

構造無機化学

II

桐山良一著

構造無機化学

Ⅰ

桐山良一
著

学院图书馆
书章



共立全書

48

ΣΤΑΜΠ

も く じ

第5編 配位化合物

第20章 結晶構造型の移行

20. 1	結晶格子の漸次移行.....	1
20. 2	AX_2 型の移行	1
20. 3	ABX_3 型の移行	3
20. 4	ABX_4 型の移行	7
20. 5	A_2BX_4 型の移行	11

第21章 酸素酸塩

21. 1	配位化合物の概念.....	16
21. 2	酸素酸塩の構造.....	18
21. 3	VII 族元素の酸素酸塩	22
21. 4	VI 族元素の酸素酸塩	25
21. 5	V 族元素の酸素酸塩	30
21. 6	IV 族元素の酸素酸塩	39
21. 7	III 族元素の酸素酸塩その他	46

第22章 錯塩と複塩

22. 1	錯塩の分類と命名.....	51
22. 2	単核錯塩 (I) 6 配位.....	52
22. 3	単核錯塩 (II) 4 配位.....	63
22. 4	錯基内の結合.....	68
22. 5	6 及び 4 以外の配位	79
22. 6	多核錯基.....	86
22. 7	縮合酸基.....	95

第23章 結 晶 水

23. 1	結晶水の概念.....	100
23. 2	金属原子に配位する結晶水.....	100
23. 3	金属原子に配位しない結晶水.....	108
23. 4	水和と溶解.....	114

第24章 酸 と 塩 基

24. 1	酸と塩基の概念.....	121
24. 2	水酸化物の結晶構造.....	124
24. 3	オキシ水酸化物と塩基性塩.....	127
24. 4	酸の結晶構造.....	129

第25章 複雑な有機配位化合物

25. 1	置換アンモニウム塩その他.....	141
25. 2	無機塩の有機附加化合物.....	142
25. 3	複雑な有機リガンドの金属錯基.....	143

第6編 分子の構造

第26章 分子の構造と化学結合

26. 1	構造式と原子配列.....	149
26. 2	原子配列と化学結合.....	150
26. 3	結合の多重性.....	151
26. 4	原子間距離と共有結合半径の和.....	155
26. 5	結合の強さと原子間距離.....	157

第27章 陽性元素の化合物

27. 1	アルカリ金属とアルカリ土金属.....	160
27. 2	Ⅱ族元素の化合物.....	161
27. 3	ホウ素とアルミニウムの化合物.....	163
27. 4	銅族元素の化合物.....	170
27. 5	ガリウム、インデウム、タリウムの化合物.....	172
27. 6	錫と鉛及びゲルマニウムの化合物.....	172

第28章 遷移金属の化合物

28. 1	Ⅳ族、Ⅴ族遷移金属の化合物.....	175
28. 2	Ⅵ族、Ⅶ族の化合物.....	177
28. 3	鉄族及び白金族の化合物.....	177

第29章 炭素及びケイ素の化合物

29. 1	炭素の主な化合物.....	183
29. 2	ケイ素の主な化合物.....	192

第30章 V 族非金属元素の化合物

30. 1	窒素の化合物.....	196
30. 2	リンの化合物.....	202
30. 3	ヒ素, アンチモンの化合物.....	205

第31章 VI 族非金属元素の化合物

31. 1	酸素の化合物.....	209
31. 2	カルコゲン元素の化合物.....	211

第32章 ハロゲン元素の化合物

32. 1	ハロゲン元素とハロゲン化水素.....	218
32. 2	ハロゲン同志の化合物.....	220
32. 3	ハロゲンの酸化物.....	221

第7編 稀土類とウラン族元素の構造化学**第33章 稀土類元素とその化合物**

33. 1	稀土類元素の構造化学.....	223
33. 2	稀土類元素と磁性.....	227

第34章 ウラン族元素とその化合物

34. 1	ウラン族元素の構造化学.....	231
34. 2	稀土類とウラン族との比較.....	239

附表及び附図.....	245
-------------	-----

あとがき.....	253
-----------	-----

事項物質名さくいん.....	255
----------------	-----

化学式による物質さくいん.....	259
-------------------	-----

附表及び附図のもくじ

A—1 表	長周期型周期表 (再録).....	245
A—2 表	核外電子配置表 (再録).....	246
A—3 表	元素の電気陰性度 (再録).....	245
A—1 図	ABO_3 型化合物の構造	248
A—2 図	イオンポテンシャルによる酸, 塩基の領域	249
A—14 表	等電子分子のモル屈折	250
A—15 表	二原子分子の結合エネルギー	250
A—16 表	水素の共有結合半径	251
A—17 表	元素の共有結合半径	252
A—18 表	結合の双極子モーメント	252

本文中の主な表

22—1 表	第1長周期の遷移元素のイオンの磁気モーメント.....	76
22—2 表	原子軌道の混成と配位.....	85
26—1 表	C—C 結合の結合エネルギー.....	154
26—2 表	共有結合半径の和.....	156
26—4 表	結合における力の定数.....	157
29—1 表	炭化水素とハロゲン化炭素分子の原子間距離.....	183
30—1 表	N—N の原子間距離.....	199
31—6 表	S—O 結合と軌道	216
32—1 表	ハロゲン元素の原子間距離.....	218
33—2 表	稀土類元素のイオンの磁気モーメント.....	228
34—5 表	稀土類及びウラン族のイオン半径.....	242

