

膠質化學

京都大學教授
理學博士

後藤 廉平
著

昭和二十四年九月十日發行
昭和二十六年五月十五日再版發行

膠 質 化 學

定價金五百五十圓



著 者	後 藤 廉 平
發 行 者	東 京 都 新 宿 區 拂 方 町 二 七 佐 藤 正 叟
印 刷 者	東 京 都 北 區 上 中 里 町 一 五 三 倉 澤 直 男
發 行 所	東 京 都 新 宿 區 拂 方 町 二 七 至 文 堂

電話九段(33) 1415番
振替口座東京 29507 番

致文社印刷

後藤博士著膠質化學に就て

本書の著者後藤廉平博士は爆發反應に就て有名な研究を遂げられた學者であり、又一方京都大學化學教室に於て多年膠質化學の講義を擔當せられていたこの方面に就ての經驗の深い研究者である。現に化學研究所の元の堀場研究室がコロイドの研究並にその應用に力を致したる後をうけて後藤研究室として大にその大成に努力してられる。今茲にコロイド化學一般に亘つて理論並に應用に關して、實に深切なる記述の著書を得た事は學界の爲めに喜ばしい。コロイド化學は云ふ迄も無く物理化學の一つの分野であるが極めて吾人の日常生活に關係の深い問題が多い。然かもその理論の體系は尙ほ不完全であり又今日の新しい物理學や物理化學の理論の尙ほ入り込んで居らない處である。従つて將來開拓の範圍も亦多いと考へられる。こゝに此の書が化學者の多數にコロイド研究の興味を與へる様になる事を希望し、物理化學叢書の一巻として本書の出版を喜ぶものである。

昭和二十四年五月

堀 場 信 吉

序

膠質化學は物理化學の一部門であつて、そこに取扱われる物質は、無機質、有機質及び生體物質等の廣範圍を含み、その研究法としては物理學、化學及び生物化學等各分野にわたる理論と實驗技術が用いられる。従て又その應用範圍も極めて廣い。

本書はその序説ともゆうべきものであつて、新制大學上級生の爲に書いた膠質化學の入門書である。従てここでは基礎的現象と實驗方法との記述に重きをおき、その物理化學的研究法について解説を行つた。尙出来るだけ多數の圖表を挿入して理解を助けるように努めた。そしてこれに歴史的敘述と研究實驗例を加えて實際に研究の進展して行く道程の一端を示した。これは出來上つた科學的知識の意義を正當に理解する爲に必要であるばかりでなく、今後の問題の種が、研究の出發點やその道程の中に見出される事が多いからである。

科學的研究の價值は、單にその成果の効用にだけあるのではなくて、新しい知識を生み出し、確實な知識體系を組み立てて行く力にあると思われる。研究の道程は未知の世界に地圖をつくるにもひとしく、又未墾の原野を開拓するのもにも似てゐる。そこに理論と實驗技術とが相補的な關係に於て要求される。40年以前、限外顯微鏡の發明によつてその基礎が確立された膠質化學は、今や電子顯微鏡の出現によつて、更に飛躍的な發展を示そうとして居るのである。

自然科學書にも精粗とりどりあるが、畢竟一枚の地圖に

すぎない。現實の相は縮小率の比較的小さい研究原報に觸れるか、又は直接體驗して見なければわからない所が多い。本書に示した膠質化學の縮圖が、若き學徒に膠質の世界に對する興味と勇氣とを呼びおこす一助ともなれば幸である。

本書を執筆した動機は、恩師京都大學名譽教授堀場信吉博士の還曆退官記念事業の一として擇ばれた所にある。先生の主宰された“物理化學の進歩”誌二十卷を通覽して、先生の學界に遺された足蹟の偉大さに今更ながら畏敬の念を禁じ得ないと同時に、先生の御健康を祈つてやまない次第である。

本書執筆に當り、下記の著書を引用したり、參考とした所が多い。附記して、著者に對し敬意と感謝の意を表する。

昭和24年6月

著者

参 考 書

鮫島實三郎 “膠質學” 裳華房 (昭 22)

鮫島實三郎 “煙霧質” 化學集書 (1) 河出書房 (昭 22)

桂井富之助 “コロイドの理論” 化學集書 (3) 同上 (昭 22)

