

沈降分析に遠心機の應用

小田切瑞穂

第一 部

一 般 沈 降 概 念

I 分散系の若干の性狀を究めんとするにこの系に作用する外力を利用する一つの方面がある。その中で分散質と分散媒の密度の差に着眼して行はふとするのが今こゝに述べる沈降分析である。この場合外力は重力であり觀察する現象は器の上下に於ける不均一性である。然るに近年米人 The Svedberg 及びその一派の人々により重力を遠心力に換へんとする試みが成功してからこの方面に一新機軸を爲し従つて分散度の低い系のみに限られて居た研究が高分散度系乃至は分子量の大きい物質の溶液にまで進められて來たのである。以下逐次この原理から應用までの大略を述べる。

II 根本となるべき法則としては有名な Stokes の法則がある。分散質を形成する粒子が分散媒中を重力の下に落下する速さを U とすると、

$$U = \frac{f}{6\pi\eta r} \dots\dots\dots (1)$$

こゝに

$$f = mg$$

r : 粒子の半径

m : 粒子の質量,

η : 分散媒の粘度,

である。この式は力學的に²⁾静止せる粘性液體內を外力の作用を受け

—(紹介)—

(82)

(小田切瑞穂) 沈降分析に遠心機の應用

て半径 r の球が運動しその運動が U なる速さを有する定常状態に達した時外力 f と U との間に上の関係が成立する。」と云ふのであるがこゝに留意すべきは若し物体が球でない時は如何といふことである。この式を一考すればすぐ解るやうに一般式は次の形である。

$$f = A\eta RU$$

例へば橢圓體に對しては、

$$A = 16\pi$$

$$R = \frac{abc}{\alpha + \beta a^2}$$

$$\alpha = abc \int_0^\infty \frac{d\lambda}{\sqrt{(a^2 + \lambda)(b^2 + \lambda)(c^2 + \lambda)}}$$

$$\beta = abc \int_0^\infty \frac{d\lambda}{(a^2 + \lambda)\sqrt{(a^2 + \lambda)(b^2 + \lambda)(c^2 + \lambda)}}$$

となる。翻つて吾人が取扱ふ分散系を形成する粒子は必ずしも球に限られたことはなく種々の形をとることが可能である。然るに上に掲げた橢圓體の例でさへ既に相當複雑であるからまして形狀の詳でない粒子を一々論ずるのは未だ不可能の事に屬する。それ故に近似的に粒子を完全球體と見做してそのものがある平均の速さで運動するものと考へたならばその球の半径で直に粒子の大きさを想像することが出来る。この半径を便宜上有効半径(effective radius)と呼ぶことにする。略して單に半径と云ふこともある。

III. 吾人が沈降(廣義にて但し廣義とは力場が重力によるものと限らない意)によつて知り得る知識を大別して、

[1] 單一分散系に關するもの、

[2] 多分散系に關するもの、

とすることが出来る。その各について粒子の大きさ、體積、質量等の諸屬

性があることは明である。然るに[2]についての諸性質の研究には單に Stoke の式のみでは不充分であり、沈降するに従つて變化すべき他の測定可能の量と分配函数との間に如何なる關係があるかを先づ考へる必要がある。

第一圖

分配の圖的表示について一言する。第一圖に於ては横軸に有効半径をとり縦軸にこの半径より大きい粒子の全量に対する百分率を示す函数 $q(r)$ をとる。分配の各部分の量に関する觀念を明にするには粒子の量を表すのに線分でなく面積を以てするのが便利である。それには、

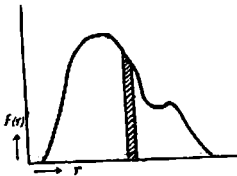
$$F(r) = -\frac{dq}{dr}$$

として縦軸に $F(r)$ をとればよい。かくして、

$$q(r_1) - q(r_2) = \int_{r_1}^{r_2} \frac{dq}{dr} = \int_{r_2}^{r_1} F(r) dr$$

であるから面積が任意の半径の間にある量を表すことになる。粒子の大きさの變化が非常に著しいときには $\log r$ を横軸にとり縦軸に $rF(r)$

第二圖 をとることが便利なこともある。



$$d(\log r) r F(r) = \frac{1}{r} dr \cdot r \cdot F(r) = F(r) dr$$

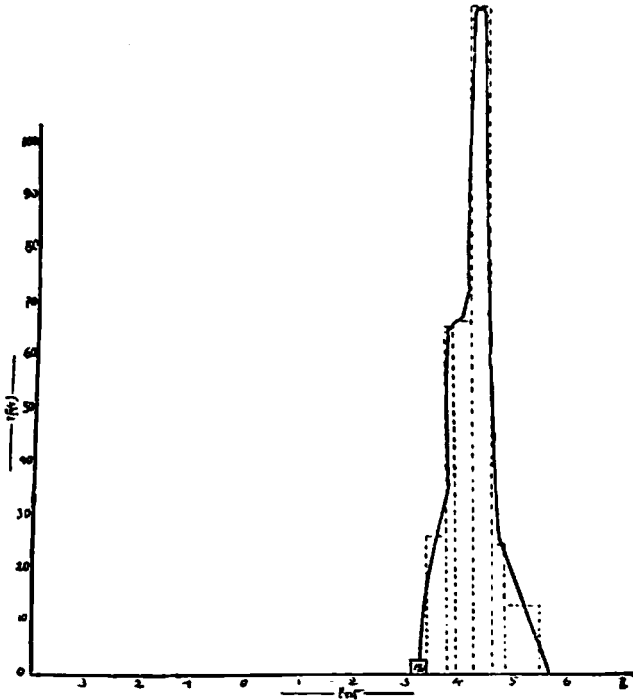
$$\therefore q(r_1) - q(r_2) = \int_{r_2}^{r_1} r F(r) d(\log r)$$

