

## 辰砂の大型単結晶の熱水合成\*

Y. TOUDIC and R. AUMONT\*

高島 清\*\*訳監修

## 1. はじめに

辰砂形態における硫化水銀  $\text{HgS}$  の熱水再結晶作用についての論文は, すでに H. Rau と A. Rabenau<sup>1)</sup>, さらに A. Pajaczkowska<sup>2)</sup> が発表している. それは最大  $320^\circ\text{C}$  の塩酸溶液を使用したものである. これに対し S. D. Scott と H. L. Barnes<sup>3)</sup> は, 温度  $70\text{--}225^\circ\text{C}$  の硫化モノソーダ溶液中で実験を行っている.

前の論文<sup>4)</sup> では, 温度  $200\text{--}300^\circ\text{C}$  の, 加圧した硫化ソーダ溶液中において, 熱水法によって辰砂の単結晶を合成する可能性を示した. この論文では, 特に光学的用途の面からこの物質の物理的特性を測定するのに必要な大きさと性質をもった辰砂の単結晶の合成方法について述べる.

## 2. 溶解度の研究

加圧下での辰砂の溶解度の研究は, F. W. Dickson<sup>5)</sup> が  $\text{Na}_2\text{S}$  を使用して行い, H. L. Barnes と S. B. Romberger と M. Stempok<sup>6)</sup> が  $\text{NaHS}$  を使用してすでに行っている. これらの研究から,  $\text{Na}_2\text{S}$  中の  $\text{HgS}$  の溶解度は熱水再結晶作用に十分なものであり, 同じ温度と濃度の下ではこの溶解度は  $\text{NaHS}$  中の  $\text{HgS}$  の溶解度より大きいことが明らかになった. このことから, もしその反応 ( $\text{HgS} + \text{S} = \text{HgS}_2$ <sup>7)</sup>) が逆も可能ならば,  $150^\circ\text{C}$  以上の温度下において, 熱水法による辰砂結晶合成に役立つだろう.

実験では, 溶媒の侵蝕性が貴金属を侵蝕する程大きいので, オートクレーブを PTFE で被膜した. この物質にとっては, 明らかに約  $275^\circ\text{C}$  が使用に耐えうる最大温度である. しかしながら, 以上の条件の下でも生成速度がかなり速いことを示そう. 熱水法による結晶合成<sup>7)</sup> に

適した溶解度にするために, 比較的低い温度 ( $200\text{--}275^\circ\text{C}$ ) で実験を行い, その際  $0.5$  モル/l の  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液を使用した. F. W. Dickson が発表した曲線は, より低い濃度を示している. 以上のように辰砂の溶解度の研究は, つねに濃度  $0.5$  モル/l の  $\text{Na}_2\text{S}$  を使用し, オートクレーブの充填度を  $76\%$  から  $93\%$  に, 温度を  $200^\circ\text{C}$  から  $275^\circ\text{C}$  に変化させながら行った. 溶解度は PTFE で被膜し, 同じく PTFE 製のキャップで密閉した  $25\text{ cm}^3$  のオートクレーブ内で, 減量測定法によって測定した. この方法は, オートクレーブ内の圧力を直接測定できず, また溶液の化学方程式もわからないので, 溶解度を正確に算出できないといった難点がある.

溶液は, 酸化や炭酸塩化を完全に防ぐため「元のまま」に配合した. PTFE でできたカプセルに, 可溶性をもつ結晶と, 蒸留したかなりの量の水と, 硫化ソーダ ( $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $9\text{H}_2\text{O}$ ) を入れる. 実験は約  $48$  時間続け, それからオートクレーブを  $15$  分たらず冷却した. これは溶解した硫化水銀が沈殿しないように, すなわち溶液が過飽和の状態にならないようにするためである. この現象は, 周囲の温度と同じ温度にした上で, 原子吸光法による溶液中の水銀の用量測定によって確認した. 溶解した  $\text{HgS}$  は, その中の辰砂結晶の重量変化から割り出した. この結果は, 第1図と第2図との曲線で表わした.

この二つの曲線は, 実験を行った時の温度と圧力の下では, 溶解度が温度増大とともに増大し, 圧力増大によって減少するというを示している.

