

臭素酸塩とヨウ素塩の反応について

逢坂勝也

臭素酸塩とヨウ素塩、臭素塩の反応について、おのおのの平均反応速度を時計反応により求め、その値から速度指数、速度定数および活性化エネルギーを算出したものである。その結果、ヨウ素塩の反応では、温度およそ20℃を境として、それより低温度と高温度における反応では違った速度式および活性化エネルギーが得られた。このことから、同反応は反応温度によって異なった反応機構をもって進むことが明らかになった。

1 はじめに

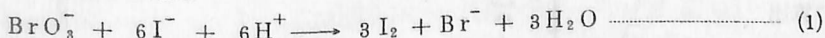
化学反応を熱力学的手法を用いて取り扱ったり、反応がどんな分子・原子的過程で行なわれるかを明らかにすることは、化学教育の新しい方向のひとつである。速度式を求めたり、活性化エネルギーを算出することもこうした範ちゅうに属する。

速度式は、主として実験によって求められているが、いろいろの反応でその速さを比較したり、反応の機構を予測するためにとくに有効である。しかし、いくつかの素反応を含む複雑な反応ではそれを決定することはむずかしく、高等学校化学においてこの種の実験が取り上げられていない理由もここにあるといえる。

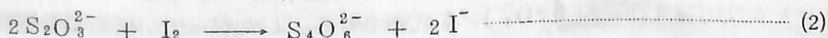
この研究は、Clarke¹⁾の方法を参考にして、臭素酸塩とヨウ素塩、臭素塩の反応について速度式および活性化エネルギーを求め、その反応機構を考察したものである。臭素塩の反応については、紙面の関係で詳しく述べることはできなかった。用いた実験方法は簡単であり、その理論は他の反応にも広く適用できる。したがって、生徒実験として取り入れても充分理解されるものと思う。以下実験の概略について報告する。

2 理論

臭素酸塩とヨウ素塩の反応は



もし、この溶液中にチオ硫酸イオンが存在していれば遊離ヨウ素はこれと速やかに反応する。



反応(1)に比べて反応(2)の速度が非常に速ければ、すべてのチオ硫酸イオンが消費されるまでヨウ素の濃度は極めて低い状態に保たれる。しかし、反応(2)が完了すると同時に遊離ヨウ素の濃度は急激に増し、あらかじめ溶液中にデンプン溶液を入れておけば、これと反応して青色を呈する。

反応式から明らかなように、反応物の間には、1モルの臭素酸イオン=6モルのチオ硫酸イオン=3モルのヨウ素の関係が成立する。したがって、チオ硫酸イオンの濃度を規定しておけば、溶液が着色するまでに反応した臭素酸イオンの量を知ることができる。

チオ硫酸イオンの初濃度が臭素酸イオンの初濃度に比べて無視できるほど低ければ、溶液が着色するまでの平均反応速度 $-d[\text{BrO}_3^-]/t$ は初速度 $-d[\text{BrO}_3^-]/dt$ に等しいとおくことができる。そのため、濃度のわかっている溶液を用いて実験し、臭素酸イオンの濃度変化と反応時間との関係を明らかにすれば、速度指数および速度定数を求めることができる。

3 実験

(1) 速度指数の決定

試薬の調製

0.100 M KBrO_3 0.250 M KI 5×10^{-2} M HCl 2×10^{-3} M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
 0.500 M NaNO_3 デンブ溶液(約3.5gのデンプンを250mlの水に溶かす)

操作

2本の試験管を用意し、1本には臭素酸カリウム溶液、塩酸およびデンプン溶液(5ml)をとる。他の1本にはチオ硫酸ナトリウム溶液およびヨウ化カリウム溶液をとり、さらに両混合溶液を混ぜ合わせたとき、全容量が50ml、イオン強度が0.065になるように硝酸ナトリウム溶液と水を加える。用いる試薬の容量は表1に示した。

両試験管を恒温槽(内部に蛍光灯をセットし、試験管を底部から照射できるようにする)に浸し、一定温度に保った後、すばやく両溶液を混ぜ合わせ、短時間絶えずかくはんする。混合と同時にストップウォッチを押し、試験管上部からのぞいたとき溶液がわずかに青色を呈するまでの時間を計る。この操作を各組合せとも0℃から50℃まで5℃きざみで行なう。測定は3回以上行ないその平均値をとる。

