

3. 界面電氣の研究（第12報）¹⁾

U-効果を利用した Impedance Matching Method に
よる水銀-溶液界面の電氣容量測定（Ⅲ）

上田 静男, 渡邊 昌, 辻 福壽

Study on Surface Electricity. (XII)

Capacity Measurement at Mercury-Solution Interfaces
by Impedance Matching Method. (3)

Shizuo Ueda, Akira Watanabe and Fukuju Tsuji

(Tachi Laboratory)

We measured the capacities at mercury-m.KCl, -m.KNO₃ and -m.KBr aq. interfaces at various polarizing potentials by the use of "Impedance Matching Method", on which we related in the preceding papers. In order to alter the preciseness of the data we measured only the out-put voltage and the load impedance and calculated the power supplied to the load by the formula (power) = (voltage)²/ (resistance). By this the measurement was simplified too. The other points were quite the same as the former device.

The capacities at positively polarized side against electrocapillary maximum were larger than those at negatively polarized side. This seems to be due to the specific adsorption of dehydrated anions at mercury surface. Humps were detected at every capacity-potential curves near the electrocapillary maximum, which can not be interpreted as yet.

我々は水銀-溶液界面の電氣容量の新測定法を考案し前に發表した^{2) 3)}。それは水銀-溶液界面を機械的に振動させて交流をとり出す時 (U-効果Ⅱ), 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 Impedance は丁度界面相の内部 (等價) Impedance に等しいから (所謂 Impedance Matching), この時の負荷の値から界面の等價 Impedance が分り從つてそれより單位界面積當りの電氣容量が計算される²⁾。

前報³⁾に於て界面の各分極狀態における電氣容量の測定装置を示し、且溶液柱の抵抗 (直列) を計

算する方法を導入したが、その實驗結果としては尙誤差範圍が大きく精密な値は得られていない。本報に於て此等の點を少々改良すると共に界面の構造を解明する第一歩として各種の K-鹽について分極加電壓と電氣容量との關係を調べて見た。

1. 測定法

前報³⁾と同じ界面の等價回路(容量と抵抗の直列結合)を假定し、2つの異つた周波數(500 ω 及び1,000 ω)に於ける整合負荷抵抗を求め、その値から溶液抵抗及び電氣容量を計算した。

2. 測定回路

一般に電力は(電壓)²/(抵抗)によつて與えられる。前報^{2) 3)}に於ては電圧と電流兩者を測定しその積の最大點を求めたが、本實驗に於ては操作を簡單にする目的で出力電壓のみを觀測し上の式から負荷に供給される電力を計算する方法に改めた。

即ち第1圖に於て負荷抵抗 R_x を變化させて V で電壓をよみ V^2/R_x の最大の時の負荷抵抗 R_x^* を求めるのである。尙此の方法によれば電流を讀む爲に負荷に直列に入つて來る抵抗(前報の R_1)³⁾による差が除かれると

