

# 1 4 銅鏡反応

## 1 目 的

有機化合物の還元性を知るには銀鏡反応とフェーリング反応が教科書でお馴染みであり、アルコールとアルデヒドの性質を比較する生徒実験が多くの実験書で取り上げられている。これに対して2価の銅イオンを単体まで還元して得られる銅鏡反応は、できる銅（あかがね）の珍しさ美しさの点で銀鏡反応に優るとも劣らないが、県内の実験書を始め、あまり一線で見かけることはない。きれいな純銅は普段それほど目にすることがなく、最近ビタミンCの還元力を利用した銅鏡づくりが話題になっている<sup>(1)</sup>ことでもあり、古典的な方法<sup>(2)</sup>、<sup>(3)</sup>と比較して銅鏡反応の可能性を試してみた。

## 2 方 法

(1) ホルマリン混合液を加熱部分に接触させる方法<sup>(2)</sup>

ア 反応に用いる試験管の内壁を水でぬらす。

イ 駒込ピペットでフェーリング液 1 ml をアの試験管に内壁に付着させないようにとる。

ウ 駒込ピペットでホルマリン 2～3 滴をイの試験管の内壁に付着させないようにとり、フェーリング液と混ぜる。

エ 混合液の液面より 3～4 cm 上部の試験管のガラス壁をガスバーナーで加熱する。加熱部分のアで付着させておいた水が完全に蒸発したところで加熱を止める。

オ 試験管を傾けて混合液を加熱部分に接触させる。

(2) ホルマリンを用いて、傷つけた内壁に銅鏡を析出させる方法<sup>(3)</sup>

ア スチールウールのかたまりをピンセットにはさみ、試験管の内壁にこすりつけて内側をざらざらにする。

イ 濃硝酸で試験管の内側を洗い、水でよくすすぐ。

ウ 少量の 1% 塩化スズ(Ⅱ)水溶液ですすぐ。

エ 少量の 1% 硝酸銀水溶液ですすぐ。

オ フェーリング液 3 ml をこの試験管にとる。

カ ホルマリン 3 ml をとり、フェーリング液と混ぜる。

キ 試験管を熱湯中につけ、静置する。

(3) ビタミンCを用いて、傷つけた内壁に銅鏡を析出させる方法<sup>(1)</sup>

ア ガラス棒の先にワセリンを少量つけ、少量の鉄粉をまぶして乾いた試験管の内壁にこすりつける。

イ この試験管に 0.1 mol / l 硫酸銅(Ⅱ)水溶液 3 ml をとる。

ウ さらに 2 mol / l アンモニア水 1 ml を加えて銅アンモニア水溶液とする。

エ 10% ビタミンC水溶液 1 ml を加えて沸騰水中に浸す。

### 3 結 果

(1) 図1が方法(1)による銅鏡である。試験管上部(矢印)に銅が付着しているのがわかる。方法としては大変簡潔に銅を析出させることはできたが、鏡になっているとは言い難い。また、加熱部分に溶液を接触させるため、加熱しすぎるとこの際に試験管を破損する。その目印のために内部を水でぬらしておくのだが、加熱をやめるタイミングはどうもはっきりしない。何度かの熟練の後、そのタイミングがわかってくる。破損を防ぐには、混合液をつくった後、加熱前に試験管を傾けて溶液でぬらしておき、その後加熱するとよい。それでも同様のものはできた。文献(2)には混合液を加熱部分に数回接触させるようにあるが、そうするとせっかくできたわずかな銅鏡がはがれてしまった。試験管をもっと広く加熱するなどの工夫が必要かもしれない。

