



Title	黄鉄鉱の酸素加圧浸出に関する研究：反応活性点の電気化学的，結晶化学的考察
Author(s)	永井，忠雄；Nagai, Tadao；木内，弘道 他
Citation	北海道大學工學部研究報告，48，13-23
Issue Date	1968-06-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40866
Type	departmental bulletin paper
File Information	48_13-24.pdf



黄鉄鉱の酸素加圧浸出に関する研究

—反応活性点の電気化学的, 結晶化学的考察—

永井 忠雄*

木内 弘道*

(昭和43年1月16日受理)

Fundamental Studies on the Pressure Leaching of Pyrite

— Electrochemical and Crystallographic Studies on the
Nature of Active Sites of Dissolution —

Tadao NAGAI*

Hiomichi KIUCHI*

(Received January 16, 1968)

Abstract

A considerable number of kinetic studies on the leaching of ores have been made to date. However, no detailed studies have been made on the micro-topography or the nature of dissolution sites.

In the present report electron-microscopic observations were made on the etch figures of pyrites in oxygen pressure leaching and also in the cathodic dissolution of the mineral electrodes.

An unique etch pattern was observed at a {100} surface of the pyrite single crystal subjected to pressure leaching. The etch figure resembles a mass of pyramidal hills with four planes all indexed as {111} planes. Two possible explanations of the formation of the pyramidal hill figure are as follows: a) The maximum surface lattice energy of rate-determining species is attained at the {111} planes, providing that a large difference between the dissolution rates of iron ions and sulphur ions is assumed. b) An extension of Engell's oxide dissolution model to pyrite taking some crystallographic aspects into account, suggests that a change of the chemical potential of the surface ions may be related to the change of crystallographic index of the dissolution plane. This also explains the establishment of the maximum chemical potential of a constituent of pyrite at the {111} plane.

In the cathodic dissolution of pyrite, the well known mosaic pattern was observed. The mosaic planes were indexed as {100} planes which were not observed in the case of pressure leaching.

It may be concluded that the active sites in pressure leaching differ from those in

* 冶金工学科

* Department of Metallurgical Engineering

the cathodic dissolution, since the directions of dissolution step motions differ. The dissolution steps travel along micro-planes differently oriented for both cases of dissolution.

In addition, it is suggested that the dissolution model in this paper was applicable to the problems on etch pit formation and crystal growth.

1. 緒 言

湿式冶金反応において浸出は重要な工程であるが、その化学反応速度を論ずる場合、反応が進行する界面の物理的の形状および溶解現象のおきる点の性質についてはほとんど考慮されていない。従来の研究においては、次に述べるようなかなり粗い感覚で推定した表面積を持つ試料の溶解速度が、溶解条件を変えることに対応して、いかに変化するかを測定して反応機構を議論する方法がもっぱらおこなわれてきたといえよう。すなわち、表面積の推定は、平均粒径または粒度分布の測定と顕微鏡による形状係数の推定により粉末の表面積を計算するものが大部分で、ガス吸着法により実験試料の表面積をあらかじめ測定した研究は少ない。したがって、たとえば電子顕微鏡により判明するような大きさの凹凸や反応の進行に伴う表面のミクロな形状の変化は反応速度を論ずる際に、界面における化学反応が律速であると結論するものにおいてさえも、考慮されていないことになる。

また、電気化学的手法として、反応の進行に伴う表面の形状の変化を避ける迅速分極法があり、これは表面活性点の質と密度を変化させないことを狙ったものであるが、湿式製錬においては鉱石粉末を水溶液中に完全に溶解する場合をも考えなければならぬので、反応速度を

