

録音用磁性酸化金属粉の製造研究 (Ⅱ)

山 本 作 次 郎

Sakujirō YAMAMOTO: On the Preparation of Magnetic Metal-oxides for Tape-Recording.

ABSTRACT : 1) The P_H ranges which regulate three types of the Goethite to be produced when the ferrous sulfate solution is mixed with sodium hydroxide solution, are determined as follows ;

at $P_H = 5.4 \sim 1.0$; pale yellow and needle-like crystalline.

at $P_H = 13.2 \sim 5.4$, orange yellow and bar-or needle-like crystalline.

at $P_H = 13.6 \sim 13.2$, pale yellow and needle-like crystalline.

where, in each P_H , the first terms indicate those P_H value that two solutions are mixed, and the second terms are P_H values gained when the oxidizing reactions of those mixed solutions by air-blowing are ended.

2) The optimum conditions to gain the needle-like and $0.5 \times 0.1 \mu$ size crystalline for tape-recording are given.

3) The cobalt-ferrite crystalline obtained by wet method and treated at $600^\circ \sim 700^\circ C$ gives much higher Br and Hc values.

前報⁽¹⁾により山陰砂鉄還元鉄粉より純度高き硫酸第一鉄を製造したがこの報告は、その硫酸第一鉄より録音用磁性酸化鉄及び複合酸化物の製造法及び諸性質を研究した。

〔Ⅰ〕 概 要

(1) 現今録音用磁性材料として使用可能なものには純鉄粉、 Fe_3O_4 又は $M^I(FeO_2)_2$ フェライト(ここに、 M^I は2価の金属でBa, Mg, Zn, Cd, Mn, Fe, Co, Ni, Cn)であるが一般には針状の所謂 $r-Fe_2O_3$ が使用されている。 Fe_2O_3 には非磁性の α 型であるゲータイト Goethite 及び強磁性の r 型であるレピドクロサイト Lepidocrosite の二種酸化第二鉄が自然鉱物として発見されている。(J. F. L. Hausmann; J. C. Ulmann) 又、 β 型のものも近年発見されている。⁽²⁾

当初 $r-Fe_2O_3$ 粉が録音テープ材料として用いられた項は保磁力(Hc)が180~270エルステット及び残留磁束密度(Br)が2500 Gauss前後の針状物が有利に使用されていた。尚粒状のものは当時80~120エルステット程度であった。針状のものが粒状のものより録音用として選ばれたのは、高周波数に対して自己減磁損失が少く、感度及び特性を良くし、残留磁気が大い

ために、感度がすぐれ、高周波の変調調節を可良ならしめる等の磁気特性によるものである。

ところで、針状 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ より高い保磁力 (320~400 エルステット) を有つマグネタイト magnetite $\text{Fe}_3\text{O}_4 (= \text{Fe}^{\text{I}} (\text{FeO}_2)_2)$ はより高いバイアス電流 bias current を必要とし、録音せしものの消磁が困難であるため今日余り用いられていない。然し安定性、永久性がすぐれているので、ある限られた重要な分野では有効的に記録用として使用されている。

さて $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と Fe_3O_4 の構造について最近X線廻折研究によって或程度明らかにされている。即ち Fe_3O_4 では(111)面だけ現われるが、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ では(110), (200), (210), (211)....等の extra line が現われ、⁽³⁾ Hägg⁽⁴⁾ や Verwey⁽⁵⁾ のように陽イオンの格子欠陥分布がスピネル格子中では16d 又は8d の位置に一樣に分布しているとか、或は Sinha-Sinha⁽⁶⁾ や Braun⁽⁷⁾ のように、これらの格子欠陥に水素のような軽量原子が捕獲されて格子を形成しているというのとは意義がちがうというのである。ところが Ferguson⁽⁷⁾ は $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の中性子廻折実験により、16d site に格子欠陥が一樣に分布する Verwey の格子模型を支持したが、上記の上田、長谷川等は Brookhauen National Laboratory の実験装置を用いて、より詳細な廻折結果を得て、X線廻折に対応する extra line を見出している。そしてそれを説明するために、格子欠陥が陽子イオン格子に一樣に分布するという従来の考え方を放棄して、或る特定の位置に欠陥分布が出来るという模型を仮想して多数の計算の結果、単位格子中に24個の陽イオン格子に21½の鉄イオンが分布し、2¾個の欠陥は16d site 中の特定の4ヶ所に分布するという模型が一番よく実験結果を説明しうるもので、欠陥に軽量原子が捕えられる構造とは不一致するものであることを明らかにした。

次に録音用磁性材料として要求される主な条件を記す。

- ① 塗布磁性体の抗磁力 (保磁力) (Hc) は200~500エルステットの範囲にあること。(保磁力が高いと、高周波に対して自己減磁が少なく、感度及び特性が良好となるが、余り高いと消去が困難になる。
- ② 残留磁束密度 (残留磁気) (Br) は可及的大きいがい。現在2500~4000 ガウスのものが使用されている。大きいほど感度がよい。

参考に次に独乙のバイエルの磁性粉の磁性及び粒子形状の一部を表示する。

Bayer Magnetic Powder の規格

		Br	Hc	粒 子 形 状	
Type	ZD 1	2200	250	0.1×0.8ミクロン	(針 状)
"	S 11	3300	305	0.08×0.08	" (粒 状)
"	S 17	2100	100	0.07×0.07	" (" ")
"	S 12	3650	500	0.08×0.08	" (" ")

上表により明らかなことは粒子型態がZD1だけが針状乃至棒状 (縦横比1:8) で他のもの

は微粒状で極微細であり、録音テープに作り上げたものは不安定で転写現象が大きく、録音保持が不安定であることが予想される。

③ 転写の小さいこと。録音テープが巻かれたまゝである時は、テープ層間の磁気相互作用により、磁性粉の廻転のため消磁作用を生ずる。これを防止し安定ならしめるためには磁性粉は異方性、即ち針状又は棒状で縦横比が大略1:5が良好である。

(2) 次に複合磁性粉についてであるが、このものの主体は前述の如く $M^I(FeO_2)_2$ なるフェライトを主成分とし、その中に M^I 酸化物、 Fe_2O_3 又は Fe_3O_4 を若干混合する複雑な組成のもので決して $\gamma-Fe_2O_3$ や Fe_3O_4 のように純一なものではない。しかも近年 M^I, M^{II}, M^{III} で M^I を置換したマグネトプランバイト magnetoplumbite 型結晶構造の鉄酸化物 $MFe_{12}O_{19}$ 、又は稀土類の入ったペロブスカイト pelobuskite 型の鉄酸化物その他これらの中間相を含めて広義のフェライトが磁性材料として研究されつゝあるが、著者は後述のように $M^I(FeO_2)$ 即ち $M^I: Mn, Cr, Ni, Co, Cn$ のフェライトについて研究中にてその一部を併せて報告する。

しかしながらフェライトの特徴として固有抵抗が金属及び酸化物に比して極めて高いこと、即ち $10 \sim 10^7 \Omega \text{cm}$ の固有抵抗を示すので、渦電流効果は殆ど皆無で、数Mc ~ 数10Mc まで比較的高い透磁率を一定に保つことが出来るし、また低周波用としても有利であるにもかかわらずキューリー温度が低く、特に高透磁率フェライトほどそれが常温に近く ($100^\circ \sim 150^\circ \text{C}$)、又磁気飽和がフェライトの磁氣的構造から必然的に小さいために、フェライトを強電の用途に利用することが出来ない欠点がある。殊に録音用としては異方性結晶であるべきであるのに、多くは縦横比の小さい所謂粒状結晶であり、その結晶を針状又は棒状に成長せしめる手段が困難なのであって今後の研究を要する次第である。

〔II〕. 実 験 目 標

(1) 縦横比5:1 (概値) の異方性にして且つ粒子均一 $0.5 \times 0.1 \mu$ (概値) の $\gamma-Fe_2O_3$ 製造。

録音テープとしては一般に容積空間率 Volume space factor (Fe_2O_3 の容積/層の容積 $\times 100$) が40以上である。 $(\gamma-Fe_2O_3)$ の場合。このことはテープに使用した時、平滑且つ破損部のない表面を作るのが目的であり、高周波歪が少く周波数特性をよくすることになるのである。そして塗附膜中に均一に分散することが最も肝要である。この分散均一性の良好な例として米国スコッチテープの切断面の電子顕微鏡写真を見られたい。(Phot, 最終)。

(2) 以上の(1)に対する製造諸条件の検討と決定。

水質、硫酸第一鉄の純度、硫酸第一鉄水溶液の濃度、添加 NaOH の量、当初 pH、空気吹込時間と流量、反応温度、添加鉄粉又は電解鉄粉の量と温度及び空気吹込量と時間、反応終点の pH、生成 $\alpha-FeO \cdot OH$ (非磁性) の濾別・水洗、風乾、粉碎、水素還元温度と時間、空気酸化の温度と時間、磁性測定等。

〔Ⅲ〕 実 験 装 置 と 測 定 機 器

第1図は四口の3立丸底フラスコを木製枠金属底板製容器に固定する。そのためにはベニヤ板にフラスコの四口首管大の四ヶの丸型穴を作りフラスコを挿入する。400W電熱器で加熱する。四口フラスコの中央の首管には径1cmで下端に球状多孔をもつ球形管をゴム栓にて密栓し、エアコンプレッサーで空気を送りフラスコ内の溶液を空気泡で攪拌酸化する。この中央首管の周りの三個の首管は各100°C温度計、バイメタル式温度調節器及び還流水冷却管をゴム栓にて取りつける。冷却管はフラスコ内の溶液の蒸発水分を還却して溶液濃度の変化を防止する。中央の空気吹込管とエアコンプレッサーとの中間には島津製気体流量計をおく。

第2図は量産方式として延岡市旭有機材K.K.の塩ビ製反応塔であって内容積は約100立である。硝子ゲージ管にて内容溶液の体積を読みとる。中央首管には長さ1mの100V投込ヒーターを挿入しトランスにより温度調節する。周りの一つには1m、100°Cアルコール温度計を他には水還流冷却管を取りつけるように設計した。

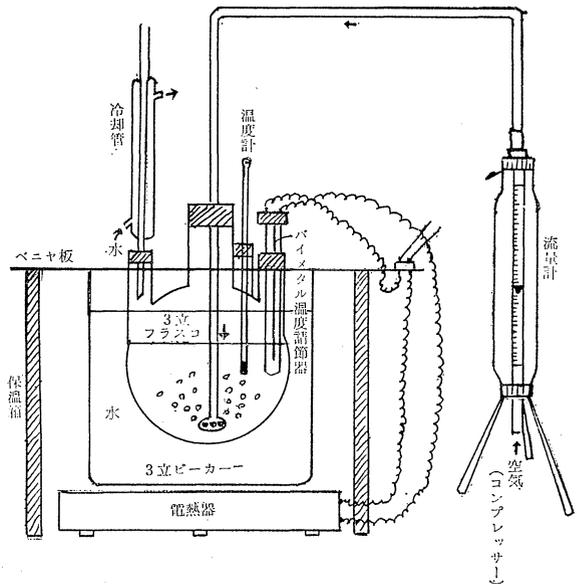
溶液のPHは東亜電波工業KKのDM-IA型ガラス電極PH計を使用した。

大量の生成 α -FeO \cdot OHの濾過は50立大型硝子製吸引フラスコを使用した

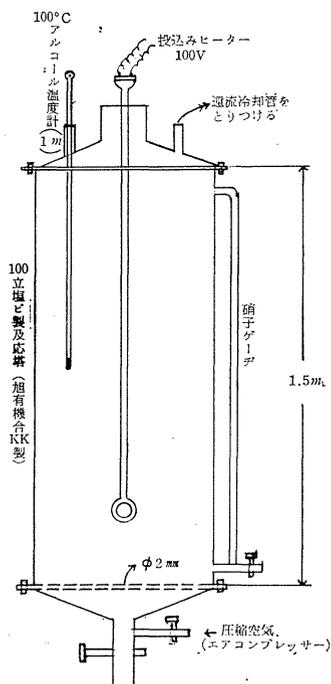
水洗・風乾した α -FeO \cdot OHの還元及び酸化はは第3図に示す如く石綿製

1m管状電気炉を作り200V電源にてトランスで温度調節する。反応管は1.28m、径6mのAl₂O₃製管を用い、両端は大型ゴム栓をとりつけた。このゴム管の一つは1mのクロメルアルメル熱電対(石英管シールド)と水素及び空気の切り換え三方コック付き硝子管を挿入し、他方のゴム栓には水流ポンプと空安全瓶と連結する硝子管を挿入した。熱電対は冷接点用ジャコを介してクロメルアルメル用高温計に接続した。

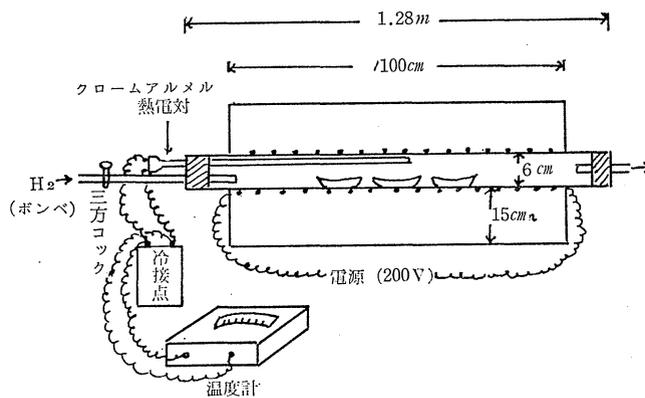
電子顕微鏡は日立HU-8型である。



(第1図) 空気吹込みによる針状 α -FeO \cdot OHの生成と結晶成長装置(末尾写真)



(第2図) 空気吹込加温により α -FeO.OH生成反応塔
(末尾写真参照)



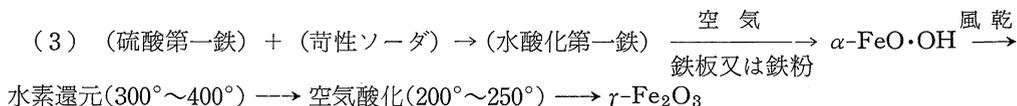
(第3図) α -FeO.OH の還元・酸化炉

〔Ⅲ〕 実験操作と経過

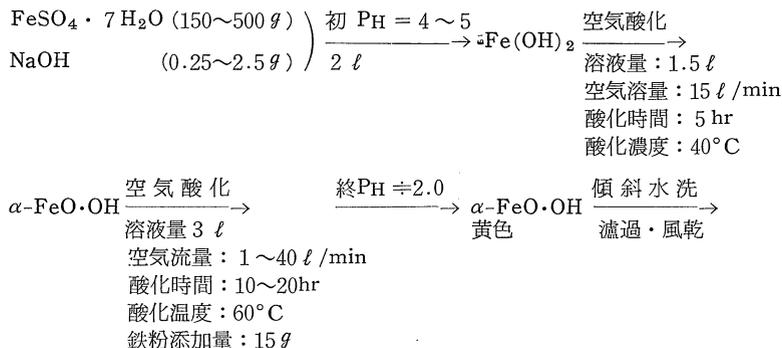
(A) γ -Fe₂O₃ の製法には次の三種がある。

(1) 蓼酸鉄⁽ⁿ⁾・枸橼酸鉄の如き有機酸鉄塩の煅焼による。

(2) γ -FeO.OH $\xrightarrow{\text{脱水}}$ γ -Fe₂O₃



(1) は高価につき不適であり, (2) は100% $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を得がたいので, 現今 (3) の方法がとられており, 著者もこの方法を詳細に研究することにした。即ちこの方法のアウトラインを示す。



