1965年8月

— 総 合 論 文 —

白金化合物に見られる金属間結合と1個の基を通して働く金属間相互作用

(昭和40年5月12日受理)

山 田 祥 一 郎†

白金化合物中にはそれを構成する錯基から予想されるものとはいちじるしく違った色を示す化合物が少なくない。それらのうち(1) 金属-金属結合を含むもの、および、(2) 1個の基またはイオンを橋渡しとして2個の金属イオンの間に相互作用のあるもの、を取り上げ、その結合ならびに構造を主として結晶吸収スペクトルおよび二色性に基づいて考察した。白金と同じ族のパラジウムおよびニッケルについても、対応する化合物を白金と比較した。マグヌス塩型化合物、 $[MA_4][MX_4]$ (ただし、 $M=Pd, Pt$; $X=Cl, Br$; $A=アミン$)、およびテトラシアノ白金(II)錯塩中には $Pt-Pt$ 結合、 $Pd-Pd$ 結合あるいは $Pt-Pd$ 結合を持つと思われる化合物があることを推定した。いわゆる見かけ上3価の安定な白金化合物はその大部分が $\cdots Pt^{II}\cdots X-Pt^{IV}-X\cdots Pt^{II}\cdots$ のような連鎖構造(chain structure)を持つものであり、また、金属銅状の化合物(シアノ白金化合物およびシュウ酸白金化合物)もおそらくそれと類似した連鎖構造を持つことを推定した。これらの特異な結合をつくるための条件についても考察を加えた。

本研究は著者および共同研究者が行なってきた“遷移金属の配位化学”の研究のうち、“異常な色を持つ白金錯化合物”に関する研究の現在までの成果をまとめたものである。本報文の中には未発表の結果もかなり含まれているが、それらを独立の報文として別に発表するよりもこの総合論文中にまとめて記載した方が適当と考えたので、共同研究のものもこの報文中に取り入れて報告することとした。本文中、脚注として共同研究者名を記した部分がそれにあたるもので、その部分は原著と考えていただきたい。

白金の原子価は2価と4価とがもっとも普通である。白金(IV)イオンは d^6 電子構造を持ち、もっぱら6配位八面体構造をとる。これに対して、白金(II)イオンは d^8 構造を持ち、4配位平面構造を強く要求し、平面から明らかにゆがんだ構造をとる例は立体的条件でそれが要求されるとき以外には見られないし、また、4をこえる配位数、たとえば5および6を取ることもきわめてまれである。白金のこのような単核錯体の電子スペクトルは配位子場理論の立場から理解が進んできている。しかし、比較的に取り扱いが簡単である強固な単核錯体の他に、もっと複雑な多核錯体が知られており、また、化合物によっては温度、溶媒、状態などによって構造変化が起る場合もある。たとえば、白金化合物には固体と溶液とでははなはだしく色が異なるものがある。また、その成分錯体から単純な考え方で予想するのとまったく違った色を持つものがある。あるいは、見かけ上3価の白金を含む色の濃い化合物がある。これらにおいては、構造とか結合の点で特別のことが起っている可能性が大きく、無機化学における重要な問題が含まれているように思われる。

このような問題を研究する方法には種々の物理化学的方法があ

るが、以前からしばしば利用されそして成果がおさめられているものに分光化学的方法と磁気化学的方法がある。著者が取り上げた型の白金化合物の構造と結合に関する研究には、後で述べるように分光化学的方法が非常に有効であることがわかったので、主としてその方法(とくに電子スペクトル)による研究に力を注いできた。

多くの金属錯化合物では溶液と結晶とで吸収スペクトル、ことに、 $d-d$ 転移による配位子場吸収帯についての差違は小さい。溶液中で溶媒分子が配位子との水素結合を通して、あるいは熱運動によって、錯体の吸収スペクトルにおよぼす効果や、結晶中で錯体を取りまくイオンによる静電的效果は、配位子場吸収帯(ligand field absorption band)に関していえば2次的な変化を引き起すのみで、本質的な変化をもたらすものではない。これに反して、結晶と溶液とで配位数あるいは配位構造に差違のあるものではスペクトルの相違ははるかに大きい。溶媒分子の金属に対する配位は、しばしば見られる例である。その他の例として、溶液中で主として単核錯体として存在しているが固体ではそれらがなんらかの方法で会合して多核錯体が形成される場合あるいはその逆の場合がある。固体中での多核錯体の形成によって、溶液中ではばらばらであった錯体中の金属間に相互作用を生じるならば、固体と溶液とのスペクトル(および他の物性)の差違は益々大きくなる。つぎの三つの場合がそのおもなものである。(1) 金属-金属結合(Metal-metal bond)を持つもの、(2) 1個の基あるいはイオンが橋渡しになって2個の金属イオン間に相互作用が見られるもの、および、(3) 2個またはそれ以上の基やイオンが橋渡しになって2個の金属イオンがつながっているもの。

白金では(3)の場合は一般に余り大きい影響を与えない。(2)の場合には金属イオンがすべて同等であると考えられるときと同等でないときの二つの場合があり、白金では後者の例が多い。この論文では上にあげた中の(1)と(2)とについて多数の金属錯化合物

† Shoichiro YAMADA 大阪大学教養部化学教室、豊中市紫原

1) たとえば、F. G. Mann, *J. Chem. Soc.* 1926, 482; S. Yamada, H. Nishikawa, K. Yamasaki, *Bull. Chem. Soc. Japan* 36, 483(1963) など。

を用いて検討した研究結果を報告する^{2)~4)}。

1 金属-金属結合を持つ化合物

1.1 マグヌスの緑色塩および対応する臭素の錯塩

無色の $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 水溶液と赤色の $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ 水溶液とを混ぜると、ただちに難溶性の緑色化合物、 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ が針状結晶として沈殿してくる。これは古くからマグヌスの緑色塩 (Magnus's green salt) として知られている⁵⁾。しかし、その成分の錯陽イオンおよび錯陰イオン (たとえば、塩化物およびアルカリ金属塩) は固態でも水溶液でもそれぞれ無色および赤色であり、マグヌス塩結晶の緑色はその成分から簡単に予想されるものとは異なっており、その意味で異常といえる。この問題は古くから多くの研究者の関心を集めてきたが長い間未解決であった。

1932 年に Cox らはマグヌスの緑色塩の結晶構造について X 線回折法によって研究を行なった⁶⁾。その結果によると、成分錯イオンはすべて平面構造を持ち、結晶内でその平面錯イオンが交互につみ重なるように配列している。錯基平面は結晶の c 軸に垂直であり、中心の白金イオンは c 軸方向に一直線上にならび、Pt-Pt 距離は $3.25 \text{ \AA}$ である (図 1)。しかし、Cox らはこの化合物の異常な色の原因については、隣接した錯イオン中の塩素とアンモニアとの相互作用をあげたのみで、はっきりした議論を行っていない。

図 1 金属-金属結合を持つ $[\text{PtA}_4][\text{PtX}_4]$ 型化合物中の構造

1949 年に著者らはこの問題を取り上げ、分光化学的方法を用いて研究を行なった。その結果、マグヌスの緑色塩結晶の電子スペクトルが非常に変わっていることが見いだされた⁶⁾⁷⁾。すなわち、マグヌス塩結晶はその成分イオン単独では見られない新しい吸収帯を長波長部に示し、また、その新しい吸収帯は錯基平面に垂直な方向において、錯基面に平行な方向よりもずっと強く

あらわれる (図 2)。この吸収帯はあとに述べるように Pt^{2+} 内の $d-d$ 電子転移に基づくものであるが、上述の測定結果は錯イオンが外部から効果を受けており、その効果は錯基面に対して垂直方向におよぼされていることを示している。この効果が隣接錯イオンの塩素とアンモニアとの間の相互作用 (たとえば、水素結合) によるものと考えると、スペクトルの大きい変化を説明することができない⁸⁾。こうして、結晶のスペクトルの研究結果および結晶構造をも考慮に入れた配位化学的な考察から、マグヌスの緑色塩結晶中では白金イオン間に弱い結合が存在していることが結論された⁶⁾⁷⁾。この種の金属間結合は最初に提唱された頃には余り familiar なものではなかった。マグヌスの緑色塩の結晶構造については、後に、1957 年に詳細な X 線の研究がふたたび行なわれたが⁹⁾、構造は本質的には Cox らの結果と大体同じである。ただ、原子間距離の正確な値が決定され、構造の細部についての訂正がなされた。

c 軸方向の偏光による吸収は z 吸収に、 c 軸に垂直方向の偏光による吸収は xy 吸収に対応する

図 2 可視紫外吸収スペクトル

上の実験で $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ のかわりに褐赤色の $\text{K}_2[\text{PtBr}_4]$ の水溶液を使用すると、ただちに $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtBr}_4]$ であらわされる緑色の針状結晶が沈殿する。この色はマグヌス塩と同じように、その成分の色から考えると異常である。この化合物の結晶吸収スペクトルや二色性も成分錯イオン単独のときとくらべて異常でありその特徴もマグヌス緑色塩のときとよく似ている⁷⁾。 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtBr}_4]$ の結晶構造はまだ明らかではないが、おそらくマグヌス塩と似ており、色の原因も同じであろうと推定された。結晶二色性の研究からつぎのように結論された⁷⁾。 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtBr}_4]$ の緑色結晶中ではマグヌス塩結晶中と同様に、平面構造の成分錯イオンがその錯基面を平行にしてつみ重なるように並んでおり、かつ、錯基の中心にある白金イオンは結晶の c 軸 (針軸) 方向に並ん

2) S. Yamada, "Essays in Co-ordination Chemistry" (W. Schneider, G. Anderegg, R. Gut 編) Birkhäuser Verlag, Basel (1964) p. 140.

3) S. Yamada, R. Tsuchida, *Ann. Rep. Fac. Sci. Osaka Univ.* **4**, 79 (1956).

4) S. Yamada, *Ricorea Scientif.* (1965) 印刷中.

*1 緑色の化合物の他に、まったく同じ式であらわされる赤色の化合物が知られている。しかし、赤色化合物の生成条件は余り明確ではなく、成分錯イオンを含む水溶液を室温付近で混ぜると通常緑色化合物のみが沈殿として得られる。

5) E. G. Cox, F. W. Pinkard, W. Wardlaw, G. H. Preston, *J. Chem. Soc.* **1932**, 2527.

6) 山田, 植田, 日化 **70**, 142 (1949).

7) S. Yamada, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 1579 (1951).

*2 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ および $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ の吸収スペクトルがまわりのイオン (K^+ や Cl^-) や分子の静電的影響や、水素結合によって大きい変化を受けないことは、たとえば、水溶液のスペクトルと結晶スペクトルとがほとんど相違しないことから明らかであるし、また一般の Werner 型錯塩についての測定からも確かめられている。

8) M. Atoji, J. W. Richardson, R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 3017 (1957).

