

## [無機化学II] (全2題)

## [問題1]

配位化合物のさまざまな性質は、中心金属イオンのd軌道が配位子との相互作用によって分裂すると考えることにより、理解できることが多い。例えば、正八面体6配位化合物においては、中心金属イオンのd軌道が図のように分裂すると考える。



図. 正八面体6配位化合物におけるd軌道分裂

この考え方に基づいて、以下の事項について説明せよ。

- 問1  $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$  (化合物A) と  $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  (化合物B) はいずれも正八面体6配位のCo(II)常磁性化合物であるが、化合物Bの磁気モーメントは、化合物Aに比べるとかなり小さく、 $\text{Cs}[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (化合物C) の磁気モーメントとほぼ等しい。
- 問2  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  など正八面体6配位のMn(II)化合物の多くは非常に淡い色しか呈さないが、 $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$  は濃い紫色を呈する。

## [問題2]

下表はランタノイド原子の電子配置である。

La	$[\text{Xe}]4f^05d^16s^2$
Ce	$[\text{Xe}]4f^26s^2$
Pr	$[\text{Xe}]4f^36s^2$
Nd	$[\text{Xe}]4f^46s^2$
Pm	$[\text{Xe}]4f^56s^2$
Sm	$[\text{Xe}]4f^66s^2$
Eu	$[\text{Xe}]4f^76s^2$
Gd	$[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$
Tb	$[\text{Xe}]4f^96s^2$
Dy	$[\text{Xe}]4f^{10}6s^2$
Ho	$[\text{Xe}]4f^{11}6s^2$
Er	$[\text{Xe}]4f^{12}6s^2$
Tm	$[\text{Xe}]4f^{13}6s^2$
Yb	$[\text{Xe}]4f^{14}6s^2$
Lu	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^16s^2$

- 問1 ランタノイド元素はすべて  $\text{M}^{3+}$  イオンとなるが  $\text{M}^{2+}$ 、 $\text{M}^{4+}$  になるものもある。どの元素がそうなるか、それぞれ2つづつ挙げ、その理由を述べよ。
- 問2 ランタノイド元素の  $\text{M}^{3+}$  イオンの基底状態をHundの規則に従って決めると  $\text{Pr}^{3+}$  では  $^3\text{H}_4$  と表わされる。例にならって  $\text{Sm}^{3+}$ 、 $\text{Gd}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$  の基底状態を示せ。