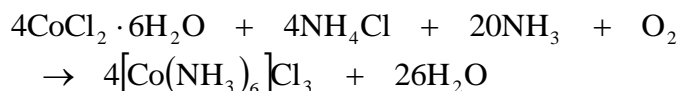


コバルト錯体の合成と反応

1 ヘキサアンミンコバルト (Ⅲ) 塩化物の合成^{1, 2)}

合成法についての次の英文³⁾を訳し、本文中の* [] の代わりに図1の装置を利用して各自ヘキサアンミンコバルト (Ⅲ) 塩化物[Co(NH₃)₆]Cl₃を合成せよ。

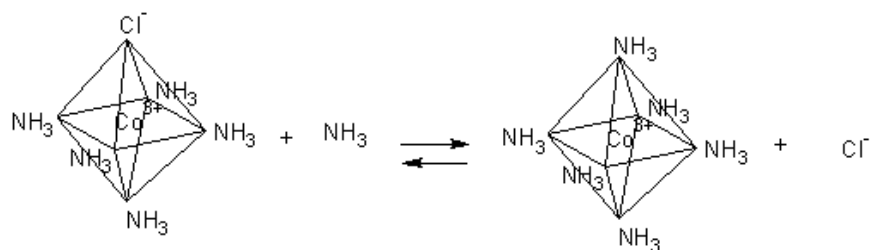
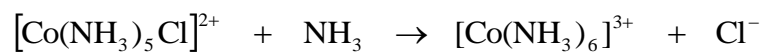


Mix 12 grams (0.05 mole) of cobalt chloride hexahydrate, CoCl₂·6H₂O (237.93), and 8 grams (0.15 mole) of ammonium chloride (NH₄Cl) with 10~20ml of water, and stir until most of the salts have dissolved; then add 25mL of concentrated ammonia solution and 0.2~0.3 gram of activated carbon, preferably a good grade taken from a freshly opened bottle. *[Put the solution into a 100-mL Büchner flask which is fitted with a one-hole rubber stopper carrying a wide glass (10mm bore) reaching down to the bottom of flask. With the aspirator pump attached to the side arm of the flask, draw air through the solution at a brisk rate (Be careful that the water don't suck back from the aspirator in the event that the air inlet becomes clogged with crystals).]

After an hour or an hour and a half, the color of the solution in the flask should have changed from a reddish color to a yellowish brown. The color may easily be observed by swirling the liquid round the sides of the flask while holding against the light. Pass air for 10 minutes after all the red color has gone from the liquid; then filter the solution on a Büchner funnel. The product, mixed with carbon, remains on the filter paper.

Stir the filter cake into 100mL of water to which has been added 1mL of concentrated hydrochloric acid. This should be enough to give the solution a slight acid reaction after all the solid has been added. Test the solution with litmus; if necessary, add a few more drops of hydrochloric acid. Then heat to 50-60°C and filter while hot. The desired product is in the solution. It may be precipitated by using the common-ion effect. Add 15mL of concentrated hydrochloric acid to the hot solution and set aside to cool slowly. When it has cooled to room temperature, set the beaker in cool water or crushed ice. Filter the fine yellow crystals on a Büchner funnel; then wash, first with 30mL of 60 per cent alcohol and then with 30mL of 95 per cent alcohol. Suck as dry as possible; then dry on a watch glass in the oven at 80°C. The yield should be about 85 per cent.

The carbon catalyst used in this preparation not only catalyzes the oxidation but also catalyzes the attainment of equilibrium



which under the conditions of the reaction is greatly in favor of the desired $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

