

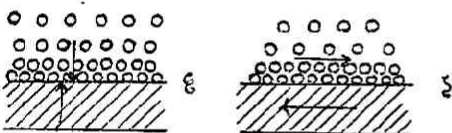
電気運動現象特に流動電位に就て

古 谷 登

I. 電気運動ポテンシャルの定義及び存在

電気運動現象 (Electrokinetic phenomena) とは二相の境界に於て形成されるイオン複層に歸因する一つの現象であり、固相—液相間によく観察されてゐるが之に限られたものでなく、液相—液相、液相—氣相にも認められて居る。電気的複層に於て方線¹⁾の方向に現れるもの、即單極電位測定で認められるものを熱力學的ポテンシャル、Nernst ポテンシャル或は ϵ -ポテンシャルと稱し、固相内部から液相の内部迄即全複層を

第一圖



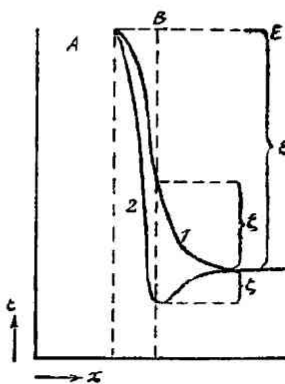
含包するものであり、之に對して界面に於て平行の方向に複層の移動がおきる時、電気運動現象が現れ、此時認められるものが電

気運動ポテンシャル即 Freundlich の所謂 ζ -ポテンシャルで、之れは全複層の一部即ち液相間にのみに現れるものである (第一圖)。Freundlich¹⁾に従つて圖示すると第二圖に示す様である。

此電気運動現象としては (1) 電気滲透 (Electroendosmosis), (2) 電気泳動 (Cataphoresis), (3) 流動電位 (Streaming potential), (4) 落下體による電位 (Migration potential) 等がある。

此の現象は特に膠質系の種々の状態及び

第二圖



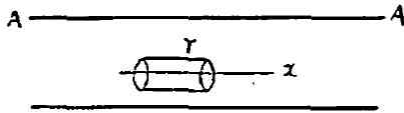
其變化に當つて理論的價值を有するもので引いて生物學上の機作に關しても意義深し。²⁾ 例へば沈降平衡にあたり、又時には膠質液の粘度を決める時、更に沈澱凝固作用には特に關係深きものがある。或る光學的現象は此ポテンシャルの變化で測られ、種々の膜に起る現象は、之れに依つて説明すべきものが多い。

II. 電気滲透並に流動電位に關する物理學的考察

流動電位と丁度反對の現象である電気滲透に關して先づ述べる。今固相—液相の界面を電場に持來し、之れと平行に置き固相を固定して置くと、電氣的複層に於てイオンの移動がおき、之れに伴はれて液體が一方の方向に流れる。之れが電気滲透である。此現象は1808年Reuss³⁾が初めて發見し、Wiedemann⁴⁾は定量的に測定した。彼は粘土隔膜を用ひて實驗した結果、流出液量は電場の強さに關し、隔膜層の表面厚さに無關係なることを認めた。Quincke⁵⁾は硝子毛細管を用ひて行つて居る。

此說に關しては Helmholtz⁶⁾が初めて定量的に表はしたのであつて、界面に於ける複層は平板蓄電器の如きものであると考へ、其蓄電器の二つの平板は一分子の直徑に等しき長さの距離で對立して居るとして、壓縮せられない流體力學を應用して數學的に導いて居る。後 Perrin⁷⁾は Pellat⁸⁾の暗示に従つて Helmholtz の得た式に透電恒數を導入した、此事は電氣的複層間の距離が Helmholtz の考へたよりも大であることを思はしめる。Lamb⁹⁾、Smoluehowski¹⁰⁾等に依つても説が擧げられて居るが、今 Porter¹¹⁾に従つて説いて見ると、 Q なる斷面積を有する毛細管 AA に沿ひて液體が流れ、夫れに $V_1 - V_2$ なる電壓が斷面積に一樣に持來されたとする。液體中の何處にも q なる荷電を有する時は、其荷電に作用する力は $-q \frac{dV}{dx}$ である。 q なる荷電を含む單位長さ、半徑 r なる圓錐を考へると、此圓錐の全表面を通過する指力線は Gauss の定理に依

第三圖

つて $4\pi q/D$ (D ... 滲電恒数)。圓錐の被れた面積は $2\pi r$, 被れた表面から
外に向ふ電力は $-\frac{dV}{dr}$

$$\therefore -\frac{4\pi q}{D} = 2\pi r \left(-\frac{dV}{dr} \right)$$

u なる速力で流れて被れた面積に對する摩擦力と荷電に對する縦の
方向の力 (longitudinal force) が平衡にある時は

$$-q \frac{dV}{dx} = -2\pi r \eta \frac{du}{dr} \quad (\eta \dots \text{粘稠度})$$

q を省略すると

$$D \frac{dV}{dr} = \frac{4\pi \eta}{-\frac{dV}{dx}} \frac{du}{dr}$$

電流 J は Ohm の法則によつて

$$J = -\frac{dV}{dx} \frac{Q}{\sigma} \quad (\sigma \dots \text{液體の比抵抗})$$

$$\therefore \frac{dV}{dr} = \frac{4\pi \eta Q}{D \sigma J} \frac{du}{dr}$$

V_m, u_m を管の軸の點に於ける電位と液體の速度とし, $V_w, u_w=0$ を管
壁に於ける電位と速度とする時は,

$$V_m - V_w = \frac{4\pi \eta Q}{D J \sigma} u_m$$

複層を作る液體の荷電が管壁にウント近づく時, bulk 中にある液體で
は $q=0$, 又は $\frac{du}{dr}=0$ となる。故に液體は一様なる速度 u_m で管中を流
れる。従つて全流出液量は $u_m Q = U$ 。

(172)

(古 谷 登) 電氣運動現象特に流動電位に就て

$$\therefore U = \frac{D\sigma J}{4\pi\eta} (V - V_w) = \frac{D\sigma J}{4\pi\eta} \zeta = \frac{DJ}{4\pi\eta\kappa} \zeta$$

これで流出液量と ζ -ポテンシャルの關係が明になる。

次に液體の流れ (Strömungsströme nach Beetz) 即毛細管又は有孔膜を通じて液體に壓力を加へると其兩端に於て電位差を生ずる。此れは Quincke により初めて實驗せられ、Zoellner,¹²⁾ Edlund,¹³⁾ Haga,¹⁴⁾ Clark,¹⁵⁾ Dorn,¹⁶⁾ Elster¹⁷⁾ により記載せられて居る。これ電氣復層の可動部分が液體の流れの爲に運ばれて、運ばれた方の毛細管端では附着層に對して自由荷電を得て、他端では復層の可動部分に對して反對の荷電を得る爲に、其兩端に於て電位差を生ずるのである。

之れを Helmholtz⁶⁾ が復層を平板蓄電器と考へ、其距離が 10^{-8} 糎即一分子の厚として數學的に取扱つた。後 Pellat,⁷⁾ Perrin,⁷⁾ Smoluchowski¹⁰⁾ 等によつて透電恒數を考に入れる様にせられたことは電氣滲透の場合と同様である。

管中を液體が流れる時の速度を u とする其流れは x -軸の方向とする。今液體が壓縮せられない時は

$$\frac{\delta u}{\delta x} = 0 \quad \therefore u = f(y, z) = \phi(r) \quad (r \dots \text{半径})$$

