

炭素による酸化銅の還元について

東京都立小石川中等教育学校 4年
岡崎 めぐみ

1 研究の動機

中学生のときに、私は授業で酸化還元反応について教わった。私は実際に酸化銅(II)を還元させてみようと思い、最初に活性炭と木炭を用いて、教科書の通りに実験を行ったところ、活性炭を用いたとき、酸化銅(II)は全く還元できず(写真1)、木炭を用いたときは還元することができた(写真2)。



写真1：木炭での結果



写真2：活性炭での結果

この実験から、炭に含まれる不純物や、炭に含まれる水分などが酸化銅(II)を還元するための重要な条件になるのではないかと考えた。そして、いろいろな食品から炭を自分でつくりて研究を行った。炭をつくるために用いた食品はバナナ、ニンジン、キャベツ、レモンの4種類で、結果はそれぞれの炭で全く異なった。一番反応が良かったのはキャベツの炭で、次いでレモン、ニンジン、バナナの炭といった順であった。

研究をもっと深めていくにあたり、最初に行った活性炭を用いた実験を再度行い、酸化銅(II)がどのように還元されるか調べた。すると、2か月前には銅に還元されなかった酸化銅(II)が見事に還元された結果となった(写真3)。

なぜ同じ活性炭を用いたにも関わらず結果が変わったのか、なぜ反応が起きるときと起きないときがあるのか不思議に思った。



写真3：活性炭での結果(2ヶ月後)

中学校の理科の教科書に記載されている炭素による酸化銅の還元は、 $2\text{CuO} + \text{C} \rightarrow 2\text{Cu} + \text{CO}_2$ の化学反応式のもと、酸化銅が炭素によって銅に還元されるということしか書かれていない。しかし、私は還元反応にはもっと複雑なメカニズムが隠されているのではないかと思い、そのメカニズムが知りたくて今回いろいろと実験をしたのでここに報告する。

2 研究の目的

炭素による酸化銅(II)の還元反応がどのように起こっているのか、そのメカニズムを調べる。

3 本研究の検討事項

- 本研究では、以下の2点を検討した。
- (1)炭素に含まれる水分の影響について
 - (2)炭素による還元反応のメカニズムについて

4 予備実験

予備実験 1

今回の研究を始めるにあたり、炭によってどのような結果の違いがあるのか、まずは食品から炭をつくって実験を行った。また、文献で、古代の人類は塩基性炭酸銅が主成分である、マラカイトという石から銅を精錬したという記述を見つけたので、この実験では酸化銅(II)ではなく、塩基性炭酸銅(II)を用いて実験を行った。

・使用した薬品、器具

塩基性炭酸銅(II) バナナ ニンジン キャベツ レモン スチール缶 スタンド
ガスバーナー 三脚 マッチ アルミ箔 薬さじ 試験管 電子天秤 時計

・実験方法

炭の作成

- ① スチール缶に、炭にしたい食品をすきまなくつめた。
- ② アルミ箔でスチール缶にふたをし、ガスバーナーで強熱をして、蒸し焼き状態にした。しばらくすると、アルミ箔に開けた穴から可燃性のガスが出てくるので、ガスバーナーをもう一つ用意し、そのガスを燃焼した。

(材料：バナナ・ニンジン・キャベツ・レモン)



写真4：炭の作成 実験装置

作成した炭による塩基性炭酸銅(II)の違いについて

- ① 塩基性炭酸銅(II) 0.50g と、作成した炭のそれぞれ一種類 0.10g を混ぜ、試験管に入れた。
- ② ガスバーナーで 3 分間加熱した。
- ③ 加熱後の見た目の観察を行った。

・実験結果

実験で用いた 4 種類の炭の中で、一番銅に近い色に変化したのはキャベツの炭を用いたときで、次いでレモン、ニンジン、バナナの炭を用いたときとなった。キャベツの炭で還元したときは金属光沢が確認でき、バナナの炭で還元したときはほぼ真っ黒なままの状態だった。