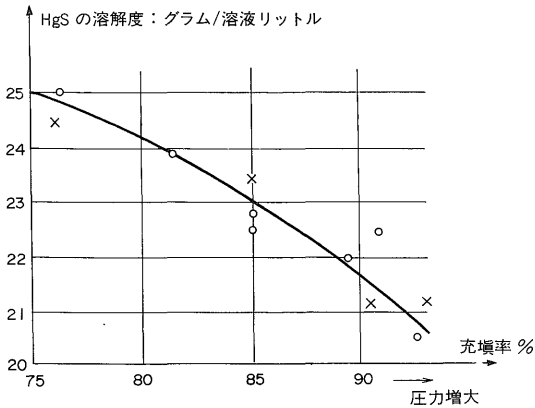
## 3. 熱水合成の可能性

以上の結果から, 合成実験を考察することができる. このためには次の条件下で, PTFE で被膜した  $25\text{ cm}^3$  のオートクレーブを使って行った.

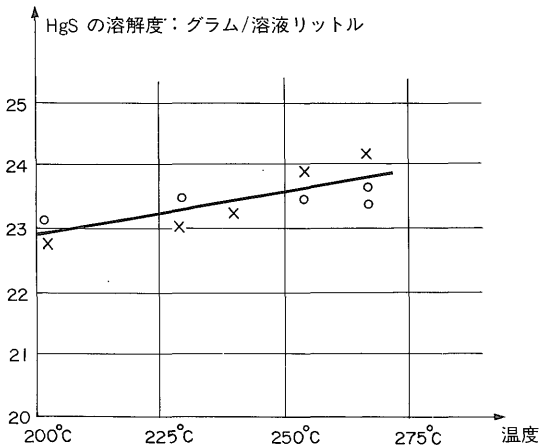
- 溶媒: 濃度  $0.5$  モル/l の  $\text{Na}_2\text{S}$ ,
- 充填度:  $85\text{--}89\%$ ,
- 溶解温度:  $260\text{--}270^\circ\text{C}$ ,
- 外部の温度勾配:  $20^\circ\text{C}$ .

\* Y. TOUDIC et R. AUMONT (1971): CROISSANCE PAR VOIE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX DE CINABRE DE DIMENSIONS IMPORTANTES: Journal of Crystal Growth, vol. 10, p 170-174.

\*\* 鉱床部



第1図 一定温度 (265°C) の下で、0.5モル/lの Na<sub>2</sub>S 溶液の充填度にしたがって変化する辰砂の溶解度。×印：溶液中の Hg の量を原子吸光法によって測定したもの。○印：結晶の重量変化から割り出したもの



第2図 充填率87%, 0.5モル/lの Na<sub>2</sub>S 溶液の中で、温度変化によって変化する辰砂の溶解度。×印：溶液中の Hg の量を原子吸光法で測定したもの。○印：結晶の重量変化から割り出したもの

使用した母物体は、天然の辰砂の単結晶の小片 (Almaden, Honduras) か、あるいはアルゴンガス流の下での硫化水銀の昇華によってできた結晶の集合である。以上の条件の下で、大体 2-3 mm の等軸をもつ辰砂結晶を合成した。中には光軸にそって成長した結果、5 mm に達する結晶もいくつかある<sup>4)</sup>。

辰砂の合成

合成の実験において核として使用するに必要な大きさと性質とをもった結晶は、前述の実験操作によって合成することができる。

最初の実験は、前述の条件と同じ条件で、25 cm<sup>3</sup>のオ

ートクレープを使用した。光軸に垂直にカットした核を使って、11日間で重量160 mg の結晶合成に成功した。光軸方向への生成速度は、1日あたり0.2 mm と観察された。この場合溶解温度は275°Cであり、外部温度勾配は20°C、そして充填度は87%である。しかしながら、以前行った長期 (約1カ月) の実験では、PTFE の破損を防ぐために260-270°Cのさらに低い溶解温度を採用した。この場合は生成速度を犠牲にして行われたが、にもかかわらず最大900 mg の結晶を合成することができた。

