

## フェーリング液 Fehling's solution

アルデヒドや還元性糖類の検出，定量に用いられる試薬。

ドイツの化学者フェーリング Hermann von Fehling (1812 - 85) が 1848 年に創製したもので，銅(II)イオンの酒石酸錯塩を主体とする強アルカリ性の青色溶液をいう。

長時間放置すると分解して還元性物質を生じるので，あらかじめ次の A, B 2 液を別々に調製しておき，使用直前になって両液を等量混合して用いる。

A 液 硫酸銅  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  69.315g を水に溶かして 1l にしたもの。

B 液 ロッセル塩(酒石酸カリウムナトリウム)  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  346g と水酸化ナトリウム  $\text{NaOH}$  100g を水に溶かして 1l にし，これをアスベストでろ過したもの。

フェーリング液に還元性物質を加えて穏やかに温めると，銅(II)が還元されて銅(I)となる。銅(I)の錯塩の安定度は低いのでただちに溶液中の水酸化物イオン  $\text{OH}^-$  と結合して水酸化銅(I)  $\text{Cu}_2\text{O}$  を生じて黄色に濁る。

さらにこれを煮沸すると脱水されて酸化銅(I)  $\text{Cu}_2\text{O}$  の橙赤色沈殿を生じる。

生じた酸化銅(I)の重量分析や比色分析などにより還元性物質の定量を行うことができる。ヘキソース 1 分子はほぼ 5 原子の銅を還元する。

## ロッセル塩 Rochelle salt

酒石酸ナトリウムカリウム  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa}$  の立体異性体の一つである L - 酒石酸ナトリウムカリウムの別名。ほかに R - 酒石酸塩，メソ酒石酸塩もある。

無色の結晶。約 55℃ で融解してカリウム塩とナトリウム塩に分離する。

ロッセル塩は 1655 年ころ，フランスの港町ラ・ロシエルの薬剤師セニエット (1632 ~ 98) によって初めて調製された。当時利尿剤，緩下剤として広く用いられていた酒石(L - 酒石酸水素カリウム)より水に対する溶解度が大きかったため，〈セル・ポリクレステ(長所に富んだ塩)〉という名称で販売されると直ちに広く普及した。ロッセル塩，あるいはセニエット塩の名が用いられたのは後のことである。欧米では 20 世紀前半まで家庭常備薬として広く用いられた。

化学薬品としてもロッセル塩は化学者によって広く用いられた。

1858 年 フェーリング Hermann von Fehling (1812 - 85) はフェーリング液に，同じころ J. von リービヒは銀鏡反応に，それぞれロッセル塩を用いた。

80 年キュリー兄弟はロッセル塩の物性の研究中に圧電気現象を発見した。

それより前 L. パスツールも，結晶に関する初期の研究でロッセル塩を用いている。このように多くの化学者によってロッセル塩が用いられた理由は，この物質が当時のほとんど唯一とってよい化学工業であったブドウ酒醸造工業の産物であり，入手が容易だったからである。