であるから面積を以て量を表す點には變りが

(84)

(小田切瑞穂) 沈降分析に遠心機の應用

第三圖



ない。第二圖は前の関係を、第三圖は後の関係を示す。その他にも色々の圖示法があるがこゝには略する。

IV. 次に數學的に分配函數と測定可能の諸量の關係を導く。

分散系を懸濁液 (Suspension) と考へ、

c_0 : 平均濃度(恒數)=懸濁液一立方匣中の分散質(固相)の量,

c : 任意の點に於ける濃度(變數),

σ : 分散質の比重(恒數),

σ_1 : 分散媒(液相)の比重(恒數),

φ : 懸濁液の比重(變數),

x : 液面よりの距離(變數或は恒數),

t : 時間(變數或は恒數)

かくして次の式が成立する。

$$\varphi(x, t) = \sigma_1 + C_0 \frac{\sigma - \sigma_1}{\sigma} \int_0^x F(r) dr \dots \dots \dots (2)$$

—(紹介)—

こゝに r は (1) により,

$$r = \frac{f}{6\pi\eta U}$$

然るに粒子を球と見做すのであるから,

$$r = \frac{4/3 \pi r^3 (\sigma - \sigma_1) g}{\sigma \pi \eta U}$$

$$\therefore r = 1/\bar{c} \sqrt{U} = \sqrt{\frac{x}{Ct}}$$

で定義される變數である。但し C は或恒數である。

A. 液面より一定距離にある點に於ける濃度と比重の變化と分配
函數の關係

(2) を t に関して微分すれば,

$$\frac{d\varphi}{dt} = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{x}{C}} t^{-\frac{3}{2}} c_0 \frac{\sigma - \sigma_1}{\sigma} F(r)$$

然るに

$$\sqrt{\frac{x}{C}} = r \sqrt{t}$$

$$\therefore F(r) = -\frac{2\tau}{\sigma - \sigma_1} \frac{1}{c_0} \frac{t}{r} \frac{d\varphi}{dt}$$

(2) に於て $t=0$ とすれば

$$\therefore F(r) = -\frac{2}{\varphi_0 - \sigma_1} \frac{t}{r} \frac{d\varphi}{dt}$$

今 Φ なる函數を考へ,

$$\Phi = \frac{\varphi(t) - \sigma_1}{\varphi_0 - \sigma_1}$$

とすると

$$\Phi = \frac{\left(\sigma_1 + c \frac{\sigma - \sigma_1}{\sigma}\right) - \sigma_1}{\left(\sigma_1 + c_0 \frac{\sigma - \sigma_1}{\sigma}\right) - \sigma_1} = \frac{c}{c_0}$$

(86)

(小田切瑞穂) 沈降分析に遠心機の應用

$$\therefore F(r) = -\frac{2t}{r} \frac{d\Phi}{dt} \dots\dots\dots(4)$$

測定器及び測定法については總て省く。

B. 一定時に於て液面よりの距離による濃度と比重の變化

$$\frac{d\varphi}{dx} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{Ct}} c_0 \frac{\sigma - \sigma_1}{\sigma}$$

然るに

$$\sqrt{\frac{1}{Ct}} = \frac{r}{\sqrt{x}} \quad \text{及び} \quad \varphi_0 = \sigma_1 + c_0 \frac{\sigma - \sigma_1}{\sigma}$$

$$\therefore F(r) = \frac{2}{\varphi_0 - \sigma_1} \frac{x}{r} \frac{d\varphi}{dx}$$

今 Φ な函數を考へ、

$$\Phi = \frac{\varphi(x) - \sigma_1}{\varphi_0 - \sigma_1}$$

とすれば、

$$\Phi = \frac{c}{c_0}$$

$$\therefore F(r) = \frac{2x}{r} \frac{d\Phi}{dx} \dots\dots\dots(5)$$

C. 液面より一定距離に於ける液壓 (π) の時間による變化

$$\pi = \int_0^x \varphi dx = \int_0^x \left(\sigma_1 + c_0 \frac{\sigma - \sigma_1}{\sigma} \int_0^r F(r) dr \right) dx \dots\dots\dots(6)$$

$$\therefore \frac{d^2\pi}{dt^2} = c_0 \frac{\sigma - \sigma_1}{\sigma} \int_0^x \left(F(r) \frac{\partial^2 r}{\partial t^2} + F'(r) \left(\frac{\partial r}{\partial t} \right)^2 \right) dx$$

