

電氣的二重層及びイオン吸着

水 渡 英 二

緒 言

〔I〕 電氣的二重層の構造

- a) 平面二重層と擴散二重層
- b) ζ -電壓と ϵ -電壓との關係
- c) 固相内のポテンシャル低下

〔II〕 電氣的二重層の生因

- a) ポテンシャル決定イオン
- b) イオン分配平衡

c) 電子分配平衡

〔III〕 イオン吸着

- a) ポテンシャル決定イオンの吸着
- b) 對イオンの交換吸着
- c) 眞の電解質吸着 (Gibbs 吸着)
- d) 格子イオンの交換吸着
- e) 表面酸化膜

結 語

緒 言

固相と液相(溶液相)を接觸せしめると、その界面にイオンの集積等の原因により電氣的ポテンシャル差を生ずる。所謂電氣的二重層 (electrical double layer) と呼ばれるものである。この電氣的二重層の適確な知識は固液界面に起る總ての表面現象を説明する上に甚だ重要である。

又、毛細管電氣現象即ち電氣滲透 (electro-osmosis)、流動電壓 (potential of flow) 並びに膠質系に於ける電氣泳動 (cataphoresis)、泳動電壓 (migration potential) 等の運動學的の電氣現象に於て必要な概念は所謂電氣運動學的電壓 (elektrokinetic potential) であつて、普通 ζ -電壓と云ふ。これは電氣化學的現象に重要な Nemst の熱力學的電壓即ち ϵ -電壓と區別される。この兩者の關係は界面の電氣的二重層の構造及び生因を検討する事により始めて明らかとなる。

以下電氣的二重層の理論(構造並びに生成原因)に就き論じ、更にこれと關連して重要な溶液内の固體表面に起るイオン(電解質)の吸着現象を述べる事とする。尙、斷つておくが膠質學的に見て興味ある問題を主とし、従つて引例等もなるべく膠質系に關するものを採用した。

〔I〕 電氣的二重層の構造

電氣的二重層従つて ζ -電壓の概念を最初に確立した者は Helmholtz (1879) である。Gouy (1910) 及び Chapmann (1913) により修正され、所謂擴散性二重層の理論が建てられた。後、Stern(1924)により近代的の吸着理論を取入れられ大いに發展した。更に、最近 Janssen(1933)、Verwey (1935) 等によつて種々の實驗的根據より多少の改正がなされ、二重層の構造が次第に明らかになつて來た。

理解を容易にする爲、理論の發達經過を追ひつゝ述べ、且つ數式は結論の式のみ止め、なるべく構造圖(ポテンシャル圖)による事とした。

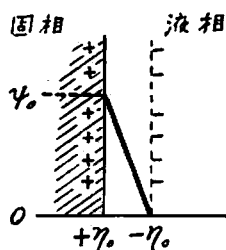
a) 平面二重層と擴散二重層

Helmholtz¹⁾ (1879) は二相の境界面に電氣的二重層が成立し、その有する電壓を ζ -電壓と云つた。しかも彼は二重層を簡單な平面的なものと考へた。例へば固體表面が單位面積に付て $+q_0$ だけ荷電されると、液相にはそれに對し $-q_0$ のイオン層が出来るが、そのイオン層は表面に接近した平面と考へる。即ち分子的な蓄電器とする。従つて第一圖の如く、二重層の厚

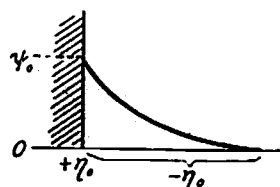
さを δ とすれば、電荷 η_0 と電圧 ϕ_0 との関係は(1)式により表はされる。

$$\eta_0 = \frac{D}{4\pi\delta} \phi_0 \dots\dots\dots (1)$$

(D: 透電恒数)



第一圖



第二圖

後に至り Gouy⁹⁾ (1910) は溶液内のイオンは平面的に配列するものでなく、イオンの熱運動と固体表面よりの静電的引力との平衡を考へ、こゝに擴散二重層 (diffused double layer) を提出した(第二圖参照)。しかしてイオンの分配には Boltzmann 法則を適用して次式を得た。

$$\eta_0 = \sqrt{\frac{D \cdot RT}{2\pi}} c \left(e^{\frac{F \cdot \phi_0}{2RT}} - e^{-\frac{F \cdot \phi_0}{2RT}} \right) \dots\dots\dots (2)$$

(c: 電解質の濃度, F: フラアデイ恒数, R: 氣體恒数, T: 絶対温度)

かくの如く二重層を取扱ふに平面的と空間的との二つの概念がある。但し Helmholtz 及び彼の考へをより一般的に説明した Perrin²⁾ 等も全く平面的なものと限定せず多少空間的であつてもよいと云ふ考へは持つてゐたらしい。唯、イオン即ち電荷の分配には無關係にその電位差に興味を向けた。これに反し Gouy は電荷の分配状態に主きを置き、電位差は單に概略に止めたと云へる。(其の後は主として後者の考へが用ひられてゐる^{10) 11)})。實際は Helmholtz の實驗的に求めた ζ -電壓に對し Gouy が理論的の基礎を與へたと見做される。しかし常に二重層の理論では電荷とポテンシャルとの概念の區別を明瞭にせねばならぬ。

何れにしても ζ -電壓は固体表面と溶液内との電位差と考へ、毛細管の流動電壓やコロイド粒子の泳動速度等の測定より求められる。例へば、泳動速度 u と ζ -電壓の關係は一般に次式で表はされる。

$$u = \frac{D \cdot E}{6\pi V} \zeta \dots\dots\dots (3)^*$$

(V: 粘度, E: 電場の強さ)

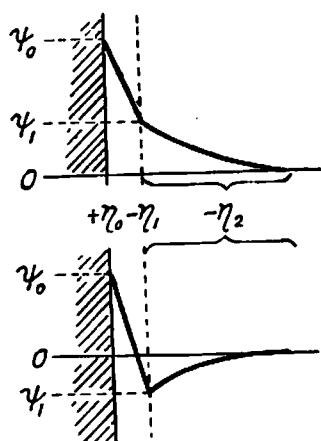
b) ζ -電壓と ϵ -電壓との關係

固液二相の界面に於て上述の ζ -電壓の他に熱力學的の ϵ -電壓が存在する。しかも夫々獨立に同一界面に就いて決定されるが、この兩種の電壓は種々の點でその性質を異にしてゐる。その主なる差違を挙げる。先づその數値を甚だ異にする。即ち ϵ -電壓は 1 volt 内外であるのに、 ζ -電壓は 0.1 volt 以下である。又電壓と電解質濃度との關係が異なり、 ζ -電壓は少量の電解質により影響を受ける事が非常に大きい。即ち ζ - c 曲線には極大や極小の現はれるのを特徴としてゐる。尙、 ϵ -電壓の存在しない界面に ζ -電壓の現はれる事がある。以下電気二重層の構造を詳細に検討しながら、 ζ -電壓と ϵ -電壓の關係を述べる。

Stern^{9) 10) 11)} (1924) は溶液相のイオンの一部分のみが表面の引力より自由であると假定した。

* 分母の 6 に關しては議論がある。Helmholtz¹⁾, Perrin²⁾, Smoluchowski¹³⁾, Buzáph¹⁶⁾ 等は u は粒子の形及び大きさに無關係とし上式を認める。しかし Debye 及 Hückel⁷⁾ は球では 6 でよいが圓筒形では 4 であると云ひ、Henry⁸⁾ は粒子が小になるに従ひ 4→6 になると云ふ。

即ちイオン(電荷)を表面に固定された部分と自由に動き得る部分とに分つた。前者の部分の液層の厚さは恐らく一分子の大きさを越えない程度にて、Helmholtz と同様 (1) 式を適用し、後者の部分は固定液層の面より始まり液相の相當内部に及ぶ擴散的なものと考へ Gouy の理論式 (2) を適用した。依つて、(第三圖参照)



第三圖

$$\eta_0 = \frac{D}{4\pi\delta}(\psi_0 - \psi_1) \dots\dots\dots (1')$$

$$\eta_2 = \sqrt{\frac{D \cdot RT}{2\pi}} c \left(e^{\frac{F\psi_1}{2RT}} - e^{-\frac{F\psi_1}{2RT}} \right) \dots\dots\dots (2')$$

更に彼は固定された層のイオンの分配状態は吸着により支配されると考へ、吸着には Langmuir の吸着理論を用ひた。而して正負兩イオンに對し特別な力——特性吸着ポテンシャル (spezifische Adsorption-potential) の考へを導入した。その結果のみを示すと次式の如くであり、これを二重層の吸着式と呼んだ。

$$\eta_1 = FZ \left(\frac{1}{2 + \frac{1}{c} e^{\frac{\phi_- - F\psi_1}{RT}}} - \frac{1}{2 + \frac{1}{c} e^{\frac{\phi_+ + F\psi_2}{RT}}} \right) \dots\dots (4)$$

