

## BR 反応にハロゲン化物イオンが与える影響

北海道釧路湖陵高等学校 化学部  
3年 村西 和佳



### 【研究目的】

BR 反応の際に水素イオン供給元として塩酸を用いた場合、振動現象がおこらない（ヨウ素の生成は認められる）ということに気づいた。本研究はその原因を探ったものである。

我々はこれまで、2011 年度の研究においてハロゲン化物イオンがヨウ素の生成に何かしらの影響を与えていると考察し、2012 年度の研究においては溶液中の塩化物イオンの有無によって気泡の発生のタイミングが異なること、また、塩化物イオン存在下では反応過程で塩素ガスが発生することを確認した。2012 年度にはこれらの結果に基づき、塩化物イオン存在下でおきている反応についての仮説を立てた。今回はその仮説の検証を試みた。

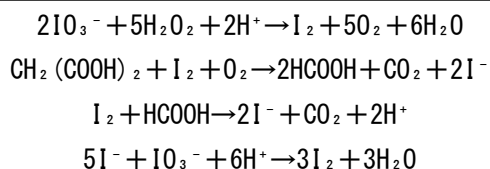
### 【BR 反応とは】

ある 3 種類の液を混ぜ合わせると、段階的な反応により液の色が黄色 $\leftrightarrow$ 青色に周期的に変化する。

反応式については右の通り。

溶液の青紫色はヨウ素デンプン反応によるものであり、その原因となるヨウ素が酸化還元反応によって“ヨウ素 $\leftrightarrow$ ヨウ化物イオン”の状態を繰り返すため、色が周期的に変化するものである。

ここで、反応式の水素イオンに注目する。この水素イオンは、通常、硫酸から供給されるものである。しかし、反応には硫酸イオンは関与しないため、他の強酸を用いた場合でも振動反応がおこるのではないかと考え、試してみた。すると、硝酸、過塩素酸では振動反応がおこるのに対し、塩酸では反応がおこらなかった。



### 【検証仮説】

通常の BR 反応においては、溶液を混合して反応を開始した時点で気体の発生が見られ、この気体は酸素である。ところが、塩化物イオン存在下では気体が発生するタイミングが遅く、さらに発生した気体はその臭いから塩素であると考えられた。この塩素の発生について、次のように考察した。

- ・塩酸酸性下の溶液中では塩化物イオンが還元剤、過酸化水素が酸化剤としての役割を果たすため、塩化物イオンの酸化により塩素が発生する。過酸化水素は酸化剤の役割をするため、水が発生する。

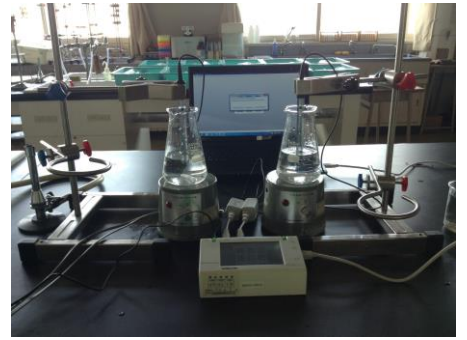
また、塩化物イオン存在下においてもヨウ素の発生が見られる点については以下のような仮説を立てた。

- ・通常の BR 反応では、マロン酸が還元剤としてヨウ素を還元する。しかし塩化物イオン存在下では、発生した塩素がヨウ素のかわりにマロン酸と反応してしまい、マロン酸によるヨウ素の還元がおこらなくなる。

今回は、上記の仮説を実験によって確かめるため、塩素とマロン酸の反応に焦点をあて、2通りの方法を用いて研究を行った。

### 【実験Ⅰ：塩化物イオンとマロン酸が反応したと仮定】

イージーセンスビジョンを用いて pH の測定を行い、塩化物イオンとマロン酸が反応するか確認した。塩化物イオンとマロン酸が反応した場合は、マロン酸からは水素イオンが放出され、pH に差がでると考えた。

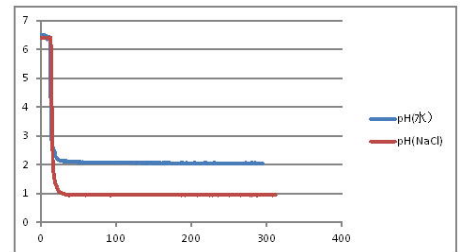


#### ◎実験方法

- ① 蒸留水(Control)、飽和塩化ナトリウム水溶液ともに pH が 6.0~6.5 の範囲で互いの差が 0.1 未満になるよう調製する。
- ② スターラーで攪拌しながら、マロン酸を投入する。
- ③ pH 変化を記録する。

