硝子状より金属化したセレンについて*

山 森 末 男**

Sueo Yamamori: On the Metallic Selenium Converted from the Vitreous State.

In connection with the metallic selenium converted from the vitreous state by reheating at various temperatures, the examination was carried out by utilizing X-rays, as well by taking the microscopic structures and the differential thermal curves. The results thus obtained are summarized as follows:

1. As can be seen in Table 2, the selenium metallized by reheating at a temperature $80^{\circ} \sim 200^{\circ}$, was found to contain besides the hexagonal one an unknown variety, which had not been detected up to the present time. This variety shows the same crystal structure as the monoclinic selenium deposited at $20 \sim 60^{\circ}$ from CS_2 solution of the vitreous selenium, as may be seen in Table 3, which it has hitherto been considered that is cannot be produced by the metallization from the vitreous state.

2. The quantity of the monoclinic selenium co-existing with the hexagonal one was found to be much greater in the metallized specimens heated at the temperature nearest to the melting point than in those metallized at a lower temperature. It was also conceivable from some results of the thermal analysis reproduced in Fig. 2, the transition from the hexagonal selenium into the monoclinic one near the melting point might occur, though not so distinctly.

3. The specimens of the vitreous and red amorphous selenium both tend to crystallize imperfectly at the room temperature after 2 or 3 weeks. Because in the diffraction patterns of X-rays taken with these specimens, $(10\bar{1}0)$ line corresponding to the hexagonal crystal was only perceptible, accompanied by a very faint line corresponding to the monoclinic one specially in the case of the vitreous selenium, and the other lines reflected by these two kinds of crystals were hardly detectable. Furthermore, it must be postscripted that the aforesaid $(10\bar{1}0)$ line reflected by the hexagonal forms was observed to be strengthened by heating at a temperature 50° for 48 hours, while the line coming to appear from the monoclinic one remain unaltered. This shows that the metallization of the vitreous selenium at the lower temperature is mainly due to the transformation into the hexagonal selenium and not into the monoclinic one.

4. It was found by the microscopic examination that the nuclei grew in the course of the metallization of selenium to a set of textures, each radiating out from a nucleus into the vitreous region as shown in Photos. 1, 2, 3 and 4. By the furtherance of the procedure of heating, this texture was observed to be broken down minutely as may be seen in Photos. 5, 6 and 7, and then augmentation of each grain took place, the more remarkably the more the temperature was high, by the recrystallization phenomenon as shown in Photo. 8.

(Received January 8, 1951)

I. 緒 言

セレンには硝子状 Se, 赤色非晶質 Se, 単斜晶 Se 六方晶 Se の存在が知られている。これらの如何を問わず熔融すればすべて容易に過冷して硝子状となり、これが加熱されれば金属化し、六方晶となる。また亜セレン酸溶液より化学的に還元されて沈澱する赤色非晶質 Se は硝子状 Se と同一の非晶質であり硝子状 Se を CS_2 のような有機溶劑によつて処理すればその過飽和溶液より析出するものは単斜晶 Se であることが報ぜられている。然しながら従来硝子状 Se を加熱した時に生ずる金属 Se には六方晶であるということのみによつては説明の出来ない数多くの性質が見出されて、以上掲げたものの他に更に別種の同素體の

存在を假定した種々の報告がある。1906 年, R. Marc⁽¹⁾ は硝子状より金属化したセレンに Se-A と Se-B の 2 種を假定し, 1929 年には G. Briegleb が最近においては G. Borelius⁽³⁾ が種々の観察より同様⁽²⁾ 2 種同素體存在の見解を持っている。本報告は硝子状 Se を加熱した場合に生ずる金属化した Se の本體を究明したもので實驗は X 線と顯微鏡による調査及び示差熱分析とによつた。

II. 試 料

セレンは次のように精製して實驗に使用の昇華した酸化 Se を蒸溜水に溶かし SO_2 ガスを用いて還元し、硫酸

(1) R. Marc, Z. anorg. Chem. **48**(1906), 393.(2) G. Briegleb, Z. physikal. Chem. A-**144**(1929), 5/6 321.(3) G. Borelius, Arkiv För Fysik, 30-A. (1944), No. 14, 30.; Arkiv För Fysik, **1**(1942), No. 13, 305.

