



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	水銀水素電極の機構
Author(s)	本多, 辰也
Citation	觸媒, 3, 39-46
Issue Date	1948-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/30389
Type	departmental bulletin paper
File Information	3_P39-46.pdf

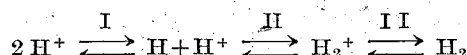


水銀水素電極の機構^(*)

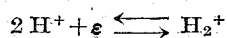
本 多 辰 也

1. 緒 論

水銀水素電極反應に就ては前に堀内及廣田⁽¹⁾、三矢等⁽²⁾の研究がある。之れ等に依れば水銀電極に於ては水素は次の反應経路を通り



且 III の段階によつて全反應の速度が律せられる。之れが即ち電氣化學機構と名付けられたものである。水銀水素電極反應が電氣化學機構によつて起るものなら反應の中間状態に電極面に吸着せられ電離水素分子なる状態があり、しかも之は電極面に於て H^+ と部分平衡にある



e は金屬電子を示す。上式左邊は e を含むから電極電位によつて H_2^+ の濃度が變つて來る筈である。即ち高電位の場合 e の化學位が低くて H^+ の濃度が高く、低電位の場合には e の化學位が高く H_2^+ の濃度が高くなる筈である。推論の結果によれば電極電位の或範圍に於ては電極面は H^+ のみに覆はれ電極電位を下げて行くと或るはつきり定つた點に於いて H_2^+ のみに覆はれる状態に移行する。若しこの轉移點に於て電極面が H^+ のみに覆はれて居るときの密度と H_2^+ のみのときの密度とが大體等しければ電極面を擴張するとき電極と溶液の界面にある電氣二重層の單位面積を新設するために要する電氣量が 1:2 の割合にならなければならない。前の場合には溶液中の H^+ が電極面に吸着せられ、それと等しい數の電子が電極面に蓄積すれば新設電氣二重層が完成するが後の場合には溶液中の H^+ が新設電氣面に到着して電極より電子をとり $2\text{H}^+ + e \longrightarrow \text{H}_2^+$ なる反應によつて H_2^+ を生じ更に之れと同數の電子が電極面に蓄積して始めて新設電氣二重層が完成するからである。併し H_2^+ 同志の反撥は H^+ 同志のものよりも大きいために電極電位を下げて行くと現はるべき上記電氣量の増加は二倍より小さくなることが豫測せられる。堀内及廣田の實驗並びに三矢の實驗は電解質溶液中に細嘴を浸け一定電位に保つた水銀滴を之より滴下させてその時流れる電流を測定しそれを解析して水銀-溶液界面單位面積を新設するときに要する電氣量を求めたものである。然るに一般に電極に於ては電極電

(1) K. Hirota & J. Horiui: Bull. Chem. Soc. Japan, 13 (1938) 228.

(2) 三矢篤: 昭和十四年度北大卒業論文; 日本學術振興會壽小委員會講演集第一輯 29 頁参照
三矢篤: 理研彙報 19 (1940) 142

(*) 觸媒研究所報告第 20 號

(**) 近日發表の豫定

位を一定に保つても特別な注意を拂はぬ限り、この電極に於て種々の電極反應が並行して進行する。一般に電極電位を正確に一定に保つても電流が動揺したり正確に一定の電流を流しておいても電位が動揺したりするのは並行して進行してゐる種々の電極反應の速度が種々の原因によつて互に獨立に或は互に或る關係を以て變化するからである。前に行はれた實驗に於ては一定電位にある水銀滴と溶液中の水銀イオンが平衡になつてゐない。堀内及び廣田の實驗に於ては水銀イオンに就いては何等考慮してゐないし三矢の實驗に於ては溶液に H_2S を吹込んで水銀イオン濃度を非常に小さくしてゐるそれ故にそれ等の實驗に於て測定された電流には水銀-溶液界面を擴張するときに界面と共に面積の増大する電氣二重層に電氣量を供給するために流れる電流の他水銀イオンが溶け出したり析出したりするための電流が混入して來てゐる。そのみならず堀内及廣田の實驗に於ては溶液が空氣にさらされてゐるから酸素の溶存があり、三矢の實驗に於ては H_2S があるからこれ等による更に一層複雑な電極反應の總決算の電流を測定したものと考えられる。後に述べる解析の方法に依つて實測電流から水銀-溶液界面新設に要する電氣量を求めるためには實測電流に水素イオン以外のイオンに依る電流や溶存酸素による電流其他所謂 Polarographic wave を與へる様な電流が混合してゐては都合が悪い。電解質溶液中に界面吸着性の強い物質や其他不純物があつてはならないことは勿論であるが更に電極は水素イオン以外のものについては嚴密に平衡が保たれた状態になければならない。