4. 大型結晶の合成

4.1 実験の部

以上のように、物質の特質を研究するために必要な大きさをもった辰砂の単結晶の合成を試みた。

ところで、実験に使用したオートクレープは PTFE で被膜され、250 cm<sup>3</sup> (有効容積：160 cm<sup>3</sup>) の大きさもっている。オートクレープ内部の温度勾配を調整できるように、二つの別々のコイルを内蔵した電熱炉の中でオートクレープを熱した。そして基準温度に合わせた後、ダイヤグラムによって外部温度勾配の結果から内部温度勾配が解った。オートクレープ内に設置した熱電対が温度計の役割をし、溶解温度と結晶温度との間の温度を測定した。

さらに複雑なことは、大型のオートクレープを使用する場合に、大型の母物体 (実験では約100グラム) を用いなければならないということである。この大型母物体として利用できる天然の結晶はわずかである。熱水法の場合、塵は不利な役割をする。一方で溶液の対流運動が塵の一部を引き込み、「寄生発芽」が起りやすくし、他方では対流運動する溶液と接触することで有効な結晶面の部分は少なくなり、その結果溶液の飽和は遅くなる。それに反し、蒸気相に移行することによって HgS から合成した結晶集合は、十分に母物体にふさわしい。その上、この方法では硫化水銀を浄化できる。取り出した HgS は、より低温 (400°C) で HgS の多結晶集合を合成した様に、約450°Cのアルゴンを取り除いた試験管の中で昇化する。この集合の中に溶解している水銀は、150°Cの温度で熱して除去した。

以上述べた取扱いによって合成した結晶を、核として使用した。結晶は PTFE でできた糸で、同じく PTFE でできた支柱に吊した。

- 溶液：濃度0.5モル/l,
- 内部の溶解温度：225-275°C,
- 内部の温度勾配：5-7°C,
- オートクレープの充填度：86-90%.

一遮蔽の浸透係数：5-10%

注意：小型のオートクレーブの場合、内部の溶解温度は外部で測定した溶解温度と同一であり、その差はわずかである（1-3℃）。

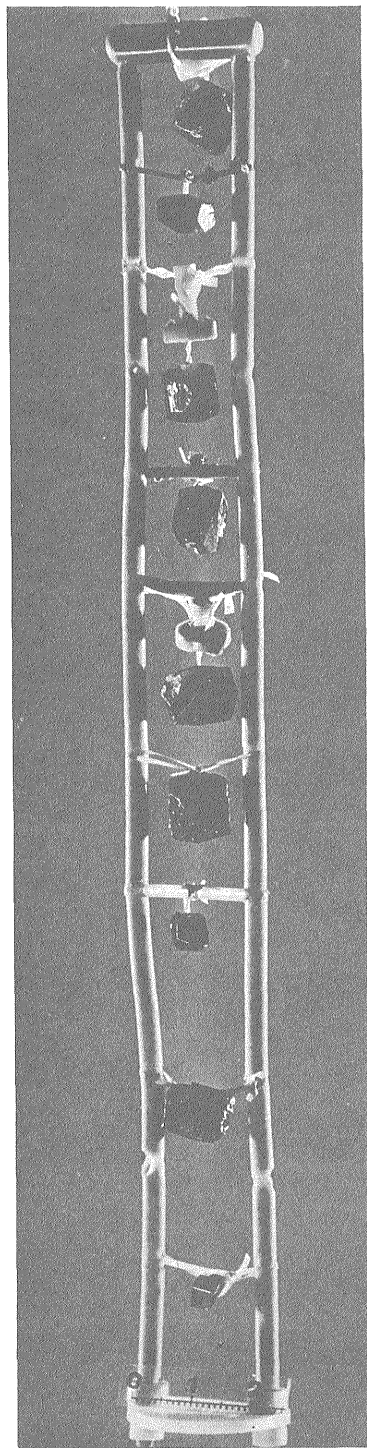
以上再結晶帯におかれた核の合成について述べたが、この合成は温度勾配が高いだけにますます重要である。

