

(42)

(志方益三) 界面電位に就いて

界面電位に就いて

志 方 益 三

異つた二相若くは二物質の界面には多くの場合電位差が存在する。之を界面電位又は接觸電位 (Kontaktpotential) と云ふ。A. Coehn⁽¹⁾ が之に對して分類した所に依れば

I. 1. Elektrolyt / Elektrolyt.

2. Metall / Elektrolyt.

3. Metall / Metall.

II. 1. Festes Dielektrikum / festes Dielektrikum.

2. Flüssiges Dielektrikum / flüssiges Dielektrikum.

3. Festes Dielektrikum / leitende 又は nicht leitende Flüssigkeit.

4. Metall / Dielektrikum.

III. 1. Gas / feste Stoffe.

2. Gas / nichtmetallische Flüssigkeiten.

3. Gas / Quecksilber 及び Flüssige Amalgam.

以上の内 I. 1 は Nernst の擴散電位の理論に従つて算定する事が出来る。I. 2 は金屬を溶液中に浸した場合であり。I. 3 は二種金屬に於ける電子の移動に關聯たしもので多年研究の對象となつたのは言を俟たぬ。

II₁, II₂, II₃, III₁ は定性的の事實以外に之を理論的に取扱ひ得るに至らない。II₂, III₂, III₃ 等は組織立つて研究せられつゝある。

然乍ら化學者の立場から云つて、最も重要であり又實際問題に關

係の深いのは、金属又は非金属を溶液中に浸した場合である。

金属を溶液に浸した場合の金属極と溶液との間に存する電位差に就いては、Nernstの電溶壓の假定に満足せず其電溶壓の大小を金属原子の電子との親和力、金属面と氣相との界面に於ける電子の移動に要するエネルギー及び金属イオンの水に對する親和力 (free energy of solvation) より算出しやうとする試みが少くない。

然乍ら此以外に金属と溶液との界面には、普通の單極電位測定には現はれて來ぬ電位差がある。之が Freundlich の所謂 elektrokinetische Potential (動電電位) 又は ζ-Potential である。

其外に近年電極の電位を考へるに見逃し得ぬ要約として研究の對象となつて來たものは、溶液中に於ける溶質分子又はイオンの配置の異同。殊に電極面に於ける溶質分子の吸着と電位との關係である。

Nernst の理論に於て、溶液中にその溶液中に於て存する金属イオンと同じ金属極を浸した場合には、其溶液中に於ける金属イオンの配置が電極界面と溶液内部に於て一様であるとして次の式を與へた。

$$E = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{C}{c} \quad (1)$$

上式に於て C は其金属の電溶壓であり、 c は金属極と同種の金属イオンの濃度である。

之と同様に被還元性化合物が水素に就いて可逆の電極を浸した溶液に存する場合に於て其化合物の電解還元壓と電極電位とは次の式に依つて與へられる。

$$E = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{k C_{\text{ROH}_n}}{C_{\text{RO}} [\text{H}^+]^n} \quad (3)$$

上式に於て C_{RO} は被還元性化合物の溶液中に於ける濃度、 C_{ROH_n} は n 個の水素原子が附加結合して生ずる還元生成物の濃度を示すもの。

(44)

(志方益三) 界面電位に就いて

である。

然し乍ら被還元性化合物が電極に強く吸着される場合は、(3)の式では未だ實測値と一致した値を示さない。之に對して著者は溶液内の濃度の代りに界面に於ける其物質の濃度を用ふ可き事を主張した。⁽³⁾

則ちかかる補正は Freundlich の Adsorptionisotherm に依り次の式の如くす可き事を主張した。

$$E = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{k' C_{RO}^{\frac{1}{m}}}{C_{RO}^{\frac{1}{m}} [H]^n} \quad (4)$$

今 C_{RO} を一定にして C_{RO} の濃度を變化した場合に就いて云へば

$$E = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{k''}{C_{RO}^{\frac{1}{m}} [H]^n} \quad (5)$$

を用ふ可きを主張し、ニトロベンゼンの場合に就いて、 m の値は、

鹽基性溶液に於て	$m=2.2$
中性溶液	$m=1.31$
酸性溶液	$m=1.26$

であつて鹽基性溶液に於てニトロベンゼンは水銀により好く吸着される事を結論した。

同様の補正は、(1)式の場合にも考慮に入る可き事と思ふ。

電溶壓の理論に就いては既に一般に注目されて居る所であるが一面各金属の電溶壓を正確に測定しやうとする試みも行はれて來た。

例へば K. Bennewitz の指導の許に Johannes Schulze⁽⁴⁾ は銀極に就いて所謂 Schabmethode(磨蝕法)に依り銀の絶對零位を測定し $E_{11} = \pm 0.475 \pm 0.005$ Volt の値を得て Billiter⁽⁵⁾ の出した値の正しい事を裏書した。然し此

問題は以前雜誌會で述べたから略し本文に於ては、主として elektrokinetisches Potential に就いて調べて見たいと思ふ。

elektrokinetisches Potential を實際明かに認め得る場合は、界面に於いて溶液の移動の起る場合及び滴下する水銀に就いて所謂 Elektrokapillare Kurve の所謂絶對零位 (Absolutes Nullpotential) の變化に依つて認めらるゝものであるが Kataphorese, Elektroendomose の場合にも界面に於ける溶液の移動であるから同様に此現象を認める事が出来る。

