

條件として最も問題になるのは粒子の凝集である。これを防ぐ爲に解膠劑を加へる。解膠劑としては實驗の結果焦性磷酸ソーダを適當と認め、その 0.005mo'l. 溶液を溶媒として用ひた。解膠劑に就いては次の機會に報告する。試料の濃度としては豫備實驗の結果 5%(重量%)を適當な濃度として定めた。測定例として炭酸カルシウム、辨柄、亜鉛華の二三に就いてその粒子分布曲線を求めた。又、長石及珪石の粉碎時間と粒度分布の關係を調べて粉碎時間の増加に従つて分布曲線に極大値が二箇所現れ、粉碎の進行に伴つてその形に一定の變化が見られる事を見出した。

- 1) T. Svedberg & Rinde; J. Am. Chem. Soc., **45**, (1923) 943.
 S. Oden: Soil Science, **19** (1925) 1.
 Joenson: Soil Science, **19** (1925) 20.
 筈井, 瀧井: 大工試報, **11**, (1931) 173.
 D. L. Bishop: J. Res. Nat. Bur. Stand. **12** (1934) 173.
 R. H. Muller & R. L. Garman: Ind. Eng. Chem. (Amal Ed.) **10** (1936) 436.
 (昭和 24 年 7 月 5 日 受理)

18. 界 面 電 氣 の 研 究 (第 5 報)

水銀-電解質溶液界面の機械的振動による
 交流發生, 即 U-効果 II の一理論的解釋

上田靜男, 辻 福壽, 渡邊 昌

從來電氣毛管現象は 2 つの異つた方法により理論づけられて來た。それは完全分極性電極の概念に基くものと Gibbs 吸着式から出發するものである¹⁾。兩者は同じ微分方程式に導くがその解釋と兩者の關係についてはここでは述べない。唯何れの場合にも界面に平衡状態が成立し、完全な熱力學的取扱が許される事を指摘して置く¹⁾²⁾。

さて完全分極性電極とは、電氣の移動により可逆的に變化させられる如き電極で一つの状態量としての電氣量 q を持つ。今一つの完全分極性陰極をとるとそれは 2 つの獨立變化をなしうる。即ち (1) 界面を上下させ (E^P -定) 界面積 s を ds だけ變化させると、それに對應した dq が外部回路を流れ、(2) E^P を變化させると (s -定) dE^P に對應した dq が外部回路を流れて何れも可逆的である。ここに E^P は任意の基準での分極電壓を示す。尙實際の水銀陰極では復極電流があり、完全分極性は一種の抽象化された概念である。以上の 2 つの事實より界面の分極状態は次式で表わされる。

$$\begin{cases} \sigma^P = \sigma^P(q, s) \\ E^P = E^P(q, s) \end{cases} \quad \text{又わ} \quad \begin{cases} \sigma^P = \sigma^P(E^P, s) \dots\dots\dots (1) \\ q = q(E^P, s) \dots\dots\dots (2) \end{cases}$$

σ^P は界面張力を示す。Koenig¹⁾ はこれらの 2 式より一つの輪業を考へて次式を得た。

$$\left(\frac{\partial \sigma^P}{\partial E^P} \right)_P = \left(\frac{\partial q}{\partial s} \right)_{E^P} = e^P(E^P, P) \dots\dots\dots (3)$$

扱, 我々の場合毛細管中の水銀電解質溶液界面の機械的振動による交流発生⁴⁾を界面積 s の変化によるものと考えて見る. 事實界面積変化は顯微鏡により認められた. (3)式に於いて $e^P(E^P, s)$ が s に關係せずとして s に關し積分すると ($C_{s=0}=0$ だから

$$q = e^P(E^P) \cdot s \dots\dots\dots (4)$$

今 s が周期的に変化するとする. 例えば $s = s_0 e^{i\omega t}$ なる場合(4)に代入して

$$q = e^P(E^P) \cdot s_0 \cdot e^{i\omega t} \dots\dots\dots (5)$$

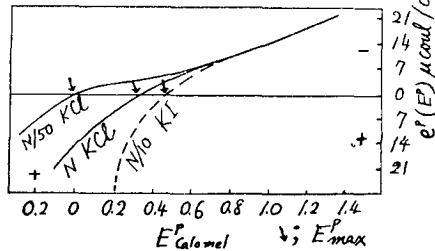
此が我々の求める式であり, s の變化と同じ特性の交流が発生する事を示している.

