

或る種の膠質の滲透壓に及ぼす光の影響 第二報

堀 場 信 吉
馬 場 日 出 男

著者等は既に本報文第一報¹⁾に於て或る種の膠質、即ち可視光線を吸収する多くの膠質が可視光線の影響によりその滲透壓を著しく増大する事實を發見してこれを硫化砒素のハイドロゾル、墨のゾル、コンゴレッドに就て實驗せる結果をのべた。其の後炭素ゾル、金、銀のゾル、プロシヤ青、ヘモグロビンに就て等しく同様の結果を認め且つ第一報に於て水酸化鐵のゾルがこの光効果が著しくないと述べたが其の後の研究の結果等しく同様の効果を呈する事を認めたから今此等の實驗結果を本報文第二報としてこゝに報告する。コンゴレッドのみに關して詳細の研究は平田學士によつて行はれた。これは別に第三報²⁾として報告する。

實 驗 装 置

實驗裝置は大體前報文に述べたと同様のものであるが滲透壓の測定と同時に溶液の電気傳導度の測定を行ふ事の出来る様に滲透計内並に外液管の内に白金黒を附した白金電極を封入し且つ溶液の濃度を一樣ならしめる爲めに攪拌器を附した。其の裝置は第一圖及び第二圖に示す様の二種を使用した。

裝置[I](第一圖)に於て

A は a なる電極を有する滲透計

1) 本誌 3 1 (1929)

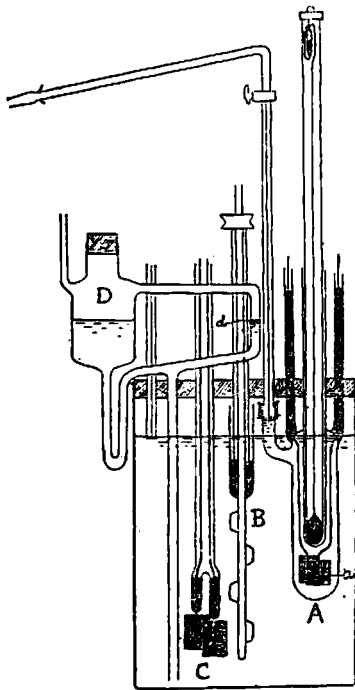
2) 本誌 3 91 (1929) に本報文と順序を先にして發表した。

(38) (堀場信吉・馬場日出男) 或る種の膠質の滲透壓に及ぼす光の影響

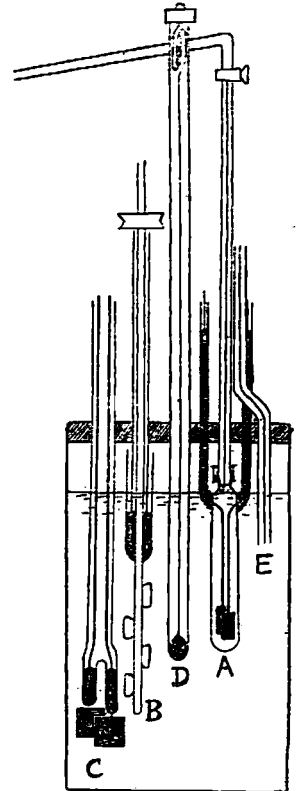
B は攪拌器, C は外液の傳導度測定用の電極

D は外液面を一定にする爲めに d なる刻線を有する器, 此の器は外液を取り換へる爲めにも用ひられる。

第一圖



第二圖



此の装置による測定法は全く第一報の場合と同様である。

装置[II](第二圖)に於ては装置[I]と異り外液管内に膠質溶液を入れ滲透計内には分散媒(水)を入れて水の毛細管内の運動を読んで滲透壓を測定する。 A は滲透計 B は攪拌器

—(原 報)—

(堀場信吉・馬場日出男) 或る種の膠質の滲透壓に及ぼす光の影響 (53)

C は電極 D はベクマン寒暖計

E は外液の液面の高さを讀む爲めに耗の目盛を刻んだ毛細管

この装置 [II] を用ひる事を必用とした場合はプロシヤ青の如く膜加水分解の激しく行はれて外液(水)の容量が大である時容易に一定の滲透壓を示さない場合に於てである。装置 [II] は滲透計内に水を入れる様にした爲め其の容量約 7cc であるから速に膜平衡に達して一定の滲透壓を示す。且つ装置 [I] では膠質溶液内には攪拌器を附する事が出来ない爲め電氣傳導度の測定が不正確を免れないがこの装置に於ては其の困難を除く事が出来る。然しコロヂオン膜の外部に膠質溶液がある爲めに壓力が膜の外部より加はるからコロヂオン膜に至を生じない様に其の厚さを増さねばならない。従つて膜の透過度が悪くなり滲透壓の測定の結果が装置 [I] に於けるよりもやゝ不正確である缺點を有してゐる。

