[無機化学・分析化学　（専門）]　（全２題）

[問題１]

ルビーはα-Al_2O_3のAl^{3+}サイトを少量（0.01%~ 3%程度）のCr^{3+}で置換した化合物で，大型の単結晶はレーザーの動作媒質として用いられる．このルビーレーザーと結晶場について述べた下の文章を読んで，以下の問に答えよ．

一般に錯塩または結晶中の遷移金属イオンのd軌道は，まわりの配位子やイオンによる結晶場によって分裂し，そのエネルギー差に相当する光が吸収される．しかしながら全ての錯塩または結晶が強い吸収を示すわけではない．それは光の吸収にはいくつかの選択則があり，吸収強度に影響を与えるからである．例えば，［ *a* ］ 個のd電子をもつFe^{3+}イオンが正八面体対称性をもつ結晶場に置かれた場合，［ *b* ］ スピン配置のものは［　ア　］ に対応する強い吸収を示すが，［ *c* ］ スピン配置のものはほとんど吸収を示さない．この選択則は，［ *d* ］ 則とよばれる．

ルビー結晶中のCr^{3+}は［ *e* ］ 個のd電子をもち，6つのO^{2-}からの結晶場を受けると考えられる．このO^{2-}の配置を正八面体とし，さらにその中心にCr^{3+}があると仮定すると，ルビー結晶中のCr^{3+}は［　イ　］ に対応する吸収を示す．しかし，この遷移のエネルギーは構成原子の熱運動によるCr– O間の距離の変化に大きく影響されるため，広い波長域にわたって吸収が起こり，レーザー発振には適さない．

一方，実際のルビー結晶ではO^{2-}の理想配置からの歪みや，スピン–軌道 相互作用などによる［ *d* ］ 則の破れにより，吸収係数は小さいが［　ウ　］ の遷移も許される．この遷移のエネルギーは，Cr– O間の距離にほとんど依存しないため，非常に狭い波長域の光にのみ吸収をもつ．したがって，固体レーザーとして広く用いられている．

問A）　空欄 *a*~ *e* に当てはまる適当な用語または数字を答えよ．また，空欄ア ~ ウは次の例にならって答えよ．

空欄ア ~ ウの例：t_{2g}軌道の１つの電子がe_g軌道に励起される場合

$t_{2g}(1)e_g(0)$ {S=1/2}　→　$t_{2g}(0)e_g(1)$ {S=1/2}

と記すこと．ただし矢印の左側を基底状態，右側を励起状態とし，( )内はその軌道を占める電子数を，また{ }内はそれぞれの状態の全スピン数を記入すること．

問B　文章中の2つの下線部について，何故一方の遷移エネルギーがCr– O間の距離の影響を大きく受け，他方が受けないのか，その理由を述べよ．その際，適当な図を用いてもよい．ただし，Cr– O間の距離の変化は等方的に起こり，距離変化によるCrO_6八面体の対称性は変化しないと仮定せよ．

問C　ルビー中のCr^{3+}とそれを含むO^{2-}の八面体は，低温においてもヤーン-テラー変形を起こさないが何故か．その理由を述べよ．

[問題 2]

鉄は地球に広く存在し，すべての生物に不可欠の元素である．しかし，海洋表層水には10^{-9}mol/Lレベルしか存在しない．鉄イオンに関する以下の問に答えよ．

問A　pH 8.3における純水中のFe^{3+}イオンの溶解度を求めよ．ただし，$Fe(OH)_3$の溶解度積 K_{sp}を5×10^{-38}とする．

問B　海洋水ではFe^{2+}で溶存するが，海洋水の実測値は問Aの計算値よりかなり高い．考えられる理由を 2 つ挙げ，簡単に説明せよ．

問C　海水中の微量の鉄イオンを定量するとき，鉄イオンを他の溶存物質から濃縮分離する必要がある．どのような濃縮分離法が考えられるか，できるだけ具体的に記せ．

問D　Fe^{3+}は硬い (hard) ルイス酸である．

a)　酸塩基の硬さ，軟らかさ (hardandsoftacidsandbases) について簡単に説明せよ．

b)　a)の概念に従えば，Fe^{3+}は次のどの配位子と安定な錯体を生成するか．

(i) エチレンジアミン　(ii) ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム $[(C_2H_5)_2NCSSNa]$　(iii) 酒石酸