

糖と銀鏡の関係と銀鏡が白くなる原因の解明

静岡県立清水東高等学校

自然科学部化学班 2 年 大石七海 鈴木葉南

1 動機

銀鏡反応とは、アンモニア性硝酸銀水溶液に還元性のある糖を加えて銀を析出させる反応である。銀鏡を生成して、保管しておいた。その後観察すると、試験管内の銀鏡が光沢を失い、白くなっていった。そこで、加える還元性のある糖の種類を変えたところ、生成具合に差が生じた。これに注目し、銀鏡反応における糖の影響と銀鏡が白くなる原因の解明を目的として本研究を行った。

2 実験内容

＜実験 1-1＞

（目的）糖の種類による銀鏡の生成具合の違いを調べる。

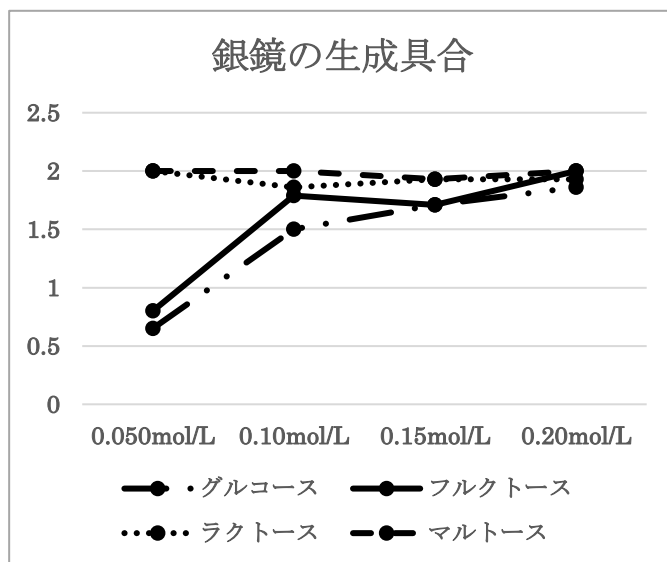
（方法）アンモニア性硝酸銀水溶液（0.20mol/L）5 mL と還元性のある糖を未使用の試験管に加えオイルバスを用いて約 60℃で加熱した。（写真 1）ここで使用した糖は単糖のグルコース、フルクトース、二糖のラクトース、マルトースである。糖のモル濃度を 0.05、0.10、0.15、0.20mol/L と変化させていき比較した。



（写真 1）オイルバスでの加熱の様子

（結果）グラフ 1 のようになった。横軸は糖のモル濃度、縦軸は、銀鏡が一樣に生成されたものを 2、白い部分と一樣に生成された部分があるものを 1、全体が白くなっているものを 0 として結果を数値化し、平均をとったものである。（考察）モル濃度を高くしていくほど、銀鏡が一樣に生成されたが、これは反応が進みやすくなるからだと考えた。また、単糖よりも二糖のほうが一樣に生成されたことについては、糖の種類以外の条件は同一のため、糖の種類によるものだと考えられる。二糖を加水分解することで単糖 2 分子が生じる。したがって、供給されるアルデヒド基の量が二糖は単糖の 2 倍になる。

その結果、銀鏡の生成具合に違いが出るのだと考えた。銀鏡の生成具合がアルデヒド基の量に依存するならば、単糖で生成した銀鏡の生成具合と、その半分のモル濃度の二糖で生成した銀鏡の生成具合が一致するはずだと考え、実験 1-2 を行った。



（グラフ 1）実験 1-1 における銀鏡の生成具合

<実験 1-2>

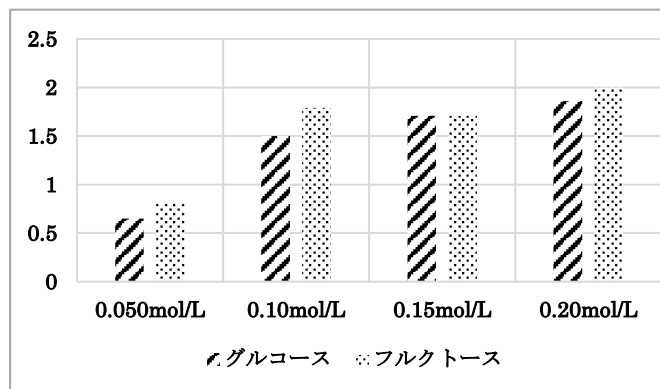
(目的) 単糖の結果と、その 2 分の 1 のモル濃度の二糖の結果が一致することを確認する。

