

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 (第4報)

IV. 過酸化バリウムおよび2酸化鉛を酸化剤とするマッチ型発火剤

吉 河 儀 一*

本報では3つの問題を扱った。第1は BaO_2 あるいは PbO_2 と S との2成分系に活性炭を外割添加した系の反応発生様式。第2は BaO_2 を酸化剤とし、Sの代わりにS同様熱的に柔軟(低融点)な有機物としてグリセリン; ステアリン酸とその金属塩を用いて第1同様の検討を試みた。第3にはSとは逆に熱的に硬い(高融点)無機還元剤の例として珪素 Si を取上げ、2成分系 (PbO_2 , Si) について Si のこの性質が燃焼反応に与える効果を調べた。

以上の研究によつて第1の問題においては、 BaO_2 の場合にはマッチ型の反応発生が誘起するが、 PbO_2 の場合にはその消失が見出され、この消失は第1報のまえがきで言及したように、両酸化剤の分解温度に支配される2成分系(酸化剤, S)の伝播反応の誘起温度が、活性炭によるSの吸着活性化の発生温度より高いか低いか依存することが確かめられた。第2の問題では上掲した有機物がS同様活性炭によつて吸着活性化を受け、謂はば広義のマッチ型反応発生を誘起することが知られた。最後の第3の問題では Si の粒度が燃焼伝播反応で本質的な役割をもつこと、換言するとその粗粒化によつて同反応が高酸化型に移行することが見出され、これを一般見地から考察した。

なお本報の実験は燃焼レート曲線(CRC)と発火点の測定を主とし、必要に応じて燃焼残渣の所見を述べている。

1. 2成分系 (BaO_2 , S), (PbO_2 , S) とこれらに活性炭4% 外割添加したマッチ型発火剤

(1) BaO_2 の場合

CRC解析

図3-1の BaO_2 -S系のCRCには3つのピークと2つの谷 (BaO_2 % 増加の方へピーク1, 2, 3; 谷1, 2)があるが、活性炭添加によつてどのピークも増高し、同時にピーク1以外のピークの BaO_2 % が変化している。この結果で先ず注目されるのはピーク1の

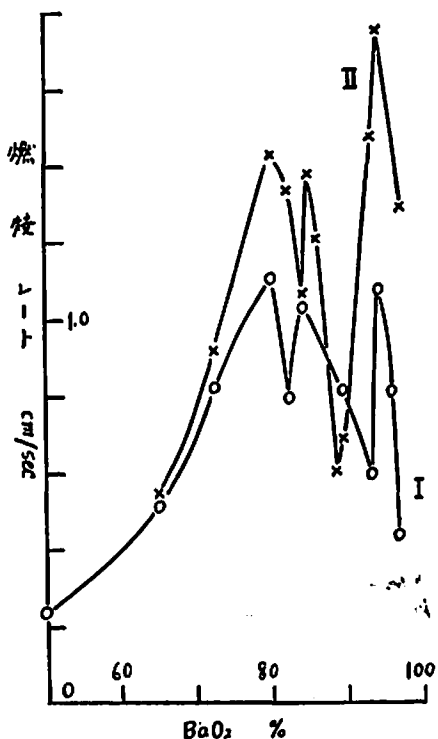


図3-1 過酸化バリウム系発火剤の燃焼レート曲線(G型試料による)。I ~ BaO_2 -S系, II ~ 同上, 4% 活性炭外割添加; 成分粒度: BaO_2 , S ~ 165m, 活性炭 ~ 200m (m = mesh)。

BaO_2 % が活性炭添加で変わらないことで、これによつてピーク1で現われるRDR(燃焼レート決定反応)では、反応に先立つSの気化逸散がCRC実測からは検出されない程微量であることが分る。次に3つのピークの増高は、活性炭によるSの吸着活性化によつてRDRがマッチ型の反応発生をとつていことを予想させる。さらに後述のCRC(ピーク, 谷)と反応例の対応から知られるように、ピーク1, 3には的確な反応を指定することが出来、これによると、ピーク3では BaO_2 , S間の最高酸化反応が完成していると見られる。したがつて活性炭添加によるピーク3の移動から、

昭和38年3月25日受理

* 工業技術院資源技術試験所 埼玉県川口市

この反応の完成をうけて活性炭の酸化反応がRDRえ参加したことが分る。

以上の解析で残された“CRCと反応例との対応”を見るため、ピークと谷とのBaO₂%および反応例を示すと、

	BaO ₂ %	
	BaO ₂ -S系, I	同上, 活性炭添加, II
ピーク 1	80	80
谷 1	82	84
ピーク 2	84	85
谷 2	93	88
ピーク 3	94	95.5

反応例	BaO ₂ %
反応 3-1 $3BaO_2 + 4S = 2BaS + BaSO_4 + SO_2$	79.85
反応 3-2 $5BaO_2 + 6S = 3BaS + 2BaSO_4 + SO_2$	81.50
反応 3-3 $2BaO_2 + 2S = BaS + BaSO_4$	84.10
反応 3-4 $5BaO_2 + 2S = 4BaO + BaSO_4 + SO_2$	93.00
反応 3-5 $3BaO_2 + S = 2BaO + BaSO_4$	94.10

