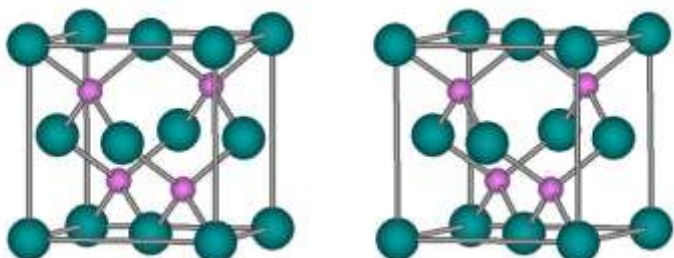


## 10 固体化合物の性質 イオン結晶と共有結合性結晶の例

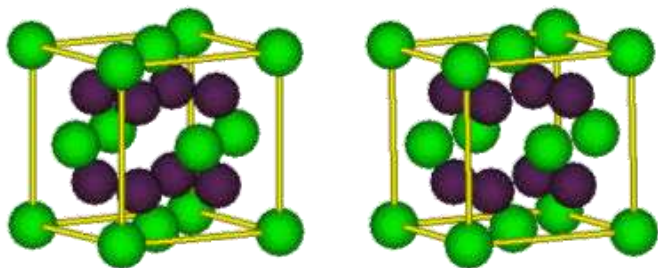
イオン結合の化合物は既に岩塩型と塩化セシウム型については6章で紹介した典型的なイオン結晶の化合物とその構造をいくつか紹介する。一般に固く、高融点であるが、水溶性のものもある。

ZnS

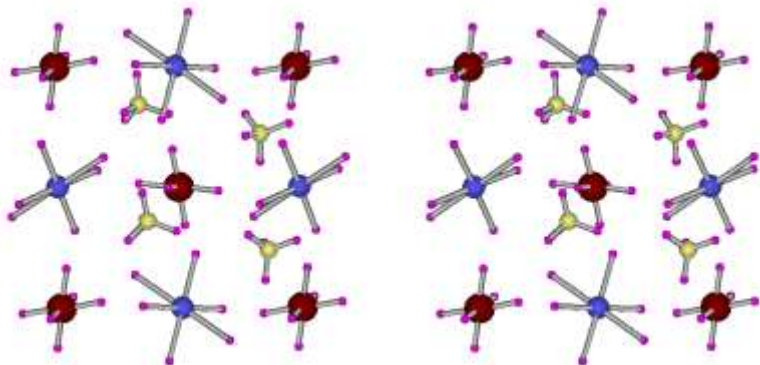


結晶構造型	最近接イオン数	例
CsCl	8	CaS NH <sub>4</sub> Cl
NaCl(岩塩)	6	KCl MgO CaO
ZnS(閃亜鉛鉱)	4	ZnO CdS