でいる。白金イオン間には弱い結合があり、これが、異常とも思われる色の起因である。]

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ および $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtBr}_4]$ の緑色の針状結晶は c 軸方向の偏光によって(錯面に垂直方向)濃緑色、そして c 軸に垂直な方向の偏光によってほとんど無色である。

1.2 マグヌスの緑色塩にあらわれる吸収帯

マグヌスの緑色塩は成分錯イオン単独ではあらわれない新しい吸収帯を長波長側 ($16.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$) に示すが、この吸収帯の性格を理解するには成分錯イオン単独のときに見られる吸収帯を十分に理解しておく必要がある。

$\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ や $\text{K}_2[\text{PtBr}_4] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ は結晶状態および水溶液中で可視部から近紫外部にわたって吸収帯を示すが、これらは配位子場吸収帯(ligand field absorption band)で Pt^{2+} の d 電子の転移に由来することは明らかである。しかし、吸収帯の帰属について最終的にはまだ意見の不一致が残されている。 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 中の Pt^{2+} の d 軌道のエネルギー準位についてはおもなものとして二通りの説がある(図3)*3。 d_{z^2} が一番下にあるとするのは Chatt, Orgel らであり⁹⁾、一方、 d_{xy} と $d_{x^2-y^2}$ の間に d_{z^2} をおくのは Fenske, Martin らである¹⁰⁾。いずれにしても $[\text{PtX}_4]^{2-}$ (ただし、 $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) の可視部の吸収帯は下にある d 軌道から一番上にある空いた $d_{x^2-y^2}$ 軌道への電子転移に対応する。長波長側の吸収帯、たとえば $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ では $17.7 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ($565 \text{ m}\mu$) および $21 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ($476 \text{ m}\mu$) の吸収帯は基底状態 $^1A_{1g}$ から励起状態の中の三重項、たとえば、 $^3A_{2g}$ および 3E_g への転移(すなわち、スピン禁制転移)に、それ以外は一重項 $^1A_{2g}$ 、 1E_g 、 $^1B_{1g}$ などへの転移(スピン許容)に対応すると考えられてきたが^{9,10)}、最近では長波長側の吸収帯も一重項への転移によるとする説もあらわれている。

(a): Chatt, Orgel ら, (b): Martin, Fenske ら

図3 平面構造の $[\text{Pt}^{II}\text{X}_4]^{2-}$ 型錯イオン中の Pt^{2+} の d 軌道エネルギーの準位

マグヌス塩あるいはこれと同じ型の白金-白金結合を持つ化合物において $15 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 付近に新しくあらわれる吸収帯についても明確な帰属はまだ与えられていない。ただ、これが $d-d$ 転移に基づくものであることは間違いないであろう。吸収帯の強度が余り大きくないからである。この新しい吸収帯に関しては、単独の $[\text{PtX}_4]^{2-}$ にあらわれている吸収帯が白金-白金結合形成のために長波長側へ移動したと見なす説もあるが、これはおそらく正

しくないであろう。もっとも妥当と思われる考えは「もともと単独の $[\text{PtX}_4]^{2-}$ においては弱すぎて観測されなかった一重項→三重項のスピン禁制吸収帯に対応するが、白金-白金結合がつくられたためにその禁制がゆるめられ、強度を増してあらわれた」とするものである。

白金イオン間の荷電移動(charge transfer)によるとする考えは吸収帯の強度が大きくないことからしても妥当とはいえない。ごく最近に Miller は白金(II)およびパラジウム(II)のマグヌス塩および類似の型の化合物について研究し、吸収帯の帰属や金属-金属結合の本質についても論じている¹¹⁾。

1.3 マグヌスの緑色塩および類似の化合物中の白金-白金結合の本質

一般に金属-金属結合の存在の証となることとがらがどんなことであるか、考えておくことは有益である。その一つは M-M 距離であり、これが十分に短いときは金属-金属結合の存在を結論することができる。しかし、M-M 距離が実際にどのくらいの値以下になれば、あるいは、含まれている金属イオンの半径の和よりもどれくらい短くなれば金属-金属結合があるといえるのか一義的にいうことは困難である。したがって、M-M 距離がいくぶん短いけれどもそれだけでは金属-金属結合の存在を断定的に結論できないことの方がむしろ多いといってもよい。こんな場合には、他の性質を調べる必要がある。金属-金属結合が形成されると、それは多くの物性にあらわれるはずである。とくに、電子スペクトルおよび磁性に明瞭にその影響があらわれることが多く、これらが金属-金属結合存在を証明するのにしばしば利用されてきた。この両者のうち、いずれが便利で有用であるかは場合場合で異なるが、多くの白金化合物では電子スペクトルが比較的便利でしかも有用であり、金属-金属結合を証明するのにしばしば利用し得ることが本研究を通じて明らかになった。この論文文中では電子スペクトルがそのような目的に利用された例が述べられている^{2,3,4)}。磁性によって金属-金属結合が証明された例も他の化合物において多数知られている。

マグヌスの緑色塩中に存在すると結論された白金-白金結合は非常に弱いものであるが、その本質については種々の考えがある。たとえば、この結合には白金の d_{z^2} が主として使用されているとする考え、白金に d^2sp^2 混成軌道ができこの軌道が結合に利用されるとすると考え、あるいはこの両者の中間にあたるような考えなどがある^{3,12)~14)}。分子軌道法による取り扱いも報告されているけれども、まだ試みの域を脱しているとは考えられない¹⁴⁾。さらに、 $d_{x^2-y^2}$ 軌道同志の重なりを考慮する δ 結合も、軌道エネルギー準位からすると不利ではあるけれども、完全に除外することはできない。これらの考え方の中でもっとも可能性が大きいのではないかと思われるのは「錯陰イオン $[\text{PtX}_4]^{2-}$ 中の白金の d_{z^2} 軌道と錯陽イオン $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 中の白金の p_z 軌道が白金-白金結合に用いられる」とする考えである¹⁴⁾。 d_{z^2} は電子のつまっている反結合性軌道、 p_z は空いている結合性軌道であり、上の考えはいいかえると錯陰イオンの d_{z^2} 軌道から錯陽イオンの p_z 軌道への電子の移動(ある意味では配位)を白金-白金結合に対して

*3 d_{z^2} が $d_{x^2-y^2}$ と d_{xy} の間にくると考える説もある。J. R. Perumareddi, A. D. Liehr, A. W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 249 (1963).

9) J. Chatt, G. A. Gamlen, L. E. Orgel, *J. Chem. Soc.* **1958**, 486.

10) R. F. Fenske, D. S. Martin, K. Ruedenberg, *Inorg. Chem.* **1**, 441(1962).

11) J. R. Miller, *J. Chem. Soc.* **1965**, 713.

12) S. Yamada, R. Tsuchida, *Bull. Chem. Soc. Japan* **27**, 156(1954).

13) J. R. Miller, *J. Chem. Soc.* **1961**, 4452.

14) R. E. Rundle, *J. Phys. Chem.* **81**, 45(1957).

仮定することになる*4。この考え方は後で述べるとおり、これまでに知られている事実と調和するように思われる。

白金-白金結合を持つと結論された化合物の中で Pt-Pt 距離が知られているのは少数の例にかぎられているが大体 3.2-3.4 Å 程度である¹³⁾。長波長部の新しい極大の位置はマグヌス塩の方が対応する臭素化合物よりもわずかに短波長部にある。しかし、単独の $[\text{PtX}_4]^{2-}$ 型の錯体の吸収極大は $\text{X}=\text{Cl}$ の方が $\text{X}=\text{Br}$ よりも少し短波長部にある*5。したがって、マグヌス塩型化合物の極大についての $\text{X}=\text{Cl}$ と $\text{X}=\text{Br}$ との間に見られる小さい差に基づいて白金-白金結合についてなにか明確な結論を引き出そうとしても、現在の段階では意味がありそうに思われない。あとで論じるように、Pt-Pt 結合は臭素の化合物における方が対応する塩素化合物よりも強いと考えられる。

1.4 白金-白金結合に影響をおよぼす因子—— $[\text{PtA}_4][\text{PtX}_4]$ 型化合物

マグヌス塩およびそれに対応する臭素化合物の結晶中には無限につらなった白金イオンの鎖構造があり、その鎖中には白金-白金結合が存在することが明らかになった。つぎに考えるべき問題は、(1) それでは $[\text{PtA}_4][\text{PtCl}_4]$ とか $[\text{PtA}_4][\text{PtBr}_4]$ (ただし、A は種々のアミンをあらわす) の中では、必ず Pt-Pt 結合が存在するか否か、さらに、(2) この型の錯塩において、Pt-Pt 結合の形成を可能ならしめたり、あるいは、不可能ならしめる因子、いかにえと、Pt-Pt 結合の強さに影響を与える因子はなにか、ということである。錯基の中心の白金イオンの電子状態が変化すると、当然 Pt-Pt 結合に影響を与えるであろう。それゆえ、白金イオンと結合して配位子を種々のものにかえていくと、白金-配位子結合の性格は変化し、したがって、白金イオンの電子状態は変化し、ひいては白金-白金結合に影響を受けるはずである。そこでこの研究においては $[\text{PtA}_4][\text{PtX}_4]$ 型の化合物を取り上げ、一つは A を種々のアミンでおきかえて行なって白金-白金結合がいかに変化するかを調べ、また、もう一つはアミンを一定にしておいて錯陰イオン $[\text{PtX}_4]^{2-}$ 中の X をかえて行なってそれが白金-白金結合におよぼす効果を検討した¹⁵⁾。

マグヌス塩型錯塩 $[\text{Pt(amine)}_4][\text{PtCl}_4]$ 中のアミンをたとえばアンモニアや種々のアルキルアミンでおきかえていくとき起ると考えられる影響は一つは中心の白金イオンの電子状態に見られる変化であり、いま一つは立体条件に見られる変化である。赤色の $[\text{Pt}(\text{NH}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{PtCl}_4]$ 結晶のスペクトルおよびその二色性は $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ 結晶と本質的には同じであり、吸収極大の位置についてもほとんど相違がない¹⁵⁾。したがって、この結晶の中には Pt-Pt 結合のような特別のものは存在しないと結論される。これに反して、 $[\text{Pt}(\text{NH}_3 \cdot \text{CH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ 結晶は緑色で、その結晶スペクトルおよび二色性はマグヌスの緑色塩とほとんどまったく同じである。したがって、その結晶構造は明らかにされてはいないが、結晶中には Pt-Pt 結合が存在し、白金イオンは針状結晶の針軸方向に一直線上にならんでいることが推定される¹⁵⁾。

このような結果を総括すると、一般にマグヌス塩型化合物 $[\text{PtA}_4][\text{PtX}_4]$ (ただし、A はアミン、X は Cl および Br をあらわ

す) についてつぎの関係があるように思われる。

「マグヌス塩型錯塩 $[\text{PtA}_4][\text{PtX}_4]$ において、その成分錯イオンの色から予期されるような色、すなわち、赤色を呈するものは $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ と同じような二色性を示し、Pt-Pt 結合を持っていない。これに反して、成分錯イオンから予期される色とはちがうしく違った色、すなわち、緑色を呈するものは $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ とはまったく異なった型の二色性を示し、Pt-Pt 結合を持っている。」

マグヌス塩と類似の型の化合物内の Pt-Pt 結合を検討する場合に、この関係を基準として白金-白金結合の存否を決定することができる。緑色とピンク色との差違は大きいので、多くの場合にマグヌス塩型錯塩の色(あるいは、その吸収極大の位置)から白金-白金結合の存否を決定することが可能であると考えられる。このようにして検討した結果を表 1 に示す¹⁶⁻¹⁸⁾。

表 1 $[\text{Pt(amine)}_4][\text{PtX}_4]$ 結晶中の白金-白金結合(その 1)

アミン	X=Cl		X=Br		X=I	
	色	白金-白金結合	色	白金-白金結合	色	白金-白金結合
NH_3	緑	あり	緑	あり	黄緑	あり
CH_3NH_2	緑	あり	緑	あり	黄緑	あり
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	ピンク	なし	緑	あり	黄緑	あり
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$	ピンク	なし	緑	あり	黄緑	あり
$iso\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	ピンク	なし	緑	あり	黄緑	あり
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	ピンク	なし	緑	あり	黄緑	あり
en	ピンク	なし	緑	あり	黄緑	あり
pn	ピンク	なし	緑	あり	黄緑	あり

注目すべきことは、 $[\text{PtA}_4][\text{PtCl}_4]$ 型錯体において A がアンモニアやメチルアミンのときには Pt-Pt 結合を持った緑色の化合物であるが、エチルアミン、 n -プロピルアミン、 n -ブチルアミン、エチレンジアミンなどではピンク色の正常の型の化合物をつくり、Pt-Pt 結合のような特別な結合を持っていない、ということである¹⁹⁾。メチルアミンとエチルアミンあるいはそれより高級のアルキルアミンとの間のこの大きい差違は主として立体的因子に基づくものと思われた。すなわち、Pt-Pt 結合を含む白金の連鎖構造からなる結晶格子をつくるには、エチルアミンあるいはそれよりも高級のアルキルアミンのときにメチルアミンのときよりも立体的に困難が大きく、したがって、格子エネルギーに差を生じることは当然予期されることである。しかし、Pt-Pt 結合の形成には中心の白金イオンの電子状態も大きい役割を果たすはずで、したがって、白金イオンと結合している配位子によって Pt-Pt 結合の生成しやすさも変化すると考えられる。上にあげた $[\text{Pt(amine)}_4][\text{PtCl}_4]$ の系列においても、メチルアミンとエチルアミンとが白金イオンの電子状態におよぼす効果の差違が Pt-Pt 結合が形成するか否かにある程度関係しているであろう。

その他、A がつぎにあげるものである場合、 $[\text{PtA}_4][\text{PtCl}_4]$ は Pt-Pt 結合をつくらないことが同様にして推定される。ピリジン、ヒドラジン、ヒドロキシルアミン、ジメチルアミン、ジエチルサルファイド、ジメチルサルファイド、ジアルシン*6、トリエチルアルシン、アセトイソニトリル*7、プロピオンイソニトリル*7。

第 2 番目の因子、すなわち、白金の電子状態におよぼす配位子

*4 極端にいえば、錯陰イオン $[\text{PtX}_4]^{2-}$ を供与体(donor)とし、錯陽イオン $[\text{PtA}_4]^{2+}$ を受領体(acceptor)と仮定することになる。

*5 Pt-Pt 距離はマグヌスの緑色塩では 3.25 Å、 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtBr}_4]$ では 3.31 Å である。

15) S. Yamada, R. Tsuchida, *Bull. Chem. Soc. Japan* 31, 813(1958).

