

Ba-Mn-O 系の研究 (I)

ホランド鉱の加熱相変化および空気雰囲気下における

BaO-酸化マンガン系の相平衡

谷田 勝俊* 北村 強*

Studies of the System Ba-Mn-O. (I) Preliminary Results of the Phase Equilibria in the System BaO-Manganese Oxide in Air, with the Thermal Transformation of Hollandite. By Katsutoshi TANIDA and Tsuyoshi KITAMURA.

The hollandites ($Ba_{1\pm x}Mn_8O_{16}\cdot nH_2O$) from Miyazaki mine, Miyagi Prefecture and Funakozawa mine, Iwate Prefecture were heat-treated at various temperatures for 24 hours in air and examined by X-ray powder method. After being heated to about $1,000^\circ C$, both specimens show an X-ray pattern arising mainly from the tetragonal Mn_3O_4 (hausmannite). Also, some extra lines are present and these most probably represent the unknown compound belong the system BaO-manganese oxide.

Subsolidus relation of the manganese rich region in the system BaO-manganese oxide were examined using air atmosphere and the quenching technique. The $BaMnO_3$, "X" phase (probably $BaO\cdot 2Mn_2O_3$) and tetragonal Mn_3O_4 were confirmed in the temperature range (from 900 to $1,100^\circ C$) presently investigated.

(Received November 12, 1981)

1. 緒 言

Ba を含む酸化マンガン鉱物であるホランド鉱 (hollandite) は, Fe_2O_3 に富み H_2O に乏しいホランド鉱 I ($BaFeMn_7O_{16}$) と, Fe_2O_3 に乏しく H_2O に富むホランド鉱 II ($Ba_{1\pm x}Mn_8O_{16}\cdot nH_2O$) とに区分される¹⁾. 本邦からは宮崎鉱山¹⁾, 舟子沢鉱山²⁾, 国興鉱山³⁾などから産出が報告されているが, いずれもホランド鉱 II に属する. ホランド鉱 I の加熱相変化の研究はまだ報告をみないが, ホランド鉱 II については宮崎鉱山産試料について行なわれ, $800^\circ C$ で一部がハウスマン鉱 (tetragonal Mn_3O_4) に移行し, $1000^\circ C$ で完全にハウスマン鉱になるとされている. しかし, 多量含まれている BaO の挙動については検討されていない. その後, 宮崎鉱山産の同一試料を使用して再検討が行なわれ, ホランド鉱の加熱相変化が従来考えられていたような単純なものではないことが指摘されたが⁴⁾, 十分な研究は行なわれないうちに現在に至っている.

ホランド鉱 II は Fe_2O_3 に乏しいことから, 加熱生成物は Ba-Mn-O 系として取扱うると考えられる. Ba-Fe-O 系がバリウムフェライト ($BaFe_{12}O_{19}$) の関係から, かなり詳しく研究^{5), 6)}されているのに対し, Ba-Mn-O 系は XYO_3 型**化合物の関連から $BaMnO_3$ 組成の化合物が

選鉱製錬研究所報告 第 862 号 昭和 56 年度三鉱学会連合学術講演会 (岡山大学, 10 月 9 日) で発表.

* 東北大学選鉱製錬研究所

1) 南部松夫, 岡田広吉, 谷田勝俊: 鉱物, **6** (1964), 313.

2) 南部松夫, 谷田勝俊: 地学研究, (1965), 桜井博士記念号, 78.

3) 南部松夫, 谷田勝俊: 日鉱, **80** (1964), 753.

4) 南部松夫, 谷田勝俊: 鉱物, **14** (1980), 特別号第 3 号, 62.

5) Goto, Y.; Takeda, T.: J. Am. Ceram. Soc., **43** (1960), 150.

6) Van Hook, H. J.: J. Am. Ceram. Soc., **47** (1964), 579.

** X=大型イオン, Ba, Sr, Ca; Y=遷移金属イオン.

研究^{7)~9)} されているにすぎず, 相平衡関係はほとんど不明の状態にある。

本文では Ba-Mn-O 系相平衡研究の一環として, 宮崎鉱山および舟子沢鉱山産ホランド鉱の加熱相変化を検討し, あわせて空気雰囲気下における BaO-酸化マンガン系の酸化マンガんに富む部分を対象にした 900°~1,100°C の温度範囲での実験結果の概要を述べる。

2. 宮崎および舟子沢鉱山産ホランド鉱の概要

研究に供した宮崎および舟子沢鉱山産試料の産状や鉱物学的性質の詳細は既に報告^{1),2)} したので, 要点のみを述べるに止める。

宮崎鉱山(宮城県加美郡宮崎町)のホランド鉱¹⁾ は第三紀中新世の宇津野層中に賦存する梵天マンガン鉱床の塊状鉱帯に, 水マンガン鉱およびリシオフォル鉱と伴なって塊状をなして産し, 帯褐黒色ないし鋼黒色を呈する。本鉱は浅熱水溶液から初生的に晶出生成したものと考えられる。

