錫およびカドミウム中の銀の拡散について*

丹羽貴知蔵** 門 智** 伊藤忠典*** 土屋 健****

Kichizo Niwa, Satoshi Kado, Tadanori Itoh and Ken Tsuchiya: Diffusion of Silver in Molten Tin and Cadmium. By the use of the capillary method and Ag^{110} as the radioactive tracer, studies have been made of the diffusion of silver in molten tin and cadmium within the temperature ranges of $387^{\circ}\sim 590^{\circ}\text{C}$ and $364^{\circ}\sim 541^{\circ}\text{C}$ respectively. The results obtained can be represented by

$$D_{\text{Ag}} \text{ in Sn} = (7.34 \pm 0.66) \times 10^{-4} \exp(-4180 \pm 60/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$D_{\text{Ag}} \text{ in Cd} = (5.68 \pm 0.90) \times 10^{-4} \exp(-4380 \pm 90/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

In the same manner as stated in the previous report, the relationship between diffusion and viscosity was tested by the obtained results and it was found that the Sutherland and Longuet-Higgins-Pople equations are quite useful in evaluating the diffusion coefficient of dilute solutions.

(Received July 20, 1962)

I. 緒 言

著者らは前報で⁽¹⁾ 熔融金属中の拡散の測定方法としては現在のところ毛細管法が比較的良好な実験結果をあたえることを鉛およびビスマス中の銀の拡散係数の測定によつて示したが、これに引き続き銀について無限希薄の濃度で種々の液体金属中の銀の拡散を研究する目的で、錫およびカドミウム中の銀の拡散係数を毛細管法により Ag^{110} を用いて $387^{\circ}\sim 590^{\circ}\text{C}$ および $364^{\circ}\sim 541^{\circ}\text{C}$ の温度範囲にわたり測定した。前報で見出されたように、少量の銀の添加によつては溶媒の粘性係数はあまり変化しないと考えられ、従つて、自己拡散の研究においてしばしば用いられた粘性と拡

散係数の関係式はこれらの希薄溶液の場合にも成立すると予想されるから、実測された拡散係数の値と粘性係数および粒子半径の値から種々の形で提唱されている拡散係数と粘性との関係式の妥当性を吟味することが出来る。

II. 実験および実験結果

用いた実験装置および実験方法は前報⁽¹⁾と全く同様である。得られた実験結果は Table 1 および Table 2 に示してある。log D を $1/T$ に対して目盛ると Fig. 1 の如くになり、最小二乗法を用いて Arrhenius の式で表現すると

$$D_{\text{Ag}} \text{ in Sn} = (7.34 \pm 0.66) \times 10^{-4} \exp(-4180 \pm 60/RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (1)$$

$$D_{\text{Ag}} \text{ in Cd} = (5.68 \pm 0.90) \times 10^{-4} \exp(-4380 \pm 90/RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (2)$$

となる。

III. 考 察

Stokes-Einstein⁽²⁾, Sutherland⁽³⁾, Eyring⁽⁴⁾, Li-Chang

(2) A. Einstein: Ann der Physik, [4], 17(1905), 549.

(3) W. Sutherland: Phil. Mag., 9(1905), 784.

(4) H. Eyring: J. Chem. Phys., 4(1936), 283.

** 北海道大学理学部 (Department of Chemistry Faculty of Science, Hokkaido University, Sapporo)

*** 東海電極株式会社滑川工場 (Tokai Denkyoku K. K. Namerikawa Work)

**** 株式会社日本製鋼所横浜工場 (Japan Steel Works, Ltd., Yokohama Works, Kanagawa)

* 1960 年 10 月 本会北海道大会に発表; 熔融金属中の拡散に関する研究 (第 8 報)

(1) 丹羽, 門, 伊藤, 土屋: 本誌, 26(1962), 718.

(5) および Longuet-Higgins-Pople⁽⁶⁾ らによつて提唱された粘性と拡散係数の関係式の妥当性を検討するため 500°C

Table 1 Diffusion data of silver in molten tin.

