

## アンモニアを用いた銀鏡反応の反応機構の究明

愛媛県立松山中央高等学校（化学部）

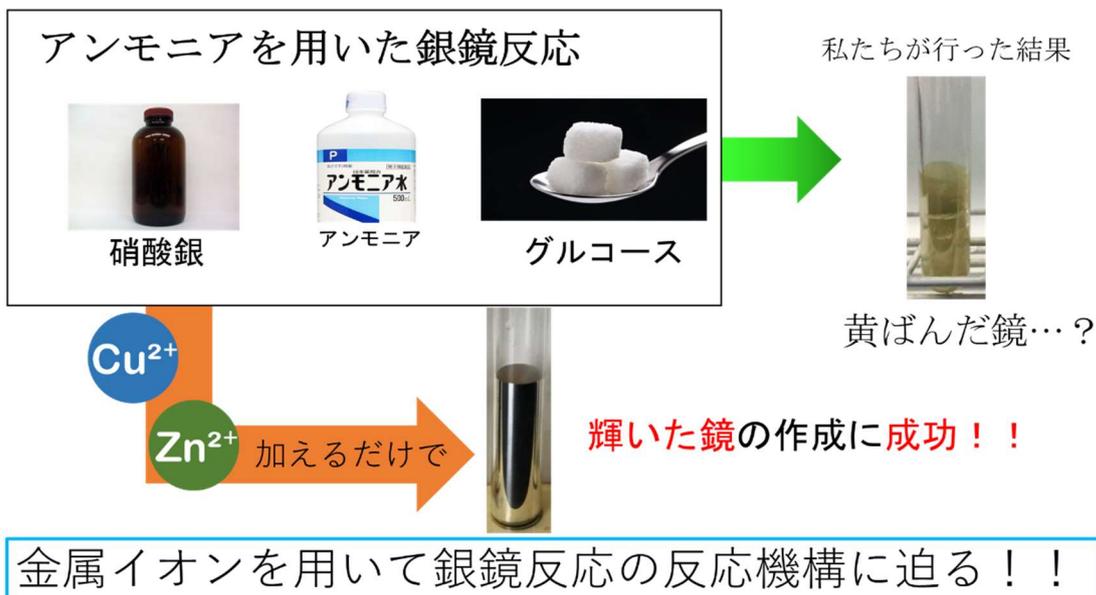
岡野翔太・中田悠仁・井上愛翔・窪田遥・細川勸司・竹内暉喜

指導教員：下田愛

### 研究概要

私たちは、高校の授業で使用している実験ノート<sup>1)</sup>に記載されていたグルコースを還元剤とする銀鏡反応の実験を行った。しかし、手順通りに進めたが、結果は資料集にあるような綺麗な銀鏡にはならなかった。そこで私たちは、銀鏡反応の成功率を上げることを目的とし研究を行った。その過程で、アンモニア性硝酸銀水溶液を生成する際の  $\text{NH}_3$  の滴下量によって銀鏡のできに差が出ることに気付き、 $\text{NH}_3$  と錯イオンを形成する金属イオン  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  を加えることによって、銀鏡生成に違いが出るのではないかと考え金属イオンに着目して銀鏡生成の最適条件を検討することにした。

その結果、 $\text{NH}_3$  と錯イオンを形成する金属イオン  $\text{Cu}^{2+}$  と  $\text{Zn}^{2+}$  を加えると、綺麗な銀鏡がほぼ確実に生成することを発見し、溶液中の金属イオンの挙動について研究を行った。そこで、銀鏡が生成する際の  $\text{Ag}^+$  の挙動は、 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + 2\text{NH}_3$  の反応ではなく、 $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{NH}_3$  が起こることによって、銀鏡が生成しているのではないかという新たな仮説を考えた。



