LiCl-KCl 共融塩中における Ru(III) および Rh(III) の吸収スペクトル*

鈴木 進** 田中 絃一**

Shin Suzuki and Koichi Tanaka : Absorption Spectra of Ru(III) and Rh(III) in the Fused LiCl-KCl Eutectic. The absorption spectra of Ru(III) and Rh(III) in the fused LiCl-KCl eutectic were measured in the spectrum range from 43000 to 10000 cm^{-1} at various temperatures between 400° and 600°C.

At 400°C, the peak positions of Ru(III) were found at 28700, 24700, and 18300 cm^{-1} , and the Rh(III) at 38800, 23500, and 18400 cm^{-1} . In the d-d transition bands, 18300 cm^{-1} in Ru(III) and 23500 and 18400 cm^{-1} in Rh(III), both bathochromic and hyperchromic effects were observed to increase with increase in temperature. From the comparison of the above results and the absorption spectra of Ru(III) and Rh(III) in an aqueous solution of high chloride concentration, the species of Ru(III) and Rh(III) present in this solvent are assumed to be $[\text{RuCl}_6]^{3-}$ and $[\text{RhCl}_6]^{3-}$.

(Received July 7, 1969)

I. 緒 言

塩化物系融解塩中において遷移金属イオンは塩素錯イオンを生成し易く、またその周囲を塩素イオンのみで占められているため、吸収スペクトル法によって金属イオンの酸化状態および配位構造の推定が容易に行なえる。とくに白金族元素など、多くの原子価状態を有し水溶液系で錯形成速度のおそい遷移金属イオンに関して、融解塩は優れた溶媒の一つである。

著者らは LiCl-KCl 共融塩中における Ru および Rh の各酸化状態について検討した結果、この共融塩中で Ru(III) および Rh(III) が最も安定であることを確かめた。したがって本報では LiCl-KCl 共融塩中における Ru(III) および Rh(III) の溶存イオン種について吸収スペクトルによって検討し、若干の知見を得たので報告する。

II. 実験方法

吸収スペクトルの測定は、高温セル室⁽¹⁾を付属した日立 EPU-2 A 型分光光光度計を使用して行なった。この高温セル室を使用することによって、300°~890°C 間の任意の温度での測定が可能である。

RuCl_3 は Ru 粉末(三津和化学製 99.9%)を塩素ガスと反応させて得た⁽²⁾。この塩は Ru(IV) を含んでいると思われる。 Na_3RhCl_6 は Rh 粉末(三津和化学製 99.9%)を過剰の NaCl と混合し塩素ガスを通じて焙焼して得た。過剰の

NaCl の存在はこの場合の塩化物系共融塩中における吸収スペクトルに影響を与えない。LiCl および KCl は和光純薬特級製品を使用した。

Ru(III) および Rh(III) 溶液の調製は Fig.1 に示した融解セルを用いて行なった。この融解セルは直径 20 mm の石英ガラス管に 100 メッシュのフィルターを有し、さらに下方に光路長 10 mm の石英ガラス製吸収セルを接続してある。LiCl-KCl 共融塩は次のように調製した。すなわち真空デシケーターで 1~2 週間乾燥した LiCl(59 モル%) および KCl の適量をすばやく融解セル内のフィルター上にとり、このセルを電気炉に入れる。融解セル内部の空気をアルゴンガスで置換したのち、ガス導入管より塩素ガスを導入しつつ温度をゆっくり上昇させてこれらの塩を融解

Fig.1 Apparatus used for the preparation of fused salt solution

1: fritted disk, 2: absorption cell, 3: joint, 4: sample inlet, 5: gas inlet, 6: gas outlet, 7: to vacuum pump

** 東北大学金属材料研究所 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

* 1968 4 月日本化学会第 21 年会で講演

(1) 鈴木, 田中: 金属学会誌, 32(1968), 470.

(2) M.A.Hill and F.E.Beamish: J.Amer.Chem.Soc., 72(1950), 4855.

