

無機化学Ia

2018年10月～2019年2月

11月30日 第7回

(前半授業最終回)

3. 無機物質の結晶構造と結合

中間試験

日時: 12月6日(木)2時間目

場所: 教育学部 大2講義室

注意: 欠席すると無機化学Iaの単位を取得できません。

中間試験とは別に、レポートを課しています。期限までに提出して下さい。学生ポータルに過去の中間試験問題やレポート課題をアップロードしてあるので参考にして下さい。

担当教員:

1回～8回

福井大学学術研究院工学系部門生物応用化学分野

前田史郎

E-mail: smaeda@u-fukui.ac.jp

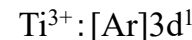
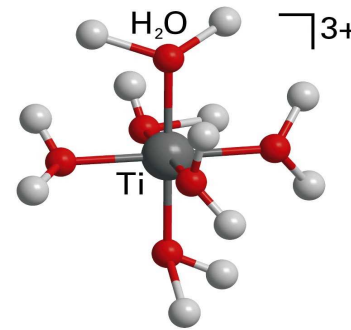
9回～16回

福井大学産学官連携本部

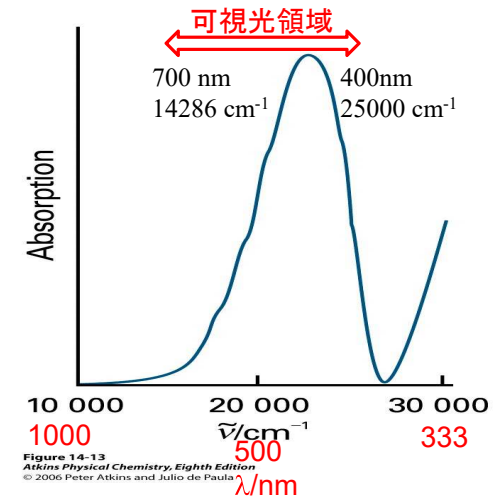
米沢 晋

教科書: 基礎無機化学 下井 守著、東京化学同人

11月22日

(1) $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ の構造を描き、水溶液が赤紫色に見える理由を説明せよ。

Ti^{3+} の基底電子配置は $3d^1$ なので T_{2g} に電子が1つ入っている。この電子が $d-d$ 遷移を起こす。



$[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ 水溶液の吸収スペクトル
500nm付近の緑色の光を吸収するので赤紫色に見える

1

2

(2) 乾燥剤として用いられる粒状のシリカゲルには、乾燥剤として機能するかどうか判断するために青色の粒が混じっていることがある。水分を吸収したかどうか、どのようにして知ることができるのか説明せよ。

シリカゲルは吸湿性があり、お菓子などの除湿剤として広く用いられている。しかし、シリカゲルは酸化ケイ素 SiO_2 から構成されており、水分を吸っても外観からは変化がないため吸湿したかどうか判断できない。そこで、シリカゲルを塩化コバルトの極めて薄い溶液で染めて青粒として混入している。水分の吸収割合によって色の変化があり、水の吸着能力があるかどうか判断できる。青粒がピンク色になれば水の吸着能力はなくなったと判断できる。



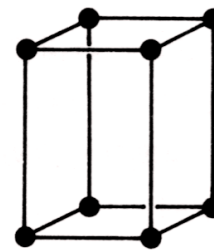
<http://www.paw.hi-ho.ne.jp/y-uryu/sil2.pdf>

3

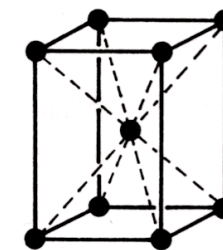
65

問題 右に示した面心正方格子は、なぜ14種類のブラヴェ格子のなかに含まれないのか？

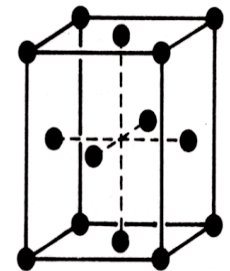
正方晶系 P, I

 $a=b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 

単純正方格子P



体心正方格子I

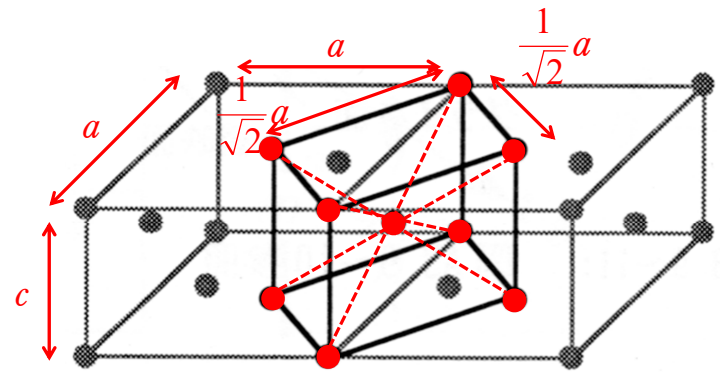


面心正方格子Fは
ブラヴェ格子に含まれないのか？

73

4

答 格子定数が a, a, c の面心立方格子は、格子定数が $\frac{1}{\sqrt{2}}a, \frac{1}{\sqrt{2}}a, c$ の体心立方格子と同じである。



このように、単位格子の取り方によって重複する場合がありますために7種類の結晶系すべてにP, I, F, Cの4種類があるわけではなく、合計14種類になっている。

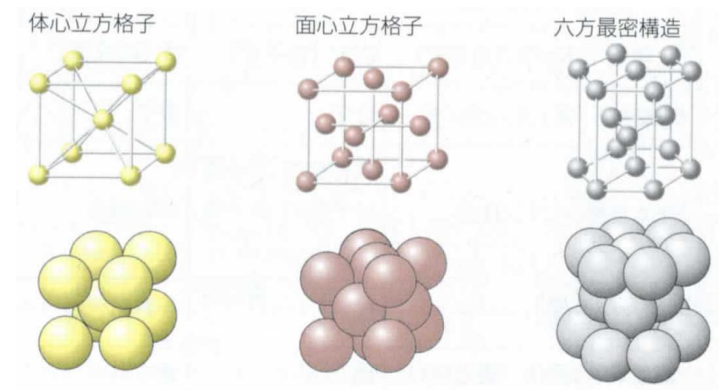
「物質の対称性と群論」今野豊彦著、共立出版(2001)

3・1・3 球の最密充填と体心立方格子

金属の結晶構造には、

- (1) 立方最密充填 (ccp : cubic close-packed) (面心立方格子と同じ)
- (2) 六方最密充填 (hcp : hexagonal close-packed)
- (3) 体心立方充填 (bcc : body centered packed)

などがある。



立方最密充填と六方最密充填

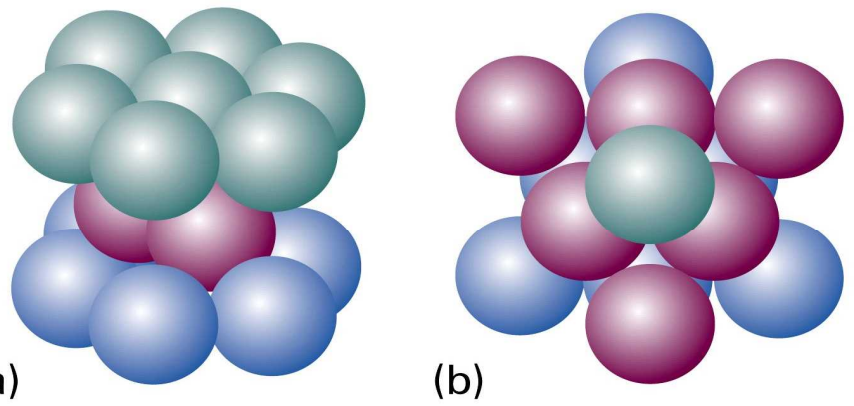


Figure 20-35
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

2種類の最密充填構造

(a) ABAパターン. 六方対称を持つ. ABAパターンを繰り返すと ABABABAB...の層構造ができる(六方最密充填, hcp).
(b) ABCパターン. 立方対称を持つ. ABCパターンを繰り返すと ABCABCABC...の層構造ができる(立方最密充填, ccp).

