



市川学園市川高等学校 中島哲人\*

## 目的

還元性を示すホルミル基 (IUPAC の命名法ではホルミル基が正式であるが、現在の高校の教科書ではアルデヒド基と記載されたものが多い) の検出の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ある。

銀鏡反応は、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。銀やアンモニアの濃度が高かったり、アルカリを加えたトレンス試薬を使うと、爆発性の物質 (雷銀  $\text{Ag}_3\text{N}$  と銀アミド  $\text{AgNH}_2$  の混合物) が生成する恐れがある。過去に学校で行った文化祭で負傷者がでる事故も起きている<sup>1)</sup>。

グリーンケミストリー<sup>2)</sup> の 12 箇条の中の「化学事故につながりにくい物質を使う」観点から、アンモニアを使わない銀鏡反応を開発し、アルデヒドの検出を安全に行えるようにする。

## 概要

銀と錯イオンを作る様々な配位子を検討した結果、エチレンジアミンや 2,2'-チオジエタノールとの錯イオンを使うと、ホルミル基をもつ化合物全般の検出が出来ることがわかった。フェーリング液と反応しないギ酸も検出できた。2,2'-チオジエタノールは臭いが少なく、安全で、価格的にも比較的問題ないことがわかった。

## 教材・教具の製作方法

### I. 銀と錯イオンを作る配位子の選択

ビス (チオスルファト) 銀酸イオン  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  と亜ジチオン酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) を使用して、安全に鏡作りが行える<sup>3)</sup>。ただし、ホルミル基をもつグルコースなどの化合物検出は容易にできなかった。

非共有電子対を持つ N や S を含む化合物を 0.20 mol/L 硝酸銀水溶液 2 mL ( $4.0 \times 10^{-4}$  mol) に加え錯イオンを作るか調べた。また錯イオンを作った場合には、1.0 mol/L 水酸化ナトリウム 2 mL と 1.5% グルコース 2 mL を加えて銀が析出するかどうかを調べた。

表1 シアノ基 (-CN) を含む化合物の反応

|            | Agの錯イオン<br>(○成功 ×失敗) | 錯イオンとグルコースとの反応<br>(○加熱 ×失敗) |
|------------|----------------------|-----------------------------|
| チオシアン酸カリウム | ×                    | -                           |
| シアン酸ナトリウム  | ×                    | -                           |
| プロピオニトリル   | ○                    | ×                           |

表2 アミノ基 -NH<sub>2</sub>, -NHR, -NRR' を含む化合物の反応

|            |                | Agの錯イオン<br>(○成功 ×失敗) | 錯イオンとグルコースとの反応<br>(◎常温 ○加熱 ×失敗) |
|------------|----------------|----------------------|---------------------------------|
| 第1級<br>アミン | 尿素             | ×                    | -                               |
|            | チオ尿素           | ○                    | × 変色あり(暗赤)                      |
|            | チオアセトアミド       | ○                    | ◎                               |
|            | エチルアミン         | ○                    | ○                               |
|            | プロピルアミン        | ○                    | × 変色あり                          |
|            | エチレンジアミン       | ○                    | ◎                               |
|            | 1,3-ジアミノプロパン   | ○                    | ○                               |
|            | 1,4-ジアミノブタン    | ○                    | × 変色あり                          |
|            | ヘキサメチレンジアミン    | ×                    | -                               |
|            | ジエチルエチレンジアミン   | ×                    | -                               |
| 第3級<br>アミン | テトラメチルエチレンジアミン | ×                    | -                               |
|            | トリエチルアミン       | ×                    | -                               |

チオアセトアミドとエチレンジアミンを使うと、常温で銀が析出した。ただし、チオアセトアミドとエチレンジアミンは臭いが強い。

表3 チオエーテル R-S-R' の反応

|                     | Agの錯イオン<br>(○成功) | 錯イオンとグルコースとの反応<br>(◎常温 △微析出) |
|---------------------|------------------|------------------------------|
| 3,6-ジシア-1,8-オクタジオール | ○                | ◎                            |
| 2-(メチルチオ)エタノール      | ○                | △ アルカリ濃度小で                   |
| 2,2'-チオジエタノール       | ○                | ◎                            |