*6 ジアルシン(Diarsine)は o, o' -フェニレンビス(ジメチルアルシン)である。

*7 アセトイソニトリル(CH_3NC)およびプロピオンイソニトリル($\text{C}_2\text{H}_5\text{NC}$)は炭素で白金(I)に結合する。

の影響が大きい役割を演じ、それがPt-Pt結合の存否に明瞭にあらわれている例がある。それについてつぎに述べよう。もし立体的条件のみが重要であるならば、臭素イオンは塩素イオンよりかなり大きいから、 $[\text{PtA}_4][\text{PtBr}_4]$ 型化合物中では対応する塩素化合物 $[\text{PtA}_4][\text{PtCl}_4]$ よりもPt-Pt結合を形成しにくいはずである。化合物の固体スペクトル、あるいは色に基づき、前述の関係をj利用して考察した結果を表1に示す²¹⁶⁾¹⁷⁾。表から明らかとなり、 $[\text{PtA}_4][\text{PtBr}_4]$ は、Aが一般のアルキルアミンの場合には、すべてPt-Pt結合を持つ化合物である。とくに、エチレンジアミンやプロピレンジアミンのときでもPt-Pt結合を持つ化合物をつくることは注目すべきである。したがって $[\text{PtA}_4][\text{PtX}_4]$ 型の化合物を比較することにより、 $\text{X}=\text{Br}$ の場合には $\text{X}=\text{Cl}$ の場合よりもPt-Pt結合をつくりやすいことが結論される。塩素と臭素との間のこの相違は立体的条件によるものではなく、Xが白金イオンの電子状態におよぼす効果の違いによるものと考えられるべきである。

$\text{K}_2[\text{PtBr}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の固体および水溶液はともに褐赤色であるが、Pt-Pt結合を持つと推定される $[\text{PtA}_4][\text{PtBr}_4]$ 型化合物はすべて緑色である。一例として $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_4][\text{PtBr}_4]$ の緑色結晶について測定した吸収スペクトルおよび二色性を図4に示す。二色性の特徴はマグネスの緑色塩と同様である。この化合物の結晶構造はまだ明らかにされていないが、二色性の測定結果に基づいてつぎのように結論できる²¹⁷⁾。 $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_4][\text{PtBr}_4]$ の結晶中では平面構造の錯イオンがたがいにつみ重なるように配列し、錯イオンの中心の白金イオンは針状結晶の針軸に平行に一直線上にならびPt-Pt結合を形成している。」

図4 可視紫外スペクトル

$[\text{PtA}_4][\text{PtBr}_4]$ 型(Aはアルキルアミン, en, pn など)の粉末スペクトルの二、三の例を図5に示す¹⁷⁾。これらはいずれも緑色ですべて $\text{K}_2[\text{PtBr}_4]$ の吸収極大(約 $20 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$)よりもずっと低い波数(約 $16 \sim 16.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$)に極大を示し、Pt-Pt結合を持つことが結論される。比較のために示した $[\text{Pt}(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2)_4][\text{Pt}$

$\text{Cl}_4]$ は $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ とほぼ同一の波数(約 $20 \sim 21 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$)に極大を持ち、Pt-Pt結合を含まない。これに対し、 $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ はずっと低い波数に極大を示し、Pt-Pt結合を持つと結論される。Pt-Pt結合を持つ化合物をくらべると、臭素の化合物の方が塩素の化合物よりもほんの少し低い波数に吸収極大を示すことがわかる。

図5 $[\text{Pt}(\text{RNH}_2)_4][\text{PtX}_4]$ 型化合物粉末の可視紫外吸収スペクトル

白金の電子状態におよぼす配位子の影響がPt-Pt結合に大きくひびいてくる例は $[\text{Pt}(\text{amine})_4][\text{PtI}_4]$ 型化合物においても見られる。ヨウ素イオンは塩素イオンや臭素イオンよりもずっと大きいから、立体的条件だけからすると $[\text{PtA}_4][\text{PtI}_4]$ 型化合物では $[\text{PtA}_4][\text{PtCl}_4]$ 型化合物よりもPt-Pt結合が生成しにくいはずである。しかし、検討した結果は表1に示すとおりで、Aがアルキルアミンの場合を比較すると $[\text{PtA}_4][\text{PtI}_4]$ 型化合物は $[\text{PtA}_4][\text{PtCl}_4]$ 型化合物よりもPt-Pt結合をつくりやすい²¹⁶⁾¹⁷⁾。たとえば $\text{K}_2[\text{PtI}_4]$ は固体でも水溶液でも暗赤色であるが、これに無色の $[\text{Pt}(\text{amine})_4]^{2+}$ の水溶液を加えると緑色の化合物 $[\text{Pt}(\text{amine})_4][\text{PtI}_4]$ がただちに沈殿する。この化合物中には、Pt-Pt結合を持った白金イオンの連鎖構造がおそらく存在しているものと思われる。

$\text{X}=\text{Cl}$ のときと $\text{X}=\text{I}$ のときのこの相違は立体条件によるものではなく、白金イオンの電子状態におよぼすXの効果の違いによるものと考えなければならない。ヨウ素イオンは簡単なイオン結晶では約 $2.15 \text{ \AA}$ の半径を持つが、かなり共有結合性の強い化合物中ではこれよりもずっと小さい半径を考えてよいであろう。したがって $[\text{PtA}_4][\text{PtI}_4]$ 中のPt-Pt距離もおそらく $3.3 \text{ \AA}$ 前後であると考えられる。

錯陰イオン中のXをかえたとき、Pt-Pt結合のつくりやすさがどのように変化するかを検討するために、 $[\text{PtA}_4][\text{PtX}_4]$ 型化合物について調べた²¹⁶⁾¹⁷⁾。ただし、 $\text{A}=\text{NH}_3, \text{CH}_3\text{NH}_2, \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, enであり、 $\text{X}=\text{CN}^-$, ox^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- である⁸⁾。その結果を表2に示す。 $\text{X}=\text{CN}^-$ のときには、錯塩は無色の微細結晶として得られ、また、 $\text{X}=\text{ox}^{2-}$ のときにも $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt ox}_2]$ は

16) S. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Japan* **35**, 1427(1962).

17) S. Yamada, R. Tsuchida, *Proceedings 7. I.C.C.C.* (第7回国際配位化学会議), Stockholm(1962)p. 28; 第9回錯塩化学討論会, 福岡(1959)において講演。

⁸⁾ en はエチレンジアミン分子を、 ox^{2-} はシュウ酸イオンをあらわす。

$K_2[PtOx_2] \cdot 2H_2O$ とほぼ同じ波長に吸収極大が見られるのでこれらにおいては特別な Pt-Pt 結合のようなものは含まれていないと結論される。表 2 中では X を分光化学系列(spectrochemical series)の順に配列してあるが、X がこの系列中で下に行く(すなわち、結晶場分裂パラメータ J が小さくなる)につれて、 $[PtA_4]$ $[PtX_4]$ 型化合物中で Pt-Pt 結合をつくる傾向が大きくなる。この事実は Pt-Pt 結合についてさきに述べた仮説(1.3, *4)と調和するように思われる。そのモデルでは錯陰イオン $[PtX_4]^{2-}$ の d_{z^2} から錯陽イオン $[PtA_4]^{2+}$ の p_z 軌道への「配位」を考える。X が分光化学系列中で上に行くほど、 $[PtX_4]^{2-}$ 中の白金イオンの d_{z^2} 軌道のエネルギー準位は下っていくと考えられるので、当然、この d_{z^2} から $[PtA_4]^{2+}$ 中の白金イオンの p_z 軌道への「配位」は不利となるであろう。

表 2 $[PtA_4][PtX_4]$ 型結晶中の白金-白金結合(その 2)

$\begin{array}{c} X \\ \diagdown \\ A \end{array}$	CN^-	ox^{2-}	Cl^-	Br^-	I^-
NH_3	×	×	○	○	○
CH_3NH_2	×	×	○	○	○
$C_2H_5NH_2$	×	×	×	○	○
en	×	×	×	○	○

注 ○: 白金-白金結合が存在するもの。

×: 白金-白金結合が存在しないもの。

1.5 $[PtA_4][Pt_2Br_6]$ 中の白金-白金結合

これまで、錯陰イオンとして単核錯イオン $[PtX_4]^{2-}$ を用いてきた。つぎに複核錯陰イオン $[Pt_2Br_6]^{2-}$ を $[PtX_4]^{2-}$ のかわりに用いるとき Pt-Pt 結合の生成しやすさはいかに変化するかを見ることは興味深いと考え、それについて研究を行なった。 $[Pt_2Br_6]^{2-}$ は図 6 に示す構造を持っている。褐色色の $[Pt_2Br_6]^{2-}$ の溶液と $[Pt(amine)_4]^{2+}$ の無色水溶液とを混ぜると、水に溶けにくい $[Pt(amine)_4][Pt_2Br_6]$ がただちに沈殿する。アミンとして NH_3 , RNH_2 ($R=CH_3$, C_2H_5 , $n-C_3H_7$, $n-C_4H_9$), en, pn について実験を行なったが、研究したすべての場合に緑色結晶として上式の化合物が得られた。これらはすべて Pt-Pt 結合を持つものと推定されるが^{21,22}、その構造は理想的にはおそらく図 7 のようなものであろう。

図 6 複核錯イオン $[Pt_2Br_6]^{2-}$

マグヌス塩と類似の型の化合物において Pt-Pt 結合のつくりやすさは研究を行なったアミンの範囲では $[Pt_2Br_6]^{2-}$ と $[PtBr_4]^{2-}$ との間に大きい差が見られない。 $[Pt_2Br_6]^{2-}$ 中の配位子場は、 $[PtBr_4]^{2-}$ 中よりも弱く、 d_{z^2} 軌道のエネルギー準位は前者の方がいくぶん高い位置にくると考えられるから、上述の Pt-Pt 結合のモデルからすると $[Pt_2Br_6]^{2-}$ の方が $[PtBr_4]^{2-}$ よりもむしろ強い Pt-Pt 結合をつくりやすいと予測される。

