

塩化コバルトのクロモトロピズムについて

池北聖菜 大野由理 中川あやか

【概要】

塩化コバルトを水とエタノールの混合溶液で溶解した溶液（以下混合溶液と称する。）は、塩化コバルトの濃度、水とエタノールの混合比、溶液の温度によって色を変える。私達はこの色変化の条件を詳しく調べることで、水銀や灯油を使わない温度計を作れるのではないかと思ひ、この研究を始めた。

私達は、混合溶液の色変化はすべて数式で表すことができ、これらは3次元的なグラフになると考えた。そこで私たちは塩化コバルトの濃度、水とエタノールの混合比、溶液の温度の3つの要素の変化による吸光度の変化について研究した。

研究の手順は以下の通りである。

濃度変化と混合比変化について調べるために0.1mol/L~0.01mol/Lの溶液を用意し、その溶液3mLに0.1~0.5mL加水し、それらの吸光度を測定した。また、温度変化による吸光度変化について調べるために、25℃以上と25℃以下に分け、吸光度を測定した。そしてこれらのデータをまとめ比較した。

その結果、今回の研究で得たデータでは3次元的なグラフにはならず、3つの要素において明確な規則性を見つけることはできなかった。

Using graphs, we want to display a numerical expression for color change caused by changing cobalt chloride solution temperature and concentration and the mixing ratio of water and ethanol. First we researched the relationship between the concentration of cobalt chloride solution and the mixing ratio of water and ethanol. We prepared a solution of 0.1~0.01mol/L, we added Ion exchanged water of up to 3mL to the solution. The amount of Ion exchanged water was determined to be 0.1~0.5mL. Second, the change in absorbance with temperature was examined. It divided into above normal temperature (25 degrees) and below normal temperature, and we measured the absorbance. As a result, through the data obtained in this research it wasn't possible to find clear regularity in these elements.

【動機・目的】

混合溶液は、塩化コバルトの濃度、水とエタノールの混合比、溶液の温度によって赤や青に色を変える。その一端を体験してもらうために小・中学生対象の理科実験教室で塩化コバルトをエタノールで溶解し水を加えて温度によって色が変わる実験を行った。参加者がとても喜んでくれたので、詳しく条件を付けて調べてみたいと思った。また、水銀や灯油を使わずに色の違いで温度を測ることができる新しい温度計を作ることができると思った。

そこで私たちは塩化コバルトの濃度、水とエタノールの混合比、溶液の温度を変えることで、塩化コバルトの色変化の条件を調べることにした。

【仮説】

私たちは、混合溶液の色変化はすべて数式で表すことができ、塩化コバルトの濃度、水とエタノールの混合比、溶液の温度で作った3次元的なグラフは $Y=ax+b$ の直線なグラフになると仮説を立てた。

【実験器具】

〈実験 1〉

塩化コバルト (II)、イオン交換水、無水エタノール、紫外可視分光光度計、セル、マイクロピペット、駒込ピペット、サンプル管瓶、メスフラスコ、ビーカー、薬さじ、電子計量器、ホールピペット、試薬瓶

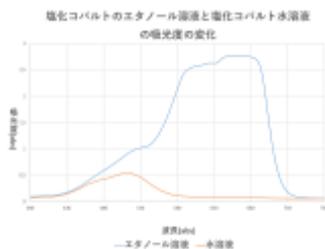
〈実験 2〉

塩化コバルト (II)、イオン交換水、無水エタノール、紫外可視分光光度計、セル、マイクロピペット、駒込ピペット、サンプル管瓶、メスフラスコ、ビーカー、薬さじ、電子計量器、ホールピペット、試薬瓶、デジタル温度計、恒温槽

【研究方法】

〈予備実験〉

この研究の前に、塩化コバルトの水溶液、エタノール溶液の吸光度をそれぞれ測定し、仮説をたてた。図 1 はその時の吸光度を示している (図 1)



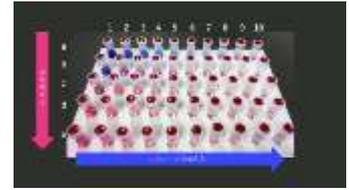
す。私たちはこのグラフより、赤から黄の吸光度が一次関数的に下がると考えた。

また、実験 2 で加熱、冷却による溶媒の蒸発などが懸念されたため、あらかじめ蒸発量を調べた。まず、原液 3 mL にイオン交換水 0.1 mL を加えたサンプルを用意する。その後、セルの重さを量る。サンプルをセルに入れ重さを量る。その後、恒温槽で 10 °C ずつ温度をあげ、10 °C 毎に重さを量った。すると、わずかではあるが溶媒が蒸発していることが確認された。

〈実験 1〉

塩化コバルトの濃度、水とエタノールの混合比について実験を行った。まず、塩化コバルトの濃度変化による色変化を調べるために溶液の希釈数を変化させた。また、水とエタノールの混合比の変化による色の変化を調べるために加水量を変化させた。溶液の詳しい作り方は以下の通りである。

