

日本化学会編

実験化学講座

6

反応速度

日本化学会編

実験化学講座

6

反応速度

丸善株式会社

実験化学講座(第7回配本)

6. 反応速度

¥ 780

昭和31年10月15日発行

1956

編者 日本化学会

発行者 丸善株式会社

代表者 司 忠

東京都中央区日本橋通2丁目6番地

印刷者 藤 卷 哲 士

東京都台東区向柳原町2丁目6番地

発行所

丸 善 株 式 会 社

東京都中央区日本橋通2丁目6番地

印刷 日東紙工株式会社・製本 株式会社 松岳社

序

昔から戦争のたびごとに文化は躍進するといわれておる。しかも、その躍進の度合はひと戦争ごとに激しさを加えてきており、今度の戦争では言葉にも想像にも絶しておる。しかるに科学のこの激しい飛躍の十数年を、私どもは三猿主義の遵奉に等しい生き方をしてきたのであって、平和の折ですらその追隨がやっとであったわが国の科学は、今では一躍奈落の底におち込んだと同じような破目になり、研究の片手間にこの間の進歩の跡を調べて整理するなどということは、ほとんど不可能にちかい有様である。ましてや、それをいちいちためして、その特徴を自分の研究の中にとりいれ、世界の科学と肩をならべてというようなことは、どんなに努力をしてみてもとうてい個人の力ではなしとげられる業ではない。日本化学会はこの事実と直面して、私どもが遭遇するこの困惑と焦慮とを少しでも軽減し、日本の化学の急速の再建にいくらかでも役立つようにと、その会員の総力を結集して、それぞれの専門の分野を担当した新実験法の編集に着手したのである。

幸いに敗戦を契機として、わが国の化学界にも従来の独善主義が弱まり協力への精神が勃興してきたので、各人が真しに全力を傾倒してこの極めて困難な事業に當っておるので、予定通りに順調に進捗しておるばかりか、今ではこれによって私どもが過去十余年に味わってきた混迷から脱却することができると思え深く信じるに至っておる。

しかし、何をいっても一定の予定のもとに進めて行くために起るいろいろの障害と、前にも述べたような化学の急激な進展のために、若干の誤りや記載洩れなども避けがたいことと思う。諸賢の協力によって一層改善され後進のひとびとの役にたてば、これはひとり編集委員だけではなく日本の化学全般の幸せでもある。お力添えを心からお願いする次第である。

昭和 31 年 4 月

編集委員長

小 竹 無 二 雄

実験化学講座編集委員会

委員長	小竹無二雄	大阪大学名誉教授，大阪市立大学名誉教授，理学博士
委員	赤堀四郎	大阪大学教授，理学博士
	赤松秀雄	東京大学教授，理学博士
	岩崎岩次	東京工業大学教授，理学博士
	岡宗次郎	東京大学教授，工学博士
	奥野久輝*	立教大学教授，理学博士
	久保田尙志*	大阪市立大学教授，理学博士
	小泉正夫	大阪市立大学教授，理学博士
	小寺明	東京教育大学教授，理学博士
	後藤良造	京都大学教授，理学博士
	斎藤信房	東京大学助教授，理学博士
	島内武彦	東京大学助教授，理学博士
	島村修	東京大学教授，理学博士
	立花太郎*	お茶の水女子大学教授，理学博士
	中井敏夫	日本原子力研究所 主任研究員，理学博士
	舟橋三郎	東京大学教授，農学博士
	山崎一雄	名古屋大学教授，理学博士

(五十音順，* 印は常務委員)

序

広い意味の反応速度論は、反応速度をもふくめて反応機作の解明を目標とする。したがって本巻の趣意は反応機作解明に役立つような実験技術を主体とする。もっともありきたりの反応速度追求法は結局は反応系の分析に帰着する。それで、多少とも物理化学的な方法論を紹介するという趣旨で執筆者を決定した。

それぞれの分野での代表的な方々の快諾を得て、この方面の最高レベルを示す充実した内容のものとなったことは読者と共に欣快とするところである。

反応速度の研究に当っても、他の物理化学の分野と同様、テーマの選択、研究の具体的展開、結果の考察という順をとる。本講座の趣意はもちろん第二の部分に重点を置くが、反応速度論をも含め物理化学的な方面では、この三つのけじめを余りはっきりつけると、時には無理が生じる。各執筆者もこの点かなり苦心されたようである。

