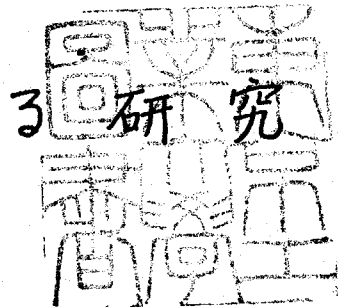


論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	タングステン酸アルカリに関する研究
Title(English)	
著者(和文)	岡田清
Author(English)	KIYOSHI OKADA
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学理工学研究科, 報告番号:甲第816号, 授与年月日:1976年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:岩井 津一
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: , Report number:甲第816号, Conferred date:1976/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

タングステニ酸アルカリ

に関する



指導教官 岩井津一教授

化学工学専攻

岡田 清

東京工業大学 388411

## 目 次

第 一 章	緒 言	1
第 二 章	タンゲステン酸アルカリ単結晶の 合成	5
	1. はじめに	
	2. 実験	
	3. 結果と考察	
第 三 章	$Li_2WO_4-WO_3$ 系化合物の結晶学的 研究	27
	1. はじめに	
	2. $Li_2W_2O_7$ の結晶構造	
	3. $Li_2W_4O_{13}$	
第 四 章	$Na_2WO_4-WO_3$ 系化合物の結晶学的 研究	43
	1. はじめに	
	2. $Na_2WO_4$ の結晶構造	
	3. $Na_2W_2O_7$ の結晶構造	
	4. $Na_2W_4O_{13}$	
第 五 章	$K_2WO_4-WO_3$ 系化合物の結晶学的 研究	65

1. はじめに
2.  $K_2W_2O_7$
3.  $K_2W_3O_{10}$  の結晶構造
4.  $K_2W_4O_{13}$
5.  $K_2W_6O_{19}$

## 第六章 $Rb_2WO_4 - WO_3$ 系化合物の結晶学的研究

89

1. はじめに
2.  $Rb_2W_2O_7$
3.  $Rb_2W_3O_{10}$
4.  $Rb_2W_6O_{19}$

## 第七章 関連化合物の結晶構造との比較

95

1. はじめに
2. モリブデン酸アルカリ
3. タングステングロニズ
4. タングステンおよびモリブデンの酸化物

## 第八章 2,3 の タングステン酸アルカリの加熱変化

113

1. はじめに
2.  $Na_2WO_4$  の相転移
3. 2,3 の タングステン酸アルカリの

## 熱膨脹

第九章	$\text{Na}_2\text{WO}_4$ 熔融体の構造	128
1.	はじめに	
2.	実験	
3.	結果と考察	
第十章	総括	141
	文献	145
	付録	152
	謝辞	156

# 第一章 緒言

タングステン酸アルカリ ( $A_2W_nO_{3n+1}$ ; A: アルカリ金属) に関する研究は *Hoermann* (1929) に始まり、以来今日までに多くの研究がなされている。しかし、その多くは相平衡に関する研究に限られている。これは一つには、タングステン酸アルカリが従来もっぱら融点が高い化合物の単結晶合成のための融剤として使用されて来たという歴史に起因していると考えられる。たとえば、 $Na_2WO_4$  はシリカの鉍化剤として古くから知られている。また、最近のガラスの研究で、タングステン酸アルカリ系においてもガラスの形成が知られるようになった。そして、他の系のガラスに比べその熱膨脹係数が非常に大きなガラス (*The British Patent* (1956)) が知られるようになり、このような観点から、また、相平衡の研究がなされた。 (*Sakka* (1970); *Gelsing, Stein & Stevels* (1966))

その後、タングステン酸アルカリ系の相平衡に関する研究は *Chang* と *Sachdev* (1975) により再検討され、一応の結着をみたようである。一方、タングステン酸アルカリの結晶学的な研究は今日に至るまで数少ない。これに対して、タングステンおよびモリブデンの高級酸化物 ( $M_nO_{3n-2}$ ; M: W, Mo) に関しては、*Magnéli* らの一連の研究があり、モリブデン酸アルカリ ( $A_2Mo_nO_{3n+1}$ ; A: アルカリ金属) に関しては *Gatehouse* らの一連の研究がある。その結果、多くのモリブデンのポリ酸イオンの結晶構造が解明された。

現在までに報告されているタングステン酸アルカリとモリブデン酸アルカリの結晶構造や結晶学的データを表1, 2にそれぞれ示す。モリブデン酸アルカリのポリ酸イオンの構造の移行は以下に示すようである。  $n=1$  では、モリブデンは単独の4配位である。  $n=2$  では、4配位と6配位が存在し、これらのモリブデン配位多面体は頂点共有をなし鎖

状構造を形成する。 $n=3$ では、モリブデンの配位は5配位と6配位になり、これらの配位多面体は稜共有をなし鎖状構造を形成する。 $n=4$ では、モリブデンはすべて6配位となり、稜共有をなし鎖状構造を形成する。(  $Li_2Mo_4O_{13}$  では三次元網目構造になる。 )つまり、モリブデンの組成比が増加するに従って、モリブデンの配位は4→5→6配位へと移行している。また、ほとんどの場合に鎖状構造をとる。

これに対して、タングステン酸アルカリでは、 $Na_2W_2O_7$  (Lindquist (1950)) と  $K_2W_4O_{13}$  (Seaborg (1967a)) の報告があるだけである。

$K_2W_4O_{13}$  (Seaborg (1967a)) の構造は  $K_2Mo_4O_{13}$  (Graham & Leverett (1971)) のそれと非常に異なっており、タングステンとモリブデンのポリ酸イオンの構造の違いが予想される。

本研究の第一の目的は、タングステン酸アルカリ系に存在する多くのポリ酸イオンの結晶構造を解析することにある。この知見は、タングステンやモリブデンのポリ酸イオンの結晶化学に関するだけでなく、近年盛んになって来た酸化物電子材料(特にタングステンブロンズ型構造をとる PKN, KLN, BNN や KLTN 系化合物)の研究にも多くの知見を供与しうると思われる。

最近、井川(1971)は各種の珪酸塩鉱物の熱膨脹を測定し、その構造との関連性を論じている。本研究では、タングステン酸アルカリの熱膨脹の測定を行ない、その構造との関連性を検討した。このデータは熱膨脹の大きなガラスが存在する原因を解明するのにも重要な知見を与えると思われる。

融体のX線動径分布解析法による研究は Zarzycki (1962) による炭酸アルカリや硫酸アルカリの解析、古川と大野(1973; 1975)によるアルカリハライドや硝酸アルカリの解析があり、最近注目されている溶

融塩増殖炉や熔融塩電解に対して基礎的な知見を与える。本研究では、タングステン酸アルカリの融体の構造の解析を行なった。このタングステン酸アルカリの融体構造の知見は内田(1972)の提唱しているタングステンの高温二相抽出分離法に重要な基礎的なデータを供与すると考えられる。

Table 1 Crystallographic data for  $A_2W_nO_{3n+1}$

	Li	Na	K	Rb
$A_2WO_4$ (1:1)	$ZrTi_2O_7$ 型 ( $WO_4$ ) H-R $\bar{3}$ a=19.361 c=9.602 Zachariasen et al. (1961)	$ZrC_2F_{14}$ 型 ( $WO_4$ ) C-Fd $\bar{3}m$ a=9.130 Sedukhov et al. (1965)	$K_2WO_4$ 型 ( $WO_4$ ) H-C2/m a=12.99 b=6.05 c=9.80 B=15.76 Korfan et al. (1969)	$K_2WO_4$ 型 ( $WO_4$ ) H-C2/m a=12.99 b=6.05 c=9.80 B=15.76 Kozlo et al. (1970)
$A_2W_2O_7$ (1:2)	Ti-PT a=8.261 b=9.035 c=8.049 d=85.37 B=102.15 V=102.39 Pietroniro (1975)	isomorphous with $K_2Mo_2O_7$ Lindqvist (1950)		
$A_2W_3O_{10}$ (1:3)			H- a=10.87 b=3.86 c=11.90 B=109 Zachariasen et al. (1967)	
$A_2W_4O_{13}$ (1:4)		Ti- a=8.891 b=7.162 c=8.970 d=70.05 B=100.11 V=91.34 Bauerband (1968)	$WO_4$ corner-shared chain H-C2/c a=15.500 c=3.8902 Salberg (1967)	
$A_2W_5O_{16}$ (1:5)				
$A_2W_6O_{19}$ (1:6)				

Table 2 Crystallographic data for  $A_2Mo_nO_{3n+1}$

	Li	Na	K	Rb
$A_2Mo_4O_{13}$ (1:1)	$ZrTi_2O_7$ 型 ( $MoO_4$ ) H-R $\bar{3}$ a=19.358 c=7.588 Zachariasen (1926)	$ZrC_2F_{14}$ 型 ( $MoO_4$ ) C-Fd $\bar{3}m$ a=9.108 Lindqvist (1950)	$K_2MoO_4$ 型 ( $MoO_4$ ) H-C2/m a=12.348 b=4.091 c=7.538 B=15.74 Gutlousova et al. (1969)	$K_2MoO_4$ 型 ( $MoO_4$ ) H-C2/m a=12.31 b=4.233 c=7.862 B=15.64 Kozlo et al. (1970)
$A_2Mo_2O_7$ (1:2)	2:5 Ti-PT a=8.080 b=8.870 c=8.702 d=88.77 B=102.28 V=88.86 Gutlousova (1972)	$MoO_4$ , $MoO_4$ corner-shared chain O-Cmc a=8.164 b=8.917 c=8.713 Salberg (1967)	Ti-PT a=8.51 b=9.24 c=8.95 d=70.0412 V=82.5 Maganill et al. (1991)	
$A_2Mo_3O_{10}$ (1:3)		2:10 $MoO_4$ zigzag chain Ti-PT a=8.885 b=8.012 c=12.153 d=109.8 B=100.11 V=108.40 Gutlousova et al. (1978)	H-C2/c a=10.902 b=7.914 c=8.865 B=78.83 Gutlousova et al. (1968)	isomorphous with $K_2Mo_3O_{10}$ H-C2/c a=11.17 b=8.12 c=9.23 B=79 Gutlousova et al. (1968)
$A_2Mo_4O_{13}$ (1:4)	$MoO_4$ infinite three-dim Ti-PT a=8.578 b=8.870 c=8.225 d=89.24 B=102.04 V=95.75 Gutlousova et al. (1972)		$MoO_4$ edge-shared chain Ti-PT a=8.972 b=8.352 c=10.979 d=109.4 B=102.7 V=109.8 Gutlousova et al. (1971)	isomorphous with $K_2Mo_4O_{13}$ Ti-PT a=8.24 b=8.61 c=11.19 d=108.7 B=102.7 V=109.7 Gutlousova et al. (1971)
$A_2Mo_6O_{19}$ (1:6)				
$A_2Mo_8O_{25}$ (1:8)				

## 第二章 タングステン酸アルカリ単結晶の合成

### 1. はじめに

単結晶の合成には各種の方法があるが、本研究では、融液から合成する方法と固相から合成する方法を用いた。その結果、融液から合成する方法により、 $Li_2W_2O_7$ 、 $Na_2W_2O_7$ 、 $Na_2W_4O_{13}$ 、 $K_2W_3O_{10}$ 、 $Rb_2W_3O_{10}$ と $Rb_2W_6O_{19}$ の単結晶の合成に成功した。また、固相から合成する方法により、 $Na_2W_4O_{13}$ 、 $K_2W_4O_{13}$ と $K_2W_6O_{19}$ の単結晶の合成に成功した。

### 2. 実験

出発原料として、 $Li_2CO_3$  (特級; 関東化学 K.K.)、 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  (特級; 和光純薬工業 K.K.; *Li Tungsten Co.*)、 $K_2CO_3$  (特級; 和光純薬工業 K.K.)、 $Rb_2CO_3$  (和光純薬工業 K.K.)、 $WO_3$  (和光純薬工業 K.K.) と  $H_2WO_4$  (特級; 小宗化学薬品 K.K.) を用いた。まず、出発原料を目的のモル比に混合し、 $400 \sim 500^\circ C$  で一昼夜焼成した。この焼成物を白金バスケットに入れ、所定の温度 ( $700 \sim 950^\circ C$ ) に加熱した。その後、約  $10^\circ C$  ~ 数  $10^\circ C/h$  の冷却速度で徐冷し、単結晶を合成した。固相から合成する場合、所定の温度に3日から3週間保持し、単結晶を合成した。これらの実験には内径約  $80\text{mm}$ 、高さが約  $180\text{mm}$  の大きさで、縦型で、抵抗加熱型 (カンタ線) の電気炉を使用した。

### 3. 結果と考察

実験をした試料の温度と組成比を図1(a)~4(a)の状態図上に黒丸印で示した。また、合成条件とその合成結果を表1~4に示した。更に、

各化合物の単結晶の顕微鏡写真を図5~13に示した。

$\text{Li}_2\text{WO}_4-\text{WO}_3$ 系、 $\text{Na}_2\text{WO}_4-\text{WO}_3$ 系化合物の単結晶の合成には Hoermann (1929)、 $\text{K}_2\text{WO}_4-\text{WO}_3$ 系の場合には Gelsing, Stein と Stavels (1965)、 $\text{Rb}_2\text{WO}_4-\text{WO}_3$ 系の場合には Spitayn と Kuleshov (1950)の報告している状態図を参考にした。図1(b)~4(b)には、最近、Chang と Sachdev (1975)により報告された状態図を示した。

$\text{Li}_2\text{WO}_4-\text{WO}_3$ 系において、Hoermann (1929)、Sakka (1968) や Chang ら (1975) は  $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$  と  $\text{Li}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$  の存在を報告している。これに対し、Gloeikler, Jeannot と Gleitzer (1974) は  $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$  と  $\text{Li}_2\text{W}_5\text{O}_{16}$  の存在を報告している。本研究では、 $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$  の存在は確認できたが、もう一つの化合物が  $\text{Li}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$  であるか、 $\text{Li}_2\text{W}_5\text{O}_{16}$  であるかは決定できなかった。 $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$  では、表1と図5に示したように、良好な単結晶を合成することができた。この単結晶は無色、透明で、柱状の形態を示し、c軸方向によく成長している。 $\text{Li}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$  (本研究ではこの組成と仮定した。)では、融液から合成する方法からは単結晶を合成することはできなかった。固相から合成する方法では、数10 $\mu$ 程度の微結晶が得られた。(図6)  $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$  と  $\text{Li}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$  の DTA曲線を図14にそれぞれ示した。図14において、融解による吸熱ピーク (758 $^{\circ}\text{C}$ ) のあとに小さな吸熱ピークが観測されることから、 $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$  は分解反応物であると考えられる。(大坪 (1974)) この結果は Chang ら (1975) の報告とよく一致している。 $\text{Li}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$  では、775 $^{\circ}\text{C}$  に分解溶融によると考えられる吸熱ピークが観測された。(図14)  $\text{Li}_2\text{WO}_4-\text{WO}_3$ 系化合物に対していままでに報告されている熱分析のデータを表5に示した。

$\text{Na}_2\text{WO}_4-\text{WO}_3$ 系の状態図は Hoermann (1929)、Caillet (1967) と Chang ら (1975) により研究されている。Hoermann (1929) と Caillet (1967)

は  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  と  $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$  の存在を報告しており、Sakka (1968) と Chang (1975) は  $\text{Na}_2\text{W}_6\text{O}_{19}$  の存在をも報告している。本研究では、Hoermann (1929) のデータを参考にしたので、 $\text{Na}_2\text{W}_6\text{O}_{19}$  の確認は行なわなかった。 $\text{Na}_2\text{WO}_4$  では、無色、透明で、(111)面によく成長した板状の単結晶が合成された。図15にDTA曲線を示したが、 $590^\circ\text{C}$ に相転移による(第八章参照)吸熱ピークが、 $698^\circ\text{C}$ に融解による吸熱ピークが観測され、Hoermann (1929) の報告とよく一致している。 $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  では、無色、透明で、 $a$ 軸方向に成長した柱状の単結晶が合成された。(図7) DTA曲線では、 $740^\circ\text{C}$ に融解による吸熱ピークが観測され、Hoermann (1929) の結果とよく一致する。 $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$  では、無色、透明で、 $c$ 面によく成長した板状の単結晶が合成された。(図8) このDTA曲線では、 $820^\circ\text{C}$ に融解によると考えられる吸熱ピークが観測された。この分解溶融温度はHoermann (1929) や Caillet (1967) の報告より少し高いが、Chang (1975) の報告とはよく一致している。 $\text{Na}_2\text{WO}_4-\text{WO}_3$  系化合物に対していままで報告されている熱分析のデータを表6に示した。

$\text{K}_2\text{WO}_4-\text{WO}_3$  系状態図には非常に多くの研究報告がある。

Hoermann (1929) は  $\text{K}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$  と  $\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$  の存在を報告している。Gelsing (1965) は  $\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 、 $\text{K}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$  と  $\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$  の存在を、また、Caillet (1967)、Sakka (1968) や Chang (1975) は  $\text{K}_2\text{W}_6\text{O}_{19}$  の存在をも報告しており、これは本研究の結果とよく一致している。 $\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_7$  では、単結晶を合成することはできなかった。図16にDTA曲線を示したが、分解溶融温度( $640^\circ\text{C}$ )はGelsing (1965) や Caillet (1967) の結果とよく一致している。 $\text{K}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$  では、無色、透明で、 $b$ 軸に成長した針状の単結晶が合成された。(図9) 図16にこのDTA曲線を示したが、 $720^\circ\text{C}$ に分解溶融による吸熱ピークが観測され、Gelsing (1965) や Caillet (1967) の報告とはよく一致して

いる。(Chang<sup>5</sup>(1975)では842°C)  $K_2W_4O_{13}$ では、ごくうすい青緑色、透明で、C軸方向によく成長した針状(断面は六角形)の単結晶が合成された。(図10)この場合、750°Cでは $K_2W_4O_{13}$ が合成されたが、800°Cでは $K_2W_3O_{10}$ と $K_2W_6O_{19}$ が合成され、状態図の結果と異なる。図16にDTA曲線を示したが、 $K_2W_4O_{13}$ では845°Cと960°Cに吸熱ピークが観測され、750~800°Cには変化が認められなかった。しかし、結晶合成の結果からは750~800°Cにおいて、 $3K_2W_4O_{13} \rightarrow 2K_2W_3O_{10} + K_2W_6O_{19}$ の反応が予想され、 $K_2WO_4-WO_3$ 系の状態図にはいまなお検討すべき点が残されているようである。 $K_2W_6O_{19}$ では、うすい黄色、透明で、C軸方向によく成長した針状の単結晶が合成された。(図11)  $K_2WO_4-WO_3$ 系の化合物について、いままでに報告されている熱分析のデータを表7に示した。

$Rb_2WO_4-WO_3$ 系の状態図はSpitayn<sup>5</sup>(1950)とChang<sup>5</sup>(1975)により報告されている。 $Rb_2W_2O_7$ では、単結晶を合成することはできなかった。 $Rb_2W_3O_{10}$ では、無色、透明で、ブロック状の単結晶が合成された。(図12) 図17にDTA曲線を示したが、860°Cに融解による吸熱ピークが観測され、その後、910°Cに小さな吸熱ピークが観測されることから分解溶融をすると考えられる。これはChang<sup>5</sup>(1975)の結果とよい一致を示す。 $Rb_2W_6O_{19}$ では、黄緑色、透明で、C軸方向に成長した針状の単結晶が合成された。(図13)  $Rb_2WO_4-WO_3$ 系の化合物について、いままでに報告されている熱分析のデータを表8に示した。

$\text{Li}_2\text{O}-\text{WO}_3$

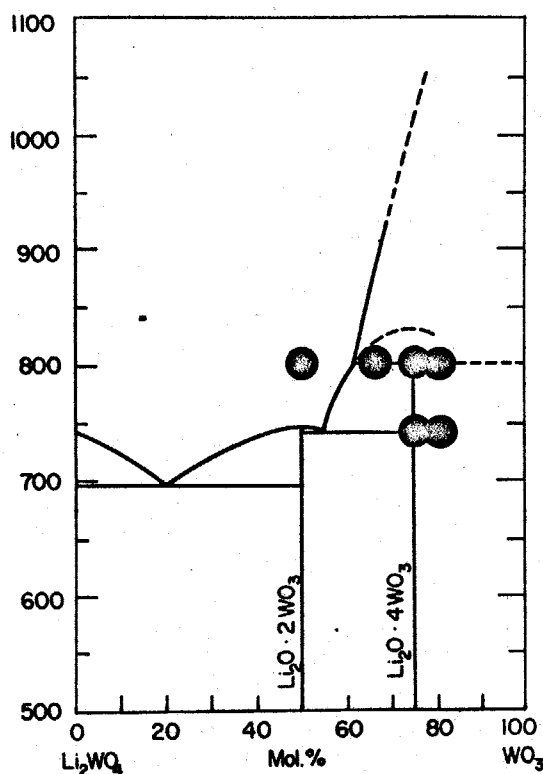


Fig. 1(a) System  $\text{Li}_2\text{WO}_4-\text{WO}_3$  (Hoermann (1929))

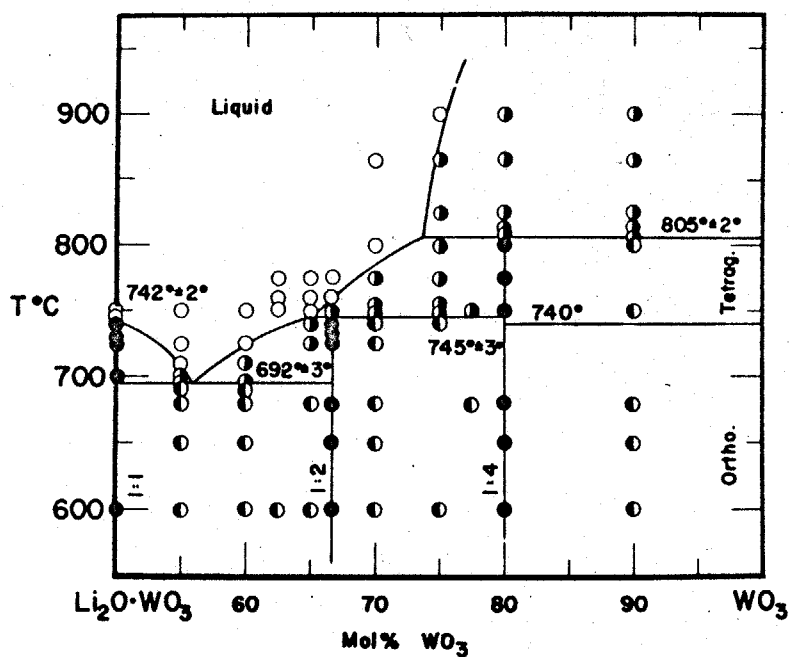


Fig. 1(b) System  $\text{Li}_2\text{WO}_4-\text{WO}_3$  (Chang & Sachdev (1975))

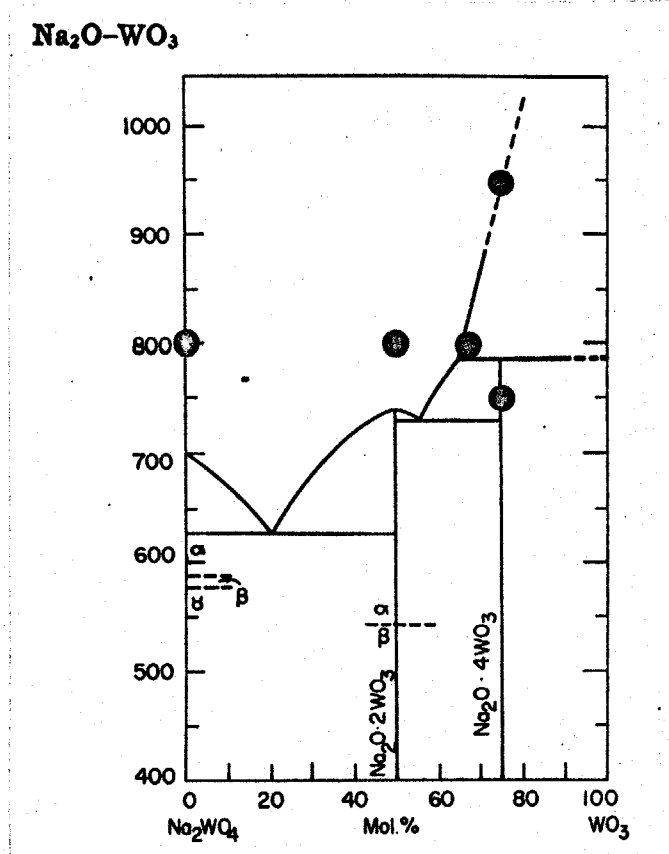


Fig. 2(a) System Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-WO<sub>3</sub> (Hoermann (1929))

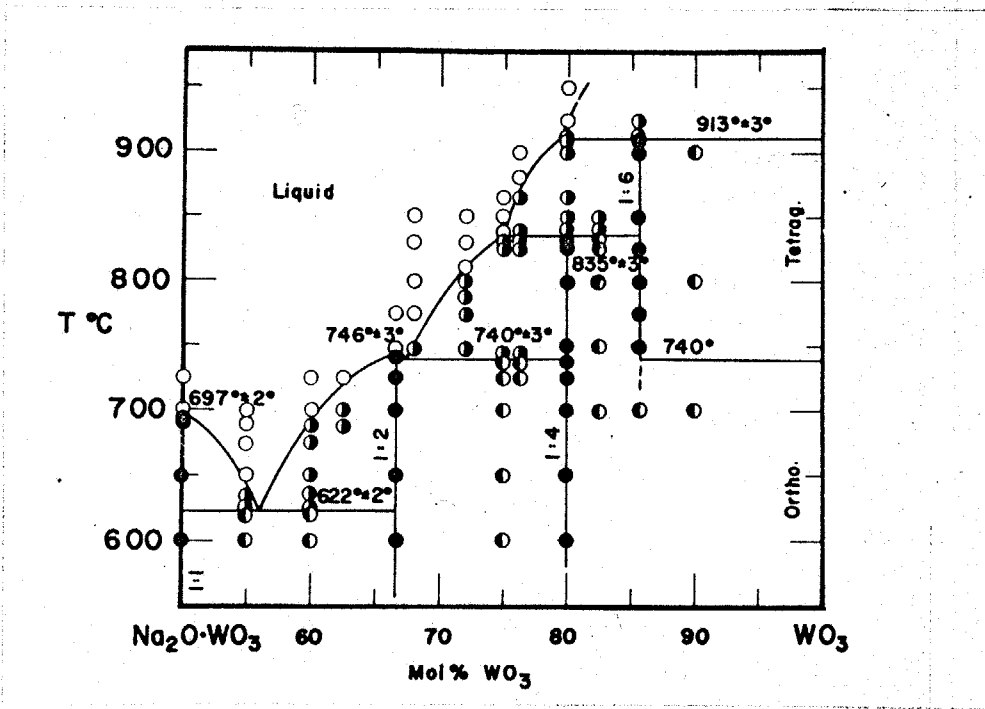


Fig. 2(b) System Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-WO<sub>3</sub> (Chang et al. (1975))

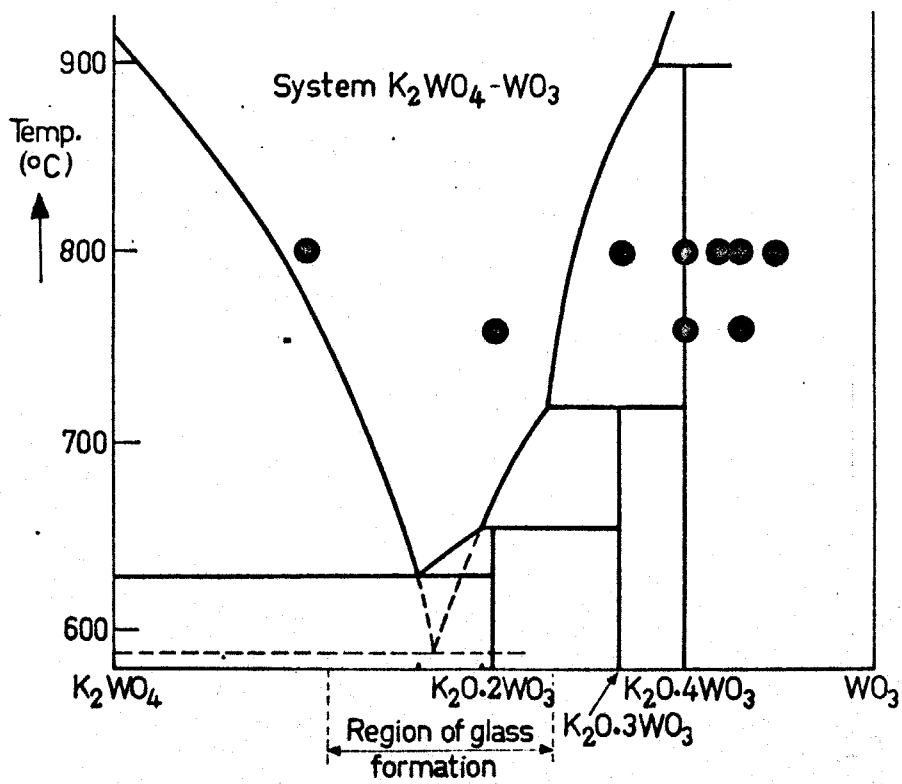


Fig. 3(a) System  $K_2WO_4-WO_3$  (Gelsing, Stein & Stevels(1965))

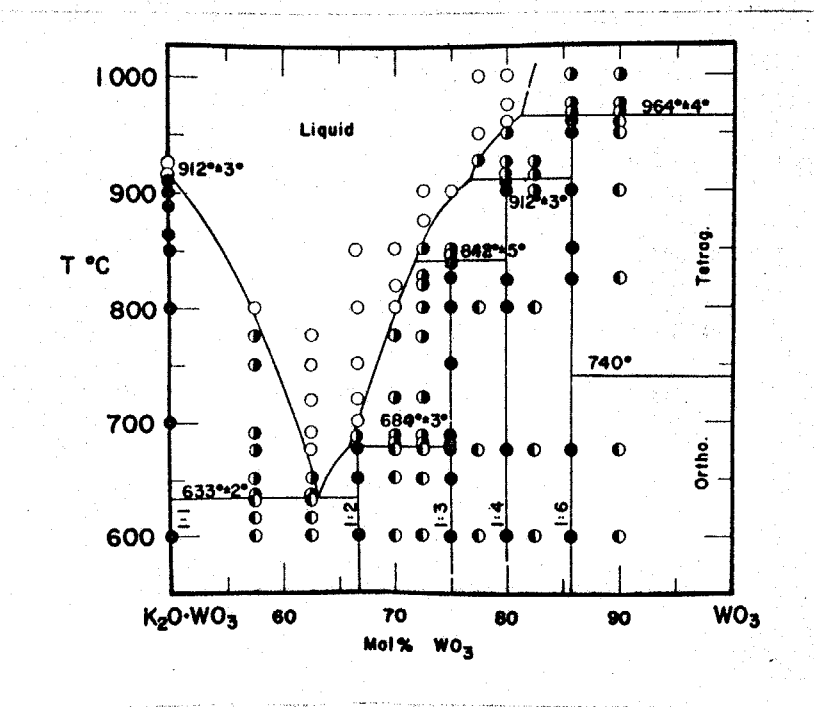
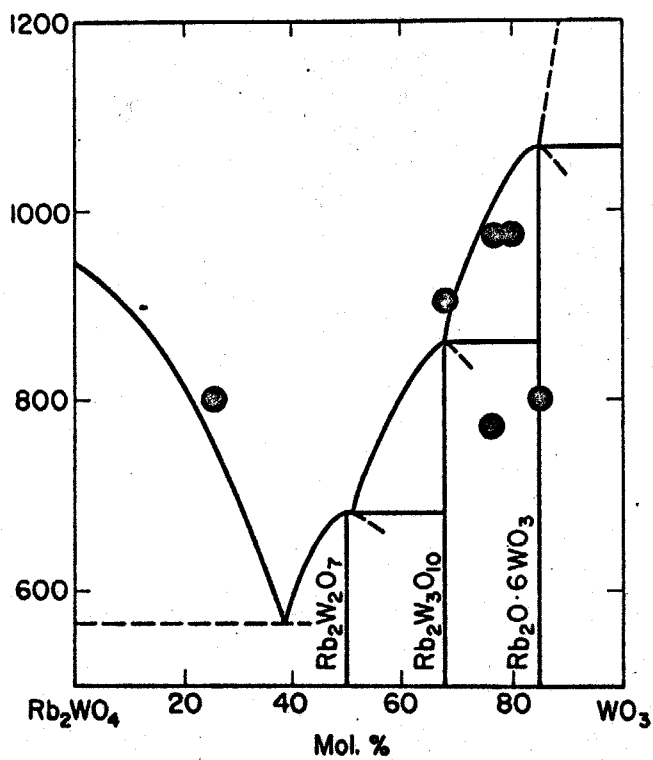
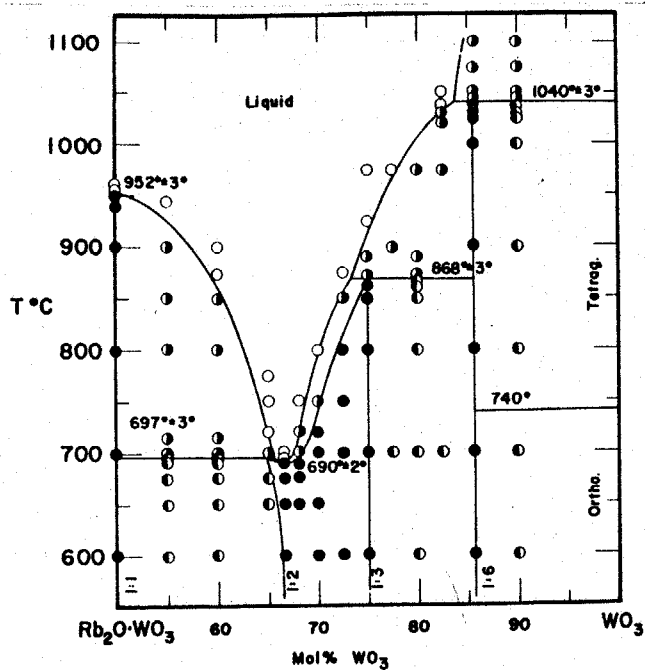


Fig. 3(b) System  $K_2WO_4-WO_3$  (Chang et al.(1975))

Rb<sub>2</sub>O-WO<sub>3</sub>Fig. 4(a) System Rb<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-WO<sub>3</sub> (Spitsyn & Kuleshov(1950))Fig. 4(b) System Rb<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-WO<sub>3</sub> (Chang et al.(1975))

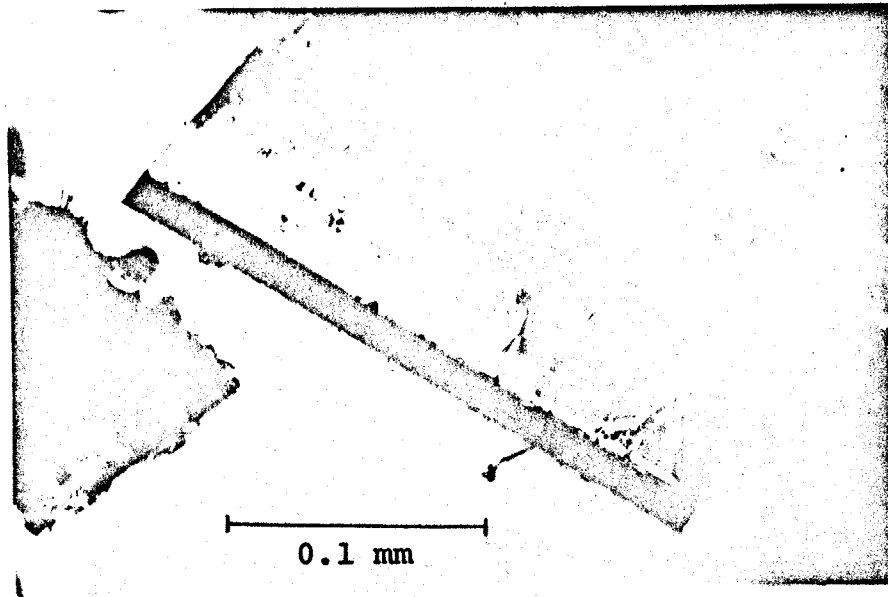


Fig. 5 Single crystals of  $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$  (x200)

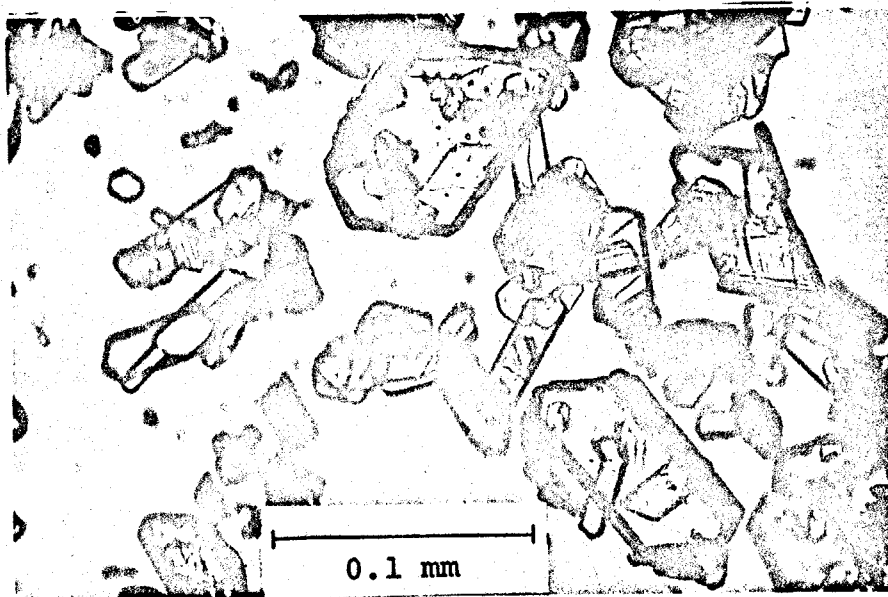


Fig. 6 Single crystals of  $\text{Li}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$  (x200)

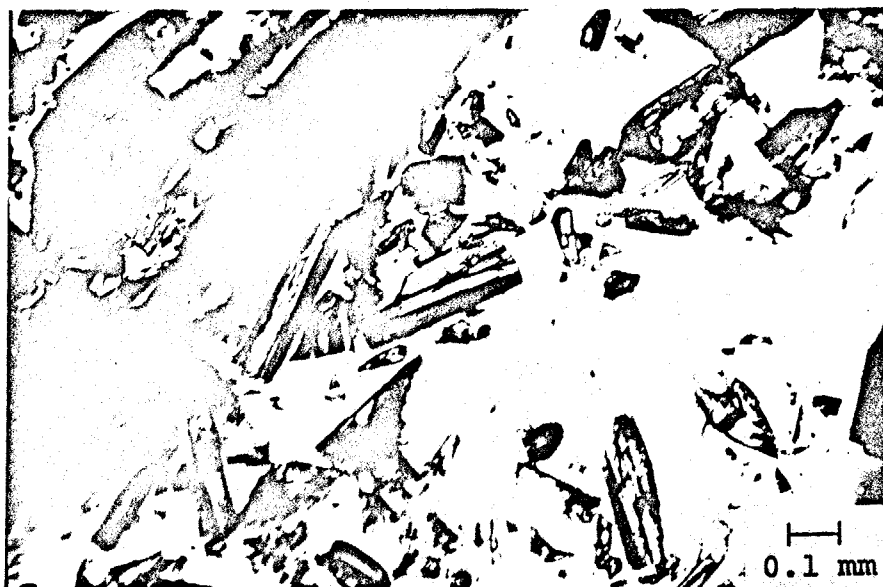


Fig. 7 Single crystals of  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  (x40)

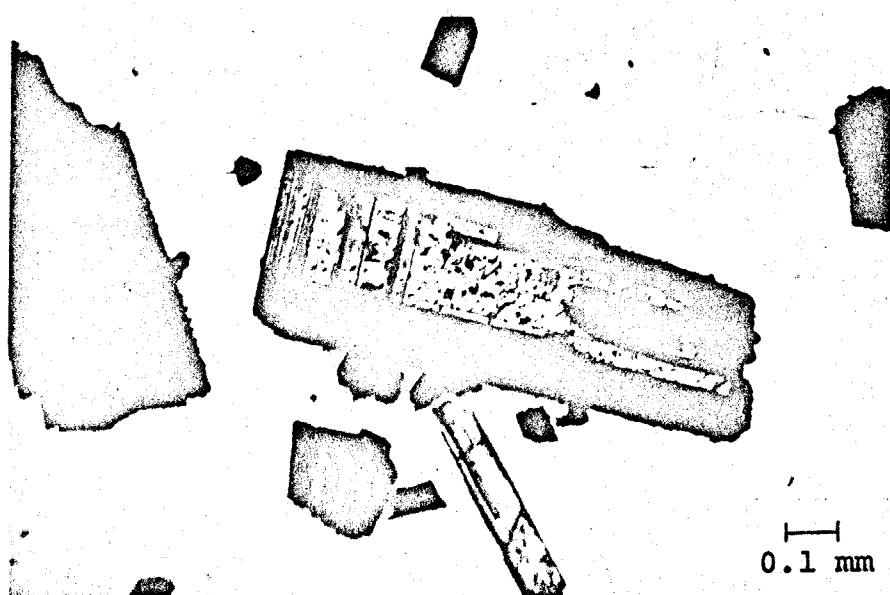


Fig. 8 Single crystals of  $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$  (x40)

