

[無機化学Ⅱ (専門)] (全3題)

[問題1] 以下の文章を読み、問A~Eに答えよ。

ケイ素 (Si) と酸素からなる化合物は基本構造として特徴的な四面体構造をとるが、四面体どうしが頂点を共有して連結することで多様な無限網目骨格をもつ固体を形成する。さらに、天然に産出する岩石中では、周囲に存在するアルミニウム (Al) やマグネシウム (Mg) のイオンなどとケイ素が置換されることにより、様々な鉱物を形成する。ケイ素と酸素のみからなるこのような化合物群をケイ酸塩化合物 (silicate compound)、アルミニウムが一部置換したものはアルミノケイ酸塩化合物 (aluminosilicate compound) と呼ぶ。

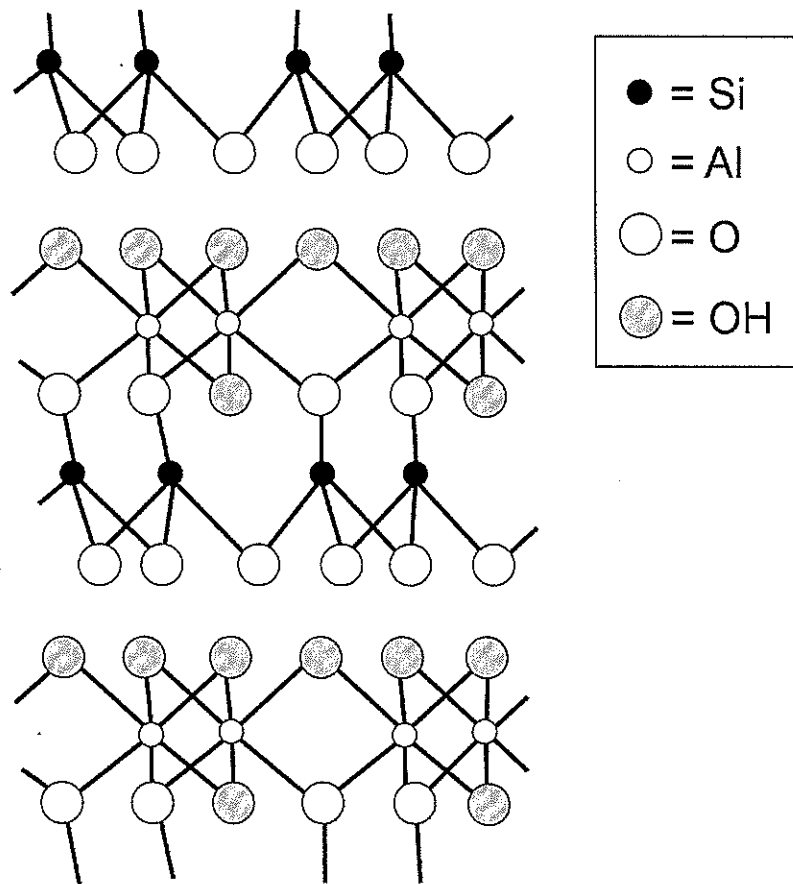


図1. カオリナイト (kaolinite) における層状構造を横から見た模式図。

各ケイ素原子につき3個の共有酸素があるものは、層状の構造となる。陶土として有名なカオリナイト (kaolinite) は $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$ の組成式をもつ層状化合物の一例であり、図1に示すように4配位の Si^{4+} は層状構造の面外に伸びる酸素を介して6配位の Al^{3+} と Si-O-Al 結合を作っている。すなわち、組成式 Si_2O_5 で表される層と、ギブサイト (gibbsite) $\text{Al}(\text{OH})_3$ に似た $\text{AlO}(\text{OH})_2$ で表される層が酸素を介して結合したものが繰り返し単位であるとみなすことができる。パイロフィライト (pyrophyllite) では、 $\text{AlO}(\text{OH})_2$ 層の両側に Si_2O_5 層が結合しており、さらに $\text{AlO}(\text{OH})_2$ 層中の2つの Al^{3+} イオンを3つの Mg^{2+} イオンに全て置換したものが滑石 (talc) である。

