

碎 分 化 學

小 田 切 瑞 穂

I. 緒 論

碎分化学 (Zerkleinerungs-Chemie) の表題を掲げてその内容を理解出来るやうになつたのは最近の事である。物質を碎分する技術が全く機械構成の範圍に屬して居つた以上近年に於ける機械工業の發達殊に打壓機磨擦機の方面の多くの改良と共に該技術の上に著しい進展を見た事は見逃す譯にはいかない。

然しながら與へられた物質を單に機械的に極小の粒子にまで齎らすことは最近に至るも否定的事實である。如何に永く製粉作業を繼續しても或一定度の粒子の大きさまで到達せる後は製粉能率の低下を見るのみである。風力選別の方法を併用しても定性的に非ずして定量的の進歩即製粉力の節約を見るに止るのである。細粒を粗粒と別ち粗粒を繼續して作用下に置くのであつてその最小粒子の大きさは依然として同一である。機械的手段を以てしては物質に就ては殆んど一定の粒子大を越えることが難かしい。又或種の化學的要素乃至化合物に於ては概して間接的な化學的若しくは電學的方法に依つて微小粒子の状態を極く小量に得て居りかくして得たる成績物に就いて特異性の研究が爲されて居つたのである。然しながら研究の範圍を益々擴張しのみならず應用の方面にまで進展しやうとする今日に於て少しでも簡略な費用の要せない手段に依つて而も相當多量に得んとする願は當然である。

細粒状態に置かれた物質は原物質が全く有しないか若しくは非常に僅に有する特殊の性質を示す。懸垂性、皮膜構成性、粘性、附着性、吸着性及び非常に高められたる反應性等を數へることが出来る。粒子狀に置かれた爲に物質が作用面に増し反應性の上に影響のあるのは分りきつたやうなことである。P. P. V. Weimarn は

反應能力に關して次の如く述べて居る。「非常に微細に碎分された結晶性物質は常溫常壓に於て化學變化を起し得るに反し同一物質が粗粒狀に存する時は溫度も壓力も多少高きを要する」換言すれば「粗狀物質が與へられたる溫度壓力下で徐々に起す可き反應も微細なる状態にする時は同一條件に於て著しく早く進行するものである。」この微細に碎分された最後の状態とその最初の粗狀の物質間の比較は從來は單に化學的に達せられた膠質状態に於てのみ可能であつた。膠質状態の出現は膠質状態に存する終局物質が出發の物質と化學的に異なるが故に化學反應に依れるものであるか又は出發の物質がゲルであつて比較的容易にゾル状態に變化せしめ得るのであるかの兩者の中何れかである。碎分化學に於ける最近觀察方の新奇な點は碎分される出發物質がゲル質のものに非ずしてこの物質を膠狀乃至膠狀に近き終局状態に移し化學的に殆んど變化せざる性質を保たしめることそして一般的典型且容易に認められる化學反應無くして起る碎分が特定の種類の物質即ゲル狀の物質及び特定の散媒に限らずして起るといふこと、寧ろ化學的に總ての元素、化合物を出發物質とし得分散媒として特に如何なる状態の物質がよいといふことが無いとした此等の諸點に存するのである。

此の碎分法は所謂解膠又は分散なる觀念の下に隠ちれて居つた。ヒドロゲルをヒドロゾルに變化せしめること即一般的にはゲルをゾルに變化せしめるのが所謂解膠である。碎分化學の新課題は所謂實驗上ゲルでない物質をも化學的個性の存続のまゝに膠質状態に齎らすのであつて何等典型的化學反應も與らないのである。

碎分に關連して物質の化學は少しも變ることがない。唯反應速度やその他此種のものに定量的變化を導入するのである。其故碎分化學の新課題はゲルに非ざる物質を機械的乃至添加物の存在に於ける化學的に膠質ミル中にて碎分を行ふか又は膠質ミルを用ひず添加物のみにて微細な分散狀に變化せしめて物質をして原狀に對して物理化學的に新しい性質を有するに至らしめる事象及びその結果の研究であると云へやう。

如何なる方面に該部門が實際的價值を有するかは一々枚舉するに邊が無いが例へば色素(顔料), 纖維素, 染色, 營養物, 船底, 塗料, 滑剤等の工業, 冶金上の問題等を先づ數へることか出来るであらう。其他製造化學上の問題として反應速度の促進, 接觸媒作用を決して忘れてはならぬ。

II. 碎分技術の分類及び碎分法に關する諸研究

1. 純粹機械的方法

一般に行はれる乾, 濕兩様の碎分機(例へば硬い物質に對する Schläudermühle, Desintegrator, Kugelmühle 等又軟物質に對する Mahlgänge, Walzenstühle 等は之である)は物質を單に乾燥狀態又は水稀には有機溶媒を混合せる状態にて碎分するのである。生成せる粒子は粗なる懸濁液を生ずる程度で最もよい場合で $50000-5000\mu\mu$ の直徑を有する粒子となる。此故に膠質化學には興味淺いものである。

2. 分散せんとする物質は對して化學的に不活性(無作用)なる添加物の存在に於ける機械的分散法

この方法に依る時は粗な膠質粒子の範圍に達する。即直徑 $5000-100\mu\mu$ の粒子を得て既にかゝる粒子は膠質化學の法則に適するものである。然し甚だ稀薄な濃度に於てしか得られない。この方法の特徴は碎分せんとする物質に作用せざる混合物質の存在することである。例へば硫黃に葡萄糖を加へて粉碎する場合。グラフアイトにタンニンを加へて磨る場合の如きは之である。この際添加物としては水酸根等を有する好水性又は好油性の物質であるか多少の解膠性を有す物質若しくは少なくとも保護膠質性を有する物質で無ければならぬ。以上の物質の有効なる所以に對しては未だ定説を見ない。

3. 一見化學的乃至膠質化學的操作にして機械的作用に支持されたるもの

活性物質(酸, 鹽基, 鹽炭, フェノール等)の作用が機械的裝置と結ばれて目的が達せられるのである。

故 Hans Kuryel 氏が此方法を實行して膠質を得た第一番の人であつた。彼は

最初に金属を機械的に出来るだけ細粉状に碾きこなし置いてこのものに酸とアルカリを交互に作用せしめて膠質状としたのである。

金属として掲げられたものは Cr, Mn, Mo, W, U, V, Nb, Ta, Ti, B, Th, Zr, Si, Pt, Os, Ir 等である。²⁾ この現象の原因は吸着結合物の生成と破壊の交互作用であると観る可きである。機械的に出来る限り小さく磨り減つて居る粒子がこの作用を被つて浸蝕され分子群の連結が益々弛んで遂に機質粒子に変化して行くのであらう。

Wo. Ostwald 氏は異なる説明を與へて居るが省略する。

Kurzel 氏を除いて 機械的碎分に依つて分質状態に物質を至らしめ得ることを説いたのは P. P. Von Weimarn 氏である。

彼の説に従へば無限に細かく碎分された結晶性の物質は碎分と共に益々増大する自身の運動に依つて再び結合するに至り最初除々にしか進行しなかつた聚合が次第に速かになり再び顕微鏡で見得る程度の結晶を生ずるものである。其故通常の不飽和の蒸氣と凝固温度より充分高い温度に温められた液體の接觸に於て分子の熱運動が高分散度の粒子の凝集を妨ぐ場合如く機械的に高分散度にせられたる物質の再凝固を起さないやうに妨害する手段を講ぜなければならぬ。

