

膠質系の滲透壓

馬場日出男

(A) 理論

膠質系の滲透壓は單なる物理的理論と電氣化學的理論との二つの理論によつて説明せられて居る。

物理的理論によれば各ハイドロゾルの粒子 (Particle or Micell) が直接其の滲透壓を表はすものである。故に單位容積中の粒子の数が同じであればそれが表はす滲透壓も亦同じ値をもち従つてゾルの滲透壓より直ちにその單位容積中の粒子の數及び分子量を計算し得るのである。

之に反して電氣化學的理論によれば粒子 (Micell) は鹽類の分子同様にイオン化分子であつてそれが表はす滲透壓は其のイオンの數によるものである。即ちゾルの滲透壓は單位容積中に於ける粒子の數と其の各粒子のイオンの數との積に正比例するものである。而して此のイオンの數は通常知られて居ないから單位容積中の粒子の數も其のゾルを成してゐる物質の分子量も知る事が出来ないのである。

次に J. Duclaux⁽¹⁾ が述べて居る電氣化學的粒子論を紹介しやう。

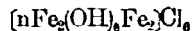
膠質粒子は普通の鹽類の分子の有する凡ての性質を有する大きな分子であつて若し分散媒がイオン化して居るものであれば粒子もイオン化せられ其の結果ハイドロゾルは電導體となるものである。粒子のイオン化は分子の場合と同様に其の化學的性質や濃度等によつて多少影響せられ、又ハイドロゾルノ傳導度は鹽類溶液の場合と同様

(162)

(馬場口出男) 膠質系の滲透圧

粒子のイオン化度、それ等の数及び移動の速度によるものである。イオン化してゐる鹽類の分子の場合二つの記號をもつイオンがある様に粒子の場合も二つの記號をもつイオンがある。

即ち其の一つは粒子の核で我々が限外顯微鏡で見得る部分である。他の一つは粒子の外部イオンで之も膠質狀をなしてゐるが多くの場合は普通のイオンか金屬か或は非金屬或は SO_4 , NO_3 等の如き單なる根である。例へば鹽化第二鐵を加水分解して作つた水酸化鐵の膠質の場合 Cl は外部イオンであつて核は鐵酸素及び水の集合體である。其の電氣化學式は



であつて括弧内の部分が核である。而して全體の電荷は零であるから核のもつ電荷と外部イオンのもつ電荷の合計とは其の絶體値に於ては勿論等しいのである。

此の電氣化學式は結晶系鹽類のそれと同じであるが其の二つの間には非常に異つた點がある。即ち普通の分子と粒子とは大いさに於て順位を異にしてゐる。又前者の場合イオンは溶媒の全體を通じて均一に配置せられてゐるが後者に於てはそうではなくして靜電氣的引力により外部イオンは核の近くに於て濃厚である。今溶媒中に單離してゐる核を考へて見るにこの核は數單位の電荷を有するが故に引力の中心となるのである。若し熱による分子運動がないならば外部イオンの凡ては核の周りに接觸するであらう。併しそれが起る場合には外部イオンは核の表面から飛び去り核の引力とイオン相互の反撥及び分子運動による擴散力とが平衡を保つ所の位置を占むるのである。此の狀態に於てイオンは核の周りに安定に配置せられて居るのである。此の配置狀態或は核からイオンまでの平均距離を正確

に計算する事は困難である。何となれば核の形を知らないしそれがもつてゐる電荷の配置も知らないからである。併し正確を要しない場合其の計算は容易である。即ち其の爲には核は球體であつて従つて其の周りのイオンの配置も亦球狀であると假定するのである。此等イオンは核より遠ざけやうとする力即ち熱による運動、相互の反撥及び近づけやうとする力即ち靜電氣的引力及び粘着力の影響の下にある。而して後者は外部イオンの數を決定するには影響を及ぼすが配置には影響を及ぼさないものとして之を除去してもよい。イオン相互の反撥は核からの平均距離を増加し得るが計算を簡單にする爲に之も亦除去して計算しやう。故にこうして得られた値は極小値である事は勿論である。今此處には核の引力及びブラウン運動のみが配置を支配する因數として残されてある。

問題を解くに當つて各イオンの球狀層は核の引力とイオンの環境に於ける滲透壓との二つの相反せる力の作用の下に平衡状態にあると假定する。而して

e = 素電荷

P = p 價の外部イオンの數

N = Avogadro Number.

