

## 金属に対する氣體の擴散

窪 川 眞 男

- |                   |                |
|-------------------|----------------|
| 〔I〕 擴散現象の特殊性      | 〔IV〕 擴散と吸着との關係 |
| 〔II〕 擴散速度の温度による變化 | 〔V〕 擴散の機構      |
| 〔III〕 同上、壓力による變化  | 〔VI〕 擴散現象の應用   |

金属に対して一般に之と反應せざる氣體が接觸する場合、通常二つの型の表面現象を作ふものである。即ち一つは短時間に平衡に達し、物理的吸着と呼ばれるものであり、他の一つは平衡に達するのに相當長時間を要する現象である。此後者は果して如何なるものかと云ふに、やはり一種の表面吸着であつて、活性化エネルギーを必要とする活性化吸着であるとも云はれるし、又表面現象に非ずして金属内部へ氣體分子が入り込む現象であるとも云はれる。更に又金属内部へ入り込むにも二つの過程があつて、結晶粒子の界面（内部表面とも云ふ）へ外部表面から除々に吸着分子が移動する場合と、今一つは金属原子の格子を通過して均一に溶解する場合とが考へられる。

是等の色々な考へ方は金属と氣體の種類や温度の如何によつて夫々異つた考へ方を必要とするのであらうが、同一條件に於ける同じ現象に対して種々の議論の行はれてゐるのは、通常の如き粉末試料に対する吸着速度の測定からは何等決定的な裁斷を下し得ない爲である。

金属の薄膜を通して其一方から他方へ氣體が擴散する現象は古くから研究の對象となつてゐる。併し此現象に關する詳細な研究、特に吸着現象との密接なる關係に就ては最近になつて漸く明かとなり、上記の如き界面現象に關する種々の議論に対して有力なる論據を與へたと思はれるので、擴散現象に対する從來の研究の概要及びその應用と併せて茲に御紹介する次第である。

### 〔I〕 擴散現象の特殊性

1866年 Graham が白金の膜を通して水素が擴散する現象を見出したのが此種の研究の最初であらう。其後多くの研究者が種々の金属及び種々の氣體に就て擴散速度の測定を行つてゐる。

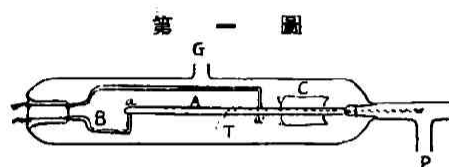
その主なるものを挙げると(1)水素のニツケル<sup>1)~4)</sup>、鐵<sup>1)4)5)12)</sup>、白金<sup>1)13)</sup>、パラヂウム<sup>6)7)</sup>、銅<sup>11)12)14)</sup>、モリブデン<sup>12)</sup>、アルミニウム<sup>25)26)</sup>に對する擴散。(2)酸素の銀<sup>8)~10)</sup>に對する擴散。(3)窒素の鐵<sup>5)</sup>、モリブデン<sup>12)</sup>に對する擴散。(4)一酸化炭素の鐵に對する擴散<sup>5)</sup>。(5)水蒸氣の銅<sup>27)</sup>に對する擴散等である。

水素は殆んどすべての金属を擴散する。併しヘリウム、アルゴンに之に反して殆んどすべての金属を擴散し得ない。ヘリウムが銅、ニツケル等の金属中を擴散する速度は水素に比して $10^3$ 倍も小さいものと計算されてゐる<sup>12)</sup>。之より見ると擴散の容易さは分子の大きさにのみよる様と思はれるが窒素の如き例を見れば擴散の特殊性が諒解される。即ち窒素は銅の中へは擴散し得ないにも拘らず、鐵、モリブデン、クロム鐵合金中へは容易に擴散する。又水蒸氣は窒素と逆で銅の中を擴散する( $800^\circ\text{C}$ に於て $1.9 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^2 \text{ sec at/cm}$ )が、クロム鐵合金中を擴散し得ない<sup>27)</sup>。故に擴散現象は決して濾紙で水を濾す様に金属の結晶粒子の間隙から氣體の流出する