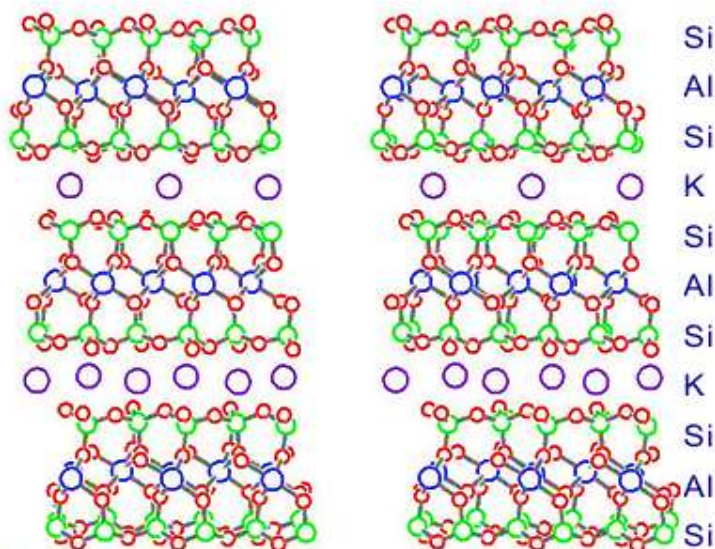
蛍石 CaF<sub>2</sub> ↓



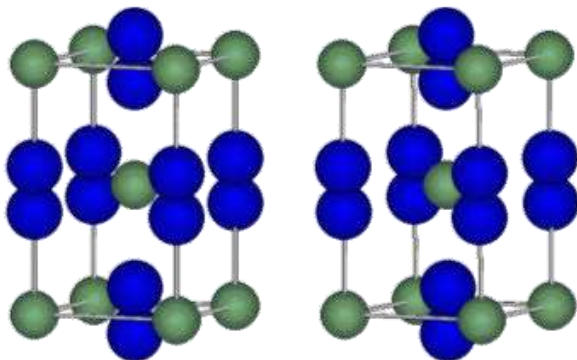
ミョウバン (カリミョウバン KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O)



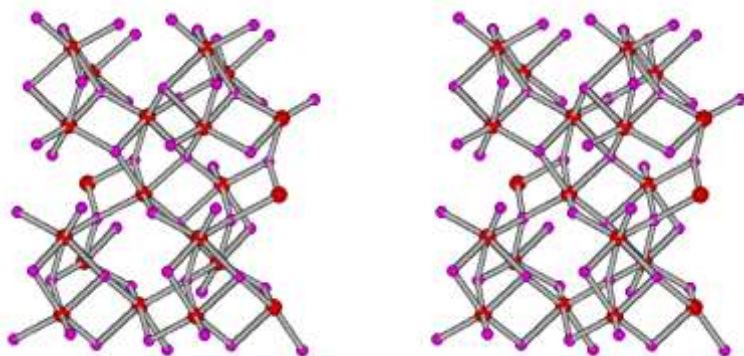
雲母 ↓ 白雲母 (KAl<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>AlO<sub>10</sub>)



カルシウムカーバイド CaC<sub>2</sub>

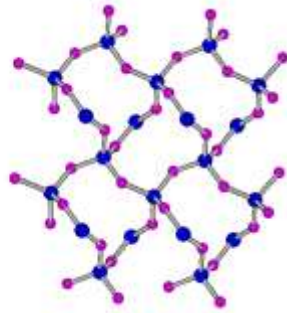
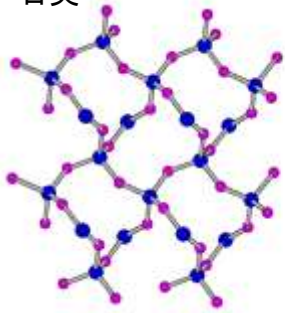


アルミナ(α型)

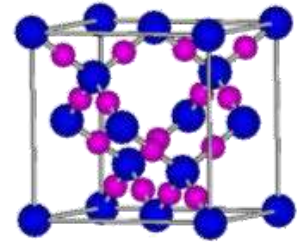
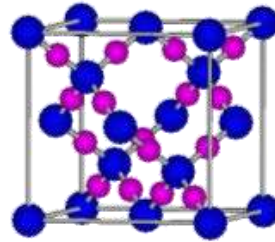


共有結合性結晶についても単体では以前いくつかの例を紹介したが、ここではまず化合物の例として二酸化ケイ素の二つの形をみる。

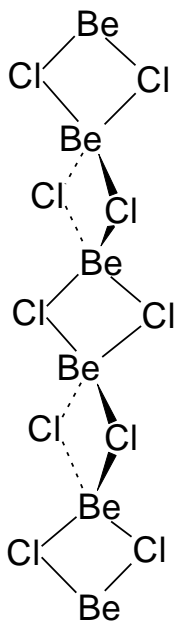
石英



クリストバライト

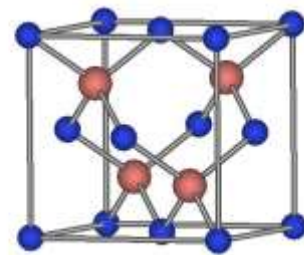
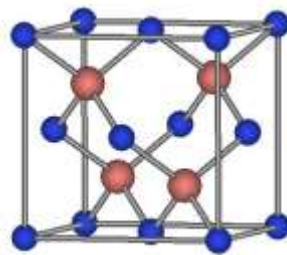


