

107670

岩波講座 現代化學

II. D.

錯 化 合 物

妻 木 徳 一



328
L/542J

岩 波 書 店

34328

711/5421

107670

岩波講座 現代化學

II. D.

錯 化 合 物

妻 木 徳 一

岩 波 書 店

1956年5月20日發行

第4回配本 1 II. D.

岩波講座 現代化學

東京都千代田區神田一ツ橋2丁目3番地

編集兼發行者 **岩波雄二郎**

東京都新宿區市谷加賀町1丁目12番地

印刷者 **長久保慶一**

東京都千代田區神田一ツ橋2丁目3番地

發行所 **株式會社 岩波書店**

大日本印刷・永井製本

7120

目 次

第1章	序論	1
1.1	錯化合物	1
1.2	配位説	1
第2章	配位結合	6
2.1	化学結合	6
2.2	配位化合物の構造式	9
2.3	配位数	10
2.4	水素結合	12
2.5	原子価角	13
2.6	錯基内の結合型	15
第3章	錯化合物の種類	20
3.1	複塩	20
3.2	結晶水	21
3.3	単核無機錯塩	22
3.4	陰陽とも錯イオンから成る錯塩	24
3.5	命名法	25
3.6	複核錯塩	26
3.7	無機有機錯化合物	28
3.8	分子内錯塩	30
3.9	副価環化合物, キレート化合物	30
第4章	錯塩形成の認知	32
4.1	単離, 分析, 化学反応	32
4.2	電気伝導率による方法	33
4.3	pH の測定による方法	34

4.4	コロイド溶液の凝固	35
4.5	吸収スペクトルによる方法	36
4.6	その他の諸方法	38
第5章	立体構造	40
5.1	配位結合の立体配置	40
5.2	正八面体構造の錯塩	40
5.3	八面体錯塩の立体異性体	42
5.4	正四面体構造の錯塩	43
5.5	正方形構造の錯塩	44
第6章	錯塩の構造と性質	49
6.1	安定度定数	49
6.2	同位元素交換反応	52
6.3	ジグードーチャルマース法と結合型	53
6.4	中心金属の電子構造と置換反応	54
6.5	中心金属と錯塩の安定度	55
6.6	吸収スペクトル	56
6.7	分光化学系列	58
6.8	異常原子価の錯塩	60
6.9	コットン効果	62
6.10	触媒作用	64
6.11	その他の諸性質	67
第7章	有機錯塩 I	71
7.1	序説	71
7.2	副価環化合物	71
7.3	キレート化合物	72
7.4	中心金属原子の入替反応	75
7.5	自然界における入替反応	76

7.6	有機リガンドの構造の影響	76
7.7	配位的不飽和な錯塩	82
7.8	高分子錯塩	83
第8章	有機錯塩 II	85
8.1	酸素担体錯塩	85
8.2	呈色反応と錯塩	86
8.3	有機沈殿反応	88
8.4	6 歯キレート化合物	89
8.5	EDTA	90
8.6	フタロシアニン錯塩	91
8.7	ポルフィン錯塩	93
8.8	天然物と錯塩	94
	文献および参考書	97

第 1 章 序 論

1.1 錯化合物

ある化合物中の成分元素の原子価がそれぞれ満足されているならば、その化合物はもうそれだけでいわば完成された分子から成立っている。ところがこの一応完成された分子がさらに別の完成された分子と付加して、より複雑な組成の化合物を作る例が少なくない。このような化合物を総称して**高次化合物**といい、これに対し普通の化合物を一次化合物という。高次化合物は分子どうしの結合によってできるという意味から**分子化合物**ともいわれる。

高次化合物というのは古く J. BERZELIUS によって使われた言葉で、当時は原子間の結合の状態などについては十分わかっていなかった。それでこの中には、大部分これから述べてゆく錯化合物が含まれているのであるが、そのほか単に結晶をつくる時両成分が化学量論的關係で一しょに結晶しているだけで化学的結合は原子間に成立っていないような“格子化合物”や“複塩”といわれるものも含まれているし、またナフタリンピクワートのように有機化合物どうしの純有機分子化合物も含まれている。

