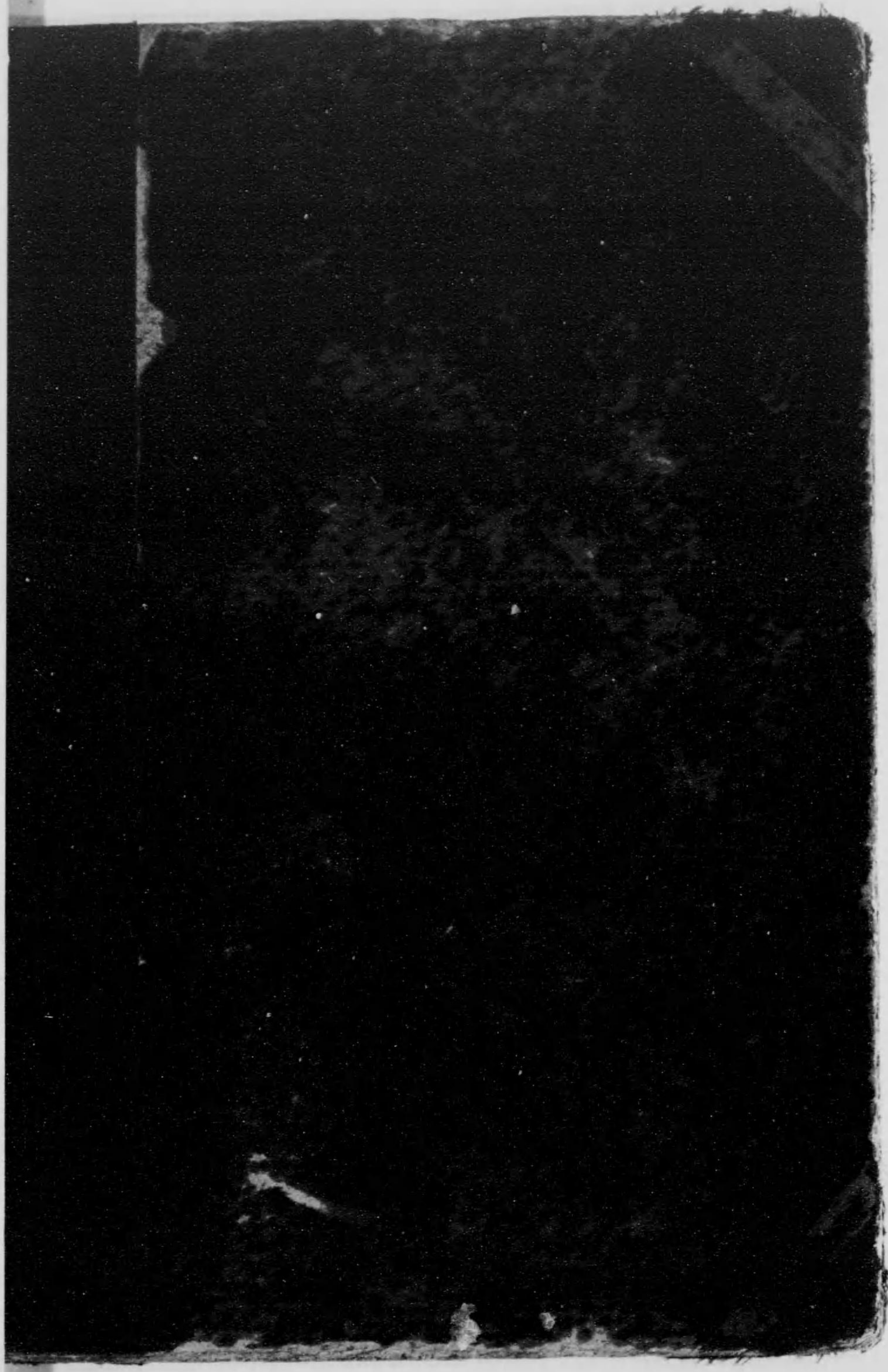
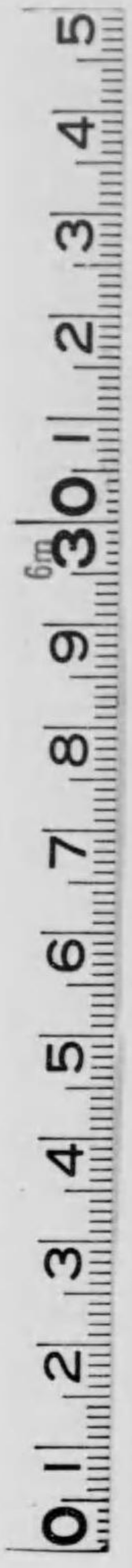




始



47
285

生物理論化學



東 恒 人 著

大正
15. 11. 27
東 京
内 交

株式會社金原商店

47-286

序

晩近の自然科学は長足の進歩を示すと共に、古來「解けざる謎」として神祕の裡に閉ざられた生物界の現象に關する理論の如きも、理化學の智識を鍵として漸次解決の曙光を見るに至つた。殊に生物化學の方面如きは、初め有機化學の一部門として纔かにその存在を知らるゝに過ぎなかつたが、今や理論化學を基礎として着々その地位を固め、將來も亦兩者の關係は愈密接すべき趨勢を示して居る。

是に於て生物化學を學ぶ者にとつて理論化學の智識は益必要となり、之を知らずしては殆ど一步も進み難い状態となつた。従て此要求に應すべき書籍の如きも歐米諸國にては既に數多刊行せられ、我邦に於ても最近續々公けにせらるゝに至つたことは、當然の結果といはねばならない。然しながら之等の書を通覽するに、その内容は多く高尚に過ぎ、物理、化學、及び數學等の諸學科に亘り相當の豫備智識を要し、初めて之を繙く者はその難解なるが爲に近づくことを恐れ、手を拱いて徒に時を過しつゝあることは遺憾に堪へない。

本書はこの缺を補はんが爲に、成るべく平易簡明に而も生物に關聯する理論化學全般に亘る智識を供し、更に進んで専門に入る者に對する階梯となるべきを目的とした。故にその記述の如きも殊更に深奥の學理を説くよりも寧ろ常に前後の連絡を保ち、他の専門書に入る道程を明かにすることに留意し、又高等なる數式の如きは屢此種の讀者を惱ます基をなす故成るべく省略し、たゞ一二の例を示して參考とするに止めた。尙ほ生物と直接交渉ある諸現象、又は應用的方面の如きは

適宜説明を加へ、以て醫化學、藥化學、農藝化學等をはじめ、動植物學その他一般生物に關係する諸學科を學ぶ諸氏の爲に、適當の參考書たらしめんことを期した。

然しながら元より理論化學の廣汎な諸項を充分に齟齬し、その概要を捕捉することは難事にて、加ふるに著者の菲才は意あつて筆進まざるの憾を益々深くするに過ぎなかつた。依て今筆を擱くに當り本書の不備誤謬の點に就き敢て識者の教へを待つと共に、萬一この企てが更に良書の出現を促し得るとすれば、瓦を以て玉を購ふものにて望外の幸となす處である。

大正十五年秋

著者記す

參 考 書

生物理論化學の全般に亘る參考書として讀むべきものを舉ぐるに、簡易なるものとしては

W. Dietrich; Einführung in die Physikalische Chemie.

S. Hedén; Grundzüge der Physikalischen Chemie.

尙詳しく述べたるものには

H. Schade; Die Physikalische Chemie in der Inneren Medizin.

R. Höber; Physikalische Chemie der Zelle u. der Gewebe.

Mc. Clendon; Physical Chemistry of Vital Phenomena.

T. Robertson; Physical Chemistry of the Proteins.

A. Findlay; Physical Chemistry and its Applications in Medical and Biological Science.

” ” Practical Physical Chemistry.

加藤元一氏; 生理學(上卷)

正路倫之助氏; 生物物理化學通論(生物物理化學叢書)

又純理論的方面には

H. Jones; Elements of Physical Chemistry.

W. Nernst; Theoretische Chemie.

H. Jones; The Nature of Solution.

W. Lewis; A System of Physical Chemistry.

J. Walker; Introduction to Physical Chemistry.

石田湯田兩氏; 全譯(物理化學)

青木芳彦氏; 化學通論

片山正夫氏; 化學本論

大幸勇吉氏; 物理化學

尙ほ此他に幾多の良參考書も公にされて居るが、上はその一斑を挙げたに過ぎない。又特殊の事項に關しては各章の終りに列舉せる故之を參照せられたい。

目次

第一章 溶液 (1-12)

A. 溶液と溶解度 (1-7)

溶媒と溶質	1	II 液体の溶解度	3
飽和溶液	1	III 気体の溶解度	6
溶解度	2	分配の定律	6
I 固体の溶解度	2		

B. 溶液の濃度 (7-12)

濃度の表し方	8	IV 規定液	9
I 重量百分率	8	V 稀釋度	10
II 容量百分率	8	VI 分子率	10
III 分子濃度	8	酸アルカリの滴定	11

第二章 滲透壓 (13-33)

A. 溶液内の現象と氣體定律 (13-20)

擴散	13	I 容積と壓力との關係	16
半透膜と滲透壓	14	II 容積と温度との關係	17
滲透壓の定律	15	滲透壓の定律と氣體定律との比較	18
I 滲透壓と濃度との關係	15	アヴォガドローの假説	19
II 滲透壓と温度との關係	16	ダルトンの定律	20
ボイル及びシャルの定律	16		

B. 滲透壓に関する諸現象 (20-33)

溶液の濃度と蒸氣壓	20	沸點上昇の測定	26
I 蒸氣壓降下と溶質の分子量	21	以上の諸現象と滲透壓との關係	26
II 蒸氣壓降下と濃度との關係	21	滲透壓の大小比較	26
溶液の濃度と沸點及結氷點	22	I 原形質分離	27
氷點降下の測定	25	II 溶血現象	28

生物體の滲透現象.....29
 I 細胞の滲透性.....29
 II 養分の攝取と滲透作用.....30

氣體の分子量.....32
 過酸化窒素の解離.....33

第三章 電氣解離 (34-49)

イオン説.....34
 イオンと電子との關係.....35
 溶液内の諸現象とイオン説.....37
 I 電解の説明.....37
 II 酸アルカリの中和.....38
 III イオン反應.....39
 電解質の電離.....40
 酸鹽基の強弱.....42

電離度と濃度との關係.....43
 電離度の測定法.....44
 I 氷點降下等の測定によるもの.....44
 II 電氣傳導度の測定によるもの.....44
 加水分解.....47
 イオンの生理的作用.....47
 I 一般イオンの作用.....47
 II 水素水酸兩イオンの作用.....48

第四章 電離平衡 (50-64)

平衡状態.....50
 質量作用の定律.....51
 稀釋律.....52
 電離恒数と電導度.....54
 平衡恒数と温度との關係.....55
 共通イオンが存在する場合の電離.....55

I 一般的の理論.....55
 II 數量的の關係.....57
 溶解積.....58
 水のイオン積.....60
 兩性電解質.....63

第五章 界面現象 (65-84)

A. 界面張力 (65-72)

界面張力と分子引力.....65
 界面張力の測定單位と界面エネルギー.....66
 界面張力と毛細管現象.....67
 界面張力の測定.....68
 I 毛細管を用ふる法.....68

II 滴下數による法.....69
 液體と液體又は固體間の界面張力.....70
 粒狀態の表面積に就て.....70
 結晶の成長と界面張力.....71

B. 吸着 (72-79)

吸着現象.....72
 吸着と界面張力との關係.....73
 吸着能.....74
 吸着平衡とフロイドリッヒの吸着式.....75

二種の被吸着質が存在する場合.....76
 吸着結合物.....77
 吸着と乳濁現象.....78

C. 界面の電氣的現象 (79-84)

イオン化の傾向.....80
 電氣的二重層.....80
 電氣的吸着.....81
 電氣的吸着と電解質.....82
 吸着現象の實例.....83
 I 接觸作用.....83

II 染色.....82
 III 鞣革.....83
 IV 膠質.....83
 V 酵素の作用.....84
 VI 毒作用.....84

第六章 膠質溶液 (85-112)

A. 膠質の一般的性質 (85-95)

分散系.....87
 分散系と粒子の大きさ.....88
 膠質の分類.....89
 膠質溶液の製法.....89
 I 懸濁液.....89
 II 乳濁液.....90
 膠質の擴散.....90

透析.....91
 度外濾過法.....92
 膠質の滲透壓.....93
 膠質の粘度.....94
 粘度の測定法.....94
 膠質溶液の界面張力.....95

B. 膠質溶液の光學現象 (95-99)

膠質溶液の色.....95
 度外顯微鏡.....96

ブラウン運動.....98

C. 膠質粒子の電氣性 (99-105)

電氣的移動.....99
 移動の速度.....100
 電氣的滲透壓.....100
 膠質相互の電氣的關係.....100
 懸濁液の沈澱と電解質.....102

イオン價と沈澱との關係.....102
 乳濁液の沈澱.....103
 保護膠質.....104
 沈澱現象の實例.....105

D. 膠化體 (105-112)

ゲルの構造.....106
 ゲル内の擴散現象.....106
 膠化現象.....107

膨化現象と電解質.....108
 膠質化學と其應用方面.....110

第七章 反應速度と酵素反應 (113-129)

A. 反應速度 (113-121)

反應速度と濃度との關係.....113

反應速度の測定.....116

反応速度と平衡状態116
 反応速度と触媒との関係118
 接觸反応と物體落下の現象120

B. 酵 素 (121-129)

酵素の觸媒的作用122
 酵素の基質と命名法123
 酵素の作用123
 酵素と基質との関係124
 酵素の分布と其分離法125

イオンの接觸作用121
 自觸作用121

酵素の帶電性と吸着現象126
 酵素による反応速度の變化127
 酵素の作用と外界の影響128
 酵素の作用と生物學129

第八章 電氣化學と水素イオン濃度 (130-160)

A. 電 氣 化 學 (130-147)

ファラデーの電解定律130
 イオンの移動速度と電導度131
 オームの定律と電氣單位133
 電溶壓134
 電溶壓とイオンの滲透壓との關係135
 標準電極137
 水素電極138

毛細管電流計139
 濃淡電池140
 溶液の接觸電位差142
 化學電池144
 可逆電池144
 標準電池145
 蓄電池146

B. 水素イオン濃度の測定 (147-160)

水素イオン濃度の表し方147
 水素イオン濃度測定法149
 I 電離度の測定149
 II 接觸作用の際の反応速度測定149
 III 指示薬による測定150
 IV 指示薬比色法151
 V 電氣的の測定法151

指示薬比色法151
 I 指示薬151
 II 比色標準液152
 III 測定法153
 電氣的測定法155
 I 電氣的方法の理論155
 II 測定装置と其操作法159

第九章 光學現象と放射能 (161-186)

A. 光學現象と光學器械 (161-174)

比色計161
 屈折現象162
 I 屈折計163
 II 屈折率と化學的構造164

旋光現象166
 I 偏光166
 II 旋光度167
 III 旋光計169

旋光度による反応速度の測定170
 分光器171
 I 連続スペクトル172

II 輝線スペクトル172
 III 吸収スペクトル172
 吸収スペクトルと化學的構造173

B. 光化學反應 (175-178)

光化學的變化175
 光化學反應の種類175
 光化學的變化と波長との關係176

光化學電池176
 螢光と燐光177

C. 放 射 能 (178-186)

放射能178
 放射線の性質178
 放射性變移181
 同位元素182
 半減期と放射平衡183

放射性變移と元素の觀念184
 ラヂウムの物理的化學的作用184
 ラヂウムの生理的作用185
 放射能の測定186

第十章 熱化學とエネルギー (187-207)

A. 熱 化 學 (187-195)

熱化學方程式187
 反應熱の種類189
 反應熱と化學構造との關係191

熱量不變の定律192
 固體の比熱と熱量の測定法194
 ル、シヤテリエーの法則194

B. エ ネ ル ギ ー (195-207)

實熱量197
 強度因子と容量因子197
 氣體の膨張による仕事の量198
 I 定壓の場合198
 II 恒温の場合199
 氣體の比熱201

熱力學と其主なる法則201
 I 熱力學第一法則201
 II 熱力學第二法則203
 化學平衡と温度との關係204
 生物體とエネルギー205
 生理的燃焼熱と熱化學206

附 録

原子量表209
 氣體と容積との關係211
 各種の物理化學的恒數212

酸鹽基の當量212
 有機酸の電離恒數212
 比色標準液206



第一章 溶 液

A. 溶液と溶解度

溶媒と溶質

一塊の砂糖を水に投ずれば次第に溶解して形を失ひ、同時に砂糖の溶液 (Lösung; *Solution*) が得られる。此際に溶解物質たる砂糖を溶質 (Gelöster; *Solute*)、溶かす物質なる水を溶媒 (Lösungsmittel; *Solvent*) と呼ぶ。

普通の溶液に於ては、溶媒は液體にて、其種類に従て水溶液、酒精溶液等と稱へる。然し溶質は固體、氣體、液體何れでも差支へなく、食鹽水(固體) 石炭酸水(液體) 炭酸水(氣體)等は各の適例である。只だ液體が溶解する場合には、溶媒と溶質との別が明かでないが、便宜上多量なる方の液體を以て溶媒と見做す。例へば酒精と水との混液は酒精の多き時は酒精溶液、少き時は水溶液と呼ばれる。

飽和溶液

温度が一定なる限り、溶解の現象は無限に行はれるものではなく、或一定量の溶媒に溶解する溶質の量は自ら一定し、それ以上加へても溶解量は増加しない。

今水を溶媒とし、之に多量の溶質を加へた場合を見るに、若し其溶質が食鹽の如き固體ならば、不溶解のものは器底に沈澱を生じ、石炭

酸の如き液體ならば、溶媒たる水と二層に分れて混合せず、又炭酸ガスの如き氣體ならば、氣泡となつて發散する。斯かる状態を指して飽和状態と呼び、此の状態に達した溶液を飽和溶液 (gesättigte Lösung; *Saturated solution*) と稱へる。尙ほ溶解量が之より少い時には、不飽和溶液 (ungesättigte L.; *Unsaturated soln.*) と名づけ、又特殊の場合として、飽和量以上に溶解する時は、過飽和溶液 (übersättigte L.; *Supersaturated soln.*) と稱へる。

溶解度

溶液が斯く飽和の状態に達した時の溶解量を以て、其の温度に於ける溶解度 (Löslichkeit; *Solubility*) と言ひ、通常溶解度 100 瓦中に溶けた溶質の瓦数を以て之を表はす。

溶解度は温度の變化に依て増減するものである。例へば、水中に多量の砂糖を加ふれば飽和溶液を生じ、過量の分は固體として沈澱するが、之を熱すれば固體は更に溶解して濃厚な溶液となる。斯く溶解度は一般に温度の上昇と共に増加し、砂糖、硝酸加里の如きは其の著しき例である。然し食鹽の如きは、冷水にても熱湯にても其溶解度は殆ど變りがない。又消石灰、炭酸曹達の如く温度の上昇に伴ひ、却て溶解度の減少を表すものさへある。

溶解度が減少する場合は、温度の上昇と同時に化學的變化も伴ふ結果と考へられる。

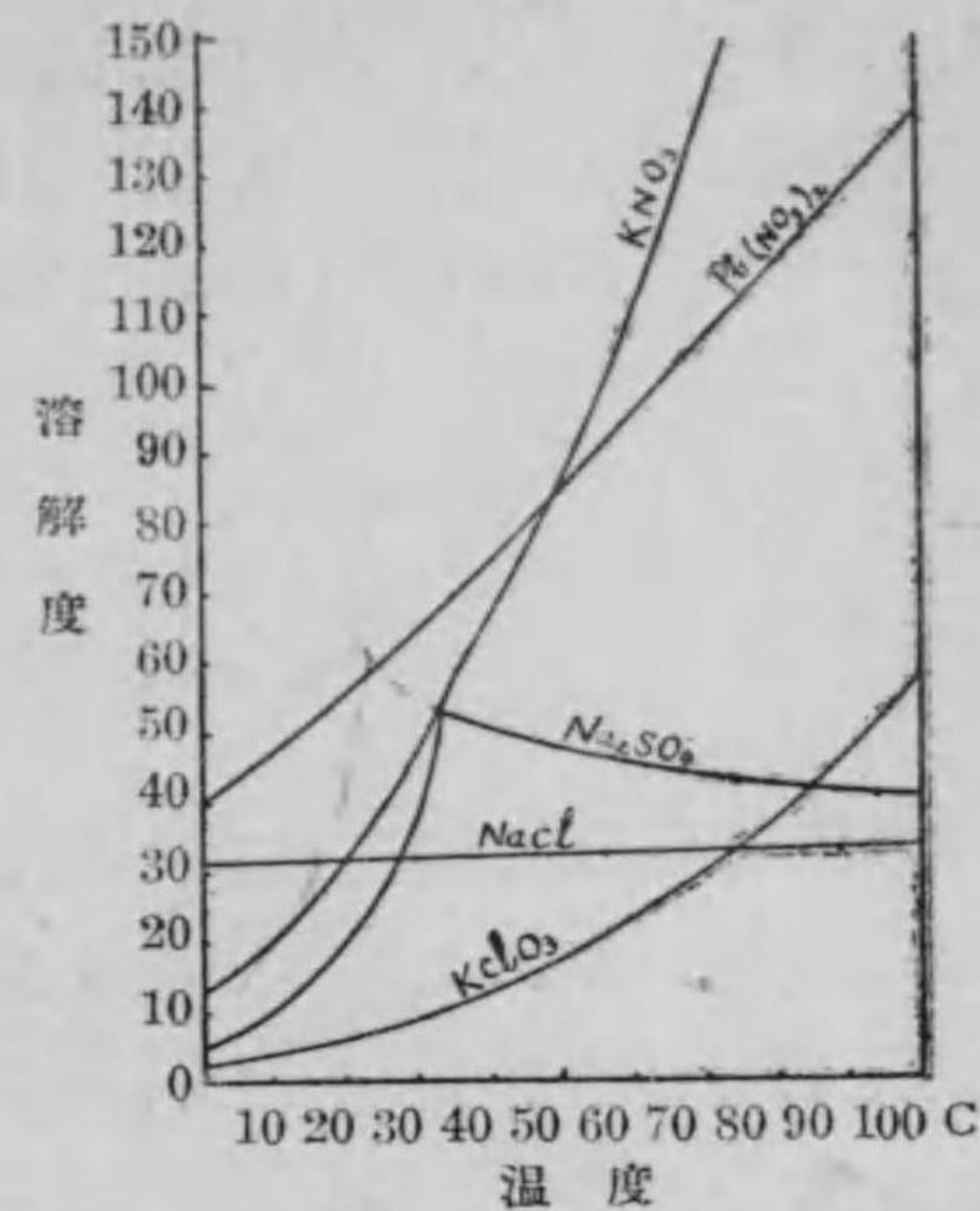
兎に角、溶解度は温度に依て變化する故、之を示すには必ず其時の温度を附記せねばならぬ。(又氣體の如き場合に於ては更に氣壓をも記す必要がある)

例へば、硝酸加里の水に對する溶解度が 20°C (攝氏 20 度、以下做之) に於て 31.2 であるといへば、其温度に於て 100 瓦の水 (溶媒) に對し 31.2 瓦の硝酸加里が溶け得ることを示すものである。

(I) 固體の溶解度

今溶解度と温度との關係を硝酸加里 (KNO_3) に就て記せば

温度	溶解度
0°	13.0
10°	21.1
20°	31.2
30°	44.5
40°	64.0
50°	86.0
60°	111
70°	139
80°	172
90°	206
100°	247



第一圖

尙ほ、此關係を圖を以て示したるものを、溶解度曲線 (Löslichkeitskurve; *Solubility curve*) と名づける。

上に掲げたものがその曲線で、硝酸加里 (KNO_3)、硝酸鉛 ($Pb(NO_3)_2$) の如く、曲線の傾斜の急なるものは、温度に依る溶解量の變化が著しいことを示し、食鹽 ($NaCl$) の如く殆ど水平に近きものは、温度に依る變化が極めて少いことを表はす。又硫酸曹達 (Na_2SO_4) の如きは或る温度迄は溶解量を増すが、それ以上に昇れば却て減少することが一目して知られるであらう。

(II) 液體の溶解度

溶媒 溶質共に液體なる時は二つの場合がある。例へば、^(a) 水とアルコール、アルコールとエーテル等の如く、如何なる割合にも混じて溶液となり得るもの、^(b) エーテルと水、石炭酸と水との如く、或割合以上には互に溶けずして二層に分れるものとの二種である。此の後者に於ては、固體の場合と同じく一定の溶解度を示すものであるが、前者にては其溶解度が無限に大なるものと見做すことが出来る。

處で液體相互間に於ては、甲液が乙液に溶解すると共に、乙液も亦

甲液に溶解する。故に同時に二種の溶解度があり得る譯である。今水と石炭酸との例に就て、其溶解度を示せば、

温度	水の溶解度 (石炭酸に對する)	石炭酸の溶解度 (水に對する)
20°	27.76	8.40
30°	30.05	8.92
40°	33.19	9.78
50°	37.17	12.08
60°	43.90	17.10
68.8°	64.10	35.90

斯かる二種の溶解度を同時に圖形を以て表はすには、特殊な方法を用ふる必要がある。

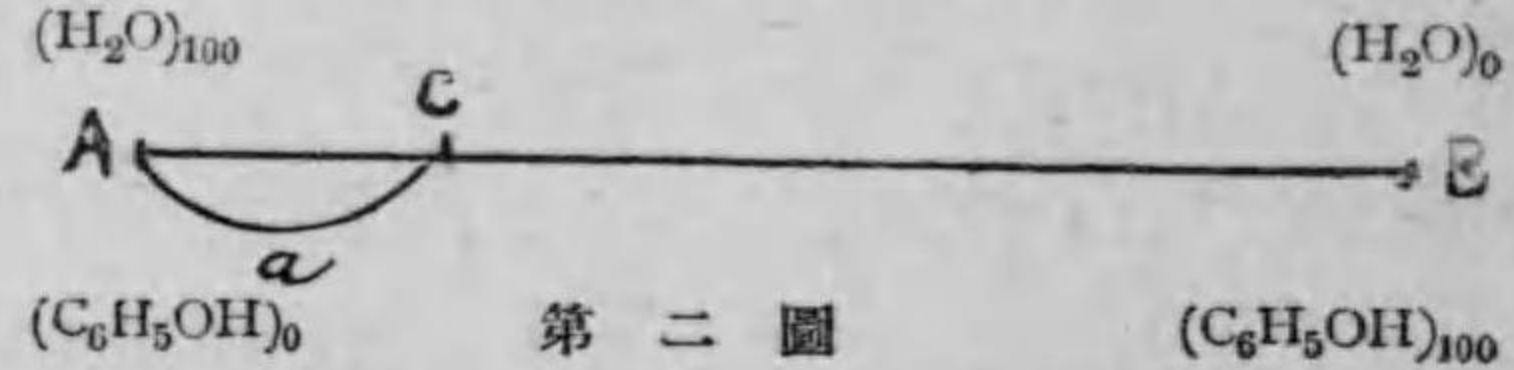
然し之を説明するに先だち、一般に二つの物質が混合して存在する時の組成を圖形にて示す方法を知つて置かねばならない。

今石炭酸 (C_6H_5OH) と水 (H_2O) との例を取るに、先づ下の直線圖に於て、 AB の方向に石炭酸の量を取り、 A 點は其 0% を示し、 B 點は其 100% を示すこととする。また BA の方向には水の量をとり、 B 點を 0% とし、 A に近づくと共に其量を増し、 A 點は 100% を示すこととする。

通常二つの物質 (A) (B) の名を記す場合には、第三圖に見る如く單に 100% を示す方のみを記して、0% の方は省略する。

故に C 點にて表はされる (A) (B) 二物質の組成は、 $(A) : (B) = BC : AC$ にして、 $(A) : (B) = AC : BC$ ならざることに注意せねばならぬ。

此方法に依れば、二つの液が如何なる割合に混合した場合にも、其組成を或一つの點に依て示すことが出来る。何となれば、 A 點は純水の場合を示し、 B 點は純石炭酸の場合を示すことは言ふ迄もないが、 AB 中の一點 C をとる時、 AC の長さが石炭酸の $a\%$ を表はすならば、此際含まれる水の量 即ち $(100-a)\%$ は當然 BC の長さにて示さるべきであらう。



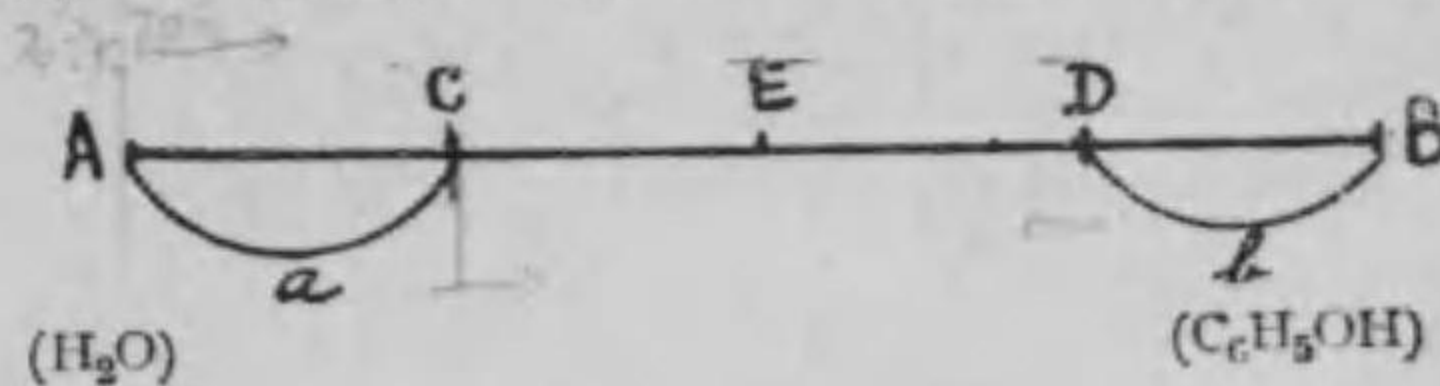
第二圖

こゝに於て、此方法を用ひ、或温度に於ける二液相互の溶解度を示して見る。

今この溶液に於て、

石炭酸の溶解度が $a\%$ (H_2O)

なる時、 A 點より a の



第三圖

長さに C 點をよれば、既に説明した通り、此點は自ら水と石炭酸との比を表はす。同様にして水の石炭酸に對する溶解度が $b\%$ なる時は、 B 點より b の長さに D 點を取れば、此點は兩液體の比を表はす、故に此圖に依て相互の溶解度を同時に示すことが出来る。

また C 點は、云ひ換ふれば石炭酸の水に對する飽和状態を示す故、之れ以上石炭酸を加へても、 E 點にて示される様な組成とはなり得ない。而して此場合には、其過量の石炭酸は溶解せずして下層に沈み、上層の水 (嚴密にいへば石炭酸を飽和せる水溶液) と分離し、二つの液層を生ずる。同様にして、 D 點は水の石炭酸に對する飽和状態を示す故、之より過量なる時、即ち D 點より左側の點にて示された組成にては完全に溶解しない。

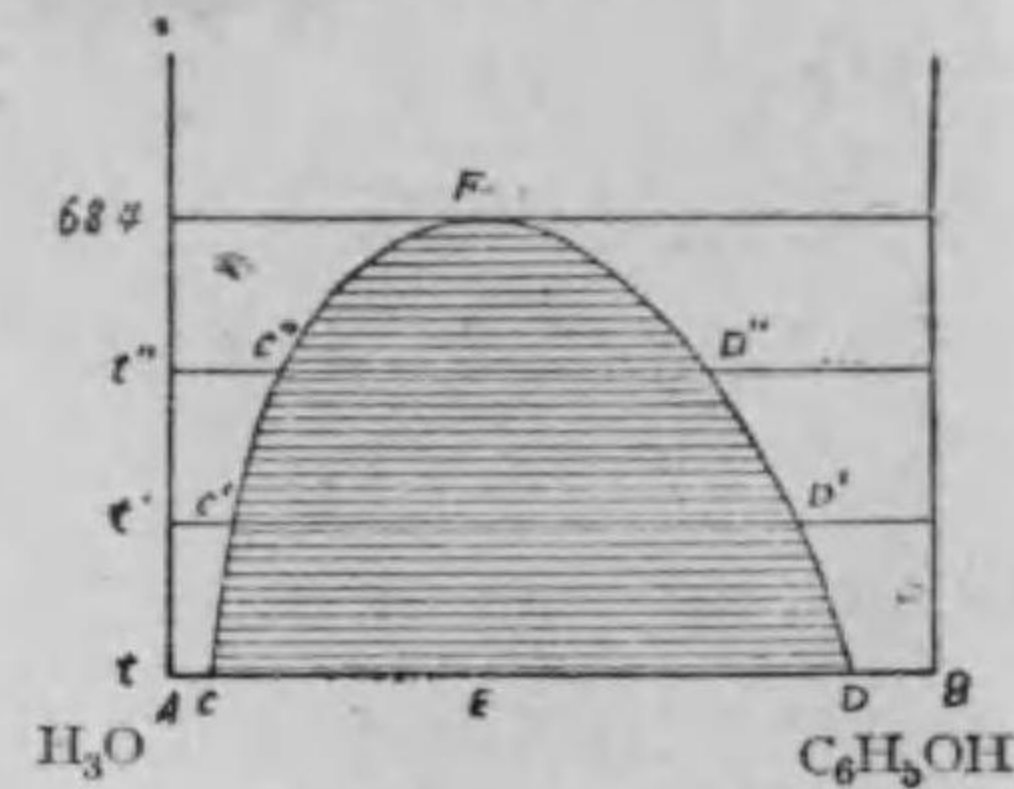
要するに、兩液體の比が AC 及 BD 間の點にて示される様な組成の時には、互に溶解して一層の溶液となるが、 CD 間の點に依て示される様な組成の時には、其一部は溶けずして二層を呈することも亦此圖にて示される。

液體の溶解度も温度と共に變化を來すが、固體の場合と同じく普通は温度の上昇に伴うて増加する。其結果上の例に於て、石炭酸の水に溶解する際の飽和點 C は右に移り、同時に水の石炭酸に對する飽和點 D は左に移る。

從て縦軸に温度を取り、横軸に溶解量を取れば、 t より t' , t'' と温度の上るに伴うて次の圖の如く變化して行くは當然のことであらう。

此圖を見れば直に知られる通り、其飽和點 $CC'C''$ 及 $DD'D''$ 等

を連結して行くと、或温度に於てCDが一致する(F点)。此點は二つの飽和状態が一致する處であるから、兩液體は合して一層となる。尙ほ其温度以上ならば、兩液體は如何なる割合に混合しても均一の溶液となり、二液層には分れない。水とアルコールの場合の如きは、常温に於て既に此状態に達してゐるものを見ること出来る。



第四圖

液體相互の溶解度は此方法に依て表はされ、兩液體の比がCFDの曲線内(並行線の密なる部分)の點にて示される間は二層となり、曲線外の點にて示される時は均一の溶液となる。此圖形法は化學の一部門たる相律(Phasenregel; Phase rule)に於て屢用ひられるのであるが、これ以上の詳しい説明は省略する。

(III) 氣體の溶解度 (ヘンリーの定律)

氣體の溶解度と温度との關係は、固體液體の場合と異り、温度の上昇と共に溶解度は減少する。例へば、炭酸水を温むれば溶解度が減少する結果、炭酸ガスは氣泡となつて盛に放散する。

尙ほ固體、液體に於ては殆ど影響をうけないが、氣體の溶解度は壓力の如何に依て支配されることが著しい。然しこの場合、壓力と溶解度との關係は、至つて規則的に「壓力の増加に正比例して溶解度が増加する」之をヘンリーの定律(Henry'sches Gesetz; Henry's law)と呼んでゐる。

分配の定律 (混らざる二種の液體(溶媒)中に第三の物質を溶かす場合)

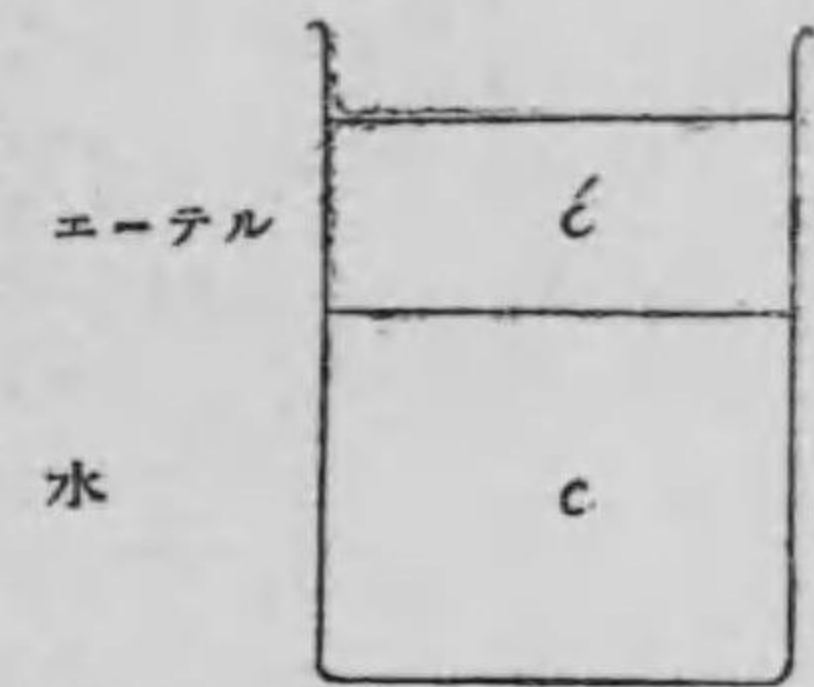
例へば、水とエーテルとは一方が特に多量ならざる限りは、互に混ら

ずして第五圖の如く二層となつて分離する。今之に少量の乳酸を加へて振盪すれば、乳酸は二種の溶媒中に若干量宛溶解する。此際水中、及びエーテル中に於ける乳酸の濃度は定温に於ては一定の比をなす。

此關係は乳酸の量の如何には關しない。今乳酸の水中に於ける濃度をC、エーテル中に於ける濃度をC'とすれば、上の關係より

$$C'/C = \text{一定} = K$$

となる。「一般に混らざる二種の溶媒中に、第三の物質が溶ける場合、其濃度の關係は上の如く一定となる」之れを分配の定律(Verteilungsgesetz; Distribution law)と名づけ、此Kの値を分配係數(Verteilungskoeffizient; Distribution coefficient)といふ。



第五圖

この係數も亦温度によつて多少の變化を來

すものであるが、上の例にて20°Cに於けるKの値は約0.12を示す。換言すれば、乳酸の水中に於ける濃度(C)を1とすれば、エーテル中の濃度(C')は0.12となる。

鹽析 (二種の物質が溶解したる場合)

一つの濃溶液中に、其溶質よりも溶解度の異なる物質を溶かす時は始めの物質の溶解度は減少する。其結果として、固體ならば沈澱し、液體ならば二層に分れ、又氣體ならば盛に氣泡を放散するに至る。例へば、石鹼の濃厚液に食鹽を加へて飽和させる時は石鹼の白色沈澱が現はれ、又エーテルを含む飽和水溶液に鹽類を多量に溶かせば、エーテルが上層に分離する。

斯かる現象を鹽析(Aussalzen; Salting out.)と呼び、屢溶液中の物質を分離する方法として用ひられる。

B. 溶液の濃度

濃度の表はし方

溶液の飽和、不飽和を問はず、その中に含まれる溶質の量を示すに濃度 (Konzentration; *Concentration*) と言ふ語が用ひられ、溶解度とは飽和状態に於ける濃度を示したものに外ならない。處で一般に濃度を表はすには種々の方法があるから、之を次に列挙して見やう。

(I) 重量百分率 (Gewicht-prozent; *Weight-percentage*)

溶液 100 瓦中に含まれる溶質の量を瓦數にて示したもので、また屢幾プロセント (%) 溶液として示される。

例へば、水 90 瓦に食鹽 10 瓦を溶解したものは、10 % の食鹽溶液である。

此際注意すべきは、10 瓦の食鹽を 100 瓦の水に溶かした溶液は、上の表はし方に従へば溶液 (100+10) 瓦中に食鹽 10 瓦を含むものであつて、10% の溶液とはならぬことである。之を混同する時は、溶液が濃厚なる程、著しい誤を來す事になる。例へば、溶液 100 瓦中に溶質 50 瓦を溶す時は濃度 50% となるが、溶媒 100 瓦に溶質 50 瓦を加ふる時は濃度 33% となり、その間に著しい差が生ずる。只だ稀薄な溶液に於ては兩者共に殆ど等しくなるから、實際上には屢後の表はし方も用ひられてゐる。

(II) 容量百分率 (Volum-prozent; *Volume-percentage*)

溶媒、溶質共に液體なる時は、百分率を容量にて示すことがある。

然しこの際には、混合前に於ける容量を以て表はすことになつてゐる。

例へば、90cc の水と 10cc のアルコールとを混合しても、その際容量の變化が伴ふ故、溶液は正しく 100cc を示さない。而してこの溶液中に於ける各の容量は求め難いから、便宜上混合前の比により 10% 溶液と呼ぶ。

尙ほ他に化學上屢用ひられる濃度の表はし方がある。

(III) 分子濃度 (molare Konzentration; *Molecular concentration*)

1 立中に溶質の 1 瓦分子 (即ちその物質の分子量を瓦單位にて示したるもの) を含む溶液を、濃度 1 モル (1 mol) 或は 1 モル立 (1 mollar) とし之を單位として表はし、1/1000 モルを特に 1 ミリモル立 (1 millimolar) と呼ぶことがある。この表はし方は、化學上に多くの場合非常に便利である。夫れは後に述べる通り、^{(1), (2)} 數種の物質の 1 モル溶液を等容積 (例へば 1 立) だけ取つて比較すれば、その中には同數の分子を含むことが知られてゐるから、従て、此等の溶液が示す諸現象、例へ

は之も後に述べるが、^{(1), (2)} 滲透壓、沸點上昇等は互に等しい値を呈して、其等の比較に都合が好い爲である。

(IV) 規定液 (Normallösung; *Normal solution*) 或は當量濃度 (äquivalent Konzentration; *Equivalent concentration*)

之を説明するには、先づ當量と言ふ語の意味を知つて置かねばならない。今酸と鹽基との中和に際し、鹽酸 (HCl) の如き一價の酸に對して、苛性加里 (KOH) の如き一價の鹽基を作かせば、各 1 瓦分子の比にて中和する。然るに、之に水酸化カルシウム (Ca(OH)₂) の如き二價の鹽基を作かせば、その 1 瓦分子に對して、鹽酸 2 瓦分子を用ひなければ完全に中和されない。

逆に言へば、鹽酸の 1 瓦分子に對して、水酸化カルシウムは 1/2 瓦分子にて足ることになる。同様にして水酸化アルミニウム (Al(OH)₃) の如き三價の鹽基は 1/3 瓦分子で充分である。之を列記して見ると、

鹽基の種類	鹽酸 1 瓦分子を中和するに要する量
一價鹽基 NaOH, KOH	1 瓦分子
二價鹽基 Ca(OH) ₂ , Cu(OH) ₂	1/2 瓦分子
三價鹽基 Al(OH) ₃	1/3 瓦分子

同様にして、苛性加里 (KOH) の如き一價の鹽基 1 瓦分子を中和するには、硫酸 (H₂SO₄) の如き二價の酸ならば 1/2 瓦分子、磷酸 (H₃PO₄) の如き三價の酸ならば 1/3 瓦分子にて中和せられる。

酸の種類	苛性加里 1 瓦分子を中和するに要する量
一價酸 HCl, HNO ₃	1 瓦分子
二價酸 H ₂ SO ₄	1/2 瓦分子
三價酸 H ₃ PO ₄	1/3 瓦分子

斯く一價の酸、又は鹽基の 1 瓦分子を中和するに要する量を當量 (Äquivalent; *Equivalent*) と名づけ、之は酸又は鹽基の分子量を、酸價又は鹽基價にて除したものに相當する。

1 規定液とは、溶液 1 立中に 1 瓦當量の酸、又は鹽基を含む溶液を呼び、之を 1 N の記號にて表はす。従て同容積中に 1/10 瓦當量を含

む時は 1/10 規定液と呼び、(1/10)N 又は N/10 なる記號にて示すのである。

規定液は元來は酸、鹽基の溶液に就て定められたものであるが、尙之に相當する量の鹽類、酸化劑、還元劑等を含む溶液にも用ひれることがある。

この示し方に従つて同濃度の酸、又は鹽基の溶液を取れば、その同容積中に含まるゝ瓦當量の數が等しい故、常に兩液を等容積だけ用ふれば、完全に中和することが出来る。此點が取扱上甚だ便利であるから、純化學的の方面のみならず、醫化學、農藝化學、その他の應用方面にも屢用ひられる。

又若し酸と鹽基とが濃度を異にし、1N の酸に對して N/10 の鹽基溶液を用ひて中和する場合には、稀薄液を 10 倍容量だけ用ひなければならぬ。即ちその容量と濃度とは常に反比例し次の關係が成立する。今酸及び鹽基の濃度を夫々 C 及 c とし、中和に要する容量を夫々 V 及 v とすれば

$$CV = cv.$$

となる。一般に滴定法による濃度の測定は、この關係式によつて行はれるのである。

(V) 稀釋度 (Verdünnung; Dilution)

之は、分子濃度の逆數を以て表はされるものであつて、分子濃度を C 稀釋度を V とすれば、常に $1/C = V$ なる關係になつてゐる。この表はし方によれば、1 瓦分子の溶質を含むに要する立 (Litre) 數が示される。

例へば、食鹽の水溶液に於て、稀釋度 1 といへば食鹽の 1 瓦分子 (36.5 瓦) が水 1 立に含まるゝを意味し、又稀釋度 10 といへば同量の食鹽が 10 立中に含まるゝことを意味する。従て後の場合に於ては、1 立中の食鹽の量は (1/10) 瓦分子であるから、分子濃度にて言へば (1/10) モル立の溶液に相當する。

この表はし方も、溶液に於て屢用ひられるものである。

(VI) 分子率 (Molenbruch; Molar fraction.)

