

さらし粉に硫酸を加えると塩素が発生するのか

前田 祐作 (奈良県立畝傍高等学校)

あらまし

さらし粉に硫酸を加えると、塩素の発生が確かめられた。

キーワード

高度さらし粉、硫酸、不均化反応、均等化反応、弱酸の遊離

1 はじめに

無機化学分野の塩素発生の実験室的製法には、2種類の方法が紹介されている。例えば、数研出版の教科書「化学」に紹介されているのは、さらし粉に塩酸を加えて加熱しない方法と、もう一つは、酸化マンガン(IV)に濃塩酸を加えて加熱する方法の2種類である。これを定期考査で、「塩素を発生させる方法を1つ書け。」という形で出題したところ、さらし粉に硫酸を加えるという誤答(?)が散見された。

さらし粉の酸化剤と塩酸中の塩化物イオン Cl^- の還元剤から塩素が発生するのはわかるが、さらし粉に硫酸なら、反応は起こるのか起こらないかわからないので採点できない。これを解決するために実際にやってみようということになり、以下の実験するに至った。

ここで、不均化(ふきんか)反応とは、同一種類の化学種(多くの場合は分子)が2つ以上互いに反応して、2種類以上の異なる種類の生成物を与える化学反応のこと。不均化反応の逆は均等化反応である。

2 目的

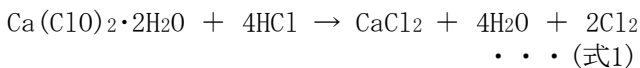
さらし粉と硫酸が反応して、塩素を生成するかどうかを検証する。反応の仕組みについて探究する。

3 研究内容

高度さらし粉、濃塩酸、濃硫酸、線香、蒸留水、線香、集気びん、ガラス板等を準備する。

高度さらし粉を集気びんに入れ、希塩酸・濃塩酸を加えた。

どちらも激しく反応し、黄緑色の塩素の発生が確認された。



次に、高度さらし粉をビーカーに入れ、希硫酸を加えた。

反応液表面が泡立つので気体の発生は確認できたが、希硫酸を加えた方は塩酸の反応に比べて穏やかである。

気体の臭いを嗅いでみる。カルキ臭がするが気体の発生が少ないので、塩素の臭いなのか、次亜塩素酸の臭いなのかわからない。そこで、集気

びんに全体を移したうえで、ガラス板でふたをして気体を貯めたところ、うっすら黄緑色がかっていたので塩素が発生していることが確認された。

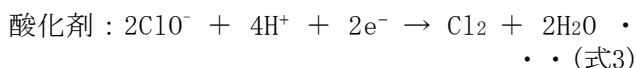
つまり、高度さらし粉に希硫酸を加えても塩素が発生するということになる。

この反応のしくみについて考えてみたい。

教科書で紹介されている高度さらし粉に塩酸を加える方法は、さらし粉中の次亜塩素酸イオンが酸化剤として働き、塩酸中の塩化物イオン Cl^- が還元剤として働いて式1の反応が起こり、均等化反応によって塩素が発生すると考えられる。

しかし、希硫酸には酸化力はなく、塩化物イオンのような還元剤としても働かないので、硫酸イオンが関与しない反応であろうと考えて、何が還元剤の役割を果たしているかを探った。

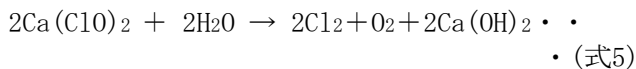
集気びんに捕集した気体の中へ、火を点けた線香を入れてみたところ、集気びんの口付近でわずかだが線香が明るく灯り、酸素の発生が確認された。このことから、次亜塩素酸イオンに酸化され、酸素を放出しているのは水分子であるという可能性が出てきた。



これらより、酸化還元のイオン反応式は、



ここへ Ca^{2+} や OH^- を補い、



となり、(式5)のように反応するであろうことが予想される。ならば、希硫酸なら還元剤の役割を果たす水分子が希硫酸中にたくさんあるが、濃硫酸に含まれる水は4%とわずかなので、高度さらし粉+濃硫酸の組み合わせなら反応が起こりにくくなるかもしれないと考え、同量の高度さらし粉と希硫酸、高度さらし粉と濃硫酸という組み合わせで、それぞれ集気びん中で反応を行わせ、観察した。

すると、高度さらし粉と濃硫酸の組み合わせの集気びんの方が、反応が激しく、塩素の黄緑色の色が濃く、多量の塩素が発生している様子が観察できた。高度さらし粉の量はどちらの集気びんも同じなので、この差は反応させた硫酸の量に起因

