

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途中で、硝酸、熱濃硫酸、 KMnO_4 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、塩素 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、その後勉強した「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った。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。実験が大好きな化学部部長が、「ピラニア酸」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、結果は反応しなかった。もしかすると加熱で反応が活発になるかもと考え、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った。3.4 mol/L 過酸化水素のみでも、ニッケルを溶かすことはできなかった。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った。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。

	過酸化水素水	希硫酸	過酸化水素+希硫酸
常温	×	×	×
加熱	×	×	激しく反応

【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、
 $\text{Li} > \text{K} > \text{Ca} > \text{Na} > \text{Mg} > \text{Al} > \text{Zn} > \text{Fe} > \text{Ni} > \text{Sn} > \text{Pb} > \text{H}_2 > \text{Cu} > \text{Hg} > \text{Ag} > \text{Pt} > \text{Au}$
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、空気中ではニッケル Ni の表面に酸化被膜ができ、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、更にニッケル自体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

実験後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使用してきた。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という疑問もあった。また、濃塩酸と混ぜて加熱すると、酸化剤として反応し、塩素 Cl_2 が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気になった。もし、今回の実験で多用していた希硫酸とも反応すれば、過酸化水素の残留の有無を確認する触媒としては MnO_2 は不向きとなる。書籍やインターネットで調べてみると、硫酸と酸化マンガン(IV)について、気になる反応式があることを、一人の部員が突き止めた。
 $2\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{MnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
この反応式が掲載されていたのは、海外のサイトのようで、反応の詳細な条件などの説明は掲載されていなかったが、この反応は、濃塩酸と MnO_2 との反応と異なり、 MnO_2 のマンガン Mn が電子を受け取り、 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これば、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ったことになる。そこで、希硫酸に酸化マンガンを入れて、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	試験管内の液色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、溶液の色に変化があったので、反応の際の発生気体を集気瓶に水上捕集し、線香に火をつけて、集気瓶中に入れてみた。すると、集気瓶中で線香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)は固体のため不均一触媒に分類され、過酸化水素と万遍なく反応するかに疑問がわき、また、粉末を使用していたので取り扱いもしづらかったので別の触媒を探すことにした。そして、塩化鉄(III) FeCl_3 水溶液を均一触媒として使うこととなった。

【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】

- ・既に持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、加熱実験を行った。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、ピーカーで試験管を水冷することで、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と、次のようになった。

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

【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、
 $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
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ものかわからない。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害にはならない。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、加熱実験を行った。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と、次のようになった。

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

【実験3の結果についての考察】

物質比 $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 1 : 1$ 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。
銅については、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って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、区別が付きにくい。2.0 ~ 0.05 mol/L については、過酸化水素の濃度に合わせて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果たし、ほぼ消費されたのだと考えた。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ったことから、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 3.4 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、×は変化無しを示す。

【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込み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か溶解する力が落ちた。また、塩酸・リン酸が反応し、酢酸が反応しなかったのは、酢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ったと考えた。逆にいうと、リン酸程度の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】 熊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。