本研究は此等のことを考慮して電極容器を改良し試薬は特に注意して精製したものを用ひ、混入する電流の最も大きな部分を占めると考へられる水銀イオンによる電流を除くため水銀滴と溶液中の水銀イオンが平衡にある様に特に注意して電流を測定しこれより水銀-溶液界面新設に要する電氣量を求め低電位に於けるそれが高電位に於けるそれよりも大きく且その轉移が或電位に於て突然に起ることを認め水銀電極表面に H_2^+ が存在して H^+ と平衡にあると言ふ主張に實驗的支持を與へたものである。

2. 水銀-溶液界面擴張に要する電氣量を求める原理

細嘴を電解質溶液に浸け一定電位に保つた水銀滴を此より滴下するとき流れる電流は水銀滴の成長と共に増大し水銀滴が細嘴を離れる瞬間には突然殆ど零となる此の脈動する電流は次の二つの電流の和と考へられる。(1) 滴の成長と共に水銀-溶液界面にある電氣二重層の面積が増大する。此の増大する電氣二重層に電氣量を供給するために流れる電流。此の電流は水銀滴の表面積擴張速度に比例する。(2) 水銀滴の表面積に比例する電解電流。故に實測電流 i の面積擴張の速度 $\dot{a}$ に對する傾きは直ちに水銀-溶液界面擴張に要する電氣量 K を與へる。即ち

$$K = \frac{\partial i}{\partial \dot{a}}$$

K を素子荷電の數 E に換算すれば

$$E = \frac{3 \times 10^9}{4.77 \times 10^{-10}} \frac{\partial i}{\partial \dot{a}} = 6.28 \times 10^{13} \frac{\partial i}{\partial \dot{a}} \dots \dots \dots (1)$$

水銀滴成長開始より電流測定時迄及落下迄の時間を夫々 t 及び τ とし水銀滴の電流測定時に於ける容積及び最大容積を夫々 v 及び v_0 とし水銀滴は常に完全な球形を保つものとすれば $\dot{a}$ を次の様に表はすことが出来る。

$$\dot{a} = 4\pi \left(\frac{3}{4} \frac{1}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{2}{3} v^{-\frac{1}{3}} \frac{dv}{dt} = 4.8374 v^{-\frac{1}{3}} \frac{dv}{dt}$$

然るに水銀滴の容積は時間に比例して増大するとしてよいから

$$v = v_0 \frac{t}{\tau}$$

$$\frac{dv}{dt} = \frac{v_0}{\tau}$$

$$\therefore \dot{a} = 4.8374 \frac{v_0^{\frac{2}{3}}}{\tau^{\frac{2}{3}} t^{\frac{1}{3}}} \dots \dots \dots (2)$$

