

合成 CaWO_4 — CaMoO_4 系鉱物について

北風 嵐 (理工学研究科物質工学系) 伊藤洋典 (理工学研究科物質工学系)

小松隆一 (理工学研究科物質工学系)

Study on the synthetic CaWO_4 — CaMoO_4 series minerals

Arashi KITAKAZE (Department of Materials Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University)

Yoshinori ITOH (Department of Materials Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University)

Ryuichi KOMATSU (Department of Material Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University)

CaWO_4 (scheelite) and CaMoO_4 (powellite) series minerals have a continuous solid solution. The solid solution were synthesized by dry method at 850°C . The synthetic minerals in this series are aggregate of polyhedral crystals.

X-ray powder diffraction data (Table 1) data for synthetic scheelite and powellite are examined by Guinier method and unit cell parameters (Table 2) obtained by a least squares calculation. These values (Figure 2) increased linearly with increasing Mo contents.

Key Words: scheelite, powellite, CaWO_4 - CaMoO_4 series, XRD, variation of cell parameters

1. はじめに

天然において灰重石 CaWO_4 が CaMoO_4 (パウエル石) 成分を含み、両者間に連続固溶体を形成していることは知られている。

また、両端成分鉱物の合成も行われて、既に報告されている。しかしながら、両端成分の中間の固溶体に対しての合成実験についての研究はほとんど行われていない。

今回、この系の鉱物の合成を行い、X線粉末回折もディフラクトメーターより分解能の高いギニエ・カメラを用いて測定し、最小二乗法により精密な格子定数を求めたので、その結果について報告する。

2. 灰重石—パウエル石系固溶体の合成

種々の W/Mo の組成を有するこの固溶体の合成には溶融法を用いた。合成実験に用いた出発物質は以下のような特級試薬である。

タングステン酸ナトリウム ($\text{NaWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

モリブデン酸ナトリウム ($\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

塩化カルシウム (CaCl_2)

合成はこれらの試薬を目的の組成 (W/Mo) になる

よう精確に秤量し、メノウ乳鉢で十分粉碎・混合した後、白金るつぼに入れ、窒素気流中 800°C で2時間加熱して反応させて行った。加熱後約一時間位かけて 800°C から室温まで徐冷した。

冷却後、試料を白金るつぼから取り出し、ビーカーに入れ、蒸留水で煮沸し、塩素(Cl)が検出されなくなるまで濾過・洗浄した。濾過後、試料は約 100°C で加熱して乾燥させた。

今回合成した灰重石固溶体は CaMoO_4 モル%が 0.0% から 10% 毎に 100% まで 11 種類であった。

合成した固溶体は 0.5~1mm 多面体の粒状結晶の集合であり、すべて無色透明であった (Figure 1)。

3. X線回折結果

合成した固溶体はギニエ・カメラを用いた X線粉末回折を行った。その方法は北風¹⁾ とほぼ同じで、内部標準に金属 Si を用いた。

X線粉末回折結果の一部、タングステン、モリブデン両端成分 (CaWO_4 および CaMoO_4) のデータを Table 1 に示している。

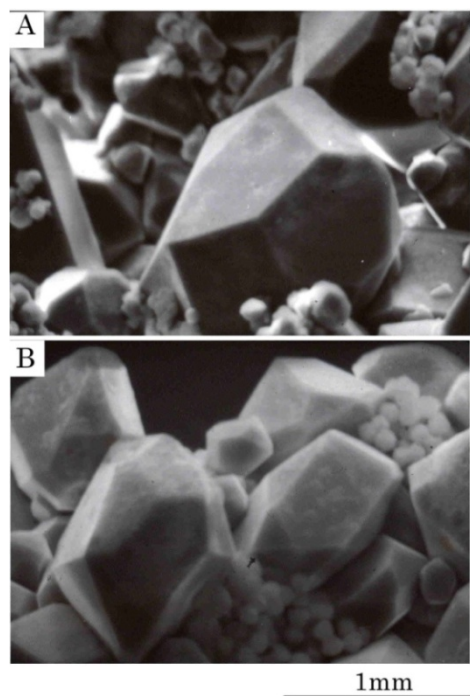


Figure 1 SEM images for synthetic scheelite and powellite.

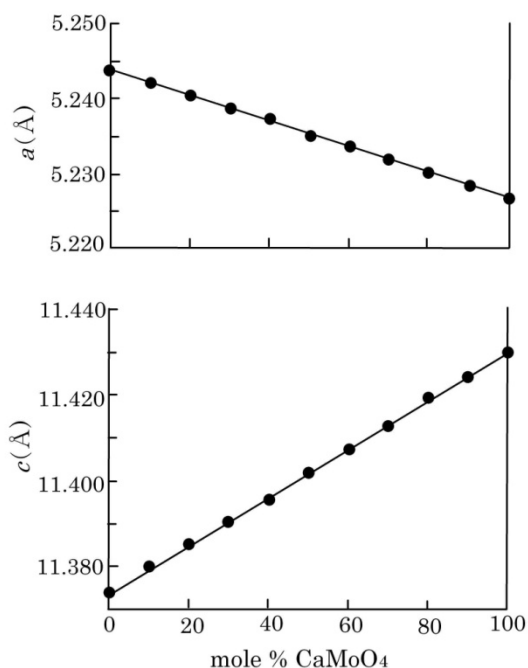


Figure 2 Variation of unit cell parameters of a and c for synthetic scheelite-powellite series minerals.

