

14 銅貨の酸化の原因を探るモデル実験

1 はじめに

平成18年12月6日の静岡新聞に掲載された「月刊こどもかがく新聞」(文献1)の記事に、「10円玉を綺麗にさせる」というテーマの実験が掲載された。この記事から錆びるといことは、10円玉に空気中の酸素などが結合して酸化していくとされていた。10円玉の主成分である銅はイオン化傾向の小さな金属であり、本来錆びにくいはずである。しかし実際の10円玉は流通後1年も経つと、表面がある程度黒っぽく錆びてくる。ここには10円玉には、何か早く酸化する理由があるのではないかと考えた。そこで「銅を早く酸化させるにはどのようにしたらいいか。」をテーマとして、実験を行った。なお10円玉は95%の銅に微量の亜鉛や錫を混ぜた合金である。

(文献2) 10円玉そのものを実験材料にすることは貨幣損傷等取締法に触れるため、10円玉と同程度の大きさに切った銅板で代用した。

2 10円玉の質量の測定

私たちのまわりで流通している10円玉を見ると、その年に発行されたものはピカピカであるものが多いが、1年も経ったものは錆が見られるようになる。もし金属光沢を失った10円玉の表面が銅の酸化物で覆われているとすると、錆の著しい10円玉ほど質量が大きくなるのではないかと考えた。そこで、10円玉の金属光沢の度合い、質量、発行年を統計的に調べた。

(1) 科学部員が無作為に両替して集めた10円玉について、次の操作を行った。

① 光沢の度合いを4段階に分けた。

A…発行時の光沢を保ち、くすみや汚れの全くないもの

B…全体的に光沢が保たれているが、部分的に黒っぽいくすみや汚れが見られるもの

C…全体的に黒っぽいくすみや汚れに覆われているが、部分的に光沢が残っているもの

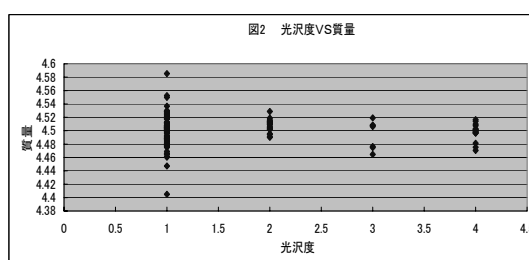
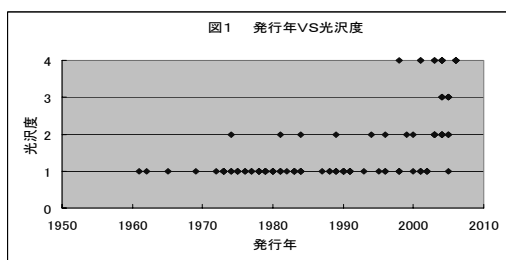
D…全体的に黒っぽいくすみや汚れに覆われており、光沢が全くないもの

② それぞれの10円玉1個ずつ質量の質量を計った。分析用精密天秤(型式 AUY120 SHIMAZU 製)を用い、 10^{-4} gの桁まで測定した。

③ 10円玉に表示されている発行年を記録した。

④ ①と②の結果について、分散、標準偏差など統計的な値を算出した。

⑤ 測定は2007年の3月から5月にかけて行った。



(2) 結果

測定した数値からグラフを作成した。発行年と光沢度の関係を表したグラフを図1、発行年、光沢度と質量の関係を表したグラフを図2とした。なお、エクセルで処理するために光沢度をA→4、B→3、C→2、D→1と数値化した。

(3) 考察

- (ア) 図1では発行年が新しいものほど光沢度が大きく発行時の光沢を保ったものが多いが、一方で発行から比較的短時間で表面に錆が発生したものが多数あった。
- (イ) 図2では横軸の数値が4から1の方向へ酸化が進み表面が黒っぽくなり、質量のバラツキが拡大している。酸化で銅に酸素が結合しただけでなく、何らかの原因で削れるあるいは溶けるということが起こっているのではないか。
- (ウ) 図2に表された10円玉の質量について、光沢度A、B、C、Dごとに質量の平均、分散、標準偏差の値を求め表1に表した。

表1 10円玉の光沢の度合いと質量のバラツキ

光沢度	平均/g	分散	標準偏差
A (4)	4.4979	0.000162	0.0127
B (3)	4.4939	0.000388	0.0197
C (2)	4.5071	0.0000941	0.00970
D (1)	4.5001	0.000625	0.0250

