

ギ酸によるフェーリング液の還元

中村 公輔¹・片岡 弘²

Reduction of Fehling's Solution by Formic Acid

Kosuke NAKAMURA, Hiroshi KATAOKA

E-mail: kataokah@edu.u-toyama.ac.jp

[要旨/Abstract]

ギ酸によるフェーリング液の還元を演示するために適切な実験条件を検討した。ギ酸とフェーリング液の混合溶液中でのギ酸と水酸化物イオンの初期濃度を変数として、赤色沈殿 (Cu_2O) が析出する濃度領域を調べた結果、ギ酸とフェーリング液を混合した後の pH がおよそ 8-10 となる場合に、ギ酸がフェーリング液を明確に還元することがわかった。また、一定量のギ酸とフェーリング液を混合する方法が演示実験として簡便であることも再確認できた。

Appropriate experimental conditions were studied to demonstrate the reduction of Fehling's solution by formic acid. The initial concentrations of formic acid and hydroxide ion in the mixed solution of formic acid and Fehling's solution were used as variables to investigate the concentration range where red precipitate (Cu_2O) formed. It was found that the reduction reaction occurred when the pH after mixing formic acid and Fehling's solution was about 8-10. In addition, it was reconfirmed that the method of mixing Fehling's solution and a certain amount of formic acid was convenient as a demonstration experiment.

キーワード: ギ酸, フェーリング液, 還元, pH, 酸化銅(I)

Keywords: Formic acid, Fehling's solution, Reduction, pH, Cu_2O

1. はじめに

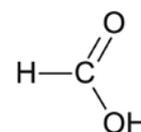
フェーリング液は還元性をもつ糖やアルデヒドの検出や定量に使用される試薬であり[1], ドイツの化学者 H. Fehling によって 1848 年に開発された[2]。フェーリング液は、硫酸銅(II)水溶液 (A 液) と塩基性酒石酸カリウムナトリウム水溶液 (B 液) を使用直前に混合して調製する溶液であり、一般に pH が約 14 の強アルカリ性を示す。試験液を煮沸すると、アルデヒド類や単糖類などが存在する場合はフェーリング溶液中の Cu^{2+} イオンが還元されて橙赤色沈殿 (酸化銅(I) Cu_2O) が析出する[1, 2]。フェーリング液とアルデヒドとの全体反応は、

$$\text{R-CHO} + 2\text{Cu}^{2+} + 5\text{OH}^- \rightarrow \text{R-COO}^- + \text{Cu}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$$

で表される[3]。かつてはグルコースの定量に使用され[4], 現在でも高校化学の酸化還元反応の教材

として多数の教科書[3]に掲載されている。

フェーリング液の還元反応の詳細については現在も研究が進められている。例えば、フェーリング液は強アルカリ性水溶液にもかかわらず水酸化銅 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の沈殿を生じない。その理由として、酒石酸イオン ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$, L) のカルボキシ基と水酸基が銅(II)イオンに配位結合してキレート錯体を形成すると考えられてきた[3]。その銅錯体の具体的な化学種が特定されたのは 2016 年のことである。Hörner と Klüfers (2016) によると、銅(II)_L-(+)-酒石酸水溶液では pH (1.9 から 12.3 の範囲) に応じて 8 種類の錯イオンが形成され、フェーリング液に相当する強アルカリ領域では単核錯体 (CuL_2H_4) が形成される[5]。他にも未解明の課題として、反応機構や還元反応が進行した溶液中に存在する化学種、生成する沈殿の組成などが挙げられ



Scheme 1: ギ酸の構造式

¹ 富山大学大学院人間発達科学研究科

² 富山大学学術研究部教育学系

ている[6]。

アルデヒドの一種であるギ酸 HCOOH によるフェーリング液の還元も意見がわかれてきた問題のひとつである。ギ酸は分子の構造上はアルデヒド基 ($-\text{CHO}$) とカルボキシ基 ($-\text{COOH}$) を併有する化合物である (Scheme 1)。ギ酸の還元性は、銀鏡反応としてよく知られている[7]。しかしフェーリング液の還元については、否定的・懐疑的な報告[7-11]と肯定的な報告[12-14]があり、議論がなされてきた。2007年の大学入学者選抜大学入試センター試験の化学Iでは、ギ酸がフェーリング液を還元することを前提とした問題が出題され(注1)、その妥当性が議論となったこともある[11,14]。

