

## 安全な銀鏡反応の研究—アンモニアを使わないアルカリ度の低い—

大阪桐蔭高等学校（理科学研究部）

安達 晃

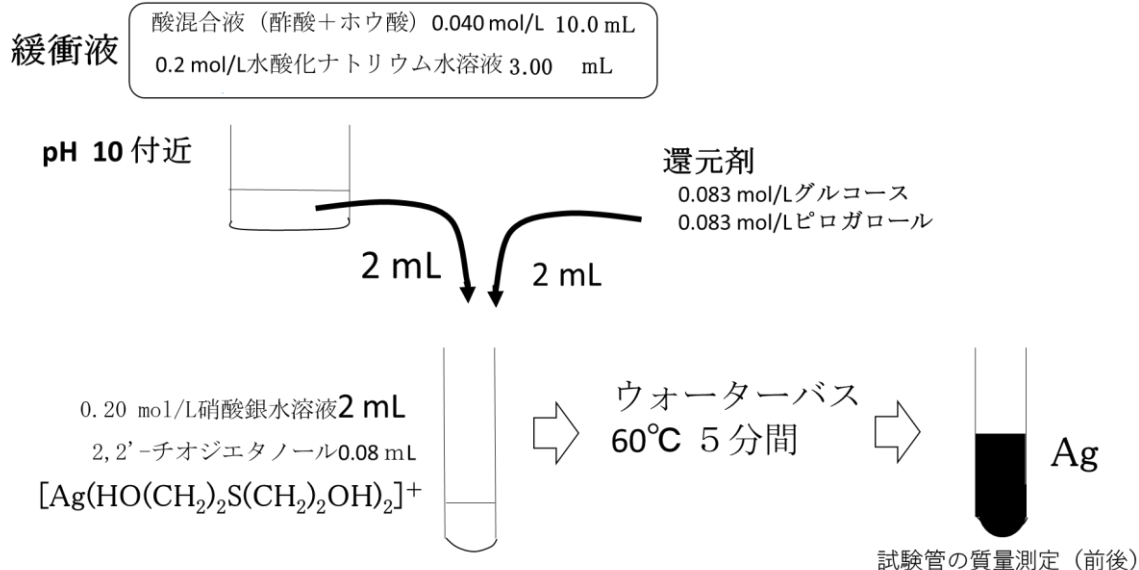
指導教員：有馬実・木下光一・中島哲人

### 研究概要

銀鏡反応とは、トレンス試薬によってアルデヒド基（ホルミル基）をもつ化合物が酸化されカルボン酸塩となり、還元された銀が析出する化学反応である。実験室ではアルデヒド基（ホルミル基）の有無判定に使われ、工業的にも銀メッキの手法として利用されている。

従来、硝酸銀水溶液とアンモニア水を反応させ、アンモニア性硝酸銀水溶液を作り、還元剤を加えることで銀の析出をしていたが、硝酸銀とアンモニアとの反応で爆発性の雷銀が生成されてしまう可能性があり、過去に学校で負傷者が出る事故も起きている。

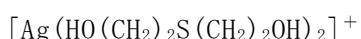
そこで、私はこの欠点を改良すべくアンモニアを使わないアルカリ度の低い安全な銀鏡反応の研究に取り組んだ。ここでは、アンモニアの代わりに2,2'-チオジエタノールを硝酸銀水溶液に加えて錯イオンを作り、緩衝液と還元剤を混ぜて銀の還元を目指した。



## 1. 背景と目的

還元性を示すアルデヒド基（ホルミル基）の検出に、有機化学の分野の高校の教科書では、代表的な反応として、銀鏡反応とフェーリング液の還元が紹介されている。銀鏡反応は、これまで、アンモニア性硝酸銀水溶液のジアンミン銀イオン $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ を用いる。しかし、銀鏡反応させる時、事前に、アンモニア性硝酸銀水溶液と水酸化ナトリウムのアルカリ水溶液を混ぜたトレンス試薬を作っておくと非常に危険である。爆発性の雷銀  $\text{Ag}_3\text{N}$  ができる恐れがあり、過去に事故も起こっているため、液の取り扱いに細心の注意を要する（文献1）。

アンモニアを使わない 2,2'-チオジエタノール  $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$  で、銀イオンと錯体を作り、銀鏡反応を成功している。（文献2）



さらに改善し、危険な 0.10 mol/L の NaOH 水溶液 (pH 13) を使わないで、より安全な pH の低い条件 (pH 10 ブリントン-ロビンソンの広域緩衝液の変形; 酢酸+ホウ酸+水酸化ナトリウム  $\text{HO}^-$  の濃度が 1000 倍以上低い) で実験できるようにする。

## 2. 研究方法

### <試薬>

硝酸銀、2,2'-チオジエタノール、酢酸、ホウ酸、水酸化ナトリウム、グルコース、アスコルビン酸、没食子酸、ピロガロール、タンニン酸、亜ジチオン酸ナトリウム、フルクトース、シュウ酸二水和物、シュウ酸水素カリウム

### <器具>

試験管、pHメーター、電子天秤（A&D HR200 最小表示 0.1mg）、電気定温乾燥機、デシケーター、マイクロピペット、ウォーターバス

### <実験方法>

- ① 事前に試験管の質量を測定する。
- ② 緩衝液はブリントン-ロビンソンの広域緩衝液の変形を用いた。A液として酸混合液（酢酸+ホウ酸）0.040 mol/L ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ )、B液として 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を用い、混合割合を変えて、pHを調整した。
- ③ 0.20 mol/L 硝酸銀水溶液 2 mL ( $4.0 \times 10^{-4}$  mol) に 2,2'-チオジエタノール 0.08 mL ( $8.0 \times 10^{-4}$  mol) を加え、1:2 で配位した錯イオン  $[\text{Ag}(\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{OH})_2]^+$  を作る。この試験管に緩衝液 2 mL と 1.5% グルコース 2 mL（又は他のアルデヒド基を持つ化合物）を混ぜる。試験管の温度は、ウォーターバスを使い 60°C で、5 分間入れた。
- ④ 実験後に試験管内を純水で洗い、120°C の定温乾燥機に入れ取り出す。乾燥剤を入れたデシケーターで放冷後、質量を測定し、銀の析出量を求める。