## 1. 研究目的

本研究では、実験ノートに記載されている実験方法をもとに、銀鏡反応において以下の3つの要素に焦点を当て、銀鏡反応の成功率を上げるために必要な条件について検討した。

- (1)  $\text{NH}_3$ の滴下量の検討
- (2)  $\text{NH}_3$ と錯イオンを形成する金属イオンの影響
- (3)  $\text{NH}_3$ と錯イオンを形成する金属イオンの溶液中の状態についての検証

## 2. 実験方法

### (1) $\text{NH}_3$ の滴下量の検討

アンモニアの量によって銀鏡生成に違いが出るのかを確認するため、0.10 mol/L  $\text{AgNO}_3$  3.0 mL に2.0 mol/L  $\text{NH}_3$  0.16 mL を加え、これを0滴とし、駒込ピペットで2.0 mol/L  $\text{NH}_3$ を1滴～4滴まで1滴ずつ増やした溶液を調整し、反応させた。(図1)。

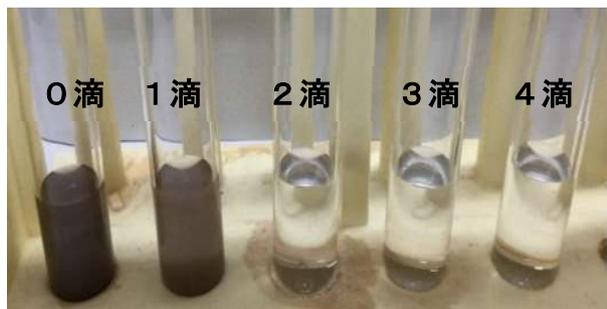


図1 反応前のアンモニア性硝酸銀水溶液

### (2) $\text{NH}_3$ と錯イオンを形成する金属イオンの影響

(1)より、 $\text{NH}_3$ 1滴の滴下量が銀鏡反応の生成に影響することが分かったため、(1)の操作を駒込ピペットからマイクロピペットに変更し、2.0 mol/L  $\text{NH}_3$  310  $\mu\text{L}$ に固定した。ここに、0.010mol/L  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot \text{KNO}_3 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{MnSO}_4 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ の6つを加え、銀鏡の生成に違いがあるか比較した。

### (3) $\text{NH}_3$ と錯イオンを形成する金属イオンの溶液中の状態についての検証

(2)より、 $\text{NH}_3$ と錯イオンを形成する金属イオンの有無により、銀鏡の生成に違いが見られたことから、溶液中に存在している金属イオンが、銀鏡反応にどのような影響を及ぼしているか調べるため、以下の2点について実験を行った。

#### ア 銀鏡生成時間の影響

(2)で用いた金属イオンを加えた時と、金属イオンを入れていない時の銀鏡反応の反応時間を測定した。

#### イ 電気伝導度の変化

金属イオンが銀鏡反応の前にどのような状態で存在しているかを確認するために、(2)の操作で、グルコースを加えず、0.010mol/L  $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{ZnSO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ を20  $\mu\text{L}$ 、40  $\mu\text{L}$ 、60  $\mu\text{L}$ 、80  $\mu\text{L}$ 加えた時の電気伝導度を測定した。

## 3. 結果と考察

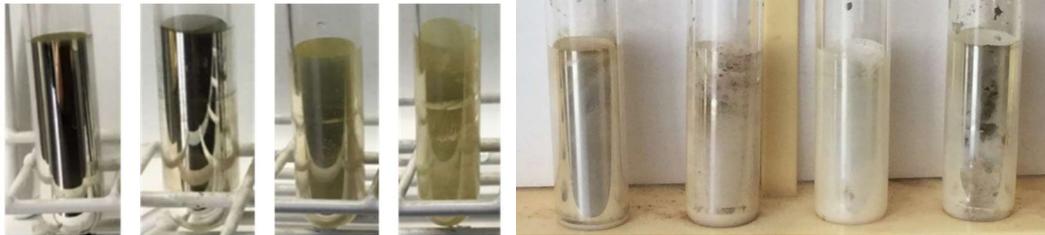
### (1) $\text{NH}_3$ の滴下量の検討

$\text{NH}_3$ を0滴・3滴・4滴加えた場合に比べ、1滴・2滴では資料集にあるようなきれいな銀鏡が生成した。このことから、溶液中の $\text{NH}_3$ の量が銀鏡の生成に大きく影響しており、 $\text{NH}_3$ が少量でも多すぎても綺麗な銀鏡生成に至らないことが分かった。