滲透計を光にて照射する方法は第一報に述べたと全く同様である。

實 驗 結 果

(1) 炭素ゾル

ベンゼンを燃やして生じた煤をとりフラスコ内にて減壓の許にて赤熱する事15時間充分に煤の中に吸着された物質を除いた後これを取り出して瑪瑙の乳鉢でよく摩りつぶし此に約1%のゼラチン溶液を加へて更によく摩り次第にゼラチン溶液を加へて糊状となし最後に約0.04%ゼラチン溶液に溶かしてゾルを得る。ゾルの腐敗を防ぐ爲めにトルエンを以つて飽和させる。外液には傳導度水にトルエンを飽和させたものを用ひた。測定装置は第一を使用した。

(40) (堀場信吉・馬場日出男) 或る種の膠質の滲透壓に及ぼす光の影響

炭 素 ゾ ル

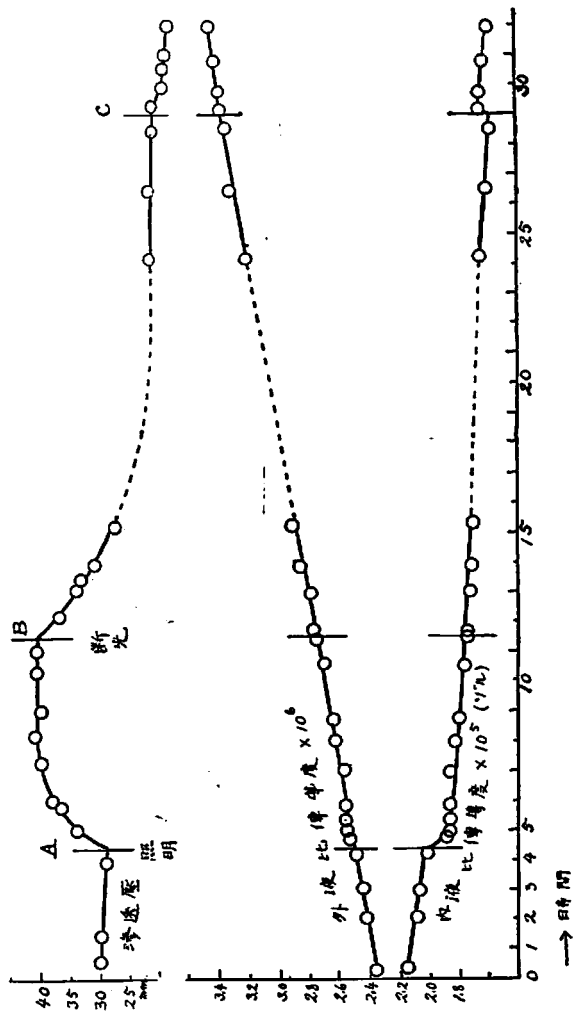
温度 26.0°C (ベクマンの読み 4.10°)

透 透 壓					電 氣 傳 導 度				
時 間	温度	対抗壓	速 度	滲透壓	内 部			外 部	
	(ベクマン)	(I)	(II)	(I+II) (とより)	時 間	温度 (ベクマン)	比傳 導度	時 間	比傳 導度
五月十五日					五月十四日				
9:38 A.M.	4.10	30m	0	20m	11:25 A.M.	4.10	3.39	11:27 A.M.	0.92
9:45	"	31.4	-9.5		1:15 P.M.	"	3.32	1:16	1.11
9:55	"	28.0	+12.5		2:30	"	3.22	2:35	1.25
10:30	"	27.1	+19.5		4:0	"	3.11	4:02	1.33
1:01 P.M.	"	27.4	+10.5	29.0	5:30	"	2.98	5:31	1.43
1:10	"	34.1	-34.5		五月十五日				
1:25より照明す					9:20 A.M.	4.10	2.15	9:18 A.M.	2.36
2:05	4.42	31.5	+17	34.0	11:05	"	2.08	11:03	2.42
2:50	"	25.0	+10	36.5	0: P.H.	"	2.07	0:02 P.M.	2.44
3:05	"	34.4	+23.5	37.9	1:15	"	2.02	1:14	2.49
4:20	"	37.8	+15	40.0	1:25より照明す				
5:15	"	43.0	-13.5	41.0	1:48	4.42	1.88	1:46	2.54
6:05	"	43.0	-20	40.0	2:0	"	1.87	2:02	2.56
7:25	4.43	44.9	-30	40.5	2:25	"	"	2:26	"
7:33	"	41.2	-5		2:55	"	"	2:56	"
7:40	"	38.2	+16		4:0	"	"	4:03	2.53
8:05	"	37.0	+22.5		5:0	"	1.84	5:02	2.61
8:30消光					5:45	"	1.80	5:43	"
9:14	4.94	39.0	-13.5	37.0	7:30	4.43	1.76	7:32	2.70
10:10	"	31.2	+19	34.0	8:30	"	1.74	8:28	2.76
10:30	"	31.5	+13	33.4	8:30消光				
11:0	"	31.0	0	31.0	8:40	4.44	1.75	8:43	2.77
12:15	"	27.5	0	27.5	10:0	"	1.73	10:02	2.79
五月十六日					10:55	"	1.71	10:53	2.86
9:15 A.M.	4.43	17.0	+30	21.4	0:20 A.M.	"	"	0:12 A.M.	2.90
11:30	"	18.9	+17.5	21.5	五月十六日				
1:25 P.M.	"	24.5	-22.5	21.2	9:15 A.M.	4.43	1.64	9:12 A.M.	3.22
温度を上昇せしむ					9:55	"	"	9:53	"
2:13	4.70	18.8	+15	21.0	11:30	"	1.61	11:28	3.32
2:55	"	17.0	+13.5	19.0	1:30 P.M.	"	1.58	1:32 P.M.	3.44
3:30	"	16.2	+19.5	19.0	温度を上昇せしむ				
4:0	"	18.7	0	18.7	2:10	4.70	1.64	2:08	3.38
5:0	"	18.2	0	12.2	2:45	"	"	2:47	"
					3:45	"	1.62	3:42	3.42
					4:55	"	1.59	4:56	3.44

