

## 【論 文】

Briggs-Rauscher 反応におけるマロン酸、  
デンプンの特異的役割と発生気体の増減

福 永 勝 則

(昭和 62 年 11 月 7 日受理)

## 1 はじめに

溶液の色が無色→青→無色→青→と繰り返し変化する Briggs-Rauscher 反応<sup>1)</sup>は、生徒らに非常な驚きと興味を引き起こす。このような化学的振動反応系は、化学反応や反応速度の教材としてはもちろん、生命や宇宙への発展性を秘めた理科の新しい教材として魅力あるものである<sup>2)</sup>。この反応で特に注目すべき次の 3 点を確認した。①マロン酸濃度を大きくすると誘導期が長くなった。これは、他の試薬には見られない特異性である。②デンプン濃度を大きくすると振動回数が増すことを見出した。デンプンは単なる指示薬ではなく反応に関与していることがわかった。③気体の発生量については、反応溶液の色の変化に対応して増減することを確認した。

## 2 実 験

## 2.1 試 薬

過酸化水素、ヨウ素酸カリウム、マロン酸、硫酸マンガ(Ⅱ)、過塩素酸、デンプンは市販品(特級)を蒸留水に溶かし調製した。なお、表 1 の濃度を標準とした<sup>3)</sup>。

## 2.2 操 作

100 ml のビーカーに A, B 溶液各 10 ml を入れ、マグネチックスターラーで一定速度でかきまぜながら C 液を 10 ml 加える。混合液は初め無色であるが次第に黄褐色になり、そして一瞬にして青色に変わる。数秒の後、また無色にもどる。この変化を数回繰り返す。青変するまでの時間を測定し、この時間と反応物の濃度の関係を

表 1 標準溶液の試薬濃度

A 液	1.0 M 過酸化水素
B 液	0.20 M ヨウ素酸カリウム, 0.16 M 過塩素酸
C 液	0.15 M マロン酸, 0.015 M 硫酸マンガ(Ⅱ) 0.1% デンプン

Special Role of Maronic Acid, Starch, and Variation of Generated Gases in Briggs-Rauscher Reaction.

Katsunori FUKUNAGA 熊本県立松橋高等学校教諭〔連絡先〕869-05 熊本県下益城郡松橋町久具 300 (勤務先)。

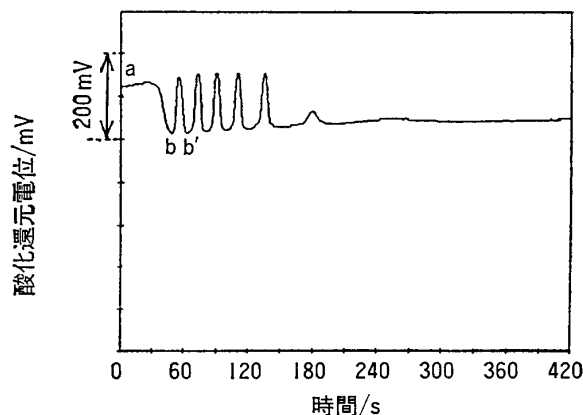


図 1 標準濃度における酸化還元電位の変化

調べた。

なお、この反応の酸化還元電位を測定し、反応の裏付けを行った。酸化還元電位の測定には pH メータを用いた。標準濃度の結果を図 1 に示す。図からわかるように、この反応は b を境にして大きく二つに分けられる。そこで溶液を混合して b までを誘導期、b 以降を振動期とすると、b, b' で青変するので視覚的測定で誘導期と周期の時間を求めることができる<sup>4)</sup>。

また、I<sup>-</sup> イオンの増減については、自作の Ag-AgI 電極を用いて I<sup>-</sup> イオン濃度を電位変化として記録した。その測定系を図 2 に示す。

また発生気体の体積については、図 3 のような装置を組み発生量を連続的に測定した。すなわちビーカーで発生した気体をビュレットに通し、あらかじめセットしておいたセッケン膜の移動によって発生気体の体積を 2 秒ごとに読みとる方法である。