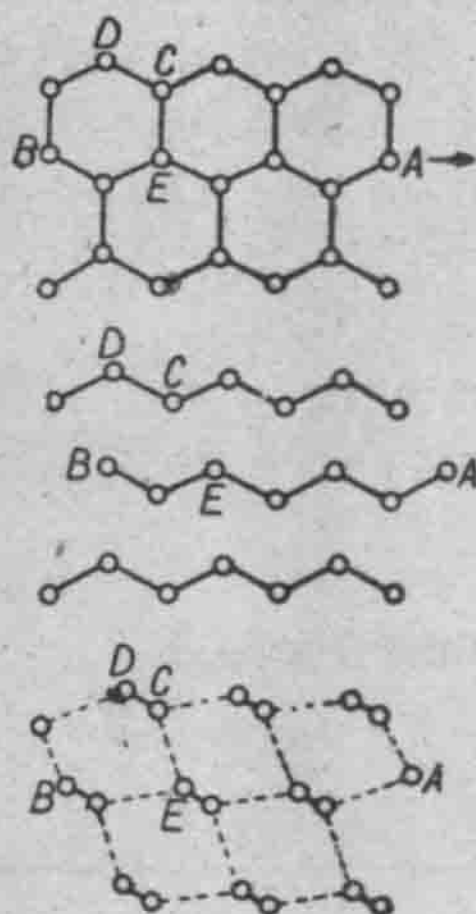
第5編 配位化合物

第20章 結晶構造型の移行

20.1 結晶格子の漸次移行

第2編で、元素の結晶構造を周期表の上で調べて見ると、平等格子から鎖状格子、あるいは分子格子へと次第に変わってゆく系列があることが認められ、これから、結合の様式の移行が論ぜられた。こうした移行は単体のみでなく、化合物にもあり得ることが予想される。AX型化合物の例をとっても、NaClのような6配位の平等格子でパッキングのよい

ものから、CuClの場合の平等配位ではあるが、あきまの大きい4配位、あるいは、AとXのそれぞれの相手原子の配位型式の異なるFeAsの構造のもの、または、HClとかCOのような分子格子を作るもの、又はHFのようにおそらく、鎖状格子 $(HF)_n$ をつくっていると推定されるものなどさまざまである。これらの関係を模型化した平面格子の例を20—1図に示す。



20—1 図 結晶格子の移行
上より平等格子 鎖状格子
分子格子

20.2 AX_2 型の移行

AX_2 型の結晶構造の移行については、V. M. Goldschmidt の結晶化学の法則が知られている。 AX_2 型が純イオン結晶であれば平等格子をとり、その場合、まず第一に半径比に支配される。

	BaF ₂	PbF ₂	SrF ₂	HgF ₂	CdF ₂	MnF ₂	ZnF ₂	FeF ₂	MgF ₂	BeF ₂
r _A /r _X	1.08	0.99	0.95	0.85	0.77	0.68	0.62	0.62	0.59	0.23
構造	螢石型					ルチル型			シリカ型	
	ThO ₂	CeO ₂	ZrO ₂	PbO ₂	SnO ₂	TiO ₂	GeO ₂	SiO ₂		
r _A /r _X	0.83	0.77	0.66	0.64	0.56	0.49	0.36	0.30		
構造	螢石型			ルチル型			シリカ型			

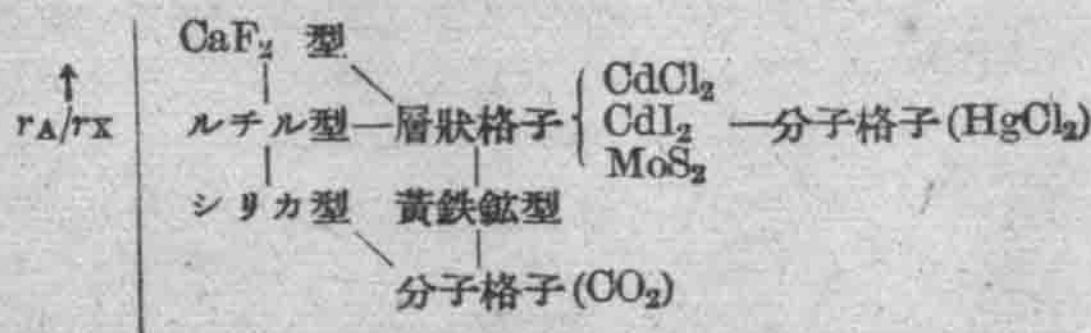
螢石型、ルチル型はフッ化物、酸化物に限られている結晶構造といつてよい。O と F の電気陰性度が大きく、分極率が比較的小さいから、Fajans 流にいて、異極化合物として、イオン結晶に分類される。し

$r_A/r_X > 0.73$	螢石型
$0.73 > r_A/r_X > 0.41$	ルチル型
$0.41 > r_A/r_X > 0.22$	シリカ型

かし、半径比の小さい方は、この比と構造型とが一致しない。小さい陽イオンは分極能が大き

く、その化合物はかなり共有結合を帯びることによる。シリカ（石英など）はイオン性と共有結合性をほぼ同じく含むため、幾何学的な半径比だけでは構造が説明されない。なお、ZrO₂（低温型）は歪んだ螢石構造である（I 117 頁）。

