

X 線

第四卷 第四號

(卷頭言)

國家の大變動に際して..... (1)

(研究報告)

二三の分子性結晶の結晶内廻轉に関するX線的研究.....小 田 致... (2)

電子波廻折による鉛酸化物の研究.....
山口太三郎
阪田卷藏... (9)
森 田 右

金屬の結晶境界及び研磨表面に於ける
非晶層の生成及び其永存の可能性に就て.....吉田卯三郎... (15)

護謨及び護謨分子の抗張力.....
朴 哲 在... (19)
吉 田 卯 三 郎

非晶固體の組織弛緩並に液體の内部構造に関する續研究.....吉田卯三郎... (24)

第四卷索引..... (37)

昭和20年12月13日

X線懇談會發行

X線懇談會役員並に編輯委員

會 長	吉田卯三郎			
顧 問	本多光太郎	西川正治		
贊 助 會 員	青山新一	淺田常三郎	淺原源七	荒勝文策
	伊藤貞市	石野又吉	小野鑑正	茅 誠司
	菊地正士	喜多源逸	木下正雄	木村健二郎
	木村正路	神津俣祐	篠原健一	志村繁隆
	高木誠司	中泉正徳	長橋正道	仁科芳雄
	西原利夫	尾藤加勢士	藤原武夫	舟岡省吾
	眞島正市	水野敏之丞	八木秀次	山田光雄
評 議 員	吳 祐吉	櫻田一郎	田中晉輔	仁田 勇
	吉田卯三郎			
庶務委員	澤田昌雄	田中憲三	渡邊得之助	
會計委員	蒲田政治	吳 祐吉	寺阪八郎	
編輯委員	澤田昌雄	田中憲三	塘 仁三	西山善次
	平田秀樹	渡邊得之助		
A 一 般	伊藤千尋	中島浩吉	仁田 勇	
B 裝置及び實驗法	島津新一	原田晋次郎	宮崎清俊	
C 透過試驗	雄山平三郎	知田次郎		
D X線物理	枝本勇雄	平田秀樹	三宅靜雄	
E スペクトル	澤田昌雄	林 威	吉田早苗	
F 金屬及び合金	小島公平	篠田軍治	西山善次	
G 無機化合物	安藤良一	蒲田政治	澤田弘貞	
H 有機化合物	大橋達夫	朴 哲 在	渡邊得之助	
I 纖維及び高分子化合物	久保輝一郎	淵野桂六	俣野仲次郎	松永義明
J 電 子 線	柿木二郎	菅田榮治	田中憲三	山口太三郎

國家の大變動に際して

昭和二十年の歳末、我等の「X線」の第4巻を完結するに當りその巻頭に掲ぐべき言葉は何としても敗戦の事に關係したものと成つて來るのは止むを得ないであらう。顧みればこの「X線」は紀元二千六百年のよき年を選んで創刊せられ、世界の各國にも類は稀れと考へられるせまい専門の而して種々の意圖を含んだ定期刊行物として多大の希望を以て發足したのであつた。蓋し昭和十五年の頃より漸く盛となつた科學技術の聲に對してもこの一種の専門雜誌が何等かの寄與をなすべき使命は負はされてゐるものとして意義なしとせなかつたのである。幸に爾來順調な發展の一路を進んで來たのはまことに喜ばしき次第であつた。昭和十六年の十二月八日より我々は國を擧げて世界の最も強大なる二つの國米英を對手に戦ふこととなつた。従つてこの「X線」も戦争の遂行に對して協力すべき務めを荷ふに至つたのは當然のことと言はなければならぬ。戦争の進行に伴ひ本誌の刊行も一方には執筆等々の戦時における活動の多忙から、他方には出版に關する技術上乃至資材上の窮屈化から、更に又昨年末以來は空襲の頻繁及びこれに伴ふ疎開の實施等から一巻の刊行が二年をも跨るやうにさへなるに至つたのである。かくして本年八月十五日には終戦の詔勅を拜承するの悲痛なる運命に逢著した。終戦といへば甚だ聞えはよいが、實は米英蘇支の聯合軍に對して我國が無條件降伏を餘儀なくせられたのであることは否むべくもない。我々は今や敗戦國民として從來の非を改め世界の平和に寄與すべき文化日本の新建設に出來得る限りの努力を傾倒しなければならぬのである。民心は未だ終戦の大衝動以來虚脱の状態から離脱し得ず、社會萬般の機轉運営は混亂と不活發の状態に在ることは眞に憂慮に堪へぬ所であるが、我等の「X線」は原理上戦時下の制限せられたる状態から解放せられたのであるから、これよりは全く本質的に人類文化の向上に資すべき極めて廣い範圍の活動領域に突入すればよいのであつて自ら發展の大なる可能性が我々の眼前にひらけて來たのであると言へる。我々はこの希望の下に從來の「X線」よりも一層充實したものを産み出すやうに直に大いに努めようではないか。もとより多年の戦争に國力の消耗も甚大であり、加ふるに敗戦の結末を見た今日のことであるから上述の原理的には多望の將來も現實的には幾多の困難が前途に横はつてゐることは否定し難い。「X線」の内容を供給すべき諸方面の研究にしても研究機關が戦災に遭ひ或は産業縮小の影響を蒙る等のため暫く不活發な状態を続けなければならぬことも豫想せられるし、又出版繼續の上の物質的經濟的事情も或は收入の上や或は支出の上に重大なる困難が存在するのである。これ等の點では有志の諸賢の絶大の御援助を仰がなければならぬわけに敢て巻頭言の貴重なる紙面を削いてお願ひをする次第である。更に又國外の事情等についても聯合國側は専門書籍等の輸入につき如何程の制限を加へて來るか明らかでない。聯合國側が日本をして世界の平和國家としての發達を眞に希求してゐるならばこの點は寧ろ積極的樂觀的であるが、それにしても爲替相場等の關係が國外文獻等の入手を戦前よりも困難ならしむることは豫想し得る所であるから、この點でも我々の「X線」がX線關係の科學技術者の要望に副ひ得るやう從來より一層努力すべき任務を有するやうに考へられるのである。

上にも述べた如く敗戦國としての我國の現状は或は道義の低下、或は權威の失墜により眞に憂慮に堪へぬものがある。これを匡救するに政府に期待し進駐軍に期待するといふ他力本願では不可なる場合が多いやうに見うけられる。我々國民各自の努力が凝つて大なる作用を現はすべきを思ひ、その一環としても我々のこの「X線」を戦前にも増した内容に於て再發足せしむべき義務のあるのを感じる。この機はまことに本誌創刊の紀元二千六百年のあの時よりも更に意義の重大なるものがあると思ふ。重ねて本誌讀者諸賢の御援助御協力を切望する次第である。(昭 20. 12. 21)

〔研究報告〕

二三の分子性結晶の結晶内廻轉に関するX線の研究¹⁾

小 田 孜

(昭和20年3月1日受領)

I. 緒 言

結晶構造の異常性或は結晶の性質の異常性を解釋する爲 Pauling²⁾ に依つて結晶格子内に於ける分子又は原子團の廻轉——茲に廻轉とは必ずしも所謂自由廻轉を意味するものではない——の可能性が指摘せられて以來此の問題は種々の結晶に就き實驗的にも理論的にも多々検討を加へられて來た事は周知の所である。我々の研究室に於ても從來分子性結晶の比熱或は蒸氣壓等の測定に基く熱學的研究を行ふと共に之等研究と平行して結晶内廻轉を含む數種の結晶に就きX線に依る構造解析をも行つて來て居る。本報文中に於てはそれ等結晶中所謂柔粘性結晶 (cristaux plastiques)³⁾ に屬するものと見做し得るペンタエリスリトル $C(CH_2OH)_4$ ⁴⁾ 等軸結晶, 四ニトロメタン $C(NO_2)_4$ ⁵⁾⁶⁾ 等軸結晶, シクロヘキサノール $C_6H_{11}OH$ ⁷⁾ 等軸結晶の三種の結晶に就いてのX線に依る結晶構造解析結果の概要を述べ、次に後に述べる如き之等結晶の特性と構造との關係に就き若干考察を加へる事とする。

II. 柔粘性結晶³⁾ (cristaux plastiques)

Timmermans³⁾ は多くの分子性結晶の熱的性質を檢討して融解のエントロピーの甚だ小なるもの

——その値が5 E. U. 以下のもの——には次の如き特性のある點に着目して之等を一種の新しい中間状態と見做し、柔粘性結晶と呼んで居る。即ち之等の結晶は融點以下に於て通常の分子性結晶の融解熱に匹敵する多量の熱變化を伴ふ相轉移が認められ、この融解點と轉移點との溫度範圍で安定な相は極めて柔粘性に富み、且う一般に高度の結晶對稱を有する。又分子形状の異なるもの間に

第 1 表

分子式	$C(CH_2OH)_4$	$C(NO_2)_4$	$C_6H_{11}OH$
結 晶	ペンタエリスリトル等軸結晶	四ニトロメタン等軸結晶	シクロヘキサノール等軸結晶
融 解 點	257°C	13.9°C	25.5°C
融 解 熱 $\frac{kcal}{mole}$		0.99	0.14±0.2
融 解 の エントロピー $\frac{cal}{deg\ mole}$		3.45	0.47
轉 移 點	179.5°C	-99.1°C	約-20°C
轉 移 熱 $\frac{kcal}{mole}$		約0.4	1.96
轉 移 の エントロピー $\frac{cal}{deg\ mole}$		2.3	7.75

混晶を形成する場合も認められる。又或種のもの(例へば樟腦、シクロヘキサノール等)の比熱及び透電的性質は液態のそれに極めて近似して居る。かかる性質は明に液態と結晶との中間的性質と考へられ、従つてこの種の結晶の構造を明にする事は液態の構造乃至融解前驅現象の理解の上にも何等か示唆をもたらすものと考へられる。

さて等軸四ニトロメタンの融解のエントロピーは3.45 E. U. であつて⁹⁾、又約-100°Cで相轉移を行ふ事が知られて居る¹⁰⁾。ペンタエリスリトル

1) 本研究は昭和18年3月物性論懇談會に於いて同年4月日本化學會第65年會に於て講演せり。

2) L. Pauling: *Phys. Rev.* 36 430 (1930).

3) J. Timmermans: *J. chim. phys.* 35 331 (1938).

4) I. Nitta, T. Watanabe: *Bull. Chem. Soc. Japan* 13 28 (1938).

5) 小田孜, 飯田禎男, 仁田勇: 日化 64 616 (昭18).

6) 小田孜, 渡邊得之助: 日化 65 151 (昭19).

7) 小田孜, 仁田勇: 日化 65 622 (昭19).

8) 粉末法に依る研究は O. Hassel, A. M. Sommerfeld: *Z. phys. Chem. B* 40 391 (1938) に記されて居る。

9) 關集三, 仁田勇: 日化 62 907 (1941)

10) 仁田勇, 永永勝二: 日本化學會第59年會にて發表。

結晶は常溫に於ては正方晶系に屬するが、179.5°Cに於て等軸結晶に轉移する。この轉移熱の値は未だ測定せられて居ないが、熱解析の結果に依ると融解熱に比してはるかに大なる事が知られて居る。シクロヘキサノル等軸結晶の融解熱は特に著しく小さく¹¹⁾、之に反してこの結晶の低溫に於ける轉移のエントロピー變化は甚だ大である¹²⁾。尙この結晶の透電的性質は液態のそれに極めて近似する事も知られて居る¹³⁾。而して之等結晶の對稱は何れも高く等軸晶系に屬し、且つ柔軟性に富んで居る。

以上の諸性質を綜合する時之等三種の結晶は一應柔軟性結晶に屬するものと云ひ得べく、而も亦互に夫々獨自の様相を呈して居て、上記結晶の構造解析は柔軟性結晶の研究上極めて興味深きものがあると考へられる。

III. 結晶構造解析に就いて

我々は上記三種の結晶に就き粉末寫眞及び單結晶に基くラウエ寫眞並びに振動廻轉寫眞等を撮影し、試謬法或は Fourier 解析法を用ひて結晶構造を檢討した。その結果結晶内に於ける分子又は基の配列並びに擧措に關して極めて興味ある結果が得られた。結晶のX線廻折效果に關する共通の特性は正常 Laue 效果の強度が散射角の増大と共に著しく減少する事であつて、この事は格子振動乃

至分子の熱運動の活潑なる事に基因するものと考へられる。第2表は構造解析結果の一部を示したものである。

さて四ニトロメタンの場合を最初に述べる事とする。同結晶の Laue 對稱並びに振動廻轉寫眞に於ける指數を考慮して先づ一應可能なりと考へられる對應空間群に $T_d^2-I\bar{4}3m$, O^3-I43 , $O_h^3-Im\bar{3}m$ が見出されたのであるが、夫々の場合を檢討した結果種々の點より見て最も確からしきものは $T_d^2-I\bar{4}3m$ なる事が結論せられた*。對應空間群 $T_d^2-I\bar{4}3m$ に従へば格子點の固有對稱従つて結晶内に於ける分子の固有對稱は $T_d-I\bar{4}3m$ に形式上該當する。この要求を満足せしむる如く結晶内に於ける各原子の配列を考へねばならぬ。さて單位格子に含まれる2個の炭素原子は單位格子の原點(000)及び中心($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$)に位置し、8個の窒素原子は結晶の立體對角線上に分子のC-N結合軸を互ひに平行ならしめる關係に位置せしめ得る。然るに16個の酸素原子に就いては通常の固定的原子配列の方法では結晶の對稱を満足せしめ得る配置を見出す事は不可能であつて何等か統計的效果に依り見出し分子對稱が $T_d-I\bar{4}3m$ に或は結晶對稱が $T_d^2-I\bar{4}3m$ に上昇する構造を考へる必要がある¹⁴⁾。

その様式を究明するに先立ち、四ニトロメタンの氣體分子の分子構造に就き考察を下しておかう。今四ニトロメタン分子を構成する4個の窒素原子が炭素原子を中心とする正四面體的構造を採り、各窒素原子に結合する2個宛の酸素原子は炭素-窒素原子結合軸を部分的に2回對稱軸と爲す如き軸外の位置を占めるものとする。この假定の下に四ニトロメタン分子に考へ得る最も高い對稱の分子形態は第1圖aに示した様な平型のもの之に準據して各ニトロ基を炭素、窒素結合軸の周りに更に90°廻轉せる堅型のもものが考へられるのであるが、それ等の分子對稱は $D_{2d}-I\bar{4}2m$ に該當する。今之等2個の分子模型に就き相隣れるニトロ基の酸素原子間の最短距離を算出すると平型、堅型に關しそれぞれ 2.45Å, 2.02Å なる値が得られ、之等酸素原子間の反撥ポテンシャルを考慮する時之等分子形態は充分安定な構造

第 2 表

	ペンタエリスリトール等軸結晶	四ニトロメタン等軸結晶	シクロヘキサノル等軸結晶
a	8.963Å	7.08Å	8.80Å
Z	4	2	4
對應空間群	$T_d^2-F\bar{4}3m$ $O_h^3-Fm\bar{3}m$	$T_d^2-I\bar{4}3m$	O^3-F43 $O_h^3-Fm\bar{3}m$
結晶の分子對稱	$T_d-I\bar{4}3m$ $O_h-m\bar{3}m$	$T_d-I\bar{4}3m$	$O-I43$ $O_h-m\bar{3}m$
氣體分子の安定と推定せられる分子對稱	$D_{2d}-I\bar{4}2m$	S_4-I	C_2-m
空間格子	面心立方	體心立方	面心立方

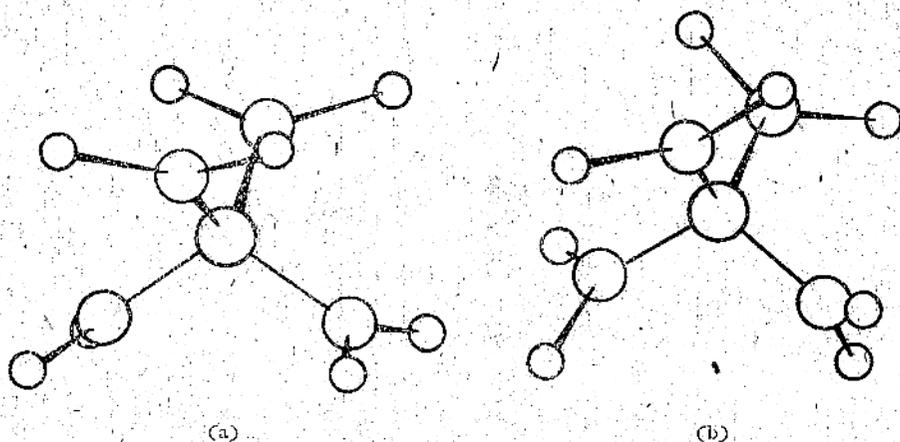
11) 關集三理學士の測定に依る。

12) Kelley: *J. Am. Chem. Soc.* 51 1400 (1929).

13) White, Morgan: *J. Am. Chem. Soc.* 57 2081

(1935).

* 詳細は原著(6)に詳する事とする。



第1圖 大, 中, 小圓はそれぞれ炭素, 窒素, 酸素原子を表す

とは考へ難い。それ等に比してより安定な構造のものとして各ニトロ基を炭素, 窒素結合軸の周りに分子が S_4-4 の對稱を保持しつつ, それぞれ位相を合せて振つた物第1圖が考へられる。その振れの角は各酸素原子間の相互作用のみならず, 窒素, 酸素原子間の反撥力及びそれ等の有する荷電に基づく静電引力等に依つて支配せられるのであるが, 一先づ上記酸素原子間の反撥力のみに着目する時は近接するニトロ基の酸素原子間隔が最も大なる値 2.75\AA を與へるのは上記振れの角が平型に準據して約 50° の場合である。他方この研究遂行中四ニトロメタン氣體分子に就いて行はれた電子線廻折の研究結果からは上記振りの角を 30° と爲すものが結論せられて居る¹⁴⁾。かかる場合何れも分子の對稱は S_4-4 であつて, T_d-43m を満足しない。

然し乍らかかる分子が結晶の各格子點に位置し, 各C-N結合軸を互に平行に結晶の立體對角線に一致せしめ, 且つこの方向より見て多くの分子の統計的效果に依り恰も對稱面を含む三回對稱軸の性質が示される如く原子が配列する時結晶の分子對稱はかかる統計的見地より T_d-43m に上昇する。この結晶模型に従へば各分子はそれぞれ S_4-4 の對稱を保持しつつ, 炭素, 窒素原子は規則的に週期的配列を爲すに反し, 酸素原子に關しては一種の不秩序配列が見られる事になる。

上に述べた統計的效果に基づく見掛けの分子對稱の上昇は靜的の構造模型に依つて考へたものであ

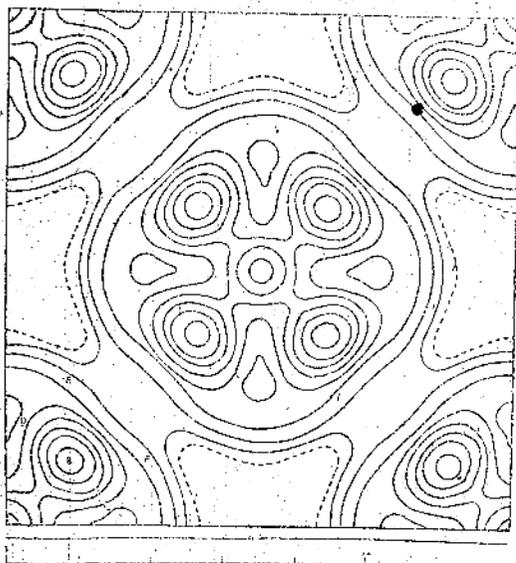
るが, この外に動的見地からも此の分子の對稱が T_d-43m を満足する場合を考へ得る。

即ち分子の各ニトロ基のC-N結合軸の周りの自由乃至拘束廻轉を假定する時分子自體の對稱は時間的平均に於て T_d-43m に上昇し, 従つて要求せられる結晶對稱を満足することになる。

之等模型は二つの極端なる場合を形成する。我々は夫々の場合に就き構造因子を計算し, 實測値と比較検討して如何なる構造模型が實際に近いかを考察した。但し靜的統計的配列の場合には前記振れの角を 30° (模型 I) と爲す場合の外に先に述べた平型の分子形態の場合 (模型 II) をも試みて見た。更に結果において何れも同一の構造因子を與へる $20^\circ, 40^\circ, 80^\circ$ の場合 (模型 III), 又 $10^\circ, 50^\circ, 70^\circ$ の場合 (模型 IV) に就いて行つた。計算に際しC-N結合の値には一應 Pauling の一價結合の値 1.47\AA を採り, ニトロ基のN-O原子間隔並びに $\angle\text{O-N-O}$ には $1.22\text{\AA}, 127^\circ$ を與へて見た。その結果を實測値と對照すると大體に於て何れの模型も低次の反射に於ては比較的良好な一致を與へ, 我々の模型が何れも實際のものに可成り近い事を示して居るものと考へられる。總體的には模型 I が最も良好な一致を與へるものの如く見受けられるが之も亦詳細に検討する時完全なものと言ひ難い。更に上記ニトロ基の大きさに關する値を妥當と考へられる範圍内に於て種々變更して見たが決定的に良好な一致を見るに到らなかつた。この事柄は結晶内に於ける分子の舉措の甚だ複雑な爲單に上に擧げた種々の可能性中唯一

14) Stosick: *J. Am. Chem. Soc.* 61:1127 (1939).

