研究論文

マッチ剤，黒色火薬およびこれと類型の組成をもつ発火剤の焼燃反応 (II)

吉河儀一*

I. マッチ剤 (その2)

2. 燃焼焔温度の推移一燃焼レート曲線の裏付け

T型試料の燃焼焔はトタン片に垂直に上昇するが，試料から約 1cm 上方にある焔に測点をとり，スペクトル反転法[1]によつてそこの温度を求めた。測定データは図 1—9 の測定結果に付記してある。この測定ではシュッター速度が 0.5 秒であるから，マッチ剤の比較的高い燃焼レート 2cm/sec では，試料の長さ約 1cm の焔温度が重なつて測定されている，一方燃焼焔は試料の長さ約 2cm に亘つて発生する。またこの焔の前端がコリメーター前のレンズに取付けた小窓を丁度蔽い切つた瞬間にシャッターを開くから，測定にかかる

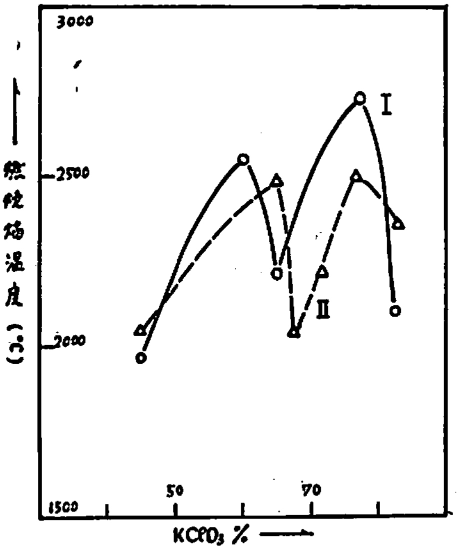


図 1—9 マッチ剤 (膠10%) の燃焼焔温度 (スペクトル反転法による測定)

試料の水和ペーストを煮立ててから仕上げた場合 (I) とそのまま乾燥して仕上げた場合 (II) とで稍々変化があるが，これは同時に測定した CRC にもみられる。
測定: スペクトルグラフ～島津 QM 60 型;
反転に利用したスペクトル線～Na 2 重線 (5890, 5896Å)

昭和37年9月29日受理
* 工業技術院 資源技術試験所 埼玉県川口市

焔の部分はその前端部分約 1cm である。これは焔の最も新鮮な部分に相当するから，求めた焔温度を燃焼レートに関係づけて考察できる訳である。

測定は燃焼レートの場合と同一様式の試料について試みられ，その結果は図 1—9 に見る通り CRC(燃焼レート曲線)同様双頭型である。ところでピーク1，谷で完成する反応 1—1，2 の反応熱は $KClO_3$ 2 モル当りそれぞれ 228，219kcal で，これらはほとんど等しいと見ることが出来る。したがつて焔温度のピーク 1 と谷とはこの反応熱をそのまま，反映していない。むしろ互に等しいこれらの反応熱が大小異なる燃焼レートで発生した結果と見るべきであろう。一方このように CRC と同傾向の焔温度曲線をえたことによって CRC の推移の型の存在が再確認されたことになる。

3. 燃焼残渣からみた燃焼反応

マッチ剤および 2 成分系 ($KClO_3$, S) (共にT型試料) において，Rs を幾通りかに変えて求めた燃焼残渣の化学分析結果 (表 1—1) から，両系の燃焼反応について以下の知見が求められた。

(1) マッチ剤における K_2CO_3 生成反応の欠如について

表 1.1 マッチ剤の燃焼残渣 (化学分析結果)

I. 2成分系 ($KClO_3$, S)，T型試料

配合		残渣 (モル数)			
$KClO_3$	S	Rs	KCl	K_2SO_4	K_2S
44	60	0.6	0.65	0.30	0
55	45	1.2	0.72	0.26	0
60	50	1.5	0(74	0.25	0.008
80	20	4.0	0.76	0.20	0.117

II. マッチ剤 ($KClO_3$, S, 10% 膠)，T型試料

配合			残渣 (モル数)			
$KClO_3$	S	Rs	KCl	K_2SO_4	K_2CO_3	K_2S
60	30	2.0	0.93	0.15	0	0.016
63	27	2.3	0.92	0.14	0	0.010
77	13	6.0	0.94	0.09	痕跡	0.183

備考 Rs=$KClO_3$/S (量比)

$Rs=2.0$, 2.3 および 6.0 の 3 通りの場合のいづれにも K_2CO_3 は見出されない。CRC の解析結果からみて，$Rs=2.0$ と 2.3 でこれが欠けているのはむしろ当然であるが，$Rs=6.0$ は CRC のピーク付近に相当するから，そこでは膠の酸化反応が RDR（燃焼レート決定反応）として登場しているはずである。しかしこの場合にも K_2CO_3 がないことは，マッチ剤では膠の炭素は全部 CO_2，さらに若し可能ならば CO を生成していることになる。

（2） マッチ剤，($KClO_3$, S) 系における K_2S の生成反応について

K_2S は両系を通じて Rs が小さい場合には欠けるか或は微量で，大きい Rs では稍々増加し，モル数でみて，KCl と K_2SO_4 との合量その 1.0～1.8% となる。ところでこの K_2S はおそらく反応:

$$2KClO_3+4S=K_2S+Cl_2+3SO_2$$

で生成されたものと考えられるが，この反応における S の酸化度は反応 1—1, 2 のそれより低いので，若しこの酸化度の増加順に反応が発生して RDR となるものならば，この反応は反応 1—1, 2 の場合より小さい $KClO_3$ % においてそうなるであろう。しかし残渣の所見ではこの形跡が全くない。この成り行きは次の事情によると思われる。上記の反応の反応熱は 104kcal/$KClO_3$ 2モルであつて反応 1—1, 2 のそれ（既述 2.）より遙かに小さい。これに引換えて後述するように，K_2S 生成反応の活性化熱は反応 1—1 のそれより大きく，反応 1—2 のそれと同大と見られる。この点から K_2S 生成反応は RDR としての資格をもたないと見られる。しかし反応 1—2 が支配的に現われる場合には K_2SO_4 の生成に随伴して“揺らぎ”程度に K_2S が生成されることは可能となり，この結果が表 1—1 に現れたものと考えられる。

