

サイエンスアゴラに於ける振動反応演示の工夫

Improvements for Exhibiting the Oscillatory Reactions at Science Agora

西村 美紀枝^{※1}

岩城 一哲^{※2}

秀島 武敏^{※3}

キーワード： サイエンスアゴラ, BZ 反応, BR 反応, 塩水振動反応

はじめに

サイエンスアゴラとは「サイエンスをとおしてみんながつながる広場（アゴラ）」となることを目指して、2006年より毎年お台場の科学未来館を中心に開催されている独立行政法人科学技術振興機構主催のイベントである。その年のテーマに沿った企画内容であれば誰でも出展できるので、一般の人から研究者、企業まで様々な出展がある。当研究室ではLA学群が始まった2007年から非平衡現象の研究を紹介する為に出展している。最初は教員を含めわずか3人の参加であったが、翌年から毎年本学の化学に興味のある10数名の学生と共に参加するようになった。当ゼミの半透膜を利用した振動反応の研究発表をメインテーマに、その導入として化学的な振動反応として有名なBelousov-Zhabotinsky反応（BZ反応）（図1）及びBriggs-Rauscher反応（BR反応）の紹介や塩水振動反応を



図1 シャーレの中で渦巻模様を作る BZ 反応

※1 NISHIMURA, Mikie 桜美林大学教育支援課 ※2 IWAKI, Ittetsu 桜美林大学リベラルアーツ学群化学専攻 2013年度卒業生 ※3 HIDESHIMA, Taketoshi 桜美林大学自然科学系

学生と一緒に毎年工夫を加えながら行ってきた。BZ 反応も BR 反応も最近では教科書に載っていたり、インターネットの動画サイトにもいくつも投稿がある有名な反応であるが、一般の人は勿論のこと、理系の学生や非平衡の熱力学の研究者でも実際にみたことがない者が意外に多く、紹介する学生にとっても当日の来場者にとっても貴重な経験の場だと思われる。以下これまでの記録と共にいかに工夫したかについて述べていきたい。

1. BZ 反応

BZ 反応とは、1950 年代に旧ソ連の化学者 Belousov がクエン酸サイクル (TCA サイクル) を試験管の中で再現しようと研究中に発見した反応である。クエン酸を酸化する為の触媒として用いたセリウムイオンが、反応中に 3 価 (Ce^{3+}) になったり 4 価 (Ce^{4+}) になったりするのに伴い、溶液の色が無色と黄色を繰り返すということを発表した。しかし彼の考えは、その当時には認められず、その後 Zhabotinsky が改良を加え、1968 年に学会で発表して世の中に認められるようになった反応である。臭素酸でマロン酸を酸化する反応の触媒に酸化状態と還元状態で色の違う金属イオンを用いることで、溶液の色が 2 つの状態を繰り返す反応で、セリウムイオンを用いると 3 価 (Ce^{3+}) で无色、4 価 (Ce^{4+}) で黄色を、鉄のフェナントロリン錯体を用いると 2 価 ($[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3]^{2+}$) で赤色、3 価 ($[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{phen})_3]^{3+}$) で青色を、ルテニウム (Ru) のビピリジル錯体を用いると 2 価 ($[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$) でオレンジ色、3 価 ($[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$) で緑色を繰り返し、特にルテニウムのビピリジル錯体のオレンジ色の時は、暗室で紫外線 (UV) ライトを当てると蛍光を発することが報告されている。

BZ 反応には反応基質のマロン酸、酸化剤の臭素酸カリウム (又は臭素酸ナトリウム) の他に媒質として濃硫酸を使っているため、最初は硫酸が危険であるとの理由でサイエンスアゴラでの実演の許可がおりず、映像でしか見せることができなかった。これをなんとか映像でなく実演して見せようと色々工夫を行うようになった。

i) フラスコの中での BZ 反応

2010 年までは映像だけしか許されなかったので、セリウムイオンとルテニウムのビピリジル錯体を触媒として蛍光を伴う BZ 反応の画像を見せてきた。2011 年から申請の方法などが変わったこともあり、ただ硫酸ではなく、きちんと濃度を明記した希硫酸とし、使用する溶液の量も極力抑えるなど申請の方法も工夫して実演の許可を得ることが出来た。たまたまこの年は、サイエンスアゴラの数日前に女子高校生が BZ 反応の終わり方で新しい発見をしたと話題になったので、タイムリーにまさにその BZ 反応を見せることが出来、多数の来場者を集めることも出来た。1 セットに使う溶液は 10mL と少量にしてプラスチックのケースに入れて見せるようにした。金属触媒を変えて、①古典的な BZ 反応、②蛍光を伴う BZ 反応、そして③マンガン (Mn) を触媒にした BZ 反応の 3 種類を見せた。

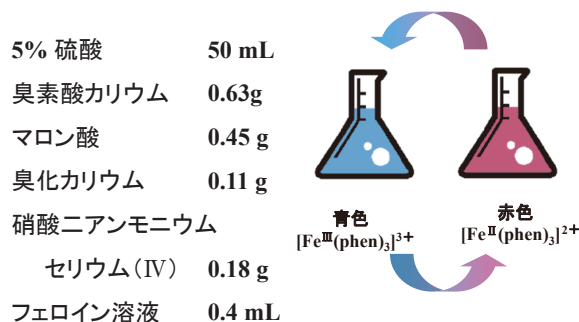


図2 古典的な BZ 反応の実験条件(2012 年)