更に反応 3-3, 4 の間に 6 通りの反応が考えられるが、上掲の反応 5 型はその BaO₂% が CRC I のそれに順次近似しているので、これを対応させられると思う。(この対応付けにはピークと谷の燃焼残液の所見を考慮している。すなわち BaS はこれに混つて僅かに生ずる Ba の多硫化物により褐色を帯び、BaO は加水すると Ba(OH)₂ になることから、それぞれピーク 2 までの範囲と谷 2 以後の範囲で生成されていることが確かめられた。)ところでピーク 1 での S の気化逸散が僅少で検出されない以上、ピーク 1 以後でもその点は同様と見做されるので、ピーク 2, 谷 1, 2 の移動はこの逸散すべき S が RDR え関与した結果とは考え難い。活性炭添加によつて BaO₂, S 間反応が旺盛になるので、ピーク 2, 谷 1, 2 の RDR が上掲の 5 反応以外の別の反応に変わった結果、これらの移動が生じたのではないかと考えられる。

発火点解析

BaO₂ を 80, 94% にとつた BaO₂-S 系 (I) !, これらに活性炭を添加した例 (II) の T-t 曲線は、図 3-2 にある。この結果では I と II とは 255°C (BaO₂: 80%) および 293°C (同 94%) で交叉し、交叉点の高発火点—小待ち時間の側では II の方が低い。伝播反応の誘起反応とその待ち時間との関係はこの側の結果によつて示されるのであるから、該当する BaO₂% をもつ CRC のピーク 1, 3 ではマッチ型の反応発生が成立していることになる。なお上掲と同傾向の結果は BaO₂ 60, 90% でも得られているので、マッチ型の反

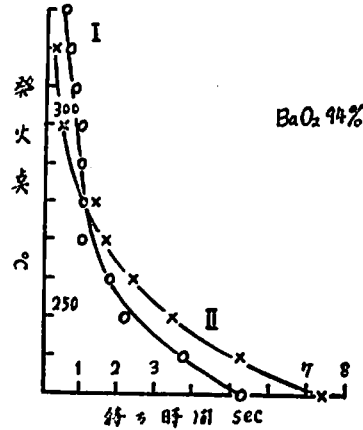
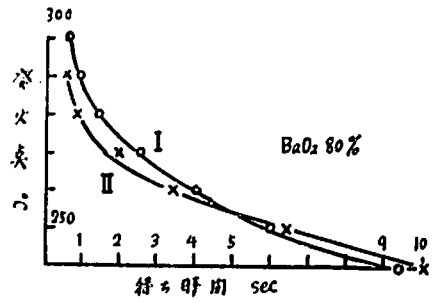


図 3-2 過酸バリウム系発火剤の発火点。I ~ BaO₂-S 系, II ~ 同上, 4% 活性炭外剤添加; 成分粒度 ~ 図 3-1 と同じ。

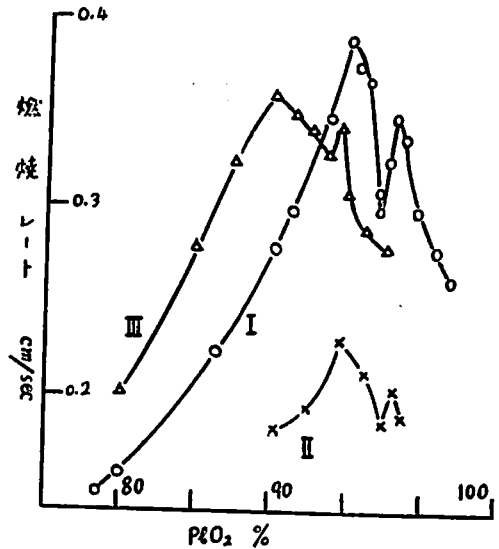


図 3-3 2 酸化鉛系発火剤の燃焼レート曲線 (G 型試料による)。I, III ~ PbO₂-S 系, II ~ 同上, 4% 活性炭外剤添加; 成分粒度: PbO₂ ~ 200 m, S ~ 165m (I, II), 100~165m (III)

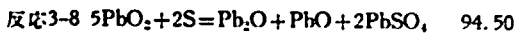
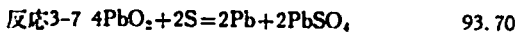
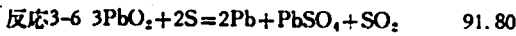
燃発生を BaO₂% の全般について考えてよいと思う。

(2) PbO₂ の場合

CRC解析

図 3-3 所載の CRC I, II は BaO₂ の例と同じ意味をもち, I は PbO₂-S 系, II はこの系に活性炭を添加した系のものである。CRC III は I の S (165 m) を S (100-165m) に変えた場合であり, これに関しては 3 で述べる。先ず I のピーク 1, 2 (PbO₂ % 増加の順) と谷とはそれぞれ PbO₂ 92, 94.5 および 93.7 % で現われているが, それらの場所で完成する PbO₂-S 反応として次の反応をあてることができる。

