

リーゼガング現象とその理論

志田 正二

電解質を含むゲルに、これと反応して沈澱を生ずる如き電解質の溶液を接しめる時に後者はゲル中に擴散し層々沈澱の週期的構造を示す。此の現象は1896年リーゼガング氏に依つて発見せられリーゼガング現象と稱せられる。K₂Cr₂O₇を溶したゼラチンゲルを試験管に入れ、此の上にAgNO₃の溶液を置く時には接觸面よりゲルの内部に向つて逐次層狀の沈澱を作つて行くのを見る。又同じゲルを平板上に延べ其の上へ一滴のAgNO₃溶液を落すと赤色のAg₂Cr₂O₇は連続沈澱を作ることなく滴下の點を中心として多數の同心圓を畫く。

リーゼガング現象の實例は非常に多く知られてゐる。媒質として最もよく使用されるのはゼラチン、寒天ゲル、珪酸ゲル¹⁾等であるが、V₂O₅、水酸化セル、砒酸亜鉛、砒酸マンガン²⁾、澱粉等のゲルを用いた例もある。最近セロファン³⁾を媒質としてクロム酸銀の律動的沈澱を得た例も報告されてゐる。又必しも媒質はゲルに限らず毛細管中のHClとNaClの水溶液からNaClを析出せしめる事も可能である。

沈澱物質：殆ど總ての難溶性物質が條件次第で此の現象を呈すると言はれて居る。Ag₂Cr₂O₇、銀及び鉛のハロゲン化物、Mg(OH)₂等が屢々定量的實驗に使用されてゐるが、この外、重金属の硫化物、フェロシアン化物、シアン化物、沃化第二水銀⁴⁾等の實例がある。又是等難溶性鹽の外、還元によつて出来る金属の低酸化物、金、白金、銀、水銀、鹽析した食鹽⁵⁾、及び水中に懸濁したゼラチン粒子⁶⁾等が層狀をなすことも知られてゐる。Heck及びMellon⁷⁾は種々の有機物について實驗を行ひ、 α -ベンゾインオキシム、8-ヒドロキシキノリンが寒天ゲル中で硫酸銅溶液と反應して美しい層狀又は螺旋狀の沈澱を作る事を見出してゐる。

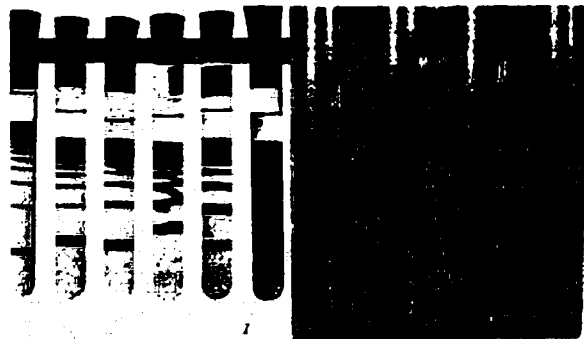
1. 兩電解質及び媒質の濃度の影響

一般に沈澱の層間距離は是等濃度の影響を受ける。例へば珪酸ゲル⁸⁾中に於ける鹽化鉛の環の生成の際ゲルの濃度が減少するに従つて層と層の距離は狭くなる。他の條件が同一の場合にはPb(NO₃)₂又はNaClの濃度が小になれば擴がる。珪酸ゲル中の鹽化銀の場合も同様である。第二表に明かなる如くAg₂CrO₄についても同様の傾向が見られる。

Stansfieldはゼラチン中のAg₂CrO₄の帯について、ゲル内外の兩電解質の濃度の比が大きい程帯は離れて來る事を明

かにした。又最近Lincoln及びHillyer⁹⁾はゲル内電解質としてK₂CrO₄(0.01—0.1 M)、ゲル外電解質としてCuSO₄(0.1—0.5 M)を使用して、種々の濃度比(1—50)に於けるCuCrO₄の帯について

第一圖



同様な結果を得てゐる。(第一圖, 寫眞 1)

後述する如く一般に層間距離は最初狭く次第に離れて来るものであるが、稀に例外がある。例へば HgCl_2 を含むゲル中に KJ を擴散せしめる時は、試験管の底に行くに従つて層間距離は狭くなつてくる。一見奇異に思はれる此の現象は過剰の $\text{KJ} \cdot \text{HgCl}_2$ なる可溶性の複鹽が生ずるためとして説明されてゐる。第一圖、寫眞 2 はゲル内の HgCl_2 濃度を一定とし (0.003M)、ゲル外溶液の KJ の濃度を 0.05—0.02M (左から右へ) に減じたものである。此の關係は逆に HgCl_2 の濃度を變へる場合も同様である。

II. 光 の 影 響

珪酸ゲル中に鹽化銀の沈澱が出来る場合試験管を分散光に曝すと急に帯構造が現はれて来るが、暗所では出来難い。沃化銀の場合も同様である。一般に感光性物質が沈澱する時に光の影響を受けるのは興味ある事である。此の原因について Dhar 及び Chatterji¹²⁾ はコロイド説の立場から、光が非常に有効な凝固作用をなすためであると説明してゐる。鹽化鉛、沃化鉛は全然光の影響を受けない。沃化第二水銀¹³⁾ の場合は光に曝すと暗所の時より多數の環が得られる。その他金及び白金についても光の影響があることが知られてゐる¹⁴⁾。

III. リーゼガング環の法則性

二三の例外を除いて一般に二つの隣接した沈澱層間の空間的並びに時間的の間隔の法則性に関して次の事實が存在する事は多數の人々に依つて古くから實驗的にも又理論的にも證明せられてゐる。