溶媒、及溶質の量を瓦分子にて示す時、溶液の量はその總和を以て

表はすことが出来る。この示し方によつて、溶質と溶液の量との比をとつたものが分子率である。

今溶媒、溶質の瓦分子數を夫々 N, n とすれば溶液は N+n にて示される故、 $N/(N+n)$ は溶質の量を示す分子率である。従て $n/(N+n)$ は此時の溶媒の量を示すことになる。例へば、

水 (分子量 18) 324 瓦中に食鹽 (分子量 36.5) 73 瓦を含む溶液に於ては、各々の瓦分子數は

$$\text{水} : 324 \div 18 = 18; \quad \text{食鹽} : 73 \div 36.5 = 2$$

なる故 夫等の分子率は上の表はし方により

$$\text{水} : \frac{18}{18+2} = 0.9 \quad \text{食鹽} : \frac{2}{18+2} = 0.1$$

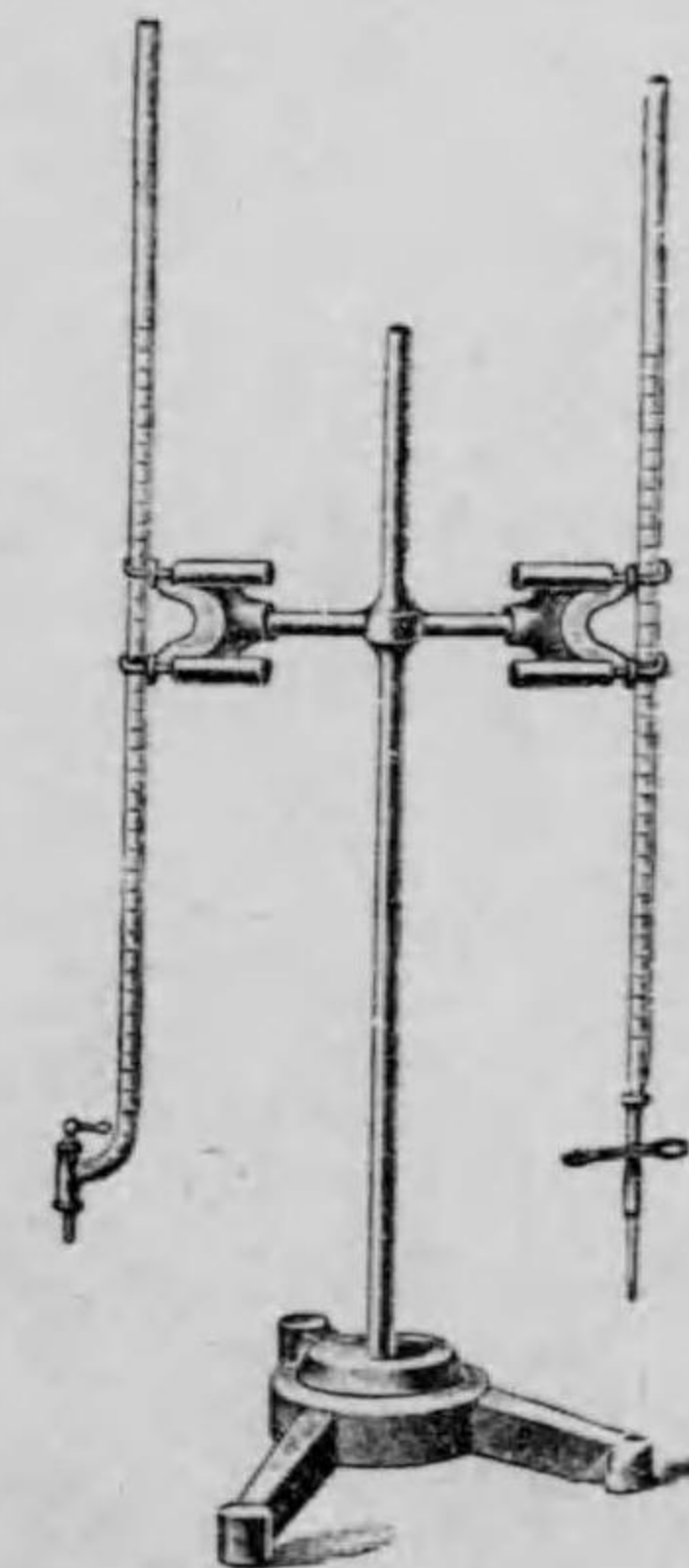
となり、常に分數(又は小數)にて示される。此表はし方も屢用ひられ、殊に後に述べる溶液の蒸氣壓下降、沸點降下等の諸性質とは深き關係を保つてゐる。

酸アルカリの滴定

酸(又はアルカリ)溶液の濃度が知れて居れば、之を用ひて滴定法により、アルカリ(又は酸)溶液の濃度を定めることが出来る。

今 N/10 の鹽酸を用ひ、ある苛性曹達液の濃度を求むるには、先づ一定量(例へば 15cc)の曹達液を三角瓶に取り、之に指示藥としてフェノルフタレイン液を一二滴加へて紅色液となし、次で鹽酸を圖の如き目盛管(ビュレット)より滴下すれば、その呈色は漸次稀まり遂に無色に變る。此微紅色より無色に移る點が中和點なる故、この時迄に加へた鹽酸の容量を讀めば(例へば 12cc)、之より次の計算により曹達液の濃度が知られる。

鹽酸及曹達液の濃度を夫々 C, c とし、用ひた容量を V, v とすれば常に $CV = cv$ の關係がある



第六圖

故之に $C = N/10$ $V = 12\text{cc}$ $v = 15\text{cc}$ の値を代入すれば

$$(N/10) \times 12 = c \times 15$$

従て
$$c = \frac{(N/10) \times 12}{15} = \frac{8}{100} N$$

即ち、被検液たる苛性曹達溶液の濃度は (8/100) 規定 (或は 0.08 規定) なることが知られる。尙濃度が知らるれば、その内に含まるゝ苛性曹達の量も直ちに求められる。

即ちこの溶液 1 立 (1000cc) 中に (8/100) 瓦分子の NaOH を含む割合にて、之を瓦にて示せば、 $40 \times (8/100)$ 瓦となる。(但し NaOH の分子量は 40 なる故)

従て滴定に用ひた 15cc 中に含まるゝ量は、

$$40 \times (8/100) \times 15/1000 = 0.048 \text{ 瓦}$$

である。

次に主なる酸、鹽基が一規定液中に含まるゝ量を挙げれば

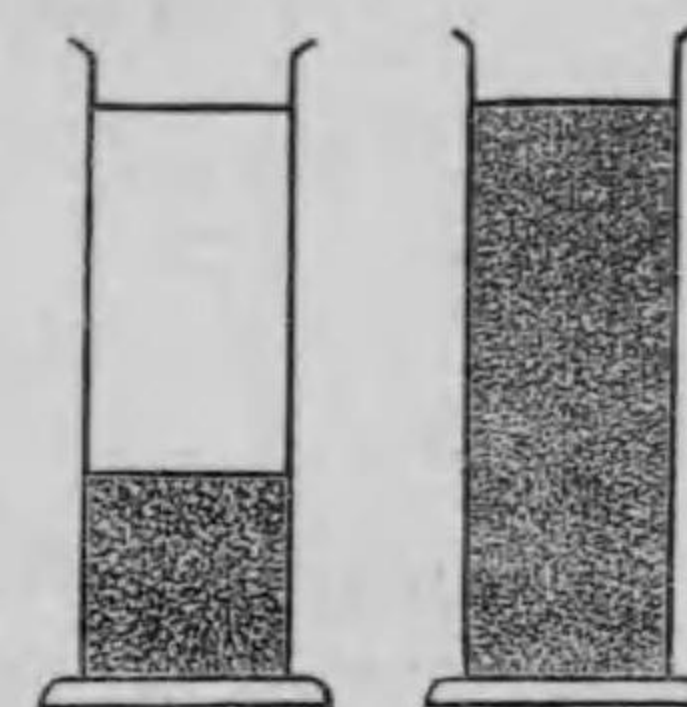
名 稱	化學記號	分子量	價數	1 立中の含量
鹽 酸	HCl	36.47	1	36.47 瓦
硝 酸	HNO ₃	63.02	1	63.02
硫 酸	H ₂ SO ₄	98.09	2	49.04
磷 酸	H ₃ PO ₄	98.06	3	32.69
醋 酸	CH ₃ COOH	60.03	1	60.03
苛性曹達	NaOH	40.01	1	40.01
苛性加里	KOH	56.11	1	56.11
アンモニヤ水	NH ₄ OH	35.1	1	35.1

9.28n

第二章 滲透 壓

A. 溶液内の現象と氣體定律

擴散 硝子製の圓筒に少量の赤インキを容れ、次で器壁に沿うて静に清水を流し込めば、下層は赤く上層は無色を呈し、其の間に明かな境界面が認められる。然るに之を放置すれば、色素は次第に上層に擴がり、遂には液全體が淡赤色を呈して同一濃度となり、その境界面は失はれるであらう。



第七圖

斯く色素 (即ち溶質) は水 (即ち溶媒) 全體に一樣に擴がり、各部分共、同じ濃度にならんとする性質があつて、之を擴散現象 (Diffusion) と稱へる。

この現象は溶液のみならず、氣體に於て殊に著しく認められる。例へば圓筒の中に炭酸ガスを容るゝ時は、忽ち上層の空氣中に擴散して、各部分に於ける炭酸ガスの濃度が同一になる迄は止まない。

然るに、氣體の擴散は各氣體の分子の運動に依て生ずるものと考へられる故、従て之の擴散速度は其分子運動の速度に相當し、「温度、壓力が一定なる限り、その分子量 (或は密度) の平方根に逆比例する」

例へば、水素と酸素とは分子量の比は 1:16 なる故、其速度の比は $\sqrt{16}:1$ となる。

この法則はまた溶液の擴散にも適用せられ蔗糖 (分子量 342) と尿素 (分子量 60) との溶液に就て比較するに、

$$\text{平方根の逆比} = \frac{\sqrt{342}}{\sqrt{60}} = \frac{15.5}{7.8} \doteq 2$$

$$\text{擴散速度(測定値)の比} = \frac{93.8}{39.9} \doteq 2.3$$

溶液中にては種々の影響の爲に完全ではないが大體に於て一致する。
半透膜と滲透壓

氣體はその擴散性に基いて壓力を現はす。之と同様に溶液も中に含まれる溶質の擴散性に基いて一種の壓力を生ずる。之は特殊の方法に依り明瞭に認める事が出来る。動植物の薄膜、例へば膀胱、羊皮紙等の如きものを見るに、溶媒(例へば水)は之を自由に透過するが、溶質(例へば食鹽、蔗糖)は極めて透過し難い性質を持つてゐる。

斯く一種又は數種の物質のみが透過し、他の物質は透過しないと云ふ様な膜を總稱して半透膜 (halbdurchlässige Membran; *Semipermeable membrane*) といふ。

斯かる半透膜にて形成された囊、即ち膀胱の如きものに蔗糖の溶液を満し、之を水中に浸す時は、先づ内外の濃度が異なる爲に、内部の溶質は外へ、外部の水は内へ向つて擴散する傾向を呈すべきは當然である。然るに此膜は半透性なるが故、溶質(蔗糖)は之れを透過し得ずして、水のみが自由に浸入する結果、内部の壓力は次第に増加を來す。

此壓力を指して滲透壓、又は滲壓 (osmotischer Druck; *Osmotic pressure*) と名づける。

半透性の膜は人工的に之を製することも出来る。例へばコロチオン膜の如きは其の一つである。然し此種の膜は其儘にては破れ易き故、滲透壓の測定に用ふるものは特殊の方法にて得られる。

即ち、先づ素焼の圓筒に硫酸銅溶液を満し、之を黄血鹽(フェロシヤン化カリウム $K_4Fe(CN)_6$) 溶液の中に浸して置けば、兩液は内外より壁内に浸入し、こゝにて反應を起しフェロシヤン化銅 ($Cu_2Fe(CN)_6$) を沈着して隔壁を形成する。斯くして得たものは半透性を呈し、且つ堅牢にて能く實驗に供せられる。

之を用ひて滲透壓を測定するには、先づ測定すべき溶液(蔗糖液)をこの筒に満し、細長い硝子管を挿入したゴム栓にて蓋ひ、其筒全體を

水中に浸す。

暫くすれば水のみが筒内に侵入する結果、壓力を増し、右圖の如く細管を通じて液面上昇を來す。此時液柱の高さ (h) は溶液の滲透壓を示すべきである。

依てこの高さを讀めば簡単に溶液の滲透壓を求める事が出来る。次に擧ぐる種々の實驗は、かゝる方法にて行はれたものである

滲透壓の定律

(I) 滲透壓と濃度との關係

滲透壓は生物界に於て遍く行はれる作用で、最初は植物學者に依て研究せられ、後に至つて

漸く物理化學の方面より注目される様になつたのは面白い事である。

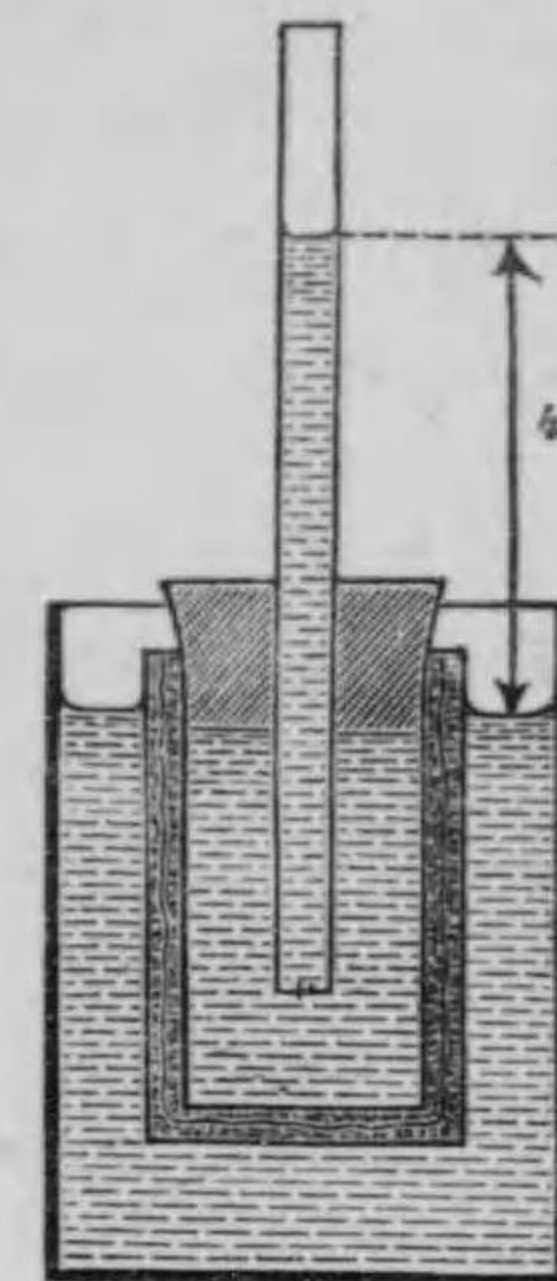
獨逸の植物學者フェッファー (Pfeffer) は、植物の細胞に就て研究をなす中に此現象を發見し、且其の示す壓力が意外に大なる事に注目し、其測定を試みた。彼は主として蔗糖の水溶液により實驗を行ひ、その濃度の大小が滲透壓に著しい影響のあることを知り、遂に次の如き重要な結果を得るに至つた。

今實測値を次に擧ぐれば

濃度 (C)	滲透壓 (P)	P/C
1 %	53.2cm	53.2
2	101.6	50.8
4	208.2	52.0
6	307.5	51.2

但 C = 溶液 100 瓦中溶質の瓦數 P = 氣壓を厘にて表はしたもの。

斯く滲透壓は濃度に比例して増加する。而して若し完全に正比例するならば、濃度 (C) と、滲透壓 (P) との比 P/C は一定となるべきであるが、今之を測定値より計算して見ると、表にある通り殆ど一定と見してよい。故に之を數式にて示せば



第八圖

$$P/C = K$$

今濃度の逆数をとり $1/C = V$ とし、濃度 C をモル単位にて示す時は、 V は一瓦分子の溶質を含むべき溶液の立数を示して稀釋度に相當するが、之を上式の式に代入すれば

$$PV = K \dots \dots \dots (A)$$

(II) 滲透壓と温度との關係

次に濃度一定にて、温度(T)と壓(P)との關係を測定した値を擧ぐれば

温度(T) (273+t)	滲透壓(P) (氣壓)	P/T (t = 攝氏温度 T = 絕對温度)
273+6.8	0.664	0.00237
13.7	0.691	0.00241
22	0.721	0.00244
36	0.746	0.00241

この結果によれば、絕對温度、即ち攝氏温度に 273° を加へたるものにて温度を表はす時は、之と滲透壓とが全く正比例し、從て P/T を計算して見ると表の通り殆ど一定となる。即ち一般に、

$$P/T = (\text{一定}) = K' \dots \dots \dots (B)$$

以上の二つの實驗によつて得た關係は、氣體に於けるボイル及びシャルルの定律とよく類似してゐる故之に就て少しく説明して見やう。

ボイル及びシャルルの定律

(I) 容積と壓力との關係

總て氣體物質は、常に膨脹して無限に擴大せんとする性質がある。故に、此氣體を密閉した器に容るればその膨脹を妨げられる結果、器壁に對して若干の壓力を示す。

此際氣體の容積と壓力との關係を述べたものが、所謂ボイルの定律 (Boylesches Gesetz; *Boyles law*) でイギリスの Robert Boyle によつて發見(1662)されたものである(或はマリオット Mariotte の定律ともいふ)。

之によれば「定温度に於ては一定量の氣體の容積はその壓力に反比

例する」といふのであつて之を數式にて示す爲に、容積を V 壓力を P とする時は $V \propto 1/P$

若し V と $1/P$ との比を k とすれば $\frac{V}{1/P} = k$
即ち $PV = k = (\text{一定}) \dots \dots \dots (1)$

(II) 容積と温度との關係

氣體はまた壓力を一定に保つても、温度を上下せしむればその容積が變化する。この關係を記述したものがシャルルの定律 (Charlesches Gesetz; *Charles law*) である。(或はゲールサツク Gay Lussac の定律ともいふ) 此定律によれば

「定壓の下に於て、一定量の氣體の容積は絕對温度に比例する」

即ち絕對温度を T にて示せば $V \propto T$ となる故若し V/T を k' とすれば $V = k'T \dots \dots \dots (2)$

さらば上の二定律によつて、温度、壓力が共に變化する時の容積變化を求めることも出来る。即ち (1)(2) の兩式によれば、 V は T に比例し、 P に逆比例する故

$$V \propto T/P$$

此式は、 V と T/P との比が常に一定なることを示す故今その比を R にて表せば $V = R \frac{T}{P}$

或は $PV = RT \dots \dots \dots (3)$

但し此 R は P, V, T の如何に拘らず一定な數であるから、之を氣體恒數 (Gas konstant) と名づける。此恒數は甚だ重要にて屢用ひられるものであるが、その値は次の計算にて求めることが出来る。

今種々の氣體の 1 瓦分子をとり、その容積を測定して見ると、0°C (即ち絕對温度 273°) 1 氣壓に於ては 22.4 立を占めることが知られてゐる。依て上の $PV = RT$ の式に於て

$$P = 1, T = 273, V = 22.4$$

と置けば R が求められる。即ち

$$R = \frac{PV}{T} = \frac{1 \times 22.4}{273} = 0.0821 \text{ (立、氣壓、度、)}$$

$$\therefore PV = 0.0821 \times T$$

この關係式は、Pを氣壓單位にて、Vを立單位、Tを絶對溫度にて示す限り、一瓦分子の氣體に就ては廣く適用せられるものである。又若し氣體がn瓦分子ならば $PV_n = nRT$ となる。但し V_n はn瓦分子の示す容積とす。

又氣體の種類によつては、この關係式に従ひ難いものもある。然し、これまでも壓力が低く、溫度が高い場合、云ひ換ふれば、極めて稀薄な状態にては、殆ど完全にその關係を保つのである。

上の式は、簡單にして且可成りに正確なる爲、氣體法則として實際上に屢用ひられる。然し嚴密にいへば、普通の氣體は濃厚なるに従て、多少この法則に外れるものである。故に今この關係式を完全に保つ氣體を假想し、之を理想氣體 (ideales Gas; Ideal gas) と稱へる。

濃厚な状態、即ち強く壓縮された時、或は極めて低温の時等に於て、氣體が上の法則に従はぬ原因は、主として氣體分子の容積、分子相互間の引力等の影響に歸し、之を補正する爲めに種々の改良式が呈出されたが、次に示すファンデルワールス (van der Waals)の式の如きはその一例である。

$$(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$$

但し、この内 a, b, は氣體物質の種類によつて特有の値を示す数である。

滲透壓の定律と氣體定律との比較

溶液の滲透壓と、その容積或は溫度との關係を示す二定律が、氣體に於けるボイル及びシャルの定律と類似することは、以上述べた處で知られるであらう。故に氣體に就き(1)(2)の式より(3)の式を導いたのと全く同様の方法を用ふれば、滲透壓に関する(A)(B)の二式よりも直ちに $PV \propto T$ なる關係式が得られる。

従て之を等式にて示せば

$$PV = R'T \dots\dots\dots(c)$$

となり、R' は恒數を示すことになる。

今このR'の値を求むる爲に、滲透壓測定の結果を適用する。即ち蔗

糖の1%溶液は、0°C即ち絶對溫度 273° に於て0.649 氣壓の滲透壓(P)を示し、又その溶液 1000 瓦は 977cc 即ち 0.977立なる容積を占め、この中に 10瓦の蔗糖を含む。従てその 1 瓦分子(342瓦)を含むべき液の容積 (V) は $0.977 \times \frac{342}{10} = 3.41$ 立となる。故に R' に之を代入すれば

$$R' = \frac{PV}{T} = \frac{0.649 \times 3.41}{273} = 0.0811$$

即ち、氣體の場合の $R = 0.0821$ と比較して見ると殆ど一致する。故に、關係式が同型であるのみならず、恒數も全く等しいことが知られる。この重大なる發見は和蘭の化學者ファントホッフ (Van't Hoff) の功績 (1885) に歸せねばならない。

又氣體の 1 瓦分子は 0°C 1 氣壓に於て 22.4 立の容積を占めるが、之を溶液に適用すれば、溶質 1 瓦分子を 22.4 立の水に溶かす時、0°C に於て 1 氣壓の滲透壓を呈すべきことになるが、實測の結果は之によく一致する。

また、若し溶質 1 瓦分子を 1 立の水に溶す時は、22.4 氣壓を呈すべきであるが、溶液が幾分濃厚なる故、實測値と比較して多少の不一致は免れない。

尙ほこの際一二の氣體定律を挙げ溶液の定律との比較を試みたい。

アヴガドロの假説

「總ての氣體は、同温、同壓の下に於ては、同容積中に同數の分子を含む」といふ、アヴガドロの假説 (Avogadorosche Hypothese; Avogadro's Hypothesis) は彼が 1811 年に提出したもので、氣體反應の諸現象を説明するに甚だ都合がよい。例へば、氣體物質は互に簡單な容積比を以て作用するが(氣體反應の定律)、この假説に従へば、その同容積中に同數の分子を含む故、言ひ換ふれば個々の分子は互に簡單な比を以て作用するといふことに歸着する。

既に述べた通り、稀薄溶液は種々の點に於て氣體と類似の性質を示す故、この假説も亦溶液に適用することが出来る。只此場合はその滲透壓がその氣壓に相當する。

依て、「同温、同滲透壓(従て同分子濃度)に於ては、同容積中に同數の

溶質分子を含む」と言ひ得られ、實測の結果もよく之と一致する。

ダルトンの定律

「數種の氣體が混在する時、その混合氣體の示す壓力は之と同じ容積、同じ温度の下に各の成分氣體が示す氣壓の總和に等しい」之をダルトンの定律 (Daltonsches Gesetz; Dalton's law.) といふ。

今或温度、或容積に於て混合氣體の示す壓力を P 各成分氣體の示す壓力を夫々 P_1, P_2, \dots 等にて示す時は、

$$P = P_1 + P_2 + \dots \quad (\text{定温定容にて})$$

此際混合氣體の壓 P を全壓 (Gesamtdruck; Total pressure) といひ、各成分氣體の壓 P_1, P_2 等を分壓 (Teildruck; Partial pressure) と名づける。

溶液の滲透壓に於ても亦この定律は適用せられ、「數種の溶質が一の溶液中に溶けた際に現はれる滲透壓は、個々の溶質が、單獨に、之と同容、同温の溶媒に溶けた時に示す各滲透壓の總和に等しい」生物學上で取扱ふ溶液は、必ず同時に種々の溶質を溶解するものであるから、その滲透壓も、之等分壓の總和が示されるものと見なければならぬ。

B. 滲透壓に関する諸現象

溶液の濃度と蒸氣壓

總て液體の物質は、温度の如何に拘らず、その表面より多少の蒸氣を發散し、之に依つて一種の壓力を現はす。之を蒸氣壓 (Dampfdruck; Vapour pressure)、又は蒸氣張力 (Dampfspannung; Vapour tension) と呼ぶ。

蒸氣壓は、一般にその液體の沸點以下の温度にては、一氣壓より低いが、温度の上昇と共に増加し、沸點温度に達すれば一氣壓を示すものである。

溶液に於ても、矢張り多少の蒸氣壓を示すのであるが、通常その溶

媒の蒸氣壓よりも低い。(但し溶質が揮發性なる時には除外例もある) 故に純溶媒中に溶質を加ふれば蒸氣壓の減少を來す。之を蒸氣壓の降下 (Erniedrigung der Dampfdruck; Lowering of Vapour pressure) といふ。

この現象に就ては、佛國のラウール (Raoult) が種々研究を試みた末重要な法則を發見した。

(I) 蒸氣壓降下と溶質の分子量

彼はアエリン 93 瓦、安息香酸 122 瓦 (各その 1 瓦分子に相當す) を夫々等量 (例へば 1000 瓦) 宛のエーテルに溶解し、こゝに得た二溶液の蒸氣壓降下を測定した處が、互に等しい値を示すことを知つた。而して此場合上の二溶液は分子濃度が等しい、依て茲に得た結果を簡単に云ひ表はせば、

「分子濃度の等しい二種の溶液は、同一程度の蒸氣壓降下を示す」といふことになる。

之は種々の溶質に就て實驗を試みた結果、同一の溶媒を用ふる限り、何れの場合にも適用され、降下度は溶質の分子量と關係あることが知られた。

但しこの法則が電解質の溶液に就ては、電離度に関する補正を加へぬ限り適用されないことは後に述べる通りで、(II) に擧げる法則に就ても亦同様である。

通常は此蒸氣壓降下 (df) と、純溶媒の蒸氣壓 (f) との比、即ち df/f をとり、之を比降下 (relative Erniedrigung; Relative lowering) といふ。この際の df は溶媒の蒸氣壓 (f) と、溶液の蒸氣壓 (f') との差を示す故、上の比は $\frac{f-f'}{f}$ を表はすものである。

(II) 蒸氣壓降下と分子率(濃度)との關係

上記は異種の溶液に就て述べたものであつたが、尙同種類の溶液に就ては、次の法則が見出された。

今溶媒、及び溶質の瓦分子數を夫々 N, n とし、溶媒の蒸氣壓を f 、溶液の蒸氣壓降下を df とすれば

$$\frac{df}{f} = \frac{n}{(N+n)}$$

即ち「純溶媒の蒸氣壓 (f) と、溶液の蒸氣壓降下 (df) との比は、溶液全體の分子數 (N + n) と、溶質の分子數 (n) との比に等しい」然るに、 $n/(N + n)$ は溶液中の溶質の濃度を分子率で示したものであり、又 df/f は比降下であるから、更に之を簡単に述べれば、「蒸氣壓の比降下は、分子率にて示した溶液の濃度によつて表はされる」

また溶液が稀薄な場合には、溶質の分子數 (n) は溶媒の分子數 (N) に比して極めて小い。従て (N+n) の代りに N を用ひても殆ど差支なく、従て式は次の様書き換へることも出来る。

$$df/f = n/N$$

即ち、比降下は、溶質と溶媒との分子數の比を以て表はされる。故にこの式より直ちに知られる通り、稀薄溶液の蒸氣壓降下 (df) 又は比降下 (df/f) は、溶液の濃度に正比例して増減する。

此關係を用ひて、分子量を求めることが出来る。今溶質の瓦數を s、その分子量を M とすれば、其分子數 (n) は明かに s/M にて示される。

又溶媒の瓦數を W、その分子量を m とすれば、モル數 (N) は W/m にて示される。故にこの値を代入すれば

$$\frac{n}{N} = \frac{s/M}{W/m} = \frac{sm}{WM}$$

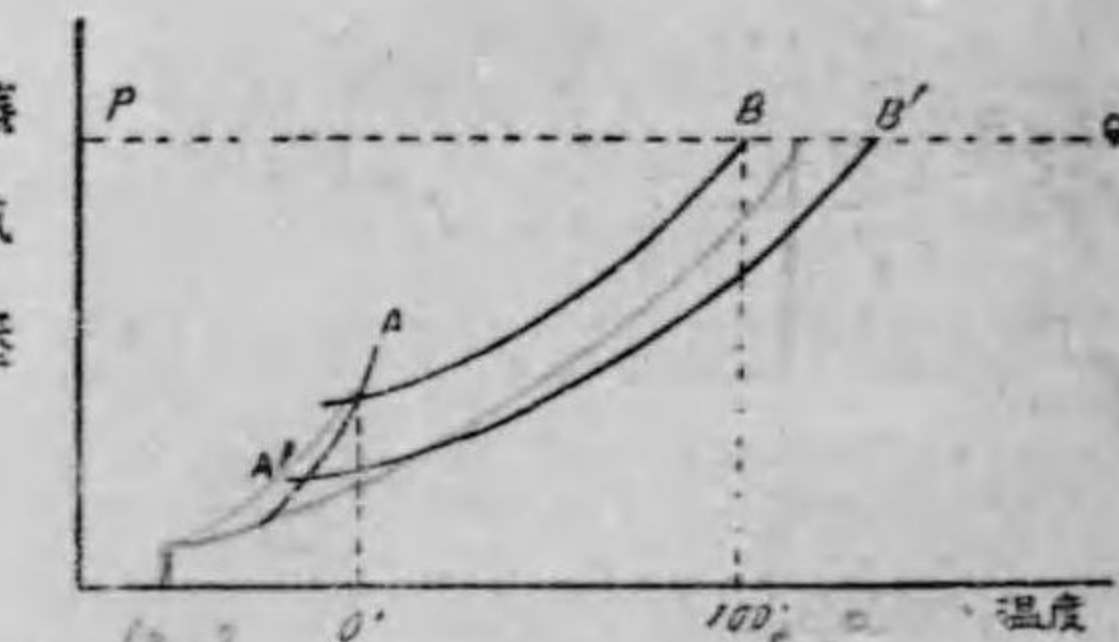
従て比降下は

$$\frac{df}{f} = \frac{sm}{WM}$$

依て此式により蒸氣壓を測定して比降下を求めれば s, m, W, は既知なる故溶質の分子量 M が定められる。

溶液の濃度と沸點及び結氷點

液體の蒸氣壓は温度によつて變化する。今水に就て其關係を實測するに、蒸氣壓は温度の上昇と共に増加し、0°C より 100°C 迄の間にては、圖中 AB の如く、稍傾斜した曲線となる。又 0°C 以下の温度にては凝結して氷となるが、固體と



第九圖

しても矢張り多少の蒸氣壓を示し、其變化は稍傾斜の急な曲線 AA' を以て表はされる。

次に水溶液に就て實測すれば、その蒸氣壓は常に純水のそれより少なく、之を圖示すれば AB より低き位置にて、之と殆ど平行なる曲線 A'B' にて表はされる。

處で一般に液體の蒸氣壓は、其沸點に於て一氣壓を示すものである。故に縦軸中の一氣壓に相當する點 P より、水平線 PQ を引き、今の蒸氣壓曲線との交點を B 及 B' とすれば、B' 點は必ず B 點の右側に位するに相違ない。云ひ換ふれば、B 點は温度 100°C を示す故、B' 點は 100°C 以上の温度を示すことになる。即ち水溶液の沸點は、常に 100°C より高いことが知られる。

又結氷點に就ていへば、圖を見て直に肯かれる通り、純水の結氷點 0°C は無論 A にて示されるが、溶液に於てはその蒸氣壓曲線 B'A' が水の蒸氣壓曲線 AA' と交る點 A' にて示される。従て A' 點は A 點の左側に位し、其の温度は 0°C 以下となる。即ち溶液の結氷點は、常に 0°C よりも低きことが知られる。此現象は水及び水溶液の間に見らるゝのみならず、總ての溶液は、純溶媒に比して蒸氣壓の減少を來し、其結果として沸點は上昇し、結氷點は降下する。之等沸點、又は結氷點の變移は溶液の濃度が大なる程著しく、その關係は次の如く述べられて居る。

「稀薄溶液に於ける沸點上昇度、及結氷點降下度は、その濃度に比例する。又溶媒を同じくする二物質の溶液は、其分子濃度が等しい限り、同一程度の上昇又は降下を示す」

故に、或溶媒 100 瓦中に任意の物質 1 瓦分子を溶かす時、呈すべき上昇又は降下度は常に一定の値を示し、之等を夫々沸騰點の分子上昇 (molekulare Erhöhung des Siedepktes; *Molecular elevation of boiling-point*) 及び、結氷點の分子降下 (molekulare Erniedrigung des Gefriers-

Erniedrigung
Gefriers

punktes; *Molecular depression of freezing point*) と稱へ、この恒数を普通に K を以て表すは。

上の法則は濃厚溶液にては必ずしも適用されない。何となればこの場合には濃度と上昇(又は降下)とが比例を保たなくなるからである。上記の如く、溶媒 100 瓦中に物質 1 瓦分子を含むものは、稀薄溶液としては濃厚なものであるから、実際には極稀薄な溶液に就て實測した値より、計算によつて分子上昇(又は降下)を求めたものが多い。

故にまた溶媒 1000 瓦をとり、之に 1 瓦分子の物質を含む溶液の上昇度(又は降下度)を以て分子上昇(又は分子降下)と稱することがある。

次に K の値を記せば(但溶媒 100 瓦を用ひたるもの)

(溶 媒)	(溶媒の結氷點)	(分子降下)
水	0.	18.5
ベンゾール	5.4°	50.0
醋 酸	16.7°	39.0
(溶 媒)	(溶媒の沸點)	(分子上昇)
エーテル	34.9°	21.0
アセトン	56.3°	17.0
ベンゾール	80.3°	27.0
水	100.°	5.2
エチルアルコール	78.3°	11.5

今溶媒、溶質の瓦数を夫々 W , 及び S とすれば、100瓦の溶媒中に含まれる溶質の量は $\frac{S}{W} \times 100$ 瓦となる。又此溶液の沸點上昇度(或は結氷點降下度)を Δ とし、溶質の分子量を M とすれば、上の法則によつて次の數式が得られる。

$$\frac{100 S}{W} : M = \Delta : K$$

従て

$$M = \frac{100 S K}{W \Delta}$$

即ち、上昇度(或は降下度) Δ を實測れば、他の S , W , V は既知なる故、溶質の分子量 M を求めることが出来る。

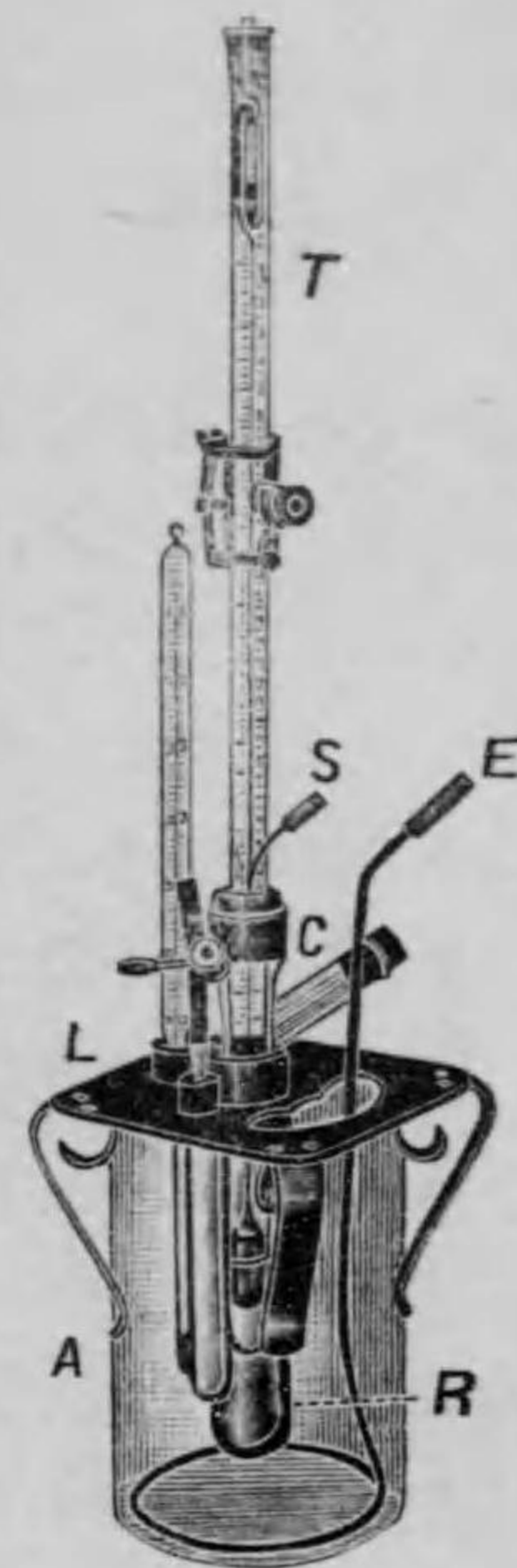
茲に示した Δ は、溶液と純溶媒との沸點(又は結氷點)の差を示すもの故、或物質のベンゾール溶液が、或濃度にて沸點 89.7°C を示したとすれば、純ベンゾール(沸點 80.3°C)と此溶液との沸點の差が其上昇温度に相當する。即ち $\Delta = 89.7 - 80.3 = 9.4$ 又同溶液の結氷點が -11.8°C を示すとすれば、同様に純ベンゾール(結氷點 +5.4°C)と、此溶液との結氷點の差がその降下度に相當し $\Delta = 5.4 - (-11.8) = 17.2$ となる。

氷點降下の測定

上の式に於て Δ 即ち氷點降下を知るには、純溶媒と濃度の知られた溶液との結氷點を測定し、その差をさねばならない。

今その結氷測定装置を説明すれば、硝子製圓筒形の器 A を真鍮製の蓋 L にて覆ひ、その中央の孔に太い硝子管 R を挿し込み、その中に更に側枝を有つた筒 C を入れ、其口はゴム栓を施し、之に寒暖計 T 及び攪拌棒 S を挿入する。

之を使用するには、始め純溶媒を c に入れ、外部の器 A には水を入れ、是に依つて冷却し液を氷結させるのであるが、此際冷却温度を成るべく一定に保つ爲に攪拌棒 E にて水を攪拌し、又 R , C の間には空氣の層を置き不規則の冷却を避け、尙 S にて内部の液を攪拌する等、種々の方法を用ひて、其結氷點を正確に測定する。次に濃度既知の溶液に就き、同様の方法を試みて其結氷點を測り、純溶媒の結氷點との差をさすれば Δ が得られる。



第十圖

此際用ふる寒暖計はベックマン(Beckmann)の考案に係り、1°C の $\frac{1}{100}$ 迄読み得る特殊の構造を有するものである。

氷點降下度が知れたならば、之より分子量が求められるのみならず、滲透壓を計算することも出来る。

即ち嚮に述べた通り、^(p. 19) 溶質 1 瓦分子を水 1 立中に含む溶液(即ち 1 モル溶液)は、0°C に於て 22.4 氣壓の滲透壓を呈し、且同時に 1.85° の氷點降下を示す。故に、今或溶液に就て測定の結果 0.01° の氷點降下を認めたとすれば、此時の滲透壓(x)は次の如き式にて示される。

$$1.85 : 0.01 = 22.4 : x$$

$$\therefore x = \frac{22.4 \times 0.01}{1.85} = 0.12 \text{ 氣壓}$$

例へば、血液の示す滲透壓の如きは屢此方法にて測定されるが、人間の血液は略 7.5 氣壓なる事が知られてゐる。

沸點上昇の測定

その装置に就ての説明は略するが、大體に於て結氷點測定の装置に類し、只外部を冷却する代りに加熱し、上部に冷却装置を附して蒸氣を凝縮せしめる様になつてゐる。

生物學に於ては多く結氷點降下法を用ひ、上昇法は餘り用ひられない。之は沸點は結氷點に比して其測定が幾分困難なるにもよるが、又分子上昇の恒數は分子降下の恒數に對し著しく少い爲(前表参照)測定の誤差が著しく現はるゝ事もその原因をなしてゐる。

以上の諸現象と滲透壓との關係

溶液の蒸氣壓降下、(沸點の上昇)、結氷點の降下等の諸現象は、滲透壓の現象と共に、其分子濃度に比例して増減するものである。故に之等相互の間には密接な關係がなくはない。事實之等の諸現象が、溶液内に含まれる溶質分子の作用なることは、各方面の研究に依て明かである。斯く同一の原因より起る現象であるから、之等の内何れかを測定すれば、容易に他を算出することが出来る。

例へば、我々が生物學に關する研究をなすに當り、滲透壓の測定を必要とする場合が屢起る。然るに之を直接に測定する事は装置其他の點にて困難なることが多い。故に通常は間接法を用ひ、蒸氣壓、沸點、結氷點等の測定をなしてその上昇又は降下度を知り之より計算的に求めるのである。

○ 滲透壓の大小比較

只然し二つの溶液に就て單に滲透壓の大小を比較することは容易であつて、今此二種の溶液を接し半透膜にて境する時は、滲透壓小なる

方より大なる方に向つて溶媒が移動する故、其方向を観察すればよい。之には種種の方法が用ひられるが、その内廣く行はれるのは次の如く植物、動物等の細胞を利用するものである。

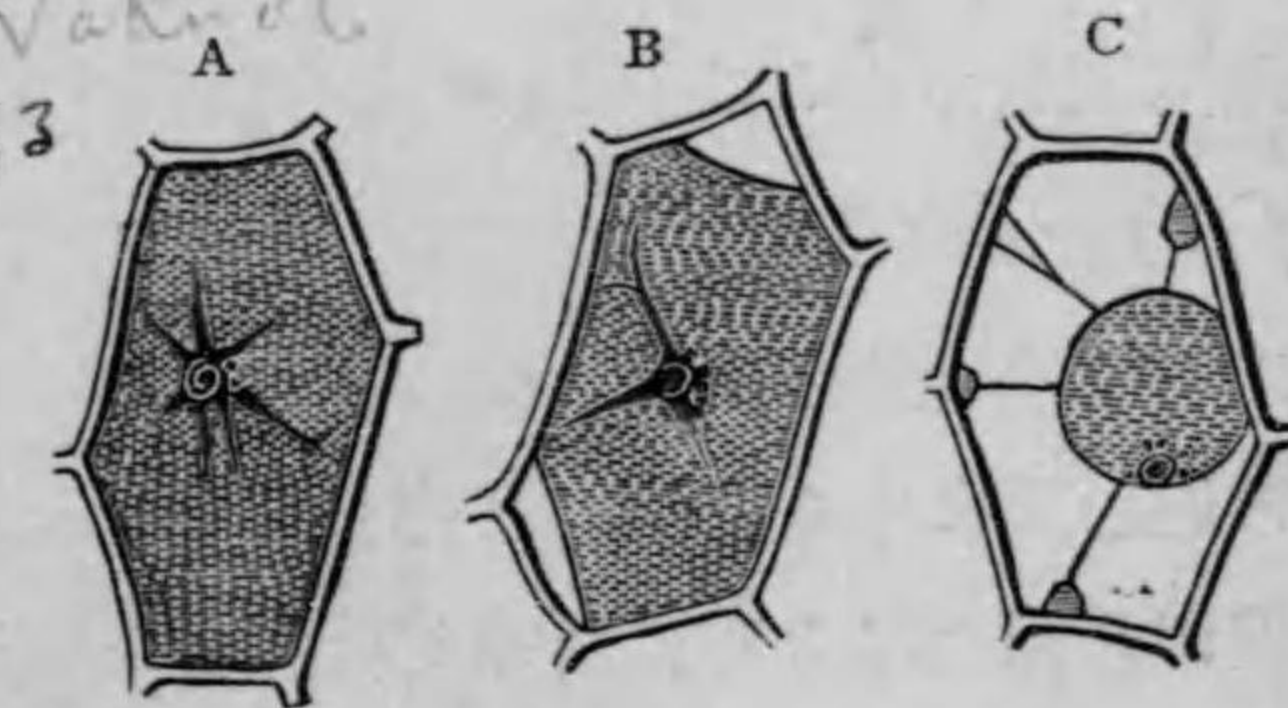
(I) 原形質分離

植物細胞内の原形液中には種々の有機質、鹽類等を溶解し、之を包む半透膜の作用によつて若干の滲透壓を呈するが、和蘭の植物學者ドッグリース(De Vries)は、之を利用して滲透壓の大小比較法を考案した。

之に用ひらるる細胞としては *Tradescantia discolor* (ムラサキオモト) *Curcuma rubricaulis* (鬱金の一種)、*Begonia manicata* (ベゴニヤの一種) 等色素を多量に含み觀察に便利なものが選ばれてゐる。今之等の植物の葉の一部をとり、滲透壓を比較すべき水溶液に浸し、之を顯微鏡下に齎して細胞内の状態に異状を來すか否かを觀察する。

最初は下の圖Aの如く、
細する原形質が胞體を形成する
其細胞壁に密着してゐる。

この時細胞内の滲透壓は、概ね 4-6 氣壓であるが、若し外部の溶液が濃厚なる爲滲透壓が之より大きい時には、細胞内の溶媒(水)が



第十一圖

滲出して、内外の濃度を等しくせんとする。その結果として、B圖の如く、原形質は收縮して纖維質の膜との間に空處を生じ、更にその收縮が著しければ、遂にはC圖の如く變化する。此現象を呼んで原形質分離(Plasmolyse; *Plasmolysis*)となす。

又若し外部の溶液が稀薄にて、その呈する滲透壓が細胞のそれよりも小さい時は、逆に外部の水が滲入し、從て原形質は膨脹を來す筈であるが、堅固な細胞の膜壁に妨げられる爲、纔かに膜に密着する程度

で著しい變化は認められない。

此際細胞に對し外部の溶液の滲透壓が大なるか、小なるかに從て、優滲壓 (hypertonisch; hypertonic)、又は劣滲壓 (hypotonisch; hypotonic) の溶液と名づける。又溶液と膜内との滲透壓が等しい時には勿論水の出入なき故、細胞の形には變化を來さない。この時は二溶液が等滲壓 (Isotonisch; Isotonic) であるといふ。

斯かる性質を利用すれば、互に等滲壓なる溶液を定めることも出来る。先づ細胞を濃厚な甲溶液中に浸し、漸次其濃度を稀めてゆき、始め收縮した原形質が漸次に膨脹する状態を觀察し、遂にある濃度に於て原形質が膜と密着するに至れば、此時外部の溶液の滲透壓は細胞内の滲透壓と等しい筈である。次に此細胞を用ひ、乙溶液に就て同様の方法を行へば、こゝに得た甲、乙兩液が、互に等しい滲透壓を呈すべきことは云ふ迄でもない。斯かる方法によつて、簡単に種々の物質の等滲壓溶液を作ることが出来る。

(II) 溶血現象

以上は植物性の細胞に就て述べたのであるが、動物性の細胞は多少その趣を異にする。例へば赤血球をとり、種々の濃度の溶液に浸すに、外液が優滲壓なる時は血球が萎縮して器底に沈着する、又劣滲壓なる時は最初血球の膨脹を來すが、植物細胞の様に強固な膜がない爲遂に血球は破壊し、内部の血色素 (Hämoglobin) を流出して外溶液を赤く染める。此現象を溶血現象 (Hämolyse; Haemolysis) と呼び、之を應用して等滲壓溶液を求め得ることは、恰も植物細胞の場合と同様である。

之れ等の現象より推して考ふれば、動物體の細胞内に於ける滲透壓は、之に接する體液の滲透壓と等しいことが直に肯かれる。何故ならば、若し異るとすれば、細胞の收縮、或は膨脹を惹き起す結果、其機能に障害を來すからである。

又 0.9% の食鹽溶液の示す滲透壓は約 7.5 氣壓にて、人間の血液

と等滲壓を呈するか故に、血液の作用を補ふべく、注射用として用ひられる。之が所謂生理的食鹽水 (physiologische Kochsalzlösung; normal saline solution) である。

