

ニッケル(II)-アンミン錯体の吸収スペクトルについて

著者	早川 勝光, 植木 肇, 山崎 尚子, 中村 純夫
雑誌名	鹿児島大学理学部紀要. 数学・物理学・化学
巻	2
ページ	59-70
別言語のタイトル	Studies on Absorption Spectra of Ammine Complexes of Nickel (II)
URL	http://hdl.handle.net/10232/00003954

ニッケル(II)-アンミン錯体の吸収スペクトルについて

早川勝光・植木 肇・山崎尚子・中村純夫

(1969年9月30日 受理)

Studies on Absorption Spectra of Ammine Complexes of Nickel (II)

By

Katumitu HAYAKAWA, Hazime UEKI, Naoko YAMASAKI,
Sumio NAKAMURA

(Faculty of Science, Kagoshima University, Kagoshima, Japan)

Abstract

The absorption spectra of nickel (II) chloride—ammonia aqueous solution was measured in 2.0M ammonium chloride medium. And the molar extinction coefficients of $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_j(\text{OH}_2)_{6-j}]^{2+}$ ($j=0\sim6$) ions were calculated. The wave number of the absorption maxima and the molar extinction coefficients were obtained: $\text{Ni}(\text{OH}_2)_6^{2+}$, 13800 (2.11), 15300 (1.73), 25400 (5.15); $\text{Ni}(\text{NH}_3)(\text{OH}_2)_5^{2+}$, 13850 (2.64), 15500 (3.40), 25750 (6.95); $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{OH}_2)_4^{2+}$, 13900 (2.24), 15850 (4.63), 26250 (7.95); $\text{Ni}(\text{NH}_3)_3(\text{OH}_2)_3^{2+}$, 13600 (1.10), 16300 (6.20), 26800 (10.0); $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2^{2+}$, 16800 (7.10), 27250 (10.8); $\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)^{2+}$, 17250 (6.50), 27700 (9.75); $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$, 17500 (4.95), 28200 (6.30) in cm^{-1} and $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

The so-called third band (${}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{P}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$) obeyed "the rule of average environment". The discrepancy of the $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_j(\text{OH}_2)_{6-j}]^{2+}$ ($j=1\sim5$) ions from the regular octahedral symmetry didn't increase the number of absorption band in this measurement.

1. 緒 言

ニッケル(II)-アンモニア系水溶液の吸収スペクトルは、アンモニア濃度の増加とともにその吸収極大位置が短波長側へシフトする。正八面体対称 (Oh) 場を有するヘキサアコニッケル(II) 錯イオン $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ およびヘキサアンミンニッケル(II) 錯イオン $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ については、多くの研究者によって実験的にも理論的にも詳細に研究されてきた。しかしながら、正八面体対称場のくずれた中間配位数錯イオン $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_j(\text{OH}_2)_{6-j}]^{2+}$ ($j=1\sim5$) の吸収スペクトルの研究には、まだ不十分な点も多い。

中間配位数錯体の測定結果としては、1956年に伊藤が $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]\text{SO}_4$ の結晶を硫酸アンモニウム水溶液中に溶解して得た測定値を $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]\text{SO}_4$ のものとして報告している¹⁾。一方、J. BJERRUM は、ニッケル(II)-アンモニア系水溶液の吸収スペクトルは、 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_j(\text{OH}_2)_{6-j}]^{2+}$ ($j=0\sim6$) 錯イオンの平衡混合物の総和であるという考えのもとに、測定されたスペクトルを解析し報告している²⁾。彼は、硝酸ニッケル(II)-アンモニア-硝酸アンモニウム系水溶液を用いて第2吸収帯に相当する $700\text{m}\mu$ 付近のスペクトルを、 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_j(\text{OH}_2)_{6-j}]^{2+}$ ($j=0\sim6$) 錯イオンのスペクトルへと解析しているが、陰イオンとして硝酸イオンを用いたために、第3吸

収帯に相当する $400\text{m}\mu$ 付近の吸収スペクトルの解析は行なわなかった。

本研究においては、塩化ニッケル(II)-アンモニア-塩化アンモニウム系水溶液を用いて、 $340\sim 900\text{m}\mu$ における吸収スペクトルの変化を測定し、J. BJERRUM の方法に従って各錯イオンのモル吸光係数を求めた。

2. 実験と結果

2.1 試薬

塩化ニッケル NiCl_2 市販の硫酸ニッケルをヘキサアンミンニッケル(II)過塩素酸塩 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$ として、コバルト・鉄等の不純物を除去し、さらにシュウ酸塩・炭酸塩として沈殿させ、それを濃塩酸で分解したのち煮沸して塩化水素を完全に追い出して得た。Stock Solution はジメチルグリオキシムで定量した。

アンモニア NH_3 市販のアンモニア水を蒸溜して得た。中和滴定によって定量した。

塩化アンモニウム NH_4Cl 市販品を再結晶して用いた。

2.2 測定

試料は、ニッケルイオンの加水分解による沈殿を防ぎ、かつ、イオン強度をほぼ一定に保つために 2.0M 塩化アンモニウム媒体中で調整された。測定は、 30°C 恒温セルホルダーを用いて島津自記光電分光光度計 SV 50 A 型によって行なわれた (1cm 石英セルを使用)。精密な測定値を

