

酸・塩基によるフェーリング反応への影響

静岡県立清水東高等学校

名木芳輝 他 5 人

1 研究の概要

フェーリング反応とはフェーリング液(0.216mol/L 硫酸銅(Ⅱ)水溶液のA液と 1.25mol/L 水酸化ナトリウム、0.613mol/L 酒石酸ナトリウムカリウムの混合溶液のB液を混合させる)にアルデヒドのような還元性物質を加えることで写真1のように酸化銅(Ⅰ)の沈殿が生成するという反応であり、化学の教科書でも扱う広く知られた反応である。フェーリング反応は酸化還元反応の一種だが、下の図1に示す反応式のように水酸化物イオンも消費されている。これは銀鏡反応などの類似した酸化還元反応にはあまり見られない。そこで、酸や塩基を加えて水素イオン濃度を変化させた場合に、フェーリング反応が受ける影響について調査した。



写真1
生成した酸化銅(Ⅰ)

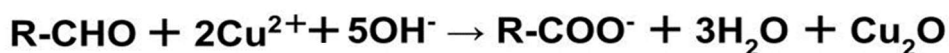
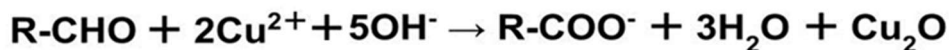


図1
フェーリング反応の反応式

2 実験1



まず反応全体について、フェーリング液に酸を加えたのちに反応を起こし、 $[\text{OH}^-]$ を変化させた場合の反応速度の変化を調べた。

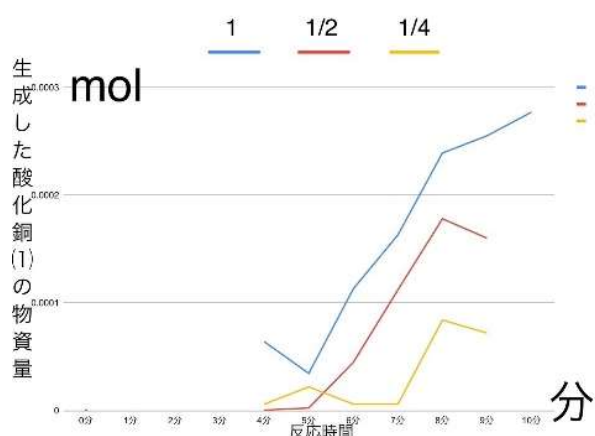
〈方法〉 A液とB液を 2.50mL ずつ混合したフェーリング液に 35.0%の塩酸を加えて、還元剤として 35.0%ホルムアルデヒド 0.10mL を加えたものをオイルバスで時間を変えて加熱した(写真2)。その後、1.8%塩酸とフェノールフタレイン溶液を用いて滴定を行い、残った OH^- の量を求め、そこから生成した酸化銅(Ⅰ)の量を計算して求めた。なお、それぞれの塩酸の量、加熱時間において最低3回の滴定を行い、計 150 回程度のデータの平均をとり、グラフ化した。



