[無機化学II]（全2題）

[問題1]

3元系化合物の中で、立方対称性を持つスピネル型化合物（組成式：AB_2C_4）の単位格子を簡略化して図1に示す。ここで、Aサイトと Bサイトは2価または3価の陽イオンが主として占め、Cサイトは酸素やカルコゲンなどの2価の陰イオンが占める。また、Aサイトと Bサイトは最近接に4個および6個の陰イオンが配位し、それぞれ正四面体サイト、正八面体サイトと呼ばれる。

Fe^{3+}には2価の遷移金属（M）イオンとの間に組成式で$(M^{2+})(Fe^{3+})_2O_4$で表されるスピネル型構造の酸化物が多く存在する。M=Mnなどの場合にはM^{2+}はAサイトを占め（正スピネル構造）、M=Feなどの場合にはM^{2+}はBサイトの半分を、Fe^{3+}がAサイトとBサイトの残りの半分を占めること（逆スピネル構造）が知られている。また、Cr^{3+}などはFe^{3+}と置き換わることが知られている。これらのFe^{3+}のスピネル型化合物では、Aサイトの金属イオンのスピンとBサイトの金属イオンのスピンとの間に強い負の交換相互作用が働き、AサイトとBサイトの間でスピンは逆向きに結合する。（ただし、Aサイト内、Bサイト内ではスピンは同一方向を向いている。）以下の問A～Dに答えよ。

問A　Cr^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}の自由イオンの基底状態の項記号を答えよ。

問B　スピネル構造ではAサイト、Bサイトのイオンのd軌道のエネルギーレベルが、配位子（O^{2-}）との相互作用により、e_g軌道とt_{2g}軌道とに分裂する（配位子場または結晶場分裂）。Aサイト、Bサイトについて、e_g軌道とt_{2g}軌道の分裂の様子を図示せよ。

問C　M=Mn および Feの場合について、各イオンはどれだけのスピンを持っているか、Aサイト、Bサイトとも答えよ。その際、各サイトで結晶場分裂は電子対形成のエネルギーに比べて小さいと仮定して答えよ。その際、式量当たりの全体のスピンの大きさはM=MnとFeの場合でそれぞれいくらになるか。

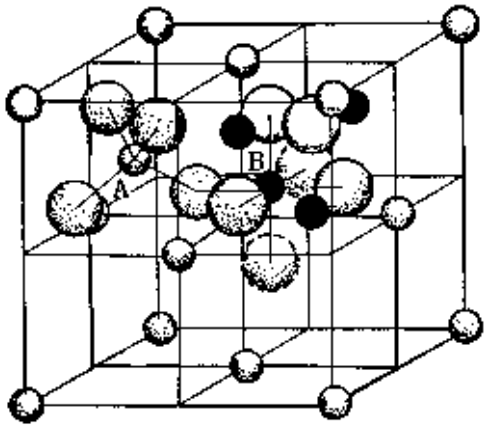

図1　スピネル型構造の単位格子。図中、小さい白丸、黒丸はそれぞれAサイト、Bサイトの金属イオンを、大きい丸はCサイトの陰イオンを表している。

問D　問CのM=Feの場合について、格子定数などを自由に変化させられ結晶場分裂の大きさが変えられるならば、どのようなときに結晶全体でスピンが相殺しゼロになるか、電子対形成エネルギーを考慮しながら考察せよ。

[問題2]

無機錯体や化合物の合成・構造・電子状態に関する以下の(1) ~ (6)の語句の中から2つ選んでそれぞれ100字 ~ 200字程度で説明せよ。なお、図や式などを用いても良い。

(1) キップス (Gibbs) の相律 (Phase Rule)
(2) 結晶場安定化エネルギー
(3) 平衡状態図
(4) フント (Hund) 則とラッセル・サンダース (Russel・Saunders) 結合
(5) マーデルング (Madelung) 定数
(6) ヤーン・テラー (Jahn・Teller) 効果
(7) 構造因子と消滅則