

電気分解で生成するCu₂Oの定量と生成過程

小川 香 (奈良県立奈良高等学校)
奈良県立奈良高等学校化学部

1 あらまし

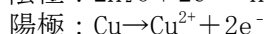
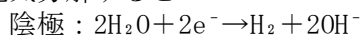
生徒実験で銅極板を用いてNaClaq(1.0mol/L)の電気分解を行ったところ全ての班で黄褐色の沈殿が生成した。陽極で生成したCu²⁺と陰極で生成したOH⁻でCu(OH)₂の青白色の沈殿が生成すると考えていたので大変驚いた。この黄褐色の沈殿は銅の化合物で、その色から酸化銅(I)(Cu₂O)と思われる(以後Cu₂Oと表記)。そこで化学部の生徒達と研究を進め、Cu₂Oが生成するためには塩化ナトリウム水溶液の濃度が濃いこと、電圧が高いことが条件となることが分かった。また、NaCl寒天溶液の電気分解よりCu₂Oの生成過程を調べる実験を行い、Cu₂Oの生成にNaClaqのCl⁻がどのように関与しているかを知ることができた。

2 キーワード

電気分解、酸化銅(I)、酸化還元滴定、一価の銅イオン、塩化銅(I)

3 はじめに

銅極板を用いて薄い塩化ナトリウム水溶液を電気分解すると



の反応が起こり、Cu²⁺とOH⁻から、Cu(OH)₂の青白色の沈殿がみられるはずである[図1]。しかし、生徒実験では黄褐色の沈殿がみられた[図2]。この黄褐色の物質に興味をもち本校化学部で研究を進めることにした。黄褐色の物質を硫酸で溶かしアンモニア水を加えると濃青色の溶液に変化したことから銅の化合物であることを確認した。また、色から判断し黄褐色の沈殿は酸化銅(I)Cu₂Oであると考えた。



[図1]



[図2]

4 目的

- Cu₂Oが生成するための条件は何かを調べる。電圧や電解液のモル濃度とCu₂Oの生成の関係を調べ、その生成のプロセスを探求する。
- Cu₂Oの生成過程の中でCl⁻がどのように関与しているのかを調べる。

5 研究内容

実験1

<目的>

Cu₂Oが生成する条件は何かを調べる。

<仮説>

電圧や濃度が大きいほどCu₂Oがより多く生成

する。

<器具・薬品>

銅板(2)、極板ホルダー、100mLビーカー、電源装置、塩化ナトリウム水溶液

(①1.0mol/L、②2.5mol/L、③5.0mol/L)

<方法>

(1)モル濃度を変える

①から③を2.5Vでそれぞれ2回電気分解を行い沈殿の色を比較、観察した。

(2)電圧を変える

塩化ナトリウム水溶液(0.5mol/L)を各電圧で電気分解を行い、沈殿の色を比較、観察した。

実験2

<目的>

塩化ナトリウム水溶液のモル濃度が大きくなるほどCu₂Oが生成しやすい理由を確認するため電解液に含まれるNa⁺、Cl⁻及び、電気分解の際、陰極で生成するOH⁻に着目して様々な電解液の電気分解を行う。

<仮説>

電解液にCl⁻が含まれていなければCu₂Oは生成しない。

<実験器具・薬品>

電源装置、銅板(2枚)、100mLビーカー、極板ホルダー、

硫酸ナトリウム水溶液(1.0mol/L)、

水酸化ナトリウム水溶液(1.0mol/L)

塩化カリウム水溶液(1.0mol/L)、

臭化カリウム水溶液(1.0mol/L、2.0mol/L)、

ヨウ化カリウム水溶液(1.0mol/L)

<方法(1)>

各水溶液を用いて電圧を10Vに保ち15分間電気分解を行った。

実験 3

<目的>

塩化ナトリウム寒天溶液を用いてイオンの移動速度を小さくすることにより、 Cl^- が Cu_2O の生成にどのように関係しているのかを調べる。

<仮説>

生成した Cu^+ と Cl^- が反応した後、 Cu_2O が生成する。

<器具・薬品>

電源装置、銅板、炭素棒、300mL ビーカー、塩化ナトリウム水溶液(1.0mol/L)、寒天、フェノールフタレイン液、極板ホルダー

<方法>

- (1) フェノールフタレイン液を加えた 1.0mol/L 塩化ナトリウム寒天溶液を作る。
- (2) 電圧を 10V に保ち 15 分間電気分解を行う [図 6]。
- (3) OH^- が陽極に到達するまでを観察し様子を記録する。

<実験 1 の結果>

図 3 より溶液のモル濃度が大きいほど Cu_2O が多く生成すると分かった。また、図 4 より電圧が大きいほど Cu_2O が多く生成すると分かった。

(1) [図 3]

