The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	ポリ陰イオン内の結晶水の状態及び異核縮合陰イオンの熱安定性
Author(s)	和田, 猛郎
Citation	大阪大学, 1964, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28568
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【20】

氏　名・(本籍)	和　田　猛　郎（わだ たけお）
学位の種類	理　学　博　士
学位記番号	第　489　号
学位授与の日付	昭和39年3月25日
学位授与の要件	理学研究科無機及び物理化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	**ポリ陰イオン内の結晶水の状態及び異核縮合陰イオンの熱安定性**
論文審査委員	(主　査) 教授 桐山　良一 (副　査) 教授 広田　鋼蔵　教授 関　集三 教授 佐多　直康

論　文　内　容　の　要　旨

種々の結晶水，特に，天然又は合成の数種の沸石，異核縮合酸及びその塩の水和物について，プロトン磁気共鳴吸収の研究を行なった。

アルミノケイ酸による異なったトンネルや空洞を持った沸石を用いた。方沸石，菱沸石，リンデ社のモレキュラーシーブA及び13X型及びその陽イオン交換体等である。

（低温液体窒素温度）での，方沸石のプロトン磁気共鳴吸収は，典形的な二プロトン系の吸収線を示し，それより求められる p−p 距離は 1.65Å で，他の沸石の場合に較べて少し長い。又そのブロードニング係数は $\beta^2=1.6\text{gauss}^2$ と他の沸石に較べて小さい。−176°C より +142°C までの温度上昇と共に，二次モーメント及び線巾は徐々に減少する。

これに対し，大きな空洞を持った沸石，即ち，菱沸石やリンデ社のシーブ等はいずれも，プロトン磁気共鳴吸収の線巾や，二次モーメントの急激な狭まりが観測される。この急激な巾の狭まりより，低い温度では，水分子は静止（rigid）で，いずれの沸石についても p−p=1.59Å $\beta^2=3\sim4\text{gauss}^2$ の値を示す。又この狭まりより高温側では線巾は非常に狭く，我々の広巾用 N. M. R 装置では測定できないで，Varian 社の高分解能 N. M. R 装置が役に立つ。室温では，菱沸石は細い二重線を示し，その線間間隔は 0.74 gauss である。分子ふるいについては，細い単一線を示し Li−A, Na−A, K−A, Ca−A 及び Na−X はそれぞれ，半値巾で，0.115, 0.035, 0.085, 0.19, 0.037 gauss の値を持つ。

リンモリブデン酸及びその塩は，大きな空洞を持った沸石と，N. M. R の吸収について，良く似た現象を示す。温度変化に伴なう，急激な線巾の狭まりより得られる活性化エネルギーは，13X型分子ふるいの場合と同じ，3〜4 kcal/mol を示す。この値は空洞内の水分子の拡散のエネルギーであろうと思われる。

リンモリブデン酸水和物内で $(H_3O)^+$ イオンが在存している事は，液体窒素温度での吸収線の形や，室温での吸収線のシフト，さらに 5μ 附近の赤外吸収より確められる。

単結晶の室温での N. M. R 吸収線は非対称形で，結晶の方向によって規則的な角度変化をする。

脱水の様子と単結晶の N. M. R の結果から水分子の site のモデルを推定する事ができる。

他の種類の異核縮合酸塩—$[A_2Mo_{12}O_{42}]^{6-}20H_2O$ のK又は (NH_4) 塩 (A=Al, Cr, Fe)—についても N. M. R. の実験を行なった。低温での吸収線の形やその巾—$\triangle Hm.sl=4.5$ 及び 12.5 gauss$\langle H_2^2\rangle=19.5$gauss^2 —の値から，この縮合体内には二種のプロトン即ち OH 及び H_2O が存在し，化学式としては $(NH_4)_6A_2Mo_{12}O_{36}(OH)_{12}\ 14H_2O$ が得られる。$K_6Al_2Mo_{12}O_{36}(OH)_{12}14H_2O$ は，巾及び二次モーメントの狭まりが観測され，その活性化エネルギーは 5.5±0.5 kcal/mol である。これら実験結果と今までの文献，特に Baker 等による構造化学的な研究を基にして，最も可能な縮合体の構造及び結晶構造を提案した。

異核縮合酸及び塩の熱安定性の結果は次の様に示される。

i) $[AM_{12}O_{40}]$ 様の縮合体の熱安定性は，陽イオンよりはむしろ中心元素によって定まる。

ii) 中心元素が四面体配位のもの程，安定で，従って，Pとか Si 縮合体の方が，同じ構造をしていても，中心元素が，八面体配位を取り得るものよりも，ずっと安定である。

iii) 八面体配位を取り得る中心元素を持った縮合体は，途中，無定形を経て酸化物になる。

iv) Si-異核縮合酸は加熱によって，特異な酸化物に変化する。即ち $H_4SiW_{12}O_{40}aq$ より正方晶系のWO_3ができ，$H_4SiMo_{12}O_{40}aq$ よりは黄色の Si−Mo−Oxide ができる。

v) これらの異核縮合体については次の順に安定である。

P>Si>Al, Co, Cr, Fe.

W-化合物>Mo-化合物

論文の審査結果の要旨

「ポリ陰イオン内の結晶水の状態及び異核縮合イオンの熱安定性」と題する和田猛郎君の論文は3部にわけられている。第1部の「プロトン磁気共鳴吸収による沸石水の研究」において，代表的な天然沸石および合成沸石ならびにイオン交換された合成沸石の磁気共鳴の温度変化を精しく調べて，水分子の沸石格子内における結合状態を明らかにするとともに，水和イオンの状態の推論をも行なっている。第2部の「二三の異核縮合酸及び塩の結晶水」においては，リンモリブデン酸，リンタングステン酸およびそれらの塩の結晶水構造を調べ，ある種の物質に対してはこれまでのX線構造解析の結果の推定の誤りを正した。また，構造，結晶水を分類して，室温において，液体の水に近い程度に動き易い結晶水のある新しい数例を見出すとともに，縮合酸水和物の結晶水にヒドロニウムイオンが含まれる事実をプロトン磁気共鳴の手段により明らかにした。さらに，第1部における合成沸石の1種にある29分子の水分子集団とリンタングステン酸29水和物の29個の水分子集団の構造の同形を核磁気共鳴の実験により確かめた。第3部の「異核縮合酸及びその塩の高温安定性とその加熱生成相について」においては3d遷移元素を含むモリブデン酸ならびにタングステン酸塩に対して，結晶相の同定，格子の安定性を高温X線回折装置と示差熱分析装置により分類整理して，これまで明らかでなかったいくつかの相関係をはっきりさせた。

以上の結果は，従来多くの研究が行なわれていても，組成ならびに構造が複雑なためX線構造解析の手

段のみでははっきりきめることができなかった，沸石あるいは異核タングステン酸および異核モリブデン酸水和物の水分子集団の構造をプロトン磁気共鳴の実験手段とそれによる構造解析によって少なくとも本質的な部分が解明されたものであるとともに，多くの異核縮合酸塩を合成して，これらの間の構造上の関係を整理して未確認の結晶相の存在，同定を行なうことに成功したものである。

以上の理由により，和田猛郎君の提出したこの論文は理学博士の学位論文として十分の価値あるものと認められる。