塩化コバルトの濃度が、後に水を加えたときに 0.1 mol/L になるよう調整した溶液を作った。これ (図 2)



を原液とする。そして原液を 2 ~ 10 倍に希釈しそれぞれ試薬瓶に保管した。続いて原液や 2 ~ 10 倍に希釈した溶液をサンプル管瓶に 3 mL 取り、そこに水をそれぞれ 0.1 ~ 0.5 mL 加え、希釈数、加水量ともにそれぞれ違うサンプルを 50 個作った。この時つくったサンプルは図 2 に示した。

〈実験 2〉

温度変化による吸光度の変化についての実験を行った。この実験では溶液の濃度、混合比は変えずに溶液の温度のみを変化させ、溶液の色の変化を調べた。また、色の変化が見やすいよう中間である溶液の濃度が 0.1 mol/L で、加水量が 0.3 mL の溶液を用いた。(図 2 の c 1)

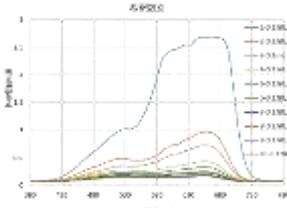
温度変化による溶液の色変化を調べるため、大きく 2 つのパターンに分けて実験を行った。パターン 1 では、溶液の温度が常温 25 °C 付近より高い状態にして吸光度を 10 回測定しデータを得た。まず、溶液の温度を 60 ~ 70 °C まで上げる。その後 2 ~ 3 回続けて吸光度を測定する。この時の溶液の温度の変化を追うため、吸光度を測定する直前と直後で、温度も測定する。また、予備実験で溶媒が蒸発しているのが確認されたため、一度温度を 60 ~ 70 °C 付近まで上げた溶液は廃棄し、新しく同じ条件の溶液を作り直し、合計で 10 回のデータを取った。

パターン 2 では、溶液の温度が常温より低い状態にして、吸光度を 10 回測定しデータを得た。まず、溶液の温度を 3 ~ 4 °C まで下げ 2 ~ 3 回続けて吸光度を測定する。この時、溶液の温度の変化を調べるため、吸光度を測定する直前と直後で温度も測定した。また、温度を下げる時は溶液の蒸発などはないことが予備実験で確認されているので、同じ溶液の温度を繰り返し下げ実験を行った。

【結果・考察】

実験1、2で得たデータをグラフにする。

まず、実験1から加水量が0.1mLで図2のa1～a10のデータをまとめ、これを図3とする。図3は縦軸が吸光度、横軸が波長を表し、希釈数



の変化による吸光度の変化がわかる。

図3より希釈数が上がり、塩化コバルトの濃度が下がると、吸光度は全体的に下がるものの赤から黄の吸光度が大幅に下がっていることがわかる。ゆえに図2のa1のような青色からa10のような青紫色に見えるようになる。

一方、図3で最も吸光度の値が高かった654 nmの吸光度を抜き出してそれらのデータに規則性はあるのか、また規則性があるならどのような規則性があるのかを見つけるために、図4を作成した。

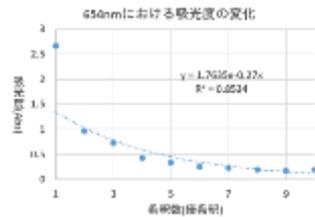


図4の縦軸は吸光度、横軸は希釈数を表している。点線の曲線は指数近似曲線、点はデータである。また、 R^2 値はデータがどれほど指数近似曲線に近いかを表す値で、1に近いほどデータが曲線に近いことを示す。

図4の R^2 値は0.8534で、指数関数的に表すことができるとは言いきれない結果になった。

続いて、実験1で得たデータから希釈数が1倍すなわち原液のデータと、図1のa1～e1のデータを図5にまとめる。図5の縦軸は吸光度、横軸は波長を表し、加水量の変化による吸光度の変化がわかる。

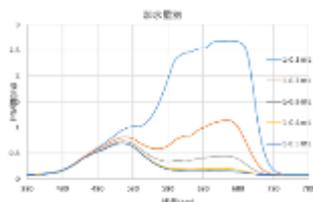
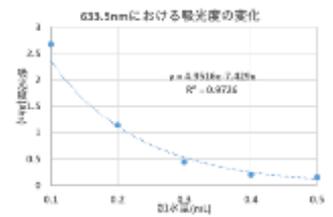


図5から加水量が増し、水とエタノールの混合比が水の方に傾くと、吸光度は赤から黄の吸光度が大幅に下がっていることがわかる。ゆえに図2

のa1のような青色からe1のような赤(桃)色に見えるようになる。

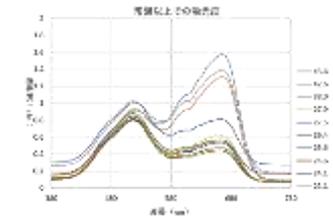
一方、図5で最も吸光度の値が高かった633.5 nmの吸光度を抜き出し、図6にまとめた。図6の縦軸は吸光度、横軸は加水量を



