

自然結晶に於ける接觸作用

江 塚 康

過冷の液體中に於ける結晶の自然發生 (Generatio spontanea) の能力即ち自然結晶能力 (spontanes Kristallisationsvermögen) に就ては今日迄多くの研究が爲されて來たにも拘らず、未だ餘り體系的な報告が得られて居ない。これの最大原因を爲すものは自然結晶が實は一つの接觸過程であると云ふ點で、此見地から Hinshelwood と Hartley¹⁾ が提出した假説は興味深いものであつた。爾來約十年の間に接觸作用なり吸着現象なりに關して多くの不分明な點が明らかにされた爲此假説も改訂の必要に迫られて來た處最近に到り Richards²⁾ がこれを具體化した。茲に自然結晶に對する説明も幾分明らかな形を具へるに到つたので其發展の跡を簡単に辿つて見やうと思ふ。

自然結晶の確實性

過冷の現象に對する一般の説明は次の様である。液中に於ける非結晶——結晶の轉移は全系に於て同時に起るものではなく或點に初まつて全系に擴るもので最初に出来る結晶は極めて小さな微粒子と考へられるから、其單位質量に對する遊離界面エネルギーは相當の大きさを持つ。熱力學的に粒子が小さい程不安定で其蒸氣壓は増す事が導かれる。そこで融點の附近ではたとへ小さな結晶の發生が可能であるとしてもこれは液體と平衡し得ない。液體が相當に大きい結晶片に觸れて初めて結晶が進行するのである。此状態は Ostwald により準安定の状態と呼ばれた。

斯く考へるならば自然結晶能力は或溫度に於て液中に成長し得るに充分なる大きさの結晶が形成される確實性そのものである。De Coppet³⁾ は此確實性は溫度と共に連続的に變るもので Ostwald の考へた準安定の領域に於ても全然零では無い事を指摘した。然し乍ら de Coppet 等の考へは此確實性を液中に於ける分子の衝突の如き偶然の機會の結果に歸するもので、結晶に際して後に述べる様な接觸作用が全く働かない場合にのみ適用し得るのである。

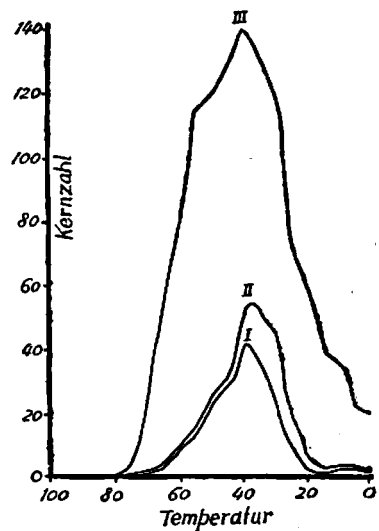
Tammann の顯微鏡的方法⁴⁾

自然結晶に關し Tammann 及び其門下の行つた研究は歴史的に有名である。その全部は當面の問題に無關係と思はれるので茲には彼等の用ひた代表的方法に就き紹介しやう。

Tammann は自然結晶能力を表はすのに所謂「核數」(Kernzahl)を用ひ主としてこれと過冷溫度の關係に就き實驗し

た。「核數」とは一定量の液中に一定時間の過冷により生ずる結晶核の數である。定時間の過冷の後液體を直ちに融點近くの溫度に置けば結晶核の發生は阻止せられ既に發生せるものは徐々に成長して夫々一つの Kern になる。適當の時間の後其數を顯微鏡により測定することが出来る。種々の過冷溫度に就き之を繰返せば核數と溫度の關係の概略が得られる。例へば Piperin (融點 129°) に就ての結果は第一圖に示す通りである。何れも 135°で融解、10 分の過冷の後 100°に放置し