茲に Z は單位面積に對するイオンの最大吸着量、 ϕ_+ , ϕ_- は夫々陽イオン及び陰イオンの特性吸着電壓である。 $\eta_0 = \eta_1 + \eta_2$ ならば上式を代入して次の關係式が導き出される。

$$\begin{aligned} \frac{D}{4\pi\delta}(\psi_0 - \psi_1) = & \sqrt{\frac{D \cdot RT}{2\pi}} c \left(e^{\frac{F\psi_1}{2RT}} - e^{-\frac{F\psi_1}{2RT}} \right) \\ & + FZ \left(\frac{1}{2 + \frac{1}{c} e^{\frac{\phi_- - F\psi_1}{RT}}} - \frac{1}{2 + \frac{1}{c} e^{\frac{\phi_+ + F\psi_2}{RT}}} \right) \dots\dots\dots (5) \end{aligned}$$

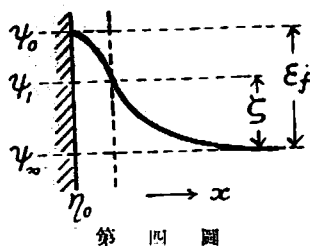
扱、 ψ_0 は固相内部と溶液相内部との全電位差であるから ϵ -電壓にて、 ψ_1 は固定層 (Stern 層) と外側の擴散層との間の電位差なれば、これが電氣運動學的に現はれる ζ -電壓であると考へる¹⁶⁾。即ち ϵ -電壓と ζ -電壓とは固相表面と固定液層の電位差だけ異なる事となる。Greek は ϵ -電壓を垂直電位差 (transverse potential difference)、 ζ -電壓を接線電位差 (tangential potential difference) と呼んだ。而して丁度前者は流星が地球の大氣に垂直に落ちる時の空氣の抵抗にて、後者は大氣の上層を横ぎる時の抵抗の如きものと考へられる。

尚、 $\psi_0 = \epsilon$, $\psi_1 = \zeta$ とすれば (5) 式は ζ -電壓と電解質の濃度 c との關係を示すもので、複雑な函數である。各イオンの特性吸着に就て適當な知識がない爲、 ϕ_+ , ϕ_- を c の函數として表はされず、従つて (5) 式より ζ - c 曲線を理論的に算出することは不可能であるが、その實驗的に得られた曲線が前述の如く單純でなく極大極小を有する事實は期待し得る。

以上にて ζ -電壓と ϵ -電壓との關係は説明されたのであるが、最近に至りその差と考へられた固相表面と固定液層間の電位差は殆んど零である事が解つて來た。それを次に述べる。

c) 固相内のポテンシャル低下

Janssen¹⁷⁾ (1933) は一價イオンに關し Gouy の説より出發し次の式を得た。



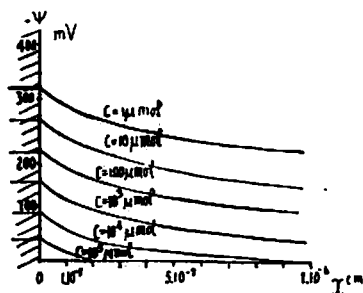
第四圖

$$\epsilon_f = \psi_\infty - \psi_0 = \frac{2RT}{F} \sin^{-1} \sqrt{\frac{\pi \eta_0^2}{2cD \cdot RT}} \quad \dots (6)$$

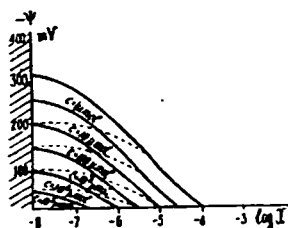
茲に、 ψ_∞ は液體内部即ち界面より遠く離れた點の電壓、 ψ_0 は界面($x=0$)での電壓にて、その間の電位差が ϵ_f である(第四圖参照)。これは既に Müller⁶⁾ が Maxwell-Boltzmann 法則より導いた結果と略同一である。更に界面より x だけ離れた點と液相内部の點との電位差として次の式を得てゐる。

$$\psi_\infty - \psi_x = \frac{2RT}{F} \ln \frac{\cos 2Fx \sqrt{\frac{2\pi c}{D \cdot RT}} + \sqrt{\frac{2cD \cdot RT}{\pi \eta_0^2}} + 1}{\sin 2Fx \sqrt{\frac{2\pi c}{D \cdot RT}} + \sqrt{\frac{2cD \cdot RT}{\pi \eta_0^2}} + 1} \quad \dots (7)$$

この式より $D=81$ (水の透電恒數)、 $\eta_0=10000$ e.s.u. として計算し、種々の電解質濃度に於けるポテンシャル曲線を求めたるに第五圖の如くである。電荷 η_0 を 1000 e.s.u. に減ずると第六圖の點線の如くなる。即ち濃度が小になる程擴散二重層は外方まで擴がつてをり、その厚さは



第五圖



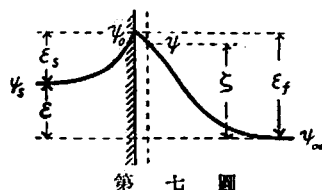
第六圖

濃度にのみ關係し電荷の値には無關係である。又、固定層の厚さは一分子又は多くとも二、三分子と考へられるから、 10^{-7} cm の處を見るに表面の電壓 ψ_0 と非常に僅かしか違はないで、この差は電荷の値が小になる程少い事が解る。普通電荷の値は 70~4000 e.s.u. であるから殆んどその差はないと考へてよい。依つて既に ζ -電壓と ϵ -電壓の差と考へられてゐた表面と固定層との電位差 ($\psi_0 - \psi_1$) が零に近い結果となり、その差の説明を他に求めねばならぬ。

それは今まで考へなかつた第三の電位差を必要とする。今、固體面にイオンの吸着層が出来た場合、この電氣的な層は附近の溶液内に同種電荷のイオンの排除と反對電荷のイオンの集積とにより電位差 (ϵ_f) の生ずる事はこれまで通りであるが、固相内部にも亦一種のイオン分配が生じ、それが固相内の電位差 ϵ_s を誘起すると考へる。而して第七圖より解る如く ϵ -電壓とは固相内部の電壓 ψ_s と液相内部の電壓 ψ_∞ との電位差にて、 ζ -電壓はその運動電氣學的電壓の定義より固定層と液の内部との電位差である。上述の如く $\zeta = \epsilon_f$ ならば $\epsilon = \epsilon_f - \epsilon_s = \zeta - \epsilon_s$ 、即ち ϵ と ζ との差は固相側に起る電位差 (ϵ_s) と云ふ事になる。

Verwey^{25) 26)} (1934) は上述の Janssen が理論的に考へたと同様な結果を膠質系の實驗結果より得てゐる。

沃化銀ゾルの泳動速度の測定結果より (3) 式を用ひて計算すれば $\zeta = -72$ mV となり²⁷⁾、更に

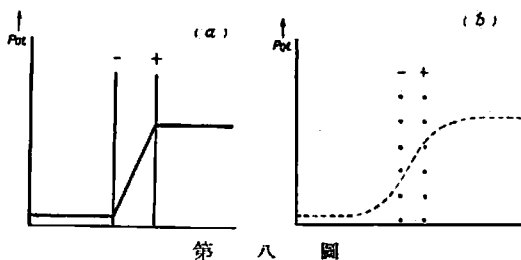


第七圖

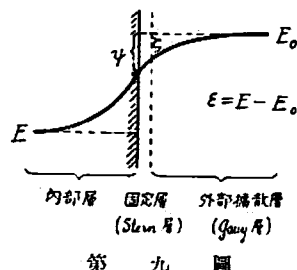
この値より(2')式を用ひ $\eta_2 = -430$ e.s.u. となる. 一方 AgI コロイド粒子の大きさは大體 40~50 m μ と解つてをり, そのゾルの傳導度測定結果より一個の粒子に對する“自由”電荷として $f=240$ El. 及びゾルの分析結果より全電荷として $l=440$ El. と云ふ値が得られる. 従つて $\frac{l-f}{f} = \frac{\eta_1}{\eta_2} = 0.83$ より $\eta_1 = -360$ e.s.u. となる. これら $\zeta(=\phi_1)$, η_1 , η_2 の値を Stern の (5) 式に入れ $\phi_0 = -82$ mV を得る. 然るに AgI 電極の電壓測定結果 $\varepsilon = -174$ mV が得られてゐる. 依つて ε , $\zeta(\phi_1)$, ϕ_0 の値を比べると, ζ と ϕ_0 とは略等しい. 即ち固相表面と固定層との電位差が殆んど零である事が解る(第三圖参照). しかも ζ と ε とは一致しない.

更に彼はこの原因として Janssen と同様固相内に起るポテンシャル低下によるとしたが, その理由を次の如く解釋した. 一般に固體表面への氣體の吸着に關して吸着表面は一樣なものでなく活性點を考へてゐる. 後述する如く二重層は固定表面へのイオンの吸着により起るのであるが, このイオン吸着に關しても同様であると思つてよい. その一つの證明として AgI ゾルに關する實驗²⁰⁾ がある. 透析しない AgI ゾルはその電荷の表面密度は普通のゾルに比べ非常に小であるが, 熟成により更に減少する. この熟成現象の分析的及び X-線的の詳細な研究よりして, AgI 粒子上のある活性點のみに I⁻ イオンが存在する結果を得た. この活性點は Smekal の結晶の Lockerstellen とか H. S. Taylor の active spots と同様であらう. 亂れてない結晶面は二重層に貢獻しない, この事は結晶成長の最近の概念と一致してゐると云ふ.

