

X線

第五卷第一・二號

(卷頭言)

(研究報告)

- 小藤石 ($Mg_3B_2O_6$) の結晶構造 定 永 兩一 (2)
珪灰鐵礦 ($HCa Fe^{+2} Fe^{+2} Si_2O_9$) の結晶構造 竹 内 慶 夫 (8)
タンクステン炭化反応に關するX線的研究 (其の一) 小 藤 甫 鈴 木 國 雄 (15)
磷酸二水素アムモニウム $NH_4H_2PO_4$ の結晶構造 上 田 隆 三 (21)
等軸シクロヘキサン C_6H_{12} 結晶の構造 (其の一) 小 田 孝 (26)
アミニン臭化水素化物の結晶構造 (第一報) 渡 達 得 之 仁 田 勇 助 (31)
蟻酸カルシウムの結晶構造 仁 田 勇 大 崎 健 (37)
結晶粒子の大きさと融解點及溶解度 吉 田 卵 三 郎 (43)

(綜 説)

- 真空管製作工場に於けるX線寫真の利用 橋 本 一 二 (47)
連續X線スペクトルの最短波長 林 威 (55)

(抄 錄)

- A. 一般 (59) B. 裝置及實驗法 (60) E. 金 屬 (60)
F. 高分子化合物 (61) G. 無 機 (61) H. 有 機 (62)
I. 電 子 線 (63) J. 液 體 (64)
日本學術振興會第110小委員會記事 (66)

昭和23年5月1日

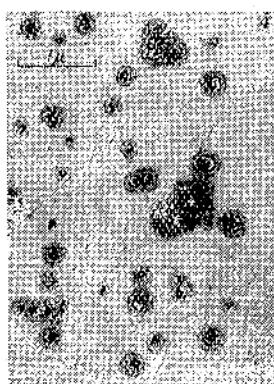
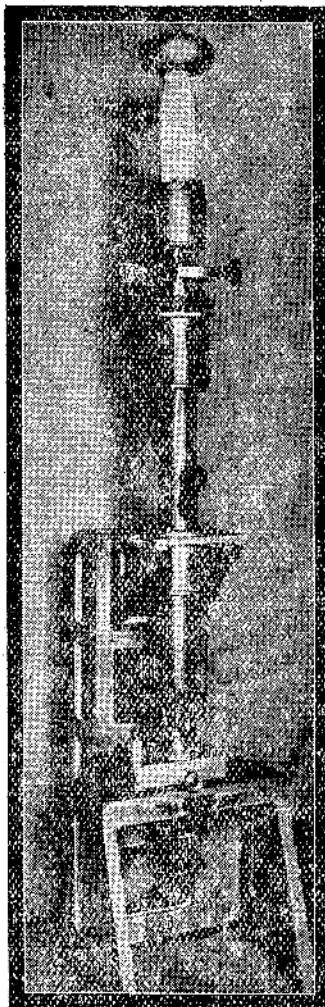
X線懇談會發行

わが國における最高性能の 島津電子顕微鏡

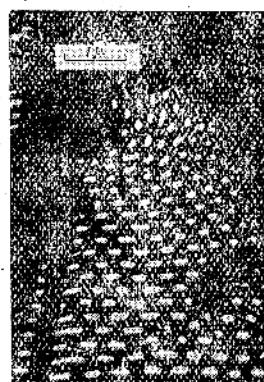
SM-1型

性 能

分 解 能 $1 \sim 2 \mu$
最 大 倍 率 直 接 20,000倍
寫 真 擴 大 にて 200,000倍
加 速 電 壓 80KV



鈍化銀コロイド



珪藻

應 用

生物學 医學 ヴィールス、染色體及細菌細胞等の微細構造、珪藻、その他
物理、化學 コロイド、觸媒、色素、煙霧質高重合分子、纖維、金屬の表面等

既 納 入 先

遞信省電氣試驗場・大阪大學醫學部

島津製作所



京都市中京區西大路三条西
東京都千代田區神田錦町一
福岡市上小山町四七
大阪市西區信濃橋南

卷頭言

去る八月二十五、六兩日學術体制刷新委員會第一回總會が總理大臣官邸と東大附屬圖書館に於て開かれ、片山總理大臣と聯合國軍總司令部學術顧問團々長アダムス博士とから希望の言葉を述べられたことについては科學技術に携はるものは勿論日本國民全体が深く注意すべきであらう。まことに敗戦日本が正しき國として再建せられ、日本人が世界の平和と全人類の福祉とに對して貢献せんとするために科學者及び技術者の果すべき役割は甚だ重大である。或は資源を開發し、新產業を作り出してわが國内外の人々の物質的な生活を豊かにし、或は純粹な基礎的な科學に於てすぐれた研究を行つて國際的信用と我國の品格とを回復するといふ仕事は、學者技術者にとつて決して生易しいことではない。この爲には廣く産業技術等を含めて科學の体制を刷新することが要望せられて居り、この筋書きを如何にして實現すべきかの科學技術振興憲章を作成することが實に學術体制刷新委員會委員に課せられた任務であるといへよう。そしてこの任務が正當に遂行せられるか否かに我國が將來眞に他國の尊敬する國として再建せられるか否かが懸つてゐると言つても言過ぎではないであらう。所でこの點に關して全國の科學者技術者の關心と理解とが未だ十分であるといひ切れぬものがあるのではないであらうか。勿論學術体制刷新委員會は新しく發足したばかりで、東京、京都、東北、九州、北海道、大阪、名古屋の各國立綜合大學等に事務所の置かれた地方連絡委員會が設けられたばかりであるといふ事情から、當然と言つてしまへばそれだけの話であるといへるかも知れぬ。しかし乍ら今や日本將來の運命を托さうとする科學憲章が起草されんとしてゐるのである。日本の科學者技術者が眞剣に思慮をめぐらして如何にすれば各人が思ふ存分日本の再興と世界平和人類福祉に寄與し得るかの具体的建設的意見を或は中央の刷新委員會へ、また或は地方連絡委員會へ提出することが望まれる。

思ふにこの仕事が成功するか否かは日本の科學者技術者が區々たる感情や單純極まる形式論理的議論によつて妨げられることなく上の目的に對して大同團結し得るか否かによる。それから又科學者技術者が十分社會的責任を自覺して行動することにより科學者技術者以外の一般社會人の理解と協力とをかち得るか否かにもよる。片山總理大臣は第一回總會の際に學術体制刷新委員會に於て作り上げられた刷新方策が國會によつて審議の上實施せられるに至るべきことを述べた。もし刷新委員會の作成した案が國會によつて承認せられなかつたとしたら如何なる事になるであらうか。これは單に一刷新委員會の面目といふ如き小さな問題ではない。國內的には科學者技術者の本質的な人生觀社會觀を非社會的又は虛無的ならしむるものであり、國外的には日本の國際的信用を甚しく損ふものとなるであらう。然らばこの様な不幸な事が如何にして起り得るであらうか。新しく作らるべき憲章が、刷新委員會の視野の狹小なるため科學者技術者の總意が十分に反映しない場合、これは明かに刷新委員會の責任である。國會の政治的情勢が保守的であるか進歩的であるかによつて憲章のとり上げ方が異つて来る場合も考へられる。この點については予め國會側と科學者技術者側との間に有害な誤解その他の見解の相異を調整すべき手段が講ぜられなければならぬ。この他に種々の原因が考へられるであらうが、科學者技術者はあくまでも合理的な立場に立つて事を處理すべきであり、單に科學者、技術者であるが故に再建日本の社會にその權利を主張し得るといふが如きは最も慎まねばならぬ所であらう。

以上偶々學術体制刷新委員會といふものをとり上げて日本の科學界技術界の現状の側面を眺めたX線懇談會が編輯の世話を引受けているこの雑誌「X線」は屢々巻頭言に於て述べたやうに廣く一般讀者のための雑誌であつて、この雑誌が社會に有意義なものとなり得るか否かは一つには讀者の双肩にかかるであらう。物理學、化學、地質學、礦物學、動物學、植物學等の純正理學、機械工學、電氣工學、工業化學等の技術的科學、及び實際の産業技術その他の凡ゆる分野を通じてX線乃至電子線の科學及び技術に關係のある人々に知識交換の有益な場を提供しようといふ編輯者側の意圖が適當であるかないかは讀者によつて批判されるべきものと思ふ。若し幸にして適切であるといふならばこの科學者技術者にとりて重大な時期にあたり、從來より一層の御支援をお願ひすることは許される事であらうと思ふ。

〔研究報告〕

小藤石 $Mg_3B_2O_6$ の結晶構造

定 永 兩 一

The Crystal Structure of Kotoite $Mg_3B_2O_6$.

R. Sadanaga, Mineralogical Institute, Tokyo University.

The crystal structure of Kotoite ($Mg_3B_2O_6$), a new mineral found from Suan Mine, Korea by T. Watanabé, has been determined by X-ray methods using oscillation and Weissenberg photographs (Co-K α) and the ionization spectrometer (Mo-K α). The space group is $D_{2h}^{12}-Pnmm$, ($hk0$) and ($0kl$) reflexions being absent respectively when $h+k$ and $k+l$ are odd. The unit cell has the dimensions $a=5.385\text{ \AA}$, $b=8.406\text{ \AA}$ and $c=4.487\text{ \AA}$. There are two molecules of $Mg_3B_2O_6$ (sp. gr. 3.11).

Closely resembling the olivine group, the structure is based fundamentally on the hexagonal closest packing of oxygen atoms. Each B atom is at the center of a triangle formed by three oxygen atoms and each Mg atom is surrounded by eight oxygen atoms arranged nearly octahedrally. Each oxygen atom is shared by three Mg and one B atoms.

小藤石 (Kotoite, $Mg_3B_2O_6$) は周知の如く渡邊武男教授によつて、朝鮮の遂安 (Suan) で発見された、斜方晶系完面像晶族に属する礦物であるが、これは極めて微細な結晶粒の集合しか产出しないので、ことに結晶構造決定に用いた試料は、粉末寫真によつて天然物との一致を確めた人工礦物の單結晶である。¹⁾ 完全な劈開の存在により、相當の大きさの單結晶が得られるが、それも最大長さ 2~3mm のものである。

1. 實驗方法

上記の試料により迴轉寫真及びワイセンベルグ寫真 (Co-K α , $\lambda=1.79\text{ \AA}$) を撮影し、また電離分光計 (Mo-K α , $\lambda=0.71\text{ \AA}$) により、岩鹽の (400) の反射を標準として、積分反射能の絶対値測定を行つた。

2. 格子恒数及び空間群

格子恒数は既に渡邊教授により発表せられているが、¹⁾ さらに當教室において電離分光計によつて精密に測定し、

$$a=5.385\text{ \AA}, \quad b=8.406\text{ \AA}, \quad c=4.487\text{ \AA}$$

なる値を得た。比重は 3.11 であるから、單位格子中

には $Mg_3B_2O_6$ が 2 分子含まれている (計算値 $Z=2.01$)。

迴轉寫真及びワイセンベルグ寫真による、($hk0$) の反射において $h+k$ が奇数のものが消失し、($0kl$) の反射において $k+l$ が奇数のものが消失している他には、消失条件は無い。これによつて空間群は $D_{2h}^{12}-Pnmm$ と決定される。第 1 図にこの空間群の對稱の要素を示す。またその一般點の座標及び構造因子は以下の如くである。

$$\begin{aligned} &xyz; \bar{x}\bar{y}\bar{z}; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z; \\ &\bar{x}\bar{y}\bar{z}; \bar{x}\bar{y}z; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z \\ F = &8\cos 2\pi \left(hx + \frac{h+k+l}{4} \right) \cos 2\pi ky \\ &\times \cos 2\pi \left(lz - \frac{h+k+l}{4} \right) \end{aligned}$$

3. 構造の解析

小藤石は光學的に、また比重において橄欖石 (Forsterite, Mg_2SiO_4) に近似している。ただ格子恒数は、小藤石の c 軸恒数が橄欖石の a 軸恒数に極めて近い他は直接の近似は見出されず、空間群も異つてゐる

¹⁾ T. Watanabé: Miner. u. petr. Mitt. 50, 459 (1988)

²⁾ T. Watanabé: Fortschr. Miner. Krist. u. Petr. 23 CLXVI (1989)

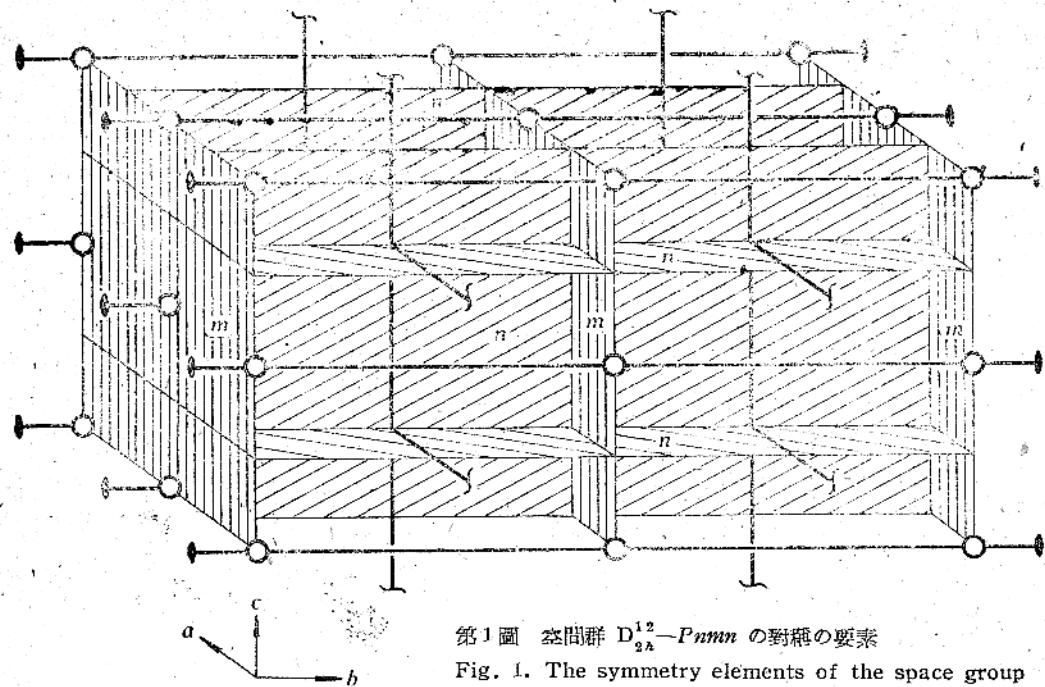
第1圖 空間群 $D_{2h}^{12}-Pnmm$ の対称の要素

Fig. 1. The symmetry elements of the space group $D_{2h}^{12}-Pnmm$.

(第Ⅰ表参照). しかしながら上記の近似性、並びに単位格子の容積とその中に含まれている O 原子数との比が、小藤石の 17.1 \AA^3 に對して橄欖石のそれが 18.3 \AA^3 であつて相互に近似していることはすべて、小藤石の O 原子の配列が橄欖石のそれの如く六方最密充填型であることを推論せしむるに充分である。³⁾ また兩結晶の分子式において、Mg と O との比が相等しいこ

第Ⅰ表 小藤石及び橄欖石の諸性質の比較

Table I. Comparison of some characteristics of Kotoite and Forsterite.

	Kotoite	Forsterite
Chemical composition	$Mg_3B_2O_6$	Mg_2SiO_4
Indices of refraction	$\alpha = 1.652$ $\beta = 1.653$ $\gamma = 1.673$	$\alpha = 1.638$ $\beta = 1.651$ $\gamma = 1.669$
Specific weight	3.11	3.22
Lattice constants	$a = 5.38_5 \text{ \AA}$ $b = 8.40_6 \text{ \AA}$ $c = 4.48_5 \text{ \AA}$	$a = 4.57_5 \text{ \AA}$ $b = 10.2_1 \text{ \AA}$ $c = 5.98_6 \text{ \AA}$
Space group	$D_{2h}^{12}-Pnmm$	$D_{2h}^{16}-Pbmnn$

とは、この兩構造が Mg と O との配置に關しても類似していることが想像される、次いで B は 3 個の O 原子の形成する三角形の中央に位置するものと豫想し、種々の原子配置について構造振幅の計算値と、その實測値或は寫真上における目測強度とを比較検討した結果、最も妥當なる構造を導き得た。この構造における各原子の座標値を第Ⅱ表に、構造振幅の計算値と實測値及び目測強度との比較を第Ⅲ表及び第Ⅳ表に、また原子位置の (001) 面への投影を第 2 圖に示す。

第Ⅱ表 小藤石における原子の座標値

Table II. Coordinates of atoms in Kotoite
(given in decimal fractions of the axial lengths).

	x	y	z	No. of Atoms
Mg I	0	0	0	2
Mg II	0	.308	.500	4
B	.249	0	.450	4
O I	.312	0	.783	4
O II	.218	.139	.283	8

³⁾ 橄欖石の構造については、W. L. Bragg, G. B. Brown: Z. Krist. 63 538 (1926) 参照。

小藤石 $Mg_3B_2O_6$ の結晶構造

第Ⅲ表 構造振幅の実測値とその計算値との比較

Table III. Comparison of observed and calculated amplitudes.

(observations from the ionization spectrometer, using $MoK\alpha$ radiation $\lambda=0.71\text{A.}$)

hkl	$\sin\theta$	$\rho \times 10^6$	Fobs.	Fcalc.	hkl	$\sin\theta$	$\rho \times 10^6$	Fobs.	Fcalc.
200	.1318	20.2	12.4	-14.9	080	.8381	11.5	15.7	18.7
400	.2638	62.0	21.5	61.0	010,0	.4226	6.7	14.4	23.4
600	.3955	18.2	19.2	20.0	012,0	.5071	—	—	7.3
800	.5274	—	—	15.7	002	.1582	—	—	0.7
10,00	.6592	3.5	12.8	17.7	004	.3165	37.3	27.8	53.8
020	.0845	71.6	18.7	18.1	006	.4747	3.2	10.7	12.1
040	.1690	10.3	10.3	10.3	008	.6329	0.4	4.0	8.6
060	.2536	96.4	39.1	60.7	0010	.7912	0.9	8.5	15.3

第IV表 寫真上の目測強度と構造振幅の計算値との比較

Table IV. Comparison of observed intensities of spots and calculated amplitudes

(observations from Weissenberg photographs, using $CoK\alpha$ radiation $\lambda=1.79\text{A.}$)

hkl	$\sin\theta$	Iobs.	Fcalc.	hkl	$\sin\theta$	Iobs.	Fcalc.	hkl	$\sin\theta$	Iobs.	Fcalc.
020	.2126	m+	18.1	150	.5568	m+	-20.7	361	.8381	vw	1.3
011	.2257	m-	28.5	330	.5909	vs	63.5	271	.8387	m	7.1
002	.3980	vw	0.7	060	.6379	vs	60.7	051	.8527	m+	26.2
040	.4252	m-	10.3	400	.6633	vs	61.0	501	.8527	m+	-15.1
022	.4512	m	-12.5	420	.6965	—	-1.7	511	.8593	m+	-11.1
031	.5358	w	-9.6	260	.7190	—	0.9	451	.8780	s	-23.6
042	.5825	m+	33.8	350	.7281	vw	2.8	521	.8788	s	23.2
013	.6064	s	21.1	170	.7624	m	23.8	181	.8891	s	27.1
060	.6379	vs	60.7	440	.7879	w	7.5	531	.9100	w+	2.5
033	.6770	s	-31.4	510	.8359	vw	4.6	371	.9171	m	11.8
062	.7519	m	11.7	530	.8884	—	6.9	—	—	—	—
004	.7961	vs	53.8	370	.8948	m	18.5	102	.4312	m+	26.4
053	.7994	m+	18.1	280	.9126	s	-32.7	112	.4441	w	6.6
024	.8240	w	0.9	460	.9207	s	32.3	022	.4512	m+	-12.5
051	.8527	s	26.2	—	—	—	—	122	.4808	—	8.3
044	.9028	m+	8.6	101	.2591	m+	-23.2	202	.5181	vs	75.0
101	.5591	m+	-23.2	111	.2800	m	-11.3	212	.5296	w	-1.0
200	.3217	m	-14.9	121	.3851	s	42.6	132	.5363	vs	50.3
201	.3868	m+	-80.2	201	.3868	s	-30.2	222	.5600	vw	-7.7
002	.3980	—	0.7	211	.4011	s	37.6	042	.5825	m+	33.8
102	.4312	m	17.5	131	.4109	s	48.2	142	.6056	w	-0.5
202	.5181	s	75.0	221	.4414	m	-10.2	232	.6084	w	-7.1
301	.5358	w	-8.0	141	.4979	m-	11.8	302	.6372	w+	-14.1
103	.6197	w	-7.4	231	.5013	m	-12.5	312	.6457	—	0.5
302	.6372	m-	-14.1	031	.5358	m-	-9.6	242	.6703	vw	-1.9
400	.6633	vs	61.0	301	.5358	w+	-8.0	322	.6717	—	-4.5
203	.6830	m-	13.5	311	.5462	m-	11.7	152	.6845	—	-6.4
401	.6925	s	26.6	241	.5748	m-	0.5	332	.7125	w+	12.8
402	.7736	s	25.7	321	.5764	s	36.7	252	.7423	—	-4.1
303	.7772	m+	-22.6	151	.5913	m-	19.1	062	.7519	w	11.7
104	.8132	m-	-13.4	331	.6236	m+	-24.4	342	.7660	vw	0.7
501	.8527	m	-15.1	251	.6574	s	40.6	162	.7699	w	11.7
204	.8625	m	12.9	341	.6840	w	9.1	402	.7736	m	25.7
403	.8925	m+	-16.6	161	.6885	vw	-3.2	412	.7808	w	0.2
110	.1970	—	1.7	411	.7006	m	11.4	262	.8217	w+	2.0
020	.2126	m+	18.1	421	.7244	w+	7.9	352	.8298	m+	-21.4
200	.3317	m-	-14.9	261	.7460	m	-11.0	432	.8367	w	8.0
130	.3594	s	31.7	351	.7648	w	-7.4	172	.8600	m-	21.0
220	.3940	s	-23.9	431	.7624	m+	12.7	442	.8827	m+	27.0
040	.4252	m-	10.3	071	.7702	w	-9.7	362	.9019	w+	-7.9
310	.5087	—	7.4	171	.7880	m-	-11.5	272	.9064	w	0.2
240	.5393	m+	-26.5	441	.8126	w+	-8.2	502	.9198	vw	6.1

第V表 小藤石における原子間距離

Table V. Observed interatomic distances in Kotoite.

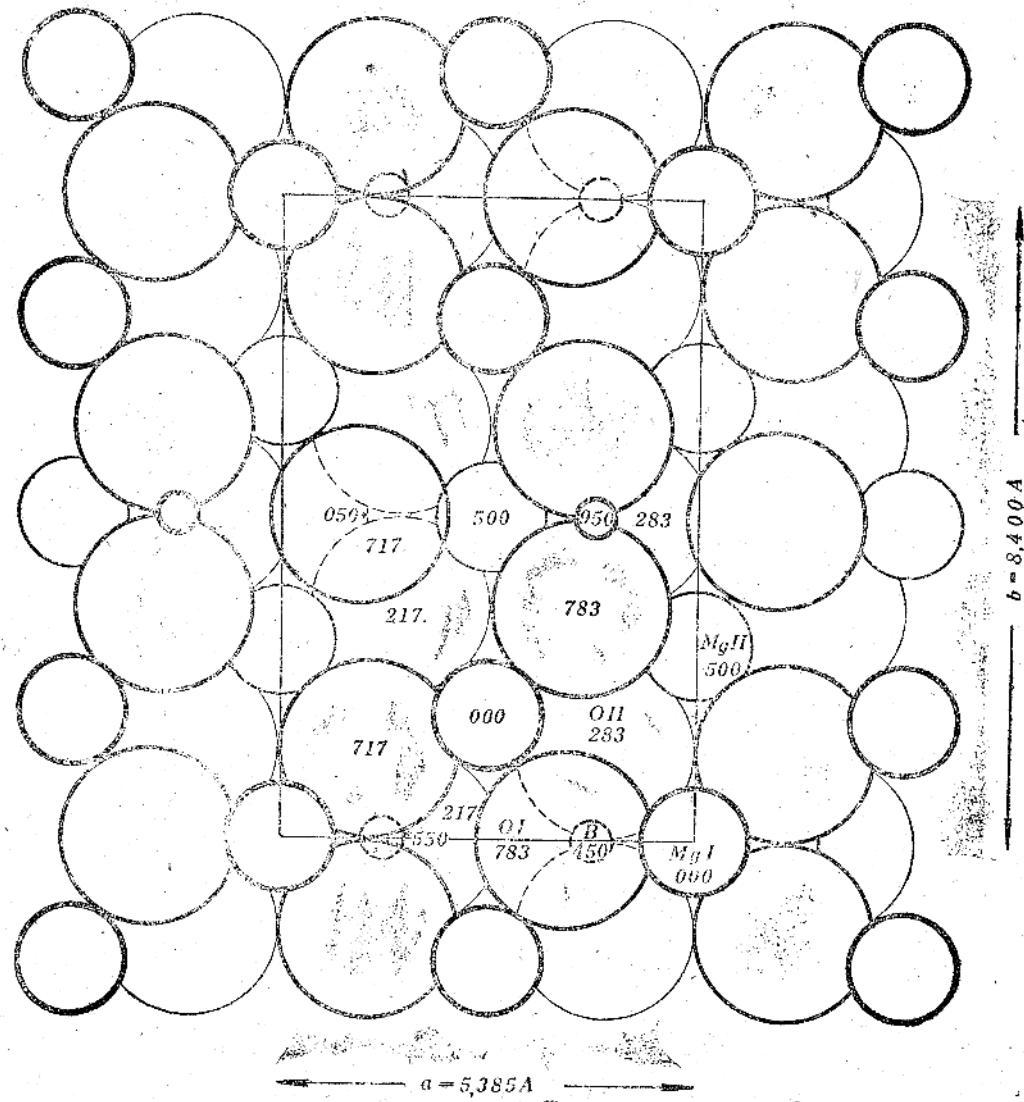
Mg I — O I	1.94 ₂ Å
" — O II	2.08 ₂ Å
Mg II — O I	2.13 ₉ Å
" — O II	{ 2.08 ₄ Å 2.04 ₉ Å
B — O I	1.58 ₂ Å
" — O II	1.89 ₇ Å
O I — O II	2.57 ₉ Å
O II — O II	2.33 ₅ Å

第VI表 小藤石及び橄欖石の単位格子の関係

Table VI. Comparison of the lattice constants of Kotoite and Forsterite.

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Kotoite	5.38 ₅ Å	8.40 ₆ Å	4.487 Å
Forsterite	$\frac{1}{2}b$	$\frac{3}{2}c$	<i>a</i>
	5.10 ₅ Å	8.97 ₈ Å	4.75 ₅ Å

第2図 小藤石の構造の(001)面への投影

数字は格子恒数 *c* を単位とする座標値を示す。Fig. 2. Projection of Kotoite structure on (001). The figures represent the *z* coordinates in decimal fractions of the *c*-length.

4. 構造の記載

Mg 原子は O 原子の形成するや、歪んだ八面体の中央に、B 原子は O 原子の形成する三角形の中央に位置する。O 原子はいづれも 3 個の Mg 原子及び 1 個の B 原子に配位しつゝ、橄欖石におけると同じく三方最密充填型の配列をなしている。原子間距離の實測値を第Ⅶ表に示し、また第 3 図には橄欖石の構造との比較を示す。Mg 原子は同図の如く投影した結果においては兩構造共に同じ配置となり、ただ投影面に垂直の方向における配置が異なるのみである。また同図より見れば、兩者の格子常数間にには

$$a \text{ Kotoite} = \frac{1}{2} b \text{ Forsterite}$$

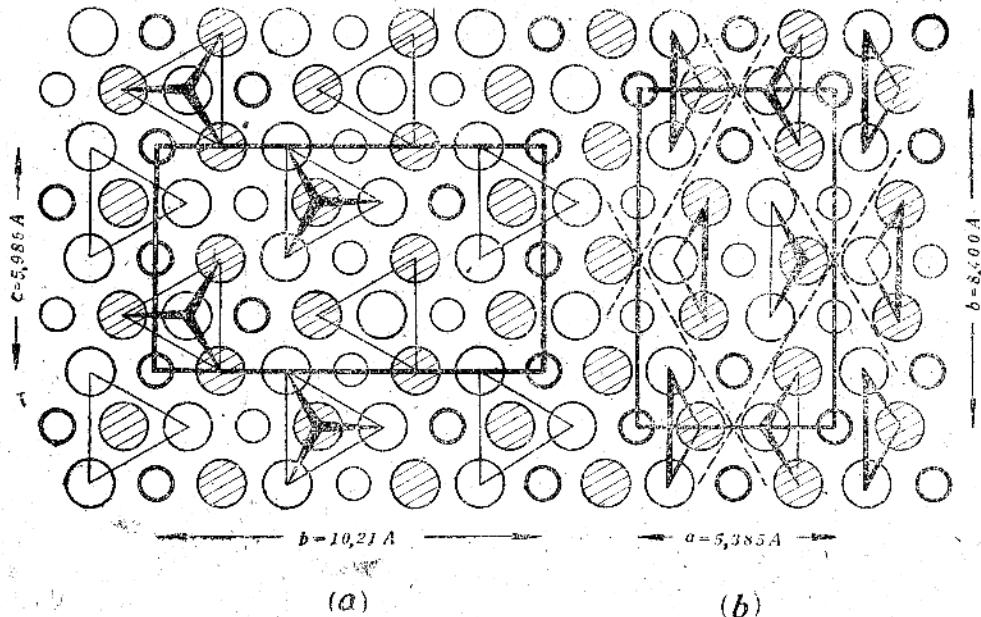
$$b \text{ Kotoite} = \frac{3}{2} c \text{ Forsterite}$$

$$c \text{ Kotoite} = a \text{ Forsterite}$$

なる関係が成立すべき筈であり、實際に第Ⅶ表の如くほぼこの関係が成立している。

次いで兩構造間の差異の顯著なるものは、橄欖石の Si 原子は 4 個の O 原子に正四面体状に配位されているに反し、小藤石の B 原子は 3 個の O 原子に正三角形状に配位されている點である。この差異は兩礦物の劈開性の相異となつて現れ小藤石では (110) 面に平行に顯著な劈開があることは、第 3 図 (b) の破線で示した面上に沿つて結合の弱所が存在する故であると解せられるに對し、橄欖石にはそれに對應する方向に劈開が起らぬことは、その b 軸方向の Si 原子と O 原子との結合が前者における弱所にあたる場所を補強するからであろう。

最後に小藤石に見られる双晶について述べれば、結晶に打撃を加えるときは、容易に聚片双晶 (Polysynthetic twinning) を形成し、その双晶面は (101) 面



第 3 図 橄欖石の構造と小藤石のそれとの比較

(a) 橄欖石 (b) 小藤石

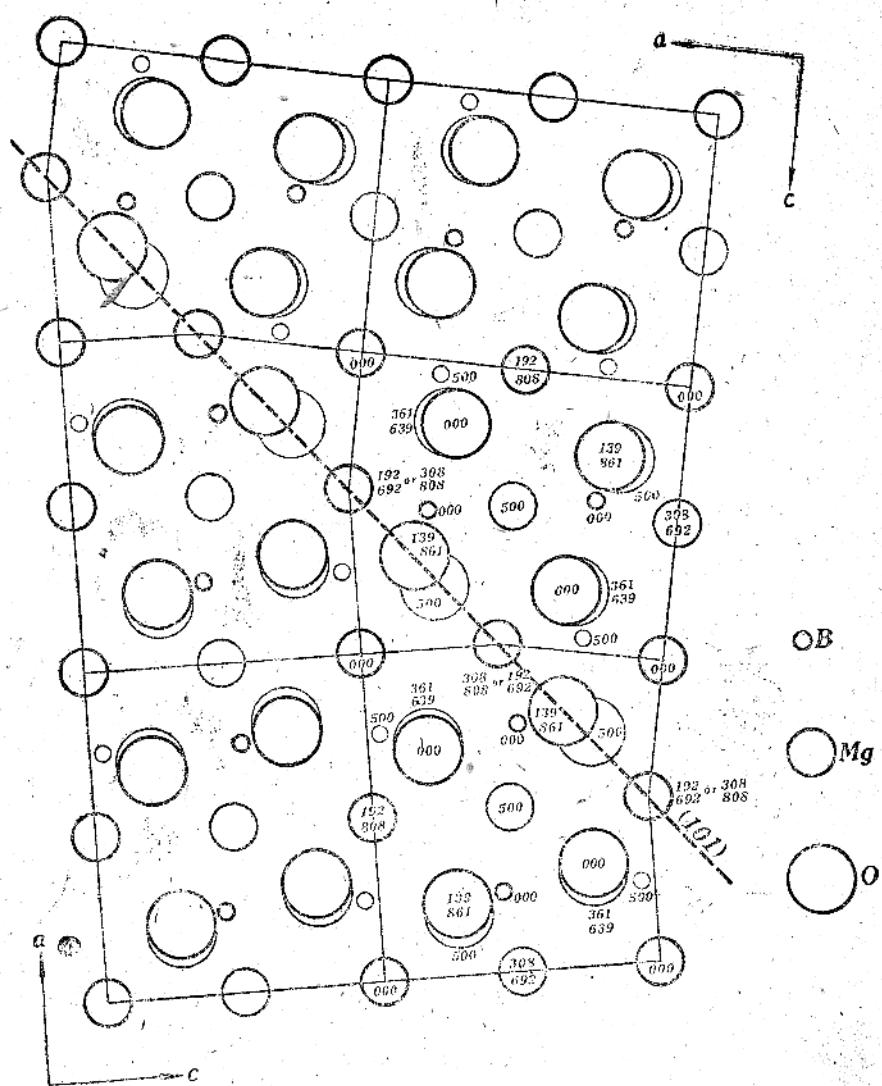
大きい圓は O 原子を示し、その内斜線を入れたもの及び入れないものは夫々 0.75 及び 0.25 の高さにある。小さい圓は Mg 原子を示し、その内太いもの及び細いものは夫々 0.00 及び 0.50 の高さにある。Si 原子及び B 原子は夫々四面體及び三角形の中央に位置するが圖には示されていない。また (b) における破線は (110) に平行に劈開の起る場所を示す。

Fig. 3. Comparison of Olivine and Kotoite structures.

(a) Olivine (b) Kotoite

The large open and shaded circles represent oxygen atoms respectively at a height 0.75 and 0.25, and the small heavy and faint circles magnesium atoms respectively at a height 0.00 and 0.50. Silicon and boron atoms, not shown in the figure, are situated respectively at the centres of tetrahedra and triangles formed by oxygen atoms. The broken lines in the Kotoite structure (b) represent the positions of the cleavage plane (110).

であることが渡辺教授により見出されている。⁴⁾ この事實も構造より以下のように説明される。即ち双晶面として最も妥当なるものと考えられるのは、第4図において破線で示した位置の(101)面であり、その双晶の操作は $\frac{1}{2}(a+c)$ (但し a 及び c は夫々 a 軸及び c 軸方向の並進ベクトル)なる映進の成分を有する映進面である。しかしながらこの面上のO原子はこの双晶操作により同位せしめられ且つ周囲の原子に對して適當な配置を探るには極めて僅かの變位にて充分なるに反し、この面上のMg原子は、その一方の組は $y=0.308$ 及び 0.692 なる位置に、他方の組は $y=0.192$ 及び 0.808 なる位置にあり、この双晶操作によつて同位せしめられ得ない。双晶構成に際して、双晶



第4図 小藤石に見られる双晶の機構、双晶面は(101)であり、その操作は $\frac{1}{2}(a+c)$ を成分する映進である。

Fig. 4. Explanation of twinning of Kotoite. The twin plane (101) is a glide plane, whose glide component is $\frac{1}{2}(a+c)$.

面附近でイオン荷電の中和が比較的よく満足され、双晶構造が可成り安定化する爲には、Mg原子は双晶の操作とは別個に移動して $y=0.192$ 及び 0.692 或は $y=0.308$ 及び 0.808 の二組の内のいづれかに配列し直す他はない。實際に双晶が極めて生じ易いことを考えれば、斯る安定化の方向へのMg原子の移動が行われているものと想像し得るのであるが、それでも尚且つ双晶構造はその双晶面附近でやや不安定たるべく、このことは天然に成長した結晶にはこの種の双晶が殆ど見られず、打撃を加えたときにのみ双晶を生ずることと關係があるであろう。

終りに臨み、終始御懇篤なる御指導を賜り、原稿を御校閲下さつた伊藤貞市先生に深甚なる感謝を捧ぐる次第である。また貴重な小藤石結晶を貸與せられ、種々の御教示を賜つた渡辺武男先生、この研究に用いた實驗資料を貸與され御教示下さつた澤田弘貞先生に厚く御體中上げる。(東京大學理學部礦物學教室)

珪灰鐵礦 $\text{HCaFe}^{+3}\text{Fe}^{+2}\text{Si}_2\text{O}_9$ の結晶構造

竹内慶夫

The Crystal Structure of Lievrite. $\text{HCaFe}^{+3}\text{Fe}^{+2}\text{Si}_2\text{O}_9$

Yoshio Takeuchi, Mineralogical Institute, Tokyo University.

The structure of lievrite (ilvaite) has been analysed using X-ray methods (Weissenberg and oscillation photographs, $\text{CoK}\alpha \lambda=1.79\text{\AA}$, $\text{MoK}\alpha \lambda=0.71\text{\AA}$). The unit cell has the dimensions $a=8.84\text{\AA}$, $b=13.06\text{\AA}$, and $c=5.88\text{\AA}$. The space group is $D_{2h}^{16}-Pbnm$. The structure, built on a hexagonal close packing of oxygen atoms bearing a striking resemblance to olivines, is composed of separate SiO_4 groups held together by Ca, Fe^{+2} atoms and Fe^{+3}OH groups. Ca has a seven-coordination, Fe^{+3} a six-coordination and Fe^{+2} a five-coordination surrounded respectively by seven O atoms, six O atoms and four O atoms and one OH group.

Oct. 1947

珪灰鐵礦 (Lievrite 或は Ilvaite) は普通接觸礦床に産出する不透明に近い黒色の礦物で、その結晶は斜方晶系完面像晶族は属七? 一般に c 軸の方向に伸びた柱状の晶癖を有し、(010) にやゝ明瞭な劈開を有する、電気の良導体で脆い。

1. 試料及び実験方法

本研究用いた試料は岐阜縣神岡山産の結晶で、(120) 面の發達した 1~2cm の大なるものである。その化學成分を第 1 表に示す。¹⁾ これより明らかな如

第 1 表 試料の化學成分。重量百分比で示してある

Table 1. The chemical composition of the specimens.