\* なかしま てつと 市川学園市川高等学校 講師 〒 272-0816 千葉県市川市本北方 2-38-1

☎ (047)339-2681 E-mail t.nakashima@ichigak-net.ed.jp

3,6-ジチア-1,8-オクタンジオールと2,2'-チオジエタノールを使うと、常温で銀が析出した。

チオエーテルの中で価格が安い2,2'-チオジエタノールを使うことにした。この化合物は沸点が282℃であり、ほぼ無臭である。

## II. 2,2'-チオジエタノールを使った実験方法

### 1. 試薬

硝酸銀 (0.20mol/L)、2,2'-チオジエタノール HO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH、水酸化ナトリウム (1.0mol/L)、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース、マルトース、ラクトース、キシロース、ホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、ギ酸

### 2. 操作

0.20mol/L 硝酸銀水溶液 2mL (4.0 × 10<sup>-4</sup>mol) に2,2'-チオジエタノール 0.08mL (8.0 × 10<sup>-4</sup>mol) を加え、1:2で配位した錯イオン [Ag(HO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> を作る。

この試験管に1.0mol/L 水酸化ナトリウム 2mL とグルコース水溶液 2mL (又は他のホルミル基を持つ化合物) を混ぜる。

### 3. 実験結果と考察

#### (1) グルコースを使用した場合の最適実験条件を探る

水酸化ナトリウムの濃度を1.0mol/Lに固定し、グルコースの濃度を0.5、1.0、1.5、2.0、3.0、4.0%で25℃で実験した。最初に試験管の質量を測定し、銀鏡反応後に液をすて、試験管を乾燥させて再び質量を測定し、質量の差から銀の析出量を計算した。

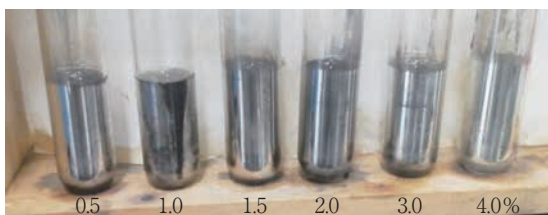


写真1 グルコースの濃度

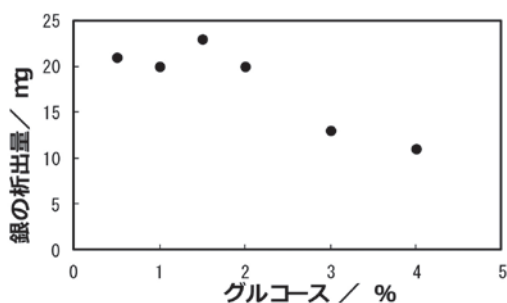
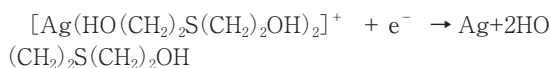


図1 グルコースの濃度と銀の析出量



より Ag<sup>+</sup>4.0 × 10<sup>-4</sup>mol に対しグルコースは 2.0 × 10<sup>-4</sup>mol 必要であり、0.1mol/L (1.8%) の水溶液 2mL が必要である。

グルコースが多い場合は、溶液中で銀鏡反応が起き、試験管に析出する量が少なくなることがわかった。

#### (2) 水酸化ナトリウムの濃度

グルコースの濃度を1.5%に固定し、水酸化ナトリウム水溶液 (2mL) の濃度を0.1、0.2、0.5、1.0、1.5、2.0mol/Lとして、25℃で実験した。

