

柴田雄次・木村健二郎 監修

無機化学全書

別 卷

錯 体 (上)

雄 一 崎 山
雄 秀 寺 山
編

54.4082
499
1:2
Suppl.

柴田雄次・木村健二郎 監修

無機化学全書

別 卷

錯 体 (上)

山崎一雄
山寺秀雄
編

54.4082-499

丸善株式会社

無機化学全書 別巻-錯体 (上)

¥ 6,500

昭和 52 年 5 月 20 日 発 行

©1977

著 作 者 柴 田 雄 次
 木 村 健 二 郎

発 行 者 飯 泉 新 吾

発 行 所 丸 善 株 式 会 社

郵便番号 103 東京都中央区日本橋二丁目 3 番 10 号

印刷 中央印刷株式会社・製本 株式会社 松岳社

3343—2247—7924

監 修 者 序 言

さきに本全書 XV-2 巻として「錯塩」が発刊されてから十余年を経過したが、今回その改訂版が本全書 別巻 錯体(上)として刊行されることとなった機会に、その一部の執筆を担当したものとして一言感想を述べたいと思う。

今から 84 年前、若冠 26 歳の Alfred Werner は、スイスの Zürich 工業大学において、A. Hantzsch 教授の助手として働いていた際、当時高次化合物に対して一般に行われていた矛盾にみちた諸学者の見解に嫌らず、配位説という新学説を掲げて学界にデビューし、遂に高次化合物の化学に見事な統一をもたらした。かようにして Werner はまずその配位説とともに、無機化学界に金属錯塩という一大領域を建設した功によってその名声を揚げたが、やがて彼の配位説の観念は燎原の火のように化学のあらゆる領域に広まり、キレート化合物はもちろん有機分子化合物、結晶化学、磁気化学、分析化学、化学結合論等々、直接間接にその影響するところが頗る広汎となった。

そのため、欧米でも近年この方面の著述にかなりの労作が現われたが、いずれも一長一短で配位説の決定版というほどのものはまだ見当たらないようである。

本邦における錯塩化学者の数は決して欧米各国のそれに劣らず、その業績もその幅において、質において、近年急速に向上しつつあることは人のよく知るところである。本書はこれら第一線の錯塩化学研究家 9 名が分担執筆し、8 章を成しているが、ただ本全書の性格として一巻の頁数に制約があるため、各論的部分にはいく分簡約を余儀なくせられたことはやむを得ない次第である。しかし本邦の学者によって行われた研究が、随所に取り入れられていることは、本書の誇り得る特色である。1911~12 年の頃、Zürich 大学の Werner の教室で親しく教えを受けた者で、今日数少ない生き残りの一人である私は、本書改訂版の刊行に一しおの感慨と喜悅とを覚えるのである。

昭和 52 年 老 春

柴 田 雄 次 識

序 文

無機化学全書は一元素に一巻をあて、その元素発見の歴史からはじまって、製法、分析法、物理的、化学的諸性質、化合物などにおよぶのが原則である。しかしコバルト、ニッケル、白金等の諸元素が形成する莫大な数の錯体は各元素の巻に収容することが困難であるから、これらを一冊にまとめて、それら錯体の諸性質を記載して本全書 XV-2「錯塩」として刊行したのは1959年であった。幸いにしてそれは学界の好評を得、両三年にして初版の印刷部数を売りつくし、そのまま増刷することなく数十年を経過して現在に到ったのである。その後本書の改訂を望む声が多く、その改訂計画を樹てるに当り、他の諸巻とは趣きを異にするために別巻とすることとなり、分担の諸氏に執筆を依頼したのは1970年であった。しかるに編集者の不手際と怠慢から刊行がおくれ、いたずらに数年を経過したことは執筆者ならびに期待されている読者に対しまことに申し訳なく、深く陳謝する次第である。

ここによりやく予定内容の約半分を上巻として刊行できるようになったことは私共編集者の喜びとするところであって、下巻には配位結合、結晶構造、異性現象、光学活性、置換反応、酸化還元反応、溶液内平衡、触媒作用等に関する章を収容する予定である。

