

## 化学振動反応の熱的挙動

藤枝 修子

(平成8年12月16日受理)

## Caloric Behavior of Chemical Oscillation Reactions

Shuko Fujieda

(Received December 16, 1996)

Chemical oscillation behavior of Belousov-Zhabotinskii (BZ) and Briggs-Rauscher (BR) reactions was followed by heat exchange calorimetry of batch and flow types. The chemical oscillations were observed in the solutions composed of bromate, sulfuric acid, malonic acid and Ce(IV) salt for BZ reactions, and hydrogen peroxide, iodate, sulfuric acid, malonic acid and  $\text{MnSO}_4$  for BR reactions. The concentrations of bromide and iodide in the BZ and BR reactions, respectively, were also monitored simultaneously by the usual potentiometric cell incorporated in the heat exchange calorimeter. The reaction mechanism was discussed in the relation of the observed total heat effect, heat evolving rate and potential difference, and oxygen volume released in BR reactions.

## 1. 序 論

## 1.1 化学振動反応

非平衡過程で進行する非線形現象は生物、物理、天体などの多くの分野で関心が持たれている。I. Prigogine が散逸構造の理論的解析により1977年にノーベル化学賞を受けた頃から、非線形・非平衡過程を含む多くの複雑系科学の研究が理論および実験の両面から進められた。複雑さに内在する規則性をカオスとして扱ったり、ニュートン的な考え方に対するフラクタルの発想など数学的展開や理論的研究が最近は精力的に行われ

ている。

化学反応に見られる非線形現象では、次のような特徴<sup>1)</sup>が知られている。すなわち(1)反応にいき値があり、反応の進行は反応物質の初濃度に左右され、誘導期間が存在する。(2)反応に過去の履歴が関係する。

(3)多重安定状態が現われ、温度、圧力、濃度などの実験条件を一定にしても、異なる状態が現われる。(4)興奮現象が現われる。(5)反応にリズムや空間の動的パターンが自発的に生じる。

この非線形化学反応が非平衡過程で進行する典型的なものとして化学振動反応があり、Belousov

お茶の水女子大学理学部：〒112 東京都文京区大塚 2-1-1

Department of Chemistry, Ochanomizu University, Bunkyo-ku, Tokyo 112, Japan

Table 1 Calorimetric Literatures of Chemical Oscillation Reactions.

1. I. Lamprecht, C. Meggers: *Z Naturforschg.*, **24b**, 1205–1207 (1969). "Mikrokalorimetrische Untersuchungen zum Einfluß des Ruhrens auf das Wachstum von Hefen".
2. H. G. Busse: *Nature Phys. Sci.*, **233** (Oct. 18), 137–138 (1971). "Temperature Variations in an Oscillating Chemical Reaction".
3. E. Koros, M. Orban, Zs. Nagy: *Nature (London), Phys. Sci.*, **242**, 30–31 (1973). "Periodic Heat Evolution during Temporal Chemical Oscillations".
4. E. Koros, M. Burger, V. Friedrich, L. Ladanyi, Zs. Nagy, M. Orban: *Symp. Faraday Soc.*, **9**, 28–37 (1974). "Chemistry of Belousov-type Oscillating Reactions".
5. E. Koros, M. Orban, Zs. Nagy: *Thermal Anal.*, **1**, 131–139 (1974). "Calorimetric Studies on Oscillating Chemical Systems".
6. E. Koros, M. Orban: *Nature*, **273**, 371–372 (1978). "Uncatalyzed Oscillatory Chemical Reactions".
7. M. Orban, E. Koros: *J. Phys. Chem.*, **82** (No.14), 1672–1674 (1978). "Chemical Oscillations during the Uncatalyzed Reaction of Aromatic Compounds with Bromate. 1. Search for Chemical Oscillations".
8. I. Lamprecht, B. Schaarschmidt: *Thermochim. Acta*, **22**, 257–266 (1978). "Microcalorimetric investigations of chemical oscillations: the Zhabotinskii reaction".
9. E. Koros, M. Orban, Zs. Nagy: *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **100**, 449–461 (1979). "Calorimetric studies on the Belousov-Zhabotinsky oscillatory chemical reaction".
10. T. Plessner, S. C. Mueller, B. Hess, I. Lamprecht, B. Schaarschmidt: *FEBS (Federation of European Biochemical Societies) Letters*, **189**, 42–44 (1985). "Periodic heat production by oscillating glycolysis in a cytoplasmic medium extracted from yeast".
11. Zs. Nagy-Ungvarai, E. Koros: *React. Kinet. Catal. Lett.*, **27**, 83–89 (1985). "Calorimetric Studies on the Bromate — Malic Acid — Catalyzed Oscillating System".
12. B. Schaarschmidt, I. Lamprecht, T. Plessner, S. C. Mueller: *Thermochim. Acta*, **105**, 205–213 (1986). "Simultaneous measurements of heat production and optical density in oscillating reactions".
13. J. R. Rodriguez, V. P. Villar, C. Rey, M. Garcia: *Thermochim. Acta*, **106**, 27–34 (1986). "The application of deconvolution calorimetry to the Belousov-Zhabotinskii reaction".
14. I. Lamprecht, B. Schaarschmidt, T. Plessner: *Thermochim. Acta*, **112**, 95–100 (1987). "Heat production in oscillating chemical reactions: Three examples".
15. I. Lamprecht, B. Schaarschmidt, T. Plessner: *Thermochim. Acta*, **119**, 175–187 (1987). "Extended batch calorimetry on periodic chemical reactions".
16. A. Jordan, I. Lamprecht, T. Plessner, B. Schaarschmidt: *J. Therm. Anal.*, **33**, 1013–1018 (1988). "Oscillatory heat production in cell free extract from yeast: Batch and infusion experiments".
17. M. G. Roelofs: *J. Chem. Phys.*, **88**, 5516–5524 (1988). "Heat production in steady states and oscillations".
18. T. Plessner, I. Lamprecht, Springer Series in Synergetics, **39**, M. Markus, S. C. Mueller, G. Nicolis Ed. "*From Chemical to Biological Organization*", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1988), 182–192. "Chemical turnover and the rate of heat production in complex reaction systems".
19. K. Drong, I. Lamprecht, T. Plessner: *Thermochim. Acta*, **151**, 69–81 (1989). "Calorimetric measurements of an intermittency phenomenon in oscillating glycolysis in cell-free extracts from yeast".
20. S. Fujieda, J. Kawahito: *Thermochim. Acta*, **183**, 153–165 (1991). "Thermal behaviour of Belousov-Zhabotinskii reactions followed by heat exchange calorimetry involving simultaneous estimation of potentiometric oscillations".
21. I. Lamprecht: *Indian J. Tech.*, **30**, 578–592 (1992). "Microcalorimetric investigations of oscillating reactions — Instrumental approach and some results".
22. S. Fujieda, J. Kawahito: *Thermochim. Acta*, **208**, 97–105 (1992). "Thermal behaviour of Landolt reactions studied by heat exchange calorimetry of batch type".
23. J. Kawahito, S. Fujieda: *Thermochim. Acta*, **210**, 1–13 (1992). "Caloric behaviour in the induction period of Belousov-Zhabotinskii reactions monitored by heat exchange calorimetry of batch type and the simultaneous estimation of the potentiometric aspect".
24. J. Kawahito, S. Fujieda: *Thermochim. Acta*, **215**, 1–7 (1993). "Thermal behavior of Landolt reactions in comparatively dilute aqueous solutions followed by heat exchange calorimetry of batch type".
25. T. Grospietsch, K. Drong, I. Lamprecht, *Experientia*, **51**, 117–120 (1995). "Experimental data on the energetic flux during glycolytic oscillations in yeast extracts".
26. S. Fujieda, W. Zhang: *Thermochim. Acta*, **267**, 95–106 (1995). "Thermal behavior of Belousov-Zhabotinskii reactions with Ce(IV) salts measured by heat exchange calorimetry of flow type involving simultaneous observation of potentiometric oscillations".
27. S. Fujieda, H. Ogata: *Talanta*, **43**, 1989–1995 (1996). "Calorimetry and Potentiometry of Chemical Oscillations in Briggs-Rauscher Reactions with Simultaneous Measurements of the Produced Oxygen Volume".