が如き物理的なものではなく、金属原子と氣體分子との間の特殊な相互作用によつて始めて起り得る現象である(尙後章参照)。

## 〔II〕 擴散速度の温度による變化

擴散速度は常温では極めて小さくて測定困難であるが温度の上昇と共に指數函数的に増大して測定可能となる。その測定方法の原理は簡單であつて薄い金属の膜 (0.1mm の order) の片方に氣體を一定の壓力で接觸せしめ、他の片側を絶えず真空に引き乍ら擴散して來る氣體を捕集してその量を測定する。片方を真空にせず、單に兩側に壓力差を與へるのみの場合もある。最近用ひられた便利な裝置<sup>12)</sup>を紹介すると第一圖 A の如く薄い金属で造つた一端の閉じた管に B



の導線から直接電氣を通して所要の温度に保ち、G より管の周圍に一定壓力の氣體を滿して P、即ち管の内側から水銀ポンプで擴散して來る氣體を速かに取去り、之をテブラポンプで捕集して分析する様になつてゐる。尙 T は熱電對、C は冷却用

のニツケル片である。B の太さを適當にすると aa' の部分が 10°C 以内で一定の温度に保ち得ると云ふ。

擴散速度に対する理論式としては Richardson 等<sup>13)</sup>が理論的に導き、白金に対する水素の擴散に適用した式がある。即ち、

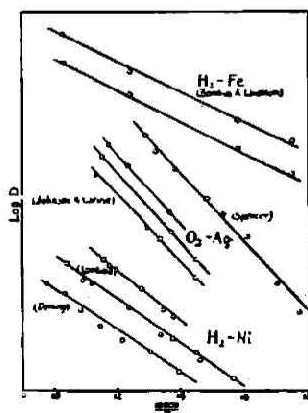
$$D = k/d \sqrt{P} \sqrt{T} e^{-\frac{b}{T}} \quad (1)$$

茲に D は單位表面に対する擴散速度、P は氣體の壓力(金属の他の側は真空とする)、d は金属の厚さ、k 及び b は恒數である。  $\sqrt{T}$  の項は指數の項に比して變化が少いので之を恒數と見做せば一定の壓力の下では、

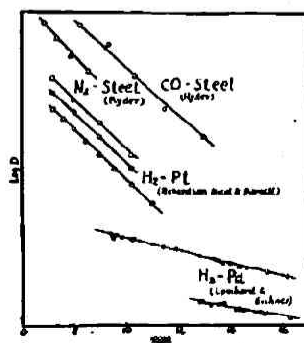
$$D = k' e^{-\frac{b}{T}} \quad (2)$$

此關係の成立する事は  $\log D$  と  $\frac{1}{T}$  とを圖示すれば第二圖及び第三圖に示した如く、あらゆる場合によい直線が得られる事から明かである。D を厚さ 1mm、表面積 1cm<sup>2</sup> の金属板を毎秒擴散する氣體の標準状態に於ける cc で表はして、b 及び k を求むれば第一表の如くである。

第 二 圖



第 三 圖



第一表

| 系                  | b           | k                     | 文 献    |
|--------------------|-------------|-----------------------|--------|
| H <sub>2</sub> -Ni | 7710        | $2.3 \times 10^{-2}$  | 3)     |
|                    | 6930        | 0.85                  | 2)     |
|                    | 6900        | 1.4                   | 1) 11) |
|                    | 6700        | 1.05                  | 4)     |
| H <sub>2</sub> -Pt | 9800        | $1.41 \times 10^{-2}$ | 13)    |
|                    | 9000        | 1.18                  | 4)     |
| H <sub>2</sub> -Mo | 10100       | $0.93 \times 10^{-2}$ | 12)    |
| H <sub>2</sub> -Pd | 2100        | $4.1 \times 10^{-2}$  | 6) 7)  |
| H <sub>2</sub> -Cu | 8300        | $0.91 \times 10^{-3}$ | 12)    |
|                    | 9850        |                       | 34)    |
| H <sub>2</sub> -Fe | 4800        | $1.63 \times 10^{-3}$ | 12)    |
|                    | 4700        | 1.60                  | 1) 11) |
| H <sub>2</sub> -Al | 15600~21500 | 0.42~3.3              | 25)    |
| O <sub>2</sub> -Ag | 11300       | $3.75 \times 10^{-2}$ | 8)     |
|                    | 11300       | 2.06                  | 9) 10) |
| N <sub>2</sub> -Mo | 22500       | $8.3 \times 10^{-2}$  | 12)    |
| N <sub>2</sub> -Fe | 11900       | $1.5 \times 10^{-1}$  | 5)     |
| CO-Fe              | 9300        | $1.3 \times 10^{-3}$  | 5)     |

