

(140)

(田村明雄) コロイド膜を透過しつつある鹽化
加里溶液の滲透壓と其の透過量との關係 (豫報)

コロイド膜を透過しつつある 鹽化加里溶液の滲透壓と其の透 過量との關係 (豫報)

田 村 明 雄

溶液内に於ける溶質分子の擴散運動を起す原動力は、滲透壓であると考へられる。然し擴散運動に就いて考察しようとする時は、溶媒の抵抗を考へ入れねばならない。

今一分子に k なる力が作用した時分子に與へらるる速度は

$$v = \frac{k}{R}$$

で表はされる。こゝに R は分子の摩擦抵抗 (Reibungswiderstand) と稱す可きもので分子の直径、液の粘着度等に関する恒數である。

今溶液一立中に溶質の ν 互分子が存在する場合、従つて實際には νN 分子が存在してゐる場合 (N はアボガドロの數) これに K なる力が作用する時は第一式に従つて擴散速度は

$$v = \frac{1}{\nu N} \cdot \frac{K}{R}$$

今此の式を變形して

$$\nu v = \frac{1}{N} \cdot \frac{1}{R} \cdot K$$

の如くすれば、左邊は溶質の濃度 ν と擴散速度との積で、即ち毎秒溶質が單位横斷面を通つて移動する量である。

こゝに N, R は恒數なる故に擴散する溶質の量は K に比例する。アインシュ

—(原 報)—

(田村明雄) コロチオン膜を透過しつゝある鹽化
加里溶液の滲透壓と其の透過量との關係 (豫報)

(141)

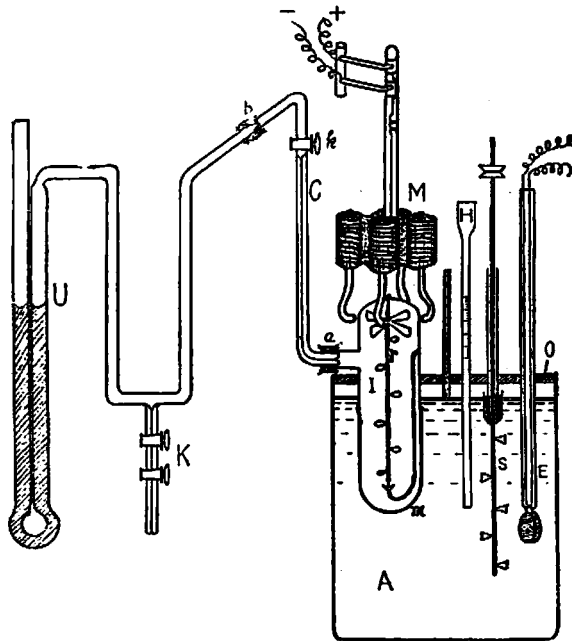
タインによれば K は滲透壓 P の勾配 $-\frac{dP}{dx}$ によつて與へられる。

本實驗は同様の關係が膜透過現象の際にも成立してゐるかを見やうとして行つたものである。

膜透過現象は自由擴散の一定度制限された形と見る事が出来る。故に本實驗に於ては透過しつゝある液の實際に示す滲透壓を π とし透過量が此の π に比例するや否やを見たのである。勿論此の透過しつゝある滲透壓の實測値は所謂滲透壓とは意味を異にし膜の内外の濃度を n_1, n_2 として $PV = (n_1 - n_2) RT$ より計算したる滲透壓 P よりは遙かに桁の低いものである。

實驗裝置

第一圖



- 1) $\frac{dP}{dx}$ の x は擴散の方向の坐標である。

—(原 報)—

(142) (田村明雄) コロチオン膜を透過しつゝある鹽化加里溶液の透過壓と其の透過量との關係 (豫報)

第一圖は實驗裝置の略圖を示す。

A は外部容器, I は内部容器である。共に硝子製圓筒で出来てゐる。m はコロチオン膜で K の方から加はる對抗壓によつて歪を生ぜない様な堅牢なものでなければならぬ。

m は絹糸で固く I に結び付けてある。r は内部容器内の攪拌器で、やはり硝子製であつて兩端には白金線が付けてある。白金線は滑かな硝子製軸受に軽く支へられてゐて容易に廻轉する事が出来る。なほ r の上部には錆止塗料を施したプロペラ型の軟鐵片が取り付けられてある。M は電磁石でモーターで廻轉する様になつてゐる。今 M が廻轉し始めると r は此につれて輕快に攪拌を始める。H は外液を注ぎ込む入口で、兼ねて外液の水面の高さを示す様になつてゐる。S は外液の攪拌器で水銀で氣密にしてある。E は外液の電氣抵抗を測る白金電極である。C は内液の水面の移動を見る毛細管で、a 點及び b 點は摺り合せて連結されてゐる。K は對抗壓調節器に至る活栓で、U は水壓力計である。内容器、外容器、其の他液に浸る部分はすべてバイレツクス硝子で作つた。