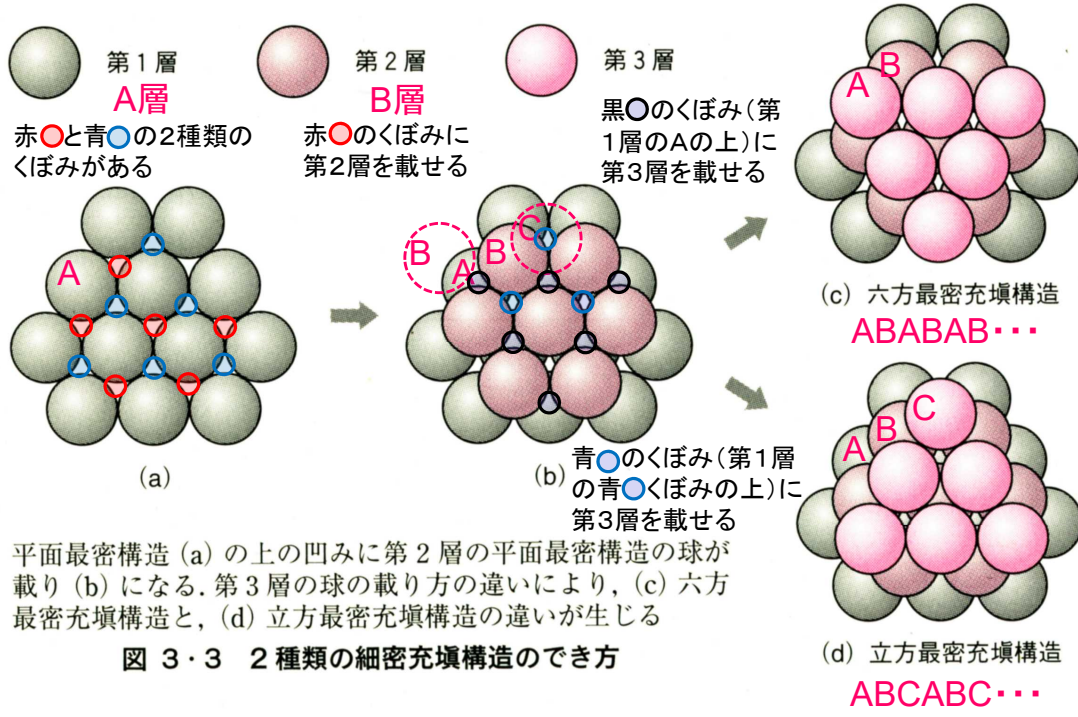
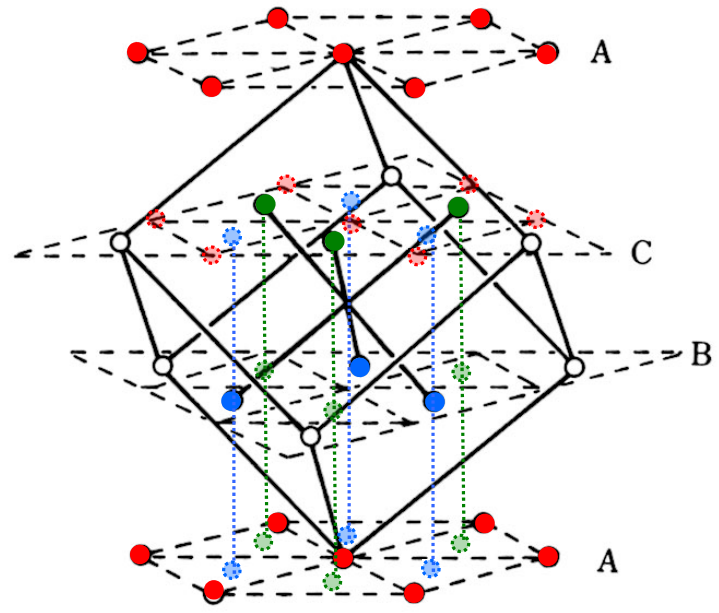
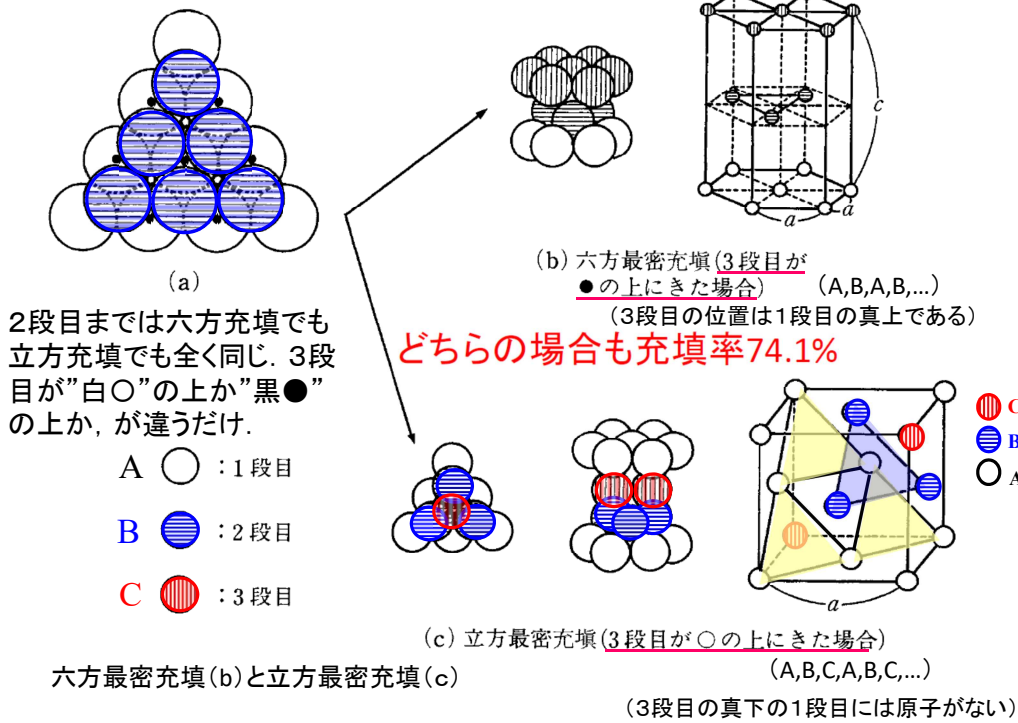


図 3・3 2種類の細密充填構造の作り方



A層の●と●の位置に2段目と、3段目の原子を積むと、A BCABC...の繰り返しである立方最密充填となる。

六方最密充填では、3段目の原子をA層の●と同じ●の位置に置くのでABAB...の繰り返しとなる。

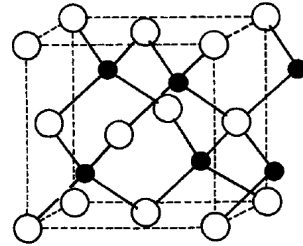
立方最密充填構造と面心立方格子

表 3・2 単一原子の充填

充填構造	空間充填率	配位数	具体例
立方最密充填(面心立方)	0.7405	12	Co, Ni, Cu, Ag, Au, Pb, Ne, Ar
六方最密充填	0.7405	12	Be, Mg, Sc, Y, Ti, Zr, Zn, Cd
体心立方	0.6802	8	Li, Na, K, V, Cr, Mo, W, Fe
単純立方	0.5236	6	Po, P (黒色リンの一形態)

3・1・4 二元化合物の構造

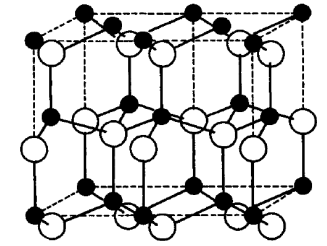
AB, AB₂型のような2種類の元素から成り立つ化合物は二元化合物(binary compound)とよばれる。



