

# 界面動電ポテンシャル

妹 尾 学

19 世紀の初め Reuss によって見出された電気浸透は、その複雑なしかし興味ある現象のゆえに、引き続き多くの人々によって研究され、ついに Helmholtz によって界面電気二重層の概念にまとめられ、さらに Gouy, Chapman および Stern によって定量的な理論が組み立てられた。しかしその有用性が多くの人々によって指摘されてきたにもかかわらず、界面ポテンシャルの概念はまだ十分な実用的価値を確立していない。そこで最近水処理に対する関心が強まったのを機会に、その有力な理論的指標となると思われる界面動電ポテンシャルについて解説し、われわれの行なってきた研究の一部をあわせて紹介した。

## 1. はじめに

1800 年 Nicholson および Carlisle は電池電流によって水が分解されることを見出した。この発見は 1804 年 Berzerius らが中性塩の電気分解を見出し、やがて物質の電気的二元論を導き、また 1807 年 Davy がナトリウム、カリウムを電解によって単離することに成功したさきがけとなったのであるが、この雰囲気の下で 1808 年 Ferdinand F. Reuss は、粉末状の石英や粘土の充填層にある水が、電池の負極に吸引される、すなわち石英や粘土に接している水は正に帯電していることを見出した。Reuss はこれを電気の新しい効果として報告したが、これが界面動電現象の一つである電気浸透 (electro-osmosis) の発見である。次いで 1816 年 R. Porret は動物膜を透しての電気浸透を見出したが、その定量的研究はずっと後になって、1852 年 G. Wiedemann<sup>1)</sup> によって初めて行なわれ、粘土膜を透して電氣的に輸送される水の量は電流に比例することが明らかにされた。

1859 年 G. Quincke<sup>2)</sup> は電気浸透が起こるような系で、水を多孔性の物質層を機械的に流動させると、層をへだてる両端に電位が生じ、また電氣的に短絡すると電流がとり出せることを知った。前者はいわば電気浸透の逆現象であり流動電位 (stream potential) と名付けられ、後者は流動電流 (stream current) と名付けられ、ともに界面動電現象の中に数えられる。Quincke<sup>3)</sup> はこのような現象が自然界にある多くの物質、粘土・絹・ガラス・砂・木材・タルク・石炭などに見出されることから、かなり普遍的な現象であることを認め、組成の異なる二つの相が接するとき、その界面に電氣的な二重層 (electrical double layer) が形成されるという概念に到達した。たとえばガラス-水ではガラス相が負、水相が正のポテンシャルをもつというわけである。この考えは H. Helmholtz<sup>4)</sup> に受けつがれ一層明確化され、二相の界面に生成する電気二重層は電氣的にコンデンサに類似で

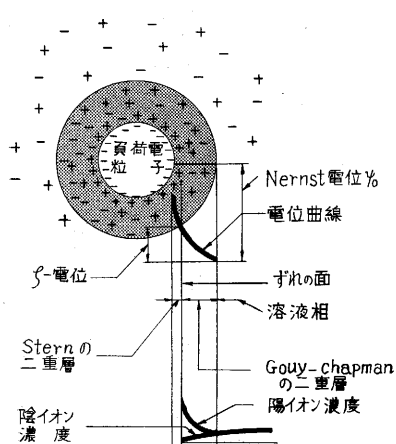
あると考えられた。この考えは模式的に Perrin によって描かれたが、今日この固定電気二重層は Helmholtz の名を冠して呼ばれる。ここに Reuss によって、初めて見出された電気の新しい効果は、界面における電氣的な特異性のためであることが明らかにされ、吸着などの現象への関心と相まって界面を統一的に眺めようとする気運を生じたのである。物質内部に比べて界面の占める比重が極めて大きいコロイド分散系においては、界面の示す性質がひととき重要であるので、19 世紀後半から 20 世紀初めにかけてコロイド化学の発展と相まって、界面への関心が強く多くの研究者によって精力的な研究が行なわれた。われわれが現在もつ界面についての知識の多くはこの時代の発展に基礎をおいている。

本文の主題である界面動電ポテンシャルを論ずるにもこの時代の文献をまず参考にしなければならない。今日界面動電ポテンシャルは流動電位などの方法によって実験的に測定され、 $\zeta$ -電位と呼ばれる。この量はたとえば繊維・プラスチックの染色、凝集法による水処理、界面活性物質による鉱石の浮遊選鉱、添加剤による土質安定化などに大きな理論的役割を果たしている。しかし一たび界面物性の一つとして  $\zeta$ -電位を峻厳な目で見れば、その理論的根拠の単純さと実際の出来事の複雑さとのギャップはおおうべくもない。事実多くの人々によって、すでに繰り返し  $\zeta$ -電位の本質についての疑問が出されている。そして解決されないままに今日におよんでいる。その主要な原因は表面の本質的な複雑さにあるのであるから、問題解決への道は多難である。しかし複雑さの中に意外な単純さを見出すことが、古来科学者の最上の楽しみの一つであった。