第 一 圖



分の後測定せる結果である。

此圖に現はれた曲線は多くの物質に就て特性的のもので「核数」は温度の降下と共に Ostwald の所謂準安定領域を過ぎて急激に増加し一つの明らかなる最大値を過ぎて再び急激に減少する。此最大値の起る温度は各物質に就き一定して居り過冷液体の最も不安定な温度と考へられる。低温に於ける安定な液体は例へば吾々が硝子に於て認める状態である。Tammann は遙か低温では液体は最早過冷の状態にあるのではなく安定な平衡状態に到達するものと考へる。即ち結晶性の領域の下には一つの無定形固態の領域がある。實驗的に此説の全部は確かめられて居らぬ。斯やうな低温では二状態間の轉移は粘性に妨げられ極めて遅いからである。

Tammann は尙液体の再結晶や異物質の混入が「核数」に及ぼす影響につき實驗し Othmer は同じ點に就き更に廣範圍に互る實驗を行つてゐる。(後述参照)。

Hinshelwood—Hartley の統計的方法¹⁾

Tammann の顯微鏡的方法是結晶速度が比較的小なる場合に限られ、且概して短時間の測定に依る「核数」は自然結晶の確實性を嚴密には表はさない。此目的には Hinshelwood-Hartley の取れる統計的方法が更に便利である。多數の小硝子管中に等量づゝの試料を入れ熔封せるものを取り、何れも同じ恒温槽中で融解した後他の同じ恒温槽中で過冷する。定時間の後全管數 n_0 の中 n 個が結晶を起したとすれば此數は Tammann の「核数」に相當するものである。時間 t と共に n の増加を測定すれば結晶傾向の模様が更に明らかになる。今自然結晶が或機會に従て起り此機會が各管を通じて均等であるとすれば n と t との間に宛も一分子反應速度式と同様の次の關係が成立する。

$$\frac{dn}{dt} = \chi(n_0 - n)$$

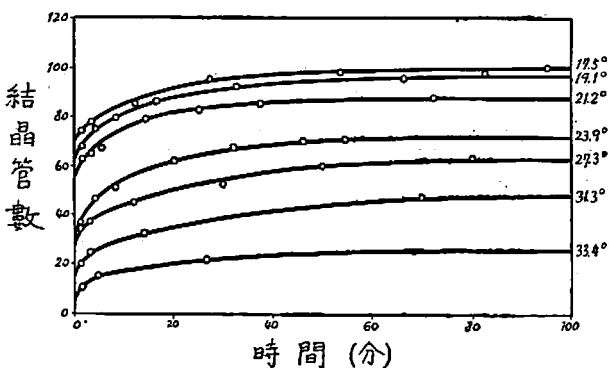
或は積分せる形で

—(紹介)—

$$n = n_0(1 - e^{-\chi t}) \dots \dots \dots (1)$$

茲に χ は自然結
晶の確率を表はす
恒数である。此關係
が實際にどの程度
保たれて居るかを
見やう。第二圖は
Hinshelwood-Har-
tley が p-toluidine
(融點43.3°)の122

第 二 圖



個の管に就き行へる實驗の結果で曲線上の溫度は過冷の溫度を示す。圖の曲線を見るに上式の示すエクスポネンシヤル曲線に比し最初の部分は甚だ急に過ぎ後の部分は平坦に過ぎる。此事は結晶を起す機會が各管を通じて均等でない事を示す。實際繰返せる實驗の間結晶傾向の大なる管は概して常に大であり小なる管は概して常に小であつた。此事實は自然結晶が接觸作用に支配されると云ふ考へで行けば驚くに足らない、其活性は各管に於て異り得るからである。上の關係が成立する爲には χ の値は各管に於て多少偏してゐるものと考へ例へば次の様な配分率を適用する必要がある。

$$dn_i = \alpha \chi_i^2 e^{-h^2 \chi_i^2} d\chi_i,$$

$$\text{從て} \quad n_0 = \int_0^\infty \alpha \chi_i^2 e^{-h^2 \chi_i^2} d\chi_i,$$

$$\text{從て} \quad n = \int_0^\infty \alpha \chi_i^2 e^{-h^2 \chi_i^2} (1 - e^{-\chi_i t}) d\chi_i,$$

$$\text{從て} \quad n = n_0 - e^{t^2/4h^2} \left(\frac{\alpha}{2h^2} + \frac{\alpha t^2}{4h^2} \right) \int_{t/2h}^\infty e^{-n^2 \chi_i^2} d\chi_i + \frac{\alpha t}{4h^2} \quad (2)$$