（3） マッチ剤，($KClO_3$, S) 系における KCl, K_2SO_4 の生成について

これらの生成物は，両系において Rs に関係なくそれぞれ略々一定の割合で現れている。マッチ剤の $Rs=6.0$ は図 1—2 によるとピーク 2 を越えた位置であるから，そこでの $KClO_3$-S 反応は反応 1—2 と見做されるが，膠の酸化で K_2CO_3 が生成されない以上 KCl が現れる筈で，この点からは，両生成物の発生が考えられる。しかし $Rs=2.0$ および 2.3 では $KClO_3$-S 反応のうち反応 1—1 が主体となる筈で，この場合にも両生成物が見られることは，実際の燃焼にその原因があると言えよう。このことは 2 成分系の残渣についても言える。

トタン片試料を燃焼反応が伝播する際，その活性化層に着目すると，トタン片に接する部分はその冷却作用をうけ，大気に接する部分は大気中えの熱の逸散があつて，これらの部分の温度は中心部のそれより低くなる。一方この温度分布は反応の誘起温度に影響し，実際に発生する反応はこの温度分布に支配される。これを当面の $KClO_3$-S 反応に適用すると，同一試料の燃焼で KCl と K_2SO_4 とが併発する点は次のように説明されよう。先ず反応 1—2 は同 1—1 より高い誘起温度ないしは活性化熱をもつている（次の 4. 発火点）。そこで Rs にしたがつて反応 1—2 が RDR となるべき場合には，試料の中心部がこの反応の誘起温度に達しても，試料の周辺部はそれより低温にある。しかしそこの反応も中心部の反応につれて伝播する以上，これは反応 1—1 となる可能性をもつ。これに対して反応 1—1 が RDR となるべき場合には，試料の中心部がこの温度に達しても周辺部の温度はそれ以下にあるので，そこの反応 1—1 は中心部のそれより稍々遅れて伝播する。一方中心部では反応熱の逸散がないので，温度上昇をきたし反応 1—2 が併発する機会がつくられる。実際の燃焼伝播では多くの場合，反応層はトタン片の中心部において伝播方向に尖つており，上述の反応様式を示唆しているように思われる。

4. 発火点によるマッチ型反応発生機構の検証

測定について。装置は手製で，図 1—10 に示したように小型鉄坩堝を周囲の電熱で所要の温度に高め，その内部に温度計と並べて挿入してある鉄の小円筒に試料を投入し，発火の待ち時間をストップオォッチで読み取る。試料は 50mg で予め軽くプレスしてある。この測定法では 1 秒以下の待ち時間の精度が落ちるから，0～0.5 秒および 0.5～1.0 秒のあいだにあるものは，それぞれ 0.5 および 0.75 秒と記録した。求めたデータは発火点 (T℃)～ まち時間（t 秒）曲線として示した。したがってこの曲線の相対的な高さ（温度）によつて，比較する 2 つの試料の反応の誘起温度の高低ないしは活性化熱の大小が比べられる。

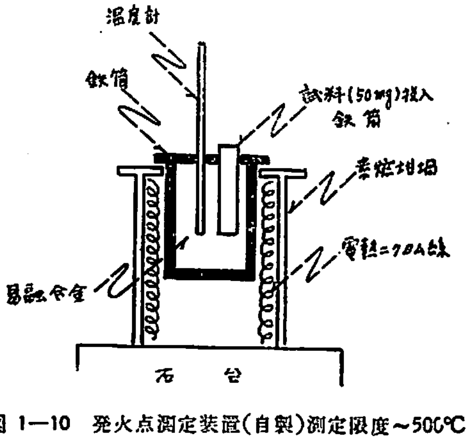
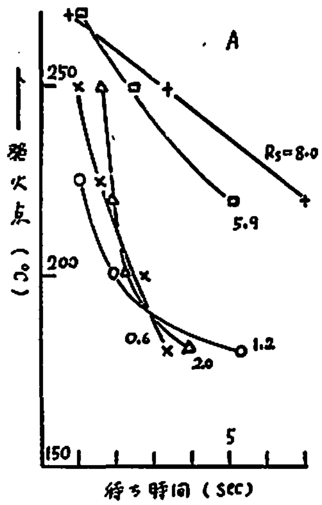


図 1—10 発火点測定装置（自製）測定限度～500℃

その 1　2 成分系 ($KClO_3$,S), マッチ剤 ($KClO_3$, S, 10% 膠)

この両系で Rs を幾通りかにとつた場合の測定結果を図 1—11 に記載した。いづれの系でも T—t 曲線は，まち時間の小さい部分に着目すると，Rs が増すにつれて一旦低下してそれぞれ Rs=1.2 および 2.0 で最低の曲線を実現し，そこから上昇している。2 成分系では Rs=1.2 と 1.5 とで反応 1—1, 2 がそれぞれ完成する訳であるから，この結果は，反応 1—1 が反応 1—2 よりも低い T—t 曲線，換言すると低い誘起温度をもつことを語つている。マッチ剤についても，試料にともなう測定結果の多少の変動を許せば，



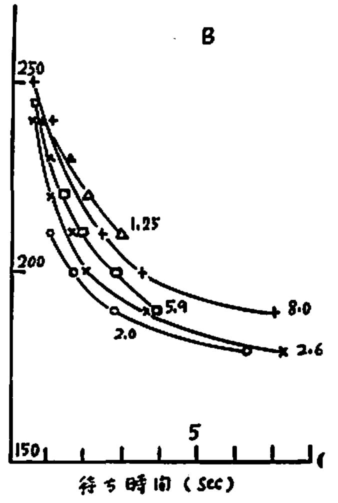


図 1—11　マッチ剤 (膠 10%) および 2 成分系 ($KClO_3$, S) の発火点
発火点 (T℃) - 待ち時間 (t 秒) 曲線はいずれも Rs の増すにつれ最低を示し，再び上昇する。