第1表は、同一温度勾配では生成速度が温度変化によって急速に増大することを証明したものである。

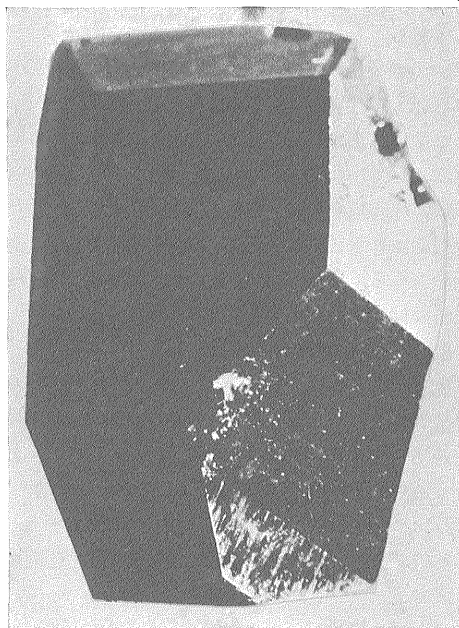
以上の条件下で、最大重量8グラムの単結晶を合成した（第3図）。第4図は、250 cm<sup>3</sup>のオートクレーブの中で、20 mgの「発芽」から始めて次第に増大した2,750 mgの結晶である。合成は48日間かかり、4つの実験を行った。

#### 4.2 生成の形態と速度

以上述べた条件の下で熱水法によって合成した結晶は、一般にピラミッド型の6方柱になっている。最も発達した面は $\{10\bar{1}0\}$ （6方柱面）、 $\{10\bar{1}2\}$ 、 $\{20\bar{2}5\}$ （錐面）であり、この形態は天然の結晶、特にカルフォルニア産に見られる。この研究のために選んだ結晶は、第4図の写真にある結晶である。 $\{10\bar{1}0\}$ 、 $\{10\bar{1}2\}$ 、 $\{20\bar{2}5\}$ 、 $\{10\bar{1}5\}$ 、 $\{0001\}$ という一連の面を明らかにすることができる。十分な大きさと性質を持った結晶から $\{10\bar{1}2\}$ 、 $\{10\bar{1}0\}$ 、 $\{0001\}$ の各面に平行に薄片をカットすれば、同一温度、同一圧力の下では生成速度は $\{10\bar{1}2\}$ 、 $\{10\bar{1}0\}$ 、 $\{0001\}$ 、



第3図 250 cm<sup>3</sup> のオートクレーブ内で合成された辰砂の単結晶



第4図 形態についての研究に使用した単結晶。実物大の7倍

第1表 核の生成速度 ( $\Delta T \approx 5^\circ\text{C}$ )

核番号	実験期間	溶解温度	断面	核の最初の重量	核の最終重量	生成速度
136-7	31日	260°C	e = 1 mm//{0001}	171 mg	1213 mg	100 $\mu\text{m}/\text{日}$
136-8	31日	260°C	e = 1 mm//{0001}	212 mg	1450 mg	100 $\mu\text{m}/\text{日}$
136-9	31日	260°C	e = 1 mm//{10 $\bar{1}$ 0}			25 $\mu\text{m}/\text{日}$
141-5	40日	266°C	e = 1.4mm//{10 $\bar{1}$ 0}	190 mg	826 mg	36 $\mu\text{m}/\text{日}$
150-2A	32日	270°C	e = 1 mm//{10 $\bar{1}$ 0}			50 $\mu\text{m}/\text{日}$
147-3B	30日	265°C	e = 1 mm//{10 $\bar{1}$ 2}	100 mg	440 mg	23 $\mu\text{m}/\text{日}$

の順で増大することが確かめられる。

#### 4.3 結晶の完全性

結晶の完全度については、Barraud-Lambot 法によってX線を使って研究した。この方法は、結晶の方位偏差についても明らかにする。辰砂の場合、最も反射が強い面は{10 $\bar{1}$ 2}である。合成した結晶の大部分は{10 $\bar{1}$ 2}の面が最も発達しているの、記録はこの面について行った。ともかく方位偏差は角度6分を下まわり、しばしば数秒になることもある(第5図)。さらに研究は、体積1センチメートル立方もある単結晶について進められた。

#### 4.4 結晶の純度

金属不純物の含有量の分析は、原子吸光法によって行った。そして質量分析学によって、分離したHgSと合成した結晶との中に総量50-150  $\mu\text{g}/\text{g}$  の不純物が含まれていることが明らかになった。不純物の主な成分は、Ca, Fe, Zn, Cu, Agである。非金属の不純物は、塩素のみである。

