

銅鏡反応における pH の影響

静岡県立清水東高等学校
自然科学部化学班 2 年 山本岳功

1 序論

銅鏡反応は、銅(Ⅱ)イオンを含む溶液に還元剤を加え、銅(Ⅱ)イオンを銅に還元し、還元された銅が容器に析出するという反応であり、いわゆる銀鏡反応を銅で置き換えたようなものである。ただ銅鏡反応は銀鏡反応より起こりにくい。銅鏡は、フェーリング反応を行ったときに、まれにできることがある。これまでも幾つかの高校で研究が行われており、銅鏡を作るのに適した濃度や温度が明らかにされてきたが、その他の生成条件は明らかにされていない。私は銅鏡反応においてよく使われているアスコルビン酸とテトラアンミン銅(Ⅱ)イオンを還元剤に用い、銅鏡反応を行った。

2 研究目的

銀鏡反応には、水酸化物イオンが関係しているため、銅鏡反応も同様にして、酸性条件下では銅鏡ができないのではないかと思います。反応溶液に硫酸水溶液を加えたところ、試験管内壁の一部に銅が析出した。そこで、銅鏡反応に pH が及ぼす影響の解明を目的として本研究を行った。

・銀鏡反応 $\text{R-CHO} + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{R-COO}^- + 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Ag}$

・フェーリング反応 $\text{R-CHO} + 2\text{Cu}^{2+} + 5\text{OH}^- \rightarrow \text{R-COO}^- + \text{Cu}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$

3 研究方法。

実験 1 銅鏡反応における pH の影響

実験に使用するアンモニア水を毎回実験前に 1.00 M 硫酸水溶液で滴定し、アンモニア水の濃度を求めた。未使用の試験管に、1.00 M 硫酸水溶液または水酸化ナトリウム水溶液 (pH=13)、蒸留水、1.0 M のアスコルビン酸水溶液 3.0 mL、1.0 M のテトラアンミン銅(Ⅱ)イオン水溶液 3.0 mL をこの順番で加え、よくかき混ぜたあと、pH メータ(株式会社 FUSO デジタル pH メータ PH-208)を用いて測定した。酸素によるアスコルビン酸の酸化を減らすため、この試験管の口に風船を付け、オイルバスを用いて 40℃ で 80 分間加熱した(下写真 1)。この試験管をオイルバスから取り出した後、この試験管の中の溶液をすべて出し、試験管を希硫酸、蒸留水でそれぞれ洗浄した。



写真 1 実験装置図

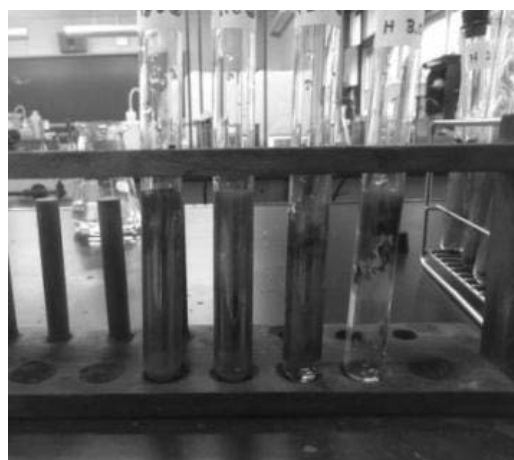


写真 2 作製した銅鏡

実験2 アスコルビン酸が硫酸銅(Ⅱ)を還元できるか

未使用の試験管に 1.0 Mのアスコルビン酸水溶液 3.0 mL、1.0 Mの硫酸銅(Ⅱ)水溶液 3.0 mLを加え、水酸化ナトリウム水溶液を用いてpHを調整した(株式会社 FUSO デジタルpHメータ PH-208)。

