

# X線

結晶学研究連絡委員会か  
らの緊急通知.....折込み

## 第六卷 第二號

### (研究報告)

X線計数分光器の研究(第1報) ..... 篠田軍治・戸村光 ..... (45)

抱水クロラールの結晶構造 ..... 近藤精一・仁田勇 ..... (53)

### (結晶学会記事)

日本結晶学会第1回総会講演要旨 ..... (59)

### (雑纂)

A-35 X線用計数管の製作と應用 研究班記事 ..... (52)

日本学術会議結晶学研究連絡委員会 ..... (58)

国際結晶学連合第二回總会 ..... (69)

### (抄錄)

A. 一般 ..... (70)      B. 装置及び実験法 ..... (70)      F. 高分子化合物 ..... (73)

G. 無機 ..... (73)      H. 有機 ..... (74)      I. 電子線 ..... (76)

昭和25年11月15日

X線懇談會發行



# マツダの理化学製品

結晶分析用X線装置

静電型電子顯微鏡

色高溫計

スペクトル用光源ランプ(ナトリウム水銀)

石英穀菌灯

分析用弗酸

材料検査用X線装置

色硝子フィルタセット

積算日照計

硝子歪検査器

接着剤(アミライト、バイニラック)

テレツクス硝子製品

東京芝浦電氣株式會社 機器販賣部理化製品課  
川崎市堀川町72 電話川崎2571-2575

## 新 製 品

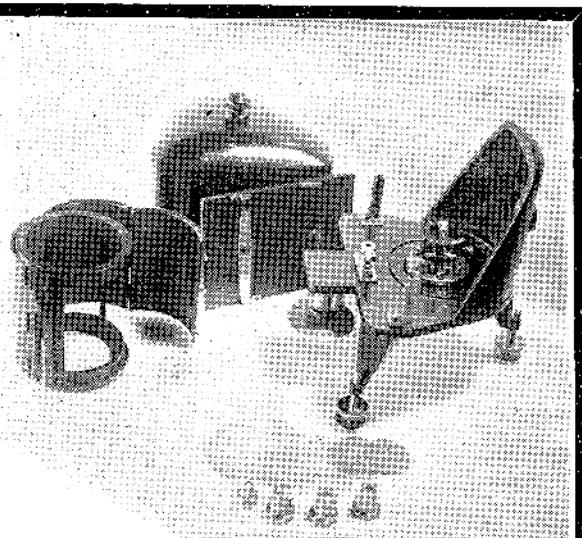
### O-D型X線カメラ

万能に使はれる

本器は阪大のX線研究室の諸先生が専門的立場に於て從來のX線カメラに改造を施され新に設計せられたもので、ラウエ写真、粉末写真及振動写真的撮影が出来、本器一台で結晶構造解析を行うのに充分な性能を具備して居ます。各種X線研究用として、その應用範囲は廣く機能が確実で万能性で最も優秀であります。尙試料を中心とし正確ならしめるため観察用顕微鏡を附属しています。

#### 附 屬 内 訃

円筒フィルム取付(振動写真用粉末写真用)平面取付、細隙(スリット)丸型及細隙各種、振動写真用ハートカム( $30^\circ 20^\circ 15^\circ 10^\circ 5^\circ$ )、万能台、試料支持台(試料の方位を調節出来る様に測角器頭を附してあります)試料観察用顕微鏡



#### 主なる納入先

大阪市立大学理工学部	大阪学藝大學
日本化成工業株式會社	甲南高等学校
大阪大学工学部	九州大学工学部

### 京科社

大阪市東淀川区十三東之町三ノ四四

# X線計数分光器の研究(第1報)

## On a Geiger-Mueller Counter Spectrometer for X-Ray Analysis (Part 1)

大阪大学工学部精密工学教室 篠田 軍治 戸村 光一

(昭和25年8月16日受理)

Gunji SHINODA and Teruichi TOMURA

Faculty of Engineering, Osaka University

The characteristics of G-M counter spectrometers are discussed. The most suitable type obtained for X-ray analysis is automatic recording one having a constant fractional standard deviation tank circuit. As shown in Figs. 5 and 6, if we intend to reduce the errors as low as 5%, the speed of rotation of a counter-tube must be reduced to nearly half of the constant *RC* type, i.e. 3.6 degree/min. and 6 degree/min. respectively. But when only the peak values of reflected X-rays are required, considerably high speed of rotation will be used without serious obstructions. (Received August 16, 1950).

### 1 緒 言

X線測定法として Geiger-Müller 計数管を用いると、屈折角と同時に散乱線強度をも定量的且迅速に測定することが出来、又或る場合には自動記録も可能である等便利な点が多いので、写真法に代つてこの方法が用いられる様になりつつある。更に計数管そのものも Kr ガスの使用や、長さや圧力を大にする方法等により量子効率が高められ、感度の点でも優れたものとなつてきている。そのため螢光X線による X線分光化学分析<sup>1)</sup>が行われたり、二試料の比較を直接行う等<sup>2)</sup>利用範囲も拡大されてきている。ところがその計数方法に於ては計数速度計法が自動記録の可能の点で直接計数法より優れているにも不拘、精度及び取扱

い上直接計数法に一步をゆする状態である。そこでこれらの点を詳細に検討し、X線分光器用として最も適したものを得ようと努めた。

### 2 直接計数法と計数速度計法

計数管よりの脉動を計数する方法としてはある時間内の脉動の数を直接計数する直接計数法と脉動の数の平均 time-rate を測る計数速度計法がある。勿論前者に於ては分解能を上げるために *n* 進計数装置を附加したり、或は読み取りを容易にするため十進法による scaler を用いたりはするが、そのいづれに於ても測定値に現れる統計的変動は脉動の分布が Poisson の分布をなしているときは平均二乗偏差が測定された脉動数の平方根に等しく、従つて測定値のもつ當然誤差はこの値の逆数の 0.6745 倍となる。故に測定脉動数を適当に選べば統計的変動を必要な値以下に保つことが容易である。かゝる理由から直接計数法としては一定時間内の脉動数を測るより、一定計数をなす時間

1) H. Friedman and L. S. Birks: *Rev. Sci. Instruments* 19, 323 (1948).

2) C. H. Christ and E. F. Champayne: *Rev. Sci. Instruments* 19, 872 (1948).

を測る方が合理的であり、かかる目的に適した自動計数装置が用いられる様になってきている。このやうに直接計数法では測定精度を自由に選ぶことが出来るが、X線解析の如く連続的変化をなしていものを測るときは十分接近した多くの点を測定しなければならず変化の急激な処程密に測定する必要が生ずる。従つて測定結果の予想の明確な場合以外は全角度に亘つて密に測定しなければならず、いたづらに多くの時間を費すこととなる。ところが計数速度計法では強度変化の模様がすぐ分るため上の欠点が補なわれる。更に自動記録を行わせた場合は測定時間はやゝ延びるが測定に要する労力は全くはぶかれる。

しかしながら測定精度の上では直接測定法に到底及ばない。尚又計数速度計法では統計的特性がタンク回路により決るために、直接計数法の如く自由に選択することは出来ない。更に大きな缺点として作動の不安定な点が挙げられる。即ち直接計数法では計数装置に入る脉動の形は或る範囲内ならば測定値に何等の影響をも與えないが、計数速度計ではタンク回路へ入る脉動の波形そのものが指度を変化させる。

### 3 計数速度計

計数速度計には以上の様な欠点があるが、これを取除くことができれば前述の如くX線解析用として最も適当であるので以下これに関する色々な問題を検討してみる。先づ第一は統計的特性の問題である。これは計数速度計のタンク回路で總てが決つてしまふ。次が作動の安定度の問題であり、主としてタンク回路へ送り込まれる脉動の均一性に左右せられる。その他脉動の安定回路とタンク回路との結合回路及びタンク回路のレスポンスをメーターに指示させる指示回路の安定度等がある。

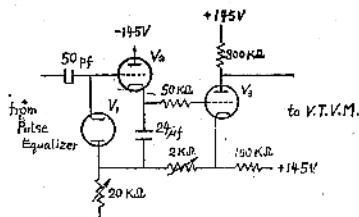
### 4 タンク回路とその統計的特性

計数速度計のタンク回路には從来の抵抗と蓄電

器とを並列につないだ定  $RC$  型<sup>3)</sup> と新しい方式の定  $F.S.D.$  型<sup>4)</sup> がある。定  $F.S.D.$  型は二極管の熱陰極より放射される電子の速度分布が Maxwell の分布をなしていることを利用した直流の対数測定回路と蓄電器とを並列につないだもので統計的特性は計数速度とは無関係に常に一定の値を示し、更に指示は対数目盛となるので読み取り誤差も常に一定となる。この他この中の間のものとして統計的特性は前者に、指示は後者になる型もある。<sup>5)</sup>

以上の代表的二型式とその特性とを第1図及び第1表に示す。<sup>6)</sup>

第1表で分る如く定  $RC$  型ではレスポンスは計数速度と直線的関係を有し蓄電器の値には関係しない。蓄電器はたゞ脉動を平均化する働きをする。統計的変動はタンク回路の時定数  $RC$  と計数速度  $x$  との積に依つて決り、計数速度の大となる程変動が少くなる。従つて必要な精度と使用範囲に応じて時定数の値が決つてくる。實際には



第1図 代表的タンク回路

Fig. 1. Typical tank circuit

定  $RC$  型は正負いずれの脉動でも働くが、定  $F.S.D.$  型は正脉動に対しても働かない。實際の回路では電位管の格子を圖の陽極の代りに使用するごと次段の格子電流の影響が入らずに測定範囲が廣くなる。

3)  $RC$  の値が一定であるのでこのように呼んでおく。

4) Fractional Standard Deviation が一定になるのでこのように名づけておく。

5) Evans and Meagher : Rev. Sci. Instruments 10, 339-343 (1939).

6) 詳細は歐文日本物理学会誌に発表予定

Table I

	Const. RC type	Const. F. S. D. type
Response	$V = qxR$	$V = -690A \log q + \text{Const.}$
F. S. D.	$\sigma = (2xRC)^{-\frac{1}{2}}$	$\sigma = 0.0408(q/AC)^{\frac{1}{2}}$
Equilibrium time	$T_e = RC(\frac{1}{2} \ln 2xRC + 0.393)$	$T_e = \mp 300 \frac{AC}{qx} \left\{ \ln \left( \frac{p}{1 \pm p} \right) - \ln \left( \pm \frac{x}{x_0} + 1 \right) \right\}$

where

 $V$ : Tank circuit response in volts $q$ : Electric quantity of an equalized pulse in coulombs $R$ : Tank circuit resistance in ohms $x$ : Mean counting rate in sec.<sup>-1</sup> $A$ : Constant determined by cathode temperature =  $kT/e$  $k$ : Boltzmann constant $T$ : Cathode temperature in °K $e$ : Elementary charge in e.s.u. $\sigma$ : Fractional standard deviation caused by statistical fluctuation $T_e$ : Equilibrium time in sec. $p$ : Probable error = 0.6745 $\sigma$  $x_0$ : Counting rate at the time  $t=0$  $C$ : Capacitance in Farads

$\sigma = (2xRC)^{-\frac{1}{2}} = (2\frac{V}{q}C)^{-\frac{1}{2}}$  であるから  $C$  を一定に保つて  $R$  のみを切換えると各感度に於ける  $\sigma$  の値を同一にすることができる。次に平衡時間  $T_e$  とは零計数からある計数値  $x$  を測定する場合、時間的遅れによる誤差が統計的蓋然誤差以内に入る最小時間を與えるものであつて同じ時定数では計数速度の大なる程測定に時間のかかる事を示している。

定  $RC$  タンク回路の以上の特性に対し、定  $F. S. D.$  型では全く異つてくる。レスポンスは計数速度の対数と直線関係を持ち、そのため指示の読み取りに起る誤差は常に一定となる。この点定  $RC$  型では指示に反比例した誤差が入るため single range の使用範囲は 1:10 位となる。従つて時定数の問題だけでなく、読み取り誤差の点から何段もの切替を必要とする。特にこの点は同じ range で行はねばならない自働記録の場合大きな缺点となり、不注意に使用すれば小さな反射は記録されない結果となる。定  $F. S. D$  型ではかやうな缺点は現れず適當な真空管を使用すれば 1:10<sup>4</sup> の対数指示が可能である。更に時定数は計数速度に応じて自働的に変化するため蓋然誤差が計数速度に無

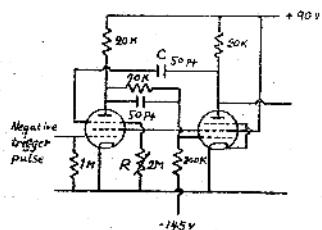
関係に一定となることも大きな利点である。平衡時間は対数性のため定  $RC$  型の如き形にはならず、計数速度が  $x_0$  から  $x$  に変化したときの遅れの誤差が蓋然誤差以内に入る時間で表される。そしてこれは第1表に示される如くであるが複号は上は計数増加のとき下は減少のときを示す。平衡時間には計数速度の大なる程短くなると云う特徴をそなえている。一例としては  $p=3\%$  のとき計数速度 0.5sec<sup>-1</sup> から 1 sec.<sup>-1</sup> 及び 1000 sec.<sup>-1</sup> を測定するに要する時間は約12分半及び 2.4 秒である。

## 5 脈動の一一定化

計数速度計の指示が安定であるためには全回路作動が安定であらねばならない。即ち X 線電源を始め、計数管電源及び計数速度計電源の一定であることが必要であるが、これらについては既に多くの回路が発表されている。更にかようにして電源を一定にしても計数管そのものの性質として回復時間に於ける脉動の変化はさけ得らぬので次にこの脈動の一一定化について述べる。

現在のところこの目的のために利用されているのは蓄電器の特性である。即ち定抵抗を通しての

放電特性を利用した單整型発振器と一定電圧の下に於て蓄電器に貯えられる電氣量を利用するものとの二種類がある。前者は周知の如く trigger circuit の変形であり第2図に示される如きものである。使用真空管は三極管、五極管いづれでもよく、又両真空管の結合は陽極一格子結合でもカソード・フォロワー結合でも同じであるが、筆者等の経験では回路と trigger 入力との間の干渉による作動の変化を除くために第2図の様なものを使う方が良いように思う。V<sub>2</sub>と外部との結合は僅かであるからこれによる干渉は認められなかつた。この回路では脉動を一定化する働きは回路の R C によりなされる。即ち脉動により作動した状態



第2図 單整型発振器

Fig. 2. One-shot multi-vibrator

6C6を二本使つた單整型発振器、入力回路との間の干渉がないので脉動等化回路として最も適当である。出力矩形波脉動の巾は R C により決まる。

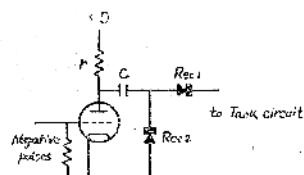
が旧に復するのは V<sub>1</sub> の第三格子が或る値にもどつたときである。従つて作動から停止までの時間は前記の電圧と時定数 R C により決つてくる。その結果一定の形の矩形波脉動が得られることとなる。但しこのときの trigger pulse の巾は矩形波脉動の巾より短いことが必要で、若し長い場合には出力脉動の巾は入力脉動の巾と等しくなつてしまふ。この点は全回路を直接正弦波で校正するとき問題となる。<sup>7)</sup>

次に蓄電器に貯えられる電氣量を利用する方法

7) 第3図の回路と結合すれば直接正弦波で校正可能である。

で筆者等の実験したものは第3図の回路である。この回路では負脉動は十分大で脉動時には真空管は cut-off の状態になることが必要である。脉動が入ると蓄電器 C は Rec 1 とタンク回路及び r を通して充電され、B 電圧とタンク回路のレスポンスとの差に C を掛けただけの電氣量が貯えられる。即ちタンク回路をこれだけの電氣量が通過したこととなる。

脉動が終ると蓄電器の電荷は Rec 2 により放電される。勿論上記の電氣量が一定であるため



第3図 脈動等化回路の一例

Fig. 3. A circuit for equalizing pulses.

