

## 流動性物質に對する X 線的研究

藤澤米次郎

緒言 獨逸に於ける Debye と Scherrer,<sup>1)</sup> 米國の Hull<sup>2)</sup> が夫々獨立に粉末方法 (Pulver-methode) を案出して X 線分析の方法に偉大なる貢獻をしたのは 1914 年、しかもその論文を發表されたのは實に 1917 年の近きにあつた。爾來 10 年間に於ける X 線的研究の範圍は非常に擴大されて現在では元素の内、原子排列の解決された數はその半を突破し無機有機化合物に至るまで無數の化合物が分析された。特に近年は膠質系其他流動性有機物に利用されてそれ等物質の構造、化學變化の機構考究の上に一大功績を齎しつつある。私はそれ等の研究結果の報告を通覽し X 線分析の理論を省察するとき、その固體液體或は膠質系の間に物質構成の本質的相異を認め得ず單に分散度及整向度 (Orientierungsgrad) の相異のみに歸し得るに非ざるかといふ推論を、X 線的認識の事實より一層普遍的に述べてみたいと思ふのである。

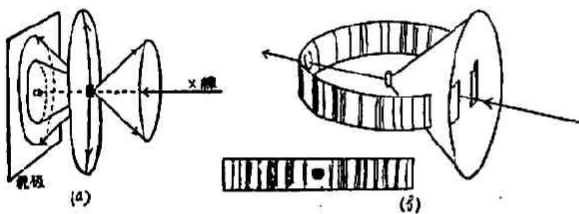
X 線干渉圖の方法によりコロイド及液體を研究するには通常 Debye-Scherrer の方法を用ふるのであつて、その X 線圖に干渉縞が現れるか否か或はその干渉縞の線の幅、數、相對的位置、濃淡等により分散粒子即ち分子の最小集合體の大小、粒子内のベクトルの構造及び粒子の總體的排列の整否等を斷定するのである。而して X 線分析の實行條件如何によつては結晶狀物質に對しても無定形と推定すべき黑影 (Schwärzung)<sup>\*</sup> が現れたり、無定形とみるべき液體に於ても E. D. Eastman<sup>3)</sup> が液體ベンゾールについて得た結果の如く明瞭なる干渉縞を示すも

\* (フィルム全般に亘つて中心より漸減的に續く黑影をいふので Scherrer 以來之を以て無定形の固體又は液體の表徴として定義せられて來たものである)

のもある。故に試料に対するX線分析の實行條件(就中X線の波長と分散粒子内の分子及原子間の距離物質のX線に対する散亂度及吸收度と曝寫時間等)を念頭において干涉圖を論議することが肝要である。今干涉圖よりX線の認識を論ずるに當り先ず上述の關係を明かにする爲讀者熟知の事であるがX線分析方法の基礎理論にも一顧を煩はし度いと思ふのである。

**X線の認識の方法** 微細な粉の集合より成る材料にX線が入射すると結晶の有力な格子面(Netzebene)例へば(100)とか(110)又は(111)は材料が小結晶粒の集合だから無數に澤山あり、丁度反射に都合良いものがX線の方を軸として總ての方向に向いて居ると考へられる。従

第一圖

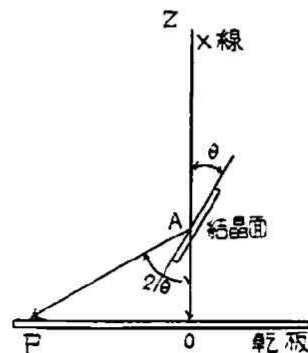


て材料を出た光線はX線の方を軸とした同心圓錐筒の狀で進行して来る。故にX線の方を軸として乾板を置けば乾板上の像は同心圓であり(第一圖a)、又材料を第一圖(b)に示す如くフィルムにて取圍めば圖の下の様な干涉縞が得られる譯である。上述の結晶格子面はX線に対しては鏡の如く作用し全く光學的反射の法則に従ひ $\theta$ 角で入射すれば入射線に對し $2\theta$ の方向に反射する。

第二圖に於てZOの方向に結晶面に入射した光は格子面で反射して乾板上の點

つて材料を出た光線はX線の方を軸とした同心圓錐筒の狀で進行して来る。故にX線の方を軸として乾板

第二圖



(178)

(藤澤米次郎) 流動性物質に対する X 線的研究

P に印象する。材料が単一の結晶でなくして小結晶の集合であるから P 點を與へる格子面は ZO の周りに各方面に向いて居るから乾板上の像は O 點を中心とし OP を半徑とした圓になる、丁度格子面を ZO の周りに廻轉したのと同じである。かくして乾板上に X 線干涉圖として結晶の内部構造を寫出するのであるが、然らば此の X 線圖より如何なる事實を判定するものか、その二三の重要な關係につき次に論述してみたいと思ふ。

