

Ce を使った BR 振動反応の初期誘導時間の研究

大阪桐蔭高等学校（理科学研究部）

小西勇瑠、櫻本直彰、大西直樹

指導教員：有馬実・木下光一・中島哲人

研究概要

BR 反応は一般的に Mn(II)が使われることが多いが、今回は Ce を使った BR 振動反応の初期誘導時間の変化を考察しました。この研究は5種類(KIO₃、H₂SO₄、H₂O₂、マロン酸、硝酸セリウム(III))の試薬のみを使い、その試薬を入れた時から反応が起きるまでの時間(初期誘導時間)がそれぞれの濃度を変えると初期誘導時間も変化したのでその変化は試薬とどのような関係があるのかを考え、下記のように試薬の濃度をそれぞれ変えて調べました。

その結果、試薬の濃度を変化させると初期誘導時間の逆数が KIO₃ と H₂O₂ の濃度に比例することがわかり、マロン酸の濃度を変えても変化しなかったと分かりました。

また、この振動反応の初期誘導時間は KIO₃ の中に不純物として微量に KI が含まれておりその濃度によっても変化するのだろうとも考えました。そうすると、KIO₃ の濃度を薄めると KIO₃ 中に含まれる KI の濃度まで薄まるので初期誘導時間は長くなりました。

今後の課題として、KIO₃ の試薬の純度と初期誘導時間の関係を調べたいです。



写真1 振動の様子

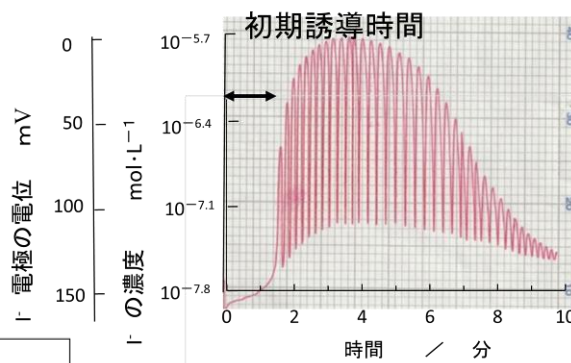
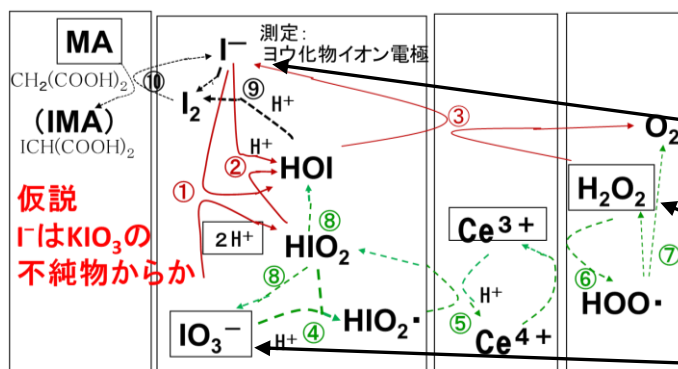


図1 ヨウ化物イオン電極の測定結果



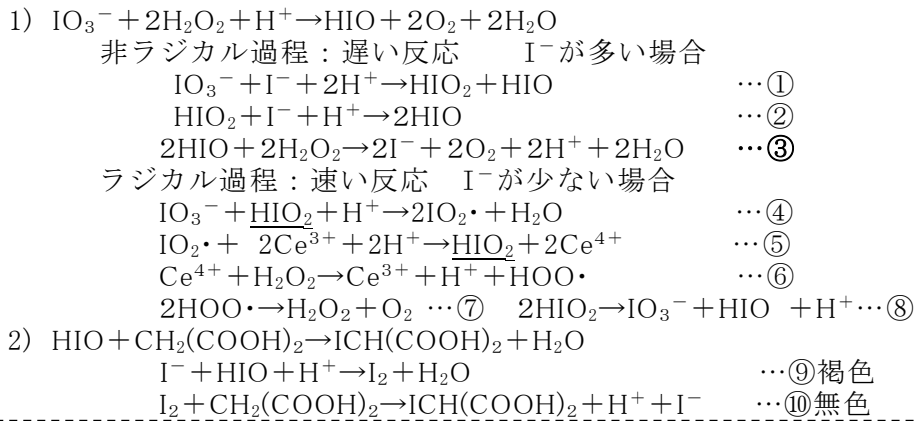
非ラジカル過程(実線) 遅い定常的反応 ①(最初)→②→③
 ラジカル過程(破線) 急激な反応 (Iが少なく、HIO₂が多いと)
 ④→⑤(急激)→⑥、⑦、⑧ HOIが増え、⑨ I₂が増加し着色
 HIO₂が急激に消費され④が減速する。
 ⑨→⑩ I₂が減少し消色 Iが増加する。