する。また、酸素の生成はどちらの集気びんでも確認されたので、濃硫酸でも希硫酸でも反応の仕組みに大きな違いはないと考えられる。(図1)



図1 左 高度さらし粉+濃硫酸 右 高度さらし粉+希硫酸

4 結果と考察

さらし粉は水酸化カルシウムに塩素ガスを吹き込んで得られる。



このとき塩素Clは、反応前後でその酸化数が0→+1の次亜塩素酸イオンと-1の塩化物イオンとに分かれる自己酸化還元反応を行い、不均化する。

次に、このさらし粉から、吸湿性があり、有効成分のCa(ClO)₂を分解してしまう性質がある塩化カルシウムCaCl₂を取り除き、Ca(ClO)₂だけにしたものを高度さらし粉というが、実際の高度さらし粉は純粋な次亜塩素酸カルシウムではなくCa(ClO)₂・nCa(OH)₂・2H₂Oというような化学式になり、有効成分は重量比の60～70%しか含まれていない。

実験で使用した試薬は、半月粒状の高度さらし粉で、吸湿している可能性が高い。

高度さらし粉に塩酸を加えて塩素を発生させる反応(式1)は、酸化数+1の次亜塩素酸イオンClO⁻と、酸化数-1の塩化物イオンCl⁻から、酸化数0の塩素Cl₂を発生させる酸化還元による均等化反応(不均化反応の逆反応)であると考えられる。

高度さらし粉に希硫酸を加えた実験で、塩素Cl₂と酸素O₂の生成が確認されたが、ここで水H₂Oが還元剤として働いて酸素O₂が発生していると考えられると、高度さらし粉に水をほとんど含まない濃硫酸を加えた場合、還元剤として働く水がないため反応は起こらないかより穏やかになると考えられるが、実際は激しく反応した。

つまり、濃硫酸中の水は還元剤として働いてはいないと考えるのが妥当である。

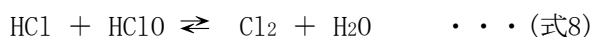
ここで、高度さらし粉に濃硫酸を加えた集気びんから大量の塩素が得られた事実は、高度さらし粉が弱酸の塩、濃硫酸が強酸の役割を果たした、弱酸の遊離反応と見なすのが実験結果に忠実であ

る。

本来濃硫酸は電離度αが小さいが、高度さらし粉の結晶水を得て電離し、弱酸である次亜塩素酸HClOを高度さらし粉から遊離させる。すると、次亜塩素酸HClOは、水溶液中でも不安定で、次のような反応により塩化水素HClと酸素O₂を放出しながら分解する(式7)。特に、酸の水溶液と化合するとこの分解が促進される。



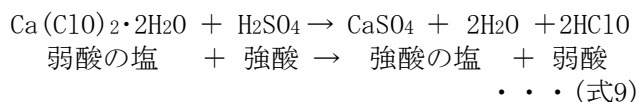
さらに、



の可逆反応が起こり、塩素の発生が起こることが考えられる(式8)。

さらし粉または高度さらし粉と塩酸の反応は、さらし粉が酸化剤、塩酸が還元剤として働く酸化還元反応と見なすのがよいのか、それとも弱酸の塩であるさらし粉と強酸の塩から弱酸の塩素が遊離する反応と見なすのがよいのか、意見の分かれるところである。

しかし、さらし粉と希硫酸または濃硫酸の反応では、希硫酸も濃硫酸も還元剤としては働かないにもかかわらず、塩素が発生するという事実は、この反応は酸化還元による均等化反応ととらえるよりも、弱酸の塩(高度さらし粉)と強酸(硫酸)から、強酸の塩と弱酸(次亜塩素酸)が遊離するととらえた方(式9)が、より結果を忠実にあらわしていることを示唆している。



このように、(式9)に続いて(式7)(式8)がおこり、塩素Cl₂と酸素O₂が発生する。

5 参考文献

数研出版「化学」文部科学省検定教科書
実教出版「サイエンスビュー化学総合資料 四訂版」
三省堂「化学の新研究」卜部吉庸
Wikipedia「次亜塩素酸」<https://ja.wikipedia.org/wiki/>
Wikipedia「均等化」<https://ja.wikipedia.org/wiki/>

6 謝辞

いろんな疑問に答えてくださり、実験にもお付き合いいただいた、畝傍高等学校化学科の先生方に感謝申し上げます。