佐多 直康 “音化學と音膠質學” 化學集書 (6) 同上 (昭 23)

玉蟲 文一 “膠質化學” 岩波全書 岩波書店 (昭 14)

駒形 作次 “界面電氣化學概要” 産業圖書 (昭 23)

加藤 二郎 “界面電解” 共立社 (昭 14)

堀場 信吉 “觸媒作用の理論” 觸媒化學講座 (1) 修教社 (昭 22)

横田 一郎 “高分子化學概論” (昭 23)

金丸 説
祖父江 寛} 共著 “高分子構造論” 修教社 (昭 19)

平田 丈夫 } 共譯 J. Duclaux 著 “コロイド” 裳華房 (昭 11)
吉岡春之助 }

植村 琢 } 共譯 J. Perrin 著 “原子” 岩波 (大 14)
玉蟲 文一 }
水島三一郎 }

吉岡甲子郎譯 H. Staudinger 著 “有機膠質化學” 東洋書館 (昭 21)

鮫島實三郎監修 “現代膠質學の展望” 學術圖書 (昭 23)

大幸 勇吉監修 “化學實驗學” 河出書房 (昭 15)

石橋 雅義 “分析化學綜論” II 裳華房 (昭 23).

E. F. Burton “The Physical Properties of Colloidal Solutions” London
(1921)

J. Alexander 編 “Colloid Chemistry” New York (1929)

H. Freundlich “Kapillarchemie” I, II, Leipzig (1932)

H. B. Weiser “Inorganic Colloid Chemistry” New York (1933)

A. Kuhn 編 “Kolloidchemische Taschenbuch” Leipzig (1935)

F. E. Bartell “Laboratory Manual of Colloid and Surface Chemistry”

Michigan (1936)

A. von Buzagh “Colloid Systems” London (1937)

N. E. Adam “Physics and Chemistry of Surfaces” Oxford (1938)

R. Hartman “Colloid Chemistry” The Riverside Press (1939)

J. A. V. Butler “Electrocapillarity” London (1940)

膠 質 化 學

目 次

第 1 章 膠質化學序論	1
1. 膠質化學の發端	1
a. 膠質の發見	1
b. 懸濁體説と溶液説	2
c. 膠質系の不連續性の確認	3
d. 分散系と分散度	4
e. 沈澱の法則と膠質狀態	5
2. 膠質粒子と分子運動論	6
3. 膠質の分類	7
4. 膠質化學—界面化學—觸媒化學	9
第 2 章 膠質の製法	12
1. 膠質製法の原理	12
2. 分散法	14
a. 機械的分散法	14
b. 電氣的分散法	25
c. 熱分散法	28
d. 解膠法	29
e. 乳化法	33
f. 起泡現象	37
3. 凝集法	33
a. 還元法	38
b. 分解法	49

c. 溶解度低下によるゾルの製法 (Weimarn 法)	52
d. 金属オルガノゾルの製法	55
e. 凝膠體 (ゼリー)	57
第 3 章 膠質液の透析と濾過	63
1. 膠質液の精製	63
a. コロチオン液の製法	63
b. コロチオン透過膜の製法	64
2. 透 析	65
3. 電氣透析	66
4. 限外濾過	67
第 4 章 膠質の安定度	69
1. 沈降による膠質粒子の分離	69
a. 自然沈降速度 (Stokes の法則)	69
b. Stokes の法則の適用範囲	72
c. 遠心器に依る強制沈降	76
d. 傾斜容器中の沈降速度	78
2. 疎水膠質の安定度と電解質	80
a. 電解質による凝析 (Shulze-Hardy の法則)	80
b. 凝析速度	83
c. 凝析値とゾルの濃度 (Burton-Bishop の法則)	85
d. 異状凝析現象—不規則列	86
e. 膠質液間の相互作用	89
3. 疎水膠質に対する親水膠質の作用	90
a. 増感作用	90
b. 保護作用	91
c. 保護作用に影響を及ぼす諸条件	94
d. 保護作用と解膠作用	96

