

電解による亜鉛及びカドミウムの結晶組織の成長*

所員 京都帝國大學助教授

理學博士 平 田 秀 樹

京都帝國大學助教授

理學博士 小 藤 甫

理 學 士 原 光 雄

要 旨

亜鉛及びカドミウムの電着される際に於ける結晶組織成長の方向並に其の微結晶の共通軸の方向等幾何学的特性に關し、X線査察を行つて見た。其の結果、上記の兩種の金屬は電解によつて、數個の可なり大きな單品となつて析出する事もあり、又或る角度範囲内の廻轉をなして纖維狀に配列する微結晶群となつて沈積する事もあるが、何れの場合に於ても試料を構成する亜鉛或はカドミウム結晶は其の第二級六方柱 (Hexagonal Prism of the Second Order) の柱面 (Lateral Face) (2110) の一つへの法線を共通軸とし、此の面自身或は之と同じ面群に屬する他の面への法線が結晶組織成長の最も大なる方向と略ぼ一致する様な位置を取るものと解せられた。尙、斯る事實を亜鉛及びカドミウム兩金屬結晶の (2110) の面群に屬する各面への法線が互に 60° の角をなす事と對照して考へると、何故之等の金屬が電着せられる際互に 60° の角をなす枝に分岐して成長して行くかと云ふ理由も自ら判明する。

序 論

最近十數年間に、種々なる金屬の電着せられた場合に於ける内構は Glocker, Kaupp⁽¹⁾ を首め Bozorth⁽²⁾ 其の他に⁽³⁾より、X線を用ひて研究せられて來た。併し乍ら、亜鉛及びカドミウムの様な六方晶系 (Hexagonal System) に屬する金屬が⁽⁴⁾電着せられた際に呈する内構のX線に依る査察としては僅に吾々の研究室に居られた故田中嘉穂學士等が或る條件の下に沈積した電着⁽⁵⁾亜鉛試料内に於ける微結晶は其の側軸 $\langle 100 \rangle$ 一部は第二級六方柱 (Hexagonal Prism of the Second

*本研究の一部は昭和14年12月2日我が化學研究所第11回秋季講演會に於て發表したものである。

Order) の柱面 (Lateral Face) (2110) への法線——の一つを共通軸として繊維状に配列せんとする傾向を有つ事、並に此の微結晶共通軸の方向が電鑄試料成長の最大な方向と一致する事を究明した實驗を擧げ得るのみであつた。尙、田中學士は他の多くの電鑄亜鉛及びカドミウム試料に就き、更に精密な數量的關係の研究を進めて居られたが、不幸其の完成の央ばにして夭折せられたので、演者等は同學士の研究を繼承し、未だ不足せる部分を補充して大體信憑すべき結論を得る事が出來た。従つて、本研究は殆んど故人の努力の結果完成したものなる事を、特に其の概略を述べる前に附言して置く。

試 料

本研究に於ても前研究に於けると同様に大阪造幣局で電解槽の兩電極間に一定電壓 3V を加へて、次に示す如き條件の下に沈積せしめた電鑄亜鉛及びカドミウム試料を用ひた。

亜鉛

試 料 A

電 解 液; 9.13 % Zn を含有する醋酸亜鉛 [$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$] の水溶液

陽 極; 幅 3 cm. 長さ 4 cm. の純亜鉛板

陰 極; 直徑 1 mm. 長さ 4 cm. の白金線

電解電流; 最初 0.3A であつたが、電解生成物の成長に因り 1.0 A 迄増加した。

溫 度; 13.5 °C

カドミウム

試 料 A

電 解 液; 12.31% Cd を含有する醋酸カドミウム [$\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$] の水溶液

陽 極; 直徑 5 mm. 長さ 10 cm. のカドミウム線

陰 極; 直徑 1 mm. 長さ 1.5 cm. の白金線

電解電流; 0.2A~1.0A

溫 度; 13.5 °C

試 料 B

電 解 液; 11.00% Cd を含有する硫酸カドミウム [Cd SO_4] の水溶液

× 亜鉛及びカドミウムの結晶格子が何れも緊密六方 (Hexagonal Closed-pack) 型で、之等の側軸 (Lateral Axis) の長さ a_0 が夫々 $a_0 = 2.6589\text{Å}$ 及び 2.9736Å であり、軸率 (Axial Ratio) c' が夫々 $c' = 1.856_8$ 及び 1.8859 なる事は周知の如くである。