(仮説3) 不純物に相当する KI を加えると、初期誘導時間が短くなるだろう
 (仮説2) 初期誘導時間は H₂O₂ の濃度に関係し、マロン酸の濃度に関係ないだろう。
 (仮説1) KIO₃ の濃度を減らすと、不純物の KI も減るので、初期誘導時間が長くなるだろう。

図2 Ce を使った BR 振動の反応機構 (反応は文献1より)

1. 背景と反応機構 振動反応には、臭素酸塩を用いた BZ (Belousov-Zhabotinsky) 反応とヨウ素酸塩を用いた BR (Briggs-Rauscher) 振動反応が有名である。¹⁾ BR 反応では Mn (II) が使われることが多いが、Ce(III)も使用できることがわかっている。²⁾

全体の化学反応式 $\text{IO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_2(\text{COOH})_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{ICH}(\text{COOH})_2 + 2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$



なぜ振動するのか、非常に複雑である。 I^- イオンが多いと、定常的な非ラジカル過程 (図の実線①, ②, ③) が支配的である。①②の反応により I^- がしだいに少なく、 HIO_2 が多くなると、ラジカル過程 (図の破線④, ⑤, ⑥, ⑦, ⑧) が支配的になる。④と⑤の反応により急激に $\text{HIO}_2\cdot$ 、 HIO_2 の濃度が増加する。結果的に⑧の反応により HIO が、さらに⑨の反応により I_2 の濃度が増加し、溶液が褐色になる。ただし、 HIO_2 が急激に消費され、④の反応が減速する。

I_2 はマロン酸で還元 (⑩) され、 I_2 の色が消え、 I^- が多くなり、 HIO_2 が少なくなると、再び非ラジカル過程が支配的になる。ラジカル過程の支配が間欠的に起こるために、溶液の I_2 の着色消色が振動する。

2. 研究目的 概念図 (最初のページ図2) の□で囲んだ5種類 (マロン酸 MA、ヨウ素酸カリウム、硫酸、硝酸セリウム (III)、過酸化水素) しか試薬として加えない。BR 振動反応は、非ラジカル過程の① ($\text{IO}_3^- + \text{I}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{HIO}_2 + \text{HIO}$) から始まっている。KI はどこからきたのか疑問に思った。ヨウ素酸カリウムの試薬の中に、不純物として微量に KI が含まれていたため、①の反応が起きるのだろうと仮説を立てた。

この振動反応はすぐに起きない。振動が起きるまでの時間を初期誘導時間という。初期誘導時間が不純物として微量に含まれている KI の濃度に関係するのではと考えた。

(仮説1) KIO_3 の濃度を減らすと、不純物の KI も減るので、初期誘導時間が長くなるだろう。

(仮説2) 初期誘導時間は⑥の反応の H_2O_2 の濃度に関係し、⑩の反応のマロン酸の濃度に無関係だろう。

(仮説3) 不純物に相当する KI を加えると①の反応が起こり、初期誘導時間が短くなるだろう。

3. 研究方法

<試薬> ヨウ素酸カリウム、硫酸、過酸化水素、マロン酸、硝酸セリウム (III)、ヨウ化カリウム

<器具> 50mL ビーカー、マグネチックスターラー、攪拌子、ヨウ化物イオン I^- 選択性電極 (8004-10C 堀場製作所)、ORP (酸化還元電位) 電極 (9300-10D 堀場製作所 外側端子の Ag / AgCl を比較電極として使用)、ペンレコーダー (日本電子科学 U-228-1P-500)、テスター、

<実験方法> **A液** 0.075mol/L KIO_3 1.61 g を純水に溶かし、全量 100 mL

B液 0.50 mol/L 硫酸 純水に濃硫酸 2.78 mL、全量 100 mL

C液 5.0 mol/L H_2O_2 35% 密度 1.13 g/mL 43.2 mL を純水に溶かし、全量 100 mL

E液 0.20 mol/L マロン酸 2.08 gを純水に溶かし全量 100 mL

F液 0.040mol/L 硝酸セリウム(Ⅲ)六水和物 $CeH_{12}N_3O_{15} \cdot 6H_2O$ 0.868 gを純水に溶かし全量 50 mL

