

Chalcostibite (CuSbS₂)とEmplectite (CuBiS₂)の結晶構造解析

Crystal structures of chalcostibite (CuSbS₂) and emplectite (CuBiS₂)

興野 純[1]; 木股 三善[2]

Atsushi Kyono[1]; Mitsuyoshi Kimata[2]

[1] 筑波大・VBL; [2] 筑波大・地球

[1] VBL, Univ. of Tsukuba; [2] Institute of Geoscience, University of Tsukuba

[はじめに] Chalcostibite(CuSbS₂)と emplectite(CuBiS₂)の結晶構造は同構造であり、それらは MS5 正方錐(M = Sb、Bi)と CuS4 四面体が b 軸方向に直接連結したチェーン構造で構成されている(Hofmann 1933 Z Krist, Portheine and Nowacki 1975 Z Krist, Razmara et al. 1997 Min Mag)。Razmara et al. (1997)は、両者の結晶構造をリートベルト解析によって精密化した結果、二つの構造間で c 軸の差が僅かである理由は[chalcostibite (14.499(3) Å)、emplectite (14.524(2) Å)]、c 軸に垂直な強固な MS5 正方錐と CuS4 正四面体の連結シートが原因であると結論付けた。しかし、彼らの実験結果は、その R 因子の値が非常に高く(chalcostibite RI = 26.8%, Rwp = 23.5%; emplectite RI = 14.9%, Rwp = 20.2%)、したがって、彼らが算出した原子座標や両者の結晶構造についての議論はその信頼性が極めて低い。したがって、本研究は chalcostibite と emplectite の結晶構造を再度正確に測定し、両者の結晶構造を精密に求め、その構造関連性について考察することを目的に行なった。

[実験と結果] Chalcostibite は Rar el Anz 産(モロッコ)、emplectite は Kaefersteige 産(ドイツ)の天然の試料を使用した。EPMA(Superprobe JXA-8600; JEOL)による定性・定量分析の結果、両者は不純物をまったく含まない理想的な化学組成を持つ試料であることが明らかになった。X線回折強度測定に適した単結晶を選び、四軸単結晶 X線回折装置(CAD4; Enraf-Nonius B.V., Netherlands)によって回折強度を測定した。格子定数は、10 theta(MoKα) 13 の範囲から強度の強い 25 個の反射を選び、最小二乗法によって求めた。原子座標の精密化の計算には SHELXL-97 program を用いた。測定の結果、Chalcostibite は斜方晶系、空間群 Pnma、a = 6.018(1) Å、b = 3.7958(6) Å、c = 14.495(7) Å、V = 331.1(1) Å³、Z = 4 (533 個の独立反射に対して R1 = 0.040、wR2 = 0.155)、一方、emplectite は斜方晶系、空間群 Pnma、a = 6.134(1) Å、b = 3.9111(8) Å、c = 14.548(8) Å、V = 348.8(2) Å³、Z = 4 (492 個の独立反射に対して R1 = 0.037、wR2 = 0.112)であった。

[考察と結論] 両者の結晶構造は MS5 正方錐(M = Sb、Bi)と CuS4 正四面体によって構成されていた。両者を比較すると、emplectite 中の BiS5 正方錐の Bi-S 距離は、chalcostibite 中の SbS5 正方錐の Sb-S 距離よりも常に長く、これは Sb よりも Bi の方が原子が大きいためであった。Chalcostibite より emplectite の方が a 軸の長さが明らかに長いのは、M-S 結合距離が chalcostibite より emplectite の方が長いだけでなく、a 軸方向の Cu-S(2)-Cu 結合角度が chalcostibite より emplectite の方が大きいためであることが明らかになった。また、b 軸の長さが chalcostibite より emplectite の方が長いことも、M-S 結合距離が chalcostibite より emplectite の方が長いことに直接関係していた。それに対して、c 軸の長さの変化は、a 軸、b 軸の変化ほど顕著ではない。その理由は、Sb の 5s² 孤立電子対の立体効果よりも Bi の 6s² 孤立電子対の立体効果の方が小さく、そのため c 軸方向では emplectite 中の Cu-S(2)-Cu 結合角度は減少しており、これが M-S 結合距離の効果と相殺し合っているためであることが判明した。したがって、chalcostibite から emplectite への異方的な単位格子の変化は、結晶構造中の孤立電子対の配列の方向と大きく関係していることが示された。つまり、両者の結晶構造は、孤立電子対がすべて c 軸に対して垂直に配列しているために、立体効果の規模の違いが c 軸方向の長さに最も顕著に現れている。