

光化学スモッグに関する基礎研究

——ヨウ化カリウム水溶液と窒素酸化物の反応性(2)

佐野 慄*・太田 洋*・上野 純一**

A Basic Study of Photochemical Smog

——the Chemical Reactivity of Nitrogen Oxides to Aqueous KI (2)

Isamu SANO, Hiroshi OHTA, Jun'ichi UENO

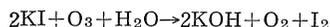
空気ですめた二酸化窒素をヨウ化カリウム溶液と触れさせて反応状況を追跡し、次の結果を得た。

- 1) 活性化エネルギー、22.8 kcal/mol
- 2) 二酸化窒素1モルの消失に対し、ヨウ素0.4モルが遊離する
- 3) 反応終了後の溶液中に亜硝酸イオンや硝酸イオンが検出される、など

これらの結果に基づいて反応機構を推定した。

ま え が き

光化学スモッグの指標とされているオキシダントを測定するには、通常、中性ヨウ化カリウム溶液法が用いられるが、これは次式



に従い、オキシダントの殆どを占めるオゾンがヨウ化カリウムと反応し、ヨウ素を遊離させるのでその量を測定することを原理とする方法である。

しかしながら光化学スモッグ発生の原因物質である窒素酸化物(NO_x)も、また、ヨウ化カリウムと反応してヨウ素を遊離させ、これがオキシダントとして測込まれる可能性のあることが知られている。例えば、名古屋市内の自動車交通量の多い道路沿い(千種区末盛通)でオキシダントを測定したところ(昭和46年7月31日、11~16時)、自動車の通過する度毎にオキシダント値の高まることが観察され¹⁾、東京三鷹市では深夜にもかかわらずオキシダント値がピークに達し、以後数時間(昭和46年7月16日23時~17日3時)続いたことが観察されている²⁾。これに対し、一方では、空気中の亜硫酸ガスや一酸化窒素、さらにアクロレインなどの還元性物質がヨウ素と反応し、オキシダント値を低くする可能性のあることも実験により観察されている³⁾。

事情は、以上の通り、複雑⁴⁾で、真相は解明されていないが、これらの点を考慮し、環境測定では三酸化クロムを用いて試料空気中の還元性物質(一酸化窒素)を酸化した後、オキシダントを測定し、これを次式によって

補正する。

補正されたオキシダント値 = $O_x - (aNO_2 + bNO)$

O_x : オキシダントの測定値 (ppm)

NO_2 : 二酸化窒素の測定値 (ppm)

NO : 一酸化窒素の測定値 (ppm)

a, b : NO_2, NO による補正係数

この補正された濃度がすなわちオキシダント値として光化学スモッグ情報に使われている。補正係数の数値については測定値にばらつきが多く的確に決定し難いため、目下のところ、例えば⁵⁾ $a=0.2, b=0.11$ と与えられているとか補正オキシダント式として下式⁶⁾

補正オキシダント値 = $O_x - 0.65 NO_x$

が提出されているとかの状況にあるが、空気中に窒素酸化物の濃度が低いとの理由からオキシダントの測定値に補正を加わらないで発表されている場合も多いようである。

筆者は、数年来光化学スモッグの発生原因について研究並びに調査⁷⁾を継続中で、伊勢湾海面および上空における大気汚染状況の調査もその一例であるが、名古屋市内地上および上空についても47~49年度の3年間にわたって調査を実施したことがある*1。今回の研究もその一環で、光化学スモッグに係る基礎的問題を追究し、対策に貢献することを目的としたものである。

実験方法

乾燥した硝酸鉛を等量の白砂と混合し、試験管に入れ

*1その結果については、近く名古屋市公害対策局から刊行の予定。

てゆるやかに加熱すると、数分後、試験管内は赤褐色の気体で充満する。これが二酸化窒素で、他に酸素を含んでいる ($2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow 2\text{PbO} + \text{O}_2 + 4\text{NO}_2$)。この混合気体を注射器で数ml採取し、出し入れ口から反応槽に注入する。

