

【再提出 訂正分】

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の紫外可視吸収スペクトルを測定し、それを標準サンプルのものと比較し、配位子場理論について理解する。

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(Ⅱ)六水和物 | ・ 塩化アンモニウム | ・ 1%塩酸 |
| ・ 濃塩酸 | ・ エタノール | ・ 蒸留水 |

3.3 錯塩の合成

- ①100 ml のコニカルビーカーに 5.0 g の塩化コバルト(Ⅱ)六水和物と 3.0 g の塩化アンモニウムを測りとった。
- ②水 5 ml 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 1 g と濃アンモニア水 15 ml を加えた。
- ④駒込ピペットで 30%過酸化水素 3 ml 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。
- ⑥200 ml ビーカーに活性炭と一緒に粗製錯塩をうつし、液用が 30 ml になるまで 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、10 ml の濃塩酸を加えて氷冷した。
- 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。

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)六水和物の式量 129.84 g/mol、ヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)塩化物の式量 267.48 g/mol、密度 1.71 g/cm³ より、収量の理論値は、

$$\frac{5}{129.84} \times 267.48 \cong 10\text{g}$$

であるので、収率は、

$$\frac{1.3}{10} \times 100 \cong 13\%$$

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[Co(NH₃)₆]Cl₂の溶液の色は橙色であり、そのモル濃度は、

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

より、 $7.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ と求められた。

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. [Co(NH₃)₆]Cl₂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	48.9
No.2	475	0.42369	56.6

次に、プリントで配布されたコバルト塩についての紫外可視吸収スペクトルについても同様に考えていく。これも末尾に添付した。

[Co(NH₃)₅Cl]Cl₂に関しては次の表2のようになった。

表 2. [Co(NH₃)₅Cl]Cl₂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	533.5	0.08136	51.2
No.2	363.5	0.07307	46.0

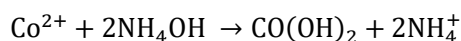
また、[Co(NO₂)(NH₃)₅]Cl₂に関しては次の表3のようになった。

表 3. [Co(NO₂)(NH₃)₅]Cl₂の吸収スペクトル

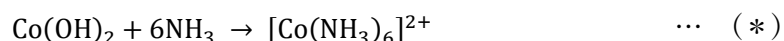
	最大波長 λ_{\max} /nm	強度 Abs	モル吸光係数 ε /Lmol ⁻¹ cm ⁻¹
No.1	463.0	0.08764	81.9
No.2	328.5	1.53271	1.43×10^3

5 考察

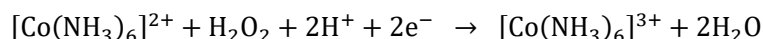
実験操作②を行ったとき、塩化コバルト(Ⅱ)六水和物と塩化アンモニウムの混合物は一部水に溶けなかったが、実験操作③で濃アンモニア水を加えると全て溶けた。この理由として、実験操作②の混合の際に、



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)。Co(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、 $\text{trans} - [\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ は緑色、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 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 で青緑色のスペクトルを吸収するので、補色の黄橙色に見えるはずである。

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 $(\text{NH}_3)_5$ が配位している。プリントに記載されている、 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ の 533.5nm では黄色、 $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ の 463nm では赤紫色が観察されるはずである。これより、結晶場分裂が強いほど吸収波長は短く黄色や緑に近い色を観察でき、結晶場分裂が弱いほど吸収波長は長く赤紫色を観察できることがわかる。この関係より、モノアクアペンタアンミンコバルト(III)錯体の配位子は H_2O であり、 NH_3 と Cl^- の間にあるので、色に関しては橙色と赤紫色の間の色である赤色と考えられる。