生物體の滲透現象

○(I) 細胞の滲透性

生物體の細胞はその程度の差こそあれ、殆どすべて半透性の膜を以て覆はれてゐるが、生活現象はこのものゝ作用に負ふ處が少くない。

然し一般に半透性と稱してもそれは比較的のもので、時に溶媒のみならず、或種の溶質も同時に透過し得る。たゞ其滲透が容易なるか、容易ならざるかの差によつて、滲透性の有無をいふ場合が多い。

例へば、食鹽水を膀胱に入れて水に浸す時の如きは、食鹽が水に比して滲透し難い爲に、溶媒たる水のみが内に浸入する様に見えるけれども、蛋白質と食鹽との混合液を用ふる時には、蛋白は透さぬが食鹽は多少透し得ることを認めるであらう。斯く蛋白の如く甚だ滲透し難いもの、食鹽の如く比較的滲透し得るものに依て、物質を二大別することが出来る。(膠質と結晶質との別—膠質の章参照)。(p. 86)

滲透壓は、半透膜にて境する兩液の濃度の差に依て生ずるものであるから、始め内外の濃度に差のある間は滲透壓を示すが、滲透の進行と共に其壓を減じ、遂に濃度が等しくなれば壓力も從て消失する。之は死細胞、或は人工製の半透膜等に於て常に見る處である。

然るに生きた細胞を用ふれば滲透壓の減少は至つて少く、久しきに亘つて此現象が繼續する。一般に生細胞の膜は半透性を示すが、死細胞は之を失ひ全透性となる。

故に之に依て細胞の生死を識別することも出来る。例へば蛙の筋肉を濃厚な食鹽溶液に浸す時、細胞が尙生存すれば膜が半透性なる故、内部の細胞液が外部に浸出して次第に萎縮するが、遂に細胞の死を來す結果膜が全透性に變ずる爲溶質たる食鹽も自由に細胞内に浸入し、

内外の食鹽濃度が等しくなる。然るに細胞の内容物は膠質性にて、容易に膜外に浸出しない故、細胞の内液は寧ろ始めよりも濃厚となり、水分を吸収して再び筋の膨脹を來すに至る。

又同種の生細胞も、時に依て膜の半透性に變化を來すことがある。例へば細胞は静止状態にては電解質を透過しないが、興奮状態にては能く之を透過するに至る。

此事實は電氣傳導度の測定に依つて證明することが出来る。斯かる状態は、細胞に對して外部より刺戟を與ふる時に生ずるもので、植物の局部運動、例へば、オジギ草の葉に指を觸れる時、之が首垂れる現象の如きも、滲透性の變化に依て起るものと考へられてゐる。

Q (II) 養分の攝取と滲透作用

然らば、生細胞の滲透壓が繼續するに反し、死細胞にては停止するは何故なるか、之を説明するには、先づ細胞が養分を攝取する作用を述べる必要がある。

生細胞に必要な養分とは炭水化物、蛋白質、脂肪、無機鹽類等を指すのであるが、細胞が之れ等を攝取するには、必ず溶液の形として、内容物を滲透せしむる方法による。處で生物體內に存在する種々の溶媒の内、最も多量を占めるのは水であるから、溶液としては水溶液を主とすべきことはいふ迄もない。而して滲透作用は常に溶液状態にて行はれる故、之等の養分は先づ水溶性でなければ、生細胞が之を攝取することは困難である。

然るに炭水化物にていへば、蔗糖、葡萄糖等は水溶性であるが、澱粉の如きは不溶性であり、且又一般にかゝる分子量の大なるものは膜を透し難く、その分解物たる蔗糖、葡萄糖の如く分子量の小なるものは膜を透し易い。

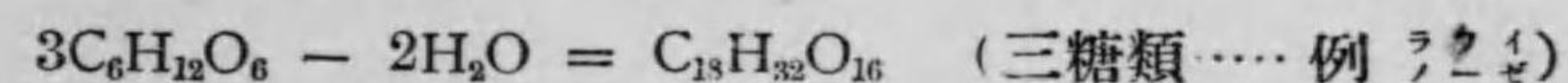
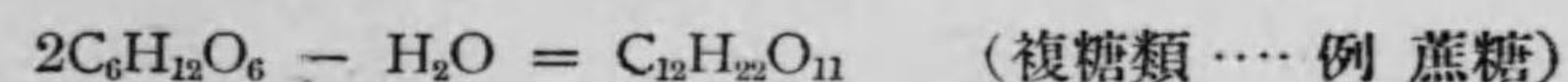
茲に於て、生物體は唾液其他の消化液(澱粉分解酵素を含む)を用ひて澱粉を分解し、水溶性、且滲透性の糖類に變じた後、細胞が之を吸

收するのである。

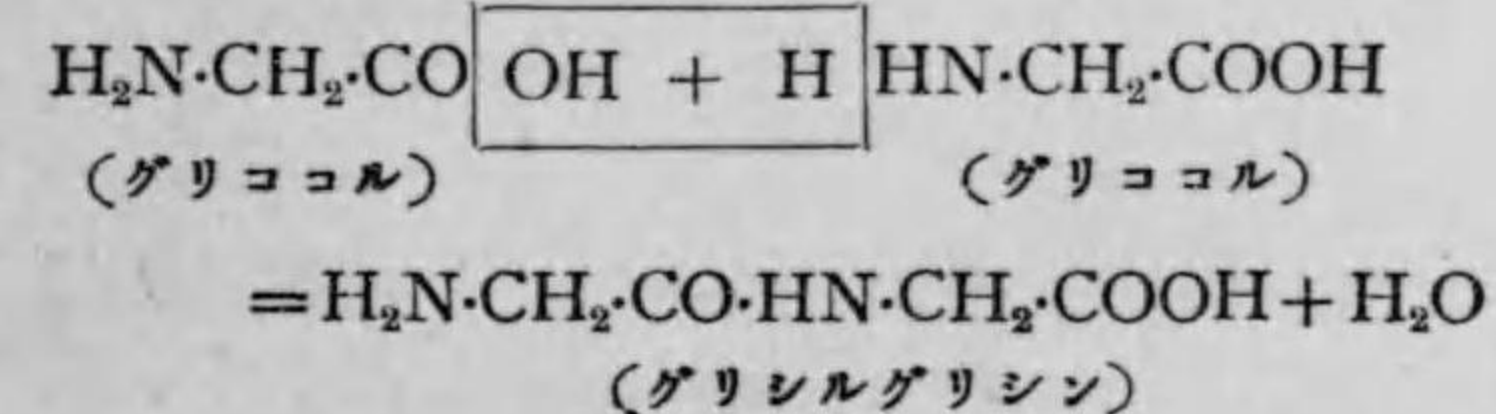
同様に多くの蛋白質類は不溶性であるから、先づ腸液(蛋白分解酵素を含む)にて分解して、可溶性のペプトン、アミノ酸に變へた上で之を滲透せしめる。一方無機鹽類は一般に滲透し易き故、其儘にて容易に攝取することが出来る。

斯くして自己の榮養となるべき物質を取り入れるのであるが、此儘にては程なく内外の滲透壓が等しくなり、平衡状態に達すべきは云ふ迄もない。然るに、一度膜内に滲入した之等の物質は、こゝに於て集成作用を蒙つて、アミノ酸は蛋白に、糖類は澱粉に、といふ様に再び複雑な化合物に復し、細胞組織の榮養となり、或は蓄積され或は消費される。

例へば糖類に就ていへば、葡萄糖、果糖の如き單糖類は、次の如く二分子、三分子結合し



尚ほアミノ酸も同様に、ペプトンその他の蛋白質類を作る。今最も簡単な例を記せば



斯く膜内にて二個、三個乃至數個の分子が結合して一個の高級の分子を作る故、其結果として、溶液内の分子数は減じ分子濃度は減少する。従て其滲透壓は低下を來し更に外部よりの滲入を促すことになる。又一方生活作用によつて生じた老廢物、例へば糖類より生ずる水及び炭酸ガス等は、血液其他の體液として他部に運び去られて新陳代謝の作用を營み、細胞が生存する限り其現象は間斷なく行はれるのであるが、これも亦膜内の滲透壓増加を防ぐこととなる。依て細胞が死滅せ

ざる間は、榮養物の滲透が連続的に行はれる。然し或る刺戟によつて以上の作用に故障を來す時は、その影響は滲透現象にも及ぶべきは勿論なる故、静止状態と興奮状態とに於て滲透性を異にする理由も理解されるであらう。

氣體の分子量

氷點降下、沸點上昇、蒸氣壓降下、滲透壓等の測定に依て、固體、又は液體狀物質の分子量を求めることは既に述べたが、^(p. 24) 之等に関する理論は、總て氣體の場合より導かれたものであるから、先づ氣體の分子量に就ての考へを明瞭にして置かねばならない。

一般に各物質個々の分子の絶對的質量を求めることは、困難でもあり、且又實際上に於て、相互の比較的質量が判れば充分なることが多い。この要求に應じて定められたものが分子量である。

「分子量とは、酸素分子の 1/32 の質量をもつ假想的分子を標準とし(即ち 1 とし)他の分子の比較的質量を示した數である」

斯かる標準氣體は實際には存在しないが、水素の質量は之と比較すると 1.008 倍となり、殆ど 1 に近い値を示し、實際に於ても嘗ては之が標準氣體として用ひられてゐた。

處で之を測定する方法は、アヴガドローの假説に基いてゐる。即ち、その假説によれば、氣體は同温、同壓の下にて、同容積中に同數の分子を含む。故に二種の氣體物質をとり同温、同壓の下にて、一定容積に就いて質量を比較すれば、その比は取りも直さず、兩物質の同數分子の質量の比となり、從て一分子と一分子との質量の比を表はすことになる。

故に、この時若し一方に標準氣體をとるとすれば、今一つの氣體が之に對す比重は此氣體の分子量を示すべきである。

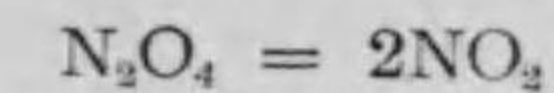
又その比較に際し、標準として用ふるものは、必ずしも假想氣體に限らず、その 32 倍たる酸素、或は 1.008 倍の水素等を用ふることも出来る。故に之等の一つを標準として或氣體の比重を測れば、其分子量

が知られるのである。

此理論は、蒸氣状態に於ける液體にても當て嵌まる事は勿論である。この場合には、一定重量の液體物質をとり、之を熱して蒸氣状態となし、其蒸氣密度を測定するにある。

過酸化窒素の解離(熱解離)

以上の方法に依つて種々の温度にて過酸化窒素の密度を測定し、その分子量を求むるに、低温度にては 92 (N_2O_4 の分子量) 前後の値であるが、温度の上昇と共に減少し、高温にては 46、即ち約半分の値になる。之は明かに、此氣體が高温に於ては分解して二種の氣體となり、容積が倍加する爲にて、種々研究の結果次の如く、



なる變化が行はれたものと見られる。斯く一の分子が外界の状態、即ち熱、温度、壓力等に依て二種以上の分子に分解することを解離(Dissociation; *Dissociation*)といひ、上の如く熱によつて起る解離を熱解離(Thermische D.; *Thermal D.*)といふ。

尙ほ、鹽化アンモニウム(NH_4Cl)が加熱に依て鹽化水素(HCl)とアンモニア(NH_3)とを生ずるのも、同様の例である。

参 考 書

理論化學の一般参考書に就て、溶液論及び氣體論を参照せよ。

尙難解ではあるが特に歴史的に有名なるものは

Van't Hoff: Vorlesungen über Theoretische u. Physikalische Chemie.

生理學方面の研究を述べたものには

H. Hamburger: Osmotischer Druck u. Ionen Lehre.

Pfeffer: Osmotische Untersuchungen.

Findlay: Osmotic Pressure.

Van't Hoff

第三章 電氣解離

今蔗糖、及び食鹽をとり、同じ分子濃度の水溶液を作りてその結氷點を測定するに、若し前章^(p.33)に述べた溶液の理論が適用されるなら、同一程度の氷點降下を示す筈にて、何れも1モル溶液ならば 1.85° の降下を示すべきである。然るに實測の結果によれば、前者は豫想の値を示すが、後者は殆どその二倍に達する。

従て $M = 100SK/W$ の式^(p.34)に此値を代入して分子量(M)を計算すれば、食鹽(NaCl)の分子式より計算した値、58.5に對して漸く $1/2$ の値を得るに過ぎない。

斯かる異常の現象は嚮に過酸化窒素、鹽化アンモニウム等を加熱した時の現象^(p.33)と類似する故、若し食鹽が溶液内にて氣體の場合と同様に、其一分子が解離して二分子となるものと見れば簡単に理解されるであらう。

かかる現象を呈するものは食鹽溶液に限らず、一般に酸、鹽、鹽基類の水溶液に等しく認められるものである。此種の溶液は夫れに電流を通すればよく傳導し、同時に特殊の化學的變化、即ち所謂電解(電氣分解)の現象が起る。故に之等の物質を電解質(Elektrolyt; *Electrolyte*)と稱へ、之に對して蔗糖、酒精の如く電流を通じてても電解現象を現はさず、又滲透壓其他にも異常を來さぬ物質を非電解質(Nicht-elektrolyt; *Non-electrolyte*)と稱へる。

上の事實によれば、電解質は溶液中にて、電氣的の性質を帯びた特殊の状態にあることが推察されるが、之に就て今少しく述べて見やう。

イオン説

電解質の溶液に就ては、古くより種々の方面から研究せられたが、1887年に至つて、瑞典のアレニウス(Arrhenius)がイオン説を提出して之を明瞭にした。

其假説に依れば、「電解質の分子は溶液内にてイオン(Ion)と呼ぶ陰、陽二種の帶電性粒子に解離してゐる」といふので、その内陽電性の粒子を陽イオン(Kation)、陰電性のものを陰イオン(Anion)と稱へ、此の解離現象を電氣解離(elektrolytische Dissoziation)或は電離と呼んでゐる。

イオンなる考へは彼が創めて立てたものではなく、その以前既に二三の學者に依て稱へられ、帶電粒子の存在も認められて居たが、たゞ、當時の説に依れば、外部より溶液に電流を通じた時始めて帶電性の粒子、即ちイオンを生ずるもので、其状態は恰も磁石を軟鐵に近づけるさ夫が磁性を帯びると同様に、磁石、又は電流の作用が止めば其特性も失はれるものと考へた。

然るにアレニウスは之を否定し、溶液にては之に電流を通ずるに否に拘らず、帶電性の粒子が存在し、寧ろ此粒子が電氣の原動力となるを述べたのである。

此説は始は多くの異論があつたにも拘らず、溶液内の種々の現象が之に依てよく説明される爲め、次第に認められる様になつた。

食鹽は電離に依て陽電性のNaイオンと陰電性のClイオンとに分離する。然し、イオンとなり得るものは、原子のみならず原子團でもよい。例へば、硫酸(H_2SO_4)より生ずる SO_4 イオン、苛性加里(KOH)より生ずるOHイオン等が夫れである。

尙ほ、溶液に電流を通ずる時、陽イオンは陽電性なる故陰極に移動し、陰イオンは陰電性なる故陽極に移動する。依て其移動の方向により、イオンの帶電性を定めることが出来る。

イオンの記號としては、原子(又は原子團)の化學式の肩に、陽イオンならば \cdot (又は $+$)を、陰イオンならば $'$ (又は $-$)を、其原子價の數を附けたものを用ひる。此方法に従て種々の電離現象を化學式にて示せば、

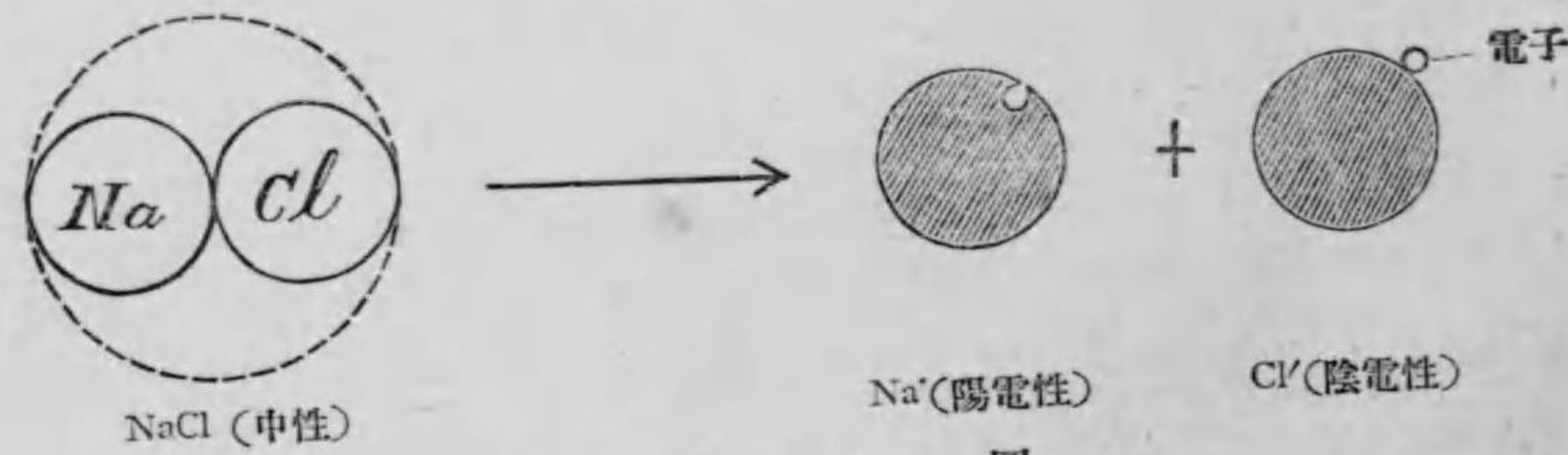
- (1) 食鹽 $NaCl = Na' + Cl'$
- (2) 硝酸ナトリウム $NaNO_3 = Na' + NO_3'$
- (3) 硫酸カルシウム $CaSO_4 = Ca'' + SO_4''$

イオンと電子との關係

アレニウスの説は、其後種々と改良補足されたが、近頃原子構造に

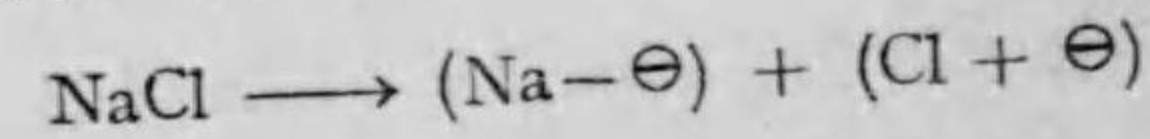
就ての研究が發達した結果、イオンの性質も益明かになつて來た。元より原子の構造に就て茲に詳しく述べる暇はないが、各元素の原子は、陽核と稱へる陽電性の粒子と、電子と稱へる陰電性の粒子との一群から成立してゐて、その陰陽の兩電氣量は互に等しい爲に、原子全體としては電氣的に中性の状態を示すものである。

然るに電解質、例へば食鹽(NaCl)の分子が、ナトリウムと鹽素とのイオンに解離する時、陽性の Na イオンは、下の圖にて示す通り Na 原子の電子一個を失つた状態のものとして考へられる。従て元來電氣的に中性であつた原子の中から、陰電性の電子が減少する結果、残りの粒子(即ちイオン)は陽電氣の過剰を來して陽イオンとなる。次に陰性の Cl イオンは、Na 原子の失つた電子を Cl 原子が奪ひ、之を伴うて溶液内に存在するために、當然の結果として陰電氣の過剰を來して陰イオンとなるのである。



第十 二 圖

又電子を \ominus の符號にて示せば

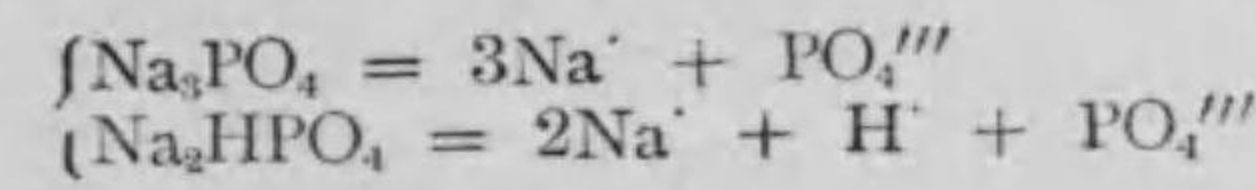
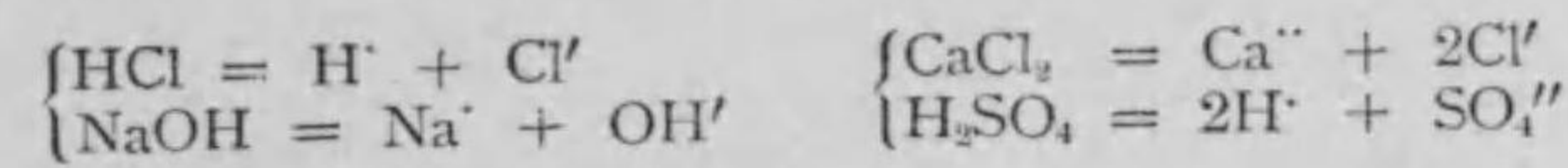


斯く電子の存在を認めてイオン説を解釋すれば、イオンの性質を容易に理解することが出来る。

上の如く、イオンと原子との差は電氣性の有無に關するが、其結果として種々の性質も異つて來る。例へば、鹽素イオンは普通の氣體鹽素の如き刺戟臭を放たないし、又特有の黃綠色をも呈しない。同様にして又ナトリウムのイオンは、普通の金屬状のものとは異り、水中に

ありながら之を分解して水素を發生させる作用がない。

電解質の中で、食鹽(NaCl) 鹽酸(HCl) 苛性曹達(NaOH)等は解離して陰陽二個のイオンとなるが、硫酸(H_2SO_4) 鹽化カルシウム(CaCl_2) 磷酸鹽類(Na_3PO_4 , Na_2HPO_4) 等は次の式に従ひ數個のイオンを生ずる。



即ち電解質は、種類に依て一分子より二個、三個、四個のイオンを生ずる故、その數に従つて夫々二、三、四元電解質と呼ぶ。

斯く電解質は數種の陰陽イオンを含むに拘らず、溶液全體としては電氣的に中性を示すを常とする。

依て陽イオン全體が有する電氣量と、陰イオン全體が有する電氣量とは等しいと見做されなければならない。

従て食鹽に於ける Na^+ と Cl^- 、鹽酸に於ける H^+ と Cl^- 等は陰陽反對ではあるが、何れも同量の電氣を伴ふのみならず、硫酸に於ける 2H^+ と SO_4^{--} ともその電氣量は等しいことになる。之はイオンの生成が電子の移動に基づくことを觀れば直に首肯されるであらう。

溶液内の諸現象とイオン説

上の如くイオン説によれば溶液内の現象がよく説明されるが、尙この他にも種々の現象が何れも簡単に解釋される。今之等を順次に掲げて見やう。

(I) 電解の説明

電解質、例へば食鹽は溶液中に於て電子を伴ふ陰電性の Cl イオンと、電子を失つた陽電性の Na イオンとに解離してゐる。今之に外より電流を通すれば、陰性の Cl イオンは陽極に吸引される結果、電子を伴つてその方向に移動する。その状態は恰も渡船が客を乗せて之を對岸に運ぶのと類似し、電子は客に相當する。尙ほ渡船に定員があると同じく、イオンが運ぶ電子の數、或はその伴ふ電氣量も一定してゐる。

即ち一價の Cl^- イオンが一個の電子を運ぶとすれば、二價の SO_4^{--} イオ

ンは二個の電子を運ぶことになる。

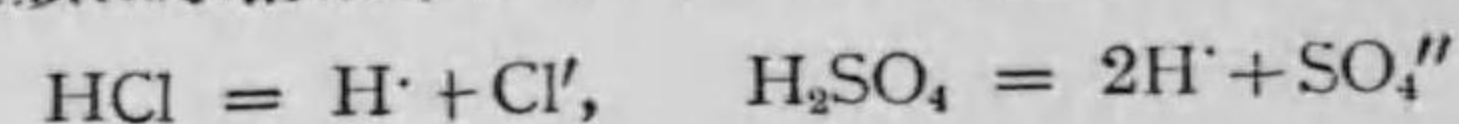
かくて、Clイオンが陰極に達すれば、その伴うた電子を放つて電氣性を失ひ、自身は中性の鹽素原子に戻る故、其本來の性質を現はし、刺戟性のある氣體として陽極より發生する。又同時に陽性のNaイオンは陰極に吸引せられ、こゝで電子を得て、中性のナトリウム原子に戻るから、直に金屬ナトリウムの性質を示し、水と作用して水素ガスを發生するのである。

一個の一價イオンが運搬する電氣量が一定なる故、また其物質1瓦分子より生ずる全體のイオンが運搬する電氣量も一定にて、後に電氣化學の章にて述べる通り96540クーロンを示す。然るに、二價のイオン一個は、一價のものに比して二倍の電氣量を運び得る故、之を生ずる物質の1瓦分子は上の値の二倍だけの電氣量を運搬することになる。

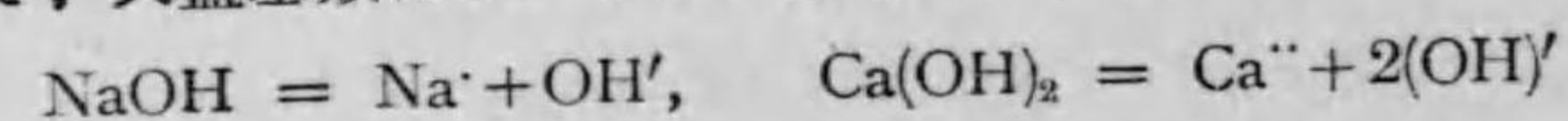
(II) 酸アルカリの中和

電解質は溶液中に於てイオンの状態となる故、二種の電解質が液内にて反應する時は、各々イオンが作用することを見なければならぬ。

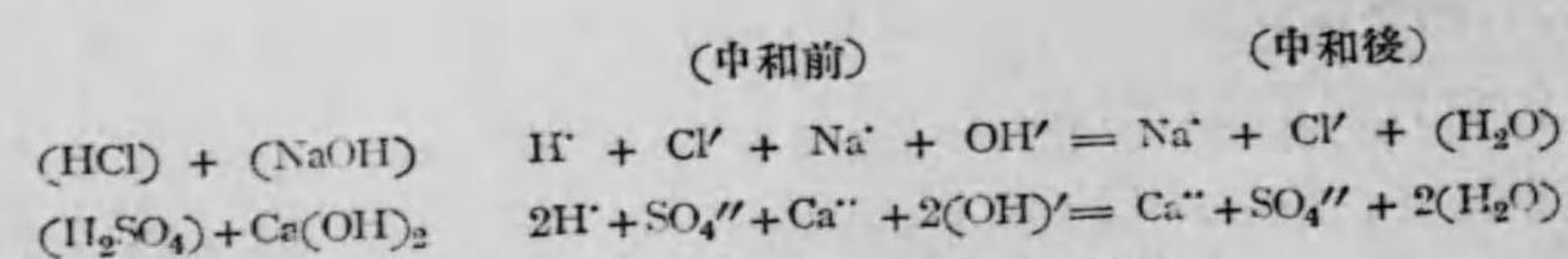
一般に酸類は水溶液中にてH⁺イオンを生ずる。例へば



之に對して、又鹽基類はOH⁻イオンを生ずる。例へば

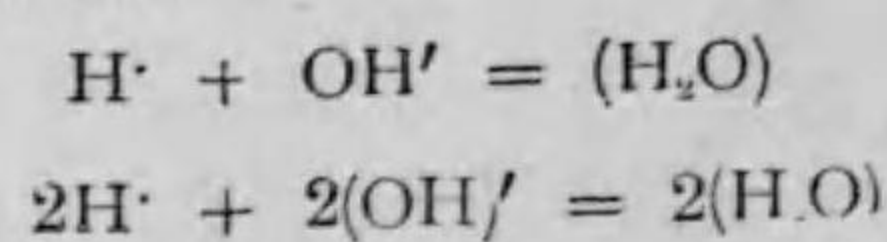


斯様に電離した酸と鹽基との兩液が混合して、互に中和する時の反應をイオン式にて表はして見る。今鹽酸と苛性曹達、硫酸と石灰水の例に就ていへば、



但し括弧内の式は分子状のものを示す。

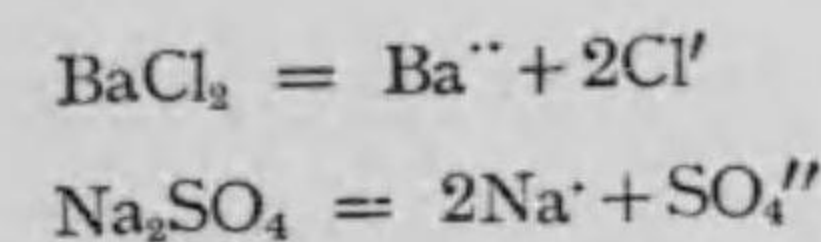
今反應の前後に於て、變化を示さぬイオンを省略すれば



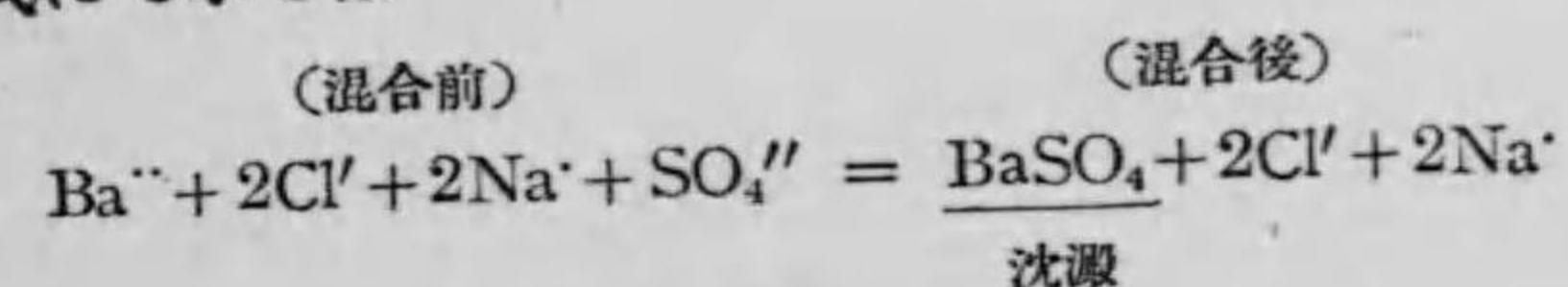
即ち兩式共に、酸より生ずる水素イオン(H⁺)と、鹽基より生ずる水酸イオン(OH⁻)とが化合して、不解離(又は分子状)の水(H₂O)に變ずる反應に歸着する。之は一般に酸、鹽基の中和の際に適用される式である。

(III) イオン反應

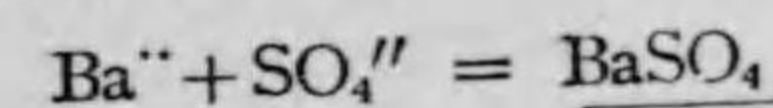
鹽化バリウムの溶液に硫酸曹達溶液を加ふれば、直ちに作用して硫酸バリウムの白色沈澱を生ずる。之は最初の溶液に於て、二物質は電離して次の式の如く



となつてゐるが、之を混合すれば、Ba²⁺とSO₄²⁻との兩イオンは、結合して不溶性のBaSO₄を生ずる爲に沈澱となる。然るに、Na⁺とCl⁻とは假令結合してNaClを生ずることがあつても、それが可溶性にて溶液中に存在する故、當然電離してイオン状態となるべきである。即ち之を式にて示せば

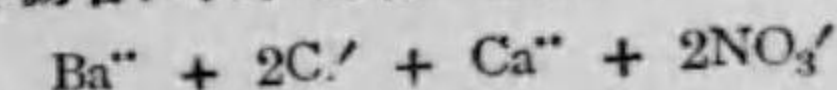


依て前後に於て變化なき項を省けば、



依てこの沈澱反應は、Ba²⁺とSO₄²⁻との兩イオン間の反應に歸着し、従て一般にバリウム鹽と硫酸鹽とを作用せしむる場合共通的に適用することが出来る。

尙ほ、鹽化バリウム(BaCl₂)と、硝酸カルシウムCa(NO₃)₂との溶液を混合する例の如く、沈澱の生成のなき場合には、混合の前後に於てイオンの状態に變化なく



なる四種のイオンが溶液内に存在する。

然るに今溶液を蒸發して濃厚ならしめる時は、飽和状態に近づくに同時に電離度は減少し、イオンは結合して分子状態に戻る。この時にCa²⁺はNO₃⁻と結合する力より

とCl⁻と結合する力が強き爲にCaCl₂の分子となり、また一方Ba²⁺はNO₃⁻と結合してBa(NO₃)₂の分子を生じて、遂には夫等の結晶を析出するのである。所謂分解の現象が之れである。

電解質の電離

電解質の一分子より生ずるイオンの数は、二、三、四元電解質なる種類に依て、二、三、四個といふ様になつてゐる。

従て、若し溶液中にある電解質分子が全部解離したとすれば、其濃度は二、三、四倍せらるる結果、滲透壓、氷點降下等に對する影響も正しく整数倍となる筈である。

例へば、食鹽は一分子よりNa⁺及びCl⁻の二個のイオンを生ずる故、滲透壓等は正しく2倍となるべきであるが、實際0.1Nの食鹽溶液に就て測定して見ると、約そ、1.85倍に過ぎない。

之は、溶液中の食鹽分子が悉くイオンに電離する譯でなく、其一部分は電離せずして分子狀のNaClとして残り、その爲に、イオンの数は丁度2倍に達しないのである。即ちこの溶液中にはNa⁺、Cl⁻の兩イオンと、分子狀態のNaClと、都合三種類の粒子が存在することになる。この際電離した量と、電解質の全量との比(小數にて示される)を電離度(Dissoziationsgrad; Degree of dissociation)と稱へる。

次に各種の電解質に就きその電離度を示せば

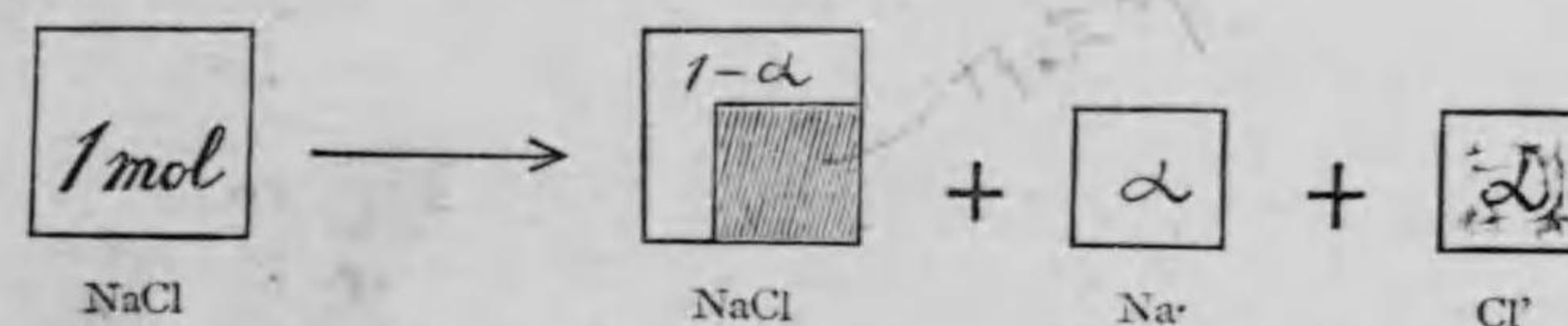
(酸類)鹽酸	HCl	0.92	(鹽類)鹽化加里	KCl	0.85
硝酸	HNO ₃	0.92	食鹽	NaCl	0.84
硫酸	H ₂ SO ₄	0.61	硝酸加里	KNO ₃	0.83
磷酸	H ₃ PO ₄	0.27	硝酸曹達	NaNO ₃	0.83
醋酸	H ₃ CH ₂ COOH	0.013	鹽化アンモニウム	NH ₄ Cl	0.84
炭酸	H ₂ CO ₃	0.0017	酸性炭酸曹達	NaHCO ₃	0.79
硫化水素	H ₂ S	0.0007	硫酸亞鉛	ZnSO ₄	0.40
硼酸	H ₃ BO ₃	0.0001	硫酸銅	CuSO ₄	0.39
シアン化水素	HCN	0.0001			
(鹽基類)苛性加里	KOH	0.91	但し (温度 18°C)		
苛性曹達	NaOH	0.91	(濃度 0.1N)		
水酸化バリウム	Ba(OH) ₂	0.77			
アンモニヤ水	NH ₄ OH	0.013			

此表によつて見れば、鹽酸、硝酸、苛性加里、苛性曹達等は、殆ど全部電離するに反し、硼酸、シアン化水素の如きは極僅かに電離するに過ぎない。

今溶液中の電離イオンの濃度をc、溶液中の全濃度をC、電離度をαとすれば、定義によりC=caなる故、上表によりC=0.1と置けば、夫々の物質の溶液中に於けるイオン濃度を求めることが出来る。(p.43)

又、溶液中の粒子数は、電離に依て如何に増加するかを調べて見やう。今濃度1モルの食鹽溶液に於て、其電離度がα(小數)であるといへば、αモルだけ電離した事になる故(1-α)モルは不電離のNaCl分子を示す。

又此電離した分子よりは、陰陽の兩イオンを生ずる故に、二元電解質ならば、一個の分子が二個のイオンを生ずるを以て、αモルよりは2αモルだけのイオンを得ることになり、之を食鹽に就て圖示すれば次の様になる。



第十 三 圖

(但し斜線の部分は電離した分子のモル數を表はすが、之はαに等しいことは言ふ迄もない。)

依て此溶液全體としては、(1-α)+α+α=1+α 即ち始め1モルの濃度であつた溶液は、電離後に於ては、(1+α)モルの濃度に増加したのである。嚮に0.1規定(N/10)食鹽溶液の滲透壓、氷點降下等は、同濃度の蔗糖溶液の値に比較して、約1.85倍なることを述べたが、(p.40)之は食鹽の電離によつて、その濃度が(1+α)倍された結果と見做される。従て、

$$1 + \alpha = 1.85$$

と置けば $\alpha = 0.85$ となり

此場合の電離度が求められる。

又若し硫酸曹達(Na_2SO_4)の如き三元電解質ならば、解離した α モルの各(Na_2SO_4)分子より三個宛のイオン($2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$)を生ずる故、イオン全體としては 3α モルとなるが、不電離分子は前と同じく $(1-\alpha)$ モルであるから、此時は

$$(1-\alpha) + 3\alpha = 1 + 2\alpha$$

即ち $(1+2\alpha)$ モルの濃度が増加する。

前に述べた通り、⁽⁴⁰⁾電離度は電解質の種類に依て異なるが、鹽酸、硝酸、苛性加里、鹽化加里等の如く其値の大なるものを強電解質(starke Elektrolyt; Strong electrolyte)と稱へ、又硫化水素、硼酸等の如く其値の小なるものを弱電解質(schwache Elektrolyt; Weak electrolyte)と稱へる。

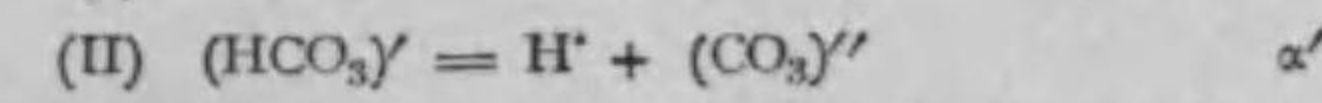
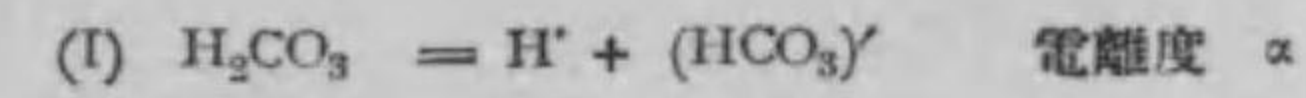
酸、鹽基の強弱

酸及鹽基中には、鹽酸、硝酸、或は苛性加里、苛性曹達、水酸化バリウム等の如く強電解質に屬して、電離度が0.6-0.7を越えるものもあるが、一方に硼酸、シアン化水素、水酸化アンモニウム等の如く弱電解質に屬して、0.01或は其以下の値を示すものもあつて一様ではない。然し何れの場合でも酸よりは共通的に H^+ を生じ、鹽基よりは OH^- を生ずる。

たゞ電離度の小なるものは多量の H^+ 或は OH^- を生じ、其イオンの量が多い程、酸又は鹽基としての化學的性質が著しく、之を強酸、或は強鹽基と呼び、之に反して電離度の小なる酸又は鹽基は生ずる H^+ 又は OH^- の量も少く之を弱酸、或は弱鹽基と呼んでゐる。

二價或は三價の酸、例へば炭酸(H_2CO_3)、磷酸(H_3PO_4)等は、其一分子中に含まれる水素の数は多いが、電離度は小さい爲に H^+ を生ずることが少く其酸性は必ずしも強くない。

且つ此際は、電離が次の如く數段に起るものと考へられる。例へば炭酸ならば、



斯様に二段の電離が行はれるが、其電離度は夫々異り、第一段の電離度 α の方が α' に比較して大きいから、溶液中には主として、 H^+ と HCO_3^- との二種のイオンとなつて存在する。前表に掲げた炭酸の電離度はこの α の値を示したものである。處で更に第二段の電離が行はれると、其の HCO_3^- の一部が電離して又 H^+ を生ずるが、此時の電離度 α' は第一段の電離度 α よりも小さく、同時に生ずる CO_3^{2-} の量も從て少い。

斯くして二段に生じた H^+ は α, α' が大きい爲に、其總和をさるも尙ほ、他の強酸より生ずる量に及ばない。

たゞ硫酸(H_2SO_4)の如きは、第一、第二段の電離が共に著しく、 H^+ の量も多き爲め、強酸として作用する事が出来る。

數種の酸、又は鹽基の強弱を電離度で比較する事は、同じ濃度の場合に限るのであるが、其理由は次の説明にて知られるであらう。

電離度と濃度との關係

同じ電解質にても、其溶液の濃度に依て電離度が變化する。之を一般的に述べれば、濃厚溶液よりも、稀薄溶液に於て電離が起り易く、その電離度の値は大きい。

例へば、鹽化加里の水溶液に就て云へば、濃度1モルの時は、其電離度は0.748に過ぎないが、0.01モルに稀釋すれば0.934に増加し、0.001モルにては0.987に達するから、殆ど溶解量の全部が電離してイオン状態になると見てもよい。故に電離度を云ひ表はす際には、同時に必ず其の濃度を示さねばならない。

但しこゝに注意すべきは、溶液が稀めらるゝに從て、液の容積は増加するから、此際電離度は増大しても、其溶液の一定容積中に含まれるイオンの實際量(即ちイオンの濃度)は矢張り減少する。

次の表は鹽化水素溶液(鹽酸)に就て、濃度(C)、電離度(α)及び之より計算したイオン濃度($C \times \alpha$)を示したものである。

溶液濃度 C	1モル	0.1	0.01	0.001	0.0001
電離度 α	0.79	0.925	0.972	0.995	1.0
イオン濃度 $C\alpha$	0.79	0.0925	0.00972	0.000995	0.0001

故に酸、鹽基の強弱は之等の濃度を等しくしない限り、電離度の大小のみによつて斷定することは出来ない。何となれば其の強弱は一定容量中に含まれるイオンの量、

即ちイオン濃度の大小に依て定まるのからである。

電離度の測定法

(I) 氷點降下等の測定によるもの

電解質の溶液が、滲透壓、氷點降下、沸點上昇其他に於て異常の現象を呈するのは、全く電離の結果であるから、之を利用すれば電離度を知ることが出来る。

例へば、食鹽の如き二元電解質は溶液中で電離の結果、 $(1+\alpha)$ 倍の濃度に等しき作用を外部に及ぼす故、非電解質の溶液にて K なる降下度を示す場合に、同濃度の食鹽溶液は $K \times (1+\alpha)$ だけの降下度を示す。従て分子量を求める時にも $M = 100SK/Wd$ の⁽¹³⁴⁾ K の代りに $K(1+\alpha)$ を用ひ $M = 100SK(1+\alpha)/Wd$ とすればよく適合するは勿論のことである。

處で若し分子量 (M) が知れて、電離度 (α) が未知數なる場合には (但溶媒及溶質の量 S 及び W は既知) 氷點降下 d を實測すれば、之等を上の式に代入して電離度 α の値を求めることが出来る。又之と同様の方法に依れば、沸點上昇の測定によつても求められる。

(II) 電氣電導度の測定によるもの

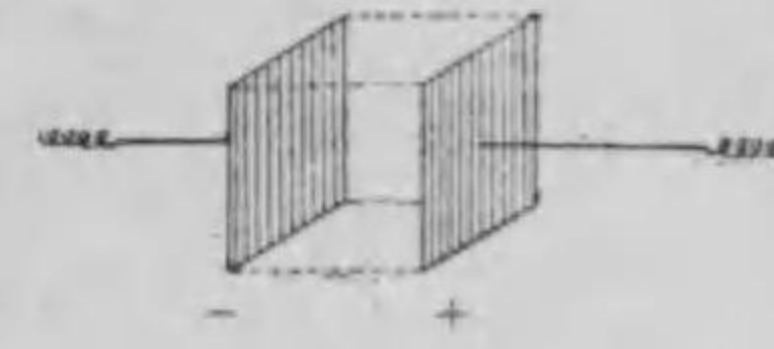
其他普通に用ひられる方法は、電氣傳導度の測定によるものである。元來電解質の溶液に電流を通ずれば、イオンに依て電氣が運ばれ、その結果電氣が傳導される。

然るに電氣の運搬量はイオンの數に比例する故、今電氣傳導の多少、即ち電氣傳導度を知れば、逆にイオン量の多少が知られ、従て電離度が求められる譯である。尙之に就て今少し説明して見やう。

電氣傳導度は又之を略して電導度 (Leitfähigkeit; *Conductivity*) とも呼ぶが、之を測定するには次の如き方法を用ふる。

今溶液の中に、1 平方糎の表面積をもつ二枚の電極を、1 糎の距離に對立せしめて之に電流を通ずる。此時に生ずる電氣抵抗をオーム單位

にて測定すれば、其逆數は電導度を示すものであつて、其單位を逆オーム (mho) と呼んでゐる。



第十四圖

圖に依て知らるゝ通り、兩極をなす板の面積が1平方糎にて其距離は1糎なる故、

此間に挟まれる溶液の體積は明かに1立方糎となる。

故に、この際測定して得た電導度は、溶液1立方糎中のイオンに依て生ずるものを表はし、之を比電導度 (spezifische Leitfähigkeit; *Specific conductivity*) といふ。