要するに表面の電荷は均一的に分配されてゐるものでなく, 小數點に集められてゐる. 板狀蓄電器のポテンシャルは連続電荷の際は第八圖 (a) の如くであるが, 比較的大きな距離に集められた電荷の時は (b) の如く蓄電器の外側にも殘餘の電場が存在する.



第八圖



第九圖

即ち二重層のポテンシャル低下の一部は固相内にも起る. 依つて界面のポテンシャル曲線及び二重層の構造は第九圖の如くであると考へる.

[II] 電氣的二重層の生因

前節に於て電氣二重層の構造が理解されたと思ふ. 然らばかゝる二重層は如何にして生ずるか, その一般的原因として次の場合が考へられる.

イ) 正又は負に荷電した粒子の脱出. 最も簡単な場合は電子の脱出, 即ち “thermionic emission”.

ロ) 吸着ポテンシャル “adsorption potential”. 正負兩イオンの不等吸着による.

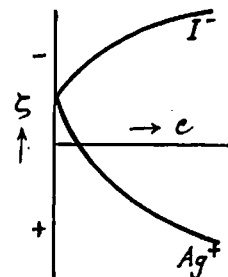
ハ) 液面ポテンシャル “lyoelectric potential” (Freundlich). 雙極子を有する中性分子の整向による. 普通平面二重層であるが, 擴散二重層を供ふ.

膠質粒子の場合等固液界面に生ずるものは主として ロ) である.

a) ポテンシャル決定イオン

今、電解質 AB を溶液に接触せしめる。溶液はあらかじめ AB にて飽和してゐるとする。この飽和量は少量であつても、 A^+ 及び B^- イオンの濃度はその濃度積 ($c_A \times c_B$) 以内に於て變じ得る。固液兩相とも A^+ イオンを有するが、一般に兩相に於けるこのイオンの熱力學的ポテンシャルは等しくない。従つて A^+ イオンは境界面を横切つて一方例へば固相より液相に動く、 B^- イオンは逆方向に移動する。何となればイオンの濃度積は一定に保たねばならぬから。かゝるイオンの移動により固相 AB は B^- イオンを多量に含み陰に荷電するから、この電荷の爲或る點にて引續く移動は止まる。靜電氣的理由によりこの陰電荷及びそれに對して溶液内の同量の陽電荷は界面の附近に位置し、そこにポテンシャル低下が出来る。即ち二重層が形成されるのである。Lange は固相及び液相に共通なるイオン (A^+ 又は B^-) をポテンシャル決定イオン "potential-determining ion" と呼んだ。

膠質系の場合の一例を挙げる。硝酸銀溶液と沃化加里溶液の混合により沃化銀のゾルが生ずるが、この際 $AgNO_3 + KI = AgI + KNO_3$ の化學量論的な量を混すると安定なゾルは出來ず、 $AgNO_3$ 又は KI の何れかを過剰に加へねばならぬ。前者を過剰に加へる時は陽ゾルを生じ、その際のポテンシャル決定イオンは Ag^+ である。後者の場合は陰ゾルにて、 I^- である。尚、 AgI ゾルは陰ゾルの方が安定にて、 Ag^+ の附着した陽ゾルを稀釋すると陰ゾルとなる(第14圖参照^{18), 19})。この ζ - c の關係はゾルのみならず、 AgI 結晶に就いても Lange 及 Crane²⁰), Kolthoff 及 Sanders²¹) 等が見出してゐる。當量濃度の $AgNO_3$ と KI を混する際には別に抗凝析電解質 (stabilizing electrolyte) 或は解膠電解質 (peptisations electrolyte) を必要とする。この際 KI , KBr , KCl , KCN , $KCNS$ は有効、 KNO_3 , K_2SO_4 , K_2CO_3 , K_2HPO_4 , $K_2Cr_2O_7$ 等は無効、 $K_4Fe(CN)_6$ はその中間である。即ち AgI と結晶格子の類似した混品を形成するものがよい。即ち I^- , Br^- , Cl^- , CN^- , CNS^- イオンのみがポテンシャル決定イオンとして作用し得るのである。



第十圖

b) イオン分配平衡

最近 (1937, Nov.) オランダにて開催された疎水膠質に關するシンポジウムの席上にて Verwey²²) はこの問題に關し次の様な論説を發表した。

沃化銀を例として説明する。今 AgI 結晶と Ag -鹽の水溶液との間のイオン平衡 (ionic equilibrium) を考察する。(i) 先づ問題を簡單にするため兩相が分離されてゐると假定する。但し Ag^+ イオンは可逆的に一相より他相に移行出来るとする。電氣的中性の場合より出發するに、 AgI 固相より溶液相に移行する Ag^+ イオンの數と逆方向に移行する Ag^+ イオンの數とは一般に異る。従つて Ag^+ イオンの過剰の爲一相は陽に荷電し、他相は等量の I^- イオン過剰の爲に陰に荷電する。兩方向への Ag^+ イオンの移行が同一量となつて平衡が成立する。この熱平衡の條件を導びき出そう。兩相の電荷の爲にポテンシャル差が出来る。こゝに考へるポテンシャルは兩相の自由電荷に基くポテンシャル即ち所謂ボルターポテンシャル (volta-potential) ϕ 及び ϕ' である。今 AgI 固相より一個の Ag^+ イオンを除去するに要する仕事量を α とすれば、 ϕ なるポテンシャルの相より除去するには $\alpha - e\phi$ を要する。又イオンの相互作用を無視し得る程の稀薄な Ag -鹽溶液より Ag^+ イオンを除去する仕事を α' とし、電氣量を考へれば

同様に $a' - e\psi'$ となる。更に溶液中の Ag^+ イオンの濃度を c とし、電氣的中性 ($\psi = \psi'$) になる爲の溶液の濃度を C とする。この C は假想的の濃度であるが、 AgI 溶液の自由エネルギー即ち溶解度より計算し得る。溶液中にては Ag^+ イオンに對し理想瓦斯の法則が適用されるとすれば、Boltzmann 分配則より平衡にては

$$C \cdot e^{-\frac{a - e\psi}{kT}} = c \cdot e^{-\frac{a' - e\psi'}{kT}}$$

なり。これより平衡状態のボルターポテンシャル差は

$$\psi - \psi' = \frac{a - a'}{e} + \frac{RT}{F} \ln \frac{c}{C} \dots\dots\dots (8)$$

$$\left(0.058 \log \frac{c}{C} \right)$$

にて表はされる。これ即ち Nernst 式である。

ボルターポテンシャル ψ と相内のポテンシャル ϕ との差は χ ——自由表面の界面ポテンシャル——である。* 依つて a' と水和エネルギー (hydration energy) H との関係は

$$a' = H - e\chi'$$

である。(8)式は兩相間の可逆的イオン交換が起れば二相は荷電し、ボルターポテンシャル差の出来る事を示す。唯 Ag^+ イオンの單一濃度に對して、 $c = C \cdot e^{-\frac{a' - a}{kT}}$, $\psi = \psi'$ にて荷電は起らない。

(ii) 次に AgI 固相と溶液相とを互に接觸せしめた實際の場合に就き兩相間の熱平衡を立てて見る。(i) の場合にてはポテンシャルの零點 ($\psi = \psi'$) と電荷の零點 (即ち兩相が中性) とが一致した。しかし接觸せしめた場合では、最早これらの零點は溶液中の Ag 鹽の同一濃度では一致せず、この點のみが複雑となる。

若し兩相が互に無限の距離にある場合、或るボルターポテンシャル差 $\psi - \psi'$ に對する電荷は自由相の電氣容量により決定される。その値は非常に小である。若し兩相間の距離 d が減少すれば、平衡状態に於ける電荷はそこに出来た二重層のため増した容量だけ増加せねばならぬ。それは $\frac{1}{d}$ に比例する。しかしこの場合に於ても電荷の零點とポテンシャルの零點 ($\psi = \psi'$) とは一致する。遂に若し兩相が接觸して、それらの自由表面の一部が新らしく固液界面を形成した場合、全電荷は二重層の容量によつてのみ實際に決定される。この平衡状態に於ける自由表面のポテンシャル差 $\psi - \psi'$ はなほ同一である。なんとすれば真空を介する分配平衡には何ら變りがないから。しかし界面に於て AgI や溶液分子がお互の作用圏内に入り、自由表面に於ける排列と全く異つた型に整向されるなら違つてくる。この新しいポテンシャル差はイオンの分配平衡の移動により釣合はされる。依つて電荷の零點に對する Ag^+ イオンの濃度は最早 $\psi = \psi'$ のそれと異つた値に移動する。

この新しい界面に於ける自由電荷によらぬ χ -ポテンシャル差を χ_e にて表はすとする。これは一般に $\chi - \chi'$ と異なり、電荷の零點は次の條件を満足する Ag^+ イオンの濃度に移動する。

*12) ψ : Volta-potential. 相の外側の二點間の靜電氣的 (electrostatic) ポテンシャル。外部接觸電壓 (external contact potential).

