(日本化学会誌, 1978, (9), p. 1214~1220)

セリウムケイ素トリリン化合物 (CeSiP_3) の結晶構造

(1978 年 4 月 7 日 受理)

早川 博*・小野修一郎*・小林昭子**・佐佐木行美**

セリウムケイ素トリリン化合物(P型, CeSiP_3)は斜方晶系, $Pn2_1a$ で, $a=5.861(1)$, $b=5.712(1)$, $c=25.295(3)$ Å, $V=846.7$ Å³, $Z=8$ である。結晶構造は四軸型自動X線回折計で測定した1372個の独立反射のX線強度から Patterson 法によって解いた。そして $R=0.048$ まで精密化した。この構造はつぎのような c 軸方向への層配列によって特徴づけられる。

Ce 原子は $[\text{Ce}]$ 層の中で他の Ce 原子と 4.10 Å の距離で、ゆがんだ平面正方配位をなしている。 $[\text{P}]$ 層内では、リン原子が P-P 結合距離 2.25 Å と 2.35 Å, 結合角 104° で、 b 軸方向へジグザグ状の一次元的無限鎖を形成している ($P<^{-1}$)。 $[\text{SiP}_2]$ 層では、舟形六員環が (001) に平行な方向へ延びた二次元的無限網目構造を形成している。この中の Si 原子は四つのリン原子をゆがんだ四面体に配位しており、P 原子の半分は三つの Si 原子を配位し ($P\leq^{\pm 0}$)、残りは一つの Si 原子を配位して $[\text{Ce}]$ 層との橋わたり原子として位置している ($P=^{-2}$)。この構造では、各 Ce 原子は九つのリン原子を配位している。その平均 Ce-P 距離は 3.08 Å である。

LnSiP_3 ($\text{Ln}=\text{Ce}\sim\text{Sm}$) の格子定数は“ランタニド収縮”を示したが、その程度は a 軸方向がとくにばげしかった。

1 緒 言

著者らはさきに、Ln-Si-P 三成分系 ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$) 化合物の 900°C , リン蒸気圧 $10^{-2}\sim 20$ atm における粉末合成で、 LnSiP_3 の組成をもつ3種類の相、斜方P型、斜方F型、構造未知のX型および LnSi_2P_6 の組成をもつ化合物の生成を粉末X線法により確認報告した¹⁾²⁾。

LnSiP_3 なる組成をもつ相のうち、P型とF型は格子定数がほぼ一致した関連性のある構造である。これまでのプリセッション写真などの基礎的な結晶学的データなどから、P型は底面心格子を基本構造とする c 軸方向への近似的2倍周期構造であり、F型が近似的面心格子であることを示した。今回は、そのうちのP型 CeSiP_3 の結晶構造を決定することができたので、ここに報告する。

2 実 験

単結晶の育成はヨウ素を輸送剤とした化学輸送法で行ない³⁾, 900°C 付近に成長した黒色板状の金属光沢をもつ 0.1 mm 程度の単結晶を Weissenberg カメラおよびプリセッションカメラを用いて調べ、表1の結晶学的データを得た。この結晶は斜方晶系で、消滅則 ($0kl$): $k+l=2n+1$, ($h k 0$): $h=2n+1$ から可能な

空間群は $Pn2_1a$ または $Pnma$ と推定された。回折写真は (hkl) で $l=2n+1$ および $h+k=2n+1$ の回折ハン点が全体にわたって弱いという特徴を示し、 c 軸の2倍周期擬底面心構造であることを意味している。

強度測定には $0.13\times 0.10\times 0.05$ mm の大きさの単結晶を用いた。回折強度の測定は理学電機製の四軸型自動X線回折計により行なった。グラフアイトモノクロメーターで単色化した MoK_α 線を使用し、 ω - 2θ 走査法により、走査速度は 2θ で $4^\circ/\text{mm}$ で、測定を行なった。走査幅は $\Delta\omega=0.8+0.5\tan\theta$ で計算した。3個の標準反射 (200), (020), (0010) を50反射ごとに強度測定し、強度の変動は1%以内であることを確認した。