(方法) 単糖と比較して 2 分の 1 のモル濃度の二糖で、実験 1-1 と同様の方法で銀鏡を生成した。

(結果) 生成具合を比較したところ、2 分の 1 のモル濃度の二糖では銀鏡は全て一様に生成され単糖の結果と一致しなかった。(グラフ 2, 3)

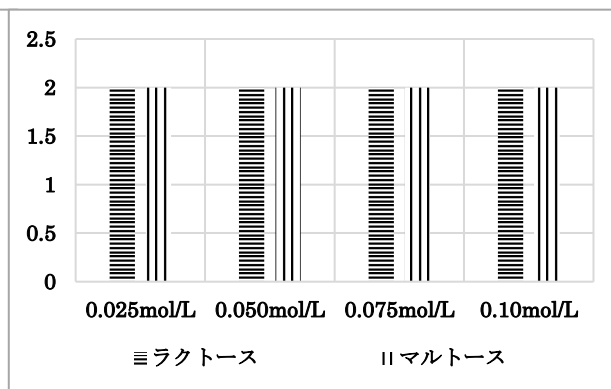
(グラフ 2) 単糖の生成具合

(グラフ 1 より抽出)



(グラフ 3)

(実験 1-1 の結果)



(考察) 銀鏡の生成具合の違いはアルデヒド基の量によるものではないということがわかった。銀鏡生成に影響を与える他の原因を、糖の構造の違いによる還元速度の違いではないかと予想し、実験 2-1 を行った。

<実験 2-1>

(目的) フェーリング液を用いて糖の還元速度を比較する。

(方法) 4 種類の糖について、モル濃度は 0.050mol/L で行った。糖の入った試験管にフェーリング液を加え、60℃で加熱した。このフェーリング反応の進行状況を観察して、糖の還元速度を調べた。

(結果) 単糖と二糖で還元速度に違いが見られた。単糖は 4～5 分、二糖は 10～15 分であった。この結果より、実験 2-2 のオイルバスの加熱時間を 5 分と 10 分の 2 種類に設定した。

<実験 2-2>

(目的) 還元速度の違いによる銀鏡の生成具合の変化を検証する。

(方法) 4 種類の糖について、実験 1 と同様の方法で、銀鏡を生成した。糖のモル濃度も、実験 1 と同様である。オイルバスの加熱時間は、5 分と 10 分の 2 種類とした。

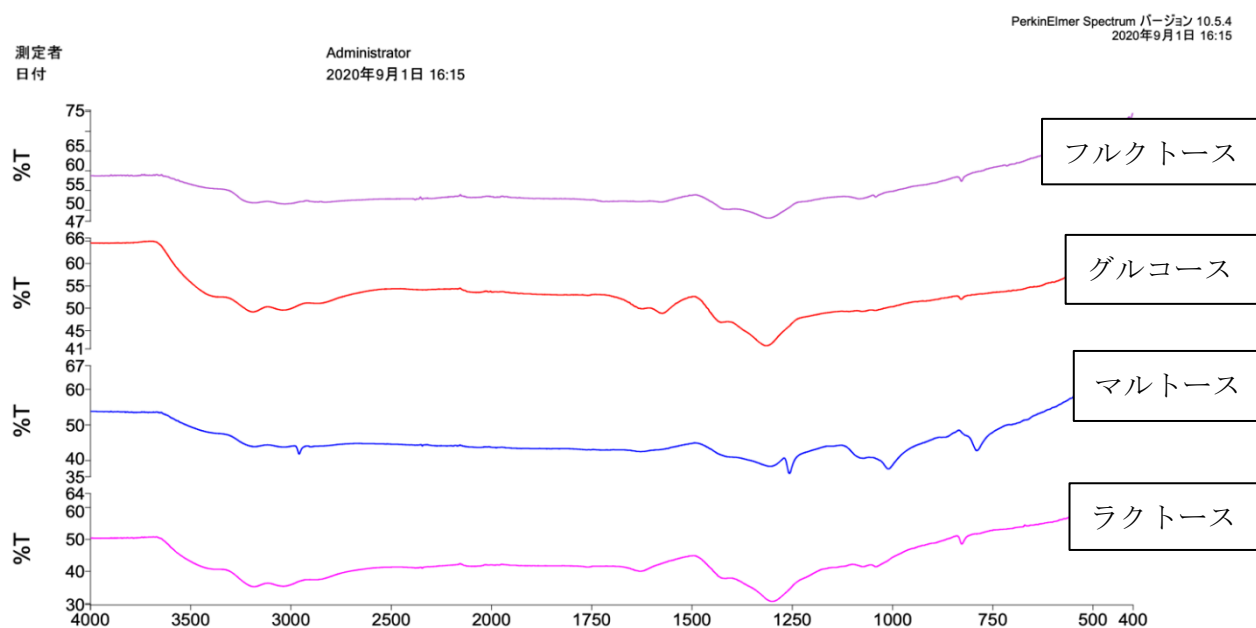
(結果) 5 分間加熱した後の銀鏡の生成割合は、表 1 のようになった。○は銀鏡が生成されたことを、△は完全に生成されておらず薄い銀鏡が生成されたことを示している。10 分間加熱した後は、4 種類の糖について、モル濃度に関わらず、全て銀鏡が生成された。

