

コロイド粒子大さ決定に関する諸法

石井新次郎

コロイド粒子の大きさ測定に就いては 1913 年 Victor Henri⁽¹⁾ は七種に分類したが Alfred kuhn⁽²⁾ は 1925 年迄の諸學者の研究を纏めて更に詳細に分類した。私は大體は後者に従ひ前者を以て一部補ひ其内容に関しては夫々の文獻に依つた。

A. 運動的並びに機械的方法によりて粒子の大きさを定むる方法。

(I) 沈降速度より決定する方法。

液媒の粘度恒數を η とし粒子を球形と假定してその半徑を r とすれば摩擦抵抗恒數は $6\pi\eta r$ である。今粒子沈降の速度を v とすれば抵抗は $6\pi\eta r v$ でこれが粒子に働く重力と釣合つてゐる筈だから

$$6\pi\eta r v = \frac{4}{3}\pi r^3 (S_p - S_m) g \dots\dots\dots (1)$$

が成立する。茲に S_p は分散相の比重 S_m は分散媒の比重である。

(1) より

$$r = \sqrt{\frac{9\eta v}{2(S_p - S_m)g}} \dots\dots\dots (2)$$

を得。には *stokes* の式と稱し簡約すれば

$$r = k\sqrt{\frac{x}{t}} \dots\dots\dots (3)$$

の如くも表はされる。 k は當該分散系に於ける恒數で t は x を沈降するに要した時間である。これ等の式が基礎となつて粒子の大きさに従ひ測定に便宜な方法と數式とが數種提出された。(2) 或は (3) を直接使用されるためには擴散の影響があつてはならぬから金の如く重金屬に屬し且つ粒の疎き場合 ($50\mu\mu$ 以上) に用いられる。今分散相と

(98)

(石井新次郎) コロイド粒子大さ決定に關する諸法

して金分散媒として水を用ひ 20°C に於いては $S_p=19.3$ $s_m=1$ $g=980$
 $\eta=0.01$ (at 20°C) であるからこれを(2)に代入し

$$r^2=2.51 \times 10^{-6} v \dots\dots\dots(4)$$

を得る。測定方法はゾルが放置されて以後の時間(秒)と生成したる清澄部分の高さとを讀めばよろしい。1922年 Hatschuk は半径 1μ の金粒が一分間に 24mm 沈降し半径 10μ になれば一時間に 0.014mm 。一ヶ月に 10mm なるを發見した。

而してこの方法がより小さな粒子に應用出来るためには圓心機を用いて g を大きくしなければならぬ、 x を回轉軸よりの距離とし w を角速度とすれば次の二力は平衡を保つ。

$$\text{摩擦}力 = 6\pi\eta r \frac{dx}{dt} \dots\dots\dots(5)$$

$$\text{遠心}力 = \frac{4}{3}\pi r^3 (s_p - s_m) w^2 x \dots\dots\dots(6)$$

$$\therefore \frac{dx}{dt} = \frac{2r^2 (s_p - s_m) w^2}{9\eta} x$$

積分して r に就いて求めると

$$r = \sqrt{\frac{9\eta l_n \frac{x_1}{x_2}}{2(s_p - s_m) w^2 t}} \dots\dots\dots(7)$$

さてこれ等の半径の求め方はゾルに就いて同一大さの組についてのみ適用することは勿論であるから次に單一分散ゾルの製法について少し述べたい。

(a) J. Perrin 氏の圓心機分別 (3)

一定時間ゾルを圓心機にかけて回轉分離する。その液底體には液の上面より底まで達し得ることの出来る大きな粒より既に底の近くにあつたところの小なる粒までの範圍を含有す。この液底體を取り

て新しき分散媒を加へる操作は同一の回轉速度と同一の時間とで遂に上澄が清澄となるまで續行す。かくて得たる沈澱は回轉速度をより小にして遠心機にかける。こゝに得る上澄液はまづ以て同一大さの粒子を含むとするのである。この方法は沈澱が再びゾルになり得る場合に限られる。

(b) Zsigmondy の Keimmethode.(4)

彼は 1906 年に金鹽の還元に際して生ずる金はすでに存在せる金種 (gold keim) の上に沈澱すると述べてゐる。こは The Svedberg, A. Westgren によりても證明された、但し同一液内で粒子の大さ同一なるためには充分多くの Keim と還元混合物の濃度の充分大なることを必要とする。生成粒子の大さは Keim 數と金鹽の濃度によりて變ず。

(c) Sv. Ode'n による分別沈澱(5)

彼が 1911 年に發表したものでゾルの鹽に對する敏感度は分散度の増加と共に増すといふ理論に基く。凝縮ゲルを再度分散せしめて單一分散ゾルに達するのである。彼は硫黃について成功した。

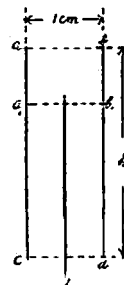
次には實驗的部分を詳述する。

(1) A. Dumanski⁽⁶⁾ の 1913 に於ける論文の概要を述べる。後節 B の X に論ずるところであるが便宜上現今普通に行はれる方法であるところの H. Siedentopf 及 R. Zsigmondy の提出した決定式を述べて置く。

$$\frac{4}{3}\pi r^3 d = \frac{cV}{n} \quad (8)$$

n は V c.c. に發見される粒子の數で d は粒子の比重, c は濃度である。

さて A. Dumanski は(2)に於ける v の決定を第一圖



第一圖

(100)

(石井新次郎) コロイド粒子大さ決定に關する諸法

の説明によつて求めた。粒子は矢の方向に沈降し單位底を有する圓筒の長さは h とする。最初 $h.c.c.$ の中に粒子 n 個ありとし圓心操作の後は bb_1 だけ清澄となり $b_1d.c.c.$ 中に n_1 の粒子が存在するとす。圓心操作の前後に於いて粒子の分布が a_1b_1dc 内に變化なしとすれば

$$n_1 = n \frac{b_1 d}{h} \quad (9)$$

而して粒子の速度を v 圓心操作の時間を t とすれば $b_1 d = h - vt$ である。次に (9) を v につきて解けば

$$v = \frac{n - n_1}{nt} \quad (10)$$

彼は銀ゾルに於いて圓心機の回轉を一分間に 2000 回とし $t = 28 \times 60 \text{ sec.}$ $n = 15.2$ $n_1 = 9.8$ $h = 8.5 \text{ cm.}$ を觀測して v を求めた。圓心機の半徑を 8 cm. とすれば

$$g = \frac{v_z^2}{r} = \left(\frac{2\pi \times 8 \times 2000}{60} \right)^2 \times \frac{1}{8} \quad (11)$$