PbO₂%



燃焼残渣ではピーク I と谷で Pb の析出, ピーク 2 で Pb₂O の存在が認められ, 上述の対応を裏付けている。そこでこの対応は RDR において S の気化逃散がないことを語るが, この点は II のピークと谷の PbO₂% がいづれも変わらないことから決論され, PbO₂, S 間反応が極めて低温で発生することを予想させる。ところで II は I を, そのピークと谷との位置 (PbO₂%) をかえることなく低下させた形をとっており, 活性炭による S 吸着性化がないのみならず, PbO₂-S 反応に対して活性炭が不活性的に働いていることを示している。結局本例において初めてマッチ型反応発生が消失する例を見出したことになるが, これを第 2 報の S 吸着の所論からみると, PbO₂ の低分解点に由来する PbO₂-S 反応の低誘起温度にその原因があると見えよう。

発火点解析

図 3-4 に示した T-t 曲線例は PbO₂-S 系で PbO₂ を 86, 92% にとつた場合 I と, これらに活性炭を添加した場合 II である。PbO₂ 86% では 187°C に I と II の交叉点があり, それより高発火点-小待ち時間の側では I の方が低い。また 92% では全測定範囲で I の方が低く, この傾向は PbO₂ 88, 95% の両結果でも認められた。CRC のピークと谷とはこれらの測定範囲にあるので, 以上の発火点の結果は CRC 解析を裏付けたことになる。

BaO₂, PbO₂ の両結果に現われた S の気化逃散の微小性について

一般に CRC から S の気化逃散を検出するには, ピークあるいは谷が活性炭添加によつて酸化剤 2% の範囲を移動する必要がある。酸化剤 2% に応じて S も同

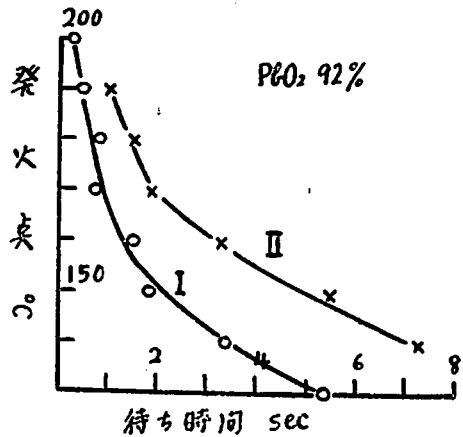
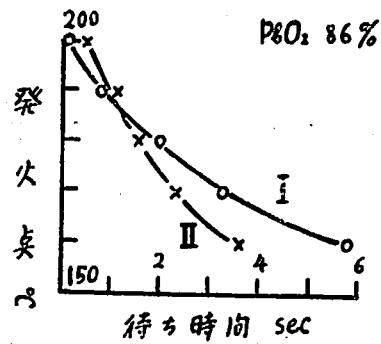


図 3-4 2 酸化鉛系発火剤の発火点. I ~ PbO₂-S 系, II ~ 同上, 4% 活性炭外割添加; 成分粒度: PbO₂, 活性炭 ~ 200m, S ~ 165m.

量変るが, この見地から先ず PbO₂-S 系のピーク I (PbO₂ 92%) における実測可能な S 気化逃散の最小値を求めると, 組成の S の 25% で, これは大体 400°C の S の昇華量である。ところが PbO₂-S 系の T-t 曲線から推定される系の伝播反応の誘起温度は 200°C を余り超えないので, S の気化逃散が検出されない事情が判明する。また BaO₂-S 系のピーク I (BaO₂ 80%) で検出可能な S 気化逃散の最小量は組成の S の 10% になるが, これは 350°C の昇華量に相当する。CRC においてこれが検出されない状況によると, 伝播反応は 350°C 以下で誘起している筈である。この点は BaO₂-S 系の T-t 曲線が示す高発火点側の推移からも考えられる。

T-t 曲線の交叉について

前述で見出した BaO₂, PbO₂ 両系統の T-t 曲線の交叉からは次のような反応発生過程が教えられる。最小の交叉温度は PbO₂ の場合の 185°C であり, この温度を余り下廻らない交叉点の低発火側では, 活性炭の S 吸着が起つている筈である。この点に留意する

と PbO_2 の場合低発火点側では PbO_2-S 反応の発生率がまだ低く、活性炭によって吸着活性化された S の関与によつてこの反応が促進される。しかし交叉温度を超えると、 PbO_2 の分解が増加し、 PbO_2-S 反応は活性化 S をまつ必要がなくなる。このような過程は、活性炭に吸着された鎖状 S の活性化された吸着端原子か外側の PbO_2 と反応し合うまえに、鎖状 S の外端原子を PbO_2 が反応に引き込むことによつて進行すると考えられる(第2報の所説参照)。結局 PbO_2 の分解が交叉温度以上で著しくなるのが T-1 曲線の交叉を生じたことになる。この点は PbO_2 の分解の兆候が $140^\circ C$ で現れる事実からも理解される。