** 三菱電機研究所

* 1950 年 11 月 6 日日本大會第一分科會發表を主とした

根のなくなる迄水洗した沈澱 Se を更に真空蒸留した。熱処理用試片としてはまた次の如きものを作った。即ちマイカ上にセレンを熔融し、熔融面に更にマイカを壓着して厚さ約 0.5 mm 以下のセレン層に迄押擴げてから冷却し、所謂マイカによる硝子状 Se のサンドイッチ型試料を作った。硝子状 Se を熱処理すれば金属化には發熱⁽⁴⁾を伴うので、そのために起る試片の温度上昇を特に薄片として僅少にしたわけでこれにより熱処理温度の不正確を避け得る様に注意した。マイカは簡単に剝離し、またセレンと反應しないから使用しても差支えない。特に顯微鏡組織を調査する際には剝離面は直ちに光學的平面として得られるから研磨する必要がなく、たゞ發煙硝酸の腐蝕液に瞬時浸漬すれば良い。

III. 實 験

1. 硝子状より變態した金属セレンの結晶構造

種々の温度に種々の時間、硝子状セレンを加熱して金属化したセレンの結晶構造は、加熱条件を問わず六方晶格子を示し、而も格子常数に差異がないことは數多くの⁽²⁾⁽⁵⁾報告において一致した事實のようである。本實驗においても Fe の特性 X 線を用い、迴轉セレン試料との距離 47.1 mm にて撮った板状フィルム上の迴折像について Hex. (10 $\bar{1}$ 0) α 線の迴折角度を比較したが Table 1 に示すように熱処理

Table 1

Condition of Heat-treatment	Diffraction Angle θ of Hex. (10 $\bar{1}$ 0) α Line
80° 900 hr	14° 46'
200° 1 hr	14° 49'
" 30 hr	14° 52'
" 50 hr	14° 49'
" 60 hr	14° 51'

条件による變化は認められなかつた。然しながら此處に特記すべきことは迴折角度の小さい領域（主として $\theta < 15^\circ$ ）に六方格子に屬しない未知の線が存在することである。從來このような別種の迴折線が見出されなかつたのは、迴折角度が小さいため、投射 X 線によるフィルムの黒化と混同されたこと及び干渉強度が比較的小さいことによつたものと思われる。

従つて迴折角度の小さい領域の X 線迴折像をより明瞭に調査するために次の方法を用いた。装置は阪大産研西山研究室の迴轉對陰極型強力 X 線装置（Fe 對陰極）を使用し、カメラの直徑は 20 cm である。試料は板状のもの（固定位置）。X 線束は試料に對して小角度（約 10° ）に投射した。

その結果は硝子状 Se の金属化の加熱条件に関せず、即ち 80° 25 hr, 120° 50 hr, 200° 1 hr 處理のすべての試料

(4) Mondain-Monval, Bull. Soc. Chim. France (4) 39(1926), 1349. Se glass $\rightarrow$ Se hex. + 13.65 cal/g bei $T=398^\circ$

(5) G. L. Clark and P. G. Roach, Trans. Electro. Chem. Soc., (1941), 355~366.

において從來知られた六方格子の迴折線の他に θ の小さい澤山の別種の迴折線が認められ、かつこれらは金属化の温度に関せずまた同一の迴折位置を占めることを見ることが出来た。Table 2 はこれ等の迴折線を θ の小さいものか