$0<2\theta\leq 80^\circ$ ($0\leq h\leq 10$, $0\leq k\leq 9$, $0\leq l\leq 45$) の領域にある全独立反射を測定し、 $|F_o|$ 値(絶対スケール値)が15より小さい反射および $|F_o|\leq 3\sigma(F_o)$ の反射は不観測反射として除いた。残った1372個の独立反射に Lorentz 因子と偏光因子の補正を行ない、構造決定のデータとして採用した。吸収補正は行なわなかった。

Table 1 Crystal data of P-CeSiP_3

Orthorhombic	$Pn2_1a$
$a=5.861(1)$	Å
$b=5.712(1)$	Å
$c=25.295(3)$	Å
$V=846.9(2)$	Å ³
$D_m=4.08$, $D_x=4.095$	g/cm ³
$Z=8$	
M. W. = 261.13	
$\mu(\text{MoK}_\alpha)=121.1$	cm ⁻¹

* 東京工業試験所エネルギー化学部, 151 東京都渋谷区本町

** 東京大学理学部化学教室, 113 東京都文京区本郷

1) 小野修一郎, 早川 博, 野村 勁, 日化, 1976, 1700.

2) H. Hayakawa, T. Sekine, S. Ono, J. Less-Common Metals, 41, 197(1975).

Table 2 Final positional coordinates and isotropic temperature factors with standard deviations in parentheses

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} (×10 ⁴)
Ce (1)	0.0229(2)	0.7500	0.08869(2)	
Ce (2)	0.5241(2)	0.2504(6)	0.09780(2)	
P (1)	0.5159(6)	0.7503(22)	0.12701(11)	82(5)
P (2)	0.0278(7)	0.2544(22)	0.12323(11)	72(5)
P (3)	0.3153(10)	0.4675(10)	0.00344(19)	132(8)
P (4)	0.6877(8)	0.5602(9)	-0.00084(16)	72(7)
P (5)	0.5830(7)	0.2252(9)	0.21577(13)	59(7)
P (6)	0.9807(7)	0.7270(9)	0.21112(13)	75(7)
Si (1)	0.9449(8)	0.3387(10)	0.20530(16)	69(7)
Si (2)	0.6153(9)	0.8367(10)	0.20863(18)	82(8)

Final anisotropic temperature factors with standard deviations in parentheses.

(×10 ⁴)	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₁₂	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₂₃
Ce (1)	67(3)	57(3)	102(3)	8(9)	6(2)	15(8)
Ce (2)	66(3)	49(3)	76(2)	-2(9)	-3(2)	-3(8)

The anisotropic temperature factor is of the form :

$$\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + \dots)]$$

P 型 CeSiP₃ の結晶学的データは表 1 にまとめた。

粉末試料の回折強度は黒鉛モノクロメーターで単色化した Cu-K_α 線を使った理学電機製のローターフレックス RU-200 PL (40 kV-100 mA) でシンチレーションカウンターを使って測定した。測定法は走査幅 0.02°, 計数時間は 10 秒または 20 秒の定時法で行なった。

3 構造決定と精密化

構造は重原子法によって解いた。三次元 Patterson 図からの大きなピークは *y*=0 と 1/2 に生ずるという特徴があった。

最初, *Pnma* の空間群を仮定して *R*=0.15 の値を与える構造を得たが, ケイ素原子のピークが Fourier 図上で分裂し, また不合理な原子間距離が得られた。

つぎに対称性なしの空間群 *Pn2₁a* を用い, すべての原子を矛盾なく見いだした。ブロック近似最小二乗法による精密化で全部を等方性温度因子としたとき, *R*=0.056 であった。全原子を異方性温度因子にした精密化は P(6) の *B*₂₂ 項が負になるため, 行なわなかった。強度測定に使用した単結晶が板状であり, 大きな吸収係数 ($\mu_{\text{MoK}\alpha}=121.1 \text{ cm}^{-1}$) をもちながら, その吸収補正を行なわなかったなどのデータの精度から軽原子の熱振動パラメーターを異方性にするのは無意味と思われた。しかし, 0.10×0.08×0.04 mm のさらに小さな単結晶で再度強度測定を行ない, その測定値を使用した解析でも結果は同じであった。したがって, 重原子のみに異方性温度因子を適用し, 軽原子には等方性温度因子を用いて精密化を行なった。

