

# 無機材研ニュース

第 6 号

昭和 44 年 10 月

## 硫化鉄(第五研究グループ)の研究概要

本研究グループの積極的テーマは $\text{Fe}_3\text{S}_4$ (鉄のチオスピネル、鉱物名 greigite) の合成並びに物性の研究である。

### グレーギット $\text{Fe}_3\text{S}_4$ の発見の経緯

磁鉄鉱  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の酸素を硫黄で置換した  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  が、天然にも、また合成物としても実在するであろうと、既に約百年前から多くの試みがなされた。いくつかの接近の良い研究結果の中で、1960年に発表された山口一桂井の成果が決定的であった(文献1)。コロイド化学者桂井富之助博士が鉄の硫化物の懸濁液に対して、様々な水熱処理をほどこしていた途上で、しばしばシキソトロピックな強磁性硫化鉄を見出した。同博士は、この硫化鉄を磁硫鉄鉱( $\text{FeS}$ )であろうと予想した。その予想のもとに、試料の電子回折的同定が空しく努力された。しかし、数多く撮影された回折模様の概観から、試料は主として、格子常数  $9.84\text{\AA}$  のスピネル型硫化鉄  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  から成っていることが結論された。その時の論文の表題は「Zur Bildung des ferromagnetischen  $\text{Fe}_3\text{S}_4$ 」である。 $\text{Fe}_3\text{S}_4$  の化学分析はなされていない。

渡辺武男教授によって指摘されたのであるが、Smythite スマイサイトと呼ばれる三方晶硫化鉄  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  がアメリカの Erd 一派によって、1957年米国産の鉱石中に発見されていた。山口一桂井と Erd との討論の結果、前者の合成品と後者の天然物とは別の物質であろうと考えられた。

1964年 Erd 一派は Skinner を中心としてアメリカ加州産の鉱石の中から、スピネル型、格子常数  $9.87\text{\AA}$  の  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  を発見し、委員会を経て greigite (グレーギット) と命名した。Skinner 等はグレーギットの化学分析値として  $\text{Fe}_{3.000}\text{S}_{4.006}$  を与えている(文献2)。その後、1966年にはユーゴスラビヤで、また本邦では1968年になって秋田県の鉱山で松隈教授(秋田大学鉱山学部)によって、いずれも天然物として見出された。最近の米国学派の見解によれば、ソビエトの黒海沿岸に沈殿している非晶性の磁性硫化鉄メルニコヴァイト中にグレーギットが含まれているとされている。これに対して、ソ連学派はメルニコヴァイトを  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  とは異なる化学種と主張し、また硫酸鉄のバクテリアによる還元生成物と考えている。

グレーギットの合成は1966年ドイツの Boehm 等によって行なわれ、彼らは格子常数  $9.81\text{\AA}$  を与えている。1969年にはオーストラリアの Bubele 等が2価の鉄の酢酸塩から、スウェーデンの Rickard は硫酸鉄その他の鉄塩からのグレーギットの生物化学的合成を試みている。現在、グレーギットの合成は無機化学的方法と鉄バクテリアに依存する生物化学的方法に大別される。

### グレーギットの合成について

委曲に富んだ無機合成が行なわれつつあるが、ここでは桂井博士の最初の処方方を再録しておこう(文献1)。2価の鉄イオンを安定に保存するモール塩 ( $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2$

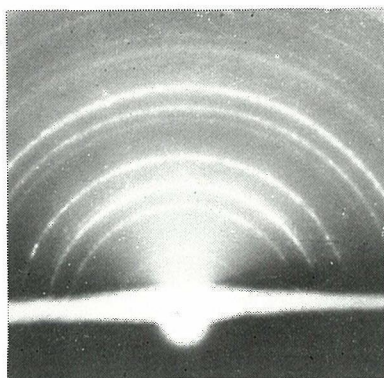


Fig. 1  $\text{Fe}_3\text{S}_4$ の回折模様

典型的スピネル構造，格子常数:9.85Å，電子線の波長:  
0.0498Å，カメラ距離:50cm，陽画2.3倍拡大

$\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の水溶液に硫化ソーダの水溶液を添加することにより硫化鉄の黒色の沈殿を作る。この場合、 $\text{Na}_2\text{S}$  は反応に対する当量よりもしばしば過剰である。得られた  $\text{FeS}$  の懸濁液を母液から分離することなしに、直ちに  $190^\circ\text{C}$  で約1時間水熱反応を行なう。 $190^\circ\text{C}$  から  $15^\circ\text{C}$  まで、できるだけ迅速に反応容器を急冷する。この操作を経た黒色沈殿は弱くシキソトロピックであり、また、普通の磁石に対して敏感に応答する。この沈殿の主成分は約90%まで格子常数9.85Å、スピネル型の強磁性硫化物  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  に相当する。Fig. 1が試料から得られた電子回折模様である。

