蟻酸カルシウムの結晶構造¹⁾

仁 田 勇 大 崎 健 次

Crystal structure of Calcium Formate.

Isamu Nitta and Kenji Osaki, Chemical Institute, Osaka University.

The structure of orthorhombic calcium formate was analysed by the method of Fourier series. Oscillation-rotation photographs were taken with Cu-K α radiation around the three principal axes and the following unit cell dimensions and space group were obtained, which confirmed the results of the previous work (Nitta, 1927); $a=10.163\text{\AA}$, $b=13.881\text{\AA}$, $c=6.271\text{\AA}$. (at 18°C); space group, $D_{2h}^{15}-Pcab$; $Z=8$.

All the atoms are on the general positions 8 (c):

$$\pm(xy, z; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, z; x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z; \frac{1}{2}-x, y, \frac{1}{2}+z).$$

with the parameters shown in Table I.

The analysis was effectuated by the method of two-dimensional and three-dimensional Patterson syntheses, the latter being evaluated along lines through several points corresponding to peaks in $P(xy)$.

The structure obtained may be explained as consisting of chains of the type shown in the figure parallel to the c -axis, which are laterally bound through

formate ions to form a compact spatial network (Fig. 2). Three types of interionic linkage are found (Fig. 3), two of which were already found in sodium formate, analysed by Zachariasen. A remarkable feature is the asymmetrical type of coordination (type II), which might be characteristic to ions of lower symmetry such as this. The calcium ions are surrounded by eight oxygen atoms as shown in Fig. 4, one of them being somewhat more apart (Table II). Pauling's rule concerning the stability of ionic crystals are shown to be strictly hold in its extended form. The shape of the formate groups were found to be:

$$C-C=1.25, 1.25, 1.25 (\pm 0.03\text{\AA}); \angle OCO=125^\circ, 124^\circ (\pm 4^\circ).$$

These results suggest an almost complete resonance between the two forms proposed by Pauling.

1. 序 説

脂肪酸のカルボキシル基の構造に関する資料は若干報告²⁾せられてゐて、その結果は概ね Pauling の考³⁾を支持してゐる様に見えるが、就中鹽類については未だ解析せられた例も少く、尙多数の資料を集めることが望ましい。他方、無機化合物に於て確められたイオン結晶の安定性に関する Pauling の概律⁴⁾が脂肪酸鹽の場合にも成り立つてあらうと想像せられるのであるが、之についても尙多数の實驗的檢證が必要である。そこで著者の一人⁵⁾が前に採りあげたことのある蟻酸カルシウム $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ について更に解析を進め、

これらの點についての智識を得ようとした。

2. 解析の實際

銅對陰極よりの K-特性X線を用ひて $[001]$, $[010]$, $[100]$ の三軸の周りに夫々振動迴轉結晶寫眞を撮影し之を整理して前報の結果を再確認した。即ち、 $a=10.163\text{\AA}$, $b=13.881\text{\AA}$, $c=6.271\text{\AA}$. (18°C にて); $a=2.02$ より $Z=8.02$,

$$\text{空間群: } D_{2h}^{15}-Pcab.$$

次に、フィルム上に記録せられた廻轉斑點の強度を標準濃淡模と比較⁶⁾して決定し、構造因子(F)を次式か

ら求めた。

$$I = k \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta} \cdot F^2.$$

I は吸収その他種々の補正を施した廻折線の強度、 k は比例常数である⁷⁾。

前報に述べた如く、すべての原子が一般の位置にあるので、二次元 Patterson 函数⁸⁾ $P(xy)$, $P(yz)$, $P(xz)$ を合成した。その一例を第1図に示す。図中最

第1図 $P(xy)$

も高い二つの山は $\text{Ca} \sim \text{Ca}$ ベクトルに相当するもので、他は全部 $\text{Ca} \sim \text{O}$ 又は $\text{Ca} \sim \text{C}$ に歸せらるべきものである。之等の圖より Ca イオンの位置を容易に知ることが出来た。次に Ca の散亂能が他の原子に比べて比較的大きいことを利用して、構造因子の符號が Ca のみによつて決定せられてゐると考へ得る反射を選びだし、これらの項のみを用ひて電子密度投影 $\rho(xy)$ を近似的に合成した。此の圖と、前に求めた $P(xy)$

