

ヘヴェシー教授學術講演要旨(第一)

仁科芳雄

昭和六年七月

拔刷

理化學研究所彙報

第十輯 第七號

## 雜 錄

### ヘヴェシー 教授學術 講演要旨 (第一)

仁 科 芳 雄

(昭和六年五月一日受理)

本文は別項の通り理化學研究所の招聘に依り來朝せられたヘヴェシー教授の當所に於ける第二日(昭和六年三月廿四日)の學術講演要旨である。

#### 結晶體内に於ける物質の移動(固體の電解傳導並に瀦散)

Transport of Matter through Crystalline Bodies (Electrolytical Conductivity and Diffusion in Solids)

分子は常に運動をして居るから、それが爲に瀦散現象を生ずる。例へば第一圖に示す様に砂糖溶液と水とを別々に入れて置いたとする。而て對流が全然無かったとしても砂糖は次第に水の部分に昇って行く。是は分子運動に依るものであつて、兩液體の境界面を越えて、砂糖の分子が上に向って進む確率は下に向ふ確率よりも大であり、又水の分子に就いて云へば下に向ふ確率が上に向む確率より大であり、爲に或時間を経過すると液は全く均等な砂糖の溶液となつて了ふものである。是は全く確率の問題であつて、恰度人で満された室と、同様であるが然し人の居ない室とを道で繋いで置くと、確率の法則に支配せられて、或時間の後には兩室にある人の數が略しくなると同様である。



第一圖

今上例で砂糖分子が水の中に瀦散して行く平均速度を $\tau$ とすれば、是は $1\text{ cm/day}$ の程度のものである。多くの鹽類の溶液に於ける瀦散は大抵此位の速度である。普通 $\tau$ の代りに瀦散常数 $D$ を用ひる。それは $\tau$ と次の關係で結ばれて居る。

$$\frac{\tau^2}{2} = D \quad (1)$$

此 $D$ は次の式より求める事が出来る。

$$D = \frac{\left(\frac{h}{2}\right)^2}{f(c) \times t} \quad (2)$$

茲に $c$ は時間 $t$ を経た後に高さ $h$ の處に於ける溶液の濃度で、 $f(c)$ は濃度 $c$ の函数であり Stefan 及 Kawalki の表より求められるものである。

(1) Wiener Ber., 79 (1879), 2.

(2) Wied Ann., 52 (1894), 166. u. 300.

以上は 溶液の瀰散であるが、瓦斯體では 分子運動が 容易であつて、 $\tau = 1 \text{ cm/sec}$  の 程度である。又 上述の砂糖溶液の代りに 水を入れたと考へると、上部の水の分子は 下方に 下部のものは 上方に瀰散する事、砂糖溶液の場合と 同様である。是を 自己瀰散 (self-diffusion) と 云ふ。上記水の場合には 勿論是は 直接に測定する事は 出來ぬ。

次に 吾人の考へるのは 本題目に 揭げた 固體内に於ける 瀰散である。 固體は 原子、分子又は イオンより成つて居る。そして 是等のものは 或固定された 一點を 中心として 振動して居るものである。従つて 気體又は 液體の場合の様に 自由に 移動する事は 出來ない。然し 場合に 依つては 相當に 早い 瀰散が 行はれ得るものである。例へば Roberts-Austen は Au と Pb とを 相接觸せしめて 置き、是を 一兩日間 熱して後、Pb の方に 於いて 其接觸面から 色々の距離にある層を 切り取り、是を 分析して Au が Pb の中に 瀰散して 行くものである事を 認めた。然し 又他の場合には 斯様な 瀰散は 殆ど 起らぬものである。例へば 自然に存する 岩石 又は 鑛石などに 於いては、異なる物質が 非常の 長年月の間 接觸して居るにも拘らず、截然たる 境界面を 保持して居るのは、瀰散の 殆ど 無かった事を 示すものである。斯様な 差異のあるのは 何故であるか、又 一體 固體の 瀰散現象は 如何にして 起るかと 云ふ事を 説くのが 本主要題目であるが、それに 先立つて 如何にして 固體の 瀰散を 測定するかに 就いて 述べやう。