第1章には反応速度の実験的研究に当って必要な一般的基礎知識が要領よくまとめられてあり、恐らく物理化学を専門とされない読者が反応論的な問題に直面された場合の虎の巻としては最も役立つであろう。2章から6章まではそれぞれ実験技術を主体とした部分で、我が邦の現状とにらみ合せ重要な方面はほぼ集められているといつて良いだろう。

第7章は実験結果の理論的考察という観点から、反応速度論の専門家にとって貴重な文献となるであろう。

各執筆者により執筆の方針がかなり違っており、このことは一面私の依頼の仕方が不徹底であったことに基づくが、上のように配列して見ると、結果においては却って反応速度の研究法として一貫したものが打出されているといえるのではないかと思う。

それぞれの要求に応じて本書が最も能率的に利用されることを切望する次第である。

昭和31年10月

小 泉 正 夫

6. 反 応 速 度

執筆担当者

今 村 昌	大阪市立大学理工学部 講師
上 田 隆 三	京都大学理学部化学教室
宇 野 虹 児	京都大学工学部 助教授
岡 村 誠 三	京都大学工学部 教授, 工学博士
恩 知 勝	京都大学理学部化学教室
加 藤 俊 二	大阪市立大学理工学部 助教授
小 泉 正 夫	大阪市立大学理工学部 教授, 理学博士
小 寺 熊 三 郎	京都工芸繊維大学 教授, 理学博士
後 藤 廉 平	京都大学化学研究所 教授, 理学博士
佐々木 申 二	京都大学理学部 教授, 理学博士
志 田 正 二	東京工業大学 教授, 理学博士
鈴木 桃 太 郎	防衛大学校教授, 理学博士
田 淵 大 作	大阪大学産業科学研究所 助教授
浜 村 卓 也	京都工芸繊維大学
疋 田 強	東京大学工学部 教授, 工学博士
広 田 銅 蔵	大阪大学理学部 教授, 理学博士
藤 井 三 郎	東邦レーヨン株式会社 徳島研究所, 理学博士
堀 内 寿 郎	北海道大学触媒研究所 所長, 理学博士
又 賀 昇	大阪市立大学理工学部化学教室
三 谷 一 雄	京都府立医科大学 教授, 理学博士
本 山 卓 彦	京都大学化学研究所 研究員

(五十音順)

装 幀 原 弘

目 次

1. 一般的研究法	1
1.1 序 論	1
1.2 時間的経過	5
1.3 反応系の組成	12
1.4 反応速度式と速度定数の決定	24
1.5 反応機作の解明	31
2. 低圧化学反応	47
2.1 序 論	48
2.2 低圧気体と固体表面との反応の実験法	60
2.3 分子線実験法	76
2.4 石英系真空計による実験法	95
2.5 適応係数による実験法	101
2.6 電子顕微鏡と顕微電子回折による固体反応の連続追跡法	110
3. 高速度反応	121
3.1 超音波による高速度反応の研究	121
3.2 気体爆発反応	159
4. 高重合反応	201
4.1 熱重合	201
4.2 触媒重合	214
4.3 乳化重合その他	228
4.4 光重合反応	241

5. 光化学反応	253
5.1 光源	253
5.2 光の調節	264
5.3 光強度の測定	275
5.4 遊離原子および遊離基	290
5.5 励起分子	307
6. 放電化学	321
6.1 放電現象	321
6.2 放電化学の実験	339
7. 触媒反応	349
7.1 はしがき	349
7.2 触媒反応論	353
7.3 気相均一触媒反応	366
7.4 液相均一触媒反応	369
7.5 不均一触媒反応	386

一般的研究法

広 田 鋼 蔵

1.1 序 論

1.1.1 反応速度測定法の特質

a. 速度測定の精度 反応速度の測定には、物性や化学平衡の測定と多くの共通点がある。これに対し、異なる点として、1) 温度の影響を敏感に受けること、2) しばしば不純物により大きな影響を受けること、3) 測定操作に時間的制約を受けることなどをあげることができる。これがため実験の遂行が困難となるから、測定の目的を十分に判断して、実験に要求される精度をあらかじめ検討し、無駄な労力をはぶくことが必要となり、また賢明である。さらに目的によっては、現在の技術水準からみて最高の精度を要求しないこともある。