尚上記の数量は 3 l フラスコスケールに於ける例であって, 塩ビ反応塔による量産に於ても同じ数量比で行なう。

1) 水酸化第一鉄 Fe(OH)_2 の生成

末尾附録一覽表及び電子顕微鏡写真にも示したように硫酸第一鉄水溶液に苛性ソーダを添加して得られる水溶液の PH により, 空気酸化の結果得られる $\alpha\text{-FeO}\cdot\text{OH}$ には次項 2) に示すように種類別があることが判明している。

予備実験として 3 l 四口フラスコに最終溶液が 2 l になるように, 硫酸第一鉄 70~140 g/l, 苛性ソーダ 4.0~30.0 g/l の各水溶液を混合して PH を 3.0~5.4 の酸性にて水酸化第二鉄の沈澱を作る。この時水が蒸留水で溶存酸素がない場合は白色糊状であるが, 水道水を用いると白色は直ちに青変する。これは Fe(OH)_2 の一部は溶存酸素により直ちに Fe(OH)_3 となり, 尚も生成した Fe(OH)_3 の中に Fe(OH)_2 が溶解拡散するためと考えられる。⁽⁶⁾

2) $\alpha\text{-FeO}\cdot\text{OH}$ の製法

上記の青白色混濁液にエアコンプレッサーから流量計を経て空気を吹き込み酸化するのであるが, まず第一に注目すべき結果として次に示す如き 3 種の場合が得られた。

PH = 1.0~5.4 の範囲では淡黄色・針状晶

= 5.4~13.2……………橙黄色・棒状一粒状晶 (100°C では黒色)

= 13.2~13.6……………淡黄色・針状晶。

尚硫酸第一鉄濃度, 苛性ソーダ量 (PH), 空気吹込時間と溶液温度等を色々変えて得られた $\alpha\text{-FeO}\cdot\text{OH}$ の状態及び拡磁刀・残留磁気等は末尾の一覽表に示した。それに強磁場⁽⁹⁾内外及

び鉄板・鉄粉有無に於ける結果も併せ示してある。

以上の結果として、

(a) 0.2×1.0 ミクロン (1:5) 級の異方性 $\alpha\text{-FeO}\cdot\text{OH}$ を作るためには

(1) 3 l フラスコによる場合

硫酸第一鉄 2.5 g, 苛性ソーダ 2.5 g を 2 g 水溶液とし空気流量は 15~22 l/min, 時間は約 10 hr, 温度 40°C。次に電解鉄粉 15 g を添加し, 60°C に上昇。更に空気吹込量を 30~40 l/min, 時間は更に約 10 時間。これにより, 初 $\text{PH} \doteq 4 \sim 5$, 後 $\text{PH} \doteq 2.0$ となり黄色針状 ($0.4 \sim 0.5$) $\times (0.08 \sim 0.1)$ ミクロンの強磁性 ($\text{Hc} = 300 \sim 300$, $\text{Br} = 3000 \sim 3500$) の良質のものを得た。但し結晶の大小不均一はまぬがれず, 均一とすることは甚だ困難である。

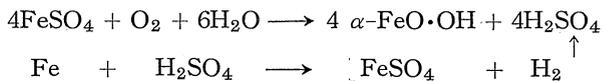
(2) 100 l 反応塔による場合

硫酸第一鉄 2,500 g, NaOH 200 g を 35 l 水溶液とし, 温度 40°, 空気吹込量 350 l/min, 5 時間。生成した黄濁液を倍量の 70 l とし, 電解鉄粉 100 g, 温度 60°C, 空気 500 l/min, 15 時間。このような条件下で作ったものは約 1.0×0.2 ミクロン大型 $\alpha\text{-FeO}\cdot\text{OH}$ であって上の条件を種々変えて行えば 0.05~0.01 ミクロンから 0.5×0.1 ミクロン級のものが見られる。末尾の電子顕微鏡写真に示してある。

(b) 0.5×0.1 ミクロン級の異方性 $\alpha\text{-FeO}\cdot\text{OH}$ を作るための条件決定。

3 l 四口フラスコに硫酸第一鉄 250 g を水 1.5 l に溶解し, 少量の水に 2.5 g の苛性ソーダを溶解したものを強く攪拌しながら混合して白青色の混濁液を作る。パイメタル式温度調節器にて 40°C に保持し 15 l/min の流速で空気を 10 hr 通ずる。生成した黄色 $\alpha\text{-FeO}\cdot\text{OH}$ 混濁液に 300 メッシュの電解鉄粉 15 g を添加し, 液温を 60°C に上昇せしめ, 空気は 22 l/min に上げ更に 10 hr 連続空気酸化を行う。硫酸第一鉄が $\alpha\text{-FeO}\cdot\text{OH}$ となり遊離した SO_4^{--} のため鉄粉は溶解し, その第二生成硫酸第一鉄が初期生成の異方性 (針状) $\alpha\text{-FeO}\cdot\text{OH}$ の針状晶を成長せしめる。このような条件下で到達した溶液の PH は 2~3 となって SO_4^{--} 濃度の増大を示す。

即ち



(3) SO_4^{--} 及び Na^+ の除去

以上のようにしてフラスコ法又は反応塔で生成した $\alpha\text{-FeO}\cdot\text{OH}$ 黄色混濁液の PH を測った後, ポリエチバケツ (20 l) に移し取り傾斜法で水洗を繰り返す, 塩化バリウムで白色沈澱を生じなくなるのを確かめる。 SO_4^{--} なき時は Na^+ も充分除去されていることは, 濾過流出液の炎光分析で確かめた。(島津分光光度計附属装置による)。

(4) $\alpha\text{-FeO}\cdot\text{OH}$ の水素還元

上で得た $\alpha\text{-FeO}\cdot\text{OH}$ は濾紙上のままで風乾すれば指間で容易に微細に粉末化する。これを長さ 10 cm, 深さ 1.5 cm の磁製ボート 3 個に各厚さ 0.5~1.0 cm 位に入れ第 3 図の電気管状炉の中

に入れて、200V 交流電源に接続し、温度を徐々に上げて行く。初の水流ポンプで急速に吸引して水蒸気を抜き、水蒸気が殆ど見られなくなった時に、ボンベから水素を送り急速に反応管中の水蒸気及び空気を吸引排除する。その頃には350°Cの恒温に保ち20分間還元を行なう。しかる時は $\alpha\text{-FeO}\cdot\text{OH}$ は Fe_3O_4 マグネタイトとなっている。還元は200°C位から起り、350°C前後で最も磁性が強く、400°Cで得られたものは Fe_3O_4 粒子は若干還元が進み、結晶内部構造の変化を来すものと考えられる。尚ボート内の粉末層の厚さが厚い時は層の上面と底部とは還元度に差異を来し、往々底部は還元不十分の場合が起りやすい。その外観の差は還元部は黒く、還元不十分の部は褐色を呈す。

(5) Fe_3O_4 の酸化 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の生成)

以上還元状態のまま、水素を通じつゝ室温まで冷却するを待って三方コックを外気と連続して水素を絶ち、徐々に空気を流入せしめて徐々に酸化する。即ち徐々に温度を上げて100°C位にし、最後に200°C~230°C、2hr 酸化すれば黄褐色微粉の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を得る。この酸化過程に於て注意すべきは三方コックにより空気を流入せしめる時の管内温度が100°C以下でも急速燃焼して $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 即ち非磁性の赤色ベンガラとなることである。

以上 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\alpha\text{-FeO}\cdot\text{OH}$ 、 Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の操作には細心の注意を要し粗雑な操作によっては、粒子不均一、磁性弱下等を来すので熟練を要する。末尾一覽表に多数の実験データを示しておいたのであるが、以上の条件下にて録音磁性材として充分と思われる、粒子の均一性、保磁力及び残留磁束密度のものを作り得た。尚磁性は自製引抜磁束計で測定し、更に日立金属安来工場冶金研究部の fluxmeter で測磁し補正した値が示してある。

(6) 電子顕微鏡写真

反応初期生成の $\alpha\text{-FeO}\cdot\text{OH}$ ゲータイトの粒状及び粒度と反応条件の種々組合せにより得た、黄色 $\alpha\text{-FeO}\cdot\text{OH}$ の電子顕微鏡写真は末尾一覽表の各々につき数十枚の中から代表的なもののみをここにかけた。同時にプラスチック及び100立反応塔の写真の概略写真をも示してある。

Photo. 1 は上述の水酸化第一鉄に苛性ソーダを加えて初 $\text{pH} = 4.2$ 、反応終了後 $\text{pH} = 2.0$ 、で空気吹込は室温で2.5 l/minの流速空気を15hr通じて得られた黄色針状 $\alpha\text{-FeO}\cdot\text{OH}$ であって直接倍率5000倍、引延倍率約45000倍のもので粒形は 0.05×1.0 ミクロン平均で実用には余り微細すぎるが針状をなすことは明らかである。

$\text{Br} = 2480$, $\text{Hc} = 278$ 。(一覽表のNo. 2(a)の一例)。

Photo. 2 は上記の空気吹時間を50hrにしたもので、直接倍率5,000倍、引延倍率10,000倍であるが結晶の長さはNo. 2(a)と余り変りはないが巾きが太って来ている。但しこの場合は $\text{pH} = 5.0$ で生成したもので、No. 2(a)よりは初期 pH が0.8だけアルカリ側にあるために、針状晶(約 0.6×0.01 ミクロン平均)の中に粒状結晶が多数見られる。

Photo. 3 は初期 $\text{pH} = 5.2$ で終了 $\text{pH} = 1.8$ 、殊に温度を60°C~70°Cで行なったもので、

Photo. 2 より更に P_H がアルカリ側であるため粒状晶が極めて大部を占めている。直接倍率 5,000 倍, 引延倍率 45,000 倍である。一覧表 No. 4 のものである。

$Br = 3125$, $Hc = 350$ 。 0.8×0.01 の少量の針状と, 0.22×0.02 倍の粒状晶が大部分であるので磁性はよいが録音用として粒子不均一のため不適當である。これは一覧表の No. 4 のもので棒状晶も見られる。

Photo 4 は強磁場内で反応を行なったもので, 初 $P_H = 5.0$, 終 $P_H = 1.9$ 。 2.5 l/min , 15hr 空気吹込み。直接倍率 5,000, 引延倍率 45,000。注目すべきは初 $P_H = 5.0$, 終 $P_H = 2.0$ で Photo. 3 よりアルカリ側の反応によるため, 微細針状 0.3×0.06 ミクロンの均一性。

$Br = 3380$, $Hc = 335$ 。磁性は良好であるが余り微細で用をなさない。強磁場の効果によるものが今の処断定を許されない。これは一覧表の No. 2(c)。

Photo. 5 は一覧表 No. 1(d) のもので直接倍率 5,000, 引延倍率 45,000。平均 0.3×0.05 ミクロン位の, 割合均一針状。 $Br = 3320$, $Hc = 375$ 。初 $P_H = 4.2$, 終 $P_H = 1.8$ 。常温で鉄板, 磁場使用。

以上の数例によっても分る重要なことは初 $P_H = 4.2$ 位とし, 5.0 で反応出発する時はとかく粒子が球状となり, 針状のものが得られない。

Photo. 6 は一覧表の No. 12 のもので $P_H = 5.0$, 空気酸化 2.5 l/min , 時間 17.5hr, 液温を 100°C で行なったもので棒状と粒状との混合をなし, 黒色であり磁性が若干悪くなる。

$Br = 3060$, $Hc = 270$ 。 磁均及び鉄板なし。直接倍率 5,000, 引延倍率 45,000, 実用不適當。

Photo. 7 は一覧表 No. 7 のもので $P_H = 13.6 \rightarrow 13.1$ 。 2.5 l/min , 15hr 空気吹込。常温反応, 黄色・針状。直接倍率 5,000, 引延倍率 45,000。 $Br = 3280$, $Hc = 300$ 磁性は良いが, 余り微細で且つ分子相の磁性吸引のため塊状をなし実用不適當。

Photo. 8 は一覧表の No. 5 に対するもので $35 \text{ g}/0.5 \text{ l}$ 硫酸第一鉄, $10 \text{ g}/0.5 \text{ l}$ 苛性ソーダ, $P_H = 9.0 \rightarrow 5.4$, 常温で 2.5 l/min , 15hr の空気酸化により黒色の全く粒状。

Photo. 9 は一覧表 No. 24 に対するもので 250 g , 硫酸第一鉄と 20 g の苛性ソーダを含む全容 3.5 l に始め 200 l/min , 5hr の空気酸化を行なって $\alpha\text{-FeO}\cdot\text{OH}$ の沈澱を作る。その間液温は 40°C に。次にその中の 700 ml を取り出し, これに鉄粉 15 g を添加して全容を 1 l とし, 温度 60°C の下に 300 l/min で 10hr 空気酸化を行ない結晶を成長せしめる。写真をみると長短に相当の不揃がみられる。長きものは 1μ , 短きものは $0.3\sim 0.5$ ミクロンである。しかしこの実験により, 次の如くしてより均一なものを作り得た。

Photo. 10 これは一覧表 No. 25 に対するものであって, 250 g 硫酸第一鉄, 25 g の苛性ソーダを含む 1.5 l の黄濁液を 40°C で 15 l/min , 5hr の空気酸化を行なった後, 溶液をうすめて 3 立となし温度を 60°C に上昇せしめ, 鉄粉 15 g を添加し 20hr 空気酸化を行なって $(0.7\sim 1.0) \times (0.1\sim 0.2)$ ミクロンのやゝ均一な黄色針状晶を得た。磁性も $Br 3350$, $Hc 380$ で良好である。

Photo. 11 は一覽表の No.26 に対するもので、反応塔の量産方式によるもので、2,500g 硫酸第一鉄、200g 苛性ソーダを含む70ℓの溶液とする。PH = 4.2 → 1.7, 40°C で5時間、350 ℓ/min 流速で空気酸化を行なった後、鉄粉300メッシュのものを100g 添加し、60°C に昇温。700 ℓ/min, 15hr 空気酸化を続行する。針状乃至棒状のやゝ均一性の黄色 α -FeO·OH を得た。

Photo. 12はNo.26に於ける苛性ソーダ量を少しく多く加え、即ち2,500g 硫酸第一鉄に210g 苛性ソーダを含む70ℓ溶液より後の処理は同様にし行ったもので、注目すべきことは、この場合初PH 4.5, 終PH 2.7 であることが、写真で明らかのように粒子は全く均一といえるが、縦横比が3 : 1位から4 : 1位の結晶即ち 0.35×0.1 ミクロン平均値の黄褐色でやゝ棒状であることである。これを350°C で20分間水素還元し、100°~200°C で徐々に酸化して得られた γ -Fe₂O₃ の写真である。粒度は写真で明らかである。

Photo. 13, 14, 15, 及び16は市販の日立, ナショナル, ソニー及び東芝のテープの塗膜を溶解し、同じ溶媒でバインダーその他の硬化剤, 老化防止剤を洗滌除去して磁性粉を分離して得た写真であって、何れにしても異方性磁粉は大小不均一であり、大きさは長さ1 μ から小は0.3ミクロン針状乃至棒状物の混合であることが知られる。

尚Photo. 17, 18は同上の操作処理で得られた α -FeO·OH の針状乃至棒状結晶の写真であって、大略各 0.4×0.07 ミクロン程度のものである。

