

2. 界面電気の研究（第7報）

振動法による流動電位の測定（1）

上田 静男・渡辺 昌・辻 福壽

Study on Surface Electricity. (VII)

Measurement of Streaming Potential by Vibration Method. (1)

Shizuo Ueda, Akira Watanabe and Fukuju Tsuji.

When fluid is forced by pressure through a diaphragm or capillary an electromotive force, so-called "streaming potential", is generated. Up to the present, constant pressure has been used and the streaming potential has been measured by electrostatic method. But we used periodically changing pressure, e.g. simple harmonic motion of moving coil, and succeeded in measuring the potential as an alternating voltage. Applying this method, we first measured the streaming potential of various salt solutions (KCl, KI, $K_4Fe(CN)_6$, etc.) at various concentrations (from 10^{-2} to 10^{-7} norm.). From the change of the potential generated by various salt solutions of different concentration at constant amplitude of vibration, it was proved that the more dilute the solution was the larger the potential was. The potential-concentration curve gave a considerable parallelism with the results measured by the ordinary electrostatic method after Lacks and Biczysk. We measured secondly the change of electromotive force with the amplitude of vibration at 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-6} norm. $K_4Fe(CN)_6$ aq. solution and 10^{-5} norm. KCl 10% alcoholic aq. solution respectively, and compared them with Ettisch and Zwanzig's results. Contrary to their results, we got a linear relation between them in both cases. This means that the electrokinetic potential is independent of the pressure.

We are carrying on more detailed experiments and theoretical treatise. They shall be reported in next report.

I. 緒 言

隔膜又は毛細管中の液体に圧力を加えてこの固液界面の切線方向に相対運動をさせるとこの方向に電位勾配が現れる。この現象は古くより流動電位として知られているものであるが¹⁾、これは界面に出来ていると考えられる電気二重層の爲に界面に固定する層と流動可能

な液相内部の間に一定の電位差，所謂 ζ -電位，が存在する爲である。我々の「界面電氣の研究」と題する一聯の仕事は界面における微細構造の究明を目的とするのだから，この流動電位を新しい立場から研究してそれによつて ζ -電位を計算する事は大切な問題と思われる。殊に界面電氣現象の他の殆ど全ての実験法と同様流動電位の測定は從來極めて困難とされ，充分に再現可能な実験値は仲々得られない。此は直流現象の実験操作が頗る困難である事がその大きな理由であつて，初期の象限電位計が真空管電位計に改められても尙絶縁，遮蔽の完全を期するのは困難であり，殊に直流増幅に至つては頗る厄介である。

Helmholtz, Smoluchowski²⁾ は界面電氣二重層に対し正負の電荷が対峙した簡単な Condenser model を考へて流動電位 E_{st} を與える次の式を導いた，

$$E_{st} = -\frac{PD\zeta}{4\pi\eta\lambda} \quad (1)$$

こゝに P は隔膜又は毛細管の両端に加えられる圧力差， D は液の透電恒数， η はその粘性係数， λ はその比傳導度であり， ζ は界面の ζ -電位である。添字 st は靜電的（又は直流的）測定を意味する。

さて我々はこの現象に於て P を周期的に変化させる事によつて毛細管の両端より交流をとり出す事に成功し，U-効果 I と命名した事は既に報告したが³⁾，この現象を應用すると從來測定困難とされていた流動電位をかなり容易に測定する事が出来る。即ち直流的測定に比べて交流的測定に於ては絶縁，遮蔽が遙かに簡單であり，更に増幅操作に至つては全く問題にならぬ程である。本報に於てこの方法に従つて行つた実験につき述べる事にしよう。

II. 実験装置

(i) 回路

測定回路は第8報³⁾の第1図(A)をそのまま使用した，即ち20—6,000~の発振器で發生された交流を moving Coil 型 Vibrator によつて機械的振動に変換し，この振動をその Coil にとりつけた毛細管に傳えると，毛細管中の液は慣性によつて靜止しているがガラス壁が振動する爲に界面にはこの振動による相對運動が起る。この爲に両端の電極間に Coil の振動と同一特性の交番電圧が發生するから，これを増幅器を経て陰極線オツシログラフ装置に連結するとブラウン管の感光面には美しい正弦波が現れる。この波の高さを読むと流動電位が測定されるわけである。