タンク回路へ送り込まれる脉動は蓄電器 C の働きにより等化される。Rec 1 及び Rec 2 は二極管でも鉛石整流器でも内部抵抗が小さなものであれば良い。タンク回路が定 F, S, D, 型である場合だけは Rec 1 の逆方向の抵抗が十分大であることが必要となる。

にはタンク回路のレスポンスが B 電圧に比して十分小さく、更に脉動の巾の影響が入らないために r C の時定数が脉動の巾より十分短いことが必要である。<sup>8)</sup> r C の値が十分小さければ Rec の方向は逆にしてもよいし、又正脉動でも作動するが、正脉動の場合は蓄電器 C の絶縁抵抗は十分大きいことが必要である。

## 6 結合回路

タンク回路にレスポンスが生じた場合、この回路の前段のインピーダンスが小さければその影響を受けて直線性が失われる。これを防ぐためには両者の間に結合回路を入れるのが良い。結合回路

8) Rec 1 の内部抵抗は r に比し小であり、又タンク回路はキャパシティ型であり、しかもその値は C に比し大であるから省略しても良い。

には五極管を使う法、カソード・フォロワーによる方法及び二極管を用いる方法等がある。前二者では共に内部抵抗が大であるのでタンク回路に流入する電流はレスポンスに依り変化を受けない。たゞこの回路では正の脉動でしか働かない缺点がある。

二極管を用いる回路としては前述の第3図の回路そのままを用いることが出来る。この回路では二極管が2個必要であるが、タンク回路が定  $RC$  型のときならば Rec 1 を抵抗で置きかえてもよい<sup>9)</sup> が定  $F.S.D$  型には使用出来ない。それは定  $RC$  型では抵抗  $R$  の値は一定であるので結合回路の抵抗値が低くても指度に補正係数がかかるだけであるが、定  $F.S.D.$  型ではタンク回路の内部抵抗が変化するため、補正係数が一定とならずそのため指示が直線性を失う結果となる。定  $F.S.D.$  型にも使え、且二極管を1個省く方法として Rec 1 をネオン管で置換する方法が考えられる。これに依れば二極管 Rec 1 の陰極と接地との絶縁の困難さが減少するのであるが、ネオン管の放電開始の遅れ及び放電停止後の残留イオンの影響のため高計数速度の部分では用いることが出来ない。筆者等が用いた小型棒状ネオン管では放電開始の遅れは十数  $\mu\text{sec}$ 、残留イオンの消滅には約  $2000\mu\text{sec}$  となつた。このため  $500\text{sec}^{-1}$  以上では結合回路のインピーダンスが下るため指示が低下してくる。更に第3図の  $rC$  時定数が小さいときは  $500\text{sec}^{-1}$  以下では放電が起らないことがありこの点電気量等化のときの条件と相反してくる。

## 7 不感時間の補正

計数管及び回路には不感時間が存在する。このため高計数速度では測定値は補正されねばならない。不感時間の影響には二つの型があり、計数管

及び電子管回路では飽和型となり、機械的録数器では零息型となる。前者に対する補正式は  $x = x_0 / 1 - x_0 \tau$  であり、後者に対する式は  $x_0 / x = \exp(-tx)$  である。こゝに  $x_0$  は計数速度の観測値、 $x$  は真の値であり、 $\tau$  は不感時間を示す。ところが後者の式では  $x$  が  $x_0$  の陽函数として表すことが出来ないため計算が面倒となる。従つて機械的録数器には窒息を起させない様にする方がよい。次に計数管と回路との不感時間の関係としては後者を前者より僅に大としておく方がよい。何故ならば計数管の不感時間は加えられた電圧に依つて相当な変化を受けるため、補正が一義的に決らなくなる不便を除くためである。この目的のためには前述の單管型発振器を利用するのが良い。

## 8 自動記録

以上の如き計数速度計を用いて自動記録を行わせた場合、問題となるのは計数管に與える移動速度である。これについて大凡の計算を行つた結果次の様な値が得られた。

### i) 定 $RC$ 型計数速度計の自動記録

計数速度計を用いて自動記録を行う場合、計数速度の指示に遅れがあるため或程度の誤差が含まれてくる。ところが計数速度が或る時間的変化を起した場合、指示に現れる誤差を求めるることは変化曲線が未知であるため解析が困難である。そこで次の方法を用いて最適移動速度を求めてみた。即ちある一定の誤差<sup>10)</sup> を含む様な計数速度の変化を求め、実際の変化があらゆる点に於てこの変化の割合を越えない様に選べば誤差はこの一定の値を越えることはない。先づ第4図の定  $RC$  型タンク回路を考える。タンク回路を送り込まれる電気量  $qx$  は蓄電器  $C$  に貯えられ、抵抗  $R$  にはレスポンス  $V$  に対応した電流  $i$  が流れる。従つて計数速度  $x$  が変化することに依りレスポンスに定常

9) タンク回路の抵抗より大なることは必要であるが余り大きいと浮遊容量の影響がある。

10) 定  $RC$  型では計数速度の小なる部分では更に大きな誤差を許してもよい。

第4図 定RCタンク回路の作動図  
Fig. 4. Constant RC type circuit.

的誤差  $\epsilon$  が含まれているとすると

$$V = iR = qxR(1 \pm \epsilon) \quad (1)$$

故に

$$\frac{dV}{dt} = qR(1 \pm \epsilon) \frac{dx}{dt} \quad (2)$$

なる変化速度が許されることとなる。更に蓄電器の性質として  $Q = CV$  であるから

$$\frac{dV}{dt} = \frac{1}{C} \frac{dQ}{dt} \quad (3)$$

ところが蓄電器  $C$  に起る電荷の変化  $dQ$  は流入する電流  $qx$  と流出する電流  $i$  の差により発生するから、

$$dQ = (qx - i)dt \quad (4)$$

この式に(1)式を適用すると、

$$\frac{dQ}{dt} = qx - i = \mp \epsilon qx \quad (5)$$

更に(2), (3), (5)式より

$$\frac{dx}{dt} = \mp \frac{x}{RC} \frac{\epsilon}{1-\epsilon} \quad (6)$$

即ち(6)式で與えられるより小なる計数加速度の場合には記録には  $\epsilon$  より大なる誤差を含むことはない。

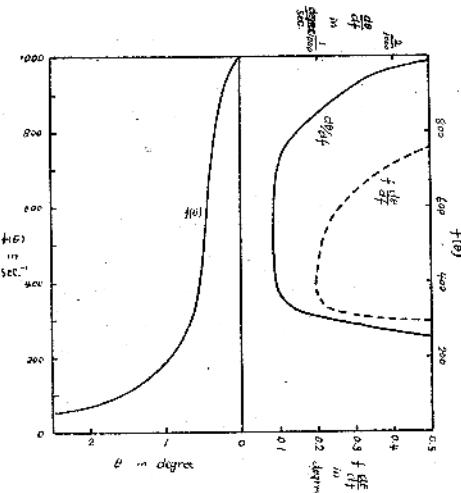
今計数管を角速度  $\omega$  で結晶のまわりに回転させた場合を考える。反射線の強度分布を  $f(\theta)$  とすれば  $\frac{df}{d\theta} \cdot \omega$  なる計数加速度が起ることとなる。従つて回転速度を次式を満足する様に定めれば良い。

$$\frac{df(\theta)}{d\theta} \cdot \omega \leq \mp \frac{\epsilon}{1-\epsilon} \cdot \frac{f(\theta)}{RC}$$

即ち

$$\omega \leq \mp \frac{\epsilon}{1-\epsilon} \cdot \frac{1}{RC} \cdot f(\theta) \cdot \frac{d\theta}{df} \quad (7)$$

一例を第5図に示す。図に於て左半分の如き反射強度を測定したとすると、この曲線を圖的微分して右半分の如き  $\frac{d\theta}{df}$  が得られ、これに  $f(\theta)$  を掛けて  $\frac{d\theta}{df}$  の曲線が得られる。この曲線は計数速度



第5図 定RC型の自動記録特性の一例  
Fig. 5. Automatic recording characteristics of a const. RC type.  $f(\theta)$  showing the intensity distribution of reflected X-rays.

図の如き反射強度を自動記録するには  $6^\circ/\text{min}$  が最も適している。但しタンク回路の時定数は 0.1秒、最大許容誤差 5%

$400\text{sec}^{-1}$  で谷があり、この点が最も誤差の入り易い点である。今この点で 5% の誤差を許すとすれば(7)式より與えるべき回転速度は  $6^\circ/\text{min}$  となる。但しタンク回路は時定数 0.1sec を用いたとする。この時の統計的蓋然誤差は計数速度  $1000\text{sec}^{-1}$  の所で 5% であるが、自動記録のため誤差が平均せられるので得られた曲線よりの読み取りは更に精度の高いものとならう。

## ii) 定 F.S.D 型計数速度計の場合

この場合も i) と同様な方法で求めることが出来る。即ち(6)式に対応する式としては

$$\frac{dx}{dt} = \mp \frac{\epsilon q}{300AC} x^2 \quad (8)$$

ところが Table 1 より  $\sigma = 0.0408(q/AC)^{1/2}$  であるから

$$\frac{q}{300AC} = 2\sigma^2 = 2\left(\frac{1}{0.6745}\right)^2 p^2 = 4.40 p^2$$

故に(8)式は

$$\frac{dx}{dt} = \mp 4.40 p^2 ex^2 \quad (9)$$

従つて計数管に與えるべき回転速度  $\omega$  は

$$\omega \leq \mp 4.40 p^2 \epsilon f^2 \frac{d\theta}{df} \quad (10)$$

一例を第6図に示す。ところが(10)式のまゝでは図的微分が行いにくいから次の様に変形する。図に於て縦軸に  $X = \log f(\theta)$  の目盛をつけると  $X = \log f(\theta)$  となる。従つて

$$2.303X = \ln f(\theta) \quad (11)$$

故に

$$f(\theta) = e^{2.303X} \quad (12)$$

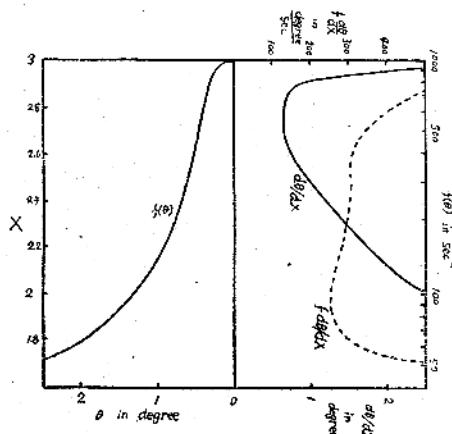
この式を  $\theta$  で微分して

$$\frac{df}{d\theta} = 2.303e^{2.303X} \frac{dx}{d\theta} \quad (13)$$

(12), (13)式を用いて(10)式を書き直すと

$$\omega \leq \mp 1.91 p^2 \epsilon f \frac{d\theta}{dX} \quad (14)$$

となり図的微分が簡単に行い得るので便利である。第6図に於ては  $p = \epsilon = 5\%$  として求めてあ



第6図 定 F. S. D. 型の自動記録特性の一例  
Fig. 6. Automatic recording characteristics of a const. fractional standard deviation type.

図の如き反射強度を自動記録するには  $3.6^\circ/\text{min}$  が適当である。但し許容誤差  $5\%$  の場合

その結果  $3.6^\circ/\text{min}$  なる回轉速度が適当であることが分る。この値が前記の定 RC 型より小となるのは定 F. S. D. 型では低計数速度では自動的に時定数が増すため当然の結果である。

この様に計数速度計の自動記録では上記の式か

ら分る如く高計数速度の部分を使う方が有利である。特に定 F. S. D. 型ではこの影響が大きい。即ち回轉速度の制限は反射の裾の部分で現れるのであり、若しこの部分の不正確を許し、ピークの値のみを求める様な場合には数十倍の回轉速度が許されるであらう。尙ほ定 RC 型ではかかる特性は現れて來ない。この事は第1表の  $T_e$  の式より理解される。

## 9 X 線用 計 数 管

以上の如き特性をもつものであるから、その測定には是非とも高計数速度の部分で行うのが望ましい。そのためには計数管そのものの効率を高めることが必要である。普通の計数管ではX線に対する効率は低く CuK $\alpha$  で数% MoK $\alpha$  では  $0.1\%$  にも達しない。だが Xe, Kr 等の高原子番号の気体を用いたり、長さを延し或は気体の圧力を高めてX線に対する効率を殆んど  $100\%$  にした計数管が現れてきている。ところが Xe は計数領域が非常に狭く、20ボルト位しかないから使用しにくいし、又現在では入手困難である。従つてアルゴンを用い圧力を  $1$  気圧程度に高め、長さも  $10 \sim 20$  cm にした方が良さそうである。かかる計数管を現在試作中であり特性については第Ⅱ報で報告したい。

## 10 結 論

以上の解析から分る如く X 線分光器としては定 F. S. D. 型の自動記録が最も適当である様に思われる。この型式を用いれば使用範囲全般に亘つて single range で  $3\%$  程度の精度で測定可能である。たゞ回轉速度を測定に應じて変化させねばならない缺点がある。この点回轉速度の自動制御の必要を痛感する。

終りに本研究は文部省科学研究費の援助でなされたものであることを記して謝意を表する。

## A-35 “X線用ガイガー・ミューラー計数管の 製作と應用”研究班記事

### 【関西 部会】

班研究を促進するため関西方面研究者の会合を催すことになり、その細目打合準備会を開き、引続いて第1回、第2回の会合を行つた。

#### 1. 準 備 会

6月14日午後4時、阪大理学部沢田教授室。出席者 阪大関係者のみ9名

報告並に協議事項：渡辺教授より研究班に大阪市大渡瀬研究室よりの参加があること、米國製計数管輸入のために経費支出の必要あることを説明、協議の結果一同承認。第1回会合の日時、議題等を打合せ、班研究擔当者以外に三菱電機、神戸工業より関係者の出席を求め、阪大放射性アイソトープ研究会とも連絡して研究上のタイアップをなすことを決定、各自の経験を披歴し合つた。

#### 2. 第1回会合

6月26日 午後2時、阪大理学部。出席者 21名

##### (1) 講 演

X線用計数速度計 戸村光一（阪大、工）

時定数の自動的に変化する型のものを試作した結果の発表

##### (2) 獨 談

講演に引き続き纖研会議室で開催、神戸工業三輪博秀氏より同社製X線用計数装置の説明と実験、三菱電機菅野正秀氏等よりX線用自記計数装置の試作現況報告、その他各自の成果報告があつた。

#### 3. 第2回会合

9月8日 午後1時30分、阪大理学部。出席者18名

#### (1) 講 演

計数管スペクトロメーターのスリットの設計  
その他 戸村光一（阪大、工）

第1スリットを第2スリットよりも廣くする方が有効であるとの結論に達した。

#### (2) 獨 談

理学部会議室にて開催、前回の申合せによつてX線用として適當な計数管の種類、構造を決定するために各自の製作したものについて諸元の報告、討論があり、硝子球を付けることにも多少異論もあつたが、やはり必要であろうとの結論に達した。次回会合は東西合同で日本物理学会年会の時期を利用して開催することを申合せた。

（篠田軍治）

### 【東京 部会】

#### 1. 第1回連絡協議会

7月8日 午後2時、東京工業大学精密機械研究所内において、参集者は下記の10名であつた。

木村一治（科研）、吉田早苗（学習院大学）、野中剣（東芝）、島津実男（東芝）、橋本一一（日立中研）、今井宗丸（日立中研）、五号勇雄（東大第一工）、岩井津一（東工大）、中平光興（科研）、三宅靜雄（東工大），（順序不同）

野中氏よりX線計数管試作について、木村氏より自然計数の温度による異常変化についての報告があり、次いで各種の技術上の意見交換を行つた。次回の会合は秋に行うことにして4時散会した。

（三宅靜雄）

## 〔研究報告〕

## 抱水クロラールの結晶構造

大阪大学理学部化学教室 近藤精一\* 仁田勇

(昭和25年8月1日受理)

## The Crystal Structure of Chloral Hydrate

Seiichi KONDO\* Isamu NITTA

Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University

Chloral hydrate  $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$  is peculiar in its molecular structure having two hydroxyl groups attached to a single carbon atom. This substance can easily be obtained as colorless crystals by mixing equivalent amounts of chloral and water. From oscillation photographs taken with  $\text{Cu}-K\alpha$  radiation about each of the crystallographic axes and the absence of the piezoelectricity, the dimensions of the unit cell and the space group were determined as follows:  $a=11.57 \pm 0.02 \text{ kX}$ ,  $b=6.04 \pm 0.02 \text{ kX}$ ,  $c=9.60 \pm 0.02 \text{ kX}$ ,  $z=4$  and  $C_{2h}^4 - P2/c$ . Making use of the Patterson and Harker diagrams obtained from the intensity data of about 400 reflections, a set of atomic parameter values which account satisfactorily for the observed intensities were obtained (See Table I and II). The molecular structure is found to be of the *trans* form with respect to the H and Cl atoms. The intra- and intermolecular atomic distances are listed in Table III. The observed bond lengths C—O 1.47–1.48 kX are somewhat greater than the single covalent radii sum 1.42 kX, given by Pauling. From the intermolecular atomic distances, it is suggested that the cohesive force existing between molecules in the [100] direction may be of the van der Waals' type, while the hydrogen bonds may chiefly be responsible for linking molecules within the (100) plane. (Received August 1, 1950).

## §1 緒論

抱水クロラール  $\text{CCl}_3\text{CHO}\cdot\text{H}_2\text{O}$  はトリクロールアセトアルデハイドにそれと等モル量の水を加えれば直に白色の固体として得られ、融点大凡  $52^\circ\text{C}$  の吸湿性なる無色の結晶で、その外形は略々第1図に示す如きものである。

このものは通常のアルコールに比して、一個の炭素原子に二個の水酸基が可成安定に結合しているものと見られているが、この点に関する研究は

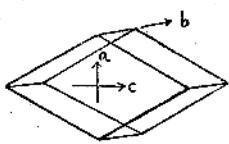
未だ充分満足な解明を與えていない。それ故我々はこの物質の構造化学上の知見を幾分なりとも増加したいと考え、これのX線結晶構造解析を行い、若干の興味ある結果を得たので以下に報告する。

## §2 実験操作

市販抱水クロラールの粉末を二硫化炭素に溶解して再結晶を行い、2~3mm角の単結晶を得た。この結晶は各種液体に溶解しやすく吸湿性が強いために任意の結晶面をすり出すことが困難であつたため、出来得る限り自然面を用いて試料を極薄肉

\* 現在大阪学藝大学

Now at Osaka Liberal Arts University.