ϕ : Galvani-potential. 相内の電氣化學的 (electrochemical) ポテンシャル。

χ : 界面ポテンシャル ("interface potential"—Lange). 相内より電子の脱出の total work. 即ち熱電子仕事函数 (thermionic work function).

$$\psi - \psi' = \chi_c - (\chi - \chi')$$

従つて電荷の零點は次式により決定される。

$$\chi_c - (\chi - \chi') = \frac{a - a'}{\epsilon} + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_n}{C} \quad \dots\dots\dots (9)$$

故に

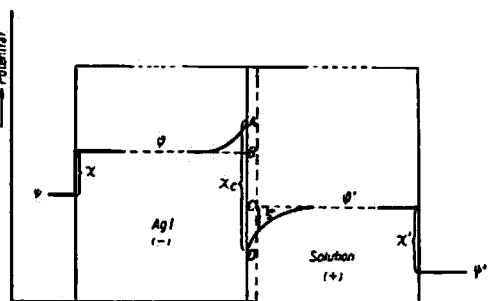
$$\chi_c = \frac{L - H}{\epsilon} + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_n}{C} \quad \dots\dots\dots (9')$$

茲に H は前に述べた如く Ag^+ イオンの水和エネルギーである。 L は Ag^+ イオンを AgI より除去するに要するエネルギーにて、 H と同様に

$$a = L - \epsilon \chi$$

である。 L の値に就いては、 χ_c を決定出来る程充分には知られてゐぬが、 H に對して行つたと同様な理論的計算により得られる。 c_n の観測値は 10^{-4} である。種々の系に對する χ の電荷の零點の實驗的決定と同時にボルターポテンシャル差の直接測定が出来るなら、從來知られなかつた χ -ポテンシャルの大きさ及び符號が解る。かくの如くして膠質學的の界面現象を溶媒和エネルギー、仕事函数、格子エネルギー等の物理化學的に重要な値と關係づけられる。

之を要するに二重層の電荷の原因は Ag^+ イオン (又は I^- イオン) が AgI 固相と溶液相とに分配される能力である。その電荷の符號及び大きさ、従つてその自由電荷により起されるポテンシャル差——これを二重層ポテンシャル(double layer potential)と呼ぶべきである(第十一圖 $AB+CD$)——は内部ポテンシャル差 ($\phi - \phi'$) と外部ポテンシャル差 ($\psi - \psi'$) と異なる。



第十一圖

これは兩相に於ける Ag^+ イオンの自由エネルギー、界面の χ -ポテンシャル及び溶液の Ag^+ イオンの濃度により決定される。又一般に次の如く云へる。二相界面の電氣的二重層は兩相に存在又は含まれ得る所謂“ポテンシャル決定イオン”(一種又は數種)の熱交換により形成される。7

全ポテンシャル差従つて二重層ポテンシャルはポテンシャル決定イオンの濃度の對數に比例 ($\times 58\text{mV}$) するから、若し二重層

の容量が一定なれば電荷もそれに比例する。しかし電氣化學的實驗よりして求めた恒数は0.058と少しく異なる。上式はイオン平衡のみより出したもので、嚴密にはイオンと共に電子の平衡を考へねばならず、従つて兩相での原子或はイオンの生成確率を含めねばならぬのである。幸ひ自由電子や原子の生成エネルギーは非常に高くその濃度は略し得るから、この複雑な平衡は考へなくてよい。しかし何らかの理由により、二重層での物質の移動が不可能なときには電子平衡 (electronic equilibrium) が重要となる。その場合を次に述べる。

扱、 ζ -電壓は二重層ポテンシャルの一部であるが、ポテンシャル決定イオンの交換平衡より上述と同様に決定される。しかしより複雑にて一定の物理量との關係は容易に見出されぬ。後に述べる様な複雑な吸着でない場合には、二重層ポテンシャルや電荷が零なる時も零である。整向した H_2O 分子の雙極子、分極效果、 AgI 表面での格子歪に基づく平均の表面ポテンシャル χ_c は、完全な結晶表面を多く有する大きな結晶の方が比較的稜や角の多い小さい結晶

より正の値を有するだらう。又、種々の理由よりイオン格子結晶の表面は陰イオンの層にて覆はれる場合が多く、近接する H_2O 分子は正の H 極を結晶の方にしてゐると思はれる。しかもこの配列は彎曲した面よりも完全な結晶面にて強い。従つて大きな AgI 結晶の方がより負の全電荷、即ちより負の ζ の値を持つと云ふ事實は説明し得る。

c) 電子分配平衡

AgI ソルの實驗結果よりしてその單位面積に對する二重層の電氣容量が決定し得る。その値は理論的に考へられる値や Hg-溶液系に關する電氣毛管現象より得た値に比べ非常に小さい。これが AgI の二重層が稜角等の活性點のみに存在すると考へる他の一つの理由である。AgI 表面の90%は Ag^+ や I^- イオンの分配平衡を閉塞されてゐると考へられる。それ故 Krut は不活性の AgI 面は多少なりともパラフィンの如き無關係の面であると假定した。

このパラフィンは水又は稀薄な電解質溶液に對し負の ζ -ポテンシャルを有するが、一般にかくの如き溶液にイオンを與へる事の出來ぬ物質の電荷の原因は何であらうか。それは電子の移行によると考へられる。かゝる電子平衡に關する詳細な論述は省略するが、イオン平衡の場合と同様にボルターポテンシャル差を生ずるのである。勿論その値は異なる。

若しかくの如く何かの理由より物質の移行が不可能であり電子平衡が起つてゐるとすれば、大きな熟成した AgI 結晶には異つたポテンシャル差が期待される。實際、AgI の完全結晶面では Ag^+ や I^- イオンの除去又は添加に非常に大きな活性化エネルギーを供給せねばならぬのでイオン平衡は極端に長時間の後に達せられる。従つてかゝる場合は一時的に電子平衡が成立する。この大きな結晶の異種の ζ -ポテンシャルの説明は、よく知られた結晶成長に關する Kossel 及 Stransky の理論に適合する。又 AgI ソルのポテンシャル決定イオンの分配平衡(稜角に於ける)が完成するには數時間を要すると云ふ Krut 及 van Gils²⁹⁾ の觀察により支持される。それ故大きな結晶の ζ の測定は主としてかゝる“電子的”二重層による外部イオン圈を検してゐるのである。勿論電池による全ポテンシャル差 (ϵ) の測定にはイオン移行(活性點のみに起る)を作ふ仕事を觀てゐる。結晶の活性點と不活性點に於けるポテンシャル差の不一致が平衡に達する事は決してないから、接線的ポテンシャル ζ は處々により異つてをり、かなり二重層の性質が複雑である。特に溶液側に於て甚だしい。丁度電解分極の状態に似てゐると思はれる。

膠質等の場合にもこの第二の電子平衡が決して起つてゐないとは考へられぬ。以上 Verwey の説は未だ完全なものでなく、なほ疑問の點も多いと思はれる。又、最近 Kasper 等^{29) 30)} はポテンシャル決定イオンの吸着と ζ -電壓(二重層)との關係を熱力學的數式により解き Stern の吸着説を一般化した新しい式を導びいてゐる。

[III] イオン吸着

以上固液界面の電氣的二重層に就いて述べた。次にこれに關連してかゝる表面の電解質吸着に關し論ずる。Krut²⁹⁾, Verwey^{24) 25) 26)} 等は一般に吸着の名の下に呼ばれてゐる現象を四つの異つた現象に分類した。以下夫々に分けて述べる事とする。

a) ポテンシャル決定イオンの吸着

前節 a) にて述べた如く二重層の生成はポテンシャル決定イオンの移動による。即ちこれは

一種の吸着と考へられる。今若し AgI が沃化水素酸 (HI) の溶液により陰に荷電するとする。その時 I^- イオンが溶液より AgI 表面に移行したので、逆方向に移行する Ag^+ イオンは極く小量である。なんとすれば沃化水素酸溶液中の Ag^+ イオンの濃度は非常に小さいから。従つて實際のイオン移動は一方である。移動した即ち同化(吸着)された I^- イオンと等量の H^+ イオンは溶液相に止まり二重層の外部層を形成する。従つて全體としてはある量の HI が二重層を造る爲に溶液より AgI に“吸着”された結果となる。

一般に二重層の構造即ち膠質系にてはゾルの構造を表はすに、上例に就いて見るに $[AgI]I^- \dots H^+$ の如くとする。ポテンシャル決定イオンである I^- を表面イオン (surface ion) と呼び、 H^+ を對イオン (counter ion, Gegen ion) と呼ぶ。* Weiser²¹⁻²⁴⁾ 一派は更にこの関係を圖にて示し、種々の膠質系の構造及びその凝析現象の理解を容易にしてゐる。その一例は第十二圖の如くである。尚、膠質イオン説 (Pauli, Valkó 等) は膠質粒子を質量及び電荷の大きなイオンと考へ、ゾルを陰陽兩イオンに分れてゐる電解質溶液と考へ、普通のイオンと同様な取扱ひをするのである。