茲に v は圓心機にかけた試料の速度である。 $\eta = 11 \times 10^{-3}$ $s_p - s_m = 9.5$ 等を知ればこれ等を (2) に代入して平均 $r = 63 \times 10^{-7} \text{ cm.}$ を得た。しかるに (8) 式によりて測定した値は平均 $129 \times 10^{-7} \text{ cm.}$ であつた。筆者惟へらく前者に於ける圓心加速度を回轉軸よりの距離に關して同一と置いたことは (11 式) 明かに誤謬である。而してこの銀ゾルの濃度は $60.2 \times 10^{-6} \text{ gm/cm}^3$ であつたことを附記す。

Einstein は 1906 年に次の式を提出した、

$$\eta = \eta_0 (1 + \varphi) \quad (12)$$

φ は單位容積に於ける粒子の體積、 μ は溶液の粘度、 η_0 は溶媒の粘度である。

$$\frac{c}{s_p} = \varphi \quad (13)$$

$$d_s = s_m + c - \varphi s_m$$

$$\therefore c = d_s - s_m + \varphi s_m \quad (14)$$

今式(7)に ε_p を(12)より c を(14)より代入すれば

$$r = \sqrt{\frac{9v\eta_0\varphi}{2(d_s - s_m)g}} \quad (15)$$

更に(12)より得らる $\varphi = \frac{\eta - \eta_0}{\eta}$ を代入すれば(16)を得

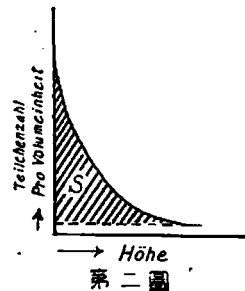
$$r = \sqrt{\frac{9}{2} \frac{\eta_0 v (\eta - \eta_0)}{\eta (d_s - s_m) g}} \quad (16)$$

A. Dumanski の共同研究たる M. Ewsejew は IL Schulze に従つてつくつた $\Lambda s_2 S_3$ ヒドロゾルにつきての粘度の測定を見透し得る恒温槽の中に於ける粘度測定器で Ostwald の方法によつて決定した。

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau s_p}{\tau_1 s_m} \quad (17)$$

τ はゾルの流出時間 τ_1 は溶媒の流出時間である。彼は(16)式に於ける v を着色限界の移動から求めた。かくて r を $56 \times 10^{-7} \text{cm.}$ と計算したが(8)により直接に求むれば $60 \times 10^{-7} \text{cm.}$ であつた。

(2) A. Westgren の方法は原論文を1915に發表したものでその概略は單一分散ゾルを Küvette に入れて圓心機にかける。かくて粒子は沈降した時間 t の後粒子が Küvette の高さに関しての分布状態は垂平に横はれる限外顯微鏡によりて第二圖の如く測定される。線を施せる面 s は單位切斷面を有する柱を考へて圓心機操作の後沈降せる粒子の總計である。この面積を測面器で測つて原液の單位體積中の粒子の數で割れば時間 t 間に



第二圖

(102)

(石井新次郎) ココイド粒子大さ決定に關する諸法

粒子の沈降した距離即ち沈降速度が得られる。この理論は式(10)に於いて

$$v = \frac{n - n_1}{\frac{n}{h} t} \quad (18)$$

の如く考へると自明である。該方法の缺點は Küvette の壁が嚴格に平行でないために壁附近の粒子沈降速度は幾分混亂されることゝ自然的に粒子が器底に粘着することに存す。それで彼は改良して圓心操作後第二圖の様な分布になつたものを倒にして一定時間内に於ける粒子の極大濃度の移動距離をもつて沈降速度となした。彼は水銀のヒドロゾルに就いての測定に於いて 980 分間に 0.52 cm だけ極大濃度が移動せる見(2)式により τ を計算し $60.5 \mu\mu$ と得た。

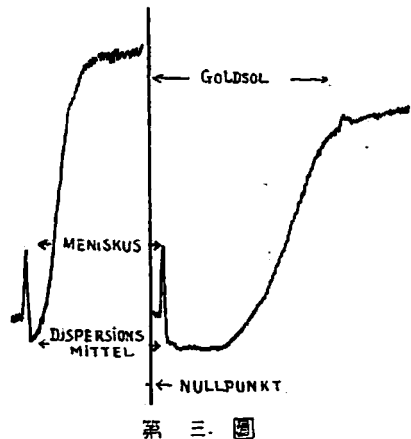
(3) 清澄なる分散媒とゾルとの限界線移動による測定によつて v を見出すこと。

J. Perrin(7) は 1909 年既に單一分散ゾルを管に入れ清澄層の測定をしたがこは疎なる分散に對してのみ行はれることは前言したところである。Svedberg(8) は 1923 年 Nicols と共に高度の分散系に關して圓心機を用ひ且つ圓心操作の間にも觀察出来る仕組の裝置を立案した。こは鏡によつて反射されてゾルの測面より通過した光線は感光板に撮影をなし或は望遠鏡によつて限界線の移動を觀測する。即ち $t=0$ のときに廻轉軸より X_1 のところにありし限界線(Meniskus と一致す)が t 後 X_2 のところに移れば(7)式によつて τ の計算が出来る。著者等は Λ_u , $BaSO_4$, $\Lambda_{25}S_3$, 等のヒドロゾルに就き $BaSO_4$ を除く外(8)式による τ と極めてよく一致した。 $BaSO_4$ の場合には二重限界があらはれ外側のは明瞭で内側のは薄呆然してゐた。こは恐らくゾルの大さが單一でないためであらう。この際 Rotor は正確に釣衡がとれてゐなければ