従つて Ppe = 核の電荷

とし又 c は核の中心より r なる距離にあるイオンの濃度(單位容積内の數)とするならば切斷面 ds 、高さ dr 内に含まるるイオンの數は

$$cds dr$$

である。若し K を溶媒の比感應容量とするならば之等イオンに對する核の靜電的引力は

$$\frac{Ppe^2cdsdr}{Kr^2}$$

—(紹介)—

(164)

(馬場日出男) 膠質系の滲透壓

となる

又イオンの分子濃度は $\frac{c}{N}$ であるから考へた切斷面の滲透壓は

$$RT \frac{c}{N} ds$$

でありこの切斷面の二つの面に於ける滲透壓の結果は

$$\frac{RT}{N} \frac{dc}{dr} ds dr$$

であつて、平衡方程式は

$$\frac{Ppe^2c}{Kr^2} = \frac{RTdc}{Ndr}$$

であり之を積分すれば

$$c = Ae^{\frac{Ppe^2N}{KRT} \frac{1}{r}}$$

となる。

此の式より次の事が明かとなる。即ちイオンの極大濃度は核の附近であつて核からの距離の増加に比例して恒数 A を以て減じて行くのである。

常溫に於ける各數値を上式に代入して見ると次の様になる。

$$e = 4.8 \times 10^{-10}$$

$$N = 6 \times 10^{23}$$

$$K = 8 \text{ (水ノ場合)}$$

$$RT = 2.38 \times 10^{10}$$

とし

$$c = Ae^{\frac{7.2Pp}{10^8r}} = A.10^{\frac{3Pp}{10^8r}}$$

となる。

今一價イオン 12 を有し半径 $2\mu\mu (2 \times 10^{-7} \text{cm})$ なる核の表面に於けるイオンの濃度及び表面から種々なる距離に於ける濃度を計算すると次の様になる。

—(紹介)—

表面に於ては63 A

$1\mu\mu$ の距離に於ては16 A

2 " " 8 A

4 " " 4 A

8 " " 23 A

30 " " 1.2 A

(Aはイオンの總數に關する恒數である)

之を見るにイオンの濃度は距離が大となるに従つて急激に減じて居るが核から其の半径の4倍の距離に於ては尙相當の値をもつてゐる。而して此の數値は前述したやうに極小値である。

次に上記の様な粒子を含むハイドロゾルのもつ滲透壓を計算して見やう。之をする爲に次の様に定められた滲透價なるものを考へる。即ち粒子の滲透價は其の粒子と同じ様な壓力をもつてゐる獨立した粒子 (Particle) の數である。Einstein—Smoluchowski—Perrin の物理的理論によれば滲透價は常に一に等しいのであるが電氣化學的理論によれば一より大である。

證明を簡單にする爲に Van't Hoff の式に表はされた原理即ち溶液の滲透壓は溶媒なき氣體の狀態に於ける溶質の有する壓力に等しいと云ふ事から出發しやう。各粒子の環境が接觸しない程度に離れて居る非常に稀薄なハイドロゾルを假想する。然る時は其の各粒子はそれぞれの引力によつて結合せられた同數の核及びイオンを含んで居るから此の狀態に於ける粒子の滲透價は一である事は明かである。

次に粒子の環境が濃度或は他の條件の爲に互に入組んでゐる場合を考へる。然るときは普通の電解質の場合と同様液體の全部を自由に流通してゐるイオンが存在して居る。この場合も亦各イオンは獨

(166)

(馬場日出男) 膠質系の滲透壓

立に作用して居つて n 個の遊離イオンを與へる粒子は $(n+1)$ (此の 1 は核の数である) なる滲透價をもつてゐる。粒子の場合と普通の分子の場合との區別は普通の電解質に於けるイオンは遊離してゐる状態と結合した状態との二種の状態で存在して居るが粒子の場合はイオンは第一完全に其儘留つてゐる状態 (即ちイオン化しない状態) 第二核から分離して居るが併し其の周圍に留つて居る状態及び第三完全に遊離してゐる状態の三種の状態で存在してゐる。今之を天文學の場合として此の二種を比較して見ると分子は太陽であつて其の衛星の凡ては拋物線の軌道を有し粒子の場合は其の衛星は拋物線及び橢圓の軌道を有するのである。

