OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	ヨウ化鉛とルイス塩基との難溶性付加化合物の合成とその確認に関する研究
Author(s)	日原, 五郎
Citation	大阪大学, 1988, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/764
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

ヨウ化鉛とルイス塩基との難溶性付加化合物の合成とその確認に関する研究

Study on Synthesis and Identification of Sparingly Soluble Addition Compounds of Lead Iodide (PbI_2) with Lewis Bases

日　原　五　郎

目次

1章　緒言

1.1　はじめに　1

1.2　ヨウ化鉛の付加化合物の合成にさいして解決すべき問題点　2

1.3　固液反応への相律の適用　4

2章　不均一系モル比法

2.1　不均一平衡系における付加化合物の生成とその系への相律の適用　6

2.2　不均一系モル比法　7

2.3　測定装置と試薬　13

2.4　不均一系モル比法の実験操作　13

2.5　結果および考察　14

3章　不均一系連続変化法

3.1　不均一系連続変化法の展開　26

3.2　不均一系連続変化法の実験操作　30

3.3　結果および考察　32

4章　ヨウ化鉛・ルイス塩基付加化合物の合成とその安定性

4.1　付加化合物の合成　37

4.2　付加化合物の組成　38
4.3　付加化合物の安定性と溶媒効果　40
4.4　付加化合物生成反応の反応熱　42
4.5　付加化合物の熱解離と解離熱　48

5章　難溶性付加化合物の単結晶育成とそのいくつかの結晶構造
5.1　溶液内輸送法による単結晶育成法　56
5.2　付加化合物の組成と結晶構造　69
5.3　塩基の強さと配位構造　72

6章　結論　78

謝辞　81

引用文献　82

1章　緒言

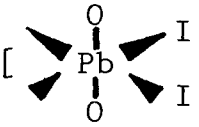
1．1　はじめに

ヨウ化鉛（PbI_2）は　鮮やかな黄色の化合物で、水溶液から再結晶させると美しい薄片状の結晶となる。　付加化合物としては、アンモニアとの反応で　$PbI_2 \cdot y(NH_3)$（$y=0.5, 1, 2, 4, 5, 8$）を生じ、[1]　チオ尿素（tu）との間に$PbI_2 \cdot 2/3(tu)$、[2]　あるいは$PbI_2 \cdot tu$[3]を生じるということが報告されている。

一方、その結晶構造は　六方晶系のCdI_2型に属し、I^-イオンが六方最密充填してできた八面体型空隙を一層おきにPb^{2+}イオンが占めたごとき配列をもち、I・Pb・Iの三層からなる薄板が幾重にも重なった層状構造をなしている。[4]　最近、Koshkin らは[5]この層状構造に着目して、ピペリジン，アニリン，キノリン等の有機供与分子を反応させ、その生成物が層間にそれらの有機供与分子が潜り込み、層と層を押し拡げた層間化合物となっていると推定し、ヨウ化鉛と同形のTaS_2のような遷移金属のジカルコゲナイドの層状化合物[6]と比べて、ヨウ化鉛は層間化合物を作りやすいと報告している。

ヨウ化鉛は　水には溶けにくいが、ジメチルスルホキシド（dmso）やN，N-ジメチルホルムアミド（dmf）などの極く限られた一部の溶媒には可成溶ける。　そして、それらの溶液の多くは淡黄色を呈し、高温の飽和溶液は冷却にともない無色の結晶を析出する。　また、それらの溶媒に過剰のヨウ化鉛を加えると、溶け残った結晶粉末は　短時間のうちに膨潤するがごとくに崩壊して、かつ白色に変わる。　その変化の様子は前述のKoshkin 等がヨウ化鉛とピリジン(py)との反応で観察したものと似ている。　筆者はこの生成物と飽和溶液から析出した結晶と

が同一の化合物であることを、それらの粉末X線回折像の比較により確かめた。　さらに、dmsoの溶液から析出した結晶が$PbI_2 \cdot 2(dmso)$の組成を持ち、その結晶中においては、Koshkin 等が$PbI_2 \cdot 2(py)$等について推察したような単純な層間化合物とは異なって、Pb原子に四個のI原子と二個のdmsoのO原子とが正八面体型に配位して、



$]_\infty$（酸素原子はトランス位で配位している。）

で示される一次元鎖状高分子を形成していることを、共同研究者の宮前等と共に確認した。[7)]

現時点において、ヨウ化鉛の付加化合物もしくは錯体と考えられる化合物の結晶構造をX線回折法により明らかにした研究は見当たらない。従って、Koshkin 等の主張する層間化合物説と$PbI_2 \cdot 2(dmso)$の結晶構造の相違に強い興味がもたれた。　そこで、ヨウ化鉛と有機供与分子との反応を、ルイス酸とルイス塩基との酸塩基反応と考え、できるだけ多くの有機塩基について、

1）どのようなルイス塩基が反応し、また反応により何種類の付加化合物を生成するのか。　そして、それらの組成はどのようであるか。

2）その付加化合物の結晶構造はどのようになっているのか。

という点に関して組織的に調べ、ルイス塩基のどのような性格が、ヨウ化鉛との反応性に係わっているのかを解明する手懸かりを求めることを試みた。

1.2　ヨウ化鉛の付加化合物の合成にさいして解決すべき問題点

ヨウ化鉛とルイス塩基との反応で付加化合物を合成するにあたって、

その実験上で遭遇する困難は二つある。

その一つは　ヨウ化鉛および反応生成物である付加化合物を、溶解する適切な溶媒が見つからないことである。　ヨウ化鉛は　水には難溶であるが、ｄｍｆやｔｕのような水溶性のルイス塩基と反応し、それらの塩基の溶存によってヨウ化鉛自体の溶解度が大きくなる場合もある。しかし、本研究で取り上げたいルイス塩基の大半を占めるアミン類は水溶液を弱アルカリ性とする結果、ヨウ化鉛を加水分解して反応を本来の目的から逸らせてしまう。　またさらに、水を溶媒として用い得るような反応の場合でも、後述するようにルイス塩基と水との親和性がその塩基のヨウ化鉛に対する反応性を弱め、その塩基が本来の性格を発揮しえない可能性もあると考えられる。

ｄｍｆやｄｍｓｏはヨウ化鉛を可成溶解するが、前述のようにそれら自体がヨウ化鉛との間に付加化合物を形成する。　従って、それらの溶媒中で他のルイス塩基を反応させた場合に、溶媒分子が共に付加化合物の成分として取り込まれることもある。　例えば、PbI_2のｄｍｓｏ溶液にアニリンを加えると、PbI_2とｄｍｓｏとの付加化合物とか、（PbI_2とアニリンとの間の化合物ではなくて）ｄｍｓｏとアニリンを混合して付加した別種の化合物を析出することが認められた。　さらに、水を溶媒とした時と同様に、これら有機溶媒と実験目的とするルイス塩基との間の親和性が塩基の働きを阻害することも考えられる。

以上のごとき理由から、ヨウ化鉛を多少とも溶解しえる溶媒は　本研究において採用し難いことになる。　そこで、ヨウ化鉛とルイス塩基の反応を進行させるために、多くの有機塩基を溶解する性質を有するメタノールおよびエタノールを反応の溶媒として、使用することにした。これらのアルコールに対するPbI_2の溶解性はほとんど無視出来るほど小さく、また多くの場合、生成した付加化合物も溶解度が低いものである。

従って、反応は見掛け上、

PbI_2（固体）＋　塩基溶液　⇌　PbI_2・塩基付加化合物（固体）

の形式をとる場合が多い。

ヨウ化鉛とルイス塩基の付加化合物合成にさいする実験上の難問題の第二点目は　生成した付加化合物の多くが極めて分解し易く、溶媒に遭うと容易に塩基を溶媒中に放出し、原料であるヨウ化鉛に戻ってしまうことである。　そのため、付加化合物の合成操作において、生成物の精製手段として不可欠である洗浄の過程を割愛せざるを得ないことになる。これは　組成の決定その他の実験結果に不正確さを招き、研究遂行の上で致命的な問題となりかねない。

上記の二つの問題を解決して、ヨウ化鉛とあるルイス塩基との間に生成する付加化合物のすべてを洩れなく調べあげるための手段として、次のごとき異相平衡における相律に立脚した方法を案出し、これを実地に適用して各種の付加化合物を確認することができた。

1．3　固液反応への相律の適用

この方法というのは　粉末固体のヨウ化鉛と溶媒に溶かした塩基を種々の割合で反応させ、その反応が平衡に達した後に、反応溶液中に未反応で残存している塩基の濃度を定量し、その残存塩基濃度と最初に加えた塩基の量との関係を相律に基づいて解釈することによって、付加化合物の生成とその組成を決定するものである。　この方法は　結果的にはヨウ化鉛およびその付加化合物の難溶性を積極的に利用したものであって、ルイス塩基のみを溶かす溶媒を選んで、

PbI_2（固体）　＋　塩基（溶液）　⇌　付加化合物（固体）

という固液平衡系を設定して、そこに錯体化学の分野で均一溶液内での反応で生成する錯体の組成を決めるのに広く使われているモル比法[8]ま

たは連続変化法[9]の手法を拡張して適用したものになった。　従来のモル比法や連続変化法が“均一溶液系”のものであるのに対して、ここで展開した方法は“不均一系”モル比法および連続変化法と名付けるのに値すると思われる。

この方法の特色は次のごときものである。

1）その系内で生成するすべての熱力学的に安定な不溶性付加化合物の存在とその組成を確認できる。　その上、それらの付加化合物を単独に取り出すことができる。

2）溶液内に残存している塩基の濃度は　それが遊離した状態であるか、または多少とも溶解したヨウ化鉛と何らかの化合物を作っているかの区別なしに、全塩基濃度を求めればよく、その定量に余計な配慮を払う必要はない。

3）反応後において、ヨウ化鉛の若干が溶液内に溶け出している場合でも、平衡状態で何らかの固体化合物が存在すれば、この方法を確実に適用できる。

4）生成した付加化合物と残存塩基濃度の平衡関係から、ヨウ化鉛に対するルイス塩基の結合の強さを推定するためのおおまかな尺度が得られる。

以下に、この方法の理論的根拠とこの方法を適用して得られた実験結果について詳述する。

2章　不均一系モル比法

2.1　不均一平衡系における付加化合物の生成とその系への相律の適用

固体のルイス酸Aと溶液中に溶けているルイス塩基Bが下の式(1)と(2)のごとく、不溶性の二種の付加化合物A・mBとA・(m+n)Bを生成する反応において、平衡が成り立つ場合を考えてみる。A，A・mBとA・(m+n)Bの三つの化学種は、その溶液にはほとんど溶解しないものとする。

$$A(solid) + mB(soln.) \rightleftarrows A \cdot mB(solid) \quad (1)$$

$$A \cdot mB(solid) + nB(soln.) \rightleftarrows A \cdot (m+n)B(solid) \quad (2)$$

この固液平衡系に相律を適用すると、成分の数cは　A，Bと溶媒の3となり、この系の自由度fは次式であたえられる。

$$f = c + 2 - p = 3 + 2 - p = 5 - p$$

pは相の数である。　この反応を定温・定圧の条件下で行えば、自由度は2だけ減少し、

$$f = 3 - p$$

となる。

A，A・mBとA・(m+n)Bの内のいずれか一つの固相だけが溶液と平衡を保つ時には、p＝2であって自由度fは1となり、一変系となる。この自由度は反応溶液中に残留しているBの濃度の任意選択に使われる。換言すれば、単一の固相はBの濃度がある範囲内での任意の値をとる溶液と共存できることになる。一方、{AとA・mB}または{A・mBとA・(m+n)B}の二つの固相が溶液と共存するときには、p＝3とな

り、自由度0の不変系となる。　従って、反応溶液中のBの濃度は　温度・圧力一定のもとで、この系に特有の一定値になる。　当然のことながら、A，A・mBとA・(m+n)Bの三つの固体が溶液と共存するがごとき平衡状態は起こりえない。

そこで、モル比法の手法をこのA，Bと溶媒の三成分で構成される不均一平衡系に適用して、議論を進める。

2.2　不均一系モル比法

Aの量を一定（zモル）に固定して、これにいろいろな量のB（xモル）を含む一定体積（V dm^3）の溶液を加え反応させ、この固液反応が平衡に達したとする。　そのとき溶液中に未反応で残っているBの濃度（＝［B］）と反応開始時のAに対するBの混合モル比(=x/z)との関係を、前述の相律に基づく理論に従って表すと、図1に模式的に示したごとくになる。　横軸には反応の最初に系に加えた塩基の量を酸に対する混合モル比x/zで目盛った。　実線で画いた“濃度曲線”は横軸に平行な直線部分と、ある一定の傾きを持つ直線部分の組み合わせからなっている。　水平部分は［B］がx/zの変化にもかかわらず一定を保つ不変系領域に対応している。　傾斜部分は［B］をある範囲内で選択し得る一変系領域に対応する。

この実験を次のように考えることもできる。　すなわち、固体のAの一定量を体積Vdm^3の溶媒中に懸濁し、これにルイス塩基Bを徐々に溶かし込むことにする。常に系内で平衡が成り立つように塩基の添加を行ったとすれば、初期に加えられた塩基は溶液中のその濃度を高めるのみであるので、［B］の濃度曲線は添加量に比例して増大する。　そして［B］がある値に達したとき、AとBとの反応が始まり、A・mBの固体が生成し始める。Aが加えられたBを吸収してA・mBに変化してい

るこの間は二種の固相が共存し、従って図１に破線で画いた固相の平均組成を示す“組成曲線”は次第に上昇し、一方、[Ｂ] はＢの添加量の増加にもかかわらず、一定値を示して不変系を形成して濃度曲線は水平となっている。Ａが完全にＡ・ｍＢに変化してしまうと一変系領域となって、組成曲線が水平となって一定値ｍを保つのに対して、［Ｂ］は再び増加を始める。次にＡ・ｍＢがＡ・（m+n)Ｂへと変化し始めると、濃度曲線には再度水平部分が現れる。

この濃度［Ｂ］は(3) 式で与えられる。

$$[B] = \frac{(x - yz)}{V} = \frac{z}{V}\frac{x}{z} - \frac{yz}{V} \qquad (3)$$

ここでｙは固相の平均組成を示す。 一連の反応を通じて 反応溶液の体積変化が無視できるとすれば、Ｖの固定された値に対して各一変系領域での濃度曲線の傾きは、（３）式が示すように、z/vという実験計画によって定まる一定値になる。 図１に示すように、濃度曲線の折点におけるｘ/ｚの値を$(x/z)_1$，・・，$(x/z)_4$、不変系領域のルイス塩基濃度を$[B]_1$と$[B]_2$として、（３）式に$[B]_1$，$[B]_2$と、各一変系領域における固相の組成ｍ，（ｍ＋ｎ）を代入して、x/z の値を次のように表すことができる。

$(x/z)_1 = (V/z)[B]_1$

$(x/z)_2 = (V/z)[B]_1 + m$

$(x/z)_3 = (V/z)[B]_2 + m$

$(x/z)_4 = (V/z)[B]_2 + m + n$

それ故、不変系領域２，４の幅、W_2 とW_4 は

$$W_2 = (x/z)_2 - (x/z)_1 = m \qquad (4)$$

$$W_4 = (x/z)_4 - (x/z)_3 = n \qquad (5)$$

となり、その幅は生成する付加化合物の組成を示すことになる。

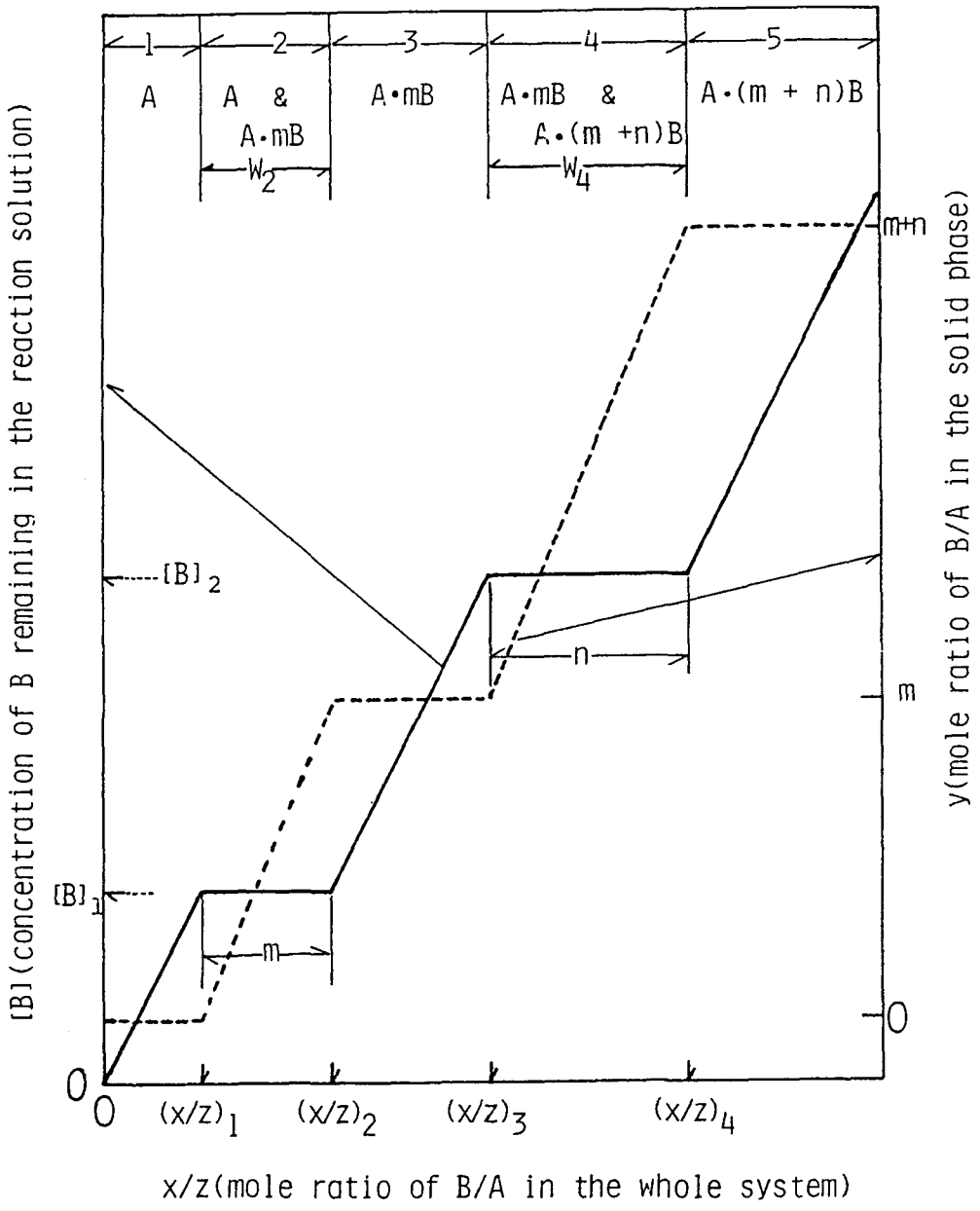


Fig. 1. A typical phase diagram for a ternary system when the mole ratio method is applied to a solid-liquid reaction, where two insoluble addition compounds, A·mB and A·(m+n)B, form:———, concentration curve;-----, composition curve.

固体が関与する反応で、固体中での反応物質の拡散が律速段階となる場合、反応は非常に遅いと考えられる。　どの程度の期間付加反応をさせれば、平衡に達するのかを判定するのは困難であるが、実験の測定結果に従って図１に相当する図を画いたとき、不変系領域の塩基濃度が一定であることに加えて　一変系領域の濃度曲線の傾きがz/v であることも、この反応が平衡に達していることの目安を提供することになると考えられる。

一方、固液反応で生成した付加化合物の組成ｙは（３）式を書き改めて、次の（６）式で与えられる。

$$y = \frac{x}{z} - \frac{V}{z}[B] \qquad (6)$$

この固相の組成は　図１に破線で示した“組成曲線”に対応する。　組成曲線は　前述のごとく、濃度曲線とは対照的に［Ｂ］が一定値の不変系領域では横軸x/z に対し傾き１をもち、一変系領域では横軸に平行になる。　この水平部分に対応する縦軸の値が生成している付加化合物の組成ｍおよび（ｍ＋ｎ）を表している。

以上に展開してきた議論は　溶液に溶けるＡを含む化学種の量が固相として存在する量に対して無視出来るほど小さいという前提に基づいたものである。

次に、これらの化学種がある程度溶液に溶ける時に濃度曲線が被る影響について考える。　溶液に溶けるＡの量をＺsoln. とすると、固相に残るＡの量は(ｚ－Ｚsoln.)になる。　濃度曲線を表す（３）式のｚにこの値を代入すると、

$$[B] = \frac{x - y(z - Zsoln.)}{V} = \frac{z}{V}\frac{x}{z} - \frac{yz}{V} + \frac{yZsoln.}{V} \qquad (7)$$

が得られる。(3) 式と比べ、(7) 式は　固相の溶解に伴い、増加する塩基濃度(y･Ｚsoln.)／Ｖを補正項として(3) 式に加えたものと見なせる。

図１において、Ａのみが固相として存在する一変系領域１では $y = 0$ なので、(7) 式の濃度曲線は(3) 式で示されるそれと全く同じになる。

ＡとＡ・ｍＢの二つが固相中で共存している不変系領域２（図１）においては、固相の化学種と溶液中のＡとＡ・ｍＢとの間にそれぞれ次の平衡が成り立っている。

$$A(solid) \rightleftharpoons A(soln.)$$

$$A \cdot mB(solid) \rightleftharpoons A \cdot mB(soln.)$$

その平衡定数Ｋ(Ａ), Ｋ(Ａ・ｍＢ)は　溶液中のＡとＡ・ｍＢの濃度をそれぞれ［Ａ］と［Ａ・ｍＢ］とすると、

$$K(A) = [A] / a_A$$

$$K(A \cdot mB) = [A \cdot mB] / a_{A \cdot mB}$$

で与えられる。　ａは活量である。　固相の活量はそれぞれの化合物で一定値になると考えられるので、平衡定数の中に含めると、

$$K'(A) = [A]$$

$$K'(A \cdot mB) = [A \cdot mB]$$

が得られる。　一方、溶液中において次の平衡が成り立ち、その平衡定数をＫsoln. (Ａ・ｍＢ)で表すと次の式が得られる。

$$A(soln.) + mB(soln.) \rightleftharpoons A \cdot mB(soln.)$$

$$K_{soln.}(A \cdot mB) = [A \cdot mB] / [A][B]^m$$

溶液中のＢの全濃度［Ｂ］total は

$$[B]_{total} = [B] + [A \cdot mB]$$

$$= \sqrt[m]{\frac{[A \cdot mB]}{[A] K_{soln.}(A \cdot mB)}} + [A \cdot mB]$$

$$= \sqrt[m]{\frac{K'(A \cdot mB)}{K'(A) K_{soln.}(A \cdot mB)}} + K'(A \cdot mB)$$

となる。三つの平衡定数　Ｋ'(Ａ), Ｋ'(Ａ・ｍＢ)とＫsoln. (Ａ・ｍＢ)は

一定と考えてよいので、［B］total は上式が示すように一定となる。すなわち、Aが溶液に溶解する場合でも、不変系領域において残存塩基濃度はやはり一定となり、濃度曲線上に水平部が現れることになる。

Zsoln. は次式で与えられ、

$$Z_{soln.} = [A]V + [A \cdot mB]V$$
$$= \{K'(A) + K'(A \cdot mB)\}V$$

となり、不変系領域2では、残存塩基濃度とともにZsoln. も一定になる。　しかし、その領域の幅W_2 は、

$$W_2 = (x/z)_2 - (x/z)_1 = (V[B]_1/z + m - mZ_{soln.}/z) - V[B]_1/z$$
$$= m(1 - Z_{soln.}/z)$$

となり、Aが溶液に溶けた割合、Zsoln. ／z だけ幅が狭くなる。

次にA・mBが固相に存在する一変系領域3における濃度曲線は

$$[B] = \frac{z}{V}\frac{x}{z} - \frac{mz}{V} + \frac{mZ_{soln.}}{V}$$

となり、Aが溶けていない時と比べて、mZsoln. ／Vだけの濃度が増加する。Zsoln. は不変系領域では上述したように一定の値になるが、一変系領域では変化するので、m，Vとzが一定であるにもかかわらず、濃度曲線は厳密には直線とはならない。　しかし、Zsoln. はルイス塩基の濃度変化に対して、不規則に変わるものではなくて、徐々に増大するか減少するかのいずれかであると思われる。　それ故に、濃度曲線はAが溶けていない時の濃度曲線とほぼ平行になると思われる。

以上の議論から判るように、Aがある程度溶液に溶けても、一変系領域と不変系領域が濃度曲線に明確に反映されるので、付加化合物の生成確認に支障を来すことはない。

図1は　固液の異相化学平衡系において、系全体の組成と液相・固相の組成の関係を示した一種の状態図である。　“濃度曲線”は液相線、“組成曲線”は固相線にほかならない。