上表の結果を圖示すると第三圖に示す如くなる。即ちA點に於て炭素ゾルは29mm (4°C)

水柱以下同様の滲透壓を示してゐるが此に光を投射する時は其の滲透壓は漸次上昇して約3時間半の後に一定の値40.5mmを示す様になり其の後は照光を持続しても滲透壓は變化しない。光を斷つた時(B點)は滲透壓は降下し約3時間の後以前の値に復歸し其の以後變化は暗處に於ける滲透壓の自然降下の曲線を示す。C點は投光中滲透計の温度の上昇したと同様の温度の變化(0.27°)を恒温槽に與へたる點であるが滲透壓の變化は別に著しくなく照光による滲透壓の變化は明かに光の直接作用であつ

第三圖

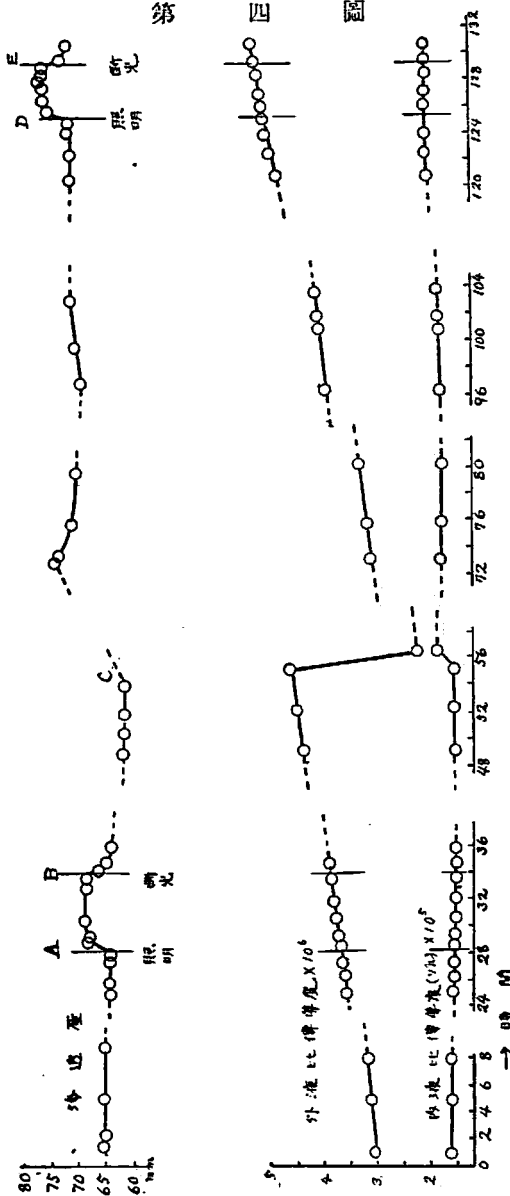


て温度の影響でない事を示してゐる。滲透壓の變化と平行して測定

(42)

(堀場信吉・馬場日出男) 或る種の膠質の滲透壓に及ぼす光の影響

第 四 圖



した電気傳導度に就てはゾルは照光によつて其の傳導度か幾分減少した様であるが滲透壓の變化と或る平行關係が存在するか否かは明かでない。此は傳導度の測定を滲透計内に於て直接行つたから不充分であり今後別に測定を行ひ度いと思ふ。外液の傳導度は光によつて何等の影響を認めない。

