

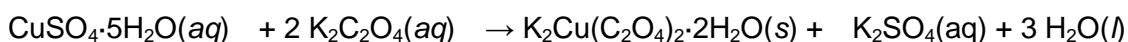


43rd International Chemistry Olympiad

Preparatory Problems

問題33 ビスオキサラト銅(II)酸カリウム二水和物の 調製と分析

銅は天然に豊富に存在し、銅鉱が高濃度で産出することから、多くの工業用途における経済的な選択枝となっている。銅には、+1, +2, +3の三つの酸化状態が存在する。しかし、多くの銅化合物は銅二価(Cu^{2+})塩として産出され、三価銅(Cu^{3+})などは最も不安定な形である。銅は遷移金属であり、錯化合物をも形成する。本実験では、ビスオキサラト銅(II)酸カリウム二水和物を、硫酸銅(II)五水和物とシュウ酸カリウムから調製する。



この錯化合物中のシュウ酸配位子の数は、標準の過マンガン酸溶液を用いた滴定法により決定される。また錯化合物中の銅の量はヨウ素一チオ硫酸塩滴定で求められる。

用いる試薬

- 硫酸銅(II)五水和物 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- シュウ酸カリウム一水和物 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- 硫酸 (水溶液, $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
- 過マンガン酸カリウム KMnO_4 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- 炭酸ナトリウム Na_2CO_3
- 酢酸 (希釈)
- ヨウ化カリウム KI
- チオ硫酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- でんぷん指示薬 (新たに調製されたもの, 5%w/v)
- チオシアン酸カリウム KSCN
- エタノール $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
- アセトン CH_3COCH_3



43rd International Chemistry Olympiad

Preparatory Problems

試薬	状態	リスクフレーズ 訳者注：有害性 化学物質のリ スク内容を表 す分類番号	セーフティフレーズ 訳者注：有害性化学物質の安 全な取り扱いを表す分類 番号
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	固体	22 36 38 50 53	22 60 61
$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	固体	21 22	24 25
H_2SO_4	$2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	35	26-30-45
KMnO_4	$0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	8 22 50 53	60 61
Na_2CO_3	固体	36 37 38	2 22 26
CH_3COOH	希釈溶液	10 35	24 25 26 36 37 39 45 51 60
KI	固体	36 38 42 43 61	26 36 37 39 45
KSCN	固体	21 22	24 25
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	液体	11	7 9 16 33
CH_3COCH_3	液体	11 36 66 67	2 9 16 26

実験器具およびガラス器具

- エルレンマイヤーフラスコ 250 mL (2)
- ビーカー 50 mL (2)
- 漏斗
- ピペット 5 mL, 10 mL
- メスシリンダー 50 mL
- ビュレット(2)
- 攪拌棒
- 攪拌子
- 氷浴
- 洗浄瓶
- 濾紙
- 加熱攪拌器



43rd International Chemistry Olympiad

Preparatory Problems

A. ビスオキサラト銅(II)酸カリウム二水和物の調製

- 4.1 gの硫酸銅(II)五水和物 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) を8.0 mLの水に溶解し、 90°C に加熱せよ。
- この加熱した溶液を攪拌しながら、12.3 gのシュウ酸カリウムを35 mLの水に溶解させた溶液 (90°C に加熱してある) に徐々に加えよ。
- この溶液を室温まで放冷し、その後氷浴を用いて 10°C まで冷やせ。固体を濾過分離し、氷で冷やした水、エタノール、アセトンの順で洗浄せよ。その後 40°C で1時間空气中で乾燥させよ。
- 乾燥サンプルを秤量せよ。

B. 調製された化合物中のシュウ酸配位子の定量

- 設問Aで調製されたビスオキサラト銅(II)酸カリウム二水和物を0.16-0.18 gで正確に秤量し、250 mLのエrlenmeyerフラスコに投入し、約25 mLの水を加えて溶解させよ。
- 2.5 Mの硫酸20 mLを加え、約 80°C に加熱せよ。
$$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{K}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq}) + \text{CuSO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$$
- この溶液を $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ の過マンガン酸カリウム溶液を用いて滴定せよ。そのとき、溶液の色が1-2分間ピンクに呈色することを滴定の終点の指標にせよ。その時滴下した過マンガン酸カリウム溶液の量を記録せよ。
$$16 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 5 \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq}) \rightarrow 10 \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 8 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$$

C. 調製された化合物中の銅の定量

- 設問B-2で得られた溶液中に炭酸ナトリウム (固体) を加え、沈殿が生成するまで続けよ。その後、酢酸(10% w/v)を加え、pHを約5とせよ。最後に、ヨウ化カリウム (固体) を約1 gを溶液に加え溶解させよ。
$$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq}) + \text{CuSO}_4(\text{aq}) \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{CuCO}_3(\text{s})$$
- $$2 \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 5 \text{I}^-(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{CuI}(\text{s}) + \text{I}_3^-(\text{aq})$$
- 遊離したヨウ素は I_3^- イオンとなっており、それを0.020 Mのチオ硫酸ナトリウム溶液および5% (w/v)のでんぷん指示薬を用いて滴定せよ。滴定の終点近くに及ぶ際に1-2 gのチオシアン酸カリウムを加えると、滴定の終点が明確に読み取れる。



43rd International Chemistry Olympiad

Preparatory Problems

データの取り扱い

1. 得られたビスオキサラト銅(II)酸カリウム二水和物の%収率を計算せよ。
2. そのシュウ酸錯化合物中のシュウ酸の重量%を算出せよ。理論値と実験値を比較せよ。
3. 銅の定量に用いた酸化還元反応を示せ。
4. ビスオキサラト銅(II)酸カリウム二水和物中の銅の重量%を計算せよ。理論値と実験値を比較せよ。