

亜鉛板は腐食するとなぜ 黒くなるのか（第3報）

北海道旭川東高等学校化学部
1年 櫻井壮二郎 廣川真路

1. 概要

亜鉛板は純度が低いと塩酸で腐食させたときに黒くなるが純度が高いと黒くならない。純度が低いと不純金属が亜鉛と局部電池を形成して塩酸との反応が激しくなり表面の凹凸が大きくなるため黒色になる。この不純金属が銅であることを、純度が高く腐食させても黒くならない亜鉛に銅を添加して合金を作ると、塩酸で腐食させたときに黒く変化することになることから確かめた。また、黒色になった亜鉛板は、電気分解したときに流れる電流量から、表面積が黒色になっていない亜鉛板の5~8倍であり、実際に表面の凹凸が大きいことが確かめられた。

2. はじめに

腐食した亜鉛板は黒色になるが、亜鉛には黒色の化合物は存在しない。そこで、なぜ亜鉛板が腐食すると黒色になるのか疑問に思い、研究を始めた。

昨年度の研究で、ダニエル電池と塩酸では亜鉛板が黒色になる原理が異なることがわかった。ダニエル電池に使用した亜鉛板の黒色物質は銅である。硫酸銅(II)水溶液が透析膜を通過して硫酸亜鉛水溶液の方へ拡散することで、亜鉛板の表面に銅が析出する。一方、塩酸で腐食させた亜鉛板に生じる黒色物質は、亜鉛である。ただし、塩酸では亜鉛板の純度が低いと黒くなるが、純度が高いと黒くならない。純度が低いと、局部電池を形成して反応が激しくなり、表面の凹凸が大きくなるため黒色になると思われる。純度99.2%の研究用亜鉛板(ニラコ製)には、塩酸による腐食で黒色になるもの(厚さ0.3 mm, 0.5 mm)とならな



いもの(厚さ0.2 mm, 0.4 mm)があった。同じ純度の亜鉛板でも実際の純度に違いがあると考えキレート滴定を行った。ここまでが昨年の高文連全道大会の発表である¹⁾。その後の研究で、黒色になる亜鉛板は、黒色にならない亜鉛板よりも実際の純度が低いことをキレート滴定で確かめた。また、メーカーの試験成績表を取り寄せると、黒色にならない厚さ0.2 mmの亜鉛板には銅が0.0003%しか含まれていないのに対し、黒色になる厚さ0.3 mmの亜鉛板には銅が0.30%含まれていることが分かった。これは今年の総文祭で発表した²⁾。

そこで、塩酸で腐食させると亜鉛が黒くなる原因の不純金属は0.30%含まれている銅であることを確認する。塩酸で腐食させたときに亜鉛板が黒くなるのは表面の凹凸が大きくなったためであることを検証する。以上の2点を目的に今年度は研究を行った。

3. 実験方法

実験1 銅の影響を調べる

(1) 銅を表面に添加した亜鉛板

塩酸で腐食させても黒くならない厚さ0.4 mmの亜鉛板に銅粉をふりかけ、時計皿に入れて加熱して亜鉛板の表面を融解し、銅粉を定着させた。十分に冷めた後2 mol/L塩酸で3分間腐食させた。

(2) 銅を加えた亜鉛合金の作成

塩酸で腐食させると黒くなる厚さ0.3 mmの亜鉛板は銅を0.30%含んでいるため、それと同じ含有量になるように亜鉛合金を作成した。純度99.998%の容量分析用標準物質の亜鉛を

ガスバーナーで溶かし、耐熱性のある煉瓦に流し込む。亜鉛が溶けているうちに銅の含有量が0.30%になるように銅粉を添加し、均一になるようにピンセットでかき混ぜた。その後電動グラインダーで表面を金属光沢が出るまで研磨した。比較のため銅粉を添加しないものも作成した。2 mol/L塩酸で腐食させ5分後に様子を観察した。

実験2 黒色の亜鉛板の表面積測定

ポテンシostatを用いて亜鉛板の電位を-1.700 Vから100 mVずつ変化させ流れる電流量を測定した。溶液には0.1 mol/L硫酸ナトリウム水溶液を用いた。

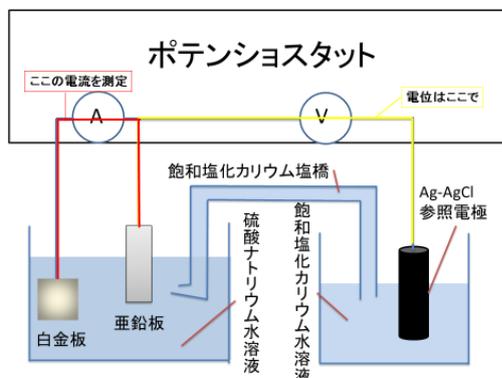


図1 実験装置の模式図

(1) 表面積と電流量の関係

亜鉛板を腐食させない状態でマニキュアを塗り水溶液中で露出している面積が1 cm²と2 cm²になるようにし、流れる電流を比較した。

(2) 腐食後の亜鉛板の表面積の比較

亜鉛板に図2のように水溶液中で露出している面積が2 cm²になるようにマニキュアを塗り2 mol/L塩酸で2分間腐食させた。そして腐食させて黒くなる亜鉛板(厚さ0.3 mm, 0.5 mm)と腐食させても黒くならない亜鉛板(厚さ0.2 mm, 0.4 mm)のそれぞれに流れる電流量を比較した。

