—ノ—ト—

(日本化学会誌, 1985, (4), p. 792~795)

© 1985 The Chemical Society of Japan

複錯塩, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Ln}(\text{CO}_3)_3] \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho}$)

の赤外スペクトルと熱分解

(1984年9月8日受理)

坂 本 政 臣

1 緒 言

希土類金属(III)イオンは過剰の炭酸イオンあるいは硫酸イオンの存在で錯陰イオンを形成し, それら錯陰イオンがヘキサアンミンコバルト(III)錯陽イオンとの複錯塩として固定できることが報告されている^{1)~3)}。また, 既報⁴⁾ではランタン(III)の硫酸錯陰イオンがペンタアンミンアコバルト(III)あるいはテトラアンミンジアコバルト(III)錯陽イオンによっても固定できることを見だし, それら複錯塩の IR スペクトルおよび熱分解について報告した。

本報では $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{La}(\text{CO}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [1], $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Sm}(\text{CO}_3)_3] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ [2], $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Gd}(\text{CO}_3)_3] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ [3] および $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Ho}(\text{CO}_3)_3] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ [4] の4種類の複錯塩の IR スペクトルおよび熱分解について検討し, 水の脱離反応の活性化エネルギーを求めた。

2 実 験

2.1 希土類金属(III)塩化物溶液

市販の酸化物をそれぞれ濃塩酸に溶解濃縮のち, 約 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ としたものを貯蔵溶液とした。

2.2 複錯塩の合成

2.2.1 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{La}(\text{CO}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [1]: ランタンの貯蔵溶液 10 ml にアンモニア水を加えて水酸化物を沈殿させる。上澄み液を除き, 炭酸アンモニウム 9.6 g と炭酸カリウム 14 g を加えて沈殿を溶解させたのち, 液量の水で約 60 ml にする。その溶液にヘキサアンミンコバルト(III)塩化物 1.4 g をかきまぜながら溶解させ, 放置すると淡黄色, 針状の結晶が析出する。ろ過後, 水, エタノールおよびエーテルの順に洗浄し, 風乾した。

2.2.2 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Sm}(\text{CO}_3)_3] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ [1], $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Gd}(\text{CO}_3)_3] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ [3] および $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Ho}(\text{CO}_3)_3] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ [4]: 斉藤らの方法⁵⁾にしたがって合成し, ろ過後, 水, エタノールおよびエーテルの順に洗浄し, 風乾した。得られた結晶はいずれも淡黄色, 針状である。

2.2.3 組成分析: コバルト, 希土類金属およびアンモニアの

分析は試料を約 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 塩酸に溶解して既報⁴⁾と同様な方法で行なった。炭酸イオンは試料を約 $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 硫酸に溶解, 加熱することによって二酸化炭素の発生を完全にし, 窒素気流とともに濃硫酸に通したのち, 粒状水酸化ナトリウムに吸収させ, その重量変化から定量した。水の量は全量から他の成分の量を差し引いて求めた。

2.3 測定

赤外スペクトルは KBr 錠剤法で測定した。TG 曲線は $80 \sim 300 \text{ メッシュ}$ の試料約 5 mg を静止大気中, 約 $0.7 \sim 10.5^\circ \text{C}/\text{min}^{-1}$ の昇温速度で加熱し, Cahn 2000 電気てんびんにより測定した。粉末 X 線回折スペクトルは日本電子製 X 線回折装置により測定した。

3 結果および考察

得られた複錯塩の分析結果を表1に示す。ランタン(III)の複錯塩については斉藤らによって一水和物と五水和物のものが報告されているが⁵⁾, 本法によって得られたものは一水和物であった。

3.1 粉末 X 線回折パターン

図1に示すように, [2], [3] および [4] はよく似ているが, [1] はかなり異なったパターンを与える。

3.2 赤外吸収スペクトル

カルボナト基に基づくスペクトルデータを表2に示す。1333 [1], 1324 [2], 1323 [3] および 1317 cm^{-1} [4] の吸収は $\delta_s(\text{NH}_3)$ によるものと思われる⁵⁾。これら複錯塩では遊離の炭酸イオン, 方解石, アラレ石, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{CO}_3]\text{Br}$ および $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{CO}_3]\text{Cl}$ など⁶⁾に比較してカルボナト配位子による吸収帯の分裂がかなり複雑である。また, [2], [3] および [4] では ν_3 に基づく吸収が 1500 cm^{-1} 以上に現われるが [1] ではみられない。このことはランタニド収縮のために, サマリウム, ガドリニウムおよびホルミウムとカルボナト配位子との結合がランタンの場合に比較して大きくなることに起因していると思われる。しかしながら, ν_3 に基づく吸収が $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{CO}_3]\text{Cl}$ では 1592 および 1255 cm^{-1} に⁶⁾, 従来法により合成した $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CO}_3)_3]$ では 1583 および 1280 cm^{-1} に観測され, 分裂幅も 300 cm^{-1} 以上であり, [1]~[4] の分裂幅に比較して

5) K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", John Wiley & Sons, Inc., New York (1963) p. 151.