此流體は laminal の流れで Poiseuille の法則に従ふものとする。今管壁から N なる距離に於ける電氣密度を ε とする。壁に於ける速度は $u=0$, N なる距離に於ては $N \frac{\delta u}{\delta N}$, 管の断面の面積素片 $ds \cdot dN$ を通じて單位時間内に液體により運ばれる電氣量は

$$\varepsilon \frac{\delta u}{\delta N} \cdot N \cdot ds \cdot dN$$

蓄電器の理論、復層の性質を考へて N で積分すると

—(紹介)—

$$\int \epsilon N \cdot dN = -\frac{D}{4\pi} \int_0^\infty \frac{\delta^2 \varphi}{\delta N^2} \cdot N \cdot dN = -\frac{D}{4\pi} (\varphi_i - \varphi_a)$$

$\varphi \cdots$ ポテンシャル, φ_i, φ_a 内層及外層のポテンシャル)

単位時間に管の全断面積を通じて液體で運れる電氣量は

$$E_e = -\frac{D}{4\pi} (\varphi_i - \varphi_a) \int \frac{\delta u}{\delta N} \cdot ds$$

Green の定理に依り

$$\int \frac{\delta u}{\delta N} \cdot ds = -\int \int \Delta u \, dy \, dz = -\frac{PQ}{\eta L}$$

($P \cdots$ 管兩端に於ける壓力差, $Q \cdots$ 管の断面積,

L 管の長さ, $\eta \cdots$ 液體の粘稠度)

$$\therefore E_e = -\frac{PQD}{4\pi\eta L} (\varphi_i - \varphi_a)$$

此外に管の兩端に電力 A が作用する時電流により断面積 Q を通じて運ばれる電氣量は単位時間に於て

$$E_i = \frac{AQ}{\sigma L}$$

($\sigma \cdots$ 液體の比抵抗)

外に作用するものがない時, $E_e + E_i = 0$ の時定常状態となる。

$$\frac{A}{\sigma} = \frac{PD}{4\pi\eta} (\varphi_i - \varphi_a) = \frac{PD}{4\pi\eta} \zeta$$

$$A = \frac{\zeta PD\sigma}{4\pi\eta} = \frac{\zeta PD}{4\pi\eta\kappa}$$

$$\zeta = \frac{A}{P} \cdot \frac{4\pi\eta\kappa}{D}$$

($\kappa \cdots$ 液體の比傳導度)

A は毛細管の断面積の大小及び長さには無関係であり、壓力に比例し粘

(174)

(古 谷 登) 電気滲透現象特に流動電位に就て

稠度比傳導度に逆比例して来る。此事は Quin ke⁵⁾ の實驗でも知られて居るし、Zöllner,¹²⁾ Edlund,¹³⁾ Haga,¹⁴⁾ Clark¹⁵⁾ 等も認めて居るが、古く行れた實驗は純水に限られて居つた。之れは勿論管壁が流體に對して電氣の絶縁體と見た時で、白金隔膜、水の浸潤した動物性膜等ではかくの如くならない。

Lamb⁹⁾ は此式の修飾したものを得て居る。Helmholtz は管壁に於ては液體は不可動性としたが、Lamb は管壁に於て大なる抵抗はあるが、無限大のものではなく、其間に sliding が起るとして

$$\Delta = \frac{\sigma P}{4\pi\eta} \frac{l}{d} E$$

(l ... 滑りの恒數(Gleitungsconstant), d ... 複層兩板間の距離、

E ... 複層間の電位差)

同じく電氣滲透に於て

$$U = \frac{\sigma J}{4\pi\eta} \frac{l}{d} E$$

なる式を與へて居る。此式に關して Smoluchowski¹⁰⁾ は論争して居るし、且つ之れ迄の検査では摩擦性又摩擦のなき液體でも管壁に平行に運かす時は、固相に附着した液相は固くくつ付いて居る即界面に於ては摩擦係數は無限大とせられて居る。勿論之れにも一二例外の結果がある(R. Lundenburg¹³⁾。

以上電氣滲透と流動電位の式を比較すると

$$\frac{U}{J} = \frac{\Delta}{P}$$

此の證明に向つて Sæxen¹⁹⁾ が粘土隔膜を用ひ、同じ裝置で液體としては錫、カドミウム、銅の硫酸鹽溶液を、電極としては分極の障碍を防ぐた

め之れに應じた同じ金属を用ひて實驗し, U , A を測定して確めた(第一表)。従つて電気浸透によろうと流動電位によろうと ζ -ポテンシャルの價は一致する。

第 一 表

溶 液	$\frac{U}{J}$	$\frac{A}{P}$
0.0174 モル 硫酸錫溶液	0.360	0.352
0.0231 " "	0.382	0.379
0.0348 " "	0.346	0.344
0.0195 " 硫酸カドミウム	0.582	0.588
0.0390 " "	0.116	0.115
0.0400 " 硫酸銅	0.385	0.385
0.0830 " "	0.233	0.237

III. Helmholtz の流動電位の式に對する二三の注意

Helmholtz の得た式は液體の流れは laminare 即 Poiseuille の法則に従ふものとした。此流れは一定の速度即一定の壓力の範圍でおきるもので、一定速度以上となると, turbulent となつて, Helmholtz の假定にあはぬことになる。従つて此式にあふ爲には臨界速度以下でなければならぬ。臨界速度は Reynold の法則により

$$v_c = k \frac{\eta}{\rho r}$$

(η ... 粘度, ρ ... 密度, r ... 半径, k ... 恒數 ~ 1000)

即速度のパラメーターとなるものは

$$\frac{v r \rho}{\eta} < k$$

例へば 0.04 厘の半径の毛細管では

$$v_c = 1000 \frac{\eta}{r} = 275 \text{ cm/sec}$$

—(紹介)—

(176)

(古谷 登) 電気運動現象特に流動 位に就て

之れに應ずる如き壓力を求めて實驗すればよい (Schiller)²⁰⁾。又 Kruyt 及 van der Willigen²¹⁾ は同じく此壓力に關して Gruneisen の式を引用して論じて居るが略す。

更に Helmholtz の式に於ての透電恒數・粘稠度・電気複層間の距離・比傳導度に關して Briggs²²⁾ は精細に論じて居るので、之れに關して簡単に述べて見る。

透電恒數。Helmholtz の式では界面に於ける液體の透電恒數が bulk 中の液體の夫れと等しいと考へてある。所が水の透電恒數は電場では例へば 500000 volts/cm の所では普通 80 のものが 1 になると云ふ最近の測定がある。Helmholtz, Quincke は界面に於ける複層の距離をば 10^{-8} 厘と考へた。若し ζ -ポテンシャルが 0.2 ボルトとすると界面層に於ては液體は非常に高い電場に置かれたことになる、すれば透電恒數は減じてよろしい。然し後述する Gouy の説によると彌散性(diffuse)複層の存在が説かれて居る、すると荷電の中心間の距離は Helmholtz の考へたよりもズット大となる、其結果界面にある電場は式から透電恒數を除く程大とならない。従つて界面に於て水の透電恒數は 80—1 の間にあり界面の條件によりて變るものと思はれる。

鹽類の影響として, Walden, Ulich 及 Werner の研究があるが純粹の有機性溶媒に鹽類を加へると初め透電恒數は下り尙濃度を増加すると純溶媒の夫れよりも大となる。然し水では只最初の降下があるのみである。Kruyt, van der Willigen は電解質の或る濃度に於て ζ -ポテンシャルが極大を示すのは透電恒數に電解質が影響を與へる爲であると考へこの事からイオンの拮抗作用が起ると云ふて居る。事實一價の電解質では少し濃度が増すと極大が生じ、多價のものでは夫れが認められない。