今、單位質量の固相に吸着されるポテンシャル決定イオンの量を x とする。一般に平衡状態では ϵ ポテンシャルは Nernst 式

$$\epsilon = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln c$$

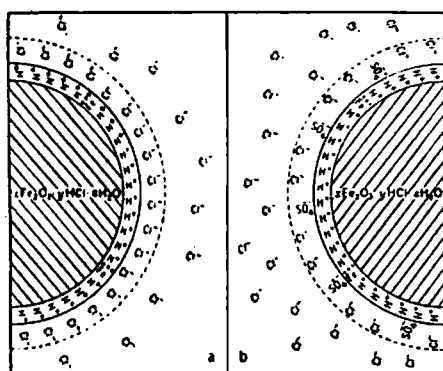
によりポテンシャル決定イオンの濃度 c と關係づけられてゐる。二重層の電氣容量は一定であるから、 x は ϵ に比例する。従つて次の關係が成立する。

$$\left. \begin{aligned} x &= k_1 + k_2 \log c \\ dx &= k \, d \log c \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (10)$$

これがポテンシャル決定イオンの吸着等温式である。この關係式は Lange 及 Andlauer²⁷⁾ によつてボルターポテンシャル及びガルバーポテンシャルの概念からより理論的にも導き出されてゐる。

實驗的にもこの關係はよく確められてゐる。例へば Verwey 及 Kruij²⁸⁾ は透析した AgI ゾルに對する I^- イオン吸着に就いて正しくこの關係の成立するのを見た。尚、中和點に於ける I^- イオンの濃度を求めたるに $c_i = 5 \cdot 10^{-10}$ (従つて $c_{AgI} = 0.6 \times 10^{-6}$) にて、かゝる電荷の零點と ζ -電壓の零點 (前述第十圖 $\zeta=0$ の c の値) とがよく一致した。これより純水中にて AgI が陰に荷電してゐるのは過剰の I^- イオンが吸着されてゐる爲にて、從來考へられた OH^- イオンの特別吸着でない事が解る。又 I^- イオンの溶液より AgI 固相への移動の傾向は Ag^+ イオンのその約 10000 倍と考へられる。かゝる電荷や ζ 電壓の零點の非對稱性が AgI ゾルのあらゆる舉動を支配する。

* フランスの Duclaux 等はコロイド粒子をミセル (micelle), その溶媒をミセル間液 (liquide intermicellaire) と呼び、更にミセルを普通の電解質と同様に電離するとして、その特異なイオン (大きさ、電荷が大) の方をグラニュール (granule), 普通の方を自由イオンと呼んでゐる。



(K_2SO_4 添加前後の酸化第
二鐵コロイド粒子の構造)

第十二圖

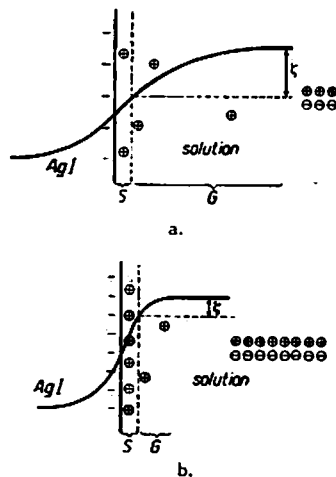
この他(10)式の確められた実験例は第一表の如くである。

第 一 表

吸 着 剤	吸 着 物 質	方 法	實 験 者
AgI	Ag 鹽	傳 導 度 測 定	Beekley 及 Taylor ²⁸⁾
AgCl (膠質及沈澱)	Ag ⁺ , Cl ⁻	電 位 差 滴 定	Lottermoser 及 Peterson ²⁹⁾
Hg (金 屬)	Hg(NO ₃) ₂	毛管電氣現象	
AgBr	KBr	電 位 差 滴 定	Schwartz
AgI (沈 澱)	AgNO ₃ , NH ₄ I	"	Lange 及 Berger ³⁰⁾
AgI (膠 質)	KI	"	Verwey 及 Kruyt ²⁰⁾

しばしばこの種の吸着と後で述べる眞の吸着や他の現象とが混同されてゐるのを見る。しかしこの種の吸着に適用される吸着式(10)及びポテンシャル決定イオンが二重層の生成に必要であると云ふ事實を考へてをくと明確である。

次に、かゝる吸着に於ける電解質の濃度と二重層の關係に就いて見る²⁹⁾。それには理解を容易にする爲、第1節で得たポテンシャル曲線(第九圖)を用ひて説明する。先づ、イ) 電解質の濃度が増加すれば擴散二重層の容量從つて全二重層の容量を増加する。しかし二重層を横切る全ポテンシャル差 ($E-E_0=e$) は一定でなければならぬから、全電荷は増加する。それには溶液より更にポテンシャル決定イオンが同化(吸着)されねばならぬ。ロ) 外部層の容量の減少と電解質濃度の増大は二重層の溶液側に於ける電荷の分配、即ち對イオンの固定層 (Stern 層) 及び外部擴散層 (Gouy 層) への分配を次の如く變化する。Gouy 層に於ける電荷の全電荷に對する比が最初より減少する。しかしイ) により全電荷の増加があるから、イ), ロ) 兩者の影響によりこの層の自由電荷は減少する時と増大する時とある。型的的に示せば第十三圖の如くである。全電荷は5より8に増加してゐるが、自由電荷は3より2に減少する。從つてポテンシャル曲線の傾斜は増大し、Gouy 層の厚さは減少し、c-電壓は減少する。この濃度の増加が Gouy 層從つて二重層の厚さを減少せしめる事は第1節 c) で述べた Janssen の數式的に求めた結果(第五圖)と一致する。

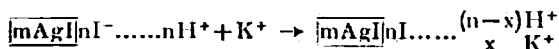


第 十 三 圖

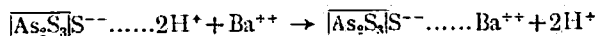
b) 對イオンの交換吸着

一度形成せられた二重層が、その系に加へられた他種の電解質により如何に變化するかを考へる。最も一般的で簡單なるものは對イオンの交換である。

例へば AgI の陰性ゾルに KNO₃ を添加する。K⁺ イオンの一部は H⁺ イオンが集積してゐる二重層の外部層に入つて行くが、こゝで K⁺ イオンは H⁺ イオンと代り二重層の電荷を與へる役を受け、H⁺ イオンが溶液に動く。平衡に達すると二重層に入つた、即ち“吸着”された K⁺ イオンの量と溶液に出された H⁺ イオンの量とは等しい。即ち

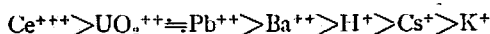


又、歴史的な實驗 (Whitney 及 Ober 1901) である過剰の H_2S で作つた硫化砒素ゾルに Ba, Sr, Ca 等の鹽を加へた場合は



依つてかゝる吸着では二重層と溶液中の全電解質量は變らない。單に對イオンの交換が起るのみである。

他のイオンを排除する強さは各イオンにより異なるものである。大體電荷の多いイオン程高い交換能を有するとされてゐる。例へば AgI ゾルに關して²¹⁾



の順となつてゐる。離液順列 (lyotropic series) と一致するらしい。

二重層は普通の場合ゾルには勿論すべての沈澱、吸着剤等に存在する。例へば、よく洗滌した (80回) AgI 沈澱も Ag と I の等量物質ではなく二重層があり²⁵⁾、又灰分の全然ない本炭ですら二重層を有するとされてゐる。従つてこの種の交換は一般現象である。特別な場合としてよく研究されてゐるのは土壤等に於ける所謂アルカリ基交換 (base exchange) である。

かゝる種類の吸着に適用される交換等温式はどうか。今、兩者のイオンが無關係に二重層中にあるとし、單にその平均の滯在時間が異なるとする。同一電荷のイオンであれば、二重層中の兩イオンの比は溶液中のそれに等しい。即ち

$$\frac{x_1}{n-x_1} = k \cdot \frac{c_1}{c_2} \cdots \cdots (11)$$

即ち濃度の比が交換を支配する事が特徴にて、稀釋度には

無關係である。實驗的に permutite に就いては $\frac{x^2}{n-x} = k \cdot \frac{c_1}{c_2}$

となる。アルカリ基交換では (11) 式を満足せぬが、 $\frac{x}{n-x} = f\left(\frac{c_1}{c_2}\right)$ にて、何かの關係があるとする者もある。尚、兩イオンの電荷が異なれば複雑となる。

最後にこの對イオン交換は二重層に根本的な變化を與へるものでないが、ポテンシャル曲線從つて電壓に如何なる影響を與へるかを見る。交換後の Stern 層に於ける新らしく入つて來たイオンと前よりある對イオンの比は溶液中のその濃度比によるが、尚表面とその近接イオンの特別な力により決定される。Gouy 層に於けるこの比は略々溶液中の濃度比に等しいだらう。従つてイオン交換により兩層に於ける新らしいイオン分配が成立する。而して添加イオンの化學的性質によつて二重層の自由電荷は増加又は減少する。濃度効果を省略して型的的に示すに第十四圖の如くである。(a) は添加前にて、(b) は添加イオンの交換能が低い場合である。この際 Stern 層の對イオンの小部分のみが置換へられ、全體としての對イオンは添加前より多く自由になる。従つて二重層の容量は減少即ち全電荷は減少する。しかし自由電荷及び電壓は増

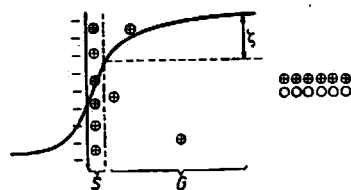


Fig. a.