陽 極: 試料 A の場合と同じ

陰 極: 直径 1mm, 長さ 3cm. の白金線

電解電流: 0.5 A ~ 1.0 A

温 度: 15.0 °C

斯る条件の下に醋酸鹽の水溶液から析出した電鍍亜鉛及びカドミウム試料(之等を試料 A と總稱する事にする)は, 第 I 版第 1 及び第 2 圖を見ても判る様に樹枝状をなし, 而も或る程度成長すると同一平面上に互に 60° の角を成す枝に分岐して, 更に成長を續けて行つたと云ふ事である. 然るに, 硫酸鹽の水溶液から沈積せしめた電鍍カドミウム試料(此種の試料を試料 B と呼ぶ事にする)は, 第 I 版第 3 圖に示す如く犬牙状をなし, 枝の分岐が殆んど認められぬ.

實 験 結 果

(1) 亜 鉛

先づ試料 A の一片を採り, 其の樹枝状結晶 (Dendrite) の面に垂直に Mo 對陰極から放射せられた不均質 X 線 (Heterogeneous X-ray) 線束を衝てて, ラウエ寫眞 (Laue Photograph) を撮つて見た. 斯くして得た干涉圖形上には, 多くの場合第 II 版第 4 及び第 5 圖の如く短い放射帯 (Radiating Band) のみが現れたが, 稀には第 II 版第 6 圖の如くラウエ斑点 (Laue Spot) の一群の認められる場合も無いでは無かつた. 而して, 上記の 2 種の干涉圖形の内, 前者——即ち第 4 及び第 5 圖——は試料を構成する微結晶が或る一定の方向を共通軸として一定角度の範囲内で廻轉した際に生ずるものであつて, 其の生成に與る試料の内構が單晶組織から完全な纖維状組織に移行する中間過程にあるものと解せられる. 又後者——即ち第 6 圖——は試料が 1 個又は數個の可なり大きな單晶より成れるを示すものなる事言を俟たぬ. 因に, 之等の干涉圖形は悉く試料の結晶組織成長の最大の方角——即ち樹枝状結晶の幹の方角——を鉛直に立て, 寫眞フィルムを試料から 3cm. 後方に投射 X 線線束に垂直に置いて撮つたものである.

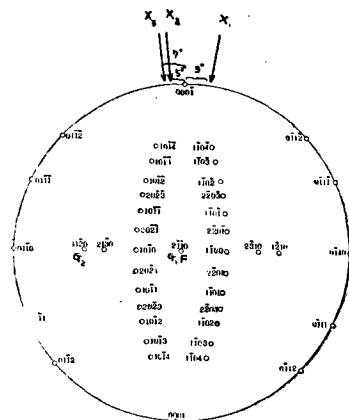
次に, 之等の干涉圖形を生じた試料の内構を吉田式結晶儀⁶⁾によつて更に詳しく検討して見た. 其の結果, 第 II 版第 4 及び第 5 圖等の生成に與つた纖維性を有する試料内に於ける各微結晶は, 其の第二級六方柱の柱面群——即ち (2110) 面群——に屬する一つの面への法線を共通軸とし, 此の面自身或は此の面と同じ指數 (2 $\bar{1}$ 10) の面群に屬する他の面への法線が結晶組織成長の最大な方向と略ぼ一致する様な位置をとつて配列して居る事を知り得たのであつた.

第7圖は第Ⅱ版第4及び第5圖に再録した干涉圖形が生ずる際に於ける亞鉛微結晶の位置を、描形投射法 (Stereographic Projection) によつて示したも

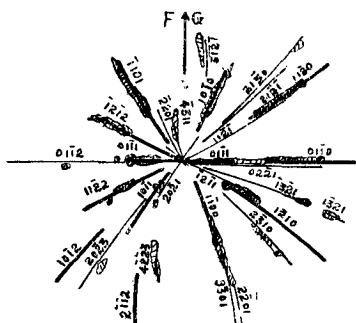
のであつて、Fは其の共通軸の方向を表す。又第7圖に於ては、第4及び第5圖の場合に對する結晶組織成長の最大な方向を、夫々 C_1 及び G_2 で示す事にした。今、亞鉛の微結晶が投射X線の方角 X_1 及び X_2 に對し第7圖に表した様な位置から、Fなる方向を軸として右廻り (Clockwise Sense) に夫々 20° 及び 17° 以内の廻轉をしたとせらう。