舟子沢鉱山(岩手県九戸郡大野村松木平)のホランド鉱²⁾ は二畳系のチャート中に賦存する層状マンガン鉱床の酸化帯に2次鉱物として形成したものであり, 1号鍾下2番坑の空隙部に, 鋼黒色の魚卵状ないし葡萄状をなして産する。

両試料のX線粉末回折線*を Table 1, 化学分析値を Table 2 に示した。Kajlidongri, India 産ホランド鉱¹⁰⁾ に代表されるホランド鉱Ⅰは高結晶度であって単斜晶系に属し, 回折線の数も多くシャープであるが(Table 1), Langenberg, Saxony産ホランド鉱¹¹⁾ に代表されるホランド鉱Ⅱは回折線の数が少なく, かつ, 拡散するものが多く低結晶度であり(Table 1), 擬正方晶系(単斜晶系?)とされている。宮崎および舟子沢鉱山産試料は共にホランド鉱Ⅱに属し, Langenberg 産ホランド鉱よりも回折線の数が少なく, より低結晶度であることを示している。とくに, 舟子沢鉱山の試料は各回折線が拡散し, 結晶度は著るしく低いと推定される。

Table 2 にみられるように, 研究試料は共に主成分である BaO, MnO, MnO₂ 以外の成分を種々の割合で含み, とくに宮崎鉱山産試料では K₂O と Al₂O₃, 舟子沢鉱山産試料では Na₂O と Fe₂O₃ がやや高い値をとっている。このような成分の存在は加熱に伴なう相変化に何らかの影響を及ぼす可能性があると考えられるが, 大局的にみて, 加熱生成物は BaO-酸化マンガン系として取扱い得るであろう。

3. 加熱相変化

(1) 従来の研究: 空気雰囲気下におけるホランド鉱の加熱相変化の研究は, 宮崎鉱山および Virgin Valley, U. S. A 産の試料について南部ら¹⁾ が実施している。実験は昇温率 10°C/min で所定の温度まで加熱後急冷し, X線粉末写真で相の同定を行なっている。その結果, 宮崎鉱山産試料にあっては, 800°C で一部がハウスマン鉱(tetragonal Mn₃O₄)に移行し, 1,000°C で完全にハウスマン鉱となること, 極端に低結晶度の Virgin Valley 産ホランド鉱(Table 1)は 800°C で一部がビクスビ鉱(α -Mn₂O₃)に移行, 900°C で完全にビクスビ鉱となり, 1,000°C で

7) Hardy, A. : Acta Cryst., **15** (1962), 179.

8) Syono, Y. ; Akimoto, S. ; Kato, K. : J. Phys. Soc. Japan, **26** (1969), 993.

9) Negas, T. ; Roth, R. S. : J. Solid State Chem., **3** (1971), 323.

* X線粉末回折は, 両試料ともデフラクトメーターを使用し, Fe/Mn, 25kVP, 10mA, 2°/min の条件で再実験した。

10) Mukherjee, B. : Acta Cryst., **13** (1960), 164.

11) Frondel, C. ; Marvin, U. B. ; Ito, J. : Am. Mineral., **45** (1960), 871.

Table 1 X-ray diffraction data of hollandites

Kajlidongri ¹⁰⁾ India		Langenberg ¹¹⁾ Germany		Miyazaki* Miyagi Pref.		Funakozawa* Iwate Pref.		VirginValley ¹⁾ U. S. A.	
<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>
6.96	5	6.98	5	7.00	10	7.04	7b		
4.94	20	4.93	3	4.95	6				
3.52	40								
3.50	40	3.47	8	3.48	3	3.46	7b		
3.145	100								
3.12	100	3.13	10	3.12	9	3.11	7b	3.09	m
3.00	5								
2.88	15								
2.765	20								
		2.68	1						
2.50	10								
2.465	20								
2.415	60	2.40	9	2.400	10	2.39	9b	2.39	s
2.36	5								
2.33	5								
2.295	5								
2.225	40	2.24	0.5						
2.21	55			2.206	2	2.20	10b		
2.18	70							2.18	wd
2.165	60	2.15	8	2.161	5				
2.115	5								
2.00	15								
1.99	20	1.98	0.5						
1.96	15								
1.935	10								
1.89	5								
1.855	40								
1.84	40	1.83	6	1.834	4				
1.815	15								
1.76	10								
1.75	10	1.74	0.25						
1.72	5								
1.705	5								
1.695	10								
1.67	25								
1.65	20	1.65	2						
1.63	25								
1.607	5								
1.563	15								
1.555	60								
1.547	60	1.55	7	1.541	4	1.53	6b	1.55	m

* Fe radiation with Mn filter. Diffractometer.

