

1 目的

コバルト(II)塩の水溶液を酸化させることにより、ヘキサアンミンコバルト(III)錯体を合成する。そしてその合成した錯体と標準サンプルの紫外可視吸収スペクトルを測定し、配位子場理論について理解する。

2 原理

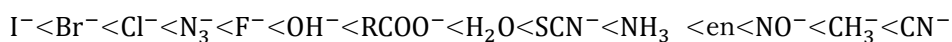
2.1 金属錯体の紫外可視吸収スペクトル

多くの金属錯体は可視光を吸収するため、色を持っている。紫外可視光の吸収はその化合物の低エネルギー分子軌道にある電子が高エネルギー分子軌道に遷移して励起状態になるために必要なエネルギーの大きさを示す。紫外可視光を吸収して起こる金属錯体の電子遷移には、d-d 遷移によるもの、中心金属-配位子間の電荷移動によるもの、配位子自身の吸収などがある。

2.2 コバルト(III)イオンの配位子場理論

配位子場理論においてコバルトは 5 つの d 軌道が 5 重に縮重している。コバルト(III)イオンは 6 個の配位子と安定な正八面体の錯体を生成する。6 個の配位子がコバルトイオンに配位する際に、錯体の吸収スペクトルに及ぼす影響はこの 5 重縮重した d 軌道に対する配位子の影響として単純化して考えることができる。6 個の配位子を単純な点電荷として扱い、コバルトイオンの x、y、z 軸上から接近し配位する。これより 5 重に縮重した d 軌道は摂動を受け、軸方向に電子密度を持つ 2 つの軌道は電子反発により不安定化し、各軸の間に電子密度を有する 3 つの軌道は相対的に安定化する。

分離した軌道に金属の 0~10 個の d 電子が収容される。d 電子数が 0 または 10 個の時には、この分離した軌道間の遷移が起こらないために無色であるが、それ以外の時には d-d 遷移による色が現れる。コバルト(III)イオンでは 6 個の d 電子が低いエネルギー順位の軌道に収容される。金属錯体に色がある原因は分離した二組の d 軌道のエネルギー幅 Δ がちょうど可視光のエネルギーに相当するためである。 Δ の大きさは配位子の配位の強さによって決まり、対応する吸収極大の位置によって実験的に決められる。順位は以下のとおりである。



これを分子化学系列という。

2.3 紫外可視吸収スペクトル

一般に化合物は紫外・可視光を吸収して固有の電子励起状態になる。吸収の強さを表す尺度の一つとして吸光度 A が良く用いられ、入射光の強度 I_0 と透過光の強度 I から次のように表される。

$$A = \log(I_0/I)$$

また、ある化合物の紫外可視吸収スペクトルについて、一定の波長における吸光度 A は次式に示すように、光が透過する溶液層の厚さ $b(\text{cm})$ と溶液のモル濃度 $(\text{cmol}/\text{dm}^3)$ とに比例する。

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c$$

この比例関係がランベルトベールの法則といい、 ε はモル吸光係数という。これは一定の溶媒中では分子固有の定数である。

3 実験手順

3.1 試薬

- | | | |
|----------------|-----------|-------|
| ・過酸化水素水 | ・アンモニア水 | ・活性炭 |
| ・塩化コバルト(Ⅲ)六水和物 | ・塩化アンモニウム | ・1%塩酸 |
| ・濃硫酸 | ・エタノール | ・蒸留水 |

3.2 使用器具

- | | | |
|-------|-----------|-----------|
| ・水浴 | ・ろ紙 | ・ガスバーナー |
| ・三脚 | ・金網 | ・ライター |
| ・ガラス棒 | ・ロート | ・ミクロスパーテル |
| ・シャーレ | ・コニカルビーカー | ・クランプ(小) |
| ・ムッフ | ・アスピレーター | ・吸引ロート |
| ・吸引瓶 | ・ビーカー | ・三角フラスコ |
| ・石英セル | | |

3.3 錯塩の合成

- ①100ml のコニカルビーカーに 5g の塩化コバルト(Ⅱ)六水和物と 3g の塩化アンモニウムを測りとった。
- ②水 5ml を加え、ガラス棒でかき混ぜてほぼすべて溶かした。
- ③活性炭約 1g と濃アンモニア水 15ml を加えた。
- ④駒込ピペットで 30%過酸化水素 3ml を滴下した。
- ⑤10 分ほどドラフト内で放置した後、粗製のヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)塩化物が析出したので、活性炭とともに吸引濾過した。
- ⑥200ml ビーカーに活性炭と一緒に粗製錯塩をうつし、1%希塩酸を加え、加熱沸騰して溶かした。1 分ほどたった後、沸騰溶液を素早く吸引濾過した。
- ⑦濾液を水冷して、10ml の濃塩酸を加えて水冷した。
- ⑧析出した結晶を吸引濾過して集め、少量の 95%エタノールを洗って吸着水を除き、シャーレに入れて実験室後方の乾燥機で 1 時間以上乾燥させた。
- ⑨収量を測定し、収率を求めた。

3.4 錯塩の吸収スペクトル

- ⑩A の操作で得た錯塩を 50 mg だけはかりとりメスフラスコに入れ、蒸留水を加えて 25ml とした。
- ⑪この溶液について可視・紫外部の吸収スペクトルの測定を行った。