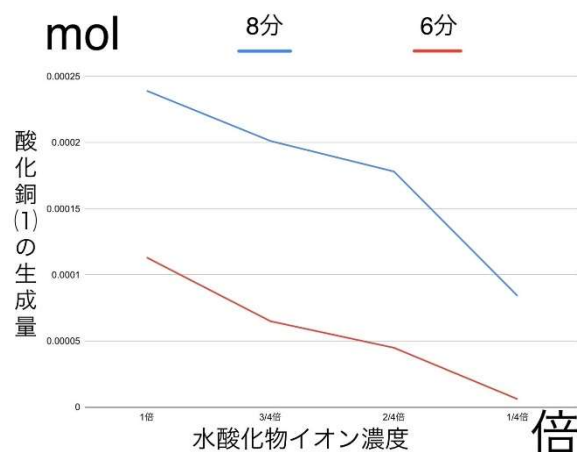
写真2
オイルバスで加熱する様子

〈結果〉 加熱時間と酸化銅(Ⅰ)の生成量の関係をグラフ1に示す。また、グラフ2は6分、8分の時点での $[\text{OH}^-]$ と生成量の関係を示したものである。グラフ1、2は、それぞれ塩酸を加えて $[\text{OH}^-]$ を1倍、1/2倍、1/4倍にしたものの結果を示している。この結果から $[\text{H}^+]$ が高い状態であるほど、生成する酸化銅(Ⅰ)の量が少なくなることがわかる。これは、 OH^- が H^+ と反応して減少することからも明らかであり、同じ加熱時間のデータ間の結果から、反応速度 v について $v = k [\text{OH}^-]$ というグラフが考えられ、 v は1次関数的に増加するといえる。

しかし、反応速度の減少には $[\text{OH}^-]$ 及びアルデヒドの平衡以外の要素が関わっている可能性もあるため、酸がアルデヒド、錯イオンにあたえる影響について実験 2、3 で検証した。

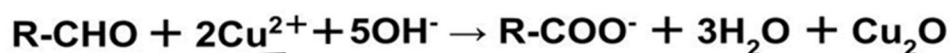


グラフ 1
加熱時間と生成量の関係



グラフ 2
[OH^-] と生成量の関係

3 実験 2



フェーリング反応において、銅(Ⅱ)イオンは、酒石酸イオンが 2 つ配位した錯イオンの状態で存在している。この錯イオンに注目し、実験 1 のように酸を加えた場合に、どのような反応を示すかを検証した。

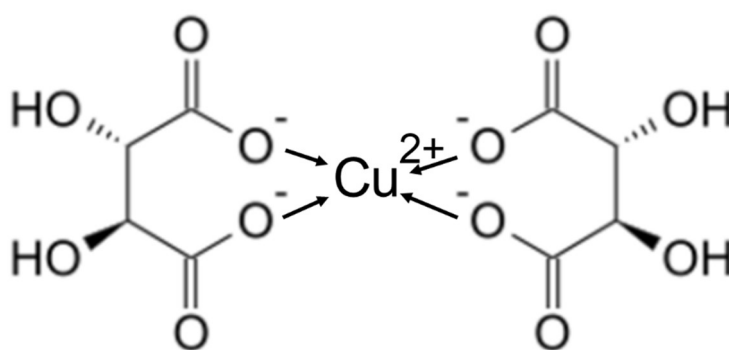


図 2
銅の錯イオン

〈方法-1〉 A 液と B 液を 2.00mL ずつ混合したフェーリング液に、それぞれ 35.0%塩酸、95.0%硫酸、99.3%酢酸を濃度を 1 倍、1/2 倍にしたものを 2.00mL 加え、フェーリング液に純水 2.00mL を加えた場合と比較した。