18 電子殻構造の陽イオンの硫化物、塩化物などは、分極能も分極率もどちらも、CaF₂ などより大きいから、平等格子をとり得ない。



分極性（共有結合性）→

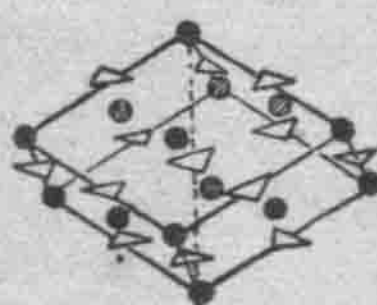
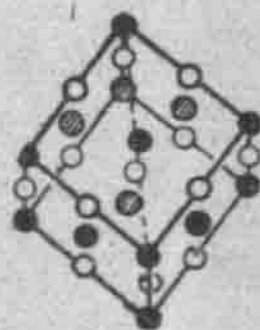
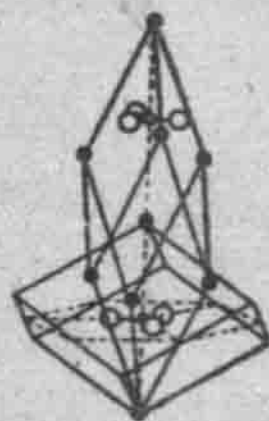
CO₂（ドライアイス）は黄鉄鉱と同じ原理の結晶構造をとる（20—2 図）。Fe と S₂ からなるか、OCO の直線分子からなるかの相違で、Fe の分極能は、S₂ イオンをひき離して 8 FeS 分子を作る程は強くないことを意味する。

20. 8 ABX_3 型の移行*20—2 図
 CO_2 の結晶構造

X が酸素の場合についての例をあげる。
 $A=B$ は A_2X_3 となり、 $\alpha-Al_2O_3$ (コランダム) で代表される。ほとんど六方最密パッキングの O のすきまに Al が 6 配位で入る。A 原子の半分ずつを、ほぼ同大のイオンでおきかえ、電気的中和を保つと、この構造が安定であり得るだろう。これがチタン鉄鉱 $FeTiO_3$ の構造である。A が B より

大きくなると灰チタン石 $CaTiO_3$ の構造となる。B がこれよりも小さくなると方解石 $CaCO_3$ 型になる。チタン鉄鉱、灰チタン石は複酸化物であるが、方解石は炭酸塩で独立した CO_3 群を含む。そこに、平等格子から島状格子 (分子格子) への移行が見られる。

方解石 $D_{3d}^6-R\bar{3}c$, $Z=2$, Ca, Mg, Zn, Cd, Mn, Fe, Co, Ni の炭酸塩, Li, Na の硝酸塩, Sc, Y, In のホウ酸塩がこの構造をとる。 CO_3^{2-} , NO_3^- , BO_3^{3-} は正三角平面型イオンで, $C-O=1.25 \text{ \AA}$, $N-O$ もほぼ同じ長さである。 $NaNO_3$ を $NaCl$ と比べると, Cl のかわりに平たい NO_3 を体対角線の三回軸に直角におくことにより, おしつぶされた菱面体格子となっている (20—3 図)。菱面体格子をとると, おしつぶした面心立方格子 ($Z=4$) の半分の体積のものでよい ($Z=2$)。この関係を 20—4 図に示す。

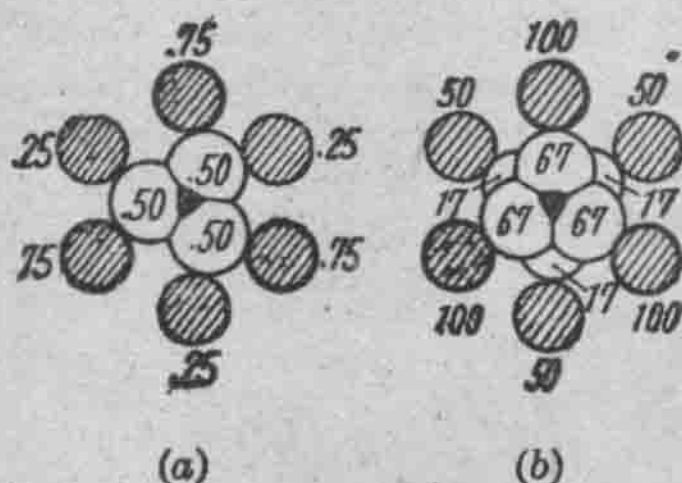
20—3 図 $NaCl$ (左) と $NaNO_3$ (方解石型) (右) の構造の比較

20—4 図 方解石型の菱面体格子 (細長い方が単位格子)

* 巻末 A—1 図 (248 頁) を参照。

霰石 $V_h^{10}-Pmcn$, $Z=4$. CaCO_3 , PbCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 , KNO_3 , LaBO_3 がこの構造をとる。 ABX_3 で A が方解石型より大きい場合に現われる。 NiAs 型における Ni に C, As に Ca をおいたために歪んだ

構造。方解石では Ca のまわりを 60 が囲むが霰石では 90 (6箇の CO_3) が囲む。これは金属イオンが大きいことによる。又、この二形の現象から Ca^{2+} はこの両型の境界上にあるイオンの大きさをもっていることがわかる。



