

原子価の重要性がそれだけ大きくなることを示す。第 1 長周期では、鉄・コバルト・ニッケルの優先原子価は 3 と 2 とで、 $\text{Fe} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Ni}$ と進むに従ってより小さい原子価のほうへ僅かながら比較的寄っていつている。あとの周期では、ルテニウムもオスミウムもいずれも高原子価配列を示し、 $\text{Ru} \rightarrow \text{Rh} \rightarrow \text{Pd}$ および $\text{Os} \rightarrow \text{Ir} \rightarrow \text{Pt}$ の経過では、より低い原子価のほうへ寄っている傾向が一層目立っている。無機化学の原子価と図 160 ~ 164 の物理的諸定数との間の対応は非常にはっきりしている。

修正図式による遷移金属の形象は次の通りである。

族 I A \rightarrow II A \rightarrow III A \rightarrow IV A \rightarrow V A 1 原子あたりの結合電子は確実に増大する。これはもとの Pauling の図式のそれと同じ*。

族 VI A \rightarrow VII A \rightarrow VIII A 第 2 および第 3 長周期では、1 原子当たりの結合電子数はモリブデンおよびタングステンで 6 まで増大する。この段階で電子は原子オービタルへ入りはじめるが、1 原子当たりの結合電子数は $\text{Mo} \rightarrow \text{Tc} \rightarrow \text{Ru}$ および $\text{W} \rightarrow \text{Re} \rightarrow \text{Os}$ の経過でもなお高い値を保ち、これは Pauling の図式と大体同じ。

第 1 長周期については、クロムの結合電子数が 6 より少ないこと、それはまたマンガンに至るともっと少数になり、鉄になるとまた増加する、ということがデータから非常にはっきり示されている。しかし中性子回折の結果によると、 α 鉄が $(3d)^6$ なる電子配置をもっている割合が高率であるという考え方に対して否定的である。

族 VIII A \rightarrow VIII B \rightarrow VIII C 第 2 および第 3 長周期では、VIII 族の A から C へゆくに従って 1 原子あたりの結合電子数は急激に減少するが、第 1 長周期ではその減少傾向は非常に僅かにしか現われない。

結合エネルギーの詳細な研究については Baughan¹ が行なっているが、彼の原子価の図式は、VIII 族元素については多少の異同はあるが、一般的には Hume-Rothery, Irving and Williams のそれと一致している。

5. 遷移金属の指向性結合

遷移系列の初めにあるアルカリ金属では、1 原子当たりの外層電子数は 1 で、その原子容積は大、かつその結合電子の占める容積も大きい。この系列を進んでゆくと、原子直径は連続的に減少し、逆に結合電子数は増加するが、これは結合電子の占める容積が非常に小さくなってゆくことを示す。中間および後方の族に属する遷移金属の原子直径は、種々の (*spd*) 結合に対し Pauling による正常の共有半径と同程度である。これらの事実からある研究者らは、遷移系列の中ほどの金属にあってはその結合力がダイヤモンドと同様な正常な共有結晶における結合力と非常によく似ているのだと結論するに至った。

ダイヤモンドの結晶中では、各原子は 4 個の最近接原子をもち、かつそこには 4 個のオービタル (1 個の *s* と 3 個の *p*) があり得るのだから、各原子はそれぞれその隣接原子と正常な共有結合を形成し得るのである。遷移金属の結晶中ではしかしそれは不可能である。もしすべての *s*-, *p*- および *d*- オービタルが使われると仮定すれば、そこには全部で 9 個のオービタルがあるので、正常な共有結合をするには各原子が 9 個の隣接原子をもつような構造が必要になる。しかしそんな構造をもつ金属結晶はどこにもなく、既述したように各原子が 8 個の隣接原子をもつ体心立方構造は VI 族において最大の安定度を示し、VIII A 族においてではない。もし *s*- および *d*- オービタルだけが使われるとすれば、6 個のオービタルが得られるわけであるが、VI 族の遷移金属はやはり 8 個の隣接原子をもつ b.c.c. 構造に結晶するのである。

