短 報

電気化学的方法による greigite の合成*

Synthesis of greigite (Fe_3S_4) by an electrochemical method

毛利 尚彦** (Takahiko Mori)

1. 緒 言

Greigite (Fe_3S_4) という物質は1960年に、山口、桂井¹⁾ らによつてはじめて合成された物質である。彼等は 0.1 mol のモール塩($\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) に過剰の硫化ソーダを加えて、これをオートクレーブ中で 190°C 反応させた試料の中に、他の硫化鉄とともにこのものが存在する事を電子線回折によつて見出した。このものは化学量論的に定比 Fe_3S_4 の組成を有する等軸晶系、空間群 $\text{Fd}\bar{3}m$ 、格子定数 $a_0 = 9.84 \text{ \AA}$ のスピネル構造をもった物質で磁性を示す物質である事が知られている。その後、Berner 1964²⁾ によつて、硫化鉄の合成物中にその存在が報告された。1964年天然に Skinner³⁾ によつてこれが堆積岩中にその存在が確認され、新鉱物として greigite と命名された。その後、宇田⁴⁾、山口、和田⁵⁾ らによつて greigite の生成条件が詳細に研究され、90%以上の純度の greigite が合成された。その後 greigite は、中沢⁶⁾ らによつて真空蒸着法で、Bauman および Moh⁷⁾ によつて有機化学的手法で合成された。本研究は金属鉄を硫化水素溶液に溶解し、電極反応により硫黄イオンと反応させて greigite を電気化学的に合成する事を目的として以下の実験を行なった。

2. 装置及び実験

空気中の実験は、500 cc のビーカーに硫化水素溶液を入れ、鉄板の電極を

---

* 昭和47年6月8日日本鉱物学会で講演

** 科学技術庁無機材質研究所

第1図 硫化水素 (H_2S) ガス+窒素ガス雰囲気中での greigite 合成装置

用いて行ない、 85°C の実験は湯煎（浴）中で行なった。硫化水素 (H_2S) ガス及び窒素 (N_2) ガス雰囲気での実験は、四つ口フラスコに冷却器をつけ、鉄棒を電極とし、ガスを導入し、温度を制御して行なった。印加電圧は直流 $0.5\sim 2.0\text{V}$ に調節した。第1図にはその実験装置を示す。

3. 結果及び考察

鉄の電極電位と pH との状態図によると⁸⁾、空气中で、 25°C 、pH 2~6 の酸性領域では、 0.5V 以下の電位で $\text{Fe}\rightarrow\text{Fe}^{++}$ として溶解するとされている。しかし本実験のように硫化水素溶液の場合は、溶液が還元性であるので空气中では、これより高い 0.75V 附近まで Fe^{++} のままで溶解するものと考えられる。硫化水素飽和溶液は電気伝導度が小さいので、pH を変えずに、電気

伝導をよくするため、溶液に CaCl_2 を $0.006\sim 0.025 \text{ mol/l}$ 加えた。この水溶液で操作中の電流密度は、 0.7 V の印加電圧で、 $15\sim 20^\circ\text{C}$ では、 $10\sim 20 \text{ mA}$ 、 85°C では 40 mA 程度であった。陽極で溶出した、 Fe^{++} は陰極の附近で S^{--} と硫化鉄を作り沈澱した。この試料を鉄の対陰極を使って X 線で同定した。その結果常温 15°C 、印加電圧 $0.7\sim 1.5 \text{ V}$ では、結晶性の悪い mackinawite と微粒子の金属鉄及び magnetite の混合物を検出した。

次に 85°C で 6 時間電解を行なった。あらかじめ電解前の溶液の硫化水素濃度を 0.1 N 硝酸銀 (AgNO_3) と、イオウ電極を用いて滴定した。この状態で 0.7 V の印加電圧で、硫化水素溶液の濃度が $0.02\sim 0.04 \text{ mol/l}$ の場合は pyrite が、 $0.015\sim 0.020 \text{ mol/l}$ の場合は greigite+pyrite が、 $0.010\sim 0.015 \text{ mol/l}$ の場合には greigite のみが生成した。

次に図 1 の装置で雰囲気をかえて、硫化鉄の合成を行なった。硫化水素溶液に H_2S ガス+ N_2 ガスを流し、 CaCl_2 0.025 mol/l を加えた水溶液に $0.5\sim 2.0 \text{ V}$ 、 100°C 、6 時間の電解を行なったものでは、結晶性の良い mackinawite が沈澱した。この場合空気が遮断されるので、 S^{--} が酸化してイオウコロイドを析出しないので mackinawite の結晶が成長するものと考えられる。次に Na_2S 溶液に塩酸を加えてつくった硫黄コロイドを硫化水素溶液に混合して、greigite を合成する実験を行なった。この場合 greigite (Fe_3S_4) が出来る量を $3\text{FeS}+\text{S}\rightarrow\text{Fe}_3\text{S}_4$ から算出した量よりも未反応の分も考慮した、やや過剰の硫黄コロイドを溶液に加えて電解を行なうと greigite のみが生成することが判明した。

4. 結 論

Greigite (Fe_3S_4) を電気化学的方法により合成した。空気中の実験では、電解槽の温度を 85°C 以上にすると S^{--} イオンが酸化されて、硫黄コロイドが析出し、この生成量が一定量に達すると greigite が生成する。 N_2 ガス+ H_2S ガス雰囲気では S^{--} イオンは酸化されないで、硫黄コロイドを反応量だけ加えることにより純度のよい greigite を合成する事が出来ることを見出した。

この実験を行なうにあたり、御指導たまわった、科学技術庁無機材質研究所総合研究官山口成人博士、実験を行なうにあたって、種々協力をいただいた、和田弘昭、野口民生の両氏に感謝致します。(1972年7月19日 受理)

文 献

- 1) Yamaguchi, S. and Katurai, T. : Kolloid Zeitschrift., **70**, 147-148 2 (1960)
- 2) Berner, R. A. : J. Geol., **72**, 293-306 (1964)
- 3) Skinner, B. J. Erd, R. C. and Grimald, F. S. : Am. Miner., **49**, 543-555 (1964)
- 4) Uda, M. : Am. Miner. **50**, 1487-1489 (1965)
- 5) Yamaguchi, S. and Wada, H. : Neues Jb. Miner. Mh, 138-140 (1970)
- 6) 中沢弘基 : 鉱物学雑誌, **10**, 380 (1972)
- 7) Bauman, R. F. Moh, G. H. and Nuber, B. : Neues Jb. Miner. Mh. 389-391 (1970)
- 8) 石川達雄 : 腐食の基礎に関する講習会テキスト, 39 (1970)