前回の編集者 井上敏博士は不幸にして逝去されたため、本巻は山崎と山寺とが編集を担当した。本巻に対しても前回同様、御批判と御助言を賜わるようお願いする次第である。

昭和52年4月

編集者	山	崎	一	雄
	山	寺	秀	雄

編 集 者

山 崎 一 雄

山 寺 秀 雄

執 筆 者 (五十音順)

井 上 元 道	名古屋大学理学部
小森田 精 子	大阪大学教養部
柴 田 村 治	金沢大学理学部
柴 田 雄 次	日本学士院会員 東京大学名誉教授 名古屋大学名誉教授
中 村 大 雄	名古屋大学理学部
平 石 次 郎	東京工業試験所
藤 原 鎮 男	東京大学理学部
山 崎 稔	電気通信大学
山 崎 一 雄	名古屋大学名誉教授
山 田 祥一郎	大阪大学教養部

(昭和52年3月現在)

目 次

1 歴 史	1
1・1 物質分子の構造に関する観念の発展	1
1・2 19世紀前半頃における無機化合物の構造に関する学説	3
1・3 アンモニア錯塩に対する Blomstrand および Jørgensen の構造式	6
1・4 Alfred Werner の配位説	11
1・4・1 Werner の処女論文の要旨	12
1・4・2 主原子価および側原子価の観念	16
1・4・3 Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie	18
2 総 論	25
2・1 序 論	25
2・2 命 名 法	26
2・2・1 化 学 式	26
2・2・2 化合物の成分比	26
2・2・3 陰イオンおよび陰イオン性配位子の名称	28
2・2・4 陽イオンおよび中性、陽イオン性配位子の名称	29
2・2・5 配位子の略号	30
2・2・6 錯 体 の 名 称	32
2・2・7 不飽和分子を含む錯体	35
2・2・8 複核および多核錯体	35
2・2・9 異性体の表示法	36
2・2・10 六配位八面体錯体の絶対配置	37
2・3 配位数と構造との関係	41
2・3・1 配 位 数 2	41
2・3・2 配 位 数 3	41
2・3・3 配 位 数 4	42
2・3・4 配 位 数 5	42
2・3・5 配 位 数 6	43
2・3・6 配 位 数 7	43
2・3・7 配 位 数 8	43

vi 目 次

2・3・8 配位数 9	44
2・3・9 配位数10以上	44
3 クロマトグラフィー	47
3・1 イオン交換樹脂のカラムクロマトグラフィー	47
3・1・1 初期の研究	47
3・1・2 多座配位子系錯体	48
3・1・3 アミノ酸系・ジアミン系錯体	53
3・1・4 非電解質型錯体	56
3・1・5 その他	57
3・2 セファデックスのカラムクロマトグラフィー	58
3・2・1 ジアミン系錯体	58
3・2・2 その他の錯体	60
3・3 アルミナのカラムクロマトグラフィー	61
3・4 セルロースカラム法とペーパークロマトグラフィー	62
3・5 薄層クロマトグラフィーと浮紙電気泳動法	63
4 可視および紫外吸収スペクトル	69
4・1 序 論	69
4・2 金属錯体の吸収帯	71
4・2・1 配位子場吸収帯	71
4・2・2 強配位子場の方法	77
4・2・3 電子間相互作用	80
4・2・4 分光化学系列と電子雲拡大系列	82
4・2・5 選 択 律	85
4・2・6 吸 収 帯 強 度	86
4・2・7 低対称配位子場の錯体	89
4・2・8 電荷移動吸収帯	91
4・3 配位子場吸収帯の実例	101
4・3・1 $3d^1$ 錯 体	103
4・3・2 $3d^2$ 錯 体	106
4・3・3 $3d^3$ 錯 体	107
4・3・4 $3d^4$ 錯 体	112
4・3・5 $3d^5$ 錯 体	114

