

問題 5 パイライトの構造

パイライト(黄鉄鉱: FeS_2)は塩化ナトリウム型結晶構造をもち、鉄イオン(Fe^{2+})と二硫化物イオン(S_2^{2-})がそれぞれナトリウムイオン(Na^+)および塩化物イオン(Cl^-)の位置を占有している。 S-S 結合の分子軸は単位格子の対角方向と一致しており、隣接する S-S 結合の分子軸は互い違いな状態になっている。

- a) 鉄原子は硫黄原子 8 配位の状態となっている。結晶中の硫黄原子の配位数を答えよ。
- b) 理想的なパイライト結晶の密度 (ρ) は 5.011 g/cm^3 である。単位格子の格子定数を計算しなさい。

パイライト結晶の格子定数は、結晶の化学量論に依存しないことが明らかになっている。即ち、パイライトの組成 (FeS_y) の y 値が 2 からわずかな範囲 (1.95 ~ 2.05) で外れても、結晶格子は安定に存在する。

- c) 鉄含有量のみを変えた場合、 y 値への結晶密度の依存性を表す関係式を導け。同様に、硫黄原子含有量のみを変えた場合の関係式も導け。
- d) パイライト結晶の硫黄原子、鉄原子の含有量とその結晶の密度の相関関係を示す上記 2 つの組成-密度曲線を描け。また、図中には以下の領域も記せ。
①鉄原子、硫黄原子が欠損している領域、②過剰な鉄原子、硫黄原子が空間格子の隙間に存在する侵入型化合物となる領域、③純粋(完全)なパイライト結晶

天然のパイライト結晶では、鉄イオン位置の占有率は 99 % であり、1%の過剰硫黄原子が空間格子の隙間に位置している。

- e) 天然パイライト結晶の組成を計算せよ。また、問 5-d で描いた組成-密度曲線に、天然パイライト結晶に相当する点を記せ。