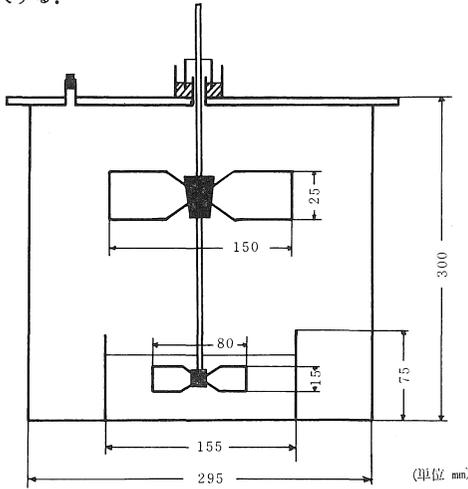


図1 反応槽

反応槽はガラス製シリンダー (18ℓ) で、図1の通り、ガラス製の蓋とスターラー(回転速度: 80回/分)を備え、底部の深皿状の容器(直径155mm, 高さ75mm)の中にヨウ化カリウム水溶液(1%)が500ml入れてある。

二酸化窒素を注入すると反応が始まるので注入後遅滞なく*2 注射器(容量: 20ml)によって反応槽中の気相(媒体: 空気)から試料を吸出し、その中の二酸化窒素の濃度を分析してこれを出発濃度とし、以後、時間の経過するにつれて(15, 30, 45および60分)同様に濃度を測定する一方、液相(ヨウ化カリウム溶液)中の遊離ヨウ素量を、やはり、各経過時間毎に測定し、これらの結果から反応の進行状況を追跡した。反応温度は18~38°Cの間に選り、室温を調節することによって、それぞれ、一定(±0.5°C)に保った。

二酸化窒素濃度の測定: 日本工業規格, K0104(1971), 排ガス中の窒素酸化物分析法, N-ナフチルエチレンジアミン法によった(適用範囲: 5~500ppm)。水酸化ナトリウム水溶液(0.1N) 10mlを入れた注射器(100ml)を用意し、二酸化窒素をこれに吸収させた後、試験管内に移し、発色液 2ml (スルファニルアミド溶液(スルファニルアミド 1g + 塩酸(1:1) 100ml) 1ml とナフチルエチレンジアミン二塩酸塩 0.1g + 水 100ml) 1ml)を加えて発色させ(橙赤色)、室温に15~30分間放置してから分光光度計で吸光度を測定し(波長: 540nm)、一方、対照液の吸光度を測定してこれを差引いた後、検量線と

較べて試料中の二酸化窒素の濃度を知った。

遊離ヨウ素量の測定: ピペットにプラスチック製のパイプをつなぎ、これを溶液中に突込んで溶液を吸出し、二酸化窒素の場合にない、分光光度計で吸光度を測定することにより溶液中のヨウ素濃度を求めた(波長: 352nm)*3。

実験結果とその考察

表1に実験結果が掲げてある。表中のNO₂ 反応量 (p モル) およびヨウ素遊離量 (q モル) はそれぞれ下式による計算値である。

$$p = \frac{(A-B) \cdot (V \times 10^{-3}) \cdot (273/273+t) \times 10^{-3}}{22.4}$$

$$q = \frac{C \times 500 \times 10^{-3}}{127 \times 2}$$

表1 実験結果

(1) 反応時間: 15分

反応温度 (°C)	NO ₂			I ₂	反応比 q/p
	出発濃度 A (ppm)	残存濃度 B (ppm)	反応量 p × 10 ⁶ (mol)	遊離量 q × 10 ⁶ (mol)	
18.5	15.8	10.0	4.04	1.56	0.38 ₅
	13.6	10.0	2.51	1.04	0.41 ₄ 0.40
21.5	11.6	6.8	3.35	1.77	0.52 ₈
	15.2	7.8	5.16	1.97	0.38 ₁ 0.45
24.5	9.4	1.2	5.82	2.85	0.49 ₁
	12.0	1.4	7.55	3.58	0.47 ₄
	8.4	2.2	4.32	1.24	0.28 ₇
	5.2	2.0	2.23	1.18	0.52 ₉
	11.8	3.8	5.58	1.28	0.22 ₉ 0.40
27.5	19.0	5.4	9.48	3.68	0.38 ₈
	23.6	8.0	10.88	3.66	0.33 ₇
	11.0	5.4	3.90	1.71	0.43 ₉
	19.0	3.0	11.15	3.21	0.28 ₈
	19.6	6.0	9.48	4.04	0.42 ₆ 0.38
31.0	5.6	2.4	2.23	0.55	0.24 ₇
	7.8	3.6	2.93	1.26	0.43 ₀
	19.6	6.0	9.48	2.56	0.27 ₀
	4.6	2.2	1.67	0.55	0.32 ₉ 0.32
35.0	16.0	7.8	5.63	2.99	0.53 ₁
	47.6	14.8	22.87	5.53	0.24 ₂
	27.8	14.2	9.48	4.82	0.50 ₉ 0.43
38.0	21.4	9.8	8.09	3.15	0.39 ₀
	17.4	6.6	7.53	2.03	0.26 ₉
	28.6	10.8	12.41	4.69	0.38 ₇
	23.0	10.6	8.64	4.17	0.48 ₈
					0.38