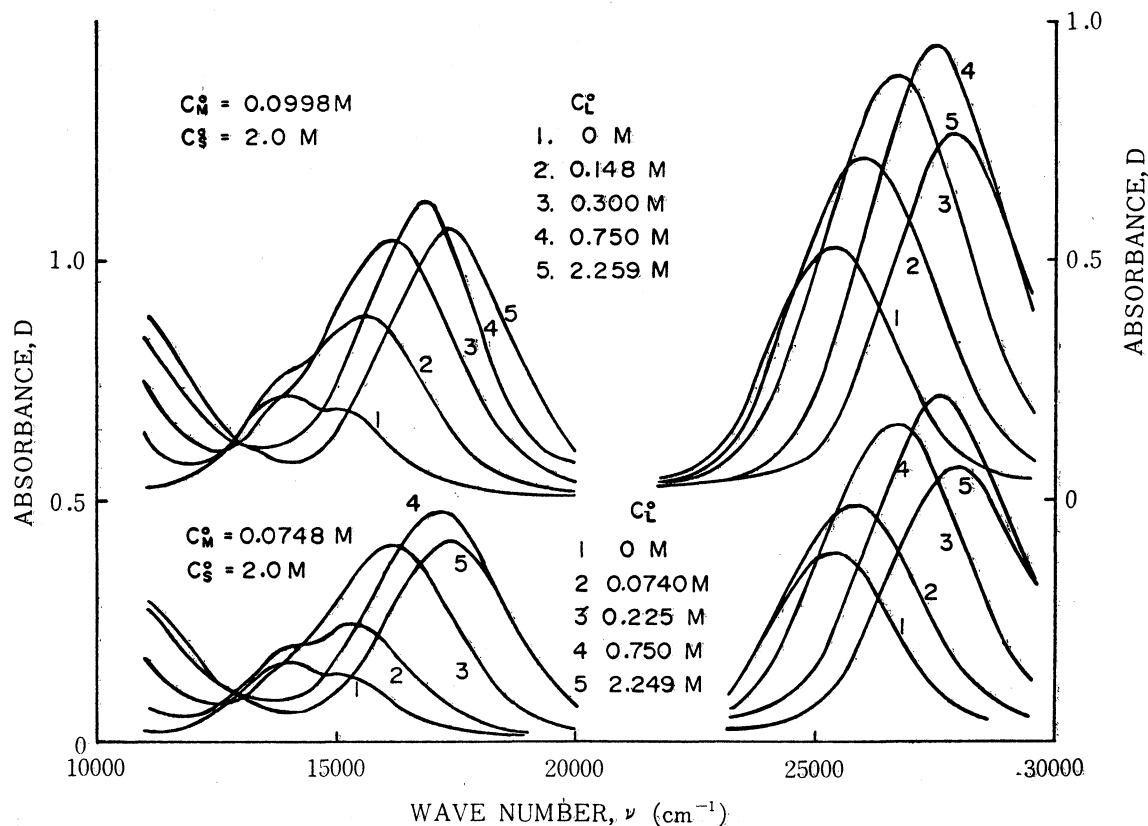


Fig. 1. Spectra of nickel-ammine aqueous solution.

得るために、測定波長毎に 0-100% 合わせをした上で測定した。塩化アンモニウムおよびアンモニア水溶液は 340~900 m μ 領域ではいかなる吸収をも示さなかった。

塩化アンモニウムおよび塩化ニッケルの初濃度がそれぞれ 2.0 M, 0.0998 M および 2.0 M, 0.0748 M で、アンモニアの初濃度を変化させた場合の測定結果の一部を Fig. 1 に示す。アンモニア濃度の増加とともに、その吸収極大位置 ν_{MAX} は短波長側へシフトし、吸収極大 D_{MAX} は増加したのち減少する。

塩素イオンの配位の可能性およびイオン強度変化がスペクトルへおよぼす影響を調べるために、0.1 M 過塩素酸ニッケル水溶液に塩化ナトリウムを加えてスペクトルを測定した。その結果、塩化ナトリウムを加えない場合と 3.0 M 塩化ナトリウム媒体中における場合とのスペクトルの差は、ピーク付近で 0.01 であり、1.5 M 塩化ナトリウム濃度以上ではスペクトルは変化しなかった。そこで、塩素イオンの配位およびイオン強度の微小変化がスペクトルへおよぼす影響は無視した。

2.3 計 算

各錯イオンの平衡濃度は、J. Bjerrum²⁾ によって求められた錯イオン生成定数 β_j を用いて、次の関係式より加えたアンモニア濃度と各錯イオン濃度との関係を求めた。

Content Ni: $C_M^0 = C_M + \sum_{j=1}^6 C_{ML_j}$

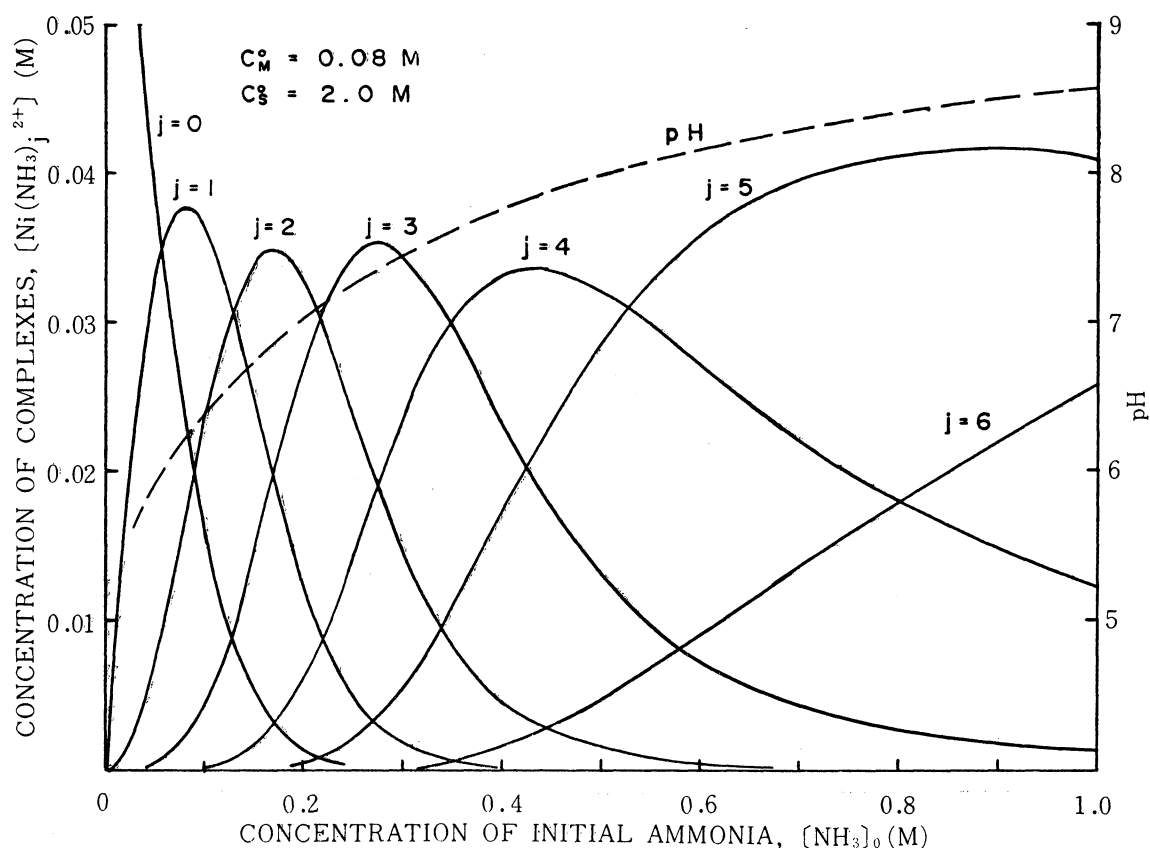


Fig. 2. Equilibrium diagram.