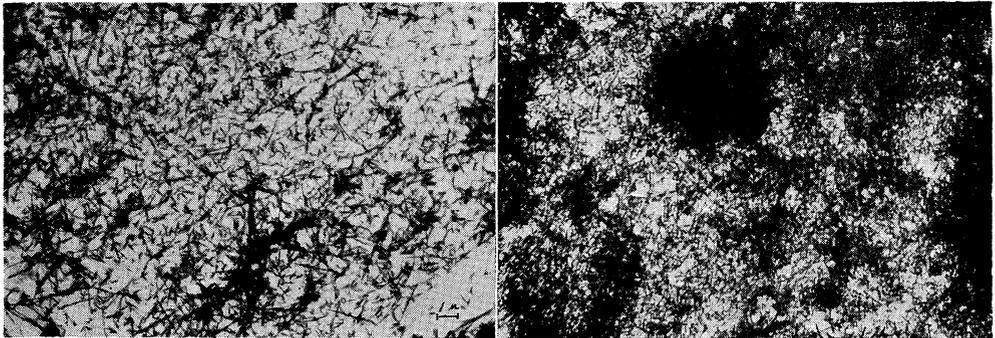


Photo 1

Photo 2

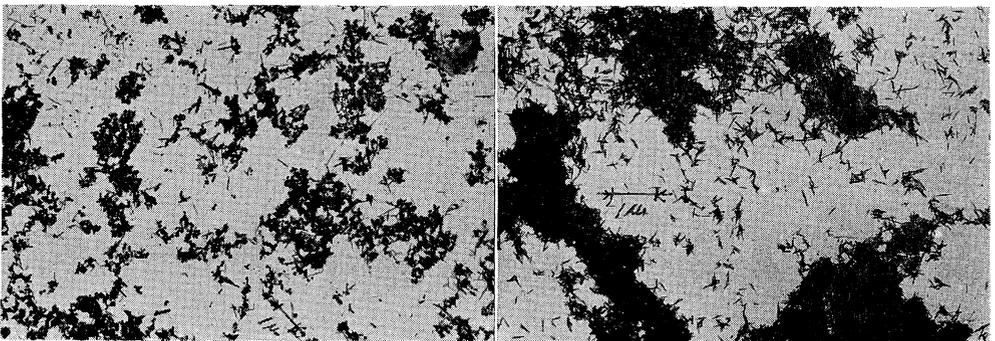


Photo 3

Photo 4

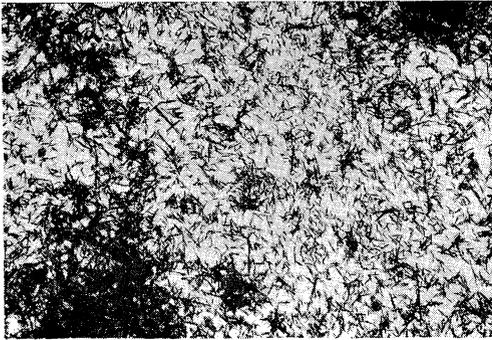


Photo 5

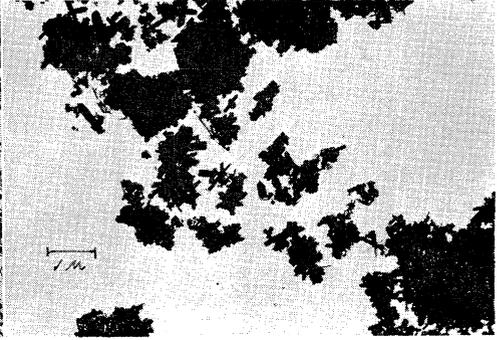


Photo 6

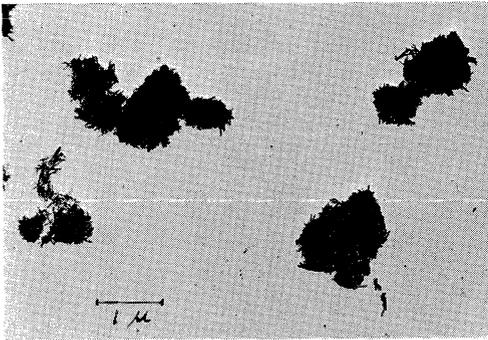


Photo 7

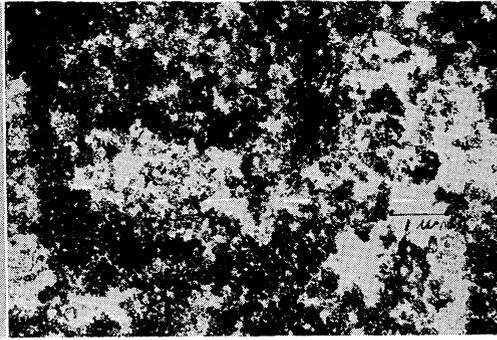


Photo 8



Photo 9

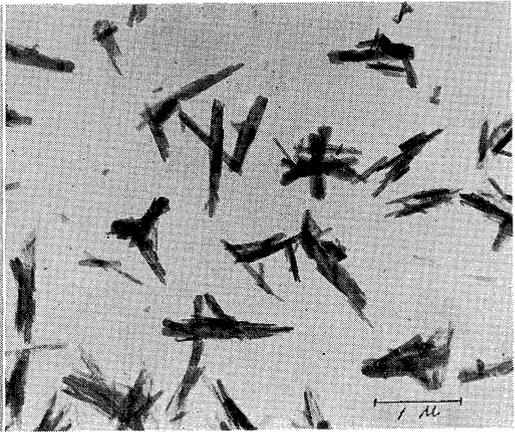


Photo 10

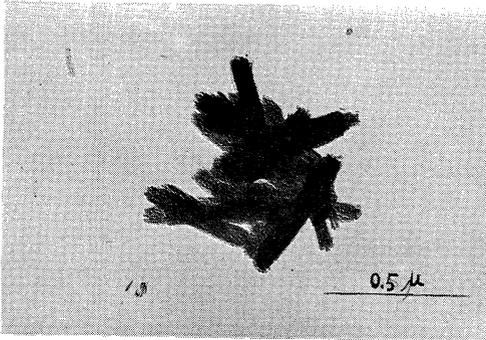


Photo 11

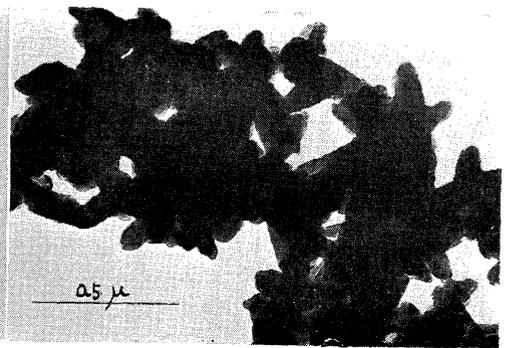


Photo 12

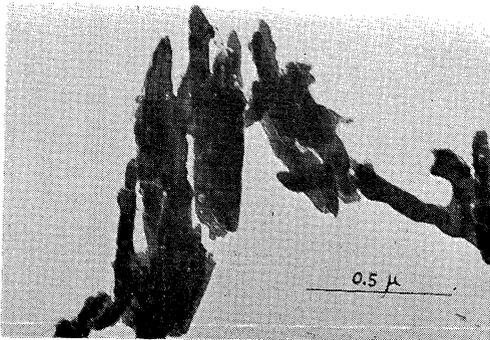


Photo 13 日立

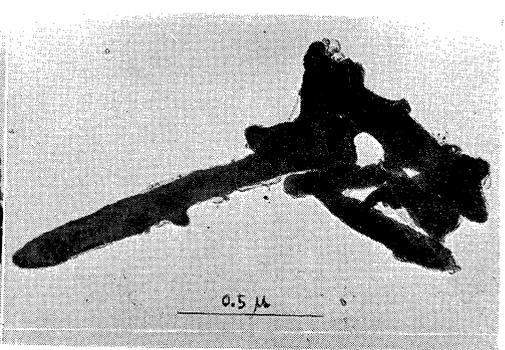


Photo 14 ナショナル

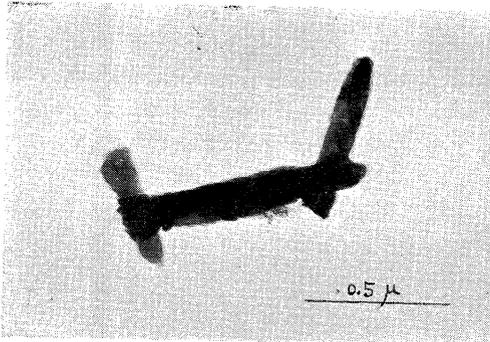


Photo 15 ソニー



Photo 16 東芝

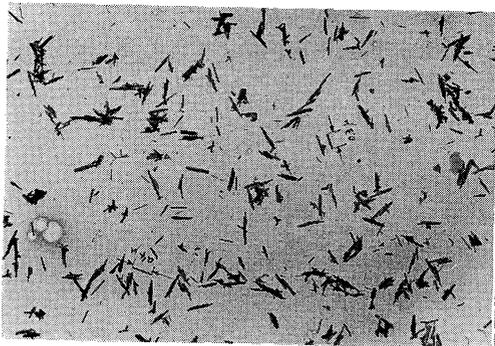


Photo 17



Photo 18

Photo. 13~16 は各社のテープを溶剤でバインダーを溶解洗滌して得た磁性粉である。

(B) 複合磁性粉の製法

(1) Fe-Co 系酸化磁性粉

粉末冶金では数種の元素の酸化物と酸化第二鉄 Fe_2O_3 を混合して高温で両者の拡散によって所謂フェライトを作るのであるが、ここには湿式法で均一粒のフェライトを作る実験を行った。

(実験1) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 55.6 g (= 0.1mol/l) を水にとかして300mlとし、これはNaOH 8 g (0.1mol/l) を水170Bml に溶かしたものを注加し全容を2 l とす。よく攪拌した後の $\text{pH} = 5.7$ であった。沈澱は青白色である。1~2 l/min の常温で20hr吹き込んで、黄色綿状の沈澱となった。この時の $\text{pH} = 4.0$ となった。傾斜法で反覆水洗して Na^+ 及び SO_4^{--} を除去した。これを吸引濾過風乾した。非磁性の $\alpha\text{-FeO} \cdot \text{OH}$ の加水物である。このものを仮に [Fe] で表わす。

次に CoSO_4 溶液100mlに、NaOH 8 g を1900mlの水にとかしたものを注加して青緑色沈澱を作った。この時の最終 $\text{pH} = 12.6$ 。常温で1~2 l/min の空気を20時間吹き込んだ。生成物は黒褐色沈澱である。傾斜反覆水洗、吸引濾過、風乾しこれを [Co] で示す。

[Fe] 4.5 g と [Co] 2.5 g を乳鉢中でよく混合したものを [Fe-Co] で示す。このものは $\text{CoO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (モル比) = 50/50 である。

上の [Fe] 及び [Fe-Co] を別々に管状電気炉の石英管 (内径30mm) 中で水素気流 (0.2~0.3 l/min) を通じ350°C で10分間還元する。黒色強磁性の Fe_3O_4 となっている。温度を100°C 位まで下げてから三方コックで切り換えて外気を通じ初め 0.2~0.3 l/min のおそい速度で、次第に早くして (1~2/min) 温度も200°C まで上げ一定として1~2時間空気酸化を行なう。結果 [Fe] は黄褐色に、[Fe-Co] は黒褐色となる。両者の磁性は

	Br(G)	He(Oe)
[Fe]	3180	420
[Fe-Co]	2500	490

X線廻折により [Fe] は $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と Fe_3O_4 の混合物で、[Fe-Co] は $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 及び $\text{Co}(\text{FeO}_2)_2$ フェライトの混合物と考えられた。

(実験2) 1,916 N- CoSO_4 溶液を大量に作っておく。そのCo定量はMeyer-Feigl法によった。

硫酸第一鉄に対する硫酸コバルト溶液 (1,916N) の容量は次のようである。即ち製せんとする複合酸化物のモル比 $\text{CoO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ に対し、混合すべき1,916 N- CoSO_4 溶液の容量関係を示す。但し硫酸第一鉄の量は一定として52.8 g、最後の混合溶液は2 l 一定にした。

この実験では初めから両水溶液を混合せず、別個に水酸化物を作った後に混合する場合である。即ち6個の2 l ビーカーに別々にNaOHを8 g, 12 g, 14 g, 16 g, 19.2 g, 24 g を入れ

第一表 混合すべき CoO と Fe_2O_3 の比と添加すべき CoSO_4 溶液の容量関係

CoO/ Fe_2O_3	1/99	3/97	5/95	7/93	9/91	11/89	13/87	15/85	17/83	19/81	21/79	35/65
CoSO_4 溶液 (ml)	0.76	2.22	3.92	5.65	7.43	9.28	11.62	13.25	15.38	17.62	19.96	40.00

各1500mlの水溶液とする。次に別に6個の2 l ビーカーに各5.2mlの CoSO_4 溶液を分取しておく。これら6個の Co 溶液の中に6個の NaOH 溶液を各注入して水酸化コバルトを沈澱せしめる。この沈澱は冷時青緑色であるが加温すると桃色となる。次は $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 52.8 g を500 mlの水にとかしたものを6個用意し、6個の NaOH 溶液の残液を加えて水酸化第一鉄を沈澱させる。次に対応する水酸化コバルト溶液に各の水酸化第一鉄溶液を注加混合する。この時の PH を測定し、常温で1~2 l/min の空気を吹き込む、その他の条件を次表に一括した。注意すべき点は混合溶液が酸性からアルカリ性に移行する場合の生成物の色、粒形及び磁性の関係を出すことである。

第二表

条 件 番 号	1	2	3	4	5	6
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (g)	52.8	52.8	52.8	52.8	52.8	52.8
CoSO_4 溶液 (ml)	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2
NaOH (g)	8	12	14	16	19.2	24
空気吹込時間 (hr)	20	26	46	45	35	20
空気吹込前 PH	5.6	6.2	8.2	11.2	13.2	13.6
空気吹込後 PH	3.6	4.6	5.4	5.6	11.4	11.2

生成物の色	黄	黄 褐	黒	黒	黒	黒
生成物粒形 (μ)	針状 (0.2×1.5)	同	同	粒状 (0.2×0.2)	—	—
磁 性	Br (G) Hc (Oe)	2,760 320	1,470 345	3,200 315	—	—

(実験3) 溶液中 $\text{CoO} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 5 : 95$ について、硫酸塩の濃度と生成物の間の関係。両塩混合比は $\text{CoO} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 5 : 95$ の一定のままで、溶液の種々濃度と、それに対応する NaOH の添加量、その他の諸条件及び諸測定値を次表に一括した。空気吹込は1-2 l/min で(実験1)に同じ。

(実験4) 溶液が酸性時の $\text{CoO} : \text{Fe}_2\text{O}_3$ と生成物の特性

(実験2) 及び(3)では $\text{CoO} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 5 : 95$ の場合であったが、この場合は1:99, 11:89, 15:85, 21:79 及び 35:65 をえらんだ。尚注意すべきことは、両塩の別個の水溶液に

第三表

条件	番号	1	2	3	4
FeSO ₄ ·7H ₂ O (g)		26.4	52.8	79.2	10.56
CoSO ₄ (ml)		2.6	5.2	7.8	10.4
CoSO ₄ 濃度 (モル/l)		0.05	0.1	0.15	0.2
NaOH (g)		6	12	18	24
空気吹込前 (PH)		6.2	6.2	6.4	8.0
空気吹込後 (PH)		4.2	4.6	5.2	5.2
空気流量 (P/min)		1	1	1	3
空気吹込時間 (hr)		47	26.5	32	40
生成物の色		黄赤	黄褐	黄褐	黄褐
生成物の形態			針状		
磁性	Br (G)	2,350	2,760	2,850	3,300
	Hc (Oe)	300	320	300	285

NaOHを加えて作った水酸化物を後から混合したもので実験を行なった。空気吹込は1~2 l/minで(実験1)に同じ。

反応後の風乾物そのものは全て磁性なく、黄色針状晶で α -FeO·OHが主成分であることを予想せしめた。X線分析でも α -FeO·OHであるこにを裏付け出来た。次表でみられるように、両液混合溶液の空気吹込前のPHが5.7~7.5であるので、長時間空気吹込みによって生成した沈澱物中にはCo-ferriteと水酸化エバルトも余り含まれていないことも予想した。この生成物は日立安来金属工場冶金研究所分析課で分析してもらった値からCoO:Fe₂O₃に換算して、これを生成物中のモル比として表示した。