v_0 , t , τ を實測して (2) の式により $\dot{a}$ を求めこれと i とから (1) の式によつて E を求めることが出来る。

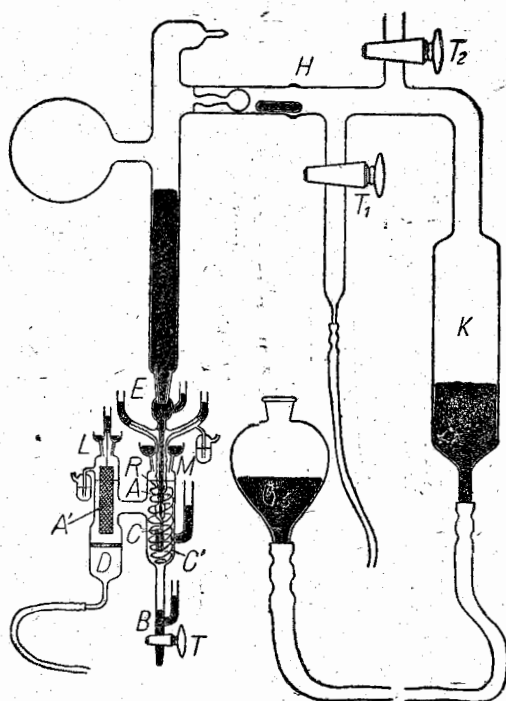
3. 實 験

試薬の精製——用いた水銀は次の如く精製した。始め二晝夜空氣を通し酸化され得る不純物の大部分を除き次に 5% HNO_3 にて數回洗滌しよく水洗ひした後 20 mm Hg 位の減壓の下で空氣を通し乍ら、三回蒸溜した。更に之を 10^{-6} mm Hg の眞空器中で一回蒸溜した。電解質溶液としては市販の分析用濃鹽酸に分析用濃硫酸を滴下し發生した HCl を再蒸溜水に吸収させ此を一回眞空蒸溜して後略 N/10 HCl になる様に再蒸溜水を以て稀釋したものを用いた。電極容器に吹込んだ水素は Zn と H_2SO_4 からキップの裝置で發生させ此を KOH 及び HgCl_2 鹽酸溶液で洗滌したものを用いた。滴下すべき水銀に適當な壓を與へるためにも同じものを用いた。

實驗裝置——實驗に用いた電極は第 1 圖に示す如きものである。細嘴から落ちる水銀滴は圖の C で示してある。

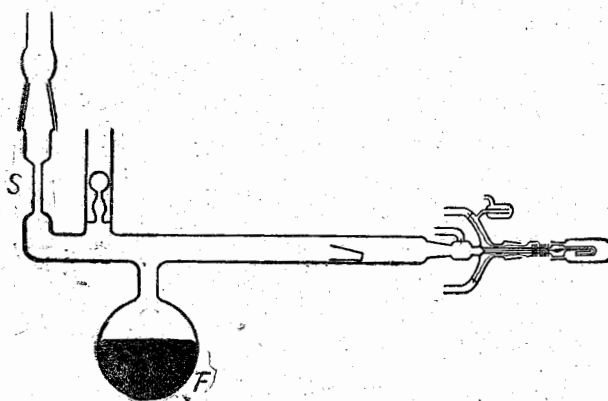
A 及び B は豫め白金付した白金線で徑 0.25 mm 長さ夫々 4.5 cm 及び 5 cm のものを細嘴管に捲きつけたもので夫々 C の對極及び照合電極として用ふる。 C' は徑 0.5 mm 長さ約 30 cm の金線を螺旋狀にし水銀イオンを或電位にある水銀極と平衡に達せしめるときに用ふる。 C' の對極として白金付した大面積の白金網 A' をおく。 A' を常に可逆水素電極に保つ爲め硝子濾板 D を通して水素瓦斯を吹込む。

水銀の充填、容器の組立て——滴下する水銀は豫め排氣した管部に充填する。これは管中、特に細嘴の部分に氣泡があると滴が落ちる瞬間、表面張力のため水銀が管中に吸ひ上げられ之のとき



第 1 圖

實測電流がかなり大きくなり電流測定に都合が悪いから之を防止するためである。始め第2圖の如く管部を横位置にし F の球部に精製した水銀を入れ、細嘴の先端には摺合せの鞘を施し真空