全原子に異常分散を考慮し, 各反射に重みを配慮した最終的な精密化で

$$R=0.048$$

$$R_2 = [\Sigma \omega(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma \omega |F_o|^2]^{1/2} = 0.0594$$

$$[\Sigma \omega(|F_o| - |F_c|)^2 / (NO - NV)]^{1/2} = 4.46 \quad (NO=1372, NV=52)$$

であった。最終的な精密化による反射の重みには, つぎのような Cruickshank 型の重み法を使った。

$$\omega = (a + b|F_o| + c|F_o|^2)^{-1} \quad (\text{ただし } F_o \text{ は絶対スケール値})$$

係数 (*a, b, c*) は *F_o* 値の大きさに5段階にわけた各分類で, $\Sigma \omega \Delta^2$ がほぼ一定になるようにして決めた。最終段階での *a, b, c* の値はそれぞれ 1.875, -0.025, 1.675×10^{-4} が適当であった。構造因子計算での Ce, P, Si の各原子散乱因子および異常分散項は文献値³⁾を採用した。

リンとケイ素の原子種の区別は, 配位の違い, Fourier ピークの高さ, 結晶学的配列などから推定した。このようにして定めたケイ素原子の位置は, 同形の CeSiAs₃⁴⁾ の粉末 X 線の強度データと矛盾しないことを確かめた。絶対構造の決定を *R* 値の比較によって試みたが, 有意な差は認められなかった。

最終的な D 合成図では, セリウム原子位置の *Z*≈0.08 と 0.12 にサンドイッチ状にセリウム原子の電子密度ピークの約 2% の高さのピークが残っていた。また, P(3) と P(4) の付近にもリンの電子密度の 5% 程度のピークが残った。しかし, これらは原子と認められるほどのものではないと判断し, 上記の構造は正しいものと判定した。

最終的な *F_o*-*F_c* 表の掲載は省略したが¹⁾, 粉末データから測定した回折強度を表 2 の原子座標を使って計算した値と比較したものを表 3 に示した。その強度は非常によく一致している。ここで使用したすべての計算は UNICS プログラム⁵⁾によった。

4 結果および考察

原子座標と温度因子およびそれらの標準偏差は表 2 に示す。*b* 軸方向からながめた結晶構造を図 1 に示す。また, (010) 面に投影した格子図を図 2 に示す。(001) 面に平行な層構造として考えると, 図 2 に示したような各層にわけることができる。リン原子だけからなる層を [P] 層, Ce 原子だけからなる層を [Ce] 層,

3) "International Tables for X-ray Crystallography", Kynoch Press Vol. IV, Birmingham (1974).

4) 未発表であるが, 現在 Ln-Si-As 系化合物の合成を進めており, その構造についても解析中である。

† *F_o*-*F_c* 表は日本化学会に保管されている (No. 5). 必要ならば当学会または著者から入手できる。

5) 桜井敏雄編, "結晶解析ユニバーサルプログラムシステム", 日本結晶学会 (1967) (I), (II).

Table 3 X-ray powder diffraction data for P-CeSiP₃Rigaku Rotaflex RU-200 PL goniometer(CuK α , graphite monochromator, 40 kV-100 mA).The intensities were calculated from the parameters of Table 2, but the reflections of which the $I_{\text{calc.}}$ value was less than 0.3 were omitted.