4 結果と考察

実験1

加えた硫酸水溶液の量が多いほど銅鏡はできにくいことが分かった。また、水酸化ナトリウム水溶液を加えたときには、生成した銅鏡は黒っぽくなり、金属光沢が弱くなった。この黒ずんだ銅鏡は希硫酸で洗浄すると減った。このことより、この黒くなった原因は酸化銅(Ⅱ)であると考えた。



図1 実験結果まとめ①

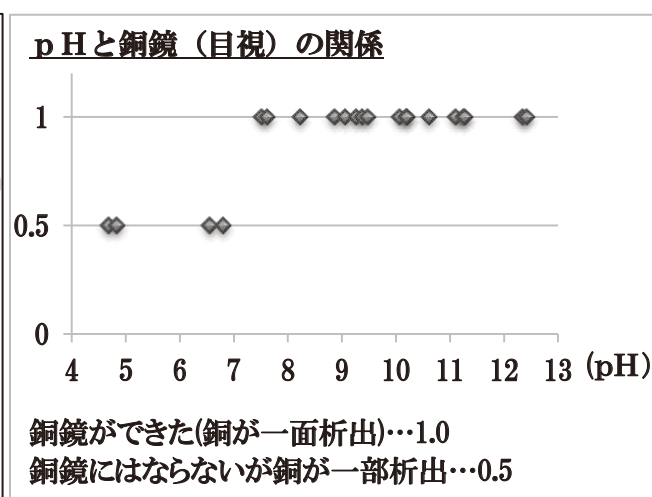


図2 実験結果まとめ②

また、硫酸水溶液または水酸化ナトリウム水溶液にアスコルビン酸水溶液とテトラアンミン銅(Ⅱ)イオン水溶液を加えると不溶性の黄色物質ができた(下写真3)。この物質は硫酸水溶液を加えた方ではすぐに銅に還元され、水酸化ナトリウム水溶液を加えた方では、約1時間水溶液中に目視で確認できた。この水溶液中での存在時間の差はアスコルビン酸の還元力がpHに依存しているためだと考えられる。一方、この物質を蒸留水でよく洗浄し、空气中で乾燥させると、この黄色の物質は1時間以上目視で確認することができた。この黄色物質は赤外分子光度計測定の結果、硫酸銅(Ⅰ)であることが判明した。

水酸化ナトリウム水溶液を加えたとき銅鏡ができにくくなった原因は2つ考えられる。

1つ目は、写真2で示したように、銅鏡にはならず、酸化銅(Ⅱ)として付着してしまったことである。2つ目は、アスコルビン酸は塩基性条件下で分解されることが報告[5]されており、これによりアスコルビン酸の還元力が弱まったことから銅(Ⅱ)イオンを還元できず、銅鏡が生成されなかったことである。

酸性条件下で銅鏡ができにくくなった原因は3つ考えられる。

1つ目は、図3[4]から考えられる。図3は、アスコルビン酸の酸化還元電位のpH依存性についての報告[4]であり、これによれば、333 Kでは、pH=3以下において、アスコルビン酸の酸化還元電位のグラフは銅(Ⅱ)イオンの領域に侵入していることが示されている。そのため、アスコルビン酸は、銅(Ⅱ)イオンを還元できないといえる。2つ目は、アスコルビン酸が酸や銅(Ⅱ)イオンを触媒として分解されることが報告[5][7][8][10]されており、また、加熱によっても分解されることが報告[5][7][10]されている。このため、還元力が弱まり、銅(Ⅱ)イオンが還元されなかったということも考えられる。3つ目は、pHが

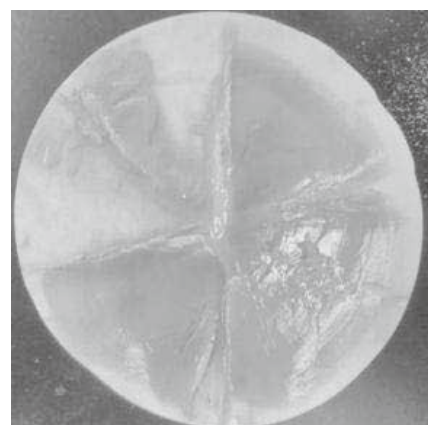


写真3 黄色い物質

酸性になることで、本来、塩基性条件下で生成するテトラアンミン銅(Ⅱ)イオンが分解され、錯イオンが形成されず、銅(Ⅱ)イオンの活性が減少し、アスコルビン酸によって還元されにくくなったことも考えられる。