6) K. Nakamoto, J. Fujita, S. Tanaka, M. Kobayashi, J. Am. Chem. Soc., 79, 4904(1957) and the references cited therein.

愛媛大学工学部工業化学科, 790 松山市文京町

- 1) V. A. Golovnya, L. A. Pospelova, Zh. Neorg. Khim., 3, 2253(1958).
- 2) A. Saito, K. Ueno, J. Inorg. Nucl. Chem., 41, 503 (1979).
- 3) A. Saito, K. Ueno, *ibid.*, 41, 507(1979).
- 4) M. Sakamoto, Polyhedron, 3, 451(1984).

Table 1 Analytical results

Complex		%				
		Co	Ln	NH_3	CO_3	H_2O
[1]	Found	11.64 ± 0.08	27.53 ± 0.45	20.09 ± 0.18	36.18 ± 0.16	4.56 ± 0.82
	Calcd. ^{a)}	11.83	27.89	20.52	36.15	3.62
[2]	Found	10.26 ± 0.03	26.17 ± 0.53	17.70 ± 0.10	31.35 ± 0.64	14.52 ± 0.84
	Calcd. ^{b)}	10.13	25.85	17.57	30.95	15.49
[3]	Found	10.09 ± 0.08	26.68 ± 0.09	17.39 ± 0.05	30.30 ± 0.47	15.54 ± 0.49
	Calcd. ^{c)}	10.01	26.72	17.36	30.59	15.31
[4]	Found	10.18 ± 0.04	28.82 ± 0.34	17.50 ± 0.09	30.90 ± 0.49	12.60 ± 0.60
	Calcd. ^{d)}	10.19	28.53	17.67	31.14	12.46

a) Values for $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{La}(\text{CO}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$.
 b) Values for $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Sm}(\text{CO}_3)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
 c) Values for $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Gd}(\text{CO}_3)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
 d) Values for $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Ho}(\text{CO}_3)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Table 2 Infrared spectral data

Complex	Wavenumber (cm^{-1})			
	ν_4	ν_2	ν_1	ν_3
[1]	664(m), 724(m) 735(w)	861(s)	1062(w)	1333(vs), 1373(vs) 1400(vs, sh), 1446(vs)
[2]	626(m), 719(m) 742(w)	851(s)	1057(w) 1079(m)	1304(vs), 1324(vs, sh) 1366(vs), 1400(vs, sh) 1461(vs), 1527(vs)
[3]	628(m), 721(m) 743(w)	853(s)	1056(w) 1083(m)	1308(vs), 1323(vs, sh) 1369(vs), 1400(vs, sh) 1462(vs), 1528(vs)
[4]	647(m), 722(m) 747(w)	852(s)	1062(w) 1087(m)	1317(vs), 1362(vs) 1472(vs), 1522(vs)

Fig.1 X-ray diffraction patterns

Fig.2 TG and DTG curves

—: [1], — —: [2],: [3], - · - ·: [4]
 Heating rate: ca. $0.7^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

かなり大きいことより、今回得られた複錯塩では、希土類金属とカルボナト配位子との結合は、かなりイオン性が高いものと思われる。さらに、一般に希土類金属イオンの配位数が6よりも大きいことから、水分子の配位やカルボナト配位子の希土類金属イオン間の橋かけの可能性も十分に考えられる。このような結晶のスペクトル解析には、Factor group analysis などによる検討が必要であるが、結晶学的データを得るまでにはいたっていない。

3.3 熱分解

各複錯塩の TG および DTG 曲線を図2に示す。〔1〕の TG 曲線が他の三つの複錯塩とかなり異なっており、粉末X線回折パターンとの差異とも非常によく対応していることがわかる。また、〔1〕の 200°C で、他の三つの複錯塩の 50, 85 および 130°C で重量減少率(%)を表3に示す。発生ガス成分を質量分析計で調べた結果、〔1〕では約 200°C 以下で、〔2〕、〔3〕および〔4〕では約 150°C 以下で水分子のみが、それら以上の温度ではアンモニアおよび二酸化炭素が検出された。これらの結果と表3の重量減少率から、それぞれの複錯塩の水の脱離はつぎのように段階的に進行するものと考えられる。