-Zhabotinskii (BZ) 反応と Briggs-Rauscher (BR) 反応は簡単に非線形現象の特徴を実験的に実現することができる。これらの振動挙動を説明する理論的モデルとしてブリュセレータ<sup>9)</sup>などが提案されており、また Field, Koros and Noyes<sup>9)</sup>による化学振動反応の機構は多くの研究者の認めるところである。

化学振動反応は生体反応と対応させることができる。

生命現象では糖質、脂肪、タンパク質などの反応基質が酵素触媒の存在下で、呼吸によって供給される酸化剤の酸素と反応し、心臓の拍動のような時間的秩序と、形態形成や成長のような空間的秩序を実現する。これと同様に、BZ反応では反応溶液を反応基質としてマロン酸、酸化剤として硫酸酸性の臭素酸塩、触媒としてフェロイン(トリス(1, 10-フェナントロリン)鉄(II)錯体)で

構成する。この溶液中で自発的に酸化還元反応が進行し、自触媒反応、自己組織化が起きて化学振動反応が観察されるが、反応容器の形状により振動挙動が異なる。反応溶液をビーカーなどに入れて攪拌すると溶液全体の色がフェロインの赤色とフェリインの青色の間で時間とともに変化し、時間的振動を示す。厚さ1-2mmの液層にすると、赤色と青色の同心円状の化学波が縞模様を生成して空間的振動を示す。熱量測定には可視化の必要がないので、本総合論文では、Ce(IV)塩を触媒とするBZ反応とBR反応の時間的振動反応を扱った。

## 1.2 熱量測定

化学振動反応では、わずかな温度変化により多数の素反応が影響をうけて複雑な挙動を示すため、実験的には厳密に一定温度での振動挙動を追跡することが要請される。研究手法として、ほとんどの先行研究では中間生成物のハロゲン化物イオン、特に臭化物イオンの電気化学的測定を行っているが、熱力学的考察を行うためには、反応に伴う熱の出入りを正確に直接測定することが必要である。極めて多数の研究報告の中で、化学振動反応に関する熱量の直接測定はTable 1に示すように過去27年間に27報に過ぎない。従来からの断熱方式の熱量測定法では、特にBZ反応の流れ系実験を行うには問題点がかなり多いといえる。これに対して、すでにNakanishi and Fujiedaにより開発された熱交換熱量測定法<sup>9)</sup>は、比較的狭い温度範囲で化学反応を行うことができ、バッチ系、流れ系を問わず、熱量測定の実現には有利な手法である。化学振動のような急激な物質変化を伴う現象に対しても、ステップ状の温度変化への追従がすでに検討されている<sup>9)</sup>ために問題はないと考える。また熱交換熱量計では2個の容器を差形に使用して熱的ノイズを相殺し、温度信号のアナログ演算の過程で、流れ系反応における誘導期間の熱の出入りを避けて、振動1回毎の熱挙動のみを検出することが可能である。しかし、上記の非線形現象の特徴にも示されるように、実験結果の再現性についていつも議論されるため、少なくとも現状では1つの化学反応に対して出来るだけ多くの情報が必要であろう。本総合論文では、熱量測定と電位差測定を1つの反応に対してつねに同時測定することにより、多くの先行研究との比較は電位差を共通項として介在させながら行った。

## 1.3 バッチ系および流れ系実験

BZ反応の熱的挙動を研究した報告はバッチ系実験がほとんどである。流れ系実験は技術的に難しく、議論に耐える結果をえるにはそれなりに困難な問題を克服しなければならない。しかし、流れ系において初めて化学振動が見られる系が多く、バッチ形式の実験とは異質なものと考えられる。

流れ系による化学振動の直接測定はTable 1のNo. 17

でRoelofsが流れ系反応の誘導期間に対応する熱量を測定し、LamprechtはNo. 21で流れ系測定を試みたが、誘導期間に対応する大きな発熱に邪魔されない装置あるいは方法の必要性を指摘するに止まった。No. 26の内容は本総合論文に含めたが、流れ系化学振動反応の振動1回ごとの熱の出入りをかなり正確に追跡したはじめての論文である。

## 2. 熱交換熱量測定法

### 2.1 バッチ系システム

熱交換熱量測定法では、反応容器と参照容器を温度一定の恒温水槽中に固定し、両容器内のサーミスタで温度に対応する抵抗値を電圧変化として示差形で検出する。2つの容器は材質、幾何学的配置が同じで、センサーなどの内部部品の比熱容量が極めて小さく、恒温水槽内は温度分布がなく、一定温度を維持することが必要である。また、反応容器内で生じた熱は直ちに全体に均一化し、外周の水と自由に交換するものとする。このような条件を満たすとき、反応容器内で体積変化などの比熱容量変化を伴わずに発熱があれば(1)式の関係が成立する。この条件はJoule測定のような電氣的発熱(吸熱も含む)により実現できる。

$$\frac{dT_1}{dt} = \frac{q}{W} - \alpha(T_1 - T_2) \quad (1)$$

ただし、 $T_1$ は反応容器内の温度、 $T_2$ は外周の水(水槽)の温度、 $t$ は時間、 $q$ は発熱速度、 $\alpha$ は容器の熱交換効率を表す定数、 $W$ は容器内の実効熱容量である。比熱容量はふつう $C$ で表すが、アナログ演算回路に使用するコンデンサと区別するために $W$ を用いた。一方、参照容器には発熱が無いので、(1)式に対応して(2)式がえられる。