錯化合物というのは広義においては分子化合物とほとんど同意義に用いるのであるが、本書においては結合の様式に主点を置いたせまい意味の方の錯化合物を取扱うこととする。すなわち配位化合物を錯化合物とすることになる。錯イオンを形成する塩すなわち**錯塩**も錯化合物の中にも含まれる。また有機化合物の分子内錯塩は、高次化合物ではないが配位化合物であるから、錯化合物中の重要な一群をなすことになる。配位結合をした化合物がどんな化合物であるかは、これから順次述べることとする。

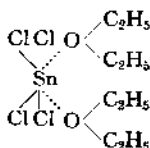
1.2 配位説

1893 年 A. WERNER は高次化合物の構造および結合状態について**配位説** (coordination theory, Koordinationslehre) を提出した。一次化合物の分子中の原子どう

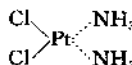
しは普通の原子価によって結合されているが、高次化合物をつくるためにはなお分子間に原子と原子との間にはたらく親和力があるはずで、これを副原子価力とし、その原子価を副原子価(副価または側価)(auxiliary valency, *Nebenvalenz*)と名づけた。これに対し一次化合物中にみられる普通の原子価を主原子価(principal valency, *Hauptvalenz*)と名づけた。主原子価も副原子価もともに原子と原子との間にはたらくものであるが、副原子価は分子間の結合にあずかるものとしたのである。そこで一つの原子について主原子価のほかにもう一つ副原子価を考えねばならぬことになる。副原子価を表わすには点線または破線を用い、実線で表わす主原子価と区別した。

たとえば塩化第二スズとエーテルとで分子化合物 $\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ をつくるときは I のような結合をなし、また $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ や $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ なる分子化合物は II および III のように結合しているとした。

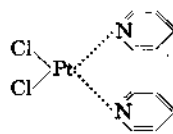
$\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$, $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$ など



I



II



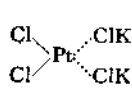
III

を同様に表わせれば IV, V になる。しかしこれらの塩の性質をしらべてみると、水溶液中で陽性の金属イオン K^+ と陰性のイオン $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ および $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ とに解離している。この陰性のイオンは、この分

子化合物のもとの成分

たる塩化白金や塩化カ

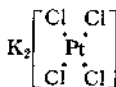
リウムの出すイオンと



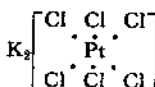
IV



V



VI

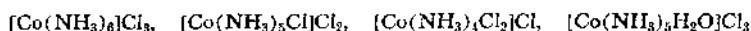


VII

は全く異なるものであるから、これを錯イオンとよぶ。そこでこのような錯イオン形成の性質を表わすような式を用いねばならぬので IV, V を書き改めて VI, VII のように錯イオンを括弧の中に入れる。 $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ においては、白金は 2 価であるから $[\text{PtCl}_4]$ の中では塩素原子の 2 個は主原子価で、他の 2 個は副原子価で結合し、同様に $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ においては、白金は 4 価であるから塩素原子 6 個のうち 4 個は主原子価で、他の 2 個は副原子価で結合していることになる。しかしこれらの塩素原子は、主原子価で結合していると否とにかかわらず、対等の関係において白金原子を取り巻いて錯イオンを形成している。それで主原子価、副原子価の区別は必ずしも必要ではない。

塩化第二コバルト (CoCl_2) はアンモニアと化合して、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{CoCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$, $\text{CoCl}_2 \cdot$

4NH_3 , $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ などの錯塩をつくる。これらの水溶液を硝酸銀で滴定し、 AgCl として沈殿する塩素の量を定め、それを括弧外に出して書きなおすとそれぞれつぎのようになる。



