

3. 界面電気の研究（第10報）¹⁾

U-効果を利用した Impedance matching method による水銀—溶液界面の電気容量測定（Ⅱ）

上 田 静 男, 渡 邊 昌, 辻 福 壽

Study on Surface Electricity. (X)

Capacity Measurement at Mercury-solution Interfaces by Impedance Matching Method. (2)

Shizuo Ueda, Akira Watanabe and Fukuju Tsuji

(Tachi Laboratory)

We measured the capacities at mercury-n. H_2SO_4 aq. and mercury-m. KCl aq. interfaces at various polarizing potentials by the use of "Impedance Matching Method", on which we related in the preceding paper. To make this capable we inserted a condenser of large capacity in the circuit, and we also introduced a method to calculate the resistance of the solution column using two different frequencies of the vibration. In calculating this we assumed the equivalent circuit of the interfacial system to be a condenser (interface) and a resistance (solution column) in series. In the experimental device we used a "Dual Scoper" to detect the wave forms of the voltage and current supplied to the load at the same time.

The capacity-polarizing potential curves obtained in the experiment gave two big and small peaks in both cases, and in general the capacity at positively polarized side against electrocapillary maximum was larger than that at negatively polarized side. This accorded with the results obtained by other researchers.

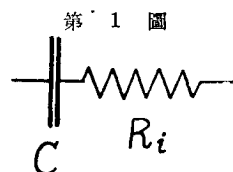
我々は水銀—溶液界面の電気容量の新測定法を考案し前報²⁾に於てその原理とその23の實驗結果を示した。即ち水銀—溶液界面を機械的に振動させて交流をとり出す時³⁾、負荷を變化させると或る點で負荷に供給される電力に最大が見られる。この點における負荷の Impedance は丁度界面の等價（内部）Impedance に等しいから（Impedance matching）、この負荷の値から單位面積當りの界面電気容量が計算される。

さて界面の構造は静電気現象の通常の condenser と異り、その電気容量は溶液側に於て電荷（例えば Ion, Dipole molecule 等）が界面の附近に存在するか遠くへ離れるかによつて起るものであつて、その値は分極加電圧と共に變化する量である。⁴⁾ 即ち此の電気容量は荷電成分の界面濃度の函數である。従つて又逆に電気容量より界面濃度が求まり、界面における荷電成分の分布状態が推測出来る。

前報に述べた實驗裝置並に計算は不完全で上述の理由で我々に最も興味あるものゝ一つである各分極状態における電気容量測定もそのまゝでは行ふ事が出来ない。本報に於て此等の點につきなした改良並に實驗結果を示そう。

I 等 價 回 路

水銀—溶液界面の等價回路は複雑で、むしろこれが判明すれば界面の構造が明快に論ぜられるわけで、我々の目的も此處に存在すると云える。そして我々の測定法もこれに對して示唆を與えるものであるが、これを論ずるのは實驗結果不充分的爲他の機會にゆずる。そこで最も簡単な假定をなして第1圖の如き C と R_i の直列結合なるモデルをとろう。即ち界面は完全な（即ち leakage のない）condenser であり、溶液柱は純抵抗であると考え。かゝる種類の界面は Grahame⁶⁾ によつて Ideal polarized electrode と呼ばれた。而してこの condenser は界面に存在すると考えられる荷電粒子及び配位双極子の配列によつて出来るものであるが、理論及び實驗の進展した今日では Helmholtz の云う如き素朴な正負電荷の對峙した二重層でなく、複雑な構造をもつものである。⁷⁾ 従つて上述の C はかゝる吸着層と擴散層を含めた全容量を代表するものと一先づ考えておく。Grahame によると界面の leakage current は $10^{-3} \sim 10^{-4}$ Amp./cm² であつて、水銀と Hg_2^{++} ion を含まない溶液との界面は或る電位差の範圍内では（之を超えると電氣分解が起る）Ideal polarized electrode に近似していると考えてよい。¹⁰⁾ 又溶液柱については Falkenhagen 効果を考えねばならぬが、我々の使用する周波數の範圍では一先づ無視しておこう。¹²⁾



さて第1圖の回路の等價 Impedance Z_1 は

$$Z_1 = \sqrt{R_i^2 + \frac{1}{\omega^2 C^2}} \quad (1)$$

で與えられ、これは周波數 $f(=\omega/2\pi)$ の函數である。然るに Z_1 は Impedance matching の状態では負荷抵抗 R^* に等しいから、未知量 R_i 及 C を求めるには2つの方程式があればよい。換言すれば2つの異つた周波數につき R^* を測定すれば計算出来る。