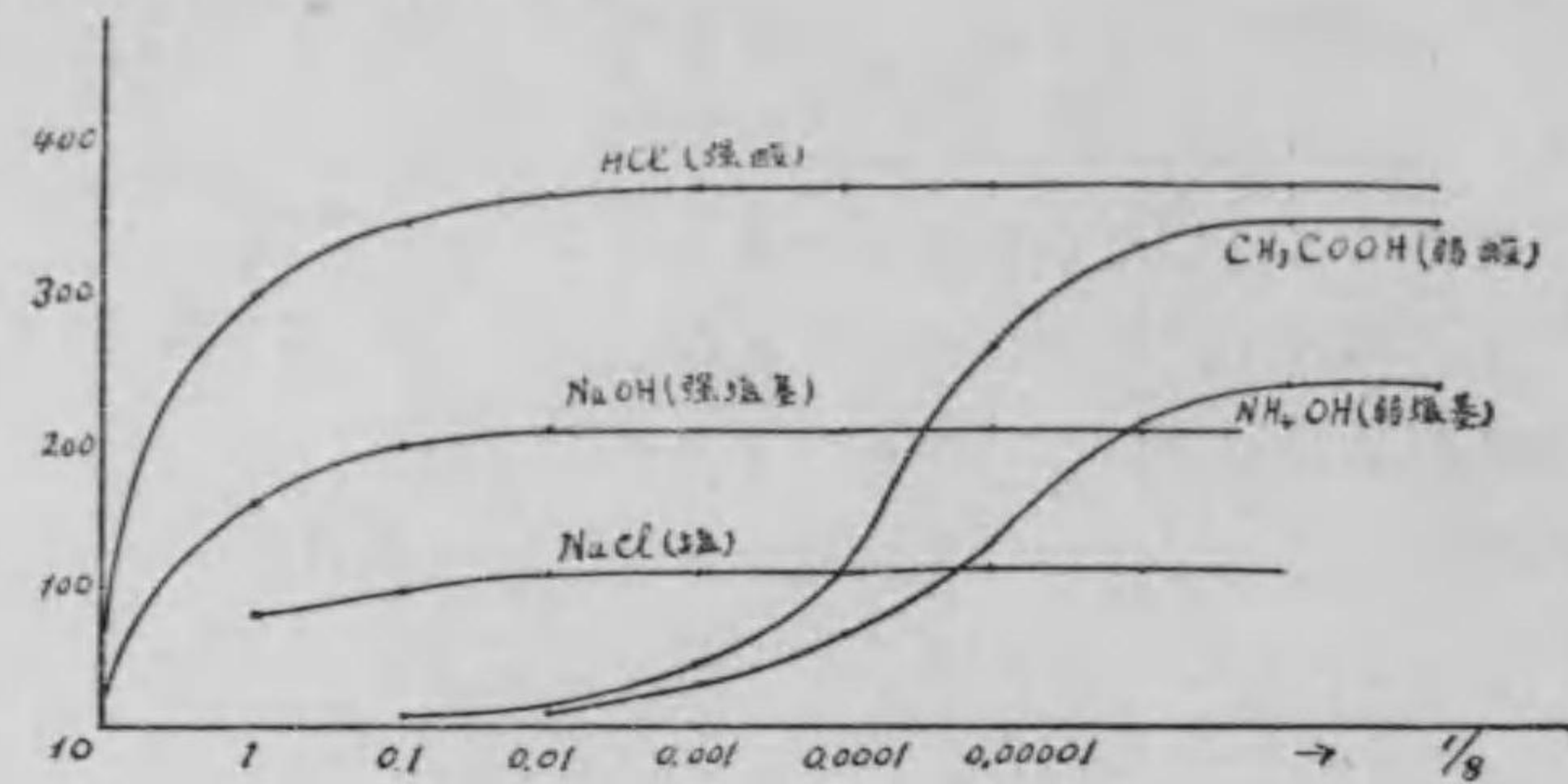
次に此溶液の稀釋度を V とする。換言すれば、 V 立或は 1000 V cc 中に溶質1瓦分子を含むものとする。さらば今比電導度にこの 1000 V を乗じたものは何を意味するかといふに、1瓦分子の溶質が溶液として1糎距つた兩電極の間に存在する時、之が表はすべき電導度に相當する故、之を分子傳導度 (molekulare Leitf.; *Molecular conductivity*) と名づける。又之と同様にして1瓦當量の溶質に依て生ずる傳導度を當量傳導度 (äquivalente Leitf.; *Equivalent conductivity*) と名づける。

當量傳導度と分子傳導度とは、HCl, NaOH 等の如き一價のものに就ては等しき値となるべきは云ふ迄もない。

當量傳導度、或は分子傳導度は、溶液が稀薄となる程値が大きくなる。此事は稀薄溶液となる程溶質の分子は電離し、イオンの量を増して多量の電氣を運ぶことを意味する。次に各種の物質に就て、電導度と濃度との關係を表示すれば、

濃度	HCl	NaOH	NaCl	CH ₃ COOH	NH ₄ OH
10 規定	64 mho	21	—	0.049	0.054
1	301	157	74.4	1.32	0.89
0.1	351	195	92.0	4.60	3.3
0.01	370	203	102	14.3	9.6
0.001	377	—	106	41.0	28.0
0.0001	—	—	108	107	66
1/∞	380	217	109	350	238

之を圖を以て表はせば



第十五圖

之を見れば直ちに知られるが、強酸、強鹽基及び多くの鹽類の溶液は、之を稀めるに従て急激に電導度を増加するに反し、弱酸、弱鹽基の溶液は、其増加の度が極めて緩慢である。然し何れの場合にも或程度以上に稀釋すれば一定の値に達し、曲線は水平となつて、それ以上の變化を示さない。之は溶液を稀めるに従て、電離が増す結果その電導度も増すが、或濃度に至れば溶質全部が電離して、それ以上にはイオンの増加を來さない爲である。

故に此時の電導度は、その溶質に就て最大の値を示すものである。總ての溶液は之を非常に稀めた場合には、かゝる最大値に達するものと認められる。今最大の當量傳導度を λ_{∞} にて示し、又或濃度に於ける當量導度を λ にて示せば、之等は何れもイオン數に比例する數であるから

$$\frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} = \frac{\text{(或濃度の時の電離イオン數)}}{\text{(全部電離せる時のイオン數)}}$$

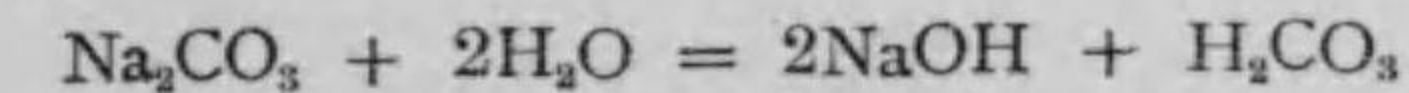
即ち定義に依て、之は其濃度の電離度(α)に相當するものである。^(p.40)

依て
$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$$

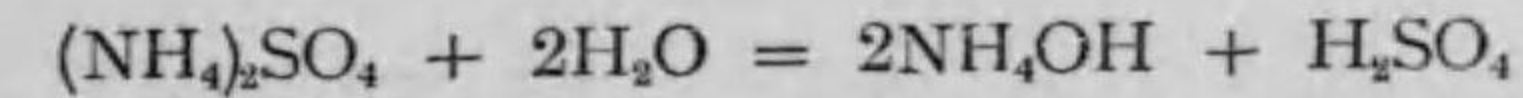
故に、 λ 及び λ_{∞} を測定する時は此式によつて電離度を求めることが出来る譯で之が電導度による測定法の理論である。

加水分解

炭酸曹達(Na_2CO_3)、磷酸加里(K_3PO_4)等は分子式の形よりいへば中性鹽なるに拘らず、その溶液は多少の鹽基性を呈し、赤色のリトマス試験紙を青變する作用がある。又之と反對に硫酸アンモニウム($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)等の溶液は多少の酸性を呈する生質がある。その理由を説明するに、例へば炭酸曹達の如きは、溶液中にて水と作用して次の如き鹽基と酸とに分解する。

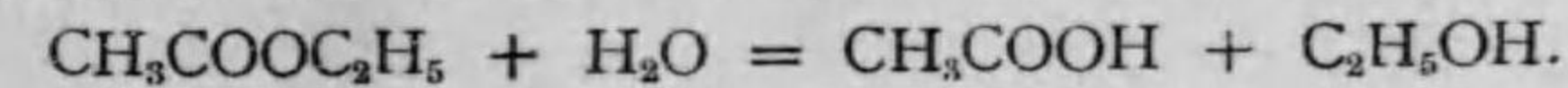


此時 NaOH は強電解質にて殆ど全部電離して OH' を多量に生ずるに拘らず、 H_2CO_3 は弱電解質にて H' を生ずる量は少く、爲めに過剰の OH' が存在するに至り、其結果鹽基性を呈する。硫酸アンモニウムの場合には



となり、 NH_4OH が H_2SO_4 に對し電離度が小さい爲、同様に過剰の H' を生じて、酸性を呈することになる。

之は有機化學に於て醋酸エチルを水と共に熱する時



の式に従ひ、醋酸を生じて酸性を呈すると同種の現象で、所謂加水分解(Hydrolyse; *Hydrolysis*)の結果である。

イオンの生理的作用

(I) 一般イオンの作用

電離質は溶液内にて、分子としてよりも寧ろイオンとして作用するが、生物體内に於ても血液其他の體液中には種々の電解質が溶液として含まるゝ故、其生理的作用はイオンに依て營まれるものが多い。

例へば消化液の如きは、酸性を呈するものもあり、又アルカリ性を呈するものもあるが、之は云ふ迄もなく、 H' 又は OH' の存在に基く故、其作用は之等のイオンの作用に歸し、酸、又はアルカリの種類には關しないことが多い。

又醫藥としては神経系の興奮性を保つ爲に、種々のカルシウム(Ca)の化合物が用ひられるが、之は Ca^{++} に其特性があるからである。其他水銀(Hg)の化合物は一般に毒性を示し、マグネシウム(Mg)の化合物が麻痺作用を及ぼす等は、何れもそれ等のイオンの作用に因ると認められる。

又体内にある之等のイオンは、直接に化学反応を起さずとも、その存在に依て他の作用を促進し、或は妨害することが屢ある。例へば細胞液の如きは膠質性であるから、後に述べる通り(膠質の章参照)^(p.103)種々の電解質に依て其状態に變化を來すが、之も總て各イオンの作用と見做される。

然し之等の種々のイオン中で、各種の影響を及ぼすことの最も著しいものは、 H^+ 及 OH^- の兩イオンである。

(II) 水素水酸兩イオンの作用

動植物の臓器、器官等に含まれる各種の汁液は、多少酸性、若しくはアルカリ性を呈し、正しく中性を呈するものは寧ろ少い。之は其汁液中に存在する H^+ 又は OH^- のイオンが、種々の生理的作用に與ることを物語り、此兩イオンは生物の生活現象に重大なる關係を保つものである。

又、イオンの作用はその濃度の如何に關係し、或適當のイオン濃度に於て、最も著しく各器管の能力を發揮せしめる。

此最適濃度は汁液の種類に依て異なる。例へば、蛙の心臓に就て試験を行ふに、その OH^- の濃度が凡そ 10^{-6} モル立なる時には、最も順調に活動するが、之よりアルカリ性が強いが、又は酸性に傾くかすれば、その活動は著しく疎害せられる。又種々の細菌の發育に際しても、之等のイオンの適當濃度(多少のアルカリ性)を必要とする故、之を知る時は濃度の調節により、必要に應じて其細菌を培養し、又は死滅せしむることが出来る。

依て、之等のイオン濃度の測定は屢必要とされる處である。其他之等のイオンは、酵素或は膠質等の諸現象に對して著しい影響を與へ、又一般に化学反應の速度に變化を及ぼす等に就ては、以下章を追うて説明する。

参 考 書

電氣解離は電離平衡と共に溶液理論中にて重要部分を占め、數學的證明を以て説明したものが多し。而してこの方面のみに就て述べたものは尠く、寧ろ一般理論の参考書によるべきであらう。

第四章 電離平衡

平衡状態

電解質は溶液内で電離してイオン状態となるが、非常に稀薄な場合を除いては、常に不電離の分子も幾部分存在し、その電離が完全に行はれぬことは既に述べて置いた。^(p.41)

之は何故起るかといふと、始め電離したイオンは、又集合して再び分子の状態に戻らんとする傾向がある爲に、(AB)なる分子状の電解質は、A' 及 B' なるイオンに電離すると共に、生じた A' 及 B' は、再び結合して (AB) 分子に復しやうとしてゐる。

即ち、之は一種の可逆的變化であつて、式にて表はせば、



故に此式に於て (AB) \rightarrow A' + B' の變化を正反應と見る時は、逆の (AB) \leftarrow A' + B' の變化は逆反應と見られ、此二つの反應が互に妨げ合ふ爲に、何れも完全に行はれずして次第にその進行が鈍くなり、遂に或點に至つて靜止する。

この靜止状態は、兩反應が互に打ち消し合つて釣合を保つ結果にて、此状態を平衡状態 (Gleichgewichtszustand; Equilibrium state) と稱へ、特に電離の際の平衡を電離平衡と呼ぶ。

然し此状態とても、外觀上は何等の化學變化が起つて居ない様であるが、實際に於ては、依然として兩反應は起りつゝあるので、只だ分子よりイオンを生ずる量と、イオンより分子を生ずる量とが互に等しい爲、變化が外部に現はれないのである。

之を譬へるならば、國と國との間に於ける武裝的平和の状態に類似し、一方の武備が衰ふる時は、釣合が保たれずして忽ち平和が破れるのと同様に、何かの原因に依て、正反應が衰ふれば、直に逆反應が盛となり、異つた平衡状態に達する迄は止まないのである。

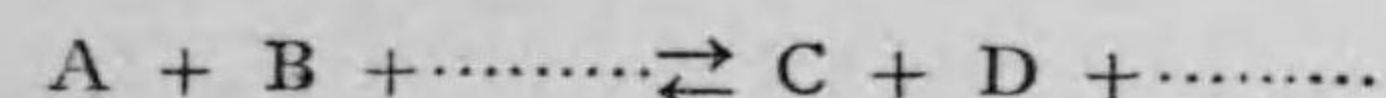
質量作用の定律

かゝる平衡状態に於ては、溫度が一定なる限り、(AB) と A' 又は B' との濃度の間には、次の如き一定の關係がある。今 [A'], [B'], [AB] を夫々 A', B' 及び (AB) の濃度とすれば

$$\frac{[A'][B']}{[AB]} = (\text{一定}) = K$$

即ち「兩イオンの濃度の積と、不電離分子の濃度の比は一定の値 (K) を示す」此關係を質量作用の定律 (Massenwirkungsgesetz; Law of mass action) といひ、此時の K の値を電離恒數 ((elektrische) Dissoziationskonstante; Dissociation constant) と名づける。(但しこれは強電解質の電離に就ては適用されぬことを注意せねばならぬ)

此定律は、グルドベルヒ (Guldberg) 及びワグゲ (Waage) の兩氏により、各獨立的に 1867 年に提出せられたもので、尙この定律に依れば、一般に次の式にて示される様な



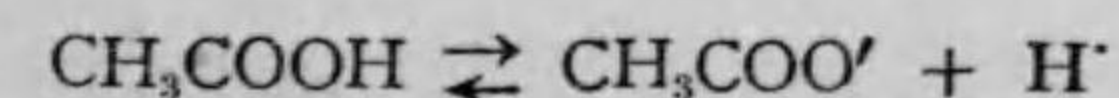
なる化學變化がある時、其平衡状態に於ける濃度の關係は

$$\frac{[C][D] \dots}{[A][B] \dots} = K$$

を以て表はされる。而して此時の K の値を單に平衡恒數 (Gleichgewichtskonstante; Equilibrium constant) と呼ぶ。電離恒數とは、電離の場合に於ける平衡恒數を指すものである。

平衡状態に於ける關係理論は、反應速度の方面より説明することが出来るが、之は其章に譲ることにする。

今醋酸に就ていへば、電離の結果、醋酸イオンと水素イオンを生じ次の如く



となる。故に上の定律によれば、

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}'][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K$$

となりこの電離恒数 K の値は、25°C に於て 0.0000186 を示す。

化学の研究に當り斯る小數を取扱ふことは厭あるが、其記載を簡便にする爲に、之を 10 の冪數にて示すを普通とする。即ち、

$$0.0000186 = \frac{1.86}{100000} = \frac{1.86}{10^5} = 1.86 \times 10^{-5}$$

依て醋酸の電離恒数は、 1.8×10^{-5} として表はす。

次に種々の電解質に就き電離恒数を掲ぐれば(但し温度 25°C にて)

	電離恒数(K)	
醋酸	1.86×10^{-5}	(0.0000186)
乳酸	1.38×10^{-4}	(0.000138)
酪酸	1.5×10^{-6}	(0.000015)
炭酸	{(H ⁺ , HCO ₃ ['])	3.04×10^{-7} (0.000000304)
	{(H ⁺ , CO ₃ ^{''})	1.3×10^{-11} (0.00000000013)
硫化水素 (H ⁺ , HS ['])	5.7×10^{-8}	以下略す
石炭酸 (H ⁺ , C ₆ H ₅ O ['])	1.09×10^{-10}	
蔗糖 (H ⁺ , C ₁₂ H ₂₁ O ₁₁ ['])	2.4×10^{-13}	
アンモニア(水)	1.87×10^{-5}	
アリン	4.1×10^{-10}	
尿素	1.5×10^{-14}	

此中炭酸(H₂CO₃)の如く、二段に電離するものは二種の電離恒数を有つ故、之を列記したのである。

其他強酸(鹽酸、硫酸、硝酸等)、強鹽基(苛性アルカリ等)、及び多くの鹽類の如きは、強電解質に屬する故、其電離恒数を定めることが困難で正確な値は得られてゐない。

稀釋律

電離恒数と電離度とは密接なる關係にあつて、溶液の濃度が既知ならば、恒数を用ひて電離度が求められ、逆に電離度が測定されるれば恒数を計算することが出来る。

而して其關係式は、次の如く質量作用の定律より導かれたものである。今 (AB) ⇌ A + B' の如き電離をなす物質があつて、其稀釋度を

V, 電離度を α とすれば、(AB) A', B' の濃度、即ち之等が 1 立中に含まるゝモル數は夫々

$$[A'] = [B'] = \frac{\alpha}{V}, \quad [AB] = \frac{1-\alpha}{V}$$

にて示される。依て此を質量作用の式に適用すれば、

$$\frac{\frac{\alpha}{V} \cdot \frac{\alpha}{V}}{\frac{1-\alpha}{V}} = K$$

或は
$$\frac{\alpha^2}{V(1-\alpha)} = K \dots\dots\dots(A)$$

之が電離度と電離恒数との關係を示す式にて、一定の物質に就ては、V の如何に拘らず、即ち稀釋度の大小に拘らず、K の値は不變なることは、實測に徴しても明かである。

之をオストワルド(W. Ostwald)の稀釋度の定律、或は稀釋律 (Verdünnungsgesetz; *Dilution law.*) と呼ぶ。

この式は、弱電解質ならば、何れの場合にも事實とよく一致する故、其應用の範圍も至つて廣い。然し、強電解質に於ては、稀薄溶液の場合に限り適合し、濃厚溶液に於ては事實と一致し難きことを記憶せねばならない。

上の式を書き直せば $\alpha^2/(1-\alpha) = KV$ となる故右邊にて V が大きくなれば、(即ち溶液が稀釋されるれば、左邊の $\alpha^2/(1-\alpha)$ も大きくならねばならない。それが爲には α が大きくなることを要する。之れ即ち電離度の増加を來す所以である。

更に V が増大して無限大となれば、左邊の $\alpha^2/(1-\alpha)$ も無限大とならねばならぬ。此時は $1-\alpha = 0$ 即ち $\alpha = 1$ となるべきであつて、之を言葉で言ひ表はせば、「極めて稀薄な溶液に於ては、溶質の全部が解離する」といふ事に歸し、前に電導度の項に於て述べた實驗の結果とよく一致する。(p. 34)

尚ほ、電離度 (α) が甚だ少なる時は上式は更に簡單な形に直すことが出来る。即ち α が小なる時、(1-α) は實際上殆ど 1 と見做して差支へない。

依て(A)式より $a^2/(V \times 1) = K \therefore a = \sqrt{KV}$

今此關係を説明するに、Kは恒數なる故 \sqrt{K} も亦恒數である。其結果 a は單に \sqrt{V} の如何に依て變化する。即ち電離度は稀釋度の平方根に比例することとなる。

之に依て稀釋度と電離との關係が簡単に示される。若し稀釋度と電離度が正比例して進むならば、溶液を2倍に稀釋する時は電離度も2倍となり、一定容積中のイオンの量(イオン濃度)は不變なるべきである。

然し上の如く稀釋度の平方根に比例する故、液を4倍に稀釋しなければ、電離度は2倍とならない。従てイオン濃度は稀薄溶液程小さくなつてゆく。

電離恒數は又次の如き性質をもつ數値である。

今 $\alpha = \frac{1}{2}$ 即ち電解質の半量だけ電離した場合を取れば、

$$[A] = [B'] = \alpha/V = 1/(2V) \quad \text{及び} \quad [AB] = (1-\alpha)/V = 1/(2V)$$

となる故之を(A)式に代入すれば、

$$\frac{1/(4V)^2}{1/(2V)} = K \quad \text{或は} \quad 1/(2V) = K$$

然るに、 $1/(2V)$ は $A'B'$ 及 (AB) の濃度に等しき故、「Kは半量だけ電離した時のイオン、又は不電離分子の濃度に等しい」といふことになる。

電離恒數と電導度

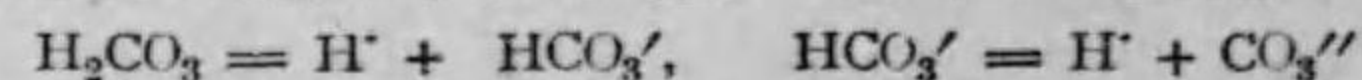
電離恒數は電離度より計算され、電離度は前述の如く、電導度の測定に依つて求められ $\alpha = \mu/\mu_{\infty}$ の關係なる故、之を(A)式に代入すれば

$$\frac{\left(\frac{\mu}{\mu_{\infty}}\right)^2}{V \left(\frac{\mu_{\infty}-\mu}{\mu_{\infty}}\right)} = K \quad \therefore \quad \frac{\mu^2}{V(\mu_{\infty}-\mu)\mu_{\infty}} = K$$

依て稀釋度 V の時、及び極めて稀釋した時の電導度 (μ 及び μ_{∞}) を夫々測定し、其値を上の式に挿入すれば恒數 K が計算せられる。

稀釋律に依る關係式は $AB \rightleftharpoons A' + B'$ の如き二元電解質に就て述べられたものであつて、多元の電解質、即ち二價又は三價の酸、鹽基、或は其等の鹽類には應用することが出来ない。

然し斯る電解質の解離は、數段に分れて行はれるが、炭酸を例にすれば



この内、第一段の電離のみが主として起り、第二段以下は電離度も遙かに小さなり、殆ど無視して差支へないことが多い。此の時は恰も一價の酸の如く取扱ひ、上式を適用することが出来る。

又上の式は強電解質には用ひられぬ故、之に適合すべき實驗式が種々提出せられてゐる。其の一二を擧ぐれば、

$$\frac{\alpha}{\sqrt{V(1-\alpha)}} = K \text{ (Rudolphi の式)} \quad \frac{\alpha^3}{V(1-\alpha)^2} = K \text{ (Van't Hoff の式)}$$

平衡恒數と温度との關係

化學平衡は一般に温度の影響を受けるが、同じく温度を高めた場合にも或反應は促進され、また或反應は反對に減退される。

之は其化學反應の際に於ける熱量の變化に關するもので、反應と共に熱を吸収する變化にては、温度上昇と共に正反應が増加する。又逆に反應に際し熱を發する變化にては、温度の上昇に依て、却て反應が妨げられる。

ファント、ホッフはその關係を數式にて次の如く示してゐる。

$$\ln K_1 - \ln K_2 = \frac{-Q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

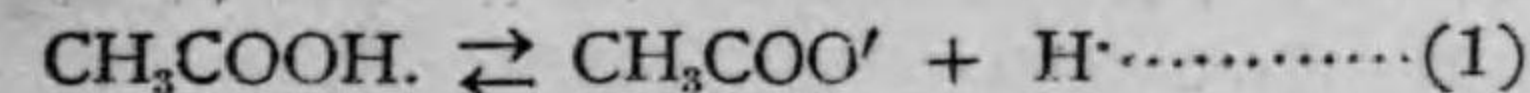
但し K_1, K_2 は夫々絶對温度 T_1, T_2 の時の平衡恒數、 Q は反應熱、 R は氣體恒數にて 1.99 カロリーとす。

共通イオンが存在する場合の電離

(I) 一般的の理論

電離平衡の關係或は、或電解質が單獨に溶液を作る時のみならず、他の電解質と共に混合溶液を作る場合にも當てはまる。例へば、**[a]** 醋酸(CH_3COOH)と醋酸ナトリウム(CH_3COONa)、**[b]** アンモニヤ水(NH_4OH)と鹽化アンモニウム(NH_4Cl)、**[c]** 鹽酸(HCl)と食鹽($NaCl$)等は、夫々醋酸イオン(CH_3COO')、アンモニウム、イオン(NH_4')、鹽素イオン(Cl')等を共通してゐる。次に斯かる共通イオンを含む二物質の混合溶液に就て、電離の状態を調べて見やう。

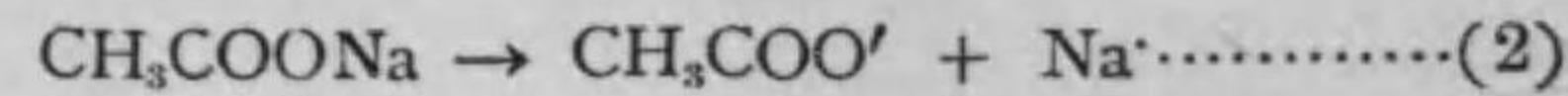
例へば、醋酸(弱電解質)と醋酸ナトリウム(強電解質)との場合を考ふるに、醋酸のみならば、



なる電離平衡を保ち、其濃度の關係は

$$\frac{[H^+][CH_3COO']}{[CH_3COOH]} = K \dots\dots\dots (A)$$

之に醋酸鹽を加ふる時、鹽の電離状態は、



但しこの際 ⇌ の符號を用ひなかつたのは、鹽の電離度が大きく、殆ど完全に電離するを示さんが爲である。従てこゝに多量の CH₃COO' を生ずる故、(A)の式の中に於て [CH₃COO'] が増大することになるが、K は恒數にて常に一定の値を保つ故、此の等式が成立する爲には、[H⁺] が少くなるか、又は [CH₃COOH] が多くならねばならない。

此場合、若し(1)の反應式に於て逆反應が行はれ、H⁺ と CH₃COO' との兩イオンが結合し、不解離分子 CH₃COOH を生ずるものとすれば、其結果として、[H⁺] は減じ [CH₃COOH] は増し、よく此要求に適應する。

實際溶液中にては、斯る逆反應が起るのであつて、醋酸の電離度は減少し、各濃度の關係が上の式に適合する様に變化してゆく。

尤も、その變化の結果として、各濃度は混合前の濃度とは異なるべきである。故に今混合後の濃度を【】を附して區別すれば

$$[CH_3COO'] > [CH_3COO'] \text{ 及 } [H^+] < [H^+]$$

となるが相互の關係は常に

$$\frac{[H^+][CH_3COO']}{[CH_3COOH]} = K \dots\dots\dots (B)$$

を保つてゐる。

此際 [CH₃COO'] は、醋酸乃至醋酸鹽が單獨に存在する時に生ずる、夫々の [CH₃COO'] の和よりも、常に小なることを記憶せればなぬ。之は電離度減少の結果、醋酸より生ずる CH₃COO' も減少する爲である。

尙(2)の式に於ても、同様の逆反應が起り得る筈であるが、鹽類は電離が大なる爲に實際に影響を受けることが少い。

一般に弱酸、又は弱鹽基が、他の強電解質と共通イオンを有する場

合には、上の如く電離度に著しき減少を來すのである。

この事は生理學上重要な説明を與へるもので、例へば血液中に含まれる炭酸ガスは炭酸(H₂CO₃)として存在するが、之は電離の結果 $H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3'$ なる平衡を保つて居る。然るに、今之に外部より酸を注射する時は、炭酸が極めて弱き酸なる故、電離度の減少を來し、之より生ずる水素イオンは著しく減少する。従て新に酸を加へたるに拘らず、水素イオンの總濃度は殆ど増加を示さずして、イオン濃度は常に一定を保ち體內諸機管の作用に障害を來さない。

斯かる巧な自然的調節、即ち所謂緩衝作用(Pufferwirkung; Buffer action)なるものも共通イオンの影響の結果と見做される。(p. 55)

(II) 數量的關係

尙ほ、其關係を數量的に表はして見る。今醋酸の總濃度をCとする。之に醋酸鹽を加へて電離度の變化を來した結果、其内 a モルがイオン化したすれば、醋酸より生じた水素イオン [H⁺] 及び醋酸イオンの濃度は、何れも a モルを示すべきである。従て、此時不電離醋酸の濃度 [CH₃COOH] は (C - a) モルとなる。

又醋酸鹽の濃度を C' モルとすれば、之は殆ど完全に電離する故、之より生ずる醋酸イオン濃度も同じく C' モルと見て差支ない。従て混合液中にある醋酸イオンの總濃度 [CH₃COO'] は、醋酸より生じたる a と、醋酸鹽より生じたる C' との和、即ち (C' + a) モルに相當する。

依て以上を總括すれば

$$[H^+] = a, \quad [CH_3COO'] = C' + a, \quad [CH_3COOH] = C - a$$

之等の値を(B)式に代入すれば

$$\frac{[H^+][CH_3COO']}{[CH_3COOH]} = \frac{a(C' + a)}{C - a} = K$$

然るに、醋酸鹽は殆ど全部電離するに反し、醋酸の電離は著しく減少せる故、a は C' に對して甚だ小さい。依て (C' + a) 中の a を省略しても殆ど誤りはない。

同様に、醋酸は其の大部分が電離せずして残る故、a は C に對しても甚だ小さく、C - a の a も省いて殆ど差支がない。

故に上の式を書き直せば、

$$\frac{[H^+]C'}{C} = K \quad \therefore [H^+] = K \frac{C}{C'}$$

即ち此式に依れば、水素イオン濃度 $[H^+]$ は、醋酸と醋酸鹽との濃度の比 C/C' に依て定まる。故に加ふる鹽の量を加減すれば、任意の水素イオン濃度を作ることが出来る。

又第一磷酸鹽(NaH_2PO_4)は弱酸性であるが、之より生ずる水素イオン濃度は第二磷酸鹽(Na_2HPO_4)を加ふることによつて任意に加減することが出来る。その關係も亦上に述べた理論により、兩者の濃度の比によつて定まるものである。

今之等の混合による $[H^+]$ の變化を記せば(但分母の物質を1と見做す

醋酸 醋酸鹽	$[H^+]$	第一磷酸鹽 第二磷酸鹽	$[H^+]$
32	5.76×10^{-4}	32	0.64×10^{-5}
16	2.88×10^{-4}	16	0.32×10^{-5}
8	1.44×10^{-4}	8	0.16×10^{-5}
4	0.72×10^{-4}	4	0.80×10^{-6}
2	0.36×10^{-4}	2	0.40×10^{-6}
1	1.80×10^{-5}	1	0.20×10^{-6}
0.5	0.90×10^{-5}	0.5	1.00×10^{-7}
0.25	0.45×10^{-5}	0.25	0.50×10^{-7}
0.125	0.22×10^{-5}	0.125	0.25×10^{-7}
0.0625	0.11×10^{-5}	0.0625	0.12×10^{-7}
0.03125	0.56×10^{-6}	0.03125	0.62×10^{-8}
0.015625	0.28×10^{-6}	0.015625	0.31×10^{-8}

斯くして得られる種々の溶液は、後に述べる水素イオン濃度測定の際に標準液として用ひられ、^(p. 147) 生物學、膠質化學その他種々の方面に應用の廣いものである。

溶解積

以上は、主として不飽和の溶液に就て述べたのであつたが、飽和溶液の場合には更に特別の關係がある。

或る溶媒中に、 (AB) なる電解質を溶解度以上に加へるとすれば、生ずる溶液は飽和状態を示すと共に、過量の AB は當然溶けずして沈澱するであらう。

然るに此溶液中の (AB) は電離して、 A' と B' との兩イオンを生ずる故、其濃度を夫々 $[AB]$ 、 $[A']$ 、 $[B']$ にて示し、其電離恒数を K とすれば、質量作用の定律によつて、

$$[A'][B'] = K[AB]$$

なる平衡關係が成立するは勿論である。

然るに、此溶液は飽和状態にある故、温度が一定なる限り $[AB]$ は一定の濃度を示す。従て、 $K[AB]$ の値も一定にて、今之を K_s にて表はせば、

$$[A'][B'] = (\text{一定}) = K_s$$

即ち、 A' と B' との兩イオン濃度の積は恒數(K_s)にて示され、之をイオンの溶解積(Löslichkeitsprodukte; *Solubility product*)といふ。

今此溶液中に、 A' 又は B' と共通のイオンを含む他の電解質を加ふる時は、前節の説明により (AB) の電離度に減少を來すべく、其結果として、 $(AB) \leftarrow A' + B'$ なる逆反應が起り (AB) を生成する。

然るに、溶液は既に飽和状態に達せる故、こゝに生じたものは、溶解せずして沈澱する。従て溶液中の (AB) の濃度には變化を來さないであらう。

故に此場合には、電離度減少の有無に拘らず濃度 $[AB]$ が不變にて、 $K[AB]$ 或は K_s も亦不變の値を保つ。依て、「飽和溶液中に於けるイオン濃度の積、即ち溶解積は、一定温度に於ては一定の値を示す」といふことが出来る。

例へば、鹽化銀($AgCl$)の飽和溶液中に、食鹽($NaCl$)を加ふれば、 Cl' を共通する故、鹽化銀の電離度は減じて、之より生ずる Cl' の濃度は減少する。然し $NaCl$ 、及 $AgCl$ の二物質より生ずる Cl' の總濃度と、 Ag' の濃度との積、即ち溶解積は常に一定を示し、 $20^\circ C$ に於ては約そ

1.2×10^{-10} なる値を保つ。

鹽化銀、硫酸バリウム (BaSO_4) の如く難溶性の物質は、水に對する溶解度が極めて小さいから、其溶液は常に稀薄溶液にて、殆ど完全に電離が行はれて居る。斯かる際の溶解積は簡単に求められる。

今、 AgCl は 20°C に於て、水1立中に 0.000011 瓦分子溶解する。即ち其溶液の濃度は 0.000011 モル立であるが、之が全部電離して Ag^+ 及 Cl^- を生ずるものとすれば、兩イオンの濃度は何れも 0.000011 モル立を示すべきである。

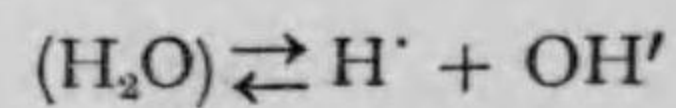
依て其溶解積は次の如く計算される。

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+]^2 = (0.000011)^2 = 1.2 \times 10^{-10}$$

即ち上に掲げた値は、斯くして求めたものである。

水のイオン積

鹽酸、苛性曹達等の如き強電解質の電離を考へる場合には、水を非電解質同様に見做して計算を行つた。然し、實は水も一種の弱電解質にて、之が電離すれば



となり、その結果水素イオン (H^+) と、水酸イオン (OH^-) とを生ずる。

只其電離度が極めて微小なる故、強電解質の溶液に於てはこの現象を無視しても殆ど差支へないのである。

然し、炭酸の如き弱電解質の溶液を取扱ふ場合には、炭酸の電離度が小なる故、水の電離が比較的著しい影響を與へることになる。以下少しく之に就て述べて見たい。

上の可逆式により、各イオンの濃度關係は例によつて、

$$\frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = K \quad \text{或は} \quad [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K[\text{H}_2\text{O}]$$

然るに、此 (H_2O) は多量に存する爲、假令其一小部分が電離しても、全體の濃度には變化を來さぬと見做してよい。従て、 $[\text{H}_2\text{O}]$ の値は不變にて、右邊の $K[\text{H}_2\text{O}]$ は一定の値となる。今この値を K_w にて示せば、

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = (\text{一定}) = K_w \dots \dots \dots (\text{A})$$

此の K_w の値は K と同様に溫度が不變なる限りは恒數で、之を水の電離恒數、又は水のイオン積 (ionische Produkte; *Ionic product*) と呼ぶ。

此説明に依り、溶解積とイオン積とは互に同じ型式なることを知るであらう。参考の爲に兩式を比較すれば、

$$\text{(溶解積)} \quad K_s = K[\text{AB}] = [\text{A}^+][\text{B}^-]$$

$$\text{(水のイオン積)} \quad K_w = K[\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

にて何れも不電離分子の濃度、即ち $[\text{AB}]$ 又は $[\text{H}_2\text{O}]$ が一定なる場合に限りてある。

この K_w の値は種々の場合に屢應用せられて甚だ重要なものである。今其値を知る爲に、先づ極く注意して精製した蒸留水、或は全く中性の状態にある溶液等に就て、 H^+ 及び OH^- のイオン濃度を測定すれば、兩イオンは等しく溫度 22°C に於て 10^{-7} モル立の濃度を示す。即ち

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ モル立}$$

換言すれば之等のイオンは、1立中に一千万分の一モル宛含まれてゐる。依て、之を上 (A) 式に代入すれば

$$K_w = [\text{H}^+]^2 = [\text{OH}^-]^2 = (10^{-7})^2 = 10^{-14} \dots \dots \dots (\text{B})$$

次に溶液が酸性になる時は、其電離に依て酸からも H^+ を生ずる故、イオン濃度の増加を來して $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ となる。

勿論、此際には、酸の影響により、弱電解質たる水の電離は妨げられ、之より生ずる H^+ の量も從て減少する。然し酸より生ずる H^+ の爲に、其總量としては尙ほ増加するを免れない。

K_w は一種の電離恒數なる故、その値は溫度によつて變化する。例へば

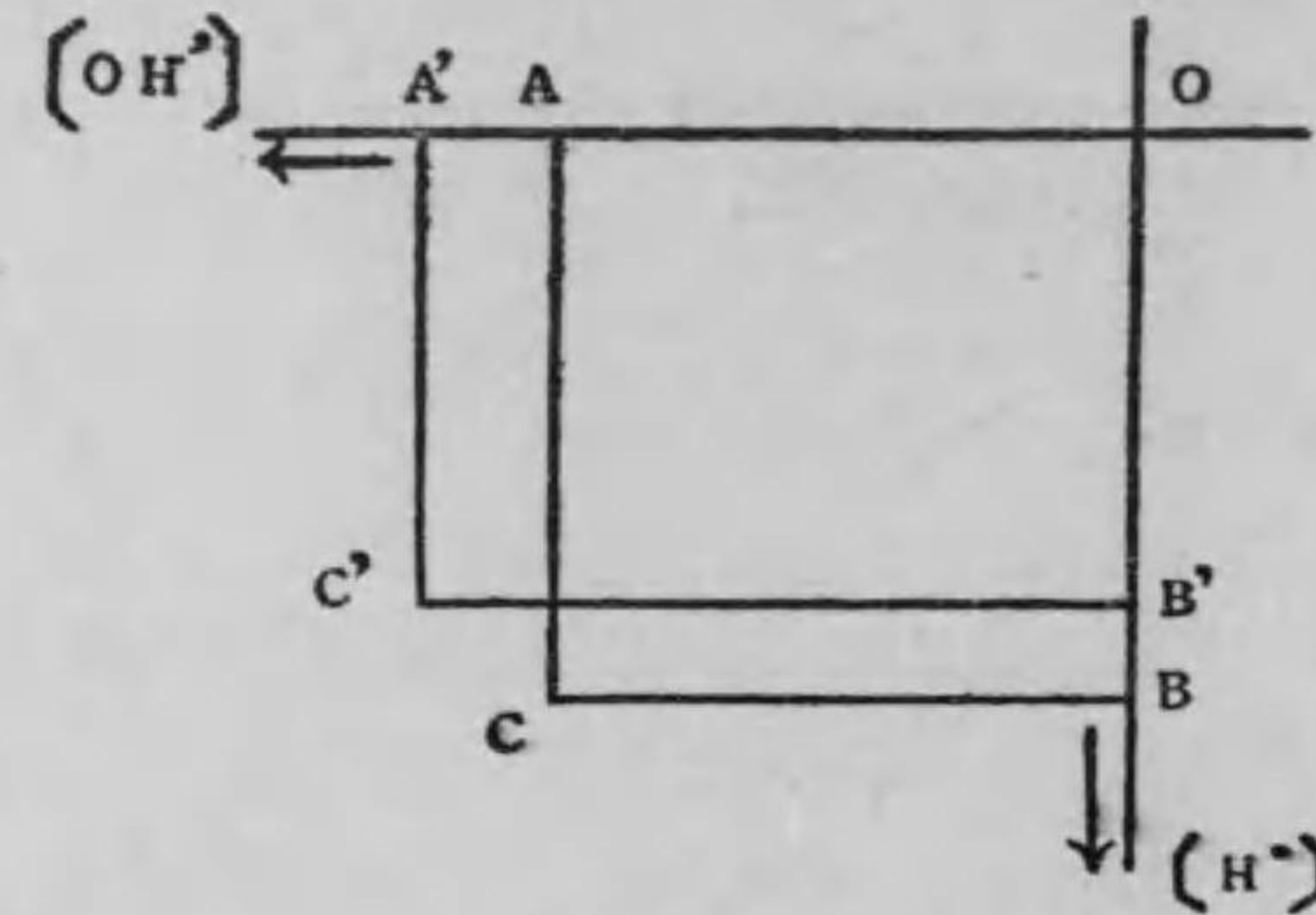
$$\begin{cases} 22^\circ\text{C} \text{ に於て } K_w = 10^{-14} \\ 18^\circ\text{C} \text{ に於て } K_w = 10^{-14.14} \end{cases}$$

の如きである。

然るに、此場合にも水の電離は絶無ではないから、 OH^- も無論存在し、上の (B) 式に従ひ $[\text{H}^+]$ と $[\text{OH}^-]$ との積が一定の値 (K_w) を保つ。故に $[\text{H}^+]$ が増加すれば、 $[\text{OH}^-]$ は當然の結果として減少せねばならない。依て酸性溶液にては、 $[\text{OH}^-] < 10^{-7}$ を示すべきである。

此關係を圖にて表せば、

中性溶液の時の $[H^+]$ 及び $[OH^-]$ (何れも 10^{-7} モル立) を OA, OB, にさる時は、正方形の面積 OACB は K_w の値を示す。今液が鹽基性となり、 $[H^+]$ が減少して OB' となる時は、之を一邊とし同面積 (K_w) を保つ矩形 $OA'C'B'$ を畫けば、 OA' は $[OH^-]$ を示す。



第十六圖

此際 OA' は必ず OA (即ち 10^{-7}) よりも大きいに相違ない。同様にして酸性なる時は、 $[H^+]$ が増加する故 $[OH^-]$ は減少して 10^{-7} 以下となることは、圖によつて直に知られるであらう。

故に上の各場合を列記すれば(温度 $22^\circ C.$)

$$\begin{cases} \text{酸性の時} & [H^+] > 10^{-7} \\ \text{中性の時} & [H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \\ \text{鹽基性の時} & [H^+] < 10^{-7} \end{cases}$$

之を見れば、酸性、鹽基性、中性の何れの場合を問はず、其濃度は單に水素イオン濃度のみによつて示されることが分る。故に、此方法は或溶液の酸性度、又はアルカリ度を示すに屢用ひられる。

之と同様の考へ方に依れば、水酸イオンの濃度を以て、酸性溶液の濃度を示すことも出来る譯である。

然し、之は習慣上水素イオン濃度を用ふるこゝになつて居るので、若し水素イオンの濃度を知る必要があれば、嚮の(A)式より (p.60)

$$[OH^-] = K_w/[H^+] = 10^{-14}/[H^+]$$

なる故、之に $[H^+]$ の値を代入すれば直に求められる。

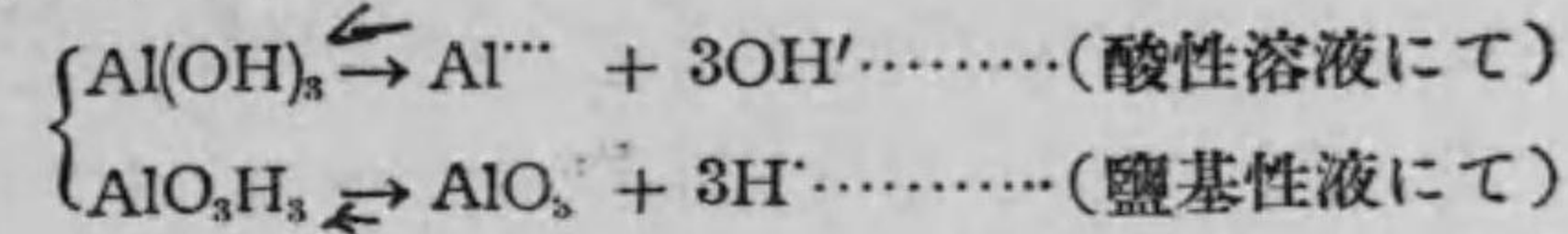
尙ほ、生物學上 H^+ のイオン濃度を示すには、屢 P_H 又は pH なる表はし方を用ひるが、之に就ては後の水素イオン測定法の項にて説明する。(p.147)

兩性電解質

ある種の電解質は、外圍の状況に依り或時は酸として作用し、又或時は鹽基として作用する。

即ち之等の物質は、酸性と鹽基性とを共に兼ねたもので、之を兩性體 (Amphotelyt) 又は兩性電解質 (amphotere Elektrolyt; Amphoteric electrolyte) と名づける。

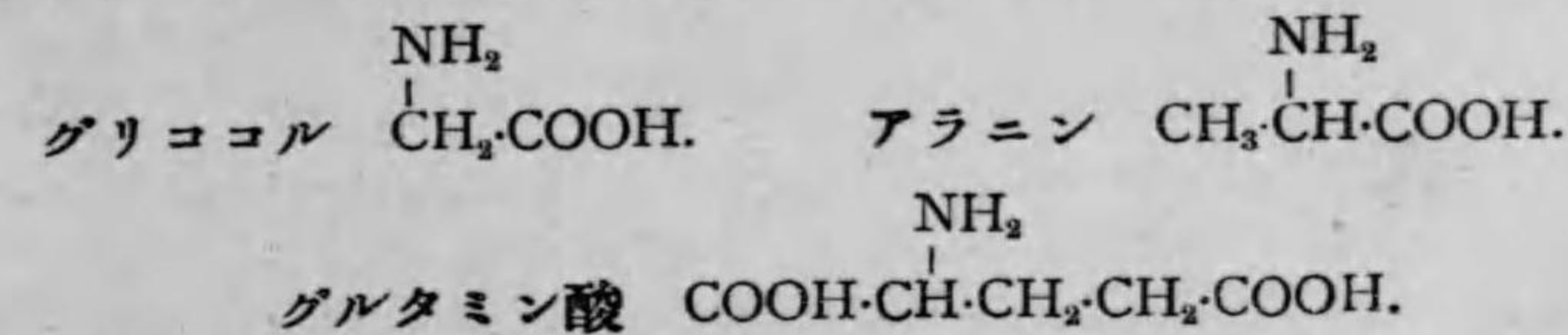
例へば、水酸化アルミニウム $Al(OH)_3$ 、水酸化錫 $Sn(OH)_4$ の如き物質に於ては、其溶液が酸性、又は鹽基性なるに従て、次の如く二通りの電離が行はれる。



故に、酸性溶液にては OH^- が生ずる爲鹽基の如く作用し、鹽基性液にては H^+ を生ずる故酸の如く作用して、夫々の鹽類を作り得るのである。

又水は電離の結果 $(H_2O) \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ となり H^+ 及び OH^- の兩イオンを生ずる故、之も一種の兩性電解質と見做すことが出来る。尙ほ或種の有機化合物にもこの性質を呈するものがある。

