

熱力學的見地より見たる分散系の安定度に就て

小 野 宗 三 郎

現今膠質化學の領域に於て最も興味ある問題の一つは分散系の安定度が何に依つて保たれて居るかと言ふ事である。之に對して種々の立場より多數の論文が出て居るが、此處では此問題を熱力學的見地より考へた A. March¹⁾ の論文を紹介爲やうと思ふのである。

此處に分散系とは乳濁液でも、懸濁液でも、霧、烟、泡、其他一つの相が小さい粒子となつて他の相の中に分配されてゐるが如きものの總てを指すのである。此内分散粒子の半径が 10^{-7} — 10^{-5} cm 程度の大きさであるやうな系が膠質系であり、分散媒が液態なるものを膠質液と言ふのであるが、以下膠質系を膠狀液で代表せしめ、粒子が更に細くなつて 10^{-8} cm 程度の半径の粒子を含む系を溶液で代表せしめることにする。

膠質液に於ては分散粒子は液に對して殆んど溶解度を持たないのを特性とするから小粒子が自分を削つて大粒子へ持つて行くと云ふ事はないと考へられるからして、小粒子が次第に無くなり大粒子は益々大きく益々數を減少して遂に非常に大なる塊と成つて分散系としての特性を失ふに至ると云ふが如き系の安定度の低下消失と言ふ事は、粒子相互の合一による他は無いのであるが、斯る液に於ては粒子は體積に比して異常に大きい界面を持ち従つて自由エネルギーたる界面エネルギーを異常に多く持つてゐるから粒子の合一に依つてエネルギーを減少せしめんと欲して居るのであるそれが粒子の所謂ブラウン運動による衝突によつて絶えずその機會が與へられて居るわけであつて系が安定なる爲には是に對抗する力が必要なわけである。

第一に考へられるのは粒子の電荷と言ふ事である。膠質粒子はイオンの吸着並に其他に依つて普通電氣を荷ひその電氣と反對の電氣を有するイオンに依つて外圍を造つて所謂電氣二重層を形成して居るのであつて、同符號の電氣の反撥力によつて合一に反抗して居ると考へられるのである。膠質液に電解質を加へる事に依り粒子に反對符號の電氣を荷ふイオンを吸着せしめ粒子の電荷を下げると凝固が起るのであるが斯くの如き事から見て膠質粒子には或る最小量の電荷が必要であるやうである。然し假疎媒膠質液でも粒子の電荷だけで系の安定度が保たれて居るやうなのは例外であつて例へば油と水との^{2) 3)} 乳濁液では電氣二重層の電位差が 0.03 Volt であつて之では合一に逆へそうにないと言ふ計算になる。其故尙他の力が系の安定さに力を致して居るに違ひないのである。其内最も重要なものは古くからよく出て居るが粒子が第三の物質を吸着して界面に膜を作り粒子相互の剥出の接觸から免れてゐると考へる事である。斯の如き考へ方は膠質液の或る物では臆く當嵌るのである。例へば油と水との乳濁液では乳化剤たる第三の物質を須つて始めて生成され又安定化されるのであつて、此時粒子の表面に吸着された乳化剤が膜を作つて粒子の界面張力を低下せしめ又機械的な抵抗物とも成つてゐるので、此吸着層が非常に粘度が高く^{4) 5)} なれば益々機械的抵抗力は増大して粒子の合一に際しては此膜を引裂く爲に當然多大のエネルギーを要する譯である。粒子が合一する時には先づ粒子の剥出の接觸が起り次いで融合合ふと言ふ風に進むものであるから、假粒子に電荷に依る反撥力が無くとも薄い膜さへあれば先づ第一段の過程に於て抵抗する譯である。

以上の如く膠質液を安定化する重なる力は粒子の電荷によるもの、界面に於ける被吸着物の作る膜に依るものとであると考へたが、溶液も膠質液の極限のものとし分子にも界面張力を附與し二相系

