

# 触媒を用いた過酸化水素の分解反応における酸化還元による理解

前田 祐作 (奈良県立畝傍高等学校)

## あらまし

過酸化水素 $H_2O_2$ が分解され酸素 $O_2$ を発生させる反応において、塩化鉄(III) $FeCl_3$ が触媒の役割を果たして分解されるといわれている反応の仕組みについて探究したところ、鉄イオンの役割に疑問が生じたので、鉄、塩素、臭素、ヨウ素などのイオンとその反応性についての実験を行い、イオンの種類による反応性の違いを見いだすことができた。

## キーワード

過酸化水素 $H_2O_2$ 、硫酸鉄(II)、塩化鉄(III)、臭化鉄(III)、触媒、標準電極電位、酸化還元、

### 1 はじめに

過酸化水素を分解して酸素を発生させる反応では、酸化マンガン(IV) $MnO_2$ や鉄(III)イオン $Fe^{3+}$ が触媒として用いられると、数研出版の化学の教科書に記載されている。

触媒とは、それ自身は変化しないが、反応速度を早めるはたらきをするものと解説されている。この反応途中での触媒の変化に着目してみたい。

過酸化水素の分解反応は、



となり、多くは酸化マンガン(IV)を触媒として加えて、反応速度の計算を行ったり、活性化エネルギーの算出等の出題に取り上げられることが多い。

ここで、触媒には均一触媒と不均一触媒の2種類があり、過酸化水素の分解反応を早める均一触媒としては塩化鉄(III)がある。均一触媒とは、普通、液体の触媒で、反応物と触媒とが均一に混ざることのできる触媒のことである。

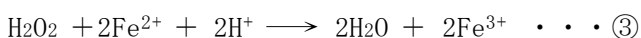
また、不均一触媒としては酸化マンガン(IV) $MnO_2$ がある。不均一触媒とは、普通、固体の触媒で、反応物と触媒が均一に混じり合わずにはたらく。

塩化鉄(III)中の $Fe^{3+}$ が、過酸化水素の分解反応における触媒作用を示すのは、 $Fe^{3+}$ の反応の始まりと終わりは $Fe^{3+}$ となり、イオンの価数は変わらないが、反応途中では $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$ という変化を繰り返しているからである。

その反応は、過酸化水素に $Fe^{3+}$ が加えられたとき、 $Fe^{3+}$ が酸化剤、 $H_2O_2$ が還元剤としてはたらき、



となり、②式のように反応が進む。続いて、 $H_2O_2$ が酸化剤、 $Fe^{2+}$ が還元剤としてはたらき、



となり、③式の反応が起こる。

②式と③式を加えると、①式ようになり、



両辺から $Fe^{3+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $H^+$ が相殺されるために①式が

残り、 $Fe^{3+}$ は反応の前後で変化しないために触媒と見なされている。

### 2 目的

教科書では、反応物と触媒がどのような反応経路で反応しているかは詳しく扱われないので、この反応のしくみを明らかにするためにいくつかの実験を行った。

### 3 実験方法と結果

(1) 過酸化水素と $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ の反応

5%の過酸化水素水10mLに、0.10mol/L硫酸鉄(II) $FeSO_4$ 1.0mL及び、0.10mol/L塩化鉄(III) $FeCl_3$ 1.0mLをそれぞれ加えた。加えた直後から暗褐色の溶液になり、どちらも活発な酸素 $O_2$ の泡の発生が見られ、黄褐色溶液で反応が終了する様子が観察された。つまり、過酸化水素に対して、 $Fe^{2+}$ も $Fe^{3+}$ も触媒として働いていることが実験から見て取れた。また、反応途中の暗褐色の溶液はコロイド溶液ではないことが、チンダル現象を示さないことから見て取れた。(図1)



図1 左  $H_2O_2 + FeCl_3$ 、右  $H_2O_2 + FeSO_4$

(2) ゼラチンで反応速度を遅くさせる

反応速度を遅くして観察しやすくするために、40mLの5%過酸化水素水にゼラチン1gを加えて、プリン程度の固さに固めた。

この過酸化水素水ゲルに、塩化鉄(III)粉末を加え、反応の経過を観察した。ゲルの上に置いた塩

化鉄(III)粉末の周辺領域において、淡緑色を呈色する部分が現れ、Fe<sup>2+</sup>の生成を視認することができた。(図2)



図2 ゼラチンで固めたH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>にFeCl<sub>3</sub>粉末