然るときは此の場合、現るべき放射帯は第8及び第9圖に

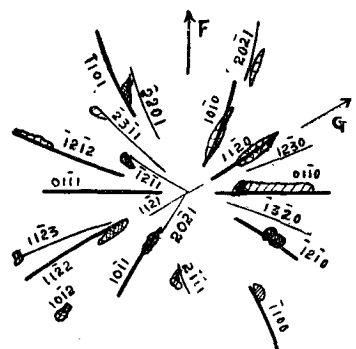
第7圖



第8圖



第9圖



實線で示した様な位置をとり、第Ⅱ版第

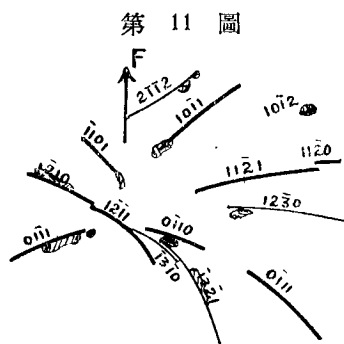
4及び第5圖に現れた干涉圖形を敷き寫した第8及び第9圖の影線とよく一致する。*而も、實線及び影線で表した兩部分の間に存在する僅少の齟齬は、微結晶の共通軸の方向Fと投射線束の方角Xとの間の角が嚴密に幾何學的直角でなかつた事に起因するものとして許容出来る。夫れ故、亞鉛から生じた干涉圖形第4及び第5圖は何れも、曩に述べた様な内構を有する不完全な纖維狀組織から生じたものと解すべきであらう。而して、前者——即ち第Ⅱ版第4圖——の場合は以前田中學士等の得た實驗結果と同じく、試料の結晶組織成長の最大な方向 G_1 が微結晶の共通軸の方向Fと平行するに係らず、後者——即ち第Ⅱ版第5圖——の場合は此の方向 G_2 がFと一致せず、之と 60° の角をなす第二級六方柱の他の柱面 $11\bar{2}0$ への法線と略ぼ平行して居るものと想像せられる。

尙、第Ⅱ版第10圖は第Ⅱ版第5圖を撮るのに試料として樹枝狀結晶の幹の方向を投射X線線束に對して 45° 傾けた際生じた干涉圖形であるが、此の干涉圖形

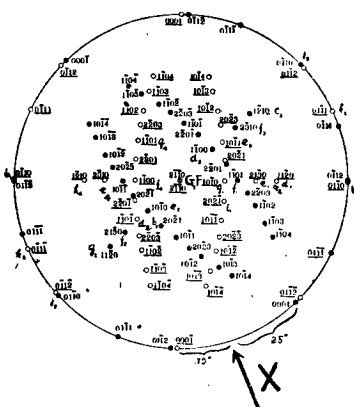
*本報告に於ては、第Ⅱ版第4及び第5圖の如き放射帯の現れて居る干涉圖形を第8及び第9圖の實線で表された部分の如き理論的曲線と比較するに當り、前者——即ち干涉圖形——に於てFと記せられた方向が後者——即ち理論的曲線——に於ける微結晶の共通軸の方向Fと平行するものと見做したのであつた。尙、茲に再録した第8及び第9圖のみならず、後に掲載する第11、第15、第16、第17圖に夫々實線及び影線で示した理論的曲線及び干涉圖形の寫しは、紙面の都合上、縦横共に原圖の $\frac{47}{72}$ (但し第9、第11及び第15圖は夫々 $\frac{19}{28}$ 、 $\frac{17}{20}$ 及び $\frac{7}{10}$) に縮少せられて居る。

も亦第11圖の影線の部分に示す如く、之に對應する放射帯の理論的位置を表す同圖の實線の部分と大體一致し、前述の想像の正しい事を更に確證したのであつた。

次に今迄述べた所と大體同じ方法により、第Ⅱ版第6圖に示す干渉圖形の生ずる機構を調べて見た。其の結果、恰度第12圖に示す様な幾何學的關係の此の場合に成立する事が判明した。第12圖は第二級六方柱の $2\bar{1}10$ なる柱面