以上のことから明らかなように、不均一系モル比法の実験の手法としては、Aの一定量に種々の濃度のBの溶液を一定体積で加え反応させ、平衡に達した後に、溶液に残留するBの濃度を測定し、この濃度と最初に加えられたBの全量との関係をグラフに目盛ることによって、AとBとの間に生成するすべての不溶性付加化合物の存在とその組成を確認できる。次節以後で、この方法の有効性を実験例で明らかにする。

2.3 測定装置と試薬

ルイス塩基を比色法で定量する時には島津ＭＰＳ２０００型自記分光々度計を使った。アミン類の中和滴定には、東亜電波ＨＭ－５Ｈ型電位差計を使った。　生成する付加化合物の確認のための粉末Ｘ線回折測定はＮｉフィルターで単色化したＣｕＫα線を用いた理学自記Ｘ線回折装置ガイガーフレックスで行なった。

ヨウ化鉛は１Ｍ（１Ｍ＝１ｍｏｌ／ｄｍ^3）硝酸鉛溶液１ｄｍ^{3}に１Ｍヨウ化カリウム溶液２ｄｍ^{3}をゆっくり加え、沈殿生成物をろ別し、蒸留水で洗浄後、１１０℃で５時間乾燥した。　これをメノウ乳ばちで微粉末にして固液反応に用いた。　ピリジン（ｐｙ）は　純度９９％の市販品をモレキュラシーブ（３A1/16）で脱水後、蒸留した。　エチレンジアミン（ｅｎ)(純度９９％）とジエチレントリアミン（ｄｉｅｎ）（純度９９％）は精製せずにそのまま使った。　溶媒として用いるメタノールとエタノールはピリジンと同様に脱水蒸留して精製した。

2.4 不均一系モル比法の実験操作

数多くのガラスアンプルを用意し、それぞれに一定量（通常、１～２ｍｍｏｌとした。）の微粉末ヨウ化鉛と種々の量のピリジンを含むエタノール溶液１０.０ｃｍ^{3}を入れ、さらに、数個のガラスビーズ（直径約

２ｍｍφ）を入れて封じた。　それらのアンプルを振とう機付き恒温槽中に約１ヶ月間入れて反応を行わせた。　ガラスビーズは振とうかくはんの効果を高める目的で使った。　反応が平衡に達した後、反応溶液を固相より分離して、それぞれの測定に用いた。　1.2節で述べたように反応溶液から分離した固相はアルコール等で洗浄すると、生成した付加化合物がルイス塩基を放出し分解する恐れが充分にあるので、ろ紙に挟んでプレスで圧搾し、母液を吸い出す操作を数回行って、殆ど完全に母液を除くことができた。

ヨウ化鉛とｅｎおよびヨウ化鉛とｄｉｅｎの固液反応もヨウ化鉛とピリジンの固液反応と同じように行った。　分離した反応溶液中に残存しているピリジンは、ベールの法則に従う範囲までメタノールで希釈後、２５６.４ｎｍのｐｙの特性吸収帯の吸光度を測定し定量した。[10]　ｅｎおよびｄｉｅｎの定量は中和滴定で行った。　低濃度のｅｎの定量はオルトフタルアルデヒドと2-メルカプトエタノールを発色試薬として用いて、４３０ｎｍに生じる吸収極大の吸光度を測定して行った。[11]　また反応溶液中のPb^{2+}イオン濃度および必要に応じて行った固相中の鉛含有量はキシレノールオレンジ指示薬を使うキレート滴定で求めた。[12]

2.5　結果および考察

不均一系モル比法を実証する実験例として、塩基性が比較的弱いと思われるピリジンをルイス塩基として選んで、エタノールに溶かし、ヨウ化鉛と反応させた固液反応を最初に取り上げる。実験で得られたピリジンの残存濃度［py］を図１に倣った図に書き入れ、また(6)式に従って計算したそれぞれの固相の平均組成ｙを同じく書き入れ、各点を連ねて図２の状態図が得られた。この図の上で濃度曲線および組成曲線を画くにあたって、測定点の配列を考えて、全領域をおおまかに五つの区分に

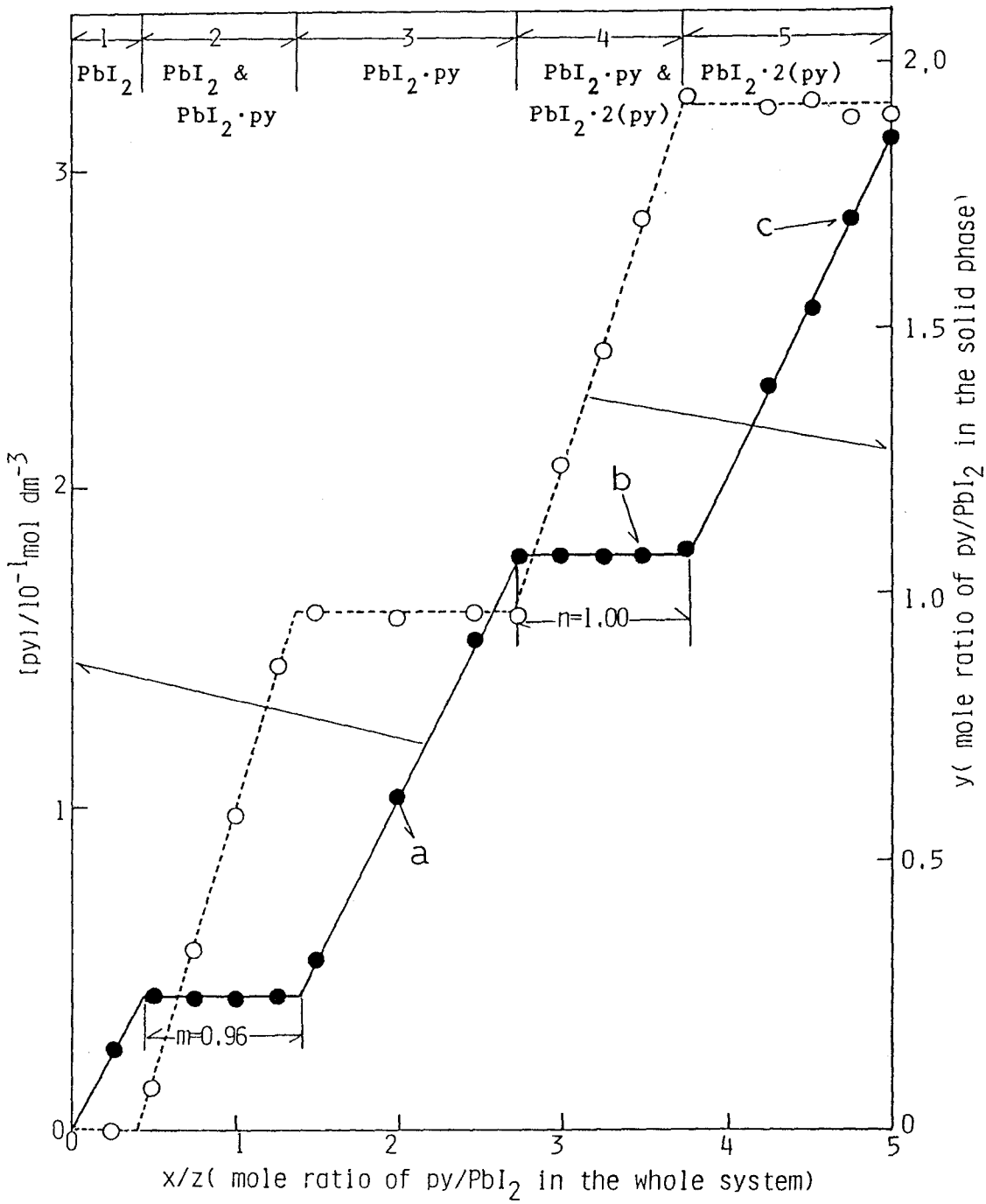


Fig. 2. A phase diagram for the PbI_2- pyridine(py) - ethanol system treated at 25 °C by the mole ratio method: z= 1.00 mmol, V= 10 cm^3.

—●—, concentration curve ;---○---, composition curve.

分け、各点が水平に並んでいる区間ではそれらの濃度または組成の平均値で直線を引き、傾斜して並んでいる区間においては最小自乗法に従って直線を引き、各点をつないで折線グラフとし、図2に示す結果を得た。

図2において　各一変系領域1，3，5における濃度曲線の傾きは等しくて、それぞれ0.101，0.100，0.102Mであり、（3）式の示す傾き　z／V＝10^{-3} mol／0.01 dm^3 ＝0.1Mと一致する。また不変系領域2，4における幅は0.96と1.00となっており、組成曲線の水平部から求められる固相の組成と大体において一致する。　それ故に、この図2の結果を与えた実験において、固液反応は完全に平衡に達していたと認めてよい。

不均一系モル比法において、その固液反応が平衡に達していたか否かは、上述の議論から判るように、不変系領域で［B］が一定であることと一変系領域で濃度曲線の傾きがz／Vであることから判断できるが、PbI_2-py-エタノール系とPbI_2-en-エタノール系で平衡に要する時間を調べた結果を図3に示した。　両系共にPbI_2を1mmol、PbI_2・2(塩基）が生成する塩基濃度の溶液10 cm^3（［py］＝0.4M，［en］＝0.23M）として、図2の結果を得た実験と同じ操作をした。任意の時間で反応をやめ、溶液中の残存塩基濃度を定量し、(6) 式から固相の平均組成yを計算した。図3の縦軸はy＝2を 100%とする反応率を、横軸は反応時間を目盛った。　この図から判るように、この固液反応ははじめは速く、反応が進むにつれて遅くなるが、両系共に約3週間で平衡に達している。この固液反応が平衡に達するのに要する時間は、反応させるルイス塩基、ヨウ化鉛の粒度、アンプルの形状、振とうの激しさ等の種々の因子に当然依存する。これらの因子の中で振とうの激しさが一番反応速度に影響を与えると考えられる。　図3の結果は比較的緩やかにアンプルを振とうさせた条件で得られたものなので、実験操作2.4節

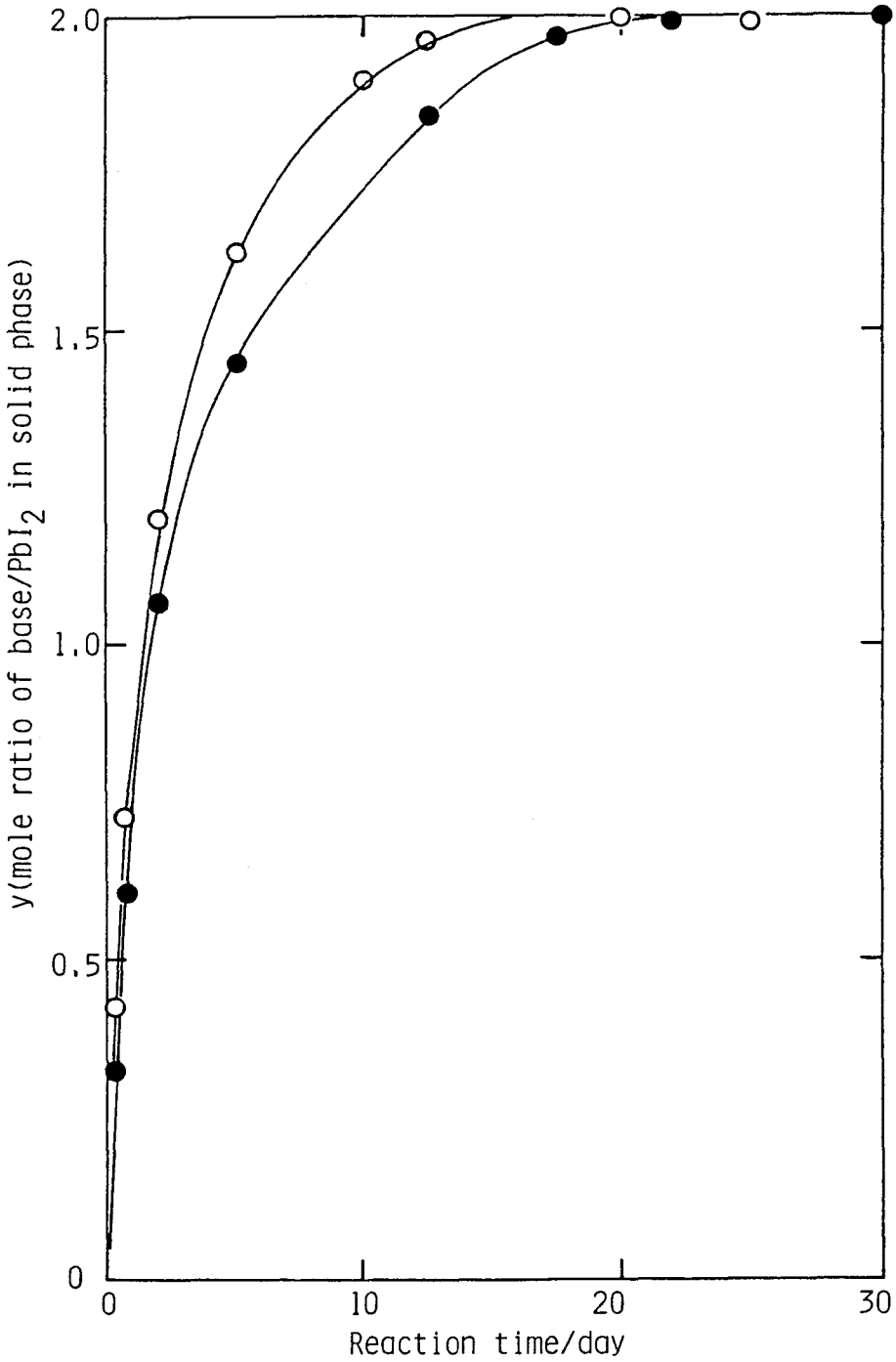


Fig. 3. Plot of the composition (y) of addition compounds formed in the solid phase versus reaction time for the PbI_2- pyridine - ethanol and PbI_2- ethylenediamine - ethanol systems: —●—, pyridine ;—○—, ethylenediamine

で述べたように反応期間を1ヶ月とすれば充分に固液反応は平衡に達するものと判断した。

エタノールとメタノールはヨウ化鉛と反応しないことおよびヨウ化鉛を24.1℃で両者のアルコールに飽和するまで溶解させ、ヨウ化鉛の溶解度を2.4節で述べた方法で測定した結果、$[Pb^{2+}]$はエタノールでは4.3×10^{-5} M、メタノールでは3.6×10^{-4}Mであることは予備実験で確認している。 また、図2に示したPbI_2－py－エタノール系の相図のa，bとcの反応溶液中の$[Pb^{2+}]$はそれぞれ4.1×10^{-5}M，3.6×10^{-5}M，2.8×10^{-5}Mであった。図2に示した結果の実験条件は 反応溶液の体積＝10cm^3，ヨウ化鉛の使用量＝1mmolであるので、溶液中に溶け出したヨウ化鉛の量はたかだか4×10^{-7}molであり、使用した量に比べて、0.1％以下である。 従って、PbI_2－pyーエタノール系は不均一系モル比法を実証するための典型的な実験例と考えられる。

図2の一変系領域3，5での組成曲線の水平部の値は、それぞれ、ほぼ1と2となっているので、生成した固相の化学分析を行うことなしに、この系でPbI_2・pyとPbI_2・2（py）の二種の付加化合物が生成していることが判る。この二種の存在はWharf 等[3]の報告と一致するものであるが、傍証のための補足実験として、この相図から単一の付加化合物と判定し得る固相の化学分析を行った。それらの分析結果はそれぞれの組成式に合致した。従って、反応に関与する物質を溶かす適切な溶媒のないこの場合において、その悪条件を逆に利用して、付加化合物の生成を指摘し、さらに各付加化合物を単離した状態で取り出すことが不均一系モル比法の適用によって可能となる。さらにこの方法の利点はこの実験の範囲内において、PbI_2・pyとPbI_2・2(py)以外の付加化合物は生成しないと断定し得ることにある。 2.1節で述べたことより判るように、仮にこの他の組成を持つ付加化合物が生成すると

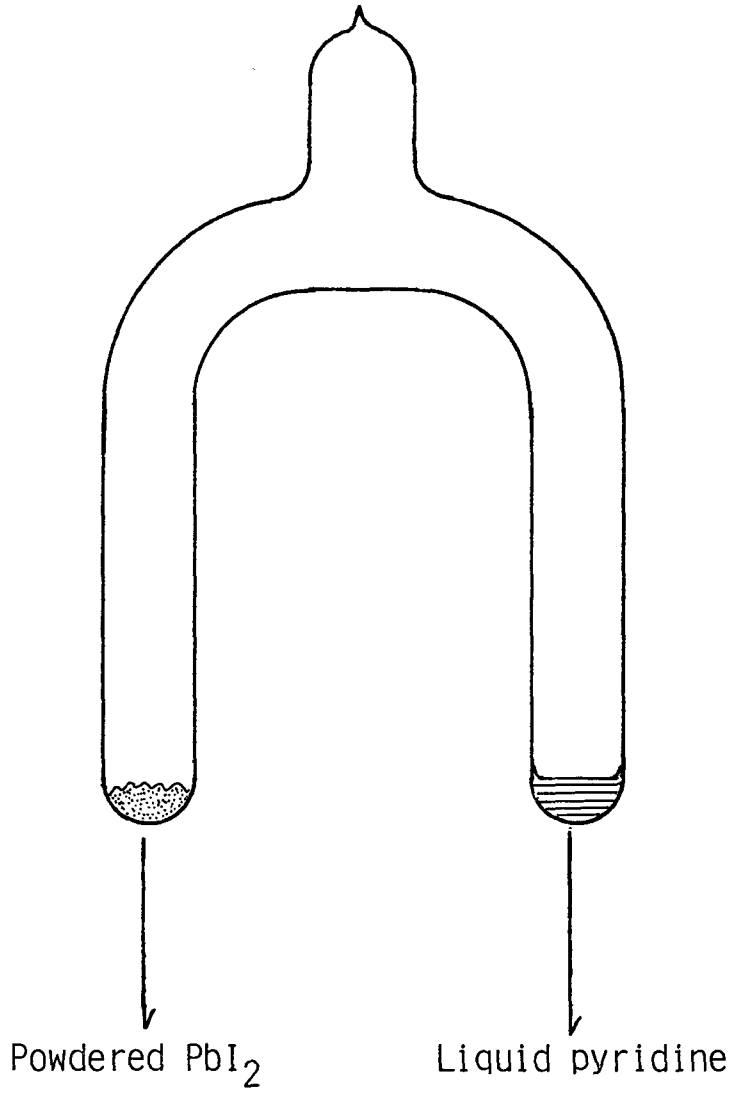


Fig. 4. A U-tube for the gas-solid reaction of PbI_2 with vapor pyridine.

すれば、それに応じて濃度曲線と組成曲線が対応してその傾斜に際立った変化を示すはずである。　実験計画に疎漏がなくまた残存塩基の濃度測定に充分な精度を持たすことが出来れば、生成する付加化合物を確実に見つけだすことができる。図２の不変系領域２，４における固相を粉末Ｘ線回折法によって調べた結果では、それぞれ、PbI_2 と PbI_2 ・py の混合物および PbI_2 ・pyと PbI_2 ・2(py) の混合物であって、濃度曲線と組成曲線の形状から判断されるように、これらの不変系領域に他種の付加化合物は存在しないことが立証された。

ヨウ化鉛に溶媒を添えることなく、ピリジンを直接に１：１および１：２のモル比で放置すると、徐々に反応して付加化合物を生じる。　また図４に示したように、排気したＵ字管内でヨウ化鉛の結晶粉末に同様のモル比のピリジンを気相で吸収させても付加化合物が得られる。　それらの粉末Ｘ線回折像は不均一系モル比法で得られた化合物と全く同種のものであることを示した。　従って、ヨウ化鉛にピリジンのアルコール溶液を働かせるとき、溶媒はピリジンの濃度を低くして作用を調整するための希釈剤になっていることになる。　しかし、単純に希釈剤としてのみ働いているか否かについてはさらに検討が必要であり、これについては4.3節で述べる。

不均一系モル比法の別の実証例をさらに示したい。　ピリジンより塩基性が強く、いろいろな金属イオンに対して強く配位する能力のあるエチレンジアミン（ｅｎ）を同じ方法によってヨウ化鉛に働かせ、付加化合物を生成させた。　その結果を図５に示した。[13] エチレンジアミンの配位能力が強い結果として反応が平衡に達した時、溶液中に残存している［ｅｎ］は非常に低くなり、中和滴定では正確に濃度が決定出来ない場合もあった。　その場合には新たに開発した比色法[11]で濃度を決定した。　この低い濃度範囲におけるその変化を明確に示すために、図５の

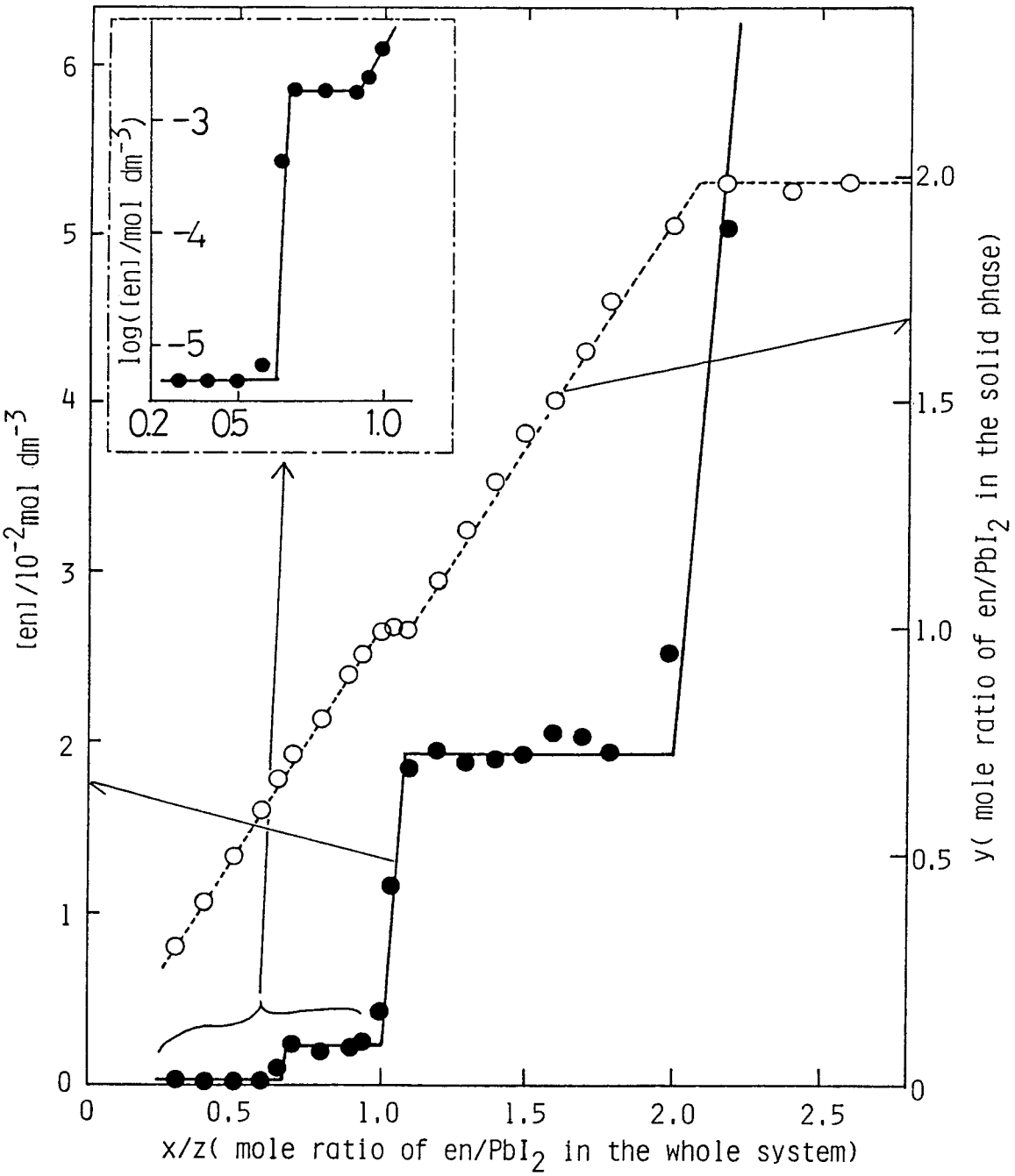


Fig. 5. A phase diagram for the PbI_2- ethylenediamine(en) - ethanol system treated at 15 °C by the mole ratio method; z = 2.17 mmol, V = 10 cm^3; —●—, concentration curve; --○-- composition curve. Low [en]'s are plotted in logarithm to express clearly changes of its concentration.