1910 年に V. Weimarn³⁾ 氏は Wilh. Ostwald 氏が過冷と過飽和状態の研究に應用した機械的摩擦法を結晶碎分に利用せんと提議した。即先づ例へば瑪瑙の乳鉢に出来るだけ細かく碎分された物質幾何かを取り同様に碎分されたる異物質の小部分を混合しこのものを再び碎分操作に掛けそれから又その一部に異物質の部分を加へて碎分し續ける。然る後溶媒を適當に選擇しを異物質を充分よく溶解するに反し碎分の目的とせる物質を殆んど全く溶解せざるものを取り是に先に得たる混合粉末を投入するならば理論的には懸濁液進んでは分散度高き膠質溶液を得る筈であると出張したのである。

Nils Pihlbald⁴⁾ 氏はこの方法をア=リンブラウ 3B の結晶に尿素を混合すべき異

物質として實驗したのに果して段々と分散度を増大せる溶液を得たのである。

其後 V. Weimarn⁴⁾ 氏の共同研究者なる A. L. Stein 氏はこの方法を種々の元素酸化物、硫化物、鹽化物に就いて研究した無關係の異物質としては化學的に純粹なる殺菌せる乳糖、抱水クロラール其他類似の有機物質で硬度のhigh脆弱な摩擦に際して帶電性の少なき且與へられたる溶媒中に於ける溶解度大なる物質を何ひた。溶媒としては特に精製した蒸溜水、無水ベンゼン、其他の有機溶媒を用ひ碎分操作は通常の實驗室用の瑪瑙の乳鉢で行つた。以上の如くして碎分された混合物を溶媒の中に混入し充分に震蕩すると分散度の不均一な懸濁液を得る。それを Schleicher-Schüll の濾紙第六〇二番(細孔の直径 2μ) と Chamberlandkerzen (細孔の直径 $0.4-0.2\mu$) に依つて濾過する。濾液はチンダル現象とブラウン運動を示した。混合する異物質の量を増加すればする程及び碎分操作の時間を永くすればする程ブラウン運動を示す粒子の數が増加してそれに反して粗粒が減じて居た。

Stein 氏に依つて調成せられた分散液は一立中に 0.2 グラムの濃度であつた。完全に脱水したベンゼンの中に NaCl 又は CoCl_2 のかゝる溶液を調成するならば調成中に凝固が起るのであつた。このことは V. Weimarn 氏の斷定と協調した。即分散媒が分散質なる物質と實際上完全に無關係に存するならば分散液はそれを製造する間にさへも機械的刺戟に依つて凝固を起すと云ふのである。然るにもし分散質を分散劑例へば芳香屬の炭化水素で著しく膨化した護膜を以て摩擦して護膜質を溶かす如き芳香屬の炭化水素を溶媒として選ぶならばその分散液は安定を得るのである。

實驗室内の目的に對しても手磨りの方法が充分でないことを認めて V. Weimarn 氏は自身の獨特の設計に依る瑪瑙の Kugelmühle を實驗室用として造つた。彼はこの裝置に對して非常に期待を持つた。殊に例へば液體空氣の -80°C なる低温に於ける碎分に就いて自信を抱いた。低温に於ては金屬の如き軟柔な鍛冶せらる可き物質でも脆弱になる故に甚だしき温度低下は碎分の補助となると考へたのである。

適当な無關係添加異物質としては彼は甚だ過冷せる氷、純粹固體炭酸を指摘した。殊に後者は操作後に至つて室溫に放置して容易に逃げ去る故に便利であるとした。 -80°C 乃至 -190°C 間で彼は纖維素⁶⁾を碎分機に依つて水中に分散せしめた。

V. Weimarn 氏より少しく後れて Wo. Ostwald 氏が工業上の種々の現象に際して一見單なる摩擦又は粉碎又は類似の操作に伴ふて膠質を生ずる場合があると述べて居る。是に對する例として彼は亞麻皮や木綿纖維の Totmahlen 於ける現象やインヂゴ又はウルトラミンの磨碎に依る分散現象、金の洗鑛に於ける膠質金の生成を示して居る。

1914 年には Gustav Wegelin⁷⁾ 氏が脆弱な物質例へば溶融せるヴァナヂン酸、硅素、アンチモン、タングステン酸、チタン酸、モリブデン酸等は瑪瑙乳鉢中に於て單に摩擦するか又は水を少量加へて膠質狀態に變化させた。この際注意すべきはヴァナヂン酸、タングステン酸の如き又は他の多くの元素や化合物に於てアルカリの如き不純物が微量にでも存在するならば膠質狀態を來すに充分な水化作用を起すものである。Wegelin 氏依つて得られた膠質は Drövelhoff の Baryttier 第四百番を通過した。反射光に依つて混濁し透過光によつては透明である。カタフオレシスに依つて負の帶電を示し鹽化ナトリウムに依つて沈澱する。柔軟なる金屬例へば銅、蒼鉛等にては Wegelin は陰性の結果を得て居る。ゼレン、テルル、石墨、硫黃、弗化カルシウム、酸化銅、酸化コバルト、溫酸化鉛、酸化亞鉛等も又然りである。

Von. Weimar 氏や彼の門下の人々が見掛上無作用の添加物と分散媒を以て膠質狀態に到達することに追究した。然し果して添加物及び分散媒が全く無作用であつたかは疑問である。

Gurwitsch 氏の方法として有機溶媒をシリケートや金屬と震蕩して膠質狀態を致すと云ふのもあるが之は吸着被膜を形成するオルガノゾルや懸濁液を非常に薄い濃度に於て與へるに過ぎないから深く記載するに及ばぬであらう。この現象は彼が

「物理學的吸引力」として觀念附けたものであるが要するに物質を碎分に依つて膠質状態に改したのではなく既に存在せる膠質粒子を有機溶媒に依つて吸着的に取入れたのであると解される。

Sbedberg 氏は Nordlund 氏が水銀を水と震蕩して水銀のゾルを得たと彼の著書中に記載して居るが之は多分水銀の放置せる時生ずる薄膜を碎分するが如き結果では無いかと思はれる。即震蕩せる時に空氣存在に依つて水銀の表面が酸化せられ水酸化水銀を生じこの物が解膠を助けて水銀の膠質状態を得しめるものであらう。

v. Weimarn 氏が機械的碎分に関して理論的根據を與へて後 Hermann Plauson 氏は實驗的に研究を進んで行つた。

1911 年に彼は今まで機械的碎分によつて達せられなかつた分散度を得ん爲の種々の條件に就いて研究に着手した。そして彼は乾燥狀に於て Kugelmühle, Kollergänge, Farbenreimühle 等に依つて 0.08—0.01 m.m. に到達し他の種々の物質に就いては小量の生成高にて 0.01—0.0078m.m. に達し又稀には極く微量で於て 0.01—0.0008m.m. を克得たのである。然し濕性處理にては同一碎分裝置に依つて 15% もその分散度を高め得た。但しこの際水分を碎分せらるべき物質を團子狀になす種類に加へるのであつて其以上の水分は却つて成績を悪くしたのである。

Plauson 氏は水又は他の液體溶媒の比較的多量の存在に於て固狀物質を特にこの目的の爲に防水を施した Schlagmühle の中で處理することを研究した。そして回轉部分の出来るだけ回轉速度を高めることが分散度を高める基本の條件であると決論した。周囲の回轉速度が毎秒 10 米の際には乾性磨碎機に對してその細さを區別し得なかつたが毎秒 20 米になると 0.3μ に達し毎秒 30 米にては 0.1μ 毎秒 40 米にては膠質粒子を得ると彼は報告して居る。その上添加物質として或物質は分散の促進を示したが他の或種は却つて延滞を及ぼすことを確かめた。

この研究を基礎として彼は所謂膠質ミルを設計した。

Plauson 氏が初めて膠質ミルを公にした時にはその能力と應用の方面に極度の期

(134)

碎 分 化 學 (小田切瑞穂)

