

(2007年2月5日受理)

1 はじめに

これまで、ギ酸はフェーリング反応をしないと、主張してきた¹⁾。ギ酸のフェーリング反応についての文献には、反応が起こるとしたもの^{2,3)}と、起こらないとしたもの^{4,5)}があった。しかし、今回、ギ酸がフェーリング反応をすることを簡単に確認する方法が明らかにできた。高等学校生を悩ませた疑問に終止符が打てるのではないかと、その混乱を生じさせた一人として、反省を込めて報告する。

実験するきっかけは、大阪府立四條畷高等学校の長里氏から、新生出版(1994年)発行、盛口襄編著、「化学夢実験」, p. 29~31, [5] ギ酸はフェーリング反応するか? を見せていただいたことである。

その本には、野曾原友行(千葉県立君津高等学校)氏が、次のように書いておられた。

「反応点は、ギ酸1に対しフェーリング液およそ20といったところ」, 「不透明な青色に変わり、あとは加熱しないでそのまま放置するだけでも黄緑色になり黄土色のCu₂Oが時間とともに沈殿してくる。」

2 ギ酸のフェーリング反応の確認

用いた薬品：米山薬品工業製1級ギ酸(88%)
 米山薬品工業製フェーリング液A(銅液)
 片山化学工業製フェーリング試薬(B)
 用いた用具：1 mL用駒込ピペット, 試験管, ビーカー,
 pHメーター

方法と結果：試験管にギ酸を1滴入れ、フェーリング液(A液とB液を同体積混合)を次のように滴下し、ビーカー中のおよそ80℃の湯につけ(反応時間数分)たところ、

ギ酸	フェーリング液	結果
1滴	5滴	薄青色溶液のまま
1滴	10滴	薄青色溶液のまま
1滴	11滴	緑色の液中に少量の赤色沈殿
1滴	12滴	緑色の液中に橙色沈殿 ○
1滴	13滴	緑色の液中に橙色沈殿 ◎
1滴	14滴	青色溶液にかすかに赤色物質
1滴	15滴	濃青色溶液のまま
1滴	20滴	濃青色溶液のまま
1滴	25滴	濃青色溶液のまま

The confirmation way of Fehling's reaction with formic acid.
 Koji INOBUCHI 大阪府高等学校理化教育研究会 顧問。
 [連絡先] 578-0901 東大阪市加納6-14-19(自宅)。