第 12 圖



を共有する2個の亜鉛結晶の描形投射圖であつて黑白2種の小さい圓の聚合は夫々1つの結晶に屬する原子平面を表すものなる事、曩に第7圖に掲げた所と變りがない。而して、斯の如き對座 (Configuration) をなせる2個の亜鉛結晶を其の共通面 $2\bar{1}10$ への法線が結晶組織成長の最大な方向 G_1 と一致する様に置き、之にXなる方向から投射X線線束を衝てた場合、第12圖に於て Alphabet で指示せられてある様な投射餘角 (Glancing Angle) の小さい主要原子平面の各々より反射した線束は悉く第Ⅱ版

第6圖上の之と同じ文字で印されてあるラウエ斑點上に恰度衝る様になる。* 夫れ故、第Ⅱ版第6圖の生成に與る試料は第12圖に示す様な對座をなす2個の單晶より成るものと推定せられたのであつた。即ち上記の試料内に於ても、亜鉛結晶は矢張り其の第二級六方柱の柱面($2\bar{1}10$)の

*計算の結果、第Ⅱ版第6圖に載録した干渉圖形上の各ラウエ斑點は、第12圖に示した亜鉛結晶の次の如き原子平面の反射によるものなる事が究明せられた。

- a₁, $03\bar{3}1$; b₁, $01\bar{1}0$ 及び $01\bar{1}2$; c₁, $12\bar{3}0$; d₁, $11\bar{2}0$; e₁, $21\bar{3}0$; f₁, 1101 ; g₁, 1010 ; h₁, $30\bar{3}1$;
 i₁, $20\bar{2}1$; j₁, $31\bar{2}1$ 及び $32\bar{1}2$; k₁, $21\bar{1}1$; a₂, 2111 ; b₂, $20\bar{2}1$; c₂, $30\bar{3}1$; d₂, 1101 ;
 e₂, 3301 及び 1010 ; f₂, 2130 ; g₂, 1120 ; h₂, 1231 ; i₂, 1230 ; j₂, 0112 ; 及び 0110 ;
 k₂, 0111 及び $03\bar{3}1$; a₃, 1320 ; b₃, 1122 ; c₃, 1123 及び 1210 ; d₃, 1100 ; e₃, 1011 ;
 f₃, 2310 ; g₃, 1012 ; h₃, 4311 ; i₃, 3301 ; j₃, 2201 ; k₃, 4223 ; l₃, 2111 ; a₄, 2111 ;
 b₄, 2112 ; c₄, 3212 ; d₄, 4223 ; e₄, 1011 ; f₄, 1100 ; g₄, 1101 ; h₄, 1210 ; i₄, 1320 ;
 j₄, 1430 ; k₄, 1321 ;

但し、g₄ と印されてある非常に淡いラウエ斑點のみは之に對應する原子平面が発見出来なかつたので、已むを得ず此の斑點に比較的近い方向(方向差約6°)をとる 1101 面の反射線束に因るものと見做す事にした。併し乍ら、上記の斑點は恐らく、例へば試料内に更に他の微細な結晶を包含して居る事等の原因により出現するものであらうと想像せられる。

一つへの法線を共通軸とし、且つ此の法線が結晶組織成長の最も盛んな方向と一致する様な位置を取るものと解して差支へない。

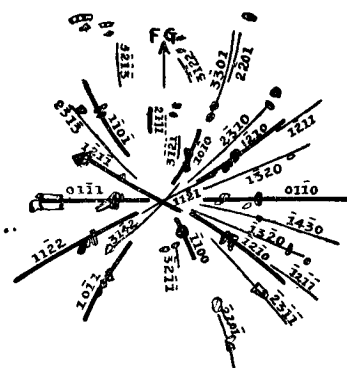
一般に電鑄金屬が纖維狀組織の如く或る結晶學的方向 (Crystallographic Direction) を共有せる微結晶によつて構成せられて居る場合、其の共通軸の方向が、曾て信ぜられて居た様に結晶組織成長の最も盛んな方向と必ずしも一致するものでなく、前者の后者に對して取り得る角が 0° の他に數種存在すべきは、既に吾々の研究室に於て二三の金屬に就き究明した所である⁽⁷⁾。殊に電鑄鉛に就て、山森末男學士⁽⁸⁾の得た實驗結果によれば、前記の2つの方向 F 及び G の間の角度は試料によつて異なるが、之等の F 及び G と一致する結晶學的方向は如何なる試料に於ても結晶學的同價 (Crystallographic equivalent) となつて居た。斯る事實に本づき本研究の結果を考へると、亞鉛の電鑄試料を構成する微結晶の共通軸の方向と結晶組織成長の最大な方向とは、既述の如く必ずしも一致せぬが、何れも (2110) なる指數の原子平面への法線の一つと常に平行する故、電鑄鉛等に於て認められたのと同じ範圍に屬する幾何學的關係が此場合に於ても亦成立するものと想像せられる。