SiO_2	29.32%
Al_2O_3	2.04%
Fe_2O_3	15.53%
FeO	32.82%
MnO	3.41%
CaO	13.57%
MgO	0.71%
TiO_2	tr.
P_2O_5	tr.
Alkalies	0.37%
H_2O	2.26%
Total	100.08%

く $\text{Ca}(\text{Fe}^{+2}, \text{Mn})_2(\text{Fe}^{+3}, \text{Al})(\text{OH})\text{Si}_2\text{O}_8$ なる化學成分式に相當する、但し Mn 及び Al は極めて少量である。

實驗方法としては振動寫眞法及びワイゼンベルグ X 線測角法 (X線の波長は $\text{MoK}\alpha, \lambda=0.71\text{\AA}$, $\text{CoK}\alpha, \lambda=1.79\text{\AA}$) を併用した。

2. 單位格子及び空間群

格子定数は

$$a = 8.84 \pm 0.01\text{\AA}$$

$$b = 13.06 \pm 0.02\text{\AA}$$

$$c = 5.88 \pm 0.01\text{\AA}$$

と決定した。

比重は 3.9 であるから、単位格子中に $\text{HCaFe}^{+3}\text{Fe}^{+2}\text{Si}_2\text{O}_9$ 分子 4 個 (計算値 $Z=4.05$) を含む。

次に X 線スペクトルは $(h0l)$ に於いては、 $h+l$ が偶數の時のみ、及び $(0kl)$ に於ては k が偶數の時のみ現れ、その他の反射には消失の條件は無い。この事實より此の結晶の屬すべき空間群は $D_{2h}^{16}-Pbnm$ と決定せられる。(第 1 図参照) この空間群にては一般位置の座標値は

$$x, y, z; x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, z;$$

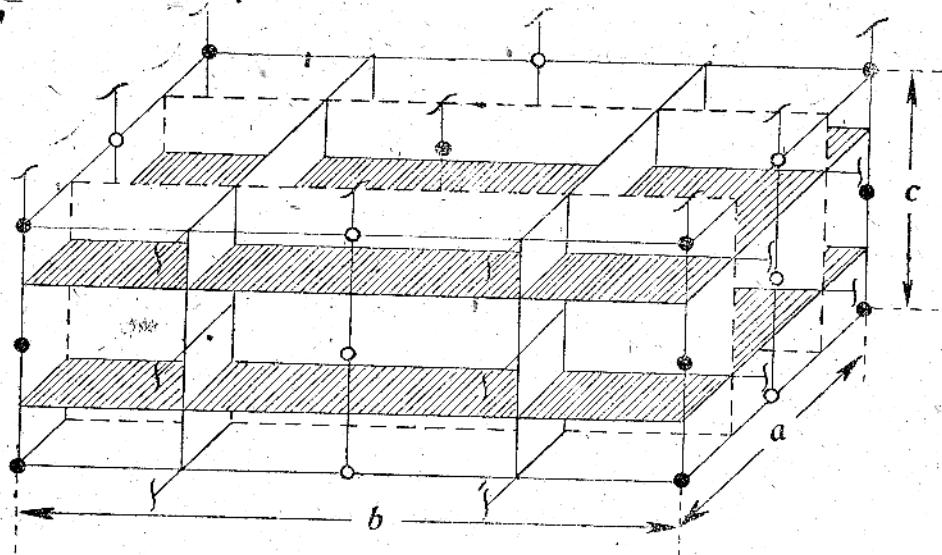
$$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z; \bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2} + z,$$

$$x, y, \frac{1}{2} - z; x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z;$$

$$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \bar{z}; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$$

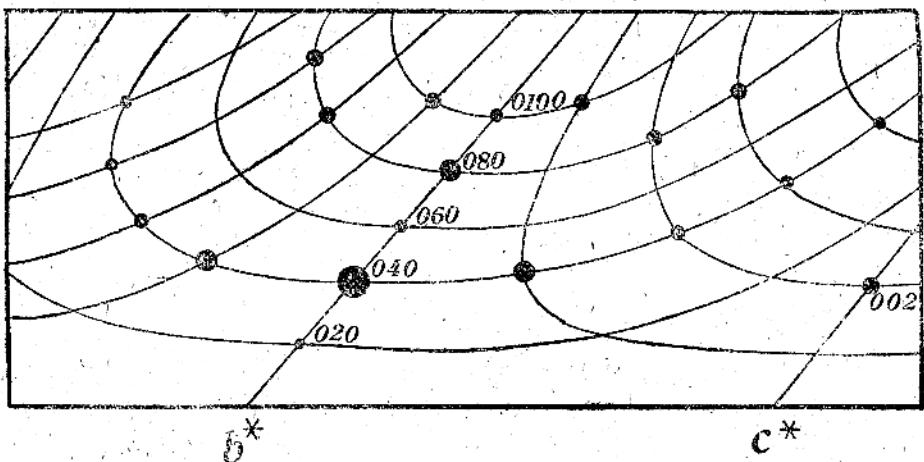
1) P. Kokkoros : Naturwiss. 24 619 (1936)

2) 八木次男 : 岩礦 2 176 (1927)



第1図 硅灰鐵礫の空間群の對稱 D_{2h}^{16} ($Pbnm$) の對稱の要素。斜線を引ける面は對稱面を意味する。他の記号は通常の通り。

Fig. 1. Symmetry elements in the space group D_{2h}^{16} ($Pbnm$). Setting as in lievrite. Shaded planes represent reflexion planes, other notation as usual.



第2図 硅灰鐵礫の a 軸回転 O 景線のワイセンベルグ寫真より $(0kl)$ 格子曲線を記入し、主なる面符號を記す。

Fig. 2. Weissenberg diagram of lievrite (rotated about a -axis) showing the $(0kl)$ spectra.

の8點で、その結晶構造因子は

$$F = 8 \sum \cos 2\pi \left(hx + \frac{h+k}{4} \right) \cos 2\pi \left(ky - \frac{h+k+l}{4} \right) \\ \times \cos 2\pi \left(lz + \frac{1}{4} \right)$$

で示される。

3. 構造の解析

本結晶の構造解析の手掛りとしては、 c 軸の周期が

5.88\AA で近似的に酸素原子の直径 (2.7\AA) の2倍に相當する點である。 $(001)\frac{1}{4}$, $(001)\frac{3}{4}$ が反射面であるから、酸素原子の排列様式としては $(x, y, 0)$ 及び $(x, y, \frac{1}{4})$ の2通り以外にはあり得ないことになる。又 (004) スペクトルが極めて強い強度を示す事實はほとんど全原子が $(x, y, 0)$, $(x, y, \frac{1}{4})$, $(x, y, \frac{1}{2})$, 及び $(x, y, \frac{3}{4})$ に分布している可能性を暗示する。更

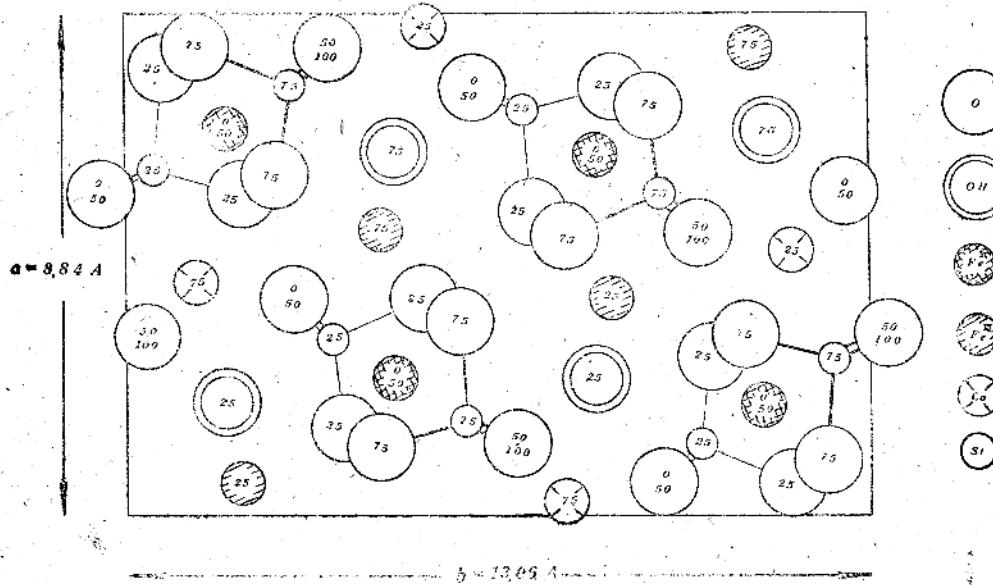
に $(0kl)$ スペクトルは $k=2,6$ の場合殆んど現れていない。これは構造の $(0kl)$ 面への投影に於いて、 b 軸が4等分されているものに近い原子排列をなしているものと推定される。

上述の如き實驗事實を手掛りとして種々の原子排列につき検討した結果、實驗値を最も良く説明し得る妥當な構造を導くことが出来たのである。この構造に於ける原子の座標値を第2表に、又構造振幅の計算値と實測強度との比較を第3表に示す。この表に見られる二三の比較的低次のスペクトルに於ける計算値の實測強度よりの背離は、主として試料の吸收及び消光效果に依るものであろう。尚構造振幅の計算に當つては、 Mn 及び Al は極めて少量であるが故に之を無視し、又原子散乱因子 (Atomic scattering factor) は Ca , Si 及び O に対しては Hartree¹⁾ の値を、又 Fe^{+2} 及び Fe^{+3} について $|\sin\theta/\lambda| \geq 0.8$ なる範囲は Thomas-Fermi²⁾ の値を用ひ、 $|\sin\theta/\lambda| < 0.3$ なる範囲は $\sin\theta/\lambda = 0$ の時 Fe^{+2} に於いて 24, Fe^{+3} に於いて 23 として内挿して得た値を採用した。

第2表 硅灰鐵礦の原子座標値

Table 2. Coordinates of atoms in decimal fractions of the axial lengths. Origin is placed at a center of symmetry.

Atom	Number of equivalent atoms in unit cell	x/a	y/b	z/c
O_1	4	0.010	0.040	0.250
O_2	4	0.370	0.160	0.250
O_3	4	0.060	0.090	0.750
O_4	4	0.325	0.200	0.750
O_5	8	0.350	-0.020	0.000
O_6	8	0.060	0.270	0.500
OH	4	0.230	0.370	0.750
Si_1	4	0.325	0.020	0.250
Si_2	4	0.140	0.230	0.750
Ca	4	0.050	0.420	0.250
Fe^{+2}	8	0.246	0.135	0.000
Fe^{+3}	4	0.480	0.385	0.750



第3圖 硅灰鐵礦の構造を (001) に投影せるもの。質線で結ぶる部分は c 軸方向に連る $\text{Fe}-\text{Si}-\text{O}$ String を示す。數値は格子恒数 c を単位とする座標値を意味する。

Fig. 3. The structure of lievrite projected on (001) . $\text{Fe}-\text{Si}-\text{O}$ strings stretched along the c -direction are marked. The numbers give in decimal fractions of the c -length the height of the atoms.

1) R. W. James, G. W. Brindley : *Phil. Mag.* 12 81 (1932)

2) L. H. Thomas : *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23 542 (1927), E. Fermi : *Z. Phys.* 48 73 (1928)

第3表 X線反射の強度の観測値と計算値の比較。 $(\text{CoK}\alpha \lambda=1.79\text{\AA})$

Table. 3. Intensity of x-ray reflections. ($\text{CoK}\alpha \lambda=1.79\text{\AA}$) Weissenberg photographs.
(Camera radius 34.1 mm)

hkl	$\sin\theta$	I.obs.	F.cal.	hkl	$\sin\theta$	I.obs.	F.cal.	hkl	$\sin\theta$	I.obs.	F.cal.
200	0.196	w.	32.4	062	0.499	—	4.8	440	0.480	m.	62.8
400	0.392	m.w.	35.2	063	0.712	—	18.6	412	0.498	w.	9.4
600	0.605	s.	178.0	064	0.730	—	10.0	270	0.515	v.s.	109.6
800	0.802	m.	37.2	065	0.802	—	9.4	362	0.517	v.s.	185.4
10,00	0.945	s.	163.4					501	0.535		24.0
				081	0.553	w.	28.6	180	0.550	m.w.	32.4
020	0.124	w.	26.8	082	0.624	m.	142.8	530	0.556	—	6.0
040	0.277	s.	174.8	083	0.695	w.	21.2	540	0.569	—	4.0
060	0.410	m.w.	29.2	084	0.820	m.	78.4	333	0.587	w.	12.0
080	0.584	s.	92.0					550	0.612	—	21.4
0,10,0	0.677	m.	36.4	0,10,1	0.695	m.	58.2	280	0.613	v.s.	164.8
0,12,0	0.820	v.w.	10.0	0,10,2	0.749	w.	8.4	380	0.623	—	18.0
0,14,0	0.961	s.	79.3					470	0.624	s.	100.8
002	0.303	m.	44.6	0,12,1	0.855	m.	46.7	190	0.624	s.	85.0
004	0.605	v.v.s.	383.7					204	0.640	—	44.0
006	0.909	m.	34.4	110	0.124	—	14.7	560	0.641	v.s.	70.6
021	0.196	—	11.6	120	0.163	m.w.	164.0	503	0.676	w.	20.8
022	0.320	—	17.5	111	0.178	w.	51.6	602	0.677	—	0.4
023	0.445	—	7.6	101	0.179	v.w.	154.0	701	0.711	v.w.	20.4
024	0.623	v.w.	8.8	210	0.179	w.	23.2	710	0.713	—	42.0
025	0.676	—	4.0	130	0.196	s.	105.4	720	0.730	—	4.3
026	0.731	—	4.4	140	0.285	w.	25.6	660	0.731	m.	54.8
				230	0.285	m.w.	36.4	740	0.765	m.	44.3
				320	0.320	v.s.	253.2	274	0.801	s.	127.6
041	0.303	m.s.	66.0	240	0.386	s.	89.6	760	0.821	m.s.	100.0
042	0.410	m.	57.2	122	0.356	m.	86.4	703	0.836	—	17.6
043	0.535	m.	45.2	202	0.373	m.s.	240.8	770	0.842	—	28.6
044	0.650	m.	74.8	380	0.374	w.	35.6	284	0.843	s.	127.6
045	0.802	s.	76.0	250	0.392	—	37.6	604	0.855	m.s.	100.4
046	0.945	m.	64.2	222	0.392	—	9.2	802	0.860	v.s.	197.2
061	0.427	—	24.0	152	0.426	m.	83.2	910	0.909	s.	84.4
				260	0.445	m.	73.8	804	0.981	v.w.	8.0

4. 構造の記載

第3図は珪灰鐵礦の構造を(001)面へ投影したものである。 SiO_4 四面体は分離して單獨に存在し、 Fe^{+3} はその四面体と面を共有して酸素原子に依り八面体的に取囲めている。かくして SiO_4 四面体と Fe^{+2} を中心とする八面体とが交互にc軸方向に連結して、一種の連鎖状構造をなしている。(第4図参照)斯る構造は橄欖石¹⁾(Mg_2SiO_4)に於ける Mg と SiO_4 四面体との關係に類似している。

第5図はこの關係を表したもので(a)は珪灰鐵礦の構造の半分を、(b)は橄欖石の構造を夫々(100)面へ投影したものである。この図より明らかに如く、全般の構造的にも兩者が極めて良く相似していることが分るであろう。橄欖石は典型的な六方最密充填の型に屬する珪酸鹽であり、 Ca 等のや大なる原子に依り大部歪んだものではあるが、珪灰鐵礦もその構造の

根本をなすものは、かくの如き六方最密充填であるのである。

兩者を比較して見ると、珪灰鐵礦の $\text{Ca}, \text{Fe}^{+2}(\text{OH})$ が夫々橄欖石の對稱面上の Mg を置換した様になつて居り、かゝる見地から見れば兩者の構造は殆ど同じであると言つても良い。諸恒数に於ける兩者の相似性は更に第4表に見られるであらう。

然しながら兩者を比較して、最も主要な相違は、橄欖石に於いては SiO_4 四面体が Mg (或は Fe)に依り三次元的に均等に結合された典型的正珪酸鹽であるに反し、珪灰鐵礦に於いては前述の如きStringの存在を特に指摘しうる構造であることである。

Ca は7個の酸素原子に依り配位され(第6図参照) Fe^{+3} は4個のO及び1個のOHに依り配位されこの特異な5つの配位様式は紅柱石¹⁾(Al_2SiO_5)に見られる Al の5の配位状態と殆ど同一であることは興味あることである。(第7図参照)

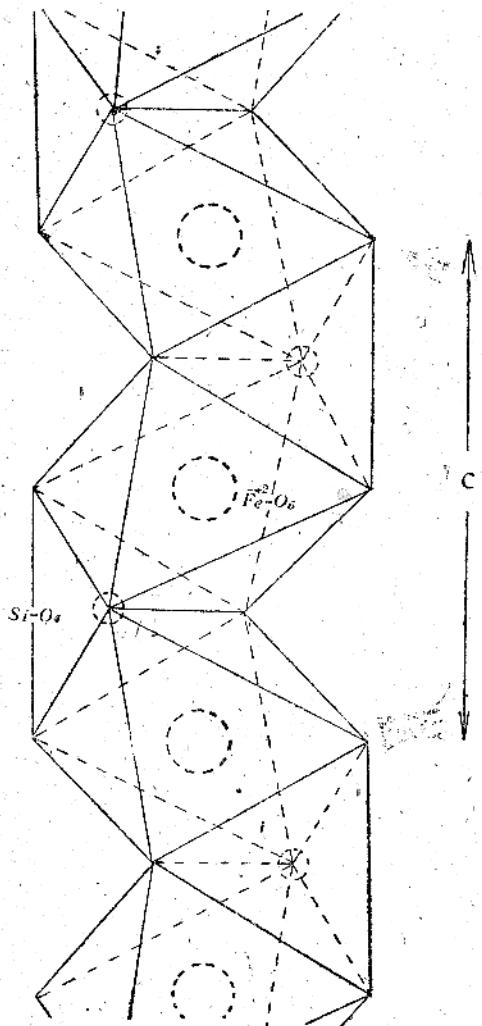
¹⁾ W. L. Bragg, G. B. Brown : Z. Krist.

63 538 (1926)

¹⁾ J. S. Hey, W. H. Taylor : Z. Krist. 80
428 (1981)

第4図 Fe—Si—O String を模型的に図示す。
大圓は Fe^{+2} 原子、小圓は Si 原子、酸素原子
は省略す。

Fig. 4. A model showing the way in which SiO_4 tetrahedral groups and FeO_6
octahedral groups holding a face in
common. Large circles represent Fe^{+2}
atoms and small circles Si atoms. Oxygen
atoms are omitted.



第4表 硅灰鐵礦と橄欖石との諸性質の比較。

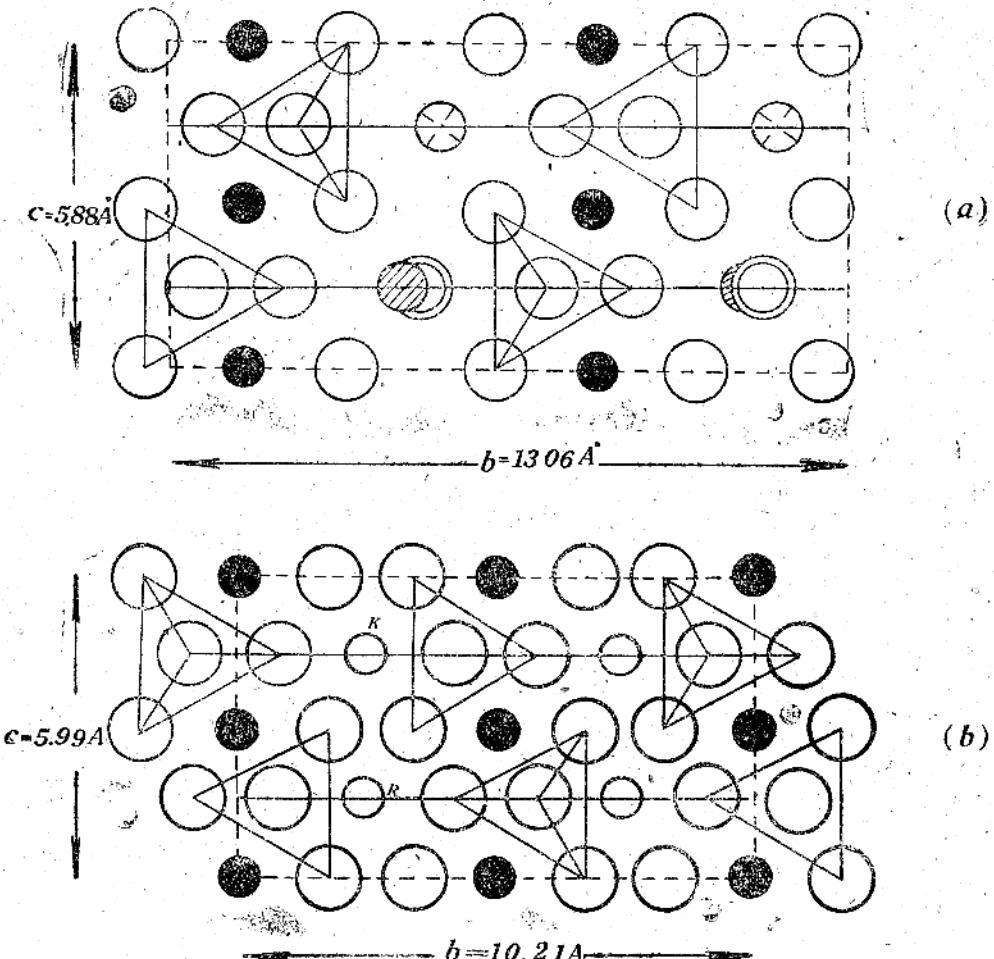
Table. 4. Comparison of Olivine and
Lievrite in chemical and other properties.

	Olivine	Lievrite
Chemical composition	$(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$	$\text{CaFe}^{+3}(\text{OH})\text{Fe}^{+2}_2(\text{SiO}_4)_2$
Lattice constants	$a = 4.76\text{\AA}$ $b = 10.31\text{\AA}$ $c = 5.99\text{\AA}$	$a = 8.84\text{\AA}$ $b = 13.06\text{\AA}$ $c = 5.88\text{\AA}$
Space group	$D_{2h}^{16}-Pbnm$	$D_{2h}^{16}-Pbnm$
No. of molecules in the unit cell	4	4
Volume per oxygen atom	18.3\AA^3	18.5\AA^3

各原子間距離の値は次の如くである。

$\text{Fe}^{+2}-\text{O}$	2.13\AA
$\text{Fe}^{+3}-\text{O}$	2.05\AA
$\text{Ca}-\text{O}$	2.39\AA
$\text{Si}-\text{O}$	1.74\AA
$\text{O}-\text{O}$	2.84\AA
$\text{OH}-\text{O}$	2.74\AA

ボーリングの法則は近似的にしかあてはまらない。
酸素原子の原子價は 1.66—2.55 の差異を示す。

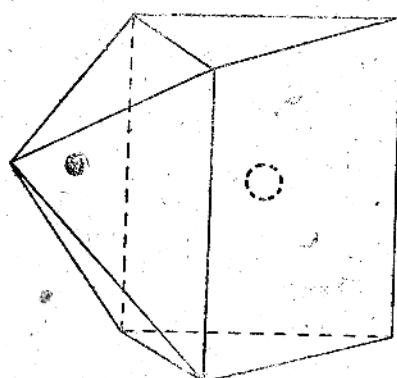


第5図 硅灰鐵礦 (a), 及び橄欖石 (b) の構造を (100) に投影せるもの。硅灰鐵礦は下半分のみを表す。記号は第3図と同じ。實線で結べるものは Si の周囲の酸素原子の四面体を示す。

Fig. 5. The structure of lievrite (a) and olivine (b) both projected on (100). Only lower half of the unit cell of lievrite is shown. Notation as in Fig.3. Tetrahedral groups of oxygen around Si only are marked.

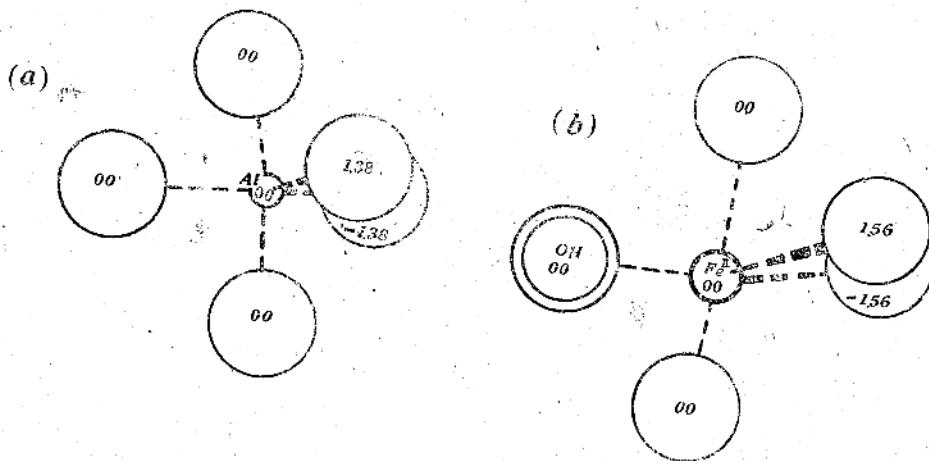
第6図 硅灰鐵礦に於ける Ca 原子の周りの酸素原子の配位状態。

Fig. 6. Oxygen coordination around Ca atom in lievrite.



第7図 紅柱石(a)及び珪灰鐵礦(b)に於ける Al 及び Fe^{+3} 原子の周りの酸素原子(及び OH)の排列様式。數値は投影面——紙面——よりの原子の高さをアングストローム単位にて示す。

Fig. 7. Arrangement of oxygen atoms (and OH group) around Al and Fe atoms in andalusite (a) and lievrite (b). The numbers give the height of atoms above or below the plane of projection (in Angstrom unit).



終りに臨み、終始極めて懇切なる指導をいただいた
伊藤貞市先生に厚く御禮申し上げ、あわせて本研究の
遂行に當り有益なる御助言を賜つた定永兩一先生に對
し厚く謝意を表する。

(東京大學理學部礦物學教室)

タングステン炭化反応に関するX線的研究* (1)

三菱鉛業研究所 小藤甫 鈴木國雄

X-Ray Study of Carbonization of Tungsten (1).

Hajime Kotō and Kunio Suzuki, Mitsubishi Mining and Metallurgical Institute.

Tungsten and carbon powders were mixed in 1 to 1 atomic ratio and then pressed with 50 kg/mm².

The pressed powder compacts were heated in vacuum furnace or in the hydrogen atmosphere.

The heating temperature was varied from 650°C to 1850°C, and the heating duration from 10 minutes to 5 hours.

Carbonization of tungsten was studied by X-ray diffraction method in connection with the specimens thus obtained.

These results are as follows:-

1. Below 650°C, W₂C is formed.
2. Below 850°C, WC is formed, large quantity of WC is produced by the carbonization of W₂C.
3. The duration of heating has also a considerable effect.
4. Above 1350°C WC is stable.

1. 緒論

W-C二元系合金に関する研究は、タングステン炭化物の重要性と相俟つて數多く発表せられてゐる。

従来タングステン炭化物に関する研究は、試料作製の困難性の爲 (1000°C以上 3000°C近くの高溫で取扱ふ爲生ずる各種の困難) 種々の試料作製方法が採られた。

例へば WO₃を電弧爐中でC又はCaC₂で還元と同時に炭化する。Fe-W-C合金を電解分離する。W粉末をCO又はCH₄+H₂(1:1)で炭化する。C₁₂H₁₀, CH₄, C₂H₂, C₆H₆等の炭化水素瓦斯をH₂又はN₂で稀釋した氣流中でW線に電流を通じ加熱炭化させる。W粉末とC粉末とを混合し焼結反応せしめる等であつて、其等よりの結果は必ずしも良く一致しては居ない。

本研究は金屬タングステン粉末をカーボンプラック粉末用ひて炭化せしめんとする際、タングステンの炭化状態と加熱温度並に加熱時間との関係を主としてX線回析法によつて検討したものである。

II. 實驗結果

I. 原料

(1) 金屬タングステン粉末

金屬タングステン粉末は白色タングステン酸安息香粉末(200メッシュ以下)を原料とし、之を鐵製ポートに入れニクロム線抵抗電氣爐中で水素を通じ乍ら三段還元を行ひ製した。この際に於ける還元條件は第1表の如くである。

第1表 Table 1

還元呼稱	生成物呼稱	還元條件			
		挿入量	溫度	時間	水素流量
一段還元	アリュード オキサイド	1 匹	400~500°C	3~4時間	2立/分
二段還元	ブテウソン オキサイド	1 匹	600~700°C	4~5時間	6立/分
三段還元	金屬タングステン	500 瓦	750~850°C	4~5時間	6立/分

* 本研究は昭和21年4月5日京都に於て開催せられた日本金属学会昭和21年度春期講演大會で発表したものである。

斯くして得られた金属タンクスチタン粉末の化学分析値は、

Fe0.02%
Si0.05%
Ca0.08%
W99.7%

粉末の粒度は 10^{-3} cm 程度である。

(2) カーボンプラック

日本石油會社製のカーボンプラックを瓦斯爐に入れて 1000°C 附近で數時間煅燒し、水分揮發分を出来るだけ除去し徐冷を待つて取出し 100 メッシュの金網を通して後使用した。存在する不純物は、Mn, Na, K, Fe, Ca 等で何れも 0.001% 以下である。

その結晶粒の大きさは、殆んど無定形に近く X線回折法によつては全然回折線は得られず、 50kV 程度の電子線によつて、グラファイトの微晶より成る事が判る程度である。

2. 試料作製方法

上記の金属タンクスチタン粉末とカーボンプラック粉末とを、 98.5% と 6.5% の割合(原子配合率 1 対 1 より幾分カーボンプラックの量を多く)で混合し、この混合物約 80g を $10 \sim 30\text{kg/mm}^2$ の壓力で壓縮し、 $50 \times 10 \times 75\text{mm}$ 尺法の試験片を作つた。尚混合には特に注意を拂ひ、ボールミル及び乳鉢の二方法によつて長時間充分に行つた。

炭化は主として真空爐及水素爐によつて行つた。

真空爐は第1圖に示す如き構造で、迴轉高真空ポンプ及び真空用油分溜ポンプにより $10^{-3} \sim 10^{-4}\text{mmHg}$ 程度

の真空とせるニクロム線抵抗電氣爐中に、磁製ポートに入れた試験片を挿入、昇温反応せしめる、測温はアルメルークロメル熱電對を用ひ行つた。

真空爐を用ひた理由は、水素爐使用による炭化の場合と比較し水素其の他の影響の有無を驗する爲めと、熱電對を用ひて光高溫計の比較的精度の低い温度範囲に於ける測温の正確を期する爲めとによるものである。爐の構造上 1000°C 以上の昇温は無理と考へられた爲め、主として 900°C 以下に於ける炭化反応の變化を検討した。

炭化條件は、加熱温度 700°C より 50°C 階段に 900°C 迄の各温度に於て、加熱時間を 2 時間及 4 時間とした。

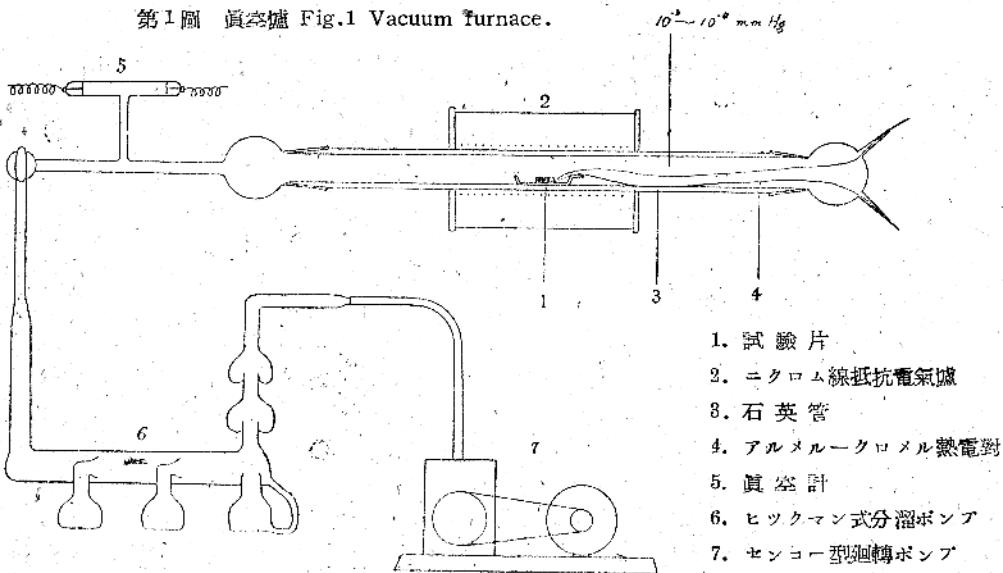
水素爐使用による炭化は、上記の試験片を黒鉛壺に入れ蓋をした後、予め指定温度附近に昇つた水素爐即ちモリブデン線抵抗電氣爐に挿入し、指定温度に一定時間保つて炭化せしめたる後急冷する、測温は光學高溫計を用ひて行つた。

本實驗に於ける炭化温度は 650°C から 100°C 階段に 1550°C 迄の各温度で、炭化時間は各 10 分、1 時間、2.5 時間及 5 時間である。 1550°C 以上の高温に於ける反応に就ては、水素を通じた高周波電氣爐を用ひて 1850°C で 1 時間並に 2.5 時間加熱實驗した。

3. X線分析

X線分析は以上的方法によつて製した試験片の一部を削り之を粉末とし、銅の K-示性 X線を用ひて通常の背面反射法で Debye-Scherrer 寫真を撮影し、之を解析した。用ひたカメラの直徑は 30mm で

第1圖 個空爐 Fig.1 Vacuum furnace.



1. 試験片
2. ニクロム線抵抗電氣爐
3. 石英管
4. アルメルークロメル熱電對
5. 真空計
6. ヒックマン式分溜ポンプ
7. センヨー型迴轉ポンプ

第2表 Table 2.

	結晶系 crystal system	a (Å)	c (Å)	a/c	
WC	單純六方 simple hexagonal	2.94	2.86	0.973	K. Becker
		2.901	2.830	0.975	Westgren, Phragmen
W ₂ C	稠密六方 hexagonal close-packed	2.99	4.72	1.573	K. Becker
		2.986	4.712	1.578	Westgren, Phragmen

ある。

Wの炭化物に關しては、WC, W₂C以外に W₃C¹⁾, W₅C₂²⁾, β-W₂C³⁾等の炭化物の存在が報告されてゐるが、X線的にその存在が確認せられて居るのは、WCとW₂Cのみであつて、その結晶形並に格子常数は第2表の如くである。

試料中に於ける WC, W₂C 其の他の炭化物の存在の確認には充分な注意を拂ひ、之等既知の結晶構造からの計算値と比較決定する以外に、各純粋な WC, W₂C を作つて之等を試料として撮影せる Debye-Scherrer 寫真を基礎として分析した。W₂Cに就いては Becker⁴⁾ の方法によつて W線を CH₄ (又は C₂H₂) と H₂ の混合氣流中で加熱炭化して製した幾つかの試料中から特に純粋な物を選んで使用した。

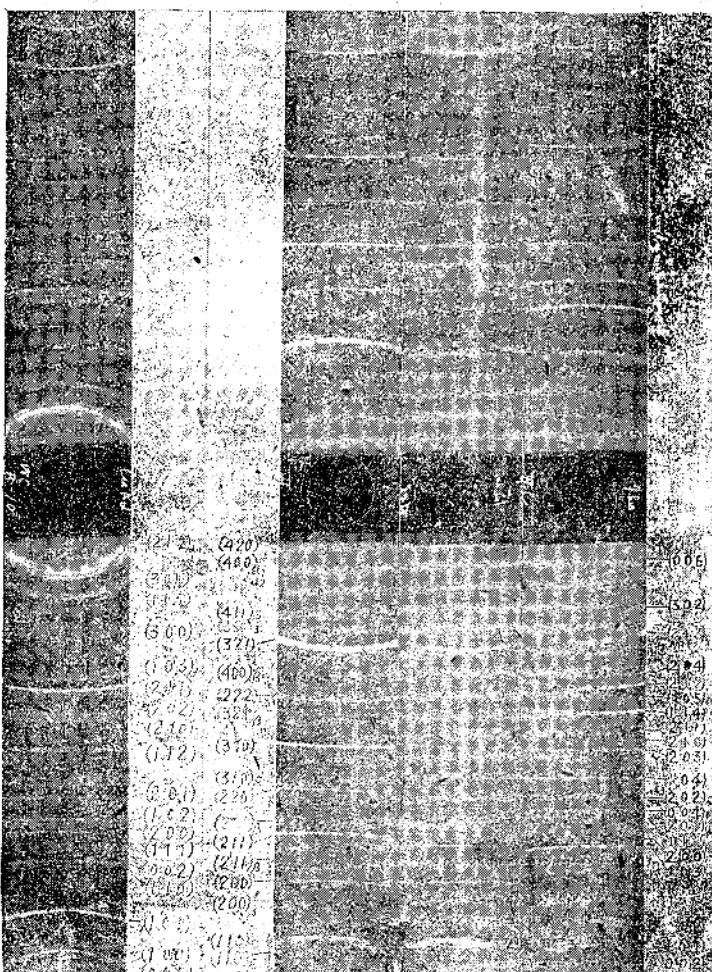
寫真1は、W, W₂C, WC の X線回折寫真と之等の寫真に於ける回折線の面指數、並に W と W₂C の混在せる代表的試料の X線回折寫真を示す。

又寫真2は真空爐、寫真3は水素爐中に於て、それぞれの炭化條件に對應する炭化反応の變化を示す X線回折寫真である。

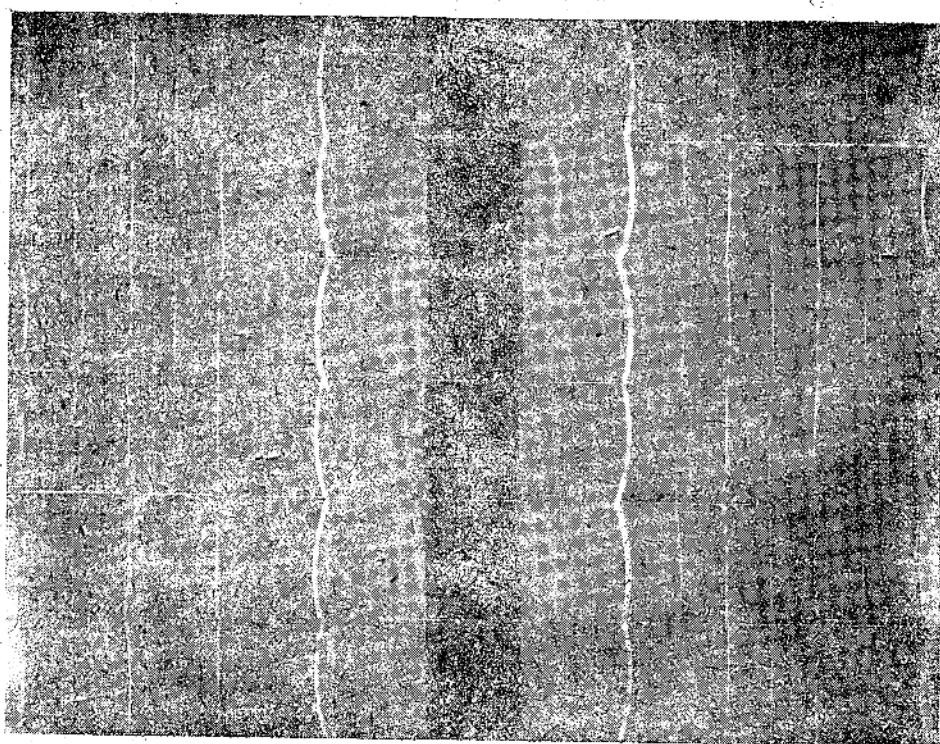
之等よりの結果を表示すれば第3表及第4表の如くになる。

第3表 真空爐使用による炭化 Table 3

加熱温度	加熱時間	組成
700°C	2 時間	W —
700	4	W — —
750	2	W W ₂ C —
750	4	W W ₂ C —
800	2	W W ₂ C —
850	2	W W ₂ C WC
900	2	W W ₂ C WC



寫真1 Photo. 1



寫真 2 Photo. 2.