上述の方法は、宇田 応之博士（在米国）によって詳細に追試され、結果は同氏の学位論文としてまとめられた（文献3）。また、本グループでも、 $\text{Fe}_3\text{S}_4$  の収量の改善を目的とした追試が行なわれた（文献4）。この水熱反応により作られたグレーギットの試料中には、常に非晶質の硫黄が分散していて、また、平均として約500Å大の  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  結晶粒は特定な晶相（Habitus ないしは Tracht）を示さず、電子顕微鏡的には球状体であった。このことは、グレーギットの水熱反応的な単結晶作製の困難を示唆している。

### グレーギットの磁性

グレーギットは鉄の硫化物の中では、最も強い磁性を示し、その飽和磁化はフェライトのそれと比

肩的である。グレーギットは加熱する時、約  $350^\circ\text{C}$  で分解し始めるので、そのキュリー点は明確ではないが、 $400^\circ\text{C}$  以上の温度点にあると推定される。合成グレーギットの残留磁気は僅少で、フェライトの  $\frac{1}{10}$  以下である。

磁気異方性を研究するためには、普通は単結晶を用いる方法および中性子回折法が行なわれる。しかし、上述のように、グレーギットの単結晶を作ることも、中性子回折を行なうにたる約50グラムの純粋グレーギットを合成することも、現在の技術レベルでは不可能であった。グレーギットの磁化容易軸の決定を粉体試料でもって、本研究グループ独特の電子回折法によって行なっている（文献5）。その結果によれば、 $\text{Fe}_3\text{S}_4$  の容易軸は  $[100]$  軸に平行のようである。

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  の容易軸が  $[111]$  であることは既知である。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  のOをSで置換したに過ぎないスピネル型の  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  が  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  とは異なる容易軸を示すことは、従来のフェリ磁性の発生機構に物性論的疑問を投げかけている。

### グレーギットの酸化防止

グレーギットは空気中で、特に湿度の高い大気に触れると、pyrophoric に酸化され、赤色の含水酸化鉄ないしは硫酸鉄となる。このことはグレーギットの物性研究にも、また、その実用化にとっても不都合である。本グループでは、以下の方法によ

って試料の酸化防止にある程度まで成功しかけている。

$\text{Fe}_3\text{S}_4$  の水懸濁液の分散媒を、まず無水アルコールで置換する。次いで、ポリエチレンのキシロール溶液でもって、アルコールを置換する。このような処理を経ることにより、個々の  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  粒子はポリエチレンの薄層によって被覆され、空気から遮断された（文献6）。

### グレーギットの構造変態について

水熱合成にさいしての条件に相当して、等軸晶の  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  の中に正方晶の  $\text{FeS}$  (Mackinawite) が混在してくる。これ等両者は電子線の干渉図形中に同時に検出される。

本研究グループの特殊技術で

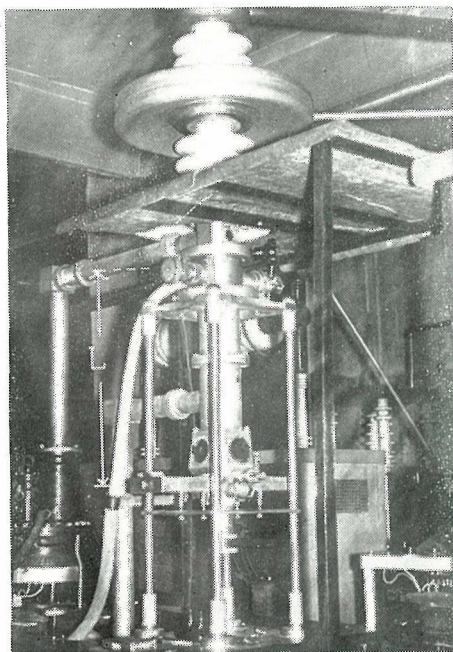


Fig2 30~250KV可変電圧電子回折装置

2段加速。カメラ距離。L=50cm。磁気解析のためにウェネルド管以外の電子レンズは一切使用しない。



ある可変電圧電子回折法 (30~250KV電子線) を試料に応用する時には、低電圧の場合に、マキナワイトの回折強度が強く現われ、高電圧の場合にはグレーギットの回折が強くなる。この知見は直ちに、 $\text{Fe}_3\text{S}_4$  粒子 (サイズ: 約500Å) の表面が  $\text{FeS}$  に変態していることを結論する。この結果が