實驗につき吟味するに, Hg-n KCl aq で $e^P \approx 20 \mu\text{coul/cm}^2$ とすると, $V_s = 6, 28 \cdot 10^{-2} \text{cm}^2$ 界面數(0では $q_{e \rightarrow q} \approx (20 \cdot 10^{-9} \cdot (0.6, 28 \cdot 63^{-2})/2 \approx 0, 9 \cdot 10^{-6} [\text{coul}]$ と計算されるが, 實測値出力 0, 03 Volt, 負荷抵抗 $10^5 \Omega$ から $q_{e \rightarrow q} = 0, 8 \cdot 10^{-6} [\text{coul}]$ となつて兩者よく一致している.

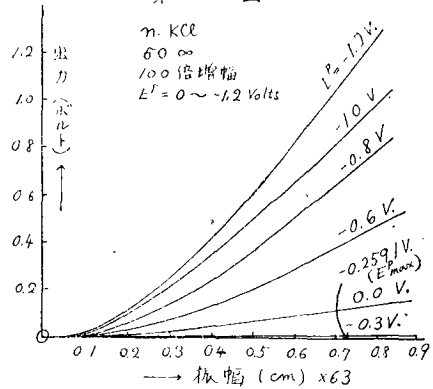
さて $e^P(E^P)$ は電氣毛管曲線の極大に當る E_{max}^P で E^P -軸と交わる曲線である(第1圖³⁾).

第 1 圖

$e^P - E^P$ 曲線 (Butler³⁾)



第 2 圖



第4報⁴⁾の第2圖に於て交流出力が E_{max}^P で極小となつてゐること, 及び陽分極側で nKI

の勾配が $n KCl$ のそれより急なことは第1圖の $e^P(E^P)$ 曲線により理解出来る, 事實 vibrator を正しい正弦波の moving coil 式に改め peak voltmeter (UX 514. 使用) を用いて精密な測定を行つた所 E_{max}^P で振幅が $1, 6 \cdot 63^{-3} \text{cm}$ に至る迄交流出力 0 であつた(第2圖).

我々の現象は以上の如く説明出来るが, 此は界面を一つの condenser と考えた condenser current theory と云えよう. 所謂 condenser current については Ilkovič⁵⁾, 鈴木⁶⁾の其他の研究がある. 實際の水銀-電解質溶液界面はその等價回路は容量と抵抗の複雑な組合せであり, その上その微細構造や二重層形成の時間等を考える時しかく簡單なものではない. 我々は逆に此等の現象から界面微細構造を究明しようと思つて實驗を進めている.

終りにこの問題につき種々の示唆を賜わり, 且貴重な文献を貸與下さつた京都大學農学部林産化學研究室の方々に厚く謝意を表する.

[註] 符號 P は分極状態を表わし, max は電氣毛管極大點を示す.

- 1) F. O. Koenig, Z. physik, Chcm. A, 154 (1931) 421.
- 2) D. C. Grahame, Chem. Rev. 41 (1947) 441.
- 3) J. A. Butler, Electrocapillarity (1940) 56.
- 4) 上田, 辻, 渡邊, 化研講演集, 第17集.
- 5) D. Ilkovič, Collection, 8 (1936) 170.
- 6) 鈴木, 電氣化學, 第17卷, 第5號(昭24) 82.

(昭和24年7月8日受理)