

## リーゼガングリングに及ぼす電場の影響

## The effect of electric field on the Liesegang ring

# 寅丸 敦志 [1]; 山内 沙耶香 [2]

# Atsushi Toramaru[1]; Sayaka Yamauchi[2]

[1] 九州大・理院・地惑; [2] 九大・理・地惑

[1] Earth and Planet. Sci, Kyushu Univ.; [2] Dept. Earth. Planet. Sci., Kyushu Univ.

はじめに:

リーゼガングリングは、拡散 - 沈殿系における周期的沈殿パターンの形成であり、その発見以来多くの研究がなされてきた。地球科学においては、堆積岩中の縞模様や、火成岩中に発達する気泡レーヤリングとして知られている。我々は、最近、ヨウ化鉛系のリーゼガングリングにおいて、拡散媒質としての寒天濃度を変化させると、沈殿パターンが周期的構造から樹枝状結晶集合体に遷移する現象を実験的に発見した。今回の発表では、この沈殿パターンに対する移流の効果を調べるために、電場下でリーゼガングリング形成実験を行なったので、その結果を報告する。

実験:

リーゼガングリングでは、陽イオンと陰イオンが反応して難溶性の沈殿を形成する。本研究では、ヨウ素イオン（ヨウ化カリウム）と鉛イオン（硝酸鉛）を用いてヨウ化鉛沈殿の形成実験を行なった。ヨウ化カリウムおよび硝酸鉛溶液の板状の寒天（2cm × 8cm × 0.5cm）をそれぞれ作成し、それを、2cmの辺でお互いに接触させ、その両端に白金電極を差し、ヨウ化カリウム側を - 極、硝酸鉛側を + 極とした。ヨウ化カリウム濃度を 0.32mol/l、硝酸鉛濃度を 0.01mol/l に固定して、寒天の濃度を 0.5wt%（自由場では枝分かれ構造）と 2.5wt%（自由場では縞状構造）、電圧を 2、5、10、20V とそれぞれ変化させ実験を行なった。この実験配置では、ヨウ素イオンが電場に駆動されて、鉛イオンの領域に輸送され、過飽和となり、沈殿パターンが形成されることになる。

結果:

寒天濃度と電圧に関わらず、沈殿パターンは接触面に近い領域と遠い領域の二つの領域に分けられる。沈殿形成の伝播速度は、電圧に比例して大きくなり、10V でおおよそ 0.7cm/hr である。近い領域と遠い領域の遷移は不連続的に起こる。近い領域では、自由場に比べて非常に細かい縞構造が発達する。その間隔（0.15mm ~ 0.3mm）は距離に依らず等間隔であり、電圧の大きさと伴に小さくなる。縞構造を形成している結晶は、一つ一つが枝分かれ構造を持つ。この縞状構造の発達は、寒天濃度の大きい場合（2.5wt%）には、すべての電圧条件で、寒天濃度が小さい場合（0.5wt%）には、電圧が大きい条件（10V と 20V）で見られた。遠い領域の沈殿パターンは、近い領域に比べて一桁大きい間隔を持つ縞状構造をとり、その発現は寒天濃度と電圧の条件による。

考察:

沈殿バンド形成過程は、ヨウ素イオンと鉛イオンが反応して PbI<sub>2</sub> モノマーを形成するモノマー形成過程と、モノマー濃度がある過飽和度以上になり結晶の核形成・成長が起こる結晶化過程に分けられる。通常のリーゼガングの実験のように境界条件としてのヨウ素イオンの濃度が、鉛イオンのそれに比べてはるかに大きい場合、ヨウ素イオンの鉛イオン領域への拡散・移動が、過飽和度の発達・伝播過程を支配している。この過飽和度の伝播速度  $v$  と、沈殿形成に伴うモノマー濃度の急激な減少およびそれによって駆動される拡散（モノマーには電場が作用しないことに注意）による過飽和の減少の兼ね合いで沈殿バンドの間隔  $dX$  が決定される。沈殿バンドの形成時間間隔を  $dt$  とすると、モノマーの過飽和度の到達距離  $v dt$  と沈殿形成に伴うモノマー過飽和度の拡散的減少の伝播距離  $(D dt)^{1/2}$  が等しいことから、 $dt=D/v^2$  となる。すなわち、バンド間隔は  $dX=D/v$  と決まる。電圧 10V では、 $v=0.7(\text{cm/hr})=2 \times 10^{-6}(\text{m/s})$ 、 $dX=0.2\text{mm}$  であることから、モノマーの拡散係数は、おおよそ  $4 \times 10^{-10}(\text{m}^2/\text{s})$  と見積もられ、水溶液中の移動度としては現実的な値である。一方、電場のない通常のリーゼガングリングでは、 $v$  は接触面からの拡散で決まるから、接触面からの距離と伴に小さくなり、幅も距離と伴に大きくなるのがわかる。