1次元構造の物質もある。

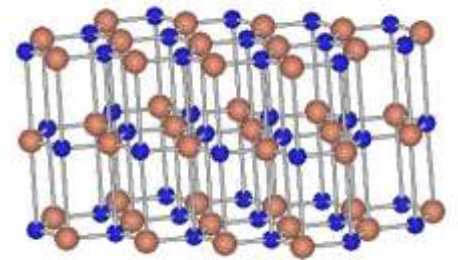
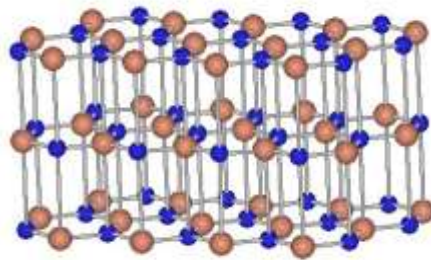


2種類の窒化ホウ素は炭素の等電子構造として興味深い

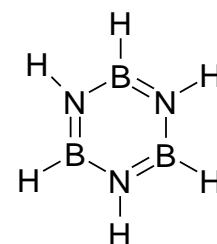
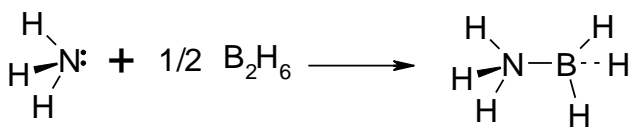
立方晶系窒化ホウ素  
(閃亜鉛鉱 ZnS と同構造)



六方晶系窒化ホウ素



参考 等電子構造 下記の分子はそれぞれエタン、ベンゼンと等電子構造であると言える。



## 補足説明

**イオン結晶** イオン結晶については以前にも簡単に述べた。イオン結晶は陽イオンになりやすい元素と陰イオンになりやすい元素の組合せで生成するため、単体でイオン結晶になることは考えられない。

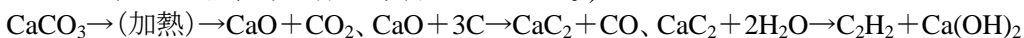
イオン結晶は通常融点は高く、水溶性のものも不溶性のものもある。<sup>1</sup> なお、最近融点が室温以下のイオン性液体というものが知られるようになったがこれは有機物である。

2種類の元素が1:1の比で含まれるものには代表例としてNaCl型(岩塩型)、塩化セシウム型、閃亜鉛鉱型がある。前者2つについては前に紹介し、NaClの一方のイオンに最も近い距離にある他方のイオンの数が6個であることもすでに触れたが、それ以外のタイプも含めてまとめたのが、資料の表である。表に見るように塩化セシウムと同様な結晶構造を持ったイオン結晶はほかにもあり、これらを「塩化セシウム型」と呼んでいる。岩塩型、閃亜鉛鉱型も同様である。一般に陰イオンは陽イオンより大きいことが多いが、陽イオンが比較的小さいと陽イオンのまわりになる陰イオンの数が小さくなり、陽イオンが大きくなるにつれまわりの陰イオンの数が大きくなると考えられる。表のように最近接イオンの数は、イオンの大きさの比率に依存していることが一般に言われている。

以下にここではさらにいくつかの例を紹介する。

**CaF<sub>2</sub>** 蛍石と呼ばれるフッ化カルシウムの構造である。不純物を含むものがよく紫外線照射下で発光するので蛍石という。カルシウムは面心立方を形成し、フッ素は図のように立方格子の内部に8原子存在する。カルシウムは単位格子あたり4つ(各頂点にいる原子の数が $1/8 \times 8 = 1$ 個分、そして面心の位置にいる原子が $1/2 \times 6 = 3$ 個分)なので、フッ素とカルシウムの原子数の比は2:1となり、組成と一致する。フッ化バリウム、酸化セリウム(IV)、酸化ウラン(IV)なども同様な構造。また、Li<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>Sなどは、陽イオンと陰イオンが入れ替わって同様な構造となっているので、逆蛍石型構造と呼ばれる。

**CaC<sub>2</sub>** 炭化カルシウム(カルシウムカーバイド)。単にカーバイドと言えばこれを指す。炭素2個でC<sub>2</sub><sup>2-</sup>イオンを形成しており、このC<sub>2</sub><sup>2-</sup>陰イオンが結晶中に存在することが特徴である。石炭を乾留してコークスを作り、これと酸化カルシウム(石灰石を加熱して製造)を反応させて炭化カルシウムが得られる。これに水を反応させてアセチレンができる。アセチレンはかつての石炭化学工業の重要な原料の一つとなっていた。(なお現在は石油、特にエチレンなどのオレフィンが石油化学工業の原料となっている。)



