

Li₂AlIn化合物の構造解析

TAKAHASHI, Hideo / 矢萩, 正人 / 栗山, 一男 / 岩村, 国也
/ 小井土, 正六 / 高橋, 秀夫 / YAHAGI, Masahito /
KURIYAMA, Kazuo / IWAMURA, Kokuya / KOIDO, Shoroku

(出版者 / Publisher)

法政大学工学部

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学工学部研究集報 / Bulletin of the Faculty of Engineering, Hosei University

(巻 / Volume)

11

(開始ページ / Start Page)

43

(終了ページ / End Page)

48

(発行年 / Year)

1975-03

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00004213>

Li₂AlIn 化合物の構造解析

矢萩正人*・栗山一男**・岩村国也***・
小井土正六****・高橋秀夫*****

Structure Analysis of Li₂AlIn Compound

Masahito YAHAGI, Kazuo KURIYAMA, Kokuya IWAMURA,
Shoroku KOIDO and Hideo TAKAHASHI

Abstract

The crystal structure of Li₂AlIn was studied by X-ray analysis. The samples of the compound for this study were made in evacuated pyrex tubes from alloyed compounds, which had been prepared by mixing these components in iron crucibles at temperatures between 750°C and 850°C under argon atmosphere.

The compound shows a blue metallic luster and is sensitive to moist air.

The lattice structure is a face-centered cubic and has sixteen atoms in the primitive cell. The lattice constant was determined $a_0 = 6.610 \pm 0.008 \text{ \AA}$ by extrapolating to diffraction angle 90°. The crystal structure, comparing the diffraction intensities with the calculated ones for thirteen atomic arrangements given by H. Pauly *et al.*, was determined B32A-Type.

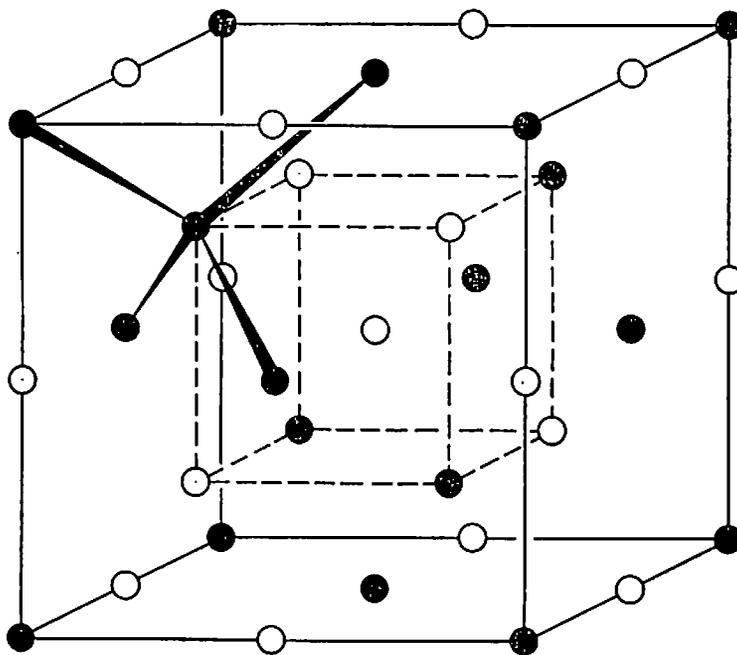
§1. 緒 言

NaTl 型化合物を基礎にした Li の三元化合物の作成とその構造解析に関する研究は、1966年に Shuster 等¹⁾がはじめていらい、かなり系統的に行なわれ、特に Li₂EX (E = I_b, II_b, X = III_b, IV_b, V_b) のかなり多くの化合物の結晶構造が明らかにされた²⁻⁴⁾。その一環として筆者達は⁵⁾先に Li₂CdPb 化合物を作成し、その結晶構造を明らかにし、これが XA 型であることを示した。しかしこれまでの文献調査による限りでは、Li₂EX の成分 E と X をともに III_b とする三元化合物 Li₂III_bIII_b についての研究報告はなく、この種の化合物に関する研究は未開拓であると思われる。