の極端な場合として一應考へて見ることにするが、此系の安定條件は膠質液に於けるものと大差がある事は明かで吸着層に依る膜等又電氣的反撥力も働いて居るわけではないのである。溶液に於ては粒子の極度に小さい爲其粒子の熱運動が粒子の合一を妨げるに充分であるが粒子が大きく成つて膠質液となれば最早熱運動に依る分散能力は殆んど零と成つてしまふと考へられるのである。さて愈々之より一般に分散系の安定化因子たる、熱運動、電荷、及吸着層に依る三力と、粒子の界面張力に依つて合一せんとする力とが如何に拮抗して居るかを熱力學的立場より詳にして以上述べたやうな考へ方を式の上に實證して見たいと思ふのである。

今液態分散媒に球狀で半径 r cm の等大の固又は液態の粒子が分散して居る系を造つたと考へる、此系が平衡に達するならば始めの大きさの粒子 (第一類)、その粒子二個の合一に依つて出来る2倍の大きさの粒子 (第二類)、3倍、4倍、……、 i 倍の粒子 (第 i 類)、……があり得るであらうがそのモル数を夫々 $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i, \dots$ とし分散媒のそれを n_0 とする。斯る分散系に一般に稀釋溶液の理論が成立するものと假定して此系の熱力學的電位 (恒溫恒壓) $\phi_{(P,T)}$ を考へる。S をエントロピー、E をエネルギー、T を絶対溫度、P を滲透壓、V を體積とすれば、 $\phi_{(P,T)}$ は次式で表はされる。

$$\phi_{(P,T)} = S - \frac{E - PV}{T}$$

今 S 及び E を $n_0, n_1, n_2, \dots, n_i$ の函數として表はす、即溶媒、第一類の粒子、第二類の粒子、……、第 i 類の粒子、……、の一モルの持つエントロピーを夫々 $S_0, S_1, S_2, \dots, S_i, \dots$ とすると、

$$S = n_0 S_0 + n_1 S_1 + n_2 S_2 + \dots + n_i S_i + \dots \\ - R (n_0 \log c_0 + n_1 \log c_1 + \dots + n_i \log c_i + \dots),$$

此處に R は普遍氣體常數であり、c は濃度を表はす。

$$c_i = \frac{n_i}{n_0 + n_1 + n_2 + \dots}$$

又第 i 類の粒子一個の持つエントロピーを s_i 、同じ粒子一個の表面積を f_i とし、 $\mathcal{N}_i$ で粒子數を表はし、N をアボガドロの數とすれば、

$$n_i S_i = \frac{\mathcal{N}_i}{N} s_i$$

であり是には粒子の表面に属するエントロピーを除いてあるから各類の粒子の單位表面積の持つエントロピーを皆等として s' で表はすと、S の表現は次の如くなる。

$$(1) \begin{cases} S = n_0 S_0 + \frac{1}{N} \{ \mathcal{N}_1 s_1 + \mathcal{N}_2 s_2 + \dots \} \\ - \frac{R}{N} \{ N n_0 \log c_0 + \mathcal{N}_1 \log c_1 + \dots \} \\ + s' \{ \mathcal{N}_1 f_1 + \mathcal{N}_2 f_2 + \dots \} \end{cases}$$

又 $e_0, e_1, e_2, \dots, e_i, \dots$ を夫々溶媒分子、第一類の粒子、第二類の粒子、……、第 i 類の粒子、……の一個の持つエネルギー、 e' を單位表面積に持つエネルギーとすると、S に對應して E の表現は次の如くなる。

$$(2) \begin{cases} E = n_0 e_0 + \frac{1}{N} \{ \mathcal{N}_1 e_1 + \mathcal{N}_2 e_2 + \dots \} \\ + e' \{ \mathcal{N}_1 f_1 + \mathcal{N}_2 f_2 + \dots \} \end{cases}$$

