

### 問題 13. スピネル型酸化物

$\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ のような単純な d ブロック元素酸化物やそれに関連する多くの混合金属化合物は重要な性質を持つ。これらの化合物はスピネル鉱物  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ に関係のある構造を有し、一般式  $\text{AB}_2\text{O}_4$ で与えられる。

2つの遷移金属 **A** と **B** のアクア錯体の硝酸塩を量論量で混合し加熱して反応させるとスピネル型化合物  $\text{AB}_2\text{O}_4$ の結晶性固体が生成する。この結晶は  $\text{O}^{2-}$ の配置が面心立方格子(*fcc*)であり、単位格子あたり 8 個の  $\text{AB}_2\text{O}_4$  単位が存在する。2つの陽イオン **A** と **B** の位置により、スピネル型構造は正スピネル型と逆スピネル型の 2 種に分類される。正スピネル型では  $\text{A}^{2+}$ イオンが四面体空隙を  $\text{B}^{3+}$ イオンが八面体空隙を占める（訳注：それぞれ  $\text{O}^{2-}$ イオンが作る四面体空隙，八面体空隙である）が、逆スピネル型では  $\text{B}^{3+}$ の半分が  $\text{A}^{2+}$ と入れ替わっている（訳注：すなわち，四面体空隙はすべて  $\text{B}^{3+}$ で占められ，八面体空隙の半分は  $\text{B}^{3+}$ ，もう半分は  $\text{A}^{2+}$ で占められている）。

結晶は単位格子が 3つの主軸それぞれに沿って繰り返し配列する規則的な構造を持つ。単位格子とは、物質中の規則構造の最小単位となる原子の配列である。単位格子は結晶全体の立体構造を反映している、というのも結晶は単位格子が主軸に沿って繰り返し配列しているためである。面心立方格子 (*fcc*) は一般的な結晶の構造の 1 つである（訳注：以下の説明は陽イオン，陰イオンそれぞれが面心立方格子をなす塩化ナトリウム型構造の説明である）。最も単純な面心立方格子では（訳注：おそらく面心立方格子と同じ配列で片方のイオンが配列しているイオン結晶の中で最も単純な塩化ナトリウム型ではという意味）陰イオン (**X**) は立方体の頂点と面上に位置する（ $1/8$  原子がそれぞれの頂点にあり  $1/2$  原子がそれぞれの面に存在する。なぜなら頂点は 8 個の，面は 2 個の単位格子に共有されているからである）。陽イオン (**M**) は陰イオンの間の空隙を占める。空隙には 8 個の四面体空隙（頂点付近）と 4 個の八面体空隙（中心に 1 個，各辺上に  $1/4$  個で全辺合わせて 3 個）がある。ゆえに，単位格子を構成する化学式は  $\text{M}_4\text{X}_4$ となり組成式は  $\text{MX}$  となる。しかし，スピネル型構造の単位格子はこの *fcc* 単位 8 個からなる。



(訳注：スピネルの写真であると思われる)

**A** の塩 29.746 g と **B** の塩 58.202 g を混合し熱処理することで、24.724 g の純粋な  $AB_2O_4$  が生成した。このスピネルの調製において、**A** の金属イオンは同じ酸化数を保っていたが、**B** の金属イオンは酸化された。どちらの塩も同じ数の水分子、金属イオン、硝酸イオンを含んでいる。このスピネルの元素分析の結果、以下のデータが得られた：金属 **A** 6.538 g、金属 **B** 11.786 g (訳注：得られたスピネル 24.724 g に対する値であると思われる)。最終生成物が反磁性固体であると仮定して、上で与えられた情報をもとに以下の問いに答えよ。

**13.1.** **A** の塩と **B** の塩の化学式を示せ。

**13.2.** 配位圏に二座配位子として硝酸イオンを i) 含まない錯イオン、ii) 1 つ含む錯イオンの構造を 1 つずつ描き、それぞれ反転中心を持つか否か決定せよ (訳注：二座配位子とは配位子上の 2 つの原子が金属へ配位するような配位子である)。反転はすべての原子を分子の中心に対して反対側へ移す (訳注：点対称移動させる) 対称操作である。(訳注：13.1 で答えた塩に含まれると考えられる錯イオンを答えよ。)

**13.3.** 金属イオンを (訳注：スピネル  $AB_2O_4$  の) 結晶構造中の適切な位置に配置し、正スピネルか逆スピネルかを示せ。(訳注：**A**、**B** が四面体空隙、八面体空隙のいずれに存在するか答えよ)

$AB_2O_4$  の X 線回折のデータから格子定数、すなわち 8 つの *fcc* 単位からなる単位格子の辺の長さは 8.085 Å であると分かった。

**13.4.**  $AB_2O_4$  の *fcc* 単位の 1 つを図示し、原子を配置せよ。

**13.5**  $\text{AB}_2\text{O}_4$ の密度はいくらか。(ヒント:  $1 \text{ \AA}$  は  $1.0 \times 10^{-10} \text{ m}$  である)

このスピネルを他の遷移金属(M)と反応させることで M が添加された  $\text{AB}_2\text{O}_4$  が得られ、M は A, B どちらのサイトも占めうる。この反応の副生物は **AO** (A の一酸化物) である。