一般に、カルボキシル基 ($COOH$) を含むものは酸性を呈し (例、醋酸 CH_3COOH)、アミノの基 (NH_2) を含むものは鹽基性を呈する (例、メチルアミン CH_3NH_2)。然るにアミノ酸類、即ち



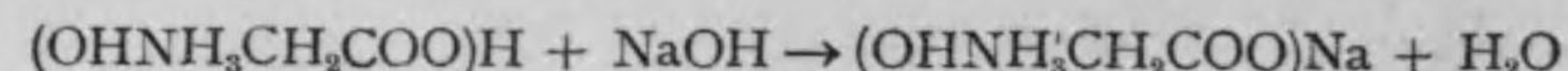
等の物質は $COOH$ 及び NH_2 の兩基を含む故、酸及び鹽基の兩性を呈し得る

今上記のグリコロール ($NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$) を例にとつて説明を試みるに

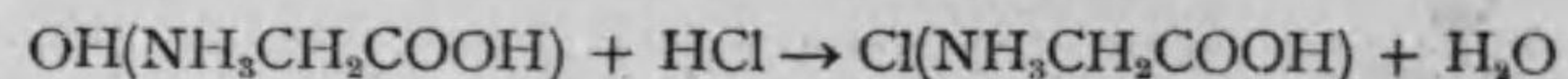
Nrto

この物質は、溶液中にて水一分子と結合して、 $(OH \cdot NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH)$ の形になつてゐる。(其状態は恰もアンモニア NH_3 が水中にて $OH \cdot NH_4$ として存在すると同様である。)

而して此溶液は元來は殆ど中性を呈するが、之に苛性曹達を加ふれば酸として作用し、



となり、又鹽酸を加ふれば鹽基性として作用し



となり、何れも相當する鹽を作る。

他のアミノ酸に於ても、之と同様の現象が起ると考へられるが、尙ほ又、アミノ酸の結合によつて生ずる種々の蛋白質類、ブリン誘導體等はすべて兩性電解質に屬するものである。

斯くの如く之等の物質は、酸として及び鹽基としての電離を行ひ得るが、其電離度は兩者必ずしも等しくない。従て常に二種の電離恒數を示すことになる。

例へばグリコルは、酸性電離の恒數(K_a)は 1.8×10^{-10} なるに、基性電離の恒數(K_b)は 2.7×10^{-13} にて、一般にアミノ酸類は $K_a > K_b$ なる場合が多い。従て之より生ずる H^+ は OH^- よりも多量なる結果、その溶液は微酸性を呈する。

今數種のアミノ酸の電離恒數(温度 $25^\circ C$)を次に擧ぐれば、

	K_a	K_b
アラニン	1.9×10^{-10}	5.1×10^{-13}
ロイシン	1.8×10^{-10}	2.3×10^{-12}
フェニルアラニン	2.5×10^{-9}	1.3×10^{-12}
チロシン	4.0×10^{-9}	2.6×10^{-12}
アスパラギン酸	2.5×10^{-4}	1.2×10^{-12}

第五章 界面現象

A. 界面張力

水銀を机上に落せば、無数の細かな球となつて散亂する。又、さといもの葉に灑ぐ雨の水は、碎けて珠となり、集つて滴となる。斯くの如く、總て液體の物質は、常に滴となつて球狀を保たんとする傾向を有つてゐる。又二つの滴が集る時は、直に合して大球を生ずることは、下圖に示す迄もなく、誰しも經驗する處であらう。



第十七圖

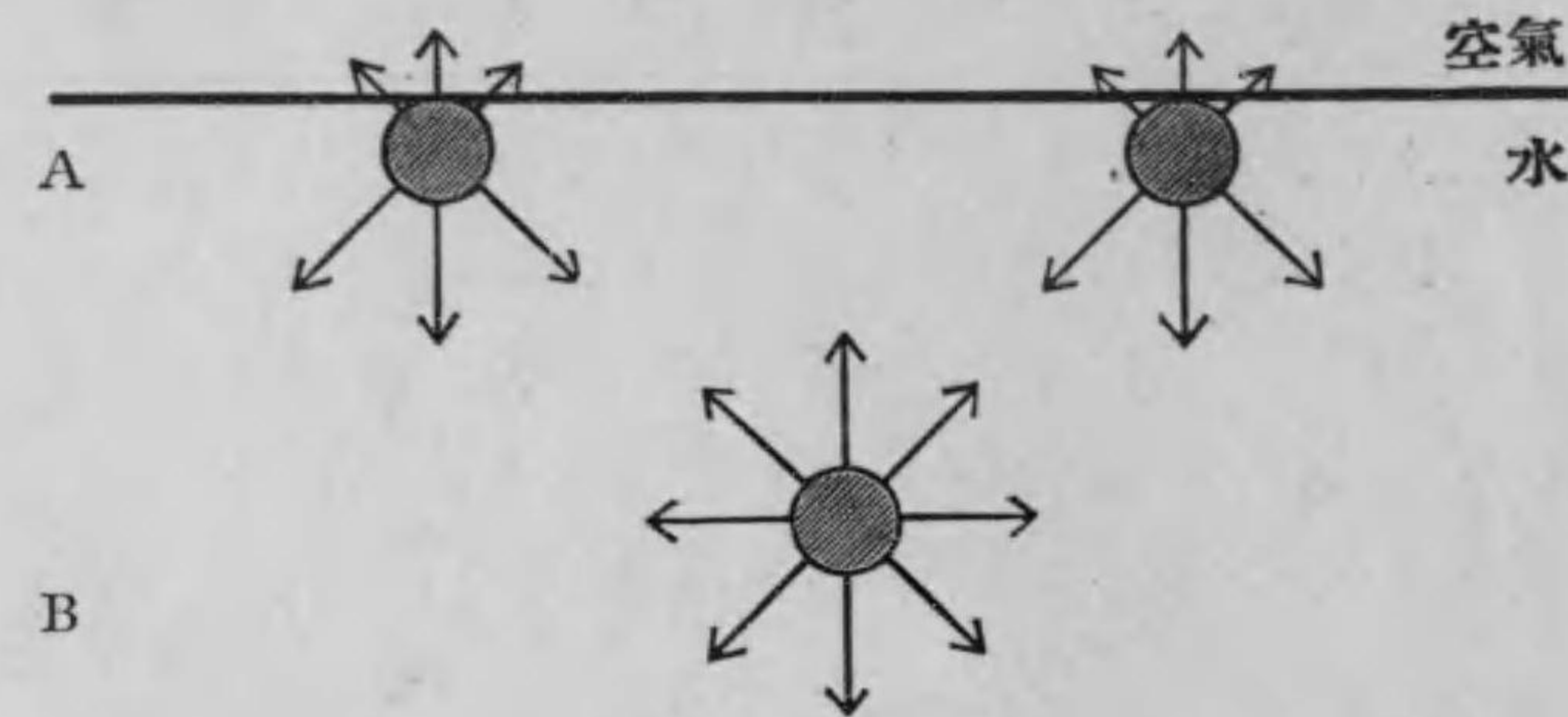
之は、一般に液體物質の表面(詳しくいへば、此場合は液體と空氣との境界面)に於て、特殊の力が作用し、其表面積を出來得る限り縮少しやうとする爲に起るのであつて、幾何學にて證明される通り、球形は、同體積を含む總ての立體の中にて、最小の表面積を占むる爲である。

さらば此特殊の力とは何を意味するか、所謂界面張力(Grenzflächen-spannung)が之である。このものは、又表面張力(Oberflächenspannung; Surface tension)の名を以て呼ばれ、特に液體と空氣(或は其他の氣體)との接觸面に著しく現はれるが、尙ほ液體と液體、或は液體と固體との境界面にも存在し、更に固體と其蒸氣(氣體)との間にも認められる。

界面張力と分子引力

氣體の分子は常に分子運動をなす結果、擴散して其容積を擴大せんとする傾向を示す。然るに液體にては、相互の分子が極めて接近する爲分子運動は著しく妨害されるのみならず、一方分子相互間に作らく分子引力の影響を受け、却て氣體とは反對の傾向を來すに至る。

今水が空気と接する場合を考ふるに、液の内部にある水の分子は、その周囲を圍む他の分子の引力に依り、各方向一様に作用を受けて互に打ち消されて結果別段の變化はない。(B圖)



第十八圖

然るに、液の表面に並ぶ分子は之と異り、一面は空氣に接する故、此方向には殆ど引力の影響を感じない。

従て液體内部の分子引力のみを受けて、内部に引き寄せられ(A圖一矢の長さは分子引力の強さを表はす)其の表面を縮小せんとする傾向が現はれる。是に於て、液の表面は緊張したゴム膜の様に作用し、常に收縮せんとする力を示すのである。

界面張力の單位と界面エネルギー

界面張力の大きさを表はすには、單位の長さ(1cm)に對し、之と垂直の方向に作る力を以てし、其單位にはダイン(dyne)を用ゐる。例へば20°Cに於て空氣と接する時の各液の張力は、

水	75 ダイン/厘
アルコール	22
エーテル	16.5
アニリン	40.8
ベンゼン	29.0

然し測定の場合には、多くは水の界面張力を標準にとる故、之を單位 100 として表はすことも普通に行はれてゐる。

次に、ゴムの膜を擴げるには或る力を加へねばならぬと同様液に、體の表面を擴げるにも相當の力を加へる必要がある。

今液面の或る長さ(l)に作用し、其界面張力(γ)に逆つて表面を擴げるに要する力は、明かに之等の積 γl である。今これだけの力を加へてその液面を h の長さだけ延ばしたとすれば、この際爲した仕事の量は $\gamma l h$ となるが、 $l h$ は擴げられた面積に相當する故、之を s にて示せば

$$\text{仕事の量} = \gamma l h = \gamma s$$

となる。

斯く液體の表面を増す爲には仕事を要する故、ある一定量の液體に就ていへば、その表面積の大なるもの程多量のエネルギーをもつと考へられる。従て橢圓形と球形とを比較すれば、前者の方が表面が大きいかから有するエネルギーも多い譯であつて、此種のことを界面エネルギー、又は表面エネルギー (Oberflächenenergie; Surface energy) と呼んでゐる。

後に述べる通り、(p₁)ある一定量の液體又は固體をとる時は、その粒が細くなるに従て總面積は大となる故、その界面エネルギーの總和も大となる。依て膠質の如き極微細な粒子となれば、そのエネルギーは甚だ重要な値を示すに至る。

界面張力と毛細管現象

毛細管を水中に立てる時、水は管中に進入して他の水面より高くなるが、その上昇度は管の細い程著しい。

然るに、水銀中に毛細管を立てる時は、却て管内の液面は外部の液面より低くなる。之等の現象は、何れも界面張力によつて起るものであるが、斯く二つの場合が生ずるのは、水と水銀との性質の相違に基き、液と硝子面との界面張力が影響する爲である。

然し何れの場合に於ても、液の上昇又は下降度(h)は張力(γ)に比例し、管の半径(r)及び液の比重(d)に逆比例する。

即ち $h \propto r/dr$

一般に、水銀の如く毛細管を湿さぬ液に於ては、管内の液は下降し、水、アルコールの如く毛細管を湿す液に於ては、管内の液は上昇する。

尚ほ、上の比例式は簡単な計算により、等式にて示すことも出来る。此際、毛細管中に上昇した液柱の重量は、界面張力に依て支へられてその釣合を保つてゐる。然るに其液の重量は、液柱の容積($\pi r^2 h$)に液體の密度(d)を乗じたもの、即ち $\pi r^2 h d$ にて示される。而して又界面張力の方は、管の周囲が $2\pi r$ なる故、單位の長さにならば張力(γ)を之に乗じたもの、即ち、 $2\pi r \gamma$ にて示される。

故に、此二つの力が釣合つた状態に於ては、

$$2\pi r \gamma = \pi r^2 h d$$

となる。従て界面張力は $\gamma = rhd/2$

又液柱の高さは $h = 2\gamma/rd$

但し、之等は力を重量單位にて示したものであるが、若し絶対單位を取るならば、重力の加速度 g を乗する必要がある。即ち

$$\gamma = rhdg/2$$

界面張力の測定

(I) 毛細管を用ふる方法

その原理は、毛細管による液の上昇(又は下降)度が、界面張力と正比例する事實に基く。

今、直径 r なる毛細管を用ひ、之を甲液(張力 γ_1 , 比重 d_1 , 上昇度 h_1) 中に浸す時は、上に記した式に依り、

$$\gamma_1 = rh_1 d_1 / 2 \dots \dots \dots (1)$$

の関係が成立する。又同じ管を乙液(張力 γ_2 , 比重 d_2 , 上昇度 h_2) 中に浸せば、

$$\gamma_2 = rh_2 d_2 / 2 \dots \dots \dots (2)$$

となる。依て(1)(2)の兩式により

$$\gamma_1/\gamma_2 = h_1 d_1 / h_2 d_2$$

従て、甲乙何れか一方の張力を標準にすれば、他の液の張力は h 及び d の測定に依て求められる。

例へば、乙液を水とし、其張力(γ_2)を 100, 比重(d_2)を 1 とすれば、甲液の張力(γ_1)は

$$\gamma_1 = (h_1 d_1 / h_2) \times 100$$

にて表はされる。故に、兩液の上昇度の比と、一方の比重とを測定すればよい。

此液の上昇(又は下降)する高さを、簡単に測定する装置を毛細管計(Kapillarimeter)といふ。尚、比重は別に比重計(Pyknometer)を用ふるか、或は其他普通の方法に依て定められる。

(II) 滴下数による方法

同じ太さの硝子管を用ひ、種々の液體を吸ひ上げて静かに滴下する場合には、界面張力の大きい液體程その一滴の重量が大きい。

今 上記の例に従ひ、甲乙二液の界面張力、比重を夫々 γ_1, γ_2 及び d_1, d_2 とし 其滴の容量、滴数を夫々 v_1, v_2 及 n_1, n_2 にて示せば、兩液の一滴の重量は各、 $v_1 d_1$ 及び $v_2 d_2$ となる故、此際の関係は次の式にて表はされる。

$$\gamma_1/\gamma_2 = v_1 d_1 / v_2 d_2$$

然るに、若し始め一定量の液體を滴下するとすれば、滴の大きさ(容量)と、滴数とは明かに逆比例する故、張力と滴数とも逆比例すべきで $v_1/v_2 = n_2/n_1$ となり

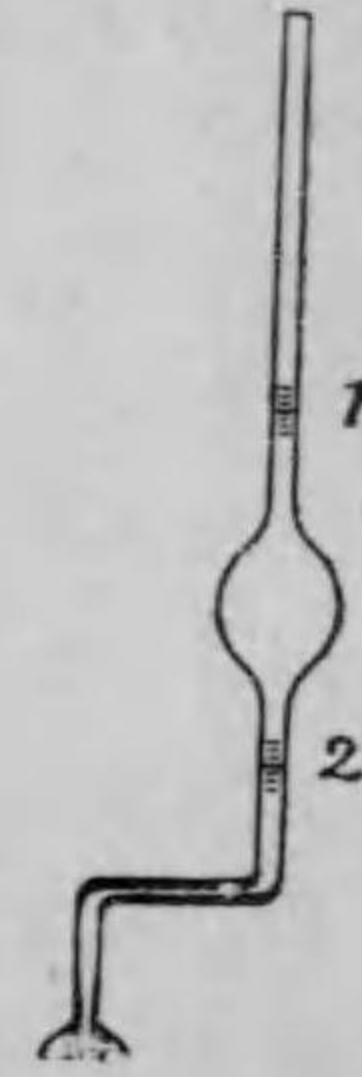
$$\gamma_1/\gamma_2 = n_2 d_1 / n_1 d_2$$

故に若し乙液を水とし $\gamma_2 = 100$ 及び $d_2 = 1$ とすれば

$$\gamma_1/\gamma_2 = (n_2 d_1 / n_1) \times 100$$

即ち前の毛細管を用ふる方法に於ては、 h の比を求めた代りに、この場合は滴数 n の比を求むればよい。

其測定を簡単に行ふには 普通のビベットを用ひて一定量の液體を吸ひ上げ、之より滴下する滴数を計へてもよい譯であるが、常に一定の大きさの滴が落下する様に、その尖端を壓して圖の如く扁平にした特殊のものを用ひ、液面が劃線 1 より 2 迄を降る間に落下する滴数を以て比較する。この種のビベットを特にスタラグモメーター (Stalagmometer) と名づける。



第十九圖

液體と液體、又は固體間の界面張力

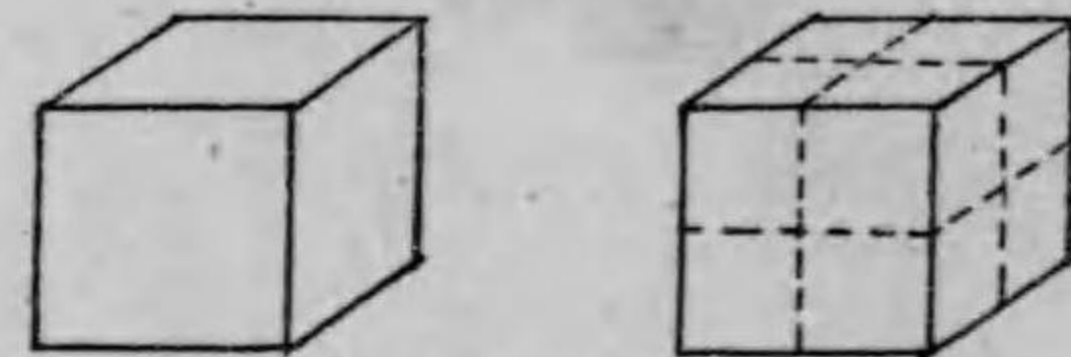
液體の界面張力とは液體と空氣との境界面に於ける張力を示すのが普通であるが、水とエーテルの如く、互に混らない液體の間にも亦同様の張力がある。

然し、接する二液が比較して混り易きもの程其張力は小さく、之が零となる場合には此兩液は如何なる割合にも混り互に溶解する。即ち兩液相互の溶解度はその界面張力と密接な關係を示すものである。

尙ほ水と毛細管、膠質粒子と媒質等の如く、固體と液體との間にも同様の張力が認められる。殊に此場合は液體と液體、又は液體と氣體との場合に比較して其力は甚だ大きく、屢々特殊の作用を呈する。かの吸着の現象が膠質溶液に著しきが如きも其例である。

粒状態の表面積に就て

一定の體積(又は質量)をもつ物體の表面積は、之を細分する程増加する。今之を明瞭にする爲に、一の正方立體に就て計算した結果を舉げて見る。先づ各邊 1 厘の正



第二十圖

立方體をとるに、其表面積は 6 平方厘であるが、今各邊の中央を連ねて第二十圖の如く切斷し、各邊 $\frac{1}{2}$ 厘の立方體 8 個に分つ時は、其總體積は不變であるが、表面積は 12 平方厘に増加する。更に之を細分すれば、同時に表面積は著しく増加して、次表の如く驚くべき値を示すであらう。

各邊の長さ	立方體の數	總表面積
1 cm	1	$6(\text{cm})^2$
$10^{-1} = 1\text{mm}$	10^3	60
$10^{-2} = 10^{-1}$	10^6	600
$10^{-3} = 10^{-2}$	10^9	6,000
$10^{-4} = 1 \mu$	10^{12}	$6(\text{m})^2$
$10^{-5} = 10^{-1}$	10^{15}	60
$10^{-6} = 10^{-2}$	10^{18}	600
$10^{-7} = 1 \mu\mu$	10^{21}	6,000
$10^{-8} = 10^{-1}$	10^{24}	60,000

但し $\left\{ \begin{array}{l} \mu \text{ は } \text{ミクロン (mikron)} \text{ の略字にて } 0.001\text{mm.} \\ \mu\mu \text{ は } \text{ミリミクロン (millimikron)} \text{ の略字にて } 0.000001\text{mm.} \end{array} \right\}$ の長さを示す

即ち各邊の長さ $1 \mu\mu$ なる立方體の表面積は、6,000 平方米を示し、最初の面積に比して實に六十万倍に達する。

以上は立方體に就て擧げたが、球狀體にても之と同様の割合にて増加することは云ふ迄もない。然るに後に述べる膠質粒子の直徑は、 $1 \mu\mu$ 乃至 $0.1 \mu\mu$ なる故、其表面積の廣大なるは想像するに餘りがある。

然るに化學反應は物質の表面に於て行はれ、表面積の大なる程反應は起り易い。我々が固體を反應せしむるに當つて、之を粉末として又は溶液として用ひ、液體を作用せしむるに屢々之を蒸氣状態に變じて用ふる等は、總て表面積を大ならしむる手段と見做すことが出来る。

結晶の生長と界面張力

之に就ては面白い實驗がある。食鹽の飽和溶液をビーカーに容れ、之に大小種々の食鹽結晶を加へて放置すれば、小なる結晶は次第に消

失すると共に、大なる結晶は益成長して其大きさを増すことが観察される。

此現象は界面張力の結果と見れば容易に説明が出来る。即ち同じ體積(又は質量)の物體に就ていへば、小粒の場合よりも大粒の場合の方が其表面積は少ないから、張力の作用に依て表面を縮小しやうとすれば、勢ひ小結晶は消滅すると同時に、大結晶と結合して益その形を増大しなければならない。

又樟腦を昇華する際に、器壁に附着する結晶の状態を観察してみると、小結晶は漸次消滅して大結晶が増加することが知られる。之等も全く上と同じ理由に基くものである。

B. 吸 着

吸着現象

フクシン(赤色色素)の水溶液中に細い砂粒を加へ、之を蟲眼鏡にて仔細に観察すれば、其固體の周圍に於て色素が特に濃厚なることを認めるであらう。事實上分析の結果より見ても、其固體の表面に近づく程濃度が著しい。

上の色素液の例に於ては、固體の表面に於て濃度の増加を來したが、また溶液の種類、固體の如何に依ては却て減少を來すこともある。

斯く溶液が固體(氣體又は液體)と接する部分に於て、特にその濃度の變化を呈するのを吸着(Adsorption)の現象と呼ぶ。而して前の如く固體の周圍の濃度が増加するものを正の吸着(positive Ad.)とし、後の如く逆に減少するものを負の吸着(negative Ad.)と名づけて區別する。

化學の實驗に於て、色素溶液を脱色する爲に骨炭を用ふるが、之は骨炭の粉末が色素に對して正の吸着を行ひ兩者が密着する故、容易に之を分離し得るからである。

此際骨炭の如く吸着を行ふ物質を吸着劑(Adsorbens; Adsorbing substance)、色素の如く吸着せらるゝ物質を被吸着質(Adsorbendum)といひ、又吸着が行はれる際の媒質を吸着媒(Adsorptionsmittel; Adsorption medium)と名づけ、上の例にては水がそれである。

吸着劑、及び被吸着質としては、固體、液體氣體の何れでも差支へない、例へば、木炭末(固體)は色素溶液中にて色素(固體)を吸着するが、又大氣中にてアンモニヤ、或は炭酸ガス(氣體)等を吸着することは誰しも知る處である。殊に歐洲大戰以來、毒ガスに對する木炭の吸着性を利用して、マスクに填充して使用されてゐる。尙牛乳の脂肪粒(液體)の如きは其周圍にカゼインの粒子を吸着する。

之等は總て正の吸着であるが、負の吸着の例としては、食鹽水中に骨炭を加へた場合が擧げられる。此時骨炭と水との界面に於ける濃度は却て減少し、食鹽は排除される結果、溶液中の他の部分の濃度は増加することになる。

吸着と界面張力との關係

吸着の現象と界面張力とは密接な關係にあるもので、ギブス(W. Gibbs)に依り、始めて數字的に證明せられた。

こゝに其結論のみを擧ぐれば、

「或物質を液體中に溶解し、其濃度を増すに従て、若し、

界面張力が減少する時は、其物質は界面に集り(即ち正の吸着)、又界面張力が増加する時は、其物質は界面より排除される(即ち負の吸着)」といふのである。

例へば、アニリンはアルコールの界面張力を減ずる性質がある。故にアルコール中にアニリンを溶かせば、正の吸着を生じ、溶液の表面(即ち空氣との境界面)に近き部分の濃度は他の部分の濃度より大きくなる。

又、カフェインは水の界面張力を減ずる性質を示すが、殊に其溶液に

之と混らぬ油状の炭化水素を加ふれば、兩液の接觸面(界面)の張力を減じて、此部分にカフェインが吸着される。

尙ほ之を更に振盪すれば乳濁状となり、油(炭化水素)が無数の小滴となつて散在するが、その結果として水との境界面積が甚だ増大して、油に依るカフェインの吸着量も著しく増加する。

吸着能

吸着の現象は吸着剤と溶液との界面にて行はれる。故に吸着力の強弱を表はすには、吸着剤の單位表面積による吸着量を以てすることが最も適當であるが、粒の表面積を知ることは實際上困難であるから、普通には單位面積の代りに、單位質量をこる。例へば今 m 瓦の吸着剤により x 瓦の物質が吸着されたとすれば、其單位質量即ち 1 瓦に依る吸着量は x/m にて、之を吸着能(Adsorbierbarkeit)といふ。正の吸着をなす物質に就ていへば、その吸着能は、溶液の濃度が増す程大きくなる。

然し之は或程度にて最大值に達し、其後は假令濃度を増加するも吸着量には殆ど變化を來さない。之は恰も水が食鹽を溶解する時、之が飽和の状態に達すれば、最早それ以上は溶解量を増加しないのと同様で、吸着剤の表面が被吸着質に依て飽和せられたるものと考へ、之を吸着面の飽和と稱へる。此状態に於ける濃度は、吸着剤、被吸着質、及吸着媒の如何に依て異なる。今次に骨炭末がアセトンに吸着する例に就て種々の濃度に於ける吸着能 x/m を測定した結果を擧ぐれば

吸着後のアセトン濃度 C (モル)	吸着能 x/m	log C	log(x/m)
0.0234	0.208	- 1.631	- 0.682
0.1465	0.618	- 0.834	- 0.209
0.4103	1.077	- 0.387	+ 0.032
0.8862	1.498	- 0.052	+ 0.176
1.776	2.08	+ 0.247	+ 0.318
2.690	2.88	+ 0.430	+ 0.459

吸着平衡とフロイドリッヒの吸着式

以上の如く、アセトンの溶液に骨炭末を加ふれば、正の吸着を生じて骨炭(吸着剤)の周圍に於けるアセトン(被吸着質)の濃度は増加すると共に、溶液中の他の部分との濃度の差が大きくなる。従て擴散現象が起るは當然にて、元の均一濃度の状態に戻る傾向が著しくないから、或程度まで吸着が行はるれば、此處に平衡状態に達して静止する。之が吸着平衡(Adsorptionsgleichgewicht; *Equilibrium of Ad.*)である。

然し、此時更にアセトンを加へ溶液の濃度を増す時は、再び吸着が續けられ、又逆に濃度を減すれば、一度吸着した物質を排除し、何れも新なる平衡状態に達することは云ふ迄もない。即ち吸着も一の可逆的に行はれる現象である。

フロイドリッヒ(H. Freundlich)は吸着量と濃度との關係に就て多くの實測を試みた結果次の數式を擧げた。

$$x/m = aC^{\frac{1}{n}}$$

但し、 m は吸着剤の量、 x は吸着量(従て x/m は吸着能を示す)、 C は吸着後に於ける溶液の濃度、 a 及び $1/n$ は吸着剤、及被吸着質の如何により、又温度によつて一定なる恒數を表はす。

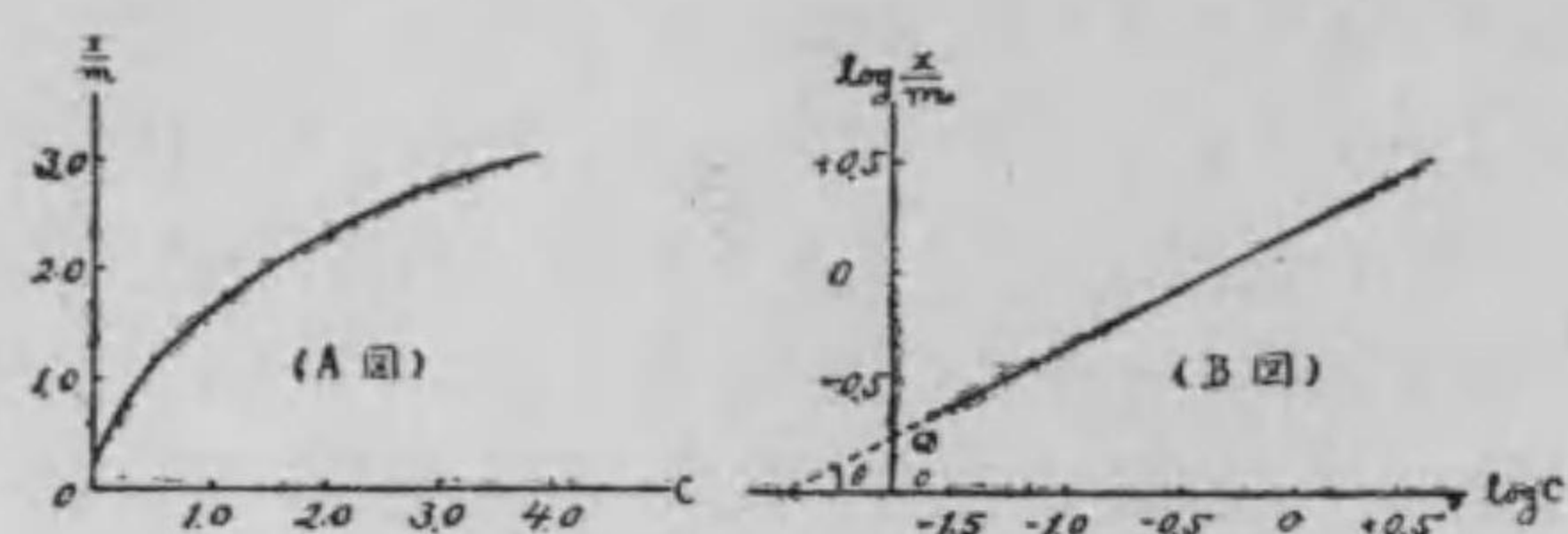
嚮のアセトンに就ての實測値により、 a 及び n の値を計算すれば

$$a = 5.62 \quad 1/n = 0.52 \quad \text{となり}$$

又種々の有機物質の水溶液に、骨炭を加へて吸着を行はしめた時の a 及 $1/n$ の値を擧ぐれば

被吸着質	a	1/n
蟻酸	2.366	0.546
醋酸	2.999	0.526
プロピオン酸	3.784	0.606
酪酸	4.977	0.699
安息香酸	19.23	0.662
葡萄香糖	—	0.474
果糖	—	0.539

今縦軸に x/m 、横軸に C をとり、骨炭に依るアセトンの吸着結果を圖示すれば、



第二十一圖

即ち拋物線を書く、(A圖)

次に又 $x/m = aC^{1/n}$

の式に於て、兩邊の對數をすれば、

$$\log(x/m) = \log a + 1/n \log C$$

今 $\log(x/m) = Y$, $\log C = X$, 及び $\log a = k$, $1/n = b$ と見れば、

$$Y = k + bX$$

となる。従て今 $\log x/m$ を縦軸に、 $\log C$ を横軸に於て圖を描けば、B圖の如き直線となることは解析幾何學の示す處である。尙其直線が横軸と交る角度を θ とすれば $b = \tan \theta = 1/n$ なる故、圖にて θ の角度を測れば $1/n$ を求めることが出来る。又、縦軸との交點 Q は k を示す故、 $k = OQ = \log a$

之に依て a の値も求められる。一般に a 及 $1/n$ の値は斯くして得るものである。

次に $1/n$ は普通 1 より小さい數を示すものであるが、若し $1/n = 1$ とすれば上の式は、

$$x/m = aC$$

となる。此際 x/m は單位量の吸着劑に吸着される被吸着質の濃度を示すものと見なし、之を C' にて表はせば

$$C' = aC \quad \text{或は} \quad \frac{C'}{C} = a = \text{一定}$$

即ち、嚮に擧げた分配率の定律の式と同じ型式となる。(p.5)

二種の被吸着質が存する場合

或る吸着相に物質Aが吸着された時、之に他の物質Bを加ふれば、はじめのAに如何なる變化が起るであらうか。

此際若しBがAよりも吸着され易い物質であるならば、始め吸着されてゐたAの一部を吸着相より排除してBが進入する。その結果AとBとが吸着される量は或割合を示す様になる。此割合は兩物質の性質、溶液の濃度如何等に依て一定の値を取るものであるが、Bの被吸

着性が特に著しい時には、殆ど完全にAと置換するに至る。

例へば、醋酸(A)の溶液を取り、之を木炭末に吸着せしめて置き、之に種々のアルコール(B)を加ふれば、醋酸の一部はアルコールと置換される。此際用ふるアルコールが低級なる時(例へば、メチル、エチル等)ならば置換する量も尠いが、高級となる程(例へば、ブチル、アミル等)其置換する量が著しくなる。

次に被吸着質が電解質なる時は、之より生ずるイオンが吸着されるのであるが、此際 H' 及 OH' の兩イオンは、他のイオンに比して著しく吸着され易い。従て他のイオン吸着に對して大なる影響を與へる。例へば、食鹽が Na' 及 Cl' のイオンとして或る物質に吸着される時、之に酸を加ふれば、それより生ずる H' (陽イオン)は Na' (陽イオン)と置換する結果、 Cl' 及び H' の兩イオンが残り、 Na' は溶液中に驅逐される。又之に反して鹽基を加ふる時は、其 OH' (陰イオン)が Cl' (陰イオン)を驅逐して、 OH' 及 Na' の兩イオンが残ることになる。

最後に、一般の物質に就て被吸着性の大小を比較すれば、

1. 最もよく吸着されるもの；芳香族の酸及鹽基、フェノール色素、ハロゲン等
2. よく吸着されるもの；脂肪族の酸及鹽基
3. 稍よく吸着されるもの；有機イオンを有する鹽類
4. 吸着され難きもの；無機の鹽、酸、鹽基、及水酸基多き有機物、
即ち、糖類、多價アルコール等

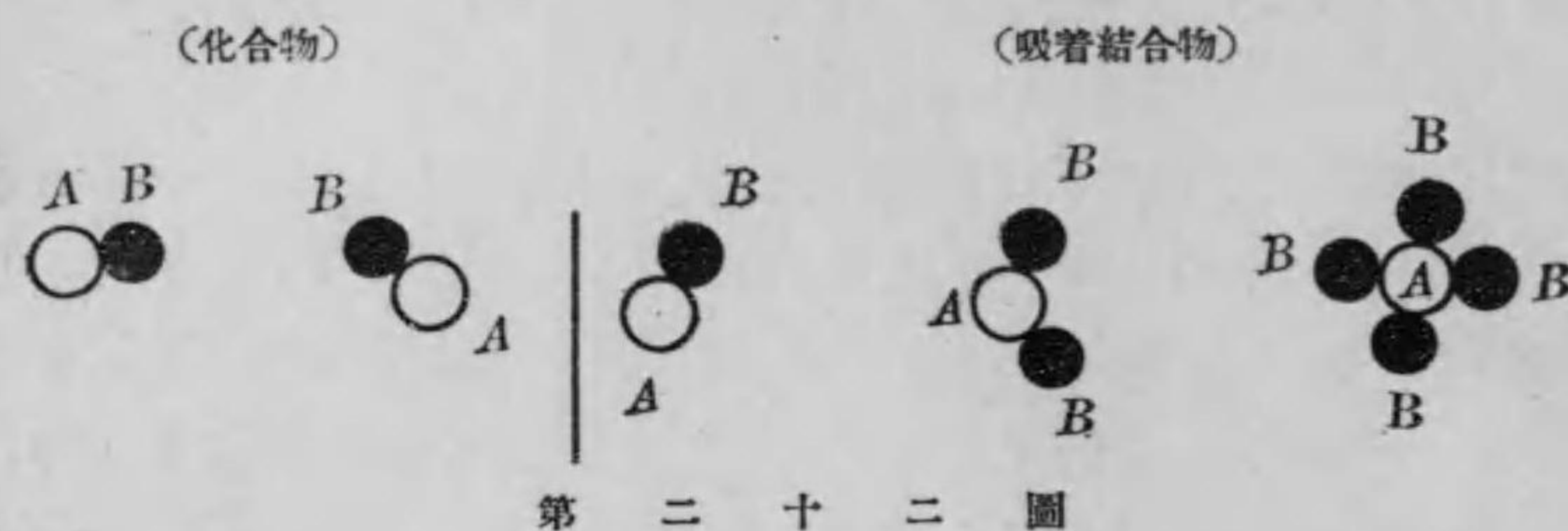
吸着結合物

吸着の現象の際に、吸着劑と被吸着質とが如何なる状態にあるかといふことに就ては、種々研究され、多くの説が提出されてゐる。

此二つの物質は勿論化學的に結合したもの(化合物)ではないが、さりとて兩者は全く無關係の状態にあるとはいへない。今日の處では、兩物質の粒子が互に集合して一團となり、極く不安定な結合をなすも

のご考へられてゐる。今それを簡単に説明して見やう。

化合物に於ては、其成分は必ず一定の割合にて結合する。然し吸着剤と被吸着質との割合は一定せず、如何なる割合にても結合することが出来る。之を圖で示せば



即ち AB なる化合物に於ては、A 分子 1 個に對し B 分子の結合する數は、溶液の濃度如何に拘らず常に 1 であるが、吸着結合物にあつては、濃度の増加に従つて、A 粒子(吸着剤) 1 個と結合する B 粒子(被吸着質) の數は、1, 2, 4, 個と増加し、或限度、即ち飽和の状態に達してはじめて止むのである。

斯く吸着の際に結合物を作る故、此状態にある被吸着質の分子は其特性を外部に現すことが出来ない。例へば、硫酸鹽が吸着された場合には、既に硫酸イオンの反應を呈せず、従て鹽化バリウムの如きものに依て沈澱($BaSO_4$) を作ることは出来ない。

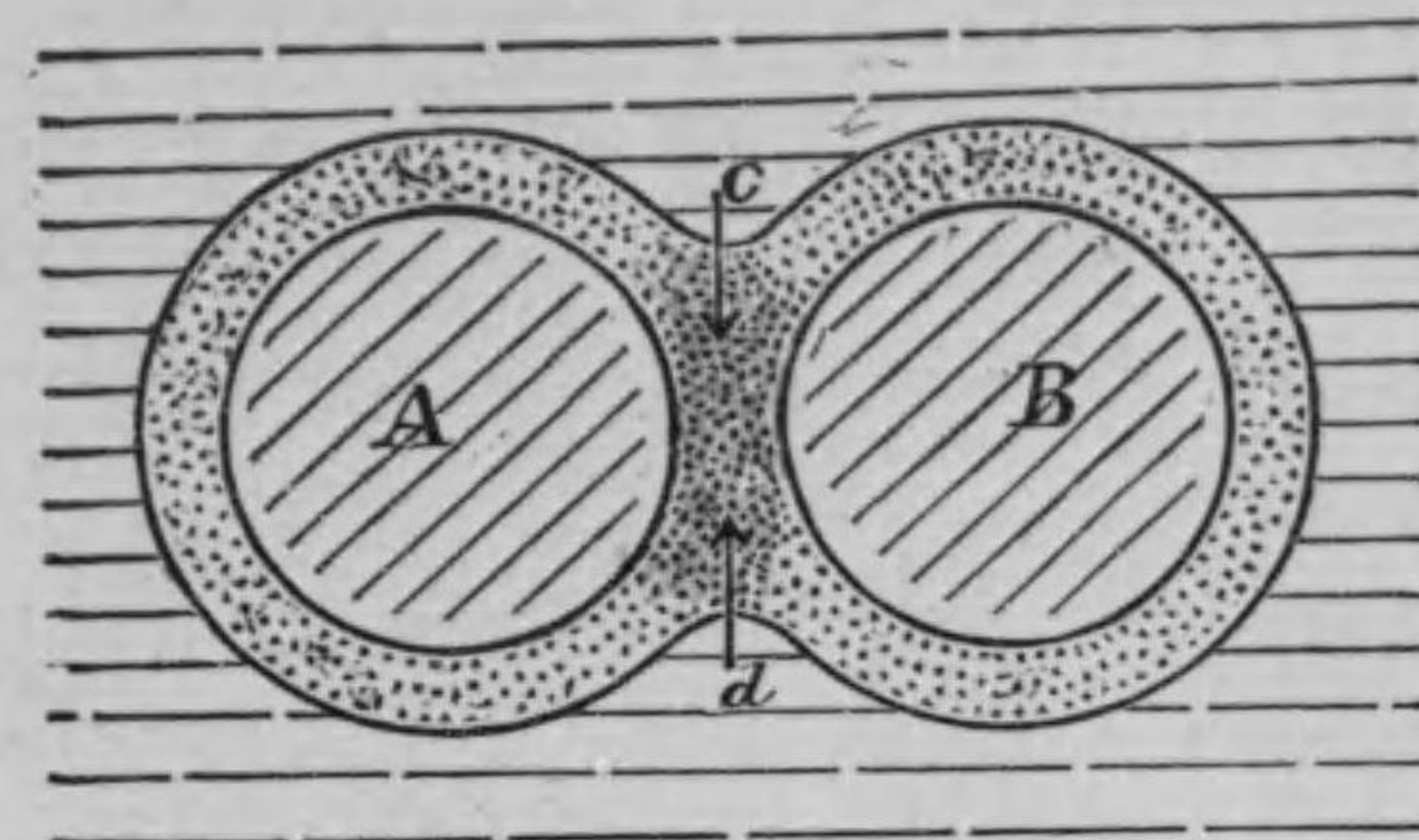
然し、周圍の溶液を稀めて濃度を減すれば、はじめ吸着された物質も逆反應に依て排出せられるから、硫酸イオンは再び溶液中に入り、そのイオン反應を呈するに至る。

吸着と乳濁現象

オリーブ油と水とは互に混ることなく二つの液層をなすが、之にアルカリを加へて振盪すれば、乳濁状となり容易に元の二層に戻らない。

之は油が極細かな滴となつて水中に分散される爲であるが、此現象

は吸着の理論に依て巧みに説明することが出来る。右の圖に於て A, B は細粒状なる油滴を表はし、其周圍の黒點の部は吸着されたアルカリの層を表はす。



第 二 十 三 圖

今若し吸着の現象が起らぬとすれば、A, B の二粒子が接近する時、界面張力の作用に依り表面を少なくする爲に、直に連結して大粒となる。従て次第に粒の大きさを増し、遂には油の一團となつて水層と分れる筈である。

然るに吸着の起る場合にはこれと反對の結果を來す。今 A, B 二粒子が接近する時、其間に夾まれた部分(cd)に於てはアルカリの濃度が増す故、更に吸着量が増加する。處で既に述べた通り、^(p.78)一般に正の吸着が起る場合には界面張力は減少する性質がある。依てこの際吸着量が増加すればする程界面張力は益、減少する。

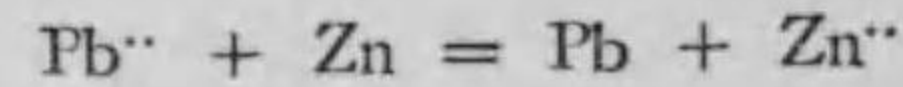
その結果として圖に於て (cd) に面する部分の界面張力は、他の部分の夫に比して甚しく小となり、全體として力の不平均を來す。従て A, B の二粒子を取巻く吸着層は矢の方向に縊れ、再び相離れた二粒子に戻る。

斯かる理由によつて各、の小滴は連結を妨げらるゝ結果、一度乳濁状に分散した兩液は、之を長時間放置しても容易に元に復しないのである。同様の現象は後に述べる膠質粒子の吸着の場合にも遭遇することが多い。^(p.101,104)

C. 界面の電氣的現象

イオン化傾向

金属元素を水中に浸す時、其一部は溶けてイオンとなる傾向がある。之をイオン化傾向(Ionisationsvermögen)といふ。今醋酸鉛の溶液中に亜鉛板を吊して放置すれば、亜鉛は溶液中の鉛イオン(Pb²⁺)より陽電氣を奪ひ、自ら溶けてイオン(Zn²⁺)を生じ、一方鉛イオンは電氣を失ふ結果金属状の鉛となり、亜鉛板の表面に樹枝状をなして附着する。この現象をイオン式にて示せば、



となる。

その他に、ナイフ(鐵)を銅鹽の溶液中に浸せば銅を析出し、マグネシウム、亜鉛等に依て酸の溶液より水素を發生せしむる等は、總てイオン化傾向によつて起る現象である。

なほ詳細の説明は電氣化學の章に譲ることにする。(p. 91)

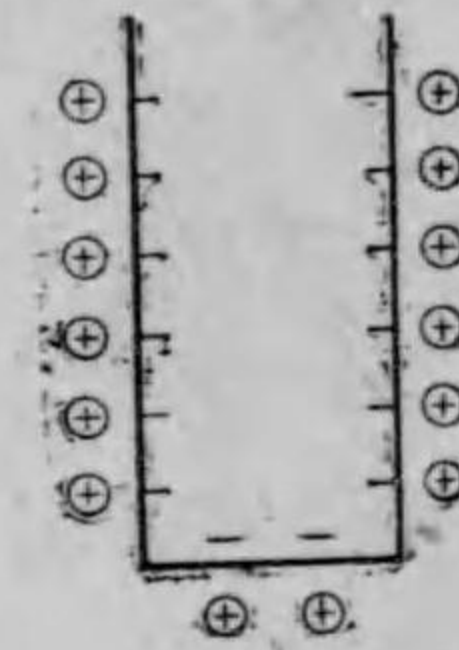
電氣的二重層

イオン化傾向によつて生ずるイオンの量は、ある量に達すればそれ以上増加しない。故に、水中に金属を浸した時生ずるイオンの量は極めて微量に過ぎない。

之は金属が陽性イオンを放つと共に、金属自身は陰電氣の過剰を來して下圖の如く陰電性を帯び、其爲イオンとの間に電氣的引力を生じてイオンの擴散を妨ぐる結果、直に平衡状態に達するものと考へられる。

斯く金属とイオンとの間に生ずる異性電氣の二層を、電氣的二重層 (elektrische Doppelschichte; *Electric double-layer*) と名づけるが、此二層の間には常に電位の差即ち(接觸電位差)を示すものである。