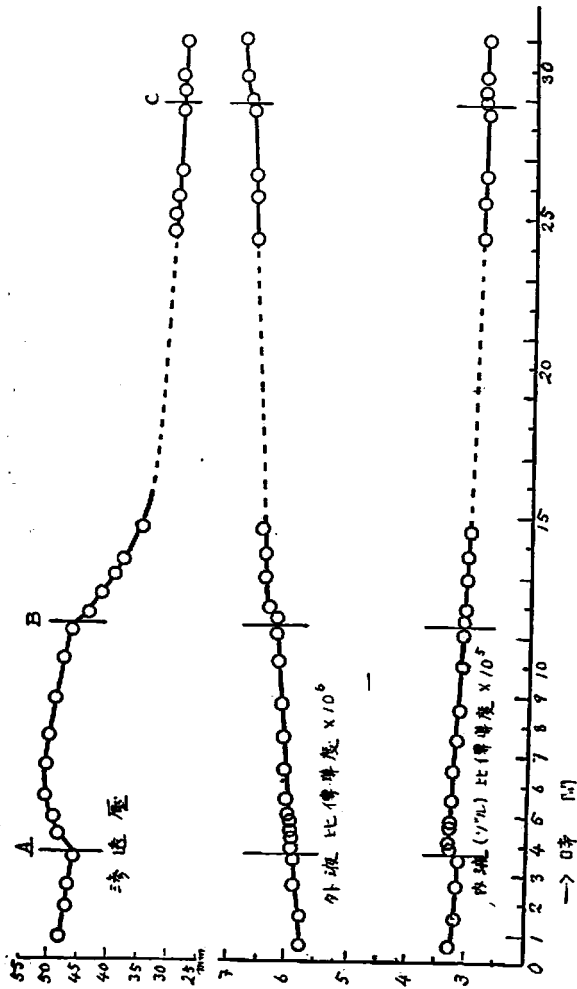
(2)金ゾル

0.3%の鹽化金(メルク製)溶液 20 cc を 200 cc に稀釋して此に 0.18 N の炭酸加里溶液を 5.2 cc 加へて中和し熱して丁度沸騰し様とする際にフアルマリン溶液(0.1%)を 9 滴加へ小時間沸騰せしめる。斯くして作つたゾルの 400 cc に約 0.04 gr のゼラチン(メルク製のものを數回電気傳導度水で洗ふ)を加へて溶解せしめ減壓の許に 80°C に於て濃縮して約 50 cc となす。此

(44)

(堀場信吉・馬場日出男) 或る種の膠質の滲透壓に及ぼす光の影響

第 五 圖



此の點は別に研究を進める。C點は光によりゾルの温度の上昇した

めの滲透壓に歸つた。

これは光による滲透壓の増大現象と銀ゾルの自然凝固並に光による凝固に歸因する滲透壓の減少が同時に作用して光に曝射中かくの如き極大値を示したものと思はれる。B點で光を断てば滲透壓は急に減少して行く。此の實驗に平行して行つた電氣傳導度の測定では光に曝射した際ゾルの電氣傳導度は幾分増大を示したか稀薄の銀のゾルの光による凝固の實驗(未發表)で電氣傳導度の減少を認めて居るから本實驗を得たる増大は主として温度上昇に歸因するらしく

のゾルに就て測定を試みた。測定装置は[I]を用ひた。測定温度 30.0°C 、測定後の比重 1.0013、測定數字は略して其の結果を第四圖に示す。

A 點に於て照光した時最初 64.0mm を示したゾルの滲透壓は約 2 時間の後 68.5mm を示す様になつた。其の後は照光を續けても變化は無く B 點で光を斷てば滲透壓は降下し約 2 時間の後以前の値に復歸し其の後は暗處に於ける自然降下を示す。電氣傳導度に就ては本測定器では照光による著しい變化は認められなかつた。但し此の點は後に詳細に研究する事とする。C 點は外液を新しいものに取り換へた處である。其後長時間(約 18 時間)暗處に放置した後ゾルの滲透壓を測定した處約 70mm の程度に上昇してゐた。此は保護膠質として加へたゼラチンの幾分分解したことによると想像せられる。このゾルに再び光を投射すると(D 點)光による滲透壓の上昇は前の測定と全く同様であつて始め 71.5mm の滲透壓を有してゐたものが 76.5mm の滲透壓を示す様になつた。光を斷つ時約 2 時間にして始めの値に復歸する。

(3) 銀ゾル

Bredig の法で作つた銀のハイドロゾル約 500cc に 0.1gr のゼラチンを溶かし減壓の許で約 100cc に濃縮せしめる。此にトルエンを飽和せしめてゼラチンの腐敗を防いだ。外液としては電氣傳導度水にトルエンを飽和せしめたものを用ひた。測定装置は[I]を用ひた。測定温度 25°C 測定後の比重は 1.002。測定結果を圖示せば第五圖の如くなる。