尙透電恒數に對しては、密度の變化、即界面に於ける密度と bulk 中に於ける夫れとが異なる事等も影響を與へるものと考へられる (Crude and Hulett, Harkins and Ewing, Williams, Lamb and Coolidge, Rideal)

粘稠度。液體の粘稠度は稀薄溶液では一定とし、水の夫れと同じと取扱つて居る。又界面の粘稠度が液體として與へられた本來の粘稠度と變らないことは、抑粘稠度の測定が界面の運動の抵抗の測定である所から可能に思はれる。併し稀薄溶液でも界面に於て電解質の吸着の爲粘稠度は影響を受け、相當の濃度になると粘稠度の増加が起る事も考へられることである。

複層間の距離。複層間の距離は Helmholtz の考へた如く、二つの平板間の距りとするよりも寧ろ彌散層の重力の電氣的中心の間の距りとすべきである。Helmholtz⁶⁾ によると $\delta = M/\epsilon = V/4\pi\epsilon$ で、此帶電層が運動量が一定で表面に垂直に排列されて居る分子から成立して居ると考へれば、 δ は常に一定の價を與へる。Lippmann は硫酸と水銀に於ける界面張力電壓曲線から δ は殆ど一定して居る事を知り、其結果複層は界面の荷電 (δ) の大さ及び符號に無關係の大さを有すると云ふ。Gouy は之に對して此電解質は特別の例で、一般には $\delta = V_{max} - V_i/4\pi\epsilon$ は一定せず、複層は平面でなく彌散性であると論じてゐる。

Rideal⁷⁾ は複層の荷電は透電媒 (dielectric medium) により分けられて居て、純水が其間の媒體とすれば複層の厚さは 80 倍増加せねばならぬ、併しかく薄き複層の透電恒數が水の夫れよりも著しく小であるとしても、尙其大さは考慮すべき大さであり、 δ の變化は複層の厚さの變化か、又は透電恒數の變化か、或は兩者共に就れにも歸すべきものであると云ふ。従つて Rideal は此複層の構造は内部は蓄電器様な層で透電恒數 7 位を有する水の分子一層によりて分離せられ、外は彌散層で液相

(178)

(古谷 登) 電気運動現象特に流動電位に就て

に相當の距りまで擴がつて居ると考へて居る。

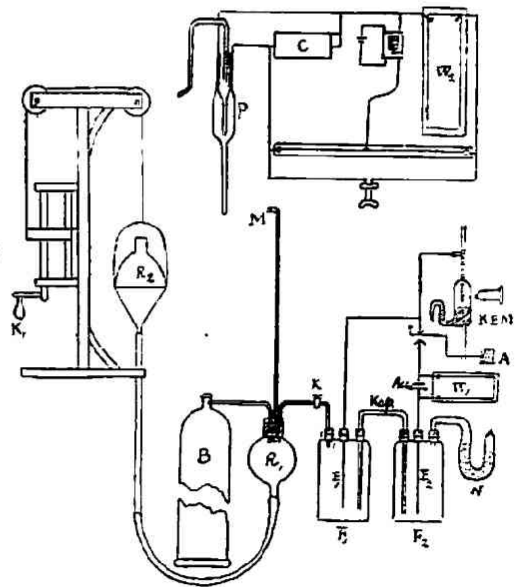
兎に角 δ は變化するものらしく、多價イオン或は毛管活性なるイオンが溶液中に存する時は、 δ は小となり、ポテンシャルが下るものと思はれるが、尙 δ に關する精細なる事を明にする事が出来ない現況である。

比傳導度(κ)。流動電位の式を導くに當つて固相の比傳導度は考へに入れてない。Smoluchowski は液體の比傳導度が小の時は表面傳導度(Surface conductivity)は重要であるといふ此點に關して Stock, Fairbrother and Mastin, Stamm の實驗があるが、少くとも硝子毛細管では表面傳導度は考慮外に置いて差支ないことは Kr²⁴yt や Fre²⁷undlich の實驗で管のデイメンジョンに關係なく同じ材料の硝子では A/P が一定して居ることと知り得る。併し Br²²iggs のセルローゼ隔膜に於ける實驗の如きは之れを考へねばならぬもので、彼れは之が爲に特に論じ其測定方法も之れを考慮したものである。

IV. 流動電位の測定方法

多くは硝子又は水晶の毛細管を用ゐる壓力を加へて液體をその中を通過せしめ其兩端に於て電位差を計るのである (A. Grumbach,²⁵ Kr²⁴yt, Fre²⁶undlich u. Rona, Fre²⁶undlich u. Ett²⁷isch, Lachs u. Kron²³man,

第 四 圖



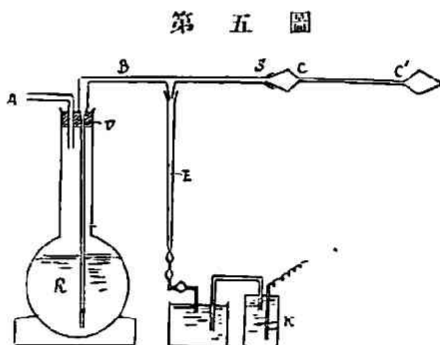
Lachs u. Biczky²⁰⁾, Krut u. van der Willigen etc.²¹⁾, その外粘土隔膜 (Saxen)¹⁹⁾, 硝子或水晶粉末の隔膜、木綿絹等の隔膜 (Gee u. Harrison)²⁰⁾, セルローゼ隔膜 (D. R. Briggs)²²⁾ を使用して居る。今二三の方法を簡単に主要なる部分のみ圖示して紹介する。

1, Krut 及 van der Willigen の方法 (第四圖)

壓力を加へるにはポンペイを用ゐ、その壓力調節に對して R_1 , R_2 中に水銀を満して實驗中 R_2 を K によつて上昇せしめることによつて一定の壓力を保つ様にした。 E_1 , E_2 なる電極としては鹽化物に對しては $Ag-AgCl$ 電極をその外のものでは Pt -電極を使用した。測定には Verzar 毛細管電氣計を選んだ。 P は電極ビベットで流動電質測定後、 N をのぞき、そこに挿入し之れで溶液の比傳導度を測定した。 N には曹達ライムを入る。

2, Freundlich 及び Ettich の裝置 (第五圖)

壓力を加へるにはポンペイをもつてし壓力を調節する爲に 50 立を入れる瓶を挿入する。可逆電極として甘汞電極を用ゐ、連絡には $KCl-Agar$ を満した電極管 E をもつてした。本圖は一方のみが示され、對稱的に兩方に同裝置が存在する。測定には



第五圖

Lippmann の毛細管電氣計を使用した。 CC' が硝子毛細管でエナ硝子よりなる。

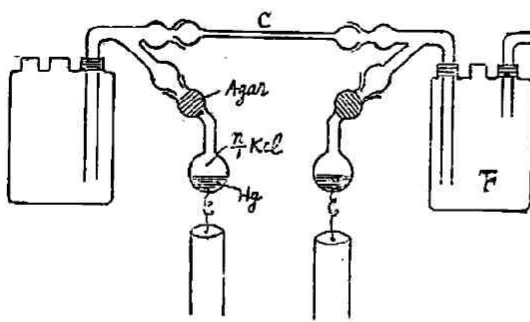
Lachs u. Biczky も大體 Freundlich の方法に似た裝置によつて檢して居る (第六圖)。

(189)

(古谷 登) 電気運動現象特に流動電位に就て

第 六 圖

3, Gee 及 Harison



の装置(第七圖)