4 実験結果

4.1 錯塩の合成

実験操作②を行った際、コニカルビーカーが冷たくなり、塩化コバルト(Ⅲ)六水和物と塩化アンモニウムとの混合物の色は濃い紫色で、全ては水に溶けなかった。しかし、その後③で色は活性炭の黒色になり、濃アンモニア水を加えると発熱した。混合物は全て溶け、刺激臭がした。④を行うと、熱はなくなった。⑤を行った際、析出した固体も濾液も黒色であった。⑥を行った際は、固体は黒色、濾液はダージリンティーのような茶色であった。⑦で濃塩酸を加えた瞬間には白煙があがり、山吹色になった。氷冷後、液体は二層に分かれており、⑧にて分離すると、固体は先ほどの山吹色よりも少し明るい橙色であり、濾液は透明感のある薄紅色であった。

ヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)塩化物の収量は 1.3g であった。塩化コバルト(Ⅱ)六水和物の分子量 267.48g、ヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)塩化物の分子量 267.48g、密度 1.71g より、収量の理論値は、

$$\frac{5}{129.84} \times 267.48 \cong 10.30\text{g}$$

であるので、収率は、

$$\frac{1.3}{10.30} \times 100 \cong 12.6\%$$

と導くことができた。

4.2 錯塩の吸収スペクトル

メスフラスコを用いてつくった錯塩の溶液のモル濃度は、

$$\frac{50 \times 10^{-3}}{267.48} \div (25 \times 10^{-3}) = 7.48 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

と算出でき、色は橙色であった。

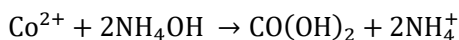
可視・紫外部の吸収スペクトルの測定結果はこのレポートの末尾に添付した。この結果と、原理で述べたランベルトベールの法則より、吸収スペクトルについて以下の表にまとめた。

表 1. 錯塩の吸収スペクトル

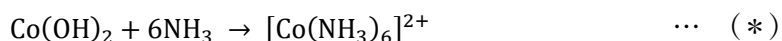
	最大波長 λ_{max} /nm	強度 Abs	モル吸光係数 ϵ /Lmol ⁻¹ cm ⁻¹
No.1	337	0.36539	48.85
No.2	475	0.42369	56.64

5 考察

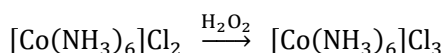
実験操作②を行ったとき、塩化コバルト(Ⅱ)六水和物と塩化アンモニウムの混合物は一部水に溶けなかったが、実験操作③で濃アンモニア水を加えると全て溶けた。この理由として、実験操作②の混合の際に、



という反応が一部起きていたからである(塩化物イオンは省略)。 $\text{Co}(\text{OH})_2$ は水にほとんど溶けないが、濃塩基には溶け、

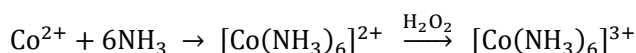


という反応が起き(塩化物イオンは省略)、全て溶けたのだと言える。その後、実験操作④で酸化剤である過酸化水素水によって、



と酸化され、ヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)塩化物が生成できた。

以上より、今回合成した錯体の化学反応式は、次のようになる。



しかし、実験操作⑤、⑥あたりで色が黒色に近いものが多いのは、活性炭が原因である。その不純物となりえる活性炭を入れた理由は、(*)の反応の触媒となり、速く進行させるためである。

ヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)錯体の配位子は NH_3 であり、色は橙色だった。また、教員が見せてくださったコバルト錯体塩に関して、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$ は紫色、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ は赤紫色、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_2$ は赤色、 $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ は濃い赤色、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ は橙色、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_3)_3]$ は黄色、 $\text{trans} - [\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ は緑色、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は青色であった。

『理科年表 平成 28 年』によると、吸収スペクトルの波長に関して、400nm 付近で紫色、430nm 付近で青色、490nm 付近で緑色、550nm で黄色、590~640nm 付近で橙色、640~760nm 付近で赤色に見え、360~400nm、760~830nm はそれぞれ紫外可視吸収スペクトルと近赤外スペクトルであるため目に見えない。

これより、表 1 において、No.1 が紫外可視吸収スペクトル、No.2 が橙色の吸収スペクトルであるといいたいところだが、475nm では青緑色に見えるはずである。このような結果になった原因として、吸収スペクトルの測定の時に、セルのすりガラスの面でない面を少し触ってしまったことが考えられる。しかし No.2 の波長 475nm のところが橙色の吸収スペクトルをさしていることは間違いないと言える。

また、以上より、原理で述べた分光化学系列の順に吸光極大の位置がどんどん大きくなっていることを確かめることができた。

ここで、モノアクアペンタアンミンコバルト(Ⅲ)錯体の色はどうであるか考える。化学式は $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ であり、 H_2O と (NH_3) が配位しているので、分光化学系列と先ほど述べた吸収スペクトルの色を考慮すると、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$ の赤色と $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ の橙色と

の中間として、赤色であると考えた。

最後に、測定したコバルト錯体の構造は、次のようになっていると考えた。

6 参考文献

・『理科年表 平成 28 年』 編纂・自然科学研究機構国立天文台 丸善出版