(3) により

$$\frac{\partial r}{\partial t} = -\frac{1}{2} \frac{r}{t}$$

$$\frac{\partial^2 r}{\partial t^2} = \frac{3}{4} \frac{r}{t^2}$$

及び

$$dx = 2Ct r dr \quad (t: \text{constant})$$

—(紹介)—

$$\begin{aligned}
 \therefore \frac{\partial^2 \pi}{\partial t^2} &= c_0 \frac{\sigma - \sigma_1}{\sigma} \int c \frac{F(r) \cdot 3r^2 + F'(r)r^3}{2t} dr \\
 &= c_0 \frac{\sigma - \sigma_1}{\sigma} \cdot \frac{c}{2t} \int_0^x d[r^3 F(r)] \\
 &= c_0 \frac{\sigma - \sigma_1}{\sigma} \cdot \frac{c}{2t} r^3 F(r)
 \end{aligned}$$

即 $F(r) = \frac{2\sigma}{\sigma - \sigma_1} \cdot \frac{1}{c_0} \cdot \frac{t^2}{rt} \frac{d^2 \pi}{dt^2} \dots \dots \dots (7)$

(6) に於て $t=0$ とすれば

$$\pi_0 = \sigma_1 x + c_0 x \frac{\sigma - \sigma_1}{\sigma}$$

$t=\infty$ とすれば,

$$\pi_\infty = \sigma_1 x$$

$$\therefore F(r) = \frac{2}{\pi_0 - \pi_\infty} \cdot \frac{t^2}{r} \frac{d^2 \pi}{dt^2}$$

今 Π なる函数を考へ,

$$\Pi = \frac{\pi(t) - \pi_\infty}{\pi_0 - \pi_\infty}$$

とすれば,

$$F(r) = \frac{t^2}{r} \frac{d^2 \Pi}{dt^2} \dots \dots \dots (8)$$

D. 一定時に液面より各點に於ける液壓の變化

$$\pi = \int_0^x \varphi dx$$

$$\therefore \frac{d^2 \pi}{dx^2} = \frac{d\varphi}{dx}$$

然るに

$$F(r) = \frac{2\sigma}{\sigma - \sigma_1} \cdot \frac{1}{c_0} \cdot \frac{x}{r} \frac{d^2 \pi}{dx^2}$$

及び

$$c_0 \frac{\sigma - \sigma_1}{\sigma} = \sigma_0 - \sigma_1$$

(88)

(小田切瑞穂) 沈降分析に遠心機の應用

$$\therefore F(r) = \frac{2}{\sigma_0 - \sigma_1} \frac{x}{r} \frac{d^2 \pi}{dx^2}$$

今 Π なる函数を考へ、

$$\Pi = \frac{\pi(x)}{\sigma_0 - \sigma_1}$$

とすると、

$$F(r) = \frac{2x}{r} \frac{d^2 \Pi}{dx^2} \dots\dots\dots (9)$$

E. 容器底に粒子の堆積

 a : 溶媒中にて測られたる堆積量、 a_∞ : 沈降完了後に於ける全堆積量、 f : 底の面積

かくして、

$$a = a_\infty - f(\pi - \sigma_1 x)$$

$$\therefore \frac{d^2 a}{dt^2} = -f \frac{d^2 \pi}{dt^2}$$

(7)により、

$$F(r) = \frac{2\sigma}{\sigma - \sigma_1} \frac{1}{c_0} \frac{t^2}{rx} \frac{d^2 \pi}{dt^2}$$

$$\therefore F(r) = -\frac{2\sigma}{\sigma - \sigma_1} \frac{1}{c_0} \frac{t^2}{rfx} \frac{d^2 a}{dt^2}$$

然るに

$$c_0 f x \frac{\sigma - \sigma_1}{\sigma} = a_\infty$$

又今 A なる函数を考へ、

$$A = \frac{a}{a_\infty}$$

とすれば、

$$F(r) = -\frac{2t^2}{r} \frac{d^2 A}{dt^2} \dots\dots\dots (10)$$

—(紹介)—

以上の他に種々の數式的に分配函數と測定可能の量との關係を出し得る。従つて種々の測定裝置も考へられるが詳細についてはこゝに述べない。

第 二 部

遠 心 力 の 應 用

I. 第一部に於て沈降の概念について大體を述べたが然らば如何なる範圍の分散度のものを自然沈降に、又如何なる範圍のものを遠心力の作用の下に委ぬべきかについて一考を要する。Perrin の有名な法則は、

$$\log \frac{c_0}{c_x} = mgkx$$

こゝに、

c_0 : 底に於ける粒子の濃度,

c_x : 高さに於ける粒子の濃度,

g : 重力加速度,

m : 粒子の質量,

k : $\frac{N}{RT}$ に等しく $\frac{1}{k}$ は運動論の立場より單位容積中にあ
る一粒子の滲透壓に等しい恒數。

今 $mgk = \alpha$ と置き次の各場合を考へる。

(1) $\alpha = 1$ の時には、

$$mg = \frac{1}{k}$$

即重力と滲透壓が等しくなる。故に沈降が測定し得られない。

(2) $\alpha = 10$ の時は重力が滲透壓の十倍であるから沈降は完全と見做される。この場合には沈降の様子は次の如くなる。先づ

—(紹 介)—

(90)