ばならぬ。しからざれば振動のためにゾルは擾亂されるからである。著者等はかうして $20\mu\mu$ の大さまで測ることに成功したけれども更に小なる粒子研究のため Svedberg⁹⁾ は H. Rinde と共に 1924 年限外圓心機 (Ultrazentrifuge) の考案をした。かくて著者等は在來の四倍至及五倍 (15000 回位一分間に廻轉する勘定になる) の廻轉速度で些少の擾亂的振動もなく實施し遂に $2.3\mu\mu$ まで成功した。金ゾルに就いて行つたのであるが Zsigmondy の Keimmethode によつて得た結果よりも 11—38% 大きく算出された。

ゾルが甚だ高き分散度なる場合には着色限界の移動と共に上方への擴散が起る。故に明瞭なる限界面を求むることは出来ない。この場合同一感光板に一定時間ごとに圓心機にかけられてゐるゾルと Neutral Wedge との一対づつが幾組も撮影される。もう一つの感光板には種々の既知濃度について前者と同様に撮影されるのであるがこは前者の部分的濃度決定の標準となる。さて前者の感光板に於ける夫々の曝射につきては自記マイクロメーターによつて記録される。

第三圖は夫々上記二つの曝射の記録で圓心操作に於けるゾルの濃度と Meniskus からの距離との關係を示す。(縦軸を濃度と考へ横軸を距離と考へる)。かうして曝射の数だけ濃度曲線を得られる。各曲線の變曲點は限界面の存在するところであるから與へられたる時間に於いて限界面の位置を圖から求めることが出来る。この方法で金ゾ



第三圖

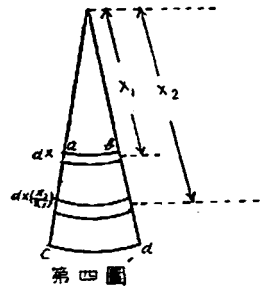
(101)

(石井新次郎) コロイド粒子大決定に関する諸法

ル NoI (HAuCl₄ 0.001 N 液の 100 c.c. と K₂CO₃ 0.1 N 液の 5 c.c. と水 95 c.c. とを
 燐のアルコール液 1 c.c. で還元せるもの)に就き平均 $2\mu\mu$ を算出し
 Keimmethode よりは $2.5\mu\mu$ と得た。この圓心測定法は Meniskus へ粒子
 が反射するために r は實際よりは小さく算出される。これに必要な
 補正はまだ考案されてをらぬ。

數學的理論より求むる他の方法は後節(46)式である。今この式で
 $z=0$ と置けば $c_z = \frac{c_0}{2}$ となる。 $t=0$ に於ける濃度の $\frac{1}{2}$ の場所を寫眞法
 で測定すれば限界面の位置は決定せられるわけである。

(4) 限界の移動による外に限界面濃度を測定して粒子の大きさ決定
 をなす方法がある。 t_1, t_2 に於いての限界面濃
 度を夫々 c_1, c_2 となし第四圖の如き $abcd$ なる
 Sektor küvette にゾルを入れて圓心機にかけ
 るとする。 $t=0$ のとき距離 dx に配列した粒
 子は t に於いては $dx\left(\frac{X_2}{X_1}\right)^2$ に配列する。 0 は
 廻轉軸である。 X_1, X_2 は t_1, t_2 に於いて限界面が
 廻轉軸からの距離とすれば



第四圖

$$c_2 = c_1 \left(\frac{X_1}{X_2} \right)^2 \quad (19)$$

$$(19) \text{ を } (7) \text{ 式に代入し } r = \sqrt{\frac{\eta \cdot 9 \ln \sqrt{c_1/c_2}}{2(\rho_p - \rho_m) \omega^2 (t_2 - t_1)}} \quad (20)$$

金ゾル NoII (0.01 N. H AuCl₄ 15 c.c. と NoI の金ゾル 100 c.c.) に就き (7) に
 従ひば $3.7\mu\mu$ (20) に従ひば $3.35\mu\mu$ Keimmethode によれば $3.2\mu\mu$ であつた。

(5) 光の吸収を利用し多分散ゾル (Polydisperso sole) の濃度を決定す
 ること。

多分散ゾルに於いて粒子の大きさの分配状態を決定することを Sve-
 dberg(10)及び Rinde は 1923 年光の吸収を利用して測定してゐる。著者

等は光の吸収によつて高さと共に變化する濃度を決定した、 k を濃度 c に於ける吸収恒數とし k_1 を單位濃度に於ける吸収恒數とすれば

$$k = k_1 c$$

$$\frac{dc}{dx} = \frac{1}{k_1} \frac{dk}{dx} \quad (21)$$

然るに

$$\frac{dc}{dr} = \frac{dc/dx}{dr/dx} \quad (22)$$

圓筒全部に關して同一の加速度を粒子に及ぼすとすれば

$$(2) \text{ から } \frac{dr}{dx} = \frac{\Lambda}{2\sqrt{x}} \quad (23)$$

但し

$$\Lambda = \sqrt{\frac{9\eta}{2(s_p - s_m)g\bar{t}}}$$

$$(22) \text{ に } (23) \text{ を代入すれば } \frac{dc}{dr} = \frac{2\sqrt{x}}{\Lambda} \frac{dc}{dx} \quad (24)$$

加速度が x と共に變化すれば(即ち圓心機にかけた場合)

$$\frac{dr}{dx} = B \frac{d}{dx} \sqrt{\frac{x}{x+a}} \quad (25)$$

但し

$$B = \sqrt{\frac{9\eta}{2(s_p - s_m)\omega^2 \bar{t}}}$$

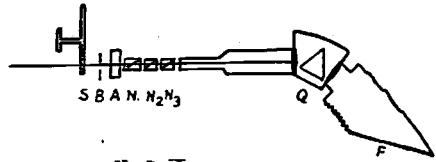
$$(25) \text{ を } (22) \text{ に代入して } \frac{dc}{dr} = \frac{2(x+a)\sqrt{x(x+a)}}{Ba} \frac{dc}{dx} \quad (26)$$