レモンの炭を用いたときは赤色に変化していたことから、酸化銅(I)で反応が止まっていると考えられる。



写真5：キャベツ



写真6：レモン



写真7：ニンジン



写真8：バナナ

※見た目だけでなく、反応前と反応後の質量の差で反応の進み具合を比較しようと考えたが、加熱後の質量は少しの時間ですぐに変化してしまうことがわかった。また、実験室にある1/100単位の電子天秤ではその差を比較することが困難である。質量の差で比較する方法以外も検討したが、見た目の違いが最も小さな差を見極めることができたため、今回は見た目だけの比較となった。

予備実験2

予備実験1の結果から、炭に含まれる不純物が反応に影響を与えていたのではないかと考え、実際にカルシウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩の試薬を混ぜて実験を行った。

・使用した薬品、器具

酸化銅(II) 塩化カルシウム 塩化カリウム 塩化ナトリウム 木炭 スタンド
ガスバーナー マッチ 試験管 薬さじ 時計 電子天秤 ガラス棒 試験管ばさみ

・実験方法

- ① 試験管に酸化銅(II)を0.50gと、木炭0.20gを入れた。
- ② その中に、塩化カルシウム、塩化カリウム、塩化ナトリウムのどれかを0.005g入れた。
- ③ スタンドにセットし、ガスバーナーで5分間加熱した。
- ④ ①をそのまま加熱したものと比較した。

・実験結果

塩化カルシウムを加えたとき、一番よく還元できた。また、塩化ナトリウムと塩化カリウムを加えたときは両方とも同じくらいの反応だった。しかし、金属塩を加えたものはいずれも、木炭のみで酸化銅(II)を還元させたときより反応が良かった。



写真9：塩化カルシウム



写真10: 塩化カリウム



写真11：塩化ナトリウム

予備実験まとめ

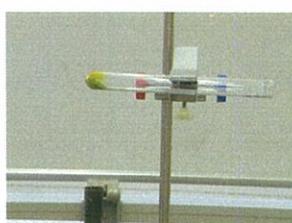
以上の予備実験から、炭に含まれている不純物が反応の結果を大きく左右していることがわかった。まだ詳しいことはわからないが、今回検討した3種類の金属以外にも、反応に影響を与えていた金属塩があることも考えられる。

5 研究方法および研究結果

(1) 炭素に含まれる水分の影響について

・使用した薬品、器具

酸化銅(II) 活性炭 ガスバーナー マッチ 試験管 電子天秤
スタンド 試験管ばさみ 薬包紙 時計 薬さじ



・実験方法

- ① 酸化銅(II)と状態の異なる活性炭を用意した。

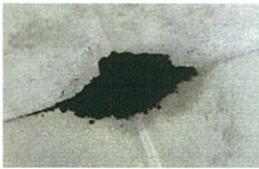
状態①：活性炭(湿)…試薬瓶に入っていたそのままのものを
使用した。

状態②：活性炭(乾)…ガスバーナーで加熱して乾燥させ、放冷したもの用いた。

写真12: 実験装置の様子

- ② 酸化銅(II) 0.50g と活性炭 0.10g を用意し、試験管に入れた。
- ③ ガスバーナーで 3 分間加熱して、色の変化を調べた。

・実験結果

| 条件 1 | 条件 2 |
|---|--|
|  |  |
| 写真 13 : 活性炭(湿) | 写真 14 : 活性炭(乾) |
| ほとんど変化がないように見えたが、よく観察すると少しだけ赤色に変化していた。 | 全く変化がなかった。 |

(2) 炭素による還元反応のメカニズムの検討

(確認実験)

炭素を用いて物質を還元するとき、炭素が一酸化炭素に変化して、一酸化炭素が物質を還元すると文献に記載されていた。ここで、一酸化炭素自体を発生させたとき、酸化銅(II)がどのくらい還元されるのかを確認するために実験を行った。

