

硝子電極の理論

渡 邊 英 造

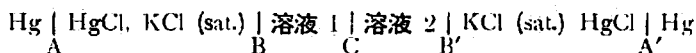
I 緒 言	IV 硝子電極の理論
II 概 説	V 結 論
III 硝子電極の挙動	

I 緒 言

近年溶液の水素イオン濃度指數の測定を目的に種々の方面に渡つて、硝子電極が利用される様になつて來た。硝子の如き電気抵抗の高い物質が、何故かかる用途に供されるか、不思議に思はれるのであるが、實際に水素電極、アモチモン電極或ひはキンヒロン電極に比し、次の様に多くの長所を有するからである。即ち、(1) 硝子電極は直ちに平衡に達すること、(2) 毒作用に依る偏差無きこと、(3) 酸化剤還元剤の影響を受けないこと¹⁾、(4) P_H が2から9の廣範圍に渡つて測定可能なこと、(5) 非緩衝系に對しても利用出来ること²⁾、等である。併し何分高抵抗を通して電位差を測定するので装置は、相當複雑であることは否めないが、一度装置を完了すれば、從來測定困難とされてゐた種々の溶液についてさへ、正確な値が得られ、上の缺點は補つて餘りあるのである。かくの如く實用上大いにその價值が認められて來たが、起電力を生ずる機構に就いては未だ満足される様な説明はない。併し界面電位、半透性膜等の見地から興味ある問題と思はれるので、簡単に硝子電極の概念を述べ、次いでその挙動及び理論に就いて述べることにする。

II 概 説

硝子電極の概念を簡単に得る爲に、次の電池を考へる。



上の電池に於いて、A A' に於ける電位差は互ひに平衡を保つてゐる。今 C に於ける普通の液連接の代りに、溶液 1、溶液 2. の間に特殊のイオンのみが通過出来る様な、ある物質を想像する。若しイオン (i) のみが通過出来るものとすれば、その化學電位差の高い溶液から、低い溶液に、イオン (i) が移動せんとする。今イオン (i) の1モルにつき F だけ運れたとすれば、平衡電位差にある時、此の電池の起電力は次式に依り表はされる。

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{(i)_1}{(i)_2} \dots\dots\dots (1)$$

さて、此の場合溶液 1 及び溶液 2 は銀イオンの活動度 $(Ag^+)_1$, $(Ag^+)_2$ を有する硝酸銀溶液であるとし、C に於ける境壁が金屬狀の銀であるとする。然る時單極電位差を表はす式の代りに、金屬の銀が銀イオンのみを通過せしむると考へれば、(1) 式は次の如くなる。

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{(Ag^+)_1}{(Ag^+)_2} \dots\dots\dots (2)$$

同様の考へから、溶液 1、溶液 2 の水素イオン濃度は C に於ける物質が水素イオンのみを、通過せしむるものならば、(1) 式は次の如くなる筈である。

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]_1}{[H^+]_2} \dots \dots \dots (3)$$

そこで、硝子薄膜を溶液に浸した場合、溶液の水素イオン濃度の函数として界面に電位差を生ずるといふ事實²⁾から C に於ける境壁に硝子薄膜を適用すると、大體 (3) 式に一致した電位差を生ず。併し硝子薄膜が水素イオンのみを通過するか否かは疑問であり、後に (3) 式は特殊の硝子にのみ一致する事が判明し、硝子の種類、性質及び溶液中のイオンの種類如何が大きな影響を及ぼすことが確認され、一方薄膜の滲透性に関する研究からも、水素イオンの易動度が他のどのイオンのそれよりも、大なればやはり (3) 式に近い値が得られるわけである。何れにせよ水素イオン濃度の函数として電位差を生ずる機構は、非常に複雑であると考へられる。

とにかく良好な値を得る爲には次の成分³⁾を有し、加里、アルミナ、硼酸鹽が全くないことが必要である。SiO₂: 72%, CaO: 6%, Na₂O: 22% 尙實際の用法に關しては最近箱守氏⁴⁾の紹介があつたから、それを参考され度い。

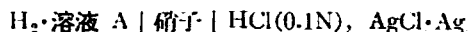
III 硝子電極の舉動

硝子電極の舉動は、溶液の P_H 範圍に従ひ、三つに大別される。即ち P_H 1 から 9 までの間は水素電極と極めてよく一致して水素イオンの活動度と共に變化する電位差を與へる。P_H 8 或ひは 9 以上、及び P_H 0 或ひは 1 以下になると變則的な電位差を與へる。第一表は硝子電極が水素電極に極めてよく一致することを示すもので、その補正値は溶液中のイオンの種類、水素イオン濃度に全く影響されてゐない。

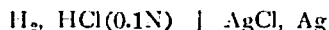
第一表 水素電極と硝子電極との電位差の比較

Soln. A	P _H of Soln. A	observed e. m. f.	correction for H ₂ press.	Asymmetry potential	corrected potential
0.1 HAc+NaOH	4.85	0.3512	0.0004	0.0004	0.3520
0.1 HAc+NaOH	6.54	0.3513	0.0004	0.0004	0.3521
HAc+LiOH	5.90	0.3500	0.0004	0.0017	0.3521
HAc+Ba(OH) ₂	7.00	0.3505	0.0004	0.0012	0.3521
HCl(0.1N)	1.02	0.3497	0.0004	0.0020	0.3521
HCl(0.1N)+NaOH	4.25	0.3498	0.0004	0.0020	0.3522
HAc(0.1)+(C ₂ H ₅) ₄ NOH	4.87	0.3487	0.0004	0.0031	0.3522
H ₃ PO ₄	3.70	0.3481	0.0004	0.0036	0.3521