第四表

条件	番号	1	2	3	4	5	6
FeSO ₄ ·7H ₂ O (g)		55.0	52.8	55.0	47.3	55.0	36.1
CoSO ₄ 液 (ml)		1.0	5.2	12.8	15.9	27.5	40.0
混合水酸化物(モル比)		1/99	5/95	11/89	15/85	21/79	35/65
NaOH (g)		8	12	13	10.2	13	12
空気吹込前 PH		5.7	6.2	7.0	5.4	7.5	12
空気吹込後 PH		4.0	4.6	4.0	4.4	4.0	5.4
空気吹込時間 (hr)		18	26.5	4.2	53	40.5	64
生成中のCoO/Ee ₂ O ₃		0/100	1.6/98.4	2.9/97.1	3.04/96.9	5/95	21/79
粒形(μ)・色		(針) 0.1×1.2	(針) 0.2×1.5	(針) 0.05×0.8	(針) 40.05×0.6	(針) 0.05×0.5	(粒) 0.5×0.5
磁性(還元酸化後)	Br	3,200	2,900	3,160	3,270	3,000	1,500
	Hc	345	390	445	360	450	410

350°Cで10分間水素還元, 200°Cで1 hr 空気酸化したものは黒褐色であった。

Co-ferrite を得るためには初めから両塩の水溶液を混合した後に NaOH を加えて, 強アルカリ性にすべきことがわかる。上表から明らかである。両塩を別々に水酸化物とした場合は, Co-ferrite を作り難いと思われる。これによって生成物が期待する Co 量を含有するようになることはよいが, 針状物を得るには, 両液混合後の PH が13.2以上であるべきことも明らかになった。しかしながら表中の磁性値を見ると少量の Co が入ることにより Hc が改良されるが, Co 量が余り多くなると Br の低下を来すこともわかった。

更に重要なことは Co-ferrite のため生成物粒子が微細化し, これを成長させる手段がないのに難点がある。

(実験5) 溶液中 $\text{CoO} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 15 : 85$ について, 同一合成方法により得られた生成物の磁性の分散度合。

2 l ビーカー5個に両塩を 15 : 85 になるように混合溶液を作り, NaOH を加えて PH を同一ならしめ, 同一操作で作った生成物の磁性を比較した。

第 五 表

FeSO ₄ ·7H ₂ O (g)	75	(a)	{	Br(G)	2,800,	3,000		
CoSO ₄ 液 (ml)	18.1			Hc(Oe)	320,	330		
溶液中のCoO/Fe ₂ O ₃	15/85	(b)	{	Br(G)	2,850,	2,690		
NaOH (g)	12			Hc(Oe)	350,	350		
空気吹込時間 (hr)	28 l/min	(c)	{	Br(G)	2,630,	2,600		
空気吹込前 PH	5.7			Hc(Oe)	350,	330		
空気吹込後 PH	4.2	(d)	{	Br(G)	2,800,	2,920,	2,950,	2,600
生成物の色・形	黄褐・針状			Hc(Oe)	350,	360,	360,	370
		(e)	{	Br(G)	3,000,	3,260,	3,220,	2,950
				Hc(Oe)	360,	350,	370,	400

磁性測定は, 同一試料につき2個又は4個を作り磁性測定を行なったものであるが, 上表に明らかなように Br 及び Hc 値に相当のバラつきがあり, その理由は試料の製出操作の動揺よりも, 磁性測定にかける試料片(粉末を一定の圧力下で成型する)の作り方による影響が大きいのであるが, しかし一応この場合磁性良好である。

(実験6) 両塩の混合溶液をアルカリ性とした時の $\text{CoO} : \text{Fe}_2\text{O}_3$ と生成物の特性関係

2 l ビーカーに FeSO₄·7H₂O 40 g をとり水溶液1500mlとし, $\text{CoO} : \text{Fe}_2\text{O}_3$ に従って CoSO₄ 溶液を加える。その他の操作は同前であるが, 溶液を常温又は70°Cで行なった。生成物は全て黒色で, X線廻折分析の結果から相当量の Fe₃O₄ (黒) を含有することが知られた。還元(350°C, 10mm), 酸化(200°C, 1hr) したものは黒褐である。

この実験で特に注目すべきことは、別々に作った両水酸化物を混合するのではなく、両者を初め混合したのから生成したものの化学分析の結果 ($\text{CoO} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 11 : 89$ 及び $21 : 79$ の両者) 溶液組成と、還元酸化した最終物の組成とがよく一致したことである。ということは最終の酸化物の組成が $\text{Co}(\text{FeO}_2)_2$ のみでなくとも、即ち $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , CoO , $\text{Fe}(\text{FeO}_2)_2$ 等の混合物としても、結局初めの混合溶液中の Fe^{++} 及び Co^{++} が殆ど完全に沈澱生成物となったものであることは明らかである。ただ考えられることは、沈澱生成物の空気酸化後の色が黒色であることは、混合溶液の PH が 13.2 以上でなかったことと、空気吹込時間が不足していることである。即ち後の実験でも知られる如く、混合溶液の初 $\text{PH} = 13.2$ 以上であって、空気吹込酸化時間と数10時間 (空気流量即ち l/min にも関係するが) とする時は針状褐色のものが得られる。

第六表

番号 \ 条件	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (g)	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
CoSO_4 (ml)	0.38	0.76	2.4	4.0	4.0	4.0	4.0	5.65	9.28	13.25	19.96	40
溶液中 $\text{CoO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.5/99.5	1/99	3/97	5/95	5/95	5/95	5/95	7/93	11/89	15/85	21/79	35/65
NaOH (g)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
空気吹込時間 (hr)	2	2	2	2	2	1	6	2	2	2	2	2
PH { 空気吹込前 空気吹込後	13.2	12.6	11.4	11.0	11.4	13.0	13.0	12.3	11.5	13.0	13.0	13.0
生成物の色	12.6	12.0	11.0	8.0	11.2	12.8	12.0	11.5	9.1	12.8	12.6	12.6
液温 ($^{\circ}\text{C}$)	70	70	70	70	常温	常温	常温	70	70	70	70	76
還元酸化物組成 ($\text{CoO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$)	—	—	—	—	—	—	—	—	10.8/89.2	—	20/80	—
風乾物磁性 { Br (G) Hc (Oe)	101 79	123 100	249 138	158 141	292 169	143 135	376 210	165 159	156 183	144 177	69 140	46 58
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の磁性 { Br (G) Hc (Oe)	— —	2420 235	— —	— —	— —	— —	3520 460	— —	2,600 479	3,280 525	2710 515	1850 440
700 $^{\circ}$ 煨焼後の磁性 { Br (G) Hc (Oe)	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	3,370 630	3570 780	— —
粒形 (μ) · 色	粒状		同	同	同	同	同 0.5×0.5	同	同	同 0.5×0.5	同	同

700 $^{\circ}\text{C}$, 1hr 煨焼した No.10, No.11 は磁性が甚しく改良されている。殊に抗磁力が高い。よってこれらについては少し詳しく検討したので、その結果を次に記する。

この末尾にかかげた電顕写真で見られるように、 $\text{CoO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 15/85$, アルカリ性 ($\text{PH} = 13.2$ 位がよい) の場合に針状微晶として得られ Co-18 (a), (b) 共に還元後の酸化熱処理で 200 $^{\circ}\text{C}$, 500 $^{\circ}\text{C}$, 600 $^{\circ}\text{C}$, 700 $^{\circ}\text{C}$ に於て各々 Br, Hc に大きな増大がみられる。

前表試料番号 (10), (11) 即ち $\text{CoO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 15/85$ 及び $21/79$ の両者は PH その他同一条件なるも、ただ反応温度を 70 $^{\circ}\text{C}$ で行なったもので何れも粒状晶をなし、しかも 700 $^{\circ}\text{C}$ 処理した後の磁性は 600 $^{\circ}\text{C}$ { Br = 3370
 Hc = 630 } 700 $^{\circ}\text{C}$ { Br = 3570
 Hc = 780 } と大変高い値を示している。

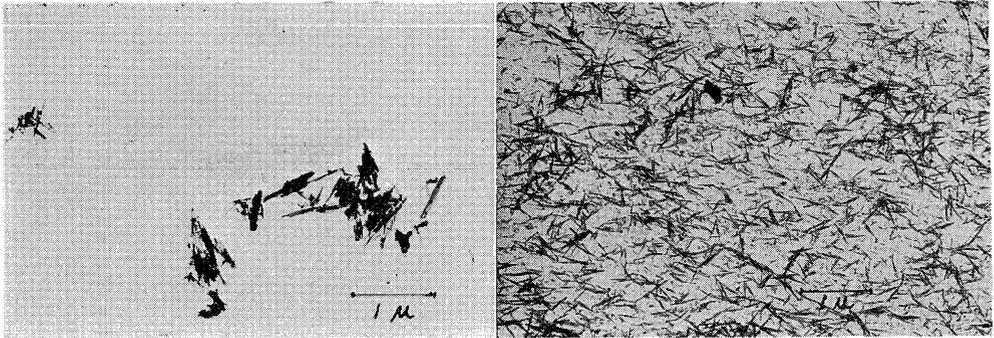
問題は粒子の成長に対する方法を見出すことはむづかしいが、今後に残る課題である。

(附記) Fe-Co 系酸化物の針状晶とその成長方法について。

γ -FeO·OH の針状晶の場合は酸性に於て鉄板又は鉄粉を添加し、PH、液温、空気流量及び時間をコントロールすることによって任意の大ききものが得られるが、Fe が両性金属でないので Fe-Co 系酸化物の場合はアルカリ性 (PH = 13.2以上) に於て初めて針状晶を得るために、その成長方法として、Fe-Co 合金粉 (Fe : Co = 1 : 99 から 15 : 85 までの合金を日立安来工場冶金研究室で作ってもらい、京都の某会社で 200 メッシュとしたもの) を添加してもアルカリ性では溶解しないから結晶の成長効果はない。酸性で行なえば若干成長するがその構造は不明である。恐らく $\text{Co}(\text{FeO}_2)_2$ そのものゝ成長ではあるまい。Fe-Co 合金粉の SO_4^{--} えの溶解速度は鉄粉よりおそく且つ Fe と Co の溶解度も異なるから、微晶の成長機構は明らかにしがたい。

尚 Cr, Mn, Ni 及び Cu と Fe 系の磁性酸化物については実験結果を次にかかげる写真と末尾の一覧表の写真番号とを照し合せてみて頂きたい。

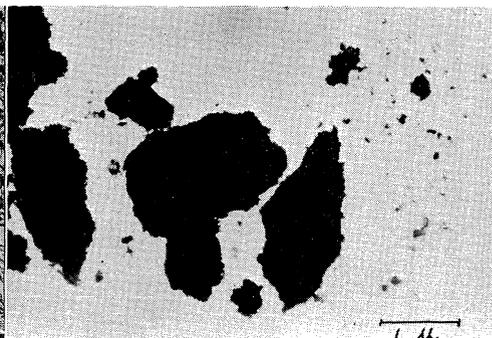
Fe-Co 系の電子顕微鏡写真



Co-1
 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 110 g/e }
 1.92N- CoSO_4 2 ml/l } $\rightarrow 2 \ell$
 NaOH 169/l
 $\text{CoO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{1}{99}$ ($\approx 0/100$) ※
 PH = 5.7 \rightarrow 4.2
 空気 2-3 l/min 18hr
 常温, 黄色・針状
 Br = 3,120, 3,350
 Hc = 350, 340

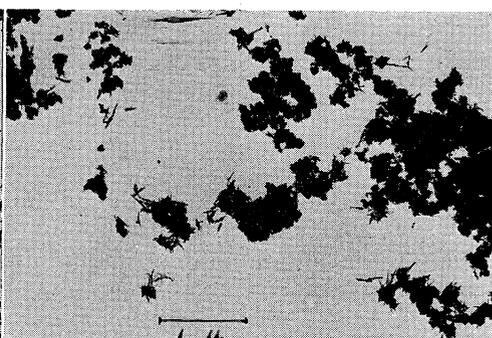
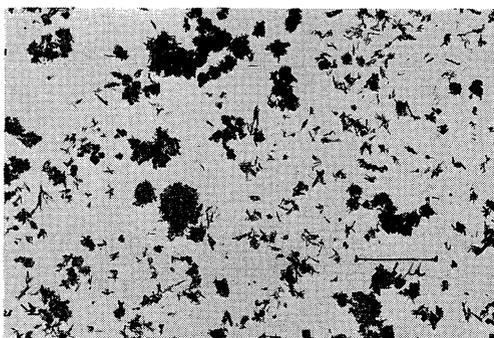
Co-2
 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 105.6 g/l }
 1.92N- CoSO_4 10.4 g/l }
 NaOH 20 g/l
 $\text{CoO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{1}{95}$ ($\approx 1.6/98.4$)
 PH = 5.6 \rightarrow 3.6
 空気 2~3 l/min, 21hr
 Br = 3,034, 2,789
 Hc = 400, 375

※括弧内は生成物の中のCoの化学分析値



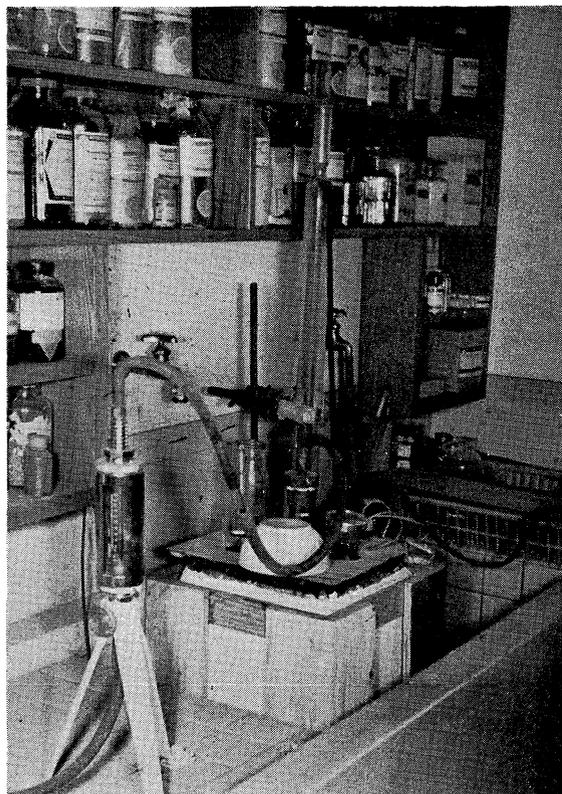
Co-3 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 105.6 g/l } 2 l
 1.92N- CoSO_4 10.4 g/l }
 NaOH 24 g/l
 $\text{CoO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 5/95$ (1.6/98.4)
 PH = 6.2 → 4.6
 空気 2-3 l/min, 26hr
 Br = 2,630, 2,900
 Hc = 320, 220

Co-4
 FeSO_4 110 g/l } 2 l
 1.92N- CoSO_4 25.6 g/l }
 NaOH 26 g/l
 $\text{CoO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 11/89$ (= 2.9/97.1)
 PH = 7.4 → 4.0
 空気 2-3 l/min, 42hr
 常温, 粒子形態?
 Br = 3,320, 3,000
 Hc = 440, 450