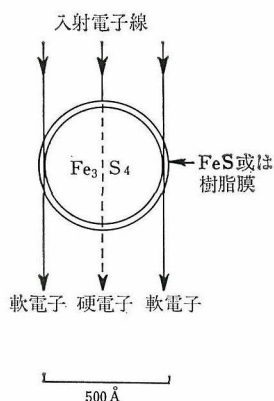


Fig. 3 硬軟電子回折の応用例

Fig. 3 サイズ500Åの  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  の粒子の表面が  $\text{FeS}$  或はポリエチレンの薄い層によって被覆されている。硬電子線 (200KV加速) は  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  を検出するが、軟電子線 (50KV加速) は表面層のみを検出する。

る。透過能の大きい高電圧電子線は粒子を貫通することができる。しかし透過能の弱い低電圧電子線は粒子の表面を擦過するに過ぎない (文献7)。非磁性  $\text{FeS}$  が、 $\text{Fe}_3\text{S}_4$  粒子の表面に被覆している時には、グレーギットの磁性は、純物に比較して約半分以下に低下する。

### グレーギットの電気的性質

合成グレーギットは半導体として挙動する。例えば、金属板上に  $\text{FeS}$  の薄層 (約  $1\mu$ ) を作り、これに対して電子回折反射法を行なう際に、荷電現象はほとんど起こらない。

### グレーギットの実用化の問題点

グレーギットがマグネタイトに比較して、自発磁化はしばしば劣るけれども、残留磁気が小さいという特性はグレーギットがマグネタイトに代ってコンピューターにおける記憶素子の役割りを果し得ることを暗示する。しかし、この実用化の前に、グレーギットの大気中における酸化防止法が確立されねばならぬ。

磁性体としてのグレーギットの周波数特性の研究は、フェライトと類似の応用が考えられる。

グレーギットがある条件下では、化学的に活性であることは、触媒として応用される可能性を意味する。例えば、金属の硫化物は一般に人造石油合成用触媒として利用され得る。

鉄鋼の硫化腐食は重要な問題である。この場合の腐食生成物である各種の硫化鉄は、等軸スピネル型のグレーギットの変態であると考えられ得る。従って、新硫化物グレーギットの鉄鋼腐食への参加は、硫化腐食機構の解

明に寄与するであろう。また、鉄鋼からの脱硫は、材料の立場から重要である。 $\text{Fe-S}$  系状態図の中に現在未知の  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  が、鉄鋼中に存在する可能性は充分注意されねばならない。

グレーギットは半導体であるから、その整流作用を中心とした応用が可能であろう。

## 総括

グレーギットに関する研究者名、方法および研究発表の年をまとめてみた。現在まだ、グレーギットの物性物理学的研究結果は文献に現われていない。Wyckoff の "Crystal Structures" Vol. 3 (1965) には、1960年の山口-桂井のデータのみが収録されている。それ程、グレーギットの研究は未だ若い。

研究者名	研究方法	研究地名	論文発表年
山口-桂井	無機合成	日本	1960
Burner	同上	アメリカ	1964
宇田	同上	日本	1965
Boehm-Flaig	同上	ドイツ	1966
無機材研第5研究グループ	同上	日本	1969
Skinner-Erd-Grimaldi	地質鉱物学	アメリカ	1964
Radusinovic	同上	ユーゴスラビア	1966
松隈	同上	日本	1968
Williams	同上	アメリカ	1968
Bubela-McDonald	生物化学	オーストラリア	1969
Rickard	同上	スエーデン	1969

## 文献

- 1) 山口, 桂井; Kolloid-Zeitschrift 170, 147 (1960)。
- 2) Skinner, Erd, Grimaldi; American Mineralogist 49, 543 (1964)。
- 3) 宇田; American Mineralogist 50, 1487 (1965)。
- 4) 山口, 和田; Naturwiss. 56, 138 (1969)。
- 5) 山口; Philosophical Magazine 17, 635 (1968)。
- 6) 山口, 和田, 野口; Kolloid-Zeits. u. Zeits. Polymere 232, 813 (1969)。
- 7) 山口, 和田; J. Colloid and Interface Sci. 印刷中。