ギ酸によるフェーリング液の還元にな否定的・懐疑的な意見は古くから存在する。Haas (1951) は、ギ酸はカルボン酸として反応し、アルデヒドの特徴は示さず、したがってフェーリング液も還元しないと主張している[8]。竹林 (1971) は「フェーリング試薬にギ酸を加えると、ギ酸の強い酸性のために、試薬中の銅錯体が分解して、溶液の色が正藍色から青色に変わり、フェーリング反応が起こらない」と説明している[9]。日本化学会編の実験書 (1984) には「ギ酸もアルデヒド基を有し、アンモニア性硝酸銀溶液から銀を析出させることはできるが、その還元性が弱いのでフェーリング反応は起こりにくい」との記述がある[10]。伊野口と村上 (1995) はフェーリング液が「塩基性のため蟻酸は電離し、生じた蟻酸イオンと銅(II)イオンがキレート錯体を形成し、また、この錯体は高温でも安定に存在するため、高温でも自由な蟻酸イオンが存在しない」と説明している[7]。上述の大学入試センター試験の後も、日本化学会教育・普及部門入試問題検討小委員会 (2012) は「強塩基性でない場合には、フェーリング液とギ酸との混合物を加熱しても酸化銅(I)の赤色沈殿は生じない」と報告している[11]。

一方、ギ酸はフェーリング液を還元するとの報告

も古くからある。Brewster と McEwen (1963) はアルデヒドとしてのギ酸の説明として、「ギ酸のアルデヒドとしての性質は還元性だけに限られている。

(中略) しかしよい還元剤であって、Fehling 液 (中略) の酸化剤を還元する」と記している[12]。志賀 (2007) はギ酸がフェーリング液を還元する実験条件を示し、反応液の適切な pH は 11 付近であり、10 未満 12 以上では反応が進行しなくなると報告している[13]。また伊野口 (2007) はギ酸がフェーリング液を還元しないとした 1995 年の見解[7]を改め、「ギ酸は、フェーリング反応を示す」実験条件として pH が 11-12 の範囲であることを報告している[14]。

2007 年にギ酸がフェーリング液を還元する実験条件[13,14]が提示されたにもかかわらず、その後も否定的な報告[11]が続く原因の一つとして、ギ酸によるフェーリング液の還元を調べる際の実験条件が定量的・系統的に記載されている報告は少数であり、比較検討が難しい点が指摘できる。化学反応で考慮すべき実験条件としては、溶液中の化学種の初期濃度や pH, 反応温度, 反応時間などがある。渡辺 (2010) は実践報告の中で「今回の実験の条件ではギ酸の還元反応は見られなかった。」と記している[12]。上述した否定的・肯定的な意見のうち、実験条件に関して比較的詳しい記述がみられる文献は 13,14,15 である (Table 1)。しかし、文献 13 や 15 では使用したギ酸の純度が明記されていない。市販のギ酸濃度は 88% や 98% のものがあるため、実験間の比較の際にはギ酸の濃度が明確であることが望ましい。文献 14 ではギ酸とフェーリング液の濃度は明記されているが、一定量のギ酸に対してフェーリング液を滴下する実験方法であり、溶液全体の体積が増加するために、反応溶液中の化学種の初期濃度が一定には保たれず、系統的な考察には不向きであると考えられる。

そこで、本研究では、反応溶液 (ギ酸とフェーリ

Table 1: 先行研究におけるギ酸とフェーリング液の情報

文献	ギ酸の純度	フェーリング液の初期濃度	反応温度	反応時間
[13]	記載なし	記載なし	徐々に加熱	記載なし
[14]	88% ^{*1}	$[\text{Cu}^{2+}]_0 = 0.14 \text{ M}$, $[\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}]_0 = 0.613 \text{ M}$, $[\text{OH}^-]_0 = 0.625 \text{ M}$	80°C	数分
[15]	記載なし	$[\text{Cu}^{2+}]_0 = 0.139 \text{ M}$, $[\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}]_0 = 0.613 \text{ M}$, $[\text{OH}^-]_0 = 0.625 \text{ M}$	80°C	5分

*1: 文献中では 1 mL = 1 g として計算している。

ング液の混合物)における銅(II)イオンの初期濃度 $[Cu^{2+}]_0$ と酒石酸イオンの初期濃度 $[C_4H_4O_6^{2-}]_0$ を一定に保ちつつ、ギ酸の初期濃度 $[HCOOH]_0$ 、および水酸化物イオンの初期濃度 $[OH^-]_0$ を変化させて、ギ酸のフェーリング液の還元性を系統的に観察することとした。