*3 詳細については文献3)の他、文献7)中の光化学スモッグ報告書、昭和46年度(47, 3)を参照のこと。

*2この間、15秒前後を経過。

(2) 反応時間: 30分

反応温度 (°C)	NO ₂			I ₂ 遊離量 q × 10 ⁶ (mol)	反応比 q/p
	出発濃度 A(ppm)	残存濃度 B(ppm)	反応量 p × 10 ⁶ (mol)		
18.5	13.4	7.4	4.18	1.61	0.38 ₆
	7.8	5.0	1.95	0.43	0.22 ₂ 0.30
21.5	9.2	5.4	2.65	0.95	0.35 ₇
	14.6	3.4	7.81	2.32	0.29 ₈ 0.33
24.5	12.0	1.8	7.27	2.07	0.28 ₄
	14.0	0.8	9.41	4.08	0.43 ₃
	12.0	3.6	5.86	1.77	0.30 ₈
	24.2	3.4	14.50	4.49	0.31 ₀
	10.4	2.6	3.35	1.85	0.34 ₀ 0.33
27.5	7.0	1.6	3.76	1.48	0.39 ₂
	19.2	3.4	11.01	3.23	0.29 ₈
	12.8	2.6	7.11	2.36	0.33 ₂
	11.4	1.2	7.11	3.23	0.45 ₄
	12.2	1.8	7.25	2.82	0.38 ₈
	18.2	2.6	10.88	2.76	0.25 ₃
	25.2	3.2	15.34	5.41	0.35 ₃
	19.6	4.0	10.88	5.02	0.46 ₂
	18.2	2.2	11.15	5.02	0.45 ₀ 0.38
	31.0	12.8	4.4	5.86	1.42
8.0		1.6	4.46	1.16	0.26 ₀
16.8		3.8	9.06	2.66	0.29 ₃
19.0		3.6	10.74	3.23	0.30 ₁
16.8		3.4	9.34	2.66	0.28 ₄ 0.28
35.0	15.8	5.0	7.42	3.03	0.40 ₉
	14.0	4.6	6.45	3.09	0.47 ₉
	31.8	11.6	14.08	7.89	0.56 ₁ 0.48
38.0	27.4	4.2	16.17	4.71	0.29 ₁
	28.2	7.0	14.78	6.36	0.43 ₀
	17.2	4.2	9.06	3.15	0.34 ₈
	18.4	5.6	8.92	2.66	0.29 ₈
	19.0	9.6	6.55	3.05	0.46 ₆ 0.37

(3) 反応時間: 45分

反応温度 (°C)	NO ₂			I ₂ 遊離量 q × 10 ⁶ (mol)	反応比 q/p
	出発濃度 A(ppm)	残存濃度 B(ppm)	反応量 p × 10 ⁶ (mol)		
18.5	26.0	6.6	13.52	5.45	0.40 ₃
	10.0	5.2	3.35	1.02	0.30 ₆
	11.0	5.0	4.18	1.02	0.24 ₅ 0.32
21.5	17.6	1.4	11.29	4.23	0.37 ₅
	8.0	1.2	4.74	1.60	0.33 ₆
	8.6	2.2	4.46	1.48	0.33 ₁
	13.4	1.8	8.09	3.27	0.40 ₄ 0.36
24.5	7.0	2.4	3.28	1.32	0.40 ₂
	8.0	3.4	3.21	1.38	0.43 ₀
	20.0	1.0	13.52	5.12	0.37 ₈
	22.4	1.0	14.92	5.12	0.34 ₃
	8.0	2.4	3.90	1.56	0.39 ₈
					0.39