BaO_2 の場合にはその分解点が $800^\circ C$ 付近にあるので、交叉温度 ($255\sim 293^\circ C$) 前後の分解率には大した変化がない筈であるが、低発火点側では活性炭によつて吸着活性化された S をまつ必要がない程度に S と反応することが可能であり、交叉温度を超えると活性化 S の増加が著しくなり、これと反応し易いと考えられる。つまり BaO_2 の場合には交叉温度前後の S の吸着活性化の増加傾向の変化が交叉発生の原因と考えられる。いずれにしろ BaO_2 は単独の分解点より可成り低温で S と反応する訳で、これは Ba と O_2 との結合の在り方にあるようである。

2. 広藪のマッチ型発火剤; 硫黄と類似の熱的柔軟な性質をもつ有機化合物

マッチ型の反応発生は、炭素系成分の宿命的な性質とも言える比較的低温で発現する構成炭素原子の結合力と、低温で分子間力をほどいて他の成分中に熔融拡散する S の熱的に柔軟な性質、この両者の2重奏と見做される。この考えによれば S 同様熱的に柔かい有機化合物も活性炭に吸着されて、マッチ型反応発生を誘致する可能性がある。以下の研究ではグリセリン(融点 $25^\circ C$); ステアリン酸(同 $69^\circ C$)とその金属塩類を S の代用成分とし、これと BaO_2 、活性炭を用いて上述の見解を吟味した。ここにステアリン酸とその金属塩は、水面上に垂直整列して単分子膜を形成することで知られている²⁾。

先ず BaO_2 -グリセリン系の CRC (図3-5) は、これに添加した活性炭によつて全般的に増高しているが、次記の BaO_2 -活性炭系の CRC に比べると著しく低い。 BaO_2 -ステアリン酸系(図3-6)になると、 BaO_2 90% 辺までは添加された活性炭が RDR に対して不活性剤的に働いているが、これを過ぎると活性炭は CRC を急激に高め、その高さは BaO_2 -ステアリン酸系および BaO_2 -活性炭系の CRC を遙かに越えている。これが活性炭によるステアリン酸の活性化によるかどうかを知るため、 BaO_2 -活性炭の CRC のビ

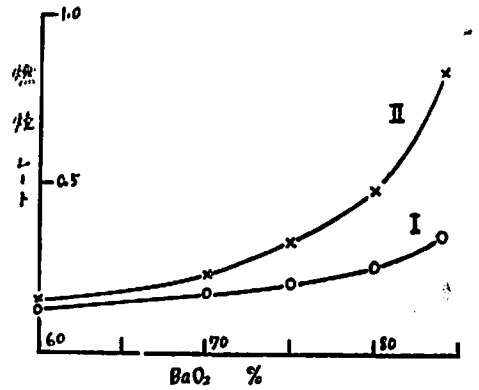


図 3-5 過酸化バリウム-グリセリン系の燃焼レート曲線 (T型試料による)。 $BaO_2 \sim 165m$, 活性炭 $\sim 200m$ 。

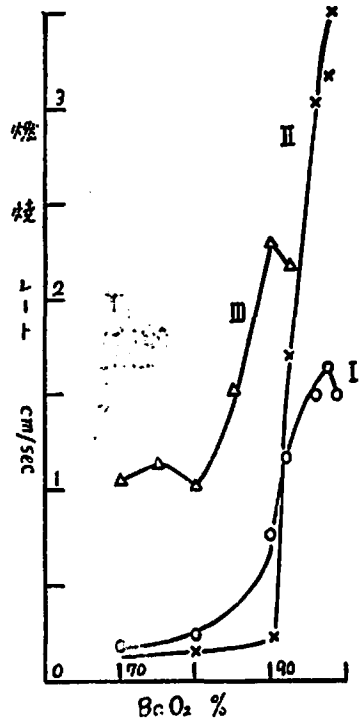


図 3-6 過酸化バリウム-ステアリン酸系の燃焼レート曲線 (T型試料による)。I ~ BaO_2 -ステアリン酸系, II ~ 同上, 5% 活性炭外割添加, III ~ BaO_2 -活性炭系; 成分粒度: BaO_2 , ステアリン酸 $\sim 165m$, 活性炭 $\sim 200m$

ーク (BaO_2 92%) の組成に、ステアリン酸あるいはその金属塩を添加した場合の燃焼レートを求めた。この結果(図3-7)は、添加剤が少量の場合には燃焼レートの増高があり、同剤が活性炭の1部と入れ替わり、これによつて吸着活性化された添加剤の RDR 参加が容易に知られる。これらの添加剤と同様上掲のグリセリン

