

ノート

## d軌道元素（遷移元素）中の電子の動きに就いて（第二報）

## 4d軌道元素

浅田 幸作

Traveling of the Electrons Belonging to the  
Elements of d-Orbits(Transition Elements) (Second Report)

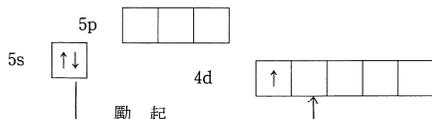
## 4d-Orbits Elements

Kosaku ASADA

第一報に続いて4d軌道元素に就いても電子の動きを検討したがこの系列の元素は地球上にも比較的産出が少なく我々が研究に使用しようとした酸化物による酸素運搬用触媒の原料は入手困難でもあり多くの実験を行う事は出来なかったがその触媒的能力に就いては恐らく3d系列のものよりも有効の様想像される。それはこの系列の電子が3dのそれよりも一層少ないエネルギー差で動き得ると考えられるから、又他の化合物例へは錯体特に有機化合物との錯体に就いても優秀なものが考えられているが本報ではその点に就いても触れて見る事にする。

## 1. Y (39) 元素に就いて（弧内数字は原子番号）

その電子配置は基底状態で



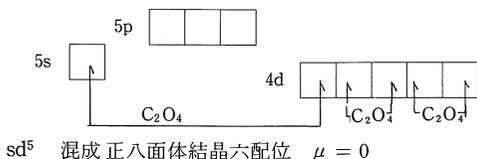
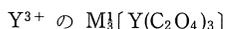
即ち基底で1個励起で3個の不对電子を作るから化合物は1価から3価のものまで考えられるが実在するのは3価のみである。

3価の化合物  $Y_2O_3$ ,  $Y(OH)_3$ ,  $YX_3$  ( $X$ : ハロゲン)  
 $Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ ,  $Y_2S_3$ ,  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  
 $Y_2(CO_3)_3 \cdot 3H_2O$ ,  $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$ ,  $Y(PO_4)$ ,

此点3d系列のScとよく似ており此3価は $sd^2$ 混成軌道を作った形が極めて安定と考えられる。Yは3dのScと共に稀土類元素群中の一元素として分類される程この群の持つ共通性を持っている様である。

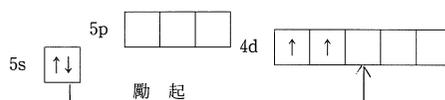
錯体としては $Y^{3+}$ とシュウ酸との錯体が実在しているのみである。

その結合様式は



## 2. Zr(40) 元素に就いて

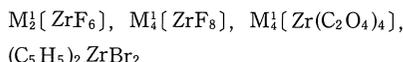
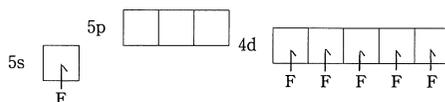
基底状態で



従って化合物は基底で1, 2価と励起されて3, 4価のものが考へられ実在しているのは次の様な化合物がある。

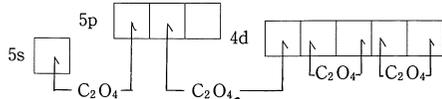
- 1 価  $ZrX$   
 2 〃  $ZrO$ ,  $ZrX_2$ ,  $Zr(SO_4) \cdot 4H_2O$ ,  $ZrSiO_4$ ,  
 3 〃  $Zr_2O_3$ ,  $ZrX_3$ ,  $ZrOCl$   
 4 〃  $ZrO_2$ ,  $Zr(SO_4)_2$ ,  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ ,  
 $Zr(CH_3CO_2)_4$ ,  $ZrO(CH_3CO_2)_2$ ,  $ZrOX_2$ ,  
 $M_2ZrO_3$ ,  $M_4ZrO_4$ ,  $Zr(OH)_4 \cdot 2H_2O$ ,

外に侵入型化合物  $ZrN$ ,  $ZrC$ ,  $ZrB$ ,  $ZrB_2$ ,  $ZrH$ ,  $Zr_2H$ ,  $Zr_4H$ 等が実在しているが本題以外のもので省略する。

錯体に就いては主に  $Zr^{4+}$  の化合物で $Zr^{4+}$ の錯体の結合様式は

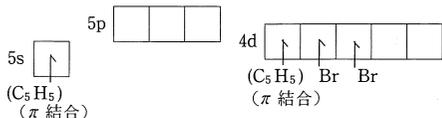
sd<sup>5</sup> 混成 八面体 六配位  $\mu = 0$

M<sub>4</sub>[Zr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>4</sub>] では



sd<sup>5</sup>p<sup>2</sup> 混成 正方形 逆プリズム 八配位  $\mu = 0$

(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>ZrBr<sub>2</sub> では

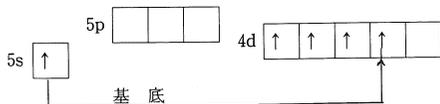


sd<sup>3</sup> 混成 四面体 四配位  $\mu = 0$

Zrの酸化物による酸化触媒作用に就いては我々は入手の困難な点もあり ZrO<sub>2</sub>が極めて安定な酸化物で我々が作ろうとした Zr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は極めて不安定で長くその形を保持出来なかった点もあってその効果を得る事は出来なかった。然し本題とは関係がないかも知れぬが ZrO<sub>2</sub>や ZrSiO<sub>4</sub>などは古くから天然に産出され屈折率大きく硬く融点も高い点から宝石として貴石類に入れられ又鉄への合金としては特種な物理化学性を持っているが資源として少ないのが残念な元素の一つである。

