HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	電気二重層と電気毛管現象の理論
Author(s)	GRAHAME, David C.; 喜多, 英明//訳; 菰淵, 慶浩//訳
Description	総報 Review Articles
Citation	觸媒, 15, 75-118
Issue Date	1958-03
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22525
Type	departmental bulletin paper
File Information	15_P75-118.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

電気二重層と電気毛管現象の理論[1),2)]

David C. GRAHAME
(Department of Chemistry, Amherst College, USA)

喜多英明
(北大触媒研究所)
菰淵慶浩*
(工業技術院大阪工業技術試験所)
共訳

もつとも簡単な触媒反応の一つである水素電極反応の機作には，北大触媒研究所で主張されてきた接触機作 (catalytic mechanism) 及び電気化学機作 (electrochemical mechamism) とアメリカの Bockris 博士，ソ連の Frumkin 博士等によつて主張される放電機作 (slow discharge mechanism) とが存在しこれらの間には現在迄多くの討論がなされている。電極反応機作の考察に於いて電気二重層 (特に金属——溶液間の電気二重層) の演ずる役割はもとより重要であつて，この知見を深める事は決して無駄ではないと考え，Chemical Review **41**, 441 (**1947**) に発表された上記論文の飜訳を試みた。訳文には多くの不十分な点が存在すると思われるが，読者諸賢の忌憚のない御叱声御助言を得ればまことに幸である。術語の邦訳は原則として岩波の理化学辞典に依つた。

飜訳に当つて御多忙中長期に亙り御懇篤なる御支援及び訳文の御校閲を頂いた触媒研究所の戸谷富之助教授及び松田秋八氏，この論文の邦訳をおすすめ下さつた東京工大慶伊富長助教授に対し厚く御礼申し上げます。

また原著者 Grahame 教授は快くこの邦訳を許可され，わざわざ原論文中のいくつかの誤りを知らせて下さつた。Chemical Review 誌編輯発行関係の Shriner 博士，Williams 氏からも同様の許可をいただいた。これらの方々，及び原著者と邦訳許可の件に関し交渉にあたつて下さつた中村孝氏にも深謝の意を表します。

尙前半の第一節から第五節迄は菰淵が，後半の第六節より結び迄は喜多が担当した。(訳　者)

目　次

I. 序　　論 …… 76
II. 理想分極電極 (ideal polarized electrode) …… 78
III. 電気毛管曲線及び電位スケールの定義 …… 81
IV. 電気毛管現象の熱力学的理論 …… 84
V. 電気毛管現象の熱力学的理論の証明と応用 …… 90
VI. 拡散二重層の動力学的理論 …… 96
VII. 吸着層の理論 …… 106
VIII. 異相間の電位差 …… 109
IX. 理想分極電極の時間的おくれと分極抵抗 …… 113
X. 結　　び …… 114
XI. 参照文献 …… 116

* 北大触媒研究所に一時滞在し研究に従事中

1) 本論文に発表する新しい実験は，アメリカ哲学協会・ペンローズ資金の好意ある御後援によつたものである。

2) 本論文は原報が輸送中紛失した為公表が遅れた。原報 1946 年 7 月 24 日受理，写し 1947 年 7 月 14 日受理。

I. 序 論

この綜報では電気毛管現象の理論，及びそれによつて電気二重層の構造が如何に明らかにされるかという問題を取扱うが，電気運動学的現象の理論は省くことにする。

本論文に用いる記号は次の通りである。但し容量及び電荷はすべて界面 1 cm^2 当りの値である。

C: 電気二重層の微分容量
C^d: 拡散二重層の微分容量
C^0: 金属表面と外部ヘルムホルツ面間の微分容量
C^i: 金属表面と内部ヘルムホルツ面間の微分容量
D: 誘 電 率
D_0: 自由空間の diabattivity ($=4\pi\times$自由空間の permittivity)
E: 定電圧電位差計で読んだ理想分極電極の電位差
$\mathbf{E}$: 電気毛管極大の電位に対する理想分極電極の電位差
$\mathscr{E}$: 標準甘汞電極を照合電極とし，液間電位 (liquid-junction poential) を出来るだけ除いた時定電圧電位差計で読んだ理想分極電極の電位差
E^-, (E^+): 照合電極が塩溶液の陰イオン (陽イオン) にのみ可逆的である時の電位差 E
F: ファラデー定数
K: 電気二重層の積分容量
K^d: 拡散二重層の積分容量
K^0: C^0 を規定した領域の積分容量
K^i: C^i を規定した領域の積分容量
k: ボルツマン定数
M: 溶液のモル濃度 (molarity)
m: 溶液の重量モル濃度 (molality)
n_{0i}: 二重層から離れた一点における単位容積の溶液内にあるイオン X_i の数
n_i: 二重層内の一点における単位容積の溶液内にあるイオン X_i の数
q: 電気二重層の電子電荷
r: 吸着陰イオンの半径又は界面から内部ヘルムホルツ面までの距離
T: 絶 対 温 度
w_i: 溶液内部から二重層内の或特定の位置へイオン X_i 1 個を移動するに要する仕事
X_i: i で示されたイオン又は中性分子
x: 物理的界面から測つた距離
z: イオンの原子価の絶対値
z_-, (z_+): 陰イオン (陽イオン) の原子価
z^i: 界面 1 cm^2 に吸着し得るイオン X_i の最大数
z_{0i}: 溶液 1 cc 中のイオン X_i の最大数
α: 理想分極電極の金属相
β: 理想分極電極の非金属相
Γ_i: ギブスの吸着式に含まれる成分 X_i の表面密度
Γ_+, (Γ_-): 陽イオン (陰イオン) の表面密度
Γ_s: 界面におけるエントロピーの表面密度
γ: 強電解質イオンの平均活量係数

ϵ： 1個の一価陽イオンの電荷
η： 電気二重層の溶液相の全電荷 ($=-q$)
η^d： 拡散二重層の電荷
η^d_-, (η^d_+)： 拡散二重層の電荷に対する過不足陰イオン (陽イオン) の寄與
η^i： 二重層の稠密 (吸着) 部分 (compact (adsorbed) part)
η^i_-, η^i_+： 吸着イオンが陰イオン (陽イオン) である時の二重層の稠密 (吸着) 部分の電荷
κ： 式(57)により定義された拡散二重層の厚さの逆数値
μ： 中性分子の化学位
μ_-, (μ_+)： 陰イオン (陽イオン) の化学位
μ_i： 成分 X_i の化学位
ν_+, (ν_-)： 塩一分子の解離により供給される陽イオン (陰イオン) の数
ν： $\nu_+ + \nu_-$
ρ： 電荷密度 (単位容積当りの電荷)
σ： 界 面 張 力
ϕ_-： 陰イオンの特異吸着ポテシャル (specific adsorption potential)
ϕ： 溶液相内部の一点の電位に対する二重層内の任意の一点の電位
ϕ^r： 異相間の合理的電位差 (rational potential difference)
ϕ^0： 溶液相内部に対する外部ヘルムホルツ面の電位
ϕ^i： 溶液相内部に対する内部ヘルムホルツ面の電位
ϕ^α, (ϕ^β)： 金属 (非金属) 相の空洞電位 (cavity potential) (即ち静電ポテンシヤル)
ϕ^{I}： 金属相と接触している銅線の空洞電位
ϕ^{II}： 照合電極と接触している銅線の空洞電位
Max： 電気毛管極大に対する附加記号

"電気毛管現象" 及び "電気二重層" なる言葉は必ずしもよく理解されてはいない。前者の満足すべき定義は，"理想分極電極" の議論を俟たねばならぬが， 我々は暫くの間電気毛管論とは，不活性な塩類の溶液と接触している金属の表面張力及び之と関連のある現象の研究であるというにとどめておこう。"電気毛管現象" という言葉は， 抑々この分野における初期の研究が Lippmann の毛管電気計によつて行われたことから生れたものである。

電気二重層とは， どんな界面にも存在すると考えられる荷電粒子と配向双極子 (oriented dipoles) の並んだ層 (array) である。 しばしばこの言葉は，狭義に，一方が塩の溶液で，互に混り合わない二つの媒質間にある電荷と双極子の並んだ層を意味するのに使われている。ここで使うのもこの意味である。

電気二重層の概念は Quincke (80) によつて起つたものであるが，彼は電気二重層という言葉は使わなかつた。当時，二重層は界面にある正及び負の二つの荷電層から成るものと考えられていた。併し今日では明らかに不適当であるような場合ですらこの言葉を使うことがあり，幾分複雑になつている。

一口に云えば二重層は，電子層 (非電解質相が金属又は電子伝導体である場合)，吸着イオンの相，並びに **拡散** 二重層によつて構成されている。 拡散二重層は，一方のイオンが正常な

濃度より過剰に存在し，他符号のイオンが不足しているような，イオン雰囲気からできている。このようなイオン濃度の異常な雰囲気は界面から遠ざかるにつれて急速に消滅するので，荷電密度が半減する層の厚さ (half-thickness) は 100 Å を越えることは殆んどなく，それよりも遙かに小さいのが普通である。最後に界面には中性分子の薄い層(屢々単分子層)が存在しそれが配向しているかどうかにはかかわりなく，界面の熱力学的性質に影響を与える。基礎理論を述べた後で電気二重層の図(第17～19図)を示す。

金属と溶液との界面は，溶液の組成を変えないで両相間の電位差を変えることが出来るから，二重層の正確な研究に対して特に有効である。この為には照合電極と問題の電位差を固定する電位差計とを使用すればよい。このような系では，或範囲の電位に対しては電流が界面を横切つて流れないような好都合な場合がある。この場合，界面は電気的には比容量の大きいコンデンサーと等しくなる。このコンデンサーの容量からかなり直接的に金属表面の電子電荷の量を知ることができ，従つてこれから二重層に関する他の知識を得ることができる。このような便利で効果的な方法は他の型の界面では不可能であるから，この綜報では先ずこの系をとり上げることにする。

上述の目的に対して使用される金属の中では，水銀が特に優れている。水銀は液体であるから表面を清浄にすることが容易であり，機械的な歪みもなく，而もその表面張力を測ることが容易である。その上化学的活性が低く，水素過電圧が高いという特性をもつている。したがつて，溶媒の還元により急速に水素が発生するような電位でも，水素の過電圧が高いために支障なく実験することができるのである。故に水銀表面を使えば，電気二重層について我々が知り度いと思うことは殆んどすべて確めることが出来るといつても強ち過言ではない。

II. 理想分極電極

電気毛管現象を理解するためには，先ず理想分極電極を理解する必要がある。この型の電極は過電圧の高い金属についてのみ，而も近似的に観察されるに過ぎない。これはガルバニ電池の熱力学的考察に於いて取扱う可逆電極とは全く違つた型のものであり，それでいてやはり可逆的であり而も平衡にあるものである[3]。之は正確な熱力学的方法によつて取扱うことができるために重要なのである。

理想分極電極の厳密な定義は次の通りである(46)：理想分極電極とは，電解質溶液とそれに接触している金属とから成る系であり，平衡に於いては，どの荷電成分の濃度も唯一相のみに限られているものである。たとえば電子について云えば，平衡に於いては金属相から有限量の電子を奪い取つたり，又は与えたりすることのできるいかなる成分も溶液相には存在しないということである。

この定義は更に補足する必要がある。先ず第一に荷電成分とみなされるものについて述べれば，金属相は二種の荷電成分，即ち電子と金属イオンとから成り，溶液相は中性の溶媒分子と存在するすべての種類のイオンとから成るものと考えられる。従つてこれらのイオンが溶液相の荷電成分である。若し水素が溶存して居り，それとヒドロニウムイオンとが平衡にあれば，荷電成分は陽子と電子とであるとみなされる。水素イオンは水和した陽子であり，溶解した酸素は酸素イオンと電子の和であり，ヒドロキシルイオンは水和した酸素イオンであると考えら

3) 平衡にあるという事は必ずしも常には認めるわけにいかぬ。之については後で論ずる。

れる。一般的に云つて，若し二つの物質が電荷を加えたり取つたりすることによつて互に一方から他方へ変換出来るならば，これらの二つの形は同一の基礎的成分の形とみなされ，その中の，より還元された形は電子とそれ以外のものとによつて構成されている。成分撰択についてこのような手順をふむのは，こうすることによつて電気毛管現象の熱力学的理論を厳密な態度で展開することが容易になるからである。

理想分極電極の定義は，平衡では電荷の界面通過が自然に起つてはならないように選ばれる。更に正確に云えば，二相間の電位差を僅かに変えたとき，平衡が再び達成されるまではいかなる量の電荷も理想分極電極の界面を横切つてはならぬということである。之は定義の系である。何となれば若し電荷が界面を横切つたとすれば，有限量の荷電成分が両相内に存在することとなり，之は定義の要求に反するからである。理想分極電極は実験的には，リークのないコンデンサーのようにふるまう電極である。その容量は電荷が界面を横切らないで界面に接近し或いは遠ざかることに起因する。

この理想分極電極の定義は余りにも厳密に過ぎるので，実験室では必ずしも十分に実現できないが，それに十分近づくことは可能である。そしてより重要な事は，やがて示すように避けることの出来ないずれは無視し得る程影響が小さいということである。

この定義を説明し，且つ更に重要な点を加えるために一例を挙げよう。標準甘汞電極を挿入した(完全に空気を排除した)1モルの塩化カリ水溶液中にある精製水銀電極を考える。甘汞電極の水銀と精製水銀電極との間に電位差計を入れ，任意の位置に検流計を置いて水銀電極を電位差計の負端子に接続する。余り大きい電位をかけない限り回路には，連続的な電流は流れない。この系は電位差計の読みに応じた平衡条件をいくつでもとることができる。明確にする為に電位差計の読み，$-E$ が 0.556 volt の場合を考えよう。この場合は後で示すように水銀表面の電子電荷 q は零[4]である。このような条件下では次の反応がすべて考えられるが，それらは何れも理想分極電極に対する，我々の定義に反して或相から他の相へ荷電粒子を移すであろう。

反　応	平衡濃度
$2\,Hg \longrightarrow Hg_2^{++} + 2\,e^-$	$C_{Hg_2}^{++} = 10^{-36}$ mol/ℓ
$K^+_{(aq)} + e^- \longrightarrow K_{(inHg)}$	$N_K = 10^{-45}$ mols/mol
$2\,Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2\,e^-$	$P_{Cl_2} = 10^{-56}$ atm.
$2\,H_2O + 2\,e^- \longrightarrow H_2 + 2\,OH^-$	$P_{H_2} = 1.6 \times 10^{-5}$ atm.

若し電極が理想的に分極されていれば，これらの反応は何れも平衡に於て無視しうる程度の生成物しか生じない。これらの量を計算すれば直ちに上表の右側に示した結果が得られる。但し N_K は完全溶液を仮定した水銀中のカリウムのモル分率である。上表の中 Hg_2^{++}，K，Cl_2 の各濃度は無視しうるが，平衡に必要な水素の圧力は無視出来ない。従つてこの平衡濃度に到達する過程中には相当量の電荷が水銀から溶液へ移動するであろう。

実際上水銀は水素過電圧が高いから，二重層内の各イオンの平衡達成速度[5]に比し，水素のそれは極めて遅い。熱力学的取扱いに於いては，このような遅い反応は無視してよい。但したまたまこの過程に附随する電流が望ましくない電気的影響を及ぼしたり，或いは反応生成物

4) 之は二相間の電位差が零であることを意味するのではない。この問題は後で考察する。
5) 平衡は電極の大きさに応じて約 10^{-6}～10^{-3} 秒で達成される(IX 節を見よ)。

の濃度が無視できなくなる場合には，二次的効果を考慮せねばならぬ。併しこれらは注意深く工夫さえすれば最小限に抑えることができる実際上の問題にすぎない。

$|E|$ が小さくなるにつれて水素の平衡分圧は低下する。従つて上記の諸反応の平衡濃度を無視しうるような E の値を求めることができる。比較的高い電位 $E=-2.0$ volt 又はその附近では水素の平衡分圧が約 10^{22} atm. にもなるが実際上何ら問題は起らない。云う迄もなく水銀の高い水素過電圧が之を可能にするからである。

他の遅い反応は実験上の調整が不完全な為に起るのであろう。例えば第一水銀イオンの濃度は，甘汞の溶解度から考えると 10^{-18} mol/ℓ に上昇するから之を 10^{-36} mol/ℓ に保持できるなどということは思いもよらぬことである。さらに重要なことは，膠質状の甘汞粒子が表面へ行き次式に従つて反応し

$$Hg_2Cl_2+2e^-\longrightarrow 2Hg+2Cl^-$$

このようにして界面を電荷が横切るということである。併しこの反応も二重層の平衡には何ら影響しないから重要ではない。

水銀界面における二重層の性質は，第一水銀イオン(所謂電位決定イオン)の濃度によつて決定されるという全く誤つた意見が一時支持されたことがある。併し第一水銀イオンは平衡に於いては統計的な意味を除けば無意味な程量が少なく，どんな場合にも実験的な不完全さの為に，一般には平衡量を越えるのであるからこのイオンの濃度はそれが少量である限り重要でないことは明らかであろう。嘗て第一水銀イオンを，調べようとする系に加える習慣があつたが，このイオンの界面への拡散が二重層内の平衡達成速度に較べて遅いというだけの理由から有害であるのを免れていたのであつて，実際には不必要なことであつた。即ち界面に到達したこれらの第一水銀イオンは電解によつて迅速に除かれていたのである。

処で，電気毛管現象論とは「理想分極電極及び之に準ずる電極の研究」であると定義することにする。この言葉は，時には電気運動学 (electrokinetics) の分野をも含めて使われてはいるが筆者は之には賛成できない。

理想分極電極の電位は，外部から与えられる起電力，或いはそれがない場合には界面に存在する電荷によつて決定される。後者の場合定常電極の電位は膠質状甘汞又は他の被還元性物質の作用によつて(溶液を塩化物とすれば)急速に甘汞電極の電位に落ちつく。

若し絶縁した水銀溜から空気を排除した不活性電解質の溶液中に水銀を微細流として流せば，水銀溜は非常に速く電子電荷零の電位になるであろう(19, 53, 73)。之は落下する水銀の各粒子が絶縁した水銀溜に初めに存在していたかも知れぬ残溜電荷の大部分[6]を一緒に運び去るためである。若し電子平衡が成立した後に，水銀に陰イオンが吸着されるならば，同時に陽イオンが等量だけ運ばれるから電子に関する限り，表面は帯電しないで残る。若し酸素とか他の被還元性物質が厳密に排除されていれば，水銀の滴下速度が遅くても電荷零の状態になる(42, 61, 62)。周知の如くそして次に証明する如く，電荷零の電位は又電気毛管極大の電位でもある。

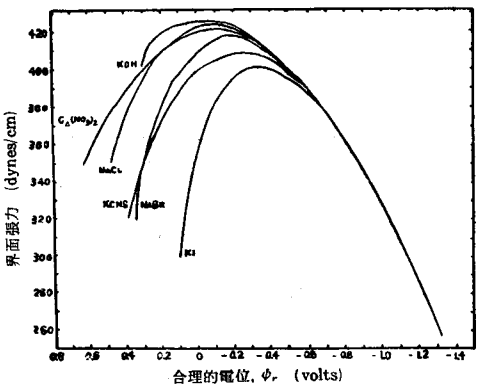
一時は上述の実験における絶縁容器の電位は溶液の電位と同じであると考え，電荷零は電位差零に対応するものと仮定されたが，このような仮定は異なる溶液を比較すれば誤りであることが容易に証明できる(84)。併しとにかく電荷零が必ずしも電位差零を意味するものでない