☆

☆

☆

☆

# ペロブスカイト型酸化物

## (第6研究グループ)の研究概要

### ペロブスカイト型酸化物の展望

ペロブスカイト型複酸化物( $ABO_3$ )は比較的大きな半径のA陽イオンと酸素が、面心立方型の骨格をなし、そのすき間に小さなB陽イオンが配置されている。ところが相対的にB陽イオンの位置が少しずれて、結晶の対称性が低くなり、自発分極を示すもの(強誘電体)がいくつか過去に見出された。ペロブスカイト型酸化物であるもの(代表的な例として $BaTiO_3$ 、 $LiNbO_3$ や $PbTiO_3$ など)は超音波発振子、コンデンサー、光を増巾する非線型光学素子や圧電素子などのエレクトロニクス材料として極めて有用である。他方強誘電性と磁気的な強い整列すなわち強磁性が同一の物質で見出される可能性も原理的には存在する。このような物質の応用は種々期待される。ペロブスカイト型酸化物で強誘電体である物質はほとんど、これまでA陽イオンとしてPbやBi含んだものに限定されている。PbやBiを含むペロブスカイト酸化物は、一般には $PbO$ や $Bi_2O_3$ といった酸化物を原料として固相反応によって作られるが、各原料は共に化学的に不安定で、高温では昇華、融解しやすい。例えば、 $PbTiO_3$ は、 $PbO$ と $TiO_2$ の粉末をよく混合して、 $1,000^\circ\text{C}$ 位の温度で反応させて作られる物質であるが、高温では $PbO$ だけがどんどん蒸発してしまう。このような蒸発を抑制するために、周囲から圧力をかけて閉じこめてしまうことが考えられる。結局、高温高压でPb、Biを含んだペロブスカイト型酸化物を合成することは一つの有力な手段であると思われる。

過去10年位から世界的に高温高压を発生させる技術は急速に進歩した。0.1cc位の小容量の試料ならば、80,000気圧、 $2,000^\circ\text{C}$ という高温高压を長時間持続することは可能である。高温高压反応によって、PbやBiを含む新しいペロブスカイト型酸化物( $PbCrO_3$ 、 $PbSnO_3$ 、 $BiMnO_3$ 、 $BiCrO_3$ など)が高圧で合成されることは最近実証されている。

一方、常圧でのペロブスカイト生成反応は典型的な固相間反応によって作られるが、その機構、動力学、平衡、拡散について本質にかかわる重要な問題が山積している。いずれの場合も、構成している各イオンの自己拡散係数の測定値、ならびにその結果から評価される点欠陥構造を常に考慮することは、これらの問題を解決するに



際して最も適確な結論を考えてくれであらう。自己拡散係数の測定には、現在、ステーブルアイソトープ(酸素イオンの自己拡散)か、ラジオアイソトープ(一般の陽、陰イオンの自己拡散)のいずれかを用いるが、別にこれらのアイソトープをトレーサーとすれば、固体科学の未解決の分野に接近することができよう。

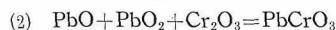
以上の研究課題はいずれもペロブスカイトを結晶として考えているが、もし熔融状態から急速に冷却する方法などによってペロブスカイト組成の非結晶体が得られるとすれば、該当するペロブスカイト結晶の特性の飛躍的改善が期待されるであらう。同時に、現在までの比較のおろそかにされている非晶体と結晶との境界領域での問題をいろいろな形で提起できるものと考えている。

### 研究の現状と計画

上記の目標と問題点について、第6研究グループは以下、逐次紹介するような諸課題を取りあげ、有機的に関連させながら研究を進めている。

(1) ペロブスカイト型酸化物の合成に関係した相平衡、Pb-O系、Mn-O系、Cr-O系、Bi-Mn-O系<sup>(1)~(4)</sup>

さきに挙げた $PbCrO_3$ という新しいペロブスカイトを合成することを考えた場合、次のようなプロセスが採れる。



ここで重要なことは、各々(1)、(2)の反応の一成分である $\text{CrO}_2$ も $\text{PbO}_2$ も非常に分解しやすいものである。もしも常圧で(1)か(2)の反応をさせようすると、 $400^\circ\text{C}$ 以下でなくてはならない。このため高压反応(1)により $\text{PbCrO}_3$ が合成された。こうしたことを確実に実証するために、われわれは、Pb-O系の各酸化物 $\text{Pb}_2\text{O}(1)$ 、 $\text{PbO}_2(2)$ 、 $\text{Pb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 、 $\text{PbO}$ などの各相の平衡状態図を作製した。同様の観点から、例えば $\text{MnO}_2$ - $\text{MnO}_3$ 、 $\text{CrO}_2$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$ などの安定域を定めた。

(2) Pb(B, B') $\text{O}_3$ の高压合成<sup>(5), (6)</sup>

さきに述べたように、鉛を含むペロブスカイト型酸化物で、磁性イオンが共存するもの、 $\text{Pb}_2\text{MWO}_6$ ( $\text{M}=\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Zn}$ )、 $\text{Pb}_3\text{M}_2\text{WO}_9$ ( $\text{M}=\text{Mn}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Co}$ )などが新たに合成され、現在その相転移や誘電性、磁性などについて測定中である。

