

硫化亜鉛の生成する pH 条件とギ酸の銀鏡反応について

奈良県立橿原高等学校 卜部 吉庸

1. はじめに

Zn^{2+} の水溶液に強酸性条件で硫化水素を通じても硫化亜鉛 ZnS は沈殿しないが、中性～塩基性条件だけでなく、弱酸性条件で硫化水素を通じても硫化亜鉛が沈殿する。このように、硫化亜鉛の生成する pH 範囲はかなり広いことがわかったので報告する。

また、ギ酸が銀鏡反応を示すことはよく知られているが、アンモニア性硝酸銀水溶液を用いた場合、うまく銀鏡ができないことが多い。そこで、ギ酸の銀鏡反応の実験を行う場合、望ましいと考えられる実験条件について、調べたことを報告する。

2. 硫化亜鉛の生成する pH 条件

1. 教科書に記述されている pH 条件

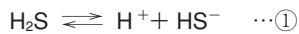
各社の教科書を閲覧したところ¹⁾、硫化亜鉛の生成する pH 条件について、多くの教科書で「 Zn^{2+} を含む水溶液に中性～塩基性条件で硫化水素を通じると、 ZnS の沈殿が生成する。」のような説明がされており、暗に「酸性条件で Zn^{2+} を含む水溶液に硫化水素を通じた場合、 ZnS の沈殿は生成しない。」ことを示唆する内容となっている。また、「強酸性条件では沈殿せず弱酸性条件で沈殿する。」…(A)、「強塩基条件では沈殿しない。」…(B)のような説明も見られた。

(A)を確認する為、 Zn^{2+} を含む弱酸性水溶液に硫化水素を通じ、 ZnS の沈殿が生成し始める溶液の pH を調べてみた。また、(B)を確認する為、 Zn^{2+} のアンモニア錯イオン $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ や Zn^{2+} のヒドロキシド錯イオン $[Zn(OH)_4]^{2-}$ を含む水溶液に硫化水素を通じたとき、 ZnS の沈殿が生成するかどうか調べてみた。

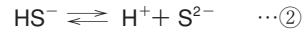
2. ZnS の沈殿が生成し始める pH の理論値

ZnS が沈殿し始めるときの反応溶液の pH は、 ZnS の溶解度積 K_{sp} と、 H_2S の電離定数 K から計算で求められる。

$$ZnS \text{ の } K_{sp} = [Zn^{2+}][S^{2-}] = 2.2 \times 10^{-18} (\text{mol/L})^2$$

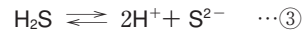


$$K_1 = 9.5 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$



$$K_2 = 1.3 \times 10^{-14} \text{ mol/L}$$

①、②式を組み合わせると、③式が得られる。



$$K = K_1 \times K_2 \approx 1.2 \times 10^{-21} (\text{mol/L})^2$$

$$K = \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]} = 1.2 \times 10^{-21} (\text{mol/L})^2$$

H_2S の飽和水溶液中での $[H_2S] = 0.10 \text{ mol/L}$ を代入、

$$[H^+]^2[S^{2-}] = 1.2 \times 10^{-22} (\text{mol/L})^3 \quad \dots \textcircled{4}$$

$[Zn^{2+}] = 0.10 \text{ mol/L}$ のとき、 ZnS の沈殿が生成し始める $[S^{2-}]$ を求めると、 $[Zn^{2+}][S^{2-}] = 2.2 \times 10^{-18} (\text{mol/L})^2$ に、 $[Zn^{2+}] = 0.10 \text{ mol/L}$ を代入し、 $[S^{2-}] = 2.2 \times 10^{-17} \text{ mol/L}$ となる。これを④式に代入すると、 $[H^+] \approx 2.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ となり、pH は約 2.6 となる。これは、pH が 2.3 以下では ZnS は強酸に可溶であるとの文献²⁾の記述にほぼ一致する。

3. ZnS の沈殿が生成し始める pH の測定

[実験]

0.1 mol/L の硫酸亜鉛 $ZnSO_4$ 水溶液各 8 mL に塩酸を加えて、pH = 1.0 ~ 3.0 の試料溶液をつくる(試料溶液の pH は pH メーターで測定し、所定の pH に調整しておく)。なお、0.1 mol/L の $ZnSO_4$ 水溶液の pH は、加水分解により約 5.6 であった。