(i) 今格子面間の距離を  $d$  とし、 $\lambda$  なる波長を有する單色 X 線を用ひたとすれば干涉の理論より導かれた公式

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

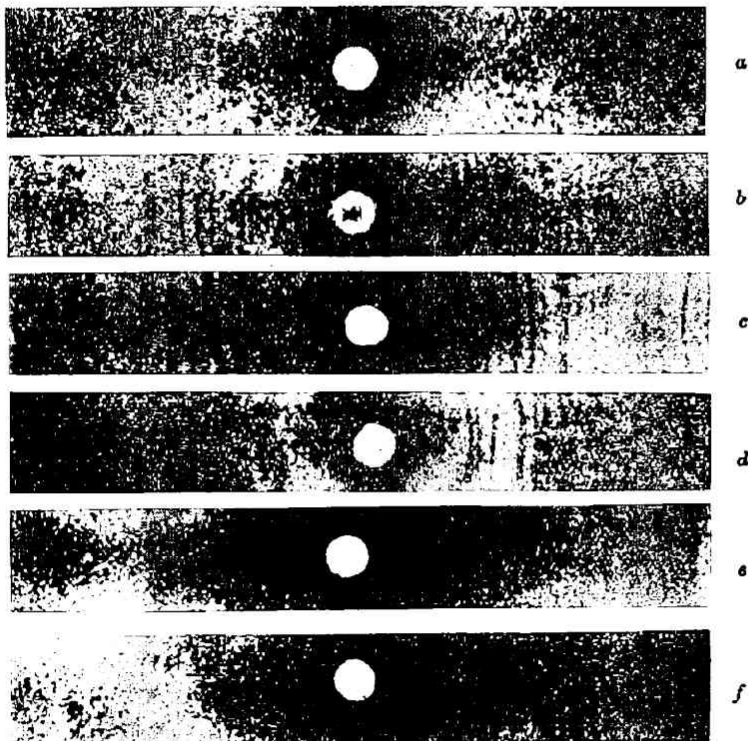
なる關係が成立するとき強い反射が起る。

偕て上式は簡単な關係を示す様ではあるが X 線分析による研究には常に此の關係式に無頓着には居られないのである。今  $d$  (格子面間の距離) を一定即ち同一の材料について考へるならば、波長が大となるに伴ひ  $\sin\theta$  は大即ち干涉輪の直径は大となる。吾々が第二圖にて OA を短縮即ち乾板を試料に近接せしめても尙且可成大きい OP を得る爲にはモリブデン ( $\lambda_{K\alpha}=0.717\text{\AA}$ ) よりも銅 ( $\lambda_{K\alpha}=1.537\text{\AA}$ )、銅よりも鐵 ( $\lambda_{K\alpha}=1.932\text{\AA}$ ) の對陰極を用ふべきである。多糖類や脂肪酸等の如くその分子が長鎖狀をなすものに於ては、その長軸の方向の  $d$  は可成大きい故に、モリブデン對陰極を用ひるとその干涉縞は中心の回りの黑影の中に包含するものが銅放射線にするとその憂より脱し得るに至る。次に一定の波長の X 線に於ては  $d$  と  $\sin\theta$  とは逆比の關係にあるから格子面間の距離が大なるものは干涉輪は内側に表れる。従つて今温度の變化或は縮合重合等の化學結合により分子間の距離又は分子内原子間の距離に變化があるものとするときそれは輪の相對的變

移によつて認識し得る譯であらう。

(ii) 物質の X 綫に對する反撥能はその物質の原子量(或は分子量)に關係あるは勿論であるが、その原子又は分子が規則的に且濃密に格子面を構成すると共になるべく多數の原子によつて反射されることが明瞭な干涉縞を得る要件であらう。數個の原子が假令それが幾何學的に平面を決定しても、それより反撥した X 綫の干涉縞がフィルムに