同様に體積 V は

$$V = n_0 v_0 + \frac{1}{N} \{ \mathfrak{N}_1 v_1 + \mathfrak{N}_2 v_2 + \mathfrak{N}_3 v_3 + \dots \}$$

で與へられるから $\psi_{(P.T.)}$ は次の如くなる。

$$\begin{aligned} \psi_{(P.T.)} = & n_0 \left(s_0 - \frac{e_0 + pv_0}{T} \right) + \frac{\mathfrak{N}_1}{N} \left(s_1 - \frac{e_1 + pv_1}{T} \right) + \dots \\ & - \frac{R}{N} \{ N n_0 \log c_0 + \mathfrak{N}_1 \log c_1 + \dots \} \\ & + \left(s' - \frac{e'}{T} \right) \{ \mathfrak{N}_1 f_1 + \mathfrak{N}_2 f_2 + \dots \}, \end{aligned}$$

而して

$$s_i - \frac{e_i + pv_i}{T} = \varphi_i \equiv \text{第 } i \text{ 類の粒子の表面に属するものを除いた全熱力学的電位}$$

$$s' - \frac{e'}{T} = \frac{a}{T} \equiv \text{界面自由エネルギー}$$

であるから、

$$(3) \quad \begin{cases} \psi_{(P.T.)} = n_0 \varphi_0 + \frac{\mathfrak{N}_1}{N} \varphi_1 + \dots \\ - \frac{R}{N} \{ N n_0 \log c_0 + \mathfrak{N}_1 \log c_1 + \dots \} \\ - \frac{a}{T} \{ \mathfrak{N}_1 f_1 + \mathfrak{N}_2 f_2 + \dots \} \end{cases}$$

系が平衡に達すれば

$$(4) \quad \begin{cases} \delta \psi_{(P.T.)} = \frac{1}{N} \{ \delta \mathfrak{N}_1 \varphi_1 + \delta \mathfrak{N}_2 \varphi_2 + \dots \} \\ - \frac{R}{N} \{ \delta \mathfrak{N}_1 \log c_1 + \delta \mathfrak{N}_2 \log c_2 + \dots \} \\ - \frac{a}{T} \{ \delta \mathfrak{N}_1 f_1 + \delta \mathfrak{N}_2 f_2 + \dots \} = 0 \end{cases}$$

然るに

$$n_0 \delta \log c_0 + n_1 \delta \log c_1 + n_2 \delta \log c_2 + \dots = n \delta (c_0 + c_1 + c_2 + \dots) = 0$$

であり而して今第一類の粒子が一部合一に依つて第二類の粒子になり第三類より大きい粒子は出来ないと云ふ條件、

$$\delta n_2 = -1/2 \delta n_1, \quad \delta n_3 = \delta n_4 = \dots = 0$$

を入れると

$$\delta \psi_{(P.T.)} = \frac{1}{N} \left(\varphi_1 - \frac{\varphi_2}{2} \right) - \frac{R}{N} \log \frac{c_1}{\sqrt{c_2}} - \frac{a}{T} \left(f_1 - \frac{f_2}{2} \right) = 0$$

變形して

$$(5) \quad \log \frac{c_1}{c_1^2} = -\frac{1}{R} (2\varphi_1 - \varphi_2) + \frac{a}{kT} (2f_1 - f_2), \quad k \equiv \frac{R}{N}$$

となる。(5) 式は平衡に達した系の第一類の粒子と第二類の粒子との濃度の關係を表はすもので一般には、

$$(6) \quad \log \frac{c_1}{c_1^2} = -\frac{1}{R} (i\varphi_1 - \varphi_i) + \frac{a}{kT} (i f_1 - f_i)$$