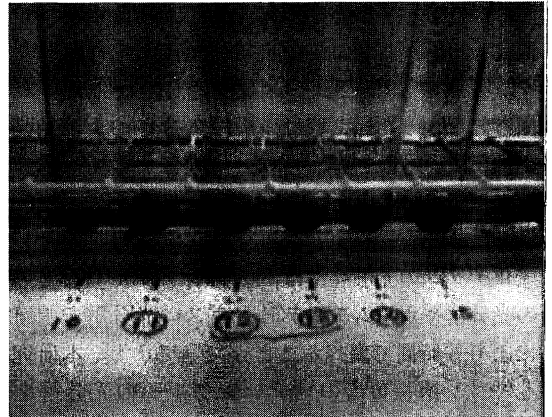


図1 数字はギ酸1滴に対するフェーリング液の滴数 <color>。

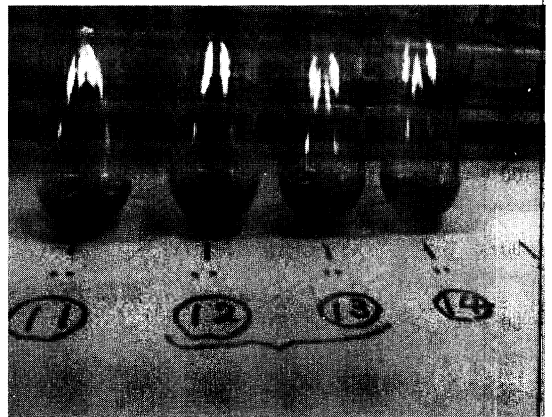


図2 赤色に見えるのが、酸化銅(I) <color>。

はっきりと沈殿が確認できた(図1, 図2)。

混合後の溶液のpHについては、フェーリング液10滴ではpH5程度、15滴ではpH12を超え、反応した後の液性はpH8~10のかなり狭い範囲になっていた。

ギ酸0.52 mL (1×10^{-2} mol) にフェーリング液12 mL ~ 13 mL程度の範囲のみで反応しているようである。

なお、1 mL用駒込ピペットの1 mLは、ギ酸では42滴、フェーリング液では22滴であった。

3 疑問と追実験

①フェーリング液中の銅(II)イオンの量と、ギ酸の量との関係はどのようになっているのだろうか。

ギ酸(分子量46)水溶液1 mL(1 gとする)：

$$1 \text{ g} \times 0.88 \div 46 \text{ g/mol} = 0.019 \text{ mol}$$

フェーリングA液 CuSO₄·5H₂O 35 g + 水 → 500 mL

フェーリング B 液 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 173 g + NaOH 50 g
+ 水 → 500 mL

A 液と B 液を 1:1 で混合した溶液中の銅 (II) イオンの
モル濃度: $(35 \text{ g} \div 250 \text{ g/mol}) \div 1 \text{ L} = 0.14 \text{ mol/L}$
酒石酸カリウムナトリウムのモル濃度:

$(173 \text{ g} \div 282 \text{ g/mol}) \div 1 \text{ L} = 0.613 \text{ mol/L}$
ギ酸水溶液 0.52 mL (0.52 g とする) に、フェーリング
液 n mL を加えたとして、

ギ酸分子 : 酒石酸イオン : Cu イオン

0.010 mol : $0.613 \times n / 1000 \text{ mol}$: $0.14 \times n / 1000 \text{ mol}$

n = 11 (反応△) 6.5 : 4.4 : 1

n = 12 (反 応) 6.0 : 4.4 : 1

n = 13 (反 応) 5.5 : 4.4 : 1

n = 14 (反応△) 5.1 : 4.4 : 1

半反応式が $\text{HCOOH} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$
 $2\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

とすると、ギ酸分子と銅 (II) イオンは 1:2 で反応するから、
ギ酸がかなり多い状態になっている。

また、反応後の液性は、反応が起こることにより塩基性が
減少した状態の pH を測定したことになる。

②フェーリング液過剰で反応しないものの pH を調整すれば、
反応するのであろうか。

方法: ギ酸とフェーリング液を 1 滴:15 滴で混合 (反応し
ない) し、塩酸を 1 滴ずつ加えて変化を観察する。

結果: 1 mol/L 塩酸 4 滴で濃青色の液が緑色に濁り、や
がて橙色の沈殿が生じた。フェーリング液 20 滴にギ酸 1 滴
を加えたものでも、塩酸を 14 滴加えると同様の結果が得ら
れた (沈殿量が多い)。フェーリング液 14 滴のものでも同
様であった。

③フェーリング液過少で反応しないものに、水酸化ナトリ
ウムを加えて pH 調整すれば、反応するのであろうか。

方法: ギ酸とフェーリング液を 1 滴:10 滴で混合 (反応し
ない) し、2 mol/L NaOH を 1 滴ずつ加えて変化を観察する。

結果: 1 滴で薄青色の液が緑色に濁り、やがて橙色の沈殿
が生じた。フェーリング液 11 滴のものでも同様であった。

なお、フェーリング液過剰の状態にすると、ギ酸にフェ
ーリング液を加えていく途中で反応が起こることがあったが、
逆にフェーリング液にギ酸を加えるときには反応は起
こらなかった。

フェーリング液 11 滴にギ酸 1 滴を加えたものは反応が起
こらず、pH は、10.87 であった。フェーリング液 14 滴にギ
酸 1 滴を加えたものも反応が起こらず、pH は、12.22 であ
った。(PICCOLO by HANNA HI1280 Amplified Electrode
使用, pH4 と pH7 の 2 点補正)