云う利點があるわけで實驗の精度が増される。他の點例えば(直流)分極加電壓回路等は前報³⁾と同じである。

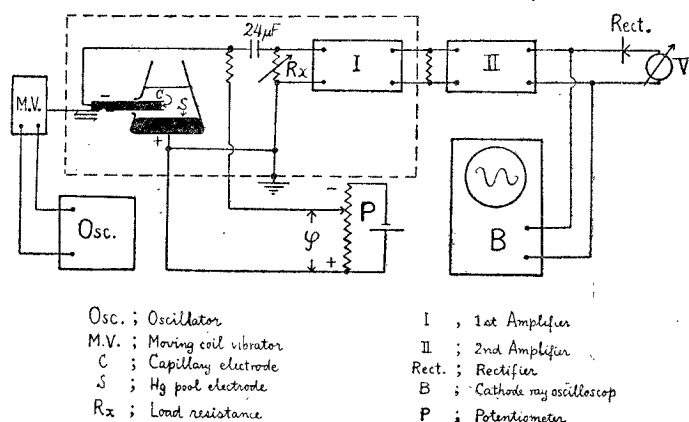


Fig. 1

3. 測定結果

實驗に使用した溶液は KCl, KNO_3 , KBr の1mol 水溶液であつて前二者では1,000 ω 、他では500 ω の周波數の振動を用いて各分極狀態に於ける界面等價 Impedance を求めた。又第1節で述べた如く前二者では500 ω 、他では1,000 ω を用いて非分極狀態(即ち $\phi=0$)における等價 Impedance を別に測定して溶液抵抗を計算した。この抵抗を計算に入れて界面電氣二重層のみの等價 Impedance R^* を計算すると第1, 2, 3表の如き値が得られた。表中 ϕ は賤い水銀面(同じ溶液中での)を對極とした分極加電壓である。この結果から前報³⁾に示した計算を行うと同表の第3行に示す界面電氣容量が得られる。尙 d は使用した毛細管の内直徑であり、表の電氣容量は

Table 1. Hg-m.KCl_{aq.}, d=1.3mm., 1000 Ω .

ϕ (Volts)	0	-0.1	-0.2	-0.3	-0.4	-0.5	-0.6	-0.7
R^* (Ω)	82	180	240	320	380	180	130	420
C (μ F)	1.9415	0.8845	0.6636	0.4975	0.4184	0.8849	1.2250	0.3791

ϕ (Volts)	-0.8	-0.9	-1.0	-1.1	-1.2	-1.3	-1.4	-1.5
R^* (Ω)	1,360	1,430	1,310	1,385	1,380	985	820	710
C (μ F)	0.1171	0.1136	0.1215	0.1150	0.1153	0.1615	0.1942	0.2242

 Table 2. Hg-m.KNO₃aq., d=1.3mm., 1000 Ω .

ϕ (Volts)	0	-0.1	-0.2	-0.3	-0.4	-0.5	-0.6	-0.7
R^* (Ω)	286	673	814	902	924	1,188	1,232	898
C (μ F)	0.556	0.236	0.196	0.180	0.172	0.134	0.129	0.177

ϕ (Volts)	-0.8	-0.9	-1.0	-1.1	-1.2	-1.3	-1.4	-1.5
R^* (Ω)	847	1,793	2,603	2,552	2,520	2,112	2,090	1,947
C (μ F)	0.188	0.089	0.061	0.063	0.064	0.075	0.063	0.081

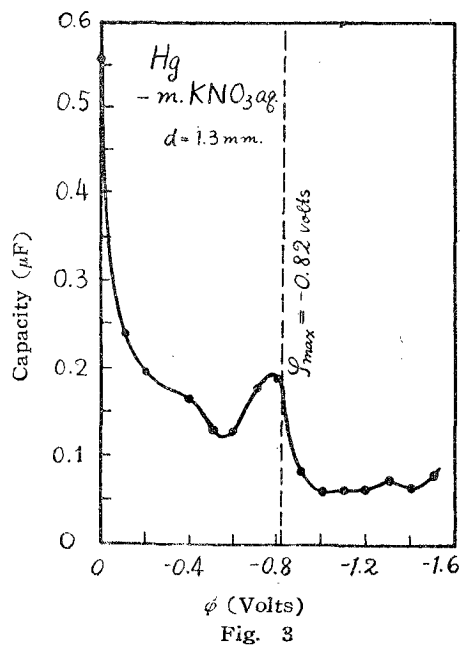
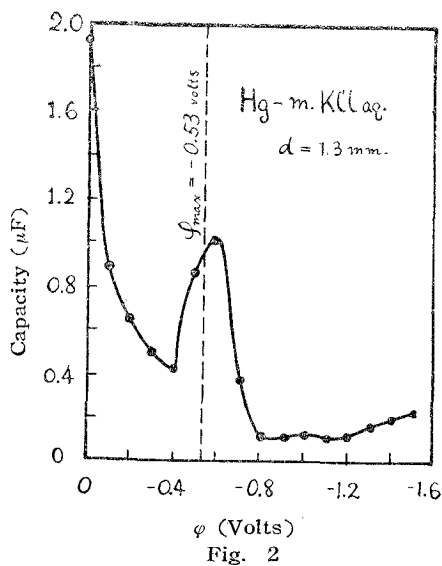
 Table 3. Hg-m.KBr, d=1.6mm., 500 Ω .

