

「時計反応の亜種？レモンドリンクの怪」

愛媛県松山東高等学校

大野 湧仁

指導教員 教諭 大塚 森

【要旨】

時計反応は、反応の進行がヨウ素デンプン反応の呈色により、はっきりと確認できるため反応速度の実験としてよく取り上げられる。時計反応の実験後のヨウ素が生成している水溶液に、市販のレモンドリンクを加えたところ、一度完全にヨウ素が消失し、数秒後に再びヨウ素が生成するという現象を観察した。この反応を『ヨウ素再生成反応』と命名し、さまざまな酸化剤、還元剤の組み合わせでこの反応を再現することで酸化還元反応であるということがわかった。さらに、「時計反応を利用した化学反応の速さ」(岸田功)の説を用いることにより、ヨウ素再生成反応は時計反応と同じ仕組みの反応ではないかと推測した。

1 はじめに

主にヨウ素酸カリウム 0.05mol/L、亜硫酸水素ナトリウム 0.05mol/L による時計反応の実験後のヨウ素が生成している水溶液を廃液として捨てる際に、時計反応の実験で還元剤の代用として用いた市販のレモンドリンク*を加えたところ生成していたヨウ素が一度完全に消失し、数秒後に再び生成するのを観察した。この反応を『ヨウ素再生成反応』と命名した。

この反応がどのような条件で起こるのか、どのような仕組みで起こっているのかを検証することを目的とした。

*市販のレモンドリンクとは、C1000 ビタミンレモン(ハウスウェルネスフーズ)のことである。以下レモンドリンク

2 研究の内容

(1)『ヨウ素再生成反応』の反応条件

『ヨウ素再生成反応』の反応条件を探るため、酸化剤や還元剤、またその濃度を変えて実験を行った。時計反応終了後に『ヨウ素再生成反応』を起こすために用いる還元剤を還元剤②とし、レモンドリンク、亜硫酸水素ナトリウム、L-アスコルビン酸(濃度は以下の表1~4参照)を用いた。

pHメーターを入れたビーカーでヨウ素酸カリウム、還元剤①、数滴のデンプン水溶液を混合し、時計反応が起こってヨウ素デンプン反応の呈色を示し、かつpHの変動がほぼ見られなくなったところで、還元剤②を加え、ヨウ素が再生成するまでの時間、pHの変化を記録し以下の表にまとめた。pHは『ヨウ素再生成反応』後も安定するまでは測定した。また、還元剤②はメスピペットを用いて体積を量った。

ア 還元剤①が亜硫酸水素ナトリウムするとき

酸化剤はア、イではヨウ素酸カリウム 0.05mol/L 10mL で固定し、時計反応を起こすのに用いた還元剤を還元剤①とし、亜硫酸水素ナトリウム、L-アスコルビン酸、いずれも 0.05mol/L 10mL を用いた。還元剤②がレモンドリンクのときのみ、『ヨウ素再生成反応』が確認できた。また確認できた還元剤②の濃度の範囲は狭かった。

表1 還元剤①が亜硫酸水素ナトリウム、還元剤②がレモンドリンクのとき

レモンドリンク /mL	水 /mL	時間	pH 変化(反応前→[再生成時]→反応後)
20	5	約 16 秒	2.3→[3.5]→3.5
15	10	約 5 秒	2.3→[3.1]→3.3
10	15	約 2 秒	2.3→[2.9]→3.2

イ 還元剤①がL-アスコルビン酸のとき

すべての還元剤②で『ヨウ素再生成反応』が確認できた。そして、確認できた還元剤②の濃度の範囲は広がった。

表2 還元剤①がL-アスコルビン酸、還元剤②がレモンドリンクのとき

レモンドリンク /mL	水 /mL	時間	pH 変化(反応前→極小値→[再生成時]→反応後)
20	5	約 300 秒	4.8→3.6→[4.1]→4.1
10	15	約 60 秒	4.7→3.6→[4.0]→4.1
1	24	約 7 秒	4.9→3.4→[3.5]→4.0

表3 還元剤①がL-アスコルビン酸、還元剤②が亜硫酸水素ナトリウムのとき

亜硫酸水素ナトリウム /mL	水 /mL	時間	pH 変化(反応前→[再生成時]→極小値→反応後)
20	5	約 3 秒	4.9→[2.6]→2.0→2.1
10	15	約 3 秒	4.9→[2.7]→2.5→3.1
1	24	約 2 秒	4.9→[3.1]→2.9→4.0

表4 還元剤①がL-アスコルビン酸、還元剤②がL-アスコルビン酸のとき

L-アスコルビン酸 /mL	水 /mL	時間	pH 変化(反応前→極小値→[再生成時]→反応後)
20	5	約 12 秒	4.7→2.9→[3.1]→3.7
10	15	約 5 秒	4.5→3.1→[3.1]→4.1
1	24	約 4 秒	4.9→3.2→[3.2]→4.2

