

膨潤に関する法則に就き二三の例に就いて

吉 田 武 子

膨潤 (Qnellung) とは固体が水又は他の液体と共に等方性を失ふ事無しに其間隙にとり入れる現象である。膨潤性は生物界に於て屢々見られ、非常に重大な役目を有して居るに拘らず、之に關係する物質が多くは分子量大なる有機物であつて現象が複雑なるの故を以つて膨潤に関する法則に就いては未だ餘り多くの研究が出て居らない。

此の現象を、合理的に研究するには材料が單純なる事を必要とする。其れに就いて次の六つの注意を以つて材料選擇をなすを適當とする。1. 檢體が顯微鏡的に等方性なる事。2. 化學的に水と結合せぬ事。3. 自由に可逆變化を起さぬ事。4. 水を吸ふ爲に變色せぬ事。5. 多孔性ならぬこと。6. ヒステレシスの現象なきもの。

研究の歴史 膨潤を理論的に研究したのは Bemmelen にして材料を硅酸にて水分含有量と水蒸氣壓に關して或圖示的圖を與えたれども複雑に過ぎた。然る後の研究者は比較的簡單に種々なる關係を見出した。十九世紀の中頃に至つて膨潤なる現象は殊に生理學者の注意を喚ひ起し Chevreu, Carl, Ludwig, C., Nägeli, Quink 等は膨潤性物質は水を吸収する時總べて容積の變化と同時に熱を發生する事を認めた。

j. Rinkeは膨潤度 i (一瓦の乾燥材料が吸収したる液体の瓦數) と種々なる物理的性質との關係を述べ、Rodewald は其共働研究者と共に、容積の變化と膨潤熱との i に關する各曲線が甚類似せる事を報告した。遂に Posnjak 及 Freundlich はゴムが種々の有機溶媒にて膨潤する際の壓力を測定して $P = P_1 e^k$ なる簡單なる式

(158)

膨潤に関する法則に就き二三の例に就いて (吉田武子)

を興えた。(P, K は溶媒に特有なる恒数)

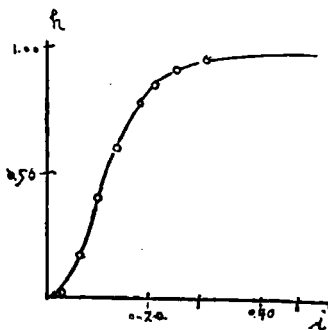
Katz は既に述べたる種々の注意を以て材料を定め多数の實驗の結果を纏めて發表した。Katz の論文は後に紹介する研究の基礎となるものゝ様であるから次に先づその大體に就いて述べ様と思ふ。

I 無定形膨潤性物質に就いて、膨潤度 (i) の函數として膨潤の際の水蒸氣の比較的蒸氣の壓力 (h), 膨潤熱 (W) 及び容積變化 (c) を測定した。試料としては (カセイン, スクレイン, セルローズ, イヌリン) を用ひた。

i. 膨潤度 i と水蒸氣の比較蒸氣壓 (h)

h は測定壓を同溫度に於ける純水の蒸氣壓で除したものを表はす。i を横軸に h を縦軸にとりての曲線を濕度曲線と稱し、總べての膨潤性物質は如何に化學的構造の異なるものにも何れの場合にも同様な所謂 S 型曲線を示す。

Bemmelen の失敗したる硅酸に於てさへも古く作りたるものは同じく S 型曲線を示した。(第一圖は一般に通じた型を示した) h の測定には、或一定壓力を示せる濃硫酸と水との混合物の上で材料が一定の重さになる迄蒸氣壓を測定し各場合の水の含有量を定めるのである。



(第一圖)
—
圖

ii. 膨潤度 i と膨潤熱 (W)