反応 1—1 は Rs=2.0 で完成することになり，2 成分系の場合と同じことが言える。一方 Rs がこれらの値より小さい場合は，系には Rs の減少につれて過剰の S が増すから，これが反応 1—1 の発火の待ち時間を大きくして，T—t 曲線の上昇を招いたと考えられる。

次に両系の発火点を待ち時間 1 秒でみると，2 成分系 (Rs=1.2) で 225℃, 3 成分系 (Rs=2.0) で 220 ℃, すなわち実際には同じと言える。マッチ剤では膠による S の捕獲活性化が，膠 5% 以下のときに判然と燃焼レートに現われているが，膠10%では，その適量を超過して過剰の膠の加熱に反応のエネルギーが奪われるため，S の活性化は相殺されている(図1—3(b))。上掲の発火点にもこの反応事情が反映していると言えよう。

その 2　2 成分系 ($KClO_3$, 活性炭), 3 成分系 ($KClO_3$, S, 10%活性炭), (図 1—12)

2 成分系では 3 通りの配合比のうち，その真ん中の 75/25 で最低の T—t 曲線が現われているが，この比において同系の CRC のピークが現われるので (図 1—6 (a)), この対応は妥当である。なお t=1 秒で T =280℃, これは 2 成分系($KClO_3$,S) の 225℃ より高い。

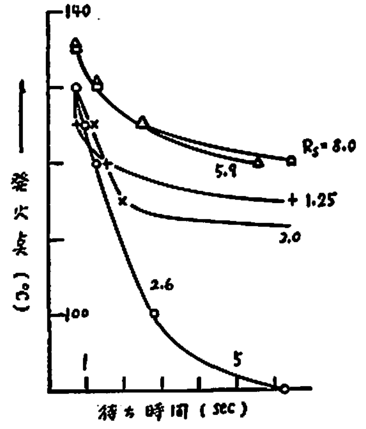


図 1—12　変型マッチ剤 (活性炭使用) の発火点
活性炭 10% の場合で，前例のマッチ剤および 2 成分系 ($KClO_3$,S) に比べると，発火点が著しく低いことが注目される。

3 成分系の最低 T—t 曲線は，反応 1—1 が完成する CRC のピークと同じく Rs=2.6 にあるから，"その 1" で知つたと同様，反応 1—2 より反応 1—1 の活性化熱が低いことになる。また Rs=2.6 の曲線によると t=1 秒に対して T=130℃, これは今迄見出

したどの場合よりも遙かに低く，この事実は，この系の反応が $KClO_3$ とS或は活性炭とのあいだで互に無関係に発生すると見たのでは到底説明されない。しかし活性炭の強力な吸着活性化がSに対して働いた結果とみれば，極く自然に理解される。この活性炭の著しい機能は，Rs=2.6曲線上の他のデータ：$t=6$ 秒に対して $T=90$℃ に一層よく現われている。この温度はSの結晶転移点 95.5℃ より低く，したがつて転移も“揺らぎ”の域を出ない程度に発生している訳である。しかしこの微量の転移に便乗して，活性炭の吸着力がSに働きかけ，この吸着熱は転移を増殖して吸着を発展させ，ついには発火に必要なだけの活性Sを形成すると見られるが，$t=6$ 秒はこの過程に使われるものと言えよう。図1—13は上述と同じ結果を活性炭 3，5，10%の3通りについて示したものであるが，活性炭が増すにつれて T—t 曲線は低下し，Sの吸着活性化の増加を語つている。

附記　活性炭添加によるSの発火低下に関する白井俊明氏の実験[2)]

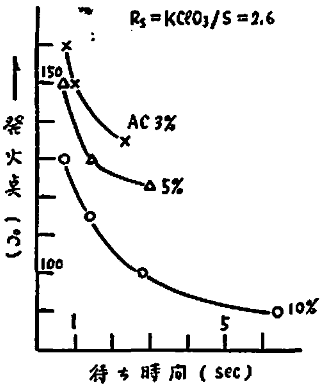


図1—13　変型マッチ剤（活性炭使用）の発火点活性炭（AC）を 3，5 および 10% にとつた場合で，この増加の順に発火点—待ち時間曲線が低下している。

この結果は発火点測定でえられたもので，上述の発火剤の実測結果と符合する。しかし同氏の報文ではその説明づけはおこなわれていない。本報ではこれと同様の問題を次記の実験で扱つた。

5.　炭素系物質によるSの捕獲活性化の実証とこれに基づく同問題のモデル的考察

今迄述べてきた実験研究によつてこの捕獲活性化がマッチ型反応発生を生みだすことを知つたが，ここでは先ず，これを直接視覚に訴えて実証する実験を記すことにする。

“低温熱処理による混合体（炭素系物質，S）に生ずる変化のX線廻折像の測定”

混合体とその熱処理——混合体には炭素系物質として活性炭，石炭，木炭，澱粉および膠を使い，混合体の熱処理は 120℃ から始めて，混合体の変化がX線廻折パタンに現れるまで，熱処理毎に高めて最高 230℃ に及んだ。加熱時間はすべて10分である。　また試料は熱処理後常温に戻してX線廻折測定にかけた。この測定に用いた装置は Iso-Debye Flex Typus II（独乙）で，X線は $Cu\kappa_\alpha$（1.5418Å）である。測定条件は全試料を通じて一定にとられ，測定域は反射角10〜30°（反射波の波長で4.45〜1.55Å）。なおえられた廻折パタンのどれにも全域に亘つて小刻みな振動が現われているが，これは入射波（$Cu\kappa_\alpha$）のもつ“揺らぎ”が反射波にうけつかれたものである。使用した炭素系物質そのものの廻折パタンの仔細は，本問題の解析上緊急の必要を認めないので，これらを測定結果に記入するに止めた。