第一表は次の電池に就き測定したもので、その補正値は 0.3521 ± 0.0001 ボルトの範圍内にある。



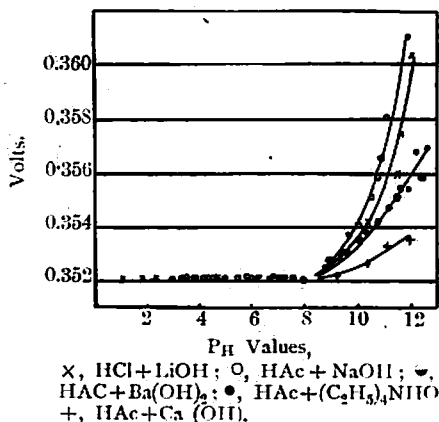
此の時に又次の電池に依つて得た値は 0.3521 ボルトを示し、上の電池とよく一致してゐる。



P_H が 9 以上になると、用ひられた鹽基如何に依る偏差がある。第一圖は種々の溶液についてその偏差を示すものである。種々研究の結果一般に複雑な有機イオンはアルカリ金屬のイオンより小さな偏差を與へ、又同じ P_H に於いては二價のイオンは一價のイオンより小さな値を示す。

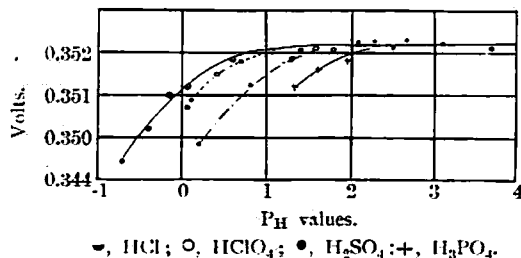
第三に P_H の低い値になると、アルカリ溶液の時とは反對方向に偏差をなし、やはり使用された酸如何に依り値が變つて來る。而して硫酸の時に起つた偏差より一鹽基性酸に起つたもの

第一圖



が小さく磷酸になると更に小さくなる。第二圖はその關係を示すものである。

第二圖

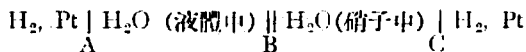


IV. 硝子電極の理論

硝子電極の理論に就いては、Cremers³⁾の発見以來種々の説が唱へられてゐるが、大別すると次の三つになる。(1) 界面電位差説、(2) イオン交換説、(3) 擴散電位差説、以下順次に説明してゆくことにする。

(1) 界面電位差説

此の説は Haber⁶⁾ を始め Gross⁷⁾, Halpern⁸⁾, Hughes⁹⁾ 氏等に依り唱へられてゐるもので、根本的な考へ方は、硝子を、水を吸収する所の難溶性の電解質或ひは、更に考へを進めて、隣接する溶液中に存する鹽であると考へ、その電位差は硝子表面と溶液間の界面にある分配電位差であるとなし、アルカリ溶液での偏差は、水が硝子中に溶け込み、平衡點では硝子が水に溶けてゐると假定し、電解質が系に加へられた時、平衡に達するまで二相の間を擴散すると考へる。今次の電池を例に取れば、



水素瓦斯の壓力が何處に於いても、等しく且つ一定であるならば、此の電池の起電力の和は零となる。

即ち、 $E_A + E_B + E_C = E = 0$ (1)

又 A に於ける電位差は次式により計算される。

$$E_A = \frac{RT}{F} \ln A_H + \text{Const.}_H \dots\dots\dots (2)$$

さて、硝子中の水素イオン濃度が溶液中の水素イオン濃度の變化に關らず、一定であると假定すると、 E_c は一定となり、次式が得られる。

$$E_A + E_C = -E_B = \frac{RT}{F} \ln A_H + \text{Const} \dots\dots\dots (3)$$

されど上の式は硝子電極の偏差には適用されない。その爲 Gross¹⁰⁾ は一定の硝子層中のイオン濃度はアルカリ溶液にあつては加へられた電解質に關係すると假定し、定量的に説明してゐる。即ち硝子を、水を吸収し、溶液中の表面層にある電解質である一價・一價の鹽 MeS と考へる。すると境界面での分配電位差は次の如くなる。

$$E = (RT/F) \ln(C_K \gamma_K' C_K' \gamma_K') + \text{const} \dots\dots\dots (4)$$

式中 C は濃度, γ は活動度係数を示し, 指数 K は分配平衡をしてゐる陽イオンに関するもので, ダツシュは同じく固相に関するものである。

硝子中では擴散電位差は非常に小さく無視すべきものとすれば (4) 式が硝子電極の起電力を生ずることになる。便宜上硝子の中にたゞ一つの陽イオンを含むとすると系は次の記號で表はされる。

H_2O	MeS^I	HS^I	$MeOH$	HS^S	MeS^S	H	OH^I	S^I	S^S	Me
C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}	C_{11}
C_1'	C_2'	C_3'	C_4'	C_5'	C_6'	C_7'	C_8'	C_9'	C_{10}'	C_{11}'

