

電気運動ポテンシャル並に 熱力學ポテンシャルの測定*

古 谷 登

二相或は二物質が相界する所に於ては、そこに形成されるイオン複層に歸因して、茲に界面電位(接觸電位)が起る。Coehn¹⁾は之れを種々に分類して居るが、今金屬又は非金屬を溶液に浸した時を考へると普通の單極電位測定に現はれるもの即ち電氣的複層に方線の方向に認められる熱力學的ポテンシャル、即 Nernst の E -ポテンシャルがあり、之れに對して複層が界面に於て平行に移動する時現はれる電気運動ポテンシャル即 Freundlich²⁾の所謂 ζ -ポテンシャルが存在する。

著者は光の界面電位に及ぼす影響を研究する道程として先づ硝子一溶液間の此の兩ポテンシャルを測定したので、茲に報告する。

I. 電気運動ポテンシャルに就て[▽]

電気運動現象としては電気滲透、電気泳動、流動電位、落下體による電位等を擧げることが出来る。而して電気滲透、電気泳動に關しては Reuss³⁾の發見以來豊富に且つ精細に研究されて居るが流動電位に關し

* 本論文要旨は昭和三年二月、昭和四年三月京都帝國大學物理化學研究發表討論會及び昭和四年四月日本化學會總會に於て發表した。

▽ 精細なる文献の考察及び其紹介は「物理化學進歩」本號に述べた。

1) A. Coehn, *Ergebnisse d. exakt. Naturwiss.*, 7, 175 (1922).

2) H. Freundlich, *Zts. f. Elektrochem.*, 27, 510 (1921); *Kolloid-Zts.*, 28, 240 (1921); *Kapillarchemie*, 3 Aufl. (1924).

3) F. Reuss, *Mem. Soc. de Moscou*, 2, 327 (1800), cit. The Sverdrberg, *Colloid Chemistry*. (1924).

(18) (古谷 登) 電気運動ポテンシャル並に熱力学ポテンシャルの測定

ての研究は未だ僅小である。古く Quinke⁴⁾, Zöllner⁵⁾, Edlund⁶⁾, Haga⁷⁾, Clark⁸⁾, Dorn⁹⁾, Elster¹⁰⁾等の実験は多く純水に限られたものであり, G. de Villemontee¹¹⁾は Cu-, Zn-, Ni- 硫酸鹽溶液で行ひ、彼れは流動電位を認めないと云ふがこれその使用した溶液が一立中十瓦といふ多量の電解質を含むだ爲である。Saxén¹²⁾の研究は電気透過と流動電位とを同装置同溶液で実験し兩者から夫々ζ-ポテンシャルを計算して比較し同一の價を得て居て、此の點に於て意義深いものがある。然し系統的に電解質の流動電位に及ぼす影響の檢せられたのは、硝子毛細管を用ゐて行はれた Kruyt¹³⁾, Freundlich u. Rona¹⁴⁾, Lachs u. Korneman¹⁵⁾, Freundlich u. Ettisch¹⁶⁾に到つてからである。Kruyt は KCl, BaCl₂, HCl, p-Chloranilinchloride に就き、Freundlich は Rona 或は Ettisch と共に KCl, BaCl₂, AlCl₃, La(NO₃)₃, Th(NO₃)₄ 等に就きて実験を行ひ、就れも陽イオンに關し Hardy の法則を認めて居り、更に同一電解質にても其濃度にて異なる、即或電解質は一定濃度に於て極大點を有し又或電解質は複層(二重層, double layer)の荷電の符號を逆にする點を有することを特長と述べて居る。Lachs u. Korneman も同様の事實を認め、Freundlich u. Ettisch は更にコバルト醋鹽、キニ-

4) G. Quinke, Pogg. Ann., 107, 1 (1859); 110, 38 (1860); 113, 513 (1861).

5) F. Zöllner, Pogg. Ann., 148, 640 (1873).

6) E. Edlund, Pogg. Ann., 156, 251 (1875).

7) H. Haga, Wied. Ann., 2, 326 (1877); 5, 287 (1878).

8) J.W. Clark, Wied. Ann., 2, 335 (1877).

9) Dorn, Wied. Ann., 10, 48 (1886).

10) Elster, Wied. Ann., 6, 553 (1879).

11) G. de Villemontee, J. Phys. (3) 6, 59 (1897).

12) U. Saxén, Wied. Ann., 47, 46 (1892).

13) H.R. Kruyt, Kolloid Zts., 22, 81 (1915).

14) H. Freundlich u. P. Rona, Sitz. Preuss. Akad. Wiss., 20, 397 (1920).

15) Lachs u. Korneman, Bull. de l'Ac. Polonaise, A, 289 (1925).

16) H. Freundlich u. G. Ettisch, Zts. physik. Chem., 116, 401 (1925).

ネ及び其誘導體に就きても検索して居る。Grumbach¹⁷⁾は非電解質の影響をも検して居るが之れは未だ充分に明になつて居ない。

かく電解質の影響は可成り精しく検査されて居るが尙同じ原子價のものでは如何、又上述の如く陽イオンに於て影響は認められるも陰イオンに於ては如何、更に酸、アルカリでは如何、之れ等に關しては尙明になつて居ない。² 故に著者は1927年春以來先づ電解質の流動電位ひいてε-ポテンシャルに及ぼす作用を精細に究めんとして本實驗に従事した。

その後 Kruyt u. van der Willigen¹⁸⁾ が昨1928年8月に多數の電解質に就き檢した論文を發表して居る。尙 Briggs¹⁹⁾ はセルローゼを隔膜に用ゐて流動電位を測定し此際の電解質の影響を見て居る、之れは新らしき興味ある一新方面である。

實驗裝置及び實驗方法

實驗裝置は大體 Freundlich 及び Ettisch の方法に従つた。たゞ電位差測定には Lippmann の毛管電氣計の代りに象限電位計を用ひた。材料としての毛細管はバイレックス硝子毛細管の直徑 0.4 及び 0.6 耗のもの長さ 10, 15, 17.5 厘になし合計六本を作り、其他日本製硬質硝子 0.6 厘の直徑のものを同じく 10, 15, 17.5 厘の長さに切つたものを用ひた。此等毛細管は最初材料の差違、毛細管の長さ及び半径の相違による流動電位の變化を検する時使用したもので、電解質の影響を検する際には其内のバイレックス硝子直徑 0.6 耗、長さ 15 及び 17.5 厘のもののみを使用した。之等毛細管は兩端に於てスリ合せにした。