〈結果-1〉 下の写真 3 に示す。

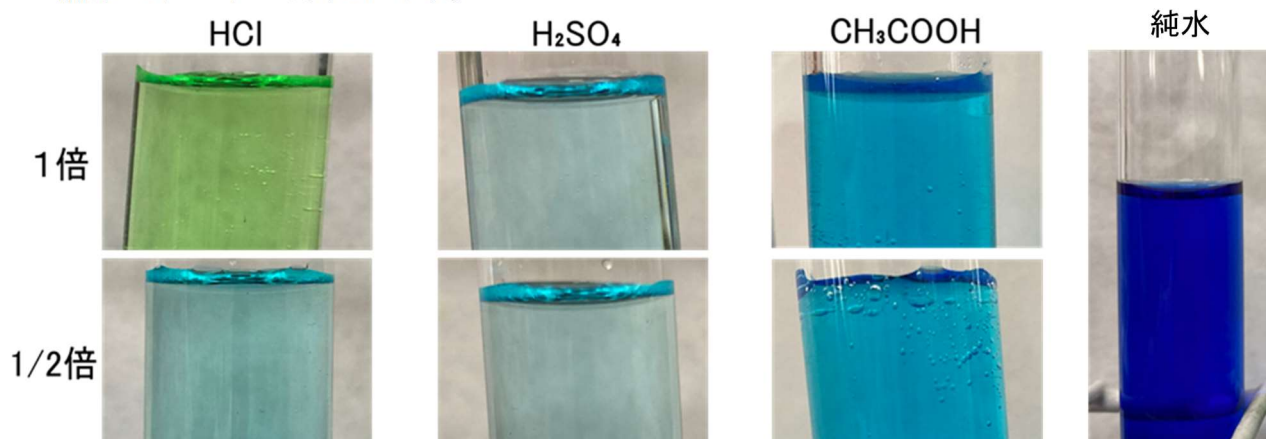


写真 3
フェーリング液に酸を加えたもの

塩酸を加えた場合には緑色に、硫酸を加えた場合には薄い青色に、酢酸を加えた場合には比較的濃い青色になった。まず、硫酸を加えた場合の薄い青色は銅(Ⅱ)イオンの色だと考えられる。つまり、酒石酸イオンの配位子が外れたのだといえる。ここでは、強い酸である硫酸を加えたことで、弱い酸である酒石酸が遊離し銅(Ⅱ)イオンから外れる、弱酸の遊離が起こっていると考えられる。酢酸でも同様に一部の酒石酸イオンが遊離し、薄い青色になったのだと考えられる。また、酢酸でのみ、生成した沈殿は水酸化銅(Ⅱ)である。溶液中の $[\text{Cu}^{2+}]$ と $[\text{OH}^-]$ が共に十分で、溶解度積が一定の値(水酸化銅(Ⅱ)の場合、 $K_{sp}=1.0 \cdot 10^{-20} \text{ mol}^2/\text{L}^2$)を超えたため沈殿が生成したのだといえる(硫酸、塩酸を加えた場合には $[\text{OH}^-]$ が小さくなり、沈殿が生成しなかったと考えられる)。最後に、塩酸を加えた場合にはフェーリング液が緑色に変わったが、これは銅イオンに塩化物イオンが配位したテトラクロリド銅(Ⅱ)酸イオンが生成したためだと考えられる。つまり、銅(Ⅱ)イオンの配位子が酒石酸イオンから塩化物イオンへと入れ替わっているといえる。この配位子の変化が塩化物イオンによるものなのか、酸によるものなのか調べるため、追加実験を行った。

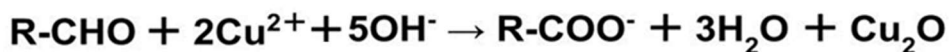
〈方法-2〉 飽和食塩水をフェーリング液に 2 mL 加え、色の変化を確認した。

〈結果-2〉 写真4のようになった。純水を加えた場合と比較しても色が変わっていないため、配位子の変化は起こっていないといえる。つまり、塩化物イオンのみでは配位子の変化が起こらなかったため、実験2-1でみられた配位子の変化は、酸の働きによって酒石酸が遊離し、その後塩化物イオンが配位することで起こっていると考えられる。



写真4
フェーリング液に飽和食塩水を加えたもの

4 実験3



反応中で還元剤として働くアルデヒドについて、水素イオンの濃度によって還元力に変化があるのかを調べるため、酸化還元電位(ORP値)を用いて実験を行った。酸化還元電位は、酸化還元反応の際に発生する電位の値であり、大きいほど酸化力が、小さいほど還元力が強いことを示す。今回の実験では加える酸自体もORP値に影響を与えてしまうため、酸の濃度を変えてもホルムアルデヒドのORP値の変化がわからない。そのため、純水に酸を加えた場合とホルムアルデヒドに酸を加えた場合を比較し、数値の変化によってホルムアルデヒド自体のORP値の変化を調べた。