20—5 図 方解石 (a) と霰石 (b) の配列の比較

NaNO_3 は 275°C で結晶構造の変化を伴う転移をする。

NO_3^- イオンが三回軸のまわりになんまりゆれながら廻転する転移であるらしい。 KNO_3 は 127°C で三方格子になる。三方晶の KNO_3 は条件によっては過飽和水溶液からも析出すると報ぜられているから方解石型構造と関係があるらしい。

SrCO_3 と BaCO_3 の転移は精しく調べられた¹⁾。 CO_2 気流中で、 BaCO_3 は 750°C になると c 方向に急に伸びる。 803°C で方解石型、 976°C で NaCl 型となる。 NaCl 型では CO_3 イオンは球状対称を保つように廻転運動をしているだろう。 SrCO_3 は 850°C で c 方向に急に伸び、 920°C で方解石型になるが、 1300°C までには NaCl 型への転移は認められない。

灰チタン石構造で r_A/r_B が大きくなると基イオンが独立する島状格子となる例は CO_3^{2-} などの平面型の他に、三方錐型イオンの例もある。

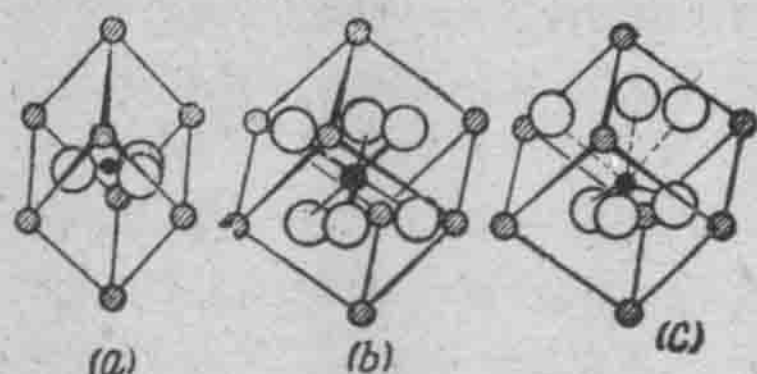
KIO_3 は灰チタン石構造である。従って、I は 60 に平等に囲まれている (I—O=2.23 Å) から、 IO_3^- イオンは認められない。 I^{+5} の分極能が余り大きくないことと、 K^+ と I^{+5} の半径比の関係から、O のパッキングのよい構造をとる。 RbIO_3 , CsIO_3 が同形である。

KBrO_3 : C_{3v}^6-R3m , $Z=1$, $a=4.403 \text{ kX}$, $\alpha=86^\circ 0'$. Br は 30 を近づ

1) J. J. Lander, *J. Chem. Phys.* 17 892 (1949)

J. A. A. Ketelaar & B. Strijk, *Rec. trav. chim.*, 64 174 (1945)

けて BrO_3^- の三方錐型イオンを作る。この三方錐型イオンの向きが一方向きであるために、結晶は極性となる。 $\text{Br}-\text{O}=1.68(3)$, $\text{K}-\text{O}=2.71(3)$, $2.77(6)$ 。 RbBrO_3 , CsBrO_3 , TlBrO_3 , TlIO_3 が同形である (20—6 図)。

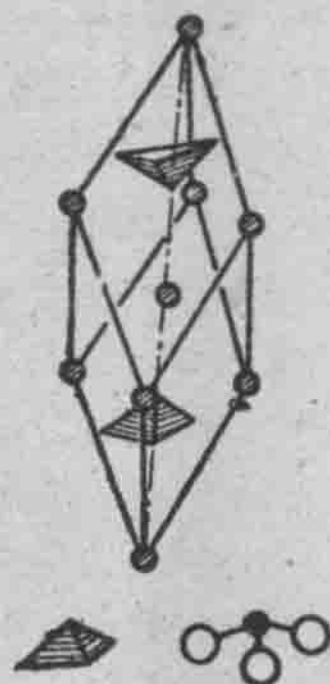


20—6 図 ABX_3 型構造の配位の比較
(a) CaCO_3 (方解石) (b) KIO_3 (灰チタン石型) (c) KBrO_3

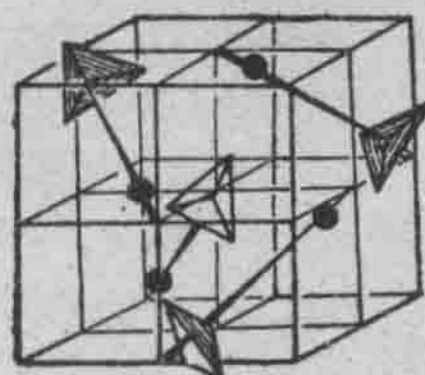
の操作で向き合い極性でなくなる。 NaCl 型を歪ませて導かれる。方解石型と比較し得る配列を 20—7 図に示す。 RbClO_3 , CsClO_3 が同形である。

NaClO_3 : T^4-P2_13 , $Z=4$, $a=6.555 \text{ kX}$ 。 KClO_3 におけるより、

Na^+ は小さいから、パッキングの余りよくない独特の構造をとる。 ClO_3 三方錐は平たく、 $\text{Cl}-\text{O}=1.48$, $\text{O}-\text{O}=2.38$, 3O 平面より Cl までの高さは $0.48 \text{ \AA}$ 。