①の古典的な BZ 反応(図2)がその年たまたま話題になった反応で、紹介する学生たちも、その女子高生たちの話題にもふれつつ熱のこもったプレゼンをすることが出来た。この反応はセリウムイオンと鉄のフェナントロリン錯体を含むフェロイン溶液を触媒として用いており、鉄のフェナントロリン錯体が3価の時は溶液の色は青、2価の時は赤くなるのを繰り返す、Zhabotinsky によって世の中に認められた最初の振動反応である。鉄イオンだけの時の溶液の色は2価(Fe^{2+})で青、3価(Fe^{3+})で赤くなるが、鉄のフェナントロリン錯体になると逆の色を示すのも面白い現象である。この古典的な BZ 反応は、色々な振動反応の中でも振動の継続時間が比較的長く、何度も赤と青を繰り返してくれるので、演示する側にとっては、最初にセットすればしばらくは勝手に色が変わってくれる都合のいい反応であり、見る側にとっては何もしていないのに色が変わっていく面白い反応である。

振動反応が起きる為には、使用する薬品の組み合わせる割合にもある程度範囲があり、取り敢えず必要な薬品を混ぜただけでは反応が起きないこともある。この反応の試薬の割合は色々論文にも書かれているが、臭素酸とマロン酸の割合を少しずつ変化させながら反応が開始するまでの時間、振動の様子、継続時間などを繰り返し測定して、サイエンスアゴラで演示するのにベストと思える試薬の分量を決定した。また反応液を1日おくと、鉄のフェナントロリン錯体は分解されて無色になり、溶液はセリウムイオンだけの色になって終わっていた。臭素酸カリウムとマロン酸の割合を色々変えてみると、マロン酸の量が多いと還元状態の無色で終わり、マロン酸の量が少ないと酸化状態の黄色で終わっていた。これらの現象の実物も用意して反応の終わり方も話題にした。因みにここに記してあるマロン酸の量では1日たつと黄色で終わり、マロン酸の量と臭素酸カリウムの量を同じ位にすると翌日には無色で終わっていた。ここまではサイエンスアゴラの前に試行錯誤の実験を繰り返していた時に気づき、当日発表するつもりでいたが、その話も含めて BZ 反応の終わり方で話題になった女子高生に少々先を越されたのは何とも残念な結果ではあったが、偶然にも一部ではあるが同じことを研究していた事に学生も興奮し、研究する上でひとつの経験が出来たと考えている。

また 2011 年の 10 mL という反応溶液の量は少なく、インパクトにも若干欠けるようだったが、2012 年には反応液を 50 mL に増やしても許可がおりたのでその量で演示することが出来た。容器もネジ蓋付き三角フラスコに替え、安全にも配慮しつつ身近にさわれるようにもした (図 3)。やはりインパクトはかなり違い、目の前のフラスコの中で徐々に色に変化していく様子は子供達にも大好評で「次赤色に変えてよ〜！」などとフラスコの前にしがみついでせがむ子や、色が変わりそうなフラスコを振って色の変化を楽しむ来場者もあり、直かに見せられたことは効果があったと考えられる。同じ溶液の入ったフラスコをいくつも並べて古典的 BZ 反応の色々な状態を一度に見せられたのも効果的であった。



図 3 サイエンスアゴラ 2012 発表風景
色々な状態の古典的 BZ 反応

②の蛍光を伴う BZ 反応 (図 4) は以前から本学の自然科学実験という講義の中でも取り上げており、理系の学生たちには馴染の実験である。これも濃硫酸を使用していることが原因で、2007 年～2010 年までは映像でしか見せることができなかったが、2011 年は実物をみせることが出来た。ルテニウムのビピリジル錯体を含む溶液の色は 3 価で緑、2 価でオレンジ色になる状態を繰り返す。かつオレンジ色の溶液の時は、暗室で紫外線ライト (UV ライト) を当てると蛍光を発している状態を観察できる。残念なことに 2011 年は蛍光を発している状態を直かに見せることができず、その部分だけは映像で見せたが、2012 年は内部が真っ暗な箱を用意し、その中で UV ライトを当ててオレンジ色の時には蛍光を発している様子を実際に見てもらった (図 5a, b)。暗闇の中でオレンジ色の光が周期的に浮かび上がるのもきれいで、来場者は熱心に箱の中のをのぞいていた。

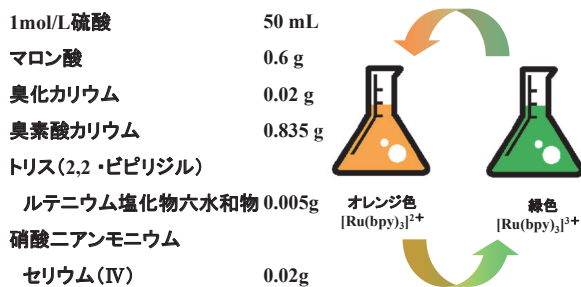


図 4 蛍光を伴う BZ 反応の実験条件 (2012 年)



図 5a：箱の中にフラスコを置き，UV ライトを照射して蛍光を伴う BZ 反応を見せる



b：暗室中でオレンジ色の時に蛍光を発している BZ 反応

③のマンガンを触媒にした BZ 反応（図 6）は，マンガンの酸化状態と還元状態で色が変わるのではなく，溶液の色を決めているのは反応の中で振動している臭素イオンで，この濃度が減ると無色に，増えるとオレンジ色になるのを繰り返すという反応である．少ない種類の薬品で振動反応を起こせるので準備はしやすいがあまり長続きはせず，色のコントラストも他の二つに較べるとインパクトに欠ける反応であったので，2011 年に演示した後 2012 年と 2013 年は演示しなかった．

しかしこの反応は，後に述べる BR 反応のベースにも利用されている重要な反応であるので，2014 年には見やすさを考慮して溶液の全体量は 2011 年の 3 倍（10mL → 30mL）にしたが，安全面から硫酸の濃度は 9% から 5% に抑え，かつ色のコントラストがもっとはっきりし，振動も長続きするように，マロン酸の量は 1.5 倍，臭素酸カリウムは 2.5 倍，マンガンは 1.4 倍の割合でふやして実験をした．この実験は他の BZ 反応に較べるとあまりポピュラーではないが，特に専門家には興味を持って見てもらえた．

a.2011年の反応溶液

9%硫酸	10 mL
マロン酸	0.109 g
臭素酸カリウム	0.097 g
硫酸マンガ	0.022 g

b.2014年の反応溶液

5%硫酸	30 mL (10 mL換算)
マロン酸	0.45 g (0.15 g)
臭素酸カリウム	0.75 g (0.25 g)
硫酸マンガ	0.09 g (0.03 g)