(ii) 発振器，増幅器，陰極線オツシログラフ装置

その配線図は全て第8報³⁾に示してある。

(iii) Vibrator

moving Coil 型即ち Electro-dynamic Speaker の振動子を用いたのであるが，周知の

如くこのものゝ周波数特性はかなり凹凸がある。従つて此の実験に於ては周波数と流動電位の関係については何も云えない。然し一定周波数に於ては全ての條件が決定される。理想的な場合には moving coil がうける駆動力 f は

$$f = Bli$$

で表され、振幅は電流に、従つてこの場合には電圧に、比例する。こゝに B は磁束密度、 l は Coil の全長、 i は電流の強さである。

(iv) 振 幅

実験結果の項で用いる振幅の表現については界面に於ける実際の振動状態が不明な爲今の処発振器の出力端子に結合した分割抵抗のよみを以て表す事にした。

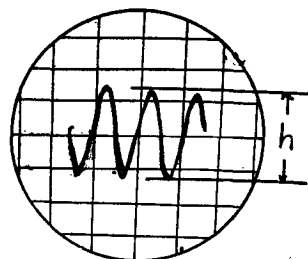
(v) 流 動 電 位

流動電位はブラウン管に現れる波の高さの倍 (h) でよんだ。第1図

(vi) 攪乱子の電極

銅線を毛細管の両端より挿入してそれをゴム糊で閉ぢその上に Silicate 樹脂を塗附した。

Fig. 1



III. 実 験 結 果

我々が第8報³⁾で導いた理論によると交流的流動電位 E_{alt} は次式で與えられる。

$$E_{alt} = \frac{Dl\zeta x_0 \omega}{2\pi \delta l r} \cos \omega t$$

$$\equiv A(\zeta, x_0) \cos \omega t$$

こゝに $A(\zeta, x_0)$ は攪乱子及び周波数によつて定まる ζ と x_0 の函数である。この式は勿論同報に述べた如く全く定性的なものであつて、界面の振動状態の検討や二重層の condenser model に対する補正を行わなければならないが、波形が正弦波を示している事から考えると³⁾ $A(\zeta, x_0)$ の形を調べる事が第一の問題となる。

周知の如く ζ -値は溶液の濃度の函数であつて⁵⁾、溶液の濃度を変化させると流動電位も変化する。Lachs und Biczyn⁶⁾ は静電的測定によつてこの E_{st} -log c 曲線を求めた。その結果によると第2図の如くなる。我々の場合に当てはめると P 一定とは x_0 及び ω が一定である事に相当するから、一定の振幅で KCl , KI , $K_4Fe(CN)_6$ の水溶液につき各濃度に対して E_{alt} を測定した。その結果を示す

Fig. 2

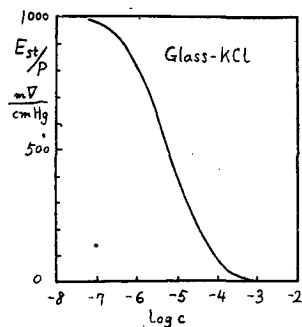


Table 1

Solution		KCl aq.			KI aq.			K ₄ Fe (CN) ₆ aq.		
Frequency		300	500	1,000	300	500	1,000	300	500	1,000
Voltage Amplification		38,200	120,000	120,000	38,200	120,000	120,000	38,200	120,000	120,000
10g c	-2	0.2	0.3	0.3	0.1	0.5	0.4	0.3	0.2	0.3
	-3	1.5	2.1	2.8	1.7	2.3	2.4	1.4	0.7	1.0
	-4	2.8	3.1	4.1	2.0	2.5	2.5	0.8	0.4	0.5
	-5	2.9	3.2	4.3	2.5	3.2	3.2	1.4	0.8	0.9
	-6	3.1	4.0	5.2	2.8	3.3	3.5	2.4	1.0	2.4
	-7	2.3	3.3	5.4	3.0	4.8	5.7	2.3	0.8	2.1