せん垂鉛砒(立方晶系ZnS)型

● : Zn ○ S

ZnとSがそれぞれ面心立方格子をとっている。Znが作る面心立方格子の中の8つの立方体のうち4つの中心にSが入っている。原子をすべてに代えるとダイヤモンド構造になる。



ウルツ砒(六方晶系ZnS)型

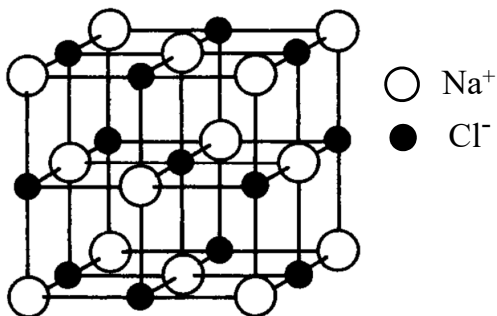
● : Zn ○ S

ZnとSがそれぞれ六方最密格子をとっている。Znが作る六方最密格子のz方向に3/8ずれた位置にSが入っている。

NaCl: 塩化ナトリウム型構造

クーロン力には方向性がないので、Cl⁻はNa⁺のまわりあらゆる方向から集まってイオン結晶を形成する。反対符号のイオンに囲まれている数を配位数という。

Na⁺とCl⁻は、それぞれ**6配位**をとり、面心立方格子を形成する。



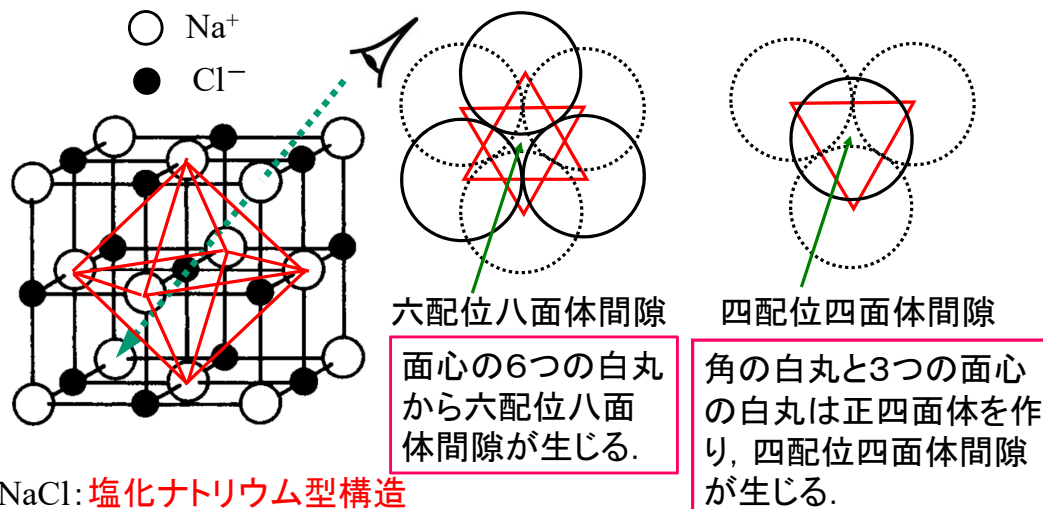
NaClという分子は気体状態など特別な場合を除いて存在しない。NaClは分子式ではなく、**組成式**という。

NaCl: 塩化ナトリウム型構造

NaとClはそれぞれ**面心立方格子**を形成する。

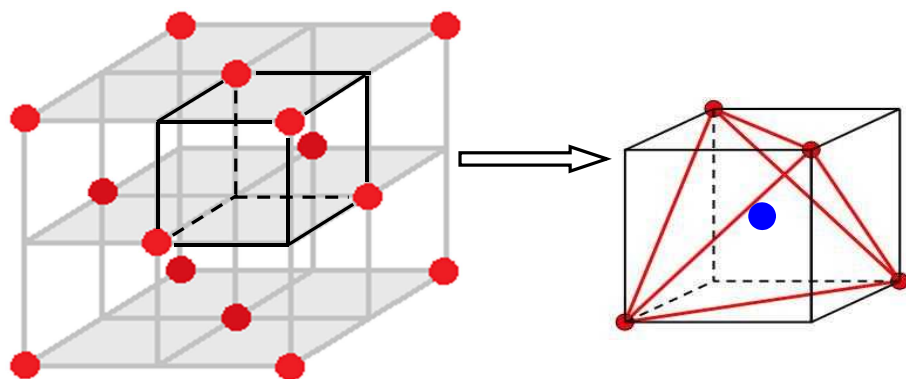
Na⁺とCl⁻は、それぞれ**6配位**をとり、面心立方格子を形成する。

下図で、Cl⁻は正八面体を構成しているNa⁺の中心に存在する。Na⁺の位置は八面体空隙(間隙)、八面体サイトなどと呼ばれている。



NaCl: 塩化ナトリウム型構造

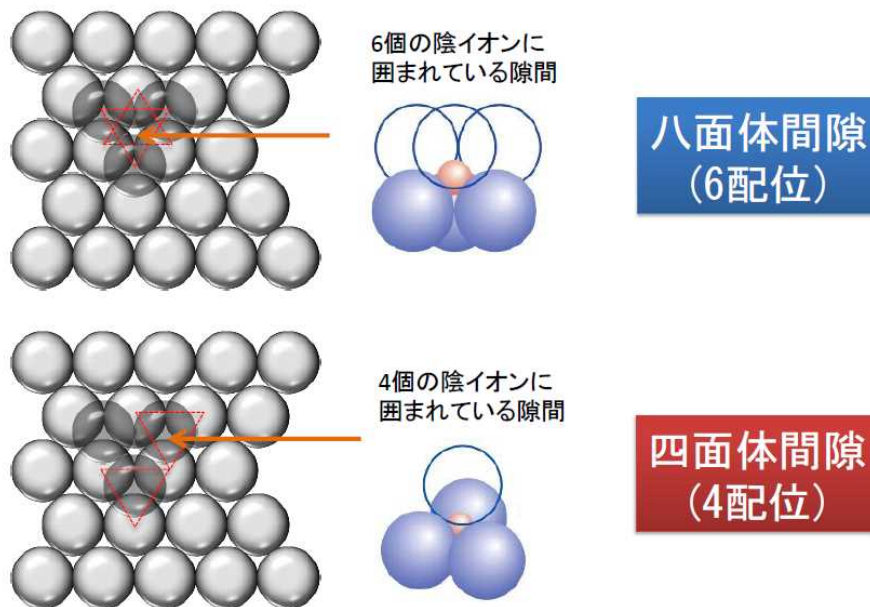
NaとClはそれぞれ**面心立方格子**を形成する。



面心立方格子の単位格子は8個の立方体に分けることができる。それぞれの立方体の4つの頂点にある格子点(●)は正四面体を形成している。この正四面体の中心に別の原子(●)が入ると、四面体4配位となる。

この正四面体の中心にできる「すきま」を正四面体間隙という。

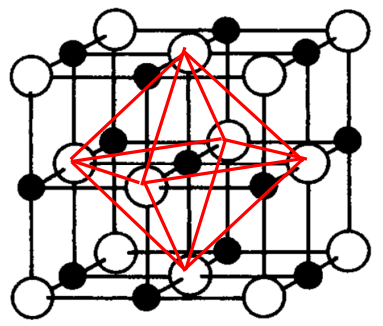
隙間が2種類



四配位四面体間隙と六配位八面体間隙のどちらに、他方のイオンが入るかで構造が変わる。

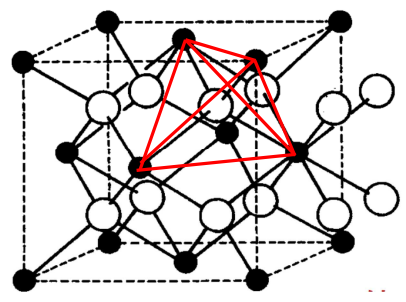
一方のイオンを作る立方最密格子(面心立方格子)の間隙に他方のイオンが入る場合。

(1) 六配位八面体間隙に入る
塩化ナトリウム型構造



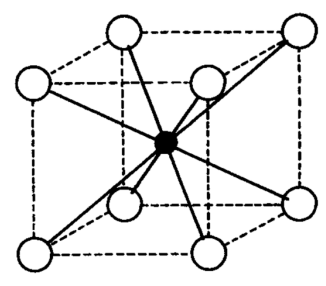
●: Na(6配位) ○: Cl(6配位)