**雲母** 雲母は岩石を作る鉱物の一群で、ケイ素と酸素からなる層状の構造を有していることが特徴である。さらにアルミニウム、他の陽イオンを含む。図に示したのは白雲母(KAl<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>AlO<sub>10</sub>)の構造の一部で、上から順に緑色で示されたSi、青のAl、そしてSiを含む部分が1つの層を形成している。赤色は酸素である。ケイ素は四面体であり、4つの酸素に結合しており、Alは(図ではわかりにくい)八面体状に酸素に囲まれている。層と層の間にある大きな紫のイオンがカリウムイオンである。このような層状の構造のため、実際の雲母も層状にはがれる性質がある。うすくはがしたものは透明であり、以前は耐熱性の窓剤につかわれた。また、コンデンサ材料としても用いられている。

**ミョウバン** 複塩の代表的な結晶。KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>・12(H<sub>2</sub>O)のことを通常ミョウバンというが、他にクロムミョウバンなど同様の組成の化合物はいくつか知られている。図では構造が分かりにくい、アルミニウム(大きな赤茶色の原子)とカリウム(青色)の周りにはそれぞれ水分子が6個ずつ八面体型に近い構造で配置しており、結晶内にはその他に正四面体型の硫酸イオン(イオウは黄色で示してある)が存在するような構造となっている。古くから、染料の染色をよくするための媒染剤として、また水質をよくするための薬剤としてなどに使われてきた。なすの煮物に入れると色が変わりしないなど食品添加物としての用途もある。

**アルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)** 酸化アルミニウムのことをアルミナという。いくつか結晶構造の異なるもの(結晶中での原子の並び方が違うもの)が知られている。α-アルミナはサファイアの成分であり非常に硬く、化学反応性も低い。融点2000°、密度4.0g/cm<sup>3</sup>。これに対しγ-アルミナは酸やアルカリと容易に反応するし、吸湿性もある。密度はαアルミナの80%程度である。このように結晶構造によってその性質が大きく変わることもあるということはずい頭に入れておいてもらいたい。

<sup>1</sup>水に溶けるかどうかはどのようにして決まるのであろうか。これは、結晶の状態と水に溶けた状態(つまり陽イオンと陰イオンに別れ、それぞれを水分子が取り囲んだ状態)とのどちらがエネルギーが低いからおおむね決まるということになっている。結晶状態では、一般的に言って大きなイオン(例えばミョウバンの[Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>)は小さなイオンよりはイオン結合の力は減少するし、価数が大きい方がイオン結合の力が強い。イオン結合の力が強いと言うことは、結晶状態のエネルギーはより安定に(つまり低く)なっていると言うことで、溶けにくいことになる。詳細知りたければ参考書を見よ(例えば小村照寿著「フレンドリー無機化学」)

**共有結合性結晶** 共有結合性結晶については、単体のところで説明したとおり、融点が高く、化学反応性も一般には低い。ここでは化合物の例を若干加える。なお、物質の結合はイオン結合と共有結合に完全に分かれるものではなく、多くの場合共有結合であっても、若干のイオン結合性は有しており、逆もまたしかりである。ここでは  $\text{Al}_2\text{O}_3$  はイオン結晶に、 $\text{SiO}_2$  は共有結合性結晶に分類したが、便宜的な分類とも考えてよい。

シリカ(二酸化ケイ素)  $\text{SiO}_2$  には、これもまたいくつかの結晶形が知られている。代表的なものは図に示した2つで、石英がその1つの形である。石英のうち無色透明で結晶形がはっきりしたものを水晶という。もう1つはクリストバライト(クリストバル石)と呼ばれる鉱物で、石英の密度が  $2.6 \text{ g/cm}^3$  であるのに対してこちらは  $2.3 \text{ g/cm}^3$  と多少軽い。その構造は(温度によっても変化することが知られているがある温度においては立方晶系で)図のとおりであり、ケイ素(四面体構造)はダイヤモンド中の炭素と同様な配列をなし、ケイ素-ケイ素間に酸素が挟み込まれた構造となっている。石英の特徴は波状に  $\text{Si-O-Si-O}$  原子が配列していることで、右回りの結晶と左回りの結晶が存在し、これにより光学活性となる。石英を高温で融解して冷やすと原子配列が無定形のガラス状となりこれを石英ガラスという。これは通常のガラスより紫外線をよく通すので、紫外線を用いる実験用の光学部品材料としてよく用いられる。

