

# 振動容量法による接觸電位測定法に関する研究

城 温 三

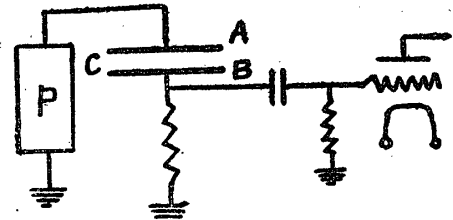
鉍物と水溶液又は水溶液と空気の界面の電氣的性質については従来選鉍学的見地からは充分に研究されて居らない。筆者は浮選溶液の表面電位を研究する目的で振動容量法による測定法を検討した結果について記述した。

## 1. 緒 言

浮游選鉍技術研究の一方向として水溶液中に於ける鉍物粒子又は泡沫の界面電氣的性質の解明が重要な事は今更云う迄もないが、此の方面に関する研究は未だ纏つたものが少い。筆者は先に<sup>(1)</sup>電位と浮選の関係について一部報告したが、次で気液及固液界面に於ける接觸電位を研究する必要を認め振動容量法による接觸電位の測定法について検討した。此の方法は一方の物質が空気の如く極めて低電導性の物質の場合に接觸電位の変化を求める手段として応用された。昨今は水面上の不溶性薄膜の研究、空气中に於ける金属の酸化現象の研究等に應用されつゝある。空気を一方の物質とする場合の別の方法としてはBichart, Frumkin等によつて行われたFlowing junction method, Ionizing air electrode methodがあるが之等の方法は装置の点から又は放射性物質を必要とする様な点から現在の所不便である。従つて振動容量法の装置を組立てたが此の方法にも色々困難な問題があり此等について2,3検討した結果について報告し諸賢の御批判を得たい。

## 2. 測定原理

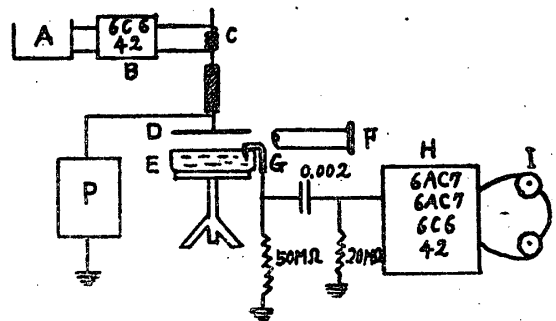
測定原理については従来 Condenser microphone と同一に考えられて居り、但此の場合には回路中の接觸電位自身による信号電圧を取扱う。其の数式的取扱については Elliot F. Porter<sup>(2)</sup>古賀等<sup>(3)</sup>のものがあるから省略するが、第1図に示したABなる容量構成板の中Aなる金属板を振動せしめたる場合、回路の有効電圧容量部の固定容量振動数振幅及抵抗に比例し容量間の距離に反比例する信号電圧を発生する。而し此の



第 1 図

場合に巨視的理想的なコンデンサーの理論が其儘適用され得るものかどうかについては幾分の疑問がある。後述の如く筆者の組立てた装置に於てはPorter等の記述した原理とは可成異つた現象を示す事が明になつた。現在尙二重層の構造については不明の点が多く簡単に電場解析は行い難いが従来考えられた様に理想的なコンデンサーとして取扱うには無理がある様に推察される。

## 3. 装置の概略



- A 電磁音叉
- B 増幅器
- C 8吋ダイナミックスピーカー
- D ニツケルメツキ板
- E 磁製容器
- F 低倍率顕微鏡
- G ガラス封入白金電極
- H 主増幅器
- I レシーバー
- P 電位差計

第 2 図

第2図に於てDは振動板にして直径32mm厚さ0.5mmの黄銅板をニツケルメツキしたものである。出来る丈条件を安定せしむる為には金又は白金を以て行うべきであるが都合上ニツケルを使用した。実験の結果はニツケルの接觸電位も相当安定な事が判明した。振動板はエボナイトの支柱を介してCなる8吋ダイナミックスピー