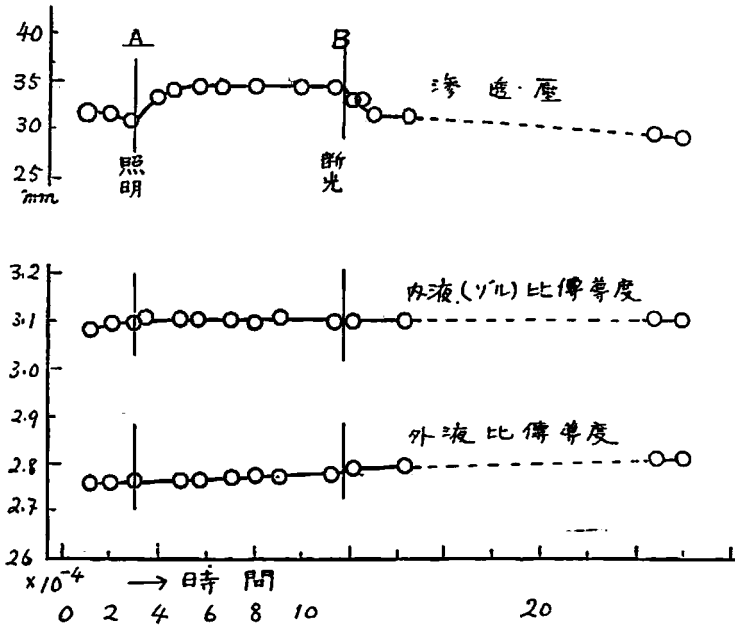
此のゾルはやゝ不安定のため滲透壓は暗處に於てもやゝ著しい自然降下を示してゐる。A 點で光を投射する時此の場合も著しく滲透壓は上昇する。始め 45.5mm を示して居つたものが約 2 時間で 50.2mm の壓を示す様になつた。而して暫く一定値を示してゐたが光に曝射中でも滲透壓に漸次降下する様になつて約 6 時間の後には殆んど初

だけ恒温槽の温度を高めた際に於ける測定値である。

(4) 水酸化鐵ゾル

沸騰しつつある電気傳導度水に鹽化第二鐵の溶液を加へて加水分

第 六 圖



解を行はしめて作つた。初め之を透折して滲透壓の測定に用ひ様と試みたが其の滲透壓は透折中に甚しく降下して實驗に適しないから加水分解して得たるものを其の儘滲透計に入れ外液と膜平衡を保たしめ其の狀態に於て光の影響を測定した。測定裝置[I]。ゾルの比重 1.0037 濃度 1.11% (重量) 測定温度 30°C 。

測定結果を圖示すれば第六圖の如くである。

—(原 報)—

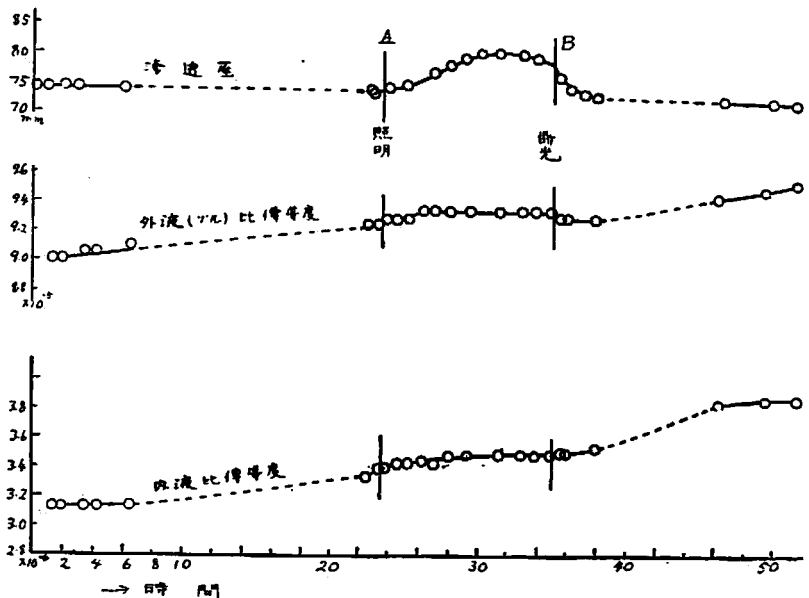
(46) (堀場信吉・馬場日出男) 或る種の膠質の滲透壓に及ぼす光の影響

最初 31mm の滲透壓を有してゐたゾルは(A 點)光の曝射によつて 3 時間の後に 34.5mm の滲透壓を有する様になつた。此の壓は照光中は持續してゐた。B 點に於て光を斷てば約一時間半で舊値に復歸した。電氣傳導度に対する光の影響は本測定には明には現れなかつた。

(5) プロシヤ青溶液

黃血鹽の溶液に鹽化第二鐵の溶液を加へて作つたゾルを 13 日間毎日一回水を取り換へて透析したものを用ひた。然し裝置[I]を用ひて實驗を行ふ時は外液の容量が大なる爲め膜平衡に達する事困難であつて滲透壓の降下が大きく且つ電氣傳導度が極めて不同であつたから裝置[II]を用ひ裝置[I]の外液に當る處にゾルを充て滲透計内には水を充して測定を行つた。此の際用ひた水の量は約 7cc の程度であ

第七圖



—(原 報)—

(堀場信吉・馬場日出男) 或る種・膠質の滲透壓に及ぼす光の影響 (47)