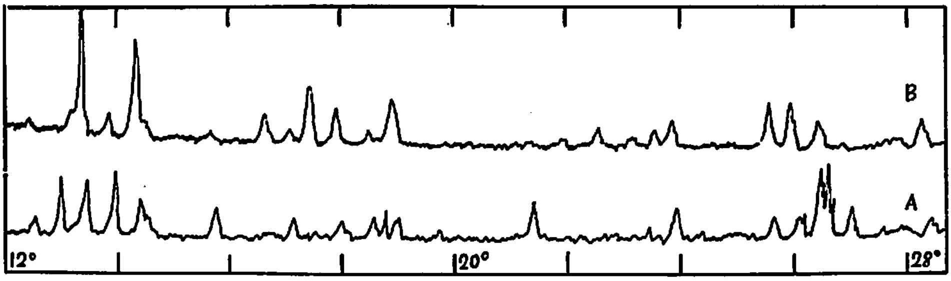
測定結果（図1—14）——先ず混合体の両成分が各単独で与える廻折パタンをみると，Sは熱処理 120℃ によつて本質的な変化を示していない。すなわちS結晶による多数のピークが全測定域に現れている。炭素系物質については熱処理を施さない場合だけ測定をおこない。その結果既に知られているように，炭類には炭素原子6員環の網状組織からなる原子層が，また澱粉には結晶性が，それぞれ或る程度発達しているが，膠は殆ど無晶質であることが分る。次に混合体では熱処理にかけない場合には，炭素系物質のピークがSのそれに比べて相対的に強度が低い結果，その全パタンにはSのピークが単独の場合と殆ど同程度に現れ，炭素系物質のそれは微弱である。熱処理によつて混合体に変化が生ずる温度は各炭素系物質によつて異るが（後述），この変化を廻折パタンでみると，どの混合体にも共通した特性がうかがはれる。すなわち上述したS結晶のピークは反射波の長波域では低まり，短波域では背景すなわちパタンの基準線に沈んでいる。これは混合体のS結晶が減少した結果と考えられるが，その点は混合体（活性炭，S）を例にとつて次のようにして確められた。この混合体で上述の熱処理実験をおこなつたさいの配合比は 10/25 であるが，これを 10/5 と 10/2 の2通りにして，熱処理することなくその廻折パタンを求めたところ，配合比 10/25 についての熱処理後の廻折パタンは，熱処理しない場合の配合比 10/5 と 10/2 との中間の廻折パタンに相当することが分り，これによると，熱処理によつて配合比 10/25 の試料のS結晶の 84〜88% が減少していることになる。ところでこの減少については次のように考えられ

試　料	配合比	熱処理温度 ℃	廻折パタン
硫　黄			A
〃		120	B
活性炭			A
同混合体	10/25		B (1)
〃	10/25	120	B (2)
〃	10/ 2		C (1)
〃	10/ 5		C (2)
石　炭			A
同混合体	3/ 2		B (1)
〃	〃	140	B (2)
〃	〃	160	B (3)

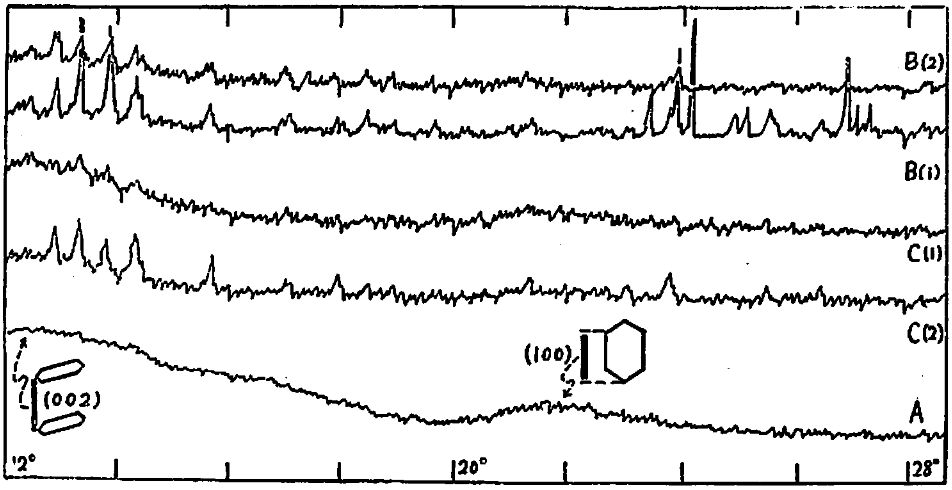
試　料	配合比	熱処理温度 ℃	廻折パタン
木　炭			A
同混合体	3/ 2		B (1)
〃	〃	140	B (2)
〃	〃	160	B (3)
澱　粉			A
同混合体	3/ 2		B (1)
〃	〃	200	B (2)
〃	〃	230	B (3)
膠			A
同混合体	10/25		B (1)
〃	〃	200	B (2)
〃	〃	230	B (3)