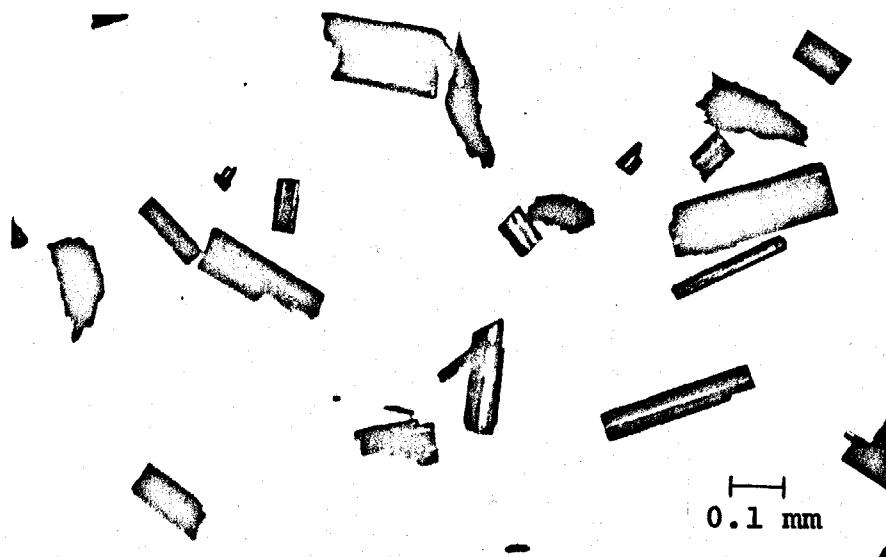


Fig. 9 Single crystals of  $K_2W_3O_{10}$  (x40)

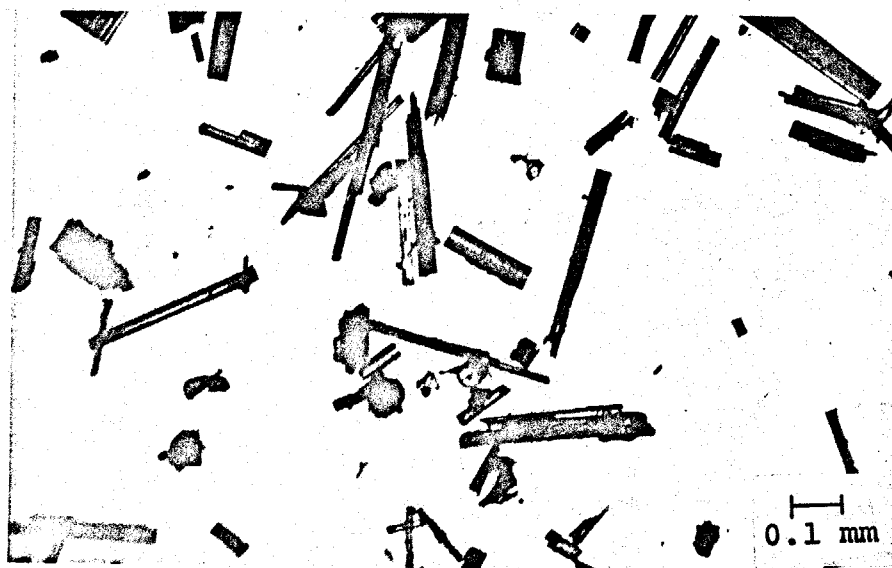


Fig. 10 Single crystals of  $K_2W_4O_{13}$  (x40)

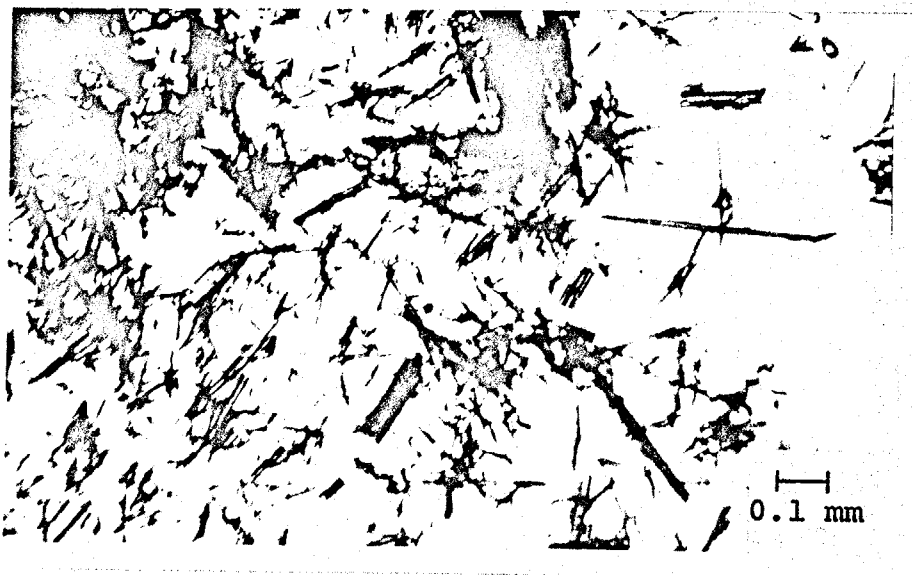


Fig. 11 Single crystals of  $K_2W_6O_{19}$  (x40)

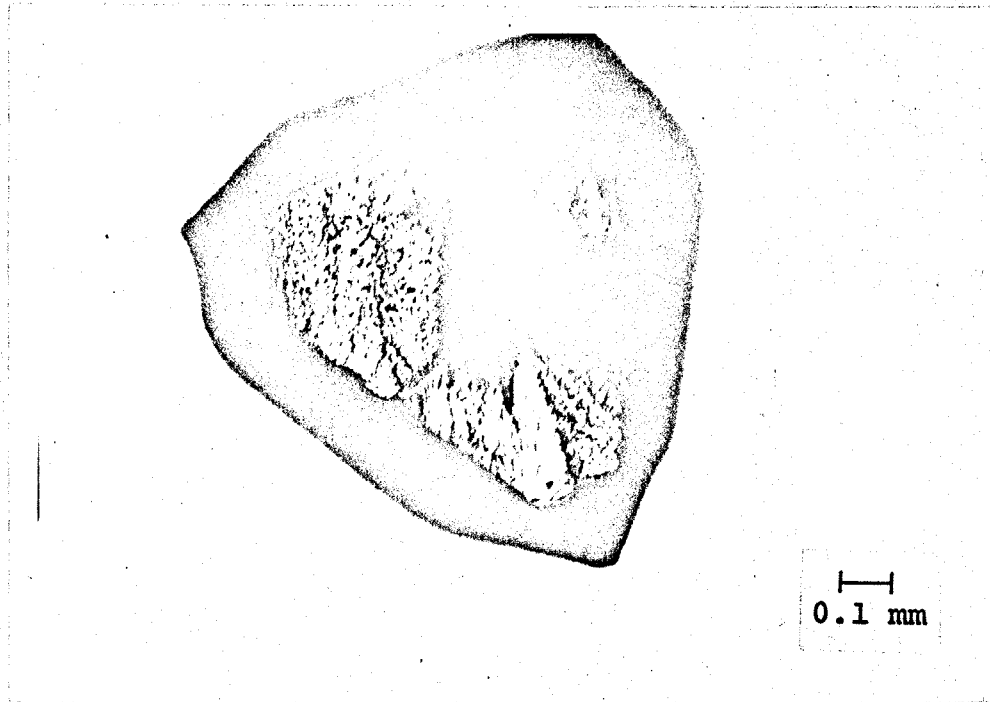


Fig. 12 Single crystals of  $\text{Rb}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$  (x40)

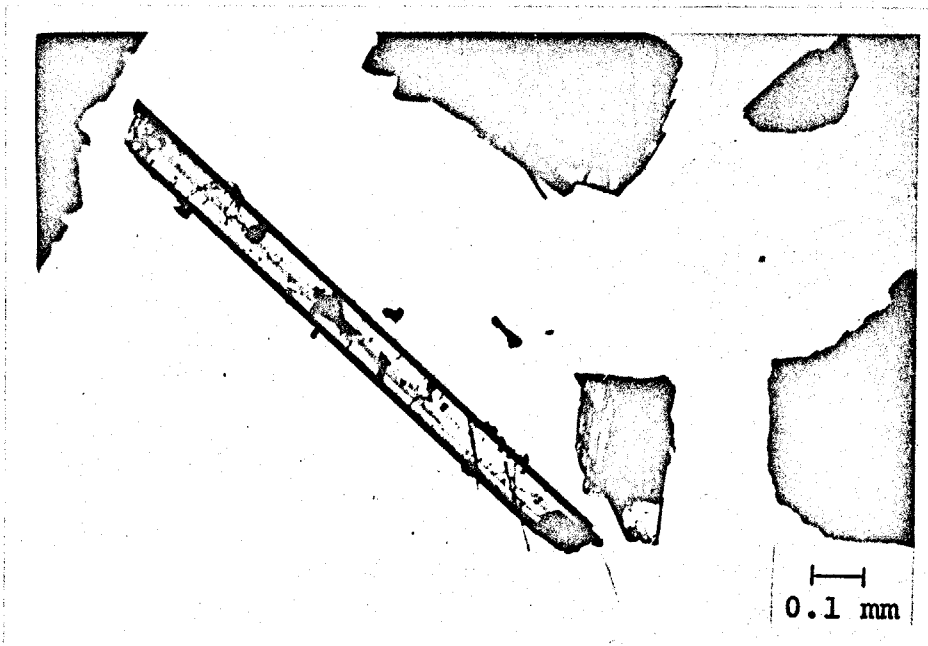


Fig. 13 Single crystals of  $\text{Rb}_2\text{W}_6\text{O}_{19}$  (x40)

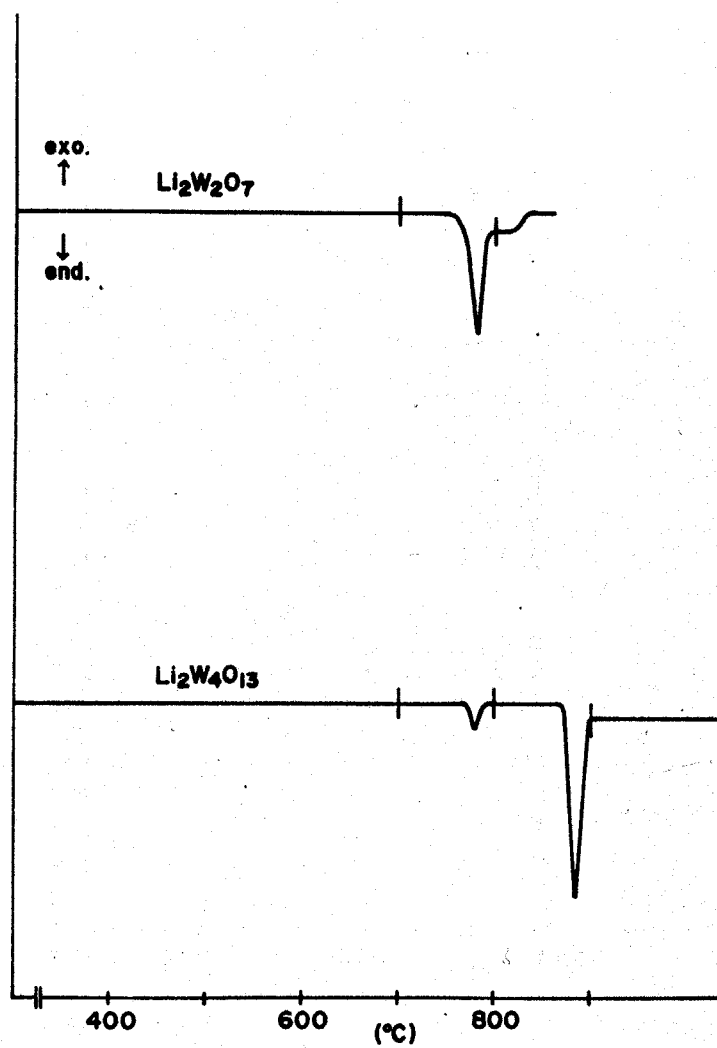


Fig. 14 DTA curves for  $\text{Li}_2\text{W}_n\text{O}_{3n+1}$  compounds.

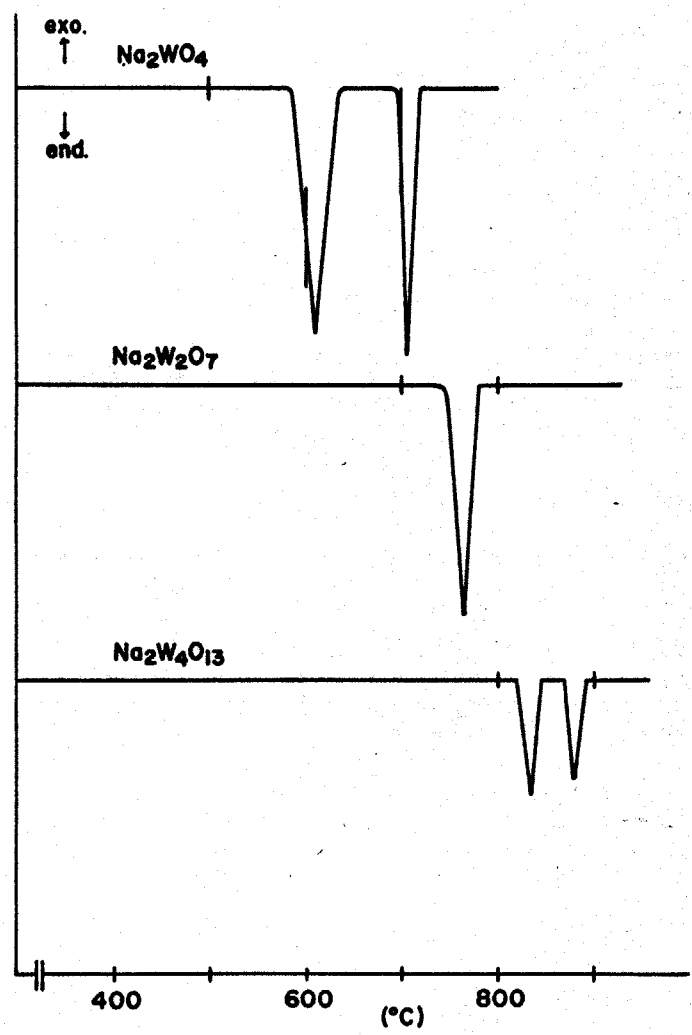


Fig. 15 DTA curves for  $\text{Na}_2\text{W}_n\text{O}_{3n+1}$  compounds.

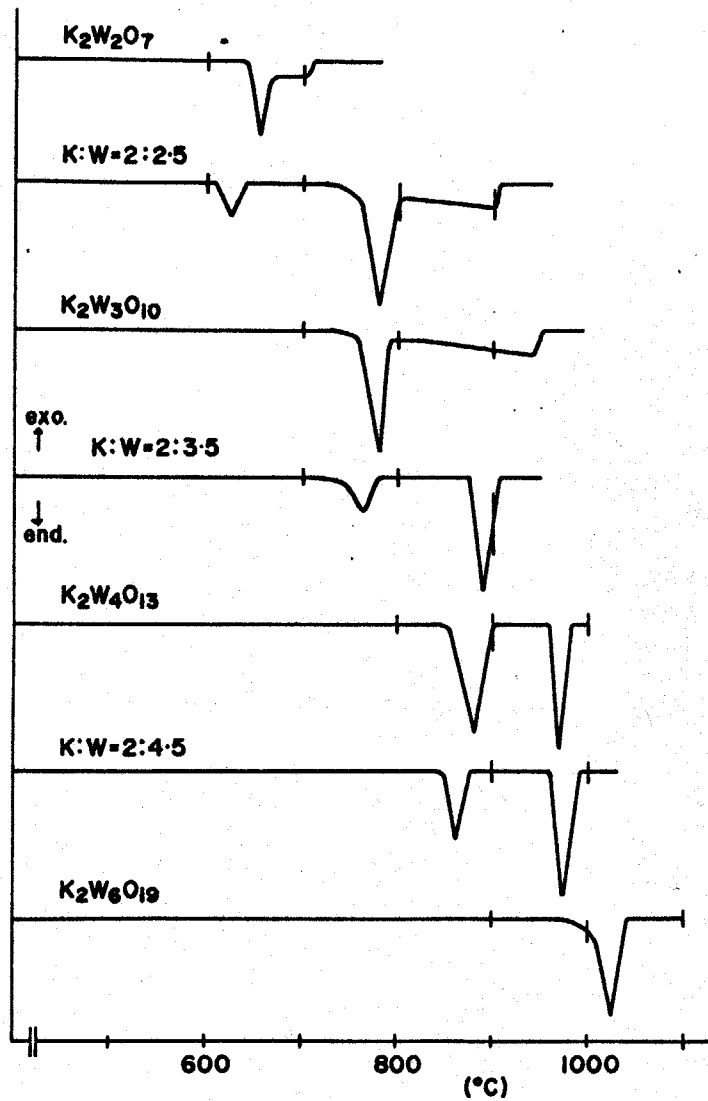


Fig. 16 DTA curves for  $K_2W_nO_{3n+1}$  compounds.

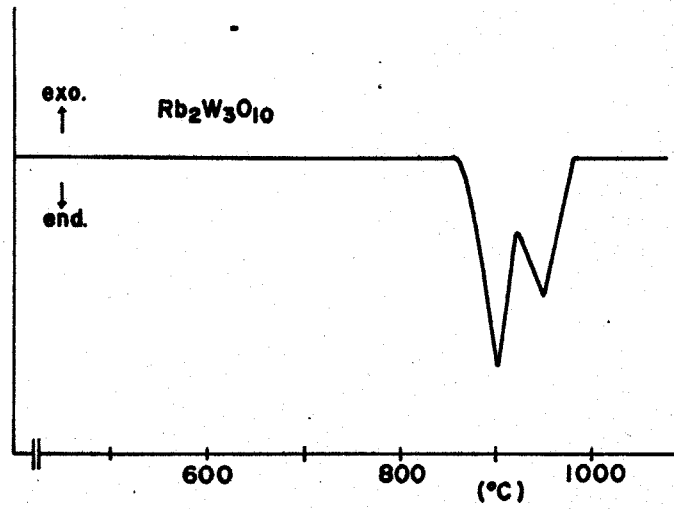


Fig. 17 DTA curves for  $Rb_2W_3O_{10}$ .

Table 1  $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3$  system

$2\text{Li}/\text{W}$	temp.	time	cooling rate	colore	appearance	size	compounds
1:2	800 °C	5 hrs.	10-20 °C/hr	colorless,	long prism	1.0x0.5x0.5mm	$\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$
1:3	800 °C	5 hrs.	20-30	colorless,	long prism	0.5x0.2x0.2	$\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$
				reddish brown,	prism	0.8x0.8x0.5	$\text{WO}_3$
1:4	740 °C	10 days	30-40	colorless,	hexagonal plate	0.08x0.08x0.02	$\text{Li}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$
				colorless,	plate	0.08x0.04x0.02	$\text{Li}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$
1:4	800 °C	5 hrs.	10-20	colorless,	long prism	0.5x0.2x0.2	$\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$
				reddish brown,	prism	0.8x0.8x0.5	$\text{WO}_3$
1:5	740 °C	7 days	30-40	colorless,	hexagonal plate	0.08x0.08x0.02	$\text{Li}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$
				colorless,	plate	0.08x0.04x0.02	$\text{Li}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$
1:5	800 °C	5 hrs.	10-20	colorless,	long prism	0.5x0.2x0.2	$\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$
				reddish brown,	prism	0.8x0.8x0.5	$\text{WO}_3$

Table 2  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3$  system

2Na/W	temp.	time	cooling rate	colore	appearance	size	compounds
1:1	800 °C	5 hrs.	20-30 °C/hr	colorless,	plate	0.2x0.2x0.02mm	$\text{Na}_2\text{WO}_4$
1:2	800 °C	5 hrs.	10-20	colorless,	long prism	1.5x0.3x0.3	$\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$
1:3	800 °C	5 hrs.	10-20	colorless,	long prism	1.0x0.3x0.3	$\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$
1:4	750 °C	7 days	30-40	colorless,	plate	1.0x1.0x0.5	$\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$
				dark green,	cube	0.5x0.5x0.5	$\text{WO}_3$
1:4	950 °C	5 hrs.	10-20	colorless,	long prism	0.2x0.2x0.1	$\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$
				colorless,	long prism	0.5x0.1x0.1	$\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$
1:4	950 °C	5 hrs.	10-20	colorless,	plate	1.0x1.0x0.5	$\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$
				dark green,	cube	0.5x0.5x0.5	$\text{WO}_3$

Table 3  $K_2WO_4$ - $WO_3$  system

2K/W	temp.	time	cooling rate	colore	appearance	size	compounds
2:3	800° C	5 hrs.	20-30° C/hr	white, powder	-	-	$K_2WO_4$ $K_2W_2O_7$
1:2	750° C	5 hrs.	10-20	white, powder	-	-	$K_2WO_4$
				colorless, needle	1.0x0.1x0.1mm		$K_2W_3O_{10}$
1:3	800° C	5 hrs.	10-20	colorless, needle	1.0x0.1x0.1		$K_2W_3O_{10}$
1:4	750° C	3 days	20-30	pale green, needle	1.5x0.3x0.3		$K_2W_4O_{13}$
1:4	800° C	3 days	20-30	colorless, needle	0.5x0.1x0.1		$K_2W_3O_{10}$
				yellow, needle	0.3x0.02x0.02		$K_2W_6O_{19}$
1:5	800° C	3 days	30-40	colorless, needle	0.1x0.02x0.02		$K_2W_3O_{10}$
				yellow, needle	0.2x0.02x0.02		$K_2W_6O_{19}$
1:6	750° C	3 days	30-40	yellow, needle	0.2x0.02x0.02		$K_2W_6O_{19}$
1:6	800° C	3 days	30-40	yellow, needle	0.2x0.02x0.02		$K_2W_6O_{19}$
1:8	800° C	3 days	30-40	yellow, needle	0.2x0.02x0.02		$K_2W_6O_{19}$
				green, powder	-		$WO_3$

Table 4  $\text{Rb}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3$

ratio	temp.	time	cooling rate	colore	appearance	size	compounds
2:3	800 °C	5 hr.	20-30 °C/h	white,	powder	-	$\text{Rb}_2\text{WO}_4$ $\text{Rb}_2\text{W}_2\text{O}_7$
1:3	900	5 hr.	10-20	colorless,	irregular bulk	1.0x1.0x1.0mm	$\text{Rb}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$
1:4	750	3 day	20-30	white,	powder	-	$\text{Rb}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$ $\text{Rb}_2\text{W}_6\text{O}_{19}$
1:4	950	5 hr.	10-20	colorless,	irregular bulk	0.2x0.2x0.2	$\text{Rb}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$ $\text{Rb}_2\text{W}_6\text{O}_{19}$
1:5	950	5 hr.	10-20	yellow green,	needle	0.5x0.1x0.1	$\text{Rb}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$ $\text{Rb}_2\text{W}_6\text{O}_{19}$
1:6	800	10 day	30-40	yellow,	powder	-	$\text{Rb}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$ $\text{Rb}_2\text{W}_6\text{O}_{19}$

Table 5 Melting points for  $\text{Li}_2\text{W}_n\text{O}_{3n+1}$ 

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
$\text{Li}_2\text{WO}_4$		742 (c)			742 (2) (c)
$\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$	758 (i)	602 (t) 745 (c)			745 (3) (i)
$\text{Li}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$	775 (i)	800 (i)		-	805 (2) (i)
$\text{Li}_2\text{W}_5\text{O}_{16}$		-	-		-

(t): transition (c): congruently melt

(i): incongruently melt

(1) This work

(4) Gloeikler et al. (1974)

(2) Hoermann (1929)

(5) Chang et al. (1975)

(3) Sakka (1968)

Table 6 Melting points for  $\text{Na}_2\text{W}_n\text{O}_{3n+1}$ 

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
$\text{Na}_2\text{WO}_4$	590 (t) 695 (c)	578 (t) 588 (t) 700 (c)			697 (2) (c)
$\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$	740 (c)	547 (t) 738 (c)	730 (c)		746 (2) (c)
$\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$	820 (i)	784 (i)	790 (i)		835 (3) (i)
$\text{Na}_2\text{W}_6\text{O}_{19}$	-	-	-		913 (3) (i)

(1) This work

(4) Sakka (1968)

(2) Hoermann (1929)

(5) Chang et al. (1975)

(3) Caillet (1967)

Table 7 Melting points for  $K_2W_nO_{3n+1}$ 

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
$K_2WO_4$		921(c)	914 (c)			912(3) (c)
$K_2W_2O_7$	640(i)	-	654(2) (i)	634(c)		689(3) (i)
$K_2W_3O_{10}$	720(i)	660(i)	718(5) (i)	730(i)		842(5) (i)
$K_2W_4O_{13}$	845(i)	930(i)	898(5) (i)	934(c)		912(3) (i)
$K_2W_6O_{19}$	975(i)	-	-	934(i)		964(4) (i)

- (1) This work (4) Caillet(1967)  
 (2) Hoermann(1929) (5) Sakka(1968)  
 (3) Gelsing et al.(1965) (6) Chang et al.(1975)

Table 8 Melting points for  $Rb_2W_nO_{3n+1}$ 

	(1)	(2)	(3)
$Rb_2WO_4$		945(c)	952(3) (c)
$Rb_2W_2O_7$		680(c)	690(2) (s)
$Rb_2W_3O_{10}$	860(i)	860(c)	868(3) (i)
$Rb_2W_6O_{19}$		1065(c)	1040(3) (i)

(s): solid solution

- (1) This work (3) Chang et al.(1975)  
 (2) Spitsyn et al.(1950)

## 第三章 $\text{Li}_2\text{WO}_4-\text{WO}_3$ 系化合物の結晶学的研究

### 1. はじめに

$\text{Li}_2\text{WO}_4-\text{WO}_3$ 系には二つの中間化合物が存在する。一つは  $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$  であり、もう一つは  $\text{Li}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$  である。これらの化合物の結晶構造は未知であり、結晶学的な報告は数少ない。たとえば、 $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$  では Klevtsova, Kozueva と Klevtsova (1971) や Pistorius (1975) による格子定数の報告があるのみで、 $\text{Li}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$  については皆無である。

本章では、 $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$  の結晶構造を単結晶X線回折法により解析した。その結果、 $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$  は三斜晶系で、空間群は  $P\bar{1}$  に属し、タングステン原子は6配位をなして鎖状の  $[(\text{W}_2\text{O}_7)^{2-}]_n$  イオンを構成し、リチウム原子はこの鎖の間を繋いでいる構造であることが明らかになった。

### 2. $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ の結晶構造

#### 2-1. はじめに.

$\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$  は最初に Hoermann (1929) により、その存在が報告された。そのうち、Klevtsova ら (1971) や Pistorius (1975) は三斜晶系として格子定数を報告している。(表2)しかし、その結晶構造について報告はないので、単結晶X線回折法により構造の解析を行なった。

#### 2-2. 実験

ワイゼンベルグ写真より、結晶は三斜晶系に属することがわかった。つぎに、これからおよその格子定数を求め、粉末X線回折データに指教付けを行なった。(BAI 3; 赤尾 (1974)) このようにして指教付けされた回折線(17本)をフリップス社製粉末X線回折装置を用いて精密に測定し、格子定数を求めた。(RLC 3; Sakurai (1967)) 表1に粉末X線回

折データを、表2に結晶学的データをそれぞれ示す。

合成した単結晶を約 $0.2 \times 0.15 \times 0.1$  mmの大きさに整形し、強度の測定に使用した。測定にはフィリップス社製四軸型自動X線回折計を用いた。X線源にはグラファイト・モノクロメータにより単色化した $\text{MoK}\alpha$ 線を用い、測定条件は $\omega$ - $2\theta$  scan、 $8^\circ/\text{min}$ のscan速度、 $1.5^\circ$ のscan幅で行ない、 $2\theta$ が $70^\circ$  (部分的に $100^\circ$ )まで測定した。また、全カウント数が10000カウント以下の反射は2回くり返して測定した。このようにして、 $|F| > 3\sigma(|F|)$ を満足する2993個の独立な反射強度を得た。

### 2-3. 構造解析

重原子法を用いて構造の解析を行なった。三次元パターン関数より、 $P_1$  (対称心無) と  $P_2$  (対称心有) の二つの空間群に対してタンゲステン原子の座標位置を求めた。最小二乗法 (RSFLS 4; Sakurai (1967)) により、 $P_1$  モデルを精密化したところ R 因子は 12.3% となった。つぎに、 $P_2$  モデルを精密化したところ R 因子は 10.3% となった。そこで、両方の空間群により得られたタンゲステン原子の座標位置には殆んど差が認められなかった。そこで、空間群を  $P_2$  とし解析を進めた。タンゲステン原子の位相を利用してフーリエ合成 (RSSFR 5; Sakurai (1967)) を行ない、酸素原子の座標位置を求めた。図1にこの段階でのフーリエ合成図を示す。タンゲステンおよび酸素原子の座標位置を決定した後、最小二乗を行ない、R 因子は 7.2% となった。残ったリチウム原子の位置は差フーリエ合成により見つけることができた。図2にその差フーリエ合成図を示す。このようにして求められた全原子の座標位置を最小二乗法 (LINUX; Coppens & Hamilton (1970)) により精密化した。タンゲステン原子に異方性温度因子を、残りの原子に等方性温度因子を適用して、最終の R 因子は 6.9% となった。このとき最終サイクルで、すべてのパラメータの変

化は0.10以下であった。解析において、二次消衰効果および吸収に対する補正は結晶の外形を直径0.14 mmの球状と仮定して行なった。原子散乱因子および異常分散に対する補正項因子は *International Tables for X-ray Crystallography* (1968) Vol. IIIの値を適用した。各反射データの重みはすべて1.0とした。最終の原子座標値を表3に示す。

#### 2-4 結晶構造と考察

表4および5に原子間距離および結合角を示す。ここで、標準偏差値を括弧の中に示した。図3にはc軸方向に投影した構造図を示す。タングステン原子には結晶学的に独立な2つの原子があり、両者はともに6個の酸素原子により囲まれて八面体型配位をとっている。WO<sub>6</sub>八面体は大きく歪んでおり、W(1)-Oの距離は1.75(1)から2.30(1) Åまで変化し、W(2)-Oの距離は1.74(2)から2.23(1) Åまで変化している。また、結合角も正八面体のそれから大きく歪み、W(1)O<sub>6</sub>八面体では70.3(5)~104.4(6)° (正八面体では90°)、149.3(4)~167.9(5)° (正八面体では180°)、また、W(2)O<sub>6</sub>八面体では、それぞれ73.2(5)~106.3(6)°および145.3(5)~175.9(6)°である。リチウム原子にも結晶学的に独立な2つの原子があり、これらは4個の酸素原子により囲まれて四面体型配位をとっている。これらのLiO<sub>4</sub>四面体はやはり大きく歪んでいる。Li(1)-Oの平均の距離は1.98 Åで、Li(2)-Oのそれは2.02 Åである。W(1)O<sub>6</sub>八面体は2つの隣接するW(2)O<sub>6</sub>八面体と稜共有をなし、1つのLi(1)O<sub>4</sub>およびLi(2)O<sub>4</sub>四面体と頂点共有をなす。一方、W(2)O<sub>6</sub>八面体は2つの隣接するW(1)O<sub>6</sub>八面体および1つのW(2)O<sub>6</sub>八面体と稜共有をなし、2つのLi(1)O<sub>4</sub>および1つのLi(2)O<sub>4</sub>四面体と頂点共有をなす。このようにしてWO<sub>6</sub>八面体はc軸方向に伸びた[(W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sup>2-</sup>]<sub>n</sub>の鎖を形成している。図4に[(W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sup>2-</sup>]<sub>n</sub>イオンの模式的な構造図を示す。LiO<sub>4</sub>四面体はWO<sub>6</sub>八面体と頂点共有をなすことにより

$[(W_2O_7)^{2-}]_W$  の鎖の間を結んでいる。

共有稜の O-O の距離 (表 5 に下線で示した。) は  $2.39(2)$  から  $2.51(2)$  Å であり、非共有稜の O-O の距離は  $2.69(2) \sim 2.96(2)$  Å で、共有稜の O-O の距離は非共有稜のそれより短くなっている。これに対して、 $W \cdots W$  の距離は  $3.214(2) \sim 3.284(3)$  Å (表 4) で、O-O の距離より長くなっている。

$Li_2W_2O_7$  では  $Li_2WO_4$  (Zachariasen & Plettinger (1961)) と異なり、縮合した  $[(W_2O_7)^{2-}]_W$  イオンを有するため、各酸素原子の静電結合力の和 (Pauling (1940)) の値は表 6 のようになる。これに対して、近年多くの研究者によりその適用例がみられる結合力の総和 (原子間距離に関する関数で、距離の効果を考慮に入れたもの。) を計算した。この結合力の計算には、Clark, Appleman & Panike (1969)、Perloff (1970)、Donnay & Allman (1970) および Brown & Shannon (1973) の式などが報告されている。今回は Brown & Shannon (1973) の式を用いて結合力の総和の値を計算した。

$$S = S_0 (R/\bar{R})^{-N} \quad (1)$$

この式において、 $\bar{R}$  は結合力が  $S_0$  のときの平均の原子間距離、 $S_0$  は  $\bar{R}$  の長さの原子間距離の場合の理想的な結合力、 $S$  は長さが  $R$  のときの結合力、そして、 $N$  は各陽イオンと陰イオンの組み合わせにより決まる定数である。 $Li^+ - O^{2-}$  については、その  $S_0$ 、 $\bar{R}$  と  $N$  の値は Brown & Shannon (1973) によった。 $W^{6+} - O^{2-}$  については、付録に示す方法により、4配位および6配位における平均の原子間距離を算出し、この値から  $S_0$ 、 $\bar{R}$  と  $N$  の値を求めた。その結果、 $S_0 = 1.0$ 、 $\bar{R} = 1.92$  で  $N = 4.98$  となった。これらの値を用いて (1) 式から算出した各原子の結合力の総和の値を表 6 に示す。標準偏差値を考慮すると、結合力の和の値が明らかに理想値と異なるのは O(4) 原子であり、また、Li(2) 原子でも多少理想値よ

り小さい。しかし、その他の原子は理想値とよく一致する。O(4)原子の結合力の和の値は理想値より大きいのであり、つまり、タンゲステニ原子との距離が予想より短かすぎるわけである。しかし、O(4)原子とタンゲステニ原子との距離が長くなるためには、W(1)O<sub>6</sub> および W(2)O<sub>6</sub> 八面体がこれ以上大きく歪まねばならないため、O(4)原子はこの位置に止まらざるを得なかったものと考えられる。

### 3. $Li_2W_4O_{13}$

既に第二章で述べたように、この化合物の単結晶を合成することはできなかった。このため、単結晶を用いた結晶学的研究を行なうことはできなかったのど、ここでは、粉末X線回折データ(表7)を示すだけにどめた。

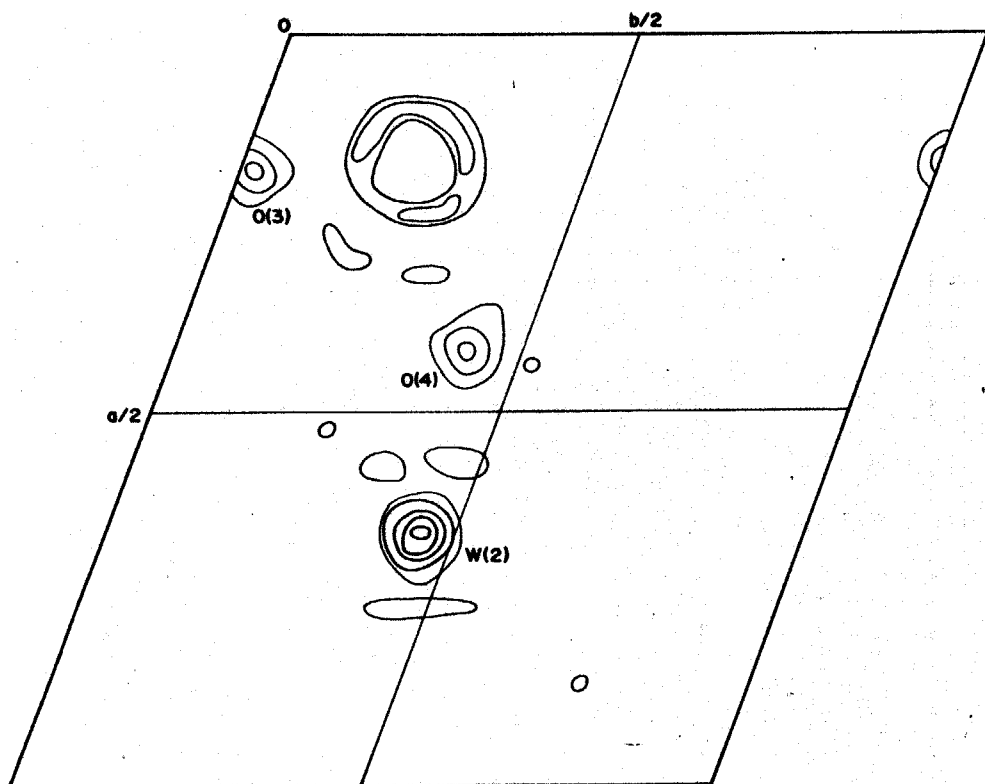


Fig. 1 Fourier map ( $z=0.18$ ) phased with W atoms

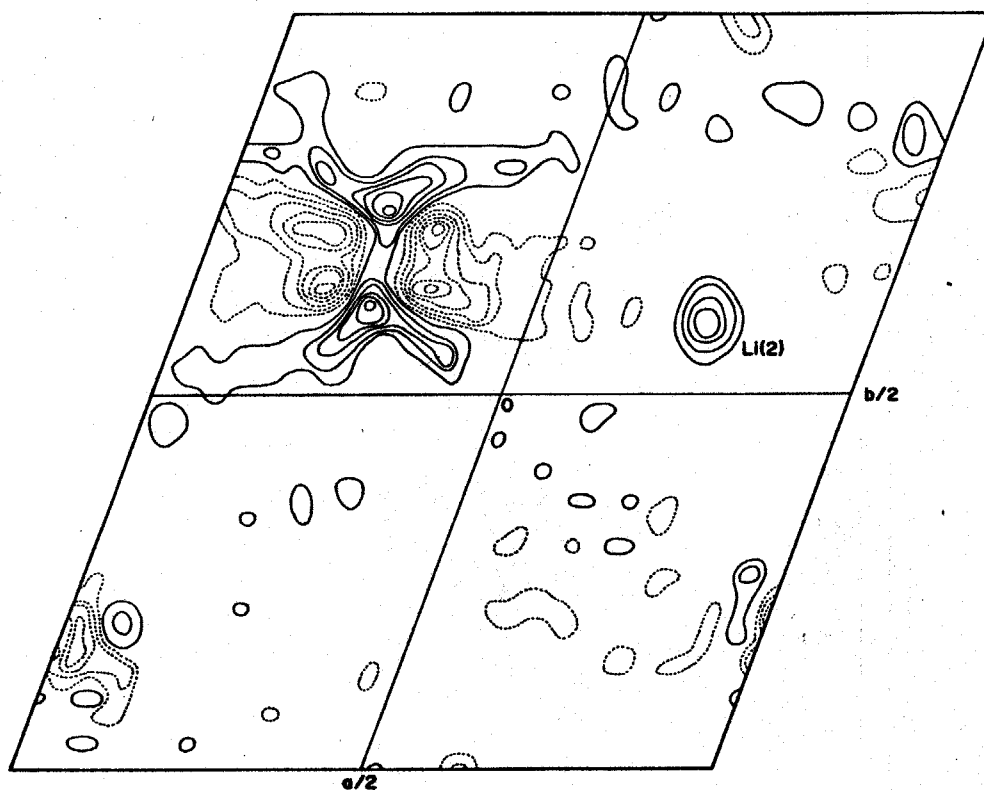


Fig. 2 Difference Fourier map ( $z=0.70$ ) phased with the W and O atoms.

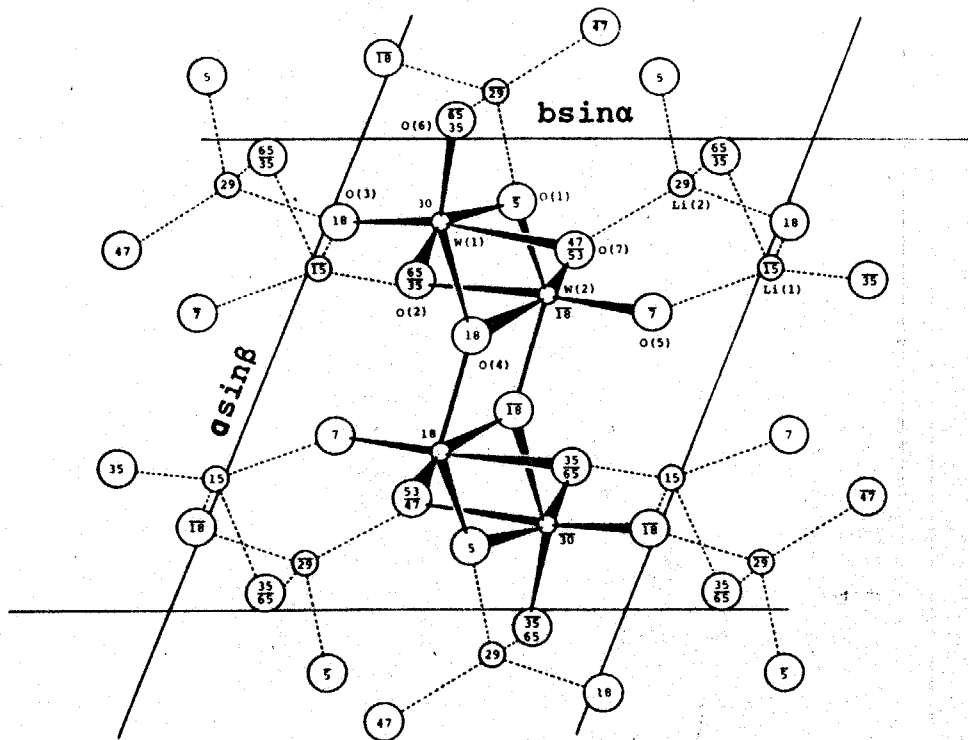


Fig. 3 The crystal structure of  $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$  viewed along the  $c$  axis. Heights of atoms from the  $ab$  plane are indicated as percentages of the  $c$  length.