茲に a はゾルのメニスカスより回轉軸までの距離で x は觀察箇所よりメニスカスまでの距離である。(24)及(26)に於ける $\frac{dc}{dr}$ は(21)によつて與へられる。装置は一定速度で回轉する扇形輪(A)を通して入つてきた光が瞬間開閉器(B)を通し次に上下の出来る問題のセル(A)を通しニコル N_1N_2 を經て Q なるクオルツスペクトログラフを通り F なる感光板に撮影される様になつてゐる。第五圖はこれを示す。まづニコルを平行にして光線曝射時間を一定ならしめて Λ の各部の高さにつ

(106)

(石井新次郎) コロイド粒子大決定に関する諸法

き撮影する。こうしてゾルの
かはりにセルは水で充されス
ペクトルの新しい系列を前者
と同一板上に撮影するのであ
るがこの場合光の強さはニコ



ル N_2 の回轉角 φ によつて變化する。後者の場合 I_0 をニコル平行のとき
の F に於ける光の強さとすれば $I = I_0 \cos^2 \varphi$ はニコル N_2 が φ だけ回轉
したときの光の強さである。さてセルにゾルを充したる前者の場合
にはニコル平行であるから

$$I = I_0 e^{-kd} \quad (27)$$

k は吸収恒數、 d はゾルに於ける光線通過の道程である。今前者と
後者と Spectra の二系列を比較し一系の或スペクトル線が他系列の
それと同一強度を與ふる様に選ぶならば $I = I_0$

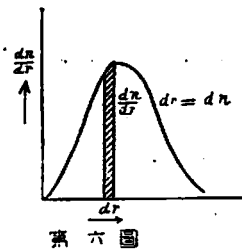
$$\therefore k = -\frac{4}{d} \cos \varphi \quad (28)$$

茲に使用すべき光は單光色なるべきは勿論である。 k は(20)式の如く
濃度によりては變化するも粒子の大きさによつては變化せぬといふ假
定を有するから金ゾルについては實驗上 100μ 以上の大きさを有する
粒子には適當しない。一般に r が増加すると k は減少する傾きを有
する。 $\lambda = 366\mu$ で濃度 $= 10^{-4}N$ なる金ゾルは $k = 0.1$ である。

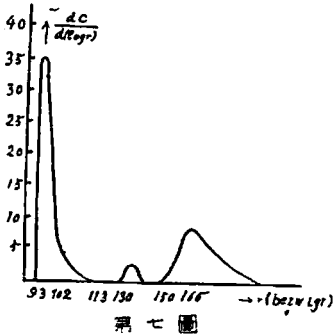
さて多分散ゾルに於いて自然沈降によるも圓心機操作によるも一
定時間にメニスカスより種々の點 x まで沈降する各種の粒子に就き
Stokes の式から r を計算なし得られる。茲に使用する x は $\frac{dc}{dr}$ が(24)及
び(21)又は(26)及び(21)から算出されるときに決定する x である。かくて
縦軸に $\frac{dc}{dr}$ 、横縦に r をとれば r より $r+dr$ の範圍にゐる粒子の總量

は第六圖に於いて線を施した面積 de であらはされる。この曲線が分配曲線である。著者等は金のヒドロゾルにつき自然沈降時間 1040 分

の後第七圖の如き曲線を得た。



第六圖



第七圖

著者等は 1924 年及び 1925 年更に圓心機を用ゆる場合に應用した。この場合分配式(Verteilungsformel)は

$$\frac{dc}{dr} = \frac{dc_t}{dr} \left(\frac{\chi_2}{\chi_1} \right)^2 \quad (29)$$

c_t は t 後の濃度である。 $\chi_1 \chi_2$ は式

(19)と同様に夫々 χ_1 及 χ_2 に於ける限界面の位置であるから Siegbahn の自記マイクロメーターによりて決定される。 $\frac{dc_t}{d\chi}$ は寫眞記録から決定し $\frac{dr}{d\chi}$ は Stokes の式を微分して得られるから χ の値に相應して $\frac{dc}{dr}$ は定まるわけである。同時に χ の値に相應して粒子半径もきまるから分配曲線を得られる。

著者等は金ゾル NoIII につき圓心機にかけてより 1500 秒においての曝射から粒子大さの分布状態を決定した。

(6) 分散された光の強さによつて多分散ゾルの濃度を定める方法

Svedberg 及 AT. Stann(11)の研究である。コロイド粒子によつて分散された光の量は粒子の表面(或は半径の二乗)に比例す。

$$I = hr^2n \quad (30)$$

I は Zelle の前方で分散された光の強さ n は光を分散する單位體積中の粒子の數。 h は波長入を用ひたとき光の分散系に特有なる恒數

(108)

(石井新次郎) コロイド粒子大決定に関する諸法

粒子がもし波長より小なる場合には $I = k r^n$ に従ふ。こは後節に論ずる。(30)は微分して

$$dI = kn2rdr + hr^2dn$$

x 及 $x+dx$ なる距離間に存在する粒子の半径には差がないと見てもよいから $dr=0$

$$\therefore dI = hr^2dn \quad (31)$$

(8)を微分して

$$\frac{dc}{dr} = \frac{4}{3}\pi dr^3 \frac{dn}{dr}$$

$$\therefore dn = \left(\frac{dc}{dr}\right) \frac{3dr}{4\pi dr^3} \quad (32)$$

而して前言せる Stokes の式(3)から

$$dr = \frac{kdx}{2\sqrt{ix}} \quad (33)$$

(32)を(31)に代入し、 $dn = \frac{3tdx\left(\frac{dc}{dr}\right)}{8\pi dk^2x^2}$ これを(31)に代入し(3)式を組

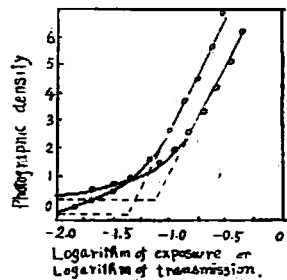
合せると、
$$\frac{dI}{dx}x = \frac{3h}{8\pi d} \frac{dc}{dr} \quad (34)$$