各ケイ素原子につき4個全ての酸素が共有されると三次元網目骨格を形成し、石英 (quartz) やトリジマイト (tridymite)、クリストバライト (cristobalite) などの結晶相を示す。長石 (feldspar) 類は三次元のアルミノケイ酸塩骨格に基づいた重要な造岩鉱物であり、正長石 (potassium feldspar) KAlSi_3O_8 が代表的である。これらは全て緻密な結晶であるが、①構造単位の連結様式によっては結晶中に分子サイズの間隙が生じ、多孔体 (porous material) となることがある。 このような物質における間隙は、分子ふるい (molecular sieve) や吸着材、触媒などとして広く使用されている。

- 問 A カオリナイト (kaolinite) の組成式を参考にして、パイロフィライト (pyrophyllite) と滑石の組成式を示せ。
- 問 B SiO_2 結晶の密度は、同程度の原子量をもつ Al_2O_3 結晶などと比べて低い。たとえば、石英の密度 2.65 g cm^{-3} に対して、コランダム (corundum) 型の α -アルミナ (alumina) は 3.96 g cm^{-3} である。このことを結晶構造の観点から説明せよ。
- 問 C 図2に示した2成分系相図 (binary phase diagram) において、正長石は各末端成分 (end member) を 1:1 (モル比) で含む中間化合物 (intermediate compound) として存在する。図において、左側の末端成分である (a) の組成、(b) 点と (c) 点の名称および領域 (d)~(i) に存在する相を答えよ。ただし、化合物 (a) の名称はリューサイト (leucite) であり、また、この温度域での SiO_2 の安定相は、低温からトリジマイト、クリストバライトである。

問 D 多くの陶磁器は、石英、正長石、カオリナイトの3成分からなる原料土を焼結して作られる。効果的に細孔を除去し、実用的な陶磁器を得るためには、液相の存在下での焼結（液相焼結, liquid-phase sintering）が必要である。この原料土の焼結過程で初めに液相が現れる温度は何度か。ただし、カオリナイトはこの温度には影響を及ぼさないものとする。

問 E 下線部①について、このような物質（多孔体）を何と呼ぶか。また、このような多孔体が選択性の高い分子ふるいとして利用できるのはなぜか。活性炭（activated carbon）など他の多孔体と比較して答えよ。