第4表 水素爐使用による炭化 Table 4

加熱 炭化 時間	650°C	750°C	850°C	950°C	1050°C	1150°C	1250°C	1350°C	1450°C	1550°C	1850°C
10分			W W ₂ C	> W < W ₂ C	> W < W ₂ C	> W < W ₂ C	> W < W ₂ C ₂	> W < WC	WC	WC	
1時間	W	W	> W W ₂ C ₂	> W < W ₂ C	> W < W ₂ C	> W < W ₂ C	> W ₂ C ₂	WC	WC	WC	WC
2.5時間	W	W	> W W ₂ C	> W < W ₂ C	> W < W ₂ C ₂		WC	WC	WC	WC	WC
5時間	W	> W W ₂ C	> W < W ₂ C	> W < W ₂ C	> W < W ₂ C ₂		WC	WC	WC	WC	WC

兩者を比較して、水素爐使用による炭化反応に於て、水素瓦斯による影響は先ず無い物と考へられる。

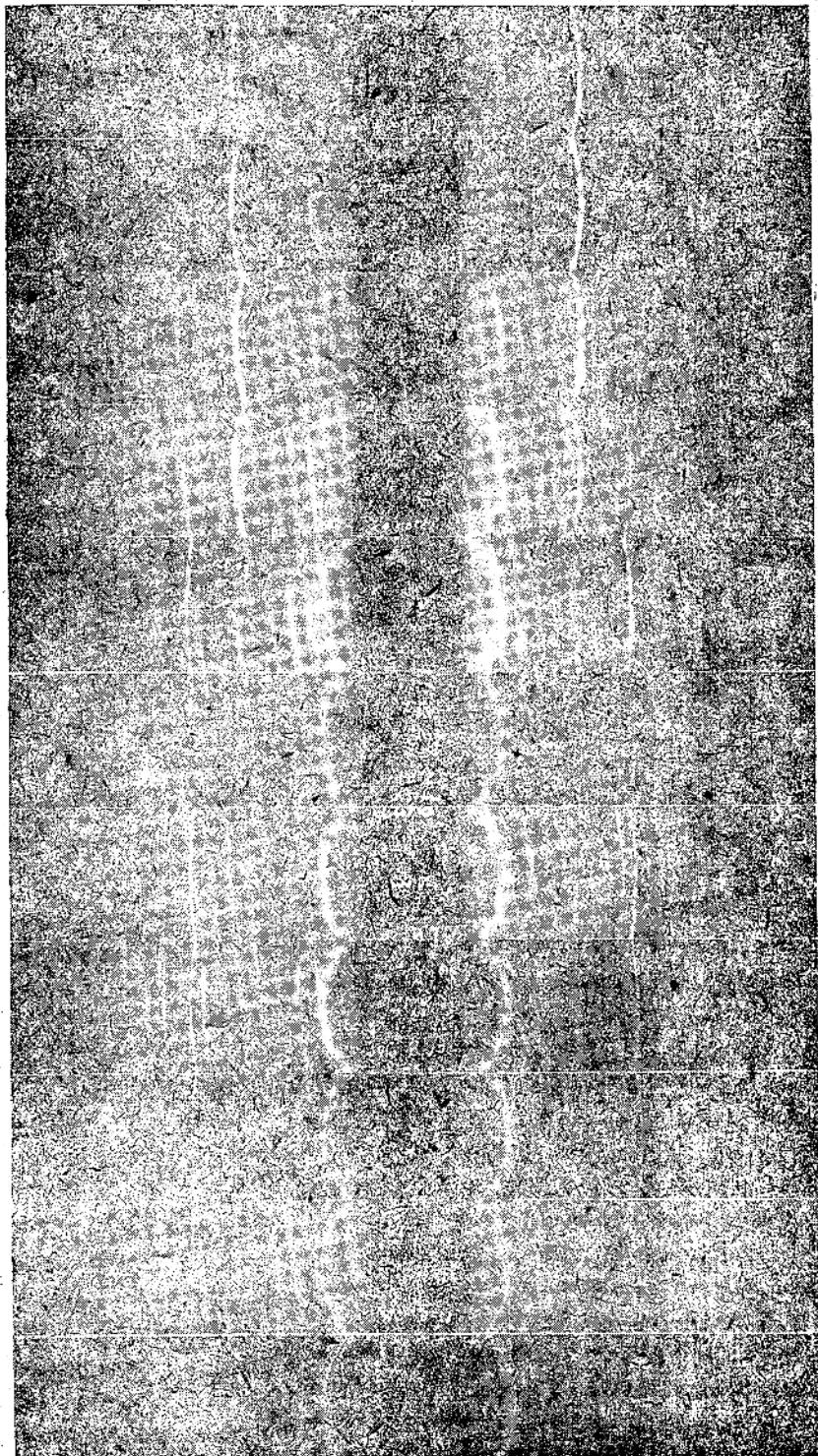
以上の結果中注目すべきは、比較的の低溫度に於て (750°C 以下) $\text{W} + \text{C} \rightarrow \text{W}_2\text{C}$ なる反応により先づ W_2C が生ずる事である。

WC は真空爐に於ては 850°C , 2 時間加熱、水素爐に於ては 950°C 5 時間加熱より出來初めて居る。真空爐及水素爐に於ける、 W_2C 並に WC の生成開始條件の差違は、主として加熱條件の差違によるものと考へられる。即ち後者は指定溫度附近に昇温せる爐中に試験片を挿入したるに對し、前者は室溫より徐々に指定溫度迄加熱昇温せしめる爲めである。

次に W , W_2C , WC 各成分の廻折線の相對的強度比の變化から炭化反応と加熱溫度並に加熱時間との關係を吟味して見よう。

W_2C は加熱時間を一定とし、加熱溫度を順次増加せしめた時、最初の内は溫度の増加と共に増加していくが或る溫度以上からは逆に減少し、遂には消失して了ふ。同時に W は溫度と共に漸減減少し W_2C の消失するのと殆んど同時に消失して

了ふ。之に反して WC は W_2C よりも更に高溫に於て存在し始め、溫度の増加と共に漸増し、 W_2C , W の



寫真 3 Photo. 3

消失と共に WC のみとなる。

この事は生じた W_2C が全て WC に變化した事を

示すもので、WCの生成は $W_2C + C \rightarrow WC$ なる反応に依るもののが相當存在するものと云へる。

尙 $W + C \rightarrow WC$ なる反応によつて、WとCより直接 WC を生ずる可能性も考へられるが、この反応の存在に關して X 線的に的確な結論を出す事は不可能である。

炭化反応に對する加熱時間の影響も亦相當に大きく概して加熱時間の増加と共に反応は顯著に進行する事が判る。之は固体反応なる爲めに擴散速度が問題となる關係上當然の事と考へられる。

又 WC は 1850°C , 2.5 時間の加熱に於ても結晶粒の成長以外に格別の變化はなかつた。

$650^{\circ}\text{C} \sim 1850^{\circ}\text{C}$ 間に於ける以上の實驗に於て、Wの炭化物としては、 W_1C , WC 以外の炭化物の存在は認められなかつた。

1) Ruff O., R. Wunsch : *Z. anorg. allg. Chem.* 117 292 (1914)

2) Schneck, Rurzen, Weselkock : *Z. anorg. allg. Chem.* 203 581 (1932)

3) K. Becker : *Z. Metallk.* 51 431 (1928)

4) Loc. cit.

X線波長の標準値*

方解石の劈開面の網面間隔を 3.02945\AA (18°C) として求められた從來のX線の波長は、廻折格子を用ひて測定された値と僅に異なることが認められ、この事に關しては詳細な検討が行はれた結果、方解石の劈面間隔を計算する場合に用ひられた電氣素量 e の値の誤に基くことが明となつた。換言すれば方解石を用ひて測定された波長の値即ち結晶波長 (crystal wave length, $\lambda_{\text{cryst.}}$) と廻折格子波長 (grating wave length $\lambda_{\text{gr.}}$) との比 $\lambda_{\text{cryst.}} : \lambda_{\text{gr.}} = 1.00202 \pm 0.00003$

であることが、Siegbahn教授、英國のInstitute of Physics に於ける X-ray Analysis Group. 及び American Society for X-ray and Electron Diffraction の間で意見の一一致を見るに至つた (1946,

III. 結 論

以上の實驗結果を要約すると、W粉末とカーボンブラック粉末を原子配合率 1 対 1 として混合反応せしめる際

1. W_2C が比較的低温度即ち 750°C 以下で出来る。
2. WC は 850°C 以下で出來初める。
3. WC は W_2C の過程を経て出來る物が多い。
4. 固体反応なる故加熱温度と共に、加熱時間の影響も大きい。
5. $650^{\circ}\text{C} \sim 1850^{\circ}\text{C}$ 間で WC, W_2C 以外の中間炭化物の存在は認められなかつた。
6. 1850°C 以上では WC が安定で、WC は 1850°C , 2.5 時間の處理によつても變化せぬ。

附 記

以上の結果は前述の原料を用ひ、前述の方法に依つて得られた結果で、原料の粒度、混合方法、壓縮比等によつて結果は幾分變化する事と思はれるが、炭化反応の過程に對しての本質的な影響は無いと信ずる。

最後に本研究に多大の御助力を下さつた、三菱鐵業研究所技術部渡辺孝章氏に深謝す。

July). 従来 $\lambda_{\text{cryst.}}$ の値及び之等の値を用ひて求められた格子常数原子間隔を オングストローム と呼ぶのは正しくなく、これ等を kiloX (kX) と呼ぶべきことが採擇されて居る。又當分格子常数原子間隔を記述する場合には用ひた X 線の波長を明示すべきことが要請されて居る。

次表には改訂されたX線波長の標準値 (\AA 単位) を掲げる。K α_1 値は K α_1 の重率を K α_2 の二倍にとつて求めた平均値である。猶次表の數値を用ふる場合、他の物理常数は Birge の値 (Reports on Progress in Physics, 1941) を用ふ可きであり特に結晶の密度 ρ は次式 $\rho = 1.66020 \Sigma A / V$ で表はされる。但し V は單位格子の体積を正しい立方オングストローム \AA^3 であらはしたもの、 ΣA は單位格子内の原子の原子量の總和をあらはす。

	K α_1	K α_2	K α	K β_1	K-吸收端
Cr	2.28962	2.29352	2.2909	2.08479	2.070
Mn	2.10174	2.10570	2.1081	1.91016	1.8954
Fe	1.93597	1.93991	1.9373	1.75654	1.7429
Co	1.78890	1.79279	1.7902	1.62078	1.6072
Ni	1.65783	1.66168	1.6591	1.50008	1.4869
Cu	1.54050	1.54434	1.5418	1.39217	1.3802
Zn	1.43510	1.43894	1.4364	1.29520	1.2831
Mo	0.70926	0.71354	0.7107	0.63225	0.6197
Rh	0.61326	0.61762	0.6147	0.54559	0.5341
Pd	0.58545	0.58982	0.5869	0.52052	0.5090
Ag	0.55941	0.56381	0.5609	0.49701	0.4855

* Journ. Sci. Instr. (1947) No. 1; Phys. Rev. 72, 439 (1947).

磷酸二水素アムモニウム $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ の結晶構造¹⁾

上 田 隆 三

Crystal Structure of Ammonium Dihydrogen Phosphate.

Ryuzo Ueda, Waseda University.

In spite of the fact that the crystal structure of ammonium dihydrogen phosphate is said to be analogous to that of the potassium salt, electrical properties of the two salts are not similar. To develop the theories on the transition of dihydrogen phosphates, the author revealed the detailed structure of the ammonium salt by the Bragg-Fourier series' method. Lattice constants are $a=7.479 \pm 0.000 \text{ \AA}$, $c=7.516 \pm 0.005 \text{ \AA}$, space group $D_{2d}^{12}-I\bar{4}2d$. Atomic parameters and interatomic distances compared to those of the potassium salt are given in tables I and II.

Characteristic differences between the two structures are found to be:

i) The axial ratios are reversed.

ii) Hydrogen bonds O—H···O lie almost parallel to the (001) plane in the ammonium salt whereas those of the potassium salt are inclined to the same plane about 4°.

iii) Interatomic distances between nitrogen and oxygen atoms in the ammonium salt are 2.87 Å which may be comparable to the hydrogen bond distances N—H···O in crystals of urea, glycine and diketopiperazine and the existence of such hydrogen bonds in the ammonium salt is highly suggested.

I. まえがき 磷酸二水素カリ KH_2PO_4 の結晶は約 122°K に於て強電性 (Ferro-elektrizität) を伴う二次の相転移現象を示すことが知られている²⁾。その結晶構造は既に West³⁾によつて明かにされているが最近この結晶構造を基礎にして相転移並びに分極の統計力学的理論が提出された⁴⁾。こゝに問題とするアムモニウム鹽 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ の結晶は KH_2PO_4 と同形でその原子排列の様子は略々似ていると推定されるのに拘らず、電氣的には常電性的 (para-elektrisch) であり又分極の軸方向も異にしている等⁵⁾、この二つの結晶の相転移には異なる状況がみられる。この違いを根本的に理解するためには先ず結晶構造の詳細を知る必要に迫られる。

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ の結晶については既に Hassel⁶⁾ 及び Hendricks⁷⁾ の X 線的研究がある。Hassel は格子常数として $a=7.48 \text{ \AA}$, $c=7.56 \text{ \AA}$, 空間群 $D_{2d}^{12}-I\bar{4}2d$ を定めた。この格子常数は迴轉寫真の層線間隔から求めたもので精度は低い。Hendricks は真空スペクトログラフを用いて精密測定を行い次の値を得た。
 $a=7.51 \text{ \AA}$, $c=7.53 \text{ \AA}$, $\%_a=1.0017$. (Mitscherlich⁸⁾ の測角よりの軸率は $\%_a=1.0076$.

II. 試料 約 30°C の恒温で蒸発速度を遅くして徐々に結晶せしめると良い結晶が得られる。X 線用の試料は稍大きな結晶からエメリーピンで磨り出して準備した。この結晶は消光効果 (extinction effect) が比較的強いことが判つたので、この効果がなくなるまで磨耗し、或は液体空氣で急冷して殆んど消光効果の認められない試料を作ることが出来た。

反射強度の測定には Mo K α (質量吸収係数 3.1) を用いたので上記の試料に對しては吸収の補正を行う必要を認めなかつた。

III. 格子常数の精密決定 對陰極として銅及びクロームを用い背面反射法により (620), (930) 及び (602) (903) の反射面の網面間隔を測定し、それ等の値から a , c を求めた。

その平均値として次々の値を得た (室温)

$$a=7.479 \pm 0.000 \text{ \AA}$$

$$c=7.516 \pm 0.005 \text{ \AA}, \%_a=1.005$$

この値と結晶の密度とから単位格子中の化學單位 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ の數 $Z=3.94 \approx 4$ となり 4 個の化學單位を含むことを知つた。

IV. 空間群 結晶の對稱を考慮に入れて [100] 及

び [001] を回転軸とする振動回転寫真を夫々露出8時間、16時間の2種ずつ撮り、殊に後者は高次スペクトルの強度測定の参考とした。スペクトルの相対強度の測定は標準光學楔に準據しつゝ理研製B型ミクロフォトメーターを使つた。寫真に現はれたスペクトルを整理してその消滅則より空間群は前述の研究者の求めた $D_{2d}^{12}-I\bar{4}2d$ であることを確めた。

単位格子中には $4P$, 4NH_4 , $8H$, $16O$ の原子及び基がある。空間群の對稱性から要求される同價點を考慮に入れると8個の水素を一應除いて各々は次の位置を占めることになる。

$$\text{P} \cdots \cdots 4(\text{a}) 000; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{4}.$$

$$\text{NH}_4 \cdots \cdots 4(\text{b}) 00 \frac{1}{2}; \frac{1}{2} 0 \frac{3}{4}.$$

$$\text{O} \cdots \cdots 16(\text{c})$$

$$\begin{cases} x \ y \ z; y \bar{x} \bar{z}; \bar{x} \bar{y} z; \bar{y} x \bar{z}; \\ \frac{1}{2}-x, y, \frac{1}{4}-z; \frac{1}{2}-y, \bar{x}, z+\frac{1}{4}, \\ x+\frac{1}{2}, \bar{y}, \frac{1}{4}-z; y+\frac{1}{2}, x, z+\frac{1}{4}. \end{cases}$$

及びこれ等に $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ の並進を加えたもの。但し座標軸は4回回転心を原點に選んで表した。こゝで決定すべきパラメーターは酸素原子の x, y, z の3個でこれは又次の如くにも表される。

$$\theta_1 = 2\pi x, \theta_2 = 2\pi y,$$

$$\theta_3 = 2\pi z.$$

V. θ_1 及び θ_2 の決定

先ず酸素原子の大略の位置を求め、次にこれを用いて Fourier 合成を行う。反射面 $(h00)$ の偶数次スペクトルと同じフィルムに記録し、その強度の値から $|F(h00)|$ の相対強度比を求めた。さて、近似構造を求めるためにこの結晶内に於ける PO_4 基の形狀と大きさを適當に假定し、酸素原子の座標値 θ_1, θ_2 をそれぞれ X 軸と P-O の (001) 面えの投影とのなす角 φ の函数として表すことができる。

従つて構造因子 $F(h00)$ も φ のみの函数として表すこと

ができる。かくして實測から求めた $F(h00)$ の値を最もよく説明する φ の値として 80° 又は 60° を得た。この結晶は正方晶系でどちらを X 軸、Y 軸に採用しても本來任意であるから、今假りに φ の値として 60° を採用すれば、次の値が得られる。

$$\theta_1 = 29.8^\circ, \theta_2 = 51.3^\circ$$

この際行つた $F(h00)$ の計算に於いて原子散乱因子は James-Brindley⁹⁾ の値を、温度因子としては West の與えた KH_2PO_4 の値を假りに使用した。

さて、既述の座標値を用いると構造因子 $F(hk0)$ は次の如くなる。

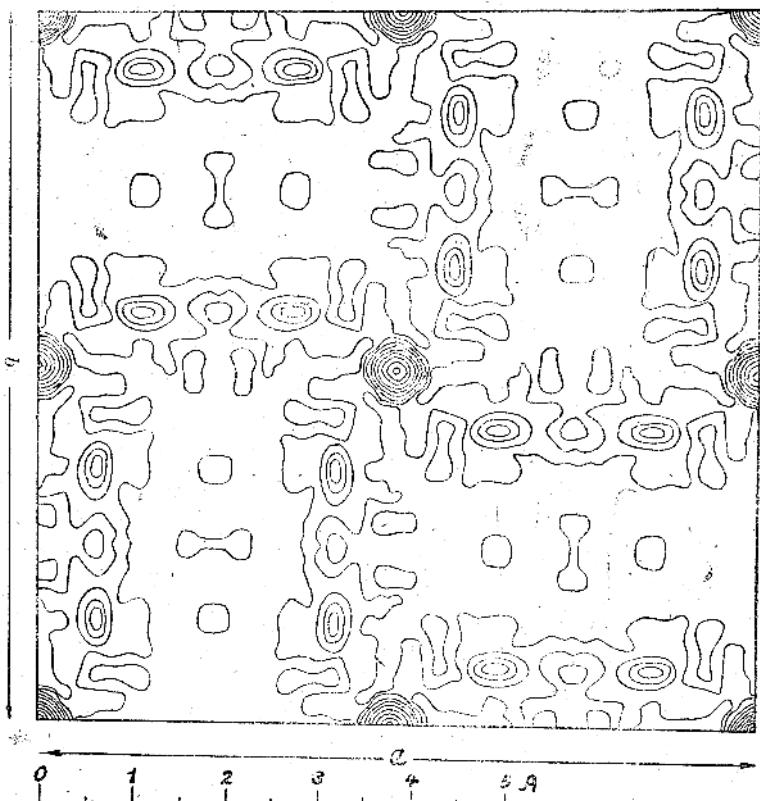
$$\begin{aligned} F(hk0) = & 2(f_P + f_{\text{NH}_4})(1 + \cos \pi k) + 4f_0 \\ & \times \{\cos(h\theta_1 + k\theta_2) + \cos(h\theta_2 - k\theta_1) + \\ & + \cos(h\theta_1 - k\theta_2 - \pi k) + \cos(h\theta_2 + k\theta_1 + \pi k)\} \end{aligned}$$

従つてこの場合

$$h, k \text{ が共に偶数なるとき } F(hk0) = F(\bar{h}\bar{k}0)$$

$$h, k \text{ が共に奇数なるとき } F(hk0) = -F(\bar{h}\bar{k}0)$$

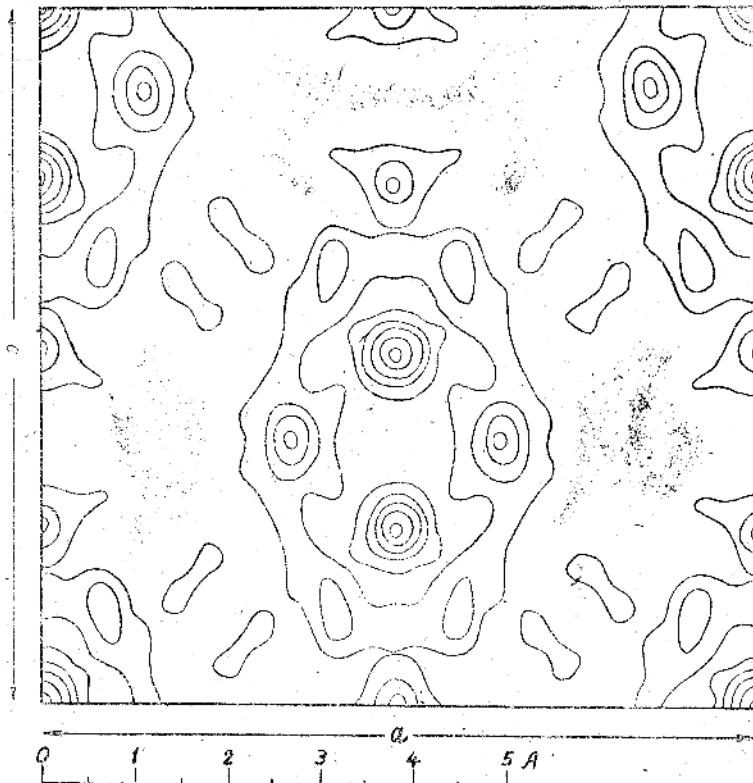
となり (001) えの電子密度投影 $\rho(x, y)$ は



第1圖 a (001) に對する 電子密度投影図 $\rho(x,y)$

$(\text{P} + \text{NH}_4)$ に相當する部分の等高線は間隔を他の部分の2倍にとつてある。

Fig. I.a. Projection of the electron density upon (001).



第1図 b (010) に対する $\rho(x, z)$ の電子密度投影図 最低の等高線は省略してある。

Fig. 1.b. Projection of the electron density upon (010).

$$\rho(x, y) = F(000) + 2 \sum_{l=1}^h F(h00) \cos h\theta_1 + 2 \sum_{l=1}^k F(0k0)$$

$$\cosh h\theta_2 + 4 \sum_{l=1}^h \sum_{k=1}^k F(hk0) \cosh h\theta_1 \cosh h\theta_2$$

$$- 4 \sum_{l=1}^h \sum_{k=1}^k F(hk0) \sinh h\theta_1 \sinh h\theta_2$$

$|F|$ の實測値と前に求めた大略の θ_1, θ_2 から F の符号が定まるからこの式から $\rho(x, y)$ を求めることができる。その結果が第1図 aである。各原子について豫想された位置に夫々の極大値が得られたが更に酸素原子の精密な座標値を求める爲に密度極大値附近の次の6ヶ所を選び構造因子を計算した。

$$\begin{cases} \theta_1 = 30^\circ & \theta_1 = 80^\circ \\ \theta_2 = 51^\circ & \theta_2 = 52^\circ \end{cases} \quad \begin{cases} \theta_1 = 30^\circ & \theta_1 = 29^\circ \\ \theta_2 = 53^\circ & \theta_2 = 51^\circ \end{cases} \quad \begin{cases} \theta_1 = 29^\circ & \theta_1 = 29^\circ \\ \theta_2 = 52^\circ & \theta_2 = 53^\circ \end{cases}$$

$$\begin{cases} \theta_1 = 29^\circ \\ \theta_2 = 53^\circ \end{cases}$$

これ等の中で實測強度を最もよく説明するものは¹⁰⁾

$$\theta_1 = 30^\circ, \quad \theta_2 = 53^\circ$$

V. θ_3 の決定 $F(h0l)$ を計算する場合原點を

$(00\frac{1}{8})$ に移すと¹¹⁾ F の間に $F(h0l) = F(h0l)$ の関係があるから電子密度の表式は次の如くなる。

$$\rho(xz) = F(000) + 2 \sum_{l=1}^h F(h00)$$

$$\cosh h\theta_1 + 2 \sum_{l=1}^l F(00l) \cosh h\theta_2$$

$$+ 4 \sum_{l=1}^h \sum_{k=1}^k F(hk0) \cosh h\theta_1 \cosh h\theta_2$$

l が $4n$ 次の場合 F 値は夫々, $l=8n$ なるとき $F > 0$, $l=8n \pm 4$ なるとき $F < 0$, なる関係がありこの場合は F の符号が直に決定するから、先づこれ等の項のみを用いて Fourier 求和を行ひ、 θ_3 の値として $30^\circ \sim 45^\circ$ を得た。次に前に求めた θ_1, θ_2 及び θ_3 としては此の値を用いて $F(h0l)$ を計算し、大略實測値と對應する結果が得られた。しかも θ_3 が上記の値の範囲では $F(h0l)$ の符号はいづれも變化がなかつたので、各實測の $|F(h0l)|$ に計算で求めた符号を附して Fourier 合成を行つた結果が第

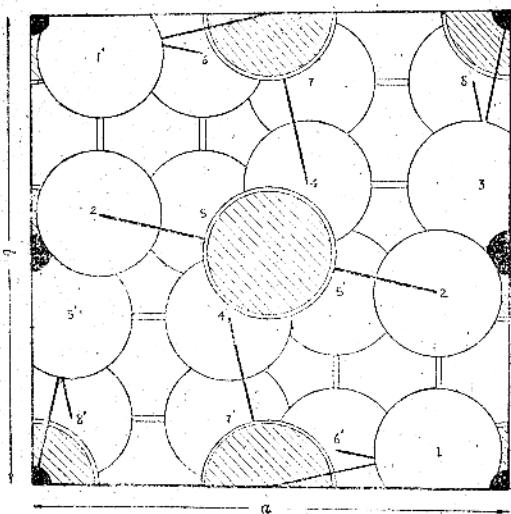
1圖 b である。これより酸素の位置と考えられる密度極大の値として $\theta_3 = 45^\circ$ を得た。逆に $\theta_3 = 45^\circ$ として $F(h0l)$ を計算すると殆んど全ての項について實測値と良好な一致が得られた。またこの結果から $\theta_1 = 30^\circ, \theta_2 = 53^\circ$ が求められたが、この値は前の pxy から獨立に得られた値と完全に一致する。以上で 3 個のパラメーターを決定することができた。

VI. 水素原子の位置 水素原子の位置はその X 線散乱能が小さいため直接きめることはできないが化學的には重要な意義をもつてゐる。先づ 8 個の酸水素 (Acid hydrogen) は對稱の要求から次の二つの位置のいづれかを占むべきである。

$$8(c) \quad 00u; \quad 00\bar{u}; \quad \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4} - u; \quad \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4} + u.$$

$$8(d) \quad \frac{1}{4}u, \frac{1}{8}; \quad u, \frac{3}{4}, \frac{7}{8}; \quad \frac{3}{4}, \bar{u}, \frac{1}{8}; \quad \bar{u}, \frac{1}{4}, \frac{5}{8}.$$

及びこれ等に $\frac{1}{3}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ の並進を加えたもの、8(c) の位置は z 軸に平行な 2 重回転軸上にあつて軸上に隣接している P 原子 (例えば 000) 及び N 原子 ($00\frac{1}{2}$) を結



第2図 a 結晶構造の(001)への投影図
Fig. 2.a. Projection of the crystal structure upon (001).

直線上の兩原子(原子間隔 3.76Å)の間である。パラメーター μ のどんな値を考へてもその位置は N 原子又は O 原子に余りにも近接して居り、恐らく酸水素がこの位置を占めることはあり得ないであろう。次に 8(d) の位置は X 及び Y 軸に平行な 2 回回転軸上にあつてこの軸上には他原子は存在しない。假りに水素原子がこの座標のパラメータ $-u = 0.147$ ($\theta = 53^\circ$) の位置を占めるものとすれば水素原子は XY に平行な平面上に存在する 2 個の酸原素子を結ぶ直線上の中央にあつて O...H 間隔は 1.25Å となり、この構造はイオン結合に該當する。然し實際には、むしろ水素原子は O...O 結合線上のいずれか一方に片寄つて存在し、
 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ の式で表し得るような状態にあるものと考えられる。これ所謂水素結合の模型であつて、水素原子の平均重心位置が 8(d) の位置となるのである。實際この種結晶の相轉移はこの模型によつて初めて理解せられた。

次に NH_4^+ 基の水素原子は一般同價位置を占め、窒素原子の周圍に四面体的に配位して後述の如くこれまた $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 型の水素結合を形成していると考えられる。

Ⅶ. 結晶構造 第2図 a, b は (001), (010) の兩面え結晶構造の投影をしたものである。豫想された如く原子排列の大略は KH_2PO_4 のそれに近いものであるが、詳細に検討して見よう。

第一表 原子座標値
Table I. Atomic parameter values.

基又は原子	θ_1	θ_2	θ_3
NH_4	0°	0°	180°
P	0°	0°	0°
O	89°	53°	45°
H	90°	(53°)	45°

i) PO_4 四面體 磷原子は 4 個の酸素によつて近似的に正四面体的に囲まれて居り原子間隔、原子價角は

$$\text{P}-\text{O} = 1.58\text{\AA},$$

$$\text{O}-\text{O} = 2.53\text{\AA} \left(\frac{4 \sim 4'}{5 \sim 5'} \right), 2.59\text{\AA} \left\{ \begin{array}{l} \{4 \sim 5, 4' \sim 5' \\ 4 \sim 5, 4' \sim 5' \end{array} \right\};$$

磷原子の原子價角: $106^\circ 16'$ 及び $110^\circ 4'$ 。

ii) $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 結合 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O} = 2.49\text{\AA}$ この値は KH_2PO_4 に於ける 2.54\AA に比して若干小さく幾分強い結合が豫想される。且つこの水素結合は O 軸に垂直な平面内にあり、 KH_2PO_4 の場合にはこの平面に對し約 6° 傾いてゐる。

iii) $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 結合

$$\text{NH}_4-\text{O} = 2.87\text{\AA} \left(\text{NH}_4 \sim 2, 2' \right),$$

$$\text{NH}_4-\text{O} = 3.09\text{\AA} \left(\text{NH}_4 \sim 4, 4' \right),$$

$$\text{O}-\text{O} = 4.27\text{\AA} \left(\begin{array}{l} 7 \sim 2, 7' \sim 2 \\ 7 \sim 2', 7' \sim 2' \end{array} \right);$$

$$\text{O}-\text{O} = 5.42\text{\AA} \left(7 \sim 7', 2 \sim 2' \right);$$

アムモニヤ基の原子價角 $141^\circ 40', 96^\circ 10'$

アムモニヤ基には 4 個の酸素原子が四面体的に隣接し、窒素酸素間の原子間隔は上掲の如くである。アムモニヤ基の水素原子が電氣的陰性度(Electronegativity)の高い酸素原子にこの様に近接して配置する場合、水素酸素兩原子間にはファンデルワールス力以外に靜電氣的引力及び多少とも交換エネルギーに基く安定化を豫想するに難くない。上掲の窒素酸素原子間隔は實際に水素結合の存在の證左を示す下記の物質の結晶内に於ける原子間隔に比較し得るものである。

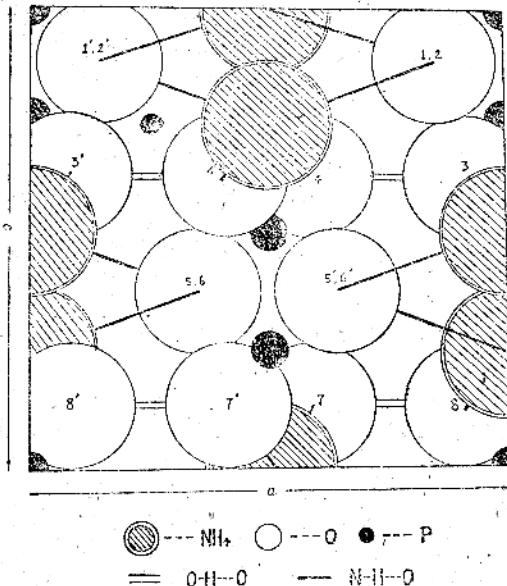
$\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 間隔 (Å)¹²⁾

尿 素 2.98, 3.03

グリシン 2.88

デケトビペラジン 2.85

iv) KH_2PO_4 との比較 上に得た $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ の値と West の決定した KH_2PO_4 の値との比較を第2表に掲げる。兩者の著しい相違を要約すると次の



第2圖 b 結晶構造の(010)への投影図

Fig.2.b. Projection of the crystal structure upon (010).

如くである。

- KH_2PO_4 では a 軸に比して c 軸が長く、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ではその反対である。
- $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 水素結合は KH_2PO_4 では (001) 面に平行な平面に對し約 4° 傾斜しているに反し $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ではこの平面に全く平行である。
- $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ では $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ の外に $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ なる水素結合がある。これ等の相違が結晶構造の類似して居るに拘らず兩結晶に性質の相違を與える主要な原因と考えられる。

1) この研究は物理學會年會(1946年4月)に於て講演したものである。

2) 例え G. Bush u. P. Scherrer: *Naturwiss.* 23 737 (1935); G. Bush: *Helv. Phys. Acta* 11 269 (1938)

3) J. West: *Z. Krist.* 74 306 (1930)

4) J.C. Slater: *J. Chem. Phys.* 9 16 (1941)

高橋秀俊: 數物記事 23 1069 (1941) 高木農: 數物會誌 17 280 (1943)

5) 例え吹田徳雄: 電氣學誌 63 952 (1943)

6) O. Hassel: *Z. Elektrochem.* 31 523 (1925)

7) S.B. Hendricks: *Am. J. Sci.* 14 269 (1927)

8) P. Groth: *Chemische Kristallographie* II

796 (1908)

第2表 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ と KH_2PO_4 の結晶構造の比較

Table II. Corresponding data of the structure of $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ and KH_2PO_4 .

	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	KH_2PO_4
空間群	$D_{2d}^{12}-I\bar{4}2d$	$D_{2d}^{12}-I\bar{4}2d$
Z	4	4
a	7.479 Å	7.43 Å
c	7.516 Å	6.97 Å
P—O	1.58 Å	1.56 Å
O—O	2.53 Å	2.46 Å
O—O'	2.59 Å	2.60 Å
$\text{NH}_4(\text{K})-\text{O}$	2.87 Å	2.81 Å
$\text{NH}_4(\text{K})-\text{O}'$	3.09 Å	2.79 Å
O—H…O	2.49 Å	2.54 Å

終りに、この研究は戰時中阪大理學部仁田研究室に於いて行われた。仁田、渡邊兩教授、櫻井歸一氏並びに教室員各位に對し、又宮部宏、三宅靜雄の兩博士に對し、厚く謝意を表する。

(早稻田大學理工學部)

9) Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen II, 571 (1935)

10) 各反射面に對する實測強度と計算強度の比較表は紙數の都合上省略した。

11) この原點の轉換によつて (010) 面の投影構造は原點に關して對稱的となり從つて $F(hol)$ の表現に於ける虛數項は零となる。

12) L. Pauling: *Nature of the Chemical Bond*, 2nd ed., 295 (1939). 小泉正夫譯: 化學結合論 366頁(昭和17年)

等軸シクロヘキサン C_6H_{12} 結晶の構造^{**} (其の一)

小田 孝

The Crystal Structure of Cubic Cyclohexane, Part 1.

Tutomu Oda, Research Institute for Iron, Steel and other Metals, Sendai University

Timmermans³⁾ has shown that a number of molecular crystals which have low entropy of fusion possess high crystallographic symmetries, plasticity, specific heats, dielectric properties, etc. comparable with their liquid state. He considers such a state of aggregation as an intermediate phase between liquid and crystalline states and calls them "plastic crystals".

X-ray examination on these plastic crystals including cubic pentaerythritol^{**} $C(CH_2OH)_4$, tetrannitromethane³⁾ $C(NO_2)_4$ and cyclohexanol⁴⁾ $C_6H_{11}OH$ has now been extended to cubic cyclohexane C_6H_{12} (m.pt. 6.8°C) which may be taken as a good example of such crystals.

The methods for preparing single crystals and X-ray photographs were almost the same as in the cases of tetrannitromethane and cyclohexanol, except a slight change of cooling device. The unit was found to be cubic face-centered, $a=8.73\text{ \AA}$, containing four molecules in it. The possible space group was given as $T_d^2-F\bar{4}3m$, O_h^3-F43 or $O_h^5-Fm\bar{3}m$. From the same symmetry consideration as was done in the cases of the above mentioned crystals, it was concluded that the four molecules in the unit should be placed at $000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}$, and $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, their orientations, however, being not fixed but rather statistical, statically or dynamically. In other words, only the average centers of molecules lie at the lattice points, as in the case of cyclohexanol⁴⁾. Such a structure explains well its low entropy of fusion and other liquid-like characters, as well as the rapid decrease of intensities with increasing reflection angles.

Besides the Bragg reflections, we observed remarkable diffuse scattering of considerable intensity, similar to that shown by cyclohexanol (plate 1). Namely, there appear on the Laue and oscillation photographs a number of so-called diffuse spots and apparently circular diffuse haloes which resemble to the liquid diffraction haloes. The intensity distribution of the diffuse scattering of both types might be related closely with each other. As a first approximation, we made a calculation⁵⁾ based on a simple model of free spherical rotation of molecules, and the results account roughly for the circular haloes (Fig.2). It must be pointed out further that, whereas in the case of cyclohexanol we have observed some intense diffuse spots at small scattering angles⁴⁾, such ones could not be observed in the case of cyclohexane. This difference would perhaps be due to that in the manner of mutual orientations of neighbouring molecules in the crystals.

要約 Hassel 等¹⁾ は粉末法に依り -40°C に於てシクロヘキサン C_6H_{12} は稜長 $a=8.76\text{ \AA}$ なる単位格子に 4 個の分子を含み、對應空間群 T^1-P23 に屬するとして結晶内に於ける原子配列を與へた。著者等は單結晶を用ひて先づ主として触點近傍の状態に着目して Laue 立真、振動運動結晶立真を撮影し、之に基いて

その結晶構造を解析した結果、この結晶は単位格子

³⁾ 日本化學會第六十八年會(昭和21年10月18日)に於いて講演す。

^{**} Nitta and Watanabé: Bull. Chem. Soc. Japan 13, 28 (1938).