一部で［ｅｎ］の対数を縦軸に目盛った。

図５において、濃度曲線は横軸の値が0.6～0.7，1.0～1.1と２以上の範囲で傾きを持ち、三つの一変系領域の存在を示している。これに対して、組成曲線は三つのうち、後の二つの領域に対応する明瞭な平坦部を持ち、その組成の値ｙが１と２になっており、PbI_2・ｅｎとPbI_2・2(en)の生成が確認できる。0.6～0.7の部分で濃度曲線が示す一変系領域に対応する平坦部は組成曲線には現れていない。しかし、この一変系領域での［en］の変化は二桁にもわたる明確なものであり、その部分の組成曲線の値は0.65となり、PbI_2・2/3（ｅｎ）の付加化合物の生成を結論できる。ピリジンの場合と同様に、この領域前後にわたって生成した固相の粉末Ｘ線回折像を調べた結果は、この化合物の存在を確証した。この実験で確認された三種類の付加化合物のうち、最高のモル比を持つPbI_2・２（en）はWharf 等[3]によって既に報告されているが、他の二つの付加化合物は今回の系統的な不均一系モル比法による追求ではじめて確認し得たものである。

図６はジエチレントリアミン（ｄｉｅｎ）とヨウ化鉛の付加化合物を探索した実験結果を示した[14]。横軸のx/z が0.5～0.55の範囲で、濃度曲線に現れる［ｄｉｅｎ］の変化は僅かであるが、前述したｅｎによる実験の場合と同じように有意の変化であって、ここに一変系領域の存在を示している。しかし、組成曲線上に対応する平坦部が認め難い。濃度曲線の微少ながらも確実な変化から、PbI_2・1/2(ｄｉｅｎ）の生成が示唆されたが、このことは、固相の粉末Ｘ線回折像をつぶさに検討することでさらに裏付けできる。すなわち、図７に示したように、9.4°（＝２Θ）の回折線は固相の組成ｙ＝0.5において最大になり、一方、ｙ＝０とｙ＝1.0において消失している。このことはｙ＝0.5のときに一つの付加化合物が存在することを示している。

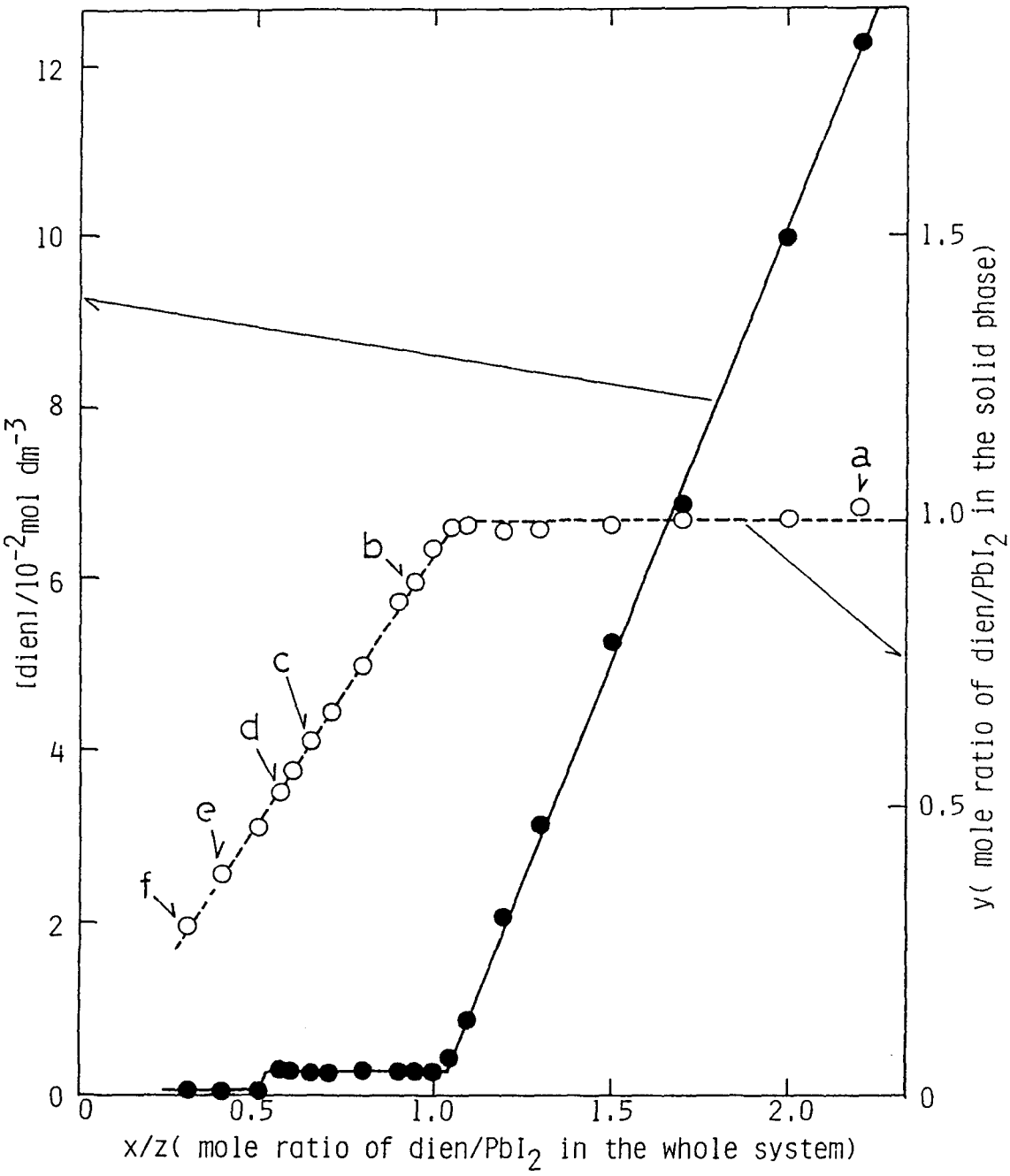


Fig. 6. A phase diagram for the PbI_2- diethylenetriamine(dien)-ethanol system treated at 20 °C by the mole ratio method; z=1.08 mmol, V=10 cm^3; —●—, concentration curve; ---○---, composition curve.

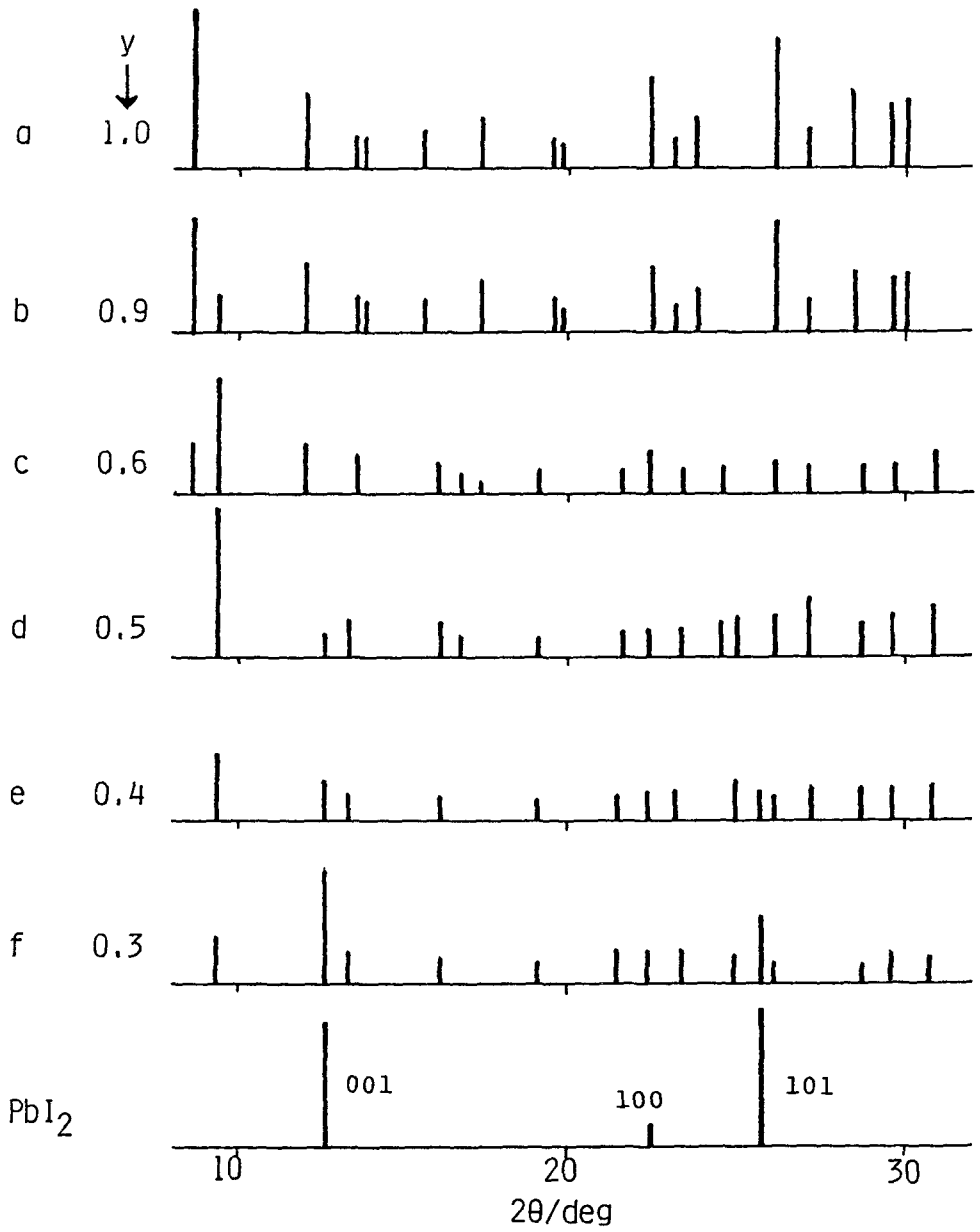


Fig. 7. The powder X-ray diffraction patterns of $PbI_2 \cdot y$(dien) and PbI_2 where y represents the mole ratio of dien/PbI_2 determined by the chemical analysis. The marks, a - f, designate in Fig. 6. The peaks of PbI_2 are indexed.[15)]

ｅｎおよびｄｉｅｎとヨウ化鉛との不均一系モル比法の実験が示すように、濃度曲線がわずかであっても有意の上昇をすれば、相律の理論に照らして、一変系領域の存在が指摘できることになるが、組成曲線上には対応する平坦部分が必ずしも明瞭に現れるとはかぎらない。　ルイス塩基の溶液中の濃度が極めて低い時に付加化合物が生成する場合がこれにあたり、組成曲線上の平坦領域が狭くなり、またはほとんど消失してしまうので、濃度曲線を作成するための定量実験は精密であることが要求される。

3章　不均一系連続変化法

二章で述べたように、不均一系モル比法で付加化合物の生成を確認するにさいして、組成曲線上に現れるべき平坦部を見落とす可能性のあることが判った。　この欠点を補う改良を試み、不均一系連続変化法を考案した。[16)]

3．1　不均一系連続変化法の展開

不均一系モル比法では　一定量のヨウ化鉛と種々の量のルイス塩基とを反応溶液の体積が一定の条件下で反応させたのに対して、この改良法では連続変化法[9)]と呼ばれる手法を拡張して不均一平衡系に応用する。すなわち、固体の酸と溶液中の塩基の量の総和が一定のモル数Ｄになるようにし、体積一定の溶液中で両者をいろいろな割合で反応させる。

塩基モル数　＋　酸モル数　＝　ｘ　＋　ｚ　＝　Ｄ　＝一定（８）

（８）式を使い、（３）式のｚを消去すると、

$$[B] = \frac{(x - yz)}{V} = \frac{x}{V} - \frac{(D - x)y}{V} = \frac{(1 + y)}{V}x - \frac{Dy}{V} \quad (9)$$

が得られる。　図８に溶液中に残存する塩基濃度［Ｂ］と反応の始めに系に加えた塩基のモル数ｘの関係を示した。

この図も濃度曲線が傾きを持つ一変系領域と平らな不変系領域とが交互に現れるのはモル比法と同じである。しかし、各一変系領域１，３，５で生成している付加化合物の組成０，ｍ，（ｍ＋ｎ）をｙに代入すると、（９）式より、

$$[B] = \frac{1}{V}x \quad (10)$$

$$[B] = \frac{(1 + m)}{V}x - \frac{mD}{V} \quad (11)$$

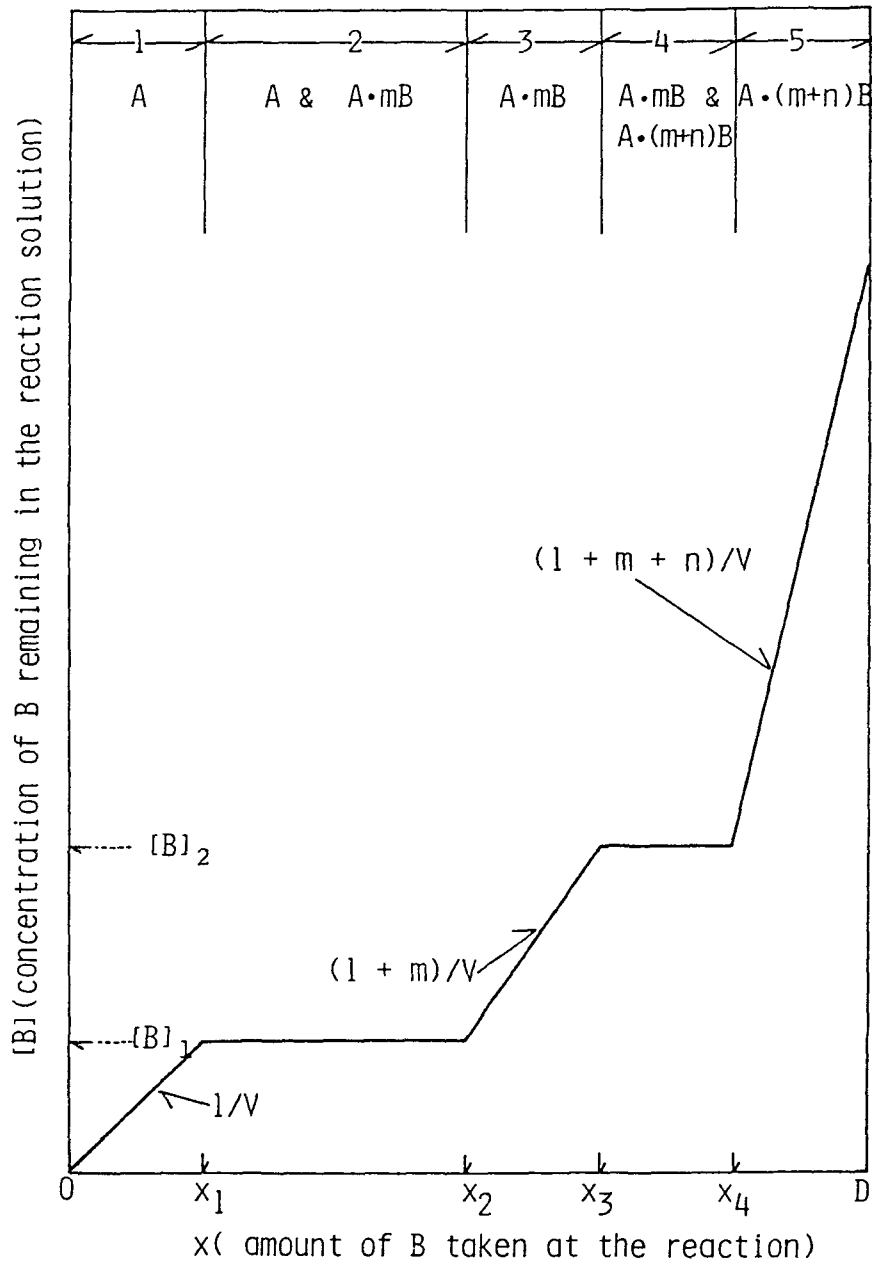


Fig. 8. A typical phase diagram for a ternary system when the continuous variation method is applied to a solid-liquid reaction, where two insoluble addition compounds, A•mB and A•(m+n)B, form. The values of the slope on the concentration curve equal 1/V, (1+m)/V, and (1+m+n)/V in the monovariant regions of 1, 3, and 5, respectively, where V is the volume of reaction solution.

$$[B] = \frac{(1+m+n)}{V}x - \frac{(m+n)}{V}D \qquad (12)$$

が得られる。これらの三つの式から判るように、濃度曲線の傾きはモル比法とは異なって、各一変系領域の付加化合物の組成に依存して1／V（1＋m）／Vおよび（1＋m＋n）／Vとなる。　従って、この連続変化法によると、組成曲線によらずともこの濃度曲線の傾きから付加化合物の組成が求められることになる。

図8に示すように、各領域の境界のxの値をx_1，・・・，x_4、各不変系領域の塩基濃度を$[B]_1$，$[B]_2$として、（9）式の［B］に$[B]_1$ないし$[B]_2$を代入してxの値を求めてゆくと、

$$x_1 = [B]_1 V \qquad (13)$$

$$x_2 = (mD + [B]_1 V) / (1+m) \qquad (14)$$

$$x_3 = (mD + [B]_2 V) / (1+m) \qquad (15)$$

$$x_4 = \{(m+n)D + [B]_2 V\} / (1+m+n) \qquad (16)$$

が得られる。

ここで不変系領域の塩基濃度$[B]_1$と$[B]_2$が10^{-3}Mないしそれ以下であるとする。　通常本研究の実験において、反応溶液の体積Vは10cm^3、用いる反応物質の総量Dは1～2 x 10^{-3} molのスケールで行っているので、次の関係が得られる。

$$[B]_1 V \fallingdotseq [B]_2 V = 10^{-3}M \times 10^{-2} dm^3 = 10^{-5} mol$$

かくのごとく、Dに対して$[B]_1$ Vおよび$[B]_2$ Vは100分の1位に小さくなり、無視してもよくて、従って（14）と（15）式より

$$x_2 \fallingdotseq x_3 = mD/(1+m) \qquad (17)$$

が得られる。　この関係を図に示すと図9のとうりであり、固相にAまたはA・mBのみが存在している一変系領域の濃度曲線が直立し、この部分の横軸の幅が見掛け上なくなる。　そして、濃度曲線が階段上に立

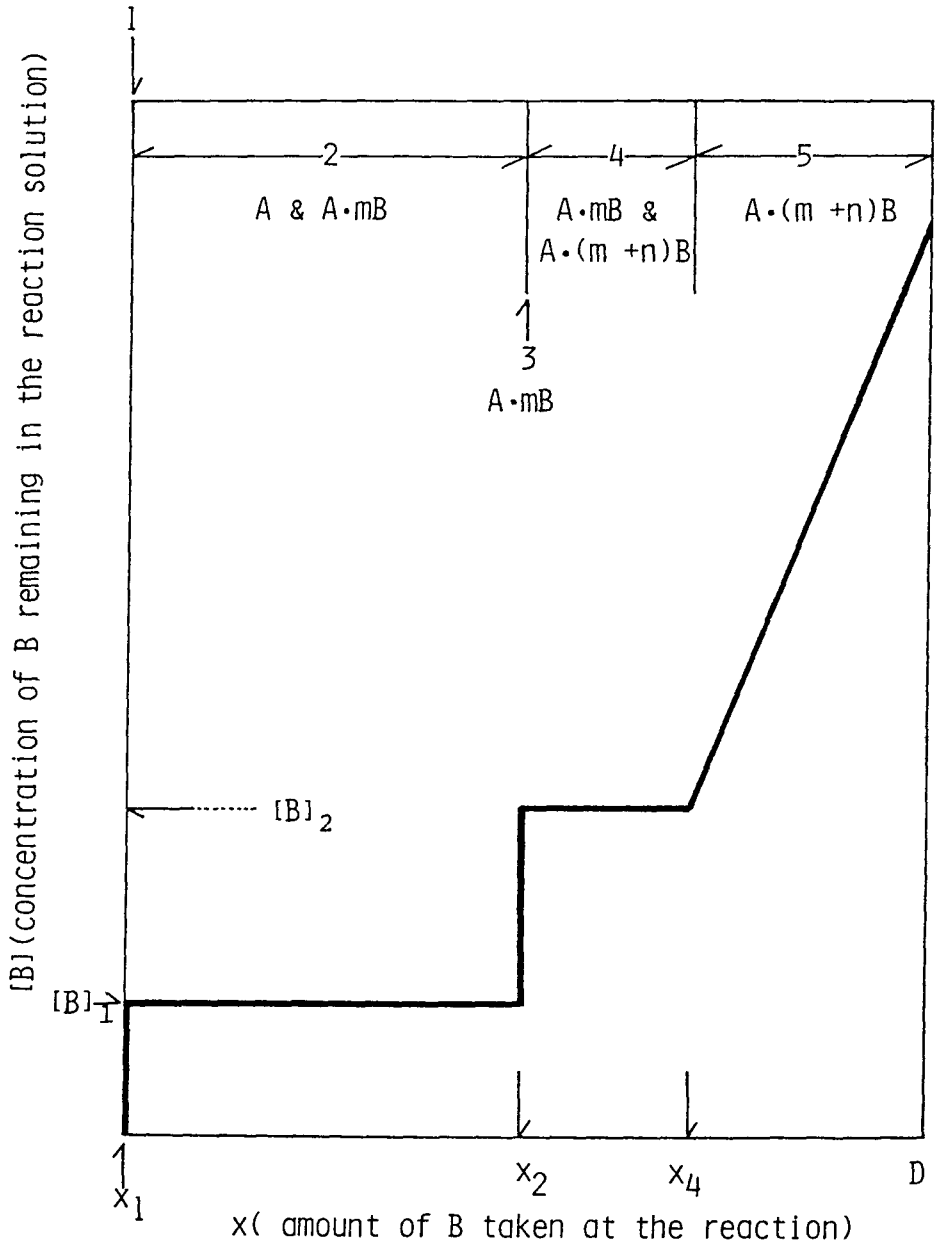


Fig. 9. A typical phase diagram for a ternary system where both $[B]_1$ and $[B]_2$ in the invariant regions are very low, when the continuous variation method is applied to a solid-liquid reaction. Since the widths of two monovariant regions 1 and 3 are narrow, the concentration curve ascends sharply at x_1 and x_2.

ち上がるときのx_2ないしx_3の値が、付加化合物の組成mおよび実験に用いるルイス塩基とルイス酸のモル数の和Dの二つの値だけに依存することを（17）式は示している。　塩基濃度が低い溶液中において生成する付加化合物の存在とその組成は、濃度曲線のこの急激な立ち上がりから求めることができる。　立ち上がりの値xはDにも依存し、図10にDが変わると立ち上がりの値xがどう変化するかを示した。

不均一系モル比法において組成曲線上の平らな部分が認め難い場合、それを見落とし易いという短所を不均一系連続変化法で如何に補い得るかを次に実験例に従って確かめてみることにする。

3.2　不均一系連続変化法の実験操作

ヨウ化鉛とピリジンのモル数の和が3mmolになるように、ヨウ化鉛と種々の濃度のピリジンエタノール溶液10.0cm^3をアンプルに入れ、両者を種々の割合で反応させた。　以後の操作は2.4節で述べた不均一系モル比法の実験と全く同様に行った。

エチレンジアミン（en）とPbX_2（X＝Cl，Br，I）との不均一系連続変化法の実験も上述のピリジンとヨウ化鉛のそれと同様に行った。　enとPbX_2のモル数の和は2mmolとした。　塩化鉛とenとの実験はモル数の和が1.5mmolでも行った。　臭化鉛は光に曝すと黒く変色するので、アンプルはアルミニウム箔で包んで遮光し反応させた。

この実験で使用した臭化鉛は　$Pb(NO_3)_2$とKBrとの各1M水溶液を1：2で混合して合成した。　塩化鉛は市販品を水溶液から再結晶したものを使用した。

溶液中に残存するenの濃度は2.4節で述べた比色法で定量した。[11)]

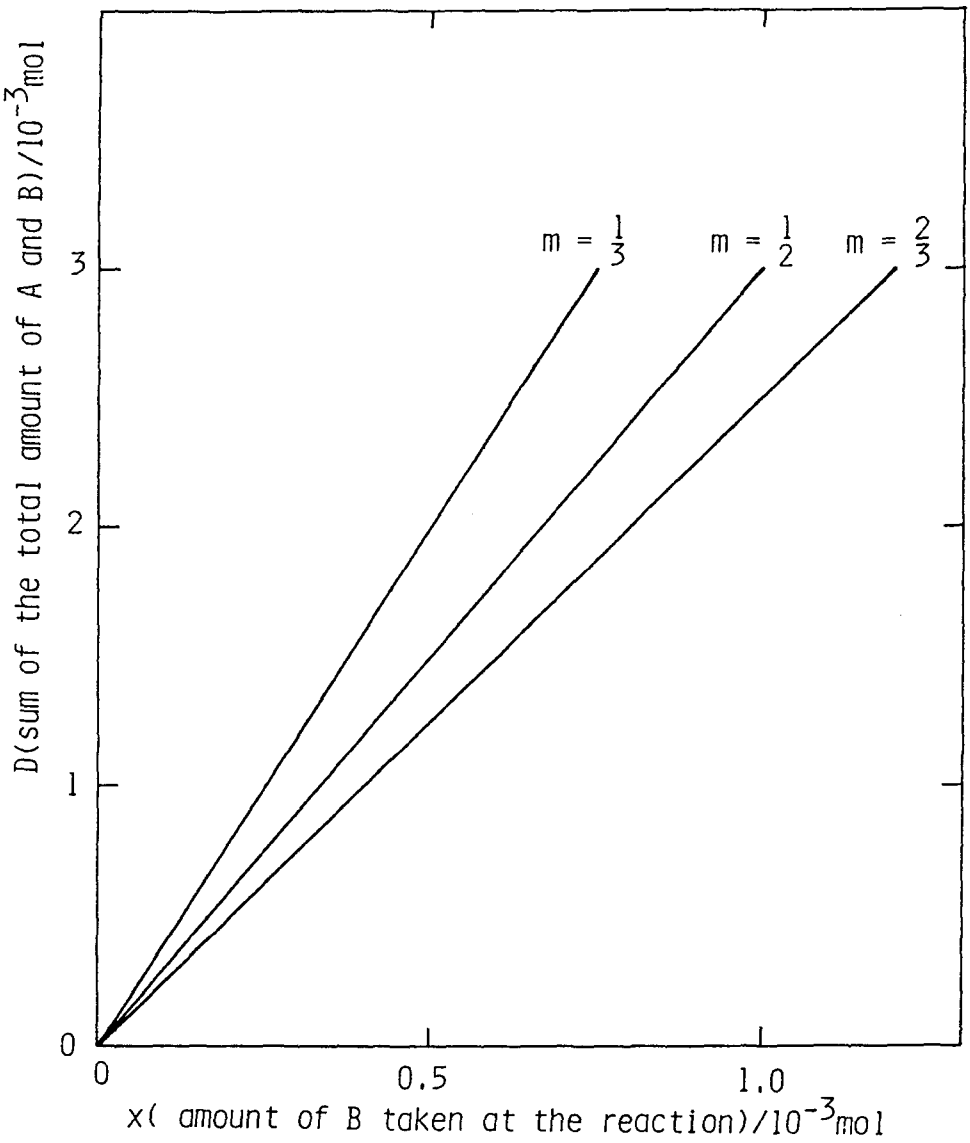


Fig. 10. Relation between the point of phase boundary and the sum(D) of A and B by application of the continuous variation method to a solid-liquid reaction where both $[B]_1$ and $[B]_2$ in the invariant regions are very low: m is the composition of the addition compound.