さて今實際に於て之を考へんに凡ての事は粒子のイオン環境の直徑に依るのであつて前に核の中心よりの直徑 r に於けるイオンの濃度 c を表はす爲に

$$c = A \cdot 10^{\frac{3Pp}{10^6 r}}$$

なる式を得其の例として 12 の電荷を有する半徑 $2\mu\mu$ の核を考へたが此時イオンの濃度は直徑の 8 倍の距離に於ても値をもつておつた。この事は核の總容量がハイドロゾルの容積の千分の一より小さいときでも即ち滲透壓が小さい時でも之等粒子の環境は互に組合つておる事を示すものである。

之が濃厚溶液の場合は勿論より多いわけで粒子の滲透價は常に一より大である。

今前の例と同じ物質で直徑が其の 10 倍である粒子を考へやう。表面密度は前と同じで電荷は其の 100 倍の大いさを持つて居るものとする。然る時は核の表面から種々なる距離に於けるイオンの濃度は次の様になる。

—(結 分)—

表面に於て	1000 A.
1 $\mu\mu$ の距離に於て	135 A.
2 " "	23 A.
4 " "	1 A.
8 " "	0.07 A.
30 " "	0.00002 A.

(A は前例と同様恒数である)

之を見るにイオンの濃度は核の中心よりの距離が其の直径に等しい所に於て殆ど零となつてゐる。

一般に粒子が大となれば其の質量に關係ある所の滲透價は小となる。上記の計算は之を示す爲に充分ではないが併し結局物理的理論及び Einstein-Smoluchowski の計算は非常に大きな僅かイオン化してゐる而も全く單離して居る粒子の場合にのみ應用し得るものである事を知る。故に此の計算法は純ハイドロゾルの場合よりも寧ろ粒濁液の場合の方が適切である。

今他の例として核の半径は第一例と同様 $2\mu\mu$ であつて三つの四價イオンを持つものとして前記式に依て計算すると其の配置は次の様になる。

表面に於て	32 A.
1 $\mu\mu$ の距離に於て	0.13 A.
2 " "	0.008 A.
4 " "	0.0005 A.
8 " "	0.00013 A.
30 " "	0.000006 A.

(A は前同様の恒数)

(138)

(馬場日出男) 膠質系の滲透壓

即ちイオンは核に最も近い所に濃厚となつており其の直径が非常に小であるにも係らず多價イオンを有する粒子は遊離イオンを與へない事を示して居る。

故に一價イオンの場合よりも多價イオンの場合はイオン化度を非常に減じ従つて滲透壓も安定度も減するのである。

膠質粒子の大きさの程度に於ては其の溶液の蒸氣壓降下又沸點の上昇氷點の降下等は全く正確に測定の出來ない小さい値であるが幸に滲透壓のみが容易に測定の出來る程度のものである。即ち As_2S_3 のゾルで 50 瓦を 1 立に溶かし其の粒子が $2.5\mu\mu$ の半径を有する時濃度 $c=0.6$ ミリモルで若し

$$P = RTc$$

の式が當てはまる時は水柱 15 厘の壓力を呈するだらう。然し既に述べた様に物理的理論の簡單なる

$$P = RTc$$

の式は此の際適用出來ず又 Ducreaux の理論を採用するとしても彼の所謂滲透價の $(n+1)$ の n の決定法が無いから吾人は滲透壓の測定から直ちに膠質の粒子の大きさ又は分子量を求める事が出來ない。

尙膠質溶液の滲透壓は一般に一定の値を示さない。常に變化して安定の平衡状態を得る事が困難である。例へば水酸化鐵のゾルの測定に於て Biltz は其の滲透壓が時間的に變化してある極大値に達し然る後減少する事を認めてゐる。

lyophobic のゾルに於て未だ何れの場合も滲透壓により粒子の大きさを決定し得た實驗を見ない。

lyophil のゾルに於ては又其の結果が複雑である。

即ち此の種のゾルに於ては何時其れが一定したゾルの状態に到達し

たか解らない。Wo. Ostwald³²⁾は斯くの如きゾルの Micell は尙 Quellung の状態にあつて即ち水分子を引きつけつゝあるので Quellungsdruk が測定せる滲透壓の中に入つて来る。即ち

$$P = P_0 + P$$

となるべきであると主張してゐる。P₀は Micell の本當の滲透壓 P は Quellungsdruk である。又 Donnan³³⁾は膠質の滲透壓の不規則から彼の有名な膜平衡の研究を行つた。此れは既に一般に周知の理論であるから此處に説明せない。此の Donnan の理論で膠質電解質例へば Congo red (Diphenyldiazonaphthylamine Sulphonic acid の Na 鹽) の如きは共通イオンの電解質 NaCl 又は NaOH を加へた時の滲透壓は説明がよく出来るが一般に lyophil のゾルに電解質の作用は Donnan の理論で解けるか疑問である。何となれば共通イオンを持たぬ電解質の關係の説明が充分出来ないから。従つて膠質の滲透壓は Ducreaux の云ふ如き關係にあるものかも知れぬ。然かも測定に使用する膜のイオンに對する透過性が問題になつて来るから問題は極めて複雑である。