### 3. Nb (41) 元素に就いて

Nbは基底状態で既に 5s<sup>2</sup>→4d<sup>4</sup>に遷移し電子配置は次の様になっている。

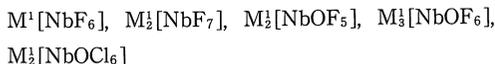


従って化合物は 1, 2, 3, 4, 5 価が考えられ実在しているものも次の様である。

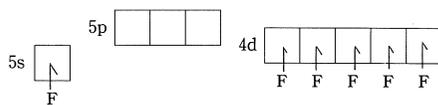
- 1 価 Nb<sub>2</sub>S
- 2 〃 NbO, NbCl<sub>2</sub>
- 3 〃 Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NbCl<sub>3</sub>, NbBr<sub>3</sub>
- 4 〃 NbO<sub>2</sub>, NbCl<sub>4</sub>
- 5 〃 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·xH<sub>2</sub>O, M<sup>1</sup>NbO<sub>3</sub>, M<sup>3</sup>NbO<sub>4</sub>, NbX<sub>5</sub>, M<sup>7</sup>[Nb<sub>5</sub>O<sub>16</sub>]xH<sub>2</sub>O, M<sup>8</sup>[Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub>]xH<sub>2</sub>O, M<sub>4</sub>(Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), NbOX<sub>3</sub>

Nbの化合物は5価が最も安定で大部分が5価に集中している様である。

錯体としては殆んど5価のもので

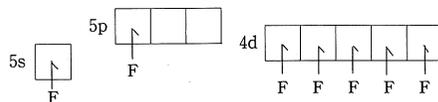


その結合様式は



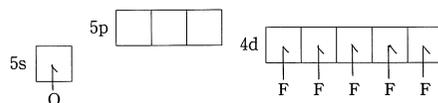
sd<sup>5</sup> 混成 八面体 六配位  $\mu = 0$

M<sub>2</sub>[NbF<sub>7</sub>]は



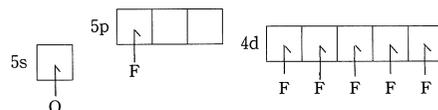
sd<sup>5</sup>p 面心 三方プリズム 七配位  $\mu = 0$

M<sub>2</sub>[NbOF<sub>5</sub>]は



sd<sup>5</sup> 八面体 六配位  $\mu = 0$

M<sub>3</sub>[NbOF<sub>6</sub>]は



sd<sup>5</sup>p 面心八面体 七配位  $\mu = 0$

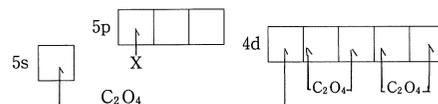
尚 Nbの錯体中には有機酸即ちシュウ酸, 酒石酸, クエン酸等のイオンを配位子とする化合物も知られている。

例えば M<sub>2</sub>[Nb(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>], M<sub>2</sub>[Nb(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>4</sub>],

M<sub>2</sub>[NbX(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]等。

その結合様式は

Nb<sup>5+</sup>の M<sub>2</sub>[NbX(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]は

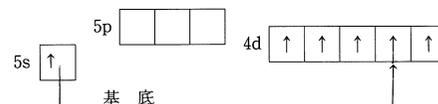


sd<sup>5</sup>p 混成 五角形 両錐 七配位  $\mu = 0$

Nbの化合物は入手困難で我々の酸化触媒実験には使用する事は出来なかったが電子の動き易い事は予想されるので効果は期待出来るのではないかと考えられる。

### 4. Mo (42) 元素に就いて

Moも基底状態で既に 5s<sup>2</sup>→4d<sup>4</sup>に遷移しているためその電子配置は



従って化合物は 1, 2, 3, 4, 5, 6 価が考えられ  
実在しているものは次の様である。

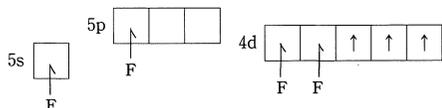
- 1 価 —
- 2 〃  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$ ,  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_3](\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $[\text{Mo}_6\text{Br}_8]\text{Br}_4$
- 3 〃  $\text{Mo}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mo}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ ,  $\text{MoCl}_3$ ,  
 $\text{MoOCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MoBr}_3$ ,  $\text{MoOBr}$
- 4 〃  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MoO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoCl}_4$ ,  
 $\text{MoBr}_4$
- 5 〃  $\text{Mo}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Mo}_2\text{S}_5$ ,  $\text{MoOCl}_3$ ,  
 $\text{MoCl}_5$
- 6 〃  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{M}_2(\text{MoO}_4)$ ,  $\text{MoS}_3$ ,  $\text{MoOCl}_4$ ,  
 $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$