### (2) $\text{NH}_3$ と錯イオンを形成する金属の影響

結果を図2に示す。 $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{ZnSO}_4$ を用いると綺麗な銀鏡が生成し、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4$

$\text{KNO}_3 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{MnSO}_4 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ では綺麗な銀鏡が生成しなかった。このことから、 $\text{NH}_3$ と錯イオンを形成する  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ を滴下することで銀鏡反応がほぼ確実に成功することを明らかにした。



$\text{CuSO}_4$   $\text{ZnSO}_4$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $\text{FeSO}_4$   $\text{KNO}_3$   $\text{MgSO}_4$   $\text{MnSO}_4$   $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

図2 金属イオンによる銀鏡生成の違い

群馬県立中之条高等学校では<sup>2)</sup>、溶液中に他の金属イオンが存在すれば、ガラス表面に金属イオンが引き付けられ銀鏡の生成を阻害するとの報告がある。しかし、今回の実験では  $\text{NH}_3$ と錯イオンを形成する  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ を加えた溶液では阻害するどころか、綺麗な銀鏡が生成した。つまり、溶液中では  $\text{Cu}^{2+}$ と  $\text{Zn}^{2+}$ はガラス表面ではなく溶液中に存在していたと考えられる。

### (3) $\text{NH}_3$ と錯イオンを形成する金属イオンの溶液中の状態についての検証

#### ア 銀鏡生成時間の影響

綺麗な銀鏡が生成した  $\text{CuSO}_4$ と  $\text{ZnSO}_4$ を加えた条件では、金属イオンを加えない場合と比べて、銀鏡生成時の反応開始時間と終了時間が遅くなった。また、 $\text{CuSO}_4$ と  $\text{ZnSO}_4$ を比較すると、 $\text{ZnSO}_4$ の方が銀鏡生成開始時間が早く、銀鏡生成時間は短くなっている。これについて、 $\text{NH}_3$ を配位子とする錯イオンの平衡定数<sup>3)</sup>による違いではないかと考えられる。平衡定数は、 $\text{Zn}^{2+}$ が  $K=1.1 \times 10^9$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ が  $K=8.1 \times 10^{12}$ であり、 $\text{Cu}^{2+}$ のほうが大きいため、溶液中で  $\text{NH}_3$ を離しにくく、 $\text{Zn}^{2+}$ の方が小さいので、 $\text{NH}_3$ を離しやすいため、実験結果に表れたものと推測される。

#### イ 電気伝導度の変化

実験の結果を図3に示す。金属イオンを加えていない  $0 \mu\text{L}$ の時の電気伝導度に差があるが、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ は実験開始から下がり続けているのに対し、 $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{ZnSO}_4$ は一部上昇がみられる。

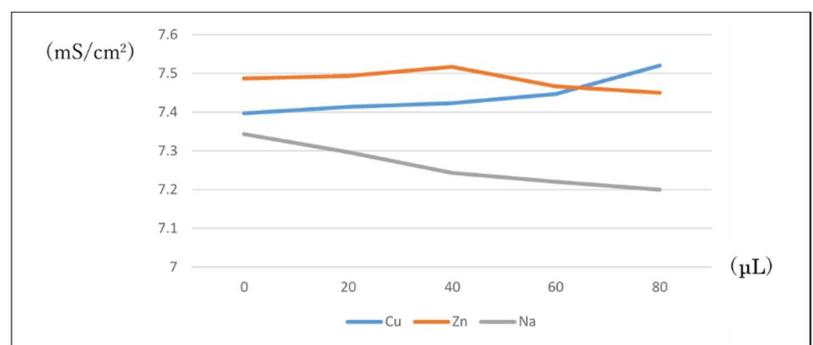
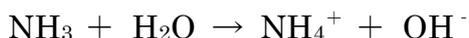