27.5	8.4	0.8	5.30	2.42	0.45 ₇
	8.6	1.4	5.02	2.82	0.56 ₁
	12.0	1.4	7.39	1.85	0.25 ₀ 0.42
31.0	3.4	1.4	1.39	0.34	0.24 ₀
	8.8	1.4	5.16	1.38	0.26 ₇
	18.0	2.0	11.15	4.06	0.36 ₄ 0.29
35.0	15.0	4.4	7.28	3.01	0.41 ₄
	41.6	6.2	24.68	7.26	0.29 ₄
	32.6	4.8	19.38	7.11	0.36 ₇ 0.36
38.0	7.0	4.2	1.95	0.65	0.33 ₃
	28.8	4.4	17.01	5.69	0.33 ₄
	20.4	3.2	11.99	4.13	0.34 ₅
	23.8	3.8	13.94	4.00	0.28 ₇
	16.6	4.2	8.64	2.93	0.33 ₉
					0.33

(4) 反応時間: 60分

反応温度 (°C)	NO ₂			I ₂ 遊離量 q × 10 ⁶ (mol)	反応比 q/p
	出発濃度 A(ppm)	残存濃度 B(ppm)	反応量 p × 10 ⁶ (mol)		
18.5	19.2	5.2	9.76	4.29	0.44 ₀
	26.4	5.2	14.78	5.63	0.38 ₁
	17.8	5.6	8.51	2.46	0.28 ₉
	12.8	5.0	5.44	1.34	0.24 ₆ 0.34
21.5	16.4	2.0	10.04	4.43	0.44 ₁
	8.2	1.4	4.74	1.97	0.41 ₅
	13.0	2.0	7.67	2.42	0.31 ₆ 0.39
24.5	9.2	1.2	5.70	1.97	0.34 ₅
	13.0	2.0	7.67	3.25	0.42 ₄
	18.6	1.2	12.13	4.08	0.33 ₆
	14.4	1.2	9.20	2.34	0.25 ₅ 0.34
27.5	20.2	1.8	12.83	6.18	0.48 ₂
	14.2	1.0	9.20	5.35	0.58 ₂
	17.2	1.0	11.29	6.10	0.54 ₀
	11.8	1.2	7.39	2.15	0.29 ₀
					0.44
31.0	12.0	3.6	5.86	1.32	0.22 ₅
	9.8	1.2	6.00	1.58	0.26 ₈
	22.4	1.8	14.36	4.72	0.32 ₉
	18.4	2.0	14.43	3.90	0.34 ₁ 0.29
35.0	24.0	7.4	11.40	4.27	0.37 ₅
	14.4	5.0	6.45	2.66	0.41 ₂
	23.6	4.4	13.18	3.94	0.29 ₉
	46.2	3.6	29.70	8.21	0.27 ₆
	22.8	3.8	13.25	4.98	0.37 ₆ 0.35
38.0	19.4	3.6	11.01	3.09	0.28 ₁
	24.0	3.6	14.22	3.50	0.24 ₆
	9.8	2.0	5.44	1.18	0.21 ₇
	23.8	3.6	14.08	4.33	0.30 ₈
	22.6	9.2	9.34	4.17	0.44 ₇ 0.30

- A : ヨウ化カリウム溶液と反応前のNO₂濃度 (ppm)
- B : ヨウ化カリウム溶液と反応後のNO₂濃度 (ppm)
- C : ヨウ化カリウム溶液 (500ml) 1 ml中に含まれるI₂の量 (mg)
- t : 反応温度 (°C)
- V : 反応槽の実容積 (17.35ℓ)

表に見られる通り、反応比にばらつき*4があるので反応温度毎に各経過時間内の平均を求めると温度毎の平均が得られ、さらにこれらの平均を求めると反応温度 18~38°C、経過時間60分以内の反応比として 0.37±0.04 が得られる(表 2).