Mo も Nb 同様最高酸化数の原子価の化合物が最も安定  
と言われ従って 6 価のものが多く知られている。  
錯体としては,  $\text{Mo}^{3+}$ ,  $\text{Mo}^{4+}$ ,  $\text{Mo}^{5+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$  の化合物  
が実在している。

- $\text{Mo}^{3+}$   $\text{M}^1[\text{MoF}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{M}_3[\text{MoCl}_6]$ ,  
 $\text{M}_4[\text{Mo}(\text{CN})_7(\text{OH}_2)]$
- $\text{Mo}^{4+}$   $\text{M}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ ,  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MoCl}_2$
- $\text{Mo}^{5+}$   $\text{M}_2[\text{MoOCl}_5]$ ,  $\text{M}^1[\text{MoOBr}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{M}_2[\text{MoOBr}_5]$
- $\text{Mo}^{6+}$   $\text{M}_2[\text{MoO}_2\text{F}_4]$ ,  $\text{M}_3[\text{MoO}_3\text{F}_3]$ ,  
 $\text{M}^1[\text{MoOCl}_4(\text{OH}_2)]$

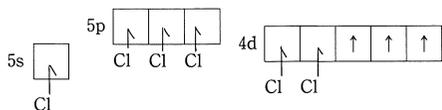
その結合様式は

$\text{Mo}^{3+}$  の  $\text{M}^1[\text{MoF}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  は



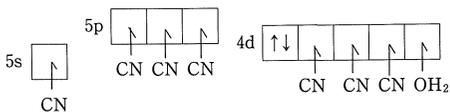
$\text{sd}^2\text{p}$  正四面体 四配位  $\mu = 3.89$

$\text{Mo}^{3+}$  の  $\text{M}_3[\text{MoCl}_6]$  は



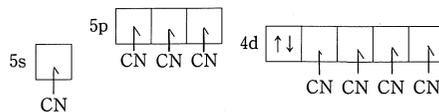
$\text{s d}^2\text{p}^3$  八面体 六配位 高スピン型 外側錯体  
 $\mu = 3.89$

$\text{Mo}^{4+}$  の  $\text{M}_4[\text{Mo}(\text{CN})_7(\text{OH}_2)]$  は



$\text{sd}^4\text{p}^3$  正方形逆プリズム 八配位 低スピン型  
内側錯体  $\mu = 0$

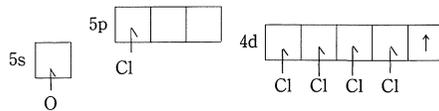
$\text{Mo}^{4+}$  の  $\text{M}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$  は



$\text{sd}^4\text{p}^3$  三角十二面体 八配位 低スピン型

内側錯体  $\mu = 0$

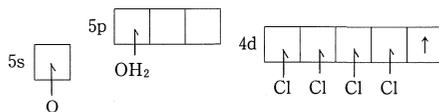
$\text{Mo}^{5+}$  の  $\text{M}_2[\text{MoOCl}_5]$  は



$\text{sd}^4\text{p}$  八面体 六配位 高スピン型 外側錯体

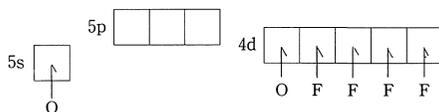
$\mu = 1.73$

$\text{Mo}^{5+}$  の  $\text{M}_2[\text{MoOCl}_4(\text{OH}_2)]$  は



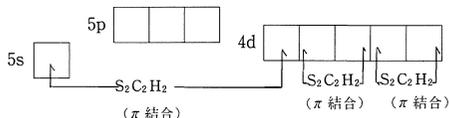
$\text{sd}^4\text{p}$  八面体 六配位 高スピン型  $\mu = 1.73$

$\text{Mo}^{6+}$  の  $\text{M}_3[\text{MoO}_2\text{F}_4]$  は



$\text{sd}^5$  八面体 六配位 高スピン型  $\mu = 0$

$\text{Mo}^{6+}$  の  $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_2)_3]$  は

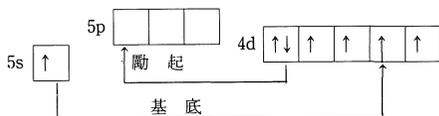


$\text{sd}^5$  三方柱 六配位 低スピン型  $\mu = 0$

Mo は前述の様に  $\text{Mo}^{6+}$  が極めて安定なために  $\text{Mo}^{3+}$ ,  
 $\text{Mo}^{4+}$  の酸化物を作って酸素運搬用触媒として CO の酸化  
作用に用いた実験を行ったが酸化物が不安定な点もあり  
試料作成に困難な所もあって長時間の持続性のあるも  
のは得られなかった。尚 Mo にもカルボニル化合物は知  
られているが後に述べる事にする。