に依つて最初の粒子と各類の粒子との濃度關係が分る。

さて (5) に於て φ は一つの種類の粒子の表面に属する部分を除いた全熱力學的電位であるが此處で粒子に二種の熱運動があつて一つは分子相互の相對運動となつて居る内部的なもの他は粒子全體として自主的に運動する外部的なものがあると考へて φ を分けて前者を φ' で後者を φ'' で表はす。 φ' に就て考へれば粒子が合一する際に今迄表面にあつて φ' には屬して居なかつた分子が若干内へ入つて來てその熱運動を増大せしめるから φ' は合一に依つて變化を受ける量である、之を表はすには合一に依つて内部へ入る分子の質量は表面密度を σ とすれば $(2f_1 - f_2) \sigma$ であるからこの熱力學的電位は $(2f_1 - f_2) \sigma \frac{\varphi'}{M}$ (M = 分子量) となる。従つて $2\varphi_1 - \varphi_2' = -N(2f_1 - f_2) \sigma \frac{\varphi'}{M}$ であるから (5) 式は次の如くなる。

$$(7) \quad \log \frac{c_2}{c_1^2} = -\frac{1}{R} (2\varphi_1'' - \varphi_2'') + (2f_1 - f_2) \left(\frac{u}{kT} + \frac{\sigma \varphi'}{kM} \right)$$

然るに φ'' は粒子の熱運動の外部的なものであつて合一に依つて粒子の大きさが變化しても變らないものであつて瓦斯分子の熱運動と同種のものであり、 R とその大きさの程度を同くする。

$$f_1 = 4\pi r^2, \quad f_2 = 4\pi r^2 \sqrt[3]{\frac{4}{3}}$$

を (7) 式に代入し右邊の最終項を $\frac{u}{kT} >> \frac{\sigma \varphi'}{kM}$ なる理由に依つて勘定に入れなければ

$$(8) \quad \log \frac{c_2}{c_1^2} = -\frac{\varphi''}{R} + \frac{4\pi r^2 (2 - \sqrt[3]{4}) u}{kT}$$

となる。(8) 式に於て c_2 が c_1 に比して餘り大ではないといふ時には合一がさほど起らないで系が安定であると言ふ事であり、反對に c_2 が c_1 に比して非常に大きく又 c_1 が c_2 に比して遙に大である等々といふやうな時は始めの大きさの粒子は無くなり結局大きな單一體となつて沈降すると言ふ意味である。故に系が安定なる爲には (8) 式の右邊が 1 桁かそれとも高々 2 桁のある数 a よりも小さいことを必要とする。

$$\frac{0.4 u 4\pi r^2}{kT} < a$$

而して

$$k = 1.37 \times 10^{-16}, \quad T = 300$$

を上式に代入して粒子の半徑 r の限界を求めると

$$r < \sqrt{\frac{1.37 \times 10^{-16} \times 300}{1.6\pi a}} = 10^{-8} \sqrt{\frac{82a}{a}} \text{ cm}$$

となる。然るに a は同一液系では^{6) 7)} 10^3 の程度であり液-液系では 10^2 の程度である。 r の表現に入つて來る平方根は a が 2 桁であつても 2 桁を越えない。普通平方根は 1 桁であるから系が安定なる爲には粒子の半徑が 10^{-7} cm 以下でなければならぬと云ふ事になる。故に一般に半徑が 10^{-8} cm 程度か又は 10^{-7} cm と 10^{-8} cm との間にあるやうな粒子を含む分散系は熱運動だけでその安定度を持ち堪へる事が出来るが粒子の大きさがそれ以上になれば一般に熱運動だけでは安定さを保持し得ないで何か他の力を要すると言へる。されば熱運動だけでその系の安定度を保持出来る様な系を眞の溶液と言ひ他の分散系と區別して見るのは一つの面白い見方であると思はれる。又 (8) 式を見ると明かであるやうに a の小さいことは r の限界を上げるものであり、温度の上昇は分散度を高めるものである。又系の濃度が小であればあるほど安定度は高くなる。實際蔗糖等では薄い液であれば眞の溶液であるが濃厚に成ると膠質液としての性質を現はして來るのは小粒子の状態では不安定であるから濃度の小な状態を取らんとして凝固に依つて大粒子に成つたのであると考へられる。