20—7 図 KClO_3 結晶中の ClO_3 イオンの向き



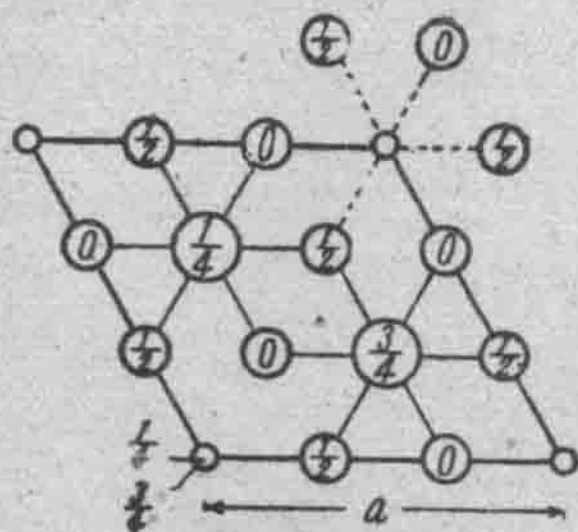
20—8 図 NaClO_3 の結晶構造

である。結晶は旋光能をもち、圧電気現象を示すことで知られている。 NaBrO_3 が同形である (20—8 図)。 LiClO_3 の構造がわかっていないから、塩素酸塩で、アルカリ金属イオンの大きさの変化と構造の関係を知らすることはできないが、ヨウ素酸塩についてはこれらと比較し得る。

CaIO_3 , RbIO_3 , KIO_3 は前述の灰チタン石構造をとる。

NaIO_3 : $V_h^{16}-Pbnm$, $Z=4$, $a=5.75 \text{ \AA}$, $b=6.37$, $c=8.11^{11)}$ 。この中に IO_3^- は正四面体の一頂点を欠いた三方錐型イオンとして存在する。歪んだ CsCl 型 (Cs に Na , Cl に IO_3) と見なし得る。 NH_4IO_3 もこれに近い構造をとる。

LiIO_3 : $D_{3h}^6-C6_32$, $Z=2$, $a=5.469 \text{ kX}$, $c=5.155$ 。 Li^+ は極めて小さいため、 O のパッキングに支配され、 IO_3^- イオンは再び認められなくなる (20—9 図)。 $\text{Li}-\text{O}=2.33(6)$, $\text{I}-\text{O}=2.23(6)$ 。



20—9 図 LiIO_3 の結晶構造, 大球 I, 中球 O, 小球 Li, c 面への投影

灰チタン石構造を基にしたの移行が二つの系列に分れるのを知ったが、これらの間にもまた近縁関係が見られる。 NaClO_3 を極めて過飽和な水溶液から析出させると菱面体の結晶が得られ、複屈折も NaNO_3 に似て著しい。又、 NaNO_3 は約 20% の NaClO_3 を含む混晶を作る。

ClO_3^- が平たい三方錐であり、電荷も NO_3^- に等しく、大きさも似ていることによるのであろう。 KClO_3 は単斜格子であるが、20—7 図に示すように、方解石型に似た配列をとる。 KNO_3 の高温型の三方変態は、 KClO_3 とともに似ているらしく、30% までも KNO_3 を含む KClO_3 の混晶が得られている。

RbNO_3 と CsNO_3 : 方解石型は $r_A/r_B < 0.67$, 霏石型は $0.80 > r_A/r_B > 0.67$ となっており、 RbNO_3 などはこの比が 0.80 以上であるから、別の構造をとる。室温型は偽六方格子であるが構造はまだわからない。しかし、 Rb や Cs は K より大きいイオンだから、おそらく 12 配位程度の O に囲まれているだろう。 RbNO_3 , CsNO_3 及び TlNO_3 の高温変態は CsCl 型 (NO_3^- が球状対称) をとり、最高温変態は KBrO_3 に似た菱面体格子をとる。 KNO_3 の高压変態もこの最高温変態と同形

*) I. Náray-Szabó & J. Neugebauer, *J. A. C. S.* 69 1280 (1947)

C. H. MacGillavry & C. L. Panthaleon van Eck, *Rec. trav. chim.* 62 729 (1943)

らしい。

NH_4NO_3 の変態：硝酸アンモニウムは多形で知られている。

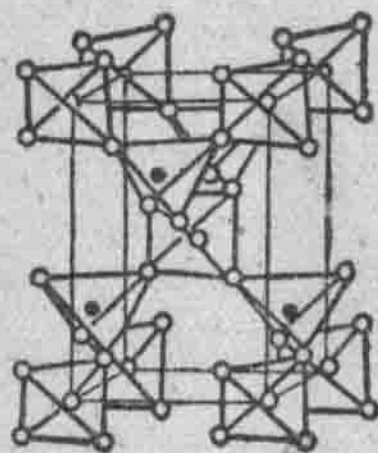
NH_4NO_3 -I ($125\sim 169^\circ\text{C}$) : $O_h^1-Pm\ 3m$, $Z=1$, $a=4.40\text{ kX}$ 。 RbNO_3 の立方変態と同じく CsCl 型である。

NH_4NO_3 -II ($84\sim 125^\circ\text{C}$) : 正方格子で $a=5.75\text{ kX}$, $c=5.00$, $Z=$ 構造は未確定。

NH_4NO_3 -III ($32\sim 84^\circ\text{C}$) : $V_h^{16}-Pbnm$, $Z=4$, $a=7.14\text{ A}$, $b=7.65$, $c=5.83$ 。¹⁾ KNO_3 と同じ空間群であるが同形ではない。これも NiAs 型を歪ませて導けるが, KNO_3 とは逆に, Ni に NH_4 , As に NO_3 の N をおく構造である。 $\text{NH}_4-\text{O}=2.7\sim 3.2\text{ A}$ 。この短い方は $\text{N}-\text{H}\cdots\cdots\text{O}$ の水素結合があると見られ, これが, K や Rb 塩と同形にならぬ理由であろう。