### 第 三 圖

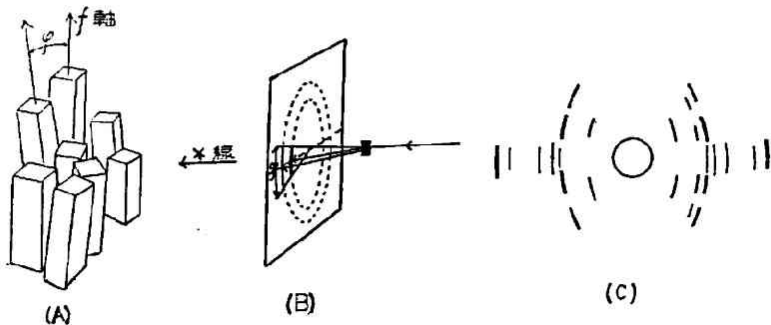


効果を與へるには餘りに微弱であらう。最小集合體が數十乃至數百

以上の原子又は分子の規則的排列を必要とすると言つて、又それが吾々の肉眼に認め得る様な大きさになると、それよりは強い斑點が現れ粉末方法の特徴とする干渉環は現れない。Böhm<sup>4)</sup>の示す數値に依れば結晶粉末粒子の直徑 $0.2\text{mm}$ のものであると第三圖aに示す如く、偶然反射すべき位置にあつた結晶片よりの干渉線に因る小斑點がフィルム全般に亘り散亂する。更に細かく結晶を粉碎すると此の散點は更に小さく且多數になり最後に粉末が $0.01\text{mm}$ の微粒になると斑點は連続して環狀の縞紋となる(第三圖b)。更に分散度を高めて微粒子の直徑 $0.001\text{mm}$ となると最も明晰な圖を得る(第三圖c)。それ以下になると之迄明瞭であつた線は漸次明瞭さを缺き廣くなつて(第三圖d)遂に $10^{-8}$ — $10^{-7}\text{cm}$  ( $10\mu\mu$ — $1\mu\mu$ )の大きさになると干渉縞は殆んど認め難くなり(第三圖e)。粒子が最高分散度に達して分子大の状態に達すれば全く消滅してしまふ(第三圖f)。即ち結晶性物質が極限の分子まで分散した状態はX線的に無定形の標示と見るべき弱い黑影を示すに至るのである。

(iii) 上述の説明は顯微鏡的結晶粉末が全く不規則無秩序に介在する場合に相應する。第四圖(A)に示す如く部分的に整列をなす場合、

第 四 圖



—(紹介)—

即ち多くの結晶粒子は平行か又は平行に近き軸を有つて存在する場合を考へてみたい。此の場合の干涉圖は完全な同心圓を充たすこと出来ずして或る部分に集合する。今假りに垂直の方向に  $f$  軸を考へそれに平行な格子面からの反射は干涉圖上水平な位置に集合する、全く垂直に立つてゐる格子面からは全く此の水平線上に反射し、やゝ斜に立つてゐる格子面からの反射は或は上位或は下位に移つて圓形縞の代りに短い斑縞が表はれる(第四圖 C)。此の垂直方向における各斑縞の長さは平行状態の差異即ち  $f$  軸の偏差の割合を示すこととなり(第四圖 B)棒狀粒子が全

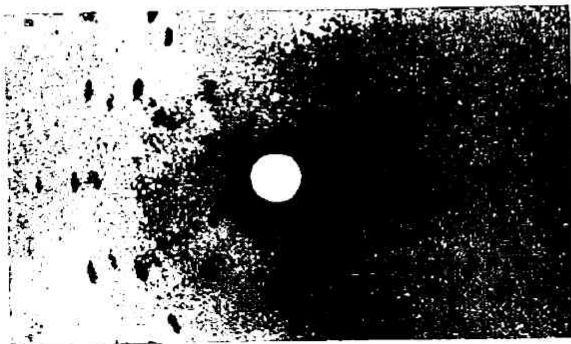
第五圖

く平行の時は干涉線は一點に集る。第五圖は赤鐵礦の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粒子が自然的に秩序正しく整列してゐる状態である。かゝる X 線圖より推定



し得た秩序的整列の組織を纖維性構造 (Faser-Struktur) といひ長い方向を纖維軸といふ。之最初 Scherrer, Herzog 及 Jancke<sup>7)</sup> によつて木綿纖維

第六圖



につき見出されたものである。此の纖維圖の研究よりその棒狀粒子の結晶的性質を知り得るは勿論その平行状態をも知り得るものである。

以上述べた如く X 線

(12)