各試料溶液に、二又試験管と気体誘導管によって、硫化鉄(II)と 9 mol/L の塩酸を用いて発生させた硫化水素を通じて、硫化亜鉛 ZnS の白色沈殿が生成するかどうかを調べた。

[結果]

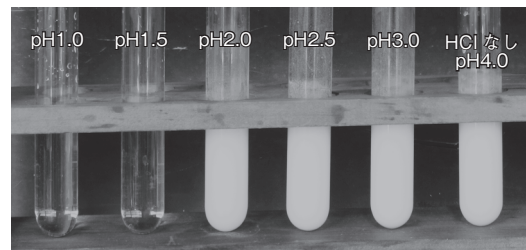


図1 0.1 mol/L の $ZnSO_4$ 水溶液に H_2S を通じたときの結果

ZnS の沈殿が生成し始めるときの pH は、約 2.6 と求められたが、実際には、 $[Zn^{2+}] = 0.1 \text{ mol/L}$ のとき、pH が 2.0 でも ZnS の沈殿が生成することがわかった。

よって、0.1 mol/L の Zn^{2+} を含む水溶液に H_2S を通じる場合、 ZnS が沈殿しないのは、pH = 0 ~ 1.5 程度の強酸性条件のときだけであって、弱酸性条件 (pH = 2 ~ 3) では ZnS は十分に沈殿するということがいえる。

当然、塩酸を加えずに Zn^{2+} の水溶液に直接 H_2S を通じた場合にも ZnS は沈殿することに注意しなければならない。また、 Zn^{2+} の水溶液の濃度が薄くなると、 ZnS が沈殿し始める pH (理論値) は 2.6 よりも次第に大きくなることにも留意する必要がある^{*1)}。
*1 ZnS が沈殿し始める pH (理論値) は、 $[Zn^{2+}] = 0.01 \text{ mol/L}$ では約 3.1、 $[Zn^{2+}] = 0.001 \text{ mol/L}$ では約 3.6 となる。

4. 強塩基性条件での ZnS の沈殿生成

[実験]

- 0.1 mol/L の $ZnSO_4$ 水溶液 5 mL に 1 mol/L のアンモニア NH_3 水 2 mL を加えると、 $Zn(OH)_2$ の白色ゲル状沈殿を生じた。さらに NH_3 水 4 mL を加えると、沈殿は溶解して無色透明の溶液になった。このとき生成したテトラアンミン亜鉛(II)イオン $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ の水溶液および、 NH_3 水をさらに 4 mL 加えた溶液にも H_2S を通じた。
- 0.1 mol/L の $ZnSO_4$ 水溶液 5 mL に 2 mol/L の $NaOH$ 水溶液 2 mL を加えると、 $Zn(OH)_2$ の白色ゲル状沈殿を生じた。さらに $NaOH$ 水溶液 4 mL を加えると、沈殿は溶解して無色透明の溶液になった。このとき生成したテトラヒドロキシド亜鉛(II)酸イオン $[Zn(OH)_4]^{2-}$ の水溶液および、 $NaOH$ 水溶液をさらに 4 mL 加えた溶液にも H_2S を通じた。

[結果]

表1 各条件下における生成物と pH

| 実験条件 | (1) | (2) |
|-------------|--------------------------------|------------------------------|
| 結果 | $[Zn(NH_3)_4]^{2+} \text{ aq}$ | $[Zn(OH)_4]^{2-} \text{ aq}$ |
| pH (計算値) | 約 11.5 ^{*2)} | 約 14.0 ^{*3)} |
| H_2S を通じる | 白色沈殿が生成 | 白色沈殿が生成 |