3 銅が短時間で酸化する化学的な方法を探る

(1) 電解質溶液に浸ける

各種電解質溶液に銅板を浸しておいたとき、銅が溶けるかどうかを観察した。

(ア) 方法

次のような水溶液を、プラスチックボトルに100mLずつ作った。塩酸1.0mol/L 酢酸水溶液1.0mol/L グリシン水溶液0.1mol/L アラニン水溶液0.1mol/L システイン水溶液0.1mol/L グルタミン酸水溶液0.1mol/L 対照実験として蒸留水の7種類を用意した。

- ① 10円玉と同じぐらいの大きさに切り取った銅板の質量を計った。
- ② 各溶液の入ったプラスチックボトルに銅板を1枚ずつ入れ、しっかりと栓を閉めた。
- ③ 7日間室温で放置した。
- ④ 上澄み液の吸収スペクトルを分光光度計で測定した。

分光光度計による吸収スペクトルの測定は次のように行った。

- ⑤ 測定する波長は340nmから780nmの可視光線の領域とした。
- ⑥ 1cm角形ガラスセルに上澄み液を入れた。
- ⑦ これを分光光度計(型式OPTIMA SP-300)の中に入れ、340nmから780nmまで10nm刻みで吸光度を測定した。なお、吸光度はモル濃度に比例した値である。

(イ) 結果

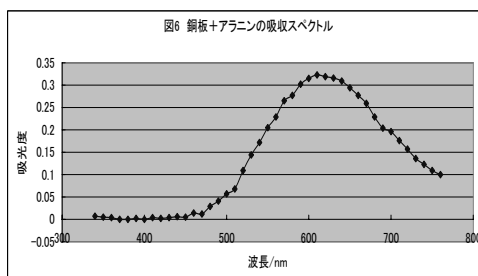
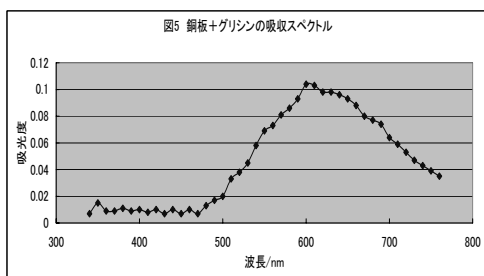
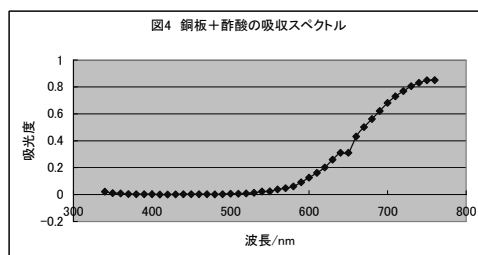
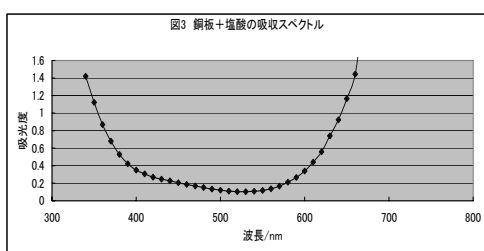
各上澄み液の吸収スペクトルを図3～図6に示した。

学校の化学の授業では、銅は水素よりもイオン化傾向が小さく、希塩酸には溶けないとされているが、この実験では希塩酸にもわずかながら溶けることが分かった。また、他のアミノ酸溶液にもわずかながら溶け、上澄み液はそれぞれ特徴的な色が観察された。塩酸ではわずかに黄緑色であった。グリシンやアラニンでは濃い青色、システインでは茶褐色、グルタミン酸では薄い青色であった。また、蒸留水では全く変化がなかった。

(ウ) 考察

上澄み液の色がそれぞれ微妙に異なることから、銅イオンに各溶液中の陰イオンや分子が配位結合をしているのではないか。塩酸では塩化物イオン Cl^- 。酢酸ではカルボキシ基。グリシンとアラニンではアミノ基とカルボキシ基が2座配位子としてキレートを作る。システインは硫黄、