## 3 結果と考察

試薬のうちのどれか一つを除くと周期的な色の変化は、うまく起こらない。マロン酸を除いた系では、反応開始後数十秒で青変するが、溶液の色は青色のままでその後変化が見られない。これはマロン酸がないと、ヨウ素消費過程がうまく進まないことを示唆する。マロン酸濃度だけを  $1.67 \times 10^{-2} \text{ M}$  ( $1 \text{ M} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ )— $1.00 \times 10^{-1} \text{ M}$

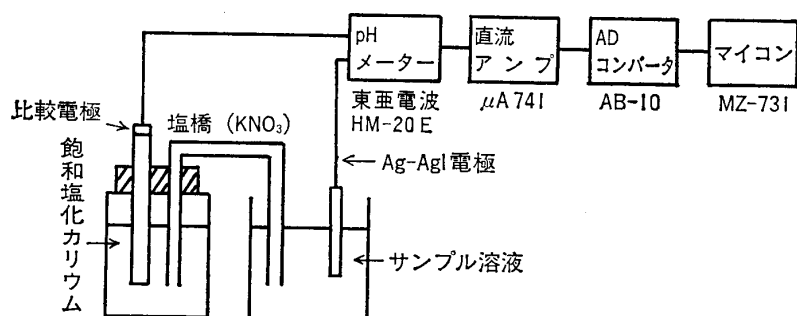


図2 ヨウ化物イオン濃度測定系

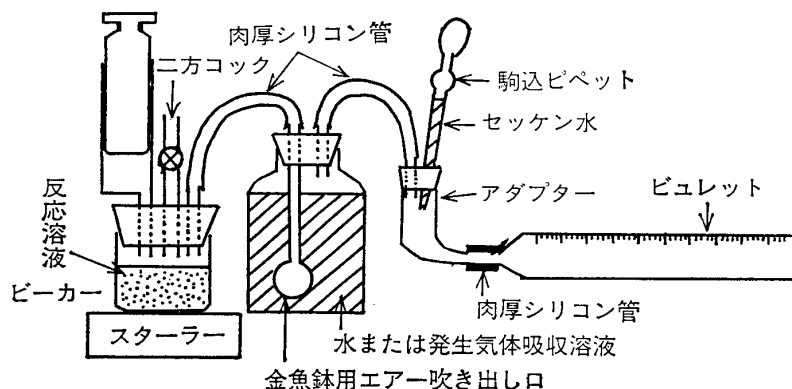


図3 発生気体測定装置

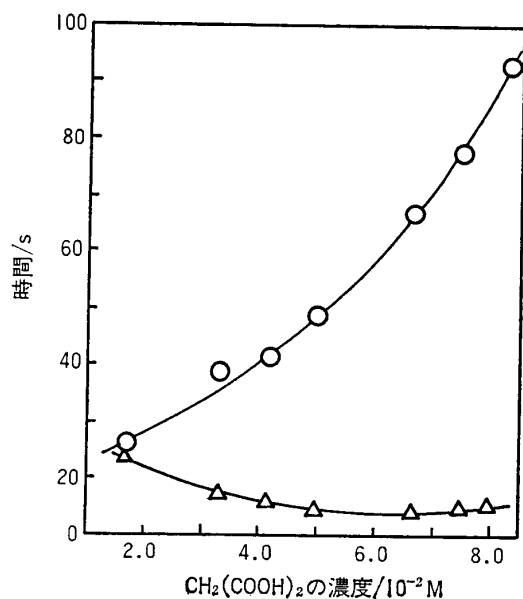


図4 マロン酸の誘導期、周期への影響

○: 誘導期, △: 周期 (30 °C)

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 0.33 M, KIO<sub>3</sub>; 6.7 × 10<sup>-2</sup> M, HClO<sub>4</sub>; 5.3 × 10<sup>-2</sup> M, MnSO<sub>4</sub>; 5.0 × 10<sup>-3</sup> M, デンプン; 3.3 × 10<sup>-2</sup> %, マロン酸; 1.7 × 10<sup>-2</sup>—1.0 × 10<sup>-1</sup> M