前述の如く 10^{-7} cm 以上の半徑を持つ粒子を含む分散系の安定さを説明するには熱運動だけでは

足りないと言ふ事に成つたから、第二の安定化因子たる電荷と言ふ事を考へて見る。斯る分散系に於ては粒子は所謂電氣二重層に依つて包まれて居るが、其二重層の厚さ δ を、 $\delta = 5 \times 10^{-7} \text{cm}$ と假定する。其電位差 ζ は、 $\zeta = \frac{e\delta}{\epsilon r(r+\delta)}$ である。此處に e は粒子の電荷、 ϵ は溶媒の透電係数とする今 $r \gg \delta$ であるから、 $\zeta = \frac{e\delta}{\epsilon r^2}$ とすれば、其電氣エネルギー $\mathcal{E}$ は、

$$\mathcal{E} = \frac{e^2 \delta}{2 \epsilon r^2}$$

である。今分散相の各粒子は全部電荷を持つて居て第一類、第二類、第三類、……、第 i 類、……の粒子一個の持つ電氣量を夫々 $e, 2e, 3e, \dots, ie, \dots$ とすると (2) 式の $\mathcal{E}$ の表現に

$$= \mathcal{N}_1 \frac{e^2 \delta}{2 \epsilon r_1^2 T} - \mathcal{N}_2 \frac{(2e)^2 \delta}{2 \epsilon r_2^2 T} - \dots$$

なる一列を附加しなければならぬ。依つて $\phi_{(P.T.)}$ の表現は (3) 式に對應して (9) 式の如くになり而して前と同様にして (5) 式に對應して (10) 式を得る。

$$(9) \quad \left\{ \begin{aligned} \phi_{(P.T.)} &= n_0 \phi_0 + \frac{\mathcal{N}_1}{N} \phi_1 + \dots \\ &- \frac{R}{N} \{ N n_0 \log c_0 + \mathcal{N}_1 \log c_1 + \dots \} \\ &- \frac{\alpha}{T} \{ \mathcal{N}_1 f_1 + \mathcal{N}_2 f_2 + \dots \} \\ &- \frac{\delta}{2 \epsilon T} \{ \mathcal{N}_1 \frac{e^2}{r_1^2} + \mathcal{N}_2 \frac{(2e)^2}{r_2^2} + \dots \} \end{aligned} \right.$$

$$(10) \quad \log \frac{c_2}{c_1^2} = - \frac{2\phi_1 - \phi_2}{R} + \frac{4\pi r^2 \alpha}{kT} (2 - \sqrt[3]{4}) - \frac{\delta}{kT \epsilon} \frac{e^2}{r^2} (r^3/2 - 1)$$

を得る。右邊の第三項は粒子に電荷を與へた爲に附加されたものであつて負であるから之だけ左邊の値を小さくして居る、即ち電荷は安定化因子たる働きを持つて居るものである。

系の安定條件を求めるのに前と同様にして

$$\frac{1}{kT} (4 \pi r^2 \alpha \times 0.4 - \frac{\delta e^2}{\epsilon r^2} \times 0.26) \leq a$$

と置き、エネルギー、を ζ にて置き換へて、

$$4 \pi r^2 \alpha \times 0.4 - \zeta^2 \frac{\epsilon}{\delta} \times 0.26 \leq \frac{akT}{r^2}$$

$$(11) \quad \therefore \zeta \leq \sqrt{\frac{4\pi r^2 \alpha \times 0.4 \delta}{\epsilon \times 0.26} - \frac{akT \delta}{\epsilon r^2 \times 0.26}}$$