	0.050mol/L	0.10mol/L	0.15mol/L	0.20mol/L
グルコース	○	○	○	○
フルクトース	○	○	○	○
ラクトース	△	△	△	○
マルトース	△	△	△	○

(表 1)

(考察) 単糖は、還元速度が大きいので銀鏡の生成速度が大きくなり、加熱時間が 5 分でも生成される。一方、二糖は、還元速度が小さいので銀鏡の生成速度が小さくなり、加熱時間が 5 分だと加

熱時間が短く、薄くて透ける銀鏡が生成される。加熱時間が10分になると、銀鏡生成に十分な時間が経過するため、糖の種類に関わらず銀鏡が生成される。0.20mol/Lで加熱時間が5分でも生成されたのは、モル濃度が大きいと反応速度が大きくなるからだ。単糖と二糖で生成速度が異なる原因までは、特定できていないが、糖の構造が関与していると考えている。白くなった銀鏡を、静岡県工業技術研究所で赤外分光光度計を用いて測定したところ、炭酸銀(I)であることがわかった(グラフ4)。空気中の二酸化炭素が引き寄せられ、銀と結びついて炭酸銀(I)が生成したためであると予想した。このことを確かめるため、実験3を行った。



(グラフ4) 赤外分光光度計による測定結果

グラフは、下から順にラクトース、マルトース、グルコース、フルクトースとなっている。グラフより、横軸について、約800と約1300のところに下に凸の部分が見られる。これが、炭酸銀(I)に見られる特徴のある部分であることから、白くなった銀鏡は、炭酸銀(I)だとわかった。

<実験3>

(目的) 空気中の二酸化炭素と結びついて炭酸銀(I)が生成することを確認する。

(方法) 4種類の糖について、糖のモル濃度0.10mol/Lについて、実験1と同様の方法で銀鏡を作成した。その後、窒素、酸素、二酸化炭素をそれぞれの試験管に封入し、試験管の口をパラフィルムで覆い、室温で放置して、生成した銀鏡の変化を観察した。

(結果) 1日後、3日後に観察したところ、窒素、酸素を封入した試験管は、生成した銀鏡に変化が見られなかった。二酸化炭素を封入した試験管では、単糖で生成した銀鏡は一部が白くなったが、二糖で生成した銀鏡には変化が見られなかった。

(考察) 実験3の結果がグラフ1に示される結果と一致したため、空気中の二酸化炭素と結びついて炭酸銀(I)ができたといえる。空気中の二酸化炭素が引き寄せられたのは、アンモニア性硝酸銀水溶液の塩基性が理由だと考えた。銀鏡生成後の試験管内部をアンモニア水ですすぎ、二酸化炭素と反応させたときに銀鏡が顕著に白くなれば、これを確かめることができると考え、追加実験1を行った。

<追加実験 1>

(目的) 二酸化炭素がアンモニア水によって引きつけられていることを確かめる。

(方法) 4種類の糖それぞれにおいて、モル濃度0.10mol/Lで銀鏡を生成した。その後、試験管内部を2.5mol/Lのアンモニア水ですすぎ、そこに、二酸化炭素を封入して、観察した。

(結果) 1日後に観察したところ、単糖で生成した銀鏡は全て白くなり、二糖で生成した銀鏡は変化しなかった。

(考察) 実験3の結果と比較して、銀鏡が白くなる現象が顕著に見られたため、アンモニア水によって二酸化炭素が引きつけられているのを確かめることができた。ここで、弱塩基のアンモニア水の代わりに強塩基の水酸化ナトリウムで試験管内部をすすぐとどうなるのか確かめるために、追加実験2を行った。

<追加実験 2>

(目的) 銀鏡が生成された試験管をすすぐ塩基の強弱が変化すると、どのような影響が出るのか確かめる。

(方法) 追加実験1と同様の実験方法で銀鏡を生成し、アンモニア水の代わりに水酸化ナトリウム水溶液で試験管内部をすすいだ。そこに二酸化炭素を封入し、結果を観察した。