本研究の目的は、ギ酸がフェーリング液を還元して酸化銅(I)を生成する新たな濃度条件を示すことを通じてギ酸の還元性をより確かなものとする事、および沈殿の形成と反応液の水素イオン指数 pH との関係性を明らかにすることにある。また、高校などでの化学実験授業を念頭において、文献 14 の確認方法の有用性も検討した。

2. 実験

(1) 試料調製

溶液の調製には、ギ酸(和光, 純度 >98%), 酒石酸カリウムナトリウム四水和物(ロッシェル塩)(和光, 純度 >99.5%), 水酸化ナトリウム(和光, 純度 >97.0+%), 硫酸銅(II)五水和物(和光, 特級, 純度 >99.5+%), および蒸留水(Yamato WA33)を使用した。フェーリング A 液は、硫酸銅(II)五水和物 35 g に蒸留水 465 g を加えて 500 g の溶液として調製した(密度 1.040 g mL^{-1})。フェーリング B 液は、水酸化物イオン濃度の異なる 3 種類を準備した。酒石酸カリウムナトリウム四水和物 173 g に水酸化ナトリウム 50.00 g (48.73 g および 51.85 g) と蒸留水を加えて 500 g とした(密度 1.305 g mL^{-1})。使用直前に、A 液と B 液を等体積混合してフェーリング液とした。このフェーリング液中の各成分の濃度は、 $[Cu^{2+}] = 0.1457 \text{ mol L}^{-1} \text{ (M)}$, $[C_4H_4O_6^{2-}] = 0.7998 \text{ M}$, $[OH^-] = 1.631 \text{ (1.589 および 1.691) M}$ となる(注 2)。

(2) 実験手順

実験 1 サンプル瓶に必要量のギ酸 $x \text{ mL}$, 蒸留水 $(0.50 - x) \text{ mL}$, フェーリング液 9.00 mL を計り入れて蓋をして、十分に攪拌して反応溶液とした。反応溶液中の各成分の初期濃度は、銅(II)イオンと酒石酸イオンはそれぞれ、 $[Cu^{2+}]_0 = 0.1381 \text{ M}$, $[C_4H_4O_6^{2-}]_0 = 0.7577 \text{ M}$ で固定し、ギ酸と水酸化物イオンは、 $[HCOOH]_0 = 1.296, 1.310, 1.323, 1.337, 1.353, 1.367 \text{ M}$ および $[OH^-]_0 = 1.506, 1.545, 1.602 \text{ M}$ の範

囲で変化させた(注 3)。

反応溶液は 80°C の湯浴で 10 分間加熱して反応させた。pH 測定は試料を湯浴から取り出した後に 2-3 分ほど静置し、pH メーター (PICCOLO Plus HI 98113) で測定した。沈殿形成の確認は、溶液中の生成物を沈殿させるため、室温で 3 日間静置した後、目視にて沈殿の有無を判別した。沈殿生成の確認は各濃度で最低 5 回行った。pH 測定では Q テスト[16]により異常値を除外した後に平均値と標準偏差を求めた。

実験 2 ギ酸 0.50 mL に、フェーリング液を $9.00-9.50 \text{ mL}$ 加えて十分に攪拌して反応溶液 ($9.50-10.00 \text{ mL}$) とした。反応溶液の加温や pH 測定、沈殿形成の確認は実験 1 と同様な方法で実施した。各濃度 3 回ずつ実験し、pH は平均値を求めた。

3. 結果

(1) 実験 1

銅(II)イオンと酒石酸イオンの初期濃度を一定に保持した条件で、ギ酸と水酸化物イオンの初期濃度からみた沈殿形成の有無を Fig. 1 に示す。沈殿の形

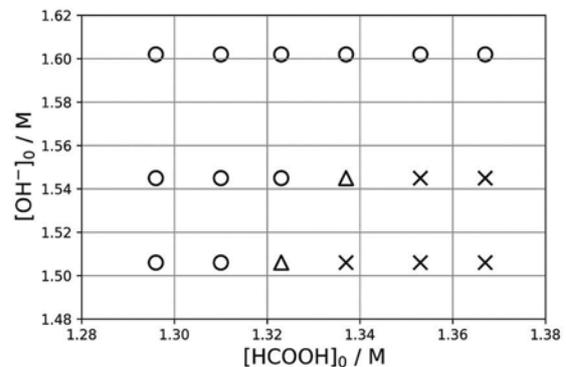


Figure 1: 実験 1 における沈殿形成のギ酸と水酸化物イオンの初期濃度依存性。各記号は、沈殿が明確に形成(\circ), わずかに形成(Δ), 未形成(\times)を示す。