II 測 定 回 路

測定回路は第2圖に示すものである。毛細管K中に水銀と溶液の界面Fを造り、これに對

する對極は下の廣い水銀面Lとする。Potentiometer P によつて分極電壓 ϕ を加えるこの電壓は全て界面

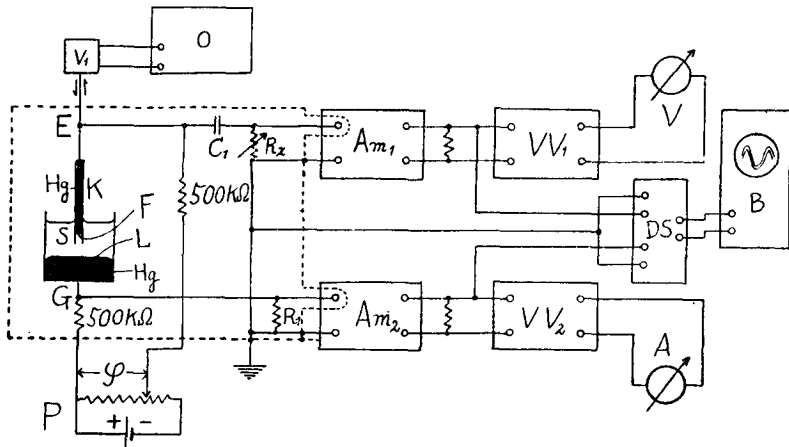
FにかかりLは分極しない。かくしてFを任意の分極状態におく事が出来る。發振器Oによる交流を Vibrator V_1 で機械的振動に變換し、この振動を V_1 に取附けたKに傳えると界面Fはこれと共に機械的振動を

行う。するとこの振動と同一特性の交流がEG間に發生する（U-効果¹³⁾）。そしてこの交流の流れる回路はEFG $R_1 R_x C_1 E$ である。そして C_1 は $20\mu F$ であつて $1000\sim$ に對し 7Ω の程度であるから負荷は主として R_x と R_1 であり、兩者は直列になつてゐる。 Am_1, VV_1 を通つてVに現れる読みから負荷に供給される電壓Vを、又 Am_2, VV_2 を通つてAにあらわれる読みから負荷に供給される電流を測定する。 R_x を變化させて $A \times V = P$ （電力）が最大を示す時の R_x^* を求めると「最大電力供給の定理」によつて、 $R^* = R_x^* + R_1$ が内部 Impedance Z_i に

等しい。これより（1）式によつて R_1 及びCが求められる。

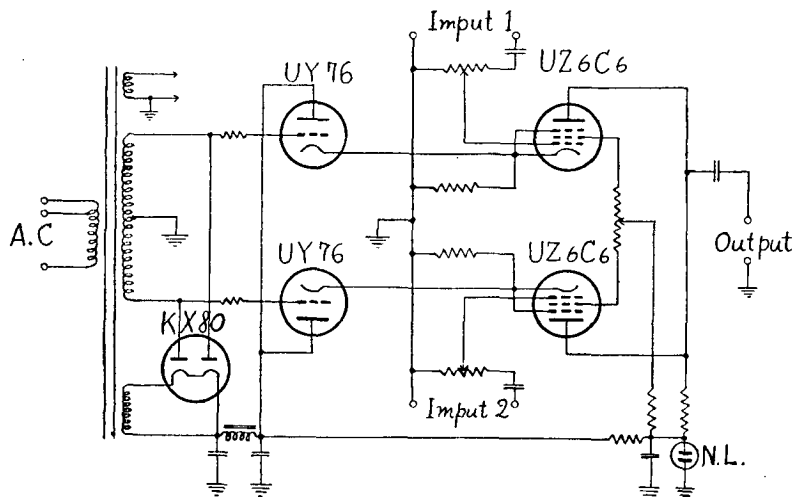
VV_1 と VV_2 に並列に結合してゐる Dual scoper DSは電壓、電流兩者の波形を同時にオツシログラフに示す爲の装置で

第 2 圖



Am ; Amplifier VV ; Valve Voltmeter B ; Cathode Ray Oscillograph

第 3 圖



これによつて兩者を監視する。その配線圖は第3圖の如くで、UY76によつて矩形波を出してUZ6C6が交互に働く様にした一種の Electronic key である。