待を惹起した。結果が報告に反したので反動として非常な失望が起つた。

Plauson 氏の膠質ミルは非ゲル質の物質を 0.1μ 以下の粒子に充分な量に於て碎分することが出来ない。加ふるにこの膠質ミルによる時は多分散的である。此缺點は膠質ミルと名付けられるものの大抵有する缺點である。Traus 氏の提議の如く今まで膠質ミルと呼ばれて居たものは寧ろ分散ミルと稱するのか適當である。何となればその理由は一定の時間内に機械力に依り非ゲル質を膠質の程度まで分散せしめる膠質ミルは今日に至るまで無いからである。

Plauson 氏は膠質ミル製作に際して速度を高める事に考を向けそれに不當な意義を負はしめ且分散剤を輕んでた。

それに對して膠質ミルなるものが化學的の力を借りないでは非ゲル質を膠質に致すことが出来ないと云ふことが確かになつた。それは寧ろ混合機即或種の化學反應乃至表面反應で他の裝置内では有限時間中に起り得ないものを促進し又は容易ならしめ換言すれば化學作用を同時に利用することに依り非ゲル質を不均一なる潤膠液の狀態に變化せしめる反應機である。然し膠質ミルのこの作用は最小回轉數一分間に 6000—9000 回轉を是非とも必要とするのである。さりとて一定以上に回轉數を高めることは決して効果を高めるに有効ではないのである。

吾人は今膠質ミルの個々に入つて論ずる前に例を擧げてその作用を説明して見やうと思ふ。3000 回轉のミルに於て無作用異物質 10%を添加して砒酸鉛を碎分する場合に就いて見る。その成績物は水の中にて安定なる態濁を呈せず數日中に沈澱しきつてしまつた。加ふるに約 1μ の細孔を有する素焼過器に依つて液相と完全に分離することを得た。即眞の膠質の範圍では無くして多分散粗粒碎分である。種々の細孔を有するエナ濾過器による分散質の分析結果は次のやうである。

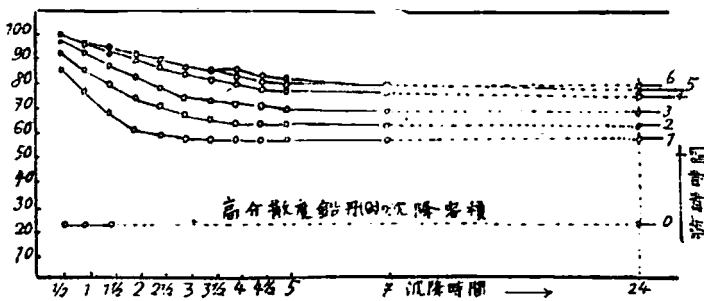
碎 分 化 學 (小田切瑞穂)

(15)

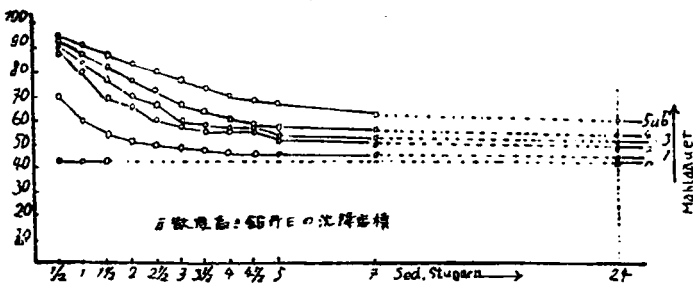
Jenn 濾過器	細孔の直径	濾過器の上に残つた物質の百分率
Nr. 4	5—10 μ	85.53
" 3	20—20 μ	5.39
" 2	40—50	3.00
" 1	100—120 μ	0.89

之に依つて 5 μ 以下の粒子が 5% あるに過ぎないのを見る。

膠質ミルの作用に他の例を以下の圖に就いて見てみよう。第一圖、第二圖は二種 (Q 及び E) の異なる鉛丹に對する或靜置時間の後の沈降容積の大きさが碎分時間に依ること、第三圖は $\frac{1}{2}$ 時間、24 時間の放置後の沈降容積が二種の鉛丹に對して碎分時間に依るものであることを示す。鉛丹は膠質ミル 9000 回轉にて等量の水を用ひて碎分したのである。



第一圖

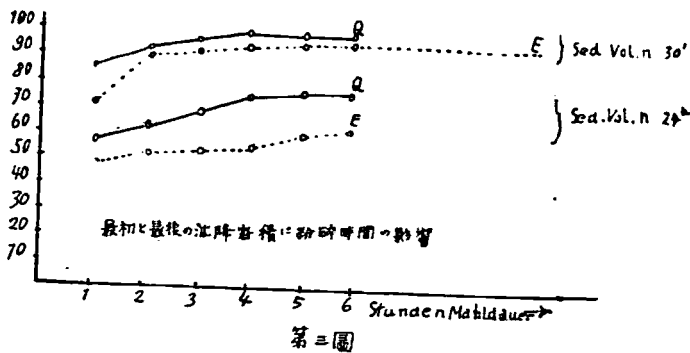


第二圖

—(紹介)—

(136)

碎 分 化 學 (小田切瑞穂)



第三圖

Planson 氏は⁸³⁹⁾膠質ミルに對して次の如き考へを基礎として居る。即一番單純な碎法は物體を或高さから落し跳ね歸る際に打碎かしめることである。反跳の場合の運動のエネルギーは尤論 $mv^2/2$ で m は粒子の質量、 v は粒子の速度である。即 v が増加すればエネルギーも大となる。然して $v = \sqrt{2gh}$ である。今運動のエネルギーが落體の固性に打勝つに要する仕事の量に達するときは破砕が起る。されば質量一定なる粒子に就いて運動のエネルギーをこの程度に増大せんには v を非常に大ならしめれば可なる筈である。然るにその速度は空氣の抵抗の爲に減少する。而して粒子が小になればなる程抵抗はその表面積が體積に比して大となるから従つて大となるのである。

Planson 氏以前に存在する乾性法として Schleudermühle 又は Schlagkreuzmühle などがあるが遠心機の助けを借りて必要なる速度に高めて居た譯である。

Planson 氏の Kugelmühle の考察に對する決論は碎分なるものは單位時間内に於ける力の効率に存すると云ふことである。例へば Kugelmühle が或一定の粉碎時間の間或一定の粉碎能率に達するに要した力の總和を或短縮した時間内に被粉碎物質に作用せしめることが出来るならば粉碎時間に逆比例した力量が單位時間内に當分されることになる。そしてその作用は前者の場合に對して全く別箇の模様を呈

する。在來のミルに於てはかかる力の利用法は不可能であつた。何故ならば粒子がかゝる力の下を通れ去らうとする傾向があるからである。

III. 膠 質 ミ ル

1. Plauson 氏の膠質ミル

其れは一つの圓錐形の容器とその下部に離心的に取付けられたる打撃手を有する軸とより成り後者が非常な速度で回轉するのである。その上に導管があり下には調節し得べき逆流止めが着いて居るミルには碎分すべき被碎分物質を不完全状態にて含有して居る溶媒を以て満たされる。そして軸が速かに回轉しその爲に打撃手は 40—60 秒米の回轉速度を得る。打撃手は固體粒子を打碎してその際に丁度鐵砧の役をする溶媒の中に粒子を分散せしめる。Ott. Auspitzer¹⁰⁾ 氏

が小麦の澱粉を試験物質として Plauson 氏の膠質ミルにかけて見たのに相當長時間の碎分操作の後に於ても小麦澱粉粒子の破片が分散質に存在しなかつた。尤も粒子はその大きさを連続的に小にしては居つたが幾何學的に最初の粒子に相似のものであつた。之に依つて見ればこのミルは打碎作用を呈せずして磨研作用を呈せることになる。