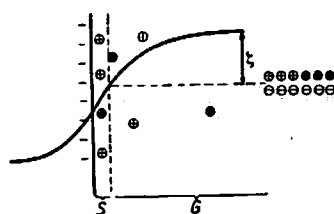


Fig. b.

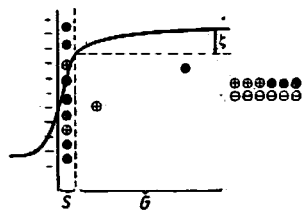


Fig. c

第十四圖

大する。(c) は添加イオンの交換能が大なる場合で上の逆が起る。

c) 眞の電解質吸着 (Gibbs 吸着)

固体表面近くの液界面に於ける電解質(全體として)の集積の起る眞の意味の吸着現象がある。Gibbs は一般に液面に於ける濃度が溶液内より大なる場合即ち正の吸着が起る際は電解質は液の表面張力を低下し、逆の負の吸着では表面張力を増大すると述べた。この法則は次の事を考へれば容易に理解される。表面張力は界面の全表面積を擴めるに要する自由エネルギーを表はす。正の吸着ではこの過程中に吸着エネルギーを増加するから、この吸着エネルギーが擴大に必要な自由エネルギー、従つて表面張力を低下する。故に逆に表面エネルギーよりして吸着の正負を決定出来る。水溶液の場合多くの電解質は負の吸着である。

前述の“吸着”現象はこゝに述べる眞の意味の吸着と異なる。對イオンの交換の場合は明らかであるが、ポテンシャル決定イオンの同化の場合も Gibbs の定義を満足しない。この差はどこにあるか。ポテンシャルを決定する電解質の一方のイオンが溶液より他相に入り、そこに表面電荷を生ずる。これは理論的に外部電流によりこの相内よりの影響を受けるだらう。しかし液の表面張力は最早この界面に於ける電解質の集積による直接の影響は受けず、單にそこに出来た二重層の電荷により間接的の作用を受けるに過ぎない。一方眞の吸着では界面での“全”ポテンシャル差の變化を何ら伴はない。即ちポテンシャル決定電解質の吸着の場合は表面エネルギーは電氣的エネルギーを含んでゐるのである。

眞の吸着が起る場合二重層の構造はかなり複雑となる。空氣や水銀を含む特別な場合を最初に考へる事とする。一般に界面に於けるイオンは表面よりの引力と水分子による引力(水和力)の二種の力を受ける。若し兩方のイオンに對し前者が後者より大であると正吸着にて、逆では負吸着となる。

(i) 空氣-溶液系 イオンはその熱運動により界面層に入つて行くが、その水和傾向が強ければ強い程強く溶液内部に引戻される。普通陰イオンより陽イオンの方が水和傾向が強いから、陽イオンの方が特に溶液内に戻され、界面に達するイオンは主として陰イオンである。即ち電荷の分離が起り、界面は溶液の内部に對し負となる。従つてこゝにポテンシャル差を生ずる。Frumkin⁴⁰⁾ は多くの電解質に就いてこのポテンシャル差を測定した。第二表はその吸着ポテンシャル (adsorption potential) の一例にて、2N の溶液に就いてである。これより解る如く實際陽イオンの二重層内への進入は少ない。陰イオンに對して離液順列にある。SCN⁻ イオンが一番大きなポテンシャルを與へ、最も表面張力を下げる。即ち最小の負吸着を示す。これは最も大きな半徑従つて水和傾向が最小である事より解る。

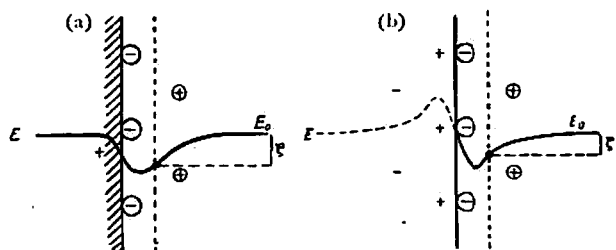
(ii) 水銀-溶液系 前とは逆に表面よりの力が水和力より強いと考へられる。その理由は表面との特殊力の他に、表面に出来る“Bildkraft”に依る。即ち、イオンが水銀(一般に金屬)相に反對の電荷を誘導し、イオン電荷の像を生ずるから、その間に引力が作用する。實際多くの電解質は正吸着をなし、僅か砒酸、磷酸、炭酸等の如き強く水和される陰イオンを含む二、三の電解質のみが少し表面張力を上げる。この場合かゝる吸着によるポテンシャル差は直接に測定出来ない。なんとすれば全ポテンシャル差は溶液中の Hg イオンの濃度に對してのみ非常に鋭敏であるから。

第 二 表

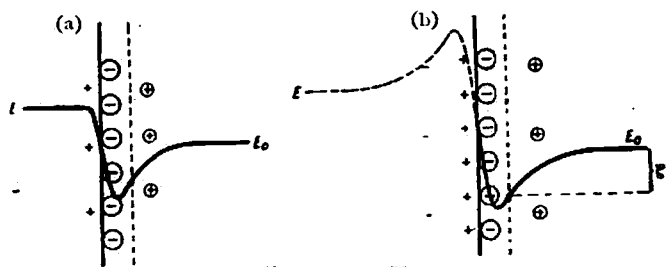
K SCN	-87 millivolt
Am SCN	-87
Ba SCN	-87
NaI	-55
KI	-52
KBr	-16
KCl	- 6

かくの如く二重層の全ポテンシャル差は他の電解質の吸着により變化しないが、二重層内のポテンシャル曲線は變化するだらう。少しく詳細に論じよう。假に水溶液と接觸した水銀面が無電荷の状態 ($E=E_0$) になる様なポテンシャルを考へる。さて溶液に KI を溶かすと、この電解質は正吸着をする。且つ K^+ イオンよりも I^- イオンの方が表面に近づく。即ち言葉を換へれば、主として I^- イオンが Stern 層に来るのである。従つてかゝるイオンの配位は二重層の外側に新らしくポテンシャル差を起す。固液間の全ポテンシャル差が一定に保たれてゐるから、この部分的ポテンシャル差は何かにより相殺されねばならぬ。それは Hg イオンの表面への沈澱(即ち電子の溶解)による。よつて水銀は正に荷電する。

ポテンシャル曲線を示せば第十五圖の如くである。初め $E-E_0=0$, $\zeta=0$ である處に KI を



第十五圖



第十六圖

加へると、(b) の如く $E-E_0=0$ であるが表面は正電荷となり ζ が負となる。(a) は次に述べる透電體の場合である。但し、對イオンの Stern 層及び Gouy 層への分配の様子は略してある。E が正の値を有する時は、 I^- イオンの吸着は増加し水銀の正電荷はより大となる。第十六圖 (b) に示す。

かゝる他種の電解質吸着による電荷の零點の移動即ちそれによるポテンシャル差の測定は直接には出来ぬと前に云つた。しかし毛管電氣曲線

(electrocapillary curve) の助けにより得られる。この曲線は水銀-溶液の界面張力と水銀のポテンシャルの關係を示すもので、 $E=E_0$ で曲線は極大を有す。Gouy³⁹, Frumkin⁴⁰等の測定値の一例は第三表の如くである。即ち吸着イオンの分離は空氣-溶液系の場合よりも強い。必ずしも離液順列でないのは、水和力の他に水銀との親和力、イオンの分極、雙極子、van der Waals 力等を考へねばならぬからである。

(iii) 活化銀-溶液系 最後に金属でなく不傳導表面の透電體の場合を簡単に述べる。この際添加電解質の陽イオンがより強く吸着される場合には、そのイオンが Stern 層に侵入しそこにあつた對イオン H^+ との交換以外に集積が起る。その結果二重層の全ポテンシャル差 ($E-E_0$) が負であつても、 ζ -電壓が正となる(丁度第十六圖 (a) にて正負逆にした場合)。反對に陰イオンがより強く吸着される時は、 ζ -電壓の負の値が増す。いづれの場合にも全ポテンシャル差を不變にする爲、電荷の移動即ちポテンシャル決定イオン I^- の分配平衡の移動を作ふ。

第三表

1N	K_2S	-420millivolt
1N	KI	-320
1N	KSCN	-220
1N	KBr	-150
1N	KCl	-60
0.1N	KI	-220
0.01N	KI	-160

扱、電解質吸着に関する多くの測定があり、種々の研究家 (Paneth, Fajans, Hahn, Imre 等) がその吸着法則や吸着式を出してゐるが、多くの場合上述の區別をせずに異なる現象を混同してゐる。この内信用すべき結論を二、三擧げる。de Brouckère⁴³⁾ は BaSO_4 による種々の電解質の (正) 吸着を測定し、次の關係式の成立するを確めた。

$$\log x = k \log c$$

(x: 吸着量, c: 平衡に達した時の電解質の濃度)

