

昇華に依つて得たる亞鉛及びカドミウム 内に於ける微結晶配列に就て

理學士 山本利道

(第二回化學研究所講演會ニ於ケル研究報告要旨)

緒 言

物質内に於ける微結晶の配列状態が試料の履歴如何に依る事は今日既に明かにされて居る事實である。故に生成の環境が簡單であり且明瞭である様な製作一例へば電解或は昇華の如き——に依つて作られたまゝの金屬内に於ける、微結晶の配列状態を決定する事は此の意味に於て基本的に重要な價值を持つと考へられる。

而して電解金屬内の微結晶配列に就ては Glocker⁽¹⁾ 及び平田秀樹學士等⁽²⁾の人々によつて次第に明瞭になりつゝあるのであるが、一方昇華金屬に就ては二三の人々⁽³⁾の研究があるのみで、而も未だに満足す可き何等の結果にも接し得ない様な状態である。其處で余は金屬としては先づ亞鉛及びカドミウムを選び其等の昇華物質内に於ける微結晶配列を決定せんとして此の研究に着手した次第である。

實 驗 方 法

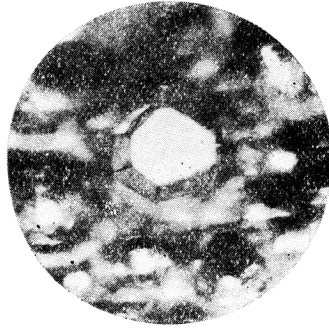
長さ 15cm. を有する硬質硝子管の中に亞鉛若しくはカドミウムを入れ管内を注意して眞空にした後、亞鉛の場合には九百度、カドミウムの場合には七百五十度に熱するのである。然る時は亞鉛若しくはカドミウムは蒸氣となり、それが硝子管壁に凝着する。此の際温度の比較的高い硝子管壁の下部には完全な結晶形を持つた之等の結晶が附着し、温度の比較的低い其の上部には無晶質の之等の金屬が凝着するのである。今便宜のために結晶性の亞鉛及びカドミウムを試料 A 無晶質のものを試料 B と命名して置く。第一圖及び第二圖は試料 A の顯微鏡寫眞を示す。

本實驗に於ては試料に X 放射線を透過せしめる所謂〔透過法〕を採用した。U 型クーリツヂ X 線管球のモリブデナム對陰極から放射される不均質 X 放射線を二個の鉛板に穿たれた小孔 (直徑 1m.m.) を通過せしめ、殆ど平行光線ばかりになつた線束が、試料に衝つて廻折現象を起す様に裝置する。而して寫眞乾板は試料から 3.2cm. 後方に

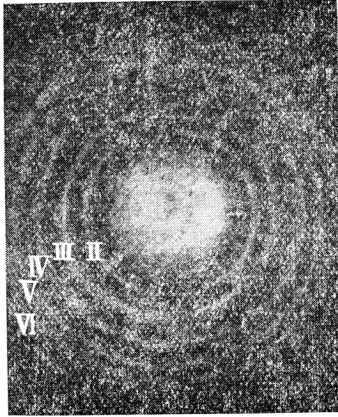
第一圖 亞鉛(×19)



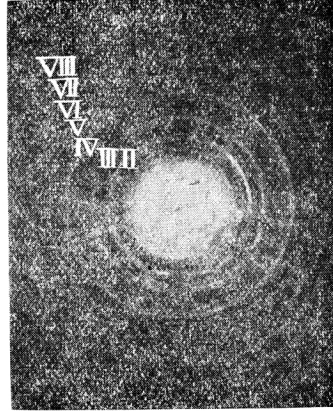
第二圖 カドミウム(×50)



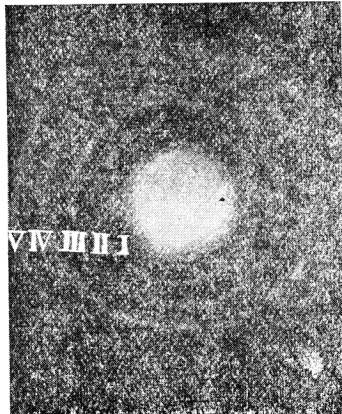
第三圖 亞鉛



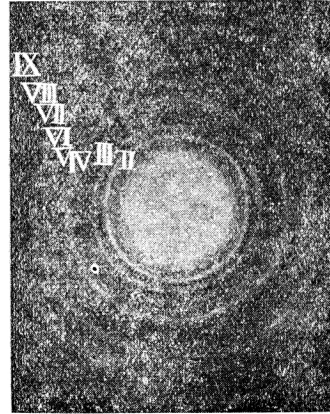
第四圖 カドミウム



第五圖 亞鉛



第六圖 カドミウム



X線の方向に直角に置き、管球の兩極に加へられる電圧は大約50—80 K. V. となし、管球内を流れる電流は常に4—5 amp. を保つ様にした。

實驗結果及び其の考察

最初試料Aの干渉圖形を取るために、硝子管壁に附着して居た結晶表面に對して直角にX放射線を當てる様にした。其の結果亞鉛によつて第三圖に、カドミウムによつて第四圖に見られる様な干渉圖形を得たのである。

