— ノー ト —

VO_{2,17} の調製および粉末 X 線回折データ

(昭和 38 年 10 月 5 日 受理)

武内 次夫*・深沢 力*・伊藤 醇一*・渡部 正三**

1 緒 言

著者らは、たまたまバナジウムの酸化物について研究中、VO_{2,17} の粉末 X 線回折データが ASTM カードにない上、従来の研究報告にも十分なものがなく、当初このものを新相の発見かと思ひ種々むだな実験をし困難を経験した。したがって VO_{2,17} を調製し、粉末回折データをえたので、この結果を報告する。VO_{2,17} の製法としては V₂O₅ (酸化バナジウム (V)) を適当な雰囲気中で還元する方法^{1,2)}、V₂O₅ と V₂O₃ (酸化バナジウム (III)) その他の低級酸化物を理論比に混合し、真空中で加熱する方法¹⁾ などがある。多羅間らは種々のガス中、種々の温度で V₂O₅ (粉末) を還元し、X 線回折法によりその状態変化を研究した²⁾。その際亜硫酸ガス還元の場合も、アンモニア還元の場合も同じ回折像がえられるとし、これが Aebi のいう VO_{2,17} であろうと思うが、Aebi の提出した格子定数¹⁾からの計算値と必ずしも一致しないので、この点さらに検討を要すると述べている。なお多羅間らの報告も写真法による X 線回折結果であって、今日の回折計によるものに比べ精度が遙かに劣る上、データは図示してあり、さらに低角度回折については記載されていない。著者らは多羅間らの結果を検討することも兼ねて、アンモニアおよび亜硫酸ガスによる還元を行なった。

2 使用した V₂O₅ 試料

高純度メタバナジン酸アンモニウムを空气中で 500°C、20 時間加熱分解してえたもの (A 試料)、A 試料を石英容器に入れ空气中で加熱溶融後簡単に粉碎したもの (B 試料) を用いた。これらの試料を光学顕微鏡および電子顕微鏡によって観察すると、A 試料は一見 1~4μ の海綿状にみえたが、X 線回折結果 V₂O₅ の微結晶集合体とわかった。B 試料は 0.3~0.4 mm 程度の褐色または橙色透明な板状あるいは柱状結晶であった。B 試料は上記のままのものを B₁ 試料 (末粉碎) とし、これをさらに石川式擂壊機で約 30 分間粉碎したものを B₂ 試料 (粉碎) とした。A、B 試料を化学分析した結果 V₂O₅ として 99.9% 以上のものと思われた。

3 実 験

前述の試料約 1g を磁性ボートに入れ、横型管状電気炉中に入れ、炉内の空気を窒素で置換後昇温し、所定温度に達したのち窒

素の送入を止め、所定時間アンモニアガスまたは亜硫酸ガスを通じた^{※1}。その後再び窒素を送りながら放冷した。このようにしてえられた試料について理学電機 KK 製 X 線回折計 Geiger Flex により、銅対陰極、ニッケルフィルターを用い、X 線回折を行ない、また顕微鏡観察を行なった。

4 実験結果および考察

a. アンモニアガス還元：多羅間らと同一条件で実験したが、氏らの結果²⁾と異なり、えられたものは亜硫酸ガス生成物と異なっていた。すなわち X 線回折結果は A、B 試料によってピークの