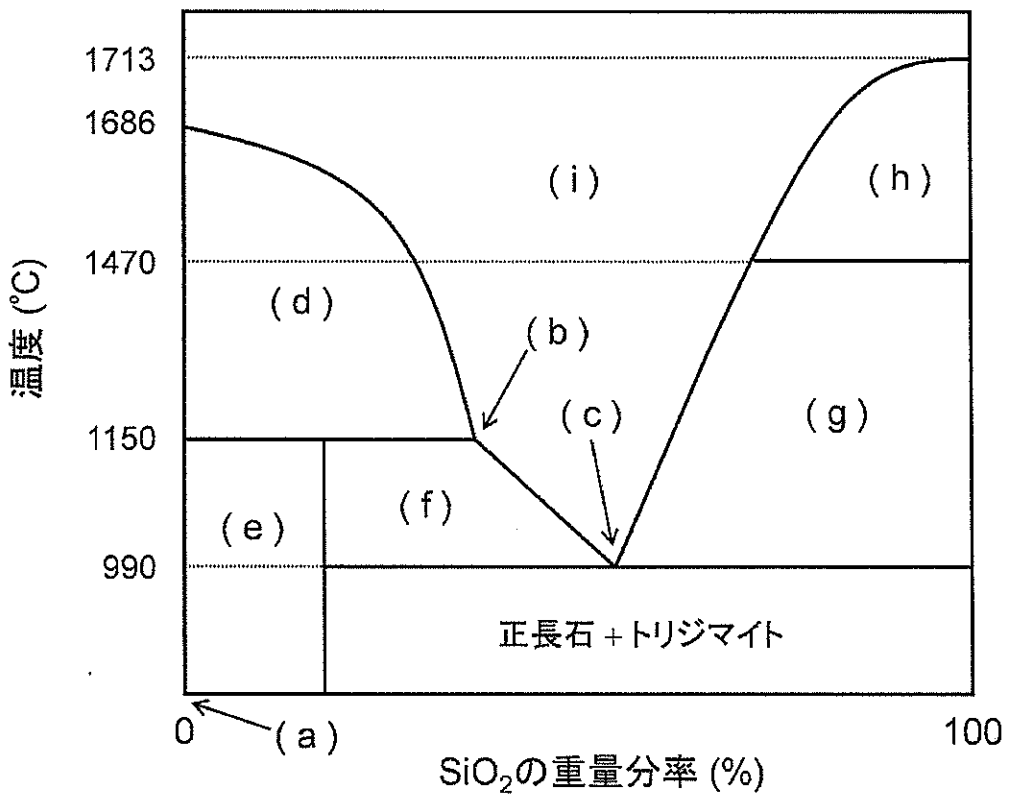


図2. 正長石を中間化合物として含む2成分系相図. 横軸はSiO₂の重量分率 (%), 縦軸は摂氏温度をあらわす.

[問題2] 次の文章を読み、問 A~D に答えよ。

$\text{Au}_x\text{Cu}_{1-x}$ 合金は特定の混合比率において規則的な原子配列を持つことがある。図1は $x=0.25$ のとき形成される規則合金 (ordered alloy) の(111)面の原子配列の模式図である。3次元の結晶構造は、この(111)面が fcc 構造と同じ規則によって積層されて単純立方格子 (simple cubic lattice) を成していると見ることができる。この規則合金は約 390°C において秩序-無秩序転移 (order-disorder transition) を起こす。無秩序相では、Au 原子および Cu 原子は規則合金の結晶構造の各サイト (site) に無秩序に配置された状態となる。そのため粉末 X 線回折法 (powder X-ray diffraction) で観測した場合、秩序相とは異なる回折パターン (diffraction pattern) が観測される。

粉末 X 線回折法は粉末試料を用いて回折パターンを得る方法である。粉末試料では無数の微結晶が無秩序に配向しているため、単色 X 線を入射すると、Laue 条件 ($\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \mathbf{G}_{hkl}$) を満たす回折 X 線が図2に示すように同軸円錐状に発生する。ここで、 \mathbf{k} と \mathbf{k}_0 はそれぞれ入射 X 線と回折 X 線の波数ベクトル (wave vector), \mathbf{G}_{hkl} は逆格子ベクトル (reciprocal lattice vector) であり、その絶対値は (hkl) 面の面間隔 d_{hkl} の逆数と等しい ($|\mathbf{G}_{hkl}| = 1/d_{hkl}$)。また、 \mathbf{k} および \mathbf{k}_0 の絶対値は X 線の波長の逆数である。粉末 X 線回折法により観測される回折パターンは図2に示した 2θ 角についての X 線の強度分布として測定される。 2θ 角は \mathbf{k} と \mathbf{k}_0 が成す角度として定義される。

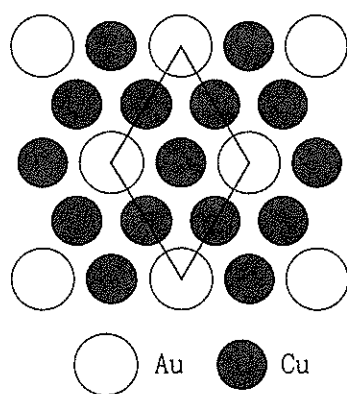


図1. $\text{Au}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}$ 規則合金の(111)面の原子配列。