此式は圖の曲線に更に近い形を與へる。然し乍ら尙曲線の最初の部分は此式では

表はせない程度である。管の一部数は冷却と共に殆んど瞬間的に結晶し(2)式は残餘の管の間でのみ成立する。(後述参照)。

自然結晶に関する種々の假説

今過冷の溫度を同一に取つたとして尙自然結晶能力を左右する條件に次のものを數へる事が出来る。(1) 過冷に先立つ液體の熱處理の溫度が高い程結晶能力は減ずる。Othmer は Piperonal に就き熱處理による「核數」の減少を實驗し、Hinshelwood-Hartley は Salol に就き次の結果を得てゐる。

熱處理の最高溫度	32.3° に於ける相對結晶確率
60°	1000.
65°	570
75°	240
85°	72
100°	2

かゝる數字的な結果の外吾々が日常實驗室で經驗する幾多の類似の現象がある。又冶金上で熔融金屬又は合金の、熱處理の溫度により粒の大きさや數を加減する事は重要な要素となつてゐる。(2) 時間の經過と共に自然結晶能力は減ずる。即ち Aging の効果がある。尤もこれは熱處理の効果程著るしくはない (Hinshelwood-Hartley)。(3) 非常に結晶し難い物質も一度結晶させると再結晶は容易になる (Tammann 其他)。(4) 異物質の存在が溶質不溶質たるを問はず結晶能力に影響し一般にこれを増大する。(Tammann, Othmer)。

此等の舉動は自然結晶の機構を解く鍵となるもので之に對し多くの説明が可能である。何れも完全ではないが次に夫等を列擧しやう。

(1) Othmer の假説

Tammann に支持される Othmer の假説に依れば融點以上の液中には既に一種

の不等方性の分子の集團があり過冷に際してこれが結晶核となる。此擬結晶は決して液體と平衡にあるものではなく結晶が融解する時の一種の「ヒステシス」である。即ち結晶——擬結晶の轉移速度に比し擬結晶——液態の轉移速度が遙に小さいと云ふ所から起るものと考へられる。溫度の上昇と共に此状態は次第に破壊され一旦破壊されたならば、次に融點以上の液中に於て此不等方性集團が出来る傾向は當然全く無い。此説明は妥當であるが斯かる不等方性集團の本質が明らかにされて居ない爲直ちに受入れる事は出来ない。即ち同溫度の液中に此集團がある場合と既に破壊せられた場合があるならば、此等の二状態間には熱力學的性質の差がある筈であるが之を證する事實は全く無い。尙又此假説を採用するならば結晶形そのものに二つの形（一つが他に對し準安定の關係にある）を定義する必要がある。此理由で Tammann と Othmer の説明は他の説明が不可能なる場合迄差し控ふべき性質のものである。

(ii) 同形不純物の場合

液體が同形の融點の高い不純物を含む場合の説明は明らかである。此不純物は融點上の液中に残存し液が冷却された時これが結晶核となり、其上に泥晶が出来る。融點より高い或溫度で此不純物は融け、一旦融けたならば次には過冷する。此説明は明らかであるが特殊の場合に限られる外尙次の缺點をもつてゐる。即ち此説明によれば結晶能力は或溫度に到つて急に失はれる様に思はれるが事實は然うでは無く溫度の上昇と共に次第に減少するのである。

(iii) Herzfeld の假説⁶⁾

Herzfeld. に依れば液體中の不純物が小さな結晶片に強く吸着されると其遊離界面エネルギーは事實上負の値になり、斯かる結晶片は安定で融點上で残存し得る。此説明の缺點は斯様な強い吸着の起り得るのは特殊の場合に限られる事である。其他多くの不當の點があつて此假説は一般に認め難い。