### (3) $\text{ABO}_3$ の高圧反応<sup>(7)</sup>

$\text{ABO}_3$  型ペロブスカイトの酸素をすべて硫黄で置換できれば、磁氣的に興味ある性質が期待できる。これまでに知られていない  $\text{ABS}_3$  のうちの  $\text{PbMS}_3$  ( $\text{M}=\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$ ),  $\text{LaMS}_3$  ( $\text{M}=\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$ ) などの合成を試みている。

### (4) 高圧下のペロブスカイト型酸化物の物性

$\text{Sr}_2(\text{Fe Mo}_x \text{W}_{1-x})\text{O}_6$  の電導性、<sup>(8)</sup>  $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  の diffuse transition の圧力効果などについて研究している。これらはいずれも、ペロブスカイト型化合物における誘電性や磁性をよりよく理解するための研究課題の一つである。

### (5) 高圧装置の開発と大型化<sup>(9)~(11)</sup>

$\text{PbMO}_3$  などの合成に高圧力の利用が有効であることはすでに述べた。その他の物質合成についても一般に、高温高圧という手段が役立つという観点から、装置の開発と大型プレスの設置を進めている。現在 12.7 mm 径のピストンシリンダー型装置 (50Kb まで) 2 基と 9 mm 径のベルト装置 (80Kb まで) を 1,000 トンプレス、300 トンプレス 2 基を使用して稼働させている。さらに筑波地区に来春早々、14,000 トンプレス、2,500 トンプレスが設置され、40 mm 径ピストンシリンダー型装置、(20 mm)<sup>3</sup> 立方アンビル装置などが使用される予定である。なお将来、計画としては大型高圧装置は全国的な共同研究設備として適切な運営をはかるための準備を進めている。

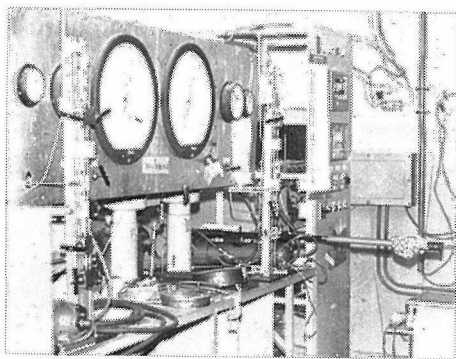


Fig. 4 稼働中の300tプレス

### (6) $\text{SrTiO}_3$ , $\text{SrZrO}_3$ の常圧での生成反応

固体間反応による当該化合物の生成過程を通して、その機構と動力学的の問題点を取扱っている。反応体の製造履歴または性状の違いが反応の動力学的パラメーターに影響するとした場合、このパラメーターは従来の考え方に従えば、あくまで生成物の欠陥構造にだけ関係するはずである。従って、反応過程を通して生成物の欠陥構造が反応体の性状によってどのような機構で影響を受ける

かについて適確にしなければならない。他方、酸素の自己拡散係数が各陽イオンの自己拡散係数に比較して十分大きいとすれば、反応の進行と共に反応体の不定比性は急速に変化するはずで、このような不定比性が極端に増大した場合、固体間反応過程を通してどのような形で解消されていくかについて検討している。

### (7) Ca-Mn 系ペロブスカイトの平衡

不定比性が期待されるペロブスカイトとして取りあげ、当面この種の平衡データに認められる熱力学的性質の不一致の原因 (不純物量、研究者、広域の欠陥構造の各違いなど) を明確にする。  $\text{CaMnO}_3$  の製造履歴として、固体間反応 ( $\text{MnCO}_3 + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{MnO}_2 \cdot \text{CaO}$ ) による場合と、固溶体の酸化反応 ( $\text{MnCO}_3 + \text{CaCO}_3 \xrightarrow{\text{O}_2} (\text{Mn} \cdot \text{Ca})\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2\text{CaO}$ ) を考えれば、ひとまず不純物量と研究者の違いからくる影響を排除でき、従って熱力学的性質と広義の欠陥構造との関係が検討できる。次いで、 $(\text{CaMn})\text{O}$  の酸化による  $\text{CaOMnO}_2$  の複雑な生成過程のうち、当面、 $(\text{CaMn})\text{O} \rightleftharpoons \text{CaOMn}_3\text{O}_4$  の平衡に限定し、 $(\text{CaMn})\text{O}$  の不定比性の状況と既に報告されている  $\text{MnO} \rightleftharpoons \text{Mn}_3\text{O}_4$  の平衡におけるその状況とを対比して、固溶体の構造を特性づける。