そこで (5) 式は液相に於ける解離の平衡に, (6) 式は固相に於けるそれに, (7) 式は二相間で解離してゐない要素の分配の平衡に, 正しくあてはまるものである。

$$\frac{C_7 C_8}{C_1} = K_1 \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \quad (5_1) \quad \frac{C_7' C_8'}{C_1'} = L_1 \quad (6_1) \quad C_1 \gamma_1 = M_1 C_1' \quad (7_1)$$

$$\frac{C_{11} C_9}{C_2} = K_2 \frac{1}{\gamma_2} \quad (5_2) \quad \frac{C_{11}' C_9'}{C_2'} = L_2 \quad (6_2) \quad C_2 = M_2 C_2' \quad (7_2)$$

$$\frac{C_7 C_9}{C_3} = K_3 \frac{1}{\gamma_2} \quad (5_3) \quad \frac{C_7' C_9'}{C_3'} = L_3 \quad (6_3) \quad C_3 = M_3 C_3' \quad (7_3)$$

$$\frac{C_8 C_{11}}{C_4} = K_4 \frac{1}{\gamma_2} \quad (5_4) \quad \frac{C_8' C_{11}'}{C_4'} = L_4 \quad (6_4) \quad C_4 = M_4 C_4' \quad (7_4)$$

$$\frac{C_7 C_{10}}{C_5} = K_5 \frac{1}{\gamma_2} \quad (5_5) \quad \frac{C_7' C_{10}'}{C_5'} = L_5 \quad (6_5) \quad C_5 = M_5 C_5' \quad (7_5)$$

$$\frac{C_{10} C_{11}}{C_6} = K_6 \frac{1}{\gamma_2} \quad (5_6) \quad \frac{C_{10}' C_{11}'}{C_6'} = L_6 \quad (6_6) \quad C_6 = M_6 C_6' \quad (7_6)$$

活動度係数が, あらゆるイオンに就き同一にして, 水を例外として解離してゐない分子に就き等しいと假定をする。又固相に於ける活動度係数は濃度とは無関係で, L の値は一定となる。更に兩相に就き電氣的中和の式として次のものを導く。

$$C_7 + C_{11} = C_8 + C_9 + C_{10} \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$C_7' + C_{11}' = C_8' + C_9' + C_{10}' \quad \dots\dots\dots (8')$$

加へられた酸のイオン濃度は既知とし, 又活動度係数 A に関する假定に従ひ, 次式を得る。

$$C_2' = A \quad \dots\dots\dots (9)$$

平衡式 (6₁), (6₂), (6₃), (6₄), (7₁), (7₂), (7₃), (7₄), (7₅), (7₆), (5₁), (5₂), (5₃), (5₄), (5₅), (5₆), (9) を中和式 (8) の條件に順次に置換して, 次式を得る。

$$\frac{C_{11}'}{C_{11}} = \frac{\frac{L_1 K_1 \gamma_1 C_1}{M_4 K_4 C_7^2} + \frac{L_2 A}{C_7 C_{11}} + \frac{L_6 \gamma_2^2 C_{10}}{M_6 K_6 C_7}}{\frac{C_{11}}{C_7} + \frac{L_1 K_1 M_1}{K_1 M_1 L_1}} \quad \dots\dots\dots (10)$$

硝子電極の舉動を述べる爲に, 次の如く假定する。

$$\frac{L_1 K_1 \gamma_1 C_1}{M_4 K_4 C_7^2} \gg \frac{L_2 A}{C_{11}} \quad \text{及び} \quad \frac{L_1 K_1 \gamma_1 C_1}{M_1 K_1 C_7^2} \gg \frac{L_6 \gamma_2^2 C_{10}}{M_6 K_6 C_7}$$

是は $C_8' \gg C_9'$; $C_8' \gg C_{10}'$ とするも同じである。是等の條件の物理的意味は, さつと次の様なものである。即ち硝子と水との境界層のイオン活動度は, (これが舉動を決定するものであるが) 主として溶質, 水, 加へられた鹽基に負ふものである。そこで硝子電極の電位差に就いて (4) 式と (10) 式から得られるわけである。

$$E_g = \frac{RT}{F} \ln \left[C_7 r \left(1 + \frac{K_1 M_1 L_4 C_{11}}{K_4 M_4 L_1 C_7} \right)^{\frac{1}{2}} \right] - \frac{RT}{2F} \ln \gamma_1 C_1 + \text{const} \quad \dots (11)$$

一定の水の活動度にあつては,

$$E_g = (RT/F) \ln C_7 r + (RT/2F) \ln (1 + b(C_{11}/C_7)) + \text{const} \dots (11')$$

$$(b = K_1 M_1 L_4 / L_1 K_4 M_4)$$

若し硝子が全く水素電極の如く挙動すれば, 次式も確かであらねばならない.

$$E_h = (RT/F) \ln C_7 r + \text{const} \dots (12)$$

上の二つの電位差の差は即ち,

$$E_g - E_h = \Delta = (RT/2F) \ln (1 + b(C_{11}/C_7)) + \text{const} \dots (13)$$

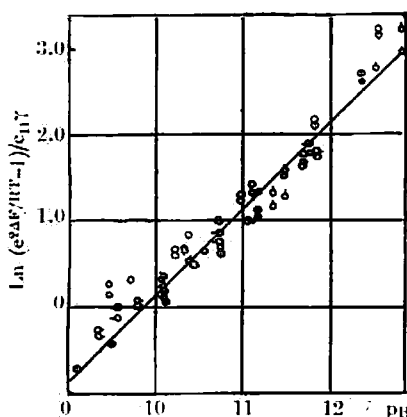
で, 此の量を Dole に依り, 硝子電極の誤差と呼ばれるものである.