(iv) Hinshelwood—Hartley の假説⁷⁾

Hinshelwood—Hartley の考へは自然結晶能力の大小は液中に含まれる或接觸作用の活性の大小に支配され、これが熱處理其他に依り變化すると云ふにある。Salol 及 p-toluidine に就ての彼等の實驗に於て此接觸作用を演じたのは空中より得られた塵埃の膠狀微粒子で、此事は熱處理により結晶能力を失つた管を開き空中に數日間曝し更び熔封する事に依つて結晶能力が回復すると云ふ事實で斷定された。即ちかゝる有機液體の結晶は空中に於ける過飽和水蒸氣の凝結に類せる現象である。

此等の微粒子は吸着せられた不等方性の層で蔽はれ其活性は粒子の大きさに左右せられる。若しこれが或溫度に於て液體と平衡し得る粒子の大きさよりも大きい時には直ちに其上に結晶が進行する。若し小さいならばこれが充分の大きさに成長する迄には尙一聯の機會に恵まれなければならぬ。此場合には粒子の大きさに従て一つの平均生命を持つ事になる。膠狀微粒子の分散度は熱處理により不可逆的に變化し又 Aging の効果もある事により上の諸現象は説明される。のみならず第二圖に現はれた結果は此考へにより巧みに説明出来る。即ち管の一部數は瞬間的に結晶を起す様な活性粒子を含み殘餘の管の間では其中に含める最大粒子の平均生命に従て (2) 式が成立する。溫度の降下と共に液體と平衡する粒子の大きさは減するので此等の粒子の平均生命も減じ或ものは液と平衡の臨界點に達する。

Hinshelwood—Hartley の假説は以上四つの假説中最も満足なものである。次に述べる Richards の假説もこれの改訂と考へられるが唯だ兩者の間に一見甚だ相違がある様に思はれるのは此間を距てる約十年の間に接觸作用なり吸着現象なりに關して多くの不分明な點が明らかにされた爲である。此理由で Hinshelwood—Hartley の見解のこれ以上の紹介は茲には略する。

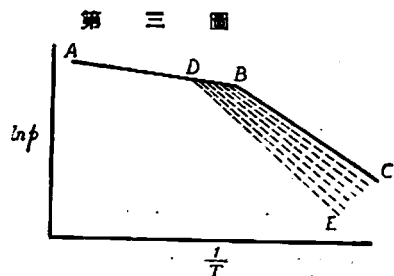
(v) Richards の假説並びに²³⁾實驗

今日では更に具體的な假説が可能である。液體は或活性吸着媒を含み其吸着表

面は液體に依つても結晶に依つても占められると考へる。今自由液體と自由結晶間のエントロピー差が吸着された液體と吸着された結晶間のそれと比較して大差なきものと假定し、次に或場合には結晶の吸着熱が液體の吸着熱よりも大であると考へるならば直ちに上記の諸事項に對する説明が得られる。若し吸着表面に結晶吸着質があれば熱の擾亂により其格子が破壊される爲には普通の融解熱以上の仕事が必要である。そこで此吸着された結晶形の蒸氣壓は小さく従て普通の融點より高い溫度迄生存し得る。吸着表面における結晶成長速度と自由液中のそれと同じであると考へられる理由は少しも無いが、唯だ過冷された液中に結晶吸着質があつた場合これが結晶能力に對して決定的要素となる。融點より高い或溫度に到つてこれは破壊され液體によつて置き換へられる。かゝるものは即ち脱活性されたので次に冷却されるも結晶能力は遙かに小さい。一度脱活性された吸着表面で液が再び結晶せんとする傾向に就ては何等確言出來ないが、これが純液體の自然結晶傾向と大差ない場合を想像する事は困難ではない。

上に言及せる吸着熱は吸着表面に於て一定して居るものでは決してない。Taylor⁷⁾や Polanyi⁹⁾の研究の結果今日では吸着表面は非常に複雑のもので吸着熱は個々の場所により著しく違ふと考へられてゐる。従て溫度の上昇と共に吸着の度の弱いものから順次脱活性され或溫度に到り遂に結晶形は全く姿を消す。これは即ち全脱活性の溫度で、此の溫度と融點との間では結晶吸着質と液體との間に平衡が成立し得る。但し此平衡がどれだけの範圍の表面で行はれてゐるか、又結晶形が全く脱活性されないで残つて居る時これが如何なる速度で平衡に到達するかに就ては直ちに確言する事が出來ない。(後述参照。)