(藤澤米次郎) 流動性物質に對する X 線的研究

波長と格子面間の距離との關係粒子の大きさと干涉縞の變化粒子が平行にある場合の干涉圖等の理論が種々なる流動性物質に對する X 線研究の可能の範圍を示定し又解決するものではなからうか、それ等 X 線の認識の教ふるところに従ひ思推すると、所謂結晶、無定形といふも固體液體といふも單に相連續せる一列の分散度の各點を指すものに過ぎないのではなからうか。結晶體も機械的破碎の極限はその内部的構造が所謂無定形物質と何等差異なき整向度のものに達する。従つて分散度に基準せない無定形の語義は誤りとも云ふべくその決定は唯 X 線的認識のみが與へ得るものゝ様である。<sup>5)</sup> 萩原氏は氏の實驗的事實より或る化學的結合の状態にある化學體がその系の分散度を次第に高めると吸着化合物に遷移し遂にその分散度及結合度が或特殊の程度に於て平衡を保ち異種の多數分散粒子が其處に一つの混合系を形成すれば之を眞の溶液として受け入れてよいと推論した。

私は更に液體の多くは分子程度迄分散の進めるものに非ずして、少くとも X 線干涉線を成立せしむるに足る分子の数が微結晶粒子(Mikrokrystalle)の状態を保存するに非ざるかと考へるが爲に、その理由を説述しその考を實證するものと思はれる實驗結果を紹介申上たいのが本稿を草した所以なのである。幼稚な比喩ではあるが一歩兵聯隊の或隊形を結晶片とすればその隊伍を全く解散する即ち分子状態に分散すれば氣體であり眞の無定形といふべきだらうが聯隊としての整列は崩れても大隊、中隊、小隊又は班伍の隊形を保つとそれが顯微鏡的結晶膠質的粒子、或は液體であつて前後左右のベクトルの構造即ち格子間隔を保つた小群團をなすと考へられる。液體の中でも無機化合物の電解質に於ては或は分子迄分散してゐるかも知れないがゼラチ

ン、コロヂオン等のコロイドは勿論アルコール、ベンゼン、醋酸、脂肪酸其他少くとも液體 X 線圖 (Liquid-Hof) を生ずるものはその最小集合體は數個以上の分子が結合して空間格子を保てるものと思はれる。例へば Scherrer<sup>6)</sup> の發表した如く金銀等の膠質系の X 線圖は結晶片の X 線圖と同じである即ち分散相の金屬粒子は元の結晶と同一の原子排列を示すこと、Eastman がベンゼンの液體につき固體 X 線圖と比較考察を試みて得た結果即ち

結晶狀及液狀ベンゼンの空間格子( $\text{\AA}$ U)

|           | (010)             | (131)             | (123)             |                   |
|-----------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 結晶        | 4.90 <sup>a</sup> | 2.69 <sup>a</sup> | 2.00 <sup>a</sup> | a: Broom's        |
|           | 4.83 <sup>b</sup> | 2.70 <sup>b</sup> | 2.02 <sup>b</sup> | b: Eastman        |
| 液體 (9.8%) | 4.97 <sup>c</sup> | 2.73 <sup>c</sup> | 2.00 <sup>c</sup> | c: Debye-Scherrer |
|           | 4.85 <sup>b</sup> |                   |                   |                   |

に徴して知り得る様に、固體の場合も膠質系又は液體になつても空間格子に變化の無いのは結晶が一旦分子迄分散して尙且元と同じ間隔に排列するものとは考へられない。勿論分子迄分散したものが無秩序に散在すると格子面を構成せず X 線圖に何の斑紋も示さないし、或容器中のものが一定の排列をなすものとすれば前述の理に依り纖維性構造の斑紋を示すべきであらう。

以下膠質系又は液體が X 線圖を示す事實及びその分子的變化が X 線圖の上に表現する例を二三擧げてみる。

無機膠質系に対する X 線的研究<sup>4)</sup> 前節に述べた如く X 線が環狀に表れ得る範圍を  $0.01\text{mm}$  から  $1\mu\mu$  とすると膠質粒子の大きさ  $100\mu\mu - 1\mu\mu$  は丁度其の範圍内にあるから粉末方法における空氣に代ふるに分散媒が水、アルコール、ゼラチン等となるだけで散亂能の強い金屬原子の



{184}

(藤澤米次郎) 流動性物質に対する X 線的研究

集合粒子の構造は決定し得る譯である。そして其の粒子の原子構造は固體金屬と變りなからうことも考へられる。Scherrer は又其の粒子の大きさを決定する爲に次の公式を與へてゐる。

$$\frac{1}{d}(\text{綫の巾}) = \frac{\lambda}{d \cos \theta} \cdot 2 \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}$$

