

問題 31 振動反応

はじめに

1921年、W. Brayはヨウ素酸カリウム (KIO_3) による過酸化水素の酸化が振動反応であるとする論文を発表した。しかし、振動のメカニズムに関する詳細な研究は、臭素酸イオンによるクエン酸の酸化において、触媒であるセリウムの還元体と酸化体の濃度が振動することをB.P. Belousovが発見した1951年まで開始されなかった。その後、他の酸化-還元反応でも振動が起きることがわかった。A.M. Zhabotinskyは、マンガンイオンの存在下で臭素酸イオンによるマロン酸の酸化を研究した。この反応のメカニズムは非常によくできていて、多数の中間生成物が反応中に存在することが知られている。

では、マンガンの塩と過酸化水素の存在下でマロン酸+ヨウ素酸イオンの反応で起きる振動現象について調べてみよう。

試薬と装置

- 1) 40 % H_2O_2 (R5, R8, R20, R22, R35; S1/2, S17, S26, S28, S36/37/39, S45)
- 2) KIO_3 (R9, R22, R36/37/38, S35).
- 3) 濃 H_2SO_4 (R23/24/25, R35, R36/37/38, R49, S23, S30, S36/37/39, S45)
- 3) $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$, マロン酸 (R20/21/22, S26, S36/37/39)
- 4) $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (R20/21/22, R36/37/38, R40, S26, S36)
- 5) でんぷん
- 6) KI 溶液 (R36/38, R42-43, R61; S26, S36/37/39, S45)
- 7) AgNO_3 溶液 (R34, R50/53, S1/2, S26, S45, S60, S61)
- 8) てんびん
- 9) ひょう量皿
- 10) 平底フラスコあるいはビーカー (250-500 ml), 4 個
- 11) ストップウォッチ

方法

次の3種類の溶液を調製しなさい。(事前に調製しても構わない)

- 1) 80 ml の 40 % H_2O_2 を 120 ml の水に溶解させた溶液
- 2) 8.7 g の KIO_3 と 0.9 ml の濃 H_2SO_4 を 190 ml の水に溶解させた溶液
- 3) 3 g の $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$ 、2.4 g の $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、0.06 g のでんぷんを 195 ml の水に溶解させた溶液

これらの3つの溶液を1つの容器に入れて混合し（以後これを混合溶液と呼ぶ）、振動現象を観察しなさい。振動の周期を調べ、時間の経過とともに振動周期がどのように変化するかも調べなさい。

混合溶液を2つのビーカーに分けなさい。量の配分は適当で構わない。

2つに分けた混合溶液の片方に AgNO_3 溶液を加えなさい（最初は数滴加え、その後約3 ml加えること）。振動周期が変化する様子を観察しなさい。振動が完了した時の色の変化にも注意すること。

もう一方の混合溶液にKI 溶液を数滴加えなさい。振動周期変化を観察しなさい。

質問

1. ヨウ素酸カリウムによるマロン酸の酸化は自己触媒反応である。この反応の全体の反応式を書きなさい。どの生成物が振動現象の触媒なのだろうか？また、硝酸銀の効果の説明しなさい。
2. B.P. Belousov は酸化剤として臭素酸イオンを用いた。マロン酸との反応において、ヨウ素酸イオンの代わりに臭素酸イオンを用いたらどのようなことが起こると考えられるだろうか？また、過酸化水素はヨウ素酸イオンによるマロン酸の酸化においてどのような役割を果たしているのだろうか？
3. 振動現象のひとつの反応ステップではヨウ化マロン酸が生成し、これが分解することがよく知られている。このことから考えると、ヨウ化カリウムが反応を阻害することをどのように説明できるだろうか？

4. B.P. Belousov は $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ という酸化還元カップル（酸化と還元が共に起こる組み合わせ）を振動反応の研究に用いた。以下に示す遷移金属の酸化還元カップルを触媒として用いる事ができるだろうか？

$$E^{\circ}(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1.81 \text{ V}, E^{\circ}(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1.61 \text{ V},$$

$$E^{\circ}(\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}) = 1.51 \text{ V}, E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}^{+}) = 1.25 \text{ V}$$