此平衡を圖示しやう。第三圖は此系の蒸氣壓と溫度の關係を示す。AB及BC



は夫々溶體及結晶の蒸氣壓を示し吸着された結晶の蒸氣壓は BC に並行して引ける多數の破線により示される。DE は最も強く吸着された結晶の蒸氣壓を表はし、實驗的に直接求め得るのは D 點のみである。これは即ち全脱活性の溫度を示す。吸着の平衡 DB は間に於て成立する。此間の溫度で若し吸着表面に結晶吸着質を残してゐるならばこれは或速度で發展し其蒸氣壓が液體と等しくなつて止む。溫度が B の下にあれば勿論結晶は全系に及ぶのである。吸着表面が全脱活性されて居る場合には唯だ明らかな事は吸着された液體は D の下で過冷の状態に到達するに反し自由液體は B の下で初めて過冷されると云ふ點である。

以上の見解は若し實驗的に根據づけられるならば最も完全なものであらうと思はれる。次には Richards が之に関し行つた實驗の中重要なものに就き簡単に紹介しよう。

Richards は Hinshelwood—Hartley の熔封管の方法を選び又試料としては Salol (融點 42°) 及び Benzophenone (融點 43°) を選んだ。何れも數種の異性體があるが容易に區別がつく。

【實驗 1.】試料の結晶能力

3 瓦づいの Salol (米國藥局方のもの) を入れた 20 個の熔封管を取り 130° で一時間處理し次に 25° で一ヶ月過冷した。其間一個も結晶せず。又 150 瓦の Salol を反復せる減壓蒸溜により精製し塵埃を全く除いた容器に入れ熔封した。此容器は六ヶ月間 25° で結晶を起さないで残つた。Benzophenone に就ても全く同様の結果が得られた。

實驗は 1. Salol 及 Benzophenone の結晶能力が非常に小さい事を示す。

【實驗 2.】活性吸着媒の偶然的存在

3 瓦づいの Salol を含める 20 個の管を取り融點以上の或溫度で一時間處理し次に 25° で二時間過冷し結晶を起せる管數を見る。毎回熱處理の溫度を少しづゝ高めて之を繰返し結晶數の溫度に依る減少を見た結果は第四圖 A の曲線の如し。

又 Salol の他の試料に

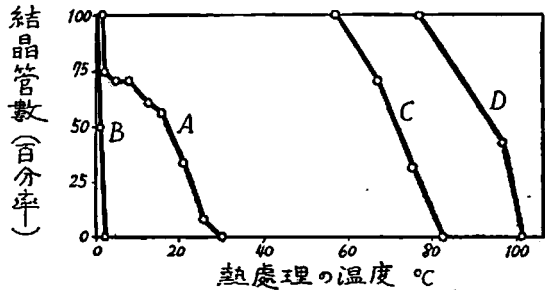
就て第四圖 B, Benzo-

phenone に就て第五圖

A の結果が得られた。
但し圖に於て示せる熱
處理の溫度は便宜上融
點を零とする。

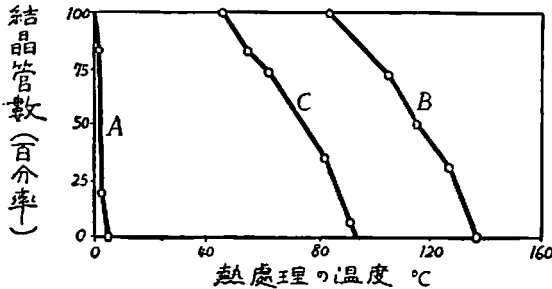
實驗 2. は市場で得
られる Salol 及 Benz-

第 四 圖



A B Salol
C Salol - 石英
D Salol - 活性炭素

第 五 圖



A Benzophenone
B Benzophenone - 石英
C Benzophenone - 活性炭素

phenone は活性吸着媒
を含み適當の熱處理によ
りこれが脱活性される事
を示す。又異つた試料に
より含める吸着媒の活性
は異り脱活性の溫度は從
て異なる事が示される。