($a=8.73\text{ \AA}$)に4個の分子を含む面心立方格子に属し対称空間群として T_d^2-F43m , O_h^4-F43 , O_h^5-Fm3m 等を挙げ得る事を明かにし、更に結晶内分子對稱と從來の分子模型とを比較検討した結果、この結晶構造を理解する爲には原子又は分子の結晶内に於ける統計的配列を考へねばならぬ事を結論した。その詳細は第2報に譲るが、この結晶の特異なる諸性質はかかる構造と密接なる關係にあるものと想像される。猶別に-30°C附近に於いても研究を行つたが、得られた結果は上述の構造がこの場合にも該當することを示した。

1. 緒言 有機化合物の分子性結晶中 Timmermans³⁾ に依つて柔軟性結晶 (cristaux plastiques) と呼ばれるものは通常の結晶に比して液態に類似せる諸性質を示す點に於て注目せられる。先に著者はこの種の結晶に屬すと看做し得る等軸四ニトロメタン³⁾並に等軸シクロヘキサン⁴⁾に就き單結晶に基くX線的研究を行ひ、その構造に關して種々興味ある結果を得て之等結晶の特異な諸性質の理解に資して來た。今回同様の見地より等軸シクロヘキサン結晶を取り上げ、先づその融解點に近き溫度に於ける状態に着目して結晶構造を究明しようとした。猶この結晶構造の研究は既に Hassel等¹⁾ に依り爲されたが、彼等は粉末法のみに基いて行つた爲その結果は充分満足なものではなかつた。又從米その分子構造に就き問題の多々あつたシクロヘキサンの分子構造⁵⁾に就いても本研究が何等かの寄與を爲し得る事を期した。

II. 試料 武田製シクロヘキサンを數回分別結晶法にて處理した後、高真空蒸餾に附して融點6.3°Cのものを得た。⁶⁾

III. 單結晶に基くX線的研究 上述の如くシクロヘキサンは常温に於て液態である故この結晶の單結晶に基くX線的研究には實驗上の技術的困難が想像せられた。即ち原理的には單結晶に依る通常の結晶解析の方法をその儘低温に於て實施すれば足りるものであるが、實際には技術上の種々の困難の爲かゝる物質の結晶構造の研究に就いては今日猶必ずしも一定の實驗様式が確立せられて居ない。本研究に於てはさきに行つた四ニトロメタン³⁾及びシクロヘキサン⁴⁾に就いての研究方法を用ひて所期の目的を達する事が出來た。

即ち測角器を有する簡単なX線カメラに銅製の蛇管を充分に巻き、全体を木製の二重箱に收め、蛇管の内部に液態窒素を滴下してカメラの溫度を降下せしめる。試料は極めて肉薄のテレックス硝子管に封じ込み、之をカメラの測角器頭に取り付け、カメラの溫度を徐々に融點下に降下して單結晶化せしめた。次に銅を對陰

極として Laue 寫眞或は振動迴轉結晶寫眞を撮影しつゝ結晶軸の方位を調節し、遂に結晶の[011]軸を迴轉軸に一致せしめ得た。然る後この結晶の構造解析に必要な Laue 寫眞、振動迴轉結晶寫眞を連續的に撮影したものである。得られた寫眞は等軸シクロヘキサン C₆H₁₂OH 結晶⁴⁾の場合と甚だ類似して居て、従つて兩者の結晶構造も亦互に相似たものある事を想像せしめた。四ニトロメタン等^{3), 4)}の場合に比して今回は試料の融點が更に低いので、上に述べた寫眞を撮影し終る迄にこの結晶の溫度を融點下に保つ爲に相當多量の液態窒素を使用した外更に多くの實驗上の困難を経験した。之が爲室温に於てその儘安定な通常の結晶の場合の様に思ふ儘精密な實驗を繰返し行ふ事は困難であつたが、幸ひ對稱が高いのでこの物質の結晶構造を相當に立ち入つて深く知るに足る一連の實驗結果の獲得に成功し得た。

さてこの結晶が等軸結晶に屬する事は既に示された處である。我々は先づ結晶の[011]軸に平行にX線を入射せしめて Laue 寫眞を撮影した。得られたものに就いて先づ氣付いた事は互に直交する對稱面の性質を有する少くとも4個の斑點状の散漫散射並びに之等に接する圓環状の散漫散射の認められる事であつた。然るに之等散漫散射の顯著なるにも拘らず Laue 斑點が現れて居ない。従つて通常の Laue 寫眞の解釋法に基いてこの資料より結晶の對稱に關する知識を得んと欲しても之に關して何等知る術も無い譯である。⁷⁾ 次に結晶を前記の位置より迴轉軸[011]の周りに 35.5° 回轉せしめ X線が結晶の[111]軸に平行に入射すると考へられる位置で撮影した寫眞は明に三回對稱軸の性質を示す Laue 斑點が認められた。然し乍らその數は總計僅に6個であつてしまつても3個づつ互ひに異なる2種の組になつて居るのみで上記の軸を含む對稱面の存在するや否やを判定すべき斑點が現れて居ない。以上の結果からこの結晶が少くも等軸晶系に屬することは證せられたものと考へられるが、更に進んで Laue 對稱を決定すべき資料は遂に與へられなかつた。斯くの如くこの結晶の Laue 寫眞に於て Laue 斑點の著しく少い事は通常の結晶に見られない著しい特徴であり、この物質の結晶構造が四ニトロメタン³⁾に比して更に特異なる事を想像せしめる。後に述べる如くこの結晶にあつては通常の結晶の場合の如く分子の靜的周期的配列が實現せず、何等かの統計的構造を考へねばならぬが、かかる構造並にそれと密接な關係にあると考へられる格子内に於ける分子の烈しい熱運動等に基づいて通常の Laue 效果が迴折角の増大と共に著しくその強度を減少し、従つて Laue 斑點の數が甚しく少い結果を

來たすものと解せられるのであるが、他方この爲通常の結晶の場合と異り、上述の如き解析上に於ける困難を來す事は未だ詳細なる X線的研究の比較的乏しいこの種柔軟性結晶の構造解析に際して今後注意すべき事柄と思はれる。

次に [011] 軸を迴轉軸として振動寫眞を撮影した。振動迴轉角範囲はそれぞれ 30° である。これ等の寫眞の解析結果は後述の如く立体對角線を含む對稱面の存在する事を結論し、従つてこの結晶の Laue 對稱は O_h に該當し、従つて結晶は點群 $T_d - 43m$, $O - 43$ 及び $O_h - m3m$ の就れかに屬する。次に層線間隔より迴轉軸方向の週期として 6.17 \AA なる値が得られた。

さて Hassel 等はこの結晶に對して格子常數 8.76 \AA なる單純格子に 4 個の分子を含み空間群は $T^1 - P23$ と結論した。若し上述の結論に従へば [011] 軸方向の週期は格子常數 a の $\sqrt{2}$ 倍即ち 12.39 \AA なる値を持つべきである。然るに我々の見出した値は明に之と一致しない。然し乍らもしこの並進群が單純立方格子にあらずして面心立方格子を爲すものと假定せばこの方向の週期は前記格子常數の $\frac{1}{\sqrt{2}}$ となるべきであつてその値は我々の實測値と一致する。即ち以上の結果からこの結晶は格子常數 $a = 6.17 \times \sqrt{2} = 8.73\text{ \AA}$ なる面心立方格子に屬するものと豫想されたのであるが更にこれ等振動迴轉結晶寫眞のスペクトルの指數配當を行つて上述の見解の正しい事を確めた。即ち観測せるスペクトルには次の規則性が認められた。

i) (hkl)型スペクトルに就いては

$$h+k=2n, k+l=2n, l+h=2n.$$

なる關係にあるもののみ観測せられた。更に

ii) ($0kl$)型に就いては $h=2n, l=2n$ のもののみ

iii) (hhl)型に就いては $h+l=2n$ のもののみ

iv) ($h00$)型に就いては $h=2n$

のもののみ認められた。次に Laue 對稱を決定する爲には夫々指數を異にする網平面 (hkl) とそれに對應する網平面例へば (hkl) の相對強度を知る必要がある。この種の反射の對が唯一種 {420} 型のもののみ現れて居る事を知つた。これ等一群のスペクトルの強度は何れも甚だ弱いが、同一フィルム上に観測された例へば (204), (240) の相對強度が相等しい事を知つた。かゝる観測は更に多數の網平面 (hkl) に就いて行ふ事を必要とするが、上述の如く結晶構造の特異性に基いて、充分の露出を與へたに拘らず {420} 型以外は観測し得なかつた。若し上述の對のスペクトルが結晶の對稱に基いて等しい相對強度を與へたものとすればこの結晶の Laue 對稱は O_h と結論せられるのである。

さて點群 $T_d - 43m$, $O - 43$ 及び $O_h - m3m$ に屬す

る空間群中面心格子より構成せられて居るのは $T_d^{\frac{1}{2}} - F43m$, $T_d^{\frac{1}{2}} - F43c$, $O_h^3 - F43$, $O_h^4 - F43$, $O_h^5 - Fm3m$, $O_h^6 - Fm3c$, $O_h^7 - Fd3m$, $O_h^8 - Fd3c$ である。然し乍ら之等の中 $O_h^7 - Fd3m$, $O_h^8 - Fd3c$ は

ii) の條件に、 $O_h^6 - Fm3c$, $T_d^{\frac{1}{2}} - F43c$ は iii) の條件に、 $O_h^4 - F43$ は iv) の條件に反する爲之等空間群を除外する事が出来る。従つて可能なる空間群として $T_d^{\frac{1}{2}} - F43m$, $O_h^3 - F43$, $O_h^5 - Fm3m$ を擧げる事が出来る。猶先に述べた様にこの結晶の構造に基く本質的な原因の爲通常の結晶の場合と異つて Laue 斑點が少く前述の二枚の Laue 寫眞のみからは Laue 對稱を決定し得ず、已む無く振動寫眞の (420) 型スペクトルの強度の比較に俟つた次第であるが、之も我々の判定の根據とする唯一種の観測し得るスペクトルであつた事を今一度想起しよう。我々は例へば (204) と (240) との兩網平面の反射能が等しきものと認め得る事から前記 Laue 對稱として O_h を選んだのであるが、之丈では次の如き場合のあり得る事を考へる時必ずしも俄に決定的な判断の根據と爲すには未だ不安がある。即ちこの結晶がより對稱の低い Laue 對稱 T_d に相當するものとしても若し構造因子が偶然前記 {420} 型網平面の強度に差を來さなかつたと考へ得る可能性を保留して置きたい⁸⁾。かゝる見地より他に何等か他の物理量の測定に依り、この結晶の對稱を判定し得る事が望ましい。

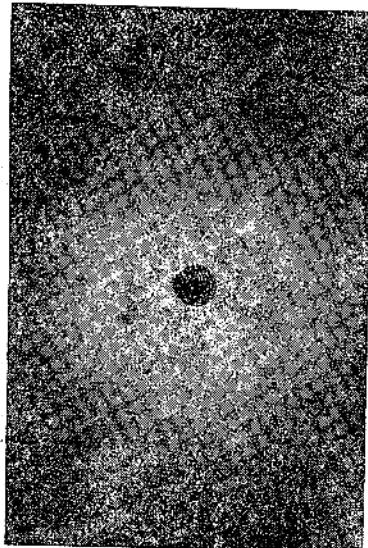
次に先づ前記三種の對称空間群のそれぞれに基く構造を考察しよう。先づ最も對稱の低い $T_d^{\frac{1}{2}} - F43m$ から始めるところの場合には結晶格子點の固有對稱即ち結晶の分子對稱は $T_d - 43m$ であらねばならぬ。 $O^3 - F43$, $O_h^5 - Fm3m$ の場合には分子對稱は夫々 $O - 43$, $O_h - m3m$ である。さてシクロヘキサンの分子構造に就いて從来種々の模型が考へられたが、その中最も對稱の高いものは所謂椅子型であつて、このものは $D_{3d} - 3m$ 即ち對稱心と之を通る三回對稱軸及びそれを含む對稱面の性質を持つのみであつて、明に上述の何れよりも低い對稱のものである⁹⁾。従つてかかる低對稱の分子を通常の靜的週期的配列を行ふ事に依つてこの結晶の高い對稱を満足せしめる事は不可能である。然し乍らこの様な分子の重心が平均に於て各格子點に位置し何等か多くの方位を以て統計的配列を爲すと考へるか、又は動的運動(例へば軸迴轉或は所謂球迴轉)に依り時間的平均に於て高い對稱を示すと考へる事に依りこの結晶の對稱を満足せしめる場合を考へ得るのである。さて一般に統計的構造を考へる

に際しては如何なる低対稱の分子の模型のものでも結晶全體としての高い對稱を説明し得る可能性があるが、この結晶に於て如何なる對稱を持つ分子が如何なる統計的構造を以てこの結晶を構成し居るか、而して前記空間群の中何れが實際のものに該當するかは更に強度の定量的検討に俟たねばならぬ。この問題はシクロヘキサンの分子構造の問題⁴⁾並に所謂柔粘性結晶の構造から見て共に興味ある事柄である。

その詳細は第2報に譲る事とする。

^{3), 4)}

V. 散漫散射に就いて 先にこの結晶の構造と密接な關係を以て著しい散漫散射が現れる事を記したが著者は白色X線の外に單色X線 $CuK\alpha$ をも用ひて結晶の種々なる方向に入射せしめて観察した。その結果先づ結晶の{111}型網面並びに{200}型網面に附隨すると見られる斑點状散漫散射が特に顯著な事を知つた。之等は入射角がその面に對するBragg角から相當偏倚して居ても丁度 Bragg 反射の現れる方向に認められ入射角が上記の Bragg 角に近接するに従ひその強度を増大する。例へば入射X線が[011]軸に平行の場合



寫真1 銅を對陰極に撰び、シクロヘキサン等軸結晶の[110]に近い方向にX線を入射せしめて撮影す。

Plate 1 X-ray photograph of cubic cyclohexane prepared with the incident beams of Cu-radiation nearly parallel to [110].

には前者の型即ち{111}型網面に附隨するものが4個強く後者の型のものが2個弱く、又[111]軸に平行の時には前者の型のものが3個強く現れ、之等の斑點状散射は常に結晶の對稱を示す關係を以て現れる。然して上述の場合並びに他の多くの場合にも之等斑點状散漫散射と密接な強度分布を以てそれ等に接する圓環状散漫散射も認められた。換言すれば逆格子空間内の重みの密度が111, 200型逆格子點の近傍で濃厚な許り

で無く、それ等を含む球殻内に廣く連續的に分布して居ると云ふ事が出來よう。この事情は良くシクロヘキサンノル等軸結晶の場合に似て兩結晶の構造が大略互ひに相似したものある事を豫想せしめる。

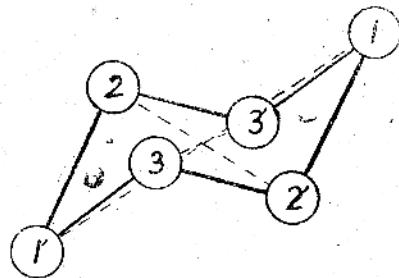
前報⁴⁾に於て分子の獨立迴轉なる簡単な模型に依つて上に述べた様な環状散漫散射の現れる可能性を一應了解し得る事を述べたが、同様の計算を本結晶に就いても試み、観測と比較して見よう。分子重心が格子點に一致した儀球状迴轉を爲すとするとこの場合散漫散射の強度の主要部は次式で與へられる。

$$f_c^2 \left[\left\{ 6 + 12 \frac{\sin x_{1,2}'}{x_{1,2}'} + 12 \frac{\sin x_{1,2}}{x_{1,2}} + 6 \frac{\sin x_{1,1}'}{x_{1,1}'} \right\} - \left(6 - \frac{\sin x_c}{x_c} \right)^2 \right],$$

茲に f_c は炭素の原子構造因子であり、散射角を χ 、波長を λ で表すと例へば

$$x_{1,2}' = \frac{4\pi}{\lambda} \left(\sin \frac{\chi}{2} \right) l_{1,2}', \quad x_c = \frac{4\pi}{\lambda} \left(\sin \frac{\chi}{2} \right) r_c,$$

である。併し分子模型には椅子型(第1圖)を採用し



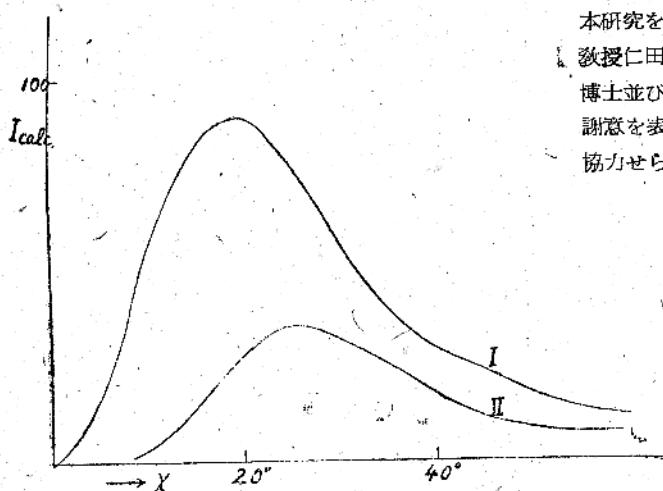
第1圖 假定せるシクロヘキサン C_6H_{12} の分子模型(椅子型)炭素原子のみを示す

Fig. 1. The assumed model of cyclohexane molecule (chair form).

分子内の炭素原子等を互ひに結ぶ3種の異なる長さの距離を夫々 $l_{1,2}', l_{1,2}, l_{1,1}'$ で表し、分子重心と炭素原子との間隔を r_c とした。計算曲線 第2圖Ⅱは上式に基き、偏光因子と通常の溫度因子 $e^{-B} \left(\frac{\sin \frac{\chi}{2}}{\frac{\chi}{2}} \right)^2$ を考慮に入れ、その係數 B を 3×10^{-16} として計算したものと示す。尙比較の爲シクロヘキサンノルの場合⁴⁾をもⅠに掲げた。Ⅱの強度極大を與へる散射角の大きさも亦観測結果¹⁰⁾に近いと云へよう。

この様に之等兩結晶は大略に於いて甚だ類似して居る。然し乍らシクロヘキサンノル等軸結晶では更に小さな散射角を持つ斑點状散漫散射が現れる⁴⁾に反し、シ

クロヘキサンでは之に相當するものが認められず、この點で兩結晶に差異を認め得る事は興味深い恐らく分子迴轉に關し、近傍分子相互間の配向關係が互ひに異なる事に基因するのであらう。著者はシクロヘキサンノル結晶に就き水素結合に着目して分子配向の相關關聯を考慮した計算を試みたが、その結果は上述のものに比して斑點狀散漫散射をも含めて理解し得る點で一步近似を進めつゝある如く見受けられる。それに就いては次回に述べたいと思ふ。



第2圖 本文参照 Fig. 2. The calculation of diffuse scattering for Cu-K α radiation on the assumption that the molecules in the crystals rotate freely with the molecular centers fixed at the respective lattice points. The polarization and usual temperature factors are included, the coefficient B being taken as 8×10^{-16} . Curve I corresponds to the case of cubic cyclohexanol¹⁾ and II to that of cyclohexane.

6) 精製に盡力下された故箕作佳夫、三山創、桃谷政順、三君に謝意を表する。

7) 但し前記斑點狀散漫散射が結晶の對稱と密接な關係を以て現れて居る事を注意しておく。

8) この様な場合を想像すれば對應空間群に T^2-F23 , $T_h^3-Fm\bar{3}$ の可能なる事が考へられる。

9) 次に先に述べた T^2-F23 , $T_h^3-Fm\bar{3}$ の場合を考へて見ても結晶の分子對稱は $T-23$, $T_h-m\bar{3}$ なる故この點に於いては變りない。

10) 21° 近傍と見られる。

本研究を行ふに際し御懇篤な御教示を賜つた大阪大學教授仁田勇博士、渡邊得之助博士、本學教授神田英藏博士並びに種々御好意を與へられた早坂武治氏に厚く謝意を表する。又宍戸英夫、丹野邦夫兩君の本實驗に協力せられた事を附記する。

(東北大學金屬材料研究所)

¹⁾ Hassel, Sommerfeld : *Z. physik. Chem.*

B40 391 (1938)

²⁾ Timmermans : *J. chim. phys.* 35, 381 (1938)

³⁾ 小田、飯田、仁田：日化 64, 616 (昭18)；小田、渡邊：日化 65 154 (昭19)、小田、仁田：日化 65, 621 (昭19)。

⁴⁾ 小田：X線 3卷 4號 (昭20), p. 2.

⁵⁾ 例へば Kohlrausch, Stockmair : *Z. physik. Chem. B* 31, 382 (1936)

アニリン臭化水素化物の結晶構造、(第一報)

仁田 勇 渡邊得之助 田口稻男

The Crystal Structure of Aniline Hydrobromide. I.

I. Nitta, T. Watanabe and I. Taguchi, Chemical Institute, Osaka University.

The crystal structure of aniline hydrobromide $C_6H_5NH_2HBr$ has been examined by the X-ray method. It was found on Laue and oscillation photographs several anomalous spectra of some new kinds. Disregarding these anomalous spectra, all the data could be accounted for as having the following unit cell and space group: $a=6.10\text{ \AA}$, $b=8.44\text{ \AA}$, $c=6.91\text{ \AA}$, $Z=2$, space group $P2_122_1$. Making use of the intensities of $(h0l)$ and $(0kl)$ reflections, atomic parameters were deduced by the trial and error method. The bromine and the nitrogen atoms occupy different special positions with two fold symmetry, their y parameters being $y_B=0.05$ and $y_N=0.15$. The axis of the anilinium group $N-C_1 \cdots C_4$ lies also on that of two fold symmetry, inclination of its plane to (001) -plane being 25° . The structure obtained is given in Fig. 6. This structure is a new type and may be taken as a radical-ionic one. The relation to the structures of alkyl ammonium halogenides and some physical properties of this crystal are discussed.

Anomalous spectra can be divided into two groups. The one is of the type shown in Fig. 2 and suggests the existence of structural irregularities of a certain kind along the b -axis. The other which is shown in Fig. 9 indicates the existence of the twinned lattice. The detailed structure and the irregularities of lattice will be given in the following papers.

緒言 この物質の結晶構造解析は次の第一節に於て述べる目的ではじめたのであるが、X線回折スペクトル中に新しい型のスペクトルが観見され、而も之等異常スペクトルはその様相が明かに異なると考へとられる數種の群に分類される事が認められた。このやうな異常スペクトルの解釋はすべて縦報に譲る事として、では構造解析を進める便宜上第一近似として正常なスペクトルのみを考慮に入れた結晶構造のごく大ざっぱな骨組を立てゝ見ることとする。

1. 研究の目的 アルキルアミンハロゲン化物の結晶構造に關しては既に Hendricks¹⁾によるかなり廣範圍のこれ等の物質のX線による構造解析が行はれており、その結果之等の構造中には原子座の回転乃至は統計的排列²⁾を含む異常構造の存在が明かにされた。一方低温に於ける比熱の異常³⁾は構造に對してX線的研究と同じ結論を與へてをり、一般の結晶の中に見出される異常性乃至二次構造の中でも頗る興味深きものとされてゐる。このやうな構造の異常が芳、

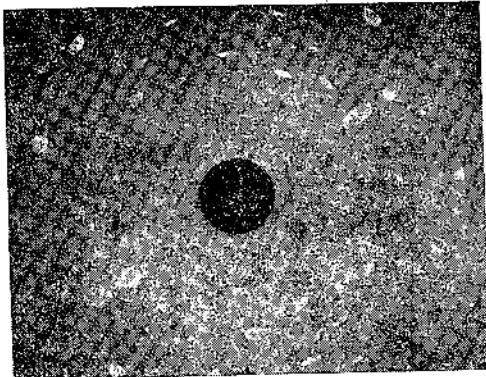
香族アミンハロゲン化物中にも見出されるのであらうか、之が本研究を開始した一つの動機である。一方千谷教授等³⁾に依つて同じ物質の固態中に於ける重水素自己交換反応に関する研究が行はれた。この反応機作について構造の面から何等かの寄與をなし得まいか、之が本研究を行つた第二の動機である。

2. 単結晶の作成及び結晶學的觀察 単結晶の作成は Groth⁴⁾に従ひアルコールを溶媒として行つた。即ち恒温蒸発法、冷却法及び之等の混用法にて無水アルコールを溶媒として常温に於て單結晶を作成した⁵⁾。得られた結晶は斜方晶系完平面像に屬し $\{010\}$, $\{001\}$, $\{011\}$, $\{252\}$ の面型の結合で、之等の中 $\{010\}$ 又は $\{001\}$ の發達したものが多い。剪開は (001) , (010) に平行に存在し就中前者は極めて完全である。軸率は Groth⁴⁾によれば

$$a : b : c = 0.7230 : 1 : 0.8180.$$

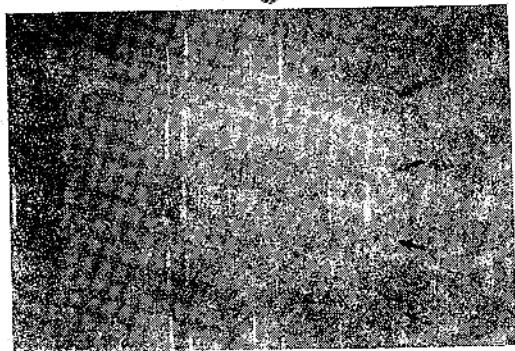
密度はトルエンを用ひてピクノメーター法によつて實測し $\rho_{25} = 1.58$ を得た。

3. 格子常数、対応空間群の決定 (100), (010), (001) の三面に夫々垂直に白色 X 線を投射して得たオウエ寫眞は何れも直交する對稱面を示し、この結晶が斜方晶系に屬することを明らかにした。第 1 圖に示し



(第 1 圖)

たものは b 面のオウエ寫眞である。次に Cu の赤外 X 線を用いて a , b , c 三軸を回転軸として振動並びに回転写真を撮影した。この中で b 軸を回転軸として撮影した振動写真には $b=8.44\text{ \AA}$ を與へる正常なスペクトル以外に、 $b=2 \times 8.44\text{ \AA}$ に對應する位置に少數の異常スペクトルが現れた。之等の異常スペクトルは均質ではないが相似な構造を有し、且つ之等と b 値を等しくする曲線上に連續的な散漫散乱スペクトルを伴つたものが多い(第 2 圖)。又單結晶毎に之等のスペクト



(第 2 圖)

ルの様相は多少異なるのであるが第 2 圖に示した如きものが最も多く現れるのでここではこの試料についての構造解析を進めて行くこととする。他の試料に於ける構造あるひは相互間の關係等については續報に於て報告することとする。而して之等の異常スペクトルの構造は二種の格子即ち $b=8.44\text{ \AA}$ 及び $b=2 \times 8.44\text{ \AA}$ に對應する格子が結晶内で可干渉及び不可干渉領域に同時に存在することを示唆するものであるが、を以て第一近似として之等少數の異常スペクトルを無視し

て解析を進める⁶⁾。

さて a, c 兩軸の方向については b 軸方向に於ける如き不規則性は存在せず結局格子常数としては次の如き値が得られた。

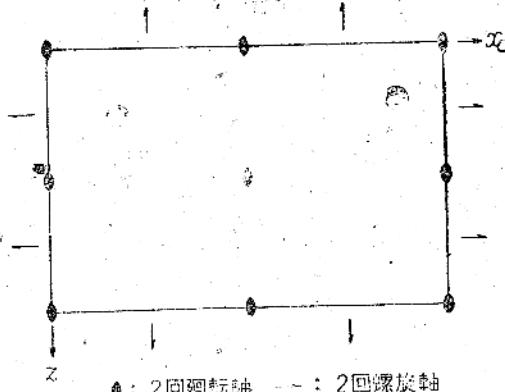
$$a = 6.20\text{ \AA}, b = 8.44\text{ \AA}, c = 6.91\text{ \AA}.$$

之より軸率は $a : b : c = 0.734 : 1 : 0.818$ となり Groth の値と良好な一致が認められる。上記軸長、密度値及び分子量の値から單位格子中には化學單位 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{HBr}$ 2 個を含む事となる。

$$Z = \frac{abc \times \rho}{M/N_A} = 1.95 \approx 2$$

次に上記軸長より各網面間隔を計算し實測値と比較して指數附けを行ひ次の如き消滅則を見出した: (hkl): 凡ての種類; ($h00$): h の偶数のみ; ($0k0$): k のすべての種類; ($00l$): l の偶数のみ。依て對應空間群として $D_{2h}^3 - P2_122_1$ を得。

4. 原子位置の概略決定 $D_{2h}^3 - P2_122_1$ の對稱要素を第 3 圖に示した⁸⁾。2 個及び 4 個の同價點は次の如し



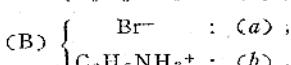
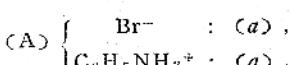
(第 3 圖)

$$2: (a) 0, y, 0; \frac{1}{2}, \bar{y}, \frac{1}{2}; \text{ 固有對稱 } C_2 - 2$$

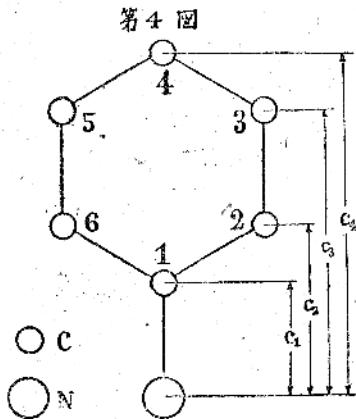
$$(b) \frac{1}{2}, y, 0; 0, \bar{y}, \frac{1}{2}; \text{ 固有對稱 } C_2 - 2$$

$$4: x, y, z; \bar{x}, y, \bar{z}; \frac{1}{2} + x, \bar{y}, \frac{1}{2} + \bar{z}; \frac{1}{2} + \bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2} + z.$$

さてアニリン臭化水素化物結晶の場合には、 $Z=2$ であるから 2 個の Br, 2 個の N は (a) 又は (b) 上になければならない。ここでアリウムイオン $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ の存在を假定するならば、可能な構造は次の二つの場合のみとなる。



依てパラメーターとしては何れの場合にも Br 及び N の y 座標値及び C に関するものであるがこゝで次の假定を置くならば全体とし 3 個に減少する。即ちベンゼン環は C-C 間距離が 1.39 Å の平面正六邊形であり C-N 間の結合は原子結合でその距離 1.47 Å にして且つ N-C(1)-C(4) は同一直線上にある（第4図）。



と假定するならば、結局決定すべきパラメーターは y_{Br} , y_N 及びベンゼン環を形成する平面と c 面とのなす角 φ (第5図参照) の 3 個となる。

次に結晶格子が(A) (B)

兩型の中何れに對應するかは構造の XZ 投影を検討して決定し得た（第5図）。先づ (A) (B) 兩型に對應する結晶の構造因子 $F(hkl)$ は夫々次の如くなる。

$$(A) \text{ 型} : \frac{1}{2}F(hkl) = \begin{cases} f_{Br} + f_N + 2f_C + 4f_C \cos 2\pi hz \cos 2\pi lz & : h+l = \text{偶数} \\ f_{Br} + f_N + 2f_C - 4f_C \sin 2\pi hz \sin 2\pi lz & : h+l = \text{奇数} \end{cases}$$

$$(B) \text{ 型} : \frac{1}{2}F(hkl) = \begin{cases} f_{Br} + f_N + 2f_C + 4f_C \cos 2\pi hz \cos 2\pi lz & : h = \text{偶数}, l = \text{偶数} \\ f_{Br} - f_N - 2f_C - 4f_C \cos 2\pi hz \cos 2\pi lz & : h = \text{奇数}, l = \text{奇数} \\ -4f_C \sin 2\pi hz \sin 2\pi lz & : h = \text{偶数}, l = \text{奇数} \\ +4f_C \sin 2\pi hz \sin 2\pi lz & : h = \text{奇数}, l = \text{偶数} \end{cases}$$

こゝで $x = \frac{r_0 \cos \varphi}{a}$, $z = \frac{r_0 \sin \varphi}{c}$ であり, r_0 は C_2-C_6 の距離の $\frac{1}{2}$ である。従つて上式に於て φ をパラメーターとして兩型の $F(hkl)$ を計算し、何れが (100) 及び (001) の反射強度より得られた實測値とよりよい一致を示すかを調べればよい。計算の結果は (A) 型は第1表に示した一例の如く φ の如何なる値についても定性的的一致すら見られないのに反し (B) 型には一致が見られるので残された問題は (B) 型に於て 3 個のパラメーターを決定することとなる。

第1表

φ	0°	10°	20°	30°	50°	60°	70°	80°	90°	實測値
$\frac{1}{2}F(101)$	51	51	52	53	54	54	54	52	52	9
$\frac{1}{2}F(002)$	58	56	53	45	40	37	34	34	32	53

5. 試験法による φ , y_{Br} , y_N の決定 (B) 型を採用して先づ $F(hkl)$ を φ の $<0^\circ, 90^\circ>$ の領域に於

て計算し、第2表に於ける如き結果を得た。

第	φ	002 200	004 400	002 004	006 600	004 006	400 600	006 008
2	0°	○	×	×	×	×	×	×
表	10°	○	×	×	×	○	×	×
	20°	○	○	○	○	○	○	○
	30°	○	○	○	○	○	○	×
	40°	○	○	○	○	×	×	×
	50°	×	○	×	×	×	×	×
	60°	×	○	×	×	×	×	○
	70°	×	×	×	×	×	×	○
	80°	×	×	×	×	×	○	○
	90°	×	×	×	×	×	○	○

○はスペクトル強度の強弱を説明し得る φ の領域を示す。

この表より明かな如く φ の値は大略 25° 附近であることを知つた。次に (010) 面の反射強度を資料として y_{Br} , y_N を決定した。 $F(0k0)$ の形は次の如くなる。

$$\frac{1}{2}F(0k0) = f_{Br} \cos 2\pi k y_{Br} + f_N \cos 2\pi k y_N$$

$$+ f_C \sum_{i=1,4}^6 \cos 2\pi k (y_N + c_i) + 2f_C \sum_{i=2,3}^6 \cos 2\pi k (y_N + c_i)$$

こゝで c_i は第 i 番目の C と N との距離の b 軸方向への投影値である。(第5図参照) さて y_{Br} , y_N

を夫々 $<0, \frac{1}{2}>$ の領域で變化させ最も良好な一致を示す位置として $y_{Br}=0.05$, $y_N=0.15$ を

得た(第3図参照)。

第3表

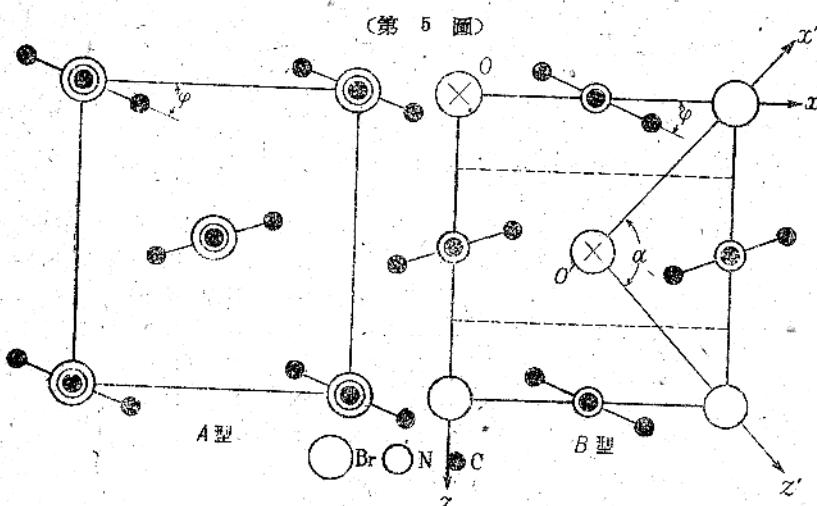
$F(0k0)$ の實測値と計算値との比較

($y_{Br}=0.05$, $y_N=0.15$)

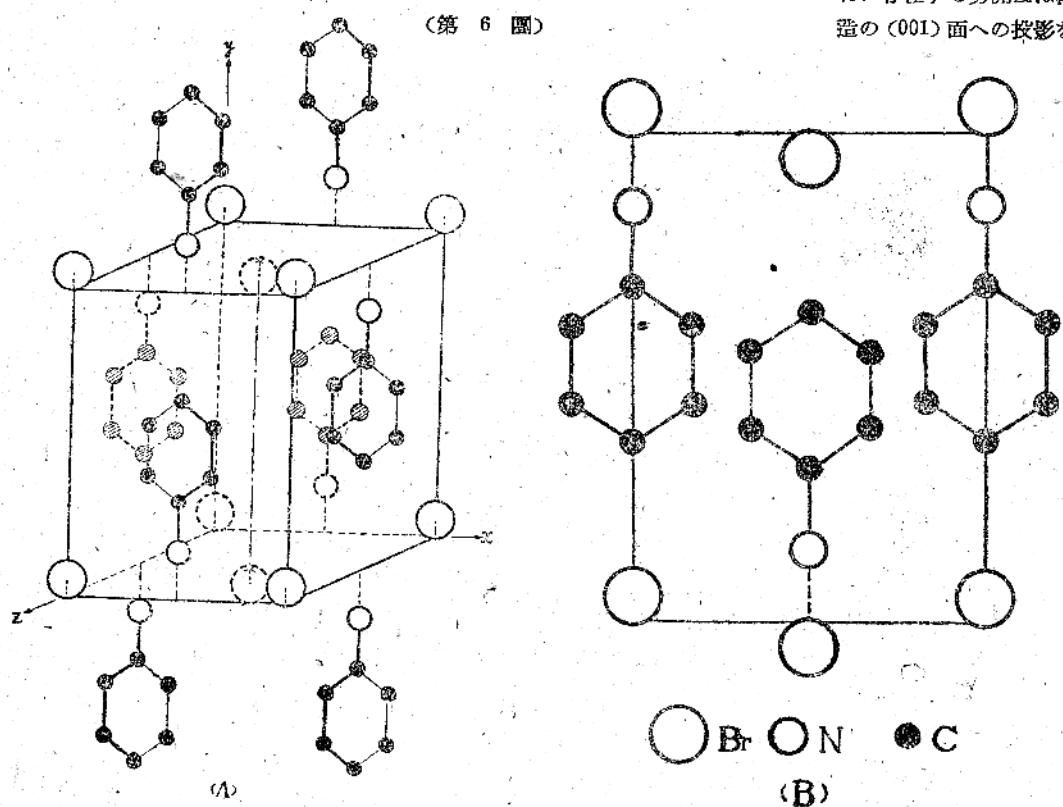
0k0	010	020	030	040	050
Fobs.	14	40	26	—	—
Fcal.	10	30	19	3	5

以上で 3 個のパラメーターを略定め得たので次に之等の値を用ひ、得られる結晶模型について検討して見ることにする。

6. 結果の考察 (1) 構造の概観 得られた模型は第6図に立體圖並びに c 面, b 面への投影圖を以て示した如く、基イオン格子であつて、この構造は Strukturbericht 中の如何なる格子型にも見出されぬ新しい型に屬することが明かにされた⁵⁾。(2) 原子間距



半径の和は 3.7 Å. と評價されておりよりやゝ短い。(3) 勃開 得られた結晶構造の XZ 投影(第 5 図 B 参照)を見れば c 面を通しての結合(同図破線の部)は何れの原子間にも Van der Waals 力以外には無く且つベンゼン環はむしろ (001) 面に平行にねてゐること等から c 面に平行な勃開が完全なることが當然豫想される。次に (010) 面に平行に存在する勃開性は構造の (001) 面への投影を



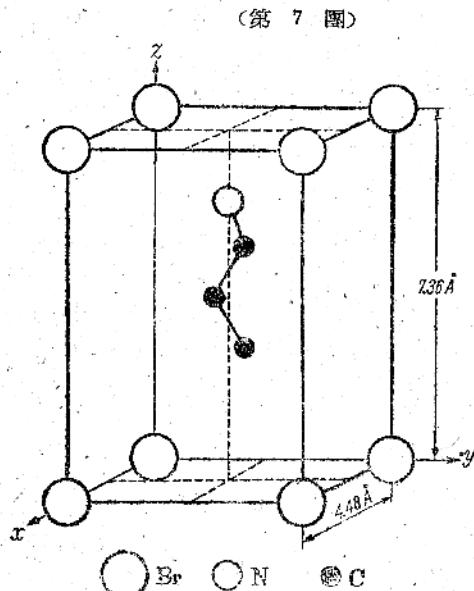
離 Br-N 間は 3.48 Å. 及び 3.56 Å. が求められた。之等は、 α -NH₂Br(N...Br : 3.45 Å.) 及び β -NH₂Br(N...Br : 3.51 Å.) に於けるそれ等の値と比較し得るものである。Br-C 間は最短なもので 4.02 Å. でありその Van der Waals 半径の和 3.95 Å. よりやゝ長い。次に相隣れるベンゼン環を形成する C 原子間の距離の最短なものは 3.40 Å. であり Van der Waals

見れば b 面を通しての結合の中で Br イオン相互の反発が最も大きな原因となつてゐることが考へられる。

(4) 類似物質との比較 芳香族有機化合物中にはかかる型の結晶構造は未だ解析されておらぬのでこゝではアルキルアミノニウムハロゲン化物の中、アミン臭化水素化物とその炭素の排列が割合似てゐると考へられる $C_8H_7NH_2 \cdot HBr^1)$ 及び $C_4H_9NH_2 \cdot HBr^1)$ の結

品構造との比較検討を行ふこととする。

(α) $C_6H_5NH_2 \cdot HBr$ との比較 この結晶は正方晶系 $a=4.48\text{Å}$, $c=7.36\text{Å}$, $Z=1$, $\rho_{obs}=1.516$ にして第7図の如き構造が與られてゐる。今アニリン臭化水