普通 固體に 於いては

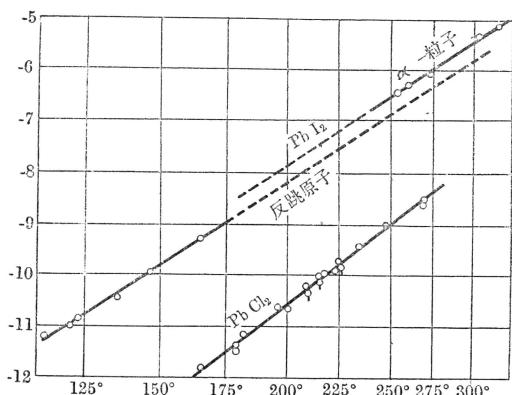
$$D \approx 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{day}$$

の 程度であるから、(2)式で 明な通り  $n$  を 極めて 小に 採る必要がある。然らざれば  $t$  を 非常に 大と せねばならぬから。是に 用ひられる 方法として 考へられるものは、次の 放射性 物質を 用ひて 特種の場合の 自己瀰散を 測る ものである。即ち 普通の 鉛と 放射性能を 有する 鉛 即 RaD とを 接觸せしめ、是を  $200^\circ\text{C}$  に 熱し、然る後 普通の 鉛に 於いて 接觸面から 色々の位置にある 薄層を 切り取り、其放射性能を 測定すれば、是よりして RaD の 普通の 鉛に 對する 瀰散 即 鉛の 自己瀰散を 求め得る。然し 此 瀰散度は 極めて 小さいから、此方法でも 正確には 求め得られないで、殆ど 實驗誤差の 範圍内に 入つて 了ふ。

次に 銳敏な 方法は  $\alpha$ -粒子の 固體内に 於ける 到程 (range) を 利用するものである。例へば 鉛の 自己瀰散度を 測定するには、鉛の 板の 表面に ThB を 凝著せしめる。さうして 是より 放射する  $\alpha$ -粒子の 塵閃光 (scintillation) を 數へる。後に 是を 加熱して 又 塘閃光を 測定する。鉛の中で  $\alpha$ -粒子の 到程は  $20 \mu$  であるから、鉛の 表面から 是以上の 距離を 瀰散して 這入つた ThB の 原子から 放射する  $\alpha$ -粒子は 外に出る事が 出來ない。従つて  $\alpha$ -粒子の 塘閃光の 數が 減少する。是に 依つて 瀰散度を 求める事が 出来る。此方法では  $\alpha$ -粒子の 到程が 小さいから (2)式の  $n$  は 極めて 小である。従つて 前述の 方法よりも ずっと 精密であるが、それでも 自己瀰散度の 測定には 尚 銳敏の 度が 足りない。

是を 測定するには  $\alpha$ -粒子よりも 更に 到程の 小さいものが 必要であつて、 $\alpha$ -粒子を 放射した 原子は 此目的に 適つて居る。此原子は  $\alpha$ -粒子を 放射すると、其反動の エネルギー に 依つて 反対の 方向に 反撃せられる 所謂 反跳原子 (recoil atom) である。而て、此反撃の

到程は  $\alpha$ -粒子のものの約 1/500 即 1/25  $\mu$  位である。何となれば、 $\alpha$ -粒子の原子量は 4 であるが 反跳原子のものは 約 210 位であるから。これにより  $D$  は 前方法に比して 1/500 となるから、 $D$  は 250 000 倍の精確さを以て 測定する事が出来る。是を 實際に 用ひるには 前方法同様に 鉛に ThB を 凝著せしめ、その面に對して 接近して 銅板を 置き、鉛と 銅板との間に 約 100 ヴォルトの 電位差を 加へ、鉛を 正極、銅板を 負極として 置く。さうすると、反跳原子は 銅板に來て 附著するから、これから出す  $\beta$ -粒子の 強度を 測れば、是は 反跳原子の 數に 比例する。それ故、今 此鉛を 熱して ThB の 原子が 漏散して 行くと 反跳原子の 數が 減じ、従って、 $\beta$ -能作の 強度が 減するから 是で 自己漏散度を 求める事が出来る。此方法によれば、 $D$  は  $10^{-14} \text{ cm}^2/\text{day}$  の 程度迄 測定する事が出来る。是に 依つて、 $\text{PbCl}_2$  及  $\text{PbI}_2$  内に 於ける Pb の 自己漏散度を 求めた結果は 第二圖の 通である。 $\text{PbI}_2$  に 於いては、前述の  $\alpha$ -粒子による 方法で 求めた結果も 示してある。兩者の 間の 差異は 方法の 異る爲の 誤差である。



