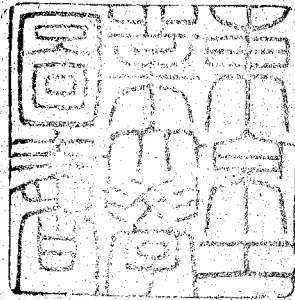


論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	マンガンの複酸化物に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	水谷惟恭
Author(English)	NOBUYASU MIZUTANI
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第361号, 授与年月日:1970年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第361号, Conferred date:1970/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

390

マンガンの複酸化物に関する研究



東京工業大学 大学院 博士課程

水谷 惟 恭

(1970-3)

東京工業 大学	282862
------------	--------

〔目次〕

論文題目：マンガン複酸化物に関する研究

1	緒言	2
1-1	研究の目的	
1-2	マンガン化合物の概観	
2	実験装置と研究方法	16
2-1	試料と熱処理	
2-2	測定装置	
2-3	マンガン原子価の決定法	
3	カルシウムとマンガンとの複酸化物	28
3-1	緒言	
3-2	1000°Cまでに生成する化合物	
3-3	1000°C以上で生成する化合物	
3-4	固溶体の酸化反応	
4	ストロンチウムとマンガンとの複酸化物の合成	43
4-1	緒言	
4-2	低温型複酸化物	
4-3	高温型複酸化物	
4-4	反応に及ぼす雰囲気の影響	
4-5	複酸化物の結晶構造に関する考察	
4-6	反応機作の検討	
5	$\text{SrMnO}_{3-\delta}$ ( $\delta=0\sim 0.5$ )の酸素欠損と構造変化	70
5-1	緒言	
5-2	$\alpha\text{-SrMnO}_3$	
5-3	$\beta\text{-SrMnO}_{3-\delta}$	
5-4	$\gamma\text{-SrMnO}_3$	
5-5	$\text{SrMnO}_{2.5}$	
5-6	考察	
6	バリウムとマンガンとの複酸化物	93
6-1	緒言	
6-2	1200°Cまでの温度で生成する化合物	
6-3	$\text{BaMnO}_3$ の結晶変態	
6-4	$\text{BaMnO}_3$ の熱的挙動	
6-5	考察	
7	アルカリ土類金属・マンガン複酸化物の総括	119
7-1	マンガン複酸化物の結晶構造	
7-2	マンガン複酸化物の安定性	

# 第1章 緒言

## 1-1 研究の目的

最近の工業技術、例えばエレクトロニクス、原子工学さらには宇宙科学などの進歩とともに、種々の工業材料に対して一段と高度の特性と品質の厳格な均一性が要求されるようになった。各種の工業製品、特に固体電子材料や特殊耐熱材料など高温状態下での固相間反応によってつくられる製品では、その組成や純度ばかりではなく製造の履歴や材料の微細な構造や組織などのわずかの違いが製品の物理的ならびに化学的性質に著しい影響を及ぼすことが知られている。しかしながら固相の反応を取扱う高温無機合成化学には今なお著しく未開拓の研究分野が多い。これは対象とする元素の種類が多く取扱う対象が不均一系の反応であるため観察する現象が非常に複雑であり、反応は使用する原料の履歴、反応体相互の分散、添加物や熱処理条件など様々の影響を受け、一つの反応が平衡に到達しないうちに別の反応が局所的に次々と進行することが多いため反応の機作を実証することが非常に困難なことなどによると考えられる。

特に多価の遷移金属元素や希土類元素を含む化合物には新しい物性や従来の材料に比べて一段と高い特性をもつものが多く、これらの材料では化合物中の元素の原子価やその分布状態とそれらの特性との間には密接な相関関係のあることがわかってはいるが、おおむね利用に急ぐ化学的立場からこれら化合物の合成条件や生成反応の過程を系統的に研究した例はほとんどない。これは多価金属元素を含むそれら化合物の固相反応には雰囲気の影響が強くなり、固相と気相との間での物質移動が常に関係し反応が一層複雑になるからであり、また反応の過程を直接精細に追跡測定する適当な計測装置の開発が遅れていることにも原因があると考えられる。

本論文は、代表的な多価遷移金属元素であるマンガンとアルカリ土類金属元素との複酸化物について固相反応に及ぼす雰囲気の影響を中心として行なった研究をまとめたもので、これらの研究を通じて従来知られていなかった約10種類の複酸化物を合成し、また数種類の酸素欠損型複酸化物の生成することを見出し、これら化合物の構造と物性を調べ反応の機作を明らかにした。本研究の成果は精密な気体混合装置の採用と新たに開発した示差ガス分析装置の活用を負うところが大きく、またこれらの成果は鉄、コバルト、タングステン等、他の多価原子価金属元素からなる化合物にも広く応用できると考えられる。

## 1-2 マンガン化合物の概要

### 1-2-1 マンガンの資源と用途

マンガンは地球上で鉄について、広く存在している重金属元素である(クラーク数: 0.09%)。日本で産出する主要なマンガン鉱石とその組成を表1.1に示す。このうちもっとも普遍的なものは軟マンガン鉱である。

マンガンの最も重要な用途は製鉄、製鋼等における脱酸素剤としてである。この場合一般にフェロマンガンあるいは鏡鉄の形で使用される。化合物としてもっとも多量に用いられているのは二酸化マンガン $MnO_2$ で、鉄分を含むガラスの色抜き、ビニルなど褐色ガラスの製造、陶磁器用釉薬、乾電池消極剤その他乾性油の乾燥剤などとして多量に用いられている。

### 1-2-2 マンガン元素

マンガンは周期律表の第VIIa族に属し、その電子配置(原子番号: 25, 原子量 54.9381)は表1.2に示すようにK殻, L殻,  $3S^2 3P^6 3d^5 4S^2$ で、クロムやバナジウム、鉄族元素と同様に3d軌道が満たされていない典型的な遷移金属元素である。マンガンは全元素のうち最も多くの種類の原子価をとりうる元素の一つで、2個の4s電子が失われた $Mn^{2+}$ イオンをはじめ、3d電子の充足量によって2+, 3+, 4+, 5+, 6+, そして7+の計6種類の原子価をとることができる。

次に結晶構造を考える際に重要なイオン半径を調べてみると(表1.3参照)例えば $Mn^{4+}$ イオンについては、これと±10%以内の精度で同じ大きさの元素には $Ti^{4+}$ ,  $Cr^{4+}$ や $Fe^{4+}$ イオンなどがある。マンガンの原子価とイオン半径との間には図1.1の関係<sup>1)</sup>があり、V, Cr, Fe, Co等と類似の関係があることがわかる。

### 1-2-3 マンガンの酸化物

マンガンの6種類の原子価に対応する酸化物を表1.4に示す。7価の $Mn_2O_7$ は空気中では55°C付近から分解し始め90°C以上では爆発的に反応して $MnO_2$ になるため、安全に保存するには-10°C以下の低温にしておく必要がある。6価の $MnO_3$ の存在ははっきりしていないが不安定な化合物であるといわれている。5価の酸化物はまだ知られていない。4価の $MnO_2$ には多くの結晶変態が知られており<sup>2)</sup>、いずれも典型的な酸素不足形の化合物でその組成は通常 $MnO_{1.98}$ 程度で、完全な化学量論組成の $MnO_2$ の合成は非常に困難である。しかしながら純粋な $MnO_2$ は530°C

表 1-1 主要なマンガン鉱石

鉱石名	組成	
軟マンガン鉱	Pyrolusite	$MnO_2$
硬マンガン鉱	Psilomelane	$MnO_2(Mn, Ca, Ba)O \cdot nH_2O$
褐マンガン鉱	Braunite	$Mn_2O_3$
水マンガン鉱	Manganite	$Mn_2O_3 \cdot H_2O$
マンガン土	Wad	硬マンガン鉱の一種
菱マンガン鉱	Rhodochrosite	$MnCO_3$
バラ輝石	Rhodonite	$MnSiO_3$

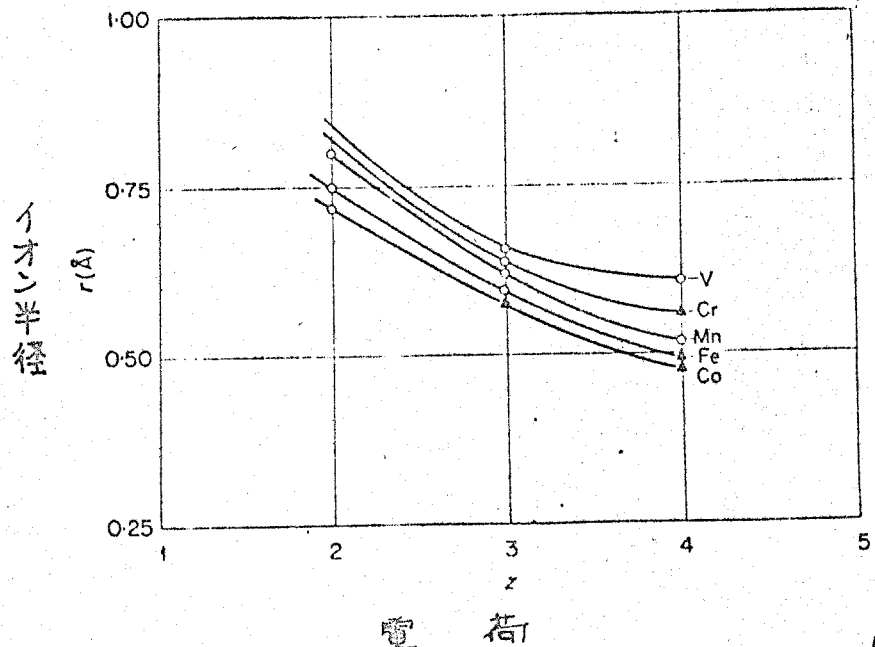


図 1-1 遷移金属元素の電荷とイオン半径の関係<sup>1)</sup>



表 1-3 実験値の半径 [Å] <sup>27)</sup>

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
(1)H <sup>+</sup> 1.27							
(3)Li <sup>+</sup> 0.65	(4)Be <sup>2+</sup> 0.30	(5)B —	(6)C —	(7)N <sup>3-</sup> 1.48	(8)O <sup>2-</sup> 1.35	(9)F <sup>-</sup> 1.35	
(11)Na <sup>+</sup> 1.00	(12)Mg <sup>2+</sup> 0.70	(13)Al <sup>3+</sup> 0.52	(14)Si —	(15)P <sup>3-</sup> 1.88	(16)S <sup>2-</sup> 1.82	(17)Cl <sup>-</sup> 1.80	
(19)K <sup>+</sup> 1.33	(20)Ca <sup>2+</sup> 1.03	(21)Sc <sup>3+</sup> 0.82	(22)Ti <sup>4+</sup> 0.60	(23)V <sup>4+</sup> 0.57	(24)Cr <sup>2+</sup> 0.70	(25)Mn <sup>2+</sup> 0.83 Mn <sup>4+</sup> 0.52	(26)Fe <sup>2+</sup> 0.80 Fe <sup>3+</sup> 0.67 (27)Co <sup>2+</sup> 0.78 Co <sup>3+</sup> 0.65 (28)Ni <sup>2+</sup> 0.74
(29)Cu <sup>+</sup> 0.58 Cu <sup>2+</sup> 0.44	(30)Zn <sup>2+</sup> 0.83	(31)Ga <sup>3+</sup> 0.65	(32)Ge <sup>4+</sup> 0.55	(33)As <sup>3-</sup> 1.91	(34)Se <sup>2-</sup> 1.93	(35)Br <sup>-</sup> 1.96	
(37)Rb <sup>+</sup> 1.50	(38)Sr <sup>2+</sup> 1.18	(39)Y <sup>3+</sup> 0.94	(40)Zr <sup>4+</sup> 0.80	(41)Nb <sup>5+</sup> 0.87	(42)Mo <sup>6+</sup> 0.65	(43)Re <sup>7+</sup> 0.52	(44)Ru <sup>4+</sup> 0.60 (45)Rh <sup>4+</sup>  0.65 (46)Pd <sup>2+</sup> 0.60
(47)Ag <sup>+</sup> 0.97	(48)Cd <sup>2+</sup> 0.99	(49)In <sup>3+</sup> 0.95	(50)Sn <sup>2+</sup> 1.02 Sn <sup>4+</sup> 0.65	(51)Sb <sup>3+</sup> 0.90 Sb <sup>5+</sup> 2.08	(52)Te <sup>2-</sup> 2.12	(53)I <sup>-</sup> 2.20	
(55)Cs <sup>+</sup> 1.70	(56)Ba <sup>2+</sup> 1.38	(57)La <sup>3+</sup> 1.15	(58)Ce <sup>2+</sup> 1.10 Ce <sup>4+</sup> 1.01 (59)Pr <sup>3+</sup> 1.07	(72)Hf <sup>4+</sup> 0.77	(73)Ta <sup>5+</sup> 0.67	(74)W <sup>6+</sup> 0.59	(74)Te <sup>4+</sup> 0.50 (76)Os <sup>4+</sup> 0.50 (77)Ir — (78)Pt <sup>2+</sup> 0.52 Pt <sup>4+</sup> 0.56
(70)Au <sup>+</sup> 0.42(?)	(80)Hg <sup>+</sup> 0.72(?) Hg <sup>2+</sup> 0.58	(81)Tl <sup>+</sup> 1.50	(82)Pb <sup>2+</sup> 1.18 Pb <sup>4+</sup> 0.70	(83)Bi <sup>3+</sup> 1.20 Bi <sup>5+</sup> 0.74	(84)Po <sup>4+</sup> 0.58		
—	(88)Ra <sup>2+</sup> 1.42	—	(90)Th <sup>4+</sup> 0.99	—	(92)U <sup>4+</sup> 0.83		

表1.4 マンガンの酸化物の構造と性状

原子価	示性式	結晶構造	性状	文献
7	Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	未解析	-10°Cに保持しないと不安定	9)
6	MnO <sub>3</sub>	—	?	9)
5	?			9)
4	α-MnO <sub>2</sub>	三次元網目構造	Cryptometane, 化学組成はKMn <sub>8</sub> O <sub>16</sub> 又はNaMn <sub>8</sub> O <sub>16</sub>	2) 10) 11)
	β-MnO <sub>2</sub>	正方晶系ルケル構造	Pyrolusite, もっとも普遍的なMnO <sub>2</sub>	
	γ-MnO <sub>2</sub>	α-MnO <sub>2</sub> に類似	典型的な組成はMnO <sub>1.93</sub> 電極反応で生成する	
	δ-MnO <sub>2</sub>	2~3原子層からなる層状構造	O/Mnの比は1.9以上	
3	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	立方晶系酸化スカンジウム型	黒色, 900°C以上 空气中でMn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> になる	
3, 2	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	正方晶系ルマルスピネル型	黒褐色, 融点は1705°C	11) 12)
	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	立方晶系スピネル型	Cryptometaneを900°C以上で焼成して得た (生成の限度は1040°Cである)	
2	MnO	立方晶系岩塩型	緑灰色, 融点1650~1750°C	

表1.5 マンガン酸化物の酸・塩基度

MnO	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	MnO <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
塩基性	弱塩基性	両性	弱酸性	酸性

に加熱しても酸素を放出しない。二酸化マンガンとして最も一般的な変態は正方晶系ルネール構造の $\beta\text{-MnO}_2$ で、天然にはパイロルス鉱(Pyrolusite)として産出する。3価の $\text{Mn}_2\text{O}_3$ は酸化スカンジウム構造をとる。 $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ( $\text{MnO}\cdot\text{Mn}_2\text{O}_3$ )には2つの変態があり、室温では正方晶系のルネールスピネル構造であるが、 $1090^\circ\text{C}$ 付近では立方晶系にかわる。この結晶転移は可逆的で急冷しても立方晶系の $\text{Mn}_3\text{O}_4$ は得られない。2価の $\text{MnO}$ の構造は立方晶系岩塩型である。

これらの酸化物の酸・塩基度<sup>3)</sup>は、表1.5に示すように規則正しい変化を示しており、同一の元素についてはその元素の原子価が小さいほど塩基性が大きく、その元素の原子価が大きいほど酸性が大きいくという一般法則によく従っている。

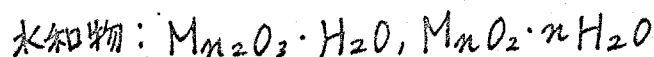
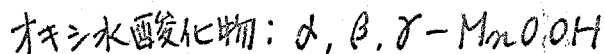
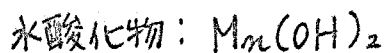
次に、これら酸化物の熱的安定性について述べる。図1.2~1.4は $\text{Mn}_2\text{O}_3$ - $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 系<sup>4)</sup>、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ - $\text{MnO}$ 系<sup>5)</sup>、および $\text{MnO}$ - $\text{Mn}$ 系<sup>6)</sup>について酸素分圧と温度との関係を示したもので、空气中( $P_{\text{O}_2} = 0.21$ 気圧)では次の温度で反応は可逆的に進行する。



また $\text{MnO}_2$ の熱分解<sup>7)</sup>は図1.5に示した酸素分圧と温度域で生起するが、逆に $\text{Mn}_2\text{O}_3$ の酸化反応はほとんど進行せず、100気圧の酸素中で $450^\circ\text{C}$ に加熱しても完全には $\text{MnO}_2$ にならないという報告がある<sup>7)</sup>。図1.5に示したように研究者によって測定値に著しい差異が認められるが、これは純粋な $\text{MnO}_2$ が得られ難いことや、酸素欠損量が研究者によって異なるなどの原因によるものと考えられる。

したがって、室温以上の温度域では $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ および $\text{MnO}$ の4種類の酸化物についてだけ考慮すればよく、また通常の固相反応では複酸化物が生成する温度は $600\sim 700^\circ\text{C}$ 以上である場合が多いから、一般には $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ および $\text{MnO}$ の3種類の酸化物についてだけ検討すればよい。

マンガンの酸化物は原子価によって塩基性から酸性まで幅広く変化するので、その水合物や水酸化物も多様で、しかも生成時の母液のpHによっても著しく異なる。これらは本研究に直接関係がないので現在知られている化合物を列記するにとどめる<sup>8)</sup>。



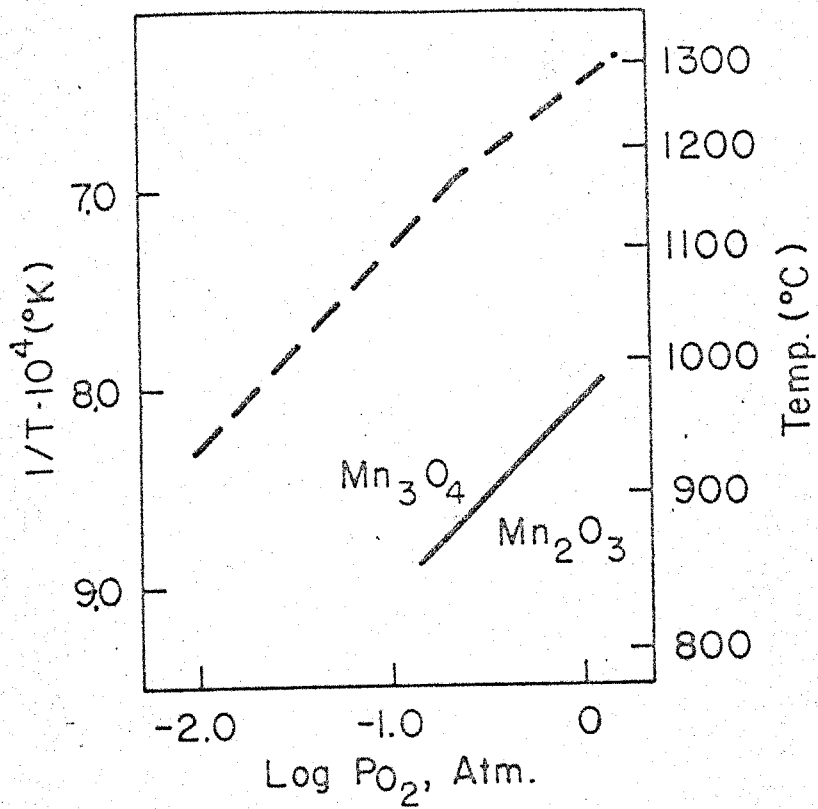


図7-2  $Mn_2O_5$ - $Mn_3O_4$ 系  
の酸素分圧<sup>4)</sup>  
実線はJ.P. Coughlin  
(1954)の測定値

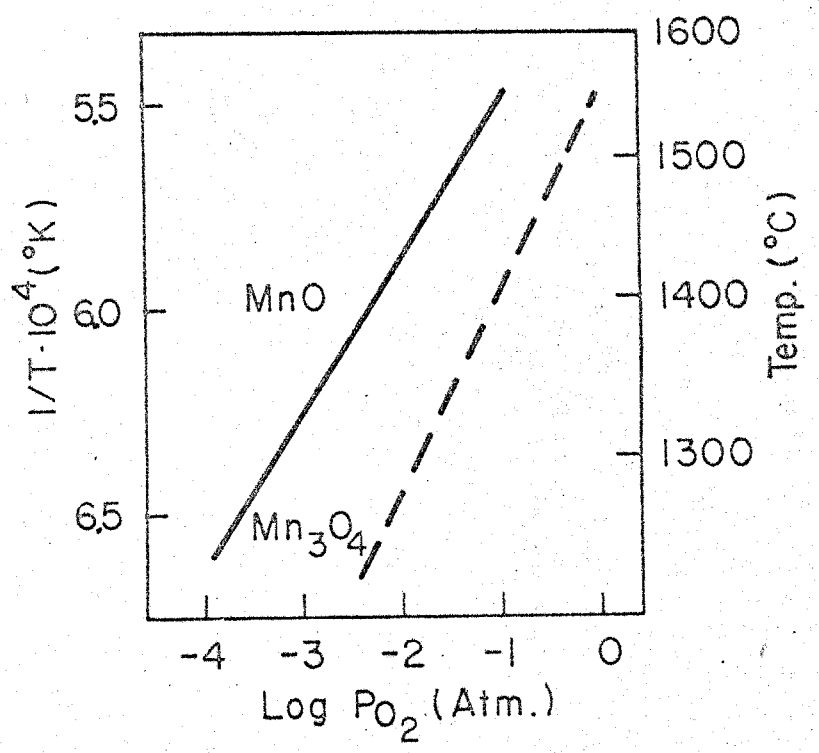


図7-3  $Mn_3O_4$ - $MnO$ 系  
の酸素分圧<sup>5)</sup>  
実線はJ.P. Coughlin  
(1954)の測定値である

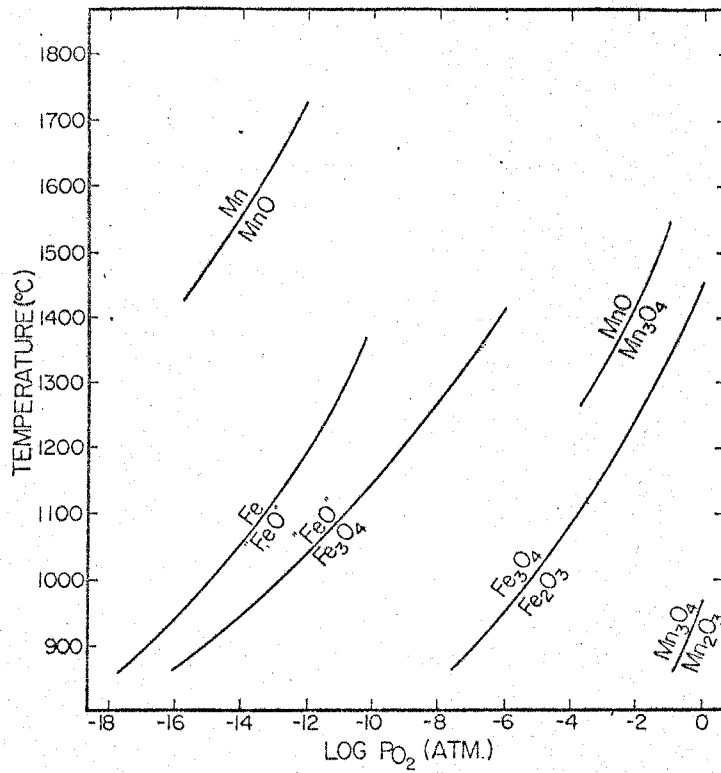


図4 マンガンおよび鉄の酸化物の解離圧

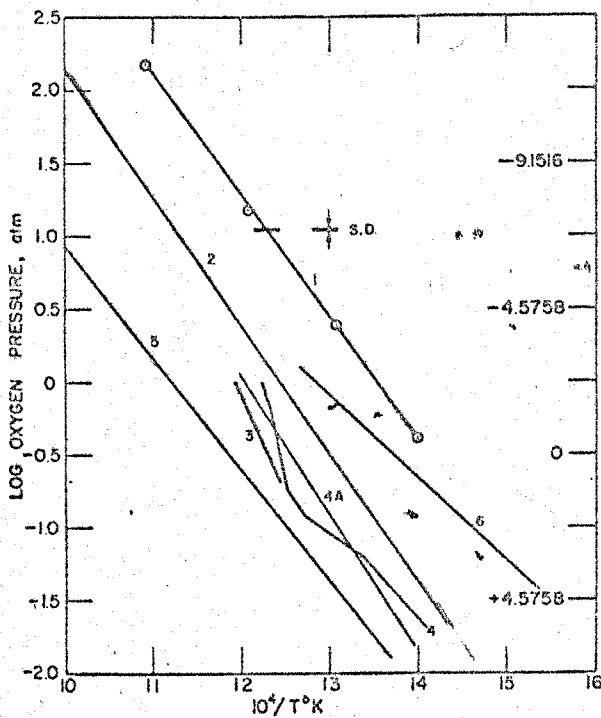


図5 MnO<sub>2</sub>の解離圧

各曲線の測定者は次のとおりである。

- 1 M. Otto (1965)
- 2 D. Mah (1962)
- 3 J. Mayer, K. Rotgers (1908)
- 4 M. Blumenthal (1933)
- 4A M. Blumenthal (1933)
- 5 H. Siemonsen

酸:  $\text{HMnO}_4$

#### 1-2-4 マンガンの複酸化物と酸素酸塩

マンガンと酸素および他の金属元素の三成分からなる化合物を周期律表にしたがって整理した結果を表1-6に示す。この表には文献<sup>13~17)</sup>に記載されている全部の化合物を収録してある。

アルカリ金属元素・マンガン・酸素化合物は典型的な酸素酸塩で結晶構造は一般に複雑なものが多い。

遷移金属元素とマンガンの化合物は $\text{ABO}_3$ 型のもはほとんどがイルメナイト構造( $\text{Mn}_2\text{NiO}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{MnO}_4$ など)を持つものが多い。

ケイ素やゲルマニウムとの化合物は共に類似の構造をもつが、結晶構造はケイ酸塩特有の複雑なものが多い。

希土類元素との化合物はほとんどが $\text{ABO}_3$ 型のペロブスカイト構造( $\text{GdMnO}_3$ ,  $\text{NdMnO}_3$ や $\text{LaMnO}_3$ など)をもち、そのうち $\text{LaMnO}_3$ は $\text{Mn}^{3+}$ が一部 $\text{Mn}^{4+}$ イオンになった酸素過剰型( $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ )の不定比化合物になる。

現在までマンガンの化合物の存在が確かめられていない元素( $\text{Sc}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{Zr}$ など)も多い。

原子価と結晶構造との関係を調べてみると $\text{Mn}^{2+}$ の状態の化合物はイルメナイトやスピネル構造をとるものが多い。 $\text{Mn}^{3+}$ の化合物は希土類元素とのペロブスカイト構造にみられる。 $\text{Mn}^{4+}$ の化合物にはアルカリ土類金属とのペロブスカイト構造のものや亜鉛族とのものがある。一般的な傾向として、相手の元素の電気陰性度が小さくなるにつれて化合物中のマンガンの原子価が大きくなり、アルカリ土類金属やアルカリ金属との化合物には $\text{Mn}^{5+}$ や $\text{Mn}^{7+}$ の状態のものが存在する。

このようにマンガン元素の原子価が複雑であるのに反して、一部の酸素酸塩を除けば複酸化物の種類が少なく、また化合物の組成が割合に簡単なのは一見不思議に見えるが、このことはマンガンの化合物が極めて複雑で研究が困難であるため従来の研究ではこの程度しかわかっていないと考えるのが妥当であろう。事実、以下に述べる研究によって、アルカリ土類金属とマンガンの間だけでも10種類以上もの新しい複酸化物が存在することが判明している。

#### 1-2-6 アルカリ土類金属とマンガンの複酸化物

表1-6 マンガンの複酸化物と酸素酸塩

	Ia	IIa	IIIa	IVa*	Va	VIa	VIIa	VIII	Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb
1	H														
2	LiMnO <sub>2</sub> LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> LiMnO <sub>3</sub>	Be									B	C	N	O	F
3	Na	Mg <sub>2</sub> MnO <sub>8</sub> Mn <sub>2</sub> NgO <sub>4</sub>									Al <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	Mn <sub>7</sub> SiO <sub>12</sub> Mn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> MnSiO <sub>3</sub> (α) MnSiO <sub>3</sub> (β)	P	S	Cl
4	K <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub> KMnO <sub>4</sub> KMnO <sub>3</sub> KMnO <sub>2</sub> K <sub>2</sub> Mn <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	CaMnO <sub>3</sub> Ca <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Ca <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub> Ca <sub>4</sub> Mn <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	Sc	Mn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> MnTiO <sub>3</sub> MnTi <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Mn <sub>3</sub> Ti <sub>3</sub> O	Mn <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Mn <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Mn	(Mn,Fe) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CuMnO <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ga	Mn <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub> MnGeO <sub>3</sub>	As	MnSeO <sub>4</sub>	Br
5	Rb	Sr <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	Y	Zr	(Mn <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub> )O <sub>9</sub> MnNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	MnMoO <sub>4</sub> Mn <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	Tc	Co <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub> CoMnO <sub>3</sub> CoMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ag <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub> AgMnO <sub>3</sub> AgMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CdMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	In	MnSnO <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> MnO <sub>6</sub> Sb <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub> Sb <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Te	I
6	Cs	BaMnO <sub>2</sub> BaMnO <sub>3</sub> (L) BaMnO <sub>3</sub> (H) BaMnO <sub>3</sub> (II) Ba(MnO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ba <sub>3</sub> (MnO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Lanthanide	Hf	(Mn <sub>4</sub> Ta <sub>2</sub> )O <sub>9</sub> MnTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	MnVO <sub>4</sub>	Re	NiMnO <sub>3</sub> NiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Au	Hg	Tl	MnPbMn <sub>6</sub> O <sub>14</sub>	Bi	Po	At
	LaMnO <sub>3</sub>	Ce	MnUO <sub>4</sub> MnU <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	ErMnO <sub>3</sub> , RhMnO <sub>3</sub> , Rh <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub> ,	GdMnO <sub>3</sub> ,	NdMnO <sub>3</sub> ,	PrMnO <sub>3</sub> ,	PuMnO <sub>3</sub>							

表1.7 アルカリ土類金属とマンガンとの複酸化物

アルカリ土類金属	マンガンの原子価	示性式	結晶構造	製法・その他	文献
Mg	Mn <sup>4+</sup>	Mg <sub>6</sub> MnO <sub>8</sub>	立方晶系, Cu <sub>6</sub> PbO <sub>8</sub> と同型 a <sub>0</sub> = 8.381 Å	酸化マグネシウムと炭酸マンガンの8:1モル混合体, 酸素中, 1100°C	18)
	Mn <sup>3+</sup>	MgMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ルマル・スピネル a <sub>0</sub> = 8.1 Å, c <sub>0</sub> = 9.35 Å	マンガン酸化物と酸化マグネシウムを空气中, 1250°C, 24時間焼成	19)
	Mn <sup>2+</sup>	固溶体	岩塩構造	完全固溶体	20)
Ca	Mn <sup>4+</sup>	Ca <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	正方, Sr <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> と同型 a <sub>0</sub> = 3.672 Å c <sub>0</sub> = 12.09 Å	CaOとMnO <sub>2</sub> の2:1モル反応体を空气中 1000°C	20) 21)
		Ca <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	正方, Sr <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> と同型 a <sub>0</sub> = 3.71 Å c <sub>0</sub> = 19.50 Å	—	
		Ca <sub>4</sub> Mn <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	正方, Sr <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>10</sub> と同型 a <sub>0</sub> = 3.73 Å c <sub>0</sub> = 26.89 Å	CaCO <sub>3</sub> とMn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の4:3/2モル比を 1400°C	
		CaMnO <sub>3</sub>	立方, ハロフスカイト構造 a <sub>0</sub> = 7.465 Å	CaCO <sub>3</sub> とMnO <sub>2</sub> の等モル混合物を 1000°C	
	Mn <sup>3+</sup>	CaMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	斜方, a <sub>0</sub> = 9.71 Å b <sub>0</sub> = 10.03 Å c <sub>0</sub> = 3.16 Å	格子定数はモロゾフ, Tschugakov 産出のもの	22)
	Mn <sup>2+</sup>	固溶体	正方, 岩塩構造	完全固溶体	23)
Sr	Mn <sup>4+</sup>	Sr <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	正方, K <sub>2</sub> NiF <sub>4</sub> 型 a <sub>0</sub> =	—	24)
Ba	Mn <sup>7+</sup>	Ba(MnO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	斜方晶系, a <sub>0</sub> = 14.71 Å b <sub>0</sub> = 11.86 Å, c <sub>0</sub> = 7.39 Å	過マンガン酸カリウム溶液に硫酸バリウムを作用せしめ, 180°Cで分解。	24)
	Mn <sup>6+</sup>	BaMnO <sub>4</sub>	斜方晶系, BaSO <sub>4</sub> と同形 a <sub>0</sub> = 9.065 Å, b <sub>0</sub> = 5.472 Å, c <sub>0</sub> = 7.30 Å	Ba(OH) <sub>2</sub> 溶液とKMnO <sub>4</sub> 溶液からの沈殿反応。空气中 400°C分解。	24)
	Mn <sup>5+</sup>	Ba <sub>3</sub> (MnO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	菱面体, Ba <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> と同形 a <sub>0</sub> = 7.879 Å, α = 42.22 Å	MnO <sub>2</sub> とBaOを酸素中, 800~900°Cで焼成。 エマerald 緑色	24)
	Mn <sup>4+</sup>	BaMnO <sub>3</sub> (L)	六方晶系, BaNiO <sub>3</sub> と同形 a <sub>0</sub> = 5.675 Å, c <sub>0</sub> = 4.708 Å	BaMnO <sub>4</sub> を400°Cで分解させる。	25)
BaMnO <sub>3</sub> (H)		六方晶系, a <sub>0</sub> = 5.645 Å c <sub>0</sub> = 4.708 Å	BaCO <sub>3</sub> とMnCO <sub>3</sub> をアルコック中 1300°Cで焼成	25)	

従来知られているこの系の化合物を表1.7に示す。これにはその存在や生成の条件がはっきりしていないものも多く含まれている。ASTMカードなどによってX線回折数値を知るこじかができるものは  $Mg_6MnO_8$ ,  $MgMn_2O_4$ ,  $Ca_2MnO_4$ ,  $Ca_4Mn_3O_{10}$ ,  $CaMnO_3$ ,  $BaMnO_3$  および  $BaMnO_4$  の計8種類の化合物に過ぎず、これら化合物の結晶構造や生成条件などについての系統的な研究は皆無に等しい。

### 1-2-7 その他のマンガン化合物

酸化物や水酸化物の他にも種々のマンガン塩が知られている。過マンガンカリウムはマンガン酸カリウムの陽極酸化で作られる。

硝酸マンガンはバラ色の物質で、乳鉢で砕くと淡桃色の粉末になり湿めっぽい感じになって乳鉢に付着するので他の粉末とは混合しにくい。硝酸マンガンは簡単に二酸化マンガンが得られる唯一の塩で酸素気流中で450~500°Cで分解するとβ型の  $MnO_2$  が得られる。

炭酸マンガン ( $MnCO_3$ ) は白色であるが市販のものは不純物の含有で、淡褐色に着色している。空気中では300~400°Cで分解して低級のマンガン酸化物になる。炭酸ガス中では400°Cでも安定である。硫酸マンガンの水溶液に炭酸アンモニウム溶液を作用させると一水塩の炭酸マンガンが生ずる。この水和物をオートクレーフ中で加圧分解すると  $MnO_{1.90}$  程度の二酸化マンガンが得られるといわれている(第4章 4-1 参照)。

硫酸マンガン ( $MnSO_4 \cdot nH_2O$ ) は無水物から7水塩まで5種類(無水物, 1, 4, 5 および7水塩)が存在する。普通は4水塩であって、26~27°Cで安定である。しかし室温によって融解しりして粉末としては扱えない。塩化マンガン ( $MnCl_2$ ) は潮解性の物質である。

以上のように粉末状になる固体間反応の原料としては酸化物の他には炭酸マンガンが使用し易いが、他の塩類はほとんど適用できない。なお、シュウ酸マンガンは加熱分解して炭酸マンガンになるが、このシュウ酸マンガンは難溶性塩で他種元素との共沈をさせるのにはつごうがよい。

本実験では酸化物と炭酸塩を主として使用した。

## 第1章 文献

- 1) H. L. Yakel, Jr., Acta Cryst., 8, 394 (1955)
- 2) O. Glemser, et al., Z. anorg. allge. Chem., 309, 1 (1961)
- 3) 千谷利三著“無機化学(下)”産業図書(1960) p.1033.
- 4) W. C. Hahn, Jr., Arnulf Muan, Am. J. Sci., 258, 73 (1960)
- 5) W. C. Hahn, Jr., Arnulf Muan, Am. J. Sci., 258, 69 (1960)
- 6) Muan, Osborn (Ed.), "Phase Equilibria among oxides in Steelmaking" Addison-Wesley, U.S.A., (1965) p.33.
- 7) E. M. Otto, J. Electrochem. Soc., 112, 367 (1967)
- 8) O. Bricker, Am. Min., 50, 1296 (1965)
- 9) 文献 3) の p.1052
- 10) G. Gattow, O. Glemser, 309, 20 (1961)
- 11) T. W. Healy, et al., J. Colloid. Interface Sci., 21, 435 (1966)
- 12) Faulring, et al., Am. Min., 45, 947 (1960)
- 13) W. G. Wycoff (Ed.), "Crystal Structure, vol. 1-5" (1968), Interscience Pub., New York
- 14) The American Ceramic Society (Ed.), "Phase Diagrams for Ceramists" (1969)
- 15) Muan, Osborn (Ed.), "Phase Equilibria among oxides in Steelmaking", Addison-Wesley Pub., U.S.A. (1965)
- 16) American Society for Testing and Materials (Ed.), "X-Ray Powder Diffraction Data, vol. 1-18" (1968)
- 17) 桐山著“構造無機化学, 初〜3巻”英出版(1968)
- 18) J. S. Kasper, J. S. Prener, Acta Cryst., 7, 246 (1954)
- 19) N. R. Sanjana, et al., J. Sci. Ind. Res., 19B, 415 (1960)
- 20) A. Chretien, et al., Compt Rend., 251, 2967 (1960)
- 21) C. Brisi, M. Lucco-Borlera, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 2129 (1965)
- 22) Gaudefroy, et al., Bull. Soc. franc. Miner. Crist., 86, 359 (1963)
- 23) P. V. Riboud, A. Muan, J. Am. Ceram. Soc., 46, 33 (1963)
- 24) R. Schlder, Angew. Chem., 66, 461 (1954)
- 25) A. Hardy, Acta Cryst., 15, 179 (1962)
- 26) W. G. Wycoff (Ed.), "Crystal Structure, vol. 4" (1968), p.524

## 第2章 実験装置と研究方法

### 2-1 試料と熱処理

#### 2-1-1 試料

マンガンの反応体としては炭酸マンガンまたは二酸化マンガンを、アルカリ土類金属では主に炭酸塩 ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  および  $\text{BaCO}_3$ ) を使用したが、カルシウム・マンガン系の研究には酸化カルシウムや水酸化カルシウムも併用した。これら試薬の純度は次のとおりである。

炭酸マンガン ( $\text{MnCO}_3$ ): 小宗化学(株)製試薬特級, マンガン含有量は43.5%で炭酸マンガンに換算すると91.0%に相当する。不純物は大部分水である。

二酸化マンガン ( $\text{MnO}_2$ ): 関東化学(株)製試薬特級, マンガン含有量は57.36%  
二酸化マンガン量は88.61%で  $\text{MnO}$  1.9731に相当する。

炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ ・カルサイト型) および炭酸バリウム ( $\text{BaCO}_3$ )  
: 和光純薬(株)製試薬特級 純度99%以上。

炭酸ストロンチウム ( $\text{SrCO}_3$ ): 小宗化学(株)製試薬特級 純度99%以上。

酸化カルシウム ( $\text{CaO}$ ) および水酸化カルシウム ( $\text{Ca(OH)}_2$ )  
: 関東化学(株)製試薬特級 純度95%以上。

反応体はそれぞれ所定のモル比(炭酸マンガンの純度を補正した)に秤量したものをメノウ乳鉢を用いて手動で30分以上乾式混合した。これを約  $400 \text{ kg/cm}^2$  の圧力で厚さ3~4 mm, 直径10 mmのペレットに成形した。ペレットは必要に応じて5 mm角程度に砕いて加熱試料に供した。特に反応体と雰囲気との接触を十分に考慮する必要がある時には、一度成型したペレットを砕いて16~32メッシュのカ粒状としたものを使用した。この程度の粒子を用いると雰囲気との接触が十分良好となり、粒子の表面と内部との間の色調や化合物の生成状況などにほとんど差異が認められない。

#### 2-1-2 雰囲気の調節

本研究では市販のボンベガスをそれぞれ次の方法で精製して使用した。  
水素: アルミナ担体付きパラジウム触媒(日本エンゲルハルト社製)で酸素を除去した後、五酸化リンで乾燥した。

窒素: 微量酸素除去用の活性銅カラム(ケイソウ土に水酸化銅を浸漬させ、 $170^\circ\text{C}$ で水素還元)<sup>1)</sup>で脱酸素した後アスカライト(米国トーマス

社製)で炭酸ガスを除去し、五酸化リンで乾燥した。

炭酸ガス：活性銅カラムを通して酸素および一酸化炭素を除去した後、五酸化リンで乾燥した。

ヘリウム：五酸化リンで乾燥した。

酸素：アスカライトで炭酸ガスを除去した後、五酸化リンで乾燥した。

二種類以上のガスの混合には図2.1に示すような混合装置を用いた。これは Darke, Gurry<sup>2)</sup> が鉄・酸素系の状態図の研究に用いた装置とほぼ同様の構造をもっている。図2.1でAおよびBはそれぞれのカスの導入口、Cは混合ガスの出口である。AおよびBから導入されたカスは毛細管①を通して混合器⑤で均一に混合し、もう一度毛細管を通してCから電気炉に供給される。各毛細管①の差圧はマノメーター②で読み取り、これから各気体の流量を知ることができる。また、それぞれの毛細管には差圧調節管③および水溜④が組合わせてあり、これによって設定される圧力以上の過剰ガスを常に差圧調節管の下部から大気中に放出するようにしておけば、ポンペカスの圧力変動にかかわらず組成の安定した一定流量の混合気体を反応装置に供給することができる。供給カスの流量調節は毛細管の選択と水溜を上下に動かして差圧調節管③の水位を変化させることによっておこなう。

本装置におけるカス流量の変動は±1%以下であり、信頼できる混合比は1対500程度が限度である。反応管への供給カスの流量は線速度にして1cm/sec程度とし、カスの出口にあたる反応管の一端には試料急冷用の白金線を通したキャピラリー管付の栓をして空気の逆流を防止した。

### 2-1-3 反応体の熱処理

反応体の熱処理には横型のカンタル線管状炉および縦管型シリコニット管状炉を用いた。炉の設定温度は牛野製作所製E580型PID方式の温度調節計によって、カンタル炉(1200°Cまで)では±2°C以内、シリコニット炉(1600°Cまで)では±5°C以内に制御した。この場合、カンタル炉では±2°Cの等温帯は6~8cm、シリコニット炉では±5°Cの等温帯は3~5

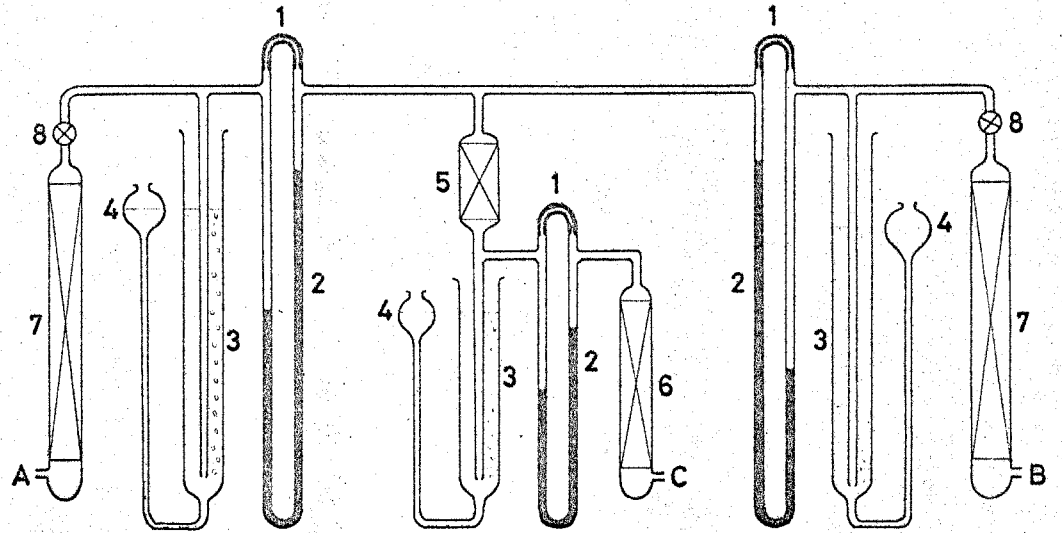


図 2-1 気体混合装置

- 1. 毛細管
- 2. マノメーター
- 3. 差圧調節管
- 4. 水溜
- 5. ガス混合管
- 6. 乾燥管
- 7. ガス精製管
- 8. バルブ
- A, B. 気体導入口
- C. 混合気体排出口

cmである。

種々の雰囲気中での反応体の急冷には、管状炉中に挿入した反応管の一端を十分長くしておき、反応体をのせた白金ロジウム(20%)板を白金線で反応管の冷熱部に急速に移動させる方法を、また必要な場合には水中に投下する方法を用いた。

また $1600^{\circ}\text{C}$ 以上の加熱にはZAT炉(日本碍子(株)製)シリコニア抵抗炉を使用した。この場合には加熱試料のペレットは $1000\sim 1200^{\circ}\text{C}$ で8時間以上仮焼成した後粉碎し、直径5mm、厚さ3mmのペレットに成形する。このペレットを2枚重ねてシリコニア製の台にのせ、上段のペレットを測定に供した。なお、下段のペレットとシリコニア台との間の相互作用はほとんど認められなかった。温度の測定には光温度計を使用し、測温精度は $\pm 30^{\circ}\text{C}$ 程度である。

## 2-2 測定装置

### 2-2-1 示差ガス分析<sup>9)</sup>

これは現在筆者らが開発研究中(試作を完了し、各種の応用について研究を進めている)のもので、ここではその概略について述べる。

従来から、ガスの発生を伴う反応の研究装置として、熱天秤や示差ガス分析装置とならんでEGA(流出ガス分析)装置<sup>3)4)</sup>が知られている。これは試料をヘリウムなどの不活性気体を流しながら一定速度で昇温させ、試料からの脱着の気体や、試料の熱分解などの過程で発生する気体をキャリアガスとともに反応系外に導いて探知するもので、検出器には通常熱伝導度型のものが使用されている。したがって従来のEGA装置では試料によるガスの吸収や、試料と気体との結合反応に関する情報は得られない。

試作した装置は二種類の混合ガスを流しながら一定速度で試料を昇温させ、反応容器の前後における気体の組成変化を追跡、記録するもので、加熱によって発生するガスの検出はもちろん、室温から $1600^{\circ}\text{C}$ の範囲で起こる微量のガスの吸収や、試料と気体との化学反応を極めて高い感度で測定することができる。例えば、ヘリウム・酸素混合ガスを使用した場合、 $0.001\sim 0.0001\text{ ml}$ の酸素ガスの吸収、放出を検出することが可能である。

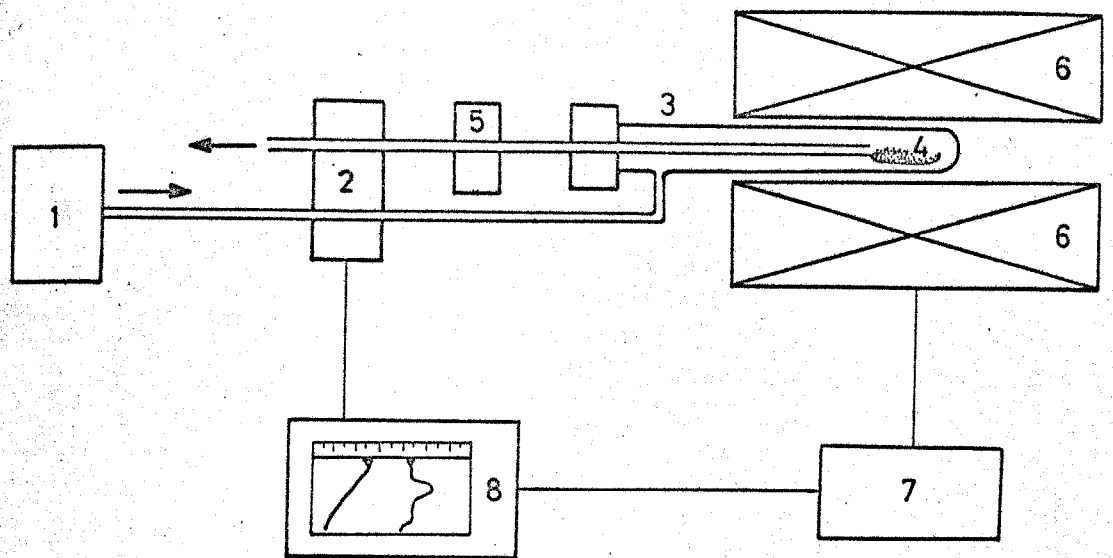


図 2-2 示差ガス分析(DGA)装置の構成

- 1. 気体混合器
- 2. 熱伝導型検出器
- 3. 反応容器
- 4. 試料皿
- 5. トラップ
- 6. 電気炉
- 7. プログラム式温度調節計
- 8. サンプル記録計

装置の構成を図2.2に示す。図2.1に示したガス混合装置で所定の割合に混合されたガスは熱伝導型検出器②を通して横型ら管状シリコニット炉⑥内に設置された反応容器③に導かれる。試料上を通過した混合ガスは内径2mmの導出管を通して再び熱伝導度検出器②に導かれ、試料を通過する前後のガスの組成変化を検出記録する。なお、試料は反応容器の先端部の白金・ロジウム(10%)試料皿④の上に置かれている。本装置はこうに反応容器の前後における気体の組成を比較するものであるから、筆者らは“示差ガス分析(Differential Gas Analysis, D.G.A)装置”と呼んでいる。

本研究における測定条件は次のとおりである。

キャリアーガス：ヘリウム対酸素の混合比が10:1の混合ガス

キャリアーガス流速：20ml/min. (常温)

試料の採取量：20~40mg.

昇温速度：7.5°C/min.

#### 2-2-2 その他の計測機器

##### X線分析

オランダ・フィリップス社製X線回折計を用いた。精密測定の際の測定条件は次のとおりである。対陰極：Cu, フィルター：Ni, 電圧：30KV, 電流：20mA, 時定数：4, 走査速度：1/4°/min. パルスレール：400cps。

##### 熱分析

(株)アグネ技術センター製示差熱天秤(TGD-C4型)装置を使用した。この装置(カンタル炉使用)は空气中または不活性気流中で1000°Cまでの、熱量分析と示差熱分析の同時測定が可能である。

##### 赤外吸収スペクトルの測定

日本分光(株)製の回転格子型赤外分光分析計(IR-G型)を用いた。測定はKBr錠剤法によって常温でおこなった。

## 2-3 マンガン原子価の決定

### 2-3-1 化学分析法

化合物中の総ての元素をそれぞれ独立に分析する方法があれば最良であるが、化合物中の酸素を直接定量する方法は未だに開発されていない。そこで一般には、酸素についてはそれ以外の元素を定量し、その残量を酸素とみなす方法がとられる。この方法は化合物中の酸素以外の元素比があらかじめわかっている場合や、化合物の生成や熱処理の段階でこの元素比が変化しないことがわかっている場合には、原子価が変化する元素についてだけ原子価を決定すれば、酸素以外の全元素についておこなう必要はなく、簡略化される。本研究ではアルカリ土類金属元素の原子価は変化しないと考えられ、またマンガンとの元素比も変化しないと考えられるので、マンガンの原子価についてだけ考慮すればよい。マンガンをライト( $MnFe_2O_4$ )の場合などのように、マンガンと鉄の元素比は一定でも、マンガン以外の元素の原子価も変化するので適用できない。

化学分析法は現在のところもっとも信頼性のある原子価の決定法である。本研究でよく現れるマンガンの原子価は、4, 3, 2 価である。まず試料を溶解した後、すべてのマンガンをいったん  $Mn^{2+}$  イオンまで還元し、それに要した還元剤の量からマンガンの原子価を知ることができる。すなわち総てのマンガン酸化物、 $MnO_x$  を  $MnO$  と  $MnO_2$  の混合物として考えるわけで、含有マンガン量と二酸化マンガンの量とを実測し以下の計算によって  $MnO_x$  の  $x$  価を求めることができる。

$MnO_x$  の  $x$  価の算出法:

$MnO_2$  の実測値を  $M$  (%), このときのモル数を  $m$ ,

$Mn$  の実測値を  $T$  (%), このときのモル数を  $t$ ,

$MnO_2$  および  $Mn$  の実測値から計算した  $MnO$  の値を  $N$  (%), このときのモル数を  $n$  とおく。

また  $Mn$  の原子量を  $A$ ,

$O$  の原子量を  $B$ .

とすると、未知試料の組成  $mMnO_2 \cdot nMnO$  において  $Mn$  については  $m+n = t$ , 酸素  $O$  については  $2m+n$  なる関係が成立するから、

$$x = \frac{2m+n}{m+n} = \frac{t+m}{t} = 1 + \frac{m}{t}$$

ここで  $x = T/A$ ,  $m = M/(A+2B)$  であるから

$$x = 1 + \frac{M/(A+2B)}{T/A} = 1 + \frac{A}{A+2B} \cdot \frac{M}{T}$$

$A/(A+2B) = 0.632$  であるから

$$x = 1 + 0.632 \frac{M}{T}$$

この式から  $x$  値は容易に求められる。

化学分析法は  $Mn$  と  $O$  以外の元素がある場合、特に高温で焼成した複酸化物はいったん完全に分解溶解させる必要があるため、従来の分析方法のままでは分析が困難な場合がある。

実際の分析方法について次に簡単に述べる。

### 分析法 I

全マンガン量の分析には藤原らの方法<sup>5)</sup>を用いた。これは過塩素酸・リン酸混合液中ではマンガンがすべて  $Mn^{2+}$  イオンになることを利用するもので、試料が溶解し難い場合には少量の過酸化水素水を添加した。ついで濃度既知の  $Fe^{2+}$  溶液(モール塩)で滴定してマンガンの定量をおこなう。

他方、二酸化マンガン量の分析にはモール塩法がもっとも信頼できるとされているが、この方法では高温で焼成したわれわれの試料はほとんど溶解せず利用できなかった。C. Bristol がカルシウム・マンガン塩の分析に使用した方法<sup>6)</sup>を改良して用いた。これは試料中の  $Mn^{4+}$  および  $Mn^{3+}$  イオンを  $Mn^{2+}$  イオンに還元するのに要するシュウ酸ナトリウム量を過マンガン酸カリウム溶液で滴定して求める方法である。すなわち、100 mg 程度の試料を三角フラスコにとり、少量の蒸留水で試料を浸した後、0.1 N シュウ酸ナトリウム標準液 20 ml を加え、さらに 70% 過酸化水素水 10 ml と蒸留水 50 ml を添加する。空気によるシュウ酸ナトリウムの分解を防ぐために炭酸ガスを三角フラスコに通じながら、温水 (70°C) で分解溶解させる。過剰のシュウ酸ナトリウムを 0.1 N 過マンガン酸ナトリウムで滴定してマンガンの還元に必要なシュウ酸ナトリウム量を求めた。

### 分析法 II

これはピロリン酸ナトリウム溶液中での  $Mn^{2+}$  イオンが過マンガン酸カリウムによって定量的に  $Mn^{3+}$  に酸化される反応<sup>7)</sup>を利用して全マンガン量を求めるもので、

二酸化マンガンを量測定後の  $Mn^{2+}$  イオン溶液 (試料のマンガンを滴定) に要した過マンガン酸カリウムの  $Mn^{2+}$  イオンを含む) を使って含有マンガンを求める方法で、少量の試料を用い一回の秤量で原子価を求めることができるという利点がある。100~150 mg の試料を 0.1 N シュウ酸ナトリウム溶液 20 ml, 60% 過塩素酸 7 ml および水 40 ml と 90°C に加熱し分解溶解させる。溶解後水を加えて全量を 100 ml とし、その 25 ml を採取して濃硫酸 1 ml を加え 0.02 N 過マンガン酸カリウム溶液を用い、70°C で滴定する。滴定後の溶液にピロリン酸ナトリウム 12g を投入して溶解した後 4 N 硫酸または 4 N 水酸化ナトリウムで pH を 6~7 程度に調整し、液温 20~25°C で 0.02 N 過マンガン酸カリウム溶液を用い電位差滴定をおこなう。

分析の精度は何れの方法でも ±5% 以内である。

### 2-3-2 その他の分析法

マンガ酸化物だけの場合には重量分析法を用いることができる。秤量形を  $Mn_2O_4$  にしておこなう方法で、試料を 950~1000°C まで焼成して、焼成前後の試料重量の増減を測定して  $MnO_x$  を求める。しかし  $Mn_2O_4$  の量論組成に焼成することはかなり難しく、複酸化物では全く適用できない。一方、複酸化物の酸素欠損量を測定するのに、あらかじめ原子価を測定した試料を熱天秤を用いて種種の雰囲気中で加熱して、その際測定される重量の増減から、その加熱条件での複酸化物の組成を決めるものである。この方法は最近、 $\mu g$  オーダーまで感知できる電気天秤が開発されたので、今後の研究に有効な方法と考えられる。

X線スペクトルは元素に固有のものではあるが、高分解能の測定の際には化学結合の影響を受けることが知られており、X線スペクトルを解析することによって原子価や配位数など元素の存在状態に関する情報がえられる。図 2.3 は Mn のエネルギー準位図であるが、電子状態を決める量子数  $n, j, l$  が  $|\Delta l|=1$ ,  $|\Delta j|=0$ ,  $\Delta n \neq 0$  なる条件を満たさない場合これに対応する特性 X 線は発生しないことになっている。しかしながら、実際には上記の選択律を満たさない場合にも弱いながら X 線の生ずることが認められている (たとえば 図 2.6 の  $K_{\beta 5}$  線)。Mn の場合、化学結合に関与しているのは主に 3d と 4s 準位にある電子で、これらの電子の増減が他の準位の電子にも影響を与え、そのため準位の構造やエネルギーが変化して X 線の波長 (図 2.4) やプロファイル (線の形, 図 2.5) や強度 (図 2.6) が変化

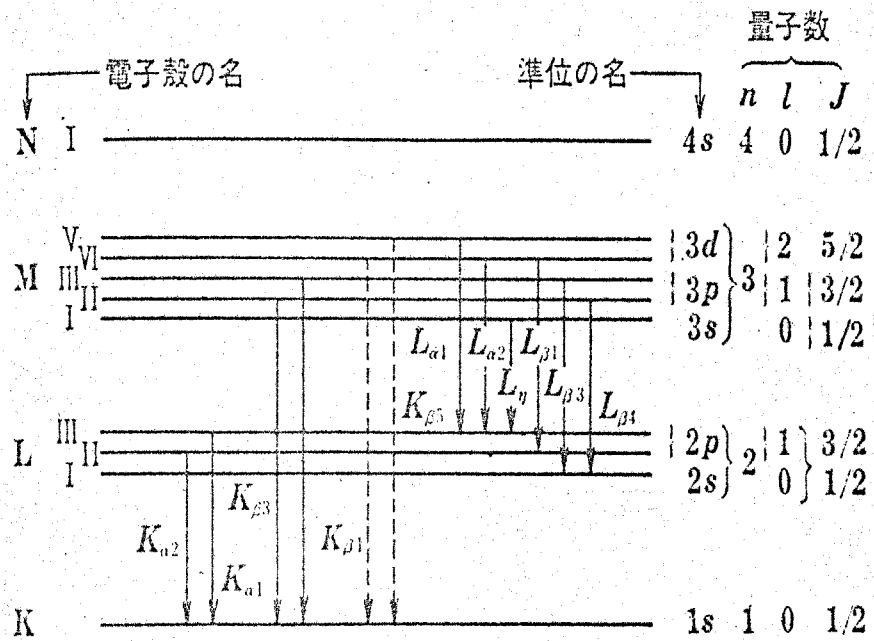


図2-3 Mnのエネルギー準位とX線スペクトルとの関係

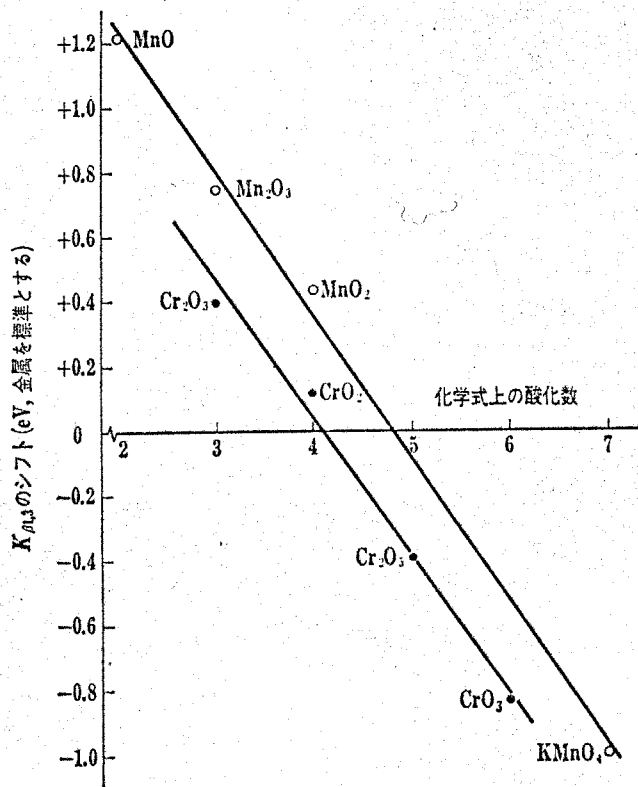


図2-4 MnおよびCrの $K_{\beta 13}$ 線のシフトと酸化数との関係

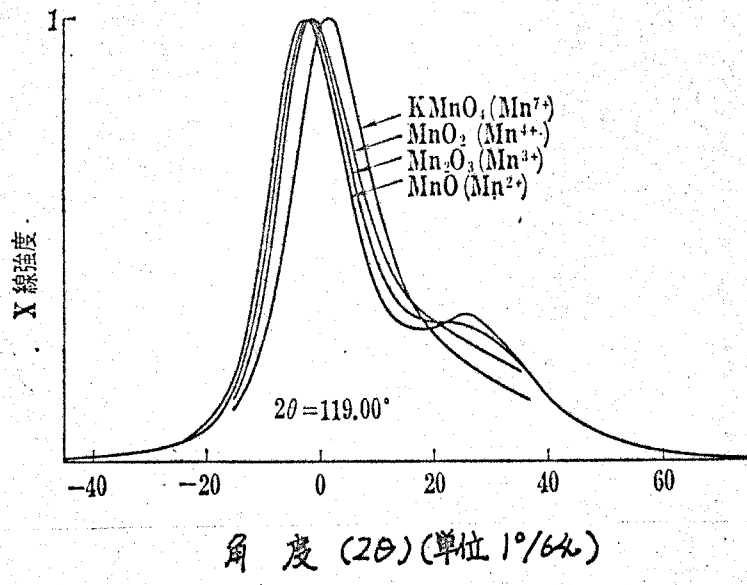


図2-5 各種マンガン化合物のMn  $K\beta_{1,3}$  線のプロファイル<sup>8)</sup>

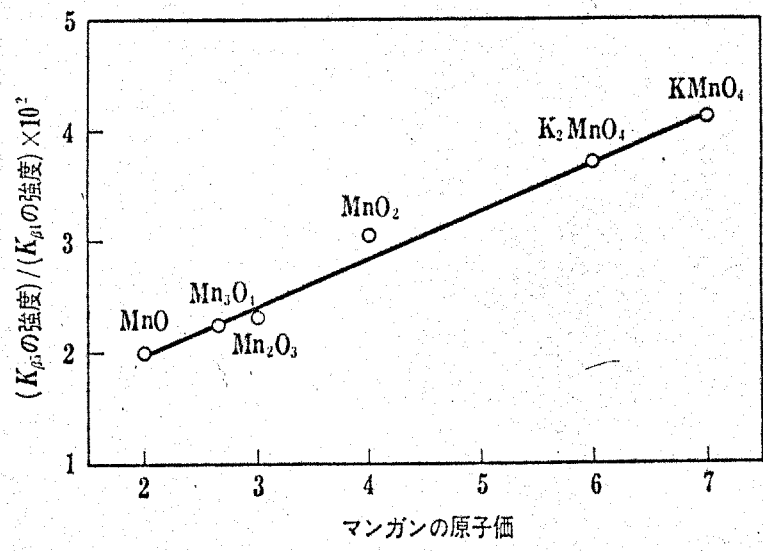


図2-6 Mn  $K\beta_5$  と  $K\beta_1$  スペクトルの強度比<sup>8)</sup>

する。しかしながら実際には装置の点や精度の点で多くの問題が残っている。<sup>8)</sup>

その他、電子状態の変化に関係のある測定装置、例えば E. S. R, メスバウアー測定装置、赤外分光光度計など利用することが考えられるが、現在のところ装置や定量精度などの点から実用にならず、化学分析にとってかわる分析法は見当たらない。今後一層精度の優れた原子価分析のための機器分析法の確立が望まれる。

## 第2章 文献

- 1) 日本化学会編, "実験化学講座(第2巻)基礎技術II"丸善, (1956) p. 66.
- 2) L. S. Darken, R. W. Gurry, J. Am. Chem. Soc., 67, 1398 (1945)
- 3) W. Wendlandt (Ed.), 笛木, 柳田, 高橋訳, "熱的分析法"産業図書 (1967) p. 246.
- 4) W. Lodding (Ed.), "Gas Effluent Analysis", Marcel Dekker, New York (1964) p. 2
- 5) 長島, M. Codell, 藤原, 分析化学, 13, 261 (1964)
- 6) C. Brist, M. Lucco-Borlera, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 2129 (1965)
- 7) J. J. Lingane, R. Kaplus, Ind. Eng. Chem., 18, 191 (1946)
- 8) 例えば 合志, 窯業協会誌, 77, 391 (1969)
- 9) 北沢, 大隈, 水谷, 加藤 "示差ガス分析装置の試作とその応用", 工化誌投稿中

## 第3章 カルシウムとマンガンとの複酸化物

### 3-1 緒言

カルシウム・マンガン複酸化物はアルカリ土類金属マンガン複酸化物のうちではもっともよく調べられてはいるが、それらの研究も断片的なものが多く系統的なものは見当らない。表3.1は従来知られている複酸化物を化合物中のマンガンの原子価状態に従って分類をしたものである。 $Mn^{5+}$ の化合物は知られていない。 $Mn^{4+}$ イオンの複酸化物には、やや歪んだペロブスカイト構造の $CaMnO_3$ 、この $CaMnO_3$ のC軸方向に $CaO$ 層が規則的に挿入された構造の $Ca_2MnO_4$ 、 $Ca_3Mn_2O_7$  および  $Ca_4Mn_3O_{10}$  (いずれも正方晶系)がある。特に、ペロブスカイト構造の $CaMnO_3$ は酸素欠損型( $CaMnO_{3-\delta}$ )になりやすく、 $Mn^{4+}$ イオンが90%までは立方晶系を保っているが7%のものは斜方晶系である<sup>7)</sup>。マンガン4価の化合物には他に $CaMn_3O_7$ が報告されている<sup>5)</sup>。 $Mn^{3+}$ イオンの化合物には斜方晶系の $CaMn_2O_4$ が知られており<sup>6)</sup>、 $Mn^{2+}$ イオンでは $MnO$ と $CaO$ との全域で完全固溶体を形成する(図3.1)。

酸化カルシウムとマンガン酸化物との間の相平衡はMuanら<sup>9)</sup>によって調べられている(図3.2)。

炭酸カルシウムにはカルサイト、アラゴナイトおよびバテライトの三種の結晶変態があるが、空気中では700°C以下で分解しはじめ、炭酸ガス1気圧下での解離温度は898°Cである。分解生成物の酸化カルシウムは空気中に放置すると水分や炭酸ガスを吸収して分解する。 $CaO$ の融点は2572°Cである。

### 3-2 1000°Cまでに生成する化合物

炭酸カルシウムと炭酸マンガンの種々の混合比の反応体を空気中で各温度に焼成した試料についてのX線分析の結果を表3.2に示す。

マンガンの化合物には結晶性の悪いものも多く、特にカルシウムに比べてマンガンが多い領域では化合物を判別し難い場合がある。表3.2から、カルシウムの多い領域では $Ca_2MnO_4$ だけが生成し、マンガンの多い領域では700~850°Cで新化合物“A”を生じ、1000°Cでは斜方晶系の $CaMn_2O_4$ が得られることがわかる。また、カルシウムとマンガンとの等モル混合物を700°Cに加熱すると別の化合物“B”を生じ、さらに高温ではペロブスカイト構造の $CaMnO_3$ が得られる。化合物“B”の生成領域は低温に限定されており、完全に純粋な試料を得ることは困難であった。

表3-1 従来知られている複酸化物

Mn <sup>n+</sup>	化合物	結晶構造	生成条件, その他	文献
4	Ca <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	正方晶系 Sr <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> と同形 a <sub>0</sub> = 3.672 (Å) c <sub>0</sub> =12.09	CaOとMnO <sub>2</sub> の2:1モル比の反応体を空气中, 1000°Cで焼成。	1)
	Ca <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	正方晶系 Sr <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> と同形 a <sub>0</sub> = 3.71 (Å) c <sub>0</sub> =19.50	—————	2)
	Ca <sub>4</sub> Mn <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	正方晶系 Sr <sub>4</sub> Mn <sub>3</sub> O <sub>10</sub> と同形 a <sub>0</sub> = 3.731 (Å) c <sub>0</sub> =26.89	CaCO <sub>3</sub> とMn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の4:3/2モル比の混合物を1400°C, 空气中で焼成。	3)
	CaMnO <sub>3</sub>	立方晶系 ペロブスカイト構造 a <sub>0</sub> = 7.465 (Å)	CaCO <sub>3</sub> とMnO <sub>2</sub> の等モル混合物を空气中1000°Cで焼成。	4)
	CaMn <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	六方晶系 a <sub>0</sub> = 4.57 (Å) c <sub>0</sub> =16.0	3MnO <sub>2</sub> とCaOの混合ペレットを空气中, 800°C 48時間焼成。 結晶構造の詳細は不明。	5)
3	CaMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	斜方晶系 Pmab or P2 <sub>1</sub> ab a <sub>0</sub> = 9.71 (Å) b <sub>0</sub> =10.03 c <sub>0</sub> = 3.16	格子定数の値はモロコ, Tachgagalt 産出の鉱石にX線測定したもの。	6)
2	(Ca, Mn)O	立方晶系 岩塩構造 a <sub>0</sub> = 4.6 (Å)	完全固溶体を形成する。	8)



表3-2 700°Cまでの各温度で生成する化合物

焼成温度 と時間 Ca : Mn 混合モル比	700 °C	850 °C	1000 °C
	30 hrs	20 hrs	20 hrs
10 : 1	-----	CaO	CaO
..		Ca <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	Ca <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>
6 : 1	-----	-----	CaO
			Ca <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>
4 : 1	-----	-----	CaO
			Ca <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>
3 : 1	CaO Ca <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	CaO Ca <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	CaO Ca <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>
2 : 1	Ca <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	Ca <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	Ca <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>
3 : 2	-----	Ca <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub> CaMnO <sub>3</sub> , CaO	Ca <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub> CaMnO <sub>3</sub>
4 : 3	CaO, B.	Ca <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub> CaMnO <sub>3</sub> , CaC	Ca <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub> CaMnO <sub>3</sub>
1 : 1	B.	CaMnO <sub>3</sub>	CaMnO <sub>3</sub>
3 : 4	-----	-----	CaMnO <sub>3</sub> CaMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
2 : 3	CaO, ?	CaO, A.	CaMnO <sub>3</sub> CaMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
1 : 2	?	CaO, A.	CaMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
1 : 3	CaO Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A	CaMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
1 : 4	CaO Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , A.	CaMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
1 : 6	-----	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , A.	-----

A = [Ca : Mn = 1 : 3]      B = [Ca : Mn = 1 : 1]

### 化合物 "A"

これは  $\text{Ca}:\text{Mn}=1:3$  の混合比に相当する黒茶色の化合物で代表的な X 線回折図形とその数値を図 3.3 および表 3.3 に示す。化合物 "A" は以下に述べる条件下で生成する。

- i)  $\text{CaCO}_3$  と  $\text{MnCO}_3$  の反応：空气中で混合比 1:3 の反応体を  $850^\circ\text{C}$  に 20 時間焼成する。生成物の化学分析によればマンガンはほとんど 3 価である。マンガンが多くなると  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  が副生する。
- ii) 化合物相互の反応： $\text{CaMnO}_3 + 3\text{MnO}_2$  または  $\text{CaMn}_2\text{O}_4 + 2\text{MnO}_2$  を空气中で  $800^\circ\text{C}$  に 20 時間以上焼成する。この場合  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  が副生する。
- iii) 固溶体の酸化： $\text{CaO}$  と  $\text{MnO}=1:3$  の組成の固溶体を空气中で  $700\sim 800^\circ\text{C}$  に 30 時間加熱する。

化合物 "A" は空气中で  $1000^\circ\text{C}$  に加熱すると分解して  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  と  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  になる。化合物 "A" は Chaetane らが報告している  $\text{CaMn}_3\text{O}_7$  とは X 線回折数値および原子価が違っており (表 3.4), また彼らが報告した  $\text{CaMn}_3\text{O}_7$  の製法を追試した結果でもここで述べた化合物 "A" しか得られなかった。

### 化合物 "B"

化合物 "B" の代表的な X 線回折図形と回折数値を図 3.3 および表 3.5 に示す。この化合物は生成温度が低いため結晶性が悪く、鮮明な X 線回折図形が得難い。なお、化学分析の結果、マンガンの原子価は 3 価である。化合物 "B" は以下に述べる条件下で生成する。

- i) 水酸化カルシウムと微粉末ニ酸化マンガンの等モル混合物を空气中で  $600^\circ\text{C}$  に 65 時間焼成すると "B" と  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  との混合物が得られる。
- ii) 同じ反応体を酸素に水蒸気を飽和させた雰囲気中で  $600^\circ\text{C}$  に 4 時間焼成すると "B" と  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  および  $\text{CaO}$  の混合物が得られる。
- iii) 炭酸カルシウムと炭酸マンガンの等モル混合物を空气中で  $700^\circ\text{C}$  に加熱するとほぼ純粋の "B" が得られる。

化合物 "B" を  $900^\circ\text{C}$  以上に加熱すると  $\text{CaMnO}_3$  に変化する。

次に  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{CaMnO}_3$  および  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  の生成に及ぼす雰囲気の影響について

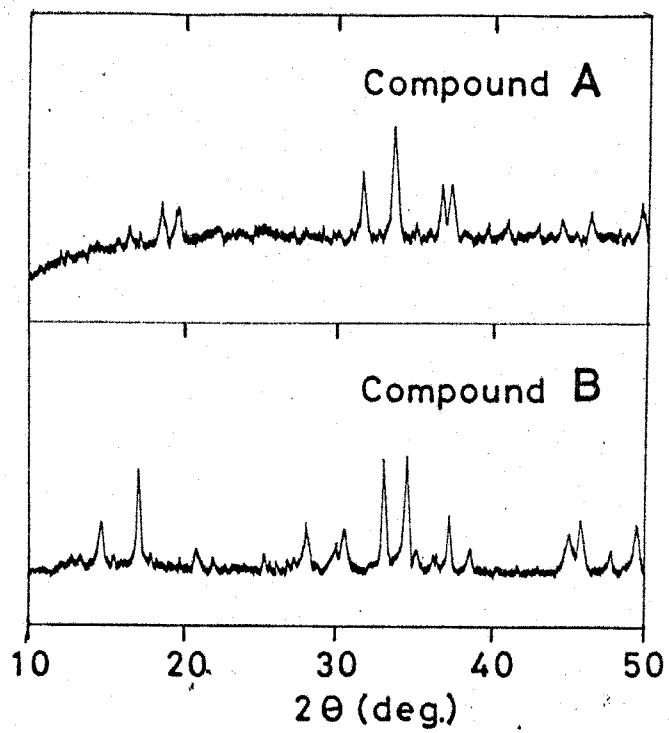


図 3-3 化合物“A”および化合物“B”の  
X線回折図形 (Cu K $\alpha$ )

表3-3 化合物"A"のX線回折数値

$2\theta^\circ$	d (Å)	I/I <sub>1</sub>
15.6	5.7	16
18.5	4.8	41
19.6	4.53	39
25.2	3.54	26
31.7	2.82	57
33.65	2.66	100
36.80	2.44	55
37.40	2.41	37
39.75	2.27	21
41.05	2.20	24
43.05	2.10	16
44.60	2.03	15
46.40	1.96	16
48.80	1.87	13
49.80	1.83	35
51.70	1.77	23

CuK $\alpha$

表3-4 CaMn<sub>3</sub>O<sub>7</sub> のX線回折数値

(A. Chretien)

$2\theta^\circ$	d (Å)	I/I <sub>1</sub>
15.2	5.8	20
19.8	4.48	30
22.5	3.95	80
31.2	2.87	15
33.2	2.70	100
37.0	2.43	90
42.2	2.14	5
44.4	2.04	5
45.0	2.01	5
48.0	1.895	5
48.2	1.890	5
50.8	1.795	60

表3-5 化合物"B"のX線回折数値

$2\theta^{\circ*}$	d (Å)	I/I <sub>1</sub>
17.1	5.2	s
20.9	4.3	w
28.1	3.17	s
30.0	2.97	w
30.6	2.95	w
38.7	1.98	s
47.9	1.90	w

S : Strong, W : weak

\*  $2\theta = 50^\circ$  までの主要ピークを示す。

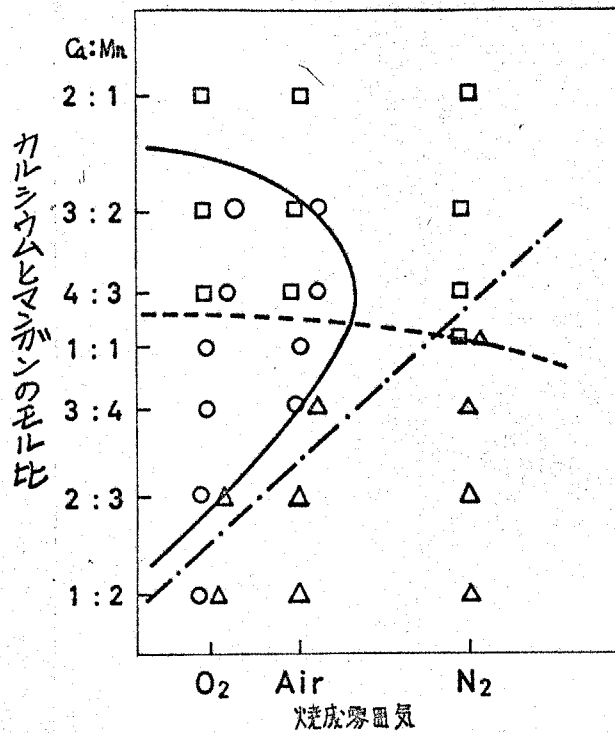


図3-4 カルシウム・マンガン複酸化物の生成に  
およぼす雰囲気の影響 (1000°C, 10時間加熱)  
□:  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ , ○:  $\text{CaMnO}_3$ , △  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$   
の生成を示す。  
—, ----, -.- はそれぞれ  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{CaMnO}_3$   
 $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  の生成境界を示す。

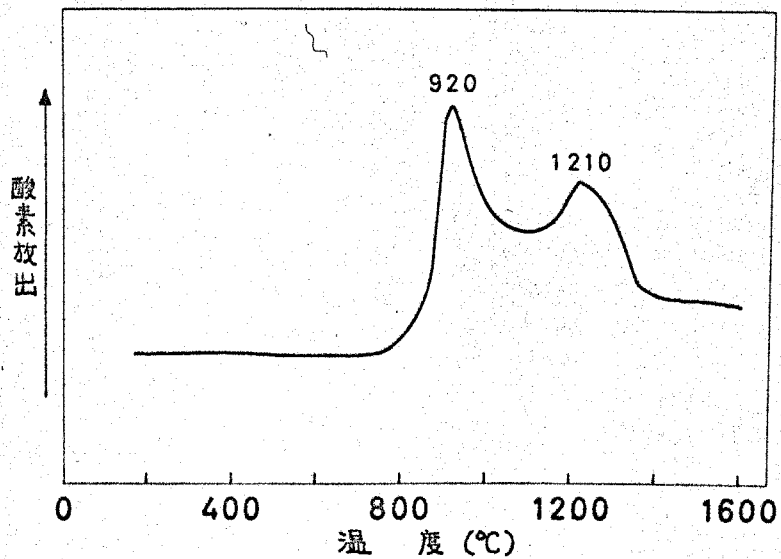


図3-5  $\text{CaMnO}_3$  の DGA 曲線  
(ヘリウムだけの雰囲気中, 昇温速度: 7°C/min.)



