

(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 (豫報) (I.)

或る種の膠質の滲透壓に 及ぼす光の影響 (豫報)

堀 場 信 吉
馬 場 日 出 男

膠質の滲透壓は可なり古くから多くの人に依つて研究されて居るが其れに及ぼす光の影響に就ては未だ何等の研究を見ない様である。吾等はある種の膠質の滲透壓は光に大に影響せられる事を發見したから此處に其の豫報を發表し様と思ふ。

本研究に着手した動機は英國の Porter⁽¹⁾の實驗室に於て Barkas⁽²⁾が研究した銀及び銅のハイドロゾルの光泳動 (Photophoresis) の實驗に興味を感じて尙ほ深くそれを研究し様と欲し Barkas の實驗を繰り返して見た處熱による對流作用其の他ある種の攪亂作用があつて光泳動と稱すべき現象を確然と定める事が出来なかつた。而して此の攪亂作用は或は膠質の滲透壓が光によつて變化するものでないかと云ふ想像をする様になつて光泳動の研究を中止して別に膠質の滲透壓に及ぼす光の影響の研究を開始したのである。

滲透壓の測定装置及び其の方法

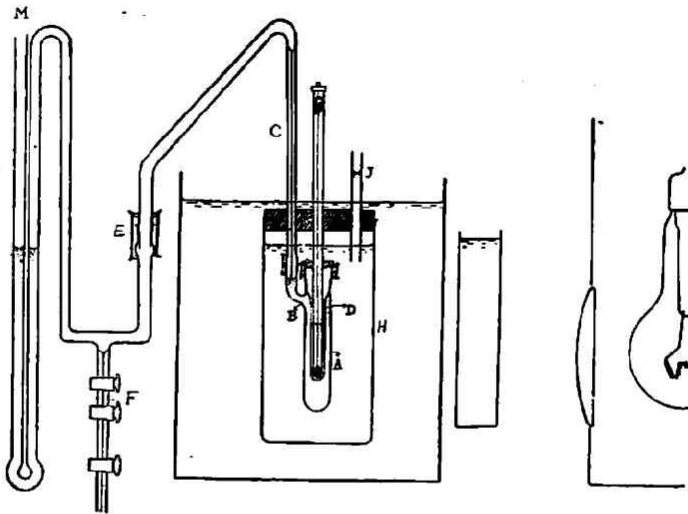
滲透壓測定装置は Sörensen⁽³⁾の用ひたのを少しく改良したものである。第一圖に於て A はコロチオン膜の袋であつて側管を有してゐる硝子 B 管に糸を以つて確く結び付けられてある。管 B には毛細管 C

1) Phil Mag., (7) 2, 1019 (1926)

2) Compt. Rend. du Laboratoire de Carlsberg, 296. (1917)

(2.) (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形響 (豫報)

第一圖



及び寒暖計の蔽ひとなれる硝子管 D とが摺合せて連結されてゐる。毛細管 C は耗の刻度を有しその他端は摺合せ E によつて水を入れた壓力計 M 及び壓力調節用活栓管 F と連結されてゐる。Beckmann の寒暖計 G の水銀球の部分は水を入れた硝子管 D に覆はれてゐて滲透計の内部の溫度を計り得る様になつてゐる。H は外液を入れる約 400cc. の硝子圓筒であつて J は外液の表面の位置を定める刻線を有した硝子管である。

今此の装置により滲透壓を測定するには先づ氣泡の出來ない様に注意して試料を滲透計内に充し B と C 及び D との摺合せの部分はゴム輪にて充分に引き締め外液を入れた H 管内にこの滲透計を浸けゴム栓 K によつて固定する。次に全装置を恒温槽内に入れ摺合せ E に依つて滲透計と壓力計とを連結し G の示す溫度が一定となつた時

(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 (原報) (3)

外液の表面を丁度 J 管の刻線の處に置き 18-24 時間放置する。此の間にもし滲透壓の高い試料を用ひた場合は内液が毛細管を昇り目盛を越えて終ふから M に於ける壓力を適當に調節して毛細管内の液面が殆んど動かない様にして置く。かくして後滲透壓の測定は毛細管内の液面の動く速度が滲透壓と對抗壓との差に比例すると云ふ事實に基いて行ふのである。