本文では界面のもつ一つの性質である界面動電ポテンシャルへの理解を助けるために、今までに明らかにされてきた単純化への道をたどって説明する。界面のもつ本質的な複雑さを念頭において読んでいただければ幸いである。

## 2. 界面電気二重層の構造

たとえば固相と液相が接しているとき、その界面において固相がなんらかの意味で荷電をもっているならば、その荷電を中和するために液相に荷電粒子の配列が起こる。



第1図 電気二重層の概念

たとえば第1図にみられるような分布で、これが界面電気二重層の直感的模式図である。この構造を定式化するには、まず二重層を形成する荷電体の位置を知り、その荷電によって

形成されるポテンシャル分布を求める。これが二重層の構造の定量的表現である。この表現は自由エネルギーの形で熱力学に組みこまれ、系の性質の記述に利用することができる。なおこのとき界面の自由エネルギーは系全体のエネルギーの一部として定義されるので、界面の自由エネルギーを独立に考えることはできないことに注意する必要がある。

さて界面は内部とは異なるそれ自身の Gibbs 自由エネルギー  $G_s$  をもち、これは定温定圧で界面を可逆的に単位面積だけ広げるのに必要な仕事として定義され、液-液、液-気、の二相平衡にあるとき直接測定される界面張力に等しい。Gibbs はたとえば固-液の系を界面を含めて3相と考え、系の成分のうちの一つは界面に吸着されないと、界面吸着はこの成分に関して定義されることを示した。結果は

$$-\left(\frac{\partial G_s}{\partial \mu_i}\right)_{T, P, \mu_j (j \neq i)} = \left(\frac{\partial n_i}{\partial A}\right)_{T, P, \mu_i} \quad (1)$$

$n_i, \mu_i$  は成分  $i$  のモル数および化学ポテンシャルである。右辺は界面単位面積あたりの  $i$  のモル数で、表面過剰 (surface excess)  $\Gamma_i$  と定義され、よって

$$(dG_s)_{T, P} = -\sum \Gamma_i d\mu_i \quad (2)$$

これは Gibbs の吸着式と呼ばれる。

(2) 式は界面に電気ポテンシャルの分布がないときに成り立つものであり、吸着されるものがイオンのような荷電体のとき当然界面にポテンシャル差を生ずる。このとき化学ポテンシャル  $\mu_i$  の代わりに電気化学ポテンシャル

$$\eta_i = \mu_i + z_i e \phi \quad (3)$$

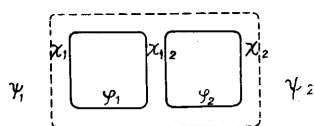
をとらねばならず、一般に界面の Gibbs 自由エネルギー変

化は次式で書き表わすことができる。

$$(dG_s)_{T, P} = -\sum \Gamma_i d\mu_i - \sigma dE_s \quad (4)$$

すなわち界面自由エネルギーは界面における濃度と化学ポテンシャルの積で与えられる化学的寄与と、界面における荷電密度  $\sigma$  と電位差  $E_s$  との積で与えられる電気的寄与との和で与えられる。電位差  $E_s$  は界面を形成する二相の内部ポテンシャル  $\phi$  の差である。

界面を電気的な面から考えると、次の重要な二つの極限の場合がある。第一は完全分極界面 (電極) (polarizable interface) で、たとえば水銀電極のように溶液からのイオンがそこで放電することができないと考えられる場合である。このとき外部から加えられた電位差により、そこに運ばれた荷電は水銀上にそのままとどまる。すなわちこの場合 (4) 式の電位差  $E_s$  は外部から任意に変えることができるわけで、新しい変数と考えるなければならない。第二の場合は完全可逆界面 (電極) (reversible interface) で、たとえば銀-ヨウ化銀電極のように界面における電位差は外部から任意に変えることができず、溶液の組成によって一義的に定まってしまう。



第2図 2物体系の電気的ポテンシャル

一般に有限な大きさをもつ二つの物質系の電気的ポテンシャルは第2図のように整理して考えることができる。  $\phi$  は内部電位 (inner potential),  $\psi$  は外部電位 (outer potential),  $\chi = \phi - \psi$  は表面ポテンシャル (surface potential) で、二相の内部電位の差  $\Delta\phi$  (ガルバニ電位差) は両相が化学的に同組成のとき実測可能であり、外部電位の差  $\Delta\psi$  (ボルタ (接触) 電位差) は常に実測可能である。(4) 式で導入された界面ポテンシャル  $E_s$  は内部電位差  $\Delta\phi$  であり、図では  $\chi_{12}$  で示された。  $\Delta\phi$  は一般に実測不可能であるが、実測可能な電気化学ポテンシャルの差

$$\Delta\eta_i = \Delta\mu_i + z_i e \Delta\phi \quad (5)$$

から、化学ポテンシャルの差  $\Delta\mu_i$  を推定できれば求めることができる。これも一般には不可能であり、実際に知りうるのはこれらの変化量であり、実用的にはこれのみで十分であることが多い。