調べた結果を図3-4に示す。図は炭酸カルシウムと炭酸マンガンとの混合物を酸素、窒気および窒素の雰囲気中で加熱した際の生成相を示している。図から、 $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ は酸素分圧に影響されずに生成するが、 $\text{CaMnO}_3$ 、 $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ は著しい影響を受け、酸素分圧が低下するにつれて $\text{CaMnO}_3$ の生成域は狭くなり、 $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ のそれは広くなることなどがわかる。 $\text{CaMnO}_3$ のヘリウム雰囲気中での示差熱分析曲線を図3-5に示す。図からこの化合物が $1000^\circ\text{C}$ 付近から酸素を放出して $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ と $\text{Ca}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ に分解することわかる。

### 3-3 $1000^\circ\text{C}$ 以上で生成する化合物

それぞれの反応体を $1200^\circ\text{C}$ 以上に加熱するとカルシウムとマンガンとのモル比が3:2に相当する $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ と4:3に相当する $\text{Ca}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ とが生成する。各化合物のX線回折図形を図3-6に示す。 $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ および $\text{Ca}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ は $1450^\circ\text{C}$ 以上では融解するが、*Muan*の相平衡図では $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ とともに記載されていない。これらの化合物の結晶構造はすでに知られており、 $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ は立方晶系ペロブスカイト構造の $\text{CaMnO}_3$ ブロックと $\text{CaO}$ 層とが交互に積み重なった構造であり、 $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ は2個の $\text{CaMnO}_3$ ブロックごとに一層の $\text{CaO}$ 層が、 $\text{Ca}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ では3ブロックごとに $\text{CaO}$ 層がそれぞれ挿入された原子配列をもっている。これらについては第4章の4-5で検討する。

### 3-4 固溶体の酸化反応

$\text{CaO}$ と $\text{MnO}$ とは完全固溶体を作る(図3-1)。本節ではこの固溶体の酸化反応についての研究結果を述べる。

二種類の酸化物が固溶体を形成するには、結晶構造が類似していること、格子定数がほぼ同じであること(15%以内)、原子価がかけ離れていないこと、化学的性質が類似していることなどが必要とされている。 $\text{CaO}$ - $\text{MnO}$ 系にあてはめてみると、共に立方晶系岩塩構造をもち、 $\text{CaO}$ の格子定数は $4.8105\text{Å}$ 、 $\text{MnO}$ のそれは $4.445\text{Å}$ でその違いは10%以内である。さらに両者の金属原子価は共に+2価で何れも塩基性酸化物であり、構造的にも化学的にも類似した酸化物といえる。

まず種々のモル比の固溶体を次の要領で調製した。炭酸カルシウムと炭酸マンガンとを所定のモル比に混合した反応体のペレットを $\text{N}_2:\text{H}_2=3:1$ の雰囲気中で $1000^\circ\text{C}$ に6時間焼成した後、同じ雰囲気中で冷却する。これをさらに粉砕・成形して、先と

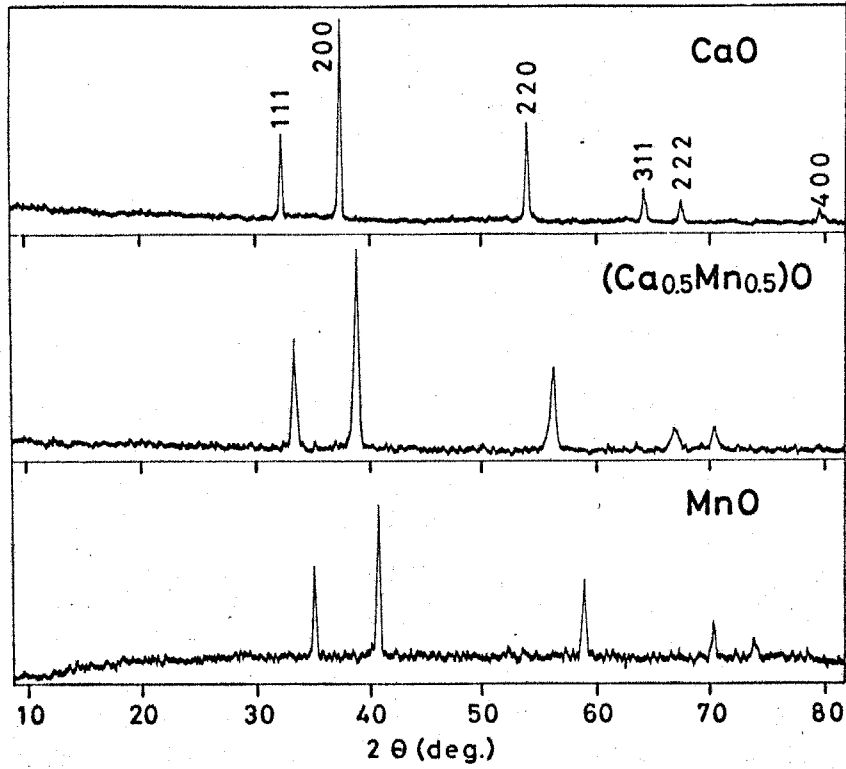


図3-7 CaO, (Ca<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>)O, MnOの  
X線回折図形 (CuKα)

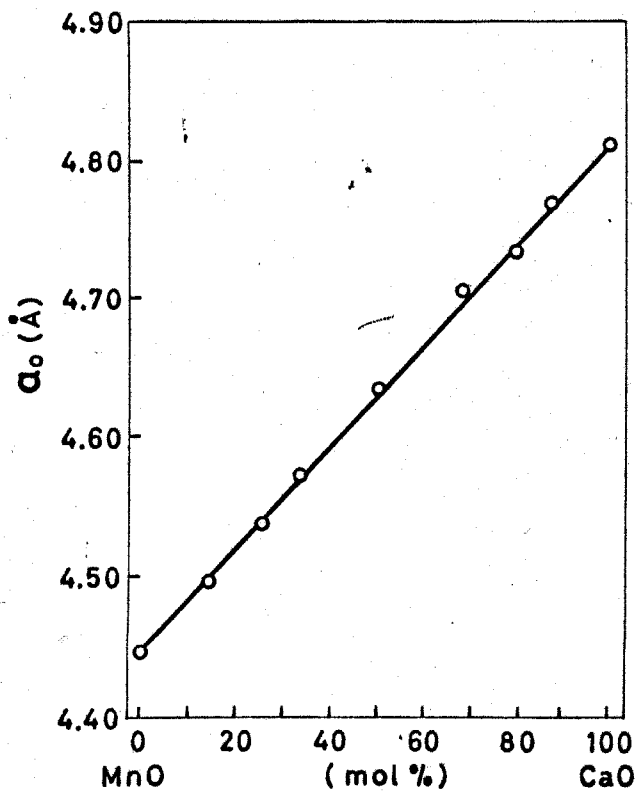


図3-8 CaO-MnO系固溶体の組成と格子定数との関係  
(測定は(220)と(400)ピークを用いた。)

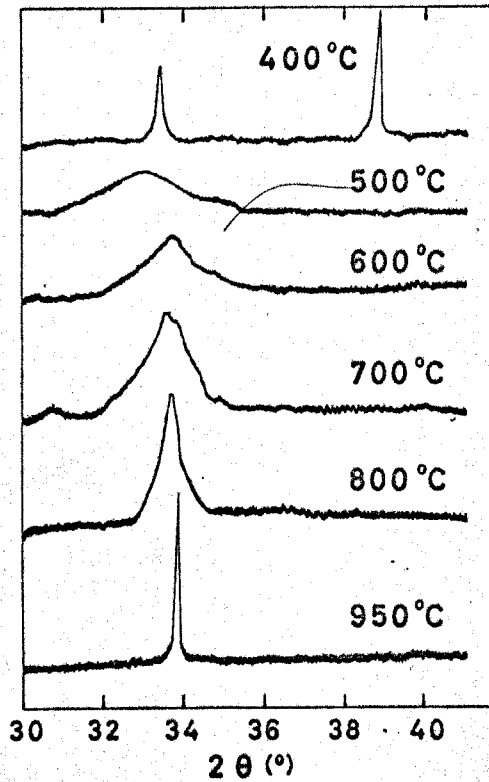


図3-9 固溶体(Ca<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O)の酸化反応(X線回折, Cu Kα)

空气中, 各温度で1時間加熱した際の生成物のX線回折図形を示したものである。

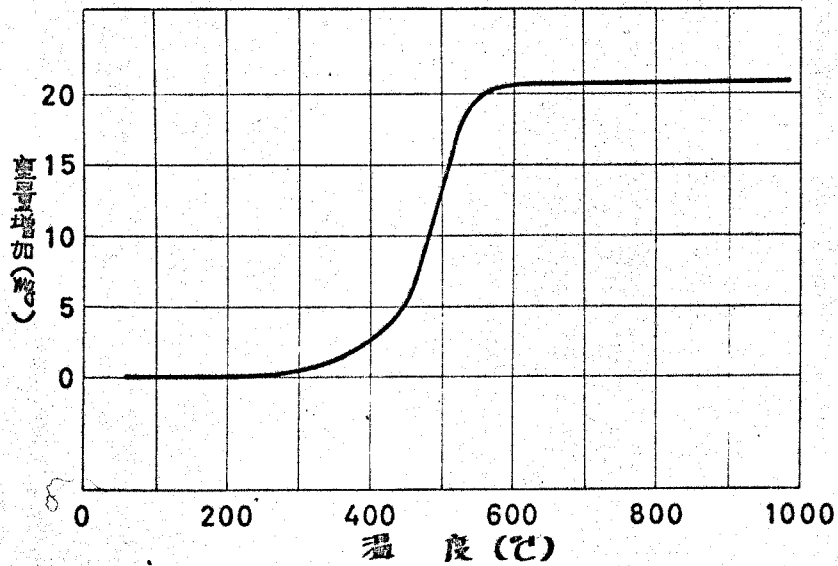


図3-10 固溶体の酸化反応(TGA曲線)

(試料は図3-9と同じ, 測定条件: 試料採取量 180mg, 空气中, 毎分2.5°Cで昇温した。)

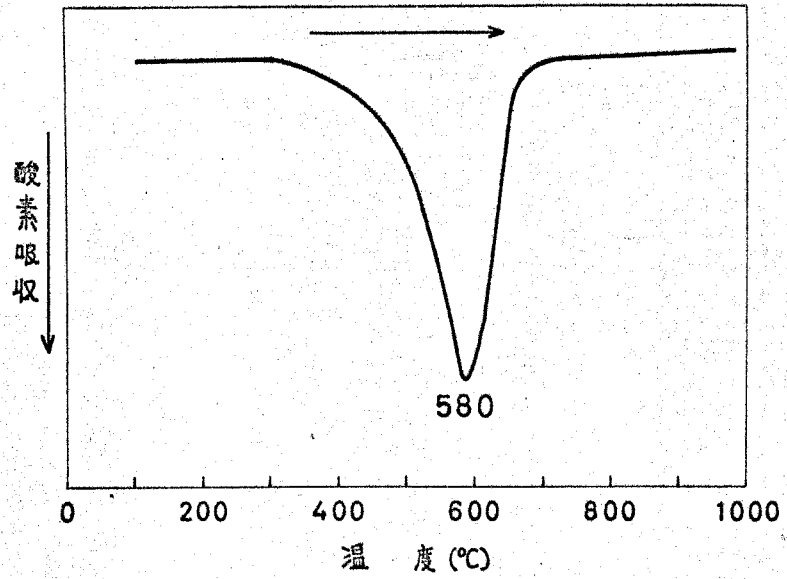


図3-11 固容体の酸化反応 (DGA曲線)  
 (アルミ対亜硫酸比が10:1の雰囲気中,昇温速度:7°C/min.)

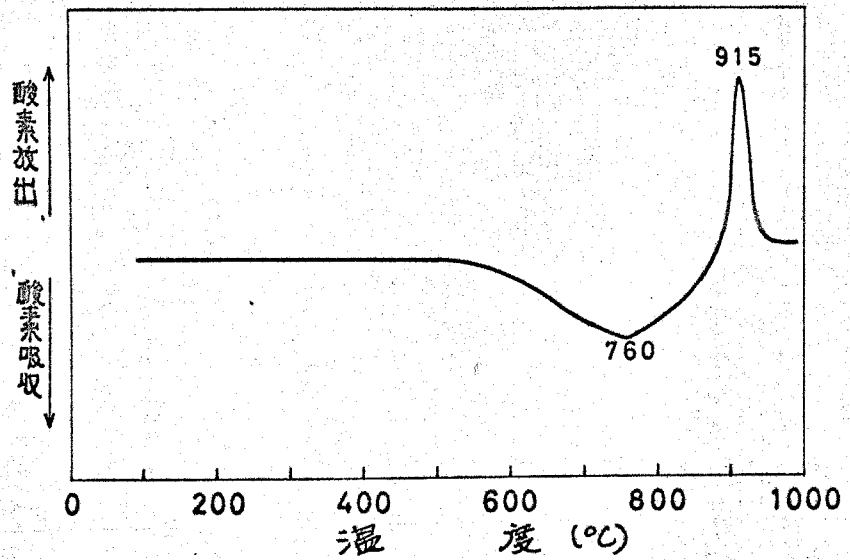


図3-12 MnOのDGA曲線  
 (測定条件は図3-11に同じ)

同じ条件で2時間焼成する。このようにして得た固溶体は淡桃色ないし淡緑色を呈しており、吸湿しやすく常温で水と反応して水酸化カルシウムとマンガン化合物とに分解するが、デシケーター中に保存する限り安定である。CaO-MnO系固溶体のX線回折図形と格子定数とを図3.7および図3.8に示す。格子定数は固溶度との間には直線関係(Vegard則)が成立つ。

次にCaOとMnOとの等モル固溶体の酸化反応について述べる。試料を400~950°Cでそれぞれ1時間加熱急冷したものについて測定したX線回折図形を図3.9に示す。400°Cに加熱したものは出発試料と変化はないが、500°Cでは無定形に近い状態になる。600°Cになると、 $2\theta = 34^\circ$ 付近にブロードなピークが現われ、高温になるにつれてピークはやや高角度側に移動しながら鋭くなり、950°Cではほぼ完全なCaMnO<sub>3</sub>となる。同じ試料について熱天秤を用いて空气中で加熱(昇温速度: 2.5°C/min.)した際の重量増加のようすを調べた結果を図3.10に、示差分析装置を用いた結果を図3.11に示す。また図3.12はMnOについてのDGA曲線である。固溶体の場合には(図3.11)、酸素の吸収ピークだけが現われているが、MnOだけを加熱すると(図3.12)、450°C付近からゆくり酸素を吸収していくが、800°C付近からは酸素の放出がおこり950°CではMn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>になる。

図3.9~3.12の結果を総合すると、CaO-MnO系固溶体の酸化反応( $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{4+}$ )ではまず固溶体がゆすかに酸化されて無定形状態となり、そのなかに含まれる微細なCaMnO<sub>3</sub>反応核を中心に固溶体の酸化とCaMnO<sub>3</sub>結晶の生成が同時に進行していると考えることができる。

#### まとめ

- (i) 700~900°Cの温度域では、従来知られていたCa<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>、CaMnO<sub>3</sub>およびCaMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の他にCa:Mn=1:3および1:1の組成の新化合物“A”および“B”が生成する。
- (ii) 1200°C以上ではCa<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>とCa<sub>4</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>10</sub>とが生成するがCaMnO<sub>3</sub>は高温まで安定である。いずれも1450°Cでは融解する。
- (iii) CaOとMnOとは完全固溶体を作り、固溶度と格子定数の間にはVegard則が成立する。

- (iv) 固溶体 ( $\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}$ ) を空気中で加熱するとマンガンの酸化と  $\text{CaMnO}_3$  の結晶生成とが同時に進行する。

### 今後の研究課題

- (i) カルシウム・マンガン化合物は結晶性の良いものができにくい。今後は水蒸気雰囲気中やオートクレーブ中での反応についても研究を行なう。
- (ii) 固溶体の酸化反応は固相反応の機作を調べる上で興味ある対象と考えられる。電子顕微鏡やX線マイクロアナライザー等で反応物の表面や反応境界面のようすを調べる。また、 $\text{CaO}$  と  $\text{MnO}$  との等モル固溶体以外の組成のものについても研究を行なう。

### 第3章 文献

- 1) S. N. Ruddlesden, et al., Acta. Cryst., 10, 538 (1957)
- 2) C. Brisi, Ann. Chem. (Rome), 51, 54 (1958)
- 3) C. Brisi, M. Lucco-Borlera, L. Inorg. Nucl. Chem., 27, 2129 (1965)
- 4) P. O. Wollan, W. C. Koehler, Phys. Rev., 100, 545 (1955)
- 5) A. Chretien, H. Toussaint, Compt rend., 251, 2967 (1960)
- 6) Gaudefroy, et al., Bull. Soc. franc. Miner. Crist., 86, 359 (1963)
- 7) H. L. Yakel, Jr., Acta Cryst., 8, 394 (1955)
- 8) H. Petterson, Jernkontorets Ann., 130, 653 (1946)
- 9) P. V. Riboud, A. Muan, J. Am. Ceram. Soc., 46, 33 (1963)

## 第4章 ストロンチウムとマンガンとの複酸化物の合成<sup>23)</sup>

### 4-1 緒言

マンガンとストロンチウムとの複酸化物については以下に述べるいくつかの研究がある。

R. Scholder<sup>1)</sup>は $\text{Sr}_2\text{MnO}_4$ が $\text{K}_2\text{NiF}_4$ と同一の構造であることを指摘している。さらに、種々の元素の+5価の酸素酸塩に関する彼の総説<sup>2)</sup>の中で、 $\text{Sr}_3(\text{MnO}_2)_2$ についてもふれている。これによると、 $\text{Sr}_2[\text{Mn}(\text{OH})_6]$ を酸素中で $250\sim 350^\circ\text{C}$ に加熱することによって青緑色の $\text{Sr}_3(\text{MnO}_2)_2$ が得られ、その際に遊離した $\text{Sr}(\text{OH})_2$ は沸とうしたメタールまたは2% $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 溶液によって取り除くことができる。

また、W. Klemmの総説<sup>3)</sup>のなかにアパタイト構造の $\text{Sr}_5(\text{MnO}_4)_2\text{OH}$ なる化合物(六方晶系,  $a_0 = 9.94\text{Å}$ ,  $C_0 = 7.42\text{Å}$ ,  $C_0/a_0 = 0.747$ )が記載されているが詳細は不明である。

D. BaltzとK. Pieth<sup>4)</sup>は単結晶を用いて $\text{K}_2\text{NiF}_4$ の構造解析をおこなったが、そのなかで $\text{Sr}_2\text{MoO}_4$ や $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ とともに $\text{Sr}_2\text{MnO}_4$ が同じ構造をもち、その格子定数が $a_0 = 3.79\text{Å}$ ,  $C_0 = 12.43\text{Å}$ ,  $C_0/a_0 = 3.28$ であること、 $\text{SrMoO}_3$ や $\text{SrTiO}_3$ はペロブスカイト構造をとるが、 $\text{SrMnO}_3$ が存在するかどうかわからないと述べている。その他、 $(\text{Sr}, \text{La})\text{MnO}_3$ の磁性に関する研究<sup>5)</sup>がある。

ごく最近、Y. Syonoら<sup>6)</sup>によって高圧下での一連の $\text{ABO}_3$ 型化合物についての研究が報告されたが、このなかで $\text{SrMnO}_3$ には二つの種類のあることが述べられている。 $\text{SrMnO}_3$ (I)は炭酸ストロンチウムと二酸化マンガンの等モル混合物を空气中で $1350^\circ\text{C}$ に20時間以上加熱したのちゆっくり冷却することによって得られ、A. Hardy<sup>7)</sup>が解析した高温型 $\text{BaMnO}_3$ と同じ結晶構造に属する。この化合物を50Kbの圧力下、 $850\sim 1300^\circ\text{C}$ に加熱すると $\text{SrMnO}_3$ (II)に転移する。その結晶構造は $\text{BaTiO}_3$ の高温相(六方晶系)と同形で格子定数は $a_0 = 5.431 \pm 0.001\text{Å}$ ,  $C_0 = 13.396 \pm 0.005\text{Å}$ ,  $C_0/a_0 = 2.467 \pm 0.002$ である。またこの報文のなかで、立方晶系ペロブスカイト型の $\text{SrMnO}_3$ は少なくとも100Kb以上の高圧下でなければ生成しないと推定している。

次に本実験に関係のあるマンガン酸化物と炭酸ストロンチウムとについて

概略を述べる。マンガンには+2,+3,+4,+5,+6,+7の原子価があり、これらに相当する酸化物には $MnO$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $MnO_2$  および  $Mn_2O_7$  がある。 $MnO$ は食塩構造, $Mn_2O_3$ は酸化スカンジウム構造をもち, $MnO_2$ には少くとも4種以上の変態があり、結晶水を持っているものの構造はさらに複雑である<sup>8)</sup>。その他に混合原子価の $Mn_3O_4$ がありこれには2種の変態(立方晶および正方晶系)がある<sup>9)</sup>。+5価の酸化物は知られておらず, $MnO_3$ が存在するかどうかも明らかではない<sup>10)</sup>。 $Mn_2O_7$ は特有の臭いをもつ不安定な油状の液体で、55°C付近から分解し始め95°Cで爆発するので、空気をたつて-10°C以下に保存する必要がある<sup>11)</sup>。結局、室温で安定なものは+4価以下の酸化物に限られる。

一方、 $Mn-O$ 系の平衡についてはMuanら<sup>12)</sup>の詳細な研究がある。空气中で $MnO_2$ を加熱すると400~500°Cで $Mn_2O_3$ に、900°C付近で $Mn_3O_4$ になり、1200°C以上の高温では $MnO$ になる。これらの反応の逆反応は $Mn_2O_3$ の $MnO_2$ への酸化反応以外は比較的すみやかに進行する。E. M. Otto<sup>13)</sup>によれば、 $Mn_2O_3$ を100気圧以上の高酸素圧下で475°Cに数千時間保持しても完全には酸化されないという。

炭酸マンガンを加熱すると300°C付近から分解するが雰囲気によって分解生成物が異なり、不活性気体中では $MnO$ に、空气中では $Mn_2O_3$ または $Mn_3O_4$ になることが多い。結晶水をもった $MnCO_3 \cdot H_2O$ では分解条件によっては $MnO$ の9程度までになるとされている<sup>14)</sup>。 $MnO$ の融点は1650°Cである。

炭酸ストロンチウムは空气中では900°C以上に加熱すると分解して酸化ストロンチウム, $SrO$ になる。 $SrO$ は吸湿、吸炭酸作用が著しく強く、空气中では安定には存在できない。融点は2200°Cである。

#### 4-2 低温型複酸化物

種々の混合比の反応体を空气中で800~1200°Cに加熱したものについて、X線回折によって調べた結果を表4.1に示す。反応生成物のX線回折図形は低温で焼成したものほど、またマンガン含有量の多いものほど不鮮明であるが、表4.1から $Sr:Mn$ のモル比が1:1, 2:1および1:3の三種類の化合物の存在が認められる。2:1および1:3の化合物は従来知られていない新しい化合物である。

1:1の化合物は黒色でやや青味がかっている。X線回折図形はSymons<sup>6)</sup>

表4.1 低温型複酸化物の生成状況 (空气中)

焼成条件 Sr : Mn	800 °C	1000 °C	1200 °C
	16 hrs.	10 hrs.	10 hrs.
10 : 1	$\alpha$ -Sr <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub> SrCO <sub>3</sub>	$\alpha$ -Sr <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub> SrO	
6 : 1	$\alpha$ -Sr <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub> SrCO <sub>3</sub>	$\alpha$ -Sr <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub> SrO	
4 : 1	$\alpha$ -Sr <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub> SrCO <sub>3</sub>	$\alpha$ -Sr <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub> SrO	$\alpha$ -Sr <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub> SrO
3 : 1	$\alpha$ -Sr <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub> SrCO <sub>3</sub>	$\alpha$ -Sr <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub> SrO	$\alpha$ -Sr <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub> SrO
2 : 1	$\alpha$ -Sr <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	$\alpha$ -Sr <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	$\alpha$ -Sr <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>
3 : 2	$\alpha$ -Sr <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub> $\alpha$ -SrMnO <sub>3</sub>	$\alpha$ -SrMnO <sub>3</sub> $\alpha$ -Sr <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	$\alpha$ -SrMnO <sub>3</sub> $\alpha$ -Sr <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>
1 : 1	$\alpha$ -SrMnO <sub>3</sub>	$\alpha$ -SrMnO <sub>3</sub>	$\alpha$ -SrMnO <sub>3</sub>
2 : 3	$\alpha$ -SrMnO <sub>3</sub> SrMn <sub>3</sub> O <sub>x</sub>	$\alpha$ -SrMnO <sub>3</sub> SrMn <sub>3</sub> O <sub>x</sub>	$\alpha$ -SrMnO <sub>3</sub> SrMn <sub>3</sub> O <sub>x</sub>
1 : 2	$\alpha$ -SrMnO <sub>3</sub> SrMn <sub>3</sub> O <sub>x</sub>	$\alpha$ -SrMnO <sub>3</sub> SrMn <sub>3</sub> O <sub>x</sub>	$\alpha$ -SrMnO <sub>3</sub> SrMn <sub>3</sub> O <sub>x</sub>
1 : 3	SrMn <sub>3</sub> O <sub>x</sub>	SrMn <sub>3</sub> O <sub>x</sub>	SrMn <sub>3</sub> O <sub>x</sub>
1 : 4	SrMn <sub>3</sub> O <sub>x</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SrMn <sub>3</sub> O <sub>x</sub> Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	SrMn <sub>3</sub> O <sub>x</sub> Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
1 : 6	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ?	SrMn <sub>3</sub> O <sub>x</sub> Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	SrMn <sub>3</sub> O <sub>x</sub> Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
1 : 12	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ?	SrMn <sub>3</sub> O <sub>x</sub> Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	

SrMn<sub>3</sub>O<sub>x</sub> ----- X = 5.6 - 6.0

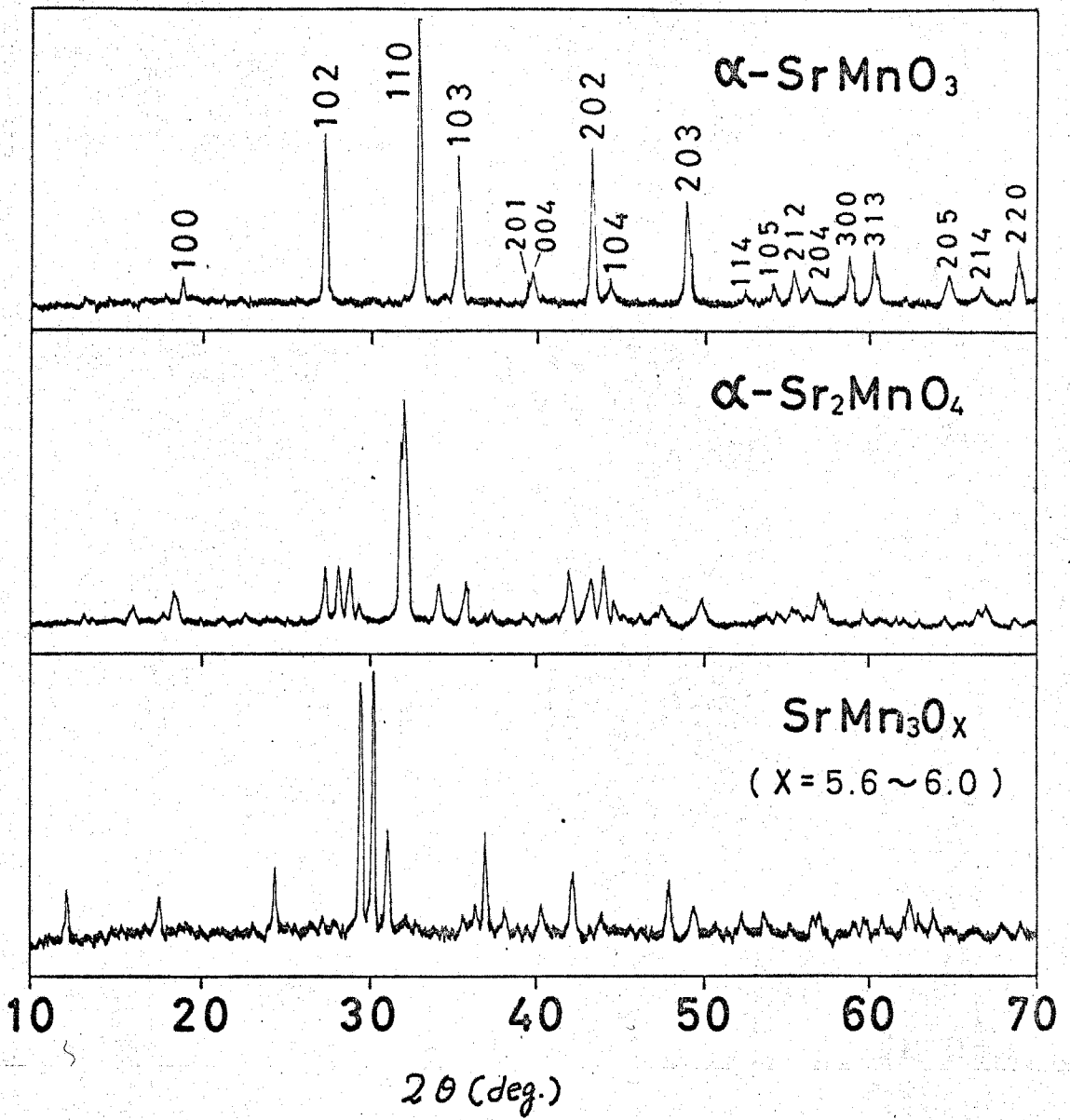


図4-1 低温型複酸化物のX線回折図形(Cu K $\alpha$ )

表4.2  $\alpha$ -SrMnO<sub>3</sub>のX線回折数値

h k l	Syono (1969)		Author				
	d (Å)	I/I <sub>1</sub>	2 θ°	d (Å)	1/d <sup>2</sup> <sub>obs</sub>	1/d <sup>2</sup> <sub>cal</sub>	I/I <sub>1</sub>
1 0 0	-----	----	18.79	4.72	0.0448	0.0449	5
1 0 2	3.276	s	27.23	3.28	0.0932	0.0934	48
1 1 0	2.726	vs	32.84	2.73	0.1347	0.1348	100
1 0 3	2.550	m	35.20	2.55	0.1541	0.1540	45
2 0 1	2.282	w	39.44	2.283	0.1919	0.1919	6
0 0 4	2.271	w	39.68	2.270	0.1942	0.1938	7
2 0 2	2.094	s	43.19	2.093	0.2283	0.2283	47
1 0 4	2.047	w	44.25	2.045	0.2391	0.2388	7
2 0 3	1.8613	m	48.91	1.861	0.2889	0.2888	29
1 1 4	-----	----	52.45	1.734	0.3291	0.3286	1
1 0 5	1.6955	vw	54.08	1.694	0.3483	0.3478	5
2 1 2	1.6601	w	55.31	1.660	0.3631	0.3631	8
2 0 4	1.6364	vw	56.20	1.635	0.3739	0.3736	5
3 0 0	1.5732	m	58.67	1.572	0.4046	0.4046	12
2 1 3	1.5370	w	60.18	1.536	0.4237	0.4237	16
2 0 5	-----	----	64.77	1.438	0.4835	0.4832	8
2 1 4	1.4409	vw	66.66	1.402	0.5089	0.5085	4
2 2 0	1.3621	m	68.90	1.362	0.5394	0.5394	14
2 1 5	-----	----	74.48	1.273	0.6173	0.6175	12
2 0 6	-----	----	75.56	1.257	0.6326	0.6328	4
3 1 2	-----	----	79.78	1.201	0.6932	0.6934	5
5 1 3	-----	----	82.53	1.1679	0.7331	0.7332	3
2 2 4	-----	----	83.75	1.1539	0.7510	0.7508	4
2 1 6	-----	----	84.88	1.1414	0.7676	0.7677	3
4 0 2	-----	----	85.55	1.1342	0.7774	0.7780	3
3 1 4	-----	----	88.98	1.0991	0.8278	0.8280	3
4 0 3	-----	----	93.00	1.0619	0.8868	0.8870	2
3 1 5	-----	----	94.04	1.0528	0.9022	0.9025	3
3 2 2	-----	----	94.64	1.0477	0.9110	0.9100	7
1 1 8	-----	----	96.86	1.0296	0.9433	0.9440	5
4 0 4	-----	----	98.19	1.0191	0.9626	0.9631	3
4 1 0	-----	----	102.20	0.9897	1.0208	1.0204	3
3 2 3	-----	----	111.80	0.9302	1.1557	1.1553	4
3 1 6	-----	----	113.63	0.9203	1.1805	1.1797	3
4 0 8	-----	----	116.10	0.9078	1.2135	1.2138	2
3 0 8	-----	----	117.54	0.9008	1.2324	1.2328	2
2 1 8	-----	----	122.09	0.8803	1.2904	1.2902	3
3 3 0	-----	----	123.45	0.8746	1.3060	1.3071	3
5 0 3	-----	----	124.20	0.8716	1.3162	1.3176	5
3 2 6	-----	----	128.50	0.8552	1.3665	1.3677	4
4 2 2	-----	----	141.50	0.8159	1.5023	1.5026	3
5 0 4	-----	----	148.50	0.8003	1.5613	1.5615	1
4 2 3	-----	----					
5 1 3	-----	----					
4 2 5	-----	----					

Cu Kα

Hexagonal, a<sub>0</sub> = 5.447 ± 0.001 (Å), c<sub>0</sub> = 9.081 ± 0.002 (Å)

表4.3  $\alpha$ - $\text{Sr}_2\text{MnO}_4$  と  $\text{SrMn}_3\text{O}_x$  ( $x=5.6\sim 6.0$ ) の X線回折数値

$\alpha$ - $\text{Sr}_2\text{MnO}_4$			$\text{SrMn}_3\text{O}_x$ ( $x=5.6\sim 6.0$ )		
$2\theta^\circ$	$d$ (Å)	$I/I_1$	$2\theta^\circ$	$d$ (Å)	$I/I_1$
12.9	6.84	5	12.1	7.31	20
15.9	5.57	7	17.5	5.07	15
18.2	4.88	15	24.4	3.65	26
27.4	3.26	26	29.4	3.04	96
28.2	3.16	27	30.2	2.96	100
28.85	3.09	25	31.1	2.88	39
29.3	3.05	9	35.5	2.53	9
31.9	2.81	86	36.4	2.47	12
32.1	2.79	100	36.9	2.44	29
34.2	2.62	18	38.1	2.36	11
35.8	2.51	19	40.3	2.237	12
42.0	2.242	24	42.2	2.144	24
43.3	2.090	22	43.8	2.068	9
44.1	2.053	27	47.9	1.899	23
44.7	2.027	11	49.4	1.848	13
47.6	1.910	8			
50.0	1.824	13			

Cu K $\alpha$

が報告している $\text{SrMnO}_3$  (I)のそれとほぼ一致し, Hardy<sup>7)</sup>の解析した高温型 $\text{BaMnO}_3$ <sup>15)</sup>(六方晶系)と同じ構造をもち, その格子定数は $a_0 = 5.447 \pm 0.001 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 9.081 \pm 0.02 \text{ \AA}$ ,  $c_0/a_0 = 1.667 \pm 0.001$ である。この化合物は温水中に浸漬してもX線回折図形や色調は全く変化しない。ここではこの化合物を $\alpha\text{-SrMnO}_3$ とよぶことにする。

2:1の化合物は黒っぽい灰色で, 組成は $\text{Sr}_2\text{MnO}_4$ である。水分によって分解する傾向があり結晶構造は不明である。この化合物は後述べるようにさらに高い温度に加熱すると高温型の $\beta\text{-Sr}_2\text{MnO}_4$ に転移するから, これを $\alpha\text{-Sr}_2\text{MnO}_4$ とよぶことにする。

1:3の化合物は黒色ないし黒から色で前二者に比べて焼成物は比較的硬く焼結している。化学分析で求めた組成は $\text{SrMn}_3\text{O}_{5.6\sim 6.0}$ で結晶構造は不明,  $1400^\circ\text{C}$ 以上で融解する。

低温型複酸化物のX線回折図形と回折数値とを図4.1, 表4.2および表4.3に示す。

#### 4-3 高温型複酸化物

前節では比較的低温度の熱処理で得られる一連の複酸化物について述べたが, ここではそれよりも高い温度で生成する数種類の化合物について説明する。種々の混合比の反応体を空气中で $1400^\circ\text{C}$ 以上に加熱した際の反応生成物を表4.4に示す。 $\beta\text{-SrMnO}_3$ および $\text{Sr}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ は従来報告されていない新化合物である。また表4.4中で $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ は $\text{Sr}:\text{Mn}$ モル比がほぼ $4:2.9 \sim 4:3.1$ , 反応温度が $1400 \sim 1500^\circ\text{C}$ のごく限られた領域で生成し, しかも得られるX線回折図形は反応時間や冷却方法のわずかな違いでも部分的に差が認められるが, 主要回折線は $d_1 = 2.77 \text{ \AA}$ ,  $I_1 = 100$ ,  $d_2 = 2.07 \text{ \AA}$ ,  $I_2 = 88$ ,  $d_3 = 2.94 \text{ \AA}$ ,  $I_3 = 80$ ,  $d_4 = 3.10 \text{ \AA}$ ,  $I_4 = 66$ などである。なおこの化合物は回折線の位置から考えて4-5で述べる正方晶層状構造の $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ とは異った構造をもっている。これ以外の生成物について以下に詳述する。

##### 4-3-1 $\beta\text{-SrMnO}_3$

$\text{Sr}:\text{Mn}$  (モル比) = 1:1の反応体を空气中で $1200^\circ\text{C}$ に加熱したものは高温型 $\text{BaMnO}_3$  (六方晶系)と同形の低温型 $\alpha\text{-SrMnO}_3$ であったが, これを $1500^\circ\text{C}$ 以上の高温で加熱して $300^\circ\text{C}$ 位まで急冷すると立方晶系ペロブスカイト構造の高温型

表4.4 高温型複酸化物の生成状況 (空气中)