P を滲透壓, p_1, p_2, \dots を各對抗壓, v_1, v_2, \dots を對抗壓 p_1, p_2 に相當する毛細管液面の動く速度, a を膜の透過度とすれば

$$\frac{P-p_1}{v_1} = \frac{P-p_2}{v_2} = \dots = a,$$

故に $P-p_1 = av_1$

よつて各對抗壓に對して v を測定し圖上より $v=0$ の點を求めて滲透壓を決定する事が出来る。但し對抗壓は

M に於ける水面の差 + (C 内の液面の高さ - 毛細管作用) × 比重より定め得られる。

上述の方法に於て始め暗所に於て滲透壓を測定し然かる後滲透計に照明して滲透壓を測定したのである。

照明には滲透計より約 55cm の距離に瓦斯入電球 1500w のものに常に 14 アムペアの電流を通じたるものを置き大なる硝子のコンデンサー一個を用ひて行つた。熱線を吸収する水層は厚さ約 5 厘なる硝子箱の水層並に恒温槽の水層を加へて約 15 厘である。

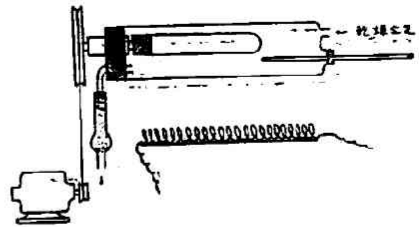
滲透計に用ふるコロヂオン膜の製法

本實驗に用ひるコロヂオン膜は測定の範圍の壓力に對して歪を生ぜざる充分の硬さを有し然も適當なる透過度を有し且つ無色透明でなくてはならない。この目的の爲めにコロヂオンは Karlbaum 製膜用のものを用ひた。先づ所要の大きさの試験管型の硝子管底部に小孔を

(4). (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 (豫報)

有するものを取り初め底部の小孔を塞ぐ爲めにコロチオンを塗り其が流れない程度に乾いた時第二圖に示す様滑車 A の軸に取り付け一分間約 40-50 回の廻轉數で水平に廻轉しながらコロチ

第二圖



オンを硝子管面に一様に塗り 5-10 分間乾して後約 20 度に傾斜して再びコロチオンを塗る。此の如き操作を三四回繰り返し最後に 1-1 $\frac{1}{2}$ 時間乾燥して水に浸け 3-4 時間の後に膜を抜き取り蒸留水中にて 4-5 日洗つた後使用するのである。コロチオン膜乾燥の際はこれを空中で行ふ時はコロチオン中のエーテルの蒸發に伴ふて空氣中の水分が膜の表面に凝縮して出來た膜は白色となる。故に圖の様に硝子管 B で覆ひその中に常に乾燥した空氣を送入して電熱器 D に作つて管内の溫度を 30 C 前後に保つ様にして乾燥し無色透明なるコロチオン膜を得る事が出來た。

實驗結果

(1) 硫化砒素のバイドロゾル

吾人の實驗に於ては膠質は可なりの安定度を有し且つある程度の濃厚なるゾルを必要とするにより先づ硫化砒素のバイドロゾルを選んだ。但し Freundlich 及び Nathansohn¹⁾ が既に此の硫化砒素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より出來る硫化水素の光による酸化の敏感劑なるを説き Murphy は光によつて硫化砒素ゾルの電氣傳導度の上昇を認め之を Freundlich の述べた様の光化學反應に歸した。よつて硫化砒素ゾルの光による

1) K. Z., 23, 258 (1921)

2) J. Am. Chem. Soc., 35, 16 (1923)

(柳橋信吉・馬場日出男) 或る種の膠質の滲透壓に及ぼす光の影響 (原報) (5)