Dif-fusion temp. (°K)	Length of capillary (cm)	Diffusion time (sec)	$\bar{C}$ (cpm/g)	C (cpm/g)	$D \times 10^5$ (cm ² /sec)
863	1.90	5400	2362	3640	6.48
	1.55	5400	2272	3640	6.26
	1.70	5400	2257	3640	6.10
	1.61	3600	2440	3640	6.20
	1.99	3600	2470	3640	6.60
815	1.74	3600	2539	3640	5.97
	1.79	3600	2607	3640	5.70
	1.59	3600	2487	3640	5.54
	1.64	3600	2503	3640	5.75
	1.61	3600	2471	3640	5.83
	1.54	3600	2467	3640	5.40
	1.70	3600	2519	3640	5.98
	1.66	3600	2556	3640	5.36
	1.49	3600	2417	3640	5.43
	1.58	3600	2519	3640	5.68
758	1.87	5400	2543	3640	4.57
	1.82	3600	923	1330	4.69
	1.51	3600	2553	3640	4.43
	1.98	5400	967	1330	4.27
	1.97	5400	935	1330	4.78
	1.51	3600	2582	3640	4.21
	1.50	3600	2511	3640	4.68
715	1.64	3600	2648	3640	4.37
	1.58	3600	2668	3640	3.88
	1.40	3600	2543	3640	3.86
660	1.40	3600	2666	3640	3.86
	1.96	5400	2888	3775	3.03
	1.94	5400	2802	3640	3.92
	1.98	5400	2888	3774	3.12
	2.00	5400	2871	3772	3.30
	1.92	5400	2788	3640	2.91

において、それぞれ

$$D = kT/6\pi\eta r \quad (\text{Stokes-Einstein}) \quad (3)$$

$$D = kT/4\pi\eta r \quad (\text{Sutherland}) \quad (4)$$

$$\beta=0$$

$$D = kT/2\eta r \quad (\text{Eyring}) \quad (5)$$

$$D = kT/8\eta r \quad (\text{Li-Chang}) \quad (6)$$

$$D = 3kT/10\pi\eta r \quad (\text{Longuet-Higgins-Pople}) \quad (7)$$

と表わされる これらの式に基づいて、銀の原子半径 (1.44 Å) と 500°C における錫およびカドミウムの粘性係数を用いて銀の拡散係数を計算し、実測値と比較すると Table 3 の如くなる。η の測定値が信頼し得る精度のものであれば Table 3 から Stokes-Einstein の式は低すぎる D_{Ag} の値を示し、一方これに反して、Eyring の式から計算した D_{Ag} の値は実測値に比較して大きすぎる値を示していることがわかる。Li-Chang の式による D_{Ag} の値は実測値よりも常に大きい値を示しており、粘性係数と拡散係数の両測定に含まれる実験誤差を考慮に入れても計算値と実測

値との差異は説明しにくい。これは液体金属においても固体と同様に最密充填に近い配置を考へて、 $\sigma=12$ としたこ

Table 2 Diffusion data of silver in molten cadmium.

Dif-fusion temp. (°K)	Length of capillary (cm)	Diffusion time (sec)	$\bar{C}$ (cpm/g)	C_0 (cpm/g)	$D \times 10^5$ (cm ² /sec)
814	1.59	5400	2587	3764	3.51
	1.60	5400	2565	3764	3.74
	1.59	5400	2517	3764	4.05
	1.64	5400	2564	3764	4.04
	1.62	5400	2467	3580	3.67
	1.54	5400	2421	3580	3.60
798	2.00	1560	3395	3935	3.59
	1.71	1560	3321	3935	3.52
	1.89	1560	3376	3935	3.53
	1.91	1560	3069	3580	3.55
714	1.55	3660	2800	3580	2.51
	1.58	3660	2796	3580	2.59
	1.59	3660	3765	3580	2.80
	1.58	3660	3227	4160	2.67
	1.56	3660	3275	4160	2.35
	1.62	3600	3304	4160	2.41
	1.59	3600	3283	4160	2.46
	1.60	3600	2904	3764	2.88
	1.58	3600	2726	3580	2.81
	1.69	3600	2667	3580	2.70
637	1.80	3660	3335	4160	1.91
	1.46	3660	3289	4160	1.98
	1.47	3660	3383	4160	1.59
	1.46	3660	3268	4160	1.72
	1.71	3660	3492	4160	1.63

Fig.1 Diffusion coefficients of silver in molten tin and cadmium at various temperatures.