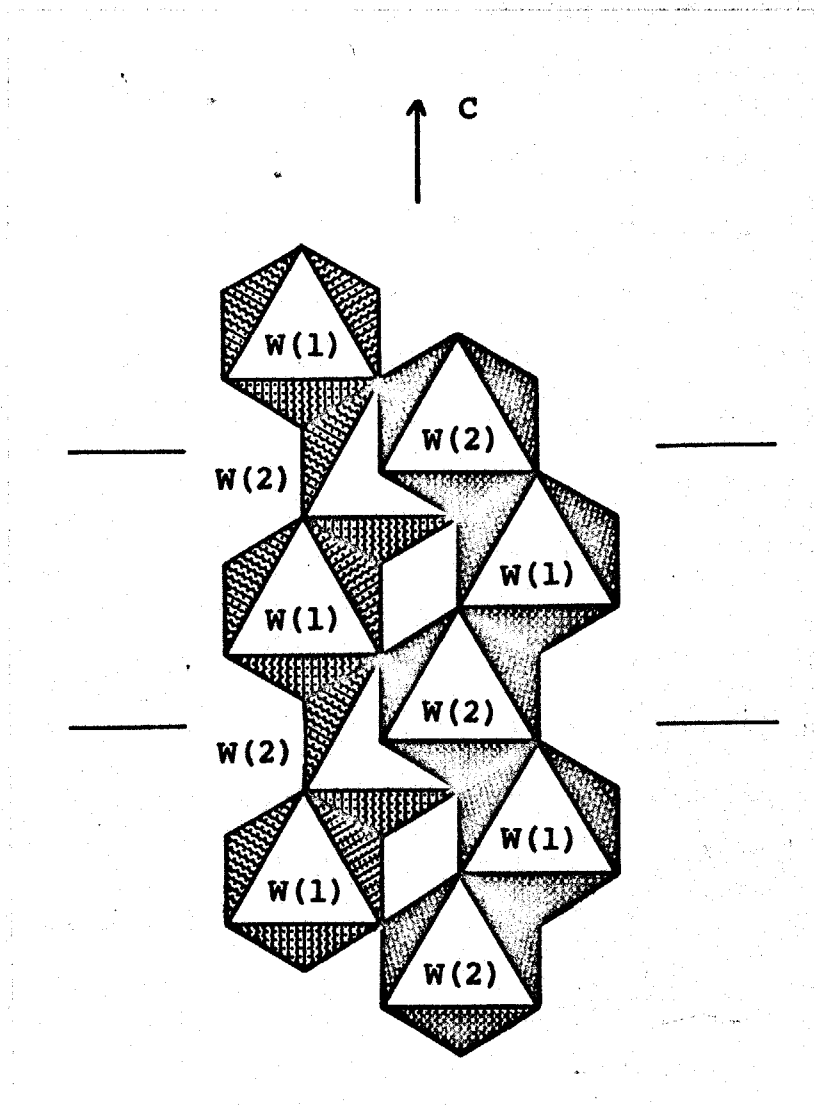


Fig. 4  $[(W_2O_7)^{2-}]_\infty$  anion in  $Li_2W_2O_7$  extending infinitely along the c axis shown in an idealized form.

Table 1 X-ray powder diffraction patterns of

 $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$  (Cu  $K\alpha$  :  $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ )

h	k	l	$d_{\text{obs}}$	$d_{\text{cal}}$	I/I0	h	k	l	$d_{\text{obs}}$	$d_{\text{cal}}$	I/I0
0	1	0	6.61	6.61	45	-2	-1	1	2.676	2.677	5
-1	1	0	6.13	6.13	100	0	0	2	2.462	2.462	35
0	1	1	3.969	3.965	15	-1	3	0	2.339	2.339	5
-2	1	0	3.926	3.926	45	-1	3	1	2.171	2.171	10
2	0	0	3.813	3.810	25	-4	1	1	2.025	2.025	3
1	-1	1	3.572	3.563	4	-3	3	1	2.006	2.006	4
-1	-1	1	3.433	3.433	15	1	3	0	1.949	1.949	4
-2	0	1	3.346	3.346	10	-4	0	1	1.906	1.906	5
-1	2	1	2.994	2.992	10	3	2	0		1.748	
2	1	0	2.905	2.903	1	-2	4	0	1.748	1.748	5
-2	2	1	2.815	2.816	3	-1	4	0	1.743	1.742	5
2	0	1		2.764		4	1	0	1.685	1.685	2
0	2	1	2.759	2.755	5	3	-1	2		1.653	
1	-2	1	2.728	2.727	15	0	4	0	1.653	1.653	4
-3	1	0	2.695	2.696	10						

Table 2 Crystallographic data for  $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ triclinic  $\text{P}\bar{1}$ 

$a=8.283(3) \text{ \AA}$	$a=8.27$	$a=8.261$
$b=7.050(1)$	$b=7.03$	$b=7.035$
$c=5.037(1)$	$c=5.04$	$c=5.047$
$\alpha=85.40(2)^\circ$		$\alpha=85.37$
$\beta=102.13(3)$		$\beta=102.15$
$\gamma=110.29(1)$		$\gamma=110.29$
$V=269.7(1) \text{ \AA}^3$		
$Z= 2$		
$D_x=6.08 \text{ g cm}^{-3}$		

This work                      Klevtsov et al., 1971    Pistorius, 1975

Table 3 Final atomic parameters for  $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 

The positional and isotropic thermal parameters.

	x	y	z	B0
W(1)	0.17852(7)	0.24834(9)	0.30834(12)	0.86(2)*
W(2)	0.66509(7)	0.45137(8)	0.18348(12)	0.81(2)*
Li(1)	0.2793(57)	0.0085(65)	0.8540(87)	2.7(6)
Li(2)	0.9032(57)	0.2645(65)	0.7089(88)	1.9(6)
O(1)	0.8689(16)	0.6019(18)	0.0450(25)	1.0(1)
O(2)	0.7005(15)	0.7497(18)	0.3511(25)	1.0(1)
O(3)	0.8181(17)	0.9763(20)	0.8232(27)	1.2(2)
O(4)	0.5757(16)	0.5820(18)	0.8222(25)	1.0(1)
O(5)	0.6268(19)	0.2109(22)	0.0685(29)	1.5(2)
O(6)	0.9628(18)	0.1894(20)	0.3517(27)	1.2(2)
O(7)	0.7635(17)	0.4348(19)	0.5313(26)	1.1(1)

\* calculated from anisotropic thermal parameters according to the formula :  $B=4(B_{11}a^2+B_{22}b^2+B_{33}c^2+B_{12}ab\cos\gamma+B_{13}ac\cos\beta+B_{23}bcc\cos\alpha)/3$

The anisotropic thermal parameters ( $\times 10^5$ ) for W atoms expressed in the form :  $\exp[-(B_{11}h^2+B_{22}k^2+B_{33}l^2+2B_{12}hk+2B_{13}hl+2B_{23}kl)]$

	B11	B22	B33	B12	B13	B23
W(1)	394(7)	441(10)	793(19)	154(6)	158(9)	-38(10)
W(2)	353(7)	415(9)	814(18)	175(6)	130(9)	-16(10)

Table 4 Interatomic distances and bond angles for  $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 

## Symmetry code

None	$x, y, z$	V	$x, y, -1+z$
I	$x, -1+y, z$	VI	$1-x, -y, 2-z$
II	$1-x, 1-y, 1-z$	VII	$1-x, -y, 1-z$
III	$1-x, 1-y, -z$	VIII	$2-x, 1-y, 1-z$
IV	$-1+x, y, z$		

W(1)-W(2 <sup>II</sup> )	3.224(3)	Å	W(2)-W(2 <sup>III</sup> )	3.214(2)
W(1)-W(2 <sup>III</sup> )	3.284(3)			
W(1)-Li(1)	3.24(4)		W(2)-Li(1 <sup>II</sup> )	3.67(5)
W(1)-Li(2 <sup>II</sup> )	3.72(5)		W(2)-Li(2)	3.42(4)
W(1)-O(1 <sup>III</sup> )	2.01(1)		W(2)-O(1)	1.89(1)
W(1)-O(2 <sup>II</sup> )	1.82(1)		W(2)-O(2)	2.23(1)
W(1)-O(3 <sup>II</sup> )	1.76(1)		W(2)-O(4 <sup>II</sup> )	1.92(1)
W(1)-O(4 <sup>II</sup> )	2.17(1)		W(2)-O(4 <sup>V</sup> )	2.09(1)
W(1)-O(6 <sup>IV</sup> )	1.75(1)		W(2)-O(5)	1.74(2)
W(1)-O(7 <sup>II</sup> )	2.30(1)		W(2)-O(7)	1.78(1)
Li(1)-Li(1 <sup>VI</sup> )	3.68(7)		Li(1)-Li(2 <sup>VI</sup> )	3.09(6)
Li(1)-O(2 <sup>II</sup> )	1.90(5)		Li(2)-O(1 <sup>VIII</sup> )	1.99(5)
Li(1)-O(3 <sup>VI</sup> )	1.98(5)		Li(2)-O(3 <sup>I</sup> )	1.99(4)
Li(1)-O(5 <sup>VII</sup> )	1.94(5)		Li(2)-O(6)	2.11(5)
Li(1)-O(6 <sup>VII</sup> )	2.11(4)		Li(2)-O(7)	1.98(5)
O(2 <sup>II</sup> )-Li(1)-O(3 <sup>VI</sup> )	109(2)	°	O(1 <sup>VIII</sup> )-Li(2)-O(3 <sup>I</sup> )	107(2)
O(2 <sup>II</sup> )-Li(1)-O(5 <sup>VII</sup> )	143(3)		O(1 <sup>VIII</sup> )-Li(2)-O(6)	107(2)
O(2 <sup>II</sup> )-Li(1)-O(6 <sup>VII</sup> )	102(2)		O(1 <sup>VIII</sup> )-Li(2)-O(7)	118(2)
O(3 <sup>VI</sup> )-Li(1)-O(5 <sup>VII</sup> )	106(2)		O(3 <sup>I</sup> )-Li(2)-O(6)	92(2)
O(3 <sup>VI</sup> )-Li(1)-O(6 <sup>VII</sup> )	93(2)		O(3 <sup>I</sup> )-Li(2)-O(7)	129(2)
O(5 <sup>VII</sup> )-Li(1)-O(6 <sup>VII</sup> )	91(2)		O(6)-Li(2)-O(7)	97(2)

Table 5 Interatomic distances and bond angles in  $WO_6$  octahedra

$W(1)O_6$	$O(1^{III})$	$O(2^{II})$	$O(3^{II})$	$O(4^{II})$	$O(6^{IV})$	$O(7^{II})$
$O(1^{III})$	-	$3.69(2) \overset{\circ}{\text{Å}}$	$2.92(2)$	<u><math>2.41(2)</math></u>	$2.72(2)$	$2.77(2)$
$O(2^{II})$	$149.3(4)^\circ$	-	$2.78(2)$	$2.80(2)$	$2.78(2)$	<u><math>2.51(2)</math></u>
$O(3^{II})$	$100.7(6)$	$101.7(6)$	-	$2.81(2)$	$2.78(2)$	$4.04(2)$
$O(4^{II})$	<u><math>70.3(5)</math></u>	$88.8(5)$	$90.5(6)$	-	$3.85(2)$	$2.82(2)$
$O(6^{IV})$	$92.0(6)$	$102.3(6)$	$104.4(6)$	$158.9(6)$	-	$2.83(2)$
$O(7^{II})$	$79.5(5)$	<u><math>74.2(5)</math></u>	$167.9(5)$	$78.2(5)$	$87.6(6)$	-
$W(2)O_6$	$O(1)$	$O(2)$	$O(4^{II})$	$O(4^V)$	$O(5)$	$O(7)$
$O(1)$	-	$2.75(2) \overset{\circ}{\text{Å}}$	$3.64(2)$	<u><math>2.41(2)</math></u>	$2.80(2)$	$2.81(2)$
$O(2)$	$83.2(5)^\circ$	-	$2.69(1)$	$2.84(2)$	$3.96(2)$	<u><math>2.51(2)</math></u>
$O(4^{II})$	$145.3(5)$	$80.5(5)$	-	<u><math>2.39(2)</math></u>	$2.73(2)$	$2.96(2)$
$O(4^V)$	<u><math>74.4(5)</math></u>	$82.1(5)$	<u><math>73.2(5)</math></u>	-	$2.93(2)$	$3.80(2)$
$O(5)$	$100.8(6)$	$175.9(6)$	$96.5(6)$	$99.8(6)$	-	$2.73(2)$
$O(7)$	$99.4(5)$	<u><math>76.6(5)</math></u>	$106.3(6)$	$158.5(5)$	$101.6(6)$	-

The values in the upper-right column indicate the O-O bond lengths in the  $WO_6$  octahedron. Those in the lower-left column indicate the  $\angle O-W-O$  bond angles in the  $WO_6$  octahedron. The values underlined indicate the shared edge of the  $WO_6$  octahedron.

Table 6 Bond Strength Sums and Valency Sums around  
each atoms in  $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$

	(1)	(2)		(1)	(2)
O(1)	2.10(7)	2.25	O(5)	1.87(11)	1.25
O(2)	2.04(7)	2.25	O(6)	1.95(6)	1.50
O(3)	1.99(8)	1.50	O(7)	2.10(7)	2.25
O(4)	2.20(6)	3.00			
W(1)	6.2(2)		Li(1)	0.91(7)	
W(2)	6.3(2)		Li(2)	0.85(6)	
Total	14.3(5)				

(1) : Bond Strength Sums calculated from the formula  
(Brown & Shannon(1973)),  $s=s_0(R/\bar{R})^{-N}$

(2) : Valency Sums (Pauling(1940))

Table 7 X-ray powder diffraction pattern of  $\text{Li}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$   
(Cu  $K\alpha$  :  $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ )

$d_{\text{obs}}$	$2\theta$	I/I0	$d_{\text{obs}}$	$2\theta$	I/I0
6.15	14.40	2	3.159	28.25	10
5.91	15.00	1	3.132	28.50	5
5.74	16.45	2	3.079	29.00	1
4.86	18.25	1	2.921	30.60	1
4.32	20.55	20	2.512	35.75	2
3.978	22.35	2	2.440	36.80	3
3.597	24.75	100	2.424	37.05	3
3.500	25.45	2	2.152	41.95	2
3.440	25.90	2	1.957	46.35	10
3.170	28.15	10			

## 第四章 $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{WO}_3$ 系化合物の結晶学的研究

### 1. はじめに

$\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{WO}_3$ 系状態図には Hoermann (1929) による報告があり、 $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  と  $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$  の2種の化合物が知られている。しかし、両者の構造に関する報告は少なく、また、 $\text{Na}_2\text{WO}_4$  の構造についても精密なデータは報告されていない。

本章では、 $\text{Na}_2\text{WO}_4$  と  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  の結晶構造の解析を行なった。その結果、 $\text{Na}_2\text{WO}_4$  は立方晶系で、空間群は  $Fd\bar{3}m$  に属し、正スピネル構造をとり、 $u$  パラメータは  $0.3650(9)$  であること、 $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  は斜方晶系で、空間群は  $Cmca$  に属し、タングステン原子は4配位と6配位をなし、 $[(\text{W}_2\text{O}_7)]_n^{2-}$  イオンは鎖状構造を構成していることが明らかになった。さらに、 $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$  については、単結晶X線回折法および粉末X線回折法により、格子定数の再決定（既に Bouilland (1968) による報告がある。）を行ない、その結果、この結晶は三斜晶系に属し、格子定数は  $a=8.411(1)$ 、 $b=16.407(3)$ 、 $c=3.874(1)\text{\AA}$ 、 $\alpha=90.41(1)$ 、 $\beta=102.81(2)$ 、 $\gamma=96.04(2)^\circ$  であることが明らかになった。

### 2. $\text{Na}_2\text{WO}_4$ の結晶構造

#### 2-1. はじめに

$\text{Na}_2\text{WO}_4$  の結晶構造については、最初に Lindqvist (1950) により、スピネル構造をとり、 $a=8.99\text{\AA}$  で  $u=0.375$  であると報告された。その後、Sadikov と Shishakov (1965) は中性子線回折法を用い、 $u=0.369$  で正スピネル構造であると報告している。しかし、いずれの報告も粉末法による研究であり、正確な  $u$  パラメータが求められたとは言えない。

本節では、単結晶X線回折法による精密化を行なった。

## 2-2. 実験

単結晶は熔融法で合成を試みたが(第二章参照)、(111)面に成長した無色透明な薄い板状の結晶しか得られなかった。そこで、実験には無機材質研究所の山岡信夫氏が高圧下で合成した結晶を用いた。

大きさが約 $0.15 \times 0.1 \times 0.1$  mmの単結晶を用い、理学電機社製四軸型自動X線回折計を用いて強度の測定を行なった。X線源にはグラフイト・モノクロメータにより単色化した $\text{Mo K}\alpha$ 線を用い、 $\omega$ - $2\theta$  scanで、scan速度は $4^\circ/\text{min}$ 、scan幅は $1.7^\circ + 0.2^\circ \tan \theta$ で、 $2\theta$ が $70^\circ$ まで測定した。また、強度の弱い反射については3回くり返して測定し、 $|F| > 3\sigma(|F|)$ を満足する92個の独立な反射強度を得た。原子散乱因子及び異常分散に対する補正項因子はInternational Tables for X-ray Crystallography (1967) Vol. IIIの値を用いた。吸収の補正は大きさが約 $0.14$  mmの球を仮定して行ない、二次消衰効果の補正は行なわれなかった。また、解析において反射データの重みはすべて1.0とした。

## 2-3. 結果と考察

スピネル構造では、位置のパラメータは酸素原子のx座標だけである。そこで、非等方性温度因子を用いて、最小二乗法(RSFLS 4; Sakurai (1967))により酸素原子の座標位置を精密化し、最終のR因子は3.4%となった。表1に最終の原子座標値を示す。また、表2に結晶学的データを、表3に原子間距離と結合角を示す。

スピネル構造では、酸素原子の位置のパラメータ(ニ水以後 $u$ で表す。)が0.375のとき、酸素原子のパッキングは立方最密充填になる。常温常圧下で正スピネル構造になる化合物では、 $u$ パラメータは殆んどの場合に $u \approx 0.375$ となる。(Wyckoff (1965); Gallasso (1970))ニ水に対して、

$\text{Na}_2\text{WO}_4$ では、 $u=0.3650(9) < 0.375$ である。このため  $\text{NaO}_6$ 八面体において、共有稜のO-Oの原子間距離は非共有稜のO-Oのそれより長くなる。(図1) このような現象は Pauling (1940) のイオン結晶に関する法則(第五則) に反し、結晶化学的に考えれば、不安定な構造であると考えられる。このような  $u$ パラメータをもつものには高温高压状態でしか合成できない珪酸塩スピネルにその例が見られ、また、ほかには  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  ( $u=0.364$ ; Donohue & Shand (1947)) が報告されているだけである。Kamb (1968) は  $u$ パラメータがスピネル構造の安定性と関連していると考えたり、 $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  の場合には  $\text{Ag-O}$  の結合に共有性が強いいため、 $u < 0.375$  でもその構造が安定化されていると考えた。しかしながら、 $\text{Na-O}$  の結合は共有性というよりイオン性であり、この考えではうまく説明がつかない。

$\text{Na}_2\text{WO}_4$  が常温常圧下で安定に存在するのは以下に述べるような理由によるものと考えられる。図2に示すように、 $\text{A}_2\text{BO}_4$  型化合物がスピネル構造になりうるのはA, B両イオンがあまり大きくも小さくもない場合である。 $\text{Na}_2\text{WO}_4$  では、 $(r_A/r_B) \approx 2.4$  ( $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  では2.7) であり、四面体間隙に入るタングステン原子のイオン半径に比べ、八面体間隙に入るナトリウム原子のそれは非常に大きい。それで、 $\text{Na}_2\text{WO}_4$  がスピネル構造をとるためには四面体間隙の縮小と八面体間隙の拡大をきたし、 $u < 0.375$  とならなくてはならない。このようになると共有稜が非共有稜より短くなり、 $\text{Na-Na}$  の原子間距離が相対的に短くなる。しかし  $\text{Na}^+$  イオンの場合には、陽イオン間の反撥はAイオンが3価あるいは2価である場合より小さい。このため、一般にはあまり見られない構造が常温常圧下で安定化されるのであろう。

#### 2-4. $u$ パラメータと $(r_A/r_B)$ 比の関係

常温常圧状態で正スピネル構造をとり、その  $u$ パラメータが既に報

告されている化合物に対して、 $u$ パラメータを縦軸に、 $(r_A/r_B)$ 比を横軸にとって、図3に示す。ここで、 $A^{2+}$ 、 $B^{2+}$ イオンで構成される化合物では、 $(r_A/r_B)$ 比は1.5より小さく、 $u$ パラメータは0.375より大きい。また、 $A^{2+}$ 、 $B^{4+}$ イオンで構成される化合物では、 $(r_A/r_B)$ 比は1.5~2.0で、 $u \approx 0.375$ である。 $A^{4+}$ 、 $B^{4+}$ イオンで構成される化合物では、 $(r_A/r_B)$ 比は2.0より大きく、 $u$ パラメータは0.375より小さい。つまり、 $u$ パラメータと $(r_A/r_B)$ 比の間には直線関係が認められる。それで、最小二乗法(LLS-1; 岡田(1975))により、その関係を一次関数として求めたところ、

$$u = -0.015(r_A/r_B) + 0.4024 \quad (1)$$

となった。

これより、 $u$ パラメータが未知である化合物の $u$ パラメータを $(r_A/r_B)$ 比より概算することができる。なお、イオン半径の値はShannonとPrewitt(1969; 1970)の報告している数値を用いた。

### 3. $Na_2W_2O_7$ の結晶構造

#### 3-1. はじめに

$Na_2W_2O_7$ はHoermann(1929)により最初にその存在が報告された。その後、Lindqvist(1950)は $Na_2Mo_2O_7$ の結晶構造を解析し、 $Na_2W_2O_7$ も同型構造であると報告している。しかし、彼は実際には $Na_2W_2O_7$ の解析を行っておらず、その格子定数を含めた結晶学的データさえもその後報告されていない。

本節では、単結晶X線回折法により $Na_2W_2O_7$ の結晶構造の解析を行った。

#### 3-2. 実験

マイセンベルグ写真より、 $Na_2W_2O_7$ は斜方晶系に属することが確

認められた。また、その消滅則は  $hkl$  で  $h+k$  が奇数、 $h0l$  で  $l$  が奇数、 $hk0$  で  $h$  が奇数であり、空間群は  $C2ca$  または  $Cmca$  である。これは Lindqvist (1950) が  $Na_2Mo_2O_7$  について報告したものと同一である。  
 $Na_2Mo_2O_7$  (Seleborg (1967)) と  $Na_2W_2O_7$  の結晶学的データを表4に、また、 $Na_2W_2O_7$  の粉末X線回折データを表5に示す。

強度の測定には  $0.15 \times 0.12 \times 0.12$  mm の大きさに整形した結晶を用い、フィリップス社製四軸型自動X線回折計を使用した。グラフイトモノクロメータで単色化した  $Mo K\alpha$  線を用い、 $2\theta$  が  $100^\circ$  まで測定した。測定条件は  $\omega$ - $2\theta$  scan で、scan 速度は  $8^\circ/\text{min}$ 、scan 幅は  $1.0^\circ + 0.2^\circ \tan \theta$  で、全カウント数が 10000 カウント以下の弱い反射は2回くり返して測定した。強度には  $Lp$  補正を行ない、二次消衰効果と吸収の補正は結晶の外形を直径  $0.14$  mm の球と仮定して行なった。このようにして、 $|F| > 3\sigma(|F|)$  を満足する 2051 個の独立な反射強度を得た。

### 3-3 結果

ワイゼンベルグ写真により、 $Na_2Mo_2O_7$  と同じ晶族、空間群であることがわかったので、Seleborg (1967) が  $Na_2Mo_2O_7$  に対して報告している原子座標値を適用して、最小二乗法 (LINUS; Coppens & Hamilton (1970)) で精密化を行なった。全原子に等方性温度因子を適用した段階では、 $R$  因子は 8.2% であった。つぎに、タングステン原子だけに非等方性温度因子を適用して、最終的な  $R$  因子は 5.4% となった。なお最終サイクルにおいて、すべてのパラメータの変化は 0.1% 以下であった。原子散乱因子および異常分散に対する補正項因子は *International Tables for X-ray Crystallography* (1968) Vol. III の値を用いた。反射データの重みはすべて 1.0 とした。最終の原子座標値を表6に示す。

### 3-4. 考察

本研究で決定された  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  の原子座標値は *Seleborg* (1967) が報告している  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  のそれと殆んど同じである。C軸 ( $0 \leq z \leq 0.5$ ) 方向に投影した結晶構造図を図4に示す。また、原子間距離と結合角を表7 (括弧の中の数値は標準偏差値である。) に示す。

W(1)原子は6個の酸素原子により八面体的にとり囲まれている。このW(1)配位多面体は正八面体から大きく歪んでいる。例えば、正八面体において  $180^\circ$  の結合角であるものは  $151.7(5)^\circ$  から  $169.4(4)^\circ$  であり、 $90^\circ$  であるものは  $78.4(4)^\circ$  から  $100.4(5)^\circ$  である。一方、W(2)原子は4個の酸素原子により四面体的にとり囲まれている。W(2)配位多面体の歪みはW(1) $\text{O}_6$ 八面体の歪みほど大きくはない。W(1) $\text{O}_6$ 八面体は2つの隣接するW(1) $\text{O}_6$ 八面体とW(2) $\text{O}_4$ 四面体と頂点共有をなす。W(2) $\text{O}_4$ 四面体は2つの隣接するW(1) $\text{O}_6$ 八面体と頂点共有をなす。この結果、W(1)、W(2)配位多面体はC軸方向に伸びた  $[(\text{W}_2\text{O}_7)^2-]_n$  イオンの鎖を形成する。模式的に表わした、 $[(\text{W}_2\text{O}_7)^2-]_n$  イオンの鎖を図5に示したが、 $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$  (第三章図4) における  $[(\text{W}_2\text{O}_7)^2-]_n$  イオンの構造とはかなり異なつた構造をとる。

W(1) $\text{O}_6$ 八面体中において、W(1)-Oの原子間距離は3つの長さのものに分けられる。W(1)-O(1)の原子間距離はもっとも長く、W(1)-O(2)のそれは中間の値で、W(1)-O(3)のそれはもっとも短かい。また、W(2) $\text{O}_4$ 四面体では、W(2)-O(1)の原子間距離が長く、W(2)-O(4)およびW(2)-O(5)のそれは短かい。このようなW-Oの原子間距離の違いは表8に示した静電結合力の総和 (*Pauling* (1940)) の値を考慮すると説明することが可能である。つまり、静電結合力の総和が2.0より大きくなるO(1)原子ではW-O(1)の原子間距離は長くなり、その値がほぼ2.0となるO(3)、O(4)およびO(5)原子ではW-Oの長さは中間の値をとり、その値が2.0より小さくなるO(2)原子ではW-O(2)の原子間距離は短かくなる。

BrownとShannon (1973)の式を用いて算出した結合力の総和(第三章第二節参照)の値を表8に示す。各酸素原子のうちで、その値が2.0よりはずれているのはO(3)原子であり、予想よりもW(1)-O(3)の原子間距離が短い。この理由は以下のように考えられる。図4をみれば明らかのように、O(3)原子は鏡面対称上にある。このため、O(3)原子はbまたはc軸方向にしか動けなない。このような制約内でW-O(3)の距離が長くなるように動くとき、W(1)O<sub>6</sub>八面体は現在の状態でも大きく歪んでいる(特に $\angle O(3)-W(1)-O(3)$ は約 $152^\circ$ )のに更に歪まねばならなくなる。このため、今の位置に止まらねばならなかつたものと思われる。一方、各陽イオンについて結合力の総和の値をみると、W(1)原子では理想の値(6.0)より大きく、W(2)原子では理想の値より小さく、Na(1)とNa(2)原子では理想の値(1.0)にほぼ等しい。W(1)とW(2)原子における理想値からのずれは大きさの異なるW(1)O<sub>6</sub>八面体とW(2)O<sub>4</sub>四面体が頂点共有をなすためによると考えられる。

ナトリウム原子には結晶学的に独立な2つの原子があり、Na(1)原子は6個の酸素原子により八面体的にとり囲まれている。一方、Na(2)原子は6個の酸素原子により囲まれ、八面体というより五角錐型配位をとる。Na(1)O<sub>6</sub>八面体は2つのW(1)O<sub>6</sub>八面体と2つのW(2)O<sub>4</sub>四面体と2つのNa(2)O<sub>6</sub>配位多面体と頂点共有をなし、Na(1)O<sub>6</sub>八面体と稜共有をなす。Na(1)-Oの原子間距離は2.37(2)から2.47(2)Åで平均値は2.43Åである。Na(2)O<sub>6</sub>配位多面体は4つのW(1)O<sub>6</sub>八面体と2つのW(2)O<sub>4</sub>四面体と2つのNa(1)O<sub>6</sub>八面体と頂点共有をなす。Na(2)-Oの原子間距離は2.35(2)~2.56(1)Åで、その平均値は2.44Åである。Na(1)およびNa(2)原子は[(W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sup>2-</sup>]<sub>6</sub>イオン間を埋め、それらを横に結びつけている。

## 4. $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$

### 4-1. はじめに

$\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$  は Hoermann (1929) によれば、 $784^\circ\text{C}$  で分解溶融すると報告されている。本研究では、第二章において既に述べたが、分解溶融温度より高い温度（溶融物）と低い温度（固相反応物）で結晶を合成した。この  $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$  に関する結晶学的データは既に Boulland (1968) により報告されているが、本節では、これに再検討を行なった。

### 4-2. 実験および結果

第三章第三節に記した  $\text{Li}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$  化合物では、分解溶融温度より高い温度では結晶は合成できなかったが、 $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$  では分解溶融温度より高い温度でも  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$  と  $\text{WO}_3$  の3相が共存して合成された。これは  $\text{Liquid} + \text{WO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$  の反応が  $\text{Li}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$  の場合よりも速く進行するためと考えられる。このようにして合成された結晶はb面によく成長した板状結晶であった。この結晶はaおよびc面方向に少し力を加えるだけで塑性変形を起こし、非常に薄い結晶に分かれてしまう。

塑性変形を起こさないように注意深く切り出した結晶を用いてワイセーベルグ写真を撮り、晶系の決定と格子定数の測定を行なった。その結果、Boulland (1968) の報告しているように三斜晶系に属することが明らかになった。しかし、b軸を倍の長さにしなけばならない弱い反射が観測された。表9に Boulland (1968) の報告している結晶学的データと今回の結果を示す。また、この結晶は強度の対称からは三斜晶系に属するが、格子定数は単斜晶系のそれに近い。ワイセーベルグ写真より、 $hk\bar{l}$  では  $h+k$  が奇数、 $ok\bar{l}$  では  $k$  が奇数、 $hol$  では  $h$  が奇数、 $hk0$  では  $h+k$  が奇数、 $h00$  では  $h$  が奇数、 $ok0$  では  $k$  が奇数で消滅していることが判明した。これは単斜晶系  $C_m$ 、 $C_2$  または  $C_2/m$  の空間群の示す消滅則

に対応しており、単斜晶系に近い格子をとっていると考えられる。表10に粉末X線回折データを示す。第五章および第七章において詳しく述べるが、この $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ のC軸の長さは $C=3.874 \text{ \AA}$ であり、タングステンブロミド構造との関連性が考えられる。

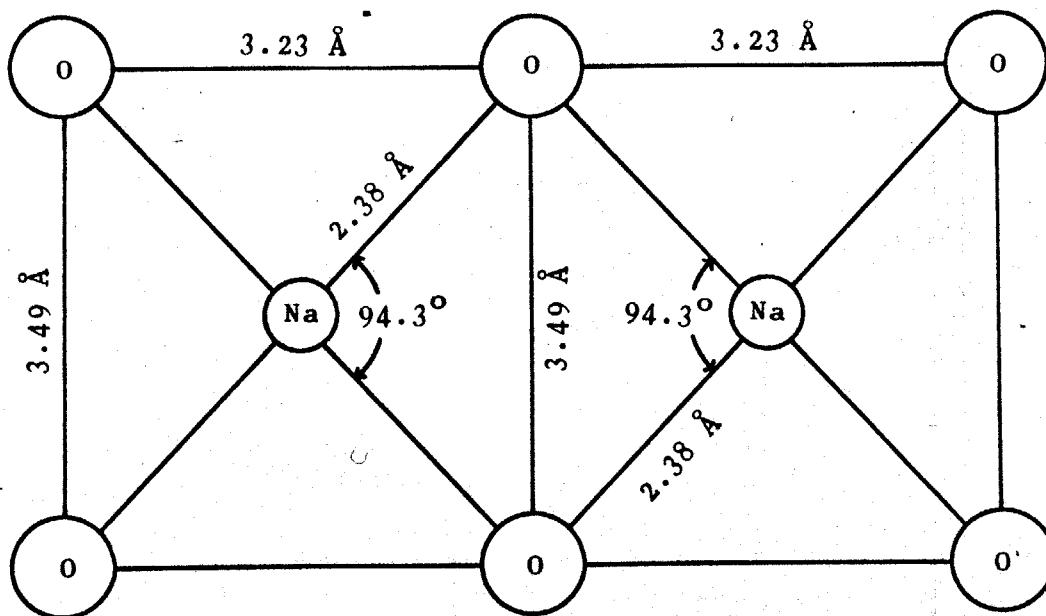


Fig. 1 Bond distances and angles in the NaO<sub>6</sub> octahedra.

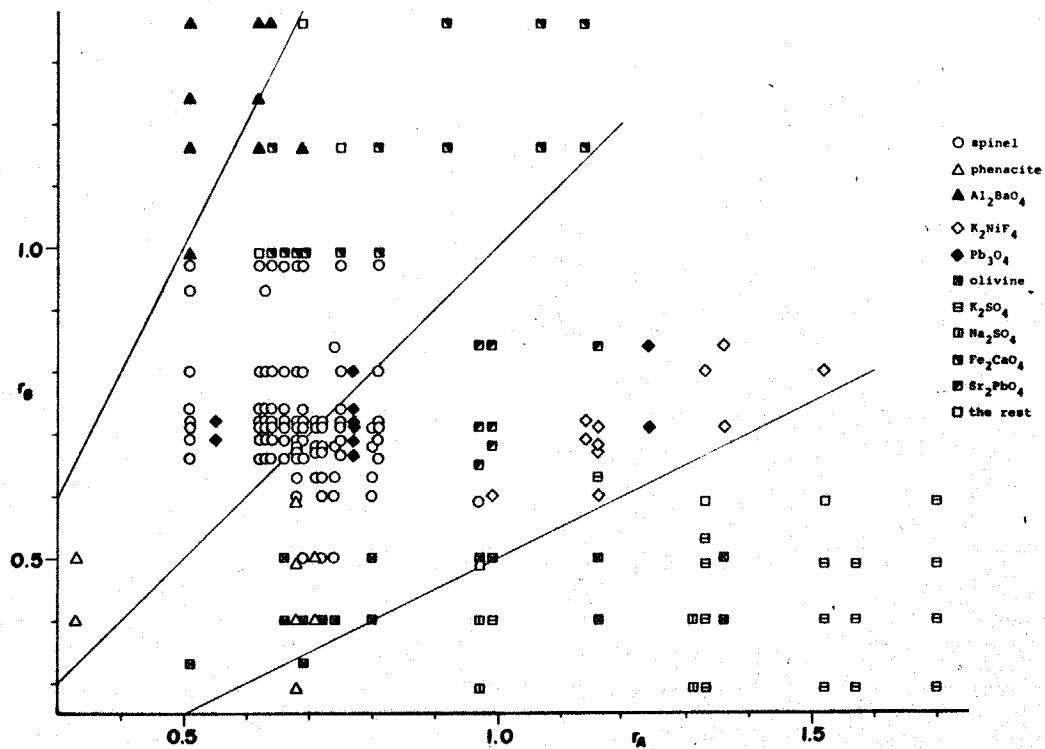


Fig.2 The structures in  $\text{A}_2\text{BO}_4$  compounds.

$r_A$  : ionic radii of A cation

$r_B$  : ionic radii of B cation

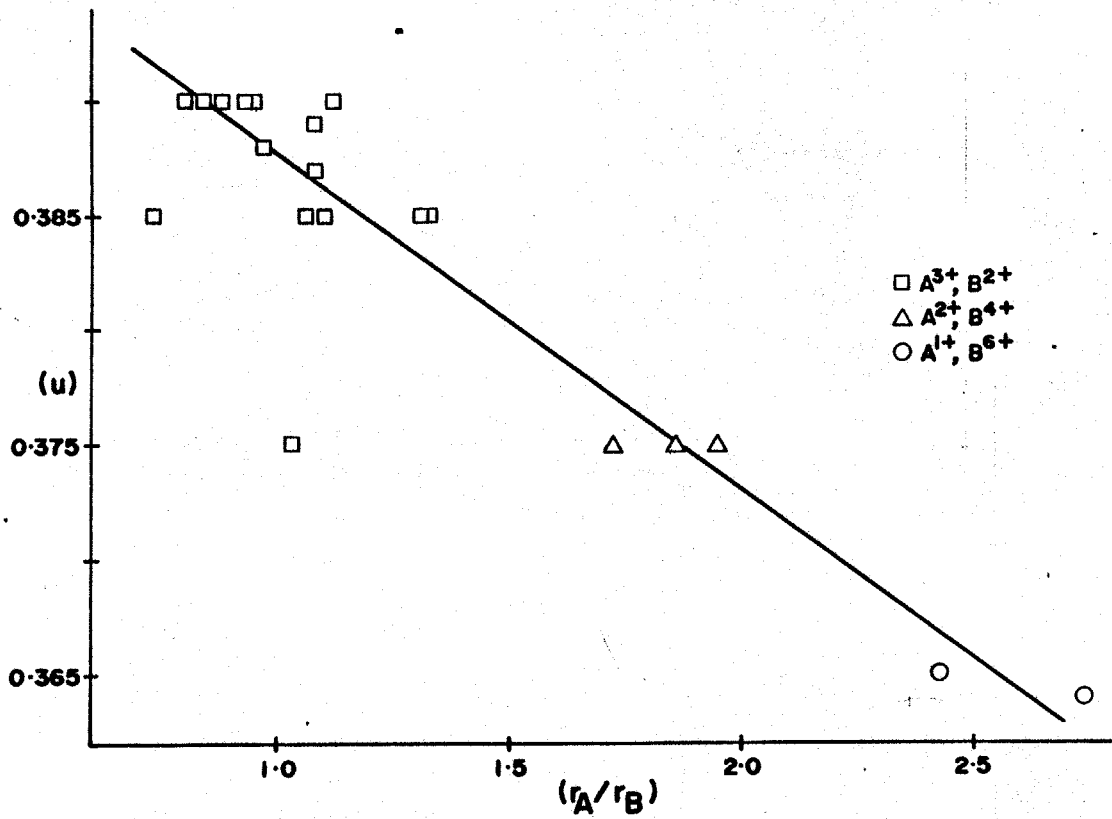


Fig. 3 A plot of  $u$  parameters against cation ionic radii ratios ( $r_A/r_B$ ) for normal spinels.  $r_A$  and  $r_B$  are ionic radii of cations in octahedral and tetrahedral sites, respectively.

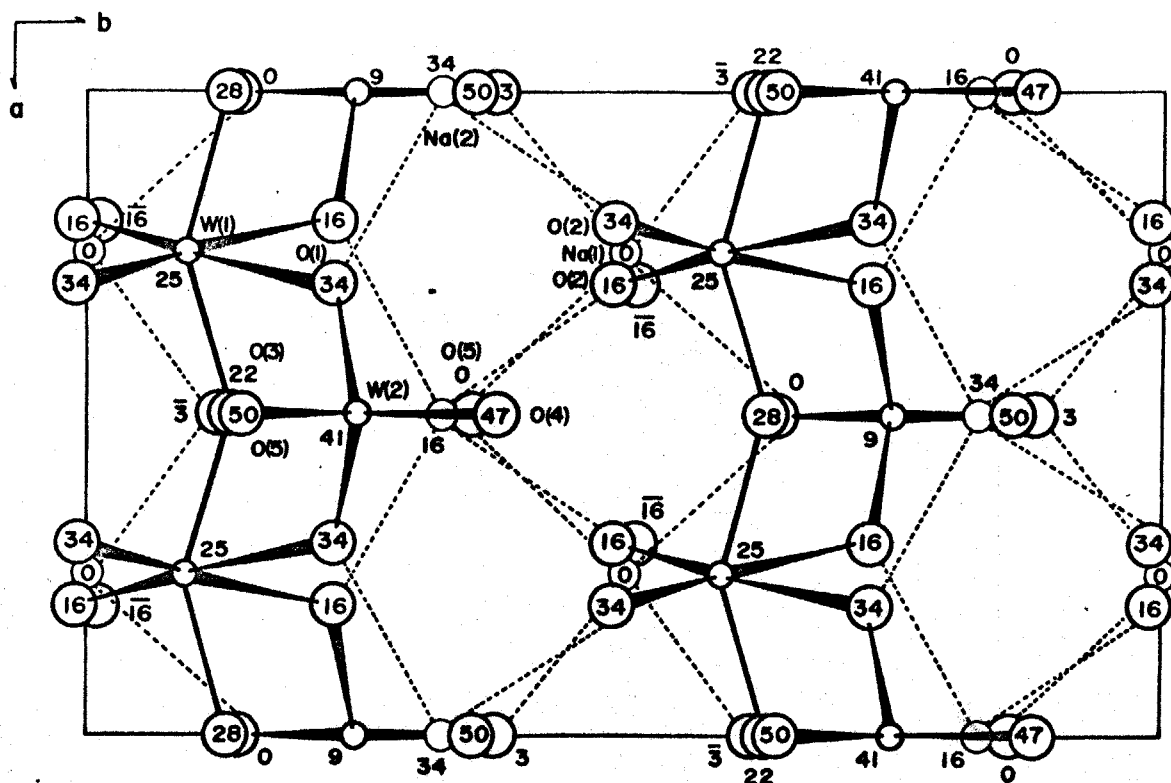


Fig. 4 The crystal structure of  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  viewed along the  $c$  axis ( $0 \leq c \leq 0.5$ ). Heights of atoms from the  $ab$  plane are indicated as percentages of the  $c$  length.