**13.6.** 化合物 **C** では M は  $\text{Mn}^{2+}$  であり化合物 **D** では M は  $\text{Ni}^{2+}$  である。C, D の構造における  $\text{Mn}^{2+}$  と  $\text{Ni}^{2+}$  の位置を示せ (訳注: 四面体空隙、八面体空隙のどちらにあるか答えよ)。ただし、八面体配位子場での  $\text{Ni}^{2+}$  と  $\text{B}^{3+}$  の配位子場分裂エネルギーはそれぞれ  $11500 \text{ cm}^{-1}$ ,  $20800 \text{ cm}^{-1}$ , スピン対形成エネルギーは  $19500 \text{ cm}^{-1}$  であるとせよ。

添加する量が少量である場合などでは、添加された金属イオンは格子中で遊離のイオンのように振る舞う (つまり、M の電子は周囲の原子の影響のみを受け、M や周囲 1 層分の原子まわりに局在している)。  $\text{Mn}^{2+}$  は格子中で遊離のイオンのように振る舞い、  $\text{Mn}^{2+}$  上に局在した電子のエネルギー準位を作ると仮定せよ (訳注: 金属に代表されるように、固体中の電子には非局在化しているものも多く、その場合には以下のような d 軌道分裂を用いた議論は不適切になる。この問いでは、そのような非局在化の寄与は小さく錯体と同様に  $\text{Mn}^{2+}$  の d 電子を扱ってよいというのがこの仮定の意味である。 ) 。

**13.7.** d 軌道分裂を図示し、  $\text{Mn}^{2+}$  が常磁性か反磁性か決定せよ。

磁化率は以下に示すスピンのみの磁気モーメントから計算することができる (訳注: 下式はボーア磁子  $\mu_B$  を単位として表されている。 ) 。

$$\mu(\text{スピンのみ}) = (n(n+2))^{1/2},$$

ただし、 $n$  は不対電子の個数である。しかし、他の電子的なカップリングが磁気モーメントに影響を与えるため、この式には補正項が必要である。補正項  $\alpha$  は基底状態に関連するものである (縮退のない基底状態では  $\alpha = 4$ , 縮退のある基底状態では  $\alpha = 2$  となる。基底状態の縮退度は電子配置から決定することができる。たとえば、完全に埋まった d 軌道や半分埋まった d 軌道 (訳注: d 軌道に 5 電子が存在する状態のこと) は縮退していない状態を作り、一部埋まった d 軌道は縮退した状態を作る)。ま

た、 $\lambda$ は  $\text{Mn}^{2+}$ では  $88\text{ cm}^{-1}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ では  $-315\text{ cm}^{-1}$ であり、軌道の分裂エネルギー $\Delta$ は  $\text{Mn}^{2+}$ で  $5000\text{ cm}^{-1}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ で  $11500\text{ cm}^{-1}$ である。このとき、磁気モーメントは以下のように表される。

$$\mu_{eff} = \mu(\text{スピンのみ})\left(1 - \frac{a\lambda}{\Delta}\right)$$

磁化率は実験的に求めることができ、磁気モーメントと下式のような関係がある（反磁性の寄与を無視した場合）。

$$\mu_{eff} = 2.828(X_m T)^{1/2},$$

$T$ は絶対温度、 $X_m$ はモル磁化率である。

**13.8.** 試料 **C**、**D** の  $25\text{ }^\circ\text{C}$ での磁化率はそれぞれいくらか。ただし、試料 **C**、**D**の質量はそれぞれ  $25.433\text{ g}$ 、 $25.471\text{ g}$ であり、どちらも  $24.724\text{ g}$ の  $\text{AB}_2\text{O}_4$ から得られたとする。

**13.9.** すべての金属イオン ( $\text{A}$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , および  $\text{Ni}^{2+}$ ) を格子中の適切な場所へ配置し、以下の表を埋めよ。（訳注：金属の配位環境が）八面体 ( $O_h$ ) の場合には  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  軌道に  $t_{2g}$  表記を、 $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$  軌道に  $e_g$  表記を用い、四面体 ( $T_d$ ) の場合には  $t_2$  表記と  $e$  表記を用いよ。ひずみがある場合は、ひずみの形式を予測し  $d$  軌道分裂を図示せよ。

M	立体配置 <small>訳注</small>	電子配置	縮退の有無	ひずみの有無

訳注:  $O_h$  (八面体)、 $T_d$  (四面体)のいずれかを答えよ