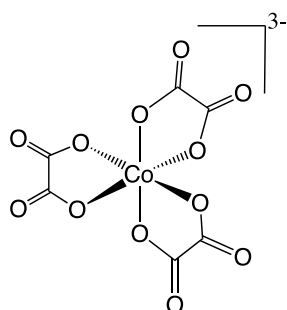
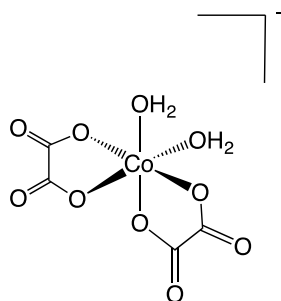


実験問題 3. コバルト(III)オキサラト錯体の合成と分析

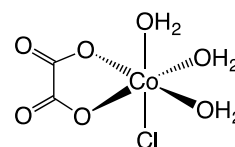
コバルトは鉄族元素に属する，銀白色の強磁性金属である．コバルトは鉄に比べて酸化や酸塩基による腐食を受けにくい．そのため，ニッケル，クロム，モリブデンなどの金属との合金は耐摩耗性を要する器具，たとえば切削工具や高級品のハサミなどに用いられている．また，コバルトはビタミン B12 の中心イオンなので，生体必須微量元素でもある．コバルトの最も一般的な酸化数は+2 と+3 である．これらの酸化数のコバルトイオンは 6 配位八面体構造を有する金属錯体を形成する．この問題では，シュウ酸イオンがコバルトイオンに配位したコバルト(III)オキサラト錯体を合成する．塩化コバルト(II)を過酸化水素で酸化しシュウ酸で処理することで，緑色のコバルト(III)オキサラト錯体を得る．以下にコバルト(III)オキサラト錯体の構造の候補を示す．



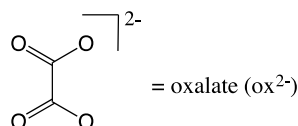
$K_3[Co(ox)_3] \cdot 3H_2O$



$K[Co(ox)_2(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$



$[Co(ox)Cl(H_2O)_3] \cdot 3H_2O$



(訳注: oxalate = シュウ酸イオン)

この実験で合成されたコバルト(III)オキサラト錯体 1 分子に含まれるシュウ酸イオンの個数は，錯体を酸で分解した後に過マンガン酸カリウム水溶液で滴定することで決定できる．コバルト(III)オキサラト錯体は光に敏感であり，紫外線下や可視光下で徐々に分解し緑色から黄褐色に変化する．そのため溶液中の試料を扱う際は注意しなければならないが，測定を試料溶液の調製後すぐ行うのならば，この実験では光分解の効果は無視できる．

試薬

試薬	名前	状態	GHS コード
[CoCl ₂] \cdot 6H ₂ O	塩化コバルト(II) 六水和物	固体	H315, H319, H301, H334, H341, H351, H361, H335, H317
H ₂ SO ₄ (aq), 6 M	硫酸	水溶液	H314, H318, H330, H402, H370, H372
K ₂ C ₂ O ₄ \cdot H ₂ O	シュウ酸カリウム 一水和物	固体	H301, H312
Na ₂ C ₂ O ₄	シュウ酸ナトリウム	固体	H319
H ₂ O ₂ (aq), 30 %	過酸化水素水	水溶液	H272, H314, H318, H302, H312, H331, H351, H401, H370, H372
C ₂ H ₅ OH	エタノール	液体	H225, H320
KMnO ₄ (aq), 約 0.02 M	過マンガン酸カリウム	水溶液	H272, H314, H318, H302, H341, H361, H335, H400, H410, H372
C	活性炭	粉末	NA

器具類

- 三角フラスコ, 100 mL (2 個), 50 mL (1 個), 25 mL (3 個)
- パスツールピペット, ゴム製ピペットとピペッター
- ホットプレート
- メスシリンダー, 25 mL
- 湯浴
- 氷浴
- 漏斗, ろ紙
- グラスフィルター (吸引ろ過用)
- 吸引ろ過の器具(スタンド, クランプ, アスピレーター, 吸引瓶, ゴム製アダプター)
- ビュレット (25 mL), スタンド
- 小さい漏斗 (ビュレットに溶液を移すために用いる)