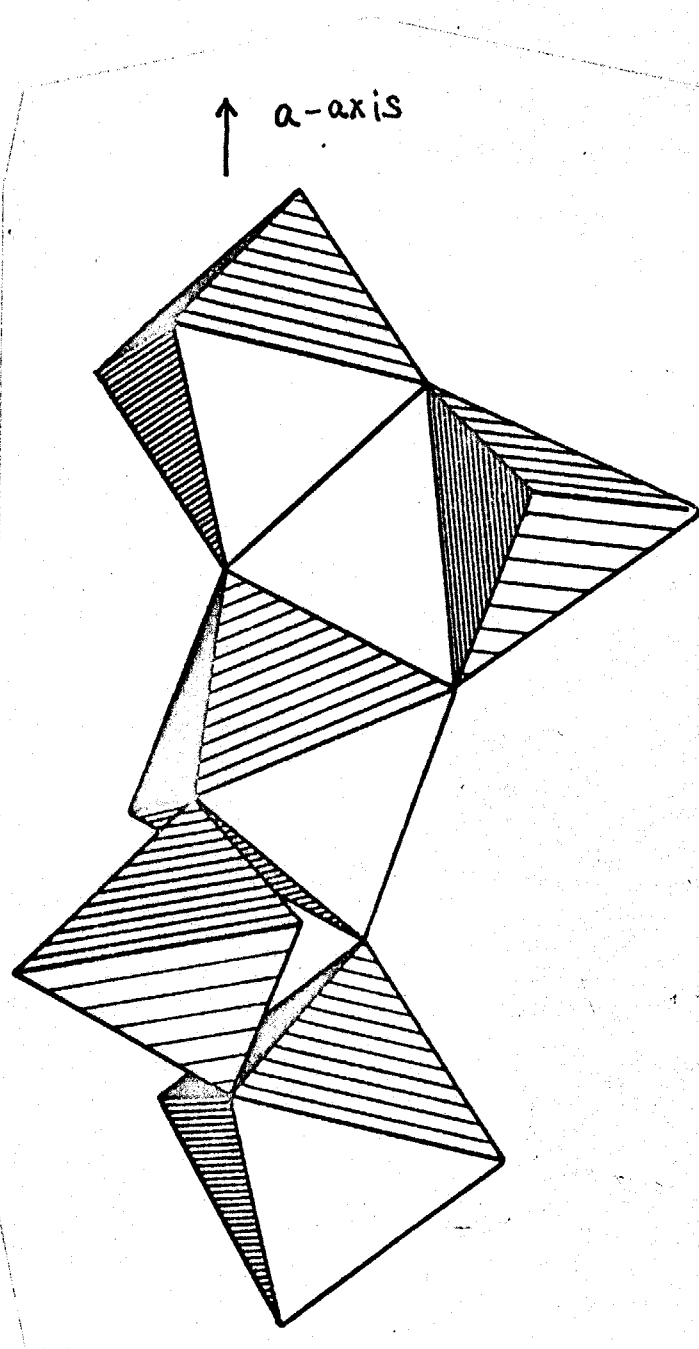


Fig. 5  $[(W_2O_7)^{2-}]_{\infty}$  anion in  $Na_2W_2O_7$  shown in an idealized form.

Table 1 Final atomic parameters for  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ .

Positional parameters are given as fractions of cell edges.

Anisotropic temperature factors are expressed as

$$\exp[-(h^2 B_{11} + k^2 B_{22} + l^2 B_{33} + 2hk B_{12} + 2hl B_{13} + 2kl B_{23})]$$

where  $B_{11} = B_{22} = B_{33}$ ,  $B_{12} = B_{13} = B_{23}$ .

	x	y	z	B11	B12
O	0.3650(9)	0.3650(9)	0.3650(9)	0.0025(6)	-0.0001(6)
W	0	0	0	0.0019(1)	0
Na	0.625	0.625	0.625	0.0051(7)	-0.0002(6)

Table 2 Crystallographic data for  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ 

Cubic	Fd3m
$a = 9.133(3) \text{ \AA}$	$M = 293.86$
$V = 761.7(9) \text{ \AA}^3$	$D_x = 5.13 \text{ g cm}^{-3}$
$Z = 8$	

Table 3 Interatomic distances and bond angles.

W - O	1.819(8) $\text{ \AA}$	Na-O-Na	85.5(3) $^\circ$
O - O	2.970(11)	O-Na-O	85.7(3)
Na - O	2.378(8)	O-Na-O	94.3(3)
O - O	3.234(11)	Na-O-W	128.4(4)
O - O	3.488(11)		
Na-Na	3.229(1)		

Table 4 Crystallographic data for  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  and  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$

$\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$	$\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$
orthorhombic	orthorhombic
Cmca	Cmca
$a=7.216(1) \text{ \AA}$	$a=7.164(6) \text{ \AA}$
$b=11.899(1)$	$b=11.837(4)$
$c=14.716(3)$	$c=14.713(2)$
$V=1263.8(4) \text{ \AA}^3$	$V=1247.7(8) \text{ \AA}^3$
$Z= 8$	$Z= 8$
$M=525.7$	$M=349.9$
$Dx=5.53 \text{ g cm}^{-3}$	$Dx=3.73 \text{ g cm}^{-3}$
(This work)	(Seleborg (1967))

Table 5 X-ray powder diffraction patterns of  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$   
 (Cu  $K\alpha$  :  $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ )

h	k	l	$d_{\text{obs}}$	$d_{\text{cal}}$	I/I0	h	k	l	$d_{\text{obs}}$	$d_{\text{cal}}$	I/I0
0	0	2	7.37	7.36	25	1	3	5		2.246	
0	2	0	5.96	5.95	20	3	1	2	2.244	2.245	10
0	2	1	5.52	5.52	100	1	5	2	2.162	2.160	20
1	1	2	4.724	4.728	95	2	2	5		2.130	
0	2	2	4.624	4.627	55	3	1	3	2.129	2.125	10
0	2	3	3.784	3.785	50	0	4	5	2.095	2.092	5
0	0	4	3.679	3.680	10	2	4	3	2.081	2.079	10
2	0	2	3.235	3.239	70	0	6	0		1.9832	
1	3	2		3.143		0	2	7	1.9831	1.9824	35
0	2	4	3.138	3.130	80	1	5	4		1.9258	
2	2	0	3.082	3.085	80	2	2	6	1.9209	1.9199	20
2	2	1	3.018	3.019	45	0	6	2		1.9149	
0	4	0	2.976	2.975	15	2	4	5	1.8107	1.8099	10
0	4	1	2.914	2.916	20	4	0	0	1.8047	1.8035	20
0	4	2	2.753	2.758	25	1	1	8		1.7630	
0	2	5	2.638	2.638	20	0	2	8	1.7602	1.7576	10
2	2	3	2.610	2.611	20	0	4	7		1.7170	
2	0	4	2.576	2.576	30	4	2	1	1.7155	1.7142	10
0	4	3	2.542	2.544	20	2	6	2	1.6920	1.6913	20
1	3	4	2.527	2.527	20	2	4	6	1.6771	1.6759	35
0	0	6	2.454	2.453	10	4	2	3		1.6281	
0	4	4	2.314	2.313	25	1	3	8	1.6276	1.6260	10
0	2	6		2.268		1	7	2	1.6156	1.6142	10
2	4	1	2.270	2.268	15	3	3	6		1.5758	
						2	6	4	1.5734	1.5714	15
						4	4	0		1.5422	
						0	6	6	1.5433	1.5422	15
										1.5422	

Table 6 The final positional and thermal parameters  
for  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$

	x	y	z	B0
W(1)	0.25	0.08606(4)	0.25	0.72(1)*
W(2)	0	0.24688(5)	0.08537(4)	0.80(1)*
Na(1)	0.2507(22)	0	0	1.64(9)
Na(2)	0	0.3259(8)	0.3443(6)	1.76(11)
O(1)	0.2042(13)	0.2323(7)	0.1554(6)	1.33(11)
O(2)	0.1991(14)	0.4927(7)	0.3361(7)	1.34(11)
O(3)	0	0.1256(10)	0.2816(8)	0.99(13)
O(4)	0	0.3755(11)	0.0289(9)	1.31(15)
O(5)	0	0.3590(13)	0.5019(9)	1.42(18)

\* Calculated from anisotropic thermal parameters according to the formula :  $4(a^2B_{11}+b^2B_{22}+c^2B_{33})/3$

Anisotropic thermal parameters ( $\times 10^5$ ) for the W atoms expressed in the form :  $\exp[-(B_{11}h^2+B_{22}k^2+B_{33}l^2+2B_{12}hk+2B_{13}hl+2B_{23}kl)]$

	B11	B22	B33	B12	B13	B23
W(1)	287(5)	147(2)	86(1)	0	-3(3)	0
W(2)	357(6)	151(2)	94(2)	0	0	18(2)

Table 7 Interatomic distances and bond angles

for  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 

W(1)-O(1 <sup>0,XIV</sup> )	2.252(9) Å	O(1 <sup>0</sup> )-W(1)-O(1 <sup>XIV</sup> )	78.9(3)°
W(1)-O(2 <sup>III,XIII</sup> )	1.725(9)	O(1 <sup>0</sup> )-W(1)-O(2 <sup>III</sup> )	90.7(4)
W(1)-O(3 <sup>0,XIV</sup> )	1.921(4)	O(1 <sup>0</sup> )-W(1)-O(2 <sup>XIII</sup> )	169.4(4)
W(2)-O(1 <sup>0,V</sup> )	1.807(9)	O(1 <sup>0</sup> )-W(1)-O(3 <sup>0</sup> )	78.4(4)
W(2)-O(4 <sup>0</sup> )	1.759(14)	O(1 <sup>0</sup> )-W(1)-O(3 <sup>XIV</sup> )	79.8(4)
W(2)-O(5 <sup>II</sup> )	1.762(13)	O(2 <sup>0</sup> )-W(1)-O(2 <sup>III</sup> )	99.8(4)
Na(1)-O(2 <sup>II,III</sup> )	2.44(1)	O(2 <sup>0</sup> )-W(1)-O(3 <sup>0</sup> )	100.4(5)
Na(1)-O(4 <sup>VIII,IX</sup> )	2.37(2)	O(2 <sup>0</sup> )-W(1)-O(3 <sup>XIV</sup> )	97.8(5)
Na(1)-O(5 <sup>II,III</sup> )	2.47(2)	O(3 <sup>0</sup> )-W(1)-O(3 <sup>XIV</sup> )	151.7(5)
Na(2)-O(1 <sup>XI,XIV</sup> )	2.41(1)	O(1 <sup>0</sup> )-W(2)-O(1 <sup>V</sup> )	109.3(3)
Na(2)-O(2 <sup>0,V</sup> )	2.45(1)	O(1 <sup>0</sup> )-W(2)-O(4 <sup>0</sup> )	110.9(4)
Na(2)-O(3 <sup>0</sup> )	2.56(1)	O(1 <sup>0</sup> )-W(2)-O(5 <sup>II</sup> )	109.1(3)
Na(2)-O(5 <sup>0</sup> )	2.35(2)	O(4 <sup>0</sup> )-W(2)-O(5 <sup>II</sup> )	107.6(6)

## Symmetry code

0	x, y, z	VIII	1/2+x, 1/2+y, z
I	x, $\bar{y}$ , $\bar{z}$	IX	1/2+x, 1/2-y, $\bar{z}$
II	x, 1/2-y, 1/2+z	X	1/2+x, $\bar{y}$ , 1/2+z
III	x, 1/2+y, 1/2-z	XI	1/2+x, y, 1/2-z
IV	$\bar{x}$ , $\bar{y}$ , $\bar{z}$	XII	1/2-x, 1/2-y, $\bar{z}$
V	$\bar{x}$ , y, z	XIII	1/2-x, 1/2+y, z
VI	$\bar{x}$ , 1/2+y, 1/2-z	XIV	1/2-x, y, 1/2-z
VII	$\bar{x}$ , 1/2-y, 1/2+z	XV	1/2-x, $\bar{y}$ , 1/2+z

Table 8 Bond Strength Sums and Valency Sums around  
each atoms in  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$

	(1)	(2)		(1)	(2)
O(1)	1.97(2)	2.67	O(4)	1.93(7)	1.83
O(2)	2.02(5)	1.33	O(5)	2.03(8)	2.00
O(3)	2.12(2)	2.17			
W(1)	6.3(1)		Na(1)	1.00(4)	
W(2)	5.78(14)		Na(2)	0.98(3)	
Total	14.1(3)				

(1) : Bond Strength Sums (Brown & Shannon(1973))

(2) : Valency Sums (Pauling(1940))

Table 9 Crystallographic data for  $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ 

triclinic	triclinic
P1 or $\bar{P}1$	P1 or $\bar{P}1$
$a=8.411(1) \text{ \AA}$	$a=8.381 \text{ \AA}$
$b=16.407(3)$	$b=8.162$
$c=3.874(1)$	$c=3.870$
$\alpha=90.41(1)^\circ$	$\alpha=90.05^\circ$
$\beta=102.81(2)$	$\beta=103.11$
$\gamma=96.04(2)$	$\gamma=95.34$
$Z= 2$	$Z= 1$
$M=989.4$	$M=989.4$
$D_x=6.34$	$D_x=6.41$
(This work)	(Bouilland(1968))

Table 10 X-ray powder diffraction patterns of  $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$   
 (Cu  $K\alpha$  :  $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ )

h	k	l	$d_{\text{obs}}$	$d_{\text{cal}}$	I/I0	h	k	l	$d_{\text{obs}}$	$d_{\text{cal}}$	I/I0
0	2	0		8.15		3	2	0	2.497	2.497	4
1	0	0	8.16	8.15	90	2	6	0		2.155	
1	-2	0	6.11	6.14	2	3	4	0	2.159	2.155	1
1	2	0	5.49	5.47	2	0	8	0		2.039	
0	4	0		4.077		4	0	0	2.039	2.038	1
2	0	0	4.075	4.076	100	2	-6	1		1.929	
2	-2	0		3.817		1	8	0	1.928	1.929	1
0	0	1	3.794	3.776	5	4	2	0		1.928	
1	4	0		3.496		2	-8	0		1.909	
2	2	0	3.503	3.496	10	4	-4	0	1.909	1.909	1
0	-2	1	3.460	3.468	1	-1	-3	2		1.828	
1	0	1	3.168	3.167	1	0	2	2	1.828	1.827	1
-1	-3	1		3.066		-3	4	2	1.628	1.628	10
0	3	1	3.065	3.056	5	-1	-6	2		1.582	
2	-4	0		3.055		1	4	2		1.582	
1	2	1	2.889	2.886	1	1	-5	2	1.581	1.581	2
3	0	0	2.716	2.717	45	-3	-4	2		1.5800	

## 第五章 $K_2WO_4-WO_3$ 系化合物の結晶学的研究

### 1. はじめに

$K_2WO_4-WO_3$ 系状態図は Hoermann (1929) 以来多くの研究者により研究されて来た。その結果、この系には  $K_2W_2O_7$ 、 $K_2W_3O_{10}$ 、 $K_2W_4O_{13}$  および  $K_2W_6O_{19}$  の存在が確認されている。

これらの化合物に対する結晶学的な研究は既に 2, 3 の研究者により報告されている。たとえば、Deschannes, Desgardin, Raveau と Thomazeau (1967) は  $K_2W_3O_{10}$ 、 $K_2W_4O_{13}$  および  $K_2W_6O_{19}$  の格子定数を報告している。Seleborg (1967) は  $K_2W_4O_{13}$  の結晶構造を解析し、タングステンブロンズ構造に似たトンネル構造をとることを明らかにしている。

本章では、 $K_2W_3O_{10}$  の結晶構造を解析し、また、 $K_2W_6O_{19}$  の結晶学的データを決定した。その結果、 $K_2W_3O_{10}$  では、4つの  $WO_6$  八面体が互いに稜共有をなして  $W_4O_{19}$  のグループを、また、5つの  $WO_6$  八面体が互いに頂点共有をなして  $W_5O_{24}$  のグループを形成し、全体で  $[(W_3O_{10})^{2-}]_2$  イオンの三次元網目構造を構成していることが明らかになった。また、 $K_2W_6O_{19}$  は斜方晶系に属し、空間群は  $P_{222}$ 、 $P_{mm2}$  または  $P_{mmm}$  で、 $a=14.601(4)$ 、 $b=25.450(6)$ 、 $c=7.658(3) \text{ \AA}$  であることが明らかになった。

### 2. $K_2W_2O_7$

この化合物は分解反応物(第二章図3)であり、 $K_2W_3O_{10} + \text{Liquid} \rightarrow K_2W_2O_7$  の生成反応が非常に遅く、 $K_2W_2O_7$  組成の融液からこの相を合成することはできなかった。それで、 $K_2CO_3:WO_3$  が 1:1.5 のモル比で合成を試みたが、単結晶を合成することはできなかった。表1に粉末X線回折データを示したが、Galsing, Stein と Stevelo (1965) の報

骨とよく一致している。

### 3. $K_2W_3O_{10}$ の結晶構造

#### 3-1. はじめに

この化合物の格子定数は Deschannesら (1967) により、単斜晶系で、 $a=10.87$ ,  $b=3.86$ ,  $c=15.95 \text{ \AA}$ ,  $\beta=109^\circ$  であると報告されている。しかし、彼らはこれ以上詳しいデータについてはふれておらず、また、これ以後今日に到るまで結晶構造に関する報告はない。

本節では、単結晶 X 線回折法により  $K_2W_3O_{10}$  の結晶構造の解析を行なった。

#### 3-2. 実験

構造解析の前段階として、ワイゼンベルグ法および粉末 X 線法により結晶学的データについて検討を加えた。a, b 軸のワイゼンベルグ写真より、この結晶は単斜晶系に属し、消滅則は  $hkl$  ではなし、 $okl$  ではなし、 $h0l$  では  $l=2n+1$ ,  $hk0$  ではなし、 $h00$  ではなし、 $ok0$  ではなし、 $00l$  では  $l=2n+1$  であり、空間群は  $Pc$  (対称心無) または  $P2/c$  (対称心有) であることが明らかになった。表 2 に結晶学的データを示したが、c 軸が 2 倍になることを除くと Deschannesら (1967) の報告とよく一致している。表 3 には粉末 X 線回折データを示した。

強度の測定には、 $0.16 \times 0.05 \times 0.03 \text{ mm}$  の大きさの単結晶を用い、フィリップス社製四軸型自動 X 線回折計を使用した。グラファイトモノクロメータで単色化した  $MoK\alpha$  線を用い、 $2\theta$  が  $60^\circ$  まで測定を行なった。測定条件は  $\omega$  scan (c 軸が非常に長いため) で、scan 速度は  $2\theta$  が  $8^\circ/\text{min}$  で、scan 幅は  $1.1^\circ + 0.3^\circ \tan \theta$  で、全カウント数が 3000 以下の弱い反射は 2 回くり返して測定した。強度は  $\mu$  補正を行ない、二次消衰効果と吸収の補正は結

晶の外形を  $0.08\text{ mm}$  の直径の球と仮定して行なった。このようにして、 $|F| > 3\sigma(|F|)$  を満足する 2405 個の独立な反射強度を得た。

### 3-3. 構造解析

重原子法を用いて構造の解析を行なった。最初に、三次元パターン関数を解析し、 $P_2$  (対称心無) と  $P_2/c$  (対称心有) の 2 つの空間群に対してタングステン原子の座標位置をそれぞれ求めた。2 つのモデルに対して最小二乗 (LINUX; Coppens & Hamilton (1970)) をくり返し、タングステン原子の座標位置を精密化したところ、両者とも  $R=0.13\sim 0.14$  となった。次に、それぞれのモデルを用いて、フーリエ合成および差フーリエ合成 (RSSFR-5; Sakurai (1967)) を行ない、カリウムおよび酸素原子の座標位置を求めた。このようにして全原子の座標位置を決定した後、それぞれのモデルを最小二乗法により精密化した。この結果、 $P_2$  モデルでは  $R$  因子は 11.2%、 $P_2/c$  モデルでは 10.2% となり、 $P_2/c$  モデルのほうが若干よい  $R$  値を示した。この段階で両方のモデルから決定された全原子の座標位置には有意の差が認められなかったので、これ以後空間群を  $P_2/c$  として解析を進めた。タングステンおよびカリウム原子に非等方性温度因子を適用し、二次消衰効果の補正を行なって、最終の  $R$  因子は 8.4% となった。このとき、フーリエ合成図上で  $K(3)$  原子が  $0.65(5)\text{ \AA}$  ほども分裂しているのが確認されたので、両者を  $K(3a)$  および  $K(3b)$  原子とし、両者の多重度をそれぞれ 0.5 とした。原子散乱因子および異常分散に対する補正項因子は *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) Vol. IV の値を用いた。各反射データの重みは 1.0 とした。最終の原子座標値を表 4 に示す。

### 3-4. 結果と考察

表 5 に原子間距離を示す。ここで、標準偏差値を括弧の中に示し

た。b軸に投影した結晶構造図を図1に示す。タングステン原子には結晶学的に独立な5つの原子があり、すべて6個の酸素原子により囲まれて八面体型の配位をなしている。これらの $WO_6$ 八面体はすべてb軸方向に頂点共有をなして繋がっている。一方、b面内の繋がり方には2つのタイプがある。2つの $W(1)O_6$ と2つの $W(2)O_6$ 八面体のうち、 $W(1)O_6$ と $W(1)O_6$ 、 $W(1)O_6$ と $W(2)O_6$ 八面体が互いに稜共有をなし、 $W_4O_{19}$ のブロックを形成している。これに対して、2つの $W(3)O_6$ 、2つの $W(4)O_6$ と1つの $W(5)O_6$ 八面体が互いに頂点共有をなし、5つの $WO_6$ 八面体で $W_5O_{24}$ のブロックを形成している。そして、これらの2つのブロックは $W(2)O_6$ と $W(3)O_6$ 八面体が互いに頂点共有をなすことにより繋がり、 $(W_9O_{30})^{6-}$ イオンを形成している。理想化した $[(W_3O_{10})^{2-}]_n$ イオンの構造を図2に示した。この図より明らかのように、この構造中には32個の $WO_6$ 八面体により囲まれた非常に長細い([103]方向に伸びている。)トンネル siteができています。カリウム原子はこの中に入り、 $K(1)$ および $K(2)$ 原子は13配位、 $K(3a)$ と $K(3b)$ 原子は9配位をとる。

$WO_6$ 八面体はいずれも大きく歪んでいる。 $W(1)-O$ の平均の距離は $1.93 \text{ \AA}$ であり、 $W(2)-O$ では $1.95 \text{ \AA}$ 、 $W(3)-O$ では $1.91 \text{ \AA}$ 、 $W(4)-O$ では $1.93 \text{ \AA}$ 、 $W(5)-O$ では $1.90 \text{ \AA}$ であり、全部の平均値は $1.92 \text{ \AA}$ である。これらの $W-O$ の原子間距離のうち、最も短いのは $W(5)-O(6)$ で $1.68(5) \text{ \AA}$ である。一方、最も長いのは $W(1)-O(1)$ で $2.21(3) \text{ \AA}$ である。 $\angle O-W-O$ は大きく歪んでおり、正八面体で $90^\circ$ の角度であるものは、 $71.4(10)^\circ$ から $106.8(12)^\circ$ まで広く分布している。正八面体で $180^\circ$ の角度になるもので最も歪んでいるのは $144.5(12)^\circ$ である。 $WO_6$ 八面体中の $O-O$ の原子間距離および $\angle O-W-O$ の値を表6に示す。

$K(1)$ と $K(2)$ 配位多面体は互いに稜共有をなし、また、周りの $WO_6$

八面体とも稜共有をなしている。K(2)配位多面体は2つのO(10)およびO(11)で形成される面でK(3a)またK(3b)配位多面体と面共有をなす。K(1)-Oの平均の距離は $3.07 \text{ \AA}$ であり、K(2)-Oでは $3.12 \text{ \AA}$ 、K(3a)-Oでは $3.07 \text{ \AA}$ 、K(3b)-Oでは $3.04 \text{ \AA}$ である。K(3a)とK(3b)原子はその占めている site の中心位置からa軸方向に約 $0.3 \text{ \AA}$  ヲフスプリットしている。この原因としては、強度データが悪いこと、単斜晶系ではなく三斜晶系であるのかかもしれないこと、a軸の周期が2倍であるかもしれないことなどデータ収集時の影響や吸収の影響が考えられる。しかし、R因子がそれ程悪くないこと、同価であるべき反射の観測強度に違いが認められないこと、a軸回転の振動写真およびb軸回転のワイセニベルグ写真にa軸を2倍にしなくてはならない反射が観測されないことなどから、いずれの影響も根本的な原因とは考えられない。つまり、この現象はデータ収集時における誤差などによるものではなく、以下に記す理由によると考えられる。K(3a)およびK(3b)原子の占めている site はK(1)およびK(2)原子の占めている site とはかなり様相が異なり、c軸方向に比べa軸方向に広がっている。このため、K(3)原子がスプリットしないとO(2)やO(10)原子との原子間距離が長くなってしまい、これを補償するためにK(3)原子はa軸方向に分裂したものと考えられる。

静電結合力の和 (Paaling (1940)) と結合力の和 (Brown & Shannon (1973)) の値を表7に示す。標準偏差値を考慮すると、結合力の和の値が2.0よりずれているのはO(8)原子だけである。O(8)原子のそれが2.0より大きいということは、即ち、W(4)-O(8)の原子間距離が短かすぎるということである。この原子間距離が長くなるためには、O(8)原子のみ座標の値が現在の値より小さくならねばならない。このためには $\angle O(15^{\text{II}})-W(4)-O(8)$ の値は小さくならなくてはならないが、しかし、この値は現在

の状態でも  $77.9^\circ$  (表 6 参照) と  $90^\circ$  よりかなり小さく、これ以上小さくなりえなかったものと考えられる。つぎに、各陽イオンの結合力の和の値は  $K(3a)$  および  $K(3b)$  原子をのぞけば誤差の範囲内で理想値となる。 $K(3a)$  および  $K(3b)$  原子のそれより小さくなるのは、これらのカリウム原子が占めている site が 9 配位としては大きすぎるためと考えられる。

#### 4. $K_2W_4O_{13}$

この結晶構造は既に Seaborg (1967) により報告されており、その構造図を図 3 に示す。この結晶では、タンゲステン原子はすべて 6 配位をなし、 $K_2W_3O_{10}$  と同様にトンネル構造をとる。一方、カリウム原子は合計 12 個の  $WO_6$  八面体により囲まれた六角形のトンネル site と 18 個の  $WO_6$  八面体により囲まれた大きなトンネル site の中に位置している。

表 8 と 9 に本研究で得られた結晶学的データと粉末 X 線回折データを示す。

#### 5. $K_2W_6O_{19}$

ワイゼンベルグ写真を解析した結果、この結晶は斜方晶系に属することがわかった。消滅則は  $0k\ell$  で  $\ell$ 、 $h0\ell$  で  $\ell$ 、 $hk0$  で  $h$ 、 $h00$  で  $h$ 、 $00\ell$  で  $\ell$  が奇数であり、空間群は一義的に  $Pcca$  であると決定された。ワイゼンベルグ写真および振動写真より得られた格子定数を用いて、粉末 X 線回折データの指数付け (BAI 3; 赤尾 (1974)) を行なった。粉末 X 線回折装置を用いて 18 本の回折線を正確に測定し、格子定数を求めた。表 10 および 11 に結晶学的データと粉末 X 線回折データをそれぞれ示す。

ワイゼンベルグ写真および表 11 の粉末 X 線回折データより明らかのように、 $h$  および  $\ell$  が奇数の反射の強度はすべて弱い。それで、この

反射を無視すると、 $a' = a/2 = 7.301$ ,  $b' = b = 25.450$ ,  $c' = c/2 = 3.829 \text{ \AA}$  の格子を  
 とり、空間群はその結果、 $P_{222}$ ,  $P_{mm2}$  または  $P_{mmm}$  となる。この結晶の  
 結晶学的データ(表10)は  $\text{MoW}_{11}\text{O}_{36}$  (Graham & Wadsley (1961); 第七章の  
 図8参照) と非常によく似ており、両者の構造には深い関連性が考えら  
 れる。また、 $\text{MoW}_{11}\text{O}_{36}$  の構造は六方型タングステングロンズ (Magnéli  
 (1953)) のそれとよく似ており、 $\text{K}_2\text{W}_6\text{O}_{19}$  も六方型タングステングロン  
 ズと似ていると考えられる。事実、強度の弱い反射を無視すると、  
 $\text{K}_2\text{W}_6\text{O}_{19}$  では六方格子を考えることもできる。その格子定数は  $a'' = 7.323$ ,  
 $c'' = 7.658 \text{ \AA}$  であり、 $\text{K}_{0.31}\text{WO}_3$  (Magnéli (1953)) の格子定数  $a = 7.37$ ,  
 $c = 7.54 \text{ \AA}$  とよく似ている。以上の事実より、 $\text{K}_2\text{W}_6\text{O}_{19}$  の構造は六方型  
 タングステングロンズのそれと非常によく似ていると考えられる。

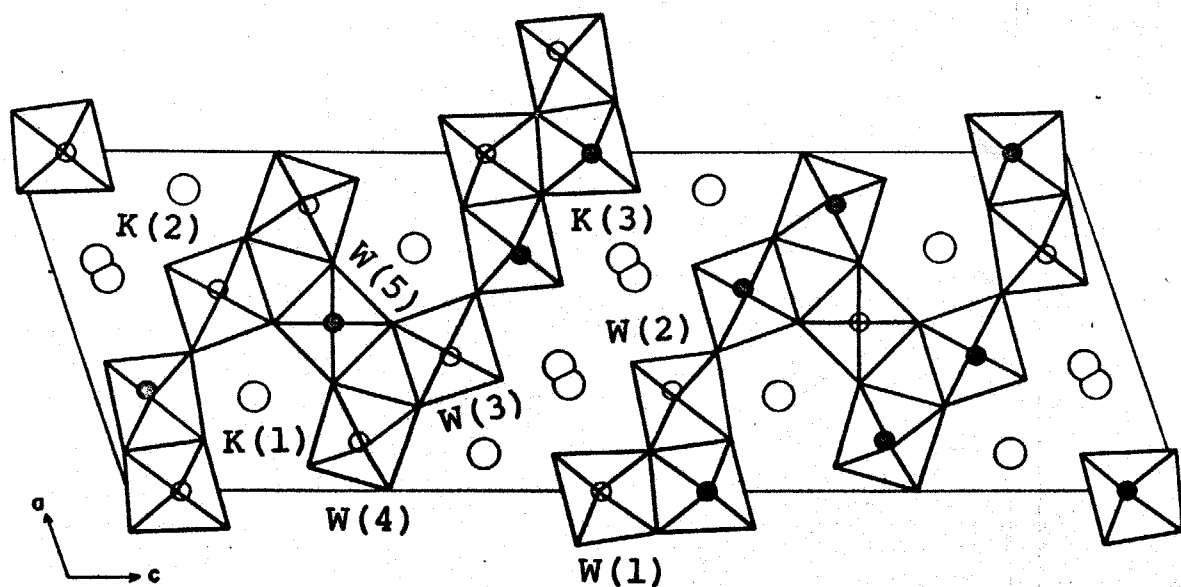


Fig. 1 The crystal structure of  $K_2W_3O_{10}$  viewed along the  $b$  axis. Small open and filled circles represent W atoms a little above and below the plane  $y=0$ , respectively.

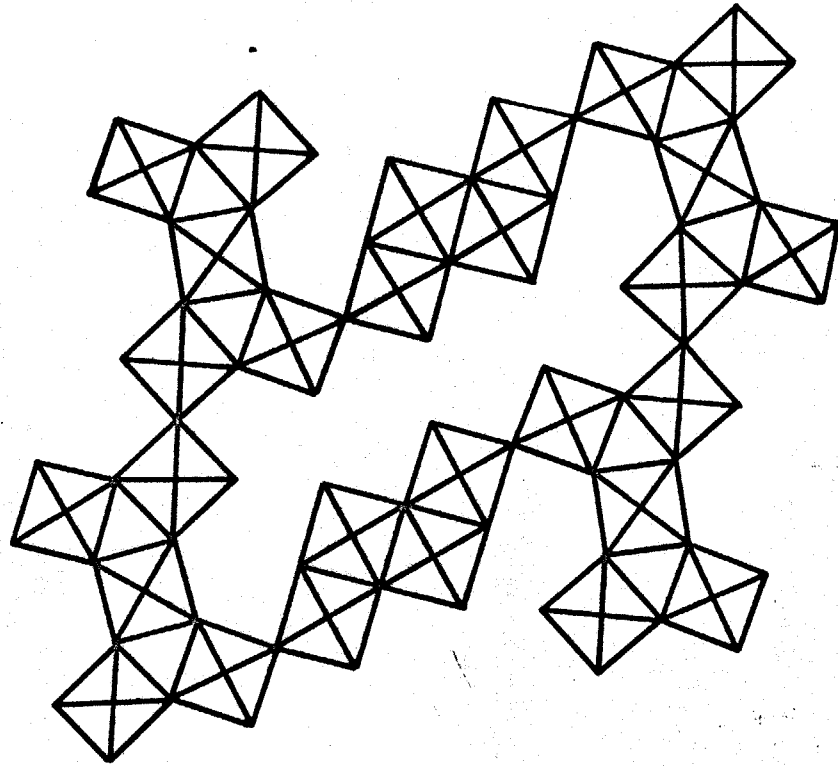


Fig. 2 Part of the  $WO_6$  arrangement spreading in the  $b$  plane are shown in an idealized form.

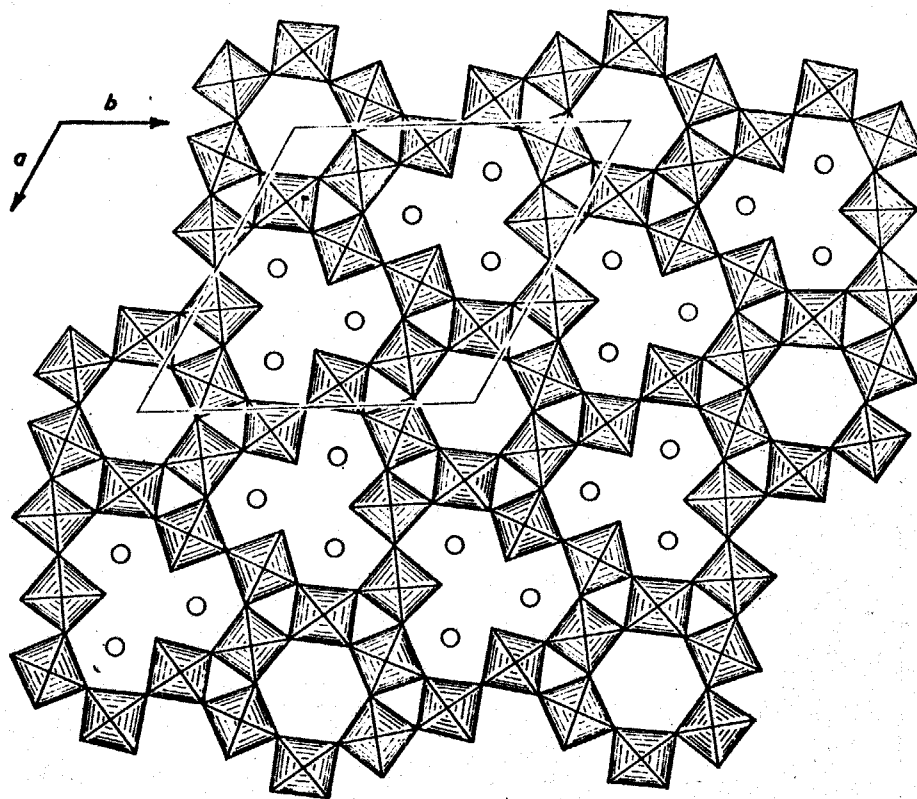


Fig. 3 Crystal structure of  $K_2W_4O_{13}$  ( after Seleborg(1967))

Table 1 X-ray powder diffraction patterns of  $K_2W_2O_7$   
 (Cu  $K\alpha$  :  $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ )

$d_{obs}$	$d_{obs}^*$	I/I0	$d_{obs}$	$d_{obs}^*$	I/I0
9.93	-	10( - )	2.847	-	10( - )
8.07	-	15( - )	2.728	2.74	10( 10)
7.91	-	30( - )	-	2.49	-( 2)
7.16	-	10( - )	2.486	2.485	5( 6)
6.81	6.68	100(100)	-	2.38	-( 2)
5.47	5.47	10( 9)	2.364	2.37	15( 6)
4.491	4.50	80( 68)	2.339	2.34	5( 2)
3.880	3.88	30( 10)	2.276	2.28	5( 6)
-	3.62	-( 3)	2.232	2.23	5( 7)
-	3.41	-( 5)	2.128	2.13	10( 10)
3.361	3.35	20( 10)	-	1.984	-( 3)
3.255	3.25	5( 2)	-	1.967	-( 5)
3.156	3.15	10( 2)	1.941	1.943	10( 5)
2.964	2.98	100( 80)	1.907	1.908	10( 8)
-	2.92	-( 9)			

\* Gelsing , Stein & Stevels (1965)

Table 2 Crystallographic data for  $K_2W_3O_{10}$ 

## Monoclinic (P2/c)

$a=10.947(5) \text{ \AA}$

$a=10.87 \text{ \AA}$

$b=3.864(1)$

$b=3.86$

$c=31.955(8)$

$c=15.95$

$\beta=108.44(3)^\circ$

$\beta=109^\circ$

$V=1282.1(8) \text{ \AA}^3$

$V=632.8 \text{ \AA}^3$

$M=789.75$

$M=789.75$

$Z=6$

$Z=3$

$D_x=6.14 \text{ g cm}^{-3}$

$D_x=6.22 \text{ g cm}^{-3}$

$D_m=6.13 \text{ g cm}^{-3}$

(This work)

(Deschanvres et al. (1967))

Table 3 X-ray powder diffraction patterns of  $K_2W_3O_{10}$   
 (Cu  $K\alpha$  :  $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ )

h	k	l	$d_{obs}$	$d_{cal}$	I/I0	h	k	l	$d_{obs}$	$d_{cal}$	I/I0	
-1	0	2	10.21	10.20	15	-1	0	10		3.193		
	0	4	7.58	7.58	15		3	0	2	3.172	3.164	100
-1	0	4	7.34	7.32	40	-3	0	8	3.089	3.087	90	
-2	0	4	5.10	5.08	15	0	0	10	3.031	3.030	40	
	0	6	5.06	5.06	10	1	1	6	2.803	2.800	10	
	2	0	4.495	4.495	5	0	1	8	2.704	2.705	10	
	1	0	4.068	4.064	25	3	1	2	2.447	2.448	10	
-1	0	8	3.992	3.988	10	-3	1	8	2.412	2.412	10	
	0	1	0	3.868	3.864	25	-4	0	12		2.189	
	0	0	8		3.788		-1	1	12	2.189	2.188	5
	0	1	2	3.762	3.744	10	0	2	0		1.932	
	-3	0	2		3.633		-5	0	12	1.933	1.932	5
	1	1	0	3.626	3.621	10	-6	0	6		1.824	
	1	1	2		3.438		-2	2	2	1.823	1.822	10
-1	1	4	3.427	3.417	10							

Table 4 Final atomic parameters for  $K_2W_3O_{10}$ 

The positional and isotropic thermal parameters.

	x	y	z	Bo
W(1)	-0.0059 (1)	0.0584 (5)	0.05203 (4)	0.50 (3) *
W(2)	0.2945 (1)	-0.0531 (5)	0.05420 (4)	0.51 (3) *
W(3)	0.3995 (1)	0.0593 (5)	0.34947 (4)	0.53 (3) *
W(4)	0.1529 (1)	0.0598 (5)	0.23550 (4)	0.63 (3) *
W(5)	0.5	-0.0744 (7)	0.25	0.61 (4) *
K(1)	0.2845 (9)	0.493 (2)	0.1525 (3)	1.7 (2) *
K(2)	0.1119 (10)	0.537 (3)	0.3451 (4)	2.6 (2) *
K(3a)	0.3696 (33)	0.505 (6)	0.4509 (9)	4.1 (5) *
K(3b)	0.3143 (32)	0.523 (10)	0.4545 (9)	4.6 (7) *
O(1)	0.1172 (22)	0.018 (7)	0.0090 (8)	0.8 (4)
O(2)	0.3857 (28)	-0.041 (10)	0.0187 (10)	2.0 (5)
O(3)	0.1570 (24)	0.012 (7)	0.0900 (8)	1.1 (4)
O(4)	0.4163 (22)	0.010 (7)	0.1109 (8)	0.6 (4)
O(5)	0.4994 (28)	0.024 (9)	0.3074 (9)	2.0 (5)
O(6)	0.3192 (29)	0.021 (9)	0.2300 (10)	2.1 (5)
O(7)	0.2491 (28)	-0.028 (9)	0.3045 (10)	1.8 (5)
O(8)	0	0.027 (13)	0.25	1.8 (5)
O(9)	0.0757 (26)	0.000 (8)	0.1788 (9)	1.8 (5)
O(10)	0.1084 (25)	0.027 (8)	0.4170 (9)	1.7 (5)
O(11)	0.3338 (30)	0.027 (10)	0.3918 (10)	2.0 (6)
O(12)	-0.0016 (25)	0.527 (9)	0.0470 (9)	1.9 (5)
O(13)	0.2820 (25)	0.482 (8)	0.0562 (9)	1.8 (5)
O(14)	0.4167 (35)	0.512 (12)	0.3462 (12)	1.8 (6)
O(15)	0.1349 (30)	0.521 (10)	0.2419 (10)	1.9 (6)
O(16)	0.5	0.490 (13)	0.25	1.9 (6)

\* Calculated from anisotropic thermal parameters according to the expression:  $B=4(B_{11}a^2+B_{22}b^2+B_{33}c^2+B_{13}accos\beta)/3$ .

Table 4 (cont.)