Fig. 3

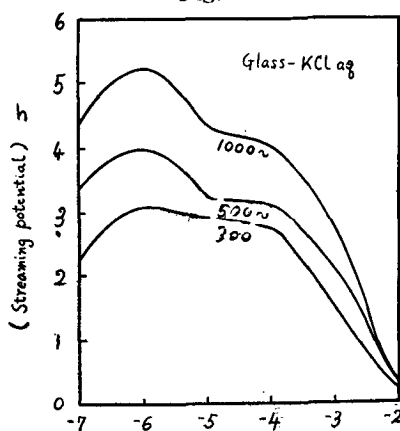


Fig. 4

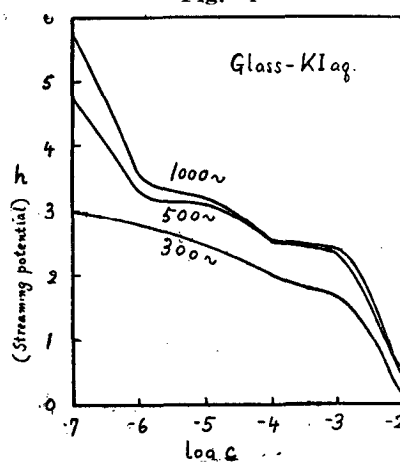
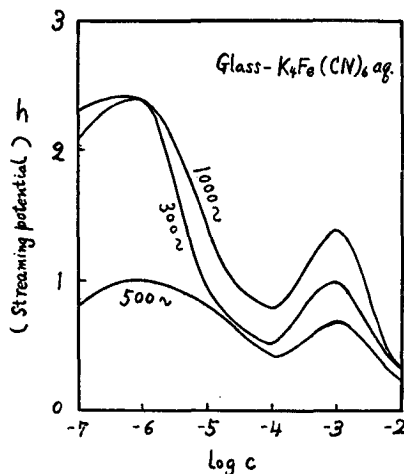


Fig. 5



と第1表の如くである。表中 c は当量濃度 (norm./lit.) で表したものであり、 h は前述の如くブラウン管のよみで E_{alt} の値を代表する。此を図に示すと第3, 4, 5図に示す如くであつて、此を第2図の曲線と比較すると完全な一致は見られないが、何れも同一傾向を示す事が分る。本実験の低濃度の所の値は実験操作の不備によるが、此の点については追つて報告する。

次に $A(\zeta, x_0)$ は濃度一定の時には x_0 の函数である。この関係を調べる爲 K₄Fe (CN)₆ の水

溶液について 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-6} norm. の濃度に於ける $E_{att}-x_0$ 曲線, 及び 10^{-5} norm. KCl in 10% alcohol aq. における $E_{att}-x_0$ 曲線を調べた結果が第2表及び第6, 7図である。 x_0 は前節に述べた発振器の分割抵抗のダイヤルのみで表してある。此の曲線を見れば分る

Table 2.

Solution		K ₄ Fe(CN) ₆ aq.			KCl in 10% alcohol aq.				
Concentration		10 ⁻² n.	10 ⁻³ n.	10 ⁻⁶ n.	10 ⁻⁵ n.	10 ⁻⁵ n.			10 ⁻⁵ n.
Frequency		300	300	300	300	1000			500
Voltage amplification		6,370	6,370	6,370	6,370	38,200			120,000
Amplitude of Vibration	0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	Amplitude fo Vibration	0	0.0
	5	0.02	0.1	0.15	0.1	0.3		1	0.2
	10	0.03	0.15	0.3	0.25	0.6		2	0.6
	15	0.05	0.3	0.4	0.3	0.8		3	0.95
	20	0.07	0.3	0.6	0.4	1.3		4	1.25
	30	0.10	0.4	0.8	0.7	1.65		5	1.6
	40	0.13	0.5	1.0	0.8	2.0		6	1.9
	50	0.17	0.6	1.3	1.0	2.5		7	2.2
	60	0.20	0.7	1.6	1.2			8	2.4
	70	0.23	0.9	1.9	1.4			9	2.7
	80	0.27	1.0	2.0	1.6			10	3.0
	90	0.30	1.1	2.25	1.8				
100	0.33	1.2	2.4	2.0					