$d$  は粒子を正立方體と考へその平行面間の距離である。Scherrer の測定によると金コロイドにおける粒子の平均の大きさは上式より  $1.86 \mu\mu$  となり、(透過壓よりの測定は  $1.6 \mu\mu$ ) 膠質粒子の空間格子も普通の結晶體と同様  $a_0 = 4.075 \text{ \AA}$  (Mekechan)<sup>9)</sup> を示すことを知る。唯粒子が小さいのと分散媒に吸収されるのとで明瞭な干涉綫を得難いのである。銀についても同様な結果を得てゐる。金コロイドにて深青色に着色されてゐる纖維素纖維は強く重屈折の現象を呈す、その原因については纖維中の金は或特種の重屈折性をもつた同素異形體を包含するであらうと豫想されてゐたが、X 線干涉圖は普通の立方體の單位胞に結晶した金でその干涉環の上に纖維素の所謂纖維性構造が重なり合つて現れたのである。

コロイドの加熱的變化の例としては錫金の合金を酸にとかして出來た海綿狀金につき X 線圖を調べてみても始めは常に微細であるので干涉圖は彌散されてゐるが  $100^\circ$  以上に熱すると急に輝を失つた艶消の状態になるが干涉圖は再び明瞭になる。此の現象は白金銀についても現はれ、又ゲル狀錫酸についても Posnjak,<sup>12)</sup> Forster<sup>13)</sup> 等が同様な X 線圖の變化を示す實驗を試みてゐる。室溫に放置された新しい錫鹽は少しも干涉圖を生ぜないが沸騰迄熱すると始見えなかつた干涉圖も出現し沸騰の状態に二時間おくと更に明瞭になり時間と共に益々明確さを増す、何れの圖も  $S_n O_2$  として知られてゐる干涉綫である。錫

酸に於て始め分子近く迄分散してゐたものが時間及熱を得て漸次粒子が大となり干涉線は強くなつたものと思はれる。

次に  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{V}_2\text{O}_5$ <sup>14)</sup> のゾルにつき近年 Freundlich や Zocher によつてなされた流動異方性の現象研究は膠質化学に或る暗示を與へる重要な實驗である。容器の壁に金屬様光澤ある緑色の膜として折出する  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  に相當するゾルは、特に興味あるもので此の水酸化物と水とが交互に位置し斜方六面體の原子格子を示し c 軸が纖維軸に相當する明確な纖維圖を現すものであつて、その結果より Zocher は此の  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  結晶の光學的恒数を明かにし緑色層の状態をよく説明し得たのである。  $\text{V}_2\text{O}_5$ -ゾルは純粹な  $\text{V}_2\text{O}_5$  分子の結晶 X 線圖を示すもので、之は流動特に硝子板面に塗りつける操作によつても強い重屈折を示す程のものであつて、その針狀結晶粒子が流動の方向に並行することは纖維性構造の X 線圖によつて容易に知り得る。X 線圖に表れる纖維性構造はかゝる現象の研究に偉大なる効果を齎すものと思はれる。

以上例を斷片的に擧げたに過ぎないが懸濁質の示す X 線圖はその加熱變化凝集及光學的異方性等の性質を最も忠實に物語るものであつて、分散相の粒子は結晶固體の分散度の進んだものと考へて最も理解を容易ならしむるものと言ふべきである。

所謂無定形物質の X 線的研究 バラフィン蠟護膜等所謂無定形物質の X 線圖についての研究は現今最も興味ある問題とされてゐる。抑々干涉線の成立理論に至つても區々であつて、Debye-Scherrer 等は之等非品質の分子は多くの原子よりなりその分子内原子の規則的排列により干涉縞を示すと云ひ、Keesom, Smedt<sup>15)</sup> はアルゴンが液體となるも尙且 X 線圖を示すから Debye-Scherrer の考は當らずとなしそれは二つ以上の分子が複合してゐるものと考へ、印度の Ramon と Ramanathan<sup>16)</sup>

(176)

(藤澤米次郎) 流動性物質に対する X 線的研究

は非品質には一つの皺縮がありその距離がほぼ均一な距離になった。時干渉圖を示すと云ひ、而して Hewlett<sup>(17)</sup> は液体内の分子が群團を作つて微粒子をなしそれが微結晶性なものであるから格子面を形成するを得るといふ。最近の Clark,<sup>(18)</sup> Müller<sup>(19)</sup> 等の研究及び纖維素透導體に於ては Katz,<sup>(20)</sup> Mie,<sup>(21)</sup> Herzog,<sup>(22)</sup> 及 Polanyi, Hess 等の實驗結果は此の Hewlett 或は Keesom の説を論證するものではなからうかと思はれるから、先づ此の Clark の實驗を基礎とし Katz, Mie 等の考を容れてその結晶性を次に述べてみたい。