ゲルと溶液の界面を原點とし、之に垂直にゲルの内部の方向に X 軸を取り、沈澱の生じた場所を X_n (n は層の番號)、 X_n と X_{n+1} との間隔を ΔX_n とすれば

$$\left. \begin{aligned} \frac{\Delta X_n}{X_n} &= \text{一定} \\ \frac{\Delta X_{n+1}}{\Delta X_n} &= \text{一定} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (1)$$

又沈澱の生じた時間 t に関しても同様に

$$\frac{\Delta t_{n+1}}{\Delta t_n} = \text{一定} \dots\dots\dots (2)$$

換言すれば “沈澱層間の距離は幾何級数的に増加して行く” のである。(1) の關係は又色々形の形で表はされる。

$$\log X_n = nK \dots\dots\dots (3)$$

又時間 t と \bar{x} との間には

$$\frac{\bar{x}^2}{t} = \text{一定} \dots\dots\dots (4)$$

といふ重要な關係が知られてゐる。是等の法則性が理論的にも導き得る事は後述する。

層間距離と生成番號との間には次の如き二次的關係の存することが伊勢村氏¹⁵⁾ 及び Bauer に依つて見出されてゐる。

$$\Delta X_n = a + bn + cn^2 \quad (\text{但、} a, b, c \text{ はある常數})$$

これは珪酸ゲル中のクロム酸銀について實驗的に確められてゐる。

最近 Lekhani 及び mathur¹²⁾ は反應物質の濃度が層間距離に及ぼす影響に就いて定量的實驗

を行ひ次の如き結果を得た。即ち種々の濃度 c の硝酸銀溶液を作り、之を一定濃度の重クロム酸加里を含んだゼラチンの中に擴散せしめた場合

$$\log X_n = A (n/p^3/c) \dots\dots\dots (5)$$

なる式の成立する事を見出してゐる。此の式よりある特定濃度の試料については (3) 式が導かれる。而して

$$Kp^3/c = A \dots\dots\dots (6)$$

が一定になる事を Morse 及び Piesce の實驗結果に依つて確めてゐる。

第一表
5% gelatine, 0.4% $K_2Cr_2O_7$, 4.5% $AgNO_3$

環の番 號	X_n (mm) beob.	X_n (mm) ber.
15	5.05	5.01
16	5.59	5.58
17	6.22	6.21
18	6.89	6.92
19	7.61	7.70
20	8.46	8.57
21	9.41	9.54
22	10.49	10.64
23	11.67	11.83
24	13.04	13.15
25	14.57	14.66
26	16.29	16.33
27	18.23	18.20

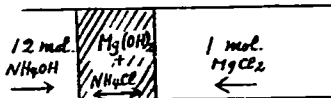
第一表は觀測値と、 $A=0.07704$ を (5) に入れて得た計算値とを比較したもので大體に於いてよく一致してゐる。

リーゼガング 現象の理論

リーゼガング現象の機構については今日まで多くの説があるが、その中で代表的な理論について稍詳述してみよう。

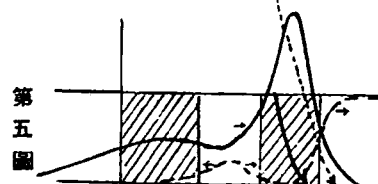
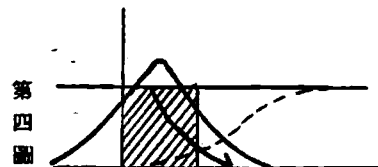
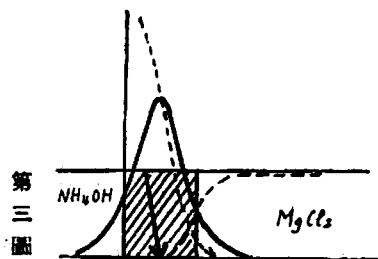
(1) Wo. Ostwald の擴散波説¹⁾

週期的沈澱を行ふ反應系の機構の説明として、Ostwald は三つの擴散波なるものを假定し是等が干涉するものであると考へた。是等三つの擴散波の中二つは互に反對方向に進行し同時に第三の波が兩方向に進行する。

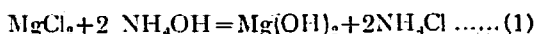


一例として第二圖の如く $MgCl_2$ を含んだゲル中に NH_4OH を擴散せしめて $Mg(OH)_2$ の沈澱が生ずる場合に就いて述べる。第三圖より第五圖までは是等の波の

進行状態を圖示したものである。横軸は擴散の方向を示し縦軸はゲル中に存在する二つの擴散成分、即ち外部電解質 (NH_4OH) 内部電解質 ($MgCl_2$) 及び新に生成した電解質 ($NHCl$) の濃度を示す。



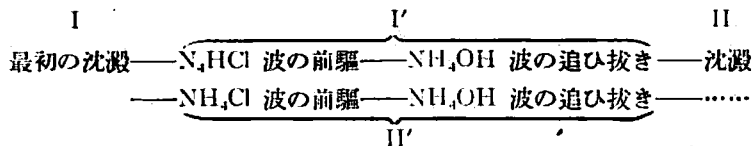
圖の曲線に於いて點線は沈澱が生成しないものとした時の NH_4OH 濃度曲線であり、矢を附した實線は實際の場合の夫れである。實線及び破線は夫々 NH_4Cl 及び MgCl_2 の濃度曲線である。ゲル外より NH_4OH が擴散して來るにつれゲル内の MgCl_2 と反應する結果不溶性の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と可溶性の NH_4Cl を生じ NH_4OH の濃度は減少し従つて NH_4OH の擴散波は遅れる事になる。同時に NH_4Cl の擴散波が左右兩方向に向つて起つて來る。この段階に於いては NH_4Cl の濃度は NH_4OH の濃度より大となり、その擴散波の内部に向ふ方のみを考ふれば之は NH_4OH の擴散波の前驅をなして進む。併しこの状態は一時的のものであつて濃厚な外部電解 NH_4OH 質が再びこの沈澱層に侵入して來る。



$$[\text{Mg}(\text{OH})_2] = K \frac{[\text{MgCl}_2] \cdot [\text{NH}_4\text{OH}]^2}{[\text{NH}_4\text{Cl}]^2} \dots\dots (2)$$