とを比較して種々検討を加へ、更に試験法⁹⁾をも用ひて全原子の大略の位置を知り得たので、之を用ひて構造因子(F)を次式により算出し、實測値と比較して確めた。

$$F(hk0) = 8 \sum_i f_i \cos 2\pi h x_i \cos 2\pi k y_i \quad (h: \text{偶数})$$

$$= -8 \sum_i f_i \sin 2\pi h x_i \sin 2\pi k y_i \quad (h: \text{奇数})$$

かくして新に符號を決定し得た項をも加へて再び $\rho(xy)$ を合成し、かゝる操作を繰返して遂に最後の座標値を得た。 z -座標の決定には $P(yz)$, $P(xz)$ だけでは分離が充分でなかつたので、前に求めた $P(xy)$ 中の極大の位置 (x_i, y_i) について三次元 Patterson 函数

$$P(x_i y_i z) = \sum_{hkl} \sum_i F(hkl)^2 \cos 2\pi (h x_i + k y_i + l z),$$

を夫々合成し、各原子間隔ベクトルの眞の方向と大きいさを決定して、これらすべてを満足せしめる様に全原子の z -座標を決定した。次いで z を含む二つの電子密度投影 $\rho(yz)$, $\rho(xz)$ についても上述の漸近近似法を用ひて原子の座標を改良した。最後に採用した各原子の座標値、及び之を用ひて算出した構造因子の値と、その實測値との比較を表 I. に示す。

表 I 原子座標

Table I Atomic parameters

	Ca	O	O	O	O	C	C
x	0.1845	0.048	0.200	0.200	0.020	0.112	0.129
y	0.1078	-0.049	0.016	0.204	0.294	-0.049	0.270
z	0.0296	0.180	0.379	-0.287	-0.297	0.846	-0.867

表 II 構造因子の實測値と計算値との比較

Table II Observed and calculated structure factors

Indices	Fobs.	Fcalc.	Indices	Fobs.	Fcalc.	Indices	Fobs.	Fcalc.	Indices	Fobs.	Fcalc.
2 0 0	0	0.0	0 0 2	2.9	-1.5	4 6 0	9.3	9.3	8 4 0	7.6	-7.8
4 0 0	8.6	-8.6	0 0 4	5.3	4.1	4 8 0	8.2	-8.4	8 6 0	7.5	-6.8
6 0 0	7.8	8.3	0 0 6	6.3	6.3	4 10 0	3.5	-3.8	8 8 0	3.9	4.5
8 0 0	7.4	6.6	0 0 8	0.4	0.5	4 12 0	0	0.4	8 10 0	4.0	4.2
10 0 0	1.0	-1.4	2 2 0	0	-1.3	4 14 0	7.8	7.7	8 12 0	1.5	-1.6
12 0 0	9.4	-9.2	2 4 0	1.3	-0.3	4 16 0	0	0.9	10 2 0	0	-1.3
0 2 0	3.9	3.7	2 6 0	3.1	-3.4	6 2 0	2.2	-2.2	10 4 0	6.3	-5.6
0 4 0	4.2	8.5	2 8 0	5.4	-5.6	6 4 0	1.2	-1.0	10 6 0	4.0	4.2
0 6 0	7.2	-6.5	2 10 0	4.9	-4.8	6 6 0	0	-0.9	10 8 0	1.4	-2.3
0 8 0	1.6	1.6	2 12 0	1.0	-1.1	6 8 0	2.7	1.7	10 10 0	1.5	-0.9
0 10 0	11.5	10.4	2 14 0	0	0.5	6 10 0	4.8	5.1	12 2 0	1.0	-1.7
0 12 0	7.7	-8.3	2 16 0	1.0	0.5	6 12 0	1.6	-1.5	12 4 0	0.9	2.1
0 14 0	7.4	-5.8	4 2 0	4.0	-3.9	6 14 0	0	-1.1	12 6 0	2.7	3.1
0 16 0	0	-1.4	4 4 0	12.5	12.7	8 2 0	1.6	-1.4	1 2 0	13.4	-13.7