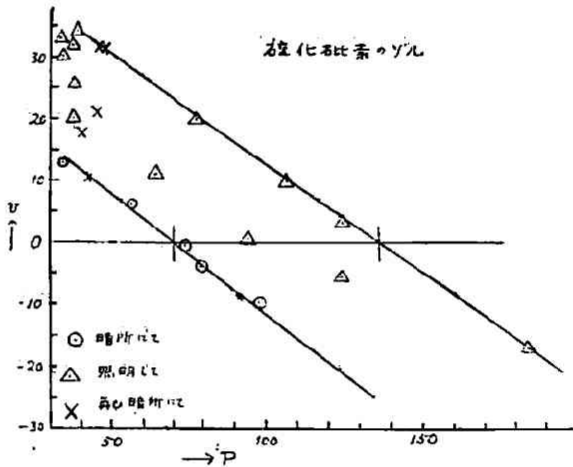
滲透壓の變化は當然期待し得べきものである。

試料の製法は亜砒酸を沸騰しつつある傳導度水に加へ其の溶解するを待つて酸化水素の飽和水溶液を加へ冷却して後酸化水素を通して所要の膠質を得る。尚ほ過剰の硫化水素を除くには水素を通じる。かくして得た膠質を十日間コロヂオン膜の袋にて透析し尚ほ滲透壓測定の前にフラスコに入れ 40°C 附近に於て水流ポンプで減壓として溶けてゐる瓦斯を除いた。

此の如き試料を用ひて滲透壓を測定した結果は第一表に示す如くで此を圖示すれば第三

第三圖

圖の如くなる。即ち暗處で滲透壓は 70.4mm (4°C の水柱) を示し照明してから時間と共に漸次増加し 5 時間 30 分後一定となり其の時の滲透壓は 135.0mm を示した。



照明によつて滲透計の温度の上昇は約 $\frac{2}{10}$ °C

である。次に光を断ちて恒温槽の温度を照明中の温度と等しくした處 1 時間 5 分後の測定に於ては滲透壓は照明中の値と約一致して居り其の後時間と共に減少して約 22 時間を後に於て初めの滲透壓と一致する様になつた。

硫化カドミウム及び硫化アンチモンのハイトロゾルに就て同様の實驗を試みたが共に照明によつて其の滲透壓の増加を認めたが此等

(6) (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 (豫報)

第一表

硫化砒素のゾル

比重	1.095
濃度	0.63% (重量)
毛細管作用	22.mm

t 測定的时间

R.T. 室温

v 3 分間に於ける毛細管内の液面の動き(顕微鏡の目盛による)

 P_1 Mなる壓力計に於ける水壓(mm.)

h 毛細管液面の高さ(mm.)

T 滲透計内の温度(Beckmann 寒暖計の読み)

 P_2 毛細管液面の高さより外液面の高さ及び毛管作用を減じ水壓に換算したるものP 總對抗壓(P_1+P_2) 4°C 水柱の壓(mm.)

t	R.T	v	P_1	h	T (29.30°C)	P_2	P
9. 5 ^{A.M.}	21.9	+13.	0	147.47	1.715	33.6	33.5
9.20	22.	+ 6	22.5	148.47	1.715	34.6	57.0
9.30	22.1	- 4	45.0	148.47	1.715	34.6	79.4
9.45	22.2	- 9.5	65.0	146.67	1.715	32.8	97.5
10.35	22.2	- 0.5	41.0	146.67	1.715	32.8	73.6
10.40 ^{A.M.}	より照明す。						
11.50	22.6	+20	0	151.00	1.861	37.2	37.0
0. ^{P.M.}	22.7	+11	26.5	151.73	1.861	37.9	64.2
0.10	22.7	+ 0.5	57.0	151.73	1.861	37.9	94.6
0.50	23.	- 5.5	89.0	150.30	1.865	36.5	124.1
1.10	23.	+25.5	0	151.58	1.865	37.8	37.6
1.50	23.1	+30.	0	147.67	1.865	33.8	33.7
2.30	23.3	+33.	0	146.75	.865	22.8	32.8

(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 (探報) (7)

