バリウム・マンガン複酸化物の合成とそれらの熱的挙動^{*1,*2}

(昭和 45 年 12 月 22 日 受理)

水谷 惟恭・林 宏哉・北沢 章生・加藤 誠軌^{*3}

バリウムとマンガンとからなる数種類の新しい複酸化物を合成し、それらの生成条件、結晶構造、熱的变化および相互関係について明らかにした。

それぞれの混合比の反応体を空气中で加熱すると、1200°C までの温度域で $\text{Ba}_3(\text{MnO}_4)_2$ (六方晶系, $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ と同型, $a_0=5.702 \text{ \AA}$, $c_0=21.446 \text{ \AA}$), $\alpha\text{-BaMnO}_3$ (六方晶系, BaNiO_3 と同型, $a_0=5.692 \text{ \AA}$, $c_0=4.811 \text{ \AA}$) および新化合物 $\text{Ba}_2\text{Mn}_4\text{O}_8$ (結晶構造未詳) の三種類の化合物が生成する。 $\text{Ba}_3(\text{MnO}_4)_2$ は空气中で約 960°C で融解する。 BaMn_4O_8 は空气中では 1100°C 以上で $\alpha\text{-BaMnO}_3$ と Mn_3O_4 とに分解する。

$\alpha\text{-BaMnO}_3$ を空气中で昇温加熱すると 1150°C 付近から γ 相 (六方晶系, 高温型 BaTiO_3 と同型) にかわり、さらに 1490°C 付近でも少量の酸素を放出して ϵ 相 (構造未詳) に転移し、最後に 1570°C で酸素の放出を伴って β 相 (六方晶系, $\alpha\text{-SrMnO}_3$ と同型) となる。この温度からゆっくり降温すると酸素の吸収を伴って $\beta \rightarrow \epsilon \rightarrow \delta \rightarrow \gamma$ の順に可逆的に相転移が起こる。ファンツホッフプロットから求めた各転移の反応熱 (ΔH) は $\gamma \rightarrow \delta$: -107 kcal/mol , $\delta \rightarrow \epsilon$: -120 kcal/mol , $\epsilon \rightarrow \beta$: -132 kcal/mol である。

高温から急冷した δ, ϵ および β 相には多量の酸素欠損が含まれており ($\text{BaMnO}_{3-\delta}$: $\delta=0\sim 0.34$), この酸素欠損化合物は空气中で 800°C に加熱すると酸素を吸収して量論組成の各相になる。酸素欠損化合物の格子定数は量論組成のものそれと比べてかなり大きい。

1 緒 言

アルカリ土類金属とマンガンとからなる複酸化物についてはすでに二つの論文(ストロンチウムとマンガンとの複酸化物の合成, およびこれら複酸化物の酸素欠損と結晶構造との相関関係)を報告した^{1,2)}。本報ではバリウムとマンガンとの複酸化物系についておこなった研究, 特に $\text{BaMnO}_{3\pm\delta}$ なる組成とペロブスカイト類似の結晶構造をもつ数種類の複酸化物相互の間の興味ある関係について述べる。

バリウムイオン (Ba^{2+}) の半径 ($1.36 \text{ \AA}$) はストロンチウムイオン (Sr^{2+}) のそれ ($0.98 \text{ \AA}$) に比べてかなり大きく、マンガンとの間に種々の組成比の複酸化物を生じ、また多数の結晶変態をもつ複酸化物ができる可能性があると考えられる。バリウムとマンガンとの複酸化物については以下の研究がある。

Mn^{7+} , Mn^{6+} および Mn^{5+} の化合物はそれぞれ種類ずつ知られており、いずれもマンガン酸の原子団をもつ酸素酸塩である。 $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$ ³⁾ と BaMnO_4 ^{4),5)} はいずれも過マンガン酸カリウムから溶液反応で得られ、これらはいずれも不安定で加熱すると低い温度で分解し、また室温でも炭酸ガスを吸収して容易に分解する。 $\text{Ba}_3(\text{MnO}_4)_2$ はマンガン酸化物とバリウム塩を空气中で 800~900°C に加熱すると得られる⁴⁾。

Mn^{4+} の化合物にはバリウムとマンガンとのモル比が 3:1, 2:1 および 1:1 の組成の複酸化物が知られている。 Ba_3MnO_8 ⁶⁾

と Ba_2MnO_4 ⁷⁾ は不活性雰囲気中で得られる。 BaMnO_3 には 3 種類の変態のあることが知られており、Hardy は BaMnO_4 を 450°C で熱分解して得られる $\text{BaMnO}_3(\text{L})$ と、炭酸バリウムと炭酸マンガンをアルゴン中で高温に加熱して得られる $\text{BaMnO}_3(\text{H})$ とについて報告している⁸⁾。Syono らはペロブスカイト類似構造の ABX_3 型化合物について高圧下で研究をおこない、 BaMnO_3 が圧力とともに $\text{BaMnO}_3(\text{I}) \rightarrow \text{BaMnO}_3(\text{II}) \rightarrow \text{BaMnO}_3(\text{III})$ の順序で相転移することを報告している⁹⁾。

Mn^{3+} の複酸化物については知られていない。 Mn^{2+} の複酸化物としては Ba_2MnO_8 ⁷⁾ と BaMnO_2 ^{7),10)} とが文献に記載されているが、結晶構造および生成条件は報告されておらず、酸化され易い非常に不安定な化合物であるという。

次に本実験に関係のあるマンガン酸化物と炭酸バリウムとについて概略を述べる。マンガンには 2+, 3+, 4+, 5+, 6+, および 7+ の原子価があり、これらに相当する酸化物には MnO , Mn_2O_3 , MnO および Mn_2O_7 がある。これらのうち、 Mn_2O_7 は室温で安定に存在できない。このほかに混合原子価の Mn_3O_4 があり、結局、室温で安定なものは 4+ 価以下の MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 および MnO_2 だけに限られる¹¹⁾。これら 4 種類の酸化物についての Mn-O 系の平衡に関しては Muan ら¹²⁾ の詳細な研究がある。空气中で MnO_2 を加熱すると 400~500°C で Mn_2O_3 に、950°C 付近で Mn_3O_4 になり、1200°C 以上の高温では MnO になる。 MnO の融点は 1650°C である。

炭酸バリウムは空气中では 980°C (炭酸ガス 1 気圧中では 1450°C)¹³⁾ 以上で分解して酸化バリウム BaO になる。 BaO は吸湿、吸炭酸ガス作用が非常に強く、大気中では安定に存在できない。 BaO の融点は 1923°C である。マンガンとの複酸化物の中ではバ

*1 この報文を「マンガンの複酸化物に関する研究 (第 3 報)」とする。

*2 前報 (第 2 報), 水谷 惟恭, 大隈 信行, 北沢 章生, 加藤 誠軌, 工化, 73, 1103 (1970)。

*3 Nobuyasu MIZUTANI, Koya HAYASHI, Akio KITAZAWA, Masanori KATO 東京工業大学工学部 無機材料 工学科: 東京都目黒区大岡山。

