スピネル型 Fe_3S_4 の水熱合成に関する注意

山口成人・和田弘昭

(科学技術庁無機材質研究所)

On the Hydrothermal Synthesis of Fe_3S_4 of Spinel Type

By

Shigeto YAMAGUCHI and Hiroaki WADA

(National Institute for Researches in Inorganic Materials, Tokyo)

本研究において、著者らは Fe_3S_4 (F_{d3m} , 鉱物名 Greigite) の水熱合成法の要点および試料の電子回折模様の解析結果を報告する。

硫化鉄の沈澱を通常の湿法によって作成した。すなわち、モール塩の 0.1 N 水溶液および 0.2 N の多硫化ナトリウム水溶液を試薬として用いた。得られたアルカリ性の硫化鉄水懸濁液をガラス封管中で 192°C 、1 時間加熱した。その後反応封管を 192°C から約 10°C の水中に急冷した。このような水熱処理を経た黒色硫化物の沈澱は、普通の磁石に敏感に応答する強磁性体であり、またチクソトロピー (Thixotropy)¹⁾ を示した。試料から得られた代表的な電子回折模様が図-1 に示されている。図-1 に観測される回折環はいずれも、純粋な定比化合物 (Daltonide)²⁾ スピネル型 Fe_3S_4 結晶に固有である³⁾。

上述の 2 反応条件、すなわち反応管を 192°C 、1 時間にもつことおよび 192°C から 10°C に急冷することが守られない場合には、生成する Fe_3S_4 中に $\text{FeS}(P_{4/nmm})$,

Fig. 1. Electron diffraction pattern from synthetic pure Fe_3S_4 . This pattern is characteristic of spinel type, i. e. F_{d3m} . The lattice constant calculated from the spacings here measured: $9.85 \text{ \AA}$. Wavelength of the electrons: $0.0529 \text{ \AA}$. Camera length: 50 cm . Positive enlarged 2.3 times.

Table 1. Result of the analysis of Fig. 2.

hkl	$d \text{ (}\text{\AA}\text{)}$	I	Substance
111	5.67	1	G
220	3.47	5	G
311	2.96	10	G
222	2.85	1	G
400	2.46	8	G
111	2.32	7	M
422	2.02	3	G
333	1.89	6	G
200	1.84	8	M
440	1.75	8	G

I : intensity observed. G: cubic Fe_3S_4 .

M: tetragonal FeS. Lattice constant of FeS: $a_0=3.68$, $c_0=5.04 \text{ \AA}$.

Fig. 2. Diffraction pattern from a Fe_3S_4 specimen including tetragonal FeS, i. e. mackinawite ($P_{4/nmm}$). G: greigite. M: mackinawite. Compare Fig. 2. with Fig. 1. Wavelength of the electrons: $0.0600 \text{ \AA}$.

Mackinawite) あるいは $\text{FeS}_2(P_{23}, \text{Pyrite})$ が混在してくる。図-2 は反応温度が 192°C に達しなかった場合に観察され、 Fe_3S_4 と FeS との共存を示している。図-2 の解析結果が表-1 に示される。図-3 は反応管の 192°C から 10°C への急冷を怠った場合に観察され、 Fe_3S_4 と FeS_2 の混在を示している。

図-3 において、 Fe_3S_4 の (400) 回折の強度のプロファイルが非対称分布を示している (図-4 参照)。このこ

Fig. 3. Pattern from a Fe_3S_4 including cubic (P_{aa}) FeS_2 , i. e. pyrite. Intensity profile of the (400) reflection of Fe_3S_4 shows a characteristic asymmetry. Compare this reflection with the (400) in Fig. 1. Wavelength of the electrons: 0.0262 Å. This figure suggests that a solution $\text{Fe}_3\text{S}_4\text{-FeS}_2$ is formed with concentration gradient.

Fig. 4. Intensity curve of the (400) reflex. of Fe_3S_4 observed in Fig. 3. The dotted curve with a normal Gaussian distribution corresponds to the (400) reflex. from pure Fe_3S_4 recorded in Fig. 1. The asymmetric profile of the intensity curve verifies germination of a solid solution $\text{Fe}_3\text{S}_4\text{-FeS}_2$.

とは、 FeS_2 が部分的に Fe_3S_4 に固溶していることを証明している。この現象の電子回折的研究は著者の一人によって、 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NiO}$ 固溶体、 Au-Pt 合金などで行なわれ、すでに発表されている⁴⁾。 Fe_3S_4 および FeS_2 結晶はいずれも、S から成る稠密等軸格子（格子常数約 10

Å）で、近似されうる。したがって、 Fe_3S_4 と FeS_2 とは前者の（400）面と後者の（200）面とで固溶することが可能である。

図-2 においても、 FeS の（200）回折が非対称的な強分布を示しかけている。このことも、 Fe_3S_4 と FeS との間に固溶が起り始めていることを証明している。

結 論

スピネル型強磁性 Fe_3S_4 の水熱合成のためには、一定の反応温度 192°C の保持およびそれに続く急冷が守られなければならない。これらの 2 条件が満たされない場合には、黄鉄鉱（ FeS_2 ）、マキナライト（ FeS ）が Fe_3S_4 と混在し、同時に固溶し始める。この場合の Fe_3S_4 のスピネル型格子は歪（Distortion）を示し、とくに磁気解析用試験体としては不適格となる⁵⁾。

著者らは本研究に対して不断に関心を寄せられた山内所長（科学技術庁無機材質研究所）に謝意を表したい。

文 献

- 1) G.W. Scott Blair, "A Survey of General and Applied Rheology" Second Edition Sir Isaac Pitman & Sons. London (1949) pp. 76-87.
- 2) J.A. Hedvall, "Einführung in die Festkörperchemie" Fried. Vieweg & Sohn, Braunschweig (1952) p. 36.
- 3) S. Yamaguchi and H. Wada, *Naturwissenschaften* **56**, 138 (1969); B.J. Skinner, R.C. Erd and F.S. Grimaldi, *Am. Mineral.* **49**, 543 (1964); M. Uda, *ibid.* **50**, 1487 (1965); H.P. Boehm and E. Flaig, *Angew. Chem.* **78**, 987 (1966); R.W.G. Wyckoff, "Crystal Structures" Vol. 3 Interscience Publishers U.S.A. (1965) p. 79; S. Yamaguchi and T. Katsurai, *Kolloid-Zeits.* **170**, 147 (1960); R. Flaig-Baumann, G.H. Moh and B. Nuber, *Naturwissenschaften* **57**, 192 (1970).
- 4) S. Yamaguchi, *Z. anal. Chem.* **184**, 412 (1961); *ibid.* **182**, 291 (1962); *Z. anorg. allg. Chem.* **324**, 106 (1963).
- 5) J.A. Morice, L.V.C. Rees and D.T. Rickard, *J. inorg. nucl. Chem.* **31**, 3797 (1969); S. Yamaguchi and H. Wada, *J. Appl. Phys.* **41**, 1873 (1970).

(5/18/1970 受付)