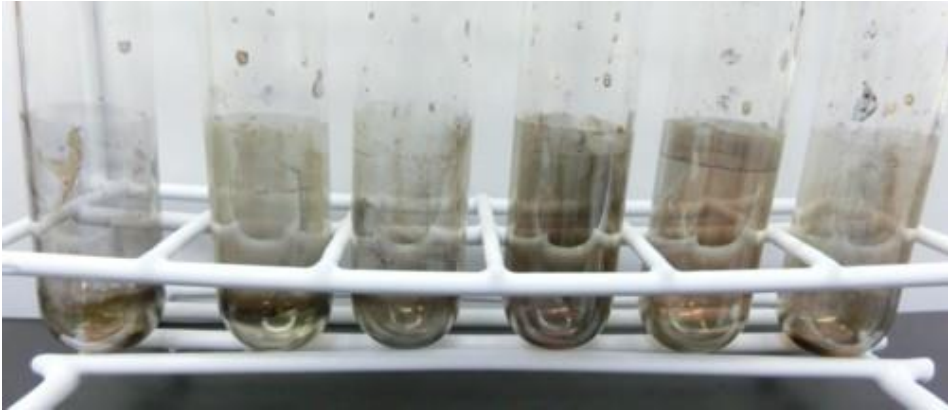


写真1 60°C5分間加温の様子

### 3. 結果と考察

#### 研究1：緩衝液の pH と銀の析出

グルコース(1.5% 0.083 mol/L)

A 液 mL	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
B 液 mL	2.50	3.00	3.25	3.50	3.75	4.00
pH	9.39	9.74	10.04	10.21	10.72	11.34
写真2 銀の析出の様子						


#### <考察>

緩衝液の pH が 10 付近で、銀が析出することがわかった。

#### 研究2：還元剤と銀の析出

A 液 10.0 mL、B 液 3.00 mL pH 9.60

還元剤は 0.083 mol/L

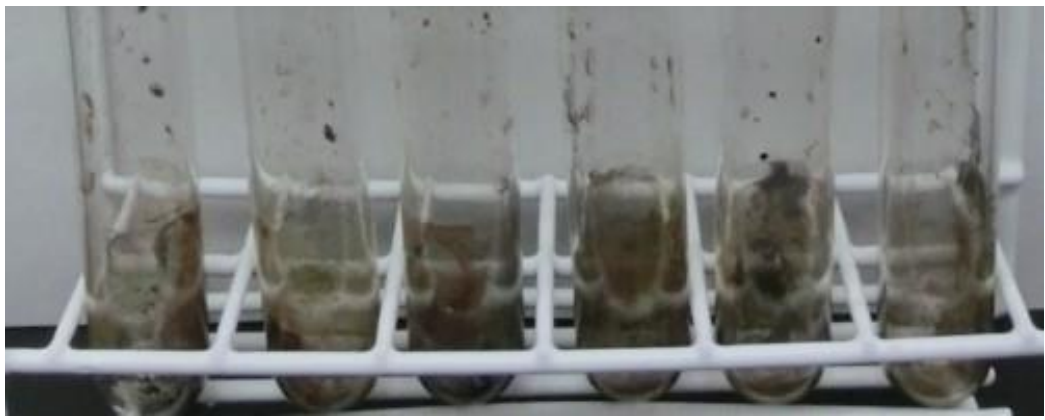
還元剤	アスコルビン酸	没食子酸	ピロガロール	亜ジチオン酸ナトリウム	フルクトース	シュウ酸水素カリウム
写真3 銀の析出の様子						

<考察>

還元剤として、グルコースの代わりに、ピロガロールや亜ジチオン酸ナトリウムを使うと、pH 9.6 で銀が析出することがわかった。

**研究3：ピロガロールと銀の析出**

ピロガロール(0.083 mol/L)

A液 mL	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
B液 mL	2.50	3.00	3.25	3.50	3.75	4.00
pH	9.40	9.73	10.11	10.42	10.73	11.23
写真4 銀の析出 の様子						

<考察>

ピロガロールを用いると、pHが10付近で銀が析出することがわかった。

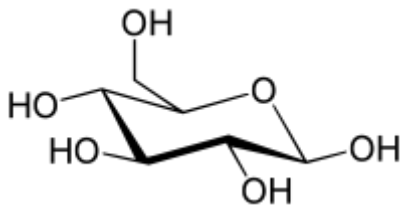


図1 グルコースの構造式

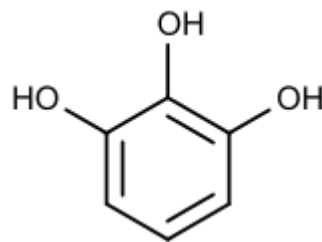


図2 ピロガロールの構造式

**4. 参考文献**

- 1) 難波 定夫 (兵庫県星陵高等学校) 銀鏡反応実験の事故防止 (昭和40年度全国理化教育大会岡山大会化学部門 化学教育関係研究発表の講演要旨) (1965)
- 2) 中島哲人, 平成24年度東レ理科教育賞受賞作品集 (東レ科学振興会)「アンモニアを使わない安全な銀鏡反応」 pp. 35-38 (2012)