界面電位差は界面における双極子の配向すなわち界面分極の寄与である  $\chi$ -電位と、自由荷電に基づく二重層電位  $D$  とに区別することができる。多くの場合  $\chi$  は溶液の組成が著しく変化しない限りあまり変化しないと考えられる。よって界面電位差の変化はほとんど二重層の電位変化によると考えることができる。完全分極界面では

$$dD \approx dE \quad (6)$$

完全可逆界面では

$$dD \approx \frac{kT}{ze} d \ln c_i \quad (7)$$

ここで  $E$  は外部から系に加えられた電位差であり、 $c_i$  は溶液相における電位決定イオン ( $\text{Ag}-\text{AgI}$  電極では  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{I}^-$ ) の濃度である。

さてここで議論の対称にするのは、なんらかの理由で帯電した物質表面に接する電解質溶液でイオンの形成する二重層の構造である。この問題はすでにまえがきでふれたように Helmholtz の概念に基づき、Gouy, Chapman および Stern によって発展されたものである。

Gouy<sup>5)</sup>, Chapman<sup>6)</sup> は Helmholtz のように固定した二重層でなく、熱運動の下にあるイオンの形成する拡散二重層 (diffuse double layer) を考えた。系にある点電荷間のクーロン相互作用が Poisson の式で与えられるとし、電荷の分布が Boltzmann 則に従うとすると、これらの電荷の形成するポテンシャルは次式で与えられる。

$$\Delta\phi = -\frac{4\pi}{D} \sum z_i e n_i \exp(-z_i e \phi / kT) \quad (8)$$

$D$  は連続とみなした溶液相の透電率である。この式は固相表面が無限大の平面であるときでも、ポテンシャル  $\phi$  が小さいときのみ近似的に解析的な解が得られるが、一般には数値解のみ得ることができる。用いられる境界条件は界面に垂直で界面に原点をもつ座標軸を  $x$  とすると、

$$\begin{aligned} x=0, & \quad \phi = \phi_0 \\ x \rightarrow \infty, & \quad \phi = 0 \end{aligned}$$

$\phi_0$  は固相界面のもつ真の電位 (Nernst 電位) である。球形粒子についてのポテンシャルおよびそれに基づく自由エネルギーは Loeb ら<sup>7)</sup> によって電子計算機を用いて数値的に算出されている。

拡散二重層の表面電荷密度  $\sigma$  は容易に算出され  $z-z$  価の電解質を加えたとき

$$\sigma = \sqrt{\frac{DnkT}{2\pi}} [\exp(ze\phi_0/2kT) - \exp(-ze\phi_0/2kT)] \quad (9)$$

ポテンシャルの十分小さいとき

$$\sigma = \sqrt{\frac{DnkT}{2\pi}} \cdot \frac{ze\phi_0}{kT} = \frac{D\kappa}{4\pi} \phi_0 \quad (10)$$

ここで

$$\kappa = \sqrt{\frac{4\pi e^2 \sum n_i z_i^2}{DkT}} \quad (11)$$

で、Debye-Hückel の近似を用いるときこの逆数が電気二重層の厚みを与える。また (10) 式は二重層が距離  $1/\kappa$  の平面コンデンサのように、ふるまうことを示すもので、実験的にも測定しうる微分容量  $\partial\sigma/\partial\phi_0$  または積分容量  $\sigma/\phi_0$  はこの場合

$$C = \frac{D\kappa}{4\pi}$$

となる。室温で  $\kappa = 3 \times 10^7 z \sqrt{c}$  ( $c$  はモル濃度)、よって  $1N$   $1:1$  型電解質溶液で  $C = 200 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  となる。実

測値はこの  $1/10$  程度であり、このことは Gouy の拡散二重層が必ずしも実状をよく表現していないことを示している。

Stern<sup>8)</sup> はこの問題を界面にある種の物質が特殊吸着され、しかもそれが有限の厚みをもつと考えて説明した。いわばこれは Helmholtz の二重層に Gouy の拡散二重層をつなぎ合わせたもので、吸着し固定された分子のつくる二重層を一つのコンデンサとみなすと、観測される二重層の容量は

$$C = \frac{C_m C_d}{C_m + C_d}$$

となり、分子コンデンサの容量  $C_m$  に考え得る任意の値を入れれば実験値を説明することができる。

観測される多くの事実は Stern の二重層を考えることによって説明されるが、これは Stern の固定二重層のとり方に非常に任意さがあるからである。今日界面二重層の概念のあいまいさの多くはこの特殊吸着の問題にある。