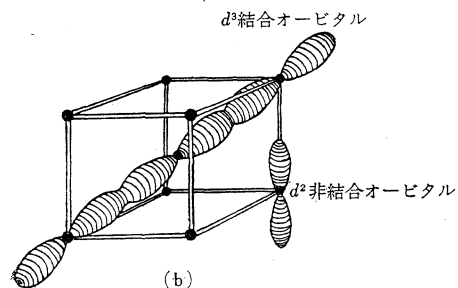
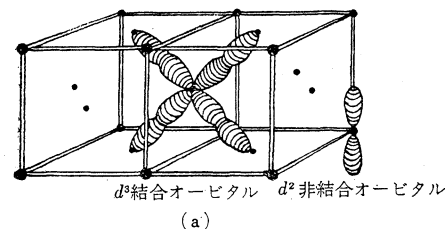
以上のような考察の結果導かれる結論は、もし遷移金属内に指向性の共有結合が存在すれば、その結合は全結合の部分的なものになるか、またはある種の電子を容れないようなものになるだろう、ということである。ドイツの研究者ら、特に Bader, Ganzhorn and Dehlinger¹ によって採用された考え方によると、1 原子あたり 1 個の電子が独立の *s*- 状態にあって電気伝導の役を

* Hume-Rothery, Irving and Williams は、バナジウムの 1 原子当たり結合電子数は 5 より小であることを結論したが、さらに最新のデータによるとその融点はこ

+ H. Dehlinger, "Theoretische Metallkunde" 1955: Berlin (Springer)

するが、凝着力の大部分は d -電子によるとする。そしてこれらの電子は3個の結合オービタルと2個の反撥オービタルとに分裂していると見なすのである。

面心立方構造においては、この考え方による図形は図 172 のごときもので、この中では1個の原子はその隣接原子と図示の形のように d^3 オービタルによ



(a) 面心立方構造および (b) 体心立方構造における結合を示すモデル。 d^2 の非結合オービタルはいずれも一組だけしか示していない。

図 172

いう批判にさらされた。図 172 のような考え方は非結合オービタルについては正しいかも知れないが、結合オービタルに関しては混成状態のほうがはるかに可能性が高い。

上述の著者らには指摘されていないが、図 172 (a) および (b) は遷移元素のあとの方の系列において結合の強さが増大することをよく説明し得る、という点は注意すべきことである。第 1 遷移系列中で、 $3d$ と $4(sp)$ 電子の主量子数の差は、あとの系列における $4d$ と $5(sp)$ 電子および $5d$ と $6(sp)$ 電子の主量子数の差よりも比較的大きい。それ故周期表を上から下へ下るにつれて d -電子のラジアル因子が相関的に増大してゆくことが予想され、あとの系列

によって結合されているが、 d^2 の非結合オービタルは立方軸方向にあり、結合を生ずべきほど充分には重複していない。体心立方構造に対してはこの図形は図 172 (b) のようになる。すなわちこの場合は d^2 の非結合オービタルはやはり立方体の辺の方向にあって、結合を生ずるほど充分には重複がない。

この考え方は、 d -オービタルによる結合だけということは、化学的化合物中では混成 (sd) あるいは (sp d) 結合がとられていることが明らかである以上、あり得ないだろうと

では図 172 (a) と (b) との非結合オービタルも充分に重複するようになって、ある1個の原子とその第2隣接原子との間に結合を生ずるに至ることもあり得ることである。

Altmann, Coulson and Hume-Rothery* によって、またもう一つ別の説明も提出されている。それによると、金属結晶の構造は多数の電子配置があってそれが互いに共鳴する結果生ずるとされるのである。これらの多くの電子配置のうちのあるもの、たとえばイオン化した配置の場合には、格別顕著な指向的性質は示さないであろうが、それが結晶のある種の性質を決定する上には非常に重要になることもあり得る。他の混成には指向的性質が非常に強く、それは全波動関数からいえばその小部分を形成するに過ぎず、また金属の他の性質の決定にはあまり重要な役割はもたないとしても、それが金属結晶の構造を決定する要因になるようなものもあり得よう。それで A., C., and H.-R. は、量子化学の混成結合オービタルのいずれが金属の典型的な3種の構造を説明し得べき指向的性質をもっているかを探究した。

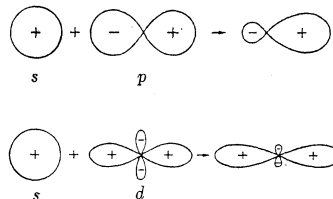
遷移金属では、 s , p および d 型のオービタルが結合オービタルとなり得る。これらすべての電子雲 (すなわち ψ^2 値) は中心対称をもち、p.162 で述べた意味で gerade である。波動関数自体 (すなわち ψ 値) は s - と d - オービタルについては gerade (g) であるが、 p -オービタルに関しては ungerade (u) である (図 173 参照)。