更に NH_4OH の擴散が進んで II 層に達すれば、この層に於いては NH_4Cl の濃度も小であり MgCl_2 は濃厚なる故 (2) 式の右邊が一定値に達して沈澱を生ずるに到る。換言すれば NH_4OH 波は I' 層に於いて NH_4Cl 波に追ひ付き同時に MgCl_2 の濃厚な II 層に到つて Ring を作る。斯くの如く一方に於いて NH_4OH 波と NH_4Cl 波が互に前驅、追ひ抜きを繰返し、他方 MgCl_2 波が之と對立的に後退する。

即ち



之を繰返へし演ずる事により三つの擴散成分の週期的な混合比關係が発生し、之が $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の各環狀沈澱の開始及び絡結を誘發する。

この Ostwald の擴散波説の特色と見做されるのは、反應に依つて新に生じた電解質の影響を重視し、之に質量作用の法則を適用したことであつて、此の點は他のどの説にも見られない所である。Wo. Ostwald はこの理論を支持する實驗的事實として過剰の NH_4Cl を擴散せしむる事により再び溶解し證明となる事や、豫め NH_4Cl を加へて沈澱の状態を變へ得ること等を擧げてゐるが、何れも定性的の證明に止まる。又各沈澱層間の距離の定量的説明には全く無力である事や理論として一般性に乏しい爲め後繼者が無い。

(2) コロイド説⁹⁾

Dhar 及び Chatterji の此の説は兩成分の反應の結果生ずる難溶性物質は過飽和溶液を作る事なく先づ膠狀となる事を主張してゐる。クロム酸鉛を例にとれば次の如くにしてその層狀沈澱を説明する。

クロム酸加里を含んだ寒天中に硝酸鉛を擴散せしむればクロム酸鉛及び硝酸加里を生じこの時寒天の解膠力の爲前者は先づ膠狀を呈する。他方電解質なる硝酸加里は常にクロム酸鉛を凝固せんとしてゐる。最初の中は硝酸鉛の濃度は大であり、従つて寒天ゲルは過剰のクロム酸鉛を膠狀に保存することが出来なくなり、クロム酸鉛は凝固する。この際反應生成物である硝酸加里は凝固を著しく容易ならしめる。硝酸鉛の溶液は絶えず補充されてこの沈澱層を通過して進み、更に次のクロム酸加里の層に到れば寒天の保護作用を受けて膠狀のクロム酸鉛を生成する。是れは既に沈澱してゐる固體狀のクロム酸鉛の爲めに吸着されてその上に落ちる。従つて沈澱の次の層は實際上クロム酸イオンは存在しないことになり、硝酸鉛はクロム酸加里の濃厚な次の層に到るまで沈澱を作らずに擴散して行き其處で初めて再び膠質を作る。徐々に膠質の濃度が高まると再び凝結して附近の膠質を吸着する。

この説明には膠質が固體の存在に依つて凝結する事が必要であるが、この問題に關して Dhar 等は實際に固體狀の $PbCrO_4$ が膠狀の $PbCrO_4$ を吸着し凝固せしむることを認めてゐる。併し固體に依つて膠質が凝固しない場合には説明が複雑になる。例へば硝酸第二水銀と沃化加里から沃化第二水銀の環狀沈澱の生ずる場合がそれである。この時には反應の結果出来た硝酸加里が主として凝固の役を演ずるものと考へられる。 Sb_2S_3 のゾルは容易に電解質に依つて凝固し相當多量の電解質がこの沈澱に吸着されることは實驗的に知られてゐるが、このことが沃化第二水銀の場合にも同様起るものとすれば、最初生じたゾルは硝酸加里の爲めに凝固し、此の際に附近の硝酸加里の一部を吸着する。従つて沈澱層の次の層には凝固作用をなすものが減少し硝酸水銀の擴散に依つて生ずる沃化水銀は凝固する事なく膠狀の層をなすに到る。かゝる過程を繰返すことに依つて沈澱層と膠狀層が交互に現はれる。ゼラチンに於ける沃化第二水銀の環が赤色を呈する結晶狀の層と、黄色を呈する膠狀の層とより成る事は以上の如くに説明される。又 Dhar 等は此の點から見てリーゼガング環を二種類に分類してゐる。即ち第一種は沈澱層の次に澄明な全然沈澱等の認められないもので、第二種は上の場合の如く環が膠質の凝固したものより成り之に續いて解膠した膠質の層をもつものである。