3.3 結果と考察

図１１にピリジンとヨウ化鉛の固液反応に連続変化法を適用した結果を示した。[16] 反応溶液の体積Ｖは１０.０ｃｍ^3、ヨウ化鉛とピリジンのモル数の和Ｄは３ｍｍｏｌである。

横軸にピリジンのモル数を目盛ったとき、濃度曲線に傾きを持つ領域と平坦の領域とが交互に現れているが、傾斜部分の傾きはそれぞれの一変系領域で異なっている。 一変系領域１，３，５の各領域における傾きは９８.５，１９９，２９６ｄｍ$^{-3}$となっている。 不変系領域２のピリジンの濃度は4.28ｘ１０$^{-2}$Ｍで、図２の不均一系モル比法で求めた値4.14ｘ１０$^{-2}$Ｍとほぼ同じあり、図１１の一変系領域１で存在している固相の化学種はPbI_2である。 （１０）式より計算されるその傾きは１００ｄｍ$^{-3}$（１／Ｖ＝１／0.01ｄｍ^3）となり、実験で得られた値、９８.５ｄｍ$^{-3}$は充分に満足すべきものとなっている。 同様に他の一変系領域３，５の傾きより、（１１），（１２）式を使って化合物の組成を求めてみると、

$$m = 0.99$$

$$m+n = 1.96$$

となり、領域３では$PbI_2 \cdot py$、領域５では$PbI_2 \cdot 2(py)$が生成していることを確認できる。 この結果は不均一系モル比法によるものと完全に一致する。

次にヨウ化鉛とエチレンジアミンとの反応について、不均一系連続変化法を試みた。 併せてヨウ化鉛に代えて、臭化鉛と塩化鉛を用いた実験も行った。 その結果を図１２に纏めた。[17] 縦軸には［ｅｎ］の対数を目盛った。 これは、この実験において観測された［ｅｎ］がいずれも１０$^{-3}$Ｍ以下であったためで、同時に（１７）式が成り立つべき条件に適っていることになる。

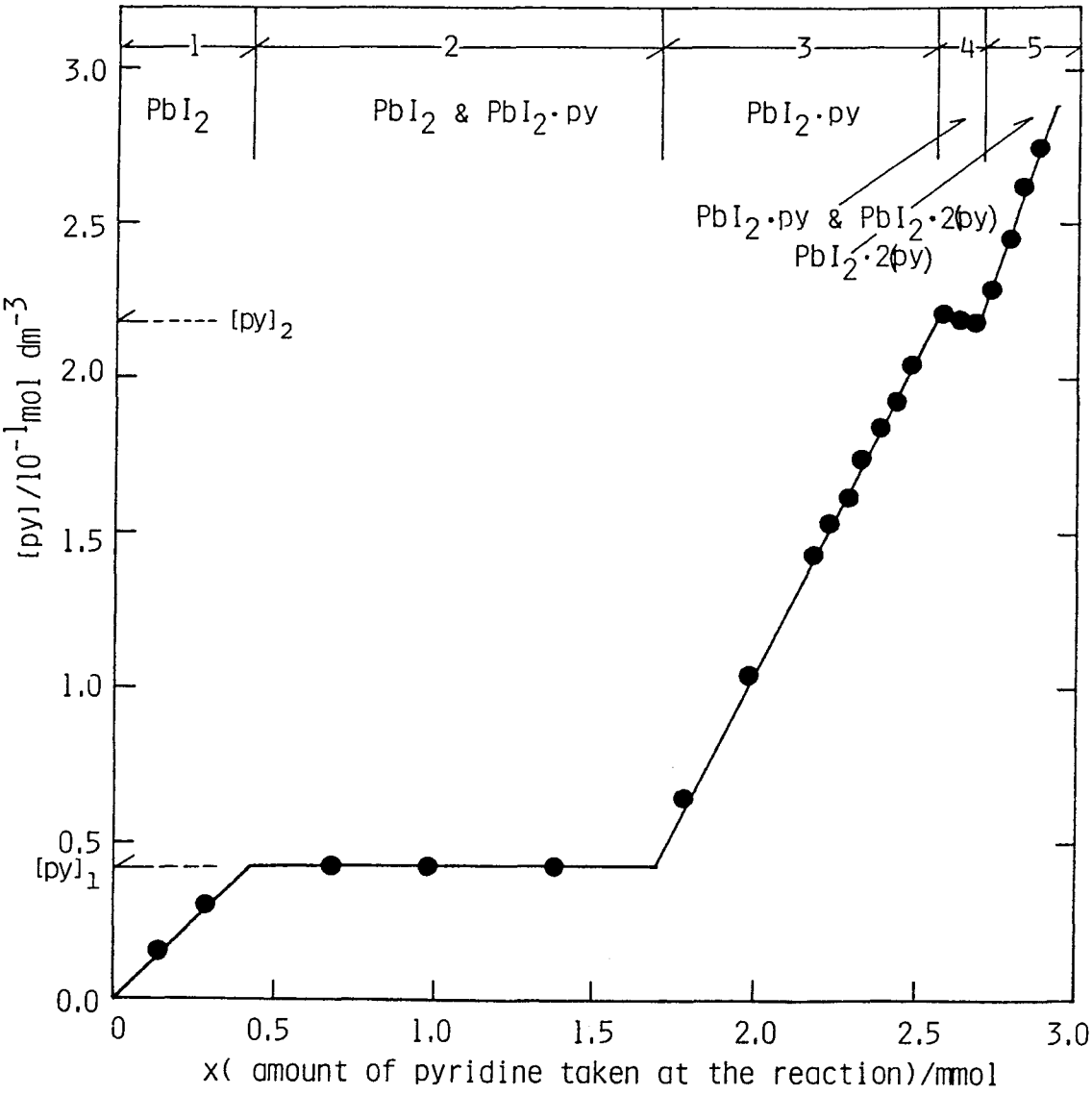


Fig. 11. A phase diagram for the PbI_2- pyridine(py) - ethanol system treated at 25 °C by the continuous variation method; D=3.0 mmol, V=10 cm^3.

この実験において、系に加えたハロゲン化鉛とエチレンジアミンのモル数の和Dは２ｍｍｏｌとし、反応溶液の体積は１０.０ｃｍ^{3}の一定値とした。　図１２において、濃度曲線の立ち上がりは、ｘの値がヨウ化鉛の場合は0.８mmol、臭化鉛と塩化鉛の時には0.７と1.０mmolで現れている。一方、(17)式から、Ｄ＝２mmolに対してｍ＝1/2，2/3 および１として計算してみると、立ち上がりのｘの値はそれぞれ、0.６７，0.８，1.０mmolとなる。　従って、実験結果とこの計算値とを照らし合わせてみると、ヨウ化鉛の実験値0.８mmolからPbI_2・2/3(en)、臭化鉛の実験値0.７と1.０mmolから$PbBr_2$・1/2(en)，$PbBr_2$・ｅｎの組成の付加化合物がそれぞれ生成していることが判る。　同様に、塩化鉛の場合は、$PbCl_2$・1/2(en) と$PbCl_2$・ｅｎの二つである。塩化鉛を用いた実験ではＤ＝1.５ mmol とした場合も併せて検討してみた。その実験結果も図１２に示したが、ｘ＝0.５ mmol において濃度曲線の立ち上がりが現れており、この値は$PbCl_2$・1/2(ｅｎ) に対応している。

以上の実験例を不均一系モル比法と比較すると、エチレンジアミンの低濃度のときに生成する付加化合物を見出し易いことが、この連続変化法の特徴と言えよう。　すなわち、PbI_2・2/3(ｅｎ) の生成の確認を両法で比べてみると、不均一系モル比法においては濃度曲線のわずかな変化によってのみその存在が指摘し得て、組成曲線には役に立つべき変化が現れ難かったのに対し、この連続変化法では、濃度曲線の際立った変化がその化合物の存在を示している。　勿論、モル比法の場合と同様エチレンジアミンの低い濃度を精度よく定量し得る分析技法が必要であるのは両方とも同じである。

連続変化法はこのように不均一系モル比法に勝る点を持つ半面、欠点もある。　それはルイス酸とルイス塩基のモル数の和Ｄを一定に保つ必

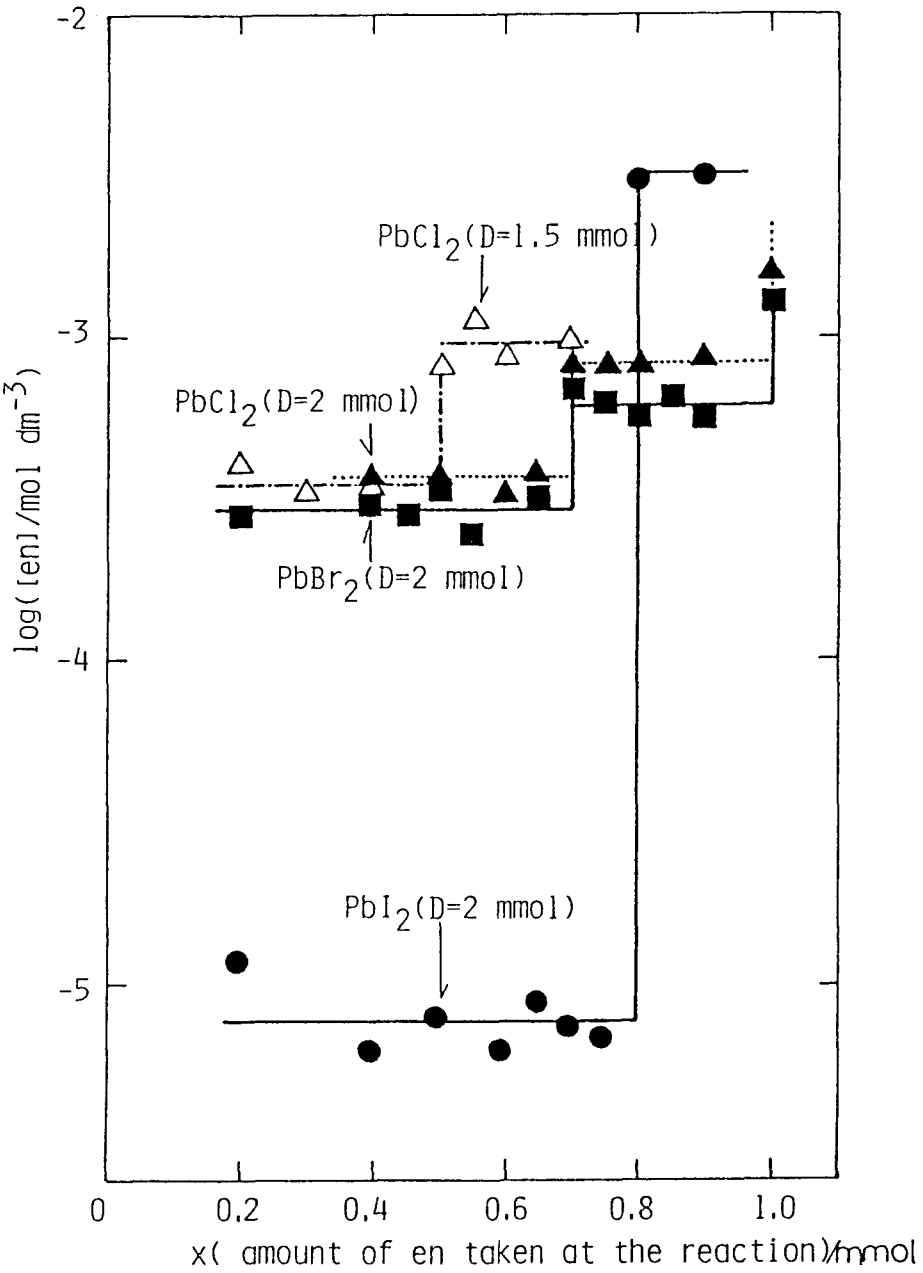


Fig. 12. A phase diagram for the ethylenediamine(en)- PbX_2(X= Cl, Br, and I) - ethanol system treated at 25 °C by the continuous variation method; V=10 cm^3 ; —●—, PbI_2, D=2 mmol; —■—, $PbBr_2$, D=2 mmol; ···▲···, $PbCl_2$, D=2 mmol; ---△---, $PbCl_2$, D= 1.5 mmol.

要から、その値Dを低く押さえた場合に、溶液中の塩基の濃度が不足して、ルイス酸に対して高い比率のルイス塩基を含む付加化合物は生成しえないことである。

以上の議論から判るように、低い濃度のルイス塩基溶液で複数の付加化合物が生成する系では不均一系連続変化法を用い、高濃度の溶液で生成される付加化合物の確認には不均一系モル比法を適用し、両者の方法の長所を互いに生かすように使い分けて、付加化合物の生成を確認する実験計画を立てることにより、ある系で熱力学的に安定である付加化合物の生成を見落とすことなく指摘出来ることになる。

4章　ヨウ化鉛・ルイス塩基付加化合物の合成とその安定性

4.1　付加化合物の合成

ヨウ化鉛の付加化合物について、その標準的な合成手法として2.4節で述べた不均一系モル比法に従って、反応温度を25℃、ヨウ化鉛1mmol（0.461g）と反応溶液10cm^3の実験規模で合成を行った。それとは別に、液体のルイス塩基の場合には溶媒を使わずにヨウ化鉛と直接に反応させ、また常温で固体のルイス塩基ではそれらのメタノール性あるいはエタノール性飽和溶液中でヨウ化鉛と反応させる実験も併せて行った。　生成した固体の付加化合物と溶液の分離に際して、溶媒による洗浄を行うと、1.2節で述べたごとく分解する可能性があるので、それをろ紙で包みプレスで圧縮する操作を数回行い完全に母液を除去した。いくつかのルイス塩基では温度を変えて合成を行った。その理由は4.4節で述べる。

各反応溶液中のルイス塩基の定量分析は　脂肪族アミン類に対しては中和滴定、ピリジン類には特性吸収帯の極大の吸光度測定、[18]　またチオ尿素類に対しては　SCN^-イオンと鉄ミョウバンとを指示薬とする$Hg(NO_3)_2$溶液による滴定[19]を用いた。

生成した固体付加化合物の確認のため、赤外吸収スペクトル測定、熱分析、粉末X線回折、化学分析を併用した。赤外吸収スペクトルはKBrディスクまたはヌジョール法で4000～400 cm^{-1}の範囲を日本分光赤外分光々度計A202で測定した。熱分析には真空理工TGCC1500RH熱量天秤装置を使用した。化学分析とその他の測定は2.4節で述べた方法で行った。

4．2　付加化合物の組成

表１に前節で述べた方法により合成確認した付加化合物をその組成で示して、列挙した。

ルイス塩基としては　単座配位性のルイス塩基の他に、ｅｎ，ピラジン，１，３-プロパンジアミンなどの二座配位子およびその他の三座配位子として働く能力のあるルイス塩基も含まれている。　不均一系モル比法と不均一系連続変化法に関する詳述から判るように、ヨウ化鉛と各塩基との間に、この温度で生成すべき安定な付加化合物はすべて検出されていると考えてよく、それらは表１のとうりである。　表中にはルイス酸としてヨウ化鉛の他に、比較検討するための材料として臭化鉛，塩化鉛および硝酸鉛を用いた付加化合物も挙げてある。

この表から鉛の塩とルイス塩基との組み合わせで作られる付加化合物の特徴として、殆どすべてに共通して、組成（ルイス酸：ルイス塩基）が１：１と１：２の化合物が存在することおよび１：２よりも多くの塩基を含む付加化合物はまだ見つかっていないことが挙げられる。　組成が１：１または１：２とは異なる付加化合物の例はむしろ少ない。　また各ルイス塩基とルイス酸の組み合わせすべてについて、前節で述べたようにルイス塩基を溶媒を使わず直接に反応させ、または飽和溶液を使って反応させて化合物を作り、その化学分析および粉末Ｘ線回折測定の結果から、得られた付加化合物が表１に記載したそれぞれ最高の組成の化合物と一致することを確認した。　すなわち、この実験条件では表１に示したものよりもルイス塩基が多く結合した付加化合物は生成しえないことになる。

表１に記載したルイス塩基は単座，二座または三座配位の性格を持ち、チオ尿素類には架橋配位の性質を有するものもあるので、単純に付加化合物の組成のみによってそれらの安定性その他の比較検討を行うことは

Table 1. Composition of insoluble addition compounds identified by the heterogeneous mole ratio method

Acid	Base	Composition(acid:base)[a]			Solvent[b]
PbI_2	pyridine		1:1[c]	1:2[c]	M , E
PbI_2	2-methylpyridine		1:1	1:2*	M
PbI_2	3-methylpyridine		1:1	1:2*	M
PbI_2	4-methylpyridine		1:1	1:2	M
PbI_2	3,4-dimethylpyridine		1:1		M
PbI_2	3,5-dimethylpyridine	3:2		1:2	M
PbI_2	dimethylsulfoxide		1:1	1:2*,c)	W
PbI_2	dimethylacetamide		1:1*,c)		
PbI_2	L-proline			1:2	E
PbI_2	thiourea		1:1[c]	1:2	E
PbI_2	N-methylthiourea		1:1		E
PbI_2	1,3-dimethylthiourea		1:1	1:2	E
PbI_2	trimethylthiourea	2:1	1:1		E
PbI_2	tetramethylthiourea	3:2	1:1		E
PbI_2	1,3-diethylthiourea		1:1		E
PbI_2	1,3-di-n-butylthiourea	3:2			E
PbI_2	1,3-diisopropylthiourea		1:1		E
PbI_2	ethylenediamine	3:2	1:1	1:2[c]	M , E
PbI_2	1,3-propanediamine	5:4	1:1	1:2	E
PbI_2	pyrazine		1:1		M , W
PbI_2	diethylenetriamine	2:1	1:1		E
$PbBr_2$	pyridine		1:1[c]	1:2[c]	E
$PbBr_2$	ethylenediamine	2:1	1:1	1:2[c]	E
$PbBr_2$	pyrazine	2:1			E
$PbCl_2$	pyridine		1:1	1:2[c]	E
$PbCl_2$	ethylenediamine	2:1	1:1	1:2[c]	E
$PbCl_2$	pyrazine	2:1			E
$Pb(NO_3)_2$	ethylenediamine		1:1	1:2	M

a)The mark "*" means addition compounds formed by a direct reaction of acid with base. b) M=methanol, E=ethanol, W=H_2O. c) ref.3.

避けるべきである。　従って、この節は付加化合物の一覧に止めたい。

4.3 付加化合物の安定性と溶媒効果

ヨウ化鉛－ルイス塩基－溶媒の不均一平衡系において、二種類の固相が共存する不変系領域の溶液中のルイス塩基濃度は　図1から明らかなように、一方の固体化合物がルイス塩基Bと反応を開始して、他方の固体化合物に変化をするのに必要とする塩基濃度と考えることができる。溶媒の影響をも考慮するならば、その溶媒中における［B］が二つの反応物質間の反応性の尺度となる。　2.2節の議論に立ち戻って定量的に考察してみる。

二つの不変系領域における［B］$_1$と［B］$_2$は(1),(2)式で示される固液反応における付加化合物の安定度定数K_1，K_2と関係している。

$$A\,(solid) + m\,B\,(soln.) \rightleftharpoons A\cdot m\,B\,(solid) \qquad (1)$$

$$A\cdot m\,B\,(solid) + n\,B\,(soln.) \rightleftharpoons A\cdot (m+n)\,B\,(solid) \qquad (2)$$

$$K_1 = a_{A\cdot mB} / a_A\, a_B^m \qquad (18)$$

$$K_2 = a_{A\cdot (m+n)B} / a_{A\cdot mB}\, a_B^n \qquad (19)$$

ここでaは活量を示す。　固相の活量はそれぞれの化合物について一定値になると考えられ、また溶液中のBの活量a_Bは分析化学濃度と等しいとすると、見掛け上の安定度定数K'_1，K'_2が得られる。

$$K'_1 = 1 / [B]_1^m \qquad (20)$$

$$K'_2 = 1 / [B]_2^n \qquad (21)$$

メタノールおよびエタノールを溶媒としたPbI_2－py，PbI_2－enの反応系の不均一平衡に関する相図、図2，図12，図20などから不変系領域の塩基濃度を用いて、（20），（21）式に従って、$PbI_2\cdot y(en)$（$y=1$，2）と$PbI_2\cdot y(py)$（$y=1$，2）の各付加化合物の見掛け上の安定度定数を計算して表2に示した。

同じ溶媒中の反応を比較してみると、ｅｎ化合物はｐｙ化合物よりも安定度定数は大きく、従って、ヨウ化鉛に対してｅｎの方がｐｙより強く結合していると考えられる。　このことは、ｅｎとｐｙとを同じモル濃度で溶解した混合エタノール溶液中で、ヨウ化鉛がｅｎと反応してその付加化合物を作るという実験事実と合致する。　また各付加化合物ともに、安定度定数はエタノール溶液中における方がメタノール溶液中におけるよりも大きい。

Table 2. Stability constants of PbI_2 addition compounds with pyridine and ethylenediamine at 25 °C

Addition Compound	$\frac{[B]^{a)}}{mol\ dm^{-3}}$	$K'^{b)}$	Solvent
$PbI_2 \cdot en$	3.16×10^{-3}	316	ethanol
$PbI_2 \cdot en$	5.00×10^{-3}	200	methanol
$PbI_2 \cdot 2(en)$	3.51×10^{-2}	28.5	ethanol
$PbI_2 \cdot 2(en)$	9.02×10^{-2}	11.1	methanol
$PbI_2 \cdot py$	4.14×10^{-2}	24.2	ethanol
$PbI_2 \cdot py$	6.33×10^{-2}	15.8	methanol
$PbI_2 \cdot 2(py)$	1.79×10^{-1}	5.6	ethanol
$PbI_2 \cdot 2(py)$	2.44×10^{-1}	4.1	methanol

a) [B] is the concentration of the bases at the invariant region.

b) K' is 1/[B].

