



# 二種の金属触媒によるBZ反応

～美しい反応の謎を追って～

1年 化学 阪口すみれ

# はじめに

BZ反応は\*複数の反応が複雑に進行し、全体として金属イオンが酸化還元を繰り返す反応。

フェナントロリン鉄錯体を用いると、次の反応が色の変化を起こす。



私はこの反応に興味を持ち、二種類の金属触媒を用いた空間振動反応の研究例がなかったので実験することにした。

主に金属触媒の違いにおいてBZ反応の変化の原因や傾向を掴む。

## a. 過程 A

臭素酸カリウム、臭化カリウムを含む溶液に硫酸が加えられることにより次の反応が起こる。



(3) で生じた臭素がマロン酸MAと反応する。



## b. 過程B

溶液中の臭素酸イオン  $\text{BrO}_3^-$  が酸性条件で (1) で生じた亜臭素酸  $\text{HBrO}_2$  と次の反応を起こす。・は電子を示す



(5) で生じた  $\text{BrO}_2\cdot$  が  $\text{Fe(II)}$  から電子を奪う (Feを酸化する)



(1), (6) で生じた亜臭素酸は不安定で水溶液中で次の反応を起こす。



次亜臭素酸  $\text{HOBr}$  は水溶液中で次の反応を起こす。



(2), (7) で生じた次亜臭素酸が酸性条件で (8) で生じた臭化物イオンと次の反応を起こす。



次に、過程 A で生成したプロモマロン酸が過程 B で生成した  $\text{Fe(III)}$  を次のように還元する。



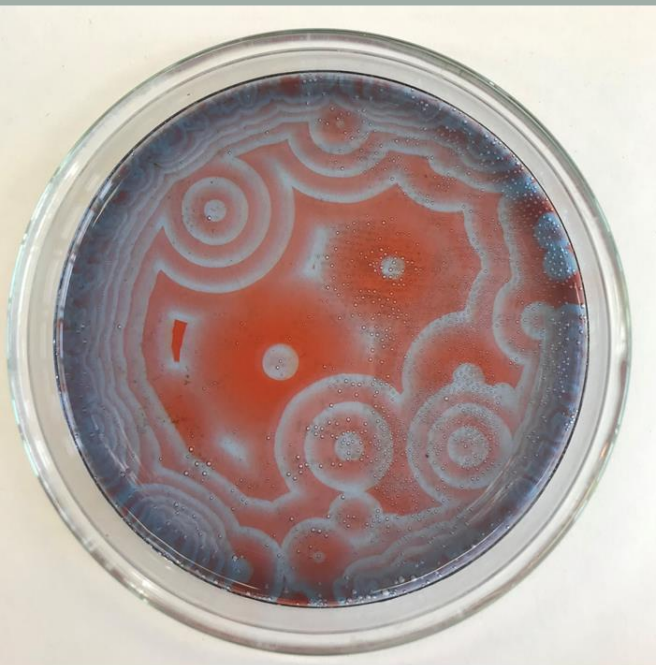
この一連の反応は  $\text{Ce(III)}$  を触媒としたマロン酸の分解反応である。(1) ~ (10) の反応をひとつにまとめると次の反応式になる。



# Fe触媒

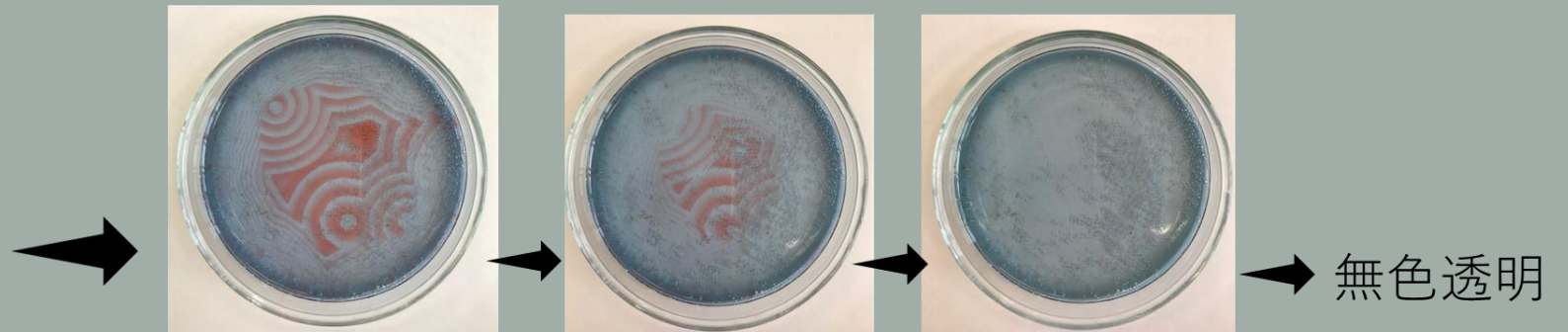
溶液 A 純水 10ml + 臭素酸ナトリウム 1.4g  
B 純水 10ml + 臭化カリウム 0.13g  
C 純水 10ml + マロン酸 0.25g  
D 純水 10ml + 6M硫酸 5.1ml  
E 純水 10ml + フェナントロリン 0.16g  
+ 硫酸鉄(II) 0.13g