6) 溶液に対する滴下粒子の容量は水銀溜の自己容量よりも遥かに大きい。従つて実際上過剰の電荷はすべて水銀滴の表面に蓄積する。

ことは明らかである。例えば配向した双極子の相はその正味の電荷が零であるにもかかわらず，その両側には電位差を生ずるであろう。このような双極子の層は極めてありふれたことである[7]。しかし水分子についてすら水銀表面に配向して測定不可能な電位差を生じているのかどうか全く不明である。

III. 電気毛管曲線及び電位スケールの定義

従来理想分極電極における水銀の界面張力は界面を通してかけられた電位差により変化することが知られている。之は多数の研究者により得られているが(22, 25, 54, 58, 59, 67, 68, 70, 93)，なかでも Gouy の仕事は最も広汎であり且つ精度が高い(36, 38)。この変化を表わす曲線は電気毛管曲線と呼ばれ，殆んど抛物線に近い(63)(第1図)。それにも拘らず正確に抛物線であると仮定すれば重大な誤りを犯すことになる。何となれば抛物線からのずれは，熱力学的に二重層の興味ある諸性質と関係があるからである。しかしこのずれは何れも小さいので他の方法が，一般には用いられている(27, 42, 78, 79)。



第1図　塩の水溶液と接触している水銀の界面張力 $T=18°C$。横軸は“合理的”尺度で目盛つてある。即ち水銀と毛管不活性電解質との電位差を電気毛管極大では任意に零に等しいと置いてある。

第1図のすべての曲線の右端は外部から水銀にかけられた最大の陰電圧に対応する。電気毛管極大より負の電位に対応する点は，問題の曲線の陰極領域にあるといい，又陰分極を表わすという。之に対して電気毛管極大より正のものは陽極領域に対応し，陽分極を表わす(他の著者により用いられている如く陽分極は屢々測定した電位 E が正であることを意味する)。

電気毛管曲線の熱力学的理論が考察されて後，始めて第1図の毛管曲線から多くの事が判るのであるが，現段階でもこれらの曲線から注目に値する二つの特徴を知ることができる。曲線の形と位置とは用いた陽イオンには余り依存しない。併しヒドロニウムイオン及び非常に大きな陽イオン，例えばテトラメチルアンモニウムイオンの如きは例外であつて，若干異なる結果を与える。ヒドロニウムイオンの場合に観察される異常性は多分，存在する陰イオンに及ぼすこのイオンの影響に因るものであろう。

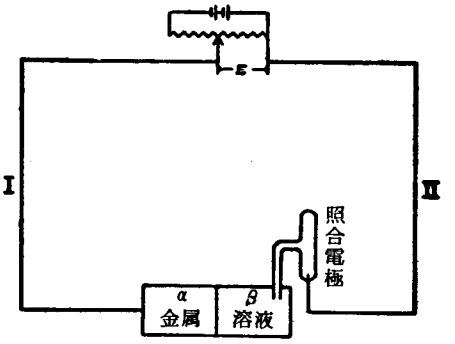
存在する陰イオンとは無関係に，陰分極に対応する右側では曲線は殆んど一致するようになる。之は水銀の負の電荷が陰イオンを反撥し，水銀と陰イオンとの接近を起り難くするのだと考えれば納得出来る。

電気二重層の考察に於いては数種の電位差を取扱わねばならぬが相異る二相間の“絶対的”電位差とか“真の”電位差とかいう言葉は定義できない概念であるから本論文では一切それを使わないことにする。併しこの問題は VIII 節で更に論ずる。

或等方性伝導体 (an isotropic conductor) 中にある巨視的空洞 (cavity) 内の一点の電位は原

7) 吸着陰イオンは非吸着陽イオンと一諸にして1カの双極子とみなすことが出来る。配向した極性分子の層も亦十分ありふれたことではあるが，配向した双極子の層が最もありふれたことであるのはこの意味に於てである。

理的には測定し得る或一定の量である[8]。それは空洞電位 (cavity potential) と呼ばれ，時には媒質の静電位 (electrostatic potential) (1) と呼ばれるもの，即ち表面の“直ぐ外側”の一点の電位に等しい。空洞電位という新しい言葉を導入する唯一の理由は“静電位”という言葉が屢々誤つて用いられて来た為に，その本来の意味を大部分失つて了つたのに反して，空洞電位は殆んど誤解されるおそれがないからである。



第2図 引用した式に対する系の図示

ボルタ電位又は接触電位とは互に接触している金属間の空洞電位の**差**である。之は VIII 節で論ずることにする。

第2図に例示した系を考えよう。I 及び II は同じ金属，例えば銅の線であり，α は電解質溶液 β と接触している理想分極電極の金属相である。照合電極は電解質 β を含むものと想像されるから液間電位 (liquid-juction potential) は無いであろう。各相の空洞電位を夫々 ψ^{I}, ψ^{II}, ψ^{α} 並びに ψ^{β} で表わせば

$$E+(\psi^{\alpha}-\psi^{\mathrm{I}})+(\psi^{\beta}-\psi^{\alpha})+(\psi^{\mathrm{II}}-\psi^{\beta})=0 \qquad (1)$$

であることは明らかである。電位差計の読み E は $\psi^{\mathrm{I}}-\psi^{\mathrm{II}}$ とみなしてよく，電気毛管現象の測定に於いては殆んど負であるだろう。

金属相 α の組成は変らぬものとして考察をすすめてみよう（より一般的な場合即ち組成を変える場合が Koenig (60) により考察されている)。この前提によつて $\psi^{\alpha}-\psi^{\mathrm{I}}$ は一定となるから

$$d(\psi^{\beta}-\psi^{\alpha})=-dE-d(\psi^{\mathrm{II}}-\psi^{\beta}) \qquad (2)$$

と書いてもよい。この式は後で熱力学的結果を導出する際に用いられる。

これから示そうとする二重層の動力学的理論の考察に於いては電位の厳密な定義から出発する必要がある。併し水溶液の液間電位を定義されたものとみなす事を除いては，相異る相の“真の”電位差について述べる必要はない。この真の電位差という言葉が使われる正確な意味は VIII 節で述べる。併し液間電位が熱力学的取扱いに入つて来ないということは注目してよい。

水銀と溶液間の電位差を考察するに当つて最も便利な規準点は，電気毛管極大の電位即ち電子の電荷が零の点である。この規準点は II 節で述べた水銀滴下法によつて簡単且つ正確に決定されるであろう。この電位に対して測られた電位を **E** で表わせばその負値は陰分極に対応する。極めて多数の著者がこのように定義された電位を，恰もそれが理想分極電極の二相間の“真の”電位差の一近似であるかのように述べているが，このようないかなる考え方もここでは容認しない事を特に強調しておく。

電気毛管曲線及びそれに準ずるものの測定には，屢々標準甘汞電極が用いられる。この場合取扱う溶液が同じ濃度の塩化カリ溶液でなければ liquid-junction による電位を生ずる不利があるけれども電気毛管極大に対する電位 **E** によつて結果をあらわせばこのずれを除くことができる。しかし乍ら我々には屢々電気毛管極大の電位が，濃度とか電解質とかによつていかに

8) 実際に測定できるのは電位差であるが，真に知る必要があるのは電位ではなくて電位差であるから両者を区別することは余り重要ではない。

変るかをも知り度くなる。しかし目下のところ，こういう事を知つても正確な熱力学的目的には何ら役立たないので，この場合における僅かの liquid-junction による電位の導入については批判することができない。まして液間電位は不可避的に生じるのだから猶更批判の余地がない。理想分極電極の金属相について直接観測された電位(VIII節では電子電位と呼んでいる)と分極電極に接触している標準甘汞電極の水銀の電位との電位差を $\mathscr{E}$ と呼ぶことにする。甘汞電極と溶液との接触は，液間電位を除くような方法でなされているものとする。実際上之は，たとえ liquid-junction による電位が存在しようとも補正が十分になされていることを意味する。

第1表の第3欄はいろいろな電解質の電気毛管極大における $\mathscr{E}$ の値である。一定値からのずれは水銀に陰イオンが吸着することに帰せられる。之とは全く無関係な証拠(式21，下を見よ)から，アルカリの炭酸塩，硫酸塩，水酸化物等の吸着は小さく，無視しうる程度である。まだ決定的な実験結果は得られていないけれども，アルカリの弗化物は吸着されないという事を信ずるに足る理由がある。即ち $-\mathscr{E}^{Max}$ の値はすべて之らの塩に対しては 0.47～0.48 volt 附近にかたまつていることが分つている。

第1表　電気毛管極大の電位に於ける電気二重層の諸性質 (36, 45, 90)

電解質	濃度 (M)	$\mathscr{E}$ (volt)	ψ_{Max} (volt)	Γ_{salt}^{Max} (μ coul/cm^2)
NaF	1.0	−0.472	0.008	
	0.1	−0.472	0.008	
	0.01	−0.480	0.000	
	0.001	−0.482	−0.002	
NaCl	1.0	−0.556	−0.076	3.6
	0.3	−0.524	−0.044	1.8
	0.1	−0.505	−0.025	1.1
KBr	1.0	−0.65	−0.17	10.6
	0.1	−0.58	−0.10	3.5
	0.01	−0.54	−0.06	0.6
KI	1.0	−0.82	−0.34	15.2
	0.1	−0.72	−0.24	9.1
	0.01	−0.66	−0.18	4.8
	0.001	−0.59	−0.11	1.3
NaCNS	1.0	−0.72	−0.24	14.0
	0.1	−0.62	−0.14	6.3
	0.01	−0.59	−0.11	1.3
K_2CO_3	0.5	−0.48	0.00	−2.2
NaOH	1.0	−0.48	0.00	small
N_2aSO_4	0.5	−0.48	0.00	small
KNO_3	1.0	−0.56	−0.08	5.5
	0.1	−0.52	−0.04	2.0
	0.01	−0.52(?)	(?)	

陰イオン及び陽イオンが吸着しない場合における $\mathscr{E}^{Max}$ の“最良”値は約 −0.480 volt である[9]。若し界面における水の配位とか水銀表面自体における未知の電気的効果(例えば電子の過剰集積“overshoot”のようなもの)が起り得なかつたと仮定すれば，之を標準甘汞電極の二

9)　従来は一般に −0.52 又は −0.50 volt が用いられている。

相間の "真の" 電位差であると考えても多分差支えないであろう。併し実際には水の配向とか電気的効果が起るから寧ろ "合理的" 電位差 ("rational" potential difference) と呼ぶ方が適切である。つまりそれは測定にかかつて来るあらゆる因子を説明し，而も測定にもかかつて来ないし，結果の解釈にも重要でない因子を無視するから合理的なのである。この合理的電位差 ψ^r は次式によつて定義される。

$$\psi^r = \mathscr{E} + 0.480 \text{ volt} \qquad (3)$$

その測定には液間電位が入つて来るからそれは熱力学的な量ではない。

合理的電位を注意して用いなければならぬ事態が少くとも一つはある。例えば非水溶媒の系では溶媒分子の配向が観測された電位に影響する (23)。観測出来るものはいずれも水の配向の効果と他の溶媒の効果とのちがいである。Frumkin の結果 (23) は，メタノール，エタノール，アセトン等の溶媒は正端 (即ち炭化水素) を水銀に向けて配向して居り，その程度は少なくとも水よりは大きい事を示している。併しこの結果は，実際水分子が配向しているとすればいかに配向しているかを推測することにさえ余り役立たない。非水系について式 (3) により定義したような合理的電位を用いることは，イオンの吸着が無い場合の電気毛管極大における $\mathscr{E}$ の値の移動が，界面における非水溶媒分子の配向に帰せられるという事を仮定することになる。

IV. 電気毛管現象の熱力学的理論 (23, 25, 33, 41, 46, 53, 60, 68, 77, 86, 89)

電気毛管現象の熱力学的理論は Gibbs の吸着式 (Gibbs' equation 508, 33 参照) から導出される。それによれば

$$d\sigma = -\Gamma_s dT - \sum \Gamma_i d\mu_i \qquad (4)$$

である。式中 σ は二つの互に混合しない相の界面張力を，μ_i は成分 X_i の化学位 (定温定圧における部分モル自由エネルギー《partial molal free energy》) をそれぞれ表わし，Γ_i は成分 X_i の過剰量を界面の単位面積当りのモル数で表わしたものである。即ち物理的界面と平行な平面 (必ずしも物理的界面と一致する必要はない) まで，各相がその相の内部の組成で均一である時，その系に存在する X_i の量よりも過剰な量である。この面の実際の位置は便宜的に示すということ以外には任意である。不均一領域の厚さが界面の曲率半径に近づくまで，曲面は実際上平面と考えてもよい (51)。式 (4) における総和は常に中性物質とみなされるその系のすべての独立成分に及ぶ[10]。Γ_s は Γ_i の定義と全く同じ方法で，その系におけるエントロピーの過剰を表わす量である。式 (4) の簡単ではあるが厳密な導出が N. K. Adam によつて与えられている (2)。

電気毛管現象の問題に対する式 (4) の適用は多くの非難を浴びた。この非難は，一部は理想分極電極の性質が理解され難い事と関係がある。つまり理想分極電極が屢々電極の熱力学的議論の対称である非分極性電極と混同されるためである。もう一つの非難は全く実際上の問題であり，実験結果には殆んど影響しないのであるが，分極性電極は実際には殆んど平衡にはないという事実によるものである。それで結局我々は独立成分としての荷電成分について式 (4) を使うことの正しさを厳密に調べねばならぬ。

此の問題の初期の取扱いは著者が指摘する曖昧な観点に立つている。例えば典型的な一例は Frumkin のものである (23)。それでは電子は総和から除外されて居り，金属相のイオン成

10) このことは明かに Gibbs の式 508 (我々の式 (4)) の誘導にのみ当てはまる。

分である電位決定イオン Me^{+z} が溶液の成分（その平衡濃度は無視出来る程低いが）であるとみなされている。従つて二相間の電位差はこのイオンの濃度に関係づけられ，電子電荷は界面におけるこのイオンの過不足によつて表わされるとしている。この理論は非常に注意深く解析すれば基本的には正しく，従つて正しい結果に到達することはわかるけれども，一般に是認されなかつたのも強ち驚くべきことではない。

明らかに厳密な取扱いが Gouy によつてなされている (41)。彼は Gibbs の吸着定理を用いないで照合電極と電位の外部給源とを含む全系の熱力学的解析から始めている。その解析を追跡することが厄介なために，勢いその一般的な承認を得る事が出来なかつたけれども，若し最近の用語で表現されていたとすれば Gibbs の式を用いるやり方と余り変らなかつたのではないかと思われる。

Koenig は比較的簡単な取扱いをしている (60)。併し彼はどちらかといえば疑わしい二つの仮定をして正しい結果を出している。即ち先ず第一に界面に於いては平衡は成立しないと仮定し，第二に界面には荷電粒子が通過出来ぬ障壁があるものと仮定している。かかる仮定をしたにも拘わらず，彼は完全で而も他の点に於いて極めて満足すべき電気毛管現象の式を導出した。

Grahame 及び Whitney (46) は Koenig の様な仮定を用いずに，彼の結果を出すためにはどうすればよいかを示した。即ち之では，先ず最初に荷電粒子は何らかの障壁がある為にではなく，横切る傾向を持たぬ為に，界面を通ることが出来ぬと仮定し，次に平衡に於いては各荷電粒子はその障壁の自身の側にとどまると仮定する。但し反応が非常に緩慢な為に二重層には実際上何ら影響を与えぬような荷電粒子の場合は例外である。

式は形としては同じであるけれども，最初の仮定が異なる為に Koenig により用いられた記号と Grahame 及び Whitney によるそれとには解釈上僅かに差異がある。後者の取扱いでは記号は既に Gibbs の式に対して定義したものと同じ意味をもつている。

定温定圧下の理想分極電極に対して適用出来，且つ式 (4) から導出される基本式は (46 又は 60)

$$d\sigma = qd(\psi^{\beta} - \psi^{\alpha}) - \sum \Gamma_i d\mu_i \qquad (5)$$

或いは式 (2) により

$$d\sigma = -qdE - qd(\psi^{\mathrm{II}} - \psi^{\beta}) - \sum \Gamma_i d\mu_i \qquad (6)$$

である。ここに q は金属相上の電気の表面電荷密度[11] である。式 (6) は式 (2) を使つているので，金属相の組成が変らないような系に限定される。

式 (5) と式 (6) 中の総和をとる系の成分は，**荷電**成分と，殆んど解離しない中性分子とである。原則として総和は両相の成分を含むが，我々は金属相の組成は変らぬものとしているのであるから，電子を含むその相の成分の化学位は一定である。従つてかかる各成分に対しては，$d\mu_i = 0$ である。従つて実際総和は非金属相の成分のみを含むことになる。

式 (5) の導出に於いて用いた q の定義は次の通りである。

$$q = -F\sum \Gamma_i z_i$$

但し総和は非金属相のイオンだけに限定される。従つて q は逆符号をもつた二重層のイオンの全電荷に等しい。F はファラデーであり z_i は符号を含む X_i の原子価である。

11) 之は電子電荷のみを含むことを意味する。従つて明かに吸着イオンは q の定義からは除外されている。

一見したところ q の値は Γ_i の値を決めた表面の位置に依存するのではないかと思われるが，実はそうでない事が容易に証明できる。規準表面を A におき N_+^A 及び N_-^A をそれぞれその相が表面 A までずつとその内部の組成で均一であるとした時の，その系に存在するであろう陽イオン及び陰イオンの当量数とし，N_+ 及び N_- をそれぞれ**実際**に存在する陽及び陰イオンの当量数とすれば，q の定義から

$$q = -F(N_+ - N_+^A) + F(N_- - N_-^A)$$

となる。然るに相の内部は電気的に中性であるから

$$N_+^A = N_-^A$$

であり，従つて

$$q = -F(N_+ - N_-)$$

となる。

この後の式は q が規準表面の位置に依存しないことを示す。若し示強変数 (intensive variables) をそのままにして界面の広さを 1 cm^2 だけ拡げれば，それに要する正味の仕事は σ であり相を結ぶ外部回路に流れる全電荷は q である。この事から何故 σ と q が規準表面の位置に無関係であるかが分る。他方適当量の他の成分を除去するか，問題の成分を追加するかすれば濃度が増加するから組成を一定に保持するに要する或成分の量は，式に示した程はつきりしたものではない。或一つの成分の Γ を零に等しいと置くことによつて規準表面が固定されるということの意味は，表面を拡張した後で他の成分だけを追加或いは除去することによつて組成が調節されるということである。

問題の成分が荷電している時には，その化学位 μ の解釈について興味ある問題が起つて来る。之は個々のイオンの活量係数については周知の問題であつて，実際にどんな実験の場合にも常に特殊な組合せが生じてきて曖昧さがなくなるという事である。一例として後出の式 (17) を引用してみよう。そこでは塩の化学位がその個々のイオン種の化学位と置き代つている。

一定組成 (記号 μ でそれを示す) に於ける理想分極電極に対して，最初の最も簡単な式 (6) の応用を行つてみよう。総和の各項は零であるから $d(\phi^{II} - \phi^{\beta})$ も零である。従つて

$$(d\sigma/dE)_\mu = -q \qquad (7)$$

之は周知の Lippmann 式である (67, 68)。それは電気毛管曲線の傾きがその金属表面の電荷密度に等しいことを示す。之を証明する実験結果及びそれに続く式は次節で述べる。