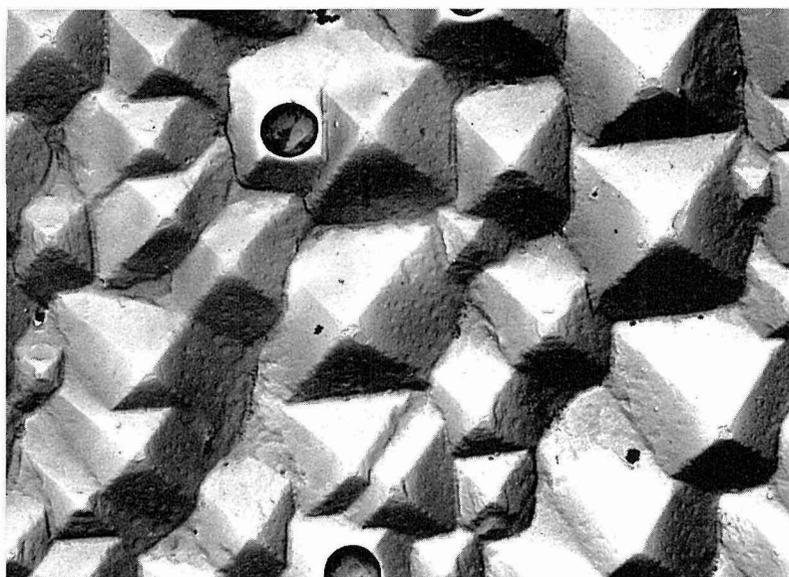


Fig. 1. Electron micrograph of etch figure of {100} oriented surface of pyrite crystal. Etching conditions: in 1N-H₂SO₄ solution, after 10 hr., at 175°C and under oxygen pressure of 20 atm.

問題にすると、粉末表面の形状の問題は避けるわけにはいかない。

筆者らは黄鉄鉱の酸素加圧浸出について、マクロな表面積の変化を避けるために、平板状の試料をもちいて速度論的研究を実施しているが、一部溶解させた試料面を電子顕微鏡で観察したところ **Fig. 1** のパターンを得た。この写真によれば、たとえ平板状試料を使用した実験においても、ややマイクロな立場からは表面積一定とはいえないことが明らかであり、また、このパターンは黄鉄鉱の溶解機構と何らかの点で関係しているものと考えられるので、まず本報告では写真の様なマイクロパターンの生成する機構につき、Engell の提案した酸化物溶解の電気化学的解釈¹⁾ に結晶の構造化学的考察を加えて、ややマイクロな立場から検討してみた。

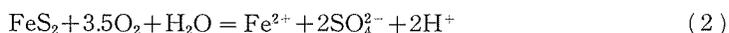
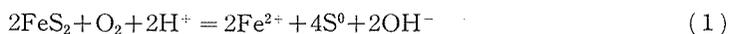
2. 実験方法

試料は山口県宇久鉱山、宮城県笹谷鉱山、岩手県鶯合森鉱山および秋田県尾去沢鉱山より産出した六面体、八面体、五角十二面体の黄鉄鉱結晶を使用した。主として板状に試料を切出して用いたが、一部電解実験用として導線をつけ硫化物電極を作成した。

浸出液は 1N-H₂SO₄ 溶液をもちい、オートクレーブ全体をあらかじめ真空脱酸してアルゴンと置換し、所定温度に昇温した後に酸素を加圧して所定時間保持し直ちに水冷した。冷却後、試料をオートクレーブより取り出し、水洗して光学顕微鏡観察および二段レプリカ法による電子顕微鏡観察をおこなった。

3. 実験結果

酸素加圧浸出において、黄鉄鉱はつぎの反応により酸化溶解する。



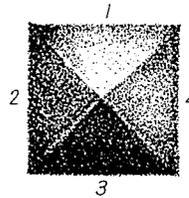
この反応による溶解の結果、試料面には特異な蝕像が形成された。実験にもちいた各地産の黄鉄鉱試料は、試料切出し面が {100} 面であるときには、いずれの試料にも溶解面全面にピラミッド状パターンが観察された。溶解条件は温度 175°C、酸素分圧 20 kg/cm² で、**Fig. 1** はその代表的なものである。写真の黒球はポリスチレン・ラテックス (ダウケミカル社) で、その平均直径は 1.171 μ である。

