

# 鉄-硝酸の化学振動

北海道旭川東高等学校 化学部

2年 越智啓吾 岡田弘輝

加藤貴久 高成真輝

1年 朝倉涼太 三宅渉太



## 1. はじめに

酸化皮膜の研究をする中で、偶然、硝酸中で鉄が振動反応することを発見した。文献には再現性に乏しい<sup>1)</sup>と書かれていたため、私達は鉄-硝酸振動反応の再現性の向上とメカニズムを調べることを目的として実験を行った。

## 2. 最初に発見したときの振動反応

鉄板(厚さ 0.5mm)を濃硝酸に、銅板を 10%NaCl 水溶液に入れ、寒天で固めた飽和 KCl 水溶液を用いた塩橋でつなぎ、テスターを用いて電流を計測した(図1)。鉄板を+極、銅板を一極側につないだ。このときの鉄板、銅板の大きさは、縦 4.5cm、横 1cm、溶液に浸かる表面積を 2cm<sup>2</sup>(幅 1cm、深さ 1cm)にした。10mL ビーカーを用いて、濃硝酸と NaCl を 10mL ずつ入れた。塩橋の太さは 5mm である。電流は常に鉄→銅の向きで流れ、電流量が周期的に変化した(図3)。図2の電流量が跳ね上がると同時に、鉄板表面が一瞬下から上に向かって暗くなった。

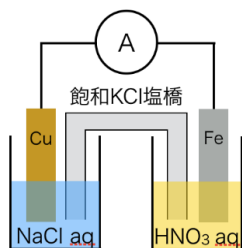


図1 実験装置の模式図

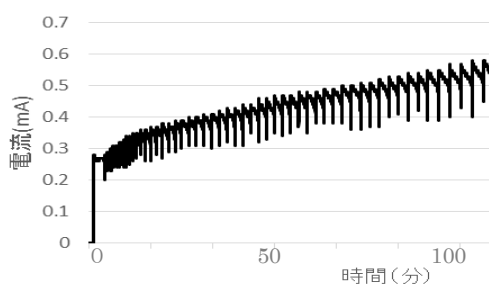


図2 振動反応時の規則的な電流の変化

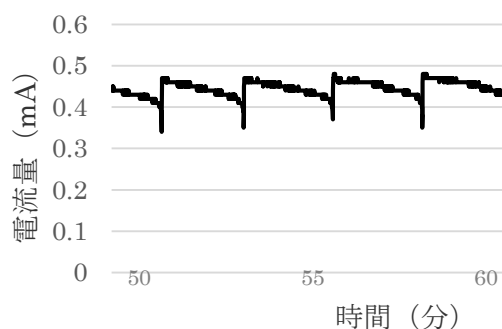


図3 図2の拡大図

## 3. 振動の原理

文献に記載されていた振動の原理は次の通りである。この振動は鉄がイオン化する活性状態(活性態)と表面が酸化皮膜で覆われる不活性状態(不動態)との間で生じる。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の皮膜が拡散によって減少し、どこかで破れると、一気に酸化皮膜が無くなる。その後すぐに鉄がイオン化し、酸化皮膜が生じる。この繰り返りで、化学振動が続く<sup>1)</sup>。

## 4. 実験方法

### 実験1 硝酸濃度と振動の再現

硝酸濃度を変化させ、振動の再現を試みた。目視ではわかりにくい振動もあるので、振動は電流量の変化で確認した。溶液の量や銅板、鉄板の大きさについては、「2. 最初に発見したときの振動反応」と同じで、電池を形成し、正極の鉄を振動させた(図1)。濃 HNO<sub>3</sub>(比重 1.42)を以下の割合で混合して用いた。HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O=1:0, 20:1, 10:1, 8:1, 5:1, 2:1, 1:1

### 実験2 水を少量加えた濃硝酸での振動の再現

濃硝酸 10mL に水 0.2mL を加えた溶液を用いて図1と同様の装置で実験を行った。実験を開始して5分経過して振動反応が起きなければ、さらに 0.2mL 蒸留水を加えた。ただし電流計を電圧計に変え、電圧の変化で振動を確認した。鉄板は、ニラコ製、純度 99.5%、厚さ 0.1mm のものを使用した。

### 実験3 振動反応における鉄の酸化皮膜の変化

分極曲線を測定し、振動過程における酸化皮膜の状態を確認しようと試みた。分極曲線はボルタンメトリー法で測定した。測定する動作電極として、水中研磨した鉄板（厚さ 0.1mm）、水中研磨後濃硝酸に浸し酸化皮膜を形成させた鉄板、振動が起こる直前で取り出した鉄板の3種類で実験を行った。振動反応中の鉄板は、電圧で状態を確認し、振動直前に濃硝酸から取り出した。鉄板の表面に残った硝酸で、表面が溶けるのを防ぐために、取り出すと同時に蒸留水で洗った。