【實驗 3.】 吸着表面に
於ける結晶の發展

實驗 2. に於て脱活性されたと考へられる Salol の 20 個の管を其儘 25° で一
ヶ月過冷した處此間に驚くべき正確さで 10 時間毎に残れる管の 8% の割合で
結晶した。Benzophenone の場合には此割合は最初著しく大で次第に減少した。
これは Hinshelwood—Hartley の得た結果と同様である。

此等の試料が充分の熱處理を受けた時の結晶能力は非常に小さい事が實驗 1.
により示されて居るから、此場合には吸着表面は全脱活性されて居たものではな
く尙結晶形の幾分を残して居たものと考へられる。従て上の實驗は吸着表面にお

ける結晶形の發展速度を示す。此速度は可成り小さく過冷液中に於て結晶の種子となる迄には相當の時間を要するのである。此實驗に依て de Coppet や Hinshelwood—Hartley の考へた結晶の確率が全く他の機構から即ち吸着表面に於ける結晶の成長速度として得られる事が示される。

【實驗 4.】 種々の吸着媒の効果

實驗 2. に依て吸着媒の偶然的存在が示されたので次に實際に種々の吸着媒を試料に混入し其効果を見た。何れも試料の約 3 cc. と吸着媒の約 0.5 cc. を用ひ實驗 2. の方法で部分的脱活性の溫度を求めた。其結果は次表の如くである。但し溫度は便宜上融點を零とし、又此等の値は正確に決定し再生し得る性質のものではないから其概數 (10° を單位とする) を示すに止まる。

吸 着 媒	Solol	Benzophenone
水 銀	10	10
灼熱せる酸化鐵	10	10
眞鍮鍍屑	10	10
雲 母 粉	80	50
バイレツクス碎粉	80	70
棒狀硫黃	60	50
硅酸ゲル	80	70
石 英 粉	110	140
活性炭素	150	110

此表に於て 10° の値は事實上不活性なる事を示す。試料中には既に不純物として或活性吸着媒が含まれて居るからである。又硫黃は兩試料に對し化學變化を起すので之に就ての實驗は完全ではない。活性炭素は最も有効である事が分つたので數種の品に就き實驗された。最も大きな値を示したものは Nuchar と稱される品で上表の値がそれである。

石英と炭素の場合に就ては更に詳細な實驗が行はれた。其結果は Salol に就ては夫々第四圖に C, D, Benzophenone 就ては夫々第五圖 B, C の曲線で示される。

脱活性に充分なる熱處理の時間に就て一言する必要がある。例へば Benzophenone—木炭系に於て 110° に於ける 15 分の處理も三日に亙る處理も全く同じ結果を導いた。即ち脱活性には餘り長時間を要さないのである。

又 0.5 瓦の炭素が 0.01 瓦の炭素より明かに有効である事が認められた。此事は炭素に於て著しい活性點が稀である事を示すか或は吸着の平衡が表面の小部分に限られてゐる事を示す。脱活性の溫度の不定なる性質も又同じ理由に依るものに違ひない。

【實驗 5.】 融點以上の溫度に於ける結晶形の發展

吸着表面における結晶の成長は非常に遅いので實驗に於て示されたる如く長時間過冷の状態にあつて而も遂には結晶を起す事が可能である。一般に平衡に達する速度は溫度と共に増すと考へるならば此成長は過冷の状態にあるよりも寧ろ融點以上に於て著しいと考へねばならない。これは例へば次の實驗に依り確かめられた。Salol—木炭を含める 20 個の管を取り 135° で 30 分熱し 15° で二時間過冷した處 8 個が結晶した。次に此等全部を 100° で二時間熱し再び 15° に過冷すると直ちに 12 個が結晶した。此等の管は部分的脱活性を受けて居たもので 100° の處理の間に結晶形が發展し吸着表面は再び活性化されたものと考へられる。他の管は全脱活性を受けたものである。