ϕ (Volts)	0	-0.1	-0.2	-0.3	-0.4	-0.5	-0.6
R^* (Ω)	460	700	820	665	665	710	740
C (μ F)	0.336	0.228	0.194	0.239	0.243	0.224	0.215

ϕ (Volts)	-0.7	-0.8	-0.9	-1.0	-1.2	-1.4
R^* (Ω)	1,040	1,380	1,860	2,760	2,800	2,520
C (μ F)	0.153	0.115	0.086	0.058	0.057	0.063

単位界面積當りに換算
してはいない。

上の電気容量値を分
極加電圧 ϕ に對して圖
示すると第2, 3, 4圖
の曲線が得られる。此



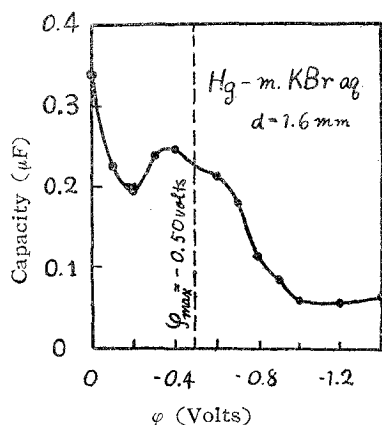


Fig. 4

等の曲線の著しい特徴は先づ電気毛管極大（即ち水銀表面の電荷が0の點）より左即ち水銀表面電荷が正の分極状態における電気容量が右即ち負の側における電気容量より大きい事である。次に見られる事は何れも電気毛管極大の附近で電気容量に山が現われる事である。後者は Frumkin,⁵⁾ Grahame⁶⁾ 等も認めた現象である。

4. 考 察

一般に界面電気二重層は上に假定した如き一つの Condenser でない事は周知の通りで、此に對しては種々の等價回路が提案されている。⁷⁾ その最も新しい考えとして Grahame⁸⁾ の假設を適用して見よう。

先づ Covalent 結合や van der Waals 力による吸着 (所謂 Specific adsorption) をしている Ions と金屬表面との間に水分子が存在するとは考えられない。かかる種類の吸着 Ion 層の電氣的中心の軌跡を内部 Helmholtz 面と呼び、水銀面に接觸する Hydrate した Ions の中心の軌跡を外部 Helmholtz 面と呼ぶ事にする。(第5圖) 量子力學的な力以外の力でひかれてゐる Ions は全て外部 H. 面より外部 (溶液内部) に存在する。此の面に働く力は Coulomb 力であるからそれは Ion 雰圍氣を起すのみであり、従つて此の面に關しては Ion 層が問題

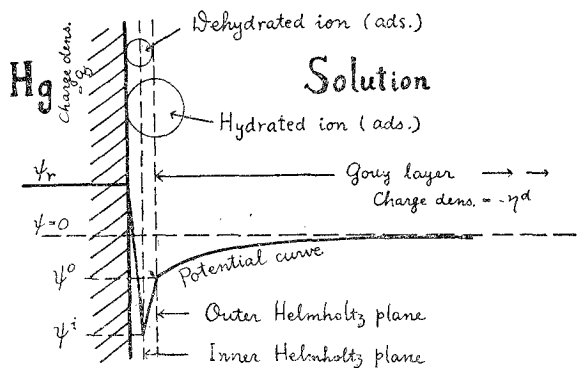


Fig. 5

ではなく、この面及びそれより外部に及ぶ廣い範圍 (所謂 Gouy 擴散層)⁹⁾ が對稱となる。吸着 Ions の半径が非常に大きい場合を除いて一般に此の面は内部 H. 面より外部にある。¹⁰⁾

かかる Model を考えると界面は次の如き各種の Capacitances の組合せとなる。⁶⁾

$$\begin{cases} C = -(dq/dE)_\mu \\ K = -q/E \end{cases} \quad (\text{全等價容量})$$

$$\begin{cases} C^i = dq/d(\Psi^r - \Psi^i) \\ K^i = q/(\Psi^r - \Psi^i) \end{cases}$$

$$\begin{cases} C^d = -d\eta^d/d\Psi^o \\ K^d = -\eta^d/\Psi^o \end{cases} \quad \begin{cases} C^o = -d\eta^d/d(\Psi^r - \Psi^o) \\ K^o = -\eta^d/(\Psi^r - \Psi^o) \end{cases}$$

C : Differential capacities. K : Integral capacities.

q : 界面電荷密度. η : $= -q$.