備考　配合比＝炭素系物質/硫黄；これが 10/25の場合は ($KClO_3$ 65%，S 25%，炭素系成分 10%)，Rs=2.6 に相当する。

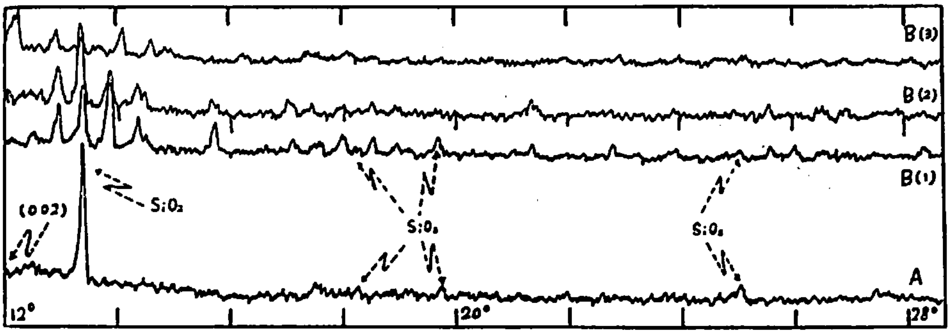
図 1—14　混合物（炭素系物質，硫黄）とその成分のX線廻折パタン



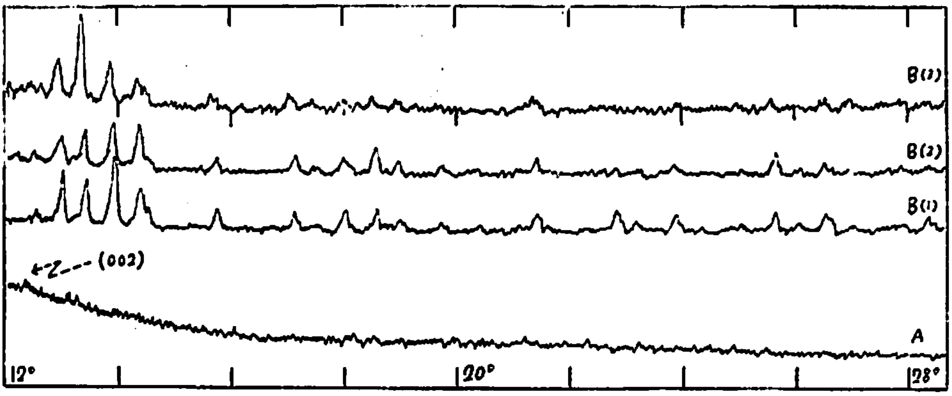
その 1.　硫黄 (A)；同 (B) 熱処理 120℃



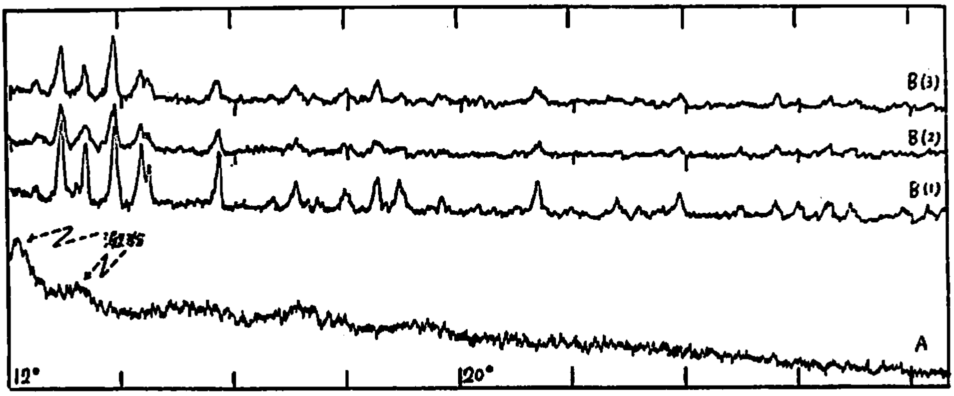
その 2.　活性炭 (A)；混合体（活性炭，硫黄），(B，C)



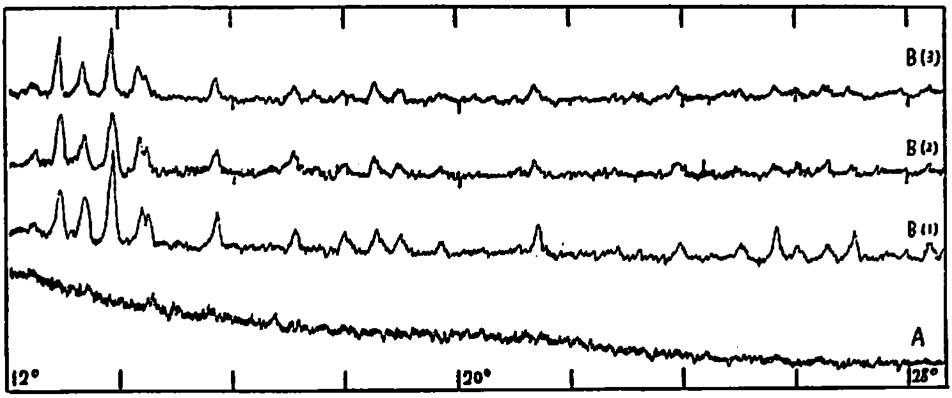
その3. 石炭 (A); 混合体 (石炭, 硫黄), 配合比 3/2 (B)



その 4. 木炭 (A); 混合体 (木炭, 硫黄), 配合比 3/2 (B)



その 5. 澱粉 (A); 混合体 (澱粉, 硫黄), 配合比 3/2 (B)



その 6 膠 (A); 混合体 (膠, 硫黄), 配合比 10/25 (B)

る。熱処理温度は上述のように大分低いので，この温度におけるＳの蒸散によつてＳ結晶が減少したとは考え難い。この点は後述で“Ｓの気化逃散”を理論解析した結果から理解されよう。また熱処理によつてＳが熔融して，たとえば活性炭素表面の細孔え浸入した場合，Ｘ線入射ビームに対してこのＳが活性炭の蔭にかくれる結果，見掛け上結晶Ｓの減少が現れたとも考え難い，それはこのような浸入は混合体の成分の混合度が一層進んだものとしか見做せないからである。したがつて結局は，次に述べるような炭素系物質とＳとのあいだに生ずる相互作用がＳ結晶の減少の原因と考えられる訳である。

本廻折実験では，資源技術試験所江木孝三，彦田毅両氏の協力をうけた。ここに両氏に篤く御礼申上げる。

“混合体の変化からみたＳの捕獲”