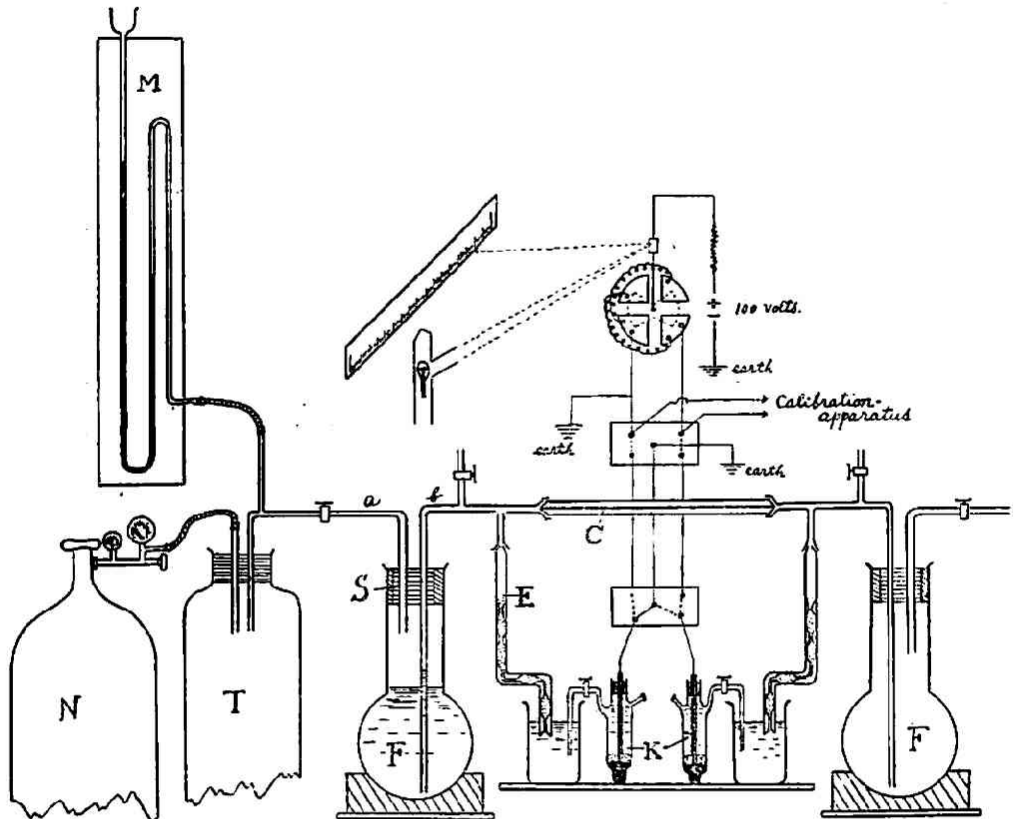
17) A. Grumbach, Ann Chim. Phys., (8), 24, 433 (1911).

18) H.R. Kruyt u. P.C. van der Willigen, Kolloid-Zts., 45, 307 (1928).

19) D.R. Briggs, J. physio. Chem., 32, 641 (1928).

(20) (古谷 登) 電気運動ポテンシャル並に熱力学ポテンシャルの測定

第一圖



全體の装置は第一圖に示した。主要部分は球形フラスコF、電極管E、毛細管C及びフラスコの栓Sよりなる。硝子の材料はバイレックス硝子である。Sは絶縁を良好にする爲にゴム栓の中にエボナイト棒を入れたもので、此エボナイト棒には二個の孔を穿ちこゝに硝子管a、bを挿入する。この部は氣密にする爲にパラフィン樹脂を塗る。b管の先端はスリ合せて毛細管Cと結合し、途中より側管が出で、スリ合せてEと連結される。Eは1/10nKClに2% Agarを加へたもので充され、

(古谷 登) 電気運動ポテンシャル並に熱力学ポテンシャルの測定 (21)

1/10 n KCl 溶液を介して 1/10 n 甘汞電極に導かれる。N は窒素瓦斯ポンプ、T は壓力を調節する爲の約 50 立を入れ得る瓶、M は水銀壓力計である。總てスリ合せの部分にはパラフィン樹脂をぬりて壓の脱出を防ぐ。

實驗を行ふに當つては F に液體を充し、N より壓力を加へて T に所要の壓力を貯へる、その壓力は水銀壓力計で知る。α 管に於ける活栓を開く時は壓力の爲に F にある液體は b を通りて毛細管中を流れて反對側の F に到る。實際液體の流れの爲に、毛細管の兩端に於て生ずる電位差を電極管、甘汞電極を経て象限電位計に依つて測定する。壓力は T の存在する爲に液體の流れる間は一定に保ち得るが、特に壓力を高くする必要の際僅小ながらも T の壓力が減するが如き時には N にある調節器を加減してこれを補ひ壓力が常に一定なる様にする。

尙實驗の際毛細管の清淨に充分の注意を要する。毎検査毎にクローム酸混液にひたし或は沸騰した鹽酸中に投じ後これを充分水洗し尙蒸留水更に傳導度測定用純水をもつて最後に被檢液で洗滌して用ゆ。この毛細管の洗滌如何により流動電位の價に著しき誤差を生ずるもので特に多價電解質並びに吸着され易き物質の溶液で檢した後では之れが著明である。従つて實驗は原子價の小なるものより行つた。

本實驗には特に絶縁を充分に注意しエポナイト、硫黄、パラフィン樹脂等を適當に適所に使用してその完全を期した。

5. ポテンシャルの計算

流動電位を數學的に取扱つたのは Helmholtz²⁰⁾ で、彼れは電氣的複層を平板蓄電器と考へ、その二つの平板の距離が 10^{-8} 厘米即ち一分子の大

20) Helmholtz, Wied. Ann., 7, 337 (1879); Gesam. Abhand., I, 855 (1882)

(22) (古谷 登) 電氣運動ポテンシャル並に熱力学ポテンシャルの測定

さのものとした。且つ液体は壓縮せられないものとし、毛細管の流れは laminal で Poiseuille の法則に従ふものとして導いた式は

$$E = \frac{\zeta P \sigma}{4\pi\eta} = \frac{\zeta P}{4\pi\eta\kappa}$$

然るに Pellat の暗示に従つて Perrin²¹⁾ は之れに透電恒数を導入した。普通流動電位に使用せられる Helmholtz-Perrin の式は

$$E = \frac{\zeta PD}{4\pi\eta\kappa} \quad \therefore \zeta = \varphi_a - \varphi_l = \frac{E}{P} \cdot \frac{4\pi\eta\kappa}{D}$$

である。

E.....毛細管兩端に於ての電位差

P.....實際に於ける毛細管兩端に於ける壓力の差

η溶液の粘稠度で水の夫れ 0.01 と大差なしとする

D.....溶液の透電恒数で水の夫れ 81.1 を用ひる

κ液溶の比傳導度

故に E 及び P が測定せられるので、上式から ζ -ポテンシャルが計算出来る。即 ζ -ポテンシャルをミリボルトで現すと

$$\zeta = \frac{E}{P} \times \frac{9 \times 10^{11} \times 4 \times 3.1416 \times 0.01 \times 299.86}{13.6 \times 981 \times 10^3 \times 299.86 \times 81.1} \kappa = \frac{E}{P} \cdot 0.10453 \times 10^8 \times \kappa$$

此際 E はミリボルト、P は厘單位で現はした數値である。

併し此の Helmholtz の式の誘導の際種々の假説があり、一應それを考究する必要があるが Freundlich, Krut u. van der Willigen, Briggs が此れに關して述べ、著者も他の機會即本誌本號に於て紹介したので精細なる事は略するが、壓力に關すること又は是非とも一言する必要がある。流体が laminal であるためには速度は臨界速度以下でなければならぬ。著者の用ひた毛細管半径 0.03 厘、長さ 15 厘のものでは

21) Perrin, J. Chim. Phys., 2, 601 (1904); 3, 50 (1905).

$$v_0(\text{臨界速度}) \cong 1000 \frac{\eta}{r} \cong \frac{11}{0.03} \cong 66.6 \text{ cm/sec.}$$

之れを Poiseuille の式から考へると壓力は 40 緋水銀柱となる。即ち此壓力以下に於て行はれた實驗に於て G-ポテンシャルは壓力の方面から見る時は精確なる値を示すものであるがそれを超えると流體は turbulent となり、誤差を生ずる。流動電位は濃度小なる溶液で實驗せられるものであるから多くはこの壓力の範圍内で行はれるものである。

實驗成績

1. 豫備試驗

流動電位と壓力との關係並に毛細管の材料・長さ・大さの變化による

第 一 表

壓力と流動電位の關係
(10⁻⁵m KCl)