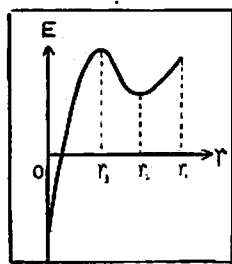
之は系が安定なる爲に必要な電位差を表はすものである。然るに Powis の研究した安定な油と水との乳濁液を例に取れば、 $\alpha = 48 \text{ dyne/cm}$, $\epsilon = 81$, であるから之を上式に代入すれば平方根内の第二項は第一項に比して見逃せるから (11) 式は (12) 式の如くなる。

$$(12) \quad \zeta \leq \sqrt{\frac{1.6 \times 48 \times 5 \times 10^{-7} \pi}{0.26 \times 81}} = 2.39 \times 10^{-3} \text{ e.s.u.} = 0.72 \text{ volt.}$$

されば乳濁液の安定なる爲には ζ が少くとも 0.72 volt 無ければならぬと言ふ事になる。然るに實際 Powis が測つた所に依ると 0.03 volt あれば充分であり一般に分散粒子の如何なる大きさのものでも最高 0.05–0.07 volt の電位差を示すのみであるから熱運動と電荷だけで安定さを保持して居ると考へる時に必要な電位差の僅に十分の一にも足らないのであつて、以上の二力では未だ系の

安定さを保証する事は出来ないと云ふ事になる。先に $\delta=5 \cdot 10^{-7} \text{cm}$ と假定したが之は此考察の正しさに影響を與へるものではない。即ち二重層が單分子層から成つて居て、 10^{-8}cm の程度の厚さに近いと言ふ事を認めても臨界電位差は 5—10 倍に成る位であり又 α は水と油との界面では比較的小さいが固液界面では 1 桁は普通大きくなるからこの値は益々實在より離れて来るわけである。 $r < 10^{-7} \text{cm}$ なる粒子を含む系では (11) 式に於て平方根内の第二項は相當な大きさに成つて来るから省略出来ないのではこの値は減少し、ために實在の値に近づいて来るので、斯る系では電荷に依つて安定化されて居ると言ふ事になるが之は既に熱運動だけでも安定化されて居ることであり問題にならない。其故結局 $r > 10^{-7} \text{cm}$ なる粒子を含む分散系の安定なるためには粒子の熱運動と粒子の電荷に依る作用の他に尙第三の吸着層に依る膜の働きを必要とすることになる。

既に前にも述べた通り乳濁液に於ては安定剤たる石鹼が界面に膜を造り是が界面張力を下げると共に Clowes⁹⁾ が考へた様に一つの機械的の抵抗物とも成つて二つの粒子の剥出しの接觸を妨げてゐると思はれる。又 Wo. Ostwald¹⁰⁾ も互に極く接近した粒子は被覆層に依つて互に跳ね返ると言ふ見解を持つて居る。元來吸着層の作用は其吸着に依る界面張力の低下だけでは理解出来ないのであつて、Ellis の測定した様に界面張力の減少は比較的少ないのであるから Wo. Ostwald. の言ふ如き反撥力を考へねばならぬが March は二つの粒子が近寄つて來て互に接觸し次いで融合するといふ過程を以下に述べる様な假設に依つて説明しやうとして居る。今一個の粒子の周りに粒子の中心から半径 r_1, r_2 の距離に擴る二球面に依つて挟まれた空間を考へこの空間には第二の粒子の中心がある間は引力が働くと言ふやうな性質があるとする。第二の粒子の中心が r_2 の距離ある所へ來れば丁度兩粒子は吸着層に依つて接觸するので更に近づかうとすれば侵入し合ふ部分にある吸着されたものを外へ放出しなければならぬ。此爲に要する仕事だけ剥出しの接觸に抵抗して居る譯である。吸着層に依る反撥力が打負かされた時の位置 r_3 の距離より始めて粒子相互の引力が働き出し遂に粒子は融合するに至る。此過程をエネルギー、距離の關係で表はすと圖の如き曲線に類したものと成るであらう。 r_2 の位置にある時はエネルギー最小の時であるから凝固の過程に於ける一つの準安定の状態であり粒子の運動のエネルギーがエネルギー最大の状態に迄持ち來たすに充分なだけあるならば r_3 の位置となり之よりエネルギーは急速に落下して第二の最小値の安定状態と成つて凝固するのである。故に吸着層の作用は粒子の互の融合せんとする力を完全には作用せしめないで r_2 の距離に停滯せしめ特別の好條件の下に於てのみ尙一層の粒子の接近を許容すると言ふ様に理解するのである。