廻折パタンの所見では，どの混合体の変化も同一傾向のもので，殆ど一方的にＳ結晶の減少である。したがつて（この変化では）炭素系物質が発揮する或る力の作用圏にＳが無定形状態で捕えられ，そのまま釘付けされたと考えることが出来る。一方この変化の発生温度は既掲の実験によると，活性炭，石炭，木炭，澱粉，膠の順に 120，140，160，220，230～240℃ であつて，炭類では低く，有機物ではその変敗温度に一致している点が注目される。（この点は実際にこれらの有機物を熱処理したさいに観察されたところと一致している。）一方この発生温度では Ｓは熔融して無定形の鎖状Ｓとなることが知られている[3]。他方この“変化の共通な特性”からは，上述した炭素系物質が発揮する捕獲力が，これらの物質の共通した要素から生まれていることが分り，これを有機物が変敗で発揮する事情を考えると，それを構成する炭素原子の結合力とみるべきであろう。言う迄もなく炭類とくに活性炭では，この力は“活性吸着（activated adsorption）”あるいは“化学吸着（chemisorption）”で働くものである。結局この結合力がＳ鎖に働きかけて，これを無定形の状態に定着させた結果，“Ｓ結晶の減少”が誘致されたと言えよう。一方この炭素系物質とＳとの相互作用は，その内容がＳ捕獲を包合していると同時に，その発生温度が低く反応の活性化段階で現れる可能性が大きい。この点からこれをＳ捕獲と見做せると思うが，実際にも上述の発生温度の順位は，CRC および発火点に現れたＳの捕獲活性化のそれとよく対応していてその同一なことが裏付けられる。そこで発生温度の面でさらにＳ捕獲を検討してみよう。

先ず活性炭が示した最低の発生温度 120℃ は，発生の充分な条件と見られるもので，既に“発火点”でも言及したように，これにより低温でも充分の待ち時間を許せばＳ捕獲が現れる可能性がある。石炭と木炭とは活性炭より僅かに高い発生温度 140，160℃ を与えるが，この温度の増加はおそらくこれらの炭の表面を汚している（contaminate）有機物を済揺あるいは脱着して“Ｓ吸着の場”を用意するのに必要なエネルギーに相当するものであろう。この結果で注目されるのは，“有機物の脱着を経て”Ｓ吸着が発生する（と考えられる）点である。最後に炭類より少しく高い温度に澱粉と膠の発生温度があるが（220, 240℃），これらの有機物には炭素原子の不飽和結合が欠けているので，丁度その変敗温度で混合体の変化が現れたと考えられ，若しこのような不飽和結合有機物を用いれば，変敗温度以下でこの結合下の炭素原子の原子価力はＳに働きかけることが期待される。しかしこれは今後の検討に残した。

さて以上の考察で分るように，廻折パタンの所見からも，これに基いて導かれた捕獲力の性格からも，Ｓの捕獲ないしは吸着はいわゆる“不可逆”な過程である。したがつて捕獲の初過程では，炭素系物質の炭素原子とＳ鎖とのあいだに分極によつて van der waals の引力が誘起して相互の近接をはかることがあつても，終局的には炭素原子の結合力がＳを捕獲することになろう。したがつて活性炭の場合には，活性吸着ないしはこれが更に発展した化学吸着の様相を呈してＳ吸着が現れるものと思われる。

“Ｓ捕獲活性化のモデル”

吸着研究によると，パルミチン酸その他の有機分子が滑かな吸着面に吸着されて分子膜を形成する際には，吸着面に垂直な方位をとつて並ぶと言はれるが[4]，このような過程をＳ捕獲について考えてみよう。Ｓ鎖では約 90° の原子価角をもつて互に結合するＳ原子が平均 5,500 個あるいは 12,000 個に及ぶと考えられ，その結果チグザク形の長鎖となつている[3]。一方活性炭の粒子個々は炭素の原子層の不規則な小堆積で，その原子層は炭素原子の６員環が集合形成する亀甲状の網状組織をもつている。またその活性中心はこの原子層端にある炭素原子によつて形成されると言はれる[5]。したがつてその粒子１個についてＳ鎖が吸着される状況を統計的な時間平均においてみると，それは丁度“ちぢれ毛が密生した５分刈頭”の景観を呈するであろう。また有機物の場合には，変敗によつて半ば露出したその中核の炭素原子鎖に，Ｓ鎖が“葡萄の房状”に群がつて捕獲されたモデルを思い付くが，この場合については，“生ゴムの加硫（vulcanization）”の連想にもとずいて，反応の活性化段階で有機物とＳとのあいだに生ずる一種過渡的な加硫を考えることも出来

る。

次に問題となるのは，このような捕獲モデルで誘起するSの活性化である。その参考となる吸着研究は，吸着層で生ずる吸着分子の解離である[9][10]。この解離を一般的に見れば，それは1分子が他分子の結合力の作用圏に入った際に現はれる量子論的過程であつて，活性炭に吸着されるS，あるいは他の炭素原子に捕獲されるSもその例外ではない。おそらく吸着されたS鎖の末端原子はS鎖からも吸着する炭素原子からも，半解離ないしは半結合的な状態におかれよう。そこえ強力な反応相手として酸化剤が立ち現れれば，その半解離のS原子は直ちにこれに応じて反応えの過程を辿る筈で，このS原子が立ち去つた後には，新たに現れた末端原子が再び同じ過程を繰返すことになろう。これが CRC や発火点の測定結果にうかがはれたSの活性化と考えられる。ところで燃焼反応の活性化段階の温度が充分高まれば，S原子の解離に混つて S^-イオンのそれが発生することも可能となる訳で，先に“燃焼残渣”で見出した K_2S の生成には，この S^- イオンが関興していると見てよかろう。

6. マッチ剤の燃焼反応の基礎付け
——その1. 2成分系 ($KClO_3$, S) の反応
“Sの気化逸散”

観察所見であるこの現象を理論計算にかけて検討しよう。先ず常温から反応の誘起温度までの系の温度上昇が極めて急速と考えられるので，系が飛躍的にこの温度に到達し，その温度での昇華平衡に従つてSの気化が起ると見る。また常温大気圧下でのSの安定な状態は斜方晶系結晶であるから，これが昇華して2原子ガスとなるとする：