とによるものと考えられる。X線廻折のデータ⁽⁷⁾による液体金属の平均の配位数は10~11であり、この値を用いて Li-Chang の式により計算しなおすと、より実測値に近づく。Sutherland の式および Longuet-Higgins-Pople らの式に基づく計算値が実験誤差の範囲内でよく実測値と一致しているが、全く巨視的な立場から導かれた、Sutherland の式から計算された拡散係数と微視的な気体分子運動論に基づき導出された Longuet-Higgins-Pople らの式による計算値が共に実測値とよく一致することは興味深い

(7) 例えば古川：物性論研究，第2集，5(1959)，692。

(5) J. C. M. Li & P. Chang: *ibid.*, **23**(1955), 518.

(6) H. C. Longuet-Higgins & J. A. Pople: *ibid.*, **25**(1956), 884.

ところである。

以上のことは、前報⁽¹⁾で報告した鉛およびビスマス中

ではない。事実、Stokes-Einstein の式の代りに Sutherland

の式や Longuet-Higgins-Pople の式を用い、粒子半径に

Table 3 Comparison between observed and calculated D_{Ag} at 500°C.

System	η (poise)	$D_{(obs.)} \times 10^5$ (cm ² /sec)	$D_{(calcd.)} \times 10^5$ (cm ² /sec)				
			D_{S-E}	D_S	D_E	D_{L-C}	D_{L-H-P}
Sn-Ag	0.0118	4.83	3.33	4.99	31.40	7.85	6.04
Cd-Ag	0.0184	3.14	2.13	3.20	21.12	5.03	4.03

Note: D_{S-E} : Calculated from Stokes-Einstein equation

D_S : Calculated from Sutherland equation

D_E : Calculated from Eyring equation

D_{L-C} : Calculated from Li and Chang equation

D_{L-H-P} : Calculated from Longuet-Higgins-Pople equation

Table 4 Self-diffusion of liquid metals at melting point.

Element	T_m (°K)	V_m (cc)	(Å)	A	$D_{obs} \times 10^5$ (cm ² /sec)	$D_{calc}^{(1)} \times 10^5$ (cm ² /sec)	$D_{calc}^{(2)} \times 10^5$ (cm ² /sec)	D_{calc}^* (cm ² /sec)
Na	370.8	24.7	1.92	22.997	4.3	3.45	4.14	4.5
Hg	234.1	14.82	1.55	200.61	1.0	0.8	0.96	0.8
Sn	504.9	17.02	1.58	118.70	2.5	1.65	1.98	2.4
Ga	302.9	11.43	2.7	69.72	1.7	0.74	0.89	2.2
Ag	1233.5	11.60	1.44	107.88	2.55	2.32	2.78	1.75
Zn	692.5	9.90	1.28	65.38	2.04	2.25	2.70	2.33

Note: $D_{calc}^{(1)}$ derived by $D=1.92 \times 10^{-14}$ (Sutherland Equation)

$D_{calc}^{(2)}$ derived by $D=2.31 \times 10^{-14}$ (Longuet-Higgins-Pople Equation)

D_{calc}^* given by Mackenzie and Hilling

の銀についても同様であり、Sutherland および Longuet-Higgins-Pople らの式が一般にこれら希薄溶液の溶質原子の拡散係数を評価する上に有用であることを示している。

最近、Mackenzie と Hilling ら⁽⁸⁾ は、融点付近での液体と固体の類似性から Andrade⁽⁹⁾ の粘性係数の式

$$\eta_m = K_1 (AT_m)^{1/2} V^{-2/3} \quad (8)$$

と Stokes-Einstein の式とを用いて、融点における拡散係数の式として

$$D = 1.29 \times 10^{-14} \times \frac{V^{2/3}}{r} \times \left(\frac{T_m}{A} \right)^{1/2} \quad (9)$$

をあたえた。ここに η_m は融点における液体の粘性係数、 A および V はそれぞれ原子量および原子容、 K_1 は常数 (= 5.7×10^{-4}) であり、(9) 式の常数 1.29×10^{-14} は $k/6\pi K_1$ (k は Boltzmann 常数) からみちびかれる。Mackenzie と Hilling らは (9) 式に基づき、融点における、Na, Hg, Sn, In, Ga の自己拡散係数を計算係数を計算している。この場合、粒子半径 r として、イオン半径を用いると実測値とよく一致することから、“液体金属中では金属原子としてではなく金属イオンとして移動してゆく”という Eyring の概念⁽¹⁰⁾ を支持するものであると主張している。しかしながら、自己拡散の場合、溶質と溶媒粒子の大きさは等しいのであるから、Stokes-Einstein の式を用いることは妥当