式 (7) から前にも述べた如く，電気毛管極大の電位に於いては

$$q = 0$$

となる。注意しておくが式 (7) の応用で用いられる照合電極は必ずしも liquid-junction なしに溶液と接触し得るものである必要はない。何となれば液間電位は一定組成で実験が行われている間は変化しないということを仮定するだけで

$$dE = d\mathbf{E} = d\psi^{Ir} = d\mathscr{E}$$

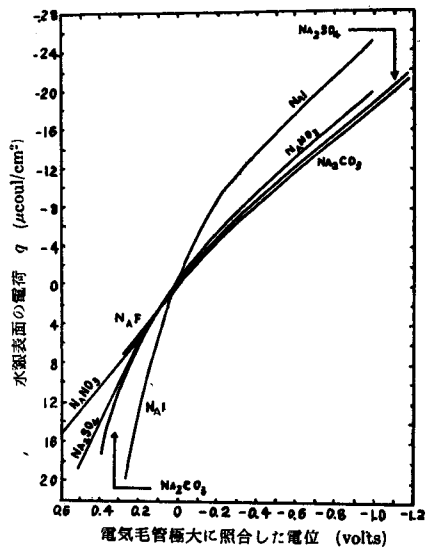
となり問題の電位の種類とは無関係に式 (7) が成立するからである。電気毛管曲線の傾きの変化率は式 (7) から

$$(d^2\sigma/dE^2)_\mu = -(dq/dE)_\mu = -C \qquad (8)$$

となる。但し C は二重層の**微分**容量である。微分容量 $-dq/dE$ と他のあらゆる種類の容量とを区別することは，q が $\mathbf{E}$ に比例しないという事実のために特に重要である。はつきりさせるために静電容量 (static capacity) 又は積分容量と名づけられ，且つ

$$K = q/\mathbf{E} \qquad (9)$$

の如く定義される或新しい種類の容量 K を導入してみよう。これは $\mathbf{E}=0$ の時は $q=0$ であるから適切な定義である。併し普通のコンデンサーとは異なり，二重層に於いては $q/\mathbf{E}$ は定数ではない。若干の典型的な例に対して q を $\mathbf{E}$ の函数として示してある第3図に於いて，微分容量は任意の一点における曲線の傾きであるが，積分容量は原点からその点に引いた弦の傾きである。



第3図　25°C における 1N の塩の水溶液と接触している水銀表面の電子電荷，若し合理的電位尺度を用いれば，曲線は一致する筈である。

特殊な場合を除いて，微分容量は比較的重要な量であるが，積分容量は計算をする際の媒介的函数 (intermediate function) としても，或いは又実験結果を表現する手段としても極めて有用な量である。

若し我々がインピーダンスブリッジを使つてコンデンサーや電気二重層の容量を測定すれば，得られるのは常にその微分容量である。併し普通のコンデンサーとは異なつて，二重層の容量はかけた直流電位によつて変化する。次節に於いて電圧の函数として多数の微分容量を図示する。

電荷 q は微分容量曲線から図式積分によつて求めることができる。何となれば式 (8) から

$$q = \int_0^E C d\mathbf{E} \qquad (10)$$

であるからである。$\mathbf{E}=0$ の時は $q=0$ であるからその両限値は上式のようになる ($\mathbf{E}$ について q を) もう一度積分すれば，電気毛管曲線の形 (式 (7)) が得られる。併しこの場合積分定数は，或一点における界面張力を直接測定する以外には決めようがない。

積分容量は式 (9) 及び (10) により微分容量から容易に算出することができる。逆に微分容量は (式 (8) 及び (9) から得られる) 次式によつて積分容量から求めることができる。

$$C = K + \mathbf{E}\left(\frac{dK}{d\mathbf{E}}\right)_\mu \qquad (11)$$

電気毛管極大に於いては $C=K$ なることに注目され度い。

さて電解質の組成を変えた場合の現象について考察することにしよう。この為には照合電極の性質を更に詳しく述べておかねばならぬ。電解質が変ると液間電位差が変り，従つて照合電極を変えねばならなくなるから液間電位差が生じないように考案する必要がある。このような場合に対して可能な電極の種類には二つある。その一つは或種の陰イオンに対してのみ可逆的なものであり，もう一つは或種の陽イオンに対してのみ可逆的なものである。**電位差計で読**

み取つた起電力 E をその種類に応じて区別するために，それぞれ E_j^- 及び E_j^+ とする。照合電極が或一つの陰イオンに対してのみ可逆的であれば，式(6)は例えば次式のように表わすことができる。

$$d\sigma = -qdE_j^- - \sum \Gamma_i\, d\mu_i - qd(\varphi^{II} - \varphi^{\beta}) \tag{12}$$

これから本節では唯一種類の陰イオンと，唯一種類の陽イオンとが存在するものと仮定する。Γ_i が計算される規準表面は $\Gamma_{\text{solvent}} = 0$ であると規定する。之については後でもう少し詳しく述べる。唯一種類の陰イオンと唯一種類の陽イオンだけしか存在しないのであるから附加記号 j は要らなくなる。故に(照合電極が陰イオンに対して可逆的ならば)式(12)は次のようになる。

$$d\sigma = -qdE^- - \Gamma_+\, d\mu_+ - \Gamma_-\, d\mu_- - qd(\varphi^{II} - \varphi^{\beta}) \tag{13}$$

但し附加記号＋及び－はそれぞれ陽イオン及び陰イオンを示す。化学位の定義から次式が得られる。

$$d\mu = \nu_-\, d\mu_- + \nu_+ d\mu_+ \tag{14}$$

ここに μ は中性塩の化学位であり ν_+ 及び ν_- はそれぞれ塩1分子の解離によつて出来た陽イオン及び陰イオンの数である。

照合電極が陰イオンに対してのみ可逆的ならば，次式によつて電位 $\varphi^{II} - \varphi^{\beta}$ は陰イオンの化学位によつて変化する。

$$z_- Fd(\varphi^{II} - \varphi^{\beta}) = d\mu_- \tag{15}$$

q の定義(或いは電気的中性の要求)から次式が得られる。

$$q + z_+ \Gamma_+ F + z_- \Gamma_- F = 0 \tag{16}$$

式(14), (15)及び(16)を式(13)に代入し $z_+/z_- = -\nu_-/\nu_+$ とおけば次の簡単な，而も重要な結果が得られる。

$$d\sigma = -qdE^- - \frac{\Gamma_+}{\nu_+}\, d\mu \tag{17}$$

若し照合電極が陽イオンに対して可逆的ならば，全く同様にして

$$d\sigma = -qdE^+ - \frac{\Gamma_-}{\nu_-}\, d\mu \tag{18}$$

これらの式及びそれによつて出来る式は次の関係を用いて計算に一層適した形に直すことが出来る。

$$d\mu = \nu RTd \ln\{m\gamma(\nu_+^{\nu_+}\nu_-^{\nu_-})^{1/\nu}\} = \nu RTd \ln m_\pm \gamma = \nu RTd \ln m\gamma \tag{19}$$

この記号法は本来 Lewis 及び Randall のものである。即ち γ は平均活量係数，m は molality，$m_\pm$ は $m_\pm = m(\nu_+^{\nu_+}\nu_-^{\nu_-})^{1/\nu}$ なる関係によつて定義される平均 molality，ν は ν_+ と ν_- の和である。

一定組成に於いては式(17)及び(19)は Lippmann 式になる。電気毛管極大に於いては $q = 0$ であるから次の等式が成立する。

$$d\sigma^{\text{Max}}/d\mu = -\Gamma_+^{\text{Max}}/\nu_+ = -\Gamma_-^{\text{Max}}/\nu_- \tag{20}$$

記号 $d\sigma^{Max}/d\mu$ は $q=0$ に於ける微分を意味する。

右辺の量は電気毛管極大における界面の単位面積当りの吸着中性塩のモル数，Γ_{salt}^{Max} に等しい。従つて

$$d\sigma^{Max}/d\mu = -\Gamma_{salt}^{Max} \tag{21}$$

第1表はこの式から計算した Γ_{salt}^{Max} の値である。遺憾乍ら σ^{Max} が確かめられる精度は，この目的に合致する程大きくはないが，式自体は Gibbs の吸着式に対する既知の制約を受けるだけである。

E^- 又は E^+ が一定の時式(16)及び(17)はそれぞれ

$$-\nu_+(d\sigma/d\mu)_{E^-} = \Gamma_+ \text{ 及び } -\nu_-(d\sigma/d\mu)_{E^+} = \Gamma_- \tag{22}$$

となる。之らの結果は一定の賦課電位 E^- 又は E^+ に於いて組成の変化による界面張力の変化率を測定することにより，電気毛管曲線上の任意の点における Γ_+ 又は Γ_- を求めることが出来ることを示す(電位差計の読みは一定に保たれるべき量であつて，不完全に定義された量ではない)。熱力学とは関係のない仮定をしないで独立に Γ_+ 及び Γ_- を計算出来るという事はまだ一般には認められていない。之らの式によつて得られた若干の結果を次節にあげる。

式(22)を式(7)(E を E^- 又は E^+ として)で割ると，非常に便利な別の式(23)及び(24)が得られる。

$$-\nu_+ q\,(dE^-/d\mu)_\sigma = \Gamma_+ \tag{23}$$

$$-\nu_- q\,(dE^+/d\mu)_\sigma = \Gamma_- \tag{24}$$

これらを得るために恒等式 $(d\sigma/d\mu)_E(d\mu/dE)_\sigma(dE/d\sigma)_\mu = -1$ を用いた。式(22)を微分すれば次式が得られる。

$$-\nu_+(\partial^2\sigma/\partial\mu\partial E^-) = \partial\Gamma_+/\partial E_- \text{ 及び } -\nu_-(\partial^2\sigma/\partial\mu\partial E^+) = \partial\Gamma_-/\partial E^+ \tag{25}$$

微分の順序は問題でないから左辺は Lippann 式(7)を用いて次式の如く書き直してもよい。

$$\nu_+(dq/d\mu)_{E^-} = (d\Gamma_+/dE^-)_\mu \text{ 及び } \nu_-(dq/d\mu)_{E^+} = (d\Gamma_-/dE^+)_\mu \tag{26}^{12)}$$

E^- 又は E^+ について上式左辺の図式積分をすると，積分定数は別として，$\Gamma_\pm$ が $E^\mp$ の函数として得られる。q は容量の実験結果(式10)から得られるから Γ_+ 及び Γ_- は積分定数以外は，それから求めることができ，また後者は式(20)又は(21)を用いて計算することが出来る。併しこれには正確な界面張力の実験結果が必要であるが，現在の処まだ得られていない。かなり正確ではあるが必ずしも厳密に熱力学的なものではない別の方法を後で考察しよう。

多種類の電気毛管系に対して Γ_+ 及び Γ_- を算出することは，長期にわたる懸案ではあるがまだ殆んど手がつけられていない。その難点の主なものは正確な実験結果が無いことと，熱力学的な式の意味があいまいな為である。

ところで何故最初に $\Gamma_{solvent}=0$ と仮定したかについて考えてみよう。そうしたのは本来問題を簡単にするために他ならない。即ちこのように仮定すると，式は最も簡単な形となり，而も何物も失われはしないのである。何故なら規準表面の位置を一定距離だけ移動することによ

12) 之らの式は $d\sigma$ が文字通りの微分量であるとして無視し，式(17)及び(18)から求めることができた。式(26)は極微分量の線積分によつて満足される相反関係式(reciprocity relation)である。

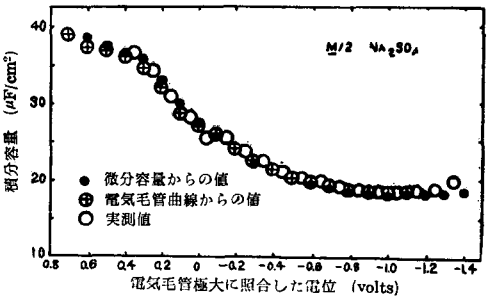
り，Γ の変化量を求めることは化学量論的な計算に過ぎないからである。その上，之は熱力学的手段によつて得ることが出来るすべての知識でもある。そのわけは，他の唯一の便利な式 $\Gamma_{M^{n+}}=0$ になるように撰べば全く同じ物理的意味を有する式が得られるからである[13]。

Γ_+ 及び Γ_- は単位面積当りのモル数で定義されているが，便宜上屢々単位面積当りの電荷の単位で表わされる。この矛盾は何ら混乱を起さぬものと思われる。

V. 電気毛管現象の熱力学的理論の証明と応用

電気毛管現象の熱力学的理論に於いて展開した式の中，重要なものが二つある。その一は(電気的)電位(electrical potential)* の変化を取扱うものであり，他の一は組成の変化を取扱うものである。そして前者は広範囲に亘つて証明されているが，後者は全然なされていない。併し何れも正しさについては根本的な疑問はない。

前者を三様に確かめた結果を第4図に示す。



第4図 Lippmann 式の三様の吟味
⊕ は Gouy の実験結果(36)から計算したものである

便宜上積分容量を目盛つてある。三種の点は，(a)：式(10)を用いて微分容量の測定値から求めた K の値，(b)：式(7)を用いて界面張力の実験結果から求めた K の値，(c)：既知表面積の滴下水銀滴によつて運び去られる電荷の直接測定から求めた q の値，をそれぞれ表わす。引用例における三種の実験結果は何れも非常な精度で知られたものである。これらの実験結果には任意定数はない。第一のクラスの式は別に Frumkin (23), Proskurnin 及び Frumkin (78), Borrisova 及び Proskurnin (9), Graxford (14) 並びに Grahame (42) 等によつて証明されている。Proskurnin 及び Frumkin は 1935 年(78)に金属表面が微量の毛管活性物質で汚染されていた為，微分容量の初期の測定が非常に不正確になつたので，式(8)の要求が満たされなかつたのではないかといつている。このような障碍は今日では，溶液及び金属表面の非常に注意深い精製(9)，或いは滴下電極法の応用(42, 43)によつて克服されている。

第5～6図[14]は従来研究された溶液の中の代表的なものに対する微分容量である。他の同種の実験結果が Gouy (36)，ロシヤ学派 (9, 27, 78, 87, 88)，及び Grahame (42, 43) 等によつて与えられている。

---

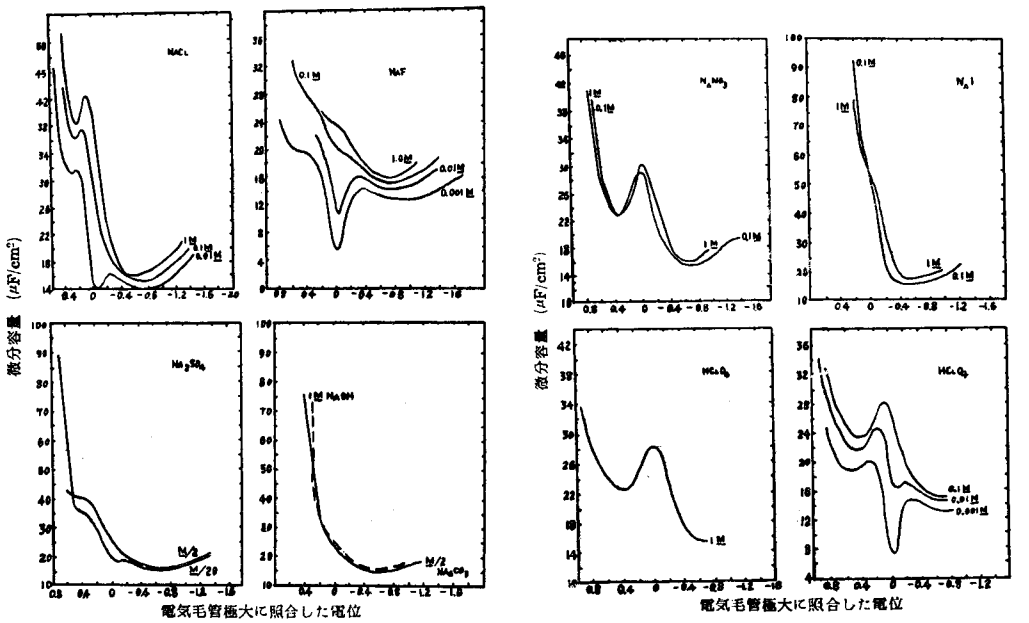
13) 詳しいことは Koenig により与えられた式(60)を見よ。これらの式がここで誘導した式と等価であることの真実性を例証するために一例を上げよう。われわれの式(21)の代りに Koenig は次式をあげている。

$$d\sigma^{\mathrm{Max}}/d\mu=-\Gamma_{\mathrm{salt}}^{\mathrm{Max}}+\frac{N^{\beta}}{N_0}\Gamma_{\mathrm{solvent}}$$

但し N_0 は溶媒のモル分率，N^{β} は溶液中の溶質のそれである。併しこの式は式(21)から誘導出来る。何となれば任意に撰ばれた或界面に於いて $\Gamma_{\mathrm{solvent}}=y$ であり，式(21)が表わす界面に於て零であれば，規準表面が或位置から他の位置へ移動する時，$\Gamma_{\mathrm{solvent}}^{\mathrm{Max}}$ は丁度 $N^{\beta}y/N_0$ だけ変化するであろうからである。之を式(21)に加えると Koenig の式が出来る。注目すべきことは $d\sigma^{\mathrm{Max}}/d\mu$ は規準表面の位置とは無関係に一定値を有するという事である。

* 訳者註 electronic potential と区別されている。

14) 筆者の実験結果は Vorsina 及び Frumkin (87, 88) による結果と若干異る。この差異は稀薄溶液による



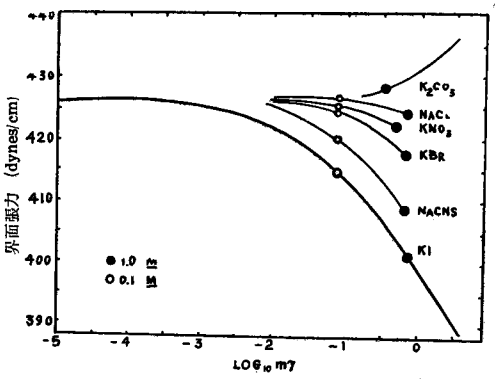
第5, 6図　25°Cにおける水銀と塩の水溶液間の電気二重層の微分容量 (追加文献1参照)

第5～6図から微分容量曲線の特性は陰イオンには非常に大きく左右されるが，ヒドロニウムイオンを除きかなり低分子量の陽イオンには殆んど左右されない事がわかる。この事は勿論，電気毛管曲線が第1図の如き挙動を示すという事実から予期される筈である。これらの曲線の多くの特性に関する解釈の詳細については必ずしも十分には理解されぬにしても，その動力学的理論の数学的展開を辿れば明らかになるであろう。たとえば陰分極中の水酸化物と弗化物の挙動の相異を説明する際にも，やはり若干困難がある。それはこれらの陰イオンは何れも水和エネルギーが大きい為に(7)，それぞれ1価陽イオンと非常に似ていることが予想されるからである。大抵の曲線の電気毛管極大附近に現われる“瘤” (humps) はいかなる理論によつても正確には説明出来ない。筆者は之を二重層内のイオンの界面に平行な方向への静電気的相互反撥によつて生ずるものと考えている。

電気毛管現象のもう一つの熱力学的方程式は組成を変える効果を取扱うものである。第7図は Gouy (36) により提供された種々な電解質の電気毛管極大における界面張力の実験結果である。原報には之より遙かに多くの結果があげられている。

