

水酸化銅(Ⅱ)の性質の違いと分析

北海道旭川東高等学校化学部

2年 坂上峻哉 重清雄大 尾形俊亮

1年 丸山大輔 坂本智



1. はじめに

教科書には、 Cu^{2+} の溶液を塩基性にするると青白色の $\text{Cu}(\text{OH})_2$ が生じ、加熱すると黒色の CuO に変化すると書かれている¹⁾。実際の実験では、 NaOH での沈殿は加熱すると CuO に変化した、 NH_3 での沈殿は CuO に変化しなかった。これに疑問を持ち、 NaOH や NH_3 で生じる沈殿の違いを調べた。また、 NaOH で生じる沈殿の組成を分析した。

2. 概要

CuSO_4 水溶液に NaOH 水溶液と NH_3 水溶液を加え、違いを調べた。 NaOH で生じた沈殿は、加える NaOH の体積が小さいときは青白色粉末状の沈殿が生じ加熱しても CuO に変化しなかったが、加える NaOH の体積が大きいときは青色ゲル状の沈殿が生じ加熱すると CuO に変化した。 NH_3 で生じた沈殿は青白色粉末状で加熱しても CuO に変化しなかった。 1mol/L CuSO_4 5.00mL に 6mol/L NaOH を加えるとき、 NaOH の加える体積が $1.0\sim 1.5\text{mL}$ の間でpHの値が急上昇し、その前後で沈殿の性質が異なっているため、中和点付近で沈殿の性質が変化すると考えられる。そこで、中和点での CuSO_4 と NaOH の体積比を求めた。そして、中和点付近で生じる沈殿の Cu^{2+} と SO_4^{2-} の物質量の定量分析を行い、中和点付近で生じる沈殿は $\text{Cu}(\text{OH})_2$ と CuSO_4 が混合した組成であることが分かった。

3. 実験方法

実験1 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の性質の違い

1mol/L CuSO_4 5.00mL に、 6mol/L NaOH か 6mol/L NH_3 を加え、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ を沈殿させ攪拌しpHを測定する。溶液と沈殿を加熱し、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の沈殿が CuO に変化するか調べる。加える NaOH や NH_3 の体積を変化させ実験を行う。

実験2 NaOH と CuSO_4 の滴定曲線と中和点

(1) NaOH と CuSO_4 の滴定曲線

0.01mol/L NaOH 30.0mL に、pHをはかりながら、ビュレットで 0.01mol/L CuSO_4 を加えて、滴定曲線を求める。

(2) 1mol/L CuSO_4 と 6mol/L NaOH の中和点

1mol/L CuSO_4 5.00mL に 6mol/L NaOH を加え、pHが(1)の中和点付近になる NaOH の体積を調べる。

実験3 NaOH による沈殿の定量分析

(1) 試料溶液の作成

1mol/L CuSO_4 25.0mL に 6mol/L NaOH を 5.50mL 加え、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ を沈殿させ、沈殿とろ液に分ける。(a)沈殿は HCl で溶かし、水を加え 500mL の試料溶液に、(b)ろ液は水を加え 500mL の試料溶液にする。(c) 1mol/L CuSO_4 は定量分析用に100倍に希釈し試料溶液にする。 CuSO_4 は正確な定量のために、滴定により Cu^{2+} の物質量を求める。

(2) キレート滴定による Cu^{2+} の定量

(a)沈殿、(b)ろ液、(c) CuSO_4 の試料溶液各 10.0mL にメタノール 25.0mL と水を加え 100mL に希釈し、希釈した溶液 10.0mL にPAN指示薬を数滴加える。 0.0100mol/L のEDTA標準液で溶液の色が黄色になるまで滴定する。

(3) SO_4^{2-} の重量分析

(a)沈殿、(b)ろ液の試料溶液各 5.0mL に沸騰近くまで加熱した約 1mol/L BaCl_2 を十分量加え、約 80°C で温浸する。沈殿した BaSO_4 を定量ろ紙でろ過する。恒量にしたるつぼに沈殿が残ったろ紙を入れる。ろつぼを熱した後放冷し、質量を測る。質量が一定になるまで加熱・放冷を繰り返し、一定になった質量を記録する。