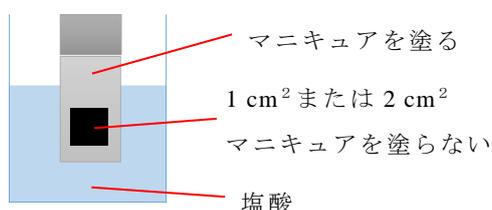


図2 腐食の模式図

4. 結果と考察

実験1 銅の影響を調べる

(1) 銅を表面に添加した亜鉛板

銅が加わると黒色になるのを確認できた。



図3 銅を表面に添加した亜鉛板

左) 腐食前 右) 腐食後

(2) 銅を加えた亜鉛合金の作成

銅を0.30%含む亜鉛合金は塩酸で5分間腐食させると黒色になったが(図4)、銅を添加しない亜鉛板は黒色にはならなかった(図5)。このことから亜鉛板が黒色になるのは0.30%含まれる銅の影響であることがわかった。



図4 銅を0.30%混ぜた亜鉛

左) 腐食前 右) 腐食後



図5 銅を添加しない亜鉛

左) 腐食前 右) 腐食後

実験2 黒色の亜鉛板の表面積測定

(1) 表面積と電流量の関係

この電位では水の電気分解が起こる。電流量が小さいと誤差が大きくなるため、-1.800 V, -1.700 Vでは比例しなかったが電流量の大きい-1.900 V, -2.000 Vで綺麗に比例したため電流量から表面積の比較ができることが確かめられた(図6)。

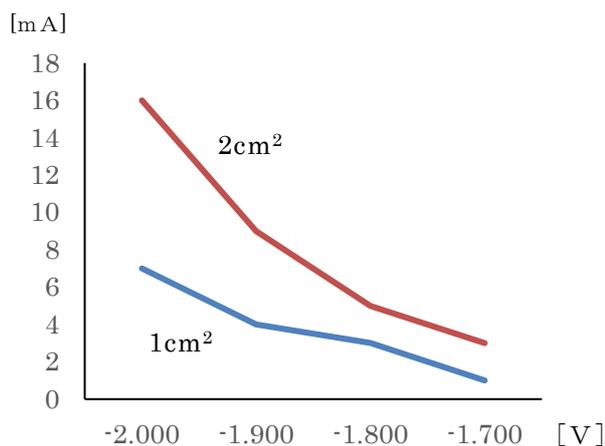


図6 厚さ0.4 mmの亜鉛板の面積と電流量の関係

(2) 腐食後の亜鉛板の表面積の比較

電位を負の向きに変化させたのは、正の電位では亜鉛がイオンとなって溶け出してしまい、表面の状態が変わるため、正確に値を測り取ることができなかったからである。塩酸で腐食させて黒色になる亜鉛板はならない亜鉛板よりも電流量が5~8倍大きくなったため、表面積も5~8倍とかなり大きいことが分かった(図7)。水溶液中で露出している面積は等しいので表面積の違いは表面の凹凸によって生じたものである。表面積が5~8倍になるほど凹凸が大きくなっていることから黒色になったのは表面の凹凸によるといえるだろう。

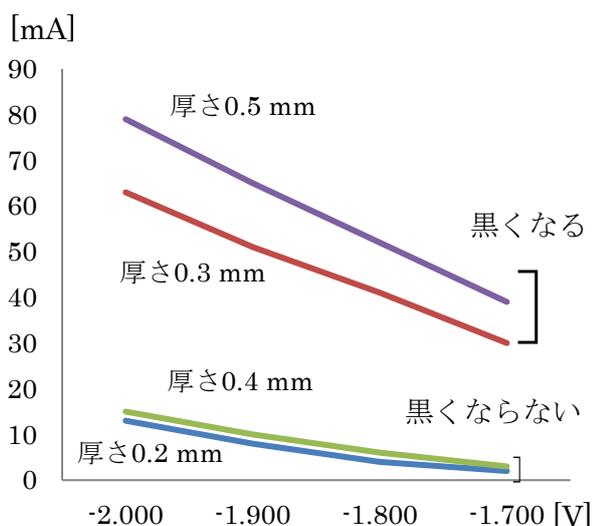


図7 2 cm²腐食させた亜鉛板に流れた電流量

5. まとめ

塩酸で腐食させ黒色になる亜鉛板とならない亜鉛板の違いは、不純物質の銅の含有量の差である。銅が多いと、塩酸で腐食させたときに銅と亜鉛が局部電池を形成することで反応が激しくなり、表面の凹凸が大きくなるため、光を吸収し黒色に見えるのである。

6. 今後の展望

不純金属として銅以外の金属が含まれていても同様に亜鉛板が黒色になるのかどうか調べたい。また、今まで以上に実験装置を工夫する必要があるが、不純金属の割合が何%以上で黒色になるのかも調べたい。

7. 受賞に当たって

今回は日本化学会北海道支部研究奨励賞をいただき、誠にありがとうございます。実験がうまくいかないことも多々あり苦労しましたが、最終的には結果を得ることができ、さらに努力が評価され、この上なく嬉しく思います。受賞を励みにさらに研究を進め、発展させていきたいと思えます。

8. 参考文献

- (1) 北海道旭川東高等学校化学部, 「亜鉛板は腐食するとなぜ黒くなるのか(第2報)」, 第58回全道高等学校理科研究発表大会(2019)
- (2) 北海道旭川東高等学校化学部, 「亜鉛板は腐食するとなぜ黒くなるのか」第44回全国高等学校総合文化祭(2020)
- (3) 北海道旭川東高等学校化学部, 「銅板表面における酸化皮膜の分析」, 第54回全道高等学校理科研究発表大会(2015)