たとある特殊の場合例へばヘモグロビンの場合又 Sørensen³⁴⁾の測定したある蛋白質の如きは滲透壓の測定から信じ得べき様の分子量が出る様である。

(B) 測定法

膠質の滲透壓は古くから多くの人々によつて測定せられておるが、此處に其の二三を紹介しやうと思ふ。

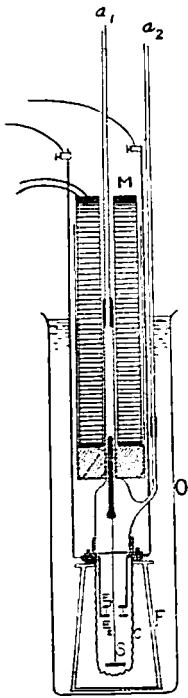
W. Biltz 及び A. v. Vegesack³⁵⁾の方法

第一圖に示す様な装置を用ひた。即ち C は直徑 2.7 釐高 8.5 釐の白金網で作つた袋で之にコロヂウム膜を作つて半透性隔膜とした。S は攪拌器であつて白金板に白金線をつけ之を軟鐵片を入れた硝子管に

(170)

(馬場日出男) 膠質系の滲透壓

第一圖



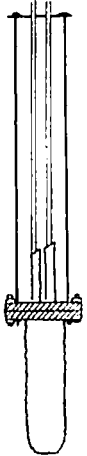
つけたものである。Mなるソレノイドは之に110Vの交流を通じて上記攪拌器を上下に振動せしむる爲のものである。E₁E₂は滲透計内の傳導度を測定する爲の白金黒を附けた白金極である。a₁a₂なる硝子細管を有する硝子圓筒Gの下端と隔膜の上端及び白金極の兩端とを合した部分は間にゴム板を挟みボールドナツトで締め附けてある。而して此の滲透計はFなる臺に取付けて安定ならしめてある。

コロヂウム隔膜は次の様にして作つて居る。脱脂綿を苛性曹達溶液で處理し水でよく洗滌しアルコールで洗滌してよく乾燥したものを硝化し、再び水及びアルコールで洗滌して乾燥して得たコロヂウム綿14瓦を、アルコール3 エーテル1の割合の混液400 兎に溶かす。出來たコロヂウム液に白金網の袋を浸し引上げて均一に附着する様徐々に廻轉しつゝ二三分間に乾燥する。この膜は餘り長く乾燥すると其の透過性を悪くするから直ちに水に附けて置くのである。

上記装置を用ひて測定するにはa₁より試料を入れOなる硝子圓筒内に外液を注入し25'±0.05°cに保つてある恒温槽内に設置して平衡状態に達するを待つてa₂管内の液の高さを讀むのである。

以上の様な方法によつて Benzopurpurin, Night Blue 水酸化鐵の膠質等に就て其の滲透壓の時間的に變化する事 機械的攪拌に依る變化等を測定して居る。

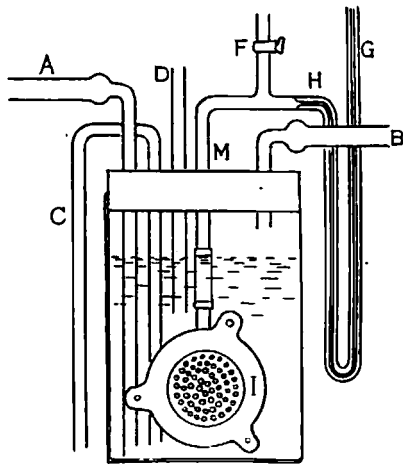
第二圖 又上記滲透計を第二圖に示す様に簡單にして Keng red⁷⁾ Benzopurpurin に就て其の滲透壓を測定し電解質温度濃度等の影響を見てゐる。