(小田切瑞穂) 沈降分析に遠心機の應用

$$mgk = \frac{4}{3}\pi r^3 dgk = \alpha = 10$$

然るに

$$k = 3 \times 10^{13}$$

故に

$$r^3 d = 10^{-16}$$

d : 分散質の比重と分散媒の比重の差で之を絶対密度と稱する。

一粒子が一輻動くに要する時間(τ)は Stokes の法則を用ふると、

$$\begin{aligned}\tau &= \frac{1}{U} = 4.5 \times 10^{-3} \frac{\eta}{r^2 d} \\ &= 4.5 \times 10^{14} \frac{\eta r}{\alpha} \\ &= 4.5 \times 10^{13} \eta r \\ &= 2.5 \times 10^8 \eta \sqrt[3]{\frac{1}{d}}\end{aligned}$$

全く同様の計算を遠心力の應用の場合に就て考へる、而して遠心力が重力の F 倍であるとする、

$$mgFg = \beta = 10$$

のときに沈降が完全である。遠心力のときはその回轉軸よりの距離に従ひ遠心力を異にし粒子の沈降の速さが變つて來るのであるから $x=1$ より $x=0$ までの代數的平均を行つて計算するならば、

$$\begin{aligned}\tau &= 6 \times 10^{13} \eta r \\ &= 3.5 \times 10^8 \eta \sqrt{\frac{1}{dF}}\end{aligned}$$

上の結果を例について見れば、

第 一 表

(重力の作用の下に)

$d =$	0.01	0.1	1.0	10.0
η				
0.001	12 日	5 日	$2\frac{3}{4}$ 日	1 日

—(紹介)—

(小田切瑞穂) 沈降分析に遠心機の應用

(91)

0.01	4ヶ月	50日	23日	12日
0.1	3年	16ヶ月	8ヶ月	4ヶ月
1.0	30年	13年	7年	3年
r	0.3μ	0.1μ	$60\mu\mu$	$30\mu\mu$

最後の行に書いてある r は各相當せる時間を経過せる後にも未だ沈降せざる粒子中最大なるものの半徑である。

第 二 表

(重力の 50,000 倍の遠心力の作用の下に)

$d=$	0.01	0.1	1.0	10.0
η				
0.001	5時	3時	$1\frac{1}{2}$ 時	30分
0.01	$2\frac{1}{2}$ 日	30時	15時	5時
0.1	25日	1日	7日	$2\frac{1}{2}$ 日
1.0	8ヶ月	$4\frac{1}{2}$ 月	2月	23月
r	$5\mu\mu$	$3\mu\mu$	$1\frac{1}{2}\mu\mu$	$0.5\mu\mu$

上の表によれば、五十日かゝつて沈降する粒子が五萬倍の遠心力の下にては三十時間を要するに過ぎない。然しながら一方計算によつて半徑を少し減する毎に之を沈降さす遠心力の倍率(重力に對する) F がどれ程急速に増さねばならぬかも又考へねばならぬことである。例へば $\eta=0.01$, $d=0.1$ の時に一時内に一纏だけ粒子を沈降さすに必要な遠心力の倍率 F と半徑との關係は、

r	F
0.1μ	1,500
$60\mu\mu$	5,000

—(紹介)—

(92)

(小田切瑞穂) 沈降分析に遠心機の應用

10 $\mu\mu$	150,000
6 $\mu\mu$	500,000
1 $\mu\mu$	1500,000
0.1 $\mu\mu$	1,500 000,000

この事は實際問題として遠心機を製作する際に非常な困難を感じしめる理由となるのである。

II. 沈降分析に遠心機を應用して研究し得る問題を分類すれば、

- A. 粒子の大きさ、
- B. 粒子の大きさの分配、
- C. 粒子の分散媒吸着の程度
- D. 形狀に無關係に容積を求めること、
- E. 比較的大きい分子量を有する物質の分子量決定、
- F. 電離膠質の質量決定、

等を先づ數へることが出来る。以下順次に説明する。

A. 粒子の大きさ^{5) 6)}

重力の場合と全く同じ理論に基くもので、たゞ粒子の大きさが小さいから加速度を大きくして沈降を早めるのである。

即この場合には遠心力は、

$$\frac{4}{3}\pi r^3(\rho_p - \rho_m)\omega^2 x$$

であるから、

$$\begin{aligned} \frac{4}{3}\pi r^3(\rho_p - \rho_m)\omega^2 x &= \sigma \pi \eta r \left(\frac{dx}{dt} \right) \\ \therefore \int_0^t \tau^2 dt &= \int_a^{x+a} \frac{\eta}{2(\rho_p - \rho_m)\omega^2} \frac{dx}{x} \end{aligned}$$