原子半径を用いて計算しても 1, 2 の例外(おそらく実測値に大きな誤差を含むためであろう)をのぞいては実測値とよく一致する (Table 4 参照)。このことから、液体金属中において金属粒子がイオンとして移動すると考える必要はなく、従って Eyring の考え方を強調する必要もなくなる。

以前に⁽¹¹⁾、銀の自己拡散の活性化エネルギーが 8.15 kcal/mol であり 225°~350°C の温度範囲における固体の銀の表面拡散の活性化エネルギーの約 10.3 kcal/mol と同程度であることから液体状態では高度な無秩序性が考えられ、原子間の“misfit”が関与しているとした。このことを種々の液体金属中での銀の拡散について考察を進めると、粒子の大きさの相違が増すにつれて“misfit energy”も増大し⁽¹²⁾、従って、溶質原子と溶媒原子の拡散係数の差を増大せしめるものと期待される。これを検討するためには、鉛・ビスマス・錫およびカドミウムの自己拡散係数の測定値が必要であるが、現在のところ、鉛⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾ および錫⁽¹⁵⁾ の自己拡散係数が測定されているのみである。また、希薄溶液中の溶質原子の拡散の研究も極めて少なく、Rothman と

(11) L. Yang, S. Kado & G. Derge: Trans. AIME, **212** (1958), 628.

(12) W. Hume-Rothery: *The Structure of Metals and Alloys*, The Institute of Metals, London, (1947).

(13) J. Groh & G. V. Hevesy: Ann. der Physik, **63** (1920), 85.

(14) S. J. Rothman & L. D. Hall: Trans. AIME, **206** (1956), 199.

(15) G. Careri & A. Paoletti: Nuovo Cimento, **II** (1955), 574.

(8) J. D. Mackenzie & W. B. Hilling: J. Chem. Phys., **28** (1958), 1259.

(9) E. N. da Andrade: Phil. Mag., **17** (1934), 497, 698.

(10) S. Glasston, R. J. Laider & H. Eyring: *The Theory of Rate Process*, McGraw Hill Book, New York, (1941).

Hall⁽¹⁴⁾ の鉛中のビスマスおよび Ma と Swalin⁽¹⁶⁾ による Sn 中の Al, Zn, Ag, Cu および Ni の拡散係数が測定されているに過ぎない。さらに、鉛および錫の自己拡散の研究には大きな誤差が含まれておりこれらのデーターを信用することが出来ない。前述したように、Sutherland の式や Longuet-Higgins-Pople の式が、自己拡散係数や希薄溶液中の溶質原子の拡散係数の評価に有益であることが知られているが、これからわかる如く、溶質原子の大きさが溶媒原子の大きさよりも小さくなるにつれて溶質原子の拡散係数は溶媒原子のそれよりも大きくなり、 $\gamma_{\text{solute}}/\gamma_{\text{solvent}}$ が 1 に近づくにつれて $D_{\text{solute}} \approx D_{\text{solvent}}$ となる。

このことは Darken⁽¹⁷⁾ によつて提唱され、Prager⁽¹⁸⁾, Babb と Johnson⁽¹⁹⁾, Laity⁽²⁰⁾, Bearman⁽²¹⁾ らによつて同じ結論にみちびかれた拡散係数と易動度および活量係数との関係式

$$D = B_i k T (1 + \partial \ln \gamma_i / \partial \ln N_i) \quad (10)$$

からも説明出来る。すなわち、第 2 成分の拡散係数、 D_2 と溶媒の自己拡散係数、 D_1 との比は第 2 成分が極めて希薄の時には $B_1 \approx B_2$ と近似することが出来、従つて、 $D_1 \approx D_2$ となり溶質原子の拡散係数は溶媒原子の自己拡散係数に殆んど等しいものと考えられる。上述べた推論を実験的に確めるためにはより正確な自己拡散のデーターが必要である。例えば、Rothman と Hall⁽¹⁴⁾ によつて鉛の自己拡散