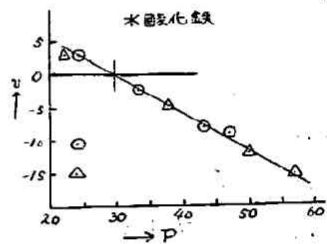
t	R.T	v	P ₁	h	T	P ₂	P
3.40	23.5	+32.	0	150.82	1.865	37.0	36.8
5.	23.7	+34.	0	152.09	1.865	38.3	38.1
5.10	23.7	+20.	41.0	150.6	1.365	36.8	77.4
5.20	23.8	-17.	149.5	149.31	1.865	35.4	184.1
5.25	23.8	+ 3.	8.9	149.22	1.865	35.4	123.8
5.35	23.8	+10.	7.1	150.22	1.865	36.4	106.9
5.45 ^{P.M.}	光を断つ						
6. 0 ^{P.M.}	23.7	+31.5	9.0	150.27	1.80	36.5	45.6
6.50	23.5	+31.	11.0	150.03	1.80	36.2	47.2
翌日 8.30 ^{A.M.}	21.5	+21.	11.0	148.05	1.78	34.2	45.0
2.40 ^{P.M.}	23.	+17.5	6.5	145.43	1.78	34.6	42.0
4.30	23.4	+10.5	10.0	145.98	1.78	32.1	42.0
4.40	23.4	- 9.	58.5	145.36	1.78	32.0	90.5

のハイドロゾルが不安定の爲めに充分なる數値が得られなかつた。

(2) 水酸化鐵のゾル

第四圖

鹽化鐵を加水分解して作つたものを15日間透析して試料とした。測定の結果は第二表及び第四圖に示すが如して照明によつて滲透壓の變化を認めなかつた。



第二表

水酸化鐵のゾル

比重	1.0024 (30°C にて)
濃度	0.31% (重量)
毛細管作用	26mm. 外液面の高さ 92mm

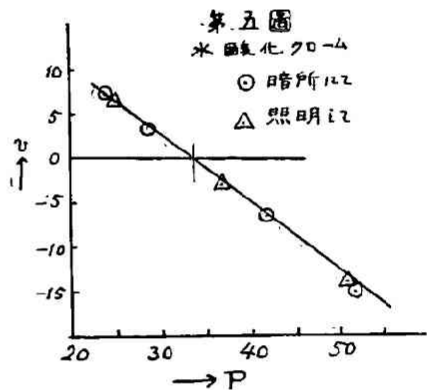
—(原報)—

(8) (加藤信吉・片崎日出男) 異なる種の膠質の滲透壓に及ぼす光の影響 (原報)

t	R.T	v	P ₁	h	T (29.72°C)	P ₂	P
9.10 A.M.	25.8	+ 3.	11.5	130.95	3.265	13.0	24.4
9.15	"	- 2.5	21.5	129.75	"	11.8	33.1
9.25	25.9	- 6.	30.0	127.53	"	10.0	39.4
9.55	26.0	- 9.	39.0	126.15	"	8.2	47.0
10.10	26.0	- 8.	35.0	123.38	"	8.4	43.2
10.15	より照明す。						
0 P.M.	26.6	+ 3	10.0	130.18	3.419	12.5	22.1
2.0	"	- 5	26.0	130.00	"	12.0	37.9
3.40	26.8	-15	49.0	126.42	"	8.4	57.2
4.0	26.9	-12	40.0	128.10	"	10.1	49.9

(3) 水酸化クロームのゾル

鹽化クロームを加水分解して作つたものを18日間透析して試料とした。測定の結果は第三表及び第五圖に示すが如く照明による滲透壓の變化を見出さなかつた。



(4) 墨の水溶液

炭素のコロイド滲透壓の光に

第三表

水酸化クロームのゾル

比重	1.0019 (30°C にて)
濃度	0.30% (重量)
毛細管作用	26.5mm. 外液面の高さ 92mm.

