

水素の燃焼に關する研究 (第五報)

二メチルセレン及び二メチルテルルの作用

所 員 田 中 芳 雄

囑 託 永 井 雄 三 郎

第一 緒 言

著者等は第四報(雜錄第三五號昭和二年第 294 頁)に於て、セレン化水素は二エチルセレンと同じく 1750°C なる甚だ高き理論火焰傳播溫度を有し、其の微量に依ても著しく水素の燃焼範圍を縮小する事實を記載し、且又一般に物質が燃焼す可く活性化せらるる溫度は該物質分子中の負原子の性質に依て定まり正原子又は正原子團の性質には無關係なる可き事を推論し、猶又是等の物質が有する水素燃焼抑制作用の効率は該物質分子の平均斷面積と共に増大す可く、換言すれば分子の平均斷面積が大なる程微量に依て水素の燃焼を抑制し得可き事を推論した。此の理論に依ると、二メチルセレンの理論火焰傳播溫度は前記の二種のセレン化物と等しく 1750°C なる可く、且つ其の水素燃焼抑制作用の効率は二エチルセレンの夫れとセレン化水素の夫れとの中間にある可きである。本報の實驗結果は完全に此の推論と一致し、上記の理論の正しきを證するものである。

又硫化水素の理論火焰傳播溫度は 1040°C であるから上記のセレン化物の夫れよりも著しく低い。而してテルルは硫黄及びセレンと同族にして後者よりも更に原子量の大なるものである。依てテルル化物の理論火焰傳播溫度を求め、且つ夫れが如何に水素の燃焼を抑制するかを知る事は亦甚だ興味ある事である。著者等は二メチルテルルを合成して以上を研究した。然れども二メチルテルルの蒸氣は空氣と混合する時自然に酸化して灰色の粉末を生ずるので充分精密な研究結果を得る事が出来なかつたけれども其の水素燃焼抑制作用は二メチルセレンの夫れよりも稍大なる可きを知る事が出来た。

第二 實 験

著者等り合成した二メチルセレンは $57.3-58.3^{\circ}\text{C}$ なる沸點を有し其の比重 (d_4^{20}) は 1.4369、屈折率 (n_D^{20}) は 1.4885 で極めて純粹である。又著者等の合成した二メチルテルルは $93.5-94.5^{\circ}\text{C}$ なる沸點を有し其の比重 (d_4^{15}) は 1.9557、屈折率 (n_D^{15}) は 1.5983 で是亦純粹である。

水素の燃焼範圍測定装置や測定操作は第一報(雜錄第三四號昭和二年第 268 頁)と同様である。

實驗結果は第一表及び第二表に示す。

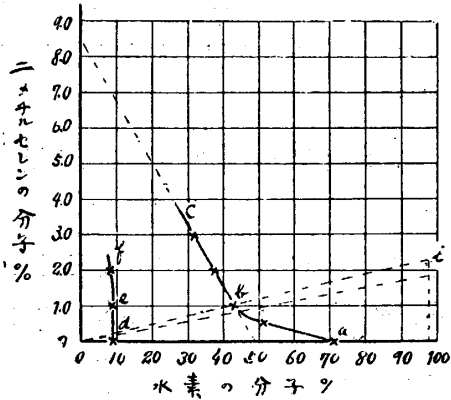
第一表 水素、二メチルセレン、空氣混合氣體の燃焼範圍。

極限混合氣體中の 二メチルセレンの分子%	極限混合氣體中の水素の分子%	
	低極限	高極限
0	8.89	71.2
0.50	—	51.5
1.00	9.6	42.5
2.00	8.3	37.5
3.00	—	31.5