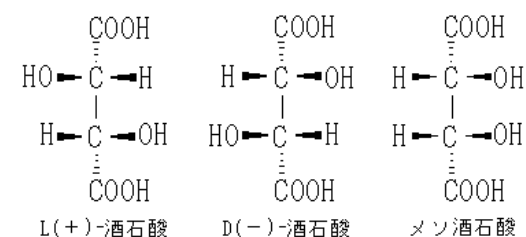
## 酒石酸 tartaric acid

ジヒドロキシコハク酸とも呼ばれるカルボン酸。酒石酸は化学の発展に寄与した点でも，その歴史は興味深いものがある。以下にその足跡をたどってみる。

これとって大きな化学工業のなかった近代初期までの時代に，醸造業は化学の発展に大きなつながりをもっていた。ブドウ酒製造の際の副生物である酒石酸とその塩は，当時大量に純粋なものが得られる数少ない物質の一つであった。1769 年，K. W. シェーレによってブドウ酒中から L - 酒石酸(右旋性)が発見された。1822 年化学工場の経営者ケストナー Paul Kestner は，酒石酸塩の製造の際，副生物としてラセミ酸(ブドウ酸ともいう)を得た。ブドウ酸は 1819 年までシュウ酸と誤認されていたが，酒石酸の異性体であることがしだいに明らかになった。38 年フランスの物理学者 J. B. ビオは，酒石酸が右旋性，ブドウ酸が光学不活性であることを指摘した。48 年 L. パスツールは，酒石酸ナトリウムアンモニウム塩の微小結晶の半面像には右まわりのものと左まわりのものがあるのに気づき，これを拡大鏡で観察しながらピンセットで選別するという骨の折れる作業によって両者を分割した。パスツールは，一方の結晶は右旋性(すなわち従来の酒石酸)，他方は左旋性であり，両者の等量混合物は光学不活性であることを示し，ここに酒石酸とブドウ酸との関係を確立した。彼はさらにそれ自身光学不活性なメソ酒石酸を発見した。パスツールの時代には，これらの異性体の構造の間の関係はまったくわかっていなかったが，74 年 J. H. ファン・ホフと J. A. ル・ベルが提案した炭素正四面体説によって酒石酸に立体異性が存在することは説明可能になった。

残された問題は各酒石酸の絶対立体配置が二つの可能性のいずれであるか，であった。20 世紀の半ばまで，酒石酸の立体配置は，糖類の立体配置との関連によって右旋性酒石酸は L 系列に属するものとされた。図に酒石酸の各異性体の相対立体配置を示す。1951 年バイフォート J. Bijvoet は，X 線異常散乱を利用して酒石酸の絶対立体配置(用いたのは塩)の決定に成功した。幸いにして相対立体配置は絶対立体配置と一致した。したがって図は各酒石酸の絶対立体配置をも表す。

図 - 酒石酸異性体の相対立体配置



酒石酸は低分子生体物質で，高等植物の果実，糸状菌，地衣類中に遊離またはカリウム塩やカルシウム塩などとして存在する。グルコースの酸化によってグリコール酸とともに生体内で合成される。単に酒石酸というときは L - 酒石酸をさす。医薬，清涼飲料水などに用いられるほか，各種遷移金属のマスクング剤として用いられる。

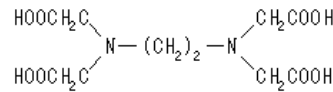
## マスクング masking

分析化学用語。遮へい(蔽), 隠ぺいともいう。化学反応において目的の反応を妨害する物質が共存するとき, 他の物質を加えるなどしてその妨害を取り除くこと。たとえば  $\text{Cu}^{2+}$  と  $\text{Al}^{3+}$  が共存する試料中の  $\text{Cu}^{2+}$  のみを分析したいとき, そのままでは含量が分析にかかるが,  $\text{F}^-$  を加えると  $\text{Al}^{3+}$  は  $\text{F}^-$  と強く結合するので,  $\text{Cu}^{2+}$  のみを分析することができる。その他の方法として妨害物質の酸化状態を変える方法がある。

$\text{Cu}^{2+}$  と  $\text{Zn}^{2+}$  を EDTA で滴定するとき, チオ硫酸ナトリウムを加えると  $\text{Cu}^{2+}$  のみが還元されて  $\text{Cu}^+$  になって EDTA と反応せず,  $\text{Zn}^{2+}$  だけが滴定できる。 $\text{F}^-$  やチオ硫酸ナトリウムのことをマスクング剤という。このようにマスクングは妨害物質をろ(濾)過などで系外に除去するのではなく, その遊離濃度を激減させることに特徴がある。こうした操作は以前から断片的には行われていたが, とくに金属錯体の生成という観点からマスクングの概念を明確にしたのはファイグル F. Feigl である(1936)。

## EDTA イーディーティーエー

エチレンジアミン四酢酸 ethylene diamine tetraacetic acid の頭文字をとった略称。



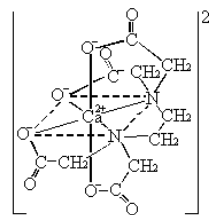
の化学式で表される四塩基酸。融点  $240^\circ\text{C}$  (分解)の結晶性粉末であるが, 通常は三ナトリウム二水和物の形で市販されている。

水によく溶け, アルカリ土類, 希土類, 遷移金属など多くの金属陽イオンと水溶性の安定な錯体を形成する。この際, ふつう 4 個のカルボキシル基のほかに 2 個のアミノ基の窒素原子が加わった六座配位子, あるいは五座配位子として作用し, 金属イオンと 1 対 1 のモル比で結合する。たとえば,  $\text{Ca}^{2+}$  に対して右図の構造をもつ EDTA 錯体が形成される。

