

セリウムによる BZ 反応の振動反応の分離とその解析

長野県諏訪清陵高校化学部

吉江 凜平、牛山 恭輔、布施 能登、小松 祐介、関 智弘、平野 直登、山岡 弘学

1. 概要

振動反応とは周期的に物質の濃度、色が変化する反応である。これまで茨城県水戸第二高等学校でフェロインを用いた BZ 反応で振動反応の復活という現象が確認された。我々は水戸第二高校とは異なるセリウムを用いた BZ 反応の復活やそれに準ずる現象を発見することを第 1 の目的として実験を行った。その結果、今まで 1 つの振動反応と思われていたセリウムによる BZ 反応に、臭素が関わる振動反応とセリウムが関わる振動反応の 2 つの振動反応が存在することを確認し、その 2 つの反応を分離することに成功した。

次にそれらの反応の性質の解析を試みた。反応開始直後に硝酸銀を投与すると白色沈殿が生じいずれの反応も起きない。また、振動反応が起きている反応液の吸光度を調べると、青と緑の吸光度の周期的変化はほとんど重なり、赤の吸光度の周期的変化は前者と若干ずれていた。それらの結果から、BZ 反応は幾つかの振動反応からなり、私たちが確認した第 1 振動反応は第 2 振動反応を引起すために必須の反応ではないかと推測した。

2. 研究目的

セリウムを用いた BZ 反応の復活やそれに準ずる現象を発見することを第 1 の目的として研究を始めた。その結果、復活現象を見出すことは出来なかったが、BZ 反応を 2 つの反応に分離することができたので、その性質を解析することを第 2 の目的として研究を行った。

3. 研究方法

BZ 反応の収束は、初期反応液中の物質のうち幾つかの濃度が限界値以下になったためではないかと考えた。そこで「反応が収束した液に初期反応液中の薬品を別々に新たに加えると反応が再開する」という仮説をたてて、実験を進めた。その結果、予想通り反応が収束した反応液に硫酸等を加えた時、反応が再開したので、「反応液中の硫酸の濃度が反応の再開・分離に関係する」という仮説を新たにたてて、反応液の硫酸等の初期濃度を変えて BZ 反応を引起して、反応の解析を行った。具体的には、以下の実験 1～6 を行って振動反応の解析を行った。なお、反応液中の反応物の量は、蒸留水 100ml に臭素酸カリウム 0.08mol、マロン酸 0.32mol、硝酸セリウムアンモニウム 0.0024mol、硫酸は最終濃度 2.0M (mol/l) に調整した反応液を、セリウムによる BZ 反応の基準反応液として他の条件の比較対象とした (実験 1)。特定の物質の量を変化させる実験では、基準反応液の特定物質の量のみ変えてその他の物質の量は変えずに行った。反応によって生じる酸化還元電位の起電力の電圧の記録には、データロガー (マルチチャンネルレコーダ MCR-4V 株式会社ティアンドデイ) を用いた。なお、酸化還元電位の電圧の単位は (V) である。

実験 1 セリウムを用いた振動反応

まず、セリウムを用いた一般的な BZ 反応の経過を調べるために、臭素酸カリウム 0.08mol、マロン酸 0.32mol、硝酸セリウムアンモニウム 0.0024mol に蒸留水 100ml を加え、硫酸を最終濃度 2.0M に調整した溶液をつくり反応を起こして酸化還元電位の変化を調べた。

実験 2 振動反応の復活にどの試薬が影響しているのかを調べる。

一度反応が収束した溶液を 4 つ用意し、それぞれにマロン酸、臭素酸カリウム、硫酸、硝酸セリウムアンモニウムを 1 種類ずつ上記の実験の量と同じ量だけ加え、電圧変化を測定した。溶液の温度は 40°C に設定した。