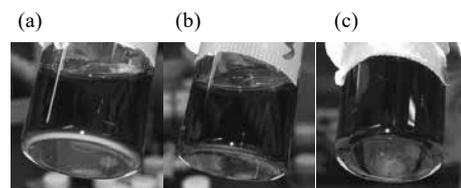


Figure 2: 沈殿形成の典型例 ($[OH^-]_0 = 1.504 \text{ M}$)。 (a)明確に形成(\circ , $[HCOOH]_0 = 1.296 \text{ M}$), (b)わずかに形成(Δ , 1.323 M), (c)未形成(\times , 1.353 M)。

成は、先行研究[13–15]と同様に目視にて判断した(注4)。赤色沈殿が目視により明確に確認出来る状態を○、わずかに見られる場合を△、確認できない場合を×とし、5回の測定のうち3回以上の再現性を得た状態を記載している。典型的な判断基準をFig. 2に示す。実験1では反応後の溶液の色は、沈殿形成の有無にかかわらず青色を呈していた。また、水酸化銅 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の濃青色結晶も確認できなかった。

今回の実験範囲においては、水酸化物イオンの初期濃度 $[\text{OH}^-]_0 = 1.602 \text{ M}$ の場合、ギ酸初期濃度 $[\text{HCOOH}]_0 = 1.296\text{--}1.367 \text{ M}$ のすべてにおいて沈殿が形成され、ギ酸がフェーリング液を還元することを確認できた。 $[\text{OH}^-]_0$ が低下すると、ギ酸初期濃度が高くなるに従い沈殿は形成されなくなり、 $[\text{OH}^-] = 1.506 \text{ M}$ では $[\text{HCOOH}]_0 = 1.296$ および 1.310 M のみで沈殿が形成された。このことから、ギ酸のフェーリング液の還元には適切な濃度条件があることも明確となった。

沈殿形成に適切な pH 領域を検討するために、ギ酸初期濃度 $[\text{HCOOH}]_0$ と反応液の pH との相関関係を Fig. 3 に示す。3種類の水酸化物イオンの初期濃度(青 1.506 M 、赤 1.545 M 、緑 1.602 M) が高いほど、反応後の pH も高い傾向を示した。また、ギ酸の初期濃度にかかわらず、pH が 8–10 の範囲で沈殿

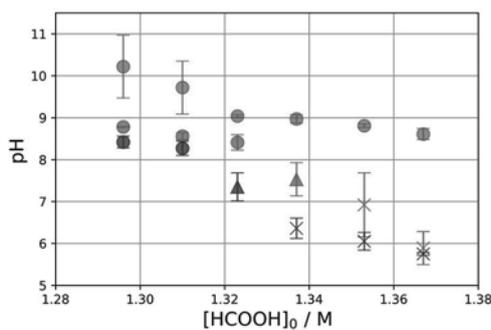


Figure 3: 実験1での沈殿形成のギ酸初期濃度および pH 依存性。沈殿形成状況を○△×で示す。エラーバーは標準偏差(N=5)、記号の青、赤、緑はそれぞれ $[\text{OH}^-]_0 = 1.504, 1.545, 1.602 \text{ M}$ を意味する。

Table 2: 実験2の結果。pHは混合10分後の値。

ギ酸 / mL	フェーリング液 / mL	結果 (沈殿)	pH
0.50	9.00	なし	7.17
0.50	9.10	赤褐色	8.63
0.50	9.20	赤褐色	8.89
0.50	9.30	赤褐色	9.08
0.50	9.40	赤褐色	9.84
0.50	9.50	赤褐色	9.61

が形成しやすいことがわかった。pH < 8.0 の領域では沈殿は形成されにくくなり、酸性側では沈殿が生じない。また、pH ~ 11 でも沈殿が生じにくくなることが示唆された。これらの結果は、今回の試薬濃度では、反応後に pH が 8–10 となるような初期濃度がギ酸によるフェーリング液の還元に適していることを示している。