The anisotropic thermal parameters ( $\times 10^5$ ) for W and K atoms expressed in the form:  $\exp[-(B_{11}h^2 + B_{22}k^2 + B_{33}l^2 + 2B_{12}hk + 2B_{13}hl + 2B_{23}kl)]$

	B11	B22	B33	B12	B13	B23
W(1)	147(9)	911(74)	7(1)	4(27)	-22(2)	-15(9)
W(2)	141(9)	692(73)	9(1)	-26(26)	-20(2)	2(9)
W(3)	126(9)	864(72)	10(1)	22(26)	-16(3)	-9(9)
W(4)	145(9)	1009(79)	12(1)	-21(27)	-19(3)	-4(9)
W(5)	173(13)	836(107)	12(2)	0	-8(4)	0
K(1)	601(75)	1622(684)	27(7)	-64(154)	-10(19)	16(46)
K(2)	548(78)	2160(592)	91(11)	240(189)	2(24)	-26(73)
K(3a)	1626(357)	1942(1503)	114(29)	-9(510)	287(92)	31(144)
K(3b)	1243(329)	7258(2730)	90(30)	426(807)	83(83)	219(229)

Table 5 Interatomic distances (Å) for  $K_2W_3O_{10}$ 

Symmetry code			
None	$x, y, z$	(V)	$1-x, 1+y, 1/2-z$
(I)	$1-x, 1-y, 1-z$	(VI)	$-x, y, 1/2-z$
(II)	$x, 1-y, z$	(VII)	$-x, 1+y, 1/2-z$
(III)	$1-x, y, 1/2-z$	(VIII)	$x, -y, 1/2+z$
(IV)	$x, 1+y, z$	(IX)	$x, 1-y, 1/2+z$
W(1)-O(1 )	1.97(2)	W(1)-O(1 <sup>I</sup> )	2.21(3)
W(1)-O(3 )	1.82(2)	W(1)-O(10 <sup>I</sup> )	1.72(3)
W(1)-O(12 )	1.82(3)	W(1)-O(12 <sup>II</sup> )	2.06(3)
W(2)-O(1 )	2.04(2)	W(2)-O(2 )	1.73(4)
W(2)-O(3 )	2.17(3)	W(2)-O(4 )	1.90(2)
W(2)-O(13 )	2.07(3)	W(2)-O(13 <sup>II</sup> )	1.81(3)
W(3)-O(4 <sup>III</sup> )	2.02(2)	W(3)-O(5 )	1.99(3)
W(3)-O(7 )	1.84(3)	W(3)-O(11 )	1.73(4)
W(3)-O(14 )	2.13(4)	W(3)-O(14 <sup>II</sup> )	1.77(4)
W(4)-O(6 )	1.89(3)	W(4)-O(7 )	2.15(3)
W(4)-O(8 )	1.877(4)	W(4)-O(9 )	1.76(3)
W(4)-O(15 )	2.11(4)	W(4)-O(15 <sup>II</sup> )	1.81(4)
W(5)-O(5 <sup>III</sup> ) (x2)	1.87(3)	W(5)-O(6 <sup>III</sup> ) (x2)	1.91(3)
W(5)-O(16 )	2.18(5)	W(5)-O(16 <sup>II</sup> )	1.68(5)
K(1)-O(3 )	2.76(3)	K(2)-O(7 )	3.15(4)
K(1)-O(3 <sup>IV</sup> )	2.86(3)	K(2)-O(7 <sup>IV</sup> )	2.83(4)
K(1)-O(4 )	2.92(3)	K(2)-O(8 )	3.50(3)
K(1)-O(4 <sup>IV</sup> )	3.01(3)	K(2)-O(8 <sup>IV</sup> )	3.46(3)
K(1)-O(5 <sup>III</sup> )	2.93(3)	K(2)-O(9 <sup>VI</sup> )	2.85(3)
K(1)-O(5 <sup>V</sup> )	3.09(3)	K(2)-O(9 <sup>VII</sup> )	2.65(3)
K(1)-O(6 )	3.00(3)	K(2)-O(10 )	3.04(3)
K(1)-O(6 <sup>IV</sup> )	3.14(3)	K(2)-O(10 <sup>IV</sup> )	2.99(3)
K(1)-O(9 )	3.28(3)	K(2)-O(11 )	3.12(3)
K(1)-O(9 <sup>IV</sup> )	3.31(3)	K(2)-O(11 <sup>IV</sup> )	3.07(3)
K(1)-O(13 )	3.07(3)	K(2)-O(14 )	3.33(4)
K(1)-O(14 <sup>III</sup> )	3.26(4)	K(2)-O(15 )	3.39(4)
K(1)-O(16 )	3.26(7)	K(2)-O(15 <sup>VI</sup> )	3.21(3)

Table 5 (continue)

K(3a)-O(2 <sup>VIII</sup> )	2.77(4)	K(3b)-O(2 <sup>VIII</sup> )	2.70(5)
K(3a)-O(2 <sup>IX</sup> )	2.96(4)	K(3b)-O(2 <sup>IX</sup> )	2.79(5)
K(3a)-O(2 <sup>III</sup> )	3.30(4)	K(3b)-O(2 <sup>V</sup> )	3.55(4)
K(3a)-O(2 <sup>V</sup> )	3.09(4)	K(3b)-O(10 )	2.91(4)
K(3a)-O(10 )	3.29(4)	K(3b)-O(10 <sup>IV</sup> )	2.93(4)
K(3a)-O(10 <sup>IV</sup> )	3.38(4)	K(3b)-O(11 )	2.83(5)
K(3a)-O(11 )	2.58(4)	K(3b)-O(11 <sup>IV</sup> )	2.85(5)
K(3a)-O(11 <sup>IV</sup> )	2.71(4)	K(3b)-O(12 <sup>VI</sup> )	3.44(5)
K(3a)-O(14 )	3.54(5)	K(3b)-O(13 <sup>VIII</sup> )	3.38(4)

Table 6 Interatomic distances (Å) and bond angles (°) in  $\text{WO}_6$  octahedra

$\text{W}(1)\text{O}_6$	O(1)	O(1 <sup>I</sup> )	O(3)	O(10 <sup>I</sup> )	O(12)	O(12 <sup>II</sup> )
O(1)	-	2.45(3)	2.49(4)	3.92(4)	2.81(4)	2.77(4)
O(1 <sup>I</sup> )	71.4(10)	-	3.61(3)	2.92(4)	2.80(4)	2.55(4)
O(3)	144.5(12)	75.3(11)	-	2.84(4)	2.70(4)	2.61(4)
O(10 <sup>I</sup> )	104.3(11)	171.4(12)	106.8(12)	-	2.72(5)	2.72(5)
O(12)	95.4(11)	87.8(12)	95.5(12)	100.2(15)	-	3.86(5)
O(12 <sup>II</sup> )	78.5(10)	80.5(11)	84.2(11)	91.3(14)	168.0(13)	-
$\text{W}(2)\text{O}_6$	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)	O(13)	O(13 <sup>II</sup> )
O(1)	-	2.87(4)	2.49(4)	3.82(3)	2.65(4)	2.85(4)
O(2)	98.6(12)	-	3.89(5)	2.86(4)	2.77(5)	2.64(5)
O(3)	72.2(10)	168.4(12)	-	2.70(3)	2.66(4)	2.82(4)
O(4)	152.2(11)	104.2(12)	82.9(10)	-	2.63(4)	2.79(4)
O(13)	80.2(10)	92.9(15)	78.8(11)	82.9(10)	-	3.86(4)
O(13 <sup>II</sup> )	95.4(11)	96.7(16)	91.3(12)	97.6(11)	170.0(13)	-
$\text{W}(3)\text{O}_6$	O(4 <sup>III</sup> )	O(5)	O(7)	O(11)	O(14)	O(14 <sup>II</sup> )
O(4 <sup>III</sup> )	-	2.48(4)	3.81(3)	2.76(4)	2.72(5)	2.71(5)
O(5)	76.4(11)	-	2.72(5)	3.70(5)	2.58(6)	2.64(6)
O(7)	159.9(13)	90.4(13)	-	2.66(4)	2.82(5)	2.60(5)
O(11)	94.7(12)	168.4(14)	96.1(14)	-	2.70(6)	2.78(6)
O(14)	91.5(13)	86.4(17)	102.8(15)	101.4(19)	-	3.86(6)
O(14 <sup>II</sup> )	81.4(12)	79.7(16)	81.4(14)	91.8(17)	165.6(18)	-
$\text{W}(4)\text{O}_6$	O(6)	O(7)	O(8)	O(9)	O(15)	O(15 <sup>II</sup> )
O(6)	-	2.73(5)	3.75(3)	2.65(4)	2.90(5)	2.90(5)
O(7)	84.8(13)	-	2.74(3)	3.76(5)	2.91(5)	2.65(4)
O(8)	168.0(15)	85.5(9)	-	2.66(3)	2.48(5)	2.51(5)
O(9)	93.3(13)	163.3(14)	94.0(10)	-	2.78(5)	2.66(5)
O(15)	103.4(16)	94.3(13)	84.3(19)	102.3(14)	-	3.86(5)
O(15 <sup>II</sup> )	93.0(15)	77.0(12)	77.9(18)	86.6(13)	160.7(16)	-

Table 6 (continue)

$W(5)O_6$	O(5)	O(5 <sup>III</sup> )	O(6)	O(6 <sup>III</sup> )	O(16)	O(16 <sup>II</sup> )
O(5)	-	3.67(4)	2.63(4)	2.62(5)	2.57(5)	2.76(5)
O(5 <sup>III</sup> )	156.7(15)	-	2.62(5)	2.63(4)	2.57(5)	2.76(5)
O(6)	88.0(13)	87.6(14)	-	3.76(4)	2.61(5)	2.78(5)
O(6 <sup>III</sup> )	87.6(14)	88.0(13)	157.8(15)	-	2.61(5)	2.78(5)
O(16)	78.4(11)	78.4(11)	78.9(11)	78.9(11)	-	3.86(7)
O(16 <sup>II</sup> )	101.6(11)	101.6(11)	101.1(11)	101.1(11)	180.0	-

Table 7 Bond Strength Sums and Valency Sums around  
each atoms in  $K_2W_3O_{10}$

	(1)	(2)		(1)	(2)
O(1)	2.1(1)	3.00	O(9)	1.9(2)	1.31
O(2)	2.0(2)	1.39	O(10)	2.1(2)	1.38
O(3)	2.1(1)	2.15	O(11)	2.1(2)	1.38
O(4)	2.0(1)	2.15	O(12)	2.0(2)	2.06
O(5)	2.2(2)	2.15	O(13)	2.1(2)	2.13
O(6)	2.3(2)	2.15	O(14)	2.2(2)	2.21
O(7)	2.0(2)	2.15	O(15)	2.1(2)	2.15
O(8)	2.31(2)	2.15	O(16)	2.5(3)	2.08
W(1)	6.4(5)		K(1)	1.06(6)	
W(2)	6.0(5)		K(2)	1.03(6)	
W(3)	6.6(6)		K(3a)	0.84(7)	
W(4)	6.3(5)		K(3b)	0.84(7)	
W(5)	6.8(7)				
Total	31.7(26)				

(1) : Bond Strength Sums (Brown & Shannon(1973))

(2) : Valency Sums (Pauling(1940))

Table 8 Crystallographic data for  $K_2W_4O_{13}$ 

	hexagonal (P6)
$a=15.566(1) \text{ \AA}$	$a=15.530 \text{ \AA}$
$c=3.846(1)$	$c=3.8502$
$V=807.0(1) \text{ \AA}^3$	$V=804.2 \text{ \AA}^3$
$M=1021.6$	$M=1021.6$
$Z=3$	$Z=3$
$D_x=6.31 \text{ g cm}^{-3}$	$D_x=6.33 \text{ g cm}^{-3}$
(This work)	(Seleborg (1967))

Table 9 X-ray powder diffraction patterns of  $K_2W_4O_{13}$   
 (Cu  $K\alpha$  :  $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ )

h	k	l	$d_{obs}$	$d_{cal}$	I/I0	h	k	l	$d_{obs}$	$d_{cal}$	I/I0
1	0	0	13.45	13.48	5	4	1	1	2.338	2.337	1
1	1	0	7.78	7.78	45	4	3	0	2.216	2.216	1
2	1	0	5.10	5.10	40	5	2	0	2.157	2.159	2
3	0	0	4.496	4.494	5	6	1	0		2.056	
0	0	1	3.844	3.846	20	1	5	1	2.054	2.049	5
3	1	0	3.740	3.739	60	0	0	2	1.923	1.923	10
1	1	1	3.447	3.448	5	1	0	2	1.904	1.904	10
4	0	0	3.371	3.370	5	6	2	0		1.869	
3	2	0	3.092	3.093	100	1	1	2	1.868	1.867	15
4	1	0	2.942	2.942	20	7	1	0	1.785	1.786	15
5	0	0	2.695	2.696	5	6	3	0	1.697	1.698	10
3	1	1	2.681	2.681	10	6	2	1	1.680	1.681	5
3	3	0	2.596	2.594	1	3	2	2	1.632	1.633	2
4	2	0	2.550	2.548	1	7	1	1	1.619	1.620	2
4	0	1	2.539	2.535	1	6	3	1	1.552	1.554	2
3	2	1	2.411	2.410	10	3	3	2	1.545	1.545	2

Table 10 Crystallographic data for  $K_2W_6O_{19}$ 

orthorhombic (Pcca)

$$a=14.601(4) \text{ \AA}$$

$$b=25.450(6)$$

$$c=7.658(3)$$

$$V=2845.8(14) \text{ \AA}^3$$

$$M=1485.3$$

$$Z= 8$$

$$Dx=6.93 \text{ g cm}^{-3}$$

orthorhombic (Pmmm, Pmm2 or P222)

$$a'=a/2=7.301 \text{ \AA}$$

$$b'=b=25.450$$

$$c'=c/2=3.829$$

$$V=711.5 \text{ \AA}^3$$

Table 77 X-ray powder diffraction patterns of  $K_2W_6O_{19}$   
 (Cu  $K\alpha$  :  $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ )

h	k	l	$d_{obs}$	$d_{cal}$	I/I0	h	k	l	$d_{obs}$	$d_{cal}$	I/I0
0	1	0	25.46	25.45	4	2	10	0		2.403	
0	2	0	12.77	12.72	2	4	8	0	2.400	2.398	3
0	3	0	8.51	8.48	2	0	12	0	2.120	2.121	1
0	4	0	6.37	6.36	70	6	6	0	2.111	2.111	1
2	3	0	5.53	5.55	2	2	10	2		2.035	
0	6	0	4.245	4.242	1	4	8	2	2.031	2.032	1
0	0	2	3.826	3.829	25	6	2	2		2.028	
2	6	0		3.667		2	11	2		1.911	
4	0	0	3.661	3.656	15	0	1	4	1.911	1.909	1
4	2	0	3.508	3.509	1	0	4	4		1.833	
0	4	2		3.281		2	2	4	1.833	1.833	15
2	2	2	3.277	3.277	15	4	12	2	1.654	1.655	10
0	8	0		3.180		8	0	2	1.648	1.648	5
4	4	0	3.175	3.171	100	7	7	2	1.636	1.637	5
2	6	2		2.649		0	16	0	1.592	1.591	5
4	0	2	2.643	2.642	10	8	8	0	1.583	1.583	5
0	8	2		2.447							
4	4	2	2.442	2.440	25						

## 第六章 $Rb_2WO_4-WO_3$ 系化合物の結晶学的研究

### 1. はじめに

この  $Rb_2WO_4-WO_3$  系には  $Rb_2W_2O_7$ 、 $Rb_2W_3O_{10}$  および  $Rb_2W_6O_{19}$  の3種の化合物 (Spitayn & Kulshov (1950); Chang & Sachdev (1975)) が報告されている。その後今日に至るまで、これらの化合物の結晶学的研究は行なわれていない。

本章では、粉末X線回折法および単結晶X線回折法によりこれら3種の化合物の晶系や格子定数など結晶学的データの決定を行なった。

### 2. $Rb_2W_2O_7$

第二章で述べたように、この単結晶を合成することはできなかった。そこで、粉末X線回折データ (表1) を用いて、試行錯誤法により格子定数を求めた。表2にこの結果を示したが、斜方晶系で、 $a=15.98(1)$ 、 $b=12.29(1)$ 、 $c=12.007(7)\text{\AA}$  である。

### 3. $Rb_2W_3O_{10}$

この結晶の結晶学的データは単結晶X線回折法により求めた。ワイゼンベルグ写真から、この結晶は正方晶系に属していることがわかった。 $hkl$  で  $h+k+l$ 、 $okl$  で  $k+l$ 、 $hol$  で  $h+l$ 、 $hko$  で  $h+k$ 、 $h00$  で  $h$ 、 $ok0$  で  $k$ 、 $00l$  で  $l$  が奇数の消滅が観測され、空間群は  $I_4$ 、 $I_4'$  または  $I_4/m$  である。粉末X線回折データ (表3) に BAI3 プログラム (赤尾 (1974)) を用いて指数付けを行ない、このうち25本の回折線を精密に測定して格子定数を求めた。表4に結晶学的データを示す。 $Rb_2Mo_nO_{3n+1}$  化合物の構造はすべて  $K_2Mo_nO_{3n+1}$  化合物と同型構造となる (第一章表2) のに対し、

$Rb_2W_3O_{10}$ では $K_2W_3O_{10}$ (第五章第三節)でみうけられる $3.8\sim 3.9\text{ \AA}$ (トンネル構造に關係する。)の周期はみられず、 $K_2W_3O_{10}$ のようなトンネル構造にはならない。

#### 4. $Rb_2W_6O_{19}$

ワイゼンベルグ写真により、この結晶は斜方晶系に属することがわかった。 $0k\bar{l}d$ 、 $h0\bar{l}d$ 、 $hk0d$ 、 $h00d$ 、 $00\bar{l}d$ が奇数の消滅が観測され、空間群は一義的に $Pcca$ であることが明らかになった。粉末X線回折データ(表5)に指数付けし、18本の回折線を精密に測定して格子定数を求めた。表6に結晶学的データを示す。第五章の表10をみれば明らかのように、この $Rb_2W_6O_{19}$ の結晶学的データは $K_2W_6O_{19}$ のそれとよく似ている。このことから、 $Rb_2W_6O_{19}$ は $K_2W_6O_{19}$ と同型構造をとると推察される。

Table 1 X-ray powder diffraction patterns of  $\text{Rb}_2\text{W}_2\text{O}_7$   
 (Cu  $K\alpha$  :  $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ )

h	k	l	$d_{\text{obs}}$	$d_{\text{cal}}$	I/I0	h	k	l	$d_{\text{obs}}$	$d_{\text{cal}}$	I/I0
2	0	0	7.99	7.99	3	6	0	0	2.667	2.663	2
0	2	0	6.15	6.15	10	3	4	0	2.667	2.663	2
0	0	2	6.01	6.01	100	5	3	0	2.516	2.521	2
1	2	0	5.74	5.74	15	0	0	6	2.001	2.001	15
3	3	0		3.247		8	0	0	2.001	1.998	15
4	2	1	3.240	3.226	25	8	1	1	1.944	1.946	3
5	1	0		3.093		2	0	6	1.944	1.941	3
5	0	1	3.091	3.089	30	8	1	2	1.866	1.873	10
0	0	4		3.002		4	5	3	1.866	1.855	10
5	1	1	2.994	2.995	100	6	5	0	1.806	1.807	10
1	0	4	2.956	2.950	4	4	6	1	1.806	1.803	10
0	3	3	2.867	2.863	5						

Table 3 X-ray powder diffraction patterns of  $\text{Rb}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$   
 (Cu  $\text{K}\alpha$  :  $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ )

h	k	l	$d_{\text{obs}}$	$d_{\text{cal}}$	I/I0	h	k	l	$d_{\text{obs}}$	$d_{\text{cal}}$	I/I0
1	1	0	11.29	11.29	5	7	4	1	1.9434	1.9434	15
1	0	1	8.52	8.54	5	8	1	1		1.9433	
2	0	0	8.00	7.98	3	5	3	4		1.8561	
2	1	1	5.83	5.83	45	8	0	2	1.8563	1.8560	5
2	2	0	5.65	5.65	2	7	5	0		1.8560	
1	3	0	5.05	5.05	2	3	2	5		1.8377	
0	0	2	5.05	5.05	2	7	2	3	1.8377	1.8375	5
3	2	1	4.055	4.056	2	3	8	1		1.8375	
2	2	2	3.763	3.764	5	6	2	4	1.7849	1.7852	35
3	3	0	3.763	3.763	5	4	8	0		1.7851	
4	1	1	3.616	3.616	10	7	5	2	1.7421	1.7421	2
4	2	0	3.569	3.570	20	4	3	5		1.7070	
1	3	2	3.569	3.570	20	5	0	5		1.7070	
1	0	3	3.292	3.294	5	7	4	3	1.7066	1.7069	5
4	0	2	3.133	3.131	10	8	1	3		1.7069	
5	1	0	3.133	3.131	10	7	6	1		1.7068	
2	1	3	3.046	3.045	100	9	2	1		1.7068	
4	3	1	3.046	3.045	100	1	1	6	1.6642	1.6648	5
3	3	2	3.018	3.017	5	6	4	4	1.6642	1.6647	5
4	2	2	2.915	2.915	50	9	1	2		1.6646	
3	0	3	2.845	2.845	10	3	1	6		1.5968	
2	5	1	2.845	2.845	10	9	3	2	1.5968	1.5966	4
5	1	2	2.661	2.661	5	8	6	0		1.5966	
6	0	0	2.661	2.661	5	10	0	0		1.5966	
0	0	4	2.525	2.525	5	5	4	5		1.5695	
6	2	0	2.525	2.524	5	9	0	3	1.5695	1.5694	2
2	0	4	2.406	2.407	2	10	1	1		1.5694	
5	3	2	2.406	2.407	2	6	3	5		1.5400	
4	3	3		2.317		7	6	3		1.5400	
5	0	3	2.316	2.317	5	9	2	3	1.5382	1.5399	5
6	3	1		2.317		3	3	6		1.5365	
3	1	4	2.258	2.258	3	8	2	4		1.5364	
6	2	2	2.258	2.258	3	7	7	2		1.5363	
4	2	4		2.061		4	2	6		1.5224	
7	1	2	2.061	2.061	2	8	6	2	1.5226	1.5223	5
5	5	2		2.061		10	0	2		1.5223	
8	0	0	1.9960	1.9958	2	4	3	7		1.3148	
2	1	5		1.9435		5	0	7		1.3148	
6	3	3	1.9434	1.9434	15	7	6	5	1.3147	1.3147	5
						9	2	5		1.3146	
						10	5	3		1.3146	
						11	2	3		1.3146	
						9	8	1		1.3146	
						0	0	8		1.2624	
						12	4	0	1.2624	1.2622	3

Table 5 X-ray powder diffraction patterns of  $\text{Rb}_2\text{W}_6\text{O}_{19}$   
 (Cu  $K\alpha$  :  $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ )

h	k	l	$d_{\text{obs}}$	$d_{\text{cal}}$	I/I0	h	k	l	$d_{\text{obs}}$	$d_{\text{cal}}$	I/I0
0	1	0	25.61	25.63	3	0	8	2		2.464	
									2.466	2.463	1
0	2	0	12.79	12.82	3	4	4	2			
0	3	0	8.54	8.55	3	2	8	2	2.333	2.338	1
0	4	0		6.41		0	12	0		2.137	
2	2	0	6.41	6.41	30	6	6	0	2.137	2.136	4
0	5	0	5.13	5.13	1	0	12	2		1.869	
						6	6	2	1.869	1.868	1
0	6	0	4.274	4.274	2					1.845	
0	0	2	3.840	3.851	2	8	1	0		1.845	
						0	4	4	1.845	1.844	5
2	6	0		3.701		2	2	4		1.844	
4	0	0	3.702	3.700	1	6	10	0		1.778	
4	2	0	3.555	3.555	1	8	4	0	1.778	1.778	1
0	4	2		3.301		4	12	2		1.668	
2	2	2	3.297	3.301	4	8	0	2	1.667	1.668	2
0	8	0		3.206		4	14	0	1.644	1.642	1
4	4	0	3.205	3.205	100	0	16	0		1.603	
0	6	2		2.861		8	8	0	1.603	1.602	15
0	9	0	2.852	2.849	1	10	0	0		1.480	
2	5	2		2.843		0	16	2	1.479	1.480	1
2	6	2		2.669		8	8	2		1.480	
4	0	2	2.668	2.668	1						

Table 2 Crystallographic data for  $\text{Rb}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 

orthorhombic  
 $a=15.98(1) \text{ \AA}$   $M=650.7$   
 $b=12.29(1)$   $Z= 12$   
 $c=12.007(7)$   $Dx=5.50$   
 $V=2359(3) \text{ \AA}^3$

Table 4 Crystallographic data for  $\text{Rb}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$ 

tetragonal ( $I4$ ,  $I\bar{4}$  or  $I4/m$ )  
 $a=15.966(2) \text{ \AA}$   $M=882.5$   
 $c=10.099(1)$   $Z= 12$   
 $V=2574.4(8) \text{ \AA}^3$   $Dx=6.83 \text{ g cm}^{-3}$

Table 6 Crystallographic data for  $\text{Rb}_2\text{W}_6\text{O}_{19}$ 

orthorhombic ( $Pcca$ )  
 $a=14.800(3) \text{ \AA}$   $M=1578.0$   
 $b=25.645(3)$   $Z= 8$   
 $c= 7.702(2)$   $Dx=7.17 \text{ g cm}^{-3}$   
 $V=2923.3(11) \text{ \AA}^3$

orthorhombic ( $P222$ ,  $Pmm2$  or  $Pnmm$ )  
 $a'=a/2= 7.400 \text{ \AA}$   
 $b'=b=25.645$   
 $c'=c/2= 3.851$   
 $V=730.8$

## 第七章 関連する化合物の結晶構造との比較

### 1. はじめに

タングステン酸アルカリと密接なつながりをもつ化合物にはモリブデン酸アルカリ、タングステンブロンズおよびタングステンやモリブデンの酸化物などがある。

タングステンやモリブデン酸塩は各種のポリ酸イオンを形成する。本章では、本研究により解析されたポリタングステン酸イオンの構造と、2,3の研究により既に報告されているポリモリブデン酸イオンの構造の比較を行なった。その結果、ポリモリブデン酸イオンでは殆んどの場合に鎖状構造となるのに対して、ポリタングステン酸イオンではタングステン原子の割合が増加すると、殆んどの場合に三次元網目構造となることが明らかになった。

タングステンブロンズはタングステン酸アルカリを還元することにより合成することができ、両者の構造には多くの類似点があると思われる。両者の構造の比較を行なった結果、 $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$  と立方型、 $\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$  と正方形および  $\text{K}_2\text{W}_6\text{O}_{19}$  や  $\text{Rb}_2\text{W}_6\text{O}_{19}$  と六方型タングステンブロンズ構造とはよく似た構造であることが明らかになった。

タングステンやモリブデンの酸化物には  $\text{MO}_2$  ( $M: \text{W}, \text{Mo}$ ) から  $\text{MO}_3$  組成の間の組成をもつ多くの結晶相の存在が報告されており、これらの構造とタングステン酸アルカリの構造との比較を行なった。その結果、タングステンやモリブデンの酸化物では、その組成が  $\text{MO}_3$  から大きくずれている場合には鎖状構造をとり、その組成が  $\text{MO}_3$  に近づくとき三次元網目構造をとり、タングステン酸アルカリにおける構造の移行とよく似ていることが明らかになった。

これらの化合物とタングステニ酸アルカリとの関係を概括的に  
図1に示した。

## 2. モリブデン酸アルカリ

### 2-1. はじめに

第一章の表2に示したように、多くのモリブデン酸アルカリの結  
晶構造は既に報告されている。本節では、これらの構造と本研究で解析  
されたタングステニ酸アルカリの構造との比較を行なった。

### 2-2. $MO_nO_{3n+1}$ イオンと $W_nO_{3n+1}$ イオンの構造

$n=1$ の場合には、 $A_2WO_4$ と $A_2MoO_4$ の結晶構造はすべて同型構造で  
ある。更に、タングステニおよびモリブデンの配位多面体はすべて独立  
した四面体型配位をなしている。

$n=2$ の場合には、 $M:O=2:7$ である。 $A_2Mo_2O_7$ では、Aイオンに  
ナトリウムおよびカリウム原子が入ると、 $[(Mo_2O_7)^{2-}]_n$ イオンは $MoO_4$ 四  
面体および $MoO_6$ 八面体により構成された鎖状構造を形成する。一方、  
 $A_2W_2O_7$ では、Aイオンにリチウム原子が入ると、 $WO_6$ 八面体は互いに稜  
を共有して二重鎖状構造を形成する。これに対して、Aイオンにナトリ  
ウム原子が入ると、 $Na_2Mo_2O_7$ と同じ構造をとる。図2に $[(W_2O_7)^{2-}]_n$ イオ  
ンと $[(Mo_2O_7)^{2-}]_n$ イオンの模式的な構造図を示す。

$n=3$ の場合には、 $M:O=3:10$ である。 $A_2W_3O_{10}$ でも $A_2Mo_3O_{10}$ でもA  
イオンにカリウムおよびルビジウム原子が入った場合にこの組成の化合  
物ができる。 $A_2Mo_3O_{10}$ では、カリウムおよびルビジウム原子が入った場  
合には同型構造になる。 $[(Mo_3O_{10})^{2-}]_n$ イオンは $MoO_5$ および $MoO_6$ 配位多面  
体が互いに稜を共有してジグザグの鎖状構造を形成する。一方、 $A_2W_3O_{10}$   
では、 $K_2W_3O_{10}$ と $Rb_2W_3O_{10}$ は同型構造をとらない。 $K_2W_3O_{10}$ において、

$[(W_3O_{10})^{2-}]_n$  イオンは  $WO_6$  八面体で構成された三次元網目構造を形成し、 $K_2Mo_3O_{10}$  のそれとは非常に異なっている。 $[(W_3O_{10})^{2-}]_n$  イオンおよび  $[(Mo_3O_{10})^{2-}]_n$  イオンの模式的な構造図を図3に示す。

$n=4$  の場合、 $M:O = 4:13$  になる。 $A_2Mo_4O_{13}$  では、 $Li_2Mo_4O_{13}$ 、 $K_2Mo_4O_{13}$  および  $Rb_2Mo_4O_{13}$  の構造が解析されており、 $K_2Mo_4O_{13}$  と  $Rb_2Mo_4O_{13}$  は同型構造である。 $Li_2Mo_4O_{13}$  では、 $V_6O_{13}$  型の構造をとり、 $[(Mo_4O_{13})^{2-}]_n$  イオンは  $LiO_6$  および  $MoO_6$  八面体により三次元的に繋がっている。 $K_2Mo_4O_{13}$  や  $Rb_2Mo_4O_{13}$  では、 $MoO_6$  八面体は稜を共有して  $MoO_3$  と類似したブロックを形成し、全体としては鎖状構造を形成する。一方  $A_2W_4O_{13}$  では、 $Li_2W_4O_{13}$ 、 $Na_2W_4O_{13}$  および  $K_2W_4O_{13}$  の化合物が存在する。このうち  $K_2W_4O_{13}$  では、互いに頂点共有をなす  $WO_6$  八面体により三次元網目構造が形成されている。 $Na_2W_4O_{13}$  では、その格子定数の値の中には  $3.874 \text{ \AA}$  の周期が存在する。この周期は  $K_2W_3O_{10}$ 、 $K_2W_4O_{13}$ 、タングステンブロンズや  $WO_3$  などにおけるトニネル構造中の  $WO_6$  八面体の対角線方向の長さに相当していると考えられ、 $Na_2W_4O_{13}$  もトニネル構造（三次元網目構造）を形成していると考えられる。図4に  $[(W_4O_{13})^{2-}]_n$  イオンと  $[(Mo_4O_{13})^{2-}]_n$  イオンの模式的な構造図を示す。

### 2-3. 考察

モリブデン酸アルカリに見られる構造の移行を簡単にまとめると、次のように表わすことができる。モリブデンの配位数は  $n$  の値が大きくなるに従って  $4 \rightarrow 4$  と  $6 \rightarrow 5$  と  $6 \rightarrow 6$  配位と変化する。更に、ポリ酸イオンは殆んどの場合に鎖状構造を形成する。

これに対して、タングステン酸アルカリでは、タングステンの配位数は  $n$  が大きくなるに従って  $4 \rightarrow 6$  配位へと移行する。ポリ酸イオンの構造は  $n \geq 3$  では、殆んどの場合に三次元網目構造を形成する。

タングステンの配位数は $n$ の値とアルカリイオンの種類により変化するが、この構造の移行は定性的には以下に記すような理由により説明される。

ポリタングステン酸アルカリ ( $A_2W_nO_{3n+1}$ ) では、酸素原子はタングステン原子およびアルカリ金属原子と結合しているため、両方の陽イオンからその影響を受ける。また、この化合物ではタングステン原子はイオン半径が小さく ( $W-O$  の原子間距離も従って短くなる。)、また、原子価が大きいので、イオン半径が大きく、原子価が小さいアルカリ金属原子より大きな影響を酸素原子に与える。

まず、タングステン原子の割合が  $A_2WO_4$  組成より増加して  $A_2W_2O_7$  組成になると、タングステン原子と酸素原子の比率は  $1:4$  から  $1:3.5$  と減少する。このため、タングステン原子が1つの酸素原子に与える影響、つまり、結合力の値 (第三章～第五章参照) は小さくならなくてはならない。いま  $A_2WO_4$  組成において、タングステン原子は4配位であったわけであるから、 $A_2W_2O_7$  組成になると、タングステン原子の配位数は4配位から6配位へと移行する。この組成より更にタングステン原子の割合が増加して行けば、最終的には  $WO_3$  のように、タングステン原子はすべて6配位となる。このように考えれば、 $A_2W_2O_7$  組成の化合物中に6配位の状態が存在するのは十分考えうるわけである。

一方、アルカリ金属原子が1つの酸素原子へ及ぼす結合力の値はイオン半径の大きさに反比例し、従って、 $Li > Na > K > Rb$  の順に小さくなる。ここで  $Li_2W_2O_7$  と  $Na_2W_2O_7$  では、平均の  $S_{Li-O}$  ( $Li-O$  の結合力)  $>$  平均の  $S_{Na-O}$  ( $Na-O$  の結合力) となる。このため、 $Li_2W_2O_7$  中の平均の  $S_{W-O}$  ( $W-O$  の結合力)  $<$   $Na_2W_2O_7$  中の平均の  $S_{W-O}$  となり、 $Li_2W_2O_7$  ではタングステン原子はすべて6配位となり、 $Na_2W_2O_7$  では4配位と6配位になった。

と考えられる。なおこのような考え方は、Shannon, Chenavas と Joabert (1975)によりもっと一般的に形で論じられている。

### 3. タングステンブロンズ

#### 3-1. はじめに

タングステン酸アルカリとタングステンブロンズの組成を比較すると、両者の間のもっとも大きな違いはタングステンと酸素原子の割合の違いである。例えば、タングステン酸アルカリでは  $W:O = 1:(3+\frac{1}{x})$  であるが、タングステンブロンズではその比は常に  $1:3$  である。その他ではかなりよく似ており、両者の構造には類似点も思われる。

本節では、タングステン酸アルカリとタングステンブロンズとの構造の比較検討を行なった。

#### 3-2. 構造の比較

タングステンブロンズの各構造型とその組成との関係を表1に示す。また、立方型、正方型および六方型のタングステンブロンズ構造の模式図を図5に示す。アルカリイオンの入る site の大きさは立方型<正方型<六方型の順に大きくなる。このため、 $Li_xWO_3$  や  $Na_xWO_3$  では立方型の構造になる。  $K_xWO_3$  では、 $r_{Li}, r_{Na} < r_K$  であるので、 $x$  が比較的大きい場合には正方型をとり、 $x$  が小さい場合には六方型となる。更に、 $Rb_xWO_3$  では、六方型の構造のみになる。

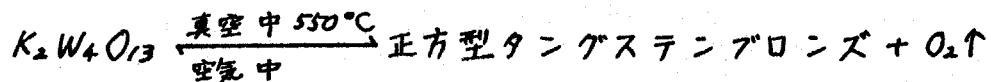
アルカリイオンとタングステン原子の組成比を考えると、 $Na_2W_4O_{13}$  には立方型、 $K_2W_4O_{13}$  には正方型、 $K_2W_6O_{19}$  や  $Rb_2W_6O_{19}$  には六方型のタングステンブロンズが対応している。

$Na_2W_4O_{13}$  の構造が解析されていないので直接立方型のタングステンブロンズ構造との比較をすることはできない。しかし、両者の格子定

数を比較すると、 $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$  では、 $a' = a/2 = 4.206$ ,  $b' = b/4 = 4.102$ ,  $c = 3.874 \text{ \AA}$  であり、 $\text{Na}_{0.5}\text{WO}_3$  の  $a = 3.825 \text{ \AA}$  とある程度一致しており、両者の構造はよく似ていると考えられる。

$\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$  には、6, 12 および 18 個の  $\text{WO}_6$  八面体により囲まれたトンネル site が存在する。一方、正方型のタングステングロニズには、6, 8 および 10 個の  $\text{WO}_6$  八面体により囲まれたトンネル site が存在する。

Deschannes ら (1967) は、



の反応が起きると報告しており、これらを合わせ考えると、両者の構造はよく似ていると言える。

$\text{K}_2\text{W}_6\text{O}_{19}$  や  $\text{Rb}_2\text{W}_6\text{O}_{19}$  と六方型タングステングロニズの構造の間には更に密接な関係がある。例えば、 $\text{K}_2\text{W}_6\text{O}_{19}$  や  $\text{Rb}_2\text{W}_6\text{O}_{19}$  は斜方晶系に属するが、弱い反射を除いて考えると、六方晶系に属し、 $a = 7.301$ ,  $c = 7.658 \text{ \AA}$  ( $\text{K}_2\text{W}_6\text{O}_{19}$ )、 $a = 7.400$ ,  $c = 7.702 \text{ \AA}$  ( $\text{Rb}_2\text{W}_6\text{O}_{19}$ ) となる。一方、六方型のタングステングロニズでは、 $a = 7.37$ ,  $c = 7.54 \text{ \AA}$  ( $\text{K}_{1.06}\text{W}_6\text{O}_{18}$ )、 $a = 7.38$ ,  $c = 7.56 \text{ \AA}$  ( $\text{Rb}_{1.29}\text{W}_6\text{O}_{18}$ ) であり、 $\text{K}_2\text{W}_6\text{O}_{19}$  や  $\text{Rb}_2\text{W}_6\text{O}_{19}$  の格子定数とよく一致している。更に、両者の X 線パターンを比較すると非常によく似ており、両者の構造はよく似ていると考えられる。

#### 4. タングステンおよびモリブデンの酸化物

##### 4-1. はじめに

タングステンおよびモリブデンの酸化物には  $\text{MO}_3$  から  $\text{MO}_2$  組成までいろいろな結晶相が報告されている。

本節では、これらの結晶相の構造を列挙し、タングステン酸アルカリ構造との比較検討を行なった。

## 4-2. 構造の比較

タングステンの酸化物には  $WO_3$  ( $\alpha$ 相)、 $W_{20}O_{58}$  ( $WO_{2.90}$ ;  $\beta$ 相) および  $W_{18}O_{49}$  ( $WO_{2.72}$ ;  $\gamma$ 相) が存在する。図6にこれらの模式的な構造図を示す。一方、モリブデンの酸化物には  $MoO_3$  ( $\alpha$ 相)、 $Mo_9O_{26}$  ( $MoO_{2.89}$ ;  $\beta'$ 相)、 $Mo_8O_{23}$  ( $MoO_{2.88}$ ;  $\beta$ 相)、 $Mo_5O_{14}$  ( $MoO_{2.80}$ ;  $\theta$ 相)、 $Mo_{17}O_{47}$  ( $MoO_{2.76}$ ;  $k$ 相) と  $Mo_4O_{11}$  ( $MoO_{2.75}$ ;  $\gamma$ 相) が存在する。図7にこれらの模式的な構造図を示す。

$W_{20}O_{58}$ 、 $Mo_9O_{26}$  や  $Mo_8O_{23}$  はいずれも同種構造であり、その基本構造は  $WO_3$  の構造とよく似ている。この点では  $Na_2W_4O_{13}$  と似ていると言えるが、酸素原子の不足を *crystallographic shear plane* を形成することにより補なっている点で異なっている。

$W_{18}O_{49}$  は6, 8および12個の  $WO_6$  八面体で囲まれたトンネル site を有し、三次元網目構造をとる。 $WO_6$  八面体の配列のしかたを見ると、極部的には  $K_2W_4O_{13}$  や  $K_2W_6O_{19}$  と同じ構造を兼ねそなえている。

$Mo_5O_{14}$  や  $Mo_{17}O_{47}$  の構造の特徴は  $MoO_7$  配位多面体を有している点であり、 $MoO_6$  と  $MoO_7$  配位多面体で構成された三次元網目構造を形成している。しかし、 $Mo_5O_{14}$  では非共有の酸素原子を持たないのに対し、 $Mo_{17}O_{47}$  では非共有の酸素原子を有している。この点で  $Mo_{17}O_{47}$  のほうが  $Mo_5O_{14}$  より  $K_2W_4O_{13}$  や  $K_2W_6O_{19}$  に似ていると考えられるが、極部的に見ると、両者はともに  $K_2W_4O_{13}$  や  $K_2W_6O_{19}$  に似た構造を有していると言える。

$Mo_4O_{11}$  の構造は  $MoO_4$  四面体と  $MoO_6$  八面体で構成されたジグザグの鎖を形成しており、この点では  $Na_2W_2O_7$  や  $Na_2Mo_2O_7$  と似た構造を有していると言える。

なお、 $WO_3$  の構造は歪んだ  $ReO_3$  型であり、互いに頂点を共有した  $WO_6$  八面体により三次元網目構造をとる。一方、 $MoO_3$  では互いに稜を共

有した $\text{MoO}_6$ 八面体により構成された層状構造をとる。また、 $\text{WO}_2$ や $\text{MoO}_2$ はルチル型の歪んだ構造をとる。

以上に記した化合物の他に $\text{MoW}_{11}\text{O}_{36}$ や $\text{MoW}_{14}\text{O}_{45}$ のように $\text{WO}_3$ の中に $\text{MoO}_3$ を少し含む化合物がある。これらの模式的な構造図を図8に示す。これらの化合物は六方タングステングロニズ型の基本構造をとり、図8に濃く示した八面体をモリブデン原子が占めている点に違いがある。

$\text{K}_2\text{W}_6\text{O}_{19}$ や $\text{Kb}_2\text{W}_6\text{O}_{19}$ は $\text{MoW}_{11}\text{O}_{36}$ と非常によく似た結晶学的データを有しており、両者の構造の間には密接なつながりがあると考えられる。

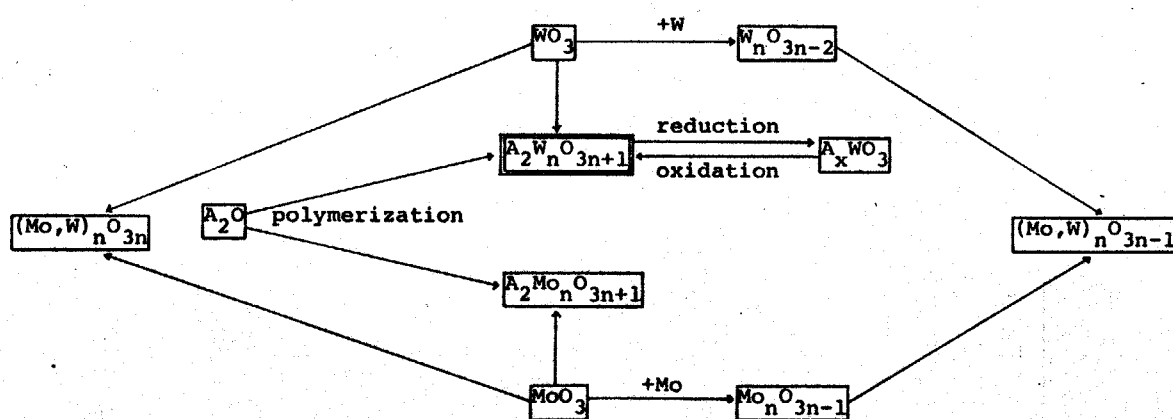


Fig. 1 Compounds related to alkaliisopolytungstates.