第一表によればbの値は金属及び氣體の兩方に關係する事が解る。此bは擴散の活性化エネルギーと見做されるものであるがその本性に就ては現在の處殆んど何も解つてゐない。唯格子内部へ氣體原子を潛入せしむるには主として格子を形成してゐる金属原子の方を活性化しなければならぬと考へられてゐる<sup>14)</sup>。

### 〔III〕 擴散速度の壓力による變化

一定の溫度に於て壓力を變へて實驗を行ふ場合、(1)式は次の如くなる。

$$D = k'' \sqrt{P} \dots \dots \dots (3)$$

金属の片側が眞空でなく壓力  $P_1$  ( $P_1 < P$ ) であると(3)式の  $\sqrt{P}$  の代りに  $(\sqrt{P} - \sqrt{P_1})$  で置き換へられる。

此  $\sqrt{P}$  の關係は金属内部への氣體の溶解度の測定に基いて提出されたものである<sup>15)</sup>。Sieverts 等の多くの實驗によつて二原子分子の溶解度は  $\sqrt{P}$  に比例する事が示されてゐる<sup>16)</sup>。之は金属内部に

於て氣體が原子に解離することによつて説明せられる事は次の如くである。

今、金属内部に於ても氣相に於ても氣體の分子狀態が同一であると假定すれば Henry の法則によつて氣體の溶解度は壓力に比例する。水素を例にとつて  $P$  をその壓力、 $C$  を金属中に於ける分子濃度とすれば、

$$P = k C$$

然るに水素分子が金属中で原子に解離して、此兩者が平衡狀態にあるものとすれば

$$C = k' (C_H)^2$$

前式に代入すれば、水素原子の濃度は、

$$C_H = k'' \sqrt{P}$$

水素の如き二原子分子が金属中に於て原子狀態で存在する事は多くの實驗によつて確められてゐる處である。初、氣體の擴散速度は確かに金属内部に於ける溶解度に比例するものと考へられるから、他に擴散速度を支配する因子がなければ(3)式によつて擴散速度が表はされる筈である。

(3) 式の近似的に成立する事は多くの實驗者の認めてゐる處である。併し一般に壓力の小さい範圍で多少(3)式から偏移する傾向が共通してゐる。之を實驗誤差と見做す人もあるが<sup>9)~10)13)</sup> 別に實驗式を提出してゐる人もある。例へばパラチウムに対する水素の擴散速度に對して<sup>17)</sup>、

$$D = k P^n, \text{ 但し } 0.5 < n < 1 \dots \dots \dots (4)$$

又鐵、ニッケルに對する水素の擴散速度に對して<sup>18)19)</sup>、

$$D = k (\sqrt{P} - \sqrt{P_1}) \dots \dots \dots (5)$$

但し、 $P_1$  は擴散が之以下の壓力では起らぬと云ふ極限の壓力を示す。

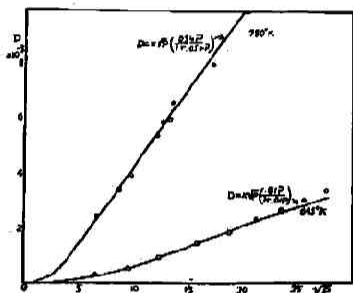
最近 G.E. 會社の研究員 Smithells 及び Ransley<sup>12)</sup> は温度及び壓力の廣範圍に亙つて鐵、銅、モリブデン等に對する水素及び窒素の擴散速度に就いて詳細なる實驗を行ひ、一定の温度に於て次式が成立する事を確めた。

$$D = k \sqrt{P} \left( \frac{aP}{1+aP} \right) \dots\dots\dots (6)$$

但し  $a$  は恒數である。  $P$  が相當大になれば  $\left( \frac{aP}{1+aP} \right)$  は 1 に近づくから (6) 式は (3) 式と同じ形となる。 Braaten & Clark<sup>34)</sup> も銅-水素系に對して (6) 式の成立を確めた。