$$\frac{dT_2}{dt} = -\alpha(T_2 - T_1) \quad (2)$$

示差形で温度測定を行うので、(3)式の関係がある。

$$T = T_1 - T_2 \quad (3)$$

(1)~(3)式から(4)式がえられる。

$$\frac{dT}{dt} = \frac{q}{W} - \alpha T \quad (4)$$

バッチ系化学振動反応ではこの式が適用できる。

### 2.2 流れ系システム

本研究における流れ系では、容器の体積は一定で、流

入した液量分はオーバーフローさせる。しかし、流入する液体(反応容器へは反応溶液, 参照容器へは比熱容量が近似できる液体)は外周の水温と温度平衡にしてあるので, もし反応容器内が発熱反応であれば, 実質的には冷却することになる。この効果  $q_a$  は(5)式で表せるので, (4)式は(6)式のように書ける。

$$q_a = -\frac{\rho c v}{V} T \quad (5)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{q + q_a}{W} - \alpha T \quad (6)$$

ただし,  $\rho$  は密度,  $c$  は比熱容量,  $v$  は流れ系の液送速度である。したがって, (5), (6)式から流れ系を表す(7)式の関係がえられる。

$$\frac{dT}{dt} = \frac{q}{W} - \left(\alpha_0 + \frac{\rho c v}{WV}\right) T = \frac{q}{W} - AT \quad (7)$$

ただし,  $A \equiv \alpha_0 + (\rho c v)/(WV)$  とする。ここで,  $v$  に対し実測値  $A$  をプロットすると, 勾配  $(\rho c)/(WV)$ , 切片  $\alpha_0$  の直線がえられるはずである。実際の実験条件では, 流れ系測定を示す(7)式においても熱交換効率を表わす定数は(4)式と値は異なるが, 以後の考え方は, (4)式と類似の扱い方が適用できる。

### 2.3 アナログ演算回路

基本的にはサーミスタによる温度測定に应答の遅れが含まれると考えると, 両容器内の真の(実測できない)温度差  $T$  と実測温度差  $\theta$  との間に(8)式の関係がある。

$$\frac{d\theta}{dt} = \beta (T - \theta) \quad (8)$$

ただし,  $\beta$  は測定系の遅れを表す定数である。全発生熱量  $Q$  は(4), (8)式から  $T$  を消去して, (9)式で表せる。

$$\begin{aligned} \frac{Q}{W} &= \frac{1}{W} \int q dt \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{d\theta}{dt} + \left(1 + \frac{\alpha}{\beta}\right) \theta + \alpha \int \theta dt \end{aligned} \quad (9)$$

一方, Fig. 1 に示すアナログ演算回路では入力電圧  $E_i$  と出力電圧  $E_o$  の関係は(10)式で表わせる。

$$E_o = -\frac{R_2}{R_1} \left[ R_1 C_1 \frac{dE_i}{dt} + \left(1 + \frac{R_1 C_1}{R_2 C_2}\right) E_i + \frac{1}{R_2 C_2} \int E_i dt \right] \quad (10)$$

ここで, (9), (10)式を比べると,

$$\beta = (R_1 C_1)^{-1} \quad (11)$$

$$\alpha = (R_2 C_2)^{-1} \quad (12)$$

が成立すれば, (9)式右辺の  $\theta$  から  $Q$  を求める計算は Fig. 1 のアナログ演算回路によりオンラインで簡単に実現できる。つまり,  $\theta$  に比例する実測電圧値  $E_i$  が  $\theta$  と次の比例関係

$$E_i = k_1 \theta \quad (13)$$

にあれば,  $Q$  に比例する電圧  $E_o$  は

$$E_o = -\frac{k_2}{W} Q \quad (14)$$

として得られる。ただし,  $k_1, k_2$  は定数である。

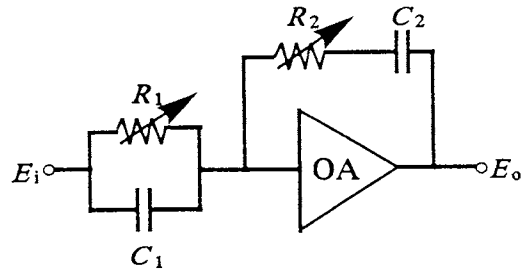


Fig. 1 Analog computation circuit.

## 3. 実験

### 3.1 試薬

BZ 反応の出発物質として全て試薬特級の  $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (添川理化学) ( $\text{Ca}(\text{IV})$  と略記),  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$  (和光純薬工業) (MA と略記),  $\text{KBrO}_3$  (和光純薬工業),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (和光純薬工業) を精製せずに使用した。初濃度は, バッチ系実験では反応開始時のモル濃度, 流れ系実験では反応容器へ各流路から送液した溶液のモル濃度で表わす。  $\text{Ca}(\text{IV})$  は 0.320 ~ 4.00 M, MA は 0.0333 ~ 0.600 M,  $\text{BrO}_3^-$  は 0.0280 ~ 0.280 M,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  は 0.100 ~ 0.900 M である。

BR 反応ではバッチ系実験を行ない, 用いた試薬は全て特級で  $\text{MnSO}_4$  (和光純薬工業) 4.0 ~ 10 mM, MA 0.030 ~ 0.12 M,  $\text{KIO}_3$  (和光純薬工業) 0.040 ~ 0.080 M,  $\text{H}_2\text{O}_2$  (和光純薬工業) 0.20 ~ 1.44 M,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.018 ~ 0.071 M の初濃度であった。

### 3.2 熱量・電位差同時測定装置

熱交換熱量測定法の基本的発想は既報<sup>2)</sup>に従い, 熱量・電位差同時測定装置は全て自作した。全体的構成を Fig. 2 に示す。実験の目的に合わせて, 反応容器, 水槽内

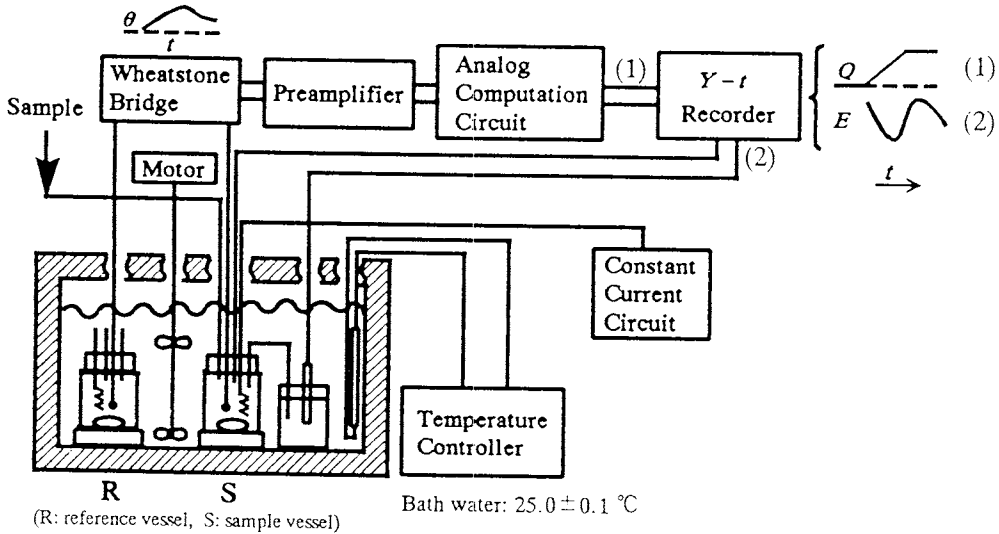


Fig.2 Heat exchange calorimeter.