4・3・6 3d ⁶ 錯 体	116
4・3・7 3d ⁷ 錯 体	121
4・3・8 3d ⁸ 錯 体	125
4・3・9 3d ⁹ 錯 体	132
4・3・10 五 配 位 錯 体	135
5 赤外吸収とラマン効果	149
5・1 赤外およびラマンスペクトル	150
5・1・1 ハロゲン錯塩	150
5・1・2 アセチレンおよびエチレン錯塩	154
5・2 赤外反射スペクトル	157
5・2・1 反射率と誘電率	158
5・2・2 ウルツァイト型およびルチル型結晶	159
5・2・3 HgI ₂	159
5・2・4 NiO	160
5・2・5 ペロブスカイト型結晶	160
5・3 共鳴ラマンスペクトル	161
6 核 磁 気 共 鳴	165
6・1 基 礎 的 事 項	165
6・1・1 測定条件・化学シフト	165
6・1・2 カップリング定数	168
6・1・3 線 幅, 緩 和	168
6・2 コ バ ル ト	171
6・2・1 ¹³ Co のシフト	171
6・2・2 線 幅	173
6・2・3 異性体の判別	174
6・2・4 固 体	175
6・2・5 溶媒効果, イオン対生成など	176
6・3 その他の遷移金属	176
6・4 アルカリ金属, ハロゲンイオン, IIIA族および希ガス	177
6・5 配位原子のスペクトル	177
6・5・1 ¹ H	177
6・5・2 ¹³ C	177

6・5・3 ^{14}N , ^{15}N	178
6・5・4 ^{17}O	178
6・5・5 ^{19}F	179
6・5・6 ^{29}Si	179
6・5・7 ^{31}P	179
6・6 シフト試薬	180
6・7 固体の NMR	181
6・8 生物化学面との関連	182
6・9 Fluxional Molecule	182
7 核四極共鳴	187
7・1 核四極共鳴スペクトル	187
7・2 核四極共鳴と錯体の結晶構造	189
7・3 共鳴周波数の温度変化	191
7・4 電場勾配	192
7・5 配位結合のイオン性	195
8 磁化率	201
8・1 孤立した金属イオンの磁性	201
8・1・1 六配位の第一遷移金属錯体	203
8・1・2 正四面体四配位錯体	204
8・1・3 平面四配位錯体	204
8・1・4 温度によらない常磁性	205
8・1・5 スピン軌道相互作用	205
8・1・6 低スピン状態と高スピン状態との間の熱平衡	209
8・1・7 平面四配位型と四面体型との立体配座間平衡	210
8・1・8 第二, 第三遷移金属錯体	211
8・2 多核錯体の磁性	212
8・2・1 二核錯体	213
8・2・2 三核錯体	215
8・2・3 四核錯体	216
8・2・4 一次元磁性体	217
8・2・5 二次元磁性体, 三次元磁性体	219
8・2・6 金属イオンと遊離基との間のスピン相互作用	220

8・2・7 スピン交換相互作用の機構	220
--------------------------	-----

索 引	229
-----------	-----

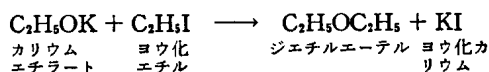
1 歴 史

柴 田 雄 次

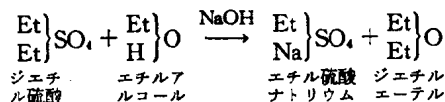
1・1 物質分子の構造に関する観念の発展

化学史上長い錬金術時代、イアトロ化学時代、フロギストン時代などを経過し、19世紀に入って、ようやく原子、分子の観念をはじめ、若干の近世化学理論の萌芽が発生して、物質観の根本が次第に化学者の脳裏に彫み付けられるようになったが、これと並んで18世紀後半から19世紀前半には、おびただしい数の有機や無機の物質が発見せられ、ことに有機化合物はその構成元素の種類が少ないにもかかわらず、分子の種類は非常に多く、単に分析術によってその成分元素原子の比を求めるだけでは到底それら化合物の実質を知ることが不可能の状態となった。ことに分析上同一の原子比を示す二種の分子がまったく互いに性質を異にする物質（異性体）であるというような現象がみられるに及んで、分子内部の組立て方に考慮が向けられるようになるのは当然のことであるが、種々の有機化合物分子の間にはしばしば共通の原子団が存在することに心付き、不完全ながら一つの学説としてこれを提唱したのはフランスのDumas¹⁾であった。Dumasはアルコールおよびエーテルなどの研究から、これらの化合物が基（Radical）と名付ける共通の原子団を含み、この共通原子団の一つにエチレン C_2H_4 （当量の混乱からきた当時の式）があるとした。すなわち、このエチレンから導かれて塩化エチル $C_2H_5 \cdot HCl$ 、エーテル $2C_2H_5 \cdot H_2O$ 、アルコール $2C_2H_5 \cdot 2H_2O$ などの一列の化合物があり、一方また沼気（Gaz marais、当時の式は C_2H_6 ）からも C_2H_5Cl （塩化メチル）、 $C_2H_5Cl_3$ （クロロホルム）などのような一列の物質が導かれ、いずれもそれぞれ共通の基をもっている。したがって有機化合物はそれらが含む共通の基によって分類が可能であるとし、これを化学型式説（Théorie des types chimiques）と呼んだ（1838）。Dumasの型式説はまだはなはだ不完全なものであり、欠点も多くみられるが、この考