(表1) 反応に用いる試薬の容量
 全量 50 ml, イオン強度 0.065

試薬 組合せ (ml)	KBrO_3	HCl	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	KI
(1)	5	5	10	5
(2)	10	5	10	5
(3)	5	10	10	5
(4)	5	5	10	10

(表2) 異なった初濃度をもつ反応物が 6.7×10^{-5} M の BrO_3^- と反応する時間(温度 5℃)

初濃度 組合せ (M)	$[\text{BrO}_3^-]$	$[\text{H}^+]$	$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$	$[\text{I}^-]$	反応時間 (sec)
(1)	1×10^{-2}	5×10^{-3}	4×10^{-4}	2.5×10^{-2}	130.1
(2)	2×10^{-2}	5×10^{-3}	4×10^{-4}	2.5×10^{-2}	65.7
(3)	1×10^{-2}	10×10^{-3}	4×10^{-4}	2.5×10^{-2}	31.9
(4)	1×10^{-2}	5×10^{-3}	4×10^{-4}	5.0×10^{-2}	90.9

速度指数の算出

表2に反応物の初濃度および5℃において臭素酸イオン 6.7×10^{-5} Mが反応するに要した時間を示した。各組合せとも反応速度は $-d[\text{BrO}_3^-]/t$ で示される。したがって、反応の全過程における速度式は、つぎのように表わされる。

*イオン強度(ionic strength)は次式によって計算した。 $\mu = 1/2 \sum C_i Z_i^2$ ここで C_i は i 番目のイオンの濃度、 Z_i はその電荷。溶液中のすべてのイオンの総和を求める。

$$-\frac{d[\text{BrO}_3^-]}{dt} \rightarrow -\frac{\Delta[\text{BrO}_3^-]}{t} = k [\text{BrO}_3^-]^x [\text{H}^+]^y [\text{I}^-]^z \quad (3)$$

チオ硫酸イオンの初濃度は 4×10^{-4} M であるから、青色を呈するまでの $-\Delta[\text{BrO}_3^-]$ は、すべての組合せとも $4 \times 10^{-4} / 6 = 6.7 \times 10^{-5}$ M である。表 2 の組合せ(1)と(2)を(3)式と結びつけると

$$\frac{6.7 \times 10^{-5} / 65.7}{6.7 \times 10^{-5} / 130.1} = \frac{k (2 \times 10^{-2})^x (5 \times 10^{-3})^y (2.5 \times 10^{-2})^z}{k (1 \times 10^{-2})^x (5 \times 10^{-3})^y (2.5 \times 10^{-2})^z} = 2^x = 1.98$$

となり、誤差の範囲内で $x=1$ が得られる。同じように、組合せ(1)と(3)および組合せ(1)と(4)から

$$2^y = 130.1 / 31.9 = 4.08 \quad y = 2$$

$$2^z = 130.1 / 90.9 = 1.43 \quad z = 1/2$$

が得られる。したがって、完全な速度式は

$$-\frac{d[\text{BrO}_3^-]}{dt} \rightarrow -\frac{\Delta[\text{BrO}_3^-]}{t} = k [\text{BrO}_3^-] [\text{H}^+]^2 [\text{I}^-]^{1/2} \quad (4)$$

0°C, 10°C および 15°C でも(4)式と同じ速度式が得られる。

高温における速度指数

高温で反応させた場合、速度指数は 15°C 以下におけるそれよりも大きくなる傾向にある。とくに y および z の増加が著しい。なお、測定値は再現性が少なく信頼できる値は得られない。