諸第三圖及び第四圖を仔細に觀察して余の最も奇異とする所は、何れの場合に於てもラウエ班點が認められない事であつて、廻折放射線の強く衝つた部分は數個のデバイ、ハル環及び幾本かの放射帶となつて現れて居る。而して之等のデバイ、ハル環は計算の結果、亞鉛及びカドミウムの結晶内に於ける主要な原子面からの反射に歸因したものである。何となれば次表に示す如く、圖形に現れた環の半徑は何れも、計算によつて得られる其等の半徑に實驗誤差の範圍内でよく一致して居るからである。

環 符 號	半 徑 (實測値) in cm.		計 算 値	
	試 料 A	試 料 B	半 徑 in cm.	面 指 數
亞 鉛	I	—	0.95	0001
	II	1.14	1.15	10 $\bar{1}$ 1
	III	1.48	1.48	10 $\bar{1}$ 2
	IV	1.90	1.93	(1.90 1.93) (10 $\bar{1}$ 3 10 $\bar{2}$ 0)
	V	2.25	2.28	11 $\bar{2}$ 2
	VI	2.24	—	20 $\bar{2}$ 1
カ ド ミ ウ ム	II	1.03	—	10 $\bar{1}$ 1
	III	1.30	1.30	10 $\bar{1}$ 2
	IV	1.65	1.64	(1.64 1.68) (10 $\bar{1}$ 3 11 $\bar{2}$ 0)
	V	1.95	1.97	11 $\bar{2}$ 2
	VI	2.10	2.12	20 $\bar{2}$ 1
	VII	—	2.32	20 $\bar{2}$ 1
	VIII	—	2.65	20 $\bar{2}$ 3
	IX	—	3.08	21 $\bar{3}$ 1

表中第一列は便宜上第三圖及び第四圖に示す如く、デバイ、ハル環に與へた符號を示し、第二列は實測によつて得た環の半徑を、第四列は計算によれるつて與へら環の半徑を表し、第五列は各環を歸因せしめる原子面の指數を示して居る。

尙計算に當つて取つた數値は次の如くである。a(單位格子底面一邊の長さ)

$$\left. \begin{array}{l} a_{zn} = 2.67 \times 10^{-8} \text{ cm.} \\ a_{cd} = 2.96 \times 10^{-8} \text{ cm.} \end{array} \right\} (4)$$

$$c/a \text{ (軸比率)} \left\{ \begin{array}{l} (c/a)_{zn} = 1.86 \\ (c/a)_{cd} = 1.89 \end{array} \right.$$

$$\lambda \text{ (モリブデナム } K\alpha \text{ 放射線ノ波長)} = 709.73 \times 10^{-11} \text{ cm.}$$

從來我々は肉眼若くば顯微鏡で見て完全な結晶形を有するものは單一結晶と考へて差し支へ無しと信じて居たのであつた。余の場合亞鉛にしてもカドミウムにしても顯微鏡的には第一圖及び第二圖に示す如く、何れも完全な結晶形を持つて居るから、其等のX線干涉圖形には當然ラウエ班點の現れる事が想像されたのである。而るに事實は之に反して何れの場合に於てもラウエ班點は認められずして、デバイ、ハル環及び放射帶が現はれて居る。故に最初單一結晶であるを想像して居た亞鉛又はカドミウムの結晶は、其の實單一結晶としての空間格子配列を持つて居るのではなく、多くの微結晶が無秩序に集合したものであつて、且其等の微結晶團の間には幾つかの纖維狀組織を有する微結晶の一團が存在して居る事が明白である。

要するに我々が普通に單一結晶であるを考へて居る結晶であつても其の内構を検査して見るに、決して單一結晶と云はれない場合が多々ある事が決定出來た譯である。

最後に試料Bの干涉圖形を取るために無晶狀亞鉛又はカドミウムを少量の糊と共に紙面に貼付してX放射線を紙面と直角の方向に投射せしめた。其の結果得た圖形には第五圖及び第六圖に示す如く、何れの場合に於ても數個のデバイ、ハル環が現れて居る。之等の環が亞鉛又はカドミウムの結晶内に於ける主要な原子面からの反射によつて生じたものである事は前表を見れば自ら明白である。

斯くして所謂無晶性金属と呼ばれて居るものの中で、少くとも其の一部分のものは亞鉛又はカドミウムの如く多くの微結晶が無秩序に集合したものであるを考へなければならぬ。

更に第五圖及び第六圖を精査するに亞鉛に歸因するデバイ、ハル環と、カドミウムによつて生ずるそれは少しく趣を異にして居る事が分る。即前者は多數班點の集合

であり、後者は連続的である。此の相異は明かに亜鉛及びカドミウムの微結晶塊の大小によるのであつて亜鉛の微結晶塊はカドミウムのそれよりも著しく大であるを考へなければならぬ。

終りに臨んで此の實驗に際し有益なる御助言を賜つた近重、吉田兩教授並びに平田學士に對して甚深の謝意を捧げる次第である。

文 獻

- (1) R. Glocker and E. Kaupp, *z. s. f. Phys.*, 24, 390(1925)
- (2) H. Hirata H. and Komatsubara, *z. f. Anorg. u. Allgem. chem.*, 158, 137 (1926);
H. Hirata, *Mem. Coll. Sci. Kyoto. A. Vol. XI, No. 5*(1928)
- (3) A. W. Hull, *Phys. Rev.*, 10, 688(1917); H. Kahler, *Phys. Rev.*, 18, 210(1921)
- (4) A. W. Hull and W. P. Davey, *Phy. Rev.*, 17, 571(1921)