【實驗 6.】 震盪及音波の効果

全脱活性を受けたものに對しては震盪は何等の効果を現はさない、が部分的に脱活性されたものならば震盪は著しく結晶を促進する。例へば 100° で處理せる Benzophenone—石英の 10 個の管を取り 25° で過冷したのに 8 時間の後尙結晶は起らなかつたが之を激しく振ると直ちに結晶が起つた。

之に對する説明は吸着層と云ふ言葉で現はれる。若し結晶の周圍を液で取圍んだ吸着層を想像するならば震盪の効果は此表面の層を裂き自由液體を内部の結晶吸着質に接觸せしめ從て其成長を促す。此説明は非常に假想的であるが又強力なる音波が震盪と同じ効果を有する事により幾分確かめられる。此場合には機械的變位は極めて小さいからである。

【過飽和溶液に就ての實驗】 過冷液體に關する上の理論が過飽和溶液に就ても適用されるや否やは興味深い問題である。酢酸曹達に就ての簡單なる實驗は之に對し全く肯定的の結果を齎したが其詳細な報告は略する。唯だ適當な活性吸着媒を見出さんとする試みは失敗に終つた。

附 言

以上に於て過冷液體の結晶を支配する接觸作用の性質が大體明らかにされた。此等の實驗は少數の有機化合物に就てのみ行はれたのであるが又一般の有機及無機化合物或は金屬及合金にも同じ考へが適用されるであらうと思はれる。

融點以上の液體中に結晶形の存在を認める必要は Richards に依り最も明らかにされた。之に關聯し興味深いのは最近 Stewart, Morrow, Skinner⁹⁾ 等に依り行はれた液體中の X 線廻折の實驗である。此等の結果總て液體は分子の或小さな集團を無數に含有する事が認められ此模様を表はす爲 Cybotaxis と云ふ語が實驗者等により用ひられた。此集團は形に於て完全なものでも無く又永久的なものでも無く決して物質の新らしい狀態を意味するものではない。Cybotaxis が果して Richards の述べる吸着現象に原因するかどうかは未だ確言出来ない事であるが此現象を直接に確かめる爲には X 線廻折は最も有望な方法であるから今後の研究も此方面に期待すべきであらう。

物質の眞の自然結晶能力に就ては Richards はこれが Salol や Benzophenone に於て極めて小さいと云ふ點に言及したのみであつた。Tammann の數多い實驗

も此意味に於て不完全である。自然結晶能力を支配する接觸作用の全く除かれた場合の再實驗が當然企てられねばならない。

昭和七年五月十八日の物理化学雑誌會にて。

文 献

- 1) C. N. Hinshelwood and H. Hartley, Phil. Mag., [6] 43, 78 (1922).
- 2) W. T. Richards, J. Am. Chem. Soc., 54, 479 (1932).
- 3) L. C. de Coppet, Ann. chim. phys., [8] 10, 457 (1907).
- 4) G. Tammann, Z. phys. Chem., 25, 442 (1898).
G. Tammann, Kristallisieren u. Schmelzen. Leipzig 1903.
G. Tammann, Aggregatzustände. Leipzig 1922.
- 5) P. Othmer, Z. anorg. Chem., 91, 209 (1915).
- 6) K. F. Herzfeld, Colloid Symposium Monograph, Vol. VII, 1930.
- 7) H. S. Taylor, Proc. Roy. Soc. (London), A 108, 105 (1925).
- 8) F. Goldmann u. M. Polanyi, Z. phys. Chem., 132, 321 (1928).
W. Heine u. M. Polanyi, Z. phys. Chem., 132, 385 (1928).
- 9) G. W. Stewart and R. M. Morrow, Phys. Rev., 29, 919 (1927).
G. W. Stewart and R. M. Morrow, ibid., 30, 232 (1927).
G. W. Stewart and E. W. Skinner, ibid., 31, 1 (1928).
R. M. Morrow, ibid., 31, 10 (1928).
G. W. Stewart, ibid., 31, 174 (1928).
G. W. Stewart, ibid., 32, 153 (1928).
G. W. Stewart, ibid., 32, 558 (1928).