

過酸化水素水を用いた金属の溶解

熊本県立東稜高等学校 化学部

【研究の動機と目的】

金属が液体中で溶けるのは、金属が酸化されたからである。このとき、金属を酸化した物質を「酸化剤」と呼ぶ。

高校の教科書には、酸化還元反応の単元の中で、硝酸、熱濃硫酸、 KMnO_4 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、塩酸 Cl_2 、過酸化水素 H_2O_2 などを代表的な強い酸化剤として取り上げている。一方で、その後強調した「イオン化傾向」では、金属を溶かす酸化剤としては、硫酸、塩酸、酢酸、硝酸、熱濃硫酸などの「酸」、水、塩などは取り上げているが、 KMnO_4 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、そして H_2O_2 には、一切触れていない。

私たちは、部活動の実験でニッケルNi塩が必要となり、ニッケル塩を探したが、学校に無かったのでつくることにした。しかし、塩酸でも希硫酸でもニッケルを溶かすことはできなかつた。それは、表面の酸化被膜がニッケルNi内部の酸化を防いでいるからだということを知った。そこで、酸化被膜込みでニッケルNi板を溶かせる酸化剤を探した。実験が好きな化学部部長が、「ピラーア酸」と呼ばれる「濃硫酸と過酸化水素の混合液」が、様々な金属を溶かせることをYouTubeを見て知っていたので、そこから希硫酸に過酸化水素水を入れた混合溶液なら溶かせるのではないかと考え、実験してみた。ところが、結果は反応しなかつた。もしかすると加熱で反応が活発になるかもとも考え、加熱すると簡単にニッケルNiが溶けた。そこから、酸化剤である過酸化水素に興味を持ち、その能力を見極めるため、本研究を行うこととした。

【実験1】始まりの実験。ニッケルを溶かしたい！

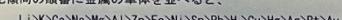
硫酸 6 mol/L のみでは常温でも加熱しても、ニッケルを溶かすことはできなかつた。3.4 mol/L の過酸化水素水でも、ニッケルを溶かすことはできなかつた。過酸化水素 6 mol/L の硫酸と 3.4 mol/L の過酸化水素水の混合溶液では反応がなかつた。

しかし、加熱してみると激しく反応した（右の写真）。ニッケルNi の溶解の有無は、主に溶液の色変化で判断した。



【結果についての考察】

イオン化傾向の順番に金属の単体を並べると、



であり、ニッケルNiは、鉄の次に酸化されやすい金属とされている。

しかし、空気中でニッケルNiの表面に酸化被膜がつき、空気中での放置時間が長いほど、この酸化被膜が厚みを増し、ニッケルの溶解を妨げているといわれている。

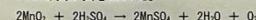
一方、右の写真は、反応後の試験管の様子だが、明らかにニッケルが溶解して Ni^{2+} の緑色になっていることがわかる。このことから、加熱した過酸化水素水と希硫酸の混合溶液は、ニッケル表面の酸化被膜を容易に溶かし、更にニッケル自身も溶かす能力があると考えた。



【実験4】過酸化水素の残留確認と、触媒に対する疑問と

実験1の過酸化水素の残留を調べるために、触媒を用いて過酸化水素を分解し、気体（酸素 O_2 ）が発生するかを確認した。過酸化水素の分解反応は、 $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

このとき使用したのは、中学校でも使用してきた酸化マンガン(IV)であった。しかし、これまでの学習では酸化マンガン(IV)は、過酸化水素水に対してのみ作用してきた。酸性水溶液中では、酸化マンガン(IV)を使用したことにはなかった。そもそも酸化マンガン(IV)は金属酸化物だから塩基性酸化物に該当し、酸とは中和反応するのではないかという疑問もあった。また、濃塗酸と混ぜて加熱すると、酸化剤として反応し、塩素 Cl_2 を発生することも教科書に書かれていたので、硫酸との反応もあるのではないかと思つた。もし、今回の実験で多用していた希硫酸と酸化マンガン(IV)について、気になる反応があることを、一人の部員が突き止めた。



この反応式が掲載されていたのは、海外のサイトのようだ、反応の詳しい条件などの説明は掲載されていなかったが、この反応は、濃塗酸と MnO_4^- との反応であり、 MnO_4^- のマンガングが電子を取り MnO_2 の酸素 O が電子を失う自己酸化還元であることを示している。もしも、希硫酸を使用した際に常温でこの反応が起れば、過酸化水素の残留の有無の確認に酸化マンガン(IV)を使用すること自体に問題があつたことになる。そこで、希硫酸に酸化マンガングを入れて、常温での変化と、念のため加熱時の変化も確認した。結果は、以下の通り。

	常温	加熱
試験管内	変化なし	試験管内の液が褐色と赤紫色の中間のような色になった。

結果として、「加熱」の際に、溶液の色に変化のあったので、反応の際の発生气体を集氣瓶に水上捕集し、緑番に火をつけて、集氣瓶中に入れてみた。すると、集氣瓶中に緑番の火が明るくなったことから、酸素 O_2 が発生したことを確認できた。

もし、試験管を加熱した直後の溶液の温度が高い状態で酸化マンガン(IV)を入れて、酸化マンガン(IV)自体の分解により O_2 が発生すれば、この実験での過酸化水素の確認のために、触媒として酸化マンガン(IV)を用いるのは不向きとなる。更に、酸化マンガン(IV)は固体のため均一触媒に分類され、過酸化水素と互に反応する間にも凝結がわき、また、粉末を使用していくのに取り扱いもしづらかったので別の触媒を探すこととした。そして、塩化鉄(III) FeCl_3 水溶液を均一触媒として使うことになった。