4. 実験結果

実験1 Cu(OH)₂の性質の違い

(1) NaOHを加えた場合

1.0mLまでは青白色粉末状沈殿が生じ、加熱してもCuOに変化しなかったが、1.5mL以上加えるとpHの値が12以上になり、青色ゲル状沈殿が生じ、加熱するとすべてCuOに変化した。1.0~1.5mLの間でpHが急上昇し、それを境に沈殿が青白色粉末状から青色ゲル状に変化した(図1、表1)。

(2) NH₃を加えた場合

全体的にpHの変化は小さかった。加える体積が0.5~3.0mLの間では、青白色粉末状の沈殿が生じ、加熱してもCuOに変化しなかった(図2、表2)。

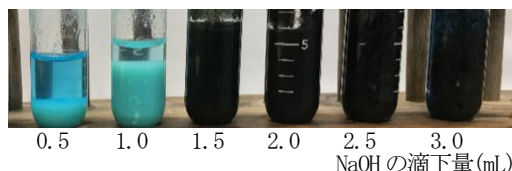


図1 NaOHを加えた沈殿の加熱後の様子

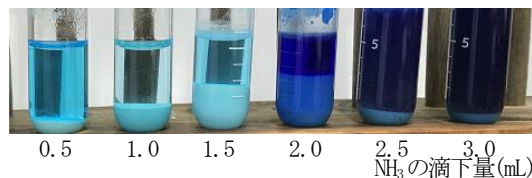


図2 NH₃を加えた沈殿の加熱後の様子

表1 NaOHの滴下量によるpHの変化と沈殿の様子の違い

NaOH(mL)	pH	沈殿	加熱後
0.5	4.2	青白 粉末	変化せず
1.0	4.6	青白 粉末	変化せず
1.5	12.2	青 ゲル	CuOに変化
2.0	13.1	青 ゲル	CuOに変化
2.5	13.1	青 ゲル	CuOに変化
3.0	13.2	青 ゲル	CuOに変化

表2 NH₃の滴下量によるpHの変化と沈殿の様子の違い

NH ₃ (mL)	pH	沈殿	加熱後
0.5	4.1	青白 粉末	変化せず
1.0	4.5	青白 粉末	変化せず
1.5	5.3	青白 粉末	変化せず
2.0	7.3	青白 粉末	変化せず
2.5	7.8	青白 粉末	変化せず
3.0	8.3	青白 粉末	変化せず

実験2 NaOHとCuSO₄の滴定曲線と中和点

(1) NaOHとCuSO₄の滴定曲線

滴定曲線は図3であり、中和点のpHは約8であった。

(2) 1mol/L CuSO₄と6mol/L NaOHの中和点

NaOHを1.10mL加えるとpHが約8になった(表3)。

1mol/L CuSO₄ 5.00mLに6mol/L NaOH 1.10mL中和点になることがわかった。

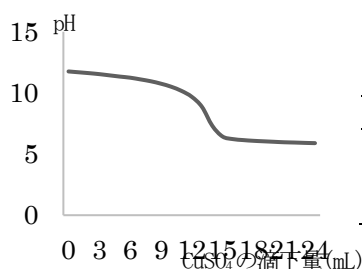


図3 NaOH-CuSO₄の滴定曲線

表3 NaOHの滴下量によるpHの変化

NaOH(mL)	pH
1.00	6.8
1.10	8.4
1.20	10.3

実験3 NaOHによる沈殿の定量分析

1mol/L CuSO₄ 25mLに6mol/L NaOHの中和点での沈殿の定量結果は表4のようになった。

表4 1mol/L CuSO₄と6mol/L NaOHの中和点での沈殿の定量

	(a)沈殿	(b)ろ液	合計	(c)CuSO ₄ 溶液
SO ₄ ²⁻ (mol)	3.64×10 ⁻³	24.2×10 ⁻³	27.9×10 ⁻³	27.3×10 ⁻³
CuSO ₄ 溶液に対するSO ₄ ²⁻ の割合	13.3%	88.6%	102.2%	100%
Cu ²⁺ (mol)	28.0×10 ⁻³	0	28.0×10 ⁻³	27.3×10 ⁻³
CuSO ₄ 溶液に対するCu ²⁺ の割合	102.6%	0%	102.6%	100%