ベリリウムは第2族元素(一般には陽性が強いすなわち電子を放出して陽イオンになりやすい)の中では変わった性質を有し、共有結合の化合物を作る。塩化ベリリウムは図に示したような一次元鎖状構造となる。なお、ベリリウム単体及びベリリウム化合物は毒性の強いものが多いので注意が必要である。

### 窒化ホウ素固体

窒化ホウ素の固体には下記の2種類が知られており、これはダイヤモンドと黒鉛に構造が類似している。

立方晶系窒化ホウ素はダイヤモンドと同様の構造を持っている。非常に固く、その固さはダイヤモンドより若干劣る程度である。高温でも強いので、高温下での研磨剤としてはダイヤモンドより強力である。

六方晶系窒化ホウ素は、黒鉛のごとく  $\text{B-N}$  を含む蜂の巣状シート構造となっている。黒鉛と異なるのは、窒化ホウ素では  $\text{B}$ 、 $\text{N}$  の六角形の真上に  $\text{N}$ 、 $\text{B}$  の六角形があることである。(黒鉛は六角形がずれて重なっている)。軟らかい化合物で潤滑剤となる。黒鉛と異なり白色で絶縁体である。

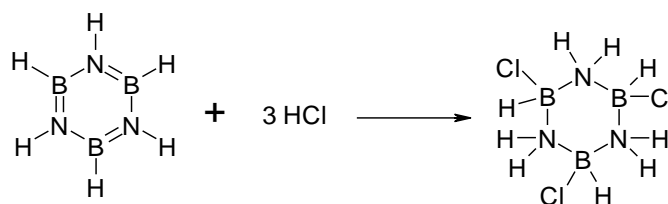
### 以下補足

物質の物理的、化学的な性質には電子の振舞の理解が重要であると言った。ここではその例になりうるものとして等電子構造の分子や固体を若干説明しておく。例えば  $:\text{C}\equiv\text{O}:$  と  $:\text{N}\equiv\text{N}:$  は電子式が全く同じで等電子構造であるという。この2つの分子はかたや毒性がある反応性の高い気体で、一方は反応しにくい無害な気体というようになりかなり異なる性質を持つてはいるが、両方とも金属にはいい結合を作るなど似ている点もある。

### ホウ素-窒素の分子

炭素より電子数の1つ少ないホウ素と炭素より電子数の1つ多い窒素が組合わさると、電子の数としては炭素2個と同じように見なすことができる。実際に有機化合物等のなかで  $\text{C-C}$  の代わりに  $\text{B-N}$  を入れた分子が存在する。最も簡単なのはアミンボラン  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  である。これはエタンの類似体と見なすことができるが、性質はけっこう異なり、室温では固体である。

ベンゼンの類似体と見なせるのはボラジン( $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ )である。これはいくつかの性質はベンゼンに似ており、無機ベンゼン等とも呼ばれる。沸点  $55^\circ\text{C}$  (ベンゼンは  $80^\circ\text{C}$ ) の液体であり、芳香があるとのこと。ベンゼンよりは反応しやすく水中では次第に分解し、ホウ酸、アンモニア、水素を発生する。また付加反応を起こす。例えば塩化水素と反応して  $\text{Cl}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_9$  を生成する。



### 問題

1. 無機化合物のイオン結晶について講義で紹介したものにはどのような構造があったかまとめよ。紹介しなかったものについても調べてみよ。
2. 石英とクリストバライトの構造を述べよ。石英ガラスの用途を調べよ。共有結合結晶の化合物はほかにもどのようなものがあるか調べよ。
3.  $\text{B-N}$  結合を含む分子や固体の例をあげ、 $\text{C-C}$  結合の類似分子と性質を比べよ。