(1) 城温三 日本鉍業会誌 65巻 739号 昭24 (2) Elliot F. Porter J. Amer. chem. Soc. 1884 59 1937  
 (3) 古賀正三 応用物理 17巻 7号

カーの振動板に取付け、Aで示した電磁音叉及Bにて示した増幅器によつて振動せしめた。電磁音叉は1000サイクルのものであつた關係上板の振幅は極めて小さく肉眼的には振動を殆んど認められない程度であつた。Eは試料面であり金属板の時は絶縁して上下可能な台上に取付ける。溶液の場合は磁製皿に入れ絶縁して台上に置き白金線電極を挿入する。上下両面は出来る丈平行になる如く注意し其の間隔はFなる低倍率顯微鏡により0.01mmの精度で決定した。Gは白金電極を取付けたシールド線にして主増幅器に至る距離は出来る丈短くなる様に努めた。Hで示した主増幅器は4球増幅としたが感度は充分高いとは云えず平均±5mv程度であるPは横河製電位差計で此により接觸電位を打消して信號電圧を消失せしめるのであつて此の方法は一種の零位法と云う事が出来る。極めて微弱な信號電圧を増幅して聞くのであつて増幅度も高くする必要があり、従つて雑音も発生し易く発振部は勿論各部の遮蔽を良好にする必要がある。

ケルメツキしたものを使用して見た。此の場合には電位差計の読は零であり両面の距離等には無關係である。此は明に回路中に於て接觸電位が打消されて居れば信號電圧を発生せざる事を意味する。次にニツケル板に対して銅板白金板黄鉄鉱表面石炭表面及蒸溜水を以て表面容量を構成した場合の結果を第3図に示す。

蒸溜水表面の場合には容量部の距離を変化せざる限電位は安定であり、ニツケル板水面共に接觸電位が比較的安定な事を示したが、他の場合には電位が時間と共に変化し所謂Agingの現象を示す。此処に上げた値は出来る丈新鮮な表面を有する場合についてのものである。

何れの場合にも本装置で感度よく測定されるのは容量間距離が0.2mm乃至0.5mm附近であつてそれ以上では感度が落ちると同時に電位差計の読が1.5v迄である為測定困難であつた。測定値は容量間の距離によつて明に変化し距離を近づける程電位差が減少し図示の如く大体直線的变化をした。Porter等によれば電位差は容量間距離には無關係として居るが實際はそうならず距離を変化すると電位差計の読は夫々の直線上を上下し距離と密接な關係を有する事を示した。容量部自身の性質及外部からの誘導等によつてかくなるものと考えられるが、其の原因を明確に捕捉する事は困難であるから解析的取扱は出来ないが實驗的には常に一定の電位差を示すと云う考方には合致せず此の關係を確めるためには遮蔽をもつと理想的にする必要があるように感ぜられたがこれについては別の機会にゆずる。