1) 水谷, 北沢, 大隈, 加藤, 工化, 73, 1097 (1970)。

2) 水谷, 大隈, 北沢, 加藤, 工化, 73, 1103 (1970)。

3) A. Hardy, *Compt Rend*, 29, 2579 (1959)。

4) F. Jelinek, *J. Inorg. Nul. Chem.*, 13, 329 (1960)。

5) A. Hardy, *Bull. Soc. Chim. France*, 7, 1329 (1961)。

6) R. Scholder, *Angew. Chem.*, 70, 583 (1958)。

7) M. Mansman, *Z. anorg. allg. Chem.*, 339, 52 (1965)。

8) A. Hardy, *Acta Cryst.*, 15, 179 (1962)。

9) Y. Syono, et al, *J. Phys. Soc. Japan*, 26, 993 (1969)。

10) U. Spitsberger, *Acta Cryst.*, 13, 197 (1960)。

11) 干谷利三, “無機化学(下)”, 産業図書 (1960) p. 1043。

12) W. C. Harn, Jr., Arnulf Muan, *Amer. J. Sci.*, 258, 66 (1960)。

13) J. J. Lander, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 5794 (1951)。

リウムは2価 (Ba^{2+}) として存在すると考えられる。

2 実験方法

2.1 試料の調製と熱処理

反応体としては炭酸バリウムと炭酸マンガンをを用いた。炭酸バリウム (和光純薬(株)製試薬特級, 純度 99% 以上) は 150°C の空気浴中で 40 時間乾燥したのち硫酸デシケーター中に保存したものを使用した。炭酸マンガンを (小宗化学(株)製試薬特級) は前報²⁾と同じもの (マンガ含有率 43.5%) で不純物の大部分は水分である。反応体はそれぞれ所定のモル比 (炭酸マンガンの純度を補正した) に秤量したものを, メノウ乳鉢を用いて手動で約 30 分以上乾式混合した。これを約 400 kg/cm² の圧力で厚さ 3~4 mm, 直径 10 mm のペレットに成型し, 必要に応じてこれを 5 mm 角程度に砕いて使用した。

試料の加熱には横型のカンタル管状炉および横型のシリコニット管状炉を用いた。炉温の設定は千野製作所製 E 580 型 PID 方式の温度調節計によって, カンタル炉 (1200°C まで) で $\pm 2^\circ\text{C}$ (等温帯: 6~8 cm), シリコニット炉で $\pm 5^\circ\text{C}$ 以内 (等温帯: 3~5 cm) に制御した。種々の雰囲気中での試料の加熱には, 炉中に挿入した反応管の一端を十分長くしておき, 反応体をのせた白金・ロジウム (20%) 板を白金線で反応管の冷熱部に急速に移動させる方式を用いた。

また 3.2.1 の実験では炉の温度勾配を利用して研究をおこなった。これはあらかじめ各温度で温度分布を測定してある電気炉 (図 1 参照) を用い, 3~5 mm 程度の試料片 10~15 個を一列に並べた白金ポート (長さ 10 cm, 幅 8 mm) を置き一定時間加熱した後, 白金ポートを同じ雰囲気中の低温部に引出して急冷してから各試料片について調べる方法である。この方法によれば生成温度域の狭い, 多種類の化合物が生成する場合でもそれら相互の関係を正確に知ることができる。加熱中は白金ポートの両端の温度を測定記録した。

図 1 温度勾配炉の構造

1: 反応管, 2: 温度制御用熱電対, 3, 4: 温度測定用熱電対, 5: 白金ポート, 6: 試料ペレット, 7: 急冷用白金線, 8: 電気炉

雰囲気制御は管状炉の一端から種々のガスを導入する方法によった。流通線速度は約 2 cm/sec である。ガスの精製と混合は前報²⁾と同じ方法でおこなった。窒素と炭酸ガスは微量酸素除去用の活性銅カラム¹⁴⁾で酸素を除去した後五酸化リンで乾燥した。酸素とヘリウムは五酸化リンで乾燥して使用した。

2.2 示差ガス分析 (DGA)

DGA 装置は気体の発生や吸収を伴う固相の反応や物理化学的

変化を研究するために開発したもの^{2,15)}で, 混合ガスを流しながら一定速度で試料を昇温または降温させながら, その過程で起こる試料と雰囲気との相互作用をきわめて高い感度で検出記録することができる。装置と実験方法の詳細については近く別に報告する¹⁶⁾。

本実験における測定条件は次の通りである。

キャリアーガス: ヘリウムと酸素との混合ガス

(混合比 1:1~100:1)

キャリアーガス流速: 25 ml/min (常温)

試料採取量: 100~120 mg

昇降温速度: 4~5°C/min

2.3 化学分析

化合物中のマンガンの原子価はストロンチウム・マンガン化合物の場合と同様の方法で求めた。すなわち, 120 mg 程度の試料を三角フラスコにとり, 0.1 N シュウ酸ナトリウム 20 ml, 過塩素酸 (60%) 約 3 ml, 水 40 ml を加えて加熱溶解する。これを 100 ml に希釈し, その 25 ml を分取してこれに濃硫酸 1 ml を加え, 0.02 N 過マンガン酸カリウム標準液で滴定 (約 60°C) して二酸化マンガンを量を求める。滴定後の溶液にピロリン酸ナトリウム約 12 g と水を加えて溶解し, 全量を約 200 ml にする。これに 4 N の水酸化ナトリウムまた 4 N 硫酸を加えて溶液の pH を 7 に調整した後, 0.02 N 過マンガン酸カリウム標準液を用いて液温 25°C で電位差滴定し含有マンガンを求めた。

ピロリン酸ナトリウムを用いる含有マンガンの分析において過塩素酸イオンの存在は分析値に影響を与えないことが知られている¹⁷⁾。また過マンガン酸カリウム滴定による二酸化マンガンの分析のさいには通常は硫酸酸性溶液を使用するが, バリウム・マンガン複酸化物は硫酸に溶解しないので実験では過塩素酸を用いて試料を溶解した。本分析の精度は $\pm 5\%$ 以内である^{*4)}。

2.4 X線分析と熱分析

X線分析はオランダ, フィリップス社製 X線回折計 ($\text{CuK}\alpha$) を用いた。精密測定のための測定条件は電圧: 30 kV, 電流: 20 mA, 走査速度: 1/4°/min, 時定数: 4, フルスケール 400 cps である。

熱分析には (株) アグネ技術センター製 示差熱天秤 (TGD-C 4 型) 装置を用いた。

3 実験結果

3.1 1200°C までの温度域で生成する化合物

種々の混合比の反応体を空気中で 700~1200°C に加熱した後, 急冷した試料について X 線回折によって調べた結果を表 1 に示

15) 北沢, 大隈, 水谷, 加藤, 分析化学, 19, 1299 (1970)。

16) 北沢, 水谷, 加藤, 分析化学, 投稿中。

17) J. J. Lingane, R. Karplus, *Ind. Eng. Chem.*, 18, 191 (1946)。

*4) 分析値に及ぼす過塩素酸の影響を調べるため以下の実験を行なった。Mn₂O₃ 約 53 mg と炭酸バリウム約 140 mg との混合物について過塩素酸および硫酸を用いて溶解し分析値を比較した。それぞれ 3 回ずつの測定結果を $y = (\text{試料中の MnO}_2 \text{ のモル数}) / (\text{試料中の全マンガンのモル数})$ の値で示すと, 硫酸法では $y = 1.212 \pm 0.001$, 過塩素酸法では $y = 1.245 \pm 0.005$ で, 後者は 2~3% 大きな値を与えるが, バリウムの有無による影響は認められなかった。本実験では過塩素酸法による分析値をそのまま記載した。なお MnO_x の x 値は $x = 1.000 + y/2$ で与えられる。