P (緋)	E (ミリボルト)	E/P
17.85	3428	192.6
16.55	3216	194.9
14.60	2828	193.7
13.40	2593	193.5
13.35	2587	193.8
10.95	2122	194.0
9.60	1860	193.7
7.40	1431	193.4
6.30	1224	194.3
5.00	977	195.3

第 二 表

硝子毛細管の長さ、大さ並に材料による變化
(P...パイレックス硝子, J...日本硬質硝子)

毛細管の材料, 直徑及長さ.	濃 度 (モル)	P (緋)	E (ミリボルト)	E/P
P. 0.04— 10. cm	10 ⁻⁵	10.0	1936	193.6
P. 0.04— 15. cm	10 ⁻⁵	10.0	1945	194.5
P. 0.04— 17.5cm	10 ⁻⁵	12.0	2326	193.8
P. 0.04— 15. cm	10 ⁻⁴	30.0	1068	35.6
P. 0.06— 15. cm	10 ⁻⁴	40.0	1432	35.8
P. 0.06— 17.5cm	10 ⁻⁴	34.5	1266	36.4
J. 0.06 —10. cm	10 ⁻⁴	42.0	1567	37.3
J. 0.06 —15. cm	10 ⁻⁴	34.0	1258	37.0
J. 0.06 —17.5cm	10 ⁻⁴	25.0	920	36.8

(24) (古谷 登) 電気運動ポテンシャル並に熱力学ポテンシャルの測定

差違を検した。その成績は第一表並に第二表で示した。此際用ひた溶液は 10^{-5} mol 及び 10^{-4} mol KCl である。

即ち E は P に比例して増加し、同一毛細管に於ては E/P は一定であり、且つ同じ材料から作つた毛細管ではその大さ、長さに無関係で常に E/P は一定してゐる。この事は Helmholtz-Perrin の式から見れば明なる所であり Quinke 等の古き實驗や Krut の實驗でも知られてゐる。然るに毛細管の材料が異なる時は幾分異なる値を與へる、これも Krut が見てゐる。尙材料による變化は Briggs は各種セルローゼにて檢してゐる。

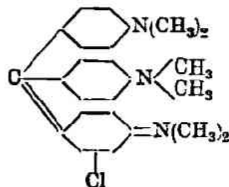
2. 電解質の影響

2×10^{-6} 逆オームの傳導度用水での實驗では ζ -ポテンシャルは 37.4 ミリボルトなる値を與へる。これに對して諸種電解質の各濃度に於ける影響を検した。

a. 陽イオンの原子價による變化。(第三表、第二圖、第三圖)

實驗に依ると E/P が既に原子價に依り著しく値を異にして、KCl, BaCl₂, AlCl₃, Th(NO₃)₄ の順に減少し、 ζ -ポテンシャルは KCl, BaCl₂ は 10^{-7} — 10^{-6} (約 5×10^{-7}) の間で極大點を示し、濃度の増加に伴ひて漸次零に近くが荷電の符號が變ずることがない。AlCl₃, Th(NO₃)₄ では極大點を示さず夫々約 10^{-6} , 5×10^{-7} モルで等電點に達し、後符號が逆になつて極小點に到り、それから又零に近いに行く。然しクリスタル紫^{*}は一個

* クリスタル紫はトリフェニルメタン色素に屬し、陽性荷電を有す(鹽基性色素)その構造式は右に示した。



—(原 報)—

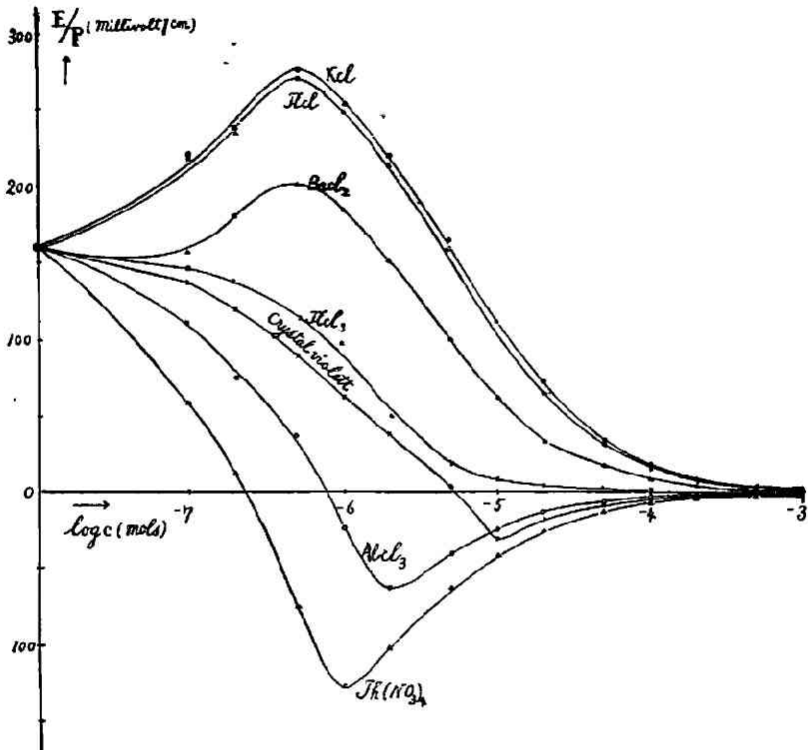
第 三 表

種類 濃度	KCl			BaCl ₂			AlCl ₃		
	$\kappa \times 10^6$	E/P	ζ	$\kappa \times 10^6$	E/P	ζ	$\kappa \times 10^6$	E/P	ζ
10 ⁻⁷	0.01	222.1	46.7	0.02	152.5	32.2	0.03	87.3	20.6
2×10 ⁻⁷	0.02	234.1	49.4	0.05	180.6	38.7	0.06	75.3	16.2
5×10 ⁻⁷	0.07	275.1	59.5	0.12	202.6	44.9	0.15	37.6	8.4
10 ⁻⁶	0.13	252.9	55.0	0.23	185.0	43.1	0.3	+23.3	+ 6.3
2×10 ⁻⁶	0.26	220.1	52.9	0.47	151.7	39.1	0.6	+62.6	+17.0
5×10 ⁻⁶	0.65	167.2	45.4	1.19	98.5	32.8	1.5	+40.2	+14.7
10 ⁻⁵	1.3	96.9	33.5	2.4	61.9	28.4	3.1	+24.2	+12.9
2×10 ⁻⁵	2.6	71.7	34.4	4.8	32.6	23.1	6.2	+12.2	+10.4
5×10 ⁻⁵	6.5	32.8	28.9	11.9	16.9	24.6	15.4	+ 7.3	+13.2
10 ⁻⁴	12.9	17.8	27.7	23.6	5.7	15.3	30.6	+ 2.9	+ 9.7
2×10 ⁻⁴	25.8	6.6	19.1	47.2	2.7	13.6	60.5	+ 1.9	+ 8.8
5×10 ⁻⁴	64.1	2.6	17.6	115.6	1.1	13.5	149.3	+ 0.6	+ 9.5
10 ⁻³	127.3	1.0	13.3	231	0.5	7.0	294.9	+ 0.3	+ 7.8