の作りなどは新規に作製するか、改造して用いた。電位差測定は化学振動反応の中間生成物として生成する臭化物イオン(BR反応ではヨウ化物イオン)濃度を時系列信号としてモニターするために、一般的な電気化学セルを熱量計に組み込んだ。熱量と電位差を流れ系で同時測定するために、3流路から反応物質を反応容器に送り込む装置を作った(Fig.3)。

恒温水槽は30 × 30 × 45 cm<sup>3</sup>の亚克力製の箱を使用し、6面とも厚さ2.8 cmの断熱材でカバーした。約36 dm<sup>3</sup>の水量をモータ駆動攪拌機(30 W, LT-31, Yamato Kagaku Co., Tokyo)により激しく攪拌した。水温は反応温度として25.0 °Cに制御した。その温度範囲はPID制御<sup>6</sup>, ファジィ制御<sup>7</sup>, 最適値選定自動温度制御<sup>8</sup>などにより±0.0003~4 °Cを実現したが、温度特性の合ったサーミスター対の選択により温度制御装置(CIE 220, Taiyo Kogyo Co., Tokyo)で±0.1 °Cに制御した。

容器はガラス製で、水没式磁気攪拌器(M-3, Iuchi Seieido Co., Tokyo)上に固定した。反応容器は、溶液注入チューブ及び排出口、熱量校正用電気ヒーター、サーミスタ及び塩橋、銀-臭化銀電極を備え、スタラーの回転方向と各 부품の幾何学的配置を考慮した。両容器の実効熱容量を等しくするため、参照容器にもほぼ同じものを備えた。反応・参照両容器の体積は、50.86 cm<sup>3</sup>, 50.75 cm<sup>3</sup>と34.48 cm<sup>3</sup>, 34.52 cm<sup>3</sup>の2組を用いた。パッチシステムでは、Fig.3において反応溶液の注入と排出は必要なく、外部からの固体試料投入のみであった。熱量校正用ヒーターはエポキシ樹脂で耐薬品性を付与した抵抗器(金属巻線抵抗, 1/8 W, 98.5 および98.44 Ω)を用いた。両容器に用いたサーミスタTh<sub>1</sub>, Th<sub>2</sub>(MB,

Takara Kogyo Co., Tokyo)の温度特性は実測により、流れ系システムでB定数は3455.0 Kと3455.3 K, 25.0 °Cの抵抗値は5.605 kΩと5.586 kΩ, パッチ系では3377.5 Kと3377.7 K, 5.639 kΩと5.625 kΩであった。液送はペリスタポンプ(MP-3, Eyela Microtube Pump, Tokyo Rika Kikai Co., Tokyo)を使用し、ポンプ用シリコンチューブ(内径×外径 2×4, 4×6 mm)は注入溶液の温度平衡と脈流除去の目的で長さを5 mにした。流れ系ではペリスタポンプにより3流路から液を送る速度の調整が反応・参照両容器に対して必要であった。この液送速度は溶液溜めの質量減少量と時間の測定により求め、1.5~30 g/minの範囲を用いた。質量と体積の変換は密度の測定値を用いた。攪拌子の回転数は安定で、十分な攪拌を得るために1065 r.p.m.にした。

## 4. 結果と考察

### 4.1 流れ系システムの装置定数と回路定数

実測信号 $\theta$ を用いて(9)式右辺の計算を行なうために、Fig.1のアナログ演算回路を利用し、(10)式右辺の計算がオンラインで実現できる。ただし、そのときは(11), (12)式の条件を満たす必要があった。 $\beta$ は装置をひとつ組み立てればサーミスタの交換などをしない限り変更の必要はない。一方、 $\alpha$ は実験条件により微妙に変化する。電気的発熱( $q$ 一定)を行ないながらアナログ演算回路の出力電圧( $E_s$  vs.  $t$  曲線)が水平なベースラインから直線的に増加し、発熱終了後はそのときの電圧値を維持するように $R_2$ (可変抵抗)を調整する。この作業は発熱終了直後から $E_s$  vs.  $t$  曲線の経過を見ながら、

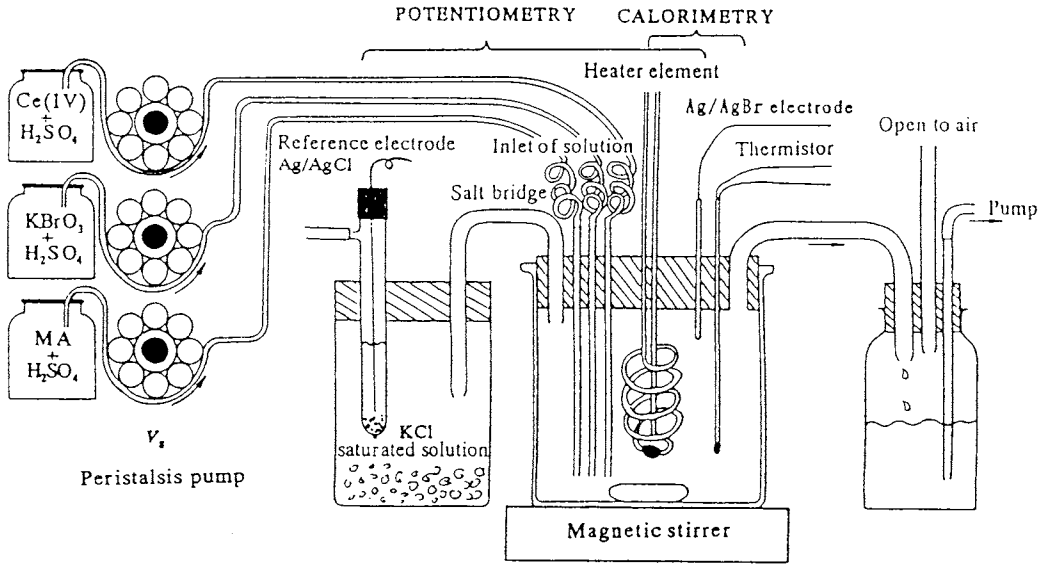


Fig.3 Detailed reaction vessel in the calorimetric and potentiometric assembly of flow system.