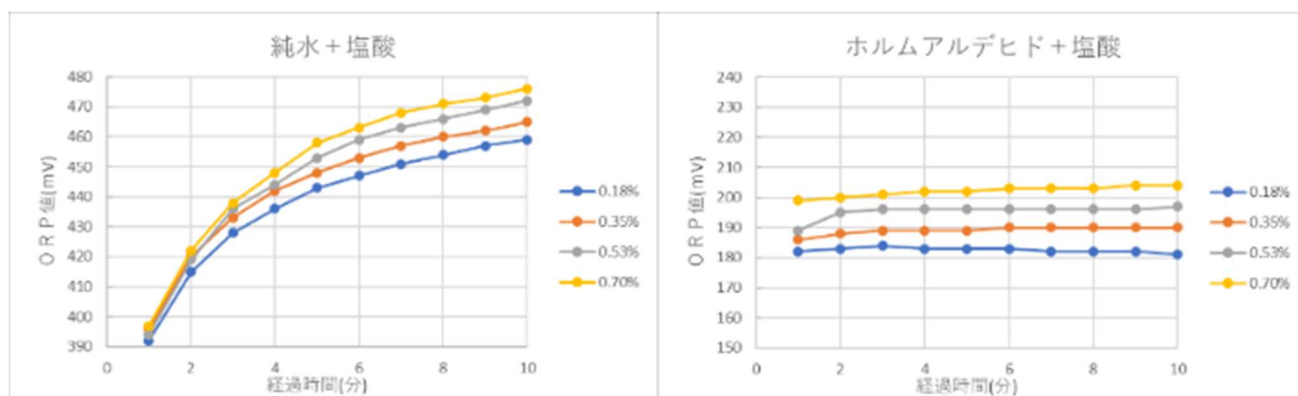
図3
ORP値実験概要図



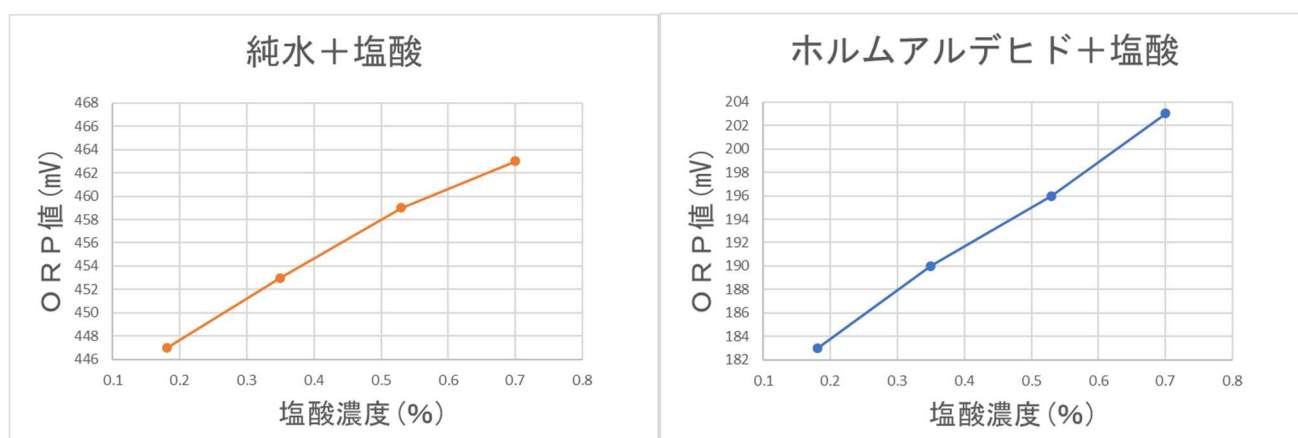
写真5
ORP値を測定する様子

〈方法〉 18%ホルムアルデヒドに 35%塩酸を濃度を変えて加え、全体を 20.0mL にしたもの、ORPメーター(ケニス製:YK-23RP)を用いて、写真5のように1分おきに、10分間ORP値を測定した。また、ホルムアルデヒドを水に置き換えたものでも同様の手順でORP値を測定した。