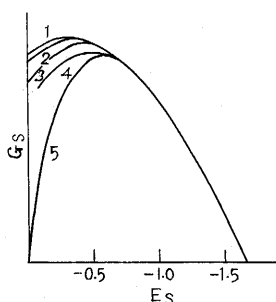
以上のように界面二重層の構造を模型的に表わすことができれば、この模型に基づいて直ちに二重層の自由エネルギーを推定することができる。すなわち

$$\begin{aligned} G_s &= G_s^0 + G_d \\ &= G_s^0 - \int_0^{\phi_0} \sigma d\phi \end{aligned} \quad (12)$$

たとえば Gouy の拡散二重層で (9) 式を用いれば

$$G_d = -\frac{8nkT}{\pi} \left( \cosh \frac{ze\phi_0}{2kT} - 1 \right) \quad (13)$$

界面の電気二重層の構造が実験的にもっともよく調べられているのは、完全分極界面である水銀電極である。この場合には外部から加えられた電位が直ちに水銀面上の電位となり、また界面の自由エネルギーは界面張力から直ちに知ることができる。このように  $G_s \sim \phi_0$  関係が実験的に容易に求められる。これは電気毛管曲線 (electrocapillary curve) と呼ばれ、たとえば第 3 図に示すよ

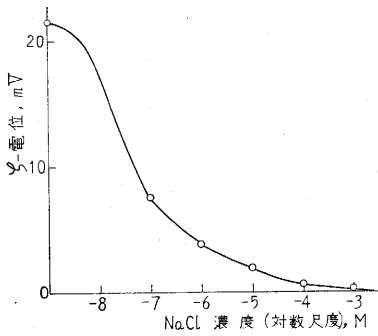


第 3 図 電気毛管曲線 (Frumkin)

1. KOH, 2.  $\text{K}_2\text{S}$ , 3. KCl
4. KBr, 5. KI

無機の単純な陽イオンの多くは同じ曲線を与えるが、陰イオンは第 3 図に示すように曲線のアノード側に影響を

うである。曲線の勾配は (12) 式から明らかのように表面電荷密度  $-\sigma$  であり、よって曲線の極大点 (電気毛管極大) では  $\sigma=0$ 、上昇部では正の荷電を、下降部では負の荷電をになうことになる。結果の詳細は他に<sup>9)</sup> ゆずるとして、明瞭な結果のみを要約しておく、



第4図 イオン交換樹脂粒子のζ-電位におよぼす NaCl 添加の効果  
Dowex 50W, X-8, Na-形

与える。すなわち陰イオンは選択的に吸着され、この傾向は分極性の強いものほど著しい。陽イオンでもアルキルアンモニウム塩などは曲線の

カソード側に影響を与え、特殊吸着されることを示す。またアミルアルコールなど有機の非電解質は曲線の極大部に大きい影響を与えることがある。電気毛管曲線に大きい影響を与えるこれらの物質の構造と作用の関係はほとんど未解決である。

### 3. 界面動電現象

界面電気二重層に化学者が関心をもちたのは、すでに述べたように電気浸透など一連の界面動電現象 (electrokinetic phenomena) のためである。これは電気二重層でかこまれる粒子分散系では粒子および分散媒など物質の移動  $J$  は常に電荷の移動すなわち電流  $I$  を生ずる、したがって物質の移動は電位差  $\Delta\phi$  と圧力差  $\Delta P$  を駆動力として起こるという事実から結果するものであり、現象論的には、

$$\begin{aligned} I &= L_{11}\Delta\phi + L_{12}\Delta P \\ J &= L_{21}\Delta\phi + L_{22}\Delta P \end{aligned} \quad (14)$$

から、

電気浸透 (electroosmosis)

$$(J/I)_{\Delta P=0} = L_{21}/L_{11}$$

流動電流 (streaming current)

$$(I/J)_{\Delta\phi=0} = L_{12}/L_{22}$$

流動電位 (streaming potential)

$$(\Delta\phi/\Delta P)_{I=0} = -L_{12}/L_{11}$$

電気浸透圧 (electroosmotic pressure)

$$(\Delta P/\Delta\phi)_{J=0} = -L_{21}/L_{22}$$

のように定義される。係数  $L_{11}$  は電気抵抗、 $L_{22}$  は機械的抵抗を意味するが、 $L_{12}$ 、 $L_{21}$  は一見独立な二つの現象の相関を考慮に入れるとき現われる係数で、Onsager の相反定理によると

$$L_{12} = L_{21}$$

したがって

$$\begin{aligned} (\Delta\phi/\Delta P)_{I=0} &= -(J/I)_{\Delta P=0} \\ (\Delta P/\Delta\phi)_{J=0} &= -(I/J)_{\Delta\phi=0} \end{aligned} \quad (15)$$