個の靜的統計的模型に依つてこの結晶を理解しようとする事の不充分なる事を示すものと解せられる。他方自由廻轉の模型も亦相當良好な結果を興へる事から此の結晶内に於けるニトロ基の舉措に關しては上記靜態的統計的構造の上に更にかゝる動態的運動をも加味したものを以て想像すべき事が考へられる。これ等の點を更に詳細に検討する爲に我々はブリーエ法解析に依り結晶内電子密度分布を求めたがその結果も良くこの關係を示して居る。かくして我々は Laue 効果に基く X 線廻折の強度から結晶内に於ける酸素原子の舉措に關し、その大綱を窺ひ得た譯であるが、更に立ち入つて論述する爲には他に種々の物理量の測定が望ましく考へられる次第である。



第2圖 四ニトロメタン等軸結晶の(001)面に投影せる電子密度分布圖 (等高線は1Åに就き1電子の増加を示し、破線を1とす)

然し乍らかゝる結晶構造に於ては結晶内に於ける分子の舉措が或る程度液體に近づいて居るものと見られ得る事に依り、この結晶の融解のエントロピーの極めて小さい事が了解し得られる。又柔軟性に富む事もかゝる構造と密接な關係にあるものと考へられる。

尙轉移點(約 -100°C)下の相は酸素原子に關してより秩序性の高い状態に在る事も想像せられる。

ペンタエリスリトル等軸結晶の構造は既に仁

田、渡邊兩博士に依つて研究せられた所であるが、この場合結晶内に於ける見掛けの分子對稱は T_d-43m 、或は O_h-m3m であつてこの場合にはC-C結合軸の廻轉或は S_4-4 乃至 $D_{2d}-42m$ の對稱を持つ分子の靜的統計的配列乃至上記2個の模型の混成が豫想せられる。それぞれの場合の構造因子の計算値と實測値との比較の詳細は原著りに譲る事とするが、その結果明にされた此の結晶内に於ける分子の舉措が四ニトロメタン結晶の場合に甚だ類似して居て興味深き事を附記して置く。

次にシクロヘキサノル等軸結晶の場合である。この分子構造は未だ決定的究明は行はれて居ないが假りに分子の骨格をなすシクロヘキサン分子に通常の椅子型(chair form)を採用するとその誘導體なるシクロヘキサノル分子は最高 C_3-m なる對稱を持つにすぎぬ。かゝる低對稱の分子が結晶内に於て先に述べた $O-43$ 、 O_h-m3m の如き高對稱の分子對稱を持つ爲には少くも結晶の立體對角線を軸とする分子の廻轉を含むが如き靜的乃至動的の統計的構造を考へねばならぬ。この場合には恰も分子の重心點のみが平均として辛うじて格子を形成して居るものと言ひ得べく、従つて極めて液態に近い性質を期待し得るのであるが、事實この結晶は既に述べた如く甚だ液態に類似せる性質を示して居る。

IV 散漫散射の觀察

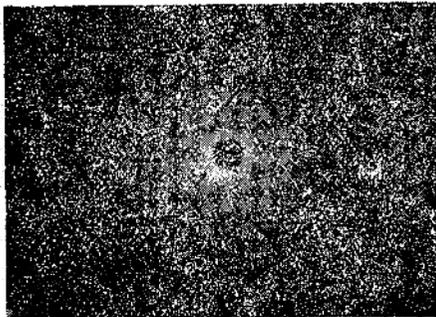
結晶に依るX線の廻折に際し、正常 Laue 効果以外に散漫散射¹⁵⁾の現れる事が最近注目せられて居る。就中所謂溫度散漫散射に關しては簡単なイオン性結晶に就き結晶の格子振動に基く理論¹⁶⁾に依つて實驗結果を説明しようとする試みも行はれるに到つた。然し乍ら散漫散射に關する從來の研究は殆ど専ら格子振動より見て正常なる結晶に就いて行はれ來つたのであつて、結晶内に於ける分子又は基の廻轉乃至統計的配列を含むが如き複雑な舉措を示す結晶の散漫散射を研究する事はその本質を究明する上に意義深きものがあると考へら

15) 例へば Preston: *Nature* 147 467 (1941); 三宅: 科學 12 11, 50 (1942) 等參照。

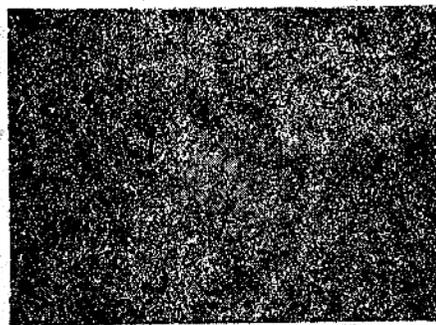
16) H. Faxen: *Ann. Phys.* 54 615 (1918); *Z. Phys.* 17 266 (1923); I. Waller: *Z. Phys.* 17 398 (1923); W. H. Zachariasen: *Phys. Rev.* 57 597 (1940).

れる。實際四ニトロメタン等軸結晶¹⁷⁾、シクロヘキサノール等軸結晶に於て通常の斑點狀散漫散射以外に一見して圓環狀に擴がる特色ある散漫散射が見受けられた。特に後者の場合著しきものが認められるから本報に於ては主としてシクロヘキサノール等軸結晶に就いて述べる事とする。

第3圖は同物質¹⁷⁾を濕氣から防ぐ爲直徑約0.5 mmの極めて肉薄のテラックス管に封入し、單結晶化せしめ銅を對陰極として、入射線に垂直に乾板を立て、撮影したものである。(1)は入射線が結晶の〔100〕軸に平行なる場合で通常の Laue 斑點以外に一見して圓環狀と認められる散漫散射が現れて居る。尙この環の周上に位置して上下左右



第3圖(1). シクロヘキサノール等軸結晶の〔001〕軸を垂直に立て、銅を對陰極とし濾光板に Ni を用ふ。
入射 X 線 //〔100〕, R=5cm



第3圖(2)
入射 X 線 //〔110〕, R=6cm

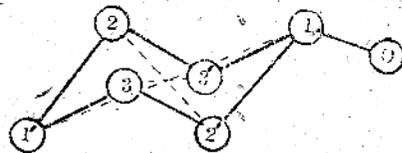
に四個の斑點狀散漫散射も認め得る。(2)は入射 X 線が結晶の〔110〕軸に平行の場合で結晶の(111)(111)(111)に附隨せると考へられる4個の

斑點狀散漫散射以外に之に接して前と同様圓環狀を呈する散漫散射が認められる。尙入射 X 線の方角と上記4個の斑點狀散漫散射を與へる各廻折方向とが爲す夫々の面内に於いて前者の場合の半分の廻折角に相當する方向にも斑點狀散漫散射が現れて居る。後の場合の斑點狀散漫散射に關してはそれ等に對應する Bragg 反射を認め得られぬ事は注目すべき事と思はれる。

V 廻轉に基因する散漫散射の計算

シクロヘキサノール等軸結晶の場合簡單の爲一先づ結晶内に於て分子が獨立に自由廻轉を爲すものとして、かゝる結晶構造が X 線の廻折に際し如何なる散漫散射を與へ得るかを検討して見よう。

さて簡單の爲に單位格子に1個の分子を含む菱面單一格子を考へ、その格子點を與へるベクトルを R_l で表す。この場合もシクロヘキサノール分子の骨格を爲すシクロヘキサノールには通常椅子型を採用し、酸素原子の骨格に對する關係は第4圖の如きものとする。尙廻轉に關して分子重心 G を格子點に一致せしめそれを中心とする自由廻轉を假定しよう。然る時ある瞬間に於ける第 l 番目の單位格子の分子の各原子の位置は夫々 $r_{1l}, r_{2l}, r_{3l}, r_{4l}, r_{5l}, r_{6l}, r_{7l}, r_{8l}$ で表はし得る。但し之等の7個の



第4圖

假定するシクロヘキサノールの分子模型

ベクトルは夫々の格子點を原點とするものである。かゝる結晶状態が與へる X 線散射の主要因子 A は

$$A = \sum_{l=0}^{N-1} e^{ik(\sigma - \sigma_0, R_l)} \left\{ f_c \sum_{j=1}^{12} \left\{ e^{ik(\sigma - \sigma_0, r_{jl})} + e^{ik(\sigma - \sigma_0, \bar{r}_{jl})} \right\} + f_o e^{ik(\sigma - \sigma_0, or_l)} \right\} \quad (1)$$

で與へられる。茲に f_c, f_o は炭素並びに酸素原子の原子構造因子であり、 $k \left(= \frac{2\pi}{\lambda} \right)$ は傳播恒数を表し、 σ_0, σ は夫々入射 X 線及び散射 X 線の方角を示す單位ベクトルである。 N は結晶の單位格子の數である。對應する強度式 I は

$$I = \sum e^{ik(\sigma - \sigma_0, R_l - R_{l'})} \cdot K_{ll'} \quad \dots \dots (2)$$

17) 試料の精製に關しては纖維科學研究所谷久也理學士並びに關集三理學士に多大の御援助を給つた。兩學士に謝意を表す。

で與へられる。但し(1)式中の〔 〕にて包まれたる函數を S_l とせば $S_l \cdot S_l^*$ なる函數を K_{ll} にて表した。さて平均強度 I を求めるには上記 K_{ll} の平均値 \bar{K}_{ll} を知る事を要する。茲で假定に従つて結晶内に於ける分子の方位があらゆる向きを同じ確率を以つて採り得る事を考慮して平均値 \bar{K}_{ll} を算出すると $l=l'$ の場合には K^0 , $l \neq l'$ なる場合には K' なる二つの異なる結果に導かれ、而して I は

$$I = N(K^0 - K') + K' \sum_{l=0}^{N-1} \sum_{l'=0}^{N-1} e^{ik(\sigma - \sigma_0, R_l - R_{l'})} \dots (3)$$

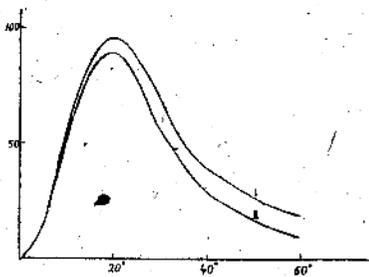
となる。茲に

$$K^0 = 6f_c^2 + f_o^2 + 12f_o^2 \frac{\sin x_{1,2}}{x_{1,2}} + 12f_o^2 \frac{\sin x_{1,2}}{x_{1,2}} + 6f_o^2 \frac{\sin x_{1,1}}{x_{1,1}} + 2f_o f_a \frac{\sin x_{1,0}}{x_{1,0}} + 4f_o f_a \frac{\sin x_{2,0}}{x_{2,0}} + 4f_o f_a \frac{\sin x_{2,0}}{x_{2,0}} + 2f_o f_a \frac{\sin x_{1,0}}{x_{1,0}} \quad (4)$$

$$K' = \left(6f_c \frac{\sin x_c}{x_c} + f_o \frac{\sin x_o}{x_o} \right)^2 \dots (5)$$

であり、例へば $x_{1,2} = 4\pi r_{1,2} \sin \frac{x}{2}$ 、 λ に於て x は散射角、 $r_{1,2}$ は原子1と2との距離を示すものである。

(3) 式の第2項は Laue の廻折條件を與へ、第1項は散漫散射を與へる。前者の強度が N^2 に比例するに對し、後者は N に比例し、散漫散射の強度はこの理論の範圍に於ては小さい事となる。尙この散漫散射の項が通常の液體の散射式に似て居る事を注意して置かう。



第5圖 シクロヘキサノル等軸結晶の散漫散射の強度分布の計算値
横軸に散射角 x を採る。

第6圖は散射角に伴ふ強度變化を計算せるものである。但し偏光因子を考慮に入れ、尙原子構造因子に James, Brindley の値をその儘採用した。場合(I)と温度因子に通常の $e^{-B \left(\frac{\sin x}{\lambda} \right)^2}$ を與へるの係數 B を3とおいて見た場合(II)とを示した。さて先に述べた様にこの結晶はほぼ圓環狀等方位の散射を與へ、而もその強度極大が散射角 19° 附近であつて實測値と計算値とは良好な一致を見せて居る。

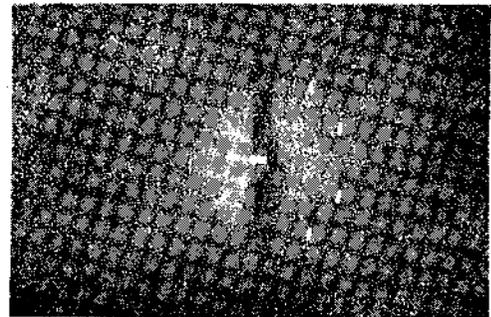
次に四トロメタン等軸結晶の場合⁷⁾ニトロ基の C-N 結合軸を軸とする自由廻轉の模型に従つて計算せる結果、散漫散射を與へる式に

$$N(K^0 - K') = Nf_a^2 \left\{ 8 + \sum_{l=2,3,4} 2J_0(2c_l) - \sum_{l=2,3,4} 4J_0^2(c_l) \right\} \dots (6)$$

が得られた。茲に $J_0(2c_l)$, $J_0(c_l)$ は夫々 $2c_l$, c_l を引數とする零次の Bessel 函數であり、

$$c_l = 4\pi \frac{\rho}{\lambda} \sin \frac{x}{2} \sin a_l$$

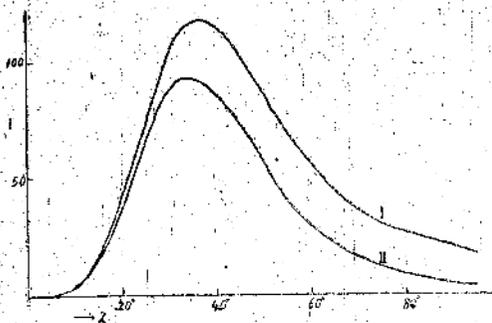
である。 x は散射角を表し、 ρ はニトロ基の C-N 結合軸の周りの廻轉に際し酸素原子の畫く圓軌道の半徑、 a_l は各分子を構成する4個のニトロ基中第 l 番目のものに屬する上記圓形軌道面と $\sigma - \sigma_0$ なるベクトルに垂直なる平面とが決定する角で



第6圖 四トロメタン等軸結晶の振動廻轉寫眞
(廻轉軸〔001〕、廻轉角 20°)

Ni を濾光板とし銅を對陰極に用ふ。

ある。本報文では入射 X 線 ($\lambda = 1.539 \text{ \AA}$) が結晶の〔100〕軸に平行なる場合、入射線を含み (001) 面に平行なる面内の各方向に於ける散漫散射の強度分布を上式に従つて計算した結果だけを第7圖に掲げて置く。實際我々の觀測し得る強度極大がこの場合 32° 附近であつて計算結果が良き一致を示すこととなる。



第 7 圖

四ニトロメタン等軸結晶に於て、入射 X 線(波長 1.539Å)が [100] に平行なる場合入射線の方向を含み (001) 面に平行なる面内の各方向に於ける散漫散射の強度分布の計算。

以上散漫散射に関する所論は結晶内に於て分子又は原子の統計的配列を含む構造が特色ある散漫散射の原因となり得る事を先づ簡単な模型を用ひて定性的に示し、その所論が観測せられる散漫散射の大略を説明し得る事を述べた。然し乍ら例へばシクロヘキサノール結晶の散漫散射の著しい斑點状のものを理解するには先に述べた如き分子の自由廻轉の如き等方性の運動の模型のみでは明に不十分であつて、例へば結晶の立體對角線を廻轉軸と爲す分子の軸廻轉、瞬間的水素結合に基因する分子會合の外に、更に原子の熱運動に對する格子振動的影響をも考慮に入れることを要するものと

考へられる。之等の點については今後の考察に譲る事とする。

VI 結 語

上記三種の結晶に就き述べた如く、Timmermans の所謂柔軟性結晶³⁾が通常分子性結晶に比して液體に極めて類似せる諸性質を有する事は注目すべき所と考へられる。X線的研究の結果之等三種の結晶の構造は何れも何等か原子又は分子の結晶内に於ける統計的配列乃至は動的舉措を以つて理解さるべき事を明にし、先に述べた如き之等結晶の諸性質がかゝる構造と密接な關係にある事を指摘した。尙之等結晶の示す特徴ある散漫散射がかゝる結晶構造研究上意義ある事をも示した。然し乍ら詳細に關しては今後の研究に俟つべきもの尙多々ある事を附記して結語とする。

終りに臨みこの研究に際し終始御懇篤なる御指導を賜つた仁田勇、波邊得之助兩博士に厚く感謝の意を表す。又種々御助下された大阪帝國大學理學部仁田研究者各位並びに有益なる御助言を頂いた永宮健夫博士、東北帝國大學神田英藏博士等に御禮申し上げる。且つ九州帝國大學工學部北浦貞夫博士、大阪帝國大學纖維科學研究所谷久也學士には試料に關して多大の御援助を給つた事を謝する次第である。尙本研究の費用の一部を文部省科學研究費に仰いだ事を附記する。

(大阪帝國大學理學部化學教室)

電子波廻折による鉛酸化物の研究

山口太三郎, 阪田卷藏, 森田 右

(昭和19年1月17日受領)

鉛酸化物の内過酸化鉛 (PbO_2)⁽¹⁾, 赤色⁽²⁾ 及び黄色⁽³⁾ の一酸化鉛 PbO の結晶構造は既に X 線廻折の方法に依つて研究されて居る。然しながら亜酸化鉛 Pb_2O に就いては其の存在に關してさへ疑問をもたれ⁽⁴⁾, 之は例へて存在するとしても、甚だしく不安定な化合物であつて、X 線廻折の試料として製作し、實驗に供して居る間に分解してしまひ廻折像撮影が殆んど不可能⁽⁵⁾ であるものと考へられて居る。之等以外の酸化物は X 線の方法で調査はされて居るが、其の構造に就いての報告は未だ存在せぬ⁽⁶⁾。

電子波廻折に依る研究によれば、若干の場合に於て、單結晶を空氣中にて高温度に加熱すれば酸化物の微小結晶が單結晶上に一定の方位を保つて成長することが判つて居る。従つて、若しも一定の方位を保つて排列して居る鉛酸化物の微小結晶を製作し得、之を試料として電子波廻折像を撮影し得るならば、無方位排列による粉末像に依る場合よりも、簡單に且つ正確に酸化物の結晶構造を研究し得る筈である。

本實驗に於ては、方鉛礦の酸蝕面を低壓及び定壓の空氣中にて高温に加熱して酸化し、之を其のまゝ試料として電子波廻折により、鉛酸化物の結晶構造を定めることとした。550°C 以下の一定温度で酸化された試料による廻折像は上記の酸化物の何れによるとしても、或は又 $PbSO_4$ ⁽⁷⁾ によるとしても判明し難いが、其の酸化温度に特有である數種の廻折像から成立して居る。従つて上記の化

合物とは異なる數種の鉛化合物が方鉛礦の表面に生じたと云ふことが出来る。之等化合物の構造に關しては、別の機會に報告することとし、現在は 550°C 以上の温度で加熱酸化せしめた試料による廻折像に關して述べることにする。

實驗方法

方鉛礦を表面積 $2 \times 4 \text{mm}^2$ 、高さ 2mm の程度の大きさに劈開し之を更に等高の二部分に劈開した。此の兩者を濃鹽酸に二三秒間浸して酸蝕し、表面に微小突起を生ぜしめた。兩者の内一方は方鉛礦による斑點模様を生ぜしめて電子波の波長を定むる爲めに用ひる。他の一方は酸化し、平滑でない表面を持つた鉛酸化物の試料を作る。此の際表面が平滑でないことは、斑點模様の分析を不正確ならしめる屈折現象を除く爲めに必要なことである。酸化條件は第一表に示してある。低壓に於ける酸化に於ては、酸蝕方鉛礦を石英管に入れ、此の管を電氣爐内に挿入した後に排氣する。爐内が一定温度に達した時に、豫め硝子球内に保つてあつた既知量の空氣を管内に導入し、結晶を酸化せしめるのである。之から約十分間の後に管内の空氣を速に排氣し、次に試料を室溫に冷却する。

第一表 試料の酸化條件

試料番號	加熱温度 (°C)	空氣壓力 (mm.Hg)	加熱時間 (min)	冷却法
(7-1)	600	0.11	10	急速
(7-2)	"	0.2	11	緩慢
(8-1)	660	380	10	急速
(8-2)	600	760	5	"

此の際、緩慢冷却に於ては爐の電路を開き試料は爐内に放置し、急速冷却に於ては爐を石英管から移動せしめ試料を急冷却せしめた。但し試料(6-2)は熱晶を温度 600°C に達した爐内に直接五分間押入れて酸化せしめた。

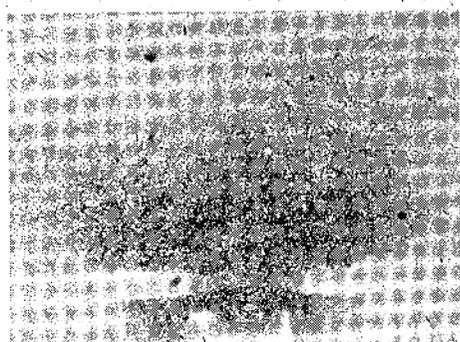
此の様にして酸化した試料は、夫々對を爲す酸蝕結晶と共に同一の結晶保持器に近接して固定せ

(1) J. A. Darbyshire: *J. Chem. Soc. London* 1952 211.(2) F. Halla, T. Pawlek: *Z. phys. Chem.* 128, 49 (1927).(3) Z. L. Bircum Shaw, I. Harris: *J. Chem. Soc. London* 1959 1637.(4) G. L. Clark, N. C. Schieltz, T. T. Quirke: *J. Am. Chem. Soc.* 59 2305 (1937).(5) Hagihara: *Proc. Phys. Math. Soc. Jap.* 24 762 (1942).