※同様の実験を pH7.0~7.5, 8.0~8.5 においても実施した。

pH 変化を観察する。右のグラフは結果の 1 つである。



#### ◎結論

pH には差が出たが、この程度の pH 差であれば Cl の電気陰性度が大きいことによって水素イオンが引っ張られたため、マロン酸の電離度が変化してしまったことが原因ではないかと考えた。よってこの結果からは、塩化物イオンとマロン酸が反応したとはいえない。

### 【実験Ⅱ：次亜塩素酸とマロン酸が反応したと仮定】

分光光度計 (Ape1 PD303UV) を用いて透過率 (吸光度) を測定し、次亜塩素酸とマロン酸が反応するか確かめた。反応した場合、特定の波長での透過率 (吸光度) に変化がみられることを利用する。

#### ◎実験方法

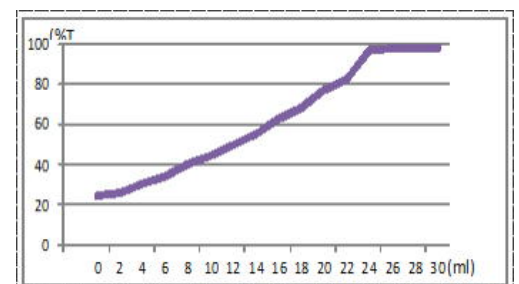
塩素溶液 200ml を用意し、0.10mol/L のマロン酸溶液を 2ml ずつ滴下する。2ml 滴下毎に透過率を測定する。(なお、あらかじめ予備実験を行い、測定波長は 272nm とした。)

#### ◎結果

波長 272nm でマロン酸溶液を滴下していくと、右のようなグラフが得られた。

(縦軸は透過率、横軸はマロン酸添加量)

塩素溶液のみの透過率は、24.3%T であったが、マロン酸を次第に追加していくと、透過率も次第に上昇していた。



#### ◎結論

マロン酸と次亜塩素酸は反応する。

### 【まとめ】

次亜塩素酸がマロン酸と反応することが明らかになったことから、塩化物イオンによる BR 反応の振動現象の阻害は、塩化物イオンがヨウ素酸イオンと反応して生じた塩素が液中に溶解、生成された次亜塩素酸によりマロン酸が変化してしまいヨウ素を還元できなくなってしまうからであるということが、今回の研究結果から示唆された。

## 【参考文献】

- 1 Steven S. Jacobs and Irving R. Epstein, "Effects of Chloride Ion on Oscillation in the Bromate-Cerium-Malonic Acid System." J Am Chem Soc 98 1721(1976)
- 2 Hexing Li, Jian Zhu, Yeping Dai and Qin Wang, Chem Lett 32 158 (2003)
- 3 SHI Laishun, Li Wenjing J Soutl Chem 38 571(2009)
- 4 Delights of Chemistry(Leeds University) Demonstration 11 Oscillating reaction
- 5 化学 I・II の新研究 ト部吉庸
- 6 有機化学 F.A. ケリー
- 7 スペクトル測定と分光光度計 柴田和雄
- 8 フェッセンデン有機化学 R. J. フェッセンデン

## 【先行研究】

- 1 酸の種類による振動反応の変化について (2011 年度)  
北海道釧路湖陵高等学校 化学部 十川 雅浩、田井中 恵祐、山中 惇、清水 哲郎
- 2 振動反応 2012 (2012 年度)  
北海道釧路湖陵高等学校 化学部 山中 惇、赤司 藍理、村西 和佳、長谷川 隆朗、藤田 航輝

## 【受賞にあたって】

この度は日本化学会北海道支部奨励賞という名誉ある賞をいただくことができ、大変嬉しく思っております。

題材とした BR 反応については、未だ反応機構が明らかにされていない部分があり、研究を進めるにあたっては何度も壁にぶつかり、高校という設備、時間に大きな制約がある環境下ということもあり、研究方法を再考し続ける日々が続いた時期もありました。

研究開始から 3 年という期間を経て、1 つの結論に近づくことができたということに、喜びを感じています。

大学進学後は、大きな、そして最新の機器を用いてなお一層研究活動に励むことができるよう、努力していく所存です。

最後になりましたが、アドバイスをいただきました先生方、論文の提供を引き受けてくださいました北大図書館、ご指導くださいました顧問 金本吉泰 先生をはじめ、多くの皆様の協力のもと、本研究を行うことができました。この場を借りて深く御礼申し上げます。