膨潤熱は一瓦の乾燥物質が i g の水を吸収する時發生する熱量を言ひ之を知るには熱量計にて積分熱を測定するのである。i-W 圖を畫けば前に Rodewald 及 Volber が熱量計にて得たと全く同様な曲線を得た。即ち漸近線が直交する双曲線になる。此曲線の式として $W = \frac{Ai}{B+i}$ を與へ之より W を計算すると實測値とかなり的一致を示す。しかし更に $W = \frac{Di}{(E+i)^2}$ の方がよく合ふ。(茲に A, B, D 及び E は恒數である)

茲に於て便宜の爲に膨潤熱 W を積分熱と稱し、一瓦の水が多量の膨潤度 i なる物質に吸収された時の熱を w として區別する。

$w = \frac{dW}{di}$ にして之を微分熱と稱す。

積分熱が直交双曲線の式を取るとすれば $W = \frac{AB}{(B+i)^2}$ から求められる。總べて之等の物質に就いて膨潤初熱は即ち $i=0$ なる時 $W = \frac{A}{B}$ にて計算される。大體 250—450 kal を示す。

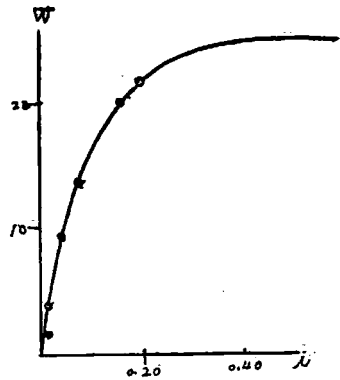
iii. i と容積變化 (c)

(第 二 圖)

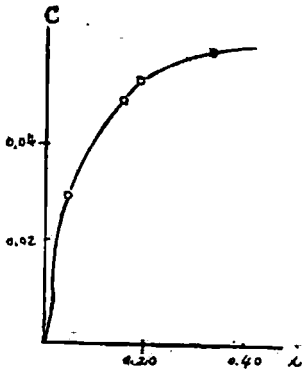
容積の變化は一瓦の乾燥物質が一瓦の水を吸収する時の容積の減少を以て定義する。

測定の爲にはピクノメーターの細部に目盛られたる毛細管を附し器の中に滿されたる石油エーテルの容積變化を知る。

$i-c$ 圖を畫く時は $i-W$ 圖と全く同様な直交双曲線を得る。 $c = \frac{fi}{g+i}$ にて表はされの場合と同様に $\left(\frac{dc}{di}\right)_{i=0}$ より $0.25-1cc$ を見出した。



iv. 膨潤物質の比熱は大體加算的である。



(第 三 圖)

v. $\frac{c}{W}$

$i-w$ 曲線及 $i-c$ 曲線は同様な直交双曲線である故二量の大さも恐らくは比例して居るべく $\left(\frac{dc}{dw}\right)_{i=0}$ なる時、略同程度の値、即、 $10 \times 10^{-4} \sim 32 \times 10^{-4} \frac{c \cdot cm}{kal}$ の間を示す。

II 結晶膨潤性物質 (蛋白質, リポイド, 多糖類) の研究は多量に材料を得難い爲に

(160)

膨潤に関する法則に就き二三の例に就いて (吉田武子)

壓力の測定のみにて定めた。然るに之等の試料は各化學的に甚異なる化合物なるに係らず互に甚一致せる曲線を示し、且、又無定物質の場合の曲線と十分なる近似を示して居る。

III 特に造りたる硅酸、水酸化鐵、可逆的なるセラチン、アガアガー其他の膨潤性物質等も以上と全く同様な關係を示した。

之に依つて見れば種々の膨潤性物質は膨潤の際に全く同じか甚だ近似なる法則に支配されて居るならんと考えられる。

膨 脹 の 熱 力 學

扱て熱力學は或る實驗的事實から容易に見出されない様な他の事實を屢々見出し得るのであるが膨潤の際にも亦熱力學の應用に依つて重要な結果を得て居る。

以上述べて來た様に膨潤なる現象は連續的で總べての性質がこの連續函數として表はれる事實から熱力學に依つて次の五の法則が導かれる。

(a) 膨潤熱が溫度による變化は比熱が加算性法則から偏依するに依る。今、實測値を k 計算値を k_0 とすれば $\frac{dw}{dt} = k - k_0$ であつて比熱が加算性になれば熱量は溫度に無關係になる。