しめ、兩結晶による廻折像を既に報告してある方法によつて同一寫眞乾板上に同時に撮影するのである。而して酸蝕面による廻折像は、方鉛礦の格子常數を 5.935\AA となり、電子波の波長尺度として役立つのである。然しながら酸化試料による廻折像に酸化物及び方鉛礦によるものが同時に現はれる場合には、此の資料のみによる像を撮影し廻折像分析の結果を正確ならしめた。

結果と説明。

1) 試料 (7-1). 此の酸化試料による廻折像は、第一圖に示す如く、斑點及び殆んど半圓をなす連続した圓弧から成つて居る。二枚の乾板を分析した。第二表は一枚の乾板に於て、中心線、即ち結晶表面の影像に直角なる直線に沿ふて現れた廻折の分析結果を示す。第一列には實測した面間隔を、第二列には斑點及び圓弧の強度を示してある。各廻折に對するラウエ指數はハル氏の圖表を用ひて決定し、第三列は廻折を生ぜしめた物質と共に記入してある。表に示した様に廻折物質は方鉛礦及び新物質(A)である。此の新物質は正方形



第1圖 試料(7-1)による廻折像
正方形を形成する斑點は方鉛礦による廻折像、
他の斑點及び半圓弧は主として
物質(A)による。

系に屬し、格子常數を各面間隔から求めれば、第四列に示す a_0 , c_0 及び c 値となり、平均に於て夫々の値は 4.965\AA , 5.670\AA 及び 1.142 となる。物質(A)による (110), (220) 及び (330) 廻折斑點が中心線上に存在することは、物質(A)の微小結晶の多數が其の (110) 面を方鉛礦の (001) 面に平行にして成長して居ることを示す。他の乾板から得られた格子常數は夫々 4.963\AA , 5.673\AA 及び軸比 1.14_0 であり、兩乾板より得た値の平均は $a_0=4.964\text{\AA}$, $c_0=5.672\text{\AA}$ 及び $c=1.14_0$ となる。

2) 試料 (7-2). 廻折模様は斑點、短圓弧及

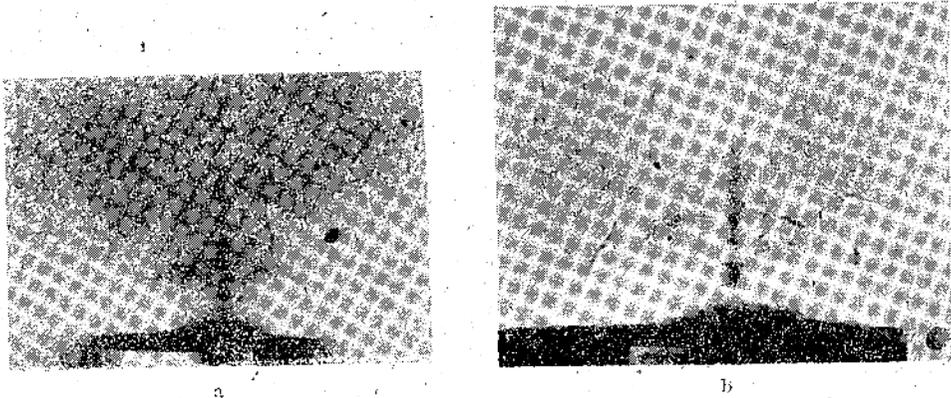
第二表 資料(7-1)による廻折の分析

面間隔 A	強 度		指數と物質	格 子 常 數		
	斑 點	圓 弧		a_0 A	c_0 A	c
3.514	中	中	110 (A)	4.970	—	—
2.972	最 強	弱	{ 111 002 PbS	—	—	1.124
2.823	弱	中	002 (A)	—	5.646	—
2.492	—	強	200 "	4.984	—	—
2.205	—	最 弱	112 "	—	—	1.141
2.077	—	最 弱	121 "	—	—	1.183
1.865	—	強	202 "	—	—	1.138
1.750	中	—	220 "	4.950	—	—
1.634	—	強	113 "	—	—	1.115
1.591	—	中	301 "	—	—	1.163
1.483	最 強	強	{ 004 PbS 222 (A)	—	—	1.117
1.378	—	強	132 "	—	—	1.158
1.170	弱	最 弱	330 "	4.964	—	—
1.108	—	弱	{ 240 105 "	4.955	—	1.145
0.989	中	最 弱	006 PbS	—	—	—

び殆んど半圓をなす長圓弧から成つて居る。第二圖 a, b は方鉛礦の〔100〕軸及び〔110〕軸の方向に電子線を入射せしめて得た寫眞である。廻折線の強度と、之を與へる面間隔とを決定する爲めに五枚の廻折像を分析した。面間隔の平均値は第三表の第一列に、強度は斑點、短圓弧及び半圓弧につき、最強、強、中、弱、最弱の順位を附して第二列に示した。分析の結果、廻折は第三列に記入してある五物質即ち Pb_2O , (A), (B), (C) 及び PbS に起因することが明となつた。 PbS を除く四物質による廻折像は次の通りである。

(i) 長圓弧に重合した短圓弧。之等は亞酸化鉛 Pb_2O の構造、即ち Cu_2O 型の構造を持つた結晶が方鉛礦の表面に生じたとすれば説明が附くものである。觀測された格子常数は平均に於て 5.283 \AA であつて、此の値は Ferrari¹⁾ が求めた値 5.38 \AA 及び Clark²⁾ が之に修正を加へた値 5.33 \AA に比して少しく小さい。

酸化鉛であるならば、相反格子は面中心及び體中心の位置に格子點を持つて居らねばならぬ。換言すればラウエ指數の二個が奇數で一個が偶數である様な短圓弧も觀測されなければならぬ。此の様な指數を持つた廻折は、此の結晶と同型の構造を持つて居る亞酸化銅 Cu_2O に於て實際に觀測されて居るのである¹⁾。故に此の様な指數を有する短圓弧が現れるか否かを確める目的で數枚の寫眞を調査したが、其の指數を持つた半圓弧を觀測し得ただけであつた。此のことは亞酸化鉛の存在を主張するに當つて一つの困難となることであるが、次の様な考察によれば、此の様な短圓弧は觀測し難いものであると云ふことが出來よう。即ち第一に之等は半圓弧と重合する爲め明にそれと觀測し難く第二には結晶を構成して居る鉛と酸素との原子番號の差違が大き過ぎる爲めに此の様な指數を有する廻折線の強度は、亞酸化銅の場合に比して弱くなければならぬと考へられるからである。從



第 2 圖

- a: 入射線は方鉛礦の〔100〕軸に平行、短圓弧は正方形の斑點模様を形成す。
b: 入射線は方鉛礦の〔110〕軸に平行、短圓弧は中心を有する矩形を成し、此の矩形の邊の長さの比は $1:\sqrt{2}$ である。

入射線が方鉛礦の〔100〕及び〔110〕に平行である場合には、短圓弧は各々單純正方形排列(第二圖 a) 及び中心を有する矩形排列(第二圖 b) をなす。而して此の矩形の兩邊の比は $1:\sqrt{2}$ である。此の様な短圓弧の排列からすれば、結晶の相反格子は體中心立方であり、空間格子は面中心立方であることが判る。然しながら、若し此の結晶が亞

酸化鉛で構成されて居る廻折模様は亞酸化鉛に起因するものであり、此の小結晶の可なりの部分が其の立方體の稜を方鉛礦の稜に平行に保つて生長して居ると云ふことが出來よう。更に此處に附言する必要があることは、之等の小結晶は、亞酸化鉛が不安定であらうとの想像に反して、空氣中に於て安定であることである。なんとすれば此

(1) Ferrari: *Gazzetta chim. italiana* 56 630 (1926)

(2) G. S. News 185 (1938)

(1) T. Yamaguti: *Proc. Phys. Math. Soc. Jap.*

20 230 (1938).

第三表 試料(7-2)による五廻折像の分析

面間隔 A 単位	強 度			指数と物質	格 子 常 数 A 単 位		
	斑 點	短圆弧	半 圓		a_0	d_b	d_c
3.463	中	—	中	{111 PbS 110 (A)}	—	—	—
3.368	最 弱	—	—	n=1 (B)	—	3.368	—
3.139	最 弱	—	—	n=2 (C)	—	—	6.278
3.060	最 強	強	中	111 Pb ₂ O	5.300	—	—
2.989	中	—	弱	{002 PbS 111 (A)}	—	—	—
2.859	中	—	弱	002 (A)	—	—	—
2.646	—	強	中	002 Pb ₂ O	5.292	—	—
2.440	弱	—	最 弱	200 (A)	—	—	—
2.318 *	弱	—	—	?	—	—	—
2.198	弱	—	弱	112 (A)	—	—	—
2.146 *	最 弱	—	—	211 Pb ₂ O	5.253	—	—
2.076	最 強	—	中	{n=3 (C) 121 (A)}	—	—	6.225
1.978	弱	—	—	?	—	—	—
1.858	—	強	強	{202 (A) 003 (A) 202 Pb ₂ O}	5.255	—	—
1.775	中	—	弱	220 (A)	—	—	—
1.682	最 強	—	最 弱	{n=2 (B) 310 Pb ₂ O}	5.319	3.364	—
1.585	—	強	中	{311 Pb ₂ O 301 (A)}	5.257	—	—
1.560 *	中	—	—	n=4 (C)	—	—	6.240
1.524	中	—	弱	222 Pb ₂ O	5.279	—	—
1.488	中	—	—	{004 PbS 222 (A)}	—	—	—
1.433	中	—	—	004 (A)	—	—	—
1.384	弱	—	—	132 (A)	—	—	—
1.376	弱	—	弱				
1.319	—	中	最 弱	004 Pb ₂ O	5.276	—	—
1.272 *	—	最 弱	—	330 Pb ₂ O	5.303	—	—
1.246	中	—	—	n=5 (C)	—	—	6.230
1.217 *	—	—	中	331 Pb ₂ O	5.305	—	—
1.203 *	—	—	弱	—	—	—	—
1.170	—	弱	弱	{330 (A) 420 Pb ₂ O}	5.315	—	—
1.124	中	—	—	{323 Pb ₂ O n=3 (B)}	5.272	3.372	—
1.107 *	中	—	弱	{105 (A) 240 (A)}	—	—	—
1.074	—	—	最 弱	224 Pb ₂ O	5.249	—	—
1.047	最 弱	—	—	—	—	—	—
1.035 *	中	—	—	n=6 (C)	—	—	6.210
1.016	—	弱	最 弱	333 Pb ₂ O	5.279	—	—
1.000	—	—	弱	—	—	—	—
0.918 *	最 弱	—	—	—	—	—	—
0.883	—	中	弱	006 Pb ₂ O	5.297	—	—
0.841	弱	—	—	n=4 (B)	—	3.364	—
平 均					5.283	3.367	6.236

*) 唯一枚の廻折像に於て観測されたもの

の廻折模様は十日間に互り、其の間数回試料を空気に露出させて撮つた總ての乾板に於て同様に観測されて居るからである。

(ii) 斑點及び半圓弧にして物質(A)に起因するもの、之等のものの面間隔は試料(7-1)を構成する物質(A)の與へる面間隔と可なりに良く一致することは第三表と第二表とを對比して判る通りである。若干の面間隔は方鉛礦のものと一致するが、其の廻折線の強度及び斑點、半圓弧の種類を考慮すれば、主として粉末又は一定の方位を保つて排列した微小結晶から成る方鉛礦による廻折と考へることは出来ない。従つて此の試料(7-2)には物質(A)も混入して居ると見る可きである。

(iii) 中心線上に現れる強度の大きく、面積の廣い四個の斑點、之等は未知物質(B)の面間隔3.367Aを有する格子面からの第一乃至第四次反射として説明される。然しながら、此の面間隔は試料(8-1)に成長した結晶の(110)面のものと等しい。

(iv) 中心線上に等間隔を保つて現はれる鮮鋭なる斑點、之等のものは物質(C)に起因すると見られ、第二乃至第六次反射として面間隔を計算すると第三表の最後の列に示す如き値となり、平均に於て6.236Aとなる。方鉛礦の〔110〕軸に沿つて電子線を入射せしめると、之等の斑點は中心點を有する矩形の斑點模様の一部を形成する。中心線に垂直である此の矩形の邊の長さを測定して2.83₂Aの面間隔を得た。此の物質の空間格子は未だ確實には決定し得ないが、若し此の斑點模様が正方相反格子の底面對角線及びc軸を含む切斷面上の格子點排列を表はすとすれば、空間格子は體中心正方格子となり、其の格子常数は $a_0 = 5.674A$ $c_0 = 12.46A$ となる。

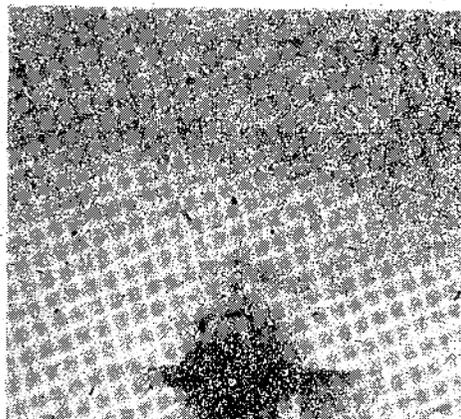
3) 試料(8-1)。此の試料による廻折模様の中心線上の廻折から求めた面間隔及びラウエ指數は第四表に示してある。此の表から判る様に此の試料に生じた物質の單位格子は格子常數4.723Aの立方格子であり、且つ又此の物質の大部分は其の(110)面を方鉛礦の(001)面に平行に成長して居る。尙ほ(111)及び(222)斑點が中心線上に存在することは、小結晶の可なりの部分は其の(111)面を方鉛礦の(001)面に平行にして居ることを示す。既述の如く試料(7-2)に生じた物質(B)の面

第四表 試料(8-1)による廻折の分析

面間隔 A單位	強 度		指 數	格子常數 A單位
	斑 點	半圓弧		
3.331	弱	—	110	4.711
2.752	〃	—	111	4.767
2.059	—	強	120?	(4.604)
1.672	最強	—	220	4.729
1.489	弱	—	301	4.737
1.353	中	—	222	4.687
1.110	強	—	330	4.709
0.834	中	—	440	4.718
		平 均		4.723

間隔は現在の試料の $h \neq 0$ 、但し $h = k = 1, 2, 3$ 及びも、廻折のものと等しいのであるから、試料(7-2)の(B)物質は現在の物質即ち格子常數4.723Aを持つた立方格子構造を有するものであることが判る。表に示してある2.059Aの面間隔を有する半圓弧を形成する廻折から格子常數を求めると4.604Aとなり、之は他の廻折から求めたものと著しく異なり、且つ又此の面間隔を示す斑點も存在せぬのであるから、此の半圓弧は他の斑點と同一の物質に起因するものとは考へられない。然しながら此の面間隔は後述の試料(6-2)による強度の甚だしく強い廻折半圓弧のものと良く一致するのである。従つて今問題として居る半圓弧の現はれることは上記の結晶以外に試料(6-2)に生じた同一の物質、即ち黄色酸化鉛が此の試料にも生じて居ると考へるのが自然であらう。

4) 試料(6-2)。此の試料による廻折模様は第三圖に示す如く、斑點及び半圓弧から成つて居る。中心線に沿ふ廻折の面間隔は第五表の第一列に、其の強度は第二列に示してある。第三列及び第四列には夫々黄色一酸化鉛及び方鉛礦の面間隔とラウエ指數とを列記した。観測した面間隔の値はPbO及びPbSの何れのものとも良く一致する。然しながら、一方に於て、之等の廻折を酸化鉛に起因するとすれば、第一行の星印を附した廻折は等間隔に現はれて居る斑點であり、(110)、(220)及び(330)廻折として、即ち黄色一酸化鉛の(110)面による相次ぐ次數の反射として説明し得るが、他方に於て、之等の廻折を方鉛礦に依ると考へると説明はやや複雑となるのである。即ち方鉛礦の微小結晶が、試料の基部をなす單結晶上に、其



第 3 圖

試料(6-2)による廻折，二等邊三角形を成す
斑點模様は酸蝕方鉛礦による，他の廻所
は黄色一酸化鉛として説明し得る。

等の(111)，(113)及び(224)面を此の單結晶の(001)面に平行に保つて，生長して居らねばならぬと云ふことになる。然しながら此の様な方鉛礦微小結晶の成長様式は，之等の面からの高次反射斑點が存在せぬことから，殆んど考へ得ないことである。故に此の試料による廻折像は黄色一酸化鉛に依るものであり，且つ又此の物質の多くの微小結晶が其の(110)面を方鉛礦の(001)面に平行にして生長して居ることを示すものである。と考へるのが自然である。方鉛礦の(001)面による相次ぐ次數による反射として説明される廻折斑點及び之等と共に，第三圖に明示されて居る様に，二等邊三角形の斑點模様を作つて居るものは酸蝕したままの，試料の一半をなす，方鉛礦に依るも

第五表 試料(6-2)の廻折像の分析

面間隔 A 單位	強 度		PbO (黄色) ¹⁾		PbS ²⁾		
	斑點	半圓弧	面間隔	指數	強度	面間隔	指數
3.585*	中	最弱	3.58	110	弱	3.4266	111
2.964	最強	強	{2.06 2.95	{111 002	{弱 最強	2.9675	002
2.107	—	最強	2.01	202	強	2.0982	202
1.785*	中	弱	1.795	220	中	1.7895	113
1.701	—	最弱	1.72	{113 310	強	1.7133	222
1.483	強	—	1.47	{004 131	強	1.4838	004
1.353	—	最弱	1.36	114	中	1.3615	331
1.328	—	強	{1.325 1.30	{223 204	弱	1.3271	204
1.207*	中	中	1.202	133	中	1.2115	224
0.992	中	弱	0.980	006	中	0.9892	006
0.939	—	最弱	0.932	135	中	0.9384	206
0.898	—	最弱	0.899	530	最弱	0.9847	226

(1) F. Halla, F. Pawlek: 前出

(2) S. von Friesen: *Inaug. Diss. Uppsala (1935)

のである。

以上の廻折像の説明によれば方鉛礦の高濃に於ける酸化物には亞酸化鉛，黄色一酸化鉛の存在することが略々明かである。他の生成物質(A)，(B)及び(C)は Pb_mO_n (m, n 正の整数) 型の酸化物と思はれるが，其の廻折模様は既に構造の知れて居る鉛酸化物としては説明し難いものである。然しながら，550°C 以下の温度で酸化された試料による廻折像を分析した結果と比較検討すれば之等の指數も適當に選定し得るものと思ふ。

金屬の結晶境界及び研磨表面に於ける非晶層の生成 及び其永存の可能性に就て

吉田 卯三郎

(昭和十九年三月十日受理)

緒 言

金屬研磨表面及び塑性變形を受けた金屬結晶境界に非晶層が生ずるといふ所謂ベイルビー (Beilby) の假設なるものは既に長く種々と論議的となつたものである。之は非常に重要な問題であつて、實際に於てかゝる非晶層が存在するか又はしないかは金屬理論の建て方を如何にすべきかの方向を左右することになる。金屬再結晶現象及び塑性變形に關して筆者の既に發表した論文に於てはかゝる非晶層は結晶境界に存在するものとの假定的下に所論を進めたのであるが、茲には其生成及び永存性に關して、少しく詳細に考究して見る。

非晶層の生成

二つの異種金屬が押しつけられながら互に滑り合ふ場合に於ける其接觸點の溫度を熱電氣的に測定したボードウン (F. P. Bowden) 及びリドワラー (K. E. W. Ridler) の實驗に依ると、此場合の接觸點の溫度は押しつけの壓力及び滑り速度と共に向上し、之等を充分大きくすると兩金屬の内の低い方の融解點迄は上昇せしめることが出来る。此實驗を論據として彼等は非晶層が研磨に依つて金屬表面に及び塑性變形に依つて金屬結晶境界に生成すべきことの推論を行つた。彼等は研磨表面に於ける顯微鏡的局處又は金屬結晶内のり平面内の顯微鏡的局處が研磨又は塑性變形に際しての局部加熱に因つて瞬間的に融解すると考へた。かゝる局部的融解が起つても金屬片全體としての溫度は別に著しく上昇する譯では無いから、かく融解した局部は融解と殆ど同時に固化を餘儀なくされ、結晶状態となる暇無く融解液に於けると同様の分子聚合状態に於て即ち非晶質として固體状態になるとしたのである。次にボードウン (F.