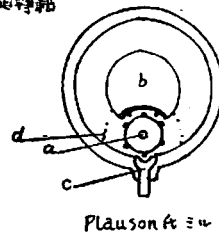
2. Plauson Block 兩氏の改良膠質ミル

冷却用外殻の中心を外れた部に打撃手が回轉する。新月形の導管は液體をして容器中の循環運動をなさしめる。この機械の構成上の缺點は段と液體が速度を増加して圓循環する爲に十字形打撃手の回轉速度とその差が減じて従つて碎分作用を減少する。

この構造に於ては容器摩擦が多きくその爲に使用される力の 70% は熱への變化

第四圖

- a. 打撃手を有する回轉軸
- b. 液体導管
- c. 逆流止め
- d. 有孔板



(133)

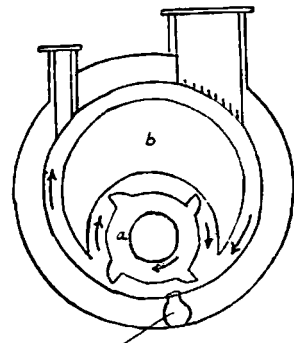
碎 分 化 學 (小田切瑞穂)

や容器浸蝕となつて消耗される。機械的エネルギー消耗の率高き此等のミルの缺點を眺めて幾多の比較研究が他の方向から起つて來た。

3. Bergl-Reitschötter 氏の装置

Bergl と Reitschötter の兩氏は¹¹⁾他の方向から機械の向上を試みた。Kugelmühle の普通の動作は Mahltrommel の回轉に依つて持上げられ或る高さから激しく落下する球體の爲に被粉碎物質が打碎される仕掛になつて居るのである。其故にこの際の磨碎力は球體の高さと Mahltrommel の回轉速度球體の重量並に數に依る譯である。こゝに於て投射軌道を丁度最有効にする爲に Mahltrommel の速度を測定しなければならぬ。Kugelmühle をかやうに分散溶媒を用ひて運轉する時は液體なる分散媒が打壓の重量を不充分にする爲に豫定に反して不足を伴ふのである。兩氏はこゝに至つて濕性粉碎法に際して打壓の代りに摩擦操作を用ひんと考へた。彼等は Kugelmühle の回轉速度を小さくして球體が自由落下をする代りに Trommel に沿ふて摩擦しつゝ走る様にしたのである。かくして機械的エネルギーの殆んど全部が有効に用ひられるやうになつた。又碎分度も高られた。この方法の特徴は氣發性の燃焼し易き又は爆發性の溶媒に適する。Bergl と Reitschötter の兩氏はこの方法によつてエチルアルコール中に石墨を 0.4μ の粒子大に又酸化クロムを輕ベンゼン中に 0.2μ の大きに分散することを得た。上の例に見る如く之は特に有機溶媒に適するものである。且この方法は比較的均一の分散を目的として成産高の小なる場合に適當する。

第五圖



Plauson-Block の改良ミル

a. 十字形打撃手

b. 新月形導管

c. 逆流止め

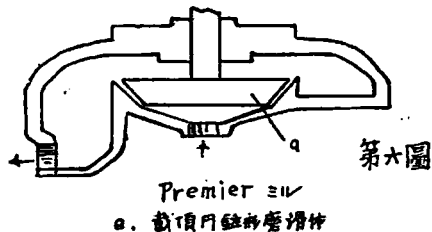
Hebler¹²⁾ 氏の提議は従へば Bengl-Reitschtotter 氏法に於て越えることの出来ない Kugelmühle の回転数は「臨界回転数」と對象をなすのである。

Plauson 氏の考は其後種々の改良が加へられそして膠質ミルと一般に呼ばれる碎分機が打壓及磨擦の二方向に分枝するに至つた。

4. Premier ミル¹³⁾

之は F. T. E. China 氏によつて構成されたものである。

ミルの容器は水平の隔壁で二部分に分たれて居る。隔壁は截頂圓錐形の平滑な凹みを有しその中に同じ傾角を有する截頂圓錐體が磨滑體として 立せる軸の周圍を廻轉する。この磨滑體は調節裝置に依つて少しの裝置は出来る様になつて居て兩作用面の間隔は 0.6 耗まで狹めることが出来る。磨滑體は下より上に至る程開きが出来て居るから粉碎物質がその間隙を直通する際に拋物線軌道に起因する加速度を得る。即磨滑體は丁度一種の遠心呷筒の作用をなし容器の下室中にある液體を上室中に射出するのである。この裝置に依り連續的操作に掛けて膠質を得ると云ふ。然しながらこのミルも矢張り容壁と碎分物質及び磨滑體間の摩擦によるエネルギー消耗の大きいことは否み難い。



第六圖

Premier ミル

a. 截頂円錐形磨滑體

Mc. Lean 氏は Premier ミルの作用を種々の原因に依つて説明して居る。

- (一) 磨滑體と容器の間に介在する狭い場所に存在する液體が薄い膜となり急速に廻轉する磨滑體がその薄膜の内部側を牽き靜止せる容器は外側を吸引する如く作用をなす。
- (二) 拋物線軌道に起因して溶媒の通過速度が益々増大しその爲に液體分子間に離散が起る。
- (三) 分散相が液體の皮膜の間に剪分される。

(140)

碎 分 化 學 (小田切瑞穂)

(四) 分散相が粒子相互の摩擦に依つて碎分する。

(五) 液体の運動と摩擦に依つて電荷を生ずる。

5. Hurrel の膠質ミル

此装置に於ては圓錐形にして少しく圓錐形を帯びた磨滑體が水平軸の周を廻轉運動し器の壁との間に $1-0.6\text{m.m.}$ の調節可能の間隙を作る。容器の作用面も磨滑體のそれと幾何學的に相似である。

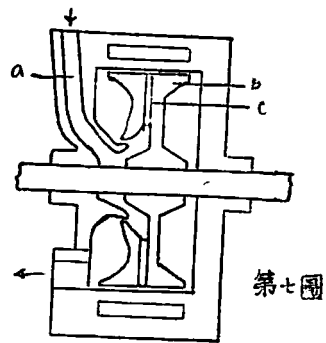
6. Summamühle

W. Ostermann 氏に依つて造られた Summamühle は直線又は螺旋狀の溝を施した圓錐形の磨滑體を有しそれが横臥軸の周圍を廻轉する。容器の作用面上にも相當する溝が附けてある。磨滑體の軸の上には螺旋形の導入装置と除去装置が着いて居る。

7. Humboldt 氏の Kekomühle

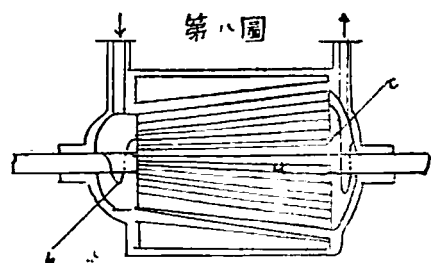
打壓ミルの分類に入るべきもので粉碎用抵抗を施した獨樂狀啣筒式のものである。射出車輪が蝸半狀の容器の中で離心的に廻轉する。射出車輪と容器壁の間は射出輪面と幾何學的に平行面上に横り液体流の方向に直角に置かれた裂目を有する粉碎用抵抗がある。射出輪が充分早く廻轉

すると液体が吸引されて外部に投げ出される。投げ出された物質は抵抗翼に依つて



Hurrel colloid mill

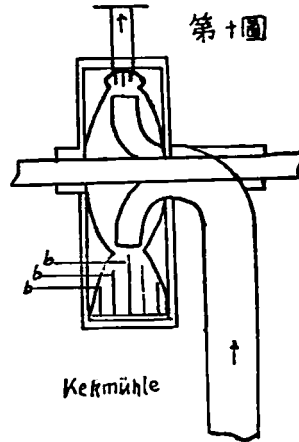
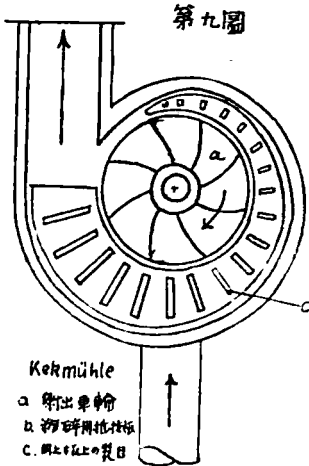
- a. 供給管
- b. 磨滑体
- c. 放射形溝