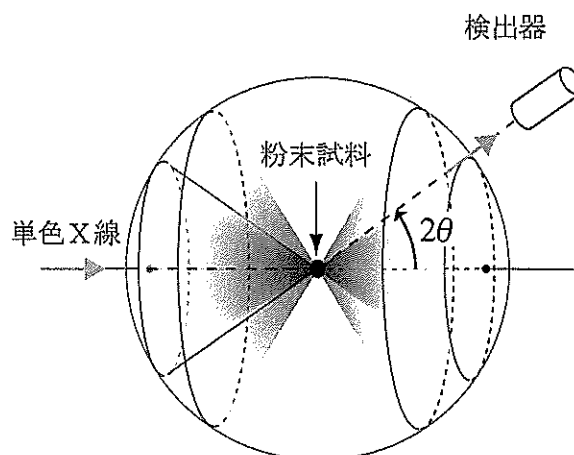


図2. 粉末 X 線回折法の模式図。

問 A 図 3 は粉末 X 線回折を用いて得られた $\text{Au}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}$ 合金試料の回折パターンの一部である。ここに見られる 2 本の回折線に対応する逆格子ベクトルの絶対値 (\AA^{-1}) をそれぞれ有効数字 2 桁で答えよ。利用した X 線の波長は $\lambda=1.54 \text{\AA}$ である。

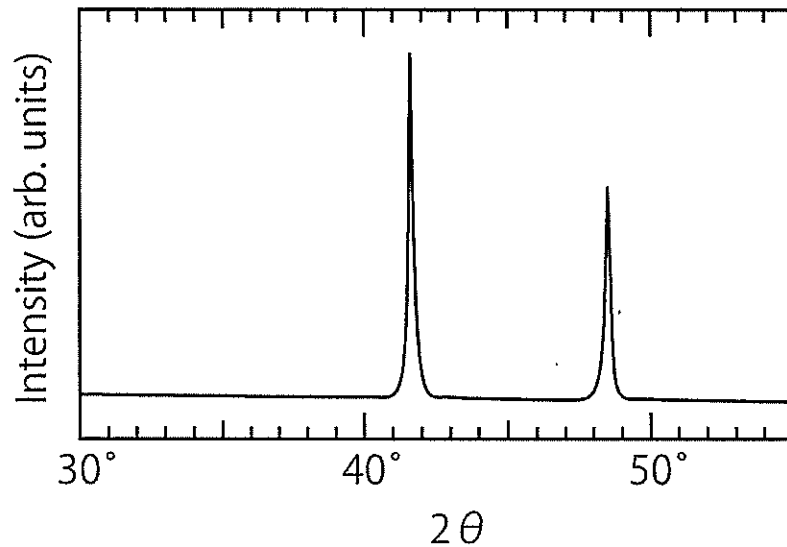


図 3. $\text{Au}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}$ 合金より得た回折パターン

- 問 B 下線部と図 1 にもとづいて $\text{Au}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}$ 規則合金の 3 次元の単位格子を描け。ただし, Au 原子を白丸, Cu 原子を黒丸で描くこと。
- 問 C $\text{Au}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}$ 規則合金について構造因子 (structure factor) F_{hkl} を計算し, 回折線の面指数 hkl について分類した結果を答えよ。ここで, Au および Cu の原子散乱因子 (atomic scattering factor) はそれぞれ f_{Au} および f_{Cu} とせよ。また, 秩序相から無秩序相へ転移したときに強度が変化する回折線の面指数を答えよ。ただし, $0 < h^2 + k^2 + l^2 < 9$ (h, k, l は自然数) の範囲内でのよい。
- 問 D 図 3 を得た $\text{Au}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}$ 合金試料について, この範囲より低角側に回折線は存在しなかった。図 3 の回折ピークに対応する面指数 hkl を示し, この fcc 結晶の格子定数 a を有効数字 2 桁で求めよ。また, この試料が無秩序相と秩序相のどちらであるか説明せよ。ただし, 立方晶の場合, $(d_{hkl})^2 = a^2 / (h^2 + k^2 + l^2)$ が成り立つ。