(結果) 数日経過しても、すべての銀鏡が変化せず、白くならなかった。

(考察) アンモニア水は、銀と錯イオンを形成し、不安定な状態であるため、塩基に引きつけられた空気中の二酸化炭素と結びついて炭酸銀(I)ができるが、水酸化ナトリウム水溶液は、銀と錯イオンを形成せず、安定な状態であるため、炭酸銀(I)ができず、銀鏡が一樣なまま保たれるのではないかと考えた。また、今回の実験結果から、銀鏡が白くなるのを防ぐ方法の一つとして、銀鏡が生成された試験管内部を水酸化ナトリウム水溶液ですすぐことが有効だと、明らかになった。ここで、空気中の二酸化炭素が塩基に引きつけられるのだから、銀鏡表面の塩基性を塩酸で打ち消すと、二酸化炭素と反応せず、銀鏡が白くならないのではないかと考え、追加実験3を行った。

<追加実験 3>

(目的) 銀鏡表面の塩基性を塩酸で打ち消せば、二酸化炭素を封入しても、銀鏡が白くならないことを確かめる。

(方法) 4種類の糖それぞれにおいて、モル濃度0.10mol/Lで銀鏡を生成し、2.0mol/Lの塩酸で試験管内部をすすいだものと、すすいでいないものを用意した。そこに二酸化炭素を封入して、結果を観察した。

(結果) 1日後に観察したところ、塩酸ですすいでいない試験管では、実験1と同様に単糖で生成した銀鏡は白くなり、二糖で生成した銀鏡は白くならなかった。一方、塩酸ですすいだ銀鏡は、どれも、銀鏡そのものが剥がれ落ちてしまった。

(考察) 銀鏡表面の塩基性を塩酸で打ち消すと、二酸化炭素を封入しても銀鏡が白くならないということを確認することはできなかった。塩酸ですすいだ際、銀鏡そのものが剥がれ落ちてしまったことに関して、銀鏡が酸性条件に弱いからなのか、あるいは塩化物イオンの影響なのか、明らかにしたいと思い、追加実験4を行った。

<追加実験4>

(目的) 塩酸ですすいだ際、銀鏡が剥がれ落ちてしまったのは、銀鏡が酸性条件下に弱いからなのか、または塩化物イオンの影響なのか、確かめる。

(方法) 実験1と同様の実験方法で銀鏡を生成し、その試験管内に2.5mol/Lの純水、塩化ナトリウム水溶液、硫酸ナトリウム水溶液、塩化銅水溶液をそそいだ。

(結果) 塩化ナトリウム水溶液、塩化銅水溶液をそそいだ試験管の銀鏡は、白くなったり、剥がれ落ちたり、消えたりした。純水、硫酸ナトリウム水溶液をそそいだ試験管の銀鏡は、変化しなかった。

(考察) 塩酸をそそいだ際、銀鏡が剥がれ落ちるのは、銀鏡が酸性条件下に弱いからではなく、塩化物イオンと反応しやすいからであるとわかった。塩化物イオンが入っていると、銀イオンと結びついて塩化銀の沈殿もしくは溶解するため、銀鏡として存在しなくなり、剥がれ落ちるのではないかと考えた。

3 全体を通してのまとめ

糖の還元速度は、単糖に比べて二糖が遅いことが分かった。また、銀鏡が白くなる原因は、炭酸銀(I)であることがわかり、それをもとに銀鏡が白くなるのを防ぐ方法を提示することができた。また、銀鏡を生成した試験管内を塩酸ですすいだ際に銀鏡が剥がれ落ちた原因は、塩化物イオンであるということを、明らかにすることができた。

4 今後の展望

二糖よりも単糖で銀鏡が白くなる現象が顕著に見られたり、アンモニア水ですすいでも単糖は白くなったが二糖は白くならなかったりと、単糖と二糖で銀鏡の生成具合に明らかな差が生じている。さらに、検証実験を重ね、原因の解明を目指したい。

5 参考文献

- [1] 化学改訂版 啓林館
- [2] フォトサイエンス化学図録 数研出版
- [3] 化学の新研究 三省堂 ト部吉庸著
- [4] 「硝酸銀水溶液とアンモニアの反応に関する研究」(科学研究実践活動のまとめ)
https://www.jst.go.jp/cpse/jissen/pdf/houkoku/SG150026_matome2017_003.pdf

6 謝辞

今回の研究を行うにあたり、静岡県工業技術研究所の菅野尚子さんや、静岡県立清水東高等学校自然科学部化学班顧問の京田慎一先生をはじめ、多くの方々にお世話になりました。この場を借りて深く感謝申し上げます。