e. 生體蛋白の保護作用	97
4. 親水膠質の安定度	98
a. 親水膠質の安定度と電解質	98
b. 親水膠質の電荷と等電點	100
c. 膠質イオン説	101
d. ベントナイトの沈降容積	102
5. 乳狀液の安定度	104
6. 煙霧質の安定度	107
第 5 章 膠質粒子の運動論	110
1. 膠質溶液と稀薄溶液の理論	110
2. 膠質溶液の滲透壓	111
3. ブラウン運動	112
4. 膠質粒子の擴散法則	114
a. 擴散法則 [I]	114
b. 擴散法則 [II]	116
c. Langevin による擴散法則の導き方	117
5. 沈降平衡	120
6. Perrin の實驗的證明	122
7. Millikan の油滴實驗	130
第 6 章 分散度の測定	134
1. 濾別法 (篩別法)	134
2. 沈降法	136
a. 沈降分析	136
b. 遠心分離法—超遠心器	143
3. 光學的方法	155
a. 限外顯微鏡	155
b. X 線の干涉圖と粒子の大きさ	161

c. 分散粒子の大きさと散乱光の強さ	163
d. 電子顕微鏡	166
4. その他の方法	170
a. 滲透圧法	170
b. 膠質液の粘度と分散質の大きさ	174
c. 擴散法	178
第 7 章 界面靜電現象	181
1. 膠質粒子の帶電と界面電氣現象	181
2. 毛管電位曲線	181
3. 界面電氣二重層	184
4. 電氣二重層の容量	186
a. 毛管電位法	187
b. 滴下水銀法	188
c. 直接法	189
第 8 章 界面動電現象	193
1. 界面動電現象	193
2. 電氣滲透	194
a. 電氣滲透量	194
b. 電氣滲透と導電率	195
c. 表面電氣傳導	196
d. 電氣滲透壓	199
e. 電氣滲透の應用	200
3. 電氣泳動	202
a. 電氣泳動度	203
b. 電氣泳動速度の測定法	204
c. 電氣泳動法に依る蛋白質の研究	208
4. 流動電位	212

a. 流動電位とζ電位	212
b. 流動電位の測定	213
5. ζ電位と電気二重層	220
a. ζ電位とε電位	220
b. 電気二重層の構造	221
c. ζ電位と透電恒数	223
6. 膠質の安定度とζ電位	225
第9章 隔膜平衡	228
1. Donnan の隔膜平衡	228
2. 電解質を含む蛋白質溶液の滲透壓	231
3. 隔膜加水分解	234
4. 膜電位差	235
第10章 分子薄膜	238
1. 水面の分子膜	238
2. Devaux の研究	239
3. Langmuir の研究	241
a. 吸着分子層説と化學結合力	241
b. 水面薄膜の擴張力と薄膜分子の配列	243
c. 表面壓の測定	247
4. 薄膜分子の集合状態	248
5. 水の成分と薄膜の性質	253
6. 固體面上の薄膜	254
a. 累積分子層のつくり方	254
b. 累積分子層の光學的性質	257
c. 骸骨膜	258
d. 累積膜の表面電位	260
. 蛋白質の薄膜	263

a. 水面及び固體面上の蛋白質の薄膜	263
b. 墨流し	265
c. 蛋白質薄膜の擴散模様	266
第 11 章 固體表面の觸媒作用と吸着現象	270
1. 觸媒作用	270
2. 觸媒作用と反應速度	271
3. 吸着	272
4. 吸着平衡	274
5. 吸着に関する實驗例	276
a. 多孔質固體の氣體收着速度	276
b. 還元ニッケルの水素收着	277
6. 觸媒反應速度と吸着平衡	278
7. 研究實驗例	281
a. 還元ニッケルによる一酸化炭素の分解	281
b. 還元鐵と CO 及び CO ₂ との反應	283
c. 白金表面上のメタンの分解	288
d. ニッケル觸媒によるエチレンの水素添加	291
第 12 章 膠 質 觸 媒	297
1. 分散度と觸媒作用	297
2. 液相反應と膠質觸媒	298
a. 金屬又はその酸化物ゾルの觸媒作用	298
b. 金屬錯鹽による觸媒作用	299
c. 酵素作用	300
3. 研究實驗例 (1) サツカラゼによる蔗糖の轉化	302
a. 蔗糖轉化反應の動力學的研究	303
b. 熱解析法による酵素反應の研究	304
4. 研究實驗例 (2) 白金ゾルによる H ₂ O ₂ の分解-熱解析法	305

a. 実験装置	306
b. 実験操作	306
c. 冷却恒数 (K) 及び水當量 (W) の測定	306
d. 反応速度の熱解析	307
e. 反応型式	310
f. 反応熱	311
g. 温度の影響	311
h. 酸及びアルカリの影響	312
i. 白金ゾルの氣體處理	313
j. CO による白金ゾルの被毒	316
索引	320