Clark は護膜及其透導體ゼラチン、硝酸纖維素、樹脂、ワニス等につき極く初歩な方法で實驗した結果重要にして共通的な事實を得てゐる。之等の物質に Debye-Scherrer の方法を用ふると第七圖の様な顯著な二つの輪環が表れる、勿論金屬結晶の示す圖とは異つて暈環 (Breit-Hof) に表れる。今かゝる物質の分子が多數集つて第八圖(A)の如く微粒結晶形をなすものとする、その長軸の方向の原子連鎖に依り出来る格子面と、C-d面の如く分子の兩端における原子團に因る分子格子面とがある譯で、かゝる結晶狀集合體が無秩序にあると粉末方法の理に依り干渉縞が現れるであらう。そしてその集合體は小さくそれを構成する分子數は大きくはないから線は廣幅に瀰漫して現れると思惟される。Mie 等は纖維素の構造を決定する爲そのモデルとして重合フ

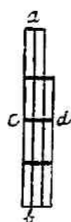
$$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H}_2 \quad \text{O} \\ | \quad | \quad | \\ \text{R}_1-\text{C}-[\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-\text{R}_2]_x \end{array}$$

ォルムアルデヒド  $\text{R}_1-\text{C}-[\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-\text{R}_2]_x$  ( $x=1$  から  $x=22$  まで) につきその X 線圖を研究し、何れも同じく (C) 圖に示す様な  $\text{CH}_2$  及 O 原子の正規反覆の爲形づくる格子面に起因して、明瞭な六方晶系に相當すべき干渉縞を得た。そして  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$  の格子間隔は  $1.77\text{\AA}$  であるから強力な連結による化學的連鎖(之により分子が形成される)であることを示し、

第七圖



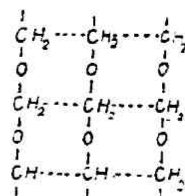
第八圖



(A)



(B)



(C)

それが又相互に弱き格子力によつて結合し爲に格子間隔は $3.9\text{\AA}$ 以上といふ大さを占むるに至る。しかし此の結合力と雖も可成強大であるから通常纖維素は不溶性であると考へられてゐる。 $x=50$ 位な非常に高級な重合フォルムアルデヒドはその大分子は大きさ一定を保ち難く、(B)圖の如く分子の極原子團による格子面は得難い。従つてそのX線効果も現し難く、爲にその重合度が屢、論議されるのである。

硝酸纖維素についてみるに、そのX線環の反射角より Bragg の公式  $n\lambda = 2d\sin\theta$  に據り計算した數値は次の様である。

|             | 新鮮なもの                                                                    | 光の影響のみで<br>放置したもの                                  | 熱影響のみで<br>放置したもの                                   |
|-------------|--------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| 原試料(乾固)     | $\begin{cases} 7.18\text{\AA}(\text{内輪}) \\ 4.02(\text{外輪}) \end{cases}$ | $\begin{cases} 7.17\text{\AA} \\ 4.05 \end{cases}$ | $\begin{cases} 6.98\text{\AA} \\ 3.92 \end{cases}$ |
| 粗製品         | $\begin{cases} 9.30 \\ 4.47 \end{cases}$                                 | $\begin{cases} 9.32 \\ 4.47 \end{cases}$           | $\begin{cases} 7.86 \\ 4.31 \end{cases}$           |
| (溶媒の殘存せるもの) |                                                                          |                                                    |                                                    |
| 軟化油を加へたもの   | $\begin{cases} 7.34 \\ 4.31 \end{cases}$                                 | $\begin{cases} \text{---} \\ 4.39 \end{cases}$     | $\begin{cases} \text{---} \\ 4.39 \end{cases}$     |

即ち溶媒や油と分子的結合すると單に放置して老熟させたものよりも大なる影響を受けることを知る。

又引延せない護膜乳液のフィルムにつきその空間格子を測定するとその主なるものが $6.03\text{\AA}$ 及 $14.76\text{\AA}$ で Hauser と Rosbaud の發表した

(188)

(藤澤来次郎) 流動性物質に對する X 線的研究

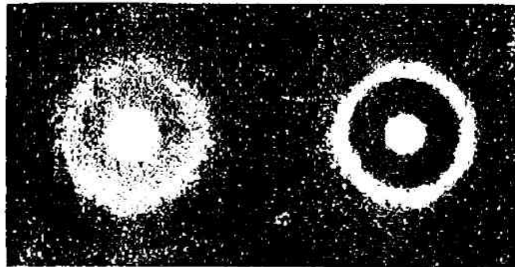
結果とよく一致するのである。しかし此の護膜が分別溶解及 Evaku-  
ationによつて定量になる迄精製した時は内輪に大なる變化を示して  
格子間隔は  $5.9 \text{ \AA}$  及  $11.15 \text{ \AA}$  となる。即ち  $14.76 \text{ \AA}$  は膨化 (Quellung) の結  
果を示すものと見られる。