実験3 硫酸、臭素酸カリウムの初期濃度をそれぞれ高めたとき、振動反応が再開するかを確認する。

硫酸、臭素酸カリウムの初期濃度をそれぞれ別々に実験1の反応液の2倍にして50時間測定した。

実験4 第1振動反応が収束してから第2振動反応が起きるまでに要する時間と硫酸の濃度の関係を調べる。

硫酸の初期濃度を3.0M、3.5M、4.0M、4.5Mに変えてBZ反応を起こした。

実験5 実験3で見出した第一振動反応と第二振動反応の相互関係を調べる。

振動反応開始と同時に硝酸銀を加え、実験3における色の変化から第一振動反応時に反応していると推定した臭素を沈殿として生じさせ、第一振動反応の抑制を試みた。

実験6 振動反応の分離と溶液の透過率（吸光度）の関係を調べる。

実験1の2倍の硫酸濃度（3.0M）に調整した反応溶液でBZ反応を引起し、比色計（Labdisc biochem）で、3波長（赤、青、緑）の透過率を別々に測定した。

4. 結果

実験1

図1は、臭素酸カリウム 0.08mol、マロン酸 0.32mol、硝酸セリウムアンモニウム 0.0024mol に蒸留水 100ml を加え、硫酸を最終濃度 3.0 M (mol/l) に調整した場合の酸化還元電位の変化である（基準の反応では硫酸濃度 2.0 M を用いたが、ここではより振動反応がはっきり表れた 3.0M の場合の図を示した）。先ず、短い周期の振動反応（黄色と無色）が見られ、次第に振幅が小さくなる。その後、振幅が再び大きくなり、相対的に周期の長い振動反応（黄色と無色）に移行する。そして次第に振幅が小さくなって反応は収束する。

実験2

反応が収束した溶液に硫酸、臭素酸カリウムを追加したとき、黄色と無色の振動反応が再開した（図2、3）。振動反応の再開には硫酸、臭素酸カリウムの初期濃度が関係していると考えた。

実験3

臭素酸カリウムの初期濃度を実験1（基準のBZ反応）の2倍（蒸留水 100ml に 0.16mol の臭素酸カリウムを加える）にしても、変化が穏やかになったあとそのまま激しく変化することはなかった（図4）。復活は臭素酸カリウムに関係していないと考えた。一方、硫酸の初期濃度を実験1（基準のBZ反応）の2倍の 4mol/l に調整した場合は、最初の36分を拡大すると、その最初の20分という短い時間の中での振動反応の再開を観測することができた（図6）。第一振動時の溶液の色の変化は、電圧が上昇すると赤、下降すると黄色に変化し、第二振動時には黄色と無色透明の溶液の色の変化が観察された（図6）。そこで、この現象は振動反応の再開、復活ではなく、既知の振動反応（黄色と無色の振動）の起きる前に、別の振動反応（赤色と黄色）が起きたのではないかと考えた。セリウムを用いた既知のBZ振動反応が幾つかの連鎖的な振動反応からなるとすると、そのうちの少なくとも2つの振動反応に分離することができたのではないかと考えた。また、その反応の色、反応液に加えた物質から、第1振動には臭素が関係しているのではないかと考えた。

実験4

第1振動反応が収束してから第2振動反応が起きるまでに要する時間と硫酸濃度の関係を調べたところ、硫酸の濃度が3.0M、3.5Mでは（図7）、第一振動反応と第二振動反応の分離を確認することができなかった。しかし、4.0M、4.5Mでは（図8）、第一振動反応と第二振動反応の間にタイムラグが見られ分離を確認することができた。

実験5

振動反応開始と同時に硝酸銀を加えると、淡黄色沈殿が生じ、第一振動反応は観測できず、第二振動反応も観測できなかった。加えて、淡黄色沈殿を放置すると感光性を示して褐色の沈殿に変化した（図9）。

実験6

振動反応の分離と溶液の透過率（吸光度）の関係を調べた。図10に示すように溶液の3波長の透過率は時間とともに周期的に変化した。溶液中の青と緑の透過率の波形は完全に重なっていたが、赤の透過率の波形はそれと異なり、また、変動の様子も赤と青（緑）で異なっている。青（緑）の波形と赤の波形とが異なる波形を示していることから、ほぼ同時に異なる二つ以上の振動反応が起こっていると推定した。

5. 考察

第一振動反応時には赤色と黄色の周期的変化が確認されたので4価のセリウムイオンによって黄色に呈色されている状態で、臭素（赤）と臭化物イオン（無色）の振動反応（ $\text{Br}_2 \rightleftharpoons \text{Br}^-$ ）が起きているのではないかと考えた。また、第二振動反応時には、黄色と無色透明の色の変化が確認されたので、第二振動が従来知られていた4価と3価のセリウムイオンの周期的変化（ $\text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$ ）による振動反応（主振動反応）ではないか。