(2) カドミウム

(a) 試料 A: 次にカドミウムの試料 A に就ても、曩に述べた亞鉛のその場合と全く同様な X 線査察を繰り返して見た。第 III 版第 13 及び第 14 圖は、此の種の干涉圖形を載録したものである。上記の第 III 版第 13 及び第 14 圖のみならず、此の場合に得られた干涉圖形は亞鉛の試料 A から生じた干涉圖形第 II 版第 4 及び第 5 圖と同じく短い放射帯のみより成つて居た。是れ、カドミウムの試料 A も亦不完全な纖維狀組織を成す事を示すものなるは云ふ迄もない。

尙、前掲の第 III 版第 13 及び第 14 圖の内、前者一即ち第 13 圖一は第 15 圖に影線で表した如く、カドミウムの微結晶が投射 X 線線束の方向 X_3 に對して恰度第 7 圖に示した様な位置から^{*}、F なる方向を軸として矢張り右廻りに 19° 以内廻轉した場合の理論的曲線とよく一致し、其結晶組織成長の最大な方向は亞鉛から生じた第 II 版第 4 圖

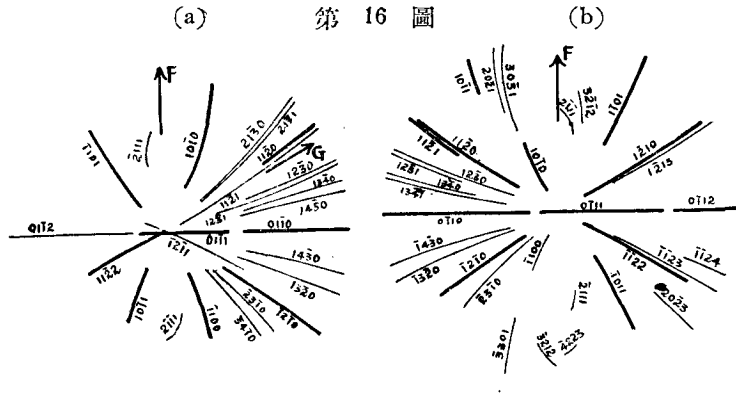
第 15 圖



*厳密に云へば、第 7 圖の如き亞鉛結晶の描形投射圖を其の儘カドミウム結晶の場合に適用し難い。併し乍ら、上記の兩種の結晶は同じ格子型に屬するのみならず、其の軸率が殆んど等しい故、本稿に於ては前者の投射圖を其の儘後者にも轉用した。

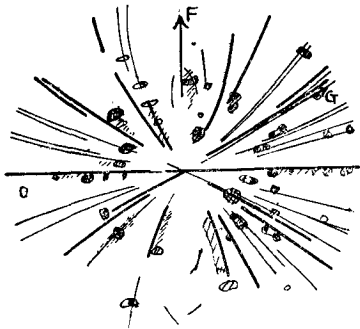
に於けると同じく F の方向と平行して居た. 然るに, 後者——即ち第 14 圖——は曩に第 12 圖に
 投射した 2 個の亜鉛結晶と全く同様な對座をなす 2 個のカドミウム結晶が其の共有せる結晶面
 $2\bar{1}10$ への法線の周りに廻轉して生じたものであつて, 此の場合に於ける結晶組織成長の最大な
 方向は第 12 圖に G_2 と記した方向——即ち白の小圓で表された方の結晶の $11\bar{2}0$ 面への法線の方
 向——と一致し, 前記の共通軸の方向——即ち 2110 面への法線の方向——に對して 60° の角をなす
 事が究明せられたので

あつた. 次の第 16 圖
 (a) 及び (b) は夫々第 12
 圖に於て白及び黒の小
 圓で表された原子平面
 を有する 2 つのカドミ
 ウム結晶が投射 X 線線
 束の方向 X に對して同



投射圖の示した位置から F なる軸の周りに或る一定角度の範圍 (白の小圓の方は右廻りに 19° ,
 黒い小圓の方は右廻りに 19° 及び左廻りに 1°) 内の廻轉を行つた場合に生ずべき放射帯の位置

第 17 圖



を記したものであるが, 之等の兩圖を重合して得た理論
 的曲線は第 17 圖に見るが如く實際に第 III 版第 14 圖に現れ
 て居る放射帯とよく一致する.