焼成条件 Sr : Mn	1400 °C	1500 °C	1600 °C	1700 °C	1800 °C
	12 hrs.	5 hrs.	5 hrs.	5 hrs.	2 hrs.
2 : 1	$\alpha$ -Sr <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	$\alpha$ -Sr <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	$\beta$ -Sr <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	$\beta$ -Sr <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	
3 : 2	$\alpha$ -Sr <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub> < Sr <sub>4</sub> Mn <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	$\alpha$ -Sr <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub> < Sr <sub>4</sub> Mn <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	< $\beta$ -SrMnO <sub>3</sub>	Sr <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Sr <sub>3</sub> Mn <sub>3</sub> O <sub>7</sub>
4 : 3	Sr <sub>4</sub> Mn <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	Sr <sub>4</sub> Mn <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	< $\beta$ -Sr <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub> $\beta$ -SrMnO <sub>3</sub>	Sr <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Sr <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
1 : 1	$\alpha$ -SrMnO <sub>3</sub>	$\alpha$ -SrMnO <sub>3</sub>	$\beta$ -SrMnO <sub>3</sub>	$\beta$ -SrMnO <sub>3</sub>	

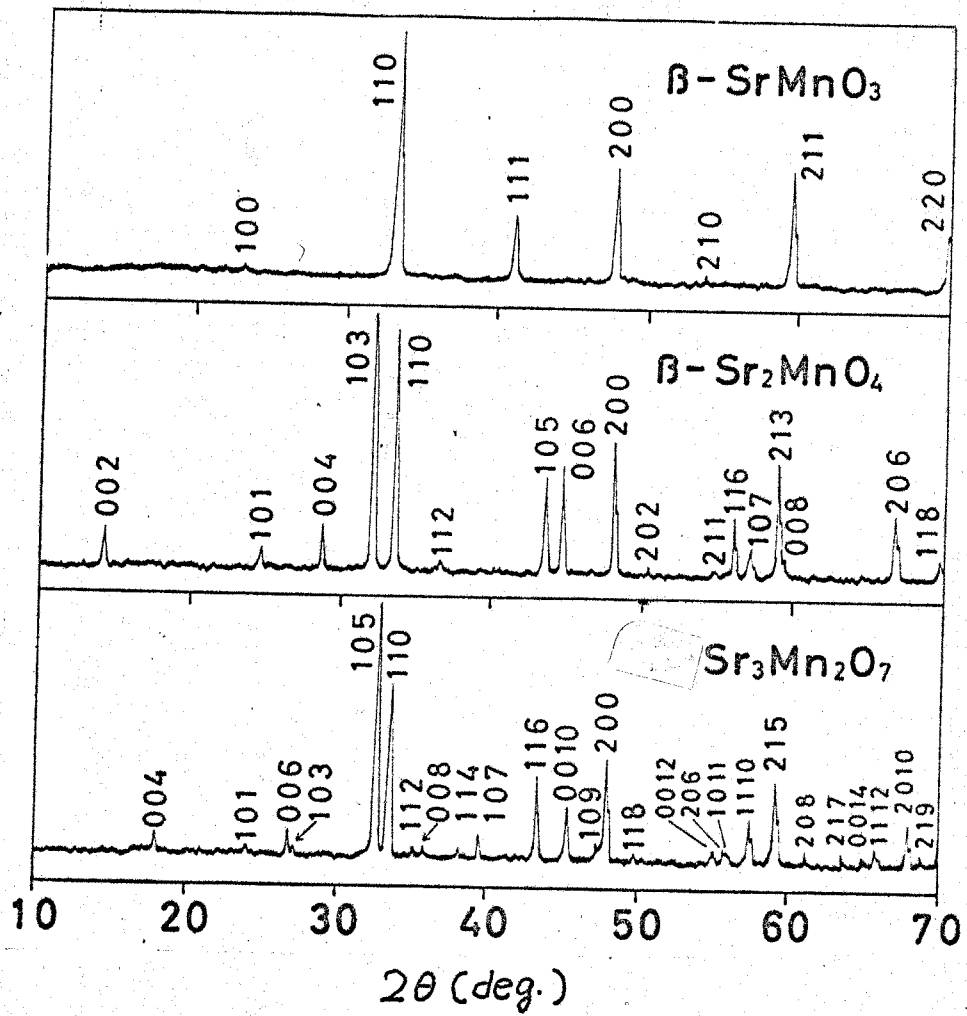


図4-2 高温型複酸化物のX線回折図形( $\text{CuK}\alpha$ )

表4.5  $\beta$ -SrMnO<sub>3</sub>のX線回折数値

h k l	$2\theta^\circ$	d (Å)	I/I <sub>1</sub>	a <sub>0</sub> (Å)
1 0 0	23.36	3.805	< 1	3.805
1 1 0	33.26	2.691	100	3.8061
1 1 1	41.04	2.197	14	3.8061
2 0 0	47.75	1.903	34	3.8062
2 1 0	53.82	1.702	< 1	3.3056
2 1 1	59.44	1.554	31	3.8058
2 2 0	69.84	1.346	14	3.8059
3 1 0	79.59	1.2034	11	3.8055
3 1 1	84.33	1.1475	3	3.8058
2 2 2	89.03	1.2986	5	3.8057
3 2 1	98.46	1.0171	13	3.8057
4 0 0	108.11	0.9514	2	3.8057
4 1 1	118.34	0.8970	9	3.8057
3 3 0				
3 3 1	123.81	0.8731	< 1	3.8059
4 2 0	129.67	0.8510	9	3.8058
3 3 2	143.35	0.8114	7	3.8058

Cu K $\alpha$

Cubic

a<sub>0</sub> = 3.8057 ± 0.0003 (Å)

$\beta\text{-SrMnO}_3$ が得られる。この化合物は黒灰色で低温型の $\alpha\text{-SrMnO}_3$ に認められた青味はない。1650°Cに5時間加熱後急冷した試料について測定したX線回折データを図4.2と表4.5に示す。格子定数は $a_0 = 3.805 \pm 0.002 \text{ \AA}$ である。ペロブスカイト型 $\beta\text{-SrMnO}_3$ の合成には急冷の操作が重要である。例えば、1600°Cから1000°Cまで1時間かけて冷却した試料は低温型であり、またいったん急冷して得られた高温型 $\beta\text{-SrMnO}_3$ を1200°Cで8時間再加熱後急冷した試料も $\alpha\text{-SrMnO}_3$ である。

化学分析においては、本実験で得られた $\beta\text{-SrMnO}_3$ 中の全マンガン量に対する $\text{Mn}^{4+}$ イオンの含有率は表8に示すように平均96%で、これを示し性式になおすと、 $\beta\text{-SrMnO}_{2.98}$ に相当する。また、4-2で述べた $\alpha\text{-SrMnO}_3$ のそれは平均98%、 $\alpha\text{-SrMnO}_{2.99}$ で、本実験における化学分析の精度(±5%以内)から考えて $\alpha$ 型と $\beta$ 型とはほとんど同一の化学組成をもっていると考えられる。

なお、やや酸素欠陥の多い $\beta\text{-SrMnO}_3$ の合成とその酸化反応については第5章で述べる。

#### 4-3-2 $\beta\text{-Sr}_2\text{MnO}_4$

$\text{Sr}:\text{Mn} = 2:1$ の試料を空气中で1600°C以上に加熱すると低温型 $\alpha\text{-Sr}_2\text{MnO}_4$ とは異なるX線回折図形を与える。1700°Cで5時間加熱処理した試料について測定したX線回折データを図4.2と表4.6に示す。X線回折数値はBaltz<sup>4)</sup>によって指摘されている正方晶系の $\text{K}_2\text{NiF}_4$ 型構造と一致し、格子定数は $a_0 = 3.787 \pm 0.002 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 12.495 \pm 0.005 \text{ \AA}$ ,  $c_0/a_0 = 3.301 \pm 0.002$ である。この高温型 $\beta\text{-Sr}_2\text{MnO}_4$ は低温型と違って黒灰色である。この化合物は $\beta\text{-SrMnO}_3$ と異なり急冷する必要はない。すなわち、毎分10°C程度の冷却では変化がなく、1200°Cに8時間保持すると低温型が混入し、1350°Cに8時間保持すると完全に $\alpha\text{-Sr}_2\text{MnO}_4$ に転移する。

#### 4-3-3 $\text{Sr}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$

$\text{Sr}:\text{Mn}$ モル比が3:2の試料を空气中で1700°Cに加熱すると新しい化合物が得られる。1700°Cに5時間加熱した試料についてのX線回折データを図4.2と表4.7とに示す。 $\text{Sr}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ のX線回折数値は正方晶系の $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ のそれ<sup>16)</sup>と酷似し、格子定数は $a_0 = 3.801 \pm 0.001 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 20.06 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ,  $c_0/a_0 = 5.278 \pm 0.005$ である。

この化合物は黒色で、空气中で1000°Cに10時間再加熱しても変化は認め

表4.6  $\beta$ - $\text{Sr}_2\text{MnO}_4$ のX線回折数値

h k l	$2\theta^\circ$	d (Å)	$1/d^2_{\text{obs}}$	$1/d^2_{\text{cal}}$	D $\times 10^4$ *	I/I <sub>1</sub>
0 0 2	14.2	6.24	0.0257	0.0256	1	8
1 0 1	24.6	3.62	0.0772	0.0761	1	7
0 0 4	28.57	3.121	0.1028	0.1025	3	9
1 0 3	31.94	2.799	0.1276	0.1274	2	100
1 1 0	33.45	2.676	0.1396	0.1395	4	57
1 1 2	36.49	2.460	0.1652	0.1651	1	3
1 0 5	43.40	2.083	0.2304	0.2299	5	28
0 0 6	43.46	2.081	0.2310	0.2306	4	28
1 1 4	44.54	2.033	0.2421	0.2419	2	25
2 0 0	48.01	1.893	0.2788	0.2789	-1	27
2 0 2	50.38	1.810	0.3053	0.3045	8	1
2 1 1	54.65	1.678	0.3551	0.3551	0	2
1 1 6	55.82	1.643	0.3705	0.3700	5	15
2 0 4	56.83	1.615	0.3817	0.3814	3	4
1 0 7	57.02	1.614	0.3840	0.3836	4	5
2 1 3	58.83	1.568	0.4065	0.4063	2	28
0 0 8	59.16	1.560	0.4108	0.4099	9	3
2 0 6	66.71	1.401	0.5095	0.5095	0	15
1 1 8	69.65	1.349	0.5497	0.5494	3	4
2 2 0	70.23	1.339	0.5577	0.5578	-1	8
1 0 9	72.48	1.308	0.5891	0.5885	6	2
2 2 4	77.50	1.231	0.6603	0.6603	0	2
2 1 7	77.60	1.229	0.6626	0.6625	1	3
3 0 3	79.21	1.208	0.6849	0.6852	-3	5
2 0 8	79.48	1.205	0.6887	0.6888	-1	6
3 1 0	80.03	1.1979	0.6969	0.6973	-4	6
1 1 10	85.75	1.1321	0.7802	0.7800	2	4
2 2 6	86.28	1.1265	0.7880	0.7884	-4	6
3 1 4	87.05	1.1185	0.7994	0.7998	-4	5
1 0 11	90.16	1.0878	0.8451	0.8447	4	5
2 1 9	91.68	1.0737	0.8675	0.8675	0	2
2 0 10	95.23	1.0428	0.9197	0.9194	3	2
3 1 6	95.76	1.0838	0.9276	0.9279	-3	6
3 0 7	96.66	1.0312	0.9403	0.9414	-11	1
3 2 3	98.25	1.0187	0.9635	0.9641	-6	8
2 2 8	98.55	1.0164	0.9681	0.9678	3	7
3 2 5	105.38	0.9684	1.0654	1.0666	-12	2
3 1 8	108.26	0.9504	1.1069	1.1072	-3	4
4 0 0	108.84	0.9470	1.1147	1.1157	-10	2
2 1 11	109.47	0.9434	1.1236	1.1237	-1	10
2 2 10	114.95	0.9135	1.1984	1.1983	1	1
4 0 4	116.43	0.9062	1.2177	1.2182	-5	1
3 2 7	116.59	0.9038	1.2199	1.2203	-4	2
4 1 3	118.29	0.8971	1.2426	1.2431	-5	7
3 3 0	119.25	0.8926	1.2544	1.2551	-7	4
3 1 10	125.96	0.8646	1.3377	1.3378	-1	6
4 1 5	126.58	0.8623	1.3449	1.3455	-6	9
3 3 4	127.58	0.8585	1.3565	1.3576	-10	2
4 2 0	130.88	0.8469	1.3943	1.3946	-3	16
3 2 9	133.69	0.8377	1.4247	1.4253	-6	2
2 1 13	134.33	0.8358	1.4316	1.4311	5	2
3 3 6	139.65	0.8205	1.4852	1.4857	-5	1
4 2 4	141.00	0.8171	1.4977	1.4971	6	4
4 0 8	144.06	0.8098	1.5249	1.5256	-7	3
2 0 14	145.17	0.8073	1.5341	1.5343	-2	17

CuK $\alpha$

Hexagonal,  $a_0 = 3.787 \pm 0.002$  (Å),  $c_0 = 12.495 \pm 0.005$  (Å).  
 $*D = \sqrt{1/d^2_{\text{obs}} - 1/d^2_{\text{cal}}}$

表4.7  $Sr_3Mn_2O_7$  のX線回折数値

h k l	$2\theta^\circ$	d (Å)	$1/d^2_{obs}$	$1/d^2_{cal}$	D $\times 10^2$	I/I <sub>1</sub>
0 0 2	8.83	10.01	0.0099	0.0099	0	7
0 0 4	17.65	5.024	0.0396	0.0397	- 1	7
1 0 1	23.80	3.739	0.0715	0.0716	- 1	3
0 0 6	26.65	3.345	0.0894	0.0894	0	11
1 0 3	26.97	3.304	0.0915	0.0916	- 1	2
1 0 5	32.42	2.761	0.1312	0.1313	- 1	100
1 1 0	33.34	2.687	0.1385	0.1386	- 1	53
1 1 2	34.48	2.599	0.1481	0.1484	- 3	1
0 0 8	35.74	2.511	0.1587	0.1585	2	1
1 1 4	37.95	2.369	0.1782	0.1782	0	2
1 0 7	39.32	2.289	0.1909	0.1909	0	8
1 1 6	43.11	2.097	0.2276	0.2279	- 3	24
0 0 10	45.14	2.007	0.2483	0.2485	- 2	23
1 0 9	47.21	1.923	0.2705	0.2706	- 1	4
2 0 0	47.82	1.901	0.2769	0.2769	0	24
1 1 8	49.68	1.834	0.2975	0.2975	0	3
0 0 12	54.84	1.673	0.3574	0.3576	- 2	4
2 0 6	55.58	1.652	0.3664	0.3664	0	3
1 0 11	55.58	1.645	0.3694	0.3697	- 3	4
1 0 10	57.25	1.608	0.3869	0.3869	0	18
2 1 5	58.97	1.565	0.4083	0.4083	0	40
2 0 8	61.16	1.514	0.4363	0.4366	- 3	1
2 1 7	63.60	1.462	0.4680	0.4681	- 1	4
0 0 14	65.04	1.433	0.4871	0.4874	- 3	1
1 1 12	65.70	1.420	0.4959	0.4960	- 1	4
2 0 10	67.86	1.380	0.5252	0.5253	- 1	14
2 1 9	69.47	1.352	0.5473	0.5474	- 1	2
2 2 0	69.97	1.343	0.5541	0.5543	- 2	10
1 1 14	75.00	1.265	0.6246	0.6250	- 4	1
1 0 15	75.22	1.262	0.6277	0.6279	- 2	2
2 0 12	75.67	1.256	0.6343	0.6345	- 2	5
2 2 6	76.35	1.246	0.6439	0.6440	- 1	4
2 1 11	76.54	1.244	0.6437	0.6468	- 1	4
3 0 5	79.20	1.208	0.6857	0.6852	- 4	8
3 1 0	79.73	1.202	0.6926	0.6927	- 1	10
1 1 16	85.29	1.137	0.7735	0.7740	- 5	4
3 1 6	85.84	1.138	0.7816	0.7818	- 2	4
1 0 17	86.15	1.128	0.7862	0.7868	- 6	5
2 2 10	87.23	1.117	0.8021	0.8028	- 7	7
2 1 15	94.21	1.051	0.9046	0.9043	3	3
2 2 10	94.68	1.047	0.9115	0.9115	0	3
3 1 10	96.65	1.031	0.9403	0.9407	- 4	5
3 2 5	98.11	1.020	0.9678	0.9681	- 3	6
3 1 12	104.21	0.9761	1.0496	1.0499	- 3	2
2 1 17 >	105.16	0.9699	1.0630	1.0625	5	6
1 0 20 >						
4 0 0	108.28	0.9504	1.1069	1.1078	- 9	3
3 2 11	115.10	0.9128	1.2001	1.2005	- 4	2
4 1 5	118.10	0.8981	1.2397	1.2402	- 5	7
2 1 19	118.27	0.8973	1.2417	1.2426	- 9	3
3 1 16	125.14	0.8678	1.3278	1.3230	- 2	4
2 1 20 >	126.11	0.8641	1.3393	1.3395	- 2	8
1 1 22 >						
4 0 10	127.47	0.8589	1.3554	1.3560	- 6	3
4 2 0	129.97	0.8500	1.3839	1.3847	- 8	6
4 1 11	138.90	0.8226	1.4777	1.4778	- 1	8

$CuK\alpha$ , Hexagonal,  $a_0 = 3.801 \pm 0.002 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 20.06 \pm 0.005 \text{ \AA}$

表4-8 ストロンチウム・マンガシ複酸化物の概要

モル比	示性式	含錳(%)	結晶構造	代表的な合成条件	色	水に対する溶解性	
						水	酢酸
2 : 1	$\alpha$ -Sr <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	100	不明	1000°C, 5時間以上	黒緑色	△	○
2 : 1	$\beta$ -Sr <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	94	K <sub>2</sub> NiF <sub>4</sub> と同形 正方晶系 a <sub>0</sub> =3.787 (A) c <sub>0</sub> =12.495 (A)	空气中, 1700°C, 5時間以上焼成後, 800°Cまで急冷する。	黒灰色	△	○
1 : 1	$\alpha$ -SrMnO <sub>3</sub>	98	BaMnO <sub>3</sub> (高温型)と同形 正方晶系 a <sub>0</sub> =5.447 (A) c <sub>0</sub> =9.081 (A)	1000°C, 5時間焼成する。	黒青色	×	○
1 : 1	$\beta$ -SrMnO <sub>3</sub>	94	ペロブスカイト構造 正方晶系 a <sub>0</sub> =3.8057 (A)	1600°C, 5時間焼成した後, 少くとも500°Cまで急冷する。	黒灰色	×	○
4 : 3	Sr <sub>4</sub> Mn <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	98	不明	1300~1400°C, 10時間焼成後急冷する	黒青色	×	○
3 : 2	Sr <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	95	Sr <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> と同形 正方晶系 a <sub>0</sub> =3.801 (A) c <sub>0</sub> =20.06 (A)	1650°C, 5時間焼成した後, 1000°Cまで急冷する。	黒灰色	×	○
1 : 3	SrMn <sub>3</sub> O <sub>5.6~6.0</sub>	10~30	不明	1200°Cで10時間以上焼成する。	黒色	×	○

\* 酢酸: 水酢酸(100%), アンモニア水: 濃アンモニア水(28%)を等容積の水で希釈。  
 それぞれの溶液中で6日間放置後の結果を示す。X: 不溶 O: 溶解 △: 分解

られないが、 $1350^{\circ}\text{C}$ に14時間加熱すると分解し、X線回折図形は表4.4の $\text{Sr}:\text{Mn}$   
 $=3:2$ の $1300^{\circ}\text{C}$ 、 $1400^{\circ}\text{C}$ の場合の生成物についてのそれと同様で、 $\alpha\text{-Sr}_2\text{MnO}_4$   
と $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ とからなる。

この反応系で生成する各化合物の代表的な合成条件、性状、構造などを表  
4.8にまとめる。

#### 4-4 反応におよぼす雰囲気の影響

一般に固相反応は反応時の雰囲気によって著しい影響を受ける場合のあること  
が知られている。この反応系についての雰囲気の影響についての詳細は別に報告する予  
定であるが、ここでは $\text{Sr}:\text{Mn}$ モル比が2:1と1:1の出発試料について空気、酸素、  
窒素および炭酸ガスのそれぞれ雰囲気中で室温から $1100^{\circ}\text{C}$ まで $15\sim 20^{\circ}\text{C}/\text{min.}$   
の速度で昇温し $1100^{\circ}\text{C}$ に8時間保持した後その雰囲気中で急冷したものについての分析  
結果について簡単に述べる。

空気中での結果についてはすでに4-2で述べたが、酸素中でも同様にそれぞれの  
モル比に対応する低温型化合物が生成する。

窒素雰囲気ではモル比に関係なく $\beta\text{-Sr}_2\text{MnO}_4$ が生成し、しかもその生成温  
度は空気中でこの化合物の生成温度( $1600^{\circ}\text{C}$ )よりも相当低温である。1:1の場合には  
余分のマンガンは $\text{MnO}$ または $\text{Mn}_2\text{O}_3$ の形で残留する。

炭酸ガス雰囲気ではモル比に関係なくペロブスカイト構造の $\beta\text{-SrMnO}_3$ (立方  
晶系)が優先的に生成する。空気中で加熱する場合にはこの化合物の生成には $1500^{\circ}\text{C}$   
以上の高温が必要である。出発試料が2:1の場合には余分なストロンチウムは $\text{SrCO}_3$   
の形で残留する。これらの結果を表4.9にまとめる。

#### 4-5 複酸化物の結晶構造に関する考察

$\text{ABO}_3$ 型の立方晶ペロブスカイト構造では図4.4( $\beta\text{-SrMnO}_3$ )に示すように  
A(図では $\text{Sr}$ )は12個のOに、B(図では $\text{Mn}$ )は6個のOに囲まれており理想的な  
パッキングではそれぞれのイオン半径 $r_A$ 、 $r_B$ および $r_O$ の間に $r_A + r_B = t\sqrt{2}(r_B + r_O)$   
 $= t\sqrt{2}(r_B + r_O)$ 、 $t=1$ なる関係が成立する。Megaw<sup>17)</sup> においては、トランス  
因子 $t$ の値が $0.8 < t < 0.9$ で斜方晶系、 $0.9 < t < 0.97$ では立方晶系、そして  
 $0.97 < t < 1.02$ では正方晶系のやや歪んだペロブスカイト構造をとるといわれている。  
 $\beta\text{-SrMnO}_3$ の場合、各イオンの半径を $\text{Sr}^{2+}: 1.22\text{\AA}$ 、 $\text{Mn}^{4+}: 0.52\text{\AA}$ 、 $\text{O}^{2-}: 1.40\text{\AA}$ 、

表4.9 各種雰囲気中での反応生成物\*

雰囲気	モル比 2 : 1		1 : 1	
O <sub>2</sub>	暗緑色	$\alpha$ -Sr <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	黒青色	$\alpha$ -SrMnO <sub>3</sub>
Air	暗緑色	$\alpha$ -Sr <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	黒青色	$\alpha$ -SrMnO <sub>3</sub>
N <sub>2</sub>	黒色	$\beta$ -Sr <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	黒褐色	$\beta$ -Sr <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub> , MnO, Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
CO <sub>2</sub>	黒色	$\beta$ -SrMnO <sub>3</sub> , SrCO <sub>3</sub>	黒色	$\beta$ -SrMnO <sub>3</sub>

\* 1100°Cで8時間熱処理後、同じ雰囲気中で急冷したものをその測定結果

図4-3 ペロブスカイト類似化合物の(110)断面図<sup>18)</sup>

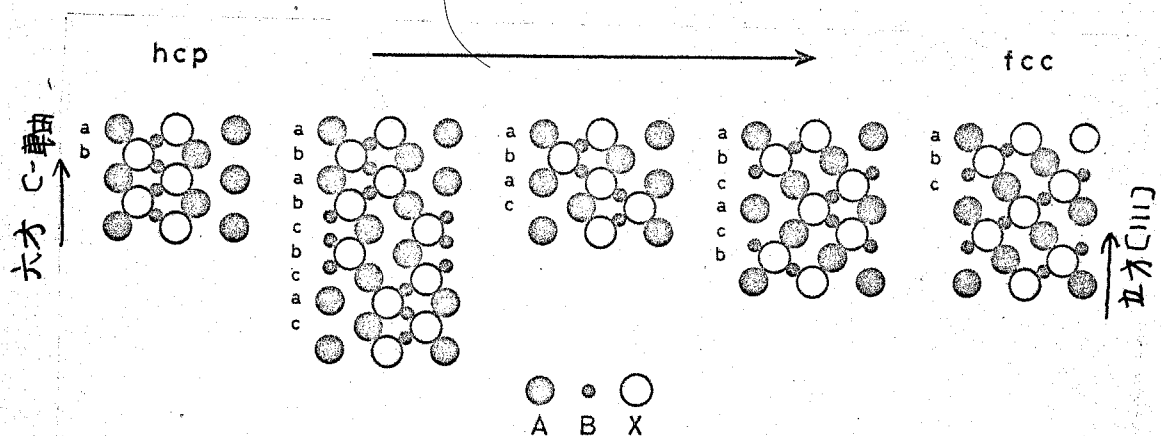


図4-3 ペロブスカイト類似化合物の(110)断面図<sup>18)</sup>

左端は六方最密充填(2枚周期)のBaNiO<sub>3</sub>構造, フォル  
9枚周期のBaRuO<sub>3</sub>構造, 4枚周期の高温型BaMnO<sub>3</sub>構  
造, 6枚周期の高温型BaTiO<sub>3</sub>構造, 右端は立方晶ペロフ  
スカイト構造であり, 圧力の増加とともに矢印の順序に多  
形転移する。

とすれば  $\tau = 0.97$  になる。

最近、六方晶系に属する数種類のペロブスカイト類似構造についての高圧を使用した一連の研究が報告された<sup>6)18)</sup>。これらの類似構造は基本的には立方晶ペロブスカイト構造と密接な関係があり、 $ABX_3$ のC軸方向への $AX_3$ 原子層の積み重ねのモードが異なる(図4.3)。すなわち、六方最密充填の2枚周期の繰り返しによる(ab)型、9枚周期の(ababcbcac)型、4枚周期の(abac)型、6枚周期の(abcacb)および立方最密充填(3枚周期)の(abc)型とに分類され、 $BaMnO_3$ ,  $SrMnO_3$ ,  $SrIrO_3$ ,  $BaRuO_3$ ,  $BaTiO_3$ など多数の $ABO_3$ 型化合物について研究した結果、圧力の増加とともに上記の順序で相転移がおこると、すなわち六方最密充填の2枚周期構造から次第に高密度相となり立方晶ペロブスカイトが最高圧相であることを明らかにされた。 $SrMnO_3$ の場合、4枚構造の $SrMnO_3$ (I)(高温型 $BaMnO_3$ と同形、本実験では $\alpha$ 型と呼称)を50Kb,  $850 \sim 1300^\circ C$ に処理することによって6枚構造の $SrMnO_3$ (II)(高温型 $BaTiO_3$ と同形)が得られ、立方晶ペロブスカイト構造の $SrMnO_3$ はこれよりもさらに高い圧力でなければ生成しないであろうと予想している。

しかしながら本実験によって、原料粉末混合物を常圧下空气中で $1500^\circ C$ 以上に加熱後急冷して立方晶ペロブスカイト構造の $\beta$ - $SrMnO_3$ を合成しうることが明らかにされた。またこの化合物は炭酸ガス雰囲気では一層低温度の加熱によっても合成できる。

さらに、われわれは雰囲気と熱処理温度との条件を選択して、同じく常圧で高温型 $BaTiO_3$ 六方晶系と同形の $\gamma$ - $SrMnO_3$ (SyonoらはII型と呼称)およびBrownmillerite( $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ )と同型の $SrMnO_{2.5}$ を合成しているがこれについては第5章で述べる。

次に $\beta$ - $SrMnO_3$ ,  $\beta$ - $Sr_2MnO_4$ および $Sr_3MnO_7$ 各化合物の結晶構造の相関関係について考えてみよう。これら化合物の結晶構造を図4.4に示す。図で、C軸方向に垂直な $MnO_2$ 層をX,  $Sr$ 層をYとすれば、それぞれ化合物を以下のように表示することができる。

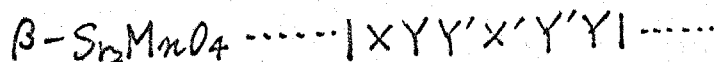


図4.4 高温型複酸化物の結晶構造

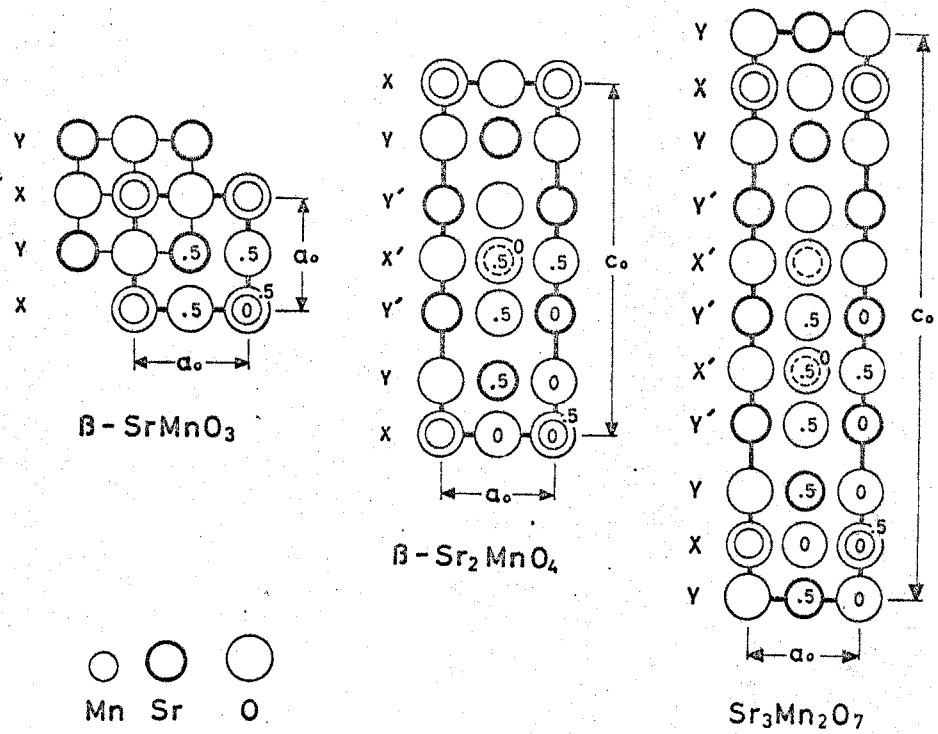


図4.4 高温型複酸化物の結晶構造

C軸方向に垂直な $\text{MnO}_2$ 層をX,  $\text{SrO}$ 層をYとすれば  
 $\beta\text{-Sr}_2\text{MnO}_4$ は1単位の $\beta\text{-SrMnO}_3$ 毎に1層の $\text{SrO}$ 層  
 が,  $\text{Sr}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ では2単位の $\beta\text{-SrMnO}_3$ 毎に1層の $\text{SrO}$ 層  
 が挿入された構造である。



すなわち、 $\beta\text{-SrMnO}_3$ を一単位と考えると、 $\beta\text{-Sr}_2\text{MnO}_4$ では一単位ごとに一層のSrO層が、 $\text{Sr}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ では二単位ごとに一層のSrO層のはいた構造である。 $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  ( $a_0 = 3.8 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 28.2 \text{ \AA}$ と予想される)が考えられるが本実験の範囲内では生成しなかった。

一般に、立方晶ペロブスカイト構造  $\text{ABO}_3$  を基本とする一連の化合物  $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n-2}$  ( $n=2, 3, 4$ ) (何れも正方晶系) の存在が知られている系としては  $\text{Ca-Mn-O}$  系<sup>19)</sup>,  $\text{Sr-Ti-O}$  系<sup>20)</sup> および  $\text{Sr-Zr-O}$  系<sup>21)</sup> がある。これらの系でも  $n=4$  の化合物の生成域がせまく、準安定相と考えられるものが多い。すなわち平衡状態図に示されていないもの ( $\text{Ca-Mn-O}$  系,  $\text{Sr-Ti-O}$  系),  $n=3$  が混入してくるもの ( $\text{Sr-Ti-O}$  系) や非常に高い温度で処理する必要があるもの ( $\text{Ca-Mn-O}$  系,  $\text{Sr-Zr-O}$  系) などである。

## 4-6 反応機作の検討

### 4-6-1 実験方法

炭酸ストロンチウムと三酸化マンガン( $Mn_2O_3$ )とを乳針で等動で1時間以上混合し、その一部を白金-ロジウム板にのせ、あらかじめ設定温度に保持した電気炉中に急速に挿入して空気中での時間焼成した後急冷した試料について、X線分析と化学分析によって反応過程を追跡した。実験に用いた試料および定量用の標準試料の調製法は次のとおりである。

炭酸ストロンチウム：試薬を炭酸ガス気流中で $800^\circ C$ に24時間保持した後、同一気流中で徐冷した。焼成の前後で約1%の重量減少が認められた。

三酸化マンガン：試薬炭酸マンガンを空気中で $500^\circ C$ に20時間保持して分解させ、さらに $800^\circ C$ で20時間焼成した。得られた $Mn_2O_3$ について測定した。全マンガン量は69.7%、三酸化マンガン量は56.3%で、 $Mn_2O_3 \cdot 0.2$ に相当する。

四三酸化マンガン：上記の $Mn_2O_3 \cdot 0.2$ を空気中、 $1000^\circ C$ で12時間焼成した後、急冷した。分析値は $Mn_3O_4 \cdot 0.2$ であった。

$\alpha-SrMnO_3$ ,  $\alpha-Sr_2MnO_4$  および  $SrMnO_x$  ( $x=5.6 \sim 6.0$ )

：炭酸ストロンチウムと炭酸マンガンの混合物(所定の混合比)を、空気中、 $1000^\circ C$ で12時間焼成した後粉砕してさらに $1100^\circ C$ , 20時間焼成した。

これらの化合物のX線回折図形を図4.5に示す。

各温度で焼成した試料についてのX線による定量は、それぞれの反応生成物と大体近似した組成をもつ標準試料混合物を多数作成して各化合物の検量線の強度を直接比較して決定する方法を採用した。この方法は内部標準法とほぼ同様の手間がかかるが、少量でしかも多数の既知成分から成る試料の定量には精度の高い分析法で、本実験の場合分析誤差は±2%以下である。使用した検量線は、 $SrCO_3$  ( $2\theta=25.2^\circ$ と $25.8^\circ$ )、 $Mn_2O_3$  ( $2\theta=23.0^\circ$ と $38.2^\circ$ )、 $Mn_2O_4$  ( $2\theta=18.0^\circ$ )、 $\alpha-SrMnO_3$  ( $2\theta=27.25^\circ$ と $48.9^\circ$ )、 $\alpha-Sr_2MnO_4$  ( $2\theta=31.9^\circ$ ) として  $SrMn_xO_x$  ( $x=5.6 \sim 6.0$ ,  $30.2^\circ$ ) である。

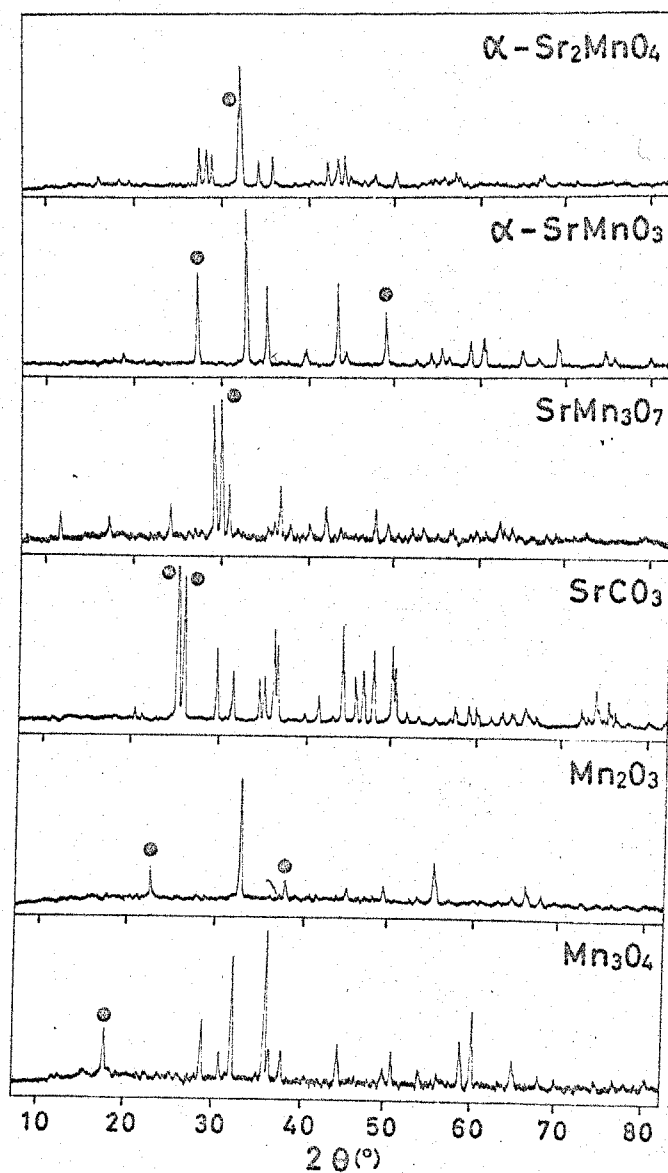


図4-5 各化合物のX線回折図形(CuK $\alpha$ )

●印のピークは反応率測定用に使用した  
回折線である。

#### 4-6-2 実験結果

$\text{SrCO}_3 : \text{Mn}_2\text{O}_3$ の混合比が4:1, 2:1, および3:2の三種類の反応体について600~1100°Cの間で100°Cごとにそれぞれ3時間ずつ焼成した試料についての測定結果を図4.6 ~ 4.8に示す。また、2:1の混合比の反応体について700°Cで焼成時間をかえて測定した結果を図4.9に示す。図4.10は図4.7と同一の反応体について、化学分析およびX線分析から求めたマンガンの酸化度、 $\text{MnO}_x$ の値を焼成温度に対して点綴したものである。また炭酸ストロンチウムの分解圧<sup>22)</sup>を図4.11に示す。

これらの図から次のことがわかる。

- (i) 反応体の混合比に関係なく、600~700°Cから $\alpha\text{-SrMnO}_3$ が生成する。  
しかも炭酸ストロンチウムの分解温度よりも低温から反応が開始する。
- (ii)  $\alpha\text{-Sr}_2\text{MnO}_4$ は炭酸ストロンチウムの分解温度(空气中では760°C)より高い温度から生成する。
- (iii) 図4.7で化学分析およびX線分析から求めたマンガンの酸化度にはほぼ同様の傾向がみられる。
- (iv) 図4.6で、炭酸ストロンチウムの分解反応と $\alpha\text{-SrMnO}_3$ の生成反応とがよく対応している。
- (v) (iii) (iv) から、炭酸ストロンチウムの分解反応と $\alpha\text{-SrMnO}_3$ の生成反応およびマンガンの酸化反応がほぼ同時に進行するものであることがわかる。

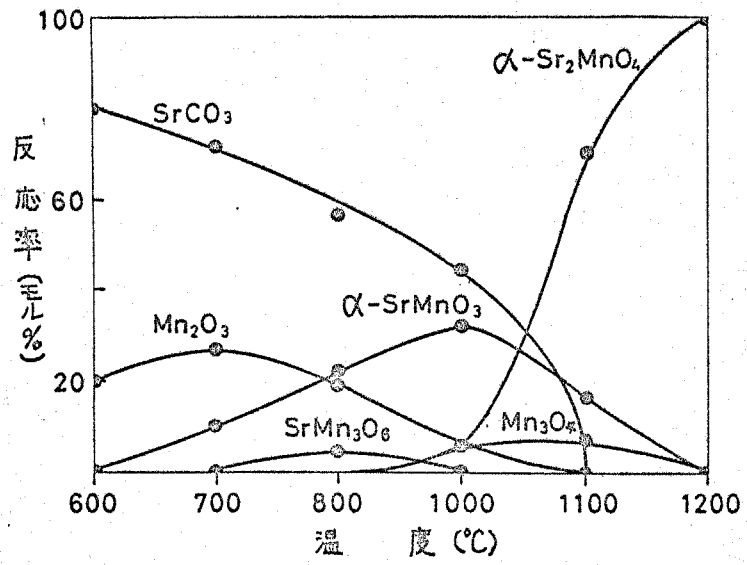


図4-6 反応体(2SrCO<sub>3</sub>+1/2Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の加熱変化  
 (各温度で2時間加熱した試料についての  
 X線回折による定量分析の結果である)