第1図 抱水クロラール  
結晶の外形  
Fig. 1. The crystal form  
of chloral hydrate

試料はX線に対する長期の露出に依り、分解蒸発の傾向が見られた。

反射スペクトルは延約2500個を得、その強度値を標準濃淡液により比較目測し、偏光、吸収、結晶の大きさ等々について補正を行い、結局解析に適する試料として約400個の各種指標の反射強度値を得た。

### §3 單位格子及び空間群の決定

結晶の外形はGroth<sup>1)</sup>の記載と一致し、單斜完全面像の晶像に属する。このものは面(100)(即ちa面)が良く発達し、この面に沿つて弱い劈開が認められる。結晶単位格子の長さ、軸角、空間群、及び単位格子内に含まれる分子数については、既にN. Elliott<sup>2)</sup>により測定が行はれているが、我々の次の如き測定結果はその値と一致している。即ち

$$a_0 = 11.57 \pm 0.02 \text{ kX}, b_0 = 6.04 \pm 0.02 \text{ kX}, c_0 = 9.60 \pm 0.02 \text{ kX}, \beta = 120^\circ$$

$$\text{軸率 } (a:b:c) = 1.915 : 1 : 1.589$$

$$\text{単位格子中分子数} = 4$$

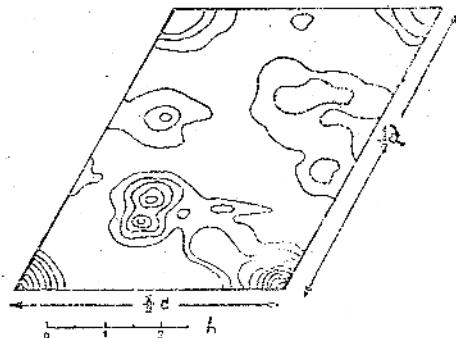
出現しているスペクトルの指標は、一般の形の(hkl)のものは凡て存在し、k=0の場合にはl=2nのもののみが存在する。之より空間群は $C_s^2-Pc$ 又は $C_{2h}^4-P2/c$ であることがわかる。之等二種の空間群の相異は対称中心の存在の有無にあり、前者は対称中心を有しない。この相違はX線によつては決定し得ない。併しながらこの両者は圧電気現象存在の有無により区別できる筈であり、抱水クロラール粉末を用いGiebe-Scheibeの方法<sup>3)</sup>

テレツクス管内に封入して測定を行つた。測定にはCu-K $\alpha$ 線(1.539kX)を用い、後述する結晶のX, Y, Z三主軸のまわりに振動写真を撮影した。

によつてその存在を確めた所、このものには圧電気の存在しないことがわかつた。依つて対称中心は存在するものと考えられ、空間群は $C_{2h}^4-P2/c$ と決定された。(もとより対称中心の存在しない物質に於ても圧電気効果が微弱で実験的には見出しえない場合もあるわけである。)

### §4 原子座標値の決定

空間群及び単位格子内の分子数よりして、単位格子内に存在する原子は任意の位置にあり1分子の3個の塩素原子について9個、炭素原子について6個、酸素原子について6個、のx y z座標値を求めることが必要である。



第2図 二次元 Patterson 図形  
 $P(xz)$

Fig. 2. The two-dimensional Patterson map  $P(xz)$

先づスペクトル強度値を用い二次元Patterson函数 $P(xy)$ 及び $P(xz)$

$$P(xy) = \sum_{-\infty}^{\infty} \sum_{-\infty}^{\infty} |F(hk0)|^2 \cos 2\pi(hx+ky)$$

$$P(xz) = \sum_{-\infty}^{\infty} \sum_{-\infty}^{\infty} |F(h0l)|^2 \cos 2\pi(hx+lz)$$

を合成したが(第2図)、原子配置に関する有力な手掛りは得られなかつた。

次にHarker函数 $H(x0z)$ 及び $H(0y\frac{1}{2})$

$$H(x0z) = \sum \sum \sum |F(hkl)|^2 \cos 2\pi(hx+lz),$$

$$H(0y\frac{1}{2}) = \sum \sum \sum |F(hkl)|^2 \cos 2\pi(kv + \frac{l}{2}),$$

を合成し(第3図及び第4図)、 $H(x0z)$ のそれより“Implication Diagram”<sup>4)</sup>を作つた。こ

1) Groth: *Chemische Krystallographie*, III, 48 (1908).

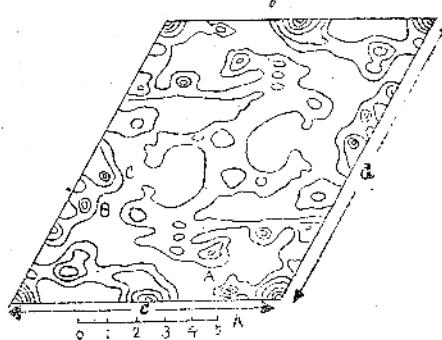
2) N. Elliott: *Z. Krist.* 98, 180 (1937).

3) E. Giebe and S. Scheibe: *Z. Physik* 33, 760 (1925).

4) M. J. Buerger: *J. Applied Phys.* 17, 579 (1946).

の際先づX線散射能の大きい塩素原子に関係したピークに注目することにした。

分子内の3個の塩素原子は正三角形的に配置す

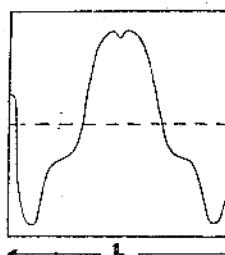


第3図 Harker 図形  $H(x0z)$   
Fig. 3. The Harker map  $H(x0z)$ .

るものと假定して第3図及びその“Implication Diagram”的ピークの位置とその正三角形とを対應せしめつつ、塩素原子の座標値を結晶構造因子の計算値が実測値と定性的に一致する点に求めた。第3図中に於てA,B,C 3個のピークは丁度以上の3個の塩素原子に相当することが認められた。更にそれらの位置は第2図及び第4図のピークをも説明する。かくして求められた塩素原子の座標値のみを用い結晶構造因子 $|F(hkl)|$ の符号を一應定め、 $(xy)$ 面の電子密度 $\rho(xy)$

$$\rho(xy) = \frac{1}{ac} \sum_{hkl} [F(h0l) \cos 2\pi(hx+lz) + F(\bar{h}0l) \cos 2\pi(\bar{h}x+lz)]$$

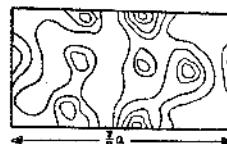
を求め、上述のHarker図形その他の図形を考慮



第4図 Harker 図形  $H(oyz)$   
Fig. 4. The Harker diagram  $H(oyz)$

及第1表の結晶構造因

子計算値を得た。第1表の値の中で§ 2にのべた如き実験上の困難さにより観測値の信用度の小さいものが二三存在するが、何れにせよ強度値の相



第5図 電子密度投影図  $\rho(xy)$   
Fig. 5. The electron density map  $\rho(xy)$ .

対的関係に於ては観測値と計算値とは良く一致している。第2表及び第3表はそれぞれ原子座標値及び主要原子間距離を示したものである。

第1表 結晶構造因子  $F(hkl)$

Table 1. Crystal Structure Factors  $F(hkl)$ .

$hkl$	実測値		計算値		実測値 Obs.	計算値		実測値 Obs.	計算値 Calc.
	obs.	calc.	$hkl$	Obs.	Calc.	$hkl$	Obs.	Calc.	
100	6	6	902	4.3	-3	208	-	-	-
200	12	-11.2	1002	12	4	308	8.5	-6.8	
300	13	-13	1102	1.8	-1.8	408	1	-	
400	2	-2	004	1.1	-6	0010	1	-	
500	2	1.1	204	6	-1.0	1010	6	6	
600	3	-7	304	1.7	-2.3	2010	2	10	
700	3	-2.5	404	1.7	-8	010	3.4	-4.9	
800	3	-5	504	2	-4	020	12	11.1	
900	4	4	604	2	-4	030	1.4	-5.9	
1000	6	6	704	2.6	-5.5	040	22	13.1	
002	15	6	804	5	-5	012	10	-9.8	
102	3	3	106	6	9	022	11	15.6	
202	15	29	206	1.4	-1.3	032	7.0	-6.3	
302	-	-	306	3.3	9	042	10	10	
402	6.7	-6.3	406	3.8	-3.1	014	5	2	
502	-	-	506	4.2	6.7	024	5.4	5.7	
602	4.2	4.4	606	7.6	3.6	034	6.6	-5.2	
702	10	9.2	008	8	9.6	016	4.7	-2.2	
802	7.8	-3	108	-	2.1	026	17	-11.2	

第2表 原子座標値(ペラメーター)

Table 2. Values of atomic parameters.

		$x$	$y$	$z$
(Chlorine)	I	0.095	0.232	0.349
	II	0.218	0.083	0.055
	III	0.186	0.496	0.055
(Carbon)	I	0.216	0.262	0.152
	II	0.346	0.281	0.152
(Oxygen)	I	0.353	0.073	0.212
	II	0.375	0.498	0.212

第3表 主要原子間距離及び結合角

Table 3. The main atomic distances and bond angles

分子間 intra mol.	in kX	分子間 inter mol.	in kX
Cl—Cl <sub>I</sub>	1.72	Cl <sub>I</sub> …Cl <sub>I</sub>	3.92
Cl—Cl <sub>II</sub>	1.78	Cl <sub>I</sub> …Cl <sub>II</sub>	3.80
Cl—Cl <sub>III</sub>	1.79	Cl <sub>I</sub> …Cl <sub>III</sub>	3.50
Cl—Cl	~2.90	O <sub>I</sub> …O <sub>I</sub>	3.50
Cl—C <sub>II</sub>	1.54	O <sub>II</sub> …O <sub>II</sub>	2.96
Cl <sub>II</sub> —O <sub>I</sub>	1.48	O <sub>I</sub> …Cl <sub>II</sub>	3.05
Cl <sub>II</sub> —O <sub>II</sub>	1.47	O <sub>II</sub> …Cl <sub>III</sub>	3.05
Cl…O	~3.10	<C—Cl…O	107°
∠C—Cl…O	53°		

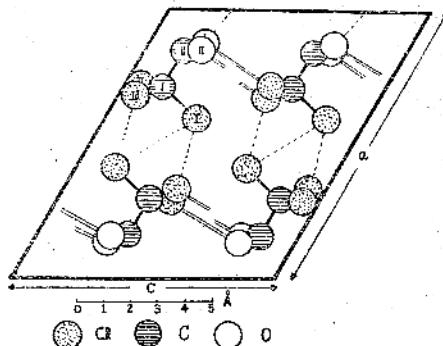
### §5 原子配置の概観

単位格子中の原子配置は第6図及び第7図に見られる如くである。分子の形狀は2個の炭素原子・單結合の方向から見ると、水酸基は塩素原子に対して所謂シス型（即ち重り合いの位置）からほぼ60°ずれて配置し一種のトランスクロス型の分子構造をなしている。又この分子の炭素・炭素單結合は凡そ $\alpha$ 軸に平行で、その分子配向が塩素原子の側を頭として $\alpha$ 軸の正方向に向き且つ $\alpha$ 面に平行である分子層と、之と対称中心の操作で負方向に配向する分子層とが交互に排列した格子構造が認められる。

#### (A) 分子内原子の相互関係について。

実測された炭素・塩素原子間距離 1.72, 1.78, 1.79kX は他の種々の分子の同様な共有結合距離 1.76kX にくらべ多少の相違がある。

炭素・炭素原子間距離は通常の共有結合距離に相当する。炭素・酸素原子間距離 1.48, 1.47kX はエーテル等に於けるその單結合距離 1.42kX よりも 0.05~0.06kX 大きい。炭素に結合している酸素が水酸基を形成しているアルコール、ペンタエリスリトール<sup>5)</sup>、エチレンクロールヒドリン<sup>6)</sup>、エチレンフロールヒドリン<sup>7)</sup>、に於ける酸素・炭素



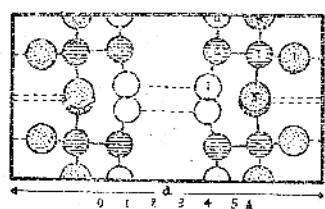
第6図 単位格子内原子のxz面への投影図

Fig. 6. The projections of atoms in a unit cell to the xz plane.

單結合距離の実測値は何れも 1.46kX で、上に求めた値は大凡て一致する。尚3個の塩素原子と2個の水酸基は前述の如き一種のトランスクロス型構造をとり、エチレンクロールヒドリン等の gauche 型構造の系統と同様な一面が認められる。

#### (B) 分子間原子の関係について。

第6図を参照すれば1個分子中の3個の塩素原子・Cl<sub>I</sub>, Cl<sub>II</sub>, Cl<sub>III</sub> が向き合つて居り、第1分子の Cl<sub>I</sub> に対し第2分子の3個の塩素原子は三角錐の底面三角形の如く配置し、第3分子の Cl<sub>I</sub> は第1分子の2個の塩素原子と共に、同様な三角錐を形成する。この三角錐の斜稜の長さは 3.5~3.7kX で、塩素原子の van der Waals 結合の標準距離 3.60kX の前後にある。



第7図 単位格子内原子のyz面への投影図

Fig. 7. The projection of atoms in a unit cell to the yz plane.

分子のそれと反対側で略々 $\alpha$ 軸方向に相接する分子の間の酸素・酸素間距離の最少のものは 2.86kX で、酸素の van der Waals 結合距離 2.80kX

- 5) I. Nitta and T. Watanabé: *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research, Tokyo* 34, 1669 (1938).  
 6) 木村雅男: 日本化学会年会講演 (1948).  
 7) 山羽真士雄: 同上 (1950).

に略々一致している。第6図及び第7図中二重線で結ばれた塩素・酸素原子間距離はそれぞれ約3.05kXであり通常の酸素・塩素各 van der Waals 半径和より僅かに短い。之に対し分子内の酸素・塩素原子間距離も同様に約3.1kXである。之等の値が van der Waals 距離よりも僅かに短いのは弱い水素結合の存在により一應説明できよう。但しこの場合に水素結合が分子内に形成されるか、分子間に形成されるかは原子間距離のみによつては判定できない。一方分子内及び分子間の結合角  $\angle C-O\cdots Cl$  の値は夫々  $107^\circ$  及び  $53^\circ$  と求められるから  $\angle C-O\cdots H$  が四面体角に近いことから考へて分子間に水素結合が形成されているものと見られる。又 §2に於てのべた如く結晶は  $\alpha$  面が良く発達し  $\alpha$  面内に弱い劈開が存在する。このことは結晶の  $\alpha$  面に垂直な方向の凝集エネルギーが、その他の方向にくらべ小さいことを意味する。もし分子間に水素結合が存在すれば第6図中の二重線で示された水素結合はほぼ  $\alpha$  面内に網状にひろがつて分子層を形成し、分子層間には強い水素結合は存在しないことになる故、 $\alpha$  面の劈開は之で説明される。尙結晶の他の性質例えは誘電率或いは導電率等の研究は之に關聯して興味ある問題である。

### §6 その他の若干の問題

このものの水素結合について、無極性溶媒中に於て赤外吸収スペクトルが測定されているが、<sup>8) 9)</sup> 結晶構造と関係して將來興味ある問題である。

J. Dennes<sup>10)</sup> は  $32^\circ C$  でこのものの蒸氣圧に異常が見られ、その原因として水への解離反応が起るのではないかと云つているが、我々の熱膨脹、微差熱解析、X線スペクトル等の測定によれば  $32^\circ C$  近傍には異常は見られなかつた。

### §7 総 括

抱水クロラール結晶に於いては、分子構造は炭素・炭素單結合を軸として塩素及び酸素原子は互に一種のトランス型の配置をなしている。 $\alpha$  面内に凡そ  $\alpha$  軸方向に同一の向きに積みかさなつた分子層と之と反対の向きに積み重なつた分子層とが交互に排列し、分子層内には各分子間に水素結合が存在し、分子層間には van der Waals 引力が働くようである。

終りにのぞみ、有益なる示唆を下された森野米三教授、赤外吸収スペクトルの data を送られた坪井正道氏、及び懇切なる御援助を頂いた渡辺得之助教授に厚く感謝する次第である。

8) M.M.Davies: *Trans. Farad. Soc.* 36, 333 (1940).

9) 坪井正道: 輟研報告 III, 59 (1948).

10) J. Dennes: *J. Chem. Soc.* 496 (1926).