ピラミッド状パターンをレプリカのシャドウイングの方向などから検討した結果、表面の蝕像はエッチピットの集りではなくて、上に凸なピラミッド状蝕丘の集りであることが判明した。

ピラミッドを構成する 4 面は各結晶粒内でかなり方向が揃っているため、肉眼的にも鋭い光の反射を一斉におこす。これを利用して三軸回転測角器 (universal stage) を取付けた反射顕微鏡により光学測角をおこない、**Table 1** の結果を得た。これよりピラミッド図型は 4 回回転対称軸をもち、{100} 面と約 53° の角度をなす 4 面から構成されていることが判る。立方晶系

Table 1. Data for reflection angles of pyramidal planes measured with optical microscope equipped an universal stage.

Plane	ρ	φ
1	52.4	5.3
2	51.3	98.6
3	52.7	188.4
4	54.2	278.4



において $\{111\}$ 面は $\{100\}$ 面と 54.73° の角度で交わり、かつ、 $\langle 100 \rangle$ 軸に関して 4 回対称であるので、ピラミッド構成面は $\{111\}$ 面であることが推定される。

また、あらかじめ試料面として $\{111\}$ 面を切出した試料は、粗く研磨した試料であっても、溶解処理の後では鏡面仕上げをした様に光沢のある面になる。黄鉄鉱の鏡面研磨はかなりの技術を要し、バフ仕上げでこの程度にまで研磨して仕上げるには熟練を要する程である。

4. 考 察

溶解面は一見したところ金属の腐蝕反応の際によく見られるエッチピットと極めて似ているが、上に凸なピラミッド状蝕丘 (etch hill) である点で異なり、このことは生成機構がピットと相違していることを示している。金属あるいは化合物におけるピットの形成は、たとえば dislocation などの欠陥に沿って結晶内部方向への溶解が進むと同時に、その点から原子の充填密度に関係する安定面に沿って溶解のステップが進行する。このステップの進行速度は不純物の添加でおそくすることも出来、その結果としてエッチピット構成面の面指数が変化することも知られている。また、同一結晶内でも dislocation と試料表面のなす角度により対照図形にならないでピットが傾くことが知られている。これらの例は両方向への溶解速度の比と、表面エネルギーを小さくするような singular surface を形成しようとする傾向のかね合いでピット構成面が決まる場合である。これとは別に、エッチ溶液に対して極めて安定な面が存在する場合は、ピット構成面はこの面と一致し、溶解のステップはこの面に沿って進行することになる。

本実験におけるマイクロ溶解図形は蝕丘である点を除けば、後者の溶解に属することが実験結果から容易に推定され、その $\{111\}$ 面を構成する性質はかなり強い。また、遷移金属硫化物である黄鉄鉱は導電性を有し、格子結合はイオンの性質も含む結晶である。これらの点を考慮して、まず結晶化学的に、ついで電気化学的にピラミッド生成の機構を考察する。

4.1 Kessel-Stranski モデル²⁾ による考察

黄鉄鉱の結晶格子は NaCl 型格子の Na の位置に鉄原子が存在し、Cl の格子点を通る体対角線上の等距離の位置に 2 個の硫黄原子が存在するとされている (Fig. 2)。近似として亜鈴状の 2 個の硫黄原子は Cl の格子点に S_2^{2-} イオンとして存在するものとする。 (S_2^{2-}) の存在は疑わしいが、本報告では“イオンの性質も持っている”の意味でこの表示をもちいた。イオン