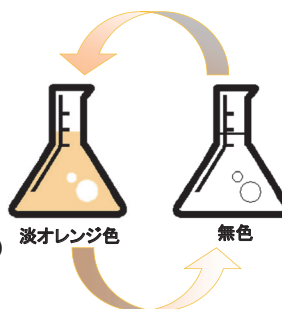


図 6 Mn を触媒に使った BZ 反応の実験条件（2011 年，2014 年）

2013 年は新たに酸化還元電位を簡易に測定出来る装置 (Spark PS-2008A) を導入したので、単純に色の変化を見せるのみでなく、色が変わっている時は、金属触媒が酸化されたり還元されたりしているので、その時の電位変化も見せるようにした。グラフ (図 7) は古典的な BZ 反応で横軸に時間 (s)、縦軸に酸化還元電位 (mV) を取ってプロットしたものである。

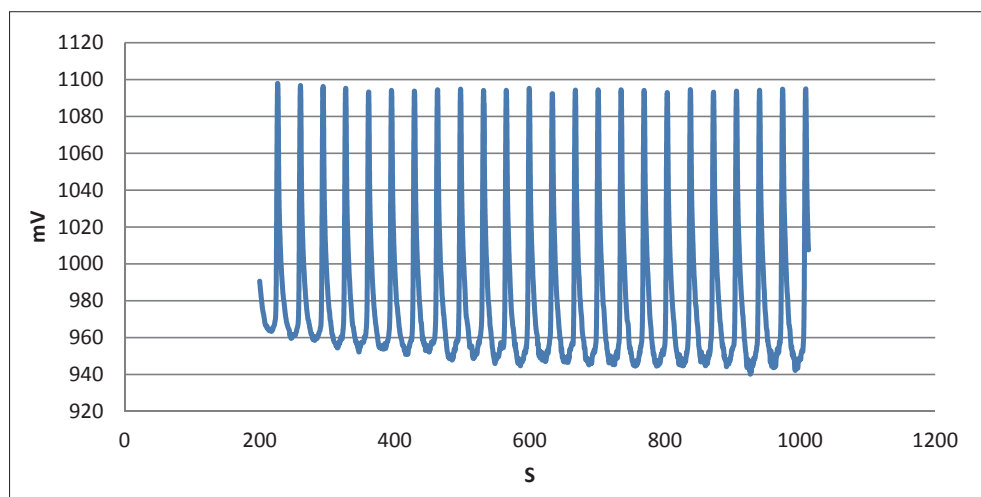


図 7 古典的 BZ 反応の酸化還元電位

溶液の色はグラフのピークの時は緑か青の状態、電位が下がってくる時は青から段々紫に変わり、赤みを帯びてきて電位が一番低い時は赤になり、また電位の上昇とともに一瞬で青に変わる状態を繰り返す。これは電位が一番高い状態は 4 価のセリウムイオンの黄色の状態と 3 価の鉄のフェナントロリン錯体の青色が混じった状態で、一瞬緑に見える時もあるが、反応が早いので青く見える場合がほとんどである。セリウムイオンは 4 価から 3 価にすぐに還元されるらしく、イオンの色は黄色→無色に変化し、それに遅れて 3 価から 2 価に鉄のフェナントロリン錯体が還元されるのに伴い、全体として溶液の色も青→紫→赤と変化していくと考えられる。

また BZ 反応はもともと Belousov がクエン酸回路を試験管の中で再現しようとして、クエン酸と酵素の代わりに金属触媒としてセリウムイオンを用いての実験中に、偶然色の変化が繰り返すことを発見したことから研究が始まった反応であるので、原点に戻り、マロン酸の代わりにクエン酸回路の中間生成物であるクエン酸や、リンゴ酸を用いての振動反応を新たに加えた。薬品の割合の割合は、当時 LA 学群 4 年に在籍していた筆者 (岩城) が、卒業研究の一環として、文献なども参考にして使用する薬品の割合を少しずつ変化させながら何度も実験を繰り返す、なるべく周期も短く鮮やかな色の変化が得られるようなオリジナルの割合を考案した。2013 年のサイエンスアゴラでは図 8、図 9 のような割合でクエン酸、リンゴ酸を使った BZ 反応の演示も行った。

クエン酸を用いた場合はセリウムイオンが酸化状態 (Ce^{4+}) の時は溶液の色は黄色、還元状態 (Ce^{3+}) の時は白色であったが、少し周期が長く辛抱強くみていないと違いがよくわからず、専門家にはいいが特に子供には少し退屈な反応であった。フェロイン錯体を使用しなかったのは色合いも鮮やかではなく、あまり変化も如実ではなかったからである。

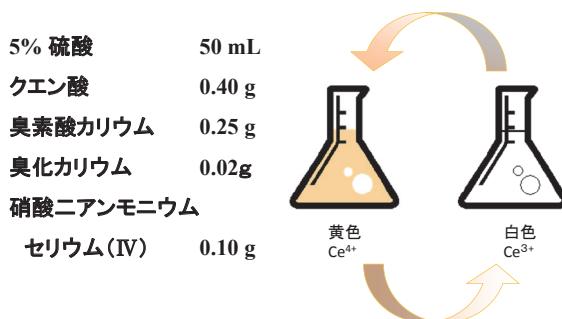


図 8 クエン酸を使った BZ 反応の実験条件 (2013 年)