$$\text{NH}_3, \text{NH}_4^+: C_L^0 + C_S^0 = C_S + C_L + \sum_{j=1}^6 j \cdot C_{MLj}$$

Balance Charge: $2C_M + 2\sum_{j=1}^6 C_{MLj} + C_S + C_H = 2C_M^0 + C_S^0 + C_{OH} \quad (C_{Cl} = 2C_M^0 + C_S^0)$

Equilibrium $\text{NH}_4^+ = \text{NH}_3 + \text{H}^+ \quad K_s = C_L \cdot C_H / C_S$

$$\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^- \quad K_w = C_H \cdot C_{OH}$$

$$\text{Ni}^{2+} + j\text{NH}_3 = \text{Ni}(\text{NH}_3)_j^{2+} \quad \beta_j = C_{MLj} / C_M \cdot C_L^j$$

$$\log \beta_1 = 2.80, \log \beta_2 = 5.04, \log \beta_3 = 6.77, \log \beta_4 = 7.96, \log \beta_5 = 8.71, \log \beta_6 = 8.74,$$

$$-\log K_w = 4470.99/T - 6.0875 + 0.01706T,$$

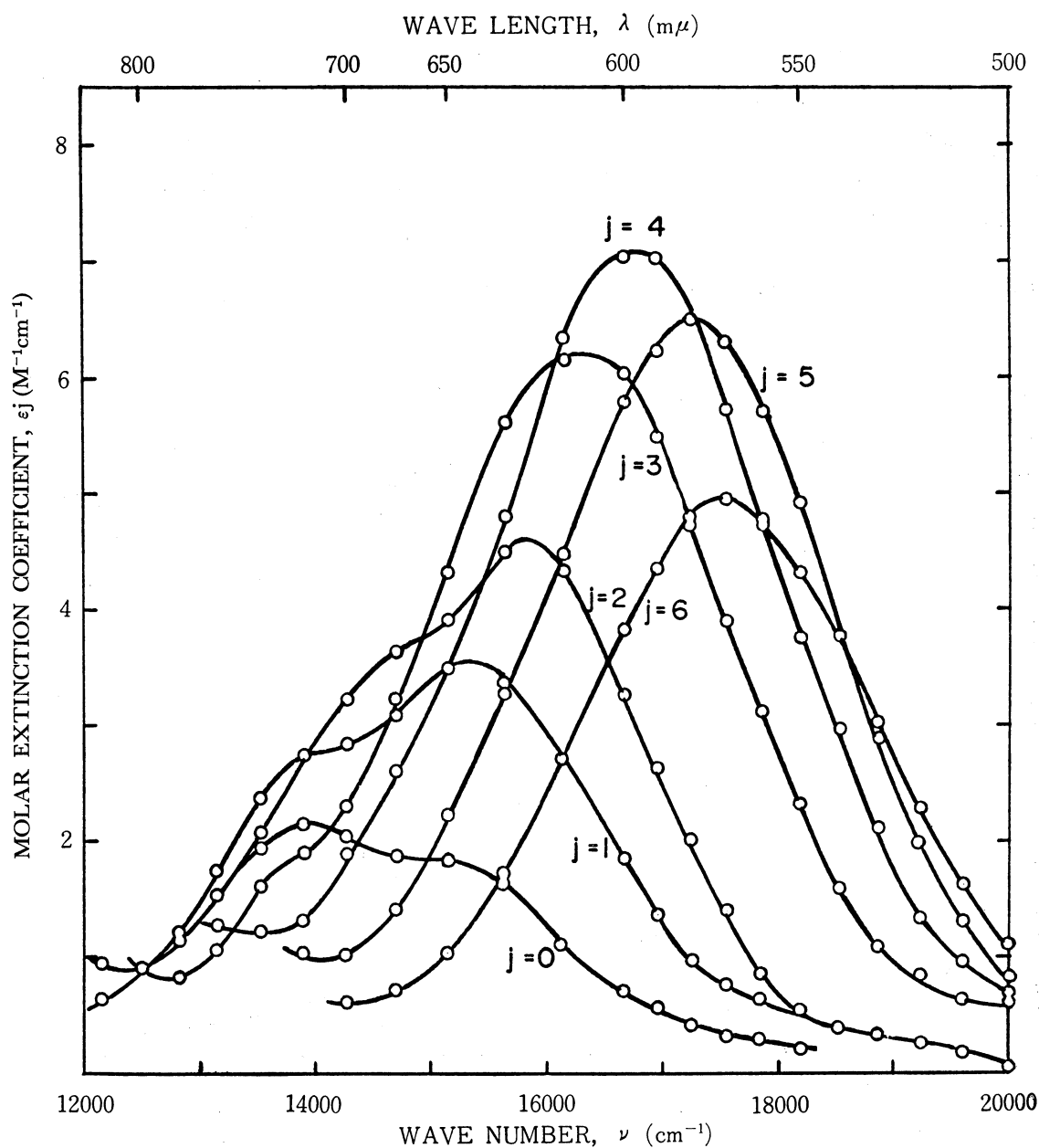


Fig. 3. Spectra of $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_j(\text{OH}_2)_{6-j}]^{2+}$ ions.