# 日本学術會議結晶学研究連絡委員會

(Japanese National Committee for Crystallography)

第三回委員會（昭和25年5月15日、10時）

國立科学博物館會議室に於て

出席者 14名

西川、伊藤、大崎、定永、高木、上田、櫻田、仁田、  
篠田、田中、西山、藤原、三宅、渡辺

欠席者 3名

菊池、高橋、本多

議長 西川委員長

1. 前回議事録の承認
2. 学術會議第五回及び第六回總会への報告を読み上げた。

協議

1. 國際結晶学連合 (IUC) 第二回總会に関して

- (1) IUC 本部より本委員會に到着した案内狀について  
(イ) 第一回案内狀が25部來てあるのでその内容及び取扱方法を委員の手で國內に知らせる様に努力することを決定。

(ロ) 送る論文は國內でまとめる要はあるまいが、派遣代表が知らぬ様では困るから、論文を送つた時は少くとも本委員會に連絡してもらふ様に希望しようといふことに意見が一致した。

(2) 派遣代表者の選出について。

委員長より上述の IUC 總会への派遣代表の選出について各委員の意見を求め、渡辺委員より委員長の指名を提案、出席者全員異議なく之を承認。

(イ) 委員長より派遣代表として伊藤貞市、仁田勇兩委員を指名。

(ロ) 仁田、藤原兩委員より西川正治委員長も上の代表に加えられたいと発言あり、上田委員より健康上の問題で懸念が出たが、健康に差支なれば出ていただくといふことで全員同意した。

(ハ) 本委員會としては上の三委員を派遣代表と決めたことを直ちに學術會議當局へ報告し、代表派遣に関する種々の手続きを探されたいと申請する。他方、この手続を円滑に進ぶため、伊藤涉外幹事よりこの旨を IUC 本部へ報告し、併せて我國の事情を説明して正式の招請狀を希望することに決定。

(ニ) 在外科學者としてフランスに滞在中の福谷繁雄氏に有の IUC 總会へ出席を依頼することが提議せられたが、本委員會として採り上げるよりも三宅委員より個人的に当人の都合を問ひ合せることに決定した。

2. 結晶学の研究に必要な膨大な計算を行ふための計算

器械を輸入したいとの希望を學術會議を通じて文部省に提出することを決定。

3. 外國雑誌に我國の研究者が論文を投稿する場合の障碍となる種々の問題について協議し、

(1) 投稿論文の別刷入手に関しては、特に IUC の機関紙 *Acta Crystallographica* に限つて、その購入に必要な為替上の處置を講じてもらふ様、文部省に申請することに決定；特に校正刷の返送には時間的の餘裕がないから、之に間に合ふ様な方法を考へてもらふことを希望することが強調せられた。

(2) 投稿論文の欧試験の仕話を本委員會の手で行ふことに決め、これに必要な費用には學術會議の翻訳費を出してもらふことに意見が一致した。

更に、外國雑誌 (*就中 Acta Crystallographica*) に投稿する論文を本委員會で推薦することにしてはとの意見も出たが、Sub-editor の様な形になつてはいけないからとのことで、結局、希望者には仕話をやく程度にすることに決定。

4. ASXRED 発行の *Classified Bibliography of X-Ray and Electron-Diffraction Papers* に載せるべき我國の研究者の業績のリスト作成の仕事は從来の編集者仁田委員個人の手より本委員會の手に移すことになった。

5. IUC の Commission of Structure Reports の編纂主任たる A. J. C. Wilson 博士より仁田委員宛に日本における研究の結果を報告して欲しいと申出がわかつたことにつき協議し、この仕事は本委員會の事業として採り上げることに決定した。そのため、1939以降の國內研究者の論文別刷 (和文の時は歐文抄録を附して) を本委員會宛提出してもらふ様、國內の研究者に希望することに決定。

6. 以上決めたことを適當な方法で一般研究者に廣く知らせる様努力することを決めた。

[追記] 上の委員會で方針のみ決めた事項の中、その後確定したものは次の通りである。

(1) *Acta Crystallographica* へ投稿した論文の別刷の費用について、渡辺委員より問合せたところ、日本において手続が終る迄支拂は待つとの好意的な返事が The Printer, Cambridge University Press の名前で來た。

(2) *Classified Bibliography* の編纂は本委員會の事業として、やはり仁田委員の下で行ふことに決定した。

## 日本結晶學會第1回總會講演要旨

## 紀念講演

(結晶学と化学) 結晶構造と水素結合

会員仁田勇

水素結合の定量的な研究はその幾何学的構造の決定を出発点として居る。この目的、特に分子間水素結合の構造研究の目的にはX線結晶学の方法が用ひられる。この問題は他面から見れば結晶格子内に於ける水素結合の形成がその結晶構造を如何に支配するかといふ問題にもなるわけである。ここでは講演者等の研究室で多年種々の方面にわたり総合的にとりあげて來たベンタエリスリトル  $C(CH_2OH)_4$  の例によつて上の問題がどの様に發展して來たかを示し度い。

常温下正方晶系の結晶であるベンタエリスリトルの Fourier 級数法による構造解析は Cox, Llewellyn, Goodwin(1937) 及び仁田, 渡辺(1937, 1938) により各々独立に行はれ、分子構造は中心炭素原子の周に正四面体的にメチレン炭素原子があり、その外方に中心炭素を通る平面と略々面を同じくして水酸基酸素原子が配置し、全体として  $S_4$  の対称のものであることが明かとなつた。同時に分子は四箇の水酸基をもつて (001) 面に略々平行な水素結合を作り、結晶構造は (001) 面に平行に層状格子の特徴を示す。X線法及び膨脹計法によつて調べた熱膨脹の挙措もこの水素結合形成と著しく関連する。

正方ベンタエリスリトル結晶は  $187.5^{\circ}\text{C}$  で等軸面心格子の相に轉移する。X線的研究の結果は分子内廻轉及び分子全体としての廻轉によつて格子点にある分子は統計的平均として等軸対称のものとなる。(仁田, 渡辺, (1938))

この轉移は当然結晶内水素結合構造の変化を伴ふものと考へられるが、先づ低温相の蒸気圧・温度曲線の測定から蒸発のエントロピーが  $\Delta H_s = 31.4 \text{ kcal/mole}$  なることを知り、別に結晶のファン・デル・ワールス・エネルギーの Slater-Kirkwood の式による計算値及び点電荷模型による結晶の静電エネルギーの計算値との和  $28.6 \sim 32.1 \text{ kcal/mole}$  と上述値とを比較し、同時に低温相に於ける OH-OH 水素結合のエネルギーが  $4.68 \sim 5.16 \text{ kcal/mole}$  なることを推定した(仁田, 関, 鈴木, 1950)。

水素結合の誘電的分極の特徴をみるためにベンタエリスリトルの正方相及び等軸相にわたり  $3000 \text{ kilocycle}$  の電場での誘電率・温度曲線を測定し、低温相單結晶の誘電率異方性  $\epsilon_a = 3.70, \epsilon_c = 2.89$  が結晶構造と矛盾せぬ大小関係を與へ、またこれ等が温度に対し殆ど不变であることを見た。結晶の異方性は轉移点以上では失はれるが、等軸相に入り誘電率は急に約20に増大する。この事実は分子内廻轉を考へなくては説明し得ぬ(桐山, 篠本, 1950)。

更に両相にわたる比熱・温度曲線及び微差熱解析の両測定から、充分脱水精製した試料について轉移は熱的に温度のせまい範囲で起り轉移熱  $\Delta H_t = 10.9 \text{ kcal/mole}$ 、轉移エントロピーは  $\Delta S_t = 23.7 \text{ e.u.}$  と求められ、融点  $265.5^{\circ}\text{C}$  に於ける融解熱は約  $1.7 \text{ kcal/mole}$ 、融解エントロピーは約  $3.2 \text{ e.u.}$  と測られた(関, 桃谷 1949, 1950)。

これにより等軸相は熱力学的に液相に近く, Timmermans の所謂 *cristaux plastiques* のよき例と見られる。正方・等軸相轉移の轉移熱は前述の水素結合のエネルギー及び蒸発熱と比較するときは一分子当たり四箇の水素結合全部を開放するに要する値よりも遙かに小さく、等軸相に於ても何等かの動的機構によつて水素結合が多分に残留す

ることが考へられる。また轉移エントロピーの異常に大なる値は轉移に際して分子内部にも急激に複雑な運動が引き起されることを示すものである。

以上の総合的な研究によりペンタエリスリトル結晶内の水素結合の役割は頗る明かになつたといへよう。

### (結晶学と数学) 結晶格子解析の新方法

会員伊藤貞市

格子解析の新しい方法として、從來講演者が行つて來た代数的な方法、すなはち普通の消滅則による方法をある假定のもとに擴張する方法に対し、純粹に帰納的な、逆格子利用の方法を述べた。

この方法によれば Bravais 格子の逆格子を operator として如何なる複雑な格子の組合せをも解析することが可能となるであらう。

### (結晶学と物理学) 結晶構造解析における X線、

電子線、中性子線の得失について

会員三宅靜雄

結晶によるX線の迴折現象の發見は、結晶の視的性質の記載を主目的としていた結晶学に新しい視野を與え、結晶学はこれより結晶の原子的記載の段階に發展することになつたが、Laue, Bragg の創期的な業績の後、(1) 西川-Niggli による空間群理論の適用、(2) 量子力学によるX線の散乱に対する理論の完備、(3) Bragg 等による Fourier理論の應用、等の展開を経て、いまや數千種の結晶の詳細な原子的構造が明らかにされた。その結果が物理学、化学に與えた影響は頗る大きいが、同様の方法が電子波及び中性子波の發見によつて更に豊富なものとなり、これら三種の波による結晶構造の解析法は、X線法が依然その主流であることは疑ひないが、互に他の缺点を補いつゝ結晶学にとってさらに有力なものになつ

た。

X線、電子線、中性子線の特徴は第一にその波長にあり、X線と中性子線は同程度の波長(約1 Å)であるに反し、電子線は1~2ケタ小さい波長(0.05Å)をもつ。次に電子線は物質との交互作用が極めて著しく、X線に較べて散乱能率及び吸収が甚だ大きいことが特徴である。中性子の散乱能率は軽原子に対してはX線よりも少し大きい程度であり、更に原子核の種類によつて非常に異同があることが注目すべき点である。吸収はX線に較べて小さい。

このような各線に対する特徴から、それぞれの線を利用する結晶解析には次のような得失を生ずる。

(1) X線法は定量的観測が比較的容易である

ことと、散乱の理論が完備していることの二点から最も標準的な結論を與えることができる。

(2) 電子線は結晶による波の廻折現象を一般的にしかも最も直観的に概観するに適し、定性的観察には他の方法の及び難い利点をもつが、定量的観測にはやや不利である。

(3) 中性子線はX線法では不可能な軽原子特に水素の位置の決定をすることに役立ち、殊に或る種の重格子合金の研究、或いは結晶の磁気的構造の研究に独往の境地を開きつゝあるが、強大な源が特定の場所でないと得られない缺點がある。

## 研究 発 表

### 1. 酸化ニッケルの結晶構造

下 村 保 光 会 員 西 山 善 次

従来酸化ニッケルの結晶構造は岩塩型と考えられていたが、酸化を充分に進めた場合には、これより僅かに変形した面心菱面体晶が生ずることがこの研究で判つた。而して硝酸ニッケルを大気中  $1350^{\circ}\text{C}$  に 1hr 加熱して得たものについての格子常数は  $a=4.16768 \pm 0.00004 \text{kX}$ ,  $\alpha=90^{\circ}3.8' \pm 0.3'$  ( $9^{\circ}\text{C}$ ) である。<sup>\*</sup>

金属ニッケルの酸化過程を  $\{422\}$  廻折图形の変化によつて調べる (X線写真は室温で撮影した) と次の通りである。先ずその初期には菱面体晶の  $(422)$  の位置に幾分尖鋭度を失いだ 1 本の線のみが現われる。然しこれは菱面体晶の線ではなく立方晶の線であることは他の  $\{kk\ell\}$  反射と照らし合わせることにより立証される。更に酸化が進むと、弱くはあるが明確な分離度 ( $K_{\alpha}$ -doublet のそれの約  $1/2$ ) をもつた菱面体晶の  $(422)$  線が高角度側に現われ漸次強まり終にはこれ等 2 本の線の強度比が変形岩塩型(菱面体晶)としての理論値  $3 : 1$  になる。然しその間に分離度の変化は殆ど認められない。而して岩塩型の単位胞の体積  $72.58 \text{kX}^3$  は菱面体晶のそれの  $72.44 \text{kX}^3$  より大きい。これ等の事実は室温に於ても岩塩型が存在し、これは菱面体晶よりもニッケル濃度が高く、両者間の轉移は 2 相共存で進行することを示

す。従つて又ニッケル-酸素系状態図の  $\text{NiO}$  の附近には立方晶と菱面体晶との両相の領域が存在することを暗示する。然しその両者はその相違が極めて僅かであるから、結晶学的には本質的に異ると考える必要はなく、寧ろこの種の酸化物に特有な格子缺陷の爲に結晶格子が僅かの変形を受け一方より他方を生ずるものと考えられるかも知れない。この両者の轉移の機構は今後に残された極めて重要な問題であらう。(阪大、産研)

\* その後 H.P.Rooksby より著者等に送られた文献 (*Nature* 152 304) (1943) により氏も同様の事実を発見していることが判つた。氏は單純菱面体格子で表わし、 $a=2.9459 \text{kX}$ ,  $\alpha=60^{\circ} 4.2'$  ( $20^{\circ}\text{C}$ ) なる格子常数を與えている。それと同じ表わし方によれば著者等の値は、 $a=2.9454 \pm 0.0002 \text{kX}$ ,  $\alpha=60^{\circ} 4.4' \pm 0.4'$  ( $9^{\circ}\text{C}$ ) となる。

\*\* H.P.Rooksby (*Acta Cryst.* 1, 226) (1948) は岩塩型は  $200^{\circ}\text{C}$  以下では現われないと報告している。

## 2. キンヒドロンの結晶構造

会員 大崎 健次 松田 春雄

分子間化合物の生成に興つてゐる力を明らかにするための手始めとして、我々は先づ第一にキンヒドロンを探り上げ、その構造解析を略完了した。此の結晶は單斜晶系に属し、格子定数は  $a = 7.70\text{kX}$ ,  $b = 6.03\text{kX}$ ,  $c = 21.8\text{kX}$ ,  $\beta = 89^\circ 15'$ ,  $\sigma = 1.410\text{g/cm}^3$  であるから單位格子内に  $4 \text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$  を含む。空間群は  $C_{2h}^5 - B2_1/d$  であるからキノン分子及びハイドロキノン分子は共に対称心を有する。更に詳細な解析に当つては、原子間の距離を出来るだけ精密に決定するため、従来のフーリエ投影法の外に電子密度の bounded projection や級数の不完全さに対する補正 (Fc-合成) 等を用ひ、尚且つ考へるすべての原子配置について試験法で検討を行つた。かくして得られた結論を要約すれば次の通りである。

(1) 結晶格子は一種の層状格子で、各の層の中ではキノン分子とハイドロキノン分子とが 2.7

$\text{kX}$  の  $\text{O}-\text{H}-\text{O}$  水素結合で結ばれて鎖を形成してある。(2) 両成分分子の形狀を更に詳しく検討してみると、キノンの  $\text{C}=\text{O}$  はキノン単独の結晶におけるよりも明らかに伸びて居り、之は多分水素結合の影響であらう。又、ハイドロキノンのベンゼン環は正六角形から多少歪んでゐるらしい。(3) この構造を、之と関聯のある他の構造と比較して、この分子間化合物に於て注目に値すると考へられるのは次の諸点である。(イ)ある方向 ( $a$ 軸) から見ると両成分分子の中の対応する諸原子が殆んど全く (atom to atom に) 重なつて見える様な相互配置を持つ。(ロ)各成分分子の極性基が之に隣る他種の分子のベンゼン環の真上に位置して居て  $\text{C}-\text{O}$  は、 $3.42\sim 3.60\text{kX}$  となり、分子間での  $\text{C}-\text{C}$  は  $3.24\sim 3.42\text{kX}$  といふ著しく短い値を示してゐる。

(阪大理、化学)

## 3. 炭化珪素の結晶構造

会員 本庄五郎 小野貞正 富田隆詮

炭化珪素については、いづれも Hexagonal の単位格子で表わせる数種類の結晶形が知られている。これらは炭素及び珪素原子が夫々最密充填の配列をとつて出来来る層が、 $c$  軸方向に積重なつた構造であつて、この際よく知られている A, B, C 三種類の層の位置があり、この  $c$  軸方向のならび方によつて結晶形の差が生じる。 $c$  軸方向の格子周期はこの積重ね方が繰返される層の数によつて決まり、従来知られている構造はこの数が 3, 4, 6, 15, 21, 33, 51, 87 (Jagodzinski, 1949 参照) 及び約 230 (Zhudanov & Minervina,

1947) のものであつて、一周期の間の層のならび方は、4枚及び6枚の構造では  $C6mc$ , それ以外のものでは  $C_{3h}^5$  の対称性に従う。