一方リンゴ酸を用いた振動反応では、マロン酸を用いた場合と同じような色の変化をした。色の変化はリンゴ酸の方が鮮やかな感じがしたが、反応の周期や反応の持続時間を考えると、マロン酸の方が演示には適しているように感じた。しかし実際生体内のクエン酸回路中に存在する物質という点でも、短い時間ではあるが鮮やかに反応するという点でも捨て難く BZ 反応のバリエーションも増えたと考えている。これからも薬品の調合を工夫してより早く鮮やかで長続きする BZ 反応を見せていきたい。

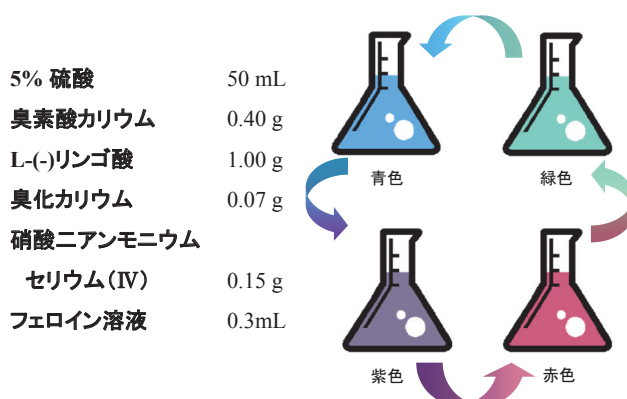


図 9 リンゴ酸を使った BZ 反応の実験条件 (2013 年)

ii) シャーレの中での BZ 反応

鉄のフェナントロリン錯体を金属触媒として使う BZ 反応をシャーレの中で行くと、赤の溶液面に青の同心円状の模様や渦巻の模様が出ることが知られている (図 1), (図 10). この反応でマロン酸の濃度を変えると模様の出方が変わってくる (表 1). マロン酸の量が少ないと反応が早く始まり, 青いスポットがたくさん出現し, 縞模様の間隔の狭い細かな模様になる. 一方マロン酸の量が多いとなかなか反応が始まらず, 青いスポットの出現個数も少なく, 縞模様の間隔の広い大きな模様ができる. 通常は 0.83mol/L 臭素酸ナトリウム (A 溶液), 0.24mol/L 臭化ナトリウム (B 溶液), 0.24mol/L マロン酸 (C 溶液), 3mol/L 硫酸 (D 溶液) を 2:1:2:1 の割合でシャーレの中で混合して溶液の色が無色になったら 0.027mol/L フェロイン溶液 (E 溶液) を加えて模様を出している. 2008 年~2011 年では A~D 溶液を 1%寒天ゲル中に吸収させて持っていき, 会場でフェロイン溶液を加えることで模様を見せた (図 11).

表 1 シャーレの中での BZ 反応に用いた溶液の濃度と調整割合

	薬品	濃度 (mol/L)	A~E 溶液の割合 (A:B:C:D:E)			
			標準割合	BZ アート用	寒天ゲル用	その他
			2:1:2:1:1	2:1:2.5:1:1	2:1:1.8:1:1	2:1:1.5:1:1
最終濃度 (mol/L)						
A 溶液	臭素酸ナトリウム	0.83	0.237	0.221	0.244	0.255
B 溶液	臭化ナトリウム	0.24	0.034	0.032	0.035	0.037
C 溶液	マロン酸	0.24	0.068	0.08	0.064	0.055
D 溶液	硫酸	3	0.429	0.4	0.441	0.462
E 溶液	フェロイン溶液	0.027	0.0039	0.0036	0.004	0.0042
				最初の青いドット がなかなかでない	最初の青いドット が標準より出易い	細かい模様が早く 沢山出現する



図10 シャーレの中で同心円状の模様を作る BZ 反応



図11 寒天ゲル中での BZ 反応

残念ながら寒天ゲル中での反応は遅く、みるみる模様が変わるというわけにはいかなかったが、興味のある来場者の中には時間をおいて、その度ごとに違う人を連れて何度も見に来てくれた人もいた。寒天ゲル中では寒天層にわずかなずれがあるのかほとんどの場合、同心円状というより渦巻状に模様が広がっていくのは興味ある現象である。少しでも早く BZ 反応を起こして興味深い反応としてみてもらえるように、マロン酸の割合（C 溶液の割合）を $2 \rightarrow 1.8$ に減らしたり、反応を始める時間を計画的にずらして色々な段階の模様を一度に見てもらおうなど様々な工夫を加えた（図12）。しかしやはり寒天ゲルを使わない場合のようなみるみる模様が変わっていく反応とは違うので、主催者に申請して来場者が手を触れないように細心の注意を払い、2011 年より寒天ゲルを用いない反応も見せるようにした。

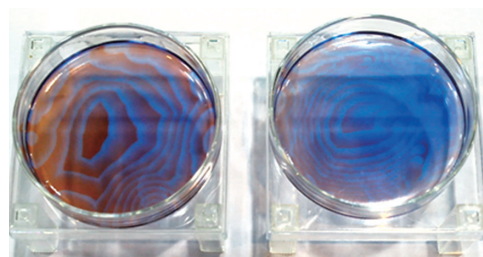
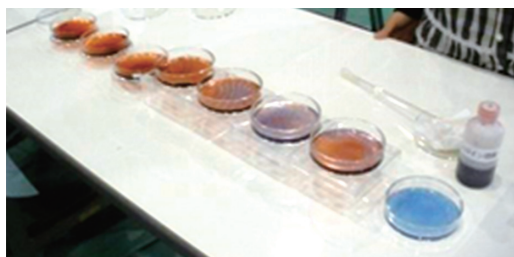