が一般に導かれる。

すでに述べたように自然界に存在するほとんどすべての物質について動電現象を観測することができる。そしてこれから界面のもつポテンシャルを知ることができる。これが界面動電電位 (electrokinetic potential) または ζ-電位 (zeta-potential) と呼ばれているものである。ζ-電位は確かに界面の電気二重層の性質を反映するものであるが、一般的にどここの電位と定義することはできない。普通に考えれば系を機械的に流動せしめたとき、粒子が分散媒に対してすべる面における電位と考えられる。しかしこの面の位置を一般的に推定し得る知識はない。したがって ζ-電位はコロイド化学者にとっては極めて親しみ深い表現であるが、極めてあいまいな意味しかもたないといわれても反論する材料は少しもない。

とにかくこのような意味で ζ-電位を考えると、たとえば流動電位の測定から次式によって求めることができる。

$$\zeta = \frac{4\pi\eta\lambda}{D} \left( \frac{\Delta\phi}{\Delta P} \right)_{I=0} \quad (16)$$

$\lambda$  は系の比電導度である。

### 4. イオン交換樹脂粒子の電気二重層

ここで簡単にわれわれの扱ってきたイオン交換樹脂粒子の問題についてふれておく。イオン交換樹脂は架橋した高分子電解質であり、固定解離基はその対立イオンに

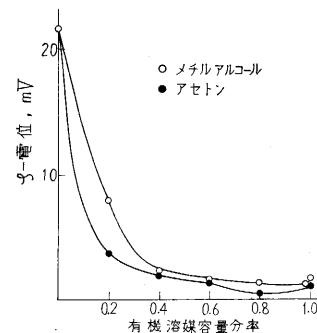
第1表 イオン交換樹脂粒子の界面動電電位

純水・室温 (25~30°C)		
樹脂	イオン形	ζ-電位, mV
Dowex 50W X8	H	12.47
	Na	21.59
	Ca	2.71
	Ba	1.77
Dewex 1 X8	OH	3.87
	Cl	1.24
	SO <sub>4</sub>	0.92

よって中和されているが、たとえば水中に浮遊しているとき対立イオンの一部は水相にまぎれ出る。したがって

樹脂相は固定解離基と同じ符号の電荷をにない、樹脂に近い水相はこれと反対の電荷を帯び、界面に電気二重層が形成されることになる。

流動電位法によって実測された ζ-電位を第1表に示した。一般に ζ-電位は陰イオン交換樹脂におけるよりも陽イオン交換樹脂の場合の方が大きく、また



第5図 イオン交換樹脂粒子のζ-電位におよぼす有機溶媒添加の効果  
Dowex 50W, X8 Na-形

対立イオンの価数とともにイオンの個性に著しく影響する。第 4 図に中性塩添加の影響を、第 5 図に水-アルコール、水-アセトン混合溶媒における  $\zeta$ -電位の測定値を示した。図から明らかなように、 $\zeta$ -電位は中性塩を加えると著しく低下し  $10^{-3}N$  で、すでにほとんど実測不可能となる。また混合溶媒系においては  $\zeta$ -電位はかなり小さくなり、有機溶媒容量分率 0.8~0.9 付近の所で極小値を示す。

イオン交換樹脂粒子の電気二重層の構造は次のように考えて説明することができる。今全容積  $V$  中に  $N$  個の樹脂粒子 (容積  $v = \frac{4}{3}\pi a^3$ ) を含み、各粒子は荷電  $-e$  の固定解離基  $n$  個を含む系を考える。1 価対立イオン  $n$  の中  $n_+$  が粒子内に分布し、 $n^* = n - n_+$  が水相にあるとすると、粒子内外のポテンシャル差  $\psi$  は  $-(n^*e/aD)$  と近似できる。よって Boltzmann 分布則に従って  $n^*$ 、すなわち粒子のなす有効荷電は次式で与えられる。

$$n^* = \frac{DkT a}{e^2} \ln \left( \frac{n}{n^*} - 1 \right) \left( \frac{V}{Nv} - 1 \right) \quad (17)$$

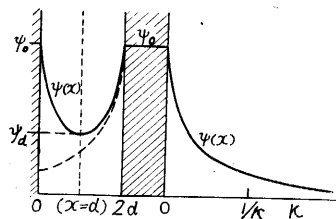
実測値は以上の考えによってよく説明される。個々のイオンによる差は固定解離基-対立イオンの解離度を反映するものである。