1.6 ボークラン(Vauquelin)の塩および類似の型の化合物

これまで主として白金-白金結合を持つ化合物についての研究結果について述べてきたが、つぎに他の金属元素のときに金属-

図 7 $[PtA_4][Pt_2Br_6]$ 結晶中の白金-白金結合の模型

金属結合を持つ同じ型の化合物が存在し得るであろうかという問題が残っている。いままでは白金以外ではこれは不可能ではなかろうかといわれてきた。そこで、今回の研究においてはこのような型の金属-金属結合がパラジウムで見られるか否かを明らかにするために、ボークランの塩(Vauquelin's salt) $[Pd(NH_3)_4][PdCl_4]$ を取り上げ、マグヌス塩の場合と同じように主として分光化学的方法で調べた²³⁻²⁵。

無色の $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ の水溶液と黄褐色の $K_2[PdCl_4]$ の水溶液をまぜると、ただちに難溶性の $[Pd(NH_3)_4][PdCl_4]$ のピンク色の結晶性粉末が沈殿する。この化合物内の錯基の配列がマグヌスの緑色塩と類似しているであろうことは Cox らによりすでに報告された²⁶。この化合物の結晶吸収スペクトルおよび二色性を測定したが(図 8)、色の比較からも予期されるとおり、 $[Pd(NH_3)_4][PdCl_4]$ の吸収スペクトルはその成分錯イオンとはまったく異なり、約 $20 \times 10^3 cm^{-1}$ 付近に極大を持つ吸収帯を示す。この領域には単独の $[PdCl_4]^{2-}$ (たとえば $K_2[PdCl_4]$ の結晶および水溶液)はごく微弱なスピン禁制の配位子場吸収帯を示すにすぎない。しかも、ボークランの塩のこの吸収帯は $K_2[PdCl_4]$ とは異なり錯基平面に垂直方向の偏光による吸収が錯基平面に平行な偏光による吸収よりも強いことが見いだされた。このような結果はマグヌスの緑色塩のときとよく似ており、そのときと同じように結晶中に金属-金属結合(この場合は Pd-Pd 結合)が存在すると推定される。おそらく錯基中心のパラジウムイオンが c 軸の方向に一直線となしてならんでいると考えられる。X 線の研究によるデータを参照すると Pd-Pd 距離は約 $3.25 \text{ \AA}$ である。 $K_2[PdCl_4]$ 結晶中の Pd-Pd 距離は約 $4.10 \text{ \AA}$ で、Pd-Pd 結合はもちろん存在していない。

ボークラン塩の中に存在すると結論された Pd-Pd 結合の本質および長波長部(約 $20 \times 10^3 cm^{-1}$)にあらわれる吸収帯の性格は対応する白金(Ⅱ)化合物(マグヌス塩)の場合と同じように考えることができるであろう。白金のときとの違いの大きいものは d_{z^2} 軌道のエネルギー準位であろう。

ボークラン塩の吸収スペクトルを理解するためには、その成分錯イオン単独のスペクトルを考察しておく必要がある。成分の一方である $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$ はかなり短波長部に吸収帯を示すから、

図8 可視紫外吸収スペクトル

ボークラン塩の長波長部の吸収帯にはほとんど関係しないと考えてかまわない。もう一方の成分である $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 単独のとき(たとえば $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$)の吸収スペクトルはボークラン塩とまったく異なっている。 $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ の可視部およびその付近にあらわれる吸収帯は $d-d$ 転移による配位子場吸収帯で、基底状態 $^1A_{1g}$ から一重項(スピン許容)および三重項(スピン禁制)の励起状態への転移に対応し、とくに長波長部(約 $17 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 付近)の弱い吸収帯はスピン禁制の吸収帯である。

ボークラン塩あるいはこれと同じ型のPd-Pd結合を持つ化合物において $20 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 付近にあらわれる吸収帯について最終的な帰属はまだ与えられていない。しかし、これがパラジウムイオンの $d-d$ 転移に基づくことは確かであろう。もっとも妥当と思われる考えは「単独の $[\text{PdX}_4]^{2-}$ においては一重項 $\rightarrow$ 三重項の転移に対応する非常に微弱なスピン禁制の配位子場吸収帯であったものが、Pd-Pd結合が形成されたために禁制の度合いがゆるめられて強度を増してあらわれた」とするものである。

Pd-Pd結合については、1.3においてPt-Pt結合について述べたと同様に論ずることができる。詳細は白金のときと同じであるから、くり返して記述するのを避けるが、一つの可能性の大きい考えは「錯陰イオン $[\text{PdX}_4]^{2-}$ 中のパラジウムの d_{z^2} 軌道から錯陽イオン $[\text{PdA}_4]^{2+}$ 中のパラジウムの p_z 軌道への配位」を仮定するもので、とに角、この二つの軌道からPd-Pd結合のための分子軌道がつくられると見なすのである。

1.7 パラジウム-パラジウム結合に影響をおよぼす因子—— $[\text{PdA}_4][\text{PdX}_4]$ 中の金属-金属結合

マグヌスの緑色塩およびそれと同じ型の白金化合物のときにはPt-Pt結合を持つものと持たないものとは緑色とピンク色のようにながやかな色の違いが見られる。しかし、対応するパラジウム(II)化合物ではPd-Pd結合を持つものと持たないものとの色の違いが白金のときにくらべるといくぶん小さく、それぞれピンク色と黄褐色とである。しかし、この色(および吸収極大位置)の差も多くの場合十分に明瞭で、これをPd-Pd結合の存否を判定する目的に利用することができる。

ボークラン塩のアンモニアをアルキルアミンでかえたときの効果を見るために $[\text{PdA}_4][\text{PdCl}_4]$ 型の化合物について、上述の関係をを用いて検討を行なった²⁹⁻³¹。ただし、Aは CH_3NH_2 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 、

$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ および en である。無色の $[\text{PdA}_4]\text{Cl}_2$ の水溶液と黄褐色の $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ の水溶液をまぜると、目的化合物がただちに沈殿してくる。これらの $[\text{PdA}_4][\text{PdCl}_4]$ 型の化合物はすべてピンク色であり、成分錯イオンの色(無色と黄褐色)から予期される色とは明瞭に異なっている。また、その吸収極大は約 $20 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ にあり $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ の吸収極大位置(約 $23.8 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$)とは明らかに異なっている。したがって、 $[\text{PdA}_4][\text{PdCl}_4]$ の結晶中ではA=アンモニアのときのボークラン塩と同じようにパラジウムイオンが一直線上にあり、しかもパラジウムイオン間にはPd-Pd結合があると推定される。

上の実験において、 $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ のかわりに $\text{K}_2[\text{PdBr}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の赤褐色の水溶液を使用すると、ただちに難溶性の沈殿として $[\text{PdA}_4][\text{PdBr}_4]$ が得られる。ただし、Aは NH_3 、 CH_3NH_2 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 、 $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ および en である。これらの場合に得られた $[\text{PdA}_4][\text{PdBr}_4]$ はすべてピンク色で $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$ の色と似ており、その吸収極大もボークラン塩の吸収極大の近くにありそれよりもほんの少し長波長側にあるにすぎない。したがって、これらのすべての化合物において、平面構造の錯イオンが積み重なるようにならび、またパラジウム(II)イオンが一直線上にあって、このパラジウム(II)イオン同志がPd-Pd結合をつくっていると推定される。

1.8 白金-パラジウム結合を持つ化合物

マグヌス塩とボークラン塩および類似の式を持つ化合物中にはPt-Pt結合およびPd-Pd結合を持つものが多数あることを上に述べた。これらはすべて同じ金属元素の間の結合の例であるが、異なった金属元素の間の金属-金属結合が存在するような化合物があるか否かを研究することは大きい意義があると考えられる。従来はこのような金属-金属結合は実在しないであろうといわれてきた。

そこで、Pd-Pt結合が可能であるか否かを調べる目的で、最初に $[\text{PdA}_4][\text{PtCl}_4]$ 型錯塩を取り上げた。ただし、A= NH_3 、 CH_3NH_2 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 、 $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ 、 NH_2OH などである。この化合物は成分錯イオンを含む水溶液をまぜると、水に溶けにくい沈殿としてただちに得られる。成分錯イオン単独の色はそれぞれ無色および赤色であるが、合成された $[\text{PdA}_4][\text{PtCl}_4]$ はすべて赤色の結晶で、その吸収スペクトルは $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ と本質的には同様である。したがって、これらの $[\text{PdA}_4][\text{PtCl}_4]$ 型の化合物中ではPd-Pt結合のような特別のものを含まないことが結論される^{29,31,32,33}。

つぎに上の化合物中の塩素を臭素でおきかえた $[\text{PdA}_4][\text{PtBr}_4]$ 型の化合物について、同様にPd-Pt結合の存在の可能性を検討した。ただし、Aは NH_3 、 CH_3NH_2 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ および $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ をあらわす。無色の $[\text{PdA}_4]\text{Cl}_2$ の水溶液と褐色の $\text{K}_2[\text{PtBr}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の水溶液をまぜると難溶性の $[\text{PdA}_4][\text{PtBr}_4]$ がただちに沈殿する。これらの $[\text{PdA}_4][\text{PtBr}_4]$ 型化合物はすべて緑色であり、もちろん成分錯イオンの色(無色と赤色)とはまったく異なっている。それゆえ、 $[\text{PdA}_4][\text{PtBr}_4]$ 型化合物は緑色の系列に属し、マグヌスの緑色塩と同様に、結晶内では平面構造の錯イオンが交互に配列し、かつ錯基中心の金属イオンは一直線上にあり、その連鎖構造中にPd-Pt結合が含まれることが推定される^{29,31,32,33}。

X=ClとX=Brの場合について対応する $[\text{PdA}_4][\text{PtX}_4]$ 型化合物を比較すると、 $[\text{PtA}_4][\text{PtX}_4]$ 型化合物のときと同じよう

に、パラジウム(II)錯体のときでも $X=Br$ のときの方が $X=Cl$ のときよりも金属-金属結合をつくりやすいことが見られる。このことは白金(II)錯体の項で述べたように、塩素と臭素との大きさの違いという立体的因子によるものではなく、パラジウムイオンの電子状態に対しておよぼされる $M-X$ 結合の効果の差によるものとして理解することができる。

この研究において用いたAの範囲においては、 $[PdA_4][PtBr_4]$ の色が $[PtA_4][PtBr_4]$ と同様に緑色である、すなわち両者が非常に近い波長に吸収極大を示すことは意味深いものがある。この事実は金属-金属結合の性格を考慮する際の一つの手がかりを与える。すなわち、 $[MA_4][PtBr_4]$ 型の化合物において、Mがパラジウムであっても白金であっても、 $[PtBr_4]^{2-}$ の電子状態は余り大きい相違がなく、いいかえると $[PtA_4]^{2+}$ と $[PdA_4]^{2+}$ の $[PtBr_4]^{2-}$ に対する効果がよく似ていることを示している。前節において述べたM-M結合のモデルを使うならば、Pd-Pt結合も「錯陰イオン $[PtBr_4]^{2-}$ の白金の d_{z^2} から錯陽イオン $[PdA_4]^{2+}$ のパラジウムの $5p_z$ への配位」の形の結合として理解できる。また、 $[MA_4][PtBr_4]$ の色には $[PtBr_4]^{2-}$ の方が主としてきいていと考えられ、単独の $[PtBr_4]^{2-}$ (たとえば、 $K_2[PtBr_4] \cdot 2H_2O$)では本来はスピン禁制の $d-d$ 転移に基づく微弱な吸収帯がM-Pt結合の形成のために禁制の度がゆるめられてより強くあらわれたのであろう。このように考えると、Mがパラジウムでも白金でも $[MA_4][PtBr_4]$ がかなり近い色を呈することは理解されるであろう。