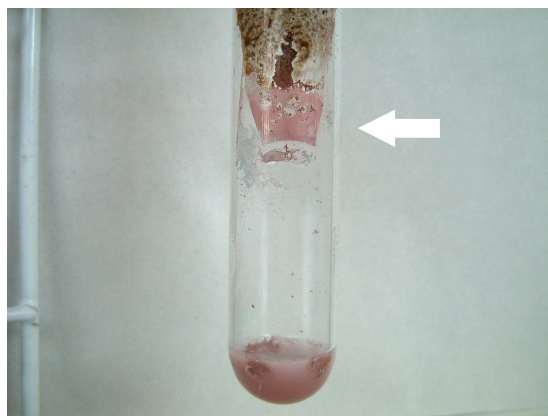


図1 方法(1)による銅鏡

(2) 方法(2)ではやや手間はかかるが、満足のゆく銅鏡が得られた(図2)。方法の注意事項さえ守れば熟練した操作はいららず、最初からそれとわかる単体の銅

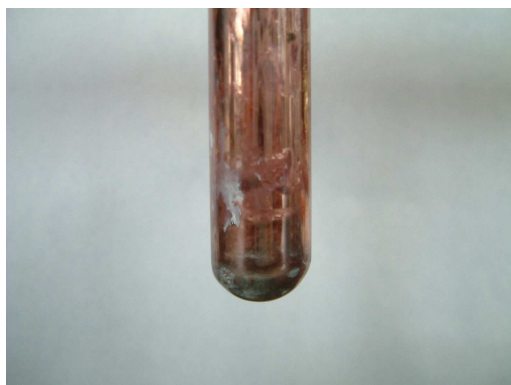


図2 方法(2)による銅鏡

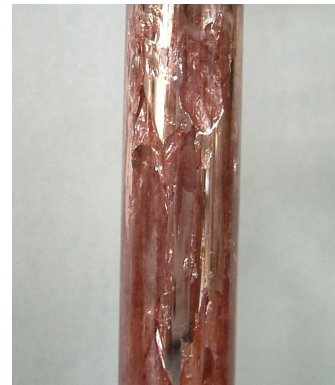


図3 銅鏡の拡大

が得られる。湯浴につけたとたんに銅の析出は始まり、すぐに内部の溶液のある部分全体が鏡状に見えてくる。ただし溶液を沸騰させると気泡の勢いでせっかくの銅鏡がはがれてくるので注意を要する。図3は試験管中央部の拡大図である。鏡の部分とはがれて銅箔となった部分がよくわかる。

(3) 方法(3)でできたものが図4である。溶液に接していた場所全体にうっすらと銅の単体が付着した。しかし鏡といえるものではなかった。かろうじて光沢が見えたのは、少しわかりにくいだが、図4中央の矢印部分である。確かに単体が析出するのは確認できたので、鏡にする工夫として、試験管を硬質からそうでないものに替えてみた。内壁の鉄粉による

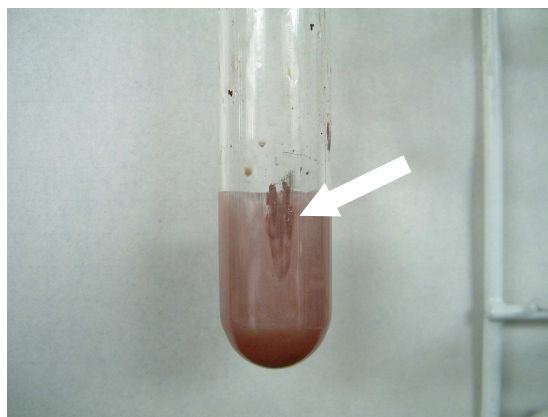


図4 方法(3)による銅鏡

傷がより激しくざらざらになることを期待してのことであるが、結果は図4とほとんど変わらなかった。

## 4 考 察

### (1) 銅鏡の比較

比較のため一枚にまとめると図5のようになる。結果(1)は簡便であるができたものが美しくなく、生徒の感動は得がたいだろう。試験管の破損という危険も伴う。結果(2)は最も美しく銅鏡と呼べるものである。難しい操作も必要なく生徒は感激してくれるに違いない。

難点をあげれば濃硝酸を使用することであるが、化学の実験である以上これまで避けては何もできない。結果(3)では銅の単体がきれいに付着したことに間違いはない。しかし銅鏡反応を生徒が行う場合、鏡ができることが必要な条件である。文献

(1)では非常にきれいな銅鏡が示しており悔しい思いがあるが、今回行った以上の操作やコツが必要ならば生徒実験としてはやはり採用しにくいだろう。また、方法(3)