ビーカーにA液、B液、C液、E液、F液の順に4 mLずつ加え、スターラーで攪拌し I^- 濃度の変化を記録する。混合後の濃度は0.015 mol/L KIO_3 、0.10 mol/L H_2SO_4 、1.0 mol/L H_2O_2 、0.040 mol/L $C_3H_4O_4$ 、0.0080 mol/L Ce^{3+} である。

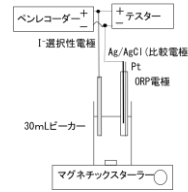


図3 測定の様子

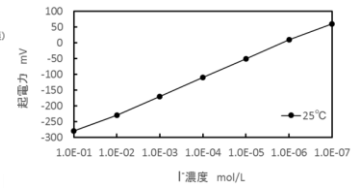


図4 ヨウ化物イオン選択性電極の検量特性

4. 結果と考察

研究1：振動反応の初期誘導時間と KIO_3 の濃度変化

<測定結果> 予想通り、 KIO_3 の濃度を小さくすると初期誘導時間が長くなった。

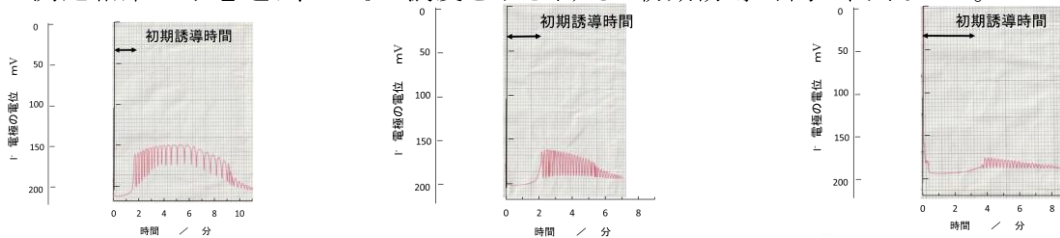


図5 KIO_3 7.5×10^{-3} mol/L 図6 KIO_3 4.7×10^{-3} mol/L 図7 KIO_3 3.8×10^{-3} mol/L

<考察> 初期誘導時間の逆数が KIO_3 の濃度に比例した。

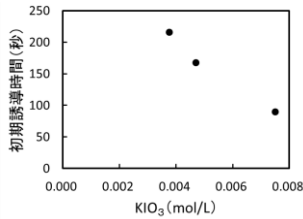


図8 KIO_3 の濃度と初期誘導時間

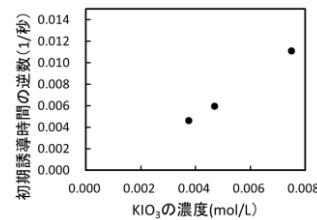


図9 KIO_3 の濃度と初期誘導時間の逆数

研究2：振動反応の初期誘導時間と H_2O_2 及びマロン酸の濃度変化

< H_2O_2 の濃度変化> <測定結果> H_2O_2 の濃度を小さくすると、初期誘導時間が長くなった。

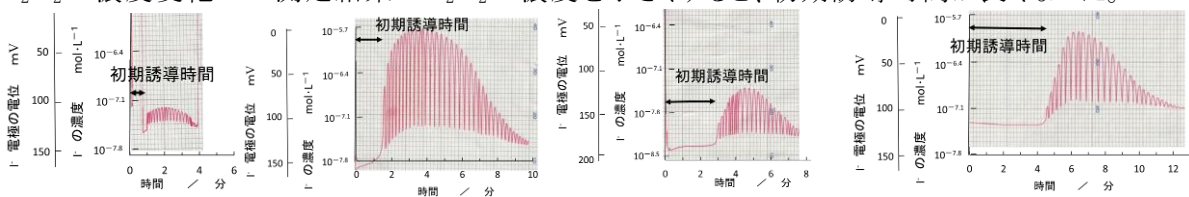


図10 H_2O_2 1.0 mol/L 図11 H_2O_2 0.50 mol/L 図12 H_2O_2 0.25 mol/L 図13 H_2O_2 0.19 mol/L