Table 2

Line No.	Condition of Metallization			Reference
	80° 25 hr	120° 50 hr	200° 1 hr	
1	11° 15'	11° 10'	11° 17'	—
2	11° 53'	11° 56'	11° 58'	—
3	12° 17'	12° 17'	12° 20'	—
4	12° 50'	—	12° 56'	—
5	13° 25'	13° 24'	13° 29'	Hex. (10 $\bar{1}$ 0) β
6	—	—	13° 48'	—
7	14° 17'	14° 15'	14° 18'	—
8	—	—	14° 53'	—
9	14° 53'	14° 50'	14° 53'	Hex. (10 $\bar{1}$ 0) α
10	—	15° 18'	15° 18'	—
11	—	15° 27'	15° 29'	—
12	—	15° 53'	—	—
13	—	16° 15'	16° 15'	—
14	—	16° 32'	—	—
15	17° 1'	17° 1'	17° 3'	Hex. (10 $\bar{1}$ 0) β
16	—	17° 30'	17° 30'	—
17	—	1° 8'	—	—
18	18° 48'	18° 46'	18° 53'	Hex. (10 $\bar{1}$ 0) α
19	—	19° 8'	19° 8'	—
20	19° 48'	19° 44'	—	—
21	—	20° 53'	—	—
22	—	21° 44'	—	—

ら順番に六方格子に屬するものをも含めて表示したものである。X 線迴折寫眞は紙上に掲載し得る程の鮮明さに乏しいため、省略した。

さてこれ等の別種迴折線の本體は何であるかを吟味する必要があるが先ず六方晶セレンの同素體である單斜晶セレン（從來硝子状よりの金属化の際には見出し⁽⁶⁾得ぬものとされて來た）と比較することにした。即ち硝子状セレンを CS₂ に溶解しその過飽和溶液から 20~60° において微粒の單斜晶セレンを析出せしめ、これ等を棒状に固めた試料について X 線迴折像を撮ると、 θ は Table 3 第 1 行に示すように Table 2 のそれと大體一致を見た。

更に析出單斜晶セレンには後述するように α 及び β の 2 種が知られており、かつそれぞれの格子常数も與えられているので、それに基づいて可能な格子面の組合せ（單位細胞内の原子の位置が未決定であり、X 線迴折が干渉の結果消滅する格子面の判斷が出来ない）より θ を計算して求め、Table 3 の第 2 行及び第 3 行に比較のために掲げて置いた。即ち θ の計算値は α も β も極めて近似しているので θ の觀測値についてはこれ等のいずれに屬するかが決定出来ない。然し α には無く β のみにしか見出されない θ に一致するものを觀測値は持つから、とにかく β 單斜晶セレンが存在することは指摘され得る。或いは α と β との混合の結果かも知れない。また同様に Table 2 に示した硝子状より金属化したセレンに對しても、 β の存

(6) Mellor, Comprehensive treatise on inorg & theoret. chemistry.

Table 3

Line No.	θ Observed Monoclinic Se Deposited at 20~60°	θ Calculated (indices)	
		α -monoclinic Se	β -monoclinic Se
1	11° 20'	11° 22' ($\bar{1}02$)	11° 10' (210)
2	12° 2'	11° 30' (012) 11° 38' (102)	12° 5' (002)
3	12° 29'	12° 25' (200) 12° 28' (020)	12° 30' ($\bar{2}11$) 12° 29' ($\bar{1}02$)
4	12° 55'	12° 58' ($\bar{1}12$)	12° 57' (211) 13° 5' (102)
5	13° 18'	13° 14' (112) 13° 14' (201) 13° 22' (021) 13° 28' (201)	13° 10' (300)
6	13° 54'	13° 54' (210)	13° 55' (020) 13° 58' (012)
7	14° 18'	lack	14° 13' ($\bar{3}01$) 14° 28' ($\bar{1}12$)
8	14° 40'	14° 35' (003) 14° 40' ($\bar{2}11$) 14° 43' ($\bar{1}21$)	14° 35' ($\bar{2}02$) 14° 36' (120)
9	—	14° 50' (121) 14° 52' (211)	14° 50' (301) 14° 52' (112) 14° 56' (310)
10	15° 4'	15° 2' (120)	15° 12' (021)
11	15° 28'	15° 38' ($\bar{2}02$)	15° 23' (202)
12	15° 47'	15° 45' ($\bar{1}03$) 15° 51' (022) 15° 54' (013)	15° 45' ($\bar{1}21$) 15° 56' (121)
13	16° 11'	16° 2' (202) 16° 3' ($\bar{1}03$)	16° 13' ($\bar{2}12$)
14	16° 37'	—	16° 26' (311) 16° 32' (220)
15	17° 6'	16° 58' ($\bar{2}12$) 16° 58' (113) 16° 59' ($\bar{1}22$) 17° 10' (122) 17° 15' (212) 17° 15' ($\bar{1}13$)	16° 56' (212)
16	17° 35'	17° 45' (220)	17° 30' ($\bar{2}21$) 17° 32' ($\bar{3}02$) 17° 40' (400)
17	17° 59'	lack	17° 50' (221)
18	18° 18'	18° 24' ($\bar{2}21$) 18° 30' (221)	18° 18' (003)
19	—	lack	18° 35' (022) 18° 36' ($\bar{1}03$) 18° 31' (302)
20	18° 54'	18° 50' (300) 18° 52' (030) 19° 5' (203)	19° ($\bar{1}22$) 19° 5' (103) 19° 2' ($\bar{2}03$)
21	19° 16'	19° 21' (023) 19° 21' ($\bar{3}01$)	19° 17' (122) 19° 21' (320)
22	19° 49'	19° 36' (203) 19° 36' (301) 19° 37' (004) 19° 53' (310) 19° 55' (130) 19° 50' (031)	19° 40' (013)