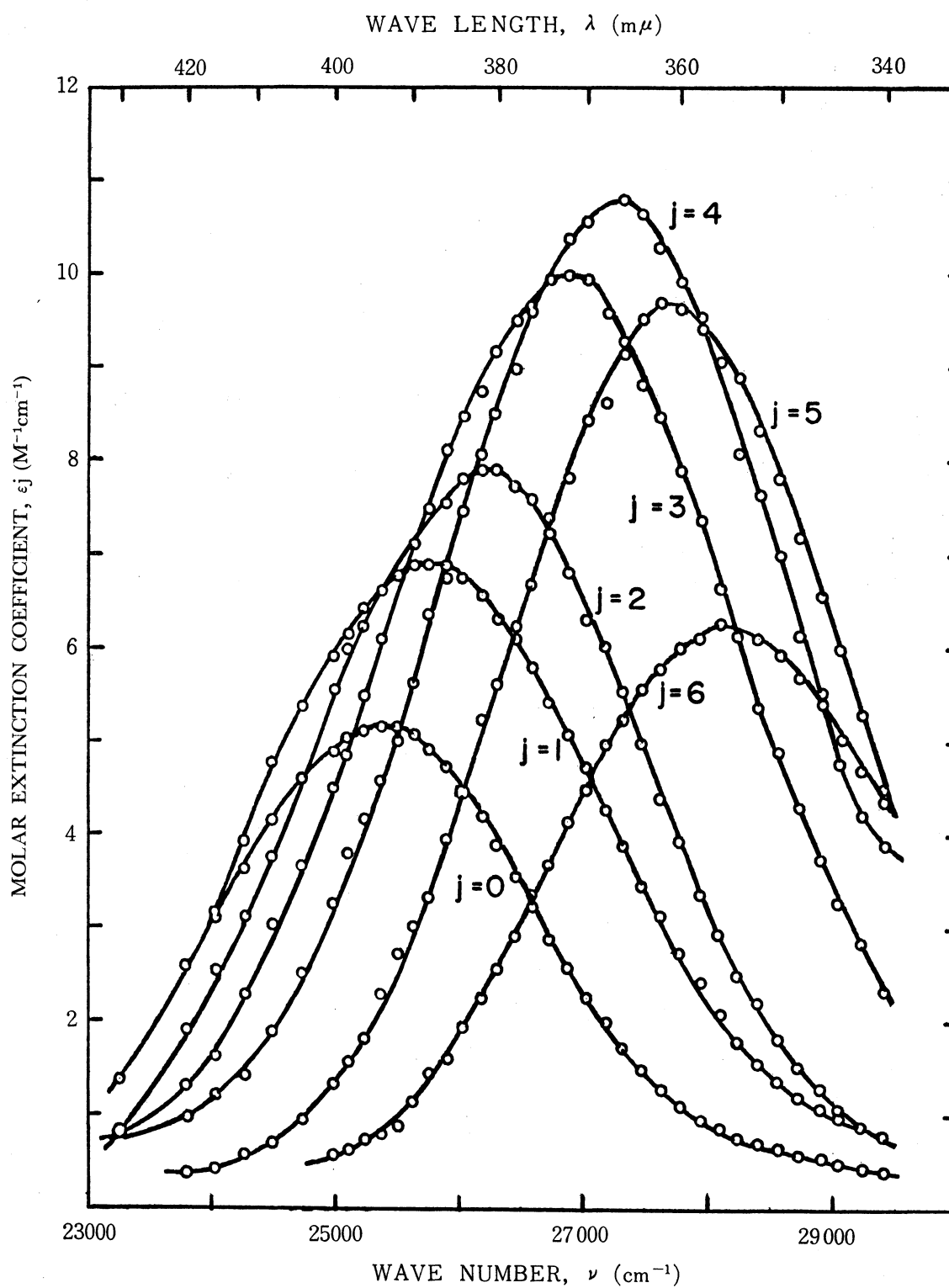


Fig. 4. Spectra of $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_j(\text{OH}_2)_{6-j}]^{2+}$ ions.

$$-\log K_s = 2835.76/T - 0.6322 + 0.001225T,$$

$$C_M = [Ni^{2+}], C_L = [NH_3], C_S = [NH_4^+], C_H = [H^+], C_{OH} = [OH^-], C_{Cl} = [Cl],$$

$$C_{MLj} = [Ni(NH_3)_j(OH_2)_6^{2-j}],$$

C^0 : 初濃度, C : 平衡濃度

$C_M^0 = 0.08M$, $C_S^0 = 2.0M$ の場合の平衡図を Fig. 2 に示す。

測定した吸光度は Lambert-Beer の法則が成立するものとして,

$$D/d = \sum_{j=0}^6 C_{MLj} \cdot \epsilon_j \quad (1)$$

d : 光路長, D : 吸光度, ϵ : モル吸光係数

の関係より, 7 個以上の測定結果を最小自乗法を用いて ϵ_j に関して解いた。 $j=0$, すなわち, $[Ni(OH_2)_6]^{2+}$ イオンのモル吸光係数 ϵ_0 を未知として (1) 式を解き, 実測値と比較することによって計算結果のチェックとした。

得られたモル吸光係数を Fig. 3 および Fig. 4 に示す。いわゆる第 2・第 3 吸収帯ともに, 見かけ上の吸収極大位置はアンモニア配位数の増加とともに短波長側へシフトし, ピークにおけるモル吸光係数はアンモニア配位数 4 までは大きくなるが, 配位数が 5, 6 となると小さくなる。また第 2 吸収帯 (Fig. 3) に関しては, $j=0, 1, 2, 3$ は少くとも 2 つの吸収帯が重なっていることがわかる。

3. 考 察

C. K. JØRGENSEN は, 分子の吸収スペクトルは近似的にガウスの誤差曲線に従う吸収帯としてあらわれることを報告しているが³⁾, R. TSUCHIDA らは, さらに厳密に実測値に適合するように次の関係を見い出した⁴⁾。

$$\nu = \nu_{MAX} \pm \theta' \sqrt{\log \epsilon_{MAX} - \log \epsilon} + \frac{\delta}{0.3} (\log \epsilon_{MAX} - \log \epsilon) \quad (2)$$