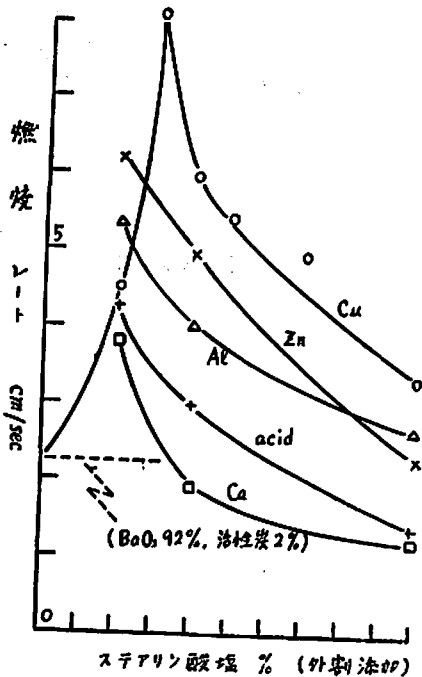


図 3-7 過酸化バリウム 92%, 活性炭 8% にステアリン酸およびその金属塩各種を外割添加したさいの燃焼レート曲線 (T型試料による)。図中の金属名はそのステアリン酸塩を示す。成分粒度: BaO₂, ステアリン酸とその塩類~165m, 活性炭~200m.

も活性炭の吸着活性化をうけていると見てよからう。

さて以上の実測によつて当初の予想通り熱的に柔軟な有機化合物も S と同様活性炭による吸着活性化をうけることが分つたが、この結果はさらに多くの燃焼例でマッチ型の反応発生があることを予想させる。例えば木材や蠟燭の燃焼では内部の揮発性成分が熱められて乾溜される際、木材の表面あるいは蠟燭の糸芯表面の炭化層で活性化されて燃焼層に入ることも考えられる。実際それらの燃焼を観察すると、炭化層が現われると同時に、安定な発焰が見受けられる。このように一見奇異なマッチ型の反応発生も意外に多くの該当者を見出したが、それは吸着の普遍性にあるようである。de Boer が吸着に関する著書³⁾で多数の吸着例を引用し、“自然界には驚くほど吸着現象がある”と言っているが、マッチ型の反応発生は燃焼の面でこの言葉の注解を与えたものと言えよう。

3. 熱的に硬い (高融点) 還元剤の反応特性

マッチ剤で見出したように、S はその熱的に柔軟な性質によつて反応に先立つ気化逃散を演じ、その消失はマッチ型反応発生を検知する端緒となつた。それでは熱的に硬い還元剤の反応特性はどんなものであろう

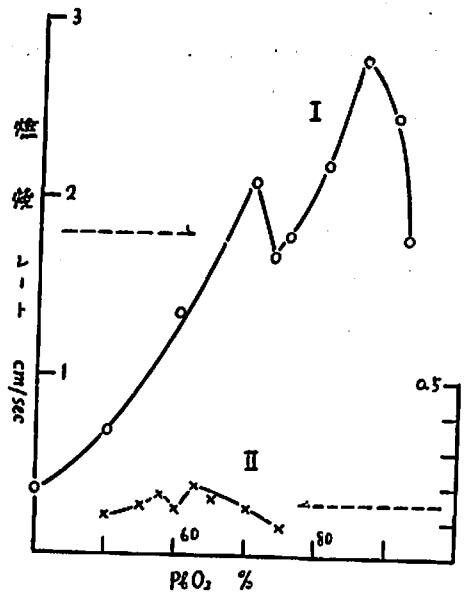


図 3-8 2 酸化鉛-珪素系の燃焼レート曲線 (T 型試料による)。成分粒度: PbO₂ ~ 200m, Si ~ 200m (I), 165~200m (II)

か。この解答を求めめるため、珪素 (融点 1,414°C) を例にとつて、PbO₂-Si 系の CRC を調べた。その結果 (図 3-8) では、PbO₂ 200m に対して Si の粒度は 200m (I) と 165~200m (II) の 2 通り示してある。この 2 通りの CRC のいずれも 2 個のピークをもつが、Si の粗粒化につれて著しく低下し、全体として小さい PbO₂% はずれている。この傾向を CRC に沿う RDR の面で見ると、任意に指定した PbO₂% における RDR が高酸化型に移っていることになる。この点を確かめるために、先ず PbO₂, Si 間の反応例をみると、

	PbO ₂ %
反応 3-9	PbO ₂ + Si = Pb + SiO ₂ 89.5
反応 3-10	2PbO ₂ + Si = Pb + PbSiO ₄ 94.5
反応 3-11	3PbO ₂ + Si = 2PbO + PbSiO ₄ 96.2
反応 3-12	4PbO ₂ + Si = Pb ₂ O ₄ + PbSiO ₄ 97.2

CRC のピーク 2 までの燃焼残渣には Pb の折出があり、ピーク 2 を過ぎると Pb₂O₄ が認められるので、差当りピーク 1. 谷およびピーク 2 の RDR としてそれぞれ反応 3-9, 10, 11 をあてると、これらの場所では PbO₂ と反応せず残留する Si の量は次のようになる。但し今迄の例と同様、PbO₂ は悉く反応に関与しているとしている。