(13) 式を実験値と比較する爲次の様に書き改める.

$$-y = \ln [e^{2F\Delta/RT} - 1] / C_{11} r = \ln b + P_H \dots (14)$$

即ち函数 y はスロープ 1 を持つて P_H に無関係に直線とならなければならない. 此の函数 y を実験上得た P_H の種々の値に對して試験してゐる. 溶液中の一價イオンの活動度は表から求め Na^+ イオンの活動度に対し次の値を得る.

第三圖



○ 0.05 Na_2HPO_4 , ○ 0.9 NaAc + 0.05 Na_2HPO_4 ,
△ 1.0 NaAc , ○ 0.9 NaCl + 0.05 Na_2HPO_4 , ◐
0.99 NaCl + 0.01 NaAc , ○ 3.5 NaAc .

Na_2HPO_4 $a=0.078$ $c=0.05$

NaAc $a=0.77$ $c=1$

NaCl $a=0.685$ $c=1$

NaAc $a=3.57$ $c=3.5$

種々なる活動度に対する此の値を以て函数 y を計算し, それを P_H に對し, 點示すれば第三圖の如くなる. 圖から判る様に點はすべて, スロープ 1 を持つ直線の周りにある. 定数 b に就き第三圖の平均から求め, (14) 式に依つて電極の誤差を計算すると第二表のようになる.

常数 b に就き 10% の改變が比較的よく一致する様に思はれる.

第二表

第14式の 0.9 NaAc ,

0.05 Na_2HPO_4 に就いての試験

P_H	$\Delta_{\text{obs}}, \text{mv}$	$\Delta_{\text{Cal. (14)}}b = 1.36 \times 10^{-10}$	δ	$\Delta_{\text{Cal. (14)}}b = 1.23 \times 10^{-10}$	δ
9.34	4.3	2.6	1.7	2.4	1.9
9.78	7.6	6.3	1.3	5.8	1.8
10.44	15.6	17.3	1.7	16.4	6.8
11.05	27.6	32.7	5.1	31.4	3.8
11.84	50.5	55.1	4.6	53.8	3.3
			$(\delta^2)^{\frac{1}{2}} = 3.27$		$(\delta^2)^{\frac{1}{2}} = 2.6$

次に P_H の低い時に起る偏差を説明する爲に, 硝子中の水素イオンは水中のそれと同様, 水

化物となつてゐると考へる。一方脱水されたイオンが白金水素電極で放電され、溶液中の水素イオンの此の二つの型の間の平衡は次の様に與へられる。

$$C_2\gamma \times C_1\gamma_1 / C_{H_2O} \times \gamma_{H_2O} = \text{const.}$$

二つの電極の電位差には相當した差があり、水の活動度及び次式で表はされる誤差に關するものである。

$$J = (RT/2F) \ln C_1\gamma_1 \dots\dots\dots (15)$$

理論と實驗を比較する爲には、水の活動度の此の値は、水が溶媒として大過剰存すると假定して始めて、考へを進めて行けるのである。そこで水の活動度を0.7より小さくないとすると第三表の示す通りになる。即ち水の活動度を考へに入れることに依り、界面電位差説が一層よく説明出来る様になつた。

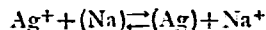
第三表 水の活動度を考慮した電極の誤差

% Ethanol	P _H	A _{H₂O}	Δ _{obs.}	Δ _{cal. (15)}	δ
23	1.30	0.89	-1.3	-1.5	0.2
33	0.41	0.89	-1.3	-1.5	0.2
37	1.86	0.88	-2.0	-1.7	0.3
55	1.36	0.83	-4.2	-2.4	1.8
56	1.90	0.83	-4.6	-2.4	2.2
66	0.71	0.79	-3.9	-3.1	0.8
					$(\bar{\sigma})^2 = 1.22$

(2) イオン交換説

是は Horovitz¹¹⁾, Schiller¹²⁾ 等に依つて唱へられてゐる説で酸性溶液では、水素イオンを吸収し、水素のある溶解態を與へ硝子は水素電極の様に作用し、中性或ひはアルカリ溶液では水素イオンの代りに他の陽イオンを吸収して、Na, K, Li 等の可逆電極としての函數となつて作用する。此の説は P_H の高い値或ひは低い時の偏差を説明するには都合よく、若し硝子表面に接してゐる溶液の水素イオン濃度が非常に小さくなると、硝子中の水素イオンと溶液中の水素イオンとの間に高い電位差が起るわけで、此の電位差を低くせんとして次の様な反應が起る。例へば水酸化ナトリウム溶液では $Na^+ + (H) = (Na) + H^+$

水素イオンの活動度が非常に高い點では、此の逆反應が可能で、それが P_H の低い時の偏差となるわけである。尙 Schulze¹³⁾ の古い研究に、硝子と熔融硝酸銀の境界面を横切つて、次の反應が自然に且つ定量的に起ることが示されてゐる。