Table 2 Chemical analyses of hollandite from Miyazaki mine, Miyagi Prefecture and Funakozawa mine, Iwate Prefecture

Comp.	Miyazaki	Funakozawa
MnO ₂	70.63	73.66
MnO	8.04	4.91
CoO	0.16	n. d.
NiO	tr.	n. d.
BaO	9.95	11.30
CaO	0.26	0.25
MgO	0.32	0.42
Na ₂ O	0.43	1.22
K ₂ O	2.11	0.30
Al ₂ O ₃	2.13	0.02
Fe ₂ O ₃	0.47	1.04
TiO ₂	n. d.	0.00
SiO ₂	0.74	1.38
H ₂ O+	4.11	2.04
H ₂ O-	0.62	3.07
Total	99.97	99.61
Numbers of ions on the basis of 16 (O)		
Mn ⁴⁺	6.78	7.15
Mn ²⁺	0.95	0.58
Others	0.49	0.20
Σ	8.22	7.93
Ba	0.54	0.62
K	0.37	0.05
Na+Ca	0.16	0.37
Σ	1.07	1.04
H ₂ O	1.90	0.96

ビクスビ鉱とハウスマン鉱の混合物になることが明らかにされている。このような2つの移行過程について、加熱条件のほかに試料の物理化学的性質の偏倚に原因があろうと考察されている。

その後、宮崎鉱山産ホランド鉱について、空気雰囲気下、1,000°C、3時間加熱した試料のX線粉末回折から、ハウスマン鉱のほかに、同定不能な回折線が混在することが明らかにされ、BaO-酸化マンガン系の化合物の生成が指摘され、ホランド鉱の加熱相変化の再検討の必要性が強調されている⁴⁾。

(2) 実験結果：実験試料は上述の宮崎および舟子沢鉱山産ホランド鉱であり、実験条件は空気雰囲気下で所定の温度に24時間保持した。加熱試料は水中で急冷し、X線粉末回折を実施した。試料は白金箔で作った封筒に封入し、カンタル線を発熱体とする急冷炉で加熱した。

900°, 1,000° および 1,100°C で加熱した試料のX線粉末回折線を Table 3 に示す。Table 3 にみられるように、両試料ともホランド鉱の回折線は 1,000°C 加熱試料では消失し、また、Mn₃O₄ の回折線は 900°C 加熱試料で出現する。しかし、α-Mn₂O₃ の回折線は認められない。

さらに、 Mn_3O_4 に相当する回折線のほかに、同定不能の数多くの回折線が認められ、加熱相変化は従来考えられていた程単純でないことを示している。

Mn_3O_4 に同定し得ない回折線は、大部分がBa-Mn-O系の化合物である可能性がある。宮崎鉱山のホランド鉱の組成はほぼ $12 BaO \cdot 88 Mn_2O_3^*$ 、舟子沢鉱山の試料はほぼ $13.9 BaO \cdot 86.1 Mn_2O_3$ である。また、空気雰囲気下でのBaO-酸化鉄系ではバリウムフェライト($BaO \cdot 6Fe_2O_3$)が安定化合物として存在^{5),6)}することから、 $28 BaO \cdot 72 Mn_2O_3$ および $13.9 BaO \cdot 86.1 Mn_2O_3$ ($BaO \cdot 6 Mn_2O_3$)の組成に相当する混合物を作り、合成実験を行なった。Table 3にみられるように、 Mn_3O_4 に同定し得ない回折線は、2, 3を除くと合成生成物の回折線にほぼ一致し、Ba-Mn-O系化合物の形成が明らかになった。しかし、後述の相平衡実験からも指摘されるように、 Mn_3O_4 を除く他の結晶相は不平衡相である。宮崎および舟子沢鉱山産ホランド鉱は組成が類似しているにもかかわらず、同一温度、同一時間の加熱で出現する相は Mn_3O_4 を除くと必ずしも同じでないことから、一般に実施されている短時間の加熱で、産地およびBaO:Mn₂O₃比の異なるホランド鉱を処理し、加熱生成物を同定することはBaおよびMn以外の成分が様々な量含まれている影響もあり、かなり困難であろう。

4. 空気雰囲気下におけるBaO-酸化マンガン系の900°~1,100°Cにおける相平衡

上述のように、ホランド鉱の加熱処理でBaO-酸化マンガン系に属すると考えられる化合物が形成することが明らかとなったが、空気雰囲気下におけるBaO-酸化マンガン系の相平衡状態図はまだ未完成であるため、その実態は不明である。Ba-Mn-O系の化合物としては $BaMnO_4$ 、 $BaMn_2O_8$ 、 $Ba_3Mn_2O_8$ 、 $BaMnO_3$ などが知られているが、空気雰囲気下の実験で容易に合成されるのは $BaMnO_3$ である⁹⁾。