この説を支持する事實が實驗的に得られてゐる。先づ新しく沈澱した $BaSO_4$ は種々の膠狀物質例へば Sb_2S_3 , AgI , $AgBr$ 等のゾルを吸着をして之を凝固せしめる。同様に固體狀の $PbCrO_4$ は自分のゾルを凝固する。又少量のゼラチンをゾルに加ふれば安定となりこの凝固は困難になる。之は電解質によるゾルの凝固に對する保護作用と同様である。之とは反對の場合もあるが(例へば Ag_2CrO_4) 多くの場合ゾルは新しく沈澱した固體狀の同一物質に依つて凝固する事が認められた。Dhar は此の外、反應物質及び媒質の濃度に依る環狀沈澱の状態の變化や層間距離がこのコロイド説によつて定性的に説明される事を示してゐる。しかしこの説の根本的問題即ち環狀沈澱を作る難溶性物質が、沈澱する以前にゾルの状態になつてゐるかどうかといふこと、及びその膠質粒子が自由にゲル中を移動することが出来るかといふことに就いては確證がない。寧ろ膠質粒子のゲル中に於ける擴散は極めて遅いのが一般とされてゐる。従つてこの説の適用範圍は極めて限定される。

(3) Bradford の吸着説¹⁷⁾

之はゲル又は他の媒質中に生じた微細な沈澱粒子が附近より溶質(内部電解質)を吸着し、擴散して入つて來た外部電解質はこの沈澱の次の層には反應すべき溶質が著しく少いためその儘通過し更にその次の反應溶質の豊富な層に到つて初めて次の沈澱層を作るといふのである。

この説では當然沈澱粒子の大さとその吸着能が問題となる。Holmes¹⁸⁾が鹽化金を含む珪酸ゲ

ルに還元剤として蔘酸を擴散せしめて得た金の沈澱は、結晶狀の粗い層とコロイドの層が交互に層をなしてゐるが、之は最初に出来た微細な沈澱が溶質を吸着するため次の層は溶質の濃度が減少し従つて沈澱する粒子は大きくなると説明してゐる。ゲル中にて吸着が存在する證明として、クロム酸加里を含んだゼラチン膜の上に、クロム酸鉛をのせてその粒子の周圍に無色の暈が出来た事などを擧げてゐる。又ゲル以外の媒質の場合についても此の説を擴張してゐる。例へば Hedge¹⁷⁾ の行つた實驗即ち毛細管中に食鹽水を入れ之に鹽酸を擴散せしめると食鹽の結晶が週期的に析出するのは、互に反對方向に移動する之等兩溶質が、毛細管中に既に析出してゐる食鹽の結晶に吸着せられて取去られるためであるとなし、沈澱の吸着能を重視してゐる。又此の外 Bradfold¹⁸⁾ はゼラチンの稀水溶液にアルコールを擴散せしめて、水中に懸濁した美しいゼラチン粒子の層を得た。

この吸着説に反對して Dhar は自分の實驗結果より、新しく沈澱した MnO_2 が非常によい電解質の吸着剤であるが、それでも尚その時吸着する $AgNO_3$, $CdCl_2$ 等の電解質の量は全量の極く一部分に過ぎぬ事を論じてゐる。又 $BaSO_4$ は殆ど $CuCl_2$, $CuSO_4$ をを吸着しないし、新しく沈澱した Ag_2CrO_4 は K_2CrO_4 を殆ど吸着しないことが知られてゐる。又沈澱が吸着力を無視しうる程比較的大な結晶の場合にも週期的沈澱が多くある處を見れば、Bradfold が微細沈澱の吸着能を過大視して居ることは疑ない。

(4) 過飽和説

1897年 Wi. Ostwald¹⁹⁾ によつて始められたものでリーゼガング現象の理論として最も古く然も最も有力である。最近 Bauer^{19) 19)} によつてこの説に基いた定量的研究が成されてゐる。

重クロム酸加里を含んだゼラチン中に硝酸銀が入つて行く時生ずる重クロム酸銀は最初は沈澱することなく先づ過飽和状態になる。擴散が進んでイオンの濃度が限界の過飽和積に達して初めて沈澱する。一旦沈澱が生ずると附近の過飽和状態にある重クロム酸銀は核に向つて擴散し沈澱の次には溶質の稀薄な層が出来、従つて硝酸銀はこの層では過飽和積に達することなく通過し、次の溶質の濃度な層に到つて再び過飽和積に達して沈澱を生ずるといふのである。この過飽和説を支持する論文は次に述べる Bauer 以外に Hughes²⁰⁾ に依つて殆ど同様に成されてゐる。

過飽和説の主張と根本的に相反する實例もある。例へば試験管中に $MgCl_2$ を含んだゼラチンを作り之に濃厚なアムモニア水を擴散せしめると互に非常に離れた $Mg(OH)_2$ の層を生ずるが、之と同様なゼラチンに豫め少量の $Mg(OH)_2$ を沈澱を含ませた場合には、既に沈澱核が存在するにも拘らず美しい層を作る事が出来る¹⁹⁾。又沃化鉛の小結晶を豫め含ませたゼラチンに硝酸鉛の溶液を擴散せしめる場合にも同様に層狀沈澱が得られる。

a) 過飽和説によるリーゼガング沈澱の空間的及び

時間的間隔に對する定量的研究

Bauer^{19) 19)} は最近 Ostwald の過飽和説に基いて新しい理論を提出し、之が Morse 及び Pierce²¹⁾ に依つてなされた實驗結果とよく一致することを確め、リーゼガング現象の定量的研究にある程度まで成功してゐる。以下その概要を紹介する。

Ostwald の過飽和説に依れば、未だ沈澱の無い場所に新たに沈澱が生ずる爲には反應すべきイオンの濃度が先づ或る準安定な過飽和積 H を超える事が必要であるが、之に反し沈澱が既に存在する場合には H に比べて非常に小さい可溶積 L を超えれば充分である。従つて今日に