Merckの場合、「分析用」に使った硫化ソーダ( $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $9\text{H}_2\text{O}$ )は、無色の結晶の形態をとる。溶液を作るのに必要な量は、正確に測定した。 $\text{Na}_2\text{S}$ に含まれる金属不純物は、わずかな量である。

溶媒の純度は無視できない役割をもつ。分離した合成物の純度はさらに重要で、溶解した水銀の痕跡は全て包有物をつくる。HgSの昇華は、熱水法によって合成した結晶の純度を高める。

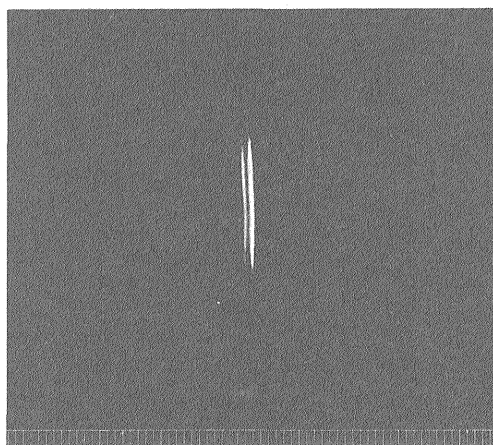
#### 4.5 光の透過の研究

可視スペクトルと赤外スペクトルにおける辰砂の光の透過についての研究は、CodergとPerkin Elmerの装置で、ダブル・ビームを使って行われた。

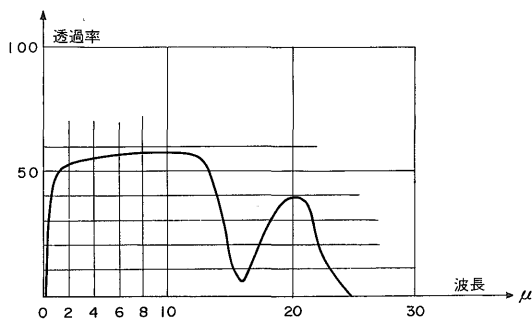
第6図の曲線は、{1 $\bar{1}$ 02}に平行にカットした厚さ1mmの薄片についてなされた辰砂の光の透過を表わしている。その結果は、良質の天然辰砂結晶における結果と類似している。

### 5. 結 論

大型の結晶を合成するには、十分な大きさの核から始



第5図 辰砂単結晶の結晶完全度についての研究。Barraud-Lambotのネガ。1目盛=2分



第6図 {10 $\bar{1}$ 2}に平行にカットした厚さ1mmの薄片を使って行った辰砂における光の透過

めなければならない。でなければ成長帯に多くの「発芽」が現われる。かくしてこの研究は、塩基性の強い $\text{Na}_2\text{S}$ 溶液中で、約1  $\text{cm}^3$  の大きさと申し分ない性質をもった辰砂の単結晶を合成することができることを明らかにした。光軸に垂直方向の生成速度は、実験を行う時の条件によって1日あたり0.1 mm から0.2 mmの間である。

この研究は、DGRST (契約番号69, 01, 781) の援助によって可能となった。

文 献

- 1) Rau, H. and Rabenau, A. (1967) *Solid State Commun.*, vol. 5, p. 331.
- 2) Pajaczkowska, A. (1970) *J. Crystal Growth*, vol. 7, p. 93
- 3) Scott, S. D. and Barnes, H. L. (1969) *Mater. Res. Bull.*, vol. 4, p. 897.
- 4) Toudic, Y. and Aumont, R. (1969) *Compt. Rend. (Paris)*, vol. 269, p. 74.
- 5) Dickson, F. W. (1966) *Bull. Volcanologique*, vol. 29, p. 605.
- 6) Barnes, H. L., Romberger, S. B. and Stemprok, M. (1967) *Economic Geol.*, vol. 62, p. 957.
- 7) Laudise, R. A. and Kolb, E. D. (1969) *Engineering*, vol. 28, no. 105, p. 114.
- 8) Dana's System of Mineralogy, vol. 1, p. 252-253.