1. シャーレにA 2ml B 1ml C 2ml D 1mlを加える。
2. E 1mlを加える。



Eを触媒としたBZ反応の様子

- 赤と青の同心円が広がっていった。
- シャーレの形に沿って中心部へ青の円が広がり青色で反応が終わった。
- 一週間放置すると液は無色透明になった。



左から右に反応の終息に向かう様子

# +Mn触媒

溶液 F 純水 10 ml + 硫酸マンガン (II) 0.32 g

1. シャーレにA 2 ml B 1 ml C 2 ml D 1 mlを加える。
2. E 0.5 ml F 0.5 mlを同時に加える。

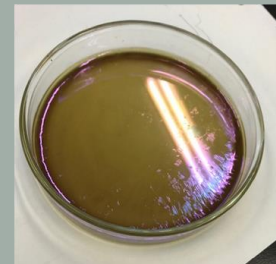
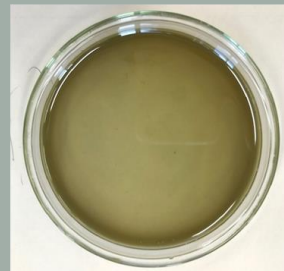
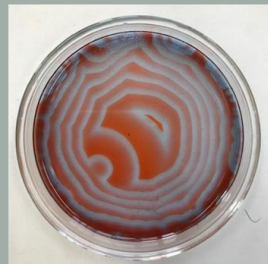
溶液 A 純水 10 ml + 臭素酸ナトリウム 1.4 g  
B 純水 10 ml + 臭化カリウム 0.13 g  
C 純水 10 ml + マロン酸 0.25 g  
D 純水 10 ml + 6 M硫酸 5.1 ml  
E 純水 10 ml + フェナントロリン 0.16 g  
+ 硫酸鉄 (II) 0.13 g



- 赤と青の同心円が広がっていった。
- 結果1より円間が広くなった。
- 反応が柳色で終わった。
- 反応終了後シャーレを動かすと表面全体に膜のようなものが見られた。
- 下部に沈殿ができた。
- 放置すると液は無色に近くなり、沈殿と膜は残っていた。

EとFを触媒としたBZ反応の様子

左から3枚めから反応終了直後、振動させた時の膜、放置後の様子。





# +Ni触媒

溶液 G 純水 10 ml + 硫酸ニッケル (II) 0.34 g

1. シャーレにA 2 ml B 1 ml C 2 ml D 1 mlを加える。
2. E 0.5 ml G 0.5 mlを同時に加える。

溶液 A 純水 10 ml + 臭素酸ナトリウム 1.4 g  
B 純水 10 ml + 臭化カリウム 0.13 g  
C 純水 10 ml + マロン酸 0.25 g  
D 純水 10 ml + 6 M硫酸 5.1 ml  
E 純水 10 ml + フェナントロリン 0.16 g  
+ 硫酸鉄 (II) 0.13 g

- 赤と青の同心円が広がっていった。
- 結果 1、結果 2 - 1 より円間が狭くなった。
- 青の部分のが広くならなかった。
- 沈殿は生じなかった。
- 反応が淡い青で終わった。