NaClaqのモル濃度	沈殿の色
① 1.0mol/L	黄緑色
② 2.5mol/L	黄色
③ 5.0mol/L	濃いオレンジ色

(2) [図 4]

電圧(V)	沈殿の色
5.0V	緑色
10V	薄い黄色
20V	オレンジ色

<実験 2 結果> [図 5]

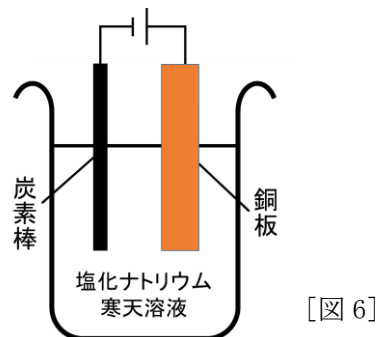
	Na_2SO_4	NaOHaq	KClaq
沈殿の色	青白色 黒色の2層	黒色	黄褐色
予測される化合物	$\text{Cu}(\text{OH})_2$ CuO	CuO	Cu_2O
	*KB r	KI	
沈殿の色	黄褐色	赤褐色	
予測される化合物	Cu_2O	I_2	

*KB r については高压で実験を行ったときのみ黄褐色の沈殿が見られ、10Vでは青白色であった。

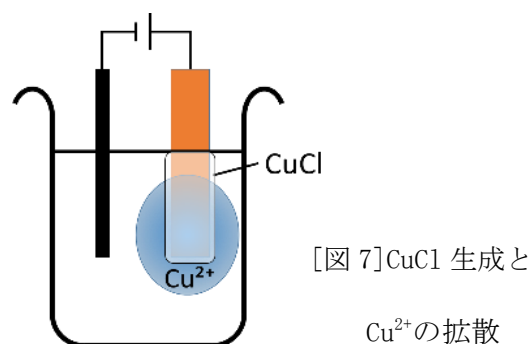
<実験 3 結果>

電気分解開始直後は陰極の周辺がフェノールフタレインにより赤色に変色し、陽極の周辺は青色の Cu^{2+} と見られる生成物が見られた [図 7]。次第に赤色は陽極の方に広がり、両

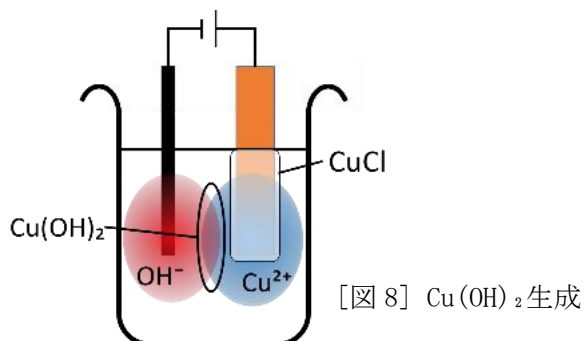
極の間に青白色の膜が形成された [図 8]。さらに時間をかけて実験すると、赤色と青色の境より少し陽極側に黄褐色の沈殿ができた [図 9]。実験終了後、極板を確認すると陽極には白い膜が張っていた [図 10]。



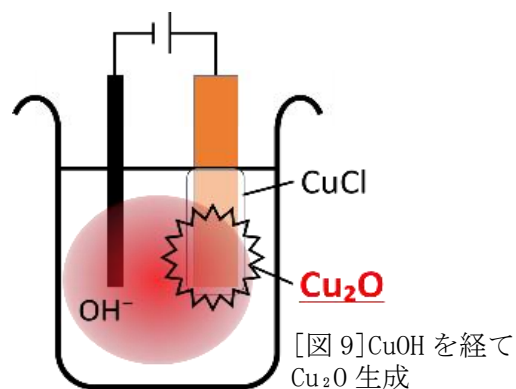
[図 6]