$BaMnO_3$ は空気雰囲気下では高温において酸素の欠損を示し、一種の欠損型固溶体を形成するが^{**}、この化合物を詳細に研究したNegas・Roth⁹⁾は、よりMnに富む2, 3の組成についても検討し、 Mn_3O_4 のほかにunidentified phaseが出現することを報告しているが、この相の実態は明らかにされていない。したがって、 $BaMnO_3$ - Mn_3O_4 ($66 BaO \cdot 34 Mn_2O_3 \sim 100 Mn_2O_3$)間の組成領域について、空気雰囲気下での相平衡実験を行なった。

(1) 実験方法：実験は急冷法によった。900°および1,000°Cでの実験はカンタル線を1,100°Cの実験は炭化珪素を発熱体とする急冷炉を使用し、空気雰囲気下で実施した。炉内温度は±10°Cに制御してある。

出発物質は関東化学製の特級 $BaCO_3$ と、同じく特級 $MnCO_3$ を1,000°Cで24時間加熱して作製した Mn_3O_4 である。両者を計算量混合した混合物は1,000°Cで24時間白金ルツボ中で加熱し、冷却後、メノウ乳鉢中でアセトン存在下で充分混合した。

混合物は白金箔で作った小型封筒に封入し、所定の温度で加熱後急冷し、主としてX線粉末回折法で相の決定を行なった。

(2) 実験結果：実験は $49.3 BaO \cdot 50.7 Mn_2O_3$ ($BaO \cdot Mn_2O_3$)、 $40 BaO \cdot 60 Mn_2O_3$ 、 $32.7 BaO \cdot 67.3 Mn_2O_3$ ($BaO \cdot 2 Mn_2O_3$)、 $28 BaO \cdot 72 Mn_2O_3$ および $13.9 BaO \cdot 86.1 Mn_2O_3$ ($BaO \cdot 6 Mn_2O_3$)の5種の混合物について実施した。

* BaO と Mn_2O_3 の比は重量%で表わしてある。

** $BaMnO_3$ はrhombohedral格子の積層の状態により、多くの高温多型を有する。この化合物は高温で酸素の欠損を示すことから、 $BaMnO_{3-x}$ ($x=0.0 \sim 0.25$)と書かれ、多形として2L(2 layer), 15L, 8L, 6L, 10Lおよび4Lが知られている⁹⁾。

Table 3 X-ray diffraction patterns of heated specimens of hollandite from Miyazaki and Funakozawa

Hollandite**															
Room Temp.				900°C				1,000°C				1,100°C			
M		F		M		F		M		F		M		F	
<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>
7.00	22	7.04	5b	7.00	6			7.00	12			7.03	9		
								6.39	10			6.42	18		
4.95	12			4.91	15	4.93	12	4.92	27	4.93	20	4.93	25	4.93	21
				4.84	11										
						4.32	5								
				3.69	4	3.67	8			4.14	10			4.13	9
				3.53	6										
						3.50	5	3.50	7						
3.48	6	3.46	5b	3.45	6									3.45	12
				3.18	10	3.21	5	3.19	6			3.20	7		
						3.15	13								
3.12	19	3.11	5b	3.12	24	3.13	12			3.12	8				
				3.09	23	3.09	16	3.09	38	3.09	25	3.09	30	3.09	18
								3.01	27	3.02	16	3.02	18		
										2.961	12			2.961	16
										2.914	7	2.923	8		
				2.877	6	2.881	8	2.881	12	2.879	14	2.886	8	2.881	22
								2.852	8					2.852	15
				2.758	20	2.765	18	2.760	45	2.767	37	2.763	30	2.769	26
				2.615	11	2.615	7								
				2.600	10	2.600	7								
				2.483	23	2.484	17	2.486	58	2.486	48	2.488	45	2.488	40
										2.459	6				
2.400	22	2.39	6b	2.404	19	2.409	11								
				2.355	6	2.363	6	2.359	15	2.364	16	2.359	9	2.368	10
										2.244	5	2.251	6		
2.206	5	2.20	7b	2.196	7	2.19	6b								
2.161	10			2.171	9										
				2.143	7	2.15	6b								
								2.126	6						
										2.062	6			2.065	6
				2.033	8	2.036	5	2.037	16	2.036	12	2.041	12	2.037	10
1.834	8			1.844	7										
								1.825	5					1.830	6
				1.789	5	1.796	5	1.794	12	1.797	7	1.791	9	1.799	8
								1.758	6						
								1.698	6					1.701	5
								1.636	5	1.639	5	1.639	5	1.642	5
				1.574	5	1.574	6	1.575	12	1.575	11	1.577	11	1.576	8
1.541	8	1.53	4b	1.541	14	1.543	9	1.541	24	1.543	21	1.541	17	1.545	14

* Fe radiation with Mn filter. Diffractometer.