實驗方法

先づ内部容器 I に 0.1N. の鹽化加里液を充たし、別に豫め一定量の同液を吸ひ込んで固く活栓を閉ちてある C を氣胞の生ぜない様に注意しながら I に挿入する。次いでコルク栓 O をパラフィンで完全に閉鎖し、I の頭が全く水中に隠れるまで全容器を恒温槽に浸し、M の廻轉を始める。斯くて全く裝置が調つた後恒温槽 (25°C) と同温に温めた電導度用水を H から注ぎ込む。そして膜 m が完全に外液に浸つた時を零時として、それから60分後から測定をめる。

實驗にはメルク製の鹽化加里を使用した。

透過速度測定

實驗に着手するに先だち果してこの裝置に於て透過が完全に行はれるか何うか

1) 製法; 物理化学の進歩第三卷第一輯 3 頁

(田村明雄) コロゲオン膜を透過しつつある鹽化
加里溶液の滲透壓と其の透過量との關係 (豫報)

(143)

を知る必要がある。然るに筆者は豫備實驗に於て鹽化加里の透過速度を測定して
見ると常に恒數の宜き一致を見たから此の裝置は透過現象を理想的に行はせるも
のと認めた。

第 一 表

實驗番號	時間(分)	外液の濃度(N.)	内外兩液の濃度差 (N.)	$k \times 10^6$
	80	0.00108	0.07008	30
	100	0.00128	0.06454	29
	120	0.00147	0.05944	29
	140	0.00164	0.05457	29
	160	0.00179	0.05042	29
	180	0.00193	0.04626	29
	200	0.00206	0.04195	28
	220	0.00217	0.03823	29
				平均 29
II	80	0.00108	0.07008	30
	100	0.00129	0.06427	28
	120	0.00147	0.05928	29
	140	0.00164	0.05457	29
	160	0.00180	0.05014	29
	180	0.00194	0.04543	29
	200	0.00207	0.04206	29
	220	0.00218	0.03961	28
				平均 29

透過速度の計算に就て

Bethe¹⁾ Brintzinger²⁾ 宮崎氏等³⁾が透過速度に就て色々な計算式を誘導して居るが

- 1) Bethe, Z. phy. Chem. 112, 250 (1924)
- 2) Brintzinger, Z. anorg. u. allg. Chem. 168, 145 (1927)
- 3) 宮崎, J. Biophysics 2, 257 (1927)

(144)

(田村明雄) コロゲオン膜を透過しつつある鹽化加里溶液の滲透壓と其の透過量との關係 (豫報)

彼等は何れも恒数の宜き一致を得るためには内外兩液共充分に攪拌する事を必須條件にしてゐる。

今一般に信ぜらるゝ様に充分な攪拌の許に於ては外部溶液の濃度の増大は内外兩液の濃度の差に比例するものとすれば次の關係式が成立する。

$$dC_A = K(C_I - C_A)dt \dots\dots\dots(1)$$

$$\text{但し } C_I > C_A$$

C_A外液の濃度

C_I内液の濃度

t 時間

内部溶液の最初の濃度を C_0 、その容積を V 、外部溶液の容積を v とし、外液の濃度が零から C_A に昇つたとすればその時の内液の濃度 C_I は

$$C_I = C_0 - \frac{v}{V} C_A \dots\dots\dots(2)$$

(2) 式を (1) 式に代入して

$$dC_A = K\left(C_0 - \frac{v+V}{V} C_A\right)dt$$

$$\frac{dC_A}{C_0 - \frac{v+V}{V} C_A} = Kdt$$

積分すれば

$$-\frac{V}{v+V} \cdot \ln\left(C_0 - \frac{v+V}{V} C_A\right) = Kt + \text{const.} \dots\dots\dots(3)$$