表 2 反応比

反応温度 (°C)	経過時間 (分)				平均
	15	30	45	60	
18.5	0.40	0.30	0.32	0.34	0.34
21.5	0.45	0.33	0.36	0.39	0.38
24.5	0.40	0.33	0.39	0.34	0.37
27.5	0.38	0.38	0.42	0.44	0.41
31.0	0.32	0.28	0.29	0.29	0.30
35.0	0.43	0.48	0.36	0.35	0.41
38.0	0.38	0.37	0.33	0.30	0.35

0.37±0.04

*4各反応温度にそれぞれ ±0.5°Cの動きがあることも一因であろう。

*5例えば昭和49年度名古屋市内二酸化窒素最高値として水道局北業務所0.39ppm (1時間値) および0.21 ppm (1日平均値) が記録されている。

ヨウ化カリウム溶液法でオキシダントを測定する場合、空気中に二酸化窒素が 0.3ppmレベル*5で含まれていると 0.3×0.37=0.1ppm がオキシダントとして測定されることになるが、これはオキシダントの環境基準値 0.06ppm (昭和48年5月, 制定) を明らかにオーバーしているし、また、愛知県のオキシダント情報発令値でもある。

a) 活性化エネルギーの算出

ヨウ化カリウム溶液と二酸化窒素ガスの間の反応速度 (V) は溶液とガスの接触面積 (S) とスターラーの回転速度 (R) に比例し、さらにヨウ化カリウム溶液の濃度 (C) と 二酸化窒素ガスの濃度 (B) に比例するであろうと考えるならば

$$V = -\frac{dB}{dt} = K \cdot S \cdot R \cdot C \cdot B \quad (1)$$

K : 比例定数, t : 経過時間

と置くことができるが、ここで S および R を一定と見なし、また溶液の濃度 (C) を 実際上一定と考えることにすると次式

$$V = -\frac{dB}{dt} = k^\circ \cdot B \quad (2)$$

$$k^\circ = K \cdot S \cdot R \cdot C$$

が成立する。積分すると

$$\frac{k^\circ}{2.303} = \frac{1}{t} \log \frac{A}{B}$$

となるので、以下、 $\frac{k^\circ}{2.303}$ を k で表わすことにすると

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{A}{B} \quad (3)$$

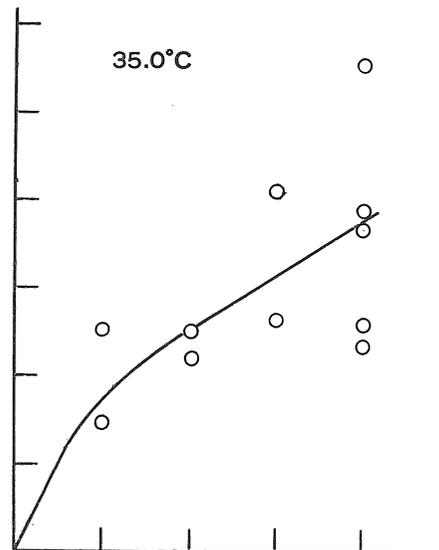
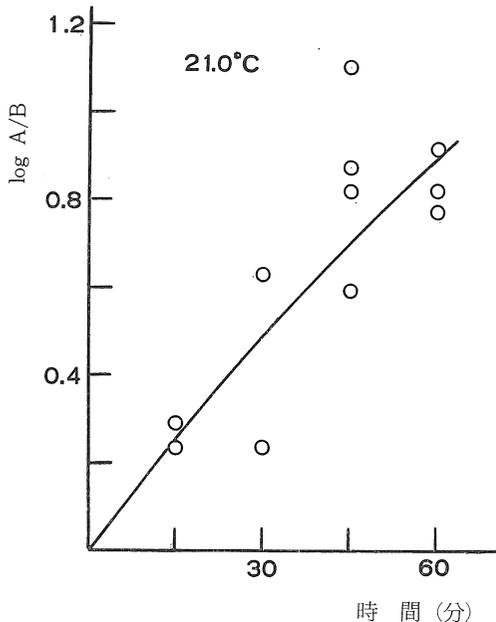


図 2 速度曲線

表1の数値に従い、式(3)を一、二の場合について図示すると図2が得られるが、 $\log A/B$ と t の関係は、理論の要求するところと違い、曲線になる。これは式(1)から式(2)を導く際にヨウ化カリウム溶液の濃度(C)を一定と仮定し、これを速度定数(k)の中を含めたためであると考えられる。しかし、反応の初期においては濃度を一定と見ても實際上殆ど誤差はないであろうと思われるので、以下、この段階に着目することにし、各曲線に対し原点を通る接線を引いてその勾配を読取ると表3の如くなるが、これが式(3)の速度定数(k)の数値に他ならない。

