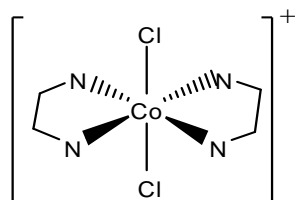


問題 31

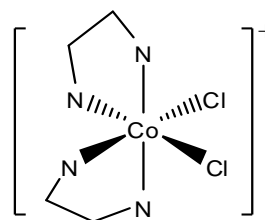
トランス-ジクロロビス(エチレンジアミン)コバルト(III)

塩化物の合成とその酸加水分解反応の速度論

錯体の幾何異性体とは、中心原子と結合する原子または置換基の空間配置が異なる分子のことである。幾何異性体は、通常、異なる物理的・化学的な性質を持つ。8面体構造を持つコバルト錯体のシスおよびトランス異性体は、最もよく知られた例である。Co(III)イオン錯体の各異性体は分離可能な異性体として十分安定に存在する。例えば、ジクロロ(エチレンジアミン)コバルト(III)イオン ($[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$) は、以下に示すようにシス体、トランス体のどちらでも存在し得る。エチレンジアミン(en)は二座配位子であり、その2つの窒素原子の両方で金属に配位する。シス錯体は濃い紫色であり、トランス錯体は緑色である。

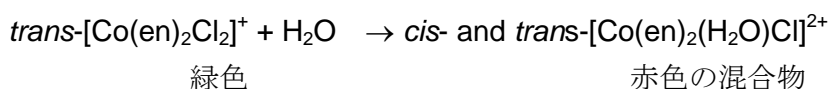


trans
トランス体



cis
シス体

低濃度において、緑色のトランス $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ イオンは一次の酸加水分解反応を起こし、下に示すように、赤色の $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]^{2+}$ のシスおよびトランス体の混合物が得られる。



この実験では、トランス-ジクロロ(エチレンジアミン)コバルト(III)錯体の塩化物塩を合成し、その酸加水分解反応の速度定数を測定する。



43rd International Chemistry Olympiad

Preparatory Problems

試薬

- エチレンジアミン ($\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$) 10% (v/v)
- 塩化コバルト(II)6水和物 ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
- 塩酸 ($\text{HCl}(\text{aq})$) 濃厚溶液
- 硫酸 ($\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$) $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

物質	状態	リスクフレーズ	セーフティフレーズ
$\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$	液体, 10% (v/v)	11 20 21 22 35	3 16 26 29 36 37 39 45
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	固体	22 42 43 49 50 53	22 45 53 60 61
$\text{HCl}(\text{aq})$	濃厚溶液	23 24 25 34 36 37 38	26 36 37 39 45
$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$	$1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	23 24 25 35 36 37 38 49	23 30 36 37 39 45

実験器具

- 蒸発皿
- 水蒸気浴
- ビーカー 25 mL (2)
- ピペット 10 mL
- 攪拌棒
- メスシリンダ 25 mL
- 比色計、または、紫外可視分光計
- 比色計用セル

A. トランス-ジクロロビス(エチレンジアミン)コバルト(III)塩化物の合成

1. ドラフト内で、塩化コバルト(II) 6水和物1.6 gを蒸発皿中の水5.0 mLに溶かす。
2. エチレンジアミンの10% v/v 溶液9.0 mLを蒸発皿に加える。
3. 蒸発皿を水蒸気浴に置き、少量の熱水を加えることにより溶液の体積を維持しながら40分間かき混ぜる。この過程の間に、 Co(II) は空気中の酸素により酸化され Co(III) になる。そのため、溶液中への酸素の溶解が促進されるようによく攪拌することが必要である。
4. HCl の濃厚溶液10 mLを加えた後、結晶による薄い懸濁液が得られるまで（水を加えずに）過熱と攪拌を続ける。
5. 水蒸気浴上の結晶を乾燥させ、 HCl と H_2O を取り除く。
6. 生成物の重さを量る。



43rd International Chemistry Olympiad

Preparatory Problems

B. トランス-ジクロロビス(エチレンジアミン)コバルト(III)塩化物の酸加水分解の速度論

1. トランス-[Co(en)₂Cl₂]Cl 0.10gを試験管中の水5.0 mLに溶かす。
2. その溶液のうち約2 mLをピペットを用いて吸収セルに移す。実験アシスタントの協力の下、比色計または分光計を用い620 nmにおける溶液の吸光度を測定する。その値を時間0.0分 (t_0) における吸光度の値 A_0 として下の表に記録する。
3. トランス-[Co(en)₂Cl₂]Cl 0.20gをビーカーに入れ、1.0 M H₂SO₄溶液 10.0 mLをそのビーカーに加える。
4. その溶液のうち約2 mLをピペットを用いて吸収セルに移す。実験アシスタントの協力の下、620 nmにおける溶液の吸光度を90分にわたって10分毎に下の表に記録する。

時間	分	吸光度A
t_0	0.0	
t_1		
t_2		
t_3		
t_4		
t_5		
t_6		
t_7		
t_8		
t_9		
t_{10}		

データ処理

- A. 1. トランス-ジクロロビス(エチレンジアミン)コバルト(III)塩化物の収率 (%) を計算せよ。
- B. 1. 時間に対し $\ln \frac{A_0}{A_i}$ をプロットせよ。
 2. そのプロットから1次速度定数を求めよ。
 3. 濃度を表わす量として吸光度の値を直接使ってよい理由を説明せよ。