P. Bowden) 及びレベン (L. Leben) は二つの金屬間の接觸滑りの運動を詳細に研究した。彼等はよく研磨した金屬小球をパネによつて他の金屬の研磨平面上に押し付け、更にピアノ線の二本吊りパネの作用によつて金屬小球の横方向の運動を拘束し、水壓を用ひて金屬平面と小球間の摩擦力の大小に無關係に金屬研磨平面を水平方向に一樣の速さで極めて徐々に動かし、これに伴ふ金屬小球の水平方向の運動を之に附けた鏡からの光の反射を用ひて非常に大きく擴大して調べたのである。其結果によると此際に於ける金屬小球の運動は金屬研磨平面の一樣なものとは異り躍り状態で非常に繊細な着滑過程の連続繰返から成つて居るのである。即ち小球は或る瞬間に金屬平板に附着して或る短時間之と同速度で動き、次に小球は急に平板に對して滑り後再び平板に附着して之と同速度で動くこと云ふやうになるのである。異種金屬の小球と平板の組合せの場合熱電氣的に絃電流計を使用して測定した小球と平板間の接觸點の溫度変化を見ると、上述着滑過程の内の滑りの過程に於てのみ接觸點の溫度の急昇があり、附着過程中には溫度は少しも上昇しないのである。ボードウン及びレベンは硬度及び融解點の種々異なる金屬及び合金の種々の組合せに就て實驗を行ひ、此際小球の滑りに依つて平板上に印せられた滑りの痕跡を顯微鏡的に精細に調べた。かやうな顯微鏡的検査並びに着滑現象の精細なる測定から彼等は着滑現象の究極的機構に關して次の結論に到達した。即ち研磨のために出來た金屬表面の條痕は着滑現象には必ずしも直接關係なく、着滑過程中の附着は其直前の相互滑りに際しての局部加熱による融解局部の急激な固化によつて小球と平板とが融着する結果と考へられる。

要するにボードウン一派によつて行はれた種々の實驗は固體表面相互間の摩擦滑りに際しては其

1) 本誌、第二卷第四號 (昭16年)

2) 應用物理、第十一卷第一號 (昭17年)

3) Proc. R. S. A, 154, 640 (1936)

4) Proc. R. S. A, 169, 371 (1939)

表面局部の鎔融が起る程度の甚だしき局部加熱の起ることを示すのである。而してかゝる局部鎔融は極めて小範囲の顕微鏡的局部に限られて居るのであつて此際固体全體としては別に著しく熱せられる譯では無いからかゝる鎔融局部は極めて急激に冷却せられ結晶化の暇無く鎔融と殆ど同時に固化して非晶固体となるものと想像せられる。かやうな急冷による液体の非晶固体化に關しては水に就て行はれたルイエット (B. J. Luyet) の非常に重要な實驗がある。彼は液体空氣で冷却せる二板の銅板を以てピストルを働かせて室溫にある流水の細條を極めて急激に挟むたのであつて、此際水の固化せる一片を極めて手早く直交ニコールで検査しそれが非晶固体の状態にあることを確め得たのである。尙彼は此非晶固体の状態にあるものも暫く時間が経ち溫度が上昇して來るとそれが結晶状態に變化して水になることをも觀察して居る。普通の金属に於ては其非晶状態の存在に關し今日尙未だ實驗的の確證は無いやうであるが、上述のルイエットの實驗から考へると金属の場合と雖も非常に急速な冷却を以てすれば其鎔融液を非晶固体化し得るものと考へて決して無理では無いのである。セレンウムは金属と非金属との中間に位するものと見てよいのであるが、其鎔融液を急冷して容易にそれを非晶固体化し得ることは普通によく知られて居るところである。

金属の塑性變形に際しては金属結晶のわり面に沿ひ其わり方向に於て起る理想的の結晶のわりに隨伴して分散方位の微結晶への結晶細分の如き苛烈極まる現象の起ることは既に筆者の述べたところである。此場合或るわり平面に沿つて起る互に隣接せる結晶片相互間の滑りを固体表面相互間の摩擦滑りと同様に考へると、矢張りそこに局部加熱局部鎔融従つて其急激冷却の起ることが想像せられ、結局互に滑つた結晶兩片間に非晶層の生ずることが了解し得られるのである。

ボードウン一派の人々は金属研磨表面又は塑性變形を受けた金属結晶境界に於ける非晶層生成の原因として單に摩擦滑りに因る局部加熱を考へた丈けである。非晶層生成に關してかゝる局部加熱が其主要原因であることに就ては筆者も勿論彼等

と同感であるが、筆者は彼等の見解から更に一步進めて塑性變形又は研磨に際して極度に細分された微細結晶及び激しき格子歪を受けた結晶は正規の大結晶に比して遙に融解し易い。即ち其融解點が遙に下降して居ると考へるのである。筆者の見解によれば冷間加工を受けた金属の再結晶は再結晶溫度に於て非晶層の軟化によつて生じた結晶境界の鎔融液層内に偶發的に生ずる結晶核が冷間加工によつて細分され且つ格子歪を受けた舊結晶を獵食することによつて成長する現象である。此所論は勿論細分された結晶及び格子歪を受けた結晶は正規の大結晶より融解し易いとする假定が正しいとして始めて許容し得るものである。結晶格子はそれが何等の内部歪とか又は格子の亂れとかを受けないときに最も安定であるから結晶格子を構成する分子又は原子の有する位置エネルギーはそれが内部歪や格子の亂れを受けたときはそれを受けない正規のときに比して高い譯であり、従つて其融解熱は此場合正規の場合よりは小となる筈である。單原子元素に就て其一瓦分子當りの融解熱と絶対溫度で表した融解點との關係をグラフに畫いて見ると一瓦分子當りの融解熱の小なるもの程其融解點が低いと云ふ一般傾向が明かに見られる。殊に殆ど同様の原子排列をなせる面心立方格子と稠密六方格子に屬する元素に就ては融解點は殆ど一瓦分子當りの融解熱に比例するのである。此點から考へると一つの元素に就き其結晶格子が内部歪や又は亂れを受けたとき其融解點が其元素の正規の値より下降することは當然頷かれるところである。次に極度に細分された微細結晶に關しては之を液体の細滴と同様に考へると其蒸氣壓は大結晶に比して遙に大となるべきであつて、其昇華熱従つて其融解熱は大結晶のときよりは相當小になるものと考へられ、結局此場合微細液滴の沸騰下降に相當する融解點の低下が想像し得られるのである。要するに以上のやうに考へると結晶が極度に微細化され又は甚しき内部歪或は格子の亂れを受けたとき其融解點の相當下降することは容易に了解し得られる。ファアレン (W. S. Farren) 及びテーラー (G. I. Taylor) の實驗によれば金属又は合金が冷間加工を受けた場合此加

5) Phys. R. 56, 1244 (1939)

6) 吉田, 應用物理, 11, 1 (昭17)

7) 吉田, 本誌第二卷第四號, 152 (昭16)

8) Proc. R. S. A., 107, 422 (1925)

工のために消費された仕事は大部分が勿論熱に變化するのであるが其残部の5—15%位は金屬又は合金結晶を構成する分子の位置エネルギーの向上として蓄積せられるのである。而してかゝる分子の位置エネルギーの向上は加工によつて細分され又は格子に歪を受けた微結晶の融解熱の低下として現れるべきである。

近頃エーガー (F. M. Jaeger) 及びツイトフ (A. J. Zuitoff) はコボルトの一つは大結晶よりなる試料他は電解析出によつて得られた極めて微細なる結晶よりなる試料の二者に就き其比熱を500°C以上の高温で測定した。其結果によれば微細結晶試料の比熱は大結晶試料の比熱より小であるが、比熱測定中の高温加熱のための再結晶によつて其結晶が成長すれば其比熱の値は増加して大結晶試料のものと同しくなる。冷間加工を受けた金屬及び合金に就ての同様な高温に於ける比熱の測定が更に佐藤清吉、クイニー (H. Quinney) 及びテラー (G. I. Taylor) 等に依つて行はれて居る。之等の人々の研究によれば冷間加工によつて金屬又は合金に與へられたエネルギーの一部は其内部に潜在状態として蓄積せられる。而して此潜在エネルギーは高温に於ける比熱測定中熱として放出せられる結果比熱の測定値を小にするのである。之等の事實は結晶が小さくなる程又其格子の歪が甚しくなる程其融解熱が小となり、従つて其融解熱が格子歪の無い正規の大結晶に比して低下すると考へる筆者の見解と符合するものである。非常に微細な且つ格子歪を有する結晶より成る金屬試片の比熱を高温で測定する場合には先づ其格子歪が解除せられ更に微細結晶は再結晶現象により一度融解して大結晶として再生する。此焼鈍再結晶に際しては格子歪の解除及び微細結晶の大結晶への再生に伴つて或る値の熱量が放出せられ、それだけ試片の比熱測定値を小さくすることになる。

以上のやうに考へると研磨による金屬表面の非晶層及び塑性變形による金屬結晶境界の非晶層の生成に際して局部加熱の温度は必ずしも其金屬正規の融解熱まで上昇することを要せず、加工によ

つて微細化され且つ其格子に歪を受けた結晶の低下せる融解熱迄達すればそれでよい事になる。結晶境界に出来た非晶層は温度が上つて其軟化温度になれば軟化しそれ以上の温度では液體の状態となる筈であるが、これと同時に結晶の液層の側に向つて液層を蠶食しての成長が考へられ、そこに最後に液層が全部晶化して無くなつてしまうかどうかの重大問題が残される。筆者の再結晶論は再結晶に際しての結晶成長は隣接結晶境界の液層を介して行はれるとするのであつて、此筆者の再結晶論が成立し得る爲めにはかゝる結晶境界の液層又は非晶層は其幅の廣狹は別としてそれが一度出来た以上隣接結晶の成長に因つて蠶食し盡される事無く永存し得るものでなければならぬ。

隣接結晶境界の液層及び非晶層の永存性

今或る物質の二つの結晶片が其中間境界に存する同物質の液層の側に向つて成長する場合を考へる。普通の物質ではそれが液状から結晶化する際體積の收縮があるからかく隣接結晶が其中間液層の側に向つて成長すれば中間液層は張力即ち負壓を受けることになる。此負壓は結晶が段々成長して液層の幅が極度に狭くなると驚くべき巨大なものとなる。今一例として液状の水の薄層が二つの平行平板間の狭い間隙に其表面張力で支へられてゐるとする。水の表面張力を其常温に於ける値の約70ダイン/cmと取ると平板間の間隙の幅1/1000mmで水の受ける負壓は1氣壓となる。多くの金屬でそれらの融解熱以上の温度に於ける液状に就ての表面張力の測定値を見ると大體水の表面張力の3—25倍位となつてゐる。今之を約水の10倍と取ると隣接金屬結晶間の間隙の幅1/1000mmでは其間隙内の液層の受ける負壓は10氣壓になる。更に一般に表面張力は温度が下降すれば大きくなるのであつて、吾々の問題とする融解熱以下の温度に於てはそれは著しく大きなものであらうと想像せられる。今假りに之を融解熱以上の値の10倍と取れば普通金屬の場合間隙の幅同じく1/1000mmでは液層の受ける負壓は100氣壓、1/10000mmでは1000氣壓と云ふやうな巨大な値を取り、温度が尙下降すれば更に更に強大となるのである。

一つの液體に負壓がかゝると其蒸氣壓は下つて來る。之は丁度一つの溶液に於て滲透壓のために

9) Proc. Amsterdam, 43, 915 (1940)

10) 東北帝國大學理科報告, 23, 140 (1931)

11) Proc. R. S. A., 163, 157 (1937)

其蒸氣壓從つて其溶媒の凝固點が下降するのに相等するのであつて、此點から考へると隣接結晶間の狭い間隙に存在する銻融液が負壓を受けて其蒸氣壓が下ればそれに因つて其凝固點が下降することは容易に首肯し得るのである。溫度が段々下り隣接結晶の成長によつて其間隙内の液層の幅が之に應じて狭くなれば液層の受ける負壓は從つて強く其凝固點は益々低下し、遂には液層が其まゝ非晶層として固化するに到つてこゝた隣接結晶の成長が止むものと考へられる。更に隣接結晶境界には瓦斯の存在することも考へられ之が氣泡状態で境界各部に散在し且つ必ずしも瓦斯が存在しなくとも結晶間隙間に空處の存することも想像せられる。從つて銻融液からの晶結又は加工を受けた金屬の再結晶に際して結晶境界全部が一様に巨大な負壓を有する銻融液層で潤されることにはならず諸處液層の存在しない局部が残存することになり、結局隣接結晶境界に於ける結晶表面部の受ける張力(場所によつては壓力の存在も考へられる)は其局部局部で極めて大小の差の激しい不均一なものとなるのである。而してかゝる不均一な張力又は壓力の存在は結晶格子に歪や亂れを惹起することになるから、液層内に於ける巨大なる負壓の存在と共に之も亦結晶境界部の融解點を下降せしめる原因となるのである。

水其他の液體がシリカゲルや極微粒より成る粘土其他同様な物質の固體細隙間に包藏¹²⁾せられてある場合の液體の凝固に關しては膨脹計又は熱量計¹³⁾を使用した多くの人々の研究がある。其結果によればかゝる細隙内にある水其他の液體はそれらの普通の凝固點より遙に低い溫度に於て始めて凝固

するのである。例へばブーユーコス (Bouyoucos) 及び其共同研究者は粘土の細粒間隙に於て -78°C の低温に於て尙氷結しない液體としての水の存在を認めて居る。吾々の考へてゐる場合は結晶間隙内の液體が結晶の銻融液で結晶と同物質であり上述の場合と事情は多少相違してゐる譯であるが、凝固點の著しき低下に對する根本原因が巨大なる負壓の存在にあるとすれば之は二つの場合に共通なものであるから、結局上述の實驗は筆者の見解を支持するものと考へてよいのである。

隣接結晶間の間隙内に存する液層の凝固點は液層の幅の減少につれて低下するのであつて、一定の幅に對しては之と平衡關係に於て常に一定の凝固點が對應する。それ故或る平衡狀態から溫度を或る一定程度下げると結晶の成長によつて液層の幅は之に應じて狭くなり低下せる溫度と平衡關係にある幅に達して止むのである。かやうな譯で今溫度を連続的にずつと下降させると液層の幅は之に應じて段々狭くなるのであるが、溫度が充分に下り液層が非晶固體として固化するやうになれば最早結晶の成長も無くそれ以上の變化は起らないことになるのである。以上のやうに考へると銻融液内に於ける晶結或は加工を受けた金屬の再結晶に際して一度液層が結晶境界に出來たとすれば溫度の向上又は低下に對して液層としては單に其幅に廣狭の差違が起るだけで決して其全部が結晶化して無くなつて了ふやうなことはなく液層はそれ自體として或は又低温に於ては非晶層として永存し得ることになるのである。

今常溫で其結晶境界が非晶固體の層で結合せられてゐる試片の溫度を上げそれが非晶固體の軟化溫度以上になつたとすれば非晶固體層は液體狀態に變化する。かく境界層が液狀になつて始めてそこに結晶核が生成し得るのであるからかゝる非晶固體層の軟化溫度が即ち金屬再結晶の場合の最低再結晶溫度であると解せられるやうである。溫度を結晶境界非晶固體層の軟化溫度を超へて次第に上げて行くとその軟化によつて出來た境界液層は段々其幅を増し溫度が結晶固有の融解點直下に到達すると遂には相當に幅廣い約 1mm にも及ぶ結晶境界の溝として試片表面に其痕跡を印するやうになるものと思はれる。

12) G. T. Bouyoucos and his coworkers: Mich. Agr. Coll. Expt. Tech. Bull., 24, (1915); 27, (1916); 31, (1916); 36, (1917); 42, (1918); J. Agr. Res. 8, (1917); 15, (1918); 20, (1920); 20, (1921); Soil Sci., 11, (1921)

H. W. Foote, and Blair Saxton: J. Amer. Chem. Soc., 38, 588, (1916); 39, 827, 1103, (1917).

F. W. Parker: J. Amer. Chem. Soc., 43, 1011, (1921). Jones and Gortner: J. Phys. Chem.,

36, 387, (1922).

13) W. A. Patrick and W. A. Kemper: J. Phys. Chem., 42, 369, (1938).