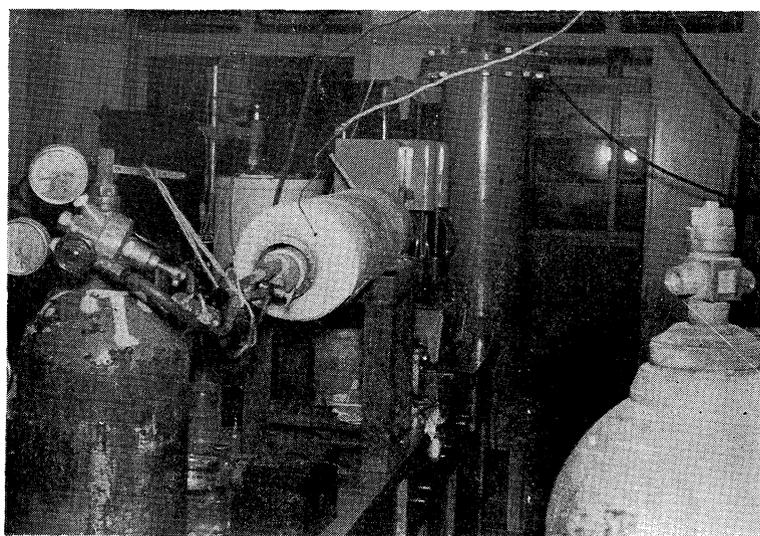


Co-18(a)
 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 55 g/l } 2 l
 1.92N- CoSO_4 13.25 g/l }
 NaOH 20 g/l
 $\text{CoO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 15/85$ (= 14.96/85.04)
 PH = 13.0 → 12.7
 空気 2 l/min, 40hr
 常温, 黒, 針状
 Br = 2,490, 3,380 (500°C)
 3,450 (600°C) 1,670 (700°C)
 Hc = 460, 360, 520, 460

Co-21
 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 40 g/l } 2 l
 1.92N- CoSO_4 20 g/l }
 NaOH 20 g/l
 $\text{CoO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 21/79$ (= 20.5/79.5)
 PH = 13.0 → 12.5
 空気 2 l/min, 40hr
 常温, 黒, 針状
 Br = 2,710 (200°), 3,570 (700°)
 Hc = 515 (200°), 780 (700°)



(第1図) 特気吹込による3針状 α -FeO·OH生成と結晶成長装置



(第3図) α -FeO·OHの還元・酸化炉

(2) Fe-Ni, Fe-Cu, Fe:Cr, Fe-Mn 系酸化磁性粉。

複合酸化金属 (フェライト) の中 Fe-Co 系にあっては酸性及びアルカリ性, 何れの場合にも Co による著しい磁性改良が見られ, 殊にアルカリ性に於ては, 空気吹込み酸化により生成したものの形態は粒状であっても, Br 及び Hc は特に高く, 3300~3500 及び 450~500 のものを得たが, その還元酸化後の複合酸化物の熱処理により更に Hc を高くすることが出来た。しかるに現在の段階では Ni, Cu, Cr, 及び Mn の場合は何れも磁性改良に効果がみられない状況であるのでここには Fe-Co 系と別に一括して簡単に記録することにした。

試薬は関東 K K 一級品の硫酸第一鉄, 硫酸クロム, 硫酸銅, 硫酸マンガン, 及び苛性ソーダ。

反応処理操作は Fe-Co の場合に準ずる。尚沈澱剤として NaOH の代わりに $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 及び Na_2CO_3 を試用したが, 同一 PH であっても Na_2CO_3 を使用した場合は生成沈澱の乾燥したものが最も容易に粉碎しうる状態として得られた。その理由は発生する炭酸ガスによって粒子が相互に分断された結果かと思われる。

(Fe-Ni系)

No.	NiO/Fe ₂ O ₃	PH		空気吹込時間 (hr)	沈澱状態	磁 性		粒子形結
		前	後			Br (G)	Hc (Oe)	
1	1/99	5.6	4.8	20	黄色線状	{ 2,718 2,800	{ 320 330	針 状
2	3/97	"	"	"	" "	{ 2,813 2,903	{ 325 330	"
3	5/95	"	"	"	" "	{ 3,080 3,290	{ 275 325	"
4	7/93	"	"	"	" "	{ 3,280 3,392	{ 250 263	"
5	10/90	"	"	"	" 固状	{ 2,731 2,652	{ 288 300	"
6	15/85	"	"	"	" "	{ 3,129 3,302	{ 270 310	"
7	20/80	"	"	"	" "	{ 3,319 2,836	{ 285 300	"
8	30/70	"	"	"	" "	{ 2,375 2,440	{ 250 250	"
9	1/99	13.0	11.6	"	黒色 "	{ 2,588 2,601	{ 250 240	"
10	3/97	"	11.3	"	黒褐色 "	{ 2,644 2,779	{ 285 250	"
11	5/95	"	11.6	"	" "	{ 2,733 2,746	{ 275 260	"
12	7/93	"	11.5	"	" "	{ 2,830 3,057	{ 275 300	"
13	10/90	"	11.6	"	" "	{ 2,970 2,883	{ 275 250	"
14	15/85	"	11.6	"	" "	{ 2,740 2,992	{ 250 250	"
15	20/80	"	11.6	"	赤黄色 "	2,388	250	"
16	30/70	"	11.6	"	" "	{ 2,038 2,314	{ 235 240	"

Fe-Co の場合とは反対に，酸性の場合が磁性可良である。

(Fe-Cu系)

No.	CuO/Fe ₂ O ₃	PH		空気吹込時間 (hr)	沈澱状態	磁 性		粒子形態
		前	後			Br (G)	Hc (Oe)	
1	5/97	13.6	12.7	60	黒 色	{ 2,908 2,657	{ 325 275	粒状?
2	6/94	13.6	12.5	94	黒 茶	3,670	260	"
3	7/93	13.5	12.3	53	黒 色	3,370	300	"

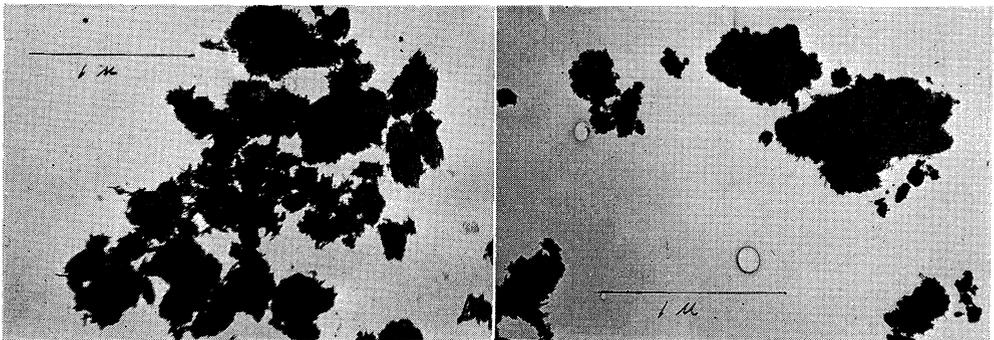
(Fe-Cr系)

No.	Cr ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃	PH		空気吹込時間 (hr)	沈澱状態	磁 性		粒子形態
		前	後			Br (G)	Hc (Oe)	
1	5/95	13.5	12.8	40	黄土色	2,850	275	針 状
2	6/94	13.5	12.6	48	黄橙色	3,180	270	"
3	7/93	13.5	12.6	45	橙 色	3,280	275	粒 状
4	9/91	13.2	11.5	60	茶黄色	2,980	240	針状?

(Fe-Mn系)

No.	MnO/Fe ₂ O ₃	PH		空気吹込時間 (hr)	沈澱状態	磁 性		粒子形態
		前	後			Br (G)	Hc (Oe)	
1	4/96	7.8	4.0	33	黄 色	2,620	380	針 状
2	12/88	7.5	4.8	25	淡黄橙色	3,100	290	"
3	18/82	8.0	4.2	24	濃黄橙色	2,370	300	"
4	10/90	12.8	12.6	2(70°C)	黒 色	3,000	270	粒 状

Fe-Ni, Fe-Cu, Fe-Cr, Fe-Mn の電子顕微鏡の数例をかゝておく。

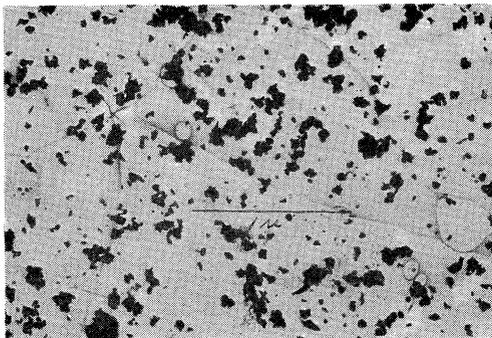


Ni-15

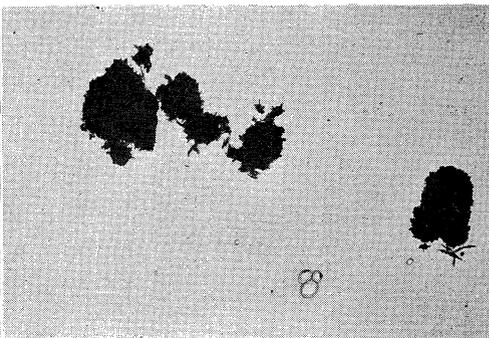
NiO/Fe₂O₃=15/85
 PH = 5.6 → 4.8
 空気酸化時間 = 20hr
 空気流量 1 l/min
 常温，赤黄色
 Br = 2,129, 3,302
 Hc = 270, 310

Ni 7

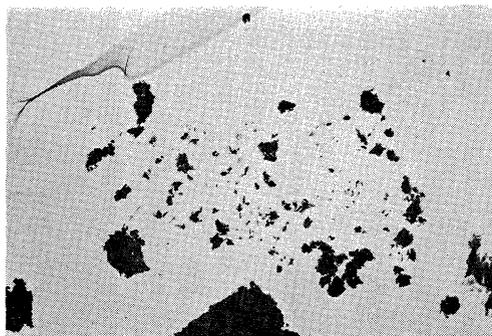
NiO/Fe₂O₃=7/93
 PH = 5.6 → 4.8
 酸化時間 = 20hr
 空気流量 1 l/min
 常温，黄色
 Br = 3,288, 3,392
 Hc = 250, 263



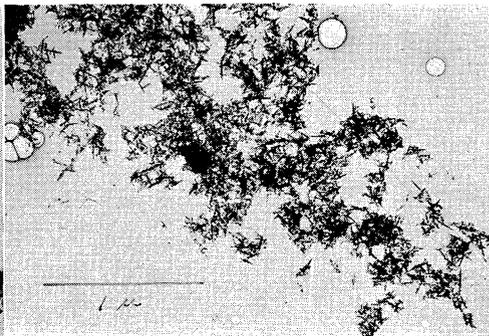
Ni 1
 $\text{NiO}/\text{Fe}_2\text{O}_3=1/99$
 $\text{PH}=4.8 \rightarrow 4.2$
 酸化時間=20hr
 空気流量 1 l/min
 常温, 黄色
 $\text{Br}=2,718, 2,800$
 $\text{Hc}=320, 330$



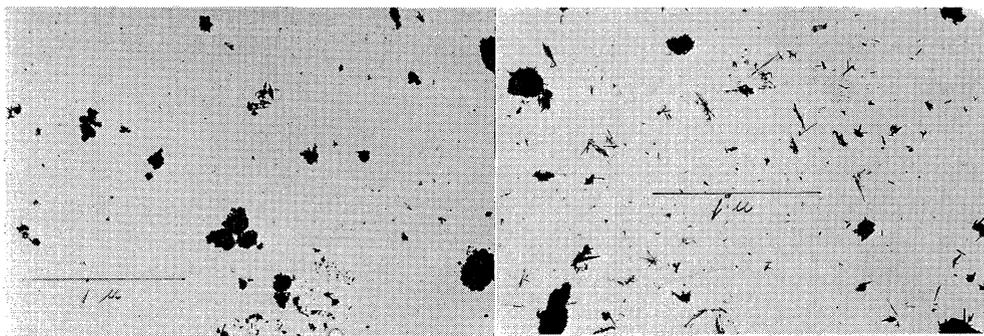
Cu 5
 $\text{CuO}/\text{Fe}_2\text{O}_3=5/95$
 $\text{PH}=13.6 \rightarrow 12.7$
 空気量=2 l/min
 吹込時間=60hr
 常温, 黒色, 針状
 $\text{Br}=2,908, 2,657$
 $\text{Hc}=325, 275$



Cu 7
 $\text{CuO}/\text{Fe}_2\text{O}_3=7/93$
 $\text{PH}=13.6 \rightarrow 12.6$
 空気量=2 l/min
 吹込時間=69hr
 常温, 黒色, 結晶?
 $\text{Br}=3,370$
 $\text{Hc}=300$



Cr 5
 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3=5/95$
 $\text{PH}=13.5 \rightarrow 12.8$
 空気量2-3 l/min
 吹込時間40hr
 常温, 黄色, 針状
 $\text{Br}=2,857$
 $\text{Hc}=275$



Cr 7

 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3=7/93$

PH = 13.5 → 12.6

空氣量 2-3 l/min

吹込時間 46hr

常温, 橙色, 結晶

Br = 3,208, 2,640

Hc = 275, 280

Mn 4

 $\text{MnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3=4/96$

PH = 7.8 → 4.0

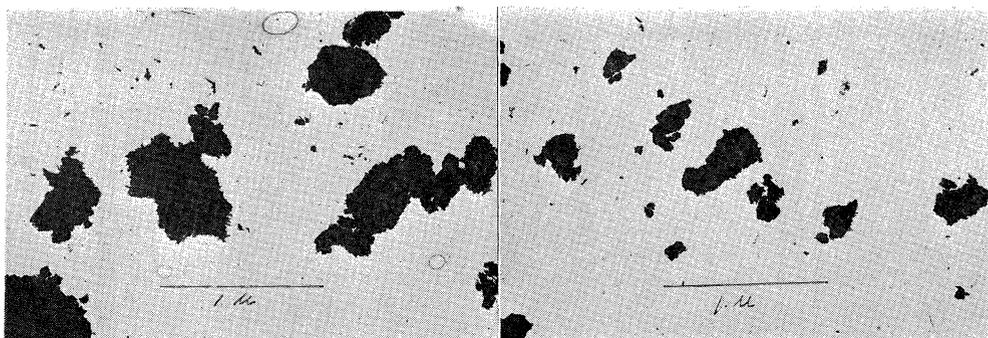
空氣量 2 l/min

吹込時間 33hr

常温, 黃色, 針狀

Br = 2,630, 2,620

Hc = 280, 270



Mn 12

 $\text{MnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3=12/88$

PH = 7.5 → 4.8

吹込量 = 2 l/min

吹込時間 = 25hr

常温, 黃赤色, 針狀?

Br = 3,290, 2,880

Hc = 280, 300

Mn 18

 $\text{MnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3=18/82$

Br = 8.0 → 4.2

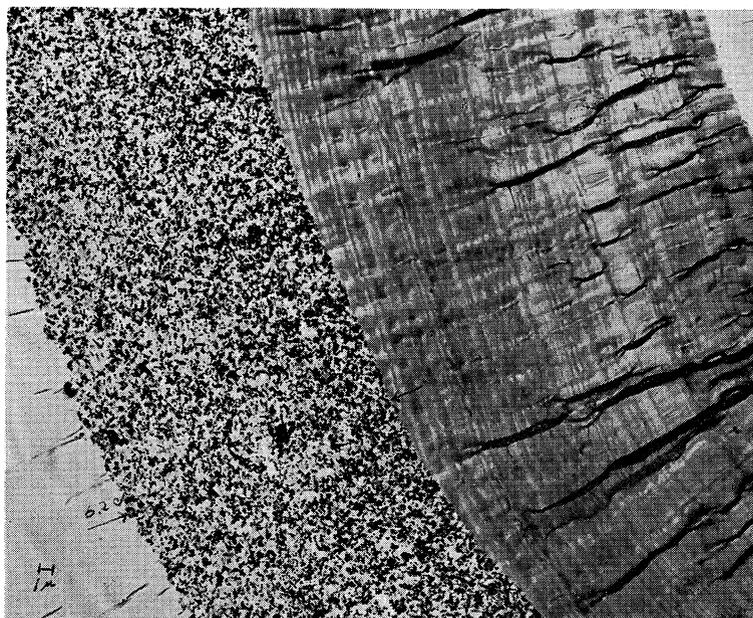
吹込量 = 2 l/min

吹込時間 = 24hr

常温, 黃赤色, 針狀?