# 予備実験のまとめ

- 金属触媒の違いによってBZ反応に変化がみられる  
→ 円間の幅について
- MnとFeの円間→大きい
- NiとFeの円間→小さい
- MnとFeの反応で生じた沈殿  
→ 検討

# FeとMn触媒時の沈殿



エタノール

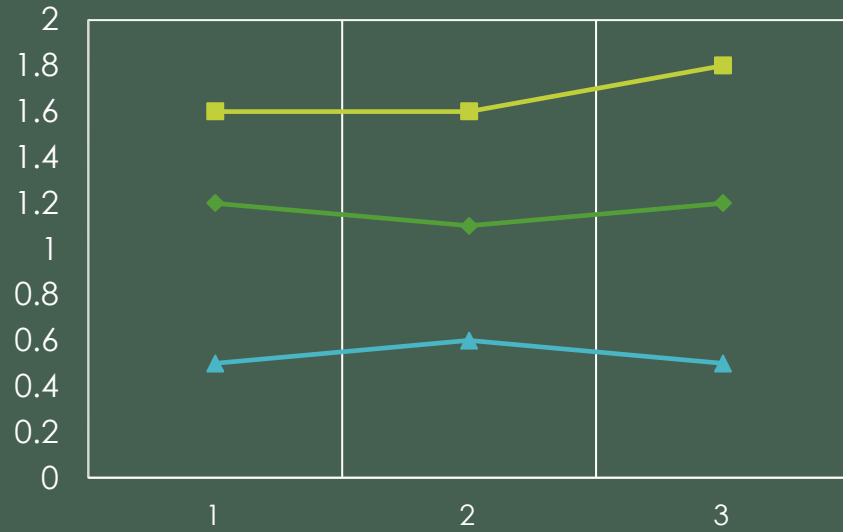


- 発生した沈殿を一部試験管にとりエタノールを加えて放置すると溶けだした。
  - Mn単体触媒でも沈殿が発生した。
  - 黒に近い茶褐色
- ➡ 二酸化マンガンの可能性が高い