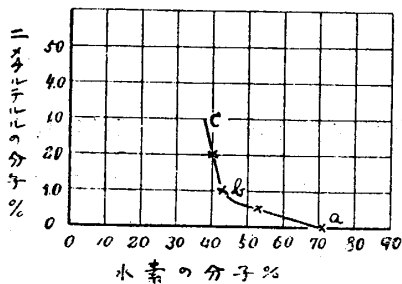
第二表 水素、二メチルテルル、空氣混合氣體の燃焼高極限。

高極限混合氣體中の 二メチルテルルの分子%	高極限混合氣體中の 水素の分子%
0	71
0.50	53
1.00	43
2.00	40

二メチルテルルの蒸氣は空氣と混合する時容易に酸化して灰色の粉末を生ずるが第二表に記載した二メチルテルルの分子%は斯くの如き酸化が起らないものと假定して計算した値であるから當然過大なるものである。



第一圖



第二圖

なるものである。

第一圖並びに第二圖は夫々第一表並びに第二表の結果を圖示したもので、曲線 *abc* 及び *def* は夫々高極限及び低極限を表はして居る。是に依れば、水素と空氣との混合氣體に二メチルセレンを添加する時は、其の添加量を増加するに従て水素の低極限は初めは少しく上昇し、後徐々に低下する。又高極限は二メチルセレンの量が少い間は極めて著しく低下し、夫れが 1% 以上なる時は比較的徐々に且つ二メチルセレンの量に比例して直線 *bc* に沿ふて低下する。依て高極限混合氣體中の水素及び二メチルセレンの分子%を夫々 n_1 及び n_2 と置けば n_2 が 1 よりも大なる時は次の直線の方程式が成立する

$$\frac{n_1}{49} + \frac{n_2}{8.5} = 1$$

即ち水素の高極限を 49% (實際は 71.2%) と置き二メチルセレンの夫れを 8.5% と置けば、 n_2 が 1 よりも大なる

る高極限混合氣體に關してはルシャテリエの法則が成立する。

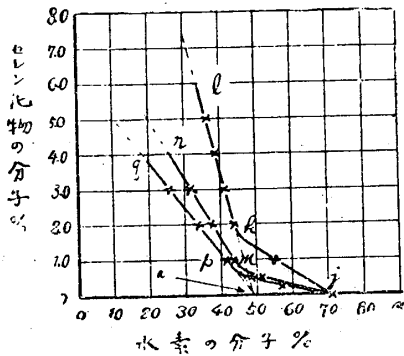
又水素に二メチルテルルを添加すると、前者の高極限は後者の量の少ない間は極めて著しく低下し夫れが 1% 以上なる時は比較的徐々に低下する。

二メチルセレン又は二メチルテルルの 1% を添加する事に依て水素の高極限は夫々 42.5% 又は 43% に低下する。然れども上記の理由に依て、第二表に示した二メチルテルルの % は過大なるものであるから、恐らく二メチルテルルに依る水素高極限の低下は、二メチルセレンに依るものに比して更に著しいものであると考へられる。

第一圖に於て、*b* 點と坐標の基點とを結ぶ直線は、水素 97.7% に相當する縦軸と *i* 點に於て交る。而して *i* の表はす所の二メチルセレン 2.3%、水素 97.7% なる混合氣體の空氣に比する比重は 0.16 であつて、ヘリウムの方れの 0.14 よりも稍大であるが、其の燃焼範圍は 9-43% であつて、水素の方れの 9-71% に比して遙かに小である。又ヘリウムと比重相等しき二メチルセレン 1.85%、水素 98.15% なる混合氣體の燃焼範圍は 9-45% であつて、是れ亦水素の燃焼範圍に對して著しく縮小せられ、從て其の燃焼又は爆發の危險性は著しく小なるものと認める事が出来る。

第三 理 論

本報に記載した所の、水素の燃焼範圍に對する二メチルセレン並に二メチルテルルの影響は、第一報乃至第四報に報告した所のハロゲン化物並に他のセレン化物の影響と甚だ相似て居り、從て全く同様なる理論に依て之を説明する事が出来る。



第三圖

第三圖は水素の高極限に對する、セレン化水素、二メチルセレン及び二エチルセレンの作用を比較したものであつて、曲線 *jkl*、*jmn* 及び *jpq* は、夫々夫等のセレン化物に依る水素の高極限の低下を表はしたものである。是に依て見ると直線 *kl*、*mn* 及び *pq* は何れも横軸と同一の點 *r* に於て交つて居る。而して *r* 點の表はす所の、水素 49% 及び空氣 51% なる混合氣體の理論火焰溫度は 1750°C である。是れ明かに上記の三種のセレン化物の理論火焰傳播溫度が、何れも 1750°C である事を示すものであつて、著者等が第四報に