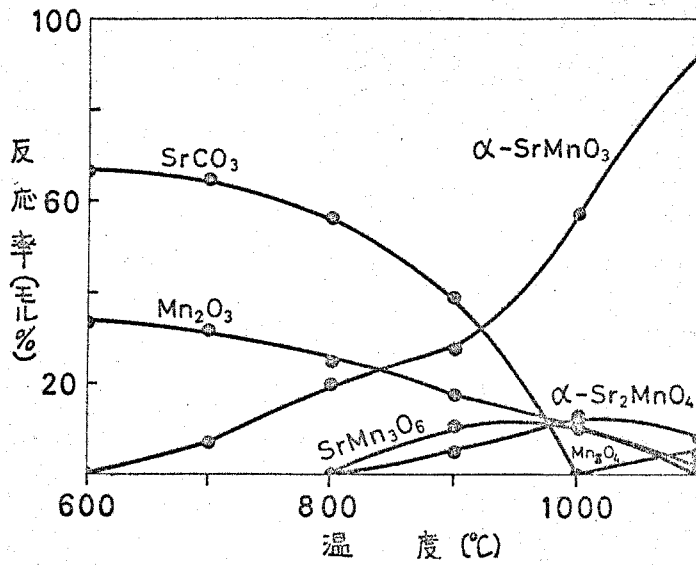


図4-7 反応体(SrCO<sub>3</sub>+1/2Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の加熱変化  
 (測定条件は図4-6に同じ)

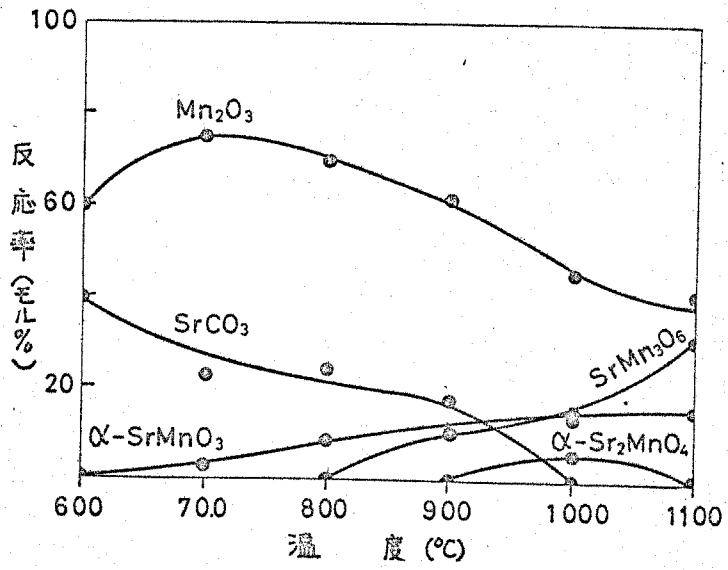


図4-8 反応体( $\text{SrCO}_3 + \frac{3}{2}\text{Mn}_2\text{O}_3$ )の加熱変化  
(測定条件は図4-6に同じ)

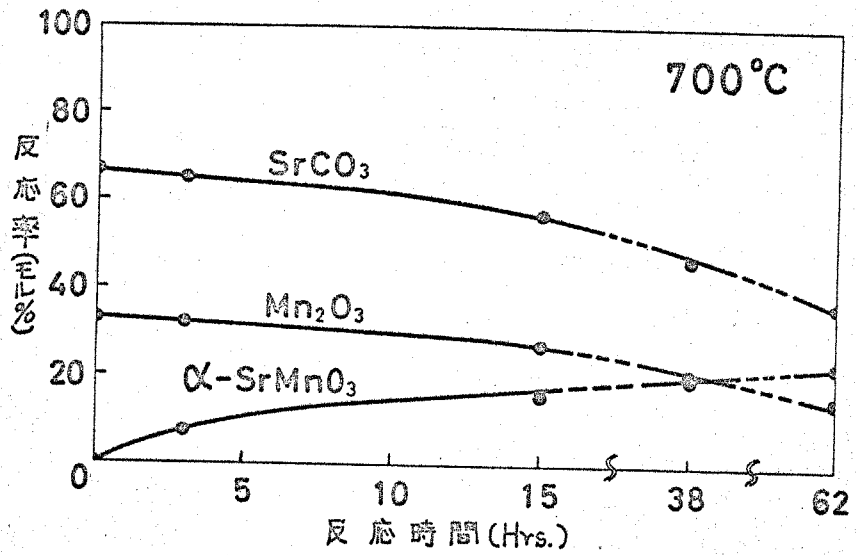


図4-9 反応体( $\text{SrCO}_3 + \frac{1}{2}\text{Mn}_2\text{O}_3$ )の加熱変化  
(反応温度: 700°C, 反応中)

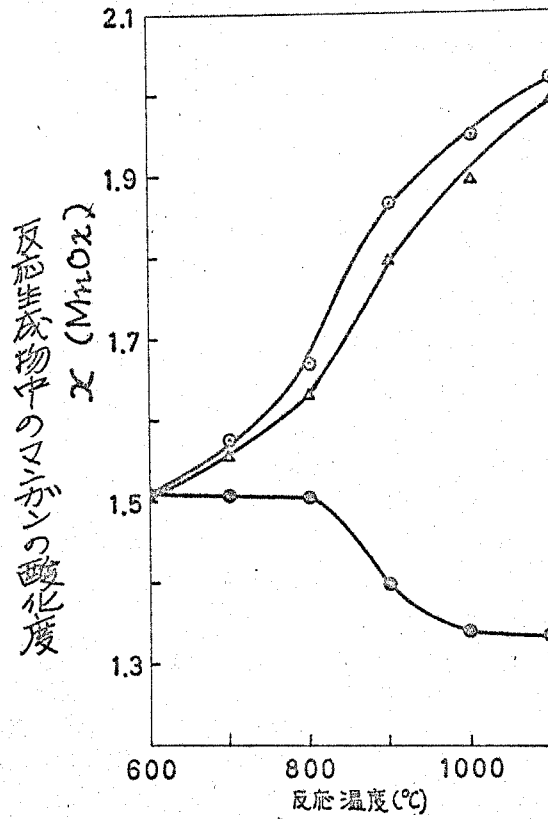


図4-10  
 $(2SrCO_3 + Mn_2O_3)$  の反応体の加熱生成物中のマンガン酸化度 ( $X$  値) と焼成温度との関係  
 ○: 化学分析から求めた値  
 △: 図4-7のX線分析の結果から求めた値  
 □:  $Mn_2O_3$  にだけ焼成した場合 (反応条件: 空气中, 各温度で3時間加熱)

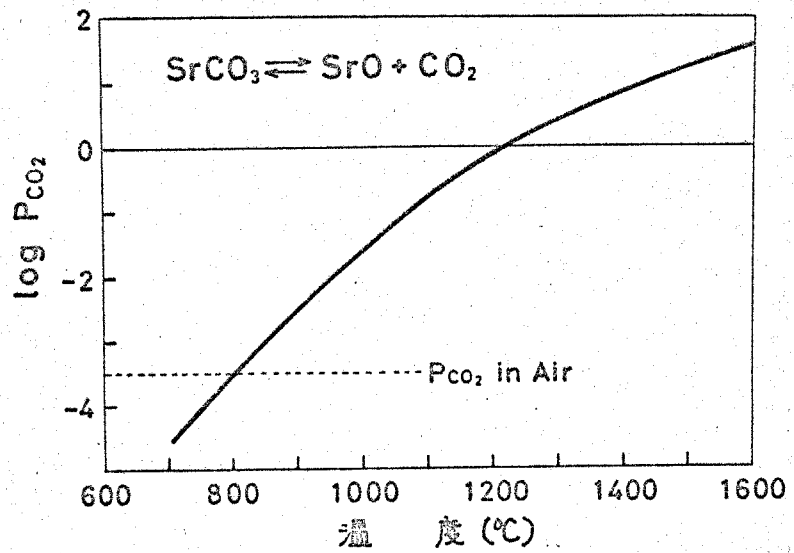


図4-11 炭酸ストロンチウムの解離圧  
 1100 $^{\circ}C$ までは J.J. Lander<sup>22)</sup> の実測値であり, それ以上の温度については計算値である。

## まとめ

- ① 1200°Cの温度で三種類の化合物 $\alpha$ - $\text{Sr}_2\text{MnO}_4$ ,  $\alpha$ - $\text{SrMnO}_3$ および $\text{SrMn}_3\text{O}_x$  ( $x=5.6\sim 6.0$ )が生成する。このうち $\alpha$ - $\text{SrMnO}_3$ は六方晶系の高温型 $\text{BaMnO}_3$ と同型である。
- ② さらに高温では $\text{K}_2\text{NiF}_4$ 型構造の $\beta$ - $\text{Sr}_2\text{MnO}_4$ , 立方晶ペロブスカイト型の $\beta$ - $\text{SrMnO}_3$ , そして $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ と同形の $\text{Sr}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ が生成する。特に $\beta$ - $\text{SrMnO}_3$ は急冷が完全でないとき $\alpha$ - $\text{SrMnO}_3$ に転移する。
- ③ 雰囲気の影響が著しく、窒素中では $\beta$ - $\text{Sr}_2\text{MnO}_4$  (高温型), 炭酸ガス中では $\beta$ - $\text{SrMnO}_3$  (高温型)が優先的にしかも空気中での場合よりも著しく低温で生成する。
- ④ 各複合酸化物の結晶構造の相関関係について考察した。
- ⑤  $\text{SrCO}_3$ と $\text{Mn}_2\text{O}_3$ の反応機作について考察した。

## 今後の研究課題

- ① 本章の実験によって、雰囲気を選択することにより得られる反応生成物が異なるという現象が見出された。これと類似の現象は $\text{BaCO}_3$ と $\text{TiO}_2$ との反応系においてもみられるが、これが単に酸素分圧だけに基因するものか、アルカリ土類金属の炭酸塩の分解反応が関与するものかについては明らかでない。固相反応に及ぼす雰囲気の影響を研究するのに恰好の反応系であると考えられる。
- ② 原子面変化が付随する一般の固相反応に共通する機作を見出すため、以下の研究を続行する。
  - (i) 種々の気体中で酸素分圧をかえて反応の過程や反応速度を調べる。
  - (ii)  $\text{SrCO}_3$ と $\text{MnCO}_3$ との反応で、炭酸ガスの発生と気相からの酸素の吸収とが同時に進行するものか否かをDGA装置等によって測定する。
  - (iii) 化合物相互の間の反応(例えば $\alpha$ - $\text{Sr}_2\text{MnO}_4 + \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - $\text{SrMnO}_3 + \text{SrCO}_3 \rightarrow$ など)について調べる。
  - (iv) 炭酸ストロンチウムと三酸化マンガンを用いX線マイクロアナライザーや白金目印法によって各成分の拡散状況を調べる。
  - (v) 湿式合成法によって $\alpha$ - $\text{SrMnO}_3$ や $\alpha$ - $\text{Sr}_2\text{MnO}_4$ などの直接合成を試みる。

## 第4章 文献

- 1) R. Scholder, Z. Elektrochem., 56, 879 (1952)
- 2) R. Scholder, Angew. Chem., 66, 461 (1954)
- 3) W. Klemm, Angew. Chem., 66, 468 (1954)
- 4) D. Baltz, K. Plieth, Z. Elektrochem., 59, 545 (1955)
- 5) G. Matsumoto, S. Iida, J Phys. Soc. Japan, 21, 2734 (1966)
- 6) Y. Syono, S. Okimoto, J. Phys. Soc. Japan, 26, 993 (1969)
- 7) A. Hardy, Acta. Cryst., 15, 179 (1962)
- 8) O. Bricker, Am. Mineral., 50, 1296 (1965)
- 9) N. G. Schmahl, B. Stemmler, J. Electrochem. Soc., 112, 365 (1965)
- 10) 千谷利三, "無機化学(下)" 産業図書 (1960) p.1050.
- 11) 文献 10), p.1043.
- 12) W. C. Hahn, Jr., Arnulf Muan, Am. J. Sci., 258, 66 (1960)
- 13) E. M. Otto, J. Electrochem. Soc., 112, 367 (1967)
- 14) 伊藤, 高橋, 工化, 64, 1543 (1961)
- 15) American Society for Testing and Materials (Ed.) 14-228
- 16) American Society for Testing and Materials (Ed.) 11-663
- 17) H. D. Megaw, Trans. Faraday Soc., A,42, 224 (1966)
- 18) 庄野, 秋本, 物性, 10, 366 (1969)
- 19) C. Brist, M. Lucco-Borlera, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 2129 (1965)
- 20) S. N. Ruddlesder, P. Popper, Acta. Cryst., 11, 54 (1958)
- 21) T. Noguchi et al., J. Am. Ceram. Soc., 52, 178 (1969)
- 22) J. J. Lander, J. Am. Chem. Soc., 73, 5794 (1951)
- 23) 水谷, 北沢, 大隈, 加藤 "マンガンの複酸化物(I), ストロリウム・マンガン複酸化物の合成" 工化誌投稿中

## 第5章 $\text{SrMnO}_{3.5}$ ( $\delta=0\sim 0.5$ ) の酸素欠損と構造変化<sup>1)</sup>

### 5-1 緒言

第4章<sup>2)</sup>では、ストロンチウム・マンガン複酸化物の生成反応について反応体の組成と熱処理の条件をひろくかえて研究した結果この反応系で少なくとも9種類の複酸化物が生成することを明らかにした。これらのうち5種類は従来知られていない新しい化合物である。すなわち  $1200^\circ\text{C}$  までの低温域では  $\alpha\text{-Sr}_2\text{MnO}_4$  (構造未詳),  $\alpha\text{-SrMnO}_3$  (六方晶系, 高温型  $\text{BaMnO}_3$  と同形) および  $\text{SrMnO}_x$  ( $x=5.6\sim 6.0$ , 構造未詳) が生成し,  $1300^\circ\text{C}$  付近のせまい温度域では  $\text{Sr}_2\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  (構造未詳) が生成する。  $1500^\circ\text{C}$  以上の高温域域では  $\beta\text{-Sr}_2\text{MnO}_4$  (正方晶系,  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  と同形),  $\text{Sr}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$  (正方晶系,  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  と同形) および  $\beta\text{-SrMnO}_3$  (立方晶系, ペロブスカイト構造) が生成することを報告し,  $\gamma\text{-SrMnO}_3$  (六方晶系, 高温型  $\text{BaTiO}_3$  と同形), ブラウンミラライト構造の  $\text{SrMnO}_{2.5}$  および相当量の酸素欠陥を有する  $\beta\text{-SrMnO}_{3-\delta}$  の生成することについても触れた。

$\gamma\text{-SrMnO}_3$  については, Syono<sup>3)</sup> は高温高压 ( $850\sim 1300^\circ\text{C}$ , 5万気圧) 下で  $\alpha\text{-SrMnO}_3$  がこの構造 (Syono<sup>3)</sup> は  $\text{SrMnO}_3$  (II) と呼称) に転移することを報告している。  $\beta\text{-SrMnO}_3$  については同じ論文中で10万気圧以上の超高压下でなければ生成しないであろうと予想している。

本章では酸素欠陥を有する  $\beta\text{-SrMnO}_{3-\delta}$  の生成反応と欠陥の消滅現象, 雰囲気を経験的に制御して得られる  $\gamma\text{-SrMnO}_3$  や  $\text{SrMnO}_{2.5}$  の生成条件およびこれらの複酸化物相互の間の結晶転移等についての新しい事実について述べる。なお, 本章の成果は精密なガス混合装置の採用と示差ガス分析装置の開発 (第2章参照) に負うところが多い。

### 5-2 $\alpha\text{-SrMnO}_3$

前章で,  $\alpha\text{-SrMnO}_3$  は高温型  $\text{BaMnO}_3$  と同じ構造 (六方晶系,  $a_0 = 5.447 \pm 0.001 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 9.081 \pm 0.02 \text{ \AA}$ ) をもち (図5.9参照), 原料混合物を空气中で  $800\sim 1200^\circ\text{C}$  に加熱する際に得られることを報告した。

炭酸ストロンチウムと炭酸マンガンとの等モル混合物を空气中で  $1000^\circ\text{C}$  に20時間加熱して得られた  $\alpha\text{-SrMnO}_3$  ( $\text{Mn}^{4+}$  イオン含有率98%,  $\alpha\text{-SrMnO}_{2.99}$

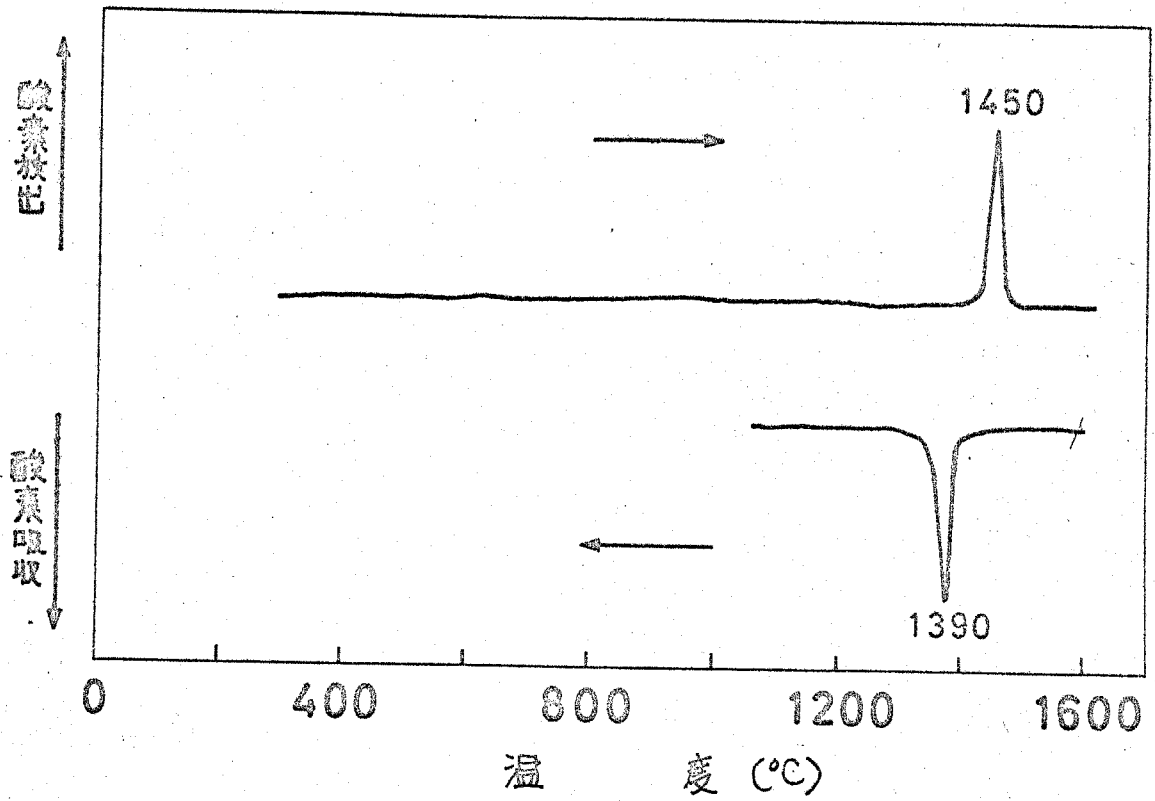
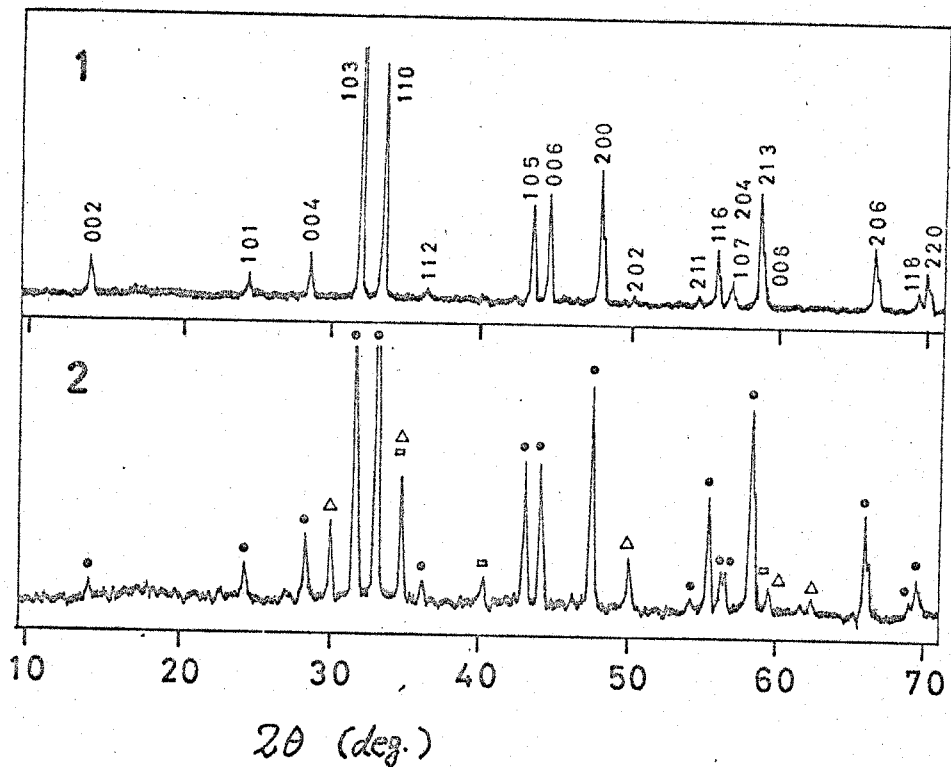


図 5-1  $\alpha\text{-SrMnO}_3$  の DTA 曲線  
 (リウム対酸素の混合比が 10:1 の雰囲気中, 昇温速度:  $7^\circ\text{C}/\text{min.}$ )

に相当する)の加熱変化をDGA装置を用いて追跡した結果を図5.1に示す。図5.1はヘリウム対酸素の混合比10:1の雰囲気下(酸素分圧 $P_{O_2}=0.1\text{atm}$ に相当する)で $\alpha\text{-SrMnO}_3$ を $7.5^\circ\text{C}/\text{min.}$ の速度で昇温および降温させた際における変化を示したもので、昇温の際には $1450^\circ\text{C}$ 付近で著しい酸素の放出が認められ、降温の際には $1390^\circ\text{C}$ 付近に全く対称的な酸素の吸収がおこることがわかる。また、この変化の前後で急冷採取した試料についてX線回折で調べた結果は酸素放出前の結晶構造は $\alpha$ 相、放出後のそれは $\beta$ 相である。したがってこの温度での酸素の放出・吸収の現象は $\alpha$ 相と $\beta$ 相との間の相転移に伴って可逆的に生起するものであることがわかる。

このような酸素の放出・吸収現象は雰囲気中の酸素分圧によって影響を受けるであろうことが予想される。事実、 $\alpha\text{-SrMnO}_3$ を空気中( $P_{O_2}=0.21\text{atm}$ )や $P_{O_2}=0.1\text{atm}$ で $1550^\circ\text{C}$ に焼成し、急冷した試料は $\beta$ 相に変化しているが、酸素1気圧下、同条件で処理した試料は $\alpha$ 相のままである。また酸素を完全に除去した窒素ガス雰囲気中で加熱した場合にはブラウンミトライト構造の $\text{SrMnO}_{2.5}$ が得られる(5-5参照)。

さらに $\alpha\text{-SrMnO}_3$ を窒素ガスに水素ガスを種々の割合に混ぜた混合ガス雰囲気中で $980^\circ\text{C}$ で8時間加熱処理した試料についての測定結果を表5.1に示す。表から、還元力の弱い雰囲気中では $\alpha$ 相が得られ、やや強い雰囲気中では $\beta\text{-Sr}_2\text{MnO}_4$ が、これよりも水素分圧の大きな領域では $\text{SrO}$ と $\text{MnO}$ とが生成し、純水素ガス中ではマンガンは金属にまで還元され、立方晶系ペロブスカイト構造の $\beta\text{-SrMnO}_3$ やブラウンミトライト構造の $\text{SrMnO}_{2.5}$ は生成しないことがわかる。またこの際に生ずる $\beta\text{-Sr}_2\text{MnO}_4$ (立方晶系、 $\text{K}_2\text{NiF}_4$ と同形)のX線回折図形において、各回折線の位置が試料の還元条件によって差を生ずることが認められ、これは $\beta\text{-Sr}_2\text{MnO}_4$ の酸素欠損に起因しているものと推定された。そこで炭酸ストロンチウムと炭酸マンガンの1:1(モル比)混合物を空気中で $1200^\circ\text{C}$ に40時間加熱後急冷して得た $\alpha\text{-Sr}_2\text{MnO}_4$ を $\text{N}_2\text{-H}_2$ 雰囲気中で表1に準ずる各条件下( $\text{N}_2\text{-H}_2$ の分圧をかえて)で熱処理したものについてX線回折と化学分析によって格子定数と酸素欠損量を測定した結果を図5.2・図5.3に示す。図から、このような還元雰囲気中で処理した $\beta$ 相複酸化物 $\beta\text{-Sr}_2\text{MnO}_{4-x}$ ( $x=0\sim 0.4$ )の格子定数が酸素欠損の増加と共に増大していることがわかる。



2θ (deg.)  
 図5-2  $\beta$ - $\text{Sr}_2\text{MnO}_4$ のX線回折図形 ( $\text{CuK}\alpha$ )

1.  $\beta$ - $\text{Sr}_2\text{MnO}_4$
  2.  $\alpha$ - $\text{SrMnO}_3$ を $\text{N}_2$ - $\text{H}_2$ 雰囲気中、 $980^\circ\text{C}$ で焼成した場合の反応生成物
- :  $\beta$ - $\text{Sr}_2\text{MnO}_4$ , △:  $\text{SrO}$  □:  $\text{MnO}$

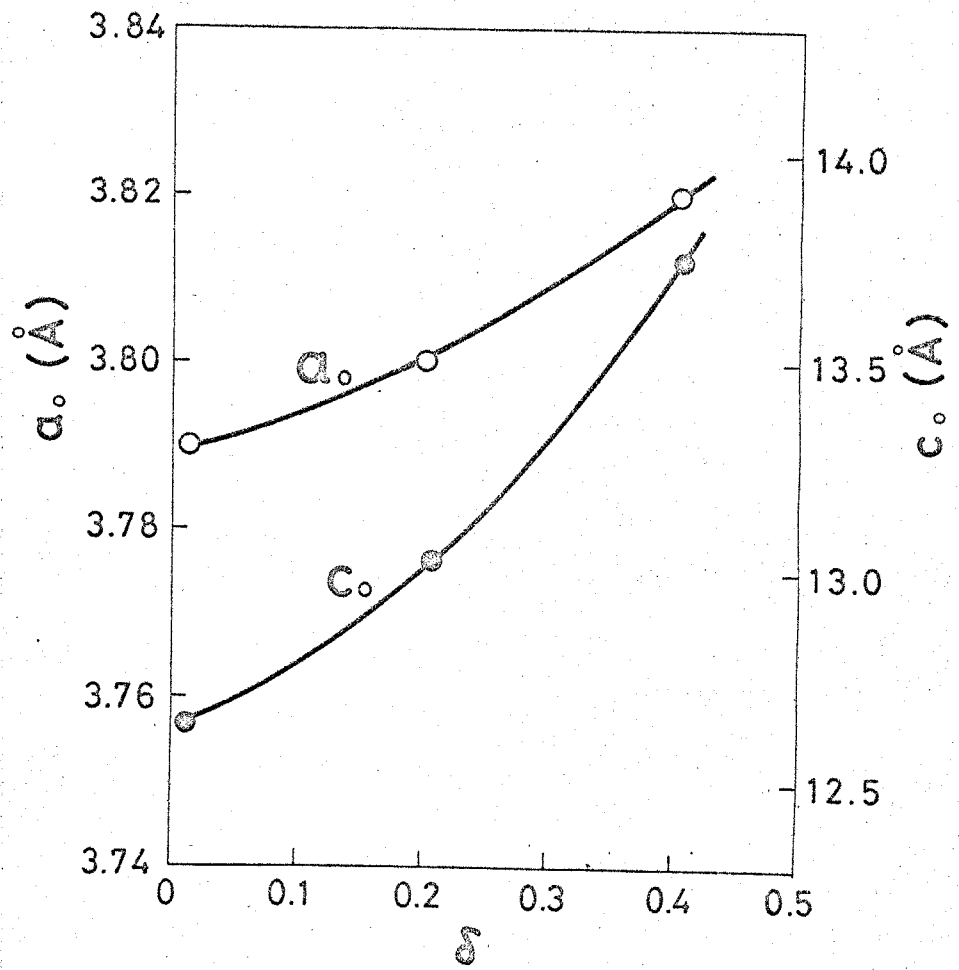


図5-3  $\beta$ - $Sr_2MnO_{4-\delta}$  の酸素欠損量( $\delta$ )と格子定数との関係

なお、以上の諸研究を通じて得られた $\alpha$ - $\text{SrMnO}_3$ は何れの場合にも酸素の欠損はほとんど認められなかった ( $\text{Mn}^{4+}$ イオンの分析値97~102%程度)。

### 5-3 $\beta$ - $\text{SrMnO}_{3-\delta}$

前章では、炭酸ストロンチウムと炭酸マンガンの等モル混合物をZAT炉を用い空気中で1500°C以上の高温度に加熱した後、300°C位まで急冷すると立方晶系ペロブスカイト構造の $\beta$ - $\text{SrMnO}_3$  ( $a_0 = 3.8057 \pm 0.003 \text{ \AA}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ イオン含有率98%程度)が得られることを述べた。その後の実験で、高温に加熱した試料を室温まで完全に急冷した場合、あるいは原料反応体を精製した炭酸ガス中で1000~1200°Cに加熱した後急冷した場合には相当量の酸素欠損を含有する $\beta$ - $\text{SrMnO}_{3-\delta}$  ( $\delta < 0.3$ )が得られることが判明したので、ここではこの欠損型化合物の挙動について述べることにする。

図5.1のDGA図形で明らかなように、高温度で $\alpha$ - $\text{SrMnO}_3$ から $\beta$ 相に転移する際にはかなりの量の酸素放出がおこる。このことは高温度に加熱して得られる $\beta$ 相に相当量の酸素欠損が生じていることを推測させる。そこで、 $\alpha$ - $\text{SrMnO}_3$ を白金・ロジウム(20%)板に薄く塗布して、構型のシリコニット管状炉を用いて空気中で1550°Cに5時間加熱した後すばやく引出して急冷した試料について、X線回折と化学分析によって調べた結果は予想通り $\beta$ - $\text{SrMnO}_{3-\delta}$  ( $\delta = 0.12$ )であった。

このようにして合成した $\beta$ - $\text{SrMnO}_{2.88}$ をDGA装置を用い、ヘリウム対酸素10:1の雰囲気中で昇温させた際の酸素の吸収・放出の状況を測定した結果を図5.4に示す。

図5.5は同じ試料について空気中で示差熱分析および熱量変化を測定した結果である。

また、それぞれのピークの前後に相当する各温度で採取した試料についてX線分析および化学分析によって調べた結果を表5.2に示す。

図5.4・図5.5および表2から、300°C前後でおこる酸素の吸収ピークは $\beta$ - $\text{SrMnO}_{2.88}$ の酸素欠損の消滅に対応していることが明白であり、900°C付近で認められる酸素の吸収ピークは $\beta$ 相から $\alpha$ 相への転移に対応するものであると考えられる。

また、図5.4・図5.5を詳細に検討すると、400~830°Cで徐々にしかもごくわずかな酸素の放出がおこっていることが認められる(化学分析では測定できなかった)。これらの現象は $\beta$ 相が高温度ほど酸素が抜けやすい構造をもっているため400~830°C

表5-1  $N_2-H_2$  混合雰囲気中での反応生成物<sup>a)</sup>

窒素の流量 (ml/min)	水素の流量 (ml/min)	反応生成物
300	0	$\alpha-SrMnO_3$
300	0.5 b)	$\alpha-SrMnO_3$
300	1 b)	$\beta-Sr_2MnO_4, MnO$
300	5	$\beta-Sr_2MnO_4, MnO$
300	10	$\beta-Sr_2MnO_4, MnO$
300	30	$SrO, MnO$
0	100	

a)  $\alpha-SrMnO_3$  を下記の条件下で 980°C, 8時間加熱後急冷し際の結果である。

b) 絶対値としての信頼性は乏しい。

表5-2 各温度で採取した試料の分析結果<sup>a)</sup>

採取温度 (°C)	分析結果
250	$\beta-SrMnO_{2.92}$
450	$\beta-SrMnO_{2.99}$
700	$\beta-SrMnO_{2.99 \sim 2.98}$
1000	$\alpha-SrMnO_{2.99 \sim 3.00}$
1500	$\beta-SrMnO_{2.90}$

a) 原試料は  $\beta-SrMnO_{2.88}$  である。

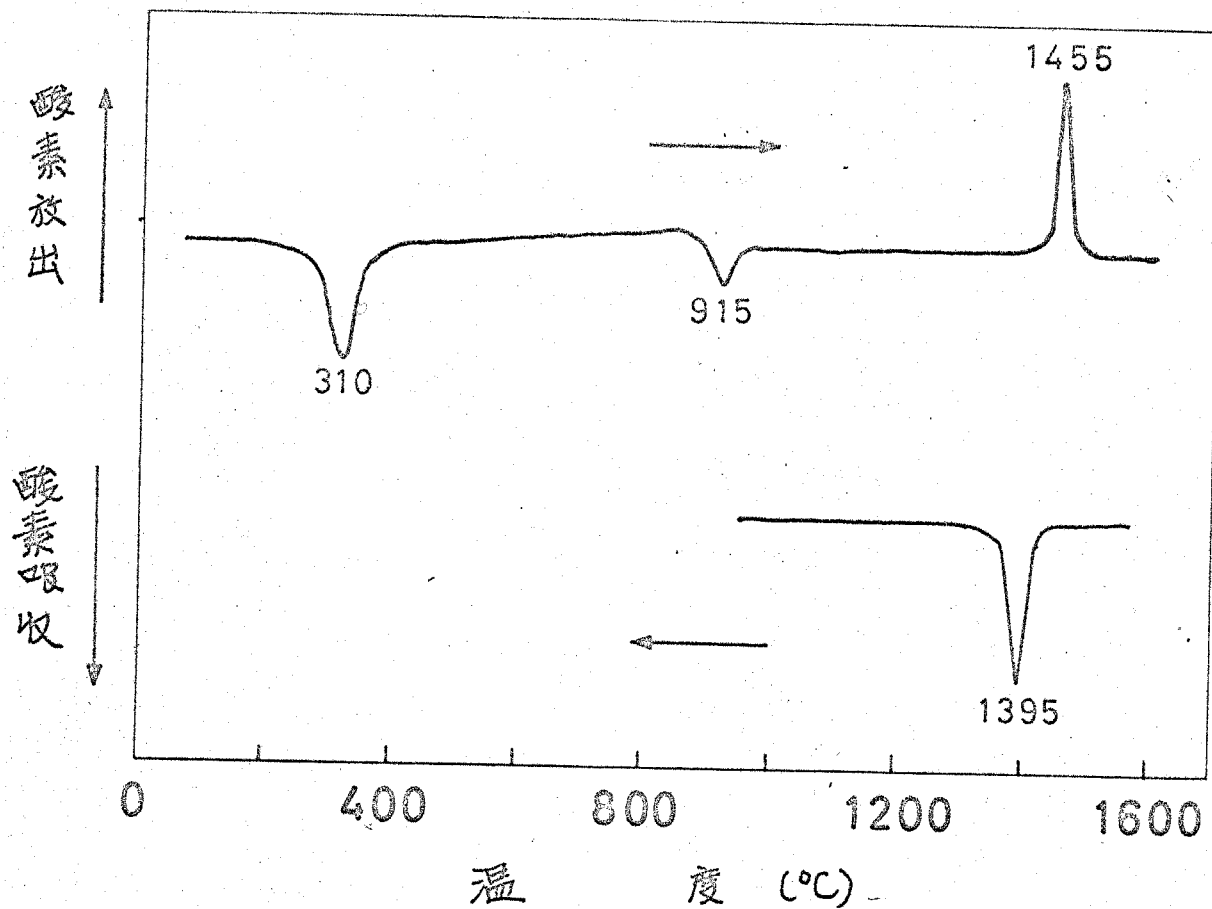


図5-4  $\beta\text{-SrMnO}_{2.88}$  の DGA 曲線  
 (ヘリウム対酸素が10:1の雰囲気, 昇温速度  $7^\circ\text{C}/\text{min}$ )

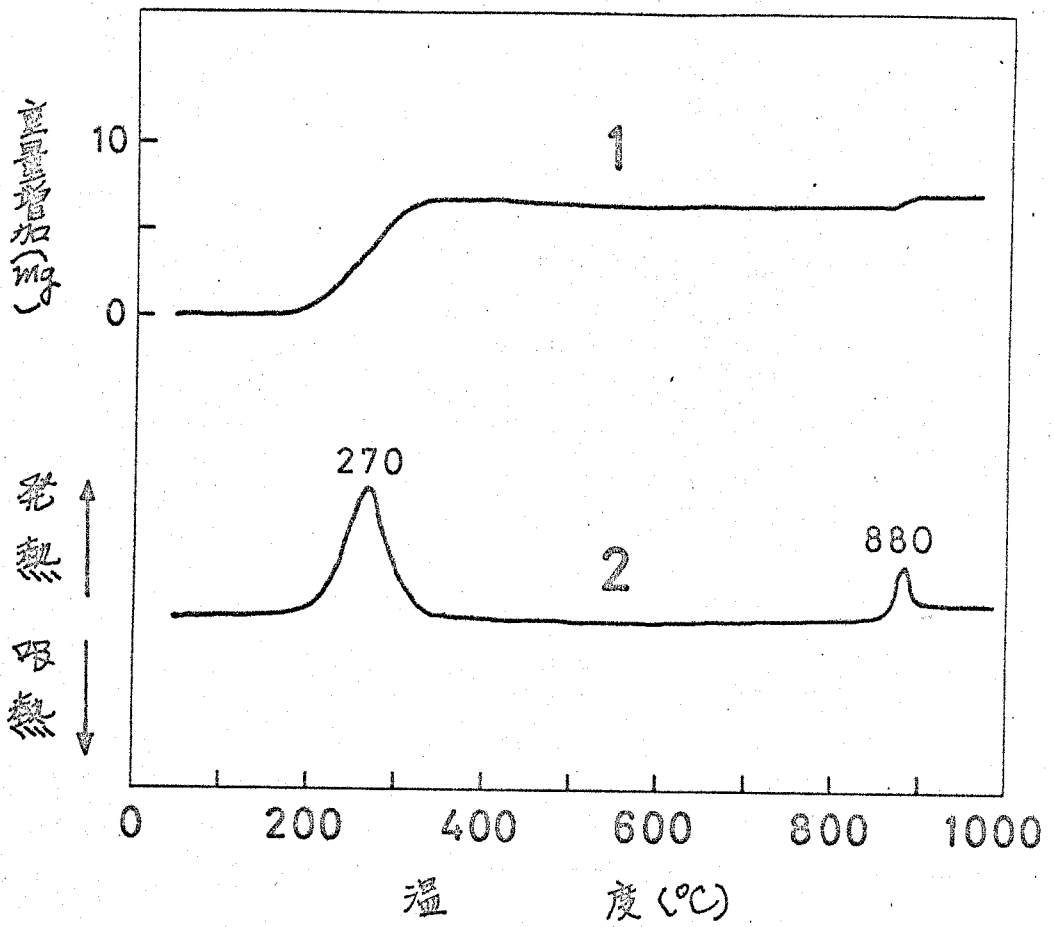


図5-5  $\beta\text{-SrMnO}_{2.88}$  の TGA および DTA 曲線  
 試料採取量: 495.0 mg, 昇温速度: 空気中, 10°C/min  
 1 TGA 曲線, 2 DTA 曲線

の間で徐々に酸素の放出がおこり、他方 $\alpha$ 相は酸素の欠損を生じ難い構造であるため $\beta$ 相から $\alpha$ 相へ転移する際には酸素を吸収する必要があると考えれば理解できることである。