# 各触媒の円間の幅

## 各触媒と円間の幅

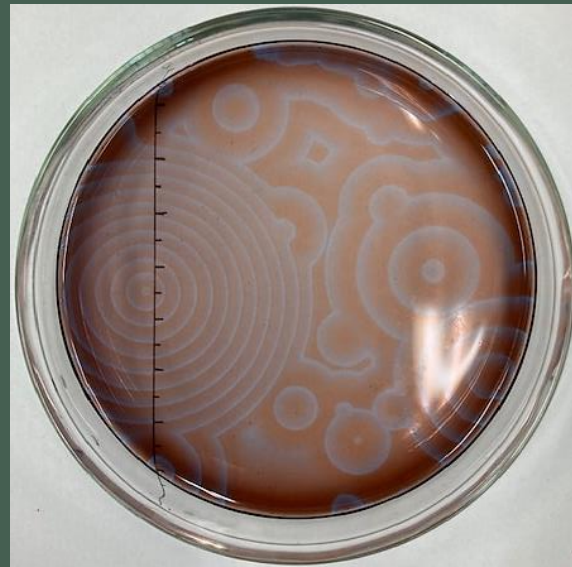
◆ Fe   ■ Fe+Mn   ▲ Fe+Ni



Fe



Fe+Mn



Fe+Ni



## 結果、考察

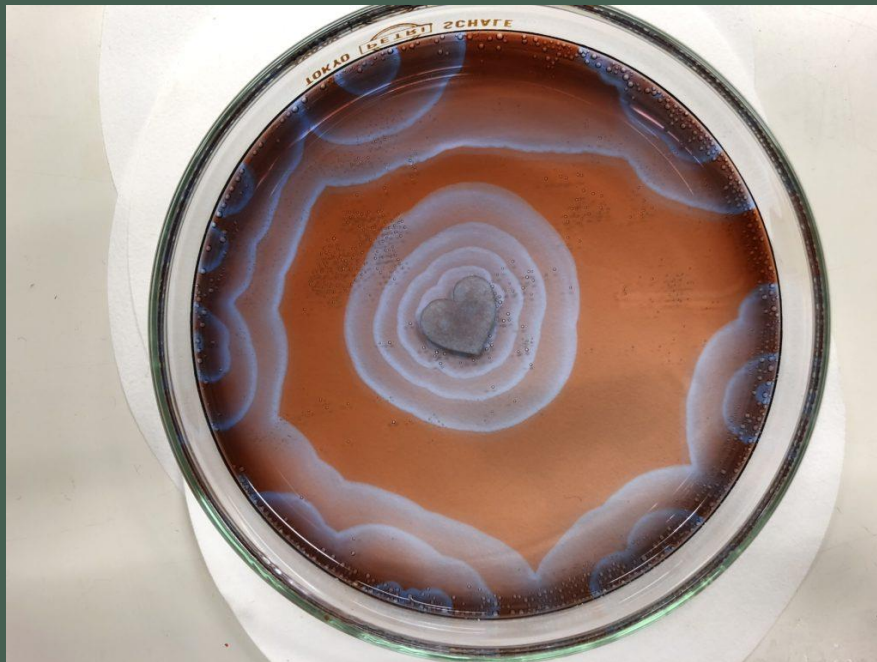
- およそ同心円状の広がりである
- 円間の幅は  $\text{Fe} + \text{Mn} > \text{Fe} > \text{Fe} + \text{Ni}$  の傾向にある。
- Niを加えたものはベースの赤色がくすんで薄かったように見えた。

## ろ紙で発生位置調整

### 仮説

ろ紙で発生位置調整が可能。

ろ紙ありでは、ろ紙なしの時の円間の特徴は現れない。

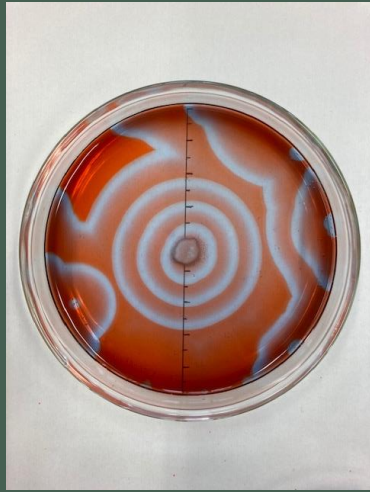
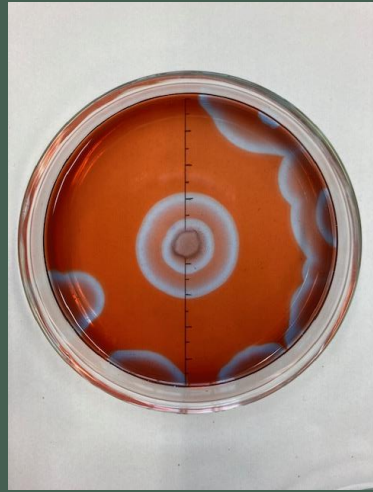
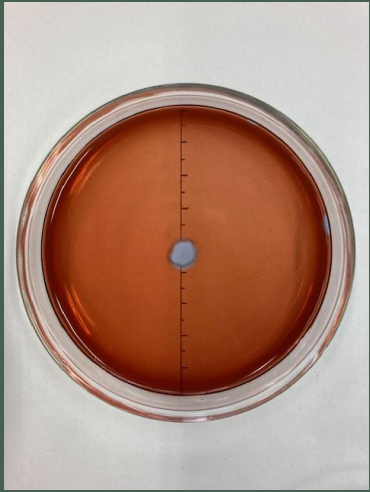