14) 日本化学会編, “実験化学講座 (第 2 巻) 基礎技術 II”, 丸善 (1956) p. 66。

表 1 バリウム・マンガン化合物の各温度での生成状況^{a)}

Ba : Mn モル比	700°C		800°C		900°C		1000°C		1100°C		1200°C	
	20 hr		10 hr		10 hr		10 hr		10 hr		10 hr	
10:1	A+BaCO ₃		A+B+BaCO ₃		B+BaCO ₃		melt					
6:1	A+BaCO ₃		A+B+BaCO ₃		B+BaCO ₃		melt					
3:1	A+BaCO ₃		A+B+BaCO ₃		B+BaCO ₃		melt					
2:1	A+BaCO ₃		A+B+BaCO ₃		B+BaCO ₃		melt					
3:2	A+BaCO ₃		A+B		B		melt					
4:3	A+BaCO ₃		A+B		A+B		melt					
1:1	A		A		A		A		A		A'	
2:3	A+Mn ₂ O ₃		A+Mn ₂ O ₃		A+C		A+C		A+C		A'+Mn ₃ O ₄	
1:2	A+Mn ₂ O ₃		A+Mn ₂ O ₃		A+C		A+C		A+C		A'+Mn ₃ O ₄	
1:4	A+Mn ₂ O ₃		A+Mn ₂ O ₃		C		C		C		A'+Mn ₃ O ₄	
1:6	A+Mn ₂ O ₃		A+Mn ₂ O ₃		C+Mn ₃ O ₄		C+Mn ₃ O ₄		C+Mn ₃ O ₄		A'+Mn ₃ O ₄	
1:8	A+Mn ₂ O ₃		A+Mn ₂ O ₃		C+Mn ₃ O ₄		C+Mn ₃ O ₄		C+Mn ₃ O ₄		A'+Mn ₃ O ₄	
1:10	A+Mn ₂ O ₃		A+Mn ₂ O ₃		C+Mn ₃ O ₄		C+Mn ₃ O ₄		C+Mn ₃ O ₄		A'+Mn ₃ O ₄	

a) A: α -BaMnO₃, A': α -BaMnO₃ に一部 γ -BaMnO₃ が混入, B: Ba₃(MnO₄)₂, C: BaMn₄O₈

す。反応生成物の X 線回折図形は低温で焼成したものほど、またマンガン含有量の多いものほど不鮮明である。表 1 から Ba : Mn のモル比が 3 : 2, 1 : 1 および 1 : 4 の 3 種類の化合物の存在が認められる。またバリウムの多い側では 3 : 2 の化合物が 1000°C 以上で融解すること、逆にマンガンの少ない領域では 1200°C 以上で 1 : 1 の化合物と Mn₃O₄ とに分解することがわかる。1 : 4 の化合物は従来知られていなかった化合物である。

3・1・1 α -BaMnO₃ α -BaMnO₃ は表 1 からわかるようにあらゆる組成の複酸化物に優先して生成する。この化合物については Hardy⁸⁾ によって報告されており、六方晶系に層する BaNiO₃ と同形の化合物であることが知られている。Ba : Mn が 1 : 1 の反応体を空气中で 900°C に 20 時間焼成した後、粉砕してさらに 1000°C で 20 時間焼成後再粉砕し、最後に 1100°C で 20 時間加熱し、室温まで急冷して得た黄かっ色の α 相化合物の X 線回折数

表 2 α -BaMnO₃ の X 線回折数値

hkl	本 実 験					Hardy (1961)		Gushee (1957)	
	2θ (°)	d (Å)	$1/d^2$ (obs)	$1/d^2$ (cal)	I/I_0	d (Å)	I/I_1	d (Å)	I/I_1
101	25.9	3.44	0.085	0.084	92	3.40	80	3.45	60
110	31.45	2.85	0.1235	0.1234	100	2.83	100	2.86	100
200	36.45	2.47	0.1646	0.1646	2	—	—	—	—
002	37.40	2.41	0.1729	0.1728	9	2.36	10	2.41	30
201	41.16	2.19	0.2079	0.2078	65	2.18	90	2.20	100
102	41.79	2.16	0.2140	0.2140	30			2.17	30
210	—	—	—	—	—	—	—	1.84	20
112	49.60	1.838	0.2962	0.2963	3	1.808	20	—	—
211	52.66	1.736	0.3317	0.3312	20	1.731	40	1.73	80
202	53.17	1.721	0.3376	0.3374	17			—	—
300	55.92	1.643	0.3705	0.3703	12	1.639	20	1.64	80
103	60.70	1.524	0.4303	0.4301	4	—	—	—	—
301	—	—	—	—	—	—	—	1.53	60
212	63.08	1.473	0.4612	0.4609	11	—	—	1.48	50
220	65.53	1.423	0.4936	0.4938	12	1.418	20	1.43	60
302	69.20	1.356	0.5435	0.5435	2	1.325	20	—	—
310	—	—	—	—	—	—	—	1.35	20
203	69.91	1.344	0.5533	0.5535	4	1.312	20	—	—
311	71.67	1.316	0.5777	0.5781	7			1.32	50
222	77.95	1.225	0.6669	0.6666	2	—	—	—	—
213	78.63	1.216	0.6766	0.6769	2	—	—	—	—
401	80.35	1.194	0.7015	0.7016	4	—	—	—	—
114	88.06	1.108	0.8148	0.8148	3	—	—	—	—
321	88.74	1.102	0.8242	0.8250	4	—	—	—	—
410	91.40	1.076	0.8632	0.8641	5	—	—	—	—
330	108.40	0.956	1.1087	1.1110	2	—	—	—	—
421	114.55	0.916	1.1929	1.1954	3	—	—	—	—
511	124.26	0.871	1.3173	1.3188	3	—	—	—	—
320	139.02	0.824	1.4716	1.4732	2	—	—	—	—

$$\begin{aligned} a_0 &= 5.692 \pm 0.002 \text{ \AA} \\ c_0 &= 4.811 \pm 0.001 \text{ \AA} \\ c_0/a_0 &= 0.8452 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a_0 &= 5.672 \text{ \AA} \\ c_0 &= 4.71 \text{ \AA} \\ c_0/a_0 &= 0.83 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a_0 &= 5.7 \text{ \AA} \\ c_0 &= 4.8 \text{ \AA} \\ c_0/a_0 &= 0.843 \\ \text{CuK}\alpha \end{aligned}$$

値と X 線回折図形とを表 2 および図 4 に示す。この値を従来報告されている数値と比較すると Gushee¹⁸⁾ の値に近く、Hardy の値に比べて格子定数、特に c 軸方向のそれが大きい。Hardy の試料は BaMnO₄ を空气中で 400°C に加熱・分解して得たもので、Gushee のそれは炭酸バリウムと二酸化マンガンの等モル混合物を空气中で 900°C に加熱して得たもので、化学分析は行っていない。

上述の試料についておこなった化学分析の結果は Ba : 56.6%, Mn : 22.8% で、残部を全て酸素とすると Ba : Mn :

O = 0.993 : 1.000 : 3.100 (モル比) となる。またマンガンの原子価の測定結果は Mn : O = 1.00 : 3.07 (モル比) であった。