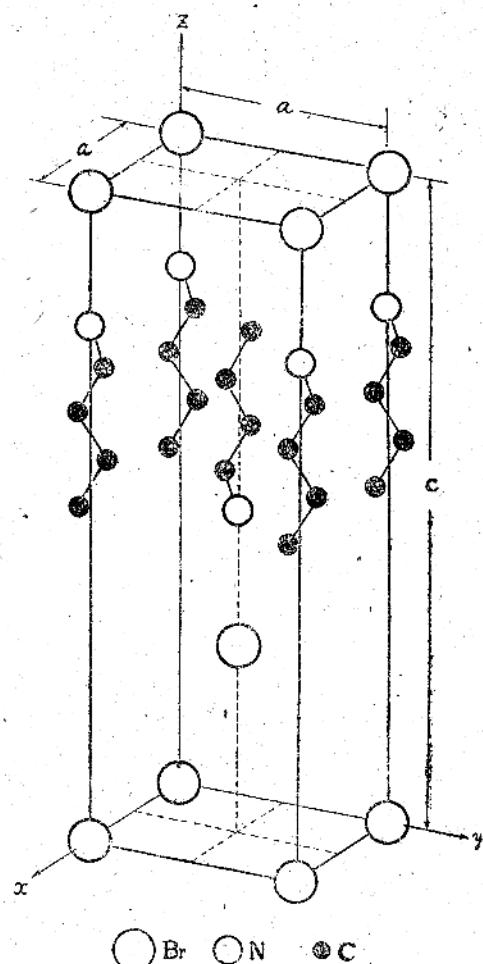
素化物結晶に於ては $y_{Br}=0.05$ であるから Br イオンは底心格子を形成してゐるものと假定し、更に第5図 B型の如く x' , z' 軸を選べば、 $\alpha=90^\circ$ となり、この場合に比較し得られるであらう。この假想的格子に'をつけて表せば次の如くなる。

$C_6H_5NH_2 \cdot HBr$	$C_6H_7NH_2 \cdot HBr$
$a'=c'=4.6\text{Å}$	$a=b=4.48\text{Å}$
$b'=b=8.44\text{Å}$	$c=7.36\text{Å}$
$Z'=1$	$Z=1$
$\rho'=p=1.58$	$\rho=1.516$

かく見ればすべての値にかなりの類似が見れる。尤もアニリン臭化水素化物に於てはアニリウムイオンのベンゼン環の向きは b 軸方向から見て一つ置きに變つてゐるが、ともかく直鎖の C を平面のベンゼン環にをきかへた時、ベンゼン環の擴がり及び之等の相互作用のため正方より斜方への晶系の轉移が上記の如き軸長等の變化及び構造全体としての類似を伴つて行はれたことが想像される。^{1-a)}

(β) $C_6H_7NH_2 \cdot HBr$ との比較 C の數がよ3り4へ移行すると構造上では c 軸方向の恒等週期の倍加と之より當然考へられる Z の2になること以外には、 a 及び p の値には大きな變化がない。さて $C_6H_7NH_2 \cdot HX$ の結晶構造は第8図に示した如く、アミン基が X と同一直線上に來てゐることが $C_6H_5NH_2 \cdot HBr$ 及び $C_6H_7NH_2 \cdot HBr$ と異なる。形式的意味に於て所謂附

(第8図) $C_6H_7NH_2 \cdot HX$ の結晶構造



加化合物的様相を呈してゐる。 $C_6H_5NH_2 \cdot HBr$ も正方晶系に屬し $a=5.20\text{Å}$, $c=15.53\text{Å}$, $Z=2$, $\rho_{obs.}=1.33$ である。

さて、以上述べた所に依り、得られた模型は物理的にも妥當なものであることが明かにされた。依て得られた構造を今後の便宜上基本構造と呼ぶことにする。今後の詳細なる構造解析は、對應空間群及び二次構造と關聯してパラメーターの値のみでなく基本構造そのものに對する補正乃至發展が見られるであらう。⁹⁾

精密なる模型の得られた時に、行つた第一近似が如何なる意味をもつて、何故スペクトル強度値の實測並びに計算値が、かなりの一一致を示し更に得られた模型が物理化學的にも合理的なものであるかについての考察を第2報以下の隨所に於て論議する予定である。

7. 異常スペクトル及び二次構造について

(1) 恒等週期決定の項に於て述べた異常スペクトル¹⁰⁾は要するに b 軸方向に存在する格子不整であり、この

結晶が所謂二次元格子を形成してゐることを物語つてゐる。之等についての問題は結晶の核生成、單結晶の生長の問題と關聯して頗る興味あるものである。

又近頃二次元格子についてはやうやく一般化した强度の式が得られ始めた¹¹⁾ので、之等の理論に一方には實驗的根據を與へ、他方には新たなる發展に何等か寄與をなし得るものと思はれる。

この二次元格子の問題¹²⁾は、他の結晶に於ける種々の型の二次元格子と關聯して總括する予定である。尙緒言に於て述べた異常スペクトルの一つは(2)(200)の附近に常に出現する基本格子に關聯しては指數附けの不可能なものである。他の一つは(3)c軸を迴轉軸として撮影した時に現れるもので、之はc軸方向の恒等週期を基本構造の約4.8倍にすべき位置に現れる。この第二種のスペクトルは然しながら双晶を假定するならば極めて合理的に説明し得るのであつて¹³⁾、この事について他の双晶構造を有する結晶と比較検討して論議する計畫である¹⁴⁾。次に(4)(011)面の反射により得られたスペクトルは常に二つに分裂してゐる。又(001)面の反射によるスペクトル中には、(00l)の中でl=奇数のものの出現する試料も見られる。

之等の事實は他種の格子が存在することを暗示してゐるが、空間群の理論を形式的に取扱ひ得ない例の一つであらうと思はれる¹⁵⁾ので、これに關聯して充分なる吟味をなす予定である。

上述の如き種類の不整は他の物質の結晶構造には見出されないであらうか。特に芳香族アミンハリゲン酸鹽中にはこのやうなものが他にもあるであらうか。又何故かよる不整が生じ易いのであるか。更に又不整の全然ない結晶は實驗的に作成し得ないものであらうか。更に格子不整の度合を實驗的に測り得ないのであらうか。之等の問題は誠に興味深い問題であり、單結晶作成の問題と關聯して現在之を實驗的に解決せんとする。

8. 総括 1の目的の中に述べた動機により研究を開始したこの物質の結晶構造には予期せざる不整乃至高次構造の存在が明かにされた。先づ第一近似として之等の存在を無視して解析を行ひ、基本構造として次の結果を得た。 $a = 6.20\text{ \AA}$, $b = 8.44\text{ \AA}$, $c = 6.91\text{ \AA}$; 對應空間群 $D_2^3 - P_{21}221$, $\rho_{\text{算}} = 1.58$, $Z = 2$. 決定すべき3個のパラメーターは試験法により $y_{\text{Br}} = 0.05$, $y_{\text{N}} = 0.15$, $\phi = 25^\circ$ となり、之より得られた模型について二三の物理的解釈を行ひ、この模型の合理的なる事を明かにした。高次構造の研究、基本構造と高次構造との關係、基本構造そのものについての再検討及びこ

の物質の他の物理化學的性質就中熱的性質と構造との關係等については續報に於て報告の予定である¹⁶⁾.

¹¹⁾ S.B. Hendricks : *Z. Krist.* 67, 106, 475 (1928); 68 189 (1928) etc.

¹²⁾ 本文執筆後入手した文献 E.W. Hughes, W.H. Lipscomb : *Journ. Amer. Chem. Soc.* 68, 1970 (1946) によればこの結晶と同型である $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ の結晶構造に就いて Hendricks の與えた構造と異なることが示されてゐるが Hughes, Lipscomb の決定した構造はアミニン臭化水素化物結晶に更に深い類似を示して居る。

¹³⁾ J.C. Southard, R.T. Miller, S.B. Hendricks : *J. Chem. Phys.* 1, 95 (1923). L. Pauling : *Phys. Rev.* 36 430 (1930). J.D. Bernal, *Nature* 129, 436 (1932), etc.

¹⁴⁾ 昭和19年度、日本化學會年會、千谷、櫻田、

¹⁵⁾ P. Groth : *Chem. Krist.* III 170.

¹⁶⁾ 溶媒、溫度、 P_{H_2} 等を變化せしめた時の單結晶作成については續報に於て述べる豫定である。

¹⁷⁾ 渡邊、田口、日本化學會近畿支部常會(昭和17年); 仁田、渡邊、田口、理研學術講演會(昭和17年春季)。

¹⁸⁾ International Table for Determination of Crystal Structure I, 119.

¹⁹⁾ 尚基本構造には Br と N との相互關係に依つて生ずる今一つの模型が考へられ、之は上記の試験に依つては原理的に區別出來ない。これについて本報では觸れぬこととし、一方のみを採用して今後の考察に資することとした。

²⁰⁾ 田口、昭和18年X線懇談會(於京大理學部)

²¹⁾ 之に對應するスペクトルは Laue 嘆眞で中心に向つて放射狀のスペクトルとして觀察される。(第I圖参照)。

²²⁾ S.B. Hendricks, E. Teller : *J. Chem. Phys.* 10, 147 (1942).

²³⁾ 仁田、渡邊、田口、昭和22年、日本化學會年會、構造化學討論會。

²⁴⁾ 田口、昭和21年度、日本化學會近畿支部常會(於阪大)

²⁵⁾ 仁田、渡邊、田口、理研學術講演會(昭和17年秋季)

蟻酸カルシウムの結晶構造¹⁾

仁 田 勇 大崎 健次

Crystal structure of Calcium Formate.

Isamu Nitta and Kenji Osaki, Chemical Institute, Osaka University.

The structure of orthorhombic calcium formate was analysed by the method of Fourier series. Oscillation-rotation photographs were taken with Cu-K α radiation around the three principal axes and the following unit cell dimensions and space group were obtained, which confirmed the results of the previous work (Nitta, 1927); $a=10.163\text{ \AA}$, $b=13.381\text{ \AA}$, $c=6.271\text{ \AA}$. (at 18°C); space group, D_{2h}^{15} —Pcab; $Z=8$.

All the atoms are on the general positions 8 (c):

$$\pm(xyz; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, z; x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z; \frac{1}{2}-x, y, \frac{1}{2}+z).$$

with the parameters shown in Table I.

The analysis was effectuated by the method of two-dimensional and three-dimensional Patterson syntheses, the latter being evaluated along lines through several points corresponding to peaks in $P(xy)$.

The structure obtained may be explained as consisting of chains of the type shown in the figure parallel to the c -axis, which are laterally bound through formate ions to form a compact spatial network (Fig.2). Three types of interionic linkage are found (Fig.3), two of which were already found in sodium formate, analysed by Zachariasen. A remarkable feature is the asymmetrical type of coordination (type II), which might be characteristic to ions of lower symmetry such as this. The calcium ions are surrounded by eight oxygen atoms as shown in Fig.4, one of them being somewhat more apart (Table II). Pauling's rule concerning the stability of ionic crystals are shown to be strictly hold in its extended form. The shape of the formate groups were found to be:

$$C-C=1.25, 1.25, 1.25, 1.24 (\pm 0.03\text{ \AA}); OCO=125^\circ, 124^\circ (\pm 4^\circ).$$

These results suggest an almost complete resonance between the two forms proposed by Pauling.

1. 序 説

脂肪酸のカルボキシル基の構造に關する資料は若干報告²⁾せられてゐて、その結果は概ね Pauling の考³⁾を支持してゐる様に見えるが、就中鹽類について未だ解析せられた例も少く、尙多數の資料を集めることが望ましい。他方、無機化合物に於て確められたイオン結合の安定性に關する Pauling の概律⁴⁾が脂肪酸鹽の場合にも成り立つであらうと想像せられるのであるが、之についても尙多數の實驗的検證が必要である。そこで著者の一人⁵⁾が前に採りあげたことのある蟻酸カルシウム $Ca(HCOO)_2$ について更に解析を進め、

これらの點についての智識を得ようとした。

2. 解析の實際

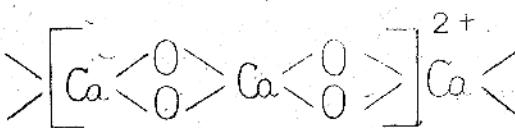
銅對陰極よりの K-特性X線を用ひて [001], [010], [100] の三軸の周りに夫々振動迴轉結晶寫真を撮影し之を整理して前報の結果を再確認した。即ち、

$$a=10.163\text{ \AA}, b=13.381\text{ \AA}, c=6.271\text{ \AA}.$$

(18°Cにて); $\sigma=2.02$ より $Z=8.02$,

$$\text{空間群: } D_{2h}^{15}—Pcab.$$

次に、フィルム上に記録せられた廻折斑點の強度を標準淡模と比較⁶⁾して決定し、構造因子(F)を次式か

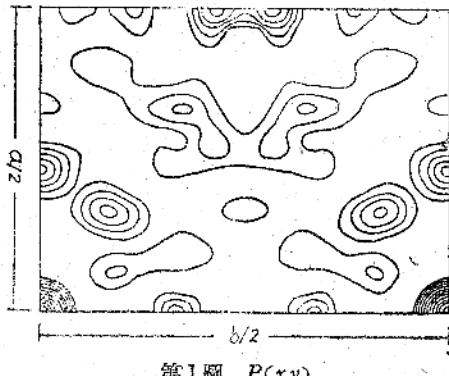


ら求めた。

$$I = k \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta} \cdot F^2.$$

I は吸収その他種々の補正を施した廻折線の強度, k は比例常数である⁵⁾。

前報に述べた如く、すべての原子が一般の位置にあるので、二元 Patterson 函数⁶⁾ $P(xy)$, $P(yz)$, $P(xz)$ を合成した。その一例を第1図に示す。圖中最



第1図 $P(xy)$

も高い二つの山は Ca-Ca ベクトルに相当するもので、他は全部 Ca-O 又は Ca-C に歸せらるべきものである。之等の圖より Ca イオンの位置を容易に知ることが出来た。次に Ca の散乱能が他の原子に較べて比較的大きいことを利用して、構造因子の符号が Ca のみによって決定せられてゐると考へ得る反射を選びだし、これらの項のみを用ひて電子密度投影 $p(xy)$ を近似的に合成した。此の圖と、前に求めた $P(xy)$

とを比較して種々検討を加へ、更に試誤法⁹⁾をも用ひて全原子の大略の位置を知り得たので、之を用ひて構造因子(F)を次式により算出し、實測値と比較して確かめた。

$$F(hk0) = 8 \sum_i f_i \cos 2\pi h x_i \cos 2\pi k y_i, (h: 偶数)$$

$$= -8 \sum_i f_i \sin 2\pi h x_i \sin 2\pi k y_i, (h: 奇数)$$

かくして新に符号を決定し得た項をも加へて再び $p(xy)$ を合成し、かかる操作を繰返して遂に最後的座標値を得た。z-座標の決定には $P(yz)$, $P(zx)$ だけでは分離が充分でなかつたので、前に求めた $P(xy)$ 中の極大の位置 ($x_i y_i z_i$) について三次元 Patterson 函数

$$P(x_i y_i z_i) = \sum_{h k l} F(hk0)^2 \cos 2\pi (hx_i + ky_i + lz_i),$$

を夫々合成し、各原子間隔ベクトルの眞の方向と大きさとを決定して、これらすべてを満足せしめる様に全原子の z-座標を決定した。次いで z を含む二つの電子密度投影 $p(yz)$, $p(zx)$ についても上述の漸近近似法を用ひて原子の座標を改良した。最後に採用した各原子の座標値、及び之を用ひて算出した構造因子の値と、その實測値との比較を表 I, II に示す。

表 I 原子座標

Table I Atomic parameters

	Ca	O	O / O	O	C	C
x	0.1845	0.048	0.200	0.200	0.020	0.112
y	0.1078	-0.049	0.016	0.204	0.294	-0.049
z	0.0295	0.180	0.379	-0.287	-0.297	0.346

表 II 構造因子の實測値と計算値との比較

Table II Observed and calculated structure factors

Indices	Fobs.	Fcalc.									
2 0 0	0	0.0	0 0 2	2.9	-1.5	4 6 0	9.3	9.3	8 4 0	7.6	-7.8
4 0 0	8.6	-8.6	0 0 4	5.3	4.1	4 8 0	8.2	-8.4	8 6 0	7.5	-6.8
6 0 0	7.8	8.3	0 0 6	6.3	6.3	4 10 0	8.5	-3.8	8 8 0	3.9	4.5
8 0 0	7.4	6.6	0 0 8	0.4	0.5	4 12 0	0	0.4	8 10 0	4.0	4.2
10 0 0	1.0	-1.4	2 2 0	0	-1.3	4 14 0	7.8	7.7	8 12 0	1.5	-1.6
12 0 0	9.4	-9.2	2 4 0	1.3	-0.3	4 16 0	0	0.9	10 2 0	0	-1.3
0 2 0	8.9	3.7	2 6 0	3.1	-3.4	6 2 0	2.2	-2.2	10 4 0	6.3	-5.6
0 4 0	4.2	3.5	2 8 0	5.4	-5.6	6 4 0	1.2	-1.0	10 6 0	4.0	4.2
0 6 0	7.2	-6.5	2 10 0	4.9	-4.8	6 6 0	0	-0.9	10 8 0	1.4	-2.3
0 8 0	1.6	1.6	2 12 0	1.0	-1.1	6 8 0	2.7	1.7	10 10 0	1.5	-0.9
0 10 0	11.5	10.4	2 14 0	0	0.5	6 10 0	4.8	5.1	12 2 0	1.0	-1.7
0 12 0	7.7	-8.3	2 16 0	1.0	0.5	6 12 0	1.6	-1.5	12 4 0	0.9	2.1
0 14 0	7.4	-5.8	4 2 0	4.0	-3.9	6 14 0	0	-1.1	12 6 0	2.7	3.1
0 16 0	0	-1.4	4 4 0	12.5	12.7	8 2 0	1.6	-1.4	1 2 0	13.4	-13.7

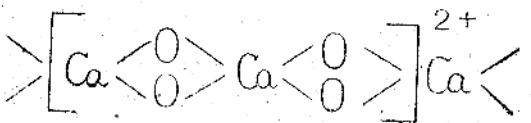
Indices	Fobs.	Fcalc.									
1 4 0	0	0.0	9 4 0	5.1	-5.2	0 3 2	3.3	4.6	10 0 4	2.5	-3.1
1 6 0	5.7	5.4	9 6 0	12.5	11.6	0 5 2	0	2.1	2 0 6	0	1.8
1 8 0	5.9	6.2	9 8 0	4.3	4.2	0 7 2	7.2	6.9	4 0 6	4.7	-3.8
1 10 0	3.2	-4.9	9 10 0	0.8	-0.5	0 9 2	4.3	4.7	6 0 6	0	0.7
1 12 0	9.2	-9.9	9 12 0	5.6	-5.3	0 11 2	2.0	-3.0	8 0 6	3.8	3.1
1 14 0	0	-0.4	11 2 0	0	-0.3	0 13 2	0	1.2	2 0 1	2.5	-3.6
1 16 0	1.0	1.4	11 4 0	0	0.0	0 15 2	3.2	1.9	4 0 1	2.3	-3.2
3 2 0	1.5	0.2	11 6 0	1.9	1.5	0 1 4	0	1.0	6 0 1	2.0	1.9
3 4 0	8.0	-1.6	11 8 0	0.8	0.0	0 3 4	13.1	-11.6	8 0 1	0	0.1
3 6 0	14.9	16.5	0 2 2	7.7	7.9	0 5 4	3.0	1.0	10 0 1	0	-0.1
3 8 0	4.5	5.0	0 4 2	16.2	-16.2	0 7 4	6.2	6.4	12 0 1	0.7	1.4
3 10 0	0	0.7	0 6 2	6.6	-6.2	0 9 4	1.4	-1.4	2 0 3	9.5	-9.7
3 12 0	5.9	-5.0	0 8 2	13.1	11.9	0 11 4	1.9	-1.6	4 0 3	5.7	6.2
3 14 0	0.9	-0.4	0 10 2	5.5	5.6	0 13 4	3.9	-3.9	6 0 3	0	0.8
3 16 0	8.1	3.1	0 12 2	4.0	2.5	0 1 6	6.1	-6.4	8 0 3	0	-0.6
5 2 0	12.8	13.5	0 14 4	6.8	-7.6	0 3 6	4.4	-4.6	10 0 3	2.1	-3.3
5 4 0	5.7	5.8	0 16 2	0	-0.7	0 5 6	3.3	2.5	2 0 5	4.1	-4.6
5 6 0	3.4	-3.9	0 2 4	3.4	-4.3	0 7 6	3.5	4.7	4 0 5	0	1.3
5 8 0	4.6	-5.3	0 4 4	11.2	-10.3	0 9 6	3.2	2.8	6 0 5	8.3	8.4
5 10 0	2.2	3.1	0 6 4	3.6	-4.4	0 11 6	8.3	-8.1	8 0 5	3.3	-3.3
5 12 0	7.9	6.8	0 8 4	0	1.6	2 0 2	6.5	-5.4	10 0 5	2.9	-3.8
5 14 0	2.6	-2.2	0 10 4	5.4	7.2	4 0 2	14.0	-16.0	2 0 7	7.0	-6.8
7 2 0	4.2	3.9	0 12 4	3.6	-2.3	6 0 2	0	0.9	4 0 7	0	0.4
7 4 0	1.6	1.8	0 14 4	3.0	-3.9	8 0 2	8.1	8.0	6 0 7	5.6	7.0
7 6 0	2.6	-2.6	0 2 6	2.4	2.1	10 0 2	4.8	-5.0			
7 8 0	2.5	-2.4	0 4 6	2.0	-2.3	12 0 2	2.0	-2.8			
7 10 0	0	0.1	0 6 6	2.6	-3.0	2 0 4	2.2	0.7			
7 12 0	2.5	2.0	0 8 6	0	0.5	4 0 4	3.8	-3.9			
7 14 0	0.9	-1.3	0 10 6	0	0.6	6 0 4	4.3	2.9			
9 2 0	4.8	-4.8	0 1 2	12.3	-11.6	8 0 4	3.7	4.1			

本表に示したF値は
すべて1/8倍した。
1/8×F are shown
throughout this
Table.

3. 結果の考察

得られた構造をc面に投影したものを第2図に示す。記入した数字は各原子の高さを軸長に対する百分率で表したものである。各原子の近隣とその距離とを第3表にまとめた。次に、此の構造の示す特徴を順を逐つて吟味する。

(1) 構造の基本となる単位はc軸方向に無限に續く



なる組成の鎖であつて、単位格子中にはこの鎖が四本

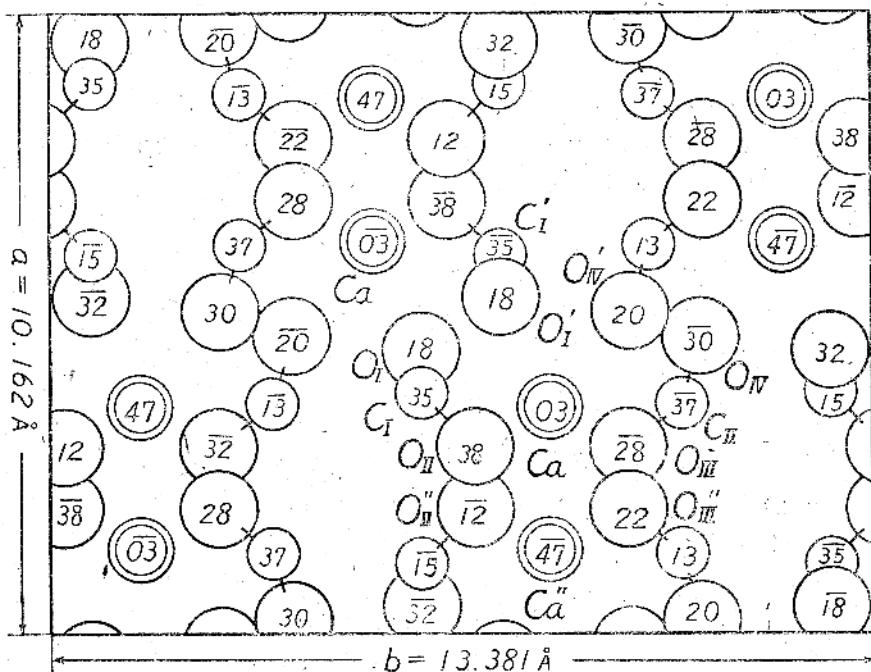
通つてゐる。これらを横に結びつけてあるのが磷酸分子イオンの役目であつて、逆に磷酸イオンに着目すると、二種類の磷酸イオンは共に自己の一つの酸素原子を前述の鎖に参加せしめ、残つた一つの酸素原子を以て、別の鎖に属するカルシウムイオンに配位してゐる。

(2) 各磷酸イオンがカルシウムイオンを相互に結びつけてゐる様式を更に詳細に調べると、その繋ぐ距離に應じて第3図に示す三つの型が見られる。而して結晶學的に同價でない二種の磷酸イオンの中、一はIと置き、他はIIとIIIの型を示す。IとIIの結合様式はZachariasen の解析した磷酸ナトリウムに於ても見出される。IIの型に於ては一箇の酸素原子は二つのカ

表Ⅲ 隣接原子との間の距離
Table III Distances to neighbouring atoms.

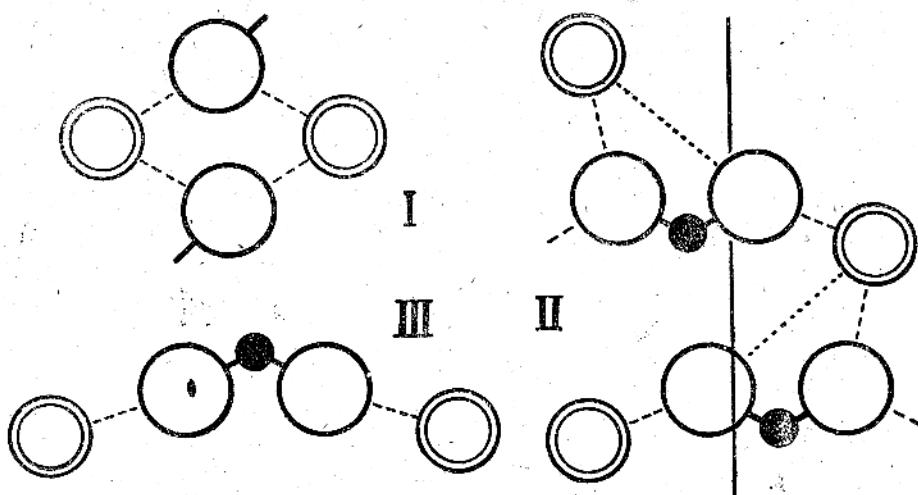
中心原子	隣接原子	距離(Å)	中心原子	隣接原子	距離(Å)	中心原子	隣接原子	距離(Å)
Ca	Ca'	3.99	O _{II}		3.13	O _{IV}	O _{II}	2.90
	Ca''(2)	3.92		O _{III}	3.29			3.26
	Ca'''	5.64		O _{IV}	3.21		O _{III} (2)	3.30
	O _I	2.49			3.40		O _{IV}	3.26
	O _{I'}	2.37			3.49			3.80
	O _{II}	2.59		Ca	2.28		O _{II}	2.38
	O _{II'}	2.28			2.59			3.42
	O _{III}	2.46		O _I	3.13		O _I	3.21
	O _{III'}	2.42			3.51			3.40
	O _{IV}	3.42*		O _{II} (2)	3.30			3.49
	O _{IV'}	2.38		O _{III}	2.90		O _{II}	3.42
	mean	2.427			3.26		O _{III}	3.26
O _I	Ca	2.49		O _{IV}	3.42		O _{IV} (2)	3.38
		2.37		Ca	2.42			
	O _{I'}	2.76			2.46			
	O _{II}	3.51		O _I	3.29			

* 平均の際除外した。
Excluded in taking mean.



第2図 c面投影
Fig.2. Projection of the structure on (001)

(訂正) 図中、中央部 O_{I'} の 18 は 18 に ; 又左下方の 32 は 22 に訂正します。



第3図 蟻酸イオンによる結合の様子
Fig.3. Types of binding through formate ions.

ルシウムイオンに略等距離で配位するが、他の酸素原子は片方のカルシウムイオンには稍遠方から配位して居り、この點に關して兩酸素原子は同等でない。かゝる非對稱的な配位は對稱の高い無機イオンに於ては見られなかつた所であつて、蟻酸分子の様な對稱の低いイオンの特徴であらうと考へられる。

(3) カルシウムイオンの周りの酸素原子の配位状況を見ると、四つの酸素原子がカルシウムイオンを取巻いて略正方形をなし、その平面の上下より更に一つづつの蟻酸イオンが配位してゐる(第4図)。一つの蟻酸

O_{IV} に著目すると、之は 2.38 \AA と 8.42 \AA の距離

で二つのCaイオンに配位して居り、距離の二乗に比例する静電力を考へると、その結合力の比は $2:1$ となつてゐる。そこで O_{IV} の有する電氣力線が兩方の結合に對して $2:1$ の比に割當てられると考へるのが妥當である。此の方線の他端は勿論Caイオンに終つてゐるから、各イオンに於て出入する電氣力線の數は次の様になる。

(i) Caイオン(電荷=+2)

近隣イオン $\parallel O_1 \ O_1' \ O_2 \ O_2' \ O_3 \ O_3' \ O_{IV} \ O_{IV}'$ 和
出る力線の數 $\parallel \frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{1}{6} \ \frac{1}{3} \ 2$

(ii) $O_1 \ O_2 \ O_3$ (電荷=- $\frac{1}{2}$)

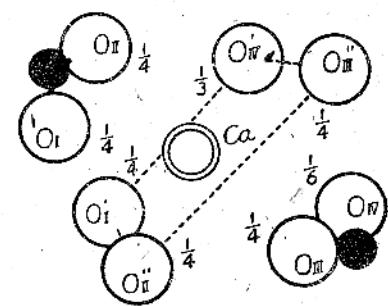
入る力線の數 $\frac{1}{4} + \frac{1}{4} = \frac{1}{2}$

(iii) O_{IV} (電荷=- $\frac{1}{2}$)

入る力線の數 $\frac{1}{6} + \frac{1}{3} = \frac{1}{2}$

從つて、この様に擴張せられた形における Pauling の概律は不均等な配位を含む今の例の場合にも嚴密に成立する。

(4) 蟻酸分子の形状は第4表に示す。かゝるパラメーターの多い構造で各原子の座標を精密に決定するには原理的には Fourier 級數法に依るのが最も正確であるが、本研究に於ては實驗條件の制限を受け、強度大なる廻折班點の強度測定に稍難點があるため、原子座



第4図 Caイオンの周りの配置状況
Fig.4. Coordination polyhedra
around a Ca atom.

イオン($O_{III}O_{IV}$)が不平等な配位をしてゐるため、Paulingの概律をそのまま形式的に當嵌める事はよくない。根本に邇づて考へてみると、各イオンの有する電荷が近隣分子間だけで消し合ひ、電氣力線が遠方へ延びてゐるのがイオン性結晶の安定の條件である。今の場合には、先づ不平等な配位をしてゐる酸素原子

	(HCOO) ₁	(HCOO) _n
C—O	1.25 Å	1.25 Å
	1.25 Å	1.24 Å
∠OCO	125°	124°

表 IV 蟻酸基の形狀

Table IV. The shape of the formate groups.

標の最後の調節には Fourier 級數法に頼らず、試験法を採用した。従つて上掲の原子間距離の信用出来る程度は凡そ 0.03 Å 位であらう。併し乍ら、少くとも、薔薇酸二水化物に見られる様な著しい差異が兩酸素原子間に認められず、Pauling の與へた二つの共鳴構造間の共鳴が殆んど完全であることは確實と思はれる。

(5) 蟻酸基とカルシウムイオンとは殆んど同一平面上にあつて、その炭素原子は酸素—酸素軸に関してカルシウムイオンと反対側に在る。このことは、水素原子の位置を X線解析から直接に求めることは出来ないが C—H結合と Caイオンとの間に反撥的な相互作用があることを暗示するものである。この効果は前に引用した蟻酸ナトリウムに於ても見られ、又、蟻酸イオンと iso-electronic な亜硝酸イオンについても同様の事實が認められるのは興味あることである。

1) 仁田勇：理研報 6, 377 (昭2, 1927) の敍報。日本化學會、第68年會構造討論會 (昭21年10月19日) にて報告した。

2) 仁田勇：化學総報、第二輯 (昭16), 63, (岩波書店)・渡邊得之助：有機化學の進歩、第二輯 (昭13), 1. (共立出版社)。

3) L.Pauling: "The Nature of the Chemical Bond," 2nd Ed., (1940). (同上譯) 小泉正夫：「化學結合論」, p.222.

4) L.Pauling: "The Nature of the Chemical Bond," 化學結合論; p.418.

5) 仁田勇、理研報、前出。

6) この比較は適當の工夫をして眼で直接行ひ、後で理研製 B型 ミクロフォトメータによる結果と比較したが、許容し得る範囲内で充分の一一致を見たので、以後は目測による方法を採用した。

7) この式の詳細については仁田勇、渡邊得之助：化學實驗學、物理化學 V、結晶構造解析法参照。

8) 7)の文献参照。

9) 仁田勇、渡邊得之助：化學實驗學、物理化學 V (前出) 參照。

〔近刊紹介〕

Theory of X-ray Diffraction in Crystals,
W.H.Zachariasen 著 John Wiley & Sons, (1945)

255 頁。結晶の X線回折に於て現れる各種の問題を數學的に論じてゐる。内容を詳しく述べると

第一章 は一般的基礎事項を扱つてゐて、先づ結晶や結晶面の直観的觀念に始まり、次いで格子の概念や逆格子を導入し、更に進んで結晶内の振動のフーリエ表現に至つてゐる。

第二章 は結晶の有する對稱の性質について簡明に論じてゐる。幾何學的な考察の代りに dyadic algebra を使用してゐるのが特徴である。結晶に於て可能な對稱の操作を論じ、32 の點群及び 230 の空間群を導いてゐる。

第三章 は理想結晶に於ける X線回折の理論であつて先づ Laue 及び Bragg の式を導き、次いで電子の散射能から原子の散射能を求め、更に結晶の散射能に進んで種々の實驗條件に對應する理論式を具体的に求めてゐる。この際、異常分散のある場合についても言及してゐる。これらの理論式より求めた強度に較べると實測強度はかなり大きな値を示し、スペクトルの幅も廣い。

第四章 に於てはこの問題を取りあげた。理論と實驗との間の不一致はモザイク構造を考へれば説明せられる。更に此の章に於ては實際の結晶に於て現はれる問題として結晶内原子の熱運動をも取扱つてゐる。格子振動に基準座標を導入して一般的に議論を進め、散漫散射の現れることや Laue-Bragg 散射の強度の減ずることを示した。最後の二節は特に最近注目せられてゐる格子不整による異常散射の現象を最も一般的な立場から論じて居り、既々現れる型の實例一二三を擧げてゐる。この章の後半部が本書に於て特に注目すべき箇所であらう。

最後に附録として dyadics 及び群論に關する基礎的事項を必要な程度に解説して讀者の便を圖つてゐる。

要するに本書は實驗家の手に成つた理論的著作であつて、散射理論を立てるにもすべて古典的概念を用ひて計算を進め、必要に應じて修正を施すといった態度を探つてゐる。實驗家に取つて縁の深い量を用ひて、理論を整理してゐる事、などの點に於て、その反面理論の嚴密といふ點では弱點があるとしても、實驗者に取つて良い相談相手となることは確かであらう。

結晶粒子の大きさと融解點及溶解度

吉田卯三郎

The Size of Crystal-particles and the Melting Point
and the Solubility.

by Usaburo Yoshida.

Contradictory experiments on the lowering of melting point and the increase of solubility with decrease of the size of crystal-particles are discussed from authors' affirmative view-point. Sintering of crystal powders are also explained from the same consideration.

