

Title	強磁性Fe ₃ S ₄ の合成
Author(s)	宇田, 応之
Citation	大阪大学, 1968, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29403
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・(本籍)	宇 田 応 之 う だ まさ ゆき
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 1 4 5 7 号
学位授与の日付	昭 和 43 年 3 月 28 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学位論文名	強磁性 Fe_3S_4 の合成
論文審査委員	(主査) 教 授 桐 山 良 一 (副査) 教 授 広 田 鋼 蔵 教 授 森 本 信 男 教 授 小 泉 光 恵

論 文 内 容 の 要 旨

スピネル型 Fe_3S_4 が定義された化学種として認められたのは Skinner らによる天然鉱物 “greigite” の発見 (1964) 以後のことである。それまで約 1 世紀半にわたる Fe_3S_4 の研究にもかかわらず、 Fe_3S_4 の化学的不安定性のために、多くの研究者達は純粋な Fe_3S_4 を合成することに成功しなかった。

著者は第一鉄塩、第二鉄塩あるいは、これらの塩の混合水溶液と硫化物塩溶液との中和反応で得られた非晶質硫化鉄沈殿を種々の条件下で時効し、 Fe_3S_4 を得た。純粋な Fe_3S_4 を得るためには、次の方法が最も良い結果を与えた。即ち 0.15M モール塩と 0.2 M 硫化ナトリウム溶液を混合し、得られた非晶質硫化鉄を母液と共にガラス管に真空封入し、このアンブルを油浴中 190°C で 1 時間オートクレーブ後、水中に急冷した。

得られた Fe_3S_4 の構造は電子回折と X 線回折法により確かめられた。 Fe_3S_4 は立方晶に属し、 $a_0 = 9.880 \text{ \AA}$, 空間群: $\text{Fd}3m$, $Z=8$ と決定された。なおこのスピネル型 Fe_3S_4 中の S 原子の位置のパラメーターは $u = \frac{3}{8}$ と見積もられた。

Fe_3S_4 は真空中で加熱されると 300°C 以上で磁硫鉄鉱と硫黄に熱分解した。この様子は電子顕微鏡中で電子像と回折像の助けをかりて観察された。また水熱合成条件下では、この Fe_3S_4 は 190°C の上下でそれぞれ磁硫鉄鉱と正方晶 FeS へと変化した。

Fe_3S_4 のキュリー点は 580°K 絶対 0 度に外挿した飽和磁化値は分子当り、 $1.3 \mu_B$ と測定された。この値はスピンモーメントからの寄与だけを考慮するイオン模型から計算された飽和磁化値 $4.0 \mu_B$ よりかなり小さい。常温で測定された Fe_3S_4 の Mössbauer スペクトルは微細構造を持った Fe 原子による吸収スペクトルの複雑な重ね合せからなっていた。そしてこのスペクトルから Fe_3S_4 中に Fe^{II} が存在することが確かめられたが Fe^{III} の存在に対する証拠は得られなかった。これらの磁氣的性質か

ら Fe_3S_4 の磁性は Fe_3O_4 それとは本質的に異り、Fe と S との結合には少なくとも一部共有性が関与していると結論し得る。

Fe_3S_4 は稀硝酸、濃塩酸におかされる。また酸素存在下での水中では Fe_3S_4 は $\alpha\text{FeO}\cdot\text{OH}$ 、 $\gamma\text{-FeO}\cdot\text{OH}$ と S とに変化した。本実験条件下で合成された Fe_3S_4 は質量分析結果から、 H_2 、 H_2O 、 CO_2 を吸着しているものと推定された。

Skinner らおよび Rudusinović により発見された天然鉱物 greigite は、その共生鉱物の生成条件から比較的低温で、中性ないしは弱アルカリ性の環境下で生成したと推定される。この環境条件は本合成条件と一致する。

論文の審査結果の要旨

宇田君の論文はスピネル型硫化鉄の生成条件を明らかにしたものである。

スピネル型 Fe_3S_4 が化学種として認められたのは天然鉱物グレイギットの発見 (1964) 以後であり、それまで1世紀半にわたりこの相の生成あるいは存在は未解決に残されていた。宇田君は第一鉄塩、第二鉄塩あるいはこれらの塩の混合水溶液と硫化物塩水溶液との中和反応で得られた非晶質硫化鉄沈澱を種々の条件下で時効し、単一相成物としてのスピネル型 Fe_3S_4 の合成に成功して、この生成条件を明らかにした。

得られた Fe_3S_4 がスピル型格子であることを確認するために、結晶が微粒であるので、X線回折と電子回折の方法を併用した。その結果、この結晶相は等軸格子に属し、 $a_0=9.880\text{\AA}$ のスピネル型の結晶相であることを確認した。

ついで、スピネル型 Fe_3S_4 の安定性を調べる目的で、真空中で加熱し、 300°C 以上で磁硫鉄鉱とイオウに熱分解することを電子顕微鏡像と制限視野回折像の解析により確認した。また、水熱条件下では、この Fe_3S_4 は 190°C の上下でそれぞれ、磁硫鉄鉱と正方晶の FeS へ変化することを明らかにし、天然鉱物のグレイギットがきわめて希な鉱物で、限られた生成条件下で産出することを実験室の研究で推論される成果を得た。

さらに、生成されたスピネル型 Fe_3S_4 の物性の一端として磁性の測定を行ない、キュリー点が 580°K 、絶対0度に外挿した飽和磁化値はモルあたり $1.3 \mu_{\text{B}}$ と測定された。この値はスピンモーメントからの寄与だけを考慮するイオン模型からの計算値 $4.0 \mu_{\text{B}}$ よりかなり小さく、Mössbauer スペクトルから Fe^{2+} の存在は確かめられたが Fe^{3+} の存在は明らかにされなかったため、結合に関してさらに詳細に論ずるには至っていないが、 Fe_3S_4 の磁性は Fe_3O_4 のそれと本質的に異なり、Fe と S の間にかかなりの共有性の結合のあることを示唆している。

上記のように、宇田君の論文は、これまで、不安定な結晶相として存否の明らかでなかったスピネル型 Fe_3S_4 の合成に成功し、その化学結合の内容の一端を明らかにしたものである。また、天然に希に産出する鉱物の生成条件をも明らかにすることができ、鉱物化学の面でも大きな業績をあげたものといえる。よって、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認められる。