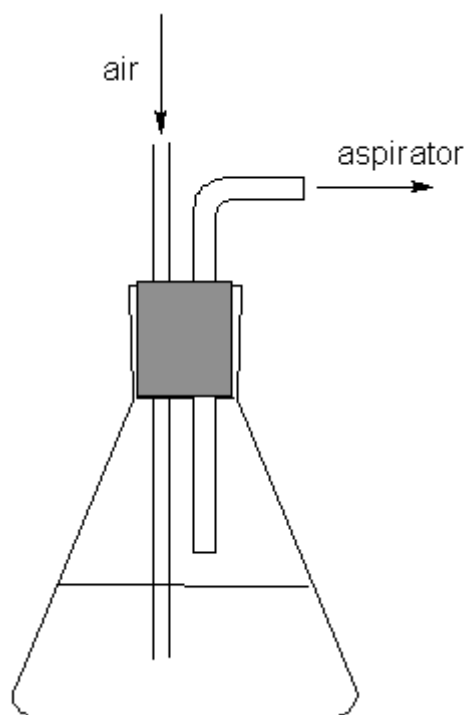


图 1 反应装置

2 錯体の反応と性質

各自次の実験を行い、参考文献などを参照しながら結果について考察し、錯体についての学習を深めよ。

(1) 1 で合成した錯体の 1~2 g を純水 100mL に溶かした溶液の一部について、試験管などを利用して以下の実験を行い、色の変化や沈殿の生成などの反応について観察せよ。

(ア) 濃塩酸を滴々加えてみよ。塩化コバルト溶液の場合と違いはどうか。

(イ) 濃アンモニア水を滴々加えてみよ。塩化コバルト溶液の場合と違いはどうか。

(ウ) 1N 程度の水酸化ナトリウム溶液を滴々加えてみよ。塩化コバルト溶液の場合と違いはどうか。

(エ) 加熱沸騰させてみよ。

(オ) 活性炭をスパチュラー1~2 杯程度加え、加熱沸騰させてみよ。上澄み液あるいは濾液の色の変化はどうか。

(2) 塩化コバルト ($\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) 2 g に対し、過剰の塩化アンモニウムを加え、1 で錯体を合成した方法と全く同じやり方で活性炭を加えずに反応させてみよ。1 の場合と色、沈殿の生成、得られる反応生成物など反応の違いはどうか。

これらの結果から、錯体の合成における活性炭の役割について考察せよ。

(2) まず最初に、0.1M 塩化ナトリウム溶液の調整を行う。市販特級塩化ナトリウムの結晶 0.58g を精秤し、100ml メスフラスコ中で純水に溶かし、全量を 100ml とする。調整した 0.1M 塩化ナトリウム 10ml をホールピペットで三角フラスコにとる。これに 0.2%フルオレセイン溶液を 1~2 滴加え、褐色ビュレットを用いて、硝酸銀 (I) 溶液で滴定する。指示薬の緑色蛍光が消失して溶液が鮮やか紅色に変色した点を終点とする。この変色は非常に鋭敏で、白紙を三角フラスコの底に敷くなどすると判別しやすくなる。上記の方法を用いて正確な濃度を決めた硝酸銀 (I) 水溶液を用い、(1) で作製したヘキサアンミンコバルト (III) 錯体が有する塩化物イオンの滴定を行う。ヘキサアンミンコバルト (III) 錯体を、天秤で正確に 0.0001mol 測りとる。原子量を $\text{Co} : 59.0$ 、 $\text{Cl} : 35.5$ 、 $\text{N} : 14.0$ 、 $\text{C} : 12.0$ 、 $\text{H} : 1.0$ として錯体の式量を計算すること。褐色ビュレットに硝酸銀水溶液を入れ、滴定の準備をする。錯体をできるだけ少量の水に手早く溶かし、0.2%フルオレセイン溶液を 1~2 滴加え、すぐに滴定を開始する。錯体が溶解してから時間を置くと錯体自体のアクア化が起るため、この操作はできるだけ素早く行う。滴定はそれぞれ 3 回行い、終点を決定する。

(4) 各自合成した $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ の 0.1 g 付近を精秤し、メスフラスコ中で純水 50 mL に溶かしたものの一部を使って可視紫外吸収スペクトル (UV-Vis) を測定し、得られた結果

を文献値などと比較するなどして金属錯体の電子スペクトルについて学習せよ。

3 参考文献

- 1) 日本化学会編、「新実験化学講座 8 無機化合物の合成 III」、丸善株式会社、1977 年、p.1204-1205.
- 2) 柴田村治著、共立全書 149「錯体化学入門」第 3 版、共立出版、1979 年、p.115.
- 3) H. F. Walton, “Inorganic preparations: a laboratory manual”(Prentice-Hall chemistry series), Prentice-Hall Asian ed., Prentice-Hall(Maruzen), Tokyo, 1948, p.88-91.