*2 混合により 1 mol/L の NH_3 水の体積が 6 mL から 11 mL になったので、その濃度は 0.54 mol/L である。アンモニ

アの電離定数を $2.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ とすると、0.54 mol/L の NH_3 水の $[OH^-]$ は次式の通り。

$$[OH^-] = \sqrt{CK} = \sqrt{0.54 \times 2.3 \times 10^{-5}} \approx 3.5 \times 10^{-3}$$

$$pOH = 3 - \log 3.5 \approx 2.46 \text{ より、}$$

$$pH = 14 - 2.46 \approx 11.5$$

*3 混合により 2 mol/L の $NaOH$ 水溶液の体積が 6 mL から 11 mL になったので、その濃度は 1.1 mol/L である。

$$[OH^-] = 1.1 \text{ mol/L}$$

$$pOH = -\log 1.1 \approx 0.04 \text{ より、}$$

$$pH = 14 - 0.04 \approx 14.0$$

NH_3 過剰の $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ 水溶液や $NaOH$ 過剰の $[Zn(OH)_4]^{2-}$ 水溶液に H_2S を通じたが、 $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ 水溶液や $[Zn(OH)_4]^{2-}$ 水溶液に H_2S を通じた場合と同様に、直ちに ZnS の白色沈殿が生成した。

5. おわりに

金属イオンの系統分離の 2 番目の操作、すなわち、酸性条件で H_2S を通じて硫化物(第 2 属)を沈殿させる場合、0.3 mol/L の塩酸酸性 (pH \approx 0.5) という条件で H_2S を通じている。つまり、pH \approx 0.5 という強酸性条件では ZnS は全く沈殿しない。しかし、酢酸酸性 (pH \approx 2 ~ 3) という弱酸性条件で H_2S を通じたとき、 ZnS は確実に沈殿する²⁾。

なお、 $ZnSO_4$ 水溶液に直接 H_2S を通じると、 H_2S 飽和水溶液 (0.1 mol/L) の pH \approx 4 より ZnS は沈殿する。

一方、 NH_3 過剰の $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ 水溶液 (pH \approx 11.5) や $NaOH$ 過剰の $[Zn(OH)_4]^{2-}$ (pH \approx 14.0) 水溶液に H_2S を通じてみたが、いずれも ZnS は容易に沈殿した。この事実は、 ZnS は NH_3 水や $NaOH$ 水溶液には不溶であるという文献²⁾の記述からも十分に納得できることである。

以上のことから、各社の教科書での硫化亜鉛の生成する pH 条件について、「強酸性条件で Zn^{2+} を含む水溶液に硫化水素を通じた場合、 ZnS の沈殿は生成しない。」ことを説明したり、示唆したりするのが適切であると思われる。

3 ギ酸の銀鏡反応

1. ギ酸の銀鏡反応について

ギ酸の還元性について、殆どの教科書では、「ギ酸は、分子中にアルデヒド基の構造をもつので、還元性を示す。」とだけ記述されており、ギ酸の銀鏡反応の有無に関する具体的な記述はなかった。

ただし、「ギ酸は銀鏡反応を示すが、フェーリン

グ液の還元はきわめて起こりにくい³⁾と記述されているものもあった。過去に、筆者はギ酸の銀鏡反応を調べたことがあるが⁴⁾、ホルムアルデヒドの場合のように簡単には銀鏡が生成しないことも経験している。そこで、ギ酸の銀鏡反応を確認するには、どのような実験条件が必要であるかを調べてみた。

2. アンモニア性硝酸銀水溶液によるギ酸の銀鏡反応 [実験]

アンモニア性硝酸銀水溶液(0.1mol/Lの硝酸銀AgNO₃水溶液に1mol/LのNH₃水を、最初に生じた褐色沈殿がちょうど消失するまで加えたもの)3mLに88%ギ酸を1滴(約0.05mL)加えて、50℃、60℃、75℃、85℃の湯に約5分間浸し、静置した。

[結果]

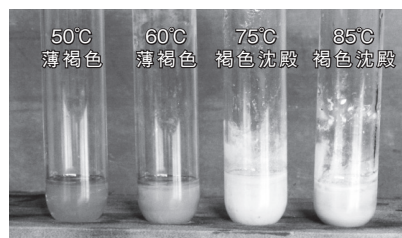


図2 アンモニア性硝酸銀水溶液とギ酸を加えたときの各温度での結果

いずれも銀鏡は生成しなかったため、塩基性の強いトレンスの試薬を用いてギ酸の銀鏡反応を調べた。

3. トレンスの試薬によるギ酸の銀鏡反応

[実験]

0.5mol/LのAgNO₃水溶液2mLと2.5mol/LのNaOH水溶液2mLの混合液に2mol/LのNH₃水を約3mL加えると、生じた褐色沈殿がちょうど消失したので、これをトレンスの試薬として用いた。