(2) 実験2

ギ酸 (98%) 0.50 mL とフェーリング液 ($[\text{OH}^-]_0 = 1.545 \text{ M}$) 9.00–9.50 mL を混合した反応溶液の結果を Table 2 に示す。今回の条件では、ギ酸 0.50 mL に対して 9.10 mL 以上のフェーリング液を加えると pH が 8 を超えて、ギ酸はフェーリング液を還元することがわかった。この実験はギ酸にフェーリング液を直接滴下する方法[14]に準じたものであり、反応溶液中の化学種の初期濃度 ($[\text{Cu}^{2+}]_0, [\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}]_0, [\text{OH}^-]_0$) の変動を 0.3% 程度に留めることができる。ギ酸がフェーリング液を還元することを定性的に示す簡便な方法であることが改めて確認できた。

4. 考察

実験1および実験2から、ギ酸がフェーリング液を還元する演示実験を実施可能な濃度条件を示すことができた。しかし、未解決の問題や注意点も残されているため、以下でそれらについて考察する。

(1) 沈殿が生成する pH の上限

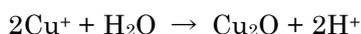
今回の実験条件では沈殿が生成する pH の下限を示すことはできたが、上限は明確にはできていない。しかし Fig. 3 において、pH が 10.5–11.0 の領域では沈殿の量が微量となる傾向がみられた。これは、沈殿形成が生じる pH の範囲を 10 以上 12 未満とした報告[13]や、反応した後の pH が 10.87 では反応が起こらないとした報告[14]とは矛盾しない。初期濃度が先行研究とは異なっても、沈殿の形成が弱い塩基性で起こり、pH の上昇とともに反応が起こりにくくなる傾向が一致する。高 pH で沈殿形成が生じない理由としては、ギ酸の酸解離定数 $\text{p}K_a = 3.77$ であることから、高 pH ではギ酸はほぼ完全に解離してギ酸イオン (HCOO^-) となり、銅(II)イオンとキレート錯体を形成して安定化することが考えられる[7]。

なお、高 pH でも加熱条件によっては沈殿が形成されることが知られている。竹松 (1971) は、ギ酸のアルカリ塩の濃溶液をフェーリング液に加えて沸騰溶液中で 2 時間ほど加熱すると溶液の色が少し変化して Cu_2O の沈殿が僅かに生成したこと、およびブランクテストとしてフェーリング液のみを同条件で加熱しても Cu_2O 沈殿が僅かに生じることを報告している [9]。また、井野口 (2007) は、ギ酸とフェーリング液の混合溶液を強アルカリ側から塩酸を滴下して pH を下げていくと沈殿が形成すると記述している [14]。今回の実験では加熱時間が 80°C で 10 分と相対的に短時間であり、ギ酸とフェーリング液は一度に混合するため、これらの先行研究とは実験条件が異なっており、橙赤色沈殿はギ酸による銅(II)イオンの還元の結果であると考えている。

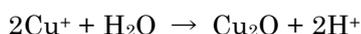
(2) 反応溶液中に存在する化学種

フェーリング液中の銅(II)イオンは酒石酸イオンとのキレート錯体として存在し、その化学種は pH に依存する [5]。今回の実験に使用したフェーリング液 ($[\text{OH}^-]_0 > 1.5 \text{ M}$, $\text{pH} > 14$) の主たる化学種は CuL_2H_4 であり、pH が 10 以下では $\text{Cu}_8\text{L}_6\text{H}_{10}$ が支配的となる [5]。しかし、フェーリング液が有機物と還元反応を起こした後の銅(II)イオンの状態や化学種は具体的には調べられてはおらず [6]、ギ酸とフェーリング液を混合した場合も同様である。

反応後の pH が反応前に比べて大きく低下することから、 OH^- の大半が反応によって消費されていることは明らかである。ギ酸とフェーリング液を混合した場合に進行すると考えられる主な反応は、ギ酸と水酸化ナトリウムとの中和反応 ($\text{HCOOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O}$)、およびギ酸による銅(II)イオンの還元反応である。アルデヒド (R-CHO) フェーリング液の還元反応は一般的に以下のように考えられている [17]。