たとえば速度定数におよぼす同位元素効果を定めるためならば、少なくとも5%以内の測定精度を要求するに反し、速度定数の理論値を実験的に検討するためには50%の精度で充分であろう。一般に同位元素効果はわずかなため、精度の高い実験値を要するに反し、理論的速度定数は多くの仮定の上の産物であるため、その信頼度が著しく低いからである。また温度については、物性的定数の測定の場合のような、精確な絶対値は必要としない。1) の理由により、むしろ温度の変動範囲が狭いのが望ましい。現在、つぎの調節範囲のサーモスタットをつくるのは難事ではない。

常温付近 0.001°C ; 低温 0.005°C ; 900°C 付近 0.1°C ¹⁾

しかも速度の測定では、次項に述べるような理由によって、調節の目標を物性的定数の場合とは変える方が、最終の精度を高める上にむしろ大切である。

b. 反応条件の制約 反応系の温度調節に関する問題に反応の進行にともなう反応熱の発散(または吸収)がある。これがため反応器内の温度はそれを入れたサーモスタットの温度より変動が多いと思わねばならない。一般に反応器を定温に保つということは、単にその任意の一点が時間的に“定温”に保たれるというだけでなく、どの場所を比べても“等温”に保たれることが必要である。もちろん、反応器全体の温度を時間のおよび空間的に一定とすることはむずかしく、前述のような狭い温度範囲には保てない。

温度と同じ問題は組成にもみられる。ことに固体触媒反応のように、狭義の反応が触媒界面において生ずる場合には、反応の進行にともなって界面付近に生成物と反応物の濃度のかたむきが必ず生ずる。そこでその大きさが十分に小さく一定でなければ正しい結果の解析はできにくい。それゆえ、反応中にかきまぜやふりまぜを行うことは、拡散速度のおそい溶液反応ではぜひ必要となる。それは反応熱の蓄積も同時に除くことになり好都合である。しかし反応器の規模によっては、かきまぜやふりまぜの操作を行うのは困難であり、固体触媒反応では、実験室の規模でも多孔性の触媒面付近まで、定温と定組成の状況で反応を進行させるのは、なかなかむずかしい。これがため、観測された反応が狭義の化学反応と物理的の対流と拡散とが組合わさった現象となりやすく、その組合わせは反応条件によって変化するから、一層事情が複雑化する。

実験室的な反応機作の研究では、以上の物理的現象の介入をつとめてさけて研究するが、生産を目標とする大規模の反応では、それがさけられぬ場合がある。これがため、最近では化学工学の単位操作として、これらの物理的現象を含む反応の速度的解析が行われている。この結果は速度論的測定にも有用で、必要な場合はその方面の著書²⁾を参照されたい。

c. 不純物の影響 速度論的測定では、微量の不純物が、あるいは正の、あるいは負の触媒としてしばしば作用することが大きな問題である。酸素を例にとると、これは気相反応だけについても、多くの有機化合物の分解やエチレンの加圧重合に対する促進作用

1) Weissbeiger, A. 編, "Technique of Organic Chemistry", 2nd Ed., Vol. 1, p. 29~48, 308~311, Interscience Publishers (1949); 小穴進也, "化学実験学", 総論 I, p. 405, 河出書房 (1940).

2) Hougen, O.A., Watson, K.M., "Chemical Process Principle III", John Wiley & Sons (1947). Hougen, O.A., *Ind. Eng. Chem.*, 46, 1556 (1948); 41, 1825 (1949). Wilhelm, R.H., Toner, R.K., *ibid.*, 42, 1644 (1950); 43, 1898 (1951); 福井謙一, 化学機械協会年報, 8, 123 (1950); 矢木 榮, "最近の化学工学", p. 181, 丸善 (1953); 岡本剛, 進藤益男, 磯安技策, No. 10, 49 (1950); 進藤益男, 硫酸, 7, 252, 289 (1954); 大竹伝雄, 化学工学, 19, 28, 79 (1955) その他.