そこで筆者達は前述の Li₂CdPb 研究の経験を基礎にして Li₂III_bIII_b 系化合物の一つである Li₂AlIn 化合物を想定し、その作成と結晶構造解析を行なうことにした。NaTl (B32) I_aIII_b 型金間

* 矢萩正人 大学院電気工学専攻修士課程
** 栗山一男 大学院電気工学専攻博士課程
*** 岩村国也 電気工学科 (計測制御専攻) 教授
**** 小井土正六 機械工学科教授
***** 高橋秀夫 機械工学科実験助手

化合物である LiAl と LiIn のそれぞれの結晶構造は Fig. 1 に示すように、Li 原子と 3 個の原子 Al(In) が各々ダイヤモンド型副格子を形成している。従って LiAlIn 化合物が存在するならば、その結晶構造は NaTl 型 I_aIII_b 化合物の III_b の副格子に Al と In とが無秩序に配置されているか、それとも秩序的に配置されているかの何れかであると推定される。筆者達の研究結果は上記推定の前者の方に軍配を挙げた。この報告は Li₂AlIn の作成方法とその構造解析についての報告である。



NaTl (B32) - Type

○ Na ● Tl

Li III_bLi : 1s²2s¹ Li⁺(1s²)III_b : s²p¹ III_b⁻(sp³)

Fig. 1

§ 2. 試料の作成

三元素 (純度 Li: 99.8%, Al, In: 99.99%) をなるべく小さく各々の金属塊から切り出す。Li はメチルアルコールで表面の油を除き、ケロシンで良く洗い、Al と In は塩酸でエッチングし、蒸留水で良く洗浄してから直示天秤を用いて化学量論比 2:1:1 を与えるように秤量した。

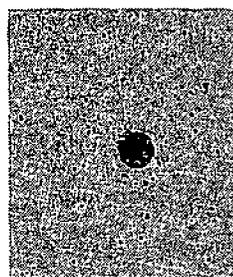
合金化のための装置はカンタル線を巻いた大、小の磁製管を二重にして作った電気炉と攪拌装置とをベルジャー内に設置したものである。

秤量した三元素を融点の高いものから順序よく Al(660°C), Li(180.5°C), In(156.2°C) の順に

鉄製ルツボ(内径20mm, 長さ100mm)に入れ, これを電気炉に挿入し, ひきつづきベルジャー内を 10^{-3} Torrの真空にした後, アルゴンガスを導入した。炉内温度を750°Cから850°Cに保ち, 約1時間攪拌し, 700°Cで2~3時間熱処理を行ない, 室温まで自然冷却した。さらに上記合金塊試料を小さく砕き, 鉄管(内径6mm)に入れ, これをパイレックスガラス中に真空封入し, 約10時間熱処理をし, 結晶化を行なった。

作成された Li_2AlIn の結晶は青色の金属光沢を示し, Li_2CdPb 化合物よりは酸化されにくく, 比較的安定な物質のように思われる。

Li_2AlIn (S05)
17. May. 1973
X-ray $\text{CuK}\alpha$ (25kv, 16mA)
Ni-filter
Time Const. 1.0
1000cps.