第 2 圖

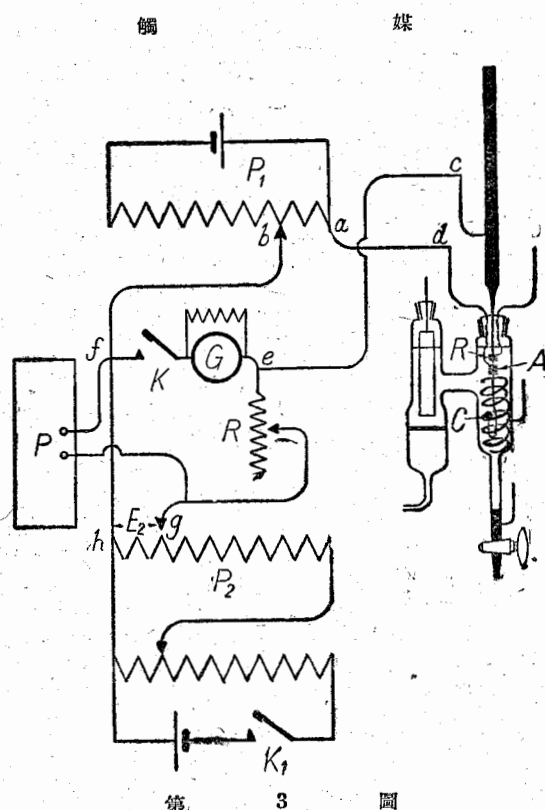
ポンプに連結して排氣する。球部に焰で加熱し水銀中に溶存する空氣をも充分に除く。次に S の部分で封じ切り、管を縦位置にして水銀を管部に充たす。可碎栓を第1圖 H 部に圖の様に熔接する。装置のコック T_1 , T_2 は夫々水素發生裝置及び水流ポンプに連結する。 T_1 , T_2 を交互に開閉することによつて装置内の空氣を完全に水素で置換する。次に豫め入れて置いた鐵片を磁石を

以て動かして可碎栓を開き細嘴の鞘を除き、 $N/10\text{ HCl}$ を容れた容器を第1圖の如く装置する。コック T 及び硝子濾板 D を通して水素瓦斯を吹込み HCl 中に溶存する空氣を充分追出した後コック T を閉じ D からの水素吹込みはそのまゝ続ける。 L, M の摺合せの所から空氣が侵入するのを防ぐため水銀を置いて封じた。此の様にして電極容器が完成する。 K 内の水銀面を上下することにより水銀の滴下速度従つて水銀滴表面の擴張速度を適當に加減することが出来る。 E の部分は水銀の滴下速度が速過ぎぬ爲に施した摺合せの栓で、縦に1本キズをつけて置き之を通つて水銀は少量づゝ流れ落ちる。

測定の準備——此の様にして電極容器が完成したら一定陰電位を與へた水銀と溶液中の水銀イオンとを平衡に達せしめるために次の様にする。 C' 及び細嘴から落ちて溜つた水銀 B を並列につなぎ之に一定の電流を流しておくとき時間の経過と共にその電位が變つて来る。一晝夜自至二晝夜の間一定電流を通して置くとき時間の経過による電位の變化が認められなくなる。此の時を以つて水銀イオンがその電位の水銀極と平衡に達したものと認める。平衡に達する迄の間は K 内の水銀面を適當の所に止め水銀滴が落下せずしかも溶液が細嘴内にあまり深く入らぬ様に保つておく。 C' 及び B と溶液中の水銀イオンが平衡に達したら細嘴内の水銀の電位を 10^{-6} volt 迄正確に C' と一致させ K 内の水銀面を上げて水銀滴を落下させる。滴下速度が一定になるのを待ち電流の測定を開始する。

電流測定法——上に述べた様にして水銀イオンによる電流を除けば實測される電流は非常に小さくなり、 10^{-8} 自至 10^{-9} Amp の程度である。此様に小さいしかも脈動する電流の測定には通常のガルバノメーターは使用出来ない。(此の實驗では脈動の週期が6秒自至54秒であつた) 又眞空管を使用する増幅装置も次の様な理由から適當でない。眞空管を用ひて電流を増幅するには通常回路に適當な値の高抵抗を入れ之の兩端に於ける電位差を Grid に加へる。電極に定常電流が流れてゐるときには此様にしても電極電位を一定に保つことが出来るのであるが、此の實驗に於ける様な脈動する電流の場合には回路に高抵抗を入れゝば電流の變化に伴つて抵抗の兩端に於ける電位差が變化し、その値だけ電極電位も變ることとなる。