膠質化學

第1章 膠質化學序論

1. 膠質化學の發端

a. 膠質の發見 膠質は如何にして發見され、そして膠質化學は如何なる經路を辿つて成立したものであらうか。十九世紀の半頃 Thomas Graham (1805~1869) は溶液の物理化學的性質に關する廣範圍に亘る研究を行つて居た。それは、その後(十九世紀の後半期) Arrhenius, van't Hoff 及び Nernst 等に依て築かれた物理化學の先驅とも云う可きものであつた。その Graham の多くの論文の中の一つである“液體の擴散”なる報告に於て、彼は物質を二群に分類して居る。即ち

(1) 水に溶解し易く、且つ水中で擴散し易いもの——例へば硫酸銅や過マンガン酸カリの様な結晶性無機物。

(2) 水に溶解し難く、且つ水中で擴散し難いもの——例へばゼラチン、アラビアゴムの様な非結晶性有機物。

そして前者に屬する物質群に對して結晶質 (Crystalloid) 後者に對して膠質 (Colloid) なる名稱を與へた。即ち水に對する溶解速度及び擴散速度を基準にする時、そこに、比較的視て、程度の差の甚しい二群の物質が實在すると云う事に氣付いたのである。但し結晶質、膠質と對照的に云つても膠質即非結晶質と迄極言したわけではなかつた。例えば上の分類で膠質に屬すると見做される血清蛋白の如きものが、結晶として得られると云う事は既に知られて居たのである。従て上の二群の物質も、その物質の本性に依る差異と云ふよりは、寧ろ水中に於ける移動性の差に依る分類であつて、その差異の現れる原因は、水溶液中に於ける分散單位の大小に起因するものであらうと云

う事迄は推測されて居たようである。即ち水中で擴散し易い物質は擴散し難い物質に比較して、水中で一層微細な状態をとつて居ると云う想定の下に、硫酸紙や動物性薄膜を用いて、兩者を濾別し得る事を發見して居るのである。この様にして上記二群の物質を分離する方法を透析 (Dialysis) と名付けた。

要するに Graham は膠質に對して“擴散速度が小さく、透析され難い物質を溶質とする一種の溶液”と云う定義を與え、且つ之に屬する物には、無定形のものが多いと云う事を指摘したのである。斯うして、兎も角、擴散性、透析性、溶解速度に於て特異な物質、或は物質状態が、自然界に實在する事が指摘され學界に注意が喚起されたのであつて、これが膠質化學なる新分野が開拓される動機となつたものである。

上の定義に依て、吾々は膠質と非膠質との識別法並に分別法を與えられたわけであるが、そもそも膠質とは何か？ 非膠質と本質的に何處が異なるものか、と云つた疑問が續出して来る。この定義内容の吟味、修正、擴張こそは、その後膠質化學が辿つて來た發展の経路であり、且つ今後更に進まねばならぬ方向であらう。

b. 懸濁體説と溶液説 Graham に依て實在を認められるに至つた膠質は、その後三十年間に亘り多くの人々に依て研究され、多種類の膠質液が得られるに従て湧いて來たのは、膠質液は果して溶液であるか、又は液中に固體粒子の浮游して居る懸濁體 (Suspension) であるかと云う問題である。1891年 Barus 及び Schneider 等は膠質の示す外觀、特にその渾濁性に着目して、膠質とは一種の懸濁體でその粒子が極めて小さいものであると云う意見を提出した。之に對して Picton や Linder 等は、硫化砒素の膠質液が溶液から連續的に得られる事及び、顯微鏡で見ても膠質液中には粒子の存在が認められないと云う實驗的事實に基いて、これは矢張溶液と見做す可きであると主張した。

