

【 38 】

|         |   |
|---------|---|
| 氏名      | 島 尾 永 康<br>しま お えい こう   |
| 学位の種類   | 理 学 博 士   |
| 学位記番号   | 論 理 博 第 152 号   |
| 学位授与の日付 | 昭 和 41 年 9 月 27 日   |
| 学位授与の要件 | 学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当   |
| 学位論文題目  | <b>The Structure of <math>\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}</math> Ion in the Crystal of Ammonium Heptamolybdate Tetrahydrate</b><br>(ヘプタ・モリブデン酸アンモニウム 4 水化物の結晶における $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ イオンの構造) |
| 論文調査委員  | (主 査)<br>教 授 可 知 祐 次 教 授 小 寺 熊 三 郎 教 授 水 渡 英 二  |

論 文 内 容 の 要 旨

$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  はイソポリ酸塩の代表的化合物で、多くのモリブデン酸化物の出発物資である。この物質を加熱すると脱水 1 段階脱アムモニア 2 段階を経て、 $400^\circ\text{C}$  近くで最終的に  $\text{MoO}_3$  に分解する。またこの途中で種々の組成の酸化物が現われる。

申請者はこの熱分解反応の特異性を結晶構造との関連において理解するため、結晶構造の完全解析を企図したのである。

この結晶構造については、Sturdivant, Lindquist 等による格子常数、空間群、Mo の骨格構造の研究のほか詳細は殆んど解っていないかった。

彼等によれば、 $a=8.382\text{\AA}$ ,  $b=36.125\text{\AA}$ ,  $c=10.464\text{\AA}$ ,  $\beta=116^\circ$ , 空間群;  $C_{2h}^5-P2_1/C$  に属し単位胞に 4 分子の  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  が存在する。申請者はこれらのデータを出発点として、まず  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  イオンの構造、特に O の位置の精密測定を行なった。

申請者は a 軸方向に長い結晶を合成し、ワイセンベルグカメラ ( $\text{CuK}\alpha$ ) によって、(okl) 面の反射強度を、またプリセッションカメラによって、(okl) 面の反射強度を測定した。これらの強度測定は (hko) (okl) 面を合せて 656 の面に涉っており、ローレンツ因子、偏光因子の補正も正確に行なっている。

つづいて Lindquist の Mo の骨格構造を基にして構造因子、フーリエ合成の計算を 1. B. M 計算機を用いて行ない、まず Mo の骨格構造の精密化を行なった。つづいて数回のフーリエ合成、 $|\text{F}_{\text{ob}}-\text{F}_{\text{cal}}(\text{Mo})|$  合成によって O の位置を決定している。これらの計算においては、最小自乗法を用いた逐次近似計算を数回行なって精密化に努力している。

解析の結果、 $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  イオンは、Mo を囲む O の 8 面体が規則的に稜を共有することによって形成されているが、8 面体は予想以上に歪んだものであることが指摘された。すなわち Mo を囲む 6 個の O との Mo-O 距離は互に等しくなく、またその間に必ずしも規則性が見出されない。また 8 面体に共有される O-O 距離は一般に短い。

またフーリエ合成図から  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  の位置が定性的に推測され、熱分解反応の特異性を充分説明することができる。しかし  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  の位置を精密化するには更に研究が必要であると述べている。

参考論文 3 編はいずれも  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  の熱分解に関する研究であって、熱天秤, D.T.A. X線, 質量分析等によって、熱分解が 3 段階に分れて起こることを確かめたもので、主論文の研究の先駆、動機となったものである。

### 論文審査の結果の要旨

申請者の研究は  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  なる結晶の構造解析である。この化合物は各種のモリブデン酸化物の合成の出発物質となるもので無機化合物の中で重要な位置をしめている。

申請者はこの化合物の熱分解反応の特異性に注目し、結晶構造と結びつけて理解するため、この結晶の完全構造解析を企図したのである。この結晶構造については空間群, Mo 原子の構成する骨格構造のほかは殆んど詳細は不明であった。そこで単結晶についてワイゼンベルグ法, プリセッションカメラによって (hko), (okl) なる指数をもつ面からの反射強度測定を丹念に行なった。つづいて、構造因子, フーリエ合成, 最小自乗法による逐次近似計算等の構造解析の正攻法的手続を丹念に行なって、Mo のみならず O の位置を精密に決定することに成功した。結晶の単位胞が大きく、かつ複雑な構造を有するため実験および事後の計算は可なり労力を要するものである。

またフーリエ合成図からは、 $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  の位置を推測することができ、当初の目的を充分達成することに成功している。

参考論文 3 編はいずれもおなじ化合物の熱分解の研究であって主論文の研究の動機となったもので重要な価値を有する。

これを要するに申請者島尾永康の論文は  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  なるきわめて複雑な構造を有する結晶の構造を決定し、この結晶の関与する化学反応を合理的に解釈する基礎を与えたものであって、無機構造化学の分野に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。