以上述べた事實により, カドミウムの電鑄試料 A も亜
 鉛のそれと全く同様な内構を有するものと解される. 即
 ち, カドミウムの試料 A を構成する微結晶の共通軸の方
 向と結晶組織成長の最大な方向とは必ずしも平行せぬ
 が, 何れも $(2\bar{1}10)$ なる指數の原子平面への法線の一つ
 と常に一致するものと見做さねばならぬ.

(b) 試料 B: 第 III 版第 18 圖はカドミウムの試料 B の犬牙軸に垂直に投射 X 線線束を衝てて
 撮つた干涉圖形の一つである. 上記第 18 圖のみならず, 此の種の試料から得た干涉圖形は悉く
 複雑な放射帯の聚合より成り, 個々の試料に就ては之の生ずる放射帯の長短に多少の差異が認
 められたが, 其の間に何等規則的關聯を見出せなかつた. 夫れ故, カドミウムの電鑄試料 B は
 多數の纖維狀組織の不規則な聚合によつて構成せられたものと解すべきであらう.

結 論

以上述べた所を總括すると、次の結論が得られる。即ち、亜鉛及びカドミウムは電鑄せられた際、數個の可なり大きな單晶となつて析出する事もあり、又或る角度範圍内の廻轉を有する不完全な纖維狀組織となつて沈積する事もある。併し、何れの場合に於ても試料を構成する單晶或は微結晶は其の第二級六方柱の柱面 $(2\bar{1}\bar{1}0)$ の一つへの法線を共通軸とし、此の面自身或は此の面と同じ面群に屬する他の面への法線が結晶組織成長の最も大なる方向と略ぼ一致する様な位置を取るものと考へられる。従つて、亜鉛及びカドミウムの結晶に於て、第二級六方柱の柱面への法線の方向は特殊な物理學的性質を有するものと想像出來ぬでもない。尙、今述べた様に電鑄亜鉛及びカドミウムの結晶組織成長の最大な方向が $(2\bar{1}\bar{1}0)$ の面群に屬する一つの原子平面への法線の方向と一致する事を、同面群に屬する各原子平面への法線が互に 60° の角をなす事と對照して考へれば、何故亜鉛及びカドミウムの試料が電積せられる際に互に 60° の角をなす枝に分岐して成長して行くかと云ふ理由も自ら判明する。

終りに臨み、本研究に種々と御援助下さつた宇野教授に謝意を表し度いと思ふ。尙、有益な結晶學上の御助言を戴いた本學の松原教授並に貴重な實驗試料を下下さつた大阪造幣局の小松原博士にも深謝する次第である。更に本研究は八幡利夫氏の御助力によつてなされたるものなるを附記し、併せて茲に謝意を表する。