Powis⁽⁶⁾ は Kataphorese の場合に少量の電解質を加へると其電位が昇ると云ふ事を認めた。又 Krayt⁽⁷⁾ は流動電位 (Strömungspotential) を用ひて同様の事實を知つた。Jaques Loeb⁽⁸⁾ は暗視野に於ける膠質粒子の移動に就いて同一の事實を認めた。然し之に對する理論的考察は、此等の研究者も餘り行はなかつた。

此事に關しては、Borcius⁽⁹⁾ Freundlich 及び Rona⁽¹⁰⁾ が研究して elektrokinetische Potential が濃度に倚賴すると云ふ事を徹底的に研究した。Otto Stern は此問題に關して „Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht“ なる論文を出した。⁽¹¹⁾

同氏は Debye の理論を電解的複層に適用して種々の場合に於ける Polarization 及び elektrokinetisches Potential を論じた。今其大意を述べれば次の如きものである。

銀の電極を硝酸銀 (0.1*M*) の溶液に浸すと銀極は正に荷電する。それは溶液中に銀イオンが銀極に析出して來る。と同時に硝酸基イオンは溶液の界面に並列して來る故である。かくして電極と溶液の界面には電氣的複層が成立する。

次に起る問題は

1. 平衡が成立する迄に何れの程度迄 銀が析出するか 換言

(46)

(志方益三) 界面電位に就いて

すれば此複層がどの位の荷電を有するかと云ふ點である。此問題が決定し得るなら Polarizationskapazität 並びに Elektrokapillarkurve に關する理論を確立せしむる事が出来る。

2. 第二の問題は此複層の構造である。則ち複層は溶液のどの程度の深さまで達して居るかと云ふ問題であつて之が解決すれば elektrokinetische Erscheinung に關する理論を立てる事が出来る。

依つて問題を簡易ならしむる爲に一價イオンのみより成る電解質に於いて、又金屬が常に正に荷電した場合も同様に論ずる事を出来る。先づ電氣的複層の單純な考へ方を述べ次にかかる考へを組合せて完全なものとしやうと思ふ。

(1) Molekularer Kondensator の理論。

Helmholtz の最初の考へは溶液中のすべての荷電は金屬表面に接して存する溶液の界面層中の陰イオンの過剰に依るものと考へた。かくして金屬面に一様に配置された陽イオンの過剰とが電氣的複層を形成するものと考へて次の式を用ひた。

$$\eta_0 = \frac{d}{4\pi\delta} \psi. \quad (6)$$

η_0 : 金屬面 又は溶液界面の單位面積に對する荷電。

ψ : 溶液の内部と、金屬の内部との電位差の總和

d : は電氣的複層を Kondensator として考へた場合陰陽兩箔を界する物質の透電恒數。此場合は水の透電恒數を用ふ。

δ : 陰陽箔間の距離で此場合は、イオンの平均半徑に近いものである。

η を水銀電極の場合の Elektrocapillarkurve を利用して測定すると、か

かる電氣的複層を Kondensator と考へた場合の一平方糎に對する電氣容量 K を出す事が出来る。

$$K = \frac{d}{4\pi\delta} \quad (7)$$

則ち 測定値は 24 Mikrofaraad に相當する計算になり、實際上考へ得べき値を與へる。

(2) 移動性電氣的複層に關する理論

Gouy⁽¹¹⁾ 及び Chapman⁽¹²⁾ に依つて提示された理論であつて、其基礎をなす考へは、溶液中に於けるイオンの配置に二つの要約を考へるに在る。其一はイオンの熱運動であり、他の一は金屬表面に存する、靜電氣的引力が陰イオンを引寄せやうとする力である。此引力に依つて陰イオンは溶液中では、恰も空氣が地球引力に依り地面に接近するに従ひ密に分配せられる様に金屬面に接近する程密に分配配置せられる。

兩氏は、此イオンの配置に就いて Boltzmann の法則を適用して次の式を提案した。

$$\eta_0 = \sqrt{\frac{D.R.T.}{2\pi}} C \left(e^{\frac{F\phi_0}{2RT}} - e^{-\frac{F\phi_0}{2RT}} \right) \quad (8)$$

D: 水の透電恒數。

C: 鹽の濃度。

F: 一瓦當量の荷電。

ϕ_0 : 溶液の内部と金屬内部との電位差の總和。

+ η_0 : 一平方糎の金屬表面の正電氣量。

- η_0 : 界面に垂直な斷面積一平方糎の角柱中に於ける負電氣量の總和。

所が此式に依つて電氣容量を計算したものは約 240 Mikrofaraad と

(43)