Indices	Fobs.	Fcalc.	Indices	Fobs.	Fcalc.	Indices	Fobs.	Fcalc.	Indices	Fobs.	Fcalc.
1 4 0	0	0.0	9 4 0	5.1	-5.2	0 8 2	3.3	4.6	10 0 4	2.5	-3.1
1 6 0	5.7	5.4	9 6 0	12.5	11.6	0 5 2	0	2.1	2 0 6	0	1.8
1 8 0	5.9	6.2	9 8 0	4.3	4.2	0 7 2	7.2	6.9	4 0 6	4.7	-3.8
1 10 0	3.2	-4.9	9 10 0	0.8	-0.5	0 9 2	4.3	4.7	6 0 6	0	0.7
1 12 0	9.2	-9.9	9 12 0	5.6	-5.3	0 11 2	2.0	-3.0	8 0 6	3.8	3.1
1 14 0	0	-0.4	11 2 0	0	-0.2	0 13 2	0	1.2	2 0 1	2.5	-3.6
1 16 0	1.0	1.4	11 4 0	0	0.0	0 15 2	3.2	1.9	4 0 1	2.3	-3.2
3 2 0	1.5	0.2	11 6 0	1.9	1.5	0 1 4	0	1.0	6 0 1	2.0	1.9
3 4 0	3.0	-1.6	11 8 0	0.8	0.0	0 3 4	13.1	-11.6	8 0 1	0	0.1
3 6 0	14.9	16.5	0 2 2	7.7	7.9	0 5 4	3.0	1.0	10 0 1	0	-0.1
3 8 0	4.5	5.0	0 4 2	13.2	-16.2	0 7 4	6.2	6.4	12 0 1	0.7	1.4
3 10 0	0	0.7	0 6 2	6.6	-6.2	0 9 4	1.4	-1.4	2 0 3	9.5	-9.7
3 12 0	5.9	-5.0	0 8 2	13.1	11.9	0 11 4	1.9	-1.6	4 0 3	5.7	6.2
3 14 0	0.9	-0.4	0 10 2	5.5	5.6	0 13 4	3.9	-3.9	6 0 3	0	0.8
3 16 0	3.1	3.1	0 12 2	4.0	2.5	0 1 6	6.1	-6.4	8 0 3	0	-0.6
5 2 0	12.8	13.5	0 14 4	6.8	-7.6	0 3 6	4.4	-4.6	10 0 3	2.1	-3.3
5 4 0	5.7	5.8	0 16 2	0	-0.7	0 5 6	3.3	2.5	2 0 5	4.1	-4.6
5 6 0	3.4	-3.9	0 2 4	3.4	-4.3	0 7 6	3.5	4.7	4 0 5	0	1.3
5 8 0	4.6	-5.3	0 4 4	11.2	-10.3	0 9 6	3.2	2.8	6 0 5	3.3	3.4
5 10 0	2.2	3.1	0 6 4	3.6	-4.4	0 11 6	3.3	-3.1	8 0 5	3.3	-3.3
5 12 0	7.9	6.8	0 8 4	0	1.6	2 0 2	6.5	-5.4	10 0 5	2.9	-3.8
5 14 0	2.8	-2.2	0 10 4	5.4	7.2	4 0 2	14.0	-16.0	2 0 7	7.0	-6.8
7 2 0	4.2	3.9	0 12 4	3.6	-2.3	6 0 2	0	0.9	4 0 7	0	0.4
7 4 0	1.6	1.8	0 14 4	3.0	-3.9	8 0 2	3.1	3.0	6 0 7	5.6	7.0
7 6 0	2.6	-2.6	0 2 6	2.4	2.1	10 0 2	4.3	-5.0			
7 8 0	2.5	-2.4	0 4 6	2.0	-2.3	12 0 2	2.0	-2.8			
7 10 0	0	0.1	0 6 6	2.6	-3.0	2 0 4	2.2	0.7			
7 12 0	2.5	2.0	0 8 6	0	0.5	4 0 4	3.8	-3.9			
7 14 0	0.9	-1.3	0 10 6	0	0.6	6 0 4	4.3	2.9			
9 2 0	4.8	-4.8	0 1 2	12.3	-11.6	8 0 4	3.7	4.1			

本表に示したF値は
すべて 1/8 倍した。
1/8×F are shown
throughout this
Table.

3. 結果の考察

得られた構造をc面に投影したものを第2図に示す。記入した数字は各原子の高さを軸長に対する百分率で表したものである。各原子の近隣とその距離とを第3表にまとめた。次に、此の構造の示す特徴を順を逐つて吟味する。

(1) 構造の基本となる単位はc軸方向に無限に続く

なる組成の鎖であつて、単位格子中にはこの鎖が四本

通つてゐる。これらを横に結びつけてゐるのが磷酸分子イオンの役目であつて、逆に磷酸イオンに注目すると、二種類の磷酸イオンは共に自己の一つの酸素原子を前述の鎖に参加せしめ、残つた一つの酸素原子を以て、別の鎖に属するカルシウムイオンに配位してゐる。

(2) 各磷酸イオンがカルシウムイオンを相互に結びつけてゐる様式を更に詳細に調べると、その繋ぐ距離に応じて第3図に示す三つの型が見られる。而して結晶学的に同價でない二種の磷酸イオンの中、一はIとII、他はIIIとIVの型を示す。IとIIの結合様式はZachariasenの解析した磷酸ナトリウムに於ても見出される。IIIの型に於ては一つの酸素原子は二つのカ

表Ⅱ 隣接原子との間の距離

Table II Distances to neighbouring atoms.