Summa mühle

- a. 溝を有する磨滑体
- b. 螺旋形の導入装置
- c. 螺旋形の除去装置

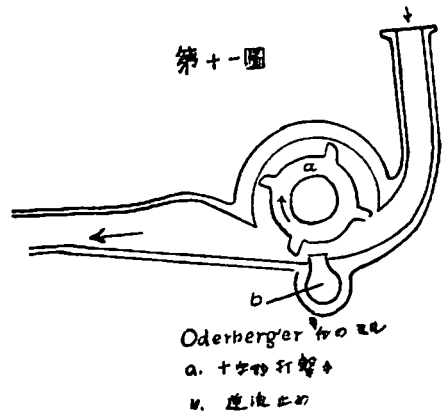
數知れぬ程多くの打撃を受けて分散を強いられるのである。



8. Oderberger 氏のミル

この装置が Plauson 氏のミルと特に異なる點は力の浪費が數等減する點である。Plauson 氏及び Plauson-Block 兩氏の膠質ミルに於て液體と打撃手の速度の差が小なる爲に打壓作用を被動作者に対して充分發揮することが出来ないことは既に説明せる如くであるがこの被動作者と動作者との速度の差を大にすればその目的を達し得る。それには被動作物質を靜止狀態に置くことを得れば足りる。

Oderberger 氏のミルに於ては狭い容器内に 取付けられた 廻轉速度一八秒米を有する十字形打撃がその廻轉の際の吸引作用に依つて入り来る速度一秒米の液體を直



(142)

碎 分 化 學 (小田切瑞穂)

角に打つのである。されば速度の差たるや先づ最大に近いものである。そして十字形打撃手は充分なる力を以てこの比較的徐々に入る来る液體に打撃を加へる。液體は十字形打撃手に依つて與へられた加速度を以て直に容器を去つて行き隣接部なる持種形狀の短管を抜けて外部に出てしまふ。持種形狀とは噴出する液體が空處に出た際に何等の抵抗も受けないやうな形でありその爲に反對壓力を被らずに流れか平滑に進むのである。かゝる風にして Oderberger 氏は Plauson 氏のミルの缺點たるエネルギー消耗を除き得た譯である。其他容器の浸蝕による分散液の不純化を防ぎ實際的價値を高めた。

9. Homogenisator

これをこの膠質ミルの部類に入れるのは不都合であるが膠質ミルと類似の機構を用ふる點でこゝに一寸述べて置く。この機械は液體と分散すべき物質の混合物を非常な高壓で以つて衝風管又は類似の裝置より分散媒中に押出すのである。液體をして非常な速度で狭管中を流貫せしめるには高壓即通常百氣壓以上を用ふ。衝風管の壁に押しつけられて居る液流の外層と内層との間に速度の差が甚だ大なる爲懸濁狀に存在する粒子は強い剪斷作用を被る。

IV. 碎分操作の化學的方面及び分散系の分類

今までは主として碎分化學に於ける物理的方面及至機械的方面を述べたから以下その化學的考察に移らふと思ふ。

碎分の化學的現象としては場合に應ぜる化學的表面反應が主なるものである。そして分散はこの特種の表面反應に基く種々の制限を受けねばならぬ。表面反應とは分散粒子の表面上に發生進行する現象である。

V. Weimann 氏は所謂「分散劑」に就いて次の如く述べて居る。即與へられたる物質に對して無作用なる分散媒中に此分散劑無くしては通常の膠質化學的凝集法又は分散法に依らずして該分散質の相當なる濃度の分散液は得られぬと云ふのである。然も第三者物質を必ずしも用ひず分散媒の分子自身分が散劑の役を演ずること

が出来ると主張して居る。

解膠に關しては人々によつてその見解を異にして居る。Th. Graham 氏は膠質的沈澱を膠質状にすることであると云ひ Wo. Ostwald 氏は特種の分散法によるゲルの分散にして凝固に依つて再びそのゲル状に達し得ると云ひ Zsigmondy 氏はヒドロゲルのヒドロゾルへの變化なりと云つて居る。又 F. Ephraim 氏はゲルが解膠作用を受け得るのは粒子の微細なる分配状態が既にゲルの内部に存在する時に限ると云ひ Lottermoser 氏は解膠に對して最高分散状態を假定して居る。Wo. Pauli 氏の說に依れば解膠とは不溶解性物質が溶解性の錯鹽となつて溶ける場合に類似せる現象であると云ふ。v. Weimarn¹⁴⁾ 氏の文章を引用すれば次のやうである。

1. 分散相は粒子が微小にしてその物理的化學的性質が既にその粒子の大きさの函數たるものより成るべきこと。

2. 解膠物質即解膠劑は溶液中に於て濃度の充分大なる時は溶解性の安定なる化合物を與へ、濃度小なる時はかゝる化合物を生ぜざる可きこと。

3. 解膠がその中にて起る溶媒は解膠物質が存在せざるときは被解膠物を實際上その溶媒中に分子分散状にて溶解せざること。

以上の固狀物質解膠に對する說を Pauli 氏や March 氏の見解を以て補充し實驗の基礎に立ちて再說するならば次のやうになる。

1. 分散相は粒子が微小にしてその物理的化學的性質が既に粒子の大きさの函數たるものより成るべきこと。

2. 解膠劑は溶媒中に於てその濃度が充分大なる時は溶解性の安定なる錯化合物を作り濃度小なるときはかゝる化合物を作らざること。

3. 解膠がその中にて起るべき溶媒はその解膠物質が存在せざるときは被解膠物質を分子分散状態にて溶解せざること。

4. 粒子は自身の上に吸着層(溶媒化層)を作る能力を有すること。

5. 熱運動が總ての場合に於て膠質液の安定度に對する條件なるべきこと但し膠

質液の生成及び安定度に對して考慮すべき他の要素の如く著しき役割を演ぜずとも可なること。

6. 膠質粒子の帯電は概して水を溶媒とせる無機膠質に於ては電解質に依る沈澱の條件なるべきこと。

此改良解膠論は v. Weimarn 氏の論説提出後に知らるゝに至つた研究結果を顧慮してあつて解膠に對する完全な説明となるものである。

固狀物質を碎分して液體中に分散せしめるときもし分散すべき物質がケルの時には明かに次の五階段を有する。即 1. 懸濁液, 2. 潤膠液, 3. 膠質, 4. 錯化合物, 分子分散である。

v. Weimarn 氏の原理に従へば總ての物質は分割の程度によつて如何なる分散の階段をも經過し得べきである。然るに實驗上の事實として未だ非ゲル質の分質は概して膠質の階段を有せざるか或は Weimarn 氏の所謂端數の如き零細な期間の存在を有するに過ぎなく吾人の目に認めることが出来ぬのであらう。

尤論上の五分類は嚴密に對立的存在を意味するものでなく相互が連續的に又は相入り込んで居るものであると云ふことは理解に難くないだらう。以下その五分類の一つ一つに就いて説明を加へて見る。