以上のように構造のよくわかった物質系については電気二重層の問題は比較的すっきりとした形で取り扱うことができる。このような扱いはコロイド化学の近代化のための踏台として、ぜひとも必要なことであろう。同種の研究は最近 Schenkel ら<sup>11)</sup>によっても行なわれている。

界面電気二重層の実用的重要性の一つは、これが粒子の分散と凝集を律する重要な因子であるという事情による。たとえばイオン交換樹脂粒子の場合、同種の樹脂粒子は普通の条件では決して凝集することはない。同符号の電気二重層間に強い反発力が働くからである。一方陽および陰イオン交換樹脂粒子は純水中で著しく凝集する。異符号の電気二重層間の強い吸引力のためである。しかしこれに塩類を加えると凝集体は破壊される。すでに示したように電気二重層が著しく弱められるからである。一方同種交換樹脂もメタノールやアセトンを 80~90% 含む混合溶媒中では凝集する。これは電気二重層が十分弱められて今まで発現することのできなかった London の吸引力が働くようになるためである<sup>12)13)</sup>。

### 5. コロイド粒子の分散と凝集

コロイドの安定性について理論的な解明を企てたのは Hamaker らオランダ学派の功績である。ここで現在コロイド化学者の指導原理の一つとなっている Derjaguin, Verwey, Overbeek の理論<sup>14)</sup>について簡単な説明を加えておく。



第 6 図 2 平面電気二重層の相互作用

の式 (8) を適当な境界条件をおいて解き、平面間各点におけるポテンシャル  $\psi$  を知り、これを界面自由エネルギーを与える式 (12) に入れて求めることができる。そして距離  $d$  をへだてる二平面間の反発のエネルギー  $V_R$  (反発ポテンシャル) は

$$V_R = 2(Ga - Ca_{\rightarrow\infty}) \quad (18)$$

として得られる。

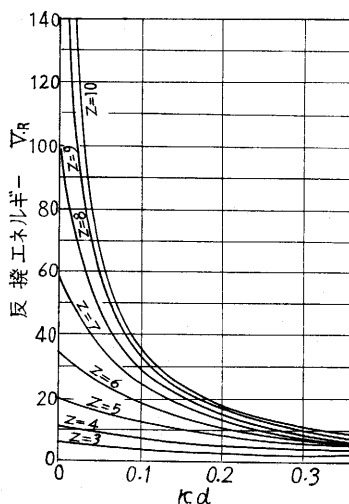
荷電表面が球形をなす場合、すなわち二つの球形粒子間の反発エネルギーも同様にして得られる。詳細な道すじは省略して Derjaguin によって導かれた結果は次のようである。

$$V_R = \frac{Da\phi_0^2}{2} \ln \{ 1 + \exp(-\kappa r) \} \quad (19)$$

ここで  $a$  は球の半径、 $r$  は最近接粒子 (表面) 間距離である。Verwey, Overbeek によって得られたさらに近似の良い解

$$V_R = \frac{a}{z^2} L(Z, \kappa r) \quad (20)$$

$$Z \equiv \frac{ze\phi_0}{kT}$$



第 7 図 二平面電気二重層間の反発エネルギー

1:1 型電解質  
 $\kappa$   $10^7$   $10^6$   $10^5$   $10^4$   
 $V_R$  単位  $1$   $10^{-1}$   $10^{-2}$   $10^{-3}$  erg./cm<sup>2</sup>

荷電表面をもつ二つの平面が第 6 図に示すように  $1/\kappa$  以下に接近すると、両平面のもつ電気二重層は互いに重なり合う。

この相互作用は Poisson-Boltzmann

の式 (8) を適当な境界条件をおいて解き、平面間各点におけるポテンシャル  $\psi$  を知り、これを界面自由エネルギーを与える式 (12) に入れて求めることができる。そして距離  $d$  をへだてる二平面間の反発のエネルギー  $V_R$  (反発ポテンシャル) は

$$V_R = \frac{Da\phi_0^2}{2} \ln \{ 1 + \exp(-\kappa r) \} \quad (19)$$

ここで  $a$  は球の半径、 $r$  は最近接粒子 (表面) 間距離である。Verwey, Overbeek によって得られたさらに近似の良い解

$$V_R = \frac{a}{z^2} L(Z, \kappa r) \quad (20)$$

$$Z \equiv \frac{ze\phi_0}{kT}$$

を図示したものは第 7 図である。

さて粒子間には二重層の重なり合いに基づく反発力の外に、種々の吸引力が働く。ここで Verwey らが問題にしている疎水性コロイド (hydrophobic colloid)、すなわち無極性表面をもつ粒子では、多くの吸引力のうちもっとも普遍的でもっとも