えによってさしにも混沌をきわめた有機化合物を分類しうることにより光明をみとめた当時の化学者の多くは、この方向に研究を集中し学者の間はかなり長期の論争が続いた。なかんずく Laurent²⁾ は置換反応の研究から有機化合物分子の原子団の内の水素が置換にあずかるが、物質はしばしば置換の前後でなおたがいに性質が類似する事実から、分子中に核となるべき原子団の存在することに心付き (1839)、さらに友人 Gerhardt³⁾ と意見を交換し、研究をともにするに及んで、基や当量の問題に幾多の進歩した見解を発表し、ことに基なるものは Dumas のエチレンのごとく独立に存在し得べき分子ではなく、一物質分子から他物質分子に移動しうる独立に存在しえない原子団であるとした。そしてつぎのようにアルコール、エーテルなどは水 $H \cdot HO$ と類型をなし、 $Et \cdot HO$ (アルコール) や $Et \cdot Et \cdot O$ (エーテル) のようにエチルとよばれる基の酸素化合物であるとし、なおこのほかにもこのような水型の化合物の多数を指摘した (1846)。これに少しおくられて英国の Williamson⁴⁾ はカリウムエチラート C_2H_5OK とヨウ化エチル C_2H_5I とからエーテルを合成し、



またこの方式によってエチル・メチルエーテルのような混成エーテルをも合成しうることを発見し、またほとんど同時にアルコールとジエチル硫酸からエーテルの生成せられる反応をつぎのように説明した。



このようにして Williamson は水型の存在を一層確実にし Laurent, Gerhardt の基型説に実証を与えた (1852)。これとほとんど同年に英国の Frankland⁵⁾ はヒ素、アンチモン、リンなどがアンモニアと比較すべき一連の水素化物、ハロゲン化物、ならびにエチルあるいはメチル化物をつくる事実からこれら元素が3価であること、また分子分類上アンモニア型というものを加えるべきことを唱えた。さらに一段の飛躍はドイツの Kekulé⁶⁾ によって遂げられた。すなわち Kekulé は一連のメタン型の化合物の分類を指摘し、 CH_3 なる基がすべての炭素化合物の基本的“基”であることを示し、同時に炭素の原子価が4で、メタンはメチル基の水素化物あるいは炭素の四水素化物であり、この水素はまたメチル基で順次置換せられ、炭素はたがいに連鎖状に結合しうることを明らかにした。これによって単なる分析結果からははなはだ不確実であった炭素の当量を確定に導き、また久しく混迷裡にあった有機化合物分子の様相を一挙に解決に導いた Kekulé の功は実に大きい⁷⁾。また Kekulé がCの4価を $-C-$ のようにC原子から対称的に出された短かい棒で表わしたことはその後複雑な有機分子の各種の構造式を考察する上に多大の手引となった。

Kekulé が炭素を4価としメタン型を基型説に加える考えは、最初はきわめて単純な態度で発表された (1858)。すなわち Über die Konstitution und Metamorphosen der chemischen Natur

der Kohlenstoffverbindungen”と題する論文の内でのつぎのように述べている。

“Betrachtet man die einfachsten Verbindungen dieses Elementes CH_4 , CH_3Cl , CCl_4 , CHCl_3 , COCl_2 , CO_2 , CS_2 und CNH , so fällt es auf, dass die Menge Kohlenstoff, welche die Chemiker als geringst mögliche, als Atom erkannt haben, stets vier Atome eines ein oder zwei Atome eines zweiatomigen Elementes bindet, dass allgemein die Summe der chemischen Einheiten der mit einem Atom Kohlenstoff verbundenen Elemente gleich vier ist. Dies führt zu der Ansicht, dass der Kohlenstoff vieratomig ist.”