在を云々することが出来る。

以上のように硝子状より金属化したセレンには六方晶に属する同素體と従来硝子状よりは轉移せぬとされた單斜晶同素體とが共存して見出されることが判つたが、この関係が果して本質的なものであるか或いは不純物の存在等に歸因するかは直ちには明言し得ない。然しながら一般の精製セレンには認め得られる事實と解して可なりと思われる。

2. 單斜晶セレンについて

先ず析出單斜晶セレンについて従来報告された結果を総合すると、 α 單斜晶セレンは CS₂ 溶液よりの析出温度が室温の際、 β 單斜晶セレンは 60~70° (この場合は六方晶セレンも混在したと述べられている) の際に得られることが知られている。これ等の單結晶につき X 線により調べられた結果は Table 4 のような格子常数を示す。次に

Table 4

Lattice Const.	a	b	c	β
α -Monoclinic Se	11.50	8.98	8.97 ₇	90° 57'
(Halla, Basch ⁽⁸⁾ and Mehl)				
α -Monoclinic Se	8.992	8.973	11.52	91° 34'
β -Monoclinic Se	12.74	8.04	9.25	93° 4'
(Harold ⁽⁷⁾ P. Klug)				

單斜晶セレンは加熱されると六方晶構造に轉移⁽⁷⁾する⁽⁸⁾のものでその際發熱を伴うものとされ、所謂 monotropic change として論議されて來たことが注視される。Muthmann によれば六方晶への轉移温度につき α は 110~

Fig. 1

120°, β は 125~130° とされ、また Mondain⁽⁴⁾ は 150° においては 1.275 cal/g の極めて小さい發熱をして轉移することを報じている。

本實驗においては析出單斜晶セレンの加熱による變化を改めて吟味してみた。

Fig. 1 はその 6 g 量を用いて實施した示差熱分析曲線である。即ち 1.9°C/min の加熱速度においては約 120° で發熱し變態することが認められ従來の研究と一致した。然しながらこのような

發熱變化を経た試料も更に X 線により吟味すると 120° 1 hr, 120° 1 hr + 160° 1 hr 或いは 200° 1 hr 加熱處理したもののいずれも尙完全に六方格子にはならず單斜晶を殘存することが認められた。即ち析出單斜晶セレンにおいては

(7) Harold P. Klug, Z. Krist., 88(1934), 128.

(8) F. Halla, F. X. Bosch und E. Mehl, Z. phys. Chem., 11(1931), 455.