又, Janssen は稀薄電解質の流動電壓の測定よりして次の關係式を得た。

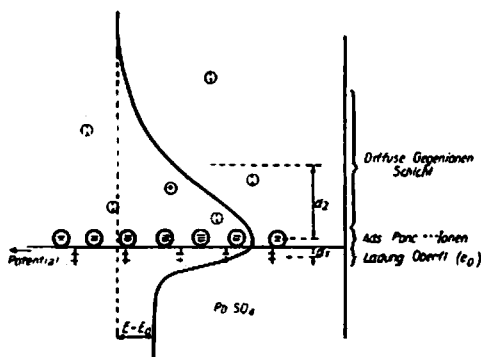
$$d \log x = k \cdot d \log c \dots \dots \dots (12)$$

この關係は Kruyt 及 van der Willigen¹⁹⁾, Mooney 等の結果に就いても得られる。更に Janssen は中性分子に適用される Langmuir の等温式より出發して、電氣量の項を入れ理論的に電解質の吸着式を導き $x = k_1 c^{k_2}$, $k_2 = 2/3$ を得た。要するに異種電解質の“眞の”吸着には略 Freundlich 等温式が成立する。

d) 格子イオンの交換吸着

最近 Kolthoff 一派は格子イオンも亦溶液に加へられた電解質のイオンにより置換へられる事を證明し、“吸着”として一般に取扱はれてゐる現象の内にこの型の交換があると云つた。例へば、ハロゲン化銀の滴定に用ひる Fajans-Kolthoff の吸着指示薬 (adsorption indicator) がこれに屬すると考へられる。この方面の研究は端緒である爲確定的な事は云へぬ。

最初に, Kolthoff 及 Rosenblum⁴⁴⁾ は硫酸鉛の浮遊體に Ponceau 4R のナトリウム鹽を添加して、この色素の陰イオンと格子イオンである硫酸根との交換の起るのを見た。即ち $3\text{PbSO}_4 + 2\text{Na}_3\text{Ponc} = \text{Pb}_3\text{Ponc}_2 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ 。この場合のポテンシャル曲線を Verwey²⁴⁾ が畫いてゐるが、第十七圖の如く三重層 “Tripelschicht” をなす。この他 Kolthoff, Rosenblum, von Fischer,



第十七圖

Sandall⁴⁵⁾ 等は Methyleneblau, Wool Violet (4BN) 等に関し同様な交換吸着を研究してゐる。固氣界面にもこの交換が起るもので、de Boer⁴⁶⁾ は種々の鹽類による瓦斯 (蒸氣) 分子の吸着に関する實驗に於て見出してゐる。例へばアニザリン $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ の蒸氣は CaF_2 によつて一分子層に吸着されるが、これを熱すると吸着層は CaF_2 鹽の弗素イオンと反應して HF を發生し、同時に吸着層は變色する。かくしてアニザリンイオンは格子イオンの F 二個と置換する。

この交換吸着にも對イオン交換と同様な關係式がある程度成立する。しかし兩者の差は、前者のイオンの一つがポテンシャル決定イオンである事にある。従つて兩方のイオンは等量でない。例へば前述の Kolthoff 及 Rosenblum の實驗にて、結晶表面の SO_4^{2-} イオンが置換されるから溶液中のこのイオンの濃度は増加し、 PbSO_4 相はより負となる。即ちこの種の交換吸着には全ポテンシャル差の變化が起る。尙、Kolthoff の實驗にて新らしく作られた化合物は溶解和に達してゐない。格子面上の一分子層の溶解度は一般の單離相に於けるそれより低いと思はれる。従つてこの現象を二次元的沈澱とも見做される。

以上各項に於て四つの異つた“吸着”現象を説明した。要するに

1) Gibbs の云ふ眞の吸着は添加電解質全體としての界面への集積である。但し陰陽兩イオンにより集積程度を異にする。従つて ϵ -電壓は不變であるが、 ζ -電壓は變化する。吸着等溫式は $d \log x = k \cdot d \log c$ 。

2) ポテンシャル決定イオンの吸着は二重層の生因であり、 ϵ を決定する。イオンの濃度變化は ζ を變へる。吸着式は $dx = k \cdot d \log c$ 。

3) 對イオンの交換吸着は添加イオンと二重層に存在する對イオンとの置換である。 ζ の變化が起る。吸着式は $\frac{n-x_1}{x_1} = f\left(\frac{c_1}{c_2}\right)$ 。

4) 格子イオンの交換吸着は添加イオンと結晶表面の格子イオンとの置換である。 ζ の變化が起り、 ϵ も變る。

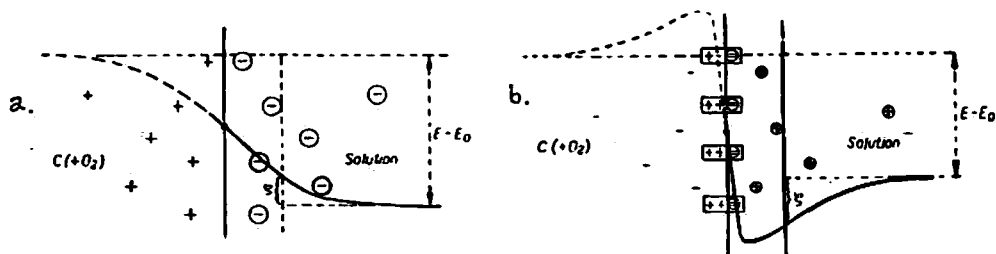
かくの如く從來單に電解質吸着と一括して考へられたものが異つた吸着機構に分類され、夫々の場合に於て二重層の構造及び吸着式の異なる事が明らかとなつた。

尚、こゝに關連して固相表面の酸化膜に就いて附加してをく。

e) 表面酸化膜²⁷⁾

金屬又は金屬の性質を有する物質が空氣を含みぬ純水と接觸せしむれば、水に對しある一定のポテンシャルの生ずる事は一般に考へられる。水中に入つた金屬イオンは全溶液に分配されず、金屬の陰電荷の靜電氣的引力により金屬の附近に引附けられてゐる。若しこの負のポテンシャルの値が H^+ イオンの放電の値より高ければ、金屬は水素で覆はれ水素ポテンシャル (hydrogen potential) が考へられる。實際多くの金屬にてこれが見られる。しかし普通水中の陽イオン (H^+ 等) が金屬イオンの一部と交換を起し、金屬イオンの少量は溶液中にある。若し空氣が存在すれば多少なりとも酸素の吸着により空氣ポテンシャル (air-potential) が考へられる。この酸素電極のポテンシャルは水素電極のそれより正である。

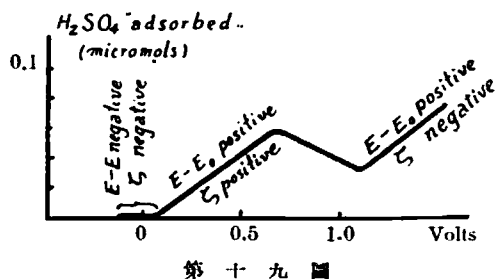
活性炭には膠質學的に見て二種類ある。即ち陰イオンの吸着を起す陽性炭と陽イオンの吸着を起す陰性炭であり、前者は酸素の存在しない處に生成された中性の炭に微量の酸素を加へると得られ、後者は普通の酸素の存在の下に作れば得られる。陽性炭に就いては特別の説明を必要とせず、そのポテンシャル曲線は第十八圖 (a) の如くである。即ち酸素電極 (正ポテンシ



第十八圖

ル)を示し、 ζ は正である。陰性炭は表面が酸化されてゐる爲、(b) 圖の如く非常に大きなポテンシャル低下(正の)を起し、 ζ が負となる。(嚴密には表面酸化によつて χ ポテンシャルがより負になる様に變化したと云へる)。即ち活性炭に陰陽兩種のある事が説明される。こゝに ϵ が同一であつても、 ζ が正負逆となる事は眞の吸着の場合(第十六圖)と類似してゐる。

一般にすべての金属 (Pt, Au でさへ) は室温でも上の炭の場合と同様表面は酸化膜で覆れるとされてゐる。かゝる表面酸化膜の生成経過を Frumkin⁽²⁾ は白金に就いて研究してゐる。白金-水素電極より出發して溶液 (0.01N. H_2SO_4) に少量の酸素を加へる事により、ポテンシャルの上昇を H_2SO_4 の吸着量と共に測定した。第十九圖の如くである。



第十九圖

−0.11~+0.05volt (標準水素電極に對し)の間では最初の水素電極の負電荷は減少するが $E-E_0 (=ε) < 0, ζ < 0$ にて、二重層の對イオンは H^+ にて何ら溶液の濃度の變化は見られない (H_2SO_4 吸着がない)。+0.05volt にて電荷は負より正に變じ ($E-E_0 > 0, ζ > 0$)、 H_2SO_4 は吸着が起る。これはポテンシャル決定イオンとしての H^+ が溶液より白金-水素酸素電極に移行し、後者を正に荷電するのである。更に酸素を添加すると +0.6volt にて H_2SO_4 の脱着が起る。これは吸着酸化膜の生成により H^+ イオンの分配平衡の偏位により説明される (即ち第十八圖 (a) より (b) に變る)。更に高いポテンシャルにて表面酸化膜で覆はれた電極は再び普通の如く H^+ イオンを同化 (吸着) する。