測定結果

Impedance matching の例として $\varphi=0$, $f=300\sim$ における Hg-n. H_2SO_4 aq. (4.78%) の電力-負荷曲線を書くと第4圖に見られる様に負荷の或點で明かな peak が表れる。これから R^* が求まる。

次に R_1 の計算は次の如くされる。實驗結果より 300 $\sim$ と 1000 $\sim$ に對して

$$\begin{cases} R_{300}^* = 1700 \Omega \\ R_{1000}^* = 1500 \Omega \end{cases}$$

であつたから、これを (1) 式に代入すると

$$\begin{cases} R_1^2 + \left(\frac{1}{2\pi \cdot 300 C} \right)^2 = 1700^2 \\ R_1^2 + \left(\frac{1}{2\pi \cdot 1000 C} \right)^2 = 1500^2 \end{cases}$$

従つて $R_1 = 1.48 \times 10^3 \Omega$

$$C = 0.63 \mu F$$

となる。

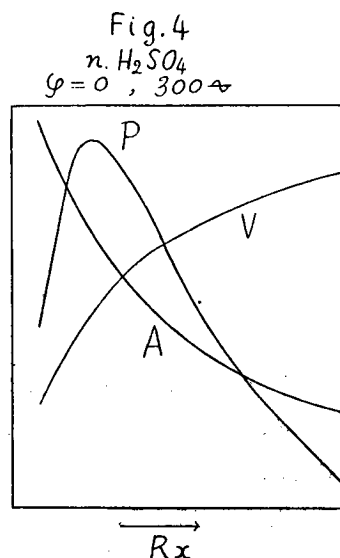
次に 300 $\sim$ を用い上述の方法で行つた n. H_2SO_4 aq. 及び m. KCl aq. の $C-\varphi$ 曲線をその値と共に第1, 2表及び第5, 6圖に示す。此等の値は單位界面積當りに換算していない。

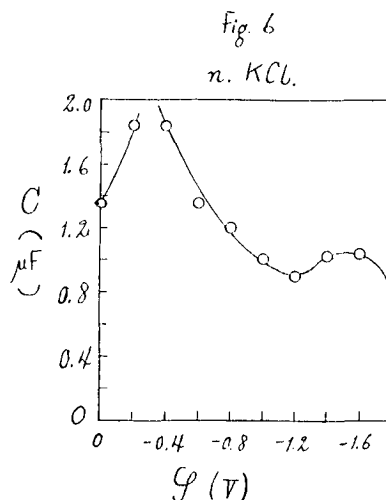
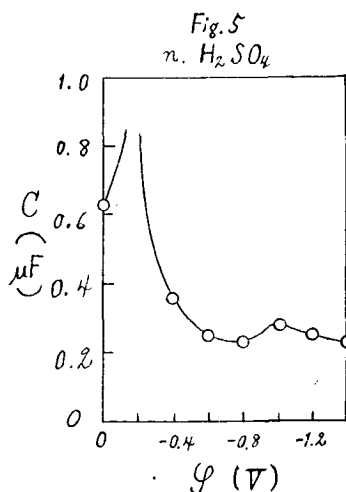
Table 1. n. H_2SO_4 aq. 300 $\sim$

φ	$R^* (\Omega)$	$C(\mu F)$
0	1700	0.63
-0.2	1400	—
-0.4	2100	0.36
-0.6	2500	0.25
-0.8	2800	0.23
-1.0	2400	0.28
-1.2	2600	0.25
-1.4	2700	0.23

Table 2. m. KCl aq. 300 $\sim$

φ	$R^* (\Omega)$	$C(\mu F)$
0	480	1.36
-0.2	400	1.84
-0.4	400	1.84
-0.6	480	1.36
-0.8	520	1.20
-1.0	860	1.02
-1.2	964	0.9
-1.4	860	1.02
-1.6	842	1.05
-1.8	1077	0.80





但し m. KCl についても上と同様にして1000及び300につき R^* を測定して R_i を求めた。又 n. H_2SO_4 についての $\phi = -0.2$ V における C は実験誤差に入っているもので示していない。又 ϕ は廣い水銀面と供試液の界面を基準にして示してあり、勿論毛細管中の界面の水銀側が負である。

求められた曲線を見ると兩者共に大小2つの山を持ちその形はよく似ている。又總体的に電気毛管極大に対する正分極側（即ち水銀が溶液に對し正の状態）が負分極側（先と反對の状態）より容量が大である。この結果は電気毛管曲線を見ても分る事であり、又他の方法による実験結果とも一致する。¹⁴⁾

