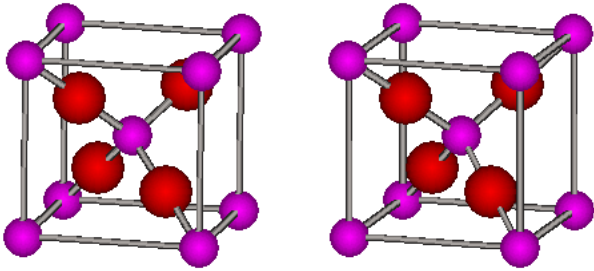


5 遷移金属元素 単純な化合物

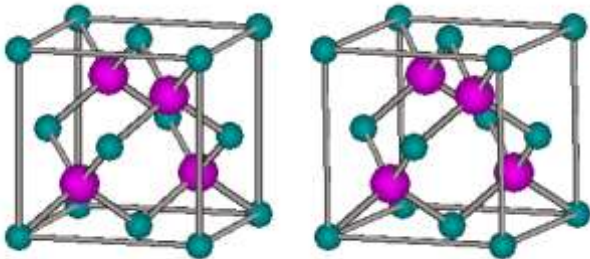
遷移金属の化合物は必ずしもイオン結合の化合物ばかりではない。というか純粋にイオン結合のみからできている化合物は少ないとも言える。なお、同じ元素でも酸化数が異なるとまるで違った元素かというくらいに性質が異なるので、酸化数を認識することは重要である。

イオン結晶 多くは典型的な構造の結晶となる。以下には典型的な構造を挙げる。なお、同じ化合物でも異なる複数の結晶構造を持つ場合もある。金属酸化物や比較的酸化数の小さいハロゲン化物はイオン結合の例が多い。

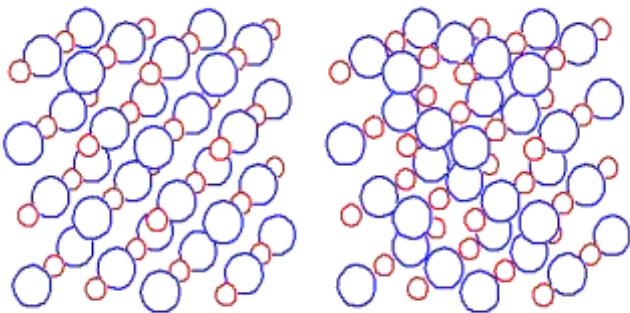
赤銅鉱型 Cu_2O (赤色)。 Ag_2O も同じ。銅原子はそれぞれ二つの酸素に挿まっている。