これらの錯塩においてもコバルト原子に対して Cl 原子や、 NH_3 , H_2O の分子が結合して陽性の錯イオンを形成するが、これも主原子価で結合していると否とでそれらの間に特に区別をもうける必要もない。

WERNER はこれら化合物における Sn , Pt , Co などの金属原子を**中心原子**とよび、これを中心として原子、基、または分子が対称的な位置に位してこれを取り巻いているとし、これを配位 (coordinate) していると称した。配位した形においては、結合が主原子価であるか、副原子価であるかの区別は必ずしも必要ではなくなる。そして彼はこのような配位説の中に **配位数** (coordination number, *Koordinationszahl*) なる重要な概念をとり入れた。配位数とは、ある中心原子のまわりに幾個の原子あるいは原子団が配位しているかの数である。中心原子をなす元素の配位数はただ1種とは限らないが、一般に1種、2種あるいは3種程度の少種類のある定まった数である。たとえば上例のスズは6、白金は4および6、コバルトは6である(銅は当時3, 4および6とされた)。配位数は4と6が最も普通で、2, 3, 8 などもありとし、WERNER らは多数の錯化合物をしらべた上で、それぞれの中心原子の配位数を定めたが、後にこれらの数は検討された結果変更すべきものもあるから、ここでは当時与えた配位数を詳しく具体的に示すことは止める。

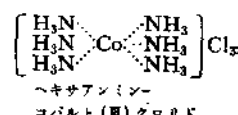
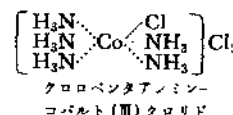
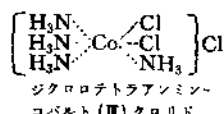
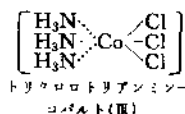
中心原子に配位する原子、基または分子を**リガンド** (ligand) または**配位子**という。配位数が中心原子の種類によって定まり、リガンドの種類のいかにかわらないというのも、配位説の基本的な考え方になっている。また $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ や $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ において見られたように、前者は2個の陽性の K^+ イオンを、後者は3個の陰性の Cl^- イオンを出す、陽イオンであろうが陰イオンであろうが、これらのイオンは錯基外にあるから、中心金属原子からは錯基中のリガンドよりも遠く離れていることになる。すなわち WERNER は錯基中のリガンドが中心原子に関して**第1圏** (first sphere) にあって直接中心原子と結合しているのに対し、この錯

化合物の他の残りの原子または基は第2圈 (second sphere) にあるとした。

一つの元素がいくつかの配位数を示すとき、その最大の配位数は特に重要な意義をもってくる。配位数とはこの最大配位数をいうと定義する人もある。一つの中心原子について配位数が定まれば、この数はリガンドの種類に関係しないのであるから (たとえば3価のコバルトは配位数が6と定められた)、多種の錯化合物の構造と立体配置はこの配位説をもとにはっきりと定めることができる。

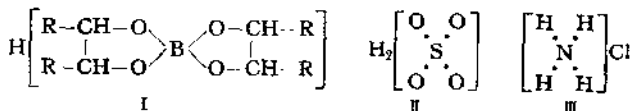
最大配位数を満たしている錯塩においても、その中心金属原子はなお副原子価力をもっているとし、他のリガンド (たとえば H_2O , NH_3 など) を引入れてその代

りに今まで結合していた陰性の基を第2圈へ迫出することができるとした。迫出された基は従ってイオン性をもつに至る。コバルトアンミン錯塩を例にとってこのような経過の一連を示せば、右のよう



ある。最初のトリクロロトリアンミンコバルトは CoCl_3 と 3NH_3 との付加物で、イオン性を持たない。すなわち第1圈中のリガンドのみより成る。このようなものを添合化合物 (Anlagerungsverbindung) といい、他の3例のように第2圈に基をもつイオン性の化合物を填入化合物 (Einlagerungsverbindung) という。