事柄は簡単であるが結果は重大であった⁹⁾。炭素の4価ということが、Kekulé がこれを発表するまで誰にもいわれなかったのは上述のようにその当量が不確実であり、上に Kekulé が挙げた諸化合物の式が明確でなかったためにはかならない。このようにして酸素の2価、窒素の3価、炭素の4価という事実が次第に実証せられ、有機化合物を水型、アンモニア型、メタン型に分類し得るという基型説は有機化学に見事な体系を与え、その発達を大いに促す手段となった⁹⁾。

1・2 19世紀前半頃における無機化合物の構造に関する学説

無機化合物の構造に関しては、有機化合物の場合のように学界を挙げての論争というようなものはみられなかった。当時知られていた無機化合物すなわち塩、酸、塩基などはみな比較的簡単な物質で、その種類もさほど多いとはいえなかった。たとえば Dalton 以前に知られていた元素は36種、酸および無水酸が約15種、金属化合物としてカリウム、ナトリウム、カルシウム、バリウムなどの水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、塩化物と若干のアルミニウム化合物、アンモニア、アンモニウム化合物などの約30種ほどが確実に知られていたに過ぎなかった。もっとも19世紀中頃までに元素、化合物ともその数は急激に増加¹⁰⁾したとはいえ、物質の判定に混乱を生ずるといふほどの事実はおこらなかった。これはこれら物質の構成に関して、Davy に源を発し Berzelius によって学説として唱えられた二元説 (Dualism) がほとんど支配的であったためであろう。すなわち19世紀のはじめ電解によってアルカリ金属、アルカリ土類金属などを遊離する実験に成功した Davy (1809) は、元素原子間の親和力を全面的に電気力にありとした。Davy と親交のあった Berzelius はこの考えに同調し、その機構を各元素の有する正電気力と負電気力との間の純粋な静電的引力にありとして、彼はすべての元素中もっとも負電気力の強い酸素と、もっとも正電気力の強いカリウムとの間に、それぞれの電気力の強さに順序をつけて各元素を配列した表を与えた (表1・1)。しかしこの簡単な考え方では事実合わないことが間もなく指摘せられた。すなわち酸素はそれと相並ぶ硫黄と激しく作用して安定な SO_2 を与えるのに、かえってこれと遠い金や白金などとほとんど直接に結合しないという事実である。そこで Berzelius は各元素の正負の電気力という単純な考えを少しく修正し、電気分極性の観念を導入してつぎのように述べている。“物質が原子から構成せられるということをゆるせば、これらの

表 1-1

(-) O	Ti	Bi	Ba
S	Si	Sn	Na
N	Os	Zr	K (+)
Cl	H	Pb	
F	—	Ce	
P	Au	U	
Se	Ir	Fe	
As	Rh	Cd	
Mo	Pt	Zn	
Cr	Pd	Mn	
W	Hg	Y	
B	Cu	Be	
Sb	Ag	Mg	
Te	Ni	Ca	
Ta	Co	Sr	

原子のおのおのは、みなそれらの結合の際に電気化学現象を發起せしめる電気分極性 (Polarité électrique) をもっている。そしてこの分極性の強さの不同が元素原子の親和力を生ぜしめる力の大小の原因となる¹¹⁾。すなわち、はじめ考えたように各元素原子がただ正あるいは負の電気力のみをもつものではなく、いずれも正負兩種の電気を帯びて、その分極性の大小が結合の難易を支配すると考えた。なお Berzelius はこの電气的分極性はひとり元素原子が示すばかりでなく、酸化物、水酸化物、塩基などの原子

団にも存在し、これによって酸、塩基間の結合もおこり、また逆にいえば、いかに複雑にみえる化合物分子も正負に分極性の強い二つの原子団 (基) に分けて考えることができるとした。

この二元説はかなりの信奉者に支持せられ、無機化学の領域ではあまり異論を唱えるものもなかったのは、Davy 以来の実験的事実の裏付けと、当時としてはかなり進んだ考え方であり、簡単な化合物についてはこれを適用して大きな誤りも見出されなかったためであろう。