Laue pattern

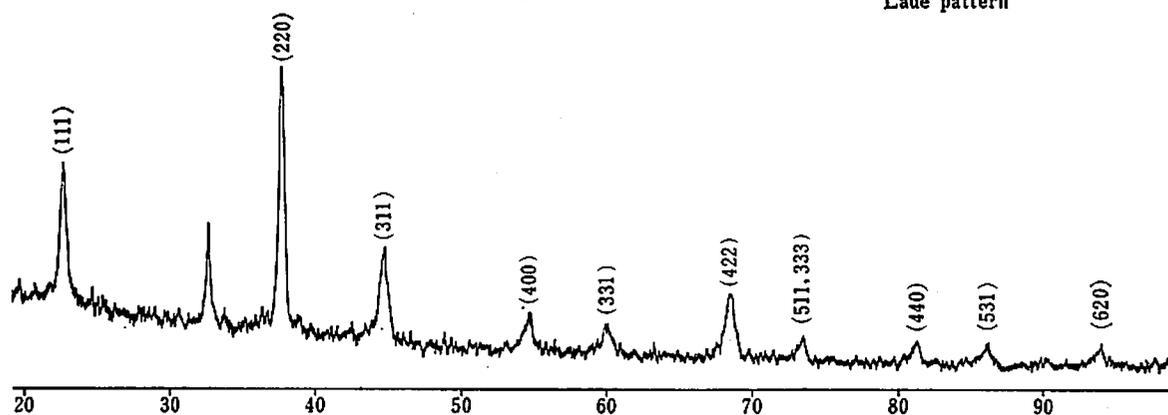


Fig. 2-a

Li_2CdPb (S-27)
26. Oct. 1972
X-ray $\text{CuK}\alpha$ (25kv, 16mA)
Ni-filter
Time Const. 0.5
2000cps.

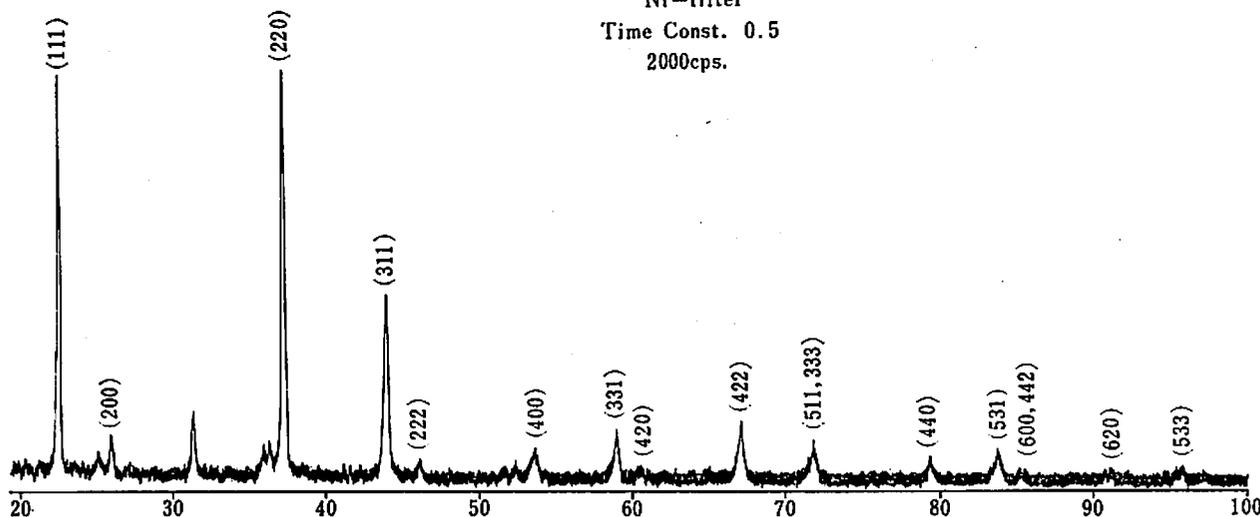


Fig. 2-b

§ 3. 実 験

X線回折はディフラクトメーター法とラウエ法(透過)を用いて行なった。X線回折装置はNi-フィルター, Cu 陰極, 回折用X線は CuK α (波長=1.5418 Å) である。前者では粉末状にした試料を流動パラフィンでガラスのホルダーに固定し, 後者では劈開した小さな結晶(1mm × 5mm)の劈開面に対して垂直にX線を入射した。その両方の結果を Fig. 2(a) に示した。なお参照のために前回行なった実験の Li₂CdPb の回折パターンを Fig. 2(b) に示した。

Fig. 2(a)の回折パターンと ASTM カードの Al, In, LiAl, LiIn の各回折角と相対積分強度を比較し, 前回の実験⁵⁾で行なったのと同じように, Li₂AlIn の回折線の解釈を次のようにして行なった。Fig. 2(a)では回折角が32.9°に相当する In の(101)面と見なされる回折線を除いて, すべての回折線が未知の回折線であり, したがってこれらは Li₂AlIn の回折線と考えられる。さらにこの回折線に指数付けを行なって後, 各々の線から格子定数 a_0 を計算しプロットしたのが Fig. 3 である。これらのデータを用い, 最小自乗法によって格子定数を計算した結果 $a_0 = 6.610 \pm 0.008 \text{ \AA}$ なる値を得た。