るから速かに膜平衡に達して滲透壓の測定が可能となる。

測定温度 35°C , 測定結果を圖示すれば第七圖の様である。

最初 74mm の滲透壓を有してゐたゾルは(A點)光の影響にて極めて徐々に其の滲透壓を増加し約3時間の後 80.5mm の壓を示す。其の後漸次降下の傾向を示し光を断てば(B點)比較的早く以前の滲透壓に復歸する。電氣傳導度の變化は滲透壓の變化と平行關係を示す様であるが此の點は尙ほ詳細の研究を要する。

(6)ヘモグロビン

メルク製のヘモグロビンの粉末を瑪瑙の乳鉢にて水を少しづゝ加へて糊狀となし次に充分水を加へて溶液とする。之れには尙ほ幾分不溶性物質を含むから脱脂綿で一度濾過し然る後フラスコ内で減壓して泡を取り去り實驗に用ひた。實驗裝置はプロジャ青の場合と同様裝置 (II) を用ひた。ヘモグロビンの腐敗を防ぐ爲め 0°C 附近で測定した。裝置 (II) を用ひたる際の實驗の一例としてその測定値を下に挙げる。

ヘモグロビン

測定後に於ける試料の濃度 2.92% (重量)

滲透計内液 電氣傳導度水

ベクマン寒暖計の讀み $3.50^{\circ}=0.04^{\circ}\text{C}$.

滲透壓					電氣傳導度			
時 間	溫度 (ベクマン)	對抗壓 (I)	速度 (II)	滲透壓* (I + II × 2.9)	外部(ヘモグロビン)		内 部 (水)	
					時 間	溫度 (ベクマン)	比傳導度 × 10 ⁴	時 間
九月十一日					九月十一日			
5: P.M.	3.50	+73.0	-32	-107.4	4:43 P.M.	3.50	8.93	4:45 P.M. / 2.05
5:10	"	+44.0	-27	-103.2	九月十二日			

—(原 報)—

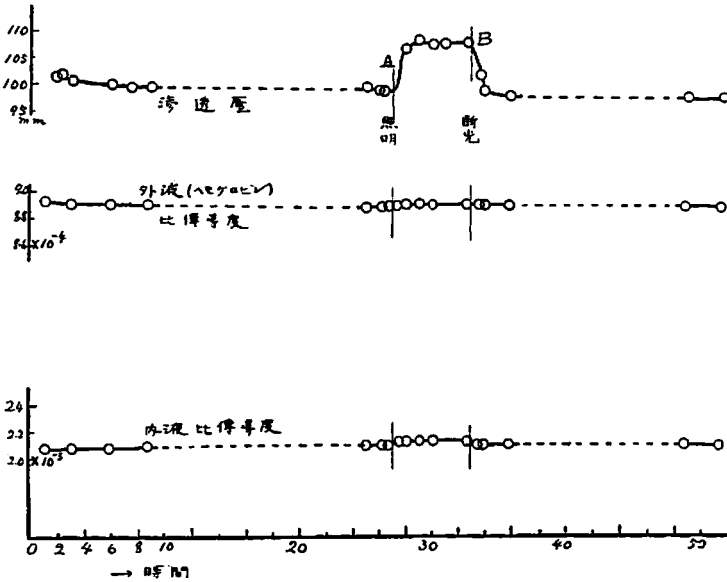
(48) (堀場信吉・馬場日出男) 或る種の膠質の滲透壓に及ぼす光の影響

5:20	"	-0.3	-19	-107.4	9:8 A.M.	3.50	8.93	9:9 A.M.	2.08
5:30	"	+25.0	-22.5	-107.0	11:5	"	8.91	11:4	"
九月十二日					1:55 P.M.	"	"	1:53 P.M.	"
9:58	3.50	-16.8	-21	-101.6	4:38	"	"	4:40	"
10:0	"	+103.8	-37	-101.8	九月十三日				
10:20	3.50	+50.3	-27	-101.9	9:0 A.M.	3.50	8.91	9:1 A.M.	2.09
11:0	"	-112.0	+2	-100.8	10:16	"	"	10:15	"
2:0 P.M.	"	+69.2	-30	-99.9	10:40	"	"	10:38	"
3:30	"	-54.4	-8	-99.5	11 A.M. より照明す				
5:0	"	-43.1	-10	"	11:31	3.65	8.93	11:30	2.10
九月十三日					0:5 P.M.	"	"	0:5 P.M.	"
9:0 A.M.		+58.0	-21	-99.8	1:8	"	"	1:8	"
10:0		-6.4	-16.5	-99.4	2:5	"	"	2:5	"
10:20		+31.0	-23	-98.6	4:45	"	"	4:45	"
11 A.M. より照明す					4:50 より光を断光				
11:55	3.65	+56.5	-23	-107.0	5:30	3.0	8.93	5:31	2.08
1: P.M.	"	+21.0	-23	-108.6	6:1	"	"	6:0	"
2:0	"	+30.4	-24.5	-107.7	7:47	"	"	7:50	"
2:58	"	-12.2	-17	-18.0	九月十四日				
4:40	"	-97.2	-2	-108.5	8:55 A.M.	3.50	8.93	8:57 A.M.	2.08
4:50 P.M. より断光					11:35	"	"	11:30	"
5:43	3.50	+55.5	-23	-102.3					
5:56	"	+7.8	-19	-99.3					
7:55	"	+82.2	-32	-98.2					
九月十四日									
9: A.M.	3.50	+20.0	-21	-98.4					
11:45	"	-65.6	-6	"					