護謨及び護謨分子の抗張力

朴 哲 在, 吉田 卯三郎

(昭和十九年三月十日受理)

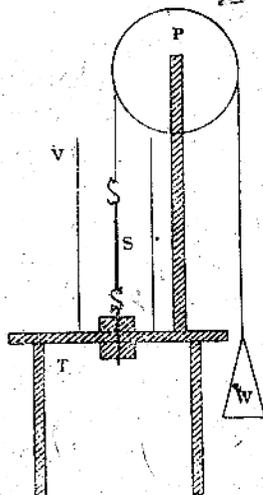
燻製生護謨及び和硫護謨に就き各幅 0.5cm 厚さ 0.3cm 長さ 6cm の試片を作り其表面上 1cm の距離に印を附して室温に於て燻製生護謨では 7 倍和硫護謨では 4.5 倍に極めて手早く伸張した。此程度の極度の伸張では筆者等の経験では試片は既に相當に結晶化してゐる伸張による護謨分子相互間の滑りは最早殆ど起らないものと想像せられる。次に種々異なる温度に於て伸張荷重を増して試片を引き切り、引き切り瞬間に於ける伸張荷重と試片の截り口の面積とから抗張力を求めた。引き切り瞬間に於ける試片の截り口の面積は伸張前の試片の截断面積から引き切りに達した伸張度に應ずる試片の長さ及び密度の變化を計算に入れて求めた。第 1 圖は實驗に用ひた装置で、圖中 V は重い丈夫な机 T に固定された器であり S は護謨の試片で之が滑車 P を越へて働かれる荷重 W によつて伸張せられ且つ引き切られるのである。實際の引張り試験は 78°C から液體空氣の温度に至る間の種々の温度で行はれた。先づ試片は室温に於て切断しない範囲内で充分に伸張せられ、次に所要の温度の液體又は混合液を V 器中に注入して試片を其温度に加熱又は冷却して後 W の荷

重を増加して引き切りを行つたのである。加熱及び冷却用の液體として 10°C 以上の温度に對しては水を、-185°C に對しては液體空氣を、そして其中間の種々の温度に對しては固體炭酸を入れたアセトンと酒精との混合液を使用した。和硫護謨としてはアクセレレーターミキスチューア (accelerator mixture) のもの及びカーボンミキスチューア (carbon mixture) のものの二種類に就て實驗を行つたのである。

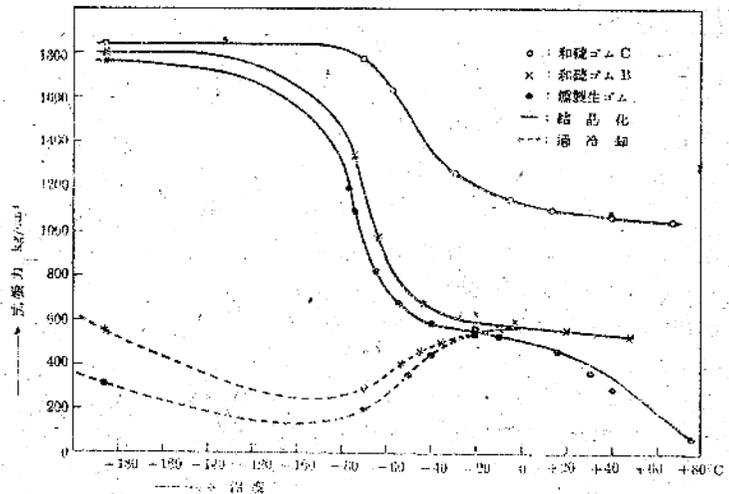
對照實驗として燻製生護謨並びに和硫護謨に就きそれらに前以て少しも引き伸べを與へることなく加熱又は冷却した状態に急に引き伸べを加へることによつての引き切り實驗を行つた。既に筆者の一人(朴)が發表した如く護謨が引き伸べられないままで低温に急冷された場合護謨は殆ど結晶化しないで過冷却状態即ち非晶固體として固化するのである。従つて此際に於ては著しい分子相互間の滑りの起ることが考へられるから引き伸べの状態を冷却された場合に比較して遙に低い抗張力であることが豫期される。

實驗結果は温度を横軸に抗張力を縦軸に取つて第 2 圖に示されてある。圖中實線で畫いた曲線は

第 1 圖



第 2 圖



1) 朴哲在: 京都帝大理學部紀要 A, 22, 259, (1939); 23, 137, (1940)

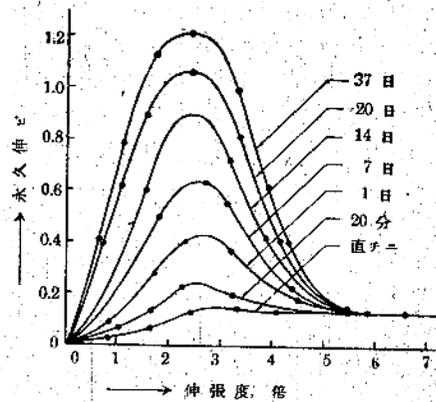
充分伸張された後加熱又は冷却されて引き切られたもの、破線で畫かれたものは少しも引き伸べを受けずに冷却されて引き切られたものに関するものである。更に圖中の・、×及び○はそれぞれ燻製生護謨、アクセレーターミキスチューア B 及びカーボンミキスチューア C の和硫護謨なることを示す。圖で見られる通り燻製生護謨和硫護謨共にそれが充分伸張されてから冷却された場合其冷却状態で抗張力は一般に温度の下降と共に増加する。此場合の抗張力は和硫護謨 C が特に大きく概して護謨の種類に依つて異なるのであるが、しかし液体空気の温度になると之等何れも殆ど同一の値を取るやうになるのであつて、此點は更に述べる如く特に注目し得るものと思はれる。引き伸べを受けずに急冷され、そして此冷却状態に於て引き切られた燻製生護謨及び和硫護謨 B の場合其抗張力は引き伸べを受けて後に低温に冷却されたものとは全く異なる様相を呈してゐる。既に豫期したやうに此場合に於ける抗張力は温度が約 -20°C から約 -70°C に下降するに従つて低下し、後液体空気の温度になつて僅に向上するのである。

護謨試片を伸張して之を引き切る際の究極的機構としては次の二つが考へられる。即ち 1) 互に隣接せる護謨の鎖状分子相互間の滑りと、2) 護謨の鎖状分子内に於て其構造上結合力の最も弱い局部での鎖状分子自身の引き離しとである。燻製生護謨試片が室温に於て極めて徐々に引き伸ばされると試片は結晶化すること無く其或る部分に於て段々と細くなり遂にそこで切れる。此際切れた試片を沸騰水中に入れて温めても此引き伸べによつて長くなつた試片は餘り収縮しないのであつて、此場合試片が伸びた事及び最後に切れた事は主として護謨鎖状分子相互間の滑りに起因したものである。しかし本實驗ではかかる緩徐な引き伸べでは無く、室温に於て急に充分引き伸べたもの又は全然引き伸べないものを急に低温に冷却し、冷却状態に於て急に伸張荷重を増すか又は新に加へて引き切つたのであつて、此際に於ける試片の切れ口は緩徐な引き伸べの時のやうな細つたもので無く極めて鋭角な刃物で横断したやうな伸張方向に對して直角な平面をなすのである。それで此場合に於ては前記鎖状分子相互間の滑りの他に鎖状分子自身の切斷が起るのでは無

いかと想像せられる。之等二つの原因の内て其何れが主であるかは勿論實驗上の條件によることと思はれる。

護謨試片の引き切りが如何なる場合に主として其鎖状分子自身の切斷に因るのであるかを判定するには如何なる場合に鎖状分子相互間の滑りが起り難いを知る必要がある。第 3 圖は燻製生護謨試片が室温に於て種々異なる期間種々異なる程度に引き伸ばされた状態で其ま放置された場合の試片の永久伸びを表すもので之は既に筆者の一人の名に於て發表したのと同じのものである。圖から明かなやうに鎖状分子相互の滑りは概して伸

第 3 圖



張度の向上による結晶化程度の増加に伴つて減少し、原長の 5.5 倍以上にも及ぶ極度の伸張では伸張状態での 37 日間常温放置を以てしても尙最初の急激なる引き伸べ操作中に起つたと考へられる極めて僅な永久伸び以上の鎖状分子相互間滑りは認められないのである。之と異り充分に伸張せられないで結晶化程度の不十分な場合には相當程度の鎖状分子相互間の滑りが認められ其程度は大約伸張度及び非結晶化部分の分量に比例して伸張状態に於ける放置期間中連続的に進行するのである。更に前論文に述べた通り鎖状分子相互間滑りは高温に於ては著しく温度が下ればそれに應じて減少する。之等の事から考へて極度に伸張された護謨試片が固体炭酸の温度から更に進んで液体空気の温度に迄冷却された場合には護謨の鎖状分子相互間の滑りは非常に起り難く、此場合の試片の引張り切斷は主として鎖状分子内て其連鎖結合力

の最も弱い局部の引き離しに因るものと想像せられるのである。

次に筆者等はカーボンニキスチューアの和硫護膜試片につきそれを伸張状態に放置した際に起る鎖状分子相互間の滑りに 關して 燻製生護膜試片同様の測定を行つた。此際の引張り 放置温度は $12^{\circ}-18^{\circ}\text{C}$, $30^{\circ}-40^{\circ}\text{C}$ 及び $50^{\circ}-60^{\circ}\text{C}$ の三種の異なる温度範囲である。試片の永久伸びはそれが伸張状態で種々異なる時間放置された後其張力を取り去り、短時間沸騰水中に入れて完全に収縮させた時最初の單位長が幾ら伸びてゐたかの伸びによつて之を求めたのであつて、かくして得た測定結果は第4圖 a, b, c に之を示してある。之を第3圖と比較して見ると和硫護膜の場合の鎖状分子相互間滑りに因る永久伸びは燻製生護膜の場合に比して非常に小で、 $30^{\circ}-40^{\circ}\text{C}$ 及び $50^{\circ}-60^{\circ}\text{C}$ の高い方の温度では幾らか存在するが、 $12^{\circ}-18^{\circ}\text{C}$ の常

温では伸張放置時間 31日と1秒との間に殆ど差異の認むべきもの無く、31日の伸張放置でも其間鎖状分子相互間滑りは殆ど起らないことを示すのである。此點は和硫護膜の實用上貴重な性質であつて其原因としては硫黄分子の介在に因る隣接長鎖分子の側面相互間の強い結合力の存在が考へられる。

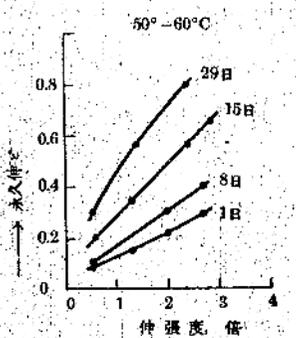
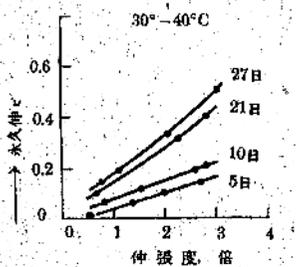
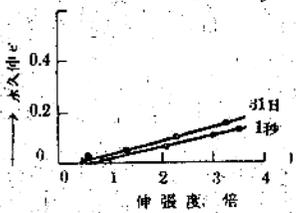
今護膜の試片に伸張壓縮等を加へるこ

となく其儘の状態で之を -30°C 以下の温度に急冷すると結晶化は停止せられ試片は既に述べたやうに過冷却状態を取り非晶固體として固化する。更に既述した如く燻製生護膜及び和硫護膜の抗張力は引き伸べを受くることなしに急冷された状態に於ては充分なる伸張を受けて後に冷却された状態に比較して著しく低いのであつて、之は明かに過冷却に因るものと思はれる。冷却温度が著しく下降すれば之に 應じて過冷却は著しく顯著となり、従つて結晶化の程度は極めて僅少となる。既に述べたやうに護膜が充分に伸張されてよく結晶化した場合には長鎖分子相互間の滑りが常温では殆ど認められない。

之は箇々の長鎖分子が何れも規則正しく結晶格子の位置を占めるやうになる結果隣接長鎖分子側面相互間に強い引掛りが出来其爲めに長鎖分子相互間の滑りが阻止せられるためと解せられる。之に反して過冷却状態に於ては鎖状分子はかかる結晶格子を形成せず、従つて鎖状分子相互間に上述のやうな強い引掛りが出来なため結晶化した場合に比して鎖状分子相互間の滑りが非常に容易に起り得るものと思はれる。かく考へると引き伸べを受けない状態に急冷された護膜試片の抗張力が温度が約 -20°C から -70°C に下降するに連れて低下するのは温度の下降に 應じて過冷却の程度が著しくなるからであるとして首肯し得るのである。此場合に於て急冷温度が更に低く液體空氣の温度に達すると抗張力は反對に僅かに向上するのであるが、これは此低温度では過冷却は殆ど約 -70°C 附近と同程度と見て低温による隣接鎖状分子相互間の吸引力の向上に基因して鎖状分子相互間滑りが一層困難になるためとすれば説明し得られるやうである。

和硫護膜及び燻製生護膜共に之等を充分に引き伸べてから後冷却状態に保持してある場合の之等の抗張力は冷却温度の低下に 應じて向上する。此際和硫護 C の抗張力が他のものに比して特に大きいのは注目に價するところであつて、之は此場合隣接長鎖分子相互間の側面結合が硫黄分子の介在によつて特に強化され長鎖分子相互間の滑りが之によつて著しく阻止せられる結果と想像せられる。尙此場合に於ける和硫護膜 B, C 並びに燻製生護膜の抗張力の冷却温度の下降に 應ずる向上は温度下降に連れての結晶化程度の増加と長鎖分子

第 4 圖
 $12^{\circ}-18^{\circ}\text{C}$



側面相互間の吸引力の増強に基因して隣接長鎖分子相互間の引き掛りが強化され、其結果それらの間の滑りが冷却温度の下降と共に益々困難になるためであると解せられる。和硫護謨 C の抗張力は比較的高い温度では他のものに比して著しく異り可なり大きな値を示すのであるが、温度が下降して液体空気の温度になると他種の試料の値に近づき實驗した三種の試料全部が殆ど同一の抗張力を取るやうになる。此點特に重要な意義を有つものであつて、之は此液体空気の温度に於ては和硫護謨生護謨共に其抗張力が主として護謨長鎖分子を其分子内に於ける最弱結合力局部に於て引き離すために要する力に關係することの示唆を與へるものと思はれる。何となれば若し此低温に於ける抗張力が尙主として隣接鎖状分子相互間の滑りに因るものであるとすれば比較的高温度で認められた程度の護謨の種類による抗張力の相違が尙液体空気の温度に於ても存在すべきであると考へられるからである。尙第 2 圖で見られるやうに和硫護謨 C の抗張力は固体炭酸の温度で既に殆どそれが液体空気の温度で示す最高値を取るものであつて、之は護謨の長鎖分子を其最弱結合力局部で引き離すに要する力があまり温度の影響を受けないことを顯すものと解せられる。

以上のやうな考へで液体空気の温度に於ける護謨の抗張力が全部其長鎖分子を最弱結合力局部に於て引き離すに要する力に因るものとの假定の下に筆者等は此の力を計算して見た。護謨が引き伸べによつて結晶となつた場合には其鎖状分子は引き伸べられて直線状の長鎖分子となり、之等長鎖分子は引き伸べの方向に互に平行になる。而して此場合結晶の單位胞の引き伸べ方向に直角な截斷面積は $8.54 \times 12.65 = 108 \text{ \AA}^2$ であり此面積内を四本の長鎖分子が直角に之を貫通する事が X 線結晶分析に依て識られてゐる。それで充分に引き伸べられた状態て液体空気に冷却された護謨試片では近似的に其凡ての長鎖分子が上述の様な結晶格子を形成してゐると假定すると引き伸べ方向に直角な截斷面の 1 cm^2 内を $(4/1.08) \times 10^{10} = 3.7 \times 10^{10}$ 本の長鎖分子が貫く計算となる。更に第 2 圖の實驗結果から充分引き伸べられた試片の液体空気の温度に於ける抗張力を 1850 kg/cm^2 と取ると護謨の鎖状分子を其最弱結合力の局部に於て引き離すに要する力としては分子一箇に就き $(1.85 \times 10^9) / (3.7 \times$

$10^9) = 5 \times 10^{-9} \text{ g}$ 重の値を得るのであつて、之は鎖状護謨分子の抗張力と看做さるべきものである。

護謨のイソプレン (C_5H_8)、ジベンチレン ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$)、及ヘビーン (組成不明) への分解が 200°C 附近の温度で始まることが判つて居るので、吾々此事實を利用すると護謨分子から一つのイソプレン團を分離するに要するエネルギーの略近的推定をすることが出来る。護謨の長鎖分子の各部各部の熱運動の様相は勿論明かでないが、今一つのイソプレン團の平均運動エネルギーを同温度に於ける氣體分子一箇の有するものと等しいと取れば簡単な氣體分子運動論を此場合に適用することが出来る。 m 及び \bar{V}^2 でそれぞれ一つの氣體分子の質量及び速度の自乗の平均値を表すと絶対温度 T に於ける一つの氣體分子の有る平均運動エネルギーは次式で表される。即ち

$$\frac{1}{2} m \bar{V}^2 = \frac{3}{2} \frac{R}{N} T.$$

ここに R は氣體常數 ($R = 1.985 \text{ cal/度}$) であり、 N はロシユミット數 ($N = 6 \times 10^{23}$) である。 T として前述の護謨分子のイソプレン其他に分解し始める温度の $200^\circ + 273^\circ \text{K}$ の値を取ると上式から此温度に於ける氣體分子一箇の平均運動エネルギーとしては

$$\frac{1}{2} m \bar{V}^2 = 9.8 \times 10^{-14} \text{ erg}$$

の値を得る。今之が一つのイソプレン團がそれ自身全體として同温度で有する平均運動エネルギーに等しいとすれば、之は大略護謨分子から一つのイソプレン團を分離するに要するエネルギー即ち之は護謨鎖状分子を其最弱結合力の局部に於て引き離すに要する仕事に等しいものと考へて差支へ無からう。

一つの長鎖状護謨分子内で其分子内結合力の最も弱い局部に於ける二箇の隣接炭素原子間に働く結合力は之等炭素原子間の距離によつて異なるものと考ふべきこと同論であるが、本實驗の場合の護謨長鎖分子の抗張力に關するものとしては之等炭素原子が相互に支へ得る最大張力の値を取るべきであらう。それで今かかる炭素原子を引き離すに要するエネルギーは大略それ等相互間の最大張力を以て之等を原子の大き程度の距離に引き離すに必要な仕事に等しいものとする此エネルギーとして次の値を得る。即ち

$$5 \times 10^{-9} \times 980 \times (1 \sim 2) \times 10^{-8} = (5 \sim 10) \times 10^{-14} \text{ erg}$$

之は前に護謨分子の熱分解から得た値と程度に於てよく一致するものである。

以上の鎖状護謨分子を其構成炭素原子間の最弱結合力局部に於て切斷するに要するエネルギーの推定法は甚だ概略的なものであること勿論であるが、しかし二つの全く異なる仕方で得た推定値は非常によく一致するものと見てよいのであつて、之

は本實驗で得られた護謨長鎖分子の抗張力の値が適正なるものであることを示すものと云へやう。既に述べたやうに鎖状護謨分子の抗張力は其内の最弱局部に於ける分子内結合力に關係するのであつて、分子内のかかる最弱結合力局部としては一重結合の炭素原子相互間が先づ考へられるのである。

非晶固體の組織弛緩並に液體の内部構造に関する續研究

吉田 卯 三 郎

(昭和20年10月4日受領)

序 論

筆者は前論文に於てグリセリン、酒精及び *dl*-乳酸の三種の物質に就きそれぞれ物質の非結晶固體が軟化する際に於ける比熱及び軟化温度以上の温度なる過冷却液體としての比熱に關して熱力學的の計算を行つた。筆者の考へに依れば一つの物質の液體及び非晶固體内に在つては其構成分子は 1) 液體自由分子、2) 構成分子數僅に數個程度の細模卓晶及び 3) 構成分子數數百程度の非晶分子聚合團の三種の異なる結合状態に於て存在する。之等三種の異なる状態にある分子數の割合は温度に依つて定まり、温度が變れば之と熱力學的平衡關係を維持して變化するものとし、此平衡關係に對しファンツホッフの反應恒容式を適用して比熱の計算を行つたのである。計算の仕方は前論文に既に述べたのであつて重ねて詳しくは述べないがたゞ茲に必要な點だけを述べる。前論文に於て實際研究した三種の物質に就き非晶分子聚合團の構成分子數としては之を200と取つたのであるが、かく巨大な構成分子數では非晶固體軟化直上の温度で早くも其殆ど大部分が分解してしまうので過冷却液體としての最低温度に近い基準温度 T_0 以上では最早非晶分子聚合團の存在を考慮するの要なく吾々は單細模卓晶と液體自由分子との間の平衡關係のみを考慮すればよい。此 T_0 以下の軟化温度に於て細模卓晶量は勿論温度と共に變化する筈であるが、非晶固體軟化の大勢を支配するものは非晶分子聚合團の分解に在ると考へられ、其大勢を窺ふ意味合に於て前論文にては T_0 以下の温度に在つては細模卓晶量は温度に無關係に一定にて T_0 の値を取るものと假定し、非晶分子聚合團と液體自由分子相互間のみを平衡關係を考へて比熱の計算を行つたのである。後章に述べる如くグリセリン、酒精及び *dl*-乳酸に就ては液體自由分子、細模卓晶、非晶聚合團の三つが共存して平衡