(志方益三) 界面電位に就いて

云ふ、實際と餘りに距つた値を與へる。即ち箔の距離はイオンの半径よりも一層接近したと云ふ實際上考へ難い結果を示して居る。

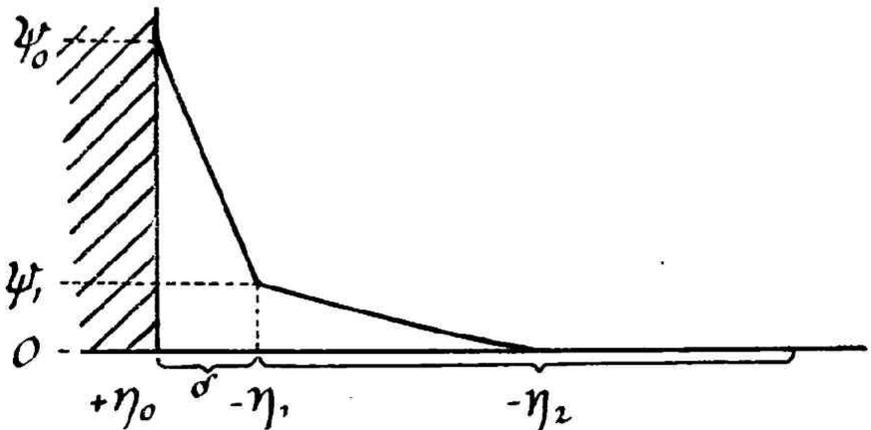
其外に Dielektrizität D を水の D の代りにイオンのそれを用ふ可きであると云ふ考へもあるが、かくすれば電氣容量は小さくはなるがそれとても實測値に近いものを得るかは疑問である。

(3) イオン複層 (elektrolytische Doppelschicht) に對する吸着理論。

もし温度が低くイオンの熱運動を無視し得る場合は(1)の Helmholtz の理論が成立す可きであるが通常の場合はイオンの一部は其熱運動により界面より離れて移動性電氣的複層の理論に相當して溶液内に配置せられる。

其場合固定したイオン層の陽荷電層の荷電の配置は一様であつて其荷電を $+\eta_0$ で示す。(第一圖)

第一圖



之に對應した陰荷電の一部は、界面に於て δ の距離(イオンの平均半径)を以て、陽層と對立する固定せる陰イオン層中に配置せられ、

(志方益三) 界面電位に就いて

(49)

1 cm^2 に對する荷電は $-\eta_1$ で其電位は ψ_1 である。其殘部は溶液中に漸減しつつ配置せられて居る故、 1 cm^2 の斷面積角柱を考へる。そして其の含まれる荷電の總和を $-\eta_2$ とする。故に $\eta_0 = \eta_1 + \eta_2$

次の問題は、 η_1 , η_2 , ψ_1 の値である。

(6) と (8) の關係を直して、

$$\eta_0 = -\frac{d}{4\pi\delta}(\psi_0 - \psi_1) \quad (9)$$

$$\eta_2 = \sqrt{\frac{DRT}{2\pi}} \frac{c}{18} \left(c^{\frac{F\psi_1}{2RT}} - c^{-\frac{F\psi_1}{2RT}} \right) \quad (10)$$

此間 $c=18C$ で水溶液に於ける濃度を水の分子に對する分子濃度を以て示したのである。

然し (9) (10) 二式だけでは ψ_1 の値を決定する事が出来ない。依つて之を求める爲に第三の式を要する。

第三の關係はイオンが界面に吸着せらるる力に依つて定める事が出来る。

今 $\varepsilon = \frac{F}{N}$ を個々のイオンの荷電とし n_+ 及び n_- が一平方糎の界面上に吸着された陽及び陰イオンの數とすれば

$$\eta = \varepsilon(n_+ - n_-)$$

其イオンの固着される傾向の大小は Boltzmann の法則に依り陽若くは陰イオンを界面に持ち來たすに要する仕事の量で定める事が出来る。則ちそれぞれ

$$\varphi = \varphi_+ + \varepsilon\psi_1 \quad \text{並びに} \quad = \varphi_- - \varepsilon\psi_1$$

此式於て φ_+ 及び φ_- は分子力に依りて與へられる比吸着電位 (Spezifisches Adsorptionspotential) で $\psi_1=0$ の時にのみ與へられる値である。

φ の値から界面に存するイオン數を計算するには Langmuir の吸着説に依り次の如くにして得られる。

(50)

(志方益三) 界面電位に就いて

先づ溶液と金属面との界面の吸着平衡を考へる。そして溶質の一分子を溶液の内部から液界面迄持來るに要す仕事 ϕ を考へる。

次に n を以て 1 cm^2 の界面に吸着せられた溶液の分子数を示し、 n_2 を以て溶液 $1 \text{ cm}.$ 中の溶質分子数とする。 Z_1 及び Z_2 を以て溶質分子の 1 cm^2 上並びに $1 \text{ cm}.$ 中の飽和状態に於ける分子数とす。

次に一個の溶質分子をとつて其運動する過程を追跡する。

今其追跡した時間の W_1 分は界面に在り、 W_2 分は溶液中に滯留して居たとする。

今 $\phi=0$ とすれば $\frac{W_1}{W_2}$ は界面及び溶液に於ける溶質分子收容の餘裕の割合を示す事になる。

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{Z_1 - n_1}{Z_1 - n_2}$$

ϕ が零で無いとすれば Boltzmann の説に依つて其因子 $e^{-\frac{\phi}{kT}}$ (k は Boltzmann の恒數 $\frac{R}{N}$) を乗する必要がある。

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{Z_1 - n_1}{Z_2 - n_2} e^{-\frac{\phi}{kT}} = \frac{n_1}{n_2}$$