中心原子は必ずしも金属原子とは限らない。例えばホウ素については $\text{K}[\text{BF}_4]$ や I の化合物などが知られている。また硫酸 (II式) や塩化アンモニウム (III式) のような簡単な化合物も錯化合物として扱うこともできる。



以上配位説の概略を述べたのであるが、実はこの説にはリガンドの立体配置について重要な知見があり、錯塩の立体化学に大きな寄与をなしているのであるが、これについては後にまとめて述べることにする。

無機錯塩を主体とした WERNER の配位説はその後 P. PFEIFFER らによって有機分子化合物にまで拡大適用され、多種多様の錯化合物の諸性質、立体構造を説明するとともに、これらに整然たる秩序を与え、現代化学のこの方面における基盤を築いた。

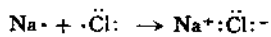
第2章 配位結合

2.1 化学結合

WERNER の配位説は副原子価や配位の概念をとり入れたが、化学結合の本質に触れることなく、いわば原子間結合の形式をととのえたものといえよう。LEWIS の八隅説など唱えられて化学結合も簡単な場合電子的に説明されるようになったが、さらに量子力学の発達により原子の電子的構造も明らかにされ、化学結合の本質についての考え方に著しい進展がみられるに至った。まず今後の説明のために、原子の電子配列を表 2.1.1 に掲げる。

化学結合にはイオン結合、共有結合、金属結合、配位結合の種類がある。このうち本書では最後の配位結合を特にとりあげて説明すべきであるが、関連があるから前3者についても一応簡単に触れることとする。

a) **イオン結合** Na 原子は K 殻に 2 個、L 殻に 8 個の電子が配置され、ともに満たされており、M 殻に 1 個の電子がある (表 2.1.1 参照)。この 1 個の電子は離れやすく、これを失うと安定なネオン型になるので、1 価の陽イオンになりやすい。また Cl 原子は M 殻に 7 個の電子を有し、あと 1 個電子がはいると安定な 8 個の電子配置を有するアルゴン型になるので、1 価の陰イオンとなりやすい。NaCl においては Na 原子は 1 個の電子を出し、Cl 原子は 1 個の電子をもらって、互いに静電的引力により結合している。このような結合がイオン結合 (ionic bond) である。



b) **共有結合** H_2 や O_2 のような単体分子における同種の原子どうしの結合や、有機化合物における炭素鎖の結合などは、前記のイオン結合のような静電的結合様式では説明できない。 H_2 分子においては、2 個の水素原子は各 1 個ずつ電子を出しあって、2 個の電子を含む共通の軌道を作り、それが両原子核を囲んで結合が起るものとされる。

表 2.1.1 原子の基準状態における電子配列

		K	L	M	N			K-M	N	O	P						
		1a	2a	3a	3d	4a	4p	1s-3d	4s	4p	4d	5s	5p	5d	5f	6s	6d
H	1	1						Rb 37									
He	2	2						Sr 38	2	6							
Li	3	2	1					Zr 40			1						
Be	4	2	1					Nb 41			2						
B	5	2	2					Mo 42			2						
C	6	2	2	1				Te 43			4						
N	7	2	2	2				Ru 44			5						
O	8	2	2	3				Rh 45			6						
F	9	2	2	4				Pd 46			7						
Ne	10	2	2	5					10		8						
Na	11	2	2	6				Ag 47									
Mg	12	2	2	6				Cd 48									
Al	13	2	2	3	1			In 49									
Si	14	2	2	3	2			Sn 50									
P	15	2	2	3	2			Sb 51									
S	16	2	2	4	2			Te 52									
Cl	17	2	2	4	2			I 53									
A	18	2	2	5	2			Xe 54									
		2	2	6	2	6											
K	19	2	2	6	2	6		Cs 55									
Ca	20	2	2	6	2	6		Ba 56									
Sc	21	2	2	6	2	6		La 57									
Ti	22	2	2	6	2	6		Ce 58									
V	23	2	2	6	2	6		Pr 59									
Cr	24	2	2	6	2	6		Nd 60									
Mn	25	2	2	6	2	6		Pm 61									
Fe	26	2	2	6	2	6		Sm 62									
Co	27	2	2	6	2	6		Eu 63									
Ni	28	2	2	6	2	6		Gd 64									
Cu	29	2	2	6	2	6	10	Tb 65									
Zn	30	2	2	6	2	6	10	Dy 66									
Ga	31	2	2	6	2	6	10	Ho 67									
Ge	32	2	2	6	2	6	10	Er 68									
As	33	2	2	6	2	6	10	Tm 69									
Se	34	2	2	6	2	6	10	Yb 70									
Br	35	2	2	6	2	6	10	La 71									
Kr	36	2	2	6	2	6	10										