(2) 四配位四面体間隙に入る
蛍石(フッ化カルシウム)(CaF₂)型構造

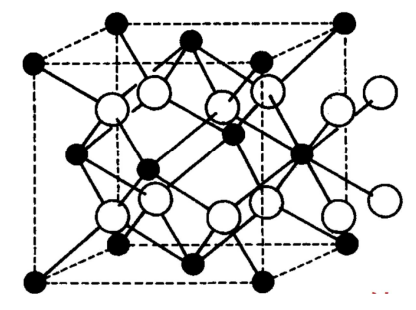


●: Ca(8配位) ○: F(4配位)

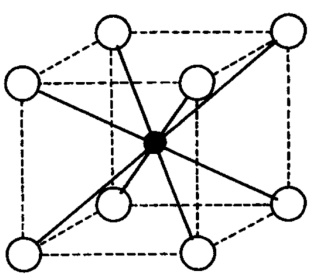
塩化セシウム(CsCl)型とフッ化カルシウム(CaF₂)型構造



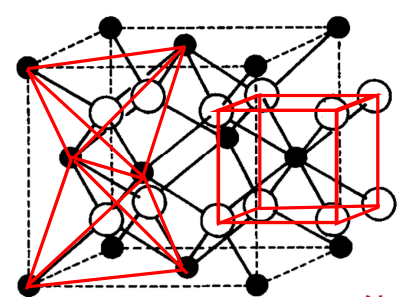
塩化セシウム(CsCl)型
●: Cs(8配位) ○: Cl(8配位)
CsとClはそれぞれ8配位をとり、単純立方格子を形成する。



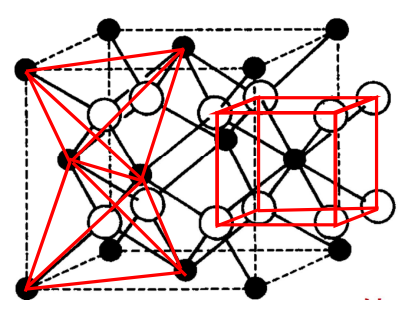
フッ化カルシウム(CaF₂)型
●: Ca(8配位) ○: F(4配位)
Caは8配位であり面心立方格子を形成する。Fは、その中でできる8個の立方体の中心にあり正四面体4配位である。



塩化セシウム(CsCl)型
●: Cs(8配位) ○: Cl(8配位)
CsとClはそれぞれ8配位をとり、単純立方格子を形成する。

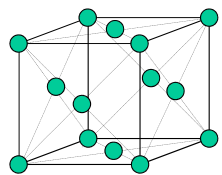


フッ化カルシウム(CaF₂)型
●: Ca(8配位) ○: F(4配位)
Caは8配位であり面心立方格子を形成する。Fは、その中でできる8個の立方体の中心にあり正四面体4配位である。



フッ化カルシウム(CaF₂)型
●: Ca(8配位) ○: F(4配位)

- (1) CaはFが作る単純立方格子の1/2の中にあり面心立方格子を形成する。
- (2) Caは8配位である。
- (3) Fは、Caが作る面心立方格子の中でできる8個の立方体全部の中心にあり単純立方格子を形成する。
- (4) Fは正四面体4配位である。



立方最密充填(ccp)
(面心立方胞)の単位胞。
螢石型構造のCa、閃亜鉛型構造のSは立方最密充填構造である。

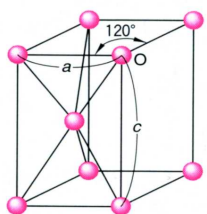
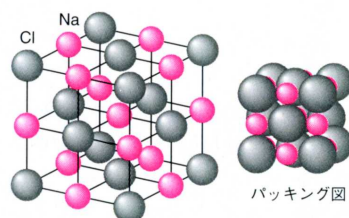
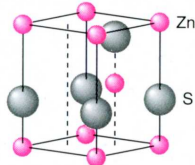


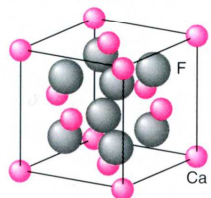
図3・4 六方最密充填(hcp)の単位胞。ウルツ鉱型構造は六方晶系である。



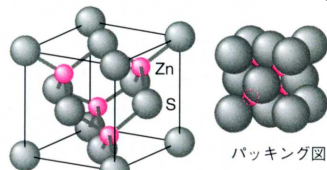
(a) 岩塩型構造



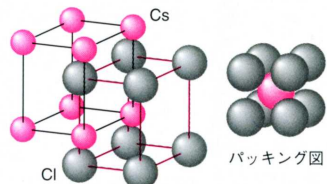
(c) ウルツ鉱型構造



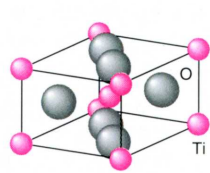
(e) 螢石型構造



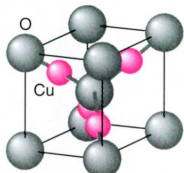
(b) 閃亜鉛型構造



(d) 塩化セシウム型構造

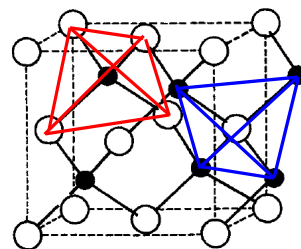


(f) ルチル(金紅石)型構造



(g) 赤銅型構造

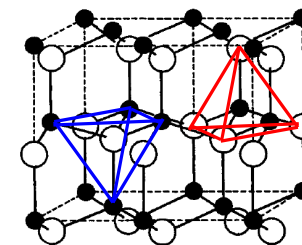
図3・5 二元化合物の結晶構造



せん亜鉛砒(立方晶系ZnS)型

● : Zn(四配位) ○ : S(四配位)

ZnとSがそれぞれ面心立方格子をとっている。Sが作る面心立方格子を対角線方向に1/4だけずれた位置にZnがある。その結果、Sが作る面心立方格子の中の8つの立方体のうち4つの中心にSが入っている。ZnとSともに、他方の作る正四面体の中心にある。



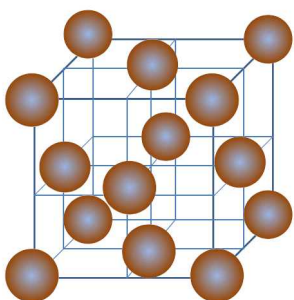
ウルツ砒(六方晶系ZnS)型

● : Zn(四配位) ○ : S(四配位)

ZnとSがそれぞれ六方最密格子をとっている。Znが作る六方最密格子のz方向に3/8ずれた位置にSがある。ZnとSともに、他方の作る正四面体の中心にある。

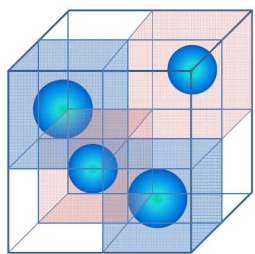
せん亜鉛砒(立方晶系ZnS)型

ZnとSがそれぞれ面心立方格子をとっている。Znが作る面心立方格子の中の8つの立方体のうち4つの中心にSが入っている。



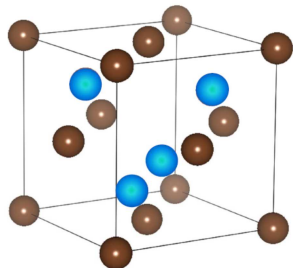
Znが作る面心立方格子

+



8つの立方体のうち4つの中心にS原子が入る。

=

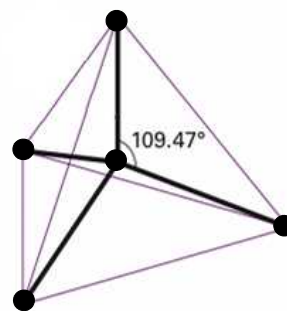


せん亜鉛砒(立方晶系ZnS)型

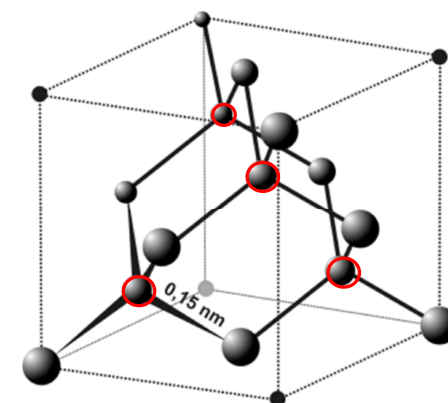
全ての原子が同一原子の場合、ダイヤモンド型構造

ダイヤモンド型構造

ダイヤモンドでは、結合を4つ持ったテトラポッド型の炭素原子どうしが共有結合で結合し、立体的な網目構造を作っている。炭素原子はsp³混成状態を取っている。その他に、Si、Geもダイヤモンド型構造を取る。