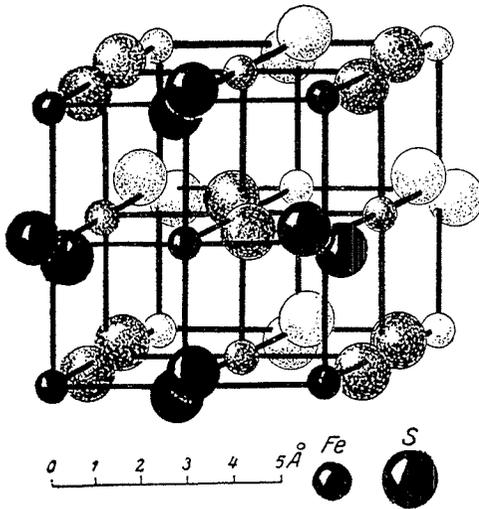


Fig. 2. Arrangement of iron atoms (small spheres) and sulphur atoms (large spheres) in cubic pyrite crystal, FeS_2 . (by P. P. Ewald and C. Hermann)

性の程度は論旨の本質を変えるものではない。) NaCl 型格子において $\{111\}$ 面は layer by layer 構造となり、かつ、それぞれのイオンは面心立方格子を組むので、 $\{111\}$ 面はそれぞれの最密充填面となる。

いま、 FeS_2 の溶解反応を Fe^{2+} の溶解反応と S_2^{2-} の溶解反応に別けて考え、両溶解反応の速度定数が等しくないとき、たとえば S_2^{2-} の溶解反応がきわめておそく、全溶解反応の律速段階になっているときを考える。

$\{100\}$ 面では Fe^{2+} と S_2^{2-} は Fig. 3-a のように配列している。仮定により、まず、溶けやすい Fe^{2+} が優先的に溶解すると、残った S_2^{2-} には最隣接原子として 1 個の Fe^{2+} が配位していることになる (Fig. 3-b)。 $\{111\}$ 面では Fe^{2+} が溶け S_2^{2-} -layer が表面に残るが S_2^{2-} イオンには 3 個の Fe^{2+} が配位し、 $\{100\}$ 面のときよりも安定な状態と推測される (Fig. 4)。

$\{111\}$ 面以外の場合は、その結晶面指数に対応して、原子オーダーのステップが多数存在

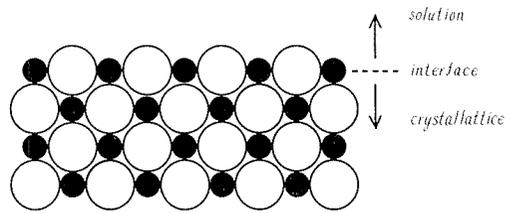


Fig. 3-a. Sectional view of arrangement of Fe^{2+} (small circles) and S_2^{2-} (large circles) in $\{100\}$ surface of pyrite crystal.

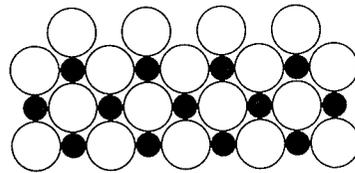


Fig. 3-b. Iron ions dissolve preferentially and unstable sulphur ions remain at the surface.

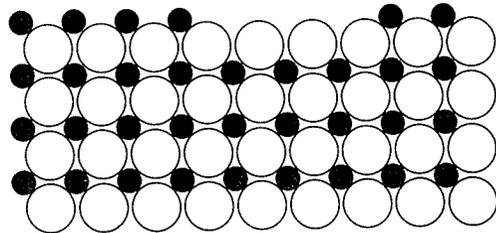


Fig. 4-a. Sectional view of arrangement of ions in $\{111\}$ oriented surface. The $\{111\}$ surface cuts sectional plane with the angle of 55° .

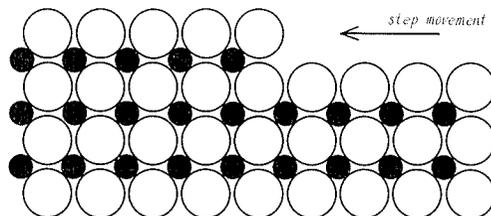


Fig. 4-b. One more Fe^{2+} coordinates to S_2^{2-} which is more stable than that in Fig. 3-b. A dissolution step travels along the crystal surface in the direction of arrow.