を得。茲に x は t に應じて移動すべき高さを示し h は分散相の既知量を含まして實驗的に決定なし得る恒數である。

次に分散光に關して知り得るものは寫眞濃度である。これを D とすると下の如き關係がある。

$$D = r \log I \quad (35)$$

r は第八圖に於ける勾配である。(35)より

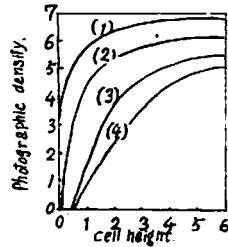


第八圖

$$\frac{dD}{dx} = \frac{d \log I}{dx} = \frac{1}{I} \log e \cdot \frac{dI}{dx} \quad (36)$$

$$(36) \text{ 及 } (34) \text{ より } \frac{dD}{dx} I x = \frac{3h \log e}{8\pi d} \frac{dc}{dr} \quad (37)$$

著者等は 1% ベンゼン乳濁質 (0.0005 N) を用い沈澱速進劑としてバルミチン酸カリを加へ (1) 沈澱前 (2) 30 分後 (3) 60 分後 (4) 90 分後 の曲線を得た。第九圖はこれを示し $\frac{dD}{dx}$ を求むるために使用せらるかくて (37) から $\frac{dc}{dr}$ は計算される。r は $0.000307 \sqrt{\frac{x}{t}}$ から計算せられ分配曲線を得て居る。この方法は可成に大きな粒子 1—10 μ のみあてはまるとのことである。

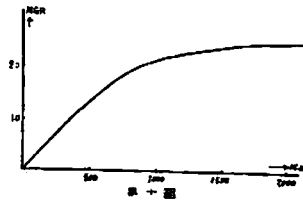


第九圖

(7) 沈降重量の連續的測定

The Svedberg(12) 及 H. Rinde は 1923 年沈降する粒子の重量を連續的に測定する天秤を考案した。一方の皿は珪酸板でその上に粒子が沈降し他方は分銅をのせるのではなくてコイルの中に吊した鐵棒である。粒子が沈澱すればコイルの電流を連結し鐵棒を引いて電流連續を絶つ。かくて通つたところの電流はミリアンペヤで自動的に記録される。

著者等は温度 15.2°C, 落下の高さを 53 mm に於いて G. Bredig 氏の方法でつくつた水銀ヒドロゾルにつき第十圖を得た。50 分毎に切線を引いて重量軸を切ればそれは理論的に dr に相當する沈澱 dc を與へる。例によつて Stokes の落下の方則から時間 t に相當する r



(110)

(石井新次郎) コロイド粒子大さ決定に關する諸法

を算し分配曲線を得。この天秤の正確度は 0.02 gr に對し 0.0001 gr までは正確に量れるといふ程度である。

1924 年著等は金ゾルの沈降がゼラチンの如き保護コロイドによる影響の研究は保護作用そのものの機作につきての消息を齎すであらうとの目的で實驗した。ゼラチンが眞實に金粒に吸着されるならば粒子と分散媒間の摩擦を増加するから粒子の半径は Stokes の式より計算されるならば見掛け上の減少を來さなければならぬ。而して實驗はその然るを示した。著者等はゼラチンの金粒上の厚さの極大極小も計算してゐる。

II 擴散恒數から粒子の大きさを定めること。

1924 年 Svedberg(13)と Rinde の研究で問題の溶液の圓柱は分散媒の下に明瞭に層をなさしめた後一定の時間ごとに撮影をなす。各回の撮影に就いては前になした様に Mikrophotometrische Kurve を畫かしめる。かうして前と全く同様にして分配曲線を描くことが出来る。さてこの際擴散槽は Julius 氏懸垂の方法で周圍の振動と孤立し且つ恒温槽によつて一定の溫度を保持する。著者等は蛋白の研究に於いて光源は水銀ランプ(重に $366\mu\mu$)を用ひ光線は擴散槽に入射する前に水で冷される。多くの蛋白は強く螢光を放つから擴散物質の像は螢光寫眞である。擴散の Mikrophotometrisch な研究はコロイド粒子の大きさ並びに分布それからプロテインの如き高分子量並びに分子の分布の決定に資せらる。

今溶液中にある分子全體に働く圓心力を $w^2 \cdot X \cdot A$ とせよ

但し
$$A = M(1 - V s_m) = N \phi_1 (s_p - s_m) \quad (38)$$

茲に M は分子量、 V は粒子の比容、 s_m 及び s_p は夫々分散媒分散相の比重、 ϕ_1 は一ケの分子の容積 N はアボカドローのナンバーである。

さて摩擦係数を F とすれば摩擦抵抗力は $F \frac{ax}{at}$ である。

$$\therefore W^2 \cdot x \cdot A = F \cdot \frac{ax}{at} \quad (39)$$

積方すると
$$A = \frac{Fl_n(x_2/x_1)}{W^2(t_2 - t_1)} \quad (40)$$

然るに
$$F = \frac{RT}{D} \quad (41)$$

(38) (40) (41) から
$$M = \frac{RTl_n(x_2/x_1)}{DW^2(1 - VS_m)(t_2 - t_1)} \quad (42)$$

粒子の大きに関しては

$$F = 6\pi\eta rN \quad (43)$$

を代入して
$$\gamma = \sqrt{\frac{9}{2} \frac{\eta l_n(x_2/x_1)}{(S_p - S_m)\omega^2(t_2 - t_1)}} \quad (44)$$

さて(42)式より M を計算せんには擴散恒数の知識が必要である。

μ ニスカスに對し粒子の反射は無視され(即ち μ ニスカスより可成離れて境界面存在)又セルの底よりも充分離れて境界面があるとすれば擴散式は

$$D = \frac{z^2}{4y^2t} \quad (45)$$

$$C_0 = \frac{C_z}{2} \left(1 - \frac{3}{\pi} \int_0^y e^{-y^2} dy\right) \quad (47)$$

但し (45) (43) (41) より $y = z\sqrt{\frac{3\pi N\eta r}{2RTt}}$ (47)