1回の発熱操作で完了するが、調整が不十分であれば(10)式の $(R_2/R_1)$ 項や積分値に大きい誤差を生じる。一方、この $E_0$  vs.  $t$  曲線と同時に $\theta$  vs.  $t$  曲線を描いておくと、発熱終了後、数s以内で $\theta$ は $T$ に近似できるようになるので、 $\alpha$ は次式により $\theta$  vs.  $t$  曲線から解析的に求められる。

$$\alpha = - \frac{\ln T_{n-1} - \ln T_n}{t_{n-1} - t_n} \quad (15)$$

すなわち、時間 $t_n, t_{n-1}$ における $T_n, T_{n-1}$ ( $n=1, 2, \dots$ )から算出できる。

次に、(7)式に示した $\alpha$ と液送速度 $v$ の関係を検証<sup>9)</sup>した。 $V$ が $50.86 \text{ cm}^3$ の反応容器を用いて、 $v_1$ を0(バッチ系実験に対応)、1.82, 7.50, 13.49, 20.20, 27.80 g/minに変化させたとき、(15)式から求めた $\alpha$ はそれぞれ0.8431, 0.9755, 1.202, 1.428, 1.627,  $1.824 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ であった。この回帰直線は $\alpha = 3.477 \times 10^{-4} v_1 + 9.063 \times 10^{-3}$ であり、相関係数は0.985であり、直線性も良好であった。

一方、アナログ演算回路の $E_0$  vs.  $t$  曲線から適正と判断された時定数の逆数 $(R_2 C_2)^{-1}$ は、 $v_1$ が0, 4.64, 10.22, 12.71, 18.51, 28.19 g/minのとき、それぞれ0.9876, 1.213, 1.321, 1.398, 1.513,  $1.982 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ であり、回帰直線は $(R_2 C_2)^{-1} = 3.287 \times 10^{-4} v_1 + 9.485 \times 10^{-3}$ 、相関係数0.971となった。

これら2種類の方法による結果は比較的良好に一致した。(7)式に示したように、流れ系の $\alpha$ が流速に比例することが明らかにされる。この理由は、流れ系の場合、

反応容器内の熱が反応容器の壁を通じて水槽の水と熱交換する以外に、流れと共に反応容器から流出し、熱交換と類似の効果を持つような熱的流れがあると考えられる。流速が大きくなると、反応容器中の熱も流れとともに速く流出し、熱交換効率を表す定数 $\alpha$ の見かけの値も大きくなると考える。

#### 4.2 熱交換熱量計による測定精度

バッチ系システムに比べると、流れ系では数々の気配りが必要となり、実験技術的にも難しい点が多い。特に複数流路から温度平衡になっている反応物質を反応容器へ送り込み、瞬間的に均一に混合するという条件を実験的に満たさなければならない。参照容器とのバランスも不可欠となる。本研究で扱う範囲<sup>9, 10)</sup>は化学振動1回ごとの全発生熱量 $Q$ が7~60 J程度、液送速度 $v_1$ が0~23 g/min程度であったので、これらよりさらに広い範囲にわたって電気的発熱による実験を行った。各 $v_1$ において22~23回の独立の発熱を3~73 J程度で行ない、4~10個の $Q/H$ ( $H$ は記録紙上の長さ)の平均値と標準偏差(S. D.)を求めた。Table 2に平均値に対するS. D.の%表示を示した。 $v_1$ が大きいに小さい $Q$ を測定することは当然不利であるが、流れ系熱量測定再現性は十分満足できるものと考えた。

#### 4.3 反応のメカニズム

簡単な4物質の混合溶液がなぜ時間的振動反応や空間的振動反応を自発的に発現するのだろうか。振動挙動のメカニズムも報告され<sup>11~14)</sup>、通称FKNモデル<sup>3)</sup>では、多数の素反応からTable 3に示す骨格的な反応を抽出した。Br<sup>-</sup>を消費するR1~R3をプロセスA、ラジカル、

自触媒反応が関与する過程((R5)+(R6))のR4~R7をプロセスB, マロン酸が関与する(R8~R11)プロセスCの3つに分けて考えられている。AではBr<sup>-</sup>が消費され、ある臨界値[Br<sup>-</sup>]<sub>crit</sub>以下になるとBへスイッチされ、同時に触媒Ce<sup>3+</sup>はCe<sup>4+</sup>へ酸化される。Cでは触媒は還元され、Br<sup>-</sup>の濃度は急増する。Br<sup>-</sup>の濃度がある臨界値[Br<sup>-</sup>]<sub>crit</sub>を超えると、Bは抑制され、Aを再開する。Aで生成されたBr<sub>2</sub>, HOBrは直ちにマロン酸と臭素化反応((R8), (R1)+(R8))を起こすので、マロン酸は全プロセスで関係している。この繰り返しにより振動が続く。

4.4 バッチ系BZ反応

BZ反応のメカニズムがTable 3のように一般的に表わされても、実際に実験的に化学振動を行なうと、どのような実験形式で反応を実現するかによって大きく異なる。その違いは反応に必要な物質の補給の有無によると考えられる。バッチ系では、反応開始とともに誘導期間があり、その後化学振動が始まる。誘導期間は各出発物質の初濃度、温度などに大きく左右される。Fig. 4<sup>15)</sup>はバッチ系BZ反応の*q* vs. *t*および*Q* vs. *t*曲線であるが、誘導期間に大きい発熱があり、化学振動開始と共に振動1回ごとの熱変化が明瞭に示されている。この振動はかなり長時間持続するが、その間に振動周期が徐々に長くなり、振動1回ごとの発熱量が小さくなった。Fig. 5<sup>16)</sup>では、出発物質のうちCe(IV)の初濃度を変えたときの誘導期間と振動挙動の変化を*q* vs. *t*曲線により示した。初濃度の増加と共に誘導期間、振動周期が減少し、発熱量は大きくなった。各出発物質の影響を知るためにFig. 5と類似の実験を行なうと、MAの初濃度を60.0 mM~0.500 Mに変えたときの影響はCe(IV)とほぼ同じ結果をえた。KBrO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>は、それぞれ35.0~100.0 mM, 0.225~0.900 Mの範囲で変化させても、あまり影響がなかった。化学振動の持続(継続)時間は、複雑な要因の総合的なものとし現状では言えないが、反応開始時の各物質質量によって決まる筈である。時間経過と共に、MAがギ酸と二酸化炭素に分解して、二酸化炭素が系外に放出されるため、バッチ形式の実験では、MAが化学振動に必要な濃度を保てなくなるまで持続すると考えられる。

4.5 流れ系BZ反応

流れ系実験では出発物質が一定速度で補給されるため、化学振動の安定性、振動周期と振動挙動の恒常性が保たれる。滞留時間の中で振動過程に必要な物質を再生する役割も果たすと考えられる。液送速度*v*<sub>0</sub>=2.90 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>(滞留時間τ=1053 s)の流れ系実験により、全発生熱量とBr<sup>-</sup>の濃度にあたる電位差を同時測定し、えられた*Q* vs. *t*曲線(A)と*E* vs. *t*曲線(B)をFig. 6に示した。この実験条件を続ける限り化学振動は持続する。独立した4回の繰り返し測定の結果を平均値±標準偏差で表わすと、振動1回毎の*Q*(ステップ状の1ステップ)は

Table 2 Certification of the assembled calorimeter.