Gutmann が溶媒の電子受容性を表す尺度として提案したアクセプター数（ＡＮ）[20] によれば、メタノールのＡＮは４１.３、エタノールのＡＮは３７.１である。　このアクセプター数に基づくと、メタノールの方がエタノールよりピリジンとの相互作用が強いと判断できる。　溶媒との相互作用が強くなると、それだけピリジンのヨウ化鉛に対する作用は弱くなると考えれば、付加化合物の安定度定数はエタノール溶液中における方が大きいと定性的には説明できる。　エチレンジアミンの場合も同様に解釈できる。

かくの如く、酸（固体）－塩基（溶質）の反応系において、溶媒は単に塩基の希釈剤としてのみ働いているのではなくて、塩基との間に親和力を呈することによって、塩基の酸に対する作用を若干弱める効果を現していると考えられる。　従って、本研究にあたって、溶媒の選択には塩基に対する溶解性と共にこの溶媒効果をも考慮すべきである。

４.４　付加化合物生成反応の反応熱

ヨウ化鉛が溶液中に溶けた塩基Ｂと反応して、次式のごとく不溶性の付加化合物を生成する平衡において、反応熱をΔＨとすると、

$$PbI_2\,(solid) + mB(soln.) = PbI_2 \cdot mB(solid) + \Delta H$$

付加化合物の安定度定数Ｋと反応温度Ｔとの間に次の関係が成り立つ。

$$d\ln K / dT = \Delta H / RT^2$$

$$K = a_{PbI_2 \cdot mB} / a_{PbI_2}\, a_B^m$$

温度変化が余り大きくない場合、固相ＰｂＩ$_2$およびＰｂＩ$_2$・ｍＢの活量は一定値を保つと考え、また

$$a_B = \gamma\,[B]$$

の式で示される塩基の活量係数γもまた変動しないと仮定すると、異なる二つの温度Ｔ$_1$とＴ$_2$の間で次の関係が求められる。

$$\ln(K_{T_2} / K_{T_1}) = m(\ln[B]_{T_1} - \ln[B]_{T_2}) = -\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

すなわち、溶媒効果のため塩基の活量が溶媒種により異なると仮定しても、未知の活量係数γとはかかわりなく、付加化合物生成の反応熱を実験により求めることができる。

エタノール溶液中でピリジンがヨウ化鉛と反応する平衡系について、異なる温度で相図を求めた結果を図１３に示した。［ｐｙ］が一定の値を保つ不変系領域は、PbI_2とPbI_2・ｐｙの二つの固相が共存する領域であり、これらの［ｐｙ］はそれぞれの温度において、

PbI_2(solid) ＋ｐｙ(soln.) ⇌ PbI_2・ｐｙ(solid)

の平衡が成り立つための濃度を与えている。この値の自然対数と温度の逆数１／Ｔの関係を求めると図１４のようになる。このグラフの傾きから求められた反応熱ΔＨの値は－２２.０ｋＪ／ｍｏｌとなる。ヨウ化鉛－ｐｙの反応をメタノール中で行って、同様に平衡における［py］と１／Ｔの関係を求め、図１４に併せて画いた。これから求められる反応熱ΔＨの値は－２４.８ｋＪ／ｍｏｌである。

この二つの反応熱の値は、先に二種の溶液中における安定度定数およびアクセプター数から判断したピリジン－溶媒の相互作用の強さから、ピリジンはメタノール中における方がエタノール中におけるよりも溶媒と強く作用し、そのためヨウ化鉛との作用が弱められるとした結論とは相反するものである。しかし、塩基と溶媒およびヨウ化鉛との間に生じる親和力のおおよその値が得られたものと考えれば、齟齬の程度はさほど大きいものではなく、それらの詳細については今後の検討に委ねたい。

ピリジンのドナー数(DN)は３３.１であり、[20] これは$SbCl_5$との間で１：１の付加物を作る反応の反応熱（$\Delta H_{D\cdot SbCl_5} \equiv DN$）を意味するので、$\Delta H_{py\cdot SbCl_5}$は－１３８ｋＪ／ｍｏｌとなる。トリメチル硼素

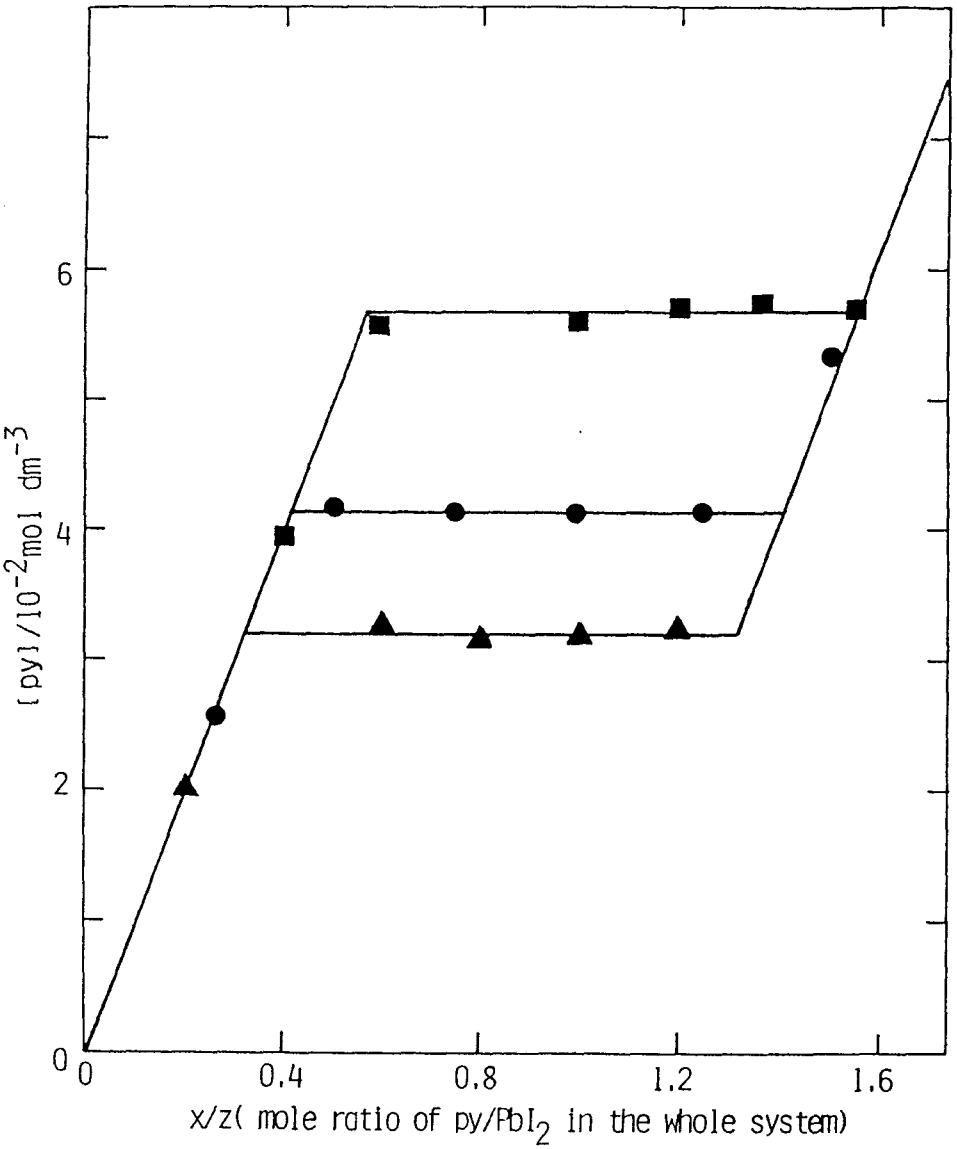


Fig. 13. Temperature dependence of the concentration of pyridine at the invariant region of the PbI_2- pyridine - ethanol system by the mole ratio method: z = 1.00 mmol, V = 10 cm^3.

—■— , 34.8 °C ; —●— , 25.0°C; —▲— , 15.4 °C.

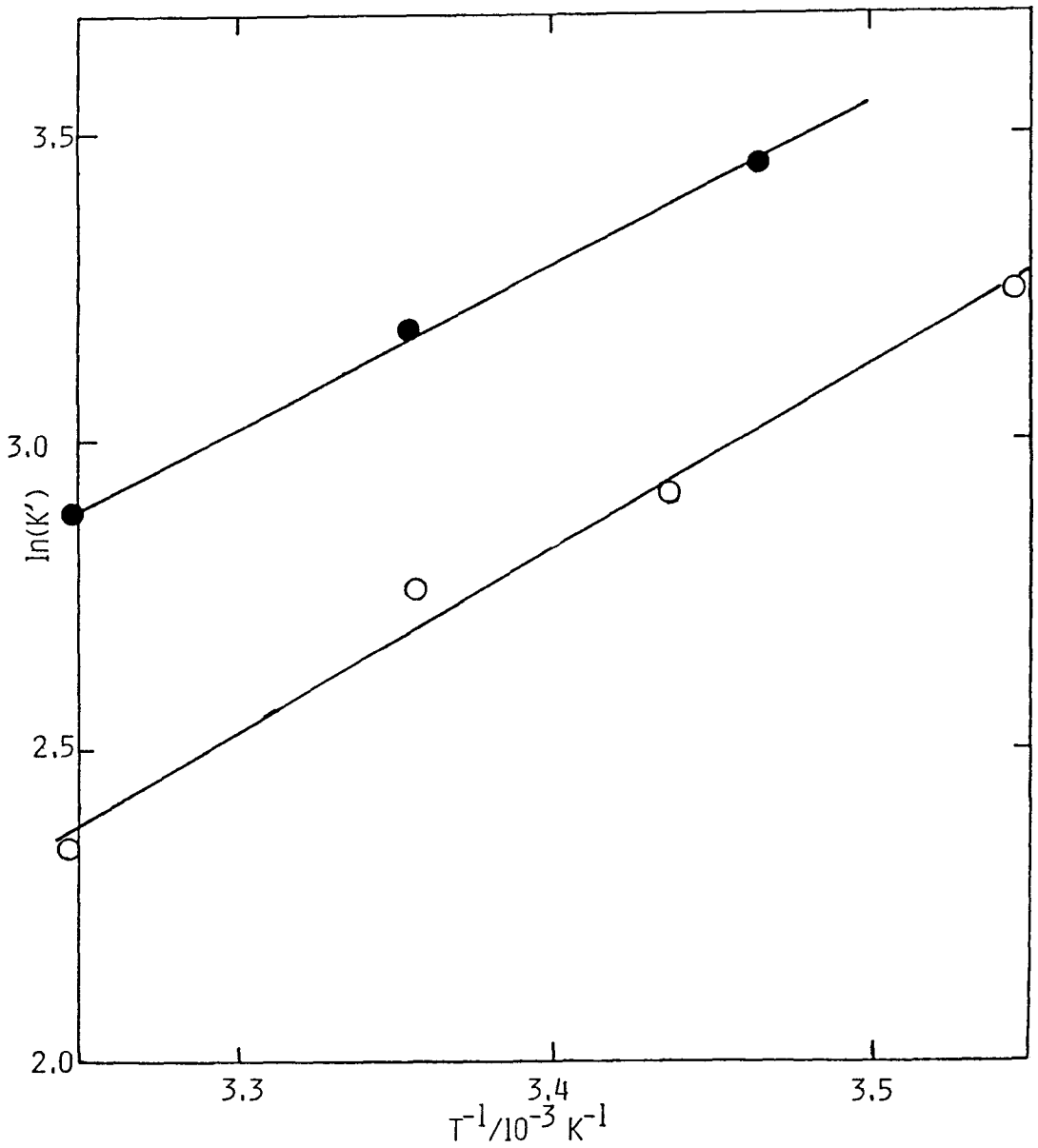


Fig. 14. Plot of logarithm of the stability constant versus 1/T:

—●— , $PbI_2 \cdot py$ in ethanol; —○— , $PbI_2 \cdot py$ in methanol.

{ (CH_3) $_3$ B) } とピリジンとの反応熱ΔHは－64.0kJ/molであると報告されている。[21] これらの反応熱と比べると、PbI_2 とピリジンの反応熱は非常に小さく、PbI_2 とピリジンの結合は弱いと判断できる。このことは この付加化合物が大気中に放置されると徐々にピリジンを放出し、あるいは溶媒で洗浄すると容易にピリジンが溶けだしてヨウ化鉛に戻る性質と合致する。

ピリジンの各種誘導体も PbI_2 と反応して付加化合物を作る。それらの付加化合物の安定度定数と反応熱を同じ方法によってもとめた。その結果は表3にまとめてある。 1：1の組成の付加化合物を比較すると、メタノール溶液中の安定度定数からみて、ヨウ化鉛に対する結合力は

3,4-dmpy＞ 4-mpy ＞ py ＞ 3-mpy ＞＞ 2-mpy

の順になっている(dmpy = dimethylpyridine, mpy = methylpyridine)。この順序は反応熱の順序ともよく一致しており、安定度定数と反応熱の相関がほぼ成り立っていると考えられる。 PbI_2 ・(2-mpy)の安定度定数が他の付加化合物のそれに比べて非常に小さくなっているのは、メチル基の立体障害のためとも考えられるが、その付加化合物の結晶構造が明らかにされていないので、明確な結論は得られていない。

Table 3. Stability constants of addition compounds of PbI_2 with pyridines in methanol at 25 °C and heat of reaction.

Addition Compound[a)]	$\frac{[B]^{b)}}{mol\ dm^{-3}}$	$K'^{c)}$	$\frac{\Delta H_{rec}}{kJ/mol}$
$PbI_2 \cdot$(3,4-dmpy)	3.27×10^{-2}	30.6	
$PbI_2 \cdot$(4-mpy)	3.90×10^{-2}	25.6	27.4
$PbI_2 \cdot$py	6.33×10^{-2}	15.8	24.8
$PbI_2 \cdot$(3-mpy)	1.68×10^{-1}	6.0	21.0
$PbI_2 \cdot$(2-mpy)	more than 16	less than 0.06	

a) 3,4-dmpy = 3,4-dimethylpyridine, 4-mpy = 4-methylpyridine, 3-mpy = 3-methylpyridine, 2-mpy = 2-methylpyridine.

b) [B] is the concentration of the base at the invariant region.

c) K' is represented as 1/[B] for the reaction : PbI_2(solid) + base(soln.) $\rightleftharpoons$ $PbI_2 \cdot$base(solid).

4.5 付加化合物の熱解離とその解離熱

ヨウ化鉛の付加化合物の殆どすべては、各種の溶媒に遭うと、含有しているルイス塩基を溶媒中に放出して、ルイス塩基の含有がより少ない付加化合物に変わり、さらにはヨウ化鉛にまで戻る。 すなわち、極めて分解し易い性質があり、ルイス塩基に揮発性がある場合には、付加化合物は室温の空気中で徐々に、また高温においては容易に分解して塩基を放出する。 その分解反応の難易は付加化合物の安定性と塩基自体の揮発性とによって定まるものと考えられる。ピリジンとヨウ化鉛が反応して生じる二種の付加化合物、$PbI_2 \cdot py$と$PbI_2 \cdot 2(py)$について、その熱解離の挙動を調べ、他のハロゲン化鉛とpyとの付加化合物の同様の挙動を調べた結果を比較・検討した。

付加化合物，$PbI_2 \cdot py$および$PbI_2 \cdot 2(py)$の試料、各1g前後を精秤して、熱量天秤装置[22]を用いて窒素気流中で、温度上昇に伴う重量変化と吸熱量の変化とを測定した。 試料加温のための熱量の供給速度を一定として、各温度ごとに試料を2℃だけ昇温するのに要した時間を測定して吸熱量を求めた。図15に、横軸に試料温度、右の縦軸に試料の重量変化、左の縦軸には試料が2℃上昇するのに要した時間を目盛って、その測定結果を示した。[23] この図から明らかに認められるように、$PbI_2 \cdot py$は180℃から215℃にわたる温度において重量の減少を示し、その変化量は この化合物1モルからpyが1モル減少した量と正確に一致する。この変化は吸熱量曲線の198℃を頂点とする吸熱ピークと対応し、$PbI_2 \cdot py$が吸熱しつつ分解して、pyを蒸発させてPbI_2となったことを示している。分解生成物がヨウ化鉛であることは、その特有な色と粉末X線回折像によって確認した。

$PbI_2 \cdot 2(py)$は、昇温に伴って、140℃から180℃にわたる

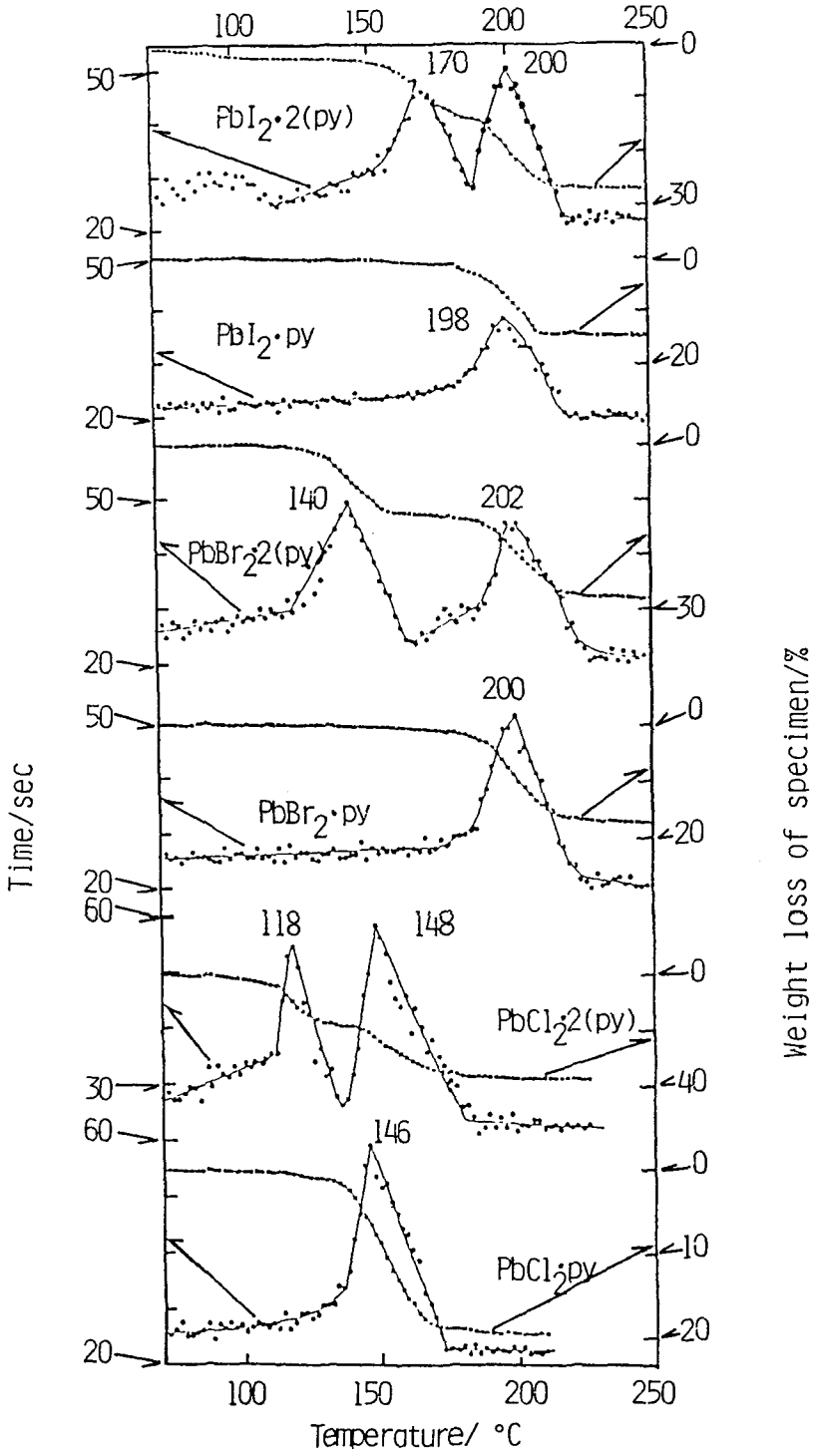


Fig. 15. Thermal behavior of $PbX_2 \cdot y$(pyridine)(X = Cl, Br, and I; y = 1 and 2) measured with a Shinkuriko TGCC-1500RH calorimetric thermobalance: specimen, 1 g; bias voltage, 150 μV; N_2 gas flow rate, 55 ml/min .

範囲と１８０℃から２１５℃の間の二段に分かれて分解し、その後段の熱分解は上述のPbI_2・pyの熱分解と挙動が合致している。従って、前段の熱分解は　その重量変化からも推定し得るように、ｐｙ１モルを放つ変化であり、PbI_2・2(py) は下のごとくに途中にPbI_2・pyを生成して分解することがわかる。

PbI_2・2(py) ⟶ PbI_2・ｐｙ＋ｐｙ⟶ PbI_2 ＋２ｐｙ

塩化鉛および臭化鉛でも　ヨウ化鉛の場合と同じ方法でピリジンとの付加化合物を生成させた。　それらの組成もまた、$PbCl_2$・ｐｙと$PbCl_2$・2(py) および$PbBr_2$・pyと$PbBr_2$・2(py) のそれぞれの二種類である。　さらにそれらの付加化合物の熱分解も　図１５に併せて示したように、ヨウ化鉛の付加化合物の場合と類似の挙動を示し、$PbCl_2$・２（ｐｙ）と$PbBr_2$・２（ｐｙ）は昇温に伴い、$PbCl_2$・（ｐｙ）と$PbBr_2$・（ｐｙ）をそれぞれ経て分解し、もとのルイス酸に戻ることがわかる。　各付加化合物の分解温度をその熱分析の曲線上の何れの点に求めるかについては　議論があるところではあるが、吸熱量曲線のピーク温度を分解温度とみなし、それらの温度を調べてみると表４のようになる。

一方において、各ハロゲン化鉛とピリジンの反応に不均一系モル比法を適用して、不変系領域における残存ピリジン濃度を求め、その値から各付加化合物の見掛け上の安定度定数K’を次式のように定め、求めることができる。

PbX_2 (solid) ＋ ｐｙ(soln.) ⇌ PbX_2・ｐｙ(solid)

$K'_1 = 1/[py]_1$

PbX_2・ｐｙ(solid) ＋ｐｙ(soln.) ⇌ PbX_2・2(py)(solid)

$K'_2 = 1/[py]_2$

２５℃における相図で、$[py]_1$ と $[py]_2$ の値を求め、表４に併

Table 4. Dissociation temperatures(T_{dis}) and stability constants of PbX_2 - pyridine addition compounds

Addition Compound	$\frac{T_{dis}}{°C}$	$\frac{[py]^{a)}}{mol\ dm^{-3}}$	$K'^{b)}$
$PbBr_2 \cdot py$	201	3.67×10^{-2}	27.2
$PbI_2 \cdot py$	199	4.14×10^{-2}	24.2
$PbI_2 \cdot 2(py)$	170	1.79×10^{-1}	5.6
$PbCl_2 \cdot py$	146	7.70×10^{-1}	1.3
$PbBr_2 \cdot 2(py)$	140	1.08	0.93
$PbCl_2 \cdot 2(py)$	118	2.93	0.34

a) [py] is the concentration of pyridine at the invariant region at 25 °C and ethanol was used as a solvent.

b) K' is 1/[B].

せて記載した。　溶液中における付加化合物の生成と高温における付加化合物の解離とは、共に分散相中のピリジンとの平衡に関する現象であるから、安定度定数と解離温度との間に密接な相関があることは当然のことと考えられるが、実測の結果はこの表にみるごとく両者の間には見事な一致がある。

三種類のハロゲン化鉛とピリジンとの結合の強さは、この実験結果からみて、

PbI_2 ＞ $PbBr_2$ ＞ $PbCl_2$

の順になっていると推察できる。　しかし、ハロゲン化鉛の結晶構造がすべて同形という訳ではなく、[24] 塩化鉛と臭化鉛の付加化合物の結晶構造が未だ解明されていないので、その安定性に関する考察は今後の研究課題としたい。

図１５における吸熱量曲線から、各付加化合物の解離熱を求めてみると、表５のようになる。　また他方においてヨウ化鉛とピリジンの化合物，PbI_2・pyについては、エタノール中における付加化合物の安定度定数の温度変化から、その生成反応の反応熱として－２２.０kJ/molの値を得ている。この反応熱と熱分析における解離熱との間に図１６のごとき関連がある。この関係の中で、付加化合物PbI_2・pyを２５℃から分解温度１９８℃にまで加熱するのに要する熱量は求められていないが、この熱量は　ヨウ化鉛とピリジンを別々に凝縮相のままで２５℃から１９８℃にまで加熱するときに要する熱量の和にほゞ等しいと考え、また、１９８℃でpyを液体から蒸気に変える熱量はpyの沸点１１５℃の蒸発熱３８.５ｋＪ／ｍｏｌ[25]と大きくは異ならないと考えることができる。　それ故に、図１６に示した各エンタルピー項の間に次式が成立する。

$$\Delta H_{rec} = -\Delta H_{dis} + \Delta H_{vap} - \Delta H_{mix} \qquad (22)$$

Table 5. Heat of dissociation of $PbX_2 \cdot y(py)$ (y= 1 and 2)

	ΔH_1 [a]	ΔH_2 [a]	ΔH_3 [b]	$(\Delta H_2+\Delta H_3)/2$
	kJ/mol			
$PbI_2 \cdot 2(py)$	50.2	66.9	—	
$PbI_2 \cdot py$	—	—	58.6	62.7
$PbBr_2 \cdot 2(py)$	58.6	54.4	—	
$PbBr_2 \cdot py$	—	—	54.4	54.4
$PbCl_2 \cdot 2(py)$	33.5	58.6	—	
$PbCl_2 \cdot py$	—	—	62.8	60.7

a) $PbX_2 \cdot 2py(solid) \xrightarrow[\Delta H_1]{} PbX_2 \cdot py(solid) + py(gas) \xrightarrow{\Delta H_2}$

$PbX_2(solid) + 2py(gas)$.

b) $PbX_2 \cdot py(solid) \xrightarrow[\Delta H_3]{} PbX_2\ (solid) + py(gas)$.