(b) 溫度及壓が膨潤の極大値に及ぼす影響は膨潤熱の大きさに關係する（又一方では容積變化）之は Le. Chatelier の定理からよく説明される。

(c) 膨潤體の系内に於ける平衡條件は其の系の何れの點に於ても等しき水蒸氣壓を示すといふ事にて與えられる。

(d) 膨潤熱と溫度による比較蒸氣壓との關係は

$$w = \frac{dW}{di} = RT^2 \frac{d \log \text{nat } h}{dT}$$

である。之れに依つて膨潤體の蒸氣壓を比較蒸氣壓で測定してよい譯である。

(e) 膨潤蒸気圧は膨潤體の比較蒸気圧から計算される。膨潤は妨げられると其時に相當する定つた壓力を生ずる。しかし、此壓力は「ヒステレシス」や其他の性質によつて妨げられるが、平衡状態にある壓は蒸気壓に就いて簡單なる關係を保つ

即ち $P = -\frac{1}{v_0}RT \log \text{nat } h$ にて茲に $v_0 = \frac{dV}{di}$, v_0 : 液の比熱,
 V : 固體の容積である。

膨潤の發生する仕事と熱量との關係。

次に二つの熱力學的量仕事と膨潤熱との關係を表はすに Katz の實驗結果を第一表に見る。(1 mol に換算)

第 一 表

h	i	$\frac{1252}{18} \log \frac{h_2}{h_1}$	$W_1 - W_2 \text{ aus } \frac{Ai}{B+i}$	$W_1 - W_2 \text{ aus } \frac{Ai}{(B+i)_2}$
カセイン				
0.022	0.011	63	63	61
0.167	0.029	26	32	36
0.410	0.070			
セルローズ				
0.048	0.0195	44	50	33
0.208	0.0315	21	23	23
0.420	0.0410			
ヌクレイン				
0.022	0.032	63	34.5	74
0.176	0.082	26	30	34
0.410	0.119			

、固體内にて變化が起る際に自由エネルギーの減少と熱量の變化とは屢々相等しい事は實驗的事實である。然るに固體が水を取る時も亦かゝる關係の有無を見る事は

(162)

膨潤に関する法則に就き二三の例に就いて (吉田武子)

興味のある事である。

今、一部膨潤した物体が I の状態から II の状態に移る時比較的蒸気圧が h_1 から h_2 に、その微分膨潤熱が w_1 から w_2 へ變つたとする此際、自由エネルギーの減少は、 $RT \ln \frac{h_1}{h_2}$ 、熱量の變化は $w_1 - w_2$ 、であつて此二量が實際等しきや否はよく調べねばならぬ。

Katz は $\frac{dW}{di}$ を $W = \frac{Ai}{B+i}$ 及 $W = \frac{Ai}{(B+i)^2}$ の二式より計算した W の値が互に

かなり異なる事を見、更に $W_1 - W_2$ 及 $RT \ln \frac{h_1}{h_2}$ の兩値を比較して見ると第一表に見える様にその差異は餘り大ではなくて、むしろ $w_1 - w_2$ の二式よりの計算値の差異よりもつと多く異はない。

Katz は茲に於て膨潤熱の變化は殆ど自由エネルギーの減少と等しいと認めてよいだろうと呈言した。而して又此事實は更に何を意味するかを述べて曰く、固體が水を取る原因には二通りあつて、一つは二つの成分の極小部の互の引力による事で他方では固一液間の擴散力である。自由エネルギーの減少は此二つに依るが熱量の變化は唯、引力による内部エネルギーの減少である。若し茲に擴散力が大部分の作用なりとすれば問題はなく二つの熱力學的量は相等しく近き筈であると。