そこで第3圖に示す如き回路を作つて或瞬間に於ける電流を丁度補償する様な定常電流を作り之の回路に入れた抵抗の値と電源の電位差とを測定しこれから脈動する電流の或る瞬間の値を求める方法を採用した。 P_1 は水銀滴 C に電位を與へるための電源、鍵 K を閉ぢれば脈動する電流が a, d, A , 溶液, C, e, e, K, f, b , の回路に流れる。之の回路に入れたガルバノメーターは理研製感度 $1.0 \times 10^{-10}\text{ Amp}$ 週期6秒輪線抵抗 $2.560\ \Omega$ 臨界彈動抵抗 $59.000\ \Omega$ のものである。此のガルバノメーターでは週期6秒位の脈動する電流を直接追跡することは不可能である。 P_2 は定常電流を作るための電源。補償電流は h, f, e, R, g 回路を流れる。 R は可變抵抗で理研製リケノーム各10個の切換端子を有する $1\ \Omega$ のものから $1\text{ M}\Omega$ 迄のもの7個を直列に連結したものである。 P は補償電流の電源の電位 E_2 を測るためのポテンシオメーターである。電流



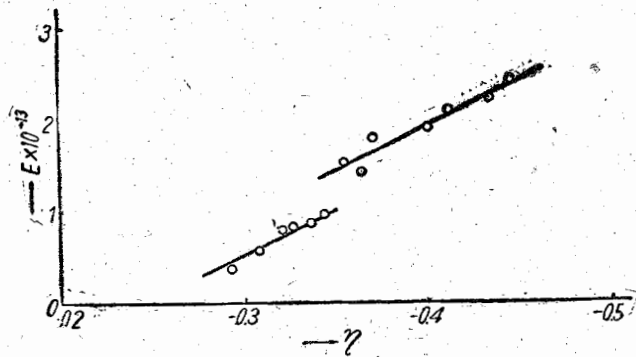
測定直前迄 K は閉ぢられてゐる。先づ K を開き直ちに K_1 を閉ぢ K を叩いて K_1 を開き K を閉ぢる。 K を叩いたときガルバノメーターの偏れを見ておく。水銀滴が成長を開始したときから K を叩いたとき迄の時間を別に測る。

上と同じ鍵の開閉の操作を繰返し次の水銀滴の成長の途中前と同じ時間に K を叩く様にし R 及び E_2 を調節しながら何度も繰返してガルバノメーターの偏れない點を求める。此の時の R の値を読み、 e 及び f 點から補償電流回路を切離して E_2 を測定し此から電流の値 E_2/R を求める。脈動する電流は前に堀内及廣田の得たオッログラムにも明かに見られる様に週期の初期には速に増加するが後半には増加の速度がおそい。此様な時を選んで K を叩けばを叩くべき時間の避けられない多少の違ひはあまり大きい誤差を生じない。鍵の開閉操作により電極に於ける現象が亂されるのが最も困るのであるが十數回鍵の開閉を繰返しても同じ時間にガルバノメーターの偏れないことを認めたから測定の誤差の範囲内で亂されることは無いとしてよい。此様にして脈動する電流の 10^{-8} 自至 10^{-9} amp 程度の値を測定することが出來た。 t , τ を秒時計を以つて測定し v_0 は各電位に於ける實驗毎に夫々百數十個を秤量し、その溫度に於ける水銀の比重から求めた。此様にして求めた i と a との關係を描いて見ると、或傾きを持つた直線が得られる。

此の傾き $\frac{\partial i}{\partial a}$ を圖から求めて (1) 式に代入し E を求めた。

4. 實驗結果及考察

斯して得られた實驗結果を第4圖に示す。横軸には照合電極（第1圖R）に對して測つた水銀滴の電位即ち過電壓を盛つてある單位面積の水銀-溶液界面を新設するとき要する電氣量は水銀の電位の低下と共に直線的に増加し -0.35 volt 附近に至つて階段狀に飛躍しその後、前と同じ傾きで再び直線的に増加する。此の階段に於ける E の値の増加は約 1.4 倍であつて豫想の如く二倍より小さい。圖の直線を高電位の方へ延長すると略 -0.25 volt 附近で零線を横ぎり E の



