

課題7. 色とりどりの銅

試薬：

試薬	状態	備考	GHS危険有害性情報
固体X	固体	無水無機銅(II)塩	H302-H312, H315, H318, H410; P264, P273, P280, P301+P3012, P320+P352+P312, P305+P315+P338
1.0 M NH ₃ 溶液	液体		H314, H318, H410; P264, P273, P280, P302+P352, P305+P351+P338, P332+P313
K ₂ C ₂ O ₄ ·H ₂ O	固体		H302+H312, H319; P264, P270, P280, P301+P312, P302+P352+P312, P305+P351+P338
アセチルアセトン	液体	可燃性	H226, H302, H311+H331; P210, P233, P280, P301+P312, P303+P361+P353, P304+P340+P311
2.0 M AcOH溶液	液体		H315, H319; P264, P280, P302+P352, P305+P351+P338
サリチルアルドキシム	固体		H302, H315, H319, H335; P301+P312+P330, P302+P352, P305+P351+P338
0.010 M ETDA標準溶液	液体		H332, H373, H412; P260, P271, P273, P304+P340+P312, P314, P501
1.0 M NH ₄ Cl溶液	液体		H302, H319; P264, P270, P280, P301+P312, P305+P351+P338, P337+P313
ムレキシド (1 wt%、NaClとの混合物)	固体		No 1272/2008の分類(EC)では該当なし
脱イオン水	液体		No 1272/2008の分類(EC)では該当なし

課題7. 色とりどりの銅

器具・装置：

器具・装置	数
25 mLビーカー	1
50 mLビーカー	1
攪拌子	1
スパチュラ	1
薬包紙	2
プラスチック製ピペット	3
10 mLメスシリンダー	1
時計皿	1
ホットスターラー	1
氷浴	1
ガラス棒	1
1 mLシリンジ	1
ガラスフィルター	1
ゴム製アダプターの付いた吸引瓶	1
500 mLメスフラスコ	1
250 mL三角フラスコ	3
25 mLビュレット	1
ビュレットホルダー付き実験スタンド	1
ビュレットに合う大きさの漏斗	1
25.00 mLホールピペット	1
安全ピペッター	1
H ₂ O洗瓶	1
pH試験紙	1
オーブン	1 (生徒間で共用)
天秤	1 (生徒間で共用)

課題7. 色とりどりの銅

はじめに

銅は通常+1または+2の酸化状態をとり、様々な色の化合物を形成することができる。これらの錯体は、化学的および生物学的な過程において、多くの反応を触媒する。この実験では、無水無機Cu(II)塩Xの金属含有量を2つの方法で同定するとともに、Cu(I)錯体を調製する。これらの錯体はワンポット（訳注：容器から中間生成物を単離することなく、同一の容器を用いて合成すること）で調製可能であり、必要な銅塩の量はごく少量である。

手順

I. 錯体A、Bの調製：

- 25 mLビーカーにX約225 mgをスパチュラで加え、攪拌子を入れる。下の欄にXの正確な重さ m_{prep} を記録する。
- メスシリンダーで脱イオン水2.0 mLを測り取り、ビーカーに加える。攪拌を開始する。
- 完全に溶解したら、生成した錯体Aの色を第VI節の表に記録する。
- 1.0 M NH_3 溶液8.0 mLをメスシリンダーで測り取り、攪拌しながらビーカーに加える。Aとは異なる色の透明な溶液が得られる。必要であれば、プラスチック製ピペットで1.0 M NH_3 溶液をさらに数滴加える。
- 生成した錯体Bの色を第VI節の表に記録する。

試料の重量, m_{prep} / mg	
-------------------------------	--

II. 錯体Cの調製：

- $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 650 mgを薬包紙を用いて、攪拌しながらIで調製した溶液に加える。
- ビーカーを時計皿で覆う。
- ホットスターラーを120 °Cに設定し、加熱を開始する。
- 攪拌しながら混合物を1分間沸騰させる。
- 攪拌と加熱を止める。混合物を室温まで冷ます。
- ビーカーを氷浴中に30分間置く。必要に応じて、ガラス棒を用いて結晶化を促す。
- 生成した固体錯体Cの色を第VI節の表に記録する。

課題7. 色とりどりの銅

III. 錯体Dの調製

1. IIで調製した混合物を室温まで温める。
2. 室温まで冷ましたホットスターラー上で攪拌しながら、1 mLシリンジを用いてアセチルアセトン470 μL をビーカーに加える。
3. 10分間攪拌を続ける。
4. 生成した固体錯体Dの色を第VI節の表に記録する。