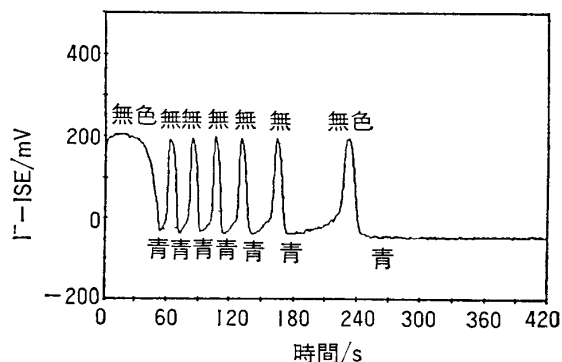
に変化させたときの結果を図4に示す。図からわかるようにマロン酸濃度が大きくなると誘導期が長くなる<sup>5)</sup>。これは、他の試薬と大きく異なる点である。これは、振動に必要ななんらかの物質の生成がマロン酸の存在のため遅くなるからと考えられる。そこでマロン酸の異なる二つの濃度について、ヨウ化物イオン濃度の変化を調べ

た。その結果を図5, 6に示す。図からわかるようにマロン酸濃度が大きいと I<sup>-</sup> イオンの生成が遅くなっている。そこで I<sup>-</sup> イオンの生成の遅れによって誘導期が長くなっているのかを調べるため、反応初めから I<sup>-</sup> イオン (10<sup>-3</sup> M および 10<sup>-2</sup> M KI 0.5 ml) を加えたときの変化を調べた (図7, 8)。I<sup>-</sup> イオンを加えたものはすぐに青変するが、その後誘導期に相当する部分がやはり存在する。すなわち、溶液中に I<sup>-</sup> が存在するとこの一部が I<sub>2</sub> に酸化され青変するが、振動が起るためには I<sup>-</sup> だけでは不十分で第3の物質の生成が必要なことを暗示する。

振動反応には塩化物イオンが妨害するといわれる。そこで、反応最初から Cl<sup>-</sup> イオン (10<sup>-1</sup> M 0.5 ml) を加えた場合 (図9), 振動途中から Cl<sup>-</sup> イオン (10<sup>-1</sup> M 0.5 ml) を加えた場合 (図10) の結果を示す。図からわかるように Cl<sup>-</sup> イオン存在下では振動は起こらないが、振動途中からでは周期に影響を与えるものの振動は続くことがわかる。これは誘導

期において Cl<sup>-</sup> イオンがあると、I<sup>-</sup> イオンの生成が妨げられ、これがさらに第3の物質の生成を妨害するためと考えられる。第3の物質が生成した後では、少々 Cl<sup>-</sup> イオンが存在しても I<sup>-</sup> イオンの生成消失に決定的な影響を与えないためと考えられる。

次にデンプンの濃度を変えたときの誘導期、周期、振動回数の関係を図11に示す。デンプンは指示薬としての役目といわれる<sup>1)</sup>が、それだけにとどまらず振動に影響を与えていることがわかる。また、デンプンの濃度だけではなく重合度も振動に影響を与えることを確認した。すなわち、重合度が小さくなると振動回数が少なくなり、かつ振動時の無色域が薄褐色である。またデンプ

図5 標準濃度での I<sup>-</sup> イオンによる電位変化

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 0.33 M, KIO<sub>3</sub>; 6.7 × 10<sup>-2</sup> M, HClO<sub>4</sub>; 5.3 × 10<sup>-2</sup> M, MnSO<sub>4</sub>; 5.0 × 10<sup>-3</sup> M, マロン酸; 5.0 × 10<sup>-2</sup> M, デンプン; 3.3 × 10<sup>-2</sup> %