NH_4NO_3 -IV ($-18\sim 32^\circ\text{C}$) : $V_h^{13}-Pmmn$, $Z=2$, $a=5.75\text{ kX}$, $b=5.45$, $c=4.96$ 。II と IV は多分に関係があり, IV は CsCl 型の Cl^- を平たい NO_3^- におきかえ, NO_3^- 平面が c 面に平行になっているから, 立方体が平たく, 一方向におしつぶされた構造である。II は IV よりもパッキングがゆるいから NO_3^- がある程度, 動き得る構造となっているらしい。

NH_4NO_3 -V (-18°C 以下) : $a=5.75\text{ kX}$, $c=15.9$, $Z=6$ の六方格子で構造は未決定。なお, -60°C 以下にもう一つ変態があるといわれているが, X 線によつては認められないから NH_4^+ の動きによるものであろう。



20—10 図
 BPO_4 の結晶構造

20. 4 ABX_4 型の移行

ABX_4 型で $\text{A}=\text{B}$ の場合は AX_2 型の化合物であり, シリカ SiO_2 , ルチル TiO_2 などがある。 BPO_4 , BaSO_4 がシリカの変態の高温クリストバル石型 (I §11. 5 C) をとり (20—10 図), リン酸塩, ヒ酸塩とはいいい難いのは, ABX_4 型でも A と B の大きさが近い

1) T. H. Goodwin & J. Whetstone, *J. Chem. Soc.*, 1947 1455

めに AX_2 型をとる例である。 $AlPO_4$, $AlAsO_4$, $FePO_4$ が低温石英型をとり, $AlPO_4$ には, 鱗珪石, クリストバル石型変態もあることが知られた。¹⁾

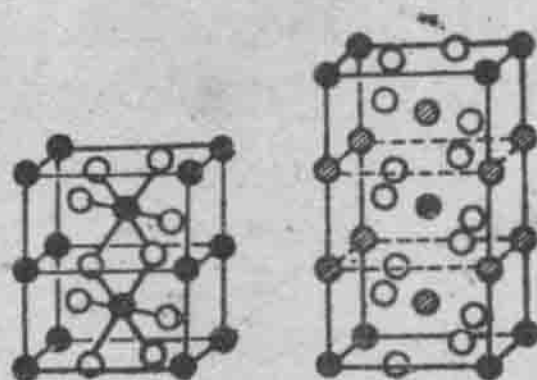
ルチル型をとる ABX_4 型化合物は多い。次のものは, A と B 原子がルチル型の Ti の位置に統計的な分布をしていて, 並んだ格子でない²⁾。

$CrNbO_4$	$CrTaO_4$	$CrSbO_4$	$AlSbO_4$
$FeNbO_4$	$FeTaO_4$	$FeSbO_4$	$GaSbO_4$
$RhNbO_4$	$RhTaO_4$	$RhSbO_4$	$RhVO_4$

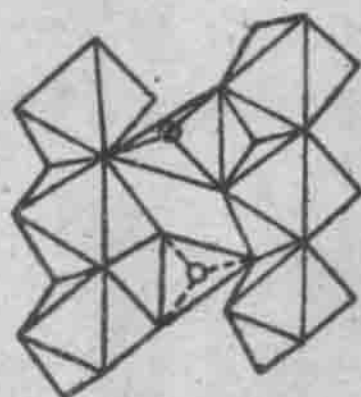
ルチルのほぼ 3 倍の c の長さの単位格子で, 金属原子の位置に規則性のある超格子の構造をとるもの, 即ち, 三重ルチル (trirutil) と呼ばれているものがある。次のものがこれに属する (20—11 図)。

$MgSb_2O_6$	$FeSb_2O_6$	$MgTa_2O_6$	$FeTa_2O_6$
$ZnSb_2O_6$	$CoSb_2O_6$		$CoTa_2O_6$
	$NiSb_2O_6$		$NiTa_2O_6$

化学組成では $(A, B)X_2$ の割合であるが ABX_4 型ではない。ルチル型に比べて Nb, Sb などが Fe などの 2 倍含まれる。この組成の相違が, 乱れた格子をとり得ない原因となっている。



20—11 図 ルチル(左)
と三重ルチル(右)の比較



20—12 図 $CrVO_4$ における O の共有関係

$CrVO_4$: $V^{17}_h - Cmc$, $Z=4$, (20—12 図)。ルチルと同じく CrO_6 の稜共有八面体が c 軸に平行に鎖状に連なる³⁾。これを VO_4^{3-} (ヴァナデ

1) H. Arnfelt, *Svensk. Kemi Tidskr.* 58 73 (1941)

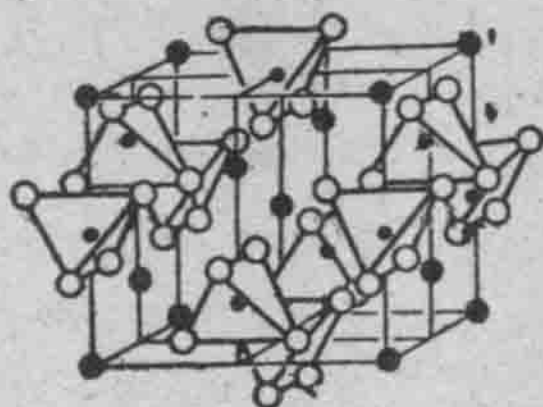
2) K. Brandt, *Arkiv Kemi. Min. Geol.*, 17 A No. 15 (1943)

3) *idem. ibid.* No. 6.