	残留 Si %	
	I, Si 200m	II, Si 165-200m
ピーク 1	72	84
谷	84	91

このように夥しい残留があるが、それは Si の粗粒化にともなつて増している。これは Si 粒子の表面層だけ PbO₂ に酸化され、内部が未反応のまま残留することを語っているが、その原因は明らかに Si の熱的に硬い性質にある。この点は S の酸化逸散とは正に対照的な結果である。ところが図 3-3 の CRC I (S 165m) と II (S 100-165m) との比較から知れるように、PbO₂-S 系の反応では S も残留する。しかし Si の場合ほどこれが著しくないのは S の熱的に柔かい性質によるとみられる。PbO₂-S 反応は、その T-t 曲線から分る通り誘起温度ないしは活性化熱が KClO₃-S 反応に比べて著しく低い。また反応 3-9 の反応熱は 75.1kcal/PbO₂ 2 モルで反応 1-2 (KClO₃-S 反応) の 224kcal/KClO₃ 2 モルに比べて 3分の1程度である。この比較は S の残留が前反応では現われるが、後反応では現われず却て酸化逸散する事情をよく説明している。結局残留は反応の活性化熱と反応熱にも左右されると見るべきであろう。

さて先に言及したように、Si の残留と表裏 1 体となつて RDR の変化がある。例えば PbO₂ を 70% にとると、I ではピーク 1 が現われて反応 3-9 が RDR であるが、II ではピーク 2 を越えて反応 3-12 が RD R である。このように Si が粗粒になると、一定量の PbO₂ と反応する Si 量が減少するので、RDR は Si に関してより高度の酸化型に変る。したがつて活性化層では、Si の残留量を支配する 3 つの因子が他面では反応する Si 量を決め、この量と PbO₂ 量との割合で定まる一定型の活性錯合体が形成されることになる。これは混合発火剤の成分間の身勝手な反応を否定するもので、CRC の起伏と RDR との対応が成立する一般的な条件でもある。換言すれば、PbO₂-Si 系の CRC はこの条件を端的に伝えるものとして意義深い。

補 遺

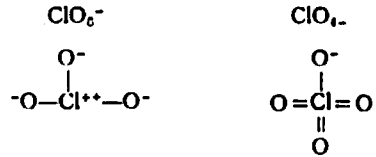
塩素酸カリの熱分解考察

第 1, 2 報でマッチ剤の反応に関連してこの問題を簡単に記したが、ここで少々詳細にこれを記述する。問題点は KClO₃ の熱分解実験⁴⁾に現われたその 3 通りの分解型—熱浴温度の高い方え初期、中期、後期と名付ける—の発生を如何に説明するかである。これを活性錯合体の考え方で直観的なモデルを用いて試みた。またその考察を補充する意味で、分解の熱化学平衡を検討した。

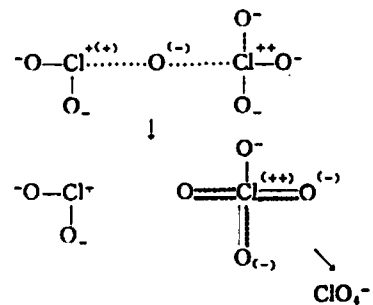
1. 活性錯合体モデルによる分解の説明

KClO₃ の融点は 400°C であるから 450°C で生ずる

初期分解 (4KClO₃ = 3KClO₄ + KCl) は熔融相で起る。熔融相では気相におけるより 2 分子以上の同時会合の発生する機会が多いとしても、2 分子のそれに比べれば遙かに稀少であるから、分解もこれに応じて励起分子を含む 2 分子による活性錯合体 (activated complex 又は transition state) によると見る。そこで先ず初期分解に関係ある 2 つのオキシ酸基 ClO₃⁻、ClO₂⁻ の価電子配置の基底状態をみると (再録)、

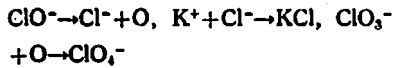


この配置は実際の結合主要部を強調したもので、ClO₃⁻ の Cl-O 結合には或程度の 2 重結合が含まれる⁵⁾。この傾向は ClO₂⁻ のそれと考え合わせると、ClO₃⁻ の ClO₂⁻ 化が比較的容易に起ることを示唆している。その結果初期分解の活性錯合体として次のモデルが考えられる。



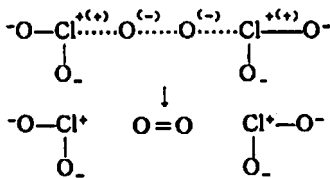
この錯合体左側にある ClO₃⁻ のイオン O⁻ 1 個が古側の ClO₃⁻ の中心イオン Cl⁺⁺ に向つて架橋をつくり、左側の Cl⁺⁺ とこの O⁻ との結合が弛む。これは 2 分子会合の一般過程であるが、これが一層進行すると、左側 ClO₃⁻ では架橋 O⁻ の中性原子解離 O⁻→O および Cl⁺⁺ のイオン価の減少 Cl⁺⁺→Cl⁺ が起るが、その際逆過程 (イオン化) Cl⁺→Cl⁺⁺ で放出したエネルギーが Cl⁺ に払い戻されて、残留する ClO₂⁻ を励起する。一方右側 ClO₃⁻ は架橋 O⁻ の中性原子化によつて現われた O 原子を受取り、また 3 つの O⁻ から各 1 個の電子が Cl⁺⁺ に返つて Cl⁺⁺ が中性原子化するが、これにともなつて発生するエネルギーは、Cl が 7 個の原子価状態へ昇位 (promotion) するために使われ、ClO₂⁻ が生れる。なお左側に生じた励起 ClO₂⁻ は他の ClO₃⁻ と会合して上述と類型の活性錯合体を形成し、ClO₃⁻ を ClO₂⁻ 化すると同時に、自身は低位のオキシ酸基 ClO⁻ へ転落するが、この ClO⁻ も中心の Cl のイオン価の減少で獲得したエネルギーで励起されている。以上では架橋 O⁻ の中性原