### 実験4 濃硝酸に鉄板を入れての振動の確認

濃硝酸(15mL)に鉄板（厚さ 0.5mm）を浸すだけで振動反応が起きるかを確認した。

## 5. 結果

### 実験1 硝酸濃度と振動の再現

$\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0$  は7回計測したが、電流量が  $0.05\text{mA}$  以下と小さすぎて、電流量では振動を確認できなかった。 $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 10 : 1$  のときは7回中3回振動反応が起こった。1回は電流量が  $2\text{mA}$  程度で、振動の周期は80秒、電流量の変化から振動を確認できた。2回は目視で振動を確認しているが、電流量が  $0.1\text{mA}$  以下と小さすぎるため、電流量の変化での振動の確認はできなかった。 $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 5 : 1$  の時は4回中1回、 $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$  のときは5回中3回、振動反応が起こった。この振動は周期が1秒未満と短い、周期的に気体が発生しているのがはっきり確認できた。電流量の変化での振動の確認は、電流量が小さすぎてできなかった。この振動は数十秒しか続かず、振動後  $\text{NO}_2$  を発生させながら鉄板が激しく溶解した。 $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 2 : 1, 8 : 1, 20 : 1$  は1回ずつ行ったが、いずれも振動反応は起こらなかった。

### 実験2 水を少量加えた濃硝酸での振動の再現

濃硝酸に鉄を入れても振動反応は起こらないが、電圧が安定してからさらに水を  $0.2\text{mL}$  加え（計  $0.4\text{mL}$ ）、鉄板を上下に揺すって静置すると、電圧が下がり始め、やがて振動が始まった。この振動は長い時間安定して続いた。この方法での振動の再現性は16回中11回であった。この振動の電圧の変化を図5に示す。振動の周期は約2分であった。この実験は5～8月に行われたものであるが、10月に同様の実験を行うと振動を再現できなかった。そこで、マグネチックスターラーを用いて永続的に溶液内に流れを起こすと振動が確認できた。このとき、鉄板の一部だけが振動反応することがあった。

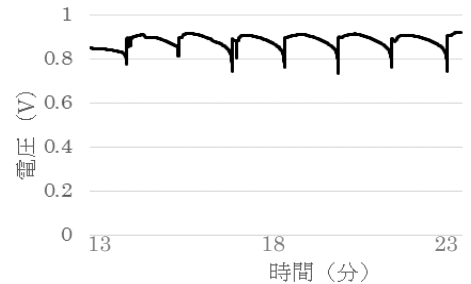


図5 振動反応時の電圧

### 実験3 振動反応における鉄の酸化皮膜の変化

図6の分極曲線において、酸化皮膜を形成させて不動態にした鉄では、 $-740\text{mV}$  あたりにピークがあるように見える。振動直前の鉄では、このピークはほとんど見られなかった。

### 実験4 濃硝酸に鉄板を入れての振動の確認

鉄板を取り出し、蒸留水で洗って再度浸す作業を数回繰り返すと、周期が1秒未満の振動反応が見られた。鉄板表面を、下から上に向かって無色の気体が瞬時に発生する反応が繰り返され、徐々に反応の間の時間が短くなり、最後は  $\text{NO}_2$  が発生し、鉄が硝酸に激しく溶解した。振動の継続時間は数秒から約80秒だった。

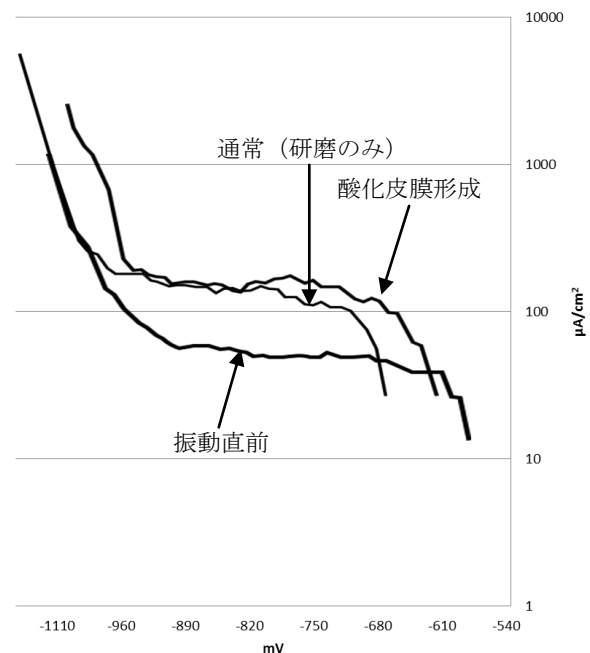


図6 分極曲線

## 7. 考察

### 実験1 硝酸濃度と振動の再現

濃度の薄い硝酸 ( $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 5 : 1, 1 : 1$ ) では周期1秒以下の短い振動反応、濃度の濃い硝酸 ( $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 10 : 1$ )