** M: Miyazaki mine, Miyagi Prefecture, F: Funakozawa mine, Iwate Prefecture.

mines with some experimental runs of the system BaO-manganese oxide at 900°~1,100°C in air.*

28BaO·72Mn ₂ O ₃						13.9BaO·86.1Mn ₂ O ₃						Mn ₃ O ₄	
900°C		1,000°C		1,100°C		900°C		1,000°C		1,100°C			
64hrs.		48hrs.		48hrs.		64hrs.		44hrs.		24hrs.			
<i>d</i> (A)	<i>I</i>	<i>d</i> (A)	<i>I</i>	<i>d</i> (A)	<i>I</i>	<i>d</i> (A)	<i>I</i>	<i>d</i> (A)	<i>I</i>	<i>d</i> (A)	<i>I</i>	<i>d</i> (A)	<i>I</i>
						7.02	4						
		6.49	6			6.47	4	6.48	5				
4.92	6	4.94	6	4.92	15	4.93	19	4.93	21	4.93	25	4.93	56
4.82	4												
4.30	8					4.30	5						
		4.08	5					4.08	5				
3.67	8					3.67	7						
3.54	6					3.54	6						
3.50	5			3.51	7	3.50	5						
3.45	12	3.46	5	3.44	14	3.45	7						
3.22	9	3.23	4			3.22	7						
3.16	14					3.17	13						
3.12	7	3.13	34			3.12	7	3.13	34	3.13	30		
3.09	17	3.09	9	3.09	14	3.09	31	3.09	27	3.09	26	3.09	73
3.03	8	3.04	22			3.03	7	3.04	24	3.04	23		
		2.958	4										
		2.886	12	2.877	7	2.880	8	2.881	16	2.880	17	2.881	33
2.848	9	2.855	4			2.849	6						
2.769	8	2.769	11	2.764	28	2.768	38	2.771	50	2.768	51	2.768	92
2.488	9	2.490	26	2.484	34	2.486	41	2.487	63	2.486	59	2.486	100
								2.460	5	2.461	5	2.459	14
		2.369	6	2.363	10	2.367	12	2.368	17	2.367	15	2.366	41
		2.240	5					2.240	7	2.239	6		
2.142	5	2.149	6			2.140	6	2.146	8	2.147	5		
		2.116	4										
		2.062	4										
		2.039	6	2.035	10	2.037	10	2.037	18	2.037	11	2.037	36
						1.830	5	1.824	5			1.829	10
		1.800	4	1.797	10	1.799	10	1.800	15	1.799	14	1.799	32
		1.768	9					1.767	9	1.768	8		
1.691	5	1.702	4	1.700	4	1.701	5	1.700	6	1.701	6	1.700	13
				1.640	9			1.641	6	1.641	11	1.641	11
1.574	5	1.575	5	1.574	9	1.575	10	1.576	14	1.576	17	1.576	40
		1.545	8	1.543	14	1.544	15	1.545	29	1.544	26	1.544	67

900°C, 215時間加熱試料のX線粉末回折線を Table 4 に示した. 表にみられるように, 出現する回折線の数は著るしく多く, BaMnO_3 (2L)⁹⁾ と Mn_3O_4 に相当する回折線以外は, 未知のBaO-酸化マンガン系化合物に由来すると考えられる. しかし, 化合物の数は1種のみではない可能性がある. Table 4 にみられるように, 焼成物は3相あるいはそれ以上の相が出現し, 215時間の加熱でもまだ平衡に達していない.

1,000°C の加熱実験では Table 5 に示したような興味ある結果が得られた. すなわち, $49.3 \text{ BaO} \cdot 50.7 \text{ Mn}_2\text{O}_3$ および $60 \text{ BaO} \cdot 40 \text{ Mn}_2\text{O}_3$ の組成の混合物からはX相と BaMnO_3 (2L), $28 \text{ BaO} \cdot 72 \text{ Mn}_2\text{O}_3$ および $13.9 \text{ BaO} \cdot 86.1 \text{ Mn}_2\text{O}_3$ の組成の混合物からはX相と Mn_3O_4 が形成した. 一方, $32.7 \text{ BaO} \cdot 67.3 \text{ Mn}_2\text{O}_3$ の組成の混合物はX相のみであった.

1,100°C ではX相が完全に消失し, BaMnO_3 と Mn_3O_4 の2相のみから成る (Table 6). BaMnO_3 は Negas・Roth⁹⁾ によると, 1,150°C 以下で 2L が, 1,150~1,130°C で 15L が安定相であるとされているが, 今回の実験では 1,100°C で 15L に相当する回折線の出現をみた.