### (8) ペロブスカイトの非晶質化

最終的には緒言に述べた開発研究を目標とするが、その基礎的段階として、急冷法で得られたペロブスカイト組成の非晶質と一般のガラスの結晶化過程の違いを明らかにする。更に非晶質の欠陥構造の内容を問題とし、当初、実効的な酸素イオン空孔濃度および電子伝導度を測定して、相当する結晶性物質との違いをイオン欠陥と電子構造の二つによって特性づける。

### (9) ペロブスカイトの自己拡散

固相反応一般について、不純物の添加効果を定式化することは多年の念願といえる。これは自己拡散係数の測定を通して検討するのが最も適切である。従来、各種固相反応の Arrhenius 点綴に示された安易な結果 (例えば、無添加時の活性化エネルギー  $\approx$  添加時の活性化エネルギー、かつ無添加時の頻度因子  $\leq$  添加時の頻度因子の場合無添加時の活性化エネルギー  $\leq$  添加時の活性化エネルギー、かつ両点綴が或る温度で交叉する場合等) から、その添加効果を説明している場合が多いが、これは自己拡散における不純物添加効果の考え方と大きく矛盾している。当面この疑点の解決にあたっている。

また、従来の酸化物、複合酸化物の測定はかなり狭い温度範囲および酸素分圧範囲に限られていて、intrinsic 領域、extrinsic 領域ならびに予想される他の領域 (例えば、気相酸素との平衡領域、欠陥構造の相互作用の起る領域) を明確に識別できない。従って、高酸素圧



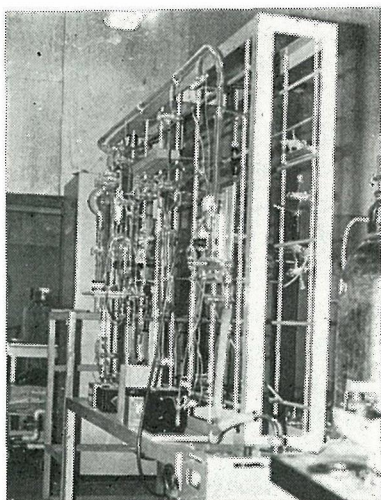


Fig. 5  $O_2^{36}$  ガス発生精装置気一固相交換反応の装置

オートクレーブ(酸素分圧範囲の拡張)および高濃度 $O_2^{36}$ ガスの購入、製造(低温度域への拡張)を目下考慮、検

討中である。

以上 (6) (7) (8) (9) の研究にまたがる基本的装置として $O^{18}$  をトレーサーとする気一固相交換法による酸素の自己拡散係数の測定装置をFig. 5 に示した。

## 文 献

- (1) 福長, 今牧, 斎藤; 高圧討論会 (1968)
- (2) Fukunaga, Takahashi, Fujita and Yoshimoto; Mat. Res. Bull., 4 315 (1969)
- (3) Fukunaga and Saito; J. Am. Ceram. Soc., 51 362 (1968)
- (4) 福長, 尾崎, 斎藤; 高圧討論会 (1968)
- (5) 藤田, 吉本, 福長, 中川, 野村; 高圧討論会 (1969)
- (6) Nomura, Nakagawa, Fukunaga and Saito; J. Phys. Soc. Japan, 24 957 (1968)
- (7) 岡井, 福長, 山岡; 高圧討論会 (1969)
- (8) 岡井, 吉本; 物理学会 (1969)
- (9) 針谷, 福長; セラミックス 4 48 (1969)
- (10) 福長; 高圧力 (印刷中)
- (11) 福長; 窯業データブック (投稿中)

## 第 8 回国際結晶学会出席報告

第 5 研究グループ 山口 成人  
総 合 研 究 官

1969年 8月13日から21日まで、アメリカニューヨーク州 Stony Brook のニューヨーク州立大学において開催された上記の学会に出席した。出席者約 1,500名、発表論文約 500。その中から筆者が聴講して興味のある論文および見学した研究所について報告する。

**超電導体 (Superconductor)** 従来の超電導体の取り扱い、London-Fröhlich 流の現象論的であったのが、今日では結晶構造論に移りつつある。超電導体結晶は一見、非常に多様な構造をとって現われるように見えるが、比較的高い変態点約 $10^\circ K$ を示す結晶はB1および $\bar{A}15$ (いずれもSB記号)に限られる。前者にはScN, TiC, ZnC, TiO, NbO, VO が、後者には ScC, LaC, YC 等がある。例外として Laves 相の  $KBi_2$  がある。以上の化合物はいずれも二元であるが、 $\bar{A}15$  型のもので三元中間化合物  $TiNbSb$  が報告された。