純粋なオービタルに対しては、 ψ が g 特性であろうと u 特性であろうとにかかわらず、 ψ^2 はつねに gerade である。混成オービタルに対しては、 u -オービタルをもつ組み合わせの場合は ψ^2 は ungerade となる。そのような組み合わせの場合は、電子雲は原子の一方に偏り (図 173 参照)、これは強い結合と強い指向性とは好適な条件となる。

gerade のオービタルの組み合わせから生ずる混成では、電子雲は gerade の分布をなし (図 173 参照)、従って電子は中心の原子のいずれの側にも同等

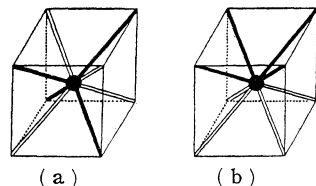
* S. L. Altmann, C. A. Coulson and W. Hume-Rothery, Proc. Roy. Soc., 1957, [A], 240, 145. 以下簡単のためこれらの著者名を A., C., and H.-R. で示す。

に存在の確率をもつ. この場合の結合は前の場合のそれよりは弱い, 指向的性質はなお存している.



すべてのオービタルは同じ核の周辺に核を中心としてあるものと考えられるべきで, この図はこれらの関数の組合せがどのようにして生ずるかを示す.

図 173



(a) は (sd^3) , (b) は (d^4) 混成の図式的表現. 各混成の半分は太い黒線で混成のものと対称を強調するように示してある.

図 174

体心立方構造については, s -, p - および d - オービタルから立方体対称をもつ 8 個混成を形成することは不可能であるが, (sd^3) 混成によって 4 面体対称をもつ四つの混成は形成し得, これは Ganzhorn* がかつて指摘した事実である. (sd^3) 混成は gerade であるから, これは 8 個の等価の結合方向を生ずる (図 174 (a)). (d^4) 混成は 4 辺形ピラミッドの底面の隅点に向っているもので, やはり gerade であるから, 図 174 (b) に示すように 8 個の結合を生ずる. さらに体心立方構造の 6 個の第 2 隣接原子への結合は, gerade の (d^3) 混成を用いば得られるもので, これは σ 型よりはむしろ π 型結合を形成する.

A., C., and H.-R. によると, b. c. c. 構造の全結合は次のように書ける.

$$(sd^3)^m(d^4)^n(d^3)^q$$

この (sd^3) 混成の比率は $m/(m+n+q)$ であるが, それは直ちに $(m+n+q) = 1$ だということにはならない. 何故ならばその構造が他の共鳴電子配置をもち, それが指向的特性に関しては重要ではないとしても, 結晶のある種の性質を決定する重要なものであることもあり得るからである.

種々の構造における結合の方向を考察することによって, A., C., and H.-R. は, 遷移金属の典型的な 3 種の構造は次の混成によってきまると結論して

い,ス

体心立方	sd^3	} 最近接原子 (純粋の g)
	d^4	
	d^3	第 2 隣接原子 (純粋の g)
稠密六方	sd^2	底面の隣接原子 (純粋の g)
	pd^3	} 上下両原子面中の隣接原子 (g と u との混在)
	spd^4	
面心立方	p^3d^3	共鳴における 4 個の等価の原子組 (g と u との混在)
	sd^6	(純粋の g)

この図式を検討してみると, 平均して d の比重 (weight) は, 体心立方構造のそれ (それは 3/4 から 1 まで変化する*) よりも稠密六方構造における方 (その範囲は 2/3 から 5/6 まで*) が小さいことがわかるであろう. それで種々の構造は次の順序で現われるであろうと考えられる. すなわち, c. p. h.-b. c. c.-c. p. h. で, b. c. c. 構造は d 関数の比率が最大なる点で現われるわけである. さらに (p^3d^3) 混成**はすべてのうちで最小の d の比率であり, 従ってこのことからわれわれは, f. c. c. 構造が各遷移系列の始めと終りとに現われる理由を理解することができる.

さきに説明したように (p. 422), $(n-1)d$ 準位は遷移系列の始めの方では ns と np の準位の間にあり, それでわれわれは遷移系列の初め (II A 族および III A 族) で同素体の形の一つとして c. p. h. が頑固に存在するのに, 系列の終てはなくなってしまうという理由を理解し得る. 上の図式では, (p^3d^3) 混成にある f. c. c. 構造に対しては p -オービタルは僅か 3 個の d -オービタルとの混成を要するのみであるが, c. p. h. 構造に対しては 4 個ないし 5 個の d -オービタルとの混成が必要で, 後者の過程は, 遷移系列の終りの方すなわち d -準位がエネルギーにおいて次第に低下してゆくところではあまり起

* 訳註: b. c. c. において sd^3 では d の比率 3/4, d^4 , d^3 はいずれも 1 であるに対し, c. p. h. では sd^2 および spd^4 の場合 d の比率 2/3, 他の場合 (pd^3) では 5/6 である.