次に桐油について原液に對し酸化分子結合重合等の化學操作を與  
へたる後その干涉圖の變化をみたのに酸化によつては内輪 6% (格子  
間隔の數値  $\text{\AA.U.}$  にて) 外輪 1% 分子結合によつては内輪 12% 外輪  
16% の格子間隔増加を示してゐる。重合については Katz<sup>24)</sup> がスチロ  
ール-メタスチロール-イソブレン-護膜-アクリル酸-重合-アクリル  
酸等につき研究した結果重合に因つては原子格子に變化なしと論じ  
てゐるに反し、Clark の此の桐油實驗に於て内輪 3% 外輪 2% の變化  
を現してゐるのも考慮を要する點である。

液體に對しては印度の Raman や Sogani<sup>25)</sup> の活躍最も目覺しく實に三  
十五種の液體につきその X 線的構造を研究してゐる。此の際も De-  
bye-Scherrer の粉末方法を用ふるのであるが、硝子やセルロイドも同  
様な暈環を示すものであるから容器は非常に薄い雲母の壁を用ひ  
Sherrer の X 線管よりの K 放射線を用いた。Keesom は多くの液體は  
六方晶系と假定したが Raman は長い鎖狀又は不均齊な分子に於ては  
然らずと云つてゐる。次にその化學的構造が如何にその X 線圖に表  
現されるかを二三の例につき述べてみたい。ヘキサンとチクロヘキ  
サンとの液體 X 線を比較するとチクロヘキサンは明瞭な暈環を示し  
てその内縁も明かに識別出来るがヘキサンは多少瀰漫した弱い暈環  
を示しその内縁は中心へ漸減的に連續してゐる。此の相違は明かに  
分子の幾何學的形狀が X 線散亂に對する影響を示すものである。環  
狀の分子構造なるチクロヘキサンは殆んど均齊な構造をもつに比し

## 第 九 圖

鎖状のヘキサンは可變的  
整向性なことが X 線圖を  
不明晰ならしめ纖維性構  
造の傾向をも示す所以で  
あらう(第九圖)。



ベンゼンの干渉圖がチ  
クロヘキサンの酷似する

ことも豫期の通りであるが面白いことに可視線に対する光學的性質は之に反してヘキサンとチクロヘキサンとが類似してベンゼンは相異なる即ち散亂光の Depolarization は前者に小さく後者に比較的多いことを物語る。こゝに於て分子の幾何學的形狀は化學的特質に比しては重要さの少ないものであることを知るのである。

次に芳香族化合物に就いてみるに、H 原子を置換する原子團の質量及位置によつて干渉圖に影響を與へる、従つてオルソ、メタ、パラ化合物も容易に區別される。例へばベンゼン核が非對稱的に裝填されると暈環が擴くなり置換團の質量が大ならば大なる程その現象が顯著であるを知る。此の研究は多くの材料につき行はれたがその中最も顯著に相異の現れるものはアニリンとニトロベンゼンである。

脂肪屬化合物についてはパラフィン、アルコール、脂肪酸等が究められてゐる。之等不均齊の分子に於ては暈環が一つ以上現はれ前述纖維素の場合の如く一は隣同志の分子の相對的構造に基くもので他は兩端の原子團により分子的區劃を與へるものである。Stewart<sup>23)</sup>が長鎖状のアルコール分子につき得た結果をみると  $-C-C-C-C-C-$  の連鎖間の距離は殆んど一定にして  $4.4\text{\AA}$  (ビュチルアルコール)を示し、各連鎖の長さは炭素一つ増す如に  $1.3\text{\AA}$  を増加するを知つた。

(190)

(藤澤米次郎) 流動性物質に対する X 線の研究

之等の流動性有機物質が熱の上昇に伴ひ如何なる X 線圖上に變化あるかをみるに、上記アルコールに於ては溫度昇れば漸次不明瞭になり、兎輪は彌漫するも、硝子狀固溶體になるまで過冷却すると非常に明晰な濃厚な X 線輪を得られる。或は熱力學の考から常溫にては液中の分子は餘程規則的に空間的位置を保つてゐるが溫度變化と共に分子は攪亂される爲であらうとも考へられるが私は溫度變化と共に最小集合體の分散度に變化を生じ爲に X 線圖が明暗の變化をなすものと思ふ。