これを単純にギ酸に当てはめると、



となる。強塩基中のため、炭酸水素イオン HCO_3^- は最終的には炭酸イオン CO_3^{2-} として存在すると考えられる。

銅(II)イオンとギ酸との錯体 [18] が反応溶液中に存在し、 CuL_2H_4 や $\text{Cu}_8\text{L}_6\text{H}_{10}$ と共存している可能性がある。それらの化学種の種類や存在比率には現時点では不明であるが、さらなる検討には生成した Cu_2O の定量もしくは溶液中に残存する Cu^{2+} の定量が有効と考えられる (注 5)。Cu 沈殿物の定量は遠心分離による物理的な分離、もしくは反応溶液中の Cu の分光学的な測定 (UV/vis スペクトル [19]) などが考えられる。

(3) 演示実験としての注意点

ギ酸は高校化学の教科書では、実験室での一酸化炭素の製法 (濃硫酸とともに加熱し脱水, $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$) やカルボン酸としての例示 (ホルムアルデヒドの酸化による生成 $\text{HCHO} \rightarrow \text{HCOOH}$, アルデヒド基による還元性 $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$) などで登場する [4]。また、授業での使用を想定したギ酸の合成・分解の活用も提案されている [20]。

しかし、ギ酸は劇物であるため、生徒がギ酸を扱う際には注意を要する。ギ酸は極めて刺激性の強い液体であるため、皮膚や眼の接触を避けなければならない [21,22]。また、刺激臭がするので常に換気する必要もある。生徒が実感を伴う理解を行う機会は稀であり、化学は暗記科目との見方を助長する面も否めない。

そのような点からみると、比較的簡便なフェーリング液の還元実験は、生徒がギ酸に接する数少ない機会になり得る。その場合は安全性の観点から、教師による演示実験や、予め撮影した動画の視聴などの方法が考えられる。手順は井野口 [14] や本稿が示したように、一定量のギ酸に適量のフェーリング液を滴下または混合すればよい。市販のギ酸やフェーリング液の使用に当たっては濃度の確認と予備実験の実施が望ましい。

5. 結論

本研究での実験条件においても、ギ酸がフェーリング液を還元することが明確となった。ギ酸とフェーリング液中の水酸化ナトリウムの濃度依存性

から、反応後の pH が 8.0–10.0 の間になる領域で還元が生じることがわかった。一定量のギ酸とフェーリング液を混合する方法が演習実験として簡便であることも再確認できた。

文献

- [1] 化学辞典, 大木道則ほか 編, 東京化学同人, 1994.
- [2] 理化学辞典, 第 5 版, 長倉三郎ほか 編, 岩波書店, 1987.
- [3] 務台潔, 教育現場からの化学 Q&A, 日本化学会 編, 丸善, 2002, pp. 187–188.
- [4] 竹内敬人ほか 20 名, 改訂化学, 東京書籍, 2018.
- [5] T. G. Hörner, P. Klüfers, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016, 1798.
- [6] 野口大介, 化学と教育, 2017, 67, 378.
- [7] 井野口弘治, 村上正和, 化学と教育, 1995, 43, 718.
- [8] P. Haas, *Nature*, 1951, 167, 325.
- [9] 早川久雄, 黒谷寿雄, 一階正晴, 竹林松二, 化学教育, 1971, 19, 244.
- [10] 化学を楽しくする 5 分間, 日本化学会編, 化学同人, 1984, pp.64–66.
- [11] 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, 2012, 60, 39.
- [12] R. Q. Brewster, W. E. McEwen (中西香爾 訳), ブルースター有機化学 (上), 東京化学同人, 1963, p. 245.
- [13] 志賀裕樹, 化学と教育, 2007, 55, 81.
- [14] 井野口弘治, 化学と教育, 2007, 55, 198.
- [15] 渡辺洋子, 化学と教育, 2010, 58, 414.
- [16] 実験データを正しく扱うために, 化学同人編集部 編, 化学同人, 2007.
- [17] 黒谷寿雄, 化学教育, 1970, 18, 226.
- [18] 大場茂, 日本結晶学会誌, 1993, 35, 334.
- [19] 阿部暁, 三朝元勝, 湘南工科大学紀要, 1997, 31, 113.
- [20] 福住俊一, 化学と教育, 2012, 6, 354.
- [21] 理化学辞典, 第 5 版, 長倉三郎ほか 編, 岩波書店, 1987, p. 301.
- [22] 安全データシート (ギ酸), 厚生労働省, <https://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen/gmsds/64-18-6.html#top> (2020 年 5 月 13 日現在)
- [23] 過去の試験情報, 大学入試センター,

https://www.dnc.ac.jp/center/kako_shiken_jo_uhou/index.html (2020 年 5 月 15 日現在)