ン酸) イオンが束ねる。 Cr^{+3} と V^{+5} の大きさの相違が、乱れた格子とならない理由である。 CrVO_4 , NiCrO_4 , CoCrO_4 , CaCrO_4 , ZnCrO_4 , CdCrO_4 が同形である。

ZrSiO_4 (鋇物 ジルコン) ($D_{2h}^{19}-I4/amd$): この構造中に単独の SiO_4 群を含む。 Zr^{+4} と Si^{+4} の大きさの相違のため、4 配位と 8 配位の差を生ずる。 $\text{Si}-\text{O}=1.62 \text{ \AA}$ (4), $\text{Zr}-\text{O}=2.05 (4)$, $2.41 (4)$ (20—13 図)。

ZrSiO_4 , YPO_4 , YAsO_4 , YVO_4 が同形であり, KH_2PO_4 (§ 24. 4 D) がこの原理の構造をとる。ここにおいて、はっきりした島状格子, すなわち、基イオンが分化して来た例が現われた。これと配位数が同じで別の構造をとるものに、 CaWO_4 (灰重石) ($C_{2h}^6-I4_1/a$) がある。



20—13 図 ZrSiO_4 の結晶構造

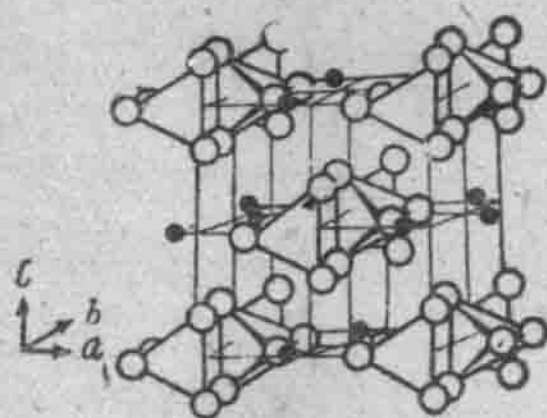
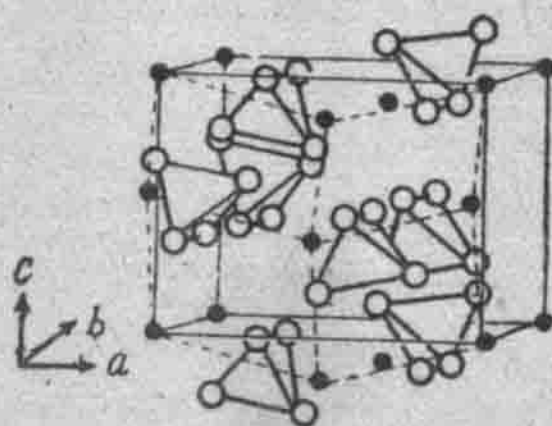
四面体型の WO_4 を含み, Ca は 8 O に囲まれる。 NaIO_4 , KIO_4 , CaMoO_4 , CaWO_4 , BaMoO_4 , BaWO_4 , PbMoO_4 , PbWO_4 , NaReO_4 , AgReO_4 , TlReO_4 (123°C 以上), BiAsO_4 が同形である。

CsIO_4 (高温型), CsReO_4 , TlReO_4 (室温型) は灰重石型の少し歪んだ構造 (V_h^{16}) をとる。 $\text{NH}_4\text{OsO}_3\text{N}$, RbOsO_3N , TlOsO_3N も CsReO_4 型であるが, OsO_3N イオンが四面体であっても, 対称が低いから, 空間群は V^4 となる¹⁾。 Ca^{2+} より小さい陽イオンのウォルフラム酸塩は, ABX_3 型の場合の霞石, 方解石のように別の構造となる。

MnWO_4 (マンガン重石) (C_{2h}^4-P2/c , $\beta \doteq 90^\circ$) がこれで, WO_4 群を含むが Mn は 6 O に囲まれる。 MgWO_4 , MnWO_4 , FeWO_4 , CoWO_4 , NiWO_4 , ZnWO_4 が同形である。

CaSO_4 (硬石膏) ($V_h^{17}-Cmmm$): ジルコン ZrSiO_4 におけるより r_A が r_B より大きくなるとこの構造になる。 NaCl 型の Na に Ca , Cl に SO_4 をおいて歪ませて導ける (20—14 図)。ジルコンからの歪みはわずかであるから正方格子に近い。 CaSO_4 $a=6.21 \text{ kX}$, $b=6.95$, $c=6.96$; NaClO_4 (低温型) $a=6.48$, $b=7.06$, $c=7.08$ 。

1) J. Beintema, Z. Krist. 97 300 (1937)

20—14 図 CaSO_4 の結晶構造20—15 図 BaSO_4 の結晶構造

BaSO_4 (重晶石) ($V_h^{18}-Pnma$): CaSO_4 におけるよりも r_A/r_B が大きくなるとこの型をとる。Ba は 12 O に囲まれる (20—15 図)。 SrSO_4 , PbSO_4 , KClO_4 , NH_4ClO_4 , RbClO_4 , CsClO_4 , TlClO_4 , KMnO_4 , 及び NH_4BF_4 や KBF_4 (低温型), RbBF_4 , CsBF_4 が同形である。 $\text{AgMnO}_4 (C_{2h}^6)$ はこの歪んだ構造をとる。