こゝに a は回轉軸より液面に至る距離である。即、

—(紹介)—

$$r = \sqrt{\frac{9\eta \ln\left(\frac{x+a}{a}\right)}{2(\rho_p - \rho_m)\omega^2 t}} \dots\dots\dots (11)$$

分散度が高く遠心時間が永びくときは彌散による影響を考へねばならぬ。粒子の彌散に對して氣體彌散の時と同一の微分方程式を應用するのも勿論誤ではないがことが複雑化して實用に適さない故に普通は之を採用しない。今若し粒子が表面及び液底より反撥されることがないと假定するならば次の如くに表はすことが出来る。

$$c_x = c^2/2 \left(1 - \frac{2}{\pi} \int_0^y e^{-y^2} dy \right) \dots\dots\dots (12)$$

$$y = z \sqrt{\frac{3\pi N \eta r}{2RTt}}$$

c_x は若し彌散が起らないと假定するならばその時の限界線からの距離 z に於ける濃度である。

$$\frac{2}{\pi} \int e^{-y^2} dy$$

は所謂公算積分で粒子の彌散と距離との關係を公算的に考へたことになる。

B. 粒子の大きさの分配

彌散が遠心力適用中に起らなかつたとすると分配を論ずることが出来る。沈降しつつある分散系に於ける極く薄い層 dx を考へる。今この dx なる薄層は $t=0$ のとき液面に接して居るものと考へるならば t 時の後には容器が回轉軸を中心とする二つの同心圓と半径とで圍まれた扇形であるために、

$$dx \left(\frac{x+a}{a} \right)$$

となるべきである。 a は $t=0$ のときの回轉軸より液面に至る距離で

(94)

小田切瑞穂) 沈降分析に遠心機の應用

ある。扇形の開きを θ , 厚さを k とし, i.e. 中の粒子の数を n とすれば,

$$\begin{aligned}
 dc &= \frac{n}{\pi a \frac{\theta}{180} k dx}, & dc_t &= \frac{n}{\pi(a+x) \frac{\theta}{180} k dx \frac{(a+x)}{a}} \\
 \therefore dc &= dc_t \left(\frac{x+a}{a} \right)^2 \\
 \frac{dc}{dr} &= dc/dr / dr/dx \\
 &= \frac{dc_t/dx}{dr/dx} \left(\frac{x+a}{a} \right)^2 \\
 &= \frac{dc_t}{dx} \left\{ \frac{2(x+a) \sqrt[3]{\ln \left(\frac{x+a}{a} \right)}}{a^2 \sqrt{\frac{9}{2} \frac{\eta}{(\rho_c - \rho_m) \omega^2 t}}} \right\} \dots\dots\dots (18)
 \end{aligned}$$

こゝに,

$$r = \sqrt{\frac{9}{2} \frac{\eta \ln \left(\frac{x+a}{a} \right)}{(\rho_p - \rho_m) \omega^2 t}}$$

としてある。この場合にでも粒子の大きさが彌散の影響を受ける程小さい時に對しては未だ充分な數學的の式が與へられて居ない。たゞ近似的に取扱ひ得るのみである。もしも研究せんとする分散系が比較的單一なる場合には、それを數箇の大きさの組に分けて、それらの組の百分率量を決定すれば充分である。例へば平均半径 $3.5\mu\mu$ であるならば 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0, 4.5, $5.0\mu\mu$ の組を考へて、それ等の各量を決定すればよい。之等の粒子の彌散曲線は前述の如く,

$$\begin{aligned}
 c_s &= \frac{c_0}{2} \left(1 - \frac{2}{\pi} \int_0^y e^{-y^2} dy \right) \\
 y &= z \sqrt{\frac{3\pi N \eta r}{2RTt}}
 \end{aligned}$$

で與へられる。ある時間の遠心の後に彌散無しと假定すれば各粒子

の組の理論的限界線は變形された Stokes の式で決定せられ、而してそれ等の位置は各彌散曲線の零點に相當する。かくして總ての大きさの組による理論的濃度 C_{Ix} は解り従つてその値に扇形による $\left[\frac{a}{a+x}\right]^2$ と各組の部分數 (fraction) F とを掛けて加へ合すと、 x 點に於ける眞の濃度となるべきである。即、

$$C_x = \sum_i^k F_i C_{Ix} \left(\frac{a}{a+x}\right)^2 \dots\dots\dots (14)$$

k 組あるときは $F_I, F_{II}, \dots\dots, F_k$ を決定するには k 回の測定が必要である。即、

$$F_I C_{Ix} + F_{II} C_{IIx} + \dots\dots\dots F_k C_{kx} = c_x \left(\frac{x+a}{a}\right)^2$$

$$F_I C_{Ix'} + F_{II} C_{IIx'} + \dots\dots\dots F_k C_{kx'} = c_{x'} \left(\frac{x+a}{a}\right)^2$$

.....

$$F_I C_{Ix^k} + F_{II} C_{IIx^k} + \dots\dots\dots F_k C_{kx^k} = c_{x^k} \left(\frac{x+a}{a}\right)^2$$

こゝに於て、

$$C_{Ix}, C_{IIx}, \dots\dots\dots C_{kx}$$

$$C_{Ix'}, C_{IIx'}, \dots\dots\dots C_{kx'}$$

.....