Filtration under

pressure と稱す可きもので C にある水を T なる隔膜を通して一定の壓力の下でポンプでひくのである。

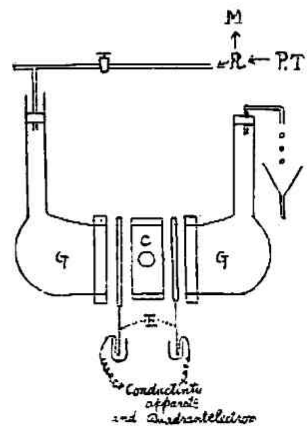
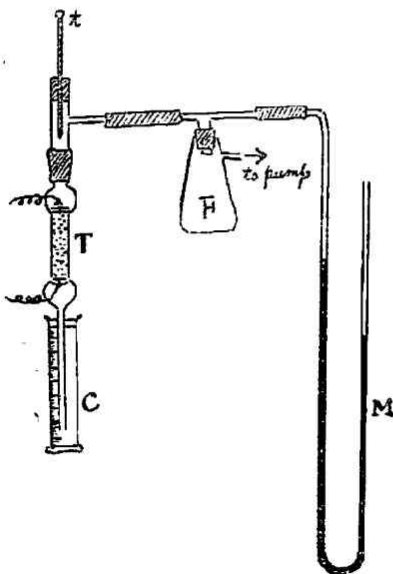
電極は白金電極である。T 管に有機物質を入れて隔膜として測定したもので、此點で先鞭をつけた實驗である。木綿では 0.06, 絹では 0.22, 羊毛では 0.09 ボルトといふ價を得て居る。

第 七 圖

4, Briggs⁽²³⁾ の装置(第八圖)

C にセルローゼを入れて隔膜とする, G に溶液を入れる, E は金電極である。勿論此三者をしづかり

第 八 圖



—(紹 介)—

と歯科用ゴムで密にくつつけて液が洩れることなくして、壓力タンクから貯藏器を経て壓力を加へて觀察し、その測定には象限電位計を使用した。且つ同時に金電極によつて溶液の比傳導度を測定出来る様にした。

V. 流動電位測定により得られた成績

流動電位の實驗は之迄 (1) ζ -ポテンシャルと ϵ -ポテンシャルとの異同, (2) ζ -ポテンシャルに對する電解質の影響の二方面に向つて行はれて居る。それを述べる前に一體流動電位は測定が可能か否か、又測定出来ても夫れが常に同じ價を得るか否かを吟味せねばならぬ。

古く G. de Villemontee³¹⁾ は Cu, Zn, Ni の硫酸鹽溶液では流動電位を認めないと云つて居るが彼の用ゐた溶液は一立に十瓦といふ大量を含んだ爲である。一般に中性鹽の過剰を加へるとポテンシャルは減ずるもので、彌散電位膜電位でも然りであつて、電氣滲透でも過剰の中性鹽を加へると移動する水量は減ずる。流動電位でも亦同じである、特に 10^{-4} - 10^{-6} モル位の所で一番よく觀察されるのであるから、特に濃度に関して注意を要する。

Grumbach²⁵⁾ や Lachs 及 Kronman²⁸⁾ は Δ/P が時間と共に變り、一定の價を得ないと云ふ。Lachs は硝子壁が時間的に膨脹し、爲に ζ -ポテンシャルが小となると云ふ。然し Δ/P は夫程變化するものではなく、Kruyt²⁴⁾ も亦之れを證して居る。又 Lachs 及び Biczyn²⁹⁾ の仕事は Δ/P が一定して居ることを示して居る。

又毛硝管や隔膜は同種のものでも、その源泉や歴史によつて ζ -ポテンシャルは變化するもので、硝子毛細管では Kruyt²⁴⁾ が、セルローゼに就き Briggs²²⁾ が檢して居る。

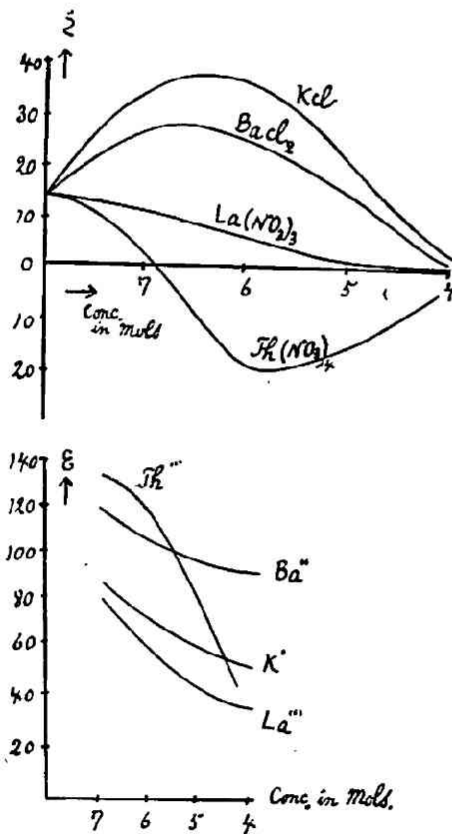
(182)

(古谷 登) 電気運動現象特に流動電位に就て

1, ζ -ポテンシャルと ε -ポテンシャルの異同。

之れは Freundlich が Rona⁽²⁶⁾ 或は Ettisch⁽²⁷⁾ と共に行つて居る。此兩者の異なることは既に Borelius⁽²²⁾ が實驗して居る、彼は方線の方向の測定にはパラフィンと鹽類水溶液間の界面力の決定を靜電氣的に行ひ、切線方向には Powis⁽²¹⁾ のパラフィン油滴の電気泳動を採つた。併し確定的の結果を判然と得て居ないが濃度が大となると ζ -ポテンシャルは小

第 九 圖



になるか、零になるが、 ε -ポテンシャルはそういう様にならぬ。彼はこれを濃度が大となる時彌散複層の厚さが小となる爲と説明して居る。又 Brennewitz⁽²⁴⁾ と Schultz⁽²⁵⁾ も兩者の異なることを實驗してゐるし、液相-液相では Freundlich 及 Glymant⁽²⁵⁾ が、液相-氣相では Mc Taggart⁽²⁶⁾ が同じく兩者の異なることを見て居る。

Freundlich 等は Huber 及 Klemenewitz⁽²⁷⁾ の方法に従ひ硝子電極で硝子-液體間の ε -ポテンシャルを、同じ材料の硝子毛細管で流動電位を測定して ζ -ポテンシャルを計算し、兩者を比較した。

Rona と共に行つたものでは

實驗結果が數字で明に表はされて居ないので不明の所があるが、 ζ -ポテンシャルには NaCl , KCl 等一價のものが作用最も少く、二價の陽イオン並に酸類は其作用が強くなり、 H^+ イオンは 1μ モルで純水に於ける ζ -ポテンシャルを 50% 降る、併し濃度が尙大となるも硝子の陰性荷電を陽性に變ずることは出来ない。 AlCl_3 では $1-2\mu$ モルで、クリスタル紫では 50μ モルで荷電の符號が變る (unladen)。 ε -ポテンシャルではこれらの變化がない。唯 $[\text{H}^+]$ にのみ關係する、 AlCl_3 とかクリスタル紫を加へて變化するが之れは $[\text{H}^+]$ が變る爲で緩衝劑醋酸及醋酸曹達混合液で $[\text{H}^+]$ を一定にしておく時は AlCl_3 , クリスタル紫 $.00\mu$ モルを加へても ε -ポテンシャルは變化しない。