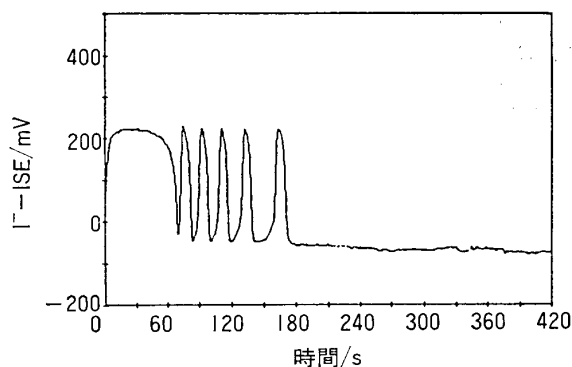


図 6 マロン酸濃度が大きいときの  $I^-$  イオンによる電位変化

マロン酸;  $6.7 \times 10^{-2} M$ ,  $H_2O_2$ ;  $0.33 M$ ,  $KIO_3$ ;  $6.7 \times 10^{-2} M$ ,  $HClO_4$ ;  $5.3 \times 10^{-2} M$ ,  $MnSO_4$ ;  $5.0 \times 10^{-3} M$ , デンプン;  $3.3 \times 10^{-2} \%$

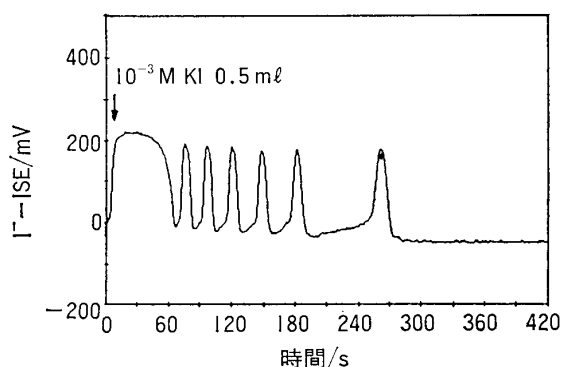


図 7  $10^{-3} M$  KI 溶液を加えたときの電位変化 (溶液は標準濃度)

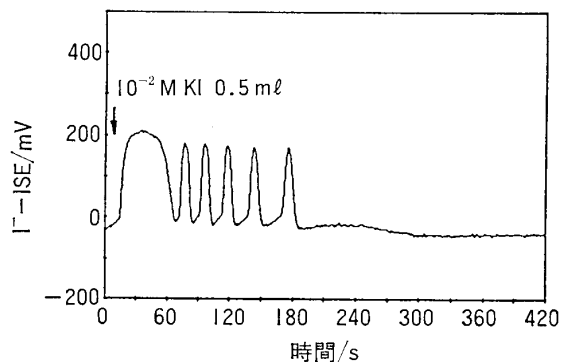


図 8  $10^{-2} M$  KI 溶液を加えたときの電位変化 (溶液は標準濃度)

ンを除いた系では、無色と褐色の間で3回の振動をするのみで、その後ヨウ素 ( $I_2$ ) が急速に生成する。そのときの  $I^-$  イオンによる電位変化を図 12 に示す。以上のことから、デンプンは単にヨウ素-デンプン反応の指示薬としての役目のほかに、ヨウ素を一時的にデンプンのヘリックス内に保持し、遊離のヨウ素濃度を調節していることが考えられる。振動が進み溶液中に遊離のヨウ素がある程度以上増えてくると、反応は自己触媒的に  $I_2$  生成の方へ加速され、反応は振動から、はずれてくると考えられる。そのため、振動終了後、急速に  $I_2$  結晶が

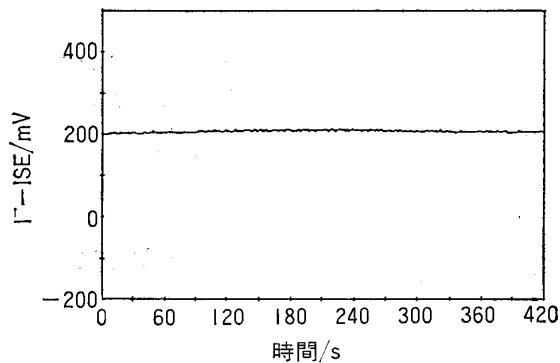


図 9 反応初めに KCl 溶液 ( $10^{-1} M$  0.5 ml) を加えたときの電位変化 (溶液は標準濃度)