h	k	l	$d_{\text{calc.}}$	$d_{\text{obs.}}$	$I_{\text{calc.}}$	$I_{\text{obs.}}$	h	k	l	$d_{\text{calc.}}$	$d_{\text{obs.}}$	$I_{\text{calc.}}$	$I_{\text{obs.}}$
0	0	2	12.6475	12.65	31.5	32	2	2	0	2.0454	2.045	38.9	43
0	0	4	6.3237	6.320	30.3	28	2	2	1	2.0388		2.8	
1	0	1	5.7101	5.71	1.1	1.3	2	0	9	2.0285		1.1	
1	0	2	5.3180	5.33	1.5	0.7	2	2	2	2.0192	2.019	3.5	4.3
1	0	4	4.2988	4.31	4.2	2.1							
0	0	6	4.2158	4.215	32.2	33	2	1	8	2.0117		0.4	4.2
1	1	2	3.8923	3.890	100.0	98	1	2	8	1.9931	1.99	0.4	
0	1	5	3.7872	3.78	1.4	1.2	2	2	3	1.9878		2.3	
1	1	3	3.6805	3.68	1.0	0.7	3	0	1	1.9480		1.1	13
1	1	4	3.4348	3.435	70.8	71	2	2	4	1.9461	1.946	12.4	
1	0	6	3.4225		1.6		2	0	10	1.9149	1.915	11.2	11
1	1	5	3.1810	3.18	3.7		2	1	9	1.9115		0.4	
0	0	8	3.1618	3.16	2.0	7.7	1	2	9	1.8956		0.5	14
1	0	7	3.0760	3.074	5.0		0	2	10	1.8936	1.894	11.9	
0	1	7	3.0538		1.0		1	1	12	1.8738	1.874	8.1	7.9
1	1	6	2.9358		1.9	46	3	0	4	1.8667		1.1	
2	0	0	2.9307	2.930	41.1		1	0	13	1.8467	1.840	0.4	19
2	0	1	2.9112	2.91	4.7		3	1	1	1.8437		2.8	
0	2	0	2.8560	2.855	43.2	42	2	2	6	1.8403		15.3	14
0	2	2	2.7859	2.77	1.0	5.1	3	1	2	1.8292	1.830	11.6	
1	0	8	2.7827		1.5		3	0	5	1.8226		2.1	3.5
2	0	3	2.7682		2.4		0	0	14	1.8068	1.807	0.4	
1	1	7	2.7083	2.708	2.5	2.9	1	3	1	1.8063		1.5	
2	0	4	2.6590	2.659	30.7	32	1	2	10	1.8019		0.4	15
2	1	0	2.6075	2.603	0.5	36	1	3	2	1.7926	1.793	14.8	
0	2	4	2.6029		31.0		2	2	7	1.7800	1.775	1.7	8.5
1	2	1	2.5544		0.7		3	1	4	1.7744		7.0	
2	1	2	2.5538	2.405	0.6	30	3	0	6	1.7727	1.741	0.8	9.6
1	0	9	2.5342		2.7		1	3	3	1.7705		0.4	
0	0	10	2.5295		33.8	46	1	3	4	1.7409		7.3	
0	1	9	2.5218		0.7		3	1	5	1.7364		1.5	4.3
1	1	8	2.5017	2.501	70.0	64	2	1	11	1.7247	1.723	2.0	
1	2	3	2.4561		1.2	1.5	2	2	8	1.7174		1.1	
2	1	4	2.4106		0.6	30	1	2	11	1.7129		0.5	2.2
2	0	6	2.4064	2.364	31.7		1	3	6	1.6639	1.653	1.1	
1	2	4	2.3789		0.8		3	0	8	1.6621		0.7	27
0	2	6	2.3645		35.2	39	2	2	9	1.6538		0.8	
2	1	5	2.3178		0.8	0.8	1	1	14	1.6527	1.653	23.0	2.2
1	2	5	2.2895		0.7	2.4	3	1	7	1.6458		2.1	
2	0	7	2.2762	2.276	2.2		1	0	15	1.6206		0.4	39
1	2	6	2.1928		0.7	0.3	0	1	15	1.6173	1.591	1.1	
1	1	10	2.1514	2.151	11.2	11	2	3	0	1.5967		0.8	
0	1	11	2.1331	2.134	2.1	2.5	3	1	8	1.5959		15.3	21
0	2	8	2.1194	2.104	0.4	3.5	2	2	10	1.5905	1.5714	18.7	
2	1	7	2.1145		0.5		2	3	2	1.5841		0.7	
0	0	12	2.1079		0.8		3	2	3	1.5839		0.6	2.2
1	2	7	2.0930		0.6		0	0	16	1.5809		2.1	
							1	3	8	1.5714	1.5714	20.6	
							3	2	4	1.5626		0.8	2.2
							1	1	15	1.5590		0.6

Fig.1 Crystal structure of P-type CeSiP₃

● : Ce, ● : Si, ○ : P

Si と P とからなる層を[SiP₂]層とし、各層の(001)面への投影位置の違いにより、さらに(A), (A') と(B), (B') の記号でわけた。(A) と(B) および(A') と(B') とはそれぞれ(001)面に層を投影した場合、 a 軸方向に $1/2$ 平行にずれていることを示し、(A) と(A') および(B) と(B') はわずかなずれがあるがほとんど重なる層であることを示している。そうすると、この構造の各層は[001] 方向に近似的な ABAB の積み重なり方をなしており、 $c/2$ で擬似的な周期をもっている。このような $c/2$ の構造を