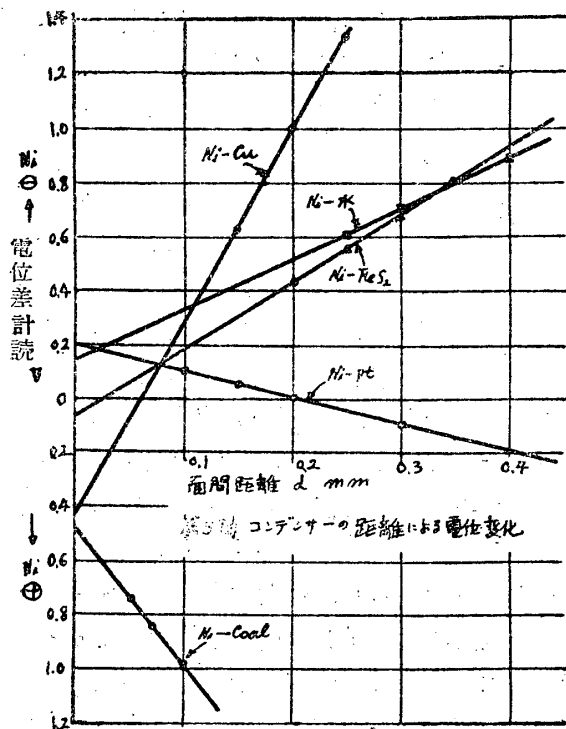
電位差と距離の關係は次の型式の方程式にて示される。

$$V=ad+b$$

v : 電位差, d : 容量間距離, a, b : 恒数

夫々の容量構成の場合について求めた方程式は第I表に示す。

#### 4. 實驗及考察



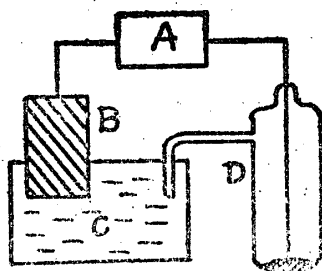
第3図

始めに振動容量構成部の両面を同一條件にニツ

第 1 表

構成容量種類	電位差と距離の関係
= ツケル - 銅	$V = 6.9d - 0.43$
= ツケル - 白金	$V = 1.1d + 0.20$
= ツケル - 黄鉄鉱	$V = 2.5d - 0.07$
= ツケル - 石炭	$V = -5.2d - 0.48$
= ツケル - 水	$V = 1.85d + 0.15$

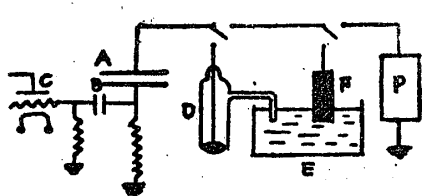
此のVの中には容量部の電位差のみならず回路の他の部分の金属と金属の間の接觸電位差も入つて居るものと考えられるがそれが如何程の部分占めるか此丈では判然としない。従つて比較の為2,3の試料の蒸溜水に対する單極電位を第4図の如くして測定した。



A 電位差計  
B 試料片  
C 蒸溜水  
D カロメル電極

第 4 図

白金及黄鉄鉱の場合には抵抗が低いから普通の通電電位差計で電位差を測定出来るが石炭を電極として用いた場合には石炭自身の抵抗が高い為測定不可能である。従つて第2図の装置を利用し第5図の如く石炭とカロメル電極を以て組立てた電池



A, B 振動容量  
C 増幅部  
DEF 測定電池  
P 電位差計

第 5 図

を挟み電位差を測定した。始めA B振動容量回路を直接電位差計につなぎ無音点を求める。次で此の回路を切つて測定すべき電池回路を入れ再び無音点を求める。電位差計の讀の變化が被測定電池の電位差である。装置の感度が ± 5 mv であり精密な値を求める事は不可能であるが UX-54 管等を用いた特殊真空管電位差計によらずとも高抵抗電池の電位差を測定される便宜がある。此の際銅線試料間及試料蒸溜水間の接觸電位差は時間的に變化するが此は別の機会

に譲り先の實驗の場合と出来る丈條件を等しくする為接觸面は総て測定直前に新鮮な表面を作製し出来る丈短時間に測定した。測定結果は第2表に示す。

第 2 表

電極の種類	正電位側	電位差V
黄鉄鉱	黄鉄鉱	0.11
白金	白金	0.34
石炭	カロメル電極	0.35

此等の電池構成の場合に於て何れの場合にも

共通な部分である所の水の部分からカロメル電極部を経て銅線に至る間に存在する接觸電位に變化なきものと仮定すると、此の一定の電位差は水と電極及電極と銅線間の接觸電位の加つた電位差を示して居る筈である。此の中黄鉄鉱石炭等の蒸溜水に対する單極電位を決めたものは従来余り見当らない。又一般に單極電位は標準水素ガス電極を基準として計算されて居るが此は今の場合余り意味がない。従つて今の場合相互の電池の比較をして見る。例えば白金を用いた場合と黄鉄鉱を用いた場合には何れも試料側が正電位であり白金の場合の方が 0.23v 高い電位を示す。前述の様に水に対する單極電位の絶対値は不明であるが、白金黄鉄鉱石炭等の蒸溜水中の電位については電気泳動法其他で測定されて居り其の値は第3表に示す様である。