グリシンではもう1つのカルボキシ基が配位している可能性があると考えた。



(2) 配位子と吸収スペクトルの特徴

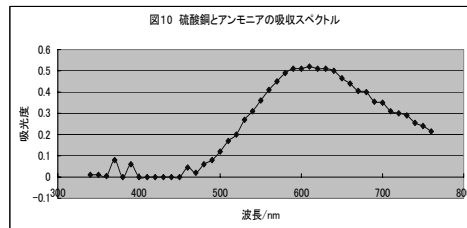
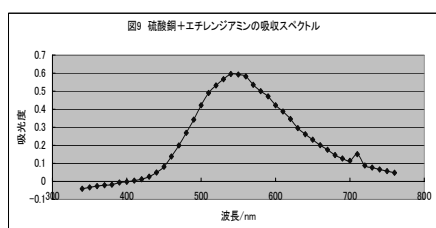
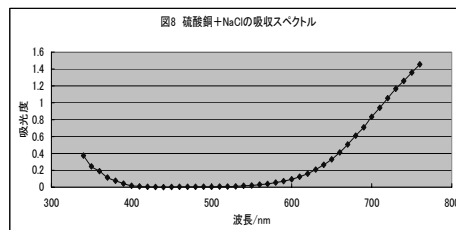
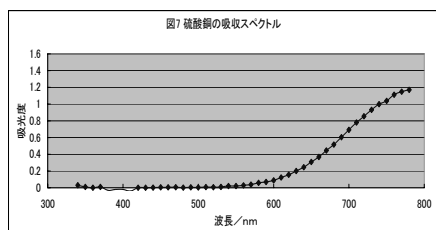
陰イオンや有機化合物内の官能基の配位で、溶けた銅イオンの色に差が出たことが考えられた。この点を明確にするために次の実験を行った。

(ア) 方法

配位子と吸収スペクトルの関係を見るため、次の溶液を準備した。

- (a) 0.1mol/L 硫酸銅水溶液
- (b) 0.1mol/L 硫酸銅 1mol/L NaCl 混合水溶液
- (c) 0.01mol/L 硫酸銅 0.1mol/L アンモニア混合水溶液
- (d) 0.01mol/L 硫酸銅 0.1mol/L エチレンジアミン混合水溶液

この4種類の水溶液について、3-(1)と同様に可視光線の吸収スペクトルを測定した。



(イ) 結果

各水溶液の吸収スペクトルを図7～図10に示した。

- ① 水の酸素が4つ配位している硫酸銅水溶液では600nm付近から赤外領域に吸収があった。
- ② NaClにより塩化物イオンが配位すると、300～400nmに吸収が出てきた。
- ③ アンモニアやエチレンジアミンで窒素が配位すると550nm～600nmに吸収極大が出た。

(ウ) 考察

この結果を踏まえて3-(1)の結果 図3～図6を見ると、以下のように考えられた。

- ① 酢酸では酸素が配位している。

- ② 塩酸では塩化物イオンが配位している。
- ③ グリシンやアラニンでは窒素が配位している。
- ④ システインについては現時点で検証できていない。

4 流通段階で考えられる化学変化

10円玉は空気中の酸素で酸化すると共に、多くの人の手に触れながら流通する。人間の手に付着している主な物質が水溶液中で銅にどのような影響を与え、銅が変化するかを観察した。

(1) アミノ酸の付着

人間の手に付着している主な物質には汗から出る食塩があると考えた。また、食塩以外にタンパク質が分解して生じるアミノ酸も付着していると考え、その検出を試みた。

(ア) 方法

- ① TLCを4枚用意した。(Merk製 シリカゲル)
- ② 10円玉の片面を押し当てたTLCと、何もしていないTLC。指を押し当てたTLCと、何もしていないTLCをそれぞれ用意した。
- ③ さらに3枚の10円玉を用意し、3個の脱脂綿にそれぞれ少量のジエチルエーテル、エタノール、水しみこませ、よく洗浄したピンセットでつまみながら10円玉の表面を拭いた。3本のサンプル瓶にそれぞれの液体を入れておき、10円玉を拭いた脱脂綿を入れた。サンプル瓶の中の液体をピペットで少量とり、TLCに垂らし、乾燥させた。
- ④ ②③ともニンヒドリンを霧吹きでかけ、ドライヤーで乾燥させた。
(ニンヒドリン 1gを水300mlに溶かしたもの)