なお、3・2 以下の実験ではすべて本節で述べた α -BaMnO₃ を出発試料としている。また、気相との接触を十分にするために 3・2・1 の実験以外は粉末のままで使用した。

3・1・2 Ba₃(MnO₄)₂ Ba : Mn のモル比が 3 : 2 の混合物を空气中で 900°C に 10 時間以上加熱すると生成する緑色の化合物である。化合物のマンガンの原子価は化学分析の結果 MnO_{2.52} でマンガンの全部が 5 価になっている。この化合物の結晶構造はすでに解析されており¹⁹⁾、六方晶系の Ba₃(PO₄)₂ と同形でマンガンは MnO₄³⁻ イオンとして存在することが知られている²⁰⁾。Ba₃·(MnO₄)₂ の X 線回折図形と回折数値とを図 2 と表 3 に示す。格子定数の値は従来報告されているものとよく一致している。

図 2 Ba₃(MnO₄)₂ と BaMn₄O₈ の X 線回折図形 (CuK α)

Ba₃(MnO₄)₂ は空气中では安定な化合物であるが、水には溶解して淡紫色の溶液となる。また空气中で加熱すると約 950°C で融解する。非酸化性雰囲気中では融解前に低原子価の化合物に分解する。たとえば、Ba₃(MnO₄)₂ を炭酸ガス中で 860°C に 5 時間加熱すると分解して α -BaMnO₃ と BaCO₃ とを生ずる。

3・1・3 BaMn₄O₈ Ba : Mn のモル比が 1 : 4 の反応体を空气中で 900~1100°C に加熱して得られる化合物である。この化合物は非酸化性雰囲気中では 1000°C、空气中では 1100°C 以上で α -BaMnO₃ と Mn₃O₄ とに分解する。空气中で 1000°C に 20 時間焼成した試料は茶黒色を呈し、化学分析によって求めたマンガ

18) Gushee, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 5601 (1957).

19) R. W. G. Wyckoff (Ed.), "Crystal Structure, Vol. 3", Jhon Willy & Sons, New York (1965) p.170.

20) E. J. Baran, P. J. Aymonino, *Spectrochim. Acta*, 24 A, 291 (1968).

表 3 $\text{Ba}_3(\text{MnO}_4)_2$ の X 線回折数値

$h k l$	$2\theta (^{\circ})$	$d (\text{\AA})$	$1/d^2$ (obs)	$1/d^2$ (cal)	I/I_1
1 0 1	18.49	4.798	0.0434	0.0431	10
1 0 4	24.57	3.623	0.0762	0.0758	13
1 0 5	27.60	3.232	0.0957	0.0954	100
1 1 0	31.40	2.849	0.1232	0.1230	87
2 0 1	36.65	2.452	0.1663	0.1661	3
2 0 2	37.37	2.405	0.1729	0.1726	7
0 0 9	37.81	2.3774	0.1769	0.1763	9
1 0 8	38.26	2.3503	0.1810	0.1803	2
2 0 4	40.21	2.2408	0.1992	0.1988	11
1 1 6	40.49	2.2261	0.2018	0.2013	4
2 0 5	42.24	2.1378	0.2188	0.2183	42
1 0 10	46.19	1.9635	0.2594	0.2586	29
2 0 7	47.48	1.9133	0.2732	0.2706	2
2 1 1	48.96	1.8587	0.2895	0.2891	2
1 1 9	49.90	1.8259	0.2999	0.2992	13
2 1 4	51.85	1.7618	0.3222	0.3217	2
2 1 5	53.51	1.7110	0.3416	0.3413	31
3 0 0	55.80	1.6461	0.3691	0.3688	14
2 0 10	56.85	1.6181	0.3819	0.3816	11
1 1 14	63.62	1.4612	0.4684	0.4676	3
2 2 0	65.40	1.4258	0.4919	0.4918	14
2 1 10	66.36	1.4075	0.5048	0.5045	13
2 2 5	69.38	1.3534	0.5459	0.5462	4
3 1 5	72.35	1.3050	0.5872	0.5872	11
2 0 10	72.81	1.2979	0.5936	0.5905	1
1 1 15	74.18	1.2773	0.6129	0.6127	12
2 2 9	78.02	1.2236	0.6679	0.6681	4
3 1 9	80.88	1.1875	0.7091	0.7091	4
2 1 14	81.18	1.1838	0.7136	0.7135	4
3 1 10	83.67	1.1548	0.7499	0.7504	7
1 0 18	88.95	1.0995	0.8272	0.8281	1
4 0 9	89.30	1.0961	0.8323	0.8320	7
3 0 15	91.10	1.0790	0.8589	0.8586	11
4 0 10	92.01	1.0707	0.8723	0.8734	2
1 0 20	94.71	1.0472	0.9119	0.9116	2
3 1 14	97.91	1.0213	0.9587	0.9594	2
2 2 15	99.42	1.0099	0.9806	0.9815	3
1 1 20	100.39	1.0027	0.9947	0.9936	3
2 0 20	103.22	0.98280	1.0353	1.0345	3
2 1 19	105.76	0.96604	1.0715	1.0726	3
4 1 10	106.17	0.96340	1.0774	1.0783	2
5 0 6	108.10	0.95150	1.1045	1.1029	1
4 2 2	111.85	0.92990	1.1564	1.1562	3
5 0 9	115.08	0.91285	1.2000	1.2009	5
5 0 10	118.14	0.89794	1.2402	1.2422	1
3 1 19	124.28	0.87125	1.3173	1.3185	3
4 2 9	124.71	0.86950	1.3226	1.3238	5
5 1 6	126.87	0.86115	1.3484	1.3488	6
4 2 10	128.10	0.85626	1.3639	1.3652	2
1 1 24	129.18	0.85275	1.3751	1.3766	3
1 0 15	131.50	0.84480	1.4011	1.4013	4
0 0 26	138.32	0.82417	1.4721	1.4713	2
6 0 2	139.71	0.82045	1.4855	1.4841	6

六方晶系

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

$$c_0 = 21.446 \pm 0.01 (\text{\AA})$$

CuK α

ンの原子価は $\text{MnO}_{1.75}$ で BaMn_4O_8 または $\text{Ba}[\text{Mn}_2^{3+}, \text{Mn}_2^{4+}]\text{O}_8$ なる示性式であらわされる。 BaMn_4O_8 の X 線回折図形と回折数値とを図 2 と表 4 に示す。結晶構造は不明である。

3.2 BaMnO_3 の相変化

1200°C 以上の高温では $\text{Ba}_3(\text{MnO}_4)_2$ は融解し、 BaMn_4O_8 は分解して $\text{Ba} : \text{Mn} = 1 : 1$ (モル比) 以外の化合物は安定には存在できない。 $\text{Ba} : \text{Mn} = 1 : 1$ の化合物としては Hardy⁹⁾ によって低温型 $\text{BaMnO}_3(\text{L})$ (本論文では α 相と呼称) と高温型 $\text{BaMnO}_3(\text{H})$ (本論文では β 相と呼称) とが報告されている。また Syono ら⁹⁾ によってこの二種類以外に BaRuO_3 と同型の BaMnO_3 (Syono らはこれを $\text{BaMnO}_3(\text{II})$ と呼称、本実験では生成しなかった) を報告している。

