

## 8 振動反応の周期について

### 1 目的

攪拌していると、反応液が黄色→緑色、緑色→黄色のように周期的に色が変化する反応があり、これを振動反応という。これは、ソ連の科学者B. P. Belousov（ベロウソウ）によって1985年に発見され、その後A. M. Zhabotinskii（ジャボチンスキー）が反応条件を詳しく調べたので、二人の名をとってBelousov-Zhabotinskii反応と呼ばれている。

本研究では、ルテニウム(II)二塩化物六水和物を用いた振動反応における試薬の濃度と周期の関係について調べる。

### 2 準備

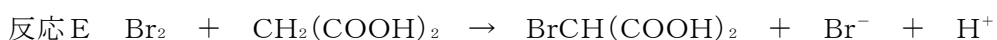
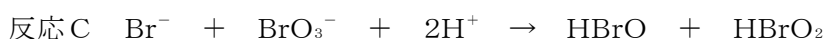
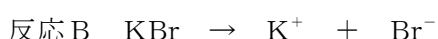
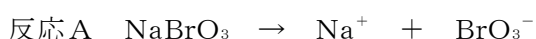
器具：ビーカー、電子てんびん、メスフラスコ、メスピペット、駒込ピペット、メスシリンダー、デジタル温度計、ガラス棒、水槽、攪拌子、マグネチックスターラー、ダンボール箱、ブラックライト

試薬：マロン酸(HOOC-CH<sub>2</sub>-COOH)、臭化カリウム(KBr)、濃硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、臭素酸ナトリウム(NaBrO<sub>3</sub>)、トリス(2, 2-ビピリジン)ルテニウム(II)二塩化物六水和物([Ru(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]·Cl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) (以下、ルテニウム錯体、[Ru(bpy)<sub>3</sub>]·Cl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>Oとする)

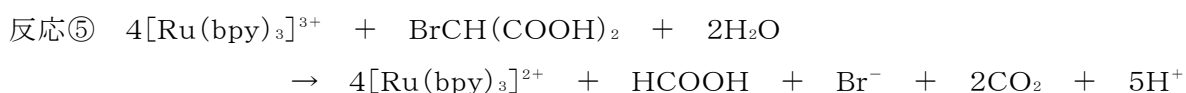
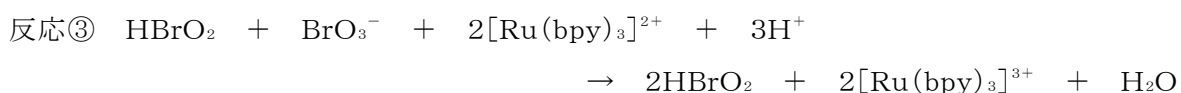
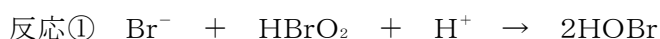
### 3 理論

振動反応で、発色しているのはルテニウム錯体である。このルテニウム錯体は2価([Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>)の時は黄色(紫外線照射時は赤橙色の蛍光を発する)、3価([Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>)の時は緑色となる。この反応のメカニズムは以下のとおりである。

試薬を混合すると、まず次のイオンや分子を生じる。



この溶液に、ルテニウム(II)錯体([Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>)を加えると以下の反応が起こり、振動反応が開始する。



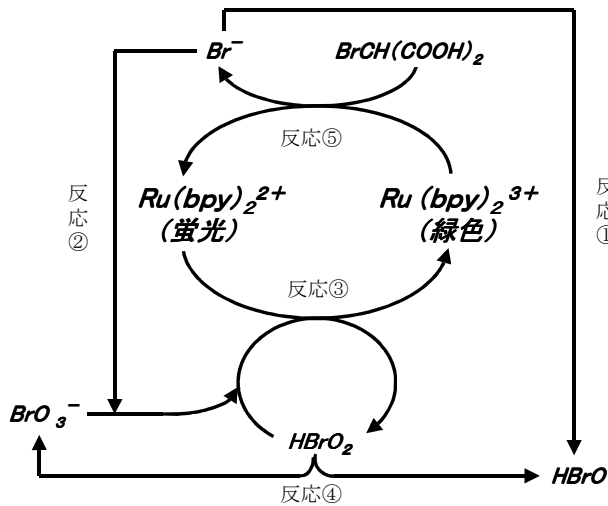


図1 振動反応のメカニズム

すると、反応③が起こりHBrO<sub>2</sub>、BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>、ルテニウム(II)錯体とH<sup>+</sup>が反応し、水とルテニウム(III)錯体とHBrO<sub>2</sub>が2個できる。この反応によって黄色のルテニウム(II)錯体が緑色のルテニウム(III)錯体になるので溶液の色が黄色から緑色に変わる。また、HBrO<sub>2</sub>は反応により倍々に増えていくので反応速度は急激に速くなっていく。HBrO<sub>2</sub>の濃度が高くなり、3価の錯体である緑色の時間が短くなる。