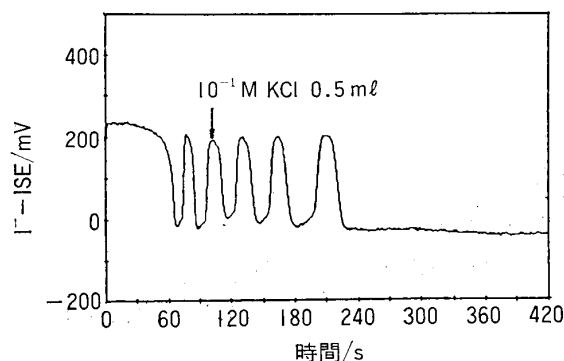


図 10 振動途中から KCl 溶液 ( $10^{-1} M$  0.5 ml) を加えたときの電位変化 (溶液は標準濃度)

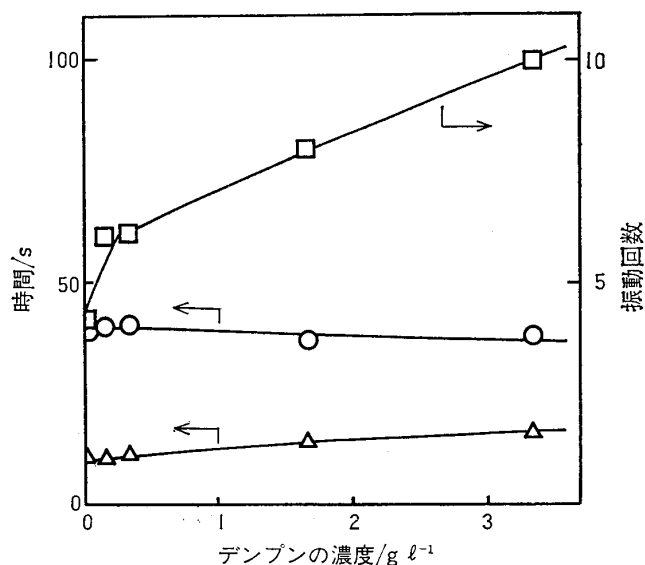


図 11 デンプンの誘導期、周期、振動回数への影響

□: 振動回数, ○: 誘導期, △: 周期

マロン酸;  $6.7 \times 10^{-2} M$ ,  $H_2O_2$ ;  $0.33 M$ ,  $KIO_3$ ;  $6.7 \times 10^{-2} M$ ,  $HClO_4$ ;  $5.3 \times 10^{-2} M$ ,  $MnSO_4$ ;  $5.0 \times 10^{-3} M$   
デンプン;  $3.3 \times 10^{-2} g l^{-1}$ — $3.3 g l^{-1}$

析出する。

次に反応中の発生気体の体積変化量を図 13 に示す。図からわかるように、溶液の色の変化に対応して発生量に増減が確認された。気体の種類については、ピロガロール溶液、および石灰水の変色から  $O_2$  と  $CO_2$  を確認し

た。これは、過酸化水素とマロン酸の反応生成物と考えられる。また反応後期に  $\text{CO}_2$  が増していることもわかった。ビーカー内の反応で気体の増減がみられたのは、非常に興味深い。

#### 4 お わ り に

本研究で、マロン酸、デンプンの特異性、発生気体の増減が明らかとなった。振動反応は、Belousov-Zhabotinskii 反応を始めとしていろいろ報告されている<sup>6)</sup>が、高校生向けの演示実験としては、ヨウ素デンプン反応を利用した本反応がなじみやすい。また、無色域と青色域がそれぞれ数秒続くので観察も容易である。 $\text{H}_2\text{O}_2$  の濃度を 1 M にすると 20 数回にわたって振動する。これをシャーレに入れて、OHP 上で反応を拡大して見せることも簡単にできる。この色の移り変わる様子は、神秘的でもあり生徒の知的興味をそそるものである。生徒に化学的興味を引き起こす教材として、ここ数年研究してきたが興味は尽きない。未知のものを探る楽しさこそ化学の醍醐味であり、今こそ、それを生徒に差し出すときである。