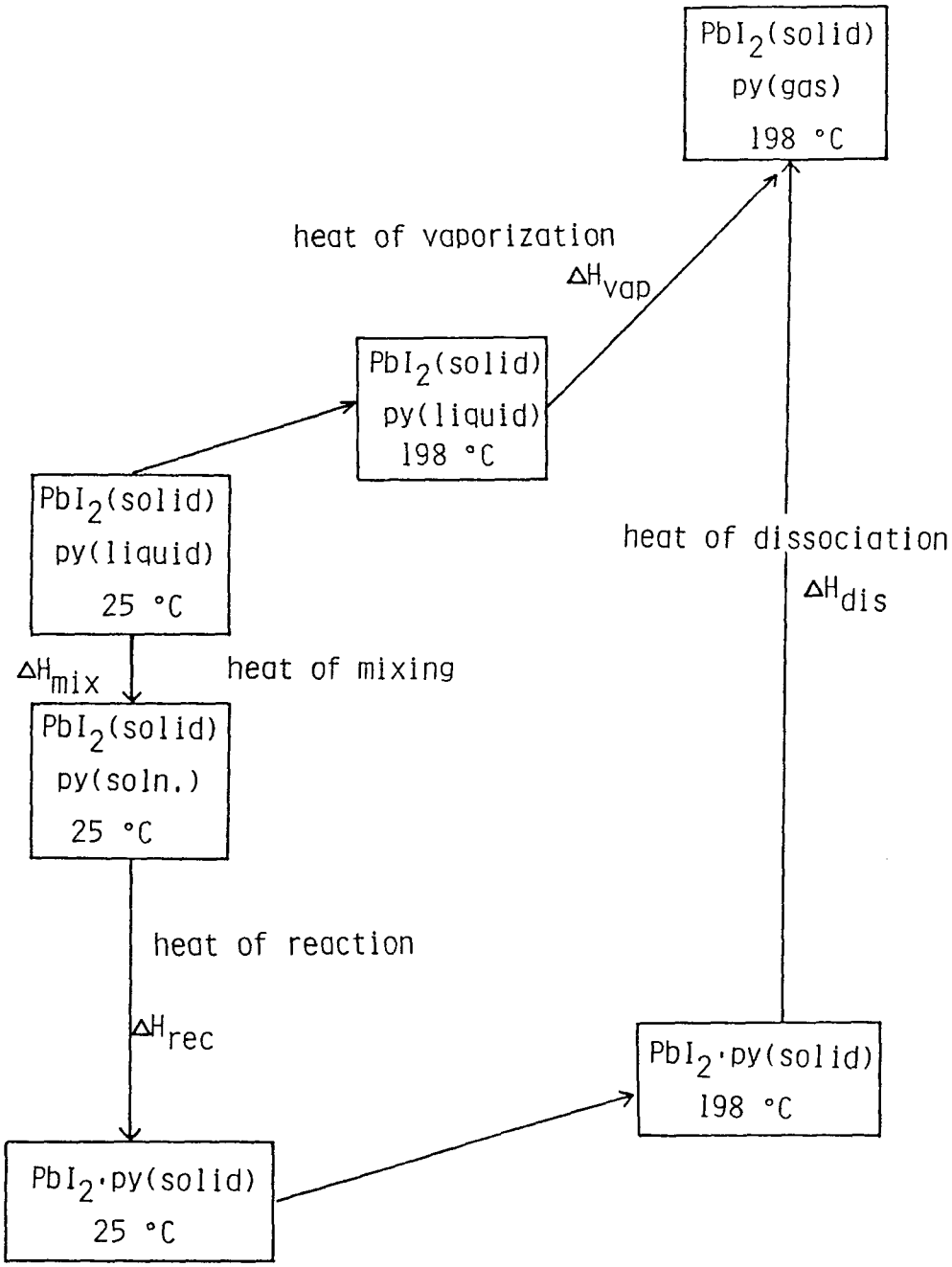


Fig. 16. The enthalpy cycle of $PbI_2 \cdot py$. Dissociation temperature of $PbI_2 \cdot py$ is 198 °C. ΔH_{rec} is the heat of reaction of $PbI_2 \cdot py$, ΔH_{vap}, the heat of vaporization of pyridine, ΔH_{dis} , the heat of dissociation of $PbI_2 \cdot py$, and ΔH_{mix} , the heat of mixing of pyridine with ethanol.

ΔHrec はPbI_2・pyの生成反応の反応熱、ΔHvap はピリジンの蒸発熱、ΔHmix はピリジンのエタノールへの溶解に際しての混合熱、ΔHdis はPbI_2・pyの解離熱である。　ΔHmix は次式で与えられる。[26)]

$$\Delta H_{mix} = Xe \cdot Xp \{-650 - 673 (Xe - Xp)\} \ J/mol$$

Xe は溶液中のエタノールのモル分率、Xp はピリジンのモル分率である。　PbI_2・pyの生成平衡における［py］は4.14×10^{-2}M（表4）をモル分率に換算するとXp＝0.0024（エタノールの25℃の比重を0.785とする。[26)]）となり、上式に代入すると、この混合熱ΔHmix はピリジン1molにつき－1.3kJとなる。　熱量天秤装置による測定値ΔHdis は62.7kJ／mol（表5）であり、これらの値を（22）式に代入すると、

ΔHrec ＝　－62.7　＋　38.5　＋　1.3　＝　－22.9

となる。この値，－22.9kJ／molは実験値－22.0kJ／molとほゞ一致する。

以上の実験結果はヨウ化鉛の付加化合物の生成に関する不均一平衡について展開してきた推論が　ほゞ正しいことを示す証左ともなっていると考えられる。

5章　難溶性付加化合物の単結晶育成とそのいくつかの結晶構造

5．1　溶液内輸送法による単結晶育成法

X線構造解析に使われる錯体の単結晶は　通常錯体を溶かした溶液から育成される。　溶液から単結晶を成長させる手段は大別して、

(1) 溶媒蒸発法

(2) 溶液徐冷法

(3) 拡散法

の三つに分けられる。[27]このうち前二者(1) と(2) が普通に用いられている。　その手法が使い得るためには、錯体をある程度溶解する溶媒が必要である。　さらに、所望する組成の錯体の結晶を確実に得るには、錯体－溶媒の状態図が明らかでなければならない。

ヨウ化鉛あるいはその他のハロゲン化鉛とルイス塩基との間に合成された付加化合物の殆どは、各種溶媒にあうと含有する塩基を溶媒中に放出して分解してしまう。　また、その分解を防ぐために、溶媒中にあらかじめルイス塩基を状態図に従って、所要の濃度になるように溶かしておいても、ハロゲン化鉛のその溶液への溶解度は極めて小さくて、前述の(1) と (2)の方法はほとんど用をなさない。

そこで使用に供せられる程度の大きさの単結晶を育成させる手段として、不均一系モル比法で得られる相図を利用した拡散法あるいは輸送法というべき範ちゅうに属する極めて簡便な方法を考案した。二種の付加化合物，$PbI_2 \cdot py$と$PbI_2 \cdot 2(py)$の単結晶の育成を例に

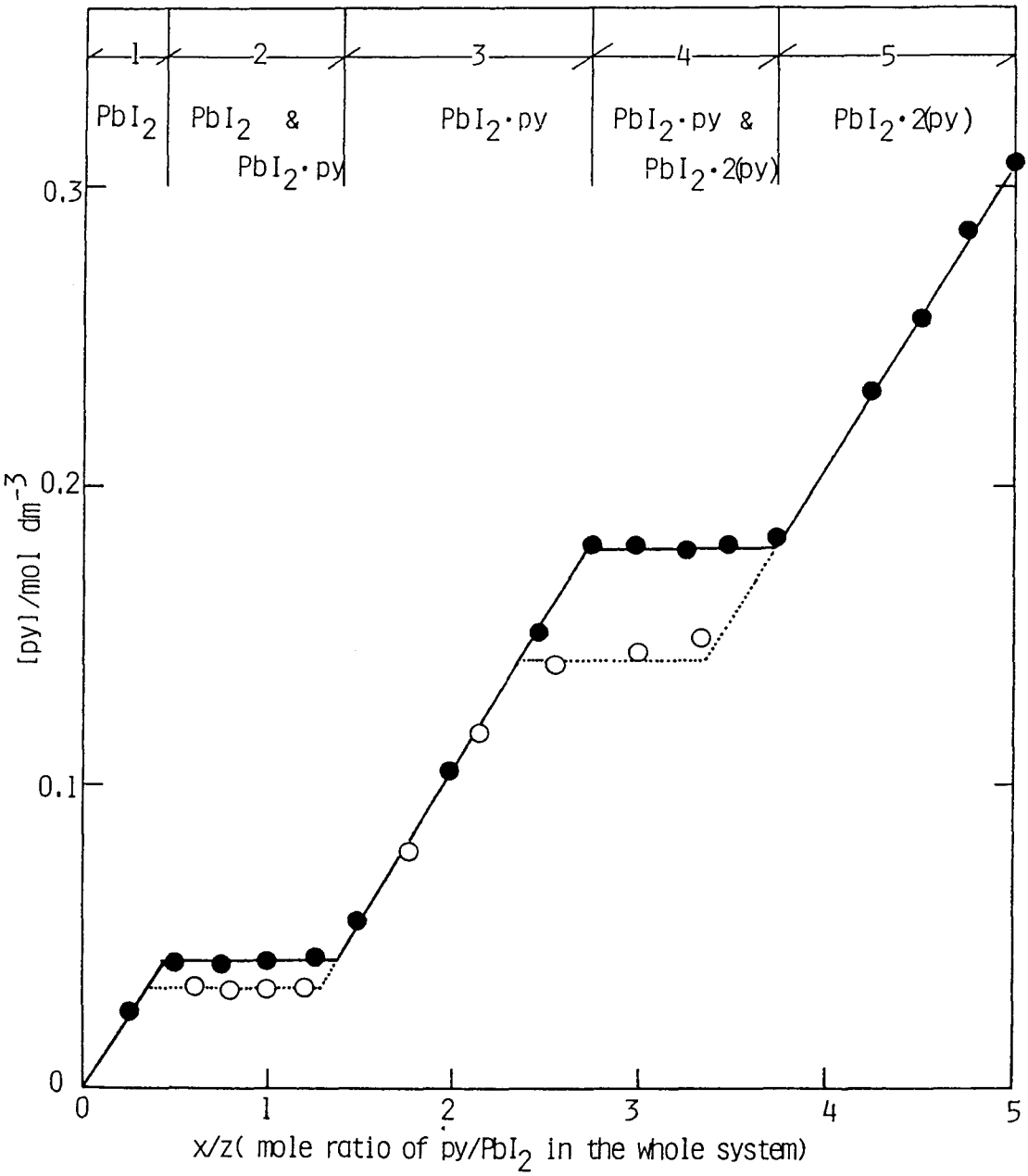


Fig. 17. A phase diagram for the PbI_2- pyridine - ethanol system treated at 25 °C(●) and 15 °C (O) by the mole ratio method : z = 1.00 mmol, V = 10 cm^3.

挙げて、この方法を説明する。

１５℃と２５℃におけるPbI_2－ｐｙ－エタノール系の相図を図17に示した。その濃度曲線から、PbI_2・ｐｙの一相だけが溶液と平衡を保つべきピリジン濃度［ｐｙ］は、１５℃においては0.０３～0.１４Ｍ、２５℃においては0.０４～0.１８Ｍの範囲になっている。　この両者の温度において［ｐｙ］が重なる範囲は0.０４～0.１４Ｍとなる。それ故に、PbI_2・ｐｙはこのピリジン濃度範囲の溶液と共存させると、この温度の範囲内でPbI_2にもPbI_2・２（ｐｙ）にも変化せずに安定な固相として存続できることになる。　PbI_2・２（ｐｙ）の場合も同様にして、図１７より［ｐｙ］が0.１８Ｍ以上の溶液と共存させればよいことになる。　そこで、図１８に示した各枝付きアンプルの底に粉末のPbI_2・ｐｙとPbI_2・２（ｐｙ）を入れ、［ｐｙ］が0.０４～0.１４Ｍおよび0.１８Ｍ以上のエタノール溶液をそれぞれに満たし封じ切る。その各アンプルを１５℃と２５℃の両温度に調節された隔壁付恒温槽に図１８のように静置する。　各付加化合物の各溶液への溶解度は極めて小さいが、高温でわずかに増加すると考えられるので高温側で溶け出した付加化合物がその濃度差に従って低温の枝管に拡散し、そこで単結晶として析出することが期待される。　この輸送は付加化合物の溶解度が低いため遅いが、確実に進行すると思われる。

図１８に図示した同じ寸法のアンプルにエタノールを満たし、１５℃と２５℃に調節された隔壁付恒温槽に静置した時のアンプル内の温度分布を熱電対で測定した。その分布を図１９に示した。枝付きアンプルの垂直部を隔壁から0.５および２ｃｍ離して静置しても枝管内の温度は先端にいく程低くなり、溶液中に付加化合物の滑らかな濃度分布を形成するのに適する温度分布になっている。　0.５ｃｍ離した時では低温側に垂直部が近いために冷却が進み、アンプルの底の温度は２４℃となり、

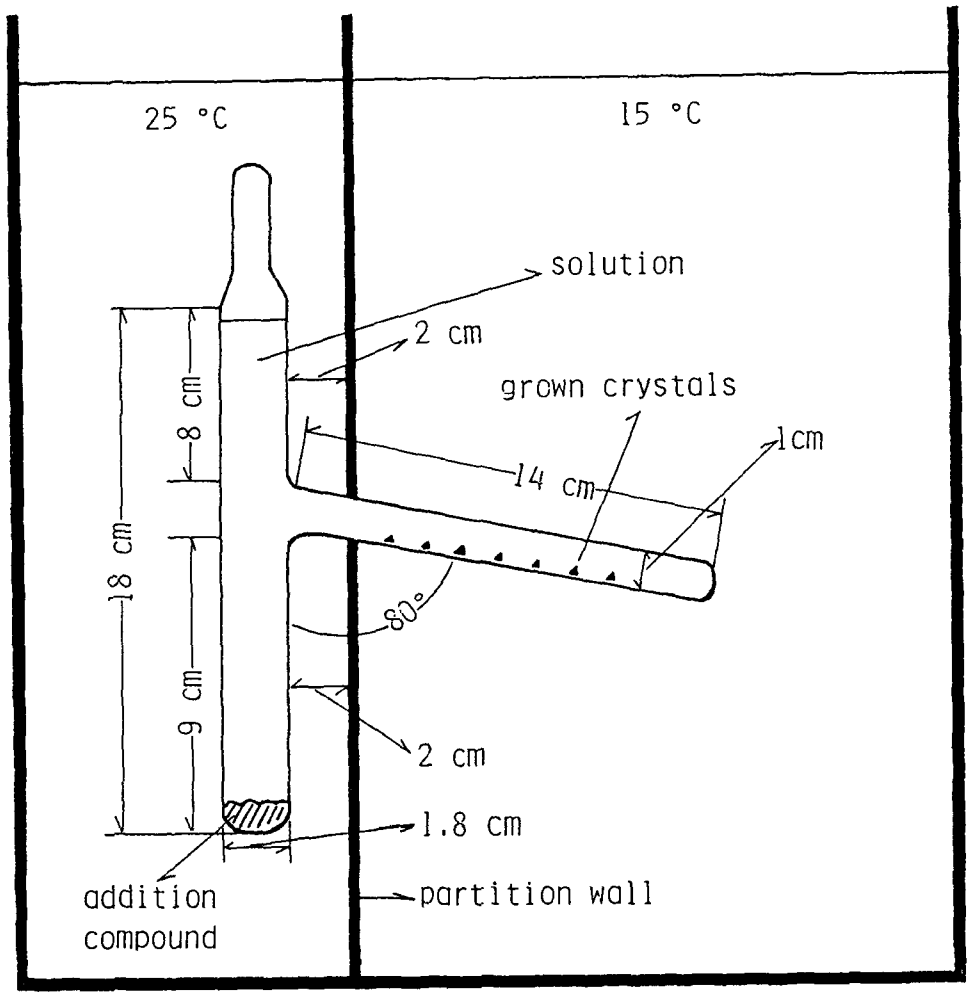


Fig. 18. A transport method for the single crystal growth of insoluble addition compounds.

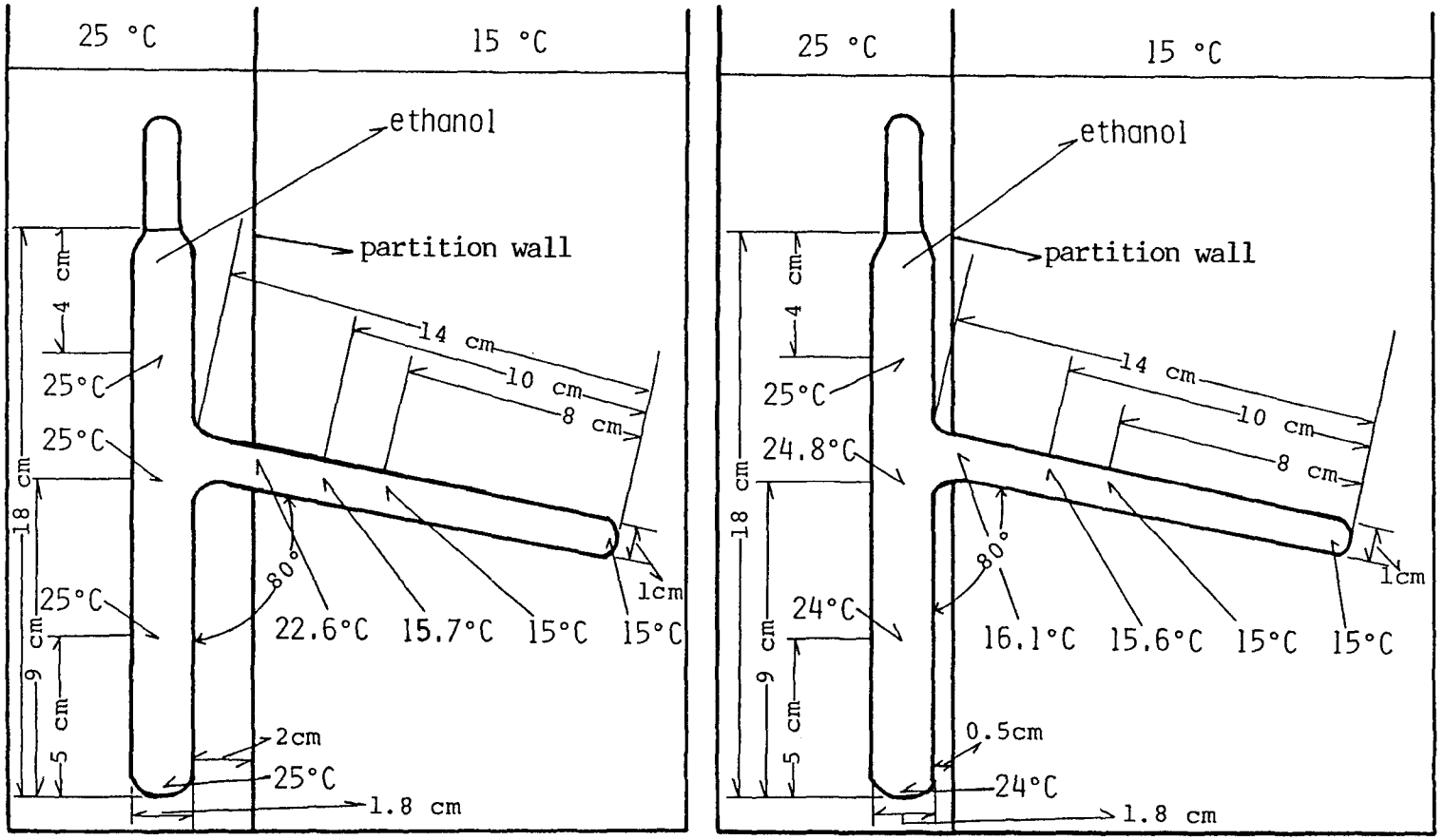


Fig. 19. Temperature distribution of a branched ampoule filled with ethanol.

恒温槽の温度より低くなっているのに対して、２ｃｍ離した時は２５℃となっている。　アンプルの底と枝管との温度差の大きい方が付加化合物の溶解度の差も大きくなり、輸送も速くなると判断して、図１８のように２ｃｍの間隔をあけてアンプルを静置し単結晶を育成させることにした。

PbI_2・ｐｙとPbI_2・２（ｐｙ）の二種の化合物の単結晶をそれぞれ、図１８に示したようなアンプル中で成長させた[28]。溶媒として、エタノールとメタノールの両方を使った。エタノールの場合には、前述の条件に従って溶液中の［ｐｙ］を表６に示したように設定した。メタノールの場合には、図２０に示したPbI_2－ｐｙ－メタノール系の相図をもとに、［ｐｙ］を表６に示した値に決めた。約３ヶ月間の育成の後の枝管における結晶の析出の状況とそれらの結晶の拡大写真を図２１に示した。　どちらの溶媒を用いた場合でも、析出したPbI_2・ｐｙの結晶は柱状、PbI_2・２（ｐｙ）のそれはゆがんだ三角両錐であった。振動写真法とワイゼンベルグ写真法で、これらの結晶が共に単結晶となっていることが判った。

付加化合物が溶媒に溶けた時に、その溶液中で形成されている化学種が不明であることもあり、結晶の成長速度（ｖ）を定量的に議論することは困難であるが、近似的なモデルとして次のように考えることができる。　溶液から結晶が析出する時の律速段階は結晶界面への溶質の拡散である[29]ことを考慮すると、ｖは枝管中での付加化合物の拡散速度と結晶界面への拡散速度の積に比例することになり、次式で与えられる。

$$v \propto ([PbI_2]_{25} - [PbI_2]_{15})([PbI_2]_{15} - C_{int}) \quad (23)$$

ここで、Ｃｉｎｔ は付加化合物が結晶界面で析出する時に必要な濃度で、下付きの数字は温度である。　（２３）式において、その溶存化学種がヨウ化鉛で代表出来るとして、その濃度で示した。　表６に、２５℃と

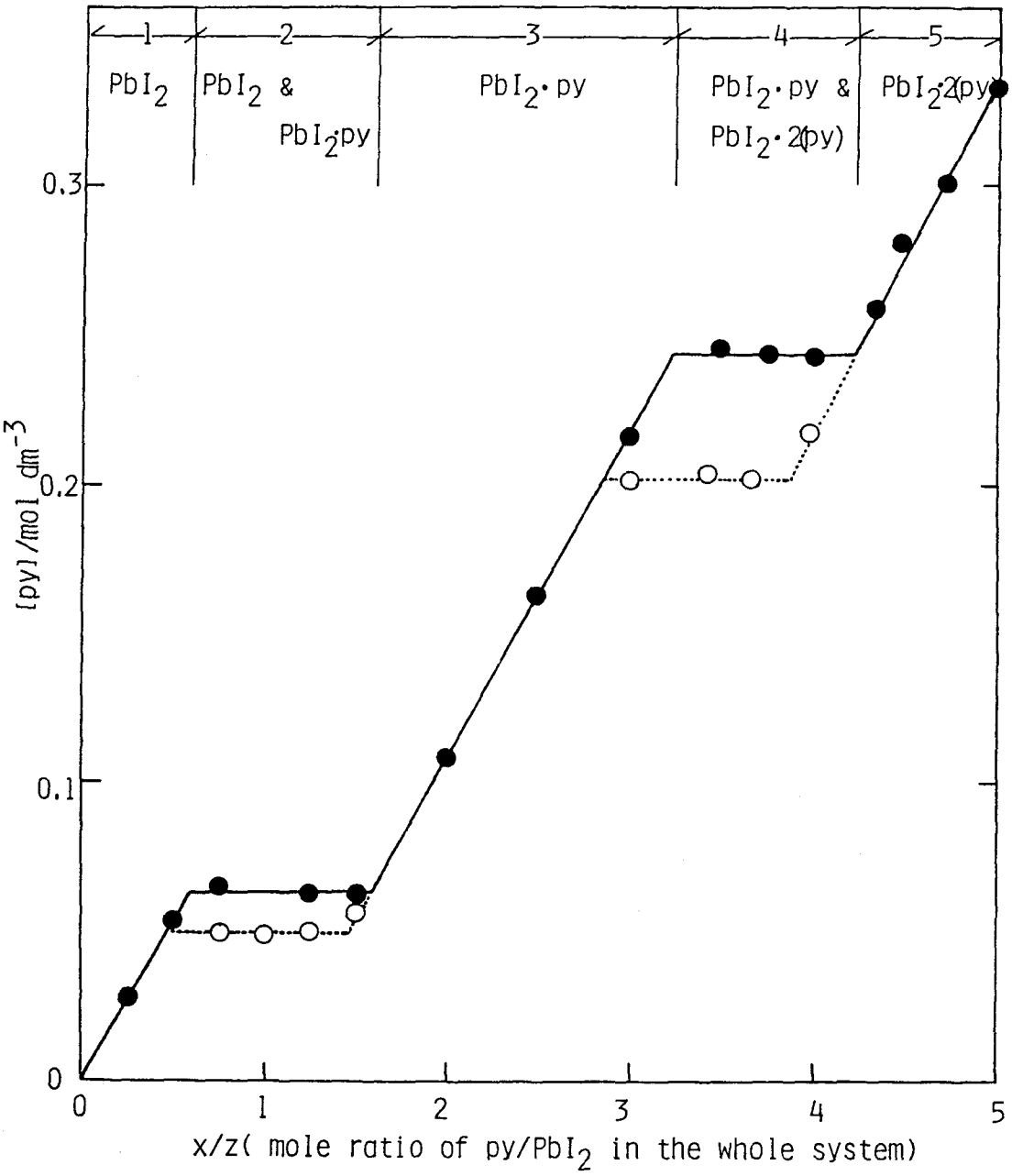


Fig. 20. A phase diagram for the PbI_2 - pyridine - methanol system treated at 25 °C(●) and 15 °C (O) by the mole ratio method : z = 1.08 mmol, V = 10 cm^3.