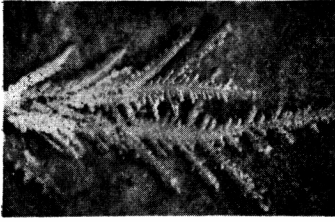
引 用 文 獻

- (1) R. Glocker & E. Kaupp : Zeits. f. Phys., **24** (1924), 121.
- (2) R. M. Bozorth : Phys. Rev., **26** (1925), 390.
- (3) e. g., P. K. Fröhlich, & G. L. Clark : Zeits. f. Elektrochem., **31**, 649 (1925). P. K. Fröhlich, G. L. Clark & R. A. Aborn : Zeits. f. Elektrochem., **32** (1926), 295. H. Hirata & H. Komatsubara : Zeits. f. anorg. allg. Chem., **158** (1926), 137. H. Hirata : Memoirs of Coll. Science, Kyoto Imp. Univ., A, **11** (1928), 429.
- (4) E. A. Owen & J. Iball : Phil. Mag., **16** (1933), 479. E. A. Owen & E. L. Yates : Phil. Mag., **17** (1934), 113. J. Weigle : Helv. Phys. Acta., **7** (1933), 51. W. Stenzel & J. Weerts : Zeits. f. Krist., **84** (1932), 20.
- (5) 平田秀樹, 田中嘉穂 ; 京都帝國大學化學研究所講演集, 第3輯 (昭和8年), 45.
- (6) U. Yoshida : Japanese Jour. Phys., **4** (1927) 133 及び S. Takeyama : Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ., A, **11** (1928), 467.
- (7) H. Hirata & Y. Tanaka : Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ., A, **15** (1932), 9 及び **17** (1934), 143.
- (8) S. Yamanori & S. Yoshimoto : Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ., A, **21** (1938), 75 及び H. Hirata, Y. Tanaka & H. Komatsubara : Bull. Chem. Soc. Japan, **10** (1935), 391.

第 I 版

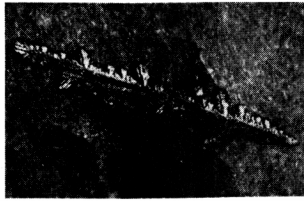
電鑄亜鉛及びカドミウムの外貌

第1圖 亜鉛 (A)



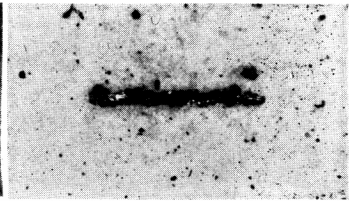
× 19

第2圖 カドミウム (A)



× 19

第3圖 カドミウム (B)