表 1 VO_{2,17} の粉末 X 線回折データ

<i>h k l</i>	<i>d</i> _{calc} (Å)	<i>d</i> _{obs} (Å)	<i>I</i>	<i>h k l</i>	<i>d</i> _{calc} (Å)	<i>d</i> _{obs} (Å)	<i>I</i>
0 0 1	9.938	9.938	26	4 2 1	1.559	1.563	7
2 0 0	5.833	5.851	21	6 0 3	1.556		
2 0 1	5.512	5.529	9	4 2 0	1.554		
0 0 2	4.965	4.930	40	6 0 5	1.545	1.547	14
2 0 1	4.668	4.695	8	1 1 6	1.531	1.536	6
1 1 0	3.502	3.510	scale out	7 1 0	1.522	1.521	5
2 0 2	3.476			4 0 5	1.516	1.511	8
0 0 3	3.313	3.320	max. scale out	3 1 5	1.505	1.500	6
2 0 3	3.148	3.160	10	0 0 7	1.420		
4 0 1	2.958	2.930	26	6 0 4	1.410	1.412	7
2 0 3	2.674	2.675	21	7 1 4	1.409		
3 1 0	2.671			6 0 6	1.348		
4 0 1	2.670			6 2 1	1.347	1.351	7
3 1 1	2.668			4 0 6	1.237	1.337	5
0 0 4	2.485	2.490	12	6 0 5	1.276	1.280	3
4 0 3	2.431	2.434	8	0 0 8	1.245	1.244	7
4 0 2	2.334	2.342	7	10 0 1	1.1929		
4 0 4	2.089	2.104	4	4 0 7	1.1918		
0 0 5	1.988	1.989	48	10 0 2	1.1889	1.1872	3
6 0 1	1.984			10 0 3	1.1737		
6 0 3	1.837	1.842	18	2 0 8	1.1720	1.1709	7
0 2 0	1.835			10 0 0	1.1688	1.1684	3
2 0 5	1.782	1.784	4	4 2 5			
6 0 2	1.708	1.708	6	10 0 1	1.1362	1.1390	3
6 0 4	1.696			4 0 9	1.1042	1.1066	6
1 1 5	1.688	1.691	6	4 0 8	1.0729	1.0732	
2 0 6	1.679			6 0 7	1.0566	1.0578	
0 0 6	1.656	1.656	8	6 0 9	1.0493	1.0480	
0 2 3	1.605	1.610	10	0 2 8	1.0288	1.0293	
4 0 6	1.574	1.578	6	10 0 7	0.9996	1.0002	

(注) *d*_{calc} は Aebi が提出した格子定数¹⁾から著者らが算出した面間隔、その他は実験値。

※1 亜硫酸ガスはフラスコ中で濃亜硫酸水素アンモニウム溶液に濃硫酸を滴加して発生させたものを濃硫酸で脱水して用い、窒素およびアンモニアガスはそれぞれボンベから供給した。これらのガスは電気炉の一端より送り込み、他端から細いガラス管を通し室外に放出した。

* Tsugio T AKEUCHI, Tsutomu FUKASAWA, Jun'ichi ITO 名古屋大学工学部工業分析化学教室：名古屋市中種区不老町

** Shozo ATANABE 八幡化学工業株式会社東京研究所：川崎市井田

1) F. Aebi *Helv. Chim. Acta* 31, 8 (1948).

2) 多羅間, 寺西, 宮崎, 工化, 55, 68 (1952).

表2 実験結果

実験 番号	試料	処理条件		顕微鏡観察およびX線回折結果
		温度 (°C)	時間 (hr)	
ア ガ ン ス モ ニ ア	1-a B(粉砕)	300	2	黒色。ほとんど無定形
	1-b B(未粉砕)	300	1	肉眼で暗緑色、顕微鏡でみると橙色結晶 (V_2O_5) の表面に黒いものあり
	1-c A	350	1/4	黒～褐色、無定形
	1-d A	300	1	黄褐色、大部分の V_2O_5 のまま
	1-e A	300	2	黒～褐色、無定形
亜 硫酸 還元 剤	2-a B(粉砕)	650	1	黒色微結晶、X線回折の結果は $VO_{2.17}$ のみ
	2-b B(未粉砕)	650	1	黒色微結晶のものもあるが大部分黄色の V_2O_5 結晶、回折結果は $V_2O_5 + VO_{2.17}$
	2-c A	650	1	黒色微結晶、X線回折結果は $VO_{2.17}$ のピークの他に唯一 $2\theta=27.7^\circ$ かなりの強さのピークあり

位置は異なるが、いずれも処理が進むと1～2の幅広い弱いピーク※2または散漫散乱が生じた。

b. 亜硫酸ガス還元：B試料（未粉砕）については V_2O_5 結晶

※2 これらのピークは $VO_{2.17}$ のピークとも何ら関係がない。

が大きいためその表面以外還元が進まなかったが、結晶粒子の細いもの(B(粉砕)およびA)はほとんど完全に黒色のものに還元され、X線回折の結果 V_2O_5 の最強線も消失した。しかし、これら黒色のものは粒子が小さく顕微鏡で観察しても形がわからなかった。B試料(粉砕)を亜硫酸ガスで還元したもの(表2 2-a)のX線回折結果は、Aebiの $VO_{2.17}$ に対してえられたワイゼンベルグ写真の結果¹⁾とよく一致した。したがって、その結果を $VO_{2.17}$ の粉末回折データとして表1に示した。