Table 6. Temperature dependence of solubilities of $PbI_2 \cdot py$ and $PbI_2 \cdot 2(py)$ in terms of $[Pb^{2+}]$

Solvent	$[Pb^{2+}]/10^{-5}M$			[py]/M	Solid Phase[b]
	25 °C	15 °C	Difference[a]		
Ethanol	4	2	2	0.13	$PbI_2 \cdot py$
Methanol	25	16	9	0.15	$PbI_2 \cdot py$
Ethanol	2	1	1	0.32	$PbI_2 \cdot 2(py)$
Methanol	13	5	8	0.5	$PbI_2 \cdot 2(py)$

a) The difference in $[Pb^{2+}]$ between 25 °C and 15 °C.

b) The composition of the addition compound equilibrating with the solution containing pyridine.

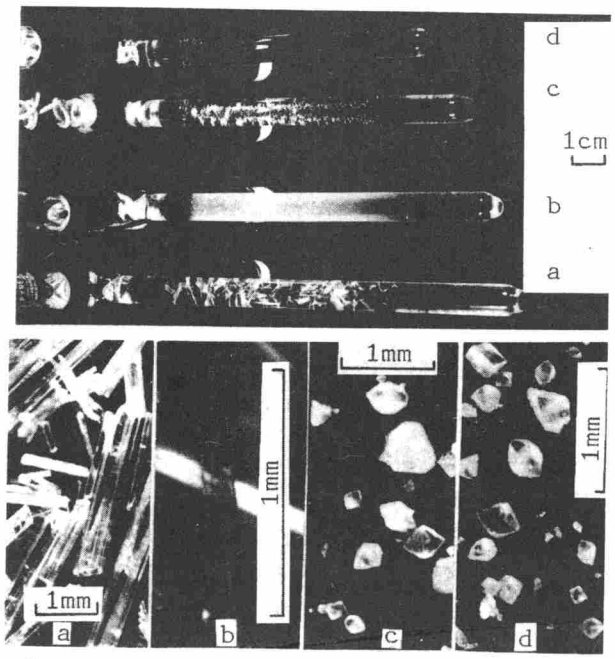


Fig. 21. Photographs of the single crystals grown by the transport method.

a: $PbI_2 \cdot py$ in methanolic solution,

b: $PbI_2 \cdot py$ in ethanolic solution,

c: $PbI_2 \cdot 2(py)$ in methanolic solution,

d: $PbI_2 \cdot 2(py)$ in ethanolic solution.

１５℃における各溶液中に溶けている付加化合物の濃度を、Pb^{2+} イオンの吸光々度法[30]により求め、$[Pb^{2+}]$ で示した。PbI_2・pyの結晶育成において、$[PbI_2]_{25}$ と $[PbI_2]_{15}$ は エタノール溶液中で 4×10^{-5} Mと 2×10^{-5} M、メタノール溶液中で 2.5×10^{-5} Mと 1.6×10^{-5} Mである。Cintが両溶液中で同じであるとすると、(23)式の二つの項（$[PbI_2]_{25}-[PbI_2]_{15}$）と（$[PbI_2]_{15}-C_{int}$）の値は 共にメタノール溶液の方がエタノール溶液より大きいので、同一期間放置したものでは前者の溶液中でのvが速いと結論出来る。

PbI_2・2（py）についても同様な結論が得られる。図２１の写真からも判るように、析出した結晶の量は二種の付加化合物共にメタノール溶液中の方が多い。 この事実は上述の定性的な議論と一致する。

枝付アンプルを用いて、溶液中に濃度差を作るためには、図２２に示すように、アンプルの垂直部を室温より高い温度の恒温槽に浸し、枝管を室温に出しておくと、この輸送法の操作は一層簡便になる。 このやり方では室温の温度変化が結晶成長に変動をきたす可能性もあるが、室温が急激に変化しない限り、枝管内で成長しつつある結晶近傍での濃度勾配が著しく攪乱されることはなく、この簡便な方法でも良質の結晶が析出することが期待される。６０℃に保った恒温槽を用い、枝管を１５℃～２５℃の室温に放置して育成させたPbI_2・2（py）の結晶のX線構造解析において、信頼度因子Rは6.9％となって、[31] 枝管を室温に放置するより簡便な方法も充分に役に立ち、X線構造解析に用いる良質の結晶を育成させることができた。

ルイス塩基が常温で液体の場合、ルイス酸をルイス塩基に溶かし、その溶液から結晶を析出させることも行われている。[32] しかし、この方法ではPbI_2・pyのような中間組成の付加化合物の結晶を析出させることは 原理的に不可能である。 ここで述べた輸送法は中間組成の難

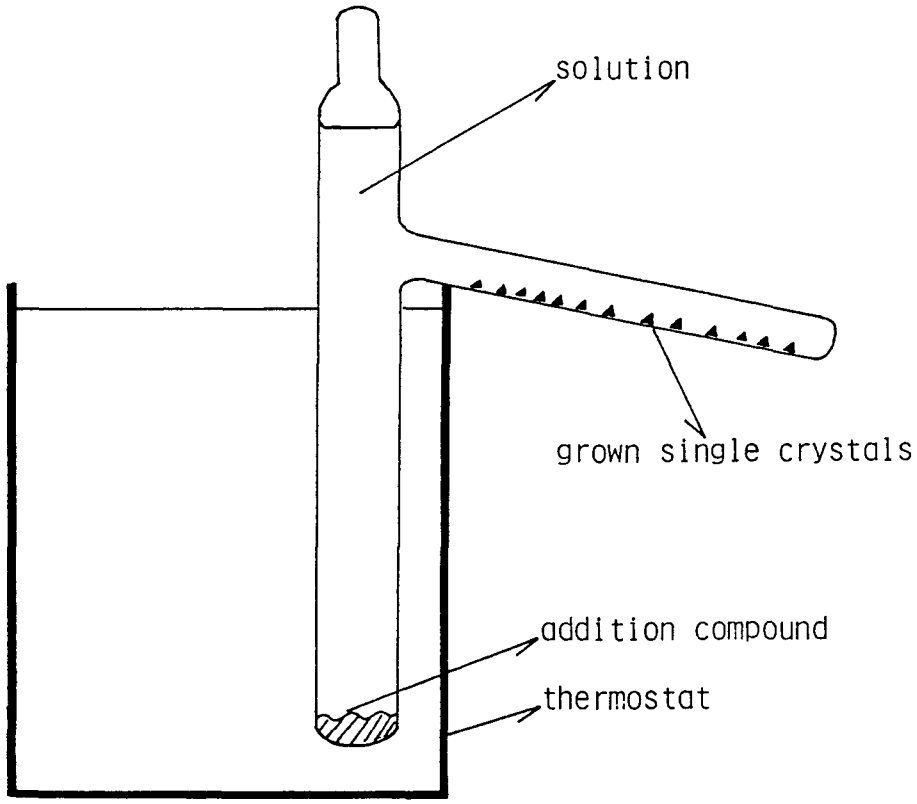


Fig. 22. A simple transport method for the single crystal growth of an insoluble addition compound: Temperature of a thermostat is kept higher than room temperature.

溶性付加化合物の結晶育成には必要不可欠な手段である。

中間組成の結晶育成に関連して、溶媒選択の重要性を強調しておきたい。 PbI_2－en－メタノール系の相図を図23にのせた。 混合モル比（x／z）が1～2の間で一変系領域が存在し、その時の固相はPbI_2・enである。 この単一の固相は［en］が5×10^{-3}～9×10^{-2}Mの範囲の溶液と安定に共存できることがわかる。 一方、溶媒がエタノールの場合には、図5に示したように、PbI_2・enが安定に共存できる溶液の［en］は2×10^{-3}～1.9×10^{-2}Mであり、メタノールの場合と比べて、enの濃度範囲が狭くなっている。 実際に輸送法を行うにあたって、選択された二つの温度で一変系領域が重複する濃度範囲内にenの濃度を設定する必要があるので、enの濃度の選択範囲がもっと狭くなり、設定する温度に制限をうける。 しかし、メタノール溶液の場合には、その濃度範囲が広いので、温度選択はより自由になり、（23）式の（$[PbI_2]_{T_2} - [PbI_2]_{T_1}$）の値を大きくして輸送法を実行できることになり、短期間で所望する大きさの結晶を得られることになる。

上に述べた輸送法でこれ迄に育成させた各種付加化合物の一覧を、使用した溶媒、設定温度、溶液中の塩基濃度と共に、表7にまとめた。溶媒としてメタノールが使用されている例が多い。これはPbI_2・pyとPbI_2・2(py)の時と同様に、付加化合物の溶解度がエタノールよりメタノール中の方が一般に大きく、短期間に結晶育成が後者の溶液中で行われるためである。

ヨウ化鉛の付加化合物は難溶性のため、他の方法で単結晶を育成させるのは困難である。この輸送法で得られた結晶を使い、一連の付加化合物のX線構造解析を進め、以下に述べるように、構造が明らかになりつつある。

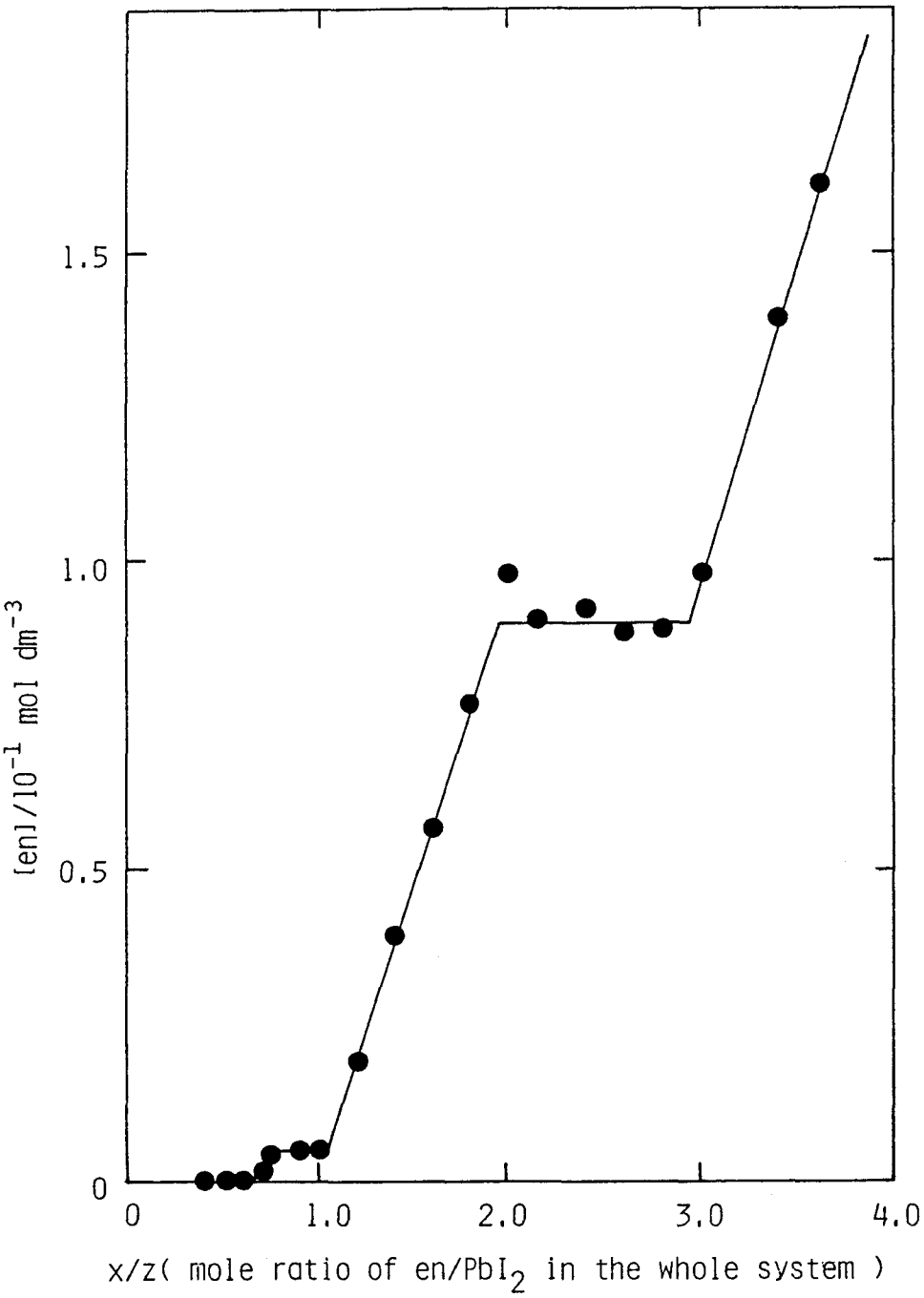


Fig. 23. A phase diagram for the PbI_2 - ethylenediamine(en) - methanol system treated at 25 °C by the mole ratio method
z = 1.00 mmol, V = 10 cm^3 ; —●— , concentration curve.

Table 7. Single crystal growth by the transport method.

Compound	Temperature/°C		Solvent(concentration of base /mol dm^{-3})	Ref.
	Lower Side	Higher Side		
$PbI_2 \cdot py$	15	25	MeOH(0.15), EtOH(0.13)	33
$PbI_2 \cdot 2(py)$	15	25	MeOH(0.5), EtOH(0.32)	31
$PbI_2 \cdot en$	30	40	MeOH(0.05), EtOH(0.01)	
$PbI_2 \cdot 2(en)$	room	40	MeOH(0.15), EtOH(0.1)	34
$PbI_2 \cdot dien$	20	35	MeOH(0.4)	35
$PbI_2 2/3(3,5\text{-dmpy})$	room	35	MeOH(0.3)	36
$PbI_2 \cdot pz$	room	40	MeOH(0.01)	
$PbI_2 \cdot dmtu$	room	40	H_2O (0.4)	37
$PbI_2 \cdot 2(dmtu)$	room	40	H_2O (1.5)	37
$PbI_2 \cdot trmtu$	room	40	H_2O (0.65)	
$PbI_2 \cdot temtu$	10	40	MeOH(0.8)	38
$PbI_2 \cdot 2(pro)$	30	40	EtOH(0.25)	37
$PbI_2 \cdot bpy$	20	35	MeOH(0.11)	37
pyH PbI_3	room	40	0.5 M AcOH(0.12)	39
pipH PbI_3	room	40	0.5 M AcOH(0.09)	39
hmtaH PbI_3	room	50	0.5 M AcOH(0.5)	39
$PbBr_2 \cdot py$	room	30	MeOH(0.4)	
$PbBr_2 \cdot 2py$	room	40	MeOH(2.7)	
$Pb(NO_3)_2 \cdot en$	room	50	MeOH(0.08)	
$Pb(NO_3)_2 \cdot 2(phen)$	room	40	MeOH(0.1)	45
$Pb(NO_3)_2 \cdot bpy$	room	40	MeOH(0.01)	
$Pb(NO_3)_2 \cdot 2(bpy)$	room	40	MeOH(0.1)	45

AcOH = acetic acid, EtOH = ethanol, MeOH = methanol,
bpy = 2,2'-bipyridine, dien = diethylenetriamine,
3,5-dmpy = 3,5-dimethylpyridine, dmtu = 1,3-dimethylthiourea,
en = ethylenediamine, hmtaH = hexaminium ion,
phen = 1,10-phenanthroline, pipH = piperidinium ion,
pro = L-proline, py = pyridine, pyH = pyridinium ion,
pz=pyrazine, temtu=tetramethylthiourea, trmtu=trimethylthiourea.

5.2 付加化合物の組成と結晶構造

ヨウ化鉛とルイス塩基とで形成される付加化合物の結晶構造は、それぞれの化合物ごとに各様であるが、現在実験により解析されたものを分類・整理するのに指標とすべき二種の構造を挙げることができる。 一つの構造の代表例として、PbI_2・pyの結晶が、[33] また別の一つの構造例として、PbI_2・2(dmso)の結晶がある。[7] それらの結晶内の原子の配列を、ヨウ化鉛の結晶構造と比較して図24に模式的に示した。

ヨウ化鉛の結晶は 層状構造をしており、図24aにその一つの層を示した。 この層の内では Pb原子は六個のI原子により正八面体型に取り囲まれている。 I原子は三つのPb原子と結合して架橋している。 Pb－Iの結合距離はすべて等しくて3.22Åである。[15] この図24aに示した構造を図中の実線に沿って裁ち離したごとき配列が図24bに示したPbI_2・pyの結晶において見られる。 ここでは、Pb原子は2個のI原子による架橋で隣接のPb原子とつながって2列に並び、I原子は それらのPb原子の間あって、2個のPb原子または三個のPb原子と結合している。 2個のPb原子を結び付けているI原子はヨウ化鉛の結晶中では3番目のPb原子との間に作っている結合を失い、他方Pb原子はそのI原子に代わってピリジン分子のN原子と結合し、6配位の座を全うしている。 見方を変えれば、ヨウ化鉛結晶のPb原子の六つの配位座のうち、一つがI原子に替わってpy分子で占められた形となっている。 この二重鎖状の高分子が平行に並んでPbI_2・pyの結晶を作っている。 このPbI_2・pyと同じ鎖状高分子構造はPbI_2・dma（dma＝ジメチルアセトアミド）[33] とPbI_2・dmtu（dmtu＝1,3－ジメチルチオ尿素）[37] の付加化合物においてみられる。 これらの構造において、ルイス塩基の配位原子とPb原子との結合からみて四つのシス位のPb－Iの平均結合距離

はＰｂＩ$_2$・pyでは3.２１(1) Å、 PbI$_2$・dmtuでは3.２３５(1) Å、ＰｂＩ$_2$・dma では3.２４０(2) Åとなっており、ＰｂＩ$_2$結晶中でのＰｂ－Ｉの結合距離3.２２Åと殆ど同じである。 一方、塩基の配位原子のトランス位にあるＰｂ－Ｉの結合距離は それぞれ、3.４６６(3) Å, 3.３６２(3) Å, 3.３１８(2) Åであり、いずれの化合物においてもシス位の平均結合距離より長くなっている。 それ故に、更にルイス塩基がＰｂ原子と結合すると、塩基のトランス位にあるＰｂ－Ｉの結合が切断されると期待される。

図２４ｂの破線に沿って、すなわち、ルイス塩基のトランス位にあるＰｂ－Ｉの結合を切ると、図２４ｃの構造が得られる。 この単純な直鎖構造の中で、Ｐｂ原子は２個づつのＩ原子で隣接Ｐｂ原子と架橋されて並び、６個の配位座のうち２個までルイス塩基が配位の場を得ている。２個の塩基分子はＰｂ原子にトランス位で結合している。 この直鎖状分子が並んで、ＰｂＩ$_2$ １モルに、ジメチルスルホキシド２モルが結合した１：２の組成の付加化合物ＰｂＩ$_2$・２（ｄｍｓｏ）の結晶が形造られている。[7] L-プロリン (pro)や3-メチルピリジン(3-mpy) との付加化合物ＰｂＩ$_2$・2(pro),[37] ＰｂＩ$_2$・2(3-mpy)[46]もこの同じ直鎖構造をもっている。 ＰｂＩ$_2$・２（ｄｍｓｏ）におけるＰｂ－Ｉの結合距離は3.２３５(3) Åであり、dma , dmtuの１：１のと比べ、その変化は小さく、ＰｂＩ$_2$の結晶中のそれ，3.２２Å，とほぼ同じ値である。

以上述べた付加化合物の結晶における原子の配列はヨウ化鉛結晶中の配列を部分的に保有した形をとっており、各原子間の相互の距離もヨウ化鉛の場合と近い値を持っている。特に、直鎖方向に沿ったＰｂとＰｂ原子の距離はＰｂＩ$_2$・ｐｙでは4.４５８(1) Å、ＰｂＩ$_2$・dmtuでは4.６１５(1) Å、PbI$_2$・dma では4.５９８(1) Å、PbI$_2$・2(dmso)では4.５１６(2) Åである。 これらの距離は六方晶系であるヨウ化鉛

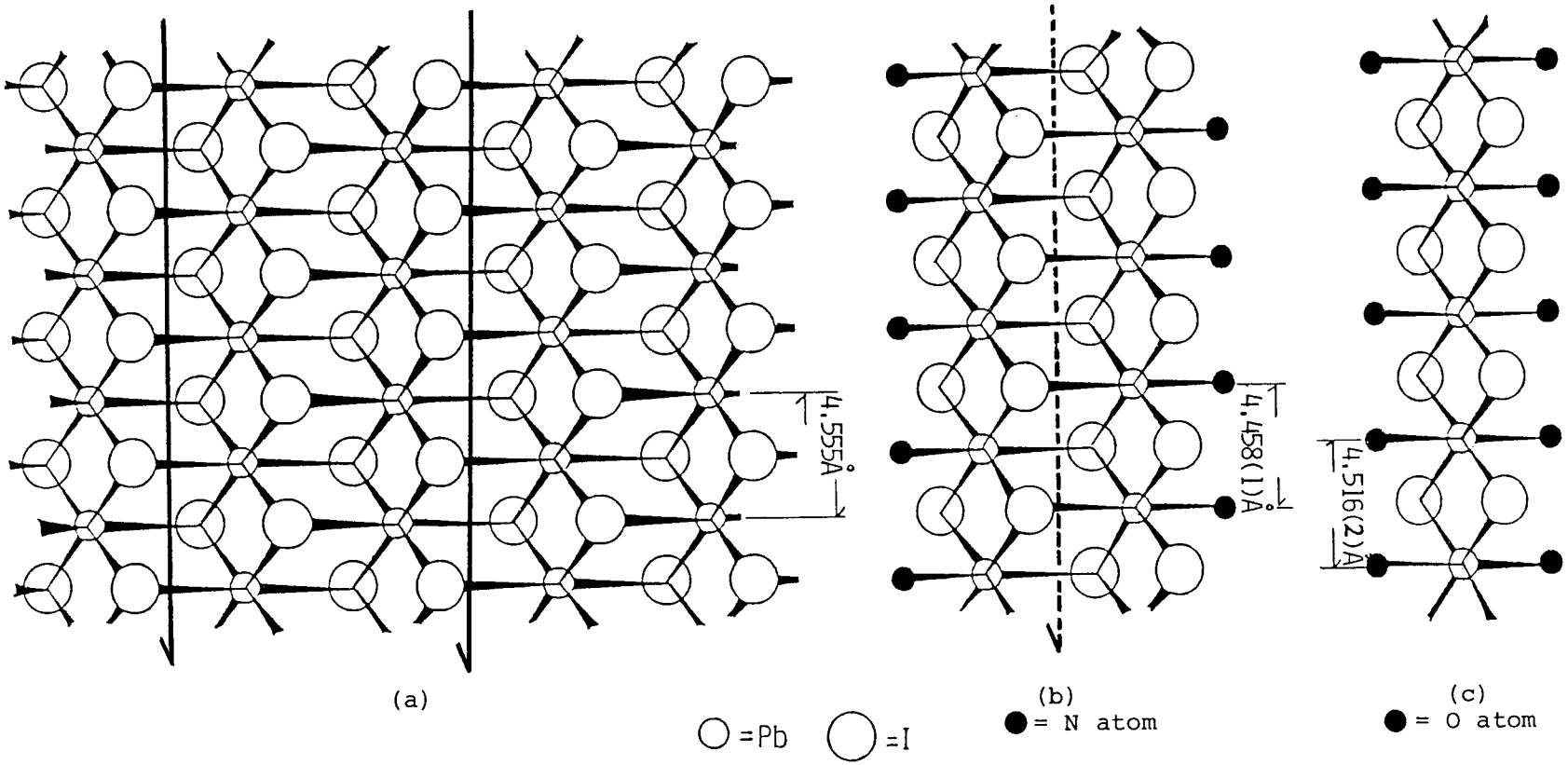


Fig. 24. Typical drawing of the arrangement of atoms in the crystal of (a) PbI_2,[15] (b) $PbI_2 \cdot py$,[33] and (c) $PbI_2 \cdot 2(dmso)$.[7] Solid lines in (a) show how the Pb-I bonds are broken in forming 1 : 1 addition compounds while a broken line in (b) visualizes how the Pb-I bonds are broken in forming 1 : 2 addition compounds.