図12 時間差で反応させた寒天ゲル中での BZ 反応を並べて見せる（2010 年）

A ~ D 溶液を混合する時に臭素の発生に伴い刺激臭がするので、A ~ D 溶液をあらかじめ $2:1:2:1$ の割合で混合して刺激臭がしなくなった溶液を会場に持っていき、シャーレに 6mL 入れ、それに E 溶液を 1mL 入れて反応を見せた。やはり寒天ゲル中に比べると、シャーレの中でみるみる反応が進み、模様に変化する様子に来場者は退屈せず興味をもって見てもらった（図13）。

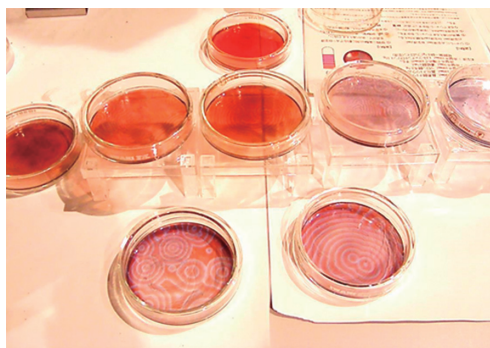


図 13 シャーレの中を覗き込む来場者 (左) と寒天ゲルを用いた場合 (上段) と用いない場合 (下段) を並べて見せた BZ 反応 (右) (2011 年)

2012年にはラテアートならぬBZアートに挑戦した。マロン酸の割合を増やす(2→2.5)と、模様を中心になる青のスポットが出にくくなるが、振動源になるものを混合液中に入れると、そこを中心にして青い模様が同心円状に広がる。振動源になるものを色々な形にするとその辺のどの点からも等距離の場所に青の模様がでる。これを利用してどのように模様が広がっていくかを予想し、振動源の形も考えて模様を出した。学生とともに何度も練習を重ねて、ハート型ならかなりの確率でハートの輪を広げていけるようになった(図 14)。



図 14 a: ハートの模様に広がる BZ 反応

b: サイエンスアゴラ 2012 発表風景

これまでではどこから青いスポットが出て同心円の縞模様が広がるかわからなかったが、ある程度縞模様が広がった時にできる模様を予想して、サイエンスアゴラの会場には色々な形に切った紙を振動源として用意していった。また同心円の一部を細い針金などで切ることによって、模様の変化を楽しんでもらえるような演示もした。以下に BZ アートの一部を紹介する(図 15)。



図 15 BZ ART 作品集 (2012 年)

図 15 の BZ アートの上段の絵は同じシャーレの中で左から右へ順番に縞模様が増えて模様に変化していった様子を示している。

2013 年には色々な形に切ったろ紙を振動源にした BZ アートと共に、新たにポリビニルアルコール (PVA) を振動源に使った BZ 反応を行った (図 16)。PVA は臭素イオンを吸着する効果があり、標準の割合でシャーレで模様を出した後に PVA を 1 粒入れると、縞模様が PVA に引き寄せられるように一瞬で変化する様子もまた来場者に興味深く見てもらえた。

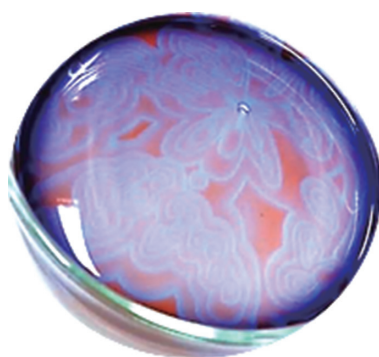


図 16 PVA を入れた BZ 反応 (2013 年)

シャーレの中での振動反応は、どこからどのように模様が出るか予想がつかない上に同じ模様が2度と出てこない厄介かつ面白い反応である。しかし色々な条件を整えることである程度同じ傾向の模様を出せるBZ反応を目指して、これからも工夫を加えていければと考えている。

iii) 細い試験管の中でのBZ反応

フラスコやシャーレ以外にも細い試験管を使ってBZ反応を見せた。東京工科大学の佐々木教授に「BR反応のA液とB液を試験管で適当に混ぜると縞模様がでますよ！」とアドバイスをいただき、それではBZ反応でもとチャレンジしてみた。細い試験管を使用すると溶液の対流が起こりにくく、フラスコのように溶液全体の色が変わるのではなく、シャーレの中で縞模様が広がっていくように試験管の中でも縞模様が広がっていった。試験管の中の溶液を均一にして縞模様を出す報告はすでにされているが、私たちは均一ではなく触媒を含む溶液と触媒を含まない溶液を重ねた。すると境界から触媒を含む溶液のほうに縞模様がどんどんできていくのがわかった。シャーレの時の標準の割合のA～D混合液1.5mLを径の細い試験管に入れ、フェロイン溶液0.2mLを上から足し、試験管の半分程度までフェロイン溶液が混ざるように軽く試験管をはじくと、上半分が触媒であるフェロイン溶液を含む赤い溶液、下半分が触媒を含まない透明な溶液部分となる。この境から青い縞模様がどんどん現れ、上に向かって移動していく。シャーレの場合どこから青いスポットが出現するかわからないが、この実験の場合必ず2層の境界面に青い縞が出現するのが興味深く、こちらもルーペを準備したりと、なるべく見やすいように配慮したが、小さい試験管にも拘わらず、来場者も試験管の上半分が縞模様で一杯になるまで熱心に見てくれた(図17)。