Pd-Pt結合は $[PtA_4][PdX_4]$ 型の化合物(ただし、 $X=Cl, Br$)においても見られる。ただし、 $A=NH_3, CH_3NH_2, C_2H_5NH_2$ および $n-C_4H_9NH_2$ である。成分錯イオンを含む水溶液をまぜると、 $X=Cl$ のときでも $X=Br$ のときでも、ただちに目的化合物のピンク色の沈殿が生じる。化合物のこの色は単独の成分錯イオンの色(無色と黄褐色)から予期されるものとは明瞭に異なっている。しかも、これらは $K_2[PdCl_4]$ とは異なった、そして $[Pd(NH_3)_4][PdCl_4]$ に近い波長に吸収極大を示すので、ボークラン塩と同じようにPd-Pt結合を持っているものと推定される。

1.9 金属-金属結合の形成についての白金とパラジウムの相違

$[MA_4][M'X_4]$ 型化合物で、金属元素(MおよびM')の同じ組み合わせに対しては $X=Br$ の方が $X=Cl$ のときよりもM-M'結合をつくりやすいことはすでに述べた。つぎに、上にみちびいた結論に基づいて、金属-金属結合の形成に関して白金とパラジウムとを比較することは興味深い。

$[PtCl_4]^{2-}$ に対する $[PtA_4]^{2+}$ および $[PdA_4]^{2+}$ の影響の違いは $[PtA_4][PtCl_4]$ および $[PdA_4][PtCl_4]$ を比較することによって知ることができる。比較から容易にわかるように、 $[PdA_4]^{2+}$ の方が $[PtA_4]^{2+}$ よりも $[PtCl_4]^{2-}$ に対してM-Pt結合(M=Pd, Pt)をつくる傾向が大きい。この結果は、M-M結合に関して前節で採用した考えに基づく $[PdA_4]^{2+}$ 中のパラジウム(II)イオンの p_z 軌道は $[PtA_4]^{2+}$ 中の白金(II)イオンの p_z 軌道よりも低いエネルギー準位にあることから定性的には理解することができる。

同様に、 $[PtA_4][PtCl_4]$ と $[PtA_4][PdCl_4]$ とを比較すると、 $[PtA_4]^{2+}$ によって $[PtCl_4]^{2-}$ よりも $[PdCl_4]^{2-}$ の方がPt-M結合をつくる傾向が強いことが見られる。 $[PdCl_4]^{2-}$ 中のパラジウムイオンよりも $[PtCl_4]^{2-}$ 中の白金イオンの中の方が d_{z^2} 軌道が低いエネルギー準位にあらうと思われるので、上の事実もさきにM-M結合に対して仮定したモデルにも基づいて理解することがで

きる。

1.10 テトラシアノ白金(II)錯塩

マグネシウム塩とか類似の型の化合物には白金-白金結合を持っていると推定されるものが多いことがわかった。白金-白金結合が存在すると思われるもう一つの型の化合物はテトラシアノ白金(II)錯塩である²³⁾²⁴⁾¹⁹⁾。テトラシアノ白金(II)錯塩には水溶液では無色であるが結晶状態では異常に深いと思われる色を呈するものが多い。たとえば、アルカリ土類金属塩 $M[Pt(CN)_4] \cdot nH_2O$ (ただし、 $M=Mg, Ca, Sr, Ba$)は結晶状態ではそれぞれ赤色($n=7$)、黄色($n=5$)、無色($n=5$)および黄色($n=4$)で、この色は結晶が脱水されていくにつれて変化していく。しかも、これらの化合物はすべて水溶液中で無色である。このような現象は配位化学的に興味深いものであるが、これまでにテトラシアノ白金(II)錯塩の吸収スペクトルと結合との間の関係について検討した論文はずっと以前のものを除けばほとんどなく、したがって、結晶状態の色について一応妥当な説明すらいまだに与えられていないといってもよい。このような点を明らかにする目的で、主として分光化学的研究を行なった²⁵⁾¹⁸⁾。マグネシウム、カルシウムおよびバリウム塩の結晶吸収スペクトルについては以前にすでに報告したが、今回測定をくり返して行なった。

カルシウム塩の結晶吸収スペクトルおよび二色性を図9に示す。図から明らかとなり、結晶の吸収スペクトルは水溶液の吸収スペクトルとはいちじるしく異なっている。また結晶の xy 吸収において長波長部($22.8 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$)に見られる鋭い吸収帯は特徴的である。水溶液の吸収スペクトルで短波長部(約 35.8 および $39 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$)に見られる吸収帯はその大きい強度からして分子内荷電移動に対応するものと思われる。結晶の吸収スペクトルの帰属は現在のところでは困難である。しかし、 z 吸収(錯基平面に垂直の偏光による吸収)が xy 吸収よりもずっと強い吸収を示すことは注目すべきことである。

X線結晶構造解析の結果によると、平面構造の $[Pt(CN)_4]^{2-}$ 錯基がたがいにつみ重なるように配列しており、しかも白金イオン

結晶の c 軸方向の吸収スペクトルは z 吸収に、 c 軸に垂直な方向の吸収スペクトルは xy 吸収に対応する

図9 $Ca[Pt(CN)_4] \cdot 5H_2O$ の可視紫外吸収スペクトル

18) S. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Japan* **24**, 125(1951).

19) これ以外にビス(ジメチルグリオキシマト)白金(II)もPt-Pt結合を持つと結論された。S. Yamada, R. Tsuchida, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 6351(1953).

は直線上に約 $3.32\text{\AA}$ の間隔でならんでいる。この構造を考慮に入ると、結晶吸収スペクトルの異常を理解するには錯基平面に対して垂直の方向に、白金イオン間に弱い結合があると考えのがもっとも妥当であろう。2個の白金イオンの間にカルシウムイオンや結晶水が入り込んでいおは橋渡しの役割をしていると考えるには Pt-Pt 距離 ($3.32\text{\AA}$) は小さすぎる。また、隣接している錯基の中の CN⁻ 同志がその π 軌道の重なりによって相互作用をおよぼし合い、そのために吸収スペクトルの異常が起るという考えも妥当なものとはいえない。なぜならば、あとに述べるように結晶構造がよく似ているテトラシアノニッケル(II)およびパラジウム(II)錯塩では対応する白金(II)錯塩のような異常なスペクトルは観測されなかったからである。結晶水が錯基中のシアニイオンに対しておよぼす作用は通常はこれほど大きい変化を引き起すとは考えられない。そのことは、水溶液中でこれに類似したような型の大きい変化が認められないことから明らかである。

Ca[Pt(CN)₄] $\cdot$ 5 H₂O 結晶の xy 吸収において長波長部に見られる鋭い吸収帯はおそらく基底状態の $^1A_{1g}$ から三重項への「スピン禁制転移」によるものであろう。この三重項(励起状態)は Pt-Pt 結合が形成されたために生じたものである可能性が大きい。また結晶の z 吸収の長波長側の吸収帯(約 26 および $30 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$)は白金イオンの d または p 軌道とシアニイオンの π^* 軌道との間の電子転移に対応するのではないかと思われる。

マグネシウム塩やバリウム塩もカルシウム塩と非常によく似た結晶吸収スペクトルを示す²⁰⁾。これらの相違は吸収帯がいくぶん長波長側、あるいは、短波長側へシフトしているという点が違うだけで全般的な特徴は同じである。 xy 吸収が長波長部に鋭い弱い吸収帯を示す点も同様である。これらの化合物の結晶吸収スペクトルが水溶液のスペクトルとまったく相違していることはもちろんである。スペクトルから、結晶中のテトラシアノ白金(II)錯イオンの状態はマグネシウム、カルシウムおよびバリウム塩において、非常によく似た状態にあり、したがってよく似た構造が含まれていると結論される。それゆえカルシウム塩と同じように、これらすべての結晶中で Pt-Pt 結合を持った錯基の配列があるものと考えることができる。結晶構造解析もこのような推定と一致し、 c 軸にそって白金イオンが一直線上にあることが明らかにされている。Pt-Pt 距離はそれぞれ $3.13\text{\AA}$ (Mg), $3.32\text{\AA}$ (Ca) および $3.27\text{\AA}$ (Ba) である²¹⁾²²⁾。

ストロンチウム塩はバリウム塩などと異なり無色であって、その結晶スペクトルは水溶液のスペクトルとほとんど同じである。したがって、この結晶内では Pt-Pt 結合を含む特別な構造を仮定することはできない。この結論も X 線の研究の結果と一致している²³⁾。X 線解析によると、ストロンチウム塩の結晶中では Pt-Pt 距離 ($3.64\text{\AA}$) は、たとえばバリウム塩 ($3.27\text{\AA}$) などよりもずっと長く Pt-Pt 結合をつくることはできない。

しかし、無色のストロンチウム塩結晶も脱水していくにつれて着色しその色調も変化する。これはおそらく脱水が進むにつれて固体内のテトラシアノ白金(II)錯イオンが再配列をしていき、

Pt-Pt 結合を持った構造をとるようになるのであろう。Pt-Pt 距離が短くなるにつれて Pt-Pt 結合は強くなり、それとともに吸収極大は長波長側へシフトすると考えられる。

上と同様の研究をカリウム塩 $K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O$ およびナトリウム塩 $Na_2[Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O$ についても行なった²⁴⁾。両者とも結晶は無色であり、もちろん水溶液も無色である。これらの結晶および溶液の吸収スペクトルを測定した。ナトリウム塩の結晶スペクトルは水溶液のスペクトルと似ており、約 $300 m\mu$ 以下の領域からのぼりはじめる強い吸収が見られるけれども、可視部およびその近辺にはまったく吸収を示さない。したがって、白金-白金結合を含むような特別な構造をナトリウム塩に対して考えることはできない。結晶中の Pt-Pt 距離は約 $3.6\text{\AA}$ と報告されている。

これに反して、カリウム塩 $K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O$ の結晶はバリウム塩とよく似た特徴を持った吸収スペクトルを示す(図 10)。吸収極大の位置が違うのみで全体的によく似たようすが見られ、とくに xy 吸収では長波長部 ($24.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$) に極大を持つ鋭い吸収帯があらわれることもバリウム、カルシウムおよびマグネシウム塩と同様である。したがって、カリウム塩の結晶は無色であるけれども、Pt-Pt 結合を含んだ構造を持つものと推定される。すなわち、結晶中では平面構造の $[Pt(CN)_4]^{2-}$ 錯イオンが錯基面を平行にして積み重なるように配列し、Pt-Pt 結合を持った白金イオンからなる鎖構造が錯基平面に垂直に通っていると考えられる。

1: 結晶の伸長軸方向の偏光による吸収
2: 結晶の伸長軸方向に垂直な偏光による吸収
3: 水溶液の吸収
錯基平面はすべてが平行ではないかも知れないが、1は z 吸収に、2は xy 吸収に対応すると結論される

図 10 $K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O$ のスペクトル

Pt-Pt 距離はバリウム塩では $3.27\text{\AA}$ 、カルシウム塩では $3.32\text{\AA}$ 、マグネシウム塩では $3.13\text{\AA}$ で、 xy 吸収に見られる鋭い吸収帯の極大を比較すると、Pt-Pt 距離が短くなるにつれて Pt-Pt 結合が強くなることから予期されたとおり、次第に長波長(低振動数)側へシフトすることが見られる。この吸収極大と Pt-Pt 距離とをプロットしたものが図 11 に示されているが、大体直線となることがわかる。この直線性を仮定し、カリウム塩結晶の鋭い吸収帯の極大の振動数 ($24 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$) を用いると、図から約 3.35

20) マグネシウム塩結晶の吸収スペクトルは最近 Moncuit によっても測定された。彼の測定結果は今回の研究で得られた結果と一致するが、前者の測定では xy 吸収において長波長部 ($18.0 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$) に弱い吸収帯が見られる点が異なっている。C. Moncuit, *Compt. rend.* **249**, 2526(1959).

21) H. Brasseur, A. de Rassenfosse, *Z. Krist.* **A88**, 210, 221(1934); *Bull. soc. roy. sci. Liège* **4**, 24(1935); **5**, 122(1936).