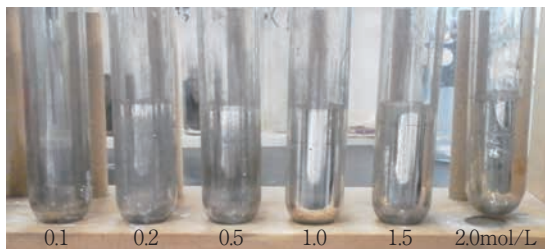


写真2 水酸化ナトリウムの濃度

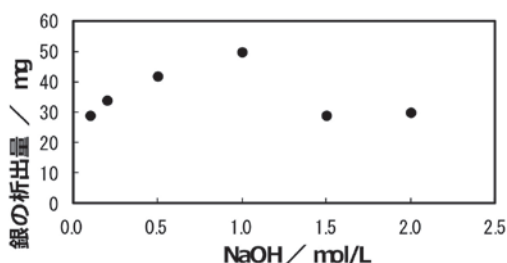


図2 水酸化ナトリウムの濃度と銀の析出量

水酸化ナトリウムの濃度が高くなると、グルコースの還元力が増すが、還元力が大きくなりすぎると、溶液中で銀が析出し、試験管に付着しなくなった。この実験から、水酸化ナトリウムの濃度は1.0mol/Lが良いことがわかった。

#### 4. ホルミル基を持つ化合物の検出

2,2'-チオジエタノールを使った0.20mol/Lの銀の錯イオン 2mL を加えた試験管に、グルコース以外のホルミル基をもつ化合物を加えてよく混ぜ1.0mol/L水酸化ナトリウム水溶液 2mL を少しずつ振り混ぜながら加え、銀鏡反応が起きるか、25℃で実験した。25℃で反応しない溶液については加温した。

表4 単糖類の銀鏡反応 (◎常温 ○加熱)

|        |   |
|--------|---|
| フルクトース | ◎ |
| ガラクトース | ◎ |
| マンノース  | ○ |
| キシロース  | ◎ |
| アラビノース | ◎ |

各1.5%の水溶液 2mL を加えると、マンノース以外

は25℃で銀鏡反応を示し、試験管に銀が付着した。銀が試験管に析出しなかったマンノースも溶液が黒くなり、40℃に加温すると試験管に銀が析出した。

表5 二糖類の銀鏡反応 (◎常温 ○加熱)

|       |   |
|-------|---|
| マルトース | ◎ |
| ラクトース | ○ |

各1.5%の水溶液2mLを加えると、マルトースは25℃で銀鏡反応を示し、試験管に銀が付着した。銀が試験管に析出しなかったラクトースも溶液が黒くなり、40℃に加温すると試験管に銀が析出した。

表6 各種のアルデヒドの銀鏡反応 (◎常温 ○加熱)

|            |   |
|------------|---|
| ホルムアルデヒド   | ◎ |
| アセトアルデヒド   | ◎ |
| プロピオンアルデヒド | ◎ |
| ブチルアルデヒド   | ◎ |
| デカナール      | ○ |
| 2-フルアルデヒド  | ◎ |

各0.1mLの液体を加えると、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド共に25℃で銀鏡反応を示し、試験管に銀が付着した。

表7 フェーリング液と反応しにくい物質の銀鏡反応 (◎常温 ○加熱)

|          |   |
|----------|---|
| ギ酸       | ○ |
| ベンズアルデヒド | ◎ |
| ギ酸メチル    | ○ |

フェーリング液の還元を行う方法でもアルデヒドの検出ができる。ところが、ホルミル基があるとみなすことができるギ酸やベンズアルデヒドは強アルカリ性の条件では検出できない弱点がある。過去に大学入試センターで出題されて物議をかもした<sup>4)</sup>。

2,2'-チオジエタノールを使った銀の錯イオンでは、ギ酸0.1mLを加えると、40℃に温めたところ銀が試験管に析出した。ベンズアルデヒドは0.1mLを加えると、25℃で試験管に銀が付着した。

## 5. 結論

アンモニアを使わず、2,2'-チオジエタノールを使った0.20mol/Lの銀の錯イオン2mLと1.0mol/L水酸化ナトリウム水溶液2mLを使うと、銀鏡反応によりホルミル基を持つ化合物を、大部分は室温で、一部の化合物は加温することにより、試験管に銀を析出させることができた。