Fig. 6

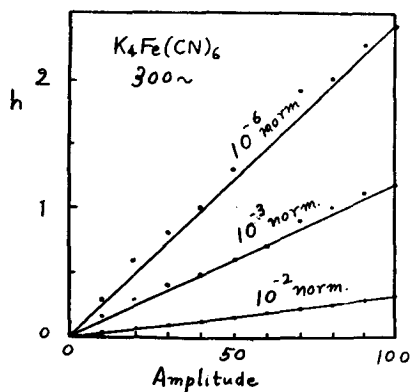
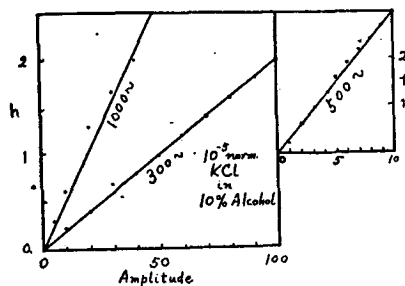


Fig. 7



様に E_{alt} は x_0 の一次函数である。(2)式よりすればこの事は ζ -値は振幅に無関係である事を示す。Ettisch und Zwanzig⁷⁾ は

$$\zeta = \frac{4\pi\eta\lambda}{D} \frac{E_{st}}{P}$$

により E_{st} の測定から ζ を調べて ζ が P によつて変化する事を見出した。即ちこれは流動する時の界面が P により変る事を意味する。而してこれは我々の実験結果と矛盾して居るが、これが果して直流的圧力の場合と振動的圧力の場合に於ける界面の相對運動の機構の差によるのか、或は理論式の不備によるのかは今の所明かにされない。

IV. 結 語

隔膜又は毛細管中の液体を圧力により動かせると流動電位が発生する。今迄は一定方向の一定圧力が用いられ流動電位は靜電的に測定されて來た。我々は周期的に変化する圧力を用いてこの電圧を交流的に測定する事に成功した。この方法を用いて我々は先づ種々の溶液 (KCl, KI, $K_4Fe(CN)_6$ aq.) の異つた濃度 (10^{-2} – 10^{-7} norm.) における流動電位を測定した。一定振幅における流動電位と濃度の曲線を見ると、それは溶液が稀薄になる程大きく、靜電的測定値と同一傾向を示している。次に 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-6} norm. $K_4Fe(CN)_6$ aq. 及び 10^{-5} norm. KCl in 10% alcohol aq. を用いて流動電位-振幅曲線を調べた所兩者間に一次関係が見出された。

以上の実験に於ては装置並に理論の不備な点が多いのでこの結果から ζ -電位を計算する迄には至つてないが、本実験によつて流動電位が交流的にも測定しうる事が明かにされた。我々は此等の点につき検討を行いつゝ更に精密な研究を遂行中である。これについては次に報告する。

文 献

- 1) 例えば Abramson. "Elektrokinetic Phenomena," 又第8報の文献1) 参照.
- 2) 同 上.
- 3) 上田, 渡辺, 辻: 化学研究所報告, **20**, 28 (1950).
- 4) 第8報³⁾ の式では

$$E_{alt} = \frac{D\zeta}{2\pi\delta\lambda r l} x_0 \omega \cos \omega t$$

となつてゐるがこれがこれは誤で、 l は分子に入るべきである。

- 5) Tuorila; Kolloidchem. Beih., **27**, 44 (1928)
- 6) Lachs und Biczysk. Z.physih. Chem., **148**, 441 (1930)
- 7) Ettisch und Zwanzig; ibid., **147**, 151 (1930), **160**, 385 (1932).

(昭和25年5月18日受理)