このトレンスの試薬7mLに、88%ギ酸をピペットで1～6滴(約0.05～0.30mL)ずつ加えた後、約85℃の湯に約5分間浸し、静置した。

[結果]

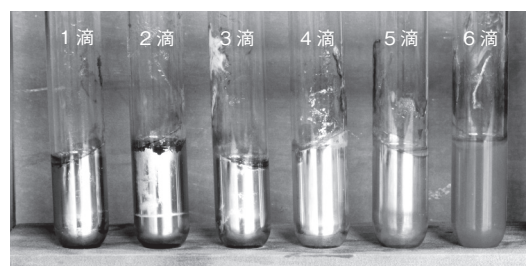


図3 トレンスの試薬にギ酸を加えたときの結果

1～2分後には、反応溶液は黒色を帯びていたが、まだ透明であった。3～4分後には、反応溶液は褐色になり、濁りが生じ始めた。5分後には、試験管が輝き始め、銀鏡が生成した。

図3より、ギ酸の量は少ない(1～3滴)ほうが、きれいに銀鏡が生成している。ギ酸の量が4、5滴になると、あまりきれいに銀鏡は生成していない。さらにギ酸の量が多くなると(6滴)、銀鏡は生成しなくなることがわかった。

以上より、本実験で用いたトレンスの試薬7mLに対する、ギ酸の最適量は約0.10mL(2滴)であると判断した。

4. ギ酸の銀鏡反応と温度との関係

[実験]

トレンスの試薬7mLにギ酸を2滴加えたものを、温度を変えて約5分間反応させた。

[結果]

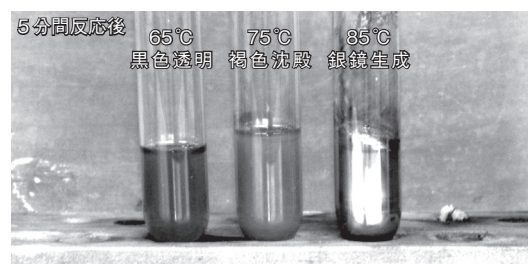


図4 トレンスの試薬にギ酸を加えたときの各温度での変化

図4より、ギ酸の銀鏡反応については、80℃以下ではうまく銀鏡が生成せず、80～90℃の温度が最適であることがわかった。なお、95℃以上になり反応溶液が沸騰し始めると、銀鏡の生成はかえって物理的に妨げられるので、90℃を超えない程度で反応させるのがよいと思われる。

5. アンモニア性硝酸銀水溶液でギ酸の銀鏡反応

が起こりにくい理由

アルデヒドの酸化反応は、カルボニル基のC原子(δ+)に対する水酸化物イオンOH⁻の求核付加反応で開始され、続いて、Ag⁺(酸化剤)がカルボニル基のH原子を引き抜いて反応が終了する⁵⁾。なお、アルデヒドの過マンガン酸塩による酸化反応では、MnO₄⁻はアルデヒドのHを・H(ラジカル)で引き抜くか、水素陰イオンH⁻のどちらで引き抜くかは不明であるとの記述⁵⁾がある。しかし、MnO₄⁻ほど酸

化力の強くないAg⁺の場合は・HとしてではなくH⁻として引き抜かれるであろう⁶⁾という意見に筆者も賛成である。このとき、アルデヒド自身はカルボン酸イオンへと酸化されてしまう。

ギ酸の酸化もアルデヒドと同様の反応機構で進行すると考えると、塩基性溶液中では、ギ酸はギ酸イオンHCOO⁻として存在するので、ギ酸イオンの酸化反応は次式のように進行すると考えられる。

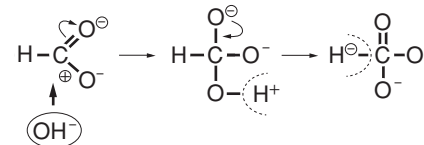


図5 ギ酸の酸化における反応機構

アンモニア性硝酸銀水溶液(pH ≒ 12)よりもトレンスの試薬(pH ≒ 14)のほうが塩基性はかなり強い。したがって、トレンスの試薬を用いるほうがギ酸イオンに対するOH⁻の求核付加反応が起こりやすく、銀鏡反応も起こりやすくなると考えられる^{*4)}。