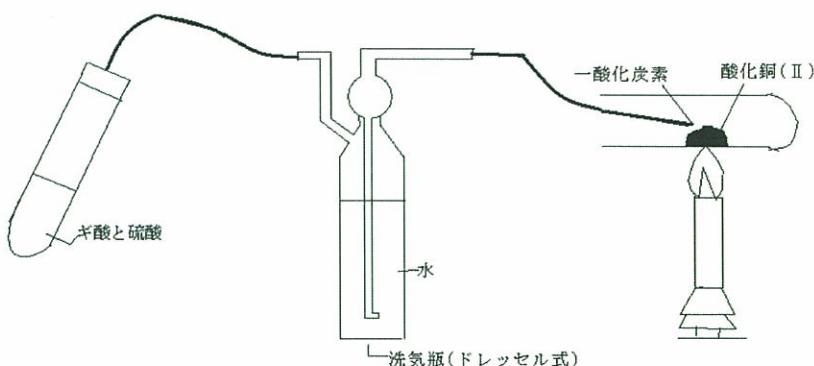
一酸化炭素による還元反応

・使用した薬品、器具

硫酸 ギ酸 酸化銅(II) 木炭 試験管 洗気瓶(ドレッセル式) スタンド
ガスバーナー マッチ 駒込ピペット ゴム栓 ゴム管 窒素ボンベ

・方法

- ① 硫酸 3.0mL とギ酸 3.0mL を試験管に入れ、反応させて一酸化炭素を発生させた。
- ② 下の図のように実験装置を組んだ。発生した一酸化炭素中に含まれるギ酸を取り除くために、水を入れた洗気瓶(ドレッセル式)に通した。
- ③ 試験管の中に酸化銅(II)を入れ、その試験管に一酸化炭素を通した。
- ④ 一酸化炭素を発生させながら、酸化銅(II)をガスバーナーで加熱して、酸化銅(II)が還元されるかどうかを調べた。



・結果

加熱している際、しばらくすると酸化銅(II)が赤熱状態になり、銅の金属光沢が確認できた。また、一酸化炭素を発生させる前の試験管内には空気が存在していて、発生した一酸化炭素が試験管内の酸素と化合して二酸化炭素になってしまふと、一酸化炭素による反応は起きない。反応をより進めやすくするために、市販の窒素のスプレー缶で、窒素を充満させて実験を行つてみたが、充満させないと特に結果の差はなかった。



写真 15：実験結果

一酸化炭素を用いたとき、活性炭を用いたときに比べて酸化銅(II)はかなり鮮やかに還元された。今回の実験より、炭素が還元反応を起こすときのメカニズムは、仮説として次の二点が考えられる。