22) R. M. Bozorth, L. Pauling, *Phys. Rev.* **39**, 538(1932).

1: マグネシウム塩, 2: カルシウム塩, 3: バリウム塩

図 11 テトラシアノ白金(II)錯塩結晶の xy 吸収にあらわれる吸収極大と白金間距離

Å がカリウム塩結晶中の Pt-Pt 距離として得られた。

興味深いと思われることは、マグネシウム塩、カルシウム塩、バリウム塩およびカリウム塩結晶について、そのケイ光スペクトルのおもな極大の一つと鋭い吸収帯極大の振動数(したがって Pt-Pt 距離)とがやはり直線関係にある点である。すなわち、Pt-Pt 距離が短くなるにつれてケイ光の極大は低い振動数へシフトしていく。

テトラシアノ白金(II)錯塩について得られた測定値を表 3 に示す。

表 3 結晶の xy 吸収に見られる特徴のある吸収帯

化合物	吸収極大 (10^3 cm^{-1})	半値幅 (10^3 cm^{-1})	白金-白金距離の (Å)
$\text{MgPt}(\text{CN})_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$	18.0	0.93	3.13
$\text{CaPt}(\text{CN})_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$	22.9	1.80	3.32
$\text{BaPt}(\text{CN})_4 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$	21.9	1.53	3.27
$\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$	24.1	1.93	3.35 ^{b)}

注 a) 文献 21) および 22) からとった数値。

b) この研究で推定した数値。

溶液中において結晶中と同じように Pt-Pt 結合でつながった多量体が存在するかどうかを検討するために電子スペクトルを利用して研究を行なった^{*9}。マグネシウム塩、カルシウム塩、バリウム塩およびカリウム塩のすべての場合に、水溶液の濃度が非常に大きくなると Beer の法則(Beer's law)からのずれが認められ、長波長側(約 $25 \sim 30 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ を中心として)にごく弱い吸収があらわれる。これは Pt-Pt 結合でつながって多量体が溶液中に、わずかではあるけれども形成されていることを示すかのようと思われる。しかし、飽和溶液中でもこの吸収は微弱なもので、実測から多量体形成に関して明確な結論をみちびくことは困難であった。これらの化合物は濃度が非常に大きいときも、その溶液は無色に見える。

バリウム塩結晶 $\text{Be}[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ は黄橙色であり、結晶中では一直線にならんだ白金イオンの連鎖構造があって、その中に Pt-Pt 結合が含まれていると推定される。このバリウム塩結晶はメタノールに溶けて、濃度により無色から黄色さらに黄橙

色の溶液をつくるので、この化合物を用いて溶液中での Pt-Pt 結合の可能性を分光化学的に研究した。測定結果は図 12 に示すが、濃度が大きくなるにつれて強い吸収が低振動数側へどんどん移動していくので、平衡の解析を行なうのは困難であった。しかし、測定結果は溶液の濃度変化すると溶液中に存在している多量体の種類がどんどん変化していくことを示している。おそらく何種類かの形のものの平衡混合物がつねに存在しているのであろうが、濃度とともにかなり強い吸収が連続的に長波長側へシフトしていくことから考えると、濃度が大きくなるとともに重合の度合いが連続的に進み、また、その重合体の中の Pt-Pt 距離は短くなっていくであろうと推定される。したがって、溶液内の平衡は単量体と二量体の間の平衡のような簡単なものではないであろう。

濃度 (mol/l) —
1: 5.05, 2: $1/2 \times 5.05$, 3: $1/4 \times 5.05$,
4: $1/8 \times 5.05$, 5: $1/16 \times 5.05$, 6: $1/8 \times 10^{-3} \times 5.05$

図 12 $\text{Be}[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ 水溶液の吸収スペクトルの濃度変化 (20°C)

テトラシアノ白金(II)錯塩中に見られる Pt-Pt 結合の本質についての完全な説明はいままでのところ与えられていない。しかし、これがマグネシウム塩中の Pt-Pt 結合と異なった性格のものであることはほとんど疑う余地がない。これは $[\text{PtA}_4][\text{Pt}(\text{CN})_4]$ 型化合物にはマグネシウム塩中の Pt-Pt 結合に類似のものは存在しないという前述の結論からも明らかであるし、吸収スペクトルの型の大きい差違からもそのように推定される。シアノ白金(II)錯塩中の Pt-Pt 結合にはおそらく白金の d_{x^2} , d_{y^2} を用いる π 結合が関与しているであろうと想像される。 $d_{x^2-y^2}$ を使用するいわゆる δ 結合の可能性は d 軌道のエネルギー準位からすると非常に小さいであろう。

1.11 テトラシアノニッケル(II)およびパラジウム(II)錯塩^{*10}

d^8 構造を持つニッケル(II)、パラジウム(II)および白金(II)を金属-金属結合に関して比較するために、テトラシアノ白金(II)錯塩に対応するテトラシアノニッケル(II)およびパラジウム(II)の

*9 この部分は西川洋明との共同研究である。

*10 本項は武内 章との共同研究である。

カルシウム塩(5水和物), ストロンチウム塩(5水和物), バリウム塩(4水和物), ナトリウム塩(3水和物)およびカリウム塩(3水和物)について分光化学的研究を行なった。これらの化合物の結晶構造の研究から, すべて対応する化合物は同形であることが知られている²¹⁾²³⁾。

これらのパラジウム(II)錯塩は結晶でも水溶液でもすべて無色であり, 250 mμ 辺までまったく吸収を示さない。したがって錯塩の結晶中では白金(II)錯塩と違い, Pd-Pd 結合を持たないと結論される。注目すべきことはパラジウム(II)化合物のうちカルシウム塩, ストロンチウム塩およびバリウム塩は対応する白金(II)錯塩と同形(isomorphous)で, Pd-Pd 距離はそれぞれ 3.32, 3.63 および 3.37 Å である点である²³⁾。したがって Pd-Pd 距離が 3.32 Å のときでも Pd-Pd 結合は存在していないことがわかる。

テトラシアノニッケル(II)錯塩の結晶吸収スペクトル測定の一例を図 13 に示す。細かい点ではわずかの差異はあるが, 根本的には結晶吸収スペクトルは溶液吸収スペクトルと大体対応が見られる。

c 軸方向の偏光による吸収は z 吸収に, そして c 軸に垂直な方向の偏光による吸収は xy 吸収に対応する

図 13 Ca[Ni(CN)₄]·5H₂O の結晶吸収スペクトル

テトラシアノニッケル(II)酸のカルシウム, ストロンチウム, バリウム, ナトリウムおよびカリウム塩の結晶吸収スペクトルは外側の陽イオンに関係なくほとんど同一である。Ni-Ni 距離は陽イオンが変わるとともに変化していき, しかもストロンチウム塩では Ni-Ni 距離は 3.64 Å で Ni-Ni 結合は考えられないにもかかわらず, これらの結晶はすべて類似のスペクトルを示すことは白金(II)化合物のときとくらべて興味深い。したがってテトラシアノニッケル(II)錯塩の結晶では Ni-Ni 結合は存在しないことが結論される。

テトラシアノニッケル(II)錯イオンの吸収スペクトルについて

は現在までに吸収帯の帰属は確立されていない。おもな帰属の仕方について二とおりある²⁴⁾²⁵⁾。Perumareddi, Liehr らの考えに基づいて行なった吸収帯の帰属を図 13 中に記してある。

テトラシアノ金属(II)錯塩結晶中における金属-金属結合形成はニッケル(II)やパラジウム(II)にくらべて白金(II)錯塩ではずっと起りやすいことが上述のことから明らかになった。一般に白金(II)ではニッケル(II)やパラジウム(II)とは異なった d 軌道のエネルギー準位が起りやすいといわれてきているが, このことが上の金属-金属結合形成に関する差違の原因に関係していると思われる。また, いま一つの重要な違いは白金(II)における d 軌道のひろがり方がニッケル(II)やパラジウム(II)よりもかなり大きいことである。この差違のもう一つの原因としてイオン化エネルギーと電子親和力の和が白金の場合(10.6 eV)にニッケル(7.0 eV)やパラジウム(9.6 eV)の場合よりも大きいことをあげることができよう。イオン化エネルギーと電子親和力の和はテトラシアノ金属(II)錯塩中の金属-金属結合形成をきめるおもな因子の一つと見ることができるであろう。

1.12 実験

1.12.1 試料: マグヌス塩型化合物[MA₄][MX₄](ただし, M はパラジウム, 白金を, X は塩素, 臭素またはヨウ素を, A はアミンをあらわす)はその成分錯化合物から合成した。すなわち, [MA₄]Cl₂ の水溶液と K₂[MX₄]の水溶液とを原料として使用した。マグヌス塩型化合物は一般に水に溶けにくいから, 両水溶液をまぜると目的化合物の沈殿はすぐに生じるが, 冷いそしてかなり濃い水溶液を使用することにより, 出発物質として用いた錯塩中の配位子の解離をできるだけおさえるように注意した。とくに精製した成分錯体を実験に使用したことはもちろんである。

テトラシアノ白金(II)錯塩 M[Pt(CN)₄]·nH₂O (ただし, M = Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Na, K)は文献記載の方法によって製造した^{26)*11)}。

テトラシアノニッケル(II)およびパラジウム(II)錯塩も文献記載の方法によって同様に製造した。

精製は原則として水からの再結晶によって行なった。この際に必要に応じて相当する M(CN)₂ 水溶液を加えた。

1.12.2 実験方法: 吸収スペクトルの測定はすべて室温で行なった。

結晶吸収スペクトルおよび二色性の測定は樋田・小林の顕微鏡法によって分光写真器を用いて行なった^{27a)}。一部の結晶二色性の測定はオリンパス社製反射式顕微鏡を設備した顕微鏡分光光度計を用いて行なった^{27b)}。偏光子としては石英製または方解石製のロシヨンプリズムを使用した。Mg[Pt(CN)₄]·7H₂O, Ca[Pt(CN)₄]·5H₂O および Ba[Pt(CN)₄]·4H₂O 結晶はかなりケイ光性であるが, 測定で得た吸収曲線にはケイ光に対する補正は行なわれていない。しかし, 吸収に対してケイ光がずっと弱いことから, これによる誤差はごく小さいと思われる。また, 結晶表面における反射についても補正を行なわなかった。α は結晶の厚さ

24) J. R. Perumareddi, A. D. Liehr, A. W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 249(1963).

25) H. B. Gray, C. J. Anderson, *ibid.* **85**, 260(1963).

26) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., Verlag Chemie, Berlin.

*11 主要な文献は 1.11 中に与えてある。

27) a) 樋田, 小林, “金属化合物の色と構造”増進堂(1944)p.180; *Bull. Chem. Soc. Japan* **13**, 619(1938).

b) この詳細は別の場所に報告する予定である。

23) H. Brasseur, A. de Rassenfosse, *Bull. soc. sci. Liège* **5**, 122 (1936); **7**, 205(1938); **4**, 68(1935); **6**, 20(1937); **8**, 371(1937); *Mém. soc. sci. Liège* **2**, **4**, 397(1941); F. Monfort, *ibid.* **11**, 567(1942).