し、既報⁽¹⁾にしたがってこの共融塩を精製した。精製後の共融塩に RuCl_3 を入れると暗緑色の溶液が得られるが、次第に黒色沈澱と透明な液に分かれる。この沈澱は RuCl_3 中に含まれる微量水分の作用によって生じた RuO_2 と考えられる。この溶液に塩化水素ガスを導入して黒色沈澱を溶解させ Ru(III) 溶液を得た。得られた Ru(III) 溶液にアルゴンガスを通じて溶存している塩化水素ガスを追い出したのち、ガス排出管のコックを閉じ、真空ポンプで融解セル内を減圧にすることによって共融塩溶液をろ過して吸収セルに移し、細管部で溶封する。この吸収セルをあらかじめ所定の温度に設定してある高温セル室に移し、しばらく放置したのち吸収スペクトルを測定した。Rh(III) 溶液は精製した共融塩に Na_3RhCl_6 を溶解させて得た。以後の操作は Ru(III) の場合と同様に行なった。Ru(III) および Rh(III) の分子吸光係数は、測定後の試料溶液を固化したのち秤量し、それぞれ岡ら⁽³⁾ および Ayres ら⁽⁴⁾ の方法で光度定量して得た Ru および Rh の濃度から求めた。

III. 結 果

Ru(III) の共融塩中における吸収スペクトルを Fig. 2 に、Rh(III) については Fig. 3 に、それぞれ濃塩酸溶液中にお

Fig. 2(a) Ultraviolet absorption spectra of Ru(III) in fused LiCl-KCl eutectic
1: 400°C, 2: 500°C, 3: 600°C,
4: 12 M HCl at 20°C

Fig. 2(b) Visible absorption spectra of Ru(III) in fused LiCl-KCl eutectic
1: 400°C, 2: 500°C, 3: 600°C,
4: 12 M HCl at 20°C

ける吸収スペクトルとともに示した。吸収極大の位置および分子吸光係数は Table 1 に示した。400°C で Ru(III) は 18.3 kK (1 kK: 1000 cm^{-1}) および 28.7 kK に吸収極大を、24.7 kK 付近に肩を有する吸収スペクトルを与える。温度の上昇にともなって 18.3 kK の吸収帯は低エネルギー側に

Fig. 3(a) Ultraviolet absorption spectra of Rh(III)
1: LiCl-KCl eutectic at 400°C,
2: 12 M HCl at 20°C

Fig. 3(b) Visible absorption spectra of Rh(III) in fused LiCl-KCl eutectic
1: 400°C, 2: 500°C, 3: 600°C,
4: 12 M HCl at 20°C

Table 1 Molar absorptivity and wave number of maximum absorbance

Metal ion	Solvent	ν	ϵ	ν	ϵ	ν	ϵ
Ru(III)	conc. HCl soln.	19.2	56	25.8 _{sh}	720	28.7	3000
	400°C	18.3	106	24.7 _{sh}	860	28.7	2300
	Melt 500°C	18.1	118			28.7	2270
	600°C	17.9	130			28.7	2240
Rh(III)	conc. HCl soln.	19.3	102	24.3	84	39.3	25500
	400°C	18.4	168	23.5 _{sh}	137	38.8	
	Melt 500°C	18.2	178				
	600°C	18.0	190				

ν : wave number ($\times 10^{-3}$)

ϵ : molar absorptivity

sh: shoulder

(3) 岡, 加藤: 日本化学雑誌, **84** (1963), 56.

(4) G.H. Ayres, B.L. Tuffly and J.S. Forrester: Anal. Chem., **27** (1955), 1742.