**強誘電体 (Ferroelectrics)** 酸化物を構成する一

価のカチオンとしては Li, Na, Ag, K, Rb, 二価のそれは Ba, Sr, Ca, Pb, 三価のそれは La, Ce, Pr, Nb, Y である。この中で最もすぐれた強誘電酸化物の中に  $Na Ba_2 Nb_5 O_{15}$  がある。その格子常数は  $a_o=12.47$ ,  $C_o=3.982$ ,  $c_o\sqrt{10}/a_o=1.0098$ 。“Bronze Solid Solutions”と呼ばれる。m. p.;  $1,455^\circ C$ 、キュリー点;  $560\sim 600^\circ C$ , DK; C 軸沿いに51、屈折率;  $n_x=2.373$ , 空間群;  $2mm$  ( $300^\circ C$  以下)。この結晶の用途は光学パラメトロン、変調器等。これ等の研究の主要なものは、ベルおよびIBM研究所で行なわれている。

強誘電体の合成法としてトランスポート水熱反応が発表された (A. N. Christensen, デンマーク)。チタン酸バリウム合成がアルカリ性水溶液中で、KF を触媒として  $620^\circ C$ , 3,060気圧, 500時間、反応式



に従って、最大1mm青色の結晶が得られている。青色は

酸素イオンの空孔に起因する。測定された格子常数：  
 $a_0 = 3.994$ ,  $C_0 = 4.035$ 。キュリー点は平均 $120^\circ\text{C}$ 、偏光顕微鏡によるドメイン構造の様子がスライドで説明された。

**格子欠陥の回折効果** 高速中性子の照射によって結晶内に作られた格子欠陥は、X線回折において著しい diffuse scattering を与えた。中性子の線量は  $10^{18} \sim 10^{19}$  neutrons/cm<sup>2</sup>。Defects のクラスターサイズは約  $50\text{\AA}$ 、欠陥の発生と共に回折線の積分強度は大きくなる。これ等の観測はニッケル触媒の活性度の測定に応用される。例えば、低温で中性子を照射することによって活性化されたニッケル触媒は、不活性ニッケルに比較して、著しい diffuse Scattering を与える。銅に関する実験は Oak Ridge National Lab. で行なわれた。

**ブルックヘブン国立研究所見学** 中性子回折による結晶中の水素原子の位置、特に水素結合の観測が行なわれていた。例えば、氷の高圧相の研究がある。中性子回折に必要な試料の容積は  $1\text{ mm}^3$ 。それに対して、中性子ビーム束の弱い日本の原研の回折装置では約  $10^3\text{ mm}^3$  を必要としている。中性子線の波長は  $4.00 \pm 0.03\text{\AA}$ 。ベリリウムのフィルターを使用している。

薄膜の超電導における Josephson 効果が研究されている。この超電導トンネル効果はマイクロ波—遠赤外線—の検出器として有能である。超電導材料は鉛で Pb/PbO/Pb 接点がいられ、PbO 膜の厚さは  $10\text{\AA}$ 。

シンクロトロンのプロトン加速は330億eVで行なわれている（日本の素粒子研の設計案は400億eV）。プロトンの前加速はコッククロフト—ウォルトン法で750KeV、次で Linac 法で50MeV まで行なわれ、その後シンクロトロンに投入される。プロトンは約800mのトラックを1秒間に  $3 \times 10^5$  回まわり、終速度は光速の99.9%となる。強度は  $10^{12} \sim 2 \times 10^{13}$  Particles/sec。800mトラックの途中の集束マグネットの数は240個。大きさは普通の机よりやや大きい。検出器としては、泡箱 (Bubble Chamber)、Spark Chamber、Scintillation Counter、エマルジョンが用いられている。最新の応用は重粒子ハイペロン（電子の質量の約2000倍）の生成である。

**L. Pauling 博士の一般講演** 題目は「Importance of Being Crystallized」であった。結晶概念の物性への応用が強調された。彼によれば、その最初の成果は Einstein-Debye の固体の比熱式の発見である（1907、1912）。Pauling の結晶内のイオン半径及び結合半径は量子力学—結晶学的に算定された。彼の抗原—抗体反応の理論にも結晶概念が導入されている。W. Voigt (1841—1907) が結晶学を物理学に導入したように、彼はそれ



Fig. 6 ポーリングの一般講演会

壇上はポーリング博士。その左手は Lonsdale 女史。その隣りは、仁田勇教授。最後列の右から二番目は斉藤喜彦教授（物生研）。

を化学へ導入した。その際常に、量子力学的解釈を怠らない。結晶学の将来のテーマに液晶 (Liquid Crystal) がある。また、水素結合の研究は生物活性物質を中心として、益々盛んになるであろう。例えば、酵素の活性中心の構造が、活性錯化合物 (Activated Complex) の概念のもとで、明らかにさるべきである。この場合、蛋白質酵素の構造の完全解析よりも、活性中心の局部解析がより重要である。