** Altmann, Coulson and Hume-Rothery のもとの論文では (sd^5) 混成は考慮

こりそうにないわけである。

上述の図式はまた、一つ以上の d -オービタルが原子オービタルになって非結合性になり、完全充足になってしまうとすれば、c.p.h. 構造は他の 2 種の構造を食って*阻害されるであろうことを示唆している。何故ならば f.c.c. および b.c.c. 構造はたゞ 3 個の d -オービタルをふくむ混成によって形成されるが、c.p.h. 構造形成のための混成には 4 あるいは 5 個の d -オービタルを必要とするからである。こういう次第で、もし Hume-Rothery, Irving and Williams の見解が受容されるならば (p.436), われわれはテクネツウム, ルテニウム, ロジウム, オスミウムには c.p.h. 構造が現われるのに、なぜマンガンおよび鉄にはそれができないかという理由を理解し得る。

現在 (1959) では、p.422 に概説した一般的な定性的原則が認められてはいるが、さもないと遷移金属の定量的理論は生れない。著者にとっては、Pauling の提唱にかゝるオービタルズが結合型のそれと非結合型のそれとに分れるという考え方は、たゞ細部の若干について修正を必要とはするが (p.434), 最も可能性の高い形象だと思われる。しかしまだ定量的な計算まではできていない。p.417 で論じた軟 X 線分光法の結果によると、 d -バンドの形の計算の大部分はその基礎的仮定が正しくなかったであろうことが示されている。遷移金属およびその合金の性質および構造に関しては、もっと系統的な実験的研究がなお一層必要である。

6. 遷移金属の合金

遷移金属についてまだなんら定量的な理論がないので、今の所ではその合金に満足すべき理論がまだないのは致し方のないことである。しかし系統的な実験的研究によって、若干の一般的な原則は明らかになってきている。

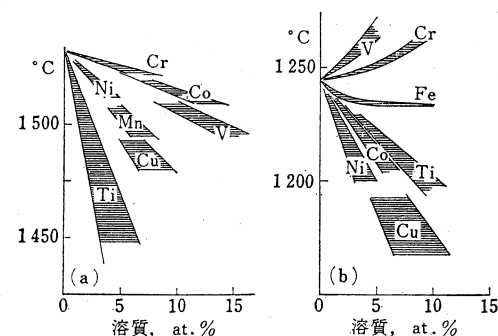
p.143 で述べたサイズ因子の原理 (size-factor principle) は遷移金属の

* 訳註: この記述は前後の本文の記述と少し矛盾している点がある。“他の 2 種の構造を食って”の原文は“at the expense of the other two”であって、こう訳さざるを得ないが、真の意味は恐らく“他の 2 種の構造になってしまつて”であるはずで、“by the appearance of the other two”でないとおかしいのである。

合金にも適用され、原子直径の約 15% の差がサイズ因子の適合 (favourable) と不適合 (unfavourable) との境目にある。鉄の合金においては、これは第 1 遷移系列のパナジウムから銅までのすべての元素は適合のサイズ因子をもつが、チタンは不適合とのちょうど境目のところにある。

銅とそれ以後につゞく Zn, Ga, Ge, ……との合金、および銀と Cd, In, Sn, ……との合金では、溶質の一定の原子% について、溶質の原子価が大になるほど、すなわち周期表で同じ列にある溶媒と溶質の距離が大になるほど、液相線と固相線との傾斜の度合がはなはだしい、というのが一般則である。図 175 (a) は Hellowell and Hume-Rothery* によるもので、鉄と同じ周期にある金属との合金の鉄側の δ 液相線と固相線との傾斜を示す。マンガンは異常な挙動を示すが、他の金属については同一原子% によって生ずる降下度は $Ti > V > Cr$ および $Co < Ni < Cu$ の順になっている。つまり液相線と固相線の下り方と、周期表中での溶媒と溶質との距離との間には、明らかな相関性がある。この場合チタンはちょうどそのサイズ因子が境界のところにあるが、それが電子的な効果と思われるものを強める結果になっている。Sutton and Hume-Rothery† の研究によると、上述の溶質の同じ原子% によって生ずる格子歪も同様の順序に従うことが示される。

図 175 (b) は、同じ元素類の δ -マンガン中への固溶体に対する、前図に対応する液相線および固相線を示したも



(a) 鉄側および (b) マンガン側の合金の δ 液相線と固相線の傾斜。

図 175

のである。この場合には、すべての元素はチタン以外は非常に適合のサイズ因子をもつが、チタンのサイズ因子だけはかなり大きい (+10%)。サイズ因子が

* A. Hellowell and W. Hume-Rothery, Phil. Trans. Roy. Soc., 1957, [A], 249, 417.

† A.L. Sutton and W. Hume-Rothery, Phil. Mag., 1955, [vii], 46, 1295.