を改良したものが別に示されているが<sup>(4)</sup>、<sup>(5)</sup>、硫黄を含んだ入浴剤や高価な塩化パラジウムを触媒として用いるなど特殊な試薬が必要である。ただし示された写真を見る限り非常に魅力的である。

授業の内容(アルデヒドの性質)を感動をもって実際に確かめ、さらなる化学への興味・関心をもたせるという目的から、きれいな銅鏡が簡単に再現よくつくられる方法(2)が最も適切である。ただし方法(3)はビタミンCの性質を主眼に置いたものでもあり、その点では発展性が期待できる。特に新課程化学IIでは「食品の化学」、「生命の化学」、「薬品の化学」などに結びつけられるだろう。

### (2) 還元剤としてのビタミンC

ビタミンCはその還元性から種々の応用が可能である<sup>(1)</sup>。0.1mol/l塩化鉄(III)水溶液 数mlに方法(3)のビタミンC水溶液を数滴加えた。結果は図6であり、Fe<sup>3+</sup>の黄褐色は完全に消えている。Fe<sup>2+</sup>を生徒実験で用いるときは、すぐに酸化されてFe<sup>3+</sup>となるので、直前に調製しなければならず、また、それでも混在する

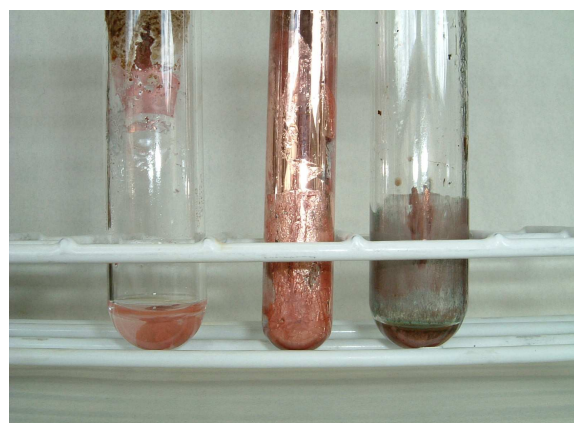


図5 銅鏡の比較

左から結果(1),(2),(3)



図6 塩化鉄(III)水溶液(右)

にビタミンCを添加(左)

であろう  $\text{Fe}^{3+}$  を気にしながら実験を進めなければならない。ビタミン C 入りの溶液では  $\text{Fe}^{2+}$  はいつまでも  $\text{Fe}^{2+}$  のままであり、無機化学における定性反応の邪魔をしないのでとても都合がよい<sup>(1)</sup>。

### (3) 方法 (2) の原理について

ホルマリンと銅 (II) イオンの酸化還元反応は次のように書ける。



方法 (2) のアでは細かい傷を内壁につけることが目的である。同ウでスズ (II) イオンを傷の中にしみ込ませ、同エの銀イオンを傷内部でスズ (II) イオンにより還元して単体の銀を析出させる。この銀が核となって銅が試験管の壁に析出する。

ホルムアルデヒド中の炭素の酸化数は 0 であり、ギ酸中では +2 となる。酸化数の変化からホルムアルデヒドの還元性がよくわかる。化学 I の酸化還元の単元では、酸化数を簡単に計算するテクニックが載っているが、いかにも暗記しなければならないものようであり、結果、金属の水素化物や過酸化水素などを例外とせざるを得ない。酸化数がどのように決められているのかはごまかさず、きちんと教科書で説明されてもいいように思う。有機化合物では特にその構造式も大切なのでそこから酸化数を導くようにさせたい。きちんと説明されれば決して難しいものではなく、例外の入る余地はなくなり、科学的なものの考え方を育てるよい教材になる。例外が多く、暗記に頼るほど、化学から生徒は離れていくように思う。

## 5 参考文献

野曾原友行 『科学フォーラム』、57p、2001 年 5 月、東京理科大学… (1)

日本化学会編 『化学実験虎の巻』、69p、丸善… (2)

日本化学会訳編 『続実験による化学への招待』、233p、丸善… (3)

浅野悟 『第 28 回山形県理科教育研究大会 H15 化学専門部県大会資料』、山形県教育センター… (4)

野曾原友行 『平成 14 年度第 34 回東北理科教育賞受賞作品集』、東北科学振興会… (5)