要するに液狀物質と雖も其の最小集合體は尙結晶性微粒子であつて必ずしも分子に分散せるものでなからうと推論し以上二三の實驗結果を述べた。然しイオン化傾向の大なる電解質溶液等は、勿論分子迄分散の進めるものと考へねばなるまい。従つて此の推論の妥當なるか否かを知るには X 線干涉圖の明暗とイオン化傾向との關係等を研究する必要もあらうし又分子運動論其他の物理化學的考察も試みねばなるまい。

尙液體內における X 線の屈曲は主に分子整列によるのか、分子内原子排列によるのかの問題は Zernike 及 Prins<sup>26)</sup> が理論的數值的に解説して、分子整列による散亂能の方が原子内の電子又は分子内原子の整列によるものより強大なりと述べてゐるし、又 Muller<sup>27)</sup> はやゝ數值的形象的に有機化合物の長鎖狀分子の構造を決定してゐるから原文を参照されたいと思ふ。尙 X 線の定量的分析については機會を得ば私の行つた實驗値を基礎にして論述してみたいと思つて、本稿には全く省略した。(完)

- (1) P. Debye, u P. Scherrer: Phys. Z., 17, 277, (1917), 18, 291, (1917).
- (2) A. W. Hull: Phys. Rev., 10, 661, (1917)
- (3) E. D. Eastman: J. Amer. Chem. Soc., 46, 917 (1924)
- (4) J. Böhm: Koll. Zeit., 42, 276 (1927)  
     Böhm u. Niclussen: Zeit. f. anorg. Chem., 132, 1 (1923)  
     v. Weimarn u. Hagiwara: Kolloidchem. Beih., 23, 490 (1927)
- (5) P.P. v. Weimarn und T. Hagiwara: Koll. Zeit., 38, 129 (1926)  
     萩原篤太郎: 物理化學の進歩 第二卷 第一輯 23 頁
- (6) P. Scherrer: R. Zeigmondy Kolloid-Chemie, 3 Aufl. Anhang. (1920)
- (7) Horzog u. Jancke: Zeit. f. Phys., 3, 196 (1920)
- (8) Seljakow: Zeit. f. Phys., 31, 439 (1927)
- (9) L.W. Mekeehan: Alloys, Phys. Rev., 19, 537, 20, 424. (1922)
- (10) P. Stoll: Arch. Sci. Phys. nat., 3, 546 (1921)
- (11) Berkman. Böhm u. Zoher: Zeit. f. Phys. Chem., 124, 83 (1926)
- (12) Posnjak: Journ. Phys. Chem., 30, 1073 (1926)
- (13) Forster: Physik. Zeitschr., 28, 151 (1917)
- (14) Zoher: Zeit. f. Phys. Chem., 98, 312 (1921)  
     Zeit. f. Anorg. Chem., 147, 104 (1925)  
     Freundlich u. Rosenthal: Zeit. f. Physik. Chem., 121, 463 (1926)  
     Freundlich u. Kroch: Zeit. f. Phys. Chem., 124, 178 (1926)
- (15) W.H. Keesom & J. De Smedt: Proc. Roy. Acad. Sci.  
     Amsterdam., 25, 118 (1922)
- (16) C.V. Raman & K.B. Ramanathan: Proc. Indian. Ass. for



(192)

(藤澤米次郎) 流動性物質に對する X 線的研究

the Cultiv of Sc, 8, 127 (1923)

C.V. Raman: Nature, 111, 185, 428 (1923)

(17) C.W. Hewlett: Phys. Rev., 21, 477 (1923)

(18) G.L. Clark, R.H. Aborn & E.W. Brugemann:

Proc. Nat. Acad. Sci., 13, 549 (1927); Nature 120, 119 (1927)

(19) A. Müller: Trans. Chem. Soc. (London), 123, 340 (1923)

Proc. Roy. Soc., 114, 542 (1927)

(20) J. R. Katz: Z. Physik. chem., 125, 321 (1927)

(21) G. Mie u. J. Heugstenberg; Z. Physik. chem. 126, 425 (1927)

(22) R. O. Herzog: Ber., 60, 600 (1927); 58, 1254 (1925)

J. Physical chemistry, 4, 457 (1926)

(23) Stewart & Morrow: Proc. Nat. Acad. Sci., 13, (1927)

(24) J. R. Katz: Z. Physik. Chem., 125, (1927)

(25) C.V. Raman & C.M. Sogani: Nature., 119, 601; 120, 514, 770 (1927)

(26) F. Zernike u. J. A. Prins: Zeit. Physik., 41, 184, (1927)

(27) A. Müller: Proc. Roy. Soc., 114, 542 (1927)