中心原子	隣接原子	距離(Å)	中心原子	隣接原子	距離(Å)	中心原子	隣接原子	距離(Å)
Ca	Ca'	3.99	O _{II}		3.13	O _{IV}	O _{II}	2.90
	Ca''(2)	3.92		O _{III}	3.29			3.26
	Ca'''	5.64		O _{IV}	3.21		O _{III} (2)	3.30
	O _I	2.49			3.40		O _{IV}	3.26
	O _{I'}	2.37			3.49			3.80
	O _{II}	2.59		Ca	2.28		Ca	2.38
	O _{II'}	2.38			2.59			3.42
	O _{III}	2.46		O _I	3.13		O _I	3.21
	O _{III'}	2.42			3.51			3.40
	O _{IV}	3.42*		O _{II} (2)	3.30			3.49
	O _{IV'}	2.38		O _{III}	2.90		O _{II}	3.42
	mean	2.42 ₇			3.26		O _{III}	3.26
	Ca	2.49		O _{IV}	3.42			3.80
		2.37		Ca	2.42		O _{IV} (2)	3.38
O _I			O _{III}		2.46	* 平均の際除外した。 Excluded in taking mean.		
	O _I	2.76			3.29			
	O _{II}	3.51		O _I

第2圖 c → 面投影

Fig.2. Projection of the structure on (001)

(訂正) 圖中, 中央部 O_{I'} の 18 は 18 に ; 又左下方の 32 は 22 に訂正します。

ルシウムイオンに略等距離で配位するが、他の酸素原子は片方のカルシウムイオンには稍遠方から配位して居り、この點に關して兩酸素原子は同等でない。かかる非對稱的な配位は對稱の高い無機イオンに於ては見られなかつた所であつて、鐵酸分子の線な對稱の低いイオンの特徴であらうと考へられる。

(3) カルシウムイオンの周りの酸素原子の配位状況を見ると、四つの酸素原子がカルシウムイオンを取巻いて略正方形をなし、その平面の上下より更に一つづつの鐵酸イオンが配位してゐる(第4圖)。一つの鐵酸

Oiv に着目すると、之は 2.38Å と 3.43Å の距離

で二つのCa イオンに配位して居り、距離の二乗に比例する靜電力を考へると、その結合力の比は 3:1 となつてゐる。そこで Oiv の有する電氣力線が兩方の結合に對して 2:1 の比に割當てられると考へるのが妥當である。此の力線の他端は勿論 Ca イオンに終つてゐるから、各イオンに於て出入する電氣力線の數は次の様になる。

(i) Ca イオン (電荷 = +2)

近隣イオン || O_i O_{i'} O_{ii} O_{ii'} O_{iii} O_{iii'} O_{iv} O_{iv'} 和
 出る力線 || $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{6}$ $\frac{1}{8}$ 2
 の數

(ii) O_i, O_{ii}, O_{iii} (電荷 = - $\frac{1}{2}$)

入る力線の數 $\frac{1}{4} + \frac{1}{4} = \frac{1}{2}$

(iii) O_{iv} (電荷 = - $\frac{1}{2}$)

入る力線の數 $\frac{1}{6} + \frac{1}{8} = \frac{1}{2}$

第4圖 Ca イオンの周りの配置狀況
 Fig.4. Coordination polyhedra
 around a Ca atom.

イオン (O_{iii}O_{iv}) が不平等な配位をしてゐるため、Pauling の概律をそのまま形式的に當嵌める事はよくない。根本に遡つて考へてみると、各イオンの有する電荷が近隣分子間だけで消し合ひ、電氣力線が遠方へ延びてゐないのがイオン性結晶の安定の條件である。今の場合は、先づ不平等な配位をしてゐる酸素原子

従つて、この様に擴張せられた形における Pauling の概律は不平等な配位を含む今の例の場合にも嚴密に成立する。

(4) 鐵酸分子の形狀は第4表に示す。かかるパラメーターの多い構造で各原子の座標を精密に決定するには原理的には Fourier 級數法に依るのが最も正確であるが、本研究に於ては實驗條件の制限を受け、強度大なる廻折斑點の強度測定に稍難點があるため、原子座

	(HCOO) _I	(HCOO) _{II}
C—O	1.25 Å 1.25 Å	1.25 Å 1.24 Å
∠OCO	125°	124°

表 IV 羧酸基の形状

Table. IV. The shape of the formate groups.