すると一分子でなくすべての分子を一定時間觀察すると

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{W_1}{W_2}$$

溶液が稀薄の場合は n_2 は Z_2 に對して無視する事が出来る。故に $Z_2 - n_2$ を Z_2 で置き代へると。

$$n_1 = \frac{Z_1}{1 + \frac{Z_2}{n_2} e^{-\frac{\phi}{kT}}}$$

今 $\frac{n_2}{Z_2}$ は c に正比例する故比例因子を 1 と見做し。

(志方益三) 界面電位に就いて

(51)

$$\frac{Z_2}{n_2} = \frac{1}{c} \quad \text{で置換する。}$$

然るに陽及び陰イオンに対して

$$\varphi = \varphi_+ + \varepsilon\psi_1 \quad \text{並びに} \quad \varphi_1 - \varepsilon\psi_1$$

$$n_+ = \frac{Z_1}{1 + \frac{1}{c} e^{\frac{\varphi_+ + \varepsilon\psi_1}{kT}}} \quad n_- = \frac{Z_1}{1 + \frac{1}{c} e^{\frac{\varphi_- - \varepsilon\psi_1}{kT}}}$$

そして, $\eta_1 = \varepsilon(n_- - n_+)$

$$= \varepsilon_1 \left(\frac{1}{1 + \frac{1}{c} e^{\frac{\varphi_- - \varepsilon\psi_1}{kT}}} - \frac{1}{1 + \frac{1}{c} e^{\frac{\varphi_+ + \varepsilon\psi_1}{kT}}} \right)$$

此場合に ε_1 は、兩方のイオン共に等しいと假定する。

猶此場合にもう一つ考へねばならぬ事はイオンの吸着には共存するイオンの種類に影響を受けぬと考へる。則ち恰も陽イオンは陰イオンの吸着さる可き場所に侵入して之を占領しないと考へた。之は硝子の様な heteropolar の物質に吸着される場合は正しい考へかも知れないが金属の表面の場合には正しくない。假りに常に陽及び陰イオンが同数だけ吸着されるとすればすると $\eta_1 = 0$ となり實際は不可能であるが吸着式の分母の 1 の代りに 2 を用ふ可きである。(實際は 1 と 2 の中間にあるものと思はれるが、然し小数のイオンが吸着せられた場合は 1 でも 2 でも大差はない。

又多數のイオンが吸着せられた場合 n_+ と n_- との差は著しいものでない。と云ふのは然らざる場合は、 η_1 従つて、 φ_1 も非常に大きくならねばならない。かく考へると金属の表面でも、2 の値を採用しても、大きな誤にはならない。

次に分子数 z_1 の代りに、モル数を用ひ 1 cm^2 の界面に吸着され得るイオンのモル数を Z で示す。

(52)

(志方益三) 界面電位に就いて

又一モルに対する吸着電位を ϕ_+ 並びに ϕ_- で示すと第三の η_1 と ϕ_1 との関係を得。

$$\eta_1 = FZ \left(\frac{1}{2 + \frac{1}{c} e^{\frac{\phi_- - F\phi_1}{RT}}} - \frac{1}{2 + \frac{1}{c} e^{\frac{\phi_+ + F\phi_1}{RT}}} \right) \quad (11)$$

heteropolar の固體に依る吸着の場合は、分母の 2 を 1 で置換する必要がある。

此式を Stern 氏は、イオン複層 (elektrolytische Doppelschicht) の吸着式 (Adsorptionsformel) と名付けた。

$$\text{此外に } \eta_0 = \eta_1 + \eta_2 \quad (12)$$

を認むれば (9) (10) (11) (12) の式に依り ϕ_1, η_1, η_2 を定むる事が出来る。

(IV) イオン複層の電気容量。

(a) 比吸着(特殊吸着)を考慮せぬ場合。

次に特殊吸着の無い場合の複層の電気容量を見ると (11) 式に於て、($\phi_- = \phi_+ = 0$ の場合)。

$$\eta_1 = FZ \left(\frac{1}{2 + \frac{1}{c} e^{-\frac{F\phi}{RT}}} - \frac{1}{2 + \frac{1}{c} e^{\frac{F\phi}{RT}}} \right) \quad (11 a)$$

此場合 ϕ_1 則ち、溶液の内部と、金属極の内部との熱力學的に定つた電位差 ϕ 、及び Molekular Kondensator の容量 $\frac{d}{4\pi\delta}$ 及び Z は知られ得るものと假定す。

ϕ_1 の計算法は (9) (10) (11) 式から得た η_1, η_2 を (11) 式に入れ ϕ_1 の値を得。之を (13a) 式とす。(13a) 式から得た式を (1) に入れ η_1 の値から、複層の電気容量の總和 $K = \frac{\eta_0}{\phi}$ を得。其基本式は、

(志方益三) 界面電位に就いて

(52.)

$$\frac{d}{4\pi\sigma}(\psi_0 - \psi_1) = FZ \left(\frac{1}{2 + \frac{1}{c} e^{-\frac{F\psi_1}{RT}}} - \frac{1}{2 + \frac{1}{c} e^{-\frac{F\psi_0}{2RT}}} \right) + \sqrt{\frac{DRT}{2\pi} \cdot \frac{c}{18} \left(e^{\frac{F\psi_1}{2RT}} - e^{-\frac{F\psi_0}{2RT}} \right)} \quad (13a)$$

