

銅と濃硫酸との反応により生じる黑色物質の成分分析

松浦 紀之

1. はじめに

銅は電気伝導性や熱伝導性が高いため、電線などの電気材料や調理器具に用いられる。また、他の金属などと混ぜ合せて合金とし、硬貨や装飾品、楽器など身近なものに多く利用されている。

高等学校の「化学基礎」、「化学」の教科書における銅の取り扱い、元素の存在の確認としての炎色反応実験や酸化還元反応の例、代表的な遷移元素として単体や銅化合物の性質や反応がある。また、アルデヒドの検出に用いられるフェーリング溶液には、銅(II)イオンが含まれる。

非金属元素の単元では、銅に濃硫酸を加えて加熱すると、二酸化硫黄 SO_2 が発生することを学習する。



実験では、二酸化硫黄の発生とともに反応容器の中に黑色の粉末が生じる場合がある^{1,2)}。この黑色粉末の主成分は硫化銅(II)であり、他の組成の物質も含まれていることが報告されているが、詳細は不明である³⁻⁵⁾。そこで、黑色粉末の化学組成を決定したいと考え、黑色粉末の生成条件の検討や黑色粉末中に含まれる元素の定量実験を行ったので報告する。

2. 実験

(1) 実験材料・装置

銅板(99.9%)は厚さ0.30 mmのものを用いた。濃硫酸は、試薬特級(キシダ化学, 98%)を用いた。硫化銅(II)はアンプル管の試薬(三津和化学, 99.5%)を用いた(開封後は、サンプル管に窒素注入して保存した)。その他の試薬は、購入したものをそのまま用いた。溶液のpH測定は、pHメーター(HORIBA B-211)およびpH試験紙(狭領域型のpH4.0~7.0, pH7.2~9.7)を用いた。

(2) 銅と濃硫酸との反応

100 mL ナス型フラスコに40 mL (0.75 mol) の濃硫酸を入れ、油浴中で180 °Cに加熱した。温度が一定になったところで1 cm×1 cmに切断した銅板16.0 g (0.252 mol)を入れた。次第に銅の表面より気体が発生した。一定時間加熱後に冷却し、300 mLのイオン交換水を入れた500 mL ビーカー中に駒込ピペットを用いて少しずつ入れた。これを吸引ろ過(ADVANEK No.5C)してイオン交換水で洗浄したあと、自然乾燥させた。乾燥後、未反応の銅板と黑色粉末とに分け、それぞれの質量を測定した。

(3) 銅の定量法の検討

[ヨウ素滴定による方法]⁶⁾

100 mg (1.00 mmol) の硫化銅(II)に濃硝酸1.0 mLを加え、120°Cの油浴中で加熱することで、硫化銅(II)を溶解させた(青色溶液になり、硫黄と思われる少量の黄色の固体が生じた)。これに濃硫酸1.0 mLを加え、120°Cの油浴中で褐色の気体が発生しなくなるまで、加熱した。冷却後すると白色の結晶が生じた(おそらく硫酸銅(II)無水塩)。100 mL ビーカーに反応液を入れ、10 mLのイオン交換水で希釈後、ろ過をして得られたろ液を温めながら10%炭酸ナトリウム水溶液20 mL加えて溶液のpHを7にした。冷却後、氷酢酸を加えて溶液のpHを3にした。この溶液にヨウ化カリウム1.0 gを加え

て、濃褐色の溶液にした後、0.100 mol/L のチオ硫酸ナトリウム水溶液（ヨウ素酸カリウム標準溶液を用いて濃度決定した）で滴定した。チオ硫酸ナトリウム水溶液を滴下していき、溶液の褐色が薄くなってから指示薬のデンプン水溶液を加え、ヨウ素デンプン反応の青色が無くなった点を終点とした。[キレート滴定による方法]⁷⁾

45 mg (0.47 mmol) の硫化銅(II)に 6.0 mol/L の硝酸を加え溶解させた。イオン交換水を加えて全量を 40 mL にして、このうち 10 mL をホールピペットで測りとり、イオン交換水 65 mL とエタノール 25 mL を加えて全量を 100 mL にした (0.12 mmol の Cu^{2+} を含む)。これに 1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール (PAN) 指示薬 (0.1% エタノール溶液) を 3 滴加えて、80°C の水浴中で攪拌しながら、0.0100 mol/L のエチレンジアミン四酢酸 (EDTA) 水溶液で滴定した。赤色の溶液が黄緑色になった点を終点とした。