(6) 式は他の多くの實驗者の data にも良く適用され、(3) 式の不備な點が補はれてゐる。例へばパラジウムに對する水素の擴散<sup>6)</sup> を例にとると第四圖の如く  $\sqrt{P}$  と  $D$  との關係は低壓の部分に於て直線から偏移して來るが (6) 式に従ふと (實線の曲線)、實驗結果がよく表はされる。

第四圖



(6) 式に於て  $a$  及び  $k$  の二つの恒數があるが、之を求めるには壓力の大きい時の直線部の傾斜から  $k$  を求め、次に此値を低壓の曲線部に使用すれば  $a$  が求まる。此  $a$  の値は (6) 式の説明と共に次章に於て述べ様と思ふ。

(4) 式は  $P$  の小なる時は (6) 式と近似的に等しい。又 (5) 式は第四圖に見られる如く直線が横軸を裁らない事と、 $P_1$  即ち或壓力以下では擴散の起らぬと云ふ限界壓力の存在しない事は理論的にも實驗的にも確められた<sup>13)</sup>。

擴散速度の壓力に對する變化には (6) 式が、又温度の變化に對しては (1) 式が現在の處正しいものと考へられるから擴散速度の一般式は次の如くなる。

$$D = \frac{k}{d} \sqrt{P} \left( \frac{aP}{1+aP} \right) \sqrt{T} e^{-\frac{b}{T}} \dots\dots\dots (7)$$

尙金属の厚さ  $d$  と擴散速度との關係も上式の如く正しく逆比例を示す事が確められてゐる<sup>3,9,10)</sup>。

#### [IV] 擴散と吸着との關係

氣體が金属内部へ擴散、或は溶解する場合、氣相から衝突した分子が直に金属内部に入り込むのではなく先づ表面に吸着された後、除々に金属内部に進入するものと考へられる<sup>14)</sup>。

擴散速度の測定に於て高温、高壓の下に實驗をすれば金属表面に於ける吸着量は金属内部に溶解してゐる量に比して極めて僅かであるから吸着の影響はあまり現れて來ない。處が比較的低温、低壓に於て實驗すれば表面に於ける濃度が相當影響を及ぼす様になつて來る。

氣體の吸着量は、表面の覆はれた分數  $\theta$  で表はすと Langmuir の等溫式により、

$$\theta = \frac{aP}{1+aP} \dots\dots\dots (8)$$

茲に  $a$  は吸着係數であつて一定の温度では恒數である。

扨て、吸着平衡が常に成立して居り、且つ吸着分子に覆はれた表面部分より擴散が行はれるものと考へると擴散速度は (8) 式と (3) 式とを組合せた (6) 式によつて表はされる譯である。

Smithells & Ransley は斯くの如く吸着と結び合せて (6) 式或は (7) 式を得たのであるが、此式の形は又他の考へ方で導かれなとも限らない。そこで自説を確める爲に此式に従つて出し

た吸着係数  $a$  の値と、他の實驗者が同じ金属の粉末状のものに就き吸着量の測定より求めた  $a$  の値とを比較して見た。處が此兩者の全く異つた方法から求めた  $a$  の値が極めてよい一致を示した。例へば鐵に對する水素の吸着の測定より Nitikin は  $653^\circ\text{K}$  に於て  $a=0.01$  を得たのに對し同じ金属、同じガスに就き擴散速度の測定<sup>1)</sup>から計算すると  $633^\circ\text{K}$  に於て  $a=0.015$  を得た。元來吸着係数は同じ金属試料を使用しても製造の際の僅かな變化によつて可なり其値を異にするのが普通であるが、斯くの如く全く異つた實驗によつたにも拘らずよい一致を示したのは興味あることである。