		K-N	O	P				
		1s-4f	5s	5p	5d	5f	6s	6d
H	72	60	2	6	2		2	
He	73				3		2	
Li	74				4		2	
Be	75				5		2	
B	76	68			7		1	
C	77				9			
N	78				10			
O	79							
F	80	60	2	6	10		1	
Ne	81						2	
Na	82						2	1
Mg	83						2	2
Al	84	78					2	3
Si	85						2	4
P	86						2	5
S	87						2	6
Cl	88	60	2	6	10		2	6
A	89							
K	90							
Ca	91	60	2	6	10		1	2
Sc	92						2	6
Ti	93						1	2
V	94						2	2
Cr	95						4	1
Mn	96	78					5	1
Fe	97						6	1
Co	98						7	2
Ni	99						8	1
Cu	100	60	2	6	10		1	2
Zn	101						2	6
Ga	102						3	1
Ge	103						4	2
As	104						5	1
Se	105						6	2
Br	106						7	1
Kr	107						8	2
Rb	108	60	2	6	10		1	2
Sr	109						2	6
Y	110						3	1
Zr	111						4	2
Nb	112						5	1
Mo	113						6	2
Tc	114						7	1
Ru	115						8	2
Rh	116						9	1
Pd	117						10	2
Ag	118						11	1
Cd	119						12	2
In	120						13	1
Sn	121						14	2
Sb	122						15	1
Te	123						16	2
I	124						17	1
Xe	125						18	2
Cs	126						19	1
Ba	127						20	2
La	128						21	1
Ce	129						22	2
Pr	130						23	1
Nd	131						24	2
Pm	132						25	1
Sm	133						26	2
Eu	134						27	1
Gd	135						28	2
Tb	136						29	1
Dy	137						30	2
Ho	138						31	1
Er	139						32	2
Tm	140						33	1
Yb	141						34	2
La	142						35	1
Ce	143						36	2
Pr	144						37	1
Nd	145						38	2
Pm	146						39	1
Sm	147						40	2
Eu	148						41	1
Gd	149						42	2
Tb	150						43	1
Dy	151						44	2
Ho	152						45	1
Er	153						46	2
Tm	154						47	1
Yb	155						48	2
La	156						49	1
Ce	157						50	2
Pr	158						51	1
Nd	159						52	2
Pm	160						53	1
Sm	161						54	2
Eu	162						55	1
Gd	163						56	2
Tb	164						57	1
Dy	165						58	2
Ho	166						59	1
Er	167						60	2
Tm	168						61	1
Yb	169						62	2
La	170						63	1
Ce	171						64	2
Pr	172						65	1
Nd	173						66	2
Pm	174						67	1
Sm	175						68	2
Eu	176						69	1
Gd	177						70	2
Tb	178						71	1
Dy	179						72	2
Ho	180						73	1
Er	181						74	2
Tm	182						75	1
Yb	183						76	2
La	184						77	1
Ce	185						78	2
Pr	186						79	1
Nd	187						80	2
Pm	188						81	1
Sm	189						82	2
Eu	190						83	1
Gd	191						84	2
Tb	192						85	1
Dy	193						86	2
Ho	194						87	1
Er	195						88	2
Tm	196						89	1
Yb	197						90	2
La	198						91	1
Ce	199						92	2
Pr	200						93	1
Nd	201						94	2
Pm	202						95	1
Sm	203						96	2
Eu	204						97	1
Gd	205						98	2
Tb	206						99	1
Dy	207						100	2
Ho	208						101	1
Er	209						102	2
Tm	210						103	1
Yb	211						104	2
La	212						105	1
Ce	213						106	2
Pr	214						107	1
Nd	215						108	2
Pm	216						109	1
Sm	217						110	2
Eu	218						111	1
Gd	219						112	2
Tb	220						113	1
Dy	221						114	2
Ho	222						115	1
Er	223						116	2
Tm	224						117	1
Yb	225						118	2
La	226						119	1
Ce	227						120	2
Pr	228						121	1
Nd	229						122	2
Pm	230						123	1
Sm	231						124	2
Eu	232						125	1
Gd	233						126	2
Tb	234						127	1
Dy	235						128	2
Ho	236						129	1
Er	237						130	2
Tm	238						131	1
Yb	239						132	2
La	240						133	1