<i>Q</i> / J	Batch		Flow <i>v</i> <sub>0</sub> / g min <sup>-1</sup>		
	0		6.63	15.95	25.29
3	1.08		1.82	1.77	1.86
10	0.54		0.73	0.71	1.59
30 ~ 60	0.69		0.78	0.94	0.99
70	0.09		0.35	0.13	0.24

Errors in % of standard deviation estimated by Joule heat.

Table 3 Mechanism for the BZ Reaction<sup>3)</sup>, so called Field-Koros-Noyes Mechanism.

Process	No.	Reaction
A	(R1)	HOBr + Br <sup>-</sup> + H <sup>+</sup> = Br <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O
	(R2)	HBrO <sub>2</sub> + Br <sup>-</sup> + H <sup>+</sup> = 2HOBr
	(R3)	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + Br <sup>-</sup> + 2H <sup>+</sup> = HBrO <sub>2</sub> + HOBr
B	(R4)	2HBrO <sub>2</sub> = BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + HOBr + H <sup>+</sup>
	(R5)	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + HBrO <sub>2</sub> + H <sup>+</sup> = 2BrO <sub>2</sub> <sup>•</sup> + H <sub>2</sub> O
	(R6)	BrO <sub>2</sub> <sup>•</sup> + Ce <sup>3+</sup> + H <sup>+</sup> = HBrO <sub>2</sub> + Ce <sup>4+</sup>
	(R7)	BrO <sub>2</sub> <sup>•</sup> + Ce <sup>4+</sup> + H <sub>2</sub> O = BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + Ce <sup>3+</sup> + 2H <sup>+</sup>
C	(R8)	Br <sub>2</sub> + CH <sub>2</sub> (COOH) <sub>2</sub> → BrCH(COOH) <sub>2</sub> + Br <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>
	(R9)	6Ce <sup>3+</sup> + CH <sub>2</sub> (COOH) <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O → 6Ce <sup>4+</sup> + HCOOH + 2CO <sub>2</sub> + 6H <sup>+</sup>
	(R10)	4Ce <sup>4+</sup> + BrCH(COOH) <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O → 4Ce <sup>3+</sup> + HCOOH + Br <sup>-</sup> + 2CO <sub>2</sub> + 5H <sup>+</sup>
	(R11)	Br <sub>2</sub> + HCOOH → 2Br <sup>-</sup> + CO <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup>

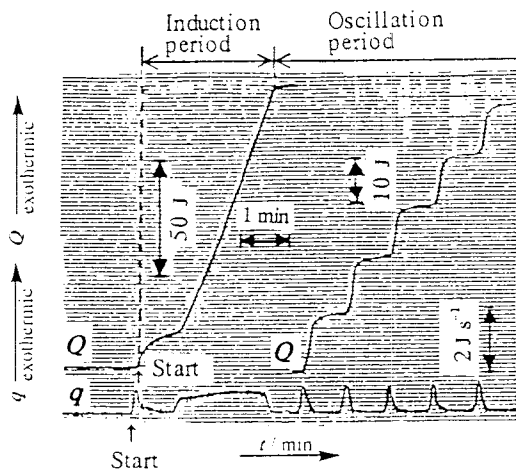


Fig. 4 Typical calorimetric curves for the BZ reaction in the solution composed of KBrO<sub>3</sub> (0.0700 M), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.500 M), MA (0.300 M) and Ce(IV) salt (2.13 × 10<sup>-3</sup> M); *q*, rate of heat evolution; *Q*, total heat effect.

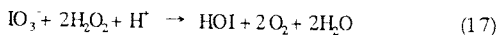
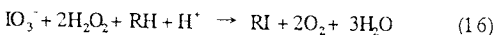
38.4 ± 0.1 J, 周期は 808 ± 4 s, 発熱期間は 99.3 ± 0.6 s, 曲線BのΔEは112 ± 3 mVであった。同じ条件で行なった実験では, 電位差測定より熱量測定の方が再現性が良好であった。

振動反応では, 流れ系実験においてのみ化学振動が見られ, バッチ形式では化学振動が検出できない系がある。MBO (Minimal Bromate Oscillator) 反応がその例である。ここでは検出可能な熱変化はえられなかった<sup>17), 19)</sup>。さらに, カオス現象が見られるのも流れ系実験<sup>19)</sup>である。

自作した流れ系システムでは, 反応溶液の液送を止めればバッチ系の測定を行うことができるので, 両形式の実験の厳密な比較をFig. 7<sup>17)</sup>に示した(ただし, 2ペンのずれは補正した)。バッチ系実験(b)では, MAが時間と共に減少し, それに応じてFig. 4と同様に定常性がくずれた。しかし, a, bではQ vs. tとE vs. tにおける時間的關係から, Br<sup>-</sup>濃度が減少している期間は必ず発熱期間と対応し, Korosらのバッチ系実験<sup>20), 21)</sup>と一致した。MBO反応<sup>17), 19)</sup>との比較から, 発熱の最も大きい素反応はTable 3のR8と判断される。さらにバッチ系と流れ系の実験を通じてえられた知見として (1) バッチ系は誘導期間と振動期間は別々進行するが, 流れ系では誘導期間にあたる反応と化学振動反応が同時に進行する。従って, 反応容器内の発熱はバッチ系ではほぼ不連続に近いが, 流れ系では反応物質の供給により常にある値の発熱速度をもつ。(2) 振動反応の過程で生じる臭素化生成物はバッチ系では系に蓄積するが, 流れ系では, 常に流出する。

#### 4.6 バッチ系BR反応

BR反応<sup>22)</sup>では出発物質として酸化剤に硫酸酸性下のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, KIO<sub>3</sub>, 反応基質にMA, 触媒にMn(II)を使用する。提案されている反応機構はBZ反応より複雑で, 30の素反応<sup>23)</sup>が提案されている。化学量論的には(16)式で表わせるが, IO<sub>3</sub><sup>-</sup>の還元反応を示す(17)式とヨウ素化反応の(18)式が関係する。MAはRHで表わした。(17)式は数個のラジカル反応とノンラジカル反応で構成され, その間のスイッチングにより化学振動が起きると考えられている。