表 4 BaMn_4O_8 の X 線回折数値

$2\theta (^{\circ})$	$d (\text{\AA})$	I/I_1
22.75	3.91	18
28.59	3.12	100
29.41	3.035	72
31.02	2.880	22
36.10	2.485	45
37.61	2.389	32
40.20	2.242	11
40.85	2.207	9
41.50	2.171	22
42.10	2.145	14
45.10	2.008	14
46.30	1.959	9
47.40	1.917	9
50.60	1.802	11
51.63	1.769	36
59.70	1.547	16
66.10	1.412	18

CuK α

著者らは以下に述べる詳細な実験の結果、新たに γ 相、 δ 相および ϵ 相の三つの変態を見出し、また相当量の酸素欠損をもつそれぞれの相を合成してそれらの各相の相互関係を明らかにすることができた*5。

3.2.1 温度勾配炉を用いた相変化の観察 α - BaMnO_3 をさらに高温に加熱するとかなり狭い温度域で多数の相変化が起こることが予備実験によって判明した。そこでこれら変態相互の関係を正確に知るため温度勾配炉を使用して実験を行なった。すなわち 2.1 で述べたように、あらかじめ温度分布を測定してあるシリコン管状炉の所定の位置に α - BaMnO_3 の試料ペレットをのせた白金ボートを置き、炉の最高温度で温度制御をおこないつつ空气中で各温度に加熱した。温度の測定は白金ボートの両端に設置した熱電対でおこなった。加熱時間は最高温度が 1300°C および 1400°C の場合 40 時間、1500°C では 20 時間、1600°C では 2 時間である。各温度での加熱試料を急冷後、X 線回折によって調べた結果を図 3 に、各化合物の代表的 X 線回折図形を図 4 に示す。なお、所定の加熱後取り出した試料は 1600°C 付近で加熱したべ

図 3 温度勾配炉での BaMnO_3 変態の生成状況

○: α 相, ●: α 相と γ 相の共存, ◻: δ 相, △: ϵ 相, ×: β 相
図中のギリシヤ文字は BaMnO_3 の各相を示し、*印はそれらが酸素欠損相であることを示す。

*5 相の命名は次の方法によった。すでに常圧で生成することが報告されている 2 相について、低温相を α 、高温相を β とし、生成温度域が α と β の間にある 3 種類の新しい相を低温側から γ, δ, ϵ と名付けた (表 10 参照)。

図 4 BaMnO₃ 各変態の X 線回折図形 (CuK_α)

レットをのぞいて、簡単につぶすことができ、著るしい焼結は認められなかった。また比較的大きなペレットについて表面部と内部とを比較しても色調や X 線回折図形に差異は認められなかった。

図 3 から、 α 、 β 、 γ 、 δ および ϵ の五つの化合物が生成することがわかる。すなわち α 相を加熱すると 1150°C 付近から γ 相が現われ、1250°C 以上では γ の単一相になる。 γ 相は 1360°C まで安定であるが、これ以上では δ 相に転移し、さらに 1490°C で ϵ 相に、そして 1570°C 付近で β 相へと変化する。1600°C で 2 時間加熱した β 相の表面は融解した形跡がある。各相の色調は α 相が黄茶色、 γ 相が茶色、 δ 、 ϵ および β 相は黒色で色調の差は認められない。

以下にそれぞれの相についての詳細を述べる。

3・2・2 α -BaMnO₃ の加熱変化 α -BaMnO₃ については 3・1・1 で述べたが、ここでは α 相を加熱したさいに起こる相変化と生成する酸素欠損化合物とについて述べる。

まず雰囲気中の酸素分圧を変えて示差ガス分析を行なった結果を図 5 および図 6 に示す。図 5 は空気中の酸素分圧 ($P_{O_2}=0.21$ atm) に近い分圧 $P_{O_2}=0.236$ atm 下での DGA 曲線である。図 5 で昇温時には 1200°C 付近から始まるかんまんな酸素の放出と鋭い 3 本の酸素の放出ピークとが認められ、降温時には昇温時の放出ピークに対応して酸素の吸収が起こる。ピーク前後 1250°C、1450°C、1530°C および 1590°C の各温度で採取した試料の X 線分析の結果はそれぞれ α 相と γ 相の共存、 δ 相、 ϵ 相および β 相であった。また各温度で空気中で 2 時間焼成した試料についての化学分析の結果を図 7 に示す。これらの結果を総合すると、空気中で α -BaMnO₃ を加熱していくと、1150°C 付近からかんまんな酸素の放出を伴って γ 相にかわり、1350°C 以上になると急激に酸素を放出して δ 相に、さらに 1490°C 付近から少量ながら急激な酸素放出があって ϵ 相に、さらに 1545°C で多量の酸素放出を伴って β 相に転移することがわかる。この一連の相転移は図 3 の結果ともよく一致している。これらのうち、 δ 、 ϵ および β 相

図 5 α -BaMnO₃ の DGA 曲線

$P_{O_2}=0.236$ atm, 図中のギリシヤ文字は図 3 と同じである。

図 6 α -BaMnO₃ の DGA 曲線

$P_{O_2}=0.0218$ atm

図 7 加熱処理によるマンガン原子価の変化

BaMnO_x の x 値を示す。図中のギリシヤ文字は図 3 と同じである。

は後述するように顕著な酸素欠損をもっており、酸素の放出につれて化合物中のマンガンの原子価が低下する。本論文では酸素欠損化合物には * 印をつけて表示する。なお酸素含有量の異なる α 相は本実験では生成しなかった。

図 5 および図 6 で、昇温時には酸素の放出ピークが図 5 と比べかなり低温側に移動している。降温時には、図 5 では 3 本の鋭い酸素の吸収ピークが認められるが、図 6 では 1360°C 付近で 1 本

のピークが観測されるだけである。また図5、図6の650°Cまで降温後採取した試料についてX線で測定した結果は図5では α 相と γ 相の共存、図6では ϵ 相であった。

これらの結果はそれぞれの相転移反応で雰囲気中の酸素分圧の影響を著しく受けることを示しており、この現象についてはさらに3・3・7で検討する。

3・2・3 γ -BaMnO₃ α -BaMnO₃を空气中で1150°C以上に加熱すると α 相に混って γ 相が現われ、1250°C以上に加熱することによって γ 相の単一相が得られる。 α -BaMnO₃を空气中で1280°Cで20時間焼成後急冷して得た γ 相は茶色で、化学分析の結果マンガンの原子価はMnO_{2.08}であった。この試料のX線回折数値を表5に示す。 γ 相は六方晶系として指数付けが可能で、 $a_0=5.669\pm0.003\text{ \AA}$ 、 $c_0=17.66\pm0.05\text{ \AA}$ 、 $c_0/a_0=3.12$ である。この化合物はSyonoら⁹⁾が30~75 kb、850~1350°Cの高温高压で生成すると報告しているBaRuO₃と同型のBaMnO₃(II)に近い結晶構造をもつ複酸化物であると考えられ、詳細は検討中である。