η_1

η_2

次に η_1 と c との関係を見ると η_1 は \sqrt{c} に正比例し、 c が小なる場合は η_1 は c に正比例する。

濃度が減少するに従ひ η_1 は η_2 に對して移動複層が固定複層よりも優越になる。

同時に η_2 自身も漸次減少し $(\psi_0 - \psi_1)$ も小となり ψ_1 は ψ_0 に接近する。

逆に濃度が増加すればする程 η_1 は η_2 に比して増加して $(\psi_0 - \psi_1)$ は漸次増大し ψ_1 は段々小となる。此關係は移動複層に對し ψ_0 及び c が可成大きくなる迄適用し得る。

此基本式を實際に計算する場合には ψ_0 の一定の値に對する ψ_1 を算出するよりも一定の ψ_1 及び $\frac{F\psi_1}{RT}$ からそれに屬する ψ_0 を求める方が便利である。猶此外に計算を近似的に行ひ、計算を非常に簡單にする事が出来る。

例へば c 及び ψ_1 が小なる場合には η_1 に對する分母の 2 を無視する事が出来る。(其物理的關係は電氣的に吸着されたイオンを無視する事になる)則ち、

$$\eta_1 = FZc \left(e^{\frac{F\psi_1}{RT}} - e^{-\frac{F\psi_0}{RT}} \right)$$

例へば $\frac{1}{2}n$ 溶液及び $\psi_1 = \frac{1}{40}V$ の場合には $c = 9.10^{-3}$ 及び $\frac{F\psi_1}{RT} = 1$ と

(54) （志方益三） 界面電位に就いて

なる、かくして簡略した式の誤差の範囲は 5% である。

次に ψ_1 が小となり $\left(\frac{1}{100} \text{V 位}\right)$ 従つて $\frac{F\psi_1}{RT}$ が 1 に比して小となると e を第一項だけで略し、基本式は次の形となる

$$\frac{d}{4\pi\delta}(\psi_0 - \psi_1) = \left(2FZe + \sqrt{\frac{DRT}{2\pi} \frac{c}{15}}\right) \frac{F\psi_1}{RT}$$

則ち基本式は ψ_1 に對して一次式となる。

そこで ψ_1 及び $K = \frac{\eta_0}{\psi_0}$ に對する期待し得らるる値を求むる爲に二三の数値を出して見る。

此目的の爲には $K_0 = \frac{d}{4\pi\delta}$ 及び Z に對して一定の値を與へる必要がある。 K_0 の大いさに就いては Krüger 及び Krumreich⁽¹⁵⁾ が $\text{Hg} / 1n \text{KNO}_3 \text{aq}$ に就いて出した式がある。此場合は Elektrykapillarkurve はパラボラとなる則ち K なる Doppelschicht の容量が Potential ψ_1 に無關係である。則ち此場合は $K = K_0$ であつて、此事は期待され得る事である。 Krüger は K_0 に對して $27 \text{ Mikrofara} = 2.43 \cdot 10^7 \text{ cm.}$ であるとした。然るに K は $1n$ の溶液では 5 乃至 6% だけ少い故に $K_0 = 2.6 \cdot 10^7 \text{ cm.}$ である。 Z の大いさは Order を評價し得るに過ぎぬが實用上は差支ない。 Z に對し吾人は 1 cm. の立方體の水の一面中に含まれ得しモル數とし $Z = 1.7 \cdot 10^{-9} \frac{\text{Mol}}{\text{cm}^2}$ とす。

之を用ひて最も簡單な式に依つて計算すると。

$$2.5 \cdot 10^7 (\psi_0 - \psi_1) = (9.82.15^5 e + 1.322.10^3 \sqrt{c}) 1.188.10^7 \psi_1$$

$$\text{又は } \frac{\psi_0}{\psi_1} = 1 + 4.66.10^2 c + 0.624.10^2 \sqrt{c}.$$

ψ_1 及び ψ_0 より $K = \frac{\eta_0}{\psi_0}$ を出す事が出来る。

$$\text{と云ふのは, } K_0(\psi_0 - \psi_1) = \eta_0 \quad \text{又} \quad K = \frac{\eta_0}{\psi_0} = K_0 \left(1 - \frac{\psi_1}{\psi_0}\right)$$

則ち K は $100 \frac{\psi_1}{\psi_0}$ % だけ K_0 より小である。第一表は上の K_0 及び Z の値を以て $1n$ 及び $\frac{1}{100}n$ の溶液に就いて計算したものである。

第 一 表

ψ_1	ψ_0	$100 \frac{\psi_1}{\psi_0}$	$\frac{\eta_1}{\eta_2}$	濃度
sehr klein	sehr klein	6.4	1.07	} $1n$
0.05	1.06	4.5	1.22	
sehr klein	sehr klein	5.6	0.103	} $\frac{1}{100}n$
0.1	0.302	3.3	0.37	
0.15	0.914	15.4	0.87	

$1n$ 溶液に於ては、 K は殆んど一定 ($\psi_0=0$ から $\psi_0=1^{Vout}$) として K_0 よりも 6.4 乃至 4.5% だけ小である。反之 $\frac{1}{100}n$ 溶液の場合には K も ψ_0 と共に變化し電位差の小なる場合は K_0 の半分にも及ばぬ。そして Elektrokapillarkurve は、パラボラには變化しなくなる。最後の行は溶液中に存する溶質中どれ丈の負荷電が固定複層として存するかを示して居るものである。 $1n$ の溶液では、 η_1 の方が多く $\frac{1}{100}n$ 溶液に於ては移動複層の部分が多い。而も電位差が増大すればする程 η_2 の方が漸減する。