移動し分子吸光係数は増加するが、28.7 kK の吸収帯の位置はまったく変動せず分子吸光係数は減少している。また 24.7 kK 付近の吸収帯は漸次低エネルギー側に移動している。

Rh(III) は 400°C で 18.4 kK, 23.5 kK および 38.8 kK にそれぞれ吸収帯を有する。温度の上昇にともなって 18.4 kK の吸収帯は低エネルギー側に移動し分子吸光係数は増加する。23.5 kK の吸収帯は 500°C 以上では溶媒の吸収が著しく強くなるため観測不可能であった。

IV. 考 察

温度の上昇にともなう吸収帯の変化は吸収帯の性質に依存している。すなわち LiCl-KCl 共融塩中における Ni(II)⁽⁵⁾ などの吸収スペクトルで示されているように、遷移金属イオンの電荷移動遷移による吸収帯は錯体の構造の変化あるいは配位数の変化の影響を顕著に受けないが、d-d 遷移による吸収帯はこれらの変化の影響を顕著に受け吸収帯の位置および形は大きく変化する。また配位数および錯体の構造に変化のない場合においても、温度の上昇にともなって中心金属イオンと配位子間の平衡核間距離が増加して著しい D_q の減少をとまう。したがって温度の上昇による d-d 遷移の吸収帯の低エネルギー側への移動の大きさは、配位子との相互作用の影響の小さい電荷移動遷移による吸収帯の移動に比べて大きいものと考えられる。

Ru(III) の 28.7 kK の吸収帯および 24.7 kK 付近に肩を有する吸収帯、また Rh(III) の 38.8 kK の吸収帯は電荷移動遷移によるものと思われる。Ru(III) の 28.7 kK の吸収帯は温度の上昇によって吸収極大の位置に変化はなく、また濃塩酸溶液中の対応する吸収帯と比較してもその位置はまったく変動していない。これはこの吸収帯が非結合性軌道間の電荷移動遷移によるものであり⁽⁶⁾、錯体の基底および励起状態における平衡核間距離はほとんど等しく、したがって温度の上昇による基底状態の振動定数の変化の大きさと励起状態のそれとはほとんど等しいために、吸収極大の位置が変化しないものと考えられる。次に 24.7 kK 付近の吸収帯は 28.7 kK の吸収帯と同様に非結合性軌道間の禁制された電荷移動遷移によるものと考えられている⁽⁶⁾。この吸収帯は濃塩酸溶液中の対応する吸収帯に比べて低エネルギー側に移動しているが、共融塩中 400°~600°C 間における吸収帯の移動については不明瞭である。濃塩酸溶液と共融塩中における吸収帯の位置の変化は、この吸収帯が 28.7 kK の吸収帯とは性格の異なる電荷移動遷移によるためか、あるいは d-d 遷移⁽⁷⁾ によるためであろう。Rh(III)

の 38.8 kK の吸収帯は配位子の π 軌道から反結合性 e_g 軌道への電荷移動遷移によるものであり、この場合中心金属イオンと配位子間の平衡核間距離は基底および励起状態で相違していると考えられる。したがって温度の上昇による基底状態の振動定数の変化の大きさと励起状態のそれとは相違し、この相違が振動定数の相違する軌道間の遷移に影響するため、濃塩酸溶液および共融塩中における吸収極大の位置が変化すると考えられる。

共融塩中における Ru(III) の 18 kK 付近の吸収帯、また Rh(III) の 18 kK 付近および 23.5 kK 付近に肩を有する吸収帯は、それぞれ吸収強度と位置からみて d-d 遷移によるものである。これらの吸収帯は温度の上昇にともない深色および濃色効果を示すが、その変化の程度は小さく温度変化に比例しており、さらに吸収帯の形に大きな変化は認められない。したがって共融塩中における Ru(III) および Rh(III) の配位構造は、この温度範囲において大きく変化していない。

融解塩中における遷移金属イオンのイオン種を吸収スペクトルから考察する場合は、d-d 遷移による吸収帯を固体あるいは溶液中の対応する吸収帯と比較することによって検討される。