$$C_{Ix^k}, C_{IIx^k}, \dots\dots\dots C_{kx^k}$$

は理論的に決定せられ、

$$c_x, c_{x'}, \dots\dots\dots c_{x^k}$$

は實驗的に求められる。かくして、

$$F_I, F_{II}, \dots\dots\dots F_k$$

は決定される。測定は時間的に k 回でもよい。

—(紹介)—

(96)

(小田切瑞穂 沈降分析に遠心機の應用)

C. 粒子の分散媒吸着 (Solvation) の程度^{7) 8)}

若し粒子が溶媒を吸着層として有するときはその層の厚さは次の如くにして求められる。粘子の半径と外皮(吸着層)の和となるべき半径を R , 遠心法によりて定められたる見掛けの半径を r_a とすれば,

$$\frac{4}{3}\pi r^3 (\rho_p - \rho_m) \omega^2 x = 6\pi \eta R \frac{dx}{dt}$$

$$\frac{4}{3}\pi r_a^3 (\rho_p - \rho_m) \omega^2 x = 6\pi \eta r_a \frac{dx}{dt}$$

$$\therefore R = r^3 / r_a^2 \dots\dots\dots (15)$$

又彌散の實驗より, D を彌散恒数とすれば,

$$D = \frac{RT}{N6\pi\eta r}$$

である。之を Stokes の式,

$$r = \sqrt{\frac{q}{2} \frac{\eta \ln\left(\frac{x+a}{a}\right)}{(\rho_p - \rho_m) \omega^2 t}}$$

とより,

$$\rho_p = \frac{16 \pi^2 N^2 \eta^3 D^2 \ln\left(\frac{x+a}{a}\right)}{R^2 T^2 \omega^2 t} + \rho_m \dots\dots\dots (16)$$

又先に擧げた,

$$y = z \sqrt{\frac{3\pi N \eta r}{2RTt}} = \frac{z}{2\sqrt{Dt}}$$

なる關係を入れると,

$$\rho_p = \frac{81\pi^2 N^2 \eta^3 z^4 \ln\left(\frac{x+a}{a}\right)}{8R^2 T^2 \omega^2 t y^4} \dots\dots\dots (16')$$

である。之等の式は粒子の密度の決定を可能ならしめる。

若しも半径 R なる粒子が、既知の密度 ρ なる物質の半径 r なる心と分散媒の外皮とより出来て居るならば、吸着の程度が解る。今 ρ_a を上の

—(紹介)—

式で定めた見掛けの密度とすると外皮の厚さ, $R-r$ は次の如くなる。

$$R-r = r \left(\sqrt{\frac{\rho_m - \rho_a}{\rho_a - \rho_d}} - 1 \right) \dots\dots\dots (17)$$

D. 粒子の容積を求めること

摩擦係数 f を彌散測定より直接に求めて置いて、之を遠心法の式に代入すると形に無關係に容積を知り得る。

$$f \frac{dx}{dt} = v(\rho_p - \rho_m) \omega^2 x$$

然るに、

$$f = \frac{RT}{ND}$$

$$\therefore v = \frac{RT \ln \left(\frac{x+a}{a} \right)}{ND(\rho_p - \rho_m) \omega^2 t} \dots\dots\dots (18)$$

E. 分子量決定

(1) 沈降速度を利用して

之は原理に於ては粒子の大きさ決定のときと變り無く、粒子が分子である爲の變化を施せばよい。遠心作用が一モルに作用する力は、

$$M(1 - V\rho) \omega^2 x$$

こゝに M は分子量, V は部分比容である。摩擦力は、

$$f \left(\frac{dx}{dt} \right), \quad f = \frac{RT}{D}$$

であるから、

$$M = \frac{RT}{D(1 - V\rho)} \frac{\frac{dx}{dt}}{\omega^2 x} = \frac{RT_s}{D(1 - V\rho)}$$

D は彌散恒數で、 $\left(\frac{1}{\omega^2 x} \right) \left(\frac{dx}{dt} \right) = s$ とおける s は比沈降速度とよび種々の分子に就いて與へられた溫度、與へられた分散媒中では特質的恒數

(98)

(小田切瑞穂) 沈降分析に遠心機の應用

である。 x を大きい範囲にとるには勿論積分形の式を用ふべきである。

$$M = \frac{RT \ln \left(\frac{x+a}{a} \right)}{D(1-V\rho)\omega^2 t}$$

但し遠心機回轉初期の誤差を無くするために、

$$M = \frac{RT \ln \left(\frac{x_2}{x_1} \right)}{D(1-V\rho)\omega^2 (t_2 - t_1)} \dots\dots\dots (19)$$