5. 考察

実験1 Cu(OH)₂の性質の違い

NaOHで生じる沈殿は、青色ゲル状の沈殿で加熱するとCuOに変化する不安定な沈殿であるが、NH₃で生じるCu(OH)₂は青白色粉末状の沈殿で加熱してもCuOに変化しない安定な結晶である。ごく少量のNaOHで生じる青色ゲル状の沈殿は攪拌すると青白色粉末状の沈殿に変わる。このときも青色ゲル状の沈殿は不安定で加熱すると一部CuOに変化するが、青白色粉末状の沈殿は安定で加熱してもCuOに変化しない。pHにより沈殿の性質は大きく異なり、溶液のpHが約12以上のときは青色ゲル状沈殿、pHが約8.3以下のときは青白色粉末状の沈殿が生じる。

実験2 NaOH と CuSO₄ の滴定曲線と中和点

実験1では、NaOHを1.0~1.5mL加えたところでpHが急上昇し、沈殿の性質が大きく変化した。その変化点を求めるためこの実験を行った。1mol/L CuSO₄と6mol/L NaOHでは多量のゲル状沈殿が生じ、攪拌しても均一にならず正確にpHを測定できなかった。そこでCuSO₄とNaOHの濃度を小さくして滴定曲線を測定した。中和点のpHが約8であるとわかったので、1mol/L CuSO₄に6mol/L NaOHで中和点になるときのNaOHの体積を求めると、CuSO₄ 5.00mLにNaOH 1.10mLが反応していた。このことから沈殿の組成は2Cu(OH)₂・CuSO₄と推定される。

実験3 NaOHによる沈殿の定量分析

実験2から、1mol/L CuSO₄ 25.0mLと6mol/L NaOH 5.50mLでちょうど中和する。このときの沈殿を分析した。定量分析の精度評価のためろ液も定量し、沈殿とろ液のイオンの合計量が元のCuSO₄溶液のイオンの量と一致するか調べた。最終的に2.6%の誤差で測定できた。表5でろ液にCu²⁺が含まれていないことから、すべてのCu²⁺が沈殿していることがわかる。ろ液と沈殿のSO₄²⁻の物質質量比が約6.5:1であるから、沈殿の組成は6.5Cu(OH)₂・CuSO₄と推定される。滴定曲線での沈殿の組成2Cu(OH)₂・CuSO₄と異なった理由として、溶液の濃度の違い考えられる。滴定曲線と定量分析から求めた結果が異なるため沈殿の組成を決定できなかったが、CuSO₄にNaOHを加えて生じる沈殿は、Cu(OH)₂とCuSO₄が混合した組成をしているのは間違いないと思われる。

6. まとめ

CuSO₄にNaOHを加えて生じる沈殿は、NaOHが少量のとき青白色粉末状で、NaOHが多量のとき青色ゲル状である。NH₃で生じる沈殿は青白色粉末状である。青色ゲル状沈殿は不安定で加熱するとCuOに変化するが、青白色粉末状沈殿は加熱してもCuOに変化しない。沈殿の性質の違いにpHが関係し、pHが大きいときは青色ゲル状沈殿、小さいときは青白色粉末状沈殿が生じる。CuSO₄にNaOHを加えたときの中和点での沈殿の組成を分析すると、滴定曲線と定量分析の組成が異なり、組成は決定できなかったが、Cu(OH)₂とCuSO₄が混合していることが分かった。

7. 今後の課題

中和点前後での沈殿の分析を行い、沈殿の組成の変化を調べていきたい。

8. 謝辞

この研究は、いつも実験環境を整えてくださった里先生、そしてなにより多くの助言をくださった富田先生のおかげでここまで発展できました。多くの方々のご協力により、この研究をさせていただいたことに感謝しています。本当にありがとうございました。

9. 受賞にあたって

今回このような賞を獲得できたことを大変光栄に思います。この受賞を心の糧にし、さらに研究を発展させたいと思います。また、全国高等学校総合文化祭の北海道代表となりました。大会で良い発表ができるように努力していきます。この度はこのような賞をいただきありがとうございました。

10. 参考文献

- 1) 第一学習社出版五訂版、スクエア最新図説化学 2) 熊井 俊彦、相川 嘉正、勝山 哲雄、津 ふみ子、学教育 1972, 20, 232
- 3) 古賀 信吉、田中 春彦、化学と教育 2001, 49, 26 4) 浅田 誠一、内出 茂、小林 基宏、図解とフローチャートによる定量分析
- 5) 岩附 正明、太田 清久、図解 分析化学の実験マニュアル 省試薬利用から分析データの取り扱い方まで