種類 濃度	Th(NO ₃) ₄			TiCl ₃			TiCl ₃	Crystal-violet
	$\kappa \times 10^6$	E/P	ζ	$\kappa \times 10^6$	E/P	ζ	E/P	E/P
10 ⁻⁷	0.03	60.1	10.8	0.01	217.8	45.8	147.1	137.0
2×10 ⁻⁷	0.07	12.6	2.7	0.03	232.6	49.4	140.3	120.2
5×10 ⁻⁷	0.17	+ 77.6	+17.6	0.07	270.0	58.4	125.5	90.1
10 ⁻⁶	0.3	+127.7	+30.7	0.13	250.1	55.9	100.4	65.4
2×10 ⁻⁶	0.7	+103.6	+29.2	0.16	214.5	50.7	47.5	39.0
5×10 ⁻⁶	1.7	+ 62.7	+24.3	0.66	160.2	44.0	18.5	5.2
10 ⁻⁵	3.4	+ 40.3	+22.7	1.3	97.5	33.6	13.8	+35.2
2×10 ⁻⁵	6.8	+ 24.1	+22.2	2.6	65.2	31.5	7.8	+17.3
5×10 ⁻⁵	16.9	+ 12.7	+24.9	6.5	32.2	28.0	6.3	+ 9.7
10 ⁻⁴	33.6	+ 4.6	+17.1	13.0	16.3	25.6	1.2	+ 6.4
2×10 ⁻⁴	66.3	+ 2.3	+16.5	26.0	6.3	18.4	0.5	+ 3.2
5×10 ⁻⁴	164.0	+ 1.1	+19.1	64.6	2.3	15.7		+ 0.7
10 ⁻³	323.0	+ 0.4	+13.6	128.2	0.9	12.2		+ 0.3

(26) (古谷 登) 電気運動ポテンシャル並に熱力学ポテンシャルの測定

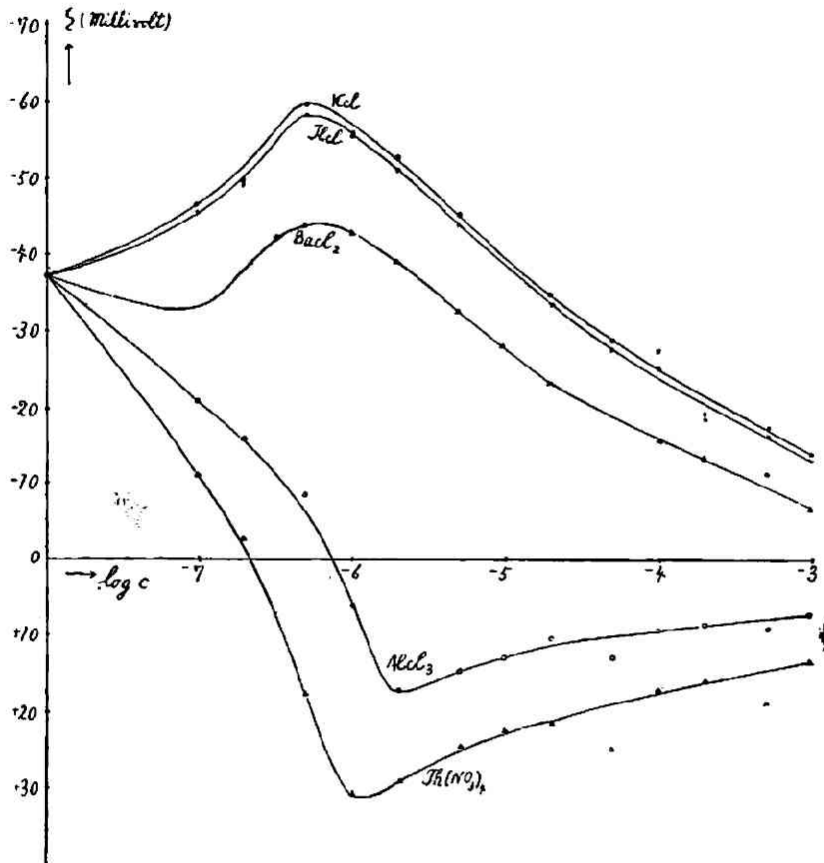
第 二 圖



の Cl イオンに対して複雑な分子群が結合してゐる色素であるが、 E/P は KCl とは著しく趣を異にして、極大點を示さず、 5×10^{-6} モルで符號が變つてゐる。

尙 $TiCl$, $TiCl_3$ で檢した、同じ原子で原子價の異なるものである。第二圖に示す如く E/P に明なる差異を認める、 $TiCl$ は極大を生じて漸次減少するが、 $TiCl_3$ は極大を生ぜず直に減少する、しかし符號の變することはない。又 $TiCl_3$ と $AlCl_3$ との間に差のあることを知る。

第 三 圖



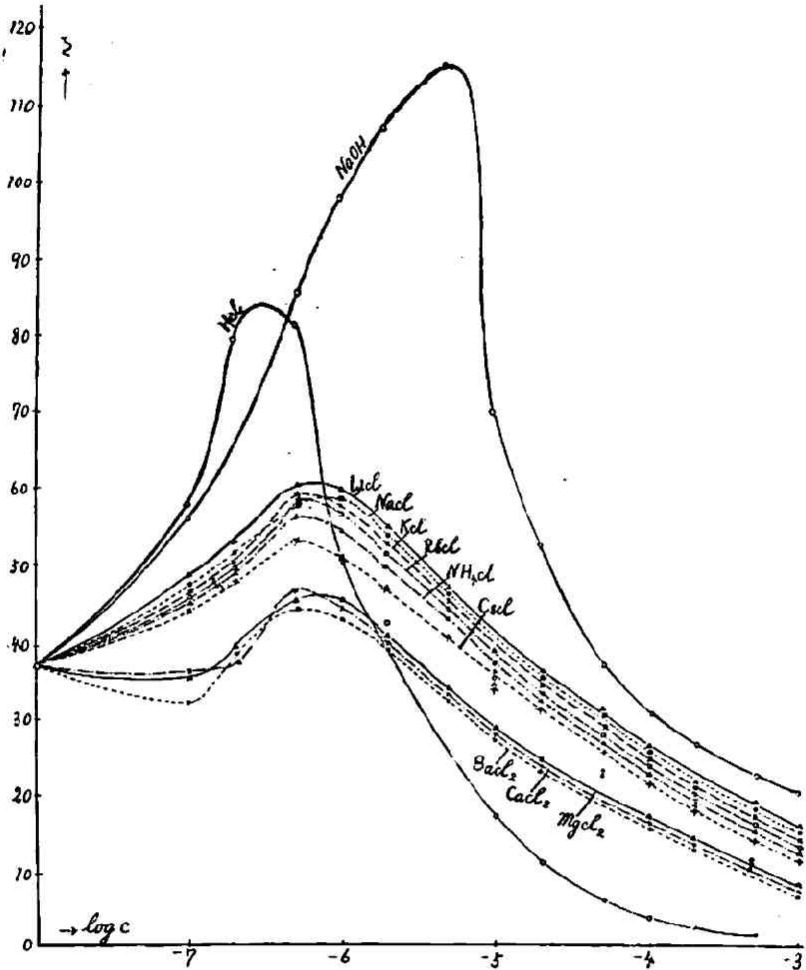
b. 同原子價の陽イオンによる變化. (第四圖, 第四表)

アルカリ金屬に就て見るに LiCl , NaCl , KCl , RbCl , NH_4Cl , CsCl の順にポテンシャルは減少して居る。而もこれ等總ては 10^{-7} — 10^{-6} (約 5×10^{-7}) モルの間に極大を示す。又アルカリ土金屬に於ては MgCl_2 , CaCl_2 , BaCl_2

—(原 報)—

(28) (古谷 登) 電気運動ポテンシャル並に熱力学ポテンシャルの測定

第 四 圖



の順になり同じく 10^{-7} — 10^{-6} (約 5×10^{-7}) モルの間に極大點がある。即
 同じ原子價の陽イオンに於ても僅小ながら其間に差違を認める。尙
 TiCl_3 と AlCl_3 に到りては其差違は著明である。