序論

水滴の如き一つの液滴が其蒸気と平衡關係にあるときの蒸気壓は液体の表面張力に起因する液滴内部の壓力の増加と共に向上する。従つて蒸気壓が液滴の半径の減少に應じて大きくなる結果大小種々の液滴が密集して存在する場合小滴は漸次消滅して大滴が成長することは人のよく知る所である。表面張力の存在は液体が固体になつた場合にも想像せられ、しかも其強さは液体に比して遙に強大なものと考へられる。従つて一つの結晶微片が存在する場合其蒸気壓が液滴同様結晶の微細化につれて向上することは直ちに考へられるのである。此事から出發してパショウ(P. Pawlow)は熱力学的推論によりかく微細化された種々の結晶微粒の融解點は物質により微細化の進行につれて漸次下降することのあるべき結論を得ザロール其他二三の有機物質に就き實驗的確証を得んと試みた。ネルンスト(W. Nernst)は一物質結晶の他物質液体内への溶解は全く同結晶から氣体への昇華に匹敵すべきもので此際溶液の滲透壓は結晶蒸気壓に相當し兩者は密接不可分の類似關係にあるものと強調した。此事から考へると結晶の微細化に應じて其蒸気壓が向上することに對應して結晶の微細化に伴つて他物質液体内への溶解度の增加することが期待出来る。オストワルド(W. Ostwald)は結晶微粒の溶媒への溶解度に關し溶媒と接する結晶微粒表面の表面張力を考へて結晶粒子の大きさと溶解度との關係を示す表式を熱力学的に導出し結晶の微細化に應じて其溶解度の向上すべきものなることを主張した。此點に關する實驗的研究としてはヒュレット(G. A. Hulett)及コーネン、ブレッキンゲ(E. Cohen & T. T. A. Blecking)の研究がある。更にホーファー(E. Hofer)は諸物質結晶の或る溶媒に對する溶解度と其溶液内に生ずる結晶の大

さとの關係に就いて實驗的に極めて興味深き研究を行つた。之等の實驗的結果は一見相當相反する様相を呈してゐる點も多々あるので筆者は自分の考へを入れて之をまとめてみた。

結晶粒の微細化と溶解度

既に述べたヒュレットは主として石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の一定溫度 (25°C) の水溶液内に於ける濃度を溶液の電氣傳導度によつて測定し石膏結晶微粒の大きさと溶解度との關係を研究した。一般に一定溫度に於て幾分過度の鹽類の結晶粒子を水の如き溶媒に溶解させる場合其電氣傳導度は時間の経過につれて始は速く後にはゆるく變化し例へば石膏の場合では數十時間の後始めて一定値を取るやうになるのであつて之を標準溶液とする。ヒュレットは瑪瑙の乳鉢で極度に微細化した石膏粉末の少量をずつと一定溫度 (25°C) である標準水溶液内に投入して手早く溶液の電氣傳導度の時間的變化を檢べたところそれは始めの二三分間に急に増加して極大を示し以後始めは急に後には徐々に減少して三日後に至つて始めの標準溶液の値に復歸することを認めた。ヒュレットは之を結晶の微細化に伴ふ溶解度の向上に歸した。即ち始めに極度に微細化された結晶粉末を標準溶液に加へた場合標準溶液は極微結晶に對しては尚不飽和であつてそれが飽和に達する迄極微結晶は溶液内に溶解する。しかし之はより大なる結晶粒に對しては既に過飽和であるため溶液内の硫酸カルシウムは爾後徐々に其外に析出してより大なる結晶の成長を來し溶液が丁度それに對して飽和してゐる標準溶液となつて析出が止むためであるとした。ヒュレットは石膏粉末粒子の大きさも高倍率の顯微鏡で檢べ 25°C に於ける石膏の標準水溶液は結晶の大きさ 2μ 以上のものと平衡にあるもので其濃度は 1 リットル中 15.33 ミリモルと云ふ結果を得た。更に彼が極度に微細化した石

膏粉末で得た最大濃度は1リットル中18.2ミリモルで之は大さ約0.8μの極微粉で得られるものなることを明かにした。ヒュレットは更に硫酸バリウム($BaSO_4$)の水溶液に就いても同様の實験を行ひ25°Cに於ける其標準飽和水溶液の濃度は1リットル中2.29ミリグラムで之は大さ1.8μ以上の結晶と平衡關係に存するものであり極度に微細化された大さ0.1μの微粒では更に大なる濃度の1リットル中4.15ミリグラムの値を得た。

コーン及びブレッキングはサリチル酸の20°Cに於ける水溶液の飽和濃度がサリチル酸結晶片を含む溶液中に金球を入れて振盪すると増加することを研究した。彼等は此際化學的滴定法によつて飽和濃度の測定を行つたのであるが振盪した溶液の濾過を充分にするとかゝる振盪に因る飽和濃度の増加は認められなくなることを確め之は振盪で生じた結晶極微粒の溶解度の向上と云ふよりは寧ろ結晶極微粒に對する濾過不充分により之等が濁液内に浮遊混在し測定に際し順次溶解して結局定量分析の收量増加となり一見結晶微粒の溶解度が其微細化に應じて増加するかの如き觀を呈するのであるとした。此事情の存在は勿論肯定し得られるのであるが之を以て直ちにヒュレットの認めた結晶の微細化に伴ふ溶解度の向上を否定することは出来ぬ。何となればヒュレットは溶液の濃度を其電氣傳導度によつて測定ししかも手早く其時間的變化を一々追及したのであつて之には浮遊極微結晶が存在しても溶液の電氣傳導度には全然關係なく従つてそれによつて決定せられた溶液の飽和濃度には何等の影響をも與へぬからである。ヒュレットによれば或る一定溫度の飽和溶液に瑪瑙乳鉢で極度に微細化した結晶粉末を投入した場合溶液の濃度は僅に一二分間に極微粒子に相當する極大に達し以後はより大なる粒子に對する平衡値に達せんとして減少する。此事から考へるとコーン及びブレッキングの實験に於ける溶液と結晶微片との混合を金球によつて振盪することは極めて緩徐な長時間の操作であるから此操作の途中結晶が極微粒子にこはれそれが溶解するとしてもより大なる結晶片への析出が之と同時に進行はれる結果浮遊微粒子に無關係な眞の溶液の濃度は極微粒子以外のそれよりも相當に大きな結晶片と平衡にある値を示すものと考へられる。コーン及びブレッキングの實験が示す振盪溶液も之を充分に濾過すると其飽和濃度が標準値を取ると云ふことはかくして矛盾なく首肯し得られるのである。

溶解度と析出結晶の大きさ

溶液から溶質結晶が析出せられる場合概して溶解度の大なるもの程又析出が長時間に亘つて極めて緩徐に行はれる程結晶粒數少く大きな結晶が得られることは

普通よく知られてゐる事柄である。之には種々の影響があり詳しく述べる事は相當複雑な現象である。しかしホーファーは溶解度の非常に廣範圍に亘つて相異する多數の水溶液に就て概略的ではあるが要領のよい實験を行つてゐる。こゝには彼の行つた内の代表的な實験のみを紹介する。第1表に示す如き水に對する溶解度の非常に相違する鹽類の40°Cに於ける飽和水溶液を作り之と濃硫酸とを40°Cの恒温槽中に別々に入れて溶液中の水分を蒸発させそれで溶液を過飽和にして結晶を析出させた。此際の蒸発の速さは硫酸の濃度を適當に加減し諸種鹽類の溶液に就て同時間(第1實験では30時

第1表

鹽類	40°Cに於ける溶解度 mol/l	結晶粒數	
		I 30時間	II 6時間
KClO ₃	1.16	11	1100
K ₂ SO ₄	0.85	2	1200
Ba(NO ₃) ₂	0.55	46	2000
KClO ₄	0.27	300	8800
PbCl ₂	0.051	1250	20000
TlCl	0.026	2200	350000
TlBr	0.004	8000	950000

間第II實験では6時間内に溶液内の水の半量が蒸発されるやうにした。かくして得られた結晶粒數が第1表に掲載してある。表によつて同一時間内に得られる結晶粒數は溶解度の增加につれて減少すること及び同一鹽類では結晶粒數は析出時間が長い程減少することが判る。此事は溶液からの析出によつて生ずる大少種々の結晶核及び結晶粒(筆者は結晶核は結晶微粒の更に小なるものと考へ以後之等を總稱して結晶微粒といふ)が平衡關係に於て其大さに無關係に凡て同一の溶解度即ち同一の飽和濃度を有つとして説明し得ないやうに思はれる。何となれば同一速度の水分の蒸発では溶解度の高い溶質程其過飽和度著しく同時に多數の結晶微粒が生成こそそれそこに結晶微粒の大小による溶解度の差異が無い限り此際結晶粒數が溶解度の小なる溶質に比して少くなることにはならないからである。之に反してヒュレットの實験の示すやうに結晶粒が小さくなる程其溶解度が増すとすればホーファーの實験結果は容易に了解し得る。今茲に溶解度の異なる二種物質の一定溫度に於ける飽和水溶液があり其溶媒たる水が同溫度に於て同じ速さで蒸発されたとする。此際溶解度の高い溶液の方が低いものに比して過飽和

度著しく其中にはより多數の結晶微粒がより密に生成する。之等微粒には其大さに應じて異なる溶解度を有つ大小種々の大きさのものがありそれらが互に密に生成するとなると小微粒の溶解による大微粒の成長は極めて急速に進行するのみならず微粒の大小の差極めて僅少であつてもそれらが極めて接近して存在すれば少微粒の溶解による大微粒の成長亦極めて容易に行はれる筈である。従つて溶解度の大なる溶液に於ては其小なるものに比して大小結晶微粒及び結晶片相互間の弱肉強食の闘争がより容易に且つ急速に進行し比較的少數の最も大なるもののみが適者として最後に生き残りホーファーの實驗結果のやうになるものと考へられる。

溶液から溶質結晶が析出する場合過飽和度を極めて小に析出を長時間に亘つて極めて緩徐に行はせると少數の大結晶が得られる。此事も亦大小結晶粒の溶解度の相違から説明することが出来る。此場合變化が極めて長時間に緩徐に行はれるのであるから結晶粒の大小に起因する溶解度の差違が極めて僅少であり且つ結晶粒が非常に接近しなくとも小粒の溶解による大粒の成長は尙容易に行はれるのであつて結局析出時間が長い程結晶粒数が減少する結果となるものと解せられる。

結晶の微細化と融解点との關係

既に序論で述べた如く結晶微片に就て其表面張力の存在を考へると液体微滴に於ける如く結晶微片の微細化に伴ふ蒸氣壓の向上的結果結晶微粒の融解點の低下が理論的に期待し得る。之に關しては既述のパウロフのほかマイスナー⁷⁾ (F. Meissner) の肯定的實驗とショール⁸⁾ (N. Schorl) の否定的實驗とがある。パウロフは主としてザロール(融解點 42°C)で實驗した。彼は瑪瑙の乳鉢でよく粉細したザロール結晶の微粉をデッキグラス上に疊に撒布し之を薄壁硝子管内に入れて恒温槽内でザロールの正規の融解點以下僅に低い温度で一定時間加熱して後デッキグラスを取出し融解の有無を顯微鏡を用いて個々の微粒につき其變形によつて検し結晶粒の大きさが約 40μ から約 2μ になると融解點が 1°~2°C 程度下降することを見た。

更にパウロフは上と同様のザロール結晶微粉を試験管に入れ恒温槽内で其溫度を正規の融解點以下 0.5°C 位迄上げて後試験管を取り出し管口を下にして之を軽く叩き粉末を硝子板上に落して見たところ粉末はバラバラでなく軽く固まつてゐたことを認め之は結晶微粉が融解凝固した結果であるとした。此事はタムマンの類似の實驗と合せて更に後述する。

マイスナーは硝子平板と硝子の円筒レンズとの間に

極めて薄い結晶薄層を作りレンズの軸方向に溫度の勾配をつけて融解した部分と融解しない部分との境界曲線を求めるその彎曲から薄層の厚さの減少に應する融解點の下降を測定し層の厚さが 10μ から 0.8μ に減する場合として僅かながら次表の値を得た。

第 2 表

アゾベンツォール	0.355°
ミリスチン酸	0.258°
トリステアリン	0.199°

次にショールは先づパウロフと同様の實驗をペコナル, ルミナール, アンチビリン及びピラミドンに就て行ひ之等の結晶微粉に就ては其融點下降 10° にも及ぶことのあるを認めた。しかし微粉の容器として普通の硝子の代りによく洗淨したエナ硝子を用いると融點下降は全然認められず極微粉と雖も正確に正規の融點を示すことを觀察しパウロフの結果は古い硝子の表面の變質生成物などの影響で結晶本來の性質では無からうと決論した。

結晶の融解點が其微細化とともに下降するとして之は勿論微細化が相當以上進行して始めて測定し得られる筈である。ショールの論文には結晶微粒の大きさに就て何等の記載もないがパウロフと同じく顯微鏡で類似の有機化合物の結晶粉末を検査したのであるから多分パウロフと同様 1~2μ 以上のものを取扱つたものと想像せられる。それで例令彼の結果が正しいにしても大さ 1~2μ 以下の結晶微粒の融點が下降しないとは斷言出来ぬのである。

次にキュスター⁹⁾ (F. W. Küster) はカーディクロールベンツォール結晶を新に極微粉にしたものの中を極めて徐々に空氣を通じ空氣が微粉の蒸氣で飽和するやうにして其中の蒸氣の量を測定して見たところ其量は始めは大きく後漸減することしかも之は幾回繰返して實驗しても同様であることを認めた。之は始めには極微粒子の存在によつて蒸氣壓が高く後昇華によつて極微粒がなくなりそれよりも大きな粒子と平衡關係にあるより低い蒸氣壓を示すものとして了解し得る。かく解釋すると結晶の微細化に伴ふ融解點の下降は勿論期待し得られるのである。しかしながら此點に關する直接的な實驗證明は既述の如く今日尚明確でないのであつて當今高倍率の電子顯微鏡を以ての研究に多大の期待がかけられてゐる次第である。

粉末結晶の燒着

既に述べたパウロフの實驗でザロール微粉が正規の融點以下の溫度で一塊となつて軽く固まるのと類似の

實驗が後タムマン¹⁰⁾ (G. Tammann) によつて行はれた。彼は諸種金属諸種鹽類及び諸種有機化合物の微粉を器に入れ其中に攪拌器を挿入して之を軽く一定の力で迴轉しながら容器を徐々に加熱し粉末粒相互間の燒着によつて攪拌器の迴轉が停止する溫度を測定した。タムマンは之を以て隣接粉末相互間に擴散の如き分子の位置交換現象の起り始める溫度であると解釋してゐる。其値は物質により相當區々ではあるが物質を金属、鹽類及び有機化合物の三群に分け各群中の平均値を取つて見ると大体第3表に示す如くなる。

第3表

金 屬	$0.83 \times Ts$
鹽 類	$0.57 \times Ts$
有機化合物	$0.90 \times Ts$

表中 Ts は各物質の正規の融點を絶對溫度で表したものである。之から判る如く諸種物質粉末の燒着は各の融點に比して非常な低温で起るのである。特に金属に就てはかかる燒着最低溫度は略各金属の最低結晶溫度に等しいのであつて此點は特に注目を要する。

既に述べた如くタムマンは物質微粉の燒着現象を粒子の接觸部で起る分子の位置交換と云ふ曖昧な言葉を用ひて説明してゐる。之に續し筆者¹¹⁾は結晶の極度に細分されたもの及び加工によつて結晶格子に歪或は亂れを受けたものはかかる事の無い結晶の正規の融點より遙に下の溫度で融解すると考へて金属再結晶並に金属加工硬化の説明を試みた。而して同じやうに結晶微粉の燒着現象は矢張り結晶の微細化と粉碎によつて受けた格子の歪又は乱れのために融點が下降し燒着溫度で融解凝固するためであると考へるのである。

結晶微粒が各單獨に存在する場合と異り之等が密集中して互に壓力を及ぼす局部とか粒子が密着してゐる結晶境界とか又は酸化皮膜直下の部分では融解は更に起り易く之等の場合一度生成した液層はそれ自身として或は又非晶固体として其幅の厚狭は別として溫度が幾ら下降しても永存するものと筆者¹²⁾は考へて居る。

終りに本研究は文部省科學研究費の援助によるものなることを附記する。

(1901)

⑤ E. Cohen and J. J. A. Blekkingh; *Proc. Amsterdam*, 39, 154 (1936)

⑥ E. Hoper: *Z. physikal. Chem.*, A, 183, 455 (1939)

⑦ F. Meissner: *Z. anorg. allgem. Chem.*, 110, 169 (1920)

⑧ N. Schorl: *Z. physikal. Chem.*, A, 160, 158 (1932)

⑨ F. W. Küster: *Küster u. Thiel. Lehrb. d. allg. Phys. u. theor. Chem.*, I, 187 (1913)

⑩ G. Tammann: *Z. anorg. allgem. Chem.*, 157, 321 (1926)

⑪ 吉田: 京大理記要 A, 23, 225, 351 (1941); X線 2, 152 (昭16)

⑫ 吉田: 京大理記要 A, 24, 99 (1944); 學研, 物理學講演集, 4, 163 (昭19)

10) P. Pawlow: *Z. physikal. Chem.*, 65, 1545 (1909); 68, 316 (1910); 74, 562 (1910).

11) W. Nernst: *Theoretische Chemie*, 4te Auflage.; 471 (1903).

12) W. Ostwald: *Z. physikal. Chem.*, 34, 495 (1900)

13) G. A. Hullett: *Z. physikal. Chem.*, 37, 385

〔総 説〕

真空管製作工場に於けるX線寫眞の利用

日立製作所中央研究所 橋 本 一 二

I 緒 言

白色エックス線及びラジウムのガンマーラインを利用して真空管の透過寫眞を撮影すれば、真空管を無破壊のままで不良品試験をしたり、真空管の動作中に於て電極の寸法や形態變化が如何にその特性に影響を及ぼすかを検査する事が出来る。又特性X線を利用すれば酸化物陰極材料、螢光物質、金属材料の如き真空管材料の廻折寫眞を撮影することが出来て原子構造の立場よりこれを検査し、普通の化学的操作をもつては説明の出来ない現象を発明することも出来る。これらの事は何れも真空管製作技術の向上に極めて大切な事である。本報告の執筆の目的は以上の如き操作が如何に現場工場に活用されて実際に仕事の能率を高めているかを紹介し現場の人々に参考に供するにある。

本報告の前半は主として H. P. Rooksby の

¹⁾ 報告に據り真空管の透過撮影技術とその研究の方法を述べ、後半に於ては主として H. P. Rooksby 及び L. K. Jackman の報告にもとづいて材料のデバイシエラー寫眞の撮影の技術と、それによる材料の検査及び現象の発明に關し取扱ふこととする。

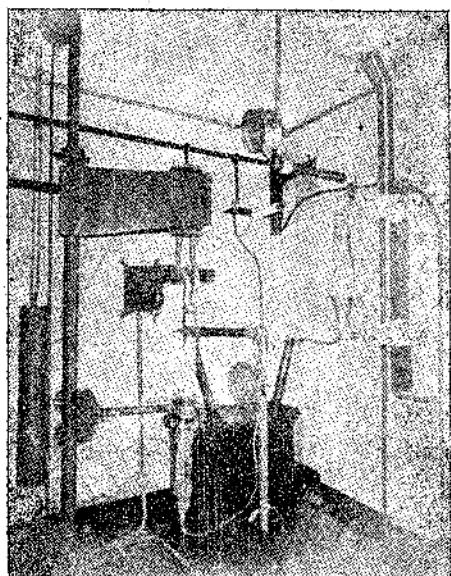
II 透過寫眞の撮影技術

波長 λ の X 線は

$$I = I_0 e^{-\mu t} \dots \dots \dots (1)$$

の法則に従つて吸収される事は一般によく知られて居る通りである。ここに I_0 は最初の X 線の強さ、 I は t なる厚さの物質を通過した後の X 線の強さ、 μ は波長 λ と物質によつて定まる吸収係数である。一般に透過用に用ひる X 線管は対陰極がタングステンであり、從つてそこより放出される X 線は所謂白色 X 線たる複合波長であるので吸収は前述の法則より、ずっと複雑な法則にしたがふ事は勿論である。然し複合 X 線の吸収も物質の原子番号及び透過物質の厚さと共に増すので、これらの効果は無破壊のまゝ物體の内部構造を知らうとする場合に廣範間に利用されるわけである。一般に真空管工場にとりつける透過用 X 線装置としては半波整流型で電圧 150kV ~ 200kV、X 線管電流 5mA 連続使用の装置で充分で、X 線管も輻射冷却式タングステン陽極が手ごろである。然し特殊の目的のために 100 万

ボルトも出し得る装置を取りつけてある所も外國にはある。透過によつて真空管の内部を観察する方法としては一般に X 線フィルムに寫眞撮影をするが X 線源が充分強力でしかも小型の真空管の場合は螢光板を用ひて肉眼で観察したり、最近はこの螢光板に撮つた像をライカ又はコンタックスの如き明るいレンズの写眞機²⁾で撮影する所謂間接撮影法の研究も行はれてゐるが大量生産過程に於ける真空管の X 線検査には、あるひは将来寄與するものではないかと筆者は考へてゐる。螢光板を用ひる時には實驗者を X 線による災害より保護するため、像を含むガラスを通して見るか、又はその像を鏡に寫して間接に見る様にしなければならない。螢光板による肉眼の観察ではフィルム撮影の方法に比べて精密に観察出来ない場合が多いが、技術者の熟練の具合によつては相當な所まで観察が出来る。第 1 図



第 1 図：

は一室に絶縁器、整流器、及びタングステン封入極の X 線管をおさめた透過用装置を示すもので 150kV、5mA の容量を有するものである。圖でわかる通り X 線管は線焦点のもので垂直軸を上下でき、又垂直軸に對して僅かの角であるが回轉出来る様にしてある。検査すべき真空管とフィルム保持器とは別々に置かれ垂

直方向に動く様にする。かくして真空管の大きさにもよるが、この装置では被検物はX線の窓から約1米位の距離に置かれ、X線により照射される有効面積は約 40×40 ミクロンの面積である。小型の受信管程度のものの撮影は1メートルよりもつと近づけて撮影するが、X線管の焦點が有限の大きさを有するため像にいくらかボケを生ずる事がある。一般にフィルム保持器、即ちカセットには0.5ミリ厚のアルミニウム板をはりつけ、これを通してX線がフィルムにあたる様にしてあつて、増感紙を用ひる場合は少い。両面X線フィルムと密着して増感紙を置く時は感光時間は $\frac{1}{10} \sim \frac{1}{20}$ に減少するが幾分精密さは失はれるものである。X線写眞の仕事は大部分高い明瞭度を要求するので時間は多少かかつても増感紙を使用せずに、むしろX線源の窓やカセットに金屬板を用ひ、歓X線を通過して撮影する。この金属板をフィルターと呼ぶはよく知られて居る通りであるが之を用ひることにより次の効果は期待することが出来る。即ち第2図に示す如くX線のエネルギー分布は使用電圧に

関係するの

でエネルギー強度の最大値は電圧

の上昇と共に

により短い波長の方へ

移動して行くからX線

管の電壓を上げるとX

線の波長は短くなり透

過力を増すには違ひな

いがこれと同時に高い電圧では長い波長のエネルギーも大となりこの長波長の散乱線は非常にフィルムの像を不鮮明にする。そこでもし薄い金属板をX線源の窓の所におけば長い波長のX線は吸収され、実験すべき透過物に適したX線のエネルギー分布に調節出来て具合がよい。

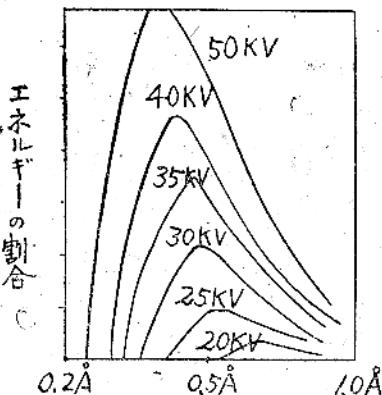
又フィルムの前に金属板を置けば實驗中に試料より来る散乱X線を除く事が出来、これ又明瞭な写眞を得るに有効な手段となる。この他明瞭な写眞を撮影するためにフィルムの前に適當な厚さの金属板から出来てゐる非常に細いスダレを置いてフィルムの感光作用を中心として一次X線のみにより行はせる方法もありこのスダレを一般にラスターと呼ぶ。即ち物体を透過して

來たX線は常に試料通過中幾分か、ななめに散乱するので、この散乱線が強くフィルムに作用する事は像の明瞭度を失はせる結果となるからである。第3図は薄い鉛のフィルターとラスターを用ひて寫眞撮影を行つた場合と、何も用ひないで撮影した場合との明瞭度の比較を示すものである。

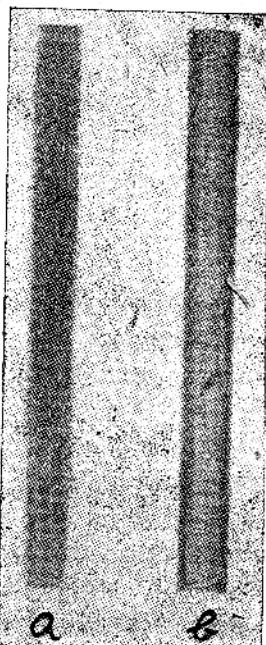
Ⅲ 真空管のX線透過写眞

陽極水冷式又は空冷式の真空管の組立の初期時代には銅陽極内部の電極位置を調べる満足な試験方法はなかつた。然しX線を現場作業に取入れる様になつて遂に全電極を製作中に又は真空管寿命試験の各段階中に各部の

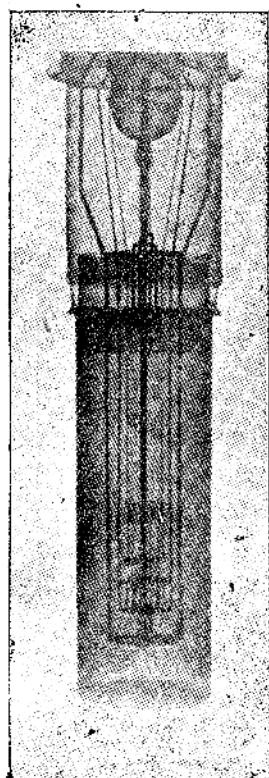
検査を厳密に行ふことが出来る様になり不良品の早期発見、製作技術の向上、動作中に於ける電極各部の變形、寸法變化の発見に役立つ様になつた。この様な技術は電極の間隙が非常に接近してゐて且つ比較的複雑な配置を有する特殊な真空管の検査にまで應用出来る。第4図は750W真空管のX線写眞を示す。現今は總ての真空管をかくの如くX線検査にかけるので満足な結果が得られて居るがこの様な検査法がなければ陽極水冷式の如き真空管の製造は非常な困難に直面したであらう。又全電極の配置が検査出来る様に互に直角な方向から二枚のX線写眞を撮影する



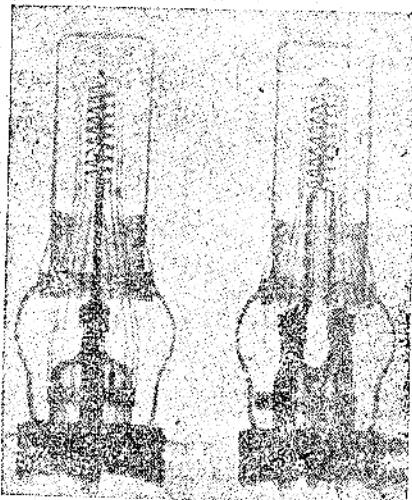
第2図 白色エックス線中に於けるエネルギー分布圖
対陰極……タンクステン
電流……一定



第3図



第4図



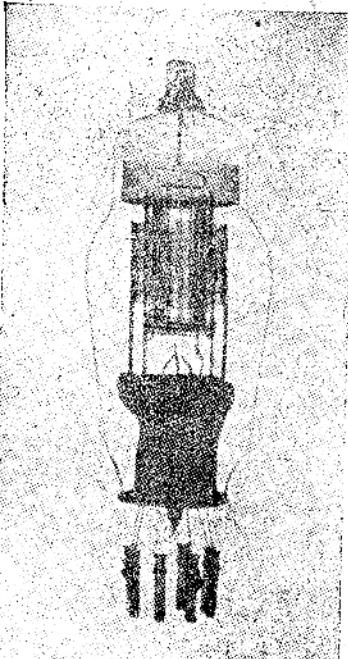
第5圖

事も一般に行はれてゐる。第5圖は小型真空管のかやうな二枚のX線寫眞を示す。かくして真空管の製作上の失敗の原因はX線寫眞により診断される。例へば加熱線條の位置の失敗、陰極線條と格子の接觸、加熱線條の断線の適確なる位置等は真空管を從来の如く破壊してみなくとも無破壊のままで知る事が出来る。この他X線寫眞の撮影によつては簡単に陰極加熱線條の徑の様子も知る事が出来る。

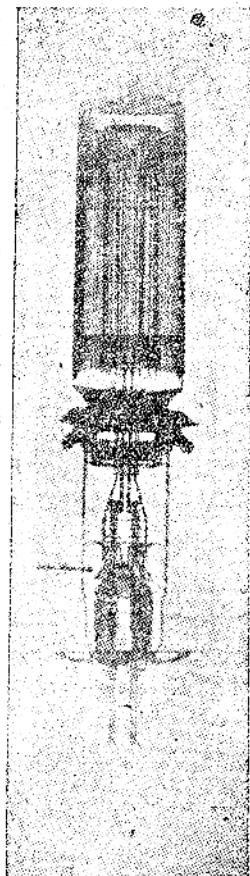
一例をあげると電流が線條を流れてゐる時これを撮影する事によつて内部状態の比較も出来、線條の彈力が熱膨脹による變形を補償してゐるかどうか見る事が出来る。この様な写眞はしばしば構造上起り得る不良品を非常に迅速に観察し得るので設計や改良に有益な手づとなる。大型の真空管に就てはこれを幾つかに區分して各部分のX線写眞を撮り、つなぎ合せればよい。第6圖はかくの如くにして作つた高さ1メートルの真空管の写眞である。この真空管の陽極には冷却表面を増すために外側に小さな溝を

澤山刻みこんで居るのでこれらの溝がX線写眞で觀察されるが全体として真空管の内部電極の輪廓をある程度明かに寫してゐる。太体これらの写眞は150kV以下で充分撮影出来るがX線フィルムの反応は長い波長のX線に對してより大であるので、この見地よりなるべく合理的な透過X線を得るには低い管電圧を用ひることが望ましい。そこで大体100kV内外のX線には濾過板としてモリブデン、銅等が用ひられる。

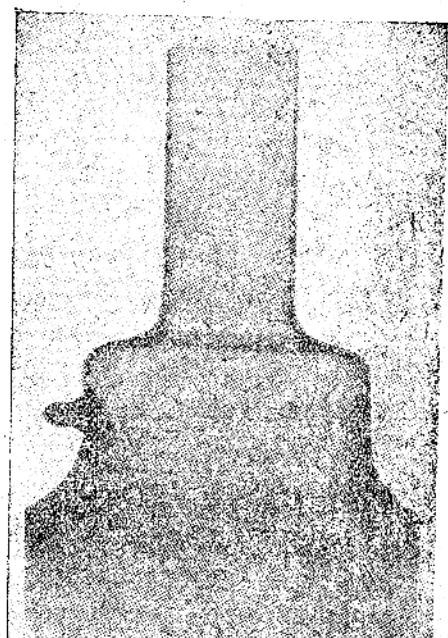
150kV以上では0.1純程度の鉛の濾過板を用ひる。これらの濾過板は何れもむやみに厚くない方がよい。それはX線を過分に吸收して有効な短波長のX線強度を減少させフィルムの露出時間は無益に長引かせるからである。第7圖はX線の窓に厚さ $\frac{1}{4}$ 純のモリブデンの濾



第7圖



第6圖



第8圖

過板をおいて 80kV で傍熱型真空管を撮影した例を示す。電極中心の陰極内側にある螺旋状タンクスチーナーが明瞭に撮影されてゐる。真空管は動作中のものでヒーターの歪み検査に關聯して試験されたものである。この他硝子製品の試験にも X 線が利用され、第 8 圖はテレビジョン用硝子陰極線管に於て直角に電極を支へてある狭い硝子壁が電子通路中に擴つてゐては走査電場は妨げられ像がぼんやりするのでこの點を検査するために X 線寫眞を取つたものである。かくの如くにして陰極線管の完成後硝子細工を検査することが出来る。第 8 圖によれば疑問であつた硝子部分の範囲が鋭く決定されてゐるのに気がつく。かくして硝子壁の厚さの許容範囲が合理的に正確にきめられる。

四 ラジウムによる透過法

放射線の寫眞にラジウムを利用する事はしばしばあるが、ラジウムは高價である事と取扱上注意を要するため、真空管工場ではあまり用ひられてゐない。200kV 以上で透過写眞の撮影が出来ない様な時には、ガンマ線による透過写眞は有効な手段となる。ラジウム鹽は常にガンマ線が通過する窓を除いては全部密閉された船、あるいは重合金の容器に入れておいて窓は普通鉛の栓で閉めておく。約 30 時のラジウム鹽を用ひて適當の明瞭度の写眞を得るには數時間要する。けれども X 線写眞と比較出来る程度の撮影は可能である。ラジウムを多量に用ひれば露出時間は短縮されるが明瞭度は幾分失はれる事を覺悟しなければならない。露出中に於ては、床とか壁とか云ふ様な周囲の物質からの散乱線や輻射線には特に警戒を要しこの場合試料やフィルムを遮蔽する必要がある。透過力と云ふ點を考へに入れなくともラジウムはとにかく持運びが簡単で、資料の内部にもさしこめる場合もあつて便利である。この様にして大型真空管の動作中の検査も出来る。この場合装置と云ふものは殆んど不要でラジウムポンベと取扱から成つてゐる簡単な装置を必要とするだけである。

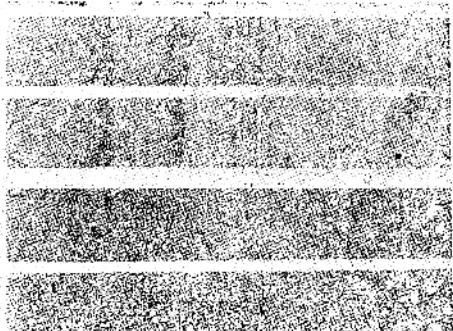
V 真空管材料の X 線による研究

今まで論じた事は白色 X 線を用ひて真空管の透過写眞を寫し、これで電極其他の機械的構造や不良品の検査を行ひ製作技術の向上に資する事に關するものであつたが、本節に於ては特性 X 線を用ひる事により真空管材料、例へばタンクスチーナー、トリウム入りタンクスチーナー、螢光材料、酸化物陰極物質等の廻折写眞を撮影して主としてこれらの材料を結晶學的見地より批判し、この事が如何に化學的手段をもつてしては説明のつきかねる現象の発明に役立ち、又材料検査についても如

何に現場で役立ち、仕事の能率を高め製品の向上に寄與してゐるかを述べて見たいと思ふ。材料の結晶構造に関する X 線的研究に主として用ひられる方法は銅、鐵、モリブデン等の對陰極を有する X 線管より射出される特性 X 線によつて真空管の廻折写眞即ちデバイシエラードの法による写眞をとることでこの實驗の仕方は一般に X 線に関する書物に書かれてあるのでここではこれを省略し、ただちに現場工場で役立つ、具体的問題に入る事にする。

A) 酸化物陰極に関する研究

小型受信管の傍熱型陰極のニッケル円筒には炭酸バリウム $BaCO_3$ と炭酸ストロンチウム $SrCO_3$ が約等量の割合で混合して出來た所謂オキサイドを塗りつけてある。これは排氣中陰極を加熱することにより分解させて酸化バリウム BaO と酸化ストロンチウム SrO になるが、この時に兩者が單に混合物であるか、又は固溶体をなしてゐるかは熱電子放射に多大の影響がある。一般に炭酸塩に於ても酸化物に於ても固溶体をなしてゐる様に操作を行ふ必要がある。然し分解して酸化物になつた時 BaO と SrO とが固溶体の時は分解前の炭酸塩の時 $BaCO_3$ と $SrCO_3$ とがすでに固溶体となつてゐる事實から、検査は一般にオキサイドの形扱ひやすい状態である炭酸塩の時に行つてゐる。第 9 圖は集注法によつて銅の特性 X 線 $CuK\alpha =$



第 9 圖

1.54 \AA を用ひて撮影した $BaCO_3$ 、 $SrCO_3$ の混合物及び固溶体の写眞で同時にこれらを熱分解させて酸化物にした時の写眞ものせてある。今之をみると、* $BaCO_3$ 及び $SrCO_3$ は共に斜方格子で格子常数もわづかしか違はないため、もし兩者が混合物なら各廻折線は單獨に撮影されて、いはば二重寫しの如き写眞を得るはづに對し、もし固溶体をなして兩者の中間の格子常数をもつた一つの結晶体系をなしてゐるなら一箇の斜方晶系の廻折線を示すはづである。第 9 圖はこれを示すもので写眞を見ただけでただちに知る事が出

来る。第9図 A' B' は酸化物の廻折線で A' は單なる BaO, SrO の混合物、B' は兩者の固溶体を示すものである。BaO, SrO は共に岩塩型の結晶構造を有し BaO の格子常數は $a = 5.53\text{ \AA}$ SrO のそれは $a = 5.14\text{ \AA}$ である。それで廻折線は混合物の時は各々單獨の BaO, SrO の廻折線が二重寫しの如くあらはれるが固溶体をなして一箇の新しい中間の格子常數をもつた岩塩型をなすなら線は一致して第9図 (B') の如く寫るわけである。電子放射の良好な酸化物陰極は BaO, SrO が固溶体でなければならないが、そのためには分解されて出来る前の炭酸塩の時、すでに固溶体でなければならぬと云はれて居るので現場工場では坂摺ひやすい BaCO₃, SrCO₃ の状態の時即ちこれを陰極スリーブに附着させる前に検査すればよい。然し BaO, SrO の酸化物の研究にせまられた時は如何にするかは一應研究して見る必要がある。BaO, SrO になつてしまつたオキサイドは真空管より取出せばただちに水酸化物や炭酸塩になつてしまふので普通の方

法ではエックス線による撮影は出来ない。

⁴⁾ Burgers は真空管をテレビン油の中で破壊しオキサイドを油でねらして之を空氣にふれさせぬ様に注意し、手ぎわよく早い所を廻折寫眞を取つた様であるが我々には M. Benjamin 及び

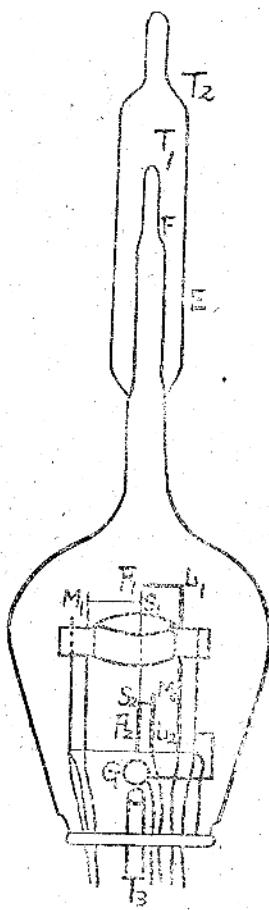
^{5), 6)} H. P. Rooksby が行つた方法がよいと思はれるのでこれについて述べ、この方面の仕事に携はる人の参考としたい。第10図は彼等が研究に供した酸化物陰極研究用真空管の構造圖である。

F₁F₂ は長さ 20 精、直徑 0.044 精のニッケル線で中心の所の 10 精だけにオキサイドが塗つてある。そしてこれは F₁, F₂ の所でやや太いニッケル線に熔接され陰極を形成する。M₁S₁, M₂S₂ は直徑 0.15 精のモリブデン線である。

陽極 A は長さ 5 精、直徑 10 精の圓筒をなし、

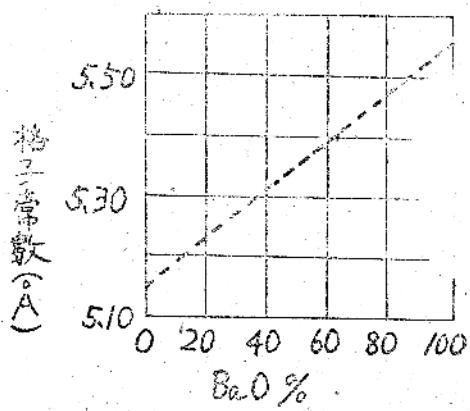
F₁F₂ を取巻いてゐる。G はゲッターで以上のもの全体を圖の如く硝子管に封入してある。T₁ は特に薄くした曹達硝子管で T₁ は更に T₂ なるやう厚い硝子管で封せられ、この直管が排氣炉の中にある時炉の熱で T₁ が凹まない様に保護する役をなす。今真空管を T₂, T₃ より排氣し陰極の活性化其他の處理を終了した後は T₂, T₃ のチップを切る。かくして出来上つた B₁F₂ 上の酸化物を X 線でとる時はかなりの電流を M₁ S₁F₁L₁ 及び F₂S₂M₂L₂ の順に流して S₁S₂ 点に於て陰極鐵條を切斷すれば、これが真空管中におち、真空管を逆立ちにして、オキサイドの塗られた鐵條 F₁F₂ を T₁ まで持つてくる事が出来る。そこで E 点にて T₂ の外側のガラス管を切斷し更に F の所で真空のまゝ熔断すれば結局 F₁F₂ は非常に薄い曹達硝子管に真空封入される事になる。

これを廻折寫眞撮影台に取付けはよい事になる。かくして行つた酸化物に関する X 線的研究を総合すると次の如きものである。真空管の長時間使用による電子放射の劣化は殆んど酸化ペリウムの蒸発によること及び酸化ペリウムの加熱中に於ける蒸發は、酸化ストロンチウムの内部に酸化ペリウムが擴散して行く速度より大であることに原因してゐる。又種々の温度によつて活性化した酸化物陰極の X 線寫眞を取り両酸化物が固溶体を形成するに要する時間は普通の真空管では 1500°C で 5 分間、1400°C で 20 分間、1200°C では 3 $\frac{1}{4}$ 時間ぐらひかかる事を決定した。一般に一次固溶体の格子常數は溶質原子の原子濃度に應じて直線的に變化するもので Vegard の法則として知られてゐる所である。今 BaO と SrO の原子濃度と格子常數との關係を X 線により研究した結果は第 1 表の如くになり之を圖に示すと第 11 圖の如くなる。したがつて化學分析を行はなくとも單獨に BaO, と SrO の廻折線を



第10図

オキサイド研究真空管



第11図 BaO-SrO の固溶体に於ける

BaO の % と格子常數變化

BaO の原子%	格子常数 A
0	5.144
20	5.235
42.8	5.290
69.2	5.430
100.	5.523

第1表 BaO-SrO の固溶体の格子常数變化

離からただちに原子濃度を決定する事が出来る。この事は炭酸塩の場合も同じで仕事の速さと云ふ点では化學分析の追隨をゆるさない。かくの如くにしてオキサイドを長時間加熱した時の各段階に於けるX線寫真は固溶体の廻折線が SrO 單獨の廻折線に次第に近づいて行く事を示し、明らかに電子放射の劣化は BaO の蒸發による事を示し得た。Burgers は更に進んで BaO と SrO を炭酸ガス中で加熱して BaCO₃ と SrCO₃ に還元する過程をも詳しく研究してある。真空管の排氣中に於ける陰極加熱操作による炭酸塩の分解の温度と時間の適確なる條件の發見はかくの如き研究によつて始めて完成されるのである。

B) 热陰極放電管陰極材料の研究

水銀入り放電管の如きものの陰極は螺旋状に巻いたタングステンリボンに強固にパリウムの酸化物が附着してゐる。そしてこの陰極の動作の良否は放電管にそれが封入される以前に電気爐の中で操作される時どの様な組成のパリウム酸化物がタングステン上に焼結されるかが問題となる。したがつて陰極として使用される炭酸パリウムと酸化珪素の混合物が電気爐の中で熱せられ焼結する時爐の温度によつて、どの様に進むかX線的に検査する事は學術上興味ある問題であるばかりでなく、材料検査による品質向上の見地からも現場で必要な事である。これについて熱電子放射の實驗よりは 3BaO·SiO₂ が出来る事が最も望ましいとされてゐる。然し實際電気爐の中で焼結されたものの全部をこの様な組成に保つ事はむずかしい。X線の研究によれば 3BaO·SiO₂ で焼結されて居ると思つてゐたものも實際真空管に封入されて出来上つてしまつたものは熱電子放射はやゝ劣るが、安定な化合物である 2BaO·SiO₂ に近いオーソシリケートが混入したものになつて居ることが知れる。第12圖は水銀入り放電管の陰極