における値を求めて見ると $3.40 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ となる。これらの値を、鉛中の銀の拡散係数の実測値とを同一温度で比較して見ると (500°C における D_{Ag} in Pb は $3.34 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ であるから) 実験誤差の範囲内でよく一致していることになり、上記の推論が成立することがわかる。しかしながら、同じ Rothman と Hall によつて実測された鉛中のビスマスの拡散係数は

$$D_{\text{Bi}} \text{ in Pb} = (9.63 \pm 0.50) \times 10^{-4} \exp(-4070 \pm 546/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

と表現されており、この式により 500°C で D_{Bi} を計算すると $6.80 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ と求まる。前述したように、希薄溶液においては Sutherland および Longuet-Higgins-Pople らの式が実験誤差範囲内で実測値とよく一致するものと期待されるので、これらの計算値と実測された D_{Bi} とを比較して見ると Table 5 の如くになり、ビスマスの原子半径は鉛の原子半径よりもわずかに大きいので当然 D_{Bi} の計算値は D_{Pb} よりも小さくなるが実測された D_{Bi} は D_{Pb} よりもはるかに大きい値を示しており、前記の仮定と矛盾を示している。

現在までに発表されている他の研究、Ma と Swalin⁽¹⁶⁾ による錫中のアルミニウム・亜鉛・銀・銅およびニッケルの拡散も極めて興味深いものであるが、彼らの考察の基準となつている錫の自己拡散係数について Careri と Paoletti

Table 5 Diffusion coefficients of lead, silver and bismuth in lead at 500°C.

System	$\gamma_{\text{(solute)}}$ (Å)	$D_{\text{obs}} \times 10^5$ (cm ² /sec)	$D_{\text{calcd-I}} \times 10^5$ (cm ² /sec)	$D_{\text{calcd-II}} \times 10^5$ (cm ² /sec)	$D_{\text{calcd-Av}} \times 10^5$ (cm ² /sec)	Q_{obs} (kcal/mol)
Pb in Pb(*)	1.75	4.01	2.68	3.22	2.95	4.45 ± 0.33
Ag in Pb(**)	1.44	3.34	3.18	3.82	3.50	3.43 ± 0.06
Bi in Pb(*)	1.82	6.80	2.52	3.03	2.77	4.07 ± 0.05

Note: $D_{\text{calcd-I}}$: Calculated from the Sutherland equation

$D_{\text{calcd-II}}$: Calculated from the Longuet-Higgins-Pople equation

$D_{\text{calcd-Av}}$: Mean values of $D_{\text{calcd-I}}$ and $D_{\text{calcd-II}}$

Q : Energy of activation for diffusion

γ : Goldschmidt's "Atomic radii of metals"

(*) : Taken from Rothman & Hall's work

(**) : This work

係数が測定されており

$$D_{\text{Pb}} \text{ in Pb} = (9.15 \pm 0.3) \times 10^{-4} \exp(-4450 \pm 330/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

と表わされている。この式により 500°C における鉛の自己拡散係数、 D_{Pb} を計算すると $4.01 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ となり、また、Rothman と Hall の実験データーのうち Hevesy⁽¹³⁾ の値と比較して比較的信用のおける 4 点を延長して 500°C

(15) の原報では

$$D_{\text{Sn}} \text{ in Sn} = 1.39 \times 10^{-3} \exp(-4000/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

と与えられているにもかかわらず、Ma と Swalin は

$$D_{\text{Sn}} \text{ in Sn} = 2.2 \times 10^{-4} \exp(-4570/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

を Careri と Paoletti の D_{Sn} の実験値と称していることおよび錫中の Al, Zn, Ag, Cu および Ni についてそれぞれ

$$D_{\text{Al}} \text{ in Sn} = 1.9 \times 10^{-3} \exp(-5200/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$D_{\text{Zn}} \text{ in Sn} = 6.2 \times 10^{-3} \exp(-4880/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$D_{\text{Ag}} \text{ in Sn} = 2.6 \times 10^{-4} \exp(-4200/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$D_{\text{Cu}} \text{ in Sn} = 1.8 \times 10^{-4} \exp(-4200/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$D_{\text{Ni}} \text{ in Sn} = 2.3 \times 10^{-4} \exp(-4530/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

と与えているが、これらの式によつて計算される拡散係数の値は Ma と Swalin の報文中の図から求まる拡散係数の

(16) C. Ma & R.A. Swalin: Acta Met., **8**(1960), 388.

(17) L.S. Darken & R.W. Gurry: *Physical Chemistry of Metals*, McGraw Hill Book, New York, (1953).