斯くの如き接觸状態にあるものは吸着層のあるときはない時より他の安定化因子の働きは少しであつても充分に凝固に抵抗する様に成つて居るので此時は電氣運動電位差が比較的小さい値に成つてゐる事が説明される譯である。

此考察を計算に移して把握せんとする事は著しく困難であつて如何なる熱的電氣的條件に於て與へられる系が粒子の接觸の状態に成るのから免れて居るかと言ふ事を熱力學的式で表はす事が第一であらうが其には接觸した位置に並ぶ時粒子間に働く引力と電氣二重層の斥力とを知らねばならないが是は殆んど不可能に近い。唯接觸する状態に持ち來たすのには融合の全過程に抵抗するものより著しく少ない電位差で妨げられると言ふ事を推測するに止まる。

以上の熱力學的運算の產出する結果を總括すると、

1. 半径が 10^{-7}cm より小なる粒子を含む分散系 (眞の溶液及眞の溶液と膠質液との中間にある分散系) の安定度は粒子の熱運動のみ (又は主として) に依つて保持されて居る。

2. かかる分散系の分散度は濃度の大きくなるにつれて減少し、温度が高くなると共に増大する。

3. 半径が 10^{-7} cm より大きい粒子を含む分散系(膠質系及其以上の大粒子を含む分散系)の安定さは粒子の熱運動によつても又電荷に依つても説明されない。

と言ふ事である。

March は其故斯る系では

粒子を取巻いた被吸着物の造る囊の働きに依つて粒子相互の剥出しの接觸を妨げて居ると考へる事に依つてのみ安定さが説明されると言つて居るのである。

されば疎媒分散系¹¹⁾ ($r > 10^{-7}$ cm) でも親媒分散系の如く溶媒を吸着して被吸着イオンと共に薄い乍らも一つの囊を造つて安定度を保つてゐると考へねばならぬ。而して斯く考へる事の無理な系にあつては非常に遅い速度ではあるが漸次凝固に向つて進行して居ると見なければならぬのである。

文 献

- | | |
|---|--|
| 1) March, A., <i>Ann. Physik.</i> , 84 , 605 (1927). | (1900). |
| 2) Ellis, R., <i>Z. physik. Chem.</i> , 78 , 321 (1912); 80 , 597 (1912). | 7) Hulett, G. A., <i>Z. physik. Chem.</i> , 37 , 385 (1901). |
| 3) Powis, F., <i>Z. physik. Chem.</i> , 89 , 136 (1914). | 8) v. Hevesy, <i>Kolloid-Z.</i> , 21 , 129 (1917). |
| 4) Donnan, F. G. u. Potts, H. F., <i>Kolloid-Z.</i> , 7 , 208 (1910). | 9) Clowes, G. H. A., <i>J. Phys. Chem.</i> , 20 , 407 (1916). |
| 5) Ramsden, W., <i>Z. physik. Chem.</i> , 47 , 336 (1904). | 10) Ostwald, W., 'Grundriss der Kolloidchemie', 4 Aufl., S. 107. |
| 6) Ostwald, Wilh., <i>Z. physik. Chem.</i> , 34 , 496 | 11) 玉蟲文一, 科學, 3 , 449 (1933). |