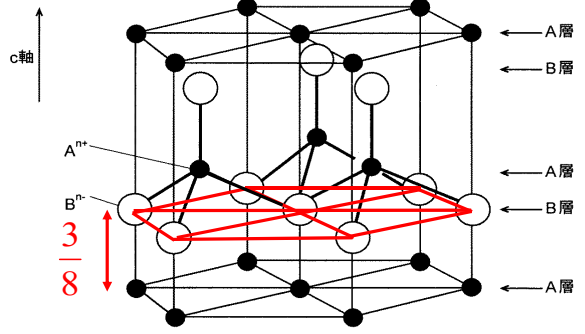
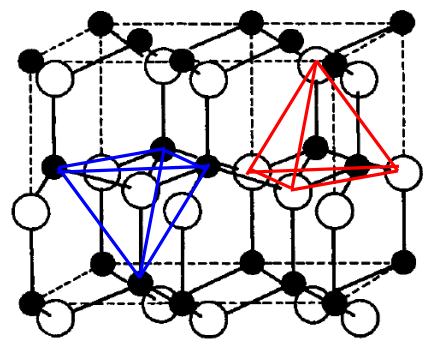
炭素原子の正四面体構造



ダイヤモンド型構造

面心立方格子の中に4つの原子○が含まれている。

六方晶系ZnS

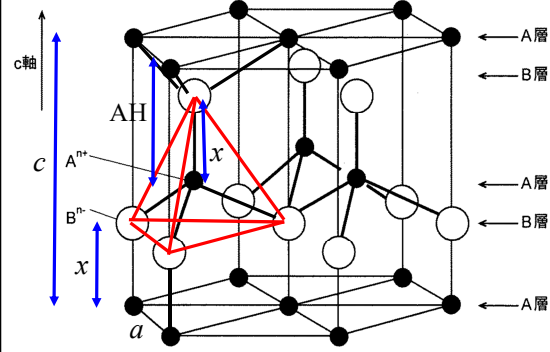


ウルツ砒(六方晶系ZnS)型

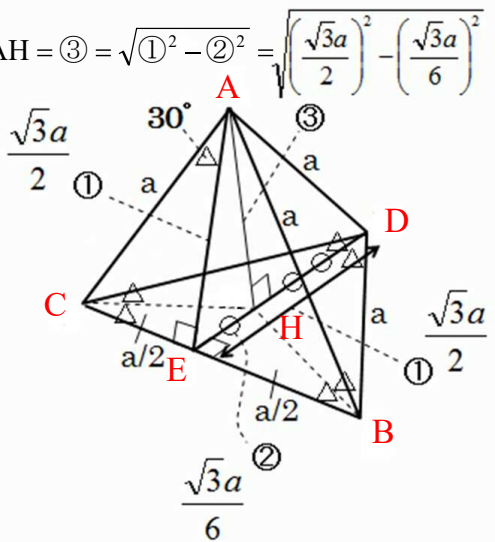
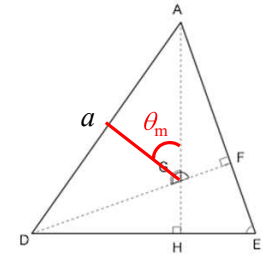
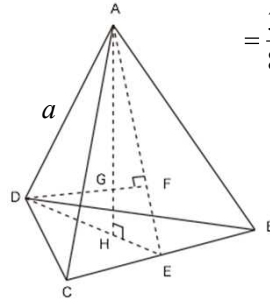
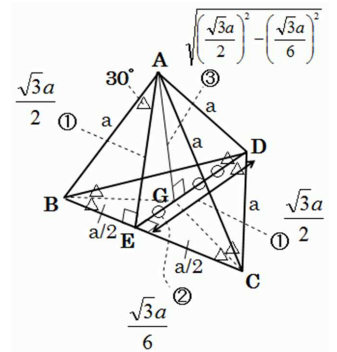
● : Zn ○ : S

ZnとSがそれぞれ六方最密格子をとっている。Znが作る六方最密格子のz方向に3/8ずれた位置にSが入っている。ZnはSが作る正四面体、SはZnが作る正四面体の中心にある。

A層(●)とB層(○)は、それぞれ六方最密充填構造をとっており、z方向に3/8ずれている

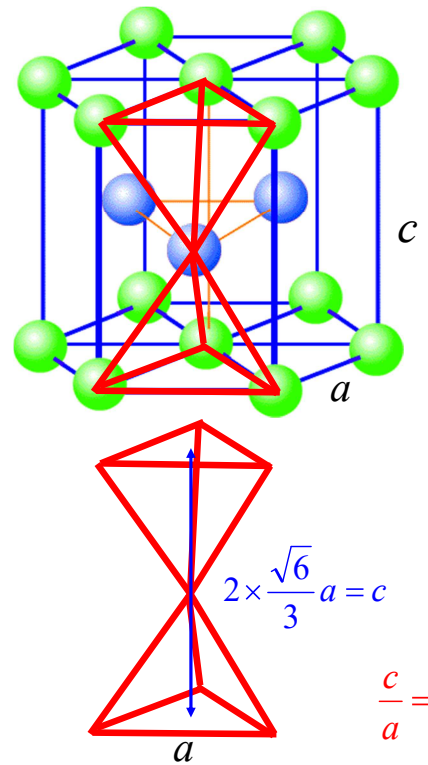
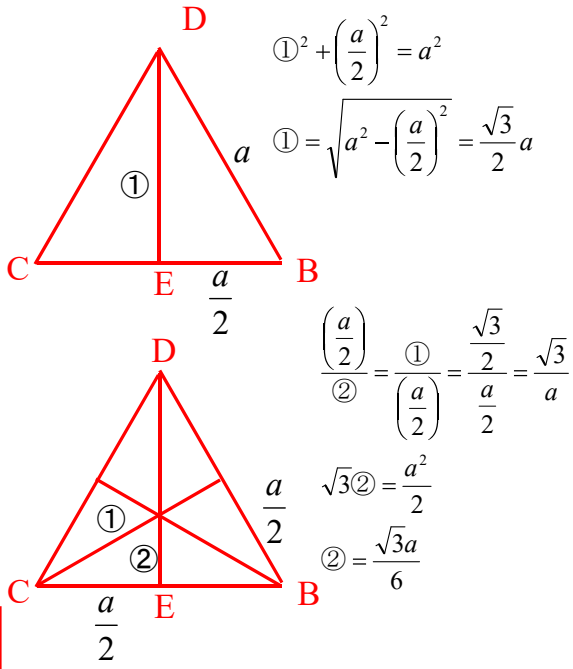


正四面体の一辺を a とすると、
 高さ $AH = \frac{\sqrt{6}}{3}a$ である。
 $\theta_m = 54.7^\circ$
 $\cos \theta_m = 1/\sqrt{3}, \sin \theta_m = \sqrt{2}/\sqrt{3}$
 $\sin \theta_m = a/2/AG$
 $AG = a/2/\sin \theta_m = (\sqrt{6}/4)a$
 $x/c = AG/2AH = (\sqrt{6}/4)a/2 \times (\sqrt{6}/3)a = \frac{3}{8}$