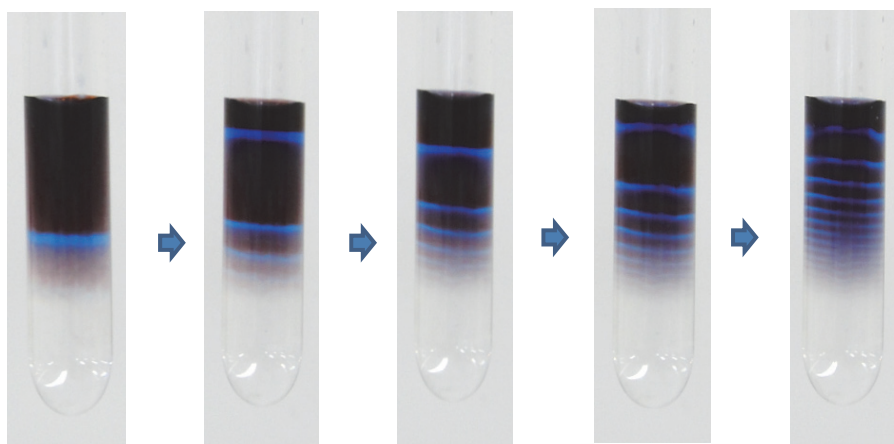


図17 試験管の中でのBZ反応

2. BR 反応

1973 年アメリカの高校教師 Briggs と Rauscher がマロン酸，金属触媒に Mn イオン，臭素酸の代わりにヨウ素酸を用いて，臭素イオンの代わりにヨウ素イオンの量が振動する BZ 反応と，過酸化水素に酸化剤と還元剤の二重の役割があり，ヨウ素酸イオンに作用させるとヨウ素酸イオンをヨウ素に還元し，そのヨウ素はヨウ素酸イオンに酸化され，酸素の放出が振動するという BL (Bray-Liebhafsky) 反応にヨウ素でんぷん反応を組み合わせた反応を発表した．これは Briggs-Rauscher 反応 (BR 反応) と呼ばれ，反応系ではヨウ素の量が振動する．ヨウ素がだんだん増えてくると，溶液の色は無色から琥珀色に変わり，ある量を超えるとヨウ素でんぷん反応が起こり，溶液は突然青紫色になる．しかしヨウ素が増えるとそれを減らす方向に反応が進み，ヨウ素がヨウ素酸に変わるとヨウ素でんぷん反応が起こらなくなり，溶液の色も無色に戻る (図 18)．

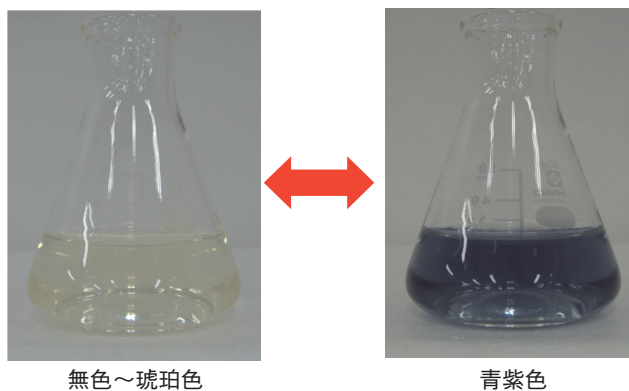
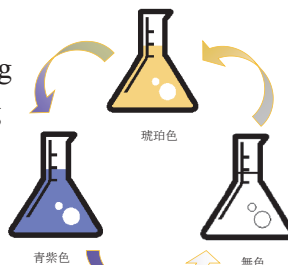


図 18 フラスコの中での BR 反応

「酸化される時と還元される時で色の違う金属イオンを利用して…」と BZ 反応の説明をするより，「ヨウ素でんぷん反応知っている？この溶液の中ではヨウ素の量が振動しているんだよ！ヨウ素が増えるとヨウ素でんぷん反応が起こり溶液の色は青紫色になり，ヨウ素が減るとヨウ素でんぷん反応が起こらなくなって溶液の色が無色になるんだよ！」と説明する方が特にイオンという概念をまだ学んでいない子供たちにはわかり易いし，色のコントラストもはっきりしているので子供たちから一番歓声があがるのもこの BR 反応である．この反応は 2009 年より演示している．酸性条件にするのに文献などでは硫酸を使っているが，市販の振動反応キット (The Fascinating Oscillating Reaction Kit ; Universe of Science, Inc. 輸入発売元：株式会社のもと) では，硫酸の代わりにスルファミン酸を用いているのでそれを参考にすることにした (図 19)．

【A液】
 スルファミン酸(HOSO₂NH₂) 0.4g
 ヨウ素酸ナトリウム(NaIO₃) 0.3g
 蒸留水 20mL



【B液】
 マロン酸(CH₂(COOH)₂) 0.3g
 硫酸マンガン(Ⅱ)-水和物(MnSO₄・H₂O) 0.004g
 でんぷん溶液 0.3mL
 3%過酸化水素 20mL

図 19 BR 反応の実験条件 (2013 年)

硫酸の場合に比べて若干コントラストという点では劣るが、主催者側からその頃は硫酸の使用は不可という事だったので、まずはスルファミン酸で申請して許可をもらっての出版となった。スルファミン酸の試薬は粉末なので準備や移動にも便利であった。出来るだけ早く振動反応が起こり、またなるべく長続きするようにマロン酸、ヨウ素酸の量やでんぷんの量なども試行錯誤を加えた。マロン酸の量が少なめの方が早く振動反応も起こりやすいが、長続きしないことなどもわかった。図 19 の中にも A 液、B 液という表現があるが、A 液と B 液を同量混ぜれば反応が起こるように溶液をあらかじめ調整しておき、その場で 2 つの液を混ぜ合わせさせるのもただ実験をみるだけよりは喜ばれた。また徐々に反応がはっきりしなくなって、無色の溶液になってからしばらくすると溶液が突然黒くなって反応が終わるので、そこも子供たちに見て驚いてもらいたいと反応が終わったように見え、無色になったままの反応液にも注意を払った。