### 5. Tc (43) 元素に就いて

此元素も基底状態で  $5s^2 \rightarrow 4d^4$  の遷移が起きており勵  
起すれば次の様になる。



従って原子価は 1, 2, 3, 4, 5 価勵起して 6, 7

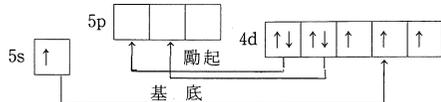
価が考えられるが実在している化合物は現在地球上では知られていない。

然し人工的にUの核分裂生成物中に $^{99}\text{Tc}$ が可成り多量に含まれているので現在では比較的容易に入手し得るが此核分裂反応で得られるものは7価の $\text{Tc}_2\text{O}_7$ である様だ。

又是れから $\text{M}^1\text{TcO}_4$ の形の化合物も得られている。然し現在では地球上に存在しない元素であるためにこの元素に関する問題は核反応が進むにつれて多くの化合物が作り出され研究される事であろう。

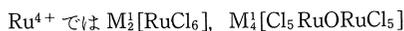
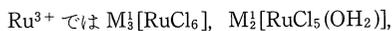
## 6. Ru (44) 元素に就いて

Ruも基底状態で $5s^2 \rightarrow 4d^4$ 遷移した形で原子価は1, 2, 3, 4価が考えられ更に勵起された場合5, 6, 7, 8価の化合物が出来る可能性があり実在の化合物も次の様に8価のものまで知られている。

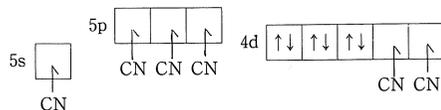


- 1 価  $\text{Ru}(\text{CO})\text{Br}$
- 2 〃  $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{X}_2$ ,  $\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_2$ ,  $\text{RuS}_2$ ,  $\text{RuSe}_2$ ,  $\text{RuTe}_2$
- 3 〃  $\text{RuX}_3$ ,  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{OH})_3$
- 4 〃  $\text{RuO}_2$
- 5 〃  $\text{RuF}_5$
- 6 〃  $\text{M}_2\text{RuO}_4$
- 7 〃  $\text{M}^1\text{RuO}_4$
- 8 〃  $\text{RuO}_4$

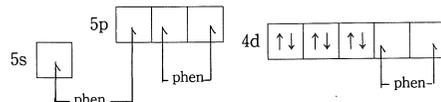
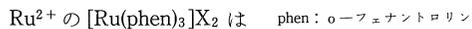
此内でも3, 4価の化合物が最も安定な様である。尚錯体では2, 3, 4価に集中している様である。例えば



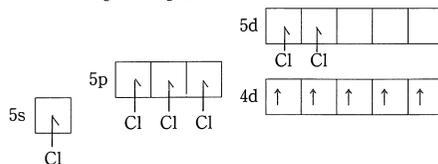
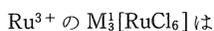
その結合様式は



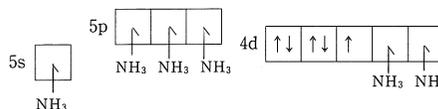
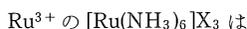
$sd^2p^3$  正八面体六配位 低スピン型 内側錯体  
 $\mu = 0$



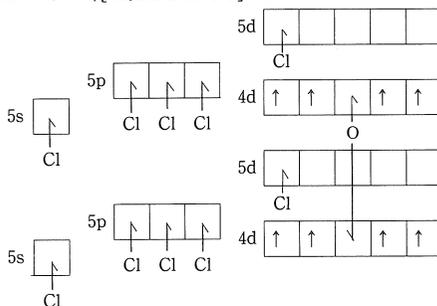
$sd^2p^3$  正八面体 六配位 低スピン型 内側錯体  
 $\mu = 0$



$sp^3d^2$  正八面体 六配位 高スピン型 外側錯体  
 $\mu = 5.92$

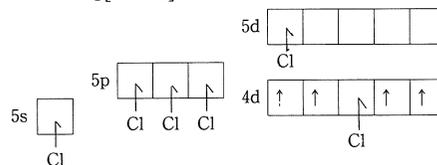
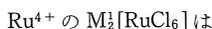


$sd^2p^3$  正八面体 六配位 低スピン型 内側錯体  
 $\mu = 1.73$



$s(4d^3)p^35d$  } 二核体 二重八面体 高スピン型  
 $s(4d^3)p^35d$  }

外側錯体  $\mu = 4.89$



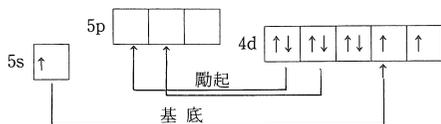
$s(4d^3)p^3(5d^1)$  八面体 六配位 高スピン型 外側錯体  
 $\mu = 4.89$

Ruにもカルボニル化合物が多く知られているが後で一括記述する。

Ruの酸化物に依るCO酸化触媒作用に就いては我々は試料入手の困難もあり実験には取入れられなかったが $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ の酸化触媒として有効である事が報ぜられているので恐らくCOの酸化触媒としても有効であろうと考えられる。尚RuはRhと共に有機錯体が数多く研究されているがカルボニル化合物と共に終りに記述する。