* 滲透計内に水を用いたから滲透壓の計算は負記號を示すか膠質に就てはこれを正號せばよろしい。

上記測定結果を圖示する時は第八圖の如くなる。即ち最初99mmの滲透壓を示した溶液は光の投射にて約1時間の後105.5mmの壓を示す様になり光を断つ時は又約1時間の後再び以前の滲透壓に歸る。

第 八 圖



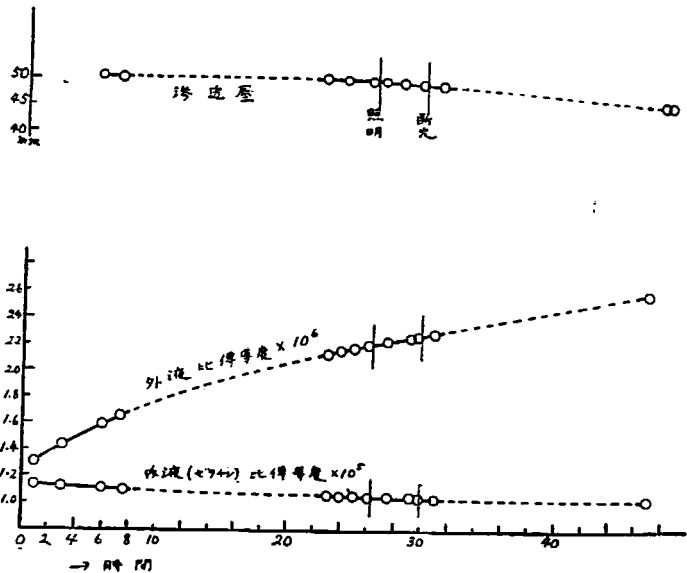
(7)ゼラチン溶液

可視光線を吸収しない膠質溶液は可視光線の投射によつてその滲透壓に影響を及ぼさない事を證する爲めに特にゼラチン溶液に就て前述の諸實驗と全く同様の實驗を繰り返して見た。メルク製ゼラチン 0.1436 gr を二三回電気傳導度水にて洗ひ 100cc の傳導度水に溶解し之にトルエンを飽和せしめて用ひた。外液はトルエンを飽和せしめたる電気傳導度水を用ひた。測定裝置は(I)測定後ゼラチン溶液の比重は 1.00013, 測定温度 30°C .