このような構造は最近層状構造をもつ物質において注目されるようになつた“積重ねの順序の亂れ (Stacking Disorder)” の觀点から興味あるものであつて (Jagodzinski, 1949; Honjo, 1949), 実際我々はこれに由來する種々の異常廻折斑点をこの物質の多くの單結晶において観察した。

我々は更に積重ねが 594 枚で繰返される異常な構造をもつた炭化珪素があることを見出した。こ

れは  $c$  軸方向の約  $1500\text{\AA}$  という極めて長い格子周期に相当するが、この結論は次のような観察によつて導かれたものである。

この新しい構造はたまたま 6 枚の周期の構造のものと一つの單結晶試料の中に共存していたが、これによる Laue 写真或は振動写真に 6 枚の構造に相当する斑点のほかに、それらの間隔を 33 等分する多くの斑点があらわれた。このことより先づこの新しい構造の積重ねの周期が少くとも  $6 \times 33$  枚であることがわかる。しかしさらに  $c$  軸に平行に入射した X 線による Laue 写真において、 $C6mc$  の対称性に従つて左右対称にあらわれる 6 枚の構造の斑点に対して、新しい構造による斑点がそれ自身の間隔の  $1/3$  だけ左右同じ方向にずれており、しかもこのずれの方向は  $c$  軸のまわりに  $60^\circ$  每に反対になることがわかつた。従つてこの

構造の終局的な積重ねの周期は  $6 \times 33$  の 3 倍即ち 594 枚であつて、この間に層は  $C_{\bar{6}m}$  の対称性に従つてならび、それによる消滅則のために上記のような斑点の分布を示すことがわかつたのである。

我々は又炭化珪素の以上あげた構造で構成単位となつてゐる層自身に超格子構造があることを見出した (Honjo, 1949)。これは電子回折法でこの物質の單結晶の表面層を調べると、屢々 Hexagonal の底面の  $[11,0]$  方向に、本来の最小周期の 3 倍の周期に相当する回折像が得られることによるのである。この超格子構造は電子回折でしらべられるような結晶の表面だけに限られたものであるかどうか、又これに対応する原子配列が具体的にどのようなものであるかについては未だ明確な決論に達していない。

(東京工大、物理)

#### 4. イオン結晶の絶縁破壊

会員 吹田 徳雄

KCl の單結晶及びその AgCl 混晶を用いて、直流と交流の絶縁破壊強度を測定した。温度領域は  $10^\circ\text{C}$  から  $500^\circ\text{C}$  迄で、試料には凹形のものを用い、電極として KCl 飽和水溶液にとかした Aqua Dag (商品名) を両面に塗付した。

其の結果、直流の時の  $60^\circ\text{C}$  前後にみとめられる破壊強度の臨界点は交流にあつては約  $150^\circ\text{C}$  迄上昇した。混晶の破壊強度は例の温度に於ても純粹結晶の値より大であつて、 $170^\circ\text{C}$  附近で混合異種分子の影響が最小になるようである。直流、交流の何れの場合も電界を印加してから破壊にいたるまでの時間が破壊値に影響を與え、低温に於ては印加時間の長き程破壊し難くなるに対し、高温ではかえつて破壊し易くなるのが注目される。

$200^\circ\text{C}$  以上のイオン性電導の大なる高温でも破

壊が電子の衝突電離によるかどうかを雜音電圧を測定する事によつて確めた。その結果高温に於ても低温の場合と同様電子のなだれが破壊前の電流中に見出された。

X 線照射を行つた結晶は低温では破壊強度をかえつて上昇せしめるが高温に於ては殆んど変化がなかつた。

以上の実験結果より、 $60^\circ\text{C}$  附近にみとめられる直流破壊強度の臨界点はイオン及び電子の空間電荷と活性化された陰極からの電子放射に起因し、本質的に破壊機構を変えるのは  $200^\circ\text{C}$  前後の dendrite の出来る温度以上であろう。これより高温になると dendrite の形成とこれを陰極とする電子放射とが重要になつてくるが、破壊そのものは電子の衝突電離によつて行われるようである。

(阪大工、通信工学)

## 5. 緑簾石構造とその双晶としての黝簾石の構造

会員 伊 藤 貞 市 会員 定 永 両 一

現在に至る迄その構造が未解析のまゝ残されている珪酸塩鉱物の中での代表的なものゝ一つである緑簾石(epidote)のX線による構造解析を行つた。その結果講演者の一人が以前提唱した緑簾石の構造(T. Ito, Amer. Miner., 32, 309 (1947))は訂正の必要のあることが判明し、新たに正しい構造を決定し、またその構造よりその近縁鉱物である黝簾石(zoisite)の構造を導出することに成功した。これら二つの結晶の格子恒数及び空間群は次の如くである。

	epidote	zoisite
<i>a</i>	8.96 Å	16.19 Å
<i>b</i>	5.63 Å	5.64 Å
<i>c</i>	10.20 Å	10.13 Å
$\beta$	115°24'	
Space group	$C_{2h}^2 - P2_1/m$	$V_h^{16} - Pnma$
Z	$2\text{HCa}_2(\text{Al},\text{Fe})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{13}$	$4\text{HCa}_2(\text{Al},\text{Fe})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{13}$

## 6. 金 属 の 双 晶 化 に 就 て

会員 田 中 憲 三 石 井 謙 一 郎 木 方 洋

金属の双晶化に於て、幾何学的に可能な種々の原子面の中、実際に双晶が起つているのは、その面に於て双晶化が起つた場合、ズリの量、及び原子の移動距離が最小であるような面及び方向で起つていることを認めた。

この経験的規則によれば、錫に於ては從来知られている(301)面の他に(101)面に於ても双晶が起り得ると考えられるので、実際錫單結晶の表面の観察を行つて、顕微鏡的尺度に於て之が存在することを確めた。

緑簾石の構造は、その中に**ι**軸方向に延びて存在する  $\text{AlO}_4$  及び  $\text{AlO}_5(\text{OH})$  の組成を持つ鎖状原子配列が相互に、(Al, Fe), Si, Ca 及び O で構成する部分によつて結びつけられることにより成立している。(Al, Fe) 原子は酸素原子の構成する八面体の中央に、Si 原子は酸素原子の構成する四面体の中央に位置し、Ca 原子は七隅或は八隅の酸素原子により配位されている。Si-O結合の点からいえば、この構造は珪酸塩の混合型に属し、ベスブ石(vesuvianite)におけると同様  $\text{SiO}_4$  と  $\text{Si}_2\text{O}_7$  の二つの群を含んでいる。黝簾石の構造は緑簾石格子の双晶として完全に説明される。なお詳細は T. Ito, X-Ray Studies on Polymorphism, Tokyo, Maruzen Co. (1950) に掲載されている。

(東大理、鉱物)

次に、錫單結晶の衝撃による双晶化の実験を行い、B. Chalmers の用いた方法を発展させることによつて、双晶化のエネルギー( $E$ )は 1c.c. 当り、0.9 乃至  $4.4 \times 10^6$  エルグ、双晶化の弾性限歪力は 23 乃至 60 キログラム程度、という値を得た。そして更に、この両者の間には  $e$  を双晶化によるズリの量(錫の場合 0.12)とするとき、 $E = \frac{1}{2}e \cdot \sigma$  なる関係があり、之に対し、簡単な模型的説明をつけ加えた。

(京大理、物理)

## 7. 結晶化合物に於ける酸素集合の型

会員伊藤貞市 会員竹内慶夫

半径の等しい球を最も密に充填する方法は19世紀の末 W. J. Pope, W. Barlow 等に依つて見出されて以来 (W. Barlow, 1883, 1898) 現在に於いても尙同じ考え方が結晶化合物に於ける酸素原子の集合状態を考察する場合の基本的な知識の一つとされている。筆者等は一つの六方最密充填型の層  $h(\infty)$  から出発する彼等の考へに對して更に quadratic の層  $q(\infty)$  を考へに入れて最密充填を記載することを試みた。

Pope-Barlow に従うと  $h(\infty)$  の層が最も密に積み重る時その相対的位置には、A, B, C の三通りあつてそれがABAB……と繰り返えされると六方最密充填となり立方最密充填は ABCABC……と繰り返されたものである。しかしながらこれらの最密充填を別の方向から見ると立方最密充填は  $q(\infty)$  の層の積み重りとして又一方六方最密充填は  $q(2) q(2)'$  で表わされる一つの層の積み重りとして表現することが出来る。こゝに  $q(2)$  は  $q(\infty)$  の中で酸素原子の列 S が 2 列並んだ部分を意味し  $q(2)'$  は  $q(2)$  に対して球の半径だけ同じ平面内でずつた  $q(2)$  の層を表わすもので  $q(2) q(2)' q(2) q(2)'$ ……と繰り返へされる一つの層をその周期  $q(2) q(2)'$  で代表している。就れの場合も夫々の層を最も密に積み重ねる方法は唯一種類しかないのが特徴である。此の様にして考えると L. Pauling が論じている不等價な球の積み重ねに関する複雑な四つの例 (L. Pauling, 1940) も次の様にたゞ一枚の層の中に夫々の全体を特徴ずけることが出来る。

1. ABCACBA…… →  $q(4) h(2) \dots$
2. ACABACA…… →  $q(3) S \dots$

3. ACABABCBCA…… →  $q(2) S \dots$

4. ABABCACABCBCA…… →  $q(4) q(4)' \dots$

此の場合も右側にあげた層を夫々最も密に積み重ねる方法は唯一種類しかなく従つて例えば  $q(4) h(2)$  の様に一つの層の型を指摘すればその packing を表わすに十分で ABCACBA の様に積み重ねの方法を表わす必要はない。一般に言つてその他の複雑な最密充填もすべて  $q(m), h(n), S$  に依つて表わされる一つの層で記載することが出来る。この場合  $2 \leq m, n \leq \infty, q(1) = h(1) = S$  である。

以上の議論は筆者等及び東大理学部地質学教室 渡辺武男に依つて行はれた二、三のマグネシウム硼酸塩鉱物の結晶構造に関する最近の研究から暗示されたものである。(Y. Takéuchi, T. Watanabé, T. Ito, 1950) 即ち pinakiolite  $3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$  に於ける酸素原子の集合状態は 3 つの  $q(\infty)$ , 2 つの  $h(\infty)$  の層が交互に積み重つたものに相当し ludwigite  $3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  は  $h(4) q(8), h(4) q(4)$  の 2 種の層からなり warwickite  $3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$  は  $q(4) h(4)$  の層のみから出来上つてることが明らかにされた。しかも此の様にして酸素原子の集合状態を考察する時 pinakiolite を作りあげている酸素原子の集合体と ludwigite のそれとの間にはその化学式からも期待出来る様な極めて密接な関係の存在することを容易に指摘することが出来る。即ち簡単な gliding の操作に依つて一方から一方を導くことが出来るのである。

W. L. Bragg 等が石鹼溶液の泡を使って行つた原子の packing の模型に関する巧妙な実験

(W. L. Bragg, J. F. Nye, 1947) に於いても  
微小な泡の集合体の中に  $h$  と  $q$  の種々の組み合は

せが見出されることは興味あることと思われる。

(東大理、鉱物)

W. Barlow (1883) *Nature* 29, 186, 205, 404.

W. Barlow (1889) *Z. Krist.* 23, 1.

L. Pauling (1940) *The nature of the chemical bond* 377.

Y. Takeuchi, T. Watanabé, T. Ito (1950) *Acta Cryst.* 3, 93.

W. L. Bragg, J. F. Nye (1947) *Proc. Roy. Soc., A*, 190, 474.

## 8. ヨバルト錯塩の格子不整

会員 齊藤 喜彦 黒谷壽雄

デメチルグリオキシム分子の配位の状況を知る爲にヨバルト錯塩  $[Co(dg(NH_3)_2)]Cl \cdot 5H_2O$  の結晶構造をしらべた所、この結晶は興味あると思はれる複雑な双晶構造を示し、又格子不整の存在することが判つたので、途中ではあるが、現在迄に得られた結果を報告する。この結晶は黄褐色正方形板状であるが、測角器及びX線によつて調べた結果單斜晶系に属し、(100) (201) (201) 等が見られる。特に(100)がよく発達して居る。各種の光学的観察の結果この結晶は右旋性、左旋性及び旋光能のない部分より構成されて居る様に思はれ、これ等が(100)に平行に重疊して居るらしい。更にこれ等の結晶が透入双晶を作つて、一見正方形板状に見えることが判明した。そこで薄い正方形板状の結晶より  $a$  軸に平行な細長い針状の試料を作つて振動写真を撮影した。結晶解析は主としてこの資料に依つたが、他に各主軸の周囲の振動写真を撮影した。ラウエ写真及び振動写真には著しい散漫散乱が現はれ逆格子空間の  $a$  軸に平行に散乱の重價が分布して居ることが知

られる。殆んど凡ての廻折斑点は  $a=23.5kX$ ,  $b=6.5kX$ ,  $c=6.4kX$ ,  $\beta=92^\circ$  として説明出来た。又空間群は  $C_s^2-Pa$  で  $z=2$  があることが判つた。當法によつて解析を行つた結果 Co 及び Cl の座標は次々次の通であつた。Co (000), Cl (0.250, 0.25, 0.217)。試験法に依り他の原子の座標も大体の値を決定した。その結果 NH<sub>3</sub> は cis に配位し、Co原子の周囲には 2箇の NH<sub>3</sub> 及び dg 分子に属する 4箇の N原子で正八面体が出来て居る。従つて錯イオンには d, l の区別がある。今回解析した結晶はラセミ体の部分に相当するらしく、構造の大要は次の様になる。即ち d 又は l イオンより成る(100)に平行な網面が交互に重なり、その間に Cl<sup>-</sup> イオンが存在する。5分子の結晶水の内1箇は錯イオンの網面内に在つて、錯イオンを水素結合で連絡して居る。この層の重なりに何等かの不整が予想される。この不整の本質及び光学的に活性な部分はどうなつて居るか、又双晶構造については目下詳細に研究中である。

(大阪市大、理工)

## 9. ポリビニルアルコールの結晶構造に就て

会員 櫻田 一郎 会員 清野 桂六

ポリビニルアルコールの織維周期は 2.52 Å であり、これは鎖状分子の分子内の反復周期を與えるもので、上の数字は鎖状分子が平面的なデグザ

グ鎖状であることを意味するばかりでなくまた1個おきの炭素に結合した水酸基はすべてデグザグ鎖の平面の同一側に位置してあることを意味する

ものであると考えられている<sup>1)</sup>。著者等<sup>2)</sup>は以前からこのような解釈に反対であつたが、Bunn<sup>3)</sup>はポリビニルアルコールのX線図は鎖状分子中に於て水酸基が全く不規則に右或は左側に結合しているものとして合理的に説明し得ることを示した。

ポリビニルアルコールの分子構造がBunnのいう如く不規則である可能性は絶無ではないが、分子構造自身にこのような不規則を假定しなくともポリビニルアルコールの分子構造はポリ塩化ビニルの分子構造に於けると全く同様に規則正しく水酸基がダグザグ鎖の左右に交互に結合しているものとして説明出来る。即単位胞を2個の鎖が貫通しているが、第1の鎖に対し第2の鎖は全く不規則に上或は下に炭素原子1個だけずれると考えられ

ばよいわけである。容易に判るように炭素原子1個だけ上にずれても下にずれるも2個の鎖の間の関係は全く同一であり、すべてのOH基が水素結合を形成し得る。各原子の位置はBunnそのままでもよいが次のようにとつた方がより合理的である。 $\text{CH}_2$  の H は  $0.243a, 0.250b, 0.065c$ , CH の C は  $0.293a, 0.750b, 0.217c$ , O の半分は  $0.166a, 0.750b, 0.420c$ , 他の半分は  $0.466a, 0.750b, 0.480c$  である。但し単位胞は  $a=7.83\text{\AA}$ ,  $b=2.52\text{\AA}$ ,  $c=5.53\text{\AA}$ ,  $\beta=87^\circ$  である。(京大工, 織維)

1) R. C. L. Mooney : *J. Am. Chem. Soc.* 62, 2828 (1941).

2) 清野, 櫻田: 1948年6月, 日本化学会高分子討論会(於京都)

3) C. W. Bunn : *Nature* 161, 102 (1948)

## 10. 数種の含水結晶の誘電的研究

会員 桐山良一 射場本秀子

結晶水の結合状態及び脱水の機構を明にするために構造の判った数種の物質  $\text{Sr}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{HgCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HgCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の單結晶を製造し其等の誘電的性質を研究した。3000kc に於ける室温の誘電率は次のようである。

$\text{Sr}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\epsilon_a = 5.1$ ,  $\epsilon_b = 5.0$ ,  $\epsilon_c = 4.4$ ,  $\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\epsilon_a = 9.2$ ,  $\epsilon_c = 5.1$ ;  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\epsilon_a = 7.2$ ,  $\epsilon_c = 5.6$ ,  $\text{K}_2\text{HgCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\epsilon_a = 6.6$ ,  $\epsilon_b = 6.0$ ,  $\epsilon_c = 18.0$ ;  $(\text{NH}_4)_2\text{HgCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\epsilon_a = 7.2$ ,  $\epsilon_b = 6.5$ ,  $\epsilon_c = 22.3$ .