硫酸の初期濃度を変えることで、従来重なっていて観測できなかった第一振動反応を第二振動反応から分離させることができたのではないかと推定した。

6. 結論

- 1) 硫酸の初期濃度を高くすることによりセリウムでのBZ反応を2つの振動反応に分離できる。セリウムを用いたBZ反応は一般に黄色と無色の振動反応として知られている。これは私達の実験では第二振動反応にあたる。私たちは、新たに橙と黄の振動反応を見出し、それを第一振動反応と呼んだ。
- 2) 実験3で第一振動反応時に赤と黄色の色の変化を繰り返したことから、第一振動反応は臭素と臭化物イオンの反応（ $\text{Br}_2 \rightleftharpoons \text{Br}^-$ ）ではないかと考えた。
- 3) 第一振動反応は、第二振動反応に必須の反応であると推定した。実験5において硝酸銀で臭素を沈殿させて、第一振動反応を抑制すると、第二振動反応も抑制された。
- 4) 実験6の吸光度の結果からも、BZ反応が少なくとも2つ以上の反応からなることが新たに推定された。現在、振動反応を二つに分離できる条件で、比色計での測定実験を行い、検証を続けている。

7. 参考文献

- ・『BZ反応の長時間挙動』 茨城県立水戸第二高校
- ・『振動反応と時計反応』 教師のための科学実験ケミカルデモンストレーション6』丸善（1998/10）
- ・『高校生によるBelousov-Zhabotinsky反応の新しい現象の発見』 物性研究・電子版 Vol. 2, No. 1, 021101

8. 謝辞

この研究を実施するに当たり、多くのご助言を頂いた長野県木曾青峰高等学校窪田正利先生、そして、実験の実施や結果の分析・考察に当たり多くのご助言を頂いた長野県諏訪清陵高等学校の原光秀先生をはじめとする理科の先生方に感謝申し上げます。また、実験装置の購入等のご支援を頂いた独立行政法人科学技術振興機構及び文部科学省スーパーサイエンス（SSH）事業に感謝申し上げます。