表している。点線の曲線は指数近似曲線、点はデータである。また、図6の R^2 値は0.9726と1に非常に近い

ため加水量、つまり水とエタノールの混合比による吸光度の変化は指数関数的に表すことができるといえる。

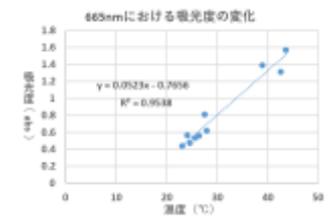
次に、実験2で得たデータから温度を60～70℃に上げ、徐々に下げたデータを図7にまとめた。図7の縦軸は吸光度、横軸は波長



を表している。また、図6の凡例は吸光度が最も高い665 nmでの温度であり、常温(25℃)以上での温度変化による吸光度の変化をみることができる。

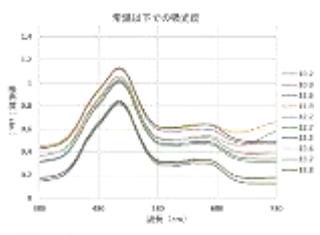
図7からグラフにばらつきはあるが、温度が高いものほど赤～黄の吸光度が大きく吸収されているのがわかる。ゆえに図1のc1のような紫色からe1のような赤(桃)色に見えるようになる。

一方、図7で最も吸光度の値が高かった665 nmの吸光度を抜き出し、図8にまとめた。図8の縦軸は吸光度、横軸は温度を表し



ている。点線の直線は線形近似、点はデータである。 R^2 値は0.9538と1に近いが、30～40℃付近のデータがほとんどないため線形近似、つまり一次関数的に表せるとは言いきれない。

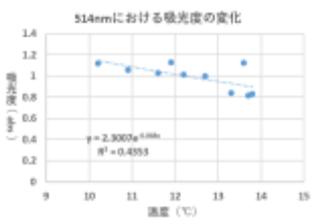
最後に、同じく実験 2 で得たデータから温度を、3℃付近に下げ、徐々に下げたときのデータを図 9 にまとめた。図 9 の縦軸は



吸光度、横軸は波長を表している。なお、図 9 の凡例は吸光度を測定する直前の温度であり、常温 (25℃) 以下での温度変化による吸光度の変化をみることができる。

図 9 から、グラフにばらつきはあるがグラフの形に大差ないのがわかる。しかし、図 2 の c1 のような紫色から a1 のような青色に見えるようになるはずなのに、グラフではそのような吸光度の変化が見られなかった。

一方、図 9 で最も吸光度の値が高かった 514 nm の吸光度を抜き出し、図 10 にまとめた。図 10 の縦軸は吸光度、横軸は温度を



表している。点線の直線は線形近似、点はデータである。R² 値は 0.4353 と 1 に近くないが、大幅にずれているデータ以外は近似線に沿っているためデータに特に異常があったと考えている。

【結論・課題】

今回のデータでは、混合溶液の色変化を数式で表すことができず、塩化コバルトの濃度、水塩化コバルトの濃度、水とエタノールの混合比とエタノールの混合比、溶液の温度で作った三次元的なグラフは一次関数的に表すことができなかった。

なぜこのような結果になったのか、私たちは次のように考えた。

まず、紫外可視分光光度計で測定したデータは吸光度 2 Abs を超える範囲のみ信憑性に欠くこと

がわかっている。よって図 4 で R² 値が 0.8534 と低かったのも原液の吸光度が高すぎたためだと考えている。

次に、温度変化による吸光度の測定には 3 つの問題点が上がっている。

1 つ目に、吸光度を測定している間に温度が変化することである。特に常温 (25℃) 以上での吸光度を測定した際、測定前と測定後の温度差が 30℃ を超えるものもあった。

2 つ目に、常温以下での吸光度を測定している際、特に 3℃ 付近でセルの表面に結露によるくもりが見られた。このくもりにより吸光度にばらつきがみられたと考えている。

3 つ目に、恒温槽や氷水に溶液を浸ける時間に相違があったということである。溶液を温めたり冷やしたりしている時間が異なると温度の上がり方や下がり方に相違があり、その影響により吸光度に差が出たと考えている。

【参考文献】

- ・金属錯体の形と色
https://www.jstage.jst.go.jp/article/kakyoshi/65/4/65_198/_pdf
- ・金属錯体のクロモトロピズムと構造多様性
https://www.jstage.jst.go.jp/article/mukimate1994/4/268/4_268_295/_pdf
- ・色の変わる配位化合物金属錯体のクロモトロピズム
https://www.ed.tus.ac.jp/~kaken/studies/02/02_wed.pdf
- ・反応速度・化学平衡の指導方法の研究—塩化コバルト(II)を用いた実験と平衡のモデルによる実感を持った理解を目指して—
<https://www.chiba-c.ed.jp/shidou/kenkyu/H19/k200715.pdf>