

振動反応を起こしてみよう ～振動反応の観察～

新潟大学理学部化学プログラム 佐藤敬一

【振動反応とは】

問題：氷が溶けるとどうなる？ 問題：水を凍らせるとどうなる？

このような、「水」という水分子そのものは変わらない変化は「物理変化」と呼ばれる。

問題：水に塩を溶かすとどうなる？ 問題：塩水を鍋で煮詰めるとどうなる？

塩を水に溶かすと、粉（固体の粒）は見えなくなるが、煮詰めるとまた粉になるし、しょっぱい。つまり、塩としての本質は変わっていない、「物理変化」と言える。

問題：砂糖を水に溶かすとどうなる？ 砂糖水を鍋で煮詰めるとどうなる？

砂糖を水に溶かすと、粉（固体の粒）は見えなくなり砂糖水になる。砂糖水を煮詰めていくと、だいたい茶色いカラメルができる。これも甘い、そもそも白い色ではないし、少し苦みもあるから、塩を溶かしてから煮詰めたときと同じことが起きているわけでは無いと思われる。しかも、もっと煮詰めると、コゲコゲになってしまうから、もはや砂糖ではない、何か別のもの（物質）に変化としか言いようがない。

問題：酢と重曹を混ぜるとどうなる？

何と！泡立った。これはもう元に戻すことはできず、完全に違うものになったのだ。ちょっと偉そうに言えば、「反応」した、だ。

砂糖水の変化や酢と重曹の変化のように、何かを混ぜたあと、別の物質に変化するような現象は「化学変化」「化学反応」と呼ばれ、「元に戻ることはない」、と考えられています。

B. P. Belousov (ボリス・パブロビッチ・ベロゾフ) は、クエン酸サイクル (TCAサイクル) と呼ばれる、生体のエネルギー発生に関する反応の研究で、一度起きた変色がまた元の色に戻り、それが何度も繰り返される現象を発見した。化学用語で言えば、一度起きた反応がまた元に戻る、これが繰り返される、ように思われた (観察している現象で見えるかぎり)。1951年のことであった。

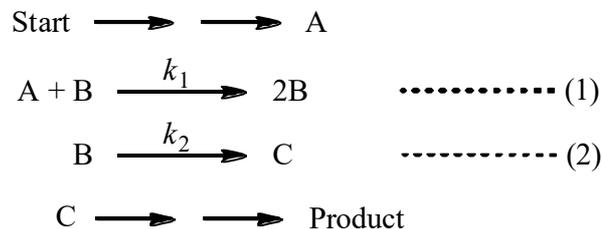


しかし当時の化学の常識は、酢と重曹の反応の例のように、「化学反応は最終的な状態に向かって、一方的に、スムーズに進むもので、行ったり来たりするなどあり得ない」であった。このため、せつかくの大発見も他の化学者には無視され、信じてもらえなかった。論文も受理されなかった。Belousovは怒ったが誰も本気にしてくれず、ついにはがっかり来て、研究そのものをやめてしまった。

その後1964年にA. M. Zhabotinsky (アナトール・マルコヴィッチ・ジャボチンスキー) が詳しい追実験を行って、ベロゾフの発見は事実と確認され、今では二人の名をとってBelousov-Zhabotinsky反応 (ベロゾフ-ジャボチンスキーはんのう、B-Z反応) と呼ばれる。見た目は、一

定の時間間隔で繰り返すことから「時計反応」「リズム反応」と呼ばれることもある。

このような現象は、段階的に起きる素反応の生成物が他の素反応と組み合わせ、一方的には進まないときに起きる。



出発物質 (Start) から生成物 (Product) が生じる反応の途中に、反応(1)、反応(2)のような素反応が含まれているとする (反応が一段階で進むことはむしろ希だから、無理な仮定ではない)。この反応に含まれる物質 B は、それ自身が物質 C に変化してゆくだけでなく、物質 A とも反応する物質である。ここで注目するのは、この物質 B の濃度変化とそれに伴う反応速度の変化である。

反応(1)では、1 mol の B から 2 mol の B が生成するので B は自己触媒 autocatalyst (反応は自己触媒反応 autocatalysis) と呼ばれる。この反応では、B が増えると反応(1)は加速しより多くの B が生成することになる。しかし、物質 A は一定速度でしか供給されないから、B の濃度が増えても、ある程度以上には B の生成速度は上がらない。一方、反応(2)は B が消費される反応で、B が増えると反応(2)も加速し、より速く B が消費される。しかもこの速度は B の濃度にも依存するから、B の濃度が 2 倍になれば 2 倍に、10 倍になれば 10 倍に…、と速度は上がる。

これらの関係を整理すると、B がある濃度以下では「B の生成速度(1) > B の消費速度(2)」になり、B の濃度が増える。が、ある濃度以上では「消費速度(2) > 生成速度(1)」になり、B の濃度が減る。で、またある濃度以下になると生成速度 > 消費速度になり…、ということが繰り返され、B の濃度は周期的に増減することになる。このように反応が周期的に起きる可能性は、1910 年に Lotka により理論的に予言されていた (上の例は Lotka の説明を簡略化したもの)。その後も何人かが振動反応を主張したが注目されなかった。