今年1969年は、230の空間群の発見者ソ連の E. S. Fedorov の死後50年に当る。

**展示会** 以下のような単結晶の展示が注目された。

$\text{LiTaO}_3$ ,  $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$  緑色、 $\text{LiNbO}_3$  透明、 $\text{PbMoO}_4$  緑色、 $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{NaEu}(\text{WO}_4)_2$  黒色。いずれも約  $30\text{ mm}$  のサイズをもつ。 $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  のサイズと値段を示そう。

サイズ	Boule	Blanks	Finished
$5 \times 5 \times 2\text{ mm}$	300	650	1025ドル

ASTM カードのマイクロフィルムが既に市販品になっていた。

X線回折の装置は、精密機械化、低温試料、Computer との連結、X線の強度の上昇に重点が置かれ、ここでもX線結晶学それ自身よりも、その物性への応用が考慮されていた。

結晶学は、現在教育的な傾向をもっていると思われる。結晶模型の作り方、ラウエ像の方位依存のテレビによる講義実験、映画による逆格子から回折形成の時間的経過等が non-commercial の展示会で興味深かった。

最後に、ニューヨーク Bayside の General Telephone and Electronics 社の中央研究所を見学した。高価な装置が、例えば走査型電子顕微鏡、X線マイクロアナライザー、発光スペクトル、質量分析装置等が、バランスよく設置されており、実験室の清潔整頓には感心した。しかし、研究テーマの個性は認められなかった。この研究所の研究者の一人は、自分の着想に基づく仕事と他の研究者からの依頼分析とは、ほぼ半々だと語った。

## 外部発表

### \* 投 稿

題	目	発 表 者	誌 名 等
2-(サリチリデンアミノ)チオフェノールを用いる微量ニッケルの吸光光度定量		石井 一、永長久彦	日化誌, 90 (2), p175, ('69)
$\alpha$ -ベンゾインオキシムを用いるニッケルの溶媒抽出—紫外吸光光度定量——高純度酸化ベリリウム中の微量ニッケルの定量への応用——		永長久彦、石井 一	分析化学, 18 (4), p439, ('69)
Determination of Traces of Constituents with Schiff Bases. III. Extraction-Spectrophotometric Determination of Nickel with Salicylidene-o-amino-Phenol		石井 一、永長久彦	Bull. Chem. Soc. Japan, 42 (6), p1558, ('69)
Evidence for 2H-SiC whisker Growth by a Screw Dislocation Process		瀬高信雄、江尻公一	J. Am. Cer. Soc., 52 (7), p400, ('69)
高純度窒化アルミニウム		岩田 稔	金属, 39 (18), p70, ('69)
$\beta$ -SiCの加熱による構造変化と15Rの挙動		猪股吉三、井上善三郎 木島弐倫	窯協誌, 77 (9), p313, ('69)

### \* 口 頭

題	目	発 表 者	学 会 等	発 表 日
硫酸ベリリウム塩の脱水過程		島 津 正 司	日本鉱物学会(大阪)	44.6.5
Structure of Synthetic $\text{Fe}_3\text{S}_4$		山 口 成 人	第8回国際結晶学会(米国)	8.19
無機材料の気相合成		瀬 高 信 雄	窯業協会関東支部(東京)	9.5

## <MEMO>

### 運営会議

7月7日、第21回運営会議が開催され、昭和45年度における研究課題の採り上げ方、研究計画等について、意見の交換が行なわれた。

9月16日、第22回運営会議が開催され、昭和45年度予算概算要求について、企画課長から説明が行なわれ、また、第8回国際結晶学会に出席した第5研究グループ山口総合研究官から会議の概要報告が行なわれた。

### 研究会

9月17日、炭化けい素研究会(第5回)が開催され、半導体材料に関し検討が行なわれた。

### 講演会

8月25日、カリフォルニア大学教授 Fulrath 氏を招き、結晶内の強度およびの測定に関し講演会を開催した。

9月1日、ペンシルバニア州立大学教授 Brindley 氏を招き、無機材質の固-固、固-気の反応に関し講演会を開催した。

### 海外出張

第5研究グループ山口成人総合研究官は、第8回国際結晶学会(米国・ニューヨーク)に出席のため8月11日出発、24日帰朝した。

### 編集・発行

科学技術庁無機材質研究所

〒113

東京都文京区本駒込2の29 電話 03 (944) 5371

NATIONAL INSTITUTE FOR RESEARCHES IN INORGANIC MATERIALS  
29-3, 2-CHOME, HONKOMAGOME, BUNKYO-KU, TOKYO, 113, JAPAN

発行日 昭和44年10月1日 第6号