では周期1～2分の長い振動反応が起きる。濃度の薄い硝酸では不動態ができにくいいため、不動態よりも活性態が優勢になる。そのため、振動周期が短く振動時に多量の気体が発生し、振動が長続きしない。それに対して、濃度の濃い硝酸では不動態が安定するので振動の周期が長くなり、壊れてもすぐに酸化皮膜が形成されるため、振動反応も一瞬で起こる。

## 実験2 水を少量加えた濃硝酸での振動の再現

実験1で電流量が小さく、振動が確認できないことがあったため、電圧の計測に切り替えて実験した。

不動態となった鉄板を上下に揺ることがきっかけとなり、振動が始まることを発見した。上下に揺ることで、酸化皮膜が溶け出しやすくなり振動が始まると考えられる。これは石渡氏の研究の「電極面下で下降流が生じ、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ が拡散だけでなく、下降流によっても持ち去られる。この下降流が生じているとき、振動が安定する」という記述と一致している。この操作により、振動反応の再現性を高めることができた。

電圧は振動後徐々に下がって、振動直前に急激に下がる。その後反応が起こると急上昇する。これは徐々に酸化皮膜が無くなっていき、それが無くなると反応が起きて、再度酸化皮膜が形成されることを示している。10月に同様の操作を行っても振動が再現できなかったのは、気象条件などが影響している可能性があると考えている。マグネチックスターラーで攪拌すると再現できたことから、電極周囲の溶液の流れが振動の安定性に関係していることが分かる。

## 実験3 振動反応における鉄の酸化皮膜の変化

振動直前に酸化皮膜が無くなっていくことを確認するためにこの実験を行った。酸化皮膜ができて不動態になった鉄板にみられる-740mV付近のピークは(図6)、酸化皮膜が還元されることによって生じたものと思われる。振動直前の鉄板には水中研磨した鉄板と同じく、このピークがほとんどなく、振動直前に酸化皮膜が減少していることを示している。ただ、この分極曲線のピークは小さいため、断定するにはさらなる検証実験が必要である。

## 実験4 濃硝酸に鉄板を入れての振動の確認

少量の水が加わらないと振動が起こらないことがわかった。鉄板が水で濡れているため、活性態が優勢で周期が短く、短時間しか継続しない振動になったと考えられる。

## 8. 結論

鉄-硝酸の化学振動反応は硝酸の濃度が大きいと不動態が長く保持され、周期の長い振動になる。濃度小さいと周期が短く、鉄の状態が不安定で振動が長続きしない。少量の水を加えた濃硝酸中で鉄板を上下に揺らすことによって、周期の長い鉄-硝酸の振動反応を高確率で起こすことができるようになった。鉄板の周囲に流れを作ることにより、酸化皮膜が溶解して振動が始まる。溶液を攪拌することによって流れを作っても振動が始まる。断定するにはさらなる検証が必要であるが、振動直前に酸化皮膜が無くなっていることを示す分極曲線が得られた。振動の再現性にはまだ課題が残っているため、今後さらに再現性を高めるために、より細かい条件を調べて行きたい。

## 9. 謝辞

まずは、本研究全般に関してご指導いただいた顧問の富田一茂先生、いつも実験環境を整えて下さった実験助手の里知十世先生に厚く感謝申し上げます。また、ポテンシオスタットの使用方法や実験に関する助言を下された北海道大学大学院工学研究院准教授の坂入正敏先生、本校化学部の浅野弘靖先輩にも感謝申し上げます。

## 10. 受賞にあたって

今回、このような名誉な賞を頂けたことを大変光栄に思います。この受賞を一つの糧として、これからも研究を進めていきたいです。また、北海道高等学校総合文化祭の北海道代表に選出されました。よい発表ができるよう、日々精進していきたいと思います。このたびは、本当にありがとうございました。

## 11. 参考文献

- 1) 石渡信吾(2001). 鉄-硝酸反応における化学振動 平成12年度横浜国立大学教育研究高度化事業シンポジウム複雑系-非線形系の数理モデルとその工学的応用 19-24