なお、DGAとDTA, TGA曲線のピーク温度値に若干のずれが認められるのは雰囲気と装置が異なるため止むをえないことである。

また図5.4において、500°Cまで昇温した後同じ速度で降温させた場合には、昇温時の300°C付近での酸素吸収に対応する酸素の放出現象は全く認められず、この試料を再度昇温させても酸素の吸収ピークは全く現れない。さらに、試料を1100°Cまで昇温した後同じ速度で降温させた場合にも、昇温時の300°Cおよび915°C付近の酸素吸収に対応する変化は認められず、これを室温まで冷却したものは1100°Cから急冷したものと同一 $\alpha$ - $\text{SrMnO}_3$ である。したがっていったん酸素を吸収して欠損の消滅した $\beta$ - $\text{SrMnO}_3$ は、高温に加熱急冷しない限り再び欠損を生ずることはないと考えることができる。

図5.4で、1450°C付近で認められる酸素の放出ピークは $\alpha$ - $\text{SrMnO}_3$ から酸素欠損を有する $\beta$ - $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ への相転移に対応しているものであることも疑いのないことである(図5.1参照)。

前章では、ZAT炉で1500°C以上に加熱した後徐冷した試料は $\alpha$ - $\text{SrMnO}_3$ であり、急冷した試料は酸素欠損を含まない $\beta$ - $\text{SrMnO}_{2.98}$ であることを述べた。これはZAT炉を用いる場合には本章の実験ほどこには急冷の操作が完全に行なわれず、300°C以上の温度にかなりの時間保持されるため酸素の欠損が消滅したことによると考えれば容易に理解することができる。

次に炭酸ガス雰囲気中で得られる $\beta$ - $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ について述べる。炭酸ストロンチウムと炭酸マンガンとの等モル混合物を精製した炭酸ガス中で1150°Cに40時間加熱した後同じ雰囲気中で急冷することによって $\beta$ - $\text{SrMnO}_{3-\delta}$  ( $\delta=0.3$ )が得られる(5-4参照)。

炭酸ガス雰囲気中で合成された $\beta$ - $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ も、空气中で1500°C以上の高温に加熱した後急冷して得たものについて測定した図5.4, 図5.5および表5.2と全く同様の挙動を示すことがわかった。

しかしながら酸素欠損量と格子定数との関係には若干の差が認められた。酸素欠損のある $\beta$ - $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ を、300°Cおよび500°Cで熱処理して酸素欠損を一部あるいはほぼ完全に消滅させた試料について格子定数を測定した結果を図5.6に示す。図で、格子定数は酸素欠損の増加とともに大きくなっているが、同じ酸素欠損量でも炭酸ガス

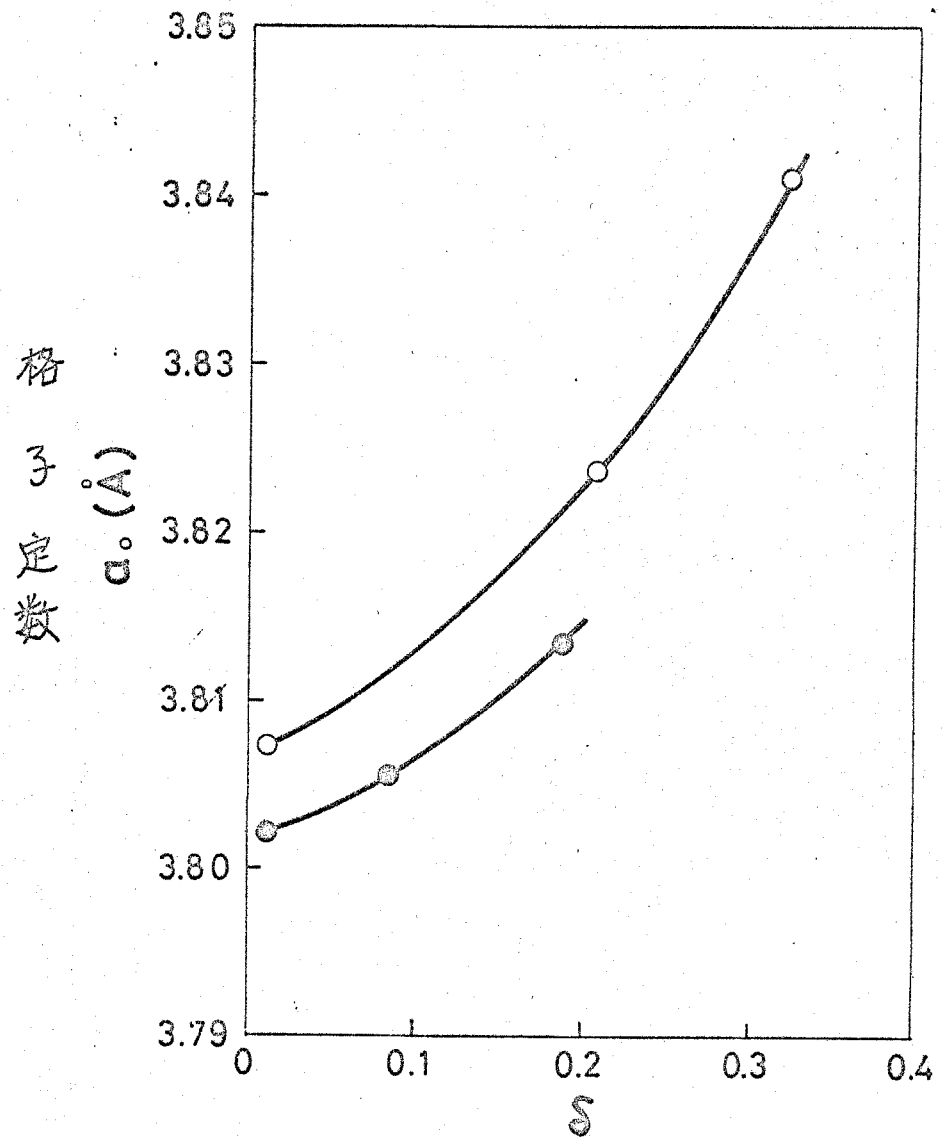


図5-6  $\beta$ - $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ の酸素欠損量( $\delta$ )と格子定数の関係  
 ○: 炭酸ガス中, 1150°Cで合成した試料  
 ●: 空气中, 1550°Cで合成した試料

中心生成したものの方が格子定数の値が大きい。これは前者の方が生成温度が低いことに起因しているのではないかと推定される。

なお、酸素欠損をもつ  $\beta$ - $\text{SrMnO}_{3-\delta}$  と欠損の消滅した  $\beta$ - $\text{SrMnO}_3$  との間には認められるほどの結晶性の差はない。

#### 5-4 $\gamma$ - $\text{SrMnO}_3$

常圧下で大方晶系高温型  $\text{BaTiO}_3$  と同形の  $\gamma$ - $\text{SrMnO}_3$  を合成するには、かなり微妙な条件を選択する必要がある。ここでは  $\gamma$ - $\text{SrMnO}_3$  の合成条件と生成化合物の性状とについて述べる。Syono ら<sup>3)</sup> は  $\alpha$ - $\text{SrMnO}_3$  (彼らは I 型と呼称) を  $850 \sim 1300^\circ\text{C}$ 、5 万気圧の高温高压条件下でこの化合物 (彼らは II 型と呼称) を合成することに成功している。

これまでの実験によって、 $\gamma$ - $\text{SrMnO}_3$  は炭酸ストロンチウムと炭酸マンガンの等モル混合物を炭酸ガス雰囲気中で  $1000 \sim 1050^\circ\text{C}$  に加熱処理した場合だけ得られ、しかも炭酸ガス中の酸素分圧によってその生成反応が著しく影響を受けることが判明した。なお炭酸ガス 1 気圧中の炭酸ストロンチウムの分解温度は  $1250^\circ\text{C}$ <sup>4)</sup> である。

微量酸素除去用活性銅カラムを通した炭酸ガス雰囲気中で  $1000 \sim 1050^\circ\text{C}$  に 10 時間加熱後、同じ雰囲気中で急冷した場合に得られる化合物は  $\beta$ - $\text{SrMnO}_{3-\delta}$  ( $\delta \leq 0.3$ ) である。しかしながら活性銅カラムの精製能力が落ちてカラムの色が紫色から黄色に変化する頃になると反応生成物は  $\gamma$  相となる (この温度域よりも高い温度で処理した場合は  $\beta$  相である)。さらに使用を続けて、精製能力が低下するにつれて反応生成物中に  $\alpha$  相が混入するようになり、ついには  $\alpha$  相のみとなる。

また市販の高純度炭酸ガスをそのまま使用する際にも  $\gamma$  相が得られるが、普通純度炭酸ガスの場合や炭酸ガスに酸素を 10% 加えた場合にも  $\alpha$ - $\text{SrMnO}_3$  が得られる (高純度炭酸ガスの場合と同様に活性銅カラムで精製した際、除去された酸素量に着しい差が認められた。含有酸素量の定量はおこなっていない)。

しかも原料反応体として  $\alpha$  または  $\beta$ - $\text{SrMnO}_3$  を使用した場合には  $\gamma$  相は得られず、いったん  $\alpha$  または  $\beta$  相が生成するとこれから  $\gamma$  相へ転移することが難しいことがわかる。

また炭酸ガスの代わりに窒素ガスを使用した場合には、ガスの精製とは無関係に、この温度域で得られる化合物は常に  $\beta$ - $\text{Sr}_2\text{MnO}_{4-\delta}$  である (5-2 参照)。

このように  $\gamma$  相の生成反応には炭酸ガス中の酸素分圧が微妙に作用し、酸素分圧が極度に少ないと考えられる場合には  $\beta$  相が、また酸素分圧が大きい場合には

表5-3  $\gamma$ -SrMnO<sub>3</sub>のX線回折数値

h k l	Syono (1969)		Author			
	d obs(Å)	I/I <sub>1</sub>	2θ (°)	d obs(Å)	d cal(Å)	I/I <sub>1</sub>
1 0 3	3.248	m	27.4	3.26	3.254	24
1 0 4	2.729	m	22.65	2.743	2.743	61
1 1 0	2.718	vs	32.80	2.731	2.730	100
1 0 5	2.332	w	38.40	2.344	2.339	9
0 0 6	2.235	w	40.10	2.248	2.242	8
2 0 2	2.221	w	40.45	2.229	2.234	10
2 0 3	2.082	m	43.25	2.094	2.092	24
2 0 4	1.9258	m	46.95	1.935	1.934	30
1 0 7	1.7720	w	51.40	1.778	1.780	6
2 1 3	1.6518	vw	55.30	1.661	1.660	7
3 0 0	1.5681	m	58.60	1.576	1.576	25
2 0 7	1.4854	vw	62.25	1.491	1.491	4
2 1 5	1.4813	vw	---	---	---	---
1 1 8	1.4240	vw	65.01	1.432	1.431	2
3 0 4	1.4198	vw	65.40	1.426	1.425	2
2 2 0	1.3575	m	68.80	1.365	1.366	15
Hexagonal a <sub>0</sub> = 5.431 (Å) c <sub>0</sub> = 13.396 (Å)			Hexagonal, $\gamma$ -SrMnO <sub>3</sub> - $\delta$ ( $\delta = 0.06$ ) a <sub>0</sub> = 5.460 (Å) c <sub>0</sub> = 13.45 (Å)			

Cu K $\alpha$

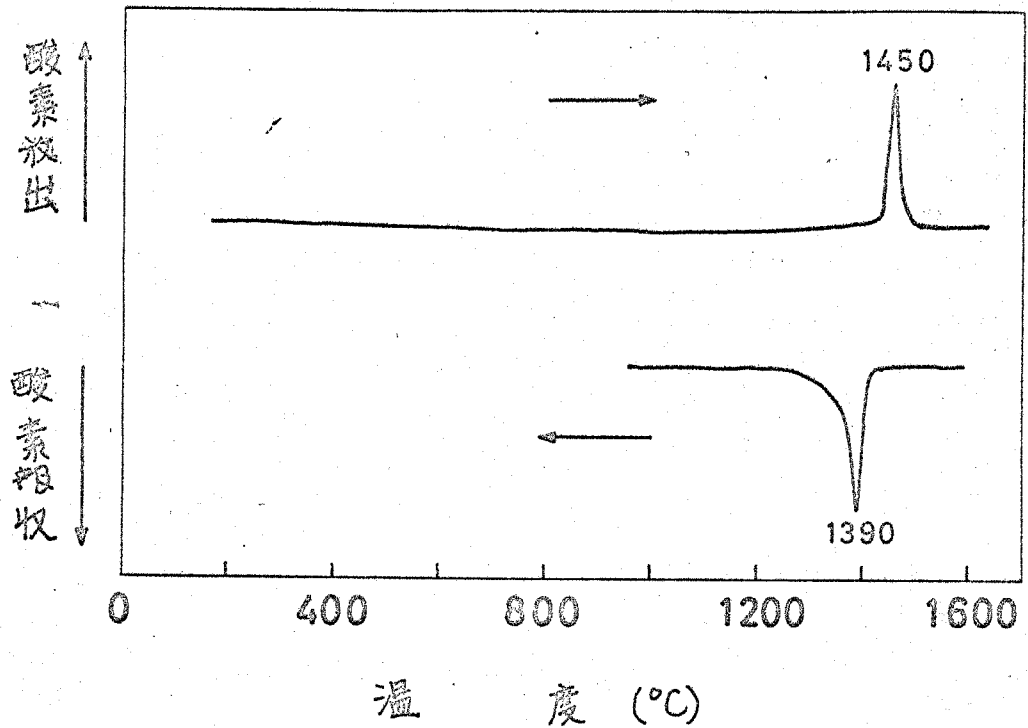


図5-7  $\text{Y-SrMnO}_{2.94}$ のDGA曲線  
 (ヘリウム対酸素が10:1の雰囲気中, 昇温速度 $7^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ )

$\alpha$ 相を生じ、 $\gamma$ 相の生成領域はかなり狭く、しかも炭酸ガス中の微量の酸素分圧はかりでなく非常に複雑なその他の原因が豊なりあって関係しているのではないかと推定される。

炭酸ガス雰囲気中、常圧下で合成した $\gamma$ 相についての化学分析の結果は焼成時間などによって若干の変動が認められ( $\gamma$ - $\text{SrMnO}_{2.92} \sim 2.95$ )、酸素の欠損が少し含まれている。炭酸ガス中 $1050^{\circ}\text{C}$ で40時間焼成して得た $\gamma$ - $\text{SrMnO}_{2.941}$ についてのX線回折図形を図5.9に、X線回折数値を表5.3に示した。表5.3から高温高压下で合成したものに比べて格子定数の値が若干大きいことがわかる。これは酸素欠損による膨脹と常圧と高压との生成条件の違いによるものと考えられる(Syonoらは、高温高压下で得た $\gamma$ 相についての化学分析の結果を記述していないので、著者らの結果とは直接比較できない)。

表5-3に示した酸素欠損を有する $\gamma$ - $\text{SrMnO}_{2.94}$ をDGA装置を用いてヘウム対酸素10:1の雰囲気中で昇降温させた際の様子を図5.7に示した。 $500^{\circ}\text{C}$ 付近から非常に緩慢な酸素の吸収が始まり、 $1200^{\circ}\text{C}$ 付近まで続く。この間は $\gamma$ 相が徐々に $\alpha$ 相に変化し、 $1250^{\circ}\text{C}$ での試料は $\alpha$ 相だけであった。このように $\gamma$ 相がいったん生成すると $\alpha$ 相は容易に転移しない。その後、 $1450^{\circ}\text{C}$ で酸素を急激に放出し $\beta$ - $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ になる。降温すると逆に酸素を吸収して $\alpha$ 相になる一連の変化は $\alpha$ 相のDGA曲線(図5.1)と完全に同一である。

### 5-5 $\text{SrMnO}_{2.5}$

$\alpha$ - $\text{SrMnO}_3$ を空気中で $1500^{\circ}\text{C}$ 以上に加熱すると酸素欠損をもつ立方晶系ペロブスカイト構造の $\beta$ - $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ が得られたが、酸素の供給を断つた状況下で同じ温度に加熱するとマンガンがすべて $\text{Mn}^{3+}$ イオンに相当する $\text{SrMnO}_{2.5}$  ( $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ ,  $\delta=0.5$ )なる組成の新しい化合物が生成する。この複酸化物はブラウンミラライト(Brownmillerite,  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3^{51}$ )と同じ結晶構造(斜方晶系)をもち、これと同形の化合物として従来知られているものには $\text{CaFeO}_{2.5}$ ,  $\text{SrFeO}_{2.5}$  および  $\text{BaFeO}_{2.5}$ がある。

$\alpha$ - $\text{SrMnO}_3$ を白金ロジウム板(20%)上に薄く塗布して精製した窒素ガス雰囲気中で $1500^{\circ}\text{C}$ に20時間加熱した後、室温まで急冷して得られた黒褐色の試料について測定した結果は次の通りである。全マンガン量30.0%、二酸化マンガン量24.7%、

表5-4  $SrMnO_{2.5}$  のX線回折数値

h k l	$2\theta^\circ$	d obs( $\text{\AA}$ )	$1/d^2$ obs.	$1/d^2$ cal.	d cal( $\text{\AA}$ )	I/I <sub>1</sub>
0 1 1	18.1	4.90	0.0416	0.390	5.10	5
1 0 1	23.1	3.84	0.0677	0.0676	3.85	3
1 3 0	23.4	3.80	0.0691	0.0718	3.73	6
2 0 0	32.5	2.76	0.1316	0.1316	2.76	32
1 4 1	33.1	2.714	0.1368	0.1368	2.704	100
0 0 2	33.4	2.681	0.1391	0.1388	2.685	44
1 0 2	37.25	2.412	0.1722	0.1717	2.414	4
?	38.18	2.355	0.1803	-----	----	6
2 4 0	40.40	2.231	0.2009	0.2008	2.232	8
0 4 2	41.15	2.192	0.2081	0.2080	2.193	10
?	41.26	2.186	0.2093	-----	----	11
2 0 2	47.23	1.923	0.2705	0.2704	1.923	48
0 8 0	47.78	1.902	0.2765	0.2768	1.901	31
?	54.65	1.696	0.3477	-----	----	1
?	56.20	1.635	0.3740	-----	----	5
3 4 1	58.29	1.582	0.3998	0.4000	1.581	16
2 8 0	58.95	1.565	0.4081	0.4084	1.565	9
0 5 3	59.10	1.562	0.4100	0.4103	1.561	3
1 4 3	59.45	1.553	0.4144	0.4143	1.554	34
0 8 2	59.50	1.552	0.4151	0.4156	1.551	34
4 0 0	67.90	1.379	0.5257	0.5264	1.378	2
2 8 2	69.40	1.353	0.5464	0.5472	1.352	12
0 0 4	70.70	1.343	0.5548	0.5551	1.342	4
?	72.40	1.304	0.5879	-----	----	1
?	73.52	1.287	0.6036	-----	----	1
?	74.94	1.266	0.6236	-----	----	1
3 4 3	78.65	1.215	0.6770	0.6775	1.215	6
?	79.31	1.207	0.6865	-----	----	3
?	79.47	1.205	0.6888	-----	----	5
?	83.19	1.160	0.7428	-----	----	7
?	89.20	1.097	0.8310	-----	----	6

Cu K $\alpha$

Orthorhombic

$$a_0 = 5.513 \pm 0.003 \text{ (\AA)}$$

$$b_0 = 15.21 \pm 0.01 \text{ (\AA)}$$

$$c_0 = 5.369 \pm 0.005 \text{ (\AA)}$$

これを示性式で示せば  $\text{SrMnO}_{2.52}$  となり、マンガンのほとんどが完全に  $\text{Mn}^{2+}$  イオンとなっている。その単位格子は斜方晶系、空間群  $V_2^6 (Pnma)$  に属し、 $a_0 = 5.513 \pm 0.003 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 15.21 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 5.369 \pm 0.005 \text{ \AA}$ ,  $c_0/a_0 = 0.9739$ ,  $b_0/a_0 = 2.759$  である。表5.4と図5.9にそのX線回折データを示す。

ブラウンミラライト構造は立方晶系ペロブスカイト構造から酸素イオンの1/3が抜けた構造(5-6参照)であるから、酸素を補結すればペロブスカイト構造に移行することが推測される。図5.8はDGA装置を用い、ヘリウム対酸素10:1の雰囲気中でのこの化合物の挙動を調べた結果を示したものである。

図5.8から、この化合物も  $\beta\text{-SrMnO}_{3-\delta}$  の場合と類似の酸素の吸収・放出曲線を描くことがわかる。また昇温曲線の  $500^\circ\text{C}$  で急冷採取した試料のX線回折および化学分析による測定結果は  $\beta\text{-SrMnO}_{2.99}$  である。したがって  $275^\circ\text{C}$  における酸素吸収ピークは予想通りブラウンミラライト構造の  $\text{SrMnO}_{2.5}$  から立方晶系ペロブスカイト構造の  $\beta\text{-SrMnO}_3$  への移行に対応するものであることが証明された。引き続きおこるゆるやかな酸素の放出、 $\beta$ 相から $\alpha$ 相への転移に伴って生ずる酸素吸収、高温度における酸素の放出、そして降温時の酸素の吸収ピーク等はいずれも  $\beta\text{-SrMnO}_{3-\delta}$  のそれ(図5.4)と全く同じである。

### 5-6 考察

本実験の結果を整理し各複酸化物の相互関係を総括したものを図5-10および表5.5に示す。また各複酸化物のX線回折図形を図5.9に示す。

欠損型化合物  $\beta\text{-SrMnO}_{3-\delta}$  は  $\alpha\text{-SrMnO}_3$  を空気中で  $1500^\circ\text{C}$  以上に加熱することによって生成し⑤、その欠損は室温まで急冷した場合にはそのまま凍結される。

$\beta\text{-SrMnO}_{3-\delta}$  を空気中で加熱すると  $300^\circ\text{C}$  付近で酸素を吸収して欠損は消滅する⑥。この  $\beta\text{-SrMnO}_3$  をさらに加熱すると  $900^\circ\text{C}$  付近で  $\alpha\text{-SrMnO}_3$  に転移する⑦。

すなわち  $\alpha\text{-SrMnO}_3 \xrightarrow{\text{⑤}} \beta\text{-SrMnO}_{3-\delta} \xrightarrow{\text{⑥}} \beta\text{-SrMnO}_3 \xrightarrow{\text{⑦}} \alpha\text{-SrMnO}_3$  のサイクルの存在することが確認された。

炭酸ストロンチウムと炭酸マンガンの等モル混合物を1気圧の高純度炭酸ガス中で  $1000 \sim 1100^\circ\text{C}$  に加熱すると、 $\beta\text{-SrMnO}_{3-\delta}$  が得られるが、炭酸ガス中の酸素分圧の増大につれて反応生成物は  $\gamma\text{-SrMnO}_3$ 、さらには  $\alpha\text{-SrMnO}_3$  となる。本実験で得られた  $\gamma\text{-SrMnO}_3$  の格子定数は高压下で合成されたもの比べて

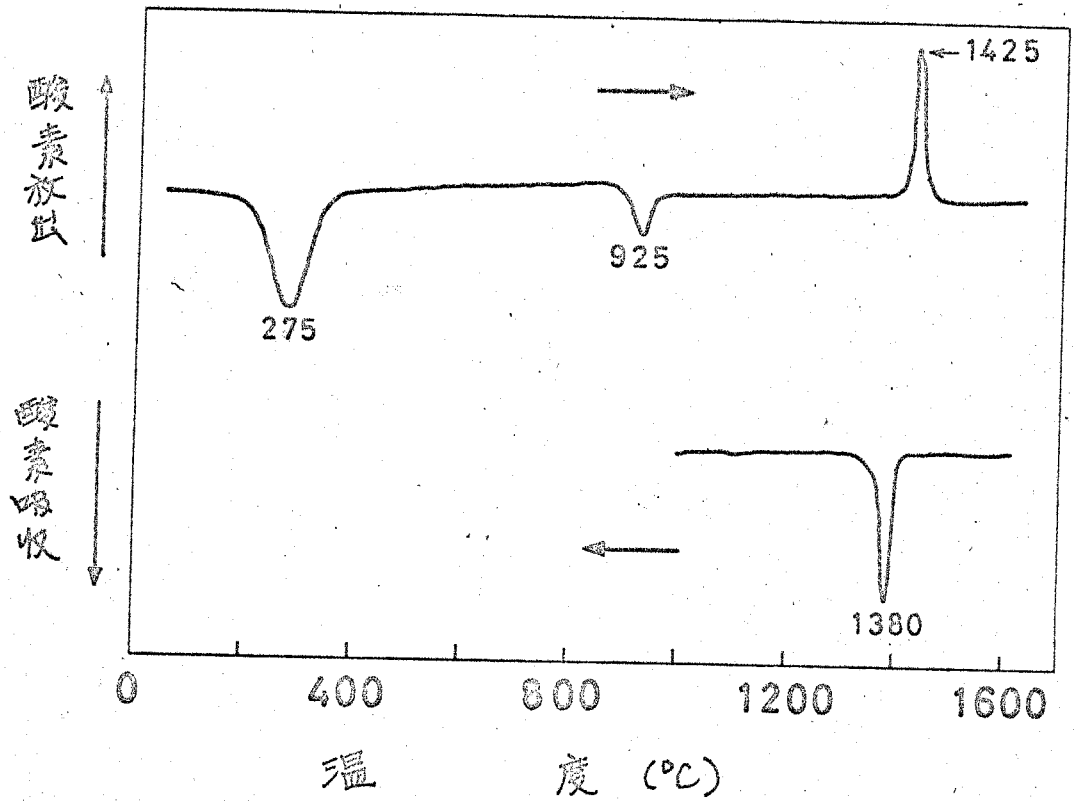


図5-8 SrMnO<sub>2.5</sub>のDGA曲線  
 (1リットル酸素が10:1の雰囲気中, 昇温速度: 7°C/min)

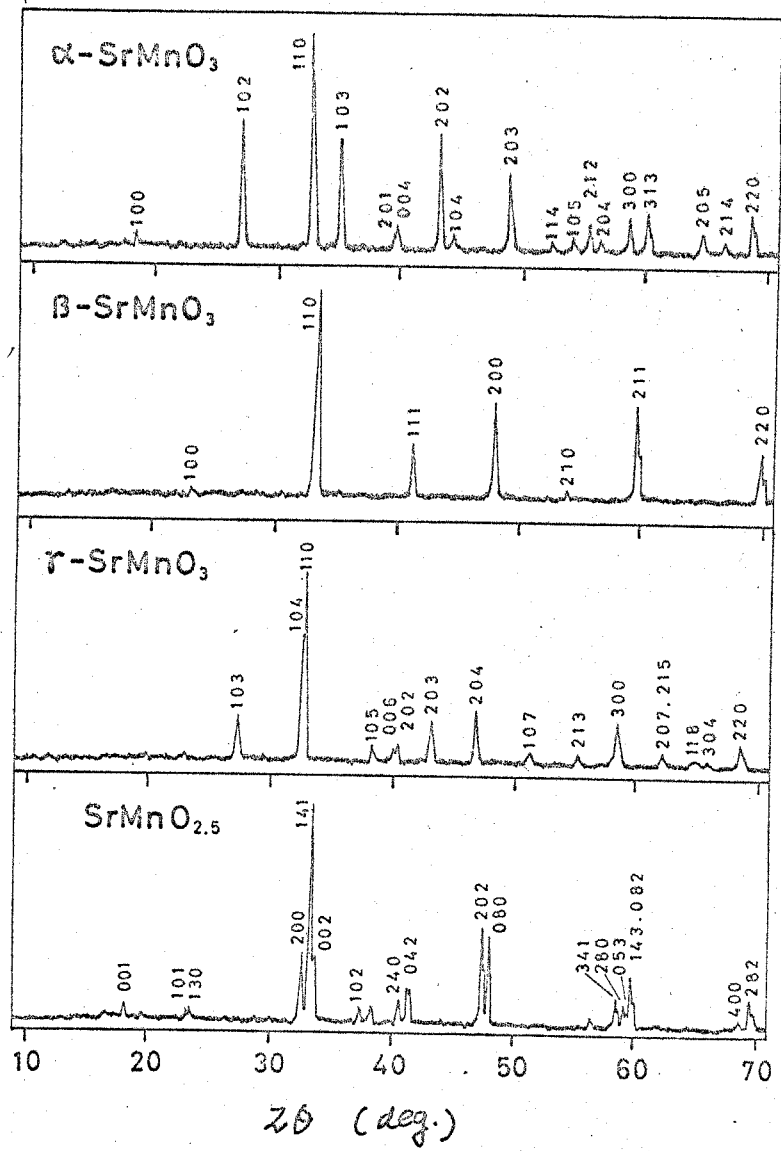


図5-9 各化合物のX線回折図形 (Cu K $\alpha$ )

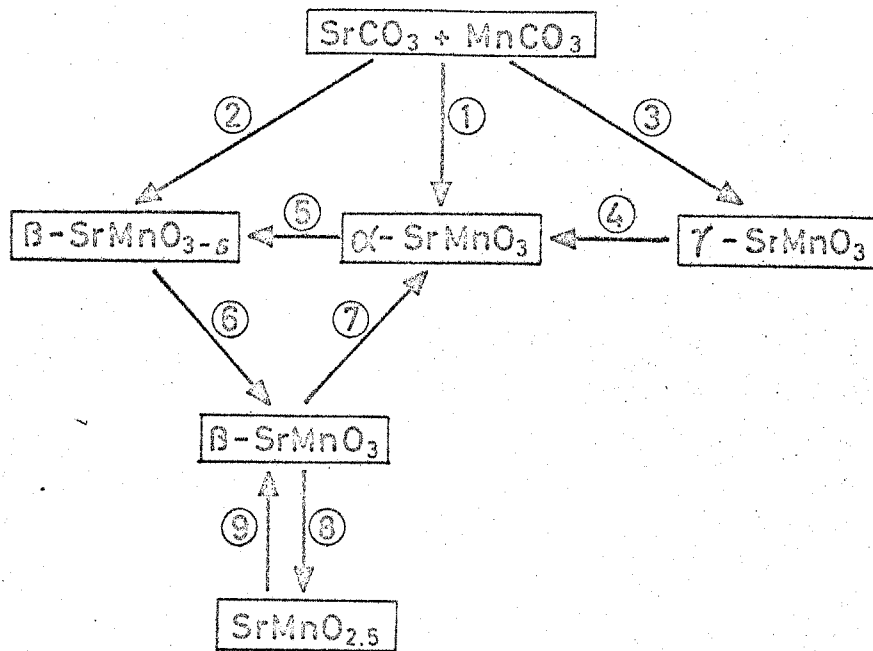


図 5-10  $\text{SrMnO}_{3-\delta}$  ( $\delta=0\sim 0.5$ ) の相互関係  
(図中の数字については表 5-5 参照.)

表 5-5 各反応の代表的な生起条件

番号	代表的な反応条件
①	空气中で $1000^\circ\text{C}$ K 加熱する。
②	精製炭酸ガス中 $1100\sim 1200^\circ\text{C}$ K 8 時間加熱後、室温で急冷する。
③	微量の酸素を含む炭酸ガス中で $1050^\circ\text{C}$ K 20 時間以上加熱後急冷する。
④	空气中、 $1200^\circ\text{C}$ K 数時間保持する。
⑤	空气中で $1550^\circ\text{C}$ K 5 時間加熱後、室温で急冷する。
⑥	空气中、 $300\sim 500^\circ\text{C}$ K 数時間加熱後、室温で徐冷する。
⑦	空气中、 $1000^\circ\text{C}$ K 数時間加熱する。
⑧	酸素ガス中、 $1550^\circ\text{C}$ K 5 時間加熱後、酸素ガス中で室温で急冷する。
⑨	空气中、 $300^\circ\text{C}$ K 数時間加熱後、室温で徐冷する。

の番号は図 5-10 中の数字を示す。

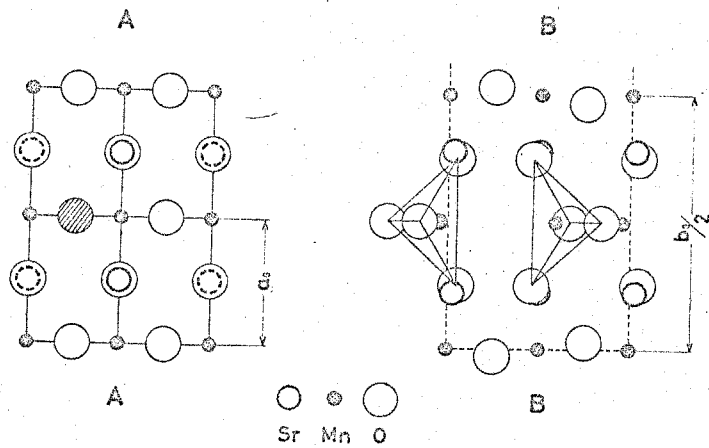


図5-11 ペロブスカイト構造(A) と ブラウンミラライト構造(B) との関係

ブラウンミラライト構造は立方晶系ペロブスカイト格子から酸素を $1/6$ だけ抜き取り(図中(A)の斜線をした酸素原子が抜ける), 残りの酸素原子の位置を歪ませた構造である。

や大きい。 $\beta$ - $\text{SrMnO}_3$  および  $\gamma$ - $\text{SrMnO}_3$  は空气中で  $1000^\circ\text{C}$  に加熱すると  $\alpha$ - $\text{SrMnO}_3$  になる。

$\beta$ - $\text{SrMnO}_{3-\delta}$  や  $\beta$ - $\text{SrMnO}_{4-\delta}$  では酸素欠損量の増加につれて単位格子が膨らんでいることが認められた。これは欠損の増加とともに  $\text{Mn}^{4+}$  イオンが  $\text{Mn}^{3+}$  イオンにかわり、後者のイオン半径が前者のそれらに比べてかなり大きい ( $\text{Mn}^{4+}: 0.52\text{\AA}$ ,  $\text{Mn}^{3+}: 0.62\text{\AA}$ <sup>6)</sup>) ためにおこる現象であると考えられる。

$\alpha$ - $\text{SrMnO}_3$  を窒素ガス中で  $1500^\circ\text{C}$  で加熱すると、ブラウンミラライト構造の  $\text{SrMnO}_{2.5}$  が得られるが、空气中で加熱すると  $275^\circ\text{C}$  付近で酸素を吸収して  $\beta$ - $\text{SrMnO}_3$  にかわる。

このような  $\text{SrMnO}_{2.5}$  の挙動はこの化合物の結晶構造から考えて当然予想されることである。すなわち、ブラウンミラライト格子は、立方晶系ペロブスカイト格子から酸素原子を  $1/6$  だけ抜き取り、残りの酸素原子の位置を少し歪ませた構造 (図 5.11) をもち、マンガンイオンの配位数も一部 6 配位から 4 配位へとかわり、イオンの原子価も  $\text{Mn}^{4+}$  から  $\text{Mn}^{3+}$  へと移行している。

#### まとめ

- ①  $\text{SrMnO}_{3-\delta}$  ( $\delta=0\sim 0.5$ ) なる組成を有する 4 種類以上の複酸化物について、生成時の雰囲気や冷却速度を精細に制御してそれぞれの化合物の生成条件を調べ、その際に生成する酸素欠損型化合物の構造、性状ならびに欠損の消滅現象について研究を行い、各化合物相互の間の結晶転移の状況を明らかにした。
- ② 酸素欠損を有する立方晶系ペロブスカイト構造の  $\beta$ - $\text{SrMnO}_{3-\delta}$  ( $\delta \leq 0.3$ ) は原料反応体を空气中で  $1500^\circ\text{C}$  以上に加熱し室温まで急冷するか、高純度炭酸ガス中で  $1000\sim 1100^\circ\text{C}$  に加熱し室温まで急冷する際に得られる。 $\beta$ - $\text{SrMnO}_{3-\delta}$  を空气中で加熱すると  $300^\circ\text{C}$  付近で酸素を吸収して欠損が消滅し、 $900^\circ\text{C}$  付近で  $\delta$  相に転移し、さらに昇温すると  $1400^\circ\text{C}$  以上で再び酸素を放出して  $\beta$ - $\text{SrMnO}_{3-\delta}$  となる。これを徐冷すると可逆的に酸素を吸収して  $\alpha$ - $\text{SrMnO}_3$  になる。
- ③  $\gamma$ - $\text{SrMnO}_3$  (六方晶系、高温型  $\text{BaTiO}_3$  構造,  $a_0=5.460\text{\AA}$ ,  $c_0=13.45\text{\AA}$ ) は炭酸ストロンチウムと炭酸マンガンの等モル混合物をわずかに酸素を含有する炭酸ガス雰囲気中で  $1000\sim 1100^\circ\text{C}$  に加熱して得られる。その格子定数は高圧下で合成された

ものに比べてやや大きく、空气中で加熱すると500°C付近から徐々に $\alpha$ - $\text{SrMnO}_3$ に転移する。

- ④ ブラウンミラライト構造の $\text{SrMnO}_{2.5}$  (斜方晶系,  $a_0 = 5.513 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 15.21 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 5.369 \text{ \AA}$ ) は $\alpha$ - $\text{SrMnO}_3$ を窒素ガス中で1500°Cに加熱して得られる。これは空气中で加熱すると300°C付近で酸素を吸収して $\beta$ - $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ になる。

#### 今後の研究課題

- ① 本算の実験では種々の $\delta$ 値の $\beta$ - $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ を得るためにあらかじめ高温で合成した $\beta$ 相を300°C前後の温度に加熱して酸素欠損量を低下させる方法を用いた。しかしながらこの方法では $\delta$ 値と酸素分圧との関係を知ることはできないから $\text{CO}_2$ - $\text{CO}$ 系および $\text{CO}_2$ - $\text{O}_2$ 系の混合ガスを用い種々の酸素分圧を設定して実験をおこない、 $\beta$ - $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ の $\delta$ 値と酸素分圧および格子定数との相関関係を求める。
- ② 酸素欠損型の $\beta$ - $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ や $\beta$ - $\text{Sr}_2\text{MnO}_{4-\delta}$ についてX線回折強度と格子定数と $\delta$ 値との関係を調べることにより結晶格子内における酸素原子の挙動を明らかにする。
- ③ 予備実験によって、炭酸ガス中で1000°C以下に加熱すると正方晶系ペロブスカイト類似構造の化合物が得られているので、炭酸ガス中での反応をさらに詳細に研究する。

- 1) 水谷, 大隈, 北沢, 加藤, 工化誌投稿 "マンガンの複酸化物(II),  $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ の酸素欠損と構造変化".
- 2) 水谷, 北沢, 加藤, 工化誌投稿中 "マンガンの複酸化物(I), ストロンチウムマンガン複酸化物の合成".
- 3) Y. Syono, et al., J. Phys. Soc. Japan, 26, 993 (1969)
- 4) J. J. Lander, J. Am. Chem. Soc., 73, 5794 (1951)
- 5) R. W. G. Wyckoff (Ed.), "Crystal Structure, vol. 3" John Wiley and Sons, New York (1965) p. 312
- 6) H. L. Yakel, Jr., Acta. Cryst., 8, 394 (1955)

## 第6章 バリウムとマンガンの複酸化物<sup>15)</sup>

### 6-1 緒言

本章ではバリウムとマンガンとの複酸化物について述べる。バリウムイオン半径(1.36Å)はカルシウムイオン(0.99Å)やストロンチウムイオン(1.16Å)に比べてかなり大きく、種々の組成比の化合物や多くの結晶変態をもつ化合物ができる。

これまでに報告されているバリウム-マンガン化合物を表6-1に示す。 $Mn^{7+}$ ,  $Mn^{6+}$ および $Mn^{5+}$ の化合物はそれぞれ一種類ずつ知られており、いずれもマンガン酸の原子団をもつ酸素酸塩である。 $Ba_2(MnO_4)_2$ と $BaMnO_4$ はいずれも過マンガン酸バリウムから溶液反応によって得られる。これらは不安定で、加熱すると低い温度で熱分解し、また室温でも炭酸ガスを吸収して容易に分解する。

$Mn^{4+}$ の化合物にはバリウムとマンガンの比が3:1, 2:1および1:1の組成の複酸化物があり、 $Ba_3MnO_5$ と $Ba_2MnO_4$ は不活性雰囲気中で生成するという生成条件は報告されていない。 $BaMnO_3$ には3種類の変態が知られている。 $Syono$ <sup>16)</sup>は一連のペロブスカイト類似構造の $ABX_3$ 型化合物について高圧下での相転移を研究したが、 $BaMnO_3$ では圧力とともに $BaMnO_3(L) \rightarrow BaMnO_3(II) \rightarrow BaMnO_3(H)$ の順に相転移することを報告している。

$Mn^{3+}$ の化合物はまだ知られていない。 $Mn^{2+}$ の化合物としては $Ba_2MnO_3$ と $BaMnO_2$ とは文献に記載されているが、結晶構造および生成条件は全く報告されておらず、酸化され易い非常に不安定な化合物であるという。