とともにエチレンやプロピレンの塩素置換およびエタンの高温塩素化において抑制作用を営む場合が知られている。したがっていかなる反応でも原料物質の純度を精密に試験するのみならず、その製造や精製の方法をいろいろ変えた場合にも同一結果を得るか否かを検討することが望ましい。

その他、生成物がときには接触作用を営むことがあるから、速度定数の決定に反応初期の値を利用する場合が多い。ときには器壁が接触的に働くこともある。そこで、接触的に作用すると思われるものを、わざわざ添加するとか、器壁と反応器の容積との比をいろいろ変えて、速度定数の変化を検討することがしばしば行われる。

1・1・2 反応の進行様式

a. 静的方法と動的方法 反応の研究には反応物質を一定容器中に閉ぢ込めて行う静的方法 (static method) と、これを流通させて行う動的方法 (dynamic method) または流通法 (flow method) とがある。製造を目的とする場合、後者は種々の理由から (運転経費の低下、装置の小型化、製品の均一化、自動制御の容易など)、好んで採用されているが、速度論的研究にも利用される (その際の注意は 1・2・3 に詳述する)。しかし、その結果から速度定数を定める点に問題がある。これに対し静的方法はそういう批難を少なくし、反応条件を厳密に一定に保ちやすいので、動的方法に比べ、より正統的方法といえよう。したがって次節以下で特に断わらぬ場合は静的方法についての記載である。

おそい反応をのぞき、静的方法ではかきまぜ、ふりまぜが必要であるが、直接にかきまぜ機を反応系内に入れられないときには、電磁作用で器外から内部の鉄片を動かして目的を達することができる。気相反応では反応器の側管を冷し、反応主体部との温度差による対流作用を利用し、ガスを循環させるのも一法である (図 1・1)。これによれば、温度の低下の可能性があるから、低圧ならば水銀拡散ポンプ¹⁾を、常圧なら電磁的にピストンを動かす全ガラス製装置もある²⁾。

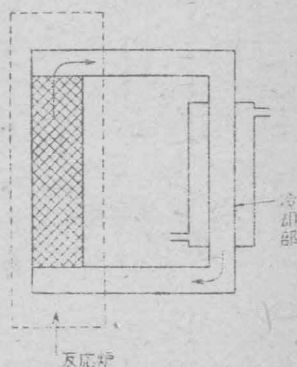


図 1・1

対流式ガス循環法模式図

- 1) Dohse, H., Kälberer, W., *Z. physik. Chem.*, B 5, 131 (1929); von Hartel, H., Meer, N., Polanyi, M., *ibid.*, B 19, 139 (1932); Melville, H.M., *J. Chem. Soc.*, 1934, 1243.
- 2) たとえば、佐々木中二、三谷一雄, “化学実験学”, 物理化学 II, 第 3 章, p. 304 (1950); 森田徳義, “固体触媒”, 第 2 章, p. 32, 共立出版 (1948).

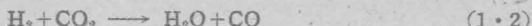
静的方法で接触反応の研究を行う場合に、触媒とする金属線に電流を通じて反応温度に加熱する方法が古くから採用されている。この装置によって、生成物を器壁に凝縮させたり、場合によっては適当な試薬を入れて分離しておけば、逆反応を防止しつつ、反応速度の測定も行い得る。

例 ヨウ化水素の熱分解、



では、器壁を 0°C とすれば生成したヨウ素が析出し、同時に相当圧の減少を示す¹⁾。

水素による炭酸ガスの還元反応、



では、反応管中に濃硫酸を入れておけば生成した水蒸気を吸収する²⁾。

b. 温度不均一の問題 前項の Hinshelwood の装置

は目的により好都合であるが、系内にこのような温度差がある際には、定常的な自然対流と熱拡散³⁾* (thermal diffusion) とが生じ、組成が不均一化してから、得られた速度定数は検討を要する。特に長い加熱フィラメントを垂直にし、外管を冷却すると、気体反応ならば、全体の組成に著しい分離がおきることは Clusius-Dickel の熱拡散管として公知の事柄である⁴⁾。したがってこういう装置(図 1.2)を用いて反応を行わせると、従来法と収量その他に著しい差が生じてくる⁴⁾。