之と類似の現象は、電解質溶液と水とを接した時、その二層間にも

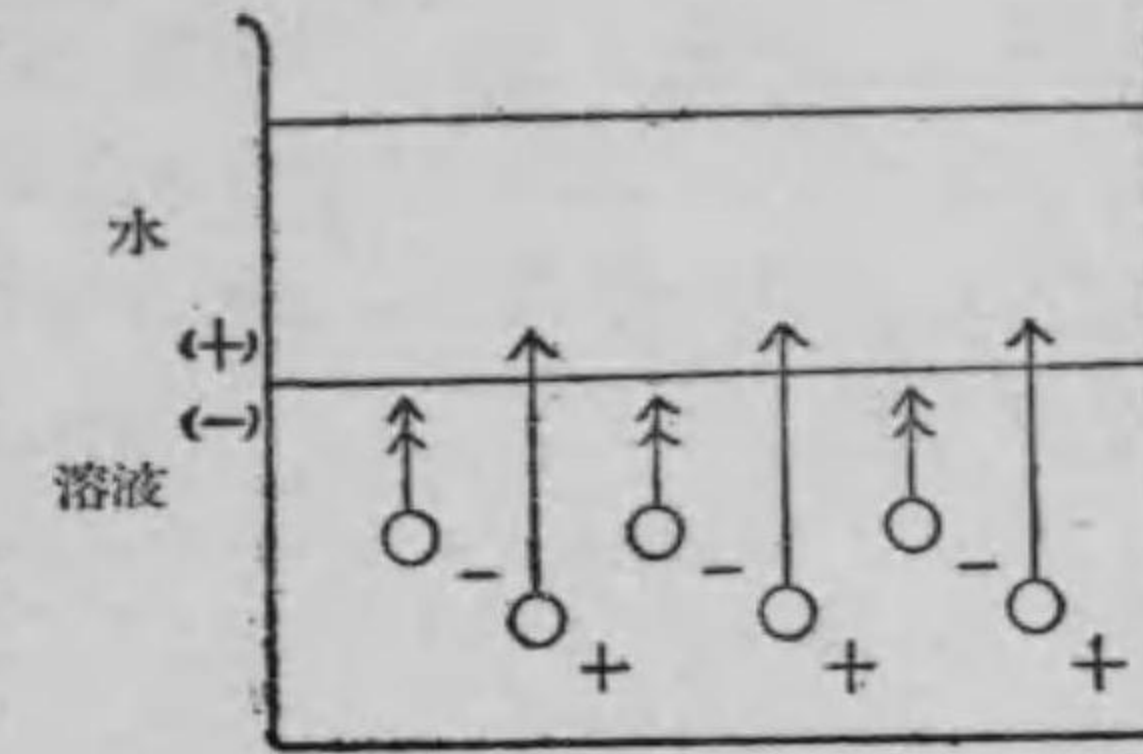


第二十四圖

起る。例へば濃鹽酸を器に盛り、壁に沿うて水を流し込み、之を放置すれば水は陽電性となり、鹽酸溶液は陰電性を呈するに至る。

之は溶液中のイオンが水層に擴散するに當つて、陰陽兩イオンの移動速度を異にする爲に起る現象である。

即ち此時若し陽イオンの方が陰イオンに比して速度が大きいとすれば、其水層に移る量は陰イオンより多く、水に陽電氣を與へて之を陽性となし、同時に、



第二十五圖

鹽酸の方は陰イオンの過剰を來して陰電性を帯びる。是に於て、溶液と水との接觸面は電氣的二重層を生ずる。

同様の現象は、又同一の溶液にも起り得られ、濃度の異なる二溶液が接觸する場合には、其接觸面に於て二重層が現はれる。従て此時も電位の差(擴散電位差)を示す故、之を利用して電池としたものが所謂濃淡電池である。(p. 92)

尙、此現象は一般に異性物質の界面に廣く起る處であつて、例へば、水中に石油が浮ぶ時、石油の面は陰電性を帯び、同時に水の面は陽電性を帯びる。

次に種々の物質が水中に於て呈する電氣性を列記すれば、

(陰電性):- 金、白金、銅、鐵等の金属、木炭、澱粉、アクリン、インヂゴ、及び多くの動物性微生物等。

(陽電性):- 鐵、アルミニウム、銅等の水酸化物、ヘモグロビン、多くの植物性微生物等。

之等の電氣性を檢するには、水中に電流を通じて粒子の移動する方向を見ればよい。若し粒子が陽電性ならば陰極に向つて進み、粒子が陰電性ならば陽極に向つて進むであらう。之を電氣的移動と稱へるが詳細のことは膠質の章に譲る。(p. 99)

電氣的吸着

斯く種々の物質は水中にて帯電する故、帯電性の異なる二つの物質

が存在すれば互に吸引する。此傾向は粒子が細くなる程増加し、同じ物質にても粉末状より膠質状、或は更にイオン状の時に於て殊に著しい。例へば、木炭末は水中にて陰電性を示す故、陽電性なる前記の金属水酸化物、又は陽イオン類を相引き、その結果之等を吸着し易くなる。

此種の吸着は普通の場合よりも多量の吸着能を示すものであつて、之を特に電氣的吸着 (elektrische Adsorption; *Electric adsorption*) と稱へる。

之に反して、吸着劑と被吸着質との帯電性の同じき時には、互に反撥する故、吸着能が著しく弱められることは云ふ迄もない。例へば、陰電性の木炭末は同性の澱粉、或は陰イオン等に對しては殆ど吸着現象を示さない。

尙之等の現象は、種々の色素溶液を用ひて明瞭に觀察することが出来る。

今 (1)メチレン青、(2)エオシン の二種の色素を別々に水に溶かし (濃度 1%)、各溶液中に一片の濾紙を浸せば、毛管現象によつて溶液が上昇し、その部分の紙は染色される。此時、

(1)は陽電性なる故、濾紙(陰電性)の爲によく吸着され、液面附近にて固定される結果、上部の濡つた部分は殆ど無色を呈する。然るに

(2)は陰電性なる故、濾紙と同性にて吸着され難く、從て色素は溶液のまゝにて上昇し、各部分を一様に然し稀く染めることになる。

電氣的吸着と電解質

斯く水中にて粒子が帯電する故、之に電解質を加ふればイオンの影響を蒙るべきは當然である。

例へば、ゼラチン(陰電性)溶液に硝酸バリウム(BaNO_3)を加ふれば直に陽イオン(Ba^{++})が吸着される。其結果ゼラチンの陰電性は中和されて、殆ど中性となる。

依て此理を應用すれば吸着劑と被吸着質との荷電性が同じくして、互に反撥する様な場合に之れを容易に吸着させることが出来る。例へば、アニリン青(陰電性)にてゼラチン(陰電性)を染色する場合には、上の如く先づ硝酸バリウムに依つて帯電性を中和し、其後に色素を加ふれば容易に吸着が起る故其目的が達せられる。

吸着現象の實例

(I) 接觸作用 硫酸製造の際に、二酸化硫黄(SO_2)を酸化して三酸化硫黄(SO_3)を得るには、白金黒を用ひて其反應を容易ならしめる。之は白金が觸媒として作用することは後に述べる。⁽⁹⁾

之は二酸化硫黄と酸素との兩氣體が白金黒(觸媒)の表面に吸着されると、その部分で化合が容易に行はれる爲であるが、こゝに生じた三酸化硫黄は被吸着性が少いから、再び白金黒より遊離し、残つた白金黒には何等の變化を及ぼさないのである。其他此種の例は多いが、それが吸着現象に基く限り、表面の廣きこと、即ち細粒なる程有利な譯で、膠質に其作用の著しいのも之が爲である。

(II) 染色 纖維(木綿、紙類)羊毛、絹等の染色は、電氣的の吸着、及び後に述べる膠質の凝固沈澱現象⁽¹⁰⁾に依るものであつて、吸着作用はこゝにも重大な役目を演じてゐる。從て染色を行ふに際しては、先づ用ふべき色素と、染色される物質との、電氣性如何を考へねばならない。

又若し電氣的に同性なる爲、吸着が行はれずして染色し難い場合には、既に述べた通り、適當の電解質を加へてよく其目的を達することがある。また、明礬の如き媒染劑を用ふることもあるが、之は自ら吸着されると同時に、色素の吸着を促す性質を有つ爲である。

生物學に用ひられるのは生體の染色で、顯微鏡的研究に是非必要である。生物體の細胞、細菌等には陰電性のものが多く、從て陽電性の色素(例へばフクシンの如き鹽基性色素)に依てよく染色される。

(III) 鞣革 革を鞣すにタンニンを用ゐるが、之は先づ吸着作用が行はれ、其後兩者の間に化學的變化が行はれるものと見做される。

(IV) 膠質 膠質は極めて細い粒子状として存在する故、其表面は至つて廣く吸着作用も亦著しいが、之に就ては章を改めて詳しく述べることにする。

(V) 酵素の作用 之も詳しくは後に譲るが、要するに作用を蒙る酵素が先づ物質を吸着し、次で化學變化を起すのである。

(VI) 毒作用 生活體に及ぼす醫藥又は毒物の作用も亦一の吸着現象である。殊に毒物が生活體の麻痺、又は死滅現象を惹き起し、或は酵素の作用を妨害すること等に就ては、既に多くの研究が重ねられてゐる。

Wo. Ostwald は生活體に及ぼす毒作用を示す爲に次の式を擧げた。

$$1/t = kC^p \dots \dots \dots (1)$$

但し C は毒物の濃度、t は死滅迄に要する期間(即ち生活期間) k, p は恒数とする。今比較の爲に Freundlich の吸着式を擧ぐれば、

$$x/m = aC^{1/n} \dots \dots \dots (2)$$

但し x/m は單位量の吸着剤による吸着量、C は被吸着質の濃度、a, 1/n は恒数である。

故に (1)(2) 兩式を見るに、右邊の kC^p 及 $aC^{1/n}$ は、何れも溶液濃度(C)の或置數に、一の恒数を乗じたもので何れも同型式である。

又左邊を比較して見るに、x/m と 1/t とは互に比例する數である。何となれば生活體の單位量によつて吸着される毒物の量、即ち x/m が大なる程其作用は著しく、從て生物を速かに死滅せしめる。即ち x/m は、t と逆比例する故、1/t とは正比例するところになる。

從て (1)(2) の式は兩邊の比較に依り、全く同型式のものであり、毒作用と吸着作用との間には密接な關係が成立することが知られる。

此他消毒藥を始め、諸藥物の作用等も吸着現象によつて説明され得るものが極めて多く、一々其例を擧ぐるに暇がない。

参 考 書

界面現象は膠質化學と密接な關係にある故膠質に関する書には何れも詳しい記述が載つてゐる。特に界面化學に関する書としては

H. Freundlich: Kapillarchemie u. Physiologie.

E. Hatchek: Surface Tension & Surface Energy.

第六章 膠質溶液

A. 膠質の一般的性質

膠質溶液とは如何なるものか、茲に其定義を述ぶるに先つて、二三の實驗に依り説明を試みよう。

試みに少量の粘土を試験管に取り、水を加へて振盪すれば、黄く濁つた液が得られる。此場合、肉眼では粘土の粒を見ることが出来ないにしても、今其一滴をとり顯微鏡の下に置けば、明かに之を識別し得るであらう。即ち此液は全體として均一な状態でなく、實は水と粘土との混合状態であつて、此種の液は普通に粗懸液と呼ばれるものである。

次で此試験管を放置すれば、比較的粗い粒は沈澱するが、注意してよく観察すれば、尙ほ微かに濁りを呈することに氣付くであらう。然し之は最早顯微鏡にて檢べても、其粒の存在を認めることは出来ない。即ち液の何れの部分も均一な状態である様に思はれる。

然し矢張りはじめと同様に、細粒が水中に浮んでゐることに變りないのは、その濁つてゐることが何よりの證據である。何故ならば、光が水中を通過する時には何の變化も受けないが、粘土の粒に當れば之に依て反射屈折し、又後に述べる様な偏光、若くは廻折等の現象を現はし、液の各部に於て光の透過する状態が異なるために、液が透明とならずして、或は濁り或は特種の色(乳光)を帯びて眼に映するのである。此種のものが我々のいふ膠質溶液である。かのビールを光に透して見た時微かに濁りを認むるが如きは、その中に酵母、蛋白の類が細い膠質粒として散在する爲である。

斯かる混濁液の粒子を識別することは、實際上困難ではあるが、適當の方法を用ふれば必ずしも不可能ではない。即ち此液を適當の硝子器に容れて暗室に置き、窓より差し込む太陽の光線を其側面より當て

ながら、肉眼、又は顯微鏡にて検査すれば、液内の光の當る部分に、恰も暗夜の星の様に輝く微粒子を認めるであらう。

之は強烈な光線が微粒子に當つて、其部分のみが特に明るく照り輝く爲で、丁度雨戸を漏れる朝日の光に依て、室内の塵埃が明かに認められるのと同様である。

然し更に細い粒となつて水中にあるものは、その濁りさへも示さず、肉眼にては全く透明に見えるのみならず、又上の方法を用ひても、尙水と粒子とを識別することは出来ない。此場合には食鹽の溶液と比較しても全く同様に見える。故に此種のもの一般に分子溶液と呼ばれてゐる。

膠質液は、普通の濾紙にては其粒子を濾別することが出来ない。然し硫酸紙、膀胱膜等の囊にその液を盛り、之を水中に吊して放置すれば、膠質以下の細かな粒子は容易に之を透過するが、膠質の粒子は全く之を透さぬか、或は透すとしてもその透過速度が極めて緩やかなる爲に囊中に残る。之は恰も篩を用ひて砂粒の大小を分つと同様に考へることが出来やう。

之等の事實によつて、英國の學者グラハムは總ての物質を二種に分類して、鹽類の如く動植物性膜を通過し易きものは又結晶状となり易き爲に之を晶質(Krystalloid; *Crystalloid*)と名づけ、蛋白質、澱粉の如く膜を通過し難いものは無定形にて膠に類し、結晶として得難い爲に之を膠質(Kolloid; *Colloid*)と名づけた。

然し後に至つて、此區別は嚴密なものではないことが知れた。例へば食鹽の如きものも方法に依ては膠質溶液と同様の性質を表はすものである。又獨逸の有機化學者フィッシャーは、アミノ酸の如き結晶性物質を十數個化合させ大分子量の化合物を製り、之が普通の蛋白質の如く全く膠質類似の性質を示すことを明かにした。

故に膠質、晶質の名は、各物質に就て定まつたものではなく、其粒

子の大小に依て生ずる一の状態を示すといふべきである。

尙ほ之等に就て更に詳述する爲には、先づ分散系といふことを説明して置かねばならない。

分散系

先に挙げた河水、寒天溶液等は、夫々粘土、寒天等が微粒子として水中に散在するものであるが、一般に此状態のものを分散系(*dispersed System*; *Dispersed System*)と名づける。

而して其微粒子(この場合は粘土、寒天等の粒子)を分散相(*disperse Phase*; *Dispersed phase*)と稱へ、之を浮ぶる媒質(此場合は水)を分散媒(*Dispersionsmittel*; *Dispersing medium*)と稱へ、この兩者は普通の溶液に於ける溶質と溶媒との關係に相當する。

分散媒と分散相とは、固體、氣體、液體何れの状態でも差支ない。故に其組合せを考ふれば、次の如き種々の場合があり得られるが、何れも分散系に含まれるものである。



先づ分散媒、分散相共に固體なる時の例を挙げれば、種々の色ガラス、彩色した陶器類等は、珪石又は陶土なる媒質中に、種々の色彩を示す酸化金屬が微粒子となつて分散したものである。次に分散相の液體のものとしては、凝固した寒天、豆腐等の如きものが數へられ、之等は固體中に多量に液狀の水粒子を含むものである。又氣體を分散する例としては、輕石の如き、パンの如きを擧げることが出来る。

次に液體を分散媒とする例は極めて多く、墨汁の如き、濁水の如きは固體を分散するもの、乳汁の如きは液體を分散するもの、又麥酒、泡沫の如きは氣體を分散する例であらう。

更に氣體を分散媒とする例も尠くない。例へば煙突の煙、空氣中の

塵埃等は固体を分散するもので、雲、霧等は液体を分散するものと認められる。唯、氣體を分散する例は存在しない。之は氣體の性質として直に媒質たる氣體と混合して均一になる爲である。

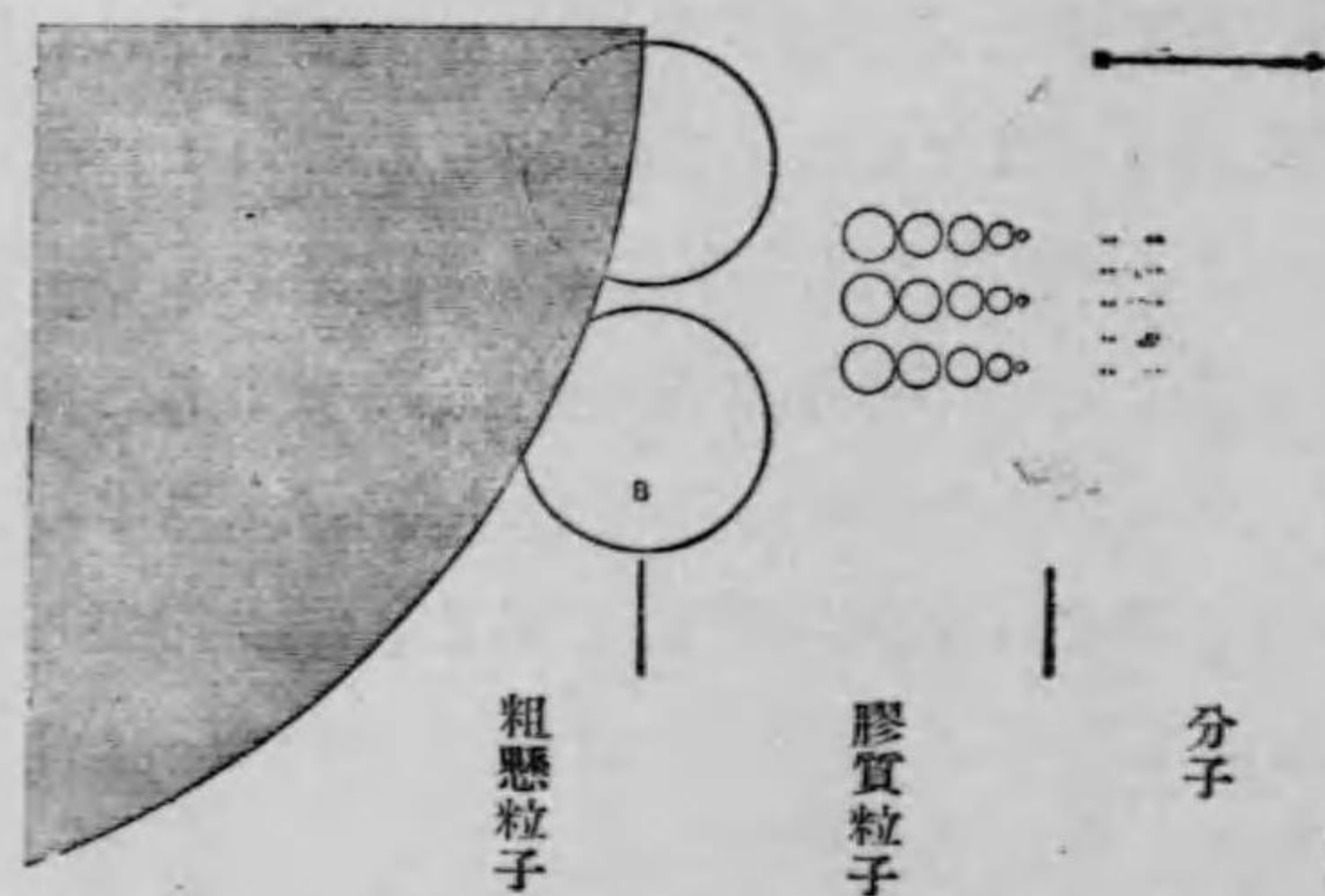
分散系と粒子の大きさ

分散系中の微粒子の大きさは一定しないから、之を適當の方法に依て分類することが必要である。之を大別すれば

1. 普通顯微鏡にて識別し得る粒子にて
直徑 $10\mu - 0.1\mu (10^{-3} - 10^{-5} \text{ cm})$ のもの……ミクロン(Mikron)と呼ぶ。
2. 普通顯微鏡にては識別し得ないが度外顯微鏡にて認められ、
直徑 $0.1\mu - 0.001\mu$ (或は $1\mu - \mu$) ($10^{-5} - 10^{-7} \text{ cm}$) のもの、……サブミクロン(Submikron)と呼ぶ。
3. 度外顯微鏡にては識別し得ぬ粒子にて
直徑 1μ 以下 (10^{-7} cm 以下) のもの……アミクロン(Amikron)と呼ぶ。

又嚮に擧げた粗懸液、膠質溶液、分子溶液等は、その分散する粒子の大小に従て分類された名稱であるが、茲に尙ほ詳しく説明すれば

1. 粗懸液 (Suspension; Coarse suspension)……粒子の大きさがミクロンの程度にて分散するものをいふ。
 2. 膠質溶液(kolloidale Lösung; Colloidal solution)……粒子は固体、又は液体として、サブミクロンの程度にて分散するものを指す。
 3. 分子溶液(molekulare Lösung; Molecular solution)……砂糖、食鹽等の溶液にて溶質はアミクロン程度の粒子として分散するものをいふ。
- 以上擧げた總ての場合に於ける分散媒は、常に水その他の液体である。



第二十六圖

之に依て會得される通り、膠質溶液は多くの分散系の内の一區劃を占めるものであり、且つその粒子は肉眼(又は顯微鏡)にて識別されぬ結果、液全體は均一質の様に思はれるが、實際は猶ほ細かな粒子を含み不均一の状態を示すものである。

膠質の分類

膠質溶液には、液体を分散媒として之に固体を分散するものと、液体を分散するものと二種類あるが、前者は懸濁液、又は懸垂液(Suspensoid)と呼ばれ金屬、硫化物等の膠質液は其の適例である。又後者は多く乳濁する爲に、乳濁液(Emulsoid)と呼ばれ、澱粉液、蛋白質溶液等はその代表的のものである。然し此等の區別も明確なものではなく、兩者の中間に位するものも尠くない。

又、膠質溶液の状態に依て分類する方法もある。例へば寒天溶液を冷却して凝固させる時は、弾性のある半固体が得られる。この状態をゲル(Gel)と呼び、之に對して、はじめの液の状態をゾル(Sol)と呼ぶ。更にゾル、及びゲルは分散媒の種類に従て分ち、例へば水を媒質とするものを夫々ヒドロゾル(Hydrosol)、ヒドロゲル(Hydrogel)と云ひ、アルコールを媒質とするものをアルコゾル(Alkosol)、アルコゲル(Alkoge)と稱へる。

尙其他、之等の特性によつて分類する方法も種々あるがこゝには省略する。

膠質溶液の製法

懸濁液と乳濁液との兩種は、其性質に於て異なる點が多く、膠質溶液の研究に於ては屢之を區別して考へる必要がある。従てその製法も膠質の種類に依て幾多の方法が案出されて居るが、之を懸濁液と乳濁液とに大別して説明することが出来る。

(I) 懸濁液

(a) 金屬 例へば金の膠質液を製するには、鹽化金の稀薄溶液に

フォルマリンの如き還元剤を作用させるのであるが、之は金が還元されて遊離する際に、甚だ細い粒になつて液内に分散する爲である。斯くして得た膠質液は特殊の色を呈し、粒の大小に依て暗青色乃至紫赤色を現はす。 *Cassius powder*

尙ほ他に電氣的方法も用ひられる、之は所要の金属を陰極とした二本の金属線を水中に浸し、こゝに放電を行へば、兩極の間に電弧を生ずると共に、陰極よりは金属の微粒が霧の様になつて、液内に分散し、漸次着色して膠質液となる。

(b) 金属硫化物 無水亞砒酸は其儘では水に溶解難いが、水と共に熱して溶解し、之に硫化水素を通ずれば、鮮黄色の殆ど透明な液が得られる。而して此液中に硫化砒素(As_2S_3)が微粒子として分散することは、度外顯微鏡にて識ることが出来る。

(c) 不溶性鹽 通常硝酸銀の溶液中に食鹽溶液を加ふれば、直に鹽化銀の白色沈澱を生ずるが、はじめ少量のゼラチン溶液を加へ置き、適當の割合にて混合すれば、鹽化銀は沈澱せずして分散状態のものが得られる。寫真乾板に用ふる臭化銀の如きはこの方法にて得た膠質であり、醫藥として用ふる膠狀銀、膠狀水銀等も同様にして得たものである。

(II) 乳濁液

(a) 珪酸膠質 珪酸曹達の稀薄溶液に鹽酸を加ふれば、珪酸の膠質液が得られる。然し此種のもは所謂乳濁液にて、ゼラチン、寒天等と類似の性質を示す。その他一般に乳濁液は天然に産するものが多く、ゴム、澱粉、蛋白質等より生ずる膠質液はすべてこれに屬し、特に之を製する迄もないが生物學上には甚だ重要なものである。

膠質の擴散

膠質溶液中にて粒子が分散する状態は、分子溶液に於て溶質分子が溶解した状態と比較して、何等著しい相違がある譯ではなく、兩者の

性質の相違は主として、分散される粒子の大小に基くに過ぎない。

之は理論、實驗の兩方面より種々研究された結果明かにされた處であるが、分子溶液に見られる諸種の現象は、亦膠質溶液にも認められるものが多い。

後にも述べる通り、^(17,18) 膠質溶液中の粒子にも氣體の分子運動と同様の現象が行はれる。故に濃度を異にする二種の膠質溶液が接した際には、擴散に就て兩液の濃度を平均せしむるために、粒子の移動が惹き起される。

氣體の場合には、其擴散速度は分子量の平方根に逆比例したが、その法則は膠質の場合にも大約適用される。然し一般に膠質粒子の分子量は甚だ大きいから、其速度が極めて小となるべきは勿論のことである。

加之、膠質溶液は概して粘性が著しく、其抵抗の爲に粒子の運動は著しく妨げられるから之も亦その移動速度を減ずる原因であらう。今種々の電解質、及び膠質の擴散速度を比較する爲、之等の物質の同濃度溶液を圓筒に容れ、上層に水を満して放置し、一定量を擴散するに要する時間を比較すれば、

鹽酸	1.00
食鹽	2.33
硫酸マグネシウム及蔗糖	7
蛋白質	49
カラメル	98

即ち鹽酸、食鹽の如きは、擴散が速かなる爲に直に各部の濃度が均一となるが、蛋白質、カラメル等膠質性の溶液にては擴散が遅く、容易に均一とならない。又同じ膠質溶液にてもその粒子が大となる程移動は緩かとなり、硫化砒素、水酸化鐵、澱粉等の膠質溶液に至つては、殆ど認め得る程の擴散を示さない。

透析 (皮膜を透しての擴散)

普通の分子溶液を膀胱、羊皮紙、硫酸紙等にて製つた囊に容れ、之を

水中に浸して置けば、夫等の膜を透して分子の擴散が行はれる。然るに膠質液を用ふればその粒子が大きい爲に擴散し難い。今食鹽とアラビヤゴムとに就て、其擴散速度を比較した結果によれば、約そ 200:1 の比に當るといふ。

故に、此方法を利用すれば、膠質と電解質との混合溶液より、後者のみを透過せしめて膠質を分つことが出来る。之が所謂透析(Dialyse; *Dialysis*)法にて、膠質の分離精製に屢用ふる處である。

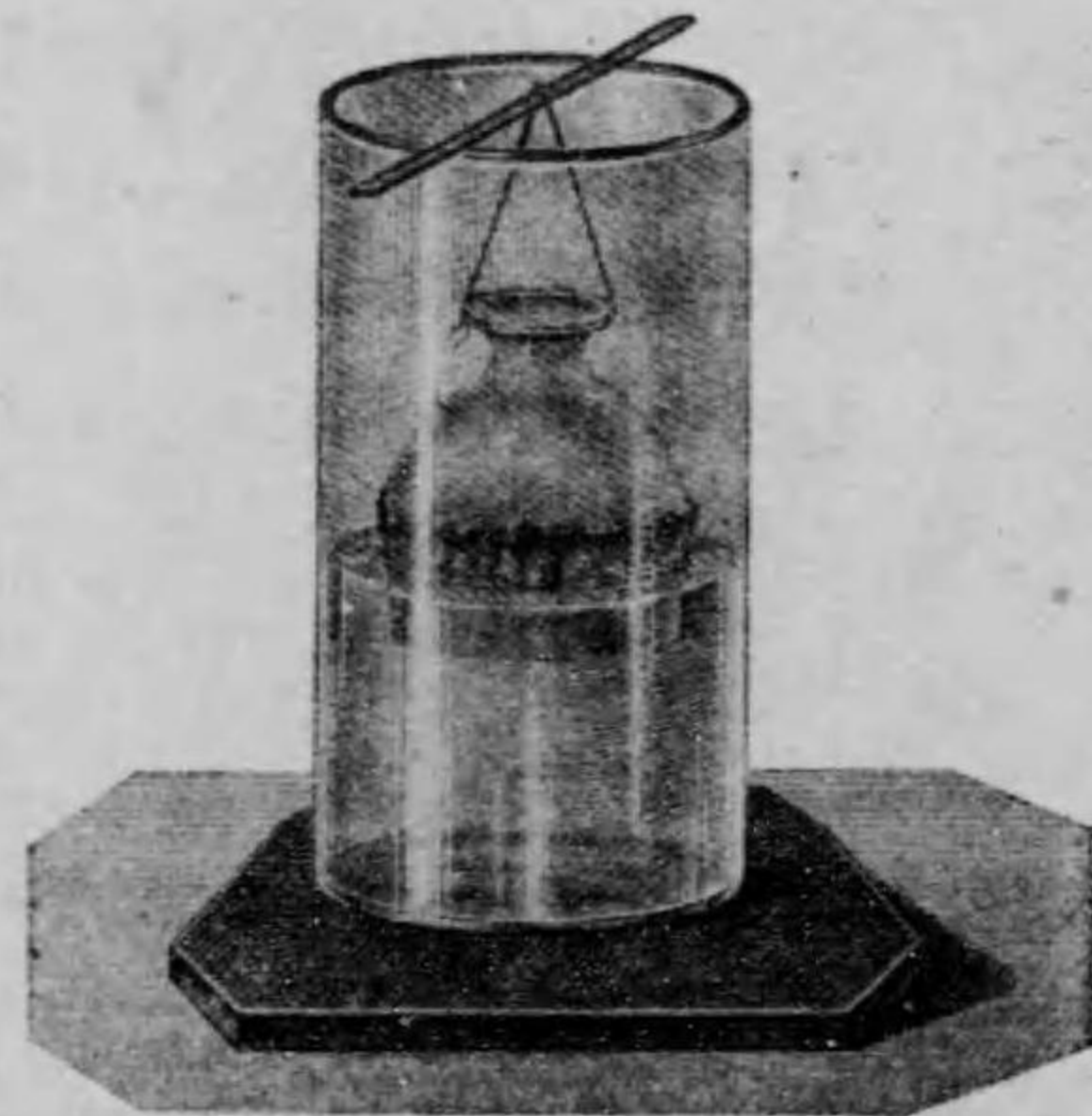
此の際用ふる膜としては、其の他種々の動植物性皮膜、或はコロヂウムの如き人工的皮膜等であるが、之れ等は破れ易き故囊の代りとして圖の如く硝子製圓筒の底を膀胱又は硫酸紙にて張つたものが用ひられる。

度外濾過法

又同じ膠質液にても、膜の種類によつて透過の速度が異なる。

例へば、素焼の筒をゼラチン又は硅酸ゲル中に浸したものの、或はコロヂオンにて製した筒等を用ひ、之に膠質溶液を容れて濾過する。又此時高壓(200-300 氣壓)を加へて壓出し、其操作を容易ならしめることもある。此方法に依り通過し得る粒子の大きさは、膜の間隙より小なるものに限るは勿論であつて、之より大なるものは残留する。

然るに、素焼筒を浸すゼラチンの濃度を加減する時は、通過する粒子の大小を加減することが出来る故、任意の大きさの粒子が分離し得られる。此方法を度外濾過法(Ultrafiltration)といふ。



第二十七圖

膠質の滲透壓、

膠質溶液も滲透壓を呈し、分子溶液に於ける理論は此場合にも適用される。

たい種々の影響を蒙る爲に、極めて稀薄な場合にのみ當て嵌まり、且つ其壓の大きさは、分子溶液に於ける程著しくない。今非電解質、電解質、膠質等の三種の溶液に就き滲透壓の現象を比較して見やう。

既に電離の章にて述べた處であるが、蔗糖の如き非電解質の溶液に於ては、蔗糖が分子狀の粒子として存在し、食鹽の如き電解質の溶液に於ては、 Na^+ 及 Cl^- のイオン狀粒子として存在するが、何れも其現はす滲透壓は粒子の數(即ち分子又はイオンの濃度)に比例し、粒子の大きさには關しない。而して膠質溶液の粒子は、之等に比し遙かに大きいのであるが、猶ほ其粒子數が滲透壓を左右することには變りがない。

故に、同一の膠質溶液にても、或原因に依り例へば後述の如く電解質の影響を受けて (10^{-10}) 粒子の聚合を起す時は、大なる粒子を生ずると共にその數は減少する結果滲透壓も亦減少を來す。

之に依て見ても、一般に溶液の滲透壓は、液内の粒子が分子狀、イオン狀、膠質狀を問はず、たい其粒子の數のみが密接な關係にあることが知られるであらう。従て滲透壓に關聯した現象、例へば結氷點降下、沸點上昇等も亦膠質粒子の聚合に伴つて變化を來すことも明かである。

次に滲透壓の大きさであるが、一般に同じ重量%の濃度の二溶液を比べれば、分子量の大なるもの程その粒子の數は少いから其の現はす壓も小さい。然るに、膠質粒を極めて大きな分子と考ふれば、その分子量は至つて大なる故、滲透壓は従て甚だ小さく殆ど測定の出來ぬ程度のもが多い。

斯く膠質溶液は濃度の増加に従て其呈する滲透壓も増加するが、此

場合には分子溶液に見らるゝ如き比例的關係は示さない。之は濃度の變化と共に粒子が聚合し、或は分散して、粒子の數に變化を來す爲である。

膠質の粘度

寒天溶液が著しく粘稠性なることはよく知られてゐるが、一般に膠質溶液は普通溶液に比較して粘稠度、即ち粘度(Viskosität, Reibung; Viscosity)が大きい。殊に寒天、ゼラチン、蛋白質の如く乳濁液に屬するものは著しく、1%の蛋白質溶液は水の粘度に比して6.8%、ゼラチンに至つては約そ29%の増加を來す。然し金、銀の膠質の如く懸濁液に屬するものは左程著しくなく、分散媒の粘度と大差を認めない。

粘度の測定法

總て液體の粘度を示すには、水を標準として檢液が之に對する比を以てし、之を比粘度(spezifische Reibung; Specific viscosity)と名づける。

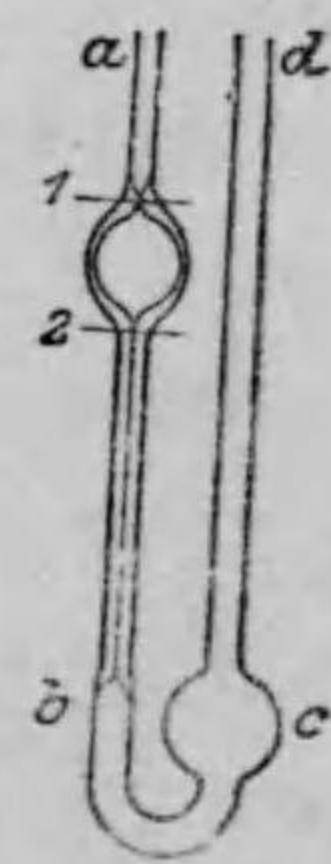
其測定にはオストワルド(Ostwald)の粘度計(Viskosimeter)を用ひるのが普通である。今甲、乙二種の液體を取れば、各液體の粘度(η_1, η_2)、比重(d_1, d_2)及び一定量の液が毛細管を流下するに要する時間(t_1, t_2)の間には次の關係がある。

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{d_1 t_1}{d_2 t_2}$$

今乙液を水とし、其粘度(η_2)、比重(d_2)を何れも1とすれば、上式により $\eta_1 = \frac{d_1 t_1}{t_2}$

故に、甲液の比重(d_1)及び、水との流下時間の比(t_1/t_2)を知れば、求むる比粘度が得られる。

一般の溶液に就ては圖の如き装置を用ひ、aの口より液を左球の上部迄吸ひ上げて置き、之を自然に流下せしめてその液面が1より2迄降るに要する時間をストップウォッチにて測定し、此操作を水及び被檢液に就



第二十八圖

て試むれば t_1/t_2 が得られる。又比重 d_1 はピクノメーター(比重計)によつて普通の方法にて求め、上の式に依て計算を行ふ。膠質液にて粘度の著しく大なるものは、流下時間永く測定に困難なる故、種々の改良型も案出されてゐるが、その原理はすべて之と同様である。

膠質は次に述べる通り、電氣的性質を呈する故、その影響は粘度にも現はれる。依て其電氣を中和する時は粘度に變化を來し、全く中性の状態(等電點後述)^(p.102)に於て最小の値を示すことは、多くの學者に依て報告されてゐる。

尙ほ其他温度、分散の状態等の如何に依つても粘度に變化を來す。

膠質溶液の界面張力

懸濁液の界面張力は粘度と同じく分散媒のそれと殆ど等しいが、乳濁液の方は稍その値が少い。

その測定法は、既に述べた通り、^(p.98)毛細管法、或は滴下法による。

B. 膠質溶液の光學現象

膠質溶液の色

膠質溶液は、其種類の如何に依て異つた色相を示すが、之はその粒子の大きさに左右されることが多く、殊に懸濁液に於て影響が著しく現はれる。

例へば、金のゾルに就ていへば、甚だ細かな粒子として分散する時は赤色、又はルビー色であるが、粒子が稍粗くなれば紫色を呈し、更に粗くなれば青色を示す。従てその色を見て粒子の大きさを推定することが出来る。

之は粒子の大きさに依て吸収する光の種類を異にし、粒の細き程短波長の光(紫に近い色)を吸収する故、之を透過光線にて見る時は、その補色たる赤色を呈することになる。かの赤色ガラスの中に含まるゝ金の粒子は、斯かる状態にて分散されたものである。

また一の膠質溶液を加熱するか、電解質を加ふるかすれば、液の變色を來すことがあるが、之は取りも直さず粒子の大きさに變化が起つた結果であつて、粒子が或程度以上に大きさを増せば遂に沈澱現象を呈するに至る。

次に乳濁液の場合には、其色相は一般に著明でなく、乳白色を示すものが多い。之を乳光(Opalescenz)といふ。例へば、ゼラチン、アルブミン(卵蛋白)等の溶液に見られるものが夫れである。

然しこれとても其粒の大きさに依て多少色を異にし、粗いものより細かいもの程乳濁する度が著しい。故に乳濁計(Nephelometer)とて比色計⁹⁶に類した装置を用ひて其乳濁度を比較することがある。

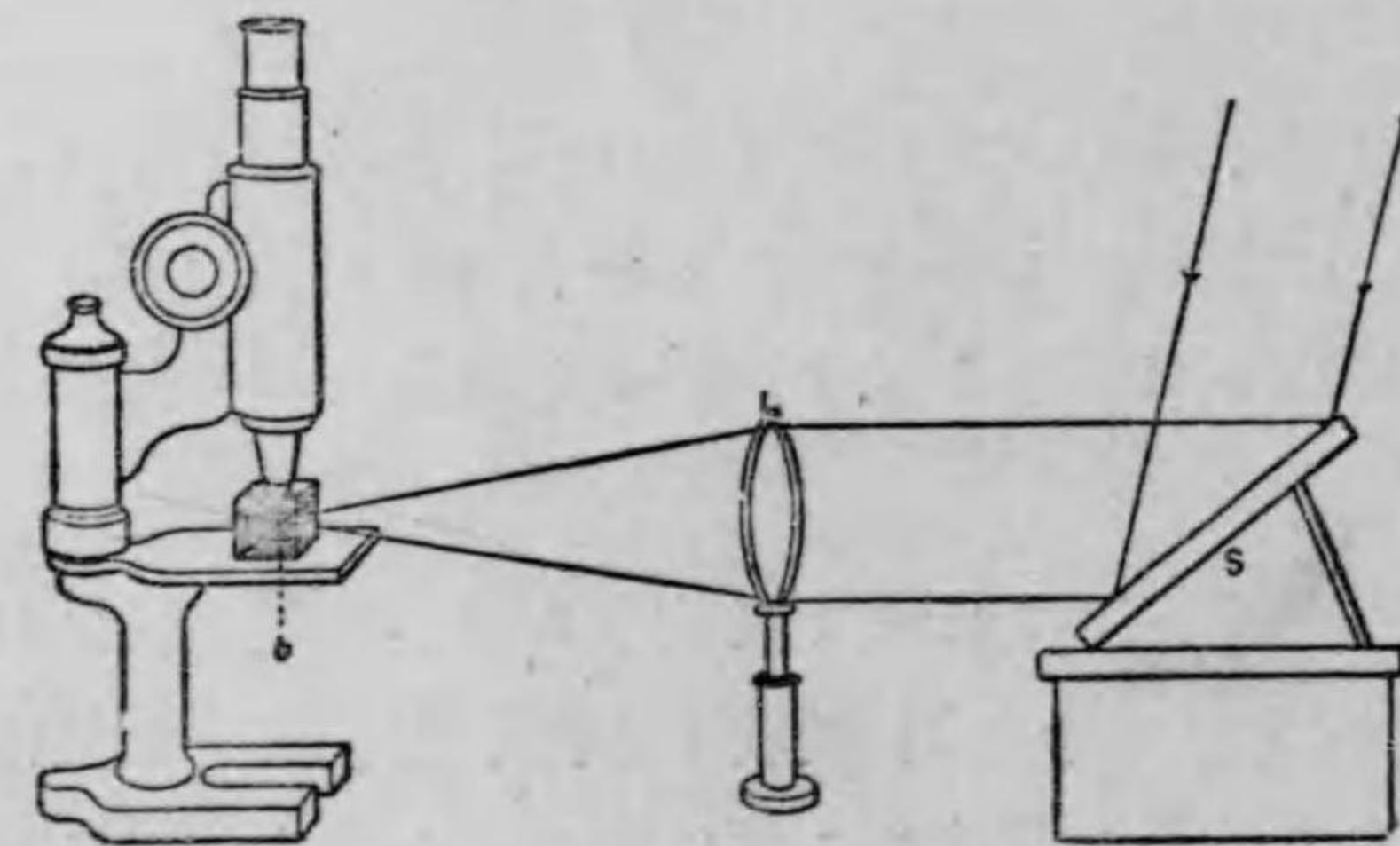
一般に懸濁液、乳濁液を通じて言へば、其粒子が更に細くなり、アミクロンの程度のものでして分散する時(此時は既に膠質溶液の範圍を脱して分子溶液に屬すべきもの)或はまた粒子が甚だしく粗くなりミクロン程度のものでして分散する時に於ては(此時は粗懸液に屬す)斯かる特有の色相又は乳濁を示さない。

故に例外の場合も尠くないが、概していへば、膠質溶液の範圍に屬するものに限り特殊の色相を呈するもので、而も其色相は粒子の大小に従つて著しく

變化する。この事實は亦膠質溶液の一つの特徴と見ることが出来るやう。

度外顯微鏡

膠質粒子の研究をなすに當つて新時代を劃し

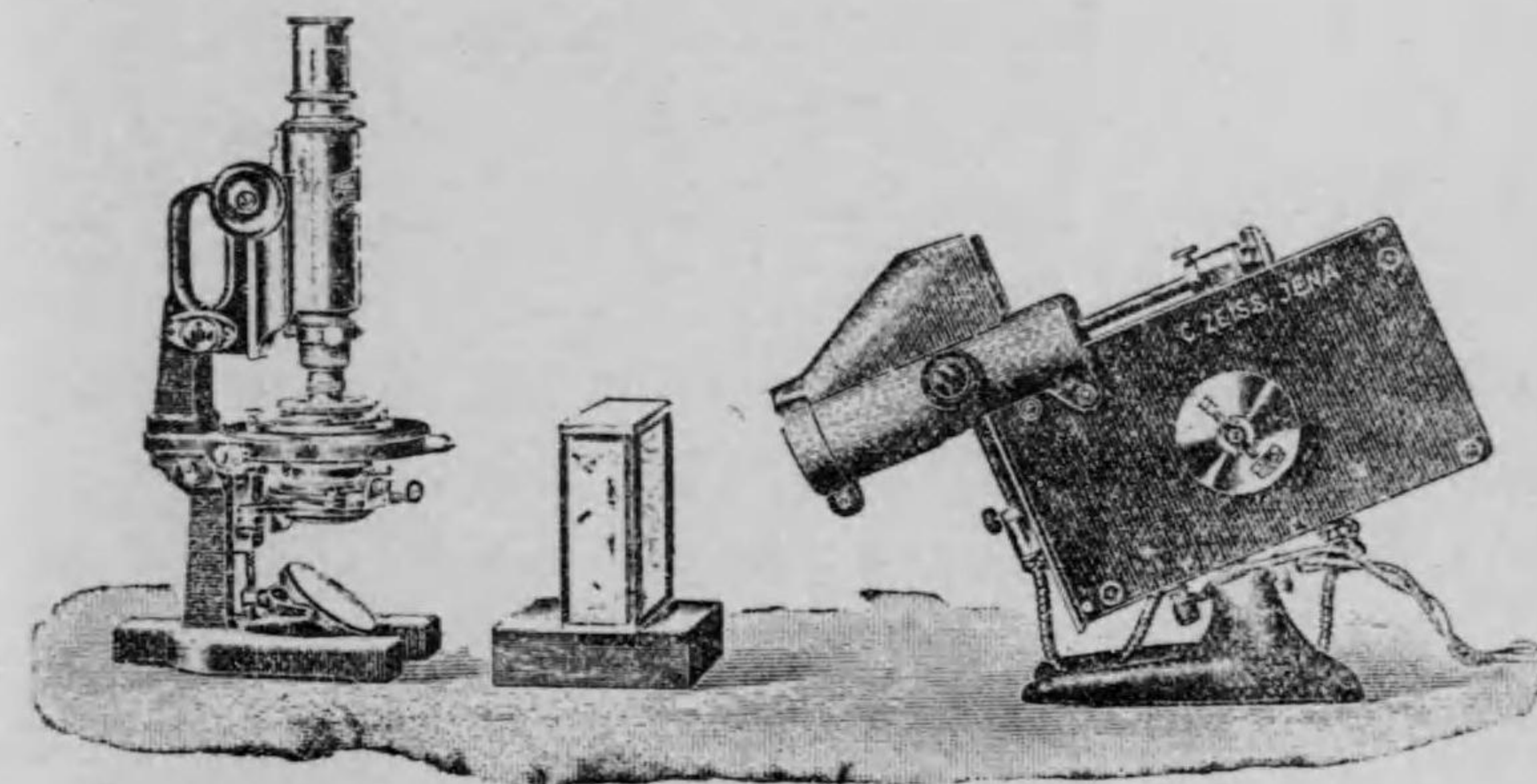


第二十九圖

たものはこの度外顯微鏡(Ultramikroskop)の發明である。

之はチンダル現象を利用したものであるが、始めてチグモンディー(Zsigmondy)が用ひた装置は第二十九圖の如く至つて簡單である。

即ちbの器に膠質溶液を容れて普通の顯微鏡下に置き、一方太陽を光源とし、其光を反射鏡sにて反射せしめ、レンズLにて調節して其焦點がb器の液内に結ぶ様にし、チンダル現象に依て粒子の輝く状態を顯微鏡にて検するのである。この装置は其後次第に改良され、精巧なレンズを備へ、電弧を光源としたものが製せらるゝに至つた。之が今日専ら度外顯微鏡として用ひらるゝもので、下に其一種を掲ぐれば、



第三十圖

この種の顯微鏡に依れば、直徑 $1.7 \mu\mu$ なる金の粒子すらも識別されるが、もともとチンダル現象に見られる粒子は、必ずしもその輪廓は明瞭でない。丁度空に宿する星の如くその輪廓は不明瞭であるが、その輝きによつて明かに存在が認められると同様で、之に依て水(分散媒)と金の粒子(分散相)とを識別し、この液が不均一の状態にあることを知り得るのである。

この装置に依れば、膠質粒子の種々なる性質を知り得るのみならず、若し一定面積の液面中に浮ぶ粒子の数を数へるならば、計算に依て粒の大きさを知ることが出来る。一般に膠質粒子の大きさは斯くして求めたものである。