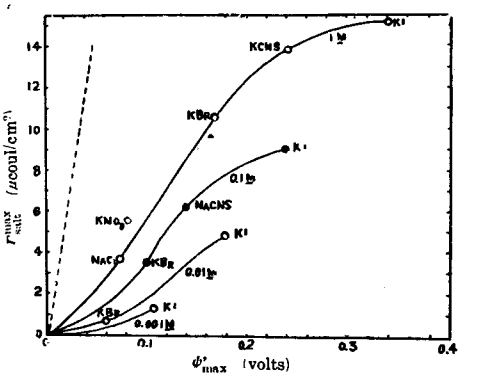
式(21)によればこれらの曲線の傾きは，界面に吸着された電解質の量である。第1表はこうして算出した値をあげたものである。独立な手段でこれらの結果を実際的に証明する方法は理論的には可能であるけれども，まだなされていない。しかし乍らそれを引き出す式の正しさについては何ら疑う余地がない。

E の小さな負値に於けるものを除けば余り大きくはない。$q/\mathbf{E}$ の図をみると $\mathbf{E}=0$ 附近の非直線領域とそれにつづく二つのほぼ直線的な領域とがある (6; 10, p. 74; 13, 76)。これらの曲線の傾きは微分容量を与えるから陽分極と陰分極に対応する容量にはそれぞれ二つの“特性値”があるという印象が起つて来るが，かかる印象は微分容量曲線自体からは生れて来ない。なぜならそれは陽分極の場合はかなり広い電位領域に亘つて一定値に到達しないからである。$q/\mathbf{E}$ 曲線の様子は，その傾きが相当大きく変化する為に却而実験誤差として看過されたり，省かれたりするおそれがあるから幾分誤解に導き易い。陰分極の場合でさえ微分容量は一定値に到達しないで平旦な最小値があるに過ぎない。



第7図 18°Cに於いて，示してある塩の水溶液と接触している水銀の最大界面張力を示す Gouy の実験結果 (36)

傾きは吸着された塩の量を表わす (式 19 及び 21)。(これまでに示されなかつた点だけを用いてこの図を作つた)



第8図 電気毛管極大の電位に於ける水銀表面への塩の吸着

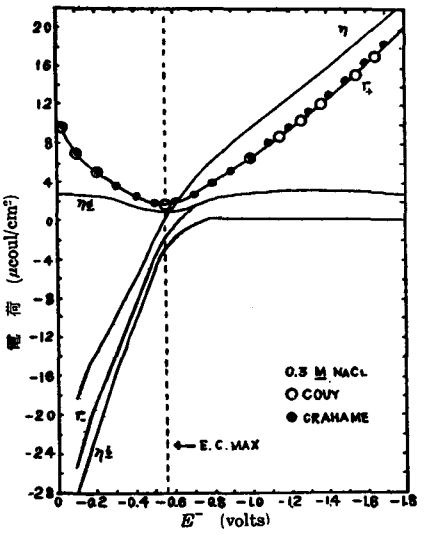
線は同じ濃度の点を結んだものである。縦軸は塩によつて生じた電気毛管極大の電位のずれを表わす。点線は $\psi^0=\psi^t$ という (誤つた) 仮定に基づいて 1 モル溶液に対し計算した値を示す。

第8図は $\Gamma_{\text{salt}}^{\text{Max}}$ を $\psi_{\text{Max}}^{\gamma}$ に対して図示したものである。二，三の一致せぬ値は省略した (例えば 0.01M–チオシアン化ナトリウム；0.1M–塩化ナトリウム；0.1M–硝酸カリウムの如き場合)。省略したものを除けば，与えられた濃度における各物質の $\Gamma_{\text{salt}}^{\text{Max}}$ と $\psi_{\text{Max}}^{\gamma}$ の関係は滑かな曲線になるので $\psi_{\text{Max}}^{\gamma}$ から $\Gamma_{\text{salt}}^{\text{Max}}$ を求めるのに十分役立つ。$\psi_{\text{Max}}^{\gamma}$ は極めて容易に測定出来るので多くの場合，この曲線からとつた $\Gamma_{\text{salt}}^{\text{Max}}$ の値は，実測値よりも遙かに正確であるようである。従つて 0.01M–チオシアン化ナトリウム及び 0.1M–塩化ナトリウムに対する実測値は恐らく間違つているであろう。しかるに硝酸塩の場合には実測された値は，すべてこの曲線から計算したものよりわずかに高く出る。この結果はハロゲン化物と硝酸塩との微分容量曲線の陽極領域が相異することと関係がある。

Γ_+/E^- 曲線は式 (22)[15] によるものと式 (26) によるものとの二方法によつて得られる。後者では曲線の形が確かめられるだけで積分定数は知られていない。若し両曲線を一点で一致せしめたとき，他の点で一致するかどうかを調べれば，この両式の妥当性を判断することが出来る。之を示したのが第9図である。Γ_+ (μcoul/cm^2) は 0.3M–塩化ナトリウム水溶液について前述の二式をそれぞれ使つて計算した値である。しかし式(26)は式(22)から導出されたものであるから，ここに得られた一致は式の正確さの証明になるというよりは寧ろ実験の精度がよかつたことに帰せられる。この場合も又直接分析手段[16] によつてこれらの結果を証明することが可能

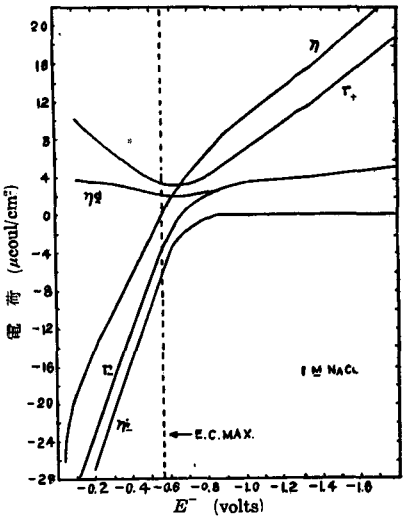
15) 式 (22) を用いて得られた Γ_+ 及び Γ_- の別の値が Iofa, Frumkin, Ustinsky 並びに Elman 等によつて与えられている (54, 55)。

16) 1本の溶液柱に水銀流を流しつつその間電位を一定に保つておいて電流と時間とを測定することができればその頂部と底部を分析することによつて移動した中性塩の量がわかるであろう。E の函数として積分容量を知ることが出来るから q を，従つて水銀表面の面積を計算することが出来る。従つて移動した全電荷と既知の輸率とから一方の区劃から他方へ移動した各イオンの量を計算することが出来る。これらの実験結果があれば Γ_+ 及び Γ_- を決めるのに十分であろう。勿論実験中に対流を避けねばならぬという難点がある。この実験は本来界面張力の問題から離れて Γ_+ 及び Γ_- が測定可能な量であるという事を示す点に於いて興味がある。



第9図　25°Cにおける水銀と0.3M-塩化ナトリウム溶液間の二重層の荷電成分

○はGouyの実験値(36)から計算したものである。ηは全電荷，Γ_+は二重層内の陽イオンによる電荷，η^d_-は拡散二重層から反撥された陰イオンによる電荷，η^ℓ_-は水銀表面に吸着された陰イオンによる電荷，Γ_-はこれらの和$(\eta^\ell_- + \eta^d_-)$，をそれぞれ表わす。電位は0.3 M-塩化ナトリウム—甘汞電極について測つた。



第10図　25°Cにおける水銀と1M-塩化ナトリウム溶液間の二重層の荷電成分

第9図の説明を見よ。電位は1.0M-塩化ナトリウム—甘汞電極に対して測られたものを示す。

であろうが，かかる証明はまだ為されていない[17]。

第9図は式(26)と式(10)からそれぞれ得られたΓ_-と$-q$(次節の記号と一致させるためにηと記してある)，及び後で定義する別の二つの量，η^ℓとη^dとを図示したものである。之らはΓ_-の成分であり下に説明する如く熱力学的な手段によつては得られない。

第10図は別の濃度の塩化ナトリウムに対する同様の実験結果である。これらの結果は最高の精度のものではないから，最近発見された技術(43, 79)がもつと広く応用されるようになれば，恐らく幾らか修正されねばならぬであろう。

Γ_+は陽分極でも正であるという興味ある性質を示す。陽分極に於いては，水銀表面は単にクーロン力によつてのみならず共有結合によつても陰イオンを保持する。こうして出来た結合は種々な陰イオンに対して特異であるために，特異吸着(specific adsorption)と呼ばれている。この特異吸着の結果，水銀表面には水銀上の正電荷に対応する以上に，多くの陰イオンが保持される。従つてこの二相の正味の電荷は負となり陽イオンが吸引される。電気毛管極大で見られる特異吸着はこの現象の特殊な場合である。

さて上述の結果を熱力学的手段のみでは解決出来ぬ問題に応用してみよう。これからしようとする仮定は，従来の他のいかなるものより実験事実とよく一致する。この証拠の一部は，Whitney及びGrahame(90)によつて与えられて居り，又VI節に於いて幾分ちがつた形で繰返されている。

17)　このような測定は非分極電極については行われている。

共有結合によつて水銀表面に保持されているイオンは，水分子によつて金属表面から隔離されてはいないであろう。他方 Van der Waals 力によつて水銀表面に保持されているイオンも亦溶媒分子によりその表面から隔てられているとは考えられない。之に反して共有結合とか Van der Waals 力によつて保持されていないイオンは，溶媒被膜 (solvent sheath 少なくとも水が溶媒である時にはその可能性がある)，によりその表面から隔離されているものと思われる。このことはイオン上の，界面に最も近い溶媒を移動するに要する仕事が，溶媒和したイオンを界面の最近接点まで移動するに要する仕事に比して無視出来ぬ程大きいという事を仮定する事になる。共有結合によるものであれ，Van der Waals 力によるものであれ，或いは又その両者によるものであれ，吸着イオン相の電気的中心の軌跡を内部ヘルムホルツ面と呼び，之に対して水銀表面と接触している水和，或いは溶媒和されたイオンのそれを外部ヘルムホルツ面と呼ぶことにする。外部ヘルムホルツ面はすべてのイオンに対して，陰イオンの場合でも (陰イオンは一般に遙かに容易に脱水されるけれども)，同じである。注意しておき度いのは，我々は，外部ヘルムホルツ面にあるイオンの層について述べているのではないということである。何となればそこに働いている力は long-range 力であつてイオン雰囲気を作ることだけにしか役立つていないからである。非常に大きな吸着イオンの場合は例外であるが，外部ヘルムホルツ面は内部ヘルムホルツ面よりも表面から遠くにあるだろうという事が予期される筈である。

陽イオンは半径が異なるにつれて，電気毛管的性質が異なつて来る筈であるのに，低分子量の陽イオンはその電気毛管的諸性質が非常に類似しているから，内部ヘルムホルツ面には，陽イオンは存在しないのではないかと思われる。若しそうだとすれば (これに対する別の証拠は VI 節の最後に述べてあるが)，Γ_+ は溶液から外部ヘルムホルツ面に至る二重層の状態によつてのみ決定されることになる。従つて例えば第 9 図の Γ_+ 曲線上の同じ値を有する二点を比較すれば，外部ヘルムホルツ面の電位は二つの場合に同じである事，及び濃度と電位を示す二重層の "図" は二つの場合に同じである事が期待される。更に同じ原子価で同じ濃度の種々な溶液でも，若し陽イオンが同じものであるか，或いは同じように振舞うものであれば，陰イオンが異なつても殆んど差異を生じない筈であり，従つて同じ Γ_+ の値に対応する二重層の図は両方共同じ筈である。この原理は十分正確なより多くの実験結果が得られるようになれば実験的に証明されるであろう。このような知識がなくても当座はそれを一指針として用いてよかろう。

水銀表面と内部ヘルムホルツ面との領域の微分容量を C^i で表わし，次の如く定義する。

$$C^i = dq/d(\psi^r - \psi^i) \tag{27}$$

ここに ψ^i は内部ヘルムホルツ面の電位である。その意味は VII 節で考察する。この領域の積分容量を K^i で表わし次式の如く定義する。

$$K^i = q/(\psi^r - \psi^i) \tag{28}$$

この二式から次式が得られる[17a]。

$$K^i = \frac{1}{\psi^r - \psi^i}\int_0^{\psi^r - \psi^i} C^i d(\psi^r - \psi^i) \tag{29}$$

この式は後で K^i の算出に用いられる。

17 a) 積分限界は基礎静電気学から $q=0$ の時は $\psi^r = \psi^i$ である事に注目して決められた。

Γ_+ が最小である電位 (Γ_+^{Min} 電位) は特に興味あるものの一つである[18]。この点ではかけた電位を少し変えても Γ_+ には何ら変化が起らない。従つて又外部ヘルムホルツ面の電位 ψ^0 にも何ら変化が起らない。内部ヘルムホルツ面の電位 ψ^i は ψ^0 を制御するから之も亦変らない。故に二重層全体の微分容量は水銀面と内部ヘルムホルツ面間の微分容量 C^i に等しい。この容量は調べられた塩化ナトリウムの各濃度につき，Γ_+^{Min} 電位に於いては殆んど同じである。それは 32～34 μF/cm^2 であり，それが一定であることは広汎な条件に亘つて一定であることを想像させる。若し一定であるとすれば式 (29) からそれは同じ領域の積分容量に等しいことになる。従つて

$$C^i = K^i \tag{30}$$

この式は実験的に測定しる結果から K^i を，従つて又内部ヘルムホルツ面の電位 ψ^i を計算する手段を与えるという点に於いて重要である。この結果は Γ_+^{Min} 電位附近では勿論恐らくは他の所でも正確であるだろう。

式 (28) は後で述べる Stern 式 (85) の一つである。しかし重大な相異が一つある。それはここでは ψ^i と ψ^0 を区別している点である。Stern はこれらを区別することの望ましさを認めはしたが，実行する事の必要性は軽視した。例えば 0.3 M-塩化ナトリウムの電気毛管極大に於いては，余り大きな誤りはないと思われる。後の計算によれば，ψ^i は -0.044 volt であるのに ψ^0 は -0.022 volt である。

第 9 及び第 10 図から水銀表面がより正に帯電するにつれて吸着力が強くなつていることが明らかである[19]。之が単に静電引力の増大の結果のみならず共有結合の強化をも表わすのだということはまだ必ずしも認識されてはいない。かかることはいかなる化学結合論に於いても予期されることであつて，正電荷は原子と原子を結んでいる電子対の安定性を高める。このような現象は簡単な無機塩類の化学的挙動に於いても明らかである。陽イオンの電荷だけが異なるこのような二つの塩を比較すると正電荷の大きい方の陽イオンが遙かに強く陰イオンと結合する。例えば塩化第一鉄と第二鉄とを比較すると，後者はイオン間の吸引理論から予想されるものよりも遙かに解離し難い。第一及び第二水酸化物も同じ挙動を示し，後者が溶解し難いことは結合力が遙かに大きいことと対応する。錫，鉛，水銀，マンガン並びにコバルト等の塩類も著しくこのような挙動をする。しかし銅の塩類は例外であるようである。之については恐らく何か理由が見つけられるに違いない。金属の硝酸塩，過塩素酸塩，酸性硫酸塩はこのような現象を示さない。之は疑いもなくこれらのイオンが共有結合によつては金属イオンと余り強く結合していない為である。硝酸塩，過塩素酸塩及び酸性硫酸塩は共有結合によつて会合している水銀上には水銀が強く正に荷電されるまで，殆んど若しくは全然特異吸着しない事は興味あることである。これらのすべてのイオンとは違つて独得な挙動をする弗素イオンは恐らくその電気陰性度が高い為に，相当程度まで陽イオンと共有結合するのを妨害する事によるものと思われる。

イオンの吸着があるかないかを実験的に識別する厳密な規準を樹立しうるという事が望ましいのであるが一般には不可能である。何故ならこの概念は純粋に熱力学的なものではないか

18) Γ_+^{Min} は Γ_+ の最小値であるが Γ_+^{Max} は電気毛管極大における Γ_+ の値である事に注意すること。附加記号 Max は本論文では常に電気毛管極大を表わす。

19) Γ_+ の増大が之を示している。何となれば若し吸着力がなかつたならば Γ_+ は正でさえないであろうからである。第 15 図 (VII 節をみよ) に導く計算はこの効果の定量的な大きさを与える。

らである。然し以下に述べるような考察は可能である。我々は先ず焦点を電気毛管極大に絞つてみよう。

若し電気毛管極大に於いて $\Gamma_{salt}^{Max}=0$ ならばイオンの吸着はないと云えそうである。そしてこれは殆んど真実に近い。しかしそのイオンが吸着されないと信じられている塩類の非常に濃厚な溶液では Γ_{salt}^{Max} が負になることが判つている（第1表又は第7図)。この効果は稀薄溶液におけるよりも濃厚溶液に於いて大量の溶質の移動を生ずるような或一定の少量の溶媒の吸着によつて起るものと考えられる。他の説明も本質的には以上の事と同じである。この効果の為にイオンの吸着が無い場合には Γ_{salt}^{Max} は負である。Γ_{salt}^{Max} の正の値は吸着の存在を示すが，零又は負の値はそれが無いことを保証するものではない。電気毛管極大のそれと異なる電位に於いても事態は同じく複雑である。若し Γ_+ が陽分極に於いて正であれば，陰イオンの吸着が示され，反対に Γ_- が陰分極に於いて負ならば陽イオンの吸着が示される。逆に若し Γ_+ が陽分極に於いて負ならば陰イオンの吸着は恐らく無く，同様に Γ_- が陰分極に於いて正ならば陽イオンの吸着は多分無いであろう。

弗化ナトリウムの如き毛管不活性の電解質に対して，もつと多くの実験結果が得られたならば，任意の場合に於いて吸着が無いとみなされるのは，どんな Γ_+ と Γ_- でなければならぬかをもう少し正確に云う事が出来るであろう。

“特異吸着”という言葉は観測された吸着が恐らく共有結合の生成によるものであろうと思われる場合に用いられる。さもなければ比較的不明確な言葉“吸着”が用いられる。ヨードイオンは殆んど確実に共有結合によつて水銀表面に保持されて居り，その効果がまた沃化第一水銀と第二水銀の電離度を制限している。水銀に対する陰イオンの特異吸着と，対応する水銀塩の電離度（又は溶解度）との間には，かなり相関性があるが例外などがあるためにこの相関性は広汎な考察をしないと十分納得することは出来ない。硝酸イオンは塩素イオンよりも遙かに吸着力が大きいから硝酸塩は最も顕著なくいちがいを生ずる。この場合とか之に似た場合（例えば過塩素酸塩）には直ちに Van der Waals 力（分散力）が暗示されるが事態は決して明らかではない。

VI 拡散二重層 (diffuse double layer) の動力学的理論
(8, 11, 16, 20, 21, 39, 40, 72)

拡散二重層の動力学的理論では外部ヘルムホルツ面或いはそれより外側の部分が取扱われる。これより界面側の部分では，仮定が成り立たず別な取扱いが必要である。これらの方法については次節で討論する。

以下展開される理論の出発点としては3つの方程式がある。実験上重要な結果は，近似や仮定を加える事なしにこれらの式から直接得る事が出来る。従つて理論に欠陥がある時は明らかに最初の式に存在しなければならない。我々が引用する3つの方程式は；(1) ポテンシャルが一方向にのみ変化する系の Poissson 式