Br = 2,530, 2,220

Hc = 300, 290



米国スコッチ製テープの断面で均一性を示す

〔V〕 考 察

(1) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の場合i) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の生成について

硫酸第一鉄水溶液に苛性ソーダ水溶液を加えて $\text{Fe}(\text{OH})_2$ を作る際に、溶存酸素を含まない水を使用することは先ず不可能であり、殊に量産の場合は上水道水を使用するとなると相当量の溶存酸素のために、生成するものは青白より直ちに濃青色になる。この際にすでに、空気酸化によって生成すべき $\alpha\text{-FeO}\cdot\text{OH}$ の結晶粒子の大小不揃の原因となるものと考えられる。即ちこの後鉄板又は鉄粉を加えて生長せしめる時の種子に不均一なものが出てくると考えられる。よってその種子の不均一性を最小ならしめるには、硫酸第一鉄水溶液の濃度が余り大きい時は特に不均一な結果を生ずると思われる。それで、ある適當の硫酸第一鉄濃度限界を見出し、空気酸化で生じた $\alpha\text{-FeO}\cdot\text{OH}$ の濃度を水の追加により適當濃度となし、液量に応じた、空気流量とその吹込時間及び温度を発見し、次に種子を生長せしめる段階に加えるべき鉄板又は鉄粉の量であるが、鉄板の場合は過剰であっても反応終了後に容易に取り去られるが、鉄粉の場合は過剰であると、反応後放置沈澱し不要上ずみ液を取り去った後 $\alpha\text{-FeO}\cdot\text{OH}$ を傾斜濾過の際に残余沈降の鉄粉の混入するのを防がねばならないから、出来れば過剰の鉄粉を使用せず、反応終了の際に鉄粉は完全に溶解して、 $\alpha\text{-FeO}\cdot\text{OH}$ の結晶成長に消費されるような鉄粉量を使用すべきであり、また若し過剰の鉄粉が残留するようになれば全部溶解するまで反応を継続す

べきである。それでこの鉄粉の溶解速度を助けるために温度も上昇せしめ、吹込み空気流量も大きくするのがよいわけである。

尚当初硫酸第一鉄水溶液に苛性ソーダを加えて 空気吹込みを行なう初 P_{H} の如何によって、またその時の液温によって、所要の針状 (黄色) $\alpha\text{-FeO}\cdot\text{OH}$, 黒色粒状 Fe_3O_4 となるので、多数の実験により

$P_{H} = 5.4 \rightarrow 1.0$	淡黄色・針状晶
$= 13.2 - 5.4$	橙黄色・棒状一粒状晶
$= 13.6 - 13.2$	淡黄色・針状晶

の結果を得た。但し、針状晶の種子を鉄板又は鉄粉添加により、結晶生長を計るには鉄がアルカリに溶解しないから、酸性側の $P_{H} = 5.4 - 1.0$ の条件を使用せねばならない。しかも種子の $\alpha\text{-FeO}\cdot\text{OH}$ 生成の際の温度は 40°C 前後が最適であるが、鉄粉を加えてからは 60°C 前後が限界である。 $70^\circ\sim 100^\circ\text{C}$ になると黒色の粒状 Fe_3O_4 になりやすい。

種子の粒子形態については $P_{H} = 5.4 - 1.0$ に於て縦横比 $5 : 1$ が磁性良好ということになっているが、不均一性のため $(10 : 1) - (3 : 1)$ のものを混在して来やすい。この縦横一定均一結晶にすることは甚だ困難である。長さは $1 \sim 2 \mu$ 位までは可能で、鉄板又は鉄粉量と吹き吹込み時間を制御すれば可能である。しかし現在多く使用されているのは長さ 0.5μ 前後であって、本実験でも $0.4 \sim 0.5 \mu$ 長のを主体としている。

$\alpha\text{-FeO}\cdot\text{OH}$ の結晶の長さが $0.5 \sim 1.0$ ミクロン位では瀧過風乾したものは指間で容易にくずれるが、 0.4 以下になると固結して指間でくずれにくくなり、次の還元するに当り機械的に微粉とせねばならなくなる。それでも還元、酸化して $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ とするのに差しさわりはない。

$\alpha\text{-FeO}\cdot\text{OH}$ を加熱して脱水し、水素還元するに当り、当初は風乾したものながら相当量の吸着水を放出し、また $\alpha\text{-FeO}\cdot\text{OH} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ になるため脱水されて反応管から出る水分は多量である。この水蒸気は水素気流と共に排出されるので、吸引脱水のみならず水素気流を利用すべきである。 $400^\circ\sim 500^\circ\text{C}$ では Fe_3O_4 は純鉄まで還元されるから、 Fe_3O_4 まで還元するには 350°C が限界である。

次に Fe_3O_4 を酸化するには急酸化すれば $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の非磁性体になってしまうから、一応常温にまで放冷し、改めて温度を上昇せしめつゝ、外部の空気を吸引により導入して、最後の温度は 200°C 位にする。還元速度は早いので20分前後で充分であるが、酸化過程には $1 \sim 2$ 時間をかけて徐々に酸化すべきである。それは、部分的にもせよ $300^\circ\sim 350^\circ\text{C}$ 位では磁性の低下を来すからである。

ii) 複合酸化物の場合

Fe-Co , Fe-Ni , Fe-Cu , Fe-Cr , Fe-Mn の場合も処理過程は i) と同様であるが、概ね Fe-Co 以外では所期の強磁性のものが得られなかった。何れの場合もフェライト化合物として得られるわけであるが、例えば Fe-Co 系の場合硫酸第一鉄量に加える硫酸コバルト量の相互比によ

て得られたものの実験分析結果は必ずしも、両者の初混合比の化合物ではなく、Fe-Co の場合は $\text{CoO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 15\sim 20/85\sim 80$ に於て初めて生成フェライト化合物中にも $15\sim 20/85\sim 80$ の Co が入つて来ていて磁性もよろしく、殊に著しいことは 600° , 700°C の熱理することにより著大な磁性改が得られ、殊に抗磁力 (Hc) の増大が著しいことを発見した。この熱処理による好結果の理由は何れ $\text{Co}(\text{FeO}_2)_2$ の分子構造の変化と考えられるがここには未だ X線解析実験に到っていないので明確な論拠をあげられない。

〔VI〕 結 語

(1) 硫酸第一鉄と苛性ソーダから作った水酸化第二鉄の空気酸化して $\alpha\text{-FeO}\cdot\text{OH}$ を生成する場

$\text{PH} = 5.4\sim 1.0$	では淡黄色針状晶
$= 13.2\sim 5.4$	では橙黄色棒状一粒状晶
$= 13.6\sim 13.2$	では淡黄色針状晶

の三つの限界を明かにした。

(2) 0.5×0.1 程度の録音テープ用として適当な針状晶を作った。

(3) コバルトフェライトを $600^\circ\sim 700^\circ\text{C}$ 熱処理したものは強 Br 及び Hc を有する事を明かにした。

尚電子顕微鏡写真及び X線解析に御協力頂いた日立安来工場冶金研究室に深謝すると共に貴重な御助言を頂いた京都大学化学研究室の高田利夫教授に謝意を表します。また連年実験の手伝いをしてもらった、田口すみ子、小川淳子、周藤行雄、杉原博、喜多俊夫、松尾靖也、宮原公夫、周山清、宮脇幡士の諸君の労を多とします。

sample No.	系	FeSO ₄ 7 H ₂ O g	NaOH g	PH		酸化時間	酸化温度	air 流量
				前	後			
No 1 (a)	Fe	139g/1ℓ	20g/1ℓ	4.2		15hr	常 温	約2.0~2.5ℓ/min
"	"	"	"	"		"	"	"
" (b)	"	"	"	"		"	"	"
" (c)	"	"	"	"		"	"	"
" (d)	"	"	"	"		"	"	"
No 2 (a)	"	"	30g/1ℓ	5.0		"	"	"
"	"	"	"	"		30hr	"	"
"	"	"	"	"		50hr	"	"
" (c)	"	"	"	"	2.0	15hr	"	"
No 3	"	70g/0.5ℓ	20g/0.5ℓ	54.	5.4	"	"	"
No 4	"	"	10g/0.5ℓ	5.2	1.8	"	60°C~ 70°C	"
No 5	"	35g/0.5ℓ	"	9.0	5.4	"	常 温	"
No 6	"	70g/0.5ℓ	40g/0.5ℓ	13.6	13.2	"	"	"
No 7	"	"	35g/0.5ℓ	"	13.1	"	"	"
No 8	"	"	25g/0.5ℓ	12.8	11.6	"	"	"
No 9	"	"	30g/0.3ℓ	13.2	13.0	"	"	"
No 10	"	70g/1ℓ	25g/1ℓ	12.6	12.3	"	"	"
No 11	"	70g/0.5ℓ	10g/0.3ℓ	5.4	5.4	"	"	"
No 12	"	13g/1ℓ	920/1ℓ	5.0		17.50hr	110°C (沸騰)	"
No 13	"	70g/0.5ℓ	18g/0.5ℓ	5.8	4.4	20hr	常 温	"
No 14	"	70g/0.5ℓ	10g/0.3ℓ	4.2	3.0	5 hr	100°C	2.5ℓ/min

沈澱の色	乾燥温度	還元	酸化	磁性		粒子の状態	条件
				Br	Hc		
黄色 (フワフワ)	未乾燥	350°C 10分間	200°C 6 hr	2,480 2,280	278 280	針状 小	磁場外 Fe板なし
〃	常温	〃	200°C 2 hr			0.1 μ +1 μ 〃	〃
〃	未乾燥	〃	〃	2,860 2,680	360 340	〃	磁場外 Fe板有
〃	〃	〃	〃	3,380 3,140	335 325	〃	磁場内 Fe板なし
〃	〃	〃	〃	3,330 3,260	375 375	針 状	磁場内 Fe板有
〃	〃	〃	〃	1,730 1,930	310 400	〃	磁場外 Fe板なし
〃	〃	〃	〃	3,536 3,536	350 360	〃	〃
〃	〃	〃	〃	3,245 2,841	330 350	〃	〃
〃	〃	〃	〃	2,689 2,673	370 330	〃	磁場内 Fe板なし
黒 色 (サラサラ)	〃	〃	〃	3,315 3,144	350 355	粒 状	磁場外 Fe板なし
黒色(褐) (サラサラ)	〃	〃	〃	3,125 2,735	350 325	棒針粒の 混合物	〃
黒 色 (サラサラ)	〃	〃	〃	3,173 2,974	320 330	粒 状	〃
黄 色 (フワフワ)	〃	〃	〃	3,376 3,407	350 320	針状(小)	〃
黄茶色	〃	〃	〃	3,230 3,280	300 300	〃	〃
黄黒色 (フワフワ)	〃	〃	〃	2,800	280	〃	〃
黒 褐色	〃	〃	〃	3,050 3,160	250 270	針 粒 混合(小)	〃
黒 色	〃	〃	〃	2,840 3,090	280 260	粒 状	〃
黄 色 (フワフワ)	〃	〃	〃			針 状	〃
黒 色 (サラサラ)	〃	〃	〃	2,700 3,060	230 270	棒 状	〃
黄 色 (フワフワ)	〃	〃	〃	2,530	400	針 状	〃
〃	未乾燥	350°C 10分間	200°C 2 hr	2,900	280	〃	No.11で終了したものを2等分しその1方に水を加え100°Cで5hr空気酸化を行なう

sampleNo.	系	FeSO ₄ 7H ₂ O g	NaOH g	PH		酸化時間	酸化温度	air 流量
				前	後			
No 15	"	"	(+NaOH)	5.4	13.00 10.4	12.30hr	"	"
No16 (a)	"	"	10g/0.5ℓ	5.4	3.5	15hr	常 温	0.3ℓ/min
(b)	"	"	"	5.4	3.5	"	"	1ℓ/min
(c)	"	"	"	"	3.4	"	"	2ℓ/min
No17 (a)	"	139g/1ℓ	30g/1ℓ	"	"	1 hr.....40°C 15hr.....60°C	"	1.5ℓ/min
(b)	"	"	"	"	"	上記の途中60°Cで1 hr後より常温22hr	"	"
No18 (a)	"	70g/0.5ℓ	10g/0.5ℓ	"	3.2	1 hr 21hr	40°C 60°C	4ℓ/min
(b)	"	"	"	5.2	4.0	1 hr 30hr	40°C 60°C	3ℓ/min
No19 (a)	"	"	9g/0.5ℓ	5.2	3.3	46hr	常 温	4ℓ/min
(b)	"	"	7.5g/0.5ℓ	4.6	2.8	44hr	"	1ℓ/min
No 20	"	"	5g/0.5ℓ	4.8	4.3	65hr (30hr)	" 磁 場 内	約2ℓ/min
No 21	"	"	35g/0.5ℓ	13.6	12.8	41hr	常 温	4ℓ/min
No 22	"	70g/0.5ℓ	5g/0.5ℓ	4.7	3.4	1 hr 40hr	40°C 60°C	"
No 23	"	420g/2ℓ		3.8	1.0	1 40	40°C 60°C	"
No 24	"	250g/3.5ℓ	20g/3.5ℓ	4.2	1.8	5 10	40°C 60°C	200ℓ/min 300ℓ/min
No 25	"	250g/3ℓ	25g/3ℓ	4.2	1.7	5 20	40°C 60°C	15ℓ/min 22ℓ/min
No 26	"	2,500g/70ℓ	200g/70ℓ	4.2	1.7	5 15	40°C 60°C	350ℓ/min 700ℓ/min
No 27	"	2,500g/70ℓ	210g/70ℓ	4.5	2.7	5 15	40°C 60°C	350ℓ/min 700ℓ/min