Wilkins<sup>18)</sup>は銅の酸化速度に對して、酸化銅表面に於ける酸素の吸着平衡を考へ、酸化銅膜中への酸素の擴散速度が表面に於ける吸着量に支配される事を述べてゐる。之は此場合と同様、擴散と吸着との密接なる關係を取扱つた例である。

又表面に於ける吸着量が擴散速度を支配するならば色々な表面の處理法によつて擴散速度に變化を生じなければならない。實際、鐵及びニッケルに對する水素の擴散速度に於て表面を豫め酸化したる後之を還元して實驗すれば何も處理を行はない光澤面に比して約2倍大なる速度を示し、又、表面をエツチングすれば約10倍も大なる速度を示した<sup>12)</sup>。此事は斯かる處理をすれば有效表面積が増大し、吸着量が増加するから、其結果擴散速度が増大したものと考へざるを得ない。

斯の如く表面に於ける吸着現象が極めて重要な役割を演ずるならば、アルミニウムの如き金属の表面に存在する極めて薄い酸化物の膜が水素の擴散速度に著るしい影響を及ぼす事が考へられる。アルミニウムに對する水素の溶解度は相當大で溫度と共に益々増加することが知られてゐるから擴散速度も大である筈であるが、夫にも拘らず他の金属に比して極めて小さい<sup>20)</sup>。Smithells & Ransley<sup>21)</sup>は此原因を表面膜によるものと考へ、真空中に於てアルミニウム表面を研磨し得る裝置を作り、豫期の如く擴散速度を増大せしめて測定することが出来た(第一表参照)。併しアルミニウム清淨面に對する酸素の吸着力が極めて強いので水素の擴散實驗中に於ても常に微量の混入酸素の爲に次第に擴散速度の減少する事が觀察された。

擴散速度式(6)は低壓(2mm以下)に於て銅-水素系の場合偏移が認められた。<sup>34)</sup>之は此式に用ひられた Langmuir の等溫式(8)に缺陷があるものとして説明されてゐる。

## 〔V〕 擴 散 の 機 構

I) 氣體は原子狀にて金属内を擴散する。此事は最初 Ramsay<sup>19)</sup>によつて唱へられ、 $\sqrt{P}$ の法則を説明する爲に缺くべからざる假定であつた。之が證明として最近 Farkas<sup>20)</sup>によつて行はれた重水素の實驗は興味がある。後で擴散の應用の項で述べる如く Pd 中を擴散する事によつて  $\text{H}_2$  及び  $\text{D}_2$  の分別が出来るのであるが、始めの混合ガス中の H と D との比を一定に採る限り、之が  $\text{H}_2$  と  $\text{D}_2$  の混合物であつても、又 HD との混合物であつても擴散して來た氣體は常に始めの氣體よりは H/D の比が大きくなり、其値は孰れも等しかつた。此實驗によつても水素は原子に解離して Pd 中を擴散する事が明かである。

硝子又は石英の如き非金属も亦水素を始め種々の氣體を擴散せしめる事が知られてゐる。併し〔I〕に記した様な氣體の種類による選擇性はなく、水素でもヘリウムでも容易に擴散するし、その速度は  $\sqrt{P}$  でなく  $P$  に比例する事から此場合は分子狀にて擴散するものと考へられる。此場合  $\text{SiO}_2$  の格子が大きい事が斯かる物理的な擴散を可能ならしめるものと思はれる。

(de Boer u. Fast<sup>27)</sup>)によれば  $800^\circ\text{C}$  に於て水蒸氣が銅の中を擴散し得ることが示された。擴散