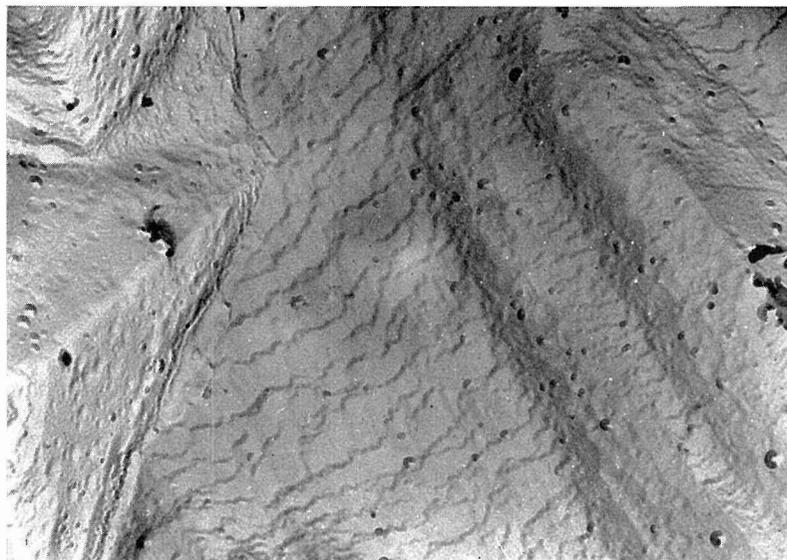


Fig. 5. Electron micrograph showing facets developed from step motion.

する $\{111\}$ 面と考えることが出来るので、結局 $\{111\}$ 面が最も安定な面となる。

このように考えると、なんらかの機会に $\{111\}$ 面が形成されると、この面に垂直な方向への溶解速度はきわめておそく、この面に平行な方向への溶解速度は速いので、 $\{111\}$ 面は溶解面として残ることになる。すなわち、なんらかの欠陥が存在する場所で S_2^{2-} layer の溶解が始まると、Kossel の溶解のステップは $\{111\}$ 面に平行な方向に Fe^{2+} と S_2^{2-} の一对の layer につき進行することが考えられる。Fig. 5 は試料面に多くの階段が観察された例であるが、これは $\{111\}$ 面に沿って進行する溶解のステップが集積して形成された facet と考えられる。また溶解開始点における欠陥が結晶内部にまで連続して存在するときは (111) 面において $(1\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ の 3 面で構成されるピットの形成が考えられるが、実験でも正三角形のピットがまばらに存在するのが観察された。

4.2 電気化学的考察

$\{111\}$ 面が極めて安定な溶解面を形成するもう一つの説明として、Engell の酸化物溶解の理論に結晶化学的解釈を加味した説明を試みた。

Engell は酸化物溶解を電気化学の立場から取扱い、次の様な提案をした¹⁾。FeO の溶解反応は結晶を構成する Fe^{2+} と O^{2-} の両イオンが固液界面を横切り移行することに相当する。この両分担反応はそれぞれ荷電粒子の移行なので電気化学反応として取扱うことが出来、その速度は結晶と溶液の電位差の函数として変化する筈である。イオン結晶の電位を E_1 から E_2 に変化させると、結晶表面におけるアニオンとカチオンの化学ポテンシャルは、溶解の定常状態においては両分担反応の電流が等しくなるように変化する。 E_2 の電位では試料表面の両イオンの化学ポテンシャルは E_1 の電位での定常状態における値とは異なっていて、与えられた電位

に対応して試料表面における両イオンの濃度比が規定される。Engellはこの表面構造変化の物理的意味の一例として、次の可能性を述べている。

- a) 分極により溶け易くなったイオンの vacancy が出来る。
- b) Kossel-Stranski モデルの kink の位置に止まる時間が両イオン間で異なり、溶け易くなったイオンは kink の位置に短い時間しか止まることが出来ないと考えると、結局、時間平均的には両イオンの化学ポテンシャルが変化したことになる。