9. 図表

図1 基準成分反応液（硫酸のみ3.0M）におけるセリウムを用いたBZ反応

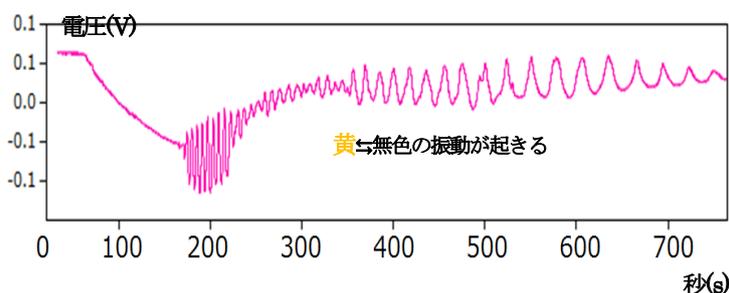


図2 反応収束後の反応液に特定成分を加えた場合の電位変化1

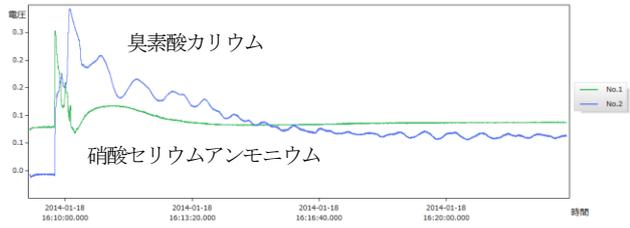


図3 反応収束後の反応液に特定成分を加えた場合の電位変化2

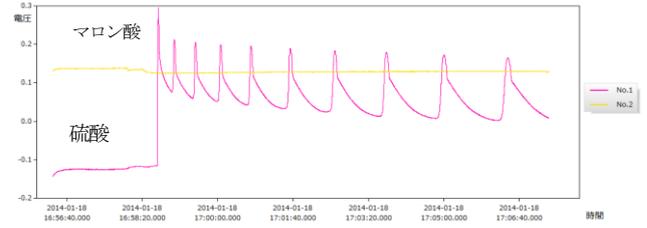


図4 臭素酸カリウムの初期濃度を2倍にした場合の電位変化

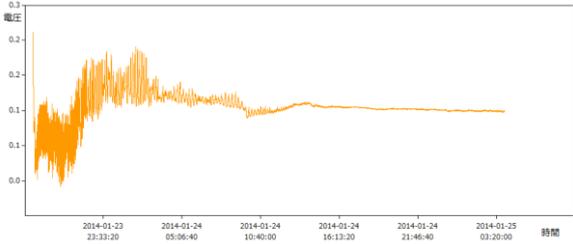


図5 硫酸の初期濃度を2倍 (4mol/l) としたときの反応開始後 50 時間の電位変化

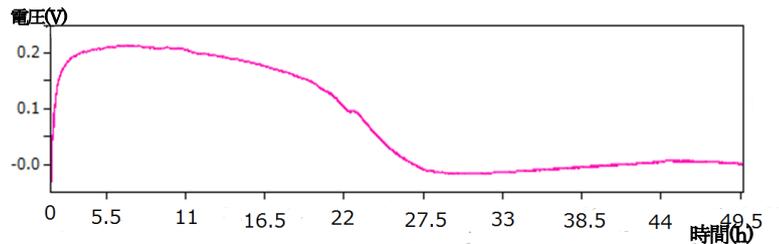


図6 硫酸の初期濃度を基準の2倍 (4mol/l) としたときの反応開始後 36 分間の電位変化

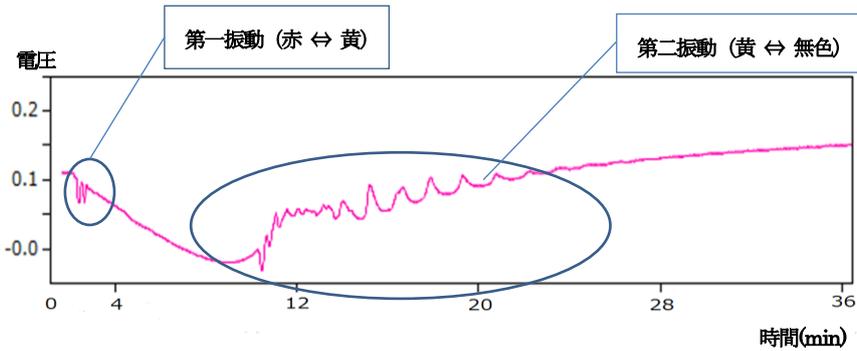


図7 硫酸の初期濃度を変えた場合の電位変化1

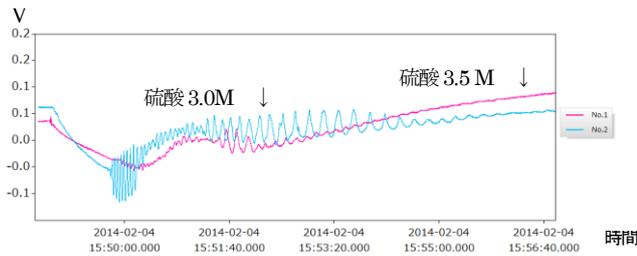


図8 硫酸の初期濃度を変えた場合の電位変化2

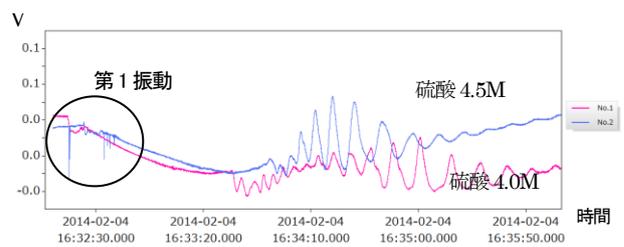
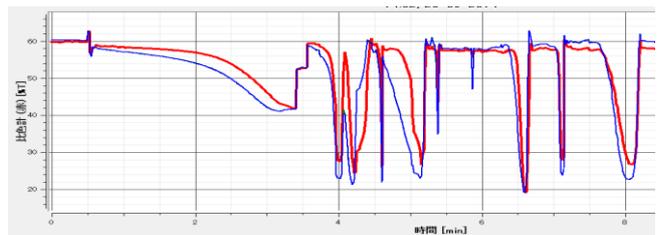


図9 反応液に硝酸銀を加えたときの沈殿とその感光性



図10 反応液の吸光度の変化



(指導教諭 原 光秀)