して來たガスを凍らすと壓力が零となり、水蒸氣が少しも分解されずに擴散するが如き結果となつた。併し窒素、ヘリウムの如き氣體を擴散し得ない銅が水蒸氣の如き大きい分子をそのまま擴散し得るとは物理的には考へられない。故に次の如き機構によるものでないかと思はれる。即ち水蒸氣は銅と作用して酸化銅と水素(原子)とに解離し、此銅に結合した酸素は水素原子によつて容易に奪取せられて又他の銅原子に移動し、斯かる操作を繰返へしつゝ水蒸氣分子が一方の表面から他の表面に移つて行くのでなからうか。但し此機構は銅に對する酸素の擴散速度が水素の夫よりも大なる事を必要とする(然らざれば擴散ガスの中に水素が認められないと云ふ實驗結果に反する)。著者は此考へを否定してゐるが併し(iv)に述べる様に銅に對する酸素の強い化學的親和力から推論すると酸素に對して相當大なる擴散速度を與へ得るものと思はれる。併し銅は高温では結晶性となり粒子間隙の出来る傾向があるから其處を擴散するのであれば問題は別である。

以上の考察によつて水蒸氣の場合は暫く保留するとして、他の氣體は一般に金屬内部を原子狀にて擴散するものと考えられる。

II) 擴散と原子狀吸着との關係。普通に擴散速度の測定出来る高温度(500°以上)に於ける吸着は所謂活性化吸着である。此型の吸着に就ては Langmuir, Taylor 始め幾多の實驗者によつて原子狀吸着なる事が確められてゐる。

擴散と吸着との間には平行關係がある。既に〔I〕に述べた様にヘリウム、アルゴンは如何なる金屬へも殆んど擴散しない。一方ヘリウムは  $-74^{\circ}\text{C}$  以上に於ては一般の金屬に吸着されない<sup>21)</sup>。又窒素は銅の中を擴散し得ないが、一方に於て窒素は室温以上に於ては銅に吸着されぬ事も知られてゐる<sup>22)</sup>。然るに窒素は鐵、クロム、モリブデン中を擴散し得るが、之等の金屬は適當な條件の下で窒化物を造る事が知られてゐるから、窒素は之等の金屬表面に於て原子狀吸着を行ふものと推論される。水素は殆んどあらゆる金屬に對して原子狀吸着をなし、從つて之等の金屬中を擴散し得る譯である。

要するに擴散を起すに先づ金屬表面に吸着されねばならぬし、其吸着も單なる物理的吸着では駄目であつて、吸着分子の解離を作ふ所謂活性化吸着でなければならない。

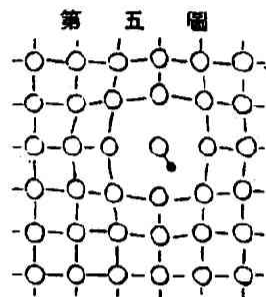
III) 擴散原子は金屬の結晶格子を通過する。金屬は一般に多くの微品の集合であるから結晶間の境界もあれば、又 Smekal の crack や格子不完全點もある。物質が金屬中を擴散する場合、結晶格子を通過するよりも結晶粒子の境界面に沿ふて擴散する方が容易であると考へるのが普通である。實際モリブデンとタングステン<sup>23)</sup>の如き二種の金屬同志が擴散し合ふ場合<sup>24)</sup>やタングステン中を酸化トリウムが擴散する場合<sup>25)</sup>には結晶格子を通るよりも粒子界面を通る方が容易である事が確められてゐる。

併し氣體が金屬中を擴散する場合は如何と云ふに Smithells & Ransley<sup>12)</sup> は之と全く逆な結果を得た。即ち鐵の單結晶の管を造り、之と普通の多結晶の管(100粒子/mm<sup>2</sup>)に就いて水素の擴散速度を比較した(温度は518°~1052°K)。其結果實驗誤差に於て兩者は一致し、少くとも鐵に對する水素の擴散は主として格子内擴散であり、粒子界面擴散は問題とならない事を實證した。

併し銅の酸化の場合、酸素は低温に於て主として粒子界面に沿ひ酸化銅中を擴散すると云はれるし<sup>18)</sup>、一般に金屬の場合も低温に於ては必ずしも格子内を容易に擴散するとは云へない。金屬と氣體の種類により此點は何とも云へないであらう。