閃亜鉛鉱型 例 CuCl (無色) (下ステレオ図) 銅原子(小さい玉)はそれぞれ4つのハロゲンに囲まれている

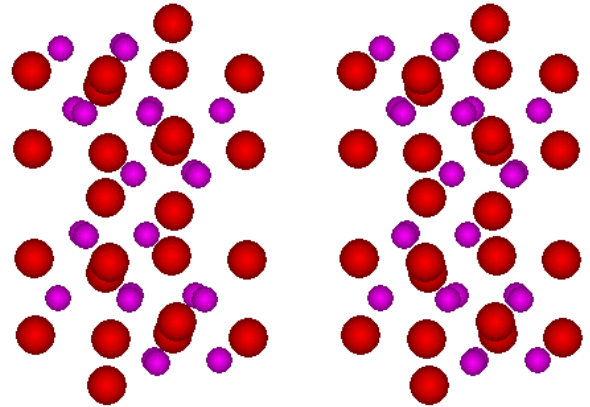


岩塩型 FeO (黒色) MnO (暗緑色)、 CoO (暗緑色)、 AgCl (無色) など

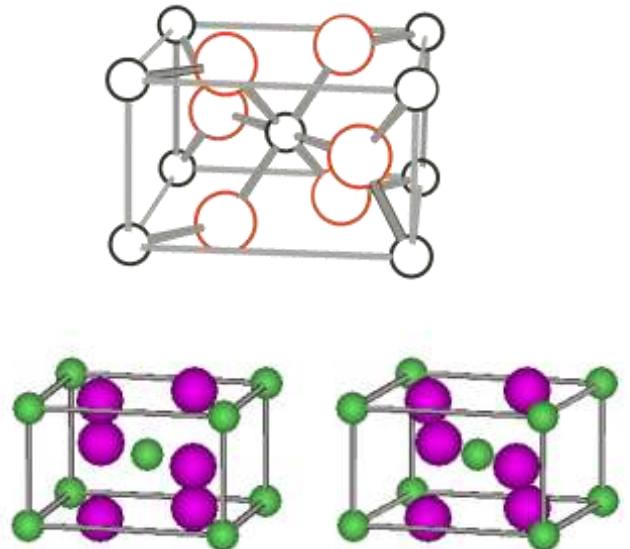


スピネルは MgAl_2O_4 の組成の鉱物名であるが、一般に AB_2O_4 型化合物でスピネルと同じ構造の化合物をそう呼ぶ。逆スピネル型はスピネルのAとBが一部入れ替わっており、 $\text{B}(\text{AB})\text{O}_4$ と見なせる。 Fe_3O_4 (黒色) は Fe(II) がA、 Fe(III) がBと考えればよい。結晶構造は複雑なので省略

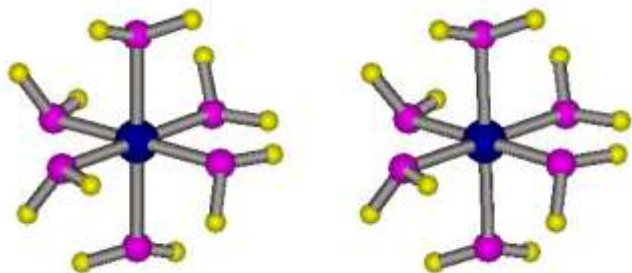
鋼玉 (α -アルミナ) 型 Fe_2O_3 分かりにくいですが酸素(大きな玉)は、金属(小さい玉)の作る八面体の中心に位置する。



ルチル型 TiO_2 (白色) MnO_2 (黒色) も同様 チタンは底面が正方形の直方体の八つの角と中心に位置し、中心のチタンを囲むように酸素が配置している。

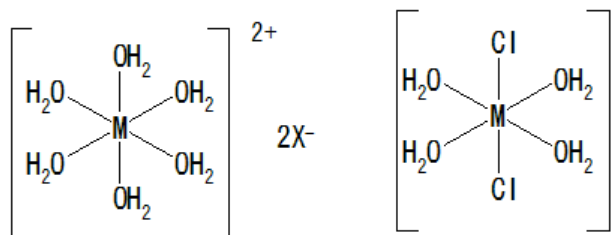


錯イオンを含む塩 含水ハロゲン化物や、高酸化数元素のオキソ酸によく見られる。



$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 固体は $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_2)_2$ の構造である。その他 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ など多くの塩は水溶液中では $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ カチオンとなっている。上はそれらのカチオンの図(下図左も)

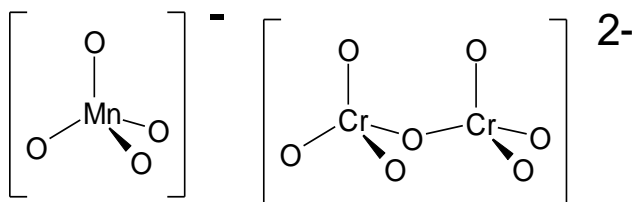
$\text{VCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $[\text{MCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ の構造(下右)



KMnO_4 (酸化剤として有名で $[\text{MnO}_4]^-$ イオンを含む)

K_2CrO_4 も同様

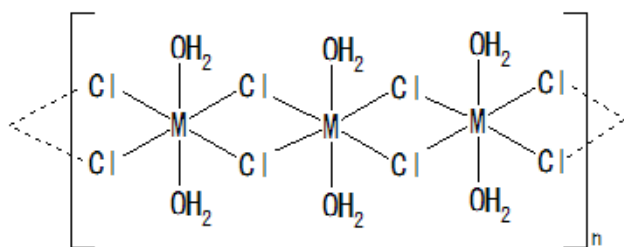
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (これも酸化剤として有名 $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$ イオンを含む)