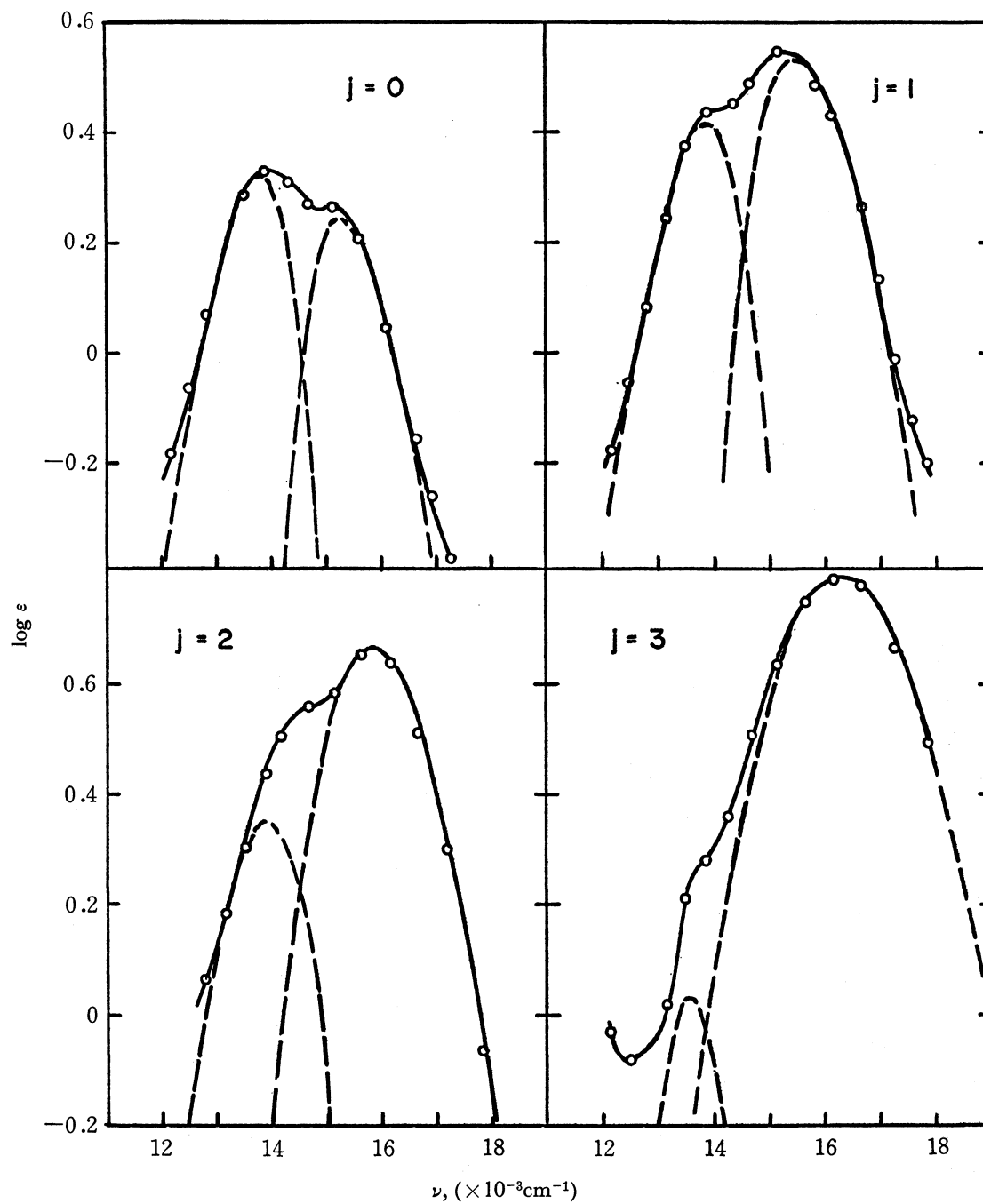
$$\delta = (\nu_{(+)} + \nu_{(-)})/2 - \nu_{MAX}$$

$$\theta' = (\nu_{(+)} - \nu_{(-)})/1.097$$

ここで $(\nu_{(+)} - \nu_{(-)})$ は半値巾である。いわゆる第 2 吸収帯の重なりを (2) 式を用いて解析し (Fig. 5), 吸収極大位置 ν_{MAX} およびモル吸光係数 ϵ_{MAX} を求めた。Table 1 に吸収極大に関して得られた結果を示す。最後の欄の振動子強度 f は次の近似式⁵⁾ によった。

$$f = 4.60 \times 10^{-9} \cdot \epsilon_{MAX} (\nu_{(+)} - \nu_{(-)}) \quad (3)$$

さて, 配位子場理論によれば, ヘキサアコニッケル (II) 錯イオン $[Ni(OH_2)_6]^{2+}$ およびヘキサアンミンニッケル (II) 錯イオン $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ の吸収スペクトルは典型的な正八面体対称場の中のニッケル (II) イオンの d 電子軌道分裂に起因するスペクトルの例であり, ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$, ${}^3T_{1g}({}^3F) \leftarrow {}^3A_{2g}$, ${}^3T_{1g}({}^3P) \leftarrow {}^3A_{2g}$ の 3 つのスピンの許容遷移 ($\epsilon=1 \sim 100$) があらわれるはずである。本研究においては測定しなかったが, $[Ni(OH_2)_6]^{2+}$ イオンおよび $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ イオンに対して



— Experiment, --- Calculated by eq. (2)

Fig. 5. Curve Analysis.

いわゆる第1吸収帯としてそれぞれ $8,500\text{ cm}^{-1}$, $10,800\text{ cm}^{-1}$ が報告されている⁵⁾。これは、 ${}^3\text{T}_{2g} \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$ の遷移に相当し、 $10D_q$ の値を与える。配位子場理論によれば、強い場および弱い場の方法によるニッケル(II)の Energy Matrix および遷移のエネルギー ΔE は次のようにあらわされる。

Table 1. Absorption maxima of $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_j(\text{OH}_2)_{6-j}]^{2+}$ ions.

	ν_{MAX} (cm^{-1})	ϵ_{MAX} ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\nu(+)$ (cm^{-1})	$\nu(-)$ (cm^{-1})	f ($\times 10^5\text{cm}^{-1}$)
$j = 0$	$\begin{cases} 13800 \\ 15300 \\ 25400 \end{cases}$	$\begin{cases} 2.11 \\ 1.73 \\ 5.15 \end{cases}$	$\begin{cases} 14500 \\ 16400 \\ 26900 \end{cases}$	$\begin{cases} 12700 \\ 14500 \\ 23800 \end{cases}$	$\begin{cases} 1.75 \\ 1.51 \\ 7.34 \end{cases}$
$j = 1$	$\begin{cases} 13850 \\ 15500 \\ 25750 \end{cases}$	$\begin{cases} 2.64 \\ 3.40 \\ 6.95 \end{cases}$	$\begin{cases} 14600 \\ 16700 \\ 27500 \end{cases}$	$\begin{cases} 12900 \\ 14600 \\ 24100 \end{cases}$	$\begin{cases} 2.06 \\ 3.28 \\ 10.87 \end{cases}$
$j = 2$	$\begin{cases} 13900 \\ 15850 \\ 26250 \end{cases}$	$\begin{cases} 2.24 \\ 4.63 \\ 7.95 \end{cases}$	$\begin{cases} 14800 \\ 17100 \\ 27800 \end{cases}$	$\begin{cases} 13100 \\ 14700 \\ 24600 \end{cases}$	$\begin{cases} 1.75 \\ 5.11 \\ 11.70 \end{cases}$
$j = 3$	$\begin{cases} 13600 \\ 16300 \\ 26800 \end{cases}$	$\begin{cases} 1.10 \\ 6.20 \\ 10.00 \end{cases}$	$\begin{cases} 14300 \\ 17900 \\ 28500 \end{cases}$	$\begin{cases} 13000 \\ 14800 \\ 25100 \end{cases}$	$\begin{cases} 0.66 \\ 8.84 \\ 15.64 \end{cases}$
$j = 4$	$\begin{cases} 16800 \\ 27250 \end{cases}$	$\begin{cases} 7.10 \\ 10.80 \end{cases}$	$\begin{cases} 18250 \\ 28900 \end{cases}$	$\begin{cases} 15150 \\ 25600 \end{cases}$	$\begin{cases} 10.12 \\ 16.39 \end{cases}$
$j = 5$	$\begin{cases} 17250 \\ 27700 \end{cases}$	$\begin{cases} 6.50 \\ 9.75 \end{cases}$	$\begin{cases} 18700 \\ 29300 \end{cases}$	$\begin{cases} 15600 \\ 26100 \end{cases}$	$\begin{cases} 9.27 \\ 14.35 \end{cases}$
$j = 6$	$\begin{cases} 17500 \\ 28200 \end{cases}$	$\begin{cases} 4.95 \\ 6.30 \end{cases}$	$\begin{cases} 19100 \\ 29900 \end{cases}$	$\begin{cases} 16100 \\ 26500 \end{cases}$	$\begin{cases} 6.83 \\ 9.85 \end{cases}$