對して L は 0 と見做せるものと假定する. さて硝酸銀と重クロ酸加里の場合を例に取り, ゲル中に入つて行くイオン (Ag^+) を u イオンとしゲル中から出るイオン ($Cr_2O_7^{2-}$) を v イオンとする. u イオン及び v イオンの最初の濃度を夫々 u_0, v_0 ; 各時間各位置に於ける濃度を夫々 u, v ; 擴散係数を a^2, b^2 とすれば Ficks の法則により

$$\frac{\partial u}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \quad \frac{\partial v}{\partial t} = b^2 \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} \dots\dots\dots (1), (1')$$

今 u イオンが大きな容器に常に一定の初期濃度 u_0 を保ち, 之が v イオンを含む毛細管中に擴散して行く場合を考へれば (1), (1)' の解は次の如くなる. (X 座標は溶液とゲルの界面を原点としゲルの方向に正をとる.)

$$u = u_0 \left[1 - \theta \left(\frac{x}{2a\sqrt{t}} \right) \right] \dots\dots\dots (2)$$

$$v = \frac{v_0}{2} \left[1 + \theta \left(\frac{x}{2b\sqrt{t}} \right) \right] \dots\dots\dots (3)$$

茲に
$$\theta(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-\beta^2} d\beta \dots\dots\dots (4)$$

以下すべて沈澱の實際に起る位置, 時間及びその時の濃度に * を附することとする. x^*, t^* に於いて沈澱が起るには次の二つの條件が滿されるを要する.

1. m, n を u, v 兩イオンの化學的反應に相當したある整数とすれば

$$u^{*m} \cdot v^{*n} = I \dots\dots\dots (5)$$

2. この位置で初めて準安定な I なる積に達するのであるから, $u^{*m} \cdot v^{*n}$ はその附近の極大値を取るべきである. 従つて

$$\left(\frac{\partial u^m v^n}{\partial x} \right)^* = 0 \dots\dots\dots (6)$$

又は
$$mv^* \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^* + nu^* \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)^* = 0 \dots\dots\dots (6')$$

Morse 及び Pierce に依つて實驗的に確められてゐる如く, v^* は最初の濃度 v_0 と殆ど等しいと假定すれば,

$$v^* = \text{const}, \quad v^* \sim v_0 \dots\dots\dots (7a, b)$$

(5) 及び (2) より

$$u^* = u_0 \left[1 - \theta \left(\frac{x^*}{2a\sqrt{t^*}} \right) \right] = \text{const.}, \quad u^* \sim \sqrt{\frac{I}{v_0^n}} \dots\dots\dots (8a, b)$$

之より週期的沈澱の全過程を通じて

$$\frac{x^*}{2a\sqrt{t^*}} = k \dots\dots\dots (9)$$

なる比は常に一定であることが判る.

又之から $\Delta x, \Delta t$ の間隔にある隣接した二つの沈澱の間には次の三つの關係が導かれる.

$$\frac{x^* + \Delta x}{\sqrt{t^* + \Delta t}} = \frac{x^*}{\sqrt{t^*}} \dots\dots\dots (10)$$

$$1 + \frac{\Delta x}{x^*} = \sqrt{1 + \frac{\Delta t}{t^*}} \dots\dots\dots (10')$$

$$\frac{\Delta t}{t^*} = 2 \frac{\Delta x}{x^*} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\Delta x}{x^*} \right) \dots\dots\dots (10'')$$

(7b), (3) 及び(6')より

$$\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)^* \sim 0 \quad \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^* \sim 0 \dots\dots\dots(11), (12)$$

更に問題を簡単にする爲 Bauer は先づ

$$\Delta x \ll x^*, \quad \Delta t \ll t^* \dots\dots\dots(13)$$

を假定して(10')より

$$\frac{\Delta t}{t^*} \sim 2 \frac{\Delta x}{x^*} \dots\dots\dots(14)$$

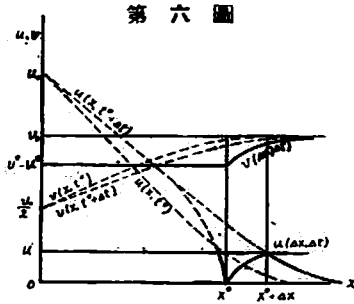
なる簡単な關係を得た. 之は第二表に示す Morse 等の實驗とよい一致を示してゐる.

第 二 表

群	u_0 g. äqu. Liter AgNO ₃	v_0 g. äqu. Liter K ₂ CrO ₄	$\frac{x^*}{\sqrt{t^*}}$ cm. Sec ⁻¹	$\frac{\Delta t}{t^*}$	$2\Delta x/x^*$
A	2	$\frac{1}{75}$	0.01656	0.106	0.104
			0.01663	0.104	0.102
			0.01671	0.104	0.104
			0.01700	0.105	0.103
			0.01670	0.105	0.103
B	1	$\frac{1}{75}$	0.01523	0.129	0.126
			0.01524	0.138	0.130
			0.01549	0.118	0.115
			0.01533	0.089	0.090
			0.01523	0.133	0.128
C	1	$\frac{1}{150}$	0.01462	0.162	0.159
			0.01466	0.146	0.143
			0.01467	0.146	0.146
			0.01462	0.162	0.155
			0.01453	0.156	0.150
			0.01477	0.154	0.150
			0.01468	0.154	0.143
0.01465	0.153	0.149			
D	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{150}$	0.01384	0.100	0.093
			0.01377	0.147	0.142
E	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{150}$	0.01311	0.210	0.199
			0.01292	0.210	0.197
			0.01335	0.202	0.189
			0.01313	0.192	0.186
			0.01299	0.198	0.193
0.01310	0.202	0.193			