フェーリング液を還元できないギ酸やベンズアルデヒドも、銀鏡反応を示すことがわかった。

## 学習指導方法

本校では化学実験室が2つあるが、クラス数が多いため、全ての授業を実験室で行うことは不可能である。そこで、毎回の授業でも実験ができるように、非常に簡単な5~10分程度のミニ実験を教室で実施している。6列前向きの授業形態から、瞬時に机を合わせた6班編成としてミニ実験を行っている。



写真3 教室でのミニ実験の様子

## ミニ実験の内容

1. アセトアルデヒド0.3mL、アセトン0.3mL、ギ酸0.3mLが入れてある試験管にエチレンジアミンまたは2,2'-チオジエタノールを使った0.2mol/Lの銀との錯イオン2mLずつ加え、よく振り混ぜる。
2. それぞれの試験管に1mol/L水酸化ナトリウム2mLを加えて、よく振り混ぜる(保護メガネを使用する)。

アセトアルデヒドは、ホルミル基を持つため、試験管に銀が析出した。アセトンはホルミル基を持たず還元性を示さないため、溶液は透明であった。エチレンジアミンを使うとギ酸は溶液の色が黒く変化した。2,2'-チオジエタノールを使う場合は、教師実験として、ギ酸は温めると、試験管に銀が析出することを示すことができた。

## 実践効果

### 1. 経済性

2,2'-チオジエタノールは1molあたり635円で、アンモニア水の1mol80円より少し高い。1回1クラスで使う2,2'-チオジエタノールは $8.0 \times 10^4 \text{ mol} \times 3 \text{ 本} \times 6 \text{ 班} = 0.0144 \text{ mol}$  (1.76g)で約9円分である。一方、硝酸銀は $4.0 \times 10^4 \text{ mol} \times 3 \text{ 本} \times 6 \text{ 班} = 0.0072 \text{ mol}$  (1.22g)で約100円分である。2,2'-チオジエタノールを使うことによる経費の増加はさほど大きくない。調製した溶液を保存しても問題ない点も考えると、アンモニアを使用する場合に比べて、少し値段が高い2,2'-チオジエタノールを使った方が、残った銀の錯イオンを廃棄しなくて済むため、逆に経費削減になる。

## 2. 生徒の反応

従来のアンモニアを使った銀鏡反応では加熱の必要があり、アンモニア臭がするので生徒には不評だった。2,2'-チオジエタノールを使うと、ほとんど臭いはなく、使用するアセトアルデヒド数滴の臭いが気になる程度で、数滴加えた後に、ゴム栓をして試験管を振らせるだけで良いので好評だった。

## 3. 学習への影響

授業で習った直後にミニ実験を実施し、特にギ酸にホルミル基があることを印象づけることができた。ミニ実験後の練習問題の演習もでき、生徒には大変好評だった。アルカリを使うために、保護メガネの着用が必要であるが、危険が少ない実験で、目前で自分で操作した実験により、ホルミル基についての学習の定着に役だった。

## 参考文献

- 1) 「文化祭でのピーカー爆発」事故調査報告，芝浦工業大学柏中学高等学校，<http://www.ka.shibaura-it.ac.jp/jiko-h/jikohoukoku.htm>.
- 2) Paul T Anastas：グリーンケミストリー，丸善（1999）.
- 3) 朽方恒介，渡辺充洋，堀内翔太：第28回化学クラブ研究発表会講演予稿集，93-94（2011）.
- 4) 日本化学会教育・普及部門，入試問題検討小委員会，化学と教育，60（1），39（2012）.

### 「注意！！

アルカリを加えた加温実験で、2,2'-チオジエタノールの銀錯塩ではなく従来のアンモニア性硝酸銀溶液を用いる場合は雷銀が生成し爆発事故が起きやすい。アンモニア性硝酸銀を使う場合は、絶対にアルカリを入れて加温しないこと。」