IV 結 語

Impedance matching method による界面電気容量測定法を用いて水銀—n. H_2SO_4 aq. 及び水銀—m. KCl aq. 界面の各分極状態における容量を測定した。この測定に當り前報に示した回路を改め、溶液の内抵抗を計算する方法を導入し、又分極電圧を加える爲に回路に condenser を挿入した。又 Dual scoper を作製し、これを用いて電圧、電流の波形を同時にブラウン管に寫す事が出来る様にした。

得られた $C-\phi$ 曲線は兩者共2つの山を持ち、總体的に水銀の正分極側が負分極側より電気容量が大であつた。

上に得た結果に對する解釋に關しては種々興味あることが云える。例えば界面電気容量と cation, anion のイオン半径或は hydration 又は dehydration との關係について、或は界面における Ion の配列との關係について、將又界面電気容量の定義と絶對電位差等々。¹⁵⁾ 又界面における Ion の activity の問題等も試料の濃度を變化させる事により推察出来る。そ

して此等の點については目下行つてゐる各種溶液特に同じ cation 又は anion をもつ一聯の鹽類溶液についての $C-\phi$ 曲線の測定結果及び同じ溶液の異つた濃度における $C-\phi$ 曲線の變化についての測定結果と共に次の機會に論ずる事にする。

本研究に當つて種々御指導を賜つた館勇教授に深甚の謝意を表すると共に實驗に當つて御協力下さつた農藝化學三回生の岡橋玲爾君に深謝の意を表する。尙本研究は文部省科學研究費により行われたものであり、併せて謝意を表する次第である。

文 献 及 び 註

- 1) 京都大學化學研究所講演會(昭和25年11月25日)に於て發表。
- 2) 上田, 渡邊, 辻: 化研報告, **24**, 12 (1951).
- 3) 上田, 渡邊, 辻: *ibid.*, **18**, 108 (1949); **19**, 44 (1949); **20**, 28 (1950).
- 4) 通常の condenser では界面電荷密度と分極加電壓とは比例し, その容量は一定である。
- 5) Borissova and Proskurnin, *Acta Physicochimica*, U. R. S. S., **4**, 819 (1936); Frumkin, *Trans. Faraday Soc.*, **36**, 117 (1940); Gouy, *Ann. chim. phys.* [7], **29**, 145 (1903); Grahame, *J. A. C. S.*, **63**, 1207 (1941); *ibid.*, **68**, 301 (1946); *Chem. Rev.*, **41**, 441 (1947); Proskurnin and Frumkin, *Trans. Faraday Soc.*, **31**, 110 (1935).
- 6) Grahame and Whitney, *J. A. C. S.*, **64**, 1548 (1942); Grahame, *Chem. Rev.*, loc. cit.; Koenig, *J. physical chem.*, **38**, 111, 339 (1934); *Z. physik. Chem. (A)*, **154**, 454 (1931), *ibid.*, **157**, 96 (1931); Frumkin, *Z. physik. Chem.*, **103**, 55 (1923).
- 7) Helmholtz, *Wied. Ann.*, **7**, 338 (1879); Gouy, *J. de phys.*, **9**, 457 (1910); Chapman, *Phil. Mag.*, **25**, 475 (1913); Stern, *Z. Elektrochem.*, **30**, 508 (1924).
- 8) Stern, loc. cit.; Grahame, *Chem. Rev.*, loc. cit.
- 9) Grahame, *Chem. Rev.*, loc. cit.; Graxford, *Trans. Faraday Soc.* **36**, 85, 717 (1940).
- 10) 理想分極性電極とは次の如く定義される。“金屬とそれに接觸する電解質溶液とよりなる系であつて平衡に於て各荷電成分の濃度は一方の相にのみ有限にあるもの”, 又は云いかえれば“2相の電位差を僅か變化させた時に外部回路を一定の連續電流が流れる事のない電極”である。この定義を靜電氣回路論的に解釋すれば本文に述べた所となる。尙 Grahame and Whitney はこの系が熱力學的に可逆平衡にある事を證明した。(文献 6) 参照)
- 11) Debye and Falkenhagen, *Physik. Z.*, **29**, 401 (1928).
- 12) 前報に於ては R_i をも無視した。それはこの時には2つの水銀一溶液界面を接近させて用いたから, その間にある溶液柱の抵抗は無視する事が出来たのである。
- 13) 文献 3) 参照。
- 14) 文献 5) 参照。
- 15) 文献 2) 参照。

(昭和26年3月10日受理)