(14)に依り $\frac{\Delta t}{t^*}$ と $\frac{\Delta x}{x^*}$ の關係が與へられたのであるが, 是等を各々別に得る爲には今一つの式を必要とする. それには u イオンと v イオンの當量が沈澱する時に x^* の附近に一つの

濃度の谷が出来ると考へる。この濃度の谷は第六圖に實線で示す部分で、沈澱直後の u イオンの濃度曲線はかゝる形を取るものである。沈澱が出来ない場合の濃度曲線と、沈澱による擴散成分の濃度減少とを考へれば x^* 附近の沈澱後の濃度曲線 $u(x, t)$ は次式により表はされる。



$$u(x, t) = u_0 \left[1 - \phi \left(\frac{x^* + \Delta x}{2a\sqrt{t^* + t}} \right) \right] - u_0 \left[1 - \phi \left(\frac{x^*}{2a_1\sqrt{t^* + t}} \right) \right] \left[1 - \phi \left(\frac{\Delta x}{2a_1\sqrt{t}} \right) \right] \dots (15)$$

近似的には

$$u(x, t) \sim \left[u^* - u_0 \left(\frac{\partial \phi}{\partial t} \right)^* \Delta t \right] \phi \left(\frac{\Delta x}{2a\sqrt{t}} \right) - u_0 \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)^* \Delta x \dots (15')$$

然らば第二の沈澱は何處で起るか、といふ事が問題になるが、その位置が $u(x, t)$ が x に關して極大値をとる附近であるのは明かである。従つて(15')に(14)を代入して $\frac{\partial u}{\partial x}$ を求め之を 0 と置けば、

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \left(u^* + \frac{u^0}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{x^*}{2a\sqrt{t^*}} \cdot e^{-\frac{x^{*2}}{4a^2 t^*}} \cdot \frac{dt}{t^*} \right) \frac{e^{-\frac{\Delta x^2}{4a^2 t}}}{a\sqrt{\pi} \Delta t} - \frac{u_0 e^{-\frac{x^{*2}}{4a_1^2 t^*}}}{a_1\sqrt{\pi} t^*} \dots (16)$$

(16) を計算、省略*して結局

$$\sqrt{\frac{dt}{t^*}} = -\text{一定} \dots (17)$$

が得られる。是は第二表に示す如く實驗的にも確められてゐる。又種々の實驗結果から上の諸式を用ひて a 、及び H を決定する、ことが出来る。(17) から (14) が一定となる事、従つて法則性の (1), (2), (4) 式が理論的に導かれたことになる。

b) Morse 及び Pierce²¹⁾ の實驗

リーゼガング現象の定量的實驗の最初に行はれたものでその實驗結果はよく引用されてゐる。AgNO₃ を K₂CrO₄ を含んだゼラチン中に擴散せしめ Ag⁺ 及び CrO₄²⁻ の初めの濃度 u_0, v_0 を

$$* \frac{\Delta x^2}{4a^2 \Delta t} \sim \frac{x^{*2}}{16a^2 t^*} \cdot \frac{\Delta t}{t^*} \ll 1$$

と假定し、(8a,b) 及び (9) から

$$\frac{u^*}{u_0} \cdot k e k^2 = [1 - \phi(k)] k e k^2 \sim \frac{1}{u_0} \sqrt{\frac{H}{v_0^2}} k e k^2 = m$$

なる省略を行へば

$$\frac{k}{\sqrt{\pi}} \left(1 - \frac{m\sqrt{\pi}}{4} \right) \cdot \frac{\Delta t}{t^*} - \sqrt{\frac{\Delta t}{t^*}} + \frac{m}{k} \sim 0$$

従つて

$$\sqrt{\frac{\Delta t}{t^*}} \sim \frac{1 - \sqrt{1 - \frac{4}{\sqrt{\pi}} m + m^2}}{k \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} - \frac{m}{4} \right)}$$

色々についた場合の x^* , 及び t^* , $x^*/\sqrt{t^*}$, $\Delta t/t^*$, $2\Delta x/x^*$ を測定したものでその結果を一例に示すと次の如くである。

第 三 表

t^* sec.	x^* cm	$x^*/\sqrt{t^*}$ cm/sec-1/2	$\Delta t/t^*$	$2\Delta x/x^*$
1580	0.674	0.01696	0.108	0.110
1750	0.711	0.01700	0.109	0.101
1940	0.747	0.01694	0.108	0.110
2150	0.788	0.01700	0.109	0.107
2358	0.830	0.01702	0.101	0.096
2620	0.870	0.01703	0.109	0.115
2910	0.920	0.01699	0.105	0.093
3215	0.963	0.01704	0.104	0.108
3550	1.015	0.01701	0.104	0.099
			mean: 0.105	mean: 0.103

この表より明かなる如く $\frac{x^*}{t^*}$ が全過程を通じて一定であるに反し、 $\frac{\Delta t}{t^*}$ 及び $\frac{\Delta x}{x^*}$ はかなり強い偏りを示してゐる。一般には一層に就て 1%位の減少を見る。又全體を通じては $\frac{\Delta t}{t^*}$ 相當した $\frac{2\Delta x}{x^*}$ より幾分高い値を示してゐるが、之は(14)の如き近似式を用ひたためであつて(10')の正確な式を用ふれば両者がよく一致する事は次の表で明かである。

第 四 表

	観測値 $\Delta t/t^*$	(10')により $2\Delta x/x^*$ より得た計算値 $\Delta t/t^*$
A	0.105	0.105
B	0.133	0.132
C	0.153	0.154
E	0.202	0.202