## 7. Rh (45) 元素に就いて

基底状態で  $5s^2 \rightarrow 4d^4$  に遷移されているので対電子は 3 個従って原子価は 1, 2, 3 個勵起された時 4, 5, 6, 7 個の化合物が考えられる。即ち電子配置は次の様である。

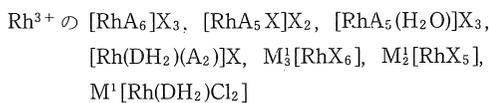


然し実在する化合物は次のものが知られている。

- 1 価  $\text{Rh}_2\text{O}$ ,  $\text{RhCl}$
- 2 価  $\text{RhO}$ ,  $\text{RhCl}_2$ ,  $\text{Rh}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
- 3 価  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Rh}(\text{SH})_3$ ,  $\text{RhX}_3$ ,  
 $\text{RhX}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  
 $\text{M}^1 \text{Rh}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
- 4 価  $\text{RhO}_2$ ,  $\text{RhO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{RhF}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{RhCl}_6$
- 5 価  $\text{RhF}_5$
- 6 価  $\text{RhO}_3$

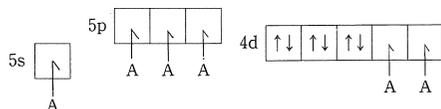
此内 3 価のものが最も安定な様である。

錯体としても 3 価のものが大部分で例えば

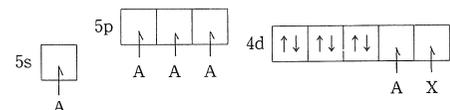
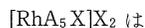


A : アンミン DH<sub>2</sub> : Dimethyl glyoxime

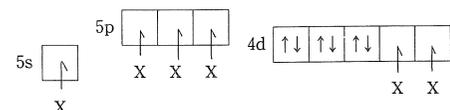
その結合様式は  $\text{M}_3[\text{RhA}_6]\text{X}_3$  では



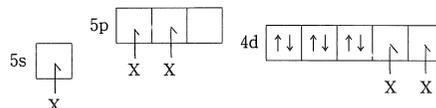
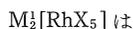
$\text{sd}^2\text{p}^3$  八面体 六配位 低スピン型 内側錯体  
 $\mu = 0$



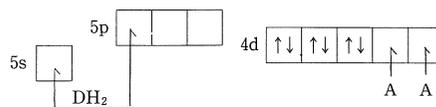
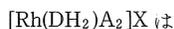
$\text{sd}^2\text{p}^3$  八面体 六配位 低スピン型 内側錯体  
 $\mu = 0$



$\text{sd}^2\text{p}^3$  八面体 六配位 低スピン型 内側錯体  
 $\mu = 0$  (CF 分裂エネルギー大)



$\text{sd}^2\text{p}^2$  三方両錐 五配位  $\mu = 0$  低スピン型  
(CF 分裂エネルギー大)



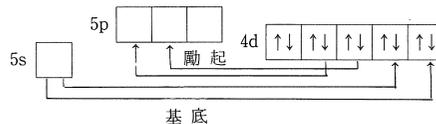
$\text{sd}^2\text{p}$  四面体 四配位  $\mu = 0$

尚 Rh は pt pd などと共に熱電対などの抵抗体に使用されるので白金類に近い性質を持ち価格も高く入手困難であるが酸化触媒としては  $\text{NH}_3$  の酸化触媒として使われる程極めて期待の持てる元素であるが我々の CO 酸化触媒には使用出来なかった。

又 Rh のカルボニル及び有機化合物も多く知られているが後に述べる事にする。

## 8. Pd (46) 元素に就いて

Pd は基底状態で既に  $5s^2 \rightarrow 4d^4$  と  $5s^1 \rightarrow 4d^1$  の遷移が起きているのでその電子配置は次の様である。



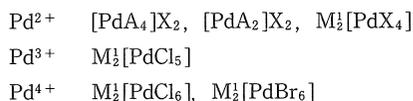
即ち勵起されて  $4d^2 \rightarrow 5p^1$  と  $4d^3 \rightarrow 5p^2$  の遷移を起して対電子 4 個を生じ 1, 2, 3, 4 価の化合物が考えられ実在するものは 2, 3, 4 価が知られている。

- 1 価 —
- 2 価  $\text{PdO}$ ,  $\text{PdX}_2$ ,  $\text{PdSO}_4$ ,  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$
- 3 価  $\text{Pd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PdF}_3$
- 4 価  $\text{PdO}_2$ ,  $\text{PdS}_2$ ,  $\text{PdSe}_2$

此内で 2 価のものが最も安定と言われ又金属 Pd としても可成り安定な様で石綿や澱粉などに吸着させて作る海綿状の金属触媒が多く利用され酸化物による触媒に関する研究は少なく殆んどがカルボニル又は有機 Pd 化合物であるがその点に就いては後で述べる事にする。