子解離を考えたがそれは次の理由による。第2報で述べたように、2原子分子ではイオン解離は中性原子解離より大きい活性化熱を要する例が多い。一方 KClO_3 では O^- イオンの解離は後期分解を招来する。これらの点を考えて、 KClO_3 では上述の2原子分子解離があつて、O原子解離が初期分解に現れるとみるのが妥当である。この解離がさらに ClO^- と ClO_2^- とが形成する活性錯合体で生ずれば、



となつて初期分解は完結する。

中期分解 ($\text{KClO}_3 = \text{KCl} + 1.5\text{O}_2$) は $450-600^\circ\text{C}$ で現われるから、初期分解におけるO原子解離の傾向は一層強くなると考えてよからう。したがつて2分子の会合では一方の ClO_2^- の O^- と他方の ClO_3^- の Cl^+ との間の架橋をまたずに、両方の ClO_2^- の各1個の O^- が中性化しつつ接近して、相互の間に架橋した活性錯合体の形成が可能とならう。



この錯合体は明かに O_2 分子を放出し、あとには2個の励起された ClO_2^- が残るから、これがさらに ClO_3^- と錯合体を形成して ClO^- と O_2 および ClO_2^- を生じ、 ClO^- が同様の過程を反復して KCl と O_2 をつくることによつて中期分解が現われる。ところで以上の記述から分るように、 400°C を余り上廻らない温度では、初期分解に混つて中期分解が現われることも可能とみられる。この混合分解が温度の増加につれて漸次中期分解の割合を増すことになる。

後期分解 ($2\text{KClO}_3 = \text{KClO}_3 + \text{K}_2\text{O} + 2.5\text{O}_2 + \text{Cl}_2$) は 600°C で完全に中期分解と交替するが、 ClO_3^- の励起は中期分解より高い筈であり、この効果は先ず中期分解で生ずる ClO^- に現われるとみるのが至当であろう。それは Cl イオンのイオン価減少によるエネルギーの払戻しがこの ClO^- に最も蓄積するからである。結局高温では ClO^- から O^- が解離し、その O^- は K^+ と結合して KCl の生成を阻む：



このような O^- イオン解離は後期分解の成立条件であるが、その発生状況から知られるように、この解離はおそらく中期分解温度範囲 $450-600^\circ\text{C}$ の中途から、中期分解のO原子解離に混つて現われ始めると思われる。しかし分解が中期から後期へ完全に切り替わる

600°C 以上では、直接 ClO_3^- および ClO_2^- から O^- イオンは解離する程の励起があるであろう。

2. 分解の熱化学平衡

KClO_3 反応の熱化学平衡のデータから何がえられるかを見るために、次に示した各種の分解反応の定圧平衡定数を Nernst の近似計算式を用いて求めた。

分解反応

- (1) $\text{KClO}_3 = 1/4(3\text{KClO}_4 + \text{KCl})$ 初期分解
- (2) $= 1/3(2\text{KClO}_4 + \text{KClO})$ (2') の中間段階
- (2') $= 1/3(2\text{KClO}_4 + \text{KCl} + 1/2\text{O}_2)$ 初期, 中期の中間段階
- (3) $= 1/2(\text{KClO}_4 + \text{KClO} + 1/2\text{O}_2)$ (3') の中間段階
- (3') $= 1/2(\text{KClO}_4 + \text{KCl} + \text{O}_2)$ 初期, 中期の中間段階
- (4) $= \text{KCl} + 3/2\text{O}_2$ 中期分解
- (5) $= 1/2(\text{K}_2\text{O}_2 + 2\text{O}_2 + \text{Cl}_2)$ (5') の中間段階
- (5') $= 1/2(\text{K}_2\text{O} + 5/2\text{O}_2 + \text{Cl}_2)$ 後期分解

ここで分解と呼んだのは、分析で検出される終局的かつ安定な生成物を挙げた場合を指し、中間段階は終局的には該当する分解に移るものを指している。

Nernst 近似式⁹⁾

$$\log_{10} K'_p = -\frac{\Delta H_{298}}{4.571 T} + \Delta \nu \times 1.75 \log_{10} T + 3 \Delta \nu$$

K'_p = 定圧平衡定数, T = 絶対温度, $[H_{298} = 298^\circ\text{K}$ での実熱量 (cal/mol), ν = 気体モル数; Δ は原系の総和を生成系のそれから差引いた量を示す。 H_{298} は外えの発熱の場合を負値としてある。そのうち K_2O_2 の H_{298} は K_2O のそれを基として外挿的に求められている。この式で計算した $\log_{10} K'_p$ と T との関係を図 3-9 に示した。