(5) リーゼンゲ現象を波動力學的に説明せんとする試み

週期的化學反應の波動性に最初に着目したものに前述の Wo. Ostwald の擴散波説があるが、之と全く異つた觀點から、その波動性を波動力學的に解決せんとする試みが最近 Michaleff, Nikiforoff, Schemjakin¹⁴⁾及び Wulff, Christianisen¹⁵⁾等に依つてなされてゐる。

(i) 擴散粒子に de Broglie 波を附屬せしめ得ること。物質粒子が運動をなす時その運動速度に相當した波動が伴ふことは、高速度の運動に對しては電子廻折現象からも既に證明された明らかな事實である。しかしゲル中に於けるが如き極めて遅い運動に對してもかかる波動性を考へ得るものとすれば、その粒子の運動に伴ふ波の波長は de Broglie 依り

$$\lambda = \frac{h}{mv} \dots \dots \dots (1)$$

で與へられる。

v: 平均速度

m: 粒子の質量

一例として分子量 100 なる分子の場合には

$$m = 100/6 \times 10^{25} \text{ gr.} \quad h = 6.55 \times 10^{-27} \text{ erg. sec}$$

を代入すれば $\lambda \sim 40 \times 10^{-6} \frac{1}{v}$

即ち v が $10^{-5} \sim 10^{-6}$ cm/sec であると其の波長 λ は macroscopic に觀測し得る大さとなる。

今擴散粒子全體の運動を考へる時は(1)より

$$\lambda = \frac{a}{bV} \dots\dots\dots (1')$$

$$\lambda V = \text{const.} \dots\dots\dots (2)$$

週期的反応の場合は λ を以て隣接した二つの層状沈澱間の距離を表はし、 V は擴散の擴がる速さを表はすものと考へる。又 a 及び b はある常數。然らば λV に対しては Dimension より見て $\lambda V = \text{cm} \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ “毎秒の擴散球面の表面積の増加” といふ物理的意義を與へる事が出来る。

(2) 式の實驗的證明として Schemjakin 等は次の五つの場合について實驗を行つた結果表に示す如く満足な結果を得た。

ゲル内電解質	媒質	ゲル内電解質
1. AgNO_3	2.5% gelatine	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
2. PbNO_3	1% Agar	KJ
3. MgCl_2	2.5% Agar	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$
4. Sekünd. Nat. Hydrophosphat	2.5% Agar	KCl
5. AgNO_3	2.5% Agar	Sekünd. Nat. Hydroarsenat.

第五表

AgNO_3 (飽和) + 2.5% Gelatine + 0.005 $\text{MK}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

MgCl_2 (飽和) + 2.5% gelatine + $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

V cm/sec. $\cdot 10^3$	λ cm $\cdot 10^2$	λV konst. $\cdot 10_9$
2.83	10.5	2.34
1.81	12.2	2.37
1.45	16.3	2.32
1.31	17.8	2.32
1.08	18.9	2.13

V cm/sec. $\cdot 10^5$	λ cm $\cdot 10^2$	λV konst. $\cdot 10^6$
2.7	14	3.7
1.3	27	3.5
1.0	33	3.3
0.9	36	3.3
0.9	40	3.6

平均値 $2.26 \times 10^{-8} \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$

平均値 $3.5 \times 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$

然らばこの $\lambda V = \text{const.}$ と前述の Ficks の法則より得られた $\frac{x}{t} = \text{Const.}$ とは如何なる關係にあるか。今後者を書き變へれば $\frac{x}{t} \cdot x = x \cdot v = \text{const.}$ となり前者と形式上の類似を示す。只其の異なる點は $x_n = \sum_{i=1}^n \lambda_i$ 又 v と V も同様の關係にあることである。この形式的類似の起る理由は次に述べる如き Ficks の擴散方程式と Schrödinger の波動方程式の形式的類似にある。

ii) Ficks の法則と Schrödinger の波動方程式の形式的類似¹⁰⁾。

波動函數 ψ に対する Schrödinger の微分方程式は次の如く書かれる

$$-\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi \dots\dots\dots (3)$$

こゝに H は Hamilton Operator である。波動力等の統計的見解に従へば (1) 式は確率方程式である。時刻 0 に於ける $\psi(q)$ を知り得るならば任意の時間後に於けるこの値を知ることが出来る。擴散現象の場合の如く多數の粒子よりなる系を考へる時には、一つの粒子が q 空間即ち位置座標のある一定素體積中に存在する事の確率密度 w は、確率密度振幅 ψ に依つて次の如く表はされる。

$$w = \psi\psi^* \dots\dots\dots (4)$$

茲に ψ^* は ψ の共軛函數、又 (4) が成立つ爲には ψ が Normierung の條件

$$\int \dots \int \phi \phi^* dV = 1 \dots \dots \dots (5)$$

を充す事を要する。多数の同種の粒子より成る場合には(2)式は q-空間に於ける是等の粒子の位相點の密度と解釋する事が出来る。然らば(1)式によつて粒子の密度の分布が時間に依り如何に變化するかが規定せられる。個々の粒子が質量 m なる質點であり U なるポテンシヤルに依る力が作用してゐる場合には(1)は次の如くなる。

$$-\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \phi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta \phi + U \phi \dots \dots \dots (6)$$

(6)式は上述の如き粒子群の重心が力の作用の爲めに運動する以外に粒子群自身がその重心の周りに時間と共に擴散して行く事を示すものである。

ポテンシヤル U を考へない場合(4)式は次の如くなる。

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \varepsilon \cdot \Delta \phi \quad \text{茲に} \quad \varepsilon = \frac{i\hbar}{4\pi m} \dots \dots \dots (7)$$

又 Ficks の法則から

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \cdot \Delta u \dots \dots \dots (8)$$