第二圖—鹽化鉛 及び 沢化鉛内に 於ける鉛の 自己漏散度

爲に生ずる 移動に 對する 抵抗は 共通で あるから、電解電導度を 知れば 是よりして 漏散度を 求める 事が出来る。例へば、 $\text{HCl}$  の 稀薄な 溶液に 於ける  $\text{H}^+$  イオンの 漏散常數は 次の式で 與へられる。

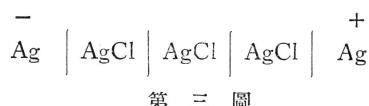
$$D_{\text{H}^+} = 0.02 U_{\text{H}^+} \quad (3)$$

茲に、 $U_{\text{H}^+}$  は  $\text{H}^+$  イオンの 易動度 (mobility) である。但し、此場合に 陰イオンは 電解電導には 與らないものと 假定した ものであるが、場合に 依つては これを 考へなくては ならぬ事がある。

固體の 電解電導に 就いては Tubandt が 次の 研究を行った。即、第三圖に 示す様に、 $\text{Ag}^-$  の 兩電極間に  $\text{AgCl}$  を 置いて 是に 電流を 通した處が、 $\text{Ag}^-$  の 極には 銀が 附著し、 $\text{Ag}^+$  極は 腐蝕せられた。然し、此  $\text{AgCl}$  の 體系全體の 重量には 何の 變化も なかつた。是は 明に

$\text{Ag}^+$  に 對して  $n=1$

$\text{Cl}^-$  に 對して  $n=0$



第三圖

茲に  $n$  は 輸率 (transference number) である。即此 電解電導には  $\text{Cl}^-$  は 關與せぬ事を示して居る。

輸率 $n$ は 上の様に 實驗に 依つて 求める事が 出来るが、逆に 電解電導度と 瀰散度とが 知れて 居れば、是は 一層 精確に 計算して 求める事が 出来る。

上記の方法は 凡ての電解電導體に 用ひる事が出来る。但し、金屬電導體には 電子電導が這入って来るから 用ひられぬ。

他の例を示せば、第四圖の通りであつて、是は  $PbCl_2$  及  $PbI_2$  の電解電導度と溫度との關係を表したものである。上方の曲線は  $PbCl_2$  内に於ける  $Pb^{++}$  による電解電導度を示したもので、此場合には

Pb<sup>++</sup> に対して  $n \approx 0$  (常温に於て  $10^{-10}$   
融點に於て  $10^{-14}$ )

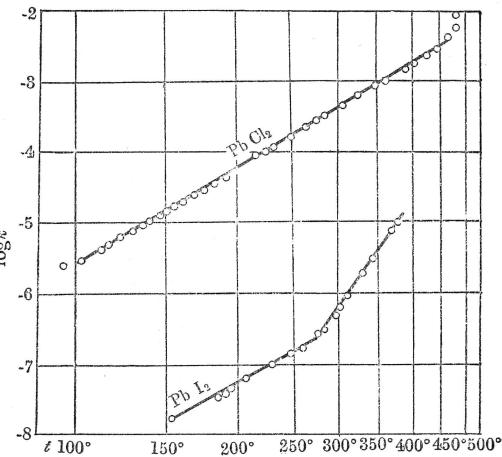
Cl<sup>-</sup> に對して  $n \approx 1$   
 である。又下の方の曲線の PbI<sub>2</sub> に於て  
 は、Pb<sup>++</sup> も I<sup>-</sup> も共に電導に與かるもの  
 で、溫度の低い處では I<sup>-</sup> の  $n$  が大である  
 が、溫度が高くなると Pb<sup>++</sup> の方が大とな  
 る。其中間に於いて曲線は屈折を表す。

して居る。(此曲線を求めるには前述の放射性能作用による方法をも併用した)。

電解電導度は物質内に於けるイオンの離散の容易さを示すものである。今色々の物質の液體状態にある時の電導度と、固體状態に於けるものとの比を求めて見れば第一表の通りであつて、 $\text{NaNO}_3$ に於いては固體に於ける電導度は、液體のものに比して極めて小

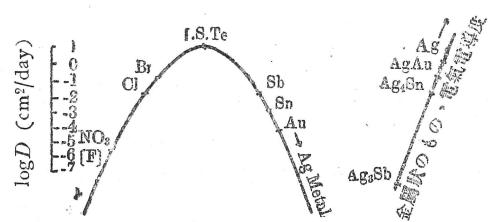
### 第一表

X =	液體状態の 固體状態の	電解電導度 電解電導度
NaNO <sub>3</sub>		20 000
KNO <sub>3</sub>		20 000
LiNO <sub>3</sub>		10 000
KCl		9 000
PbCl <sub>2</sub>		5 000
SnCl <sub>2</sub>		4 000
NaCl		3 000
TlCl		160
TlBr		130
TlI		100
AgCl		30
AgBr		5
AgI		0.9