實驗結果を圖示せは第九圖の様である。即ち光の影響は全く認めらる事が出来ぬ。

(50) (堀場信吉・馬場日出男) 或る種の膠質の滲透壓に及ぼす光の影響

第 九 圖



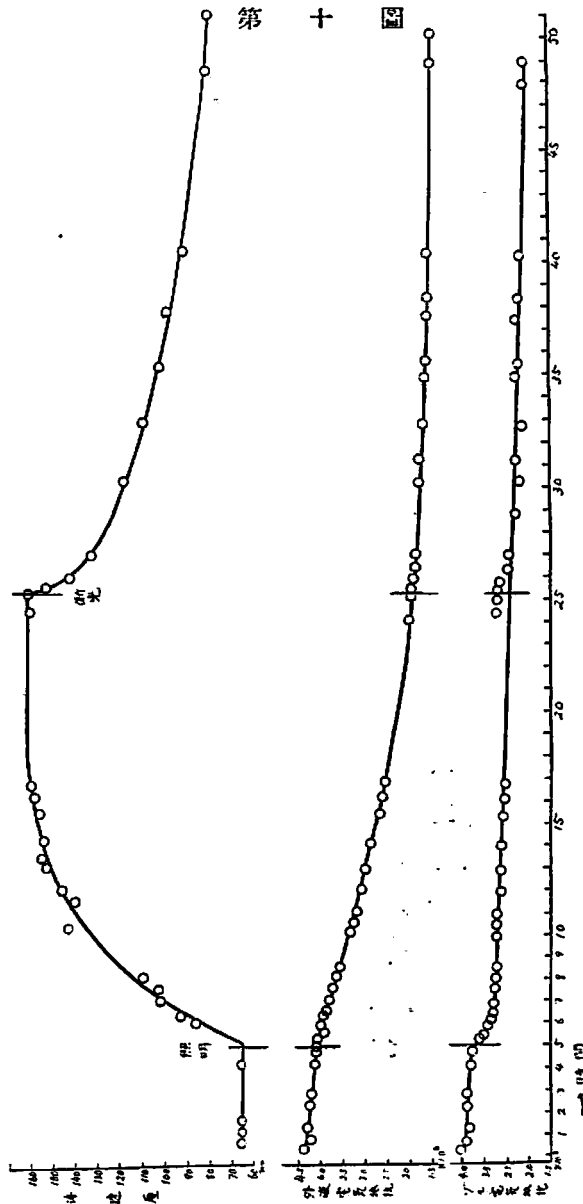
(8) 硫化砒素ゾル

既に第一報に於て硫化砒素ゾルの滲透壓の光による影響を述べたが尙ほ滲透壓の光的作用による増加の時間的變化を明かにする爲め此の實驗を繰り返した。

實驗試料は第一報に記載したるものと同一、實驗溫度 25.8°C 。實驗結果を圖示せば第十圖の様である。實驗裝置 [I] 即ち最初 65mm の滲透壓を示したるゾルは光の照射によつて (A 點) 漸次その滲透壓を増加し約 12 時間にして 160mm の壓力を示す様になり其の以後は一定値をとる事を見た。照光の許 162mm の滲透壓を示してゐるものに (B 點) 光を斷つ時は再び滲透壓は降下して約 26 時間の後普通の狀態に歸る。然し其の際の滲透壓は尙ほ 80mm であつて照光前の値には復歸しな

—(原 報)—

第十圖



い。既に第一報にも引用した如く Freundlich 及び Nathansohn¹⁾ が此のゾルはマラカイトグリーン、エオシン等の色素の酸化並に硫化砒素自身の加水分解により出来た硫化水素の光による酸化の敏感剤である事を述べてゐる、依つて此のゾルを光に曝射せば硫化水素の加水分解で硫黄の膠質を生ずるから其の滲透壓は増加すべきである。然し此の變化は不可逆で光を斷つ時以前の狀態に歸らない。吾人の實驗に於て光による滲透壓の甚しき増加は

1) Koll. Zeit 28, 285 (1921)

(52) (堀場信吉・馬場日出男) 或る種の膠質の滲透壓に及ぼす光の影響

Freundlich の述べた反應に原因することは考へられない。只光を斷つた時他のゾルの場合と異り光をあてる以前よりやゝ高き滲透壓の狀態に復歸するは光によつて生じたる硫黄其の他の物質の爲めと思はれる。電氣傳導度の變化に就ては本實驗に於ては直接測定したる電氣抵抗の値をあげる。¹⁾ Murphy²⁾ は此のゾルの電氣傳導度が光により増加する事をのべ其の原因を Freundlich の説ける硫化水素の加水分解により生じたるポリチオン酸に歸してゐる。吾人の實驗に於て光の投射によつて電氣傳導度の増加を示し約 2 時間にて一定値に達し其れ以上照光をつゞけても變化は無いことを認めてゐる。然るに滲透壓は電氣傳導度が一定の値に達しても尚ほ上昇をつゞけ兩者の變化に平行的關係を認められない。尚ほ光を斷つた時電氣傳導度の變化は可逆的では無い。

結 論

上述の諸實驗を通覽するに可視光線を吸収しない膠質溶液は可視光線の投射によつて其の滲透壓に何等の變化を及ぼさないが(ゼラチンの例)可視光線を吸収する膠質に就ては吾人の實驗の範圍では例外なしに其の滲透壓を増大する而して其の變化は光の曝射と同時に直に一定の増大を示すものでなくて時間と共に漸次増加し數時間の後一定の平衡値に到達する。光を斷つ時は逆に漸次減少して再び以前の値に復歸する。この新効果の原因に就ては未だ不明であるが其の變化の形から見て單なる物理的現象でなくある種の光化學可逆反應の様に見へる。

1) 實驗裝置の破損により電氣傳導度の容器恒数の測定が出来なかつたからである。

2) J. Am Chem. Soc., 35, 16, (1913)

膠質の電氣傳導度の¹⁾光による變化は此を幾分認める事が出来るが未だ滲透壓の變化と平行關係を認むる事が出来ない。

吾人の見出したる新しき光の効果の波長による關係又莖外線を投射したる場合の效果に就ては目下研究中である。尙上述の效果の原因探究の目的から光の曝射の許に於ける膠質粒子の數の變化、ブラウン運動の變化、電氣泳動の變化等目下研究を進めつゝある。

提 要

可視光線を吸収する膠質溶液が可視光線の曝射の許に於て其の滲透壓の増大する事を認めこれを炭素ゾル、金、銀ゾル、水酸化鐵ゾル、プロシヤ青溶液、ヘモグロビン、硫化砒素ゾルに就て實證した。

本研究の研究費の一部は東照宮三百年祭記念會より補助を受けた。こゝに感謝の意を表はす。

昭和五年三月

1) 最近 S. Roy a. N. R. Dhar (J. Phys. Chem. 34, 122 (1930) 數種の膠質に對して光による電氣傳導度の變化を測定してゐるが未だ決定的でない。