以上の酸化物溶解に関する電気化学的解釈は本実験の結果にも都合よく適用される。

FeS₂ の酸素加圧浸出反応は次の分担反応に別けて考えることが出来る。



元素記号の前の添字 1 は結晶側、2 は溶液側の状態を示す。(4) の反応と競合して、前述(2)の直接硫酸イオンまでの酸化反応が起こるとされているが、本報告の議論はこの反応(2)をとり上げても内容に変化がないので、(4)式をもって代表させておく。さらに、(4)の反応で生成した S⁰ は表面に附着して反応を阻害していることも考えられるが、全面を被覆して反応を停止させてしまうというようなことはなく、局部的で、しかもその位置は流動的なものと考えられるので、考慮しないことにした。

上記分担反応の中で(5)式はカソード反応である。このカソード反応に組合されて進行するアノード反応は(4)式であり、定常状態においては(4)と(5)の反応速度は電気的中性条件によって反応電流の符号は反対で、その大きさは同じでなければならない。また、定常状態においては(3)の速度と(4)の速度との間には結晶の組成(たとえば FeS_{1.56})に応じた化学量論的關係が保たれる筈である。

本実験の場合に両イオンの化学ポテンシャルを別けて見積る手法を(3)および(4)の反応に適用すると、両反応の速度定数の比は電位の影響を受けて変り、定常状態においては結晶表面における両イオンの濃度比 S₂²⁻/Fe²⁺ は電位により規定されることになる。そこで{111}面により溶解面が構成されているという実験事実にもとづき考察を進めると次のごとくである。定常状態においてとるべき両イオンの濃度比が1から大きく離れているとき(前と同様、たとえば S₂²⁻ イオンの溶解速度定数が Fe²⁺ イオンのそれに較べてきわめて小さいときを例にとる。)結晶表面における両イオンの濃度比 S₂²⁻/Fe²⁺ は無限大になることが予想されるが、これを満足する結晶面としては、layer by layer 構造であり、かつ、S₂²⁻ イオンの最密充填面でもある{111}面がこれに相当すると考えられるので、この観点からも、ミクロ溶解面として{111}面の発達する可能性が示された。

この場合、溶解ステップは前述の場合と同様に、{111}面に沿って一対の layer につき進行すると考えると(Fig. 4-b), kink における両イオンの濃度比 S₂²⁻/Fe²⁺ は時間平均的にも無限

大となり、Engell の b) の考え方と一致する。

以上述べたように Engell の説における化学ポテンシャルの変化の物理的意味を結晶学的なマイクロ溶解面指数の変化と解釈し、一方の分担反応が律速であると仮定すると、本実験の観察結果は都合よく説明される。

以上 2 種類の説明において、ピラミッドが上に凸であることには触れなかったが、この問題はピットの場合のように、dislocation で説明する訳にはいかない。上記のいずれの考え方に立っても、ピラミッドの頂点にはきわめて不安定な状態で 1 個の S_2^{2-} イオンが存在することになってしまうので、この点には何らかの特殊条件を付与しなければならない。これがいかなる性質のものかは現在のところ不明であるが、ピラミッドの分布が溶解条件（浸出温度、酸素分圧、溶解時間など）の多少の変化によっては影響されず、むしろ試料に固有の特徴を示すことから、特殊条件は黄鉄鉱の結晶生成時の結晶生長に關聯した観点から考えられるべきものであろう。種々の原因が考えられるが、たとえば黄鉄鉱に含有されている貴金属の分布がこの特殊条件となる可能性も考えられる。

4.3 アノード溶解活性点とカソード溶解活性点について

前述の両分担反応の速度定数の比は電位の函数として変化すると考え、その極限形として {111} 溶解面が形成されることを説明したが、これは試料電位が活性点の結晶学的移動方向 (step motion の方向) を規定したことを意味する。従来、このような試料電位と活性点の性質の關係については、ほとんど研究されていない。本実験の試料である黄鉄鉱はカソード分極により硫化水素を発生して溶解するので、黄鉄鉱電極を外部起電力により 25°C でカソード溶解し、同様の観察をおこなった。