[問題3] 以下の文章を読み、問A～Fに答えよ。

一般に無機酸化物の結晶構造は、大きな酸化物イオン (oxide ion) の副格子をもとに考えると理解し易い。①酸化物イオンの最密充填様式としては立方最密充填 (cubic closest packing) と六方最密充填 (hexagonal closest packing) の2種類が代表的である。立方最密充填様式による構造は、面心立方 (face-centered cubic: fcc) 構造として知られている。②カチオン (cation) が占有可能な格子間隙としては四面体間隙と八面体間隙の2種類があり、fcc構造における単位格子中には、 個の四面体間隙と 個の八面体間隙が立方対称的に配列している。

磁鉄鉱 (magnetite) Fe_3O_4 などに代表されるような、スピネル型結晶構造をもつ化合物の組成式は、構成元素として2個の金属カチオン A^{2+} と3個の金属カチオン B^{3+} および酸素を含むとすると、一般に AB_2O_4 という組成式で表され、その名称はマグネシウムとアルミニウムの各イオンを含む鉱物の名称に由来する。スピネル型結晶構造は、fcc構造に充填した酸素副格子中に含まれる四面体間隙のうち $1/8$ と八面体間隙のうち $1/2$ がカチオンによって占められている。このうち、 A^{2+} カチオンが四面体間隙を、 B^{3+} カチオンが八面体間隙を占めているものを特に正スピネル型、 B^{3+} カチオンのうち半分が四面体間隙を、残り半分の B^{3+} カチオンと A^{2+} カチオンが八面体間隙を占めているものを逆スピネル型と呼ぶ。実際にはこれらの2種類の極限的な配置のみをとることは稀で、双方がいくらか混ざり合った配置をとることが知られている。スピネル型結晶構造をとる化合物の磁性を考えてみよう。③ Fe_3O_4 は理想的には逆スピネル型であり、四面体間隙と八面体間隙の鉄イオンどうしは酸化物イオンを介した超交換相互作用により反強磁性的 (antiferromagnetic) なスピン配置をとる。このため、組成式あたりの磁気モーメント (magnetic moment) は八面体間隙における鉄イオンの余剰スピン (spin) で決まり、その値はボーア磁子 (Bohr magneton) μ_B を用いて表すと $4\mu_B$ となる。

問A 文中の および に適切な数字を入れよ。

問B 下線部①について、それぞれの最密充填様式における充填率を、剛体球モデルを用いて有効数字3桁で求めよ。

- 問 C 下線部②について、安定な結晶構造を形成するためには、カチオンが酸化物イオン間隙を隙間なく占有する場合か、カチオンが隙間よりもやや大きい場合が多い。この要件を満たすようなカチオンの半径は、酸化物イオン半径の何倍以上であれば良いか、四面体間隙と八面体間隙のそれぞれの場合について有効数字 3 桁で求めよ。ただし、それぞれのイオンは剛体球とみなしてよい。
- 問 D 下線部③について、 Fe_3O_4 が逆スピネル型構造をとる理由を、結晶場安定化エネルギー (crystal field stabilization energy) を用いて説明せよ。ただし、点電荷モデルによれば、四面体場における軌道分裂の程度 $10Dq_{\text{Td}}$ と八面体場における $10Dq_{\text{Oh}}$ との間には $10Dq_{\text{Td}} = (4/9) \cdot 10Dq_{\text{Oh}}$ という関係があることに注意せよ。
- 問 E 逆スピネル型である MnFe_2O_4 の組成式当たりの飽和磁化 (saturation magnetization) は約 $5 \mu_{\text{B}}$ である。この化合物に、正スピネル型の ZnFe_2O_4 をモル分率 x だけ固溶させて $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ とすると、飽和磁化が上昇する。このことを、四面体間隙の Fe^{3+} イオンが Zn^{2+} イオンに置き換わることによって説明せよ。また、分率 x だけ置換した化合物の磁気モーメント (飽和磁化) はいくらになるか、 x を用いてボーア磁子 μ_{B} の単位で答えよ。ただし、八面体間隙イオンどうしの超交換相互作用は考慮しないものとする。
- 問 F 問 E において、固溶体 $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ における正八面体間隙カチオンどうしの超交換相互作用も考慮した場合、分率 x の増加に伴い飽和磁化はどのように変化するか、簡潔に答えよ。