したがってまた反応系の一部が低温の部分に露出しているような場合では、その部分で反応が進まぬばかりでなく、系内に、成分の分離を起す可能性がある。静的方法による平衡定数の決定では、この熱拡散効果は無視できぬ因子である。特に鉄の還元平衡、

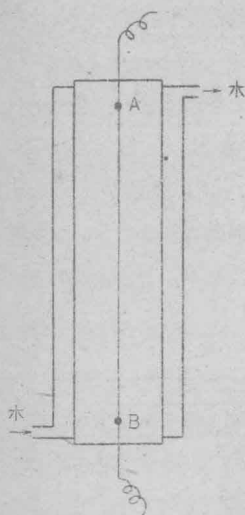
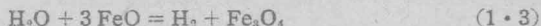


図 1.2 Clusius装置
模式図

- 1) Hinshelwood, C.N., Burk, R.E., *J. Chem. Soc.*, 127, 1105 (1925).
- 2) Prichard, C.R., Hinshelwood, C.N., *J. Chem. Soc.*, 127, 805 (1925).
- 3) cf. 広田鋼蔵, 化学機械協会年報, 8, 195 (1950); 佐藤一雄, “化学実験学”, 物理化学 I, p. 77 (1940).
- 4) 広田鋼蔵, 日化, 62, 480 (1941); 63, 105 (1942); *Bull. Chem. Soc. Japan*, 16, 148, 232, 285 (1941); 17, 42 (1942).

* 熱拡散とは気相、液相、固相をとわず、一般に液相に局部的温度差があるとき、それにより濃度差が生ずる現象である。溶液では特に Soret 効果ともいう。

** 実は Clusius らは、気体反応の研究中、このような分離が生ずることを発見した。

では、詳細にこの点が検討され、熱拡散による H_2-H_2O 系の分離により、従来の測定値の矛盾を説明できることがわかった¹⁾。

つぎに、温度差のある系が低圧であるときには、熱分子圧* (thermal pressure) と呼ぶ圧差が系内に生じやすい。これは低温で固体物質のガス吸着を測定するような研究で必ず行すべき補正因子である。以上の両効果は平衡論的測定において一層問題となるが、精密な速度論的研究においても、試料採取や圧測定の際に注意すべき事柄であろう。

1・2 時間的経過

1・2・1 時刻の測定**

反応速度の測定に関する諸因子のうちで、時刻の測定が全体の精度を支配することは減多にない。半減期が 30 min ぐらいな測定に都合よい反応では反応開始、試料採取、反応停止などの操作における時間的幅の方が、よい時計の持つ誤差範囲(sec の桁)よりも、ずっと大きいからである。半減期が 30 min 以下になれば、時計による時間の相対誤差は増すが、同時に反応に関する相対誤差ははるかに大きくなる。なお、電気時計の誤差は周波数の変動にも支配されるから、本邦ではその使用に注意を要する。米国の一例では 10 分間で最大偏差 0.2% 以内と報告されている²⁾。

1 min 以内の測定となると、ストップウォッチを使用する必要があるが、これは狂いやすいし、誤差は大きい (0.5 min で 1% のけた)。精密な使用目的には標準時計により補正しておき、できれば二個のストップウォッチの用意が望ましい。

半減期が 10^{-3} sec 以下となれば、系の物理的性質(物性)を利用する間接測定による必要が生ずる。こうすれば、 10^{-6} sec ぐらいのものでも測定可能である(たとえば屈折率の変化、吸収係数の変化)。こういう場合には、反応の進行は人間の感覚では追跡できないから、自動記録方式を当然併用する。代表的例として電磁オンログラフ、陰極線オンログラフがある。なおこの種の自動記録方式を普通の反応にも利用すると、これにより労力をはぶく以外に、測定値の個人差をなくし、時間を節約し、結果が記録として残るなどの多くの長所がある。反応速度のように、その進行自体にも注意をくばる測定には、費用が許す

1) 柴田善一, 日化, 56, 735 (1941); 柴田善一, 北川 公, 日化, 56, 722 (1935); 57, 1300 (1936).

2) Craig, R., Sattlerthwaite, C., Wallace, W.E., *Anal. Chem.*, 20, 555 (1948).