前述の佐々木教授からのアドバイスにより、BR 反応でも細い試験管の中で縞模様を生じさせた(図 20)。しかし「適当に混ぜれば反応しますよ！」と言われるほど A 液と B 液を試験管の中で混合させるのは簡単ではなく、BZ 反応の場合と比べると模様の出来方も不安定で、縞模様が上に広がっていく場合と下に広がっていく場合があり、二酸化炭素と酸素が途中で発生するので、泡によって縞模様が乱されるということもあるので難しく、2010 年に一度演示しただけで以後は実演していない。また BZ 反応のようにシャーレの中で模様を描かせるにはまだいたってない。BR 反応は反応中にかなり気体が発生するので、試験管同様シャーレの中でも難しいと思われる。



図 20 試験管の中での BR 反応

3. 塩水振動反応

塩水振動反応とは 1970 年にアメリカの海洋学者のマーチンが海洋で起こる密度の高い水が密度の低い水の上にくる密度逆転の現象の演示実験をやろうとして発見したもので、塩水の上下運動のリズム現象である。コップの底に小さな穴をあけ、穴を一時的にふさいで塩水を入れ真水の水槽につけて穴を開放すると、水圧と密度のバランスで一方方向に水流が起こるがそれがしばらくすると流れが逆転し、また逆転と上下運動を繰り返すようになる。穴の径を大きくしていくとリズムの周期が短くなり、ある大きさからは上下の流れが同時に起こるようになる。また濃度をだんだん薄くしていてもある濃度から上下流が同時に起こるようになる。ピーカーは 3 種類の異なった大きさの穴をあけたものを用意し、塩水は 1mol/kg, 2mol/kg, 3mol/kg の 3 種類の濃度の溶液を用意した。2007 年, 2008 年までは透明な塩水を使って演示していたが, 2009 年からは塩水は着色したものをを用いた。

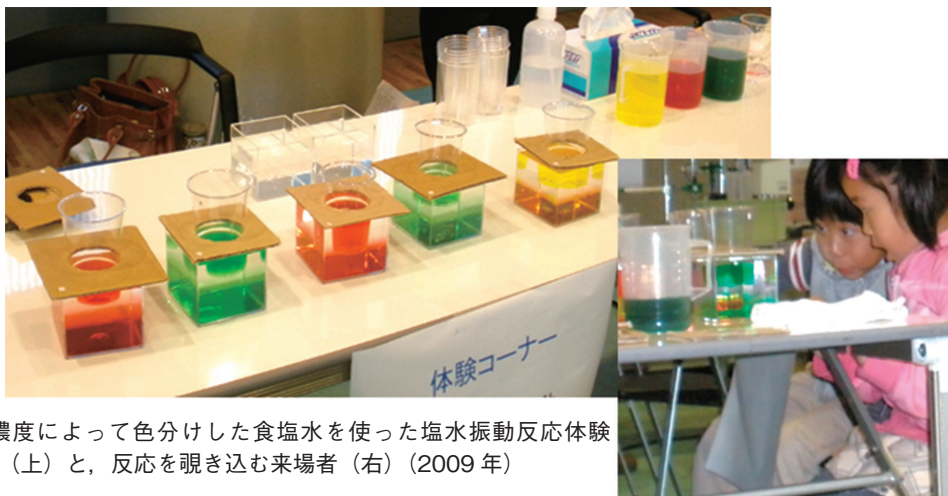


図 21 濃度によって色分けした食塩水を使った塩水振動反応体験コーナー（上）と、反応を覗き込む来場者（右）（2009 年）

濃度によって色を変えておくとうわかり易いし、また水と塩水が上下運動している時の流れる道筋もたいへんわかりやすかった (図 21) (図 22)。

ビーカーの中には透明な真水の層の下に着色された塩水の層という 2 層が形成され、水槽の中にも透明な真水の下に着色された塩水層という 2 層が形成された。これは下向きに流れ出た塩水は真水の層の下にたまり、上向きに流れ込む水は塩水層の上ののりということであり、塩水自身が上下運動を繰り返すのではないし、塩水と真水がこの系では混ざらないということも確認できた。また大きな穴だと上下流が同時に起こり、中くらいの穴だと濃度の薄い塩水では上下流が同時に起こるが、濃い塩水だと上下流を繰り返した。塩水を使っただけの単純な実験であるが、細い糸のような流れが上に行ったり、下に行ったりする様子は身近にできる実験として興味をもってみてもらえた。まだこの実験に関しては塩水と水の単純な上下運動しか演示することが出来ていないが、二つ以上の塩水振動子を影響し合える距離におくと同期現象や引き込み現象などの興味ある現象が報告されているのでそういうものにもいずれチャレンジできればと考えている。