1. 分子分散溶液

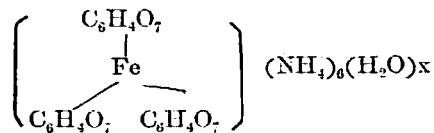
分子分散溶液は過度の解膠に依るとも云ひ得る。鹽、酸、鹽基を水、アルコール、グリセリン中に溶かすならば溶媒と溶質の間に結合物即水化質アルコラート、グリゼリナート等が出來ると考へても當然であらう。溶媒は溶質の最小粒子即分子の間隙に激しく入り込んで行く。かゝる溶液は光學的に可視像を與へない。何故ならばこの際に於ける個々粒子の大きさは 1μ 以下の微小なものであつて限外顯微鏡の範圍にすらないのである。溶媒と溶質の間に如何なる結合物が出來て居るかは未だ充分に研究されて居らぬが錯化合物に類似した結合物に相異ないと期待しても差支へない。それ處かイオンさへ溶媒と結合して居ると云ふ考もある。例へば水溶液に

於ては Na イオンは在存せずして水化 Na イオンの存在を考へる。

2. 錯化合物生成

眞の溶解事象の次に來る可きは錯化合物である。吾々が水酸化鐵 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を水に溶解しやうと試みても之は無駄な事である。若しアンモニウムチトラート、カリウムチトラートを其に加へるとその結果透明の溶液を得る。之は $\text{Fe}(\text{OH})_3$ とアルカリチトラートとに依つて錯鹽を生じ其が溶媒なる水と結合して含チトラート水酸化鐵錯鹽水化物とでも云つたものを作る。水は $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の分子と結合することが出来ない。其性質が所謂嫌水性である。チトラートが存在して初めて溶解が可能になるのである。この際このチトラートは Hardy-Langmuir-Harkins 三氏の説の意味に於ける又は Ostward 氏の所謂周旋體の役を演ずる。例へばアンモニウムチトラートは容易に水と水化錯鹽を生じ又一方 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ と錯アンモンチトラート鐵を生ずる。

かくして最後に出来る錯鹽の構造式は次の如きものである。



アンモンチトラートはその極性に依り溶解性部分と不溶解性部分とを結合せしめる。v. Weimarn 氏によればこの際最初ゲルとして存在せる例へば $\text{Fe}(\text{OH})_3$ が錯化合物に至るまでに膠質状態を経過して居るに相異なるのであるがその生成があまり急激であつてその各階程を追求し難いのであると云ふ。

3. 眞の解膠即膠質生成

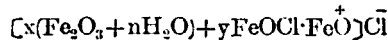
膠質状態は眞の溶液と懸濁液及至は不溶解状態の中間に位する。この中間に位する状態を v. Weimarn 氏に倣つて「制動せられたる溶液」又は「制動せられたる沈澱」と考へることも出来る。

上に述べた錯鹽生成の方法は眞の膠質の場合にも延長し得る。多くの場合眞の解

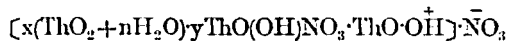
膠の錯鹽生成と異なる點は唯分散が分子溶液の性を有せずして膠質性即ブラウン運動電解質による沈澱性、光學的不均一性を呈する程度に至るに過ぎぬ。膠質粒子の場合には解膠劑が個々の分子にまで化學的或は吸着的に結合して居ないで寧ろ分子群の表面に附着する。そして電荷を賦與し吸着層を形成せしむ。電荷の賦與の様子が甚だ表面的でそれが爲電解質によつてすぐ沈澱を起すのである。

解膠物質としては第一に酸、鹽基又は分解によつてそれ等と與ふ可き物質即端的に云へば H^+ 又は OH^- を相當量供給する物質である。

酸又は鹽基又は酸性、鹽基性鹽は先づ被解膠物質と錯結合物を造り被解膠物質の分子群に吸着的に電荷を與へ膠質狀態を成就するのである。例へば $Fe(OH)_3$ に對する HCl の作用である。先づ鹽基性オキシクロール鐵を作りそれがイオノゲン錯化合物として吸着的に又は部分電價により分子團の表面に結合し之に膠質粒子としての必要なる電荷を與へる。



金屬酸化物の或る類は自身固有の酸分解性の鹽類に依つて解膠される。例へば硝酸トリウムは硝酸と $Th(OH)_3$ に分解する。そして元の硝酸トリウムより酸性の少なる錯鹽を生ずる。この錯鹽は解膠される可き $Th(OH)_3$ と膠質を作る。Pauli 氏は水酸化トリウムの膠質に次の式を與へた。



他の例を擧げるならば As_2S_3 は H_2S と錯化合物 $II_2As_2S_4$ を作り As_2S_3 の分子團の表面に附着して膠質粒子を形成する。その形は次のやうである。



非電解質にして錯鹽生成解膠作用を呈するもののあることは疑ふ餘地も無い事實である。此に對する例としては蔗糖、マンニツト、グリセリンに依つて解膠される蒼鉛化合物がある。

4. 濁 膠 液 ¹⁵⁾

解膠事象の第四類として濁膠液生成を見る。Zsigmondy 氏に依るならば濁膠液とは不均一分散なる熱力學的に不安定な膠質換言すれば偽似膠質とでも云ふべきものである。この偽似膠質は眞の膠質の性狀を殆んど有するが透過光線の透明度に缺けて居る。即濁膠液はブラウン運動、チンダル現象、電解質に依る凝固、カタフレシスを示すが透過光に對して透明でなく乳色的の濁濁を示す。濁膠液の粒子は膠質の粒子の範圍に屬さないものを含有して居る。懸濁液と濁膠液の差は膠質又は膠質に近き程度の大きさの粒子の割合が後者に於て遙に多いと云ふことである。

濁膠液の製法の技術は碎分化學的膠質化學的に最も興味ある重要なもので充分の注意に値する。例へばあらゆる方面に至つて重要な粘土の水中に於ける分散は濁膠液である。その電氣滲透又は他の加工法應用法は、粘土が通常の膠質に非ずして寧ろ濁膠液であると云ふ事實に基くものである。濁膠液の領域に於ける工業的甚だ重要なことの一つは Schwimmerzaufbereitung である。濁膠液の利用は汚染、漆、錆止、塗料等の工業、其他廣汎なものである。

任意の固狀物質即不可逆性の非ゲル質より濁膠液を得る方法は後述する如く膠質液を調成する場合と類似である。然るに今日に於ても非ゲル質を技術的に用ひ得る濃度にて濁膠液及び膠質液を與へるやうな解膠劑は殆んど無い。今日まで普通に用ひられて居た解膠劑は酸、鹽基、又は酸若しくは鹽基を分解によつて生ずる物質に止つて居た。之等は可逆性ゲル質をゾルに變化せしめるには充分である。例へば $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の HCl に於けるが如きは前述せる處である。然るに之等の解膠劑は非ゲル質に對しては不適當である。通常の ZnO , CaSO_4 , $\text{Ca}_3\text{As}_2\text{O}_8$, $\text{Pb}_3\text{As}_2\text{O}_8$, リトフオン, CaCO_3 , ZnS , $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$, BaSO_4 等のゲル性を有せざる物質にかゝる解膠劑を作用せしめると例へば ZnO から ZnCl_2 又は $\text{Zn}(\text{ONa})_2$ と云つたやうな内部的分子的の化學反應を起し生成物質の溶解若しくは沈澱を與へるか BaSO_4 のやうに他の酸によつても反應しないかである。そして膠質も濁膠液も懸濁液も得られぬのである。

(148)

碎 分 化 學 (小田切瑞穂)

眞の解膠即完結せる解膠はゲル質と本質的に結ばれたものとも考へられる。然もゲル質でも可逆性でなければならぬ。之は前述した v. Weimarn 氏の説の改良として與へた説と一致を示す。非ゲル質に對しては分猷に知られたる範圍に解膠劑として有効なるものがない。可溶解性錯化合物生成傾向大なるチトラートでさへも容易に非ゲル質を潤膠液にするやうに見えない。