溶けにくい固体の塩に対しても, 金属陽イオンに配位し, 溶液中に容易に溶かし出すため, 有害金属の除去, 硬水の軟化, 希土類元素の分離などに広い用途をもつ。

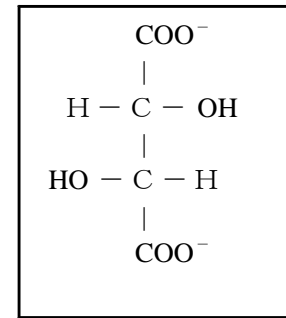
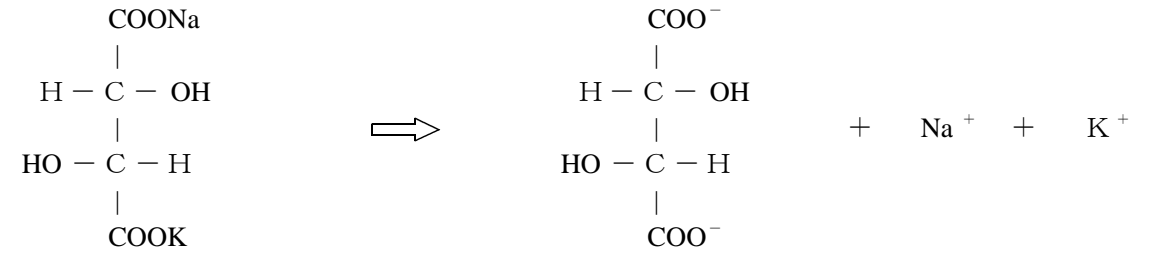
金属に対する指示薬の存在下で, 金属イオンを EDTA で滴定すればイオン濃度を定量することができる。これを EDTA 滴定(キレート滴定)という。

図- $\text{Ca}^{2+}$  に edta が六座配位して形成される錯イオン  $[\text{Ca edta}]^{2-}$  の構造

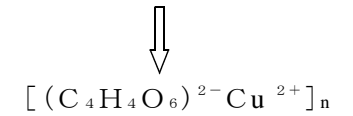


EDTA を配位子として記述するときには edta の略号が使われる。

## ロッシェル塩

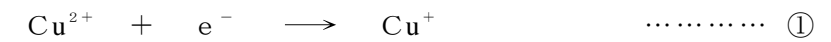


と  $\text{Cu}^{2+}$  が結びついて,  $\text{Cu}^{2+}$  の酒石酸錯体(錯塩)ができる。

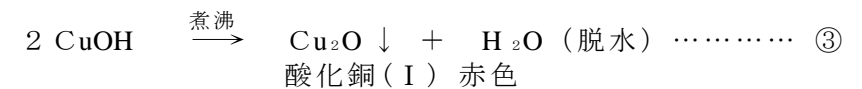
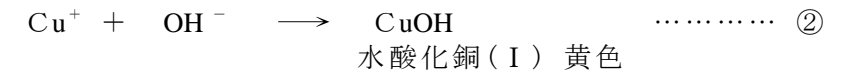


鋭敏な酸化剤としてのフェーリング液の半反応式を組み立てて見よう。

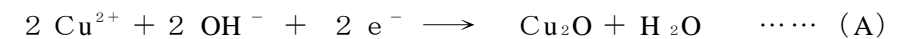
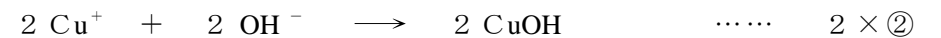
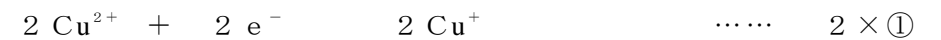
実際は酒石酸錯体の中に取り込まれている。