Strong Field⁶⁾

$${}^3A_{2g}(t_{2g}^6e_g^2) \quad -8B \quad -12D_q$$

$${}^3T_{2g}(t_{2g}^5e_g^3) \quad -8B \quad -2D_q$$

$${}^3T_{1g} \quad \begin{array}{cc} t_{2g}^4e_g^4 & t_{2g}^5e_g^3 \\ \left| \begin{array}{cc} -5B+8D_q-E & 6B \\ 6B & 4B-2D_q-E \end{array} \right| \end{array}$$

$${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g} \quad \Delta E = 10D_q$$

$${}^3T_{1g} \leftarrow {}^3A_{2g} \quad \Delta E = 15D_q + 7.5B \pm \frac{1}{2}\sqrt{100D_q^2 - 180B \cdot D_q + 225B^2}$$

Weak Field⁷⁾

$${}^3A_{2g} \quad E({}^3F) \quad -12D_q$$

$${}^3T_{2g} \quad E({}^3P) \quad -2D_q$$

$${}^3T_{1g} \quad \begin{array}{cc} {}^3F & {}^3P \\ \left| \begin{array}{cc} E({}^3F)+6D_q-E & -4D_q \\ -4D_q & E({}^3P)-E \end{array} \right| \end{array}$$

$${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g} \quad \Delta E = 10D_q$$

$${}^3T_{1g} \leftarrow {}^3A_{2g} \quad \Delta E = 15D_q + \frac{1}{2}(E({}^3P) - E({}^3F))$$

$$\pm \sqrt{(E({}^3P) - E({}^3F))^2 - 12D_q(E({}^3P) - E({}^3F)) + 100D_q^2}$$

ここで, $E({}^3F) = A - 8B$, $E({}^3P) = A + 7B$ ⁸⁾ だから, $E({}^3P) - E({}^3F) = 15B$ となり, 強い場の方法も弱

い場の方法も同じ結果となる。なお、電子反発の積分である Racah のパラメーター A, B と Slater-Condon のパラメーター F_n との間には次の関係がある⁶⁾。

$$A = F_0 - 49F_4, \quad B = F_2 - 5F_4$$

Racah のパラメーター B として、自由イオンの値 (Ni(II)) に対して $1,030\text{cm}^{-1}$ および許容遷移から求めた値⁹⁾ ($6\text{H}_2\text{O}$ に対して 940cm^{-1} , 6NH_3 に対して 890cm^{-1}) を用いて計算した結果および ORGEL⁷⁾, BALLHAUSEN¹⁰⁾ の計算値と実測値を Table 2 に示す。 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ イオンに対しては、 $B=890\text{cm}^{-1}$ のとき実測値とよい一致を示す。しかし、 $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ イオンに対しては、満足な計算結果は得られない。

Table 2. Absorption maxima of $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ ion and $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ion.

	Experiment			Calculus		
	This work	Jørgensen	B=1030	a)	Orgel ^{b)}	Ballhusen ^{c)}
$[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$		8500		($10D_q=8500$)		
	13800	13500	14300	14200	14000	14000
	15300	15400				
	25400	25300	26700	25400	26000	24200
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$		10800		($10D_q=10800$)	(10600)	(10800)
	17500	17500	17700	17400	17500	17000
	28200	28200	30150	28400	29200	28000

a) for $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ $B=940\text{cm}^{-1}$, for $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ $B=890\text{cm}^{-1}$

b) $F_2=1560\text{cm}^{-1}$, $F_4=140\text{cm}^{-1}$ (ref. 7)

c) $\lambda=-275\text{cm}^{-1}$, $F_4=90\text{cm}^{-1}$, $F_2=14F_4$ (ref. 10)

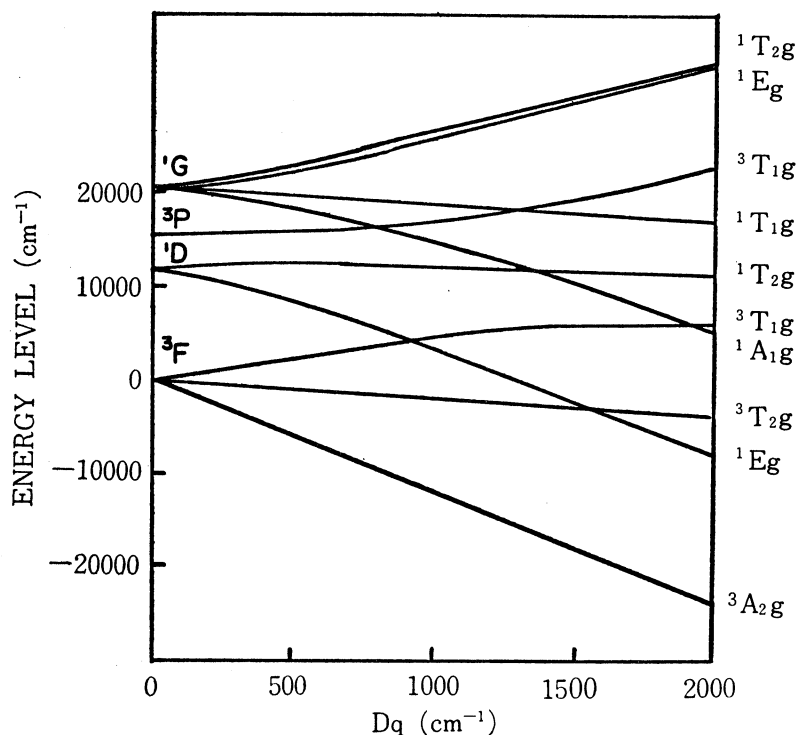


Fig. 6. Energy level diagram. (Orgel)