尙、Bach⁽³⁾ 一派は水素中で作つた白金ゾルは陰性ゾルであるが、それに少量の酸素を與へると陽性ゾルとなり、更に多くの酸素を通すると再び普通の陰性ゾルになる事を見出した。丁度上の白金電極の場合と一致する。これより從來よく知られてゐる Bredig 法等にて作られた貴金属のゾル (陰性) の表面構造は第十八圖 (b) の如きものであらう。

結 語

電氣二重層の理論の發展経過を論じ、最近の構造として固體内部層、液體固定層 (Stern 層) 及び液體外部擴散層 (Gouy 層) の三部分より成ると考へられると述べた。尙、この構造と共に電氣化學的の $ε$ -電壓 (Nernst 電壓) と電氣運動學的の $ζ$ -電壓の關係に及んだ。更にかゝる二重層の生成原因はポテンシャル決定イオンの舉動に基くもので、熱力學的にイオン交換平衡及び電子交換平衡を取扱い、界面ポテンシャル ($χ$) 及びボルタ-ポテンシャル等の相互關係や溶媒和エネルギー、格子エネルギー等との關係に論及した。次に、溶液内の固體表面に起る電解質吸着 (イオン吸着) の現象が四つの異つた吸着機構に分けられし事を述べ、各場合に適用される吸着式及び二重層の構造變化をポテンシャル曲線にて示し、 $ε, ζ$ 電壓の變化を明らかにした。

この二重層及びイオン吸着の理論は膠質學に應用され膠質電氣現象のみならず種々の現象の説明に役立つものである。例へば、疏水ゾルの安定度は充分大なる $ζ$ -電壓を有する二重層の存在を必要とする事によりよく説明される。一般に安定度には第一安定度 (primary stability) と第二安定度 (secondary stability) とある。前者は安定なゾルの生成に必要な條件にて、これはポテンシャル決定イオンの吸着により説明される。即ち解膠イオン (peptizing ion) がポテンシャル決定イオンである。後者は一度生成されたゾルの安定度にて、他の電解質による凝析度を表はす。これは附加電解質の吸着による二重層特に $ζ$ -電壓の變化による。 $ε$ が變らなくとも $ζ$ の値が變化する (對イオン交換、第十四圖) 事や $ζ$ の符號の變化する事 (第十六圖等) が考慮さ

るべきである。より詳細に議論すれば凝析に對し一般的な Schulze-Hardy 法則とか, Freundlich の凝析説等がよく説明される²⁹⁾。

膠質學のみならず, 電気化學特に電極の問題に對し重要な役割を演ずる事柄にて, 最近理論的に大いに發展してゐる過電壓と ζ -電壓との關係もよく論ぜられてゐる³⁰⁾。これは溶液内の固體面での反應に關連して興味がある。又沈澱の生成, 結晶の生長等種々の固液界面に起る現象に對する基礎問題の一つである。かゝる二重層の概念は實に古いものであるが, 今後益々理論的に實驗的に發達するものと思ふ。

文 獻

- 1) H. v. Helmholtz, *Wied. Ann.*, 7, 337 (1879).
- 2) J. Perrin, *J. chim. phys.*, 2, 601-15-51 (1904); 3, 50-110 (1905).
- 3) A. Gouy, *Ann. chim. phys.*, 29, 145-241 (1903); *J. chim. phys.*, 9, 457 (1910); *Ann. Physik*, 7, 129, 149 (1917).
- 4) D. L. Chapman, *Phil. Mag.*, 25, 475 (1913).
- 5) A. Gyemant, *Z. Physik*, 17, 190 (1923).
- 6) H. Müller, *Koll. Beih.*, 26, 257-311 (1928).
- 7) P. Debye u. E. Hückel, *Physik. Z.*, 25, 49-52, 204-10 (1924).
- 8) D. C. Henry, *Proc. Roy. Soc.*, 133, 106-29-40 (1931).
- 9) O. Stern, *Z. Electrochem.*, 30, 508-16 (1924).
- 10) 志方益三, 物化の進歩, 1, 186-206 (1927) [紹介]; 電気化學, 1, 161-7 (1933) [綜説].
- 11) 古谷 登, 物化の進歩, 3, 169-97 (1929) [紹介].
- 12) L. W. Janssen, *Phys. Z. Sow.*, 4, 322-33 (1933).
- 13) H. v. Smoluchowski, *Z. physik. Chem.*, 92, 129 (1918).
- 14) K. F. Herzfeld, *Physik. Z.*, 21, 28-33, 61-67 (1920).
- 15) A. J. Rutgers, *Z. physik. Chem. [A]*, 177, 29-39 (1936); *Hydrophobic Colloids (Symposium)*, 47-57 (1938).
- 16) A. v. Buzáph, *Kolloidik* (Theo. Steinkoff, 1936) 220-30.
- 17) N. K. Adam, *The Physics and Chemistry of Surfaces*. (Oxford, 1938) Chapt. VIII.
- 18) H. R. Kruyt, *Koll. Z.*, 22, 81-98 (1918); 45, 307-19 (1928).
- 19) H. R. Kruyt u. P. C. v. Willigen, *Z. physik. Chem. [A]*, 139, 53-63 (1928).
- 20) E. J. W. Verwey u. H. R. Kruyt, *Z. physik. Chem. [A]*, 167, 137-48-63, 312-28 (1934).
- 21) H. R. Kruyt u. H. A. Cysouw, *Z. physik. Chem. [A]*, 172, 49-55-63 (1935).
- 22) H. R. Kruyt u. G. E. v. Gils, *Koll. Z.*, 78, 32-40 (1937).
- 23) H. R. Kruyt, *Bull. chim. Belg.*, 43, 559-96 (1934).
- 24) E. J. W. Verwey, *Koll. Z.*, 72, 189-92 (1935).
- 25) E. J. W. Verwey, *Chem. Rev.*, 16, 363-415 (1935).
- 26) E. J. W. Verwey, *Rec. trav. chim.*, 53, 933-40 (1934).
- 27) E. J. W. Verwey u. J. H. de Boer, *Rec. trav. chim.*, 55, 675-87 (1936).
- 28) E. J. W. Verwey, *Hydrophobic Colloids*, 58-78 (1938).
- 29) A. J. Rabinowitsch, *Phys. Z. Sow.*, 4, 304-21 (1923).
- 30) J. Kasper, *Helv.*, 21, 650-63 (1938).
- 31) H. B. Weiser, *J. Phys. Chem.*, 35, 1-26, 1368-96 (1931).
- 32) H. B. Weiser & G. R. Gray, *J. Phys. Chem.*, 36, 2178-93, 2796-816 (1932); 39, 1163-75 (1935).
- 33) H. B. Weiser & W. D. Milligan, *J. Phys. Chem.*, 40, 1071-82 (1936); *Trans. Farad. Soc.*, 32, 358-77 (1936).
- 34) H. B. Weiser, *Inorg. Colloid Chem.* (Chapmann & Hall), Vol. I (1933), 55, 86, 184; Vol. II (1935) 77, 117; Vol. III (1938) 123, 212, 321.
- 35) E. Lange u. P. W. Crane, *Z. physik. Chem. [A]*,

- 141, 225 (1929).
- 36) E. Lange u. R. Berger, *Z. physik. Chem.* [A], 147, 470-73 (1930); *Z. Electrochem.*, 36, 171-9, 980-8 (1930).
- 37) E. Lange u. M. Andauer, *Z. physik. Chem.* [A], 156, 241-57 (1931); 166, 219-27 (1933).
- 38) J. S. Beckley u. H. S. Taylor, *J. Phys. Chem.*, 29, 942-54 (1925).
- 39) A. Lottermöser u. Peterson, *Z. physik. Chem.*, 133, 69 (1928).
- 40) A. Frumkin, *Z. physik. Chem.*, 109, 34-48 (1924).
- 41) A. Frumkin, *Ergeb. der exakten Naturwiss.*, 7, 235 (1928).
- 42) A. Frumkin, *Phys. Z. Sow.*, 4, 239-61 (1933).
- 43) de Brouckère, *J. chim. phys.*, 25, 605-40 (1928); 26, 256-75 (1929); 27, 543-65 (1930).
- 44) I. M. Kolthoff, W. v. Fischer & C. Rosenblum, *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 2564-64-72 (1933); 56, 832-6 (1934).
- 45) I. M. Kolthoff, *Phys. Rev.*, 45, 341 (1934).
- 46) I. M. Kolthoff & H. L. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 2170 (1933); 59, 416 (1937).
- 47) I. M. Kolthoff & J. J. Lingane, *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 1524-28-33 (1936).
- 48) de Boer, *Z. physik. Chem.* [B], 14, 149, 457; 15, 281, 300; 16, 397; 17, 161 (1931).
- 49) N. Bach u. N. Balaschowa, *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, 3, 79-96 (1935); *Nature* 137, 617 (1936).
- 50) A. Frumkin, *Z. physik. Chem.* [A], 164, 121-33 (1933); S. Lewina u. W. Sarinsky, *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, 7, 485-94 (1937).