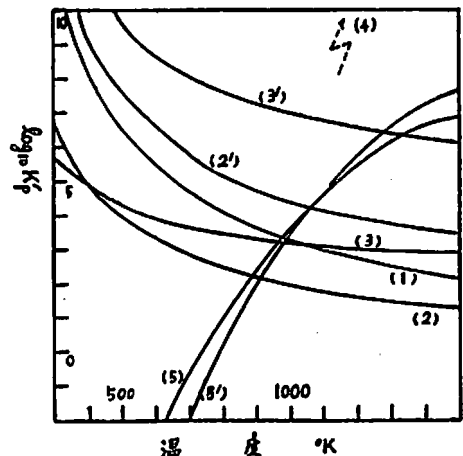


図 3-9 KClO_3 の各種分解の平衡図

さて図 3-9 の平衡図では、分解反応 (1) から (4) までは ΔH_{298} が負値をとることに応じて同じ傾向、す

なお全温度で正值であるが、温度増加につれて減少する $\log_{10} K_p'$ をもっている。これに対して (5), (5') では ΔH_{298} が正值である結果、 $\log_{10} K_p'$ は低温で負値をとり、温度増加につれて急激に増大し 880°K 以上で相次いで (2), (3), (1) と等しくなる。この結果は、これらの温度で $KClO_3$ の分解が (2), (3), (1) から (5) あるいは (5') へ移行することを示唆するが、温度ならびに (2), (3), (1) の順序は、分解の実験結果と一致しない。おそらくこの喰違いは計算式の近似性によるのではなく、化学平衡データそのものがもつと別の内容を示しているせいであろう。

後記 東大工学部火薬学教室で本研究をおこなつた際には、多くの方から御世話を頂いた。村上攻氏からはマッチ剤調製の手ほどきをうけた。また正田教授からは研究の中間発表において有益な論議を頂いたうえ、その公表に当つては多大の御配慮をうけた。さらに牧島象二教授からはスペクトルによる温度測定のお指教

をうけたばかりでなく、研究全般についておきき頂いて深い御批判を頂いた。ここに以上の方々に対して衷心御礼申上げる次第である。

文 献

- 1) Mellor, J. W., A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry Vol. VII (1930)
- 2) 立花太郎, 今堀和友, 累積膜, 岩波講座現代化学 IV. D. (1956)
- 3) de Boer, J. H., The Dynamical Character of Adsorption, The Clarendon Press, Oxford (1953)
- 4) 山本祐徳, 浅羽哲郎, 塩素酸カリの分解 I, II, 工業火薬協会誌巻11号3; 巻13号4 (昭 25, 27)
- 5) Pauling, L., Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals, 2nd ed. (Ithaca, Cornell Univ. Press, 1945)
- 6) 岡山義雄, 化学平衡論, 工業図書株式会社 (昭 10)

The combustion reaction and initiation of matches, gunpowder and the like

IV Two match-like mixtures having barium peroxide or lead dioxide as oxidizer and their enlarged ones

Giichi Yoshikawa

Three problems of the propagative combustion reaction of pyrotechnic mixtures are studied by the analysis of combustion rate curves and the ignition temperature-time to ignition relations as in matches and gunpowder. The first two of these concern the so-called "match-like" initiation of reaction prevailing in the reaction of matches and gunpowder (Part I, II and III), and the third the effect of the thermally hard property, that is, the high decomposition temperature of the reducer on reaction.

(1) From the combustion rate curve it is found that the active carbon added to the binary mixtures of barium peroxide and sulphur activates sulphur in the activation process enhancing the rate of reaction, and after the whole sulphur has been oxidized enters the reaction with barium peroxide. The addition of active carbon to the mixture of lead dioxide and sulphur, however, does not show such activation of sulphur, but it lowers the reaction of the mixture.

The explanation of this result is given by the measurement of ignition temperature-time to ignition relation, which shows that in the mixture (PbO_2 , S) the ignition temperature is low enough to need no activation of sulphur by carbon for the reaction to begin,

and that in the mixture (BaO_2 , S) the ignition temperature is rather high so as to allow the carbon to activate sulphur before the reaction sets in.

(2) Some thermally soft organic compounds, for example glycerin, stearic acid or its metallic salts used instead of sulphur in the mixture (BaO_2 , S) is found to be activated by active carbon added to the mixture and to enhance the rate of its reaction. From this result the similar activation is expected to appear in more other cases of combustion reaction such as in the burning of wood or candle when the volatile substances vapourize from the carbonized surface of wood or wick of candle.

(3) In the propagative reaction of the mixture of lead dioxide and silicon along its combustion rate curve the part of silicon sulphur remaining unoxidized increases with the increase in the size of silicon particle, and at once the reaction in any given composition becomes altered into the one of higher-order oxidation of silicon. This result, which seems to come from the thermally hard property of silicon, is found to give an insight into the general aspect of activation of propagative reaction in the pyrotechnic solid mixtures.