<http://sansuu.noblog.net/blog/e/10762522.html>

正四面体の一辺を a とすると、
 高さ $AH = \frac{\sqrt{6}}{3}a$ である。



正四面体の一辺を a とすると、
 高さ $AH = \frac{\sqrt{6}}{3}a$ である。

六方最密充填格子の c と a の比は
 $c/a = 1.633$ である。

$\frac{c}{a} = 2 \times \frac{\sqrt{6}}{3} = 1.633$

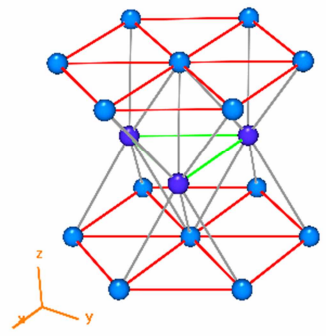
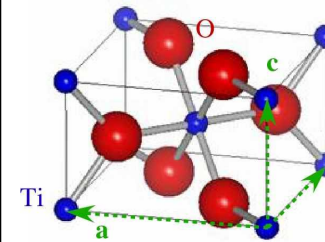


表 3・3 AB_n 結晶の構造

n	結晶構造	A の配位	B の配位	具体例
1	CsCl 型	立方体 8 配位	立方体 8 配位	CsCl, CsBr, CsI, NH ₄ Cl, TlCl, TlBr
1	岩塩型	八面体 6 配位	八面体 6 配位	LiF, NaCl, KI, AgCl, NaH, MgO, CaS
1	閃亜鉛鉱型	四面体 4 配位	四面体 4 配位	ZnS, BeS, HgS, AgI, CuBr
1	ウルツ鉱型	四面体 4 配位	四面体 4 配位	ZnS, CdS, AlN
2	蛍石型	立方体 8 配位	四面体 4 配位	CaF ₂ , K ₂ O, Na ₂ O, K ₂ S, Na ₂ S
2	ルチル型	八面体 6 配位	三角形 3 配位	TiO ₂ , SnO ₂ , CoF ₂ , MgF ₂
2	赤銅鉱型	四面体 4 配位	直線形 2 配位	Cu ₂ O, Ag ₂ O, Pb ₂ O

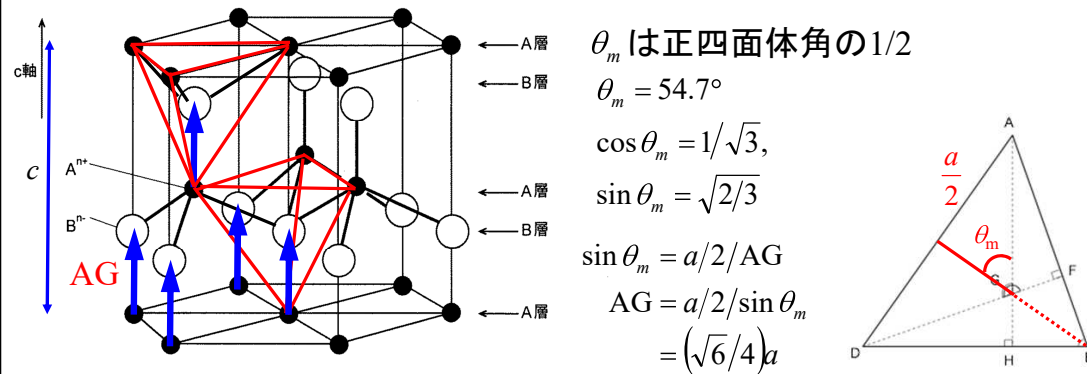


ルチル型構造

空間群は単純正方格子であり、単純正方単位胞内の原子は、
 Ti: (0, 0, 0), (1/2, 1/2, 1/2)
 O: (x, x, 0), (1-x, 1-x, 0), (1/2+x, 1/2-x, 1/2), (1/2-x, 1/2+x, 1/2)
 ここで、x = 0.31
 に位置する。

http://bb.phys.se.tmu.ac.jp/~bb/pukiwiki/index.php?Neutron_xray_2%2Ftio2

30



B層はA層よりもAGだけ上にある。

$c = \frac{2\sqrt{6}}{3}a$ であるから、

$$\frac{AG}{c} = \frac{\sqrt{6}}{4}a / \frac{2\sqrt{6}}{3}a = \frac{3}{8}$$

ウルツ鉱型構造のB層はA層から $\frac{3}{8}$ ずれた位置にある。

Gは正四面体の中心

表 3・6 ハロゲン化アルカリの原子間距離 [単位: Å]

	Li	Δ	Na	Δ	K	Δ	Rb	Δ	Cs
F	2.01	0.30	2.31	0.35	2.66	0.16	2.82	0.18	3.00
Δ	0.56		0.50		0.48		0.45		0.56
Cl	2.57	0.24	2.81	0.33	3.14	0.13	3.27	0.29	3.56
Δ	0.18		0.17		0.15		0.16		0.15
Br	2.75	0.23	2.98	0.31	3.29	0.14	3.43	0.28	3.71
Δ	0.25		0.25		0.24		0.23		0.24
I	3.00	0.23	3.23	0.30	3.53	0.13	3.66	0.29	3.95

表3・6はハロゲン化アルカリの原子間距離をイオンの組み合わせで示したものである。隣りあうイオンの間での原子間距離の差 Δ も合わせて示している。対イオンを一定にして Δ を比べるとほぼ一致している。これはそれぞれのイオンに特有の半径があり、その和でイオン間の距離が決まってくると考えてよいことを意味する。

NaXとKXの原子間距離の差は、Xが違って、ほぼ0.32と一定の値である(Xはハロゲンを示す)。

3・2 イオン結合

イオン結晶では、イオン間の静電相互作用(クーロン力)によって、結びつけられている。結晶構造はイオンの電荷、半径比(陽イオン半径/陰イオン半径)、イオン結合の共有性などできる。半径比によって、配位数が限定されるので、取り得る結晶構造が異なる。

陽イオンは陰イオンに、また陰イオンは陽イオンに取り囲まれるような配置をとり、かつ最も密に詰まろうとする傾向にある。一般に陰イオンのイオン半径は陽イオンの半径よりも大きい。このためイオン結晶の構造は密に詰まった陰イオンの間隙に陽イオンが入りこんだような構造をしていることが多い。

表 3・7 代表的なイオンの半径(ポーリング) [単位: Å]

Li ⁺	0.60	Be ²⁺	0.31	B ³⁺	0.20	N ³⁻	1.71	O ²⁻	1.40	F ⁻	1.36
Na ⁺	0.95	Mg ²⁺	0.65	Al ³⁺	0.50	P ³⁻	1.21	S ²⁻	1.84	Cl ⁻	1.81
K ⁺	1.33	Ca ²⁺	0.99	Ga ³⁺	0.62	As ³⁻	2.22	Se ²⁻	1.98	Br ⁻	1.95
Rb ⁺	1.48	Sr ²⁺	1.13	In ³⁺	0.81	Sb ³⁻	2.45	Te ²⁻	2.21	I ⁻	2.16
Cs ⁺	1.69	Ba ²⁺	1.35	Tl ³⁺	0.95						

同一周期の陽イオンは等しい数の電子を持っているが、イオンの価数が大きくなるにしたがい、半径は小さくなる。これは原子核の陽電荷が大きくなることで説明できる。陰イオンでも同じ傾向が見られる。周期表の右に行くにしたがい、また同族の等しい価数のイオンでは周期表の下に行くにしたがい、半径が大きくなる。

