然 Goethite の DTA では、結晶水の脱水吸熱ピークはさらに高温となり 385~405°C と報告されている。これらの報告と本報の結果を、試料の粒子径、形による影響を考慮に入れて考察した場合、水素結合の形成状態と加熱脱水状態とが関連をもっているように思える。

4 結 語

4 方法で合成を行なった試料の生成条件を要約すると、A-2 Y は pH 12~13 の水溶液中で 2 年間熟成させたもの、B-G は 2 N カセイカリ水溶液中で 100°C、2 時間処理したもの、H-180、H-220 は 180°C、220°C でそれぞれ水熱処理したもの、R-20 は結

晶核の上にしずかに生長させたものである。一方、 α -FeOOH の生成過程は、無定形の乱層構造より固体内におけるイオン拡散によって結晶化するというよりも、むしろ溶解析出に基づく再配列による方が主であると考えられる⁹⁾。したがって、結晶の粒子径は格子定数にほとんど影響しないであろう。上記の生成条件の中で、アルカリ水溶液の濃度と水熱処理温度が主に水素結合の形成に関与するものと考えられる。すなわち、アルカリ水溶液の濃度が高いほど、また水熱処理温度が高いほど、生成する α -FeOOH の格子定数 a_0 の値は正常に近づき、結晶の密度は増し、結晶化は促進されるものと推定される。

酸化状態の異なるマンガン酸化物の MnK_{β} スペクトルと MnK 吸収端

(昭和 41 年 7 月 6 日 受理)

滝 口 利 通・浅 田 栄 一^{*1}

鉄遷移金属の X 線スペクトル K_{β_1} の短波長側に見出される K_{β_2} は、 p - s 関数が混在している 3d バンドからの 1s への遷移に対応するものとされ¹⁾、化学結合によって影響を受けることが報告されている^{2,3)}。また K 吸収端のパターンにおいて、立上りから数 10 eV 高エネルギー側にあらわれる最高の吸収ピーク、いわゆるメインピークは、1s → 4p の遷移に対応するものとされ⁴⁾、同様に化学結合の影響を受けることが報告されている。著者らは、この結合状態の相違に基づく X 線スペクトル・吸収端の変化を考察する目的で、原子価が比較的大きく変化するマンガンの各種の酸化物について、 K_{β_2} のエネルギーの値とスペクトル強度および K 吸収端のメインピーク位置の測定を行ない、マンガン原子価との関連性を求めたが、そこに一定の傾向が認められた。以下これについて報告する。

X 線スペクトルの測定は、通常のケイ光 X 線分析装置 (オランダフィリップス社製) によった。操作条件はつぎのとおり。X 線管球: 金対陰極、管電圧・管電流: 50 kV-20 mA、検出器: クセノン入り比例計数管、分光結晶: トパーズ ($2d=2.712 \text{ \AA}$)、X 線通路: 一部真空、コリメーター: 間隔 160μ ・長さ 10 cm のもの 2 個、計数法: 定数法、計数時間: 192 秒、ゴニオメーターの走査: 手動、 $1/100^\circ (=2\theta)$ 間隔。試料は 6μ のマイラーを張った粉末セルに入れて測定し、とくに成型は行なわなかった。

K 吸収端の測定は、通常の X 線回折装置 (同社製) を使用し、ゴニオメーターの中心に分光結晶をおき、回折 X 線の通路に膜状

にした試料粉末をおいた。操作条件はつぎのとおり。X 線管球: タングステン対陰極、管電圧・管電流: 20 kV-20 mA、分光結晶: 水晶 ($2d=6.686 \text{ \AA}$)、その他の操作条件は、上記のケイ光 X 線装置についてと同様である。なお測定用の試料膜は、粉末状の試料を少量グリースとねり、これをマイラー膜に塗布するか、またはポリカーボネートで作製した。

測定試料とその調製法はつぎのとおり。 MnO_2 (硫酸マンガンの硫酸溶液に過マンガン酸カリウムを加えて生ずる沈殿を洗浄・乾燥させたもの)。この MnO_2 を原料とし、真空電気炉で下記のそれぞれの条件で焼成し、つぎの各試料を得た。 Mn_2O_3 (600°C, 8 時間), Mn_3O_4 (800°C, 4 時間), MnO (1050°C, 5 時間)。さらに複合酸化物として、 $KMnO_4$ (市販特級), K_2MnO_4 (過マンガン酸カリウムとカセイカリとを混合し約 2 時間加熱して得たもの)

図 1 MnK_{β_2} および MnK 吸収端のメインピークのシフト
○: K 吸収端のメインピーク, ●: K_{β_2} 吸収端のメインピーク,
●: K_{β_1} 吸収端のメインピーク

*1 Toshimichi TAKIGUCHI, Eiichi ASADA 東京工業試験所: 東京都渋谷区本町。

- 1) H. Friedman, W. W. Beeman, *Phys. Rev.*, 58, 400 (1940); D. H. Tomboulion, *ibid.*, 113, 464 (1959).
- 2) S. Yoshida, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo)*, 20, 298 (1933).
- 3) É. E. Vainshtein, R. M. Ovrutskaya, B. I. Kotlyar, *Soviet Phys.-Solid State*, 7, 1707 (1966).
- 4) W. W. Beeman, H. Friedman, *Phys. Rev.*, 56, 392 (1939).