記載した推論と完全に相一致し、即ち物質の理論火焰傳播溫度は、該物質分子中の負原子の性質に依て定まり、正原子又は正原子團の性質には無關係なる事を示すものである。

第三圖に依て明かであるが如く、水素の理論火焰傳播溫度を 1090°C から 1750°C まで高めるに要するセレン化物の量は、上記の三種のものに於て互に相等しくない。即ちセレン化水素では約

1.7%、二メチルセレンでは約 1.0%、二エチルセレンでは約 0.7% である。而して是等のセレン化合物分子の平均断面積は、セレン原子と結合して居る所の基の大なる程大であるから、上記の事實は、是等の物質の水素燃焼抑制作用の効率、其の分子の平均断面積と共に、増大するを示して居つて、是亦著者等が第四報に記載した所とよく一致して居る。

水素の低極限は二メチルセレンの 1% を添加する事に依り 9.6% まで上昇する。又前報に記載した様に二エチルセレンの 1% の添加に依り 7.8% に低下し、又セレン化水素の 4% の添加に依り 12.0% に上昇する。而して水素の低極限は、添加したセレン化合物の有する燃焼抑制作用に依りては上昇し、又其の燃焼熱に依りては低下するから、上記の事實は、セレン原子に結合して居る所の基の大なるに従つて、燃焼抑制作用効率の増大する割合が、其の燃焼熱の増大する割合よりも少い事を示すものである。

前記の如く二メチルテルルの添加に依る所の水素高極限の低下は、二メチルセレンに依る夫れよりも大きい、是れ恐らくは二メチルテルルの理論火焰傳播温度が、二メチルセレンの夫れよりも一層高い事に歸因するものと考へられる。

第四 總 括

(1) 二メチルセレン及び二メチルテルルを純粹に合成して、水素の燃焼範圍に對する是等の物質の作用に就て研究し、其の實驗結果並に理論に就て述べた。

(2) 二メチルセレンの添加量が水素、空氣混合氣體に對し約 1% 以下なる時は、其の添加量の増大するに従て水素の高極限は著しく低下し、夫れ以上なる時は比較的徐々に且つ其の添加量に比例して直線的に低下する。又水素の低極限は二メチルセレンの添加量が増大するに従て初めは少しく上昇し、後徐々に低下する。

(3) 二メチルテルルの添加量が、水素、空氣混合氣體に對し約 1% 以下である時は其の添加量の増大するに従て水素の高極限は著しく低下し、夫れ以上なる時は僅に低下する。

(4) 斯くの如き水素の燃焼範圍に對する二メチルセレン及び二メチルテルルの作用は、前報に記載した所のハロゲン化合物及び他のセレン化合物の作用と同様であつて、全く同様な理論に依りて説明する事が出来る。

(5) 二メチルセレンの理論火焰傳播温度は 1750°C で、二エチルセレン及びセレン化水素の夫れと相等しい。此の事は、斯くの如き物質の理論火焰傳播温度が該物質分子中の負原子の性質に依りてのみ定まる事を示すものである。

(6) 二メチルセレンの水素燃焼抑制作用の効率は、二エチルセレンの夫れよりも少いが、セレン化

水素の夫れよりも大きい。此の事は燃焼抑制作用の効率、セレン化物分子の大きさと共に増大する事を示すものである。

(7) セレン原子に結合して居る所の基の大なるに従てセレン化物の燃焼抑制作用の効率が増大する割合は、其の燃焼熱が増大する割合よりも小さい。

(8) ニメチルテルルの理論火焰傳播温度は、ニメチルセレンの夫れよりも恐らく高いものと考へられる。

本研究の實驗に雇員茂呂徳三、青木松之助兩氏が熱心に従事した事の特記する。

(昭和二年五月一四日)。