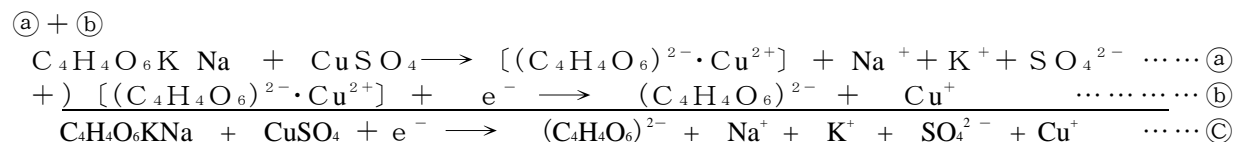
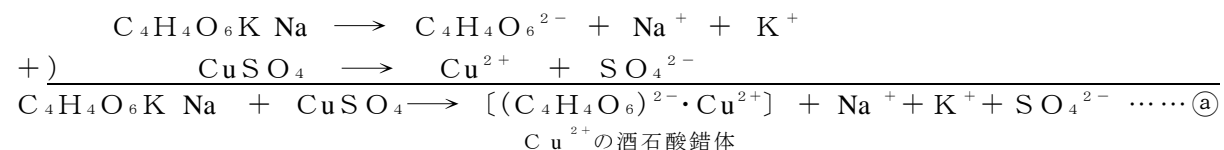
還元されると錯体から外れる。  
( $\text{Cu}^+$ になると)



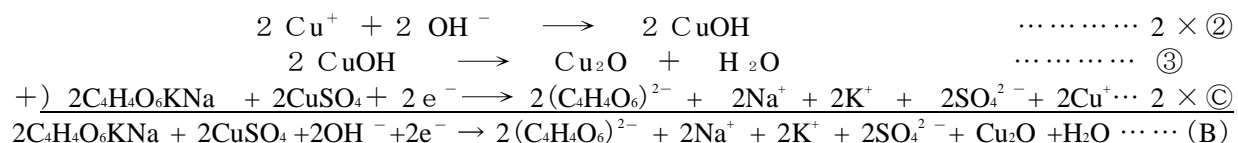
$$2 \times \textcircled{1} + 2 \times \textcircled{2} + \textcircled{3}$$



ロッシェル塩  $C_4H_4O_6KNa$  から半反応式を作ると



$2 \times (c) + (a) + 2 \times (b)$



(B)式と(A)式は、同じものである。

銅(I)の錯塩の安定度はきわめて低いので、水溶液中の水酸化物イオン  $OH^-$  とすぐに結合し、水酸化銅(I)  $CuOH$  黄色となる。

$CuOH$  を煮沸すると脱水されて酸化銅(I)  $Cu_2O$  の橙赤色沈殿を生じる。

つまり、銅(II)の錯塩の安定度は、銅(I)の錯塩に比べれば高いので、 $Cu^{2+}$ の酒石酸錯体は $Cu^{2+}$ をマスクングし、還元されてできた $Cu^+$ のみを放出する。

放出された $Cu^+$ は、 $CuOH$  を経て、 $Cu_2O$  となる。

$Cu_2O$  は、橙赤色沈殿であり、肉眼で容易に確認できる。

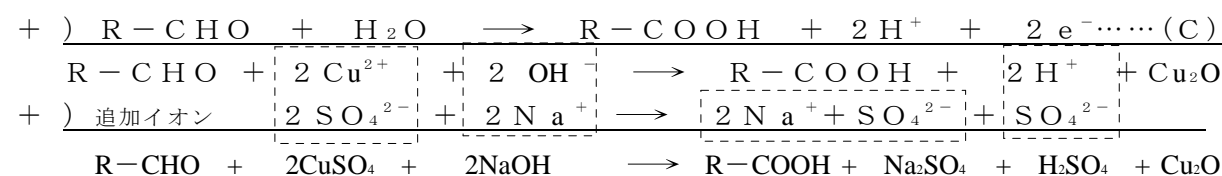
ところで、フェーリング液中に、 $Cu^{2+}$ が $Cu^+$ として存在しているわけではない。 $Cu^{2+}$ は、酒石酸銅(II)錯塩の中に存在しており、水溶液中に遊離しているわけではない。もし $Cu^{2+}$ が水溶液中に存在していたら、フェーリング液中の $OH^-$ と反応し、 $Cu(OH)_2$ を生じることになる。

また、この銅(II)の錯塩を、長時間放置すると分解してしまうので、A液とB液を、使用直前に等量混合して用いる。

還元剤(アルデヒド)の半反応式を組み立てると



(A)式と(C)式で酸化還元反応式を組み立てると



(B)式と(C)式で酸化還元反応式を組み立てると

(B) + (C)