〈結果〉 加熱時間とORP値の関係をグラフ3に示す。また、6分の時点での塩酸の濃度とORP値の関係をグラフ4に示す。



グラフ3
加熱時間とORP値の関係



グラフ4
グラフ3の6分の時点での塩酸濃度とORP値の関係

どちらでも塩酸の濃度が高いほどORP値が大きくなっており、塩酸の濃度が0.18%上昇した時のORP値の上昇幅の平均は、純水の場合が5.48mV、ホルムアルデヒドの場合は6.90mVであった。どちらの場合でもORP値がほぼ同様に増加しているため、塩酸の濃度が変化した場合でもホルムアルデヒドの還元力はほとんど変化しないといえる。

実験1～3までの結果から、フェーリング液に酸を加えて反応を起こした場合、水酸化物イオンは減少して反応を抑制する方向に、銅の錯イオンは酒石酸の遊離によって反応を抑制する方向に変化するが、アルデヒドは影響を受けないということが分かる。その結果、反応全体ではグラフ1、2のように変化しているといえる。



図4 実験1～3の結果

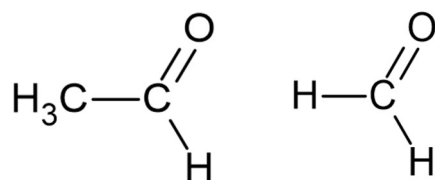


図5 アルデヒドの構造式

5 実験4

実験3からホルムアルデヒドは酸の影響を受けないことが分かったが、還元剤を他のアルデヒドに変えた場合に反応性に差が出るのか確かめるため、アセトアルデヒドを用いて実験を行った。

〈方法-1〉 実験1と同じ手順で、還元剤をアセトアルデヒドに変えて滴定を行い、酸化銅(Ⅰ)の生成量に変化があるか確かめた。

〈結果-1〉 ホルムアルデヒドの場合と異なり、塩酸の濃度をかえても生成する酸化銅(Ⅰ)の量は $3.6 \cdot 10^{-5} \text{mol}$ 前後からほとんど変化なかった。これは、加熱中に沸点の低いアセトアルデヒドが蒸発し、途中で反応が止まってしまったからだと考えられる。ここから、実験1のように滴定で正確なグラフを求めることはできないと考えた。

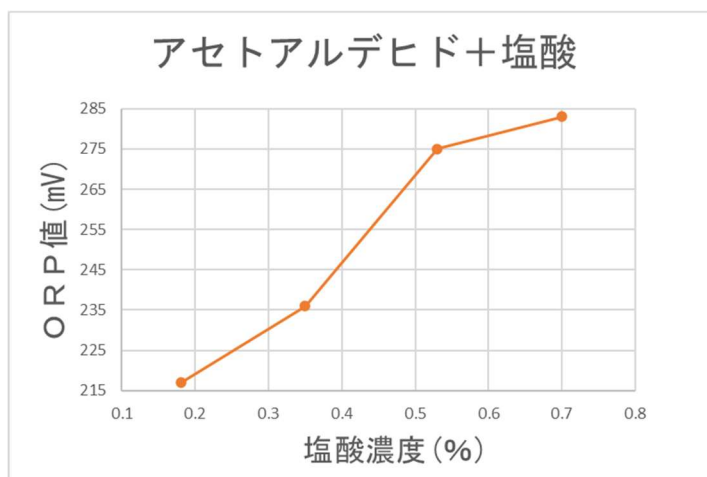
実験4-1から、アセトアルデヒドの場合は反応全体の正確なグラフを求めることはできなかった。しかし、実験1～3のように反応内のそれぞれの物質の酸に対する反応を調べれば全体のグラフの形を予想できるのではないかと考え、さらに実験を行った。水酸化物イオンと銅の錯イオンはホルムアルデヒドの場合と同じ条件であるため、アセトアルデヒドの酸に対する反応を実験3と同様にORP値を用いて調べた。