一方当時はなほだ不明確であったものは、原子価と原子量の観念である。まず原子量の観念については原子説の提唱者 Dalton がすでに観念的に定義を与え、分析によって水を単位としてこれと結びつく若干の元素に対して原子量を算出してはいたが、もちろんこれらの値はなほだ不正確なものであり、また一方原子価の観念が未発達でもあったがため、1 価元素以外のものについては大約 1/2、1/3 などの値を与えていた。原子量測定法にもその後次第に合理的の考察が加えられるようになった。しかしはじめは、しばしば分析的には中和現象が利用せられ、したがって当量 (equivalent) の観念との混同がおこり、当量がかえって重視せられる傾向があり、フランスでは早くから元素の当量というものが、一つの重要な化学量として初等教育にまでも導入せられていたということである。たとえば 47g のポッタシュは 40g の硫酸と中和する。同量の硫酸を中和するソーダ、石灰などの量はそれぞれ 31g および 28g となるから、これらはみな当量である。一方分析によってこれらの塩基の当量はみな 8g の酸素を含むことがわかる。ゆえにこれら当量から 8 を減じた 39、23 および 20 はそれぞれカリウム、ナトリウムおよびカルシウムの当量であるとするのである。同じ考え方から硫酸の 40g と当量の硝酸は 54g であり、両者の含む酸素量はそれぞれ 24g および 40g であるから、これらの値を硫酸の当量から差引いた 16 および 14 は硫黄および窒素の当量であると結論する類で、このように中和反応の当量から導かれた観念を原子にまで拡張し、一方また原子価の観念に考慮が払われていないという点もあって、当時はここに二重の誤りがあったといえるであろう。かくて Berzelius は硫酸や硝酸の無水物をそれぞれ SO_3 、 NO_3 とし、これらを電气的正号の物質と考え、また塩基のポッタシュや石灰をそ

れぞれ KO , CaO と書き表わし、これらを電気的負号の物質と考えたから、硫酸カリウムや硝酸カルシウムの化学式を二元説的に $\text{SO}_3 \cdot \text{KO}$, $\text{NO}_3 \cdot \text{CaO}$ のごとく書き表わした¹²⁾

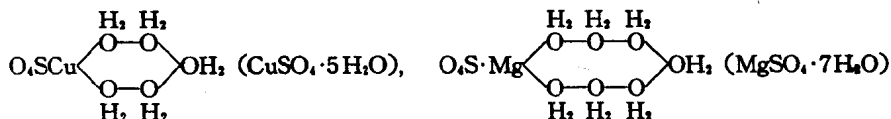
しかし、やがて無機塩類にも Berzelius の二元説的表出法、すなわち静電気親和力を主点とする記号では書き表わし難い複雑な化合物が次第に知られるようになった。すなわち複塩、水和物、アンモニア化物などがこれに属し、ことにアンモニア化合物¹³⁾ は溶液としても結晶としてもきわめて安定な物質であり、かつコバルト、クロム、白金などの塩類の与えるアンモニア化合物は種類にも色調にも多大の変化がみられて、大いに化学者の注意を引き、研究者の数を増した。これらの物質が電気的二元説ではその構成の説明が困難であったわけは、塩もアンモニアもすでに電気的中性の物質であるとすれば、これら両者がなにゆえにふたたび強固な結合を行なうかとの疑問の起ることは当時としては当然のことであった。

一方また簡単な無機化合物について、上記のような電気的親和力を観点とする二元的表出法のほかに、純粋に原子価の観念から二種あるいはそれ以上の元素原子の結合方式を示す表式法も行なわれていた。そのもっとも簡単なものは水を O-H 、アンモニアを N-H 、エチレンを C-H 、硫化水素を S-H と書き表わす類で、これらは Dalton が原子価のはなはだ不完全な知識によって表わした化合物の符号であった。しかし上述のごとく有機化学において基型説の進歩があり、これとともに酸素や硫黄は2価、窒素は3価、炭素は4価であることが知られ、ことに Kekulé が炭素の4価を結合の四つの手として表現したことは、分子構造をまず平面的に展開する手がかりを与える上に実に画期的のものであった。一方金属元素の発見も相次ぎ、それらの化学的性質の研究から、それらの内にはしばしば種々の酸化段階を有するもの、換言すれば一元素にして種々の原子価を示すもののあることが次第に明瞭となった。たとえば水酸化鉄は、はじめ Fe-OH の式で表わされていたが、鉄には2価と3価との存在が証せられ、これらの化合物は $\text{Fe} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, $\text{Fe} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ のごとく書き表わすべきであることがわかった。この例は鎖状式 (Chain formula) が中心式 (Central formula) に変わった一つの初期的事例である。