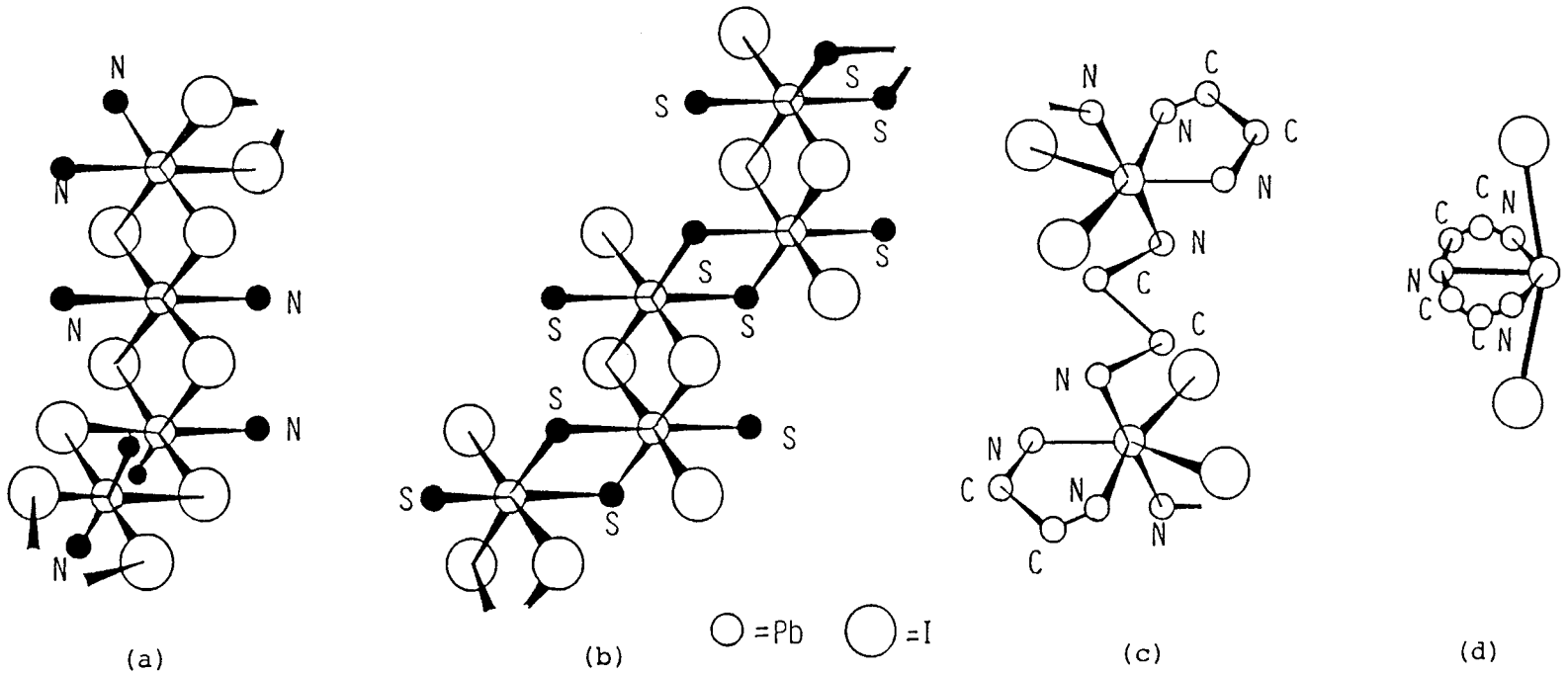
の格子定数a＝4.555Åと殆ど同じ値である。[15] Koshkin 等が[5]ヨウ化鉛とピリジンその他の有機塩基分子との間に化合物を合成し、それらがヨウ化鉛結晶の層と層の間に有機塩基分子が潜り込んだ層間化合物であろうと推定した理由の一つは、それらの化合物の粉末X線回折像にPbとPb原子間に基づいて現れる回折ピークがヨウ化鉛のa軸の値4.555Åに相当すると判断したことにある。

図24cの構造をとるためには、I原子5個の配位からさらに1個のI原子を外す必要があり、そのためには、配位の座に着くルイス塩基のPb原子に対する作用が強まることを要する。ピリジンがヨウ化鉛と結合するに当たって、その分子が一つの配位座を占める化合物 PbI_2 ・pyを作るときよりも、ピリジンが二つの配位座を占める化合物 PbI_2・2(py)を合成する場合の方が、溶液中のピリジン濃度がより高いことを要するのは当然のことと考えられ、すでに実証ずみである。　また、配位する塩基の強さにより、ヨウ化鉛との結合モル比が1：2の付加化合物を作り得るものと、1：1の比に止まるものとに分かれる。

塩基のPb原子に対する作用が更に強くなったり、二座配位子の場合には、上述の単純な構造から更に、様々な変化を示す。　次節にそれを述べる。

5.3　塩基の強さと配位構造

ヨウ化鉛とピリジンから合成される付加化合物PbI_2・2（py）の結晶中では、[31] Pb原子が二つのI原子による架橋で順次つながった $[\rangle Pb\langle^{I}_{I}]_\infty$ で示される鎖状高分子が基本骨格となっている。　その成り立ちは前節に述べたPbI_2・2（dmso）と同じであるが、この鎖状分子の中では、図25aに示したように二個のピリジン分子がトランス位で配位したPb原子と、シス位で配位したPb原子とが交互



(73)

Fig. 25. Typical drawing of the arrangement of atoms in the crystal of (a) $PbI_2 \cdot 2(py)$,[31] (b) $PbI_2 \cdot 2(dmtu)$,[37] (c) $PbI_2 \cdot 2(en)$,[34] and (d) $PbI_2 \cdot dien$.[35]

に現れ、従って、鎖状骨格はシス位配位のＰｂ原子のところで折れ曲がって３回螺旋の対称の螺旋鎖となっている。　シス位に結合したピリジン分子（Pb－Ｎの結合距離2.５５(2) Å）はトランス位の場合（Pb－Ｎの結合距離2.６６(2) Å）よりも一段と近い距離でＰｂ原子に配位している。　この螺旋鎖状構造が$PbI_2 \cdot 2$（ｄｍｓｏ)の直鎖状構造と異なる原因は、dmsoに比べてｐｙの方がヨウ化鉛に対して強い配位能力を持つためと考えられる。　この二種の塩基の強さの比較は既に述べたとおり、pyとdmsoとの等モル混合エタノール溶液をヨウ化鉛に作用させて$PbI_2 \cdot 2(py)$のみが得られることで確かめられている。　すべてのＰｂ原子についてｐｙがシス位で結合していないのは、その結果生じるべき鎖状構造が立体障害によって　実現し得ないためと考えられる。

１，３-ジメチルチオ尿素（ｄｍｔｕ）がヨウ化鉛に対して１：１のモル比で結合した付加化合物$PbI_2 \cdot$ｄｍｔｕが二重鎖状高分子を作ることは前節に述べた。　この塩基がさらに付加して$PbI_2 \cdot 2(dmtu)$の付加化合物を作ると、[37]図２５ｂの原子配列を持った鎖状構造となる。この構造で、Ｐｂ原子は２個のＩ原子による二重架橋と、二個のdmtu分子のＳ原子による二重架橋とで両隣の二個のＰｂ原子に結合し、残る二個の配位座に第三番目のＩ原子および第四番目のｄｍｔｕ分子を結合している。チオ尿素のＳ原子がＰｂ原子間に架橋配位している化合物の例は既に報告されており、[40]そのＳ原子の架橋配位の能力は$[\rightleftharpoons PbI_2]_\infty$鎖のＩ原子架橋の一部を切断して、それに替わるものの、すべてのＩ原子架橋と置き替わることはできない程度である。

Ｐｂ原子に対する塩基の配位の力がさらに強くなると、Ｉ原子は２個のＰｂ原子の架橋から退いて配位座をさらに塩基に譲る。　図２５ｃに示したように、ヨウ化鉛とエチレンジアミン（ｅｎ）との付加化合物，$PbI_2 \cdot 2$（ｅｎ）では、[34]２個のＩ原子は架橋の座から完全に退い

て単座配位子として結合するに止まり、Ｐｂ原子の残りの四つの配位座はｅｎ分子のＮ原子によって占められている。　ｅｎが二座配位子であるために、Ｐｂ原子は互いにこのｅｎ分子によってつながっている鎖状構造となっている。

ヨウ化鉛とジエチレントリアミン(dien)との化合物，PbI_2・dienの結晶においては、[35]　塩基は三座配位子として一つのＰｂ原子に配位し、Ｐｂ原子の残りの配位座に単座配位子として結合した二個のＩ原子と共に単核錯体を形成している。　その構造を図２５ｄに示した。　この単核錯体の構造を解釈するには、我が国の錯体化学の先人である槌田龍太郎博士が世界に先がけて発見した化学結合に関与していない不活性電子対[41]の役割を考慮しなければならない。　この不活性電子対の概念はSidgwickとPowellの研究をへて、Gillespie とNyholmが電子対反発則[42]として完成して、[43]　結晶化学の分野では　“立体化学的に活性な電子対”という言葉で[44]受け継がれている。PbI_2・ｄｉｅｎの結晶で、dien分子の三個のＮ原子が強い配位で接近した結果、Pb原子の６s^2　電子対がdien分子の反対位置に押し出され、これが活性電子対として広い空間を占め、配位原子を押し退けていると考えられる。PbI_2・2(py)，PbI_2・2(en) とPbI_2・dienの各構造について、Ｐｂ原子の配位状況を図２６に示した。　破線で結んだ原子はその中心に位置する鉛原子を含めてほゞ同一平面上にある。　この平面に対してほゞ直角方向には、(a) の場合には二個の架橋Ｉ原子、(b) においては二個のＮ原子、(c) では二個の単座配位のＩ原子がそれぞれ結合している。　これらの構造を必ずしも同列に比較し得るとは限らないが、配位子の結合の強さに応じて活性電子対の現れかたが異なってくると考えると、これらの構造の相違を説明できる。　PbI_2・2(py) において、二個のシス位のＮ原子が共同して押し出した電子対は　二個のＩ原子の間の結合角を正八面

体型の９０°より僅かに大きい１０５.２(1)°に広げるのに止まっている。　しかし、ｐｙより強い結合力を持つｅｎが配位するとシス位の二個のＮ原子の接近により、さらに強く押し出された電子対は、相対する二個のＩ原子間の結合角を１４３.０(2)°にまで拡げて、ここに１つの配位座を確保し、Ｐｂ原子を中心に五角両錐型の配位を形成している。強い塩基であるｄｉｅｎが三個のＮ原子を使って結合すると、その傾向は一段と強く現れ、配位座を確保した電子対は他の配位子に比較してより大きな空間を占め、この単核錯体分子の特異な形が現れる原因となっている。

以上のごとく、一部の塩基について、ヨウ化鉛付加化合物の結晶構造がルイス塩基の強さと関連して変化することが判ったが、ルイス塩基の性状と付加化合物の構造およびその安定性とのより定量的な関連については、さらに実験例を増やして今後の系統的な議論に委ねたい。

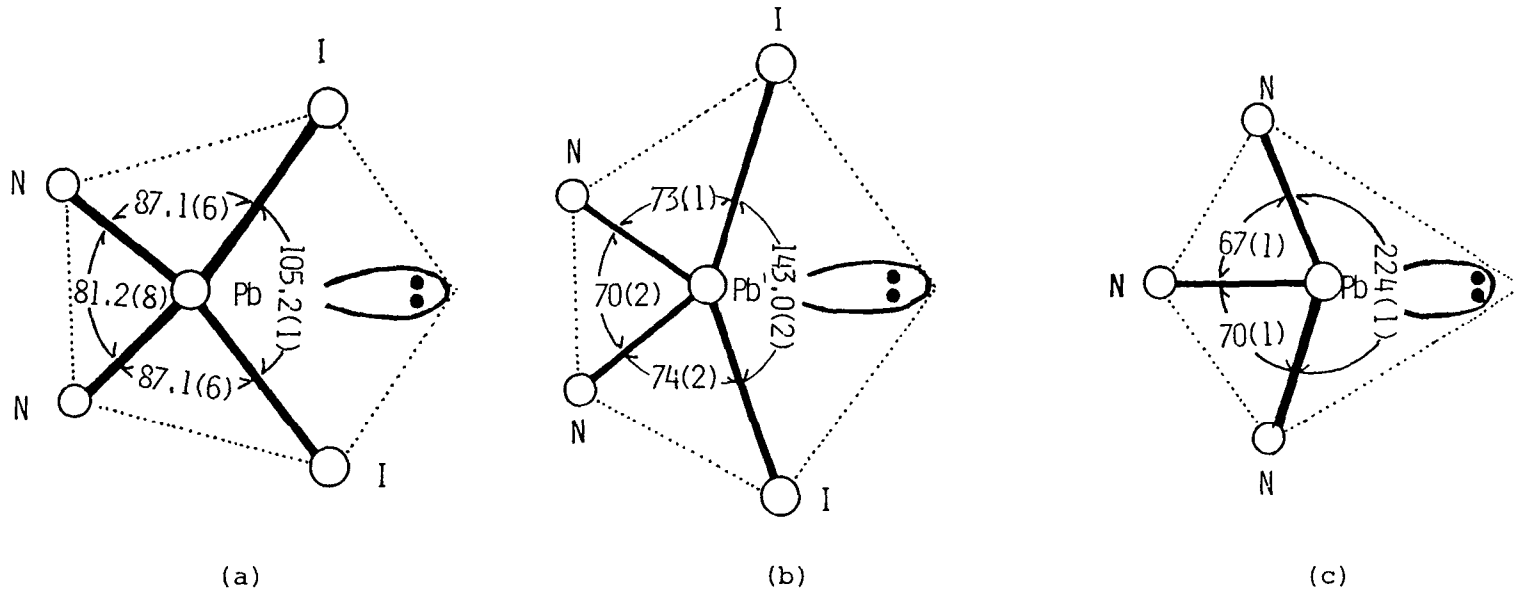


Fig. 26. The arrangement of the equatorically coordinated atoms and the stereochemically active pair of electrons around the Pb atom in (a) $PbI_2 \cdot 2(py)$,[31] (b) $PbI_2 \cdot 2(en)$,[34] and (c) $PbI_2 \cdot dien$.[35] The active pair of electrons is shown by a lobe with two closed circles. The number in the parentheses is the estimated standard deviation.

6章　結論

ヨウ化鉛とその付加化合物は極少数の場合を除いて、各種の溶媒に溶け難い。　ルイス塩基のみを溶かす溶媒を使って、

PbI_2（固相）＋　塩基（溶液）　⇌　付加化合物（固相）

という固液反応を行わせ付加化合物を生成させた。　均一溶液反応で生成する錯体の組成を決めるのに広く使われているモル比法あるいは連続変化法の理をこの不均一反応系に応用し、平衡状態において溶液中に溶存する塩基の濃度を測定して特殊な相図（図１）を作成し、相律に基づいてこの相図の上で難溶性付加化合物の生成を確認し、さらにその組成を決定する方法を確立した。　この方法は　ヨウ化鉛とその付加化合物が難溶性であることを積極的に利用した方法であって、不均一系モル比法または不均一系連続変化法と呼ぶべきものである。

この方法を利用して、脂肪族アミン類，ピリジン類およびチオ尿素類などを含む各種のルイス塩基とヨウ化鉛との間に生成する付加化合物を合成し、それらの組成を確認した（表１）。　この不均一平衡法の特徴は、ヨウ化鉛とルイス塩基との間に生成する熱力学的に安定な付加化合物をすべて検出でき、かつその組成を決定し得ることにある。　溶液中のルイス塩基の微細な濃度変化を測定する技法の開発もまた付加化合物の確認に有効であった。　特にエチレンジアミンとヨウ化鉛との反応に見られる如く、一つの塩基が数種の付加化合物を連続的に生成する場合にこの方法は有効性を発揮した。

ヨウ化鉛－塩基－溶媒の不均一系において、二種の固相が共存する不変系領域で、残存する塩基濃度から求められる見掛けの平衡定数K’はこのルイス酸とルイス塩基との反応性の強さを表すおおまかな尺度となり得る。　例えば、PbX_2とピリジンとの間に生成する二種の付加化

合物，PbX_2・pyおよびPbX_2・2（py）につき、それぞれの生成反応の見掛けの平衡定数を実験により求め、それより、pyに対するPbX_2の反応性は

$$PbI_2 > PbBr_2 > PbCl_2$$

の順となることが認められた。　さらに、これらの付加化合物の熱分析を行ってそれらの分解温度を求めたところ、その分解温度の高低は各化合物の生成反応における平衡定数の大きさとよく合致していた。　このことから、不均一平衡系における見掛けの平衡定数は　それを付加化合物の安定度定数とみなして、それらの化合物の相対的な安定性を論ずる上の指標ともなることが判明した。

また、上述の二種の固相が共存する不変系領域において、付加化合物の見掛けの安定度定数は溶液中に残留するルイス塩基濃度の逆数として与えられ、この安定度定数の温度依存性から付加化合物生成反応の反応熱を求めることができる。　各種の塩基について、その１モルがヨウ化鉛と結合する時の反応は　おおむね－２０～－３０ｋＪ／ｍｏｌの範囲にあった。　この反応熱からみて、ヨウ化鉛とルイス塩基の結合は比較的弱いものと判断できるが、この固液反応に使う溶媒の効果を充分に考慮する必要がある。

不均一平衡系における溶液中のルイス塩基の濃度は、固相が析出すべき条件を与えている。　ヨウ化鉛とその付加化合物が溶媒に溶け難いことを考慮すると、単結晶育成には温度差によるわずかな溶解度変化を利用した溶液内輸送法が適している。　不均一平衡系の相図から、この輸送法における塩基の必要濃度を定め、目的とするヨウ化鉛付加化合物の単結晶を簡便かつ確実な手法により育成することに成功した。　この方法で得られた単結晶についてＸ線構造解析を行い、付加化合物の構造を明らかにした。　そしてそれらの結晶構造は組成のみでは単純には結論

を下し難い変化に富んでいることが判った。　結晶構造と塩基の特性との関係は今後の研究課題として興味がもたれる。

謝 辞

この研究課題を与えて下さり、御指導をしていただいた恩師、城西大学教授永田晥先生に深く感謝致します。単結晶構造解析の指導と有益な助言をしていただいた城西大学助教授宮前博先生に深く感謝致します。熱心に討論をしていただいた城西大学助教授勝呂宏先生に深く感謝致します。

この研究に暖かい励ましと助言をいただいた大阪大学教授千原秀昭先生に深く感謝致します。有益な意見をいただいた大阪大学教授馬場宏先生に深く感謝致します。研究の進展を見守り、結晶構造に関する示唆に富む助言をいただい大阪大学教授久司佳彦先生に深く感謝致します。励ましをいただいた大阪大学元教授吉川要三郎先生に深く感謝致します。

この研究を纏めるのに、的確な御助言を賜りました大阪大学教授故新村陽一先生に、著者の力不足の故に先生の御存命中に研究を完成出来なかったことを心よりお詫びするとともに、心からの感謝の意を表します。

引用文献

1) J. W. Mellor, " A Comprehensive Treatise of Inorganic and Theoretical Chemistry," Longmans, London(1922), Vol.7, pp.761 - 762.

2) A. K. Orlyanskaya, G. N. Katseva, N. L. Strelets, and E. A. Gyunner, Zh. Neorg. Khim., 14, 386(1969).

3) I. Wharf, T. Gramstad, R. Makhija, and M. Onyszchuk, Can. J. Chem., 54, 3430(1976).

4) A. F. Wells, " Structural Inorganic Chemistry, " 4th ed., Clarendon Press, Oxford(1975), p. 937.

5) V. M. Koshkin, A. P. Mil'ner, V. V. Kukol', Yu.R.Zabrodskii, Yu.N.Dmitriev and F.I.Brintsev, Sov. Phys. Solid State, 18, 354(1976); V. M. Koshkin, V. V. Kukol', A. P. Mil'ner, Yu. R. Zabrodskii and K. A. Katrunov, ibid, 19, 939(1977).

6) F. R. Gamble, J. H. Osiecki, M. Cais, R. Pisharody, F. J. DiSalvo, and T. H. Geballe, Science, 174, 493(1971).

7) H. Miyamae, Y. Numahata, and M. Nagata, Chem. Lett., 1980, 663;宮前　博，沼畑好尚，日原五郎，永田　晥，日本化学会第41春季年会講演予稿集，1D14(1980).

8) J. H. Yoe and A. L. Jones, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 16, 111(1944).

9) 柴田雄次，井上　敏，中塚佑一，日本化学会誌，42，983(1921); Chem. Abstr., 16, 2075(1922);P.Job, Ann. Chim., 9, 113(1928)

10) " 分析化学便覧，" 第二版，丸善（東京)(1971), p. 657.

11) G. Hihara, H. Miyamae, and M. Nagata, Bull. Chem. Soc. Jpn.,

54, 2668(1981).

12) J. Körbl and R. Pribil, Chemist-Analyst, 45, 102(1956).

13) G. Hihara, H. Miyamae, and M. Nagata, Chem. Lett.,1982, 647.

14) G. Hihara, T. Shimizu, H. Miyamae, and M. Nagata, Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, 1516(1985).

15) R. W. G. Wyckoff, "Crystal Structures," 2nd ed., John Wiley and Sons Inc., New York(1963), Vol.1, p. 276.

16) G.Hihara, H.Miyamae, and M.Nagata, Chem. Lett., 1985, 1635.

17) G. Hihara, K. Mitani, H. Miyamae, and M. Nagata, Bull. Chem. Soc. Jpn., 60, 1361(1987).

18) 浅原照三編,"溶剤ハンドブック," 第四版, 講談社 (東京)(1982), pp. 709 - 714.

19) R. H. Sahasrabundhey and R. Singh, J. Indian Chem. Soc., 30, 223(1953).

20) V. Gutmann, Electrochim. Acta, 21, 661(1976).

21) H. C. Brown, J. Chem. Soc., 1248(1956).

22) 岸 証, 斉藤喜代志, 市橋正彦, 熱測定, 9, 89(1982).

23) 日原五郎, 宮前 博, 永田 晥, 第20回熱測定討論会講演要旨集 Pb - 20(1984).

24) R. W. G. Wyckoff, "Crystal Structures," 2nd ed., John Wiley and Sons Inc., New York(1963), Vol.1, pp.298 - 300.

25) " 化学便覧, 基礎編II" 丸善 (東京)(1969), p. 784.

26) T. J. V. Findlay, and J. L. Copp, Trans. Faraday Soc. 65, 1463(1969).

27) 大川章哉, " 結晶成長," 第三版, 裳華房 (東京)(1977), p.225.

28) G.Hihara, H.Miyamae, and M.Nagata, Chem. Lett., 1986, 2009.

29) N.B.Hannay,"Semiconductors,"Reinhold Publishing Corporation, New York(1959), p. 125.

30) C.Merritt, Jr.,H.M.Hershenson, and L.B.Rogers, Anal. Chem., 25, 572(1953).

31) H. Miyamae, H. Toriyama, T. Abe, G. Hihara, and M. Nagata, Acta Crystallogr., C40, 1559(1984).

32) P. C. Healy, N. K. Mills, and A. H. White, Aust. J. Chem., 36, 1851(1983).

33) 宮前　博，鈴木誠司，日原五郎，永田　晥，日本化学会第49春季年会講演予稿集，3A19(1984).

34) 日原五郎，宮前　博，永田　晥，日本化学会第45春季年会講演予稿集，2B17(1982).

35) 宮前　博，南　勇人，鶴岡雅志，日原五郎，永田　晥，日本化学会第52春季年会講演予稿集，1E41(1986).

36) 宮前　博，土屋明儀，日原五郎，永田　晥，第36回錯塩化学討論会講演要旨集，1AP02(1986).

37) 宮前　博，日本結晶学会誌，28，26(1986).

38) 宮前　博，日原五郎，林　浩三，永田　晥，日本化学会誌，1986，1501.

39) 宮前　博，渡会重明，萩本耕一，日原五郎，永田　晥，第33回錯塩化学討論会講演要旨集，2PB08(1983).

40) F. H. Herbstein and G. M. Reisner, Z. Kristallogr., 169, 83 (1984).

41) R. Tsuchida, Bull. Chem. Soc. Jpn., 14, 101(1939).

42) R.J.Gillespie and R.S.Nyholm, Quart. Rev., 11, 339(1957).

43) 新村陽一,"配位立体化学," 第1版，培風館 (1972)，pp. 32-37.

44) J. E. Huheey, " Inorganic Chemistry, " 2nd ed., Harper International(1978), New York, p. 202.

45) 日原五郎, 青木浩一, 参木基至, 宮前 博, 永田 晥, 日本化学会第49春季年会講演予稿集, 1N46(1984).

46) L. M. Engelhardt, J. M. Patrick, C. R. Whitaker, and A. H. White, Aust. J. Chem., 40, 2107(1987).