C_z は t 後境界面より z なる距離に於ける濃度であつて

C_0 は $t=0$ のときの濃度である。

別に Einstein は 1903 年理論的に

$$D = \frac{1}{2} \frac{\bar{\epsilon}^2}{t} \quad (48)$$

(112)

(石井新次郎) コロイド粒子大さ決定に関する諸法

を導いた。これによれば D は $\frac{dc}{dx}=1$ なるとき単位面積を通して単位時間に通る粒子の数である。すなわち t なる時間内に於ける平均變位である。

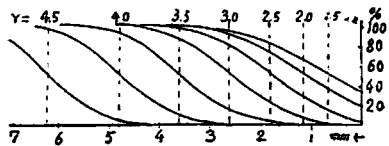
$$\text{又 Einstein は} \quad D = \frac{RT}{N6\pi\eta r} \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \quad (49)$$

を導いたがこの式から D 既知ならば r を求められるが實驗的材料は無い様である。

Svedberg と Rinde は t を 2 時間とし圓心機の回轉速度を一分間に 5700 回とし回轉軸と Meniskus との距離 3 cm に於いて粒子の種々なる大さに関する擴散曲線群を得た。各曲線の出發點はゾルがメニスカスよりの距離である。第十一圖はこれを示す。

(II) 沈降平衡から粒子の大さを決定すること。

ゾルを充分永く放置すれば分布の平衡が成立し下層には上層に於けるよりも多くの粒子が存在す。



— 第十一圖 —

J. Perrin は單一分散ゾルに關しては次の様に認めてゐる。

吾人は瓦斯の高さと密度との關係に於いて

$$h = \frac{RT}{gN} l_n \frac{P_0}{P_h} \quad (50)$$

を知つてゐる。これをコロイドに及ぼして

$$h = \frac{RT}{g \frac{4}{3} \pi r^3 (S_p - S_m)} l_n \frac{n_0}{n_h} \quad (51)$$

茲に n_h は h なる高さに於ける粒子濃度、 n_0 は $h=0$ に於ける粒子濃度である。 $N=60.6 \times 10^{23}$ $R=83.19 \times 10^6$ $T=290$ を代入して

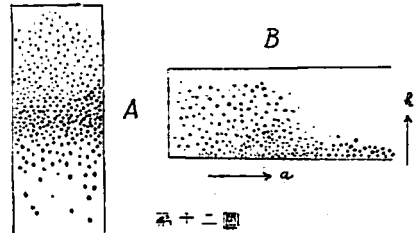
$$r = \sqrt[3]{\log \frac{n_0}{n_h} \frac{1.9}{(S_p - S_m) h 10^{17}}} \quad (52)$$

この方法は 50μ 以上の粒子に對して良しい。

次に A. Westgren が 1916 年に於ける發表の概略を述べる。

研究に用いられた金ゾルの沈降速度は平均擴散速度に比しては非常に大きいから第十二圖 A の様にそれ自身の位置を保持して動かなくなる。或時間の後 Objektisch を

90° 廻せば 1.5cm の長さある側壁の方へ粒子は沈降する。B はこれを示す。而して B の垂平移動は Objektische Skala で讀まれ垂直移動はオキユラルマイクロメーターで讀まれる。



第十二圖

さて(52)式に於いて $\frac{1}{h} \ln \frac{n_0}{n_h}$ は實驗的に限外顯微鏡で決定されるから

$$\frac{1}{h} \ln \frac{n_0}{n_h} = \alpha \text{ と置けば}$$

$$n_h = n_0 e^{-\alpha h} \quad (53)$$

$$\text{積分して} \quad S = n_0 \int_0^h e^{-\alpha h} dh = \frac{n_0}{\alpha} \quad (54)$$

茲に S は粒子の總數である。即ち粒子が h なる高さで單位底面とに關する粒子の總數は底面濃度 n_0 と α とを知れば計算されるわけである。そこで B に於ける a に關しての粒子の分布状態を知る。第十三圖はこれを示す。

Svedberg (13) は 1925 年沈降平衡の研究から理論的に粒子の Häufigkeitsverteilung を導いた。

$$C_x = \sum_1^K f_i \cdot C_{ix} \quad (55)$$

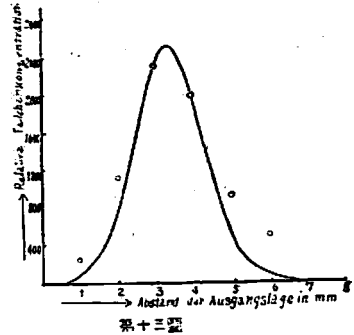
(114)

(石井新次郎) コロイド粒子大決定に関する諸法

こゝに C_x は圓心機の廻轉軸より x なる距離に於ける總濃度 C_{1x} は x なる距離に於いて同一大さの組 I の濃度 f_1 は次に計算せんとするところの同一大さの組 1 に特有なる恒數である、

$$f_1 = c_1 \int_0^h b_x e^{-Bx^2} dx \quad (56)$$

$$\text{但し } B = \frac{N}{2RT}(S_p - S_m)/v^2$$



この場合キベットの底を x に関して零點に選び廻轉軸の方向に正となす。 b_x は x 點に於けるキベットの幅、 v_1 は同一大さの組 1 の一ケの粒子の體積である。(56)の積分は $b_x e^{-Bx^2}$ を縦軸とし x を横軸として圖形的に求められる。かくて(55)は其の近似値が計算されることになる。即ち分配曲線を畫かれるわけだがまだ實驗的材料は發表されてない。

IV ブラウニアン運動から粒子の大きさを決定すること、

A. Einstein は理論的に(48)式即ち $\xi^2 = 2Dt$ を導いたことは前言した。これを(49)式に導入すると

$$r = \frac{RT}{N} \frac{t}{3\pi\eta\xi^2} \quad (57)$$

$$\eta = 0.010 \quad T = 293 \text{ を代入し } r = 3.7 \cdot 10^{-13} \frac{t}{\xi^2}$$

實驗方法は限外顯微鏡で一定の方向に關する 4 秒ごとの變位を観察する。 r は ξ^2 に比例するが故に ξ は多くの平均をとらなければならぬ。 1913 年 V. Henri (14) は實驗をやつた、