バッチ系実験<sup>24)</sup>では酸素の発生が激しく, その間に熱的に影響があると考えて, 化学反応の開始時から熱測定(全発生熱量Qと発熱速度q), 中間的に生成するヨウ化物イオン濃度の電位差測定E, 酸素発生量Gを同時測定した。Fig. 2の熱量・電位差同時測定装置を使用し, バッチ系実験の反応容器に簡単な気体流量計(Floweys, 3850 MS, Kojima Seisakusho Co., Kyoto)

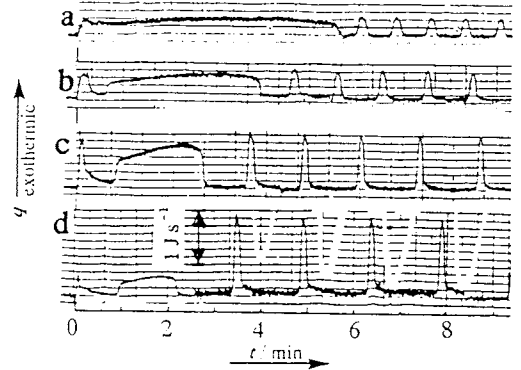


Fig. 5 Influence of the variation of  $[\text{Ce(IV)}]_0$  on the observed  $q$  plotted versus time : (a) 0.600 mM; (b) 0.999 mM; (c) 2.13 mM; (d) 4.00 mM.

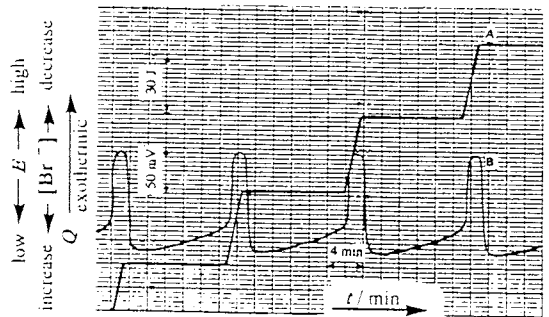


Fig. 6  $Q$  vs.  $t$  (A) and  $E$  vs.  $t$  (B) in the flow system at  $v_f = 2.90 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  ( $\tau = 1053 \text{ s}$ ),  $[\text{Ce}^{4+}]_0 = 1.00 \text{ mM}$ ,  $[\text{MA}]_0 = 0.300 \text{ M}$ ,  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0.140 \text{ M}$  and  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0.200 \text{ M}$ .

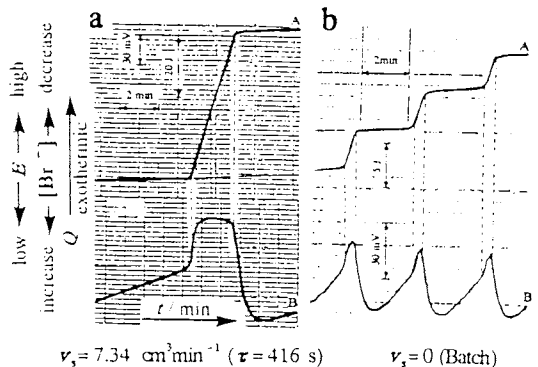


Fig. 7 Comparison of  $Q$  vs.  $t$  and  $E$  vs.  $t$  curves in flow and batch operations.  $[\text{Ce}^{4+}]_0 = 1.00 \text{ mM}$ ,  $[\text{MA}]_0 = 0.300 \text{ M}$ ,  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0.140 \text{ M}$  and  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0.200 \text{ M}$ .



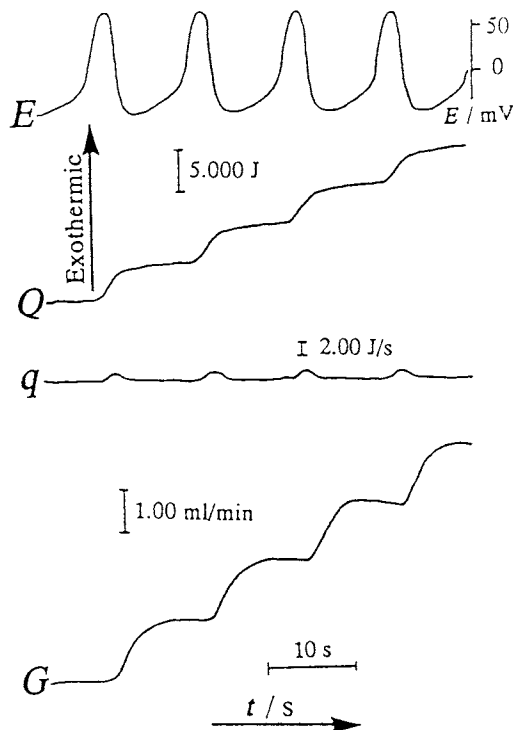


Fig. 8 Typical curves observed against time for the BR reaction in the solution composed of  $[H_2O_2]_0 = 1.0$  M,  $[KIO_3]_0 = 0.040$  M,  $[MnSO_4]_0 = 0.010$  M,  $[H_2SO_4]_0 = 0.020$  M and  $[MA]_0 = 0.040$  M.  $E$ , potential difference;  $Q$ , total heat;  $q$ , heat evolving rate;  $G$ , oxygen evolving rate. At 1 min after the addition of an aliquot of solid MA to start the reaction.

をつけた。  $H_2O_2$  (1.0 M),  $KIO_3$  (0.040 M),  $MnSO_4$  (0.010 M),  $H_2SO_4$  (0.020 M) の混合溶液を反応容器に入れて温度平衡にした後、熱量計の外から固体MAを投入し (0.040 M), 反応を開始した。誘導期間に  $E$  は減少し、 $Q$  と  $q$  はMAの溶解による吸熱を示した。Fig. 8にMAの投入後1 min 経過後の  $E, Q, q, G$  の振動挙動を時間軸を合わせて示した。BZ反応に対比させると、中間的に生成するヨウ素マロン酸が反応の進行とともに溶液内に蓄積され、気体生成を促進すると判断できる。ここでも実験事実として時間の経過とともに発熱量が小さくなり、酸素発生量が多くなったことと矛盾しない。

Fig. 9では1周期の  $q$  と  $E$  を比較した。発熱の始まりと発熱速度の最大値を  $E$  vs.  $t$  曲線の位置に対応させた。化学振動は中間的に生成する  $HI O_2$  が、ある臨界濃度を境にして反応する相手を  $I^-$  と  $IO_3^-$  の間で交互に変えることによると考えられている。Fig. 9に示す(1)は反応速度定数<sup>23)</sup>と  $IO_3^-$  濃度から  $I^-$  の臨界濃度を計算したも