直接金属に配位した結晶水を持つ  $\text{Sr}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の誘電率は小さい正の温度係数を持ち、脱水の際に電気伝導に基づく急激な上升が見られる。直接金属に配位せず  $c$  軸方向へ一次元的な沸石水の如き構造を取つた  $\text{K}_2\text{HgCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  單結晶の  $\epsilon_c$  は興味ある温度変化を示した。即ち此の物質の  $\epsilon_a$ ,  $\epsilon_b$  は小

さい正の温度係数を示すが、 $\epsilon_c$  は  $-30^\circ\text{C}$  附近より、なだらかに、 $85^\circ\text{C}$  附近より著しく上昇し、脱水時に二つの極大が現れた。第二の極大は、電気傳導によることが認められた。高温ラウエ, デバイ写真の結果  $82^\circ\text{C}$  附近に新しい格子への変化があることが判つた。膨脹計の測定によると格子変化の際に体積変化はない。30Mc より 1kc に至る波長範囲に於て低温型格子の領域では、分散現象は見られず高温型格子においては之が明に認められた。

以上の実験結果を総合して高温型格子として可能な場合を議論した。

尚  $(\text{NH}_4)_2\text{HgCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  についても、脱水時に同様の現象が認められた。しかし K-塩の場合には  $-30^\circ\text{C}$  以下の温度にて  $\epsilon_a$ ,  $\epsilon_c$  何れも大体等しい値かの正の温度係数を持つのに反し、 $\text{NH}_4$ -塩の  $\epsilon_c$  は  $-170^\circ\text{C}$  より脱水に至るまで、かなり大きい正の温度係数を持ち続け  $\epsilon_a$  は  $-100^\circ\text{C}$  の辺より

以下の温度範囲にては負、以上の温度範囲では正の小さい温度係数を示すことは注目される。

以上の実験により  $K_2HgCl_4 \cdot H_2O$  單結晶における  $\epsilon_r$  の低温型における誘電率上昇は恐らく水分

子の配向に基づくものであり高温型の第一の極大は、恐らく脱水時における水分子の一時的会合によるものであらうと考へられる。

(阪大理、化学)

## 11. 有限多面体結晶による動力学的廻折理論

(特に電子廻折の場合)

加藤範夫 会員 上田良二

有限多面体結晶による電子線又はX線の運動学的廻折理論は v. Laue(1936) 其の他の人々によつて完成され、その結果は逆格子空間内の強度区域の概念によつてわかり易く云いあらわされて居る。此の問題を動力学的に厳密に取扱う事は困難であるが、この研究ではこれを電子線の場合に許し得る近似の下で発展させた。その結果は、運動学的理論から求めた強度区域に或る補正をほどこせば、やはり強度区域の概念によつてあらわされる。その補正の主なものは(1)平均内部電位による屈折効果(単純屈折効果)と(2)内部ボテンシャルの  $n$ 次のフーリエ係数  $v_n$  による屈折効果(二重屈折効果)である。(1)は所謂屈折効果で、強度区域の平行移動を意味し、既に多くの人々(例えば Hillier & Barker, 1945, *Phys. Rev.*, 68, 98. Honjo, 1947, *Journ. Phys. Soc. Japan* 2, 133) によつて Debye-Scherrer 環の多重構造として観察され、正しく説明を與えられて居るものであ

る。(2)は動力学的に導びかれる強度区域の歪によるもので、Bragg 條件が動力学的に満足された場合でも、廻折斑点が  $\pm v_n$  に従つて二つに分裂する事を示すものである。これに就いては未だ明瞭な観察が少いが、Cowley & Rees(1947, *Proc. Phys. Soc.* 59, 287) が MgO で得たものは Sturkey (1948) も指摘した如く、此の効果によるものであると思われる。

更に此の理論の特徴は、これらの屈折効果と外形効果—強度区域のずれ、歪みとひろがり—が同時に導かれて居る事である。従つて結晶が充分小さい時は(MgOの場合で約50A以下)ボケの爲に屈折効果が現われなくなり、v. Laue 等の運動学的理論の結果と一致し、結晶が稍大きくなると単純屈折のみが、更に大きくなると(約270A以上)二重屈折も観察される事が期待される。併し之等に対する実験的裏付けは將來に待たねばならない。

(名大理、物理)

## 12. X 線 用 計 数 速 度 計

会員 篠田軍治 戸村光一

G-M計数管を用いてX線強度を測定する場合反射線の強度変化が計数管の使用可能範囲全般に亘ることは珍しくない。即ち back-ground を自然計数附近に選んで測定しても反射X線の peak の最大のものは不感時間による飽和点にまで達することがあり、強度変化はこの間を何度も往復す

る。その計数方法として録数器或は電子計数器を用いて測定すると、測定点を密に選ばねばならずいたづらに測定時間を増大さす結果となる。

この点を補うために測定精度を或程度犠牲にしても直読式計数速度計の必要が感ぜられる。ところが從来の計数速度計では回路の時定数及び読み取

精度の関係から多重目盛となり、しかも一目盛の使用範囲は 1 : 10 以下となる。そのため一試料の測定中何度も切換を行はねばならず、やはり多くの時間を必要とする。この点を改良して対数目盛、自動可変時定数計数速度計を考案した。

対数目盛は陰極よりの熱電子放射速度分布を利用した対数回路の中 Ives の改良型を使用し、この管の内部抵抗を従来の *R C tank circuit* の抵抗として用いることに依て、計数速度と tank 回

路の測定数との積が常に一定となり、その結果脈動の統計的変動による蓋然誤差が計数速度に無関係に一定に保つことが出来る。更に二・三の補正回路を付けることに依て計数速度  $0.5 \text{ sec}^{-1}$  より  $5000 \text{ sec}^{-1}$  に亘る廣範囲を一つの目盛で 3 % の精度で測定することが出来た。尚又時定数は常に測定の最適値となるため、測定に要する時間を必要にして最小なる値とすることが出来た。

(阪大工 結晶)

## International Union of Crystallography 国際結晶学連合第二回総會

前号に報告した IUC の Second General Assembly 及び International Congress が愈々 1951 年 6 月 27 日～7 月 3 日に亘つてストックホルムで開かれることに定まり、その First Circular (第一回案内状) 及び Second Circular が Japanese National Committee としての結晶学連絡委員会へ到着した。之によれば、公式の会議に出席する代表者は各國の National Committee から指名されることになつてゐるが、その外にこの会合を盛んにするため、世界中の結晶学者は誰でも喜んで迎へるとのことである。会合のプログラムは第一回の Congress と若干異り、

1. Instruments and Measurements.
2. New Developments in Structure Determination.
3. Mineral Structures.
4. Metal Structures.
5. Inorganic Structures.
6. Organic Structures.
7. Proteins and Related Structures.
8. Random and Deformed Structures.
9. Thermal Transformations.
10. Crystal Growth.
11. Neutron Diffraction.
12. Miscellaneous.

この学会の完全な報告は印刷しないことに決めたが、発表される報告の完全な abstracts を前以て配布することになつてある。

この外次の題目で二つの Symposia が行はれることになつてゐる。

1. Advanced Techniques in Structure Determination.
2. Electron Diffraction in Liquids and Gases, これらの Symposia は夫々の専門家が受持つことになつてゐるが、事情の許す限りすべての結晶学者を歓迎するつもりとのことです。

この会合に論文を提出しようと思ふ人は、First Circular の Form A 及び Second Circular の Form B, Form C に必要事項を記入して出来るだけ早い中に、遅くとも 1951 年 2 月 15 日迄に Programme Committee 迄送り返さねばならない。受附けた題目に対してはこの日附のすぐ後で返事をするから 3 月 31 日迄に講演要旨を送る様にとのことです。

この会合に関するすべての通信は Programme Committee の F. E. Wickman, Stockholm 50, Sweden 宛に出すことになつてゐる。又、First 及び Second Circular を希望する人は IUC の General Secretary たる R. C. Evans, Crystallographic Laboratory, Cavendish Laboratory, Cambridge, England. へ連絡することになつてゐる。又、このことに関して更に詳しいことを知りたいと希望せられる方は、

東京都文京区本富士町、東京大学理学部鉱物学教室内  
結晶学研究連絡委員会涉外幹事 伊藤貞市教授宛問合せ  
られたい。  
(尚、折込別紙参照) (大崎)

## [抄 錄]

## A 一 般

○新しいX線顕微鏡とその性能 この方法は、試片に対して非常に接近して超微粒子乾板を重ねて置き、僅かに開いた一方の側から乾板に沿って平行に単色X線を入れて、試料中の結晶の回折像を乾板上に写す。次にこれを100~250倍に拡大し、その图形の微細構造から試料の内部構造を知るうとする方法である。

今單結晶試片に単色X線をあてる場合を考えて見る。結晶が完全であればこの入射X線の内でプラックの條件を満足する特殊の入射方向のものが反射可能である。然るに若しその結晶の内部に格子の亂れた部分例えばにり線があると、この部分では入射X線の多くが反射可能となり、乾板上にはその乱れた部分に相当した黒線を示す。これを拡大すればそのにり線の微細な様相が分る。

次にこの方法を應用して得た結果を示す。

1) 僅かに加工された珪素鋼(單結晶)では、そのにり線に於ける格子の回轉は、以前に考えられていたのより著しく小で $0.1^\circ$ より小さく又その厚さも $3\mu$ 或いはそれ以下である。尙又同じ試料の双晶(加工)の境界に於ける回轉は $0.5\sim1^\circ$ の範囲である。2) 多結晶体に應用すれば勿論結晶粒の大きさと形態が明瞭に示され、塑性変形を與えれば結晶粒の破壊の模様がわかる。3) 加工組織は、これを焼鈍する場合に所謂恢復の期間中を通じて残存し、新しい再結晶粒子によつてすべて喰い盡くされてしまつた時に初めて消失する。即ち再結晶粒子は容易に元の加工状態の粒子と區別される。4) 鋳造材の粒の不完全さ並びに偏析が明瞭に示される。5) 両面に感光剤を塗布したフィルムを用うれば、両面の回折像のずれから回折角從つて格子常数を計算することによつて、不均一系試料中の各粒子を識別することが出来る。6) 時効の初期即ち析出が十分進まないで硬度が増す時期に於いては、その像は丁度加工材に於ける如く非常に汚れて見え、歪硬化説を支持する結果を與えた。7) 規則一不規則変態にもこの方法は利用出来るであろう。C. S. Barrett: *Trans. A. I. M. E., Metals Div.*, 161, 15 (1945). (山本)

○結晶内束縛回轉子とX線散射 結晶内で原子が或固定軸のまゝに束縛回轉するとき時間的に平均された構造因子を算出して、それに対する二三の數値計算の結果を示してある。又三次元的な分子回轉を行ふ $C_6F_{12}$ を例に以つて、自由回轉としての取扱ひでは、かかる分子又

は原子回轉を含む結晶の実測構造因子を充分説明することは出来なくて、束縛回轉の考慮を拂ふ必要があることを論じてゐる。猶分子が或固定軸のまゝに回轉する場合は次のやうになることを注意してをかう。すなはち平均された構造因子 $\bar{F}$ は $\bar{F} = \sum_j f_j \exp[2\pi i \vec{h} \cdot \vec{k}_j] [J_0(a_j) + 2 \sum_{p=1}^{\infty} i^{pn} I_p(b_j) J_{pn}(a_j) \cos p\pi(b_j s_j + b_h - \gamma)/I_0(b_j)]$ で與へられる。ここで束縛ポテンシヤルとして $V = \frac{V_0}{2} \cos n(\theta - \gamma)$ を採用し、且 $b_j$ は逆格子ベクトル $\vec{h}_j$ と適當な標準ベクトル $\vec{h}_s$ との回轉面上に於ける角度であり、 $\theta_{sf}$ は標準として選んだ原子と $j$ 番目の原子との間の角度である。 $b_j = V_0/2kT$ ,  $a_j = 2\pi |\vec{h}_j| |V_j| \sin \theta_j$ であつて、 $\vec{V}_j$ は回轉中心を原点としたときの原子の位置ベクトル、 $\gamma$ は $\vec{h}_j$ と回轉軸とのなす角度であり、且原子の位置ベクトル $\vec{r}_j$ と $\vec{k}_j$ との間に $\vec{r}_j = \vec{V}_j + \vec{k}_j$ の関係がある。M. V. King, W. N. Lipscomb: *Acta Cryst.* 3, 155 (1950). (阿閉)

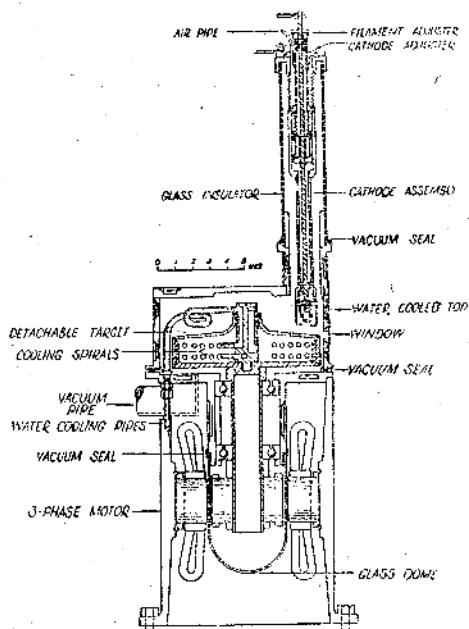
## B 装置及び實驗法

○結晶方位の迅速決定器械 單結晶の機械的、光学的、又はその他の物理的な諸性質は、その結晶学的方位によつて非常に影響をうけるものである。論文は、この結晶方位を迅速に決定する器械に就て述べてゐる。この器械は、試料の成長軸を立体角 $10^\circ$ の中空円錐の中心線上に位置し、成長軸に直角なる底面に一方より特性X線を照射しつつこの試料をかなり速く回轉しながら、中心線上の位置より円錐の端に徐々に移動させ、X線束に対してある定つた角度をもつて固定されたガイガーパー管に、その回折反射線を入れるしくみになつてある。この器械による決定法の例として、六方晶型人造サファイアの場合に就て述べてゐる。先づ人造サファイアの成長軸と結晶主軸( $c$ 軸)との傾きを $\alpha$ 、貢の $a$ 軸との傾きを $\beta$ と定める。今 $\rho = 60^\circ$ ,  $\varphi = 60^\circ$ なる、 $60-60$  サファイアを必要とする場合には、面間隔 $2.08\text{ \AA}$ ,  $\rho = 61.20^\circ$ ,  $\varphi = 60^\circ$ なる(2248)の面をX線反射面に選ぶ。この面は、サファイアの成長軸に垂直な面と僅か $1.2^\circ$ 違ふのみであるから、大体、成長軸に垂直な面を考へてよい。照射X線として、 $CuK\alpha$ を用ひると Bragg の反射は $21.8^\circ$ である。故に成長軸に垂直な面を、X線束に対し、 $21.8^\circ$ 傾けたX線束を $43.6^\circ$ 傾いた方向にガイガーパー管の窓を向ける。若し成長軸が中空円錐の中心線上にあるこの状態でガイガーパー管に作用があつたら、このサファイアは、 $60-60$

のサファイヤである。作動がなかつたならば上述の方法で回転しつつ移動し、その運動中にガイガーライドが働いたら、このサファイヤは、 $\rho=60^\circ \pm 5^\circ$ ,  $\varphi=60^\circ \pm 5^\circ$  の範囲内にあるサファイヤである。この様にして許容範囲内で求める方位の結晶を選ぶのであるが、これに要する時間は、試料一ヶ当り 15~20 秒以内である。この方法はサファイヤのみでなく、ルチルやチタン酸バリウムなどの結晶に就ても、適当な反射面を選定することによつて、その方位の決定に使用出来たと述べてゐる。R. H. Gillette, M. H. Jellinek: *Rev. Sci. Instruments* 20, 480 (1949). (天野)

○複回測角器と X 線分光計との組合せ 結晶研究に適した装置として two-circle goniometer と X 線分光器を組合すことがのがべられている。即ち goniometer として collimator と telescope で試料を set し、この二者を X 線用スリット及び G-M 計数管でさしかえて測定を行う様になつてゐる。モザイク構造の研究には計数管を Bragg 角の 2 倍に固定して單結晶を  $8^\circ/\text{hour}$  の速さで前後に回転させて総合反射能を測定することが出来、又分解能を必要とするときには  $160^\circ$ までの背面反射を行うことが出来る様になつてゐる。一例として Synthetic halite の (400) の面の反射が記録されており構造因子は Max Renniger の 12.67 に対し 12.7 が得られてゐる。