V. 滲透壓から粒子の大きさを決定すること、

$$P = RTn \quad (58)$$

n は單位體積中の粒子の數。今濃度を c とすれば

$C = \frac{4}{3}\pi r^3 S_p n$ であるから(58)から p を測定して n を計算すれば r の算出可能である。しかるに滲透壓は電解質の小量によりても誤差を生ずるから信用すべき材料は少い。この點に關し W. Biltz (15) 及び V. Vegesack の 1910 年に於ける研究がある。これより先 Hüfner (16) 及び Gansser はヘモグロビンに就いて研究し上の式を用ひて $r = 1.7\mu\mu$ と得た。又金ゾルのアミクロンの大きさも計算した。

VI 限外濾過によりて粒子の大きさを決定すること

限外濾紙を構成する膠質物はその濃さによりて氣孔の大きさを異にする。氣孔の大きさについては O. Bechhold (17) が 1907 年並びに 1908 年に研究し空氣が限外濾紙を通して壓搾する壓力と水の流出速度とで測定した。

彼は理論的に下式を導いた。

$$D = \frac{P(R+1)L}{K.S.F.R} \quad (59)$$

D は毛管の横斷面積、 Q は壓力 F 、表面積 S なるとき水の流出量。 R は空隙となつてゐる部分の他の部分に對する比。 L は毛管の長さ。 $L=1\text{mm}$ $F=2\text{atm.}$ $S=1\text{qcm.}$ とすれば

$$D = \frac{Q(R+1)}{R} 0.023 \quad (\text{für in } \mu^2) \quad (60)$$

VII Dialyse によりて粒子の大きさを決定すること。

VIII Einstein Hatschek'schen Formel の變形から粒子の大きさを決定すること。

著者等は粘度式として前記(12)を提正して

$$\eta = \eta_0(1 + 2.5\varphi) \quad (61)$$

を提出したが若し電解質をゾル内に投入すれば V. Smoluchowski の

(116)

(石井新次郎) コロイド粒子大決定に関する諸法

提出したる "Quasi-viskoser., 効果がおこりて溶液の粘度はコロイド粒子の大きさに関係あることを H. R. Kruyt (18) 及び H. G. de Jong が 1922 年に發表した。著者等によれば

$$\eta = \eta_0 \left\{ 1 + 2.5\phi \left[1 + \frac{1}{\lambda \eta \pi^2} \left(\frac{\psi}{2\pi} \right)^2 \right] \right\} \quad (62)$$

λ は比電導度, ψ はコロノイ粒子上の二重層の電位差である。異なる電解質濃度に於いて粘度比電導度電気泳動の速度を測定して ϕ を除去して λ を決定することが出来る。この方法は電解質の存在に於いて決定出来る點が面白い。

B. 光學的方法で粒子大さの決定。

IX 化學的に粒子を大きくして數へる方法

Keimmethode に従つて化學的に粒子を大きくして限外顯微鏡で數へる。出發點に於いて液の濃度さへわかつてゐるとその大きさが計算でわかる。この場合

(1) 總ての存在する粒子は Keim として動く。

(2) 新しく Keim は生じない。

ことを假定す。Westgren は 1915 年金ゾルについて研究した。

X 限外顯微鏡で直接に數を數へて粒子の大きさをきめる方法。

((8) 式で計算す)。

この方法で誤差の來るところは

(a) ウルトラムクロンとして存在せず一部はアミクロンとして存在すること。

(b) 分散質の比重は塊としての比重に等しいといふ假定は嚴格には當嵌らない。一般に分散粒子はより大なる比重を有す。故に上の假定の上に計算された粒子は實際よりは大きく計算される。

- (d) 粒子の形に関しては立方體又は球形としての假定を置く。しかし今日のところ確實な證據を得ることは出来ないが幾分長く延びた形を有するらしい。(19)
- (e) 數を數へる際に必要なる稀薄は分散度の變化を起さないとは言ひ得まい。
- (f) 光の強さによりて認め得る數に差異があるだらう。例へば強いアーク燈では $15\mu\mu$ までしか見えないが太陽光ならば $5\mu\mu$ まで見える。
- (g) 粒子の同一大さについての假定は實際的には到達することはむづかしい。

これ等の徹底的研究は 1911 年に G. Wiegner (20) が發表した。彼は R. Zsigmondy に従ひ蟻酸でつくつた金ゾルを用い視野 $729\mu^2$ の中にて Ultramikron を數へ時をかへ觀察者をかへて八回の測定をした。各回ともに三十度の觀察を行ひその算術的平均をとつた。而して更に前記八回の算術的平均は 1.48 であつた。そこで 8 回の各々は 1.48 に對して正或は負の差があるだらう。その差を f としこの回數を n とし箇々の單一觀察に影響するところの平均誤差を μ_s とすれば

$$\mu_s = \pm \sqrt{\frac{\sum f^2}{n-1}} \quad (63)$$

全系の結果に影響ある平均誤差を μ_p とすれば

$$\mu_p = \pm \sqrt{\frac{\sum f^2}{n(n-1)}} \quad (64)$$

XI 粒子間の距離の測定から粒子の大きさ決定

H. Siedentoyf 及び R. Zsigmondy が發展せしめた方法で二つの粒子間の平均距離を $x\text{mm}$ とし 1mm^3 中の粒子數を n とし m^{mg}/mm^3 を分散相

(118)