S (斜方結晶)→1/2 S_2 (2原子ガス)。

昇華の自由エネルギー((定圧) は[7]，

$$F=30580+1.74\,\ln T+0.0042T^2-52.4T \quad \text{(cal/mol)},$$

ここに T は絶温度。昇華の定圧平衡定数 K_p はこの F を用いて，次式から得られる。

$$\ln K_p=-F/RT,$$

ここに R は気体定数 (cal/mol・degr) である。次に昇華度を α とすると，K_p は次のようにも表はされる：

$$K_p=\alpha(2-\alpha)^{-1}/(2-2\alpha)^2(2-\alpha)^{-2}$$
$$=\alpha\,(2-\alpha)/4(1-\alpha)^2。$$

はじめの2式は任意の温度における K_p をあたえ，これを第3式に入れると T と α との関係が見出され，これを α—T 曲線として図 1—15 に示した。既に CRC の解析で見出したように，2成分系の Rs=1.2 および 1.5 でのSの気化逸散量はそれぞれ 53.1 および 60.5% で，これを α にすると 0.531 と 0.605 になり，これらの α を与える温度は α—T 曲線から，それぞれ 785 と 850°K であることが分る。

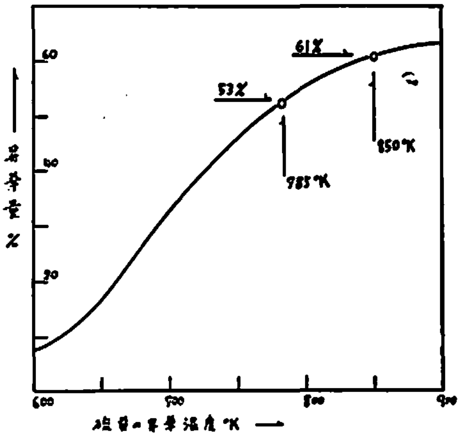


図 1—15　硫黄の昇華平衡図

硫黄の気化逸散を昇華：S (斜方晶系)→1/2 S_2(2原子ガス)と見立て，これを計算から導いたもの。図中の2点は2成分系($KClO_3$,S)の Rs=1.2 および 1.5 における硫黄の気化逸散量に関するものである。

“$KClO_3$ の熱分解”[8]

この熱分解は熱浴の温度によって，次の3通りに発生することが知られている。

	分　解　型	分解温度°K
初期	$4KClO_3 \rightarrow 3KClO_4+KCl$	720
中期	$KClO_3 \rightarrow KCl+1.5O_2$	720〜870
後期	$2KClO_3 \rightarrow K_2O+Cl_2+2.5O_2$	870以上

ここに分解生成物は，化学分析によつて見出されたものである。この結果によると，870°K では完全に後期型の分解となるので，中期の温度範囲の中間に分解が中期型から後期型え移り始める温度がある筈で，これを暫定的に 720〜870°K の真中の 795°K にとつてみる。そうすると 795 と 870°K は前述のSの気化逸散の2つの温度ならびに，この気化逸散を与える2成分系の燃焼反応 (CRC の解析結果) と次のように対応する。

2成分系の反応	Sの気化逸散温度 °K	$KClO_3$の分解温度 °K
Rs=1.2：反応 1-1が完成して，反応 1-2 に移行開始	785	795
Rs=1.5：反応移行が完了して反応 1-2 完成	850	870

ここで対比された2対の温度は 10〜20° の違いをもつだけで充分良好な一致を示しているが，2成分系の

ピーク (Rs=1.2) における反応 1—1 の完成は，同時にこの反応から反応 1—2 えの移り替はりの開始となる点を考慮すると，この温度の一致から先ず見出されるのは. 反応 1—1,2 が $KClO_3$ の分解を母体として誘起することである。同時にSの気化逸散をこれらの誘起温度における昇華と見ることが充分よい近似性をもつことが分り，結局この気化逸散は2成分系の反応では "不可避的" に発生することになる。第2の発見はこの系の CRC におけるピークから Rs=1.5 えの降下が，反応 1—1 から反応 1—2 えの交替にともなうその誘起温度，換言すると活性化熱の増大によることである。これは既に "発火点" の項でも定性的に見出されていたが，ここでは定量的な誘起温度でそれが示された訳である。この誘起温度あるいは活性化熱の違いは言う迄もなく $KClO_3$ の分解のそれらの点に由来するもので，これに関しては別報で詳述するが，これを要約すると，

分解が中期型 (KCl 生成) かから後者型 (K_2O 生成) え移るには，K^+ の結合相手が Cl^- から O^- に替わる必要があり，前者は中性原子O解離に，後者はイオン O^- 解離である。ところでこのイオン解離は ClO_3^- が分解して ClO^- に到達したさい最も起り易く，次の過程が現れると考えられる。

$ClO^- \rightarrow Cl + O^-$,

$K^+ + O^- \rightarrow KO \rightarrow K_2O_2 \rightarrow K_2O + O_2$,

$Cl \rightarrow Cl_2$

こうして $KClO_3$ の2通りの分解の交替は，最終に現れる低オキシ酸基の分解の変化によることが，推論されたが，解離する酸素に着目すると，前者は中性原子，後者はイオン一解離である。ここではおそらく，2原子分子について見られる傾向，中性原子解離よりイオン解離の方が大きい活性状化熱を必要とする傾向が適用されうると見れば，前述の $KClO_3$ の分解温度の問題は理解されよう。

附記 K_2S の生成について——燃焼残渣で K_2SO_4 と混つて見出された K_2S についても，上述の K_2O の場合と同様の $KClO_3$ の分解が必要であり，K^+ イオンの結合相手が O^- イオンから S^- イオンに移つただけであるが，この S^- の生成は先に S 捕獲の考察の終りに言及した通りである。

再びSの気化逸散に戻つて，これをマッチ剤のCRCの状態図 (図 1—3 (a)) についてみると，ピーク 1 あるいは谷の連結線に沿つて発生するSの気化逸散量は，膠のS捕獲力が現れる温度 (≦250°C) での逸散量 (約 2%) に比べて大分大きい。これは膠 10% の場合でも同じことで，活性炭では 10% で完全にSの気化逸散が消失することを考えると，膠の場合には上記の 2% の外に，膠の捕獲力が弱いために生ずる気化逸散が大分あることになるが，これはおそらく有機物一般についても言えることであろう。