六方晶への轉移はその速度が極めて緩慢か或いは共存に好都合な原因を持つものかとにかく単斜晶をとどめ易い。従つて硝子状セレンを金属化せしめた場合加熱を単斜晶の轉移温度以上に比較的長時間（例えば前述の $120^{\circ} 50 \text{ hr}$ ）保持しても、六方晶の他に単斜晶の混在を認めたことはこの析出単斜晶の挙動と共通するものと考えられる。

3. 金属セレンの高温加熱による變化

本来、単斜晶セレンは六方晶に轉移すべきものであるならば、金属セレンは単斜晶セレンの轉移温度以上に充分長時間加熱されれば単斜晶セレンの共存を見出せない筈である。この點に関して約 200° における加熱について X 線により調査したが、次のような結果を得た。即ち硝子棒に硝子状セレンを塗布し（直径 $< 0.5 \text{ mm } \phi$ ）、約 200° において種々時間加熱を維持して金属化した冷却試料の X 線廻折像（廻轉試料と板状フィルムとの距離 47.1 mm ）を撮つたのであるが、60 時間の長期加熱によるものはなお残存を認むるのみならず却つて単斜晶に屬する廻折線*の強度を増大したのである。またこれと反對に約 $200^{\circ} 10$ 時間或いは 30 時間の試料には単斜晶の廻折線の強度が減少するかのような結果も得た。さてこれ等の一見矛盾する兩事實は 200° 附近に六方晶→単斜晶の轉移點の存在を寧ろ推定せしむるものがあり、単斜晶セレンは或いは 200° 以上の高温に安定領域を持ち、以上の實驗結果はこの轉移温度を中心としたバラッキによるものではなからうかとも解された。

更に以上に関して検討するために示差熱分析を実施した。即ち硝子セレンを 90° において 25 時間加熱處理しこ

Fig. 2

れを粉末化してその 6 g 量を用いて測定（加熱速度 $1.7^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ）した。Fig. 2-A に示すように融點下約 5° に微小な

* この際の廻折線は、Table 3 に示した line No. 7 が極めて微弱になり、それよりも θ の小さいものが極めて明瞭であり従つて α -単斜晶に非ずやとも思われた。

吸熱變化の如きものを認めることが出来た。これは Fig. 1 の単斜晶セレンの加熱曲線には見出し得なかつたが、或いは當時の測定の温度間隔が大きいためを見逃しによつたものかも知れない。同様の事由が硝子状セレン粉末より出發した。Fig. 2-B の加熱曲線 ($3.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$) にもいわれる。また Fig. 2 C の硝子状セレン粉末の加熱曲線 ($1.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) は測定の温度間隔が比較的小さいためにまた Fig. 2-A と略々一致した温度（融點下約 7° ）に吸熱變化の存在を示すようであり、或いはこれが X 線の結果より推定された六方晶→単斜晶の轉移に相當するものではあるまいか。Borelius⁽³⁾ は比熱の測定において融點以下約 3° よりの吸熱を認めたが、これを pre-melting phenomena として報告していることが注視される。

嘗つて R. Marc⁽¹⁾ は硝子状セレンについて加熱時の示差熱分析をして Fig. 3 の如き結果を報告した。即ち 100° 附近の第一段の金属化の發熱の後、加熱速度が早い時 (Fig. 3 の II) は約 180° より比較的に緩慢な時 (I 及び III) は

Fig. 3

200° 附近に更に第二段の發熱が起ることを注視した。彼はこの第二段目の發熱を特に取り上げて Se-A（硝子状セレンを $160\sim 170^{\circ}$ 以下の加熱處理によつて金属化したものに命名した）が Se-B に轉移する反應であると考えたことは既によく知られている。然しながら本實驗の Fig. 2-B 及び C には、この第二段目の發熱は殆ど認められなかつた。これは R. Marc が約 10 g の塊状の硝子状セレンを使用したのに反し本實驗においては 6 g の而も粉末を用いた結果に歸因しよう。Fig. 2-D に示すように同じく 6 g の塊状硝子状セレンについて測定した結果（加熱速度 $1.6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ）には彼のいう第二段目の發熱が比較的に認められ、またこの際には融點が可なり低下することが注視された。即ち硝子状セレンの形状により金属化の際發生する熱量の蓄積及び消散の如何が左右され、塊状程その中心部に蓄積され易く再熔融に導くため残存硝子状セレンの影響として第二段の發熱を伴うものと考えられる。