(4) 反応③によって濃度が高くなってきた HBrO<sub>2</sub>は、反応④によってBrO<sub>3</sub><sup>-</sup>とHBrOとH<sup>+</sup>になる。

(5) 反応③によってできたルテニウム(III)錯体と反応Eで生じたBrCH(COOH)<sub>2</sub>が反応し、反応⑤によってルテニウム(II)錯体と Br<sup>-</sup>とCO<sub>2</sub>とH<sup>+</sup>と、ギ酸(HCOOH)ができる。この反応によってルテニウム(III)錯体がルテニウム(II)錯体になるので、溶液の色が緑から黄色に戻る。またこの反応でBr<sup>-</sup>が生じるので反応①が開始される。

このようにして反応①～⑤が繰り返され、振動反応が起きる。また、振動反応が終了するのは、反応⑤に必要なBrCH(COOH)<sub>2</sub>がなくなるときである。

## 4 実験方法

### (1) 実験準備

#### ア 1.0mol/l 硫酸の調製

濃硫酸 5.5mlをメスシリンダーで量り取り、水に溶かした後、100mlメスフラスコに入れ、標線まで水を加える。このとき硫酸は少しずつ、ガラス棒に伝わせながら希釈する。溶液は発熱するので、ビーカーを氷水で冷やしながらかる。溶液の温度は室温と同じにした後、使用する。

#### イ 1.0mol/l マロン酸溶液の調製

マロン酸 10.4gを量り取り、少量の水に溶かした後、100mlメスフラスコに入れ、標線まで水を加える。

(1) 反応Bによって生じた Br<sup>-</sup>と反応Cによって生じたHBrO<sub>2</sub>と水素イオンH<sup>+</sup>が反応し、HBrOが生じる。

(2) 反応①によってBr<sup>-</sup>が減ってくるとBr<sup>-</sup>と反応Aによって生じたBrO<sub>3</sub><sup>-</sup>とH<sup>+</sup>が反応し、HBrO<sub>2</sub>と、HBrOができる。この反応は反応①と同時に起きているが、Br<sup>-</sup>の濃度が高い時には反応①の方が反応②より多く起きている。

(3) Br<sup>-</sup>が減り反応①が起こらなくなると、HBrO<sub>2</sub>は消費されず、濃度が高くなる。

ウ 0.020mol/l 臭化カリウム溶液の調製

臭化カリウム0.238 gを量り取り、少量の水に溶かした後、100mlメスフラスコに入れ、標線まで水を加える。

エ 1.0mol/l 臭素酸ナトリウム溶液の調製

臭素酸ナトリウム 15.1 gを量り取り、少量の水に溶かした後、100mlメスフラスコに入れ、標線まで水を加える。

臭素酸ナトリウム溶液は、変化しやすいので実験前に調製する。

オ 0.020mol/l ルテニウム(II)錯体溶液の調製

ルテニウム 0.1498 gを量り取り、少量の水にとかし、10mlメスフラスコに入れ、標線まで水を加える。

## (2) 実験A

ア 25mlメスフラスコに希硫酸12ml、マロン酸溶液2.0ml、臭化カリウム溶液0.2ml、臭素酸ナトリウム溶液1.0mlの順にそれぞれ加え、全量が25mlになるように水を加える。

イ この溶液をビーカーに移し、撹拌子を入れマグネチックスターラーに置き溶液を撹拌する。マグネチックスターラーの回転速度が実験に影響を与えないように、回転速度を毎回

一定にして実験を行う。

ウ ルテニウム(II)錯体溶液0.15mlを加え、色の変化をタイマーで記録する。

※ 自然光のもとでは、溶液の色の変化が黄色と緑色間を振動するので、溶液の色の変化が分かりにくい。ルテニウム(II)錯体は紫外線を照射すると赤橙色の蛍光を発するので、溶液の色の変化がよく分かるようにするために、ダンボール箱で暗室のようにし、ブラックライトを当てる。



図2 実験装置

## (3) 実験B：臭素酸ナトリウムの濃度の変化による周期への影響

25mlメスフラスコに希硫酸12ml、マロン酸溶液2.0ml、臭化カリウム溶液0.2mlを加え、臭素酸ナトリウム溶液の量を0.25ml、0.50ml、2.0ml、3.0ml、4.0ml、5.0ml、6.0mlに変化させ、それぞれ全量が25mlになるように水を加え、実験Aと同じ方法で行う。