Bredig, Stoekl, Vanino 及び Coehn 等は懸濁體説を支持し Schulze, Grimaux, Bruni, Pappadà 及び Zsigmondy 等は溶液説を支持し、茲に始めて膠質の本質論に關する論争が展開されたのである。意見としては全く對立的であるが、見て居たのは互に同一の現象である。同一の對象に對して、異なる意見が對立し得る時には、意見の深度が判定能力に比して、立入り過ぎて居るか、又はその時用いられて居る言葉の内容に、曖昧な所が含まれて居る事を示すものである。上の論争に用いられて居た懸濁體、膠質、溶液と云う言葉の内容に對する吟味は充分なされて居たであらうか。又懸濁體とか溶液とか云う議論は換言すれば、膠質液は果して均一系に屬するか又は不均一系に屬するか、連續か不連續かと云う問題ともなるのであるが、その當時の状態としては、肉眼、若しくは顯微鏡の分解能力が基準とされて居たのであつた。そして議論は明かにその分解能を超えて微細な點に亘つて居たのである。後から考えると、この論争の解決には、膠質とか溶液とか云つた言葉の内容に對して更に吟味が必要であつたと同時に、之等の對象に對する分解能の技術的向上が要求されて居た事になる。

c. 膠質系の不連續性の確認 膠質系に對して溶液説及び懸濁體説が對立したのは、膠質液が潤濁して居るにも拘らず顯微鏡で見ても、均一連續體としか見えなかつた所から起つたものである。而してこの時、顯微鏡で見ると、明るい視野に於て、光の透過が物質に依て妨げられると云う効果を利用して、物質の存在を認めると共にその姿を觀取すると云ふ方法を探つて居たのである。即ち照射光線と視線とが平行で且つ方向が反對になる立場で物を見て居たわけである。この方法に依ると光學的原理上用いる光の波長の半分以下の物質は識別する事が出来ない。之に對して、照射光線の方を次第に傾けて行つて終に視線に直角になる様な位置に於て膠質液を顯微鏡的に觀察する事に思いついたのが Zsigmondy 及び Siedentopf であつて、この方法を用いるに及んで、それ迄均一にしか見えなかつた膠質液が、星のきら

めく夜の空の如き形相を呈し、而もその星の一つ一つが神秘的な程に活潑な運動を絶え間なく續けて居る事が明瞭に認められる様になつたのである。この様に用いられる顯微鏡を限外顯微鏡 (Ultramicroscope) と云う。即ち限外顯微鏡が用いられるに及んで、膠質系は紛れもない不均一系としてその姿を吾人の前に現わしたのである。換言すると膠質系は、不均一不連續系に屬する懸濁體である云う事になつたのであるから、一應懸濁體説の勝利に歸した様にも見えるのであるが、この限外顯微鏡を用いて各粒子の平均の大きさを測定して見ると、大體その直徑が $10^{-5} \sim 10^{-7} \text{cm}$ の程度のものである事がわかつたのである。分子の大きさが 10^{-8}cm の程度である事を考えると上の値は膠質粒子が分子の大きさに極めて近いものである事がわかる。この意味に於て、膠質系を指して溶液であると云ふ考え方も、全然見當違いではないと云う事になる。要するに、論争を續けて來た兩説共、本質的には間違つては居なかつたのであるが、夫々一方に偏し過ぎて居たと云う事になつたわけである。同一對象としての膠質系を見るのに、之を懸濁體の延長として見る立場と溶液の延長として見る立場とが兩立し得たわけであつて、何れも外挿法的間接的な考え方をして居たのであるが、之に對して、限外顯微鏡の出現に依て直接的な見方が興えられ、茲に問題が始めて解決されたのである。その後 30 年、電子顯微鏡が完成されるに至つて、膠質粒子はその存在のみならずその姿さえも明瞭に現わすに至つたのである。

d. 分散系と分散度 或一つの媒質の中に第二の物質を混合するのに、その第二の物質の細分程度に應じて、連續的に色々の状態をとり得ると考えられる。即ち肉眼的にも見える様な粗い粒子を含む所謂懸濁體から、完全に均一と見做される溶液に至る迄、そこには特別に明瞭な境界線を設けなければならないわけではないのであつて、之を一括して見るならば、何れも二成分系に屬するもので唯分散の程度が夫々異つて居るに過ぎない。この様な状態を總稱して分散系 (Disperse systems), 媒質を分散媒 (Dispersion medium),