求めそのある特定の廻折線 (111), (002) 等の何れか一つの線と新しい出來た固溶体による相當

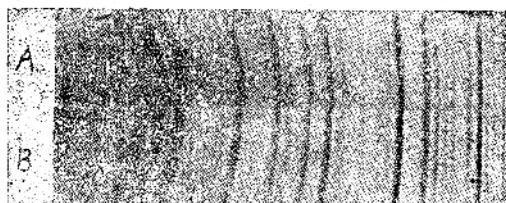
廻折線とのフ

ィルム上の距

として用ひられる代表的な化合物と 3BaO·SiO₂, 及び 2BaO·SiO₂ の、それぞれ單獨の廻折寫真を示したものである。かくの如くにして陰極材料の製作工程に於てX線検査を行ひ化合物の特別な比率を検査する事が出来る。

C) 融光物質に関する研究

螢光放電燈、フラウン管、X線等に用ひられる螢光物質のX線による研究も最近急速の進歩をとげ、今まで漠然としてゐた螢光スペクトルと原子構造との關聯性が大部明らかにされてきた。螢光物質は極微量の物質の添加がその螢光の色や輝度や残光性に重大に影響するのでこれを結晶學的に研究して、その改良や、良好な材料の發見に資する点で X線廻折法による螢光物質の研究は重大な意味をもつわけである。多くの螢光物質は之に極微量の物質を不純物として含有せしめてはじめて種々の要求に應ずるもののが出来る事は一般に知られてゐる通りでこの微量添加物をアクティベーター(活剤)と云つてゐる。このアクティベーターが螢光物質中にあつて如何なる原子配列をなし、如何なる格子常数の變化を起させてゐるかは X線廻折法によつて初めて究明される事でこの究明がなされない以前は直接に調べる方法がなかつた。然しX線による究明によれば螢光物質に一般に添加するマンガンは螢光物質中にあつては置換固溶体をなしてゐる事が知れる。例へばマンガンを硅酸亜鉛に入れると強く綠色に輝るがこの場合マンガンと硅酸亜鉛は原子配列上置換固溶体をなし亜鉛原子の位置の一部にマンガンがはいりこみ第13圖に示す如く純硅酸亜鉛とマンガン添加物との廻



第 12 圖

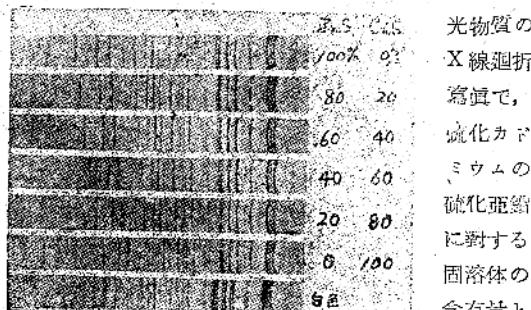
折寫真を比較するとこの廻折線の状況とその線のずれから後者は常に格子常数の増大してゐる事が知れる。且つ又この場合螢光物質は硅酸マンガンと硅酸亜鉛との固溶体を形成してて高反射角の廻折線を比較すれば線のずれからマンガンの重量 $\frac{1}{2} \sim \frac{1}{3}$ %までの變化は観測する事が出来る。H.G.Jenkins 等は上述の研究以外にタングステン酸カルシウムに添加する鉛が如何なる状態にあるかも研究してゐる。

硅酸カドミウムにマンガンを添加すると赤色の方向に螢光が移つて行く事は硅酸カドミウム中のカドミウ



第 13 圖

ム原子にマンガンが置換された結果格子常数の收縮を來してゐる事と關聯してゐるのである。一般にマンガンを加へる理由は、硫化亜鉛、酸化カルシウム、酸化カドミウム等の酸化物に溶けこんで多くの化合物に對し置換体を作りやすいためとされてゐる。又X線研究によれば螢光物質の色の變化は化合物が固溶体であるや否やの影響をきわめて大きく受ける。例へば硫酸鉛ペリリウム系の場合はマンガンを次第に多く加へて行くと螢光の輝度の山は黄緑に移つて行き 2~1% より以上多く加へると螢光は次第によくなる。この様な現象は結局マンガンの媒介によつて、ベリリウム原子によつて亜鉛原子が置換され結晶のパラメーターが小さくなる事と關係してゐる。この様な硫酸ペリリウムの固溶体の生成は 10~15% の分子パーセントまで實現され螢光物質の輝度と色に大きい變化をもたらすものと解される。第14圖は硫化亜鉛カドミウム系の螢



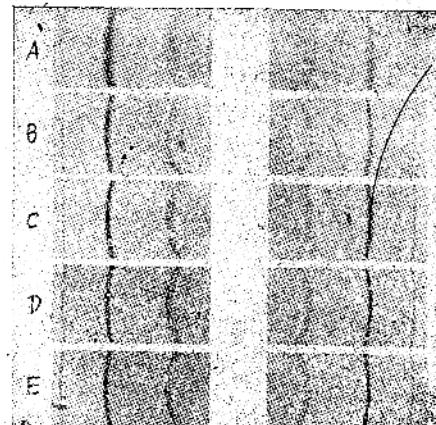
第 14 圖

常数の變化を示す。この圖より硫化カドミウムの増加とともに硫化亜鉛の螢光スペクトルが綠より赤に變化していく事と格子常数變化の状態がよく寫されて居る。かくして螢光物質の製造工程に於て材料をX線で検査する事は 1~2% 程度までの精度で材料の分析が可能となり、しかも化學分析ではわからない、原子配列の状況も観察出来、又新しい螢光物質の製造の研究にもよい指示を與へることとなる。

D) タングステン、トリウム入りタングステン等陰極線管に關する研究

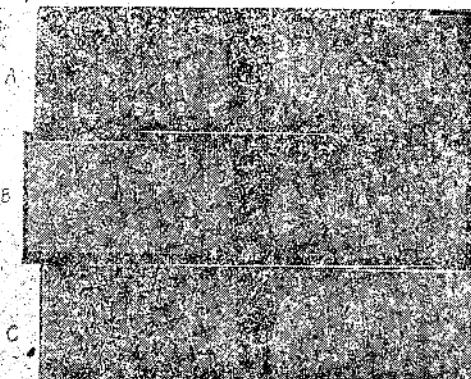
金属の結晶學的研究にX線回折寫眞を應用する事は古くから行はれてゐるがこの寫眞撮影技術や研究方法はそのまゝ真空管金属材料の研究に應用される。金属を冷加工した時結晶粒子が細くなる事や内部歪の生ずる事はX線回折寫眞により、その回折線の擴散状況によつて認める事が出来る。したがつて回折線の状況觀察は金属組織の内部構造變化の一端を知るのによい方法である。この擴散状況を知る方法としては一般に後方反射の回折線をうつし特性X線の α_{12} の分離状

況をみる事がよい目標となる。之を普通の金属顯微鏡寫眞と合せ用ひれば更に有力なものとなる事は勿論である。實際工場で多くの與へられた金属材料を加熱してその内部歪を取去る場合之を温度と時間の各段階毎にそのX線寫眞を取つて比較すれば内部歪を取るために必要にして且つ充分なる温度と時間の条件をたやすく見出す事が出来る。第15圖は一例として電球に用

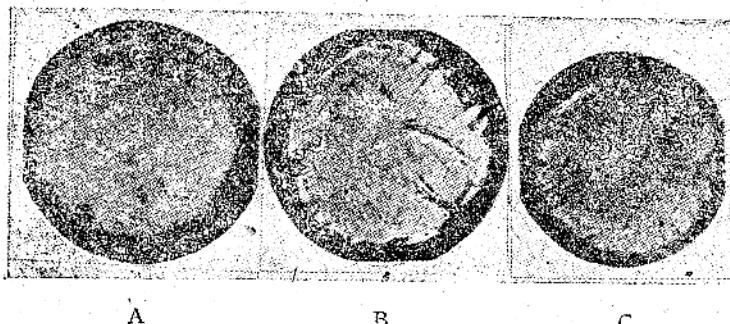


第 15 圖

ひるタングステンフィラメントのX線寫眞を各温度と時間の段階に於て示したもので上より順にみるとよくわかる如く、最も上の写眞Aは、冷加工したまゝのもので内部歪のために回折線は擴散して内部のデバイ線の α_{12} の二重線もぼやけて一つとなつて居るが、処理がほどこされて行くと順次に α_{12} は明かになり最下圖eの写眞に到つてよく内部歪は取去られてゐる事がわかる。かくしてこの様な一聯の回折線の撮影による検査によつて最も適した処理條件を見出す事が出来る。トリウム入りタングステンの如きのもの、そのまゝのもの、25%炭化せるもの、5800時間も使用して電子放射に壽命の來てしまつたものにつき夫々X線写眞を取つてみると、これらを断面に於て顯微鏡写眞で取つたものと比較すると表面に出來た W_2C の成生状況及び



第 16 圖



第 17 図

蒸発状況を定性的又は半定量的に知る事が出来る。

第19図はこれらのX線写真を、第17図はこれらの顯微鏡写真を示す。第17図はトリウムタングステン線上に W_2C のタングステンカーバイトが出来て再び蒸発してなくなつた状況を示す一聯の写真で、これをX線でうつすと最初は内部歪のため多少ボケてタングステンの体心立方格子による廻折線が出て居るが W_2C が出来ると新しくこれによる廻折線が強く出て来る。然し壽命の來たのぼこれがなくなり再び今度は歪の取去られた、しかもかなり結晶の成長した状態でのタングステンの廻折線が見へる。今 W_2C 層の厚さを顯微鏡写真で測定しておきこれと廻折線におけるタングステンと W_2C とのある特定の線の写真黒化度をはかつておけば、これより W_2C 層の厚さを半定量的に定めるといふ便利な事も出来る。且つ又この様な研究はトリウム入りタングステン線の壽命即ち真空管の電子放射劣化の現象を科學的に研究するよい手段となる。

VI 結 言

以上真空管製造工場に於てX線写真撮影の技術が如何様に取り入れられ、これがどのくらひ工場の仕事の能率を高め、製作技術の向上に役立つてゐるかをまとめ替いた。X線による研究はこの他真空管材料を取扱ふ上に現れて來る微妙な現象の究明に役立つは勿論、製品を無破壊のまゝ検査出来る点に於て、他の方法の到底及ばない妙味を發揮するものである。この他グラフアイトに關する興味ある研究もあるが紙面の都合上省略する事にした。終りにのぞみ本報告をまとめる題目を頂きかつ御指導を賜りたる當研究所鳥山正男博士及び濱田秀則博士に厚く御禮申し上げる次第である。

* $BaCO_3$ の格子常数は
 $a=5.29\text{Å} b=8.88\text{Å} c=6.4\text{Å}$

$SrCO_3$ の格子常数は
 $a=5.12\text{Å} b=8.4\text{Å} c=6.08\text{Å}$

① 前出

② W. G. Burgers :

Z. Phys. 80, 252 (1933)

③ M. Benjamin,
H. P. Rooksby ; Phil. Mag. 15, 819 (1930)

④ 同上 16, 519 (1933)

⑤ A. Taylor : J. Sci. Instruments 18, 90 (1941)

① H. P. Rooksby : J. Sci. Instruments 18, (1941)

② H. P. Rooksby & L. K. Jackman ; J. Sci. Instruments. 18 (1941)

③ W. Schnitzt, W. Wirke ; Stahl. u. Eisen 60, 428 (1940)

連續X線スペクトルの最短波長

東北大學理學部物理學教室 林 威

概要

1. 週期電場に於ける制動輻射に対する Duane-Hunt の法則は $h\nu = e(V + V_0 + V_1)$ である。但し陰極線電壓を $-V$ とし、結晶の平均電位を $+V'$ とし週期電場に於ける電子の最低固有値を $+E_{min} = -e(V_0 + V_1)$ とする制動を一次元運動として計算すれば金属性ケルに對して最低固有値 $-e(V_0 + V_1) = -29eV$ を得る。

2. 隣極線電圧 $V=10\text{kV}$ に對しニッケルの値 $V_0 + V_1 = 29\text{V}$ は約 3% に當り \hbar の精密決定に際し重要である。この補正是從來の Duane-Hunt の法則 $h\nu = eV$ より定めたる hD の値を適度に大きくする。而もその影響は λ に關係する。 $h\nu = e/\lambda$ より計算せる從來の hD の値と電子荷電 $e = 4.803 \cdot 10^{-10} \text{ esu}$ 及び Rydberg 常數 R とから計算せる $hR = 6.627 \cdot 10^{-27}$ との差から慣動の終狀態の最低固有值 $-e(V_0 + V_1)$ を求め得る。Wに對して $V_0 + V_1 = 26\text{V}$, Cu に對して $V_0 + V_1 = 28\text{V}$ 得る。從來の諸實驗の hD の値は唯一つの測定値を除外すれば電壓 V の函数として統一せられる。

3. Duane-Hunt の法則

$hD^0 = eV$ は電子の運動のエネルギーが唯一の光量子に變るときに成立する。従來連續X線スペクトルの短波長端をこの式により説明した。然るに實験に於ける對陰極は孤立原子に非ず固体である。その内部には週期性電場が支配する故に孤立原子よりも制動が困難であることは容易に想像せられる。

連續スペクトルの最短波長に伴ふ倒動現象に於いては入射電子と結晶を作る陽核及び電子との相互作用を
ば静電場にて置換へるのが妥當である。何となれば倒動輻射の起きる時間が極めて短き故に結晶内電荷に與
へる影響を無視し得るからである。

三次元電位 U は立方晶系の対称性を有するとし、その格子常数を W とする U を Fourier 級数に展開すれば

$$U = V_0 + \sum' \sqrt{a\beta} Y \exp(i\frac{\pi}{2}\alpha) (\cos\alpha x + \beta \sin\alpha y + \gamma \sin\alpha z), \dots \dots (1)$$

α, β は整数である。この場に於ける輻射を考へるに電位 (1) を用ひる波動方程式の最低固有値を E_{\min} とすれば一般に輻射輻射の最短波長は

$$h_{\text{PV}} = eV - E_{\text{min}}, \quad \dots \quad (2)$$

によりて定められ $E_{\min} = -e(V_0 + V_1)$ とすれば

$$h_F v = e(V + V_0 + V_1) \dots \dots \quad (3)$$

最低固有値 E_{\min} の評価を簡単にするために一次元的制動を考える。電子の初めの進行方向を方向余弦の比 ($\alpha : \beta : \gamma$) を以て表はし、且つ制動後もその方向を維持するものと假定する。電位の式(1)に於いて他の方向の過渡性を省略する。さて

$(\alpha, \beta, \gamma) = N(l, m, n)$ とする但し N は整数とし、 l, m, n は整数にして互に素数とする。

$(lx+my+nz)/\sqrt{l^2+m^2+n^2}$ をば新しく x とおき
且つ $d=W/\sqrt{l_2+m_2+n_2}$ とおけば d は Miller 指
数 (lmn) を有する原子網面間隔を與へる。このとき
式(1)の x 方向の電位として次の式を得る。

$$U_i = V_0 + \sum_n V_n \exp(i \frac{2\pi}{d} n x)$$

座標原点 $x=0$ を原子核の存在する位置に置けば U_1 は x に付き対稱的である故に

$$U_1 = V_0 + \sum_N' 2V'_N \cos N \frac{2\pi}{d} x \dots \quad (4)$$

更に V'_N の中の最大のものを V'_1 とし $2V'_1 = A$
とおき他の係数を省略する、即ち

$$U_2 = V_0 + A \cos \frac{2\pi}{d} x \dots \dots \dots \quad (5)$$

茲に A は過周期電位の最大の振幅である。

式(5)は各原子面に於いて電位の極大値従つて電子の位置エネルギーの最小値を與へる。(3)を用ひる波動方程式の解の中一々の原子面に於いて波動函數の振幅が大となり、二原子面の中間に於いて振幅小となる如き解が最低固有値を與へることは容易に推定せられる。高次の Fourier 係數は各原子面の中間に於いても電位の極大を與へ、より高き固有値を與へる。式(4)から(5)に移る簡略化はこの見地から一次近似として許される。

一次元運動に制限するとき厳密には電位(4)を用ひねばならない、この時波動方程式は Hill の方程式になる、この場合の吟味は次の論文に譲りて茲には近似として電位(5)を用ひる、この時波動方程式

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E + eV_0 + eA \cos \frac{2\pi}{d}x) \psi = 0 \dots (6)$$

に於いて變數を導く

$$\text{且つ } \eta = \frac{8d^2m}{h^2}(E + eV_0), \quad \gamma = \frac{8d^2m}{h^2}eA \quad (7)$$

とすれば(6)は

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} + (\eta + \gamma \cos 2\xi) \psi = 0 \dots \dots \dots (6a)$$

となり Mathieu の方程式となる。Floquet の定理により

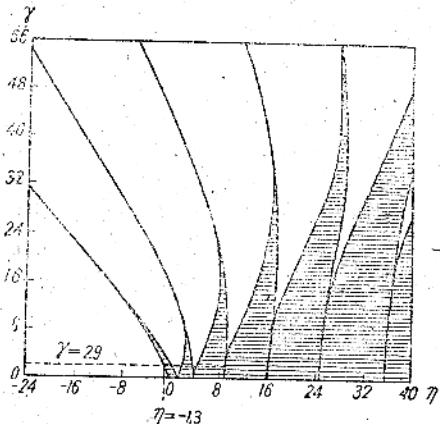
$$\left. \begin{aligned} \psi &= B \exp(\mu\xi) \Phi(\xi) + C \exp(-\mu\xi) \Phi(-\xi) \\ \Phi(\xi + \pi) &= \Phi(\xi), \\ \mu &= \eta(\eta, \gamma) \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (8)$$

電子が制動を受ける位置が結晶の充分に内部にあるとする。この時(8)の μ が有限の波動函数となるためにには μ は純虚数となるべきで μ が純虚数なる η, γ の範囲は第1圖の影線部分である。^{11) 12)}

Bethe¹³⁾は金属ニッケルの電位の Fourier 係数を與へた、その中 V_{111} の大なるものを擇び Volt にて表はせば $V_0 = 19$, $V_{111} = 18.4$, $V_{226} = 12.6$, $V_{226} = 9.05$, $V_{311} = 7.5$, $V_{222} = 7.15$ である。最大の電位振幅 $A = 2V_{111} = 26.8$ Volt その面間隔

$$d = d_{111} = \frac{b_5}{\sqrt{3}} = \frac{3.52}{\sqrt{3}} = 2.04 \text{ AE},$$

$$(6) \text{より } \gamma = \frac{8d^2m}{h^2} eA = 2.9 \text{ を得る。}$$



第1圖

第1圖より $\gamma = 2.9$ に対する η を求むれば

$$-1.3 \leq \eta \leq 0, \quad -2 \leq \eta \leq 3.5 \dots \dots \dots (9)$$

或は $-10eV \leq E + eV_0 \leq 0, \quad 18.5eV \leq E + eV_0 \leq 32eV$

$$\dots \dots \dots (9a)$$

即ち最低固有値 $E_{mid} = -eV_0 - 10eV = -29eV \dots (9b)$ を得る。従つて(8)に於ける V_1 は $V_1 = 10V$ である。

式(9)の固有値は帶状スペクトルを成すことは(11)面に垂直に進行する電子波に屬す。更に他の原子面($\alpha\beta\gamma$)による許容帶も同様に計算せられ此等は凡て重なる故に實際には連続固有値となる V_{111} は最大の係數なる故に最低準位を定め(9b)の E_{min} は一次元制動に於ける最低準位値である。但し $V_0 = 19V$ の値は Davisson-Germer の N_2 に於ける電子波の屈折率よ

り求めたる値 14V に比して少し大である。¹⁴⁾

2. Planck 常数 h と陰極線電壓 V との關係

Duane-Hunt の法則 $h_D V = eV$ が陰極線電壓に對し一般に承認せられてゐるが過渡的電場に於ける制動には

$$h_D V = e(V + V_0 + V_1) = eV \left(1 + \frac{V_0 + V_1}{V} \right) \dots \dots \dots (10)$$

を用ひるべきである。固体對陰極に關する限り通常の Duane-Hunt の法則の電壓 V に乘積因子 $1 + (V_0 + V_1)/V$ を附すべきである。從來の h_D の測定に用ひられたる電壓 8--26kV に對しこの因子を省略することは出來ない。 $h_D V = eV$ より求めたる從來の h_D の値は(10)によりて電壓 V に關係する。その電壓關係は今まで全く注意せられなかつた。

之を檢するため主なる精密測定を第1表に締括した。然るに種々の常数値は年と共に改良せられたから異なる測定値を互に比較するためにはまづ同じ常数を用ひて h_D の値を統一的に計算しなければならない。第一表 I には各實驗に於ける對陰極物質、電壓、計算に用ひたる諸常数並びに之から計算せる h_D の値を記入した h_D の値は式(11)

$$h_D = eV \frac{pq^{10^8}}{c^2} \dots \dots \dots (11),$$

によりて定められる。

次に新常数として

$$e = 4.803 \cdot 10^{-10} \text{ e.s.u.}; c = 2.99774 \cdot 10^{10} \text{ cm sec}^{-1}$$

$$pq = 1.00046$$

$$\left. \begin{aligned} \text{Kalkspat}(d = 3.028 \text{ AE}) \text{ に對し補正因子} \\ 1.00248 \text{ (Bearden)} \end{aligned} \right\} (11a)$$

$$\left. \begin{aligned} \text{Steinsalz}(d = 2.814 \text{ AE}) \text{ に對し補正因子} \\ 1.00318 \text{ (Bäcklin)} \end{aligned} \right\}$$

を用ひる。この値に従つて I の各常数に施すべき乘積補正因子は II に記される。尙測定値相互の統一をなすために電壓 V に對する補正をも加へる即ち熱線條に沿ふ電壓降下を考慮し仕事函数の補正を除去した。II の最下行の h'_D の値はかかる補正をなしたる値であつて互に比較し得るものである。

この補正せる h'_D の値は電壓 V に明かに關係し Kirkpatrick-Ross の結果を除外すれば V のますと共に h'_D は大きくなり式(10)の要求に叶ふものである。¹⁵⁾

更に低電壓を用ひる測定 Wagner, Feder, Schaitberger, Du Mond-Bollman の h'_D の値の平均値は

$$h'_D = 9.608 \times 10^{-27} \text{ であり之に對して各實驗の平均電壓は } 9.522 \text{ Volt である使用せる對陰極は Cu, W(Pt, Pb) であるが若し金属ニッケルに對する } V_0 + V_1 = 29 \text{ Volt を之等の金属に對して假定すればこの平均値が }$$

第一表 h の測定値

	Duane-Blake ⁵⁾ (1917)	Dane-Pmer-Yeh ⁶⁾ (1921)	Wagner ⁷⁾ (1920)	Feder ⁸⁾ (1929)	Schaitberger ⁹⁾ (1935)	Kirkpatrick-Ross ¹⁰⁾ (1934)	Du Mond-Bollman ¹¹⁾ (1937)
對陰極金屬	W	W	Cu	W	W(Pt,Pb)	W	W
電壓値 (Volt)	36500	24413	8008	8300	12130	22087	9650
I 使 用 常 數 值 $d \cdot 10^8 \text{ cm}$ $e \cdot 10^{10} \text{ e.s.u.}$ $C^2 \cdot 10^{-20} \text{ (cmsec}^{-1}\text{)}^2$ pq	3.028 4.774 $\{3.000 \times 2.999$ 1.—	3.028 4.774 $\{3.000 \times 2.9986$ 1.—	3.029 4.774 $\{3.000 \times 2.9986$ 1.—	2.814 4.774 $(2.9986)^2$ 1.—	2.814 4.774 $\{3.000 \times 2.9986$ 1.—	2.8281 4.770 $(2.99774)^2$ 1.00086	$\{3.0281 \times 1.00248$ 4.803 $(2.99796)^2$ 1.—
$h_D' 10^{27} \text{ erg sec}$	6.555 ±3	6.556 ±3	6.533 ±8	6.547 ±3	553 ±4	6.546 ±6	6.609 ±1.5
II 新常數 (11a) 用 ヒル際ノ 補正乘積因子 pq	d(?) 1.00248 e 1.00608 c ⁻² 1.00117 pq 1.00046	1.00248 1.00608 1.00104 1.00046	1.00218 1.00608 1.00151 1.00046	1.00218 1.00608 1.00057 1.00046	1.00218 1.00608 1.00104 1.00046	1.00248 1.00692 1.— 1.00010	1.— 1.— 1.00014 1.00046
III 電壓=對スル補正 其ノ補正乘積因子 全補正乘積因子 補正值 $h_D' 10^{27}$	unklar 0.99988 1.00063	-8 Volt 1.00994	+5 Volt 1.01086	0. 1.00929	0. 1.00976	-4.5 Volt 1.00920	-4.5 Volt 1.00014
-Emin (eV)	28	26	28	27	20	66(?)	25

* 熱線條=於ケル電位降下ノ補正 ** 仕事函数補正ノ除去 *** 接觸電位差ヲ省略ス

ら計算せる h_P の値は

$$h_P = h_D' \left(1 + \frac{29}{9522} \right) = 6.628 \times 10^{-27} \text{ を得る}$$

Laderburg⁴⁾ は $e = 4.803 \times 10^{-10} \text{ e.s.u.}$ と Rydberg 常數 $R = 109737.42 \pm 0.06 \text{ cm}^{-1}$ とから h_R の値

$$h_R = 6.627 \times 10^{-27} \text{ erg sec} \quad \dots \dots (12)$$

を求めた。之と Duane-Hunt の法則から求めたものとの差は存在しない。従つて上に述べた h を求むる二方法は全く矛盾しない式(10)より $V = \infty$ の極限に於ては連續X線スペクトルの最短波長から求めた h'_P は(12)の h_R となる。

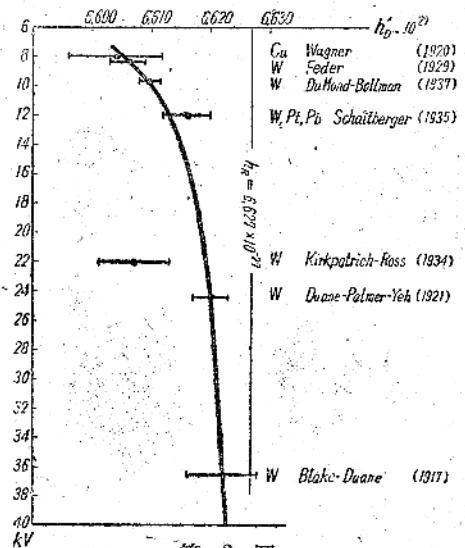
⁵⁾ F.C. Blake u. Duane; *Phys. Rev.* 10, 624 (1917)

⁶⁾ W.Duane, H.H.Palmer u. Chi-Sun Yeh; *Phys. Rev.* 18, 98 (1921), *Proc. Nat. Acad. Sci.* 7, 237 (1921). *J. Opt. Soc. Amer.* 5, 376 (1921)

⁷⁾ E.Wagner; *Ann. Phys.* 57, 401 (1918), *Phys. Zeits.* 21, 921 (1920)

⁸⁾ H.Feder; *Ann. Phys.* 1, 497 (1929); 3, 276 (1929)

⁹⁾ G.Schaitberger; *Ann. Phys.* 24, 84, (1934)



第2圖

補正值 h'_D の V に對する關係を圖示すれば第2圖を得る。圓は測定の平均値にして横線は誤差を表す。若し W に對して $V_0 + V_1 = 26V$ と假定すれば h'_D

と眞の h_P 關係は $h_P = h'_D \left(1 + \frac{V_0 + V_1}{V}\right)$ である。

圖の實線は h_P として (12) の値をとり h'_D と V との關係を示す。各測定値は誤差の範圍に於いてこの曲線上に在る。但し Kirkpatrick-Ross¹⁰⁾ の値を除外する。

さて $V_0 + V_1$ の値は電位の Fourier 係數の計算に含まれる假定及び波動方程式の簡略化の故に各金属に對して實際上嚴密とはいひ得ない。自然に即していへば逆に h_P の値として (12) を撰び之と補正値 h'_D との差から E_{min} を定むべきである。即ち一般の式(2) $h_P V = eV - E_{\text{min}}$ と Duane-Hunt の通常の式 $h'_D V = eV$ から容易に

$$-E_{\text{min}} = eV \left(\frac{h_P - h'_D}{h'_D} \right) \dots \dots \dots \quad (13)$$

こゝに e の値としては $4.808 \cdot 10^{-10}$ esu を用ふべきである。かくして W 及び Cu に對して $-E_{\text{min}}$ を求むれば第一表の最後の行 II に示した値を得る。W に對する $-E_{\text{min}}$ の平均値は 29V である。但し Kirkpatrick-Ross¹⁰⁾ の結果を除外する。

また Cu に對しては Wagner の唯一つの結果から 28eV を得る之は先に近似的に求めたる金屬 Ni に對する 28eV に近い。Ni と Cu とは原子構造の類似から Fourier 係數も近い故にこの結果は先の近似法が宜しいことを示す。

Duane-Hunt の式又は逆光電効果の式は既に Dunnington¹³⁾ に依り Birge-Bond 崩式及び最小二乗法の考察からその妥當性を疑はれる。また DuMond-Bellman¹¹⁾ は連續 X 線の最短波長に於いて陰極電壓から豫想せられる値よりも大なる光量子が現はれることを注意してある。上述の考察は之等の見解に全く一致するものである。これ等の問題を解決するためには進歩せる技術によつて同じ對陰極に對し電壓を變へて最短波長を求ること及び對陰極金屬をかへて實驗することが最も望まれる。

かくして週期電場に於ける最低固有 E_{min} が測定せられることは注目に值しよう。

東北帝國大學物理學教室 仙臺 22 April 1946.

51,400 (1937).

¹²⁾ R.Ladenburg : *Ann. Phys.* 28, 458 (1937)
は連續 X 線スペクトル最短波長から求めた h の平均値として $h = 6.609 \times 10^{-27}$ erg sec を得た。

¹³⁾ F.G.Dunnington : *Rev. Mod. Phys.* 11, 65 (1939)

¹⁰⁾ E. L. Ince *Proc. Roy. Soc. Edinb.* 46, 20 (1925-6)

¹²⁾ L. Brillouin, *Quantenstatistik*, Springer (1931) 272.

¹³⁾ H. Bethe. *Ann. Physik.* 87, 55 (1928)

¹⁰⁾ R. Ladenburg. *Ann. Phys.* 28, 458 (1937)

¹⁰⁾ P. Kirkpatrick, u. P.A. Ross : *Phys. Rev.* 45, 454 (1934)

¹¹⁾ J. Du Mond, V. Ballman : *Phys. Rev.*

〔抄

錄〕

A 一 般

○水晶の彈性に対するX線の影響 水晶にX線、γ線、電子線、 α 粒子、中性子等を照射すると着色し、沸化水素酸に対する溶解速度が減少し、弾性常数が小さくなる。これらの變化の程度は時間と共に増加し、ある極限値に達する。此の極限の値は試料によつて異なる。この様な變化を受けた水晶片を約180°C以上に煅燒すると色が消えて、すべての性質が元に戻る。照射の際にも、煅燒の際にも、発光現象が伴ふが、之も他の性質同様に試料水晶片の最初の色や組成などの影響を受ける。この様な變化に対する説明としては、アルカリヘライドに於て同様な輻射線の照射によってF-中心を生ずる現象に對して提出せられてゐる理論からの類推により、輻射線のために導電帯に投げ上げられた電子が結晶内に初めから存在してゐた缺陷(例へばSiの代りにAlが置き代つた場所等)の近傍に捕捉せられこの事が結合の性質に影響を及ぼし、延いては弾性常数の變化を來すものと考へられてゐる。この効果は戦時中の水晶振動板の大掛生產に於て、振動数の最後の調整を行ふために利用せられた。Clifford Frondel : *Am. Mineralogist.*, 30, 432 (1945)。

○氷の弾性常数 氷のラマンスペクトルは200及び600cm⁻¹に小さな山があり、8000~3600cm⁻¹に大きな高原が現れる。これらの線の由來を知るために、氷の格子振動を研究した。氷の酸素は鱗珪石構造を有してゐるが、水素の位置は簡単のため二つの酸素の中間にあり、且つ酸素を囲む四つの水素原子は正四面体をなすと假定した。ボアツソン比と剛性率の數値を用ひた計算の結果弾性常数として次の値を得た。

$$\begin{aligned} C_{11} &= 4.92, \quad C_{12} = 2.95, \quad C_{13} = 2.67, \\ C_{33} &= 5.20, \quad C_{44} = 0.88; \quad \times 10^{10} \text{ dyne/cm}^2 \end{aligned}$$

そしてラマン線の波長として172cm⁻¹、718cm⁻¹を得た。之は前の二者と概ね一致する。大きな山の方は小さな振動では説明出来ないので、恐らく水素原子が隣接酸素原子へ移動することによるものであらうと考へられる。Max Born : *Nature*, 158, 830 (1946)。

○14 Bravais 格子における原子の振動の様式 對稱の考察と Raman の超格子の説より 14 の Bravais 格子に對應する振動様式の数を次の如く決定した。

$$\begin{aligned} \Gamma_{tr}(21), \quad \Gamma_m(21), \quad \Gamma'm(15); \quad \Gamma_o(21), \quad \Gamma'o(15), \\ \Gamma''o \text{ 及 } \Gamma'''o(12); \quad \Gamma_t(12), \quad \Gamma't(8); \quad \Gamma_{rh}(8); \end{aligned}$$

$\Gamma_h(8); \quad \Gamma_c(5), \quad \Gamma'_c(4), \quad \Gamma''_c(4)$. G.N.Ramachandran: *Proc. Ind. Acad. Sci.* 18A, 266 (1949).

○双晶の發生 双晶の生因について近年興味が持たれてゐるが、多くはフランス流の實驗的規則の域を出ないで、著者が前から懷いてゐた構造論的な見解を發表した。M.J.Buerger : *Am. Mineralogist* 30, 469 (1945)。

○Derivative Crystal Structures 結晶構造の中には、他のもつと簡単な構造から一般化によつて導き出すことの出来るものがある。これらの中を今 derivative structures と呼ぶことにする。この特殊の場合として、よく知られた superstructure も含まれる。derivative structure の對稱は基本構造(basic structure) の subgroup である。但しこの場合 subgroup といふのは數學的結晶學での通常の意味よりもずつと廣い意味であつて、格子の大きさが何倍かに變化する場合をも含む。この考を更に具体的に詳細に展開した。M.J.Buerger : *J. Chem. Phys.*, 15, 1~16 (1947)。

○ロツシエル鹽及び KH_2PO_4 における熱的轉移に伴ふ subcrystalline change $-20^\circ \sim +24.5^\circ$ のロツシエル鹽及び -158° 以下の KH_2PO_4 に於て單結晶が subcrystalline regions に分れる。この變化は可逆的であつて上の温度領域外では再び完全な單結晶に戻る。この様な結晶を "hybrid crystal" と呼ぶ。A.R.Ubbelohde, I.Woodward : *Nature* 156, 20 (1945)。

○ KH_2PO_4 の "hybrid crystal" における subcrystalline region のラウエ寫眞 -183° で撮つた KH_2PO_4 のラウエ寫眞は反射面の型により 2, 3 又は 4 ケの斑點に分れる。この領域の大きさは 0.005cm 位である。ロツシエル鹽でも同様な結果が認められた。A.R.Ubbelohde, I.Woodward : *Nature* 156, 20 (1945)。

○相等しい球の最密充填 Barlow の見出した二つの最密填充、即ち立方最密填充と六方最密填充とは廣く知られてゐるが、この兩者の均一な混合型が存在することはあるより知られてゐない様である。前者の配列をもつ球の集りに一樣に壓力を加へると、球は變形して終には斜方十二面体(rhomboic dodecahedron)となる。後者の場合には偏斜方十二面体(trapezo-rhomboic dodecahedron)となる。これらより成る層

を夫々 R 及び T で代表する。さて、これらの均一な混合型を考へるに先立つて注意すべき事は、R(又はT)が三つ以上續く時は全部が R(又はT) でなければならぬことである。この場合は明に Barlow の型となる。先づ全部が R の構造から一つづつを T でおきかへるとすると、次の二つの型がある。

- | | |
|------------------|---|
| 1) TRTRTRRT..... | 6 |
| 2) TRTRTR..... | 4 |

次に相續く二つづつを置かへる場合には

- | | |
|------------------|----|
| 3) RRTTRRTT..... | 12 |
| 4) RTTRTRTR..... | 9 |

この四つが均一な混合型として考へられるすべてである。各の場合について層に垂直な方向の週期が層の厚さの何倍となるかを右の方に示した。

Sidney Melmore : *Nature* 160, (1947)

○結晶構造のX線解析に於ける不確実性 或る與へられた結晶による X 線の反射能は絶対値のみしか観測出来ないから、この結晶内に含まれる原子間ベクトルのみによつて定まり、原子座標に直接依存してゐるのではない。従つて X 線による結晶解析結果の一義性は或るベクトルの一組を與へる様な原子配列が一義的に決まるか否かによつて定まる。この問題を一次元の場合について模型的に取扱つた。實際の結晶の空間は三次元を有し、原子の大いさにも大小があるので此の不確実性は減少して來るわけであるが、既に若干の實例(例へば Tl_2O_3)が知られてゐることは注意を要する。A.L.Patterson : *Phys. Rev.*, 65, 195 (1944).

○合成 Patterson 圖 結晶構造解析に於て得られた構造の正しさを調べるには通常構造因子の計算値と實測値との一致を見て判定するのであるが、構造が今後段々と複雑となつて來ると數多くの反射について一々之を計算することは手間が大變でとてもやり切れない。この問題に對する一つの解決として、原子座標値から直に Patterson 圖を作成することを提案したい。それも原子中心の Patterson 圖ではなく、電子密度分布そのもの、Patterson 圖を作る方がよい。その具体的な方法の一つを提案してゐる。A. D. Booth, D. Wrinch : *J. Chem. Phys.*, 14, 593 (1946).

○小さな角度における散乱X線の測定 ガイガーチ計数管を用ひて小角度におけるX線の散乱を記録し、マーラミナ、カーボン・ラック等について圖解法でその粒子の大きさの分布を決めた。10~300Å 程度の物質粒子の大きさを調べるのに用ひられてゐる。測定しうる強度の範囲は 1~10000 程度である。M.H.Jellinek, I. Fankuchen : *Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed.*, 18, 172 (1946).

B 装置及實驗法

○水晶板を切り角度のX線による精密調整 不整な形狀をした水晶塊から、種々の方向をもつた振動板を正しく切り出すためには、各の水晶塊についてその軸の方向を正しく決定する必要がある。試料の外形が整つてゐる場合には之はさして困難でないが、外形の不整な場合には中々面倒である。すぐ考へられるのは光學的方法であるが、この場合は平面を磨き出す必要があるので、大量生産がそこで障壁をうける。X線を利用すれば、どんな外形をもつた試料でも直に検査することが出来るので、この困難は除かれる。然し、通常の如く寫真を撮影して之を現像してみては、やはり速度の點で量産の要求に合致し難い。そこで Geiger-Müller 計數管を用ひることによつて測定結果が直にわかる様にして、初めて満足な方式を得た。用ひた装置及び、之を用ひて種々の方向をもつた水晶板を切り出す方法についてかなり詳細な記述がある。W.Parrish and S.C.Gordon : *Am. Mineralogist*, 30, 226 (1945).

○X線粉末カメラの設計 カメラの調節(限界), 適當な直径, 記録範囲, フィルムの配置, 空氣による散亂の除去, 試料の取付方法及び調節, 高温カメラ, 高分散カメラ, フィルム切斷器, フィルム孔あけの考案など、著者の行つた試作と實驗とに基いて種々の提案が行はれてゐる。M.J.Buerger : *J. Appl. Phys.*, 16, 501 (1945).

○粉末試料によるX線の集中法とカメラ設計への應用 Seemann-Bohlin 型カメラ, Guinier 型カメラ及び著者の設計したカメラについて試料の形や入射 X 線の角度の開きなどの影響を比較検討してゐる。著者はカメラの中心に曲面をなす試料を置き、入射 X 線の角度の開きを大きくして一點にスペクトルを集中する方法を探り、露出時間を $1/29$ に短縮することが出来た。これらの結果に鑑みてカメラの設計及び背面反射法の問題などについて詳しく述じてゐる。

J.C.M.Brentano : *J. Appl. Phys.*, 17, 420 (1946).

○圓柱型試料の吸收による回折X線の偏倚 デバイカメラの背面反射法による精密測定に於て、X 線の吸收に基く系統的誤差の形と大きさを平行 X 線、發散 X 線の二つの場合に吸收係数の異なる數種の例について計算した。B.E.Warren : *J. Appl. Phys.*, 16, 614 (1945).