第一表に於て $U_2 - U_1$ 、即、微分膨潤熱の變化は、 $A_2 - A_1$ 、即、自由エネルギーの減少に殆ど等しき事を見る。又濕度曲線 ($P-i$ 圖) に $W = \frac{Ai}{B+i}$ を代用し得る事等、之等の近似は何を意味するかと言へば膨潤現象の際のエネルギーは殆ど 100% 外部に仕事として變はると云ふ事である。

膨潤現象の機構として Katz は物質が水と固溶體を造るにあるならんと考えて居る。Katz は先づ膨潤と溶解との法則の類似を見出して居る。 $P-i$ 圖の曲線は膨潤の際のと同様なる S 型曲線と最初の部水平部を有せず直ちに上昇して扁曲點を示さ

るものとの二種を生ず。S 型曲線を表はすものは水と混する時は發熱し容積の變化を生ずる。

他の一つの曲線を示すは水と強く振る時、少し發熱するか又は吸熱なり。然るに前記の如く膨潤の際は強く發熱し S 型曲線を示すなり。又混合熱の曲線、容積變化の曲線は何れも双曲線なり。 $\frac{W}{C}$ の關係も膨潤の割合と全く一致し $10 \times 10^{-4} \sim 30 \times 10^{-4} \frac{\text{c.cm}}{\text{Kcal}}$ を示す事は興味あることである。而も最後に溶液混合の際の自由エネルギーの減少は熱量の變化に殆等しい事を見た。即此事は Nerust の理想濃厚溶液の定理である。

故に膨潤の機構としては溶液との種々の一致事實を説明する爲には複雑ならざる膨潤に於ては膨潤性物質と水との固溶體の形成にありとするが適當なりと Katz は言ふて居る。

膨潤仕事 (A) と膨潤熱 (U) F と U との關係に就いて Lück の研究

然るに R. Fricke 及 L. Harestadt は濃厚溶液の稀釋熱及仕事を實驗計算して Nernst の理想濃厚溶液の定理は正の稀釋熱を有するもので然もある一定濃度間に於て成立するもので余りに濃厚なる場合にもあてはまらぬと言ふて居る。

第一表 (Katz の實驗結果) にて既に見たる如く自由エネルギーの減少は殆發熱量に等しい。此問題に甚大なる意味を與える事は即 H. Freundlich が

$$\frac{A}{(A_2 - A_1)} = \frac{U}{(U_2 - U_1)} \quad \text{にまで擴張した事である。}$$

最近 von R. Fricke 及 j. Lück はゲルの膨潤仕事と膨潤熱との關係に於て $U_2 - U_1 \approx A_2 - A_1$ を確めようとした。

Lück は以上の A と U との關係を濃度を對して圖示した。

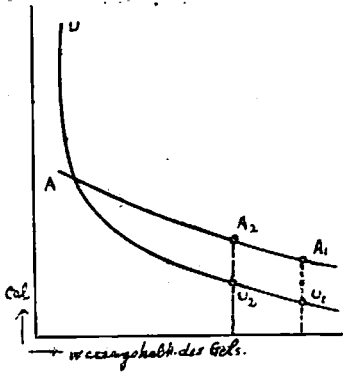
$U_2 - U_1 = A_2 - A_1$ なる爲には A 及 U 曲線は互に平行であるべく而して $A = U$ の爲には二曲線は相交はらねばならぬ。

—(紹介)—

(164)

膨潤に関する法則に就き二三の例に就いて (吉田武子)

(第四圖)



實驗結果は圖に示す如し。1. 膨潤度と壓力圖に於てはカゼイン及アガアガーはヒステレシスを示す。婦人毛髪はその事なし即ち脱水、吸水、何れの場合も可逆的なり此事實は毛髪濕度計に用ひらるゝ所以である。