基本構造としたときの各原子のずれの程度を表 4 に示したが、P(3) と P(4) を除けば他の原子は $0.25 \sim 0.35 \text{ \AA}$ のずれだけであり、指数 l の奇数反射の回折強度の弱いことがうなずける。

おもな原子間の結合距離および結合角はそれぞれ表 5 と 6 に示す。

図 3 の太い破線で示した Ce(1), Ce(2), Ce(1)', Ce(2)' でつくる [Ce] 層の平面方程式は

$$-0.0035x - 0.0053y - 1.000z + 2.3970 = 0$$

Fig. 2 The [010] projection of P-type CeSiP₃ structure

○: Ce, ●: Si, ○: P

Stacking sequences of atomic layers along the *c*-axis are designated on the left side of the drawing.Table 4 Displacements of atomic positions translated by *c*/2 along the *c*-axis from the original atomic positions

	Δx	Δy	Δz	Shift(Å)
Ce(1)-Ce(2)	0.0470	0.0004	0.00911	0.359
P(1)-P(2)	0.0437	0.0041	0.00378	0.274
P(3)-P(4)	0.1276	0.0927	0.00260	0.919
P(5)-P(6)	0.0637	0.0018	0.00465	0.392
Si(1)-Si(2)	0.0602	0.0020	0.00333	0.363

で表わされ, Ce(1), Ce(2) はそれぞれこの面より 0.12 Å, -0.11 Å ずれており, 完全には平面上に位置していない。セリウム原子はこの層内で, 基盤の目状に並び (図3の太い破線は紙面より上の [Ce] 層を表わし, 細い破線は下の [Ce] 層を表わしている),

Fig. 3 A view of the [P] layer structure as projected down the *c*-axis with part of the adjacent [Ce] layer

◎: Ce, ○: P

Two-linked P atoms form one dimensional zigzag chains along the *b*-axis.

Ce(1) and Ce(2) have a little different coordination structure.

その最近接セリウム原子間距離は 4.10 Å であり, その原子間角は直角から 1.5° ひずんでおり, ゆがんだ正方配位をなしている。このことは, プリセクション写真上の *a***b** 面に擬似的 4 回軸を示していた⁶⁾理由になっている。

この構造のセリウム原子間距離は, セリウム金属 (f. c. c.) の金属結合距離 3.65 Å⁶⁾ より長く, CeP の 4.204 Å⁷⁾ に近い。Ce·AsS⁸⁾ では, この構造と同じような平面 4 配位をなし, その原子間距離とも一致し, 妥当な結果を示している。

つぎに近接したセリウム原子間距離は, 図3に示したような [P] 層をサンドイッチ状にはさんだ *c* 軸方向の配位である。この原子間距離には 2 種類存在する。一つは P-P 結合の鎖を経由し

Table 5 Interatomic distances with their standard deviations in parentheses

Ce-Ce distances up to 4.5 Å and Ce-P, Si distances up to 4.0 Å are included

	Ce	P (1)	P (2)	P (3)	P (4)	P (5)	P (6)	Si (1)	Si (2)
Ce (1) {	4.102(2)	3.048(4)	2.963(12)	3.192(5)	3.188(4)		3.109(3)	3.799(5)	3.893(2)
	4.092(2)	3.126(4)	3.011(12)	3.302(5)	3.310(4)				
Ce (2) {		2.950(13)	2.979(4)	2.955(5)	3.206(5)	3.007(3)		3.706(4)	3.705(5)
		2.951(13)	3.022(4)	3.171(5)	2.956(4)				

P-P and P-Si distances up to 3.0 Å are included

	P (1)	P (2)	P (3)	P (5)	P (6)
Si (1) {		2.186(6)		2.233(6)	2.233(7)
				2.250(6)	
Si (2) {	2.201(6)			2.235(7)	2.233(6)
					2.266(6)
P (4) {			2.249(7)		
			2.328(7)		

6) N. E. Topp 著, 塩川二郎・足立吟也共訳, “希土類元素の化学”, 化学同人(1974) p.159.

7) S. Ono, K. Nomura, H. Hayakawa, *J. Less-Common Metals*, 38, 119(1974).8) R. Ceolin, N. Rodier, P. Khodad, *ibid.*, 53, 137(1977).