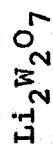
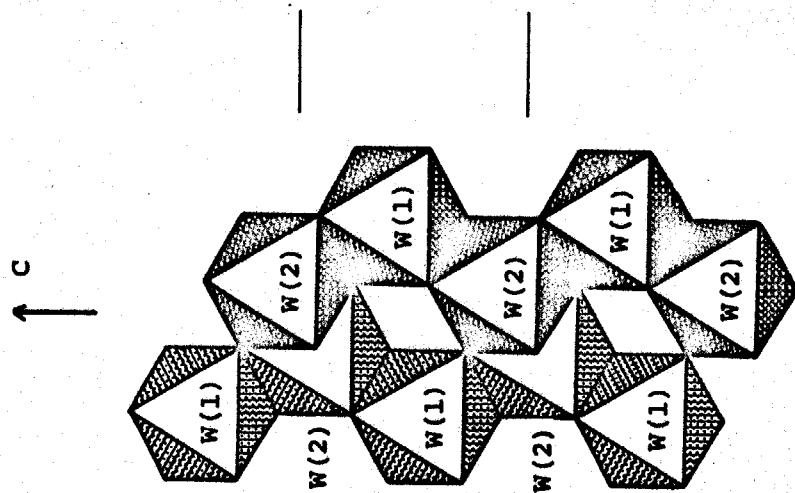
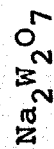
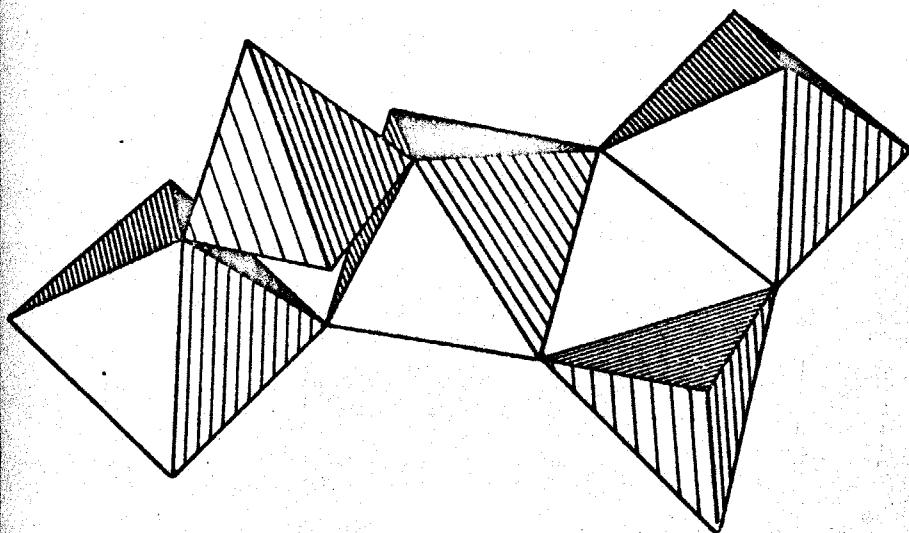
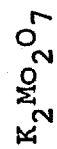
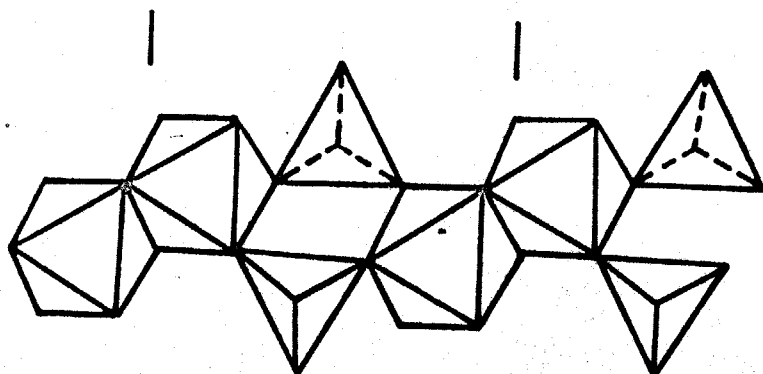


Fig. 2 The structure of  $[(W_2O_7)^{2-}]_\infty$  and  $[(Mo_2O_7)^{2-}]_\infty$  shown in an idealized form.

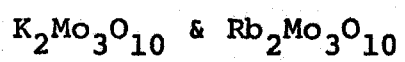
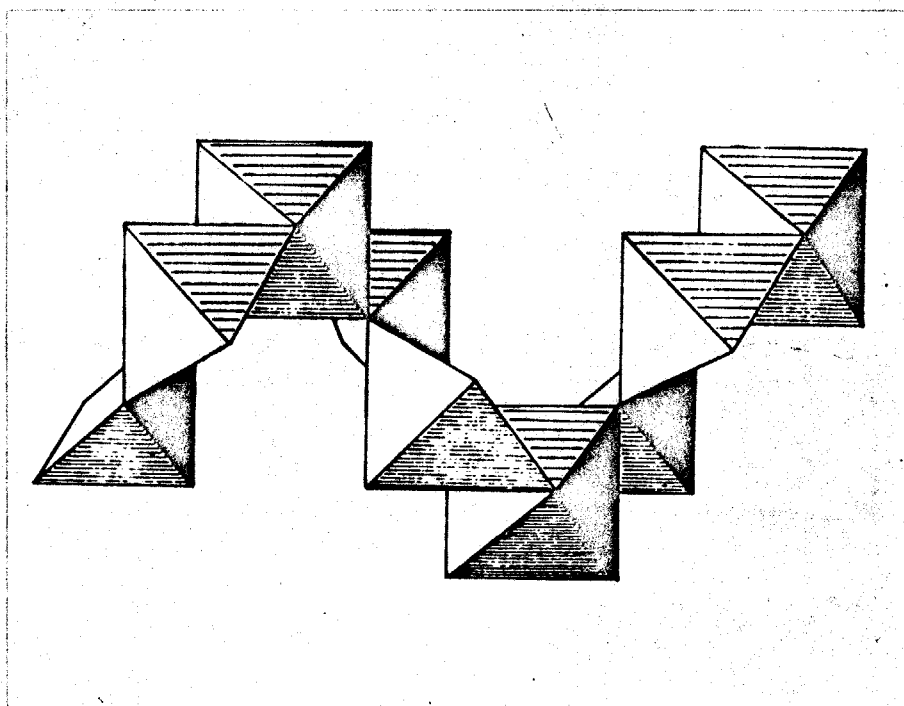
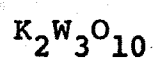
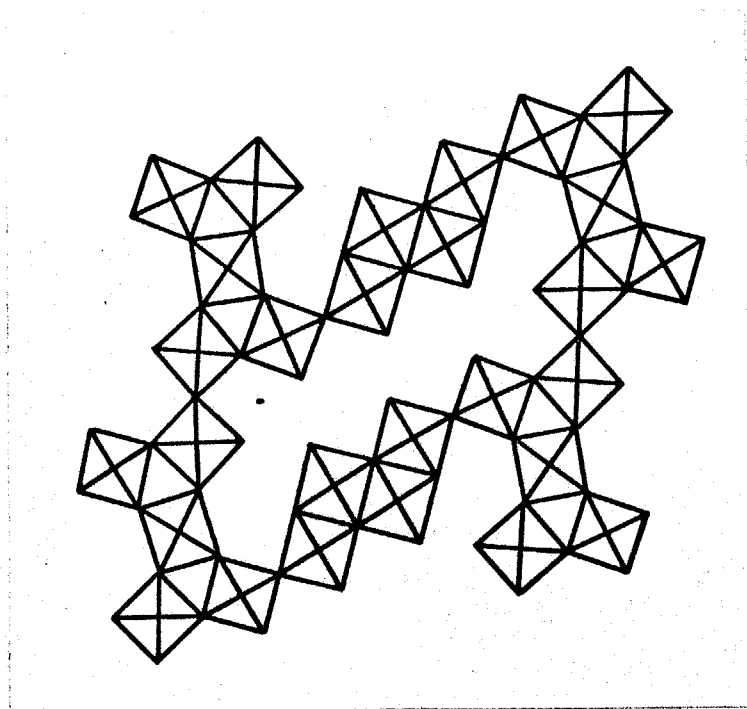


Fig. 3 The structure of  $[(\text{W}_3\text{O}_{10})^{2-}]_{\infty}$  and  $[(\text{Mo}_3\text{O}_{10})^{2-}]_{\infty}$  shown in an idealized form.

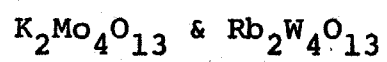
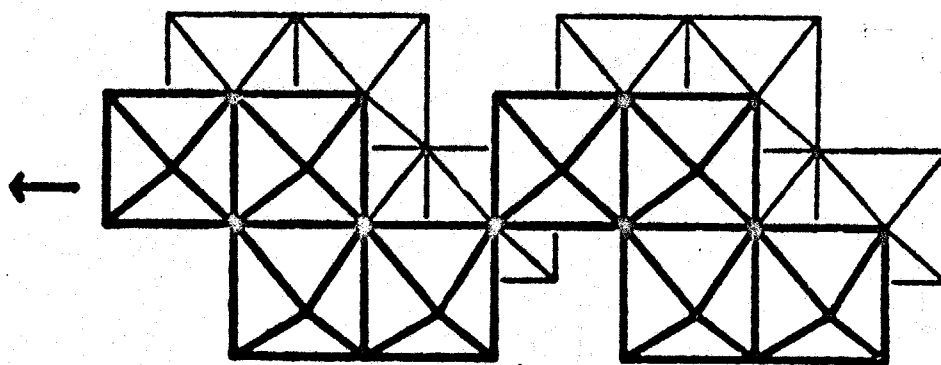
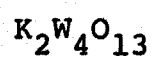
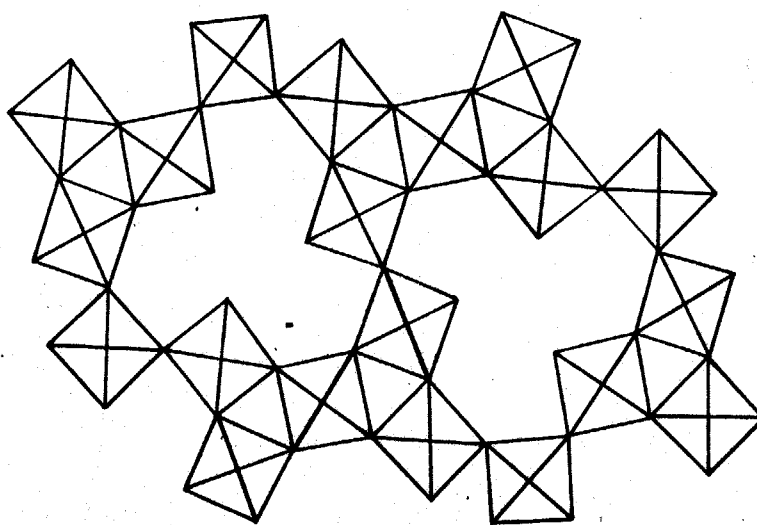
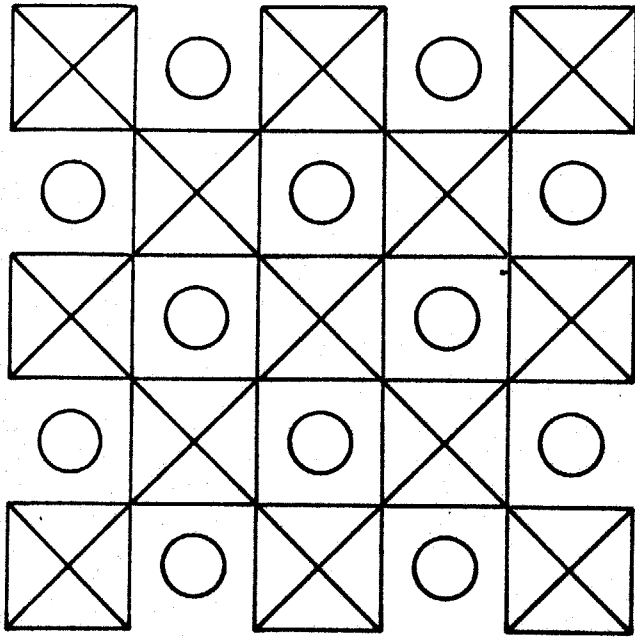
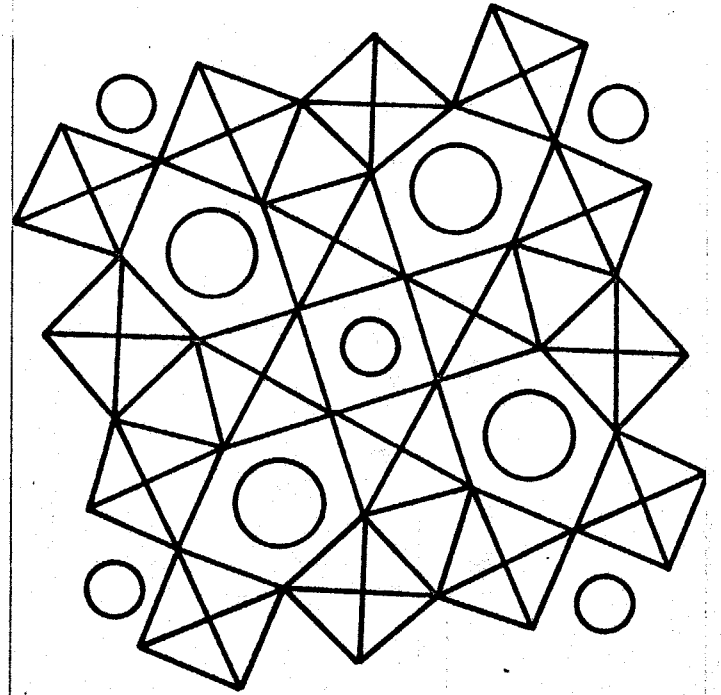


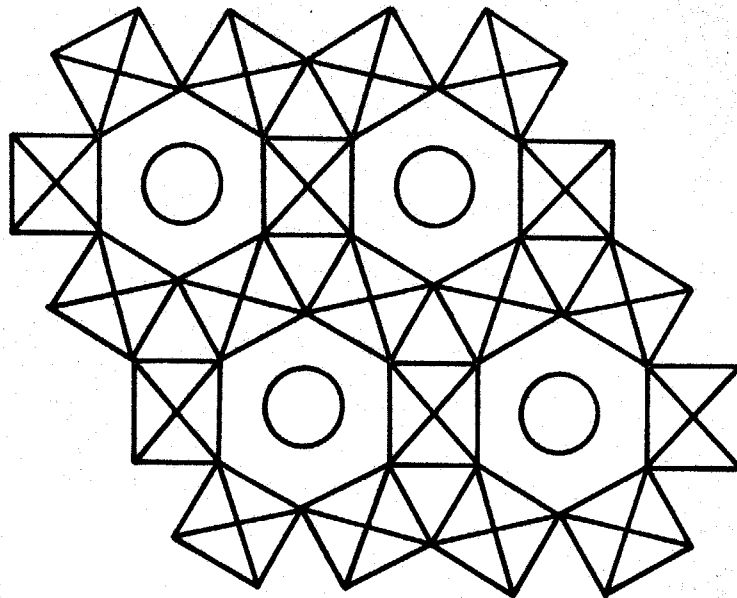
Fig. 4 The structure of  $[(\text{W}_4\text{O}_{13})^{2-}]_{\infty}$  and  $[(\text{Mo}_4\text{O}_{13})^{2-}]_{\infty}$  shown in an idealized form.



Cubic Tungsten Bronze

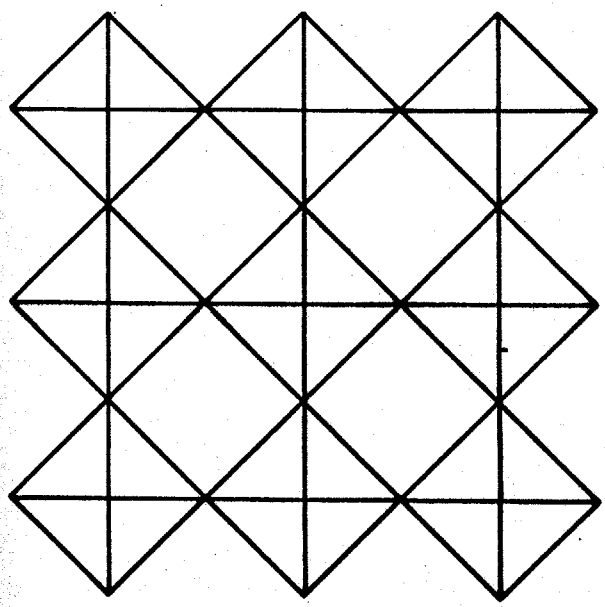


Tetragonal Tungsten Bronze

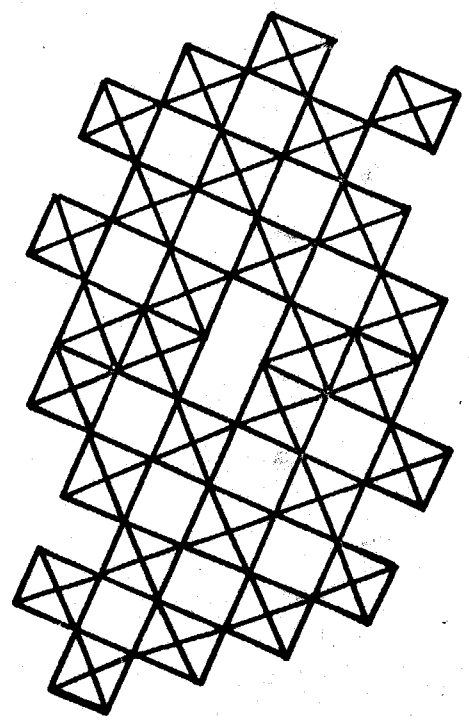


Hexagonal Tungsten Bronze

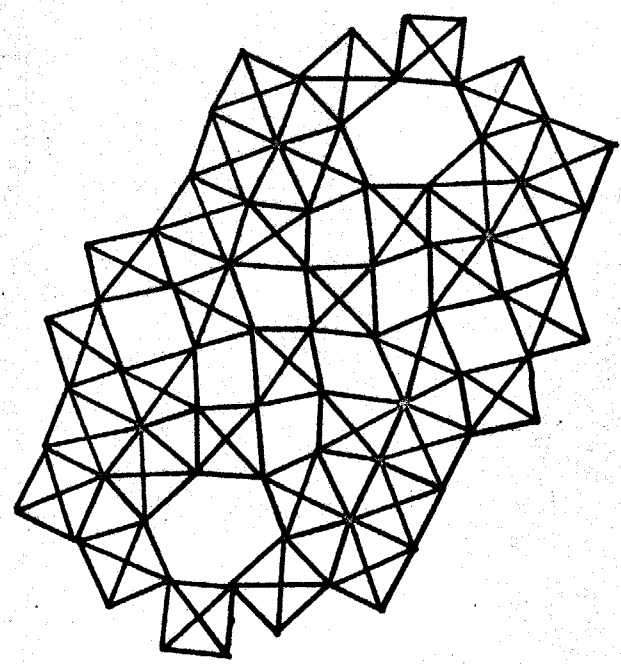
Fig. 5 The structure of Tungsten Bronze.



$WO_3$  ( $\alpha$ -phase)



$W_{20}O_{58}$  ( $\beta$ -phase)



$W_{18}O_{49}$  ( $\gamma$ -phase)

Fig. 6 The structure of tungsten oxides.

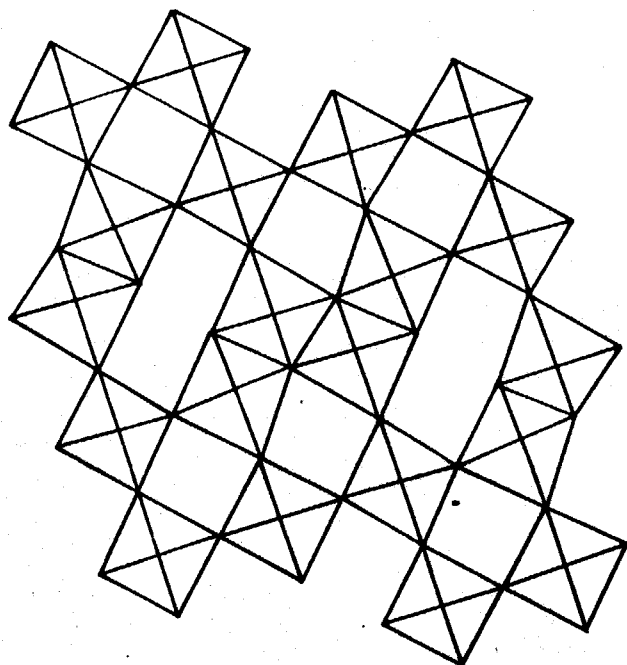
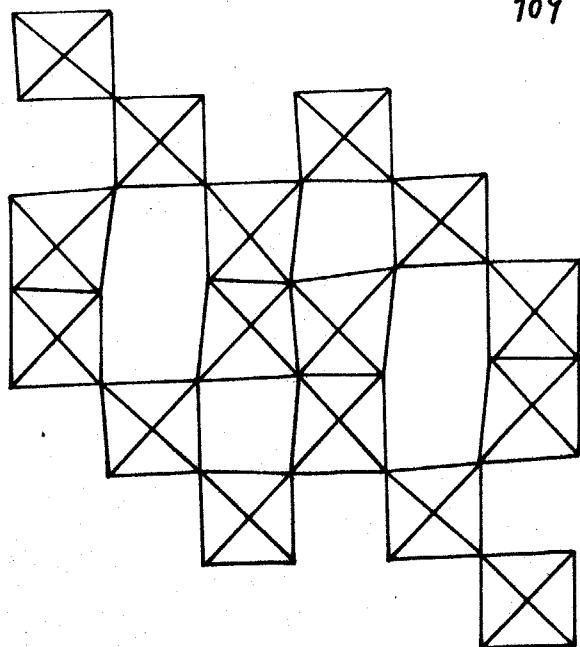
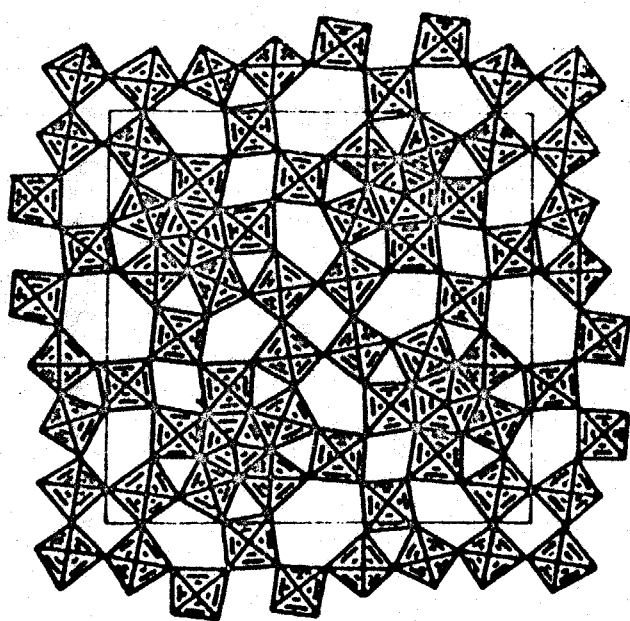
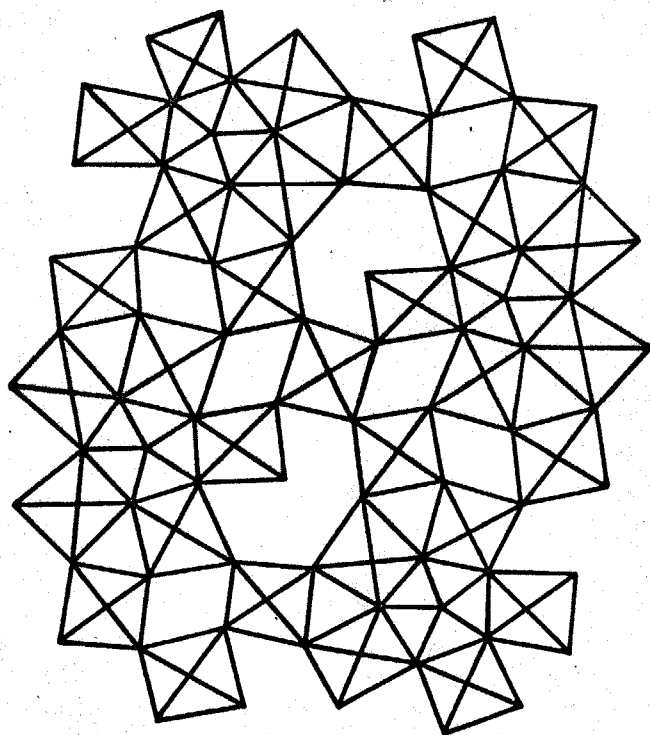
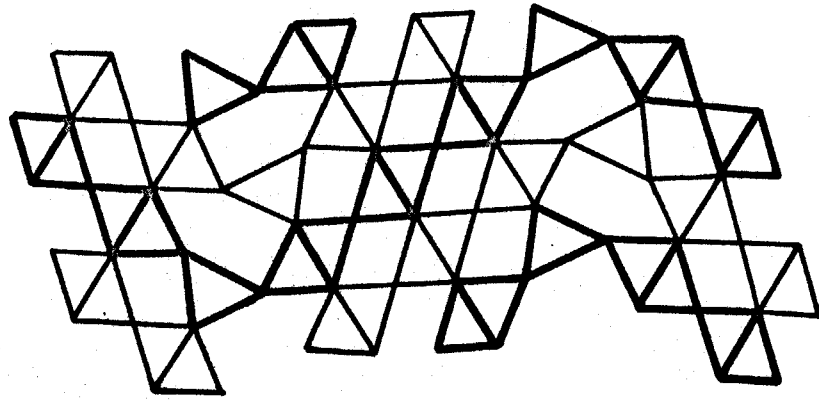
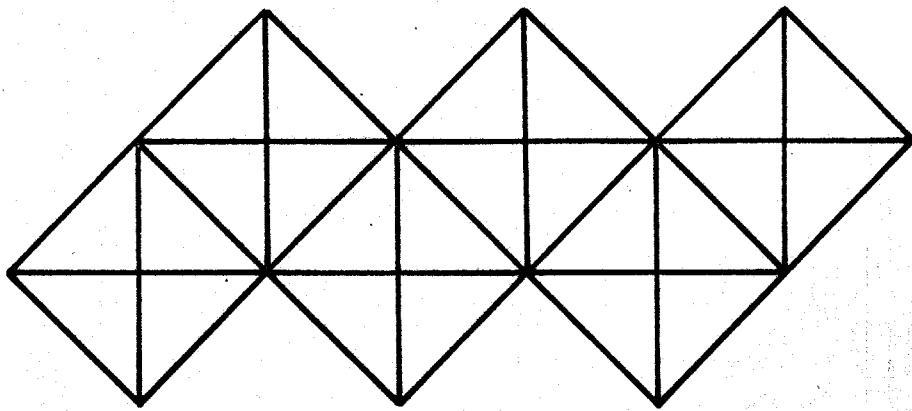
 $\text{Mo}_9\text{O}_{26}$  ( $\beta'$ -phase) $\text{Mo}_8\text{O}_{23}$  ( $\beta$ -phase) $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$  ( $\theta$ -phase) $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$  ( $\kappa$ -phase)

Fig. 7 The structure of molybdenum oxides.



$\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  ( $\gamma$ -phase)



$\text{MoO}_3$  ( $\alpha$ -phase)

Fig. 7 (continue)

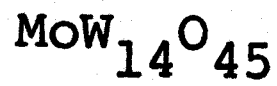
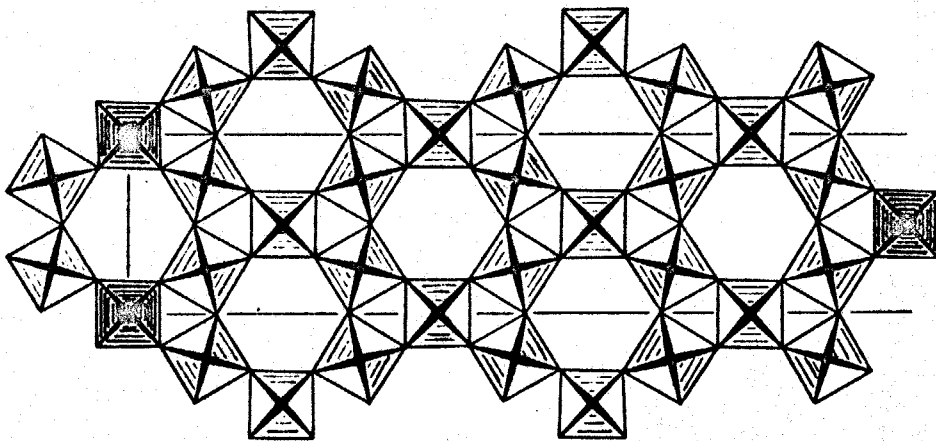
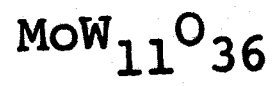
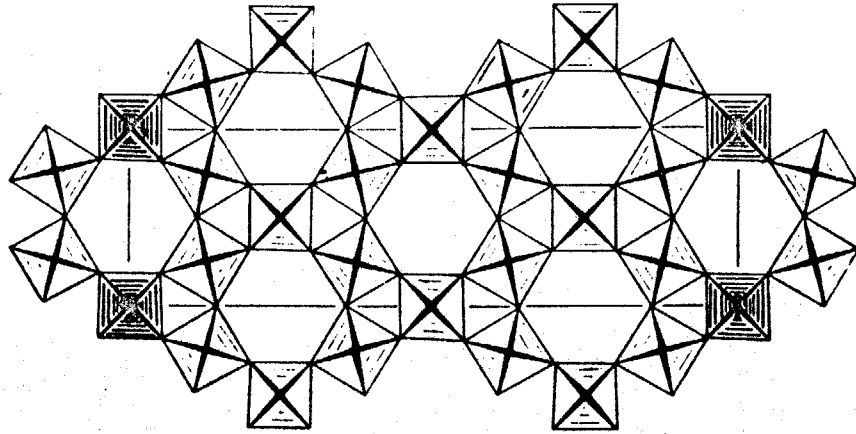
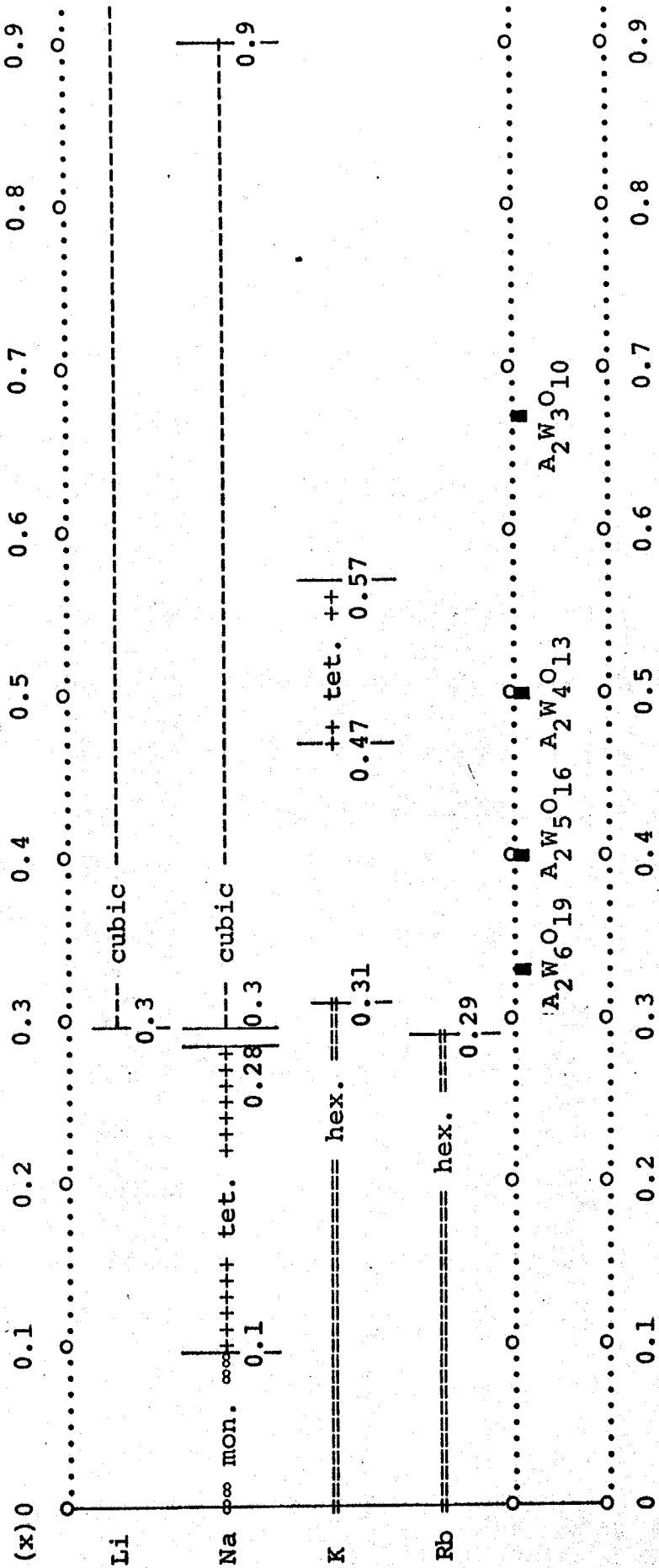


Fig. 8 The structure of  $\text{MoW}_{11}\text{O}_{36}$  and  $\text{MoW}_{14}\text{O}_{45}$ .

Table 7 Relations between the structure types and the compositions in Tungsten Bronze



## 第八章 2,3のタングステン酸アルカリの加熱変化

### 1. はじめに

本章では、タングステン酸アルカリの加熱による相転移と熱膨脹をDTA分析法と高温粉末X線回折法を用いて解析した。

第二章のDTA分析で述べたように、本研究で取扱ったタングステン酸アルカリのうちで相転移が確認されたのは $\text{Na}_2\text{WO}_4$ だけであった。それで、この相転移について研究した。中間相および高温相の粉末X線回折データを求め、また、高温相の結晶学的データを決定した。

熱膨脹の測定には、ディラトメータやX線回折法による方法がある。本研究では、X線回折法により格子定数を測定し、熱膨脹と結晶構造との関連性を追求した。測定は独立した $\text{WO}_4$ 四面体構造をとる $\text{Na}_2\text{WO}_4$ 、 $\text{WO}_4$ 四面体および $\text{WO}_6$ 八面体により構成された鎖状構造をとる $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ と $\text{WO}_6$ 八面体により構成された三次元網目構造をとる $\text{K}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$ に対して行なった。その結果、W-Oの膨脹に比べA-O (A:アルカリイオン)の膨脹のほうが数倍近く大きいことを明らかにした。

### 2. $\text{Na}_2\text{WO}_4$ の相転移

#### 2-1. はじめに

$\text{Na}_2\text{WO}_4$ の相転移については、既に、GoransonとKracek (1935)、Pistorius (1966)、BottelberghsとBuren (1975)らにより研究されている。高温相の構造については、Pistorius (1966)は低温- $\text{K}_2\text{SO}_4$ 型であると報告しているのに対し、Bottelberghsら (1975)は $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (V)型であると報告している。

本研究では、DTA分析法および高温粉末X線回折法によりこの相

転移について研究を行なった。

## 2-2. 実験と結果

まず転移温度を確認するため、昇温および降温下でのDTA分析(図1)を行なった。昇温下のDTAでは、590と698°Cに大きな吸熱ピークが観測された。590°Cの吸熱ピークは室温相から高温相への相転移に相当し、698°Cの吸熱ピークは融解によるものである。一方、降温下のDTAでは、670、590と560°Cに発熱ピークが観測された。670°Cの発熱ピークは結晶化によるもの、590°Cのそれは高温相から中間相への転移、560°Cのそれは中間相から室温相への転移によるものであると考えられる。昇温下でのDTA曲線では、中間相と高温相との温度差がわずかであるため、中間相を見いだすことはできなかった。しかし、降温下でのDTA曲線では、中間相の存在を確認することができた。

DTA分析により転移温度が確認されたので、昇温下で600°Cにおいて高温相、降温下で560°Cにおいて中間相の粉末X線回折データを求めた。これらの結果をそれぞれ表1,2に示す。高温相の結晶学的データはPistorius(1966)により、低温-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>型(表3)であると報告されている。一方、最近、Bottalberghsら(1975)はNa<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>の高温相の格子定数を報告しており、Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>の高温相もNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(V)型をとると報告している。そこで、低温-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>型およびNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(V)型の格子を仮定して、それぞれ格子定数を求めた。(表3)求められた両者の格子定数の標準偏差値を比較すると、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(V)型の格子のほうが実測の粉末X線回折データとよく一致していると言える。この事実より、Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>の高温相はNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(V)型の格子をとると考えられる。

相転移に伴う体積変化を図2に示す。本研究の結果から計算された体積変化率は15.6%であり、Pistorius(1966)では9.4%、ディラトメータ

を用いて行なった Goranson (1935) の結果では 17.2% である。一方、Goranson (1935) によれば高温相から融液への変化による体積変化率は 2.7% であり、転移による体積変化率は非常に大きく、注目される。

### 3. 2,3 のタングステン酸アルカリの熱膨脹

#### 3-1. はじめに

タングステン酸アルカリを主成分とするガラス ( $B_2O_5: 24 \text{ Mol\%}$ ;  $WO_3: 35\%$ ;  $K_2O: 41\%$ ) の中には線膨脹係数が  $24.4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  と非常に大きいものが報告されており (The British Patent (1956))、タングステン酸アルカリの線膨脹係数を知ることは興味深いことである。

本節では、独立した  $WO_4$  四面体構造を有する  $Na_2WO_4$ 、 $WO_4$  四面体と  $WO_6$  八面体で構成された鎖状構造を有する  $Na_2W_2O_7$  と  $WO_6$  八面体の三次元網目構造を有する  $K_2W_3O_{10}$  の熱膨脹を測定し、その構造との関連性を追求した。

#### 3-2. 実験と結果

高温粉末 X 線回折装置を用いて各温度における粉末 X 線回折データを求めた。測定中における温度の変動は  $10^\circ\text{C}$  以内であった。走査速度は  $2\theta$  が  $1^\circ/\text{min}$  である。重なりがなく、強度があまり弱くない回折線を用い、RLC 3 プログラム (Sakurai (1967)) により格子定数を計算した。 $Na_2WO_4$ 、 $Na_2W_2O_7$  および  $K_2W_3O_{10}$  の各温度における各結晶軸および体積の値をそれぞれ図 3, 4 および 5 に示した。つぎに、線膨脹係数 ( $\alpha$ ) および体膨脹係数 ( $\beta$ ) は以下の式より求めた。

$$\alpha_{t_1-t_0} = (a_{t_1} - a_{t_0}) / a_{t_0} \cdot (t_1 - t_0) \quad (1)$$

$$\beta_{t_1-t_0} = (V_{t_1} - V_{t_0}) / V_{t_0} \cdot (t_1 - t_0) \quad (2)$$

ここで、 $a_{t_1}$  および  $a_{t_0}$  は温度が  $t_1$  および  $t_0$   $^\circ\text{C}$  のときの各結晶軸の長

さ、 $V_{t_1}$ および $V_{t_2}$ は温度が $t_1$ および $t_2$ °Cのときの体積の値である。

$\text{Na}_2\text{WO}_4$ の各測定温度における線膨脹係数および体膨脹係数の値を表4 ( $t=20^\circ\text{C}$ )に示す。その結果、20から550°Cでは線膨脹係数はほぼ一定で、 $\alpha \approx 23 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ の値を得た。

$\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ の各測定温度における各結晶軸方向の線膨脹係数および体膨脹係数の値を表5 ( $t=20^\circ\text{C}$ )に示す。その結果、a軸の線膨脹係数は20から680°Cまで一定で約 $6.4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ の値を得た。これに対して、b軸のそれは高温になるに従い大きくなり、20から440°Cでは約 $25 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 、440から680°Cでは約 $44 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ の値を得た。c軸の線膨脹係数はb軸のそれらに比べ温度により更に大きく変化し、20から540°Cまでは約 $10 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ であるのに対して、540から680°Cでは約 $98 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ とおおよそ10倍も大きな値を示す。このようにbおよびc軸の線膨脹係数が温度が高くなるに従って大きくなるため、体膨脹係数も温度が高くなるに従い大きくなり、20から550°Cでは約 $41 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ であるが、550から680°Cでは約 $200 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ となる。

$\text{K}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$ の各温度における各結晶軸方向の線膨脹係数および体膨脹係数の値を表6 ( $t=20^\circ\text{C}$ )に示す。 $\text{K}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$ では線膨脹係数や体膨脹係数の値は20から660°Cまで誤差の範囲内で一定であった。a軸の線膨脹係数は約 $8.8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 、b軸のそれは約 $11 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ であり、これに対して、c軸のそれはaおよびb軸のそれより大きく約 $30 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ であった。β角も1°Cあたり約0.001°ずつ増加している。体膨脹係数は約 $44 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ である。

### 3-3. 考察

独立した $\text{WO}_4$ 四面体で構成されている $\text{Na}_2\text{WO}_4$ では $\alpha$ の値は約 $23 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ であり、また、 $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ のbおよびc軸のそれや $\text{K}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$

のc軸のそれも同様な値をとる。ここで、第四章の図4より明らかのように  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  のbおよびc軸は  $[(\text{W}_2\text{O}_7)^2]_{\text{W}}$  イオンの鎖の伸びている方向に垂直な方向であり、 $\text{Na}^+$  イオンがその鎖の間を埋め、結びつけている方向である。また、 $\text{K}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$  のc軸は第五章の図1,2より明らかのように、 $[(\text{W}_3\text{O}_{10})^2]_{\text{W}}$  イオンの三次元網目構造がその中に  $\text{K}^+$  イオンが入った大きなトンネル site により分断されている方向である。このように、 $\text{WO}_4$  や  $\text{WO}_6$  配位多面体の間をアルカリイオンが結びつけている方向では、その線膨脹係数はかなり大きく、およそ  $20 \sim 数10 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  となる。これに対して、 $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  のa軸の線膨脹係数や  $\text{K}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$  のaおよびb軸のそれは約  $10 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  である。ここで、 $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  のa軸は第四章図4,5より明らかのように、 $[(\text{W}_2\text{O}_7)^2]_{\text{W}}$  イオンの伸びている方向である。また、 $\text{K}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$  のaおよびb軸は  $\text{WO}_6$  八面体が頂点共有をなしで繋がっている方向である。同じ様に  $\text{WO}_6$  八面体が頂点共有をなしで繋がっている構造をとる  $\text{WO}_3$  (Kahl, Hay & Wahl (1952)) の線膨脹係数は Takamori (1964) により dilatometer を用いて測定されており、それによれば、 $\alpha = 15.3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  ( $30^\circ$  から  $350^\circ\text{C}$ )、 $12.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  ( $350^\circ$  から  $600^\circ\text{C}$ ) である。この値は本研究で測定された  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  のa軸、 $\text{K}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$  のaおよびb軸の値より若干大きい。

結論として、線膨脹係数とその結晶構造との間には次のような関係があることが明らかになった。つまり、 $\text{WO}_4$  および  $\text{WO}_6$  配位多面体が連なっている方向の線膨脹係数が約  $10 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  程度の値をとるのに対し、 $\text{WO}_4$  および  $\text{WO}_6$  配位多面体の間をアルカリイオンが結んでいる方向では線膨脹係数はおよそ20から数  $10 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  の値をとり、 $\text{WO}_4$  および  $\text{WO}_6$  配位多面体が連なっている方向に比べ2倍から数倍ほど大きな値をとる。これより、W-Oの原子間距離よりA-O (A:アルカリイオン) のもののほ

ラがより大きく膨脹すると考えられる。これは井川(1971)が珪酸塩鉱物の熱膨脹機構について報告している結果とよく一致している。

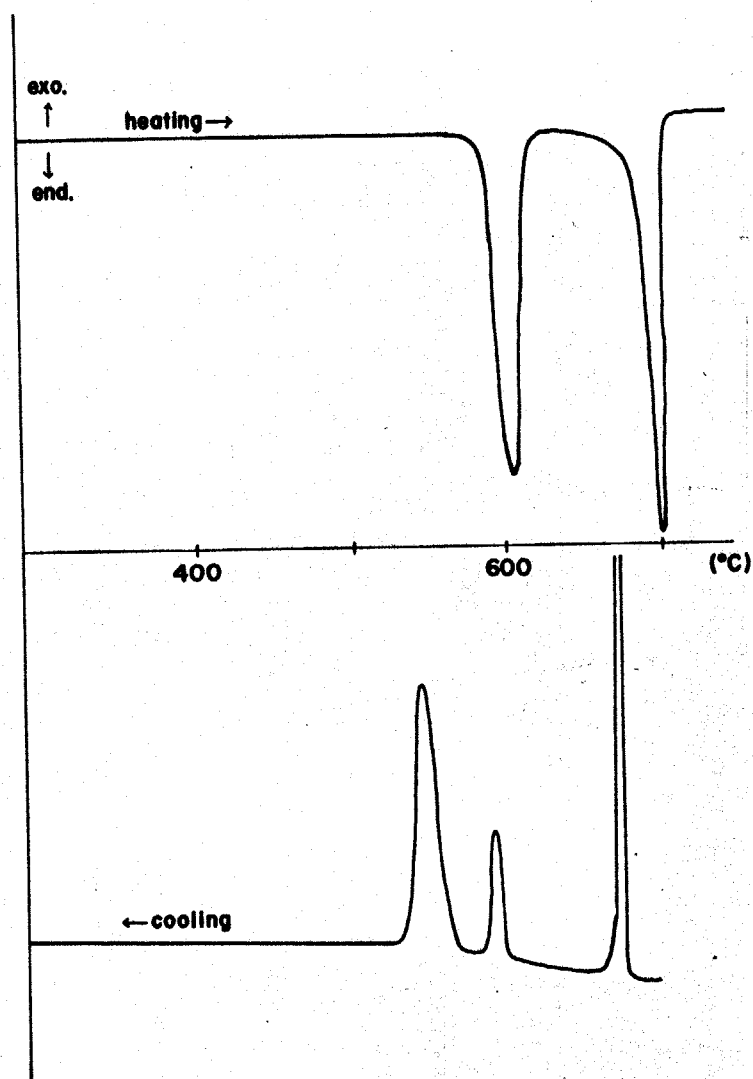


Fig. 1 DTA curve of  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ .

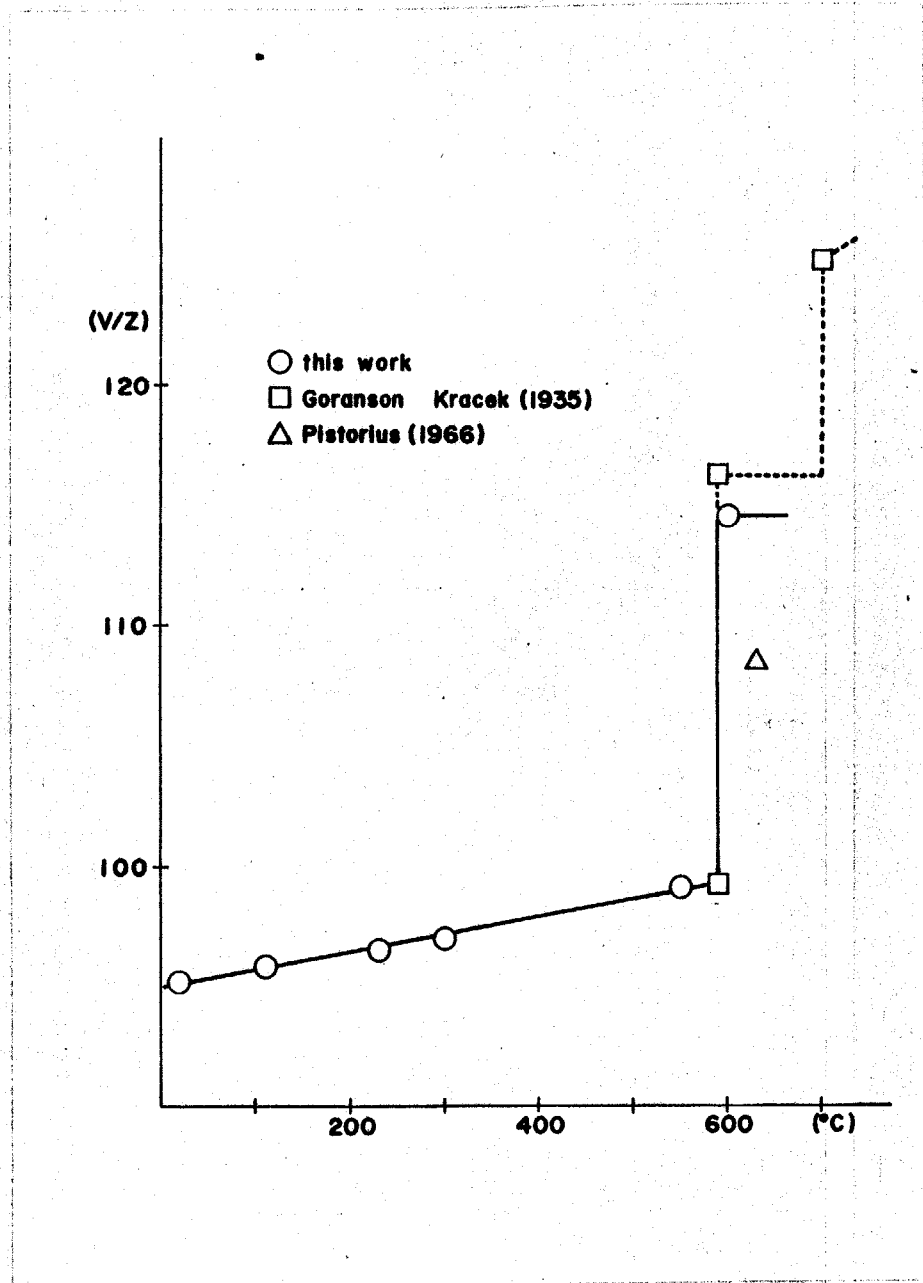


Fig. 2 Volume change for  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  in the phase transition.

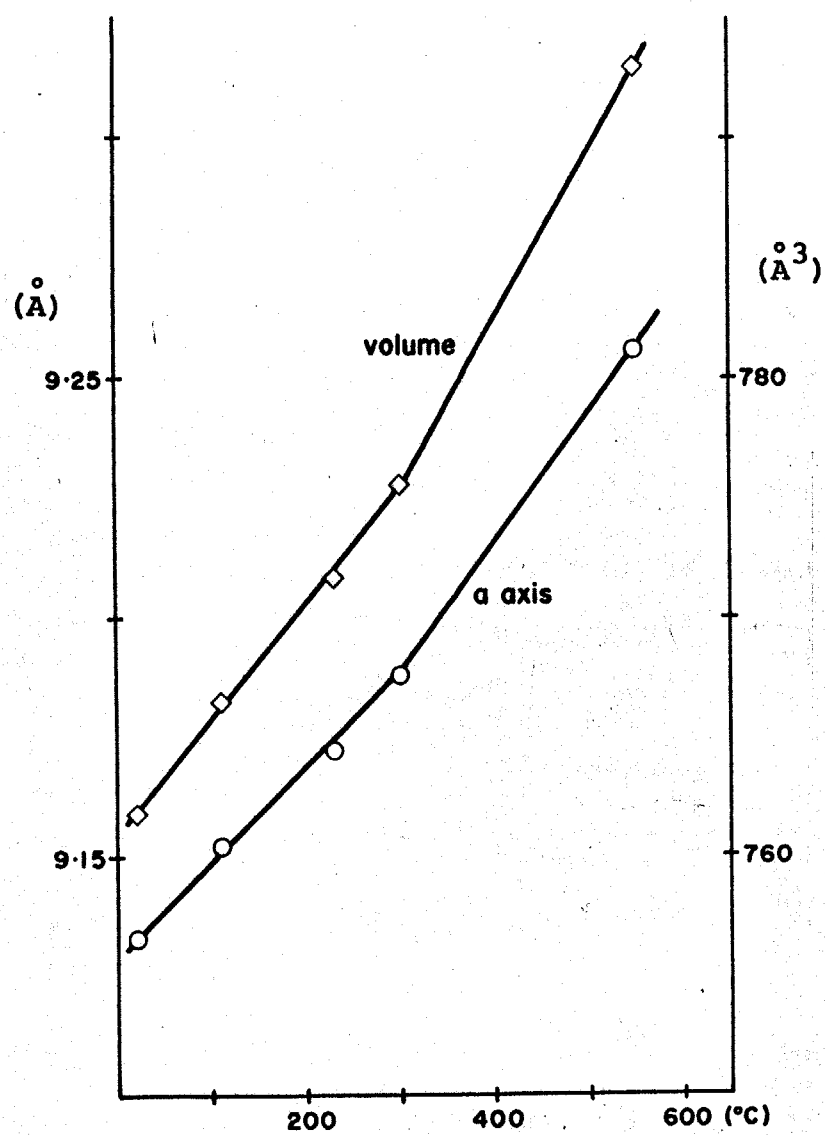


Fig. 3 Thermal change of lattice constants for  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ .

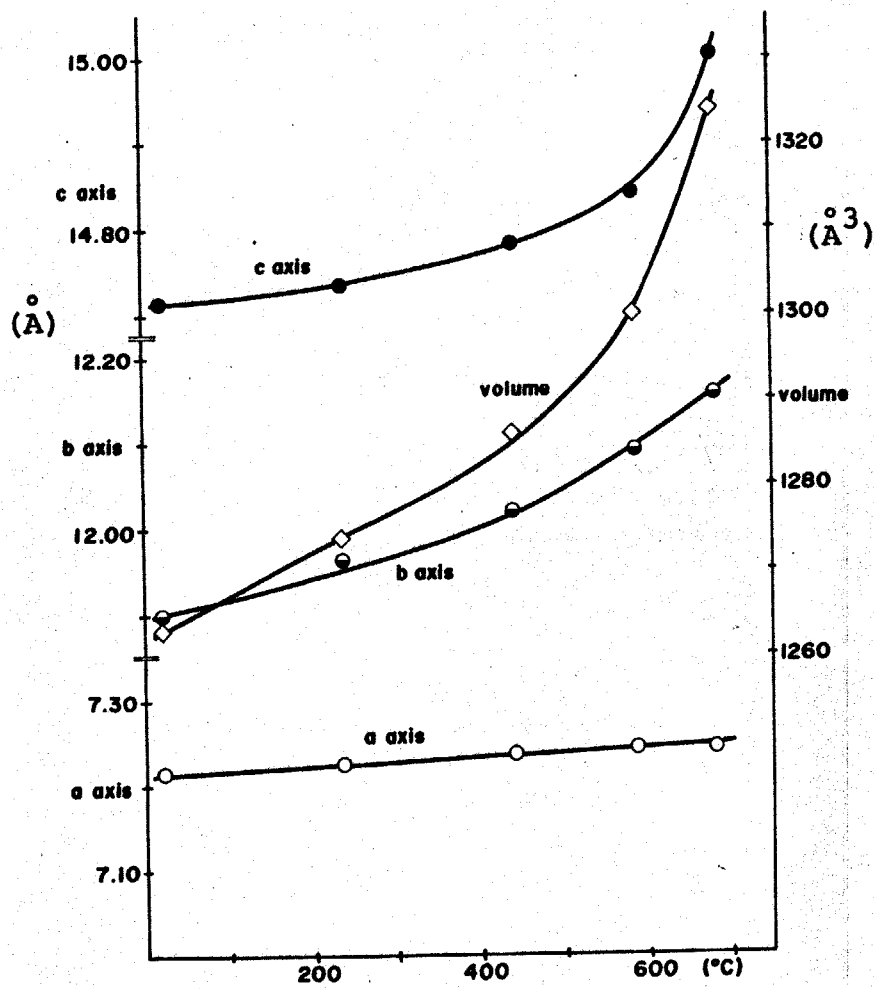


Fig. 4 Thermal change of lattice constants for  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ .

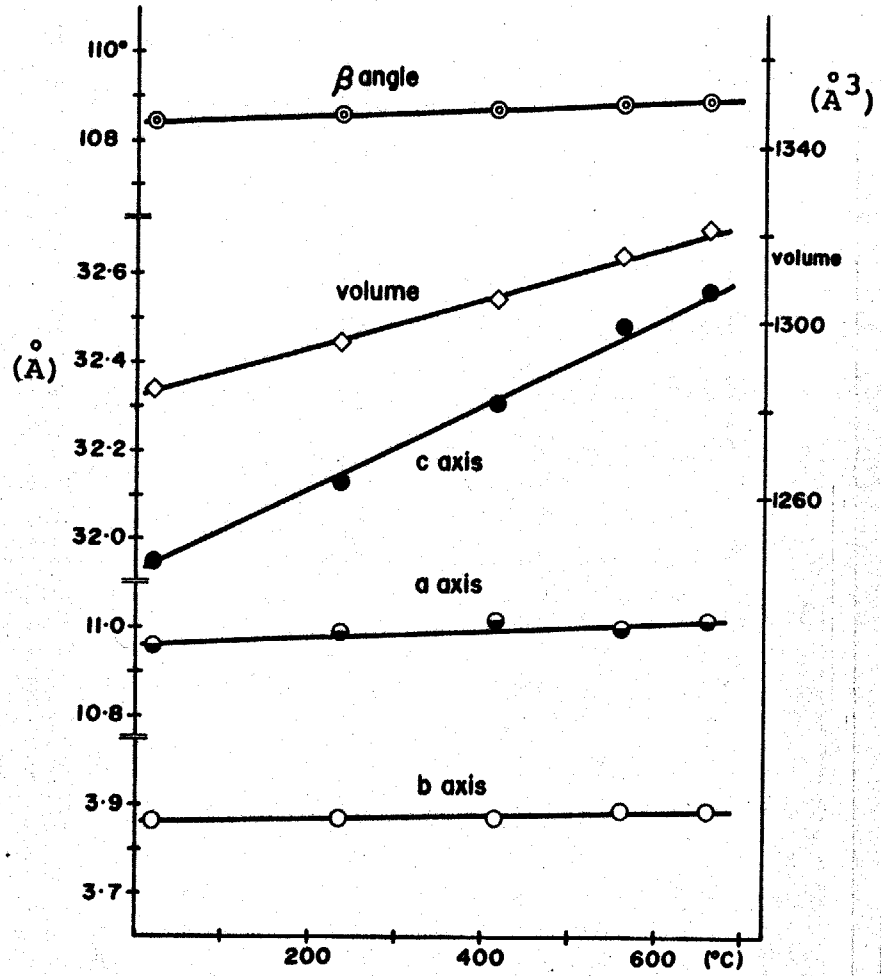


Fig. 5 Thermal change of lattice constants for  $K_2W_3O_{10}$ .

Table 1 X-ray powder diffraction patterns of  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   
 (high temp. phase) (Cu  $K\alpha$  :  $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ) at  $600^\circ\text{C}$

h	k	l	$d_{\text{obs}}$	$d_{\text{cal}}$	I/I0	h	k	l	$d_{\text{obs}}$	$d_{\text{cal}}$	I/I0
1	1	1	5.135	5.130	100	1	1	5	2.052	2.052	4
0	2	2	4.183	4.171	65	0	6	2	1.993	1.994	30
1	3	1	3.401	3.400	40	2	2	4	1.993	1.993	30
0	4	0	3.209	3.210	15	1	3	5	1.869	1.870	4
1	1	3	3.100	3.094	90	3	1	3	1.846	1.846	10
2	2	0	2.903	2.902	30	2	6	0	1.788	1.788	25
2	0	2	2.799	2.798	20	1	7	0	1.762	1.766	10
2	2	2	2.558	2.565	25	0	2	6	1.762	1.759	10
1	3	3	2.558	2.557	25	3	3	3	1.710	1.710	10
1	5	1	2.335	2.334	10	3	5	1	1.638	1.638	4
2	4	2	2.110	2.109	15	2	0	6	1.594	1.594	15
0	4	4	2.087	2.085	10						

Table 2 X-ray powder diffraction patterns of  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   
(intermediate phase) (Cu  $K\alpha$  :  $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ) at  $560^\circ\text{C}$

$d_{\text{obs}}$	$2\theta$	I/I0	$d_{\text{obs}}$	$2\theta$	I/I0
5.155	17.20	85	2.092	43.20	5
5.082	17.45	100	2.023	44.75	15
4.495	19.75	5	1.975	45.90	15
4.191	21.20	40	1.920	47.30	10
3.793	23.45	15	1.911	47.55	15
3.493	25.50	15	1.896	47.95	10
3.290	27.10	55	1.847	49.30	10
3.181	28.05	30	1.812	50.30	10
3.100	28.80	10	1.802	50.60	15
2.908	30.75	10	1.734	52.75	10
2.867	31.20	15	1.559	59.20	5
2.349	38.28	5	1.466	63.40	15
2.193	41.13	15			

Table 3 Crystallographic data for  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (high temp. phase)

$\text{Na}_2\text{SO}_4$ type	$\text{K}_2\text{SO}_4$ type	$\text{K}_2\text{SO}_4$ type
$a=6.506(2) \text{ \AA}$	$a=7.89(1)$	$a=7.72$
$b=12.841(4)$	$b=10.15(2)$	$b=10.07$
$c=10.971(3)$	$c=5.609(6)$	$c=5.58$
$V=916.5(5) \text{ \AA}^3$	$V=449.6(10)$	$V=433.8$
$Z= 8$	$Z= 4$	$Z= 4$
$Dx=4.26 \text{ g cm}^{-3}$	$Dx=4.34$	$Dx=4.50$
This work	This work	Pistorius (1966)

Table 4 Axial and volume expansions of  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ 

t(°C)	a(Å)	$\alpha \times 10^6$	$\beta \times 10^6$ (°C <sup>-1</sup> )
20	9.133(3)	-	-
110	9.152(1)	23	69
230	9.172(1)	20	61
300	9.188(1)	22	65
550	9.256(1)	25	76

Table 5 Axial and volume expansions of  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 

t	a	b	c	$\alpha_a$	$\alpha_b$	$\alpha_c$	$\beta$
20	7.216(1)	11.899(1)	14.716(3)	-	-	-	-
235	7.227(2)	11.964(3)	14.73(1)	7.1	25	6	38
440	7.236(6)	12.023(7)	14.78(3)	6.6	25	11	42
585	7.242(3)	12.091(4)	14.84(2)	6.4	29	15	50
680	7.241(4)	12.157(4)	15.04(2)	5.3	33	34	73

Table 6 Axial and volume expansions of  $\text{K}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$ 

t	a	b	c	$\beta$ (°)	$\alpha_a$	$\alpha_b$	$\alpha_c$	$\beta$
20	10.958(7)	3.865(2)	31.95(1)	108.45(4)	-	-	-	-
235	10.99(1)	3.869(4)	32.13(3)	108.64(8)	14	5	26	41
415	11.02(2)	3.872(6)	32.31(5)	108.8(1)	14	5	29	42
560	11.00(1)	3.889(3)	32.49(2)	108.95(6)	7	11	31	45
660	11.02(1)	3.892(4)	32.57(3)	109.06(8)	9	11	30	45

## 第九章 $\text{Na}_2\text{WO}_4$ 熔融体の構造

### 1. はじめに

融体の構造に関する知見は熔融塩電解や熔融塩増殖炉などの研究に対して重要な基礎を与えるものであり、これにはX線、中性子線および電子線による動径分布解析法が最も有効な方法である。これに関して、単純イオン性化合物(古川(1973))、硫酸塩(Zarzycki(1961); 古川と大野(1975))、炭酸塩(Zarzycki(1961))や硝酸塩(古川と大野(1975))などの融体構造が報告されている。しかし、タングステン酸塩の融体構造に関する研究は少なく、Cape, MaroniとCunningham(1973)らのラマンスペクトルによる解析が報告されているのみである。

本章では、X線動径分布法により $\text{Na}_2\text{WO}_4$ 熔融体の構造を解析し、独立した四面体型配位をとる $(\text{WO}_4)^{2-}$ イオンが結晶中と同様に融体中にも存在していることを明らかにした。

### 2. 実験

散乱強度は試料水平型(θ-θ型)X線回折装置(図1)を用い、検出器に波高選別器とシンチレーション計数管を用いて測定した。θが3°から20°までは $\frac{1}{2}$ °-1°のスリットを用い、20°から46°までは1°-1°を用いた。X線源にはMo対陰極を用い、Zrフィルターとグラファイトモノクロメータを用いてX線を単色化した。散乱強度はθが3°から20°までは0.25°、20°から30°までは0.5°、30°から46°までは1°の間隔で、20秒の定時法で、3回くり返して測定した。なお測定に際して、液面の高さはθ=0°の位置で調節した。図2には加熱炉の模式図を示したが、試料支持板には厚さが0.03mmの白金板を用い、炉体にはパイロフィライトの焼成物(

(200°Cで40時間焼成)を用い、発熱体にはニクロム線(100V, 500W)を用いた。温度を一定にし、ニクロム線の酸化を防ぐため、加熱炉全体を密封し、炉中の空気をHeガスで置換した。このようにして試料を加熱し、測定は960°C ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ の融点は698°C)で行なった。測定中の温度変動は10°C以内であった。図3に測定されたX線パターンを示す。

### 3. 結果と考察

測定したX線強度( $I^*(\theta)$ )に偏光因子( $P(\theta)$ )および吸収因子( $A(\theta)$ )の補正を行ない、強度( $I(Q)$ )を求めた。

$$I(Q) = I^*(\theta) / P(\theta) \cdot A(\theta) \quad (1)$$

$$P(\theta) = (1 + \cos^2 2\theta_M \cdot \cos^2 2\theta) / (1 + \cos^2 2\theta_M) \quad (2)$$

$$A(\theta) = 1 - (1 - \exp(-x)) / x \quad (3)$$

$$x = 2d\mu / \sin 2\theta \quad (4)$$

$$Q = 4\pi \sin \theta / \lambda \quad (5)$$

ここで、 $\theta_M$ はモノクロメータの反射角、 $d$ はX線のひずがり(cm)、 $\mu$ は線吸収係数( $\text{cm}^{-1}$ )である。

更に、この測定強度をクロー・モー・ノーマンの方法により規格化し、*reduced intensity* ( $i(Q)$ )を求めた。

$$I_{\text{coh}}(Q) = I(Q) \cdot K - I_{\text{inco}}(Q) \quad (6)$$

$$i(Q) = I_{\text{coh}}(Q) / \Sigma f_m^2 - 1 \quad (7)$$

$$f_m = K_m f_e \quad (8)$$

ここで、 $K$ は規格化定数、 $I_{\text{coh}}(Q)$ は干渉性散乱強度、 $I_{\text{inco}}(Q)$ はコンプトン散乱強度、 $K_m$ は有効電子数、 $f_e$ は1電子あたりの平均の構造因子である。

図4に規格化した測定強度を、図5に $Q_i(Q)$ 曲線を示した。測定

強度と理論強度との符合は全般に良好であり、

$$\Delta S = \int_0^{Q_{\max}} Q i(Q) dQ \doteq 0 \quad (9)$$

の条件もほぼ満足している。

また、動径分布関数 ( $D(r)$ ) および相関関数 ( $G(r)$ ) は、

$$D(r) = 4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + (2r/\pi) \int_0^{Q_{\max}} Q i(Q) \sin(Qr) dQ \quad (10)$$

$$G(r) = 1 + (2\pi^2 r \rho_0)^{-1} \int_0^{Q_{\max}} Q i(Q) \sin(Qr) dQ \quad (11)$$

で表わされる。ここで、 $\rho(r)$  は電子密度、 $\rho_0$  は平均の電子密度である。

動径分布関数と相関関数の計算には RD プログラム (古川と大野 (1975)) を用いた。

図 6 に相関曲線を示す。この相関曲線は原子対の距離の分布を反映しており、 $r = 1.90, 2.43, 3.05, 3.45, 3.90, 4.50 \text{ \AA}$  に極大が観測される。第 1 のピークは最近接の W-O の原子間距離に、第 2 のピークは Na-O のそれに、第 3 のピークは O-O のそれに相当する。結晶の室温における W-O の平均の原子間距離は 4 配位で  $2.77 \text{ \AA}$ 、6 配位では  $1.92 \text{ \AA}$  (付録参照) であり、観測された値は 6 配位のそれに近い。しかし  $\text{WO}_6$  八面体型配位では、O-O の原子間距離は  $2.7 \text{ \AA}$  とはるのに対して、その距離における相関関数の値は極大値でなく、極小値となる。一方、 $\text{WO}_4$  四面体を考えると、O-O の原子間距離は  $3.1 \text{ \AA}$  となり、相関曲線の極大値の位置 ( $3.05 \text{ \AA}$ ) とほぼ一致している。この結果から、タングステン原子は 6 配位でなく 4 配位をとると考えられる。

次に、図 7 に動径分布曲線を示す。この曲線からはそのピークの面積より各原子の配位数を求めることができる。配位数の算出には次式を用いた。

$$Z_i = S_i / m_i a K_i K_j \quad (12)$$

ここで、 $Z_i$  は  $i$  原子の周りの  $j$  原子の数 (配位数)、 $S_i$  はピークの面

積(電子数)、 $m_i$ は $i$ 原子のモル比、 $K_i$ および $K_j$ は $i$ および $j$ 原子の有効電子数であり、 $i$ と $j$ 原子が異種原子のときには $a=2$ 、同種原子のときには $a=1$ である。

図7の第1のピークの面積は $S_w=4020$ であり、 $m_w=1.0$ 、 $a=2$ 、 $K_w=86.48$ 、 $K_o=5.77$ であるので、 $Z_w=4.0$ となる。同様に、第2のピークでは、 $S_{Na}=1300$ 、 $m_{Na}=2.0$ 、 $a=2$ 、 $K_{Na}=8.97$ 、 $K_o=5.77$ であるので、 $Z_{Na}=6.3$ となる。この結果、タンゲステン原子は4配位、ナトリウム原子は6配位をとっていると考えられ、相関曲線の解析結果と一致する。

相関曲線および動径分布曲線の解析より、 $(WO_4)^{2-}$ イオンの存在が考えられたので、Debyeの式(13)より $(WO_4)^{2-}$ イオンによる散乱強度を計算し、実測の散乱強度と比較した。(MSC 2; 岡田(1975)) ここで、Debyeの式は次式で表わされる。

$$I_{coh}^{cal}(Q) = \sum_i N_i f_i^2(Q) + \sum_i \sum_j N_i f_i(Q) f_j(Q) \frac{\sin(r_{ij}Q)}{r_{ij}Q} \exp(-B_{ij}S^2) \quad (13)$$

ここで、 $N_i$ および $N_j$ はその原子および原子対の個数、 $B_{ij}$ は温度因子である。

$Na_2WO_4$ では、 $r_{w-o}=1.9\text{\AA}$ 、 $r_{o-o}=3.1\text{\AA}$ なので、(13)式は次のように表わすことができる。

$$I_{coh}^{cal}(Q) = f_w^2(Q) + 4f_o^2(Q) + 4f_w(Q)f_o(Q) \frac{\sin(1.9Q)}{1.9Q} + 6f_o^2(Q) \frac{\sin(3.1Q)}{3.1} \exp(-0.015S^2)$$

実測値との比較を図8に示す。ここで、実測強度は丸印で、理論強度は実線で示した。いま、 $Q \geq 4.0\text{\AA}^{-1}$ 以上の領域( $r \leq 3.1\text{\AA}$ の原子対を計算に用いたの)について実測値との符合度をみると、良く一致している。更に、両者の一致の度合を次式で表わすと、

$$R = \frac{\sum_{Q=4}^{4.6} |I_{coh}(Q) - I_{coh}^{cal}(Q)|}{\sum (I_{coh}(Q))} \quad (14)$$

$R=2.7\%$ となり、良く一致していることがわかる。

$\text{Na}_2\text{WO}_4$  が溶融する前の結晶構造は  $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{V})$  型である。それで、この構造から計算される原子間距離の値(主に陽イオン間)を図6に示したが、相関曲線のピーク的位置とよく対応しており、融解した後もこの  $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{V})$  型に似た構造をそのまま保っていると考えられた。

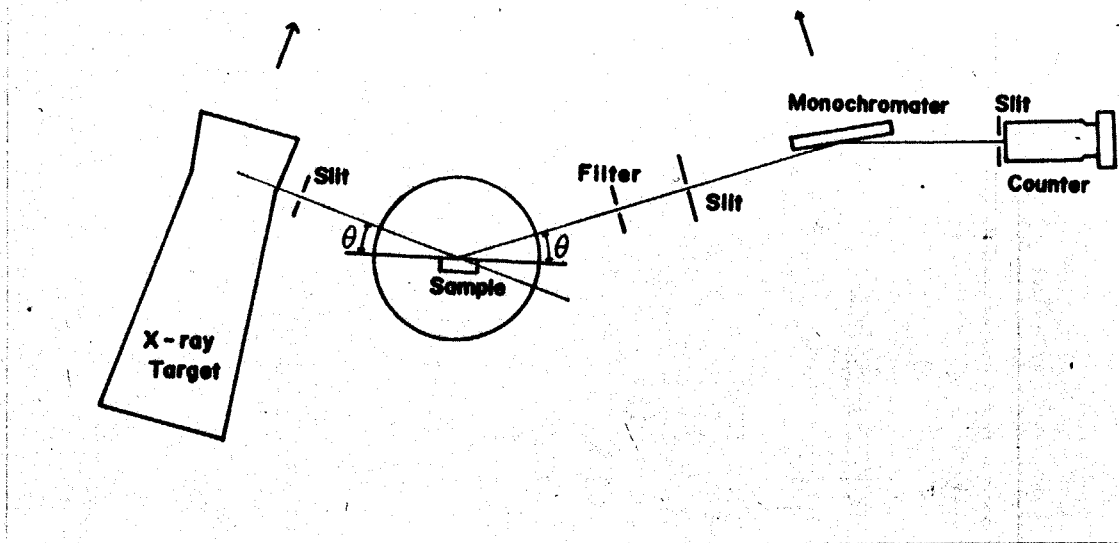


Fig. 1 Instrument geometry ( $\theta$ - $\theta$ ) type.

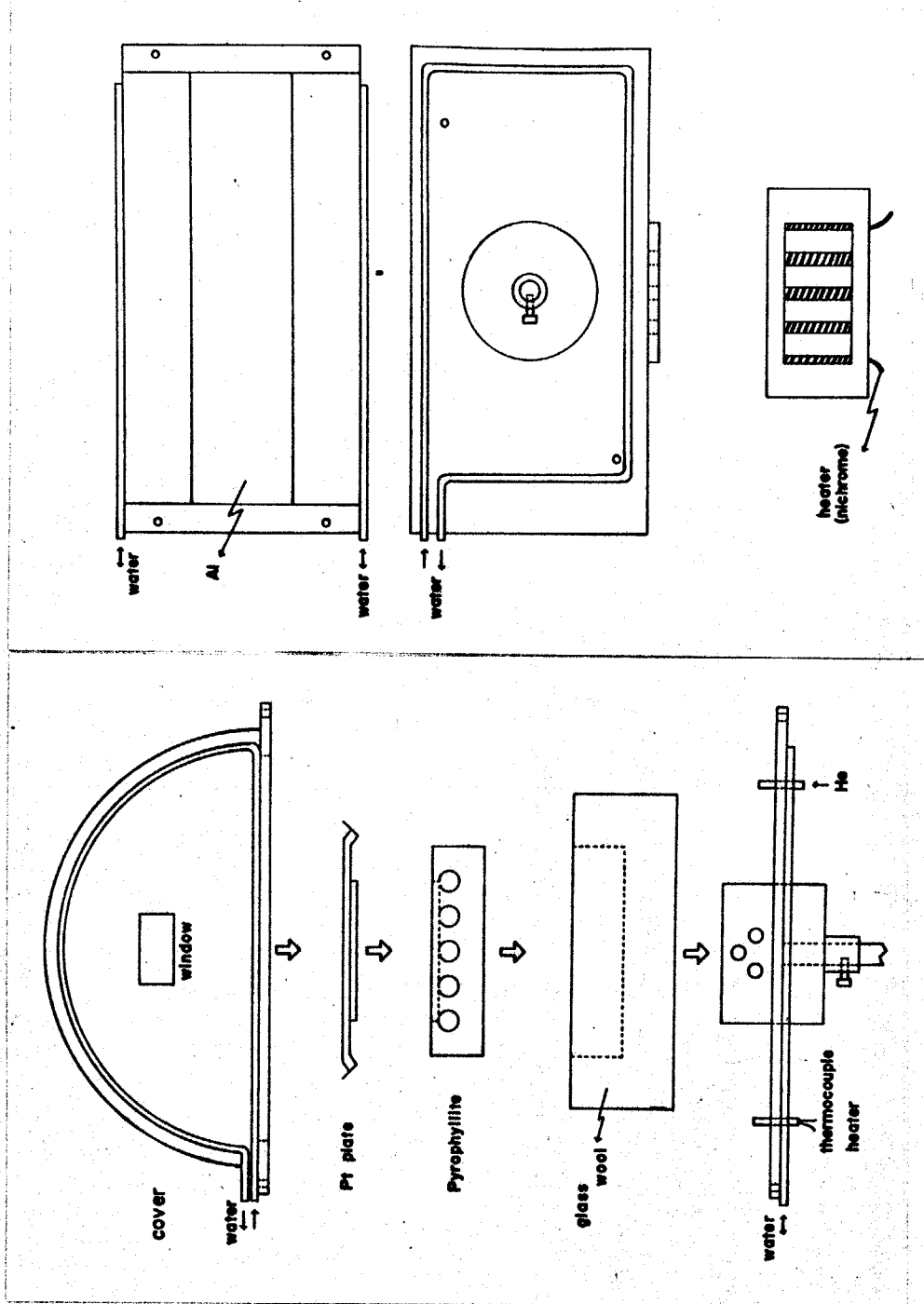


Fig. 2 Schematic figure of furnace.

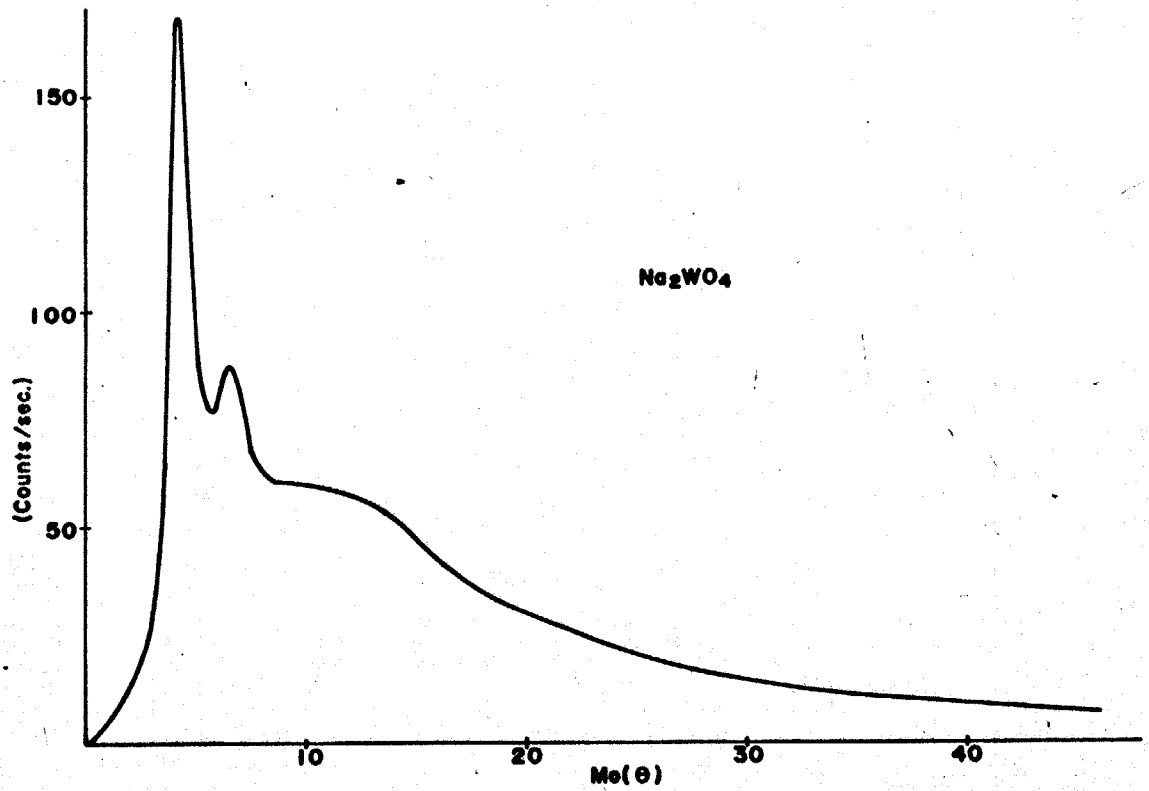


Fig. 3 Uncorrected Intensity scattered from the free surface of molten  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ .

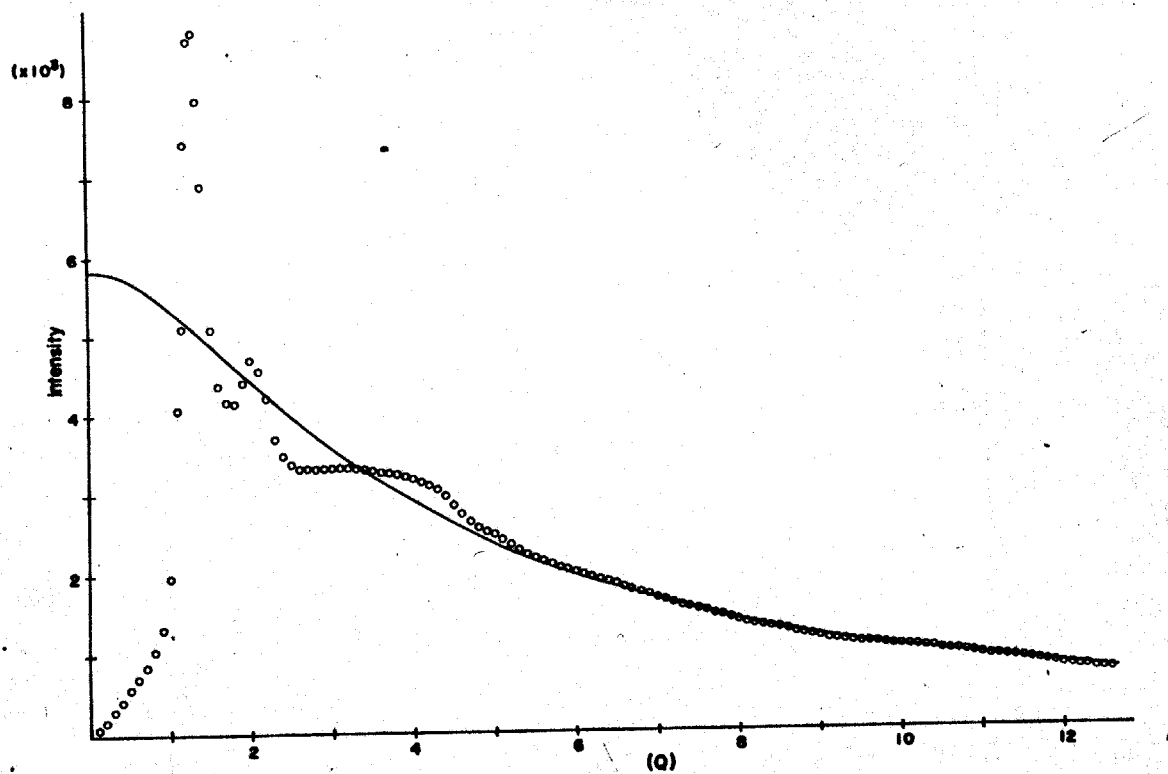


Fig. 4 Corrected and normalized scattered intensity of molten  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ .

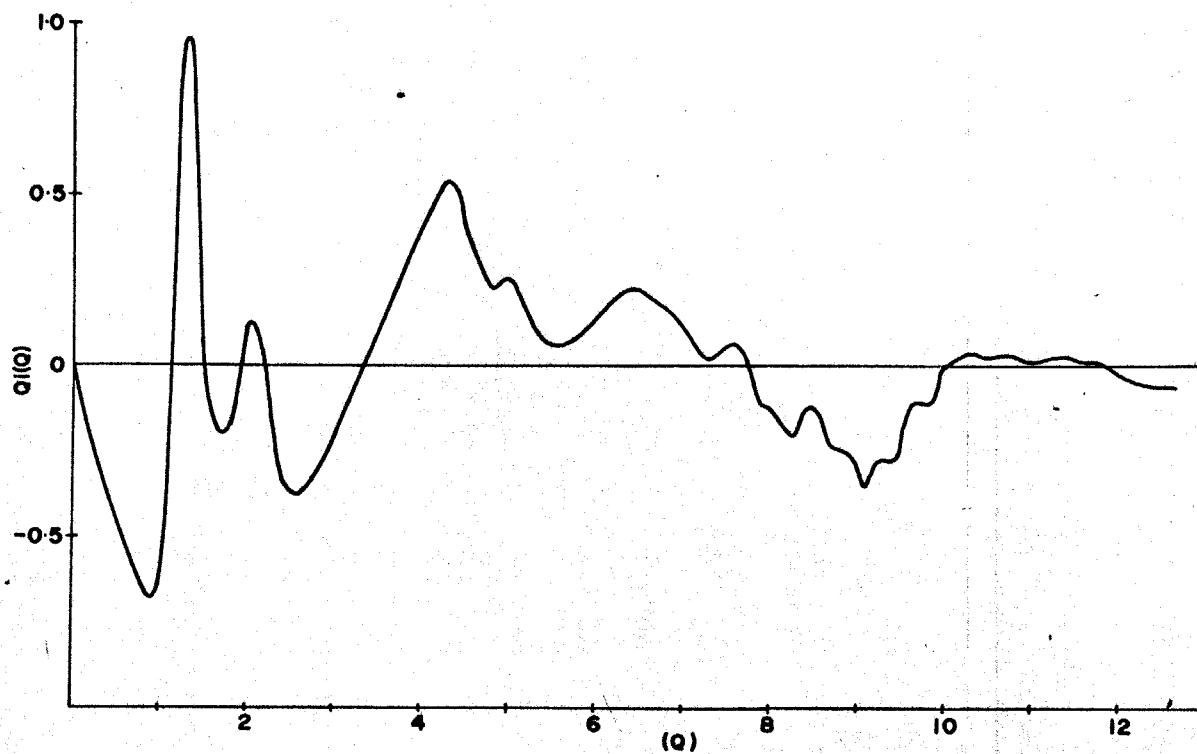


Fig. 5 Reduced intensity of molten  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ .

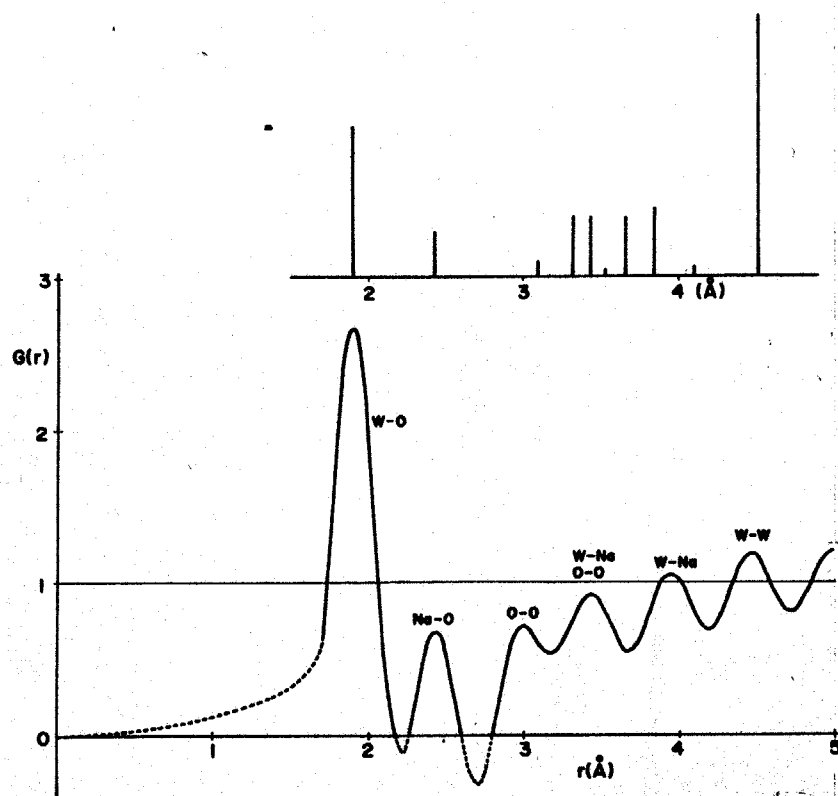


Fig. 6  $G(r)$  curve of molten  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ .

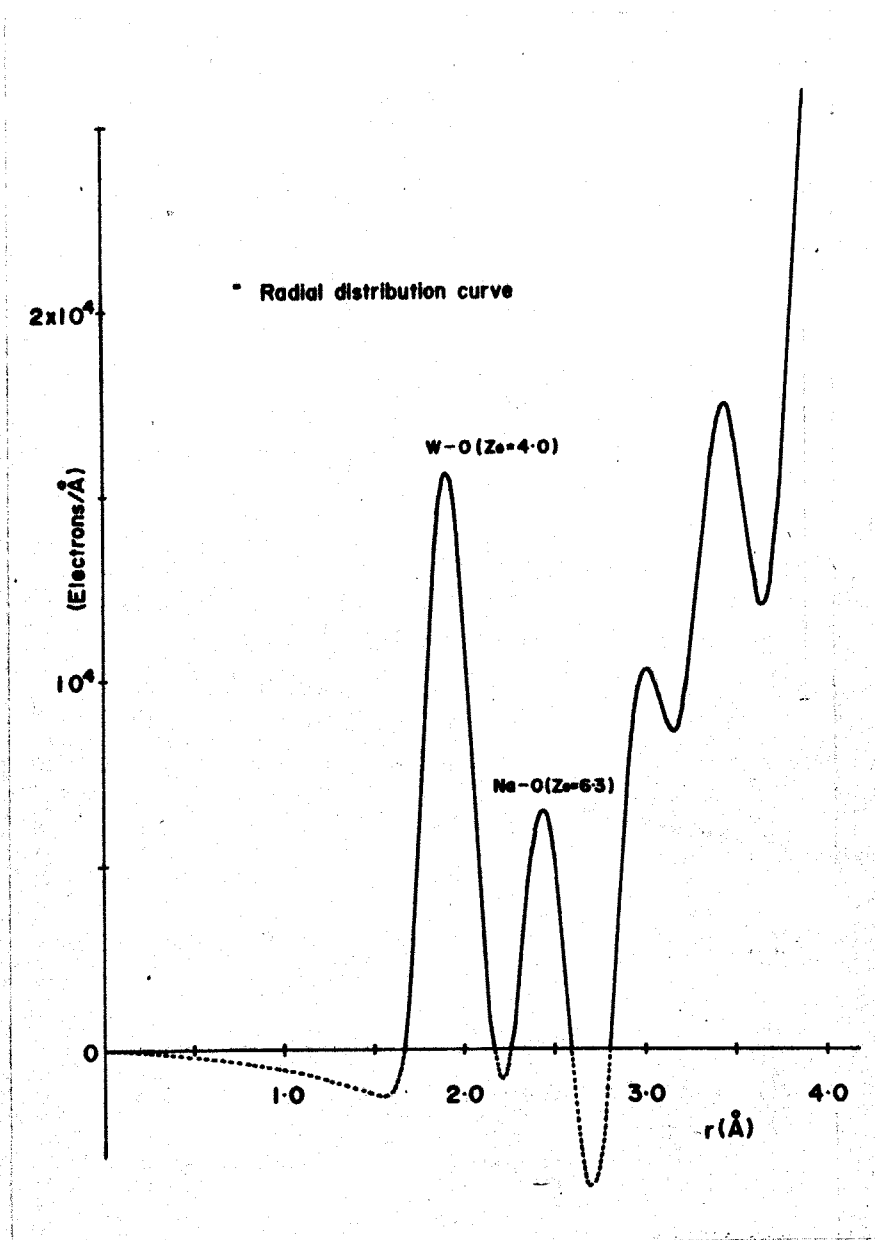


Fig. 7 Radial distribution curve of molten  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ .

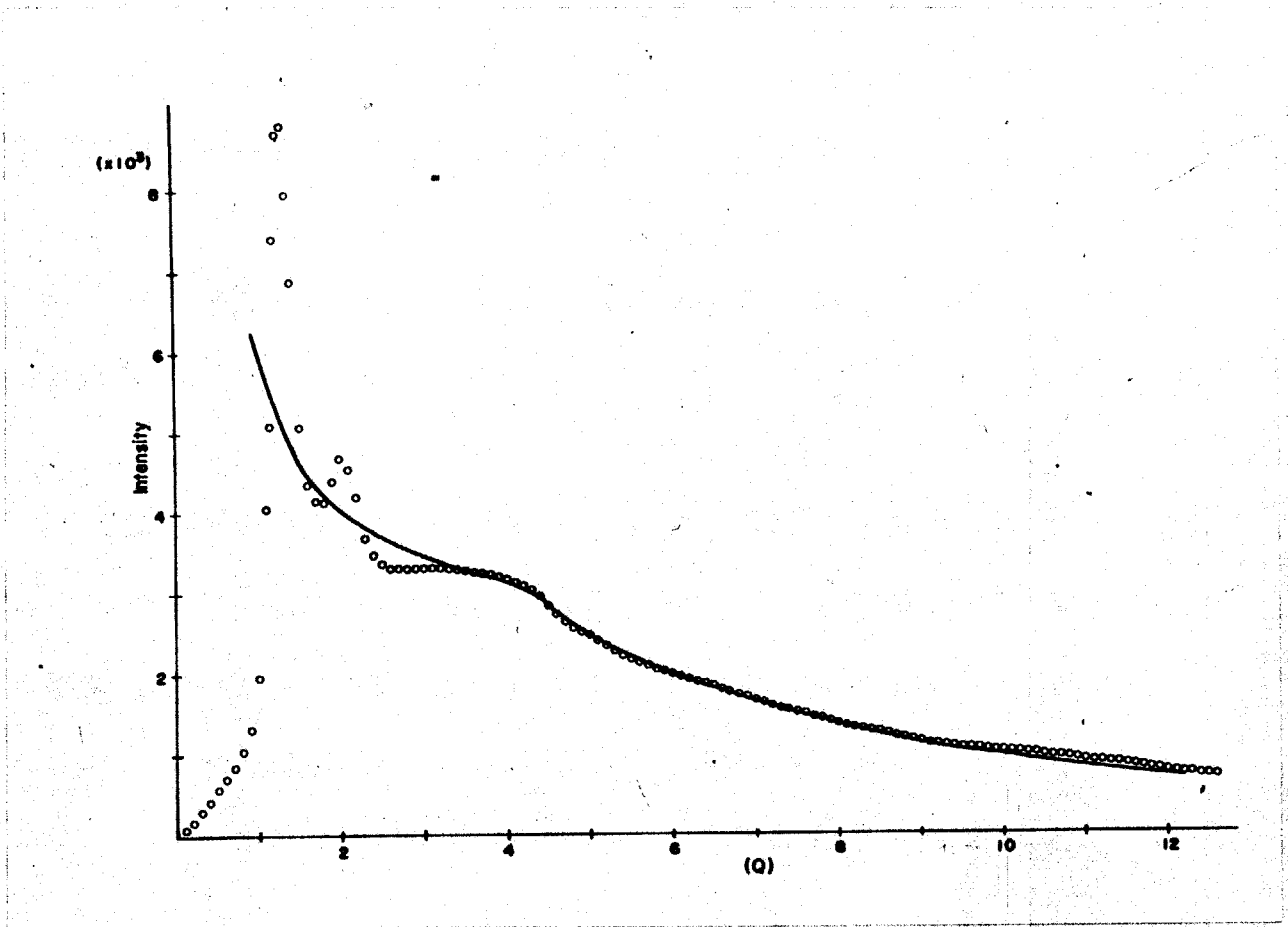


Fig. 8 Observed and model (Debye's equation) scattered intensity of molten  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ .

## 第十章 総括

本論文は「タンゲステン酸アルカリに関する研究」と題し、10章からなり、種々のタンゲステン酸アルカリの結晶構造中のポリ酸イオンの構造移行、熱膨脹機構、および  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  の熔融体の構造について論じた。

第一章は「緒言」であり、従来の研究を紹介、検討し、本研究の目的、意義および方針を述べた。

第二章は「タンゲステン酸アルカリ単結晶の合成」であり、各種のタンゲステン酸アルカリの単結晶を融液および固相から合成した。その結果、融液から合成する方法により、 $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ 、 $\text{K}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Rb}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$  と  $\text{Rb}_2\text{W}_6\text{O}_{19}$  の単結晶を合成し、固相から合成する方法により、 $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ 、 $\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$  と  $\text{K}_2\text{W}_6\text{O}_{19}$  の単結晶を合成した。

第三章は「 $\text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{WO}_3$  系化合物の結晶学的研究」であり、 $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$  の結晶構造を単結晶X線回折法により解析した。

四軸型自動X線回折装置により強度を測定し、重原子法により構造を解いた。まず三次元パーソン関数を解析し、タンゲステン原子の座標位置を決定した。また、フーリエ合成法により、酸素原子の座標位置を求め、更に、差フーリエ合成法により、リチウム原子の座標位置を求め、構造を決定した。空間群は  $P\bar{1}$  (対称心有) である。タンゲステン原子には結晶学的に独立な2つの原子があり、両者はともに6配位である。これらの  $\text{WO}_6$  八面体は互いに稜共有をなして、C軸方向に伸びた二重の鎖を形成している。リチウム原子にも結晶学的に独立な2つの原子があり、

ともに四配位をなす。これらのリチウム原子は  $[(W_2O_7)^{2-}]_W$  イオンのつくる鎖の間を埋め、繋いでいる。

第四章は「 $Na_2WO_4-WO_3$ 系化合物の結晶学的研究」であり、 $Na_2WO_4$  と  $Na_2W_2O_7$  の結晶構造の解析を行ない、 $Na_2W_4O_{13}$  の結晶学的データの決定を行なった。

$Na_2WO_4$  は正スピネル構造をとり、 $u=0.3650(9)$  である。また、正スピネル構造をとる化合物において、陽イオン半径比 ( $r_A/r_B$ ) と  $u$  パラメータの間には  $u = -0.015(r_A/r_B) + 0.402$  の関係があることを明らかにした。

$Na_2W_2O_7$  では、タングステン原子は4および6配位をなし、ナトリウム原子は6配位である。 $[(W_2O_7)^{2-}]_W$  イオンは  $WO_4$  四面体と  $WO_6$  八面体が互いに頂点を共有して、 $a$  軸方向に伸びた鎖を形成している。ナトリウム原子はこの鎖の間を埋め、繋いでいる。以上のような構造であることが明らかになった。

$Na_2W_4O_{13}$  では、単結晶X線回折法により、Bonilland (1968) の報告している格子定数の値に再検討を加え、 $b$  軸が2倍の周期になることを明らかにした。

第五章は「 $K_2WO_4-WO_3$ 系化合物の結晶学的研究」であり、単結晶X線回折法により、 $K_2W_3O_{10}$  の結晶構造の解析を行ない、更に、 $K_2W_6O_{19}$  の結晶学的データを決定した。

$K_2W_3O_{10}$  では、四軸型自動X線回折計により測定した強度を用い、重原子法により構造の解析を行なった。三次元パターン、フーリエ合成、差フーリエ合成および最小二乗法を用いて全原子の座標位置を決定し、最

終のR因子は2.4%であった。タングステン原子はすべて6配位をなし、これらの $WO_6$ 八面体は三次元網目構造を形成している。この構造中には[103]方向に伸びた細長いトンネルsiteが存在し、カリウム原子はこの中に位置している。

$K_2W_6O_{19}$ では、この結晶が斜方晶系に属し、空間群はPccaで、 $a=14.601(4)$ 、 $b=25.450(6)$ 、 $c=7.658(3)$  Åであることを明らかにした。また、六方型タングステンブロンズと似た構造であろうと推察された。

第六章は「 $Rb_2WO_4-WO_3$ 系化合物の結晶学的研究」であり、 $Rb_2W_2O_7$ 、 $Rb_2W_3O_{10}$ および $Rb_2W_6O_{19}$ の結晶学的データを決定した。

$Rb_2W_2O_7$ は斜方晶系に属し、 $a=15.98(1)$ 、 $b=12.29(1)$ 、 $c=12.007(7)$  Å、 $V=2359(3)$  Å<sup>3</sup>であった。

$Rb_2W_3O_{10}$ は正方晶系に属し、空間群は $I4$ 、 $I4$ または $I4/m$ で、 $a=15.966(2)$ 、 $c=10.099(1)$  Å、 $V=2574.4(8)$  Å<sup>3</sup>であった。

$Rb_2W_6O_{19}$ は斜方晶系に属し、空間群はPccaで、 $a=14.800(3)$ 、 $b=25.645(3)$ 、 $c=7.702(2)$  Å、 $V=2923(1)$  Å<sup>3</sup>であった。この結晶は $K_2W_6O_{19}$ と同型構造であると考えられ、六方型タングステンブロンズと似た構造であろうと推察された。

第七章は「関連する化合物の結晶構造との比較」であり、タングステン酸アルカリと密接な関係を有するモリブデン酸アルカリ、タングステンブロンズおよびタングステンやモリブデンの酸化物の構造とタングステン酸アルカリのそれとを比較検討した。

その結果、タングステン酸アルカリの構造はタングステン原子の割合が小さいときにはモリブデン酸アルカリのそれとよく似た鎖状構造

をとり、タングステン原子の割合が増すとともにタングステンブロンズ構造によく似た三次元網目構造をとることを明らかにした。また、タングステンやモリブデンの酸化物の構造との間にも多くの共通点があることが判明した。

第八章は「タングステン酸アルカリの加熱変化」であり、 $\text{Na}_2\text{WO}_4$ の相転移と2,3のタングステン酸アルカリの熱膨張の機構を解析した。

$\text{Na}_2\text{WO}_4$ の相転移の解析により、中間相および高温相を見出した。また、高温相の結晶学的データを決定した。その結果、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (V)型の格子をとり、 $a=6.506(2)$ 、 $b=12.841(4)$ 、 $c=10.971(3)\text{\AA}$ 、 $V=916.5(5)\text{\AA}^3$ であることが明らかになった。

熱膨張の測定では、 $\text{Na}_2\text{WO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ と $\text{K}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$ の線膨張係数を求め、その結晶構造との関係について考察した。この結果、W-Oの膨張に比べ、A-O(A:アルカリイオン)の膨張のほうが数倍近く大きいことが明らかになった。

第九章は「 $\text{Na}_2\text{WO}_4$  溶融体の構造」であり、試料水平型X線回折装置を用いて、 $\text{Na}_2\text{WO}_4$ の溶融体のX線散乱強度を測定し、溶融体の構造を解析した。

相関関数、動径分布関数およびDebyeの散乱強度を計算し、解析した結果、 $\text{Na}_2\text{WO}_4$ の溶融体の構造は $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (V)型の結晶構造とよく似たものであり、タングステン原子は4配位、ナトリウム原子は6配位であることが明らかになった。

## 文献 第一章

- Bouilland, Y. (1968). Bull. Soc. franc. Min. Crist. 91, 292.
- Chang, L. L. Y. & Sachdev, S. (1975). J. Amer. Ceram. Soc. 58(7), 267.
- Deschanvres, A., Desgardin, G., Raveau, B. & Thomazeau, J. C.  
(1967). Bull. Soc. Chim. France, 12, 4537.
- Gatehouse, B. M. (1974). J. Less-Common Metals, 36, 53.
- Gatehouse, B. M. & Leverett, P. (1968). J. Chem. Soc. (A), 1398.
- Gatehouse, B. M. & Leverett, P. (1969). J. Chem. Soc. (A), 849.
- Gatehouse, B. M. & Leverett, P. (1971). J. Chem. Soc. (A), 2107.
- Gatehouse, B. M. & Miskin, B. K. (1974). J. Solid State Chem. 9, 247.
- Gelsing, R. J. H., Stein, H. N. & Stevels, J. M. (1966). Phys.  
Chem. Glasses, 7(6), 185.
- Hoermann, F. (1929). Z. anorg. u. allgem. Chem. 177, 145.
- 古川 (1973). 物性研究, 19(5), B35.
- 古川と大野 (1975). 未発表.
- 井川 (1971). 東京工業大学博士論文
- Kools, F. X. N. M., Koster, A. S. & Rieck, G. D. (1970). Acta  
Cryst. B26, 1974.
- Koster, A. S., Kools, F. X. N. M. & Rieck, G. D. (1969). Acta  
Cryst. B25, 1704.
- Lindqvist, I. (1950). Acta Chem. Scand. 4, 1066.
- Magarill, A. A. & Klevtsova, R. F. (1971). Kristallografiya,  
16(4), 742.
- Pistorius, C. W. F. T. (1975). J. Solid State Chem. 13, 325.

Sadikov, G. G. & Shishakov, N. A. (1965). *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khimi*, 7, 1277.

Sakka, S. (1968). *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.* 46(6), 300.

Seleborg, M. (1967a). *Chem. Commun.* pp 1126.

Seleborg, M. (1967b). *Acta Chem. Scand.* 21, 499.

Spitsyn, V. I. & Kuleshov, M. (1950). *J. Phys. Chem. U.S.S.R.* 24(10), 1197.

The British Patent (1956). 761, 005.

内田 (1972). 東京工業大学博士論文

Zachariassen, W. H. (1926). *Norsk Geol. Tidsskr.* B9, 65.

Zachariassen, W. H. & Plettinger, H. A. (1961). *Acta Cryst.* 14, 229.

## 第二章

Caillet, P. P. (1967). *Bull. Soc. Chim. France*, 12, 4750.

Chang, L. L. Y. & Sachdev, S. (1975). *J. Amer. Ceram. Soc.* 58(7), 267.

Gelsing, R. J. H., Stein, H. N. & Stevels, J. M. (1965). *Rec. Trav. Chim.* 84(1), 1452.

Gloeikler, D., Jeannot, F. & Gleitzer, C. (1974). *J. Less-Comm. Metals*, 36, 41.

Hoermann, F. (1929). *Z. anorg. u. allgem. Chem.* 177, 145.

大坪 (1974). 熱測定, 1(4), 107.

Sakka, S. (1968). *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.* 46(6), 300.

Spitsyn, V. I. & Kuleshov, M. (1950). *J. Phys. Chem. U.S.S.R.* 24(10), 1197.

## 第三章

赤尾 (1974). 未発表

Brown, I. D. & Shannon, R. D. (1973). Acta Cryst. A29, 266.

Clark, J. R., Appleman, D. & Papike, J. (1969). Miner. Soc. Amer. Spec. Paper, 2, 31.

Coppens, P. & Hamilton, W. C. (1970). Acta Cryst. A26, 71.

Donnay, G. & Allman, R. (1970). Amer. Min. 55, 1003.

Hoermann, F. (1929). Z. anorg. u. allgem. Chem. 177, 163.

International Tables for X-ray Crystallography (1968). Vol. III, pp 201-216, Birmingham (Kynoch Press).

Klevtsov, P. V., Kozeeva, L. P. & Klevtsova, R. F. (1971).

Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater, 7, 1461.

Pauling, L. (1940). The Nature of the Chemical Bond (Cornell Univ. Press).

Pistorius, C. W. F. T. (1975). J. Solid State Chem. 13, 325.

Perloff, A. (1970). Inorg. Chem. 9, 2228.

Sakurai, T. (1967). Universal Program System for Crystallographic Computations. Cryst. Soc. Japan.

Zachariasen, W. H. & Plettinger, H. A. (1961). Acta Cryst. 14, 229.

## 第四章

Bouilland, Y. (1968). Bull. Soc. franc. Min. Crist. 91, 292.

Brown, I. D. & Shannon, R. D. (1973). Acta Cryst. A29, 266.

Coppens, P. & Hamilton, W. C. (1970). Acta Cryst. A26, 71.

Donohue, J. & Shand, W. Jr. (1947). J. Amer. Chem. Soc. 69, 222.

Gallasso, F. S. (1970). Structure and Properties of Inorganic Solids (Pergamon Press).

Hoermann, F. (1929). Z. anorg. u. allgem. Chem. 177, 163.

International Tables for X-ray Crystallography (1968). Vol. III, pp 201-216, Birmingham (Kynoch Press).

Kamb, B. (1968). Amer. Min. 53, 1493.

Lindqvist, I. (1950). Acta Chem. Scand. 4, 1066.

岡田 (1975). 未発表.

Pauling, L. (1940). The Nature of the Chemical Bond (Cornell Univ. Press).

Sadikov, G. G. & Shishakov, N. A. (1965). Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khimi. 7, 1277.

Sakurai, T. (1967). Universal Program System for Crystallographic Computations. Cryst. Soc. Japan.

Seleborg, M. (1967). Acta Chem. Scand. 21, 499.

Shannon, R. D. & Prewitt, C. T. (1969). Acta Cryst. B25, 925.

Shannon, R. D. & Prewitt, C. T. (1970). Acta Cryst. B26, 1046.

Wyckoff, R. W. G. (1965). Crystal Structures (John Wiley & Sons. inc.) Vol. III, pp 68.

## 第五章

赤尾 (1974). 未発表.

Brown, I. D. & Shannon, R. D. (1973). Acta Cryst. A29, 266.

Coppens, P. & Hamilton, W. C. (1970). Acta Cryst. A26, 71.

Deschavres, A., Desgardin, G., Raveau, B. & Thomazeau, J. C. (1967). Bull. Soc. Chim. France, 12, 4537.

Gelsing, R. J. H., Stein, H. N. & Stevels, J. M. (1965). Rec. Trav. Chim. 84(11), 1452.

Graham, J. & Wadsley, A. D. (1961). Acta Cryst. 14, 379.

- Hoermann, F. (1929). Z. anorg. u. allgem. Chem. 177, 163.
- International Tables for X-ray Crystallography (1968). Vol. III, pp 201-216, Birmingham (Kynoch Press).
- Magnéli, A. (1953). Acta Chem. Scand. 7, 315.
- Pauling, L. (1940) The Nature of the Chemical Bond (Cornell Univ. Press).
- Sakurai, T. (1967). Universal Program System for Crystallographic Computations. Cryst. Soc. Japan.
- Seleborg, M. (1967). Chem. Commun. pp 1126.

## 第六章

赤尾 (1974). 未発表.

- Chang, L. L. Y. & Sachdev, S. (1975). J. Amer. Ceram. Soc. 58(7), 267.
- Spitsyn, V. I. & Kuleshov, M. (1950). J. Phys. Chem. U.S.S.R. 24(10), 1197.

## 第七章

- Deschanvres, A., Desgardin, G., Raveau, B. & Thomazeau, J.C. (1967). Bull. Soc. Chim. France, 12, 4537.
- Shannon, R. D., Chenavas, J. & Joubert, J. C. (1975). J. Solid State Chem. 12, 16.
- $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  ; Seleborg, M. (1967). Acta Chem. Scand. 21, 499.
- $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  ; Magarill, A. A. & Klevtsova, R. F. (1971). Kristallografiya, 16(4), 742.
- $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$  ; Gatehouse, B. M. & Leverett, P. (1968). J. Chem. Soc. (A), 1398.
- $\text{Li}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$  ; Gatehouse, B. M. & Miskin, B. K. (1974). J. Solid State Chem. 9, 247.

- $K_2Mo_4O_{13}$  ; Gatehouse, B. M. & Leverett, P. (1971). J. Chem. Soc. (A), 2107.
- $Li_2W_2O_7$  ; Okada, K., Morikawa, H., Marumo, F. & Iwai, S. (1975). Acta Cryst. B31, 1451.
- $Na_2W_2O_7$  ; Okada, K., Morikawa, H., Marumo, F. & Iwai, S. (1975). B31, 1200.
- $K_2W_3O_{10}$  ; Okada, K., Morikawa, H., Marumo, F. & Iwai, S. (1975). Acta Cryst. in the press.
- $K_2W_4O_{13}$  ; Seleborg, M. (1967). Chem. Commun. pp 1126.
- cubic tungsten bronze ; Magnéli, A. & Blomberg, B. (1951). Acta Cryst. 5, 372.
- tetragonal tungsten bronze ; Magnéli, A. (1949). Arkiv. Kemi. 24, 213.
- hexagonal tungsten bronze ; Magnéli, A. (1953). Acta Chem. Scand. 7, 315.
- $MoW_{11}O_{36}$  ; Graham, J. & Wadsley, A. D. (1961). Acta Cryst. 14, 379.
- $WO_3$  ; Kehl, W. L., Hay, R. G. & Wahl, D. (1952). J. Appl. Phys. 23, 212.
- $W_{20}O_{58}$  ; Magnéli, A. (1953). Acta Cryst. 6, 495.
- $W_{18}O_{49}$  ; Magnéli, A. (1950). Arkiv. Kemi. 1, 513.
- $WO_2$  ; Zachariasen, W. H. (1926). Geoch. Vert. VI.
- $MoO_3$  ; Andersson, G. & Magnéli, A. (1950). Acta Chem. Scand. 4, 793.
- $Mo_9O_{26}$  ; Magnéli, A. (1948). Acta Chem. Scand. 2, 501.
- $Mo_8O_{23}$  ; ibid.
- $Mo_5O_{14}$  ; Yamazoe, N. & Kihlberg, L. (1975). Acta Cryst. B31, 1666.
- $Mo_{17}O_{47}$  ; Kihlberg, L. (1959). Acta Chem. Scand. 13, 954.

$\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  ; Magnéli, A. (1948). Acta Chem. Scand. 2, 861.

$\text{MoO}_2$  ; Zachariassen, W. H. (1926). Geoch. Vert. VI.

## 第八章

Bottelberghs, P. H. & van Buren, F. R. (1975). J. Solid State Chem. 13, 182.

Goranson, R. W. & Kracek, F. C. (1935). J. Chem. Phys. 3, 87.

井川 (1971). 東京工業大学博士論文

Kehl, W. L., Hay, R. G. & Wahl, D. (1952). J. Appl. Phys. 23, 212.

Pistorius, C. W. F. T. (1966). J. Chem. Phys. 44, 4532.

Sakurai, T. (1967). Universal Program System for Crystallographic Computations. Cryst. Soc. Japan.

Takamori, T. (1964). J. Amer. Ceram. Soc. 47(10), 534.

The British Patent (1956). 761, 005.

## 第九章

Cape, T. W., Maroni, V. A. & Cunningham, P. T. (1974). Chem. Eng. Div. Phys. Inorg. Chem. Annual Report, p 18.

古川 (1973). 物性研究, 19(5), B 35.

古川と大野 (1975). 未発表.

Levy, H. A., Danford, M. D. & Narten, A. H. (1966). ORNL-3960.

岡田 (1975). 未発表.

Zarzycki, J. (1961). DISC. Faraday Soc. 32, 38.

## 付録 四面体型配位および八面体型配位における

## W-Oの平均の原子間距離

以下に記す化合物中に観測されたW-Oの原子間距離と各酸素原子の静電結合力の和の値を図1(4配位の場合)と図2(6配位の場合)に示す。4配位および6配位における平均の原子間距離は静電結合力の和の値が2.0における値とした。4配位では、W-Oの平均の原子間距離は $1.77\text{\AA}$ である。6配位では、最小二乗法により、原子間距離( $R$ )と静電結合力の和の値( $V$ )の間には以下の関係式が得られ、

$$R = 0.321V + 1.278 \quad (1)$$

$V = 2.0$  のとき  $R = 1.92\text{\AA}$  となる。

## ○ 4配位

- $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  : Okada, K., Morikawa, H., Marumo, F. & Iwai, S. (1975). *Acta Cryst.* B31, 1200.
- $\text{Li}_2\text{WO}_4$  : Zachariasen, W.H. & Plettinger, H.A. (1961). *Acta Cryst.* 14, 229.
- $\text{K}_2\text{WO}_4$  : Koster, A.S., Kools, F.X.N.M. & Rieck, G.D. (1969). *Acta Cryst.* B25, 1704.
- $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$  : Boer, J.J. (1974). *Acta Cryst.* B30, 1878.
- $\beta\text{-SnWO}_4$  : Jeitschko, W. & Sleight, A.W. (1972). *Acta Cryst.* B28, 1374.
- $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  : Okada, K., Morikawa, H., Marumo, F. & Iwai, S. (1974). *Bull. T. I. T.* 120, 7.

## ○ 6配位

- $BaWO_4$ -II : Kawada, I., Kato, K. & Fujita, T. (1974). *Acta Cryst.* B30, 2069.
- $K_2W_3O_{10}$  : Okada, K., Morikawa, H., Marumo, F. & Iwai, S. (1975). *Acta Cryst. in the Press.*
- $Na_2W_2O_7$  : Okada, K., Morikawa, H., Marumo, F. & Iwai, S. (1975). *Acta Cryst.* B31, 1200.
- $d-SrWO_4$  : Teitochko, W. & Sleight, A. W. (1974). *Acta Cryst.* B30, 2088.
- $Li_2W_2O_7$  : Okada, K., Morikawa, H., Marumo, F. & Iwai, S. (1975). *Acta Cryst.* B31, 1451.
- $CuWO_4$  : Kihlberg, L. & Galbert, E. (1970). *Acta Cryst.* B26, 1020.
- $Pr_2W_2O_9$  : Borisov, S. V. & Kletoova, R. F. (1970). *Soviet Phys. Cryst.* 15(1), 28.
- $KNd(WO_4)_2$  : Kletoova, R. F. & Volkova, L. M. (1973). *Soviet Phys. Cryst.* 17(2), 751.
- $LiGa(WO_4)_2$  : Kletoov, P. V., Demenev, A. V. & Kletoova, R. F. (1971). *Soviet Phys. Cryst.* 16(1), 440.

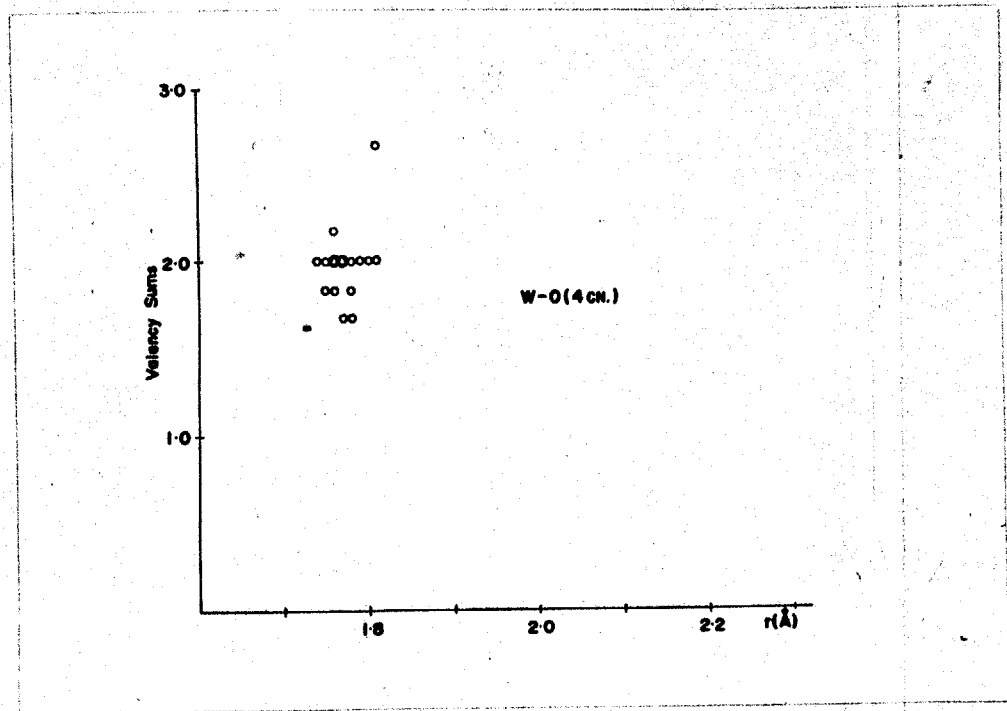


Fig. 1 A plott of Valency Sums against W-O bond lengths in  $WO_4$  tetrahedra.

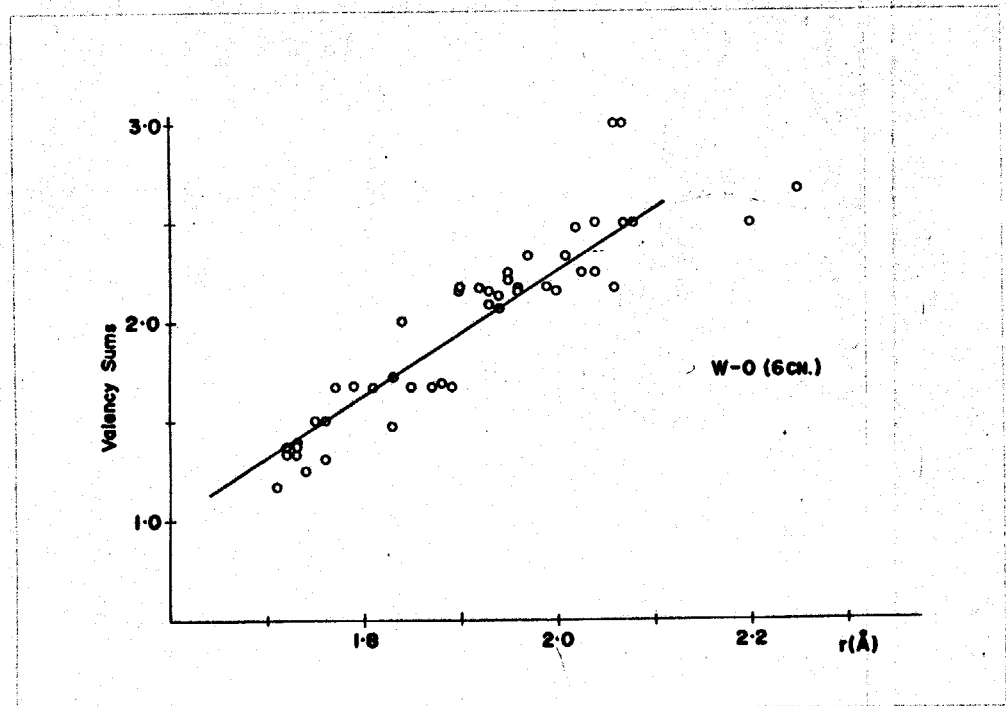


Fig. 2 A plott of Valency Sums against W-O bond lengths in  $WO_6$  octahedra.

本研究で使用したプログラムを以下に記す。

- AFIU ; 原子散乱因子の補間の計算 (磯部 (1974))
- BAI 3 ; 回折角の計算と指数付け (赤尾 (1974))
- LINUS ; 吸収および二次消衰効果の補正と完全マトリックス  
最小二乗の計算 (Coppens & Hamilton)
- LLS 1 ; 最小二乗の計算 (岡田 (1975))
- MSC 2 ; 散乱強度の計算 (岡田 (1975))
- RLC 3 ; 格子定数の計算 (Saburai (1967))
- RD ; 動径分布関数の計算 (犬野 (1975))
- RDA ; 原子間距離と結合角の計算 (Saburai (1967))
- RSFLS 4 ; 完全マトリックス最小二乗の計算 (Saburai (1967))
- RSSFR 5 ; フーリエ合成の計算 (Saburai (1967))
- PHILIPS ; 強度データの処理 (赤尾 (1974))

計算機は東京工業大学計算機センターの HITAC 8700, CRC 計算機センターの CRC 6600 および日本原子力研究所の FACOM 32 を用いた。

## 謝 辞

本研究は東京工業大学工業材料研究所岩井津一教授の御指導の下に行なわれました。

工業材料研究所の丸茂文幸助教授には結晶構造解析の全般にわたって御教授戴きました。

本学無機材料工学科の宇田川重和教授、加藤誠敏教授および工業材料研究所の中村哲朗助教授には本研究について有益な御助言、御討論を戴きました。

東京大学薬学部の飯高洋一教授および東京大学物性研究所の斎藤喜彦教授には四軸型自動X線回折計の使用に御便宜を与えて戴きました。

東京医科歯科大学医用機材研究所の加藤一男教授および青木秀彦助手にはDTA分析装置の使用に御便宜を与えて戴きました。

本学無機材料工学科の井川博行助手、本学資源化学研究所の佐伯雄造教授および水萩男助手には高温粉末X線回折装置の使用に御便宜を与えて戴きました。

日本原子力研究所高温融体研究室の古川和男博士および大野英雄博士には試料水平型X線回折装置の使用に御便宜を与えて戴きました。

科学技術庁無機材質研究所の山岡信夫博士には $\text{Na}_2\text{WO}_4$ の単結晶を提供して戴きました。

科学技術庁無機材質研究所の内田健治博士には本研究のきっかけを与えて戴きました。

科学技術庁無機材質研究所の磯部光正博士および本学岩井研究室の赤尾勝博士には計算機のことで大変お世話になりました。

森川日出貴博士、田中清明博士および湊一郎氏をはじめ、岩井、

丸茂研究室の皆様には全面的に協力して戴きました。

これらの皆様に深く感謝致します。

(1976年1月9日)