図3 金属イオンを加えた溶液の電気伝導度の変化

$\text{Na}_2\text{SO}_4$ の電気伝導度が下がっている理由は、金属イオンを加えても他のイオンとの相互作用がなく、溶液中のイオン量に変化がないからであると考えられる。

しかしながら、 $\text{CuSO}_4$ と $\text{ZnSO}_4$ は電気伝導度が上昇したことから、溶液内のイオン量が増加している。この溶液中には $\text{AgNO}_3$ と $\text{NH}_3$ 、 $\text{CuSO}_4$ と $\text{ZnSO}_4$ が存在しているが、イオン量が増加するためには、アンモニアの電離平衡によるイオン量の増加が考えられる。



イオン量が増えるためには平衡が右に移動し、 $\text{NH}_4^+$ と $\text{OH}^-$ が生じたと考えられる。つまり、溶液中の $\text{NH}_3$ が増加したことによって、平衡が右に移動し、イオン量が増えたと考えられる。 $\text{NH}_3$ がどこから増加してきたかと考えると、平衡定数より、一番に $\text{NH}_3$ を離すのは $\text{Ag}^+$ である。つまり、電気伝導度が上昇した理由は、 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ が $\text{NH}_3$ を1分子離し、 $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ となったためではないかと考えた。以上のことから、銀鏡反応における $\text{Ag}^+$ の挙動について以下のような仮説を考えた。

- ① $\text{AgNO}_3$ に $\text{NH}_3$ を加えた時、銀は $\text{Ag}_2\text{O}$ の沈殿がなくなる際には、ほとんどの $\text{Ag}^+$ は $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ となって溶液中に存在する。
- ②溶液を湯浴につけると、徐々に系中から $\text{NH}_3$ が少なくなるため、徐々に $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ が $\text{NH}_3$ を1分子離し、 $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ となる。
- ③ $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{NH}_3$ が起こり、銀鏡が生成する。
- ④反応が進むと溶液中の $\text{NH}_3$ が増え、 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ となり銀鏡の生成が止まる。

#### 4 結論

本研究の結果から、 $\text{Cu}^{2+}$ と $\text{Zn}^{2+}$ を含む溶液を加えることで綺麗な銀鏡が生成することを発見した。また $\text{Cu}^{2+}$ と $\text{Zn}^{2+}$ はガラス壁面には存在しておらず、 $\text{NH}_3$ を配位子とした錯イオンとして溶液中に存在している。さらに、 $\text{Cu}^{2+}$ と $\text{Zn}^{2+}$ を加えた時の銀鏡生成の時間、電気伝導度から、銀鏡が生成する際の $\text{Ag}^+$ の挙動は、 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + 2\text{NH}_3$ の反応ではなく、 $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{NH}_3$ が起こることによって、銀鏡が生成しているのではないかという新たな仮説を考えた。今後、さらに実験項目を増やし、仮説の立証とさらなる反応のメカニズムについて検証していきたい。

#### 5 参考文献

- 1) 化学基礎・化学実験ノート P97, 愛媛県高等学校教育研究会理科部会化学部門
- 2) 「銀鏡反応に関する研究 Part 4～疎水コロイド粒子の電気二重層をヒントに考察した銀鏡形成の新たなメカニズム～」, 群馬県立中之条高校化学部, 第61回日本学生科学賞 中央予備審査
- 3) 定量分析化学, R. A. デイ, Jr・A. L. アンダーウッド共著/鳥居泰男・康智三共訳