γ 相化合物のDGA曲線は α 相のそれとほとんど同じであるが、500°C付近から非常にかんまんな酸素の吸収が認められる。また1280°Cで合成した γ -BaMnO_{2.03}を空气中で800°Cに20時間加熱したものの分析結果は γ -BaMnO_{2.04}で格子定数の値は $a_0=5.658\text{ \AA}$ 、 $c_0=17.67\text{ \AA}$ で原料試料に比べて a 軸方向にわずかな収縮が認められたが、 δ 、 ϵ および β 相に比べてマンガンの原子価や格子定数の変化は非常に小さい(このように γ 相の酸素含有量の変化は小さいから、その酸素欠損化合物は γ^* と表示する)。また、 δ 、 ϵ および β 相を1100°Cに加熱すると容易に α 相に転移するが(3・2・4~3・2・6参照)、 γ 相から α 相へは転移し難い。たとえば

表5 γ -BaMnO₃のX線回折数値

$h k l$	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	$1/d^2$ (obs)	$1/d^2$ (cal)	I/I_1
0 0 5	25.27	3.52	0.0805	0.0802	29
1 0 4	27.12	3.288	0.0925	0.0928	43
1 1 0	31.52	2.840	0.1240	0.1245	100
1 1 2	33.32	2.687	0.1386	0.1373	1
2 0 0	36.64	2.451	0.1665	0.1659	2
1 1 4	37.72	2.383	0.1761	0.1758	2
2 0 2	38.18	2.355	0.1803	0.1788	14
1 0 7	40.14	2.245	0.1985	0.1986	9
0 0 8	40.82	2.209	0.2049	0.2052	25
2 0 4	42.04	2.148	0.2168	0.2172	25
2 0 5	44.92	2.016	0.2460	0.2461	7
1 0 8	44.98	2.014	0.2465	0.2470	
1 0 9	50.01	1.822	0.3011	0.3012	2
2 1 2	50.29	1.813	0.3043	0.3033	6
2 0 7	51.91	1.760	0.3229	0.3231	5
1 1 8	52.46	1.743	0.3293	0.3297	5
2 1 4	53.46	1.713	0.3410	0.3417	9
2 0 8	55.98	1.641	0.3713	0.3712	20
3 0 0	56.11	1.638	0.3728	0.3734	
2 1 7	61.98	1.496	0.4468	0.4475	5
0 0 12	63.41	1.466	0.4656	0.4617	2
2 1 8	65.76	1.419	0.4968	0.4956	16
2 0 11	69.95	1.344	0.5539	0.5539	4
2 2 5	71.68	1.316	0.5779	0.5780	3
3 1 4	72.52	1.302	0.5895	0.5906	7
4 0 2	78.69	1.215	0.6775	0.6766	5
3 1 7	79.94	1.1990	0.6956	0.6964	1
2 2 8	80.37	1.1937	0.7018	0.7030	1
4 0 4	81.20	1.1836	0.7138	0.7151	3
4 0 5	83.22	1.1599	0.7433	0.7439	1
4 0 7	88.86	1.1003	0.8260	0.8209	1
3 2 4	89.67	1.0925	0.8378	0.8395	2

六方晶系 $a_0=5.669\pm0.003\text{ \AA}$
 $c_0=17.66\pm0.05\text{ \AA}$

CuK α

1280°Cで合成した γ 相を5°C/minの速度で室温まで冷却しても α 相と γ 相との混合物しか得られない。

3・2・4 δ -BaMnO₃ γ 相を空气中で、さらに昇温加熱すると1360°C以上で従来知られていなかった新化合物 δ -BaMnO₃が得られる。 α -BaMnO₃を空气中で1460°Cに20時間加熱した後、室温まで急冷して得た δ 相について化学分析を行なった結果は δ -BaMnO_{2.92}であった。また α 相を酸素中で1500°Cに3時間加熱し酸素中で急冷して得た試料(空气中で1500°Cに焼成すると次の ϵ 相になる)のそれは δ -BaMnO_{3.00}であった。この試料についてのX線回折数値は表6に示す。 δ 相の結晶構造は高温型BaTiO₃(六方晶系)と同型で、格子定数の測定値は $a_0=5.643\pm0.01\text{ \AA}$ 、 $c_0=14.02\pm0.01\text{ \AA}$ 、 $c_0/a_0=2.48$ である。

表6 δ -BaMnO₃のX線回折数値

$h k l$	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	$1/d^2$ (obs)	$1/d^2$ (cal)	I/I_1
1 0 2	22.18	4.007	0.0623	0.0622	5
1 0 3	26.40	3.376	0.0877	0.0876	81
1 0 4	31.33	2.855	0.1227	0.1232	37
1 1 0	31.63	2.828	0.1250	0.1256	100
1 0 5	36.99	2.429	0.1696	0.1690	16
2 0 1	37.29	2.410	0.1722	0.1725	3
0 0 6	38.61	2.330	0.1842	0.1831	20
2 0 2	38.95	2.310	0.1874	0.1878	4
2 0 3	41.64	2.167	0.2130	0.2132	52
1 0 6	42.93	2.105	0.2257	0.2249	7
2 0 4	45.16	2.006	0.2485	0.2488	10
1 0 7	49.20	1.850	0.2918	0.2911	7
2 0 5	49.41	1.843	0.2944	0.2946	13
1 1 6	50.71	1.799	0.3091	0.3087	7
2 1 3	53.29	1.718	0.3390	0.3388	17
2 0 6	54.27	1.689	0.3506	0.3505	8
?	55.77	1.647	0.3686	—	2
2 1 4	56.17	1.636	0.3736	0.3744	8
3 0 1	56.80	1.619	0.3813	0.3819	15
0 0 9	59.17	1.560	0.4109	0.4119	4
2 1 5	59.84	1.544	0.4194	0.4202	8
1 0 9	62.64	1.482	0.4554	0.4538	10
2 1 6	64.16	1.450	0.4755	0.4761	6
2 2 0	66.00	1.414	0.5000	0.5024	15
2 1 7	69.08	1.359	0.5418	0.5422	4
3 0 6	70.30	1.338	0.5587	0.5598	2
2 0 9	71.85	1.313	0.5801	0.5794	9
2 1 3	72.37	1.305	0.5875	0.5900	9
2 1 8	74.55	1.272	0.6182	0.6185	1
4 0 0	78.10	1.223	0.6691	0.6700	4
2 2 6	79.11	1.210	0.6836	0.6854	4
2 1 9	80.60	1.191	0.7051	0.7050	5
4 0 3	81.09	1.185	0.7123	0.7156	5
?	81.97	1.174	0.7250	—	3
3 1 6	82.15	1.172	0.7276	0.7273	5
3 1 7	86.52	1.124	0.7915	0.7934	3
3 2 4	89.61	1.093	0.8369	0.8349	4
?	90.47	1.085	0.8496	—	2
0 0 13	91.16	1.079	0.8597	0.8594	7
3 1 8	91.75	1.073	0.8686	0.8697	2
4 1 0	92.14	1.070	0.8743	0.8734	10
4 0 7	95.19	1.043	0.9189	0.9189	2
3 1 9	97.60	1.024	0.9541	0.9561	6
?	104.78	0.9723	1.0578	—	3
3 2 8	106.28	0.9627	1.0790	1.0790	3
5 0 3	108.42	0.9496	1.0912	1.0923	6
1 1 14	109.47	0.9439	1.1225	1.1223	4
4 1 8	115.38	0.9114	1.2040	1.2046	5
3 3 4	115.91	0.9086	1.2211	1.2117	4
2 2 12	117.68	0.9001	1.2343	1.2347	6
4 1 9	122.19	0.8799	1.2918	1.2910	3
3 3 6	124.01	0.8733	1.3142	1.3134	3
5 1 9	126.38	0.8630	1.3427	1.3435	3
3 3 8	136.46	0.8315	1.4465	1.4558	3
4 2 8	141.05	0.8190	1.4908	1.4908	6

