となり、他方 KClO_4 の生成は漸増して下に凸な傾向を与えた。これを個別に見れば

	KClO_3 単 独	KClO_4 と共存	KCl と共存
酸素発生傾向	中 位	最 盛	最 低
KClO_4 生成傾向	最 低	中 位	最 盛

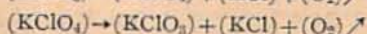
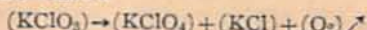
420° における反応は

図9 Oxygen evolved and KClO_4 produced from 1 Mol of KClO_3 alone, with KClO_4 (0.15 Mol) or with KCl (0.28 Mol), during the heating process at the temperature of 420°C 

の外に次の反応 (4) を伴うと考えられる (Scobai氏)



ここに最初の系の中に KClO_4 が共存することにより結果的に見れば



となつてどちらからも酸素を生ずる。然るに KCl が

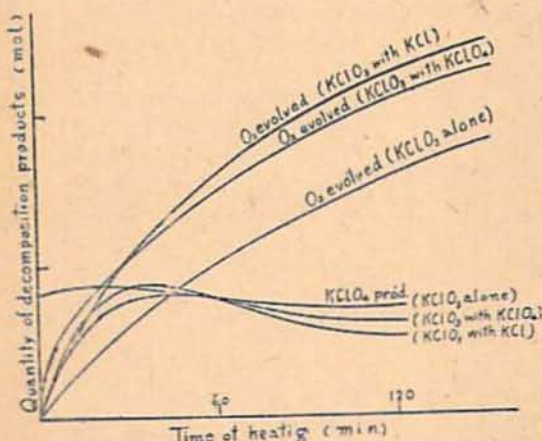
共存すると上の3つの式の何れもが右行を妨げられ、その内で最も起り易いのは(1)式と考えられるから、 KClO_4 は殆ど分解することなく次第に蓄積されるのであろう。

3. 5. 実験V 中等温度に於ける実験

KClO_3 単独, KClO_4 と共存及び KCl と共存の試料について 540° で加熱し、酸素の発生と KClO_4 の生成とを測定した。添加物の割合は KClO_3 に対するモル比で KClO_4 は 0.4 に、 KCl は 0.8 にとつた。実験の結果は 図10 に示すとおりである。

これまでに行つた 420° の場合に比べて酸素及び

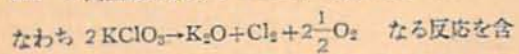
図10 Oxygen evolved and KClO_4 produced from 1 Mol of KClO_3 alone, with KClO_4 (0.4 Mol) or with KCl (0.8 Mol), during the heating process at 540°C



KClO_4 の発生遊離が著しいのは云うまでもないが、添加物の影響が余り目立たない。又 KClO_4 の量が時間と共に減少しているのは、はじめに加えられ或は一度生成したものが分解して酸素発生に関与するものと推察される。

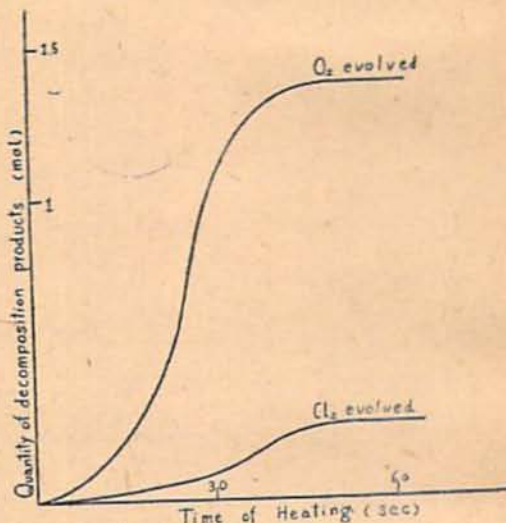
3. 6. 実験VI 高い温度に於ける実験

670° の高温に於ける KClO_3 の熱分解が(3)式す



なる反応を含むとすれば、酸素の発生と同時に塩素を遊離して K_2O を生ずるのであろう。実験装置及び方法は上述と同様であるが、秤量瓶内の残渣に水を加えて K_2O を KOH とし、これを酸で滴定してその値から(3)により遊離塩素の量を推算した。その結果は 図11 に示すとおりである。この図で明らかとように、約 50 秒で分解はほとんど完了し、酸素の発生が止み同時に塩素も出なくなった。 KCl の沸点は 1500° であるから 670° での解離は多く考えられず、塩素は KCl に由来するものではなからう。

図11 Oxygen and Chlorine evolved from 1 Mol of KClO_3 during the heating process at 670°C