F. G. Donnan 及び A. B. Harris に依る方法⁸⁾

Congo red の 透壓を測定し又それが隔膜加水分解を起す事それを除く爲の外液の影響等を見ておるが其の装置は第三圖に示すものである。

第三圖



I は壓力計 II G と接續する爲の枝管を有する一方閉ぢられた直徑 3.5 厘長さ 2 厘の

硝子圓筒で一方は隔膜である所の硫酸紙をゴム輪を以て張つてあつて其の外側は其れが壓力に耐え得る様多數の小孔を有する銀板を附けてある。A B は外液が空氣中の炭酸瓦斯と接觸する

事を防ぐ爲の曹達石灰を入れた管で、C D (ゴム管で閉ぢて置く) は外液を入替へる爲めの硝子管である。壓力計は内徑 1 耗の硝子管に水銀を入れ之と滲透計とを接續する M なる管には試料を充たし空氣を除いてある。而して平衡状態になつた時の水銀柱の差を讀んで測定してゐる。

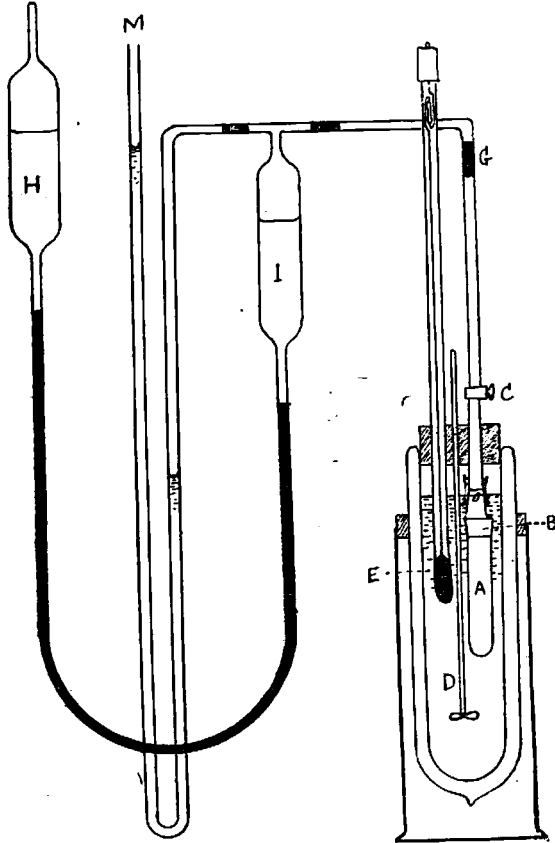
Sørensen に依る方法⁹⁾

其の装置は第四圖に示すものである。圖に於て A はコロヂウム膜

(172)

(馬場日出男) 膠質系の滲透圧

第 四 圖



の袋で上部の硝子管と摺合せとなつてゐるBなる硝子管にゴム輪を以て密着せしめてある。此の上部硝子管はCなる活栓の上部が細管となつて居つてBに刻んであるO線よりの高さを示す耗の目盛を附してある。此の滲透計はベックマン寒暖計E及び攪拌器Dと共に銀鏡を附けてないデュワー瓶内に入れてゴム栓をして恒温槽に設置する。又ゴム管Gによつて對抗壓力装置に接續せられてゐる。H及びIには圖の様に水が入れられてあつてゴム管によ

つて相通じHを上下する事に依り對抗壓力を變へ得るのである。

今此の装置を用ひて測定するには上記滲透計にCより少しく上部まで試料を入れて丁度O線まで外液を入れ活栓を閉ぢた儘十數時間恒温槽内に放置した後活栓を開き對抗壓力 P_1 の下に一定時間に於ける毛細管内の液面の動きを目盛ある顯微鏡(33.8倍の物を用ひてゐる)

—(紹介)—

に依つて読み次に對抗壓力を $P_2, P_3, \dots$ と變へ各其の壓力の下に於ける液面の動きを読むのである。而して液面の動きは滲透壓と對抗壓との差に比例するものであると云ふ事に基き次の様な計算から滲透壓を求めるのである。

P を滲透壓 P_1, P_2 を對抗壓 V_1, V_2 を P_1, P_2 の下に液面の動いた日盛數とすれば

$$\frac{P \div P_1}{V_1} = \frac{P \div P_2}{V_2} = \frac{P_1 \div P_2}{V_2 \div V_1} = a$$

となる。此の a は各コロヂウム膜に依つて異なる恒數で即ち其の透過度を示すものである。この式より

$$P \div P_1 = a \cdot V_1$$

であるから

$$P = P_1 + a \cdot V_1$$

となる。又座標に依て P を知る事も出来る。即ち從軸に V をとり横軸に壓力をとつて各對抗壓に於ける V の値を記入し此の各點を結ぶ直線が $V=0$ を表はす線と交る點に於ける壓力は即ち滲透壓である。