表3 反応速度におよぼす温度の影響

反応温度(°C)	k(分 ⁻¹)
18.5	1.33×10^{-2}
21.5	1.73
24.5	2.41
27.5	3.17
31.0	4.04
35.0	3.80
38.0	2.67

表の数値を使い、Arrheniusの式

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{4E}{RT^2}$$

T: 反応温度(°K)

R: 気体定数(1.98 cal/°K · mol)

4E: 活性化エネルギー(cal/mol)

$$\ln k = -\frac{4E}{RT} + C$$

C: 積分定数

に従って $\log k$ と $1/T$ の間の関係を目盛ると図3が得られる。

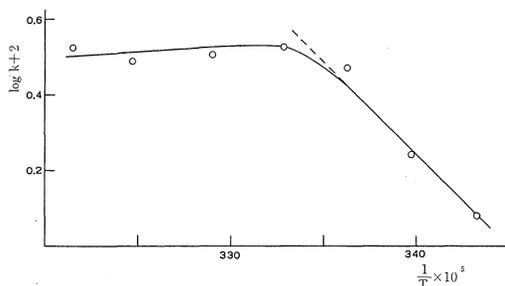


図3 反応速度におよぼす温度の影響

図中の直線部分の勾配を読取り、活性化エネルギーを算定すると $4E=22.8$ kcal/mol となる。溶質の拡散のような物理過程の活性化エネルギーは一般に低く、数

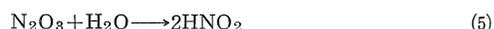
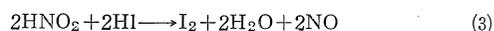
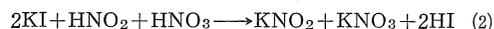
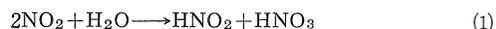
*6 反応温度が高くなると速度に落込みが現われるが、これについては後記を参照のこと。

kcal/mol 以下であるからこの 22.8 kcal/mol は化学過程の活性化エネルギーであると見られる*6。

b) 反応比の考察

ヨウ化カリウム溶液と二酸化窒素の間の反応は、大体のところ、下の如くであると考えられる。

まず、二酸化窒素がヨウ化カリウム溶液に溶解し、水と反応して亜硝酸と硝酸を生じ、これに続いて次の通り、反応が進行する——

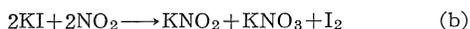


前記活性化エネルギーの算定値 22.8 kcal/mol は反応(3)のそれであろうと思われる。反応(2)は極めて速く、他の反応も、やはり、速いと思えてよいからである。

反応(a)によると q/p (反応比) $=1/3$ で、実験値(表2)と良く一致しているが、反応槽中には空気が存在するので、さらに、次の反応*7



も起るであろう*8。この場合には、反応方程式は下の通り



で、従って $q/p=1/2$ となるが、実験値を参照すると反応(a)が恐らく主流で、これが反応全体を代表しているのであろうと思われる。

温度が高くなると、亜硝酸は分解して一酸化窒素を発生し($3\text{HNO}_2 \longrightarrow \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$)*9、従って反応槽内の二酸化窒素の濃度(表1, B)が高まる*10——これ

*7 温度が高くなるにつれ(0~400°C)、反応速度が、表の如く、遅くなることが知られている(C. N. Hinshelwood: Kinetics of Chem. Change, Oxford, 1940, 141)。

2NO + O₂ → 2NO₂ の速度定数(k)

反応温度(°K)	k(mol ⁻² · ℓ ² · min ⁻¹)
662	0.61×10^6
564	0.68
470	0.80
333	1.33
273	2.09

これに基づいて勘定すると、一酸化窒素の出発濃度が26ppmの場合、二酸化窒素の濃度は10分および60分の後に、それぞれ、0.17 および 7.8ppm と算出される(30°C)。

が $\log A/B$ (図2) の低下, ひいては $\log k$ の落込みにつながるのではなからうかと考えられる。なお, 表4および図4によると, 溶解量は温度が高くなると減少するが, 溶解速度は少なくとも初期段階では殆ど変わらないので二酸化窒素の溶解速度が $\log k$ の落込みに関係があるとは考えられない。これ以上に立入ったことは, 現在のところ, 明らかでない。