IV) 擴散原子は金属原子と一時的化合物を造り乍ら擴散する。金属表面の吸着原子は表面原子の振動のエネルギーを貰つて再び氣相に飛出すものもあれば、又格子原子の間隙に入り込むものもある譯である。金属結晶が緊密な格子を造つて居ても氣體原子が入り込むのに必ずしも困難でない。それは  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の如きは Al 自身よりも大なる密度を持つてゐるから Al 原子の間に O 原子の入るのに困難でないだらうと云ふ事から想像出来る譯である。

扨て、II) に於て擴散を起すには吸着原子と表面原子との間に強い結合力を必要とする事を述べたが、金属内部に於ても同様である。Smithells によれば氣體原子が金属内部に於て金属原子と強く結合すれば第五圖の如くその金属原子と周囲の原子との結合力が弱められ、その結果周囲の原子格子が收縮を起し氣體原子(黒丸で示す)の通り易い様な歪が出来ると云ふ。そして氣體原子と金属原子との結合は一時的なものであるから格子の中で次々と結合の相手を變へて行く事によつて擴散なる現象が行はれると説明してゐる。



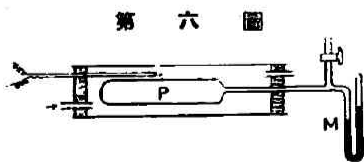
V) 活性化吸着と溶解との區別に就て。此問題に就ては緒言で述べた如く種々の議論がある譯である。併し以上の考察によれば、活性化吸着は解離を伴ふものであるから従つて擴散(溶解なる語も同意義)を起し得る譯である。故に活性化吸着のみ起す場合や、溶解のみ起す場合は考へ難く、両者は必然的關係にあると考へられる。

金属原子との結合力が強ければ擴散を起して金属内部へ入り込むから従つて吸着の不可逆性が認められる譯である。又吸着の實驗に於て温度の上昇に伴ひ吸着量が極大に達して後減少する結果が一致に認められるが、Smithells は  $\sqrt{P}$  の法則が高溫に於ける程よく従ふ實驗結果により次の如く説明してゐる。即ち活性化吸着は温度の上昇に伴ひ減少せずして反つて増加を続ける筈であるが、高溫の爲表面が次第にシンターリングを起す結果吸着量の減少を來すものであると云ふ。併し活性化吸着量が温度の上昇に伴つてどこまでも増大を続けると云ふことは論議の餘地があると思ふ。

## 〔VI〕 擴散現象の應用

### (1) 高溫に於ける化學平衡の測定

白金、パラジウム、イリジウムの如き白金族の金属が高溫度に於て水素のみを擴散せしめる現象を利用して水素を解離する反應の化學平衡の測定が可成り精密に行はれてゐる。裝置は第六圖の如く、之等の金属で造つた薄い管 P を反應管の中に挿入し、壓力計 M を連結してある。P の外側に例へば水蒸氣を入れて一定の高溫に保つと解離した酸素と水素の中、水素のみが P



に擴散して來るから水素の分壓が測定出来る。此方法によつて測定せられた化學平衡に次の如きものがある。



斯くの如く特殊の金属が特殊の氣體に對して半透膜として使用されるのであるが、現在の處水素以外の氣體に對して使用されてゐない様である。併し〔I〕に於て述べた様に氣體と金属とを適當に撰擇すれば未だ應用の餘地があるのでなからうかと思はれる。

## (2) 同位元素の分離

鐵, ニッケル, パラジウムの如き金屬を通して重水素を含む水素を擴散せしめると輕水素の方が速に擴散して重水素の濃度が高まる.<sup>28)29)</sup> Farkas<sup>20)</sup> のパラジウムに對する實驗によれば, 擴散ガスの H/D と元のガスの H/D の比は 150°C に於て 1.54 ながらも温度の上昇と共に減少して 350°C に於ては 1.1 となり, 更に 500° 附近の高温になれば 1 となつて分別不可能となる。

斯くの如く H と D との擴散速度が低温に於てかなりの差を示すのは擴散の活性化エネルギーに差がある爲であるが, H と D の活性化エネルギーの差は丁度兩者の零點エネルギーの差 890 cal. と等しくなつた。