然るに筆者は外液として電導度用水を用ひたから

$$t=0, \quad -\frac{V}{v+V} \ln C_0 = \text{const}$$

因て (3) 式は

$$-\frac{V}{v+V} \ln\left(C_0 - \frac{v+V}{V} C_A\right) = Kt - \frac{V}{v+V} \ln C_0$$

—(原 報)—

(田村明雄) コロイド膜を透過しつつある鹽化
加里溶液の滲透壓と其の透過量との關係 (豫報)

(145)

$$\frac{V}{v+V} \ln \frac{C_0}{C_0 - \frac{v+V}{V} C_A} = Kt$$

$$\frac{1}{t} \cdot \frac{1}{2.3} \cdot \frac{V}{v+V} \log \frac{C_0}{C_0 - \frac{v+V}{V} C_A} = \frac{K}{2.3} = k$$

第一表の k は此の式に従つて計算したものである。

滲透壓 π の測定に就いて

Sørensen¹⁾ はコロイド液の滲透壓を測定するため一種の装置を考案し、コロイド液を入れる容器につく毛細管の液面の移動は滲透壓と對抗壓との差に比例すると云ふ事實に基いて多くのコロイドの滲透壓を測定してゐる。堀場教授及馬場氏²⁾ は Sørensen の装置を改良して膠質溶液の滲透壓の光に対する影響を測定した。筆者は堀場教授及馬場氏の装置を改良して使用したのであるが筆者の場合には鹽化加里が刻々に透過しつつあるから種々異つた對抗壓に對して同時に多數の測定を行ふ事が出来ない。故に豫め使用する膜の透過度を測定してこの透過度は實驗中不變と云ふ假定の許に與へられた對抗壓に對して毛細管液面の移動速度を測定し、これから直ちに滲透壓を計算した。

透過度の測定には膜の内外兩液の鹽化加里の濃度を同一にして色々な對抗壓に對して毛細管液面の移動速度を測り、これを直角座標に示して得た直線の傾斜で定めた。異つた濃度に就て此くの如くして得た諸直線は全く相重ぬる事は出来なかつたけれども、然し常に正しく相平行するのを見たので濃度は異つて來ても同一膜では透過度に變化を來さないものと見做す事が出来る。

實驗結果

滲透壓 π 及び外液の電氣抵抗 Ω の時間的變化を測定した實測値の一例を示せば第二表の様である。

1) Compt. Rend. du Laboratoire de Carlsberg. 296 (1917)

2) 物理化学の進歩第三卷第一輯 p. 1

(146) (田村明雄) コロゲオン膜を透過しつつある鹽化加里溶液の滲透壓と其の透過量との關係 (豫報)

第 二 表

(實 驗 番 號 V)

時 間	滲透壓 卩	外液の電氣抵抗 Ω	時 間	滲透壓 卩	外液の電氣抵抗 Ω
(分)	(mm.H ₂ O)	(オーム)	(分)	(mm.H ₂ O)	(オーム)
80	—	195.1	142	191.5	—
81	209.0	—	147	189.0	—
86	209.0	—	152	186.0	—
89	206.0	—	160	—	123.1
100	—	167.5	163	185.0	—
106	203.5	—	170	182.5	—
111	200.5	—	180	—	114.3
120	—	148.3	184	181.5	—
124	194.0	—	189	181.5	—
133	191.5	—	200	—	107.5
140	—	124.0			