E 金 屬

○金屬セレンイウムの組織的配列 (セレンイウム整流器のセレンイウム層) 185°C で $7\text{ton}/\text{cm}^2$ の圧力を加

へた後、 210°C で焼鈍したセレンニウムの薄膜（厚さ 0.06nm）に X線をあて調べると $(11\bar{2}0)$ の面が基盤に平行となる様な纖維構造を有する。 G. S. Zhdanov, Yu V. Sharvin : *J. Phys. Chem. (U.S.S.R.)* 19, 160 (1945).

F 高分子化合物

○ヘモグロビンの結晶構造 濡つたヘモグロビンの結晶について一次元及び二次元フーリエ投影を作つた。F-値の符号を決定するため、種々の程度の収縮によつて寸法が變ること、及び $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ と水を含む沈澱の廻析強度の差をうまく利用した。その結果分子は $36 \times 54 \times 48\text{A}$ の大いさを有し、約 9A づゝ離れた四つの相等しく且つ平行な散射物質の層から出來てゐることがわかつた。即ちボリペプチドの鎖は四枚の層となり、その主鎖は折れ曲つて平面となり、側鎖は之と直角に出てゐて、有極性の鎖は外面に、無極性の鎖は 6 つの内側の面に在る。二次元の電子密度投影圖は亞鉛型の分子を明瞭に示してゐる。尙ほ之は X線によつて構造が解明せられた蛋白として最初のものである。

J. Boyes, Watson : *Nature* 151, 714~6 (1943).

G 無機

○ボロニウム Po の結晶構造 Po の電気導度の温度係数を測定してゐる中、約 75°C に轉移のあることを發見した。そこで少量の Po を真空蒸溜してキャビラリーに填め、高溫相及び低溫相の寫真を撮影した。その結果 Rollier, Hendricks, L. R. Maxwell 等 (*J. Chem. Phys.*, 4, 648) の電子線的研究は兩相の混合物について行つたものであることが判つた。Po は壊變によつて熱を内部的に發生するから、低溫相を純粹に得るには -10°C で數時間通風して冷してやらねばならない。結晶構造の完全な解析は行つてゐないが低溫相は $a=3.34\text{A}$ の單純立方格子、高溫相は $a=3.36\text{A}$ 、 $\alpha=98^{\circ}12'$ の菱面体格子として説明せられる。W. H. Beamer and C. R. Maxwell : *J. Chem. Phys.*, 14, 569 (1946)。

○ $\text{ON}_2\text{H}_6 \cdot 2\text{HF}$ の結晶構造 菱面体格子； $a=5.43\text{A}$ 、 $\alpha=88^{\circ}10'$ 、 $Z=1$ ；N 及び F は共に三回軸上に在る。 $\text{N}_2\text{H}_6^{++}$ イオンはトランヌ型で N-N = 1.42A 、N は周りの三つの F との間に水素結合を作つて居り、N-H-F = 2.62A である。M. L. Kronberg and D. Harker : *J. Chem. Phys.* 10, 809 (1942)。

○ $\text{ON}_2\text{H}_6 \cdot 2\text{HCl}$ の結晶構造 等晶軸系； $a=7.89\text{A}$ 、 $Z=4$ ；空間群： $T_{\bar{h}}^6-Pa3$ 。N 及び Cl は共に三回軸

上にある。 $\text{N}_2\text{H}_6^{++}$ イオンの N-N = 1.42A 、N は近くの三つの Cl と水素結合を作つて居り、N-H-Cl = $3.10 \pm 0.02\text{A}$ である。J. Donohue : *J. Chem. Phys.* 15, 115 (1947)。

○ $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ の結晶構造 錫イオンの配位の仕方を調べるためにとりあげた。正方晶系に属する柱状結晶。 $a=11.06\text{A}$ 、 $c=4.37\text{A}$ 、 $Z=2$ ；空間群は $S_4^2-I\bar{4}$ である。 $(h00)$ 、 $(h0l)$ についての Patterson 及び Fourier 解析より Hg, Co, S の座標を次の様に定めた。Hg : 000 ; Co : $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ 又は $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$; S : 0.15, 0.13, 0.28。S は Hg を四面体的に取囲んでて Hg-S = 2.5A 、 $\angle S-\text{Hg}-S = 120^\circ$ 及び 104° となる。Fourier 図より見れば S-C≡N は直線状で N は Co に配位してゐる模様である。J. W. Jeffery : *Nature* 156, 610 (1947)。

○石墨の構造 石墨のX線廻析写真には通常の Bernal 等の構造で説明出来ない線が出ることが知られてゐたが、Edwards 及び Lipson は層状格子の各層を形造る炭素原子の網が通常の ababab……型の繰り返しの外に abc abc……型の繰り返しを示すとすれば c-軸長は一倍半となるので、ab 型 80%，abc 型 14%，残りは無秩序配列とすれば観測せられた強度をよく説明しうることを示した。然し乍ら石墨の構造は之でもまだ解決せられたわけではなく尙若干の説明のつかない線が現れる。これらの線は種々の天然及び人工の試料に常に現れるから、非常に弱い乍らその存在は確實と思はれる。カブリを出来るだけ除く様に水素ガスを通して、且つ薄い Al の箔をフィルムの前に置いた半徑 19cm 及び 9cm の二種のカメラを用ひて、これらの問題になつてゐるスペクトルを撮影した。それらの中の一部は二重線をなしてゐることが認められたが、 (0002) 、 (0004) 、 (0006) 等の二重線が試料の選択的配列によつて説明せられることから考へて、これらの不明の線も通常の構造と密接に關聯したある高次の構造によつて現れるものであり、而も二重線は恐らく $\{0001\}$ 型網面の反射であらうと想像せられる。J. Gibson : *Nature* 158, 752 (1946)。

○石墨の構造 Gibson が最近 *Nature* に石墨に於て見出された「例外」線について報告せられたが、自分等が以前に撮つた寫真と一致せぬ所があるので、この點を確かめるため Gibson から試料をもらひ、曲げた水晶板からの反射によつて單色化した $\text{CoK}\alpha$ 線を用ひ、更に又、ベンタエリスリット結晶を用ひて單色化した $\text{CuK}\alpha$ 線をも用ひて撮影したが「例外」反射は菱面体格子に屬するものゝ外、見出されなかつた。この結果から Gibson 氏の使用した Fe で滲光した $\text{CoK}\alpha$

線には他の波長の特性線が混在してゐたと考へられたので、彼の與へた「例外」線に對する散射角を詳細に検討したところ、 $\text{AuL}\alpha$, $\text{AuL}\beta$, $\text{HgL}\alpha$, $\text{WL}\alpha$, $\text{CoK}\beta$, $\text{FeK}\alpha$ 等が混在するとしてすべて説明せられた。用ひた Fe の濾光板も必ずしも最適の厚さではなかつた様だし、その上、フィルムの前にアルミニウムの障子を置くことは波長の短い X 線の効果を強める結果となり一般には下地の散射 (back-ground scattering) を減らせはしない。

大抵の研究の場合には注意して濾過した特性 X 線を用ひて充分である。併し乍らこの研究からも明らかなる様に二次的効果や、微量に混入した相を見出さうといふ場合とか、格子に亂れのある構造や無定形の物質を研究する際には、伴りの線が廻析像に現れるのを防がうと思へば、結晶で單色化した特性線を使ふことが大切となつて来る。J. B. Nelson, D. P. Riley : *Nature* 159, 637 (1947)。

○X 線による酸化物陰極の研究 長時間に亘つて酸化物陰極の變化を研究出来る様な獨特の装置を工夫して Ba, Sr, Th の炭酸鹽から酸化物の生成する變化を研究した。 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{CO}_3$ の變化は次の四つの段階として觀察せられた。(1) 炭酸鹽における結晶の成長。(2) 分解して酸化物となる。(3) 固溶體 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{O}$ の生成。(4) 酸化物結晶の成長。結晶の生成、粒子の大きさ等の問題も之に關聯して研究せられてゐる。

A. Eisenstein : *J. Appl. Phys.*, 17, 484 (1946).

○粘土礦物の検査 種々の有機液體と粘土礦物 (clay minerals) との間に附加化合物が出來ることを利用してこれら礦物の確認を行はうとの試みである。一例として Montmorillonite にエチレン glycole を附加すると、底面 (001) の高次の反射が強まつて来る。この様な變化を他の種々の粘土礦物にも應用することが出來よう。W. F. Bradley : *Am. Mineralogist*, 30, 704 (1945)。

H 有機

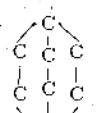
○芳香族化合物の結晶化學 (I) 有機化合物の結晶における分子の填充 有機化合物の結晶構造を填充 (packing) といふ點から考へると、層の最密填充に二つの型がある。一つは simple oblique angled packing であつて、他は centred rectangular packing である。この二つの場合における對稱の性質から結晶のとりうる對稱を論じた。例へば、三軸晶圓盤で代表しうる様な分子は配位數 6 の填充層を生じ、この層が最大の密度を得る様に組み合せられて結晶が出來る。その結果この様な物質は C_{24}^5 , C_{24}^6 , D_{24}^{15} に

のみ結晶し、稀に D_{24}^3 , D_{24}^4 に結晶する。

A. Kitaigorodskii : *Acta. Physicochim. U.R.S.S.*, 21, 899 (1946).

○デベンズルの結晶構造 先に J. M. Robertson (*Proc. Roy. Soc. A* 150, 348) によつて解析せられてゐるが、今回、三次元 Fourier 分析を用ひて各原子の座標を精密に決定した。中央の炭素を C_7 とする各原子結合距離は下の如くである。 $\text{C}_7-\text{C}'_7=1.48$ Å., $\text{C}_7-\text{C}_1=1.50$ Å., $\text{C}_1-\text{C}_2=1.87$ Å., $\text{C}_1-\text{C}_6=1.86$ Å., $\text{C}_8-\text{C}^4=\text{C}^4-\text{C}_5=1.36$ Å., $\text{C}_2-\text{C}_3=\text{C}_5-\text{C}_6=1.39$ Å. $\angle \text{C}'_7\text{C}_7\text{C}_1=115^\circ$ 精度は $\pm 0.01^\circ$, $\pm 1.0^\circ$ であらう。G. A. Jeffery : *Nature* 156, 81 (1945)。

○キヌクリヂンの結晶構造

 等軸晶系最密填充型構造を有し、 $a=8.977 \pm 0.009$ Å., $Z=4$ 。従つて分子中心間の距離は 6.8 Å である。此の様な結晶構造と矛盾せぬためには分子は各の重心の在る格子點の周りに迴轉運動を行つてゐるか、又は統計的配向を取つて居らねばならない。W. Nowacki : *Helv. Chim. Acta*, 29, 1798 (1946)。

○ α -硝酸の結晶構造

$a=5.72 \pm 0.08$ Å. $\alpha=106^\circ 10'$
 $b=6.25 \pm 0.02$ Å. $\beta=116^\circ$
 $c=7.57 \pm 0.02$ Å. $\gamma=85^\circ 20'$

三斜晶系に屬するが、双晶により擬單斜晶系の結晶を造る。原子座標を精密に決定してはゐないが、アビン酸や炭素酸偶数の同族と似て居り、蘇酸の兩形態とは似てゐない。G. D. Rieck : *Rec. trav. chim.*, 63, 170 (1944)。

○磷酸ガドリニウムの結晶構造 蒙面体格子, $a=6.17$ Å., $\alpha=115^\circ 30'$; $Z=1$; 空間群 : $\text{C}_{2h}^5-R\bar{3}m$, (又は $\text{D}_{2h}^3-R\bar{3}3$)。原子座標は

1 Gd	000	z	x
3 C	$xxz; xzx; zxz$	0.43	0.85
3 O _I	" "	0.19	0.81
3 O _{II}	" "	0.33	0.58

Gd イオンの位置の固有對稱は D_{3d} で 9 つの O 原子に圍まれその距離は 2.30 Å. 及び 2.50 Å. である。磷酸イオンの形は $\text{O}_1-\text{O}_2=2.26$ Å., $\text{C}-\text{O}=1.27$ Å., 1.33 Å., $\angle \text{OCO}=121^\circ$ となるが、この非對稱性は共鳴が不完全となるため有りうることだといふ。

A. Pabst : *J. Chem. Phys.*, 11, 145 (1945)。

○蔥酸銀の結晶構造 此の物質の熱分解反応の研究に關聯してその構造の大要を知らうとした。 $a=8.46$ Å., $b=6.16$ Å., $c=9.47$ Å., $\beta=76^\circ$, $Z=2$; 空間群 : $P2_1/c-C_{2h}^5$ 。三次元 Fourier 級數を用ひて Ag 及び O の位置を求め、C の位置は原子間距離を考慮して定めた。構

造の様式は、 $[Ag_2C_2O_4]_n$ なる組成の鎖が更に Ag-O 結合によつて結ばれて三次元の網を造つたものと考へられる。R. L. Griffith : *J. Chem. Phys.*, 11 (1943)。

○**蔥酸銀の熱分解のX線回折的研究** 蔥酸銀の単結晶の熱分解を X線写真を用ひて研究した。反応は最初結晶が細く割れることによつて始まり、結晶構造は生成氣體の逸出のため多少の歪みはあるが本質的には最後の蔥酸銀が消失するまで保たれてゐる。析出した銀は面心格子を形造り、 $10^{-5}cm$ 位の粒子となる。これら微結晶粒子の一部は選択的配向を示し、而も生成物の全量に對する配向粒子の割合は反応の完結するまで常に一定である。銀の微結晶の配向の向きと元の結晶格子の方向との間には一定の關係がある様に思はれるが、はつきりしたことは言へない。R. L. Griffith : *J. Chem. Phys.*, 14, 408 (1946)。

○**石鹼の結晶** 種々の脂肪酸のソーダ石鹼の結晶を研究したところ、それらは單位格子の大きさ、形状、對稱等が著しく異つてゐるにも拘らず、光學的性質、力学的性質、双晶生成等の諸性質に於て、非常によく似てゐる。その原因是、これら結晶の層状構造に歸せられる。是の様に石鹼の性質には、その化學的組成ばかりでなくその結晶構造も亦深い關係を有してゐるので金相學の様な組織の研究を行はなければならない。然しこの研究には二つの困難がある。(1) 試料として使へる位の大きさがあり、而も完全な單結晶を得ることが困難である。(2) 格子が大きいため、寫真を解釋する時に誤りを生じ易い。後者の難點を克服するため、新しい研究方法が案出せられた。この方法によれば逆格子の各層を歪みのないその體の形に寫し出すので、誤りを生ずる虞れが無い。J. M. Buerger : *Am. Mineralogists*, 30, 551 (1945)。

○**2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンとしてのアルデヒド及びケトンのX線分析** ワイセンベルグ法、迴轉振動法粉末法等で 12 種のアルデヒドの誘導体、16 種のケトンの誘導体の結晶の X線分析を行つた。この種の物質に存在する多形をよく識別することが出来た。W. I. Kaye, T. D. Parks : *Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed.*, 18, 310 (1946)。

I 電子線

○**電子回折カメラの分解能の改良** 従来用ひられた電磁集束型電子回折カメラのレンズと電子源との間に更にレンズ (magnification ≈ 0.01) を入れる事により最高分解能を從来の $1/70 \sim 1/170$ より $1/1000$ 迄高めることが出来た。この裝置は第二レンズの勧磁電流

を調節することによつて倍率約 10000 倍の陰影型電子顯微鏡ともなる。尙この兩極端の中間の勧磁電流に於て、電子廻折像と電子顯微鏡像との中間に相當する像が得られ、之によつてこれら二つの像に關聯して興味ある知見が得られた。J. Hillier, R. Baker : *J. Appl. Phys.*, 17, 12 (1946)。

○**分散度の高い電子回折カメラ** 従来の電磁集束型カメラの像を更にもう一段の電磁型或は靜電型レンズの object-plane に結像させることによつて分散度の高い廻折像を得ることが出来た。G. Simard, C. J. Burton, B. Barnes : *J. Appl. Phys.*, 16, 832 (1945)。

○**高溫に於ける表面反應研究のための電子回折カメラ** 電子回折カメラ内に用ひるための高溫爐の新しい設計試料を金屬のブロック内につけたヒーターで加熱する方法を探つた。之によつて試料の温度を 800°C 迄精密に調節することが出来た。E. A. Gulbransen : *J. Appl. Phys.*, 16, 718 (1945)。

○**金属並に合金の酸化被膜の電子回折並びに電子顯微鏡による研究** Cr, Co, Cu, Fe, Mo, Ni, Al, Cb, W 並びにそれらの合金の酸化被膜を高溫電子回折カメラ (Gulbransen : *J. Appl. Phys.*, 16, 718 (1945), 本紙抄録) によつて調べ、更にその被膜をはがして之を透過法及び電子顯微鏡により研究した。被膜をはがす方法としては從來用ひられてゐるものと再検討した。反射法より得た格子常数は X線のデータより大きく透過法により得たものは小さくなる事、この偏差の物質による消長、及び電子顯微鏡像に現れた状態等よりこれら酸化被膜の成長に關する知見が得られた。R. T. Phelps, E. A. Gulbransen, J. W. Hickman : *Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed.*, 18, 301 (1946)。

○**電子回折及び電子顯微鏡による合金の二次相の研究** 電子回折写真及び型採り法による電子顯微鏡写真を比較検討することにより、合金の二次相について興味ある知見を得た。例へばマルテンサイトを 200°C で分解すると高度に分散した Fe_3N が現れ、 400°C で分解すると普通の Fe_3C が得られた。 300°C で得た Fe_3N を 850°C でアンニールすると Fe_3C に變る。これらの結果は試料の面の作り方に特別の注意を拂つた結果得られたもので、特にニッティングの後の洗滌法に特別の方法を用ひた。ニッティングの影響の例としては例へば 0.0005 乃至 0.001% の Ag を含む β -真鍮では直徑 1000A 位の Ag の球状粒子が析出しているのが認められた。R. D. Heidenreich, L. Sturkey, H. L. Woods : *J. Appl. Phys.*, 17, 127 (1946)。

○**セクター法によるシクロヘキサンの分子構造の決定** 分子は對稱の高い、所謂「椅子」型をしてゐるが、之

よりも對稱の低い型の存在を否定したわけではない。原子價角の正四面体角からのずれは僅少で、C—C距離は $1.540 \pm 0.015 \text{ Å}$ である。O. Hassel, B. Ottas : *Arch. Math. Naturvidensk.*, 45, No. 10, 1~7 (1942)。

○クロロシクロヘキサンの分子構造 シクロヘキサンの C—H 結合は異なる二種類が存在し、その一つ e 型は分子の三回廻轉軸と平行で、他の e' 型はこの方向と $109^{\circ}28'$ をなす。シクロヘキサン分子に一原子の Cl が導入せられる時上の兩型の何れを取るかを電子線を用ひて研究してみると、e' 型の方のみが存在するとして廻折圖形をうまく説明することが出来た。

O. Hassel, H. Vsrivoll: *Tids. Kjemi, Berg. Met.*, 3, 83 (1943).

○シクロオクタテトラエン (C_8H_8) 此の物質のラマン線分析から Lippincott 及び Lord は二重結合と一重結合とが交互に存在し、 D_{2d} 型の分子對稱を有する構造を與へてゐる。ところが、セクター法を用ひた電子線的研究の結果、上と異なる結果を得た。即ち分子は D_{4d} の對稱を有し、C—C 結合はすべて同等でその距離はベンゼンの場合よりも僅に長く、C—C—C 角はベンゼンと同じく 120° である。強度分布曲線の計算は次の三つの場合について行つた。(1) 平面環状。(2) D_{2d} 型。(3) D_{4d} 型。又、我々はラマン線分析を追試したところ、上述の著者等が甚弱と報告してある若干の線を認めえず、その消滅則と偏光の有無とが D_{4d} の分子對稱と一致することを知つた。従つて此の物質の分子構造としては我々の得たものが妥當であらう。O. Bastiaisen, O. Hassel, A. Langseth : *Nature* 160, 128 (1947)。

○POBr₃, PSBr₃, PSFBr₂, PSF₂Br の分子構造 これらの原子間距離及び原子價角を示す。

	POBr ₃	PSBr ₃	PSFBr ₂	PSF ₂ Br
P—S	1.89 ± 0.06	1.87 ± 0.05	1.87 ± 0.04	
P—F		1.50 ± 0.10	1.45 ± 0.08	
P—Br	2.06 ± 0.03	2.18 ± 0.03	2.18 ± 0.03	2.14 ± 0.04
P—O	1.41 ± 0.07			
$\angle BrPBr$	$108 \pm 3^{\circ}$	$106 \pm 3^{\circ}$	$100 \pm 3^{\circ}$	
$\angle FPBr$			$106 \pm 3^{\circ}$	

J. H. Sechrist, L. O. Brockway : *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1941 (1944)。

○チオ醋酸 CH_3COSH の分子構造 C—O と C—S 結合間に殆んど共鳴が起つてゐないと思はれる。原子間距離は $C=C=1.24 \pm 0.04 \text{ Å}$, $\angle CCS=125^{\circ} \pm 5^{\circ}$,

$C—S=1.78 \pm 0.02 \text{ Å}$, $\angle CCS=110^{\circ} \pm 5^{\circ}$,

$C—C=1.54 \pm 0.06 \text{ Å}$,

但し, $C—H=1.09 \text{ Å}$, $S—H=1.84 \text{ Å}$,

$\angle COS=125^{\circ}$ と假定して計算した。

Walter Gordy : *J. Chem. Phys.*, 14, 560 (1946).

J 液 体

○波長元素による X 線廻折

著者が多くの液体元素について種々の温度で廻折散乱を測定し、近隣分子の分布函数を明にした結果をまとめて報告したものである。N. S. Gingrich : *Rev. Mod. Phys.*, 15, 90 (1943)。

○波長酸素による X 線廻折

單色 MoK α 線を用ひて撮影した液体酸素の X 線廻折寫真は次の位置に山を示す。

	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$
62°K	0.159
89°K	0.157
强度	甚強 弱 弱

この強度分布曲線から動徑分布函数を求めたところ、下記の位置に極大を與へた。

	距離 (Å)			
62°K	1.25	2.15	3.2	4.1
89°K	1.3	2.2	3.4	4.2

最初の極大は二原子分子の原子間距離に相當し、第二の極大は三原子分子によるものらしく、他のものは更に高次の分子結合物によるものであらう。P. C. Sharrah, N. S. Gingrich : *J. Chem. Phys.*, 10, 504 (1942)。

○ベンゼン、シクロヘキサン混合液の X 線廻折 ベン

ゼンとシクロヘキサンとの混合液の X 線廻折効果を寫真法とガイガーチューラー計数管法とを用ひて調べた。Bell 及び Davey (*J. Chem. Phys.*, 9, 441 (1941)) の報告した様な最も強い反射における微細構造は存在せず、又内側の第二の山は附隨する連續スペクトルによるものであることを確めた。

A. Eisenstein, N. S. Gingrich : *J. Chem. Phys.*, 10, 195 (1942)。

○波長四塗化炭素の構造 Mo K α 線を用ひて CCl_4 の X 線廻折寫真を 25°C 及び -20°C にて撮影した。又 Ag K α 線を用ひガイガーチューラーの計数管で強度を測定した。かくして得た散射強度分布曲線から動徑分布函数を求めたところ次の距離に極大を得た。

距 離 (A単位)					
-20°C	1.7	2.9	3.6	4.1	6.4
25°C	1.74	2.92	4.0		6.3
分子内			分子間		

CCl_4 気体の電子線回折的研究から Brockway は CCl_4 分子中の C-Cl 距離の最も確からしい値として 1.75Å を與へ、之より Cl-Cl=2.87Å を算出してゐるが、これは本研究の結果とよく一致する。それに較べて Eisenstein は 1.85Å 及び 2.95Å を與へてゐる。E. E. Brany, N. S. Gingrich : *J. Chem. Phys.* 11, 851 (1943)。

○無定形固體における原子配列 爆発性アンチモン及びガラス状セレンの回折像を真空カメラと單色化した $\text{CuK}\alpha$ 線とを用ひて撮影した。動徑分布函数法を用ひて解析した結果近隣原子の距離と數は。

Se 2.37Å(2) ; 3.67Å(8) ; 4.72Å(8)

Sb 2.87Å(4) ; 3.51Å(2) ; 4.18Å(12)

これらの液体に似た状態をガラス、ベンゼン、無定形炭素等と比較してゐる。R. Glocker, H. Hendus : *Z. Elektrochem.* 48, 327 (1942)。

學 會 時 事

○International Union of Crystallography.
1947年7月19日號の Nature によれば 1946年7月 London で開かれた結晶學者の國際的會合に於て、恒久的な國際的組織を作らうといふ案が採りあげられたが、之が既に實現して International Union of Crystallography が誕生した。之に參加する國では National Crystallographic Committee が選定せられる。新しい union の仕事としては、promotion of international cooperation and publication and representation of crystallography in its relations to other science, とせられてゐる。準備委員會は既に活動を開始し、acting general secretary は Dr. R. C. Evans である。會の仕事中最も急を要するのは結晶學的研究を出版する國際的雑誌の再建である。

これは *Acta Crystallographica* といふ名前で 1948年1月に創刊號を出す準備が整つてゐる。この雑誌は年6回發行し、editor は Prof. P. P. Ewald (Queen's Univ. Belfast, Northern Ireland) で regional co-editor として Dr. R. C. Evans (Crystallographic Lab., Cavendish Lab., Cambridge, England); Prof. I. Fankuchen (Brooklyn Polytechnic Institute, N.Y., U.S.A.), Prof. A. V.

Shubnikov (c/o Academy of Science, Moscow, U.S.S.R.); Prof. Wyart (Laboratoire de mineralogie, La Sorbonne, Paris V, France) の4人が擧げられてゐる。出版兼發賣元は Cambridge Univ. Press である。英、佛、獨、露語で論文を投稿しようと思ふ人は夫々 Evans 又は Fankuchen, Wyart, Ewald, Shubnikov に送ることになつてゐる。因に、英語の論文を受付る人々の宛名は Prof. I. Fankuchen : Brooklyn Polytechnic Institute, 99 Livingston Street, Brooklyn 2, New York, U.S.A. Dr. R. C. Evans : Crystallographic Lab., Cavendish Lab., Cambridge, England.

〔編輯部より〕 戦時中に於ける海外X線學界の進歩状況を早く掴んで取り入れるために文献抄録を復活しました。編輯部の態勢が十分整はなかつた爲、手許に有り合せの資料の中から重要なものを選んで掲載しましたので内容もやゝ偏った向がありますが、次回からは各方面の専門の方に御願ひして更に良いものにしたいと思つて居ります。尙本號に載せた抄録については小林理學研究所の上田隆三、本庄五郎の兩氏に負ふものが少くないことを附記しておきます。(大崎)

本會々長 京都大學名譽教授

理學博士 吉田卯三郎氏

は長らく病氣御療養中の處、藥石効なく去る四月十二日早朝逝去せられました。
茲に謹んで哀悼の意を表します。

X 線懇談會

日本學術振興會學術部
第110小委員會について

今般學術振興會に於て、「X線及び電子線的方法の鑑物學及び岩石學への應用」に関する研究を行う。第110小委員會が設立された。その趣意はこの分野に於て本邦の各方面に行はれつゝある努力を集中し一層の進歩を促進し、もつて學術に寄與せんとするものである。その研究對象も狭く鑑物或は岩石に限らず、廣く一般の物質をも含めるものであり、斯る委員會設置の試みは諸外國のにもその例小なく、本委員會の今後の活動は大いに注目すべきものがある。

本委員會の委員長には伊藤貞市氏の就任を見、委員は神津假祐、仁田勇、田久保實太郎、田崎秀夫、原田準平、坪井誠太郎、田中憲三、島津新一、渡邊得之助、定永兩一の諸氏に委嘱され、その研究は東大理學部鑑物學教室、京大理學部物理學教室、阪大理學部化學教室、廣島文理大物理學教室等で行われる。

第一回の會合は昭和22年7月14日に東京科學博物館において開かれ、今後の研究方針の検討がなされた。第二回の會合は昭和22年10月19日及び20日の兩日に亘り、ついで阪大理學部化學教室にて開かれ、今回は研究發表を主目的とし、東大理學部鑑物學教室における最近の研究成果たる結晶における超顯微鏡的集片構造 (polysynthetic structure) の理論及び實驗結果、並に阪大理學部化學教室仁田・渡邊研究室の最近の研究成果たる柔軟性結晶及び構造不整に關する理論及び實驗結果を中心として活潑な討論が展開せられた。その際の講演題目及びその内容の概略は以下の如くである。

伊藤貞市氏(東大) 斜方輝石について

同教授の數年前提唱せる、斜方輝石が單斜輝石の單位格子の繰返し双晶であるとの説に決定的な解明を與えたもの

田口稻男氏(阪大)臭化水素酸アニリン(HBr·NH₂(C₆H₅))の結晶構造

この結晶に見られる構造不整が同質二像の混在に起因することを述べ

定永兩一(東大) TNT の格子構造について

TNT の同質三像が單位格子の繰返しうり双晶に由來するすることを述べ

渡邊得之助氏(阪大) 柔軟性結晶について

仁田・渡邊研究室にて行はれた柔軟性結晶の劃期的な研究成果の綜合報告

竹内慶夫氏(東大) 珪灰石の結晶構造

珪灰石の同質二像がその單位格子の繰返し双晶に

由來することを述べ

尙お20日午後はX線懇談會と合同にて綜合講演會を開催した。その講演題目及びその内容の概略は次の如くである。

伊藤貞市氏 集片構造について 同教授の下で行はれた研究成果の總括である。從來の Schoenflies の構造理論は、結晶の單位格子の繰返し双晶構造たる集片構造に對しては充分でない。こゝに新しく空間群の重複 (overlap) なる概念を以て、この結晶構造における新現象を基礎附ける新理論が提唱せられた

仁田勇氏、富家勇次郎氏 塩酸ヒドラゾニウム ($\text{N}_2\text{H}_4\text{H}_2\text{SO}_4$) の結晶構造 この物質の結晶構造が Fourier 法により完全解析が行はれた

梶山良一氏 本邦產鑑物の X線による研究 同氏多年の研究成果の綜合報告、特に注目すべきは葱臭石 (scorodite) の結晶構造が解析せられたことである

蒲田政治氏 金屬結晶間境界について 金屬結晶間境界に液相が存在せることを X線、加熱實驗、顯微鏡下の觀察により研究された

斯くして、今回の委員會は幾多の成果を收めて閉會し次回會合は明春 4月17日及び18日の兩日京都大學で行はれる豫定である。(1947, 11, 14 定永兩一記)

X線懇談會例會豫告

来る六月五日(土曜日)午後一時より京都市左京區吉田本町 京都大學理學部物理學教室にて懇談會を開催いたします。尙、本回は例會に先立ち、總會を開いて會則の審議をいたしますから、一人でも多く御出席を御願ひ致します。詳細は追つて御通知いたします。

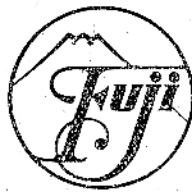
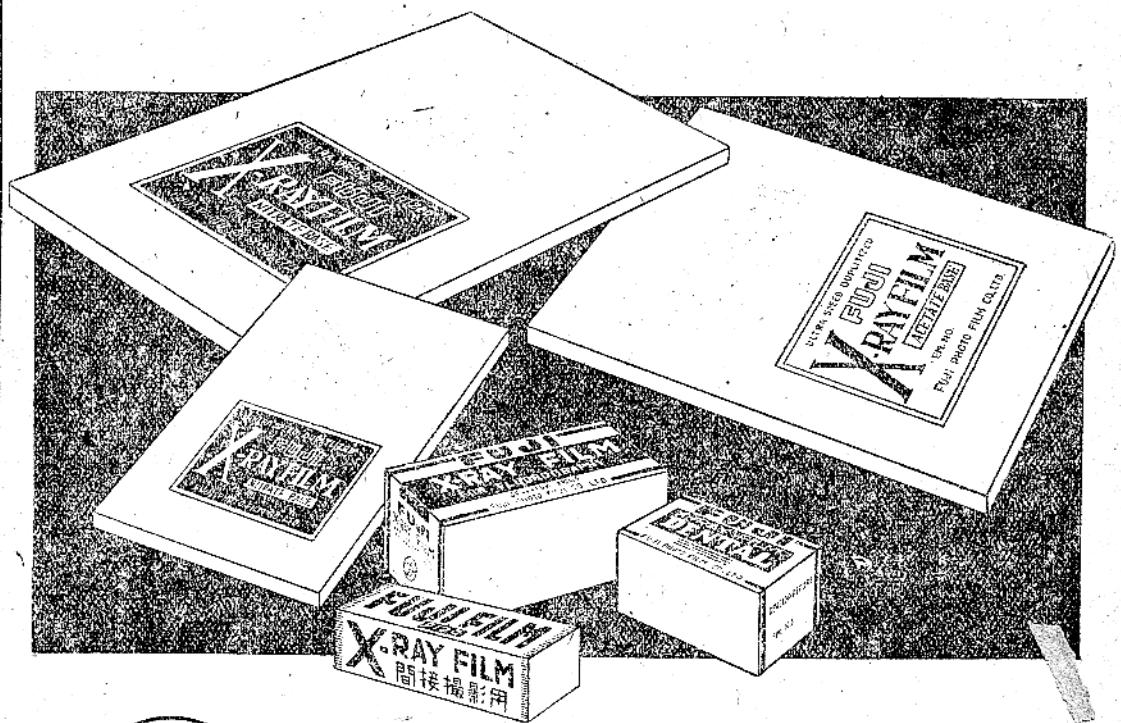
大阪大學理學部内 X懇談會

富士Xレイフィルムに就いて

一般的にXレイ用フィルムは如何なる性能を要求されるものであるかを考へて見ると

1. 被寫体の密度の微妙な差異により明瞭なコントラストを有する像を得るものたること、即ち相當の硬さを持つこと。
2. 被寫体の密度の差異に對して相當廣範囲の濃淡の差を表現し得るもの、即ち最明部より最高濃度部迄明確なるグラデーションにより、デテール描寫良好なること。
3. 一般寫眞の如くネガとして用うるのではなく直接觀察診斷を下すものなるため適當なる濃度範囲に於て上記1,2項の條件を満足するものなること。
4. 露光に對するラチチード大なること即ち露出量の大小に對する現像後の仕上りに影響僅少なること。
5. Xレイ並びに增感紙の發する螢光に對する感光度高きこと。
6. フィルム觀察に當り感じよき色相たること。
7. 取扱に便なる適當の厚み(フィルムベースの厚み)を有すること。
8. 膜面の強度大なること。
9. 火氣に對して安全なること。
10. 品質の均一にして保存力大なること。

凡そ以上の如く考へられるのであるが、その各項目に基づき製造されたのが
富士Xレイフィルムであります。



富士寫眞フィルム株式會社

蟻の咳拂ひ
八木秀次著
科学者の贈筆
價120円

株式會社 修 教 社

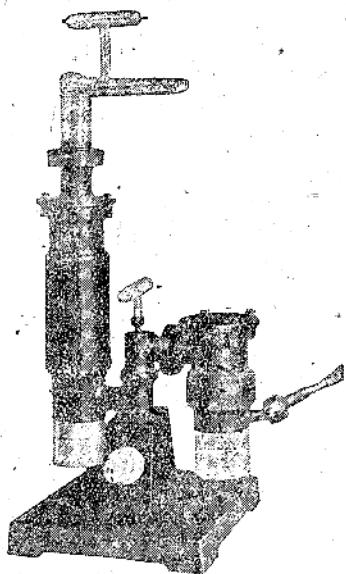
東京都中央區日本橋室町四丁目五

工學博士 田中普輔 X線と工學
工學博士 久保輝一郎 X線廻折分析法
工學博士 金丸競
理學博士 祖父江寛
理學博士 堀場信吉
工學博士 藤田重文
化學工學設計演習

高分子化學基礎編 高分子構造論

上價一五〇圓
中價三五〇圓
下價三三〇圓
價二一〇圓
(一) 價二五圓
(二) 價七〇圓

送圖各十料
近刊價未定



新型鋼鐵製油擴散ポンプ

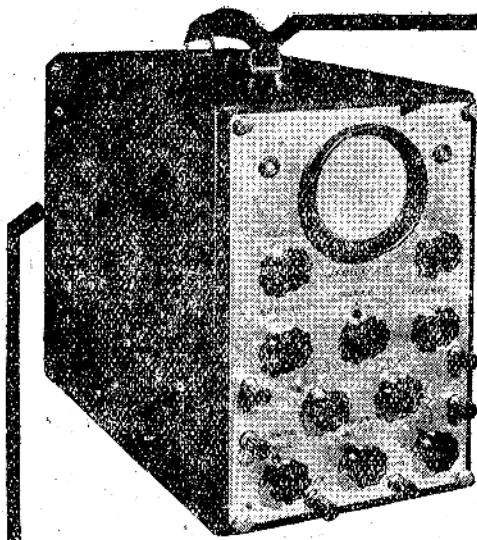
目次

- 鉄製大型油擴散ポンプ
- テレックス大型油分離ポンプ
- オイル A・B
- グリース B・C
- コーンパウンド
- ワックス
- ビニン
- ディロサンスキーマメント
- 小型電氣計器
- 度量衡・計量器

永年學界業界各位の絶大なる御指導と御支援を悉く
致しました弊社はもとの場所で營業致して居ります
何卒倍舊の御用命賜はり度偏に御願ひ申上ます

昭和理化學機械株式會社

東京都中央區日本橋堀留町一丁目十番地ノ七



本機は一般無線機器の調整、試験又は研究用として波型の観測、位相並びに周波数の決定特性曲線の図示及び其他各種の高周波應用測定に使用する携帶用にて、然も小型のブラン管オシロスコープでありまして主として數メガサイクル以下の低い周波数に於ける測定に適します。尙適當なるマイクロフォン、マイクロレコード等の併用により音響波型、機械的振動の観測等にも應用出来ます。

ナショナルラジオオシロスコープ

松下電器産業株式會社

X線ベックナンバー下記の分は残部が若干ありますので、會の資金調達をも兼ねて、御希望の方には一部金5圓（塗料1圓50錢）でお預ちいたして居ります。

第2卷	第1號	第2號	第4號
第3卷	第2號	第3號	第4號
第4卷	第1號	第2號	第4號

お願ひ——本號は頁數の關係で第一・二（合冊）號といたしました。尙、本會々費は年額100圓と決定致しましたので、未納の方は御拂込み下さい。

振替口座は 大阪 122715番

昭和23年4月20日印刷 昭和23年5月1日發行

定價1冊 35圓 送料 1圓50錢

印刷者 中村一郎

印刷所 名古屋市港區七番町三丁目六番地 名古屋明和印刷株式會社

發行所 大阪市北區中之島四丁目 大阪大學理學部内 X綿懇談會

發賣所 東京都千代田區神田神保町二ノ四 フレーベル館内 學術圖書出版社

日本出版協會員 B105002番 振替大阪122715番

X-RAYS

Vol. 5 No. 1—2

Contents

Editorial (1)

Original Papers (with Abstracts in English)

The Crystal Structure of Kotoite R. Sadanaga (2)

The Crystal Structure of Lievrite Y. Takeuchi (8)

X-ray Study of Carbonization of Tungsten. Part I H. Keto and. K. Suzuki (15)

Crystal Structure of Ammonium Dihydrogen Phosphate R. Ueda (21)

The Crystal Structure of Cubic Cyclohexane. Part I T. Oda (26)

The Crystal Structure of Aniline Hydrobromide. Part I I. Nitta, T. Watanabe and I. Taguchi (31)

The Crystal Structure of Calcium Formate I. Nitta and K. Osaki (37)

The Size of Crystal-particles and the Meting point and the Solubility U. Yoshida (43)

Topics

Application of X-ray Technics in Vacuum Tube Manufacturing Shops K. Hashimoto (47)

On the Wave Length Minimum of Continuous X-ray Spectra T. Hayashi (55)

Abstracts of Foreign Papers (59)

Miscellaneous (59)

Published Quaterly

by

The Group of X-ray Workers in Japan

(X-sen Kondankai)

c/o Faculty of Science, Osaka University

Nakanoshima, Osaka, Japan