ブラウン運動

また此装置にて観察した結果によれば、液内の粒子は静止することなく、常に分子運動に似た活潑な運動を行つてゐることが判つた。

此現象は普通顕微鏡を用ひても認めることが出来る。例へば一滴の牛乳を顕微鏡下に置き、之を検すれば無数の脂肪粒が浮んで見えるが、之等の粒は一個所に停止することなく、常に前後左右に毘動することに氣づくであらう。同様の現象はまた、植物の花粉、色素の粒子(雄黄の如き)等を水に浮べた時にも観察される。この際粒子の動く方向は全く不規則であるが、粒が細くなる程其運動する範圍も廣く、またその速さも増加する。

英國の植物學者ブラウン(R. Brown)は今より既に百年以前にこの事實を發見し、種々の物質に就て研究を重ねた。故に之を名づけて、ブラウン運動(Brownsche Bewegung; *Brownian motion*)といふ。

この運動は度外顕微鏡にて膠質溶液を窺ふ時、殊に著しく観察せられ、其粒子は急激にその方向を轉じつゝ移動して、少しも静止してゐない。處で斯かる運動が如何なる原因に基づくかとの問題は、一時學者の興味焦點となつて居たが、其最大なる原因は、液體の分子運動に歸すべきことが明かとなつた。

今之に就て少しく説明を試みる。氣體が分子運動をなすと同じく、液體内の分子も亦、間斷なく激しい分子運動を行つてゐる。故に今其間に一の色素粒子が存在すれば、此粒子は周圍より運動する液體分子の衝突を受ける譯である。

此時若し色素粒子が大れば、衝突する液體分子に比較して、質量が

著しく異なるのみならず、各方向より受ける力は殆ど平均して、互に打ち消される爲に其移動を起さない。然し粒子が細かくなるに従て、液體分子との質量の差は少くなり、また一方衝突する分子数が減する爲に、各方向より受ける力が必ずしも平均しなくなる。其結果として、色素粒子は之等の合力の方向に動かされる。

然し此粒子は直に次の衝突を受けるから、更に新しい方向に轉じて移動する。斯くして液體分子の運動が止まぬ限り、其粒子は永久に運動を行ふのである。之等の現象は、近時活動寫真機を利用した精密な研究も積まれて、愈その理論が明瞭となつた。

尙この運動が氣體分子によつても生ずることは、煙草の煙の如く粒子が氣體中に分散する際にも同様の現象が現はれることによつて確證された。この場合煙の細かな粒子が縦横に激して運動する様は、恰も胡蝶の舞ふ態に似るときへ云はれて居る。

C. 膠質粒子の電氣性

或液體が他の液體、又は固體と接する時、其境界面が電氣性を帯びることは、既に界面現象の説明の際に述べた。^(p. 91) 之は膠質の粒子と液體との界面に於ても全く同様にて、其粒子が陽性又は陰性の電氣を帯ぶることは決して怪むに足らない。而して此事實は次の如く電流を通じて見れば直に證明される。

電氣的移動 *Kataphoresis*

今、或膠質の水溶液中に電流を通すれば、恰も電解質の溶液中に於て、イオンが移動すると同様に粒子の移動が起る。然し其移動の方向は、膠質の種類によつて異り、或るものは陽極に向ひ、或るものは陰極に向ふ。故に前者は陰電性であり、後者は陽電性なることは、恰も陰陽兩イオンの場合と同様にて、之を夫々陰性膠質(negative Kolloid)及び陽性膠質(positive Kolloid)として區別する。又斯く粒子が電流に

よつて移動する現象を指して電氣的移動(Kataphorese; *Cataphoresis*)と呼ぶ。

陰性膠質に屬するものは、金屬、硫黃、金屬硫化物等のゾル、及び澱粉等にて、陽性膠質に屬するものは、金屬水酸化物、珪酸、メチル紫、メチレン青、ヘモグロビン等である。

斯かる帶電粒子が存する場合には、電氣的二重層の理に依て、之と接する媒質は粒子と反對の電氣を帯びる。例へば金のヒドロゾルに於ては、金の粒子が陰電性なる故、之と接する水は陽電性となる。故に電氣的移動の際に金の粒子は陽極に向ふと同時に、水の分子は陰極へ向つて移動する。

此現象を利用して種々の帶電性粒子を分離することが出来る。例へば血液(即ち血清中に血球の浮游したものに)電流を作用せしむれば血球は陰電性にて陽極に移動する故、容易に之を分ち得るのである。

移動の速度。

之等粒子が移動する速さは、イオンのそれに比して可成り緩慢であるが、之れは主として粒子の大なることに歸因する。又イオンの場合には、移動の方向は溶液の種類如何に拘らず常に一定であるが、膠質の場合には、媒質の異なるに従て荷電性を異にし、水中にては陰電性なる粒子も、テレピン油中にては陽電性を呈するといふ様な例もある。

此事實は荷電性が、粒子と媒質との相互の性質に依て定まるものなるを示し、膠質に就て特に注意すべき點である。

電氣的滲透壓

今水を滿したU字管を用ひ、その中央の水平部に素焼の粘土板を固定して境となし、之を隔て、電極を装置する。此際素焼板は陰に帶電し、水は陽に帶電してゐるが、今之に電流を通すれば陽極側の水は陰極に吸引され、其方向に移動する結果、次第に陰極側の水面が高まつて来る。若し此一端を毛細管にするならば一層其現象が明かに見られ

るであらう。

斯くしてU字管の兩端に於ける水面の差は或程度に至つて靜止する。此現象は半透膜を用ひた時生ずる溶液の滲透壓と類似してゐて、之を電氣的滲透壓(*elektroendosmotischer Druck*)と呼ぶ。而してこの靜止した状態に於ては、水面の差に依る水の重量と、此電氣的滲透壓とが平衡するものと見られる。

此場合、陰電性の粘土板は固定する故、水のみが移動を示すものであつて、若し粘土が細かな粒子にて自由に移動し得るならば、之が陽極に向ふは勿論のことにて、この現象も畢竟電氣移動と同じ原因に基づくのである。

膠質相互の電氣的關係

斯く膠質粒子は帶電性なる故、之に他の帶電性粒子、即ち他種の膠質、或はイオンの如きものを加ふれば、當然夫等の影響を蒙るべきである。

今若し、互に電氣性の異なる二種の膠質が存在するとすれば、相互の粒子は吸引し、その電氣性を中和すると共に大粒子を生じ、其結果水中に浮游することが出来ずして沈澱となる。例へば、硫化砒素のゾル(陰性)を水酸化鐵のゾル(陽性)の中に加ふれば、直に兩者の沈澱が現はれる。

イオンと膠質の場合も同様にて、次の項に述べる通り、^(p.102)異性のイオンは膠質粒子の帶電に對して著しい影響を及ぼすものである。

然るに之に反して、或膠質と電氣性を同じくする他の膠質、又はイオンが存在する時には、其粒子は互に反撥する故、假令二個の粒子が接近する機會があつても、互に聚合することなく、從て大粒子とならず、沈澱も亦生じない。

又同じ物質の粒子は、總て同種の電氣を荷ふが故に、此理に基いてその安定を保つものと考へられる。

懸濁液の沈澱と電解質

金の膠質溶液はゾルの状態として存在し、相當に注意して製られたものは極めて安定にて、金は水に對して 19.3 の比重を示すに拘らず、其粒子は容易に沈澱しない。

例へば、今より約七十年前、ファラデー (Faraday) の用ひた金の膠質液は、今日も尙ほ其當時の状態を保つて現に保存されるのを見ても、如何に安定であるか了解されやう。

金のゾルは斯く安定であるが、其液に少量の電解質を加ふれば粒子は直ちに沈澱する。之は金の粒子が陰電性なる故、電解質より生ずる陽イオンの影響を蒙るためである。

斯くて、「陽性膠質は陰イオンにより、陰性膠質は陽イオンに依て凝固する」之をハーディー (Hardy) の法則と稱へ、此電解質の作用を鹽析作用 (Aussalzung; *Salting out*) といふ。

この電氣的中和の状態に於ては、假令電流を通じても粒子の移動は行はれない。之を知るには、豫め溶液を度外顯微鏡の下にて電氣的移動を行はせ置き、少しづつ電解質を加へながら之を観察すれば、電解質の量が増すに従て其移動速度を減じ、遂には全く静止するを見るであらう。之はその粒子が全く中和された結果にて、其點を指して等電點 (isoelektrischer Punkt; Isoelectric point) といふ。

此點に於て膠質は最も不安定にて、沈澱を生じ易いのみならず、粘性は最小となり、滲透壓は最大値に達する。

然し、之等の性質と等電點との關係は必ずしも一致しないこともある。又懸濁液と乳濁液とに依ても、其關係は異なる故、一般に斷定することは出来ない。

イオン價と沈澱との關係。

膠質に對する電解質の沈澱作用は、イオンの帶電性に歸因する故、その作用の強弱は、イオンの荷ふ電氣量に比例すべきである。處で、元來イオンの親和價はその荷電量に比例する故、 K^+ の如く一價のイオンよりも、 Ca^{++} の如き二價イオンの方が著しい影響を及ぼすことは

直に想像される。實測の結果にても「膠質液に對する沈澱作用は、イオン價が増す程強大となる」之をシュルツェ (Schulze) の法則と云ふ。

然し其作用はイオン價の増加と比例せず、之より遙かに増大し、シュルツェ氏等の研究によれば、一價、二價、三價のイオンの作用力は 1:35:1023 の比を示すといふ。

またイオンは、電解質の電離によつて生ずる故、同じイオンを含む電解質にては電離度の異なる方が著しい作用を示す。例へば、同じ濃度の鹽酸 (HCl) と醋酸 (CH_3COOH) とを用ひた場合には、水素イオンとしての沈澱作用は前者に於て特に著しい。

乳濁液の沈澱

以上は主として懸濁液に就て述べたのであるが、乳濁液に於ては、多少其状態を異にする。

此場合には、イオンの種類の如何が大に關係するもので、例へば、アルブミン (卵蛋白) の溶液に對し、沃化加里 (KI) を加へた時と、醋酸加里 (CH_3COOK) を加へた時とを比較するに、後の場合の沈澱量が遙かに多い。即ち、何れも一價のイオンではあるが、 I^- よりも CH_3COO^- の方が凝固作用が著しい。

今種々のイオンを此作用の強弱に従て列べて見ると、

$SCN^- < I^- < ClO_3^- < NO_3^- < Cl^- < CH_3COO^- < SO_4^{--} < Tartr.^- < Citr.^-$
(チオン) (チオン) (沃素) (鹽素酸) (硝酸) (鹽素) (醋酸) (硫酸) (酒石酸) (枸橼酸)

之は一定量の卵蛋白液を用ひ、上記各種のアルカリ鹽を加へて陰イオンを比較したもので、此順序を名づけてリオトロブ列 (Lyotrope Reihe)、又は其發見者の名をとつてホフマイスター列 (Hoffmeistersche Reihe) と呼ぶ。

尙ほ、この順序は液が中性、又はアルカリ性の場合に就て定めたものであるが、液が微かに酸性なる場合には、其強弱の順序を全く顛倒して、 SCN^- が最も著しき作用をなすことは注意すべきである。

又之等の順序關係は、一般の蛋白質のみならず、寒天溶液、珪酸ゾル等に對する沈澱作用をはじめ種々の作用にも適用せられ、膠質溶液

の研究上甚だ重要なものとなつて居る。

以上は陰イオンに就てのみ述べたが、陽イオンに就ても同様の順序關係を示すは勿論である。

此凝固の現象は、又單なる加熱に依て生ずることもある。例へば、卵蛋白の溶液の如きは、之を 60°C に熱すれば凝固を起して沈澱となる、然し之は化學的變化を伴ふ結果と考へられてゐる。尙ほ、之に反してゼラチン、寒天、膠等の如きは凝固状態(ゲル)のものを水と共に熱すれば、却て粒子の分散を生じ、溶液状態(ゾル)となる性質がある。

保護膠質

同性に帯電した二種の膠質を混合すれば、其安定度を増すことは既に述べた。^(p.101) 尙ほ膠質相互の間には、他の原因によつて安定度を増す場合がある。

即ち、或種の乳濁液を、懸濁液に加へて置けば、其後之に電解質を加へても容易に沈澱を生じない。此種の膠質を保護膠質 (Schützkolloid; *Protecting colloid*) といふ。之は、懸濁液の粒子と媒質との間の界面張力が、乳濁液の附加に減つて減少し、其結果後者は前者の粒子の表面に吸着され易く、薄膜となつて之を包み、恰も乳濁液の如き安定な粒子に變化する爲だと思はれる。

例へば、金の膠質液に食鹽の如き電解質を加ふれば、液は變色を來して遂には沈澱を生ずるに至る。然るに、豫めゼラチン、アラビヤゴム、糊精の如き乳濁液を加へて置けば、食鹽に逢つても、多量を用ひなければ色の變化すら起らない。

この作用は、素より加ふべき乳濁液の種類に依て強弱がある。而してそれを比較する爲には、チグモンディー (Zsigmondy) の提出した方法が廣く行はれてゐる。

即ち、赤色を呈した金の膠質液(懸濁液)を數本の試験管にとり、其の各管に檢すべき乳濁液を種々の量に加へて置き、之に 10% の食鹽(電

解質)溶液 1cc を滴下して色彩の變化を検し、異状なきものゝ内、乳濁液の最小量を含むものをとり、其量を珪 (mg.) にて示した數を金數 (Goldzahl; Gold number) といふ。

上記の乳濁液に就き其値を擧ぐれば

馬鈴薯澱粉	25
糊精	6-12
アラビヤゴム	0.15-0.25
ゼラチン	0.005-0.01

また一般の化學反應に當り、生成する物質が不溶性なれば此ものは沈澱すべきであるが、若し始に適當の保護膠質を加へて置けば、沈澱とならずして膠質液が得られる。

此方法に依て硫酸バリウム、鹽化銀等所謂結晶質の膠質液を製ることが出来る。かの寫眞の乾板にゼラチンを用ふるのは、銀鹽と臭化物とより臭化銀を生ずる際に、ゼラチンの作用に依て膠質状のものとなることを利用したのである。

沈澱現象の實例

膠質の沈澱現象に就ては以上述べた通りであるが、之と類似の現象は膠質より粗い粒子に於ても認められる。

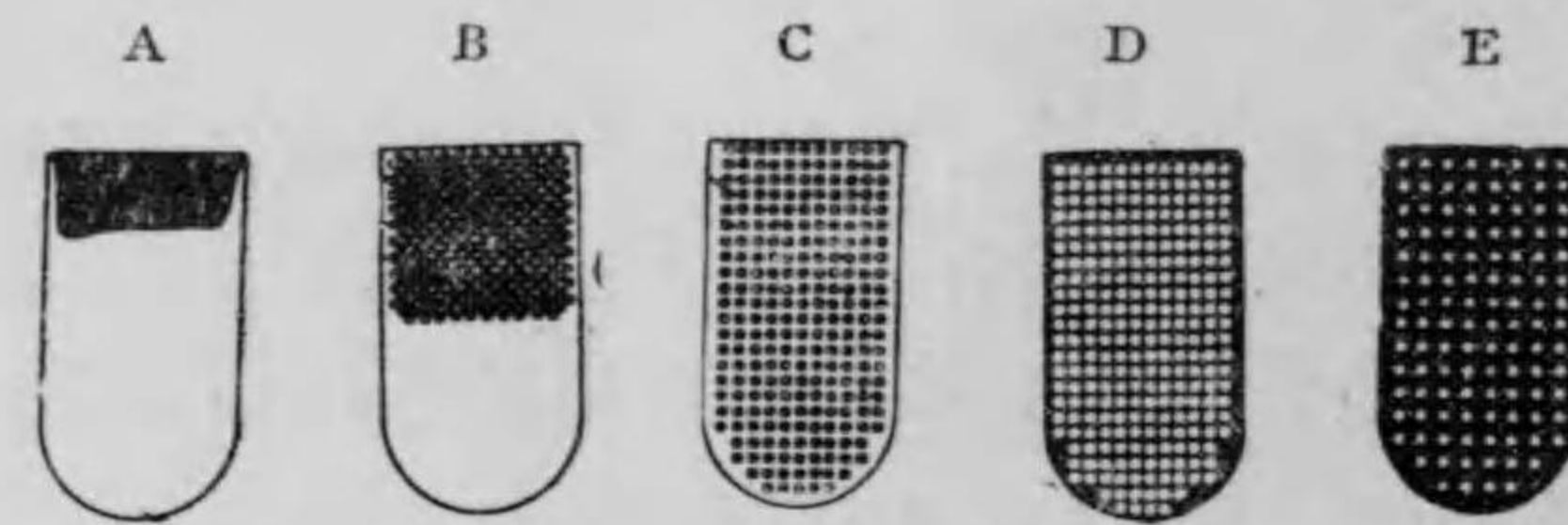
例へば、河の水は多量の土砂の粒子を浮べて海に運搬するが、海水中の鹽類(電解質)に逢うて鹽析作用を蒙る結果、河口に於て沈澱を生ずる。此邊りにては、さなきだに河の流れは緩慢となり沈澱を促がされて居る故、兩々相俟つて多量の土砂を沈積し、遂に三角洲を成すのである。かの揚子江、ナイル河等の河口に廣大なる陸地を築き上げる偉大な作用は、實に驚くべきものといはねばならない。

又明礬を用ひて井戸の水を清澄ならしめ、其他種々の電解質を用ひて、蛋白溶液より蛋白を分離し、血液中より赤血球を沈澱せしめ、細菌の凝集を促す等は、總て鹽析作用を利用したものである。

D. 膠化體 *Quellen*

ゲルの構造

懸濁液例へば金のゾルの如きものが凝固する際には、粒子が緻密に聚合し、分散媒と分れて沈澱となる。然るに乳濁液例へばゼラチンの如きものは、凝固の際に粒子の聚合が其れ程緻密でなく、其間に多量の水分を含んで弾力性を呈し、ゼラチンゲル(Gelatingel)の状態となるが、温度を高むれば再びゾルに戻すことが出来る。ゲルは一般に乳濁液を冷却するか、又は蒸發せしめて得られるが、其内部は特殊の構造をもつものと考へられる。今ゼラチンに就き、其ゾルとゲルとの構造の差異を模型にて示せば



第三十圖

即ちA, Bはゼラチンが水中にて膨張(膨化現象)する状態を示すが、進んでゾルの状態となれば、Cにて表はされる通り分散媒(白き部分)たる水の中に、ゼラチンの粒子(黒色)が分散する。更に凝固してゲルとなればその関係は全く反対となり、D, Eにて示される通り、ゼラチンは半固体(黒き部分)となり、其内に水の粒子(白色)を含む様になる。

其状態は恰も蜂の巣の構造に類するため、之を蜂巢状構造(Wabenstruktur; Honeycomb structure)と呼ぶ。

尚ほ、始めのゾルが比較的稀き場合には、ゼラチンの量が少い結果、水粒の子を完全に包むことを得ず、各の孔は連絡して恰も海綿に水を含ませた様な構造を成す。故に此場合には海綿状構造(Schwammstruktur; Sponge structure)或は網状構造(Netstruktur; Net-structure)といふ。

ゲル内の擴散現象

ゲルの構造が斯くあるべきことは、種々の方面より推定せられたが、其一例は擴散現象に就て觀察した結果である。元來ゲルの状態は、外觀上固体、又は半固体なる故、此中にてイオンの擴散を行はしむれば、著しい抵抗を蒙る爲に速度が減ずるであらうとは、誰しも豫想する處であるが、實際は之に反した結果を呈する。

即ちゲルが余り濃厚でない限り、其内部に於けるイオンの擴散速度は水中に於けると殆ど變りはなく、たゞ僅かの差を示すのみである。

之はゲルが上に述べた通り海綿状の構造をもつものと見れば、其内部が連絡するために著しい抵抗を受けず、従て擴散速度にも影響を來さぬことが肯かれやう。

然るに、濃厚なゲルにては之と異り、蜂巢状の構造を呈し、内部の水は一つ一つの粒となつて互に遮断されるから、イオンはゼラチンの壁を透して移動せねばならぬ爲に著しい抵抗を受け、移動速度の減少を來すは當然にて、實測の結果ともよく一致する。

膨化現象

市販のゼラチン、寒天等は乾燥状態にあるゲルと見做されるが、之を水中に浸せば水分を吸収して著しく其容積を増加する。此事實は誰しもよく經驗する處で、これを膨化又は膨潤現象(Quellung; Swelling)と名づける。又一度膨脹したのものも、乾燥器の中に置けば次第に水分を失ひ再び收縮する。即ち此現象は可逆的のものである。

ゼラチンは、濕つた空氣中に在る時、既に其容積並びに重量の増加を來すが、水中に浸せば殊に著しく、種類に依ては數倍乃至數十倍に達する。然しこの際一定量の膨化物質が吸収し得る水(或は他の媒質)の量には一定の極量があつて、之をその物質の膨化能、又は膨潤能(Quellbarkeit)といふ。

又物質に依ては、ペプトン、ゴム質の如く、無限に水を吸収して遂にゾルを生ずるものもある。

斯く膨化に依て容積の變化を示す故、若しはじめ其物質を一定の器に入れ、容積の膨脹を妨ぐるならば、著しき壓力を外部に示すであらう、之を膨化壓(Quellungsdruck)と名づける。之を利用して頭蓋骨を縫合線に沿ひ破損せずして分離する爲に、其腔内に豆を満し之を水中に浸せば、豆の膨脹に依り非常な壓力を示す故、能く其目的を達することが出来る。

今或種の昆布をとり、厚さ 0.1mm. 廣さ 50 平方耗の板に切り、之を十枚重ねた時に示す膨化壓を測定するに、

乾燥物中の含水量	膨化壓(氣壓單位)
330%	1.0
97	7.2
35	2.12
16	41.2

即ちこの際は數十氣壓の高壓に達することを示す。

滲透壓と膨化壓とは類似し、往々に混同されることもあるが、前者は必ず半透膜の存在に依て生ずるが、後者は必ずしも之を要しないことは、以上の記述にて知られるである。

膨化の現象は水を吸収する時のみに限らず、他の有機溶媒に依ても生じ、ゴムの如きはクロロホルムを吸収してよく膨脹する。尙之等の吸収に際して常に多量の熱量を發するもので、之を特に膨化熱(Quellungswärme; Heat of Swelling)といふ。

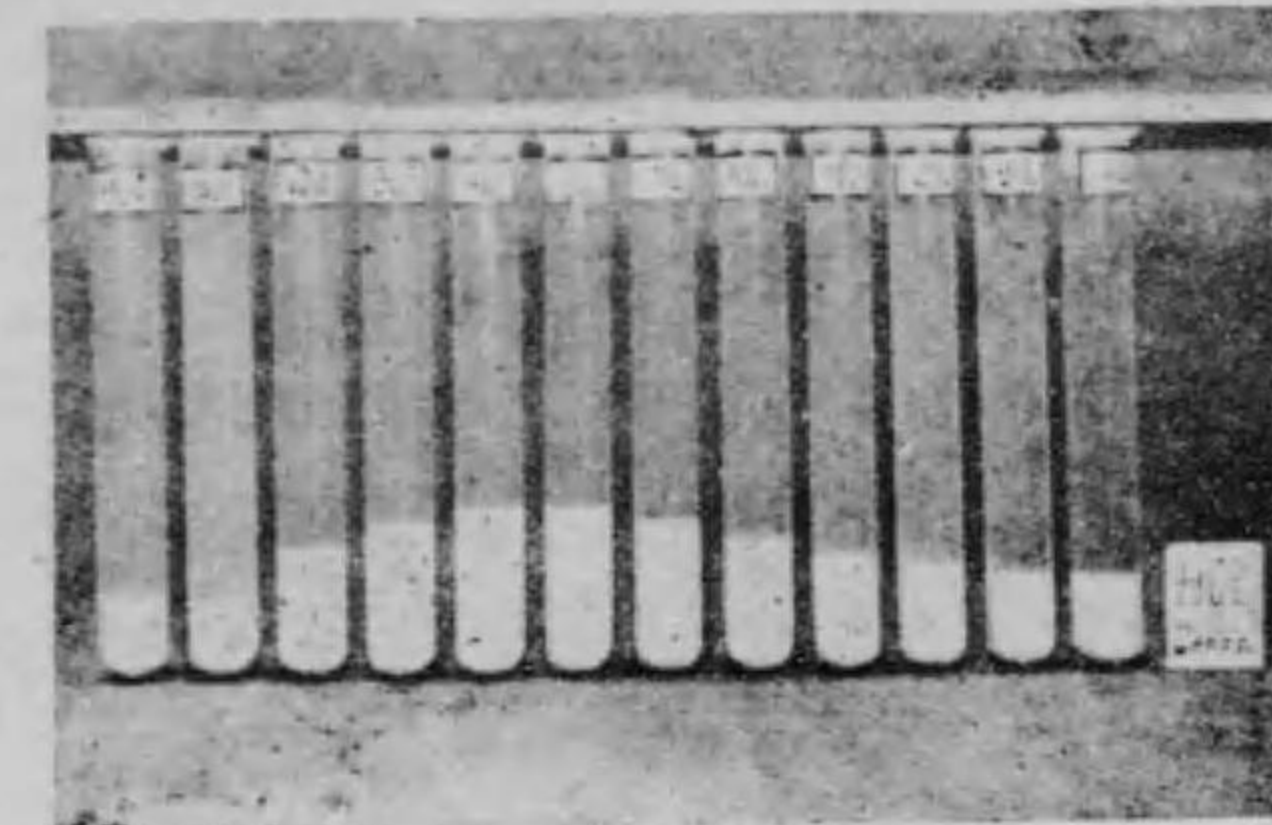
膨化現象と電解質

膨化の現象も亦電解質の附加に依て左右される。例へばゼラチンに就ていへば、液内の水素イオン濃度が $10^{-4.7}$ (PH=4.7) 即ちゼラチンの等電點を界として、之より酸性なるか、又はアルカリ性なるかすれば孰れも容積の膨脹を來す。殊に或一定の酸度、又はアルカリ度に於て、其膨脹は極大値に達する。

今その一例として、等量の澱粉を數本の試験管にとり、之に種々の濃度の鹽酸を加へて放置するときは、酸より生ずる水素イオンの多少

によつて、膨脹の度を異にする爲に下圖の如き現象を呈する。之によつて、その極大値は如何なる濃度の酸を用ひた時に現はるか、又それが單に水溶液の場合に比較して約そ何倍に達するか等が一目して知られるであらう。尙参考の爲にその測定の値を掲ぐれば

(溶液濃度)	(澱粉層の高さ (18時間後))
$0_{cc} \frac{N}{10} HCl + 4_{cc} H_2O$ 24mm	
1 "	+39 " 22
2 "	+38 " 37
3 "	+37 " 44
4 "	+36 " 49
5 "	+35 " 48
7½ "	+32½ " 45
10 "	+30 " 40
15 "	+25 " 34
20 "	+20 " 31
30 "	+10 " 28
40 "	+ 0 " 27



第三十二圖

之等の膨脹度は、酸の種類によつて著しきものと、然らざるものどがあり、その極大値も同じくない。以上は専ら酸に就て述べたがアルカリの場合も全く之と同様である。

またかくして一度膨脹した澱粉、或はゼラチン液に、食鹽、鹽化カルシウムの如き中性鹽を加ふれば再び收縮を來す。その程度は鹽類の種類によつて異なるが、大小の順序は大體に於て嚮に掲げたリオトロープ列^(p.105)にて示される。

之等の研究は近來醫學上にも注目せられ、かの蜂、毒蟲等に刺された時に皮膚の腫れ上の現象、或は腫物、腎臟肥大症の原因等は、外界よりの刺戟、又は内部器官の故障によつて、附近にある細胞液等の水素イオン濃度に變化を來し、こゝに一の膨化現象を呈する、爲である、と説明する學者もある。然し尙この他にも種々の影響を蒙て複雑な變化が行はれた結果なることは云ふ迄もない。

膠質化學とその應用方面

膠質に関する研究が一般化学者の注目を惹くに至つたのは、近々三十四年来のことであるが、溶液内の現象の中で往時は説明し得なかつた事實が、膠質の理論によつて簡単に解決されたものも尠くはなく、且つ又その理論は膠質溶液のみならず、一般の分散系にも廣く適用されるから、その關係する範圍は殆ど科學の各部門に亘り、既に今日では學問上重要な位置を贏ち得るに至つた。

(a) 化學的方面、我々が實驗室に於て濾過の操作を行ふ際に、沈澱の一部が膠質粒子となつて濾紙を透す爲、濾液に濁りを來すことは屢經驗する處で、之を防ぐ爲には豫め加熱し、又は鹽類を加へて粒子の凝固を起さしめた後濾過の操作に移るを必要とし、金、白金その他微量に含まれた物質の分析に當つては特にこの點に注意を要する。又時としては之等の物質の膠質液が特異の色相を呈する事實を利用して、色の種類、濃淡等によつてその含量を知る方法もある。

また有機、無機の色素溶液は多く物質性を呈し、分散する粒子の大きさに従て色相を變ずるのみならず、吸着の作用にも變化を來し、染色の際に影響する處が多い。又ゴムその他樹脂狀物質の合成に際して、化學的分析の結果は全く同一なるに拘らず、その得たものは膠質的の狀態を異にする爲、目的物とは全然性質の異なる場合がある。之を避ける方法も亦膠質の研究に俟つ外はない。

尙ほ理論化學的の方面としては、吸着現象、光學的現象等の研究に緊要なるはいふ迄もないが、分子溶液内の分子の狀態が膠質の研究によつて明かにするを得て、ブラウン運動より分子運動の理論を知り、また所謂アヴォガドローの恒數(即ち1瓦分子中に含まるゝ分子の數)を求め得た等は大きな收穫といはねばならない。

(b) 生物學的方面 動植物體の重要部分をなす蛋白質、纖維、澱粉、脂肪等はすべて膠質的の性質を示し、生活の現象は畢竟一の膠

質系内の物理的、又は化學的變化であるを見做してよい程であるから、この種の研究に當つて膠質に関する知識を缺く時は到底正當な判斷を下すことが出来ない。

例へば、原形質の如きは數種のヒドロゾルの混合したものに普通にはビオコロイド(Biokoloid)と稱へられ、通常の固體及び液體の性質を兼ね備へ、その含水量は極めて多きに拘らずよくその形を保ち、また種々の電解質に影響せられて膨脹收縮を起し、吸着による諸種の現象に變化を來す。かのアミーバの如き單細胞より成る生物の活動狀態は膠質の研究によつて理解される點が多い。

(c) 醫學的方面 以上の如く生物界の諸現象が膠質的なる故、醫學と膠質化學との關係の密接なるは論ずる迄もないが、病原菌、人體生理等に就て、諸種の機作を探究すればする程、更に深き膠質の研究を必要とし、兩者相俟つて進歩發達をなしつつある。また之に伴うて醫療的方面も新生面を開き、膠狀銀、膠狀硫黃の如き醫藥の利用も近來益々盛となつて居る。

(d) 農業的方面 土壤中には種々の肥料、有機質、細菌等が膠質狀をなして混ざることが多く、従てその量の多少、狀態の如何等は農作物の成育に著しく影響を與へてゐる。又生物の成長が膠質の膨化現象と關聯し、收穫量の多寡が肥料の膠質性に關するは勿論、農業生産物たる牛乳、バター等に就て見るも、膠質との關係は愈密接なことが知られる。

(e) 工業的方面 その範圍の廣いことは他に比類なく、染色、製革、製紙、製糖、セメント或は煉瓦の製造、人造絹、或はゴムの合成、油脂類、又は石鹼の工業、諸種の飲食品の製造等、直接又は間接に何れも膠質化學を應用せざるはなく、之を一々述べることは到底紙數の許す處ではない。

尙近時合成化學が進歩するに従て、種々の接觸劑が用ひられるが、

この際膠質状のものが作用の著しいことは次章に述べる通りで、單に此方面のみでも研究の余地は尠くない。かの醱酵化學に於ける酵素の作用の如きも、之等の知識を應用して、改良を加へたものが多い。

参 考 書

この方面には参考すべき書は尠くない、従つて次に掲ぐるものはその一部を示すに過ぎぬことを附記して置く。

- | | |
|--------------|--|
| 正路倫之助氏 | 膠質。 |
| 大幸勇吉氏 | 膠質化學提要。 |
| 浅原、松野、富永氏 | コロイド化學(工學化學全書中)。 |
| 田所哲太郎氏 | 應用膠質化學。 |
| Zsigmondy: | Zur Erkenntnis der Kolloid Chemie. |
| Wo. Ostwald: | Die Welt der Vernachlässigten Dimensionen. |
| M. Fischer: | An Introduction to Theoretical and Applied |
| (英譯) | Colloid Chemistry. |
| Bechhold: | Die Kolloide in Biologie u. Medizin. |
| Liesegang: | Kolloidchemie des Lebens. |
| Arrhenius: | Quantitative Laws in Biological Chemistry. |
| Loeb: | Proteins and the Theory of Colloidal Behavior. |
| M. Fischer: | Edema and Nephritis. |

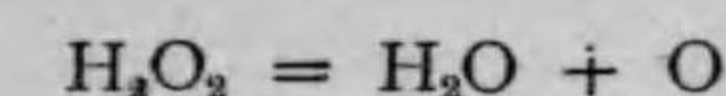
第七章 反應速度と酵素反應

A. 反應速度

種々の化學反應を比較するに、或物は殆ど瞬間的に變化を示すに拘らず、或物は極めて徐々に變化し、殆ど之を認めることが出来ない。例へば火藥の爆發の如きは瞬間的に行はれ、イオン間の反應の如きも直に反應が終結する。然るにエステル分解、酒精の醱酵、動物體內の消化作用、有機物の腐敗等に至つては漸く緩漫となり、更にかの古色蒼然たる骨董類の如きは數百年に亘つて蒙つた變化であり、又ラヂウム系放射能元素の變化には數千年を要するものもある。而して之等の反應の遲速を表はすに反應速度なる語を用ひる。反應速度(Reaktionsgeschwindigkeit; *Reaction velocity*)とは、化學反應に依て單位時間に變化する量を言ひ、普通は一分間に變化する量をモル數にて示したものを以て表はす。

反應速度と濃度との關係

(a) $A \rightarrow B + C$ なる場合、即ちある物質(A)一分子が分解する反應。例へば一分子の過酸化水素は分解して酸素を發生する。



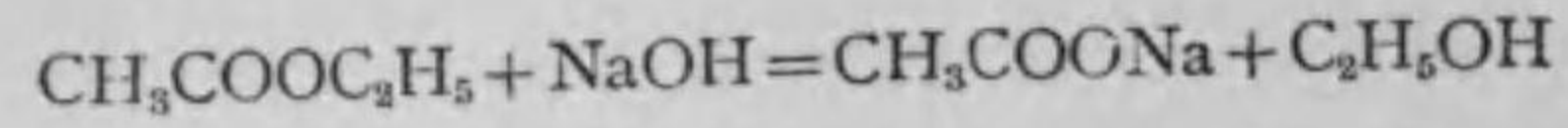
斯く或物質(A)の一分子が變化して他の物質を生ずる反應に於ては、其變化量の多少がA物質の多少に依ることは言ふ迄もない。此場合の反應速度は、A物質の量(或は濃度)に比例するもので、此種の反應を一次反應(monomolekulare Reaktion; *Monomolecular reaction*)といふ。

故に、今速度を v 、A物質の濃度を c とすれば次の式が成立する。

$$v = kc \dots \dots \dots (1)$$

此際 k は各反應に就て特殊の一定の値をもつてゐて、之を速度恒數(Geschwindigkeitskonstante; *Velocity constant*)と呼ぶ。

(b) $A+B \rightarrow C+D$ なる場合、即ち二種の物質(A,B)が各一分子宛反応するもの。之に属するものは甚だ多いが、例へば醋酸エステルをアルカリにて分解する反応はよく研究されてゐる。

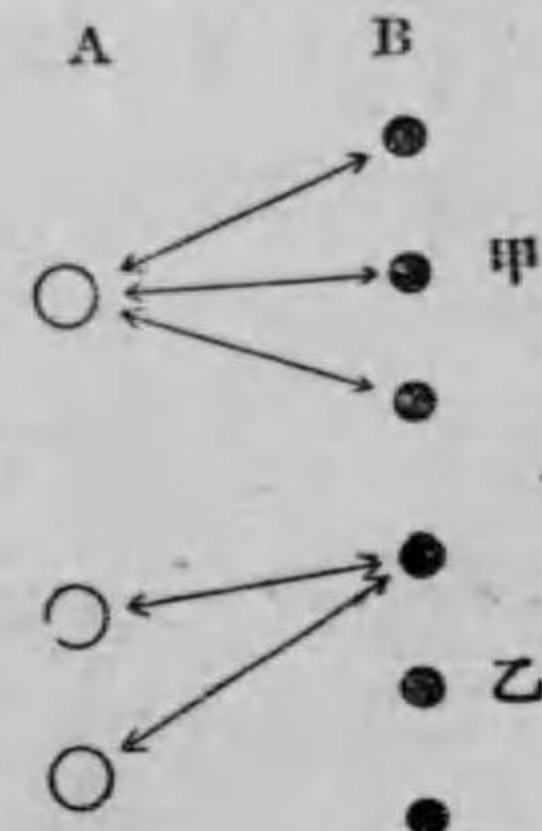


元來二種、又はそれ以上の物質が作用する時は、先づ夫々の物質の分子が分子運動の結果衝突し、こゝに始めて反応の機會を生ずるのであるから、此回数が多ければ多い程反応する量は多くなる。

今 A,B 兩物質の分子が1個宛あつて、或時間内に一回衝突するとすれば、若し B 分子が n 個ある場合には、同じ時間に、n 回の衝突が起るべきである。(甲圖) 今度は逆に B の各分子が A の m 分子と衝突する度数は m 回となる。(乙圖)

故に A の m 分子が B の n 分子と互に衝突する回数は、mn 回となるべきは明かである。

然るに、濃度をモル數にて示したものは、其内に含まるゝ分子の數に比例する故、今 A,B の濃度を c_1, c_2 とすれば其ノ積 (c_1c_2) は上記の衝突回数に比例し、從て單位時間の反應量、即ち反應速度 (v) に比例する。



第三十三圖

$$v = kc_1c_2 \dots \dots \dots (2)$$

又若し此反應に於て $A=B$ ならば $2A \rightarrow C$ の如く二分子の A 物質が變化に與る場合で、此時は上の式に於て $c_1 = c_2$ なる故、其速度は

$$v = kc_1^2 \dots \dots \dots (2')$$

となるは勿論である。之等に屬する反應を二次反應 (bimolekulare Reaktion; Bimolecular reaction) と稱へる。

其他三種、或は其れ以上の物質が作用するものは、三次反應、乃至多次反應と稱へ、一般に $v = kc_1c_2c_3 \dots \dots \dots$ なる形の式にて示される。

尙、速度と濃度との關係を數學的に説明すれば、

(a) 一次反應 $A \rightarrow B + C$ の場合

今 A の濃度を a モルとし、t 分後に於て其内の x モルだけ B に變化したとすれば、其時の A の濃度は (a-x) モルとなる。又此瞬間に於ける反應速度は $V = \frac{dx}{dt}$ にて示し得るから、之が A の濃度に比例すると置けば(1)式に従ひ

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) \quad \frac{dx}{a-x} = k dt$$

今この式により k の値を求むるには、先づ之を書き直し $\frac{dx}{(a-x)} = k dt$ となし、之を積分すれば、

$$\int \frac{dx}{(a-x)} = \int k dt$$

即ち

$$-\ln(a-x) = kt + C$$

(但し $\ln X = \log_e X = 2.303 \log_{10} X$)

上式中の C は積分恒數なる故、之を定める爲には t, x の關係を知る必要がある。然るに、t = 0 の時、即ち反應前に於ては、B は存在しなかつたから x = 0 となる。從て此値を上式の式に代入すれば $-\ln a = C$ 故に上式は

$$-\ln(a-x) = kt - \ln a$$

之を移項して

$$\ln a - \ln(a-x) = kt \quad \text{或は} \quad \ln \frac{a}{a-x} = kt$$

故に

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \dots \dots \dots (A)$$

尙之を常用對數にて示せば

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x} \dots \dots \dots (B)$$

(b) 二次反應 $A+B \rightarrow C+D$ の場合

初めの A,B の濃度を夫々 a, b モル、t 分後の變化量を x モルとすれば、その時の gA, B は夫々 (a-x) モル、(b-x) モルにて、反應速度 $\frac{dx}{dt}$ は(2)の式により

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$$

同様にして $2A \rightarrow C$ なる場合は

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$$

之等の式を前に示したると同様の方法にて積分すれば、k を求めることが出来る。今その結果のみを擧ぐれば

$$k = \frac{2.303}{t(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \dots \dots \dots (A+B \rightarrow C+D \text{ の場合})$$

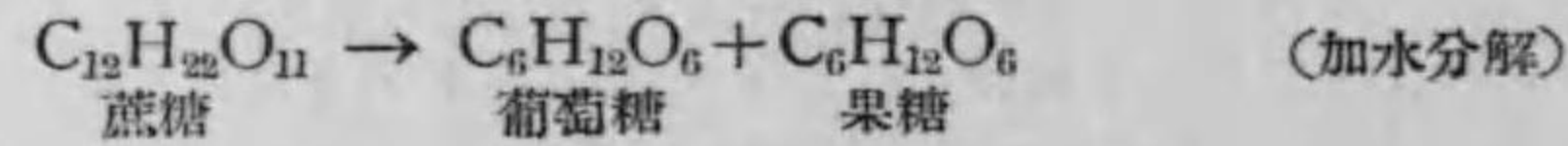
$$k = \frac{x}{t(a-x)a} \dots\dots\dots (2A \rightarrow C \text{ の場合})$$

反応速度の測定

上の計算結果によれば、一次反応 $A \rightarrow B + C$ に於ては、

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

故にはじめAの濃度aを定め、t分後に於ける変化量xを測定する時は、速度恒数kを求めることが出来る。然るに、時としては変化量xを直接に測定し難いこともあるが、此時はa,x等の濃度に比例する値を以て代用しても差支ない。例へば蔗糖を分解して葡萄糖及果糖を生ずる時、即ち

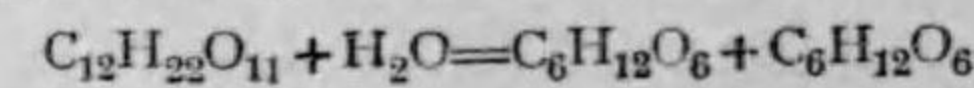


に於ては、分解が進むに従て溶液の旋光度(後章参照)^(p.167)を變化する。然るに、此旋光度と濃度は比例する故、濃度の測定の代りに旋光度の變化を測定して速度恒数kを求めることが出来る。今はじめの溶液の旋光をP, t分後のをxとすれば

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{P}{P-X}$$

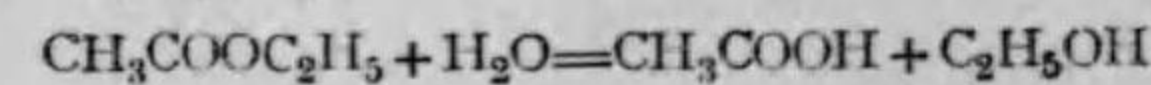
尙ほ此旋光度の測定法に就ては後に詳しく述べることにする。

上の蔗糖分解の反応は、加水分解なる故正しく書けば



となり、蔗糖と水とが各一分子宛作用し、實は二次反應に屬すべきである。然し此際は溶液を用ふる故、多量の水が存在し、反應の前後に於て水の濃度の變化は殆ど認められない。故に蔗糖のみが濃度の變化を來すものと見て差支ない。従て $A \rightarrow B + C$ 即ち一次反應と考へてよいのである。

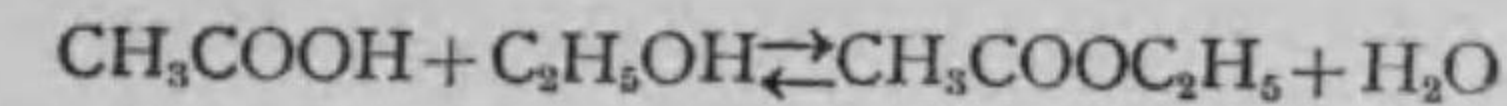
又醋酸エステルの分解、即ち



の如きも同じ理由に依り、通常一次反應として取扱はれてゐる。

反應速度と平衡状態

電離平衡の章で説明した通り、^(p.50) 總ての化學反應は同時に逆反應を伴ふ。例へば醋酸とアルコールより、醋酸エステルを生成する反應は



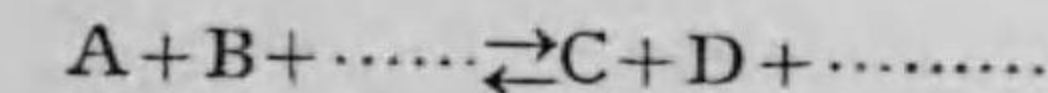
なる式にて示されるの可逆反應で、生成されたエステルは同時に加水分解を起して、又再び最初の酸とアルコールに分解する傾向をあらはす。

故に反應速度は、常にこの逆反應の爲に妨害されることを知らねばならない。今→の方向に進む正反應の速度をv、←の方向に進む逆反應の速度をv'とすれば、この二つが互に妨げ合ふ爲實際表面に現はれる反應速度は常にv-v'にて示さるべきである。然るに嚮に擧げた反應速度の式は、之等正逆の兩反應に等しく適用せられるから、

$$v = k[CH_3COOH][C_2H_5OH] \quad (\text{正反應})$$

$$v' = k'[CH_3COOC_2H_5][H_2O] \quad (\text{逆反應})$$

となる。尙一般的に言へば、



なる反應に於ては

$$v = k[A][B] \dots \quad (\text{正反應})$$

$$v' = k'[C][D] \dots \quad (\text{逆反應})$$

$$\text{従て } v - v' = k[A][B] - k'[C][D] \dots \dots \dots (A)$$

處で正逆の兩反應は、互に方向が反對であるから、何れも無限に進行することは出来ない。

先づはじめにはA,B,……の物質のみ存在する故、正反應のみが起るけれども、反應の進行に従ひ濃度の減少を來す故、その速度は次第に鈍くなる。之に反して、生成物たるC,D,……は、次第に濃度を増す故その速度も従て増して行く。斯くしてvは減じ、v'が増すからv-v'の値は當然減少しなければならぬ。

更に反應が進行すれば、遂に或點に於て

$$v - v' = 0 \quad \text{或は} \quad v = v'$$

となる。此時は兩反應の速度が等しくなる結果、互に打消し合つて何れの方向にも反應は進行しない。故に外觀上靜止の状態を保ち、これが所謂平衡状態である。

之を先の (A) 式に就て考ふるに、左邊の $v - v'$ が 0 となれば、右邊も亦同じく 0 となるべき故、

$$k[A][B] \cdots \cdots - k'[C][D] \cdots \cdots = 0$$

$$\text{或は} \quad k[A][B] \cdots \cdots = k'[C][D] \cdots \cdots$$

従て之を書き直せば

$$\frac{[C][D] \cdots \cdots}{[A][B] \cdots \cdots} = \frac{k}{k'}$$

然るに k, k' は何れも一定の數なる故、 $\frac{k}{k'}$ も亦一定となる。依て之を K にて示せば

$$\frac{[C][D] \cdots \cdots}{[A][B] \cdots \cdots} = K \cdots \cdots \quad (B)$$