大きいのは誘起双極子間の相互作用に基づく London-van der Waals の力である。この力は2物体間の距離の6乗に反比例する近達力(short-range force)で、Londonの表現によれば

$$V = -\frac{3\alpha^2 h\nu}{4r^6} \quad (21)$$

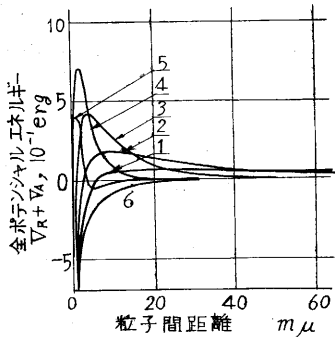
$\alpha$  は分極率,  $h\nu$  は分極を起こす主振動のエネルギーである。この力をコロイド粒子の場合に適用したのは Hamaker<sup>15)</sup> である。複雑な計算の結果、二つの粒子間に働く London の吸引ポテンシャル  $V_A$  は次式で与えられる。

$$V_A = -\frac{A\alpha}{12r} \quad (21)$$

より正確な取扱いは、相互作用を起こす2物体間の距離が、London 振動数の波長(1000 Å程度と推定されている)とほぼ等しくなると、相互作用を起こす電子遷移の遅れを結果し、London 力は上で算出されるよりも小になる。正確な計算の場合この遅延効果(retardation effect)を考慮に入れなければならない。

このようにして、疎水性コロイド粒子間に働く相互作用  $V$  は、電気二重層間の反発ポテンシャル  $V_R$  と、London-van der Waals 力による吸引ポテンシャル  $V_A$  の

和として求められる。たとえば第8図に示すとおりである。図から明らかかなように曲線3, 4, 5の場合には、二つの粒子が接触し凝集するためにはポテンシャル障壁をのり越えねばならず、これが粒子の運動エネルギーより大であれば凝集は起こらず



第8図 二平面間の相互作用全エネルギー

$A = 10^{-12}$

1	2	3	4	5	6
$10^5$	$10^{5.5}$	$10^6$	$10^{6.5}$	$10^7$	$10^{7.5}$

粒子は安定に分散する。しかし曲線1, 6の場合には粒子が凝集することを妨げるエネルギー障壁はなく、粒子は速やかに凝集し安定な分散性を示さない。この図は界面エネルギー  $\phi_0 = ZKT/ze$  を一定にして二重層の厚みの逆数を変数として描いたもので、とりも直さず電解質添加の影響を示すものである。

電解質添加のおよぼす疎水性コロイドの安定性については古く Schultz-Hardy の法則があり、凝集をもたらす電解質濃度(凝結価)は対立イオンの価数に著しく依存することが知られている。これは Verwey-Overbeek の理論によって、みごとに説明された。すなわち凝集をひき起こすのに必要な電解質の量は対立イオン価数の6乗

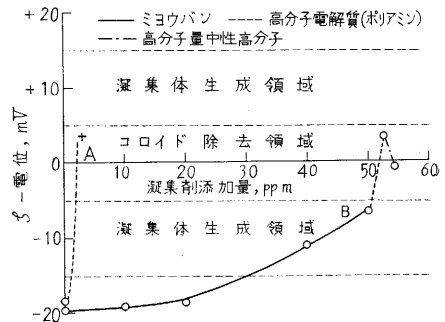
に反比例し、よって 1, 2, 3 価では 100 : 1.6 : 0.13 となり、実測値たとえば金ゾルに対する凝結価 24, 0.38, 0.006 mmol/l とよく一致する。

### 6. 界面動電位の水処理における役割

前節に述べた Verwey-Overbeek のコロイド安定性に対する理論は 15 年前に、すでにまとまった形で提出されたが、これが理論的関心の外に実用的意義を見出したのは最近のことである。この原因と考えられるものに  $\zeta$ -電位に対する理論的あいまいさとともに、 $\zeta$ -電位を測定する方法が特別な装置を必要とし、長い時間を必要とするという事情がある。しかしこの困難は緊急な必要性にはかたず、最近特にアメリカにおいて水処理に対する重要な管理の一つにとり上げられてきた。

水処理において溶解成分の除去はイオン交換法の発達によって、強力にしかも経済的に行なえるようになったが、浮遊成分の除去はかなり困難な問題である。粒径の大きい浮遊物は静置して沈降、または口過などにより容易に除き得るが、コロイド次元すなわち直径 1 μ から 1 m μ にわたる浮遊物では口過・沈降による除去は実用的にまったく不可能である。この代わりに用いられるのは凝集法である。これは適当な凝集剤を加えて浮遊粒子を捕捉粗大化して沈降除去する方法であり、凝集剤としてはミョウバン、高分子電解質が広く用いられている。

この操作において起こる主要な過程はコロイド粒子の凝集であり、密な粗大な凝集体を形成せしめ、次の分離操作を容易ならしめることである。この操作はすでにかなり長い歴史をもつけれども、実行にあたっては、まったく経験的事項にたよっていた。このために多くの労力・時間・薬品のむだがあった。



第9図 水処理操作の  $\zeta$ -電位による管理 A, ニューヨーク市水道 B, ハドソン河 (Warterford, N. Y.)