についても測定を行なった。各試料の確認はX線回折によった。

測定結果は、図1および2に示した。

図1は、K吸収端のメインピーク位置と $K\beta_5$ スペクトルのピーク位置および $K\beta_1$ のピーク位置を、それぞれエネルギー値で示してある。この図で、前二者は、ともにマンガン原子価が増加するにつれて高エネルギー側にシフトすることがあきらかとなっている。その増加割合は一原子価あたり、それぞれ約 4 eV, 0.8 eV となった。この内の K吸収端のメインピークのシフトの傾向については Nordstrand⁵⁾ および Vainshtein⁶⁾ がすでに指摘を行なっているものである。

$K\beta_5$ については、Vainshtein らの Mn_3O_4 , MnO_2 の二つの酸化物についての測定があるが、この二者の間で、一原子価あたり約 +0.6 eV の値を報告しており、この実験での値とはほぼ一致した。なお、本実験では、 $K\beta_1$ についての明瞭なシフトは観察することができなかった*2。

$K\beta_5$ のピーク強度の変化については、図2のように $K\beta_5/K\beta_1$ のピーク強度比を求めて検討したが、マンガン原子価が増加するにつれて直線的に増加していくのがわかった。ここで $K\beta_5/K\beta_1$ の相対比によったのは、 $K\beta_5$ の強度値は、他のスペクトルと同じく当然試料中のマンガン元素の濃度によっても影響をうけるから、絶

図2 $K\beta_5$ と $K\beta_1$ のスペクトル強度化

対値の比較では、純粋に化学結合の影響をあらわしているとはいえないからである。

鉄属遷移金属の高原子価の酸化物においては、以上の他さらに $K\beta_5$ と $K\beta_1$ との間に別のサテライト $K\beta_5'$ が存在することが報告されている^{2),*3} が、本実験においてはつぎのようであった。すなわち、 $KMnO_4$ では $K\beta_5$ と同程度の強度に、 K_2MnO_4 ではその半分程度に、また MnO_2 , Mn_2O_3 では、わずかにその存在が認められ、低原子価になるにつれて $K\beta_5$ よりも遙かに急速に強度が弱まっていく傾向が見出された。

(昭和40年11月、第3回X線工業分析討論会講演)

*3 このスペクトルについては、最近 É. E. Vainshtein らおよび M. A. Blokhin らによっても研究が進められている³⁾ が、 $K\beta_1'$ とよばれている。

5) R. A. Van Nordstrand, "Non-Crystalline Solids", John Wiley & Sons, New York (1960) p. 168.

6) É. E. Vainshtein, R. M. Ovrutskaya, B. I. Kotlyar, Soviet Phys.-Solid State, 5, 2150 (1964).

*2 $K\beta_1$ のシフトについては、最近合志ら(合志, 鹿内, 増田, 日化第19年会講演, 予稿集II, p. 361), 鈴木ら(第13回応物連合・第21回物理学会年会合同講演会講演, 予稿集3, p. 284)によって報告されている。

シクロブタンホスホン酸誘導体の合成^{*1,*2}

(昭和41年6月22日受理)

小田 良平・吉村 完・庄野 達哉^{*3}

アルキルホスホン酸エステル的一般合成法である Arbuzov 法¹⁾ は脂環、特に小員環ホスホン酸誘導体の合成には適用できない。そこで著者らはシクロブタンホスホン酸誘導体を合成するためにつぎの二法を検討した。

I と II から III は約 78% の収率でえられる。これをカリウム *t*-ブトキシドとともに加熱すると、臭素を含まない反応生成物が収率約 35% で得られるが、これは N' であって、シクロブタン誘導体はまったく生成しなかった。つぎに VI_b から

VI_b への反応において、塩基としてナトリウムエトキシドを用いると、約 43% の収率で2種類の生成物が得られ、その混合比は約 1:1 であり、その一つの成分は赤外スペクトルより明らかに2重結合を持つものである。2重結合を持つ副生成物を [VI_b']

*1 この報文を「小員環化合物に関する研究(第12報)」とする。

*2 前報(第11報), 庄野達哉, 木村正蔵, 奥 彬, 小田良平, 工化, 69, 2147 (1966).

*3 Ryohei ODA, Tamotsu YOSHIMURA, Tatsuya SHONO 京都大学工学部合成化学教室: 京都市左京区吉田.

1) G. M. Kosolapoff, "Organophosphorous Compounds", John Wiley & Sons Inc., New York (1958).