4. 硝子状セレンの低温における金属化

硝子状セレンが金属化する時、単斜晶セレンと六方晶セレンのいずれが早く出現するかに関して、板状硝子状セ

ン並びに赤色非晶質セレン粉末の共に室温数週間放置後の試料につき調査した。従来硝子状セレンの金属化に関しては数多くの研究があり、内部歪或いは熱的歪のない硝子状セレンは $73\sim 75^{\circ}\text{C}$ のにおいて金属化を開始するものとされ、また熔融セレンの冷水中に焼入されたもの或いは粉砕化された硝子状セレンならば室温においても長時日経過の後には金属化することが報告されている。

本実験において先ず板状硝子状セレン試料についてX線廻折像（撮り方は前述の Table 2 の場合と同様）を求めた結果は Table 5 に掲げた3本の廻折線を得、放置期間の短い硝子状セレンに一般に認められるような廻折量は認め難かつた。即ち歪を蔵した硝子状セレンの室温における金属化の例に類似したのである。3本の廻折線の中、 θ_{obs} が $10^{\circ}10'$ のものは Table 2 及び 3 に示したものと一致して単斜晶に属し極めて干涉強度も小さいが他は六方晶の $(10\bar{1}0)$ 格子面によるものであり可なり強度が著しく現われている。六方晶セレンにおいては $(10\bar{1}0)$ 格子面は結晶生長に最も重要な役割をとることが既に Bradley⁽¹¹⁾ 及び田中⁽¹²⁾ 氏によつて指摘されているがこの関係の實證の一例とも思われる。

さてこれ等3本のみの廻折線しか得られなかつた事實の説明として次のように想像した。即ち2種の格子面が投射X線の方向に對し Bragg の反射式を満足する位置に發達していた事實、換言すればこれ等格子面が試料表面に略々

配列の不規則性（不完全結晶化ともいえ得よう）が他に廻折線を生じ得なかつた原因となつたものであらう。とにかく室温における金属化に際しては六方晶と單斜晶とは同時に出現していた結果を示したが、特に六方晶に比して單斜晶の廻折線は弱く従つて量的にはより少ないことが想像された。

また上記不完全結晶化の關係は 50° に48 hr 板状硝子状セレンを加熱處理した後にも依然見出され、その際には六方晶の $(10\bar{1}0)$ の強度は更に著しく増加したが、單斜晶に屬する1本の廻折線は室温放置の際の強度と殆ど差異が認められなかつた。即ち硝子状セレンの金属化は低温においては六方晶への轉移が主體のようである。

次に化學的に沈澱した濕つた儘の赤色非晶質セレンを硝子容器にとり、真空にして室温乾燥し、真空の儘数週間維持した粉末試料（外觀上赤色が稍々黒色化する）について調査した。この赤色非晶質セレンは何ら歪を持つものとは考えられないが硝子状セレンの場合と同様に不完全結晶化の段階に相當して六方晶の $(10\bar{1}0)^{\alpha}$ の廻折線のみが認められたが單斜晶の廻折線は些か見出し難いようであつた。

5. 硝子状セレンの金属化の顯微鏡組織

硝子状 Se が金属化する際には觀察された事柄として低温加熱の時は粒數が多く、高温程生長速度が大きい。而も發生する金属化粒子は加熱温度に関せず結晶核を中心に放射狀に成長する組織を特徴とし、低温程纖細であり、高温程粗大である。この關係は Photo. 1 (80° 2 hr) と Photo. 2 (200° 5 sec) との比較より明瞭である。Photo. 3 (120° 2 hr) の右側には放射狀でない部分も認められるがこれは

平行に配列すること（X線の撮り方より判斷し得る）を示したものと思われ、同時にこれ等格子面上における原子

その組織の斷面に相當するものであらう。また黒く太い一見境界線のように見えるものは主として腐蝕劑として使用した發煙硝酸内の不純物の沈積によつたものである。

Photo. 4 (180° 2 hr) には Photo. 2 と類似して比較的粗大な放射狀模様認められる。

既に報告されて⁽¹³⁾ いるように熔融セレンを昇華させて結晶を作る時は六方晶の軸方向を成長方向とし、 $(10\bar{1}0)$ をその境界面として顯著な發達をするという特色があるが

(9) Teinz Krebs, Z. Metallk. 40(1949)(1) 29.