ウ 酸化剤がヨウ素酸カリウム 0.018mol/L 10mL のとき

ウでは、ヨウ素酸カリウム 0.018mol/L 10mL で固定し、還元剤①、②はア、イで用いたものと同じ濃度、組み合わせを用いた。

この濃度設定のとき、すべての反応が酸化還元反応だと仮定すると、還元剤①、②を加えるとヨウ素は生成しない。このとき、ア、イの『ヨウ素再生成反応』が確認できたすべての還元剤の組み合わせで反応が起らなかった。

(2)『ヨウ素再生成反応』の仕組み

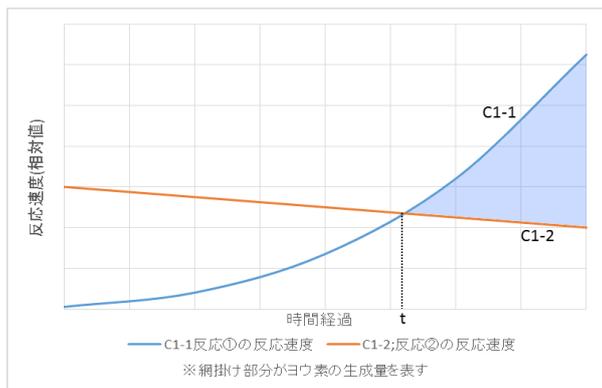
時計反応の仕組みを以下の2式を用いて考察する。

- ① $2\text{IO}_3^- + 5\text{HSO}_3^- \rightarrow \text{I}_2 + 5\text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$
- ② $\text{I}_2 + \text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{I}^- + 3\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$

反応①は時計反応でヨウ素が生成する反応である。この反応の反応速度は水素イオン濃度の上昇とともに、急激に大きくなる。反応②は生成したヨウ素が、未反応の亜硫酸イオンに還元される反応である。

岸田によると、時計反応で酸化剤、還元剤を混合してヨウ素が生成するまでは反応②が反応①の反応速度を上回っているのでヨウ素は見かけ上生成しないが、それぞれの反応が進行し亜硫酸水素イオンが反応して、より電離度の大きい硫酸イオンになり水素イオン濃度が上昇すると反応①の反応速度が急上昇し、**グラフ1**の時刻 t で反応②を上回り、一瞬で生成するようになる。**グラフ1**では模式的にこの状況を表している。

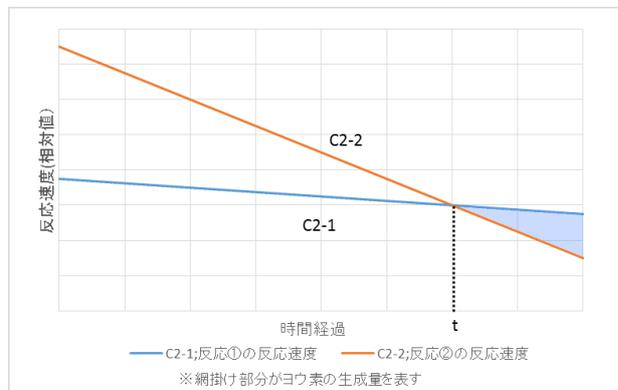
グラフ1 時計反応



『ヨウ素再生成反応』も同じ仕組みで反応が起こっているとしたら、以下の**グラフ2**のように、**グラフ1**と同様

に反応①が反応②の反応速度を上回ることによってヨウ素が急に生成したように見えると推測することができる。ただし、この時は、水素イオン濃度は低下し反応①の反応速度は低下するが、それ以上に反応②の反応速度が低下し、相対的に反応①の反応速度が上昇していると考えられる。

グラフ2 ヨウ素再生成反応



3 研究のまとめ

様々な還元剤、酸化剤の種類、濃度の組み合わせを試行したところ、『ヨウ素再生成反応』は酸化還元反応であるが、pHの影響を大きく受けることがわかった。物質比で考えると反応が起こるはずのとき(1)のアの還元剤②がレモンドリンクでその濃度が小さいとき、そしてアの還元剤②が亜硫酸水素ナトリウム、L-アスコルビン酸のすべての濃度のとき)に、反応が起こらなかったのは、測定したpHをア、イで比較し、(2)での考察を踏まえると、水素イオン濃度が高く、初めから十分に反応①の反応速度が大きいため、ヨウ素が消失しなかったと考えられる。そこでpHを調整すると反応が起こるのではないかと考え、pH4.0の酢酸緩衝液を加えて実験すると、『ヨウ素再生成反応』が確認できるようになった。

岸田の時計反応を説明する説を応用することで『ヨウ素再生成反応』の反応機構を推測することができた。水素イオン濃度の変化により、反応②よりも、反応①の反応速度が大きくなることでヨウ素が急に生成すると推測できる。水溶液の組み合わせにより、pHが異なるためヨウ素が再生成するまでの時間には大きなばらつきがあった。

参考文献

- ・化学と教育 50(7), 513-515, 2002-07-20 時計反応を利用した化学反応の速さ 岸田功