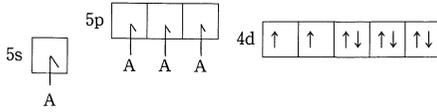
Pd の酸化物による CO 酸化触媒は我々も費用の点で実験は出来なかった。

錯体としては 2, 3, 4 価のものが知られている。



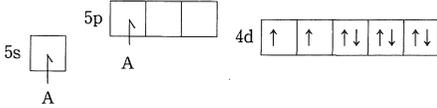
その結合様式は

$\text{Pd}^{2+}$  の  $[\text{PdA}_4]\text{X}_2$  は



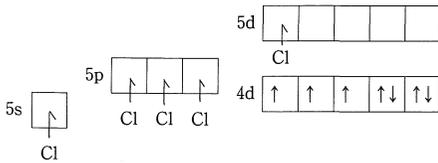
$\text{sp}^3$  平面正方形 四配位  $\mu = 2.83$

$[\text{PdA}_2]\text{X}_2$  は



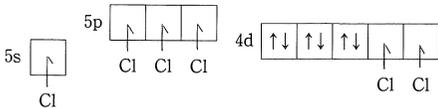
$\text{sp}$  直線型 二配位  $\mu = 2.83$

$\text{Pd}^{3+}$  の  $\text{M}_2[\text{PdCl}_5]$  は



$\text{sp}^3\text{d}$  三方両錐 五配位  $\mu = 3.88$

$\text{Pd}^{4+}$  の  $\text{M}_2[\text{PdCl}_6]$  は

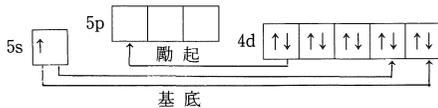


$\text{sd}^2\text{p}^3$  八面体 六配位  $\mu = 0$  (CF 分裂エネルギー大) 低スピン型

$\text{Pd}$  は前述の様に  $5s$  電子 2 個共遷移して  $4d$  に入ったのが基底状態と言う極めて電子の動き易い性質を持っているので単体表面を利用する触媒作用が効果的な様である。

## 9. Ag (47) 元素に就いて

$\text{Ag}$  も基底状態で  $5s^2 \rightarrow 4d^4$  と  $5s^1 \rightarrow 4d^{10}$  の遷移が起きて次の様な電子配置を取っている。



従って基底状態では 1 個勵起状態で 2, 3 個の化合物が考えられ実在しているものは次の様である。

1 価  $\text{AgF}$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Ag}(\text{OH})$ ,  
 $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{AgClO}_4$ ,  $\text{AgClO}_3$ ,  $\text{AgCN}$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ,  
 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ,  
 $\text{Ag}_2\text{AsO}_4$ ,  $\text{AgCH}_3\text{CO}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$

2 価  $\text{AgO}$ ,  $\text{AgF}_2$

3 価  $\text{Ag}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_6\text{H}_3[\text{Ag}(\text{TeO}_6)_2] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

## $\text{Na}_7\text{H}_2[\text{Ag}(\text{TeO}_6)_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$

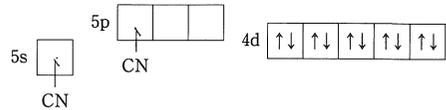
此内 1 個のものが最も安定であるが還元して金属体になり易いので  $\text{Pd}$  同様金属表面を利用する触媒が望ましい様で我々は 2 価酸化物を利用した  $\text{CO}$  酸化触媒の実験を行ったが不安定なため長時間の持続性は望めなかった。

錯体としては 1 個のものが大部分である。

$\text{Ag}^{1+}$   $\text{M}^1[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ ,  $\text{M}_3^3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ ,  $[\text{AgA}_2]\text{X}$ ,  
 $\text{M}^1[\text{AgCl}_2]$

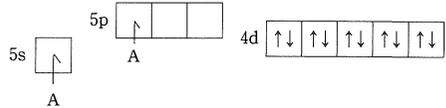
その結合様式は

$\text{M}^1[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  では



$\text{sp}$  直線型 二配位  $\mu = 0$

$[\text{AgA}_2]\text{X}$  では

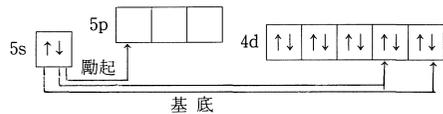


$\text{sp}$  直線型 二配位  $\mu = 0$

$\text{Ag}$  のカルボニル化合物に就いては後で述べる。

## 10. Cd (48) 元素に就いて

基底状態で  $\text{Ag}$  同様  $5s^2 \rightarrow 4d^4$  と  $5s^1 \rightarrow 4d^{10}$  の遷移が起きているので対電子は勵起されて 2 個で 1, 2 個の化合物が考えられ実在するものも 2 個のもののみが知られている。



2 価  $\text{CdO}$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CdX}_2$ ,  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ,  
 $\text{CdCO}_3$ ,  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{CdS}$

此電子配置から見て解る様に極めて不活性な元素の一つで化合物も 2 個以外は殆んどなく酸化も常温では容易には進まない点は  $\text{Zn}$  よりも安定で金属としては表面からの浸蝕が少ないが有毒な元素である点で工業的には特種な方面以外は利用が少なくなった様である。