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{4\pi\rho}{DD_0} \tag{31}$$

(2) Boltzmann 式

$$n_i = n_{0i}e^{-\frac{w_i}{kT}} \tag{32}$$

及び (3) イオン X_i を溶液内部より問題にしている点迄斎らすに必要な仕事 w_i を現わす式:

$$w_i = z_i\epsilon\psi \tag{33}$$

である。これらの式において ψ は二重層 (以下に議論される) におけるある点の (溶液内部に照合した) 電位であり; ρ は電荷密度 (単位容積当りの電荷); x は不連続面からその点迄の距離を表し, その正値は溶液内の点に相当する; D は溶液の誘電定数 (Dielectric constant); D_0 は真空中の permittivity の 4π 倍 (以下に議論される); n_i は問題点におけるイオン X_i の単位容積当りの数で, その点はイオン X_i を溶液内部よりそこ迄移動させるために w_i の仕事を必要とする様なポテンシャルを示す; n_{0i} は溶液体内におけるイオン X_i の単位容積当りの数である; k はボルツマン定数; T は絶対温度; z_i は符号を含んだ原子価; 又 $z_i\epsilon$ はイオン X_i の電荷である。これら大部分の量は更に説明を必要とする。

二重層内のポテンシャルはそう明確な量ではなく, 溶媒和したイオン程度の範囲に問題"点"が存在する時は尚更である。今の所この難点に対する最善の解決は式 (33) を ψ の定義と考える事である。しかしながらここに仕事 w_i は総て電気的な仕事であり, どの様なイオンを試験イオンとして使用しても同じ ψ の値が得られると仮定しているため完全な解決ではない。この方法で無視されている仕事は, (1) 極性溶媒分子を高電場の領域から変位させる時に含まれる仕事 (8), (2) 領域内の他のすべてのイオンを圧迫してお互にわずか接近させた時に含まれる仕事 (押し合い効果, crowding effect), 及び (3) イオンが金属表面に接近した結果溶媒和したイオンの溶媒被膜 (solvent seath) をゆがめたり, 変位したりする事に含まれる仕事である。最初に挙げた影響は此の理論に含まれる他の誤差に比較して非常に小さい。第2の影響は Bikerman によつて定量的に考慮された (8)。即ちこの影響を説明するために基本方程式に因子を導入したが, 残念な事にはポテンシャルが小さいと云う前提のもとにのみ積分可能な微分方程式となり, その妥当性の範囲は非常に限られている。然してこの範囲内で押し合い効果は殆んどとるに足らぬ事は明らかであろう。たとえ数学的困難さが征服されたとしても, 押し合い効果をどの様にして導入するかは明らかでない。即ち既に部分的に満たされている領域にイオンが入る確率は小さく容積効果として取り扱つてもよく, 或いは試験イオンに対して場所を作る為の仕事を計算して静電的効果として取り扱つても良い。いずれの計算も大きな不正確度はまぬがれない。やがて示されるが二重層の混み具合は適当な濃度の溶液と同程度であり, 従つて押し合い効果の無視によつて生ずる誤差は全体の取り扱いを無意味にする程決定的でないと思われる。しかしこれを無視している事は今扱われている拡散二重層理論の最大の欠陥の様である。

上記の第3の効果, 即ち溶媒被膜の金属側部分の変位に要する仕事は, 水溶液に於いて無視される程には小さくない[20]。従つてこの節で展開される方程式はイオンの中心が外部ヘルムホルツ面より界面側に存在する場合に適用されない。これはしばしば等閑視される点である。

誘電定数 D は零デイメンションの数である。25°C の水に対しては 78, 49 (17) を使用する。式 (31) 及びそれから導びかれる式に於て使用される溶媒の誘電定数について次に論ずる。

定数 D_0 を導入するがこれは零デイメンション以外の誘電定数を考える時に伴なう混乱を

20) 溶液中に適当な濃度で存在するどのイオンも大きな水和エネルギーを持つているならばこの事は正しい。と云うのは式 (33) が溶液中でいづれのイオンに対しても成り立つ事が理論で要求されるからである。

避けるためである。この問題については Wood (94), Guggenheim (50) によつて論ぜられている。D_0 は次式で定義される。

$$f = \frac{q_1 q_2}{r^2 D_0}$$

ここに f は **真空中** で間隔 r の電荷 q_1 及び q_2 に働く力である。D_0 は実用単位で $10^9/c^2 = 1.1128 \times 10^{-12}$ coul. volt^{-1}cm^{-1} である。Harnwell (52) によつて真空中の Permittivity と呼ばれる同じ量 κ_0 が導入されており，この様な定数導入の理由については明快な議論がなされている。ここでは $4\pi\kappa_0$ に等しい D_0 を導入する事によつて，既存の電気二重層の動力学的理論式に合せる。従つて我々の取り扱いに於いては DD_0 が今迄単に D と呼ばれて来たものと等しい。D_0 を διαβατός, passable にちなんで真空中の Diabattivity と呼ぶ事を提案する。

普通観測される Γ_+ の最大値は約 20 μcoul/cm^2 である。これは 0.3 M の塩化ナトリウム水溶液中で極端に陰分極された水銀表面で見られる値である（例えば第 9 図参照)。これらの条件下では陽イオンは非常に緻密な層，即ち形式的には拡散層であるが本質的には単分子層として存在していると思われる。従つて二重層のイオンの平均間隔は中心から中心迄で約 9.0 Å となる。この計算ではその領域で存在しているイオンと溶液内部に存在するイオンとの違いを近似的に補正し又この様な条件下で二重層の陰イオンが約 3 μcoul/cm^2 欠除する事実も考慮に入れてある。比較として z-z 価電解質の 1.0 M 溶液中のイオンの平均間隔は約 10.6 Å であり上述の値よりわずかに大きいに過ぎない。これらの考察は押し合い効果の無視が全体の取扱いを無意味にしないとした仮定の妥当性を或る程度示している。しかし同時に，得られた結果が無条件で受け取れない事をも示している。

式 (31) によりポテンシャルは x のみの函数として仮定されているがこの仮定は与えられた x の値で電荷密度が決して微視的に一定でないと云う立場から問題にされて来た (88, p. 262)。しかしすでに述べた様にもし式 (33) の方法でポテンシャルが定義されるならば，仕事 w_i はそれぞれの x の値に対して一定の値を持つておりこの理由で不正確となる事はない。

近年拡散二重層に於ける ψ の値が一般に想像されていたものより非常に小さく，又 $d\psi/dx$, 場の強さ，も同様である事が明らかになつて来た（例えば，文献 27)。この場の強さが小さい事から以後の計算では溶媒の誘電定数を合理的なものとして使用出来又 ψ が小さい事によつて式 (32) 及び (33) の使用に伴なう難点を避ける事が出来る。かくして式 (32) 及び (33) によると単位モル溶液中でかつては容易に得られると考えられていた 0.3 volt のポテンシャルでは陽イオン（陰分極の場合）の濃度が，一価として溶液内部の約 10^5 倍となる。これは明らかに非常に稀薄な溶液以外では不可能であり，もしその様なポテンシャルが実際に単位モル溶液で可能ならば理論は必然的に大きな誤差を伴なう。これからの取扱いにおいて鏡像力を無視していると思われるかもしれないがそうではなく，一つの境界条件で ψ に零を与えず金属表面の "鏡像" 電荷の影響が考慮されている（文献 72 参照)。式 (32) 及び (33) から：

$$n_i = n_{i_\infty} e^{-z_i \epsilon \psi / kT} \tag{34}$$

或る点の電荷密度は色々なイオンの電荷密度の和である。即ち

$$\rho = \sum n_i z_i \epsilon = \sum n_{0i} z_i \epsilon e^{-\frac{z_i \epsilon \psi}{kT}} \tag{35}$$

これを式 (31) に代入すると基本的な微分方程式を得る。

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{4\pi\epsilon}{DD_0}\sum n_{0i} z_i e^{-\frac{z_i\epsilon\psi}{kT}} \tag{36}$$

これは等式

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{1}{2}\frac{d}{dx}\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2$$

を導入する事によつて一回積分可能であり，代入し積分すると：

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 = \frac{8\pi kT}{DD_0}\sum n_{0i}\left(e^{-\frac{z_i\epsilon\psi}{kT}} - 1\right) \tag{37}$$

となる。積分定数は溶液内部で $d\psi/dx=0$ 及び $\psi=0$ である事に留意して求められた。

多くの場合この式を更に積分する必要はない。Gauss の法則（ここでは式(31)の積分形として考えられる）によれば

$$\frac{d\psi}{dx} = \frac{4\pi\eta^d}{DD_0} \tag{38}$$

ここに

$$\eta^d = \int_x^\infty \rho dx \tag{39}$$

式(39)によると η^d は **表面** 電荷密度である。即ち単位の断面積を有し問題の平面（$d\psi/dx$ を考慮している面）から $\psi=0$ なる溶液内部に迄のびた液柱内の全電荷である。式(38)は誘電定数が $x=x$ から $x=\infty$ に互つて一定である時にのみ正確である。この仮定は式(36)の積分に際して既になされたものであり式(38)の使用に当つては何ら新らしい近似を含んでいない。η^d の附加記号 d は **拡散** 二重層の印しである。

式(37)及び(38)から η^d は ψ の函数として与えられる。

$$\eta^d = \pm\sqrt{\frac{DD_0kT}{2\pi}\sum n_{0i}\left(e^{-\frac{z_i\epsilon\psi}{kT}} - 1\right)} \tag{40}$$

今

$$A = \sqrt{\frac{DD_0kTn_{0i}}{2\pi}}$$

としよう。z-z 価の電解質に対して，式(40)は簡単化される。

$$\eta^d = -A\sqrt{\exp(z\epsilon\psi/kT)+\exp(-z\epsilon\psi/kT)-2} \tag{41}$$

$$= -A[\exp(z\epsilon\psi/2kT)-\exp(-z\epsilon\psi/2kT)] \tag{42}$$

$$= -2A\sinh z\epsilon\psi/2kT \tag{43}$$

$$= -11.72\sqrt{c_i}\sinh 19.48\, z\psi \qquad \mu\ \text{coul./cm}^2. \tag{44}$$

負符号を取つたのは ψ が負の時 η^d が正となるためである。又その逆に正の時は負になる様に正符号にしなければならない。式(44)は 25°C の水溶液に対して求められたものである。c_i は moles/liter で表わした濃度であり，ψ は volts で表わしたポテンシャルである。

この電気二重層の動力学的理論の取扱いに於いては，方程式は拡散二重層内のいかなる場所の ψ にもあてはまる。式(44)の ψ に **外部ヘルムホルツ面の** ポテンシャル，ψ^0，を代入する

と**全**拡散二重層の η^d の値が得られる。以後 η^d は時々この特別な意味を持つがそれは文脈から明らかであろう。

拡散二重層について考えられる容量には，微分容量 C^d 及び積分容量 K^d の2種類が存在する。これらは**外部**ヘルムホルツ面のポテンシャル ψ^0 で次の様に定義される。

$$K^d = -\eta^d/\psi^0 \text{ 及び } C^d = -d\eta^d/d\psi^0 \tag{45}$$

$$K^d = \frac{2A}{\psi^0}\sinh z\epsilon\psi^0/2kT \tag{46}$$

$$C^d = \frac{z\epsilon A}{kT}\cosh z\epsilon\psi^0/2kT \tag{47}$$

$$= 228.5\, z\sqrt{c_i}\cosh 19.46\, z\psi^0 \qquad \mu\text{F/cm}^2\ 25°\text{C} \tag{48}$$

ψ^0 の小さな時 $\cosh z\epsilon\psi/2kT$ は殆んど1であり C^d 及び K^d 共(等置出来る)一定であるがこの一定性は実際の ψ^0 の値迄は成立しない。第2表に K^d と C^d の比較及びそれらの ψ^0 による変化を示す。括弧内の値は実験的に到達不可能な ψ^0 の値に相当する。ψ^0 の到達可能な最大値は濃度の減少につれて大きくなり又 C^d の最大値は徐々に減少する。しかしながらこの最大値は $10^{-3}M$ 溶液に於いても非常に大きく(~300 μF/cm²)，この事は後出の式(52)及び(53)から大きな陽或いは陰分極位において拡散二重層の容量が観測される全容量に殆んど寄与していない事を意味している。理論の前提が最も信頼出来ないのは正にこの様な条件下であるが，幸にこの様な場合拡散二重層理論における誤差は大きくても(%程度)全体の二重層では非常に小さな誤差となるだけである。

第2表 25°Cにおける z-z 価電解質水溶液について計算された拡散二重層の微分及び積分容量値，C^d 及び K^d，μF/cm²

濃度 (M)		電荷×外部ヘルムホルツ面のポテンシャル，$z\psi^0$						
		0.00 V	0.02 V	0.04 V	0.06 V	0.08 V	0.10 V	0.12 V
1	K^d/z ……	228	235	252	285	(334)	(403)	(502)
	C^d/z ……	228	246	302	403	(568)	(820)	(1200)
0.1	K^d/z ……	72.2	74.3	79.9	90.0	105	128	159
	C^d/z ……	72.2	77.8	95.5	127	180	259	378
		0.12 V	0.14 V	0.16 V	0.18 V	0.20 V	0.22 V	0.24 V
0.01	K^d/z ……	50.2	63.9	82.9	109	(145)	(194)	(263)
	C^d/z ……	120	176	259	383	(565)	(835)	(1233)
0.001	K^d/z ……	15.9	20.2	26.2	34.4	45.8	61.5	83.2
	C^d/z ……	37.8	55.6	82.2	121	179	264	390

K^d 及び C^d は時々全二重層の容量と間違えられるがこれは全くの誤りである。計算に使用するポテンシャル ψ^0 は，全容量の計算で使用されるポテンシャルと非常に異なつているからである。又時々仮定される $d\psi^0 = dE$ も正しくない。

吸着イオンが存在しない時の全二重層及び**拡散**二重層の容量関係は次の様に求められる：C^1 及び K^0 をそれぞれ水銀表面から外部ヘルムホルツ面迄の微分及び積分容量としよう。静電的考察のみから(或いは K^0 の定義として)

$$-\eta^d = K^0(\psi^r - \psi^0) \tag{49}$$

K^0 が必ずしも一定でない事を考えて同じく C^0 の定義として:

$$-d\eta^d = C^0 d(\psi^r - \psi^0) \tag{50}$$

イオン吸着がないと仮定するならば[21], 拡散二重層の電荷, η^d, は金属表面の電荷 q (符号を除いて) に等しく又 ψ^r は $\mathbf{E}$ に等しい。故に式 (8) 及び (9) より

$$-\eta^d = K\psi^r \text{ 及び } -d\eta^l = Cd\psi^r \tag{51}$$

式 (45, 49, 50) 及び (51) より

$$K = K^0K^d/(K^0+K^d) \tag{52}$$

及び

$$C = C^0C^d/(C^0+C^d) \tag{53}$$

故に全二重層の積分容量は, 容量 K^0 及び K^d なる蓄電器を直列に繋いだ時の容量に等しい; ついて同じ事が微分容量についても成り立つ。

この結果が合理的である事は外部ヘルムホルツ面で, 二つの荷電層即ち一つは水銀表面の電荷と等しく他は符号だけ反対で同量の電荷を持つ層, を想像すれば明らかとなりこの様な系が式 (52) 及び (53) で与えられる容量を持つ事は容易に理解される。

K 及び C を理論的に計算するためには K^0 及び C^0 を知る必要がある。しかし之らは理論的に与えられず未解決の問題である。

微分容量曲線 (第 5 図) から判断すると普通のポテンシャルで弗化物は他のイオンに比し僅かなイオン吸着しか示さない[22]。この事は弗素イオンが水和し容易に水銀と共有結合を形成しない為と考えられる。従つて K^0 及び C^0 の実験的評価には特に弗化物溶液が適当である。又稀薄な溶液より濃厚な溶液の方が宜しい。これは K^d 及び C^d が非常に大きく, それらの K 及び C に及ぼす影響が最も小さくなる (式 52 及び 53) からである。著者はこれまで述べた理論の吟味として 1 M の弗化ナトリウム溶液で得られた微分容量から (52) 及び (53) の関係と, 僅かな影響しかないが式 (46, 47) を使用して K^0 及び C^0 を求めた。これらの値は第 11 図に示されている。K^0 及び C^0 は q (或いは η^d) だけに依存すると仮定しこの仮定と上記の方程式から更に稀薄な弗化ナトリウム溶液の微分容量を計算した。結果は第 12, 13 図及び第 14 図に示されている[23]。完全な一致ではないが拡散二重層理論の不確実性から考えて予期されていたものより良好である。一般に陰極側で観測される容量は計算されたものより小さい。この内容については今の所確証をもつて述べる事は出来ない。

稀薄溶液の場合, 電気毛管極大に於ける容量の極小はこの様な条件下では拡散層イオンの平均距離が比較的大きい事に帰せられる。又僅か陰極側のポテンシャルに於ける極大は[24] C^d が

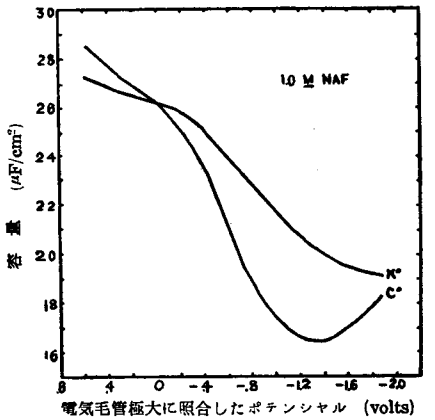
---

21) 吸着イオンは内部ヘルムホルツ面を占有する。従つて吸着イオンの不在はすべてのイオン電荷が拡散二重層内で説明される事になる。どんな場合でも陽イオンの吸着は無視出来る程度と仮定されるので, 既に求められ第 9 図及び第 10 図に目盛られた Γ_+ の値は陽イオンの η^d への寄与を表わしている。この量は後程 η_+^d として表わされている。η_+^d 及び η_-^d の和 (図に目盛られている) は η^d を与える。

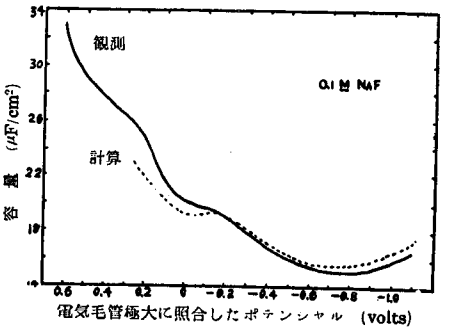
22) この事は更に正確な容量値が利用される様になれば実験的証明が可能であろう。

23) ここに与えられている値は, 実験データーが最善のものでなく予備的なものである。

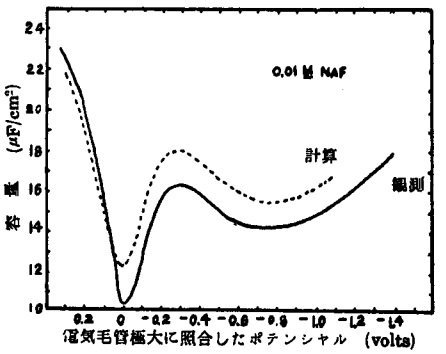
24) Vorsina 及び Frumkin (88) は多価イオンの存在している場合を除いてこの効果を観測していない (脚注 15 参照)。



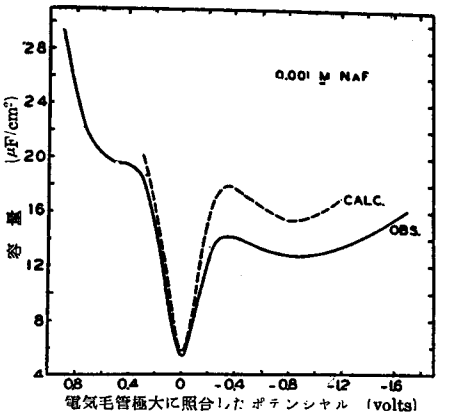
第11図 1 *M* 弗化ナトリウム水溶液の実験結果から計算された，二重層非拡散部分の積分及び微分容量。この容量は拡散二重層の容量と直列に存在する(第2表)。