標の最後の調節には Fourier 級数法に頼らず、試験法を採用した。従つて上掲の原子間距離の信用出来る程度は凡そ 0.08 Å 位であらう。併し乍ら、少くとも、蓚酸二水化物に見られる様な著しい差異が兩酸素原子間には認められず、Pauling の與へた二つの共鳴構造間の共鳴が殆んど完全であることは確実と思はれる。

(5) 羧酸基とカルシウムイオンとは殆んど同一平面上にあつて、その炭素原子は酸素—酸素軸に關してカルシウムイオンと反對側に在る。このことは、水素原子の位置を X 線解析から直接に求めることは出来ないが C—H 結合と Ca イオンとの間に反變的な相互作用があることを暗示するものである。この効果は前に引用した蓚酸ナトリウムに於ても見られ、又、蓚酸イオンと iso-electronic な亜硝酸イオンについても同様の事實が認められるのは興味あることである。

1) 仁田勇：理研報 6, 377 (昭2, 1927) の續報。日本化学會，第68年會構造討論會 (昭21年10月19日) にて報告した。

2) 仁田勇：化学綜報，第二輯 (昭16)，63，(岩波書店)。渡邊得之助：有機化学の進歩，第二輯 (昭13)，1，(共立出版社)。

3) L. Pauling: "The Nature of the Chemical Bond," 2nd Ed., (1940)。(同上譯) 小泉正夫：「化学結合論」，p. 222。

4) L. Pauling: "The Nature of the Chemical Bond," 化学結合論；p. 418。

5) 仁田勇，理研彙報，前出。

6) この比較は適當の工夫をして眼で直接行ひ、後で理研製 B 型マイクロフォトメータによる結果と比較したが、許容し得る範囲内で充分の一致を見たので、以後は目測による方法を採用した。

7) この式の詳細については仁田勇，渡邊得之助：化学實驗學，物理化学 V，結晶構造解析法參照。

8) 7) の文獻參照。

9) 仁田勇，渡邊得之助：化学實驗學，物理化学 V (前出)參照。

〔近刊紹介〕

Theory of X-ray Diffraction in Crystals,
W.H. Zachariasen 著 John Wiley & Sons, (1945)
255 頁。結晶の X 線廻折に於て現れる各種の問題を數學的に論じてゐる。内容を詳しく見ると

第一章 は一般の基礎事項を扱つてゐて、先づ結晶や結晶面の互視的觀念に始まり、次いで格子の概念や逆格子を導入し、更に進んで結晶内の高次のフーリエ表現に至つてゐる。

第二章 は結晶の有する對稱の性質について簡明に論じてゐる。幾何學的な考察の代りに dyadic algebra を使用してゐるのが特徴である。結晶に於て可能な對稱の操作を論じ、32 の點群及び 230 の空間群を導いてゐる。

第三章 は理想結晶に於ける X 線廻折の理論であつて先づ Laue 及び Bragg の式を導き、次いで電子の散射能から原子の散射能を求め、更に結晶の散射能に進んで種々の實驗條件に對應する理論式を具体的に求めてゐる。この際、異常分散のある場合についても言及してゐる。これらの理論式より求めた強度に較べると實驗強度はかなり大きな値を示し、スペクトルの幅も廣い。

第四章 に於てはこの問題を反りあげた。理論と實驗との間の不一致はモザイク構造を考へれば説明せられる。更に此の章に於ては實際の結晶に於て現はれる問題として結晶内原子の熱運動をも取扱つてゐる。格子振動に基準座標を導入して一般的に議論を進め、散漫散射の現れることや Laue-Bragg 散射の強度の減ずることを示した。最後の二節は特に最近注目せられてゐる格子不整による異常散射の現象を最も一般的な立場から論じて居り、種々現れる型の實例二三を擧げてゐる。この章の後半部が本書に於て特に注目すべき箇所であらう。

最後に附録として dyadics 及び群論に關する基礎的事項を必要な程度に解説して讀者の便を圖つてゐる。

要するに本書は實驗家の手に成つた理論的著作であつて、散射理論を立てるにもすべて古典的觀念を用ひて計算を進め、必要に応じて修正を施すといつた態度を採つてゐる事、實驗家に取つて縁の深い量を用ひて理論を整理してゐる事、などの點に於て、その反面理論の嚴密といふ點では弱點があるとしても、實驗者に取つて良い相談相手となることは確かであらう。