式中 Ag⁺, Na⁺ は融體中のイオンを表はし、(Na) 及び (Ag) は硝子中の相當した組織を表はす。更に又 Kraus 及び Darby¹⁴⁾ は一價のイオンが二價のイオンより遙かによく硝子中に入ることを發見してゐる。その他石英やパラフィン薄膜も水素電極として作用し、アルカリ溶液での偏差も同様な現象であるからかなり有力な説である。是等の現象を定量的に述べるに¹⁵⁾、電媒質中の陽イオンに就き有效な位置の數は制限され、且つ一定である。それを a とす。又た又一種のイオン(陽イオン)が固相中に取り上げられ、是等のイオンだけが固相の中を移動すると、假定する。然る時平衡點では、固相溶相間の電位差は、そこにあるすべてのイオンにつき同様である。今溶液中の濃度 C に比し、溶液中に與へられたイオンの數を無視し、又固相を稀薄溶液の様に取扱ふと、存する1.2なる二種のイオンにつき、次式が與へられる。

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{\frac{K_1 U_2 C_1}{U_1}}{C_1 + \frac{K_1 U_2 C_2}{K_2 U_1}}$$

ΔE を濃淡電池に於ける電位差について試みたと同様に測定すると、

$$\Delta E = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_1' + AC_2}{C_1 + AC_2} \quad \left(A = \frac{K_1 U_2}{K_2 U_1} \right)$$

となる。式中 C_i は溶液中の濃度、 U_i は固相に於ける易動度、 K_i は固相中にあるイオンの熱力學的ポテンシャルに就いての表示の積分定数である。A がたゞ一つの實驗に依つて得られるからには、すべての項は計算出来るわけである。此の説は甚だ興味あるが未だ實驗的根據が薄弱であるので今後の發展を待たねばならない。

(補) 水電極説

是は MacInnes 及び Belcher¹⁶⁾ に依り唱へられ、Dole¹⁷⁾ も後述する擴散電位説の強酸溶液中の偏差を説明する爲に唱へてゐるものである。即ち硝子はその中に水素イオンを與へる極少量の水を含んでゐる。是のイオンは他のどのイオンよりも容易に硝子表面を出入することが出来、硝子は一定の活動度を有する水素イオンの貯藏器として作用する。と考へる。MacInnes は、電極の偏差については、イオン交換説を以て説明してゐる。Dole は強酸性溶液では、若し水の活動度の異なる所を、硝子電極を横切つて水が移動すれば、附加的の電位差が起り、完全な水素電極から偏差すると考へる。それで水素イオンにつき、水の活動度が減少していつても、硝子を横切つて運れた水分子の数が不變の儘残つてゐるとすると數學的にも證明出来る。即ち S を一當量の水素イオンに依り硝子を横切つて運れた水の分子の數とし、 A_H を水素イオンの活動度とすれば、硝子薄膜の正味の電位差は、

$$E_1 = \frac{RT}{F} \ln \frac{A_H'}{A_H''} + S \frac{RT}{F} \ln A_{H_2O}'$$

となる。若し硝子が完全な水素電極として作用すれば、

$$E_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{A_H'}{A_H''}$$

強酸性溶液に於ける電極の誤差は

$$\Delta E = E_1 - E_2 = S \frac{RT}{F} \ln A_{H_2O}'$$

となり、電極誤差は溶液間の活動度の差に依つて起るものとなる。水電極説は比較的新しい説で、今後の發展は甚だ興味あると思はれるがやはり未だ實驗的證明の域に達してゐない。

(3) 擴散電位差説

擴散電位差説は、硝子薄膜は水素イオンのみ通過するといふ。Cremer¹⁸⁾ の考へに始まり、最近 Dole に依り大發展を遂げた説である。Cremer の考へを基として、ドンナンの膜平衡の式¹⁹⁾ から、或ひは陰イオンの易動度を零と置いた液連接電位差の式から水素電極の式が求められ、後に更に考へを廣めて、アルカリ溶液ではソヂウム或ひは他の陽イオンが硝子薄膜を通過して偏差の原因となるとの考へに到つた。

そして硝子電極の起電力は此の移動するイオン如何に依るものといふのである。Quitter¹⁹⁾ はこれに就き電解實驗を試み、その説が概して正當であると裏書きしてゐる。Dole²⁰⁾ の新しい研究に依れば、硝子の電氣傳導は電解的であつて、電子的のものでないから、電氣の通路には、

イオンが一つの活動度の層から他の層へ通過することがあらねばならない。此の移動が等温且つ可逆的に行はれる時には、硝子と水溶液間の接続電位差は基礎的の熱力學の微分方程式から次の方程式が得られる。この式は以前には硝子電極には適用されたことが無つたものである。

$$dE = -t_H \frac{RT}{F} d \ln A_H - t_{Na} \frac{RT}{F} d \ln A_{Na} - \dots + t_{OH} \frac{RT}{F} d \ln A_{OH} + t_{Cl} \frac{RT}{F} d \ln A_{Cl} + \dots \quad (1)$$

式中 t はイオンが境界を横切つて移動する数にして、 a はイオンの活動度を表はす。若し水素以外のイオンの移動の数が非常に小さいなら、 t_H は不変常數となり (1) 式は完全な水素電極の式となる。併し實際には水素以外にヒドロキシルイオンも通過することが判つてをり、又他のイオンも恐らく多少は通過するとも考へられる。而して電解生成物を分析しても、果して水素イオンが硝子中に入つたのか、ヒドロキシルイオンが溶液中に出て行つたのか識別することは困難である。何れにせよ溶液は 1 フアラデーにつき 1 當量の範圍で鹽基性になるであらうから、此の二つを熱力學的に區別するのも又困難である。ただ

$$dE = -t_H \cdot \frac{RT}{F} d \ln A_H + t_{OH} \cdot \frac{RT}{F} d \ln A_{OH} \dots \quad (2)$$