7. マッチ剤の燃焼反応の基礎づけ ——その2. S の助燃性

2 成分系 ($KClO_3$ 膠) のピーク (配合比 75/25) (図 1—2) およびマッチ剤のピーク 2 (図 1—3 (a)) においては，膠の酸化反応が RDR として最高度に発展するが，これらの場合の膠の酸化率：系の膠に対する酸化された膠の百分率を比べるのは，S の助燃効果の定量的な知見を提供する。この酸化率の計算には，マッチ剤のピーク 2 では反応 1—2 が先行することを考慮して，この反応に伴うSの気化逸散率を，これが完成する谷のそれと同じく取つた。また膠を Collagen の水加物 $C_{102}H_{151}O_{39}N_{31}$ として計算すると，膠 10 量を酸化するに要する $KClO_3$ は 40.4 量となる。酸化剤の分解については，"燃焼残渣" に K_2CO_3 が現れない点を考慮して KCl 生成型としてある。

以上の準備のもとに先ず2成分系 ($KClO_3$, 膠) のピークにおける膠の酸化率を求めると 75% である。但しこの場合 $KClO_3$ は悉く酸化に使はれているとしたが，この点は観察に基いたもので，既述の研究では一貫してこの前提をおいている。これに対してマッチ剤で膠を 3, 5, 10 および 15% にとつた場合では，それぞれ 134, 128, 100 および 75% の酸化率が得られる。このうちはじめの2例は 100% を超えているが，それはピークが $KClO_3$ 過多な組成で現れていることに由る。したがつて実際の酸化率は 100% と見るべきである。以上の結果をまとめると，膠の酸化率に現れたSの助燃効果は，膠 10% 以下では 100% であるが (100−75=25% の膠の酸化がSの助燃効果の尺度となる)，膠が 10% を超えると急激に減少し，同 15% で消失する。

マッチ剤の反応発生機構の側からSの助燃効果を見ると，既に言及したところであるが，先行反応えの関与にあたつて膠から捕獲活性化を受けた代償として，S が後起反応において膠に与える効果と見做される。この意味でSと膠とは "相互扶助" の立場にあり，S の助燃効果はその一側面として理解されるべきであろう。

附記 酸素過多な組成で現れるピーク2について——上述によると，膠が 10% 以下ではこの傾向が見られるが，これは膠 10% でも $K_2Cr_2O_7$ 添加のさいに見られた (図 1—2)。したがつて上例では，膠量が少ないので，これを活性化するのに余りエネルギーを消費せず，その結果反応が旺盛となつてピーク2を酸素過多のところにまで引移

したと考えられ，また $K_2Cr_2O_7$ 添加では，その触媒作用で $KClO_3$ と膠の分解が促進され結果と見られるが，いづれにしろ膠の分解が主因をなしており，とくに本例でみると，過剰な $KClO_3$ が膠をとりまいて分布するのが，その酸化に都合よいことが分る。しかし酸素あるいは空気と可燃ガスとの混合体でも知られているように[1]，燃焼レートのピークは酸素不足の組成で現れるのが普通で，これは混合爆薬の爆速でもみられるところである。したがつて本例では，助燃剤Sの特別の効果が露でものを言つていると考えられる。

文　献

1) Lewis, B and V. Elbe, G., The Combustion, Flames and Explosions of Gases, 2nd Ed., New-York, Academic Press, 1961.
2) 白井俊明　理学，巻 1，号 2～4，東京物理学校，昭22.
3) Glasstone, S., Laidler, K. and Eyring, H., The Theory of Rate Processes, 1st Ed., Mc Graw-Hill Book Co., Inc., 1941.
4) de Boer, J. H., The Drynamical Character of Adsorption, Oxford, Clarendon Press, 1953.
立花太郎，今堀和友，累積膜，岩波講座 "現代化学" VI. D. (1956)
5) 永翅豎，収着と吸着，共立社，昭23.
6) 佐々木伸二郎 .化学反応論，.共立社，昭28.
7) Lewis, G. N. and Randall, M., Thermodynamics, McGraw-Hill Book Co., Inc., 1923.
8) 山本祐徳，浅羽哲郎，工業火薬協会誌，巻11，号 3，昭25；巻13，号 4，昭25.
9) Pauling, L., Nature of Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals. 2nd Ed. (Ithaca, Cornell Unv. Press, 1945).

The Combustion Reactions and their Initiation of Matches, Gunpowder and the like Part II. The Match Composition (suite)

Giichi Yoshikawa

In the present paper the mode of initiation of combustion reactions in the match composition proposed on the basis of analysis of combustion rate curves in Part 1 (vol. 87, 1962) is further studied both experimentally and theoretically. The result was outlined in the abstract of Part I.

ニュース

国産最高のカウンター完成

タケダ理研工業は超高速カウンターの試作研究を進めていたが，その中間段階で，わが国では初めての「28MC（メガサイクル）トランジスター・カウンター」を完成した。同社は 100MC のものを目標に研究しているが，とりあえず 28MCのものを商品化することとなり，11月頃から市販にのりだす。従来，国産のカウンターでは 10MC が最高で，それ以上の周波数を測定するにはコンバーターを使用しなければならず欠点が多かつた。なお将来の 100MC カウンターが完成すれば世界最高速のものになる。（日刊工業 37.9.22）

西ドイツのロケット建造構想

西ドイツのロケット研究家達は，ブラウンシュバイク市の会議で，戦後初めてのロケット建造の構想を明らかにした。それによると，ヨーロッパ，オーストラリヤ間を 1 時間で飛ぶ宇宙ロケットの建造計画があり，将来大陸間の長距離輸送や気象観測は敏速正確になるという。このロケットは，超高空に飛び上つてから地球に向きを転じて操縦でき，5,000～20.000kmの航続能力を持つ。また離着陸には現在の飛行場で十分間に合うという。

5ヶ年計画，年間 2～5 億マルクの予算で近く研究が開始される見込みである。〔日刊工業 37. 8.30（ドイツ通信)〕