重水素を分離する爲には, 從つて低温に於て擴散せしめなければならないが, 低温では擴散速度が小さくなるので能率が悪い。又壓力差を大にするか, 金屬膜の厚さを小にすれば能率はよくなるが實驗的に困難である。重水素の分離法としてあまり利用されないのは以上の困難があるからである。

## (3) 多孔質金屬の應用

之は本論より多少離れるかも知れないが今迄述べた様な緊密な金屬でなく, 多孔質の金屬を造れば, その孔の大きさを變へる事によつて任意の性質の半透膜が出来る譯である。眞鍮の板を加熱して亜鉛のみを蒸發させると直径 6~20 A.U. の孔をもつた多孔質の銅板が得られる。<sup>25)</sup> 此板は例へば  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  迄は通過せしめるが,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  の如き大きさの分子は通過出来ない。

此種の方法によつて造つた半透膜は, コロジオン膜, 素焼板の如く溶液中に於ける滲透現象にも利用出来る譯であるが, 單なる物理的な擴散に過ぎないと考へられるから此位にして置かうと思ふ。

(昭和十一年五月)

## 文 献

- 1) Borelius & Lindblom, Ann. Physik, 82, 201 (1927). Γ2857 (1923).
- 2) Denning & Hendrick, J. Am. Chem. Soc., 45,
- 3) Lombard, Compt. rend., 177, 116 (1923).
- 4) Ham, J. Chem. Phys., 1, 476 (1933).
- 5) Ryder, Elec. J., 17, 161 (1920).
- 6) 7) Lombard & Eichner, Compt. rend., 194, 1929 (1932); Bull. Soc. Chim., 53, 1176 (1933).
- 8) Spencer, J. Chem. Soc., 123, 2124 (1923).
- 9) 10) Johnson & Larose, J. Am. Chem. Soc., 46, 1377 (1924); ibid. 49, 312 (1927).
- 11) Borelius & Lindblom, Ann. Physik, 83, 121 (1927). Γ172 (1935).
- 12) Smithells & Ransley, Proc. Roy. Soc. [A], 150,
- 13) Richardson, Nicol & Parnell, Phil. Mag., 8, 1 (1904).
- 14) Pace & Taylor, J. Chem. Phys., 2, 578 (1934).
- 15) Donnan & Shaw, J. Soc. Chem. Ind., 29, 987 (1910).
- 16) Sieverts, Z. Metallkunde, 31, 27 (1929).
- 17) Ward, Proc. Roy. Soc. [A], 133, 506 (1931).
- 18) Wilkins, ibid., 128, 394, 407 (1930); 後藤, 本誌 5 (紹介), 150 (昭和6年).
- 19) Ramsay, Phil. Mag., 38, 206 (1894).
- 20) Farkas & Farkas, Proc. Roy. Soc. [A], 144, 467 (1934). Γ(1930).
- 21) Benton & White, J. Am. Chem. Soc., 52, 2325
- 22) Benton, Trans. Farad. Soc., 28, 202 (1932).
- 23) Barrer, J. Chem. Soc., 1934, 378.
- 24) Liempt, Z. anorg. Chem., 195, 195 (1931).
- 25) Smithells & Ransley, Proc. Roy. Soc. [A], 152, 706 (1935). Γ2857 (1923).
- 26) Denning & Hendrick, J. Am. Chem. Soc., 45,
- 27) de Boer u. Fast, Rec. trav., 54, 970 (1935).
- 28) Fink, Urey & Lake, J. Chem. Phys., 2, 105 (1934).
- 29) Harris, Jost & Pearce, Proc. Nat. Acad. Sci., 19, 991 (1933).
- 30) Löwenstein, Z. physik. Chem., 54, 715 (1906).
- 31) Preuner, Z. anorg. Chem., 55, 279 (1907).
- 32) Preuner u. Schupp, Z. physik. Chem., 68, 157 (1910). Γ(1933).
- 33) Warrick & Mack, J. Am. Chem. Soc., 55, 1324
- 34) Braaten & Clark, Proc. Roy. Soc. [A], 153, 504 (1936).