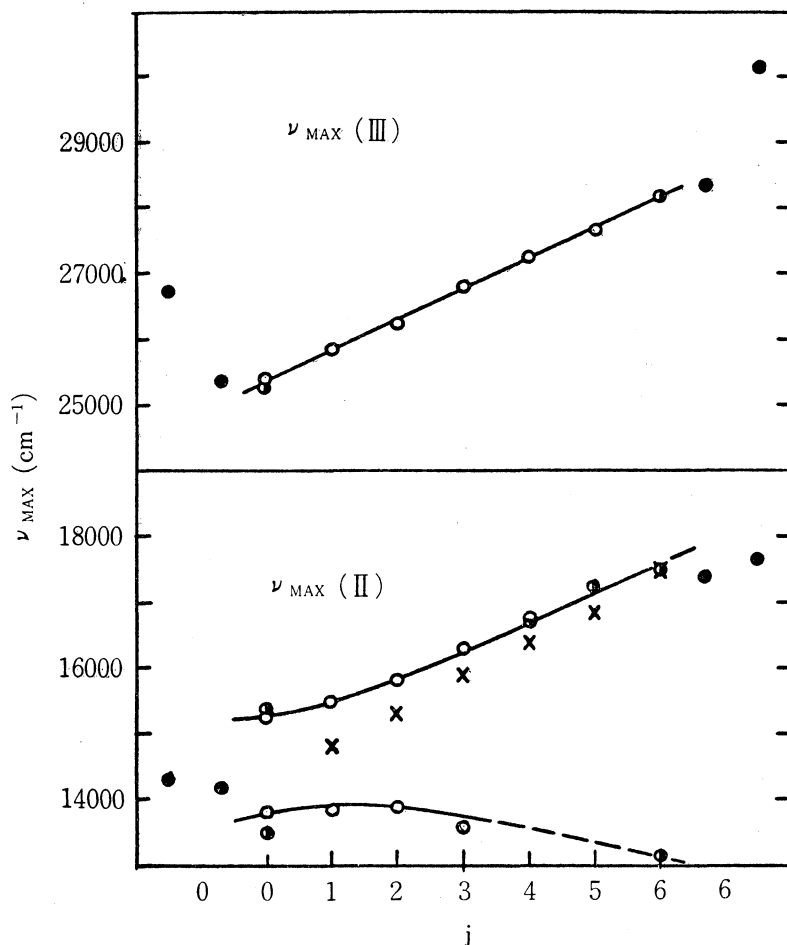


Fig. 7. Absorption maxima of complexes.

○ This work ● C. K. Jørgensen
 × J. Bjerrum ● Calculated (Table 2)

$[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ イオンと $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ イオンの吸収スペクトルを比較すると, ${}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{F}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$ 遷移に形式上対応するいわゆる第2吸収帯が前者では2つの山を持つ吸収帯であるが, 後者ではそうではない。(j=1, 2, 3の場合にも2つの山を持つ)。前者の2つの吸収帯の原因について, C. K. Jørgensen は, ${}^1\text{E}_g$ 状態の接近によるスピン-軌道相互作用のために吸収強度が分配されるためであると説明している⁵⁾ (Fig. 6 参照)。一方, C. J. Ballhausen は $15,300\text{ cm}^{-1}$ にあらわれる吸収帯は vibronic な相互作用によるものであると説明している¹²⁾。

ところで, 正八面体対称場を持たないで2種類の原子で配位する錯体の場合, 10D_q に関していわゆる“平均場の規則”が近似的に成立することが認められているが¹¹⁾, 水とアンモニアの交換にすぎない $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_j(\text{OH}_2)_{6-j}]^{2+}$ (j=0~6) イオン系の場合, この規則をよりよく満足すると考えられる。Orgel diagram (Fig. 6) から明らかなように, ${}^3\text{T}_{2g}$, ${}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{F})$, ${}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{P})$ のエネルギー状態は, D_q に対して単調増加の変化を示しているの, いわゆる第2, 第3吸収帯についても, 交換したアンモニアの数 j と吸収極大位置 ν_{MAX} との間に直線関係に近い連続的な変化が示されるはずである。その考えにもとづいて, j と ν_{MAX} をプロットしたのが Fig. 7 である。第3吸収帯については, “平均場の規則”がよく成立していることがわかる。第2吸収帯について

は、その規則は成立していないが、吸収帯の帰属に関する知見を与える。すなわち、スピナー軌道相互作用を考慮したエネルギー図 (Fig. 8)¹⁰⁾ に曲線の形が適合していることがわかる。

さて、伊藤は 0.2 M $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]\text{SO}_4 \cdot 0.05 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液の測定を行なっているが¹⁾、J. BJERRUM の平衡定数を用いて計算すると、それは次のような平衡混合物となる。

$$\begin{aligned} [\text{Ni}(\text{OH}_2)_6^{2+}] &= 0.0 \text{ M} \\ [\text{Ni}(\text{NH}_3)(\text{OH}_2)_5^{2+}] &= 0.0002 \text{ M} \\ [\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{OH}_2)_4^{2+}] &= 0.0042 \text{ M} \\ [\text{Ni}(\text{NH}_3)_3(\text{OH}_2)_3^{2+}] &= 0.0344 \text{ M} \\ [\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2^{2+}] &= 0.0809 \text{ M} \\ [\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)^{2+}] &= 0.0691 \text{ M} \\ [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}] &= 0.0112 \text{ M} \end{aligned}$$

本研究で得られたモル吸光係数を用いてスペクトルを逆算してプロットしたのが Fig. 9 である。吸収極大位置は報告値 ($\nu_{\text{MAX}}(\text{II}) = 16,900 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{MAX}}(\text{III}) = 27,300 \text{ cm}^{-1}$) と同じになる。彼の測定値は平衡混合物のものであると考えるのが妥当と思われる。なお、C. K. JØRGENSEN も $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2]^{2+}$ イオンおよび $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]^{2+}$ イオンの値を報告しているが¹³⁾ (Fig. 7 ●), 本測定結果とほとんど一致する。しかし、その測定方法の詳細は明らかでない。

中間配位数錯イオン $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_j(\text{OH}_2)_{6-j}]^{2+}$ ($j=1\sim5$) では、その正八面体対称性がくずれることによって吸収帯の数の増加が期待されるが、本測定では $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ イオンおよび $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ イオンには見られない独自の吸収帯は確認できなかった。このことから、正八面体対称性からのずれは小さいのではないかとと思われる。