—(原 報)—

第 四 表

濃度 (mol)	ζ in millivolts.								
	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	NH ₄ Cl	CsCl	MgCl ₂	CaCl ₂	BaCl ₂
10 ⁻⁷	48.6	47.2	46.7	45.8	44.7	44.0	35.2	36.3	32.2
2×10 ⁻⁷	52.6	51.5	49.4	49.3	48.6	47.5	39.5	38.2	38.7
5×10 ⁻⁷	60.5	57.5	50.5	58.3	51.3	53.1	45.5	46.4	44.9
10 ⁻⁶	59.7	58.4	55.0	56.5	54.2	51.4	45.5	44.2	43.1
2×10 ⁻⁶	54.9	53.6	52.9	51.2	49.5	47.0	40.7	39.8	39.1
5×10 ⁻⁶	47.1	46.0	45.4	44.3	42.7	41.8	33.9	33.0	32.8
10 ⁻⁵	38.2	37.0	33.5	33.2	33.0	32.5	29.2	28.6	28.4
2×10 ⁻⁵	36.2	33.1	34.4	32.7	32.1	31.3	24.6	23.9	23.1
5×10 ⁻⁵	31.4	30.6	28.9	27.9	26.2	25.5	23.5	24.0	24.6
10 ⁻⁴	28.2	28.0	17.7	24.0	22.5	21.6	17.2	16.3	15.3
2×10 ⁻⁴	21.8	21.4	19.1	19.0	17.8	17.1	14.6	14.1	13.6
5×10 ⁻⁴	19.1	18.2	17.6	16.3	15.0	14.2			13.5
10 ⁻³	16.2	14.8	13.3	13.0	12.2	11.6	8.5	7.6	7.0

第 五 表

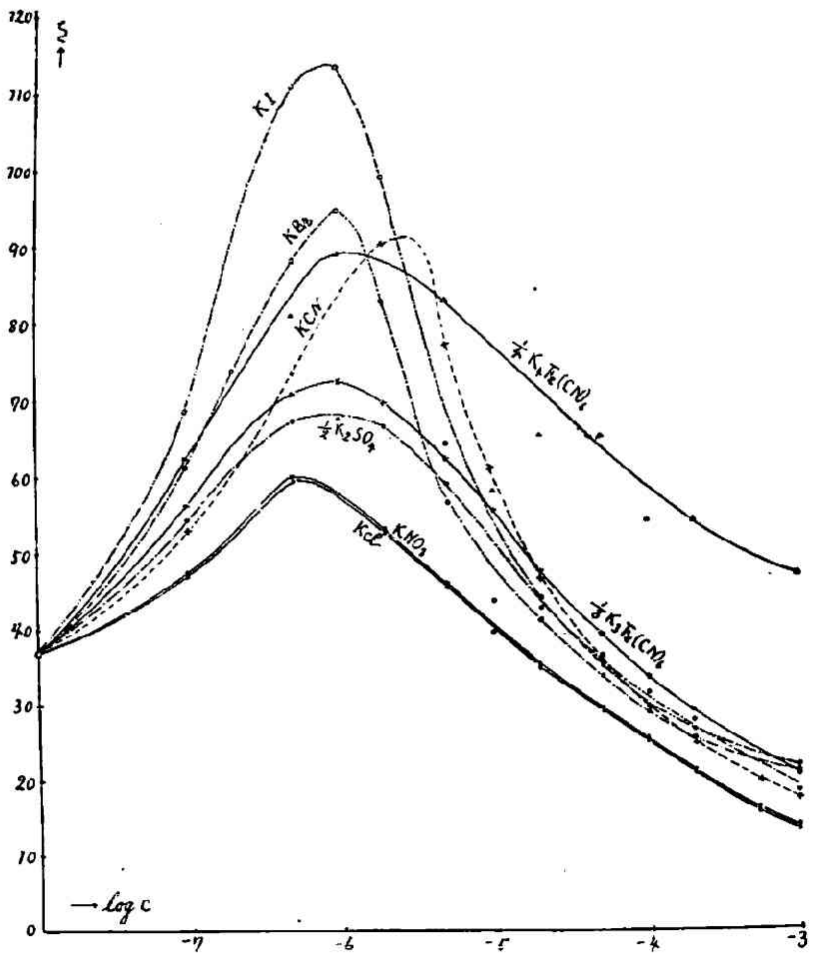
濃度 (mol)	HCl			NaOH		
	$\kappa \times 10^6$	E/P	ζ	$\kappa \times 10^6$	E/P	ζ
10 ⁻⁷	0.04	291.0	57.5	0.02	274.9	58.1
2×10 ⁻⁷	0.08	364.1	79.2	0.04	315.1	65.3
5×10 ⁻⁷	0.19	355.7	81.4	0.1	388.9	85.4
10 ⁻⁶	0.38	103.3	50.6	0.21	422.6	97.6
2×10 ⁻⁶	0.76	163.1	42.1	0.42	437.7	106.9
5×10 ⁻⁶	1.9	73.0	29.8	1.0	364.8	115.5
10 ⁻⁵	3.8	27.7	16.8	2.1	165.0	69.9
2×10 ⁻⁵	7.6	11.0	11.0	4.1	82.5	52.7
5×10 ⁻⁵	19.0	4.9	6.3	10.3	28.6	36.7
10 ⁻⁴	37.9	0.9	3.5	20.5	19.8	30.8
2×10 ⁻⁴	75.8	0.4	3.3	41.0	8.4	27.2
5×10 ⁻⁴	189.	0.1	1.5	103.	2.1	22.5
10 ⁻³	379.	0	0	205.	1.0	20.0

(30) (古谷 登) 電気運動ポテンシャル並に熱力学ポテンシャルの測定

c. 酸、アルカリの影響 (第四圖, 第五表)

HClは初め高き極大が現れるが急にポテンシャルは減少して二價のものよりも小となり、且つ早く零に近く、然し乍ら符號の變することは

第五圖



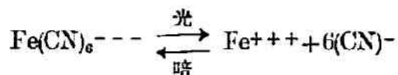
—(原 報)—

(古谷 登) 電気運動ポテンシャル並に熱力学ポテンシャルの測定 (31)

ない。所が反對に NaOH は一價、二價のものよりもおそく極大があらはれ、その後は減少して行くが、一價の KCl 等よりも遙かに大なるポテンシャルを示す、即ち荷電を増加する傾向がある。而して HCl, NaOH の極大點を見ると中性鹽を中にして左右に偏つてゐるのを見る、之れ興味ある點である。

d. 陰イオンの影響 (第五圖、第六表)

硝子は陰性に荷電されて居るので主に陽イオンの影響があつて陰イオンの影響は之れに與ること少いものと思つた。事實、KCl と KNO₃, NaCl と NaNO₃ の間に ξ -ポテンシャルの差が認められない。然るに著者の行つた KCl, $\frac{1}{2}$ K₂SO₄, $\frac{1}{3}$ K₃Fe(CN)₆, $\frac{1}{4}$ K₄Fe(CN)₆ の如きもので見るに漸次ポテンシャルを増加することを知つた。即ち明に陰イオンの影響を示すのである。Kruyt と van der Willigen は新しい論文で $\frac{1}{4}$ K₄Fe(CN)₆ がポテンシャルを高めるのを知り、これは光りによつて溶液がアルカリ性になる爲に NaOH 曲線に近くであると云ふ。著者も長く光線にあてたるものとなるべく光を遮断して直に検査したものとの間には差違のあることを認めてゐる。又 Kruyt は $\frac{1}{3}$ K₃Fe(CN)₆ でポテンシャルが減ずる、これは光に依つて