を用ふる法がよい。 x_1 は t_1 時、 x_2 は t_2 時を経た後の限界線の液面からの距離である。この場合にも前述(12)形の彌散の式を用ひてもよいが、遠心力が充分強くないときは、より精密な式が¹²⁾用ひられる。

$$\begin{aligned} \frac{C_x}{C_0} = & -\frac{B\sqrt{t}}{\sqrt{D\pi}} e^{-\frac{(Bt-x)^2}{4Dt}} + \frac{1}{2} \left[\left(1 - \theta \left(\frac{Bt-x}{\sqrt{4Dt}} \right) \right) \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} e^{\frac{B^2 t}{D}} \left[1 + \frac{B}{D}(Bt+x) \right] \left[1 - \theta \left(\frac{Bt+x}{\sqrt{4Dt}} \right) \right] \right] \dots\dots\dots (20) \end{aligned}$$

こゝに B は沈降速度で、 $\theta \left(\frac{Bt-x}{\sqrt{4Dt}} \right)$ 及び $\theta \left(\frac{Bt+x}{\sqrt{4Dt}} \right)$ は公算積分である。この式は重力場で得たものであるから遠心力場に當てはめるには x の小さい範囲にすべきである。

(2)¹⁰⁾ 沈降平衡を考へても又分子量は求まる。先づ熱力學的に平衡の考察をする。平衡成立後高さとともに組成は變化する。一成分の小量を溶液に加へたとする(壓力、溫度、組成は與へられて居る)と重力場内の各異なる位置に於て熱効果は同一である。而して部分分子自由エネルギー (F_i) の高さ (h) に伴ふ變化は、純粹なる成分の一モル (W_1) を引掲げるに要する仕事に等しい。

$$\left(\frac{\partial F_i}{\partial h} \right)_{P,T,N} = W_1 g$$

—(紹介)—

今平衡に達した後、に於ける溶液の鉛直圓柱を考へる。高さと共に壓力組成は變するが部分分子自由エネルギーは一定である。故に如何なる成分に對してでも、

$$d\bar{F}_i = 0 = \frac{\partial \bar{F}_i}{\partial h} dh + \frac{\partial \bar{F}_i}{\partial P} dP + \frac{\partial \bar{F}_i}{\partial N_i} dN_i$$

然るに W, V_i を溶液一モルの質量・容積とすると、

$$dP = -\frac{W}{V} g dh$$

又、

$$\bar{F}_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i$$

$$\therefore \left(\frac{\partial \bar{F}_i}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial \bar{H}_i}{\partial P} \right)_T - T \left(\frac{\partial \bar{S}_i}{\partial P} \right)_T$$

而して、

$$\left(\frac{\partial \bar{H}_i}{\partial P} \right)_T - T \left(\frac{\partial \bar{S}_i}{\partial P} \right)_T = \bar{V}_i$$

$$\therefore \left(\frac{\partial \bar{F}_i}{\partial P} \right)_T = \bar{V}_i$$

但し $\bar{V}_i, \bar{S}_i, \bar{H}_i$ は部分分子容、エントロピー及び熱容量である。勿論 N_i は恒數であるから、

$$\left(\frac{\partial \bar{F}_i}{\partial P} \right)_T, N_i = \bar{V}_i$$

$$\therefore \left(W_i - \frac{W\bar{V}_i}{V} \right) g dh + \frac{\partial \bar{F}_i}{\partial N_i} dN_i = 0$$

今完全溶液を考へると、

$$\left(\frac{\partial \bar{F}_i}{\partial N_i} \right)_{P,T} = \frac{RT}{N_i} \quad (R \text{ は氣體恒數})$$

$$\therefore \frac{dN_i}{dh} = \left(\frac{W\bar{V}_i}{V} - W_i \right) \frac{N_i g}{RT} \dots\dots\dots (21)$$

(160)

(小田切瑞穂) 沈降分析に遠心機の應用

遠心力場でも同一のことが成立する。但し g に變ふに遠心加速度を以てすべきは勿論である。即、

$$\frac{dc}{c} = -\frac{N}{RT}v(\rho_p - \rho_m)\omega^2 x dx \dots\dots\dots(22)$$

こゝでは濃度を用ひた。積分すると、

$$\ln c_2/c_1 = -\frac{N}{RT}v(\rho_p - \rho_m)\omega^2 \frac{(x_2 + x_1)}{2}(x_2 - x_1)$$

或は

$$v = \frac{RT/m(c_1/c_2)}{N(\rho_p - \rho_m)\omega^2 \frac{(x_2 + x_1)}{2}(x_2 - x_1)}$$

粒子が分子であるから、

$$M = \frac{RT/m(c_1/c_2)}{(1 - V\rho)\omega^2 \frac{(x_2 + x_1)}{2}(x_2 - x_1)} \dots\dots\dots(23)$$

F. 電離膠質の質量¹¹⁾

(1) 所謂電離膠質とは粒子の中心が多價イオンで外側を透過的に活性なる低價イオンに囲まれて居るか、又は粒子が電解質を吸着して一方のイオンが透過的に活性である場合を云ふのである。かゝる時には次の如く扱ふ。