2. 測定したる壓力の値から微分膨潤仕事 A が計算される。

$$A = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

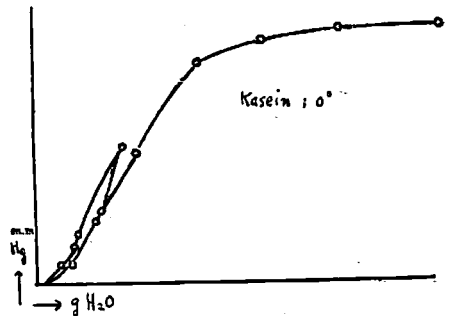
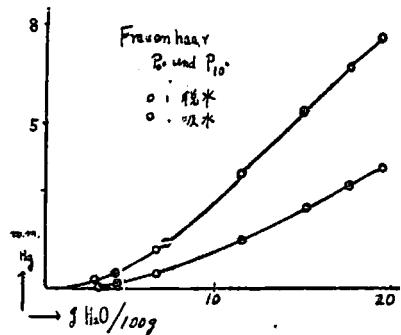
而して U は (微分膨潤熱)

$$U = RT^2 \frac{\partial \ln P}{\partial T}$$

にて與へられる。 P ; ゲルの水蒸氣壓
 P_0 : 純水の水蒸氣壓

Lücke は カゼイン、アガアガー(細粉)ケラチン(婦人毛髪を脱脂す、之は勿論純粹なるものにはあらざれども之は化學的に純粹に造られぬ故之にて満足する)など實驗範圍に於ては限度ある膨潤をなすものを用ひて一方には膨潤熱を直接に熱量計にて $0^\circ, 5^\circ, 10^\circ$ に於て測定し他方にては壓力の變化を測定せり此壓力測定法は前の Katz の場合より遙に便利になれり。

(第五圖)



—(紹介)—

A は 1 モルの水が一質量の水分を有する大量なるゲルの方へ等温可逆的に蒸発する際に得るところの最大仕事を意味し U は此際生ずる發熱量である。

第 二 表

アガアガー

Nr.	gH ₂ O pro 100g Agar	P ₀ [°] in mm Hg	P ₁₀ [°] in mm Hg	A ₀ [°] g-cal	A ₁₀ [°] g-cal	U ₀ [°] - ₁₀ [°] g-cal
脱 水						
1	5.921	0.077	0.194	2214	1103	3436
2	12.50	0.522	1.854	1177	1103}	2502 }
3	15.68	0.783	[P ₁₅ [°]] 1.796	957	[A ₁₅ [°]] 418	[U ₀ [°] -15 [°]] 2023 }
4	19.77	1.337	2.984	667	633	1304
5	36.65	3.425	7.124	160	144	540
6	44.61	4.008	8.298	72	60	391
7	47.83	4.111	8.308	60	58	75
8	53.14	4.244	8.543	41	42	15
9	54.49	4.293	8.613	35	38	-36
10	58.96	4.335	8.727	30	30	15
11	59.07	4.346	8.724	28	30	-28
12	63.81	4.392	8.825	22	24	-12
吸 水						
			P ₁₅ O in mm Hg		A ₁₅ O g-cal	U ₀ O-15 [°] g-cal
13	4.550	0.161	0.573	1819	1775	2529
14	9.231	0.690	2.372	1027	963	2169
15	20.24	2.166	6.959	388	397	1119
16	22.41	2.456	7.466	339	308	889
17	28.33	3.012	9.005	227	201	710
18	32.32	3.262	6.005 [P ₁₀ O]}	184	163 [A ₁₀ O]}	639 [U ₀ O-15 [°]]}

(166) 膨潤に関する法則に就き二三の例に就いて (吉田武子)

19	28.02	2.687	—	—	—	—
20	21.12	1.676	—	—	—	—

第 三 表

毛 髪

Nr.	gH ₂ O pro 100g Frauenhaar	P ₀ ⁰ in mm Hg	P ₁₀ ⁰ in mm Hg	A ₀ ⁰ g-cal	A ₁₀ ⁰ g-cal	U ₀ ⁰ -10° g-cal
-----	---	---	--	--------------------------------------	---------------------------------------	---