(3) 考察: 5種の混合物について実施した実験結果で最も注目になるのはX相の出現である. Table 5 にみられるように, X相は 1,000°C で $32.7 \text{ BaO} \cdot 67.3 \text{ Mn}_2\text{O}_3$ の組成の混合物から単相として得られる. この混合物は $\text{BaO} \cdot 2 \text{ Mn}_2\text{O}_3$ (BaMn_4O_7) に相当し, 空気雰囲気下でのBaO-酸化マンガン系の独立化合物とみなして差つかえないと思われる. この相は 1,100°C で消失し, BaMnO_3 と Mn_3O_4 の2相が安定相として出現する. したがってX相 ($\text{BaO} \cdot 2 \text{ Mn}_2\text{O}_3$) は 1,100°C 以下で安定な化合物と考えられ, この化合物の安定に存在する温度域を決定し, 物理的諸性質を明らかにするのが今後に残された問題である.

空気雰囲気下におけるBaO-酸化鉄系では, 独立相としてバリウムフェライトとして知られている $\text{BaO} \cdot 6 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) 相が存在するが, BaO-酸化マンガン系では $\text{BaO} \cdot 6 \text{ Mn}_2\text{O}_3$ 相は出現せず, この組成に相当する混合物 ($13.9 \text{ BaO} \cdot 86.1 \text{ Mn}_2\text{O}_3$) からは 1,000°C で $\text{BaO} \cdot 2 \text{ Mn}_2\text{O}_3$ と Mn_3O_4 (Table 5), 1,100°C で BaMnO_3 と Mn_3O_4 が形成する (Table 6). また, CaO-酸化マンガン系の安定化合物に $\text{CaO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$ (CaMn_2O_4) があるが^{12),13)}, BaO-酸化マンガン系では $\text{BaO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$ に相当する混合物 ($49.3 \text{ BaO} \cdot 50.7 \text{ Mn}_2\text{O}_3$) から, 1,000°C で BaMnO_3 と $\text{BaO} \cdot 2 \text{ Mn}_2\text{O}_3$, 1,100°C で BaMnO_3 と Mn_3O_4 が形成し, $\text{BaO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$ は出現しない. このことは, 空気雰囲気下ではBaO-酸化マンガン系は, 前記2系とはかなり異なった平衡関係を有することを示唆するものであろう.

Table 4 に示した $28 \text{ BaO} \cdot 72 \text{ Mn}_2\text{O}_3$ と $13.9 \text{ BaO} \cdot 86.1 \text{ Mn}_2\text{O}_3$ の2種の混合物の短時間加熱生成物のX線粉末回折線と, Tables 5~7 に示したX線粉末回折線を比較すると, 短時間の加熱で出現する相の多くは不平衡相であることが明瞭であろう. 酸化マンガン鉱物には, Ba, Ca, Na, K などの大型陽イオンをかなりの量含むものが多いが, このような鉱物の加熱変化を検討するに当たって, 1,000°C 程度の比較的低温で短時間の加熱条件では, ほぼ確実に不平衡相が出現すると考えられることから, 十分な注意が必要である.

なお, ホランド鉱に近い組成の混合物 ($13.9 \text{ BaO} \cdot 86.1 \text{ Mn}_2\text{O}_3$)* の 900°C 加熱物にみられる 7.04, 3.50, 3.12, 2.40, 2.18, 1.83, 1.69 Å 等の回折線 (Table 4) は, その多くが Mn_3O_4 あるいはX相の回折線と重なるが, また天然産ホランド鉱の回折線 (Table 1) とも重なり, ホランド鉱の生成の可能性をうかがわせる. まだ合成されていないホランド鉱を合成し, くわしい検討を行なう必要がある.

12) Riboud, P. V.; Muan, A.: J. Am. Ceram. Soc., **46** (1963), 33.

13) 谷田勝俊, 北村 強: 選研彙, **37** (1981), 33.

* ホランド鉱の理想式を $\text{BaMn}_8\text{O}_{16}$ とすれば $20 \text{ BaO} \cdot 80 \text{ Mn}_2\text{O}_3$ となる.

Table 4 X-ray diffraction patterns of experimental runs of the system BaO-manganese oxide at 900°C in air.*