(4) 黒色粉末中の銅の定量

操作(2)の黒色粉末 150 mg を 50 mL ナス型フラスコに入れ、これに濃硝酸を 1.0 mL 加えて油浴で加熱した。濃硫酸を 1.0 mL 加えて褐色の気体が発生しなくなるまで加熱すると、白色沈殿が生じた。この白色沈殿を含んだ溶液を、駒込ピペットを用いて少しずつ 100 mL ビーカーの中のイオン交換水 50 mL に入れると、白色沈殿は溶解し青色溶液となった (溶液①)。同時に生じた黄色の固体を取り除き、10%炭酸ナトリウム水溶液を加えて中和したのち、溶解している二酸化炭素は加熱することで除去した。これを冷却してから硫酸を数滴加えて液の pH を酸性にした。この溶液にヨウ化カリウム 0.60 g (3.6 mmol) を加え、0.100 mol/L のチオ硫酸ナトリウム水溶液により滴定した。溶液が褐色から淡黄色となったところで 1%デンプン水溶液 2 mL を加え、青紫色が消えたときを終点とした。

(5) 黒色粉末中の硫黄の定量

ホットプレートスターラーで溶液①を沸騰させ、激しく攪拌しているところに 1.0 mol/L の塩化バリウム水溶液 40 mL (0.040 mol) をビュレットで 1 滴ずつ加えた。この溶液を 60 °C に保ちながら 2 時間放置した後、生じた白色沈殿 (硫酸バリウム BaSO_4) をろ過して乾燥させ、得られた沈殿の質量を求めた⁸⁾。

また、取り除いた黄色の固体 (硫黄) は質量を測定後、磁性るつぼに入れてガスバーナで強熱した。残った固体の質量を測定し、強熱前の黄色の固体の質量との差から、硫黄の質量を求めた。

3. 結果と考察

(1) 銅と濃硫酸との反応から得られる黒色粉末

銅と濃硫酸との反応で得られた黒色粉末の見目は色や形状が均一であったことから、純物質である可能性が高い⁹⁾。銅と濃硫酸との反応から得られると予想される銅の化合物を示す (表 1)。

様々な反応温度 (80~200°C) で得られた黒色粉末は、いずれも水、塩酸、エタノールには溶けなかったが、硝酸を加えて加熱すると溶けて青色の溶液になった。これより、黒色粉末は酸化銅(II)または硫化銅 (CuS , Cu_2S) ではないかと予想した。銅と濃硫酸を様々な温度で 1 時間反応させたときに得られる黒色粉末の生成量は、反応温度が 120~180°C のときに多く、再現性があった (図 1)。濃硫酸に溶けた銅に対する黒色粉末の割合を求めたところ、反応温度が高温ほど銅はよく反応するが (表 2)、黒色粉末の割合は減少することも分かった (図 2)。

表1. 銅と濃硫酸との反応から生じると考えられる銅の化合物^{10,11)}

陰イオン 陽イオン	酸化物イオン O ²⁻	硫化物イオン S ²⁻	硫酸イオン SO ₄ ²⁻
銅(II)イオン Cu ²⁺	CuO 黒色, 水に不溶, 酸に可溶	CuS 黒色, 酸で分解, 水・エタノール・アルカリに不溶	CuSO ₄ 無色, 水に易溶, メタノールに難溶, エタノールに不溶 CuSO ₄ ·5H ₂ O 青色結晶, 水に易溶, メタノールに可溶
銅(I)イオン Cu ⁺	Cu ₂ O 赤色, 塩酸・アンモニア水に可溶, 水・エタノールに不溶, 湿った空气中で安定	Cu ₂ S 黒色, 硝酸・アンモニア水に可溶, 水・アセトンに不溶	Cu ₂ SO ₄ 白色, 水分や熱により, 容易に銅と硫酸銅(II)とに不均化

表2. 反応温度による黒色粉末の生成量の変化

反応温度 [°C]	反応前の銅 [g]	反応後の銅 [g]	得られた黒色粉末 [g]	反応した銅に対する黒色粉末の割合 [%]
80	16.0	15.8	0.035	14.2
100	16.0	14.9	0.220	19.1
120	16.0	11.5	0.750	16.7
140	16.1	9.4	0.806	12.1
160	16.1	4.2	0.665	5.61
180	16.1	3.9	0.878	7.25
200	16.0	4.8	0.298	2.66

