

問題 5 中国七宝

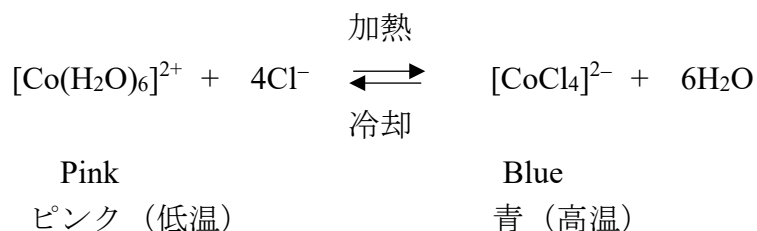
中国七宝は、明代から 600 年以上にわたって中国美術の宝として知られている。七宝は真鍮や青銅製の壺ややかんなど金属素材の表面に、釉薬の薄層をかぶせて作られる。釉薬の層は金属酸化物（主に酸化コバルト）によって着色され、コバルト化合物に由来する青色などの鮮やかな色彩を見せる。



5-1 Co^{2+} イオンは、(1)アルカリ性の物質と反応して青い沈殿を形成し（訳注:ここでは OH^- イオンとの反応を考える）、(2)その沈殿は容易に酸化される（訳注:ここでは空気中の O_2 との反応を考える）。さらに、(3)酸化によって生じた物質は塩酸と反応して黄緑色の気体を発生する。(1)~(3)の変化の化学反応式を書け。

5-2 塩化コバルト(II) がアンモニアと酸化的条件下で反応すると、反応条件によって色が異なる 4 種類の錯体が生成する。すなわち、**A**. $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ (橙色) , **B**. $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ (赤紫色) , **C**. $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ (紫色) , **D**. $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ (緑色) である。これらの錯体に十分な量の AgNO_3 水溶液を加えたとき、**A**, **B**, **C** の錯体と反応する Ag^+ イオンの量は 3:2:1 であり、**D** は反応しない。**A**, **B**, **C**, **D** の化学式を、内圏配位子（直接配位しているもの）と外圏のイオンまたは分子（直接配位していないもの）がわかるように書け。

CoCl_2 を濃塩酸に溶かすと、温度に応じて次のような色の変化が起こる。



5-3-1 図 5.1 の二つの吸収スペクトルのうち、溶液を高温にしたときのスペクトルはI,IIのどちらか？

(a) I

(b) II

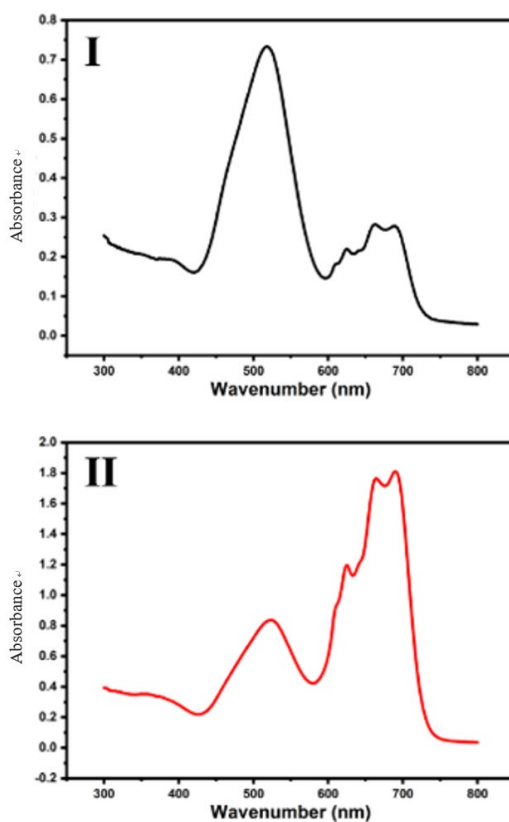


図 5.1 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ および $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ 溶液の吸収スペクトル

5-3-2 ピンク色と青色のコバルト錯イオンそれぞれの d 電子配置図を描け。

5-3-3 不対電子を持つ錯体や錯イオンは常磁性を示し、その磁気モーメントは $\mu = \sqrt{n(n+2)}\mu_B$ という式で表される。ただし、 n は錯体中の不対電子の数である。錯イオン $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ の磁気モーメントを計算せよ。

酸化被膜で覆われたアルミニウムの板を、硝酸コバルトの希薄溶液にしばらく浸けたのちに取り出し、ブンゼンバーナーの炎で数分間加熱すると、表面に青色の物質が観察される。コバルトブルーとして知られるこの青い物質は化学式 CoAl_2O_4 で表され、スピネル構造を持つ。スピネルは一般式 AB_2O_4 で表される構造で、図5.2に示されるような配置をとる。酸化物イオンが立方最密構造をとり、陽イオン **A** と **B** は、酸化物イオンで形成される四面体空隙と八面体空隙にそれぞれ位置している (図5.2)。

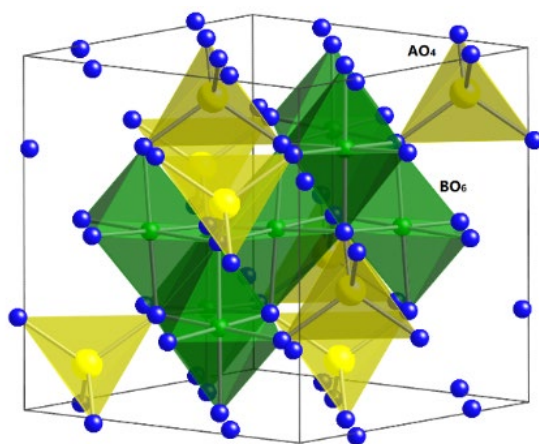


図 5.2 スピネル AB_2O_4 の構造

(訳注：黄色は四面体空隙、緑色は八面体空隙)

5-4 コバルトブルーの青色を生み出す陽イオンおよびその配置に関して、正しい記述を全て選べ。

- (a) Co^{2+} イオンは、四面体空隙内（四面体配位子場）に存在する。
- (b) Co^{2+} イオンは、八面体空隙内（八面体配位子場）に存在する。
- (c) Al^{3+} イオンは、四面体空隙内（四面体配位子場）に存在する。
- (d) Al^{3+} イオンは、八面体空隙内（八面体配位子場）に存在する。