さて(3)式に従えば1モルの KClO_3 から 1.25 モルの酸素と 0.5 モルの塩素とが出来る筈であるが、実験ではそれぞれ約 1.375 モルと約 0.25 モルとが得られた。これは KClO_3 の略半量が(3)式に従い、他の半量が(2)式によつて反応したものと考えられる。ともかくこの温度では比較的短時間内に、秤量瓶内に KClO_3 或は KClO_4 を残さぬ状態にまで分解が進行するのが認められる。

IV む す び

本報は実験進行中の研究の中間報告であるから、主として実験結果のみに止めた。実用上 KClO_3 はその単独分解が利用されることは皆無と云つてよく、種々物質との混合の下に使われる。單なる酸素発生剤としても MnO_2 等の触媒との混合状態に於てであり、火工製品は悉くが混合爆薬 explosive mixture である。然し混合状態での分解も單独の場合と全然別個の操作に依るものとは想われない。よつて本報の結論は更に実験を進めた後の考察に譲ることとした。

本研究は文部省科学研究費に負うところ多く、謹んで感謝の意を表する。なお有益な助言を与えられた。正田強氏、吉河儀一氏其他の諸賢に厚く御禮を申述べらる。

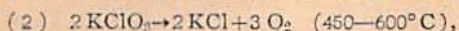
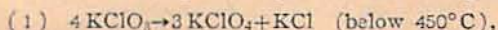
終りに本報告の一部は昭和24年4月24日工業火薬協会講演会で発表したものであることを附け加える。

- (註) Sodeau: J. Chem. Soc., 8, 1066, (1902).
Scobai: J. phys. Chem., 44, 328, (1903).
Otto & Fry: J. Amer. Chem. Soc., 46, 269, (1924).

Decomposition of Potassium Chlorate (Part I)

Sukenori Yamamoto and Tetsuo Asaba

The chief decomposition processes of KClO_3 depend upon the reaction temperatures,



Further at lower temperatures the following side-reaction may occur.



The results of our experiment were compared with previous works and led us to the conclusion that:

- i) at a low temperature of 420°C the decomposition of KClO_3 is promoted by KClO_4 and obstructed by KCl , so the both reactions (1) and (4) occur at the same time,
- ii) at an intermediate temperature of 560°C , both reactions (1) and (2) occur, and iii)
- at a high temperature of 670°C both reactions (2) and (3) proceed rapidly at the similar rate.

(Lab. of Explosives, University of Tokyo)

電 気 雷 管 に 関 す る 研 究

第四報 交流による電気雷管の直列齊発について

(昭和25年10月15日受理)

岡 崎 一 正

(東京大学第一工学部火薬学教室)

I 緒 言

電気雷管の直列齊発に交流を用いるとき齊発限界(不発生否の限界)はその実効値のみならず点火回路閉成時の、厳密には連結した最鋭、即ち電橋切断時間最小の電気雷管の点火薬が発火した瞬時の位相角にも支配される。従つて50サイクル又は60サイクルの交流では直流や性能の良い発火器の脈流によるよりも齊発が不確実になると考えられ、又実際にも不発が多く出ると言われている。

直流の場合には電気雷管の点火時間、点爆時間、或は電橋切断時間等が測定され、直列齊発の最小限界電流が推定され、又此の推定値に基づいて或電圧の直流電源で不発なく齊発し得る最大直列連結数を比較的容易に実験によつて求めることが出来る。然るに交流では上記の如く位相角が関係するので齊発限界を実験的に見出すことは容易でない。

直流及び交流による直列齊発の問題は既に種々の方

面から検討され、Fritzsche及びGiesaは直流及び交流での齊発実験により夫々に於ける限界電流を比較し、交流についてはその実効値と位相角とに対する不発生起領域を求め、Drekopf¹⁾の理論式から計算した結果を吟味している。更にDrekopf²⁾は電橋中央部に於ける熱損失を考慮して理論を進めている。又Drekopf³⁾及びBehrens⁴⁾は点火力積、又は点火力積と点爆時間とを変数として不発生起の確率について論じ、交流では齊発に最適の条件を満たす位相角で流通する以外は直流によるよりも常に不発生起の確率が大であることを示している。併しいずれにしても実験に用いた試料や理論式からの計算例に引用したものは電橋が短く、その材質は比抵抗大でその温度係数が小さいニクロム系合金であり、点爆時間が極めて短い点火玉式電気雷管であるために我国従来の綿薬を点火薬とする電気雷管に対してはその理論や実験の結果を直ちに適用することが出来ない。そこで点火薬が綿薬で点爆時間とそ