上記滲透計に用ひたコロヂウム膜の袋は次の様にして作つてゐる。水及びアルコールで良く洗滌し充分乾燥したコロヂウム綿30瓦を250 毫のエーテル及び750毫のアルコールとの混液に溶かし之を一分間に約50回の廻轉數を以て水平に廻轉してゐる底部に小孔を有する試験管型の硝子管の上に流して均一に塗り、約6—8分毎に二三回之を繰返へし空氣中で1時間半乃至2時間で乾燥しトルオールを以て飽和した水中に數時間浸した後硝子管から抜き取るのである。

Sörensen は以上の方法に依つて卵白の滲透壓を測定し又其れの濃度、硫酸アンモ、水素イオン等の影響を見て居る。

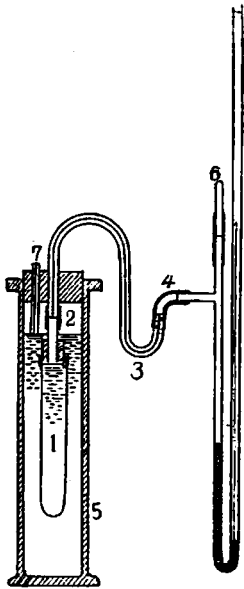
(174)

(馬場日出男) 膠質系の滲透壓

G. S. Adair¹⁰⁾ に依る方法

之は前記 Sørensen の方法を少しく變へたもので第五圖に示す装置である。

第五圖



1 は容量約20 ㊦のコロヂウム膜の袋で流動パラフィンを充たした毛細管 3 と 2 なるゴム管に依つて接続せられ更に之は 4 なるゴム管に依つて水銀マンノメーターに接続し其の間には水が充たされてある。6 は壓力を加減する爲の硝子棒で 7 は外液を入れた圓筒 5 の内部を外氣と通ぜしむる爲の毛細管である。初め滲透壓の無い場合の壓力計に於ける兩水銀柱の液面を讀んで置いて次に試料を入れて設置し平衡状態になつた時のそれを讀んで測定するのである。

之に依つてヘモグロビンの滲透壓を測定し其の不變性を見て居るが此の試料は常溫に於てバクテリアに依る分解が非常に早いので 0°c の恒溫槽内で行つて居る。

又コロヂウム膜は初め Sørensen の方法に依つて作つてゐるが出來た膜の 90% はヘモグロビンの分子を透過するので之を少しく改修し即ち 3.5 瓦のコロヂウム綿を 75 ㊦のエーテル 25 ㊦のアルコールとの混液に溶かし之を一時間に 15 回の廻轉數を以て水平に廻轉してゐる底部に小孔を有する試験管型の硝子管の上に流して均一に塗り、之を 5 分毎に繰返へして瓦斯の火で熱しながら 20 分間で乾燥して作つたものを用ひて居る。

以上述べた方法の内 Donnan を除く外半透性膜としてはコロヂウム膜を用ひて居るが之を作るに際し原料であるコロヂウム綿は勿論充分選擇しなければならないし、アルコール、エーテルの割合、乾燥時間及び其の時の温度等はそれぞれ作る場所測定すべき試料等によつてそれに適當な條件を選ばなければならない様に思はれる。

文 献

- (1) Alexander, Colloid Chemistry. 515 (1926).
- (2) Wo. Ostwald u. Mündler, Kolloidzeit. 24, 1. (1919).
- (3) F. G. Donnan, Zeit. f. Elektrochem. 17, 572. (1911).
- (4) Hüfner u. Ganser, Engelmann Arch. f. Physiol. Abt.. S209 (1927).
- (5) { Sörensen, Zeit. f. Physiol. Chem. 106, 1. (1919).
近藤博士 蛋白物理學 S.158 (1927).
- (6) W. Biltz u. A. von Vegesack, Zeit. f. Phys. Chem. 68, 357 (1910).
- (7) W. Biltz u. A. von Vegesack, Zeit. f. Phys. Chem. 73, 481 (1910).
- (8) F.G. Donnan and Hariss, Trans. Chem. Soc. 99, 1554. (1911)
- (9) Sörensen, Compt. Rend. du Laboratoire de Carlsberg. 293. (1917).
- (10) G.S. Adair, Proc. Roy. Soc. 108, 627. (1925).