#### 第四圖—鹽化鉛 及び 沃化鉛の 電解電導度と 溫度との 關係

さい。是に反して Ag I では 固體に於いても 液體に於いても、イオンの動き易さは 同様である。是に依つて見るも、結晶内に於いて イオンの移動を引き止める力は、化合物により 著しく異なる事が知れる。即 NaNO<sub>3</sub> では Ag I に比して 此力が 非常に大きい。



第五圖—固體狀態に於ける銀イオンの自己濾散

それで今 Ag-原子の種々の固體化合物内に於ける自己漏散を示せば、第五圖の通りであつて、中央より左側は Ag がイオン状となって動くもので、右側は金屬状のものの漏散である。此兩者の中間の I, S, Te との化合物に於て、Ag は最も動き易い事を示して居る。

さて、斯様な固體内の電解導度は、如何にして起り得るかと云ふ事を考へて見る。前述の様に結晶體内では原子、分子、イオンが結晶格子點を中心にして振動して居る。其振幅は溫度が上昇するに従って大きくなる。今イオンの場合を考へて見るに、其振幅が十分大となると、周囲のイオンと合して一の結合體を作り、それが爲に残りのイオンをして動き易からしめるものと考へられる。更に振幅が大となると、隣のイオンと衝突して陰陽イオンの中和を生じ、結晶の局部的破壊を起し、爲に其附近のイオンは結晶力の羈絆を脱して電導度を増すものであらう。従って、陰陽イオンが中和する際生ずる、中和エネルギーが大である様な化合物では、局部的破壊が起り易いから、固體の電解導度は大であるべきである。即ち、イオンの中和熱は、其イオンに依つて構成せられた固體の化合物内に於ける、イオンの移動し易さを示す尺度となるべきものである。第二表は是

第二表

イオンの中和により生ずるエネルギー (カロリー)	$X = \frac{\text{融點の直ぐ上の電解導度}}{\text{融點の直ぐ下の電解導度}}$		
		—	—
CsCl	89.8~88.8= 1.0	—	—
KCl	99.0~88.8= 1.2	9 000.00	—
Na I	118.0~66.2= 41.8	—	—
TlBr	140.0~76.8= 63.2	130.00	—
AgCl	174.0~88.8= 85.3	34.00	—
AgBr	174.0~76.8= 97.1	5.00	—
Ag I	174.0~66.2= 107.8	0.89	—

を示したもので、左側には種々の化合物をなすイオンの中和熱〔=(陽イオンの電離エネルギー)-(陰イオンの電子に對する親和エネルギー)〕を掲げ、右側には其各化合物の融解した時の電導度と、固體状態で而かも融點附近の溫度に於ける電導度との比を示してある。是に依つて中和熱の大きい程、固體電導度の大きい事が見られる。但し、此考察は化合物に於いて行はれる事であつて、純粹の金屬などには當て嵌らぬ理論である。

固體内に於ける物質漏散の他の見方は、是を一種の化學作用と見做す方法である。即自己漏散は是を自己化學反応と見るものである。何となれば、化學反応は原子、分子等に活性化(activation)のエネルギーを與へる事に依つて起り、漏散は結晶格子から原子又は分子を引き離すに要するエネルギーを與へるに依り行はるるもので、此兩者のエネルギーは互に相應するものである。即此エネルギーの小さい程化學反応も漏散も行はれ易い。前者の反応速度は

$$v = a e^{-\frac{q}{kT}} \quad (4)$$

で表はされる。但し、 $q$  は活性化エネルギー、 $R$  は瓦斯常数、 $T$  は絶對溫度、 $a$  は  $T$  に

無關係の常數である。故に化學反應の速度を決定するものは  $\frac{q}{T}$  であつて、これが大い程反應は遅い。固體内の瀰散も是と全く同様の式で表はす事が出来る。

$$D = A e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (5)$$

茲に、 $A$  は殆ど  $T$  に無關係な常數で（實は  $\sqrt{T}$  に比例する）、 $Q$  は上述の結晶格子から原子又は分子を引き離すに要するエネルギーである。是等のものは  $D$  の測定により (5) 式より求められるもので其數値は第三及四表に掲げてある。但し、表に於いて化合物の場合にはイタリックで示された物質の値が與へてある。第六圖は  $\log D$  と  $\frac{1}{T}$  との關係