(石井新次郎) コロイド粒子大決定に関する諸法

の質量とし S_p を比重とすれば

$$(l+x)\sqrt[3]{n}=1$$

然るに $l=\sqrt[3]{\frac{m}{nS_p}}$ なることは既に知つてゐるから

$$l=\sqrt[3]{\frac{m}{S_p}} \times \quad (65)$$

粒子間の距離は對眼レンズにある目盛と對物マイクロメーターとで決定される。粒子は運動するから練習を必要とする。

XI 分散光によつて粒子の大きさを決定すること。

1922年 H. Bechhold と F. Hebler (21) とは論文を提出してゐる。ネフエロメーターは最初分析化學の方法であつた。即ち混濁度からそれを惹起せしめた物質の量を知らんとするのである。最近の研究では混濁度は濃度の外に形や分散度に關係するといふことであるからこの點注意しなければならぬ。25 μ より 4 μ までの分散度を有する B_2SO_3 の混濁につき(分散媒はアルコール、グリセロールとの混合を用いた)その同一濃度の液について試験されたところが分散度を増せば混濁も増し 800 μ に於いて極大に達する。これより分散度を増すと混濁はかへつて減少する。この場合は既にレーレー方則

$$J=\frac{nV^2}{\lambda^4}K \quad (66)$$

の有効なる部分である。J は分散光量, n は單位體積に存在する粒子數, V は粒子の體積である。これにつきては Mecklenburg の研究がある。その研究に入る前に前著者の研究についてもう少しつけ足して置かなければならない。

ネフエロメーターを利用しての研究はサブミクロンに好適であるが測定にあたり既知の大きさの粒子を持つ標準混濁を要する。

これに關して著者等ば Kraus が既につくつたところの B_2SO_4 ゴル (濃度 10^{-3} mol, 粒子の大きさ 2.5μ , ネフエロメーター値 10, Reziprokwert 1) を用いた。

次に W. Mecklenburg (22) は 1915 年 チンダル効果と粒子の大きさとの關係につきて論文を發表した。本研究に向つて著者はチンダルメーターを用いた。粒子の比重を S_p とすれば

$$n \cdot V \cdot S_p = c \quad (67)$$

$$(66) \text{ に } (67) \text{ を代入して } J = \frac{c \cdot V}{\lambda^4 \cdot S_p} K \quad (68)$$

$$\text{又は} \quad J \lambda^4 = \frac{c \cdot V}{S_p} K \quad (69)$$

(69) 式で明かなる如く同一資料で實驗するならば右邊は恒數となり λ の小なるを用いると J は大になる即ち強さを増すわけである。

實驗に用いたる物質は S. V. Ode'n の分別沈澱によつてつくりたる硫黄コロイドである。故に分散相は近似的に同一大きさを有するわけである。勿論分散度は可成に大なるを要求する。

$$r = \sqrt[3]{J \lambda^4} \times \text{Const.} \quad (70)$$

茲に Const. はレーレー方則の K , 濃度 C , 粒子の比重 S_p を含む。だからこの測定では Const. の絶対値は出てこない。従つて r の絶対値は決定されない。もし同一物質を同一濃さに而して同一分散媒に分散せしめると r の比が計算される。

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt[3]{\frac{(J \lambda^4)_2}{(J \lambda^4)_1}} \quad (71)$$

根號内の 1, 2 の指標は異なる資料を示す。この式の右邊はチンダルメーターで測定し得られ若し r_1 が既知ならば r_2 は求められる。

著者は六種の硫黄ゾルについて Sven Oden の第一種ゾルの直徑

5 μ m を基準として測定した。第四種までは Sv. Oden の評價と略一致したが第五第六は可成の開きを生じた。第五種につき Sv. Oden は 42 μ m と出し著者は 68.5 μ m と出した。兩値の開きの原因については明言は出来ないが Sv. Oden は第一種より第四種までは擴散能力や滲透壓によりて大きさを測り第五及第六種は限外顯微鏡による粒子大き測定によつたことが原因の一つとなりはしまいか。即ち硫黃のゾル粒子は Kompakt massen (比重=2) と見做してゐるが實際に於いてはもつと疎なる構造をなすとすれば(8)式で計算した値は擴散的方法で測定した値よりも低く與へるであらう。

文 獻

- (1) Vichor Henri, Zeitsch. Chem. Ind. Kolloide 12 246 (1913)
- (2) Alfred Kuhn, Kolloid-Zeitschr. 37 365 (1925)
- (3) J. Perrin, Kolloidchem. Beihefte, 1 244 (1910)
- (4) R. Zsigmondy, Zeit. phys. Chem., 56 65 (1906)
- (5) Sv. Oden, Kolloid-Zeitschr. 8 100, 186 (1911)
- (6) A. Dumanski, E. Zabolinski und M. Ewsejew Kolloid-Zeitschr. 12 6 (1913)
A. Dumanski Kolloid-Zeitschr. 13 222 (1914)
- (7) J. Perrin, Kolloid chem. Beih. 1 251 (1909)
- (8) The Svedberg u. J. B. Nichols, J. Amer. chem. Soc. 45 2910 (1923)
- (9) The Svedberg u. H. Rinde, J. Amer. chem. Soc. 46 2.77 (1924)
The Svedberg, Kolloid-Zeitschr. 36 52 (1925)
- (10) The Svedberg u. H. Rinde, J. Amer. Chem. Soc; 45 943 (1923)
- (11) The Svedberg u. A. T. Stann, J. Amer. Chem. Soc; 47, 1582 (1925)
- (12) The Svedberg u. H. Rinde, Journ of the Amer. Chem. Soc. 45 944 (1923)

- (13) The Svedberg, Kolloid-Zeitschr. (Zsigmondy-Festschrift) 38, 58 (1925)
- (14) V. Henri, Kolloid-Zeitschr. 12, 248 (1913)
- (15) W. Biltz u. v. Vegesack, Zeit. Phys. chem., 68, 357 (1910)
 " 73, 484 (1910)
- (16) Hüfner u. Gansser, Zit. nach H. Ereundlich, Kapillarchemie
 (Leipzig 1923), 764
- (17) H. Bechhold, Zeit. phys. chem. 60, 257 (1907)
 " 64, 328 (1908)
- (18) H. R. Kruyt und H. G. de Jong, Zeit. Phys. Chem; 100 250 (1922)
- (19) Henry Siedentopf, Kollrid-Zeitschr (Zsigmondy-Festschrift) 36 1 (1925)
- (20) G. Wiegner Kolloidchem. Beih. 2 213 (1911)
- (21) H. Bechhold u. F. Hebler, Kolloid-Zeitschr 31 70 (1922)
- (22) W. Mecklenburg, Kolloid-Zeitschr. 14 172 (1914)
 15 149 (1914)