30°C ~ 40°C で測定した速度指数はつぎのとおりである。() 内の値は、少なくとも 5 回以上の測定値の平均である。

$$x = 0.833 \sim 1.22 \quad (\text{平均 } 1.13)$$

$$y = 2.46 \sim 3.00 \quad (\text{平均 } 2.74)$$

$$z = 1.31 \sim 2.00 \quad (\text{平均 } 1.67)$$

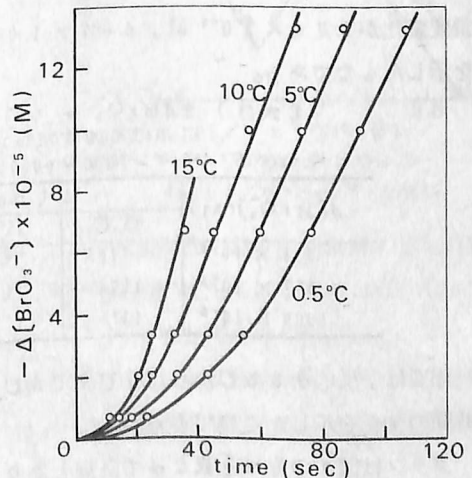
(2) 速度定数の決定

操作

2本の試験管を用意し、1本には臭素酸カリウム溶液 1.0 ml, 塩酸 5 ml およびデンプン溶液 5 ml をとる。他の1本にはチオ硫酸ナトリウム溶液およびヨウ化カリウム溶液 5 ml をとり、さらに両混合溶液を混ぜ合わせたとき全容量が 50 ml, イオン強度が 0.065 になるように硝酸ナトリウム溶液と水を加える。チオ硫酸ナトリウムの量は 1 ml, 3 ml, 5 ml, 10 ml, 15 ml および 20 ml とする。

両試験管を(1)の操作と同じように恒温槽に浸し、一定温度に保った後両混合溶液を混ぜ合わせ、青色を呈するまでの時間を計る。

反応が完了するまでの間に臭素酸イオンは 0.067×10^{-5} M から 1.33×10^{-5} M まで変化することになる。



(図1) BrO_3^- の濃度変化と反応時間
温度 0.5 ~ 15°C, イオン強度 0.065

実験は 0.5℃, 5℃, 10℃ および 15℃ の各温度について行なった。

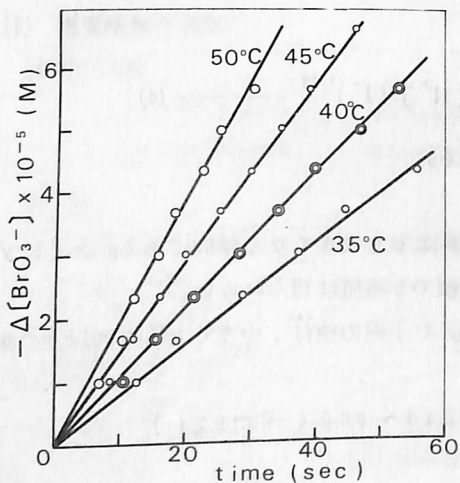
速度定数の算出

水素イオンの初濃度を a とおくと、臭素酸イオンおよびヨウ素イオンの初濃度はおのおの 4a および 5a で表わすことができる。したがって、(4)式は 15℃ 以下において、つぎのように t の関数として示される。

$$-\frac{\Delta[\text{BrO}_3^-]}{t} = k \{ 4a \times a^2 \times (5a)^{1/2} \} \quad (5)$$

ここで a = 5 × 10⁻³ である。(5)式を変形すると

$$-\Delta[\text{BrO}_3^-] = 8.944 k a^{7/2} t = 7.906 \times 10^{-8} k t \quad (6)$$



(図2) BrO₃⁻の濃度変化と反応時間
温度 35 ~ 60℃, イオン強度 0.065

速度定数 k がチオ硫酸イオンの濃度と無関係に一定であるならば、-Δ[BrO₃⁻] に対する t のプロットは直線となり、その勾配から k を求めることができる。

図1は 0.5℃, 5℃, 10℃ および 15℃ における臭素酸イオンと反応時間の関係を示したものである。グラフはいずれも直線にならず、これから k が定数にならないことが予測できる。すなわち、各温度の場合とも、臭素酸イオンがおよそ 3.34 × 10⁻⁵ M (チオ硫酸ナトリウム溶液 5 ml を加えたときの反応量に相当) だけ反応する間、k は絶えず増加していることがわかる。(一般に、k は濃度と関係なく、一定であり、後述するように臭素酸塩と臭素塩の反応ではグラフは直線となる。図5参照)。

表3は、図1のグラフの勾配と(6)式から臭素酸イオンの濃度変化が 3.34 × 10⁻⁵ M, 6.67 × 10⁻⁵ M および 1.00 × 10⁻⁵ M のとき算出した平均速度定数を示したものである。

(表3) -1/3 BrO₃⁻ + 6I⁻ + 6H⁺ → 3I₂ + Br⁻ + 3H₂O の反応における速度定数および活性化エネルギー
イオン強度 = 0.065