今電離膠質を n 價の陽イオンなる中心が n 箇の一價陰イオンに囲まれて居るとする。而して陽イオンの質量、部分比容、及びモビリティを M_c , V_c , 及び u とし陰イオンは M_a , V_a , 及び v であるとする。又一立中に於ける濃度をモルで表して c とする。Nernst の理論により¹²⁾ 滲散恒数は次の如くして求められる。滲散しつゝある分散液中に鉛直柱を考へその切口の單位面積を dt 時内に通過する量を ds とし、 E を兩イオンの部分的解離によつて出來た電場の電位とすれば、

$$ds = -uc \left(\frac{1}{c} RT \frac{dc}{dx} + n \frac{dE}{dx} \right) dt$$

$$n ds = -vnc \left(\frac{1}{c} RT \frac{dc}{dx} - \frac{dE}{dx} \right) dt$$

$$\therefore ds = -RT \frac{uv(n+1)}{nu+v} \frac{dc}{dx} dt$$

従つて,

$$D = RT \frac{uv(n+1)}{nu+v}$$

今,

$$F_c = \frac{1}{u}, \quad F_a = \frac{1}{v}$$

としてこれ等を各イオンの摩擦係数と定義すれば,

$$D = \frac{RT}{\frac{F_c + nF_a}{n+1}}$$

若しイオンを球と見做し半径をそれぞれ r_c, r_a とすると,

$$F_c = N6\pi\eta r_c, \quad F_a = N6\pi\eta r_a$$

故に,

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\eta \left(\frac{r_c + nr_a}{n+1} \right)} \dots\dots\dots (24)$$

遠心力場で電離膠質が沈降する速度は次の如くして求まる。先づ陽イオンに對して,

$$\omega^2 x M_c (1 - V_c \rho) - n \frac{dE}{dx} = \frac{1}{u} \frac{dx}{dt}$$

陰イオンに對しては,

$$\omega^2 x M_a (1 - V_a \rho) + \frac{dE}{dx} = \frac{1}{v} \frac{dx}{dt}$$

E を消却すれば,

$$M_c (1 - V_c \rho) + n M_a (1 - V_a \rho) = \frac{(nu+v)/nx_2/x_1}{uv\omega^2(t_2 - t_1)}$$

(24) により,

(102)

(小田切瑞穂) 沈降分析に遠心機の應用

$$\frac{M_c(1-V_c\rho)+nM_a(1-V_a\rho)}{n+1} = \frac{RT/nx_2/x_1}{D\omega^2(t_2-t_1)} \dots\dots\dots(25)$$

(2) 沈降平衡を用ふることも出来る

平衡が成立した後に彌散によつて回轉軸の方向に向つて、その方向に垂直な單位切口を通して、 dt 時内に、 ds なる電離膠質が流れたとする。その量は遠心力の爲に容器の底に向つて沈降して行く(同じ時間 dt 内に)量と等しくなければならぬ、陽イオンの沈降は、

$$ds = uc \left[\omega^2 x M_c(1-V_c\rho) - n \frac{dE}{dx} \right] dt$$

陰イオンの沈降は、

$$ds = vc \left[\omega^2 x M_a(1-V_a\rho) + \frac{dE}{dx} \right] dt$$

一方彌散により、

$$ds = -RT \frac{uv(n+1)}{nu+v} \frac{dc}{dx} dt$$

両者を等しいと置いて積分すれば、

$$\frac{M_c(1-V_c\rho)+nM_a(1-V_a\rho)}{n+1} = \frac{RT/nC_1/C_2}{\omega^2 \left(\frac{x_2+x_1}{2} \right) (x_2-x_1)} \dots\dots\dots(26)$$

若しも M_a が M_c に比して小で n が可なり大きな數なるときは上式(26)は近似的に、

$$M_c = \frac{nRT/nC_1/C_2}{\omega^2 (1-V_c\rho) \left(\frac{x_2+x_1}{2} \right) (x_2-x_1)} \dots\dots\dots(27)$$

この式によつて n が既知なるときは不活性なイオンの方の質量が計算出来る。

遠心機は Nichols and Shedberg が 1923 に粒子大さの分配研究の爲に製作してから、次いで Rinde and Shedberg 又 Ly-cholm and Shedberg 等の新しい設計が着々成功して今日では實際上分子の程度に達して來た

が機械を構成する材料の耐遠心力性に制限があり、此以上の發達は困難かもしれない。

文 献

- 1) H. Freundlich, Kapillarchemie, 471, 505, 548 (1923)
- 2) 王城、彈性體及び流體の力學, 286
- 3) Alexander, Colloid Chemistry, 866 (1926)
- 4) " " 856 (1926)
- 5) The Sbedberg and J. B. Nichols, J. Amer. Chem. Soc., 45, 2910 (1923)
- 6) The Sbedberg and H. Rinde, J. Amer. chem. Soc., 46, 2677 (1924)
- 7) " " 46, 2692 (1924)
- 8) Alexander, Colloid Chemistry, 841, (1926)
- 9) The Sbedberg and J. B. Nichols, J. Amer. chem. Soc., 49, 2920 (1927)
- 10) G. N. Lewis and M. Randall, Thermodynamics, 242 (1923)
- 11) Alexander. Colloid Chemistry, 842 (1926)
- 12) Nernst. Zeit. chr. Physikal. Chem., 2, 613 (1883)
- 13) Mason and Weaver, Phys. Rev. 23, 424 (1924)