さらに硫酸を例にとれば、これを純原子価方式にしたがって、鎖状式で表わせば H-O-O-S-O-O-H であり、また塩化第一白金酸カリウムは K-Cl=Cl-Pt-Cl=K である。これをそれぞれ中心式で書き表わせば、硫酸は $\text{O} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{S} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ 、塩化第一白金酸カリウムは $\begin{pmatrix} \text{Cl} & \text{Pt} & \text{Cl} \\ & \text{K} & \end{pmatrix}$ となる。硫酸の化学的性質が過酸化物でないことから中心式のすぐれていることは当然であり、塩化第一白金酸カリウムでは、カリウムがイオン化し塩素がイオン化しない事実から、同じく中心式に利点がある¹⁴⁾。

先にも記述したように、Berzelius の電気的二元説すなわち親和力的化学式では表現し難い¹⁵⁾ 複塩、水和物、アンモニア化物に対しても、その初めに当っては原子価的の鎖状表現式や中心式がそれぞれ別々の姿で考えられていた。

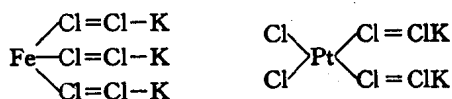
たとえば Wurtz は水和物に対し、原子価的見地からつぎのように水分子を鎖状に連れ、これを環状としてその一環に金属を入れた：



など。

Wurtz はまた過塩素酸にも上記の硫酸の鎖状式と同様な $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{Cl}$ のごとき原子価観念からのみ導かれ、化学的性質を考慮に入れない鎖状式を与えた。

また複塩に対しても種々の構造式が提出せられた。たとえば $\text{FeCl}_2 \cdot 3\text{HCl}$ や $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$ などに対して Blomstrand は単なる原子価の見地から一種の中心鎖状混合の式を提出した。すなわち



なおその他これに類する原子価式はいろいろ提出せられたが、いずれもおのおの物質について独立的の性質を示し、一つの統一した、あるいは共通の根拠がなく、かつまったく観念的で実験の支持を欠くもののみであった。ことにつぎに挙げるアンモニア化物に対しては、また別種の一連の学説が提出せられるようになった。

1.3 アンモニア錯塩に対する Blomstrand および Jørgensen の構造式

上述のように金属塩のあるものが4ないし6分子のアンモニアとすこぶる安定な化合物を与えることは、かなり古くから知られていたが、19世紀の後半頃にはその種類も多数にのぼり、ことにこの性質はコバルト、クロム、白金族金属などにおいて著しいことが知られた。水和物は熱に対して弱く、複塩は溶液中では陽陰のイオンに解離して一つの分子ないしイオンとしてのその本体を失うが、アンモニア化物はしばしば相当の高温にたえ、水溶液としても強固にアンモニアを保持し、同一の金属塩においても結合するアンモニアの数によって著しく色調を異にするなどの事実はみな化学者の興味をそそる現象であり、なかなづくこれら化合物の内にみられる異性現象はいよいよ研究者を魅了した。そしてこれら複雑な化合物の構造式を考察して、この現象に説明を加えようと企図した人々の内で、スウェーデンの化学者 Blomstrand およびデンマークの化学者 Jørgensen は Werner 以前において、もっともすぐれた化学者といつてよい。

いま Werner 以前において知られていた主要なコバルト、クロム、白金など塩類のアンモニア化物はどのようなものがあつたかを一瞥しておこう。

コバルト塩のアンモニア化物: $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{CoCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$, $\text{CoCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,
 $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$, $\text{Co}(\text{NO}_2)_2 \cdot 3\text{NH}_3$, $\text{Co}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ など。

クロム塩のアンモニア化物: $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$, $\text{Cr}(\text{SCN})_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{SCN} \cdot 2\text{NH}_3$,