#### 4 結果より

過酸化水素にFe<sup>3+</sup>が加えられたとき、Fe<sup>3+</sup>が酸化剤、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が還元剤としてはたらき、前述②式のように反応が進むと考えられる。続いて、②式で生じたFe<sup>2+</sup>が還元剤、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が酸化剤としてはたらき、③式の反応が起こり、Fe<sup>2+</sup>が元のFe<sup>3+</sup>に戻るため、反応の前後でFe<sup>3+</sup>は変化しないという触媒の要件を満たしている。

#### 5 考察

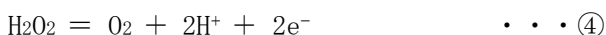
酸化剤・還元剤の強さは標準電極電位によって表される。なぜなら、標準電極電位の正負や大小がその物質の電子の放出しやすさや受け取りやすさを表す尺度となるからである。以下に主だった物質の標準電極電位を下に示す。(表1)

H <sub>2</sub>	= 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>	+0.000V
2I <sup>-</sup>	= I <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup>	+0.536V
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	= O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>	+0.695V
Fe <sup>2+</sup>	= Fe <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup>	+0.771V
2Br <sup>-</sup>	= Br <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup>	+1.065V
2Cl <sup>-</sup>	= Cl <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup>	+1.358V
2H <sub>2</sub> O	= H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>	+1.763V

表1 標準電極電位 理科年表より

この並びで右下に位置するものほど、電位が高く酸化力が強く、酸化剤として反応する性質が強い。左上に位置するものほど、電位が低く還元力が強く、還元剤として反応する性質が強い。水素H<sub>2</sub>は基準電極なので電位は+0.000Vである。

表1によると、



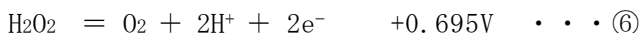
の反応における標準電極電位は+0.695Vなので、強い酸化剤と一緒にしたときだけH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>は還元剤として右向きに反応するが、そうでないときは弱いながらも酸化剤として左向きに反応する方がO<sub>2</sub>の本来の反応性であることが読み取れる。

そのため、Fe<sup>3+</sup>が酸化剤、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が還元剤として

働くことができるか否かは、標準電極電位の大小で判断できる。表1によると、



であり⑤式は左向きに+0.771Vで反応しようとするのに対して、O<sub>2</sub>も



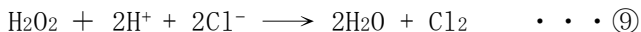
⑥式のように左向きに+0.695Vで反応しようとするので、Fe<sup>3+</sup>の酸化力は弱く、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が還元剤として働いてO<sub>2</sub>を生成する右向きの反応は起こりにくいと考えられる。

つまり、「1 はじめに」で書いた②式・③式の酸化還元反応のうち、特に②式は起こりにくい反応、あるいは起こっていても触媒作用の小さい反応ではないかと考えられる。

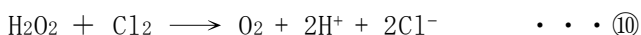
そこで、Fe以外に触媒となりうる物質の候補を探したところCl<sup>-</sup>が考えられたので、Cl<sup>-</sup>の影響を確認する実験を行ってみた。

#### (3) 塩酸HClの添加による分解反応の変化①

過酸化水素の分解時にFeCl<sub>3</sub>を加えると、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が酸化剤として⑦式の左向きの反応が起こり、Cl<sup>-</sup>が還元剤として⑧式の右向きの反応が進行しCl<sub>2</sub>が生成する。⑦⑧式をまとめると⑨式になる。



次に生成したCl<sub>2</sub>は酸化剤として⑧式の左向きの反応が起こり、⑥式のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>は還元剤としてはたらき、酸素O<sub>2</sub>を発生させるのではないかと(式⑩)と考えた。



この一連の反応では、過酸化水素H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>に塩化鉄(III)FeCl<sub>3</sub>を加えると、式⑩と式⑨の反応が連続して起こる。そのため、⑨、⑩式の左右辺をそれぞれ足すと、H<sup>+</sup>とCl<sup>-</sup>とCl<sub>2</sub>が両辺から相殺され、



となり、触媒となるCl<sup>-</sup>は、反応の前後で変化しないという反応式①が得られた。

しかし、これでは過酸化水素に塩酸を加えれば酸素O<sub>2</sub>が発生するということになるが、実際は過酸化水素に塩酸を加えてもほとんど触媒にはならず、酸素O<sub>2</sub>もごくわずかしかなら発生しない。(図3)