關係を維持する一般の場合の理論的計算が行はれたのであつて、正式に云へば是非之を行はなければならぬのである。しかし之とても上に述べた T_0 以上と以下の各異なる温度範囲に分れて細模卓晶と非晶分子聚合團の何れが一方のみが温度變化を行ふと假定して得た分解計算の結果の有機的統合に他ならぬのであつて、此際分離計算の基礎として採用した數値は其まゝ統合計算の中に生きて居るのである。従つて分離計算だけでも液體及非晶固體の内部構造は大體窺ひ得るのである。たゞ分離計算を統合計算に移した際再び過つて分離計算の基礎數値に變更を加へる必要の起ることも有るのであるが、之は後述する酒精の例から判る通り主として非晶分子聚合團の構成分子數に於てである。酒精の場合之が200でも150でも統合計算では其合が悪く約其半分の80として都合よく行つたのであつて、要するに分離計算で採用した基礎數値の内非晶分子聚合團の構成分子數だけを大約の程度を示すに過ぎぬものと解釋して置けば分離計算で得た基礎數値は大體其まゝで液體及び非晶固體の内部構造を窺知する材料となり得るのである。此意味に於て筆者は 3-methyl hexane, *s. butyl alcohol*, *n-propyl alcohol*, *propylene glycol*, *glucose* の五種の有機化合物に就て前論文と同様の分離計算を行つた。

比熱の計算に於て吾々は先づ非晶分子聚合團、細模卓晶及び液體自由分子自身の比熱 C_p , C_c 及び C_f を知らねばならぬ。 C_p に就ては此場合構成分子數が充分大であるので之は前論文同様同温度に於ける卓晶の比熱 C_c に等しいとした。 C_f に就ても之は大體前論文同様にして決定した。即ち先づ一物質結晶の融解點に於ける熔融液の中では殆ど大部分の分子が液體自由分子の状態にあるものと考へ此温度に於ける熔融液の比熱は液體自由分子の比熱に等しいとした。そして略近ではあるが C_f/C_p の比は温度に無關係に一定で融解點に於ける値に等しくとり、グリセリン、酒精及び *dl*-乳

酸に就てはそれらの結晶状態に於ける比熱も同時に測定せられてあるから、之等に就ては任意の温度に於ける卓晶の比熱値から同温度に於ける C_f の値を求めた。本論文で始めて研究した前記五種の有機化合物の内 glucose 以外のものではそれらの結晶状態での比熱の測定値が無いので之等に就ては何れ後述するが筆者は其結晶状態の比熱を適當に假定し其上で前記と殆ど類似の方法で各温度に於ける C_f の値を決定した。次に細模卓晶の比熱 C_a に就て述べる。之は C_f と C_a との間の値であり、構成分子数が増加すれば漸次的に C_a の値に接近するものと想像せられる。従つて過去に於て筆者は一つの細模卓晶の構成分子数としてはそれらが少くとも結晶の單位胞位の大きさのものを形成し得る程度の多数であると考へ C_a を近似的に C_a に等しいとしてみたのである。之は水中の細模卓晶の時のやうに構成分子数が約 20 もであれば勿論宜しいであらう。之が更に減少して前論文でグリセリン、酒精、*dl*-乳酸に就て計算したやうに 5 となつても極めての略近と云ふことであれば尙許容し得るであらう。既に前論文に述べたのであるがグリセリンの場合之を 2 と取つた方が 5 とか 10 とかに取つた場合よりも計算は一層よく實測と一致する。其後本研究に於て酒精、*dl*-乳酸に加ふるに本研究で始めて取扱つた前記五種の有機化合物に就て計算して見るとグリセリン同様細模卓晶の構成分子数としては之を 2 と取るが最も良く、此数が増加するにつれて實測との開きが大きくなるのである。それで細模卓晶の構成分

子数がかく 2 といふやうな小なる数になつて來ると其比熱が卓晶の比熱に等しいと云ふことには大なる無理を生ずる譯合で之は是非それよりは大きく取らなければならぬ。以上の次第で筆者はグリセリン、酒精及び *dl*-乳酸に就き何れも細模卓晶の構成分子数を 2, 5 及び 10 と取り細模卓晶の比熱に就て次の二様の取り方をしてこれ等物質の過冷却液状に於ける比熱の計算を試みた。即ち 1) 細模卓晶の比熱は同温度に於ける卓晶の比熱に等しい。2) 細模卓晶の比熱は同温度に於ける卓晶の比熱と液體自由分子の比熱との中間の値即ちそれらの平均値に等しい。之等何れの假定を採用しても細模卓晶の構成分子数を 2 と取る場合に於て何れも大差無く最も都合よく實測値と合ふ比熱値が計算されたのである。たゞ此際上の假定の何れを採用するかによつて細模卓晶の分解熱 L_a に多少の變更を加ふれば足りるのであつて、上述の假定の何れに依るにしても細模卓晶の構成分子数としてはそれが最小の場合即ち 2 のときが最もよく實測に合するといふ結論に於ては少しも變らぬのである。之は甚だ注目し價する事實であり、更に後章に於て種々論議することとする。

諸種有機化合物の比熱

既に研究したグリセリン、酒精、*dl*-乳酸以外次の五種の有機化合物に就てはそれらの過冷却状態並にそれらの非晶固體の軟化温度範圍に於ける比熱が測定せられてゐる。即ち 3-methyl hexane¹⁾, *n*-butyl alcohol²⁾, *n*-propyl alcohol³⁾, propylene glycol⁴⁾ 及び glucose⁵⁾ である。之等物質に對する

第一表

	分子量 M	$\left(\frac{N_f}{N}\right)_c$	$\frac{C_f}{C_a}$	過冷却液體 $\nu=2, C_c=C_a$					組織弛緩 $\nu''=200, C_c=C_a=C_a$ $x_r''=0.9975$	
				T_c °K	x_c'	$(C_c)_c$	$(C_f)_c$	L_c カロリー- g	T_r °K	L_r カロリー- g
3-methyl hexane	100	0.787	1.77	97	0.88	0.190	0.336	7.58	90	0.969
<i>n</i> -butyl alcohol	74	0.870	1.42	126	0.92	0.239	0.340	12.22	120	1.26
<i>n</i> -propyl alcohol	60	0.818	1.59	107	0.90	0.228	0.363	11.00	100	1.39
propylene glycol	76	0.892	1.59	170	0.945	0.250	0.398	18.93	164	1.965
glucose	180	0.970	1.66	293	0.985	0.295	0.489	14.36	286	1.473

1) 吉田：本誌第4巻第2,3號, 29頁(昭19)

2) 3) G. S. Parks, S. B. Thomas and D. N. Light: J. Chem. Phys., 4, 64 (1936)

4) 5) G. S. Parks and H. M. Huffman: J. Phys. Chem., 31, 1842 (1927)

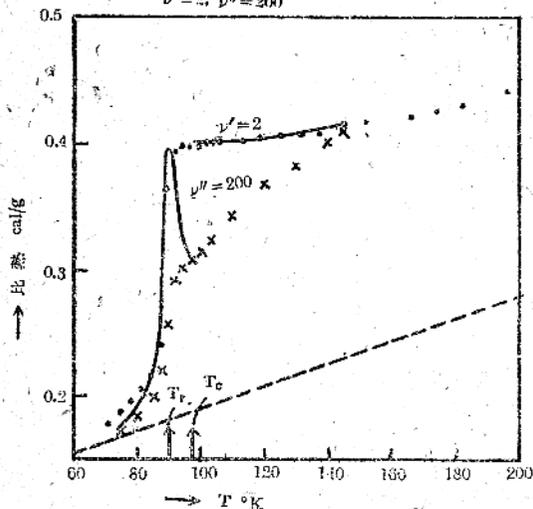
6) G. S. Parks, H. M. Huffman and F. R. Cattoir: J. Phys. Chem., 32, 1366 (1928)
F. Simon: Ann. d. Phys., 68, 241 (1922)

比熱の測定値は次に示す第1圖～第5圖に於て、
 で表されてある。之等五種物質の中で結晶状態
 に於ける比熱の測定せられてあるのは glucose
 (Simon) 丈けである。しかしそれも温度が 287°K
 以下に限られてゐるので筆者は之を第5圖の破線
 で示すやうに高温側に直線的に外挿し、之を以て
 諸種温度に於ける glucose の結晶としての比熱を
 表さしめることとした。吾々の熱力學的計算に於
 ては種々の温度に於ける細模卓晶の比熱、液體自
 由分子の比熱及び非晶分子集合團の比熱が各別々

に入用なのであつて、之等は既に述べた假設によ
 つて同物質結晶状態の比熱から求めるのであつ
 て、之は是非識らなければならぬ。それで上記五
 種物質中 glucose 以外のそれらの結晶状態に於
 ける比熱の測定値の無い四種のものに就ては其だ勝
 手なやり方であり勿論正確なことは期し得られぬ
 のであるが一先づ假りに第1圖～第4圖で見られ
 る位置に破線を引き之を以て結晶状態に於ける比
 熱を表すものと取つた。グリセリン、酒精、dl-
 乳酸及びグリユコースの例から見ると之等各々に

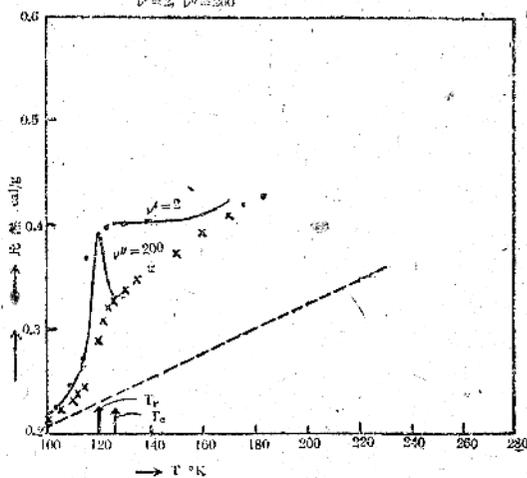
第1圖 3-methyl hexane

$\nu' = 2, \nu'' = 200$



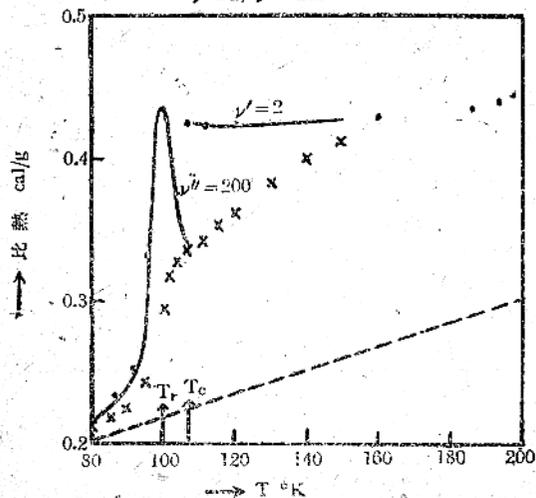
第2圖 S. butyl alcohol

$\nu' = 2, \nu'' = 200$



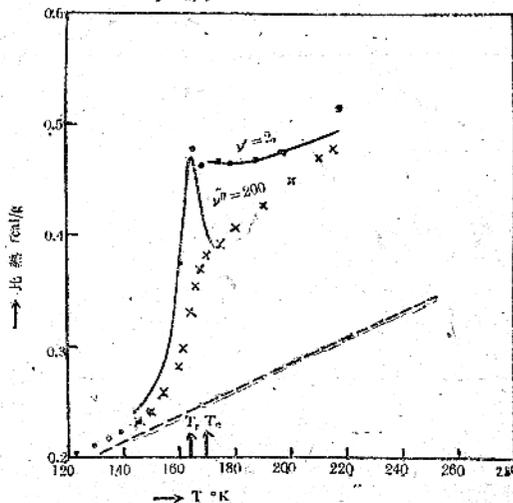
第3圖 N. propyl alcohol

$\nu' = 2, \nu'' = 200$



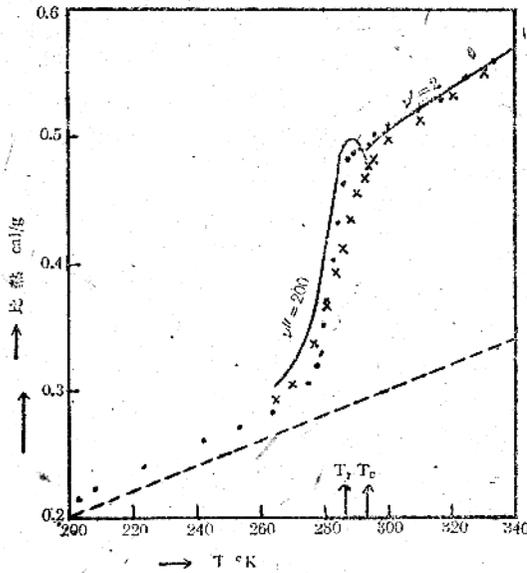
第4圖 Propylene glycol

$\nu' = 2, \nu'' = 200$



第5圖 Glucose

$\nu' = 2, \nu'' = 200$

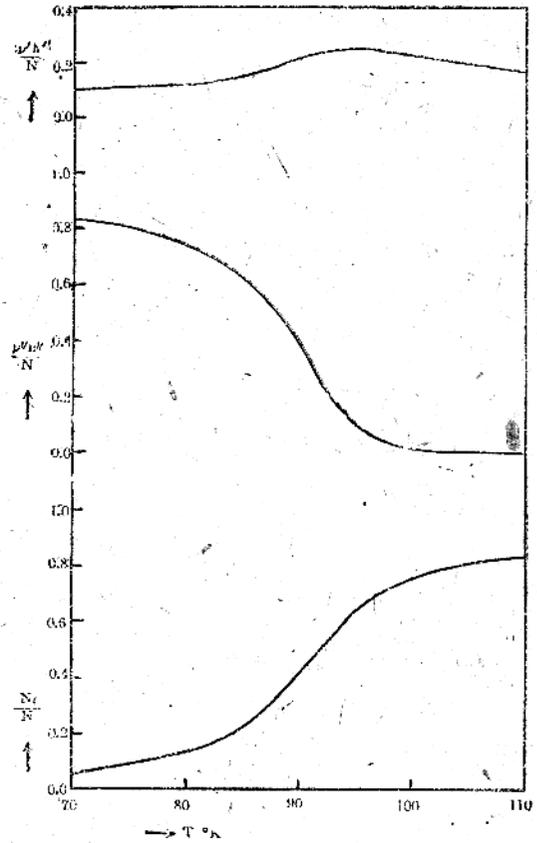


於て其結晶状態に於ける比熱は非晶固體の軟化溫度範圍以下の溫度に於ては非晶固體の比熱と一致し高温側に向つて溫度と共に直線的に増加するのであつて、此事から考へて第1圖～第4圖の破線は軟化溫度範圍以下の溫度で大概非晶固體の比熱曲線に接するやうに畫いたものである。従つて之等破線は或る程度迄は勿論勝手な位置方位のものであるが結晶状態の比熱の溫度變化の傾向を示すものとしては先づ差支ないものと思はれる。

上記五種物質の比熱に就き種々試みの計算を繰返し其結果最適として採擇された計算の基礎數値は第一表に掲載されてある。先づ液體自由分子と卓晶の比熱の比 C_f/C_c であるが之は矢張り溫度に無關係に一定であるとして取り、更に以上五種の物質では之は各物質に就き T_g より 50° 高温に於ける液體の比熱と卓晶の比熱との比に等しいと假定して其各物質に對する値を第一表右より第四列目に掲げてある。細模卓晶及び非晶分子聚合團の比熱 C_c 及び C_g は只今の場合何れも同溫度に於ける卓晶の比熱 C_c に等しいと取つた。尚 C_c 及び C_f の基準溫度 T_0 に於ける値 ($C_c)_0$ 及び ($C_f)_0$ は第一表右より第7第8列に掲載されてある。表中に示してあるやうに細模卓晶及び非晶分子聚合團の構成分子數を區別するために今後は ν' で前者を ν'' で後者を表すこととする。 ν' の値は上記

第6圖 酒精

$\nu' = 2, \nu'' = 80, C_f/C_c = 1.35, C_g/C_c = 1.18$



五種の有機化合物全部に對して2と取つた。之はグリセリン、酒精及び *dl*-乳酸の場合同様 ν' が2の場合最もよく實驗と一致し之が5とか10とかと増加するにつれて一致が悪くなるためにかくしたのである。次に非晶分子聚合團の構成分子數 ν'' であるが之は上記五種の物質に對して一律に200と取り大概の程度を表すことにした。尚軟化溫度範圍内の基準溫度 T_g に於ける非晶分子聚合團の分解度を x_g で表し0.9975と取つた。之は $\nu'' = 200$ の場合 T_g に於て ν' が最大になる x の値である。過冷却液狀に於ける基準溫度 T_0 に於ける細模卓晶の分解度 x_0 は物質に依り種々異なるもので其値は第一表右より第6列目に掲げてある。

第一表の基礎數値を使用して計算した比熱は第1圖第5圖に於て實線曲線で表されてある。圖より明かなやうにかく $\nu' = 2, \nu'' = 200$ と取つて計算した結果は過冷却状態及び軟化溫度範圍内に於

ける比熱の温度変化を大變都合よく表現するのである。以上に研究した五種の有機化合物の外に筆者はグリセリン、酒精及び *dl*-乳酸に就ても $C_0 = C_{\infty}$, $\nu' = 2$, $\nu'' = 200$ と取つて同様の計算を行ひ満足すべき結果を得たのである。然し之等に就ては何れ後述するが細模卓晶及び非晶分子聚合團の分量が同時に變化する場合の統合計算が行はれたのであつて只今の計算結果の圖形を茲に掲載することは見合はした。此統合計算に於て酒精の場合 $\nu' = 200$, $\nu'' = 150$ では何れも大き過ぎて不都合が起り $\nu'' = 80$ 程度に減少させる必要が起つた。前記五種の有機化合物に就ても同様の事が起るかも知れないので之等に就て取つた $\nu' = 200$ と云ふ数字は單に程度を表すに過ぎぬと解すべきである。

第1圖～第5圖中×は細模卓晶及び非晶分子聚合團の分解に起因するもの以外の比熱分、換言すれば液体自由分子、細模卓晶及び非晶分子聚合團の比熱に直接關係するもので之等の分解などが起らぬとして物質1瓦の温度を1度上げるに要する熱量 C_m を表はす。従つて圖で×を連ねた曲線と實線曲線とで包まれた部分は温度上昇による細模卓晶或は非晶分子聚合團の分解に起因する比熱分を表すことになる。

以上の如く軟化温度範圍に於ける非晶固体の比熱の急増は非晶分子聚合團の分解に因るとして符節を合する如く明瞭簡單に了解し得られるのである。それで今若し此非晶分子聚合團の存在は承認するが細模卓晶の存在は認めないとすると T_f 以上の温度での×を連結した曲線と實線曲線

とで挟まれた三角形の部分に相當する比熱分の存在に關しては吾々之を説明し得なくなるのである。即ち非晶分子聚合團と細模卓晶とは不可分關係に在り、吾々は其一を承認するならば他も亦同時に之を承認しなければならぬ。

液体自由分子、細模卓晶及び非晶分子聚合團の同時平衡

前には T_f 以下の温度では細模卓晶量は一定で變化しないと假定して計算を進めたのであるが、實際に於ては之と異り非晶分子聚合團の分解生成と同時に細模卓晶量も温度と共に變化する譯であるから吾々は是非之等二種の分子集合體と液体自由分子とが共存する一般の場合の平衡關係に就て研究せなければならぬ。第一表及び後に掲げる第三第四表を見て判る通り細模卓晶の分解熱は非晶分子聚合團の分解熱に比して5～10倍程度に大なるものである。之から考へて兩者の場合其構成分子の排列状態が異なるものと想像せられるので之等兩者相互間の移變は直接に行はれるのではなく液体自由分子の仲介を俟つて始めて行はれるものとせねばならぬ。夫で以下に於ては細模卓晶、非晶分子聚合團及び液体自由分子の三者共存しての平衡關係を考慮する比熱の統合計算に於ても既に行つた比熱の分離計算に使用した反應恒容式が其まゝの常数を以て適用出来るとしての計算を行ふ。今細模卓晶及び非晶分子聚合團に對する (ν, x) をそれぞれ (ν', x') 及び (ν'', x'') と區別して表すと液体自由分子の細模卓晶及び非晶分子聚合團に對する平衡關係はそれぞれ前論文(10)式から次の(1)(2)兩式に依つて表されることとなる。

$$\frac{x'}{(1-x')^{1/\nu'}} = \frac{x_0'}{(1-x_0')^{1/\nu'}} e^{-\frac{M}{R} \{L_0 - (C_f - C_0) T_0\} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) + \frac{M}{R} (C_f - C_0) \log \frac{T}{T_0}} \quad (1)$$