M. L. Baron, A. De Bretteville: *Rev. Sci. Instru-*



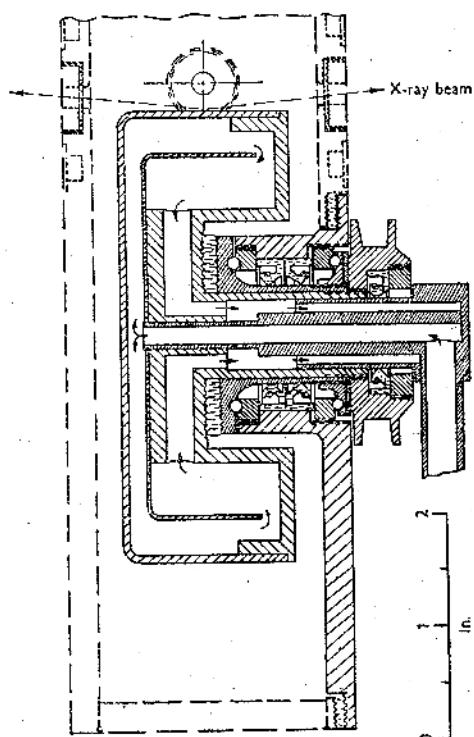
Peristron

The abstractor thanks Dr.A.Taylor for his kind permission of reproducing these two photographs.

ments 21, 448-61 (1950). (戸村)

○新型迴轉對陰極 X 線管球 この管球は Peristron と名づけられ、図示せる如く絶えず水冷されながら迴轉する對陰極を有している。その對陰極部は直徑 8 1/2" の円盤よりなり、中に入れた真空油 Apiezon B で冷却され、その油はまた固定した蛇管で水冷される仕組になつてゐる。對陰極部の迴轉は誘導電動機の原理によつて行われるから、その電力は極めて小さくてすむ。この管球では 45kV, 100~120mA 或は 30kV, 175~200mA 連続運轉が可能である。A. Taylor: *Proc. Phys. Soc.* 61 86 (1948) (西山)

○結晶解析用 5kW 徯轉對陰極 X 線管球 これは結晶解析用に新しく考案されたもので gyrotron と名づけ Mond Nickel 会社で製作されたものである。迴轉する對陰極を水冷するため迴轉軸を二重の水冷管として管球外に出し、それをベルトで迴轉するようにしてある。迴轉軸の所で外気と管球内の真空との間を絶つたまには Gaco 密封環 (George Angus 会社による) を用いてゐる。その環



Gyrotron (対陰極部の断面)

は 1450 r. p. m. の速さで 6 時間に休むとして總計 380 時間運轉しても傷んだ微候はなかつた。通常は 930 r.p.m. の速さで迴轉し 120mA までの電流を通じて行つた。まほ管球運轉の高圧電源に用いる電氣安定器のことについても述べてゐる。A. Taylor: *J. Sci. Instr. & Phys. Ind.* 26, 225 (1949). (西山)

**OCdS X線測定器** 合成 CdS 結晶にX線を照射するごとに大なる光導性の得られる事に着目して結晶X線強度測定器を作つた。表面積数 mm<sup>2</sup>、厚さ十分の数 mm の order の CdS を電極ではさみ、数百 volts の電圧をかける。結晶をX線で照射すると光电流が流れ、X線強度のあまり大きくなきところではこれ等は直線関係にある ( $100\text{r}/\text{min}$ ,  $10^{-1}\text{amp}$ . 位まで)。X線強度がこれ以上大きくなると光电流は段々飽和して来る。著者はこの測定器を photo-multiplier X線測定器と比較していると論じてゐる。例へば両者の感度を比較すると同じ程度であり、又X線光量子を slow electron に轉換する能率は結晶屏 screen を用ひた photo multiplier よりも良い。又微弱X線測定には trigger 管とコンデンサーを用ひ、光电流が餘々にコンデンサーを充電して一定値まで達すると trigger 管が始動してパルスを次の増幅器に送り、これを計数する様にしてX線強度 150 quanta Cu  $K\alpha/\text{sec}$ 、光电流  $10^{-1}\text{amp}$ . の order が容易に測定出来た。

CdS 結晶は現在ではX線照射後比較的長時間たつてはじめて光电流が一定値に達するといふ缺點をもつが適当な不純物を入れる事によりこれは改良し得ると思われる。又結晶は multiplier tube に見られる様な疲労現象を呈しない。

さもあれこの測定は比較的大なるX線強度についていつて唯一のX線光量子による効果は全く問題にされない。R. Frerichs : *J. Applied Phys.* 21, 312 (1950) (田中憲三、藤原晴名)

**○新しいX線集光モノクロメーター** 対数函数的円筒をモノクロメーターレンズにして、その焦点に試料結晶を置く。試料の結晶が規則的なる時には迴折線は直線であるが、結晶が不規則なときはその程度に應じて屈曲線となり、それより逆に、不規則の方向並に程度を求める得るであらう。原報には装置と、実際に雲母について撮影した一例を掲載されてある。J. Beraud : *Compt. rend.* 229, 378 (1949). (岡谷)

**○散漫X線迴折環の直徑測定に対する補正**  $K\alpha_1$  peak と実際の迴折線(doublet)の見掛けの peak とは一致しない爲、冷間加工せる金属の lattice parameter の測定に可成りの誤差が出る。従つて  $K\alpha_1$  の peak と見掛けの peak との偏差と半減幅との間に定まつた関係を知る事が重要である。実際の doublet は

$$f(x) = \operatorname{sech}^2 h x + \frac{1}{2} \operatorname{sech}^2 h(x-1)$$

で近似される事が見出された。此處に  $K\alpha_1$  と  $K\alpha_2$  の強度比は 2:1 で、 $K\alpha_1 - K\alpha_2$  分離距離を単位とした。 $h$  は曲線の拡がりの度合を示す常数である。迴折線の拡がりの度合に適する様、色々の  $h$  に対して曲線群をつく

れば peak の偏差と半減幅を決定する事が出来る。実際の補正では film の back-ground も考慮する。L. G. Finch : *Nature* 163, 402 (1949) (小川)

**○多結晶質の物質の表面に生じた皮膜の厚さのX線による測定について** 多結晶質の物質、例へば金属の表面に生じた皮膜の厚さをX線を使って測定する。このために Bragg 角の近い二つの反射を使用し、この二つの反射の強度比を皮膜のないときと皮膜の出来た時とについて測定し、それより皮膜による吸収係数を求め、皮膜の厚さを算出する。著者は Cu の上にセロファンの薄膜を作つて (111) と (200) を使って測定した。Legrand : *Compt. rend.* 227, 831 (1948). (岡谷)

**○辺り面と辺りの方向のX線による決定** Slip plane 及び slip direction を決定するには一面を etch した試料と測角器だけでは不可能であり、互に平行でない面の etch を必要とする。そこでX線を使うことにより一面のみでこれらを決定する方法がのべられている。X線写真はラウエ法、背面ラウエ法、及び Weissenberg カメラを用いる方法等があるが、各々について例がのべられ、ラウエ法と結晶儀を使うのが最も簡単であるとのべられてゐる。R. W. Turner, T. L. Wu and R. Smoluchowski : *Rev. Sci. Instruments* 21, 440-1 (1950) (戸村)

**○セルロイドその他の繊維のクリスタツト方位決定用のX線スペクトロメーターに使われる回転試料支持器** X線による繊維構造の研究法として、G-M 計数管 X線分光器と特殊な試料支持台とを組合せて自動記録を行う様になつてゐる。試料支持台は四つの部分よりなり、試料を平行に一定の張力で張る部分、これを一定速度で回転させる機構、試料位置の微動装置、及びこれらをのせる台より成りたつてゐる。これらの各部はX線及び反射X線を妨げない様に注意が拂われてゐる。装置の試験としてセルロース、ラミー、木綿及び高重合入絹の (002) の反射線の自動記録が示されている。L. Segel, J. Creely, C. M. Comad : *Rev. Sci. Instruments* 21, 431-5 (1950). (戸村)

**○軟X線用のガイガーカウント管** 1 及び 5 Å 位の線に對してのガイガーカウント管に適したガスを論じてゐる。ガスとしてはクセノン及びエチルエーテル又はアミルアルコールのものが優秀であり、又アルゴンとテトラエチルレッドを入れたものも感度は大変よかつた。G. Brogren : *Arkiv Mat. Astron. Fysik* 36A, No. 18 (1948-9) (野口)

## F 高分子化合物

○ナイロン繊維の荷重によるX線回折線の幅の擴り 方向性の度の高いナイロン繊維に荷重をかけて生ずる構造変化をX線回折图形の変化によつて調べてゐる。この場合繊維图形の斑点の大きさの変化や非晶質部分による散乱強度の結晶質散乱強度に対する比の減少を観測した結果荷重一歪曲線の変曲点に相應する歪 (Type 200 du pont Nylon では 14% の伸び) のもとでは変形機構に変化がある事が示された。この変曲点よりも小さい塑性歪の機構は結晶化した domain が回轉して繊維軸方向にそろひ、又非晶質部分の結晶化が進み、変曲点の歪より大きい歪に対しても domain が段々小さくなり又繊維軸方向の排列が亂れてゆくものゝ様である。この両方の効果は破壊歪の近くでは飽和するらしい。これ等の結果は金属の単結晶、多結晶の荷重による効果と比較して論ぜられる。つまり、ナイロンの場合かなり完全な規則性をもつた domain が存在し、之等は金属の様な規則性のある固体の domain の場合とその大きさは異つても荷重が加へられた時の塑性変形の有様には可成の一一致がある。これ等の結果は定性的には一般に同種の荷重による変形機構の代表的なものである事が示される。J. Kauffman, & W. George: *J. Applied Phys.* 21, 431 (1950). (田中憲三 藤原靖名)

○X線回折によるバクテリヤの研究 1949年頃より表題の研究を始め、葡萄状菌、チブス菌、結核菌について行つた。

試料は培養基より採取し、遠心分離をし、24時間以内に Debye-Scherrer 写真を撮影した。この際試料は内径 0.8mm のガラス管に入れ、フィルムは 3~4cm の距離においていた。

葡萄状菌は 4.7Å と 10Å との散漫な環を與へ、その外に NaCl に相当する回折点を與へる。

この NaCl は数 μ の大きさで、殺した菌の写真と比較すると、生命現象のため外に出されたものであることがわかつた。結核菌については次の結果を得た。

人体結核菌	4.4	5.2	10
牛結核菌	6.7	7.67	12.6
枯草菌	4.3	4.85	10.6
B. C. G.	4.4	—	10.0
古い人体結核菌	4.4	—	10.0

F. Fournier: *Compt. rend.* 229, 37 (1949). (岡谷)

○細菌の鞭毛のX線回折図 鞭毛の溶液から film 状の鞭毛を、又鞭毛の paste から纖維状の鞭毛の試料をつ

くり X線写真をとつた。前者は pseudo-fibre の、後者は fibre の廻折図を與へる。此の二種の廻折図には殆んど差異は認められないが 40Å の鋭い反射は fibre 廻折図のみに見られる。ヘモグロビンの場合と同様に spacing に関しては無水の不变の単位が存在すると考へられる。即ち吸湿により spacing は精々数% (4~40Å) だけ増加するに過ぎない。更に吸湿は X線の反射を鋭くし且つ分離を増す効果がある。尚ほ鞭毛の film の伸張したものと X線廻折図に、伸張による変化が現はれる事を報告してある。Claes Weibull: *Nature* 165, 482 (1950) (小川)

## G 無機

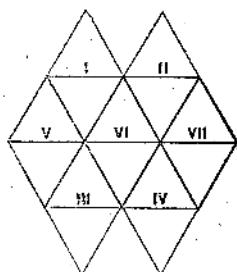
○BNの結晶構造 Mn, Cu の  $K\alpha$  線を使用して BN の粉末写真をとつた。単位格子は  $a=2.5038 \pm 0.0001\text{Å}$ ,  $c=6.660 \pm 0.001\text{Å}$  で六方晶系に属する。強度値の data から BN は spacing が  $\frac{1}{2}c$  なる層構造をつくり、各層は  $\text{B}_3\text{N}_3$  の六角形の網平面からなり、或る層の六角形に対して其の上層の六角形は正しく重なる位置にある。唯六角形のBの上にはNが、Nの上にはBが対応してある。Hassel 及び Brager に依る報告では BN は graphite 型としてあるが、之による強度の計算値は実測値と良い一致を示すとは言へない。R. S. Peace: *Nature* 165, 722 (1950). (小川)

○低温に於ける二三の遷移元素の一酸化物の結晶構造 マンガン、鐵、コバルト、ニッケル等の遷移元素の一酸化物の結晶構造は何れも摺化ナトリウム型とされていたが、著者の一人は、先に NiO は約 200°C 以上では立方晶であるが、温度が低くなるとこれより僅かに変形した菱面体型となり、その変形の度合は低温ほど大きいことを明らかにした(本誌 6 卷 1 号 42 頁抄録参照)。然しその際には、その他の一酸化物には常温或はそれ以上ではこの異常性を認めなかつたが、今回は直径 19cm の粉末法低温カメラを用ひて、次の如くこれを認める事ができた。N. C. Tombs & H. P. Rooksby: *Nature* 165, 442 (1950) (下村)

物質	温度(°C)	対称性	格子常数
CoO	-180	正 方	$a=4.2552 \pm 0.0005\text{kX}$ $c=4.2058 \pm 0.0005\text{kX}$ $c/a=0.9884 \pm 0.0001$
	20	立 方	$a=4.2495 \pm 0.0005\text{kX}$
FeO	<-70	菱面体	$\alpha \approx 60^\circ$
MnO	<-100	立方でない	—

○鐵の二三酸化物の研究 鐵の二三酸化物  $Fe_2O_3$  の rhomboédrique のものは Al のそれと混晶し合ふ。著者は cubique の変態について調べた。 $(Fe_{1-x}Al_x)_2O_3$ -cubique の存在が熱分解法並に X-線回折によつて調べられて  $x_{max} \approx 0.1$  であることがわかつた。 $x_{max}$  は溫度が上昇するにつれて増加する。單位格子の大きさ  $a_0$  は  $a_0 = 8.324\text{Å}$  ( $Fe_2O_3$  pur)  $\rightarrow a_0 = 8.20\text{Å}$  ( $x=0.1$ ) とかはる。轉移点は  $Fe_2O_3$  (pur)  $200^\circ$ ;  $x=0.03, 610^\circ$ ;  $x=0.07, 650^\circ$ . A. Michel, E. Pouillard: *Compt. rend.* 228, 680 (1949). (岡谷)

○Paramolybdate イオンの構造 従来 paramolybdate イオン ( $Mo_2O_7^{6-}$ ) は、6箇の  $MoO_4$  八面体が隅の酸素を共有した環を形成し、その中に 1箇の  $MoO_4$  八面体が入り込んだ形のものが知られてゐたが、 $(NH_4)_4Mo_2O_7 \cdot 4H_2O$  に於ては異った形式の  $(Mo_2O_7)^{6-}$  イオンを有することが判明した。すなはち此の結晶は單斜晶系に属し格子常数は  $a=8.382\text{Å}$ ,  $b=36.125\text{Å}$ ,  $c=10.464\text{Å}$ ,  $\beta=116.0^\circ$ , である、空間群  $F2_1/c$  に属し  $Z=4$  である。フーリエ法により 原子の位置から  $(Mo_2O_7)^{6-}$  イオンの形式をきめるも、下に示したやうな形になる。



論が示されてゐる。Ingvar Lindqvist: *Acta Cryst.* 3, 159 (1950). (岡村)

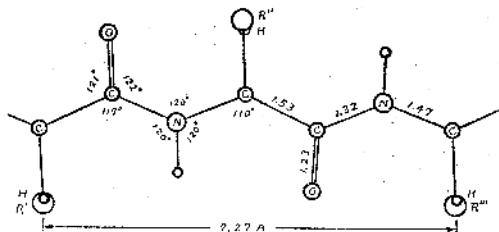
## H 有機

○N-アセチルグリシンの結晶構造  $Cu K\alpha$  につき  $\lambda=1.542\text{Å}$  として  $a_0=4.86$ ,  $b_0=11.54$ ,  $c_0=14.63\text{Å}$ ,  $\beta=138^\circ 12'$  なる格子常数を有し、4 個の分子を含む対應空間群は  $C_{2h}^5 - F2_1/c$  である。(100)の面間隔が  $3.24\text{Å}$  なる極めて短い値を有すること、(100)に平行な劈開が良好なること、Laue 写真に於て (100) に垂直な方向に非 Brag 反射のみられるこゝ等によつて原子は (100) 上に密集してゐることが判る。通常の Patterson 級數法を稍 modify した方法で大略の原子配列を定め三次元 Fourier 級數法によつて各原子の精密な位置パラメーターを定めた。猶電子密度図上で原子の中心の位置を定めるのに新

方法を採用し良好な結果を得てゐる。G. B. Carpenter, J. Donohue: *J. Am. Chem. Soc.* 72, 2315 (1950). (廣川)