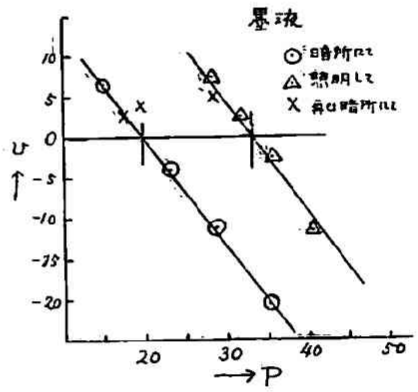
—(原報)—

（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 豫報（9）

t	R.T	v	P ₁	h	T (29.89°C)	P ₂	P
9.05 ^{A.M.}	20.0	+7.5	13.0	129.5	2.295	11.0	23.9
9.10	21.9	+3.5	18.0	129.0	"	10.5	28.4
9.25	22.0	-6.5	33.5	126.85	"	8.4	41.7
11.0	22.5	-15.	44.0	126.1	"	7.6	51.3
11.10 ^{A.M.}	より照明す。						
11.55	22.9	+6.5	13.0	130.24	2.46	11.8	24.7
1.40 ^{P.M.}	23.0	-3	26.0	129.18	"	10.7	36.6
3.30	23.2	-14	42.0	127.32	"	8.8	50.7

よる影響を見様と欲したが滲透壓の測定に適當なる炭素の膠質を得ること困難であつたから不純の恐れはあるが墨の水溶液に就て試みた。

第六圖



古梅園製の墨を瑪瑙の乳鉢で少しづつ水を加へてすり之を20日間透析して試料とした。其の測定結果は第四表及び第六圖に示す如くであつて暗處に於ては其の滲透壓19.8mmを示し照明する時は滲透壓は漸次増加し約2時間後一定となり33.3mmを示した。其れより2時間後再び測定したが其の滲透壓は一定であつた。次に光を斷ち恒温槽の溫度照明中の滲透計の溫度と等しくして滲透壓を測定した處其の値は漸次降下し約24時間の後初めの値と約一致した。

尚ほ墨液の中に保護膠質として含まれてゐるゼラチン自身の滲透壓は光の影響をうくるものであるか否かを見る爲め透明ゼラチン

(10) (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 (豫報)

ルに就て滲透壓の光による影響を見た處何等の變化をも示さなかつた。尙ほ又マステクスの如く光を吸収せず單に分散する乳白色の膠質に就ても其の影響を見た處光により滲透壓は何等變化を示さなかつた。

第四表

比重		量 液					
1.0035							
毛細管作用		32.mm.		外液面の高さ		29.mm.	
t	R.T	v	P ₁	h	T (25.0 °C)	P ₂	P
9.20 A.M.	18.2	+ 6.5	13.5	125.53	3.16	1.5	15.0
9.30	"	- 4	22.0	125.11	"	1.1	23.1
9.45	18.3	-20.5	34.5	124.65	"	0.6	35.1
10.30	18.7	-11	27.5	125.21	"	1.2	28.7
11.0	より照明す。						
1.0 P.M.	18.9	+ 7.5	27.0	125.31	3.41	1.3	28.3
1.40	19.0	- 2.5	34.5	125.01	"	1.0	35.5
1.50	"	-11.5	40.0	124.23	"	0.2	40.2
4.20	18.9	+ 2.5	31.5	124.19	"	0.2	31.6
4.25	光を斷つ。						
5.30	18.9	+ 5	27.5	125.1	3.36	1.1	28.6
翌日 8.50 A.M.	18.4	+ 4	18.5	125.32	3.37	1.3	19.8
4.30 P.M.	18.8	+ 2.5	16.0	125.42	3.37	1.5	14.4

(5) コンゴレット

Grübler社製の試料を傳導度水に溶かし滲透計内に入れて5日間透析した。此の時膜加水分解をなし黒赤色の濁濁を生じたから外液としてN/4000の苛性曹達液を用ひ一晝夜放置して元の透明なる液となつた後滲透壓を測定した。其の結果は第五表並に第七圖に示す様で

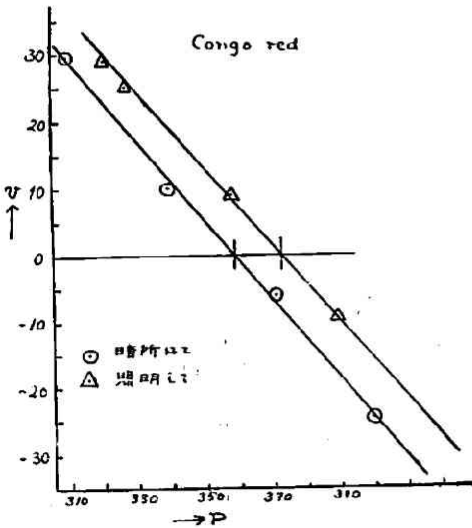
(堀場信吉・馬場日出男) 或る種の膠質の滲透壓に及ぼす光の影響 (豫報) (11)