第二圖はこれ等を圖示したものであり、第三表は第二圖から得た値である。

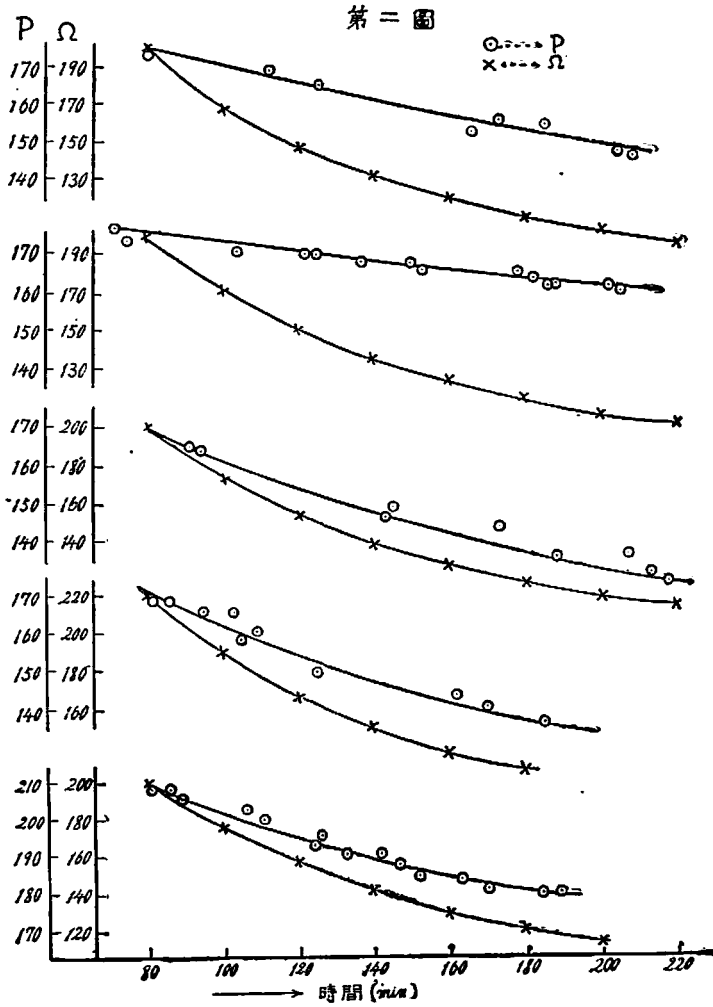
第 三 表

實驗番號	時 間	滲透壓 (卩)	外液の電氣抵抗	實驗番號	時 間	滲透壓 (卩)	外液の電氣抵抗
	(分)	(mm.H ₂ O)	(オーム)		(分)	(mm.H ₂ O)	(オーム)
I	80	174	200.7		120	171	151.2
	100	170	171.3		140	169	136.1
	120	166	151.3		160	167	124.8
	140	163	136.5		180	165	116.0
	160	158	124.9		200	163	103.7
	180	154	116.0		220	161	103.2
	200	153	103.9	III	80	169	202.7
	220	148	100.8		100	162	173.9
					120	155	154.1
II	80	176	199.5		140	148	139.2
	100	174	170.7				

—(原 報)—

(田村明雄) コロヂオン膜を透過しつつある鹽化加里溶液の滲透壓と其の透過量との關係 (豫報)

(147.)



—(原 報)—

(148) (田村明雄) コロチオン膜を透過しつつある鹽化加里溶液の透過壓と其の透過量との關係 (豫報)

IV	160	143	128.1	V	180	138	129.2
	180	138	119.1				
	200	134	112.0		80	211	195.1
	220	130	106.0		100	203	187.5
					120	197	148.3
	80	171	222.2		140	191	134.0
	100	162	189.0		160	186	123.1
	120	155	166.6		180	182	114.3
	140	148	151.0		200	179	107.5
	160	143	138.9				

第二圖及び第三表は透過壓が外液の電氣抵抗從つて内液の濃度の減少に並行して小さくなることを示してゐる。

第 四 表

實驗番號	時間(分)	外液濃度(N.)	各20分間に透過したKClの量(mol)	透過壓P(mm.H ₂ O)	各20分間に於ける平均透過壓P.
I	80	0.00108	0.000224	174	172
	100	0.00128	0.000212	170	168
	120	0.00147	0.000190	166	164
	140	0.00164	0.000168	163	160
	160	0.00179	0.000157	158	156
	180	0.00193	0.000145	154	153
	200	0.00206	0.000123	153	150
	220	0.00217		148	
II	80	0.00108	0.000235	176	175
	100	0.00129	0.000201	174	172
	120	0.00147	0.000190	171	170
	140	0.00164	0.000179	169	168
	160	0.00180	0.000157	167	166
	180	0.00194	0.000145	165	164
	200	0.00207	0.000123	163	162
	220	0.00218		161	

—(原 報)—

(田村明雄) コロイオン膜を透過しつつある鹽化加里溶液の滲透壓と其の透過量との關係 (豫報)

(149)

III	80	0.00106	0.000224	169	165
	100	0.00126	0.000202	162	158
	120	0.00144	0.000179	155	151
	140	0.00160	0.000168	148	145
	160	0.00175	0.000147	143	140
	180	0.00188	0.000134	138	136
	200	0.00200	0.000123	134	132
	220	0.00211		120	
IV	80	0.00097	0.000201	171	166
	100	0.00115	0.000190	162	159
	120	0.00132	0.000168	155	151
	140	0.00147	0.000145	148	145
	160	0.00160	0.000134	143	141
	180	0.00172		138	
V	80	0.00111	0.000224	211	207
	100	0.00131	0.000213	203	200
	120	0.00150	0.000190	197	194
	140	0.00167	0.000168	191	188
	160	0.00182	0.000157	186	184
	180	0.00196	0.000147	182	181
	200	0.00209		179	