4 ギ酸のフェーリング反応の新しい確認法

ギ酸は、フェーリング反応を示す。ただし、反応しやすい
のは、前述したように液性がおおよそ pH11 ~ 12 の狭い範
囲のときのみである⁹⁾ から確認法を次のようにする。

反応の実施方法としては、一定量のフェーリング溶液に
少量のギ酸を加え、pH を測定 (溶液の色で判断できる)

する。

液が酸性 (水和銅 (II) イオンの薄青色溶液) になれば、
70 ~ 80℃ の湯で暖めながら、水酸化ナトリウム溶液を 1 滴
ずつ加えて、pH を 12 以下の塩基性に持って行く。液の色
が、薄青色から濃くなり始めるあたりで反応が起こり、直
ちに緑色に変色し、橙色沈殿が生じる。液が塩基性 (濃青
色溶液) であれば、pH が 12 を超えているので、70 ~ 80
℃ の湯で暖めながら、塩酸を 1 滴ずつ加えて、pH を 12 以
下の塩基性にする。範囲内に入れば、急に緑色に液が濁っ
てくる。ギ酸に水酸化ナトリウムを加えて塩基性にしてから
フェーリング液を加える方法⁶⁾ より、pH 条件を意識しつ
つ、調整もしやすい。

用いたフェーリング液中の銅イオンをできるだけ反応さ
せたいならば、ギ酸を加えて酸性にしてから、適当な塩基
性にすればよい (例 フェーリング液 2 mL にギ酸 4 滴と水
酸化ナトリウム数滴)。ギ酸をできるだけ反応させたいの
であれば、強塩基性条件 (濃青色溶液) にしてから、pH
を下げるのがよい。数分の加熱で済み、ブランクでは沈殿
は認められない。

ギ酸は、かなり強い酸であり、皮膚に触れると水疱を生
じる。フェーリング液は pH14 程度の強塩基性である。実
験するに当たっては、点眼ピンを用いてこぼさない工夫を
するなど、その取り扱いには十分な注意が必要である。

『化学と教育』誌の「ノート」で述べたように、ギ酸イ
オンの状態では、配位子として働き、アルデヒド基の部分も
銅 (II) イオンを還元しない¹⁾。そのため、ギ酸が分子と
してほとんど存在できない強塩基性では反応しにくい。ま
た、水酸化物イオンがアルデヒド基に求核付加しやすいこ
とを利用してフェーリング反応を塩基性で行うのであるか
ら、酸性条件ではギ酸分子は多くとも反応しにくい。「ギ
酸に対して十分な量のフェーリング液を用いて、液性を強
塩基性 (pH13 程度) に保ったまま、30 分程度加熱すると
少量であるが赤褐色の沈殿が生じる」との大学入試センタ
ーの表明 (平成 19 年 1 月末) があるが、反応の起こりにく
い条件での操作といえ、また、この反応条件では、ブラン
クテストでも沈殿が生成し、ギ酸による還元性の検出反応
としにくい^{1,5)}。

今回提案する操作の pH 範囲は、ギ酸分子がギ酸イ
オンの加水分解により反応に十分な量生じ得る範囲であり、
かつ、水酸化物イオンが求核付加しやすい塩基性範囲でもあ
ると考える。

参考文献

- 1) 井野1弘治, 村上正和, 化学と教育 1995, 43, 718.
- 2) ブルースター有機化学, 中西香爾 訳, 東京化学同人, 1966, 245.
- 3) 福島 隆, 村田英昭, 図解式化学入門, 評論社, 1969, 355.
- 4) 卜部吉庸, 啓林(啓林館), 1993, 286, 21.
- 5) 竹林松二他, 化学教育 1971, 19, 248.
- 6) 志賀裕樹, 化学と教育 2007, 55, 80.

<color> マークのついている写真・図は化学と教育誌のホームペ
ージの“カラーギャラリー”にて、カラー写真を公開しています。是非ご
覧下さい。URL は裏表紙。