

● 分析化学

振動する反応と分析化学

1. はじめに

Degn の論文¹⁾ を主に引用して、振動する反応の歴史を振りかえってみよう。

振動する化学反応に関する論文が初めて発表されたのは1828年のことであった。Fechner²⁾ は振動する電流を生ずる電池について述べている。19世紀の末に、Ostwald³⁾ はクロムが酸に溶解するさいに、その溶解速度が振動することを見いだした。ほとんど同じ時期に Liese-

gang⁴⁾ は周期的な沈殿反応を発見し、この現象は Liesegang 現象とよばれている。電気化学的振動および Liesegang 現象は長い間、よく知られた唯一の化学的振動であった。そして、これらは両者ともに、拡散勾配を含んでいたので、化学系において振動が生ずるためには拡散勾配が必要であるということが一つの定説となっていた。閉じられた均一の系での振動反応はありえないと考えられていたのである。

閉じられた均一系での振動反応は、1920年、Bray⁵⁾ によって初めて観察された。過酸化水素の分解におよぼすヨウ素の影響を研究していた Bray は、過酸化水素、ヨウ素酸カリウムおよび希硫酸からなる反応溶液中で、ヨウ素の濃度および発生する酸素の量が周期的に変化することを発見した。さらに1958年、Belousov⁶⁾ は1モルの

1) H. Degn, *J. Chem. Educ.*, **49**, 302 (1972).
Phys. Zeitsch., **8**, 87 (1899).
4) J. Liesegang, *Naturw. Wochschr.*, **11**, 353 (1896).
6) B. P. Belousov, *Sb. ref. radiats.med. za.* 1958, Medgiz, Moscow (1959).

2) A. T. Fechner, *Schweigg.*, **53**, 141 (1828).
3) W. Ostwald,

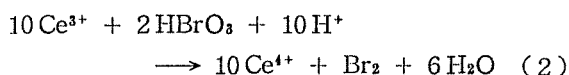
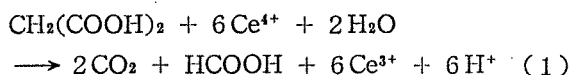
硫酸中で、マロン酸の臭素酸による酸化を触媒するセリウムイオンの濃度が Ce^{4+} と Ce^{3+} の間で振動することを発見した。1964年に Ghosh⁷⁾ により、イースト菌のけん濁溶液中で、適当な条件においては、還元されたニコチンアミドアデニンジヌクレオチド (NADH) の量が減衰振動することが報告されて以来、解糖系に關与する酵素系における振動反応の研究が開始された。

さらに開かれた均一系における振動反応⁸⁾ も含めて、振動反応の全般にわたって Degn¹⁾ は解説している。

ここでは Belousov の反応を中心に、この反応の分析化学への応用に関する論文を紹介する。

2. Belousov の反応

反応は次の二つの反応式で示される⁹⁾。



反応(2)により生じた臭素はマロン酸と反応してジブロモマロン酸を生成し、これは反応(2)を妨害する。反応(2)が止まるか、または止まりかけると、臭素の生成が止まり、したがってジブロモマロン酸の生成が止まる。ジブロモマロン酸は脱炭酸して、ジブロモ酢酸に変わる。

ジブロモ酢酸の反応(2)に対する妨害は、ジブロモマロン酸より弱いために、反応(2)は再び進行する。こうして、反応(2)が妨害されていない間は Ce^{4+} イオンは増加し、反応(2)が妨害されている間は、式(1)によって Ce^{4+} イオンが減少する。かくして、 Ce^{4+} と Ce^{3+} の濃度は周期的に変化する。

観察された反応の一例を図1に示す¹⁰⁾。

Ce^{4+}/Ce^{3+} のかわりに、 Mn^{3+}/Mn^{2+} および Fe^{3+}/Fe^{2+} 錯体を¹¹⁾、またマロン酸のかわりにクエン酸およびマレイン酸¹²⁾を用いることもできる。

反応の観察手段としては、 Ce^{4+} イオンの吸収(317 m μ)を利用する吸光光度法のほかに、白金電極⁹⁾、タンゲステン電極¹³⁾、さらに臭素イオン電極¹⁴⁾を用いる電位差法などがある。フェロインを指示薬として用いると振動反応を直接に目視できる利点がある。