ここで、〔1〕の脱水は〔2〕、〔3〕および〔4〕の第三段階目の脱水過程に相当すると考えるのが妥当であると思われる。約 0.7 ~ 10.5°C/min⁻¹ の種々の昇温速度で TG 曲線を測定した結果、昇温速度の増大とともに TG 曲線が高温側に移行することがわかったので、既報⁴⁾と同様に Doyle の方法⁷⁾および Wiedemann

Table 3 Observed weight losses (%)

Complex	Weight loss(%) at			
	50°C	85°C	130°C	200°C
〔1〕				3.00
〔2〕	2.71	10.02	16.00	
〔3〕	3.03	10.10	15.80	
〔4〕	3.00	9.95	14.35	

Table 4 Activation energy

Complex	(KJ mol ⁻¹)		
	E ₁ [*]	E ₂ [*]	E ₃ [*]
〔1〕			79.3 ± 6.5
〔2〕	167.8 ± 29.7	205.5 ± 16.4	107.8 ± 5.8
〔3〕	182.4 ± 32.2	203.2 ± 9.9	128.1 ± 7.3
〔4〕	196.6 ± 31.4	238.5 ± 8.7	104.6 ± 7.8

7) C. D. Doyle, *J. Appl. Polym. Sci.*, 5, 285(1961); C. D. Doyle, "Techniques and Methods of Polymer Evaluation", ed. by P. E. Slade, Jr., L. T. Jenkins, Marcel Dekker (1966) p. 113; 神戸博太郎, "熱分析", 講談社 (1975) p. 96.

Fig. 3 The Doyle's and Wiedemann's plots for double complex salt [1]

Heating rate ($\phi/^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$):

0.67; ○, 1.40; ⊙, 2.84; ●, 10.33; ●

Fig. 4 The Doyle's and Wiedemann's plots for the first dehydration step of double complex salt [3]

Heating rate ($\phi/^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$):

0.91; ○, 2.04; ⊙, 7.52; ●, 10.54; ●

Fig.5 The Doyle's and Wiedemann's plots for the second dehydration step of double complex salt [3]

Heating rate ($\phi/^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$):

0.63; ○, 1.39; ⊙, 3.09; ●, 8.00; ●

Fig.6 The Doyle's and Wiedemann's plots for the third dehydration step of double complex salt [3]

Heating rate ($\phi/^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$):

0.66; ○, 1.36; ⊙, 2.85; ●, 6.72; ●

の方法⁸⁾によってそれぞれの脱水過程の活性化エネルギーを求めた。ただし、脱水の各段階の重なりや、脱水後の分解反応との重なりによる誤差を最少限にするために、[1]では反応率(α)が0.15~0.3, 他の三つの複錯塩では0.3~0.5(第一段階), 0.3~

0.7(第二段階)および0.5~0.7(第三段階)の領域を用いた。例として[1]および[3]の場合のプロットをそれぞれ図3および図4~6に示す。二つの方法によって得られた活性化エネルギーの平均値を標準偏差とともに示す。[2], [3]および[4]のいずれも第三段階目の脱水反応の値がもっとも小さい。

終りに、本研究を行なうにあたり、多大な御助言を賜りました愛媛大学工学部石森富太郎教授に感謝致します。

(1983年4月, 日本化学会第47春季年会(一部)発表)

8) H. G. Wiedemann, A. V. Tets, H. P. Vaughan, Presented at the Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, Pittsburgh, PA, February 21, (1966).

Infrared Spectra and Thermal Decomposition of Double Complex Salts, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Ln}(\text{CO}_3)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho}$)

Masatomi SAKAMOTO

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Ehime University;
Bunkyo-cho, Matsuyama-shi 790 Japan

Studies on the infrared spectra and thermal properties of $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{La}(\text{CO}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [1], $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Sm}(\text{CO}_3)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [2], $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Gd}(\text{CO}_3)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [3], $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Ho}(\text{CO}_3)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [4] were undertaken. The infrared spectra of carbonate ligands of these double complex salts were much more complicated than those of free carbonate ion and coordinating carbonates like those in $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]\text{Br}$ and $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$, etc. [2], [3] and [4] show the absorptions attributable to ν_3 vibrational mode beyond 1500 cm^{-1} , whereas [1] does not. Furthermore, dehydration of [2], [3] and [4] were found to occur in three stages. Values of activation energy in these dehydration processes were estimated using modified Doyle's and Wiedemann's methods.