*4 カルボニル基(-CO-)のC原子(δ+)がもつ正電荷を比較すると、アルデヒド(R-CO-H)ではH原子からの電子の流入はないが、ギ酸イオン(H-CO-O⁻)ではO⁻からの電子の流入があり、その分だけC原子のもつ正電荷は小さい。よって、カルボニル基のC原子(δ+)に対する水酸化物イオンOH⁻の求核付加反応は、アルデヒドよりもギ酸イオンの方が起こりにくくなる。したがって、ギ酸イオンを酸化するには、アンモニア性硝酸銀溶液よりも塩基性の強いトレンスの試薬が有効であると考えられる。

6. ギ酸の量が多いと、銀鏡反応が起こらない理由

トレンスの試薬にギ酸を加えたときの電気伝導度は、Ag⁺:HCOO⁻=1:2のときに最小値を示すことから、Ag⁺とHCOO⁻は2配位の錯イオンを形成して安定化していると考えられている⁶⁾。また、Ag⁺に対してギ酸の量が多くなると、Ag⁺の殆どが錯イオンになってしまうため、フリーのAg⁺が減少し、かえって銀鏡反応が起こりにくくなると考えられる⁶⁾。即ち、過剰量に加えたギ酸イオンによって、Ag⁺とギ酸イオンとの酸化還元反応が妨害される結果のようになってしまうものと考えられる。

7. 高温でギ酸の銀鏡反応が起こりやすくなる理由

アンモニア性硝酸銀水溶液を用いたグルコースの銀鏡反応は、体温程度の35～40℃でも十分に進行する。また、ホルムアルデヒドの銀鏡反応は40～

50℃でよく進行する。しかし、トレンスの試薬を用いたギ酸の銀鏡反応は60～70℃でもなかなか進行せず、80～90℃の高温を必要とした。

その理由として、Ag⁺はグルコースやホルムアルデヒドHCHOとは錯イオンを形成しないが、ギ酸イオンHCOO⁻とは2配位の錯イオンをつくる性質があることがあげられる。また、Ag⁺とギ酸イオンの錯イオン[Ag(OCO⁻H)]は、常温ではかなり安定であるが、温度が高くなるほど次第に不安定となり、75℃以上の高温では熱的に解離し始める。そして、80℃以上ではフリーなAg⁺が増加し始めるため、Ag⁺とギ酸イオンとの酸化還元反応が起こりやすくなるのではないだろうか⁶⁾。この意見は、80℃以上できれいな銀鏡が生成した今回の実験結果をうまく説明していると思われる。

8. おわりに

ギ酸の還元性を銀鏡反応で確認する場合、以下の留意点を守れば、簡単に確認することができるので、ぜひお試し頂きたい。

- ① アンモニア性硝酸銀水溶液では塩基性が弱いため、銀鏡反応は起こりにくい。
- ② 塩基性の強いトレンスの試薬を用いるほうが、銀鏡反応は起こりやすくなる。
- ③ トレンスの試薬の量に対して、ギ酸は少量でよく、あまり加えすぎないほうがよい。
- ④ 反応温度は、60～70℃でもまだ低いので、80～90℃の高温にすることが必要である。
- ⑤ 硝酸銀水溶液は、できるだけ新しく調製したものをを用いること。
- ⑥ よく洗浄した乾いた試験管を用いるほうがよい。

参考文献

- 1) 教科書「化学(数研出版)」p.182、「高等学校 化学(第一学習社)」p.196、「化学(実教出版)」p.205、「化学(東京書籍)」p.182 241、「化学(啓林館)」p.171 224 241
- 2) 高木誠司、「定性分析化学 中巻」、p.139、南江堂(1964)
- 3) 教科書「化学(数研出版)」p.340
- 4) 卜部吉庸、「啓林 高理編」、No.286 p.21、啓林館(1993)
- 5) 花房昭静、「有機反応の化学」、p.200 201、大日本図書(1988)
- 6) 井野口弘治、村上正和、「化学と教育 43巻 11号 蟻酸に関する銀鏡反応とフェーリング反応」、p.718 719 日本化学会(1995)