IV. 錯体Eの調製と単離

1. 2 M AcOH 15 mLをメスシリンダーで測り取り、攪拌しながらIIIで調製した混合物に加える。pHを3から5の間にする必要がある。pH試験紙で溶液のpHを確認し、必要に応じてプラスチック製ピペットでさらにAcOHを加える。
2. 薬包紙を用いてサリチルアルドキシム700 mgを測り取り、攪拌しながらビーカーに加える。
3. 30分間攪拌を続ける。
4. 生成した固体錯体Eの色を第VI節の表に記録する。
5. 風袋引きのためガラスフィルターを秤量し、その正確な重量 m_{tared} を下の欄に記録する。
6. 得られた懸濁液を、ゴム製アダプター付き吸引瓶に取り付けたガラスフィルターに注ぎ、真空引きを行う。
7. ビーカーを脱イオン水ですすぎ、固体をすべてガラスフィルターに移す。
8. 固体を10 mLの脱イオン水で少なくとも3回洗浄する。ガラスフィルターに付着した固体を、空気を引きながら乾燥させる。ガラスフィルターの上で乾燥が終わったら、真空引きを止める。
9. 固体を100 °Cのオーブンで2時間乾燥させる。もし重量が一定にならない場合は、さらに乾燥させる。
10. 固体Eを載せたガラスフィルターの最終重量 m_{total} を記録し、下の表を用いて生成物の正確な質量 m_{sol} を計算せよ。

秤量物	重量 / mg
ガラスフィルター, m_{tared}	
固体Eを載せたガラスフィルター, m_{total}	
固体E, m_{sol}	

課題7. 色とりどりの銅

V. Xの滴定：

1. 500 mLのメスフラスコにXを約100 mg加える。加えたXの正確な重量 m_{titr} を下の欄に記録する。
2. この化合物を脱イオン水に溶かし、脱イオン水を標線まで加える。
3. 漏斗と50 mLビーカーをもちいて、ビュレットを0.010 M EDTA標準溶液で満たす。
4. 250 mL三角フラスコに、Xを含む試料溶液50.00 mLをホールピペットで、1.0 M N H₄Cl溶液10.0 mLをメスシリンダーで、1.0 M NH₃溶液1滴をプラスチックピペットでそれぞれ加え、さらにスパチュラで少量のムレキシドを加える。黄色の溶液が得られる。
5. 溶液を常に攪拌しながら滴定を行う。色が紫色に変わった時点を当量点とする。滴下量 V_{titr} を記録する。
6. 必要に応じて滴定（手順3-6）を繰り返す。

試料の重量, m_{titr} / mg	
-------------------------------	--

番号	V_{titr} / mL
1	
2	
3	
報告値 V_{titr} / mL	

課題7. 色とりどりの銅

VI. 課題

錯体	A	B	C	D	E
色					
分子式	$[\text{CuH}_{12}\text{O}_6]^{2+}$	$[\text{CuH}_{16}\text{N}_4\text{O}_2]^{2+}$	$\text{K}_2[\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_{10}]$	$[\text{CuC}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_6]$	$[\text{CuC}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4]$

合成に用いた有機配位子の構造を、プロトン化体として以下に示している。

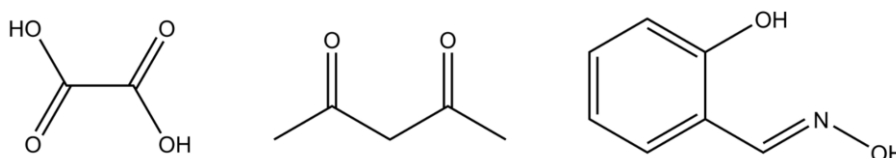


図1. 左から右に、シュウ酸 (C₂H₂O₄)、アセチルアセトン (C₅H₈O₂)、サリチルアルドキシム (C₇H₇NO₂) の構造

7.1 錯体A-Eの構造を描け。

7.2 AからBを調製した間に何が起きていたか。正しい答えを選べ。

- Cu(OH)₂の沈殿が生成した
- Cu(II)が還元され、不溶性のCu(0)が生成した
- X由来の陰イオンがNH₃と反応し沈殿が生成した

7.3 得られた固体Eの重量から、Xの金属含有量を計算せよ。

7.4 滴定の結果から、Xの金属含有量を計算せよ。

7.5 Xの化学式を書け。固体Xの金属含有量の理論値は47.3%である。

7.6 どちらの方法を用いればより高い正確な結果が得られるか。正しい答えを選べ。

- 重量分析
- 滴定