錯体も 2 個のもののみが知られている。

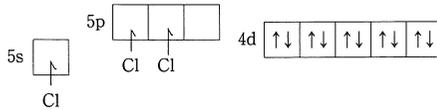
$\text{Cd}^{2+}$   $\text{M}^1[\text{CdCl}_3]$ ,  $\text{M}_2^2[\text{CdX}_4]$ ,  $\text{M}_2^2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ ,  
 $\text{M}_4^4[\text{CdCl}_6]$ ,  $\text{M}_4^4[\text{CdBr}_6]$ ,  $[\text{CdA}_4]\text{X}_2$ ,  
 $\text{X} : \text{ClO}_3$ ,  $\text{BrO}_3$ ,  $\text{IO}_3$

$[\text{CdA}_6]\text{X}_2$ ,

$\text{X} : \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ,  $\text{ClO}_3$ ,  $\text{ClO}_4$

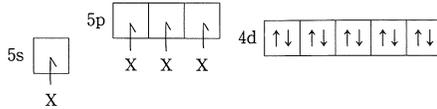
その結合様式は

$M^1[CdCl_3]$  は



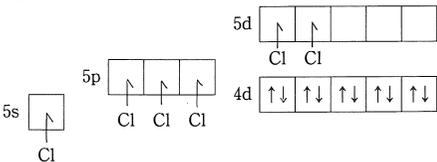
$sp^2$  三角形 三配位  $\mu = 0$

$M^1_2[CdX_3]$  は



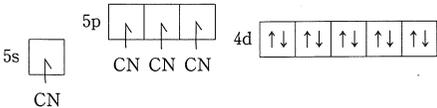
$sp^3$  四面体 四配位  $\mu = 0$

$M^1_4[CdCl_6]$  は



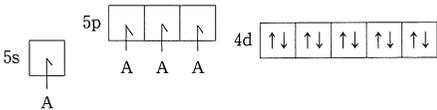
$sp^3d^2$  八面体 六配位  $\mu = 0$

$M^1_4[Cd(CN)_4]$  は



$sp^3$  四面体 四配位  $\mu = 0$

$[CdA_4]X_2$  は



$sp^3$  四面体 四配位  $\mu = 0$

Cd は 2 価の化合物のみが安定に存在すると言う特種な元素で従って原子価を変化する必要のある酸素運搬用触媒としては不適當ではあるが固体表面を利用する触媒作用としては有効で水素添加用とかエステル合成用には Cd の化合物が利用されている。

終りに Ru, Rh, Pd, Ag 等のカルボニル及び有機化合物の電子配置ではその原子価は殆んど 0, +1 又は -1 価である。先づ Ru 化合物では

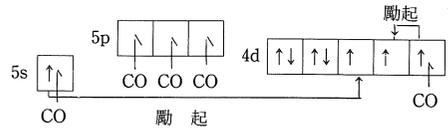
$Ru(CO)_5$ ,  $Ru_2(CO)_9$ ,  $[Ru(CO)_4]_3$ ,  $[Ru(CO)X]$ ,

$[Ru(CO)_2X_2]$ ,  $Ru(PPh_3)_3Cl_2$ ,

$PPh_3$  : トリフェニルホスフィン

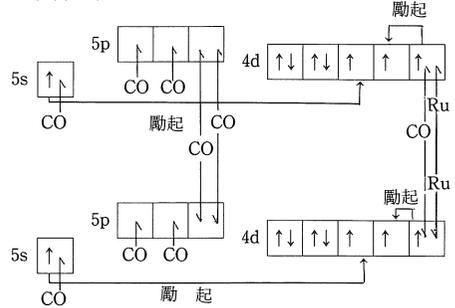
一部結合様式を示せば

$Ru(O)(CO)_5$  は



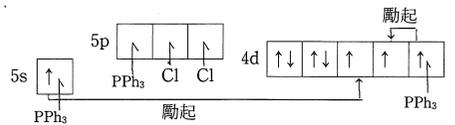
$sdp^3$  二重ピラミッド 五配位  $\mu = 0$

$Ru_2(O)(CO)_9$  は



$sdp^3$  二重ピラミッド 五配位  $\mu = 0$

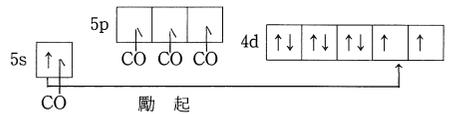
$Ru(O)(PPh_3)_3Cl_2$  は



$sdp^3$  二重ピラミッド 五配位  $\mu = 0$

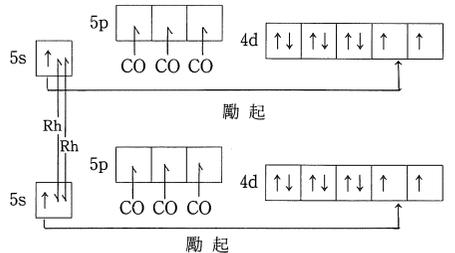
Rh(O) の化合物では  $Rh(CO)_4$ ,  $[Rh(CO)_3]_2$ ,  $Rh_4(CO)_{11}$ ,  $Rh_6(CO)_{16}$ ,  $Rh(PPh_3)_3Cl$  (クラスター触媒)