BaMnO ₃ **		60Mn ₂ O ₃		67.3Mn ₂ O ₃		72Mn ₂ O ₃		86.1Mn ₂ O ₃		Mn ₃ O ₄	
2L		215hrs.		215hrs.		215hrs.		215hrs.			
<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>
		6.46	4	6.46	5	6.44	7	7.04	4		
				5.79	5	5.76	4				
				4.30	6	4.92	4	4.93	13	4.93	56
						4.30	4	4.30	6		
		4.23	4								
		4.08	4	4.08	5	4.07	4				
		3.84	4	3.87	6						
				3.68	6	3.67	5	3.68	7		
				3.65	6						
		3.57	5	3.57	6	3.57	4				
		3.54	7	3.55	9			3.54	6		
3.45	80	3.45	20	3.45	11	3.44	4	3.50	5		
		3.31	4	3.31	4			3.44	5		
				3.28	4			3.28	4		
		3.22	4	3.22	7	3.22	7	3.21	7		
				3.16	10	3.16	7	3.16	14		
		3.13	35	3.13	33	3.12	29				
				3.09	9	3.09	9	3.09	28	3.09	73
		3.04	28	3.04	24	3.03	22	3.04	7		
2.849	100	2.883	10	2.883	7	2.877	9	2.881	9		
		2.851	21	2.852	11						
		2.795	4	2.802	4						
						2.767	8	2.769	32	2.768	92
				2.733	4						
		2.678	3	2.679	4			2.680	4		
		2.575	5					2.576	3		
						2.486	8	2.487	35	2.486	100
2.407	9	2.474	7	2.474	8	2.400	6				
				2.405	9	2.409	5	2.404	10		
		2.391	8	2.390	8	2.386	7				
								2.367	9	2.366	41
		2.307	4								
		2.239	6	2.240	4	2.237	4	2.234	3		
		2.208	5	2.210	6						
2.196	60	2.196	11	2.199	7	2.201	5				
		2.176	7	2.176	7	2.172	8	2.183	9		
2.164	30	2.166	6								
		2.146	6	2.148	6	2.142	9	2.146	6		
		2.059	4								
						2.029	5	2.037	9	2.037	36
		2.009	5	2.010	6	2.008	5				
		1.963	3								
		1.919	3			1.914	4				
								1.853	4		
		1.837	4					1.832	3		
		1.822	4					1.824	3		
						1.799	8	1.799	8	1.799	32
1.739	25	1.769	8	1.769	8	1.765	8	1.770	4		
1.724	18	1.739	5								
		1.724	4								
								1.700	4	1.700	13
				1.692	5			1.692	5		
				1.688	4						
		1.597	4	1.597	5						
								1.575	7	1.576	40
		1.550	4	1.552	4			1.553	5		
1.527	6	1.526	4			1.545	4	1.544	14	1.544	67

* Fe radiation with Mn filter. Diffractometer.

** After Negas and Roth.⁹⁾ (2L=hexagonal, two layer)

Table 5 X-ray diffraction patterns of experimental runs of the system
BaO-manganese oxide at 1,000°C in air.*

BaMnO ₃ **		50.7Mn ₂ O ₃		60Mn ₂ O ₃		67.3Mn ₂ O ₃		72Mn ₂ O ₃		86.1Mn ₂ O ₃		Mn ₃ O ₄	
2L		141hrs.		191hrs.		191hrs.		165hrs.		164hrs.			
d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I
				6.46	5	9.17	3	9.12	3				
				5.79	4	6.46	4	6.44	4	6.46	5		
						5.79	5	5.76	4			4.93	56
								4.93	4	4.93	19		
						4.30	4						
						4.15	5						
				4.09	4	4.08	5	4.07	4				
								3.99	5				
				3.57	3	3.58	3						
						3.49	7						
3.45	80	3.45	41	3.45	17								
						3.26	6						
				3.22	4	3.22	4	3.22	3				
		3.12	20	3.13	41	3.13	50	3.12	30	3.12	24		
								3.09	3	3.09	24	3.09	73
		3.04	14	3.04	24	3.04	37	3.04	22	3.03	18		
		2.877	6	2.884	9	2.880	6	2.879	8	2.881	16	2.881	33
2.849	100	2.851	36	2.852	16								
						2.768	6	2.765	8	2.771	41	2.768	92
						2.577	5	2.570	4				
				2.531	3	2.528	5						
								2.492	10	2.487	56	2.486	100
		2.471	5	2.475	7	2.476	8	2.473	7				
										2.464	5		
2.406	9			2.406	4							2.459	14
				2.393	7	2.392	10	2.387	8	2.387	8		
								2.366	4	2.368	13		
		2.241	3	2.242	7	2.240	7	2.238	6	2.238	5	2.366	41
				2.210	4	2.211	7	2.208	5	2.208	7		
2.196	60	2.196	22	2.198	9								
		2.172	4	2.176	6	2.176	12	2.173	7	2.174	8		
2.164	30	2.165	8	2.164	4								
		2.145	3	2.148	6	2.148	6	2.145	6	2.146	6		
		2.118	3	2.121	3	2.117	4						
						2.049	4						
						2.036	4	2.037	3	2.036	12		
				2.013	4	2.011	5	2.010	5	2.010	4	2.036	36
				1.964	3	1.963	4	1.963	3	1.962	4		
				1.920	4	1.917	4	1.917	5	1.917	4		
						1.907	3						
1.840	6	1.839	4										
						1.827	3			1.829	5		
				1.825	3	1.821	4					1.829	10
								1.798	5	1.798	11		
		1.766	5	1.770	8	1.770	10	1.767	9	1.766	7	1.799	32
1.739	25	1.740	8	1.740	4								
1.724	18	1.723	8	1.724	3								
								1.703	4	1.700	5		
1.645	17	1.645	7	1.646	4							1.700	13
										1.642	4		
				1.623	4	1.624	3					1.641	11
				1.611	3	1.610	3						
		1.596	3	1.599	5	1.599	6	1.597	4	1.598	4		
								1.575	4	1.576	14		
								1.544	6	1.544	23	1.576	40
1.527	6			1.529	4							1.544	67

* Fe radiation with Mn filter. Diffractometer.