第12図* 0.1 *M* 弗化ナトリウムと接している水銀の計算及び観測微分容量値 $T=25°C$ 1.0 *M* 弗化ナトリウムについて得られた実験結果が計算値に入つている。



第13図* 0.01 *M* 弗化ナトリウムと接している水銀の計算及び観測微分容量値 $T=25°C$ 1.0 *M* 弗化ナトリウムについて得られた実験結果が計算値に入つている。



第14図* 0.001 *M* 弗化ナトリウムと接している水銀の計算及び観測微分容量値 $T=25°C$ 1.0 *M* 弗化ナトリウムについて得られた実験結果が計算値に入つている。

増大する一方 C^0 が減少すると云う事実に帰せられる。計算は大きい陽分極値迄拡張されていない。これはイオン吸着が存在しないと云う仮定が成り立たなくなると思われたからである。これらの結果から導びかれる結論は，拡散二重層の理論が不正確な仮定に基づいているにも拘らず充分な確実性を持つて利用されるという事である。

K^0 及び C^0 の **E** による変化(第11図)の一部分は界面の押し合い効果によるものであろう。陰イオンは比較的大きな分極率を持つため，より圧縮されやすい従つて界面に更に接近する。単分子層の比較的大きな容量は一般にその結果として説明される。従つて二重層で陰イオンと陽イオンが置換する時に K^0 及び C^0 の値は変化するであろう。しかしこの様な説明は弗素イオンには適用出来ない。即ちその分極率は代表的な陽イオンと同程度であり又陽イオンの分極率

* 追加文献2参照

が何の影響も及ぼさない事が知られている。例えばナトリウムイオン及びカリウムイオンは非常に違つた分極率を持つているが C^0 や K^0 値は殆んど同じである。しかながら陰イオンの大きな分極率は高度の特異吸着に有利と思われ従つて大きな全容量 C をもたらす。この効果は大きな陽分極で常に観測される大きな容量の増加を説明するであろう。

K^0 及び C^0 の値は特異吸着のない場合でも陰イオンの存在によつて決定的に左右される。和水水酸イオンは陰分極において特異吸着を示さないが，その電気毛管的性質は弗素イオンと非常に異なつている。この点の研究は今後に残されている。

次に，ψ が x によつてどの様に変化するかを調べる事が望ましい。式(43)及び(38)から

$$dx = -\sqrt{\frac{DD_0}{32\pi kTn_{0i}}}\cosh\frac{ze\psi}{2kT}\,d\psi \tag{54}$$

この式は式(43)を使用したため z-z 価の電解質に限られている事に注意すべきである。等式

$$\int\cosh\theta\,d\theta = \ln\tanh\left|\frac{\theta}{2}\right| + \text{定数} \tag{55}$$

により式(54)は積分可能である。従つて

$$x - x_\infty = x' = -\sqrt{\frac{DD_0kT}{8\pi n_{0i}z^2e^2}}\ln\tanh\left|\frac{ze\psi}{4kT}\right| \tag{56}$$

x_∞ は積分定数で，微分方程式が総ての x で成り立つとして，$\tanh\frac{ze\psi}{4kT}$ が1となり ψ が無限大となる時の x の値である。従つて x-x_∞ は無限大のポテンシャルを有する仮想面からの距離を示し x' で表わす。x' 自体に物理的な意味はないがそれらの差にあるのである。

新らしく，κ，なる量を次の様に定義すると

$$\kappa = \sqrt{\frac{8\pi z^2e^2n_{0i}}{DD_0kT}} \tag{57}$$
$$= 3.288\times10^7 z\sqrt{c_i}\ \text{cm}^{-1}\ 25°\text{C}$$

式(56)は更にまとまつた形となる。

$$x' = -\frac{1}{\kappa}\ln\tanh\left|\frac{ze\psi}{4kT}\right| \tag{58}$$

或いは

$$\psi = \pm\frac{4kT}{ze}\tanh^{-1}e^{-\kappa x'} \tag{59}$$

式(59)は x' の函数として ψ を与えている。$e^{-\kappa x'}$ の小さな値 (x' の大きな値) に対し，

$$\tanh^{-1}\theta\sim\theta \qquad (\theta\ll1) \tag{60}$$

又

$$\psi\sim\pm\frac{4kT}{ze}e^{-\kappa x'} \tag{61}$$

となる。この結果は充分大きな x' の値では ψ が x' の指数函数であり半減値 (half-thickness) は $\ln 2/\kappa$ 或いは 25°C で $2.11\times10^{-8}/z\sqrt{c_i}$ cm で表される事を示している。従つて1—1価単位モル電解質溶液の半減値は水和していないイオンの半径程度となる。この小さな半減値は二重層内

でのポテンシャル設定が難かしい事を示している。より低いイオン濃度に於いてはこの半減値が大きくなり理論の信頼度が増すと考えられる。

ポテンシャル勾配の最大値は式(38)より計算される。25℃の水溶液では数値の代入により

$$\frac{d\psi}{dx} = 0.1439\times10^{6}\,\eta^{d}\ \text{volts/cm} \tag{62}$$

となる事が示されここに η^d は μ coul/cm^2 で表わされている。

η^d は殆んど 20 μ coul/cm^2, 約 3×10^6 volts/cm に相当する，を越えない。これは以前の計算(非常に複雑である)が示した程(72)大きな場の強さではない。水の誘電定数がこの様な場の強さで普通の値であるかどうかは明らかでない。Malsch (69, 70, 71；又 15 と 17, p. 538 参照) は水の誘電定数が 250,000 volts/cm で 0.7% 低下しその低下は場の強さの 2 乗に比例する事を見い出している。3×10^6 volts/cm 迄外挿した場合非常に小さな誘電定数となるがこの様な長い外挿にあまり重きがおけないのは明らかである。η^d の大きな場合電気二重層を連続体として取扱う事はあまりよくなくどの様な場合でも全体の議論は多少散漫となる。計算に於いては先ず大体の大きさ及び数学的取扱いの是非を調べる事が目的である。

計算された場の強さの最大値は殆んど濃度やイオン電荷に無関係である。即ち η^d の最大値が殆んどこれらに無関係である事が知られているからである。

陽イオン或いは陰イオンの拡散層電荷への寄与をそれぞれ計算する事が度々必要となる。η^d_+ 及び η^d_- なる量を次式で定義する：

$$\eta^d_+ = \int_x^\infty (\rho_+ - n_{0i}z\epsilon)\,dx \tag{63}$$

$$\eta^d_- = \int_x^\infty (\rho_- + n_{0i}z\epsilon)\,dx \tag{64}$$

ρ_+ 及び ρ_- はそれぞれ陽イオン及び陰イオンの電荷密度を示し，両方のイオンが絶対値 z の原子価を持つているものとする。η^d_+ と η^d_- の和が η^d である。

$$\eta^d_+ + \eta^d_- = \int_x^\infty (\rho_+ + \rho_-)\,dx = \int_x^\infty \rho\,dx = \eta^d \tag{65}$$

式(35)は ρ_+ に対して

$$\rho_+ = n_{0i}z\epsilon e^{-\Psi} \tag{66}$$

ここに $\Psi = z\epsilon\psi/kT$　式(63)より

$$\eta^d_+ = n_{0i}z\epsilon\int(e^{-\Psi}-1)\,dx \tag{67}$$

この式及び次の式において積分の限界は，$x=x$ より $x=\infty$ 迄である。括弧の部分を自乗し根を取ると：

$$\eta^d_+ = n_{0i}z\epsilon\int\sqrt{e^{-2\Psi}-2e^{-\Psi}+1}\,dx \tag{68}$$

$$= n_{0i}z\epsilon\int\sqrt{(e^{\Psi}+e^{-\Psi}-2)\,e^{-\Psi}}\,dx \tag{69}$$

式(41)及び(38)を順次導入すると：

$$\eta_+^d = z\epsilon\int \eta^d \sqrt{\frac{2\pi n_{0i}}{DD_0kT}} e^{-\Psi}\, dx \tag{70}$$

$$= z\epsilon\int \sqrt{\frac{DD_0 n_{0i}}{8\pi kT}} e^{-\Psi}\, d\psi \tag{71}$$

これは積分され次式を与える

$$\eta_+^d = A\,(e^{\frac{\Psi}{2}} - 1) \tag{72}$$

同様に

$$\eta_-^d = -A\,(e^{\frac{\Psi}{2}} - 1) \tag{73}$$

式(72)及び(73)の符号は式(41)と同様に決められている。商を取れば，η_+^d と η_-^d との比を得るがこの比は Ψ だけに依存する。

$$\eta_+^d/\eta_-^d = -(e^{-\frac{\Psi}{2}} - 1)/(e^{\frac{\Psi}{2}} - 1) \tag{74}$$

ψ が小さいと，$\eta_+^d/\eta_-^d \sim +1$。$|\psi|$ が大きいと，η_+^d 或いは $-\eta_-^d$ の一方が無限大に増大し他方は極限値

$$\lim \eta_+^d = A \tag{75}$$
$$= 5.87\sqrt{c_i} \quad \mu \text{ coul/cm}^2 \ 25°\text{C}$$

に近づく*。

この式は η_-^d の極根値に z-z 価の 0.3 M 電解質溶液で 3.2 μ coul/cm^2 を与える。第9図の観測された Γ_- の極限値と全く偶然ではあるが一致している。単位モル塩化ナトリウムに於いて観測された Γ_- の最大値は約 5.5 μ coul/cm^2，であつて式(75)より予期される 5.87 μ coul/cm^2 と同程度である。これらの結果は拡散二重層の動力学的理論を或いは実際よりよいものに見せかけているかもしれないがこの一致は理論に支持を与えるものである。

Γ_- は陰イオンの吸着に基づく電荷，η_-^i，及び反撥されたイオンに基づく電荷，η_-^d の二つの部分から成つている。よつて

$$z_-F\Gamma_- = \eta_-^i + \eta_-^d \tag{76}$$

η_-^i は常に負か零であり η_-^d は殆んど常に正か零であろう。実験的に与えられる η_+^d (Γ_+ と同一とされる) から Ψ を求める場合式(72)を使用する。式(73)にこの Ψ を使用し η_-^d の値が求められる。又 Γ_- は実験的に求まるので η_-^i は式(76)から求めることが出来る。第9図及び第10図に示されている η_-^i の計算はこの方法による。η_-^i がかなり大きくなる様なポテンシャルでは η_-^d が小さいのでこの方法は正確である。

Rice (31) は金属相自体で予期される電子の拡散二重層の性質を考えた。その取扱いはここに概説されたイオンの方法と同じである。水銀の誘電定数に小さな値を使用して，Rice は拡散二重層の容量に全二重層について観測されたものと同程度の値を得た。しかしながら電導体の誘電定数は無限大と考えるのが普通でありこの場合計算された金属相に於ける拡散二重層の容量も亦無限大となる。従つて他の二重層と直列にあるこの二重層の容量は何の影響も及ぼさな

* 訳者註　もし陽分極が与えられるならば式(41)の符号の取り方によつて式(72)及び(73)の符号は反対となるからである。

い。即ち古典静電気学によれば金層相自体の内では認められる様なポテンシャルの低下が生じない。もしそうでなければ電解質の性質や濃度が二重層の性質に決定的な影響を与えるとは考えられない。

もしも ψ^0 と ψ^d が等しいと(誤つて)仮定するならば，拡散二重層の理論から Γ_{salt}^{Max} (これは電気毛管極大に於ける $\eta_{\pm}^d$) を計算する事が出来る。結果は実験と著るしく異なるし又二重層の合理的概念とも全く一致しない。例えば電気毛管極大に於ける 0.1 M の沃化カリウムを考えてみよう。電気毛管極大に於ける ψ^r と等しい ψ^d は -0.24 volt と測定されている(第1表)。もし ψ^0 の値をこれに等しいとするならば，式(72)は $\eta_{\pm}^d$ に 192 μ coul/cm^2 を与えるが(不可能な結果である)これと比較すべき実験値は 9.1 μ coul/cm^2 である。更に高濃度に於いては，この不一致がひどくなり計算された結果は更に不可能なもの(1 M で 4300 μ coul/cm^2)となる。この結果は ψ^0 及び ψ^d の区別の必要性を示し又同時に ψ^0 は二つの絶対値のうち小さい方でなければならない事を示している。この論文の熱力学からはなれた部分に於いては，これらの考察から拡散二重層が内部ヘルムホルツ面迄拡張されない事及び特異吸着を示さない様な低分子量の陽イオンはその面を占めない事の二つを仮定したのである。

第8図に於ける破線は単位モル溶液のこの様にして求められた Γ_{salt}^{Max} の値である。この不一致は $\psi^0=\psi^d$ なる仮定に含まれた誤謬の基本的性質を反映している。

VII. 吸着層 (compact double layer) の理論 (8, 85, 87, 92)

第 VI 節ではイオン吸着のない事即ちイオンは外部ヘルムホルツ面より内部へ接近しない事を仮定した。この仮定は表面不活性な電解質溶液に接している水銀に陰分極を与えた時或いは又表面活性の溶液でも活性物質が陰イオンでこれらの陰イオンが界面から反撥される程，水銀に充分陰分極を与えている時には良い近似で満足されるだろう。他の状態では殆んどイオン吸着が生じ，このイオンは吸着しないイオンより更に界面に接近している事が予想される。吸着しているイオンの層を吸着層 (compact double layer) と呼ぶ。或いは二重層の吸着部分 (compact part) と呼ぶのが尚好ましい。二重層は従つて三重層であるがしかし一般にはそう呼ばれていない。

Stern (85) は Boltzmann の分布則に従つて二重層の吸着部分の理論を求めた。その理論にはいくつかの欠点があるが，いまだ推賞すべき多くのものを持つておりここにその中心部分を示す。又その適応限界と共にそれが如何に除かれるかも示そう。

Stern (85) は我々の呼ぶ内部ヘルムホルツ面及び外部ヘルムホルツ面について，かような区別が必要となるかもしれないとその可能性を指摘しただけで区別しなかつた。これからの論議では，最初からこの区別がなされている。

Stern にならつて，n^i を 1 cm^2 につき吸着したイオン数，n_{0i} を同イオンの溶液 1 cm^3 当りの数，z^i を 1 cm^2 の表面に存在出来るイオンの最大数そして z_{0i} を溶液 1 cm^3 に存在するイオンの最大数を表わす。今一つのイオンの径路を一定時間追跡するならば，ある時間 u^i だけ界面に，或る時間 u_{0i} だけ溶液に存在する事が判るであろう。もし，イオンを溶液中から内部ヘルムホルツ面迄移動するのに全く仕事を必要としないならば，u^i/u_{0i} は表面上の空いている場所 (free space) と溶液中の空いている場所の比を表すであろう。

$$u^i/u_{0i}=(z^i-n^i)(z_{0i}-n_{0i}) \tag{77}$$

一つのイオンだけ考えずに決められた型のイオン総てについて考えると明らかな様に

$$u^i/u_{0i} = n^i/n_{0i} \tag{78}$$

最後に，もしイオンを溶液中から界面の空いている場所へ移すに要する仕事 w_i が零でないとすると，式(77)の右辺は Boltzmann 因子との積にならねばならず，従つて式(78)とから

$$n^i/n_{0i} = (z^i - n^i)/(z_{0i} - n_{0i})\, e^{-\frac{w_i}{kT}} \tag{79}$$

非常に濃厚な溶液を除いて，n_{0i} は z_{0i} に比較して無視される。その結果式(79)を n^i について解くと：

$$n^i = z^i \Big/ \left(1 + \frac{z_{0i}}{n_{0i}} e^{\frac{w_i}{kT}}\right) \tag{80}$$

Stern は n_{0i}/z_{0i} をモル分率に等しいとしたがこれは精々近似に過ず又分母における1を2に変えている。即ち殆んど同数の陰及び陽イオンが吸着すると仮定したため与えられたイオンが単分子層の半分以上を満たす事は出来ず従つて w_i の大きな負の値で n^i が $\frac{z_i}{2}$ に収斂する様にこの置き換がなされたのである。しかし，内部及び外部ヘルムホルツ面を区別し内部ヘルムホルツ面にただ一種のイオンしか存在しないとするならば，特に Stern の考え方を必要としない。

二重層の吸着部分は普通完全な単分子層から程遠い事が実験的に知られている。塩素イオンの電荷 30 μ coul/cm^2 は実験的に丁度都合よく取扱える吸着電荷の大きさであり完全な単分子層の約25%に相当する。この様な状況では式(80)の分母にある1は $(z_{0i}/n_{0i})\, e^{w_i/kT}$ に比較して小さく，次の形に書ける：

$$n^i = \frac{z^i}{z_{0i}}\, n_{0i}\, e^{-\frac{w_i}{kT}} \tag{81}$$

$$= 2r n_{0i}\, e^{-\frac{w_i}{kT}} \tag{82}$$

式(82)で r は溶媒和していないイオンの半径である。z^i/z_{0i} は $2r$ と等置されている。これは1 cm の立方体の厚さに対して問題の領域の厚さが1対 $2r$ であるからである。

式(82)は，イオンの溶液中にある確率と界面にある確率の比を考えて直接求められる。式の係数はイオンの平均自由行路が r より大きいか小さいかによつて1か2となる。もし平均自由行路が短いならば上述の如き空間的考察により係数は2であるが，平均自由行路が長ければ，イオンは一方側からのみ入る事が出来て，界面のイオン数は半分に減少する。

仕事は形式的に化学的な仕事と静電気的な仕事の項にわけられる：

$$w_i = z_-\epsilon\,(\varphi^i - \phi^i_-) \tag{83}$$

この式で φ^i は内部ヘルムホルツ面の電位であり ϕ^i_- は陰イオンの吸着ポテンシャルである。次に説明される様に，この分離は，特別な状況に於いてのみ物理的意味を有する。ϕ^i_- を電位の単位で表すと便利であり式(83)の形は Stern の式と僅か異なるがその物理的な意味は同じである。Stern は陰陽両イオンが同時に吸着する事を考えた。しかしこの例は実験的に珍らしく又理論的に非常に複雑であるから我々はただ一種のイオンが吸着すると云う仮定を取る。陽イオン吸着に対して式(83)は

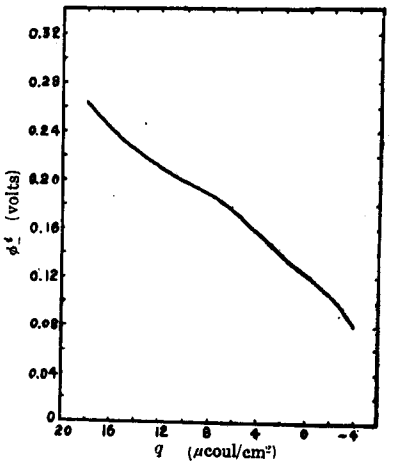
$$w_i = z_+\epsilon\,(\varphi^i + \phi^i_+) \tag{83}'$$