第五表

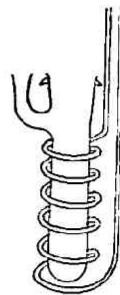
コンゴレット

比重	1.7003 (30.9°C 122)						
濃度	0.13% (重量)						
毛細管作用	30.5mm (30.1°C 122)			外液面の高さ 92,mm.			
t	R.T	v	P ₁	h	T (30.1°C)	P ₂	P
8.45 A.M.	25.8	+29.5	281.0	151.9	3,646	29.4	309.4
9.90	26.0	+10	310.0	152.5	"	30.0	338.9
9.10	26.0	- 6.5	342.0	151.8	"	29.4	370.2
10.0	26.0	-24	373.5	149.	"	27.1	399.2
10.10	より照明す。						
11.30 A.M.	26.8	+28	293.0	150.5	3,808	28.0	319.9
1.0 P.M.	"	+ 8	331.0	150.1	"	27.6	357.4
2.0	"	- 9	361.0	149.8	"	29.1	388.9
4.0	"	+25	298.5	151.3	"	28.8	326.1

第七圖



ある。即ち暗所に於ては 358.5 mm 滲透壓を有し照明して後 1 時間 20 分を経て一定となり 373.5 mm の壓力を示した。即ち暗所に於けるより 14 mm の上昇を認めた。



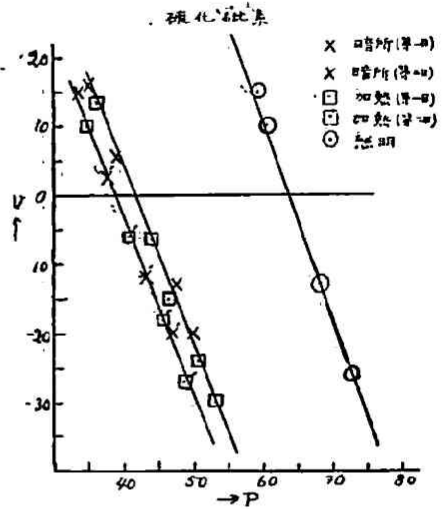
(12) (坂場信吉・馬場日出男) 或る種の膠質の滲透壓に及ぼす光の影響 (豫報)

(6) 硫化砒素のゾルに就て光と熱とに對する滲透壓の影響の比較.

上述の諸實驗に於て何れも照明する時は滲透計内の溫度が 0.1 - 0.2°C 上昇するから暗處に於て熱の影響を見る爲め第八圖の様に膜の

周圍に螺旋狀の細い硝子管を置き此の中にニクロム線に電流を通じて滲透計内の溫度を照明する事によつての上昇と同様ならしめた。其の際滲透壓測定結果は第六表並に第九圖に示した様であつて初め暗所で溫度 25.02°C に於て其の滲透壓は 42.0 mm を示してゐて溫度を 0.17°C 上昇せしめて測定した處 6 時間 30 分間殆んど其の滲透壓の變化を見なかつた。翌日其の儘にて

第九圖



第六表の I

硫化砒素のゾル

比重	1.0043						
濃度	0.51% (重量)						
毛細管作用	22.5mm.			外液面の高さ		92mm.	
t	R.T	v	P ₁	h	T (25.02°C)	P ₂	P
9:15A.M.	15.7	+16	21.0	128.53	3.12	14.1	35.0
9:30	16.0	+5.5	24.0	129.42	"	15.0	38.0
9:40	"	-13	34.0	128.13	"	13.7	47.6
10:10	16.2	-20	36.5	128.05	"	13.7	49.9