となり Fe⁺⁺⁺ の作用なりとしてゐるが著者の實驗は溶液調製後直に行つたものではポテンシャルは反つて増大する。又 $\frac{1}{2}$ K₂SO₄ も KCl とは異なる。之等の事實は陰イオンの影響を無視出来ないものと思はれる。

更にハロゲン化物で檢するに KJ, KBr, KCl, 又は NaJ, NaBr, NaCl の間には明なる差違がある。即ち KJ, NaJ がポテンシャルが最も大

(32) (古谷 登) 電気運動ポテンシャル並に熱力学ポテンシャルの測定

濃度 (mol)	ζ in Millivolts									
	KCl	$\frac{1}{2}K_2SO_4$	$\frac{1}{3}K_3Fe(CN)_6$	$\frac{1}{4}K_4Fe(CN)_6$	KNO_3	KCN	KI	KBr	NaCl	$NaNO_3$
10^{-7}	46.7	54.1	56.2	62.5	47.2	52.7	68.4	61.9	47.2	48.8
2×10^{-7}	49.4	61.7	64.1	80.0	49.9	60.6	74.0	51.5	53.0	71.5
5×10^{-7}	59.5	67.3	70.9	88.9	60.1	73.3	111.4	88.1	57.5	105.8
10^{-6}	55.0	66.8	72.5	88.9	57.5	90.1	113.5	94.7	58.4	115.3
2×10^{-6}	52.9	66.6	69.6	82.5	53.2	76.9	99.3	83.5	53.3	102.5
5×10^{-6}	45.4	59.1	62.4	83.2	46.1	61.0	63.9	55.9	46.0	75.4
10^{-5}	33.5	39.7	55.5	57.7	36.0	44.5	61.1	42.7	37.0	58.2
2×10^{-5}	34.4	37.3	47.6	64.7	35.0	35.3	43.8	41.2	35.1	46.2
5×10^{-5}	28.9	36.3	38.	64.9	19.3	30.1	34.9	37.2	30.6	31.4
10^{-4}	27.7	3.7	33.6	53.8	14.5	19.5	28.7	31.0	28.0	28.9
2×10^{-4}	19.1	28.1	19.3	53.6	20.7	15.1	26.5	27.0	21.4	22.5
5×10^{-4}	17.6	27.0		67.3	17.7	19.6	22.8	22.6	18.2	19.0
10^{-3}	18.3	18.8	20.6	47.2	14.0	17.0	21.6	18.2	14.8	15.3
										22.5
										23.1
										23.2
										20.2

KBr, NaBr は小となり, KCl, NaCl は更に小である。即原子價の順に排列して居る。

KCN はポテンシャルが増加する。之れは溶液がアルカリ性なる爲と考へられる。

考 察

上述の實驗に於て Hardy の法則を認めた。即硝子は陰性に荷電されて居るのであるから、これに對して陽イオンの影響が原子價により異なることを知つた。アルカリ金屬、アルカリ土金屬、 $AlCl_3$, $Th(NO_3)_4$ の順にポテンシャルが減少してゐるのである。此の Hardy の法則が當てはまることは他の電気運動現象でも既に知られて居るこ

第 六 表

(古谷 登) 電氣運動ポテンシャル並に熱力学ポテンシャルの測定 (33)

とであり、流動電位に関しては硝子毛細管では Krulyt, Freundlich u. Rona, Freundlich u. Fittisch, Lachs u. Korneman, Krulyt u. van der Willigen が、セルローゼ隔膜では Briggs が見た所である。

然し著者の實驗では陽イオンの原子價のみによるでなくして陰イオンの影響も亦認めなければならぬ。且つ同じ原子價の陽イオンでも其價を異にすることを知つた、 TiCl_3 と AlCl_3 はその例である。更にアルカリ金属並に H^+ で見ると Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4 , H の順にあり、アルカリ土金属では Mg, Ca, Ba の順になり、lyotropic の排列にある。今イオン移動速度を見ると

$$\text{Li}=33, \text{Na}=44, \text{K}=65, \text{Rb}=67.5, \text{Cs}=68, \text{H}=315;$$

$$\frac{1}{2}\text{Mg}=45, \frac{1}{2}\text{Ca}=51, \frac{1}{2}\text{Ba}=55$$

であるから、イオン移動速度が大なる程 ζ-ポテンシャルが小になると云ふことが出来る。この關係は吸着の際の夫れとよく似て居て、大幸教授⁽²³⁾、又 Odén⁽²⁴⁾の研究で、同じ原子價の鹽類ではその吸着の差は大ではないが測定し得る程度の差であることが明にせられ、アルカリイオンで行つた Odén の實驗では吸着は



となつて居る。此れを著者の ζ-ポテンシャルの價に比する時はその順序は全然同一である。この事からして吸着が ζ-ポテンシャルの變化を來たす一因であると考へる。この事は又アルカリ土金属にも適用出来ると信ずる。

この ζ-ポテンシャルがアルカリ金属にてかくの如く變ずること

(23) Y. Osaka, Mem. Coll. Sci., Kyoto, 1, No. 6 (1915).

(24) Odén, J. Phys. Chem., 25, 385 (1921).

(34) (古谷 登) 電気運動ポテンシャル並に熱力学ポテンシャルの測定

は Krulyt が最近の報告で述べてゐる所であつて、彼れはその移動速度からイオンの見掛けの半径を考へて、夫れが大なる程イオンの見掛けの容積は大となり電気密度は小となる爲にポテンシャルを降下さす作用が小となると述べて居る。又 Briggs²⁵⁾ もセルローゼ隔膜に於ける實驗で同じく lyotropic の排列になることを觀察して居る。

著名は ζ -ポテンシャルの電解質による變化は吸着がその一因であることを高調したが、吸着により單に電氣的複層の荷電の變化により ζ -ポテンシャルの變化を將來するものか、或は尙外に複層の厚さの變化を來たし之れに因るものか、今明に斷言出來ないが、恐らく再者共に存するものであらうと考へる。兎に角吸着の重要な意義を有することは明なることと思ふ。

尙 NaOH でポテンシャルが増加する所以は、OH-イオンの爲に硝子の陰性荷電が増加して來る爲で、HCl に於ては H-イオンの爲に硝子の陰性荷電が中和される爲と考へられる。

又 AlCl_3 , $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ にてポテンシャルの減少するのは加水分解に依り形成された H-イオンの影響も之れに關するものであらうが、尙 Al- 及 Th-イオンの特別の作用が茲に存することは、HCl では荷電の符號が變化しないのに之等の鹽類では變化することから見て明である。この際には陽性イオンの強き吸着の爲に符號が逆になると思はれる。Krulyt u. van der Willigen は Al-イオン丈で符號を逆にする作用あることを實證して居る。

陰イオンの影響も亦之等が硝子壁に吸着される結果と考へられる。

以上著者は電解質の原子價並に濃度に依る變化を明にし、これが吸着に依るも一因なるを述べ、更に ζ -ポテンシャルでは極大を有するもの、

25) D. R. Briggs, J. Physic. Chem., 32, 1646 (1928).

或は荷電の變化する點がありて次で極小を有するものあるを見た。この極大點を有することに關しては他の電気運動現象に於ても認められてゐる所で、Powis²⁶⁾の電気泳動の實驗、Loeb²⁷⁾の膠質粒子の暗視野に於ける移動速度の實驗にも見られ流動電位測定にてはFreundlich u. Rona は KCl, BaCl₂ に就き、Kruyt u. van der Willigen は LiCl, NaOH に就き、Briggs は LiCl, NaCl, KCl, CsCl に就き明にした。著者の實驗では一價並に二價のものでは總て極大を認めたのである。

Stern²⁸⁾の式に依ると之れが明になる。^{*} 即ちアルカリ金屬、アルカリ土金屬、HCl, NaOH 及び K₂SO₄, K₃Fe(CN)₆, K₄Fe(CN)₆ 又ハロゲン鹽等に於ては初め陰イオンの影響の爲に硝子壁は強く陰性に荷電されて極大點に到り、此處に於ては陰イオン陽イオンの作用が等しくなり、その以後は陽イオンの作用が強く出現してポテンシャルは減少する。AlCl₃, Th(NO₃)₃, クリスタル紫等で極大點の現れないのは陽イオンの作用が最初から強くあらはれる爲であつて極小點に於て陽イオンと陰イオンの作用が等しくなり以後は陰性荷電の方が優越になりて零に近いて行くものと思はれる。

26) Powis, Z.s. Physik. Chem., 89, 91 (1915).