六方晶系 $a_0=5.643\pm0.001\text{ \AA}$
 $c_0=14.02\pm0.01\text{ \AA}$

CuK α

酸素欠損をもつ上述の試料 δ -BaMnO_{2.92} についての DGA 曲線 ($P_{O_2}=0.17$ atm) を図 8 に示す。室温から加熱すると、350°C 付近から酸素の吸収が始まり 900°C 付近で終了する。950°C で採取した試料は δ 相である。さらに 1000°C 以上になるとふたたび酸素の吸収が始まり、1300°C から逆に酸素の放出が始まる。1150°C で採取した試料は α 相に転移しており、1250°C でのそれは α 相と γ 相とが共存し、1300°C から始まる大きな酸素の放出ピークが終了する 1400°C でのそれは δ 相であった。他方、 δ -BaMnO_{2.92} を空气中で 800°C および 1100°C に 20 時間加熱した試料についての X 線回折および化学分析の結果はそれぞれ δ -BaMnO_{3.02} および α -BaMnO_{3.05} であった。以上の結果から、最初の酸素の吸収ピークは酸素欠損をもつ δ -BaMnO_{2.92} が量論組成の δ 相に変化する過程に対応するものであり、第 2 の吸収ピークは δ 相から α 相への転移によるものと考えられる。これよりも高温での変化は図 5 のそれとほとんど同じである。酸素欠損をもつ δ 相化合物の格子定数は図 9 に示すように量論組成のものに比べてかなり大きい。

3.2.5 ϵ -BaMnO₃ δ 相を 1490°C 以上に加熱すると新化合物 ϵ 相がえられる。 α -BaMnO₃ を空气中で 1550°C に 3 時間焼成し

図 8 β^* , δ^* および ϵ^* -BaMnO_{3- δ} の DGA 曲線

測定のための酸素分圧は次のとおりである。
 β^* : 0.191 atm, δ^* : 0.170 atm, ϵ^* : 0.185 atm

図 9 δ^* -BaMnO_{3- δ} の酸素欠損量 (δ) と格子定数との関係

た後室温まで急冷して得た試料は黒色で、化学分析の結果 δ -BaMnO_{2.89} であった。この試料についての X 線回折数値を表 7 に示す。 ϵ 相の X 線回折図形は β 相のそれと近似しており、 β 相にはみられない小さなピークが加わったような回折図形を与える。種々検討した結果、 ϵ 相は β 相に近い結晶構造をもつ別の相であると考えられ、これについては現在さらに研究中である。

酸素欠損をもつ上述の試料の DGA 曲線は δ 相の場合とほとんど同じである (図 8)。 δ -BaMnO_{2.89} を空气中で 800°C に 12 時間加熱すると量論組成の ϵ -BaMnO_{3.03} となり、さらに 1100°C で 10 時間加熱すれば α 相が得られる。また δ 相の場合と同様に、酸素欠損の多いもの程回折線が低角度側に移動している。

表 7 ϵ -BaMnO₃ の X 線回折数値

$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	I/I_1
23.8	3.74	5
26.43	3.37	69
29.41	3.04	11
31.62	2.830	100
32.60	2.746	7
34.40	2.605	27
35.98	2.495	6
36.90	2.429	2
37.50	2.398	5
38.08	2.363	7
38.78	2.323	9
40.00	2.254	8
41.70	2.164	5
41.80	2.161	
43.2	2.09	5
43.75	2.069	10
46.00	1.973	4
47.50	1.914	13
48.65	1.871	13
50.90	1.794	9
53.25	1.720	18
53.40	1.716	
54.9	1.67	7
56.35	1.633	31
56.50	1.629	
58.30	1.583	11
59.20	1.561	10

CuK α

3.2.6 β -BaMnO₃ ϵ 相を 1550°C 以上に加熱すると β 相が得られる。 α 相を空气中で 1580°C に 2 時間加熱した後急冷して得た β 相は黒色で、粒子成長が起こっており、化学分析の結果は BaMnO_{2.75} でかなりの酸素欠損をもつことが確かめられた。 β 相は Hardy⁸⁾ によって結晶解析がおこなわれており、六方晶系の α -SrMnO₃ が同型であることがわかっているが、酸素欠損のある化合物の存在についての報告は行なわれていない。

β 相は 1600°C までに起こる一連の相転移における最高温相である。高温から急冷した β 相には上述のように多量の酸素欠損が含まれているが、これを空气中で 800°C に加熱すると酸素を吸収して欠損は消滅する。炭酸バリウムと炭酸マンガンの等モル混合物を精製窒素ガス中で 1300°C に 20 時間加熱した後急冷したものを粉碎し、再び成型してさらに精製窒素ガス中で 1500°C に 2 時間加熱し、同じ雰囲気中で急冷した試料についての分析結果は β -BaMnO_{2.66} であった。この試料について測定した DGA 曲線を図 8 に示す。図の 450°C、800°C および 1050°C で採取した試料は X 線回折によれば、それぞれ β 相、 β 相そして α 相であった。また BaMnO_{2.66} を空气中で 800°C に 12 時間および 1000°C で 20 時間加熱した試料の分析結果はそれぞれ β -BaMnO_{3.03} と α -BaMnO_{3.07} であった。同じ試料について測定した DTA および

図 10 β^* - $\text{BaMnO}_{2.66}$ の熱分析曲線1: TGA, 2: DTA, 空气中, 昇温速度: $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 試料採取量: 270.5 mg

TGA 曲線を図 10 に示す。図の重量増加と発熱ピークの温度が DGA 曲線の第 1 ピークの温度と多少異なるのは装置ならびに酸素分圧などの影響によるものと考えられる。以上の諸事実を総合すれば DGA 曲線における 450°C 付近の大きな酸素の吸収ピークは β 相の酸素欠損の回復に基づくものであり、 1000°C 付近の小さな酸素の吸収ピークは β 相から α 相への転移に伴って生ずるものと結論することができる。高温における変化は α , δ および ϵ 相の場合と全く同様である。 β - BaMnO_3 の X 線回折数値を表 8 に示す。

β 相化合物の酸素欠損量と格子定数との関係を調べた結果を図 11 に示す。図から量論組成に近いものほど格子が収縮していることがわかる。なお X 線回折強度や図形には認められるほどの差異はなかった。