ハート型のろ紙を液に浮かべた様子

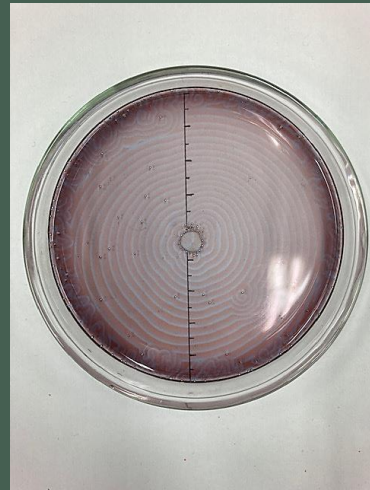
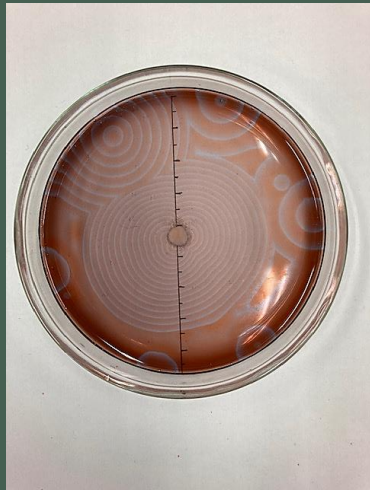
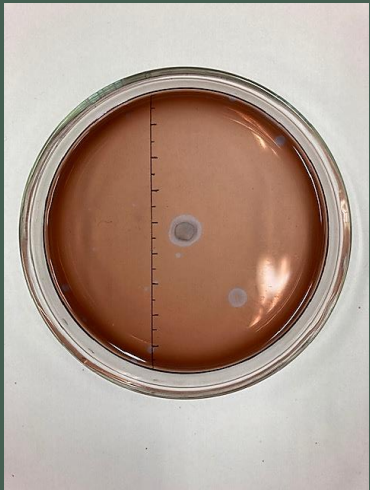
参考画像

出典 BZ反応 | らくらく理科教室

# ろ紙で発生位置調整



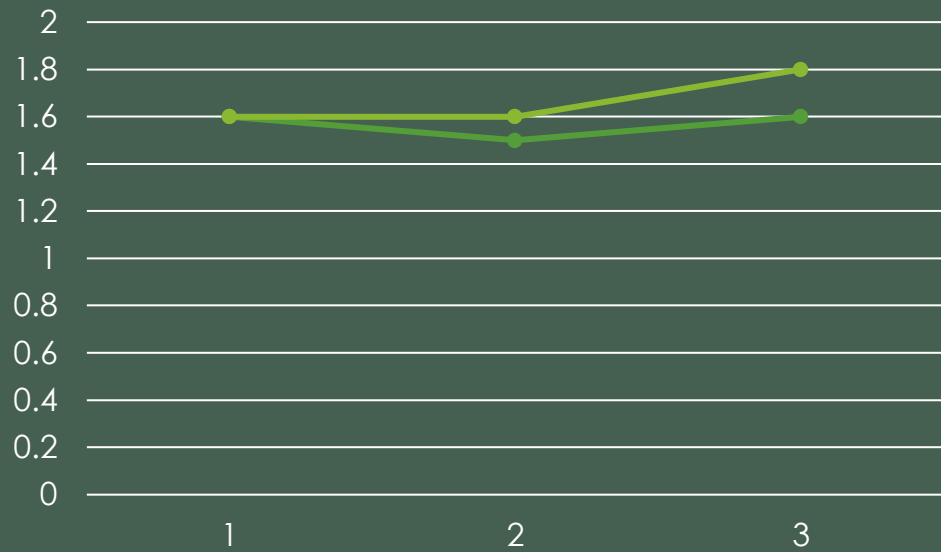
Fe+Mn



Fe+Ni

# ろ紙の有無と円間の幅

## Fe+Mn



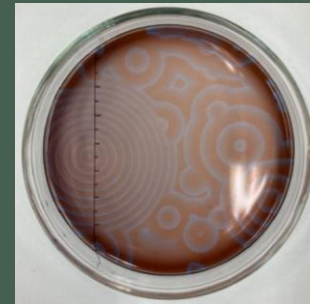
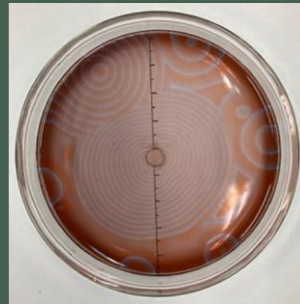
あり なし



## Fe+Ni



あり なし





## 結果 考察

- 今回の液の場合、ろ紙である程度の発生位置調整が可能  
⇒しかし、ろ紙以外の箇所からも複数発生していた。
- ろ紙ありでも、ろ紙なしの時の円間の特徴は現れた。

## 展望

- 円間の幅の変化の原因を探るため、イオン化傾向に基づくと仮説を立て他の遷移金属を用いて実験し傾向をとらえる。
- ろ紙を用いて実験の成功率を高め、正確に効率よく測定をする。
- 電子の移動に着目したより信憑性のある数値化を行う。