第 4 圖

値の負の範囲に入る。 E の負値は水銀面新設に當つて電子が新設面に蓄積されるのではなく逆に新設面からの逸散を意味する。このことは種々の鹽化物水溶液を用いた電氣毛管曲線の極大が -0.2 自至 -0.3 volt 附近にあり、極大を境として曲線の兩側では電氣二重層の符號が入れ換へると言ふ主張と一致する。前に行はれた堀内及廣田の實驗並びに三矢の實驗で得られた水銀電位に對する E の曲線は此處に得られたものとは全く違つた型のもので始め水銀の電位降下と共に E はかなりの急傾斜を以て上昇し或電位に至つて不續的に小さい値迄減少し其後は電位の降下と共に前よりも緩かな傾斜を以て上昇する。不連續的に變化する電位は堀内廣田の實驗に於ては -0.27 volt 附近にあり三矢の實驗に於ては -0.2 自至 -0.25 volt の間にある。 E の値は前の二つの實驗では何れも 10^{14} の桁のものを得てゐるが本實驗の結果は 10^{18} の桁である。之等の相違は前に行はれた實驗に於ては水銀イオンに依る電流も一緒に測つて居り、本實驗に於てはそれを完全に除いて電流を測つたことに歸せられる。前に行はれた二つの實驗に於て測定された電流の中界面に蓄積される電氣量を供給するための電流はその 10% 程度で大部分は水銀イオンに依るものと考へられる。本實驗に用いた裝置をそのまま用ひ只水銀イオンを水銀滴と平衡に達せしめる操作のみを省いた方法を以て電流を測定して E を求め、水銀滴の電位に對する曲線を描くと前の二つの實驗と略同様な曲線が得られる。即ち E の値は 10^{14} の桁のもので始め電位の低下と共に急傾斜を以て上昇し水銀イオンに依る電流のない實驗で階段を生じた電位附近で極大に

達して後急傾斜を以て下降、更に電位を低下すると再び上昇する様である。前の二つの實驗及び此の最後の實驗によつて得られた曲線は電流が殆ど全部水銀イオンに運ばれるものとして差支へなく次の様に説明せられる。今水銀イオンの放電電流の電極電位低下に伴ふ變化を考へると始めは放電の速度よりもイオンの擴散の速度の方が速いから電位の低下に伴つて放電流が増大するが放電の速度が擴散の速度よりも速くなると電流の大きさは擴散の速度によつてきめられる。擴散の速度が電位に對して無關係であるとすれば電流は一定値に達して變化しなくなる。水銀イオンの擴散速度がその放電の速度よりも速い間は電氣二重層の溶液側の層が水銀イオンによつて作られることも可能であるから之の場合は實測電流の中には放電電流の他に水銀イオンが作る電氣二重層に電氣量を供給する爲の電流が在る。之の電流は α に比例し且電位の低下と共に増大する。けれどもイオンの擴散速度の方が速くなれば水銀イオンが電氣二重層を作ることが出來なくなるから此の電流も零になつてしまふ。 $\frac{\partial i}{\partial a}$ に比例する E の値の電位に對する曲線の始めの急傾斜の上昇及或電位に於ける急激な減少は之の様に説明される。次に放電電流がイオンの擴散速度に等しい場合には次の如くなる。水銀滴表面に於ける水銀イオンの擴散層の厚さは a の増加に伴つて薄くなるから $\frac{\partial i}{\partial a}$ は零でなく或値を有するが（此場合には高電位に於る如く水銀イオンが二重層を作る様な電流が無いから放電電流即ち實測電流としてよい。）電極電位の低下に伴ふ $\frac{\partial i}{\partial a}$ の變化は高電位に於けるほど甚だしくなり得ない。従つて電極電位に對する E の傾きも高電位に於けるものよりも緩かである。此様に水銀イオンによるものとして堀内及廣田の得た曲線並びに三矢の得た曲線が説明されるなら溶液中の水銀イオン濃度によつて極大の位置が變つて來なければならない。前に行はれた二つの實驗が互に異つた電位に極大を認めたのは此の様な理由によるものと考へられる。

本研究に對し御指導を賜りたる堀内壽郎教授に謝意を表す。