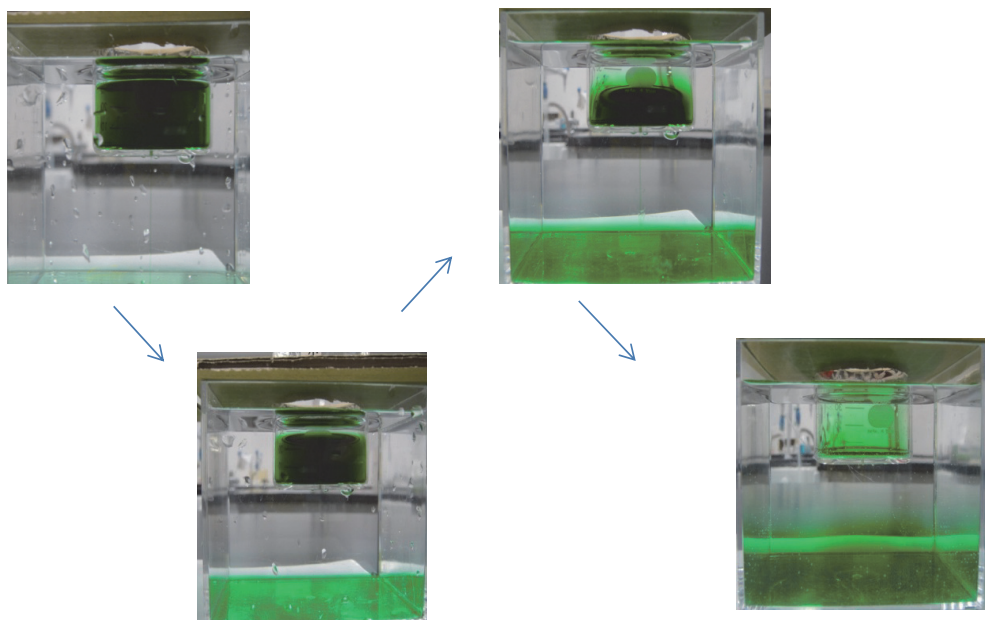


図 22 塩水振動反応
緑色が食塩水

最後に

サイエンスアゴラは、一時事業仕分けの対象になり存続の危機もあったが、存続を望む人たちが中心となり、企画から運営まで携わるようになってから年々参加者、来場者ともに増加し、大きなイベントになってきた。学生にとって、大学を飛び出して一般の人のみでなく、専門家も相手に自分の専攻分野のプレゼンテーションを出来る機会を得るということ、またその会場で専門家をはじめ様々な研究をしている人たちと交流できる機会を得るということはなかなか得難い貴重な体験であると思われる。そして、物おじせず堂々とプレゼンテーションが出来、大学では見られない色々な能力を発揮してくれる学生たちにいつも驚かされ頼もしさも覚えてきた。またこの実験はサイエンスアゴラだけではなく、本学のオープンキャンパスの理科実験教室、地域・社会連携室を通じて行なわれる子供向けの実験教室や近くの小学校へ出向いての実験教室でも皆に驚きと興味を持って見てもらっている。2014年7月にはJST日本・アジア青少年サイエンス交流事業「さくらサイエンスプラン」で当学園を訪問した北京陳経綸中学の学生たちに振動反応を実験してもらった。毎年サイエンスアゴラの我々の発表会場に足を運んでくれる方もおり、「昨年よりも良かったね!」とか「昨年よりもわかりやすくなったね!」と言われると、工夫した苦勞も報われる思いがする。来場者の中に教育関係者や大学生などがいて、「BZ反応やBR反応を授業で使いたい。」とか、「イベントで使いたい。」とか言われることも度々あり、そういう方には、工夫した薬品の調合割合を教えたり、参考文献の紹介などもしている。

毎年アゴラ自体への出展希望者も増えている現状で、前年とは一味違う発表内容が常に求められている。なかなかいいアイデアが浮かばず苦しむ時もあるが、いつも理化学館の入り口の清水安三先生の“千方尽くれども望みを失わず”の言葉を胸に、これからもどういふふうの実験を見せれば子供たちが歓声をあげてくれるか、誰もが非線形現象のなせる不思議な反応に興味をもってもらえるかということを考えて振動反応の演示の工夫を続けていきたい。

謝辞

振動反応の話をする時、いつも何かヒントやアドバイスをくださった東京工科大学の佐々木聰教授に感謝いたします。また毎年のサイエンスアゴラに関わり盛り上げてくれた多くの学生の皆さん、出展に当たり支えていただいた本学地域・社会連携室及び教育支援課の皆様にも感謝いたします。

参考文献

- (1) R.J.Field and M.Burger: Oscillations and Travelling Waves in Chemical Systems, Interscience Publishers, JohnWiley & Sons, New York, pp605-613 (1985)
B.P.Belousov : A Periodic Reaction and Its Mechanism (originally dated 1951)
- (2) 吉川研一著 「非線形科学」学会出版センター (1992)
- (3) Bassam.Z.Shakhashiri 著 池本勲訳「教師のための化学実験 ケミカルデモンストレーション 6 振動反応と時計反応」(丸善)
9-1 Briggs-Rauscher 反応
9-2 セリウムを触媒とする臭素酸塩-マロン酸反応 (古典的な Belousov-Zhabotinsky 反応)
9-6 マンガンを触媒とする臭素酸塩-マロン酸反応 (Belousov-Zhabotinsky 反応の変形)
9-9 セリウムを触媒とする蛍光を出す臭素酸塩-マロン酸反応 (Belousov-Zhabotinsky 反応の変形)
9-12 伝播する赤色の波と青色の波
- (4) 大久保絢夏, 小沼瞳, 横河真衣, 遠藤美貴, 栗橋愛, 沢島博之, 北畑裕之, Tomio Petrosky: 高校生による Belousov-Zhabotinsky 反応の新しい現象の発見, 物性研究・電子版 Vol.2, No.1 (2013)
- (5) T.Yamaguchi, L.Kuhnert, Zs.Nagy-Ungvarai, S.C.Müller, and B.Hess: Gel Systems for the Belousov-Zhabotinskii Reaction, J.Phys.Chem.,95,5831-5837 (1991)
- (6) BZ 反応におけるペースメーカー (振動源) によるケミカルウェーブ (化学波) のパターン形成について (<http://gakusyu.shizuoka-c.ed.jp/science/ronnbunshu/063030.pdf>)
- (7) Marcelle Herschkowitz-Kaufman :Notes des Membres et Correspondants et Notes Présentées ou Transmises par Leurs Soins, C.R.Acad.Sc.Paris, t.270, Série C,1049-1052 (1970)
- (8) T.S.Briggs and W.C.Rauscher: An Oscillating Iodine Clock , J.Chem.Educ. 50 496-497 (1973)
- (9) 吉川研一著 「新素材 100 味覚センサー」第3章 非線形の面白さ 冬樹社 (平成元年)
- (10) 蔵本由紀著 「非線形科学」集英社新書 (2007)
- (11) 岩城一哲著 「L(-)- リンゴ酸の振動反応とサーカディアンリズム」桜美林大学リベラルアーツ学群 2013 年度卒業論文 (2014)