表4 二酸化窒素の水に対する溶解速度*

経過時間 分	温度	
	19.0±0.5°C	37.5±0.5°C
15	0.110	0.095
30	0.195	0.173
45	0.362	0.245
60	0.322	0.252

* ヨウ化カリウム溶液に対する場合と同様にして測定し, 結果も表1にならい, 次の単位 (p/A) × 10⁶ で表わしてある。

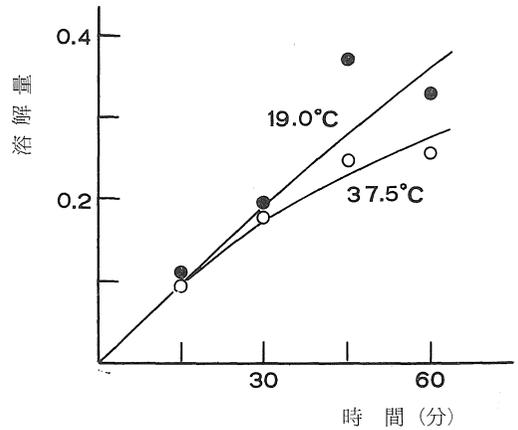


図4 二酸化窒素の水に対する溶解速度

終りにのぞみ, 実験遂行に際し応用化学科学生藤原弘君の協力を得た旨を記し, 謝意を表する。

引用文献

- 1) 小池一美氏 (愛知県公害調査センター), 私信
- 2) 大喜多敏一氏 (国立公衆衛生院), 私信
- 3) 佐野慄, 鶴泉彰恵, 太田洋, 安野爽子: 光化学スモッグの基礎研究——沃化カリウム水溶液に対する窒素酸化物の反応性, 愛工大研究報告, No.8 (1973), 209.
- 4) 柴田晋, 林関一, 小池一美, 小島一郎, 高梨俊治, 石田一磨, 中村建次, 安野爽子: オキシダント濃度と他の大気汚染物質との関係について, 愛知県公害調査センター所報, No. 1 (1973), 7.
- 5) 愛知県環境部: 環境大気測定法, 第2編 (昭47), 50.
- 6) 中電総合技術研究所: オキシダント測定上の問題点について, 技研ニュース, No.34 (1974), 7.
- 7) 佐野慄, 鶴泉彰恵, 太田洋, 大矢公彦: 光化学スモッグの発生原因解明に関する研究——伊勢湾海面および上空大気汚染調査, 愛工大研究報告, No.9 (1974), 211; サマースカイプロジェクトチーム (愛工大環境工学研, 愛知県公害調査センター, 愛知県環境部), 愛知県における光化学スモッグの報告書, 昭和46年度 (47年3月), 47 (48, 5), 48 (49, 4), 愛知県環境部

*⁸事実, 二酸化窒素の代わりに一酸化窒素を注射器で反応槽に注入, 攪拌下に二酸化窒素の生成状況を追跡したところ, 次の結果が得られた(表)。

ヨウ化カリウム溶液上の空気中における一酸化窒素の酸化 (20.0±0.5°C)

反応温度 (°C)	経過時間(分)				
	0*	15	30	45	60
20.0± 0.5	9.5ppm	12.5	10.0	7.0	6.5
	23.0	26.0	25.0	11.0	8.5
	36.6	38.0	35.0	24.5	15.5

* 注入後, 約15秒経過

二酸化窒素は生成する傍ら, ヨウ化カリウム溶液と反応して消失するために, 表の通り, 濃度にピークが現われるが, 他方, 液中にヨウ素量の増加することが認められた。

*⁹このためと思われるが, 実験終了後, ヨウ化カリウム溶液について亜硝酸イオンや硝酸イオンの検出を試みたところ, 後者は明らかに認められたが, 前者は僅かに認められる程度であった。

*¹⁰このために二酸化窒素反応量 (p, 表1) は減少するが, 一方, 反応(3)も進み難くなるのでヨウ素遊離量 (q, 表1) も減少し, 反応比 (q/p, 表2) に, 實際上, 殆ど影響が出ないことになるのであろう。