Table 6 Bond angles with their standard deviations in parentheses

Ce(2)-Ce(1)-Ce(2)'	88.21(4)°	P(2)-Si(1)-P(5)	134.37(27)°
Ce(2)-Ce(1)-Ce(2)'	91.34(4)	P(2)-Si(1)-P(5)'	105.06(23)
Ce(1)-Ce(2)-Ce(1)'	88.21(4)	P(2)-Si(1)-P(6)	105.10(25)
Ce(1)-Ce(2)-Ce(1)'	91.34(4)	P(5)-Si(1)-P(5)'	98.80(22)
P(4)-P(3)-P(4)'	103.95(27)	P(6)-Si(1)-P(5)	101.17(24)
P(3)-P(4)-P(3)'	103.26(27)	P(6)-Si(1)-P(5)'	111.70(26)
Si(1)-P(5)-Si(1)'	111.32(23)	P(1)-Si(2)-P(5)	106.02(26)
Si(1)-P(5)-Si(2)	112.84(25)	P(1)-Si(2)-P(6)	133.34(28)
Si(2)-P(5)-Si(1)'	101.44(25)	P(1)-Si(2)-P(6)'	102.56(24)
Si(1)-P(6)-Si(2)	100.74(25)	P(5)-Si(2)-P(6)	99.94(25)
Si(1)-P(6)-Si(2)'	111.49(25)	P(5)-Si(2)-P(6)'	110.93(27)
Si(2)-P(6)-Si(2)'	106.36(23)	P(6)-Si(2)-P(6)'	103.36(24)

Fig. 4 A view of the $[\text{SiP}_2]$ layer structure as projected down the c -axis

⊕: P, ●: Si

The coordination bonds around each atom are designated by lines.

Six-membered rings with boat conformation form two-dimensional infinite network perpendicular to the c -axis.

たセリウム原子間距離 (5.70~5.72 Å) で、もう一つの方はこれより短く P-P 結合のない方向の原子間距離 (5.33~5.41 Å) である。

図3は[P]層のP-P結合のようすがわかりやすいように(001)に投影した[P]層部分の図であり、その結合距離および結合角を示した。

P(3), P(4), P(3)', P(4)' の4原子でつくる[P]層の平面方程式は、

$$-0.0502x + 0.0223y - 0.9985z + 0.1139 = 0$$

と表われ、上に述べたように上下から[Ce]層にサンドイッチ状にはさまれて、(001)に平行な平面をなしている。このP-P鎖は、この面に垂直方向には ± 0.13 Åのゆがみで平面上にあり、 b 軸方向へのジグザグ状の一次元的無限鎖を形成している。このリンは二つのリン原子を2.25 Åと2.33 Åの結合距離、 104° の結合角で配位している。この結果は他のポリリン化物で観測されている値と一致しており、比較的共有結合性の強い結合である。このリン原子は形式的なイオンで取り扱えば電荷が-1であり、 $[\text{P}^{-1}]_2$ として書き表わすことができる⁹⁾。

[100]方向の鎖間の原子間距離 P(3)-P(4) は3.72 Å離れて

おり、リン原子の van der Waals 半径 (1.9 Å)¹⁰⁾ の和に等しくなっている。

このように[P]層は、 b 軸方向が比較的共有結合性が強いのに反して、 a 軸方向は van der Waals 力が主となっており、[Ce]層と異なり、大きな異方性が生じている。

図4には(001)に平行に投影した $[\text{SiP}_2]$ 層部分を示し、結合距離および結合角を載せた。この層はケイ素とリンが交互に連結した Si_2P_2 の舟形六員環を形成し、これが(001)に平行な方向への無限の二次元的網目構造をなしている。ケイ素原子はこの六員環に関与している三つのリン原子との結合のほか、[Ce]層との橋わたしをしているリン原子と結合して四面体4配位をなしている。

この層のリン原子は、配位の違いにより2種類に分けられる。環内のリン原子(P(5)とP(6))はピラミッド状に三つのケイ素原子を配位し、 $[\text{SiP}_2]$ 層と[Ce]層との橋わたしをなすリン(P(1)とP(2))は一つのケイ素原子を配位している。

Si-Pの結合距離は、Si(1)-P(2)とSi(2)-P(1)の2.19~2.20 Åがやや短い、他は平均 2.242 ± 0.014 Åで共有結合半径の和(Si: 1.17 Å, P: 1.10 Å)¹⁰⁾に一致している。

9) H. G. von Schnering 氏の私信(A. Rheingold 編, "Homatomic Rings and Chains", 掲載予定)。

10) 仁田 勇, "X線結晶学(上)", 丸善 (1959) p.745.