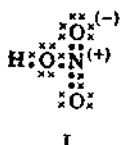
メタンにおいても同様で、CとHとが各1個ずつ電子を出しあって、2個の電子を含む共通の軌道をつくり、それが両原子核を囲んでいる。Cは8個の電子をもつNeに似た電子配列をとり、Hはその外側に2個の電子をもつHeに似た電子配列をとり、ともに安定化され同時に結合が起る。

このように互いに結合すべき両方の原子から1個ずつの電子が出て、それが1対となって共通の軌道を描き両原子を包むことによって結合するような結合様式を、共有結合 (covalent bond) という。また両方の原子から出た電子が1対となって共通の軌道を描くことを、電子の配合という。従っていいかえれば、共有結合は、相手のない電子すなわち**不對電子** (unpaired electron) どうしの配合によって原子間に生ずる結合であるといってもよい。

c) 金属結合 金属の内部において金属原子どうしの間にはたらく結合である。これは各金属原子の原子価電子の電子雲が金属原子相互間の空間全般にわたってひろがっており、その中で配合が行われているもので、共有結合には方向性があるが、この結合には方向性がない。

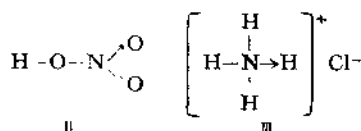
d) 配位結合 Cは不對電子が4個あり、それが結合している際は4対の共有結合をなし、化合にあずからない電子対はない。ところがNにおいては原子価電子が5個あって、そのうち3個は不對電子で他の原子と3対の共有結合をなすのであるが、残りの2個は対をなしていて通常の共有結合をしない。このような電子の対を**非共有電子対** (unshared electron pair) または**孤電子対** (lone pair) という。Nが通常の3価の原子価を表わす場合は、非共有電子対は結合にあずからないが、錯塩におけるリガンド中に存在するNにおいては、これがNから中心金属原子に供給されて結合が行われる。しかしここでは複雑な配位化合物についての説明はあともわしにして、簡単な HNO_3 や NH_4Cl においても同様な結合が行われているから、まずこれを例にとることとする。

HNO_3 の各原子間の結合の有様は I のように表わされる。すなわちこの式の OH と下の O とは共有結合をなすが、上の O は N から電子を供給されて結合している。この結合の仕方は、O が N から電



子1個をもらい、それがOの不対電子として働きNの不対電子と結合すると説明することができる。こうして電子がNからOへ移動し、Nは+にOは-に分極されることになるが、本質は共有結合である。このような結合様式を**半極性結合** (semipolar bond) または**配位結合** (co-ordinate bond) という。これを示すのに、電子を与えた原子すなわち**給体** (donor)