Ettisch と共に行つた實驗では(第九圖) ζ -ポテンシャルは KCl , BaCl_2 では $1-10\mu$ モルの間で増加し、 1000μ モルで零に近く、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ では常に減少して 1000μ モルで零に近く、 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ では 1μ モルで符號が變り、 10μ モルで最小となり 1000μ モルで零に近く。 Th^{+++} で極大の現れないのは硝子壁に對して拮抗作用が強い爲といふ。所が ε -ポテンシャルでは此原子價による變化が少なくて各曲線は平行に走る。此際に Th^{+++} 丈が他のイオンと異なるが之れは強く加水分解され H^+ の影響が與る爲である。又コバルト錯鹽、キニーネ及其類似品なるオプトヒン、オイクピン等の有機物でも同じ結果を立證して居る。

以上のことから考へて見ると、

i, ζ -ポテンシャルの大きさが異なる、即 ζ -ポテンシャルは ε -ポテンシャルの $1/10$ 位になる。

ii, ε -ポテンシャルは Nernst の説により電極材料に歸因するイオン濃度に依る。例へば硝子電極では $[\text{H}^+]$ に關する。 ζ -ポテンシャルは Schultze-Hardy の法則に従ひ、液中にある電解質の原子價により異なり、

(184)

(古谷 登) 電気運動現象特に流動電位に就て

殊に多價のもの、吸着され易いものは其影響が大である。

iii, ζ - c 曲線では二つの特有點がある、之れ極大點と符號が變ずる點 (Umladungspunkt) である。 ϵ - c 曲線は指數曲線をとる。

此兩ポテンシャルの相違を説明する爲に Freundlich²⁸⁾ は二つの假説を擧げて居る。

i, 複層は Helmholtz の考へた如く本當の意味の蓄電器の如きものではなくして、彌散性複層の存在少くとも一方の相に於て、夫れは液相に於て一定量のイオンは恐らく僅ではあらうが一つの嚴密な平面ではなくして液中に彌散して居る。これは界面に遠くになるにつれて強さは減少する。

ii, 液體の一層は恐らく一分子の厚さをもつて固相に強く固定して居り、それに對して他の一層が彌散性にある。熱力學的ポテンシャルは固相と液相間の電位差であるが、電気運動ポテンシャルは可動性液と壁に附着する薄い層の間に起るものであり、此兩者は無關係であり時には反對の符號を有することさへもある(第二圖)。それで電解質の作用で ϵ -ポテンシャルに變化なく ζ -ポテンシャルのみが變ることが出来るのである。

2, ζ -ポテンシャルに對する電解質の影響

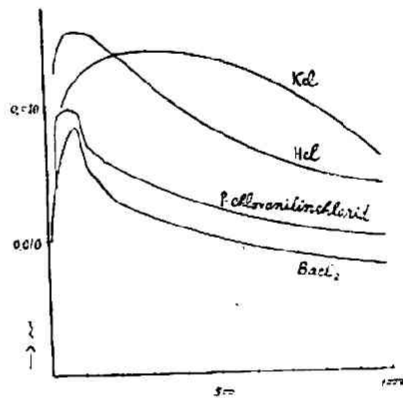
一般に電解質が ζ -ポテンシャルに對する作用としては、僅少な濃度ではポテンシャルは増加して極大に達し、その後は減少して遂に等電點に達して零になる。尙濃度が大となる時にはポテンシャルは尙減じ、符號が逆になり、反對の極大になり、濃度が増すときはポテンシャルは再び零に近く、此の符號の變じたポテンシャルは以前のものより高くないのが通常である。勿論この経過が全部の例に當てはまるのではないが、特長はポテンシャルが以前の價から零まで降ることである。此降下

を Freundlich は経験的に $\xi = a \ln \frac{b}{c}$ (a, b は恒数) で現して居る。此極大の生ずることは Powis⁽²³⁾ の電気泳動の仕事, J. Loeb⁽²⁴⁾ の暗視野に於て膠質粒子の移動速度の實驗からも知られて居る。

流動電位に於て電解質は如何なる態度をとるか, Freundlich の論文は前述したので茲では Kr^(21, 24) Briggs⁽²⁵⁾ の得た成績を主に述べる。

Kr⁽²¹⁾ の 1918 年に發表したものでは(第十圖) KCl, BaCl₂ 等では 100 μ モルでこの値が増加するが急に値が小となり 500-1500 μ モルで零に近く。然し全く零にはならない。AlCl₃ では極大はなく 1 μ モルで符號が反對になり尙濃度が大となると零に近く。1928 年に van der Willigen と共に澤山の電解質の影響を見て居る。而して原子價で著しく

第十圖



異なること陰イオンは此際影響なきこと、一價のアルカリ金属では lyotropic の順序にあることを述べて居る。即 $\xi-c$ 曲線を見ると、アルカリ金属は一群をなし、HCl は BaCl₂, MgCl₂ と同位にあり之等が第二群をなす。三價尙多價のものは強き unladen の作用があるが二價のものではいくら濃度が大となるも符號が逆になることはない。符號が逆になる濃度は夫々異なり、Ce, La, Co(NH₃)₆, Al の鹽化物では 1400, 700, 500, 0.5 μ モルとなり前三者が大體一群をなし、Al イオン又は四價の Pt 錯鹽イオンよりも小なる濃度で符號が變りて例外に屬する。ThCl₄ は 0.4 μ モルで、4-, 6 價のコバルト錯鹽は少し濃き濃度で符號が變る。

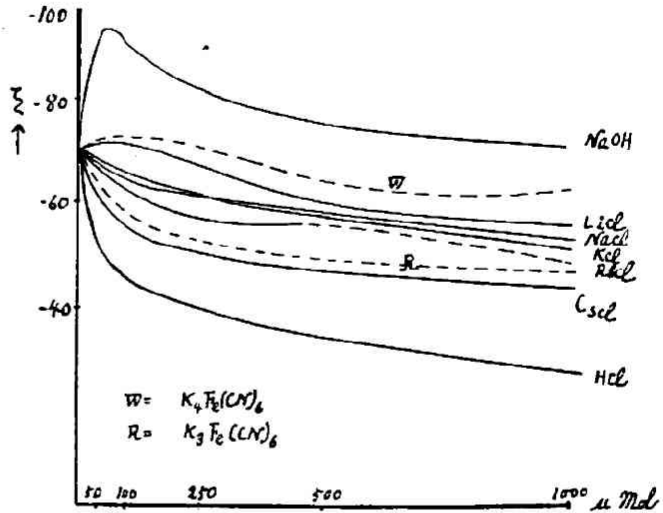
(第十一圖)

(186)

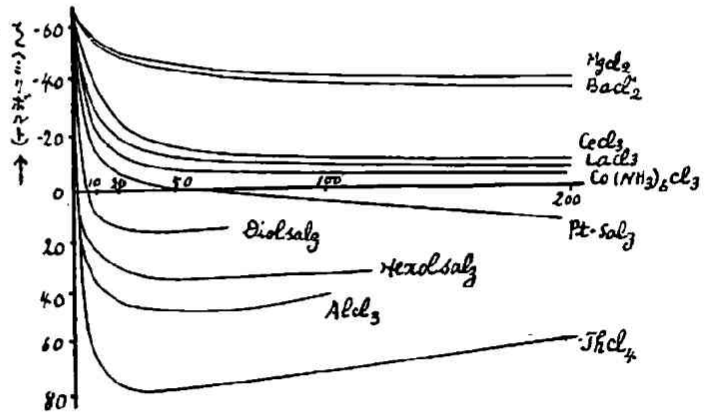
(古谷 登) 電気運動現象特に流動電位に就て

第十一圖

最も著しいことはアルカリ金属及び H^+ のポテンシャルを減する作用が lyotropic の順にあることで、之れはゾルの沈澱に見られる順序と同じである。



Krulyt は同原子價のイオンの作用が異なることを説明する爲に、イオン移動速度からイオンの見掛けの



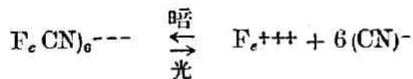
半径を考へて、半径が大即イオンの容積が大となると電気密度が小となり、ポテンシャルを減する作用が少いとする。只 Al^{+++} と La^{+++} とは半径は Al^{+++} の方が大であるが、ポテンシャルを減することは強い、之れは