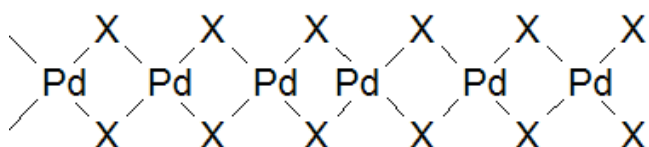
マンガンやクロムのオキソ酸イオン↑

共有結合の巨大分子

$\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $[\text{MCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ 構造を含むポリマー



PdCl_2 直線状ポリマー

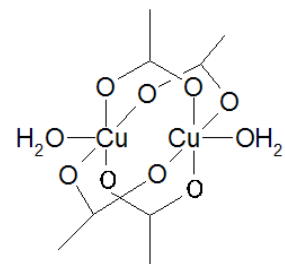


分子と見なせるもの 高酸化数金属元素のハロゲン化物
 TiCl_4 (無色液体 沸点 136°C) 四面体構造
 ReF_6 (淡黄色 融点 19°C 、沸点 34°C)、 ReF_7 (黄色 融点 48°C 沸点 74°C)

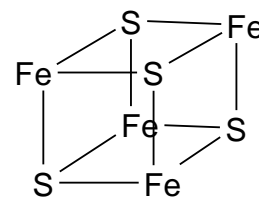
複数の金属を持つ分子など

酢酸銅(II)水和物

実は $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$

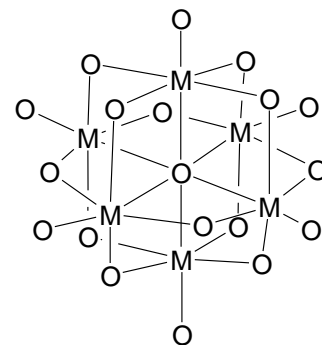


Fe-S クラスタ



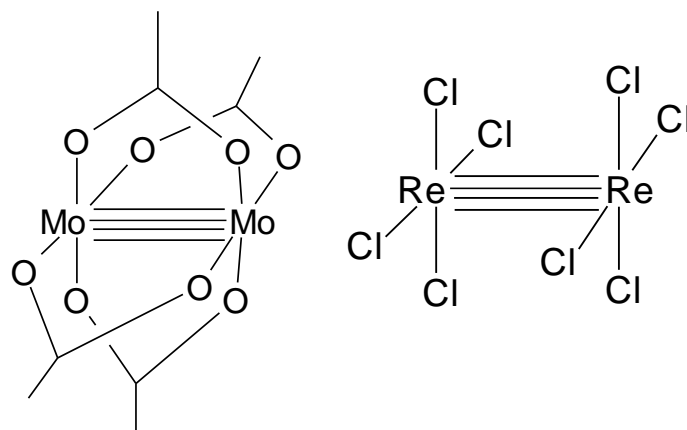
$[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ クラスタイオン

($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$)



酢酸モリブデン(II)と塩化レニウム(IV)

(金属間四重結合を持つ化合物)



その他

水素吸蔵合金

超伝導材料

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

$\text{MFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ (M は希土類)

補足説明

最初に説明する例は、金属と陰イオンからなる固体、すなわちイオン結晶である。イオン結合の化合物は、通常固体であり、多くは独特の結晶構造を有している。同じ結晶構造を持つ化合物が複数知られていることが多い。例えば2番目に示した例は閃亜鉛鉱型と書いてある。閃亜鉛鉱とは硫化亜鉛の結晶の代表的な構造であるが、これと同じ結晶構造、すなわち陰イオンが面心立方格子を形成し、金属イオンが格子内部に4か所存在し、かつ金属は陰イオンの形成する四面体の中心に位置する様な構造の物質は他にも存在する。CdS、CuI、CuBr、CuClなどはすべて閃亜鉛鉱型物質である。最初に示した例の Cu_2O (銅は1価である)は赤銅鉱型と言われる。この場合銅イオンは2つの O^{2-} にはさまれている。金属イオンにいくつの陰イオンが最近接距離に存在しているかは、これらの構造を考える時のポイントの一つである。閃亜鉛鉱型では4、岩塩型や鋼玉、ルチルでは6となっている。