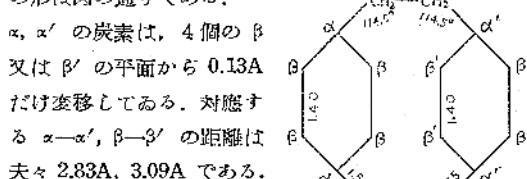
○ $OL_S$ -スレオニンの結晶構造  $CuK\alpha$  の波長を  $1.5418\text{Å}$  として  $a_0=13.611 \pm 0.020\text{Å}$ ,  $b_0=7.738 \pm 0.008\text{Å}$ ,  $c_0=5.142 \pm 0.005\text{Å}$  なる格子常数を有し 4 個の分子を含む。対應空間群は  $D_2^4 - P2_12_12_1$  である。三次元 Patterson 級數法により大略の構造を決定し、次いで三次元 Fourier 級數法によつて各原子のパラメーターを精密に定めた結果、分子は Threo 構造をなして居り、水素結合によつて三次元的な網状構造をなしてゐることが判つた。D. P. Shoemaker, J. Donohue, V. Schomaker & R. B. Corey: *J. Am. Chem. Soc.* 72, 2326 (1950). (廣川)

○蛋白質のポリペプチド鎖に於ける原子間距離及び原子價角  $L_S$ -スレオニン、DL-アラニン (1950 Donohue によつて訂正されたもの), N-アセチルグリシン、 $\beta$ -アラシルグリシン等の結晶解析が行われた結果、過去に於て得られた結果よりも一段と精密な原子間距離及び原子價角に関する知識が得られたので、之等の data を使って



ポリペプチド鎖のモデルを次図の如く組立てた。特に注目すべきことは  $C-N=1.47\text{Å}$  にされたこと及び  $C-C=1.53\text{Å}$  にされたこと等である。R. B. Corey, J. Donohue: *J. Am. Chem. Soc.* 72, 2899 (1950). (廣川)

○Di-p-Xylylene の結晶構造  $p$ -Xylene の熱分解により生じた重合物から抽出された新化合物 (簡単に Di- $p$ -Xylylene と呼ぶ) の構造解析を行つた。其の結果は  $a=7.82\text{Å}$ ,  $c=9.33\text{Å}$ ;  $P4/mnm-D_2^4$ ;  $Z=2$ ; 分子の形は圖の通りである。

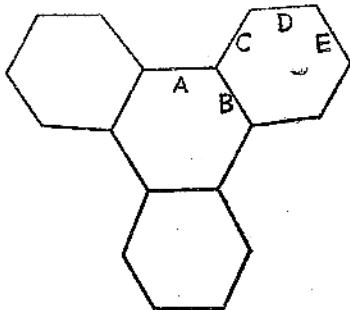


C. J. Brown, A. C. Firth: *Nature* 164, 915 (1949). (小川)

○Triphenylene  $C_{18}H_{12}$  の結晶構造 斜方晶系に属し単位格子の大きさは  $a=13.20$ ,  $b=16.84$ ,  $c=5.28\text{Å}$ , 単位格子中の化学単位数  $=4$ , 空間群  $P2_12_12_1$  である。Fourier transform method [G. Knott: *Proc. Phys. Soc. Lond.* 52, 229 (1940)] を用ひ構造の大体を決定、次で(001)及び(100)面上に投影した電子密度のFourier合成を行ひ完全な構造を決定した。Booth の steepest descent 法による原子座標の改良はかかる複雑な構造の結晶には不便であるので面間隔のわりに大きい面の反射で実測強度が零のもの(対称によるものを除く)25個に就て、変形したBoothの方法を行つた。即ちこれらの反射に就て  $\Sigma F^2_{calc}=O_2$  を置き原子の座標を  $x_{rj}$  とする。

$$\delta x_{rj} = -2O_2 \left( \frac{\partial O_2}{\partial x_{rj}} \right) / \sum \left( \frac{\partial O_2}{\partial x_{rj}} \right)^2$$

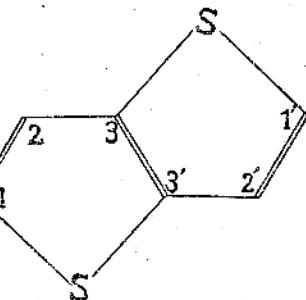
を原子の座標値に対する最終の補正項とした。分子は図の如き平面構造でA, B, C, Dは夫々対応する原子間隔の平均を表し  $A=1.47\text{Å}$ ,



$B=1.435\text{Å}$ ,  $C=1.39\text{Å}$ ,  $D=1.375\text{Å}$ ,  $E=1.385\text{Å}$  である。中心の六角環は相当大きくなつてある。一方 Coulson の分子軌道法により計算した結合距離は  $A=1.436\text{ Å}$ ,  $B=1.409\text{ Å}$ ,  $C=1.400\text{ Å}$ ,  $D=1.384\text{ Å}$ ,  $E=1.394\text{ Å}$  で傾向はよく一致する。分子間の原子間隔は異常に短かく  $2.53\text{ Å}$ ,  $2.70\text{ Å}$ ,  $2.74\text{ Å}$ , 等で分子をシグザグな鎖状に連結する。かかる鎖の相互間の原子間距離は割合長く  $4.3\sim4.9\text{ Å}$  である。この様な強い分子間力は全く新しい型のもので完全な説明は未だ行はれない。A. Klug: *Acta Cryst.* 3, 165, 176 (1950)。(富家)

○Thiophthen の結晶構造及び分子構造 Cox, Gillot, Jeffrey のX線的結果より  $a=10.050\text{ Å}$ ,  $b=9.806\text{ Å}$ ,  $c=6.127\text{ Å}$ , いづれも  $\pm 0.005\text{ Å}$ ,  $z=4$ , 空間群  $Pbca$  である。構造決定には次の方法を行つた。即ち、(i) Patterson 因数の線上及び断面上での合成 (ii) 普通のFourier 投影及び試験法 (iii) 1/60等分の線上及び断面上での Fourier 合成 (iv) Hollerith punched-cards 法による 1/120等分の断面上での Fourier合成 (v) 原子座標を非常に精密に求めるために'differential method' を用ひて'termination error' の補正を加へた。分子は図の如き対称中心を有する構造で原子間距離は  $C_1-C_2=1.36\text{ Å}$ ,  $C_2-C_3=1.41\text{ Å}$ ,  $C_3-C_3'=1.36\text{ Å}$ ,  $C_1-S=1.72\text{ Å}$ ,

$C_3'-S=1.74\text{ Å}$  である。之らの値の精度を統計的方法により求めた。その結果標準偏差は  $C_1-C_2$  及び  $C_2-C_3$  に対して  $0.018\text{ Å}$ ,  $C_3-C_3'$  に対して  $0.026\text{ Å}$ ,  $C_1-S$  に対しては共に  $0.013\text{ Å}$  である。Evans 及び deHeer は分子軌道法により thiophen と同様にして thiophthen を取扱つた。その結果は  $C_1-C_2=1.37\text{ Å}$ ,  $C_2-C_3=1.41\text{ Å}$ ,  $C_3-C_3'=1.41\text{ Å}$ ,  $C_1-S=1.69\pm 0.02\text{ Å}$ ,  $C_3'-S=1.41\text{ Å}$  でX線的結果と大体一致するが、 $C-S$  結合と中心の  $C_3-C_3'$  結合に対する値が若干異つてゐる。この中心の結合に対する実測値と計算値の不一致は硫黄の様な



d軌道を持つてゐない分子の中心の結合にも現れ、研究を要する問題である。E.G.Cox, R. J. J. H. Gillot and G. A. Jeffrey: *Acta Cryst.* 2, 356 (1949); 3, 243 (1950); M. G. Evans and J. de Heer: *Acta Cryst.* 2, 363 (1949)。(富家)

○分子附加化合物の構造 : I モノメチルアミン-三弗化硼素, II シアン化メチル-三弗化硼素  $H_3CH_2-N-BF_3$  (I) は單斜晶系に属し  $a=5.06$ ,  $b=7.28$ ,  $c=5.81\text{ Å}$ ,  $\beta=101^\circ 31'$ , 単位格子中の化学単位数  $z=2$ , 空間群  $C_{2h}^2-P2_1/m$  である。 $H_3CCN-BF_3$  (II) は斜方晶系に属し  $a=7.76$ ,  $b=7.20$ ,  $c=8.34$ ,  $z=4$ , 空間群  $D_{2h}^{16}-Pnma$  である。原子間の距離は (I)  $B-F=1.37\text{ Å}$ ,  $B-N=1.58\text{ Å}$ ,  $\angle F-B-N=111^\circ$ ,  $\angle F-B-F=111^\circ$ , (II)  $B-F=1.32\text{ Å}$ ,  $B-N=1.64\text{ Å}$ ,  $\angle F-B-N=103^\circ$ ,  $\angle F-B-F=114^\circ$  である。B-N 距離は Pauling の結合半径より求めた値より夫々  $0.09\text{ Å}$ ,  $0.15\text{ Å}$  長い。石墨及び金剛石の C-C 距離は夫々  $1.42\text{ Å}$ ,  $1.54\text{ Å}$  で、構造的に石墨に似てゐる BN なる化合物の B-N 距離は  $1.45\text{ Å}$  であるから四面体的結合の B-N 距離は  $1.45\text{ Å}$  より相当長くなつてもよい。また  $BF_3$  と結合する donor 原子につく基の性質が結合距離及び構造に影響することが (I), (II) よりわかる。即ち  $BF_3$  分子の B-F 距離は  $1.30\text{ Å}$  で (I), (II) は共に之より長く、B-N 距離が短い程即ち B-N の結合が強い程 B-F 距離が伸び、また  $\angle F-B-F$  が  $120^\circ$  から 4面体角に近づく。このことから 'acceptor' 原子のまわりの結合の様子は常に 4面体的に等価であるとは云へない。(I) 及び (II) の結晶内の分子間には N-H...F 型の水素結合は存在しない。S. Geller and J. L. Hoard:

*Acta Cryst.* 3, 121 (1950); J. L. Hoard, J. B. Owen, A. Buzzell and O. N. Salmon: *Acta Cryst.* 3, 130 (1950) (富家)

○ Gammexane の結晶構造 殺虫剤 Gammexane ( $\gamma$ -benzenehexachloride) の結晶構造をフーリエ合成に依つて決定した。 $a=8.5\text{ \AA}$ ,  $b=10.3\text{ \AA}$ ,  $c=13.9\text{ \AA}$ ,  $\beta=121^\circ$ ; 空間群は  $P2_1/c$ ;  $z=4$  である。炭素環は椅子型で Cl 原子の配位は Hassel の命名法で表すと  $eeekkk$  型である。立体障害の為 1, 3 の位置で Cl 原子が共に  $e$  の配位を取るとは考へられていないが、問題にしている C-Cl 結合は少し離れる様に曲がっている事がわかつた。従つて異性体の数は 5 個に限らない。事実 Hassel は第 6 番目の異性体をつくつた事を報告している。B. Strijk, J. M. Bijvoet 外 2 名: *Nature* 162, 771 (1948) (小川)

○稀有ガス元素の作る分子間化合物  $\beta$ -quinol 型の構造に於ては 'hydrogen bonded cage' が出来ててその中に適當な大きさの分子が入ると此の構造が安定化する。quinol (ハイドロキノン) をエチルアルコール又はベンゾール等に溶解し、數十気圧のアルゴン、クリプトン又はクセノン氣中に入れ徐冷すると  $3C_6H_5(OH)_2M$  ( $M=A$ , 0.74Kr, 0.88Xe) なる分子式の菱面体晶系に属する結晶が得られる。通常稀有ガス元素を含まない  $\alpha$ -quinol の針状結晶を副生する。H. M. Powell: *J. Chem. Soc.* 1950, 298, 300, 468. (富家)

## I 電子線

○新電子回折装置の運轉成績 著者が先に発表した装置 (Picard & Reisner, (1946), *Rev. Sci. Inst.* 17, 484) を使用した成績の報告であるが、設計上の事もかなり詳しく記述してある。この装置も前に紹介された Hillier & Baker (1946) の装置と同様な目的で作られて居る。設計上の巧拙を別とすれば、この装置の特徴は Hillier 等が二ヶの電子レンズを用いたのに対し、三ヶのレンズを使用して居る事である。この内二ヶは Hillier 等と同目的に使用し、第三のものは試料と乾板との間に置かれて回折像の拡大に使用される。この装置の試料と乾板の実の距離は 40cm であるが、第三レンズによりこれが 200cm に相等する所迄拡大可能である。著者はこれによつて大きな面間隔に相当する小さな回折環を見易くする主張して居る。三ヶのレンズを組合せると、カメラの有効距離のみならず、分解能を変化させたり、又シャドウマイクロスコープとして使う時の倍率を変えたりする

事が出来る。然し第三のレンズの效能についてはまだ議論の餘地が残されて居るようと思われる。R. G. Picard, P. C. Smith and J. H. Reisner: *Rev. Sci. Instruments* 20, 601 (1949). (上田良二)

### ○立体暗視野法及び電子回折法の可能な三段電子顕微鏡

現在普通に使用されて居る電磁型の電子顕微鏡は一ヶの対物レンズと一ヶの投影レンズを有する（二段）が、この論文では二ヶの投影レンズを有する三段のものを報告して居る。斯くすると装置の長さが比較的短くて高倍率を得る事が出来るのであるが、以下にこの装置を電子回折に用ゐる場合だけを紹介する。

回折を行わせる場合も試料は顕微鏡の場合と同じ位置即ち対物レンズのすぐ上に置く。対物レンズを顕微鏡の場合と同様に動かせる時、第一投影レンズのすぐ上に第一の中間像（形態）が得られ、同時にこのレンズの焦点に一つまり電子源の像面に極めて小さい回折像が出来て居るはずである。そこで第一投影レンズを弱く動かせ、その回折像を第二投影レンズのすぐ上に投影し（約 1:1），更にこれを第二投影レンズで乾板上に拡大投影する。

この方法は第一の中間像（形態）の位置に小さな (50 ~ 250 $\mu$ ) 穴のある板を置くと、試料の極めて小さな部分 (1.5 ~ 1.7 $\mu$ ) による回折像が得られる。之は最初 Boerroch の試みた方法で極めて巧妙にみえるが、回折線を対物レンズに取り入れるを避ける事の出来ない球面収差のために第一像がぼけ、又第一像の拡大率を上げると回折像の分解能が下るという缺点を持つて居る。従つて、今の所主として回折を研究する目的にはあまり都合の良い装置ではないと思われる。M. E. Huine, R. S. Page and R. G. Garfitt: *J. Applied Phys.* 21, 173 (1950). (上田良二)

○氣相の電子回折法による原子間距離と分子構造の表 氣相に於ける約 500 の物質の分子構造及び原子間距離を電子回折法によつて求めた結果を表にまとめてある。そのうち約 100 種の化合物に就ては今迄発表されなかつたものである。又比較のため氣相に於ける構造を他の方法で得た結果もあげてある。X 線による結晶構造解析の結果はこの表には含めてゐない。P. W. Allen and L. E. Sutton: *Acta Cryst.* 3, 46 (1950). (富家)

# 富士X-レイフィルム

肉乗りの良さと明快なコントラストは鮮明な影像を作ります  
から容易に正確な診断が出来ます

直接撮影用

(可燃性) 各サイズ  
(安全ベース) 各サイズ

間接撮影用

35mm 36枚撮り  
ブローニー 12枚撮り  
大名刺 (6×9CH) 24枚入り

## レンドル

X-レイフィルム現像剤  
として純度の高いそして  
経済的な富士フィルムの写真薬品

定着にはフジフィックス



富士寫眞フィルム株式會社



X線バックナンバーの下記の分け残部が尚若干ありますので、御希望の方にはお頼  
いたして居ります。

第2巻	第1号,	第4号,	定 價 各 35 円 送 料 各 7 円
第3巻	第1号,	第2号,	
第4巻	第1号,	第4号,	
第5巻	第3, 4号		

定 價 120 円 送 料 13 円

お願ひ 本会会費は年額200円と決定致しましたので、未納の方は御拂込下さい。

振替口座は 大阪 122715 番

昭和 25 年 11 月 10 日 印刷 昭和 25 年 11 月 15 日 発行

定 價 1 冊 60 円 送 料 7 円

印 刷 者

小 林 積 造

印 刷 所

大阪市福島区龟甲町 2 丁目 62

日本印刷出版株式会社

発 行 所

大阪市北区中之島 4 丁目  
大 阪 大 学 理 学 部 内

X 線 懇 談 会

# X-RAYS

Vol. 6. No. 2

November 1950

## Contents

### *Original Papers (with Abstracts in English)*

- On a Geiger-Mueller Counter Spectrometer for X-Ray Analysis.....  
..... G. Shinoda and T. Tomura (45)  
The Crystal Structure of Chloral Hydrate ..... S. Kondo and I. Nitta (53)

### *Miscellaneous*

- First General Assembly of the Crystallographic Society of Japan. II.....  
(Abstracts of the papers contributed)..... (59)  
Japanese National Committee for Crystallography ..... (53)  
International Union of Crystallography. Second General Assembly and  
International Congress..... (69)  
Research Group for the Use of G-M counters in X-ray Diffraction .....
- Measurements (Japan) ..... (52)
- Abstracts of Foreign Papers* ..... (70)

---

Published Quarterly

by

The Group of X-ray Workers in Japan

(X-sen Kondankai)

c/o Faculty of Science, Osaka University

Nakanoshima, Osaka, Japan