1mm についての吸収係数である。

[MA₄][MX₄]型化合物の粉末の可視および近紫外吸収スペクトルはヒマ油中のサスペンションを試料として透過法によって測定した。この測定はすべて大阪工業試験所の福田 保博士の御好意によったもので、同博士に感謝の意を表する。

溶液の吸収スペクトルの測定には Beckman DU 型分光光度計を使用した。

2 1個の基またはイオンを通して金属イオン間に相互作用を持つ化合物

2.1 見かけは3価の白金またはパラジウムを持つ化合物

見かけは3価の白金を含む化合物が一般に深い色をして濃い色を呈することは古くから知られている。この種の化合物は無機化学における重要なことがらと関連しており、その完全な理解はその方面における大きい課題の一つであったが、いままでに十分に解決されたとはいえない。そこでこのような化合物の構造と結合の問題を、とくに電子スペクトルに注目して研究を行なった。

見かけは3価の白金を含む化合物の代表的な例は Pt(NH₃)₂Br₃ で、これは金属銅のような光沢を持った色の濃い化合物である。本当に3価の白金が含まれていないことはこの化合物が反磁性であることから明らかである。もし3価ならば d⁷ 電子構造を持ち、したがってスピンフリーの電子が必ず残っているから常磁性はずである。それゆえに、2価と4価の白金を 1:1 の割合で含んでいると推定された。この化合物の X 線結晶構造解析の結果、図 14 に示すような鎖構造が含まれていることが明らかになった²⁸⁾。この鎖の中の Pt^{II}-Br 距離は 3.03 Å で [Pt^{II}(NH₃)₂Br₂] の錯基平面内の Pt^{II}-Br 距離 (2.45 Å) や Pt^{IV}-Br 距離 (2.50 Å) にくらべてずっと長い、通常の van der Waals 半径から予想されるよりもかなり短いので、Pt^{IV} と結合している臭素と隣りの錯分子の中の Pt^{II} との間には弱い結合があるのではないかと想像された²⁸⁾。

もしこのような結合が本当に存在しているならば、その化合物の種々の物性にそれが反映されているはずである。今回の研究では異なった原子価状態にある同一元素を含み、そして異常に深い色を持つ白金およびパラジウム化合物の構造と結合をとくに配位化学的な見地から検討した。

白金と同様に見かけは3価の化合物がパラジウムにも知られている。その一例である Pd(NH₃)₂Cl₃ は黒色に見える化合物である。この化合物は反磁性であるから d⁸ 構造のパラジウム(Ⅱ)を含まず、また化学的性質を調べた結果、[Pd^{II}(NH₃)₂Cl₂][Pd^{IV}(NH₃)₂Cl₄] とあらわすべきことがわかった。この化合物は Pt(NH₃)₂Br₃ と類似の構造を持っている²⁹⁾。今回の研究においては、この結晶の吸収スペクトルおよび二色性を測定し、その結果を構造および結合と関連して考察した³⁰⁾。この結晶は c 軸方向の偏光ではほとんど黒色、c 軸に垂直な方向の偏光ではほとんど無色(淡黄色)であるが、結晶二色性はつぎのような特徴を持っていることが測定によって明らかになった³⁰⁾。

(1) 成分錯体よりもずっと低い振動数(長波長)のところに強度の大きい幅の広い吸収帯を示す。

(2) 長波長側のこの吸収帯は c 軸方向の偏光によってのみ観測され、c 軸に垂直方向の偏光によってはあらわれない。

この化合物の結晶構造は Pt(NH₃)₂Br₃ と類似の鎖構造(図 14 (a) 中で M=Pd, X=Cl)を含むことがわかっているから、上述の特徴を持つ結晶吸収スペクトルは異なった酸化状態にあるパラジウムの間に相互作用があることを示している^{30,31)}。長波長部(約 12~17×10³ cm⁻¹)にあらわれる強い吸収帯はその強度から考えて d-d 転移に基づく配位子場吸収帯に基づくものではなく、荷電移動吸収帯(Charge transfer absorption band)であることがわかる。この吸収帯の二色性から明らかなように、c 軸にそって、すなわち、...Pd^{II}...Cl-Pd^{IV}-Cl...Pd^{II}... の鎖構造の方向にそって荷電移動が起る。したがって異常に深い色の原因はこの鎖構造、いいかえると、Pd^{II} と Pd^{IV} とが Cl(Pd^{IV} と結合している)を通して相互作用をおよぼし合っていることに基づく。

同じような型の白金化合物に Pt en Cl₃(赤色)、Pt(C₂H₅NH₂)₄Cl₃·2H₂O(赤色)、Pt(C₂H₅NH₂)₄Br₃·2H₂O(緑色)がある³¹⁾。これらは見かけは3価の白金を含んでいるようであるが、反磁性であるから3価の白金は含まれていない³²⁾。化学的性質を調べた結果、それぞれ [Pt^{II} en Cl₂][Pt^{IV} en Cl₄]、[Pt^{II}(EA)₄][Pt^{IV}(EA)₂Cl₂Cl₄·4H₂O]³²⁾、[Pt^{II}(EA)₄][Pt^{IV}(EA)₂Br₂Br₄·4H₂O] のように Pt^{II} と Pt^{IV} とを 1:1 の比で含んでいる化合物であることがわかった。成分錯体の色はすべて無色または黄色であるから、上記の錯化合物の色は成分から予想されるよりもはるかに深い色である。これらの結晶吸収スペクトルおよび二色性を測定したが³³⁾、いずれの場合も [Pd^{II}(NH₃)₂Cl₂][Pd^{IV}(NH₃)₂Cl₄] と同じような特徴を持ったスペクトルおよび二色性が観測された(図 15)*¹³⁾。すなわち、(1) 成分錯体よりもずっと低い振動数に強い幅の広い吸収帯があらわれる。(2) この吸収帯は方向性がいいじわるしい、すなわち一方の偏光によって強くあらわれ、それに垂直の方向の偏光ではまったくあらわれない。このような二色性の特徴に基づき、そして白金の配位立体化学を考慮に入れると、これらの化合物の結晶中には図 14 に示すような鎖構造があることが推定される。この...M^{II}...X-M^{IV}-X...M^{II}...鎖中で M^{II} と M^{IV} とは X を通して相互作用をおよぼし合っており、この化合物の異常に深い色は鎖の方向に起る荷電移動に基づくことが結論される。

一般に Pt en X₃, PtA₂X₃, PtA₄X₃ 型(Aはアミン, Xは Cl, Br, OH など)の異常に深い色を持った化合物、黒色の Pt(NH₃)₂(OH)Cl₂³⁴⁾, Pt(NH₃)(C₂H₅NH₂)Cl₃³⁵⁾ その他、同様の型のパラジウム化合物などはすべて...M^{II}...X-M^{IV}-X...M^{II}...のような鎖構造を持つものと推定される。X を通して Pt^{II} と Pt^{IV}(または Pd^{II} と Pd^{IV})との間に相互作用があるこれらの化合物中では Pt^{II} と Pt^{IV}(または Pd^{II} と Pd^{IV})はもちろん同等(equivalent)ではない。白金(Ⅳ)は6配位を、白金(Ⅱ)は4配位を強く要求するから、X は Pt^{IV} に結合して Pt^{IV} の配位座を占め、この X がいくぶん遠い距離で Pt^{II} とごく弱く結合していることが配位化学

31) H. Reihlen, E. Flohr, *Ber.* **67**, 2010(1934).

32) K. A. Jensen, *Z. anorg. u. allgem. Chem.* **229**, 252(1936).

*12 EA はエチルアミン分子をあらわす。

33) S. Yamada, R. Tsuchida, *Bull. Chem. Soc. Japan* **28**, 894(1956).

*13 図 15 には測定の一例として [Pt en Cl₂][Pt en Cl₄] についての結果を示す。

34) G. B. Bokii, G. I. Distler, *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.* **56**, 923(1947).

35) H. D. K. Drew, H. J. Tress, *J. Chem. Soc.* **1935**, 1244.

28) C. Brosset, *Arkiv Kemi, Min., Geol.* **25A**, 19(1948).

29) A. J. Cohen, N. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 1955(1951).

30) S. Yamada, R. Tsuchida, *Bull. Chem. Soc. Japan* **29**, 421(1956); R. Tsuchida, S. Yamada, *Nature* **174**, 1064(1954).

図 14 $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{A}_2\text{X}_2][\text{Pt}^{\text{IV}}\text{A}_2\text{X}_4]$ 型(b) および $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{A}_4]$
 $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{A}_4\text{X}_2]$ 型(a) 化合物中の鎖構造

図 16 $\text{Cs}_2[\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4][\text{Au}^{\text{I}}\text{Cl}_2]$
 型化合物中の鎖構造

的な考察から推定できる。

光スペクトルおよび配位化学的な考察からみちびかれた上記化合物に対する構造のいくつかは³⁶⁾その後X線結晶解析によって確かめられた。

見かけは2価の金を含んでいる黒色の CsAuCl_3 も実は2価の金の化合物ではなく、上に述べたのと類似の型の構造を持つことがわかっていて(図 16)。これは実は $\text{Cs}_2[\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4][\text{Au}^{\text{I}}\text{Cl}_2]$ であらわれ、光があたるとc軸方向の鎖構造 $\cdots\text{Cl}-\text{Au}^{\text{I}}-\text{Cl}\cdots\text{Au}^{\text{III}}\cdots\text{Cl}-\text{Au}^{\text{I}}-\text{Cl}\cdots$ にそって荷電移動が起り、それが深い色の原因である。黒褐色の $(\text{NH}_4)_3\text{AuAgCl}_7$ が実は $(\text{NH}_4)_2\text{Au}^{\text{III}}\text{Ag}^{\text{I}}\text{Cl}_6 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ と表わされる化合物であり、図 16 と同じ鎖構造を持つことは結晶の吸収スペクトルおよび二色性から結論された。この鎖の方向に起る荷電移動に基づく吸収帯がこの化合物の深い色の原因である。

このような鎖構造を持っている化合物に共通に見いだされた事実は、xy 吸収が成分錯イオン単独の吸収スペクトルを重ね合わ

せたものによく似ている点である。このことはつぎの 2.2 および 2.3 において取り扱う錯化合物についても見られる。

2.2 2価および4価の白金を含むシアノ錯塩

〔無色の $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ の水溶液を塩素で完全に酸化すると $[\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Cl}_2]^{2-}$ であらわされる無色の錯イオンを含む化合物が得られる。しかし、酸化を不完全に行なうと色の濃いそして金属銅のような光沢を持った $M_x[\text{Pt}(\text{CN})_4]_y[\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Cl}_2]_z \cdot w \text{H}_2\text{O}$ であらわされる化合物が得られる³⁷⁾。この化合物は成分錯イオン単独の色よりもずっと深い色を呈する。この化合物は古くは Werner らによって研究されたことがあるが、その色および構造についての満足すべき説明はこれまでは提出されていない。この化合物の深い色と関連してその構造と結合を考察するために、結晶の吸収スペクトルおよび二色性を測定した³⁸⁾。結晶二色性(図 17)はつぎのような特徴を持っていることがわかった。(1) 成分錯イオンよりもずっと低い振動数のところに強度の大きいしかも幅の広い吸収帯があらわれる。(2) 低振動数 $(14.5 \sim 22.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1})$ にあるこの新しい吸収帯は針状結晶の針軸の方向の偏光によって非常に強くあらわれ、針軸に垂直方向の偏光によってはまったくあらわれない。

Pt-Pt 結合を持つテトラシアノ白金(Ⅱ)錯塩の結晶吸収スペクトルおよび二色性は非常に特徴のはっきりしたものであったが、この銅色化合物ではそのような特徴は見られない。たとえば、テトラシアノ白金(Ⅱ)錯塩の xy 吸収にあらわれる鋭い吸収帯はこの銅色化合物では観測されない。したがって、テトラシアノ白金(Ⅱ)錯塩におけるような Pt-Pt 結合は考えられない。注目すべきことは長波長側に(針軸方向の吸収、z 吸収で)あらわれる吸収帯は非常に強く、したがって d-d 転移によるものではなくて荷電移動によると考えられる。しかもこの吸収帯が針軸方向の偏光によってのみあらわれ、これに垂直方向では観測されないことも意味深い。このような結晶吸収スペクトルの特徴に基づき、そして配位化学的な考察から、化合物の構造についてつぎのように推定した。「この化合物は図 14 に示すような鎖構造を持ち、その鎖

——: Wolfram の塩 $[\text{Pt}^{\text{II}} \text{en Cl}_2][\text{Pt}^{\text{IV}} \text{en Cl}_4]$ 結晶
 - - - - : $[\text{Pt}^{\text{II}} \text{en Cl}_2]$, : $[\text{Pt}^{\text{IV}} \text{en Cl}_4]$