岩塩型は単純な構造であるが、遷移金属の化合物にもよく見られる。鋼玉は本来 α アルミナ(Al_2O_3 の組成で非常に硬い)のことであるが、 Fe_2O_3 なども同じ構造である。構造は複雑であるが、図に示したとおり、が酸素(大きな玉)は、金属(小さい玉)の作る八面体の中心に位置する。ルチルは二酸化チタンの結晶構造の1つ。他の結晶構造より安定であり、他の結晶構造(アナターゼなど)を加熱するとルチル型になる。光触媒としても用いられる。

イオン結晶は水溶性のものが多く教科書には書いてあるかもしれないが、ここに示した例はむしろ溶けにくいものが多い。水に溶けるかどうかは、溶けた状態すなわち水和した状態(イオンに水が結合した状態)と、結晶を形成しているときとどちらがより安定かで決まると考えればよい。前者の方がエネルギー(厳密にはギブスエネルギー)が低ければ水に溶け、後者の方が低ければ溶けないと考えればよい。融点は一般的には高い。例えば塩化銅(I)は融点 430°C 、水への溶解度は 25°C で100mlに対して0.2gである。臭化銅(I)は水に難溶で融点 492°C 。酸化数の違いには注意すること。例えば酸化銅(I)は赤色であるが、酸化銅(II)は黒色と全く異なるものである。

これらのイオン結晶は多くは絶縁体であるが、半導体の性質を示すものもいくつか知られており、重要な化合物もある。例えばルチル TiO_2 は半導体の性質を示し光触媒としても知られる。また、CdSも半導体であり、光伝導性(光を当てると電気伝導度が上がる)によって特に昔は露出計などに広く用いられた。絶縁体と半導体はバンドギャップ(無機化学Iでお話した)が異なっている。

2番目の例は錯イオンを含む塩である。これは全体的に見ればイオン結合によってできている固体であるが、陽イオン又は陰イオンが錯イオンとなっているものである。錯イオンとは金属と何らかの化学種(原子、イオン、分子など)が配位結合によって結合したものであり、錯イオン内の原子間の結合は共有結合と考えられる。よって、このタイプの物質には共有結合とイオン結合の両方が存在する。この意味では例えば硫酸ナトリウムのようなオキソ酸塩も同じタイプの構造と見なすこともできる。硫酸ナトリウムではイオウと酸素が共有結合によって結びついた硫酸イオンと、ナトリウムイオンがイオン結合によって結びつけられており、結晶全体としてはイオン結晶と考えることが適当である。一般に水に溶けやすいものが多い。溶液中では当然陽イオンと陰イオンに分かれて存在する。

遷移金属の塩は六水和物の形で存在するものが多い。例えば塩化ニッケル六水和物、硝酸コバルト六水和物など。これらは水溶液中で陽イオンは金属に水分子が6個結合した8面体型の錯イオン $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$ として多くの場合存在する。固体中では錯イオン $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$ と陰イオン(塩化物イオンや硝酸イオンなど)がイオン結合によって結晶を作る場合も多いが、 $[\text{MCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ のような構造になっているときもある。これは塩化物イオン2個が金属に結合して水は4分子が結合し、錯体としては無電荷になっている。

陰イオンが錯イオンになっている例としては、遷移金属のオキソ酸イオンがある。過マンガン酸カリウム KMnO_4 や二クロム酸カリウム $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ など。これらは図に示したように MnO_4^- や $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (二クロム酸イオン)が陰イオンとなっている。高校の教科書の一部にも載っているヘキサシアニド鉄(III)酸イオン $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ もその例である。