P-Si-P の結合角では, P(2)-Si(1)-P(5) と P(1)-Si(2)-P(6) が $133\sim 134^\circ$ と異常なほど大きな値を示した。その他は $99\sim 112^\circ$ の範囲にあり, ケイ素原子はゆがんだ四面体 4 配位をなしている。

Si-P-Si の結合角は平均 $107^\circ \pm 5^\circ$ である。 SiP_2 (黄鉄鉱型) の 114.3° ¹¹⁾ よりやや小さいが, はば妥当な結果を示した。

結合距離や結合角の異常性は [Ce] 層と [SiP₂] 層を橋わたしている P(1) と P(2) の原子に関係していると思われる。これらの原子は, [SiP₂] 層上にある平面正方的配列をしたセリウム原子によって, 四方から相当な相互作用を受けるはずであり, その相互作用によって, その中間位置で平衡をたもとうとする傾向があるものと理解される。そのような原因が, ケイ素原子の四面体 4 配位にひずみを生じた結果になった, 大きな理由になっているものと考えられる。

舟形六員環を形成するものには, ポリリン化合物などで TlP_3 ¹²⁾, LnP_3 ¹³⁾¹⁴⁾, Hittorf リン¹⁵⁾などが知られている。この中で, この構造の [SiP₂] 層のような二次元的無限網目構造をなしているものに LnP_3 がある。これは 1/6 のリン原子を欠いた舟形六員環網目構造である¹⁴⁾。この構造では, (Si_3P_3) の六員環は完全な

無限二次元的網目構造を形成している。

舟形六員環の Si(1)P(6)P(6)'Si(1)' の平面と P(6)Si(2)P(6)' の平面との面間角および Si(2)P(5)P(5)'Si(2)' の平面と P(5)Si(1)P(5)' の平面との面間角はともに 113.5° である。一方, Si(1)P(6)P(6)'Si(1)' と Si(1)P(5)Si(1)' および Si(2)P(5)P(5)'Si(2)' と Si(2)P(6)Si(2)' はともに 124° あり, 舟形六員環の軸先の位置の原子が Si と P では, 約 10° の違いがある。

P(5)Si(1)P(6)Si(2) の平面間での六員環の曲がり角は 114.5° , 一方, P(6)Si(2)P(5)Si(1) の方は 108.9° であり, 約 5° 程度の違いがある。

セリウム原子は図 1 で明らかなように九つのリン原子を配位している。それらのリンはつぎのような種類の結合様式をもったものに分類できる。

- 1) [P] 層内のリン原子 ($\text{P}^{<-1}$) 四つ
- 2) [SiP₂] 層とセリウム原子の橋わたしをなしているリン原子 ($\text{P}^{<-2}$) 四つ
- 3) [SiP₂] 層内でケイ素をピラミッド状に 3 配位もつリン原子 ($\text{P}^{<\pm 0}$) 一つ

以上, 合計 9 配位である。セリウム原子とケイ素原子の距離は最短で $3.7\text{\AA}$ と大きく離れており, 直接的な相互作用はない。希土類元素とリン原子との配位で, 同じような 9 配位化合物には LaP_3 ¹⁶⁾ が報告されている。Ce-P の結合距離は $2.95\sim 3.31\text{\AA}$ の範囲内にあり, 平均 $3.08 \pm 0.12\text{\AA}$ である。CeP の $2.973\text{\AA}$ ⁷⁾, Li_2CeP_2 の $3.05\text{\AA}$ ¹⁷⁾ などとはば一致している。Ce-P(1) と Ce-P(2) の結合距離は, 相対的に b 軸方向の方が a 軸方向より短くなっている。このことと [P] 層の P 連鎖は, つぎに述べる希土類元素の違いによるランタニド収縮の程度が格子定数の a 軸と b 軸の間で異なっていることを裏づけている。この化合物は, 3 種類の結合様式をもつリンとの関係の考えると, その形式的なイオン式を $[\text{Ce}^{3+} \cdot \frac{1}{2}(\text{P}^{-1}) \cdot \frac{2}{3}(\text{SiP}_2^{-2})]$ と表わすことができる。