Table 1 X-ray powder data for synthetic wolframite series minerals

h	k	l	CaWO ₄			CaMoO ₄		
			I	d(calc)	d(obs)	I	d(calc)	d(obs)
1	0	1	69	4.762	4.762	45	4.754	4.753
1	1	2	100	3.1047	3.106	100	3.104	3.103
1	0	3	39	3.0715	3.0724	30	3.079	3.079
0	0	4	27	2.8427	2.8435	25	2.857	2.857
2	0	0	42	2.6214	2.6218	35	2.614	2.614
2	0	2	1.5	2.3811	2.3810	2	2.377	2.377
2	1	1	35	2.2963	2.2967	25	2.290	2.291
1	1	4	6	2.2561	2.2564	11	2.2605	2.2606
1	0	5	11	2.0872	2.0869	2	2.0943	2.0944
2	1	3	22	1.9941	1.9941	10	1.9924	1.9924
2	0	4	47	1.9272	1.9275	50	1.9285	1.9285
2	2	0	34	1.854	1.8539	35	1.8482	1.8479
2	2	2	1	1.7632	1.7626	2	1.7585	1.7583
3	0	1	10	1.7278	1.7262	2	1.7227	1.7225
1	1	6	35	1.6878	1.6879	35	1.6931	1.6933
2	1	5	20	1.6328	1.6328	12	1.6342	1.6343
3	1	2	51	1.5918	1.5919	50	1.5879	1.5878
3	0	3	7	1.5873	1.5873	3	1.5852	1.5844
2	2	4	9	1.5530	1.5530	30	1.5585	1.5585
1	0	7	24	1.5519	1.5520	9	1.5517	1.5517
3	2	1	14	1.4424	1.4426	9	1.4384	1.7381
0	0	8	6	1.4219	1.4218	4	1.4286	1.4287
3	0	5	9	1.3859	1.3860	6	1.3859	1.3857
3	2	3	7	1.3582	1.3579	10	1.3552	1.3549
2	1	7	11	1.3355	1.3356	7	1.3388	1.3386
1	1	8	1	1.3274	1.3275	1	1.3328	1.3326
4	0	0	13	1.3109	1.3109	13	1.3066	1.3068
4	1	1	9	1.2639	1.2639	7	1.2597	1.2599
2	0	8	15	1.2498	1.2498	20	1.2540	1.2836
3	1	6	26	1.2481	1.2481	30	1.2484	1.2484
1	0	9	5	1.2288	1.2286	2	1.2340	1.2341
3	2	5	6	1.2254	1.2253	1	1.2244	1.2242
3	3	2	17	1.2077	1.2078	20	1.2045	1.2043
4	1	3	9	1.2056	1.2058	7	1.2029	1.2028
4	0	4	10	1.1907	1.1905	15	1.1912	1.1914
3	0	7	13	1.1900	1.1901	7	1.1882	1.1188
4	2	0	18	1.1724	1.1725	20	1.1684	1.1687
2	2	8	14	1.1282	1.1282	13	1.1303	1.1303
2	1	9	6	1.1124	1.1125	2	1.1157	1.1159
4	1	5	5	1.1102	1.1101	1	1.1084	1.1086

Table 2 Unit cell parameters of synthetic scheelite-powellite series minerals

Composition		
Mole % CaMoO ₄	a (Å)	c (Å)
0	5.2437(3)	11.3740(4)
10	5.2422(3)	11.3797(4)
20	5.2405(3)	11.3850(4)
30	5.2386(2)	11.3905(5)
40	5.2372(2)	11.3956(5)
50	5.2351(2)	11.4020(4)
60	5.2337(3)	11.4072(5)
70	5.2320(3)	11.4129(5)
80	5.2301(4)	11.4190(6)
90	5.2286(4)	11.4239(7)
100	5.2267(4)	11.4297(7)

4. 固溶体の格子定数

X 線粉末回折線の全回折線に指数付けを行い、最小二乗法により格子定数を求めた。この結果は Table 2 のようである。

これらの格子定数と化学組成の関係は Figure2 に示すようで、 a および c の変化と化学組成とはほぼ直線関係であった。

5. 考察と結論

CaWO_4 端成分と CaMoO_4 端成分、および両者の中間組成の固溶体を合成した。合成物は多面体結晶の集合であった。

X 線粉末回折結果から求めた格子定数は CaWO_4 で $a=5.2437(3) \text{ \AA}$ 、 $c=11.3740(4) \text{ \AA}$ から CaMoO_4 の

$a=5.2267(4) \text{ \AA}$ 、 $c=11.4297(7) \text{ \AA}$ まで組成の変化に応じてほぼ直線的に増加することが分った。

謝辞

本研究で用いた最小二乗法による格子定数の計算は北海道大学三浦博之博士の公開した CELL 2.50 を用いた。記して謝意を表する。

参考文献

- 1) 北風 嵐“ギニエ・カメラを用いた格子定数の精密測定” 鉱物学雑誌, **25**, 69-76, 1996

(平成 26 年 2 月 14 日受理)