(10) W. Dekeyser and J. A. Prius, Physica, 6(1939), 1009.

(11) A. J. Bradley, Phil. Mag., 48(1924), 477.

(12) Kenzo Tanaka, Memoirs Coll. Sci. Kyōto. Imp. Univ. A-17(1934), 2.

×400 3/4
Photo. 4 180° 2hr

×400 ×3/4
Photo. 5 80° 900hr

×400 3/4
Photo. 6 130° 20hr

以上の放射状組織もまたこれと関聯するものと思われる。

然しながらこれ等の放射状組織は加熱温度に関せず維持時間と共に微細な分割組織に變化するもので、この關係を **Photo. 6** (130° 20 hr), **Photo. 7** (180° 10 hr) 及び **Photo. 8** (200° 2 hr) に示して置いた。即ち硝子状セレンの金屬化は放射状に發達する組織に始まり、次いで分割され再結

晶に終るものである。彼は加熱時間の關係について吟味を缺いたものではなからうか。

IV. 結 論

以上の研究結果を要約すると

(1) 硝子状より金屬化したセレンには六方晶セレンの他に從來硝子状から轉移しないとされた單斜晶セレンを混在することを X 線により證明した。然し混在する單斜晶セレンは從來知られた α 及び β のいづれの結晶形に屬するかは明確でない。

(2) 金屬化セレンに混在する單斜晶セレンは融點に近い温度に加熱された場合にその多量を認め得るようである。示差熱分析の結果においても不明瞭ながら六方晶→單斜晶の轉移に相當する變化が融點近くにおそらくは存在するものと推定された。

(3) 過冷して作った板状の硝子状セレンも化學的に作った赤色非晶質セレン粉末と共に數週間の室温放置により不完全結晶化する事實を認めた。即ち板状硝子状セレンには單斜晶に屬する 1 本の廻折線と六方晶の (10 $\bar{1}$ 0) 廻折線のみが認められ赤色非晶質セレンには (10 $\bar{1}$ 0) のみが見出された。然し前者における單斜晶セレンは量的にも極めて少ないようである。また 50° 48 hr 加熱を追加すると、硝子状セレンにおいては (10 $\bar{1}$ 0) のみはその強度を増加し従つて低温においては主として六方晶に轉移するものであることが認められた。

(4) 顯微鏡組織を見ると金屬化は結晶核を中心に放射状に發達する組織に始まり、次いで分割され再結晶に終ることが認められた。

終りに臨み、終始御懇篤な御指導を賜つた京大理學部岩瀬教授、京大化研究 故平田教授、阪大産研西山教授に感謝の意を表し三菱電機研究所長若山高根氏の御鞭撻を謝す。

×400 3/4
Photo. 7 180° 10hr

×400 3/4
Photo. 8 200° 2hr

晶に終るものであり、この過程は高温加熱の際程迅速であることが判る。

この放射状組織の分割の原因に関しては結晶化の歪が主か或いは X 線の證明した 2 種同素體の共存によるものかは判明しない。また 2 種同素體の存在も顯微鏡組織上からは認知し得なかつた。最近 G. Borelius⁽³⁾ が、別個に行われた本研究の **Photo. 1**, **Photo. 3** 及び **Photo. 8** と同様な顯微鏡組織を提示していることを知つた。彼は主として偏光顯微鏡或いは透光法により觀察したもので腐蝕像については検べていない。彼は **Photo 1** に見るような組織を Spherulite (Se_1) と命名し、これは 90° 以下の金屬化の際の特色と考え、それより高温加熱の際には結晶發生の當初より **Photo. 8** に示すような組織或いは枝を擴げたような結晶を得られるものとし (これに對しては Se_2 と命名した)。金屬化結晶の組織は加熱温度により本來大差があるかのよ