(18) S. Prager: J. Chem. Phys., **21** (1953), 1344.

(19) P. A. Johnson & A. L. Babb: Chem. Rev., **56** (1956), 387.

(20) R. W. Laity: J. Phys. Chem., **63** (1959), 80.

(21) R. J. Bearman: J. Chem. Phys., **29** (1959), 1278.

値の 1/10 であることなどから Ma と Swalin の研究には 錫およびカドミウム中の銀の拡散係数を Ag^{110} をトレーサーとして用い毛細管法によつて $387^\circ\sim 590^\circ\text{C}$ および 364°

Table 6 Diffusion coefficients of Al, Zn, Ag, Cu and Ni in Sn.

System	$r_{\text{(solute)}}$ (Å)	$D_{\text{obs}} \times 10^5$ (cm ² /sec)	$D_{\text{calcd-I}} \times 10^5$ (cm ² /sec)	$D_{\text{calcd-II}} \times 10^5$ (cm ² /sec)	$D_{\text{calcd-Av}} \times 10^5$ (cm ² /sec)	Q_{obs} (kcal/mol)
Sn in Sn*	1.58	1.14	4.52	5.46	4.93	4.57
Ag in Sn*	1.44	1.67				4.20
Ag in Sn**	1.44	4.83	4.99	6.04	5.52	4.18 ± 0.06
Al in Sn*	1.43	6.33	5.02	6.08	5.55	5.20
Zn in Sn*	1.37	2.56	5.24	6.34	5.79	4.88
Cu in Sn*	1.28	1.17	5.61	6.79	6.20	4.20
Ni in Sn*	1.25	1.20	5.74	6.95	6.38	4.53

*: Taken from Ma and Swalin's work

** : This work

$D_{\text{calcd-I}}$: Calculated from the Sutherland equation

$D_{\text{calcd-II}}$: Calculated from the Longuet-Higgins-Pople equation

$D_{\text{calcd-Av}}$: Mean values of $D_{\text{calcd-I}}$ and $D_{\text{calcd-II}}$

つては Ma と Swalin の活性化エネルギーとこの報文における活性化エネルギーは実によく一致しているが、これは全くの偶然によるもので著者らの実測値が正当であるという積極的な支持を期待することは出来ない。かえつて古典的な、Robert-Austen⁽²²⁾によつて 500°C で測定された錫中の銀の拡散係数の値、 $4.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ と著者らの実測値、 $4.83 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ とが実によく一致している。

Table 6 に錫中の Al, Zn, Ag, Cu および Ni の実測値 (Swalin らおよび著者らの) と Sutherland, Longuet-Higgins-Pople らの式からの計算値との比較を示してある。この Table 6 から明らかなように、Swalin らによつて与えられた拡散係数の値を説明することは困難である。かように、希薄溶液中の溶質の拡散を主として溶質と溶媒の粒子の大きさの相違から説明出来るとする推論を実験的に確めるためにはもつと正確な拡散係数の測定が必要である。

IV. 結 語

(22) W.C.Robert-Austen: Phil. Trans. Roy. Soc., 187 (1897), 383.

～ 541°C の温度範囲で測定し

$$D_{\text{Ag}} \text{ in Sn} = (7.34 \pm 0.66) \times 10^{-4} \exp(-4180 \pm 60/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$D_{\text{Ag}} \text{ in Cd} = (5.68 \pm 0.90) \times 10^{-4} \exp(-4380 \pm 90/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

の実験結果を得た。

この実験結果を用い、Stokes-Einstein, Sutherland, Eyring, Li-Chang および Longuet-Higgins-Pople らの粘性係数と拡散係数の関係式を用い粒子半径として銀の原子半径 (1.44 Å) を使用して 500°C でそれぞれの拡散係数を計算して実測値との比較から Sutherland および Longuet-Higgins-Pople らの式からの計算値が実験誤差範囲内でよく一致することを見出した。

さらに、Sutherland および Longnet-Higgins-Pople らの式からの計算値がよく実測値と一致することを利用して希薄溶液においては溶質および溶媒原子の半径の比、 $r_{\text{solute}}/r_{\text{solvent}}$ が 1 に近づくにつれて $D_{\text{solute}} \approx D_{\text{solvent}}$ となることを推定したが、これを実証するためには広範囲にわたる正確な実験データが必要である。