(イ) 結果

いずれも赤紫色に呈色した。

(ウ) 考察

- ① 指にアミノ酸が付着していることが確認された。
- ② 10円玉にもアミノ酸が付着していることが確認できた。

(2) 各種溶液中での銅の溶出速度

銅が酸化しイオンとして溶ける時、どんな物質の影響が大きいか。代表的なアミノ酸溶液、希塩酸水溶液食塩水に銅板をつけ、溶ける量の経時変化を観察した。

(ア) 方法

用いた物質はグリシン、アラニン、システイン、グルタミン酸、酢酸、塩酸、塩化ナトリウムとした。溶け出して溶液中に存在する銅イオンの濃度を同じ条件で比較するために、採取した上澄み液にエチレンジアミンを加え、錯イオンに置き換えて吸光度を比較することにした。

- ① 0.1mol/Lのアミノ酸溶液を100mlつくった。
- ② 各溶液を調製した容器に質量をはかった銅板(2cm×2cm、厚さ0.3mm)を入れ、室温で放置した。放置した容器は、恒温器の中で30.0±0.2°Cに保った。
- ③ 数日毎にメスピペットで銅板をつけた溶液を0.2mlずつ容器からとり、スクリー管に入れた。
- ④ 1mol/Lのエチレンジアミンを1.8mlとり、③のスクリー管に入れ全量を2mlとした。
- ⑤ 分光光度計の波長を540nmに固定し、④の溶液の吸光度を測った。

(イ) 結果

エチレンジアミンを銅イオンの発色に用い吸光度を測定し、放置した日数との関係を表したグラフを図11に示した。7種類の電解質の中で塩酸に浸けたものが最も溶け出す速度が速かった。

後の溶液でも少しずつではあるが銅イオンが溶け出している結果が得られた。塩酸の次に早かったのがグリシンとアラニンであった

(ウ) 考察

各電解質中のイオンや官能基が配位し、約3週間掛けて徐々に銅を溶かしていく様子を捉えることができた。イオン化傾向の小さな銅を酸化させ、イオンとして溶かし出す効果として次の条件が考えられた。

- ① 配位子としての配位のしやすさ。キレートとなる配位子は効果的である。
- ② ①に加え、pHも重要な条件である。酸性の方が溶け出しやすい。

約3週間後の銅板の表面はいずれもくすんだ状態であった。塩酸につけたものは表面に白っぽい沈殿が付着していた。これは塩化銅(I) $CuCl$ と考えられた。(文献3、4)

(3) 銅片のまわりに起こる銅イオンの溶出反応

人の手にアミノ酸が付着していることが(1)の実験で確認されたため、アミノ酸と同じカルボキシ基をもち、配位結合の可能性がある酢酸と、強酸でありpHの小さい塩酸、中性で塩化物イオンを持つ塩化ナトリウムをそれぞれ寒天に混ぜ、銅板を乗せ溶出反応を確認した。

- ① エチレンジアミンによって銅イオンの溶出を検出できた。塩酸の寒天では銅の溶出が銅板の形になって出てきた。酢酸はほとんど銅板を溶かすことはなく、変化が見られなかった。塩化ナトリウムの寒天は銅の形になって溶けていた。
- ② 指示薬の変化では、銅イオンが溶出すると同時に、その部分がアルカリ性になっていた。これは鉄が錆びるときに起きる現象と似ている。

5. まとめ

本研究では、銅貨である10円玉が流通過程で比較的短期間に酸化する不思議さに注目し、その原因を探った。実験材料として直接10円玉を使うことは出来ないため、市販の銅板を用いてモデル実験を行った。特に、10円玉が酸化されているのと同じような状態を再現することに研究の中心を置いた。銅貨(10円玉)が流通過程で錆びるメカニズムを次のように考えた。

- (1) ただ単に空気に触れているだけでは、銅貨はほとんど錆びない。
- (2) 人間の手には塩化ナトリウムが付着しており、銅を錆びやすくする要因の1つとなる。
- (3) 更に人間の皮膚を構成するタンパク質が分解したアミノ酸も付着している。このアミノ酸も銅を錆びやすくする原因となり、その効果は塩化ナトリウムの塩化物イオンよりも大きいと考えられる。

6. 参考文献

- (1) 「月刊こどもかがく新聞」平成18年12月6日、静岡新聞社(2006)
- (2) ウィキペディア「青銅」<http://ja.wikipedia.org/wiki/%E9%9D%92%E9%8A%85>
- (3) 理化学辞典 第3版、岩波書店(1971)
- (4) コットン・ウィルキンソン、無機化学、下 p803、培風館(1973)