** After Negas and Roth⁹⁾. (2L=hexagonal, two layer)

Table 6 X-ray diffraction patterns of experimental runs of the system BaO-manganese oxide at 1,100°C in air.*

BaMnO ₃ **		50.7Mn ₂ O ₃		60Mn ₂ O ₃		67.3Mn ₂ O ₃		72Mn ₂ O ₃		86.1Mn ₂ O ₃		Mn ₃ O ₄					
2L		15L		187hrs.		68hrs.		68hrs.		187hrs.		115hrs.					
d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I		
3.45	80	3.53	35	4.94	6	4.93	9	4.92	12	4.92	16	4.93	30	4.93	56		
				3.52	8					3.51	7						
				3.45	17	3.45	34	3.45	37	3.44	11	3.45	35				
				3.29	50	3.29	7			3.29	7						
2.849	100	2.840	100	3.09	5	3.09	8	3.09	12	3.09	14	3.09	37	3.09	73		
						2.879	5	2.880	6	2.879	10	2.880	15	2.881	33		
				2.844	52	2.847	46	2.847	46	2.840	44	2.849	36				
				2.764	14	2.767	14	2.764	21	2.764	31	2.768	68	2.768	92		
2.407	9	2.212	30	2.487	8	2.487	16	2.484	23	2.484	36	2.485	77	2.486	100		
						2.407	4	2.406	6			2.463	6	2.459	14		
						2.366	6	2.366	6	2.366	9	2.363	13	2.366	21	2.366	41
										2.204	9						
2.196	60			2.197	11	2.196	20	2.193	21	2.196	11	2.196	20				
2.164	30			2.164	7	2.163	8	2.163	9	2.163	7	2.165	7				
1.739	25	1.745	11			2.037	4	2.036	4	2.035	7	2.036	9	2.036	20	2.037	36
										1.828	5			1.829	5	1.829	10
						1.815	9	1.819	3								
								1.800	4	1.797	6	1.797	8	1.797	18	1.799	32
1.724	18			1.740	5	1.738	7	1.737	9	1.741	4	1.738	7				
1.527	6	1.641	25	1.723	4	1.724	6	1.723	7			1.722	7				
								1.700	3			1.700	9	1.700	13		
						1.640	8	1.642	6	1.643	6	1.639	8	1.641	10	1.641	11
										1.574	6	1.574	9	1.575	18	1.576	40
				1.542	6	1.544	7	1.543	10	1.543	15	1.544	34	1.544	67		
1.527	6	1.528	4	1.528	4	1.527	3	1.526	6								

* Fe radiation with Mn filter. Diffractometer.

** After Negas and Roth.⁹⁾ (2L=hexagonal, two layer; 15L=rhombohedral, 15 layer).

5. 結 言

Ba を含む二酸化マンガン鉱物のホランド鉱は、1,000°C に加熱するとハウスマン鉱 (Mn₃O₄) に移行するとされていたが、宮崎および舟子沢両鉱山産試料の再検討から、空気雰囲気下で900°C 以上に加熱することにより生成する相は Mn₃O₄ と BaO-酸化マンガン系の化合物であることが判明した。

空気雰囲気下における BaO-酸化マンガン系相平衡状態図は未完成であり、化合物として BaMnO₃ が知られているにすぎない。BaMnO₃~Mn₃O₄ の組成域の 900°~1,100°C における実験から、BaO-酸化鉄系で出現するバリウムフェライト (BaO•6Fe₂O₃) に相当する BaO•6Mn₂O₃、また CaO-酸化マンガン系で出現する CaO•Mn₂O₃ に相当する BaO•Mn₂O₃ は形成されず、Ba

MnO₃ と Mn₃O₄ のほかに新たに本文中でX相とした BaO•2Mn₂O₃ の組成の化合物の存在が明らかとなった。この化合物は 1,000°C で安定であるが、その安定領域と物理的諸性質について今後の研究が必要である。

本研究を行なうにあたり、有益な御助言を賜わったペンシルバニア州立大学 Arnulf Muan 教授に深謝の意を表す。また、研究費の一部は筆者の一人 (K. T.) に与えられた文部省科学研究費 (一般 C : 554257) を使用した。明記して謝意を表す。