E : 電気毛管極大に対する分極電圧.

Ψ^r : Rational potential $= E_{\text{Ncal}} + 0.480 \text{ volt.}^{11)}$

こゝに E_{Ncal} は Norm. Calomel に対する分極加電圧.

Ψ : Cavity potential

i, d, o : 内部 H.面, 拡散層, 外部 H.面を示す添字.

μ : Chemical potential (即ち濃度) 一定を示す添字.

一般に Anions は分極率が大きく more compressible であつて界面により近く接近する事が出来、従つて単分子層内で大なる Intrinsic capacity を持つ。即ちこのものは大きい特異吸着を起して Capacity の急激な増加を來らす。此に對して Cations は Dehydrate し難く外部 H.面以内に吸着されない。従つて電気毛管極大より正の側では Anions の吸着の爲に大きな Capacity が見られるが、負の側では Cation の吸着は大きな Capacity を與えない。而も正分極に於て水銀表面はその正電荷によつて Anions を Coulombic に引きつけると共に更に Dehydrate した Anions を Covalent 結合等によつて Specific に吸着する事は Intrinsic capacity に加算されて Capacity (C^i 又は K^i) の増大をもたらす事になる。第 2, 3, 4 圖で電気毛管極大より正の側が大きな電気容量を示すのは此の爲と考えられるが、更に左側に進むにつれて容量の増加が甚だしいのは水銀面の正電荷が大きい程此の特異吸着力が強い事を示している。即ち Coulomb 力の増大のみでなく Covalent 結合も大きくなるのであるが、夫は化學結合論からも理解される事で、一般に正電荷は Covalent 結合に於ける Electron pair の安定性を高めるのである。

電気毛管曲線の位置と形が Cations の種類に左右される事少いから Cations は内部 H.面に吸着されない事が想像される。夫は Cations が吸着されているとするならその半径の差異によりこの曲線が非常に異つて來るはずだからである。我々の實驗値の示す結論とこの考察はよく一致しているが勿論界面電気容量が界面張力の分極加電圧による二次微係數に等しいと云う理論的考察から見れば當然の事ではある。

次に電気毛管極大附近の電気容量の山の問題であるが此は未だ充分説明出來ない。大體此の附近の状態は上述の特異吸着から擴散層のみの吸着に移る範圍であつて界面における電荷密度は非

常に小さい。従つて上述の各種 Capacities の内唯一つのもの（例えば正分極側における C^i ）のみが支配的とはならない、又かかる Capacities の外に界面の leakage による並列抵抗も存在して所調界面の等価回路の選擇が計算に重要な意義を有する様になつて来る。然し理論的にも又實驗的にも界面構造論として興味が深いのはこの範圍であらう。

5. 總 括

Impedance Matching 法による界面電氣容量測定法の改良を行い、これを用いて水銀—m. KCl, m. KNO₃, m. KBr aq. 界面の各分極状態における電氣容量を測定した。

實驗結果は何れも水銀が正の分極状態における容量が負の側より大きい。此は界面における Anions の特異吸着がある爲と想像される。電氣毛管極大附近で電氣容量の極大が見られたが此は未だ説明されない。

本研究に當つて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多大の御協力を賜つた大學院學生西澤和夫氏に深謝の意を表する。

文 献

- 1) 京大化研講演會（昭和26年6月2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.*, **25**, 30 (1951).
- 4) 計算の一例は 3) に示した。
- 5) Frumkin: *Ergebn. d. exakt. Naturw.*, **7**, 235 (1928).
- 6) Grahame: *Chem. Rev.*, **41**, 441 (1947).
- 7) 長浦: 電化, **19**, 249 (1951).
- 8) Grahame: *loc. cit.*
- 9) Gouy: *J. de physique* (4) **9**, 457(1910); *Ann. de phys.*, **7**, 129(1917); Chapman: *Phil. Mag.*, **25**, 475 (1913).
- 10) 上田, 渡邊, 辻: 化學と工業, **4**, 316 (1951).

(昭和27年1月26日受理)