仮説① 炭素が一酸化炭素には変化せず、直接、酸化銅(II)の酸素と化合して二酸化炭素となり、酸化銅(II)が還元される。

仮説② 炭素が試験管内の空気と反応して、炭素の一部が一酸化炭素となり、一酸化炭素が酸化銅(II)を還元する。

この仮説のどちらが正しいのかを追究するために、以下の実験を行つた。

炭素による還元反応

～二酸化炭素の充満における反応～

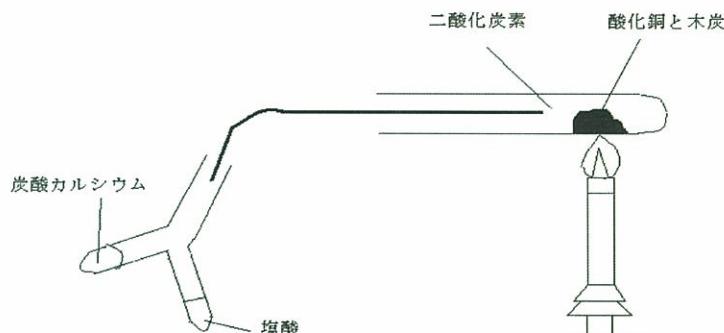
試験管内に二酸化炭素を充満させて実験を行い、反応が起こるかどうか調べた。

・使用した薬品、器具

塩酸 炭酸カルシウム 酸化銅(II) 木炭 試験管 ゴム栓 ゴム管 スタンド
ガスバーナー マッチ 駒込ピペット 薬さじ 二股試験管

・方法

- ① 二股試験管に塩酸と炭酸カルシウムを入れた。
- ② 試験管の中に酸化銅(II)を 0.60g と木炭を 0.40g 入れて、①と接続した。
- ③ ①を反応させて二酸化炭素を発生させ、試験管に充満させた後、試験管を加熱し、反応の経過を見た。



・結果

加熱中に赤熱状態にはならなかったが、酸化銅(II)は還元された。金属光沢も確認できた。



写真 16：実験結果

～窒素の充満における反応～

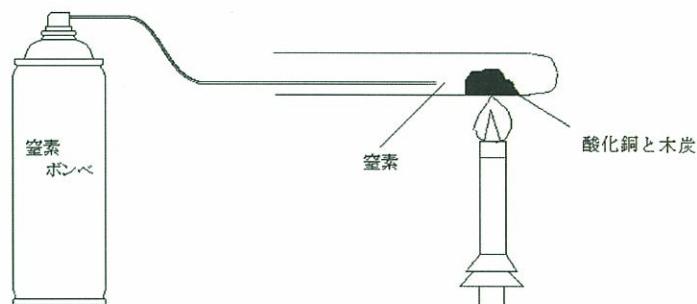
試験管内に窒素を充満させて実験を行うことにより、炭素が酸化銅(II)をどれくらい還元するのかを調べるために、次のような実験を行った。

・使用した薬品、器具

窒素ボンベ 酸化銅(II) 木炭 スタンド ガスバーナー マッチ

・方法

- ① 試験管の中に酸化銅(II)を 0.50g と木炭を 0.20g 入れた。
- ② 試験管にボンベで窒素を吹き込みながら、ガスバーナーで酸化銅(II)と木炭を 3 分間加熱した。



・結果

試験管の底にある酸化銅(II)(ガスバーナーの火の真上の部分)は色の変化が確認でき、銅が生成されたが、窒素を吹きつけた部分(表面近く)は変化がなかった。赤熱はせず、空気中で実験を行ったときよりか酸化銅(II)は変化しなかった。



写真 17：実験結果

～炭素と二酸化炭素の反応～

二酸化炭素の充満における実験の際に、二酸化炭素と炭素のみを加熱すると、一酸化炭素が発生している可能性もあるので、一酸化炭素報知器を取り付け、二酸化炭素ボンベを用いて実験を行った。

・使用した薬品、器具

木炭 二酸化炭素ボンベ スタンド 試験管 マッチ ガスバーナー ゴム管 ゴム栓
一酸化炭素報知器 ガラス管

〈使用した一酸化炭素報知器(Kidde 社製 KN-COB-B-LS モデル)〉

Technical Specifications

| | |
|--------------------|--------------------------------|
| Part Number: | 900-0235 |
| Model: | KN-COB-B-LS |
| Power Source: | 3AA Batteries |
| Sensor: | Electrochemical |
| Audio Alarm: | 85db at 10ft |
| Temperature Range: | 40°F(4°C) to 100°F(38°C) |
| Humidity Range: | 10%~95% relative humidity (RH) |
| Size: | 3.0" × 5.0" × 1.5" |
| Weight: | .44 lbs with battery |
| Interconnects: | No |
| Warranty: | 7 year limited |