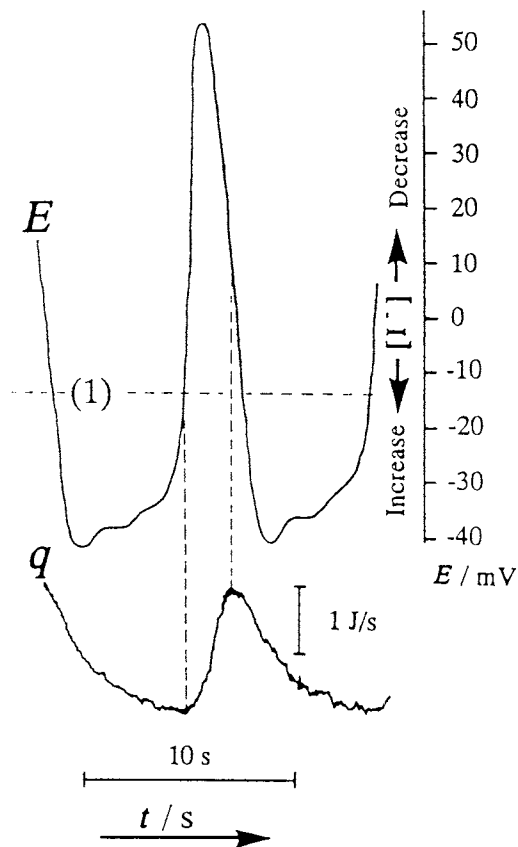


Fig. 9 One cycle of oscillation to compare  $E$  and  $q$  against time. The initial concentration:  $[H_2O_2]_0 = 0.72$  M,  $[KIO_3]_0 = 0.041$  M,  $[MnSO_4]_0 = 0.0040$  M,  $[H_2SO_4]_0 = 0.0036$  M and  $[MA]_0 = 0.060$  M.  $E$ , potential difference;  $Q$ , total heat;  $q$ , heat evolving rate. (1) is calculated from Ref. 22.

のである。この位置から上の部分では化学反応はラジカルプロセスにあり、この位置を通過するとノンラジカルプロセスに入る。この繰り返しのによりBR反応の化学振動が現われると解釈できる。

## 5. むすび

化学振動反応ははじめに述べたように、非線形性のために特異的な挙動を示し、しかも反応温度が振動挙動に大きく影響する。したがって、これらの実験では厳密に温度一定の条件下で行う必要がある。その意味で、熱交換熱量測定法に適用する実例としては格好の化学反応であり、その複雑さにおいても興味深いものがある。これら化学振動は多数の素反応で表現されるが、その反応機構の中で熱量の直接測定を行うことに

より、大きな発熱反応の原因をなす素反応を特定することが可能になった。また複数の反応経路が提案されているが、その決め手となる実験的情報もやはり熱量の直接測定から示唆できた。

## 文 献

- 1) 吉川 研一, 非線形科学, 学会出版センター, p.97 (1992).
- 2) I. Prigogine and R. Lefever, *J. Chem. Phys.*, **48**, 1695 (1968).
- 3) R. J. Field, E. Koros and R. M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 8649 (1972).
- 4) M. Nakanishi and S. Fujieda, *Anal. Chem.*, **44**, 574 (1972).
- 5) S. Fujieda and M. Nakanishi, *Thermochim. Acta*, **92**, 245 (1985).
- 6) S. Fujieda, M. Nakanishi and J. Kawahito, *Thermochim. Acta*, **157**, 163 (1990).
- 7) S. Fujieda and S. Tanaka, *J. Thermal Anal.*, **38**, 1785 (1992).
- 8) S. Fujieda and J. Kawahito, *Thermochim. Acta*, **190**, 175 (1991).
- 9) S. Fujieda and W. Zhang, *Anal. Sci.*, **10**, 889 (1994).
- 10) S. Fujieda and W. Zhang, *Thermochim. Acta*, **267**, 95 (1995).
- 11) R. M. Noyes, R. J. Field and R. C. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 7315 (1971).
- 12) R. M. Noyes, R. J. Field and E. Koros, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 1394 (1972).
- 13) R. J. Field, In *Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems*; R. J. Field and M. Burger, Eds., Wiley, New York, p.56-59 (1985).
- 14) J. J. Tyson, In *Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems*; R. J. Field and M. Burger, Eds., Wiley, New York, p.93-108 (1985).
- 15) S. Fujieda and J. Kawahito, *Thermochim. Acta*, **183**, 153 (1991).
- 16) J. Kawahito and S. Fujieda, *Thermochim. Acta*, **210**, 1 (1992).
- 17) 張 微, 藤枝 修子, 第31回熱測定討論会講演要旨集, p.160 (1995).
- 18) S. Fujieda, W. Zhang, 14 th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics Abstracts, 431 (1996).
- 19) 張 微, 藤枝 修子, 第30回熱測定討論会講演要旨集, p.134 (1994).
- 20) E. Koros, M. Orban and Zs. Nagy, *Nature. Phys. Sci.*, **242**, 30 (1973).
- 21) E. Koros, *Nature*, **251**, 703 (1974).
- 22) T. C. Briggs and W. C. Rauscher, *J. Chem. Educ.*, **50**, 465 (1973).
- 23) R. M. Noyes and S. D. Furrow, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 45 (1982).
- 24) S. Fujieda and H. Ogata, *Talanta*, **43**, 1989 (1996).

## 要 旨

化学振動反応の Belousov-Zhabotinskii (BZ) 反応と Briggs-Rauscher (BR) 反応が示す振動挙動を熱交換熱量測定法により熱的に追跡した。BZ 反応の反応溶液は  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , マロン酸, Ce(IV) 塩により, BR 反応は  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , マロン酸, Mn(II) 塩により構成した。中間的に生成・消費する Br および I の濃度変化を熱量計に組み込んだ電気化学セルにより同時測定した。BZ, BR 反応のバッチ系実験, BZ 反応の流れ系実験を行い, 化学振動の時間的変化から振動挙動の反応機構を考察した。

## 国際会議のお知らせ

### 7th Conference on Calorimetry and Thermal Analysis

of the Polish Society of Calorimetry  
and Thermal Analysis (PTKAT)  
joint meeting with

### 2nd Polish-French-Czech Conference on Experimental Thermodynamics and Calorimetry

September 8-14, 1997 Zakopane, POLAND

Organizing Committee of the Conference

Dr. Anna Kacperska

Department of Physical Chemistry

University of Lodz,

Lodz-1, skr. 376, POLAND

Tel.: +4842-35-58-26 or +4842-35-58-23

Fax.: +4842-78-39-58

E-mail: KCHFPIEK@KRYSLA.UNI.LODZ.PL