27) J. Loeb, J. of general Physiol., 5, 395 (1922).

28) O. Stern, Zt. Elektrochem., 30, 508 (1924).

* $\frac{d}{dx} (E_0 - \zeta) = FZ \left(\frac{1}{1 + \frac{1}{c} e^{\frac{\phi_- - F\zeta}{RT}}} - \frac{1}{1 + \frac{1}{c} e^{\frac{\phi_+ + F\zeta}{RT}}} \right)$ が Stern の式であるが、此式

で極大を有することを知ら。高次微分で極大、極小を極められるが、その式は

$$\frac{d^2\zeta}{dc^2} = (E_0 - \bar{\zeta}) \left(\frac{2K}{\left(\frac{c}{c_m}\right)^3} - \frac{1}{1+4K} \right) \quad (E_0 \cdots \cdots \text{固相の荷電})$$

となり $(E_0 - \bar{\zeta})$ の符號に關す。

硝子の如き E_0 の陰性なるものでは $\bar{\zeta} < E_0$ の時は $E_0 - \bar{\zeta}$ 並に $\frac{d^2\zeta}{dc^2}$ は陰性となつて $\zeta - c$ 曲線は極大を有することになる。(本誌本號電気運動現象特に流動電位に於て参照)

(36) (古谷 登) 電気運動ポテンシャル並に熱力學ポテンシャルの測定

最後に ζ -ポテンシャルと膠質の電解質凝固即膠質の安定度に関して一定の關係が認められるが之れは他の機會に於て述べやうと思ふ。

II. 熱力學的ポテンシャルに就て

熱力學的ポテンシャルは Nernst のポテンシャルとして次の式から考へられるものである。

$$\varepsilon = \frac{RT}{nF} \ln \frac{II}{c}$$

R.....瓦斯恒數, T.....絶對温度, n.....イオン原子價

F.....電氣當量, II.....電離溶壓, c.....電極物質のイオン濃度
硝子溶液間の熱力學的ポテンシャルに關しては, Horowitz,²⁹⁾ Schiller³⁰⁾ がエナ硝子普通硝子を用ゐて測定し後 Freundlich u. Rona, Freundlich u. Fttisch がエナ硝子を用ゐて觀察し之れが電気運動ポテンシャルと異なることを明にした。勿論兩者の異なることに關しては他の諸家の研究もあるが之れは最も明快なる斷定を下したものと思はれる。

著者も實驗の根據は異なるが硝子—溶液間の熱力學的ポテンシャルを測定した。

實驗裝置及び實驗方法

裝置及び方法は Freundlich に倣ひ Haber³²⁾ の硝子電極を用ゐた。裝置は第六圖に示した。

29) K. Horowitz, Zts. Physik, 15, 369 (1923).

30) Schiller, Ann. Physik, 74, 105 (1924).

31) G. Borelius, Ann. Physik, (4) 50, 447 (1916); 53, 239 (1917).

K. Brennewitz u. F. Schultz, Zts. Physik. Chem., 124, 115 (1926).

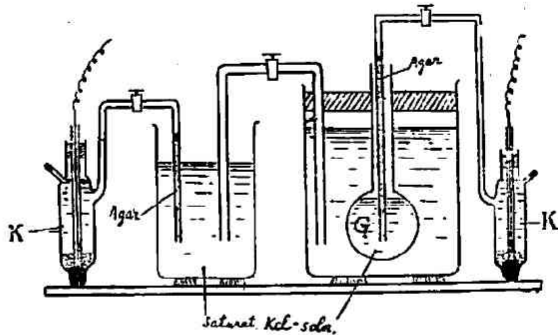
H. Freundlich u. A. Gyemant, Zts. Physik. Chem., 100, 182 (1922).

H. A. Ma. Taggart, Phil. Mag. (6) 27, 297; 28, 367 (1914).

32) F. Haber u. Z. Klemensiewicz, Zts. Physik. Chem., 67, 385 (1909).

(古谷 登) 電気運動ポテンシャル並に熱力学ポテンシャルの測定 (37)

第 六 圖



硝子の材料は總てバイレックス硝子で、G が硝子電極で硝子の尖端を薄き球形としてその厚さ約 0.04 mm 位迄。内部には飽和鹽化加里溶液を入れ、之は 1/10 KCl-Agar を通じて甘汞電極に導く、これを被験

液を入れたビーカー中に浸し圖に示した如く溶液連結により飽和鹽化加里液に、次で 1/10n KCl-Agar を通じて甘汞電極に導く。此兩端の甘汞電極を象限電位計に導き、硝子溶液間の電位差を測定するのである 即ち

$$\text{甘汞電極} \left| \frac{1}{10} n \text{KCl-Agar} \right| \text{飽和 KCl 液} \parallel \text{被檢液} \parallel \text{硝子} \left| \text{飽和 KCl 液} \right| \left| \frac{1}{10} n \text{KCl-Agar} \right| \text{甘汞電極}.$$

勿論絶縁を完全にして、且つ全主要装置は銅網にて包みて電気遮斷を行ふ。硝子電極は内外共に蒸氣洗滌によりて充分に清純にすることが必要である。

實驗成績並に考察

純水で測定するに E-ポテンシャルは 93—95 ミリボルトで流動電位測定によつた G-ポテンシャル 37.4 ミリボルトよりも 2.5 倍大となる。

この硝子電極が外液中の H- 及び OH- イオンに關するものなることは Haber u. Klemenciewicz の發見以來知られ、W. S. Hughes⁽³³⁾ は之れによ

第七 表

e in Millivolts.