沈澱の色	乾燥温度	還 元	酸 化	磁 性		粒子の状態	条 件
				Br	Hc		
黄→ (フワフワ) 黒 (サラサラ)	〃	〃	〃	2,990 3,280	260 270	粒 状	上記のもう一方に + NaOHを入れPHを13.00 にして100°Cで酸化
黄 色 (フワフワ)	〃	〃	〃	3,090 2,990	290 280	針 状	
〃	〃	〃	〃	2,770 2,690	290	〃	
〃	〃	〃	〃	2,700 2,570	280	〃	
黒 色 (サラサラ)	50°C~ 60°C	〃	〃	1,480	340		
黒色(黄)	〃	〃	〃	1,480	345		
黒色(〃)	〃	〃	〃	3,170	280		
黒 色	〃	〃	〃	2,460	200		40°Cで1hr酸化後電 解鉄粉(40g)を加える
黄 橙 色	〃	〃	〃	1,610	345	針状(小)	
黄 色	〃	〃	〃	3,280	320	〃	
白黄土色	〃	〃	〃	2,340	330	〃	磁場内、鉄粉(20g)加 える30hr(5A・20V前 後)
黄 土 色	〃	〃	〃	1,770	410	〃 (小)	
黄 色	〃	〃	〃	2,500	400	〃	Fe粉(20g)
橙 色	〃	〃	〃	2,650	390	〃	NaOHを全々加えない Fe粉(20g)
黄 色	〃	〃	〃	3,150	380	〃	Fe粉 15g
黄 色	〃	〃	〃	3,350	380	〃 約0.7×0.1	Fe粉 15g
黄 色	〃	〃	〃	3,420	390	針・棒状 0.5×0.1	Fe粉100g 100ℓ反応塔
黄 色	〃	〃	〃	3,020	330	針・棒状 0.3×0.1	Fe粉100g 100ℓ反応塔

sample No.	系	組 成	FeSO ₄ 7H ₂ O g	NaOH g	2 N CoSO ₄ ml	PH		酸化時間	酸化温度	air 流量
						前	後			
Co-1	Fe-CO	CoO/Fe ₂ O ₃ = 1/99				5.7	4.2	18hr	常 温	約 2-3ℓ/min
Co-2	"	5/95				5.6	3.6	21	"	"
Co-3	"	"				6.2	6.4	26	"	"
Co-4	"	11/89				7.4	4.0	42	"	"
Co-5	"	15/85				5.4	4.4	53	"	"
Co-6	"	21/79				7.4	4.0	40	"	"
Co-7	"	11/89				11.5	9.1	2	"	"
Co-8	"	21/79				13.0	12.6	2	"	"
Co-9	"	15/85				"	12.8	6	"	1ℓ/min
Co-10	"	"				"	"	2	70°C~ 80°C	"
Co-11	"	5/95				7.5	4.8	47	常 温	"
Co-12	"	1/99				?	5.4	9	"	"
Co-13	"	"	55g/1.2ℓ	8g/0.5ℓ	1 ml	5.4	?	45	"	4ℓ/min
Co-14	"	15/85	40g/1ℓ	20g/1ℓ	13.25ml	13.0	11.5	"	"	3.5ℓ/min
Co-15	"	1/99	55g/1ℓ	8g/1ℓ	1	5.4	4.7	35	"	約3ℓ/min
Co-16 a	"	"	"	"	"	5.4		40	"	約 2.5ℓ/min
Co-16 b	"	"	"	"	"	5.4	3.4	"	"	
Co- "	"	"	"	"	"	"		"	"	"
Co-17 a	"	"	"	20g/1ℓ	"	13.0	11.6	"	"	約2ℓ/min
"	"	"	"	"	"	"		"	"	
Co-17 b	"	CoO/Fe ₂ O ₃ = 1/99	"	"	"	"		"	"	"

沈澱の色	乾燥温度	還元	酸化	熱処理温度	磁性		粒子の状態	条件
					Br	Hc		
黄色	50°~60°C	350°C 10分間	200°C 2 hr		3,120 3,350	350 340	針状 0.2×0.1 μ	
黄橙色	"	"	"		3,039 2,789	400 375	" 0.1×0.5	
"	"	"	"		2,630 2,900	320 220	"	
"	"	"	"		3,320 3,000	440 450	?	
"	"	"	"		3,320 3,220	370 350	"	
"	"	"	"		3,200 2,800	450	"	
黒色	"	"	"		2,760 2,390	450 480	?	生成物の分析値 CoO/Fe ₂ O ₃ = 10.8/89.2
"	"	"	"		2,500 2,920	500 530	?	
"	"	"	"		3,585 3,507	475 450	粒0.3×0.3	
"	"	"	"		3,260 3,310	530 520	"	730°C焼成したもの Br=3,370HC=630
黄赤色	"	"	"		2,140 2,560	300 300	?	
黄色	"	"	"		3,040 3,075	300 250	粒0.3×0.3	
黄土色	"	"	"		1,645	350	針状	
こげ茶色	"	"	"					
"	"	"	"					Fe-Co粉20g添加磁場内
黄土色	"	350°C "	200°C "	500°C	1,940 1,470	340 450	針状	
黄橙色	"	"	"		2,040	400	"	
"	"	"	"	500°C	2,960	380	"	
黄黒色	"	"	"		3,300	170	"	
"	"	"	"	500°C 700°C 600°C	2,500 930 2,200	245 150 400	"	
黒色	"	350°C 10分間	"		2,990	200	"	

sample No.	系	組 成	FeSO ₄ 7 H ₂ O g	NaOH g	2 N CoSO ₄ ml	PH		酸化時間	酸化温度	air 流量
						前	後			
Co-17 b	Fe-CO	100/Fe ₂ O ₃ = 1/99	55g/l	20g/l	1	13.0	11.6	40	常 温	約2ℓ/min
Co-18 a	"	15/85	40g/l	"	13.25	13.0	12.7	"	"	2ℓ/min
"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
Co-18 b	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
Co-18 ^a b mix	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
Co-19	"	"	"	7g/l	"	5.0	3.4	"	"	"
"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
Co-20	"	"	"	20g/l	"	13.10	12.6	"	"	"
"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
Co-21	"	21/79	49g/l	"	20ml	13.0	12.5	"	"	約2ℓ/min
"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
Co-22	"	"	55g/l	13g/l	27.5ml	5.2	?	"	"	2ℓ/min
"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
Co-23	"	15/85	40g/l	7g/l	13.25ml	5.2	4.8	40 1	60°C 40°C	2.5ℓ/min
"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
Co-24	"		200g/2ℓ			3.6	2.2	10	60°C	3.5ℓ/min

沈澱の色	乾燥温度	還元	酸化	熱処理温度	磁性		粒子の状態	条 件
					Br	Hc		
黒 色	50°C~ 60°C	350°C 10分間	200°C 2 hr	500°C 600°C	2,460 2,075	240 300	針 状	
こげ茶色	"	"	"	730°C	3,280 3,370	525 630	"	
"	"	"	"	500°C 700°C	2,910 3,080	480 530	"	
黒(茶)色	"	"	"		2,490	460	"	
"	"	"	"	500°C 700°C	3,380 1,670	360 460	"	
a・b mix	"	"	"	600°C	3,450	520	"	
橙黄色	"	"	"		2,080	220	"	
"	"	"	"	500°C 700°C	3,325 1,970	250 230	"	
こげ茶	"	"	"				"	
"	"	"	"	510°C 600°C 700°C			"	
"	"	"	"	600°C (徐々に上げる)			"	
黒灰色	"	"	"	200°C 730°C	2,710 3,570	515 780	"	Co-8の再現 生成物の分析値 CoO/Fe ₂ O ₃ =20/80
"	"	"	"	510°C 600°C 700°C 600°C (徐々)			"	
茶 色	"	"	"				針・粒状	Co-21の酸性時
"	"	"	"	510°C 600°C 700°C 600°C (徐々)			"・"	
"	"	"	"				"・"	
"	"	"	150°C 100°C				"・"	
"	"	"	100°C	500°C 700°C			針 状	Fe-Co粉20g NoOHを全々加えない

試料 No.	系	組成 (モル比) NiO/Fe ₂ O ₃	FeSO ₄ 7H ₂ O g	PH		酸化時間	酸化温度	air 流量 (ℓ/min)
				前	後			
Ni-1	Fe-Ni	1/99	55g/2ℓ	5.6	4.8	20hr	常温	1
Ni-2	"	3/97	"	"	"	"	"	"
Ni-3	"	5/95	"	"	"	"	"	"
Ni-4	"	7/93	"	"	"	"	"	"
Ni-5	"	10/90	"	"	"	"	"	"
Ni-6	"	15/85	"	"	"	"	"	"
Ni-7	"	20/80	"	"	"	"	"	"
Ni-8	"	30/70	"	"	"	"	"	"
Ni-9	"	1/99	"	13.0	11.6	"	"	"
Ni-10	"	3/97	"	"	11.3	"	"	"
Ni-11	"	5/95	"	"	11.6	"	"	"
Ni-12	"	7/93	"	"	11.5	"	"	"
Ni-13	"	10/90	"	"	11.6	"	"	"
Ni-14	"	15/85	"	"	"	"	"	"
Ni-15	"	20/80	"	"	"	"	"	"
Ni-16	"	30/70	"	"	"	"	"	"

沈澱の色	乾燥温度	還元	酸化	磁性		粒子状態	条件
				Br	Hc		
黄色 綿層状	40°C~ 60°C	350°C 10分	200°C 2hr	2,718 2,800	320 330	針状	以下すべて倍率×5,000
〃 〃	〃	〃	〃	2,863 2,903	325 350	〃	
〃 〃	〃	〃	〃	3,080 3,290	275 325	〃	
〃 〃	〃	〃	〃	3,283 3,392	250 263	〃	
赤黄色 綿球状	〃	〃	〃	2,731 2,652	288 300	球状	やゝ不明
〃 〃	〃	〃	〃	?	?	〃	
〃 〃	〃	〃	〃	3,319 2,836	285 300	〃	
〃 〃	〃	〃	〃	2,375 2,440	250 250	〃	
黒色	〃	〃	〃	?	?	球状	
黒褐色	〃	〃	〃	2,644 2,779	285 275	〃	
〃	〃	〃	〃	?	?	〃	
〃	〃	〃	〃	2,830 3,057	275 300	〃	
赤褐色	〃	〃	〃	2,970 2,883	275 250	〃	
〃	〃	〃	〃	2,740 2,992	250 250	〃	
〃	〃	〃	〃	2,388	250	〃	
〃	〃	〃	〃	2,038 2,314	235 240	〃	

試料 No.	系	組成 (モル比) NiO/Fe ₂ O ₃	FeSO ₄ 7H ₂ O g	PH		酸化時間	酸化温度	air流量 (ℓ/min)
				前	後			
V-1	Fe-V	0.5/99.5	55g/2ℓ	5.6	4.6	20hr	常 温	1
V-2	"	1.5/98.5	"	"	"	"	"	"
V-3	"	2.5/97.5	"	"	"	"	"	"
V-4	"	2.5/97.5	"	7.4	5.0	"	"	"
V-5	"	0.5/99.5	"	13.2	11.1	"	"	"
V-6	"	1.5/98.5	"	13.0	11.6	"	"	"

試料 No.	系	組成 (モル比) NiO/Fe ₂ O ₃	FeSO ₄ 7H ₂ O g/ℓ	NaOH g/ℓ	Cr(NO ₃) ₃ 0.78N C. C.	PH		酸化時間	酸化温度
						前	後		
Cr-1	Fe-Cr	1/99	140	18	8	5.4	5.3	98hr	常 温
Cr-2	"	3/97	"	"	24	"	"	80	"
Cr-3	"	5/95	"	"	40	"	"	90	"
Cr-4	"	7/93	"	"	56	"	"	98	"
Cr-5	"	9/91	"	"	72	"	"	98	"
Cr-6	"	5/95	"	"	40	13.5	12.8	40	"
Cr-7	"	4/96	"	"	32	"	"	38.5	"
Cr-8	"	6/94	"	"	48	"	12.6	49	"
Cr-9	"	3/97	"	"	24	"	12.8	33.5	"
Cr-10	"	1/99	"	"	8	"	12.6	46	"
Cr-11	"	7/93	"	"	56	"	"	46	"
Cr-12	"	9/91	"	"	72	13.2	11.5	59.5	"

沈澱の色	乾燥温度	還元	酸化	磁性		粒子状態	条件
				Br	Hc		
黄色綿層状	30°C	350°C	200°C	2,560 2,630	300 270	針状	$\text{FeSO}_4 + 2\text{NH}_4\text{VO}_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{VO}_3)_2$ となってフュ ライトを作らない
"	"	"	"	2,876 3,167	225 213	粒状	
黒黄色	"	"	"	2,810 2,875	213 225	"	
褐黒色	"	"	"	3,361 2,979	225 213	"	
黒色	"	"	"	3,003 2,981	225 225	"	
"	"	"	"	3,354 3,156	225 230	"	

air流量 (ℓ/min)	沈澱の色	乾燥温度	還元	酸化	磁性		粒子状態	条件
					Br	Hc		
1	黄橙色	30°C	350°C	200°C	2,903	300		
"	"	"	"	"	2,200	200		
"	"	"	"	"	2,796	225	針状	
"	橙色	"	"	"	1,980	150		
"	茶橙色	"	"	"	1,825	250		
"	黄土色	"	"	"	2,850	275	針状	
"	"	"	"	"	—	—		
"	黄橙色	"	"	"	3,180	270		
"	"	"	"	"	—	—		
"	黄土色	"	"	"	—	—		
"	橙色	"	"	"	3,280	275	粒状	
"	茶黄色	"	"	"	2,980	240		

試料 No.	系	組成(モル比) NiO/Fe ₂ O ₃	FeSO ₄ 7 H ₂ O g/l	NaOH g/l	MnSO ₄ 1.35 N c.c./l	PH		酸化時間	酸化温度
						前	後		
Mn-1	Fe-Mn	4/96	26.4	6.0	2.9	7.8	4.0	33hr	常 温
Mn-2	"	12/88	27.5	6.5	10.2	7.5	4.8	25	"
Mn-3	"	18/82	27.5	6.5	17.8	8.0	4.2	24	"
Mn-4	"	0.5/99.5	20	10	0.27	13.0	12.8	2	70°C
Mn-5	"	1/99	"	"	0.49	13.2	"	"	"
Mn-6	"	3/97	"	"	1.65	"	"	"	"
Mn-7	"	5/95	"	"	2.30	"	12.6	"	"
Mn-8	"	7/93	"	"	4.01	13.0	13.0	"	"
Mn-9	"	10/90	"	"	6.00	12.8	12.6	"	常 温
Mn-10	"	14/86	"	"	8.85	13.0	12.6	"	70°C
Mn-11	"	20/80	"	"	13.50	12.8	12.6	"	常 温

試料 No.	系	組成(モル比) CuO/Fe ₂ O ₃	FeSO ₄ 7 H ₂ O g/l	NaOH g/l	CuSO ₄ 0.78N c.c./l	PH		酸化時間	酸化温度
						前	後		
Cu-1	Fe-Cu	1/99	70g/1l	10g/0.2l	3.5	5.5	5.5	80.5hr	常 温
Cu-2	"	3/97	70g/1l	"	11	5.4	5.3	"	"
Cu-3	"	4/96	70g/0.5l	"	15	5.5	5.4	58.5	"
Cu-4	"	5/95	70g/0.5l	"	20	5.5	5.4	"	"
Cu-5	"	6/94	70g/0.5l	"	22.4	5.5	5.4	"	"
Cu-6	"	7/93	70g/0.5l	"	27	5.4	5.3	80.5	"
Cu-7	"	5/95	70g/0.5l	30g/0.2l	20	13.6	12.7	60	"
Cu-8	"	4/96	70g/0.5l	30g/0.2	15	13.2	12.8	63	"
Cu-10	"	6/94	70g/0.5l	"	22.4	13.6	12.5	94	"
Cu-11	"	7/93	70g/0.5l	"	27	13.5	12.3	53	"

空気流量 (ℓ/min)	沈澱の色	乾燥温度	還 元	酸 化	磁 性		粒子状態	条 件	
					Br	Hc			
1~2	黄 色	40°C	350°C	200°C	2,620	380	針 状	×5,000	
"	黄橙色	"	"	"	3,100	290	"	"	
"	橙 色	"	"	"	2,370	300	"	"	
"	黒 色	"	"	"				乾燥物の磁性 Br Hc 121.7 98.6	
"	"	"	"	"				108.1	85.1
"	"	"	"	"				81.2	110.4
"	"	"	"	"				112.3	115.0
"	"	"	"	"			粒 状	148.5	147.8
"	"	"	"	"	3,000	270	"	173.4	89.4
"	"	"	"	"				50.8	76.1
"	"	"	"	"				11.1	74.4