—(紹介)—

説明出来ない。

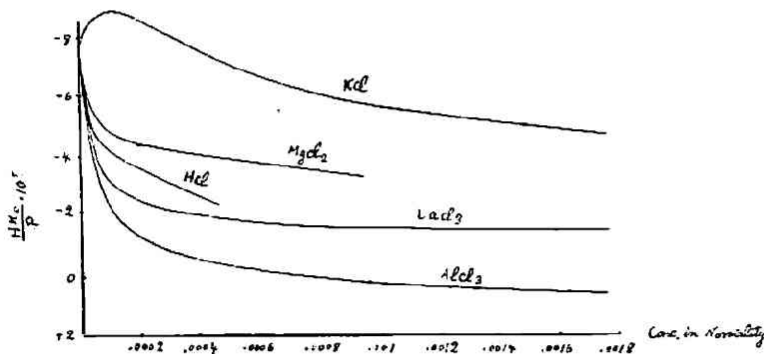
Al-, Th 鹽は符號を逆にする此迄は之れは加水分解による金属の水酸化物に基くものと説明して居たが本論文で水酸化物の形成必ずしも必要でなく, AlCl_3 での實驗では Al イオン自身がこの作用を有することを見て居る。

NaOH はポテンシャルを高める普通硝子・エナ硝子・水晶すべてに認められる。之れは陰イオンの影響である。所が KCl , $\text{K}_2\text{SO}_4/2$, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6/4$ では殆ど同じ値を得て居て、陰イオンの作用は認められない。 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6/4$ がポテンシャルを高めることがある、それは光の爲に溶液がアルカリ性になり OH^- イオンを生ずる爲に NaOH 曲線に近くのであるといふ。又 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/3$ は KCl よりも小なる値を得てゐる、これは光の爲に



となり Fe^{+++} の作用が現れた爲である。

第 十 二 圖



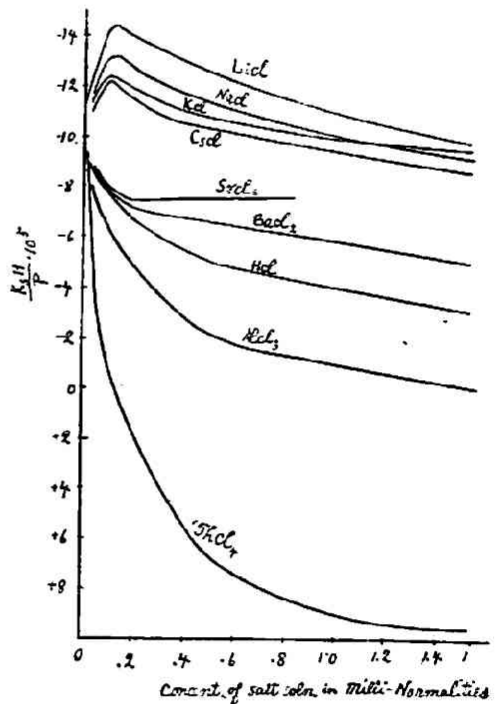
Briggs のは前述の如くセルローゼの隔膜を用ゐるの實驗であるが、第一報では KCl , MgCl_2 , HCl , LaCl_3 , AlCl_3 での成績を示し(第十二圖)第

(188)

(古谷 登) 電気運動現象特に流動電位に就て

二報で K, Na, Li, Cs, IL, Ba, Sr, Al, Th, NH_4 , NH_4 OAc の鹽化物で測定した。一價のものでは HCl を除く外は ζ -ポテンシャルは 0.00005 又は 0.0001 N 迄は増加し後減少する。二價のものは一價のものよりも早く減するが零にはならない。Al イオンは零までなり、Th イオンは零になり次で複層の符號を逆にして増加する。

イオンの作用は lyotropic の順にある(第十三圖)。即イオンの移動速度と関係あることを示して居る。尙 ζ -ポテンシャルに對する作用は膠質と反對の荷電を有するイオンのみによるでなく、その系に存在する總てのイオンも關する。 ζ -ポテンシャルが鹽類溶液の濃度で變化する様子は溶媒に溶けた物質の Partial molar free energy が溶媒中の濃度により變る様子と同じである。従つて此の同じ現象を定義する式として



$$c = a e^{v_1 \zeta}$$

及び

$$c = e^{F/RT}$$

を與へて居る。

VI. 電気運動現象に関する其他の説

—(紹介)—

ε-C 曲線の経過を説明するに (1) 吸着説即ち複層の荷電の變化にポテンシャルの變化を求めんとするものと、(2) 彌散複層の考でポテンシャルの變化を複層の厚さの變化に歸せんとするものがある。次に Gouy⁴⁰⁾ 及び Chapman⁴¹⁾ の説、並に Stern⁴²⁾ の説を紹介するが之れに關しては志方教授⁴³⁾が本誌上に於て述べられた事があるので重複しない範圍を紹介する。

1, Gouy 及び Chapman の彌散複層の説

Gouy により發達し、Chapman, Herzfeld⁴⁴⁾, Gyemant³⁸⁾ の考が続いて現はれて居る。之れはポテンシャルの變化を複層の厚さの變化に求めんとするものであつて此説はもともと電気運動ポテンシャルに關するよりも界面ポテンシャルに關したものである。

Gouy は複層は Helmholtz の考の如く二つの平板でなく、内部の吸着層の構造は判らないが、之れは強く固相に附着して居て、そこに付いたイオン数は固相の表面の原子の數よりも 10000-100000 分の一も小であるから、恐らく一分子に排列して居ると思はれるが、外層のイオン分布を二つの反する力の平衡で考へる。一つは靜電氣的引力及斥力で他は熱運動である。今靜電氣的引力が界面に陽イオンを引付けるとすると、陰イオンを斥けて壁から一定の距離に排列せしめる。所が熱運動は陰イオンが一分子に排列することを阻けて一定の持續した空間の分布をた保しめる。此二力により平衡が成立し液中に存する陰イオン層は彌散性になりて壁から液中に向ひて漸次減少して零になる。電気運動の現象は此液相と他の壁に附着して居る相との間に起るので、液相と固相との間におきるのではない。

荷電が彌散層の重心に集つたと考へて、そこに薄き外層があるとして、其複層の距離を δ とすると、之れは電解質の濃度により著しく變る

(190)

(古谷 登) 電氣運動現象特に流動電位に就て

ことを Gouy は計算して居る。界面荷電を $e=10$ 靜電氣單位とすると

$\delta : 1/10 \text{ N 液}$	0.96 $\mu\mu$
$1/1000 \text{ , , ,}$	9.6 $\mu\mu$
純水 (Kohlrausch)	1010 $\mu\mu$

尙此荷電が連続的に減少する模様を Boltzmann の法則を用ゐて表はしてゐる。今一價のイオンをとつて考へる。界面は $x-y$ 面にあり z 軸は液中に向ふとすると、ポテンシャル φ の陽性電氣密度 ρ は z -座標のみに關する。