からこれを受けた原子すなわち**受体**(acceptor)に向う矢印を用いる(Ⅱ)。NH₄Clの場合(Ⅲ)も同様である。



2.2 配位化合物の構造式

つぎにコバルトアンミン錯塩を例にとる。トリクロロトリアンミン-コバルト
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ においては、 NH_3 の N は給体となり、Co 原子は受体となり、前に
 副原子価を用
 いて書いた式

$$\left[\begin{array}{ccc} \text{H}_3\text{N} & & \text{Cl} \\ \text{H}_3\text{N} \nearrow & \text{Co} & \searrow \text{Cl} \\ \text{H}_3\text{N} \nearrow & & \text{Cl} \end{array} \right]$$

I

$$\left[\begin{array}{ccc} \text{H}_3\text{N} & & \text{Cl} \\ \text{H}_3\text{N} \nearrow & \text{Co} & \searrow \text{Cl} \\ \text{H}_3\text{N} \nearrow & & \text{NH}_3 \end{array} \right] \text{Cl}$$

II

$$\left[\begin{array}{ccc} \text{H}_3\text{N} & & \text{NH}_3 \\ \text{H}_3\text{N} \nearrow & \text{Co} & \nwarrow \text{NH}_3 \\ \text{H}_3\text{N} \nearrow & & \text{NH}_3 \end{array} \right] \text{Cl}_3$$

III

(§1.2 参照)

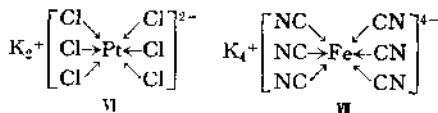
に相当するⅠができる。またジクロロテトラアンミン-コバルト(Ⅲ)クロリド $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ およびヘキサアンミン-コバルト(Ⅲ)クロリド $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ も同様に、それぞれⅡおよびⅢで表わされる。しかし最後のⅢは問題にならないが、ⅠおよびⅡにおいては Co と Cl とがすでに結合していて、それに NH_3 が N 原子で Co 原子に配位結合したものとして錯塩を組立てたのであるが、元来は Co^{3+} なるコバルトイオンに Cl^- なるイオンや NH_3 が結合して、すなわち配位して、できたものであるから、

Ⅳ
Ⅴ

これらは IV, V で表わしてもよいわけである.

前にのべた $K_2[PtCl_6]$ (§ 1.2 参照) についても、同様な意味で Pt^{4+} イオンに Cl^- イオン 6 個が配位した VI ができ上

$K_4[Fe(CN)_6]$ は VI で表わされる。



このように一般に配位結合においては給体と受体との間に電子のやりとりが行われた上で結合することが特徴となっており、このような結合が配位化合物に普遍的にみられるので、配位結合なる名もこれに由来して名づけられたものである。従って錯化合物の特徴も配位結合にあるといえることができる。ところでこのようにして配位結合で結ばれてしまった状態をみると、これは結局共有結合にほかならないのである。WERNER の配位説のところで述べたように、この結合を副原子価として点線で表わしたり、また上にのべたように矢印であらわしたりしても、結局それは錯塩形成の組立ての手順、手続きなどを表わす目印のようなものである。それも確かに便利であり必要なこともあるから、実際そのような式が今日最も普通に用いられており、それは結構なのであるが、錯塩の成立ちや結合の手順などを特に考慮したり強調したりする必要がない場合は、むしろこれらを一様に共有結合として取扱って表わした方がすっきりしてよい場合もある。今まで述べた配位化合物の数例をこの

$$K_2 \left[\begin{array}{ccc} Cl & & Cl \\ & \diagdown & / \\ & Pt & \\ & / & \diagdown \\ Cl & & Cl \end{array} \right]$$