(堀場信吉・馬場日田男) 或る種の膠質の滲透壓に及ぼす光の影響 (續報) (13)

t	R.T	v	P ₁	h	T	P ₂	P
10.30	よりニクロームに電流を通じて温度を上昇せしむ。						
11.36 A.M.	16.2	+13.5	23.0	127.75	3.29	13.3	36.2
0 P.M.	"	-6.5	31.0	127.32	"	12.9	43.8
3.0	"	-24	38.5	126.59	"	12.1	50.6
3.30	16.5	-30	41.0	126.50	"	12.1	53.0
5.0	"	-15	33.5	127.31	"	12.9	46.3

第六表の II

前試料と同一第二日の測定

t	R.T	v	P ₁	h	T	P ₂	P
8.30 A.M.	15.0	+15	19.5	128.50	(25.12°C) 3.225	14.1	33.5
8.40	15.1	+2.5	24.0	128.31	"	14.0	37.9
8.55	15.3	-12	29.5	128.13	"	13.7	43.1
9.0	15.5	-20	34.0	127.63	"	13.2	47.1
9.5	より温度を上昇せしむ。						
9.30	15.9	+10	22.0	127.33	3.410	12.9	34.8
9.50	"	-6	28.0	127.00	"	12.6	40.5
10.10	16.0	-27	36.5	126.41	"	12.0	48.4
11.35	"	-18.5	33.0	127.03	"	12.6	45.5
0.4 P.M.	より照明す。						
4.10	16.6	+15	46.5	127.52	3.553	13.1	59.5
4.20	"	-13	56.0	126.71	"	12.3	68.2
4.25	16.7	-26	61.0	126.22	"	11.8	72.7
4.30	16.9	+10	48.0	127.13	"	12.7	60.8

暗所にて滲透壓を測定し次に之を電流にて熱し測定し次に其の儘照明して測定した結果は第六表の II 及び第九圖に示す様である。

即ち最初の滲透壓は 38.8mm で温度を 0.285°C 上昇せしめて 2 時間 30 分間滲透壓に何等變化なく次に照明した處 63.6mm となつて 24.8mm の上昇を認めた。

(14) (坂場信吉・馬場日出男) 或る種の膠質の滲透壓に及ぼす光の影響 (豫報)

實驗結果の論義

上述實驗結果を見るに金屬の水酸化物のゾル二種共に其の滲透壓は光に影響されない。硫化物に於ては硫化砒素のゾルに於ける影響極めて大で其の滲透壓は照明によつて2倍近く増加した。又墨液に於ては照明にて約倍の増加を示し、コンゴレットは照明による滲透壓の上昇は他の場合に比して少であるが尙1%の増加を示してゐる。硫化砒素のゾルに就ては既に述べた如く Freundlich 等が光に感ずる事を認めた即ち硫化砒素の加水分解して出來た硫化水素は光により硫黄の膠質とチオン酸とを生ずる事をのべてゐる。光による滲透壓の増加は勿論この光化學反應に關係してゐること明かであるが今直に上述の反應によると斷言は出來ない。何んとならば上述の反應は不可逆であるが滲透壓の變化は明暗によつて極めて徐々であるが可逆的傾向を示してゐる。墨液コンゴレット等の膠質溶液の滲透壓の變化の原因に就ては今これを述ぶる事が出來ない。たゞ膠質の滲透壓がもし Duclaux¹⁾ の述べたるが如く膠質粒子の數以外自由イオンの數によるものであるとせば光の作用は或は膠質粒子の電氣二重層の平衡に變化を來たし自由イオンの數を變化せしむるのではなからうか。依つて膠質の光により滲透壓の變化の研究と共に光による電氣傳導度の變化又電氣ポテンシャルの變化に就て目下研究中である。

概 要

或る種の膠質溶液(硫化砒素のゾル、墨液、コンゴレット等)可視光線によりその滲透壓を増加する事を認めた。

1) Alexander: Colloid Chemistry. (1926) p. 515.

(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 (豫報) (15)

光線を吸収しない膠質液はその變化なく又鐵、クロームの水酸化物の如き色を有するものにも其の變化を認めなかつた。

本研究は東照宮三百年祭記念會の研究費補助によつて行つたものである。

京都帝國大學膠質化學研究室に於て

昭和四年二月