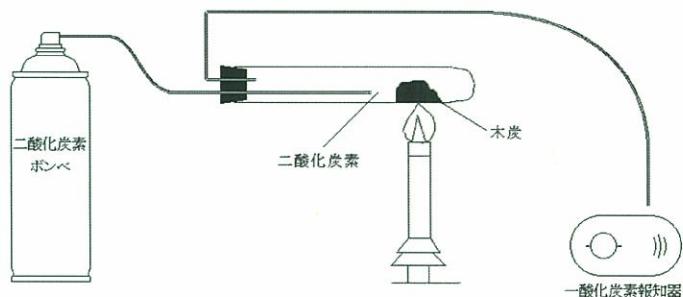


写真 18 : Kidde 社製
KN-COB-B-LS モデル

※この一酸化炭素センサーは、東京大学名誉教授の大木道則先生にご購入いただいた。入手してくださった大木先生に感謝いたします。

・方法

- ① 試験管の中に木炭を入れた。
- ② 二酸化炭素ボンベで、試験管に二酸化炭素を充満させた。
- ③ 発生した気体をガラス管に通し、一酸化炭素報知器が鳴るかどうか調べた。



・結果

発生した気体を近づけると、すぐに「ピピッ」という音が鳴り、しばらくして再び一酸化炭素を検知したときの「ピッ」という音が鳴った。

6 考察

(1) 炭素に含まれる水分の影響について

今回の実験結果から、炭素による酸化銅(II)の還元反応では水分の影響が大きく、水が存在している方が反応は進みやすいと考えられる。水がどのように反応に関係しているかについては、2つの理由が考えられる。

1つ目は、実験で用いた酸化銅(II)と活性炭はいずれも固体試料であるから、反応が起こるときには、2つの試料が接触している部分のみしか反応は起こらない。しかし、そこに水が存在すると、水は液体または気体であるため、2つの試料の間に入り込み、反応の介在の役目をする。ここで、反応が起こる確率、つまり、反応が起きる表面積が広くなり、反応が起こりやすくなるということである。

2つ目は、水そのものが反応するということである。水の中の水素の酸化数は+1、酸素の

酸化数は-2である。水は酸化も還元もされると考えられる。つまり、水が存在することにより、水自体が反応し、何らかの形で、酸化銅(II)を還元したか、炭素を酸化したことが考えられる。

以上の2つの理由を考察したが、どちらの理由が主なものかを今後検討していきたい。また、今回実験を行ってみて、試料に水を含んでいるかどうかの確認が非常に難しいことがわかった。水を含んでいるかどうかは、実際に加熱をしてみないとどの程度の水分を含んでいるのかわからない。さらに、水分をゼロにして実験を行うことは空気中の湿度をゼロにするということであり、非常に困難であると考えられる。

(2) 炭素による還元反応のメカニズムの検討

一酸化炭素による還元反応について

今回の確認実験を通じて、一酸化炭素は優れた還元剤であり、一酸化炭素が生成していれば、酸化銅(II)は確実に銅まで還元されることが考えられる。しかし、今回の実験からは一酸化炭素が存在しなければ絶対に酸化銅(II)は還元されないと言い切ることはできない。そこで、炭素による酸化銅(II)の還元反応のメカニズムにおいて、2つの仮説を考えた。

仮説① 炭素が一酸化炭素には変化せず、直接、酸化銅(II)の酸素と化合して二酸化炭素となり、酸化銅(II)が還元される。

仮説② 炭素が試験管内の空気と反応して、炭素の一部が一酸化炭素となり、一酸化炭素が酸化銅(II)を還元する。

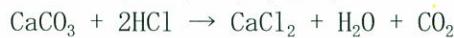
炭素による還元反応について

～二酸化炭素の充満における反応について～

この実験を行った理由は、試験管内を二酸化炭素で満たすことによって、炭素を一酸化炭素に変化させない条件をつくるためである。しかし、実験と平行して、文献を調査したところ、1000°C以上であれば炭素と二酸化炭素が化合して、一酸化炭素が生成すると記述されていた。試験管内の温度が確実に1000°C以上になっているかは今回の実験で確認することはできなかつたかが、用いたガスバーナーを炎の最高温度をK型熱電対で測定したところ、1200°C前後であった。補正していない値であるが、試験管のガラスを通して、確実に試験管内が1000°C以上になっているとは言い切れず、1000°C付近であることは確実であるということしかわからなかつた。この実験結果からは、先に述べた仮説のどちらも否定できないと考えることができる。