以上 CeSiP_3 の結晶構造を解析したが, 図 5 に $\text{Ln}=\text{Ce}\sim\text{Sm}$ の同型化合物の格子定数を示す。これらの中で, NdSiP_3 と SmSiP_3 は今回新たに他の化合物より高いリン蒸気圧下で合成したものである。重希土類系の Gd, Ho, Er, Y では 1000°C 以下, リン蒸気圧 20 atm 以下で三元系化合物を合成できなかった。

この図 5 は興味ある傾向を示している。格子定数は全般的にランタニド収縮の傾向を示しているが, 原子番号の増加とともに格子定数の収縮の程度は $a > c > b$ の順であり, a 軸方向の収縮の程度が一番はげしく, b 軸方向は希土類元素の大きさにあまり影響されていない。

重原子が (001) 面に平行に正方的配列をなしているにもかかわらず, [P] 層や [SiP₂] 層の結合状態などから a 軸方向の自由度の大きい構造であるという構造解析の結果を上述の結果も定性的に示している。

LnP_3 では, LaP_3 と CeP_3 は a 軸が NdP_3 の 2 倍周期構造である¹⁸⁾という。この構造でも希土類元素の違いによって, このような現象が起こるかどうか, これからの類似化合物の解析に注目したい。

16) H. G. v. Schnering, W. Wichelhaus, M. S. Nahrup, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 412, 193(1975).

17) A. El Maslout, J. P. Motte, A. Courtois, C. Gleitzer, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C*, 280, 21(1975).

Fig. 5 Change of the lattice constants of P-type LnSiP_3 . Scales on the left side represent each lattice constants ratio ($c/b, c/a, a/b$), and those on the right side represent the lattice constants (a, b, c) and unit cell volume (V). The extent of the observed "lanthanoid contraction" was anisotropic.

11) P. C. Donohue, W. J. Siemons, J. L. Gillson, *J. Phys. Chem. Solids*, 29, 807(1968).

12) O. Olofsson, J. Gullman, *Acta Chem. Scand.*, 25, 1327(1971).

13) W. Wichelhaus, H. G. v. Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 419, 77(1976).

14) G. Menge, H. G. v. Schnering, *ibid.*, 422, 226(1976).

15) H. Thurn, H. Krebs, *Acta Cryst.*, B 25, 125(1969).

The Crystal Structure of Cerium Silicon Triphosphide(CeSiP₃)

Hiroshi HAYAKAWA*, Shuhiro ONO*, Akiko KOBAYASHI**
and Yukiyoishi SASAKI**

* *National Chemical Laboratory for Industry; Honmachi, Shibuya-ku,
Tokyo 151 Japan*

** *Department of Chemistry, Research Centre for Spectrochemistry,
Faculty of Science, The University of Tokyo;
Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113 Japan*

Cerium silicon triphosphide(P-type), CeSiP₃, is orthorhombic with $a=5.861(1)$, $b=5.712(1)$, $c=25.295(3)$ Å, $V=846.7$ Å³, space group $Pn2_1a$ and $Z=8$.

The crystal structure has been determined by the Patterson method from the X-ray intensities of 1372 independent reflexions measured on a four-circle automatic single-crystal diffractometer, and refined to $R=0.048$.

This structure is probably characterized by the following layer arrangement along the c -axis,

Ce atoms have an approximately square-planar coordination in the [Ce] layer. In the [P] layer, two-linked P atoms form one-dimensional zigzag chains along the b -axis, P-P distances being 2.25 and 2.35 Å. In the [SiP₂] layer, six-membered rings with boat conformation form two-dimensional infinite network perpendicular to the c -axis. Each Si atom is linked with deformed tetrahedron of P atoms, and then half of P atoms are linked with three Si-atoms, while the rest are linked with one Si atom. The one-linked P atoms are at the position of the bridging atoms to the [Ce] layer. Each Ce atom is surrounded by nine P-atoms in this structure. The average Ce-P distance is 3.08 Å.

Lattice constants for LnSiP₃ (Ln=Ce~Sm) shows lanthanoid contraction, the extent being especially large along the a -axis.

~~~~~