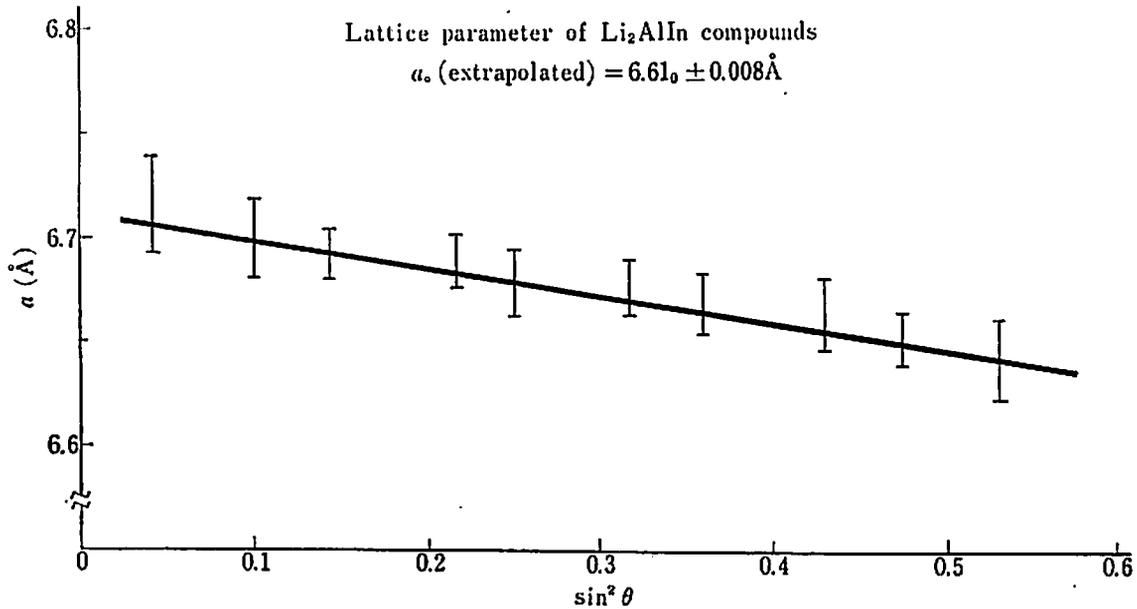


Fig. 3

次に流動パラフィン中で密度を測定し, $d_{\text{exp}} = 3.28 \text{ g/cm}^3$ なる値を得た。この密度の値と上で得た格子定数を用いて分子単位 z を計算すると, $z = 3.85$ となった。測定誤差を考慮して $z = 4$ と考えられる。よって単位格子内には Li₂AlIn 分子が4個入っていることになり, Li が8個, Al と In が各々4個, 計16個の原子が存在している。また $z = 4$ と a_0 を用いて計算した密度は $d_{\text{X-ray}} = 3.58 \text{ g/cm}^3$ である。

§4. 構造解析

以上に述べてきたことから Li_2AlIn 化合物は面心立方構造を取り、単位格子内には16個の原子を含んでいることがわかる。H. Pauly 等⁴⁾によれば、面心立方格子を有する Li の三元化合物 Li_2EX が16個の原子を含んでいるとき、その配置の仕方には13通りある。そこで Li_2AlIn に対して13通りの原子配置を仮定し、その各々の構造因子を求め相対積分強度を電子計算機を用いて計算した。その計算結果と実験値とを示したのが Table 1 である。先に Fig. 2(a), (b) に示したように Li_2CdPb で見出された $\sum h_i = 4n + 2$ に相当する (200), (222), (420) 面による回折線が Li_2AlIn には無い。

