

水素の燃焼に関する研究 (第六報)

四メチル錫及び四メチル鉛の作用

所 員 田 中 芳 雄

所 員 永 井 雄 三 郎

第 一 緒 言

四エチル錫及び四エチル鉛は内燃機関の汽筒内に於ける燃料の Knocking を著しく防止する性質を有する事は既に知らるゝ所である、而して斯の如き化合物が水素の燃焼範囲を縮小することを推定し本研究を行つたのである。但し本研究に於て私共は水素の燃焼範囲に對する四メチル錫及び四メチル鉛の作用を研究した。何となれば是等のメチル化合物はエチル化合物に比して蒸氣壓が大であるから、使用上に便利なるのみならず其の作用は、前記のエチル化合物の夫れと同様であることを信じたからである。唯だ前報より認め得るが如くメチル化合物は、エチル化合物に比して其の分子の平均斷面積が小さいから、從て其の分子が水素の活性分子並びに其の活性化されつゝある分子と衝突する Probability 少く、從て又同一の効果を示す爲めには、メチル化合物はエチル化合物に比し多量を要する事は免れない。

本研究の結果に依れば、水素に僅かに 0.23% の四メチル錫を添加する時は、水素の火焰傳播高極限は 71% から 54% に低下し著しく其の危険性を減ずる。然かも其の水素の比重は 0.23% の四メチル錫の添加に依り 0.0836 (空氣の比重 = 1, 水素の比量 = 0.0694) に上昇するに過ぎない。即ちヘリウムの比重 (0.14) に比すれば著しく小である。即ち斯の如き方法に依り水素の比重小なる特性を失はずして爆發の危険性を著しく減ずることを得たのである。

第 二 四メチル錫及び四メチル鉛の調製

四メチル錫は次の如き方法で之れを調製した。

400 cc の乾燥エーテルに 130 g の沃化メチルを添加し、攪拌しつゝ之れに 22.5 g の金屬マグネシウムを徐々に添加する。マグネシウムが溶解せる後ち、冷却しつゝ 30 g の四鹽化錫を徐々に添加し、數時間靜かに煮沸し、冷却し、之れに水と少量の鹽酸を加ふる時は、上下 2 層に分離する。上層は四メチル錫のエーテル溶液である。之れを分離し鹽化石灰に依り乾燥し 13 回割温蒸溜を行ひ精製した。斯くして得たる純四メチル錫は無色透明の液體で、特臭がある。77.30-77.70°C の沸點を有し其の比量 $\left(d_{40}^{20}\right)$ は 1.2959, 屈折率 $\left(n_{D}^{20}\right)$ は 1.5114 である。之れから計算した四メ

チル錫の分子屈折は 36.40 で、錫の原子屈折は 13.53 である。

四メチル鉛は四メチル錫と同様に調製した。私共の得たる純四メチル鉛は無色透明で、四エチル鉛に酷似せる特臭を有する。沸點 109.5–110.5°C、比重 $\left(d_{4}^{20}\right)$ 1.9967, 屈折率 $\left(n_{D}^{20}\right)$ 1.5114 である。之れから計算せる四メチル鉛の分子屈折は 40.13 で、鉛の原子屈折は 17.26 である。田中芳雄 桑田勉 (燃料協會誌第 37 號、大正 14 年、第 939 頁) 兩氏の得たる四エチル鉛の比重 $\left(d_{4}^{18}\right)$ は 1.6600、屈折率 $\left(n_{D}^{18}\right)$ 1.5206 なる數値より四エチル鉛の分子屈折と鉛の原子屈折とを算出すれば、夫々 59.28 及び 17.94 である。即ち兩者から算出した所の鉛の原子屈折は相一致して居る。

第三 實 驗

火焰傳播の極限測定の装置は第一報に記載したものご同一である。

測定結果は第一表及び第二表に示す通りである。

第一表 水素、四メチル錫、空氣混合氣體の燃焼範圍

極限混合體中の 四メチル錫の分子%	極限混合氣體中の 水素の分子%	
	低極限	高極限
0	8.8	71
0.125	—	54
0.25	—	52
0.50	9.5	49
1.00	7.0	45.5
1.50	3.5	42.5
1.95	0	—
2.00	—	40
3.00	—	38.5

第二表 水素、四メチル鉛、空氣混合氣體の燃焼範圍

極限混合氣體中の 四メチル鉛の分子%	極限混合氣體中の 水素の分子%	
	低極限	高極限
0	8.8	71
0.25	—	57
0.50	8.3	54
1.00	6.8	55
1.50	—	57