〈方法-2〉 アセトアルデヒドに 35%塩酸を濃度を変えて加え、実験3と同様にORP値を1分おきに、10分間測定した。

〈結果-2〉 塩酸濃度とORP値の関係をグラフ5に示す。結果は実験3のグラフ4と対応している。塩酸の濃度が 0.18% 上昇した時のORP値の上昇幅の平均は 24.0mV であり、ホルムアルデヒドと比較しても数値が大幅に上昇している。つまり、酸化力がより上昇しているため、塩酸を加えた場合アセトアルデヒドの還元力は低下すると考えられる。

実験4-2からアセトアルデヒドを用いた場合のフェーリング反応について、酸を加えると水酸化物イオン、銅の錯イオン、アセトアルデヒドのすべての物質が反応を抑制する方向に影響を受けるといえる。つまり、アセトアルデヒドを用いた場合にはより反応を抑制する度合いが強いため、反応全体のグラフはグラフ6のように、より負の傾きが強いものになると予想できる。

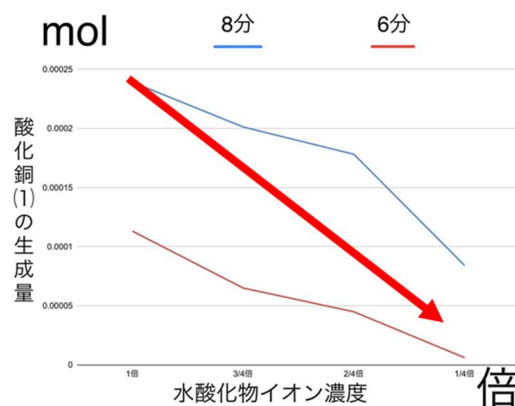
今回の実験から、ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドでは、酸に対する反応性が異なることが分かった。これは、ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの構造の違いによるものだと考えられる。ホルムアルデヒドはアルデヒド基に隣接した炭素(α 炭素)を持たないが、アセトアルデヒドは α 炭素を持つ。そのため、アセトアルデヒドが酸と反応して図



グラフ5
塩酸濃度とORP値の関係



図6 実験4の結果



グラフ6
[OH⁻]とORP値の関係の予想図

7のような平衡に達し、アルドール反応などを通してアセトアルデヒドが他の物質へと変化する。そのため、実験4-2では酸を加えると還元力が低下したのだといえる。また、炭素数3以上の他のアルデヒドについても α 炭素を持つため、アセトアルデヒドと同様の反応性を示すと考えられる。

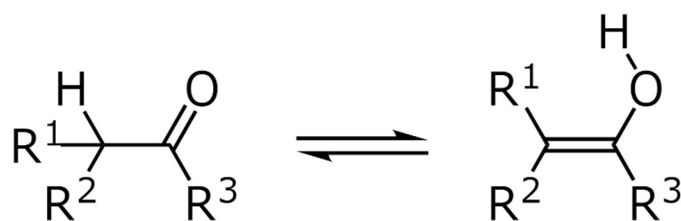


図7
ケト-エノール間の平衡
(アセトアルデヒドではRに水素が入る)

6 まとめ

フェーリング反応において、酸を加えると水酸化物イオンと銅の錯イオンは反応を抑制する方向にはたらくが、ホルムアルデヒドは影響を受けず、全体としては実験1のグラフ2のように反応が変化する。一方、アセトアルデヒドを用いた場合には酸によって還元力が低下し、全体のグラフもより抑制の度合いが強まると予想できる。

7 今後の展望

実験4-2で予想したグラフ6について、アルデヒドの蒸発を防いで実際に反応を起こす方法を模索し、予想が正しいかどうかを検証したい。また、アルデヒドは日常生活で酸化防止剤や殺菌剤として用いられるが、今回の実験で得られたアルデヒドの反応性の違いから、酸性条件下では、酸の影響を受けないホルムアルデヒドを用いるのが適切であるということが考えられる。

8 参考文献

- (1) 渡辺洋子, フェーリング液の還元(フェーリング反応), 化学と教育, 2010, 58 巻9号, p. 414-415
- (2) 野口大介, 「フェーリング液の還元」のこれまでとこれから, 化学と教育, 2019, 67 巻8号, p. 378-