Lefelhocz¹⁴⁾はこの利点を生かして、振動する反応を通して、学生に、化学反応を興味深く理解させようと試みている。実験に用いられた試薬濃度を表1および表2に示す。試薬を混合したのちに、 Ce^{4+}/Ce^{3+} の振動が始まるまでに、およそ25~40分が必要である。溶液はマグネチックスターラーでおだやかにかくはんする。30 ml の反応溶液を用いて、赤から青への色の変化を都合よく追跡するには、およそ4~6滴のフェロインが必要であ

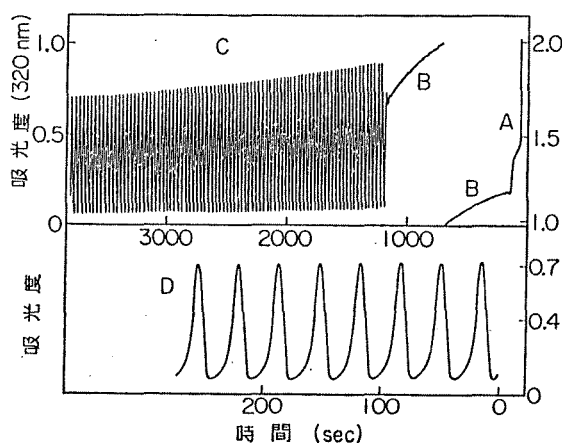


図1 振動反応¹⁰⁾

3N H₂SO₄中 0.00011 M Ce(SO₄)₂, 0.1 M CH₂(COOH)₂, 0.03 M KBrO₃, 30°C

A: Ce^{4+} イオンの減少 B: 誘導期間 C: 振動反応, 500回以上振動 D: Cの一部を拡大

表1 貯蔵溶液¹⁴⁾

溶液	濃度
A	0.0045 M Ce(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₄ ·2H ₂ O, 3 N H ₂ SO ₄ 中
B	0.090 M KBrO ₃ , 3 N H ₂ SO ₄ 中
C	0.30 M CH ₂ (COOH) ₂ , 3 N H ₂ SO ₄ 中
フェロイン指示薬	
	0.1 M フェロイン, 3 N H ₂ SO ₄ 中

表2 実験溶液濃度

溶液	Ce ⁴⁺ (M)	BrO ₃ ⁻ (M)	マロン酸(M)	硫酸濃度(N)
1	0.00015	0.030	0.10	3
2	0.00010	0.020	0.07	3
3	0.00008	0.015	0.05	3
4	0.00005	0.010	0.03	3
5	0.00005	0.010	0.03	2
6	0.00005	0.010	0.03	1

7) A. Ghosh, B. Chance, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **16**, 174 (1964).

ibid., **21**, 582 (1965).

9) H. Degn, *Nature*, **11**, 589 (1967).

8) I. Yamazaki, K. Yokota, R. Nakajima,

Biofizika, **9**, 306 (1964).

11) A. M. Zhabotinskii, *Dokl. Akad. Nauk SSR*, **157**, 392 (1964).

12) A. M. Zhabotinskii,

Biofizika, **9**, 306 (1964).

13) R. J. Field, E. Körös, R. M. Noyes, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 8649 (1972).

14) J. F. Lefelhocz, *J. Chem. Educ.*, **49**, 312 (1972).