[図 7] CuCl 生成と
 Cu^{2+} の拡散



[図 8] $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 生成



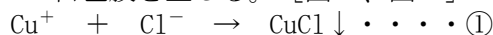
[図 9] CuOH を経て
 Cu_2O 生成



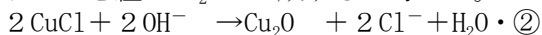
[図10]
陽極板に付着した
CuClの白い膜

<考察>

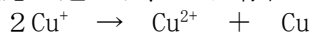
実験1より電圧が高い方がCu₂Oが生成しやすい理由として標準酸化還元電位が考えられる。Cu⁺が0.52V、Cu²⁺が0.34Vであることから、電圧が高い方がCu⁺が生成する割合が多くなり、Cu₂Oが多く生成したのではないかと考えた。また、塩化ナトリウムの濃度が濃いほどCu₂Oが生成しやすい理由として実験2からCu₂Oの生成にはCl⁻が必要であることがわかった。実験3で陽極にCuClと思われる白色膜[図10]が付着しており、実験3の結果と併せるとCu₂O生成の過程は次のように考えられる。電気分解開始直後、陽極板自身からCu⁺とCu²⁺が生成する。また、電圧が高いとCu⁺は多く生成する。Cu²⁺はイオンのまま拡散し、OH⁻と出会うとCu(OH)₂の青白色の沈殿が生じる[図7、図8]。Cu⁺は周りのCl⁻と反応し、CuClの白色膜を生じる。[図8、図10]



OH⁻が陽極に到達すると陰イオンの交換が起こりCuOHを経てCu₂Oが生成すると考えた。



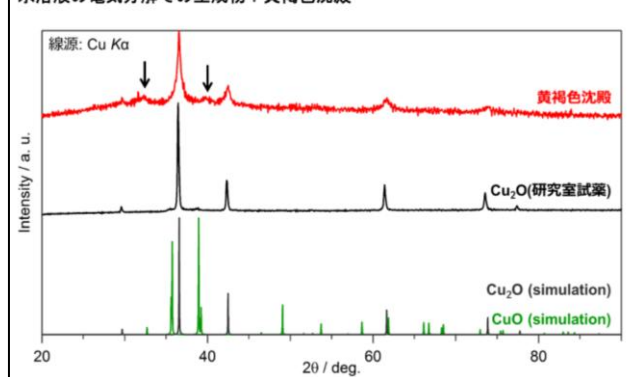
反応②のような陰イオンの入れ替えについてCuCl水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えると黄褐色の沈殿が生成するところを実験で確認し、実証済みである。また、周りにCl⁻が存在し、すぐにCuClに変化できなければ、生成したCu⁺は不安定であるため次のような不均化反応が起こり、Cu⁺は存在できない。



Cu₂Oが生成するためにはCl⁻は不可欠であるといえる。

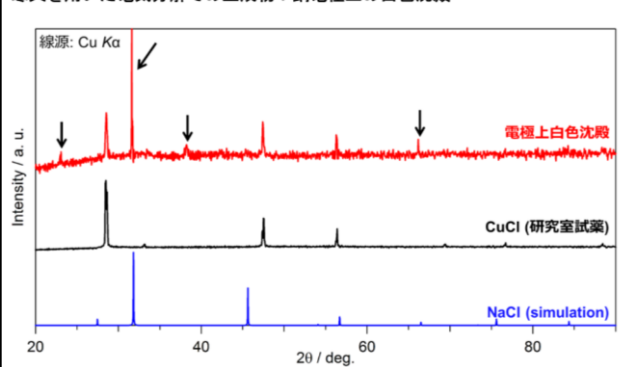
黄褐色の沈殿がCu₂O、陽極に付着した白色膜がCuClであることを実証するために京都大学大学院理学研究科北川宏教授の研究室にご協力をいただき沈殿のX線解析をおこなった。その結果、黄褐色の沈殿はCu₂O、[図11]白色膜はCuCl[図12]であることがわかり、奈良高校化学部が考えた反応過程は妥当であると確認できた。

水溶液の電気分解での生成物：黄褐色沈殿



[図 11]

寒天を用いた電気分解での生成物：銅電極上の白色沈殿



[図 12]

5 まとめと今後の課題

銅極板を用いて塩化ナトリウム水溶液を電気分解すると、電圧が高く、電解液の濃度が大きいとき酸化銅(I)が生成する。電圧が高いとCu⁺が多く生成する。Cu⁺はCl⁻が多く存在すると不溶性のCuClとなり安定する。次に陰極で生成したOH⁻と陰イオンの入れ替えが起こりCu₂Oが生成することがわかった。

現在、過マンガン酸カリウムで酸化還元滴定を行いCu₂Oを定量している。今後の課題としてこの定量方法の精度を高め、濃度、電圧とCu₂Oの生成量の関係をより正確に追求していきたい。

7 参考文献・サイト

- 『陽極溶解中の銅電極面での銅粉末生成機構』阿部辰一郎 後藤佐吉 日本鉱業会誌971125
- 『酸化還元反応とは何か』木村優 芝立書店
- 錯体や化合物を含みPourdaix図～その描写と応用～』邑瀬邦明
- 啓林館 (<http://www.keirinkan.com>)
- 化学グランドコンテスト『銅板による食塩水の電気分解で生成する酸化銅(I)』徳島県立富岡東高校
- 『化学事典』東京化学同人
- 『理化学辞典』岩波書店