#### (4) 塩酸HClの添加による分解反応の変化②

さらに、Cl<sup>-</sup>による分解反応への影響を明らかにするために、以下の実験を行った。

5%過酸化水素水10mLに塩化鉄(III)水溶液1.0mLを加えた試験管A、5%過酸化水素水10mLに2.0mol/L塩酸1.0mLを加えてから後で塩化鉄(III)水溶液1.0mLを加えた試験管B、5%過酸化水素水10mLに塩化

鉄(III)水溶液1.0mLを加えて、酸素の発生が確認できてから2.0mol/L塩酸1.0mLを加えた試験管Cの3本である。(図4)

試験管Aはすぐに暗褐色になり反応し続けた。反応が終了すると淡黄色になった。試験管Bは分解反応が始まらなかった。試験管Cは反応が始まってから塩酸を入れると、反応がゆるやかに収まり色も暗褐色から淡黄色になった。このことから、 $\text{Cl}^-$ を加えると還元剤として反応し、 $\text{Fe}^{3+}$ が $\text{Fe}^{2+}$ になり $\text{H}_2\text{O}_2$ の分解反応を阻害するので、BCの試験管は反応が停止またはゆるやかになったと考えられる。



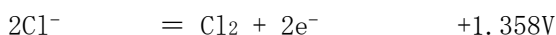
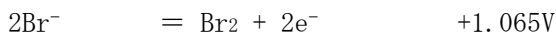
図3  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl}$



図4 左試験管A、中試験管B、右試験管C

#### (5) 塩化鉄(III)及び臭化鉄(III)の添加による分解反応の比較

また、塩化物イオン $\text{Cl}^-$ より臭化物イオン $\text{Br}^-$ の方が標準電極電位が低いので、



過酸化水素により酸化されやすく $\text{Br}_2$ を生じやすくなり、より活発に分解反応が起こることが予想される。

そこで、5.0%過酸化水素水10.0mLに、0.10mol/L塩化鉄(III)水溶液1.0mL及び、0.10mol/L臭化鉄(III)水溶液1.0mLをそれぞれ加えて、反応の経過を観察した。

すると、塩化鉄(III)を加えた試験管の方が、反応の立ち上がりは遅かったが、途中から活発に反

応し、反応の終わりは臭化鉄(III)を加えた試験管より早かった。予想に反して塩化鉄(III)水溶液の方が活発に反応することがわかった。これより、塩化鉄(III)中の $\text{Cl}^-$ が触媒作用を助けている可能性も低いことが示唆された。

実験(3)(4)(5)から、 $\text{Cl}^-$ が触媒作用を示す物質として反応に関わっている可能性は低く、酸化還元反応により $\text{Cl}^-$ から $\text{Cl}_2$ になるには+1.358Vの標準電極電位は高すぎて $\text{Cl}_2$ にはなりにくいと考えられる。

実験(5)から、臭化鉄(III)による過酸化水素の分解反応の速度は、塩化鉄(III)によるそれより少し遅かったが、十分な触媒作用を示した。そこで、塩素 $\text{Cl}_2$ より低い標準電極電位をもつ、臭素 $\text{Br}_2$ やヨウ素 $\text{I}_2$ なら、塩素 $\text{Cl}_2$ よりも酸化還元反応が滞りなく起こり触媒作用をもつと考えて、次の実験を行った。

#### (6) 塩素 $\text{Cl}_2$ ・臭素 $\text{Br}_2$ ・ヨウ素 $\text{I}_2$ の添加による分解反応の比較

5%の過酸化水素水各10mLに、さらし粉と塩酸から発生させた塩素を水に吸収させた塩素水1.0mLを加えた試験管D、実験用試薬の臭素水1.0mLを加えた試験管E、実験用試薬のヨウ素ヨウ化カリウム水溶液1.0mLを加えた試験管Fそれぞれの反応の様子を観察した。(図5)



図5 左 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Cl}_2$  中 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Br}_2$  右 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{I}_2$

塩素水を加えた試験管Dは反応が始まらなかった。臭素水を加えた試験管Eは、臭素水を加えた直後は酸素の泡が発生し臭素は気体となって試験管の中央部にたまったが、しばらくして反応が止まった。希硫酸を加えて酸性にすると再び反応が始まることも確認された。ヨウ素ヨウ化カリウム水溶液を加えた試験管Fは、活発な酸素の泡の発生が観察された。

#### (7) 塩化物イオン $\text{Cl}^-$ ・臭化物イオン $\text{Br}^-$ ・ヨウ化物イオン $\text{I}^-$ の添加による分解反応の比較

5%の過酸化水素水各10mLに、0.1mol/L塩化ナトリウム水溶液1.0mLを加えた試験管G、0.1mol/L臭化カリウム水溶液1.0mLを加えた試験管H、0.1mol/Lヨウ化カリウム水溶液1.0mLを加えた試験管Iそれぞれの反応の様子を観察した。(図6)