Poisson の式で

$$E_{xx} + E_{yy} + E_{zz} = \Delta E = -\frac{4\pi}{D} \rho$$

$$\Delta \varphi = \frac{d^2 \varphi}{dz^2} = -\frac{4\pi}{D} \rho \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$z=\infty \text{ ノ ト キ } \quad \varphi=0, \quad d\varphi/dz=0, \quad \rho=0$$

$$z=0 \text{ ノ ト キ } \quad \varphi=\varphi_0, \quad d\varphi/dz = -4\pi/D \cdot \eta_0$$

(η_0界面に於ける電氣表面密度)

$d\varphi/dz$ を得る爲に (1) の兩邊に $d\varphi/dz \cdot dz$ を掛け、 $z=0$ より $z=\infty$ まで積分する。

$$\frac{1}{2} \left(\frac{d\varphi}{dz} \right)^2 \Big|_0^\infty = -\frac{4\pi}{D} \int_{\varphi_0}^0 \rho d\varphi$$

$$\left(\frac{d\varphi}{dz} \right)_0 = \sqrt{\frac{8\pi}{D} \int_{\varphi_0}^0 \rho d\varphi}$$

故に

$$\eta_0 = -\frac{D}{4\pi} \left(\frac{d\varphi}{dz} \right)_0 = -\sqrt{\frac{D}{2\pi} \int_{\varphi_0}^0 \rho d\varphi}$$

—(結 介)—

ポテンシャル φ なる場所で陽イオン濃度 c^+ (単位容積中モル) は

$$c^+ = c_{\infty}^+ e^{-\frac{F\varphi}{RT}}$$

陰イオンでは

$$c^- = c_{\infty}^- e^{\frac{F\varphi}{RT}}$$

(c_{∞}^+ , c_{∞}^- は φ_{∞} 即 $z=\infty$ の部に於ける夫々の濃度)

而して $c_{\infty}^+ = c_{\infty}^- = c_{\infty}$

$$z=\infty \quad \varphi=0=\varphi_{\infty}$$

$$z=0 \quad \varphi=\varphi_0$$

即表面では荷電 η_0 にてポテンシャル φ_0 が存在する

φ の所では電気密度 ρ は

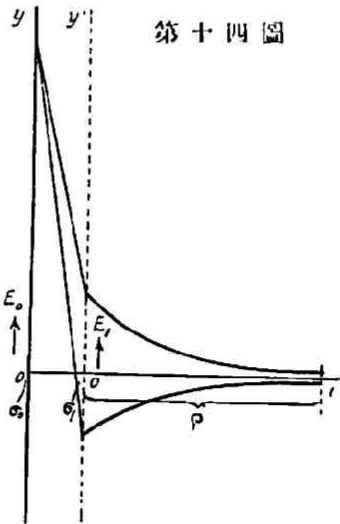
$$\rho = F(c^+ - c^-) = c_{\infty} F \left(e^{-\frac{F\varphi}{RT}} - e^{\frac{F\varphi}{RT}} \right) = 2Fc_{\infty} \sin \frac{F\varphi}{RT}$$

$$\therefore \eta_0 = \sqrt{-\frac{DRT}{2\pi}} C \left(e^{\frac{F\varphi_0}{2RT}} - e^{-\frac{F\varphi_0}{2RT}} \right) = \sqrt{\frac{DRT}{2\pi}} \sin \frac{F\varphi_0}{RT}$$

(R ...瓦斯恒数, D ...透電恒数, T ...絶體温度, C ... cm^3 に於ける鹽類濃度, モル, φ_0 ...總電位差)

2. Stern の複層の吸着説

Debye 及び Hückel の電解説の影響を受けて居るのであつて特殊の複層を考へた。静電気力により固相の表面に一極平方に $+\sigma_0$ の荷電があり、それに對して δ の距離をおき陰性荷電がある。絶對温度零度に於てはこの相反する表面密度で複層が成立するが他の温度に於ては第二層は一定の空間的排列をとる。



第十四圖

(192)

(古 谷 登) 電気運動現象特に流動電位に就て

$+\delta_0$ に對して表面的に排列する $-\sigma_1$ の外に一層平方の斷面を有する圓柱に、且溶液中の中に行くにつれて減少する荷電 $-\rho$ なる排列がある。第十四圖に示した E_0 は固相の荷電 E_1 は液中の第一層(表面的な)に相當する。Stern は

$$\zeta = E_1 \quad \text{と考へる}$$

$$\text{尚} \quad \sigma_0 = \sigma_1 + \rho \dots\dots\dots (1)$$

$$\sigma_0 = -\frac{d}{4\pi\delta}(E_0 - \zeta) \dots\dots\dots (2)$$

$$\rho = \sqrt{\frac{DRTc}{18\pi}} \sin \frac{F\zeta}{2RT} \dots\dots\dots (3)$$

$$\left(C = \frac{c}{18}\right)$$

$$\sigma_1 = FZ \left(\frac{1}{2 + \frac{1}{c}e^{\frac{\Phi_- - F\zeta}{RT}}} - \frac{1}{2 + \frac{1}{c}e^{\frac{\Phi_+ + F\zeta}{RT}}} \right)$$

(Φ_+ , Φ_- , ... 1 モルに就きての吸着ポテンシャル,

Z 1 cm^2 に吸着されるイオンの極大量)

(4)式が Stern に特有なものである。

$$\therefore \underbrace{\frac{d}{4\pi\delta}(E_0 - \zeta)}_{\sigma_0} = FZ \underbrace{\left(\frac{1}{2 + \frac{1}{c}e^{\frac{\Phi_- - F\zeta}{RT}}} - \frac{1}{2 + \frac{1}{c}e^{\frac{\Phi_+ + F\zeta}{RT}}} \right)}_{\sigma_1} \dots\dots\dots (5)$$

$$= \underbrace{\sqrt{\frac{DRTc}{18\pi}} \cdot \sin \frac{F\zeta}{2RT}}_{\rho}$$

此式に關する誘導並に説明は志方教授の紹介に精細に述べてあるので略する。此式には二つの透電恒數がある。 d は液體の第一分子層に於けるもので、吾人は全く定めることが出来ない。又 D は溶液の透

電恒数であるが之れも充分決定出来ない。或鹽例へば NaCl では濃度が小の時 ($c < 0.01$ モル) は著しい變化はないが他の或る物 CaSO_4 ではその濃度で降る。其他鹽類の影響に関しては III に於て述べた。併し電氣運動現象を見る如き濃度の範圍では水の透電恒数と同一であるとして大なる誤差はないとする、且その濃度では ρ は實際上は消失するので D は考へなくてもよい。併 d の大さは判らないし又 Z の大さも測定出来ないのである。

ζ -ポテンシャルに於ては ρ が σ_1 に對して小なる時は

$$\frac{d}{4\pi\delta}(E_0 - \zeta) = FZ \left(\frac{1}{1 + \frac{1}{e} e^{\frac{\phi_- - F\zeta}{RT}}} - \frac{1}{1 + \frac{1}{e} e^{\frac{\phi_+ + F\zeta}{RT}}} \right)$$

なる式を得る。

此式は濃度に對して二乗である。 ζ - c 曲線は極大を有することになる。Gyemant の説でも極大を示して居る。事實實驗上 Freundlich, Kruyt, Briggs 等もこれを示してゐる。

ζ の極限值に於て c の極大は

$$c_m = e^{\frac{\phi_- + \phi_+}{2RT}} = e^{-\frac{Q}{2RT}} \quad (Q \dots 1 \text{ モルの鹽の吸着熱})$$

Q を計ることは此式の證左となる。

Stern は ζ の極限値の意義を論じて居るかゝる場合には σ_0 も σ_1 も消失するので、 $-\frac{1}{2F}(\phi_- - \phi_+) = \bar{\zeta}$ とすることが出来ぬ。