- [24] 例えば, 2014 大学入試センター試験過去問レビュー化学 I, 河合出版 編, 河合出版, 2013.
- [25] 斎藤一夫, 柴田村治, 無機化学の基礎, 大日本図書, 1974.
- [26] 化学大辞典, 化学大辞典編集委員会 編, 1961, 共立出版, p. 743.
- [27] 藤谷健, 化学と教育, 1996, 44, 718.

[注]

- (1) 当該の入試問題 (2007 年, 化学 I) は大学入試センター web サイト [23] には未掲載だが, 受験参考書 [24] や学習塾 web サイト等で確認できる。
- (2) 試料調製や溶液濃度の計算には次の値を使用した: ギ酸 (分子量 46.03, 密度 1.22 g/cm³), 酒石酸カリウムナトリウム四水和物 (ロッシェル塩) (分子量 282.22), 水酸化ナトリウム (分子量 40.00), 硫酸銅(II)五水和物 (分子量 249.69)。
- (3) 溶液の混合時には体積の加成性が成り立つことを仮定している。
- (4) 高校化学での実験を念頭に置くと, 反応の有無の確認方法は目視で行える量の沈殿が形成されることが望ましい。沈殿の分離と定量, もしくは溶液中の Cu 化学種の分光学的な定量ができればより詳細な判断が可能となる。
- (5) 沈殿 (Cu₂O) の形成で消費された銅(II)イオンの量から, 反応溶液中の化学種の凡その濃度を推定できる可能性がある。pH の実験値を手掛かりに反応による [OH⁻] の減少から考えてみる。既知のデータは, 反応溶液の初期濃度, および反応後の pH である。K_w を水の自己解離定数 (25°C で 1.0×10⁻¹⁴) とすると, この pH (= -log₁₀ [H⁺] = -log₁₀ K_w/[OH⁻]) から, 反応溶液中に残存する [OH⁻]_s (= 10^{pK_w-pH}) を評価できる。初期濃度 [OH⁻]₀ との差から, 反応で減少した水酸化物イオン濃度は [OH⁻]_D = [OH⁻]₀ - [OH⁻]_s となる。水酸化物イオンの減少はギ酸との中和反応 (添字 N) もしくはフェーリング液との還元反応 (添字 F) のみによる仮定すると, [OH⁻]_D = [OH⁻]_N + [OH⁻]_F とおける。ギ酸は水酸化物イオンとの中和反応 (N),

フェーリング反応 (F), 銅(II)イオンとのキレート形成 (添字 Cu) に関与するなら, $[\text{HCOOH}]_0 = [\text{HCOOH}]_N + [\text{HCOOH}]_F + [\text{HCOOH}]_{\text{Cu}}$ とおける。また, 銅(II)イオンがフェーリング反応, 酒石酸イオンとのキレート形成 (添字 L), ギ酸とのキレート形成 (添字 Cu) に使用されたとすると, $[\text{Cu}^{2+}]_0 = [\text{Cu}^{2+}]_F + [\text{Cu}^{2+}]_L + [\text{Cu}^{2+}]_{\text{Cu}}$ とおける。沈殿 $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$ を反応溶液から分離し乾燥させて秤量できれば $[\text{Cu}^{2+}]_F$ が求まる。フェーリング液の還元反応は糖類については化学量論的には起こらないことが指摘されている[27,28]が, ここでは化学量論的に反応が進むと仮定すると, $[\text{Cu}^{2+}]_F = (5/2)[\text{OH}^-]_F = (1/2)[\text{HCOOH}]_F$ となる。よって $[\text{OH}^-]_N = [\text{OH}^-]_S - [\text{OH}^-]_F = [\text{HCOOH}]_N$ が決まり, 最終的に $[\text{HCOOH}]_{\text{Cu}} (= [\text{HCOOH}]_0 - [\text{HCOOH}]_N - [\text{HCOOH}]_F)$ を評価できる。このモデルは単純化が過ぎるであろうが, フェーリング液の還元反応に関与する化学種を検討する足掛かりになりうる。

(2020年5月20日受付)

(2020年7月15日受理)