第 3 表

試料	正電位側	S 電位V
黄鉄鉱	水	0.008
石炭	水	0.05
白金	水	0.045

一方界面電位に関する Stern の理論等から考えると塩類濃度が極

めて小さい場合には、電位とS電位は非常に近い値をもつて居る筈である。勿論水も弱電解質であり又実際には或程度不純でもあるから厳密には正しくないが今の場合S電位に近い接觸電位が電極と水との間に存在すると仮定する。次に銅白金及銅黄鉄鉱間の接觸電位を考えると両者の差は0.267vであつて白金に対する銅の接觸電位の方が黄鉄鉱に対する銅の接觸電位よりも高い。第1表に於て容量構成板が白金と黄鉄鉱の場合の恒数 b に相当する値の差は0.27Vであ

つて上の値と極めて近い。同様に黄鉄鉱と石炭の場合について比較して見ると電池測定から考えられる電極銅線間の接觸電位は黄鉄鉱の場合の方が0.418v高く、第1表の恒数bに相当する値の差は0.41vでよく一致して居る。其他の組合せの場合についても恒数bの値は容量部以外の接觸電位の組合せによつて支配されると考えたと合理的な説明のつく事が判明した。従つて容量部の電位差は恒数aと距離dによつて支配され、即ちaは容量を構成する面の性質によつて決り且容量部の電位差は距離dが零に近づくにつれて零に近づく傾向を示した。

此の関係から夫々の物質の組合せによる接觸電位を第1表から計算すると第4表の如くなる。

第 4 表

接觸物質	正電位側	電位差V
ニッケル—銅	銅	0.43
白金—銅	銅	0.63
黄鉄鉱—銅	銅	0.36
石炭—銅	石炭	0.05
白金—水	水	0.05

ニッケル銅及白金銅等の接觸電位については従来測定せられたものを散見するが其の値には相当の開きがあり

又条件により甚しく値を異にすると云われて居るから直ちに比較しても意味がない。次に以上の関係から電池の測定の場合に於けるカロメル電極部の有すべき電位差を求めると第5表の様である。

第 5 表

電池の種類	正電位側	電位差V
黄鉄鉱—カロメル	水銀	0.242
石炭—カロメル	水銀	0.250
白金—カロメル	水銀	0.245

即水の部分からカロメル電極の間に於て平均0.249vの電

位差を有しよく一致した値を示す。以上によつて電池電位差測定の場合の電位差の分布及振動容量法測定の場合の電位差の間に極めて合理的な関係が存する事が明になつたが、此等の関係から得られた結果を纏めると次の様である。

(1)従来振動容量法によつて空気と金属又は空気と溶液面等との間の接觸電位を求め得るとせられて居るが、筆者の組立てた装置に於ては明に容量部の電位差が変化し、距離を一定にして測定すれば接觸電位の変化は知る事が出来るが現在の装置では絶対値を求める事は困難である。

(2)本法によつて金属と金属又は溶液と金属の間の接觸電位差が求められ、従つて此等接觸電位の変化を測定する事が出来る。

(3)鉱石と水の接觸電位の場合ε電位とζ電位が非常に近い値をもつと考えると極めて合理的であると云う興味深き結果が得られた。

(4)振動容量法によつて高抵抗電池の電位差を測定する事が出来る。但し此の場合測定の感度が低い欠点がある。

### 5. 結 語

主として溶液と空気との間の接觸電位を求める目的で振動容量法による測定装置を組立てたが、測定原理に於て従来信ぜられて居る様には必ずしもならず此の測定法には尙幾分の疑問の点が残されて居る事が明になつた。此の問題については尙今後の研究に俟ちたい。界面の問題は複雑であるから簡単には解明されないが本法による研究によつても幾分の手掛を得る事が出来るものと云えよう。

本研究は文部省科学研究費の補助の下に行いたるものにて深く感謝の意を表す。