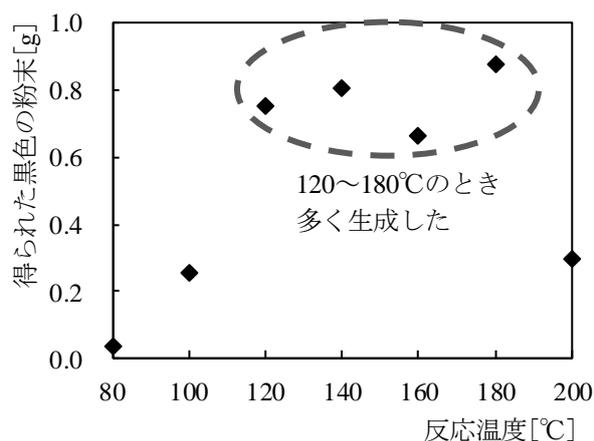


図1. 銅と濃硫酸との反応から得られた黒色粉末の質量 [g]。いずれの温度条件でも銅の溶解残りが生じる時間(1時間)で反応を止めた。

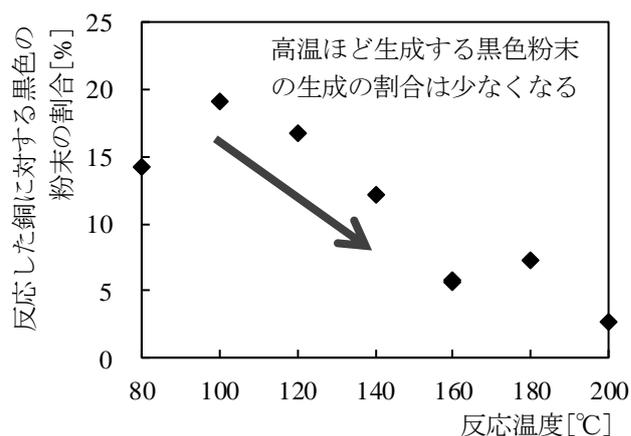
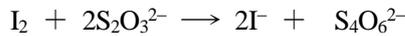


図2. 反応した銅に対する黒色粉末の割合 [%]。高温ほど銅は反応するが、黒色粉末の割合は減少する。

(2) 黒色粉末中の銅の定量

銅化合物中の銅の含有量を求めるために、Cu と S の組成が分かっている市販の硫化銅(II)を用いて 2 つの方法により銅の定量の比較実験を行った。ヨウ素滴定による方法では、硫化銅(II)を硝酸で溶かして銅(II)イオンとする。これとヨウ化カリウムとの酸化還元反応により生じるヨウ素をチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定することで、黒色粉末中の銅の含有量を求める。



(ヨウ素デンプン反応で検出)

この方法での測定値(滴定により求めた値)と理論値(用いた硫化銅(II)に含まれる Cu 量)の差は 3.9% (3 回平均)であり、精度よく銅(II)イオンの量を求めることができた。

一方、キレート滴定による方法では、測定値は理論値の 75% しか Cu^{2+} が検出できなかった¹²⁾。硫化物イオン S^{2-} がキレート滴定に影響を与えている可能性がある。これより、硫化銅が含まれていることが予想される黒色粉末中の銅の定量は、ヨウ素滴定により行うことにした。

各反応温度で得られた黒色粉末について、銅の含有量を求めたところ、反応温度が 120~140°C のとき、含まれる銅の割合が 70% (質量%) 以上と高いことが分かった(図 3 中の Cu)。

(3) 黒色粉末中の硫黄の定量

黒色粉末中に含まれる硫黄の定量は、鋳物や鉄鋼中の硫黄の定量法を応用することにした。

黒色粉末に硝酸を加えて加熱すると、銅化合物中の硫黄原子は還元されて単体の硫黄が生じた。他にも硫黄を含む化学種として溶液中には硫酸イオンが、加熱反応中には二酸化硫黄が生じていると考えられる。溶液中の硫酸イオンは、塩化バリウムを用いた重量分析法により、また気体の二酸化硫黄は、過酸化水素水に通じることで酸化して硫酸とし、中和滴定により求めた。