黄鉄鉱はカソード分極により次の還元溶解反応で分解する。



このときのエッチパターンは鉱物学では結晶生成時の生長過程をしめすものと解釈されているもので、累帯構造をしめし、同一結晶内でも zone によりパターンを構成する溶解面の面指数が異なることが鈴木³⁾により報告されている。本実験でもこの報告と類似の結果を得た。すなわち、使用した立方体天然結晶の外殻部分には {100} 面を主体とする光学顕微鏡 order の大きなモザイク状パターンが観察され、結晶内部には別種のパターンが観察された。鈴木は {100} 面の他に {210}, {111} などの面を記載しているが、本実験でも種々の溶解面が観察された。このようにパターンは一種類ではないので、溶解面と黄鉄鉱型結晶格子との間には、一義的な關係は存在しない。しいて、化学ポテンシャルを考えるならば、カソード溶解の場合には両分担反応の速度定数に大きな差がなく、したがってマイクロ溶解面も結晶格子によって画一的に規制されないで、別種の要因（たとえば結晶生長過程で組織に形成された欠陥、不純物の分布など）により各部分に異なった溶解像が形成されることになる。

本論文でカソード溶解に関して特に注目した問題点は、たとえば外殻部分において {100} モザイクが形成されたときのステップの移動方向についてである。この場合、ステップはモザイクの表面に沿って進行することが推測されるので、この部分では {100} 面に沿った方向にステップの移動がおこなわれていることになり、前述の {111} 面に沿ったステップの移動の際の kink とは異なった性質の kink を考えなければならない。

本実験のカソード溶解とアノード溶解（酸素加圧浸出はアノード溶解と考えられよう。）の実験条件の間には、実験温度、化学反応式に差があり、また、一方は酸素による腐蝕であるのに対して一方は外部起電力による分極である点などの相違があり、しかも問題の例としてとりあげた {100} モザイクは結晶外殻部にだけ存在したものであるが、本報告では同一結晶の同一部分でありながら、まったく逆の性質の格子点（または kink）が、それぞれカソードとアノードの活性点として提供されることに注目したい。すなわち、極端な表現をとれば、{100} 面においては kink のみがカソード活性点であるが、その他のすべての点はアノード活性点であり、逆に {111} 面においては、その面上の kink のみがアノード活性点であるのに対して、その他のすべての点はカソード活性点になりうることになり、活性点の性質は逆転したといえよう。

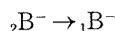
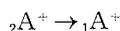
従来、電極反応に関連させて活性点の問題を取扱ったものとして、Jenkins ら⁴⁾の研究がある。これは銅単結晶のアノード溶解の研究で、分極曲線が階段状となり、この階段に応じて、格子エネルギーの更に大きい格子点が順次活性点として反応することを観察した。彼らは、この階段の電位軸での高さの比は、1:3:5 に近く、Kossel-Stranski モデルの典型的な位置に対する配位数の比率と同じ数値であることを述べている。しかし、本実験の様に、活性点の性質が逆転することはなかった。

一方、イオン結晶の溶解では、結晶を電極にする点に技術的問題があり、反応を電極電位で規制して観察することは出来ないが、種々の興味ある結果が報告されている。Gilman ら⁵⁾は NaCl 型格子の LiF 単結晶の {100} 面における四角形ピットの底辺が、腐食液“W”では <100> 方向であるのに対して腐食液“A”では <110> 方向であり、“W”によるエッチピットは焼鈍後の dislocation では不鮮明な浅いピットであるに対して、“A”によるピットは常に鋭い鮮明なもので、焼鈍は鮮明度に影響しないと述べている。