-Δ[BrO ₃ ⁻](M)	k (mol ^{-5/2} · 1 ^{5/2} · sec ⁻¹)				Ea(cal · mol ⁻¹)
	0.5℃	5℃	10℃	15℃	
3.34 × 10 ⁻⁵	7.705	9.726	13.00	16.41	8250
6.67 × 10 ⁻⁵	11.24	14.52	18.81	23.83	8030
10.00 × 10 ⁻⁵	13.76	17.17	22.10	27.15	7500

図2は、反応を 35℃ から 50℃ まで 5℃ きざみで行なわせたときの臭素酸イオンの濃度変化と反応時間の関係を示したものである。

グラフは図1のそれと異なって直線となり、反応の全過程を通じて速度定数は変化しないことがわかる。しかし、前述したように、この温度範囲では速度指数のばらつきが激しく、信頼できる速度式および速度定数を求めることはできない。

(3) 活性化エネルギーの算出

図3は表3の値から $\log k$ と $1/T$ を求め、両者の関係を Arrhenius の式に基づいてプロットしたものである。

$$\log k = - \frac{E_a}{2.303 R} \cdot \frac{1}{T} + \log A \quad (7)$$

活性化エネルギー E_a はグラフの勾配 $-E_a/2.303 R$ ($R = 1.985 \text{ cal/deg} \cdot \text{mol}$) から求めることができる。結果については他のデータとともに表3に示した。

一般に活性化エネルギーは反応物の濃度変化の影響を受けないが、この反応では、チオ硫酸イオンの初濃度が増加するにつれて、わずかながら減少する傾向にある。

図4のグラフ(a)は、表1の組合せ(2)の反応を 0.5°C から 60°C まで 5°C ざみで行ない、 $\log(1/t)$ と $1/T$ の関係をプロットしたものである。

$1/t$ は相対的な反応速度を表わすので、その勾配も $-E_a/2.303 R$ で示され、活性化エネルギーの算出が可能となる。²⁾

グラフ(a)は、 15°C 以下と 30°C 以上で大きく2つの部分に分かれ、各部分の勾配からつきのように活性化エネルギーが求まる。

温度 15°C 以下 $E_a = 8510 \text{ (cal/mol)}$

温度 30°C 以上 $E_a = 10640 \text{ (cal/mol)}$

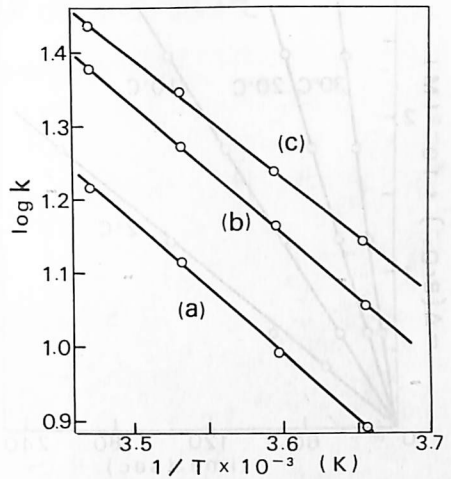
グラフ(b)は、表1の組合せ(4)の反応の場合である。これはヨウ素イオンの初濃度変化が反応に何等かの影響を与えていることを示している。

(4) 考察

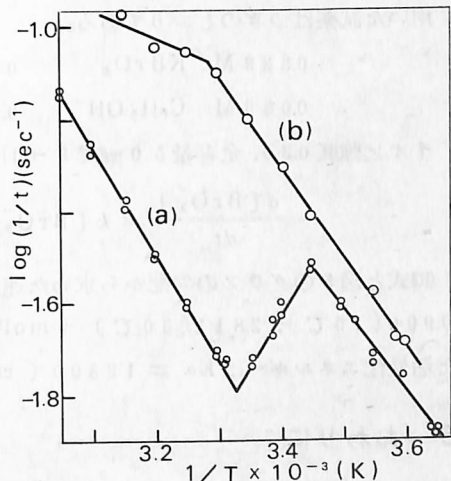
臭素酸塩とヨウ素塩の反応について簡単に考察する。

臭素酸イオンの濃度が変わると速度定数も変化する(表3)。この傾向は、とくに臭素酸イオンの濃度変化が微小の場合に著しい。この理由は、反応の中間生成物が触媒的にはたらいで反応を速めるか、あるいは、チオ硫酸イオンがヨウ素の遊離機構に影響を及ぼしているためと考えられる。