(b) 特殊吸着を考慮する場合。

各種イオンに於ける特殊吸着又は撰擇吸着を考慮する場合は、 ϕ_0 及び ϕ_+ が零でないとするのである。依つて基本式は、

$$\underbrace{K_0(\psi_0 - \psi_1)}_{\eta_0} = FZ \overbrace{\left(\frac{1}{2 + \frac{1}{e} e^{\frac{\psi_0 - F\phi_0}{RT}}} - \frac{1}{2 + \frac{1}{e} e^{\frac{\psi_1 + F\phi_1}{RT}}} \right)}^{\eta_1}$$

(56)

(志方益三) 界面電位に就いて

$$+ \sqrt{\frac{DRT}{2\pi 18}} e^{\frac{\eta_2}{e}} \left(e^{\frac{F\phi_1}{2RT}} - e^{-\frac{F\phi_1}{2RT}} \right) \quad (13)$$

吾人は特殊吸着を考へ乍ら Elektrokapilkrurve に對して考察を加へる。

今 $\phi_1 = \phi_2$ とすれば Elektrokapillarkurve は對稱であつて其極大 ($\eta_2 = 0$) (之に反し表面張力の極大) は變化せず絶對零位 ($\psi_2 = 0$) (溶質の存在せぬ) に一致する。

今 $\phi_1 = \phi_2$ が正であればイオンは界面より驅逐せられて η_1 の値は小となり従つて電氣容量は減少する。次に $\phi_1 = \phi_2$ が negative であるとすればイオンは界面に集り、 η_1 は大となり Kapazität の値は、 K_0 も III の場合に比し少しく偏差を生ず。

$\phi_1 \neq \phi_2$ となれば Elektrokapillarkurve は非對稱となり其極大 ($\eta_2 = 0$) は絶對零位と一致しなくなる。極大の場合は $\eta_2 = 0$ であるから

$$K_0(\psi_2 - \psi_1) = \eta_2 = \eta_1 + \eta_2 = 0.$$

$$\text{故に } \psi_2 = \psi_1 \quad \eta_1 = -\eta_2$$

則ち固定複層の電位差は零となり電位差 ϕ は移動複層にのみ存在する事になる。

次に Elektrokapillarkurve の経過に依り ϕ_+ 及び ϕ_- は計算する事が出来る。Gouy は次の事實を見出した。則ち電氣容量は Elektrokapillarkurve の正の部分の方則ち陰イオンがより多く吸着された部分の方が負の部分よりも々除に低下する。之は陰イオンの方が電子の移動が容易に起る事に關聯して居ると結論した。

著者(3)前掲は、ニトロベンゾールを水銀滴下極に於て電解する場合に、ニトロベンゾールが水銀の絶對零位に及ぼす影響を見出して吸着と電位との關係を論じた。又 K. Šandera⁽¹⁶⁾ は、陽及び陰イオンが反對に

働くのは勿論滴下水銀極の絶対零位に対する膠質粒子は荷電の種類に依り反対の方向に移動せしめ陰荷電の膠質粒子は陽イオンと同じく絶対零位を正の方へ移動せしむる事を見出した。

又 O.K. Rice⁽¹⁷⁾ は荷電した表面に於ける表面張力に就いて論じ次式を與へた。

$$\gamma_1 = \gamma_0 - \int_0^{\phi_1} Q d\phi \quad (14)$$

γ_0 : potential ϕ が零の時の表面張力

γ_1 : potential が ϕ_1 の時の表面張力

Q : 単位界面に於ける荷電

又次に一個のイオンが吸着された場合には(14)式は次の形をとると述べた

$$\gamma_1 = \gamma_0 - \int_0^{\phi_1} Q d\phi + \int_0^{\phi_1} \frac{Q}{c} \frac{d\mu}{d\phi} d\phi$$

μ : 吸着されたイオンの chemical potential である。

c : 吸着されたイオンの単位質量に対する荷電。

其他 Schofield⁽¹⁸⁾ は水銀滴下極の吸着と電位の關係に就いて述べて居る。表面張力と吸着と荷電との關係は興味ある問題であるから稿を改めて論ずる事にする。

(V) Elektrokinetische Potential (ζ -Potential)