故に $\zeta \neq \bar{\zeta}$ しかし $(\phi_- - \phi_+)$ が大の時は ζ とあまり異ならない。

彼れは $\zeta = \bar{\zeta} + \zeta'$ と置き、 $-\frac{F\zeta'}{RT} \ll 1$ と假定して指數を展開する

$$\zeta' = \left(2 + \frac{c}{c_m} + \frac{c_m}{c} \right) \frac{RTK_0}{2Z_0F^2} (E_0 - \zeta)$$

(194)

(古 谷 登 電気運動現象特に流動電位に就て)

$$K_0 = \frac{\sigma_0}{E_0 - \bar{\zeta}} \quad \frac{RTK_0}{2Z_0F^2} = 2.2 \cdot 10^{-2} = K$$

極大にて $c=c_m$ の時, 定まつた値を入れると

$$E_1' = 8.8 \cdot 10^{-2} (E_0 - \bar{\zeta})$$

さて $(E_0 - \bar{\zeta})$ は精々 1 ボルト, $\bar{\zeta}'$ は極大にては 2-3 ミリボルトである。

$$\therefore \bar{\zeta} = \bar{\zeta} + \bar{\zeta}' \approx \bar{\zeta}$$

此説は極大に於ける濃度並にポテンシャルから吸着ポテンシャル Φ_+ , Φ_- を計算出来る。

$$\Phi_- - \Phi_+ = 2RT \ln c_m$$

$$\Phi_- - \Phi_+ = 2F(\bar{\zeta})_m \approx 2F\bar{\zeta}$$

次に $\bar{\zeta}-c$ 曲線の極大又は極小を有るかは, $(E_0 - \bar{\zeta})$ の符號に關する, 極限に於て

$$\frac{d^2\bar{\zeta}}{dc^2} = (E_0 - \bar{\zeta}) \frac{2K}{\left(\frac{c}{c_m}\right)^3} \frac{1}{1+4K}$$

硝子の如く E_0 が陰性の時は, $|E_0| < |\bar{\zeta}|$ なれば $E_0 - \bar{\zeta}$ 並に $-\frac{d^2\bar{\zeta}}{dc^2}$ は陰性になり $\bar{\zeta}-c$ 曲線は極大を有し, $|\bar{\zeta}| > |E_0|$ で $\bar{\zeta}$ が同じく陰性即ち陰イオンが陽イオンよりも遙に強く吸着される時は $|E_0 - \bar{\zeta}|$ は陽性となり, $\bar{\zeta}-c$ 曲線は極小を有することになる。

Sternの電気運動の式に於て單獨イオンの吸着ポテンシャルは一定としてゐるが之れは一定ではなくして濃度 c の函數であるがこれに關しては如何になるか明でないし, この式も定理的に定めることが出来ない。又單獨イオンの吸着に對し他の電解質又は非電解質の影響といふことも充分判つて居ないのである。

昭和四年二月——物理化學雜誌會に於て

——(紹介)——

文 献

- 1) H. Freundlich, Zts. f. Electrochem., 27, 510 (1921); Kolloid Zts., 28, 240, (1921); Kapillarchemie, 3 Aufl. 1924.
- 2) A. Bethe u. Th. Toropoff, Zts. f. phys. Chem., 88, 686 (1914); 89, 597 (1915). L. Michaelis, Bioch. Zts. u. J. gen. Physiol.
- 3) F. Reuss, Mém. Soc. de Moscou, 2 327(1809), cit. The Sverdlberg, Colloid Chemistry,
- 4) Wiedemann, Pogg. Ann., 87, 321(1852); 99, 177(1856).
- 5) G. Quincke, Pogg. Ann., 107, 1(1859); 110, 38(1860) 113, 513(1861).
- 6) H. v. Helmholtz, Wied. Ann., 7, 337(1879); Gesamt, Abhandl., I. 855(1882).
- 7) Perrin, J. Chim., Phys., 2, 601(1904); 3, 50(1905).
- 8) Pellat, cit. G. Ettisch, Elektrokinetik, Handbuch der Phys. herausg. Geiger u. Scheel, Bd. XIII, S. 359, Berlin, 1928.
- 9) H. Lamb, Phil Mag. (5) 25, 52(888)
- 10) M. v. Smoluchowski, L. Gruetz, Handbuch der Elektrizität und Magnetismus, BdIII. Leipzig. 1918,
- 11) Porter, Trans. Farad. Soc., 48, 133(1841)
- 12) F. Zollner, Pogg. Ann., 148, 640(1873).
- 13) E. Edlund, Pogg. Ann., 159, 251(1875)
- 14) H. Haga, Wied. Ann., 2, 326(1877); 5, 287(1878).
- 15) J. W. Clark, Wied. Ann., 2, 335(1877).
- 16) Dorn, Wied. Ann., 10, 48(1886).
- 17) Elster, Wied. Ann., 6, 553(1879).

(196)

(古谷 登) 電気運動現象特に流動電位に就て

-
- 18) R. Ladenburg, Ann. d. Phys., 27, 157(1908)
 - 19) U. Saxen, Wied. Ann., 47, 46(1892)
 - 20) Schiller, Physik. Zts., 25, 541(1924); 26, 64(1925).
 - 21) H. R. Kruyt u. P. C. van dan Willigen, Kolloid Zts., 45, 307(1928).
 - 22) D. R. Briggs, J. of Physik. Chem., 32, 641; 32, 1646(1928).
 - 23) Rideal, Surface Chemistry.
 - 24) H. R. Kruyt, Kolloid Zts., 22, 81(1918).
 - 25) A. Grumbach, Ann. Chim. Phys., (8), 24, 433(1911).
 - 26) H. Freundlich u. P. Rona, Sitz Preuss. Akad. Wiss., 20, 397(1920).
 - 27) H. Freundlich u. G. Ettisch, Zts f. Physik. Chem., 116, 401(1925).
 - 28) Lachs and Kronman, Bull de l' Ac. Polonaise. A. 289(1925).
 - 29) H. Lachs u. J. Biezyk, Physik. Zts., 28, 556(1927).
 - 30) Gee and Harrison, Trans. Faraday Soc., 6, 42(1910)
 - 31) G. de Villemontee, J. Phys. (3), 6, 59(1897).
 - 32) G. Borelius, Ann. Physik, (4) 50, 447(1916); 53, 239(1917).
 - 33) Powis, Zts. Physik Chem., 89, 179; 91, 186(1915).
 - 34) K. Brennewitz u F. Schultz, Zts. Physik. Chem., 124, 115(1926),
 - 35) H. Freundlich u. A. Geymant, Zts. Physik. Chem., 100, 182(1922)
 - 36) P. A. Mc Taggart, Phil. Mag., (6) 27, 297; 23, 367(1914)
 - 37) F. Haber u. Z. Klemenewicz, Zts Physik. Chem., 67, 385(1909).
 - 38) H. Freundlich, Trans. Faraday, Soc., 440(1926).
 - 39) J. Loeb, J. of General Physiol., 5, 395(1922)
 - 40) A. Gouy, C. R. 149, 654(1909); J. de Phys., (4), 9, 457(1910);
Ann. de Phys., (9) 6, 5(1916); 7, 129, 149(1917).
 - 41) D. L. Chapman, Phil. Mag., 25, 475(1913).

- 42) O. Stern, Zts. Elektrochem., 30, 508(1924).
- 43) 志方益三, 物理化学ノ進歩, 第二輯, 四二頁, 昭和二年
- 44) K. F. Herzfeld, Zts. f. Phys., 20, 28(1921).
- 45) A. Gyemant, Zts. f. Phys., 17, 190(1923).