表 8 β - BaMnO_3 の X 線回折数値

$h\ k\ l$	本 実 験 ^{a)}		Hardy (1962)		Syono (1969)	
	$d\ (\text{\AA})$	I/I_1	$d\ (\text{\AA})$	I/I_1	$d\ (\text{\AA})$	I/I_1
1 0 1	4.31	10	4.31	10		
1 0 2	3.350	70	3.367	80	3.362	s
1 1 0	2.817	100	2.826	100	2.825	v s
1 0 3	2.600	40	2.621	50	2.610	m
2 0 1	2.358	20	2.367	20	2.364	v w
0 0 4	2.304	10	2.339	10	2.314	w
2 0 2	2.158	60	2.166	60	2.162	s
1 0 4	2.082	10	2.125	10		
2 0 3	1.909	40	1.927	30	1.9159	m
2 1 1	1.807	10	>1.814	20	1.7895	v w
1 1 4						
1 0 5	1.724	10	1.753	10	1.7317	v w
2 1 2	1.712	20	1.725	30	1.7163	w
2 0 4	1.675	10	1.696	10	1.6817	v w
3 0 0	1.626	30	1.635	20	1.6300	m
2 1 3	1.578	30	1.598	30	1.5850	w
2 0 5	1.471	10	>1.494	30	1.4737	v w
1 0 6						
2 1 4	1.440	10	1.455	10	1.4435	v w
2 2 0	1.408	20	1.418	30	1.4118	m
3 0 4	1.3294	10	1.3393	10		
2 0 6	1.3041	10	>1.3179	20		
2 1 5						
3 1 2	1.3004	10	1.3068	20		
3 1 3	1.2382	10	1.2478	20		
2 2 4	1.2019	10	1.2128	10		
2 1 6	—	—	1.1925	10		
4 0 2	1.1783	10	1.1872	10		
4 0 3	1.1341	10	1.1427	10		
3 1 5	1.0910	10	>1.0951	40		
3 2 2						
$a_0 = 5.633$ $c_0 = 5.669$ $a_0 = 5.645\text{\AA}$						
$a_0 = 9.219$ $c_0 = 9.375$ $c_0 = 9.264\text{\AA}$						

a) 量論組成の β 相 図 11 β^* - $\text{BaMnO}_{3-\delta}$ の酸素欠損量 (δ) と格子定数との関係□: Hardy の測定値, △: Syono の測定値
いづれも δ 値は不明である。

3.2.7 BaMnO_3 の相転移におよぼす酸素分圧の影響 図 5 および図 6 で認められたように BaMnO_3 の相転移の起こる温度は酸素分圧の影響を受ける。DTA 装置を使用して、反応開始温度の逆数 ($1/T^\circ\text{K}$) と分圧 ($\log P$) との Van't Hoff プロットから反応熱を算定する試みがマンガン酸化物の分解反応 ($\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$)²¹⁾ や粘土鉱物の脱水反応²²⁾ について行なわれている。 BaMnO_3 の場合、DTA 装置では転移熱と酸素放出の反応熱が重なるため転移開始温度を正確に測定することは困難であるが、DGA 装置によればこれをはっきりと測定できる。ヘリウムと酸素との混合比を変えて各相の転移開始温度を測定した結果を図 12 および図 13 に示す。転移開始温度(酸素の放出開始温度)の逆数 ($1/T$) と酸素分圧 ($\log P_{\text{O}_2}$) との間には直線関係が成り立ち、それぞれの直線部分の傾きから Clausius-Clapeyron の式 $\log P_2 - \log P_1 = \Delta H / 2.303 R (1/T_2 - 1/T_1)$

を用いて転移反応熱 (ΔH) を求めると、 $\gamma \rightarrow \delta$: -107 kcal/mol , $\delta \rightarrow \epsilon$: -120 kcal/mol , $\epsilon \rightarrow \beta$: -132 kcal/mol が得られる。

図 12 各転移反応に及ぼす酸素分圧の影響

□: $\gamma \rightarrow \delta$, △: $\delta \rightarrow \epsilon$, ○: $\epsilon \rightarrow \beta$
点線は空气中の酸素分圧を示す21) T. Matsushima, W. J. Thoburn, *Can. J. Chem.*, 43, 1723 (1965).

22) 加藤, 土井, 工化, 69, 1866 (1966).

図 13 Van't Hoff プロット
(符号、点線は図 12 と同じである)

4 実験結果の総括と考察

本実験の結果を整理し各複酸化物の相互関係を総括したものを図 14 および表 9 に示す。 α - BaMnO_3 は高温に加熱することによって酸素欠損をもつ δ^* 相, ϵ^* 相および β^* 相に転移し, これらの欠損は室温まで急冷した場合にはそのまま凍結される。これらの酸素欠損化合物を空气中で加熱すると 500°C 付近で酸素を吸収して量論組成の化合物となる。これらの化合物をさらに加熱すると 1000°C 付近で何れの場合にも α 相へ転移する。

したがってバリウム・マンガン複酸化物系においてはさきに報告したストロンチウム・マンガン系の場合よりもさらに複雑なつぎの 3 種類の転移サイクルが成立することが明らかになった。

BaMnO_3 の各変態はいずれもペロプスカイト類似の六方晶系に属する結晶構造をもち, SrMnO_3 の場合と同様に BaO_3 原子団の積み重ねのモードが異なっているものと考えられる。 α 相は六方最密充填の 2 枚周期の繰り返しによる (ab) 型, β 相は 4 枚周期の (abac) 型, そして δ 相は 6 枚周期の (abcacb) 型化合物で, Syono らが高压で合成した BaMnO_3 (II) (本実験では生成しなかった) は 9 枚周期 (ababcabcac) の化合物と考えられる。

BaMnO_3 の各変態のうち δ , ϵ および β 相は相当量の酸素欠損を含むものが生成する。これらの酸素欠損化合物の格子定数の値が量論組成のそれに比べて大きい理由は酸素欠損の増加とともに

図 14 バリウム・マンガン化合物の相互関係

ギリシヤ文字は図 4 と同じ。 B_3M_2 : $\text{Ba}_3(\text{MnO}_4)_2$, BM_4 : BaMn_4O_8 を示す。図中の数字の説明は表 10 を参照。

表 9 代表的反応条件

番号 ^{a)}	温度 (°C)	冷却法	備考
1	1000	放 冷	
2	900	放 冷	
3	1000	放 冷	
4	800	放 冷	炭酸ガス中, BaCO_3 副生
5	1150	放 冷	Mn_3O_4 が副生する
6	1250	放 冷	
7	1000	徐 冷	α と γ 相の混合物生成
8	1350	急 冷	
9	1250	急 冷	
10	1540	急 冷	
11	1350	急 冷	
12	1570	急 冷	
13	1540	急 冷	
14	800	徐 冷	
15	800	徐 冷	
16	800	徐 冷	
17	1000	徐 冷	
18	1000	徐 冷	
19	1000	徐 冷	

a) 番号は図 14 中と同じである。

表 10 BaMnO_3 および SrMnO_3 変態の表示法

晶系	周期	積み重ね モード	BaMnO ₃			SrMnO ₃		同型の 化合物
			著者	Hardy ⁸⁾	Syono ⁹⁾	著者 ^{1, 2)}	Syono ⁹⁾	
立方	3	abc				β		CaMnO ₃
六方	2	ab	α	L	I			BaNiO ₃
六方	4	abac	β	H	III	α	I	
六方	6	abcacb	δ			r	II	高温型 BaTiO ₃
六方	9	ababcbcac			II			BaRuO ₃
六方			γ					
			ϵ					

マンガンの原子価が一部 3 個にかわるためと考えられる。このことはこれら試料について現在研究を進めている X 線スペクトル $\text{MnK}_{\beta 1,2}$ 値の測定結果からも裏付けされているが, これについては別に報告する。

最後に BaMnO_3 各変態の結晶構造とその表示法を SrMnO_3 のそれと対比したものを表 10 に示す。

(1970 年 4 月, 日本化学会第 23 年会一部発表)