炭酸バリウムは空気中では $980^\circ\text{C}$ (炭酸ガス1気圧中では $1450^\circ\text{C}$ )<sup>17)</sup>以上で分解して酸化バリウム $BaO$ となる。 $BaO$ は吸湿、吸炭酸ガス作用が非常に強く、大気中では安定に存在することができない。 $BaO$ の融点<sup>18)</sup>は $1923^\circ\text{C}$ である。

### 6-2 $1200^\circ\text{C}$ までの温度で生成する化合物

表6-1 従来知られてゐるバリウム・マンガン・酸素系化合物

Mn <sup>n+</sup>	化合物	結晶構造	製法・その他	文献
7	Ba(MnO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	斜方晶系, D <sub>2h</sub> <sup>24</sup> a <sub>0</sub> = 14.71 (Å) b <sub>0</sub> = 11.86 c <sub>0</sub> = 7.39	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 過マンガン酸カリウム溶液に硫酸バリウムを作用させる。</li> <li>• 窒素中, 180°Cで分解する。分解生成物は Ba<sub>3</sub>(MnO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> と MnO<sub>2</sub></li> </ul>	1)
6	BaMnO <sub>4</sub>	斜方晶系 BaSO <sub>4</sub> と同形 a <sub>0</sub> = 9.065 (Å) b <sub>0</sub> = 5.472 c <sub>0</sub> = 7.304	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ba(OH)<sub>2</sub> の沸とうさせた飽和溶液に等量の飽和 KMnO<sub>4</sub> 溶液をゆすり加える。</li> <li>• CO<sub>2</sub> によつて分解する。</li> <li>• 400°C以下で BaMnO<sub>3</sub>(L) に分解する。</li> </ul>	2) 7)
5	Ba <sub>3</sub> (MnO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	菱面体構造 Ba <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> と同形 a <sub>0</sub> = 7.879 (Å) α = 42°22'	<ul style="list-style-type: none"> <li>• マンガン酸化物又は水酸化物と BaO, Ba(OH)<sub>2</sub> 又は BaO<sub>2</sub> との混合物を酸素中 800~900°C に加熱。</li> <li>• エマルジョン緑色。</li> </ul>	2) 9)
4	BaMnO <sub>3</sub> (L)	六方晶系 BaNiO <sub>3</sub> と同形 a <sub>0</sub> = 5.675 (Å) c <sub>0</sub> = 4.708	<ul style="list-style-type: none"> <li>• BaMnO<sub>4</sub> を 400°C で分解させる。</li> <li>• エンターメーターによる密度は 6.01g/cc である。</li> </ul>	3)
	BaMnO <sub>3</sub> (H)	六方晶系 a <sub>0</sub> = 5.645 (Å) c <sub>0</sub> = 9.264	<ul style="list-style-type: none"> <li>• BaCO<sub>3</sub> と MnCO<sub>3</sub> をアルゴン中 1300°C で加熱</li> <li>• 密度は 6.07g/cc</li> <li>• 正確なマンガンの原子価は不明。</li> </ul>	3)
	BaMnO <sub>3</sub> (II)	六方晶系 BaRuO <sub>3</sub> と同形 a <sub>0</sub> = 5.667 (Å) c <sub>0</sub> = 20.948	<ul style="list-style-type: none"> <li>• BaMnO<sub>3</sub>(L) を 30~75 Kb, 850~1350°C の高温高压で生成する。</li> </ul>	4)
	Ba <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	不明	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ba(OH)<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O と MnO<sub>2</sub> を N<sub>2</sub> 中, 800~900°C で焼成。正確な製法は全く不明。</li> </ul>	5)
	Ba <sub>3</sub> MnO <sub>5</sub>	正方晶系 a <sub>0</sub> = 7.25 (Å) c <sub>0</sub> = 11.89	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 製法は不明。</li> <li>• 空気中では不安定。</li> </ul>	6)
	Ba <sub>2</sub> MnO <sub>5</sub>	不明	<ul style="list-style-type: none"> <li>• H<sub>2</sub> 中で BaCO<sub>3</sub> と MnCO<sub>3</sub> を加熱すると生成する可能性がある。</li> </ul>	5)
2	BaMnO <sub>2</sub>	不明	<ul style="list-style-type: none"> <li>• オリーブ緑色・製法不明。</li> </ul>	8), 5)
	Ba <sub>2</sub> MnO <sub>3</sub>	不明	<ul style="list-style-type: none"> <li>• H<sub>2</sub> 中で BaCO<sub>3</sub> と MnCO<sub>3</sub> を加熱すると生成する可能性がある。</li> </ul>	5)

表 6-2 バリウム・マンガン化合物の各温度での生成状況

Ba:Mn モル比	700 °C		800 °C		900 °C		1000 °C		1100 °C		1200 °C	
	20 hrs.	10 hrs.	10 hrs.	10 hrs.	10 hrs.	10 hrs.	10 hrs.	10 hrs.	10 hrs.	10 hrs.	10 hrs.	10 hrs.
10 : 1	BaCO <sub>3</sub> + A	BaCO <sub>3</sub> + B + A	BaCO <sub>3</sub> + B	BaCO <sub>3</sub> + B	BaCO <sub>3</sub> + B	BaCO <sub>3</sub> + B	BaCO <sub>3</sub> + B	BaCO <sub>3</sub> + B	BaCO <sub>3</sub> + B	BaCO <sub>3</sub> + B	BaCO <sub>3</sub> + B	BaCO <sub>3</sub> + B
6 : 1	BaCO <sub>3</sub> + A	BaCO <sub>3</sub> + B + A	BaCO <sub>3</sub> + B	BaCO <sub>3</sub> + B	BaCO <sub>3</sub> + B	BaCO <sub>3</sub> + B	BaCO <sub>3</sub> + B	BaCO <sub>3</sub> + B	BaCO <sub>3</sub> + B	BaCO <sub>3</sub> + B	BaCO <sub>3</sub> + B	BaCO <sub>3</sub> + B
3 : 1	BaCO <sub>3</sub> + A	BaCO <sub>3</sub> + B + A	BaCO <sub>3</sub> + B	BaCO <sub>3</sub> + B	BaCO <sub>3</sub> + B	BaCO <sub>3</sub> + B	BaCO <sub>3</sub> + B	BaCO <sub>3</sub> + B	BaCO <sub>3</sub> + B	BaCO <sub>3</sub> + B	BaCO <sub>3</sub> + B	BaCO <sub>3</sub> + B
2 : 1	BaCO <sub>3</sub> + A	BaCO <sub>3</sub> + B + A	BaCO <sub>3</sub> + B	BaCO <sub>3</sub> + B	BaCO <sub>3</sub> + B	BaCO <sub>3</sub> + B	BaCO <sub>3</sub> + B	BaCO <sub>3</sub> + B	BaCO <sub>3</sub> + B	BaCO <sub>3</sub> + B	BaCO <sub>3</sub> + B	BaCO <sub>3</sub> + B
3 : 2	BaCO <sub>3</sub> + A	BaCO <sub>3</sub> + B + A	BaCO <sub>3</sub> + B	BaCO <sub>3</sub> + B	BaCO <sub>3</sub> + B	BaCO <sub>3</sub> + B	BaCO <sub>3</sub> + B	BaCO <sub>3</sub> + B	BaCO <sub>3</sub> + B	BaCO <sub>3</sub> + B	BaCO <sub>3</sub> + B	BaCO <sub>3</sub> + B
4 : 3	BaCO <sub>3</sub> + A	BaCO <sub>3</sub> + B + A	BaCO <sub>3</sub> + B	BaCO <sub>3</sub> + B	BaCO <sub>3</sub> + B	BaCO <sub>3</sub> + B	BaCO <sub>3</sub> + B	BaCO <sub>3</sub> + B	BaCO <sub>3</sub> + B	BaCO <sub>3</sub> + B	BaCO <sub>3</sub> + B	BaCO <sub>3</sub> + B
1 : 1	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
2 : 3	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1 : 2	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1 : 4	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1 : 6	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1 : 8	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1 : 10	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

A =  $\alpha$ -BaMnO<sub>3</sub> , B = Ba<sub>3</sub>(MnO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> , C = BaMn<sub>4</sub>O<sub>8</sub>

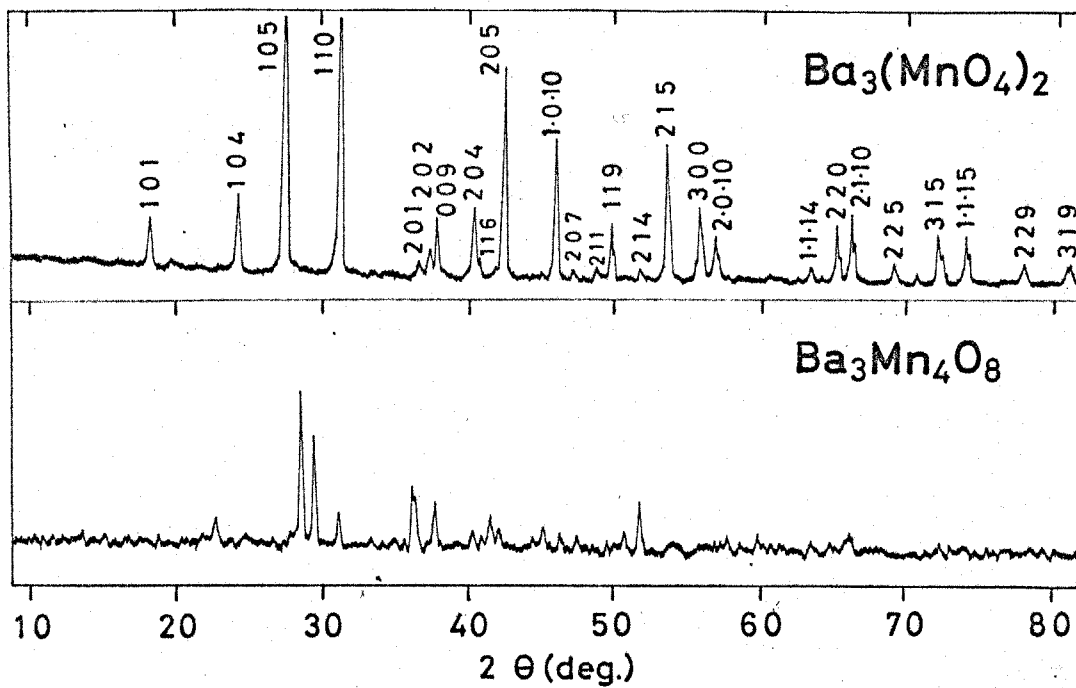


図6-7  $\text{Ba}_3(\text{MnO}_4)_2$ と $\text{Ba}_3\text{Mn}_4\text{O}_8$ のX線回折図形  
(Cu K $\alpha$ )

炭酸バリウムと炭酸マンガンの混合比の異なる14種類の反応体 ( $\text{BaCO}_3$  対  $\text{MnCO}_3$  の混合モル比: 10:1, 6:1, 3:1, 2:1, 3:2, 4:3, 1:1, 2:3, 1:2, 1:3, 1:4, 1:6, 1:8, 1:10) を空气中で  $700 \sim 1200^\circ\text{C}$  の1箇の種々の温度で10~30時間焼成した後急冷した試料についてのX線分析の結果を表6-2に示す。表から、バリウムとマンガンのモル比が3:2, 1:1および1:4の三種類の化合物が生成していることがわかる。またバリウムの多い側では3:2の化合物が  $1000^\circ\text{C}$  以上で昇分解すること、逆にマンガンの多い領域では  $1200^\circ\text{C}$  以上の温度で1:4の化合物は1:1の化合物と  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  とに分解することなどが明らかである。

### 6-2-1 $\text{Ba}_3(\text{MnO}_4)_2$

バリウムとマンガンのモル比が3:2の反応体を空气中で  $900^\circ\text{C}$  に加熱すると生成する化合物で、 $800^\circ\text{C}$  以下では生成しにくい。化学分析した結果ではこの化合物中のマンガンの酸化状態は  $\text{MnO}_{2.52}$  となり、含有マンガンのほとんど全部が5価におよんでいることがわかる。

この化合物の構造はすでに解析されており<sup>9)</sup>、大晶系の  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  と同形で  $a_0 = 5.695 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 21.48 \text{ \AA}$ , 空間群  $D_{3d}^5 (R\bar{3}m)$  であり、マンガンは  $\text{MnO}_4^{3-}$  イオンとして存在することがわかっている。 $\text{Ba}_3(\text{MnO}_4)_2$  のX線回折図形と回折数値とを図6-1および表6-3に、赤外吸収スペクトルを図6-2および表6-4に示す。これらの数値は従来報告されているものとよく一致している。

$\text{Ba}_3(\text{MnO}_4)_2$  は空气中では安定な緑色の化合物であるが、水に溶解して薄紫色の溶液となる。空气中では約  $950^\circ\text{C}$  で昇分解し、非酸化性雰囲気中では高温では低原子価の化合物に分解する。例えば、炭酸ガス中で  $860^\circ\text{C}$  に5時間加熱すると分解して  $\alpha\text{-BaMnO}_{3+\delta}$  と炭酸バリウムとなる。また、ヘリウム雰囲気中での示差熱分析曲線を図6-3に示す。図から  $\text{Ba}_3(\text{MnO}_4)_2$  の熱分解、酸素放出が  $730^\circ\text{C}$  付近から生起することがわかる。

### 6-2-2 $\text{BaMn}_4\text{O}_8$

$\text{Ba}:\text{Mn}$  (モル比) が1:4の反応体を空气中で  $900 \sim 1100^\circ\text{C}$  に加熱して

表 6-3  $Ba_3(MnO_4)_2$  の X 線回折数値

h k l	$2\theta^\circ$	d (Å)	$1/d^2_{obs}$	$1/d^2_{cal}$	$D \times 10^4^{**}$	I/I <sub>1</sub>
1 0 1	18.49	4.798	0.0434	0.0431	- 3	10
1 0 4	24.57	3.623	0.0762	0.0758	- 4	13
1 0 5	27.60	3.232	0.0957	0.0954	- 3	100
1 1 0	31.40	2.849	0.1232	0.1230	- 2	87
2 0 1	36.65	2.452	0.1663	0.1661	- 2	3
2 0 2	37.37	2.405	0.1729	0.1726	- 3	7
0 0 9	37.81	2.3774	0.1769	0.1763	- 6	9
1 0 8	38.26	2.3503	0.1810	0.1803	- 7	2
2 0 4	40.21	2.2408	0.1992	0.1988	- 4	11
1 1 6	40.49	2.2261	0.2018	0.2013	- 5	4
2 0 5	42.24	2.1378	0.2188	0.2183	- 5	42
1 0 10	46.19	1.9635	0.2594	0.2586	- 8	29
2 0 7	47.48	1.9133	0.2732	0.2706	-26	2
2 1 1	48.96	1.8587	0.2895	0.2891	- 4	2
1 1 9	49.90	1.8259	0.2999	0.2992	- 7	13
2 1 4	51.85	1.7618	0.3222	0.3217	- 5	2
2 1 5	53.51	1.7110	0.3416	0.3413	- 3	31
3 0 0	55.80	1.6461	0.3691	0.3688	- 3	14
2 0 10	56.85	1.6181	0.3819	0.3816	- 3	11
1 1 14	63.62	1.4612	0.4684	0.4676	- 8	3
2 2 0	65.40	1.4258	0.4919	0.4918	- 1	14
2 1 10	66.36	1.4075	0.5048	0.5045	- 3	13
2 2 5	69.38	1.3534	0.5459	0.5462	3	4
3 1 5	72.35	1.3050	0.5872	0.5872	0	11
2 0 10	72.81	1.2979	0.5936	0.5905	-31	1
1 1 15	74.18	1.2773	0.6129	0.6127	- 2	12
2 2 9	78.02	1.2236	0.6679	0.6681	3	4
3 1 9	80.88	1.1875	0.7091	0.7091	0	4
2 1 14	81.18	1.1838	0.7136	0.7135	- 1	4
3 1 10	83.67	1.1548	0.7499	0.7504	5	7
1 0 18	88.95	1.0995	0.8272	0.8281	9	1
4 0 9	89.30	1.0961	0.8323	0.8320	- 3	7
3 0 15	91.10	1.0790	0.8589	0.8586	- 3	11
4 0 10	92.01	1.0707	0.8723	0.8734	11	2
1 0 20	94.71	1.0472	0.9119	0.9116	3	2
3 1 14	97.91	1.0213	0.9587	0.9594	7	2
2 2 15	99.42	1.0099	0.9806	0.9815	9	3
1 1 20	100.39	1.0027	0.9947	0.9936	-11	3
2 0 20	103.22	0.98280	1.0353	1.0345	- 8	3
2 1 19	105.76	0.96604	1.0715	1.0726	11	3
4 1 10	106.17	0.96340	1.0774	1.0783	9	2
5 0 6	108.10	0.95150	1.1045	1.1029	-16	1
4 2 2	111.85	0.92990	1.1564	1.1562	- 2	3
5 0 9	115.08	0.91285	1.2000	1.2009	9	5
5 0 10	118.14	0.89794	1.2402	1.2422	20	1
3 1 19	124.28	0.87125	1.3173	1.3185	12	3
4 2 9	124.71	0.86950	1.3226	1.3238	12	5
5 1 6	126.87	0.86115	1.3484	1.3488	4	6
4 2 10	128.10	0.85626	1.3639	1.3652	-13	2
1 1 24	129.18	0.85275	1.3751	1.3766	15	3
1 0 15	131.50	0.84480	1.4011	1.4013	2	4
0 0 26	138.32	0.82417	1.4721	1.4713	- 8	2
6 0 2	139.71	0.82045	1.4855	1.4841	-14	6

六方晶系

$$a_0 = 5.7019 \pm 0.001 \text{ (Å)}$$

$$c_0 = 21.446 \pm 0.01 \text{ (Å)}$$

Cu K $\alpha$

$$(*D = \frac{1}{d^2_{cal}} - \frac{1}{d^2_{obs}})$$

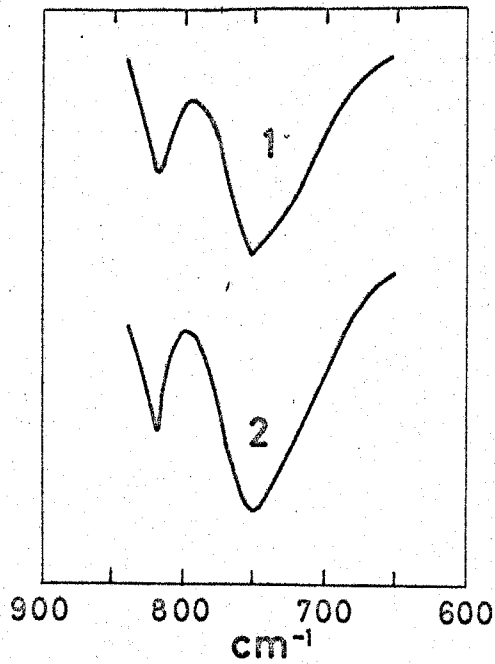


図6-2  $Ba_3(MnO_4)_2$  の赤外吸収スペクトル  
 1. 本実験  
 2. Gurechais<sup>11)</sup>

表6-4  $Ba_3(MnO_4)_2$  のIRスペクトル ( $cm^{-1}$ )

Gurechais <sup>11)</sup> (1965)	Baran <sup>12)</sup> (1968)	Author (1969)
828	821	819
758	757	753

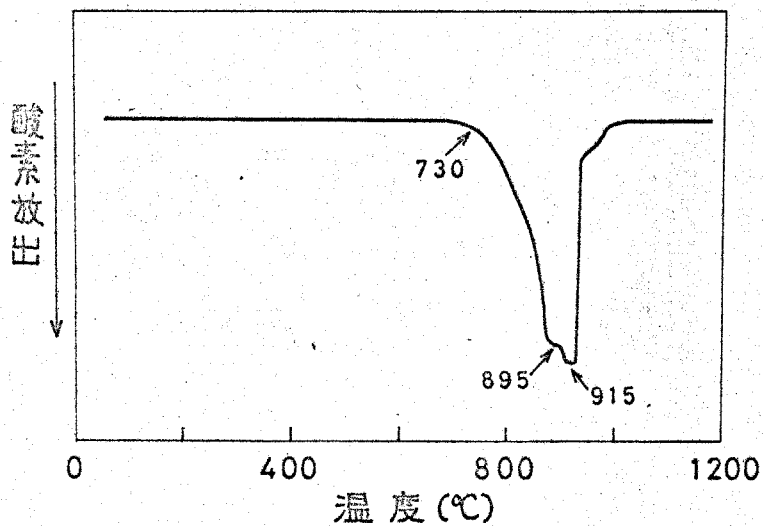


図6-3  $Ba_3(MnO_4)_2$  のDGA曲線  
 (ヘリウムだけの雰囲気中, 昇温速度:  $7^\circ C/min$ )

表6-5 BaMn<sub>4</sub>O<sub>8</sub>のX線回折数値

2θ°	d obs.(Å)	I/I <sub>1</sub>
22.75	3.91	18
28.59	3.12	100
29.41	3.035	72
31.02	2.880	22
36.10	2.485	45
37.61	2.389	32
40.20	2.242	11
40.85	2.207	9
41.50	2.171	22
42.10	2.145	14
45.1	2.008	14
46.30	1.959	9
47.40	1.917	9
50.60	1.802	11
51.63	1.769	36
59.70	1.547	16
66.10	1.412	18

Cu Kα

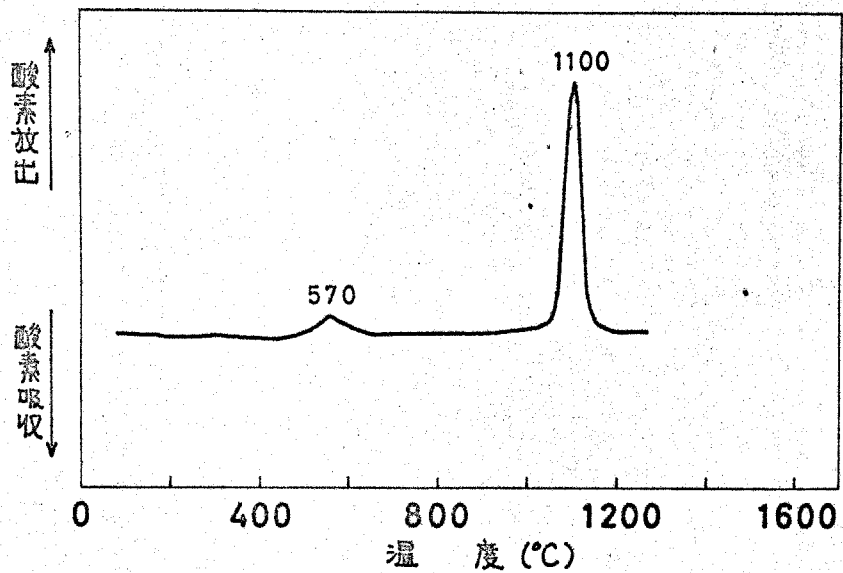


図6-4 BaMn<sub>4</sub>O<sub>8</sub>のDGA曲線  
(ヘリウム対酸素の比が10:1の雰囲気中, 昇温速度: 7°C/min)

得られる化合物で、1200°C以上に加熱すると1:1の化合物と $Mn_3O_4$ とに分解する。空气中で1000°Cに20時間焼成した試料について化学分析において測定したマンガン分析値は $MnO_{1.75}$ となり、 $BaMn_4O_8$ または $Ba[Mn_2^{3+}Mn_2^{4+}]O_8$ なる示性式であらわれる。 $BaMn_4O_8$ のX線回折図形とX線回折数値を図6-1と表6-5に示す。 $BaMn_4O_8$ の結晶構造については現在検討中である。ヘリウム対酸素の混合比が10対1の雰囲気中でのDGA曲線を図6-4に示す。 $BaMn_4O_8$ は1100°Cで大量の酸素を放出し、 $\alpha-BaMnO_{3.5}$ と $Mn_3O_4$ に分解する。

### 6-3 $BaMnO_3$ の結晶変態

前節では1200°Cまでの温度域でBa:Mn(モル比)が3:2, 1:1および1:4の組成の化合物が生成することを述べた。バリウムの多い領域では1000°C以上で $Ba_3(MnO_4)_2$ が融触し、逆にマンガンの多い領域では1200°C以上では $BaMn_4O_8$ が分解することを述べた。本節では $BaMnO_3$ の各変態について述べる。

#### 6-3-1 $\alpha-BaMnO_{3.5}$

この化合物は表6-1からわかるようにあらゆる組成の複酸化物に優先して生成する。この化合物についてはHardy<sup>12)</sup>らによってすでに報告されており、六方晶系に属する $BaNiO_3$ と同形の化合物であることが知られている。Ba:Mn(モル比)が1:1の反応体を空气中で1100°C, 20時間焼成して得られた黄褐色の $\alpha$ 相化合物のX線回折数値を図6-5, 表6-6および表6-7に示す。これらから筆者の試料のX線回折数値はGushee<sup>13)</sup>の値に近く、Hardyの値と比べると格子定数、特にC軸方向のものが大きいことがわかる。

またこの試料についての化学分析をおこなった結果、含有マンガンの一部は $Mn^{5+}$ イオンにおおきくあり、 $\alpha-BaMnO_{3.5}$ の組成で示される酸素過剰型の化合物であることがわかった。なお、現在までの実験で過剰酸素を全く含まない $\alpha$ 相化合物は得られていない。

表6-6に示したHardyの試料(ASTMカード 14-274)では $BaMnO_3$ (Low Temp.)と表示)は $BaMnO_4$ を空气中400°Cに加熱して分解し得たものであり、Gusheeの試料(ASTMカード 10-249 単にBarium Manganese Oxideと呼称)は炭酸バリウムと酸化マンガンの等モル混合物

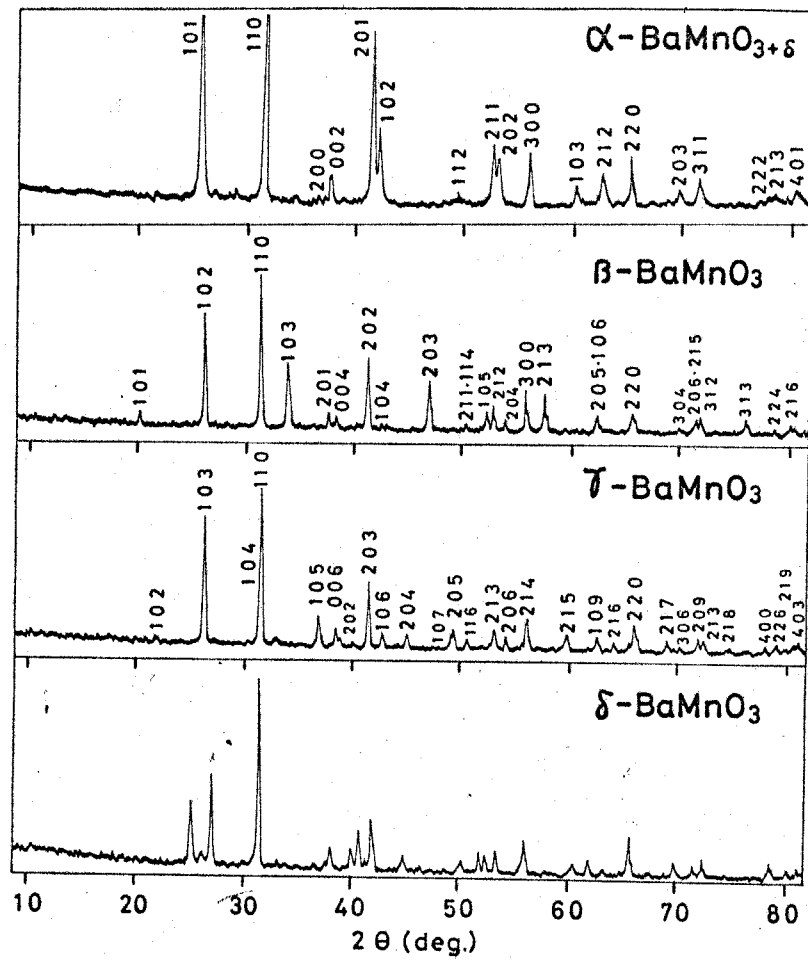


図6-5  $\text{BaMnO}_3$ 型複酸化物のX線回折図形(Cu K $\alpha$ )

表6-6 BaMnO<sub>3</sub>のX線回折数値

h k l	Hardy (1961) BaMnO <sub>3</sub> (L)		Gushee(1957) Barium Manganese Oxide	
	d (Å)	I/I <sub>1</sub>	d (Å)	I/I <sub>1</sub>
1 0 1	3.40	80	3.45	60
1 1 0	2.83	100	2.86	100
2 0 0	-----	---	-----	---
0 0 2	2.36	10	2.41	30
2 0 1	>2.18	90	2.20	100
1 0 2	-----	---	2.17	30
2 1 0	-----	---	1.84	20
1 1 2	1.808	20	-----	---
2 1 1	>1.731	40	1.73	80
2 0 2	-----	---	-----	---
3 0 0	1.639	20	1.64	80
1 0 3	-----	---	-----	---
3 0 1	-----	---	1.53	60
2 1 2	-----	---	1.48	50
2 2 0	1.418	20	1.43	60
3 0 2	1.325	20	-----	---
3 1 0	-----	---	1.35	20
2 0 3	-----	---	-----	---
3 1 1	>1.312	20	1.32	50
	a <sub>0</sub> = 5.672 Å		a <sub>0</sub> = 5.7 Å	
	c <sub>0</sub> = 4.71 Å		c <sub>0</sub> = 4.8 Å	
	c <sub>0</sub> /a <sub>0</sub> = 0.83		c <sub>0</sub> /a <sub>0</sub> = 0.843	

表6-7  $\alpha$ -BaMnO<sub>3</sub>のX線回折数値

h k l	2 $\theta$ °	d (Å)	1/d <sup>2</sup> obs.	1/d <sup>2</sup> cal.	D x10 <sup>4</sup> *1	I/I <sub>1</sub>
1 0 1	25.9	3.44	0.085	0.084	0	92
1 1 0	31.45	2.85	0.1235	0.1234	1	100
2 0 0	36.45	2.47	0.1646	0.1646	0	2
0 0 2	37.40	2.41	0.1729	0.1728	1	9
2 0 1	41.16	2.19	0.2079	0.2078	1	65
1 0 2	41.79	2.16	0.2140	0.2140	0	30
1 1 2	49.60	1.838	0.2962	0.2963	-1	3*2
2 1 1	52.66	1.736	0.3317	0.3312	5	20
2 0 2	53.17	1.721	0.3376	0.3374	2	17
3 0 0	55.92	1.643	0.3705	0.3703	2	12
1 0 3	60.70	1.524	0.4303	0.4301	2	4
2 1 2	63.08	1.473	0.4612	0.4609	3	11
2 2 0	65.53	1.423	0.4936	0.4938	-2	12
3 0 2	69.20	1.356	0.5435	0.5435	0	2
2 0 3	69.91	1.344	0.5533	0.5535	-2	4*2
3 1 1	71.67	1.316	0.5777	0.5781	-4	7
2 2 2	77.95	1.225	0.6669	0.6666	3	2
2 1 3	78.63	1.216	0.6766	0.6769	-3	2
4 0 1	80.35	1.194	0.7015	0.7016	-1	4
1 1 4	88.06	1.108	0.8148	0.8148	-5	3
3 2 1	88.74	1.102	0.8242	0.8250	-8	4
4 1 0	91.40	1.076	0.8632	0.8641	-9	5
3 3 0	108.40	0.956	1.1087	1.1110	-23	2
4 2 1	114.55	0.916	1.1929	1.1954	-15	3
5 1 1	124.26	0.871	1.3173	1.3188	-15	3
3 2 0	139.02	0.824	1.4716	1.4732	-16	2

Cu K $\alpha$

Hexagonal,  $a_0 = 5.692 \pm 0.002$  (Å)

$c_0 = 4.811 \pm 0.001$  (Å)

$c_0/a_0 = 0.8452 \pm 0.0005$

\*1  $D = 1/d^2_{obs.} - 1/d^2_{cal.}$

\*2 フォードのマークを示す。

を空气中で  $900^{\circ}\text{C}$  に加熱し得たものである。特に後者の Gushee の場合は化学分析をおこなっていないのでマンガンの原子価については不明である。

また Syono<sup>54)</sup> は炭酸バリウムと二酸化マンガンの等モル混合物を空气中で  $1350^{\circ}\text{C}$  に 20 時間以上加熱し、炉中で徐冷して Hardy の X 線回折数値と一致する物質が得られたと報告(彼らはこれを  $\text{BaMnO}_3$  (I) と呼称)しているが、筆者が直試した結果では後述する様にこの条件下では  $\alpha$  相の化合物は得られなるとかかった。

### 6-3-2 $\beta\text{-BaMnO}_3$

$\alpha\text{-BaMnO}_3$  を空气中で  $1570^{\circ}\text{C}$  以上の高温に加熱した後すばやく室温まで急冷するか、炭酸バリウムと炭酸マンガンの等モル混合物を炭酸ガスや窒素などの非酸化性の雰囲気中で  $1300^{\circ}\text{C}$  以上に加熱した後、同じ雰囲気中で急冷すると  $\beta$  相が得られる。この化合物の結晶構造については  $\beta$  Hardy<sup>5)</sup> (ASTM カード 14-228 では  $\text{BaMnO}_3$  (High Temp.) と表す) によって解析されており、六方晶系に属する化合物であることが知られている。また、Syono らは  $\text{BaMnO}_3$  (II) が  $90\text{kb}$ 、 $850\sim 1300^{\circ}\text{C}$  の高温高压下でこの相(彼らは  $\text{BaMnO}_3$  (III) と呼称)に転移することを報告している。

$\beta$  相化合物について測定した X 線回折図形と格子定数を図 6-5、表 6-8 および表 6-9 に示す。また上記の試料について化学分析した結果、この化合物がかなりの量の酸素欠損を生じており、 $\beta\text{-BaMnO}_{3-x}$  ( $x < 0.4$ ) なる示性式で表すのが妥当であることがわかった。さらにこの酸素欠損を含む  $\beta\text{-BaMnO}_{3-x}$  を空气中で  $500^{\circ}\text{C}$  に数時間加熱すると酸素欠損は完全に消滅することが明らかになった。この現象の詳細については 6-4 で述べる。なお、Hardy や Syono らは化学分析をおこなわずに酸素欠損に関する知見は筆者によって見出されたものである。

### 6-3-3 $\gamma\text{-BaMnO}_3$

$\alpha\text{-BaMnO}_3$  を空气中で  $1370\sim 1450^{\circ}\text{C}$  に加熱した後室温まで急冷すると得られる青黒色の化合物で、化学分析によるとほぼほとんど全部のマンガンが  $\text{Mn}^{4+}$  イオンにおおきくあり、 $\gamma\text{-BaMnO}_{2.98\sim 3.01}$  なる示性式で示される。酸素中で  $1500^{\circ}\text{C}$  に

表G-8  $\beta$ -BaMnO<sub>3</sub>のX線回折数値

h k l	Hardy <sup>a)</sup>		$\beta$ -BaMnO <sub>3</sub> <sup>b)</sup>		$\beta$ -BaMnO <sub>2.6</sub> <sup>c)</sup>	
	d (Å)	I/I <sub>1</sub>	d (Å)	I/I <sub>1</sub>	d (Å)	I/I <sub>1</sub>
1 0 1	4.31	10	4.31	10	4.36	10
1 0 2	3.367	80	3.350	70	3.395	70
1 1 0	2.826	100	2.817	100	2.847	100
1 0 3	2.621	50	2.600	40	2.635	40
2 0 1	2.367	20	2.358	20	2.382	10
0 0 4	2.339	10	2.304	10	2.339	10
2 0 2	2.166	60	2.158	60	2.179	40
1 0 4	2.125	10	2.082	10	2.113	10
2 0 3	1.927	30	1.909	40	1.933	30
2 1 1	> 1.814	20	1.807*	10	1.827*	10
1 1 4						
1 0 5	1.753	10	1.724	10	1.750	10
2 1 2	1.725	30	1.712	20	1.731	30
2 0 4	1.696	10	1.675	10	1.697	10
3 0 0	1.635	20	1.626	30	1.643	20
2 1 3	1.598	30	1.578	30	1.599	20
2 0 5	> 1.494	30	1.471*	10	1.490*	10
1 0 6						
2 1 4	1.455	10	1.440	10	1.457	3
2 2 0	1.418	30	1.408	20	1.423	20
3 0 4	1.3393	10	1.3294	10	1.3209	10
2 0 6	> 1.3179	20	1.3041	10	1.3177	10
2 1 5						
3 1 2	1.3068	20	1.3004	10	1.3122	10
3 1 3	1.2478	20	1.2382	10	1.2524	20
2 2 4	1.2128	10	1.2019	10	1.2158	10
2 1 6	1.1925	10	-	-	1.1960	10
4 0 2	1.1872	10	1.1783	10	1.1915	10
4 0 3	1.1427	10	1.1341	10	1.1462	10
3 1 5	> 1.0951	40	1.0910	10	1.0992	10
3 2 2						

a) 分析値については不明である。

b) 筆者が合成した化学的量論組成の $\beta$ -相。

c) 筆者が合成した $\beta$ -相のなかで最も酸素欠損性のもの。

\*: 回折線に分裂が認められるもの。

表6-9  $\beta$ -BaMnO<sub>3</sub>の格子定数

研究者	製法	化学分析	a <sub>0</sub> (Å)	c <sub>0</sub> (Å)	c <sub>0</sub> /a <sub>0</sub>
Hardy	BaCO <sub>3</sub> とMnCO <sub>3</sub> を1300°CPII中	—	5.669	9.375	1.654
Syono	α-BaMnO <sub>3</sub> を 90kb, 1200°C	—	5.645	9.264	1.641
筆者(Ⅰ)	α-BaMnO <sub>3</sub> を 空気で1600°C	β-BaMnO <sub>3</sub> 2.6	5.617	9.673	1.722
筆者(Ⅱ)	(Ⅰ)の試料を 800°Cで再加熱	β-BaMnO <sub>3</sub> 2.6	5.682	9.287	1.634

表6-11  $\delta$ -BaMnO<sub>3</sub>のX線回折数値

2θ°	d (Å)	I/I <sub>1</sub>
25.2	3.53	40
27.04	3.296	50
31.42	2.848	100
38.12	2.361	10
40.03	2.250	10
40.76	2.212	20
41.98	2.150	30
44.87	2.019	10
50.22	1.815	10
51.84	1.762	10
52.39	1.745	10
53.40	1.714	10
56.03	1.640	20
60.50	1.529	10
61.90	1.498	10
65.68	1.420	20
69.80	1.346	10
71.58	1.317	10
72.41	1.304	10
78.59	1.216	10