図 15 可視紫外吸収スペクトル

36) たとえば, Pt en Br_3 についてはつぎの報告がある。D. R. Thomas, R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2814(1961)。

37) たとえば, A. Werner, A. Grebe, *Z. anorg. Chem.* **21**, 381(1899)。

図 17 可視紫外吸収スペクトル

方向の荷電移動が深い色の原因である。いいかえると, Pt^{IV} に結合している塩素が Pt^{II} と相互作用をおよぼしている。

無色の $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ 水溶液を臭素で酸化すると, 対応する臭素化合物 $\text{M}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]_y[\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_2]_z \cdot w \text{H}_2\text{O}$ が得られる。この化合物も銅のような光沢を持った色の濃い針状結晶であるが^{*14}, これについても同じように結晶二色性の測定を行なった。結果は塩素化合物のときと同様で(図 18), z 吸収において^{*15}, 長波長側 ($14 \sim 22 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$) に成分錯イオン単独のときには見られない強い荷電移動吸収帯があらわれ, この吸収帯は針軸方向 (z 方向) の偏光によってのみ観測される。したがって, この化合物の結晶中においても図 14 ($\text{X} = \text{Br}$) に示されるとおり $\cdots \text{Pt}^{\text{II}} \cdots \text{Br} - \text{Pt}^{\text{IV}} - \text{Br} \cdots \text{Pt}^{\text{II}} \cdots$ のような鎖構造が結晶格子の一部に存在し

図 18 可視紫外吸収スペクトル

*14 成分錯イオンの一つ $[\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_2]^{2-}$ は単独では黄色である。 $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ の臭素による酸化を十分に行なうと, この錯イオンが生成する。

*15 結晶の針軸方向の偏光による吸収はおそらく平面錯基に垂直な方向の偏光による吸収にあたること(後述するように)推定されるので, これを z 吸収とよぶことにする。

ており, それが深い色を引き起す原因となっていると結論される。対応する塩素化合物のときと同様, この化合物においても, テトラシアノ白金(II)錯塩中のような $\text{Pt}-\text{Pt}$ 結合は存在しないと推定される。

パラジウムやニッケルの対応する化合物は白金のときと同じ方法では得られず, 現在までのところ明確な化合物は報告されていない。

2.3 2価および4価の白金を含むシュウ酸錯塩

白金のシュウ酸錯塩の代表的な例である $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{ox})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ には黄色のものの他に金属銅類似の光沢を持つ化合物があるといわれてきた。ずっと古く, Söderbaum は銅色化合物も2価の白金の化合物で, 黄色の $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{ox})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ の異性体と考えたが, これに対して Werner らは2価および4価の白金を含む化合物と考え, $\text{K}_x[\text{Pt}(\text{ox})_2]_y[\text{Pt}(\text{ox})_2 \cdot \text{O}]_z \cdot w \text{H}_2\text{O}$ の式を与えた³⁸⁾。Werner らによっても述べられているとおり, 化学的性質からしてこの化合物が酸化された状態の白金を含んでいることは明らかである。

結晶吸収スペクトルの測定結果を図 19 に示す。成分錯体はずっと短波長部に吸収帯を示し, 吸収帯の長波長側のすそがようやく可視部に入るのみで, したがってこの銅色錯化合物の結晶の吸収帯は成分錯体よりもずっと長波長側にあることがわかる。この長波長側の吸収帯はいちじるしく強く, しかも, 針軸方向(図 19 の z 吸収)の偏光によってのみ観測される。この二色性は前節に述べた型の見かけ上3価の白金の化合物の二色性とよく似た特徴を持っている。したがって, 配位化学的な検討とも合わせて考えると, この銅色シュウ酸白金錯化合物では2.2に述べた同じ型の鎖構造が存在すると推定される。この化合物の一方の成分は Werner らによって $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{ox})_2 \cdot \text{O}]^{2-}$ と記されているが, Pt^{IV} が6配位を強く要求することから考えて $[\text{Pt}(\text{ox})_2(\text{OH})_2]^{2-}$ の誤りであることはほとんど疑いない。したがって, この銅色化合物中には OH を橋渡しとする $\cdots \text{Pt}^{\text{II}} \cdots \text{OH} - \text{Pt}^{\text{IV}} - \text{OH} \cdots \text{Pt}^{\text{II}} \cdots$ のような鎖構造が存在し, これが異常に深く濃い色の起因となっていると考えられる²⁾³⁸⁾。

対応するナトリウム塩, アルカリ土類金属塩もカリウム塩に似て金属銅のような光沢を持った色の濃い化合物であるが, その構造はカリウム塩と同じような特徴をそなえていると推定すること

針軸方向の吸収は z 吸収に, 針軸に垂直方向の吸収は xy 吸収に対応すると考えられる

図 19 銅色のシュウ酸白金カリウムの結晶吸収スペクトル

38) A. Werner, Z. anorg. Chem. 12, 46(1896); H. G. Söderbaum, ibid. 6, 47(1894).

ができる。

最近, このシュウ酸白金カリウム錯塩のX線結晶構造解析が行なわれ^{*16}, Pt-Pt 距離として 2.76 Å が報告された³⁹⁾。この距離は非常に小さく, もろろん白金イオン間に他のイオンが入りこむことは不可能であり, Pt-Pt 結合の存在が推定された。同様に $K_4[Pt(CN)_4]_y[Pt(CN)_4Cl_2]_z \cdot w H_2O$ のX線結晶解析も報告され, Pt-Pt 距離として 2.83 Å と決定された。この距離からすると, やはり直接の型の Pt-Pt 結合以外は考えられない。しかも, すべての白金イオンはX線的に同等で余分の電子は格子全体に分散していると推論されている。

しかし Pt^{II} と Pt^{IV} とは配位化学的には非常に相違した性質を持ち, たとえば, 前者は 4 配位平面, 後者は 6 配位八面体構造を強く要求する。それゆえ, このような 2 種のイオンの間の共鳴を考えようとしても大きい無理がある。また, この化合物は反磁性であり, 余分のスピンの電子は存在しない。したがって Krogmann らの結論は再検討を要する。もっと詳細な, かつ徹底したX線の研究が要望される。

この他, 白金(II)と白金(IV)とを含む化合物(白金(II)化合物の不完全な酸化により得られる化合物)で深い, 濃い色を持つものの構造はおそらくここに述べたと類似の構造であろう。たとえば, Levy⁴⁰⁾によって $K_2[Pt^{IV}(CN)_4(Pt^{II}(CN)_4)] \cdot n H_2O$ であらわされた暗青色の化合物や類似の組成であらわされた色の深い化合物などはすべて上に述べた鎖構造をもち, その鎖にそっての荷電移動が深い色の原因であると思われる。上の化合物では橋渡しとして働く基は OH^- であろう。

パラジウムの対応する化合物は白金と同じ方法では得られず, 現在まではっきりした化合物は報告されていない。

2.4 一般の考察

以上に述べたように, 2 価および 4 価の白金またはパラジウムを含み, かつ異常に深い色を示す化合物中には $\cdots Pt^{II} \cdots X - Pt^{IV} - X \cdots Pt^{II} \cdots$ のような鎖構造があり, その鎖の中の Pt^{II} と Pt^{IV} あるいは Pd^{II} と Pd^{IV} とが X をとおして 1 種の相互作用をおよぼし合っていること, そして化合物の深い色は鎖の方向に起る荷電移動によることが明らかになった。しかし, この鎖の中の結合は完全に明瞭であるとはいえない。 Pt^{IV} と X との結合は主として σ 結合であることは確かである。 Pt^{II} と X (Pt^{IV} と σ 結合をつくっている)との弱い結合はおそらく π 結合性のものである。

いま, このような結合状態にある化合物を考えよう。 $[Pt^{II}A_4][Pt^{IV}A_4X_2]$ 型化合物はつぎのような式であらわされるであろう^{*17}。

Pt^* と X^* との間に弱い結合があり, 結合が生じたために, 錯基単独のときとは電子状態が変わってくる。すなわち, 結合に際して Pt^{II} の電子の一部が塩素の方へ動き, したがって Pt^{II} は励起状態 Pt^{II*} に変わり, 同様にその塩素は励起状態 Cl^* に変化する。これは Pt^{II} の電子が X の方へ半ば移動した状態といえるであろう。

*16 紫色結晶と記されている。黄色と銅色の二型の他に紫色のものがあるのかも知れない。

39) K. Krogmann, P. Dodel, H. D. Hansen, Proceedings 8. I. C. C. C. (第8回国際配位会議) Vienna (1964) p. 157.

40) L. A. Levy, J. Chem. Soc. 101, 1096 (1912); 1920, 203.

*17 実際は成分錯基が無限に連なったものであるが, ここでは便宜上, 一組のものを考えることにする。

この基底状態(2.4.1)が有利なためには, (1) Pt^{II} の酸化ポテンシャル(oxidation potential)がある程度小さいこと, および, (2) Pt^{IV} と結合している X の電子親和力(electron affinity)が大きいこと, が必要であろう。いま, 定性的に考えると, (1) および(2)の両条件はともに配位子 A と白金との結合が強いほど満たされる可能性が大きい。(2) の条件は A が CN^- のように金属と π 結合をつくり金属からの back donation を要求する場合には有利となるであろう。以上のように考えると, 一般に結晶場分裂パラメーター Δ を大きくするような A はこの型の化合物を形成するために有利なはずで, 逆にこれが余り大きくないようなものでは不利であろう。この推論は現在までに知られている事実と一致している。すなわち $[PtA_4X_2][PtA_4]$ 型の化合物のうち, A として ox^{2-} , NH_3 , en, RNH_2 , CN^- のものは知られているが, ハロゲンのときにはいままでの結果ではこの型の化合物をつくらない。塩素は分光化学系列でずっと下にあつて Δ は小さい。また, ニッケルではこの型の化合物が生成し難いことは, Ni^{II} の酸化ポテンシャルが Pt^{II} や Pd^{II} よりもずっと大きいから容易に理解できるであろう。

また, 基底状態(2.4.1)に基づいて考えると, 長波長部の荷電移動の吸収帯はつぎの転移に対応するであろう。

Pt^{II} の電子が X の方へ半ば移動していたのが基底状態であるとすると, $h\nu$ の光を受けて, X の方へ移動していた荷電が逆に白金の方へもどることに対応している。このような転移の強度が大きいことは容易に理解されるところである。また, この型の吸収極大の振動数が $X=Br$ のときの方が $X=Cl$ のときよりも低いことも予期されることであり, それは実験結果とよく一致している。

これまで, 異常に深い色を持つ見かけ上 3 価の白金(またはパラジウム)の化合物は下のような構造の共鳴状態にあり, それが深い色の原因であると広く考えられてきた⁴¹⁾。

しかし今回の研究結果から明らかなように, この共鳴の考えは誤りで, 図 14 に示すような鎖構造をこれらの化合物が持っており, 鎖構造が深い色の原因となっている。上の(2.4.3)の共鳴は Pt^{II} が 4 配位平面構造を強く要求することから考えても無理があることが推定できる。

この型の構造を持つ多核錯体(図 14)は白金(II)化合物が酸化されて白金(IV)化合物になるとき, 中間に形成されることが多く溶液中の白金化合物の反応にしばしば関係してくると思われ, その意味でも重要なものであるであろう。

2.5 実験

化合物の製造は, それぞれ各項に引用してある文献に記載の方法で行なった。

測定は 1.12.2 に記載したものと同様である。

磁性の測定は Gouy の方法により, 室温で行なった。

41) たとえば, H. J. Emeléus, J. S. Anderson, "Modern Aspects of Inorganic Chemistry" Routledge and Kegan Paul, London (1960) p. 172.

42) F. Basolo, P. H. Wilks, R. G. Pearson, R. G. Wilkins, J. Inorg. Nucl. Chem. 8, 161 (1958).