## (4) 実験C：マロン酸の濃度の変化による周期への影響

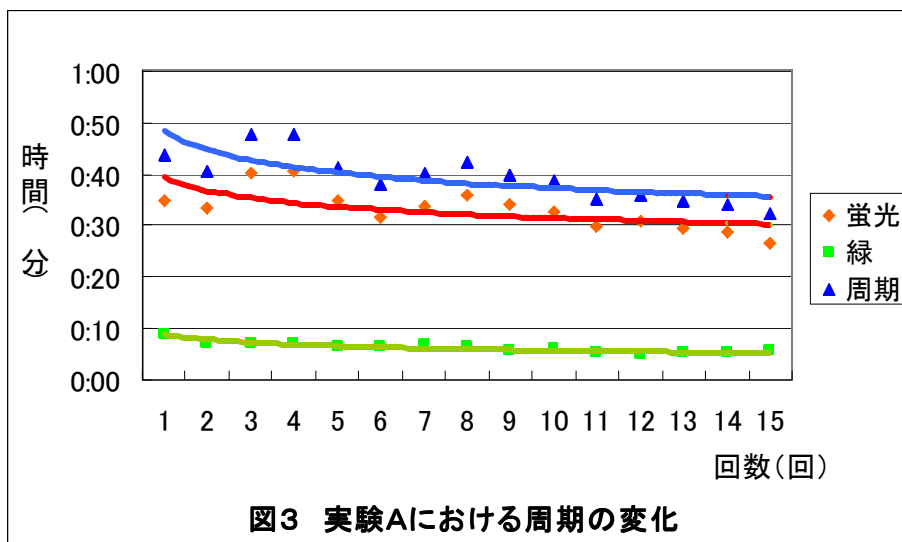
25mlメスフラスコに希硫酸12ml、臭化カリウム溶液0.2ml、臭素酸ナトリウム溶液4.0mlを加え、マロン酸の量を0.50ml、1.0ml、3.0ml、4.0mlに変化させ、それぞれ全量が25mlになるように水を加え、実験Aと同じ方法で行う。

## (5) 実験D：臭化カリウムの濃度の変化による周期への影響

25mlメスフラスコに希硫酸12ml、マロン酸溶液2.0ml、臭素酸ナトリウム溶液4.0mlを加え、臭化カリウム0.10ml、0.30ml、0.40ml、5.0ml、6.0mlに変化させ、それぞれ全量が25mlになるように水を加え、実験Aと同じ方法で行う。