附

濃 度	KCl	LiCl	NaCl	KI	BaCl ₂	MgCl ₂	AlCl ₃	Th(NO ₃) ₃	HCl	$\frac{1}{2}$ H ₂ SO ₄	NaOH	KCN	$\frac{1}{2}$ K ₄ Fe(CN) ₆ M	$\frac{1}{2}$ K ₄ Fe(CN) ₆ M
水	96.0	94.7	94.0	98.4	94.8	96.5	97.0	97.7	56.0	94.6	92.6	93.7	93.8	96.6
10 ⁻⁷		93.2	92.5	91.6	93.1	94.2	94.9	96.1	89.8	87.2				
5×10 ⁻⁷	95.0	92.7	91.6	90.4	92.0	93.0	94.1	94.2	66.6	64.2	104.6	96.9	112.7	101.4
10 ⁻⁶	92.9	91.1	87.7	86.5	87.9	89.8	88.5	85.7	52.3	50.2	115.0	101.6	112.7	101.4
2×10 ⁻⁶	89.7	88.2	84.6	84.2	85.2	86.5	82.6	81.6	37.1	35.1	128.1	101.6	120.5	105.3
4×10 ⁻⁶	86.6	85.0	80.4	78.7	79.4	81.6			16.5	15.4	147.5	108.7	124.6	106.9
5×10 ⁻⁶							72.4	74.0	10.2	9.8	157.3			
10 ⁻⁵	81.9	79.9	73.8	70.1	68.8	71.7	65.2	60.4	+ 10.4	+ 10.2	191.2	120.6	173.9	108.5
2×10 ⁻⁵	77.2	74.8	68.3	63.8	62.6	65.6	57.0	49.4	+ 30.4	+ 32.2	224.8	145.8	188.0	110.9
4×10 ⁻⁵	69.3	67.7	61.7	60.0	60.3	59.3	48.1		+ 52.8	+ 54.8	259.0	182.2	197.4	112.4
4.6×10 ⁻⁵								39.2			258.0		201.4	
9×10 ⁻⁵	63.0	63.2	55.2	56.7	52.0	53.2	40.6	28.0	+ 84.2	+ 87.1	268.4	203.5	206.5	116.4
1.5×10 ⁻⁴	59.9	57.6	50.1	54.5	54.7	49.1	34.9	22.1	+ 90.0	+ 92.2	280.1	210.6	207.5	119.2
2.5×10 ⁻⁴	57.7	54.4	45.5	49.8	45.8	45.0	30.1	14.8	+ 104.5	+ 105.6	292.6	202.1	188.5	
5×10 ⁻⁴	54.7	50.5	42.5	47.9	41.5	42.2	26.6	11.0	+ 108.2	+ 112.2	297.3	200.1	144.0	
10 ⁻³	52.0	49.5	37.6	43.6	38.0	39.8	22.7	6.8	+ 120.3	+ 122.1	306.2	207.5	146.7	
1.5×10 ⁻³	47.3		34.5	41.2	36.2	37.6	18.6		+ 127.4	+ 128.7	310.1	208.3	149.8	
2.5×10 ⁻³	41.0		30.7	40.4	35.0				+ 133.1	+ 135.2	316.7	208.0	152.9	
10 ⁻²									+ 146.0	+ 144.8	325.2			

(33) (古谷 登) 電気運動ポテンシャル並に熱力学ポテンシャルの測定

(古谷 登) 電気運動ポテンシャル並に熱力學ポテンシャルの測定 (39)

りて溶液の Ph を測定し、又 Kerridge³⁴⁾ 等は之れを生理學上に應用してゐる。著者は此電極の使用可否を決すると共に、酸アルカリの影響を NaOH, KCN, HCl, H₂SO₄ 等で檢し、又酸アルカリの中和状態をも見たのであるが、之れに關して精細なることは後日發表することとして、この電極が熱力學的ポテンシャル測定に可能なることを認めた丈を述べておく。

さて中性鹽の影響を見るに(第七表、第七圖)、 ζ -ポテンシャルの如くに原子價による明なる Hardy の法則を認められない即 KCl, NaCl, RbCl と CaCl₂, BaCl₂ との間に著しき差違がなく、之等の曲線はやゝ平行に走る。且 KCl, RbCl に比して NaCl が低位にある。AlCl₃, Th(NO₃)₄ では ϵ -ポテンシャルの減少が著しく現れてゐるがこれは加水分解により形成された H-イオンの爲と考へられる。勿論各電解質に於てアルカリ性の著しからざるものであつては濃度の増加すると共に ϵ -ポテンシャルの減少は存在するが、 ζ -ポテンシャルの際の如く極大點を示すことなく又荷電の符號の逆になることも認められず従つて極小は證明出来ない。

以上で ζ -ポテンシャルと ϵ -ポテンシャルの差違は明であるが、酸アルカリ溶液に於て中性鹽の濃度並に原子價の影響並に水素イオン濃度測定としての Haber 電極の價値に關しては現今檢索中であるので他日發表する。

33) W. S. Hughes, J. Am. Chem. Soc., **44**, 2860 (1922); J. Chem. Soc., 491 (1923).

34) P. M. T. Kerridge, Bioch. J., **19**, 611 (1925); Journ. Sci. Inst., **3**, 404 (1926).

Katz, Kerridge and Long, Proc. Roy. Soc., B, **99**, 27 (1925).

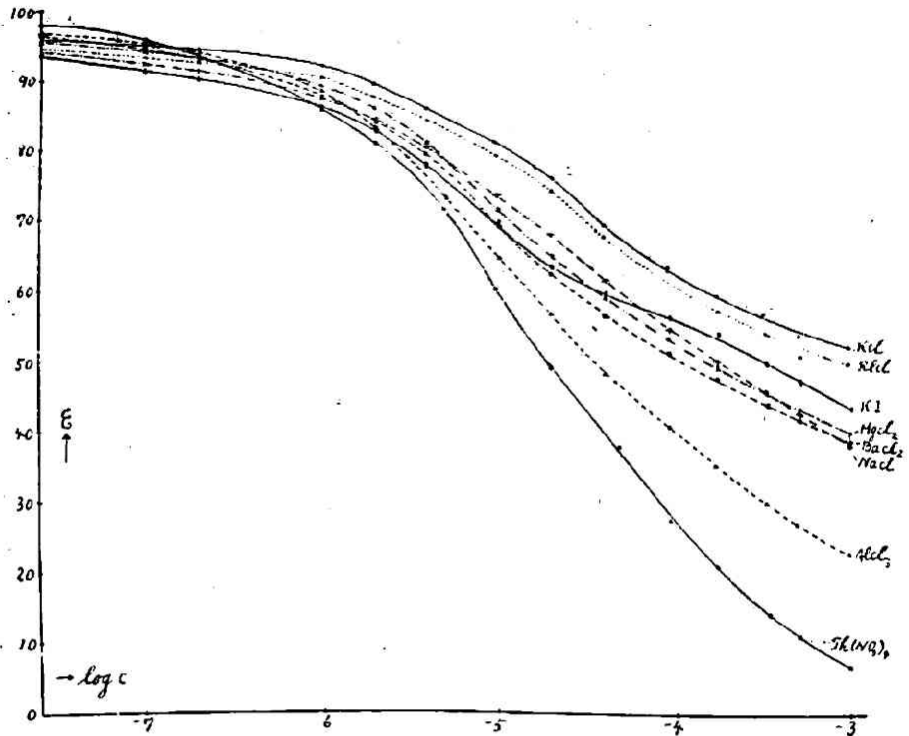
Bayliss, Kerridge and Verneo, J. of Physiol., **61**, 448 (1926)

Kerridge, J. of Physiol., **62**, 65 (1926).

K. Furusawa and P. M. T. Kerridge, J. of Physiol., **63**, 33 (1927).

(40) (古谷 登) 電気運動ポテンシャル並に熱力学ポテンシャルの測定

第 七 圖



III. 結 論

1. 硝子-水間の流動電位を測定して ζ -ポテンシャルを計算した。
 この ζ -ポテンシャルに對しては電解質の影響として陽イオン間にHardy
 の法則を認め、且つ電解質の異なるにつれ、その濃度の増加に伴ひて或
 ものは極大點を有して後零に近づくもの、又極大點なく漸次に零に近
 づくもの、或は極大點なくして零に達してその後電気複層の荷電の符
 號を變じて極小に達して後零に近くものあるを見た。

酸、アルカリは他の中性鹽とは異なる經過をとる。

(古谷 登) 電気運動ポテンシャル並に熱力學ポテンシャルの測定 (41)

硝子-水間の ζ -ポテンシャルに對しては陽イオンのみでなくして、一定の陰イオンの影響が明なるものがある。

この ζ -ポテンシャルに對する電解質の影響は、電解質の吸着と關係深きものなることを知つた。

2. 硝子-水間の熱力學的ポテンシャルを測定して、電解質の影響を検して之れが ζ -ポテンシャルと異なることを明にした。

終りに臨み恩師堀場教授の御懇切なる御指導並に御校閲を感謝します。