得られた単体の硫黄と硫酸バリウム(硫酸イオン)から、黒色粉末中の硫黄の含有量を求めた(図 3 中の S) なお、二酸化硫黄は検出されなかった。

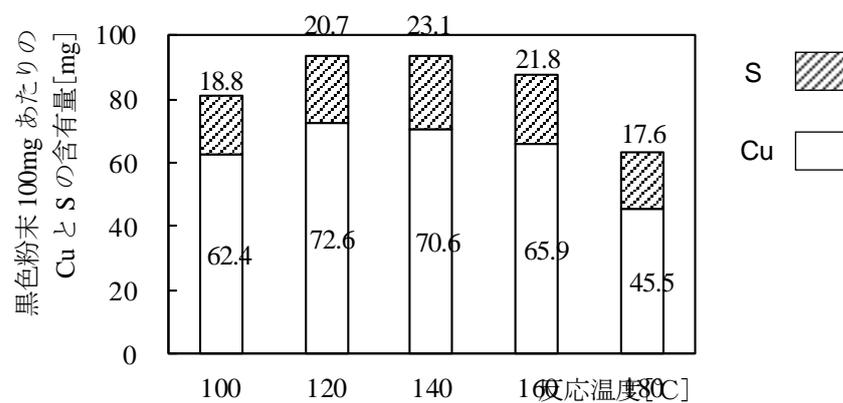


図 3. 黒色粉末 100 mg あたりの Cu と S の含有量 [mg]

(4) 黒色粉末の組成

銅と濃硫酸との反応から得られる黒色粉末の組成は、一体何なのか。定量実験の結果、黒色粉末は Cu と S が多く含まれていることが分かった。例えば、加熱温度が 140°C のときに得られた黒色粉末の Cu と S の割合は、11 : 7 であった。Cu と S 以外の成分が O(O²⁻)や S(S²⁻)として、黒色粉末が CuS, Cu₂S, CuO の混合物として表そうとすると、実験結果をうまく説明することができない。Cu の割合が正しい(対照実験よりヨウ素滴定の精度は高い)と仮定し、それぞれの反応温度で生じる黒色粉末について、Cu⁺, Cu²⁺, S²⁻, O²⁻の電荷バランスより H₂O のような O を含む中性物質が含まれていると推定できる。

4. まとめ

銅と濃硫酸との反応で得られる黒色粉末は、反応温度が120~180°Cのときに多く生成するが、反応した銅に対する黒色粉末の割合は、反応温度が低い方(100°C)が高いことが分かった。黒色粉末は CuとSからなる硫化銅が主成分であることが分かった。反応温度の違いにより、CuとSの組成は異なっていた。加熱温度が140°Cのときに得られた黒色粉末のCuとSの割合は、11 : 7であった。さらに酸素を含む可能性があるため、その組成の決定は難しい。

本研究は、生徒の課題研究として実施したものに補足し、まとめたものである。

参考文献等

- 1) 山本真一, 化学と教育, 2001, 49, 792.
- 2) 二宮章夫, 化学と教育, 2001, 49, 298.
- 3) 木村都, 化学教育, 1965, 13, 335.
- 4) 西川友成, 化学教育, 1967, 15, 18.
- 5) 文献3では, Cu₂S, CuS, CuO·2Cu₂O, CuO·2CuS と記述されている。
- 6) 阿藤質, 分析化学, 培風館, 1967.
- 7) 上野景平, キレート化学, 南江堂, 1989.
- 8) 日本分析化学会北海道支部, 新分析化学実験, 化学同人, 1989.
- 9) 銅と濃硫酸との反応では, 銅に対して硫酸が過剰になるようにした(物質量比 Cu : H₂SO₄ = 1 : 3)。
- 10) 改訂5版 化学便覧 基礎編, 日本化学会編, 丸善, 2004.
- 11) シュライバー・アトキンス無機化学(上), P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, F. Armstrong, 田中勝久ら訳, 東京化学同人, 2008.
- 12) 比較のため, 銅(II)イオンの定量分析でよく用いられる硫酸銅(II)の標準溶液について, 2つ方法(ヨウ素滴定およびキレート滴定)で銅の定量実験を行った。その結果は, どちらの方法でも理論値と測定値とはほぼ一致していた(ヨウ素滴定では1.8%, キレート滴定では3.1%の差)。