及び

$$\frac{x''}{(1-x'')^{1/\nu''}} = \frac{x_0''}{(1-x_0'')^{1/\nu''}} e^{-\frac{M}{R} L_0 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)} \quad (2)$$

今分子の全數 N の中での細模卓晶數及び非晶分子聚合團數をそれぞれ n', n'' で表すと之等の分解度 x' 及び x'' 及び $1-x'$, $1-x''$ は次式で表される。

及び

$$x' = \frac{N_f}{N_f + n'}, \quad x'' = \frac{N_f}{N_f + n''}$$

$$1-x' = \frac{n'}{N_f + n'}, \quad 1-x'' = \frac{n''}{N_f + n''}$$

こゝに N_f は分子全數 N 中での液体自由分子數を表す。次に之等の式を組合はして次式を得る。

$$\frac{\nu' n'}{N_f} = \frac{\nu'(1-x')}{x'}, \quad \frac{\nu'' n''}{N_f} = \frac{\nu''(1-x'')}{x''}; \quad (3)$$

従つて分子の全數 N は

$$\begin{aligned} N &= N_f + \nu' n' + \nu'' n'' \\ &= N_f \left\{ 1 + \frac{\nu'(1-x')}{x'} + \frac{\nu''(1-x'')}{x''} \right\} \end{aligned} \quad (4)$$

として表し得る。

今次の如く置くと

$$\Sigma = \left\{ 1 + \frac{\nu'(1-x')}{x'} + \frac{\nu''(1-x'')}{x''} \right\}, \quad (5)$$

(4)式は次式となる。

$$\frac{N_f}{N} = \frac{1}{\Sigma}; \quad (6)$$

又之を(3)式 N_f に代入して

$$\frac{\nu' n'}{N} = \frac{\nu'(1-x')/x'}{\Sigma}, \quad (7)$$

及び

$$\frac{\nu'' n''}{N} = \frac{\nu''(1-x'')/x''}{\Sigma} \quad (8)$$

を得る。

既述の比熱の分離計算に於ては細模卓晶及び非晶分子聚合團共各 T_c 以上及び T_c 以下の互に分離された温度範囲内に於てのみ温度變化に應ずる各自の量の變化が起るものと假定して x' 及び x'' 従つて比熱の計算を行つた。 x' 及び x'' の計算に對しては此場合と全く同様の式(1),(2)が全く同一の基礎數値を以て現在の統合計算に於ても適用せらるべきであるから。同一の基礎數値を使用した(1),(2)式を T_c を超えた全温度領域に適用して之等全温度領域に於ける x' 及び x'' の値を求め、それを(5),(6),(7)及び(8)式に入れると吾々は全分子數に對する液體自由分子數、細模卓晶を構成する分子數及び非晶分子聚合團を構成する分子數の比 N_f/N , $(\nu' n')/N$ 及び $(\nu'' n'')/N$ を各別々に全温度領域に互つて求めることが出来る。今非結晶固體或は過冷却液體の比熱 C_m と C_a とに分けて考へる。此内 C_m は物質内の細模卓晶並びに非晶分子聚合團の分解度に何等變化を來さないとして物質 1g の温度を 1° 上げるに要する熱量であり、 C_a は此際兩種分子集合體の分解度に變化を來すために要する熱量である。従つて

$$C_m = C_f \left(\frac{N_f}{N} \right) + C_c \left(\frac{\nu' n'}{N} \right) + C_c \left(\frac{\nu'' n''}{N} \right) \quad (9)$$

に依つて全温度領域に於ける C_m が得られ、又 C_a は

$$\begin{aligned} C_a &= L \left\{ - \frac{d}{dT} \left(\frac{\nu' n'}{N} \right) \right. \\ &\quad \left. + L_r \left\{ - \frac{d}{dT} \left(\frac{\nu'' n''}{N} \right) \right\} \right\} \quad (10) \end{aligned}$$

に依つて求め得るのである。こゝに L は細模卓晶の分解熱 L_r は非晶分子聚合團の分解熱で之は温度に無關係に一定で基準温度 T_c の値に等しいと近似的に取つたものである。筆者は(10)式右邊の T に關する微分係數の値は各温度に於ける $(\nu' n')/N$ 及び $(\nu'' n'')/N$ の値を縦軸に T を横軸に取つた曲線に切線を引き其傾きから圖式に決定した。かゝる曲線の例として酒精に就て得たものを第6圖に示す。此圖から判る通り温度の上昇につれて N_f/N は増加し、 $(\nu'' n'')/N$ は減少するばかりであるが、 $(\nu' n')/N$ は始めに増加して後減少する。此 $(\nu' n')/N$ が始めに増加することは筆者の當初豫期しなかつた處であるが統合計算の結果始めて判明したものである。尚之等曲線の大勢は他の物質に就ても全く同様である。筆者は以上の統合計算を酒精、グリセリン及び *dl*-乳酸の三種の物質に就て行つた。此際計算の基礎數値として採用したものは第二、第三及び第四表に掲載してある。又比熱の計算結果は第7~第10圖に於て實線で畫いた曲線で表されてある。第7~9圖に畫かれた計算比熱曲線は細模卓晶の比熱を

第 二 表

	分子量 M	融解點 T_m °K	融解熱 カロリー/g	C_f/C_a
酒 精	46	159	25.8	1.35
グリセリン	92	292	47.5	1.68
<i>dl</i> -乳 酸	90	290	30.1	1.65

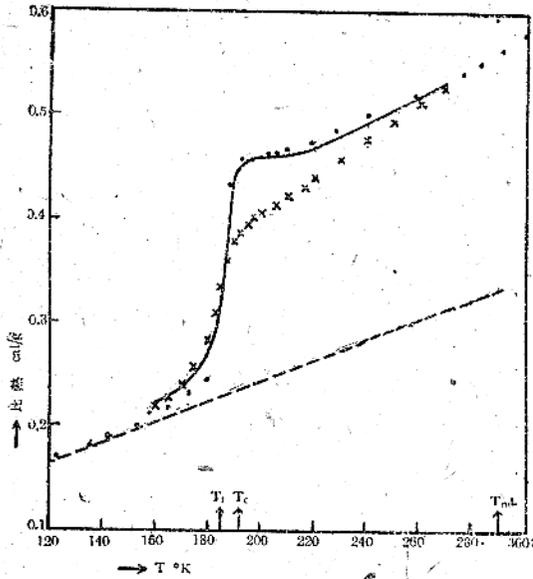
C_f と C_a との中間の値即ち其平均値に等しいと取つて得られたものである。之等の圖から判る通り之等物質比熱の軟化温度範囲内及びそれ以上の温度に於ける様子は計算曲線によつて先づ満足出来る程度に都合よく表されてゐるのである。之等物質に就ては更に細模卓晶の比熱が卓晶の比熱 C_a に等しいとしても比熱の計算を行つたのであるが其結果は此際 L_c 及び L_r の値を僅かに増加するだけで殆ど上と同程度的良好なる實測との一致が得られたのである。此際採用した L_c 及び L_r の値を第三表右より7列目及び第四表右より

第三表 過冷却液體

	T_0 °K	x_a'	ν'	$(C_n)_0$	$(N_f/N)_c$	L_c cal/g		$(C_f - C_0)_0$ cal/g	
						$C_0 = C_a$	$C_c = \frac{C_a + C_f}{2}$	$C_0 = C_a'$	$C_0 = \frac{C_a + C_f}{2}$
酒 精	102	0.88	2	0.249	0.786	12.18	11.54	0.037	0.042
グリセリン	192	0.927	2	0.240	0.865	16.40	15.66	0.1635	0.0817
dl-乳酸	215	0.944	2	0.267 ^{0.9}	0.895	20.43	19.06	0.1735	0.0852

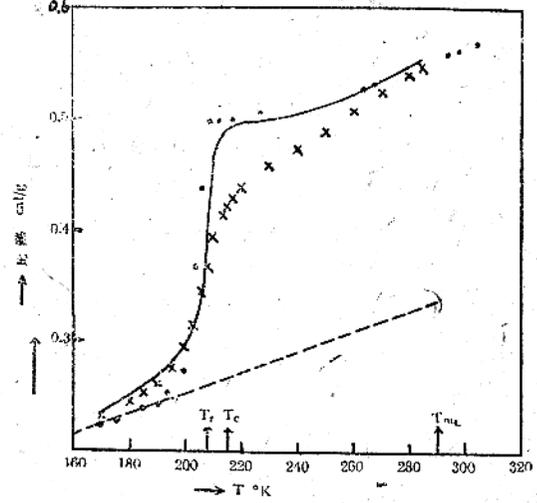
第7圖 グリセリン

$\nu' = 2, \nu'' = 200, C_f/C_a = 1.68, C_f/C_n = 1.34$



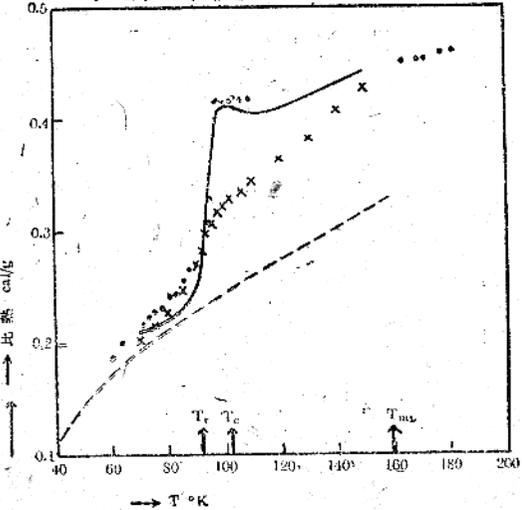
第8圖 dl-乳酸

$\nu' = 2, \nu'' = 200, C_f/C_a = 1.65, C_f/C_n = 1.33$



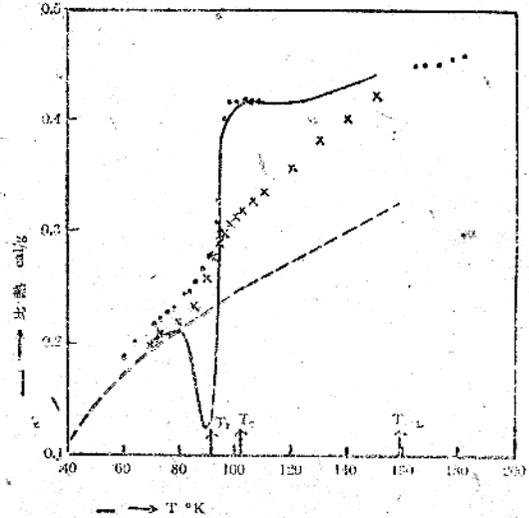
第9圖 酒 精

$\nu' = 2, \nu'' = 80, C_f/C_a = 1.35, C_f/C_n = 1.18$



第10圖 酒 精

$\nu' = 2, \nu'' = 200, C_f/C_a = 1.85, C_c = C_a$



第四表 組織弛緩

	ν	T_r °K	x_r	L_r カロリ- g	
				$C_0 = C_a$	$C_0 = \frac{C_a + C_f}{2}$
酒 精	80	92	0.9937	2.48	2.36
グリセリン	200	185	0.9975	1.95	1.86
dl-乳 酸	200	208	0.9975	2.32	2.16

5列目に掲げてある。非晶分子聚合團の構成分子數に關してはグリセリン及び dl-乳酸に就ては以前の分離計算に於けると同様 $\nu=200$ として全く差支なかつたのであるが、酒精に就ては之等と異り $\nu=200$ は過大であつて此數を採用して統合計算を行つて見ると第10圖に示すやうに軟化溫度範圍内の低溫部に於て全く豫期しなかつた比熱の急激な減少を示す部分が現れるのである。之は第6圖最上位の曲線で見られるやうな此溫度邊りて溫度上昇に伴つて反つて細模卓晶量の増加が起り其影響が $\nu=200$ の場合では過大となる結果である。筆者は更に $\nu=150$ と取つて計算を行つて見たが此數でも尙上述の比熱の異常急減少は除去することが出来なかつた。しかし最後に之を尙減少して $\nu=80$ とすることに依つて第9圖に示すやうに始めて之を除去することが出来満足なる結果に到達したのである。以上の事實は特に注目に價するもので計算の基礎數値として採用して第四表に掲載した ν の値が満足すべき結果を與へる上に於て少くとも程度に於て間違つてゐないと云ふ事を示す上に千鈞の重みを加へるものと云つてよからう。

上記以外の五種類の有機化合物に就ては比熱計算として單に分離計算だけに留め統合計算は行はなかつた。従つて $\nu=200$ として分離計算では良かったのであるが之を統合計算に進めた場合酒精で遭遇したと同様の不都合が或は起るかも知れない。従つて ν を 200 以下に減少する必要が起り得るのである。

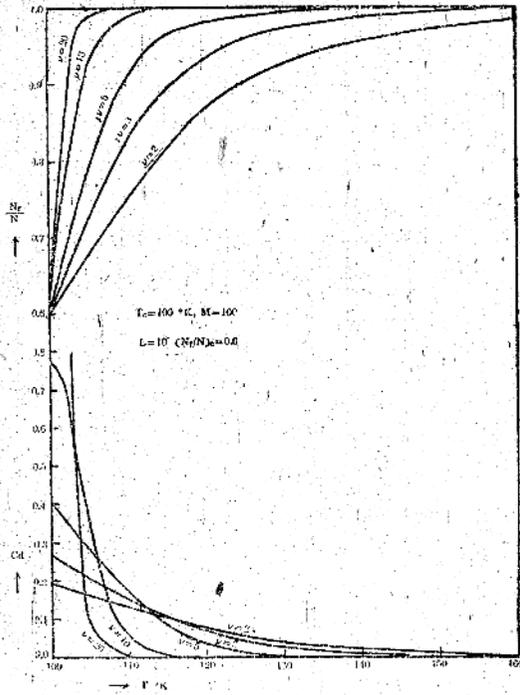
原始晶核體と其構成分子數

既に述べたやうに本研究で取扱つた八種の有機化合物全部に就てそれらの過冷却状態に於ける比熱の溫度關係は細模卓晶の構成分子數を 2 と取つて最も都合よく説明し得るのである。しかし此結論に到達したのは細模卓晶及び液體自由分子の比

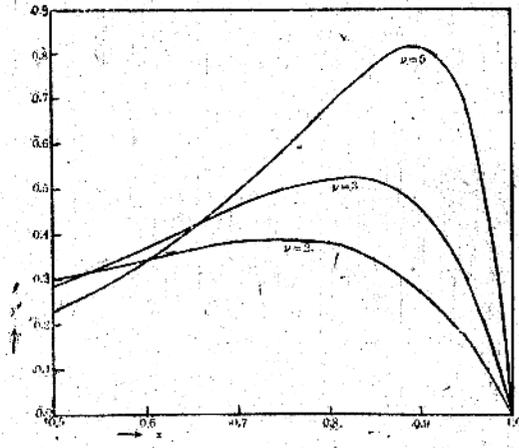
熱に關して寧ろ勝手とも云ふべき假定とした結果であつて、次に之等の點に就て少しく立入つて吟味して見る。

既に前論文に述べたやうに水の細模卓晶では其構成分子數を 20 位と取るが最も妥當のやうに思はれる。かゝる大きな細模卓晶では其比熱が卓晶の比熱に等しいとして先づ差支へは無いのであらう。しかし之が多く有有機化合物の場合のやうに 2 と云ふ小なる數になつて來ると事情は大分異つて來る。酒精、グリセリン及び dl-乳酸に關しては既に述べたやうに細模卓の比熱の取り方を變へてそれが液體自由分子と卓晶との比熱の中間の値に等しいとしても計算したのであるが其結果は此際單に細模卓晶の分解熱を僅に減少させるだけで $\nu=2$ と取つて尙前同様實測とよく合致する比熱曲線が得られたのである。次に液體自由分子の比熱 C_f に關しては筆者は C_f/C_a なる比の値は溫度に無關係に一定であると假定した。而して此比の値は酒精、グリセリン、dl-乳酸にありてはそれら結晶の融解點に於ける液體の比熱と卓晶の比熱との比に等しいと取り、其の他の五種の有機化合物にありては此の比の値は T_m より 50° 高い溫度に於ける液體の比熱と卓晶の比熱の比に等しいと取つた。然し之等五種の有機化合物に就ては glucose 以外それらの結晶状態に於ける比熱の測定が無いので軟化溫度範圍直下の溫度の處で之等の非晶固體としての比熱曲線に切線を引き、之を以てそれら物質の液體自由分子及細模卓晶の比熱決定に必要な結晶状態の比熱であると假定したのである。之を要するに本研究にありては筆者は液體自由分子の比熱並に細模卓晶の比熱共に溫度と直線的に増加すると假定したのである。そして細模卓晶の構成分子數として $\nu=2$ と取つた場合、即ち此場合が他の場合に比して細模卓晶の分解度の溫度變化に應ずる變化が最も緩微であり且つ最も直線的に近いのであるが、此場合に於て計算比熱は最もよく實測と一致するのである。前記のやうにして決定した液體自由分子並に細模卓晶の比熱と溫度との關係を表す直線の取り方には大分勝手があるのを其位置及び傾斜には或程度の間違ひのあることが當然考へられる。然しかゝる間違ひは細模卓晶並に非晶分子聚合團の分解熱の取り方に多少の調節を加へる丈けのことでよく補償

第 11 圖



第 12 圖



され、最後の結論である細模卓晶の構成分子数を 2 と取る場合計算比熱が極めて直線的に近い温度変化を行ふ實測比熱と最も良く一致すると云ふ事自体には影響を及ぼすもので無いと考へられる。第11圖及び第12圖は細模卓晶の分解度の温度変化が ν が 2 以上大きくなると如何に急激になるかを示すために掲載したのである。第11圖に於ては $\nu=2, 3, 5$ の場合に就き x を横軸に $(dN_c/dT)/N$ に比例する y' を縦軸に取つて x と y' との關係を畫いたもので、此圖から ν が 2 から始まつて 3, 5 と増加するにつれて x の變化に伴う y' の變化が如何に急激になつて來るか判る。第12圖は ν の種々なる値に對して一例として圖中に記入してある基礎數値から計算した N_c/N 及び C_a と T との關係を示す。而して此場合に於ても温度變化に伴ふ N_c/N 及び C_a の變化は $\nu=2$ の場合が最も緩徐なのである。

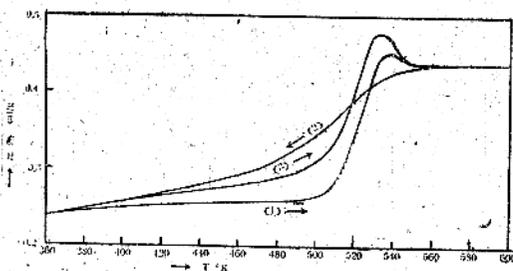
本研究で取扱つた八種の有機化合物に就ては其非晶固体及び過冷却状態の實現はその状態と比較測定が出来るのであるから之は甚だ容易な譯合である。しかし他方に於ては之は之等物質では其液体の晶結が困難であるということを意味するもので、

之は結局結晶核へ更に進んで卓晶への細模卓晶の成長の困難に起因するものと考へてよく、之等物質内の細模卓晶中其構成分子数の最小である 2 のものが少くとも優位を占めてゐること考へ合せると當然事として頷かれるのである。之と異つて液状の水に就ては既に述べた如く其細模卓晶の構成分子数は約 20 程度の多數と考へられ、之は水の場合其水結は甚だ容易で過冷却液状及び非晶固体状態の實現は甚だ困難である事實とよく一致するものと云へやう。