反応が周期的に加速・減速するとき、ある物質 (この場合物質 B) の濃度の増減を溶液の色や酸化還元電位などの変化としてとらえることができると、いわゆる振動反応として検出できる。この現象も永遠に続くわけではなく、何時間かすると変色が見えなくなり反応が終わったように見える。ところが、出発物質などはまだ残っているが反応が止まったように見えた溶液を、さらに一晩とか放置しておく、とまた反応が再開する (Re-born と呼んだ) ことを日本人女子高校生が発見した。聞くところによれば、実験の後、片付けをしないでカラオケに行ってしまったのだとか。普通なら怒られるところ大発見! 先生もさぞ困ったことだろう。

【実験してみよう】

実験中は、必ず安全メガネをかけること。

実験に用いた溶液、およびそれらを扱った器具を洗った水は、環境汚染になるので絶対に流しへ捨ててはならない。指示に従って廃液入れに捨てること。

試薬：硫酸、マロン酸、臭素酸カリウム、硝酸アンモニウムセリウム(IV)、硫酸鉄(II)アンモニウム、塩化 1,10-フェナントロリニウム一水和物、イオン交換または蒸留水（以下、単に「水」とあったらこれのこと）

器具：ビーカー、薬さじ、メスシリンダー、駒込ピペット、マグネチックスターラーとテフロンかくはん子

溶液の調製

3 M(mol/L) 硫酸

メスシリンダーに濃硫酸 60 mL をとり、水 360 mL に良くかき混ぜながら少しずつ加えて 3 M 溶液とする。

3 M マロン酸溶液

200 mL ビーカーにマロン酸 49.2 g をはかりとり、メスシリンダーで水 100mL を加え、完全に溶かす。

0.4 M 臭素酸カリウム溶液

200 mL ビーカーに臭素酸カリウム 6.68 g をはかりとり、メスシリンダーで水 100 mL を加え、完全に溶かす。溶けにくいので温めても良いが、実験までには冷ましておく。

0.1 M セリウム溶液

100 mL ビーカーに硝酸二アンモニウムセリウム(IV) 2.74 g をはかりとる。メスシリンダーで 3 M 硫酸 50 mL を加え、完全に溶かす。

0.025 M フェロイン溶液

100 mL ビーカーに硫酸鉄(II)アンモニウム 0.49 g と塩化 1,10-フェナントロリニウム一水和物 0.89 g をはかりとり、水 50 mL を加えて完全に溶かす。この溶液を 20 分間 40°C 程度に温めて完全に反応させ、振動反応の実験開始までに冷ましておく。鉄：フェナントロリンのモル比（1:3）は重要。

振動反応の観察

- ① 500 mL ビーカーに 3 M 硫酸 60 ml、マロン酸溶液 20 mL、臭素酸カリウム溶液 40 mL を順にメスシリンダーで量り取り、水 80 mL を加えて合計 200 mL の溶液とする。テフロンかくはん子を入れて、溶液が跳ねない程度に強めにかくはんする。
 - ② セリウム溶液 5 mL を加えて反応を開始させる。
 - ③ さらにフェロイン溶液を 1~2 mL 入れる。変色がきれい。
 - ④ 溶液の温度にもよるが、しばらくすると変色が始まる。
- ※ セリウムのみフェロインのみでも振動反応は起きるが、ただし、黄色⇔無色ではつまらないかも。両方を混合した方がデモンストレーションとしては良い。量がうまくいくと、虹の七色のうち、六色くらい見える。

温度を変えると？

加える溶液をぬるま湯で温めておき、上の順序で混ぜる。変色が始まるまでの時間、変色の間隔（周期）はどうなるか？

【解説】

この反応は、全体で見ると臭素酸イオンによるマロン酸の酸化反応である。二酸化炭素の発生は、以下の式からわかるが実際、溶液からかなりの量の泡が発生していることも分かる。



金属イオンはこの反応を触媒しており、セリウムイオンは Ce(IV) (黄色) \leftrightarrow Ce(III) (無色)を、フェロインは $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{phen})_3]^{3+}$ (淡青色) \leftrightarrow $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3]^{2+}$ (赤橙色)を繰り返す。フェロインを入れると、それぞれの濃度が高いときに溶液の色が赤や青に見え、途中はセリウム、フェロインの各色の混合色になり、うまく濃度が合うと非常にたくさんの色が見える。

【閑話：さて、ベロゾフはどうすればよかったのか？】

科学（化学に限らず）の世界の最先端は、常に新しい現象や物質に出くわし、多くはそれまでの常識では推し量れないことが多い。科学の世界では多数決ではなく、「99：1」でも「1が勝つ」ことがある。冷静・客観的な事実の報告。いつ、どこで、だれがやっても再現できる実験方法の提示。粘り強く主張すること。そうやって99：1を90：10に、50：50に、遂には0：100にすることができる。ベロゾフはがっかり来たのに女子高校生はがっかりしなかった、そんな違いがあるのかもしれない。