<考察> 初期誘導時間の逆数が H_2O_2 の濃度に比例した。

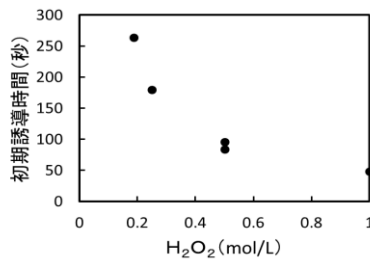


図14 H_2O_2 の濃度と初期誘導時間

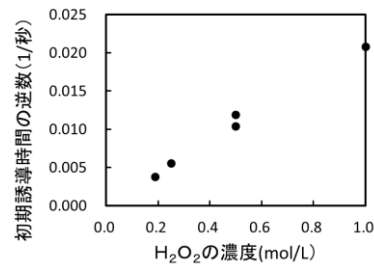


図15 H_2O_2 の濃度と初期誘導時間の逆数

<マロン酸の濃度変化>

マロン酸の濃度を変化させても、ほとんど初期誘導時間は変化しなかった。

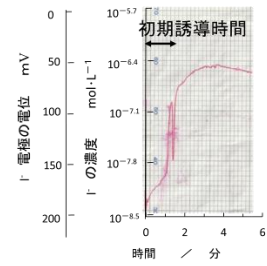
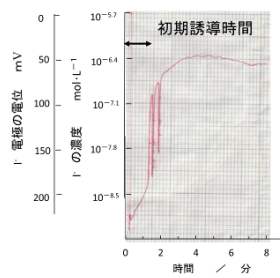


図16 マロン酸 0.0020mol/L 図17 マロン酸 0.0010mol/L

研究3：KIの添加と初期誘導時間

不純物としてのKIを加えると、誘導時間は短くなった。

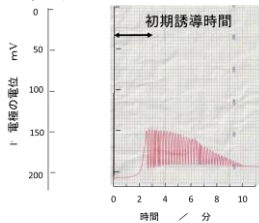


図18 KIO₃ 0.0047 mol/L KI 5.0 × 10⁻⁵ mol/L

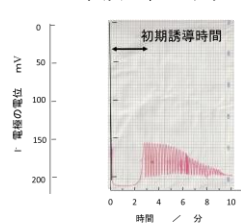


図19 KIO₃ 0.0047 mol/L KI 1.5 × 10⁻⁴ mol/L

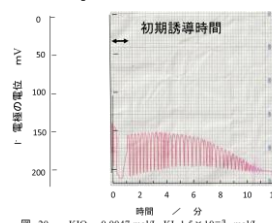


図20 KIO₃ 0.0047 mol/L KI 1.5 × 10⁻³ mol/L

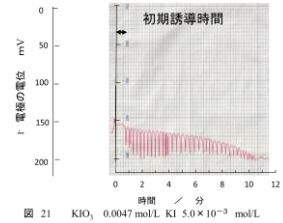


図21 KIO₃ 0.0047 mol/L KI 5.0 × 10⁻³ mol/L

図18 KI 5.0 × 10⁻⁵ mol/L 図19 1.5 × 10⁻⁴ mol/L 図20 1.5 × 10⁻³ mol/L 図21 5.0 × 10⁻³ mol/L

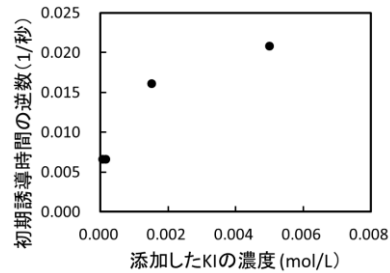
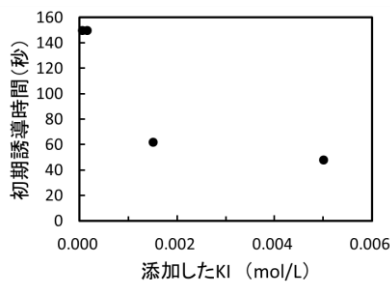


図22 添加したKIの濃度と初期誘導時間 図23 添加したKIの濃度と初期誘導時間の逆数

この結果から、KIO₃試薬から0.015mol/L濃度の溶液を作った時、KIが1.5 × 10⁻⁴ mol/L以上含まれていると考えられる。

5. 結論

Ceを使ったBR振動において、初期誘導時間の逆数がKIO₃とH₂O₂の濃度に比例した。マロン酸の濃度を変えても変化しなかった。KIを添加すると、初期誘導時間が短くなった。これらの実験結果から、最初に加えるKIO₃の試薬に不純物としてKIがわずかに含まれていて、KIO₃の濃度を減らすと、不純物のKIも減るので、初期誘導時間が長くなったと考えられる。

H₂O₂は反応③に関係していて、濃度が減るとI⁻の生成が遅くなるので、初期誘導時間が長くなったと考えられる。

6. 参考文献

- 1) B. Z. Shakhshiri 著 池本勲 訳, 教師のための化学実験 ケミカルデモンストレーション 6 振動反応と時計反応, 丸善, 1998, pp. 18-27.
- 2) S. D. Furrow, R. Cervellati, E. Greco, *Z. Naturforsch.* (2012) **67b**, 89-97. A Study of the Cerium-catalyzed Briggs-Rauscher Oscillating Reaction