腐蝕液は一般に酸化還元系、活性-抑制系などの巧妙な組合せなので、一概に論じることが出来ないが、本報告の議論と関係させて、溶解ステップの進行方向を“W”と“A”でそれぞれ {100}、{111} 面に平行な方向と考えると、“活性点の質の変化”が腐蝕液を変えることにより起ったことになる。Gilman の報告にはステップについて明確な説明がないので、この取扱いが LiF について適当かどうかは疑問だが、一般的に NaCl 型結晶においては、一方の分担反応を強力に促進または抑制してやることにより、{111} 面で構成されるエッチピットが出来ることを期待出来る。

つぎに、本報告の議論のもう一つの応用の可能性として、結晶生長の問題が挙げられる。

イオン結合的性質を含む結晶の生長において、析出分担反応は、たとえば次のようにあらわすことができる。



これらの分担反応を本報告の溶解分担反応と同様に取扱い、両反応の速度定数の比は電位の影響を受けて変り、定常状態においては結晶表面における両イオンの濃度比 B^-/A^+ は電位で規定されると考えることが出来よう。従って、生長過程における優勢な結晶面の計算には、結晶の電位が考慮されるべきであり、晶相および結晶生長速度は、生長時に結晶をとりまく溶液に含まれる酸化還元系の影響を受けて変化する筈である。従来、晶相に大きな影響をもつと報告されている各種添加剤を検討してみると、酸化還元に関係した無機化合物や色素が多いが、このことは、本報告の観点から結晶生長を取扱うことの可能性をしめしていると考えられる。

5. 結 論

1. 黄鉄鉱の酸素加圧浸出において特異な etch hill が観察された。このピラミッドパターンは {111} 面により構成されていることが判明したので、二つの説明を試みた。すなわち

- a) 鉄と硫黄の溶解速度定数に大きな差を仮定した場合、律速段階に関与する成分原子の格子に対する結合エネルギーを最大にする面は、{111} 面であり、この面は同時にその原子の最密充填面でもある。
- b) 酸化物溶解に対する電気化学的説明を結晶学的に解釈して、表面における両イオンの濃度比 S_2^{2-}/Fe^{2+} の変化の物理的意味を、本実験の場合には、溶解像を構成する面の面指数変化と考えると、一方のイオンの濃度を最大にする面は {111} 面である。

2. カソード溶解により黄鉄鉱が溶解する場合、結晶外殻部に {100} 面を主体とするモザイク状溶解面が観察された。この場合、カソード溶解活性点とアノード溶解活性点とはステップの移動方向に関して異なっており、溶解条件に応じて反対の性質をもった点が活性点となることが推測された。

また、一般的に種々のイオン性を有する結晶のエッチピットの生成機構および結晶生長における結晶面の発達機構に本報告の取扱い方が適用される可能性を指摘した。

3. ピラミッド状蝕丘の頂点の位置を決めている因子は明らかではないが、結晶生長時に生じた格子の不均一性に関係することが推測された。

謝 辞

本稿を終るに当り、研究を指導された田中時昭教授に謝意を表す。又、本研究の議論の電気化学的取扱いに関し、終始有益な示唆と討議を戴いた本学部理学第二講座佐藤教男助教授並びに問題の鉱物学的取扱いにつき懇切に御指導戴いた理学部地質学鉱物学科舟橋三男教授並

びに同学科渡辺順博士に深甚の謝意を表する。

(本研究費の一部は文部省総合研究費によった。)

参 考 文 献

- 1) Engell, H.-J.: Z. Physik. Chem. N. F., **7** (1956), p. 158.
- 2) Stranski, I. N.: Z. Physik. Chem., **136** (1927), p. 259.
- 3) 鈴木光郎: 岩鉱誌, **41** (1957), p. 185; 同誌, **44** (1960), p. 171; Sci. Rep. Tohoku Univ., Ser. III, **8** (1962), p. 69.
- 4) Jenkins, L. H. and Stiegler, J. O.: J. Electrochem. Soc., **109** (1962), p. 467.
- 5) Gilman, J. J. and Johnston, W. G.: Dislocations and Mechanical Properties of Crystals, (1957), p. 120, Wiley, N. Y.; J. Appl. Phys., **27** (1956), p. 1018; **29** (1958), p. 747.