すると塩化物イオンを加えた試験管Gは反応が始まらなかった。臭化物イオンを加えた試験管Hも反応が始まらなかった。ヨウ化物イオンを加えた試験管Iは、I<sup>-</sup>を加えたときに褐色になりI<sub>2</sub>(I<sub>3</sub><sup>-</sup>)が生成したことが確認された。そして徐々に泡の発生が見られ反応が活発になっていった。



図6 左H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + Cl<sup>-</sup> 中H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + Br<sup>-</sup> 右H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + I<sup>-</sup>

実験(6)(7)から、塩素、臭素、ヨウ素の触媒としての過酸化水素分解反応への寄与は、ヨウ素が最も大きく、塩素が最も小さいと考えられる。

つまり、塩化鉄(III)により過酸化水素が分解される反応は、鉄イオンや塩化物イオンが酸化剤や還元剤となり反応を牽引していく役割を果たしていない反応である。

臭化物イオンも塩化物イオンと大差なく、反応を牽引するはたらきは小さい。しかし、ヨウ化物イオンは、ヨウ素I<sub>2</sub>に変化して酸化還元反応を牽引し、分解を促進させていることが見て取れた。

米村でんじろう先生のサイエンスショーに「泡タワー」や「象の歯磨き」と呼ばれる実験があり、過酸化水素水から大量の酸素を発生させるこの実験ショーでは、触媒としてヨウ化カリウムKIが用いられている。

この反応は、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が酸化剤、I<sup>-</sup>が還元剤として反応し、次亜ヨウ素酸イオン IO<sup>-</sup>を生じる。さらに折り返し、次亜ヨウ素酸イオン IO<sup>-</sup>が酸化剤、過酸化水素が還元剤として反応し、酸素O<sub>2</sub>を生じる反応であると説明されている。(式⑪⑫)



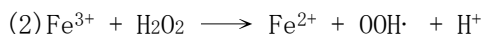
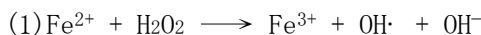
IO<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>間の標準電極電位は+0.472Vとあり、I<sup>-</sup>、I<sub>2</sub>間の+0.536Vよりさらに小さいので、反応がどちら向きにも進みやすく、触媒作用をもつ物質として反応のきっかけになりやすいであろうと考えられる。このことから、ヨウ素の触媒作用が塩素・臭素・ヨウ素の中では最も大きいと考えられる。

## 6 参考文献・サイト

国立天文台編「理科年表 平成27年」  
 駿台文庫「新理系の化学」石川正明著  
 河合出版「化学精説」小島一光著  
 河合出版「プラグマティック化学」大東孝司著  
 三省堂「化学の新研究」ト部吉庸著  
 Wikipedia「象の歯磨き」<https://ja.wikipedia.org/wiki/>  
 Wikipedia「フェントン試薬」<https://ja.wikipedia.org/wiki/>

フェントン試薬(Fenton's reagent)は、過酸化水素と鉄触媒との溶液で、汚染物質や工業廃水の酸化に用いられる。フェントン試薬はトリクロロエチレン(TCE)やテトラクロロエチレン(PCE)などの有機化合物の分解に使うことも可能である。イギリスの化学者、ヘンリー・ジョン・ホルストマン・フェントンによって開発された。

鉄(II)イオンは過酸化水素により鉄(III)イオンに酸化され、ヒドロキシラジカルOH<sup>•</sup>と水酸化物イオンが生成する。次に鉄(III)イオンが鉄(II)イオンに還元され、過酸化水素によりヒドロペルオキシドラジカルOOH<sup>•</sup>とプロトンとなる(不均化)。



反応(1)は、HaberとWeissによって報告されたが、一般にフェントン反応と呼ばれている。正味の反応では鉄は触媒で、2分子の過酸化水素は2個のヒドロキシラジカルと水に変換される。生成したラジカルはそのとき2番目の反応に関与する。硫酸鉄(II)はフェントン試薬の主な鉄化合物である。正確な機構については議論がある

## 7 謝辞

いろいろな疑問に答えてくださり、実験にご協力いただいた畝傍高等学校化学科の先生方、薬品の手配や機器分析にご配慮いただいた奈良高等学校小川香先生、大淀中学校坂本純一先生に紙面を借りて御礼申し上げます。