Cu Kα

表6-10 Y-BaMnO<sub>3</sub>のX線回折数値

h k l	2 θ°	d (Å)	1/d <sup>2</sup> <sub>obs.</sub>	1/d <sup>2</sup> <sub>cal.</sub>	D x10 <sup>4</sup> *	I/I <sub>1</sub>
1 0 2	22.18	4.007	0.0623	0.0622	1	5
1 0 3	26.40	3.376	0.0877	0.0876	1	81
1 0 4	31.33	2.855	0.1227	0.1232	- 5	37
1 1 0	31.63	2.828	0.1250	0.1256	- 6	100
1 0 5	36.99	2.429	0.1696	0.1690	6	16
2 0 1	37.29	2.410	0.1722	0.1725	- 3	3
0 0 6	38.61	2.330	0.1842	0.1831	11	20
2 0 2	38.95	2.310	0.1874	0.1878	- 4	4
2 0 3	41.64	2.167	0.2130	0.2132	- 2	52
1 0 6	42.93	2.105	0.2257	0.2249	8	7
2 0 4	45.16	2.006	0.2485	0.2488	- 3	10
1 0 7	49.20	1.850	0.2918	0.2911	7	7
2 0 5	49.41	1.843	0.2944	0.2946	- 2	13
1 1 6	50.71	1.799	0.3091	0.3087	4	7
2 1 3	53.29	1.718	0.3390	0.3388	2	17
2 0 6	54.27	1.689	0.3506	0.3505	1	8
?	55.77	1.647	0.3686	-----	----	2
2 1 4	56.17	1.636	0.3736	0.3744	- 8	8
3 0 1	56.80	1.619	0.3813	0.3819	- 6	15
0 0 9	59.17	1.560	0.4109	0.4119	-10	4
2 1 5	59.84	1.544	0.4194	0.4202	- 8	8
1 0 9	62.64	1.482	0.4554	0.4538	16	10
2 1 6	64.16	1.450	0.4755	0.4761	-11	6
2 2 0	66.00	1.414	0.5000	0.5024	-24	15
2 1 7	69.08	1.359	0.5418	0.5422	- 4	4
3 0 6	70.30	1.338	0.5587	0.5598	-11	2
2 0 9	71.85	1.313	0.5801	0.5794	7	9
2 1 3	72.37	1.305	0.5875	0.5900	25	9
2 1 8	74.55	1.272	0.6182	0.6185	- 3	1
4 0 0	78.10	1.223	0.6691	0.6700	- 9	4
2 2 6	79.11	1.210	0.6836	0.6854	-18	4
2 1 9	80.60	1.191	0.7051	0.7050	1	5
4 0 3	81.09	1.185	0.7123	0.7156	-23	5
?	81.97	1.174	0.7250	-----	----	3
3 1 6	82.15	1.172	0.7276	0.7273	3	5
3 1 7	86.52	1.124	0.7915	0.7934	-19	3
3 2 4	89.61	1.093	0.8369	0.8349	20	4
?	90.47	1.085	0.8496	-----	----	2
0 0 13	91.16	1.079	0.8597	0.8594	3	7
3 1 8	91.75	1.073	0.8686	0.8697	-11	2
4 1 0	92.14	1.070	0.8743	0.8734	9	10
4 0 7	95.19	1.043	0.9189	0.9189	0	2
3 1 9	97.60	1.024	0.9541	0.9561	-20	6
?	104.78	0.9723	1.0578	-----	----	3
3 2 8	106.28	0.9627	1.0790	1.0790	0	3
5 0 3	108.42	0.9496	1.0912	1.0923	-11	6
1 1 14	109.47	0.9439	1.1225	1.1223	2	4
4 1 8	115.38	0.9114	1.2040	1.2046	- 6	5
3 3 4	115.91	0.9086	1.2211	1.2117	- 6	4
2 2 12	117.68	0.9001	1.2343	1.2347	- 4	6
4 1 9	122.19	0.8799	1.2918	1.2910	8	3
3 3 6	124.01	0.8733	1.3142	1.3134	6	3
5 1 9	126.38	0.8630	1.3427	1.3435	- 8	3
3 3 8	136.46	0.8315	1.4465	1.4558	7	3
4 2 8	141.05	0.8190	1.4908	1.4908	0	6

CuKα, 六方晶系  
 $a_0 = 5.643 \pm 0.001$  (Å),  $c_0 = 14.02 \pm 0.01$  (Å)

\*  $D = \frac{1}{d_{obs}^2} - \frac{1}{d_{cal}^2}$

3時間加熱して得られた  $\gamma$ - $\text{BaMnO}_{3.00}$  についてのX線回折図形と回折数値を図6-5と表6-10に示す。 $\gamma$ - $\text{BaMnO}_3$  は六方晶系に属し高温型  $\text{BaTiO}_3$  と同じ結晶構造をもちその格子定数は  $a_0 = 5.643 \pm 0.001 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 14.02 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ,  $c_0/a_0 = 2.484 \pm 0.02$  である。 $\gamma$ - $\text{BaMnO}_3$  は従来知られていなかった化合物である。

### 6-3-4 $\delta$ - $\text{BaMnO}_3$

炭酸バリウムと二酸化マンガン ( $\text{MnO}_{1.97}$ ) の等モル混合物を空气中で  $1300 \sim 1350^\circ\text{C}$  に20時間以上加熱した後室温まで急冷して得られる黒色の化合物である。二酸化マンガンの代わりに炭酸マンガンを用いた場合にも同様の条件下で生成するが  $\alpha$  相が若干混入する。化学分析の結果では  $\delta$ - $\text{BaMnO}_{3.00}$  で、そのX線回折図形と回折数値とを図6-5と表6-11に示す。

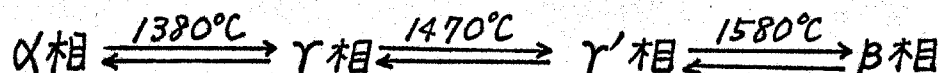
この化合物は生成温度域が非常に狭く、 $\delta$  相以外の不純物の混入が多く、その結晶構造については現在検討中であるが  $\text{Syono}$  の  $\text{BaMnO}_3(\text{II})$  に似たX線回折図形を示す。

## 6-4 $\text{BaMnO}_3$ の熱的挙動

### 6-4-1 $\alpha$ - $\text{BaMnO}_{3.75}$ の加熱変化

6-3-1 で述べた  $\alpha$ - $\text{BaMnO}_{3.75}$  のバリウム対酸素混合比が10対1の雰囲気中のDGA曲線を図6-6に、同じ試料について空气中で  $1200 \sim 1600^\circ\text{C}$  に加熱した後急冷した試料のX線分析と化学分析の結果を表6-12に示す。

図6-6では昇温時には  $1380^\circ\text{C}$ ,  $1470^\circ\text{C}$  および  $1580^\circ\text{C}$  に酸素の放出ピークが、降温時にはこれとほぼ対称的な酸素の吸収が起る。表6-12および図6-6の結果を総合すると3本の酸素放出(または吸収)ピークはそれぞれつぎの相変化に対応しているものであることがわかる。



なお、非常にわずかな量の酸素の放出後の  $\gamma'$  相は、 $\gamma$  相に若干の余分の回折線を含んだ回折図形を示すもので、少々の疑問があるのでこれについては

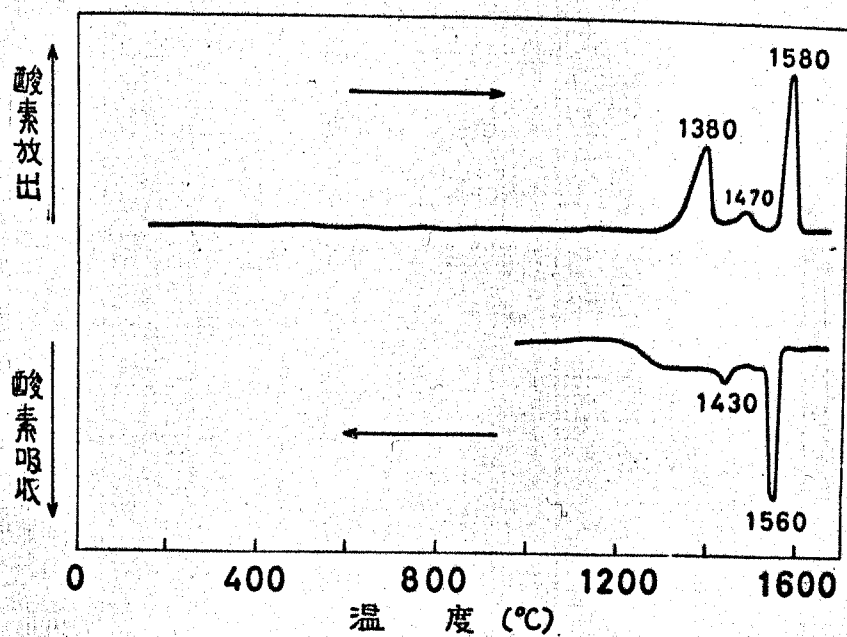


図6-6  $\alpha\text{-BaMnO}_{3+\delta}$  の DGA 曲線  
 (ヘリウム対酸素比が10:1の雰囲気中, 昇温速度:  $7^\circ\text{C}/\text{min}$ )

表6-13  $\alpha\text{-BaMnO}_{3+\delta}$  の加熱変化 (空气中)

加熱温度 ( $^\circ\text{C}$ )	生成物 (X線分析, 化学分析による)
1200	$\alpha\text{-BaMnO}_{3.12}$
1250	$\alpha\text{-BaMnO}_{3.10}$
1300	$\alpha\text{-BaMnO}_{3+\delta}$ < $\sigma\text{-BaMnO}_3$ (trace)
1400	$\gamma\text{-BaMnO}_3$
1500	$\gamma\text{-BaMnO}_3$ (unknown peaks が数本ある)
1570	$\beta\text{-BaMnO}_{2.80}$

現在検討中である。

### 6-4-2 $\beta$ -BaMnO<sub>3- $\delta$</sub> の熱的挙動

$\alpha$ -BaMnO<sub>3+ $\delta$</sub>  ( $\delta=0.12$ ) を窒素ガス中で1450°Cに20時間加熱して同じ雰囲気中で室温まで急冷して得た試料 ( $\beta$ -BaMnO<sub>2.66</sub>) の、ヘリウム対酸素の混合比が10対1の雰囲気中でのDTA曲線を図6-7に示す。また同じ試料を空气中で種々の温度に1時間ずつ加熱したのについてX線回折および化学分析で測定した結果を図6-8に示す。

両図から550°Cにおける酸素の吸収ピークは酸素欠損型 $\beta$ -BaMnO<sub>3- $\delta$</sub> の酸素欠損消滅に対応するものであり、1050°Cにおける酸素の吸収ピークは $\beta$ -BaMnO<sub>3</sub>から酸素過剰型の $\alpha$ -BaMnO<sub>3+ $\delta$</sub> への相転移に対応するものであることがわかる。1200°C以上でみられる一連の酸素の放出ピークは $\alpha$ -BaMnO<sub>3+ $\delta$</sub> のそれと全く同じである。

$\beta$ -BaMnO<sub>2.66</sub>の空气中でのTGAおよびDTA曲線を図6-9に示す。図の500°C付近で生ずる発熱と重量増加の状況はDTA曲線の酸素吸収ピークとよく対応していることがわかる。以上の結果をまとめるとつぎのようになる。



次に、 $\beta$ -BaMnO<sub>2.66</sub>を空气中で種々の温度に加熱して酸素欠損量を減少させた試料についてX線回折および化学分析において測定した酸素の欠損量 $\delta$ と格子定数との関係を図6-10に示す。図から、酸素欠損量の増加とともにa軸の長さはわずかに減少し、c軸の長さが著しく大きくなることがわかる。この結果を表6-7、表6-8と併せて検討すると、HardyやSyonoらの合成した $\beta$ 相が完全な化学量論組成のものでなく酸素欠損をかなり含んだ化合物であることを推測させる。

## 6-5 考察

本研究で得られた各化合物の構造、化合物相互の関係、およびそれぞれの反応過程の代表的進行条件を表6-13、図6-11および表6-14に示す。

ペロブスカイト類似の構造をもつABO<sub>3</sub>型化合物の高圧下での相転

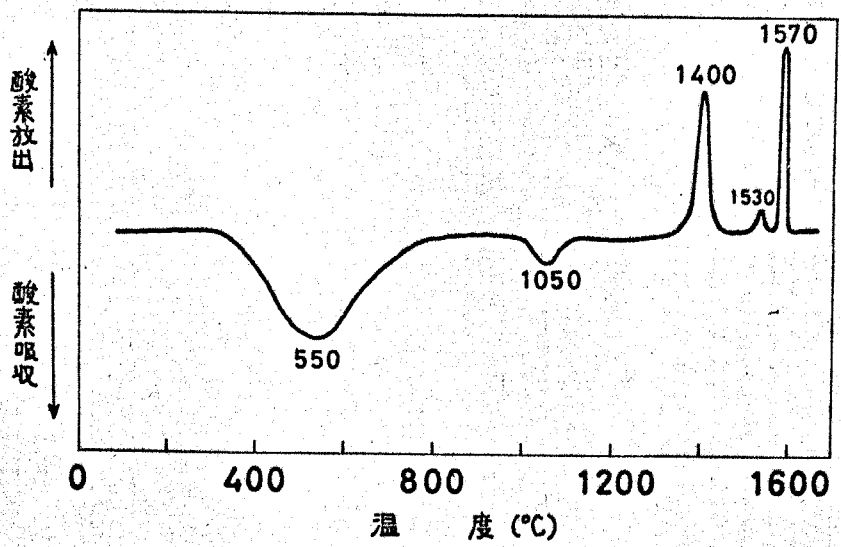


図6-7  $\beta$ -BaMnO<sub>3-5</sub>のDGA曲線  
(測定条件は図6-6に同じ)

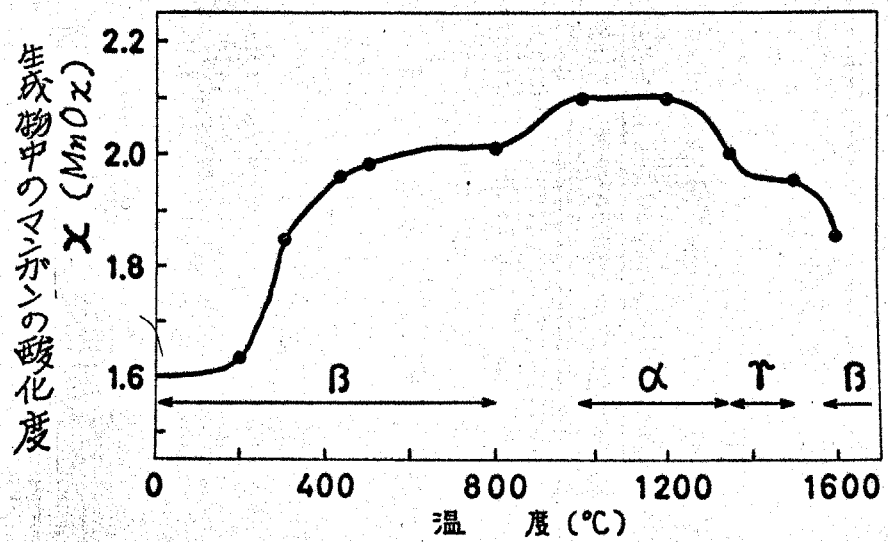


図6-8  $\beta$ -BaMnO<sub>3-5</sub>を種々の温度で加熱した際の  
生成物中のマンガン酸化の度合。  
(処理時間は各温度60分である)

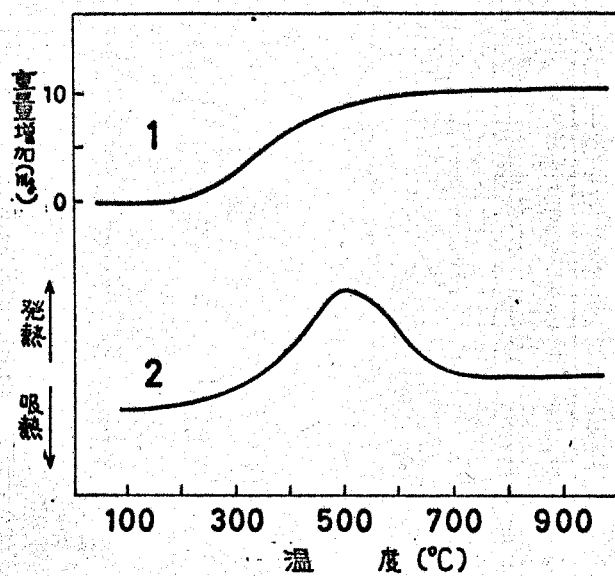


図6-9  $\beta$ -BaMnO<sub>3</sub>のDTAおよびTGA曲線  
(空气中, 昇温速度: 10°C/min, 試料採取量 mg)

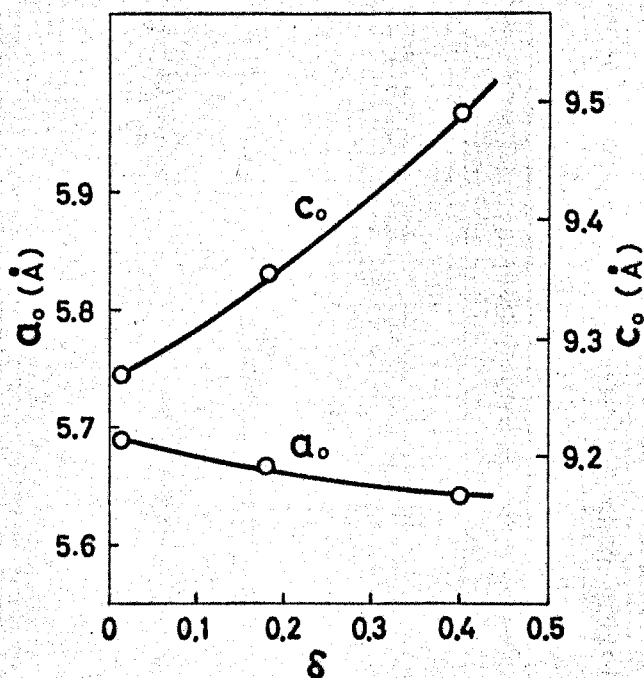


図6-10  $\beta$ -BaMnO<sub>3</sub>の酸素欠損量( $\delta$ )と格子定数の関係

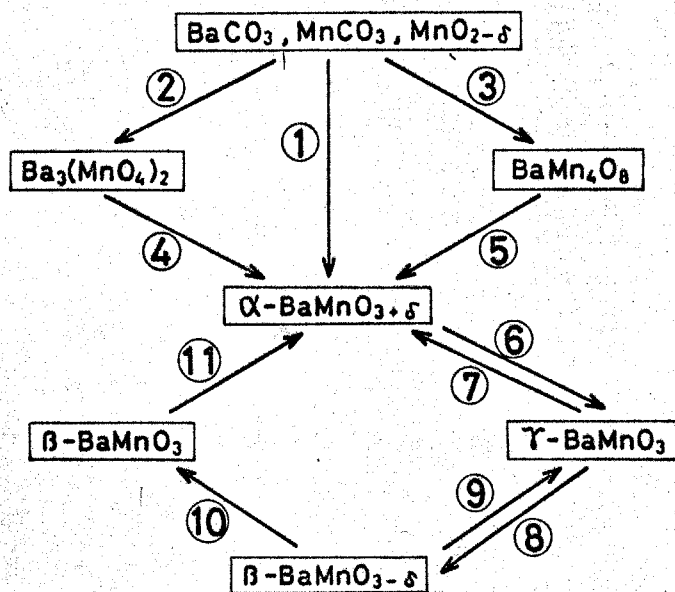


図 6-11 バリウム・マンガン化合物の相互関係  
(図中の数字の説明は表 6-14 参照)

表 6-13 バリウム・マンガン化合物の結晶構造

	結 晶 構 造			表示方法	表示方法
	周 期	晶 系	同形の化合物	Hardy	Syono
$Ba_3(MnO_4)_2$	—	六 方	$Ba_3(PO_4)_2$	-	-
$BaMn_4O_8$	?		?	-	-
$\alpha-BaMnO_{3+\delta}$ $\delta = 0.12$	2	六 方	$BaNiO_3$	L	I
$\beta-BaMnO_{3-\delta}$ $\delta = 0 - 0.4$	4	六 方	$\alpha-SrMnO_3$	H	III
$\gamma-BaMnO_3$	6	六 方	high- $BaTiO_3$	-	-
$\delta-BaMnO_3$	?		?	-	-

表6-14 バリウム・マンガン化合物の生成条件

図6-11 の番号	代表的な反応条件
1	Ba:Mn=1:1の反応体を空气中、1000°Cで10時間焼成する。
2	Ba:Mn=3:2の反応体を空气中、900°Cで12時間焼成する。
3	Ba:Mn=1:4の反応体を空气中、1000°Cで30時間焼成する。
4	炭酸カマ中900°Cに加熱する。BaCO <sub>3</sub> が副生する。
5	空气中1200°Cで10時間加熱後、急冷する。Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> が副生する。
6	空气中、1400°C、または酸素中1500°Cに5時間加熱後、急冷する。
7	空气中、1000~1200°Cに10時間加熱後、炉中放冷する。
8	空气中、1600°Cに5時間加熱後、室温まですばやく急冷する。
9	空气中、1500°Cに3時間保持した後、急冷する。
10	空气中、500°Cで5時間保持した後、徐冷する。
11	空气中、1200°Cで5時間加熱した後、冷去する。

移の状況を表6-15に示す。表で I, II, III の順に高圧相であることを表わしている。ところで筆者の常圧下での実験では Syono の中圧型化合物  $BaMnO_3$  (II) は得られなかった代りに表6-15から考へるとより高圧相である高圧型  $BaTiO_3$  と同型の  $\gamma$ - $BaMnO_3$  が得られ、しかも  $\alpha$  相から  $\gamma$  相を経て  $\beta$ - $BaMnO_{3-\delta}$  に転移するという事実が判明した。なお室温での格子定数から求めた各化合物の密度を表6-16に示すが、この値が  $\alpha$  相  $\rightarrow$   $\gamma$  相  $\rightarrow$   $\beta$  相の順に増加していることがわかる。もっともこの順序は転移温度や高圧下での順序と同じあるとは限らない。

### まとめ

- ①  $BaCO_3$  と  $MnCO_3$  との固相反応で最初に生成する化合物は  $\alpha$ - $BaMnO_{3+\delta}$  であり、 $1200^\circ\text{C}$  以下の温度で生成する化合物には  $Ba_3(MnO_4)_2$  および  $BaMn_4O_8$  (新化合物) が生成する。
- ②  $\alpha$ - $BaMnO_{3+\delta}$  を空气中で加熱すると  $\gamma$  相、 $\gamma'$  相 ( $\delta$  相) を経て酸素欠損をもつ  $\beta$ - $BaMnO_{3-\delta}$  になる。またこの変化は可逆的に生じている。
- ③  $\beta$ - $BaMnO_{3-\delta}$  は  $\alpha$  相を、窒素または炭酸ガス雰囲気中で加熱後同じ雰囲気中で急冷する際にも得られる。
- ④  $\beta$ - $BaMnO_{3-\delta}$  を空气中で加熱すると  $500^\circ\text{C}$  付近で酸素を吸収して、化学量論的組成の  $\beta$ - $BaMnO_3$  になる。

### 今後の研究課題

- ①  $BaMnO_{3\pm\delta}$  の各結晶変態について加熱変化と加圧変化との相関性を明らかにするため、高温 X 線回折計を用いて加熱状態における結晶構造を調べる。
- ②  $Ba:Mn$  のモル比が 1 より大きい領域で生成するマンガン 4 価の化合物  $Ba_3MnO_8$ ,  $Ba_2MnO_4$  などの結晶構造や生成の条件を種々の雰囲気下での高温 X 線回折やドライボックス中での化学分析などの手法を用いて研究する。

表6-15  $ABO_3$ 型ペロブスカイト類似構造化合物の高圧相転移(庄野)<sup>17)</sup>

モード 周期	Hexagonal				Cubic	文献
	ab 2枚	ababcbcac 9枚	abac 4枚	abcacb 6枚	abc 3枚	
BaMnO <sub>3</sub>	I	II	III			4)
SrMnO <sub>3</sub>			I	II		4)
SrIrO <sub>3</sub>				I	II	14)
BaRuO <sub>3</sub>		I	II	III		5)
SrRuO <sub>3</sub>					I	15)
BaTiO <sub>3</sub>				I	II	

ローマ数字は高圧に於て転移する相の順序を示す。

表6-16 バリウム・マンガン化合物の密度(g/cm<sup>3</sup>)<sup>a)</sup>

化合物	Ba <sub>2</sub> (MnO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	α-BaMnO <sub>3</sub>	β-BaMnO <sub>3</sub>	γ-BaMnO <sub>3</sub>
密度(g/cm <sup>3</sup> )	4.645	4.734	4.935	4.902

a) X線回折による格子定数の値から求めた。

## 第6章 文献

- 1) A. Hardy, Compt rend, 29, 2579 (1959)
- 2) F. Jellinek, J. Inorg. Nucl. Chem., 13, 329 (1960)
- 3) A. Hardy, Acta Cryst., 15, 179 (1962)
- 4) Y. syono, et al., J. Phys. Soc. Japan, 26, 993 (1969)
- 5) R. Scholder, Angew. Chem., 70, 583 (1958)
- 6) M. Mansman, Z. Anorg. Allg. Chem., 339, 52 (1965)
- 7) A. Hardy, Bull. Soc. Chim. France, 7, 1329 (1961)
- 8) U. Spitsberger, Acta. Cryst., 13, 197 (1960)
- 9) R. W. G. Wycoff (Ed.), "Crystal Structure, vol. 3"  
John Will and Sons, New York (1965) p. 170.
- 10) J. J. Lander, J. Am. Chem. Soc., 73, 5794 (1951)
- 11) J. Guerchais, et al., Compt rend., 261, 3628 (1965)
- 12) E. J. Baran, P. J. Aymonino, Spectrochim Acta, 24A, 291 (1968)
- 13) Gushee, et al., J. Am. Chem. Soc., 79, 5601 (1957)
- 14) J. M. Longo, J. A. Kafalas, Inorg. Chem., in press.
- 15) J. M. Longo, J. A. Kafalas, Mater. Res. Bull., 3, 692 (1968)
- 16) 水谷, 大隈, 北沢, 加藤, 工化誌投稿中, "マンガンの複酸化物に関する研究(III),  
ナトリウムとマンガンの複酸化物の生成".
- 17) 庄野, 物性, 10, 366 (1969)

## 第7章 アルカリ土類金属・マンガン複酸化物の総括

本章では上述の研究結果に基づいて、アルカリ土類金属とマンガンとの複酸化物の結晶構造やその安定性などについて総合的に検討する。

### 7-1 マンガン複酸化物の結晶構造

これらの系では、アルカリ土類金属元素は2価、マンガンは4価をとることが多く、 $ABO_3$ 型の複酸化物、特にペロブスカイト類似構造の化合物をつくるものが多い。構成元素のイオン半径を表7-1に示す。

$A^{2+}B^{4+}O_3$ 型化合物では許容係数(4-5 参照)  $r = (r_A + r_O) / \sqrt{r_B + r_O}$ の値が0.8~1.0の範囲ではペロブスカイト構造となり、 $r < 0.8$ の領域ではイルメナイト構造をとるといわれている。 $ABO_3$ 型の化合物( $A^{2+}$ : Ni, Co, Zn, Cd, Ca, Sr, Ba,  $B^{4+}$ : Mn, Ti, Sn, Zr, Ce)の結晶構造をイオン半径に基づいて整理した結果を図7-1に、また $AMnO_3$ 型化合物( $A$ : Mg, Ca, Sr, Ba)の結晶構造に基づいてまとめたものを表7-2に示す。マグネシウムでは表7-1からはイルメナイト構造の $MgMnO_3$ が生成しそうであるが実際には異なる構造のものも存在しない。カルシウム-マンガン系では立方晶ペロブスカイト構造のものが生成し、ストロンチウムとマンガンとの間には立方晶系と六方晶系の両方ができる。バリウムとマンガンとの間には六方晶系の4種類の変態( $BaMnO_3(II)$ は高圧下で生成する)が存在するが、立方晶系のものは存在しない。

つぎに酸素欠乏のある $AMnO_{3-\delta}$ 型化合物について調べてみると、表7-2で顕著な酸素欠損が認められる化合物は $CaMnO_{3-\delta}$ ,  $\beta$ - $SrMnO_{3-\delta}$  および  $\beta$ - $BaMnO_{3-\delta}$ で、しかもこれらは何れも一連の化合物の最高温相であることに注目する必要がある。多量の酸素欠損をもつことができる化合物は少々の組成変化程度では結晶構造が影響されることのない安定な化合物であることを示しており、逆にかなりの量の酸素欠損をもち得る結晶変態が一連の化合物の最高温安定相であるということができよう。

$ABO_3$ 型化合物に基づいて格子定数の測定値から求めた密度を、原子の積重ねの枚数(スタッキングのモード)  $n$  に対して表7-2に示す。図から高温相程密度が増大する傾向があることがわ

表 7-1 各元素のイオン半径と  $ABO_3$  型化合物の許容係数

$A^{2+}$	$r_A$ (Å)	$r_A+r_B$ (Å)	$B^{4+}$	$r_B$ (Å)	$r_B+r_o$ (Å)	許容係数 (t)
$Mg^{2+}$	0.70	2.06	$Mn^{4+}$	0.52	1.88	0.78
$Ca^{2+}$	1.03	2.39	"	"	"	0.91
$Sr^{2+}$	1.18	2.54	"	"	"	0.97
$Ba^{2+}$	1.38	2.74	"	"	"	1.04

表 7-2  $AMnO_3$  型化合物の結晶変態

晶系 同形の化合物 A <sup>2+</sup>	六方	六方	六方	六方	立方
	$BaNiO_3$	$BaRuO_3$	$BaTiO_3(H)$		$CaTiO_3$
	2	9	6	4	3
Mg					—
Ca					$CaMnO_{3-\delta}$
Sr			$\gamma-SrMnO_3$	$\alpha-SrMnO_3$	$\beta-SrMnO_{3-\delta}$
Ba	$\alpha-BaMnO_3$	$BaMnO_3(II)$	$\gamma-BaMnO_3$	$\beta-BaMnO_{3-\delta}$	—

表 7-3 過酸化物の解離圧

過酸化物	$MgO_2$	$CaO_2$	$SrO_2$	$BaO_2$
解離圧 (100°C) (atm)	$10^4(?)$	$5 \times 10^1$	$10^{-1}$	$10^{-13}$

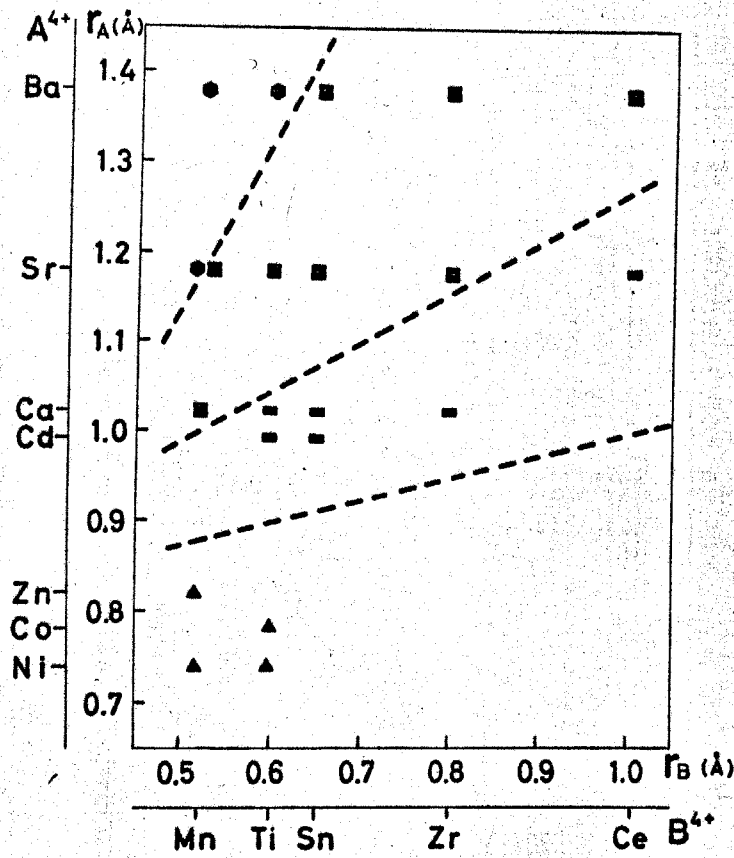


図7-1 ABO<sub>3</sub>型化合物の結晶構造

- ▲: 三方晶系
- : 正方晶系
- : 立方晶系
- ◆: 六方晶系

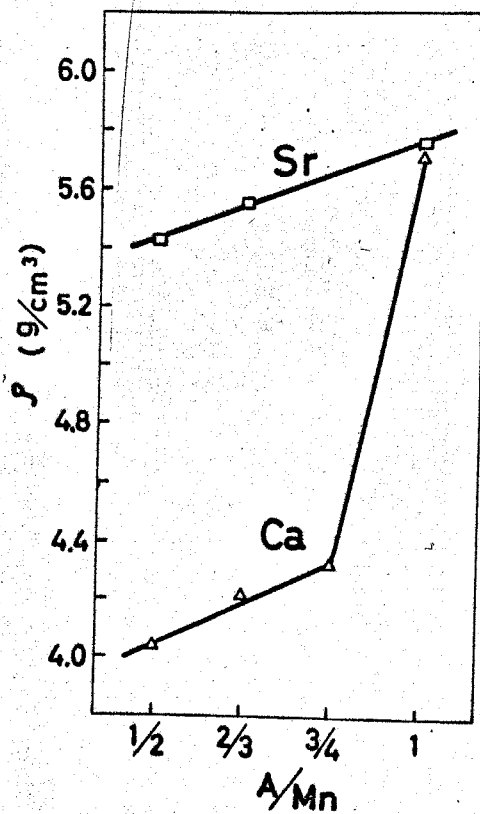


図7-3  $A_m(Mn)_{m-1}O_{3m-2}$ 型化合物の密度

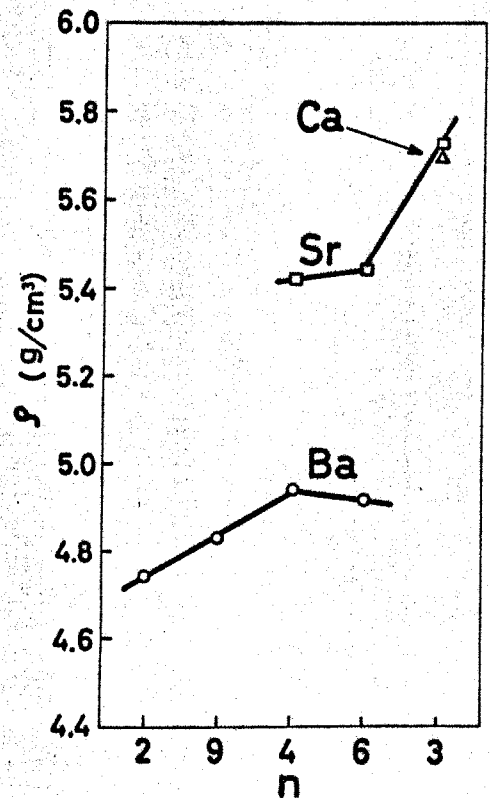


図7-2  $AMnO_3$ 型層状化合物の密度 (A=Ca, Sr, Ba)

かる。(ただし密度は室温における測定値であるから高温度における順序をそのままあらわしたものではありません)。

またカルシウム・ストロンチウムの場合には立方晶系ペロブスカイト構造の  $AMnO_3$  層の間に  $CaO$  (または  $SrO$ ) 層が挿入された構造をとる正方晶系に属する一連の化合物  $A_2MnO_4$ ,  $A_3Mn_2O_7$  および  $A_4Mn_3O_{10}$ , 一般式  $A_n(Mn)_{n-1}O_{3n-2}$  ( $n=2, 3, 4$ ) が生成する(4-5 参照)。これら化合物の密度と  $A/Mn$  比との関係を図 7-3 に示す。図で  $CaMnO_3$  の密度が一連の化合物に比べて異常に大きいことが認められる。

## 7-2 マンガン複酸化物の安定性

アルカリ土類金属とマンガンとの複酸化物中のマンガンの原子価についてまとめたものを図 7-4 に示す。図から、いずれの系でも安定な  $Mn^{4+}$  の複酸化物が存在すること、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムでは  $Mn^{3+}$  のものも生成し、バリウムでは  $Mn^{3+}$  の代わりに  $Mn^{5+}$  の安定な酸素酸塩ができることがわかる。またバリウムやストロンチウムではかなり不安定ではあるが、 $Mn^{5+}$ ,  $Mn^{6+}$ ,  $Mn^{7+}$  の化合物も存在し、反対にマグネシウムやカルシウムでは  $Mn^{2+}$  の固溶体が生成することなどがわかる。

つぎに、 $AMnO_3$  型複酸化物を各種雰囲気中で  $900^\circ C$  に 5 時間加熱した際の生成化合物中のマンガンの原子価を調べたものを図 7-5 に示す。還元性の強い雰囲気程一般に反応生成物中のマンガンの原子価が低く、カルシウムでは  $CaMnO_3$  は窒素ガス中で  $Ca_4Mn_3O_{10}$  と  $CaMn_2O_3$  とに分解し、水素混合雰囲気中では  $CaO-MnO$  固溶体となる。ストロンチウムでは  $\beta-SrMnO_3$  は  $H_2/N_2$  の比が 1 対 100 の雰囲気中では  $\beta-Sr_2MnO_4$  と  $MnO$  とに分解し、 $H_2/N_2$  の比が 1 対 10 の雰囲気中で加熱すると  $SrO$  と  $MnO$  とに分解する。バリウムはもっとも還元され難く、還元雰囲気中で加熱しても酸素欠損型の  $\beta-BaMnO_{3-x}$  構造が維持される。

図 7-4, 7-5 に示したような複酸化物の熱的安定性はアルカリ土類金属過酸化物の解離圧の値<sup>2)</sup> と相関関係があり、表 7-3 に示した解離圧の低い元素ほど高温で安定な化合物が生成し易

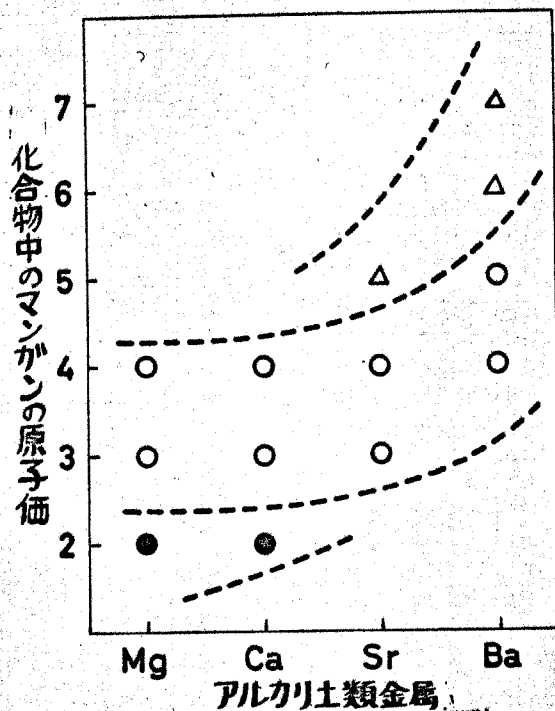


図7-4 アルカリ土類金属・マンガン化合物の安定性

- : 固溶体を生成するもの
- : 950°Cで安定な複酸化物が存在するもの
- △: 500°C以下で分解する化合物が存在するもの

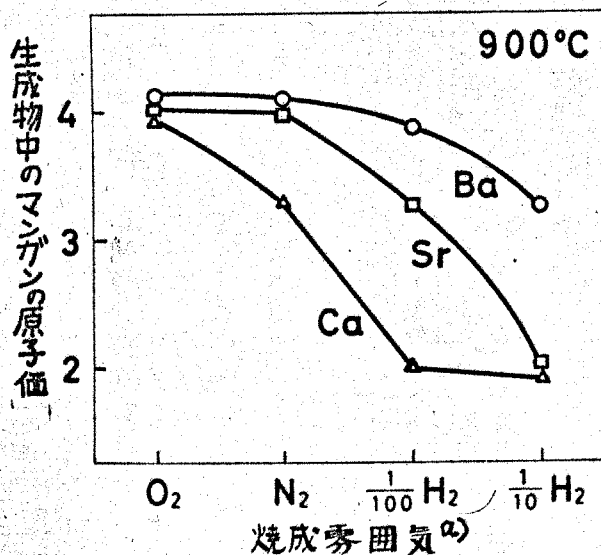


図7-5  $AMnO_3$ の雰囲気中での反応生成物

(焼成条件:  $\alpha$ - $BaMnO_3$ ,  $\alpha$ - $SrMnO_3$  および  $CaMnO_3$  を種々の雰囲気中で900°C, 8時間焼成した場合の生成物として測定したもの)

② 図中の分数は  $N_2$  中の  $H_2$  の割合を示す。

いとうこじがわかる。

## 第7章 文献

- 1) R. S. Roth, J. Res. Nat. Bur. Stand. (U. S. ),  
58, 75 (1957)
- 2) 桐山著, "構造無機化学" 共立出版 (1964) p.160

## 謝 辞

この研究には加藤誠軌助教授をはじめとして久保輝一郎教授（現在武蔵工業大学）、川久保正一郎教授、谷口雅男助教授等の方々の御指導を戴きました。

御侍洗征明博士（住友金属鉱山中央研究所）は色々な面で研究を援助して下さいました。また赤差ガス分析装置の試作には昭和44年度の旭硝子研究奨励金の補助を戴きました。

研究室の北沢章生氏、大隈信行氏、小松田宏哉氏にも全面的に協力して戴きました。

これらの諸氏に厚く感謝致します。