

掃除・洗濯の知識講座（２）：「アルカリ性汚れを酸で中和」は間違い

です② ～鉄さび汚れの場合～

横浜国立大学 大矢 勝

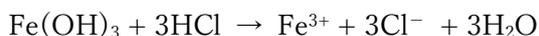
【要点】

- ・鉄さびは水に溶解しないので「アルカリ性」という表現は不適
- ・鉄さび（３価の鉄イオン）を溶解するには強い酸性条件が必要なので「中和」も不適
- ・「中和」ではなく、過剰の酸成分 H^+ による「ルシャトリエの原理」で解釈すべき

【反応式自体は中和反応のようだが】

鉄さび汚れも水垢（炭酸カルシウム主体）と同様に酸で除去することの多い汚れです。この鉄さび汚れを酸で除去するメカニズムについても、鉄さび汚れはアルカリ性、それを酸で中和して取り除くとする説明をよく見かけます。ただ、炭酸カルシウムの場合と比べると中和説に説得力がありそうにも見えますので、ここで情報を整理しましょう。

鉄さびは鉄の酸化物であり、特に３価の鉄イオン（ Fe^{3+} ）と酸素が種々の形で結びついたものが主成分です。酸化鉄（Ⅲ） Fe_2O_3 、水酸化鉄（Ⅲ） $Fe(OH)_3$ 、オキシ水酸化鉄（Ⅲ） $FeOOH$ などです。最も分かりやすい水酸化鉄（Ⅲ）を例に塩酸で溶解する反応を考えてみましょう。



反応式から見ると強塩基と強酸の反応で、水分子も生成されるので立派な中和反応に見えます。鉄さびがアルカリ性の物質だと表現するのも当然のように思えます。しかし、これを中和反応だと片付けてしまうと厄介なことが起こってきます。

【中和反応よりもルシャトリエの原理による解釈】

化学反応における量的関係を取り扱う化学量論の視点からは、 $Fe(OH)_3$ と HCl は 1:3 の割合で反応することになります。この 1:3 は重量比ではなく分子、原子、イオン等の個数の比を表し、通常はモルという単位で表すモル比になります。その酸と塩基の反応時の量的関係を利用して酸や塩基の定量に応用するのが中和滴定です。

ところが酸化鉄を塩酸で溶解しようと、 $Fe(OH)_3$ の 3 倍量（モル比）の塩酸を加えてもほとんど酸化鉄は溶解しません。実は、炭酸カルシウムの溶解の説明で取り上げたルシャトリエの原理がこの場合も当てはまることになります。 $Fe(OH)_3$ は Fe^{3+} イオンと OH^- イオンがイオン結合で引き付け合ってイオン結晶を生成している状態です。水中に少量の H^+ イオンが存在したとしても、水酸化鉄の中の OH^- を引き抜いて反応することはありません。

水中に多量の H^+ イオンが存在することで、 H^+ イオンを少なくしようとする推進力が生ま

れ、イオン結晶として安定化している OH^- を引き抜いて反応することができるのです。しかも、その際に他の陰イオンと結びついて結晶になりやすい Fe^{3+} を結晶化させないため、工夫が必要になります。具体的には H^+ が過剰な状態（強い酸性状態）に液性を保って、酸素イオンや水酸化物イオンと Fe^{3+} が結びつかないように保護してやる必要があります。

【アルカリ性や中和との表現は避けるべき】

もともとアルカリ性とは水溶液の性質を示す用語です。鉄さびは水に溶けないから困る汚れなので、アルカリ性との表現自体に無理があります。酸・塩基反応の塩基と表現することはできますが、掃除や洗濯の話題で出てくる酸性・アルカリ性という用語は、その水溶液の pH が低いか高いか示す場合が大部分です。実は、化学反応で使う酸・塩基という用語はカバーする範囲が広く、水分子ですら反応によっては酸あるいは塩基として働きます。しかし、水を酸性物質だとか、アルカリ性物質だとか表現するのはおかしいですね。鉄さびの溶解現象も酸・塩基反応の一種としてみなすことは正しいのですが、そこから「アルカリ性汚れを酸で中和する」に結びつけてしまうのは飛躍が大きすぎます。

つまり、鉄さびは水に溶けないために酸性でもアルカリ性でもない状態、それを強い酸性条件に曝して溶解するのが酸による鉄さび汚れの溶解メカニズムです。中和ならば、酸の強弱に関係なくモル比で釣り合う酸を与えれば反応は進むはずですが、しかし、鉄さび汚れの除去に適した酸もあれば適さない酸もあります。むしろ適する酸の種類が少ないので洗浄の世界では困っているのです。それを「酸ならばどれも良いのだろう」と連想させる「中和」で片付けてしまうのは、いくら何でも乱暴過ぎますね。

一般に酸性或いはアルカリ性の状態になると物質はイオン化して水に溶けやすくなります。中和というのは酸性やアルカリ性の状態を中性に近づける場合が一般的です。中性に近づくとイオン性が低下して水溶性は低下するというのが一般的傾向です。中和して水に溶けやすくなるというのは大きな誤解に結びつきやすい表現ですので、「科学」や「化学」を尊重した説明を行う場合は避けるべきです。

【還元作用が関与する場合も】

なお、鉄さびの除去の場合は酸による溶解という側面以外にも興味深い点があります。鉄イオンには3価の陽イオン Fe^{3+} と2価の陽イオン Fe^{2+} の2つの種類のイオンがあります。 Fe^{2+} は水にある程度溶けますが、 Fe^{3+} は中性～アルカリ性条件ではほとんど溶けません。なので、水に溶解している鉄分というのは大部分が Fe^{2+} なのです。これが酸化されると Fe^{3+} になって水溶性を失って析出するわけです。なお、 Fe^{2+} のさびは黒さび、 Fe^{3+} のさびは赤さびになる場合が多いです。

すると、鉄さびの除去方法として強い酸で溶解する以外にも方法があることがわかります。 Fe^{3+} を Fe^{2+} に変化させてやればよいのです。漂白剤には塩素系漂白剤や酸素系漂白剤のほか還元漂白剤というものがありますが、その用途の一つに鉄さび汚れの除去が含まれ

ます。 Fe^{3+} を還元すると Fe^{2+} に変化して水に溶けるようになるのです。

鉄さび除去によく用いられる酸としては塩酸とシュウ酸が挙げられます。塩酸は鉄さびのほか水垢のカルシウム系汚れもよく溶解するので有用ですが、腐食性が激しいので被洗物を痛めやすいことが欠点に挙げられます。シュウ酸は酸としての性質以外に還元剤としての働きもあり鉄さび汚れを有効に取り除きます。但し、シュウ酸は3価の Fe^{3+} はよく溶かすのですが、還元された Fe^{2+} と反応してシュウ酸鉄(Ⅱ)になると水溶性が大きく低下して析出してしまいます。処理をして放置は禁物です。またカルシウムイオンと結びついたシュウ酸カルシウムはほとんど水に溶解せず、またその針状結晶の毒性が強いということで劇物に指定されています。使用する場合には注意が必要です。

2019年8月17日