を考へると、 $t_H + t_{OH} = 1$ 、であるから、

$$\left. \begin{aligned} dE &= \frac{RT}{F} \cdot d \ln A_{OH} \\ dE &= \frac{RT}{F} \cdot d \ln A_H \end{aligned} \right\} \dots \quad (3)$$

を考へることが出来る。此の様に實驗的にも熱力學的にも、硝子電極が水素イオン電極なるか、ヒドロキシルイオン電極なるか、或ひは兩者の混合したものであるか區別することは出来ない。そこでアルカリ溶液中での電位差を決定するのは陽イオンのみであると假定し、又多少無理はあるが、境界をよぎる一定の易動度、均一系溶媒、理想氣體の法則の正しきこと、を假定したヘンダーソンとプランクの液連接電位差の理論式を、考へに入れてみる。今次の電池を考へる。

I	Glass	II
H ₂ O		H ₂ O
H	H	H
Na	Na	
A		B

上の假定に従ひ、A に於ける電位差は、次式で與へられる。

$$E_A = \frac{RT}{F} \ln \frac{U_H C_H' + U_{Na} C_{Na}'}{U_H C_H^G + U_{Na} C_{Na}^G} \dots \quad (4)$$

B に於ける電位差は

$$E_B = \frac{RT}{F} \ln \frac{U_H C_H^G + U_{Na} C_{Na}^G}{U_H C_H''} \dots \quad (5)$$

正味の電位差は、

$$E_G = \frac{RT}{F} \ln \frac{U_H C_H' + U_{Na} C_{Na}'}{U_H C_H''}$$

となる。但し U は境界層の中のイオンの易動度とする。活動度と濃度とを置換へると、次式の如くなる。

$$E_G = \frac{RT}{F} \ln \frac{A_H' + \frac{U_{Na}}{U_H} A_{Na}'}{A_H''} \dots \quad (6)$$

若し硝子が完全に水素電極として働けば、その電位差は、次の如くなるべきである。

$$E_H = \frac{RT}{F} \ln \frac{A_H'}{A_H''} \dots \quad (7)$$

(6)、(7) 兩式から硝子電極の誤差は、

$$\Delta E = E_G - E_H = \frac{RT}{F} \ln \frac{A_H' + \frac{U_{Na}}{U_H} A_{Na}'}{A_H'} \dots \quad (8)$$

となる。

此の式はアルカリ溶液中の硝子電極の挙動を、比較的よく説明するもので、即ち、(1) 誤差は水素イオンの活動度の減少と共に増加すること、(2) 一定の P_H に於いて、ソジウムイオンの増加と共に増加すること、(3) イオン相互間の相対的變化如何に従ひ、Na から Li まで順次に變化すること、(4) 若し水素イオンの活動度が非常に小さければ、誤差は直接ソジウムイオンの自然對數に比例し、又硝子電極は Horowitz の要求通りソジウム電極として、作用するといふことがよく説明される。(8) 式を定量的に試験する爲に、直線の形に變へて、次式を導く。

$$e^{F\Delta E/RT} - 1 = \frac{U_{Na} \cdot A_{Na}}{U_H \cdot A_H}$$

$$\text{或は} \quad \log[e^{F\Delta E/RT} - 1] = \log \frac{U_{Na}}{U_H} A_{Na} - \log A_H = \log B + P_H \dots \dots \dots (9)$$

式中 B は一定のソジウムイオンの活動度に於ける常數である $\log[e^{F\Delta E/RT} - 1]$ を縦軸に P_H を横軸にとると、單位のスロープを持ち、且つ横軸との交點が $-\log B$ になる直線が得られる。例へばソジウム溶液に就いての實驗結果を、此の新しい函數に従つて曲線を求めると、理論に極めてよく一致したものとなる。併し (9) 式ではスロープは 1 となつてゐるが、實際にはそれより小さくなつてゐる。此の原因は恐らく、境界を過ぎる一定の移動度並びに溶媒の均一性なる假定が正しくはないのであらうと思はれるが、確かではない。要するに、硝子・水の境界面で電氣的二重層が存し、アルカリ溶液では、陽イオンのみが境界を透過して偏差を生ずると考へてゐる。Dole は更に此の事に關し、Gurney の電氣化學の統計力學論を應用して説明を加へてゐる²¹⁾。Gurney²²⁾ は、ボルタの電位差論を解決する爲に、電氣化學に量子論と統計力學を適用して、表面と電極の電位差に就いて、方程式を導き、過電壓を説明し又合金からの鍍金を述べんとした。合金から鍍金をするには、二種のイオンの析出に依つて出来るものであるから、Gurney の合金に對する數學的研究は、アルカリ溶液では見掛けの起電力が二種のイオンに影響されるといふ硝子電極に、實際應用出来るものである。