* 2 個のガス容器を毛管または細孔性隔板で連ね、その両側に温度差をつけると低温側から高温側にガスが流動する。この現象を温度流出 (thermal transpiration), 生じた圧を熱分子圧という (Knudsen, M., *Ann. Physik.*, 31, 205 (1910)). cf. 神田英藏, "化学実験学", 物理化学 II, 第 4 章, p. 460 (1950).

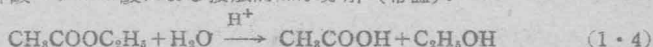
** 数値は, Livingston, R., "Technique of Organic Chemistry", Vol. 8, p. 44~46 によることが多い。

限りこの方式を採用したいものである。

1・2・2 反応の開始と停止

a. 一般的原理 動的方法では、反応が定常状態に達してから流出する処理物を分析すればよいが、静的方法では反応の開始と停止もまた重要な操作である。すなわち原料物質の残りの一つまたは触媒を、実験条件に保った物質系に混合するか、あらかじめ作製した反応系の条件（たとえば温度の上昇、加圧、光の照射、放電など）を変化することにより、反応を開始させ、反応系から一成分を分離するか、系に条件の変化を生ぜしめるかして、反応を停止させる。

例 水溶液中の酢酸エチルの酸による接触的加水分解（常温）：



この反応が純水中でほとんど進行しないことを利用し、つぎのようにする。既知濃度の酸溶液と酢酸エチル溶液とをつくって別個の容器に入れ、これらを同一サーモスタットに入れておく。温度平衡に達してのち、エステルのごく少量をピペットで吸い出し、これを酸溶液に注入し、反応を開始する（あるいは逆に酸をエステルの中に入れてもよい）。つぎに一定時刻ごとに反応液から少量の試料をとり出し、大量の水の中に注入して反応を止めてのち、これをアルカリで滴定し、反応量を知る。

反応速度の追跡は、同一の試料を反応条件下におき、その一部を順次採取し分析するか、そのまま物理的方法（cf. 1・3・3）によって組成変化を定めるのが原則である。しかし高温反応などで、そういう方法が実施困難の場合がある。その際には同一条件でつくった試料を多数の同型の反応器に分けとり、同一条件で反応を同時に開始させ、一定時刻毎に一つずつ反応器から抜き出し、その内容を分析に供する。こうして時間的变化を定めることが多い。たとえば数 100°C の高温で進行するヨウ化水素の分解反応（(1・1) 式）ではこの方法が採用された。

b. 反応の開始操作 溶液反応を前項の例のように行う場合なら、注入の際容器をかきまぜ、またはふりまぜて充分に混合するのはいうまでもないが、注入時間を短くしく誤差を小さくするため、ピペットの構造を工夫する必要がある。たとえば誤差 0.5% で 5～10 sec* 以内に反応液をつくり得る特殊の型も発表されている。もちろんこの種の実験では、その開始時刻は注入の初めと終りとの中間をとる。

* 本項の以下の数値は、Walter, W.D., "Technique of Organic Chemistry", Vol. 8, p. 243～251 によることが多い。

気体反応の場合には、その拡散速度が液体のそれより 10^6 倍も大であるから、混合は容易であろうと予想される。ところが実際には“かたまり”として運動することがあるから*、やはり、かきまぜのような混合操作を行うよう心掛けるべきである。そこで 0.01 sec 以内に気体を完全にまぜる技術が高速度反応 (fast reaction) の研究の発達に伴い考案されている¹⁾。

気体反応では、加熱した反応器に試料を入れて反応を開始することが多い。この場合、試料を導入後定常的温度に達する時間は、もし試料が常圧以下で反応器が小さければ、精々数 sec であるが、試料が高圧で反応器が大きければ、1 min 以上となろう。また試料をあらかじめ反応器に入れ、これを炉に入れて反応温度に達せしめる方が、加熱した真空の反応器中に試料を導入するよりも、平衡になる時間が長くなる。その他、原料物質を別々に反応温度に予熱してから、急速に混合する方式も可能である。