実験 2

硫酸銅(Ⅰ)は不均化反応で銅と硫酸銅(Ⅱ)になることが報告されている[11]。



アスコルビン酸が不均化反応で生成した硫酸銅(Ⅱ)を還元できなければ、この硫酸銅(Ⅰ)の生成が、銅鏡が生成しにくくなった原因であると考えられる。そのため、実験②として、アスコルビン酸と硫酸銅(Ⅱ)の混合水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加える実験を行ったところ、黄褐色の物質が生成した。この物質は硫酸銅(Ⅰ)であると考えた。水酸化ナトリウムを加えると還元反応が起こった理由は、1.0 Mのアスコルビン酸水溶液 3.0 mL と 1.0 Mの硫酸銅(Ⅱ)水溶液 3.0 mL の混合溶液のpHは約2であり、図4より、アスコルビン酸が銅(Ⅱ)イオンを還元できないことが示されているが、水酸化ナトリウム水溶液を加えてpHを大きくすると、アスコルビン酸の酸化還元電位のグラフが銅(Ⅱ)イオンの領域から銅の領域へ移るため、還元反応が起こったと判断できるためである。現時点では、アスコルビン酸と硫酸銅(Ⅱ)の混合水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えたものを、混合しただけであり、まだ、実験①と同様の加熱操作は行っていないが、銅鏡は得られなかったものの、硫酸銅(Ⅰ)と思われる黄褐色の物質は確認できたため、反応溶液が酸性になることが、銅鏡ができにくくなった原因と考える。また、後にアスコルビン酸と硫酸銅(Ⅱ)の混合水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えたものを実験1と同様に加熱したが、銅の析出量がテトラアンミン銅(Ⅱ)イオンとアスコルビン酸水溶液を加えて同じく加熱したものより少なかったことより、銅が錯イオンであるほうがアスコルビン酸を用いる銅鏡反応は起こりやすいと考えられる。

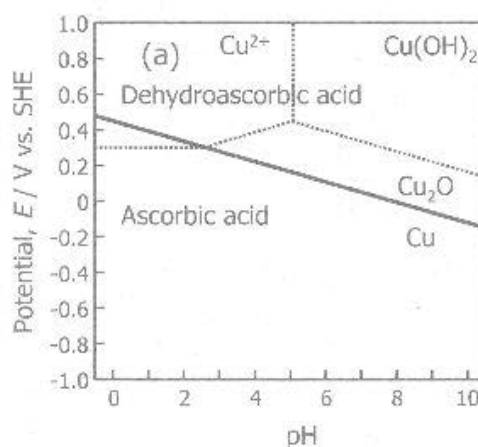


図3 アスコルビン酸の酸化還元電位と銅の電位—pH 図

水溶液中における金属微粉末の合成と形態制御 (Journal of MMIJ Vol. 25 p399-405 2009)