5. 総 括

2.0 M 塩化アンモニウム媒体中において、塩化ニッケル-アンモニア系水溶液の吸収スペクトルを測定し、 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_j(\text{OH}_2)_{6-j}]^{2+}$ ($j=0\sim6$) 錯イオンのモル吸光係数を求めた。その吸収極大位置 $\nu_{\text{MAX}} (\times 10^{-3} \text{ cm}^{-1})$ およびモル吸光係数 $\epsilon_{\text{MAX}} (\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$ は次のとおりであった。

	j=0	j=1	j=2	j=3	j=4	j=5	j=6
ν_{MAX}	13.8, 15.3	13.85, 15.5	13.9, 15.85	13.6, 16.3	16.8	17.25	17.5
ϵ_{MAX}	2.11, 1.73	2.64, 3.40	2.24, 4.63	1.10, 6.20	7.10	6.50	4.95
ν_{MAX}	25.4	25.75	26.25	26.8	27.25	27.7	28.2
ϵ_{MAX}	5.15	6.95	7.95	10.0	10.8	9.75	6.30

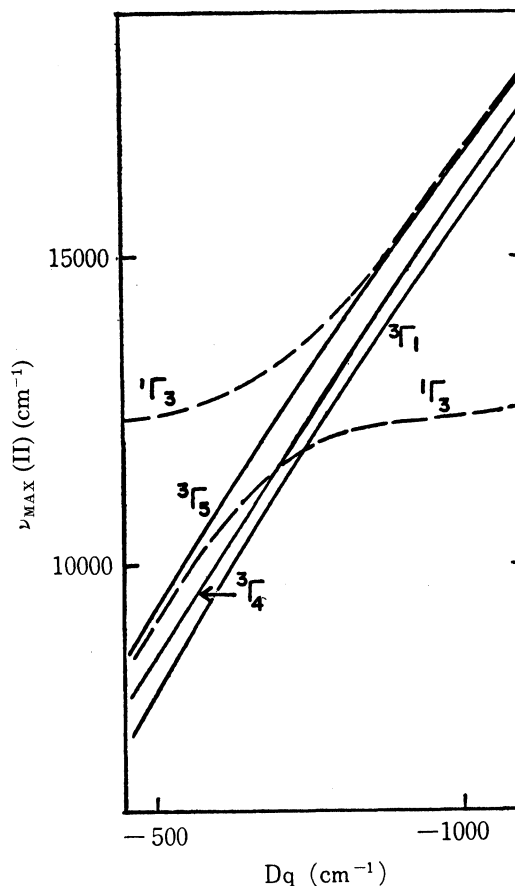


Fig. 8. Energy level diagram. (a part)

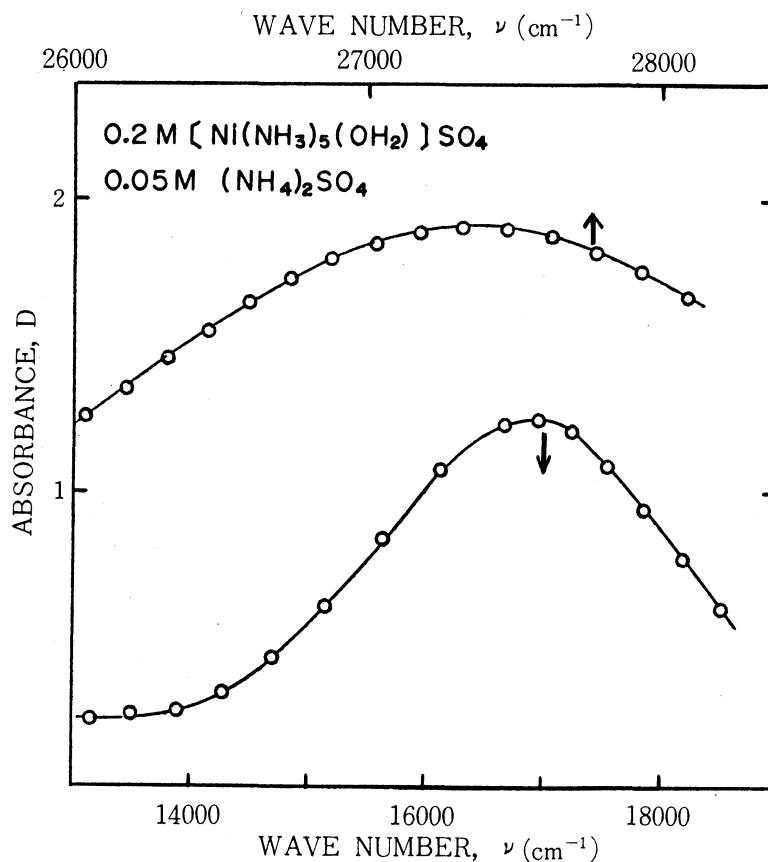


Fig. 9. Spectra of $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]\text{SO}_4$ aqueous solution. (Calculated)

いわゆる第3吸収帯 (${}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{P}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$) に関しては、“平均場の規則”が成立した。

中間配位数錯イオン $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_j(\text{OH}_2)_{6-j}]^{2+}$ ($j=1\sim5$) の正八面体対称性からのずれによる吸収帯の数の増加は認められなかった。

(1969年7月第6回化学関連支部合同九州大会において報告)

文 献

- 1) 伊藤; 日化, **77** (1956) 1383.
- 2) J. BJERRUM; “Metal Ammine Formation in Aqueous Solution”, Haase & Son (1941).
- 3) C. K. JØRGENSEN; Acta Chem. Scand., **8** (1954) 1495.
- 4) Y. SHIMURA & R. TSUCHIDA; Bull. Chem. Soc. Japan, **28** (1955) 572.
- 5) C. K. JØRGENSEN; Acta Chem. Scand., **9** (1955) 1362.
- 6) 日本化学会編, “実験化学講座 続11, 電子スペクトル”, 丸善 (1965) p. 371.
- 7) L. E. ORGEL; J. Chem. Phys., **23** (1955) 1004.
- 8) J. S. GRIFFITH, “The Theory of Transition-Metal Ions”, Cambridge Univ. (1964) p. 86.
- 9) C. K. JØRGENSEN; “Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes”, Pergamon (1962) p. 110.
- 10) A. D. LIEHR & C. J. BALLHAUSEN; Annal. Phys., **2** (1959) 134.
- 11) マレル (神田訳), “量子化学”, 広川書店 (1967) p. 240.
- 12) C. J. BALLHAUSEN (田中・尼子訳), “配位子場理論入門”, 丸善 (1967) p. 294.
- 13) C. K. JØRGENSEN; Acta Chem. Scand., **10** (1956) 887.