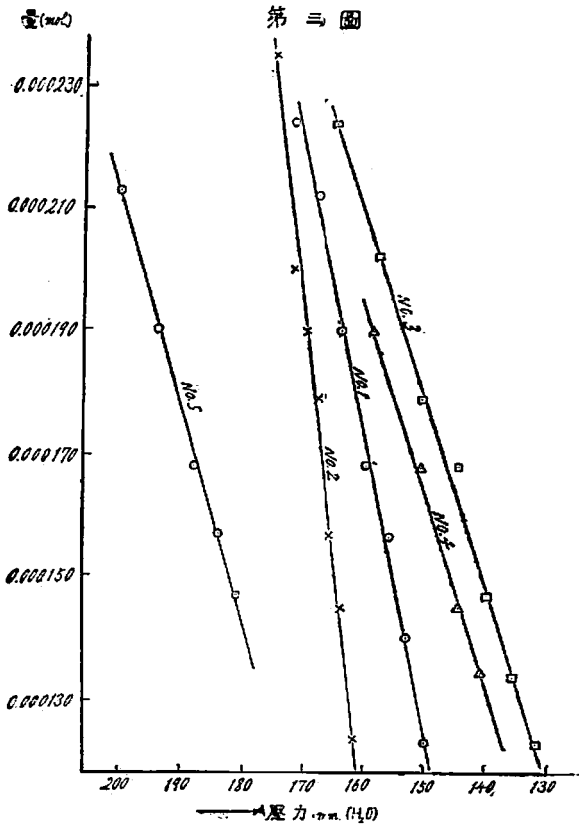
第四表は各 20 分間に透過した鹽化加里の量とその時間内の平均滲透壓とを表したもので、前者を縦軸にとり後者を横軸にとつて求めた諸點を結へば直線になる事第三圖に示す通りである。即ち單位時間に透過する鹽化加里の量はその時の滲透壓に比例する事を示してゐる。

結 論

膜透過現象に際して單位時間に透過する鹽化加里の量はその時示す滲透壓に比例し Einstein の理論は膜滲透の場合にも適用する事を實證した。

(150)

(田村明雄) コロチオン膜を透過しつゝある鹽化加里溶液の滲透壓と其の透過量との關係 (豫報)



〔豫考〕

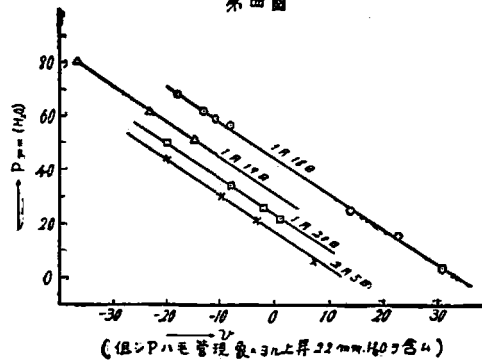
膜の透過測定に際し若し毛細管内の液面の移動速動が滲透壓と對抗壓との差に比例し他に何等障害が起らなかつたならば如何なる濃度の液を用ひても内外兩液の濃度に差のない限り透過度を求めた直線は v (毛細管液面の動き) = 0 を切る點に於て必ず P (對抗壓) = 0 を切らねばならない。然るに數回に亘つてよく清淨したコロチオン膜を用ひて以上の條件の許に零點を測定して見たが全く相一致する

—(原 報)—

(田村明雄) コロチオン膜を透過しつつある鹽化
加里溶液の透過壓と其の透過量との關係 (豫報)

(151)

第四圖



値を得る事が出来なかつた。亦一度實驗に使用した膜をよく洗滌した後同様に
して零點測定を行つて見ると第四圖の様に時間の経過と共に甚しく異つた直線を得
た。此の原因は明でないが膜の吸着現象が重大な原因の様に思れる。

終りにのぞみ本研究は堀場研究室にて行ひたるものなる事を附記し終始御懇切
なる御指導を賜りたる堀場教授に深き感謝を捧ぐ。