Ⅷ

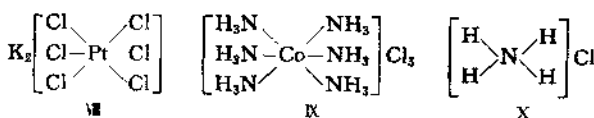
$$\left[\begin{array}{ccc} H_3N & & NH_3 \\ & \diagdown & / \\ & Co & \\ & / & \diagdown \\ H_3N & & NH_3 \end{array} \right] Cl_3$$

Ⅸ

$$\left[\begin{array}{ccc} H & & H \\ & \diagdown & / \\ & N & \\ & / & \diagdown \\ H & & H \end{array} \right] Cl$$

X

ような主旨での式で表わせば Ⅷ、Ⅸ、X



2.3 配位数

すでに § 1.2 で述べたように、配位数は WERNER の配位説の重要な概念となっている。これはある中心金属がリガンドを結合して錯化合物をつくる際の原子価とみなすことができる。従って配位数をもとにして錯化合物の化学構造式が定められるが、さらにその化合物の立体構造を論ずる根本となってくる。また配位の概念はその後結晶構造の中にもとり入れられて、従来よりもさらに拡張された概念となった。中心原子はある特定の配位数をもつとともに特定の原子価角をもつのであって、リガンドの大きさや形も関係をもつけれども、立体構造の根本をなす

ものはなんといっても中心原子の特性である。しかし立体構造についてはのちに述べることにする。

現在知られている配位数は、WERNER をはじめとして多数の化学者により、おもに無機錯塩およびエチレンジアミン、シュウ酸基などをリガンドとする錯塩について、分析を行なったり、化学的および物理的性質をしらべたりして定められたものである。たいていの金属は一定の原子価状態で一定の配位数をもつ (Pt^{II} は 4, Pt^{IV} は 6)。しかし幾種かの配位数をもつものもかなりある。表 2.3.1 に諸金属 (非金属も含む) の配位数をかかげる。金属の主原子価も、必要なものには付記してある。この表でみられるように、配位数 4 および 6 は最も普通で、2 および 8 もあり、ここには記載していないが、そのほか 3, 5, 7, 9 および 12 の配位数も知られている。

表 2.3.1

配位数	2	2 または 4	4	4 または 6	6	8
元 素	Cu^{I}	Ag^{I}	Li Be Ag^{II} Hg^{II} Na Pd^{II} Au^{III} K Pt^{II} Zn^{II} B Cu^{II} Cd^{II}	Co^{II} Ni^{II}	Rb Sr Cr^{III} Fe^{III} Rh Pt^{IV} Cs Ba Mn^{II} Ru Ir Al Mg Ra Mn^{III} Os Ni^{IV} Si^{IV} Ca V Fe^{II} Co^{III} Pd^{IV} Sn^{IV}	Pb^{IV} Zr Mo W

アルカリ金属およびアルカリ土金属は安定な錯塩をつくりにくいから、配位数もはっきり定めにくい。これらの金属イオンは水の分子と会合する傾向すなわち水和の傾向が強いために、水溶液中では安定な錯塩をつくらないのである。一つハイオンに水溶液中で水和している水分子の数は、配位数に当るわけではない。結晶性の水化物の組成すなわち結晶水の量を調べることによって、アルカリ金属およびアルカリ土金属の結晶状における配位の状況はかなり調べられている。結晶水の数がそのまま配位数に当るわけではなく、ある場合は結晶水の一部は単に結晶の中の空けきを満たす役目をしているだけで、リガンドとして結合していない場合もある。しかし結晶構造の研究によって、結晶格子中における水分子の結合状態、金属の配位数がかなり明らかにされている (§3.2 参照)。

Li に配位数 3 の錯塩 $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_3]\text{X}$ も記されている。しかしこれも結晶格子中では $3\text{H}_2\text{O}$ は 2 個の Li に共有されており、 Li を $6\text{H}_2\text{O}$ が囲んだ形であることが知られた。

Cu についても従来種々の配位数が与えられている。 Cu^{I} は表 2.3.1 には配位数 2 とされ