その結合様式は  $Rh(CO)_4$  では



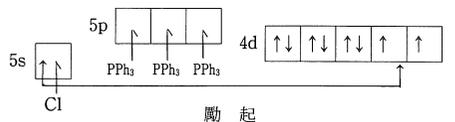
$sp^3$  四面体 四配位  $\mu = 1.73$

$[Rh(CO)_3]_2$  二量体



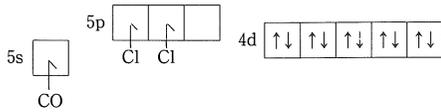
$p^3$  平面三角形 三配位  $\mu = 1.73$

$Rh(PPh_3)_3Cl$  は



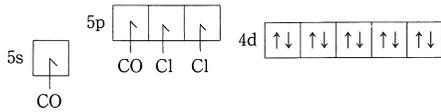
$sp^3$  四面体 四配位  $\mu = 1.73$

Pd(O) の化合物は  $\text{Pd}(\text{CO})\text{Cl}_2$ ,  $\text{Pd}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ ,  
 $\text{Pd}_2(\text{CO})_3\text{Cl}_4$ ,  $\text{Pd}(\text{C}_4\text{H}_6)_2\text{Cl}_2$   
 結合様式は  $\text{Pd}(\text{CO})\text{Cl}_2$  では



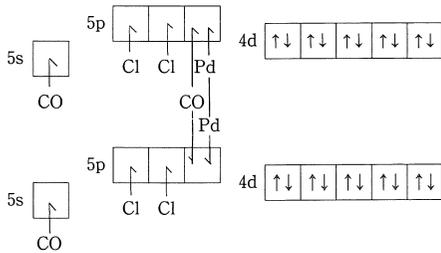
$sp^2$  平面三角形 三配位  $\mu = 0$

$\text{Pd}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$  は



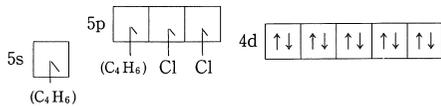
$sp^3$  四面体 四配位  $\mu = 0$

$\text{Pd}_2(\text{CO})_3\text{Cl}_4$  は



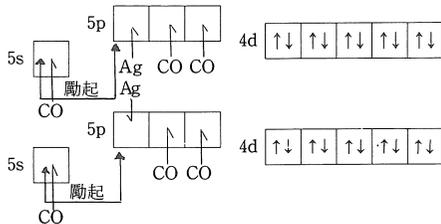
二核体 四配位  $\mu = 0$

$\text{Pd}(\text{C}_4\text{H}_6)_2\text{Cl}_2$  は



$sp^3$  四面体 四配位  $\mu = 0$

Ag(I) の化合物では  $[\text{Ag}(\text{CO})_3]_2$  その結合様式は



$sp^2$  二重平面三角形 三配位  $\mu = 1.73$

カルボニル及び有機金属化合物は 4d 系列では可成り  
 配位子の結合力が弱く特に Ru, Rh, Pd ではそれに関

連を持つ電子は動き易くなる様でそのため電子移動による  
 触媒として多くの化合物が研究されつつある。

これ等の一部に就いて配位の様式を揚げたが誤りの点  
 はよろしく御訂正を仰ぎたい。

次報は 5d 元素の予定。

### 参考文献

- | 著者                                     | 書名                 | 発行所               |
|--|--------------------|-------------------|
| 1. 柴田村治                                | 錯体化学入門             | 共立全書              |
| 2. D.P.Graddon<br>中原, 川口, 黒谷訳          | 配位化合物<br>と化学       | 化学同人              |
| 3. 中原勝儼                                | 電子構造と<br>周期律       | 培風館               |
| 4. F.Basolo R.Johnson<br>山田祥一郎訳        | 配位化学               | 化学同人              |
| 5. E.Orgel<br>小林宏訳                     | 遷移元素の<br>化学        | 岩波書店              |
| 6. 新村陽一                                | 配位立体化学             | 培風館               |
| 7. E.Cartmell<br>G.W.A.Fowles<br>久保昌二訳 | 原子価と<br>分子構造       | 丸善書店              |
| 8. ゲ・イ・シェリンスキー<br>大竹三郎訳                | 化学結合<br>とはなにか      | 東京図書KK            |
| 9. 福井謙一                                | 化学反応と<br>電子の軌道     | 丸善書店              |
| 10. L.Panling<br>小泉正夫訳                 | 化学結合論<br>入門        | 共立出版KK            |
| 11. 清山哲郎                               | 金属酸化物と<br>その触媒作用   | 講談社               |
| 12. 井本稔                                | 有機電子論<br>I, II     | 共立出版KK            |
| 13. 化学大辞典<br>編集委員会                     | 化学大辞典<br>(1-10)    | 共立出版KK            |
| 14. 小谷正雄                               | 分子化学と<br>量子化学      | 共立出版KK            |
| 15. R.K.Murmann<br>中原, 藤枝訳             | 錯化合物の<br>化学        | 共立出版KK            |
| 16. H.H.Jaffé M.Orchin<br>斉藤喜彦訳        | 群論入門—化<br>学における対称人 | 東京化学同<br>学における対称人 |

(受理 昭和55年1月16日)