速度指数および活性化エネルギーは、温度およそ 20°C を境としてそれより低温と高温では異なった値をとる。この傾向は、図1と2のグラフの形状が違ふことから容易に推察できる。これは反応が低温と高温で別々の機構で進むためと考えれば説明できる。

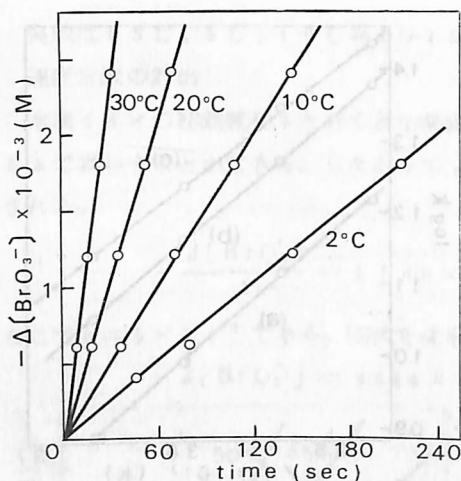


(図3) 表3のデータの Arrhenius のプロット。(a)は $-d[\text{BrO}_3^-]$ が $3.34 \times 10^{-5} \text{ M}$, (b)は $6.67 \times 10^{-5} \text{ M}$, (c)は $10.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ のときのグラフ



(図4) いろいろの温度における $\log(1/t)$ と $1/T$ の関係

** 反応速度と温度の関係についての Arrhenius の式は $d \ln k / dt = A / R T^2$ (A は定数) で表わされる。これを変形すると(7)式が得られる。



(図5) $\text{BrO}_3^- + 5\text{Br}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ における BrO_3^- の濃度変化と反応時間

反応物の初濃度に変化した場合も反応機構は影響をうけ、活性化エネルギーもわずかながら変わるものと思われる。これは、図4のグラフ(a), (b)から推定できる。

4 臭素酸塩と臭素塩の反応³⁾

次式のようにヨウ素塩の代わりに臭素塩を用いた実験では、ヨウ素塩の反応でみられたいくつかの特異性は全く認められなくなる。

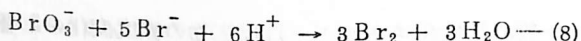
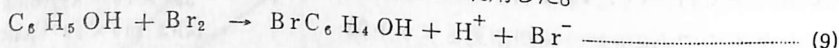


図5は、この反応における臭素酸イオンの濃度変化と反応時間の関係を示したものである。臭素酸イオンの濃度変化はフェノールで規定し、反応の終点はメチルオレンジ溶液の退色を利用した。



用いた試薬はつぎのとおりである。

0.333 M	KBrO ₃	0.667 M	KBr	0.500 M	HClO ₄
0.030 M	C ₆ H ₅ OH	0.500 M	NaNO ₃		メチルオレンジ溶液

イオン強度 0.30, 全容量 5.0 ml で 3-(1) と同じように速度式を求めると、温度に関係なく

$$-\frac{d[\text{BrO}_3^-]}{dt} = k[\text{BrO}_3^-][\text{H}^+]^2[\text{Br}^-] \quad (10)$$

(10式と図5のグラフの勾配から求めた速度定数の一部は、 $k = 0.372$ (2°C), 0.744 (10°C), 0.900 (15°C), 2.811 (30°C) ($\text{mol}^{-3} \cdot \text{l}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$) であり、Arrheniusのプロットから算出した活性化エネルギーは $E_a = 12300$ (cal/mol) となる。

5 おわりに

臭素酸塩とヨウ素塩の反応は、15°C以下では7/2次反応となりその速度式は複雑である。したがって、この反応は、いくつかの素反応からなる複合反応であると推定できる。また、チオ硫酸イオンが反応をいちだんと複雑にしていることも考えられるため、遊離ヨウ素を光电比色計などを使用して直接定量する方法を検討する必要がある。

生徒実験として行なう場合は、反応機構の複雑なヨウ素塩の反応を用いるよりも、むしろ機構が単純で理解しやすい臭素塩の反応がより効果的と思われる。

文献

- 1), 3) J. R. Clarke: J. Am. Chem. Educ., Vol. 47 (1970) PP 775-777
- 2) 重松栄一: 化学実験シリーズ(13) PP 334-341