共有結合の巨大分子は、典型元素の化合物としてはダイヤモンドや黒リンがあった。遷移元素でもそのような化合物は存在する。図に示した塩化マンガン(II)二水和物や、塩化パラジウム(II)がその例であり、鎖状に無限に続く構造となっている。共有結合の巨大分子、すなわち共有結合結晶は一般に融点が高く、水には溶けないことが多い。水以外の他の溶媒にもほとんど溶けないものが多い。この仲間としては電気伝導性を示すものや磁性材料としての応用が期待されている物質が知られている。

分子と見なせるものには、高酸化数の金属の化合物がある。代表的な例は塩化チタン(IV)であり、これは空気中で発煙する液体(空気中の水分と反応して塩化水素を生じる)である。液体故、加熱すれば気化するものが多く、そのため蒸留によって精製することができる。高酸化数金属のフッ化物もこの分類に属する。

複数の金属原子を持つイオンや分子としてはすでに紹介した二クロム酸イオン以外にも多数が知られている。1つは酢酸銅(組成式 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)であり、実際には銅が2個含まれる二核構造となっている。なお、この場合銅原子間に結合はほとんど存在しない。もう少し複雑で著名なものには鉄硫黄クラスターと呼ばれるものがある。この構造は生体内で重要であり、様々な生体内の酸化還元反応にこの構造を持つ酵素が関与している。

さらに複雑なものの例として M_6O_{19} クラスターイオンを挙げた。このような物質はポリオキソ金属酸イオンと呼ばれ、さらに複雑な構造したものも多数存在する。触媒等の分野で精力的に研究が行われている。

酢酸モリブデン(II)は、上述の酢酸銅(II)二水和物と一見同様な構造であるが、金属間に四重結合を持っていることが特徴である。一本目は σ 結合、二、三本目が π 結合と呼ばれることは知っているであろう。四本目は δ 結合と呼ばれ、d軌道が四カ所で弱く重なることによって生じる弱い結合である。よって単結合の四倍強いわけではない。レニウムなどの金属化合物でも四重結合のものが知られている。

その他の化合物として2つの例を述べる。

まず最初は無機Iの水素化物のところでも話した遷移金属水素化物である。水素吸蔵合金として実用化されている。例えばある市販されている製品では、直径約50mm高さ160mmの円筒形で内容積は恐らく $2\text{cm} \times 2\text{cm} \times \pi \times 15\text{cm} = 0.2\text{L}$ 程度であるが、大気圧時に60L分の水素を吸蔵することができる。つまり300気圧相当ということである。市販のボンベが150気圧であることを考えると相当量の州いを蓄えることができることになる。

最後の化合物は高温超伝導体として有名な化合物である。従来の実用超伝導材料は液体ヘリウム温度(4K)でないと使えないのに対し、液体窒素温度(77K)で超伝導性を示すことから大変注目を浴びた。もともと高温超伝導体の研究はスイスのIBM研究所のベドノルツとミュラーがLa-Ba-Cu-Oの4元素からなるペロブスカイトと呼ばれる化合物において10K程度の温度での超伝導を1985年に発見し、1987年にノーベル賞を受賞したことに始まる。当時世界中で超伝導物質研究が非常な勢いで進められた。YBaCuO系はこの種の化合物では比較的初期に研究され、90K程度で超伝導を示す。この種の化合物は実用化に向けて研究が進んでいる。2008年には日本の研究者によって鉄を含む超伝導体 $\text{MFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ が発表され、ここ数年で精力的に研究が行われている。

以上見て分かる通り、様々な物質があり、一見の組成式では構造は判断できないものも多い。例えば塩化〇〇と言っても、イオン結晶もあれば、錯体の塩もあれば、共通結合結晶もある。構造が分かればその化合物の性質を予測することができる。おおざっぱに見れば、酸化数の高い金属を含む場合は分子または錯イオンになっていることが多く、酸化数が低い場合はイオン結晶になっていることが多い傾向がある。