## 5 結 果

### (1) 実験A



ア 回数：二つの色の变化した回数。

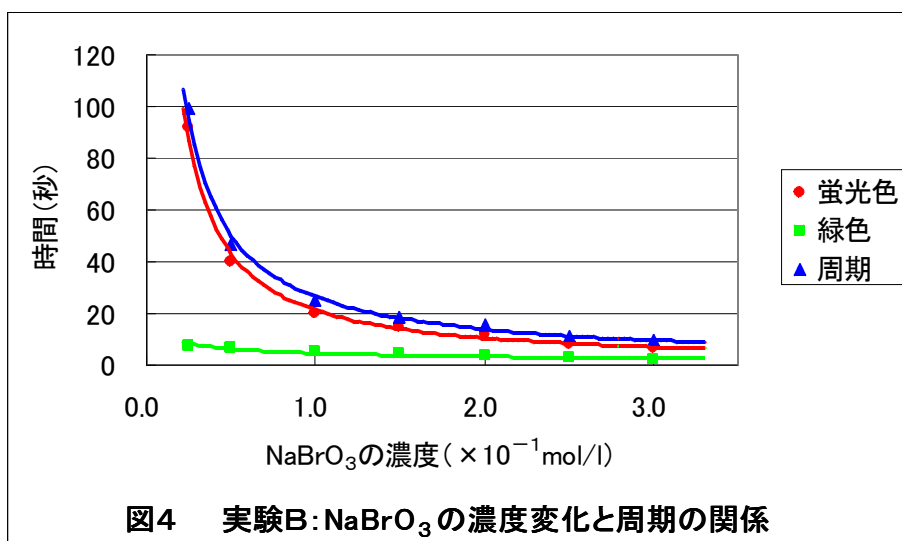
イ 螢光：ブラックライトを当て、オレンジ色(螢光)を発していたときの時間。

ウ 緑：ブラックライトを当て、緑に見えているときの時間。

エ 周期：オレンジ色(螢光)から次のオレンジ色(螢光)を発するまでの時間。

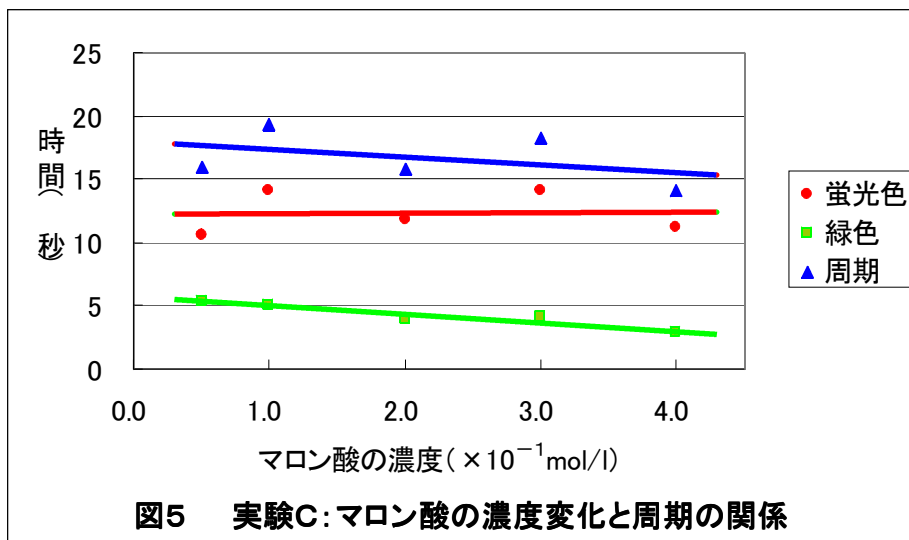
オレンジ色(螢光)も緑色の時間も少しずつ減少している。反応が終了するまでの時間は、その周期変化が肉眼で測定できたのは40分までであった。それ以後も微妙な色の变化があった。

### (2) 実験B：臭素酸ナトリウムの濃度の変化による周期への影響

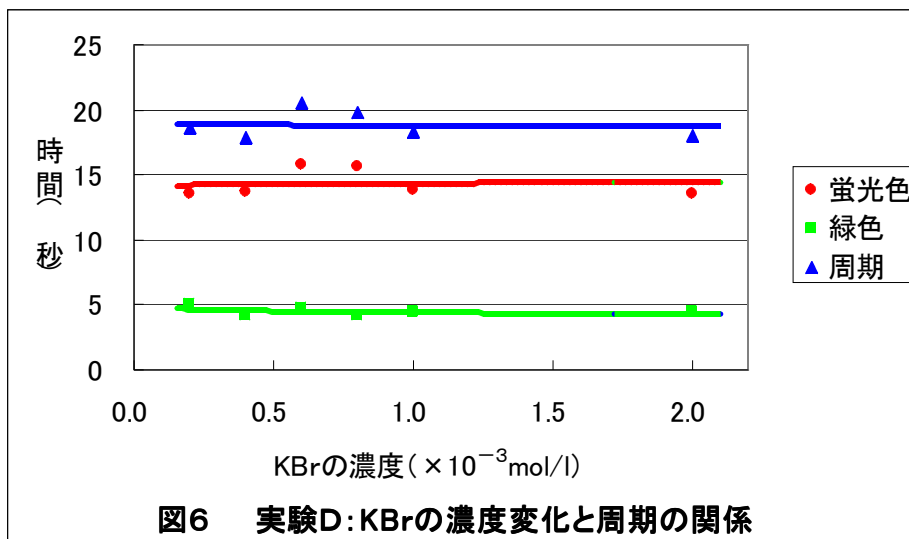


※ 臭素酸ナトリウムを0.0125mol/lにしたときは10分以上待ったが変化はしなかった。

(3) 実験C：マロン酸の濃度の変化による周期への影響



(4) 実験D：臭化カリウムの濃度の変化による周期への影響



## 6 考 察

臭素酸ナトリウムの濃度を変化させると、その電離で生じる $\text{BrO}_3^-$ の量が増える。 $\text{BrO}_3^-$ が多いときには反応②の速さが早くなり、 $\text{HBrO}_2$ が多くなる。その結果、 $\text{HBrO}_2$ と $\text{BrO}_3^-$ が多くなるので反応③が速く進む。逆に、 $\text{BrO}_3^-$ が少ないときは、反応②が遅いため反応③が遅くなる。そのため、蛍光の時間が長くなったり、短くなったりすると考えられる。

マロン酸の濃度を変化させても、反応Dで生じる $\text{Br}_2$ の量が変わらないため反応Eで生じる $\text{BrCH}(\text{COOH})_2$ の量も変わらない。その結果、反応⑤の速さも変わらないため周期は変化しない。

臭化カリウムの濃度を変化させても、その電離で生じる $\text{Br}^-$ は増えるが、 $\text{Br}^-$ の濃度が高いときには反応①の方が反応②より多く起きているので、反応②で生じる $\text{HBrO}_2$ の量は変わらない。その結果、反応③の速さは変わらないため周期は変化しない。

## 7 参考文献

- 愛知県立岡崎高等学校 『振動反応』、第12回東海地区高等学校科学研究発表交流会  
池本勲 『楽しい化学実験教室』、日本化学会編  
藤枝修子 『化学と教育』、43巻8号、日本化学会、1995年