すでに明らかにされてきたように、この場合理論的指導性を果たすのは  $\zeta$ -電位である。Riddick<sup>17)</sup>はこの問題を取り上げ、まず迅速測定の可能な  $\zeta$ -電位測定装置を製作し、ハドソン河下流の汚濁された水について  $\zeta$ -電位の連続測定を行ないながら凝集剤添加を行なった。結

果は第9図にみられるとおりである。Riddick はこの方法によってニューヨーク州 Waterford において、めざましい成功をおさめたという。澄明な水が得られるとともに、におい・味も除去された。

### 7. おわりに

界面動電ポテンシャルはその理論的意味が不明確なままに顕著な実用的意味をもつようになってきた。その一つは、すでに述べた水処理の場合であり、他の例は有価鉱石を分離するための浮遊選鉱法、土壌・土質の安定化法などにみられる。

現在  $\zeta$ -電位は特殊吸着された Stern の固定二重層を含めた界面電位と解することが多い。表面処理によって  $\zeta$ -電位は著しく変化し、また異なる方法による広い実験条件にわたって測定される  $\zeta$ -電位は与えられた系について、ほぼ一定の値を示すことが明らかにされてきたからである。しかし良心的厳密さをもってこのように定義することはできないことは、すでにくり返し説明してきたことである。

現在の理論的あいまいさはもちろん界面のもつ複雑さに起因している。しかし裏を返してこの複雑さを巧妙に制御することができれば、多くの価値ある効果を期待することができるのである。このような試みがなされてこそ、われわれのもつ理論的内容は豊富になり一貫した理

論的骨組が完成され、豊かな成果を生み出すことにならうであろう。  
(1963年7月1日受理)

### 文 献

- 1) G. Wiedemann, Pogg. Ann., **87**, 321 (1852)
- 2) G. Quincke, Pogg. Ann., **107**, 1 (1859)
- 3) G. Quincke, Pogg. Ann., **113**, 513 (1861)
- 4) H. Helmholtz, Wied. Ann., **7**, 337 (1879)
- 5) G. Gouy, Ann. Physik, (9) **7**, 129 (1917)
- 6) D. L. Chapman, Phil. Mag., (6) **25**, 475 (1913)
- 7) A. L. Loeb, J. Th. G. Overbeek, P. H. Wiersema, "The Electrical Double Layer around a Spherical Colloid Particle", M. I. T. Press (1961)
- 8) O. Stern, Z. Elektrochem., **30**, 508 (1924)
- 9) D. C. Grahame, Chem. Rev., **41**, 441 (1947)
- 10) 妹尾学, 山辺武郎, コロイド化学討論会, 昭 35, 36, 37
- 11) J. H. Schenkel, J. A. Kitchener, Trans. Faraday Soc., **56**, 161 (1960)
- 12) M. Senō, T. Yamabe, Bull. Chem. Soc. Japan, **43**, 1002 (1961)
- 13) 妹尾学, 高分子, **9**, 1077 (1960)
- 14) E. J. W. Verwey, J. Th. G. Overbeek, "Theory of the Stability of Lyophobic Colloids," Elsevier Publ. Co., Amsterdam (1948)
- 15) H. C. Hamaker, Physica, **4**, 1058 (1937)
- 16) H. B. G. Casimir, D. Polder, Phys. Rev., **73**, 360 (1948)
- 17) T. M. Riddick, Chem. Eng., June 26, 121, July 10, 141 (1961)

## 東京大学生産技術研究所報告刊行

第13巻 第2号 久保田 広・宮本 健郎 著

### On the Study of the Image of Photographic Lens by means of Spot Diagram

#### 「スポットダイアグラムによる光学像の研究」

収差がある場合のレンズの像の性質というものは、収差曲線、収差図形などによって間接的に研究されてきたが、極めて複雑なものであるので、いまだ十分に調べられているとはいえない。電子計算機によって、短時間に多数の光線を追跡できるスポットダイアグラムを容易に書き得るようになったので、これにより像の性質を徹底的に調べたのが本研究である。代表的な写真レンズ二種 (Sonnar 型 F/1.5 および Gauss 型 F/2.5) の収差曲線、スポットダイアグラムおよびこれより求めたレスポンス函数曲線、点光源の像の顕微鏡写真などを示し、像の性質とそれを表わす種々の曲線の関係を明らかにした。これにより解像力というものの本質も十分解明し得、解像力によりレンズを評価するには少なくとも、コントラストの異なる二つ以上のチャートを使用しなければならないことも明らかにした。

(1963年8月発行)