即ち、硝子は物理的に合金と相似たもので、合金では、陽イオンが固定された位置を有し、負に荷電された電子が自由に動いて電流を運ぶ。一方硝子では、位置を固定されてゐるのは、負の硅酸イオンであつて、電氣傳導は陽イオンに依つてなされると解釋される。Gurney の説を硝子電極に應用する爲には、硝子中の陽イオンは平衡の位置を占め、是等の平衡の位置が相異なるエネルギー・レベルにあるイオンの分配がボルツマンの分配の法則に従ふといふことを假定しなければならない。硝子の水素電極としての機能は、水素イオンが溶液中で、水分子の平衡の位置から、硝子の表面の平衡の位置(溶液のポテンシャル・エネルギーよりも、低きか或ひは等しいレベルを有す。)へ、移動すると考へて、統計力學の立場から説明出来るのである。ある水素イオンが硝子表面に析出する時、(即ち d 轉移をなす時)、他の水素イオンは硝子表面で充分大きなエネルギーを持つて、溶けてゆく。(即ち S 轉移をなす。)平衡點では、S 轉移の數が d 轉移の數に等しくあらねばならない。そして境面のポテンシャルの方程式を得る爲には S 並びに d 轉移の數を出し、兩者を等しいと置けばよい。今硝子表面の水素イオンの最も低い量子レベルのエネルギーを U_H^{0g} と置き、水溶液中の水素イオンの最も低い量子レベルのエネルギーを、 U_H^{0s} 、ソジウムイオンに對して同様の量を夫々 U_{Na}^{0g} 、 U_{Na}^{0s} とする。隣接する分子の交互作用の爲に、グラウンド・レベル以上のあらゆるエネルギーは、振動のレベルで

あり得るわけであり、換言すれば、 U_0 と無限の間の U なる値はすべて存在し得る筈である。又振動レベル中表面イオンの分配は、ボルツマンの法則に依つて與へられると假定する。そして先づ最初に S 轉移の數、或ひは S 轉移に増加を來さない様な位置或ひは相互成形の數である S 轉移の數を計算し、硝子の單位面積に就いて、表面イオンの數の總和に對して、

$$(1/kT) \exp\{(U_H^0 - U)/kT\} dU \dots\dots\dots (10)$$

なる分數は、境界面のポテンシャルが存在しないとすれば、 U と $U+dU$ 間のエネルギーを有す。若し境界面のポテンシャル V が存在しなければ、硝子表面上のエネルギー・レベルは、 εV の積に依り溶液中のエネルギー・レベルに相對的に變つてゆく。(但し ε は單位の陽電荷)ポテンシャル零として電解質のポテンシャルを選べば(10)式は、

$$(1/kT) \exp\{(U_H^0 + \varepsilon V - U)/kT\} dU \dots\dots\dots (11)$$

となる。 S 轉移の數は表面の單位面積と接觸してゐる水分子の數 N_w に比例するから、

$$(N_w/kT) \exp\{(U_H^0 + \varepsilon V - U)/kT\} dU \dots\dots\dots (12)$$

となる。然しながら、表面部分は、ソジウムイオンで被はれてゐるかも知れなく、此の爲に水素イオンの S 轉移の數が減少してゐることになる。若し τ が水素イオンで被れてゐる單位面積についての割合を表はすものとすれば、 S の位置の數は、

$$(1-\tau) (N_w/kT) \exp\{(U_H^0 + \varepsilon V - U)/kT\} dU \dots\dots\dots (13a)$$

となり、同様にソジウムイオンについての S の位置の數は、

$$(1-\tau) (N_w/kT) \exp\{(U_H^0 + \varepsilon V - U)/kT\} dU \dots\dots\dots (13b)$$

となる。此處まではソジウムイオンと水素イオンとが硝子表面で同數の格子點を占めることが出來ると假定した。換言すれば、ソジウムイオンは水素イオンに占められてゐる如何なる點も占むることが出來ると假定した。併し此の假定は無くともよいのであつて、 a を水素イオンが占めることの出來る單位表面につきての格子點の數に等しいと置けば、 $a\tau$ は水素イオンに依つて占められる格子點の總和の割合となる。水素イオンに占められてゐない格子點の數は、 $a - a\tau$ に等しく、是について、ソジウムイオンは割合 δ を持つとする。 $(a - a\tau) \delta$ はソジウムイオンに依つて占められてゐる單位表面についての格子點の實際の數となり、 δ なる量は溶液の濃度とは關係なく、 τ は濃度と共に變動するものである。然る時、方程式(13a)、(13b)は、次の様になる。

$$a\tau (N_w/kT) \exp\{(U_H^0 + \varepsilon V - U)/kT\} dU \dots\dots\dots (14a)$$

$$\text{及び} \quad (a - a\tau) \delta (N_w/kT) \exp\{(U_H^0 + \varepsilon V - U)/kT\} dU \dots\dots\dots (14b)$$

d の位置の數は溶液中のイオンの數、 N_H 、 N_{Na} 如何に依り、又そのイオンのエネルギー、及びイオンの占め得る硝子表面の格子點の數に關係する。かくの如く、水素或ひはソジウムイオンについて、次の式が得られることになる。

$$a (N_H/kT) \exp\{(U_H^0 - U)/kT\} dU \dots\dots\dots (15a)$$

$$\text{及び} \quad a\delta (N_{Na}/kT) \exp\{(U_{Na}^0 - U)/kT\} dU \dots\dots\dots (15b)$$