33

ある結晶構造をとるのに必要な最小のイオン半径比があり、下の表に示した値を持っている。イオン半径比と相互の配位数の関係は、次のようにまとめられる。

配位数	4配位	6配位	8配位
結晶構造例	閃亜鉛鉱型	NaCl型	CsCl型
最小半径比	0.225	0.414	0.732

ZnSは半径比0.40, NaClは0.56, CsClは0.93である。陽イオンの半径が大きくなると、半径比の値は大きくなる。

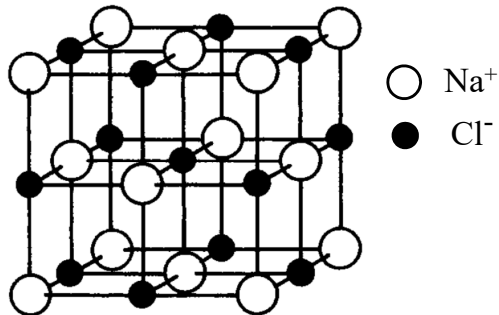
○イオン結晶の配位数と結晶構造

86

(1) 6配位: 塩化ナトリウム型構造

クーロン力には方向性がないので、Cl⁻はNa⁺のまわりあらゆる方向から集まってイオン結晶を形成する。反対符号のイオンに囲まれている数を配位数という。

Na⁺とCl⁻は、それぞれ**6配位**をとり、面心立方格子を形成する。

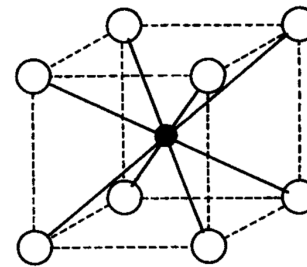


NaCl: 塩化ナトリウム型構造

35

(2) 8配位: 塩化セシウム型構造, 8配位と4配位: フッ化カルシウム型構造

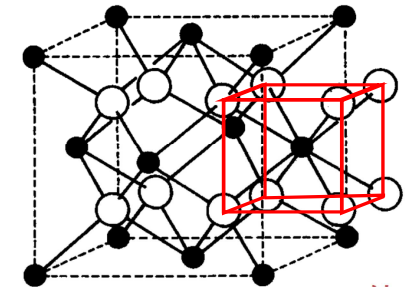
86



塩化セシウム(CsCl)型

●: Cs(8配位) ○: Cl(8配位)

CsとClはそれぞれ**8配位**をとり、**単純立方格子**を形成する。

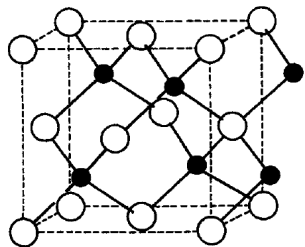
フッ化カルシウム(CaF₂)型

●: Ca(8配位) ○: F(4配位)

Caは**8配位**であり面心立方格子を形成する。Fは、その中でできる8個の立方体の中心にあり**正四面体4配位**である。

36

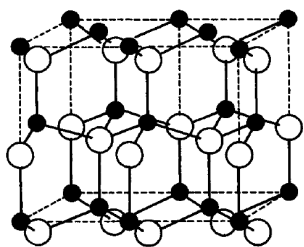
(3) 4配位: せん亜鉛砒型構造, ウルツ砒型構造



せん亜鉛砒(立方晶系ZnS)型

● : Zn (4配位) ○ : S (4配位)

ZnとSがそれぞれ面心立方格子をとっている。Sが作る面心立方格子を対角線方向に1/4だけずれた位置にZnがある。その結果、Sが作る面心立方格子の中の8つの立方体のうち4つの中心にSが入っている。ZnとSともに、他方の作る正四面体の中心にあるので4配位である。



ウルツ砒(六方晶系ZnS)型

● : Zn (4配位) ○ : S (4配位)

ZnとSがそれぞれ六方最密格子をとっている。Znが作る六方最密格子のz方向に3/8ずれた位置にSがある。ZnとSともに、他方の作る正四面体の中心にあり、4配位である。

37

86

3・2・4 イオン結晶の構造とイオン半径比

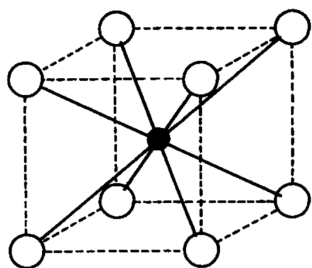
86

球を積み重ねて(NaClやMgOなどの)単原子イオンの化合物の結晶をつくるときは、イオンの半径が異なることと(一般にカチオンの方がアニオンより小さい)、電荷が異なるということを考慮に入れることが不可欠である。

イオンの配位数とは、反対の電荷を持つ最近接イオンの数である。構造自体の特徴は、(n+, n-)配位を持っているとして表される。

偶然に両イオンが同じサイズをもっていたとしても、単位胞が電気的に中性であることが保証されていなければならないために、12配位の最密充填構造を実現することは不可能である。この結果、イオン性固体は一般に金属より密度が小さくなる。

実現可能な充填率最大の構造は、(8, 8)配位の塩化セシウム構造である。1個の電荷をもつイオンが立方単位胞の中心にあり、頂点に8個の対イオンがある。この構造をとるものには、CsCl自身や、CaS, CsCN, CuZnがある。



塩化セシウム(CsCl)型

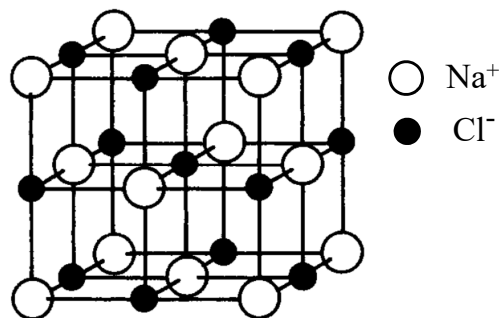
● : Cs(8配位) ○ : Cl(8配位)

CsとClはそれぞれ8配位をとり、単純立方格子を形成する。

86

イオンの半径の違いがCsClの場合よりも大きいときは、8配位の充填でさえ実現できない。よく見られる構造は、NaClで代表される(6, 6)配位の岩塩構造である。岩塩構造は、カチオンからなる立方F(fcc)の配列を少し広げて、アニオンからなる同様の配列との二つを互いに貫入し合ったかたちにしたものと見ることができる。この構造をとるものには、NaClのほか、KBr, AgCl, MgOなどを含むMX型の化合物がある。

86



NaCl: 塩化ナトリウム型構造

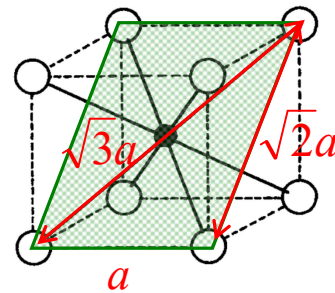
イオン結晶構造の配位数と最小(限界)半径比

ある結晶構造をとるのに必要な最小のイオン半径比があり、下の表に示した値を持っている。イオン半径比と相互の配位数の関係は、次のようにまとめられる。

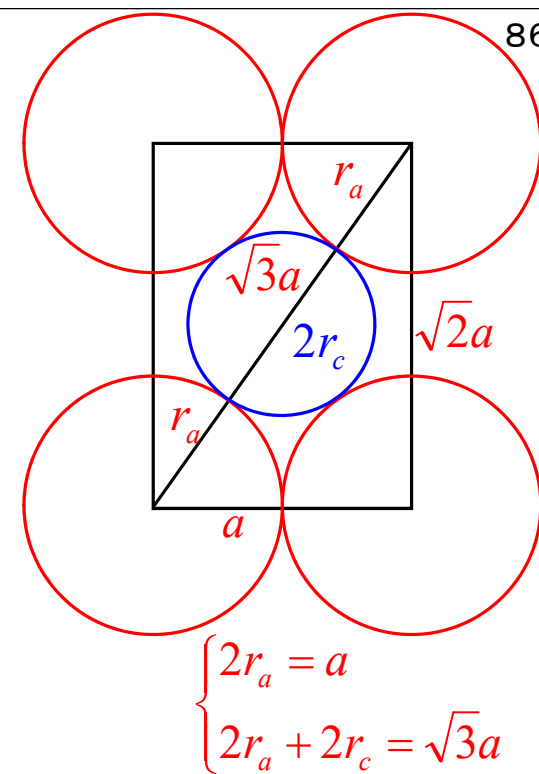
配位数	4配位	6配位	8配位
結晶構造例	閃亜鉛鉱型	NaCl型	CsCl型
最小半径比	0.225	0.414	0.732