ここでは、反応機構についてその詳細を議論することは避けた。より詳しくは、例えば文献 7-10) を参照されたい。

終わりにこの研究を進めるにあたりご指導いただいた徳島大学助教授(現名古屋大学)吉川研一博士、本校旧職員山村清二教諭(現熊本西高)、貴重な資料助言をいただいた奈良教育大学松村竹子先生、並びにご協力いただいた大野滋教諭(第二高)、および化学部生徒諸氏に深謝する。

なお、本研究の一部は昭和 60 年度熊本県公立学校研究助成金によった。

#### 文 献

- 1) T. S. Briggs and W. C. Rauscher, *J. Chem. Educ.*, **50**, 496 (1973).

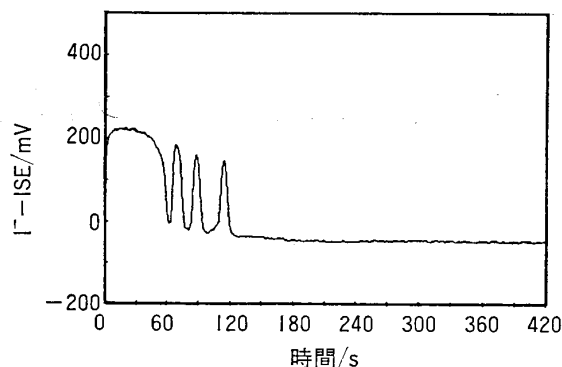


図 12 デンプンを除いた時の電位変化  
(他は標準濃度)

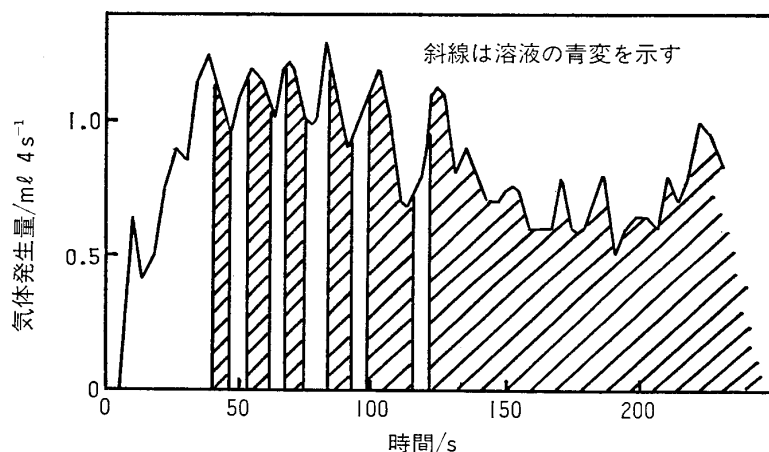


図 13 振動反応における 4 秒ごとの発生気体  
(溶液は標準濃度)

- 2) 清水 博, “生命を捉えなおす”, 中央公論 (1978).
- 3) 田丸謙二, 内藤周式, 現代化学, **153**, 40 (1983).
- 4) 早川俊美, 吉川研一, 脇健, 化学教育, **27**, 355 (1979).
- 5) J. Boissonade and P. De Kepper, *J. Phys. Chem.*, **84**, 501 (1980).
- 6) I. R. Epstein, *Chem. Eng. News*, March 30, 24 (1987).
- 7) S. D. Furrow and R. M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 38 (1982).
- 8) S. D. Furrow and R. M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 42 (1982).
- 9) S. D. Furrow and R. M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 45 (1982).
- 10) P. De Kepper and I. R. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 49 (1982).

## 掲 示 板

### 「ISTILH KIMIA」発刊のお知らせ

本書は日本語—マレー語の化学用語集で、約 7000 語をまと

めたものです。編集・発行：村田 豊，総ページ数：540 ページ，定価：2,000 円，B 5 版。

興味のある方，必要な方は，下記宛ハガキでお申し込み下さい。

申込先：440 豊橋市飯村町西山 5 村田 豊