

氏名(本籍)	なか	い	いづみ	泉(神奈川県)
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	博	甲	第	69号
学位授与年月日	昭和	55年	3月	25日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当			
審査研究科	化学	研究	科	化学専攻
学位論文題目	Crystal Chemistry of Sulfosalts in Metal- (As, Sb) - (S, O) System (金属-(As, Sb) - (S, O)系硫塩化合物の結晶化学)			
主査	筑波大学教授	理学博士	長	島 弘 三
副査	筑波大学教授	理学博士	池	田 長 生
副査	筑波大学教授	理学博士	日	高 人 才
副査	筑波大学助教授	理学博士	末	野 重 穂

論 文 の 要 旨

ヒ素, アンチモン, ビスマスを含む硫化物には, それらをBとすると一般式 $A_m B_n S_p$ で表される硫塩と呼ばれる一群の化合物がある。但しAは種々の金属元素である。これらの化合物には, 重要な鉱物も多数含まれるが, 一般に構造が複雑で, 他の化合物群と比較し, 未知の点もかなり多い。本研究はこの硫塩について, ごく基本的な数種の物質の合成・構造解析を行うと共に, 硫塩全般について, 構成原子の化学的性質を考慮することによる硫塩の構造の新しい理解を提案したものである。

第1章の序論に続き第2章では, まず硫塩の母体となる $As_2S_3-Sb_2S_3$ 系の水熱法による合成的研究を行いその系の相関係を明らかにしている。また著者らの見出した世界の二番目の産出であるラフィットタイト $AgHgAsS_3$ の水熱合成, 及び著者らの発見した新鉱物サラバウ鉱 $CaSb_{10}O_{10}S_6$ 及びその関連化合物である $SrSb_{10}O_6S_{10}$, $Ba_2Sb_{14}O_{14}S_9$, $BaSb_{10}O_6S_{10}$, $Na_3Sb_7O_9Se_3$ の水熱合成について述べている。

第3章では, 主として上記の鉱物の構造解析の結果を述べている。ラフィットタイト $AgHgAsS_3$ は, PbS型構造の超構造でマーライト $AgPbAsS_3$ とかなり良く似た構造を有することが明らかにされた。サラバウ鉱 $CaSb_{10}O_{10}S_6$ の構造については, Sb, S, Oからなる二次元網目構造と, それをつなぐCaからなっていることを明らかにした。更に, SbS_3 , SbO_3 などを単位とする点から, 硫塩と基本的に同一の化合物群として理解しうることを示した。ゲルステレイアイト $Na_2(Sb,As)_8S_{13} \cdot 2H_2O$

は、長年不明確な鉱物種とされてきたものであるが、著者の構造解析により、化学式をも含めて明確な記載がなされたものである。構造は SbS_3 の8員環と3員環からなる鎖がa軸に平行に伸び、NaはS及び H_2O のOによって6配位され、その鎖を連結しスラブ構造を造っている。Na原子の役割は、サラバウ鉱におけるCaの役割に類似している。

第4章は硫塩 $AmBnSp$ の結晶化学である。硫塩においては BS_3 ピラミッド(硫塩基)が、単独に、或いは頂点を共有して鎖、環、網状の陰イオンを構成している。Nowacki (1969) は、この硫塩基の連続性に着目し、上式における $\phi = p/n$ というパラメーターをとり、硫塩基の連続性は、 ϕ に依存するということを提唱した。著者は前述の構造解析を進めるうちに、A原子の種類により、Nowackiの規則が乱されることに気づき、硫塩におけるA原子は、 BS_3 の重合抑制剤として働くものとして、硫塩の構造を理解しようとした。A原子はその化学的性質、即ちGoldschmidtの元素の地球化学的分類、硫化物の溶解度積、錯体の安定度に関する硬い酸・塩基、軟かい酸・塩基などの考え方を総合した、Sとの親和性の大小によりつぎのA、B、Cの3型に分類される。(アルカリ、アルカリ土類元素、酸素などは従来硫塩の構成元素とは考えられなかったが、著者により導入されたものである)

A型： Ag^+ 、 Cu^+ 、 Hg^{2+} 、B型： Pb^{2+} 、C型： Tl^+ 、 Fe^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、このうちA型はSとの親和性が最も大きく、硫塩基にとって強い重合抑制剤となるものである。またこれらの原子は、配位数が小さく、B原子と協同して鎖、リング等をつくる傾向が強い、B型の原子は、硫塩基の重合度を中程度まで低下させ、重合体の間に介在するような形で存在する。C型の原子は結晶内では硫塩基の重合を阻害しない位置、即ち鎖と鎖、層と層の間に存在する傾向を強くもつ。このようなことから結晶構造が未知のものでも、Nowackiの規則と、構成原子がどの型に属するかを考えれば、結晶構造の特徴を推定しうる。

審 査 の 要 旨

硫塩は、鉱物学上重要なものであるが、構造の複雑性等により、未知の点多かった。著者はこの分野について、まず天然物の記載、合成、構造解析を行い種々の興味ある結論をひき出した。即ち酸化硫化物の組成をもつサラバウ鉱や、含水硫化物であるゲルステレイアイトが硫塩と同様の基本的構造を有すること、前者のCa、後者のNaは硫塩中の重金属イオン等と対比することにより明確な理解が可能であること等であり、これらは著者の全く独創的な考え方である。更に著者は硫塩一般の構造中における硫塩基以外の元素の役割を、硫塩基の重合抑制剤としてとらえ、その抑制力の強さを、Sとの親和力を尺度として考えると言う新しい見方により、硫塩の構造及びその原理を説明した。これは、Nowackiの硫塩の構造に関する規則を補完し、硫塩に関する我々の理解を一段と深めたもので、この系の研究に対する大きな貢献といえることができよう。

またサラバウ鉱と関連のSr、Ba、Naを含む酸化カルコゲン化物の合成、構造解析の仕事は無機化学における新しい分野を開拓しつつあるものと云うことができよう。

よって、著者は理学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。