【まとめ】

- ①過酸化水素は、酸化被膜を溶かし、金属の溶解を促進する酸化剤である。
- ②過酸化水素を酸化剤として用いるには、酸性であることが不可欠である。
- ③過酸化水素を酸性にするには、互いに酸化剤・還元剤の関係にならない希硫酸を用いるのが一番有効である。
- ④過酸化水素の硫酸酸性溶液は、加熱により、強力な酸化力を発揮する。

【今後の課題】

- 既に行っている次の実験データを整理し、不十分な所を再実験すること。
- (ア)過酸化水素と酸の混合溶液に金属を入れて放置。
- (イ)過酸化水素の硫酸酸性溶液を用いた加熱実験と放置実験
- (ウ)各種金属についての実験
- 加熱により過酸化水素がどの程度分解するかの検証を行う。
- ・化学研磨との関連性の確認を行う。

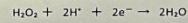
【実験2】希硫酸の濃度と金属の溶解との関連性

過酸化水素水の濃度を 3.4 mol/L (10%) に固定し、希硫酸の濃度を変えて同体積ずつ加えて混合溶液をつくり、加熱実験を行つた。加熱は、3 回沸騰を基本として、1 分以内に済ませることにし、加熱ムラを小さくするよう努めた。また、加熱後は、ビーカーで試験管を水冷をすることで、反応速度を一気に遅くすることにした。使用金属としては、ニッケルNiと、銅Cuを用いた。銅は、イオン化傾向が水素よりも小さい金属なので、酸化力の弱い希硫酸では溶かせないので用いることとした。結果の写真を表にまとめる、次のようになつた。

硫酸(mol/L)	6	5	4	3	2	1.5	1	0.5	0.25
Ni	未溶解								
Cu	未溶解								

【実験2の結果についての考察】

過酸化水素の酸化剤としての半反応式は、



である。硫酸との反応では、 $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 1 : 1$ なので、

Ni の方は、4 mol/L 以上の濃度の希硫酸と、2 mol/L 以下の濃度の希硫酸について溶液の色の差が大きいのもわからなくなはない。一方、銅については、1.5 mol/L までは大きな色の変化はない。

Ni は、この結果から、過酸化水素に対する硫酸の濃度が下回ると、ニッケルの酸化被膜を溶かしにくくなるのではないかと考えた。

一方、銅については、表面の酸化物は希硫酸でも容易に溶けるため、酸化被膜は金属の溶解の障壁にはならない。そこで仮説として、銅は一旦溶け始めると、過酸化水素に対する硫酸の物質量が下回っても銅の溶解が止まらないような何らかの状況になっているのではないかと考えた。

【実験3】過酸化水素の濃度と金属の溶解との関連性

硫酸の濃度を 6 mol/L に固定し、過酸化水素の濃度を変えて、同体積で混合した溶液をつくり、加熱実験を行つた。加熱の仕方や、実験後の水冷は【実験2】と同じにした。使用金属としては、ニッケルNiと、銅Cuを用いた。銅を用いた理由は【実験2】と同様である。結果の写真を表にまとめる、次のようになつた。

H_2O_2 (mol/L)	3.4	2.5	2.0	1.0	0.5	0.1	0.05
Ni	未溶解						
Cu	未溶解						

【実験3の結果についての考察】

物質量比 $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 1 : 1$ で反応するのであれば、希硫酸の 6 mol/L は、【実験3】のすべての組合せで過酸化水素に対して過剰である。

銅においては、過酸化水素水の濃度が小さくなるのに合わせて、溶液の色がうすくなついく結果になっているので、予想通りである。一方、ニッケルについては、左の 3 本については、別個につきにいくが、2.0 ~ 0.05 mol/L については、過酸化水素の濃度に合わせた溶液の色になっており、これらの濃度では硫酸過剰のために過酸化水素は酸化剤としての役割を十分引きだし、ほぼ消費されたのだと考へた。加熱後、冷やしてから触媒を加えても、2.0 ~ 0.05 mol/L の過酸化水素水の混合液からは、過酸化水素の分解による酸素 O_2 の発生がほとんど無かつたことからも、このことが正しいと判断できた。

【実験5】いろいろな酸と過酸化水素の混合液をつくり試してみた

希硫酸以外の酸が金属の酸化に効果的かも調べることにした。使用薬品は、以下の通り。希硫酸との比較のために用いた酸は、塩酸、硝酸、リン酸、酢酸である。使用した酸の濃度は 3 mol/L、過酸化水素水は 3 mol/L (10%) で行った。

加熱実験の結果は、次の通りである。ニッケルNiの結果のみを示す。

	希硫酸	塩酸	硝酸	リン酸	酢酸
H_2O_2 あり	○	○	△	○	×
H_2O_2 なし	×	×	○	×	×

○は溶液が緑色になったもの、△はわずかに色のついたもの、×は変化なしを示す。

【実験5についての考察】

硝酸は、酸化力の強い酸であるので、単独でニッケルの酸化被膜の溶解が可能であった。ただし、過酸化水素との混合液では過酸化水素と硝酸が過酸化水素を還元したため溶解する力が落ちた。また、塩酸・リン酸が反応し、硝酸が反応しなかつたのは、硝酸は電離度が低いため水素イオン濃度が他の酸と比べて極端に低いため、過酸化水素の酸化力を発揮させるには至らなかつたと考えた。逆にいふと、リン酸の酸度が水素イオン濃度がある酸であれば、過酸化水素との混合液で、ニッケルを溶かせると考えられる。

【参考文献】・化学(東京書籍 教科書)

・過酸化水素系の化学研磨の原理と応用 川村利光

【謝辞】県城大学の松田建志様、アドバイスをくださった先生方には、ご助言いただき感謝申し上げます。