第三表

結晶格子から原子を引き離すに要するエネルギー ( $Q$ ) (活性化エネルギーに類似のもの)	
system	$Q$ in cal.
Th—W	90 500
Zn—Cu	42 000
$PbCl_2$ — $PbCl_2$	35 800
$PbI_2$ — $PbI_2$	30 140
Au—Ag	26 740
$Ag_2Te$ — $Cu_2Te$	20 860
$Ag_2Se$ — $Ag_2S$	20 240
$PbCl_2$ — $PbCl_2$	10 960
$PbI_2$ — $PbI_2$	9 380
$\alpha Cu_2S$ — $\alpha Ag_2S$	3 180
$\alpha CuI$ — $\alpha AgI$	2 256

第四表

$D = A e^{-Q/RT}$ に於ける $A$ の値	
system	$A$
$PbI_2$ — $PbI_2$	$9 \cdot 1 \times 10^5$
$PbCl_2$ — $PbCl_2$	$6 \cdot 8 \times 10^5$
$Ag_2Te$ — $Cu_2Te$	$2 \cdot 0 \times 10^5$
Th—W	$3 \cdot 3 \times 10^4$
Zn—Cu	420
$Ag_2Se$ — $Ag_2S$	59
$\alpha Cu_2S$ — $\alpha Ag_2S$	40
$\alpha CuI$ — $\alpha AgI$	28
Au—Ag	9·6
$PbCl_2$ — $PbCl_2$	6·6
$PbI_2$ — $PbI_2$	$10^{-3}$

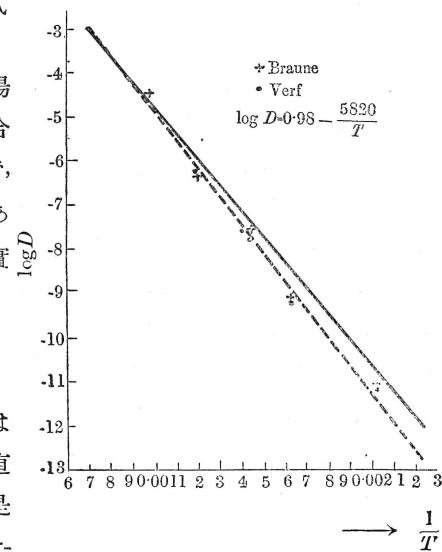
係を實驗値に就いて示したもので、是は (5) 式で表はされる様に直線である。

瀰散度が (5) 式で表はされるから、若し陰陽イオンの孰れか一方だけが電解に關與する場合には、電解電導度  $k$  も同様の式で表はせる筈で、即  $\log k$  と  $\frac{1}{T}$  とは直線的關係にあるべきである。第七圖は  $TlCl$ ,  $TlBr$  に就いて得られた實驗結果であつて、此場合

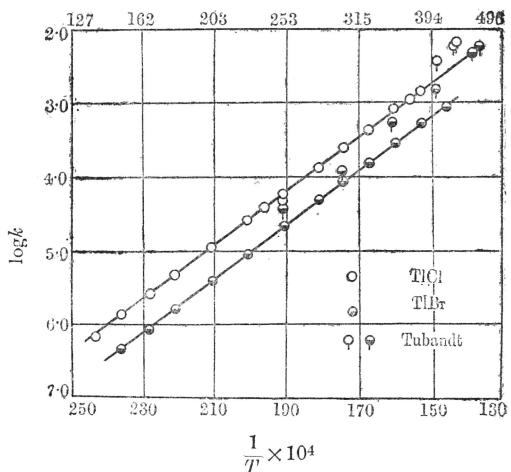
$Tl^+$  に對して  $n=1$

$Cl^-$  及び  $Br^-$  に對して  $n=0$

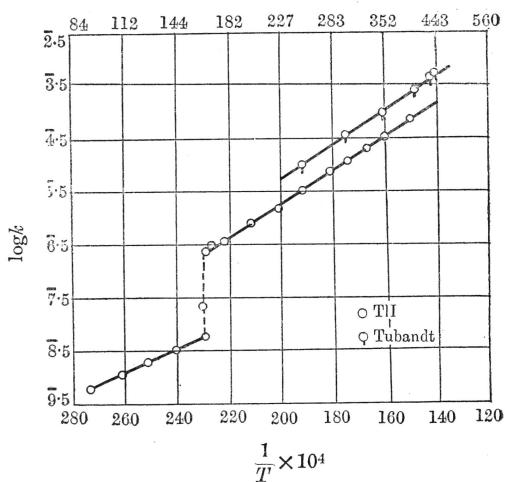
であるから、圖の様に直線を得る。第八圖は  $TlI$  に就いて得られた結果であつて、同様に直線であるが途中に不連續的の急變がある。是は此溫度に於いて同素變態 (allotropic transformation) を起す爲である。