と置き換えられる。この様に w_i をわける一般的で明確な実験的方法はない。内部ヘルムホルツ面のポテンシャル，ψ^i，は K^i 一定と仮定するならば式(28)から計算出来る。K^i はこれが評価出来る様な条件下では (Γ_+^{Min}—ポテンシャル) 殆んど一定と見做される。然しながら電気毛管極大で ψ^i は K^i に無関係な事 (ψ^r に等しい) が知られており，少なくともこの場合は明確に式(83)又は(83)′によつて ϕ^i が定められる。この節に与えられた諸式は，式(43, 28)及び等式

$$\eta = -q = \eta^i + \eta^d \tag{84}*$$

と共に Stern 理論の根本的な部分を組み立てている。

ここに概説された Stern の理論では，実験結果を用いずに二重層の性質を計算出来る様な式は存在しない。現在この理論の一番大切な用途は，第9図に示した様な実験結果を用いて式(82)及び(83)から ϕ_-^i を計算する事である。この様にして得られた ϕ_-^i 値を第15図に示す。この計算で重要な結果は ϕ_-^i が q と共に変化すると云う事である。水銀が陽になればなる程化学的な結合エネルギーが増加している。これは既に説明された様に，正電荷の存在により共有結合電子対の安定度が増加するためである。



第15図 金属表面の電子電荷，q，の函数として表わした水銀上の塩素イオンに対する特異吸着ポテンシャル ϕ_-^i。第9図に示された実験結果から計算された。

元来の Stern 理論では，イオン吸着のない場合 ϕ_+^i 及び ϕ_-^i が零となる事を意味している。この事は我々の現在の概念から云うと全く正しくない，と云うのはイオンを溶液中から界面迄移すに要する仕事は零でなく界面側の溶媒被膜 (solvent sheath) を除くために仕事が必要であつて，その値は正と考えられるからである。従つて ϕ_-^i は正であり又 ψ^i が零の時 η^i は殆んど零と思われる。この結果は初期の Stern 理論の予想とは異なり，特異吸着しない場合内部ヘルムホルツ面は殆んど塞がれないと云う我々の用いた物理的な像と一致するものである。

式(82)は吸着イオンの単分子層が完全なものから程遠いとして導びかれたけれどもこの式が，総てのイオン密度で成り立つ様に w_i を解釈する事が出来る。もし w_i をあらかじめ空いている場所へイオンを移動するのに必要なエネルギーとして考えるだけでなく空いている場所を作つてそこへ移動するのに必要なエネルギーとして考えるならば，n^i は式(82)によつて明らかに単分子層を越えないであろう。この意味で式(82)は式(80)と同程度に信頼される。

式(82)は式(83)を用い計算に便利な様に電荷で書き変えられる。

$$\eta^i = 2 z_- \epsilon r n_{0i} \exp\{-z_- \epsilon (\psi^i - \phi_-^i)/kT\} \tag{85}$$

25℃で $r = 2$ A ならば

$$= 3.86\, c_i z_- \exp\{-38.92\, z_- (\psi^i - \phi_-^i)\}\ \mu\mathrm{coul/cm^2} \tag{86}$$

となる。これらの式では，前節の式の如く z_- は吸着陰イオンの符号を含んだ原子価であり陽イオン吸着はないものとする。

---

* $\eta^i = z_i \epsilon n^i$ と考えられる

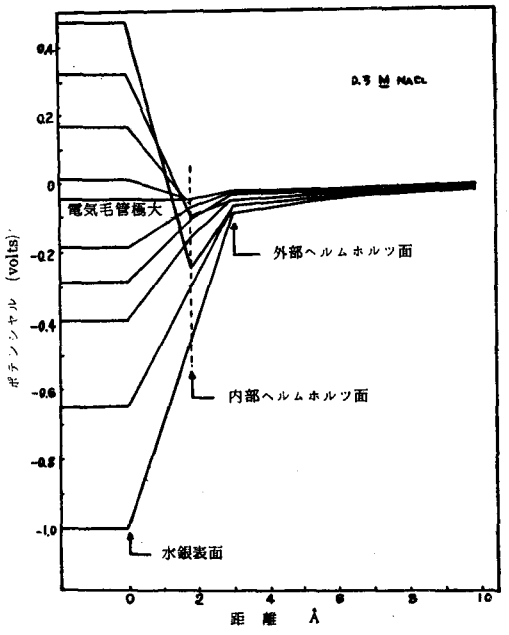
我々は電気二重層の構造を図解してこの節を結ぶ。

第16図は第9図で示される実験値と共に式 (28, 43, 59) 及び (72) を用いて計算した二重層内のポテンシャルを示す。外部ヘルムホルツ面のポテンシャルを図示する際に便宜上界面から3 A. としたがこの数は計算に入つて来ない。この場合 $\Gamma_{+}^{\mathrm{Min}}$ ーポテンシャルが電気毛管極大のポテンシャルと一致しているのは偶然にすぎない。第16図で最も重要な点は内部ヘルムホルツ面のポテンシャルに最大値があると云う事であろう。この結果は Γ_{+} が最小値を取ると云う事から予期されていたものである。

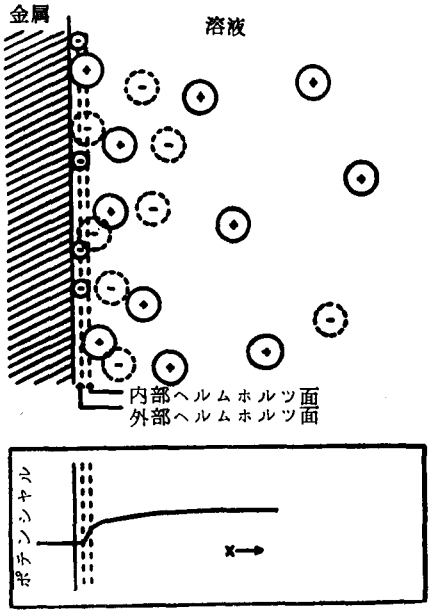
第17～19図は色々な分極条件下にある電気二重層の構造模型を示す。大きな円は溶媒和していると仮定したイオンの過剰を表わし点線の円はその不足を表わす。小さな円は溶媒和していないイオンの過剰を表わし円で囲まれていない負或いは正符号は電子或いは電子の欠除を表わす。ポテンシャルの距離による変化様式は各々の図の下に示されている。拡散二重層内における ψ の x による変化を明らかにするため ψ^0 の量を誇張してある。

VIII. 異相間のポテンシャル差 (3, 47, 48, 49)

電気二重層の研究の進歩に伴ない，異種媒質間の“電位差”について明快な説明が要求されている。現在用語或いは慣例以外に事実上不一致を与える余地が殆んど存在しないので，この節における議論において著者は新しい概念の導入を差し控えている。当節の取扱いによつて



第16図　25°Cに於ける水銀—0.3 *M* 塩化ナトリウム間電気二重層の各分極電位におけるポテンシャル。第9図の実験結果から計算された値。ポテンシャルは，本文に示された意味で“合理的”である。内部ヘルムホルツ面のポテンシャルが分極電位を一方から他の極値迄変化した時最大値を示す事に注意されたい。



第17図　電気毛管極大のポテンシャルにおける電気二重層の構造図

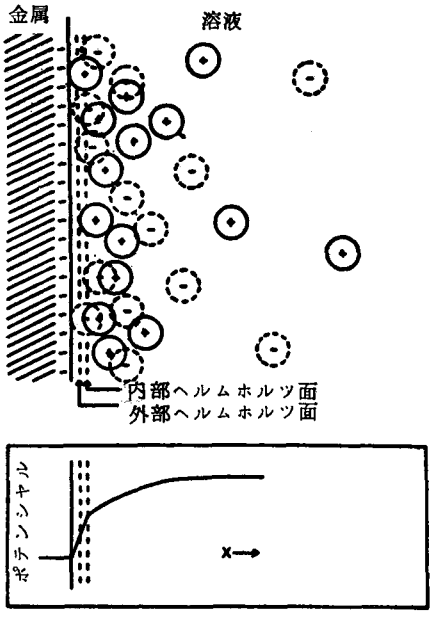
小さい円は吸着イオンを表わす。大きい円は溶媒和したイオンを表わす。点線の円は二重層が存在しない時に存在するイオンの“幻像”を示す。

今後この論題については簡潔且つ正確に議論出来るものと思われる。

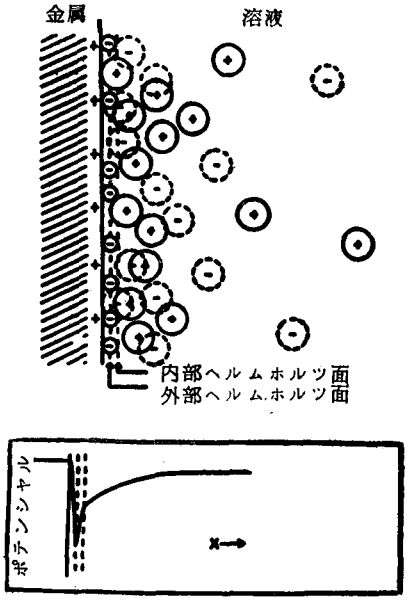
Guggenheim は 1929 年の古い論文で(47), 絶対的な或いは“真の”異相間ポテンシャル差はそれらが定義されない為に測定不可能である事を示した。又すべての実験結果が既知形式のポテンシャル差で記述されるので絶対的なポテンシャル差を定義する試みが不必要である事を指摘した。Guggenheim は次の論文(48)で幾つかの目的に有用であると思われる新しい形式のポテンシャル差が定義される事を認めたが, その必要性がないと云う重要な点は依然として変らなかつた。

余り知られていない様であるが第 3 の論文(49)で, 各種イオンの活量係数の定義を提出した。この定義から接触している異種塩溶液の間或いは濃度の異なる同種塩溶液の間におけるポテンシャル差が定義される。この示された定義が無限に稀薄な溶液を除いては“絶対的”ポテンシャル差を与えるものであり, とにかくこの量が定義された事については何の論争もなかつた。主張された点は, 重要な事ではあるが熱力学的取扱いと矛盾せずにしかも便利であると云う事であつた。この定義の基礎は塩溶液に於いて各イオンの活量系数の比が Debye-Hückel の極限法則によつて与えられるとする仮定であつた。この仮定は, 殆んど熱力学的な矛盾を伴なわずになされ得る。又利点の主なものは, 各イオンの活量及び液間電位が明確に論じられ従来の如き多くの意見の混乱を伴なわずに計算出来ると言う事である。“絶対的”ポテンシャル差が, ここでは問題でなく, この事を銘記するならば Guggenheim の提案に就いて考え方や説明の仕方に多くを得る事が出来る。

この総報の今迄の部分で示されたり或いは使用されたりした液間電位については Guggenheim の定義を仮定している。



第 18 図 負分極に伴う電気二重層の構造図
第 17 図と比較して吸着イオンの不在及び陽イオン濃度の増大している事に注意されたい。“幻像”の濃度は同様増大している。



第 19 図 陽分極に伴う電気二重層の構造図
吸着イオンが存在している事に注意されたい。 拡散二重層は第 18 図に示されたものと同じである。

お互に溶け合わない相の間におけるポテンシャル差は，Guggenheim の仮定によつて定義する事は出来ない。絶対的なポテンシャル差を持ち出す様な恐れのない限り，実際的な定義 (working definition) を用いるのがよい。第 III 節で定義された合理的ポテンシャル差 ψ^r はその有用な一例である。

接触している二種の等方性金属間のポテンシャル差は屢々誤解されている。これら金属間には二種類の測定可能なポテンシャル差が存在している。一つはボルタ或いは接触ポテンシャル差であり他は電子ポテンシャル差 (electron potential difference) と云われる所のものである。前者は非常に清浄な表面でのみ観測出来るものであつて，単位の電荷を金属中の巨視的空洞の内部から他の金属内の巨視的空洞の内部に移動するに要する仕事である。空洞壁が清浄であると仮定した場合には，この仕事は一定の値を持ちいろいろな方法で測定され得る (4)。例えば，これは金属の仕事函数の差であつて二つの金属の清浄な表面を向いあわせて振動した場合，之等を結ぶ導線に流れる電流が零となる様に挿入しなければならないポテンシャル差の負値である。系全体について一定温度が仮定されている。

接触している金属間のボルタ電位差は，接触点における金属の不純物によつて影響されない。これは金属の電子的平衡を変えずに，それらの間に多くの電気伝導体を挿入出来るからである。即ち接触が電子的(イオンではない)である限り，ボルタ電位差は接続点の純度に依存しない。しかし**測定**のなされる表面は清浄でなければならない。

このボルタ電位差の大きさは，二種の金属の電極とそれら金属の塩溶液とから成るガルヴアニー電池の起電力と等しい。これはいずれも電荷を持つていない金属原子の電子親和力が主な制御因子となつているからである。亜鉛は銅より電子親和力が小さく，従つて銅と接触している亜鉛は電子を失なつて正に帯電し銅は負に帯電する。起電力列において電子親和力の小さい亜鉛は銅より高い位置にあり[25]，従つて亜鉛のガルヴアニー電池に於ける挙動はそのボルタ電位と同じ因子の一つに左右される。

ボルタ電位と電極電位の一致から，一時接触金属間に水分の層が存在していると考えられた。今日この様な推測はポテンシャル差の符号を誤つているだけでなく，何如なる根拠に立つても考えられない。

金属間の**電子**ポテンシャル差は電子（理想化された電荷ではない）を一つの相から他の相え移すに要する仕事として定義される。もし問題の金属が接触しており均一な温度にあるならばこの仕事は明らかに零である[26]。電子ポテンシャル差はボルトメーター，ポテンシオメーター及びそれに類するものによつて測定されるものである。

もし均一な金属棒の両端が異なつた温度にあるならば，熱電効果 (thermoelectric effect) の存在で確かめられている様に両端の電子ポテンシャルは等しくない。この効果は二つの接続点温度における接触ポテンシャルの差に起因するものとして普通説明されている。しかし，(a) 温度の異なつた均一金属棒の両端間に接触(即ち空洞)ポテンシャル差が存在しているとしなければならない事，(b) 測定されるものは接触電位差ではなく電子ポテンシャル差である事等を考慮しておらずこの説明は誤解を導く。接触ポテンシャルが温度に依存するのは疑のない事実であるが，これと熱電効果との結びつきは薄弱である。末端が同じ温度にある異種金属によつて生ずる電子ポテンシャル差の差として説明するのがはるかによい。

25) 起電力列における金属の位置はイオンの水和エネルギーにもよるがこの効果は支配的でない。
26) この記述は一相から他相へ連続した電流のない事を仮定している。

接触(ボルタ)ポテンシャルは単位の電荷をある表面の近傍点から他の表面近傍点へ移動するのに必要な仕事の量であるため，ボルタポテンシャルを測定する方法はすべて，実際見られる様に問題としている表面の純度或いは性質の変化に非常に敏感であるべき事が期待される。この事は行われた実験が如何なるポテンシャルを測定しているかを決める時屢々有用である。しかしながら前に示された様に電気伝導体の接触ポテンシャルそれ自身は表面の純度に関係しない。その**測定**においてのみ表面純度が重要となつて来るのである。

稀薄なアマルガム，或いは水銀以外の金属について観測される電気毛管極大のポテンシャル，$-\mathscr{E}^{Ma,x}$は与味ある結果をもたらす。即ち0.004% カドミウムアマルガムは，規定の塩化カリウム溶液で純粋な水銀について観測される0.56 voltの代りに0.625 voltを与える。やや之に似た結果が硫酸ナトリウム溶液中のタリウムアマルガムについて得られるが(30)著しいのは塩化カリウム溶液で約0.9 voltを与える金属ガリウムである(29)。これら変化の一部分は陰イオンの特異吸着に又一部分は，恐らく溶媒分子の再配向によるものとして説明される。しかし分極された電極の金属に照合電極の水銀を接続した時生ずる接触電位がそれだけ電気毛管極大のポテンシャルを移動させている事(26)も又事実である。

ガルヴアニー電池のポテンシャル差がどこで生ずるかと云う問については長年に亘る議論がある。これは問を正確に表現するなら直ちに正答出来る問題である。“どこに電子ポテンシャルが生ずるか？”の質問に対して答は電池内全体に生ずると云う事になる。これ以上は溶液の電子ポテンシャルが定義されないので，明示出来ない。代りに“どこに空洞ポテンシャル差(静電位差)が生ずるか？”と問われても答は同じく明らかである。ポテンシャル差は一部分電極で生じ又一部分は電極を形成している金属の接触点に於いて生ずる。起電力は電子ポテンシャル差であるから金属電極の接触ポテンシャルから来る電池の起電力部分はないと云う事が出来る。

Klein及びLange(57)は水銀と塩化カリウム溶液間の空洞ポテンシャル差を甘汞電極を接続に用いて測定している。この方法で甘汞電極の“真の”ポテンシャル差を測定しようとしたが，現在明らかな様に測定されたものは電気毛管極大のポテンシャルと僅かしか異ならない。水銀に於ける陰イオンの特異吸着による影響は確かに除外されたが表面ポテンシャル(後述参照)なるものを作り上げている種々イオンの水和エネルギーによる影響は除外されていない。その上，更に重大な事は水銀上の水の配向効果を除外していない，と云うのはこの方法において水の蒸気と水銀との接触を必要としたからである。仮りに之等総ての影響が除外され得たとしても“真の”ポテンシャル差は測定されないであろう。何となれば清浄な水銀表面に存在するポテンシャル勾配に就いては何ら知識がないからである。これらの事は結局“真の”ポテンシャル差は，それらが定義されないために測定されないと云う事を繰り返す結果となる。

金属と溶液間の“真の”ポテンシャル差は屢々金属イオンを金属内部から溶液内部へ移動するに要する仕事として定義されている。しかし少なくともイオンの溶液中に於ける水和エネルギー及び金属の金属イオンに対する“溶媒”効果の補正をすべきであり之を“真の”ポテンシャル差と呼ぶのは不合理である。或る金属塩の溶液と平衡にあるその金属は金属イオンを一つの相から他の相え移動するのに少しも仕事を必要としない様な状態に到達する。しかしかかる場合においても真のポテンシャル差が零である事を示した人は誰もいないであろう。

塩橋で繋がれている異種溶液間の空洞ポテンシャル差が測定されている(24, 32)。之等の測定は試験イオンを一つの界面を通して出しこれを他の界面を通して戻す為に必要な仕事の良好

な近似である“表面ポテンシャル”を与える。第二の溶液は非常に稀薄な為その界面ではイオンの蓄積が無視されるであろう。又溶媒の試験イオンへの影響は恐らく打ち消され，その為測定で得られたものは理想化された電荷を二重層のポテンシャル勾配を通して移動させるに要する仕事の近似的な量である。このポテンシャル勾配とは，濃い方の溶液で空気—溶液二重層にイオンが存在する事により作られたものである。イオンの水和エネルギーが制御因子である事は知られている。容易に水和しにくいイオン(一般に陰イオン)は表面に居場所を求めその結果表面を溶液の内部に対して負にする。陰イオンについてこの影響の順序を見ると Hofmeïster 列の順序と等しく $CNS^- > ClO_4^- > I^- > NO_3^- > Br^- > Cl^- > OH^- > F^-$ である(32)。