此の二つの微分方程式は同一の境界條件の場合全く同一の解を與へる。

iii) Christiansen の説

i) に於て述べた Schemjakin 等の説と同じ立場から出發し之を更に理論的に發展せしめたものであつて先づ擴散粒子の平均運動に de Broglie の式及び Schrödinger の波動方程式が適用可能なることを假定し、之よりリーゼガング現象を力學的な波動性の結果として説明せんとするものである

さて沈澱の生ずる位置と時間との間に $\frac{x_2}{t} = \text{const.}$ なる關係のある事は既に述べた。(法測性(4))従つて沈澱の進行速度は $v = \frac{dx}{dt} = \frac{x}{2t}$ となり之を(i)の(4)式に代入して波長 λ , 従つて波數 N が求められる。此の N を Schrödinger の波動方程式

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + 4\pi^2 N^2 \phi = 0$$

に代入し

$$\frac{m^2 \pi^2}{\hbar^2} \cdot \frac{x^4}{t^2} = k^2 + \frac{1}{4}$$

と置けば

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{k^2 + \frac{1}{4}}{x^2} \phi = 0 \dots \dots \dots (9)$$

となる。

(9)を積分して ϕ を求めれば、(5)及び(4)より粒子の確率密度 W の解として二つの答が得られるのである。併し粒子の濃度分布が一義的に決定される爲には、この二つの解は等しくなければならぬ。このための條件を數學的に取扱へば、結局

$$x = e^{\frac{\hbar}{4k} (2r+1)} \quad (r: \text{整数}) \dots \dots \dots (10)$$

が得られる。是即ち“沈澱位置の對数は等差級數をなす”といふ前述の法則性(3)(p. 87)に

外ならぬ。又 r が $0, 1, 2, \dots, 2k-1$ の $2k$ 個の値を取り得る事及び最大限 $2m$ 個に限る事を理論的に導き之より層の数は $2k$ に等しかるべき事を結論してゐる。此の結果を確める爲に重クロム酸銀に就て実験を行ひ、反応管の長さには無關係に層の数が略々65なる事を見出した。此の場合 $k=32$ であつて、この k の値と $\frac{N}{L}$ の實測値とより前述の k の定義式を用ひて、逆に沈澱物質 $Ag_2Cr_2O_7$ の分子量を計算出来るが是はあまりよく一致しない。

この説は Christiansen 自身も認めてゐる如く未だ不完全であつて實驗結果を充分説明する事が出来ない。且つ沈澱現象に於ける化學性を全然無視してゐるのは特色であると同時に重大な欠陥であらう。又この説より得られる結果、例へば $\lambda V = \text{一定}$ なる關係は必ずしも粒子の波動性を考へずとも、單に Ficks の法則からでも導き得るをもつてこの事から直ちに擴散粒子の波動性を断定するのは早計であらう。

結 語

この現象の新實驗例は續々発見されつゝあり、その總数は今では非常な數に達してゐる。同時にその機構に關しても多くの理論が提出されてゐるが、以上の如く何れも一長一短で全現象を説明するには不十分である。併し最後に述べた(4)及び(5)の二説、特に後者は種々の意味に於いて、その將來の發展が注目されてゐるのである。

(昭和十年十一月)

文 獻

- | | |
|---|--|
| 1) Lincoln, A. T. and Hillyer, J. C., J. Phys. Chem., 38, 907 (1934). | (1934). |
| J. E. Heck and M. G. Mellon, <i>ibid.</i> , 38, 85 (1934). | 11) 伊勢村壽三., 日本化學會誌, 55, 809 (1934). |
| 2) Roy, S., Kolloid-Z., 54, 190 (1931). | 12) Lakhani, M. P., & Mather, R. N., Kolloid-Z., 67, 59 (1934). |
| 3) Ratelade, M. J., Compt. rend., 199, 555 (1934). | 13) Ostwald, Wo., <i>ibid.</i> , 36, 380 (1925). |
| 4) Hedges, E. S., J. Chem. Soc., 1929, 2779. | 14) Michaleff, P., <i>ibid.</i> , 66, 197 (1934). |
| 5) Holmes, H. N., J. Amer. Chem. Soc., 49, 1187 (1918). | 15) Christiansen, J. A. & Wulff, I., Z. physik. Chem. [B], 26, 187 (1934). |
| 6) Davies, E. C. H. and Sivertz, V., J. Phys. Chem., 30, 1467 (1926). | Baughan, E. C., Nature, 134, 778 (1934). |
| 7) Liesegang, R. E., Kolloid-Z., 17, 141 (1915). | 16) Fürth, R., Z. Physik, 81, 143 (1933). |
| 8) Bradford, S. C., Biochem. J., 10, 169 (1916), 11 14 (1917), 14, 29 (1920), 15, 561 (1921). | 17) Bradford, S. C., Kolloid-Z., 30, 364 (1922). |
| 9) Dhar, N. R. and Chatterji, A. C., Kolloid-Z., 31, 15 (1922), J. Phys. Chem., 28, 41 (1924), Kolloid-Z., 37 289 (1925). | 18) Ostwald, Wi., Z. physik. Chem., 27 265 (1897). |
| 10) Bauer, H., Z. Physik. Chem. [B], 27, 145 | 19) Bauer, H., Kolloid-Z., 64, 181 (1933). |
| | 20) Hughes, E. B., Kolloid-Z., 71, 100 (1935). |
| | 21) Morse, H. W., & Pierce, G. W., Z. physik. Chem. 45, 589 (1903). |
| | 22) Hatschek, Kolloid-Z., 38, 151 (1926). |