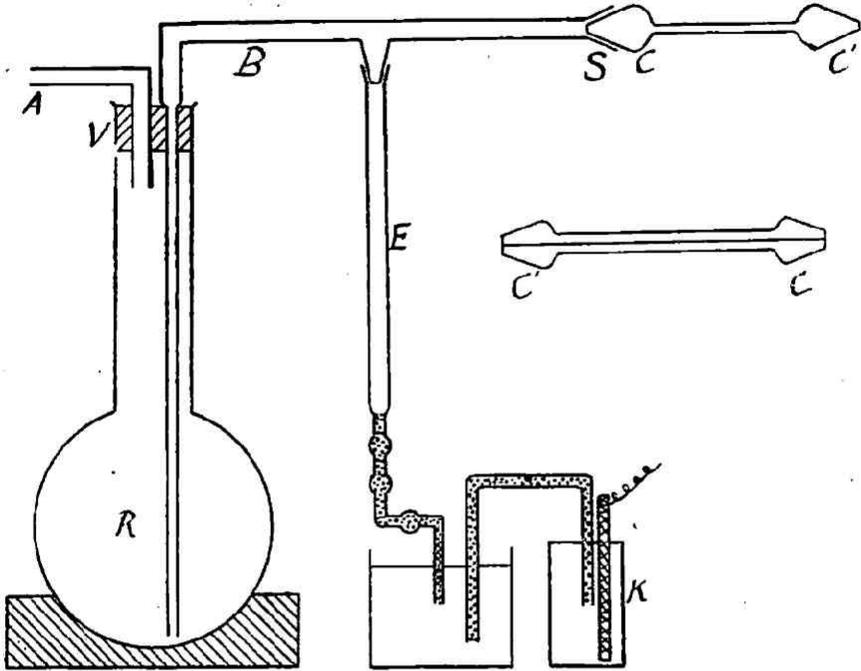
次に溶液が界面に対して相対的に移動する場合には界面に吸着固定された分子層は界面と共に移動して溶液の移動には關係せぬ。其固定層と移動するイオンとを界する電位差が elektrokinetische ζ -Potential であつて少くとも ϕ_1 に等しいか又は接近した値を有するものである。Freundlich は Rona との協同研究に補足して更に G. Ettisch⁽¹⁹⁾ と共

(58)

(志方益三) 界面電位に就いて

に、 ζ -Potential と濃度及びイオン價との關係を精確に測定した

第 二 圖



第二圖に於て硝子にはすべてエナ硝子を用ひ cc' は硝子毛細管である、そして A の方に加壓して一定の速度で溶液を cc' 中を流し全く cc' の右側も對稱の位置に同一の裝置を据えて K 及びその對稱の位置にある K なる甘汞電極の電位差を測定した。 cc' には硝子毛細管の外にベークライトの管を用ひたが不成切に終つた。

計算には Helmholtz-Perrin の公式を用ひた。

$$\psi_{\zeta} = \frac{4\pi\eta v E}{dP}$$

$\eta=0.01$: 水の粘稠度

$d=81.1$: 水の透電恒數

(志方益三) 界面電位に就いて

(50)

κ : 溶液の導電度 E: 毛管兩端に於ける電位差

P: 毛管兩端に於ける壓力の差

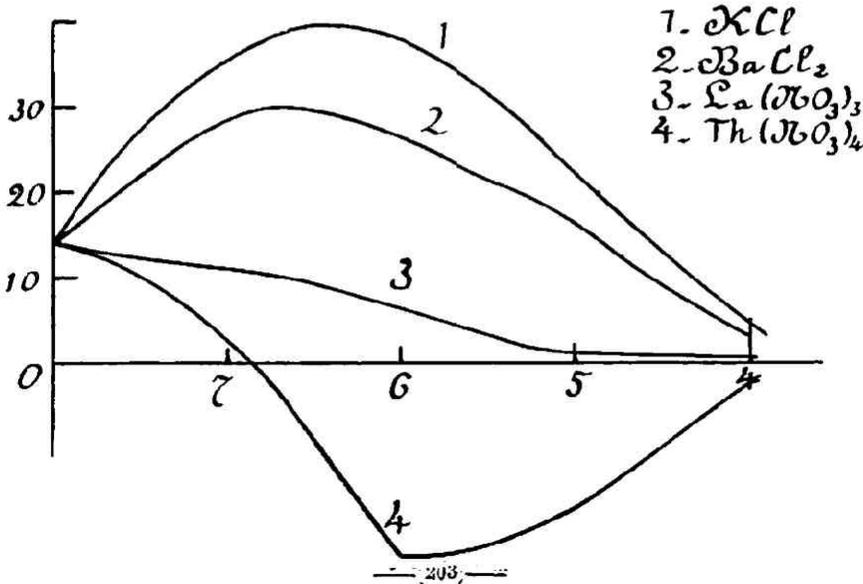
同氏等は主として濃度 10^{-7} 乃至 10^{-10} モルの電解質溶液に就いて測定した。と云ふのは此位の濃度のものが信用し得る値を與へるもので 10^{-10} モルになると既に不安定の値を示した。其結果は第二表の如きものである。(ミリボルトにて示す)

第 二 表

鹽 類	10^{-7} モル	10^{-8} モル	10^{-9} モル	10^{-10} モル
KCl	35	38	22	4
BaCl ₂	29	26	17	3
La(NO ₃) ₃	11	7	1	0.5
Th(NO ₃) ₄	3	+21	+16	+4

但 蒸餾水の時は14である。

第 三 圖



(60)

(志方益三) 界面電位に就いて

又其結果を圖示すれば第三圖の如きものである。圖に於ては縦軸に ζ をとり 横軸には濃度をとつた。

之に依ると一價の陽イオンの時は、負の荷電を有し $10^{-7}m$ と $10^{-2}m$ の間に極大がある二價の陽イオンに於ては、極大の位置は略 同一であるが ζ -Potential の値は小となる。三價の陽イオンの場合には、極大は殆んど認め難いが、四價の陽イオンの場合には、符號が逆になり、正電位の方向に極大(絶対値)がある。