非常に大きな表面ポテンシャル値が，中性の極性分子の表面層でも観測されている (1. p. 133)。之等の分子層は水銀と，難溶性有機物質を僅かに含んだ塩溶液との電気二重層でも生ずる(31, 34, 35, 37, 38)。之等の層は殆んど単分子層であるが Gorodetskaya 及び Frumkin の実験的証明(31, 35)によると表面層が圧縮された場合多分子層が生ずる。もし水銀のポテンシャルが強く陽或いは陰にされると表面イオンに対する引力が極性分子より強くなり後者は置き換えられる。屢々この置換現象は僅かなポテンシャル範囲で生じ，二重層電荷の急激な上昇を与える。これは大きな微分容量を与え，多かれ少なかれ電気毛管曲線の傾斜に急激な変化を生ずる。例えば第20図及び第21図で示される様に不活性な電解質の heptyl alcohol 溶液で示されている。容量は使用した電流の周波数に程んど影響されないが，吸着層の見かけ上の電気抵抗は周波数の減少と共に増加する。この現象は著者によつて研究された。即ち溶液の抵抗が二重層の容量と直列に入つているのに対し吸着層の抵抗は容量と並列に入つている為，実際の吸着層の抵抗は直接測られた抵抗から溶液の抵抗を引いたものとならない事(43)からこの現象を説明した。

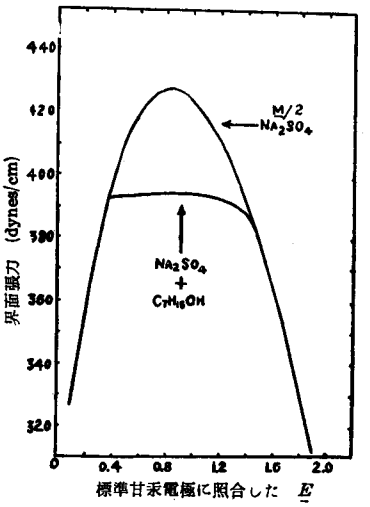
IX. 理想分極電極に於ける時間的おくれと分極抵抗

界面の完全平衡の達成は秒程度或いはそれ以上の時間を要する遅い過程である事が屢々観測される。即ち或る種の溶液の表面張力は新しい表面の生成後時間と共に変化する事がよく知られている(5, 18)。ガルヴアニー電池の起電力は時々その平衡状態に除々に到達し又安定な電気運動学的(electrokinetic)ポテンシャルの達成は恐らく数日を要するであろう(95)。後の二つの例では二重層に於けるイオンの配列速度が遅い事を意味しているのではなく他の緩慢な過程が考えられる。甘汞電池のゆるやかな平衡状態の達成はその反応に固体物質，塩化第一水銀，を含んでいるためである。

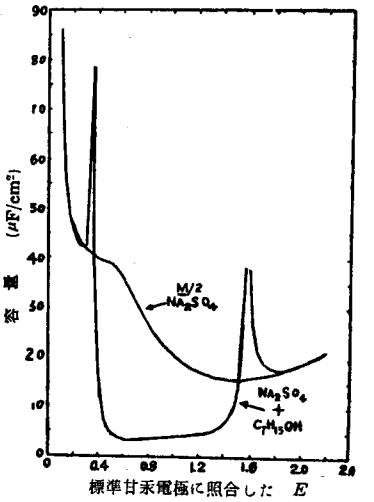
$$Hg_2Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Hg + 2Cl^-$$

この反応は，塩化第一水銀がその水銀イオンを電荷の受けやすい様な状態にして水銀表面に存在する時初めて起る。この反応は必ずしも瞬間的におこらない。又甘汞電池に小電流が通過した時 Faraday 則によつて要求されるだけ必ずしも起きない，何となれば二重層の容量が大きく僅かなポテンシャル変化でも大量の電荷を供給出来るからである。従つて上記の反応は系をその平衡電位に除々に復元する。

電気運動学的ポテンシャルの設定において平衡達成が遅いのは表面の性質の緩慢な変化に関連している可能性が最も強い(95)。或る種の溶液について示されている表面張力の遅い変化も未だ充分に説明されていない。二重層にとつて必要な粒子が表面に到達してから二重層を生成する迄の時間的おくれに帰する事は出来ない様である。



第20図 水銀—硫酸ナトリウム水溶液及び *n*-heptyl alcohol を加えた硫酸ナトリウム水溶液の界面張力 Gouy の実験結果 (88)



第21図 水銀と硫酸ナトリウム水溶液間及び *n*-heptyl alcohol を加えた硫酸ナトリウム水溶液間の微分容量

電気毛管曲線の裂目が示すポテンシャル (第20図) で正確にピークが現われていない，これは両者の実験温度 (従つて heptyl alcohol の溶解度) の違いによるものであろう。

水銀表面上の二重層で **イオン** 平衡を設定するに要する時間は上限と思われる。著者の測定によると (43)，1 cm² の水銀表面の，一般に分極抵抗と呼ばれている見かけ上の抵抗は，1 *M* 塩化ナトリウム溶液中で 0.02 Ω を越えずこれよりかなり小さいであろう。同じ実験状況で界面の容量は約 18 μF/cm² である。分極抵抗は容量と直列に入つている場合時定数は *RC* であり 3.6×10^{-7} sec となる。従つて二重層に於けるイオン平衡の実際上完全な達成に要求される時間はマイクロ秒或いはそれより小さい。勿論実際には溶液の抵抗によつて平衡への到達は遅れるがこれは別の問題である。このおくれの時定数は再び *RC* で与えられる。ここに *R* は電極間の全抵抗であり *C* は電極の直列容量である。

他の種類の電極に見られる分極抵抗は，電極上の化学反応の発生に関係している (43, 56, 90, 91)。之等の反応は界面で反応体の濃度変化を来たしそれら反応体の拡散や或いは反応が充分可逆的でない為に逆の起電力が，課せられた交流電位と一致しなくなる (82)。この逆起電力は電極と直列な (或いは並列な) 電気抵抗となつて現われる。理想分極電極での濃度変化に基づく拡散効果は非常に小さく測定可能な分極抵抗とならない事が実験及び理論によつて (43, 44) 示されている。従つて電気二重層は殆んど純粋な impedance の如くふるまう。

X. 結 び

電気二重層理論の適用に関する完全な討論は，電気運動学的現象，コロイドの安定度，電解質の伝導度と化学ポテンシャル，懸濁液に於ける粘度や活性炭の挙動，膜平衡，水素過電圧，腐飾現象その他一般には二重層に関係がない様に考えられている現象等の討論を含むであろう。これらの多くの問題について著者は直接に得た知識を持つておらず既にすぐれた綜報が出されているのでこの綜報では省略する。しかしながら著者の附言する余地があると思われる

点が二，三ある。

塩溶液内の非金属粒子の界面にも，我々がここで議論した電気二重層と原理的には等しい二重層が存在している。金属表面に対応するものとして粒子の**中性**表面を考えるとよい。吸着イオンは粒子を帯電させるがこれは電子電荷ではなく粒子は**電気毛管極大にある**金属表面と同じである。この吸着イオン層の上に拡散二重層が存在しその最大ポテンシャル ψ^1 は ζ-ポテンシャルと考えられる。等電点においてこの ζ-ポテンシャルは零であり，丁度イオン濃度の調節によつて陽イオン及び陰イオンが等量に吸着しているか或いは吸着していない状態に相当する (Verway (86 a) 参照)。

水素過電圧の研究から二重層の構造を明らかにしようとする試みがなされている。之等の現象は未だよく理解されていない因子で錯綜しており，二重層について信頼出来る手掛りは得られない，しかしながら反応

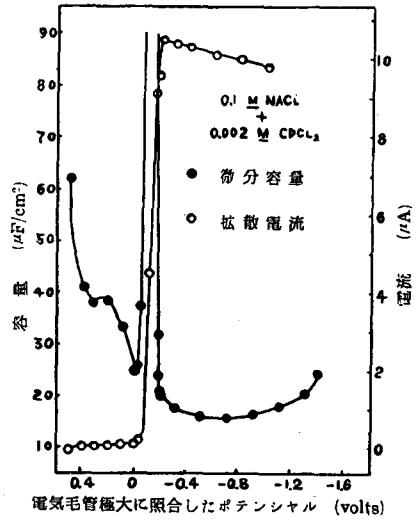
$$H_3O^+ + e^- \longrightarrow H + H_2O$$

は非常に吸熱的であり (65) その大きな活性化エネルギーが水銀の高い水素過電圧の原因となつているのであろう。水銀はガス反応

$$H + H \longrightarrow H_2$$

の触媒として弱くこの事は水素原子が水銀と強く結合していない事を示している。しかし触媒として必要な第三者 (水銀で宜しい) が存在する H_3O^+ の還元中においてもこの反応が遅い事を示すものではない。水銀の水素過電圧に関する理論及び実験結果の批判的な討論は Frumkin によつて与えられている (28)。

イオンの還元が可逆的に起る場合，見かけ上の電極容量は非常に大きくなる (42)。例を第 22 図に示す。還元されたイオンが電荷の貯蔵庫として作用するためこの様に増加するのである。還元されたイオンの濃度はポテンシャルか或いはイオンが表面へ拡散する速度かによつて決められる。そのどちらかは，“半波電位”の上にあるか下にあるかによつて決められる。金属電極ポテンシャルが極端に陰となり還元されたイオンの濃度が拡散によつて制限される場合，ポテンシャルの変化はもはや濃度変化を来たさず微分容量は平常値となる。よく見られる様にこれは理想分極の状態にない電極の著しい例である。



第 22 図　可逆的に還元される物質 (Cd^{++}) が微量に存在した時観測される微分容量　白円は同溶液に対するポーラログラフ拡散電流を示す。

著者は可逆的なイオン還元で大きくなつた容量を“擬容量” (pseudo-capacity) と名づけた (42)。即ちこの容量は，中性金属原子として束縛された電荷を表わしているとしか考えられず他のどの様な束縛された電荷にも相当しないからである。この擬容量はナトリウム，カリウム，ルビジウム，アンモニウム，4-メチルアンモニウム塩の大きな陰分極に於いて観測されるが実際にはすべての陽イオンについて見られるであろう。然しながら H_3O^+ イオンはこの効果を示さず水銀陰極で可逆的に還元されない事を示して

いる。この結果は還元過程が活性化エネルギーを必要とすると云う推測と一致するものであり上述の水素過電圧における緩除放電説に強い支持を与えていると考えなければならない。

水銀上の酸素還元では擬容量が生じない(42)。この観測は酸素還元の第一段階

$$O_2 + 2H_2O + 2e \longrightarrow H_2O_2 + 2OH^-$$

が遅い事を示しており，これは別に過電圧が存在する事から知られていた事実である。室温に於いて最後に残つた微量の酸素を溶液から除去するのは困難であるが酸素の還元による擬容量が存在しない事は微分容量の測定に好都合である。

硝酸イオンの還元は擬容量を示さず従つて不可逆的であるが別に驚くことはない。

少量の不可逆的な被還元物質の存在下に於ける水銀滴下電極の擬容量測定は分析器具として高感度である事が見い出されよう。この手法はポーラログラフィーを改良したものであるが複雑なため普通のポーラログラフが使用されない場合にのみ使用される。しかしながら電極上の化学反応を調べる器具としてはあまりすぐれていない。

本文に示され，次に目録となつている文献は広汎なものではなく議論点の説明に最も適当なものだけ挙げてある。引用された文献は殆んど総ての場合重要な知識を与えそれ以前の文献の鍵となるだらう。近年出された Butler (10) 及び Adam (3) の二つの綜報は電気毛管現象の広汎に至る総報でありここに省略された問題については之等を参照されたい。

XI. 文 献

1) Adam: *Physics and Chemistry of Surfaces* 3rd edition, p. 303, Oxford University Press, London (1941).
2) Reference 1, p. 107.
3) Reference 1, p. 300 *et seq.*
4) Reference 1, p. 308.
5) Reference 1, p. 129 and references there cited.
6) Barclay and Butler: Trans. Faraday Soc. **36**, 128 (1940).
7) Bernal and Fowler: J. Chem. Phys. **1**, 515 (1933).
8) Bikerman: Phil. Mag. [7] **33**, 384 (1942).
9) Borissova and Proskurnin: Acta Physicochim. U.R.S.S. **4**, 819 (1936).
10) Butler: *Electrocapillarity*. Chemical Publishing Co., Inc., New York (1940).
11) Chapman: Phil. Mag. [6] **25**, 475 (1913).
12) Cirves and Frumkin: J. Phys. Chem. **34**, 74 (1930).
13) Craxford: Trans. Faraday Soc. **36**, 85 (1940).
14) Craxford: Dissertation, Oxford University, 1936; quoted in reference **13**.
15) Debye: *Polar Molecules*, p. 111. Chemical Catalog Co., Inc., New York (1929).
16) Debye and Hückel: Physik. Z. **24**, 185 (1923).
17) Dorsey: *Properties of Ordinary Water-Substance*, p. 367. Reinhold Publishing Corporation New York (1940).
18) Du Noüy: Colloid Symposium Monograph **3**, 25 (1925).
19) Erdey-Gruz and Szarvas: Z. physik. Chem. A **177**, 277 (1936).
20) Eversole and Boardman: J. Chem. Phys. **9**, 798 (1941).
21) Eversole and Lahr: J. Chem. Phys. **9**, 530 (1941).
22) Frumkin: Z. physik. Chem. **103**, 43 (1923).
23) Frumkin: Z. physik. Chem. **103**, 55 (1923).
24) Frumkin: Z. physik. Chem. **109**, 34 (1924).
25) Frumkin: Ergeb. exakt. Naturw. **7**, 235 (1928).
26) Frumkin: Colloid Symposium Annual **7**, 89 (1930).
27) Frumkin: Trans. Faraday Soc. **36**, 117 (1940).

28) Frumkin: Acta Physicochim. U.R.S.S. **18**, 23 (1943).
29) Frumkin and Gorodetzkaya: Z. Physik. Chem. **136**, 215 (1928).
30) Frumkin and Gorodetzkaya: Z. physik. Chem. **136**, 451 (1928).
31) Frumkin, Gorodetzkaya and Chugunov: Acta Physicochim. U.R.S.S. **1**, 12 (1934).
32) Frumkin, Reichstein and Kulvarskaja: Kolloid-Z. **40**, 9 (1926).
33) Gibbs: *Collected Works*, Vol. 1, p. 336, Longmans, Green and Company, New York (1928).
34) Gorodetzkaya: Acta Physicochim. U.R.S.S. **12**, 309 (1940).
35) Gorodetzkaya and Frumkin: Compt. rend. acad. sci. U.R.S.S. 18, 639 (1938).
36) Gouy: Ann. chim. phys. [7] **29**, 145 (1903).
37) Gouy: Ann. chim. phys. [8] **9**, 75 (1906).
38) Gouy: Ann. chim. phys. [8] 8, 291 (1906).
39) Gouy: J. phys. radium [4] **9**, 457 (1910).
40) Gouy: Compt. rend. **149**, 654 (1910).
41) Gouy: Ann. phys. [9] **7**, 129 (1917).
42) Grahame: J. Am. Chem. Soc. **63**, 1207 (1941).
43) Grahame: J. Am. Chem. Soc. **68**, 301 (1946).
44) Grahame: Document 2195 of the American Documentation Institute, 1719 N St., N. W., Washington, D. C.
45) Grahame: Unpublished results.
46) Grahame and Whitney: J. Am. Chem. Soc. **64**, 1548 (1942).
47) Guggenheim: J. Phys. Chem. **33**, 842 (1929).
48) Guggenheim: J. Phys. Chem. **34**, 1540 (1930).
49) Guggenheim: J. Phys. Chem. **34**, 1758 (1930).
50) Guggenheim: Trans. Faraday Soc. **36**, 139 (1940).
51) Guggenheim: Trans. Faraday Soc. **36**, 397 (1940).
52) Harnwell: *Principles of Electricity and Electromagnetism*, p. 12, McGraw-Hill Book Company Inc., New York (1938).
53) Helmholtz: Wiss. Abhandl. physik. tech. Reichsanstalt I, p. 925 (1879).
54) Iofa and Frumkin: Acta Physicochim. U.R.S.S. **10**, 473 (1939).
55) Iofa, Ustinskii, and Eiman: J. Phys. Chem. (U.S.S.R.) **13**, 934 (1939).
56) Jones and Christian: J. Am. Chem. Soc. **57**, 272 (1935).
57) Klein and Lange: Z. Elektrochem. **43**, 570 (1937).
58) Koenig: Z. physik. Chem. A **154**, 454 (1931).
59) Koenig: Z. physik. Chem. A **157**, 96 (1931).
60) Koenig: J. Phys. Chem. **38**, 111, 339 (1934).
61) Kolthoff and Lingane: Chem. Rev. **24**, 1 (1939).
62) Kolthoff and Lingane: *Polarography*, p. 106, Interscience Publishers, Inc., New York (1941)
63) Krüger and Krumreich: Z. Elektrochem. **19**, 617 (1913).
64) Ksenofontov, Proskurnin and Gorodetzkaya: Acta Physicochim. U.R.S.S. **9**, 39 (1938).
65) Latimer: *Oxidation Potentials*, p. 29, Prentice-Hall Inc., New York (1938).
66) Lewis: Z. physik Chem. **73**, 129 (1910).
67) Lippmann: J. phys. radium [2] **2**, 116 (1883).
68) Lippmann: Ann. chim. phys. [5] **5**, 494 (1875).
69) Malsch: Ann. Physik **84**, 841 (1927).
70) Malsch: Physik. Z. **29**, 770 (1928).
71) Malsch: Physik. Z. **30**, 837 (1929).
72) Müller: Cold Spring Harbor Symposia Quant. Biol. **1**, 1 (1933).
73) Paschen: Ann. Physik **43**, 568 (1891).
74) Patrick: Z. physik. Chem. **86**, 545 (1914).
75) Patrick and Bachman: Z. physik. Chem. **30**, 134 (1926).
76) Philpot: Phil. Mag. [7] **13**, 775 (1932).
77) Planck: Ann. Physik **44**, 413 (1891).
78) Proskurnin and Frumkin: Trans. Faraday Soc. **31**, 110 (1935).
79) Proskurnin and Vorsina: Compt. rend. acad. sci. U.R.S.S. **24**, 915 (1939).
80) Quincke: Pogg. Ann. **113**, 513 (1861).

81) Rice: Phys. Rev. **31**, 1051 (1928).
82) Rosebrugh and Lash Miller: J. Phys. Chem. **14**, 816 (1910).
83) Schofield: Phil. Mag. [7] **1**, 641 (1926).
84) Smith and Moss; Phil. Mag. [6] **15**, 478 (1908).
85) Stern: Z. Elektrochem. **30**, 508 (1924).
86) Thomson: *Application of Dynamics to Physics and Chemistry*, p. 191, Macmillan Company, New York (1888).
86 a) Verwey: Chem. Rev. **16**, 363 (1935).
87) Vorsina and Frumkin: Compt. rend. acad. sci. U.R.S.S. **24**, 918 (1939).
88) Vorsina and Frumkin: Acta Physicochim. U.R.S.S. **18**, 242 (1943).
89) Warburg: Ann. Physik. **41**, 1 (1890).
90) Whitney and Grahame: J. Chem. Phys. **9**, 827 (1941).
91) Wien: Ann. Physik **58**, 37 (1896).
92) Wien: Ann. Physik [4] **8**, 372 (1902).
93) Wild: Z. physik. Chem. **103**, 1 (1923).
94) Wood: J. Am. Chem. Soc. **68**, 432 (1946).
95) Wood: J. Am. Chem. Soc. **68**, 437 (1946).

追 加 文 献

(翻訳にあたつて Grahame 教授が追加されたもの)

1) それ以後の実験結果として;
J. Am. Chem. Soc. **71**, 2975 (1950); **74**, 4422 (1952); **76**, 4819 (1954); **79**, 2093 (1957); J. Electrochem. Soc. **98**, 343 (1951); CITCE **3**, 330 (1951-2).
2) J. Am. Chem. Soc. **76**, 4819 (1954).