市野良一・興戸正澄

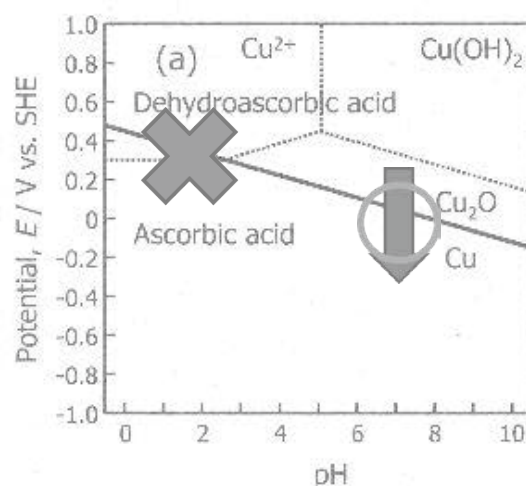


図4 アスコルビン酸の酸化還元電位と銅の電位—pH 図

水溶液中における金属微粉末の合成と形態制御 (Journal of MMIJ Vol. 25 p399-405 2009) 市野良一・興戸正澄

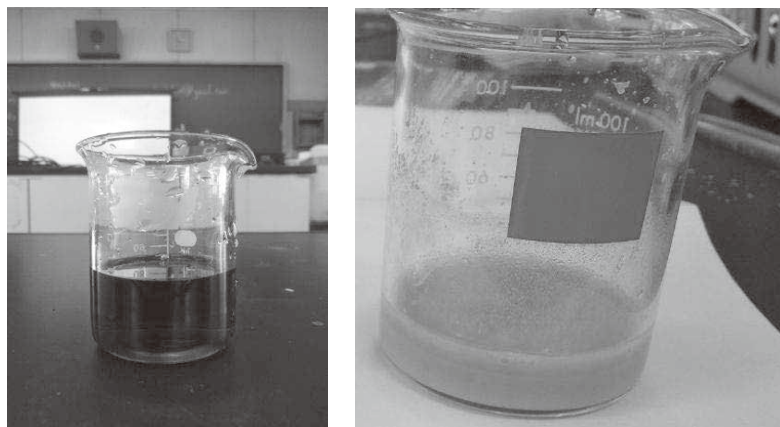


写真4 アスコルビン酸と硫酸銅(Ⅱ)の混合水溶液(左)とこれに水酸化ナトリウムを加えた後(右)

5 参考文献

- [1] アスコルビン酸を利用した銅鏡反応 真和高等学校化学同好会
- [2] 金属鏡の生成 甲府南高等学校
- [3] 錯体や化合物を含む Pouria 図～その描画と応用～ 京都大学大学院工学研究科 邑瀬邦明
- [4] 水溶液中における金属微粉末の合成と形態制御 (Journal of MMIJ Vol. 25 p399-405 2009)
市野良一 興戸正澄
- [5] L-アスコルビン酸とその酸化分解 (栄養学雑誌 1990) 石井謙二 桜井英敏
- [6] DETECTION OF A COMPLEX INTERMEDIATE IN THE OXIDATION OF ASORBIC ACID BY THE COPPER (II) ION (J.Nutr.Sci.Vitaminol., 23, 1977) Katumitu Hayakawa and Yutaka Hayashi
- [7] 薬剤の変色防止に関する研究 (第8報) (薬学雑誌 85 1965) アスコルビン酸水溶液の変色 (6)
大谷省治
- [8] Effects of Metal Ions and flavonoids on the Oxidation of Ascorbic Acid
(Chem. Pharm. Bull. 25 1977) KIYOKO TAKAMURA and MIZUHO ITO
- [9] アスコルビン酸を還元剤とする無電解金めっき液の電気化学的挙動 (Vol. 42, No. 7, 1991)
加藤勝 新倉恵子 星野重孝 大野涼
- [10] ビタミンCの酸化還元性 (Nippon Nogeikagaku Kaishi Vol. 64, No. 12, pp. 1846~1849, 1990)
倉田忠男
- [11] 硫酸酸性硫酸第 I 銅水溶液の不均化反応による銅微粉末の製造法 (UDC621.762.2)
佐々木仁 辻野二郎

6 謝辞

この研究を行うに当たり、多くの助言を頂いた静岡県立清水東高等学校 京田慎一先生、渡邊健司先生、そして実験方法などに多くの助言、実験器具の貸与をして頂いた静岡大学の近藤満先生に感謝申し上げます。また、静岡大学との連携や実験器具の貸与、購入等のご支援を頂いた静岡大学未来の科学者養成スクール F S S (Future Science School) 事業に感謝申し上げます。