以上の結果を実験条件とともにまとめて表2に示した。つぎに高角度で比較的強い028, 60 $\bar{9}$, 607, 408の4本の回折線を選んで回折用標準シリコンで角度補正して実験し、Sp.Gr. $C_2^2/C_3/m$ として¹⁾格子定数を計算した。結果は $a_0=11.88\text{\AA}$, $b_0=3.61\text{\AA}$, $c_0=10.13\text{\AA}$, $\beta=101^\circ09'$ で、Aebiの出した $a_0=11.90$, $b_0=3.67$, $c_0=10.12\text{\AA}$, $\beta=100^\circ52'$ と若干差があった。

ゼラチンを含む重クロム酸溶液の γ 線による還元

(昭和40年3月15日受理)

向 坊 隆*・鈴木 伸**・成田 一夫***

1 緒 言

重クロム酸カリウムを含むゼラチン、いわゆる重クロム酸ゼラチンは、感光性樹脂の一種として知られている。感光はまず重クロム酸カリウム中の6価のクロムが光化学的に3価に還元され、この3価クロムイオンがゼラチンを硬化させて、温湯に対する不溶性を生ぜしめることによって起こるとされている。他方、重クロム酸カリウム水溶液を γ 線で照射すると、やはり6価クロムの3価への還元が起こることから、重クロム酸ゼラチンが、 γ 線によって感光する可能性が考えられる。著者らはこの点を解明するためには、 γ 線によるクロムイオンの還元にゼラチンがどのような影響を及ぼすかを知ることが先決と考え、いくつかの実験を行った。ここにその結果について報告する。

2 実 験

本実験は重クロム酸カリウム水溶液に γ 線を照射したときに、溶液に吸収される γ 線エネルギー 100eV あたり3価クロムイオンが何個できるかを決定すること（いわゆるG値の決定）および試料溶液に少量のゼラチンを添加するとG値がどのように変化するかを調べることにする。したがってかなり多量の重クロム酸イオンが存在する溶液から、数 ppm の3価クロムイオンを分離、定量することと、試料溶液に吸収される γ 線エネルギー量を正確

に知ることが必要である。

クロムイオン分析法としては、米国原子力委員会報告¹⁾にあるものを採用した。その概要は次のごとくである。照射した試料溶液にアンモニア水を加えて Cr^{3+} のみを水酸化物として遠心分離により沈殿させる。その際に生ずる沈殿の量は、ごくわずかなので、あらかじめかなり多量の硝酸アルミニウムを試料に加えて水酸化クロムを水酸化アルミニウムと共沈させるようにする。次に得た沈殿を濃硫酸に溶解し、臭素水によって Cr^{3+} を酸化して6価とし、ジフェニルカルバジドにより発色させ、光电比色計により定量する。この方法によって数 ppm の Cr^{3+} を良好な精度で分析できる。

試料によって吸収される γ 線エネルギーを測定するためには、第一鉄塩線量計²⁾を試料と並べて照射した。これにより知られる照射線量と、生成する Cr^{3+} 濃度からG値が計算される。

γ 線照射用の試料溶液は特級重クロム酸カリウムを0.4N硫酸水溶液 1l に 10^{-4} ～ 3×10^{-4} mol 程度溶解したもので、照射はその 10ml を直径 16mm、高さ 78mm の硬質ガラス製円筒(フタ付き)に取り、 ^{60}Co を線源とし線量率約 2×10^4 r/hr の場所に2時間 30分放置することにより行なった。ゼラチンの影響を調べる際には日本皮革製 GP ゼラチンの 2% 水溶液を4滴試料溶液に滴下した。

3 結果と考察

まず重クロム酸カリウム水溶液を7回にわたって照射した結果、

1) R. W. Cline, R. E. Simmons, W. R. Rossmassler, U. S. Atomic Energy Commission Document, KY-173 (1956).

* Takashi MUKAIBO 東京大学工学部：東京都文京区本郷。
** Shin SUZUKI 千葉大学工学部：千葉市弥生町。

*** Kazuo NARITA 東京大学工学部：現在 東芝電灯技術部
川崎市堀川町。