然るにこゝに非ゲル質を水中に潤膠液として得るに有効なる解膠劑がある。其は Von A. Chwala 氏の發見にかゝる。

ピロ燐酸の鹽類は多くの場合色々に書き變へられる錯鹽にして $\text{Me}_2\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Me}_2=\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 又は $\text{Me}_2\text{Na}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_x$ の形のものを作る傾向がある。この性質の爲に酸化物、砒化物、硅酸化物、その他の鹽類にして非ゲル質を解膠する性質を有する。即ピロ燐酸アルカリ鹽類がその陽イオンを三つまでも他の金屬と交換し溶解性の錯鹽を作り帯電せるイオノーゲン錯化合物を出現する能力が非ゲル質に對して用ひられる條件を満たしめるのである。

ピロ燐酸は非對稱的、變形可能の、有極性分子であると期待して差支へ無いであらう。それが錯化合物を作り又は表膜を作る能力を持つのである。

この非ゲル質の解膠劑を以てしては決して膠質の程度に達せず潤膠液を得るに止る。解膠劑を餘り多量に用ふると非ゲル質に於て膠質溶液を得ず潤膠液の膠質現象の發現を見ずして碎分化學の範圍に非ざる見掛上單に分子反應の如き複雑な現象が起る。

解膠する物質の量によつて被解膠物質の浮遊能が異り又は分子反應を起す例を表示する。表中に與へられた混合物の量の比にて乾燥狀にて乳鉢の中にて短時間摩擦しこの混合物の三瓦を三百立方厘のメスシリンダーにとり蒸溜水三百立方厘を入れて數分間強く震蕩して後十六時間靜置する。然る後上層二百立方厘をビベットにて取出し蒸發乾固して秤量する。かくして得た量を X とすれば $X \frac{2}{3} \cdot 100/3$ は浮遊物質の百分率を與へる。

原 料	ヒロ磷酸曹達の 百分率的含有量	十六時間放置後の 乾燥残留物量
泥 狀 白 雲	0 %	0 %
陶 土 (c.w.印)	12 0 9	40 14 42
Futterkalk	0 9 9	0 40 50
新しく沈澱した水 酸化鐵	0 0.5 4	0 0 1.4
新しく沈澱した硝 酸バリウムの細狀 物(40%含有)	0 1 20 50	0 23.5 69.5 98.5

新しく沈澱した水酸化鐵即ゲル質に於ては分子反應が起り却つて解膠を見ない。その他の例に於ては著しく浮遊量の増加を見る。即ビロ磷酸曹達が非ゲル質に對して解膠性を有すると見るべきである。

分子の大きさと浮遊性の間の關係は簡單なものでない。眞の膠質の大きさに達せない粒子でも状態に依つては大なる浮遊性を有するし一方既に膠質粒子の分散度に存するものでも浮遊性の缺乏せるものがある。この事は膠質化の結果なるものが多くの因子に據るものであることの裏書になる。潤膠液にしか達しない場合には眞の膠質状態を條件付ける主因の若干に缺けて居る。

(一) 潤膠液に於ては個々の粒子が溶媒と結合する能力に乏しい。基本物質が非ゲル質で解膠剤も眞の膠質状態を得しむる程被解膠物質に溶媒との結合能を與へ得ない。

(二) 潤膠液は空間的に大なる膠質の範圍にもれる粒子を有する。解膠剤は此等の粒子を碎分する能力を有せず唯凝集の状態より自由な分散の状態に齎したのみである。潤膠液は電氣的影響を受けた糸であつてその制限附きの安定度はそ

(150)

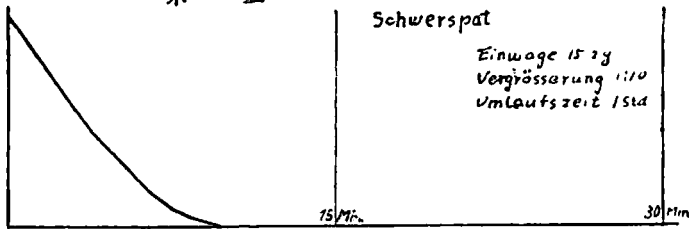
碎 分 化 學 (小田切瑞穂)

の粒子の電荷に負ふのである。

(三) 潤膠液は不均一分散である。大に過ぎる粒子は分散に與らず液底體を爲す。

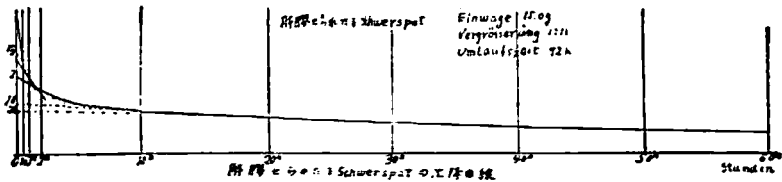
次に沈降曲線の寫眞撮影を用ふる Gessner 氏の裝置に依つて完成された Wiegner-Gessner 兩氏の Schlammapparat¹⁹⁾ に於ける實驗を示す。驗試體は原料そのまゝのものと 9% のピロ磷酸曹達に依つて解膠された状態のものとを取る 曲線は總て理想化されて居ることを斷つて置く。

第十一圖



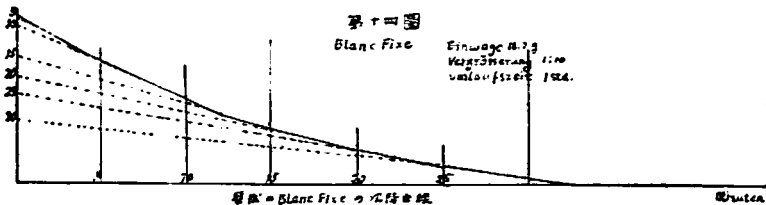
原料の Schwerspat の沈降曲線

第十二圖



溶解した Schwerspat の沈降曲線

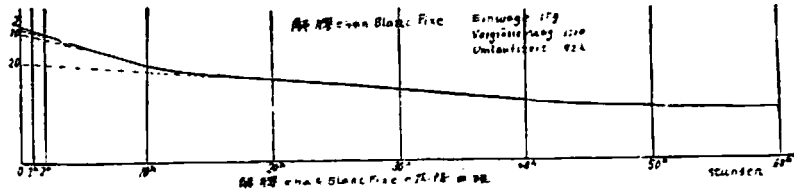
第十四圖



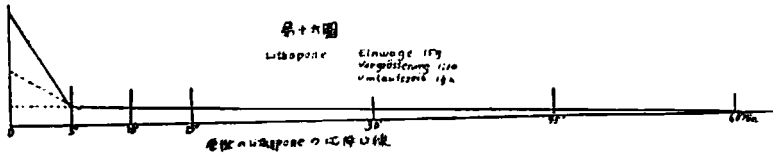
原料の Blanc Fixe の沈降曲線

—(紹介)—

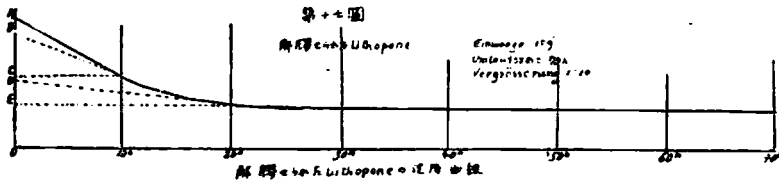
第十五圖



第十六圖



第十七圖



圖に於て縦軸は刻々々に於て未だ浮遊せる粒子重さ百分率を表す。時々々に於ける
粒子の大きさは Stokes の式から計算出来る。Stokes の式は^{16) 17)}

$$r = 3 \sqrt{\frac{h\nu}{2g(1-d)}}$$

こゝで

$$v = 3 \frac{11}{f}$$

とすれば

$$r = 3 \sqrt{\frac{h11}{2g(1-d)}}$$

となる。この式で

—(紹介)—

(152)