第六圖



第七圖—鹽化タリウム及臭化タリウムの電解電導度

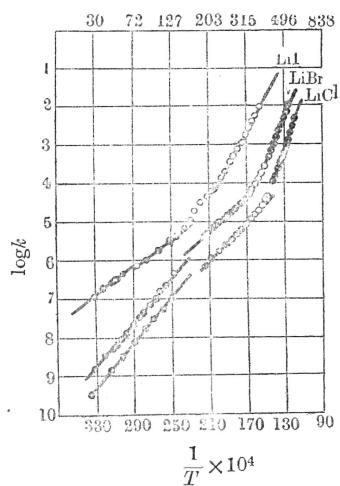


第八圖—沃化タリウムの電解電導度

若し、陰陽の兩イオンが共に電導作用に關與する場合には

$$k = A_1 e^{-\frac{Q_1}{RT}} + A_2 e^{-\frac{Q_2}{RT}} \quad (6)$$

で表はされる。例へば、 $\text{Li}^+\text{Cl}^-$  の如きものは是であつて、而かも、低溫度では主として、 $\text{Li}^+$  が、高溫度では主として  $\text{Cl}^-$  が電導作用を行ふものであるから、 $\log k$  と  $\frac{1}{T}$  との關係が第九圖の様な曲線となる。



第九圖—鹽化リチウム、臭化リチウム、沃化リチウムの電解電導度

瀦散度又は電解電導度は、物質によりそれぞれ機構を異にし又種々の數値を有するものである。例へば、前述の Roberts-Austen の實驗に於いて、Au が Pb の中に相當速く瀦散して行くのは、Au が Pb を侵蝕して瀦散の路を作つて行く爲であると考へられる。従つて、此時の瀦散度は全く化學反應速度で直接に決定せられる。此瀦散常數は  $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{day}$  の程度であるが、逆に Pb が Au に這入つて行く瀦散常數は極めて小さく  $10^{-14} \text{ cm}^2/\text{day}$  の程度に過ぎぬ。又 Sn が Pb に瀦散する時の常數は  $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{day}$  の程度であるが、Tl が Pb に入る時は更に小さく、又 Pb が Pb への自己瀦散度は尙一層小さい。

次に、瀦散に對する二次的影響と云はるるものに就いて一言する。それは結晶の完全さを攪亂する如何なる影響も瀦散度を助長すると云ふ事實を云ふものである。例へば、單一結晶を變じ

て集合結晶とし、或は物質の化學的純粹度を下げ、若くは光電化學作用で結晶内のイオンを中和する等の變化は、孰れも瀰散度を増すものである。

此點並に其他色々の點に關して、一方結晶體内に於ける物質の移動と、他方結晶體内の電子による電氣傳導度及び熱傳導度とは、互に相反する性質を有するものである。例へば、結晶が完全な程物質の移動は少いに反し、傳導度は高い。又上記の二次的影響も此兩者には相反する影響を與へるものである。又Ag, Cuなどはイオンとしては電解電導度の悪いものであるが、電子傳導度は極めて好い。第五表は此關係を示したもので、種々の物質の熱傳導度と電解電導度とを對照して示してある。

第五表  
熱傳導度と電解電導度との反対性質

物質	狀態	傳導度	
		熱	電解
KCl at 0°	{ Crystal Solid melt	0.0166 0.0143	— —
NaNO <sub>3</sub> at 200°	{ Crystal Solid melt	— —	0.16×10 <sup>-7</sup> 0.3×10 <sup>-6</sup>
CaCO <sub>3</sub>	{ Calcite Marble	0.0138 (0°) 0.0071	0.77×10 <sup>-11</sup> (150°) 0.25×10 <sup>-9</sup>
Sulphur	{ Crystal Solid melt	0.0007 (0°) 0.00047	0.95×10 <sup>-14</sup> 0.77×10 <sup>-13</sup>