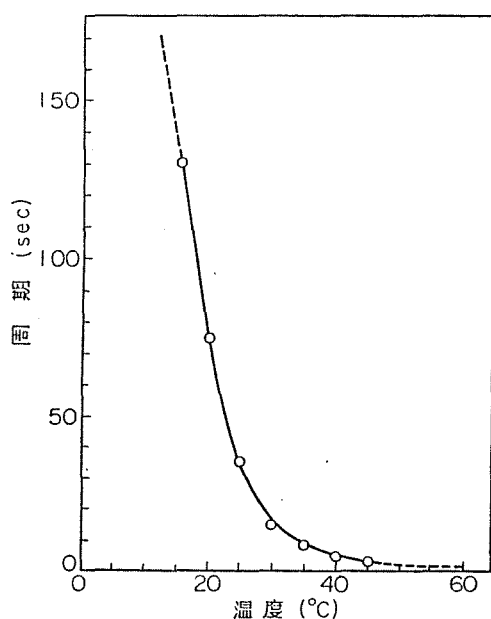


図2 反応周期の温度依存性¹⁴⁾

表2中の溶液1を使用

る。結果の一部を図2に示す。さらに表中1~4の溶液を用いて反応周期の試薬濃度依存性を、また4~6の溶液を用いて反応周期の水素イオン濃度依存性を実習させている。

3. 分析化学への応用

Zhabotinskii¹⁵⁾は、振動の周期は試薬濃度に強く依存すること、また周期の測定は最も簡単かつ正確に行な

いう操作の一つであることに注目し、振動する化学反応の分析化学への応用について検討した。

振動の周期は温度に強く依存するので(図2参照)、振動の周期を安定に保つためには、精度のよい恒温槽が必要である。また反応溶液は一定速度でかくはんしなければならない。反応が進行するにつれて、試薬濃度が減少するために、振動の周期はしだいに变化する。それゆえに、周期の測定は、試薬を混合したのちの、正確に一定時間内に行なう必要がある。1秒間あたりの振動数はおよそ10周期の平均値として計算された。

周期の測定はストップウォッチを用いて、目視により行なっているが、測定の精度は約1%である。このように比較的高い精度が得られるのは、赤から青へのフェロインの色調の変化が非常にすみやかに行なわれるからである。結果を図3に示す。ある条件においては、1秒間あたりの振動数はマロン酸および臭素酸塩の濃度に直線的に依存することがわかる。しかし振動が観察されるすべての試薬濃度範囲にわたってこの直線性が保たれているわけではない。

この方法の正確さは約1%であり、また感度は臭素酸塩については170 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、クエン酸については300 $\mu\text{g}/\text{ml}$ であった。これより小さい濃度では振動は観察されなかった。

ハロゲンやアルコールは臭素酸塩の還元中間生成物と反応して、反応(2)を強く妨害する。このような物質の共存は、振動の周期に強く影響し、一般には振動を停止させることが報告された。

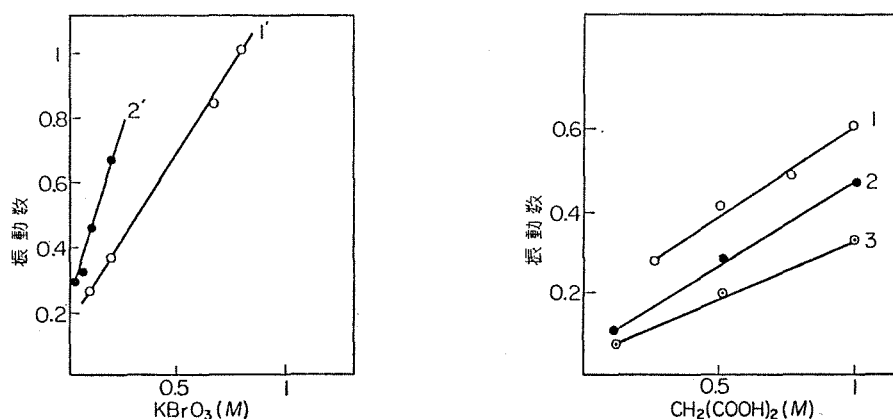


図3 振動数の試薬濃度依存性¹⁵⁾

3N H₂SO₄ 中 (40°C)

1: 0.002M Ce⁴⁺, 0.4M KBrO₃ 2: 0.001M Ce⁴⁺, 0.1M KBrO₃ 3: 0.001M Ce⁴⁺, 0.05M KBrO₃

1': 0.001M Ce⁴⁺, 0.5M CH₂(COOH)₂ 2': 0.001M Ce⁴⁺, 1M CH₂(COOH)₂

15) A. M. Zhabotinskii, *Zh. Analit. Khim.*, 27, 437 (1972).

4. おわりに

以上, Belousov の反応を中心に, その分析化学への
応用に関する論文を紹介した. Bray の反応もまた,

Yatsimirskii¹⁶⁾らの接触分析法と照らし合わせて考える
と, 分析化学者にとって興味ある対象となろう.

(神原富民, 大関邦夫, 片岡正光 北海道大学理学部)

16) K. B. Yatsimirskii, "Kinetic method of Analysis," Pergamon (1966).