碎 分 化 學 (小田切瑞穂)

 r = 粒子の大きさを標にて表せるもの h = 粘 度 v = 粒子の落下速度 (厘/秒) g = 重力加速度 D = 分散質の密度 d = 分散媒の密度

分散に對して或一定の落下時間 t_1 に相當する r_1 を計算する。 t_1 時間後には r_1 より大なる半径の粒子は全部沈澱する。そして r_1 より小なる半径のもののみ未だ浮遊して居る。 t_1 時に相當する曲線上の點に於てこの曲線に接線を引くと $100 \cdot AB/AO$ が既に沈澱せる r_1 より大なる粒子の百分率 (重量) を與へる。同様に $100 \cdot BC/AO$ は t_1 時間中に既に沈澱した r_1 より小なる粒子の百分率、 $100 \cdot CD/AC$ は半径 r_1 と r_2 の間にあるものでは $100 \cdot DE/AO$ は t_2 時中に既に沈澱した r_2 より小なる粒子の全量、 $100 \cdot AC/AO$ 及 $100 \cdot AE/AO$ は t_1 及 t_2 時中に沈澱した全粒子の百分率である。

原料のまゝの Schwespat			解膠した Schwespat		
沈澱時間	沈降した粒子の半径 μ	百 分 率	沈澱時間	沈降した粒子の半径 μ	百 分 率
5分	18.2まで	100	15分	11.12まで	23.1
10	18.2—12.9		30	11.12—7.82	
			1時	7.82—5.56	9.3
			2	5.56—3.93	10.4
			10	3.93—1.76	19.7
			20	1.76—1.24	4.6
			20以上	1.24以下	32.9

原料のままの Blanc fixe			解膠した Blanc fixe		
沈澱時間	沈降した粒子の半徑 μ	百分率	沈澱時間	沈降した粒子の半徑 μ	百分率
5分	19 まで	1.6	30分	8.15 まで	0.6
10	19—13	4.8	1時	8.15—5.75	
15	13—11	18.2	2	5.75—4.07	0.7
20	11—9.5	12.3	10	4.07—1.82	5.8
25	8.5—7.8	10.2	20	1.82—1.29	50.6
30	8.5—7.8	15.2	20以上	1.29 以下	72.3
30以上	7.8 以下	38.4			

原料のままの Lithopone			解膠した Lithopone		
沈澱時間	沈降した粒子の半徑 μ	百分率	沈澱時間	沈降した粒子の半徑 μ	百分率
5分	19.12 まで	51.9	30分	8.15 まで	11.8
6	19.12—17.45	31.7	1時	8.15—5.75	
6以上	17.45 以下	16.4	2	5.75—4.07	
			10	4.07—1.82	36.4
			20	1.82—1.29	
			30	1.29—1.05	12.9
			30以上	1.05 以下	38.9

浮遊部分に對す計算は省略する。

以上ピロ磷酸に關する研究に依り解膠は最初の出發物質により非常に異なる経過を取ることを知つた。

何故ピロ磷酸に依る解膠は眞の膠質を與へず濁膠液を作るかと云ふことが問題になる。

A. Mach¹⁸⁾氏は膠質液の生成と安定に對して次の三要素を考へて居る。

a. 熱 運 動

(154)

碎 分 化 學 (小田切瑞穂)

b. 電 荷

c. 吸着層の存在

非ゲルの場合には吸着層が缺乏し粒子が大に過ぎる。これは上の條件に適合しない。従つて眞の膠質を與へ得ない。

Halm 氏は如何なる物質でも溶媒を解膠劑の適當なものを得るならば膠質にすることが出来ると云ふが之は果して正當か否か。或は非ゲル質とゲル質の間に嚴密な限界をひく可きであるかは未解決の問題である。

5. 懸濁液

潤膠液との差は主として沈降速度の大小即粒子の浮遊性の大小に存する。懸濁液の粒子にしてブラウン運動を示すものは殆んど無く又チンダル現象も呈さない。分散媒と分散相の界面の電位はこの系を安定ならしめるに充分でない。潤膠液の場合には吸着層が幾分存在するが懸濁液の場合には粒子の量に對して無視し得る程度にしか存在せぬと云へる。要するに懸濁液は極度に不安定な系であつて系の内力は外力に對して忽ち打勝たれ短時間の後に系の存在を失ふのである。

解膠に依つて或る場合は眞の膠質となり又他の場合には潤膠液となり又他の場合には懸濁液にしか至らぬ譯は何處にあるかと云ふ問題に對する假説を簡単に述べて決論として置く。

結果は次の諸條件によるものである。

a) 出發物質がゲル質であるか非ゲル質であるか、換言すれば解膠に先立つて被分散物質が如何なる程度に溶媒と結合せるやと云ふこと。

物質が溶媒化して居らぬか溶媒化能を有しないときは碎分度が重要な役をなす。この場合には膠質ミルが價值を有する。然し非ゲル質に於ては潤膠液を得るに止ることは實際上の現在事實である。

b) 如何なる溶媒に對して解膠せられるかと云ふこと。

c) 解膠せらる可き濃度。多くの膠質溶液は實際上の問題に對最小濃度を示し潤

膠液は遙かに大なる濃度を示す。

- d) 解膠せらる可き物質の成分の原子容の大小及被解膠物質と解膠劑の陽イオン又は陰イオンが周期率の何れの屬に屬するかと云ふこと。
- e) 分散が均一に成る多少。
- f) 液底體の量が適當であるか否か。
- g) 透電恒數。

文 献

- 1) P. P. v. Weimarn, Koll.-Zeitschr. 4, 200 (1908)
- 2) The Sdedberg, Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe 3. Aufl. (Dresden 1922, Th. Steinkopf), 396.
- 3) P. P. v. Weimarn, Grurdzüge der Dispersoidchemie (Dresden 1911)
- 4) Nils Pihlblad, Zeitschr. f. physik. Chem. 31, 420 122 (1912)
- 5) P. P. v. Weinarn, Koll.-Zeitschr. 11, 315 (1912)
- 6) P. P. v. Weimarn, Koll.-Zeitschr. 41, 258 (1927)
- 7) Gustav Wegelin, Koll.-Zeitschr. 14, 65ff (1914)
- 8) Berthold Block, Zeitschr. f. angew. Chem. 34, 25 (1921)
- 9) Berthold Block, Chemische Apparatur (1921), 29.
- 10) Cr. Otto Auspitzer, Zeitschr. f. angew. Chem. 45 (1927)
- 11) K. Bergl u. T. Reitsbtter, Koll.-Zeitkchr. 46, 53ff (1928)
- 12) Felix Hebler, Koll.-Zeitschr. 46, 225ff (1928)
- 13) P. P. v. Weimarn, Die Allgemeinhelt des Kolloidzustandes 2. Aufe. (Dresden, 1925, Th. Steinkopff) 1. 265 und Fussnote.
- 14) F. V. v. Hahn, Die Herstellung und Stabilität Kolloider Lösungen (Stuttgalt 1922, F. Enke) S. 6.

(156)

碎 分 化 學 (小田切瑞穂)

- 15) G. Quincke, Ann. n. Phys. 4, 7/57—69 (1902)
- 16) 石井, 物理化学の進歩 4, I, 97 (1927)
- 17) 小田切, 物理化学の進歩 1, III 81 (1928)
- 18) A. March, Ann. n. Physk. 84, 605 (1927) Koll.-Zeitschr. 45, 97 (1928)
- 19) R. Lorenz u. O. Seiderer, Wochenbl. f. Papierfabr. (1927)
- 20) Von A. Chwala, Koll.-Chem, Beihefte, 31, 222 (1930)