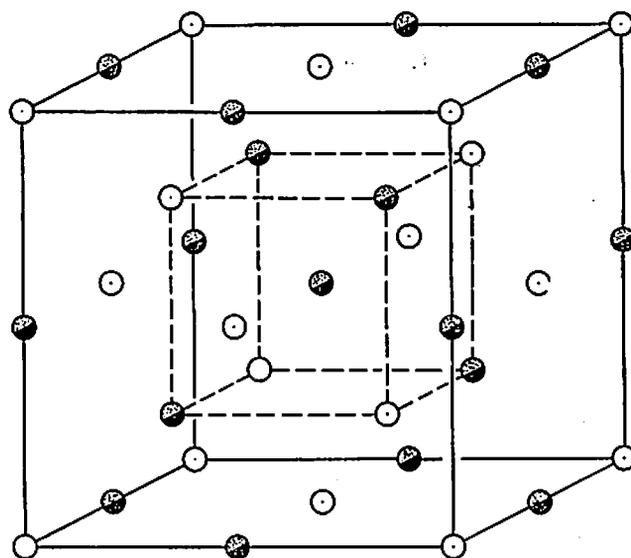
Table 1 Comparison of I_{exp} with I_{cal} for the possible structures of Li_2AlIn

hkl	I_{exp}	B32A	B32B	L2 ₁ A	L2 ₁ B	L2 ₁ C	XA	XB	XC	YA	YB	YC
111	92.2	95	41	83	5.6	131	137	44	107	2.8	68	66
200	—	0	0	100	44	44	44	2.9	69	69	0	2.9
220	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
311	42.6	46	21	41	2.5	64	67	22	53	1.3	33	32
222	—	0	0	27	12	12	12	0.7	19	19	0	0.7
400	22.3	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17
331	21.7	19	8.4	17	1.0	26	27	8.9	22	0.5	14	13
420	—	0	0	28	12	12	12	0.7	19	19	0	0.7
422	43.2	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
511, 333	12.5	14	6.4	13	0.7	20	20	6.7	16	0.4	10	10
440	20.5	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
531	23.7	14	6.5	13	0.7	20	21	6.8	16	0.4	10	10
600, 442	—	0	0	3.2	1.5	1.5	1.5	8.1	2.2	2.2	0	0.1

このような観点に立って Table 1 を見ると、 Li_2AlIn 化合物の構造は B32A, B32B, YB のいずれかであると思われる。さらに $\sum h_i = 2n + 1$ つまり (111), (311), (331) における相対積分強度の計算値と実験値を比較すると B32A 型の計算値が実験値に一番近く、 Li_2AlIn 化合物は B32A 型の結晶構造をとっていると考えられる。その格子構造を示したのが Fig. 4 である。

§5. 結 論

Li_2AlIn 化合物は青みがかった金属光沢を示し、Li の化合物としては比較的酸化されにくい物質である。この化合物は面心立方構造で格子定数は $a_0 = 6.610 \pm 0.008 \text{ \AA}$ である。格子構造は $\sum h_i = 4n + 2$ における回折線がないことから B32A 型の不規則格子を形成していることがわかった。Fig. 4 に示したように B32A 型では Al または In の配置される格子点は Li の配置される格子点と異なった副格子を形成しているが、副格子への Al と In の配置の仕方は完全に不規則である。しかし3個の原子 Al と In を同一と考えれば、これは NaTl 型金属間化合物と同じく、Li 原子と III_b 原子は各々ダイヤモンド型副格子を形成している。



B32A-Type



Fig. 4

謝 辞

本研究を進めるに当って、X線装置の使用に御便宜御協力をいただいた佐藤昭治講師に感謝致します。またこの研究の費用の一部に昭和45年度法政大学特別研究助成金を使用したことを付記します。

文 献

- 1) H.U. Schuster: *Naturwissenschaften*, 53 (1966) 361.
- 2) V.H. Schönemann, H. Jacobs und H.U. Schuster: *Z. anorg. allgem. Chem.* 382 (1971) 40.
- 3) H.U. Schuster: *Z. anorg. allgem. Chem.* 370 (1969) 149.
- 4) H. Pauly, A. Weiss und H. Witte: *Z. Metallkunde* 59 (1968) 47.
- 5) K. Kuriyama, M. Yahagi and K. Iwamura: *Japan. J. app. Phys.* 12 (1973) 743.