此の取扱ひ方は、格子點が既に占められてゐると、ゐないに關らず、占められ得るどの格子點にもイオンが析出出來ると假定してある。平衡點では、 S 轉移の確率を乗ぜられた S の位置の數が、 d 轉移の確率を乗ぜられた d の位置の數と、等しくあらねばならない。今後者の確率の前者に對する比を、 β とすれば、

$$a\tau (N_w/kT) \exp\{(U_H^0 + \varepsilon V - U)/kT\} dU = \beta_H a (N_H/kT) \exp\{(U_H^0 - U)/kT\} dU \dots\dots (16a)$$

$$(a - \gamma a) \delta (N_W/kT) \exp\{(U_{Na}^{0s} + \varepsilon V - U)/kT\} dU = \beta_{Na} a \delta (N_{Na}/kT) \exp\{(U_{Na}^{0s} - U)/kT\} dU \dots (16b)$$

となる。\$Q_H\$ を \$(U_H^{0s} - U_H^{0g})\$ と等しいと置き、\$Q_{Na}\$ を \$(U_{Na}^{0s} - U_{Na}^{0g})\$ と等しいと置き、\$N_H/N_W\$ 並びに \$N_{Na}/N_W\$ が \$C_H, C_{Na}\$ に等しいとすれば、(16a)、(16b) 式は夫々次の式となる。

$$\gamma = C_H \beta_H \exp(Q_H - \varepsilon V)/kT \dots (17a)$$

$$1 - \gamma = C_{Na} \beta_{Na} \exp(Q_{Na} - \varepsilon V)/kT \dots (17b)$$

\$\gamma\$ なる量は容易に、(17a) (b) 式から消去出来る。即ち

$$C_H \beta_H \exp(Q_H - \varepsilon V)/kT + C_{Na} \beta_{Na} \exp(Q_{Na} - \varepsilon V)/kT = 1 \dots (18)$$

若し溶液中にソジウムイオンが無いならば、ポテンシャルは獨り水素イオン濃度のみに關係するから、(18) 式で \$C_{Na}\$ を零と置き、

$$V_0 = Q_H/\varepsilon + (kT/\varepsilon) \ln C_H \beta_H \dots (19)$$

を得る。\$\beta_H\$ が單位の大いさの因子であるから、(19) 式は普通の水素電極の電位差を表はす式となる。硝子電極の誤差は、\$V - V_0\$ と規定されてゐるので、(13)、(19) 兩式から、求められる。即ち、

$$V - V_0 = (kT/\varepsilon) \ln[(\beta_{Na}/\beta_H) C_{Na} \exp\{(Q_{Na} - Q_H)/kT\} + C_H]/C_H \dots (20)$$

以上述べた如く、硝子電極の統計力學的説明には、水素及びソジウムイオンの易動度に関し何等かの假定が必要とされてゐる。そして又陰イオンはこの電位差に何等影響を及ぼさないことも説明されてゐる。此の點、Gross の説より確かに優れてゐると思はれるが、\$U_H^{0g}\$ 及び \$U_{Na}^{0g}\$ の値がわからない爲に、定量的に試験することは出来ない。併し、種々の點で、擴散電位説の前の説明を、一層明瞭ならしめたと思はれる。

V 結 語

以上で、硝子電極の理論について大體説明した積りである。何れの説が最も正しいか未だ斷定は出来ない。恐らく既述の説が夫々關係して、非常に複雑な機構に依つて、電位差を生ずるものではないだらうか。

文 獻

- | | |
|--|---|
| 1) MacInnes, D. A., Ind. Eng. Chem., Anal. Edd., 1, 57 (1929). | 12) Schiller, H., Ann. Physik., [4] 74, 105 (1924). |
| 2) Ellis, S. B. & Kiehl, S. T., J. Am. Chem. Soc., 57, 2139 (1935). | 13) Schulze, G., Ann. Physik., [IV] 40, 335 (1913). |
| 3) Cremer, M., Z. Biol., 47, 562 (1906). | 14) Kraus, & Darby, J. Am. Chem. Soc., 44, 2783 (1922). |
| 4) MacInnes, D. A. & Dole, J. Am. Chem. Soc., 52, 29 (1930). | 15) Horovitz, K., Nature., 127, 440 (1931). |
| 5) 箱守氏, 電氣化學, 4, 284 (1936). | 16) MacInnes, D. A. & Belcher, D., J. Am. Chem. Soc., 53, 3315 (1931). |
| 6) Haber, F. u. Klemensiewicz, Z., Z. physik. Chem., 67, 385 (1909). | 17) Dole, M., J. Am. Chem. Soc. 54, 3095 (1932). |
| 7) 8) Gross, P. u. Halpern, D., Z. physik. Chem., 115, 54 (1925); 118, 285 (1925). | 18) Donnan, Chem. Rev., 1, 73 (1924). |
| 9) Hughes, W. S., J. Chem. Soc., 491 (1928). | 19) Quittner, F., Ann. Physik [4] 35, 745 (1928). |
| 10) Gross, P. & Halpern, D., J. Chem. Phys., 2, 136 (1934). | 20) Dole, M., J. Am. Chem. Soc., 53, 4260 (1931). |
| 11) Horovitz, K., Z. Physik., 15, 368 (1923); Z. physik. Chem., 115, 424 (1925). | 21) Dole, M., J. Chem. Phys., 2, 862 (1934). |
| | 22) Gurney, R. W., Proc. Roy. Soc., A136, 378 (1932); 134, 137 (1931). |
| | 其ノ他. Willams & Wilkins., The Determination of Hydrogen ions, (1925) Schwabe, K., Z. Elektrochem., 41, 681 (1935). |