気体に限らず高温反応で一般に採用されるのは、熱容量の大きな反応器を所定温度に保っておき、これに試料を急速に導入する方式 (前述の第二方式) である。これは反応速度が温度とともに著しく変わる事実を利用したもので、反応温度に近づくほど、反応は進みやすいから、温度平衡到達の時間短縮をはかることが大切である。その対策として反応器への導入管の温度を、サーモスタットの温度より、少し高めておく場合もある。平衡到達時間はつぎのような多数の因子で定まるから、各実験設備について到達時間のずれを直接に測定しておくことが望ましい (反応物の熱容量と熱伝導率、反応器の大きさと形状、その材質、容器内部の温度のかたむきなど²⁾)。

c. 反応の停止操作 前節に述べたように、特別の例外を除けば、反応進行中の試料の一部または全部をとり出し、その組成を決定する必要がある。この際、採取してから分析にかけるまで、試料が変化しないように、反応の停止を急速に行う。反応の“凍結” (freezing) と呼ぶこの停止操作には、急冷、希釈、pH 変化、試薬混入などの諸方法がある。開始と同じ理由によって停止操作の時間のばをできるだけ短くする。

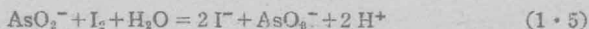
たとえば、(1・4) 式のエステル加水分解ならば、一定時刻ごとに採取した試料を大量の水でうすめるに当り、液をかきまぜながら手早く注入し、アルカリによる定量はゆっくり行ってもよい (pH 変化法)。ヨウ素による還元反応ならば、その還元能力を除くため、適当な緩衝液を加えた亜硝酸溶液を、採取試料に混入すればよい。こうすると急激につぎ

1) Johnston, H.S., Yost, D.M., *J. Chem. Phys.*, **17**, 386 (1949).

2) Horton, W., *J. Phys. & Colloid Chem.*, **52**, 1129 (1948).

* 容器内の水蒸気などを追出すため、空気を通しても案外に残っていて爆発するのも、こういうことが原因であろう。

の反応,



によってヨウ素が消失し、反応は停止する。その際、消失した I_2 と当量の AsO_2^- が消失するから、残りの亜硫酸溶液の滴定により、反応の進行がわかる(試薬混入法)。

高温反応では、単に試料採取により、急冷効果が太抵伴うから、反応停止の目的も同時に達せられる。もし冷水または水中に試料を投入すれば、その効果は一層増大する。

1・2・3 流通法 (Flow Method)*

a. 一般的考察 静的方法では反応時間の定義は自明であるが、動的方法では簡単に定義できない。その際の反応時間に相当する量は、反応器の容積 V を原料ガスの単位時間の流通量 f で割った接触時間 (contact time) τ は、

$$\tau = V/f \quad (1 \cdot 6)$$

と、ひとまず考えられよう。しかし、(1・6) 式の接触時間を静的方法の反応時間とみなし、速度定数を算出することがすべての場合に許されるとは限らない。反応が単純反応 (cf. 1・4・1) で、生成物質が安定ならば、原料物質の中には反応器を素通りする分子があり、ゆっくり通る分子があっても、反応の平均的效果は全分子が同一速度で反応器を通った場合と同じであろう。したがって τ を反応時間と近似できる。これに対し複雑な反応になると、そのように簡単ではない。一般に反応器の構造、その容積と流速との比などの因子により、はなはだめんどろな事柄がはいってくる。そこで流通法の主な様式であるとともに、その両極端ともみられる二種の型をとり、速度定数決定上の注意を述べよう。

b. 直管型様式とかきませ反応器型様式

i) 直管型 (Straight Tube Type) 様式

これは液相反応にも用いられるが、高温気相反応に特によく用いられる (図 1・3)。主な特長は、1) 静止法で不可能ほどの速い反応 (一次反応ならば、半減期が 1 sec 以下) でも速度定数の決定を容易に行える。2) 高温でも不安定な中間化合物をとらえうるし、生成物の二次的の反応を防ぐことができる。3) 分析に多量の生成物を必要とする場合に用いて便利である。その反面、速度定数決定には、原料が少ないときむずかしく、これが欠点である。その他この様式の実施には、つぎの難点がある。

* 流通法の一型に最近盛んになった流動法 (fluidizing method) がある。これは急速な気流により、気体接触反応なら固体触媒を、気体と固体粒子との反応なら後者を、浮揚流動させる反応法である。収量など、普通の流通法と反応進行上に著しい差があるが、方式としてはその一種といえよう。