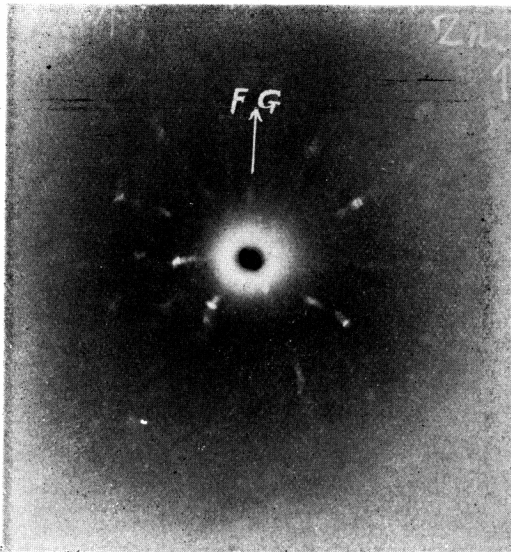


× 15

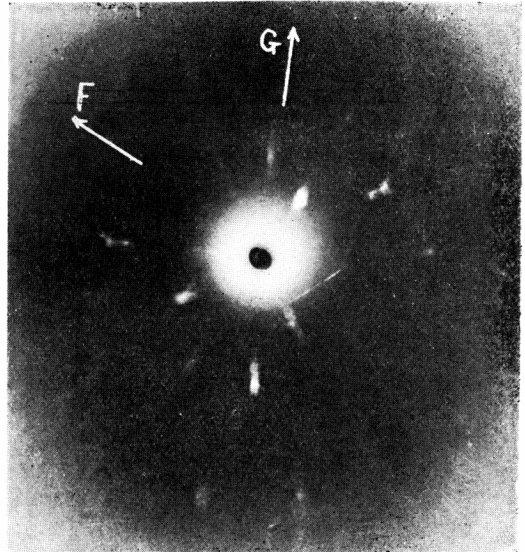
第 II 版

電鑄亜鉛の X線干涉圖形

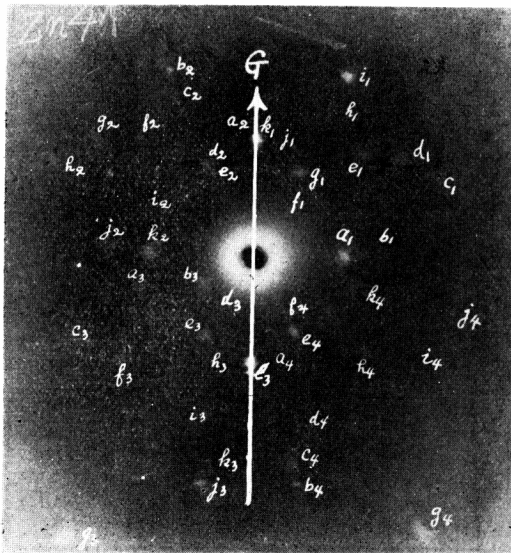
第 4 圖



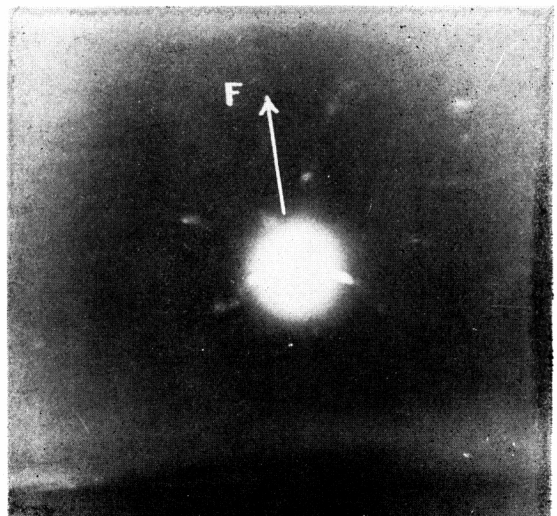
第 5 圖



第 6 圖



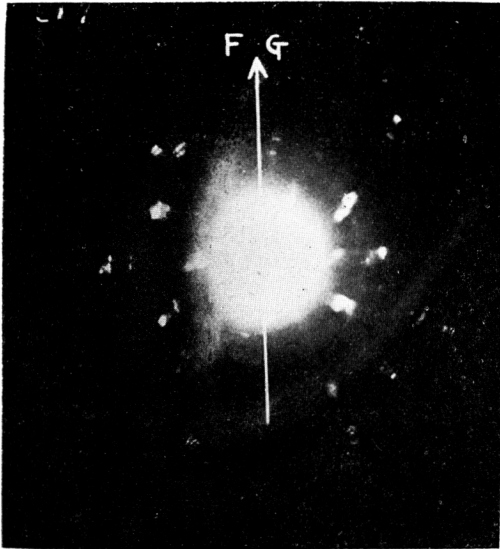
第 10 圖



第 III 版

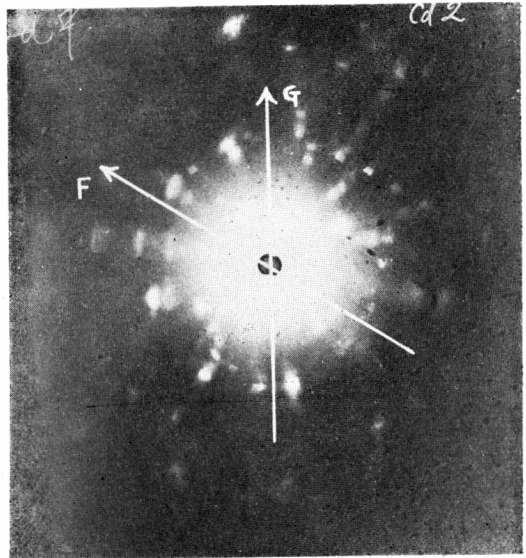
電鑄カドミウムのX線干涉圖形

第 13 圖



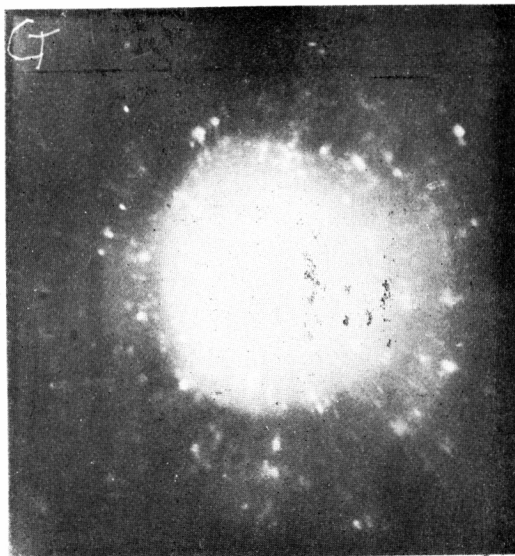
試料 A

第 14 圖



試料 A

第 18 圖



試料 B