過塩素塩は高温で立方格子に転移する。

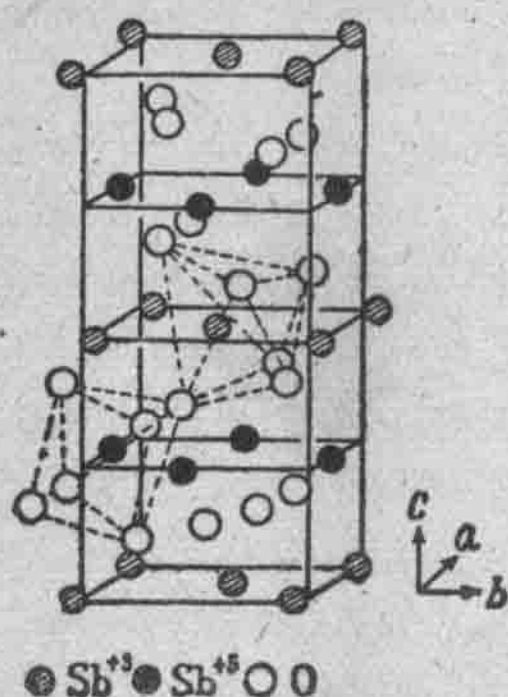
KClO_4 (高温型), T_d^2-F43m , $Z=2$ は NaCl 構造の Na に K, Cl に四面体型の ClO_4 をおいた構造である。この空間群であるから ClO_4^- イオンは球状対称をとるような乱れ方や廻転はしていない。

NaClO_4 (308°C 以上)	NH_4ClO_4 (240° 以上)
KClO_4 (299.5° ")	AgClO_4 (155° ")
RbClO_4 (279° ")	TlClO_4 (266° ")
CsClO_4 (219° ")	

+1 同志の過塩素酸塩は +2 の硫酸塩に比べると正負イオン間の結合が弱い。高温になると ClO_4 はある程度、動き得るようになり、パッキングの悪い立方格子をとる。陽イオンの大きいもの程、転移点が高いのもこの理由からうなづける。高温型の KBF_4 , NH_4BF_4 , NaBF_4 もこの構造をとる。

Sb_2O_4 : C_{2v}^9-Pna , $Z=4^{1)}$ 。これは $\text{Sb}^{+3}\text{Sb}^{+5}\text{O}_4$ と記すべき化合物で、ルチル型から移行したものと見てよく、イオン性が強い (20—16

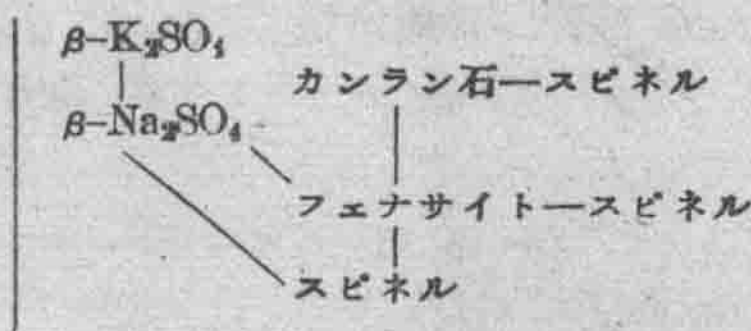
1) K. Dählström, Z. anorg. Chem., 239 57 (1938)



20—16 図 Sb_2O_4 の結晶構造

Goldschmidt のあげた移行法則を次に図示する。

↑
 r_A の増大
 A の分極能の減小
 温度の下降



r_B の増大
 B の分極能の減小 →
 温度の上昇

スピネル型に移るには A の分極能が増す、即ち、反分極 (contrapolarization) により、 BX_4 群の $B-X$ 間結合がゆるむと得られると指摘した。

Be_2SiO_4 (フェナサイト) ($C_{3i}^2-R\bar{3}$): SiO_4 群が独立している例にあげられるが、20—17 図に示すように、 SiO_4 と BeO_4 が O を共有し、 $\text{Si}-O=1.60 \text{ \AA}$ 、 $\text{Be}-O=1.65$ で、はっきり SiO_4 が認められない。しかし、同形の Zn_2SiO_4 では $\text{Zn}-O=1.92 \text{ \AA}$ となり SiO_4 群が独立す

図)。 SbTaO_4 が同形である。 Sb^{+3} も Sb^{+5} も 6 配位であるから、アンチモン酸塩とはいえない。

PbCrO_4 (紅鉛鉻) ($C_{2h}^5-P2_1/c$) の構造は精しくはわかっていないが、 BaSO_4 と同形にはならない。 CePO_4 、 $(\text{Ce}, \text{La})\text{PO}_4$ (モナズ石)、 LaPO_4 、 NdPO_4 、 BiPO_4 などがこれと同形である。¹⁾ (§ 23.3 B, § 33.1 参照)。

20. 5 A_2BX_4 型の移行

A_2BX_4 型の基本型はスピネル型の複酸化物であり、これに関して V. M.

1) S. von Glazcznski, Z. Krist. 101 1 (1939)