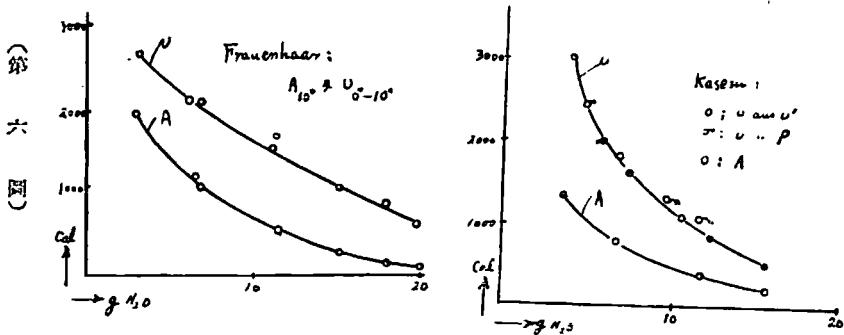
脱 水

1	9.169	0.191	0.939	1722	1715	[1901]
2	6.571	0.981	1.115	1220	1186	2169
3	11.58	1.539	3.990	592	551	1707
4	12.22	3.623	7.563	127	111	573

吸 水

2	2.930	0.110	0.263	2025	1997	26<7
6	7.012	0.592	1.369	1103	1070	21<6
7	15.39	2.980	6.328	332	307	1012
8	18.07	3.191	6.693	209	177	953

2 及 4 表の實驗結果から見る如く水分含有量少き時は U>Aにして、水分多き



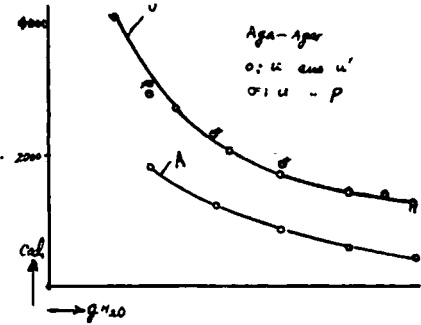
—(紹 介)—

範囲にては(アガアガー及カゼイン)脱水の際に於てのみ計算すれば $U < A$ なる結果を與へる。

(第七圖)

微分熱は積分熱の測定値から圖示的に求められる。之等の圖に於て壓力測定からの微分熱とは甚よく一致せるを見る。且又 $U > A$ なる關係も明に見えて居る。

Katz の報告の根據としては實驗的曲線が A と U と共に同じ S 型であると



云ふのであるが Lück の實驗に於ては U が A に等しき關係を保つべき濃度に達せなかつたと言ふて居る。即ち Lück の行ひた實驗範圍にては微分仕事及熱量は著しく大きが異つて居る。第六圖にて明なる如く或一定濃度間にて A 曲線と U 曲線とは殆ど並行に走つて居る。此區間に於ては Katz が水分少きゲルに就いて見たる $U_2 - U_1$ が $A_2 - A_1$ に殆等しき關係が成立する事を知る。

故に茲に於て膨潤現象に於て一般に、極大仕事は實際失つた總エネルギーの量即熱量に等しとは實驗的に確かでないといふ Lück は述べて居る。

今少し A と U との關係を調べたいと思ふが此度は此問題に就いて大體を述べて此の稿を終ります。

文 献

- (1) Katz ; Kolloidchem. Beihefte 9,
- (2) Bemmelen ; Zeit. anorg. Chem. 13, 233—356
- (3) " ; loc. cit. 355.
- (4) Chevreul ; Ann. de Chim. phys. 19, 32—57
- (5) H. Rodewald ; Zeit. phys. Chemie, 24, 193—218,

(163) 膨潤に関する法則に就き二三の例に就いて (吉田武子)

- (6) E. Posnjak ; Kolloidchem. Beih. 3, 417 (1912)
- (7) W. Nernst, Theoretische Chemie, s. 121
- (8) Frenndlich ; Kapillarchemie :
- (9) R. Fricke d L. Havestadt ; Zeit. Elek. Chem. 33. 441 (1929)
- (10) R. Fricke d J. Lücke ; Zeit. Elek. Chem. 16. 309 (1930)