1000°C付近の温度の中で、二酸化炭素が炭素と反応して一酸化炭素になり、還元反応を進めていることも否定できない。また、炭素と酸化銅(II)の接触部分で、炭素が酸化銅(II)の酸素を直接奪っていることも考えられる。

今回、炭酸カルシウムと塩酸を用いて二酸化炭素を発生させた。これより、二酸化炭素が発生する際に、二酸化炭素と同時に水も発生していることがわかる。



先に述べた水の作用も考えられることから、水が存在することによって、反応がさらに促進されたとも考えられる。

～窒素の充満における反応について～

二酸化炭素で満たした実験に比べ、炭素が窒素と反応して一酸化炭素を生成することは考えられない。実験結果より、窒素中では空气中や二酸化炭素中で実験したときより反応は遅かつたが、酸化銅(II)は銅に還元された。このことから、仮説①のメカニズムが起こっていることが考えられる。しかし、一酸化炭素の生成はこの実験でも否定できない。炭素が酸化銅(II)の酸素を奪う際に、炭素が一酸化炭素になるという考えである。

～炭素と二酸化炭素の反応について～

この実験は、先の実験で二酸化炭素を炭酸カルシウムと塩酸を用いて発生させると水が生じてしまい、条件設定がうまくいかないということと、一酸化炭素の炭素の発生の有無を確認する目的でこの実験を行った。

結果から、一酸化炭素報知器が反応したことにより、一酸化炭素は発生したということがわかった。センサーの作動状況より、発生した一酸化炭素は極少量である。このことから、発生した一酸化炭素のみで酸化銅(II)は還元されたとは言い切れないと考える。

今回行った、それぞれの実験についての考察を通じて考えられることは、以下の通りである。

炭素による酸化銅(II)の還元反応は、一酸化炭素が発生すれば反応は促進される。しかし、反応メカニズムを考えたときに、すべて一酸化炭素による還元反応であるとは言い切れない。

実験を進める際に2つの仮説をたて、どちらが起こっているかを検討しながら実験を進めたが、様々な実験を通じて考えられることは、2つの仮説のどちらもおこっているということである。そして、水が存在するときには、さらに、水が関与した3つ目の反応メカニズムも起こっているのではないかと考えられる。

日頃の化学の授業や文献を調べる中で、1つの現象が起こるときに理由は1つであると考えがちである。しかし、今回の研究を通じて考えたことは、理由は1つではなく、いくつもの理由があり、さらにいろいろな反応が複雑に絡み合って1つの現象をつくりあげているのではないかということである。もしかしたら、実験条件の設定が未熟なための間違があるかもしれないが、私の結論は、先に述べた少なくとも3つのメカニズムが起こっているのではないかという結論である。

まだまだ研究は途中であり、調べることはたくさんある。今後、さらに研究をすすめていきたい。

7 今後の課題

今回の実験が科学的に弱いところは、結果を視覚に頼ったところである。現在、銅の存在量を科学的に確認する方法を検討中である。具体的には銅の定量法として、キレート滴定を検討している。この確認方法がうまくいけば、もう少し反応のメカニズムがわかるのではないかと考えられる。条件によっては、今回結論づけた3つの理由についても、どの理由が一番起こっているか、理由がもう少し絞れる可能性もある。

8 参考文献

- ・滝川洋二・編著 発展コラム式 中学理科の教科書 第1分野 講談社出版 2008年
- ・ト部 吉庸・著 理系大学受験 化学I・IIの新研究 三省堂出版 2007年