ZnSは半径比0.40, NaClは0.56, CsClは0.93である。陽イオンの半径が大きくなると、半径比の値は大きくなる。

(1) 8配位CsCl型



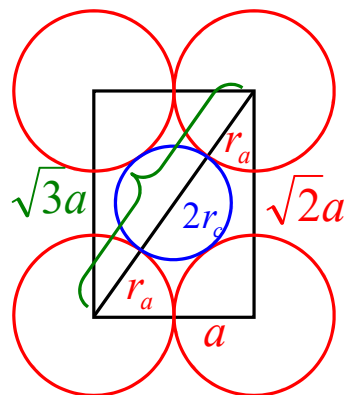
同じ原子9個から構成される体心立方格子ではなく、8個のアニオンと1個のカチオンから構成される塩化セシウム型構造である。緑色で網掛けした部分の拡大図を右に示す。 r_a はアニオン半径, r_c はカチオン半径, a は格子定数である。



$$\begin{cases} 2r_a = a & \text{①} \\ 2r_a + 2r_c = \sqrt{3}a & \text{②} \end{cases}$$

①を②に代入する。

$$\begin{aligned} a + 2r_c &= \sqrt{3}a \\ 2r_c &= (\sqrt{3} - 1)a \\ \therefore \frac{r_c}{r_a} &= \frac{2(\sqrt{3} - 1)a}{a \cdot 2} \\ &= \sqrt{3} - 1 \\ &= 0.732 \end{aligned}$$

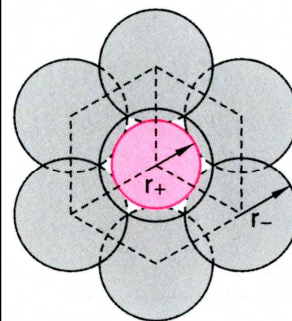


塩化セシウム型構造の格子定数と原子半径の関係

$$\frac{r_c}{r_a} = 0.732$$

(2) 6配位NaCl型

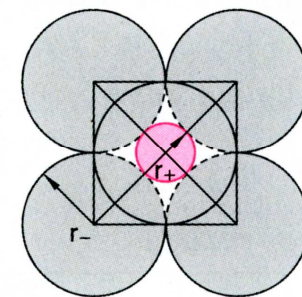
$$\frac{r_c}{r_a} = 0.414$$



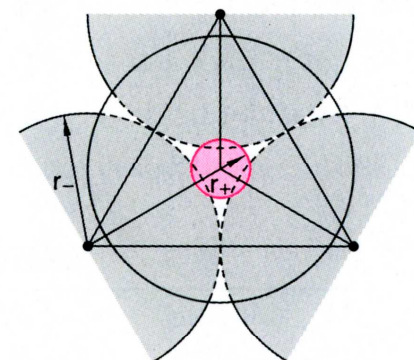
$r_+/r_- = 0.732$
正六面体 8配位

(3) 4配位閃亜鉛鉱型(立方晶系ZnS)型

$$\frac{r_c}{r_a} = 0.225$$



$r_+/r_- = 0.414$
正八面体 6配位



$r_+/r_- = 0.225$
正四面体 4配位

図 3・9 限界球の半径比 (r_+/r_-)

THE PRINCIPLES DETERMINING THE STRUCTURE OF COMPLEX IONIC CRYSTALS

BY LINUS PAULING

RECEIVED SEPTEMBER 5, 1928 PUBLISHED APRIL 5, 1929

1. The Relative Stability of Alternative Structures of Ionic Crystals.—

The elucidation of the factors determining the relative stability of alternative crystalline structures of a substance would be of the greatest significance in the development of the theory of the solid state. Why, for example, do some of the alkali halides crystallize with the sodium chloride structure and some with the cesium chloride structure? Why does titanium dioxide under different conditions assume the different structures of rutile, brookite and anatase? Why does aluminum fluosilicate, $Al_2SiO_5F_3$, crystallize with the structure of topaz and not with some other structure? These questions are answered formally by the statement that in each case the structure with the minimum free energy is stable. This answer, however, is not satisfying; what is desired in our atomistic and quantum theoretical era is the explanation of this minimum free energy in terms of atoms or ions and their properties.

Efforts to provide such a treatment for simple alternative structures, such as the sodium chloride and cesium chloride structures and the fluoride and rutile structures, have been made with the aid of the Born potential expression and modifications of it. Assuming that all ions repel each

“複雑なイオン結晶の構造を決定する原理”

カリフォルニア工科大学

ライナス・ポーリング

受付: 1928年9月5日

発行: 1929年4月5日

なぜ、フッ化ケイ酸アルミニウム、 $Al_2SiO_5F_3$ は他の構造ではなく、トパーズの構造で結晶化するのか？ **自由エネルギーが最小となる構造が安定であると答えられてきたが満足のかく答えではない。** 原子および量子理論の時代にあって望まれているのは、**原子またはイオンとそれらの性質に基づいて、この自由エネルギー最小値を説明することである。**

表1. 半径比と配位数

TABLE I			
RADIUS RATIOS AND COÖRDINATION NUMBERS			
Polyhedron		Coördination number	Minimum radius ratio
Tetrahedron	正四面体	4	$\sqrt{3}/\sqrt{2} - 1 = 0.225$
Octahedron	正八面体	6	$\sqrt{2} - 1 = 0.414$
Cube	立方体	8	$\sqrt{3} - 1 = 0.732$

Linus Pauling, “The Principles Determining the Structure of Complex Ionic Crystals”, *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 1010-1026. (アメリカ化学会誌)



The Nobel Prize in Chemistry 1954

The Nobel Peace Prize 1962

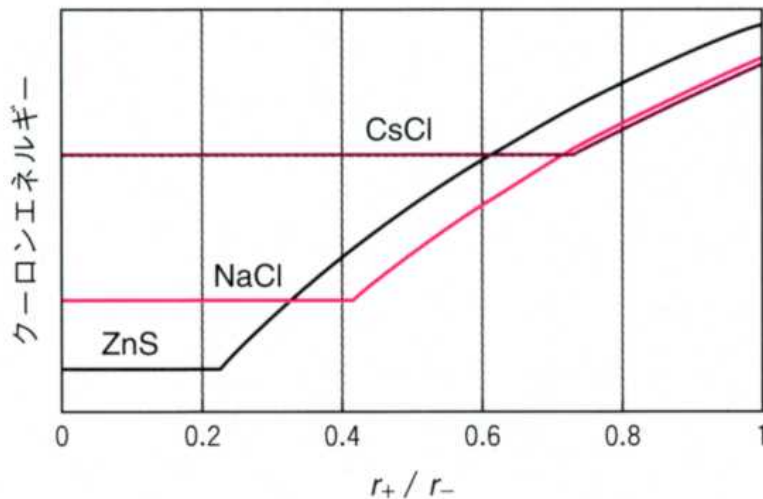
Linus Carl Pauling

Born: 28 February 1901, Portland, OR, USA

Died: 19 August 1994, Big Sur, CA, USA

Residence at the time of the award: USA

Linus Pauling, “The Principles Determining the Structure of Complex Ionic Crystals”, *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 1010-1026. (アメリカ化学会誌)

図3・10 クーロンエネルギーの r_+/r_- 依存性

陽イオンと陰イオンの半径比が大きい場合、最も安定な構造は塩化セシウム型であり、小さくなるにつれ、岩塩型、閃亜鉛鉱型が安定になって行く。

87

11月30日 学生番号 氏名

(1) 金属Rb(原子量85.5)は一辺が0.572nmの体心立方格子を形成している。これについて、次の問に答えよ。

(a) 単位格子内に何個のRb原子が存在するか。

(b) 1molあたりの体積はいくらか。

(c) 金属Rbの密度はいくらか。

(2) 第1章から第3章までの前半部分についての感想、意見等があれば書いて下さい。