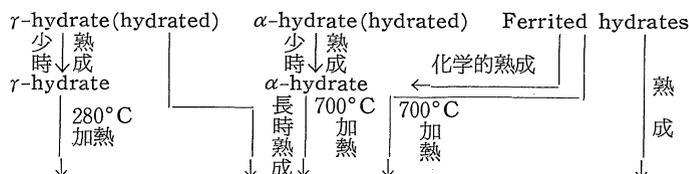
空気流量 (ℓ/min)	沈澱の色	乾燥温度	還 元	酸 化	磁 性		粒子状態	条 件	
					Br	Hc			
1~2	黄 橙	40°C	350°C	200°C					
"	"	"	"	"	3,432	350	針 状		
"	"	"	"	"	2,767	325			
"	"	"	"	"	2,780	320	針 状		
"	"	"	"	"	2,981	350			
"	橙 色	"	"	"	2,844	300	針 状		
"	黒 色	70°C	"	"	2,908	325	粒 状		
"	"	"	"	"	—	—			
"	黒茶色	80°C	"	"	3,670	260	粒 状		
"	黒 色	70°C	"	"	3,370	300	"		

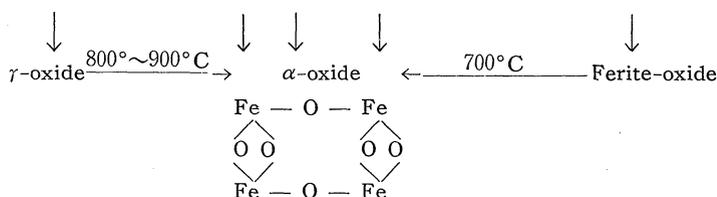
文 献

- (1) 山本作次郎：“島大論集”（自然科学）第15号頁36。
- (2) M. Bonnevic Svendsen. Naturwisch., **45**, 542, (1958) 塩化第二鉄 FeCl_3 の加熱水蒸気分解。エックス線構造は Mn_2O_3 に似る。
- (3) 上田隆三, 長谷川欽一（早大, 工, 応物）, “記録用磁性材料シンポジウム”（講演概要集）, 18頁, (1961)。
- (4) G. Hägg ; Z. Phys. Chem., **29B**, 95 (1935)
- (5) E. J. W. Verwey : Z. Krist., **91**, 65 (1935)
- (6) Sinha-Sinha : Z. anorg. u. allg. Chem., **229**, **293** (1957)
- (7) 高田利夫（京大）, “粉体及び粉末冶金”, 第4巻, 第号, 頁1—19, (1958)。
- (8) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の溶解度について
 - A. Binedu, Compt. Rend., **41**, 509 (1858) : 7.5×10^{-5} モル/l
 - B. Schragger, Coll. Czeck, chem. Comm., **1**, 275 (1929)
 $[\text{Fe}^{++}]/[\text{OH}^-]^2 = 7 \times 10^{-13}$ で $\text{Fe}(\text{OH})_2$ は無定形。これは酸として NaOH 稀溶液に少しく溶解する。
 $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3^-$, $K = [\text{Fe}(\text{OH})_3^-]/[\text{OH}^-] = 5 \times 10^{-5}$
 - P. Krassa, Zeit. Elektro. Chem., **15**, 491 (1909) : 2.8×10^{-5} モル/l
 - J. W. Shipley and I. R. McHaffic, Canadian Chem. Met., **8**, 5 (1924)
 電気伝導から 1.35×10^{-5} モル/l
 - W. G. Whitman, R. P. Russell and G. H. B. Davis, J. A. C. S., **47** 70, (1925)
 $2. \times 10^{-5}$ モル/l
- (9) 径 7 cm 鉄心, 径 2 mm の銅線 3,000 回巻きの U 型直流電磁石。12~20V, 5~10A。両極間距離 25cm。

参 考 文 献

- (1) E. Posujak and H. E. Merwin, Ann, Journ. Science, (4), 47, 311, (1919)
 ゲータイト Goethite 自然産鉱物は $\text{FeO} \cdot \text{OH}$ 組成を有することを分析で発見した。このものゝ条痕は煉瓦色又は橙色で, 粒塊の色は α 形=黄色, β 形=黒赤—橙色, γ 形=暗赤橙色。
 hydro goethite 又は γ -Goethite は Lepidocrocite 鉱のことである。
- (2) α - 及び γ -Goethite の結晶と比重について
 J. Böhn, Zeit. Kryst., **68**, 548, (1928) は X 線写真を多数とって, 沈降加水酸化第二鉄は無定形であるが, 徐々に乾燥すると Haemathite 赤鉄鉱となり, 苛性カリと共熱すれば Gaethite となり $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ で示される。彼は結論として次の如く訳している。
 α 形 : $a=4.60\text{\AA}$, $b=10.01\text{\AA}$, $c=3.04\text{\AA}$ 即ち $a:b:c=9.439:1:0.303$ 。 比重=4.145
 γ 形 : $e=3.85\text{\AA}$, $b=12.5\text{\AA}$, $c=3.07\text{\AA}$ 即ち $a:b:c=0.308:1:0.246$ 。 比重=3.97
- (3) α - 及び γ - $\text{FeO} \cdot \text{OH}$ と α - Fe_2O_3 及び γ - $\text{FeO} \cdot \text{OH}$ の関係
 W. H. Albrecht and E. Wedekind, Z. anorg. Chemi, **202**, 209 (1931)





(4) Gaethite の脱水 (色の変化について)。

G Tunell and E. Posujak C J. Phys. Chemisry, **35**, 385 (1932)

ゲータイトの加熱速度によりその生成物(弁柄)の物理性(粒度, 色調)が異なる。種々の温度で4ヶ月間脱水実験を行なった結果第4図の如き3部分からなる曲線を得た。中央部はゲータイトの分解による脱水。この時黄→赤となる。上, 下曲線は非化学的結合水の脱水状況を示す。而もそれらは構造の相違により吸着又は毛管吸収による水分とみてよかろう。同じゲータイトでもセンキ状及び無定形のはより多くの水を含む。脱水前に結晶状のものは含水量が少い。

(5) Goethite と Lepidocrocite の製法

V. H. Albrecht, Ber., **62**, B, 1475 (1929) 及び E. Wedikind and W. H. Albrecht, Ber., **59**, B, 1726 (1926) によれば重炭酸第一鉄 $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ 水溶液を過酸化水素水で, 或は空気又は酸素を吹きこんで, 又は 37°C に於て長時間空気にさらしておくで得られる。

γ -hydrate ($\gamma\text{-FeO}\cdot\text{OH}$) 即ち Lepidocrocite の方は第

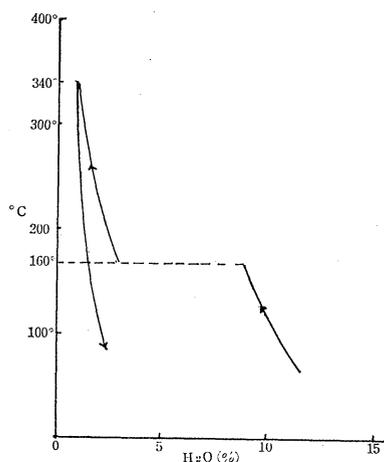
一鉄イオン Fe^{++} の基に希釈水溶液をチオ硫酸ソーダ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の共存下に沃素酸ソーダ NaIO_3 の等量で酸化すると得られる。 $\text{H}_2\text{O}:\text{Fe}_2\text{O}_3$ は一定しないとしている。ゲータイトは二形 dimorphous で, α -Gaethite と γ -Goethite があって γ -Gaethite は Lepidocrocite を含有している。

G. Schikkor, Z. anorg. Chem., **191**, 322 (1930) は水酸化第一鉄の懸決液に酸素を通じて急酸化すると $\alpha\text{-FeO}\cdot\text{OH}$ となるとし, Korrosia, Metallschutz, **6**, 24 (1930) は NH_4Cl 共存下に $\text{Fe}(\text{OH})_2$ を急酸化すると $\alpha\text{-FeO}\cdot\text{OH}$ を得, 徐々にすれば $\gamma\text{-FeO}\cdot\text{OH}$ になるとしている。R. D. Williams and J. Thewlis, Trans. Faraday Soc., **27**, 767 (1931) は FeCl_2 と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ から $\gamma\text{-FeO}\cdot\text{OH}$ を沈降せしめ, これを室温酸化で $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ とした。

O. Baudisch, Science (2), **77**, 317 (1933) はカルボニールから得た鉄粉を塩酸にとかし, ピリジン存在下に自動酸化せしめて $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{OH}$ 得た。之を脱水すれば "active iron" 即ち $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を得ると云う。

H. Abraham and R. Planiol, Nature, **115**, 630, (1925) : Compt Rend., **180**, 1328 (1925) によれば Fe_2O_3 を 500°C で水素又は CO で還元してマグネタイト Fe_3O_4 を作り, これを高温で急酸化すれば赤色の非磁性 Fe_2O_3 (α 形のこと) となるが, $280^\circ\sim 300^\circ\text{C}$ で空気中で徐々に酸化すれば, 黒褐色の強磁性 Fe_2O_3 (γ 形) を得るとした。

L. A. Wels and O. Baudish, Naturwiss., **13**, 752, (1925) : **14**, 1006, (1926) ; Phil. Mag., (6), **50**, 299, (1925) ; Journ. Biol. Chem., **65**, 215 (1925) ; Chem. Ztg., **49**, 661 (1925) ; Phys. Rev., **25**, 587, (1925) は当量の FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の各水溶液混合液に NaOH の濃熱水溶液を加えて生じた沈澱が強磁性体であった。この黒色物を水洗し, 乾燥し, $220^\circ\sim 230^\circ\text{C}$ で空気中で徐酸化して $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を得た。



(第4図) 脱水及び再加水曲線

R. Chevallier, *Compt. Rend.*, **180**, 1473, (1925); **184**, 674, (1927) は FeSO_4 の濃水溶液を過剰 NaOH で処理, し後から H_2O_2 で酸化した。沈澱は真空中で数週間乾燥した。 NaOH の濃いほど磁性が強くなると云っている。沈澱の生成適温は $45^\circ\sim 50^\circ\text{C}$ であるとしているのは適正である。温度が高いほど磁性は弱くなると共に, これは 100°C で一時間加熱するか 200°C にすると磁性を失うと。このものは恐らく $\gamma\text{-FeO}\cdot\text{OH}$ と思われる。又若者は云う。普通の強磁性 Fe_2O_3 は 600°C まで磁性を保持すると。これも適正である。

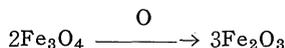
E. F. Herronn and E. Wilson, *Proc. Phys. Soc.*, **31**, 299, (1919); **33**, 196, (1921); **41**, 100 (1928) は蓨酸第一鉄, 酒石酸第一鉄, 枸橼酸第一鉄又は酢酸第一鉄を焼いて針状 Fe_2O_3 を作っているが, これを再還元して徐々に酸化して $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を得ることが出来るが高価且つ能率が悪い。

(6) $\alpha\text{-}$ 及び $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の分子式と結晶型について

L. A. Wels and O. Baudish (前出) 及び J. Thewlis, *Phil. Mag.*, (7), **12**, 1089 (1931) は Fe_3O_4 と $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は結晶が類似していて, ferrocic の方は単位立方は 8 分子からなり $\text{Fe}_{24}\text{O}_{32}$, $\gamma\text{-Ferric}$ の方は 12 分子で $\text{Fe}_{24}\text{O}_{36}$ 。そこで Fe_3O_4 の方の単位立方中には 4 原子の酸素が入る余地があると云うのである。

H. Sachse, *Z. Phys. Chem.*, **9**, A, 83, (1930) は W. Heisenberg 則によれば ferromagnetism のための条件は各原子が 8 配位である必要がある。 Fe_3O_4 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に適用して, Fe_3O_4 と $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は適合するが, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は適合しないとしている。

J. Heseman, *Pie devonischen Eisenerze des Mittelharzes, Hannover*, **38**, (1927) が始めて強磁性 Fe_2O_3 を $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と命名した。Curie point は $500^\circ\sim 700^\circ\text{C}$ にあり, 約 700°C で magnetite の立方格子を有する強磁性 Fe_2O_3 は, rhombohedral (trigonal) 結晶の常磁性 Fe_2O_3 となる。magnetite の単位立方は $\text{Fe}_{24}\text{O}_{32}$ で酸化されて $\text{Fe}_{24}\text{O}_{36}$ となることを再確認している。 Fe_3O_4 に 4 級の酸素原子は歪なく格子に入る。



R. B. Sosman and E. Posnjak, *Tourn. Washinton Acad.*, **5**, 293, (1925) は強磁性 Fe_2O_3 は高温で 2 型に変わり,

① 可逆転移型で 500°C より余り高くない温度で ferromagnetic から急に paramagnetic となる。冷却すれば再び ferromagnetic となる。これは金属鉄と magnetite との関係に似ている。

② 非可逆転移型 これは完全に非磁性となる。普通の paramagnetic Fe_2O_3 と同一のものとなると考えられる。温度が高いほど早く転移し, 500°C では徐々に 650°C 以上では数分で転移すると云う。

(6) ferrite について

i) Cuprous ferrite CuFeO_2

S. Hilpert, *J. Iron Steel Inst.*, **82**, ii, 65, (1910); *Ber. deut. phys. Ges.*, **11**, 295, (1909); *Ber.*, **42**, 4581, (1909).

CuO と Fe_2O_3 を 1250°C で共融 (チッソ中で) すれば, 黒色強磁性のフェライトを得た。また第一銅塩及第一鉄塩の混合物をアルカリ処理して Cu FeO_2 を得た。 900°C で黒色微結晶となる。

ii) Cr-ferrite (ferrous chromite)

H. Forestier and G. Chandron, *Compt. Rend.*, **180**, 1264, (1925); **181**, 509, (1925); **182**, 777, (1926); *Aun. Chim. Physt.* (10), **9**, 316, (1928) は Fe_2O_3 と CrO_3 で 40% CrO_3 の時に $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の Curie point を 230°C も下げる。

iii) Ferrous-ferrite $\text{Fe}(\text{FeO}_2)_2$

A. Krause and J. Tulecki, *Z. anorg. Chem.*, **195**, 228, (1931); **213**, 292, (1933) は Fe I 最大含有の ferrite は $\text{FeO} : \text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1.13 : 0.54$ 又は $\text{Fe I} (\text{Fe II O}_2)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ で示され, ferromagnetic である。

iv) Co-ferrite $\text{Co}(\text{FeO}_2)_2$

S. Hilpert and A. Wille, Z. phys. Chem., **18**, A, 291, (1932)

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, FeCl_3 の混合水溶液より NaOH で沈澱した colloid を更に NH_4OH 処理した。この $\text{Co}(\text{FeO}_2)_2$ は強磁性である。これを乾燥すれば黒色粉となり $280^\circ\sim 290^\circ\text{C}$ で磁性を失う。冷却すれば再現する。比重=5.19である。

R. T. Elliot, "On the magnetic combinations" Göttingen, 1862. ($\text{Co}^{\text{II}} + \text{Fe}^{\text{II}}$) 水溶液に NH_4OH で cobaltous ferrite を得た。坩堝中で焼成した。比重=4.82

S. Veit Compt. Rend., **188**, 330, (1929) ; **190**, 181, (1930)

ferrite の帯磁率は 純成分の1,000倍も大きい。X線解析で $\text{CoO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ と同一であるとしている。

v) Ni-ferrite $\text{Ni}(\text{FeO}_2)_2$

H. Forestier and G. Chandron, Compt. Rend., **180**, 1264, (1925) ; **181**, 509, (1925) ; **182**, 777, (1926) ; **183**, 787, (1926) ; Ann. Chim. Phys. (10), **9**, 316, (1928). は Nickelous 及び ferric Chloride FeCl_3 溶液の水溶液にアルカリを加えて沈澱を作り, これを赤熱した。8.340Åの立方晶。透磁率は 78×10^{-3} mass unit 。磁性変態は 590°C 。Curie point も同じ。高温で安定であるとしている。