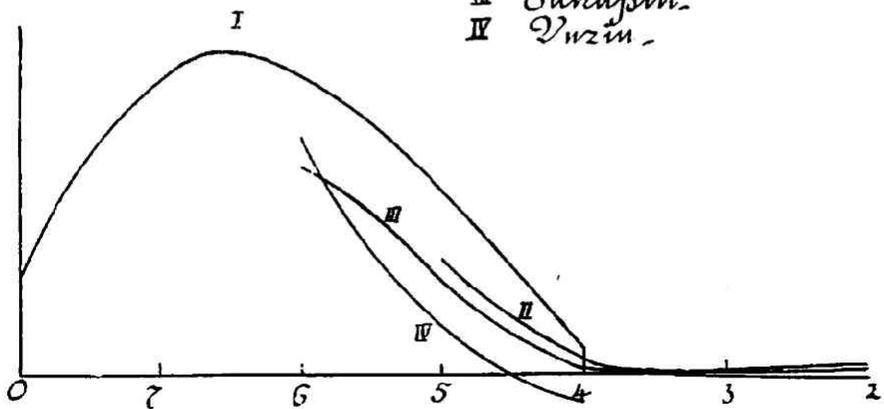
又同様の實驗を有機化合物に就いて行つた。其結果は第三表の如きものである。(chinin 及び其誘導體に就いて)。

第 三 表

種 類	$10^{-7}m$	$10^{-5}m$	$10^{-3}m$	$10^{-1}m$	$10^{-3}m$
Chinin-sulfat	41	40	25	1.5	
Optochin	—	—	17	1	0.3
Enkopin	—	29	12	1	0.4
Vuzin	—	33	7	+ 3	

第 四 圖

I. - Chininsulfat
 II. Optochin -
 III. Enkopin -
 IV. Vuzin -



之を圖示すれば第四圖の如きものである。此場合は廣い範圍に於て測定されたのは Chininsulfat だけであるが極大を有して居る。他のものも同様極大を有するものと思はれる。

(VI) 結論

Freundlich の實驗と O. Stern の理論とを比較して見ると O. Stern の理論に於て極めて稀薄な溶液 ($10^{-3}m$ 乃至 $10^{-6}m$) について, elektrokinetische Potential ψ_1 は ζ -Potential と等しいとしても大なる誤謬を伴はぬ。

かくすると其基本式は餘り濃厚ならぬ溶液ではすべての溶液に對して ζ -Potential を與へる。

e が無限小の場合には, $\eta_1=0$ $\eta_2=0$ となつて $\psi=\psi_1$ となるが實際はかゝる稀釋度には實際に到達し得ぬ。そして實際多くの測定に於て用ふる濃度の範圍では, $\eta_2 < \eta_1$ である。則ち溶液の荷電の大部分は吸着層に保たれて居る。故に ψ_1 に對して

$$K_1(\psi_1 - \psi_2) = FZ \left(\frac{1}{1 + \frac{1}{e} e^{\frac{\psi_1 - \psi_2}{RT}}} - \frac{1}{1 + \frac{1}{e} e^{\frac{\psi_2 - \psi_1}{RT}}} \right)$$

此式は e に對しては極大又は極小を有す可きである。そして其極大を有する事は Freundlich の實驗に依つて證明せられた。

文 獻

- (1) Alfred Coehn: *Ergebnisse d. exakt. Naturw.* 1 (1922) 175.
- (2) J. Heyrovský: *J. of phys. Chem* XXIX (1925) 344—352.
Proc. Roy. Soc. 102 A (1923) 628.
- (3) M. Shikata: *Trans. Faraday Soc.* XXI (1925) 42—62.
- (4) K. Bennewitz u. J. Schulz: *Z. f. physik. Chem.* 124 (1926) 115—133.

(62)

(志方益三) 界面電位に就いて

- (5) J. Billiter: *Z. f. Elektrochemie* 14 (1908) 624.
- (6) Powis: *Z. f. physik. Chem.* 89 (1915) 91.
- (7) Kruyt: *Kolloid Z.* 22 (1918) 81.
- (8) Jaques Loeb: *J. of general physiol.* 5 (1922/23) 395.
- (9) Borelius: *Ann. d. Phys.* 50, 447 (1916)
- (10) Freundlich u. Rona: *Sitzungsber. d. Preuss. Preuss. Akad. d. Wiss.*
20 (1920) 397.
- (11) Otto Stern: *Z. f. Elektrochem.* 30 (1924) 503.
- (12) Debye u. Hückel: *Physik. Z.* 24 (1923) 185. 及び 305.
Noyes: *J. Ann. Chem. Soc.* 46 (1924) 1030, 1092.
- (13) Gouy: *C. r.* 149 (1909) 654; *Ann. d. Ph.* (9) 7 (1917) 129.
- (14) Chapmann: *Phil. Mag.* 25 (1913) 475.
- (15) Krüger u. Krumreich (*Z. f. Eb. Chem.* 19 (1913) 617.
- (16) K. Šandera: *Rec. Trav. Chim. d. Pays-Bas.* 46 (1925) 480—487.
- (17) Oscar Knefler Rice: *J. Phys. Chem.* 30 (1926) 1348.
- (17) R. Kenworthy Schofield: *Phil. Mag.* Vol. (1926) 641—657.
- (19) H. Freundlich und G. Eitisch: *Z. f. phys. Chem.* 116 (1925) 401—419.