Ru(III) の共融塩中で 18.3 kK (400°C) に吸収極大を有する吸収帯は濃塩酸溶液中の 19.2 kK の吸収帯に対応する。共融塩中におけるこの吸収帯の温度の上昇にともなう変化およびこれら両溶媒中におけるこの吸収帯の類似性からみて、Ru(III) は共融塩中において濃塩酸溶液中⁽⁷⁾ と同様に RuCl_6^{3-} として溶存しているものと考えられる。

LiCl-KCl 共融塩中 (450°C) における Rh(III) のイオン種については、Ogilvie ら⁽⁸⁾ が塩素橋を有する多量体の存在を、また Dickinson ら⁽⁹⁾ は濃塩酸溶液中と同様⁽¹⁰⁾ に RhCl_6^{3-} の存在を、それぞれ吸収スペクトルから推定している。この見解の相違は、濃塩酸溶液中の 24.3 kK に吸収極大を有する吸収帯が共融塩中で存在するか否かにある。著者らは、Rh(III) のより高エネルギー側の吸収強度の大きい電荷移動遷移による吸収帯が、温度の上昇によって広がり濃塩酸溶液中の 24.3 kK の吸収帯に対応する共融塩中の吸収帯をおおいかくすものと考え、これまでの報告に比べてより低い温度 (すなわち電荷移動遷移による吸収帯の広がり小さい) で吸収スペクトルを測定した。その結果、400°C で Rh(III) は 23.5 kK 付近に吸収帯を有していることがわかった。500°C では高エネルギー側の吸収帯の広がりのためにこの吸収帯は観測出来ない。400°C の 23.5 kK および 18.4 kK の吸収帯の相対的な吸収強度および吸収帯の位置からみて、これらの吸収帯は濃塩酸溶液中の 24.3 kK およ

(5) C.R.Boston and G.P.Smith : J.Phys. Chem., **62** (1958), 409.

(6) C.K.Jørgensen : *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes*, Pergamon Press, London, (1962), 146.

(7) C.K.Jørgensen : Acta Chem. Scand., **10**(1956), 518.

(8) F.B.Ogilvie and O.G.Holmes : Can. J.Chem., **44** (1966), 447.

(9) J.R.Dickinson and K.E.Johnson : Can. J.Chem., **45**(1967), 1631.

(10) C.K.Jørgensen : Acta Chem. Scand., **10**(1956), 500.

び 19.3 kK の吸収帯にそれぞれ対応する。したがってこれら両溶媒中における吸収スペクトルの類似性から, Rh(III) は共融塩中においても RhCl_6^{3-} として溶存しているものと推定される。

V. 結 言

LiCl-KCl 共融塩中において Ru および Rh は III 価の状態でも安定であり, 共融塩中におけるこれらの金属イオンの配位構造について考察し, それぞれ RuCl_6^{3-} および RhCl_6^{3-} として存在するものと推定した。Ru(III) の非結合性軌道間の電荷移動遷移による吸収帯群の共融塩中における挙動は注目すべきものであり, この挙動は Ru(III) の場合のみでは考察し難い。したがってこれらの吸収帯群については, 比較的低エネルギー側に Ru(III) と類似の吸収帯

群を有する Os(IV) および Ir(IV) などの共融塩中における吸収スペクトルの測定によってさらに明確な考察が出来るものとする。

Ru(IV) は共融塩中で酸化物を生成し易く不安定であり, また濃塩酸溶液中で安定な種, $\text{Cl}_5\text{RuORuCl}_5^{4-}$, は高温状態では分解され易いように思われる。したがって融解塩中における Ru(IV) の塩素錯イオンについて検討する場合は, H_2O および OH^- などを含まない塩を融解塩に溶解するか, あるいはさらに低融点の融解塩で検討する必要がある。また共融塩中で Ru(III) を水素還元した場合 Ru(O) が得られる。したがって Ru(II) について研究するためには, さらに低融点の融解塩を用いるか, あるいは還元方法を考慮する必要がある。