1.80

0

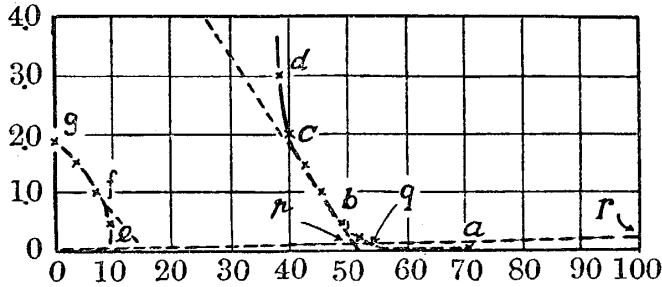
2.50

—

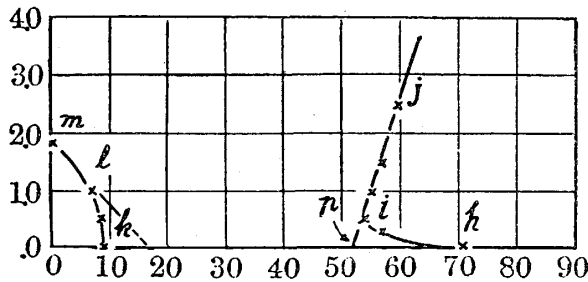
59.5

第一圖及び第二圖は夫々第一表及び第二表の結果を圖示したもので、縦軸は夫々四メチル錫及び四メチル鉛の分子%を示し横軸は水素の分子%を示す。

第一圖



第二圖



以上に依れば水素、空気混合氣體中に僅かに 0.125% の四メチル錫を添加する時は、其の火焰傳播高極限は水素の高極限たる 71% から 54% に低下する。四メチル錫の添加量が 0.5—2% なる時は高極限は直線 bc に沿ひて低下する。従つて其の範圍内に於ては水素及び四メチル錫の高極限を夫々 52% 及び 8.0% と置く時は、次の方程式の示すが如きルシャテリエの法則が成立する。

$$\frac{n_1}{52} + \frac{n_2}{8.0} = 1$$

茲に n_1 及び n_2 は夫々該混合氣體中に於ける水素及び四メチル錫の分子%である。四メチル錫の添加量が 2% 以上なる時は高極限の低下は更に小である。

又水素の火焰傳播低極限は、四メチル錫の添加量の増加するに従ひ、初めは少しく上昇し、後次第に著しく低下して g 點に到る。 g 點は四メチル錫 1.90%、空気 98.10% なる混合氣體を表はし純四メチル錫の火焰傳播低極限である。

水素、空気混合氣體に微量の四メチル鉛を添加する時は、四メチル錫の場合と同様に水素の火焰傳播高極限を著しく低下する。而して其の添加量が 0.5% 以上である時は、直線 ij に沿ひて徐々に上昇する。又低極限は四メチル鉛の添加量の増加するに従て初めは徐々に、以後には次第に急激に低下し m 點に到る。 m 點は四メチル鉛 1.80%、空気 98.20% なる混合氣體を表はし、純四メチル

鉛の低極限である。

四メチル錫 0.125%、水素 54%、空気 45.875% なる混合氣體を表はす點 q の坐標の基點 o を結ぶ直線は、水素 100% に相當する縦軸 o 點に於て相交はる。 r 點は四メチル錫 0.23%、水素 99.77% なる混合氣體を表はす。是れに依れば水素に僅かに 0.23% の四メチル錫を添加する時は、水素の火焰傳播高極限は 71% から 54% に低下し、著しく其の危險性を減ずる。然かも其の比重は斯の如き微量の四メチル錫の添加に依ては僅かに水素の比重 0.0694 (空氣の比重を 1 とす) より 0.0836 に上昇するに過ぎない。ヘリウム の比重 0.14 に比すれば遙かに小である。即ち斯の如き方法に依り水素の比重を殆んど變化せしめずして其の爆發の危險性を著しく小ならしめることが出来る。

第四 理 論

本報に記載した所の研究結果は、著者等の前報の結果と甚だ相類似し、従て前報に於けること全く同一の理論に依て之れを説明することが出来る。唯だ 0.5% 以上の四メチル鉛に依て水素の火焰傳播の高極限が上昇することは、恐らく四メチル鉛の分解又は不完全燃焼に依て熱が供給されることに原因するものと思ふ。此のことは四メチル鉛の高き理論火焰傳播温度に比して低極限の値が過小なる事實と一致する。即ち四メチル鉛の分子燃焼熱は其の炭素及び水素の原子數から想像し得る値よりも恐らく大なるものであらう。又 2.0% 以上の四メチル錫の添加に依て水素の高極限の低下する割合の小なるは、混合氣體中の四メチル錫の濃度大なる時其の燃焼に特殊なる事情の存するを示すものと思ふ。

第一圖及び第二圖に於て直線 bc 及び ij は何れも横軸 o 點に於て相交はる。 p の表はす水素 52%、空気 48% なる混合氣體の理論火燃温度は 1680°C である。即ち四メチル錫及び四メチル鉛の理論火焰傳播温度は何れも 1680°C である。

第五 總 括

- (1) 水素の燃焼範圍に對する四メチル錫、並に四メチル鉛の作用に關する實驗結果並に理論を記した。
- (2) 四メチル錫及び四メチル鉛を純粹に合成した。四メチル錫の分子屈折は 36.40 で、錫の原子屈折は 13.53 である。又四メチル鉛の分子屈折は 40.13 で、是れから計算した鉛の原子屈折は 17.26 である。
- (3) 微量の四メチル錫及び微量の四メチル鉛は水素の高極限を著しく低下する。0.5% 以上の四メチル錫を添加する時は、高極限は徐々に上昇する。
- (4) 水素の低極限は微量の四メチル錫又は四メチル鉛の添加に依て殆んど影響せられることが無い。添加量増加する時は次第に著しく低下する。

- (5) 0.23% の四メチル錫を添加せる水素の燃焼範囲は 9-54% で、純水素の夫れの 9-71% に比して著しく狭い。即ち其の爆發の危険性は著しく小さい。然かも該混合水素の比重は 0.0836 で、水素の夫れの 0.0694 よりも僅かに大にして、ヘリウムの夫れの 0.14 よりも著しく小さい。

本研究の實驗には東京帝國大學航空研究所雇員茂呂徳三、青木松之助兩氏熱心に従事したことを附記する。