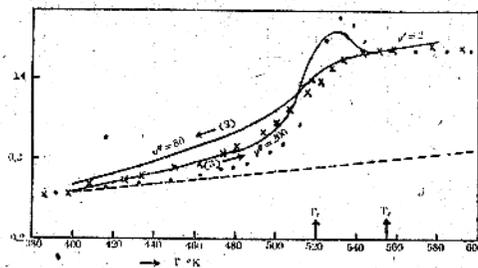
水の場合のやうに其細模卓晶の構成分子数が 20 の多數であればそれらが既に其物質結晶と同一格子に排列してゐることも想像せられ、随つて其結晶核への成長は單に其周圍から液体自由分子を取入れて之を自身の格子點の延長へ順々に排列せしめるとして簡単に了解し得るのである。之と異り本研究で取扱つた有機化合物のやうに其細模卓晶の構成分子數僅に 2 個と云ふことでは一寸考へたわけでは之で結晶格子を形成するとは考へ難い。しかし此場合細模卓晶の分解熱と非晶分子聚合體の分解熱及び卓晶の融解熱と比較して見ると以上の疑點は水にするやうに思はれる。第一、第三、第四表から判る通り細模卓晶の分解熱は非晶分子聚合體の分解熱に比して酒精の場合は約 5 倍他の物質に於ては 8~10 倍といふ大きな値となつて居る。又之を第二表にある酒精、グリセリン、dl-乳酸に就きその卓晶の融解熱と比較して見ると前者は後者の 1/3~2/3 程度のもので甚だ後

に近い。即ち一般的に細模卓晶の分解熱は非晶分子聚合團の分解熱と比較しては非常に大きく之はむしろ卓晶の融解熱に近いものと云つてよからう。此事から考へて非晶分子聚合團と細模卓晶との構成分子の排列に關して次の事が想像せられる。即ち前者に於ては其構成分子は弱い結合が亂雑な仕方に排列してゐる。之に反して後者に於ては其構成分子は強力な結合力を以て極めて緊密にしかも各分子内の原子が既に結晶格子の位置を占

第13圖 酸化硼素



第14圖 酸化硼素



めるやうに規則正しく排列してゐる。かく考へると細模卓晶は其構成分子数が僅に2であるとしても尙之を結晶核更りに引いては卓晶の原始體と見做してよく、之は既に外部から液體自由分子を取入れることに因つての結晶核へ更に進んでは卓晶への成長能力を具備するものと思はれる。

細模卓現象 (cybotaxis) とか細模卓群 (cybotactic group) とかの言葉は最初 Stewart によつて用ゐられたものである。彼は液體内には構成分子數 100~1000 程度の巨大なる分子聚合團が存

在し、其構成分子は幾分不規則ながら其物質結晶内に於けると類似の排列をなすと考へて液體による X 線廻折量と同物質結晶微粉に依る X 線廻折圖形との對應性を説明せんとした。今之を本研究の立場から考へて見るに彼の稱へた巨大なる細模卓群なるものは丁度筆者のいふ非晶分子聚合團に相當するもので、若しそれが存在するとすれば其生成分解は非晶固體の軟化溫度範圍の如き極めて狭い溫度範圍に限られ、それ以下の溫度では液體は非晶固體となり、それ以上の溫度では細模卓群は殆ど全部分解してはねばならぬことになる。然しステュワートの期待に副ふためには彼の細模卓群は物質結晶の融解點以上の溫度に於ける液體内に向相當量存在するとせねばならぬのであるが、之は筆者の理論よりすれば甚だ理解し難いのである。かゝる比較的高溫でしかも相當廣い溫度範圍に於ける巨大なる分子聚合團の存在といふ事丈けならば勿論其分解熱を非常に小に取つて了解し得る譯であるが、しかし尙そこにかゝる小なる分解熱の構成分子が何故に結晶類似の比較的規則正しい排列を取り得るかの難問が残るのである。要するに筆者は規則正しく排列せる構成分子を有する分子聚合團の相當量が廣い溫度に互つて存在する爲めには構成分子數としては小なるものでなければならぬとするのである。

以上述べる如く筆者の細模卓晶の考へはステュワートの細模卓晶の考へと大に異なる意味を有する。細模卓晶の構成分子數としては僅に 2~20 程度の少數に過ぎなくともそれらは既に物質結晶と全く同一の規則に従つて規則正しく排列し外部から分子を取入れて單に同規則に従つてを排列させる丈けの事に依つてその結晶核へ更に進んで卓晶への發達を來し得る素質を具備するものと考へられるのである。以上の理由の外筆者の考ふる非晶分子聚合團との間違ひを生ずる懸念を無くする意味に於て筆者は今後細模卓晶又は細模卓群なる言葉を止めて其代りに之を“原始晶核體”と呼ぶこととする。

酸化硼素の軟化及び凝固に際しての比熱の履歴現象並に非晶固體の模細工組織

酸化硼素硝子の軟化溫度範圍の上下に互つて之を加熱冷却する際に於ける其比熱は Thomas 及

1) G. S. Stewart: Phys. Rev. 32, 153 (1928); 33, 889 (1929); 35, 726 (1930); 37, 9 (1931); 38, 889 (1931)
Rev. Mod. Phys., 2, 116 (1930).
Trans. Faraday Soc., 29, 982 (1933)

第五表 酸化硼素： $C_f/C_a=1.36$, $C_o/C_a=1.18$

原始晶核體						非晶分子群 $T_r=520^\circ\text{K}$, $L_r=7.5$ カロリ/g					
						溫度下降			溫度上昇		
ν'	T_o °K	x_o'	$(N_f/N)_o$	L_o カロリ/g	$(C_a)_o$ カロリ/g	ν''	x_r''	$(N_f/N)_r$	ν''	x_r''	$(N_f/N)_r$
2	555	0.92	0.853	33.4	0.306	80	0.9937	0.664	200	0.9975	0.667

び Parks¹⁾ によつて測定せられてゐる。第13圖は其結果を示す。先づ第一に酸化硼素の熔融液は500°Cより50°C半時間程の短時間で冷却せられた。此急冷せられた硝子を徐熱し14時間かゝつて33°から345°Cに溫度を上げ其途中比熱の測定を行つた。此時の比熱は第13圖曲線(1)で表されてある。次に之を18時間かゝつて徐冷し其途中332°~112°Cの間に於て比熱を測定した。此時の比熱は同圖曲線(2)で表されてある。最後にかく徐冷された硝子を再び35°→325°Cに徐熱し其間の比熱を測定した。其時の比熱は同圖曲線(3)で表してある。之等の比熱曲線から吾々は此際相當著しい履歴現象の存すること、加熱の際の比熱曲線は軟化溫度範圍の終末に於て著明な瘤を有つこと及び冷却の際の曲線にはかゝる瘤は現れず高温より低温に向つてむしろ平滑な變化を示すことが判る。

本論文で述べた反應恒容式に基礎を置く比熱の理論的計算は嚴密に言へば熱力學的平衡の場合に限り適用せらるべきもので酸化硼素の場合の如き相當の履歴現象の存するものに對し數量的にあまり詳細に立入つて之を行ふことは勿論考ふべきことである。しかし筆者は既に述べた多くの有機化合物に就てかゝる計算を行ひそれが非晶固體の軟化現象の基調である其真相の梗概を窺ふ上に非常に役立つものであることが判つたので、上述の酸化硼素の場合の比熱の履歴現象に就ても同様の計算を行つて見たのである。第13圖(1)の曲線は急冷した硝子を加熱する際に得たもので、之には特に甚しい履歴影響の存在が想像せられるので之を除いた他の二つの曲線に該當するやう計算を行つた。第13圖中の曲線(3)は加熱中に得られた

もので之には瘤があり又其溫度に伴ふ變化は甚だ急激である。同圖中の曲線(2)は冷却途中に得られたもので(3)の如き瘤は無く溫度に伴ふ變化は前者に比して甚だ緩徐である。筆者の所論に於ては非晶固體の軟化は主として非晶分子聚合團の分解に因るとするものである。そうして軟化溫度範圍内に於ける比熱の溫度變化は非晶分子聚合團の構成分子數が多い程急激であることは既に述べたのであるが之は $y-x$ 曲線に於て ν'' が大きい程其凸起部が狭い溫度範圍内で高くなる爲めである。此事から考へて筆者は第13圖曲線(2)及び(3)に對してそれぞれ $\nu''=80$ 及び $\nu''=200$ と取り、更に之等の ν'' の値に對する y の極大の起る溫度を軟化溫度範圍上限より稍低く520°Kと取つた。次に原始晶核體の構成分子數であるが之は先づ2と取つて計算を進めた。此場合2よりは3とか5とかの方が或はよいかも知れないのであるが只今の場合非晶分子聚合團の分解を生成が主なる役割を演ずるのであるから ν' の數についてはあまり立入つた吟味もせず簡單に之を2とした次第である。酸化硼素に就ては其結晶状態に於ける比熱の測定が無いので第14圖破線で示すやうに軟化溫度範圍直下の溫度のところ曲線(3)に切線を引き之が酸化硼素の結晶状態の比熱を表すものと取つた。液體自由分子と卓晶の比熱の比 C_r/C_a は前同様溫度に無關係に一定であるとして之が液體の基準溫度 T_r より45°高い600°Kに於ける液體と卓晶の比熱の比1.36に等しいとした。次に原始晶核體の比熱 C_o は C_r と C_a との中間の値であるとして C_o/C_a を1.18と取つた。比熱計算に必要な基礎數値は第五表に掲げられ、計算結果は第14圖中實線で畫かれた曲線で表されてある。圖中・は曲線(3)に對する測定値を又×は曲線(2)に對する測定値を表す。第14圖に

1) S. B. Thomas and E. S. Parks: J. Phys. Chem., 35, 2091 (1931)

於て詳細の點は別として曲線の大勢から見れば酸化硼素の軟化及び凝固に際しての比熱の履歴現象は軟化及び凝固に際して非晶分子聚合團の構成分子数が相違するためであると見てよいやうである。こゝに一寸斷つて置かなければならぬのは非晶分子聚合團の分解熱 L_p に就てであるが之は加熱及び冷却の場合何れも同一で7.5カロリー/瓦の値を取るとしたことである。然しながら温度上昇に際しては其直前の冷却過程及び加熱過程の當初に於ける燒鈍の影響のために非晶分子聚合團の分子構造は相當著着きを増すことが想像せられるので、此ために温度上昇に際しては L_p の値が幾分増加するものと考へられ、其結果は第14圖の計算比熱が更に良く實測と一致するものと思はれる。但し本研究ではかゝる詳細の點には立入らず L_p を簡單に7.5カロリー/瓦と取り之は加熱冷却何れの過程に於ても同一であるとしたのである。

上に述べたやうに加熱過程中の比熱測定に際しては非晶固體は其直前の冷却過程及び加熱過程の當初に於て相當の燒鈍乃至時效を受ける。之に反して冷却過程中に於ける比熱測定に際しては非晶固體としての燒鈍乃至時效は極めて僅少である。それで第14圖曲線(3)を得た加熱過程中の比熱測定に際して非晶分子聚合團の構成分子数が増加して居ることの原因として之を上述の燒鈍時效に歸し得るやうに思はれる。

急冷された酸化硼素の加熱過程中測定された比熱曲線第13圖(1)の曲線に對しては此際特に著しい履歴の影響が存在すると考へられるので實際の比熱計算は行はなかつた。しかし此場合の履歴現象の主因は非晶固體内の原始晶核體の量の大小に存するものと筆者は想像する。即ち此場合急冷に依る非晶固體化に際して非晶分子聚合團の大量が急に出來るために原始晶核體は之に壓倒せられ其平衡値を保つことが出來ないでそれより遙かに以下の少量に留まるとするのである。非晶固體が其軟化温度範囲内に於て段々と加熱される時既に述べたやうに非晶分子聚合團は分解し、原始晶核體は比較的高温度では同じく分解するが比較的低温の處では反つて其量を増すのである。急冷によつて得られた非晶固體に於ては其中の原始晶核體が平衡値より遙に少量とするのであるから之の加熱に際しては其分解は一般的には小であるが、

比較的低温に於ける其生成は平衡の場合に比して反つて著しいものと考へられる。加熱に際して原始晶核體が生成することは比熱を減少せしめることになるのであつて、此事は酒精に就き $\mu''=200$ と取つた場合の第10圖の計算比熱曲線に於て比較的低温部に急激な凹みが出来ることからも明らかである。従つて上の急冷で得られた非晶固體を加熱する場合軟化温度範囲内での比較的低温部に於ての特に著しい原始晶核體の生成は結局此部分の温度に於ける比熱を低下せしめることになるのであつて、之は第13圖曲線(1)の急冷によつて得た酸化硼素硝子の比熱曲線の傾向と一致するものである。尙此曲線(1)は同圖中の他の二つの曲線に比して一般的に低位を占めて居るのであるが、其主因は矢張り酸化硼素硝子内の原始晶核體が他の場合に比して少量であり従つて加熱に際して其分解に要する熱量も亦少くてすむからであると考へられる。

ターナー及びウィンクスによれば高温から急冷された硝子は之を加熱する際其軟化温度範囲の低温部に於て膨脹しないで反つて收縮する。之が原因も筆者は急冷された酸化硼素同様其中での原始晶核體が平衡値より遙に少量であることに存すると考へる。今之を加熱すれば軟化温度範囲内での低温部で特に著しい原始晶核體の生成が起り其ために加熱により反つて收縮が起ると考へられるのである。

以上に於て筆者は非晶固體の軟化は主として非晶分子聚合團の分解に因るとして其軟化に際しての比熱の急増を説明した。非晶質が其軟化温度以下に冷却されるとそれは主として非晶分子聚合團を以て構成せられるやうになり、其他少量の原始晶核體及び極めて少量の液體自由分子が其内部に包藏せられるやうになる。かゝる非晶固體の顯微鏡的又は超顯微鏡的組織の如何なるものなるかに就ては筆者は所謂模細工構造なるものが即ち是であると考へる。即ち模細工塊は筆者の云ふ非晶分子聚合團であり、模細工構造の龜裂又は罅隙は隣接非晶分子聚合團の境界であるとするのである。グリツプイス及び其他の人々の研究によれば硝子

- 1) W. E. S. Turner and F. Winks: J. Soc. Glass Tech., 14, 84 (1930)
- 2) A. A. Griffith: Proc. 1st Int. Cong. Appl. Mech., p. 55 (1924)

が充分高温に熱せられて細い棒に引き伸べられた時其抗張力は引伸べ直後に於て相當高い値を示すのであるが、其後僅か數時間で著しく減少するのである。此時效に就て筆者は之を酸化硼素の時效又は燒鈍と同様に考へ時效は非晶分子聚合團の成長を來すものと考へる。かく非晶分子聚合團の成

長が起れば其境界即ち隣接模細工塊間の隙隙は其數を減じ、其結果殘存する隙隙は其面積に於て且つ厚さに於て共に大きくなり結局抗張力の減退を來すやうになるものと考へられるのである。

最後に本研究は文部省科學研究費の援助によつて行はれたものなることを附記する。

X 線 第 4 卷 索 引

著者名	題名	題名	號數	頁數
	卷頭言	日本的自然科学及び技術の樹立	1	1
	"	研究の實際化	2, 3	1
	"	國家の大變動に際して	4	1
伊藤貞一 澤田弘貞	研究	ユウゲデム石 ($HNaBeSi_3O_8$) の結晶構造	1	2
上田良二	"	電子廻折法による格子常數決定の精密について	2, 3	23
小田 孜	"	二三の分子性結晶内廻轉に關する X 線的な研究	4	2
小島公平 高村正治	"	X線による應力の測定に就て (電子廻折に依る金屬の研究) (第1報)	1	9
津田 覺 南部俊雄	"	熔融金屬の表面皮膜に關する研究	1	16
西山善次	"	合金の時效に關する X 線的な研究	2, 3	2
山口太三郎	"	電子波廻折による鉛酸化物の研究	4	9
吉田卯三郎	"	非晶固體の組織弛緩及び液體 特に過冷却液體の細模卓的構造	2, 3	29
"	"	金屬の結晶境界及び研磨表面に於ける非晶層の生成及び 其永存の可能性に就て	4	15
"	"	護膜及び護膜分子の抗張力	4	19
朴 哲 在 吉田卯三郎	"	非晶固體の組織弛緩並に液體の内部構造に關する續研究	4	24
駒井喜雄	綜説	X線危險量とその測定	2, 3	40
澤田昌雄	講義	X線分光學 (其の四)	1	27
"	"	" (其の五)	2, 3	51
	抄録	A. 一 般	1	43
	"	B. 装置及び實驗法	1	44
	"	F. 金屬及び合金	1	47
	"	G. 無機化合物	1	48
	"	H. 有機化合物	1	49
	"	I. 纖維及び高分子化合物	1	50
	"	J. 電子線	1	51
		學界消息	1	52
		本邦に於ける X 線學に關する文獻 (其の九)	1	53
		" (其の十)	2, 3	59

(講 義)

X 線 分 光 學 (其の五)	澤 田 昌 雄.....(51)
抄 録	(59)

第 四 卷 第 四 號

(卷 頭 言)

國家の大變動に際して	(1)
------------------	-----

(研 究)

二三の分子性結晶内廻轉に関する X 線的研究	小 田 孜.....(2)
電子波廻折による鉛酸化物の研究	山 口 太 三 郎.....(9)
金屬の結晶境界及び研磨表面に於ける非晶層の生成及び其永存の可能性 に就て	吉 田 卯 三 郎.....(15)
護膜及び護膜分子の抗張力	{ 吉 田 卯 三 郎.....(19) 林 哲 在
非晶固體の組織弛緩並に液體の内部構造に関する續研究	吉 田 卯 三 郎.....(24)

X 線 懇 談 會 會 則

- 第一條 本會ハX線懇談會ト稱ス
- 第二條 本會ハX線ニ關スル理論並ニ應用ノ進歩ヲ圖リ併セテ其ノ知識ノ普及ト會員相互ノ親睦ニ資スルヲ以テ目的トス
- 第三條 本會ハ前條ノ目的ヲ達スルタメニ左ノ事業ヲ行フ
 イ、X線ニ關スル研究ノ懇談會ヲ開催スルコト
 ロ、X線ニ關スル機關誌「X線」ヲ年四回刊行シ臨時必要ニ應ジ特輯號ヲ發行ス
 ハ、前各號ノ外本會ノ目的達成ニ必要ナル事業ヲ行フモノトス
- 第四條 本會ハ事務所ヲ左ノ所ニ置ク
 大阪帝國大學理學部内
- 第五條 會員ヲ正會員特別會員及ビ贊助會員トス
 正會員ハ年額二圓ヲ納ムルモノトス
 正會員ハ本會機關誌ノ無料頒布ヲ受ク
 特別會員ハ個人又ハ團體ニテ本會ノ事業ヲ贊助シ年額百圓以上ヲ納入スルモノトス
 贊助會員ハ本會ノ事業ヲ贊助スルモノニシテ會長之ヲ委囑スルモノトス
- 第六條 本會ニ左ノ役員ヲ置ク
 一、會長 一名
 二、評議員 若干名
 三、庶務委員 若干名
 四、會計委員 若干名
 五、編輯委員 若干名
- 第七條 會長ハ總會ノ出席會員ノ選舉ニヨツテ定ム
 評議員及ビ委員ハ會員中ヨリ會長之ヲ依囑スルモノトス
 役員ノ任期ハ二ケ年トス、但シ再選スルコトヲ得
- 第八條 本會ノ會計ハ會費、寄附金及ビ其他ノ收入ニヨリ之ヲ支辨ス
- 第九條 本規則ノ改正ハ總會ノ決議ヲ經テ之ヲ行フ

終戦後の物價事情の爲本號に限り定價金五圓と致します。會費は追つて變更致しますから其旨御諒承下さい。會費の追徴は改めて御通知申上げます。

昭和二十年十二月十日印刷 昭和二十年十二月十三日發行

定 價 1 冊 金 5 圓 送 料 1 2 錢

發行兼編輯印刷人

伊 藤 千 尋

印 刷 所 京都市下京區七條御所ノ内西町一

日本寫眞印刷有限會社(京都110)

發 行 所 大阪市北區中之島四丁目
 大阪帝國大學理學部内

X 線 懇 談 會

日本出版文化協會會員
 第 2 0 4 0 0 3 番
 發 行 大 阪 1 2 2 7 1 5 番

配 給 元 東京都神田區淡路町二丁目九

日本出版配給株式會社

電話神田 ㊦ 4710 ~ 4713番