

鉄電極の電気分解による水酸化鉄(II)の生成

はじめに

塩化亜鉛水溶液を鉄クリップで電気分解したところ、陽極から褐色物質が析出した。これを不思議に思い他の塩化物水溶液を鉄クリップで電気分解してみると、アルカリ金属塩水溶液でのみ暗緑色物質も析出するという特異な反応を示した。この反応に興味を持ったため、反応条件と反応経路を研究した。

実験1

1-A) HAuCl_4 、 CuCl_2 、 SnCl_2 、 ZnCl_2 、 PbCl_2 、 CaCl_2 、 NaCl の0.5mol/L水溶液100mlを鉄電極で電気分解する。(電源装置により9.0Vで120秒間)

1-B) LiCl 、 KCl の0.5mol/L水溶液100mlを鉄電極で電気分解する。(電源装置により9.0Vで120秒間)

実験1の結果

A)	HAuCl_4	CuCl_2	PbCl_2	SnCl_2	ZnCl_2	CaCl_2	NaCl
陽極	気体 黒色物質	気体 黒色物質	気体	気体 黄色物質	気体 褐色物質	気体 褐色物質	褐色物質 暗緑色物質
陰極	気体	赤色物質	気体	気体 灰色物質	銀白色物質	気体	気体

→NaCl水溶液のみ暗緑色物質の沈殿が見られた。

B)	LiCl	KCl
陽極	褐色物質 暗緑色物質	褐色物質 暗緑色物質
陰極	気体	気体

2-C) NaCl 0.5mol/L水溶液を電気分解後に得られた暗緑色物質に希硫酸とヘキサシアニド鉄(III)酸カリウムを加える。

→暗緑色物質は希硫酸に簡単に溶解、ヘキサシアニド鉄(III)酸カリウムにより濃青色(ターンブルブルー)を示した(下図左)。

暗緑色物質には Fe^{2+} が含まれる。

2-D) NaCl 0.5mol/L水溶液を電気分解後に得られた褐色物質に希硫酸とヘキサシアニド鉄(II)酸カリウムを加える。

→褐色物質は希硫酸に簡単に溶解、ヘキサシアニド鉄(II)酸カリウムより濃青色沈殿(プルシアンブルー)を示した(下図右)。

褐色物質には Fe^{3+} が含まれる。



実験2

実験1で特異な反応が見られた NaCl 水溶液を条件を変えて電源装置により電気分解する。

2-A) NaCl 0.5mol/L水溶液100mlを2.0Vで120秒間電気分解する。

→2.0Vの電気分解では暗緑色物質が析出せず、褐色物質のみ析出した。

2-B) NaCl 0.5mol/L水溶液100mlを陰極のみセロハンチューブで包み、9.0Vで120秒間電気分解する。

→セロハンチューブで区切って電気分解すると褐色物質は析出するものの、暗緑色物質が見られなかった(下図左)。しかし、チューブ内の水溶液を電解後の水溶液に混ぜると暗緑色物質が沈殿した(下図右)。



考察

低電圧での酸化水酸化鉄発生メカニズム

pHの値が小さい状態から溶出しやすい Fe^{3+} は通電時から陽極より容易に溶け出す $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^-$ 。陰極では水の電気分解 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ が起こり水溶液中の水素イオンが還元されていくものの、陽極では水の電気分解が起こらず新たに水素イオンが生成されないため溶液中には相対的に水酸化物イオンが増え反応が起こり酸化水酸化鉄となる $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{FeO}(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O}$ のではないかと考察した。

高電圧時の水酸化鉄(II)発生メカニズム

基本的には酸化水酸化鉄と同じであるが、 Fe^{2+} は溶出したがpHの値が大きいため、低電圧で長時間の電解または高電圧での電解で陰極における水の電気分解を十分に起こし溶液が塩基性になった段階で陽極よりようやく溶出し始め $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ 、反応が起こる $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2$ と考えた。

参考文献 第一学習社「化学」(平成30年度改訂)

実教出版「サイエンスビュー化学総合資料 四訂版」(2018/03)