実験手順

A. コバルト(III)オキサラト錯体の合成

1. シュウ酸カリウム一水和物 2.4 g と水 5 mL を 100 mL 三角フラスコに加え、70 °C に加熱して固体を溶解させる。
2. 別の 100 mL 三角フラスコに塩化コバルト(II)六水和物 1 g を加え、水 3 mL に溶解させる。続いて、約 0.02 g 活性炭粉末、30%過酸化水素水 1.0 mL を順に加える。
3. 1.で調製した溶液を 2.で調製した溶液に加え、反応混合物を攪拌しながら湯浴で 70 °C に加熱する。すると、反応混合物から泡が発生し始める。その後さらに 15 分加熱と攪拌を行うと泡の発生が止まり、溶液の色が徐々に赤色から暗緑色に変化する。
4. 活性炭を吸引ろ過により除き、ろ紙上の活性炭を少量の水で洗浄する。得られた暗緑色のろ液を 50 mL 三角フラスコに移す。
5. エタノール 10 mL をろ液に加えると、緑色沈殿が生成する。沈殿生成を促進するために、フラスコを氷浴で 30 分間冷却する。
6. 吸引ろ過により沈殿をろ取り、少量の水-エタノール混合溶媒（体積比 50:50）で洗浄する。
7. 結晶を風乾もしくは 2 枚のろ紙で挟むことにより乾燥する。
8. 清浄な空のバイアル瓶の重さを量る。秤量したバイアルに乾燥した結晶を入れ、合成したコバルトオキサラト錯体の結晶の重さを量る。

B. コバルトオキサラト錯体の分析

B-1. 過マンガン酸カリウム水溶液の標定（約 0.02 M）

過マンガン酸カリウム水溶液（約 0.02 M）を 25 mL ビュレットに加える。シュウ酸ナトリウム約 50 mg を 100 mL 三角フラスコへ正確に秤量し、水 20 mL と 6 M 硫酸 5 mL を加える。そのフラスコを湯浴で 80 °C ほどに加熱する。このシュウ酸ナトリウム溶液を過マンガン酸カリウム水溶液で滴定する。反応混合物の色が薄桃色になり 1 分間変化しなくなった時が滴定の終点である。滴定に要した過マンガン酸カリウム水溶液の量を記録し、過マンガン酸カリウム水溶液のモル濃度を決定する。

B-2. コバルトオキサラト錯体の分析

1. A で合成したコバルトオキサラト錯体約 20 mg を正確に秤量し、100 mL 三角フラスコに入れる。この三角フラスコに水 20 mL と 6 M 硫酸 5 mL を加える。この水溶液を約 80 °C に保った湯浴で加熱する。
2. フラスコを加熱した状態で、フラスコ中の溶液を B-1 で標定した過マンガン酸カリウム水溶液で滴定する。B-1 と同様にして終点を決定し、滴定に要した過マンガン酸カリウム水溶液の量を記録する。

問題

1. 実験により得られた以下の数値を書け.

1-1. A で得られた錯体の結晶の重量 _____ g

1-2 B-1 で使用したシュウ酸ナトリウムの重量 _____ g

1-3 B-1 で滴定に消費した過マンガン酸カリウム水溶液の体積 (採用値)
_____ mL

1-4 B-1 で決定した過マンガン酸カリウム水溶液の濃度
_____ mol L⁻¹

1-5 B-2 で分析に使用したコバルトオキサラト錯体の重量 _____ g

1-6 B-2 で滴定に消費した過マンガン酸カリウム水溶液の体積 (採用値)
_____ mL

2. B-1 で行った反応の化学反応式を書け.

3. コバルトオキサラト錯体に占めるシュウ酸イオンの重量比(%)を求めよ. その上で, 合成したコバルト錯体が以下のいずれかの組成を有するとした場合, コバルトイオンとシュウ酸配位子の組成比を決定せよ.

- トリス錯体: $\text{K}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

- ビス錯体: $\text{K}[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

- モノ錯体: $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

シュウ酸イオンの重量% _____ %

コバルトイオンとシュウ酸配位子の組成比 _____ :

4. 原料のコバルト化合物に基づいて, 錯体の収率を計算せよ.

錯体の収率 _____ %