此式は、平衡状態に於ける反應物質の濃度の關係を示すもので、嚮に質量作用の定律の説明に述べた式^(7.51)と全く等しくなる。

反應速度と觸媒との關係

硫黃を空氣中にて燃せば酸化して二酸化硫黃(即ち無水硫酸 SO_2)を生じ、之を更に適當の方法によつて酸化すれば三酸化硫黃(即ち無水硫酸 SO_3)となる。この際第一の反應は容易に行はれるが第二の反應は空氣中では起り難い。然し海綿狀白金の存在の下にて酸化すれば容易くその目的が達せられる。此理を應用したのが所謂接觸法による硫酸製造法である。

また鹽素酸如里を熱すれば分解して酸素を發生するが、この際加熱すべき温度は約 $360^\circ C$ 以上を要するに拘らず、豫め少量の二酸化

マンガンを加へて置く時は、 $240^\circ C$ に於て既に分解が行はれる。之は酸素の製法として常に用ふる處である。

之等の場合に於て、用ひた海綿狀白金、二酸化マンガ等は反應後も何等の變化を蒙つて居ない。故に之等の物質が直接化學變化に與るものとは思はれないが、上の如くその存在によつて反應は著しく増進し、反應速度が増加する。斯かる反應を接觸反應 (katalytische Reaktion; Catalytic reaction) 又は觸媒反應と稱し、その作用を及ぼす物質を觸媒 (Katalysator; Catalyser) と名づける。而して觸媒たるべき物質の多くは反應速度を増加せしめるが、或種のものには却て之を減退せしめる作用がある。故に之を區別する爲に前者を正の觸媒 (positive Kat.) 後者を負の觸媒 (negative Kat.) と呼ぶ。

元より觸媒は或る反應に對して特殊的に作用するから、一の物質が甲の反應に對しては正の觸媒として作用し、乙の反應に對しては負の觸媒として作用することは珍らしくない。例へば少量の無機酸はエステル分解を促進するが、過酸化水素の分解は却て妨害する。

以上の如く觸媒は極めて微量に存在してもよく多量の物質の化學變化に影響を及ぼす、例へば過酸化水素が分解して酸素を發する反應は、7億分の一 (1.43×10^{-6}) 當量の膠狀白金の存在によつて著しく促され、亞硫酸ナトリウムの水溶液が空氣中にて酸化される反應は10兆分の一 (10^{-12}) 當量の硫酸銅によつて既に甚だしく増進される。故に實驗器具等に附着する微量の不純物も意外の影響を來し、時としては反應を促し或は之を妨害する。

斯く觸媒は一の反應速度を變化せしめるが、その反應の終結する點、即ち平衡状態を變ずる譯ではない。故に反應後に於ける生成物質と反應物質との間の濃度の關係は、觸媒の有無に關せず一定である。この事實は一般に觸媒(或は酵素)の特徴と認められる。

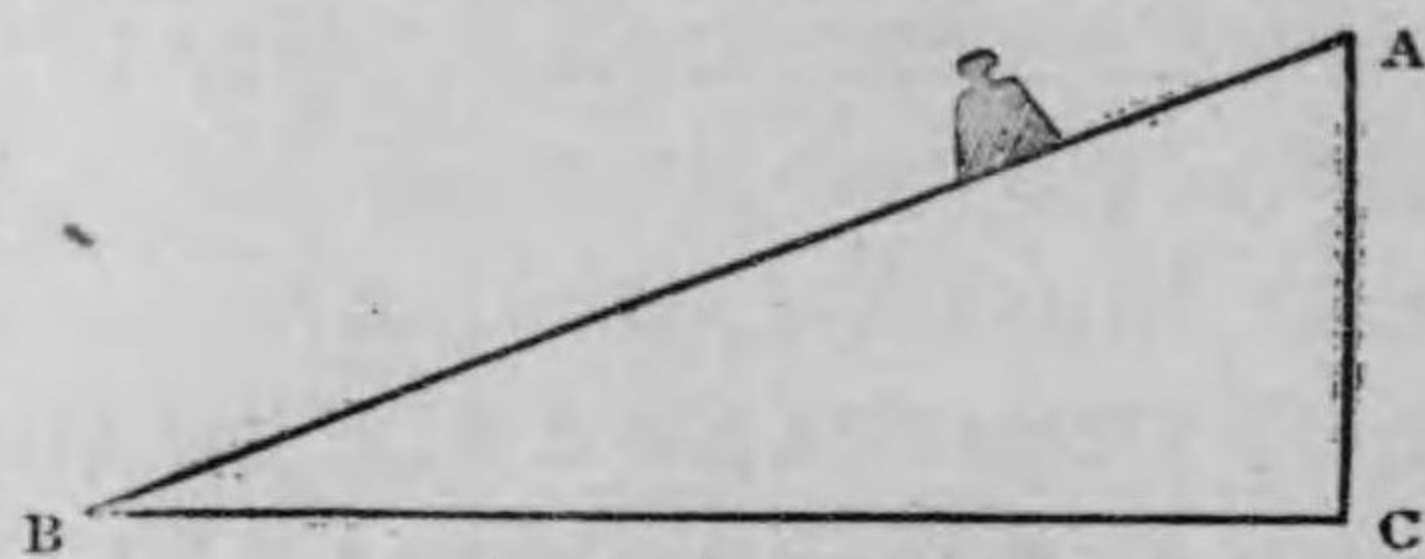
尚ほ注意すべきは觸媒によつて反應速度が増加するとはいへ、全然

新しい反應を惹き起すものではない。例へば酸素と水素と化合して水を生ずる反應は、常温にては認められないが、白金海綿が存在すれば直ちに行はれる。之は一見すれば新反應を生じた様に思はれるが實は然うではない。たゞ觸媒の無い時にはその變化が極めて緩かなる爲、殆ど之を認めることが出来ないが、一度觸媒を加ふれば著しく反應速度を増加し、その變化が明瞭となるに過ぎない。

接觸反應と物體落下の現象

接觸反應に對する考を尙ほ明かにする爲、之を物體の落下現象と比較して見やう。

今よく磨いた斜面 AB の頂に分銅を置く時は、分銅は斜面に沿ふて徐々に滑り落ちるであらう。次で其分銅



第三十四圖

の底に脂を塗つて同様に試むれば、その落下の速度は著しく増すに相違ない。この時の脂の作用は分銅の落下を惹き起したのではなく、たゞ摩擦を減じて落下の速度を増したに過ぎない。酵素其他の觸媒の作用は之とよく似てゐる。普通の場合には極めて徐かな反應が、一度觸媒を加ふれば著しく反應速度を増し、その状態は丁度上の例に於ける脂の作用に相當する。

尙分銅の落下速度が或程度迄は脂の量に比例すると同じく、觸媒の作用もその觸媒の量に比例する。又落下速度の増加如何に係らず、斜面の底平面 BC に達すれば分銅が停止すると同様に、化學反應も觸媒の有無に係らず、到達すべき平衡状態に變化はない。

次に觸媒は如何にして作用を及ぼすかといふに、多くの場合反應物質を吸着して、一の不安定な中間結合物を生じ、この状態に於て容易に化學反應が行はれるのであるが、此結合物は分解し易き故、直ちに分解して反應生成物を放ち、觸媒自身は更に他の反應物質と結合する。

斯かる操作を繰返す故、微量を以てよく多量物質の反應を起し得るのである。

イオンの接觸作用

蔗糖の加水分解(即ち轉化)を行ふ場合に、その溶液中に少量の酸を加ふれば、之が觸媒として作用し、轉化速度が甚だ増加する。

この際用ふる酸は鹽酸の如き無機酸にても、醋酸の如き有機酸にても差支ない點より見れば、實際作用を及ぼすものは、之等の酸より生ずる水素イオン(H⁺)なることは明瞭である。その證據としては、種々の酸を同じ濃度にて用ひた場合には、その電離度の異なるもの程著しい影響を與へることでも知られる。

故に此理を逆に利用し、はじめ蔗糖の轉化速度の變化を測定すれば、之によつて種々の酸の電離度を計算することも出来る。

一般に電解質が水溶液中にて觸媒として作用する場合には、寧ろイオンの作用に歸することが多い。故に更に他の電解質を加ふること等によつて、その電離度を減少せしむる方法をこれば接觸作用も之に従て減少する。

自觸作用

或種の反應に於ては、最初はその速度が極めて小さいが、暫く反應が進行するに従て、生成された物質が自ら觸媒として作用する爲急激に速度を増す。斯かる反應を自觸反應 (autokatalytische Reaktion; Autocatalytic reaction) と呼ぶ。例へば稀硝酸中に銅を浸す時は、最初その反應は極めて徐々であるが、この際生ずる亞硝酸(HNO₂)が觸媒作用を呈する爲、急激に作用が促進されて遂には激烈な反應となる。之に類似の反應は程度の差こそあれ他にもその例は尠くない。

B. 酵 素

生物の體内に於ては種々の化學變化が起るが、遍くその特徴とする

點は、極めて安定な物質が、常温に於て而も強度の酸、又は鹽基の如き藥品の作用に俟たずして、猶ほ容易に分解せられることである。

例へば、我々が蔗糖を分解して、炭酸ガスと水とを得るには、クロム酸の如き強烈な酸化劑を要し、又卵白の分解によりアミノ酸を得るには、強鹽酸を加へて熱する必要がある。

然るに、生物體內には、元より斯かる強度の試薬は存しないにも拘らず、何の故障もなくこの變化が常に行はれて居る。之は云ふ迄もなく、或る種の觸媒即ち酵素なるものが存在して、其反應を容易にする爲で、夙に此方面の研究が重ねられた結果、その作用が生理作用と切離すことの出来ぬものであることが明かとなつた。

此の酵素 (Enzyme) は生物體內に廣く存在するが、元來、動物の細胞によつて生産されるものである。その作用は、細胞の内部にてのみ行はるゝものと、細胞外に出でて行はるゝものとの二種があつて、前者を内酵素 (Endoenzyme) といひ、細胞を破碎せざる限り之を取り出すことは出来ぬが、後者は外酵素 (Exoenzyme) といひ、容易に細胞外に取り出すことが出来る。

酵素の觸媒的作用

酵素は觸媒と同様の作用をなし、一の化學變化に於て正反應の速度を増加するが、同時に又逆反應の速度をも増加する。従てその平衡状態には變化を及ぼさない。

又反應の前後に於て、自らは變化を蒙らないことも觸媒と同じく、一見した處では反應に與るとは思はれない。従て同じ酵素は繰返し繰返し作用し得るから、比較的少量にて多量物質の化學變化に影響を及ぼすことが出来る。

然し酵素が普通の觸媒と異なる點は、直接間接に必ず生物の體內にて生産さるゝこと、比較的不安定にて温度の如何、藥品の有無等によつて著しくその作用が影響せらるゝこと等である。

尚普通の觸媒に於ても作用を及ぼす物質の種類は多少限定されてゐるが、酵素に於ては一層特殊であることもその特徴で、以下順を追うて之を説明しやう。

酵素の基質と命名法

酵素の種類は極めて多く、その作用も従て異り、ペプシン、トリプシンの如く蛋白質を分解するものは澱粉に作用せず、ヂェスターゼの如く澱粉を糖化するものは脂肪を分解し得ないといふ様に、一の酵素が作用を及ぼす物質は數種に限られ、之を其の酵素の基質 (Substrat; Substrate) と呼ぶ。

酵素の名稱はペプシン、チマーゼ等の如く古來習慣的に用ひられたものもあるが、酵素の種類は無數なる故組織的の命名法が必要となつた。近來、學者間の規約によつて採用されてゐるのは、基質の名稱の語尾を變形して -ase を附する法で、例へば蔗糖 (Saccharose) を分解する酵素をサッカラゼ (Saccharase)、麥芽糖 (Maltose) を分解するものをマルターゼ (Maltase) と呼ぶが如き命名法である。

酵素の作用

酵素の化學的作用は、その種類によつて異り、各その特有の性質を示すが、最も主なるものは分解作用である。今之を作用に従て分類すれば

1. 加水分解作用

酵素の作用中最も普通に、且つ廣く行はれるもので、此種の作用をなすものを加水分解酵素と呼ぶ。

之は普通の化學反應に於て、酸又は鹽基を用ひた場合と同様にて、此酵素が存する時は相手の物質(基質)は水と作用して、簡単な物質に分解するもので基質の種類によつて種々に分類することが出来る。

(a) エステラーゼ

脂肪、其他エステル類を加水分解して、酸及びアルコール(或はグリセリン)に變ずるもので、消化液中のリパーゼは此の作用を司る。

(b) 炭水化物分解酵素

蔗糖(サッカラゼにより)、乳糖(ラクターゼにより)、麦芽糖(マルターゼにより)等の複糖類は、夫々括弧内に示された酵素によつて加水分解されて、葡萄糖、果糖等の単糖類に變ずる。又ヂェスターゼの如きは、澱粉その他各種の炭水化物を分解する作用があり、醫藥としても用ひられることは人のよく知る處である。

(c) 蛋白分解酵素

之は蛋白類を分解して、稍簡単な組成を有するペプトンに、或は更に進んで單純なアミノ酸に變化するもので、例へば、ペプシン、ペプターゼ、アミダーゼ等は之に屬する。その他アルギニンより尿素を生ぜしむるアルギナーゼ、カゼイン等の蛋白を凝固させるラブ酵素等の如きものもある。

2. 酸化作用

基質を酸化する作用にて、之を營むものを酸化酵素といふ。例へば、酒精を酸化して醋酸となすもの、即ち醋酸菌中に含まるゝ醋酸酵素の如きはそれである。

又過酸化水素の如く酸素を放ち易い物質を分解し、間接に他物質を酸化するカタラーゼの如きも之に屬する。

3. 醱酵作用

酒精醱酵は、糖類を分解して、アルコールと炭酸ガスとに變へる作用で、酒精酵母中のチマーゼの如きはこの作用をなす。又乳酸菌中の酵素は糖類を分解して乳酸を作り、所謂乳酸醱酵を起す。

以上述べた種々の分解作用は酵素の作用の内よく知られたものであるが、逆に簡単な物質より複雑なる物質を合成する能力もある。植物体内にはこの種のものも多く、炭酸ガスと水とより糖類を生成し、簡単なアミノ酸類より、複雑なる蛋白類を合成する等、すべて特殊の酵素の存在を認めなければならぬが、尙この方面の研究は充分でない。

然し、一般に分解作用を營む酵素は、外圍の状況の如何によつて、逆反応が促され合成作用を呈する。例へば、エムルシン、リパーゼ、トリプシン等は夫々糖原質、脂肪、蛋白質等を、その組成物質より合成することが知られてゐる。

酵素と基質との關係

酵素と基質とが密接な關係にあることは前頁に述べたが、フィッ

ヤー(E. Fischer)は之を喩へて、鍵と鍵孔との關係に比した。即ち鍵(酵素)は之に適合した鍵孔(基質)に出遇つて始めてその用をなすが、酵素と基質との化學的構造は、恰も之と同じ關係にあると見做した。

此關係は管に組成の異なる物質に就てのみならず、同組成の異性體に就ても適用される。例へば炭素六個を含む單糖類の異性體に就ていへば、d-グルコース、d-ガラクトーズ、d-フラクトーズ、d-マンノーズ等は酵素の作用を受けて醱酵現象を呈するが、そのl-異性體は何れも作用を受けない。而して之等の物質の化學的構造は次の表に示す通りで、この構造の差異が影響するものと考へざるを得ない。

d-ガラクトーズ	l-ガラクトーズ	d-フラクトーズ (果糖)	l-フラクトーズ (果糖)
CHO	CHO	CH ₂ OH	CH ₂ OH
H-C-OH	HO-C-H	C=O	C=O
HO-C-H	H-C-OH	HO-C-H	H-C-OH
HO-C-H	H-C-OH	H-C-OH	HO-C-H
H-C-OH	HO-C-H	H-C-OH	HO-C-H
CH ₂ OH	CH ₂ OH	CH ₂ OH	CH ₂ OH
d-グルコース (葡萄糖)	l-グルコース (葡萄糖)	d-マンノーズ	l-マンノーズ
CHO	CHO	CHO	CHO
H-C-OH	HO-C-H	HO-C-H	H-C-OH
HO-C-H	H-C-OH	HO-C-H	H-C-OH
H-C-OH	HO-C-H	H-C-OH	HO-C-H
H-C-OH	HO-C-H	H-C-OH	HO-C-H
CH ₂ OH	CH ₂ OH	CH ₂ OH	CH ₂ OH

此他にタロース、ギニューロース、アロース、イドース等の異性體もあるが省略する。

従て又この性質を利用して d, l 兩種の異性體を分離する方法も案出されてゐる。

酵素の分布とその分離法

酵素は生活體に廣く分布し、植物界にては單細胞の細菌類の如き下等なるものより、構造複雑なる被子植物の如き高等なるものに至る迄、

一として之を含めぬものはなく、動物界にても之と同じく、低きはアミーバに始まり、高きは哺乳動物に至る迄、体内の各部分に亘つて、特殊の機能ある酵素を含み、夫々の作用を呈して生活現象を営むものである。

之等生活體の細胞には汁液より得た酵素液は、種々の夾雜物を含む故、その研究に當つて先づ之を分離、精製する必要がある。然し使用の目的が、(1) 成る可く作用の強いものを求むる時と、(2) 成る可く夾雜物を含めぬものを求むる時とによつて調製法を換へねばならない。

一般に酵素は加熱により、又は藥品の處理等によつてその作用が衰へるから、種々の操作を加ふれば、假令精製されたにせよ、その作用は必ずしも著しくない。故に (1)、の目的に供するには、組織、細胞等の搾り液をその儘にて、或は水、グリセリン等による浸出液を用ふるが普通である。

然し之等より夾雜物を除いて (2) の目的に供するには、上記の浸出液を濾紙又は石英砂の厚層を用ひて濾過し、細胞の破片等を除かねばならぬ。

更に精製する爲には、この汁液にアルコール、エーテル或は硫酸アンモニウムの如き無機鹽溶液を加へて、酵素を沈澱せしめ、之を集めてクロロフォルム等の溶媒にこかし、膠質と同様の方法にて透析を行へば鹽類を除くことが出来る。此目的の爲にに屢、度外濾過法が用ひられる。(膠質の章参照)。(192)

酵素の帶電性と吸着現象

酵素の性質は膠質に類似し、種々の點に於て之と共通の點がある。例へば、ペプシンの如きは酸性液中に於て陽電性を呈する故、その溶液に電流を通すれば陰極に移動し、また之に粘土粉末(陰電性)を投すればよく吸着される。

然しその帶電性は或酵素に就て一定のものではなく、酸性液にて陽

電性なるペプシン、トリプシンの如きものも、アルカリ性液にては陰電性を呈する等、兩性的の性質を示すものが多い。又屢無機質その他の夾雜物の爲に影響を蒙り、精製するに従てその電氣性を變じ、移動の方向が逆になることも少くない。

故に又吸着現象は酵素と基質との間にも行はれ、之が主としてその作用を左右するものと信せられてゐる。

即ち溶液中の基質は先づ酵素粒子に吸着せられ、こゝに於て基質の化學變化が起ると同時に、再び分離して生成物と遊離酵素とを生ずるのである。故に、酵素と基質との間に吸着が起り難い時、例へば、兩者の帶電性が等しい時には、酵素の作用も著しくない。然し之に適當のイオンを加へて荷電の一部を中和し、吸着に適する状態にすれば作用を示す様になる。

酵素の作用が酸性、鹽基性にて、又はある中性鹽の附加によつて著しく變化するのは、主として之等の關係によるものである。又之等の電解質によつて帶電性が中和される結果、浮遊状態にある酵素を沈澱し得ることも膠質の場合に同じく、この性質は屢精製法として應用されてゐる。

酵素による反應速度の變化

酵素による作用は觸媒的のものであるから、或る反應に對してその反應速度を増加するに止まり、新しい反應を起さしめるものではない。従て作用の強弱を知るには、酵素の有無によつて生ずる反應速度の變化を測定すればよい。その他接觸作用に關する理論は之にも適用することが出来る。

この際酵素及基質の量の少き時、即ち溶液にていへば稀薄溶液に相當する場合には、反應速度は酵素、並に基質の濃度に比例して増加する。故に若し酵素の量が一定ならば、基質の濃度如何による次第である。

酵素の作用と外界の影響

酵素の作用は、殊にその溶液中に含まるゝ水素イオンの量によつて影響されることが著しい。例へば、サッカラゼは硝酸性の時、即ち水素イオン濃度にて示せば 10^{-1} - 10^{-5} モル立 (即ち $\text{pH} = 4-5$) の時に最もその作用が強い。又動物の消化に關係ある酵素の内、ペプシンは酸性の時、トリプシンは微アルカリ性の時に何れも作用が著しい。故に酵素の作用を示すには其時の水素イオン濃度を表はす必要がある。斯くて作用の最も著しく現はれる水素イオン濃度を最適濃度 (optimale Konzentration; *Optimum concentration*) と名づける。

又酵素の作用は温度、藥品等によつても影響を受ける。例へばトリプシンは、 60°C に至る迄は温度の上昇と共にその作用を増加するが、之より温度が上れば却て作用は次第に衰へて、遂に 75° - 80°C に至れば殆ど作用が停止する。之は高温に於て酵素が破壊される結果と考へられる。又屢、少量の無機鹽類が存在すればその作用を助ける。例へば、此場合 1-2% の食鹽を附加すれば著しく分解反應が促されるが、既に 8% 以上となれば却て減退する。故に之等の場合にも最適温度、最適濃度が存在する譯である。

尙生物体内には酵素に對抗してその作用を妨げる物質がある。之を抗酵素 (Antiferment) と呼び、屢重要な役を演ずるものである。例へば、消化管内にある蛋白分解酵素が榮養物中の蛋白を分解するならば、更に進んで消化管の側壁を成す蛋白質にも作用すべき筈であるのに、事實このことの起らぬのは一見不可思議に思はれるが、側壁の細胞中には抗酵素が存在する爲に分解酵素の作用を禦ぐからである。之に反して或種の酵素は、他の特種の酵素が存在する時に、はじめて作用を現はす。斯かるものを助成酵素 (Coenzyme; *Co-enzyme*) と名づける。細胞液中の酵素は、之を精製するに従てその作用が弱まるが、之も一つにはこの助成酵素を失ふ爲と考へられる。

又基質が稀薄なる時には、酵素の作用はその濃度に比例して増加することを嚮に述べたが、^(p. 127) これにも適當の濃度があつて、その限度以上に大となれば増加の度を減じ、遂には停止するに至る。

酵素の作用と生物學

以上述べた處にて知らるゝ如く、酵素と生物との關係は甚だ密接を極め、酵素を離れては生物學を説くことは出来ない。従てその作用を研究することは最も重要なことである。

例へば酒類酵母によつて酒を造り、醋酸酵母によつて醋を製するが如きは、既に數千年來行れ來つたもので、世界の各地に亘り經驗的の智識は理論以上に發達を來してゐる。而も酵素の作用、性質等が明かにさるゝに従て、之等の醸造法に益々改良を促したことも亦看過することは出来ない。

又廣く動植物界に亘り酵素の種類は殆ど無數にて、各、特殊の作用を營み、その体内の新陳代謝に就て重要な部分を占め、生活現象に缺くべからざることは既に述べた處である。又之等の利用法も發達し、大麥の發芽に際して生ずるヂェスターゼの如きは、澱粉の糖化を目的として醫藥にも用ひられ、豈料植物中の根瘤バクテリアより生ずる酵素は、空氣中の窒素を固定して体内に吸収する性質がある故、窒素肥料として用ふることが出来る。尙ほ一般に醱酵化學、細菌學等に於ける現象は、畢竟之より分泌せらるゝ酵素の作用に歸し、酵素の理論を直ちに之等に適用し得る例も數ふるに暇がない。然し未だこの方面の理論的方面は、生物學上の種々なる現象を完全に説明するには至らないから、膠質の作用、一般の觸媒作用等と相俟つて研究の歩を進めねばならない。

参 考 書
(p. 160 参照)

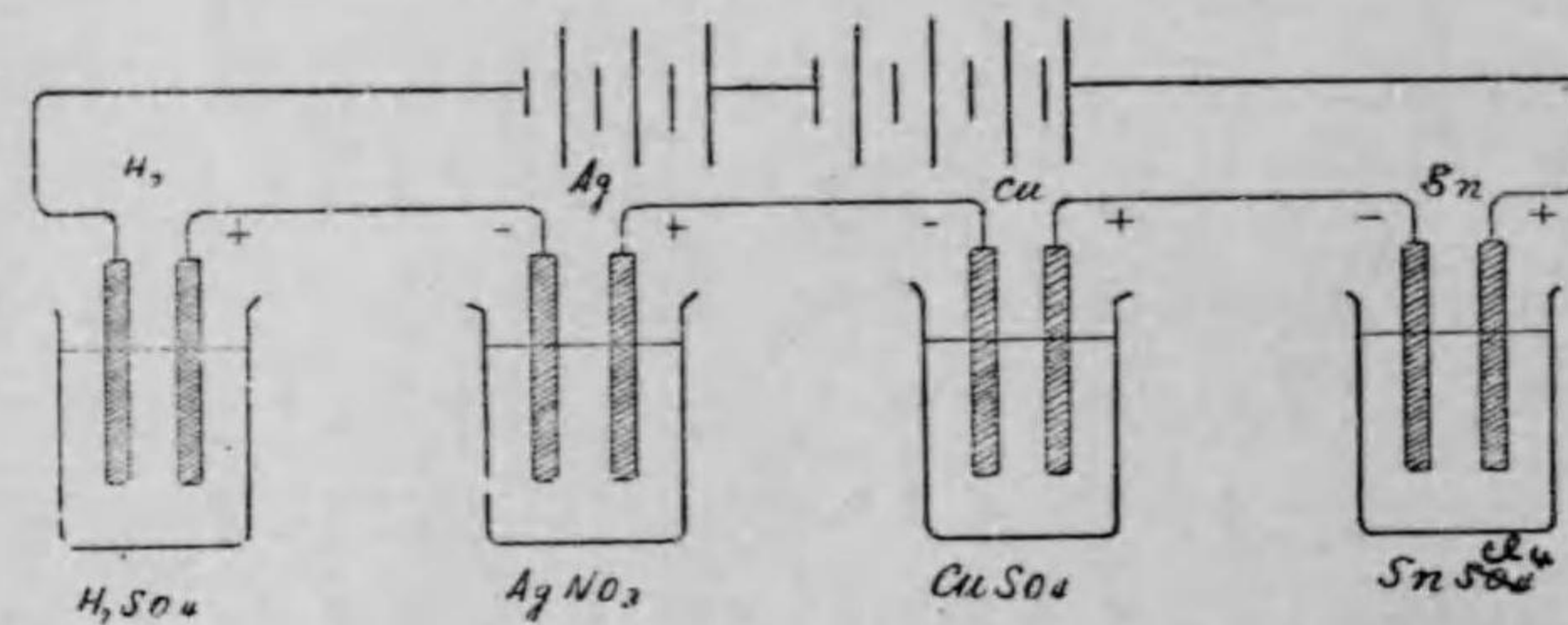
第八章 電気化学と水素イオン濃度

A. 電気化学

ファラデーの電解定律

硫酸銅の溶液中に電流を通すれば電気分解(電解)の現象が起り、陰極の面には銅が附着する。また硫酸銅の代りに稀硫酸の溶液を用ふれば、陰極面よりは氣體水素が発生する。斯くの如く一般に電解質の溶液を用ふる時、陰極には常に金属(又は水素)を析出する。電気鍍金、電気精錬等は、この理に基いて行はれるのである。

然るにこの際、一定の電氣量を用ひて得られる各金属の析出量を比較して見ると、互に或る關係を保つことが判る。今硫酸、硝酸銀、硫酸銅、鹽化第二錫等の溶液をとり、下圖の通りに接続して電流を通すれば、各液の陰極には夫々水素、銀、銅、錫を析出するが、



第三十五圖

今一定の電氣量(例へば 1470 クーロン)を用ひて析出した量を比較すれば、

析出元素 (溶液)	H (H_2SO_4)	Ag ($AgNO_3$)	Cu ($CuSO_4$)	Sn ($SnCl_4$)
析出量	0.0152	1.6438	0.4340	0.4520
(水素の量に對する比)	(1)	(108)	(31.8)	(29.7)
各元素の原子當量	1.008	107.88	31.79	29.68

之を見れば、「電解の際に一定量の電氣を用ひて得らるゝ析出量の比は、各元素の原子當量(即ち其原子量を原子價にて割つたもの)の比に等しい。」之をファラデー(Faraday)の電解定律(Gesetz der Elektrolyse; Law of Electrolysis.)といふ。

實驗の結果に依れば、銀の一瓦當量(107.88 瓦)を析出する爲に要する電氣量は 96540 クーロンにて、之を 1 ファラッド(Farad)といふ單位で示してゐる。故に逆に 1 ファラッドの電氣を用ふれば、總ての金属(又は水素等)の一瓦當量を析出せしめ得るのである。

イオンの移動速度と電導度

電解質溶液の電解に際し、陽イオンは陰極に、陰イオンは陽極に向つて移動するが、兩イオンの移動速度は必ずしも等しくはない。例へば鹽酸(HCl)溶液に就ていへば、之より生ずる水素イオン(H^+)の移動は、鹽素イオン(Cl^-)の移動よりも遙かに速い。

然るに陰イオンは陰電氣を陽極へ、陽イオンは陽電氣を陰極に向つて運ぶと見做されるが、若しも此兩イオンの移動速度が異なることすれば、同じ時間内に運び得る陰陽の電氣量は各、異なるべきである。従て電氣の運搬量を知るには、先づ此イオンの移動速度を知らねばならない。今單位時間に於ける陽イオンの速度を u 、陰イオンの速度を v とすれば、此兩イオンの移動によつて運ばれる電氣量は $(u+v)$ に比例する。従て $u/(u+v)$ は其内の陽イオンによつて運ばれる電氣量の割合を示し、又 $v/(u+v)$ は同様に陰イオンによつて運ばれる電氣量の割合を示し、之等の比を名づけてイオンの輸率(Überführungszahl; Transport number)といふ。

次に電氣傳導度(電導度)は、イオンの運ぶ電氣量に比例する故、その移動速度とも關係のあることは勿論にて、今陽、陰兩イオンによる電導度を夫々 l, l' とすれば、 $(l+l')$ はその溶液全體としての電導度を示し、 u, v との間には次の關係が成立する。

$$\frac{u}{u+v} = \frac{1}{1+l'} ; \frac{v}{u+v} = \frac{l'}{1+l'} \dots\dots(A)$$

此場合溶液が極めて稀薄であるとすれば、此溶液は最大電導度⁽¹⁴⁶⁾を示すべく、之を μ_{∞} にて表はせば

$$1+l' = \mu_{\infty} \dots\dots(B)$$

となり、又一般濃度の場合に於ては、その電導度を μ とし此時の電離度を α にて示せば、電離の章にて述べた通り、⁽¹⁴⁶⁾ $\mu = \alpha\mu_{\infty}$ なる故、(B)の値を之に代入すれば、

$$\mu = \alpha(1+l') \dots\dots(B')$$

となり、又(A)(B)の二式を組合す時は

$$\left. \begin{aligned} \frac{u}{u+v} &= \frac{1}{1+l'} = \frac{1}{\mu_{\infty}} \\ \frac{v}{u+v} &= \frac{l'}{1+l'} = \frac{l'}{\mu_{\infty}} \end{aligned} \right\} \dots\dots(C)$$

となる。此式は及輸率と最大傳導度との關係を示すものであつて、之等の關係を實驗的に明かにしたのはコールラウシュ(Kohlrausch)、ヒットルフ(Hittorf)等の力によると言はねばならぬ。

次に各イオンの移動速度を比較すれば(18°C にて)

	u		v
H'	318.00	OH'	174.00
Na'	43.55	NO ₃ '	61.78
K'	64.67	Cl'	65.44
Ag'	54.02	CNS'	56.60
$\frac{1}{2}$ Cu"	46.00	CH ₃ COO'	35.00
$\frac{1}{2}$ Mg"	45.00	$\frac{1}{2}$ SO ₄ '	68.7

即ちイオンの種類によつて各異なる値を示し、一般的にいへば $u \neq v$ であるが、ただ K' と Cl' との兩イオンはその値が殆ど等しく $u = v$ となることは注意すべきである。又 H' 及び OH' の兩イオンは、他のものに比して著しく大なる値を示すことも注目すべきことで、この事實

は之等の兩イオンが各種の化學變化に對し、重要な作用を及ぼす原因として數へられてゐる。

オームの定律と電気單位

數多の實驗の結果により、或る強さの電流(C)をある電壓(E)、電気抵抗(R)の下に通ずる時、之等三者の間には次の關係が保たれることが知られた。

$$E = CR$$

之れはその發見者の名に因んでオームの定律 (Ohmsches Gesetz ; *Ohm's law*) と稱へられ、この關係は電流が導線の如き固體內を通ずる時にも、溶液の如き液體內を通ずる時にも等しく適用される。

扱この際、電流の強さ、電壓、抵抗等の單位としては、如何なるものが用ひられるか。之を簡単に説明して見る。

(a) 電氣量の單位。今二個の等しい帶電體を1厘の距離に置き、その間に作用する力が 3×10^9 ダイン⁽¹⁴⁵⁾ を示す時は、その帶電體は各、1クーロン (coulomb) の電氣量を有つといふ。尙ほ之を解り易く説明するに、ファラデーの電解定律によれば、銀の1瓦當量(107.88瓦)を析出せしむるには、上記電氣量の單位の 96540 倍を要することが實驗的に知られてゐるから、之を逆に述べて「1クーロンとは、銀鹽の溶液より $\frac{107.88}{96540}$ 瓦、即ち 0.001118 瓦の銀を析出せしむべき電氣量」と云ひ表はすことも出来る。

(b) 電氣の強さの單位。單に電氣量といへば、電流の通る時間の長短を問はないが、ある單位時間に流れる電氣量を指して電氣の強さといふ。今1秒間に1クーロンの電氣が流れる時は、之を1アンペーア(Ampere 略して Amp)といふ。

(c) 電氣抵抗の單位。溫度 0°C に於て、長さ 106.3m.m. 斷面積 1cm² なる水銀柱が示す抵抗を1オーム(Ohm 略して Ω)といふ。

(d) 電壓の單位。之は又電位とも稱へ、1オームの抵抗ある導

線に、1アンペアの電流が通ずる爲めに加ふべき電圧を1ヴォルト (Volt 略してV)といふ。

(e) 電氣的エネルギーの單位。水の落下を利用して水車を廻す場合のエネルギーは、水量及び落差の積にて示されると同様に、電氣的エネルギーによつてなされる仕事の量(J)も、電氣量(C)と電圧(E)との積にて示される。

$$\text{即ち} \quad J = CE.$$

今1クーロンの電氣が、1ヴォルトの電圧の下に流れる際に、なし得る仕事の量を1ヴォルト=クーロン、或は1ジュール(Joule)といふ。

(f) 電力の單位。1ヴォルト=クーロンなる電氣的エネルギーが1秒間はたらく時、之を1ワット(Watt)といひ、その1000倍を1キロワット(Kilowatt)といふ。又實用的には1時間1キロワットをとり、之を1キロワット時といふ。

電溶壓

水中に於て金屬元素はイオンを放たんとする傾があつて、之をイオン化傾向といふことは既に述べた處であるが、^(p.80) その結果この附近に若干のイオンが集る爲、他の部分に向つて擴散現象が起る。故に今之を半透膜にて遮る時は、こゝに滲透壓が認められるであらう。

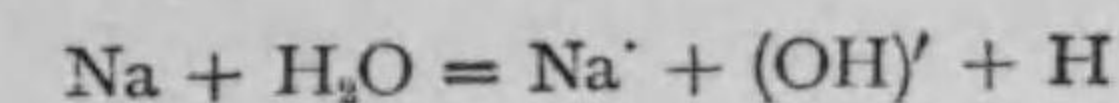
又イオン濃度が増して其滲透壓が大きくなれば、金屬のイオン化は次第に妨げられ、遂には或點に於て之と平衡する。故にイオン化傾向の大小は之と平衡状態に達した時の滲透壓を以て示され、之を電溶壓 (elektrolytische Lösungstension; *Electrolitic solutional tension*) と稱へる。

この際の滲透壓と電溶壓とが同一のものではないことは注意すべきであつて、恰も一の力を示すに之と釣合ふべき反對の力を以て表はし、また溶解度を示すに飽和状態に於ける溶液の濃度を以て表はすのと同理である。

故に各金屬の電溶壓とイオン化傾向とは因果的關係にあつて、電溶壓の大きいものはイオン化傾向も大きい。今各金屬を電溶壓の大きさの順に擧ぐれば、

K, Na, Ba, Sr, Ca, Mg, Mn, Zn, Al, Cr, Cd, Fe, Co, Ni,
Sn, Pb, H, Cu, Sb, Bi, Hg, Ag, Pt, Au.

即ち K, Na, Ca の如きは電溶壓が大なる故、水中にて直ちにイオン化して同時に水を分解する。例へばナトリウムを水に投ずれば



或は $\text{Na} + \text{H}' + \text{OH}' = \text{Na}' + \text{H} + \text{OH}'$ なる故兩邊に共通なる OH' を除けば $\text{Na} + \text{H}' = \text{Na}' + \text{H}$

尙水中のみならず一般に、電溶壓の小なる金屬の鹽類溶液中に、電溶壓の大なる金屬を入れるれば、後者はイオンとなり易い爲に前者のイオン中の電氣を奪ひ、之を析出せしむると同時に、己れはイオンとなつて溶液中に溶けこむ。例へば、硫酸銅 (CuSO_4) 溶液中に鐵 (Fe) を入れて銅 (Cu) を析出せしむるが如きは既に述べた處である。^(p.80)

同様の理により酸類(解離して水素イオンを生ずる)溶液中に金屬を浸すに、其電溶壓が水素のそれより大なる時は、金屬はイオンとなり溶液中の水素イオンと置換する故、水素は遊離して氣體状となつて發生する。かのナトリウム、亞鉛等が水又は酸溶液中に於て水素を放ち得るのはこの理に基き、一般に前記の電溶壓順序表に於て H より左に位する金屬はこの性質を呈し、左端に近き程その程度は著しい。

電溶壓とイオンの滲透壓との關係

或る金屬鹽の溶液(例へば硫酸銅液)中に、之と同一の金屬(此場合は銅)を浸す時、金屬自身は陰又は陽に帶電する。而して之が陰電性を示すか、陽電性を示すかは銅イオン (Cu'') によつて生ずる滲透壓 p と、金屬狀の銅 (Cu) によつて生ずる電溶壓 P との、値の大小によつて定るものである。今その關係を擧ぐれば、

- (1) $P > p$ の場合には、金屬のイオン化傾向の方が大なる故、金屬より陽イオンを生じ、その結果金屬自身は陰電性を帶ぶ。
- (2) $P = p$ の場合には、イオンの滲透壓が電溶壓を抑制し、金屬

と溶液とは平衡の状態を保つ故、金属はイオンを放つことなく、従て全く中性を呈する。

(3) $P < p$ の場合には、溶液中のイオンによる滲透圧の方が大なる故、逆にイオンより金属に戻る傾向を呈し、浸した金属に陽電気を與へて陽電性となす。

斯く(1)及び(2)の場合には浸した金属が帯電する故、二重層の理により溶液は之と反対の電気性を呈す。従て金属と溶液との間には電位の差を生ずべく、之を名づけて接觸電位差 (Berührungspotential; *Contact potential*) といふ。今この電位差を e (ヴォルト単位) にて表はし、1 瓦當量の金属 (又は水素) イオンの有する電氣量 (即ち 96540 クーロン) を F , 氣體恒数を R とし (之は氣壓、立、度を單位とすれば 0.0821 であるが、電氣的エネルギー單位にて示せば 8.36 ヴォルト、クーロンとなる)、また金属の原子價を n , 絶對温度を T にて示す時は、理論的計算の結果次の關係式が成立す。

$$e = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p} \dots\dots\dots(1)$$

但し \ln は自然對數 \log_e に同じく、従て常用對數 \log_{10} との關係は對數の理論により次の如くなる。

$$\ln X = \log_e X = 2.303 \log_{10} X$$

今 (1) 式に於て F , 及 R , は恒數であるからその値を上式に代入し、又自然對數を常用對數に直せば

$$e = \frac{8.36 \times 2.303T}{n \times 96540} \log \frac{P}{p} = \frac{0.0002T}{n} \log \frac{P}{p} \dots\dots\dots(2)$$

此式を用ふれば、或る温度に於ける電容壓及びイオンの滲透壓より電極の接觸電位差を計算することが出来る。

又上に述べた三つの場合を考ふるに $\frac{0.0002T}{n}$ は常に正數なる故、

$$P \geq p \text{ に従て、 } e \geq 0$$

となる。この e の値は金属の電位を 0 とし、之に對する溶液の電壓をヴォルトにて示したもので、 $e \geq 0$ なるに従て溶液は陽又は陰に帯電するを示す。

今銅片が硫酸銅の水溶液中に浸る状態を $\text{Cu} | \text{CuSO}_4 \text{aq.}$ なる符號にて表はす時、二つの壓力の關係は $P > p$ なる故、電位差は $e > 0$ となり、溶液は陽電性、銅は陰電性となる。

標準電極(甘汞電極)

今銅と銅鹽の溶液との間の接觸電位差を實驗的定めるには、直接に求めることが困難であるから、或種の電極を標準として之を間接に測定する。

即ち水銀(Hg)を鹽化第一水銀(甘汞 HgCl)溶液中に浸して得らるゝ電極(HgCl aq. | Hg)は甘汞電極 (Kalomelektrode; *Calomel electrode*) と稱へるが、その接觸電位差は既に種々の方法にて測定せられ、その製作も簡單であり、温度その他外界の影響を蒙ることが少いから、之を標準とするに都合がよい。一般にこの種の電極を標準電極 (Normalelektrode; *Standard electrode*) といふ。

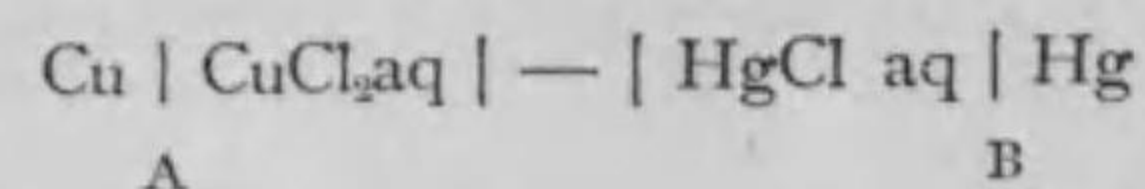
此電極の構造は、圖に示す通り左右に A, B 二個の側管あるガラス器を用ひ、底部に水銀(Hg)を入れ、次で甘汞 (HgCl) 及び甘汞にて飽和した一定濃度の鹽化加里 (KCl) 液を入れ、之に白金線(R)を電極として挿入し、底部の水銀に浸したものである。

今この電極を用ひて銅と銅鹽溶液との間 ($\text{Cu} | \text{CuCl}_2 \text{aq.}$) の電位差を求むるには、兩



第三十六圖

電極を連結して次の如き一の電池を作り、



全體の電動力を測定する時は、甘汞電極即ちBに於ける電位差は既知なる故、銅極即ちAに於ける電位差は之等兩者の差にて示される。而してこの際はA B兩極は直接に接続することなく、その中間に鹽化加里の濃溶液を置き、サイフォンによつて之と連絡する。標準電極の側管B(前圖)が彎曲してゐるのは、このサイフォン用として便ならしめたものである。右の圖は斯かる連結法の一般の場合を示したものであるが、上に挙げた例に

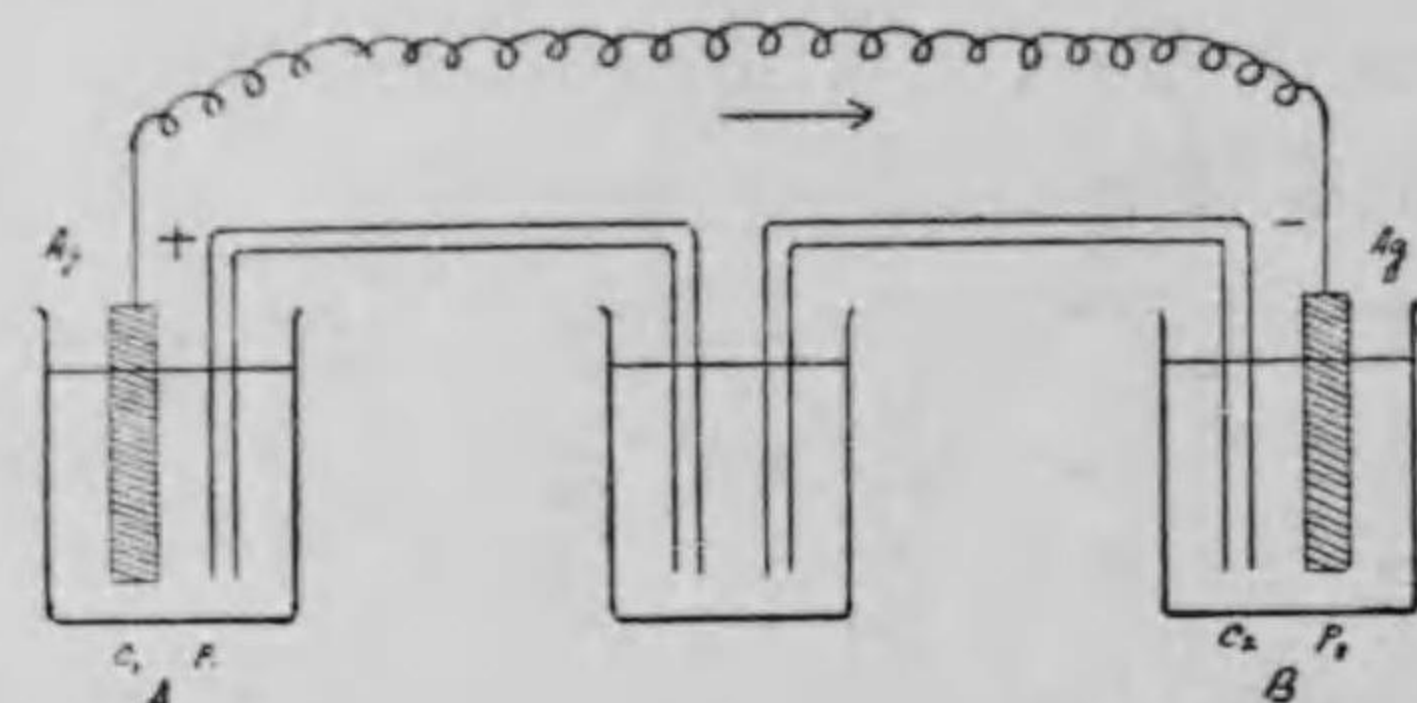
於てはAの位置に標準甘汞電極を、Bの位置に銅電極を置くこと見ればよい。

水素電極

氣體水素は種々の點に於て金屬と類似の性質を示すが、今氣體水素と水素イオンとが接觸する場合には、金屬と全く同様に若干の接觸電位差を生じ、一の電極となり得るものである。

故に前項に説明した通り、此の水素電極と標準電極とを連結する時は、容易に水素電極の電位差を求めることが出来る。

此電極の構造は種々あるが、生物化学の方面にて用ひられるものゝ一つを擧ぐ



第三十七圖



第三十八圖

れば、圖の如く彎曲した硝子管の一端Bに、白金線Pを極として挿入し、他端には鹽化加里を浸した木棉心を挿し、Aの部に水素イオンを含む溶液を容れ、H₂の部に氣體水素を充したものである。

之を實際に用ふるには、第三十七圖に於てAに水素電極、Bに標準電極をとり、その中間に鹽化加里の飽和溶液を置いて間接に連結せしめる。尙ほその連結法は第四十二圖中G₂によつて會得せられたい。

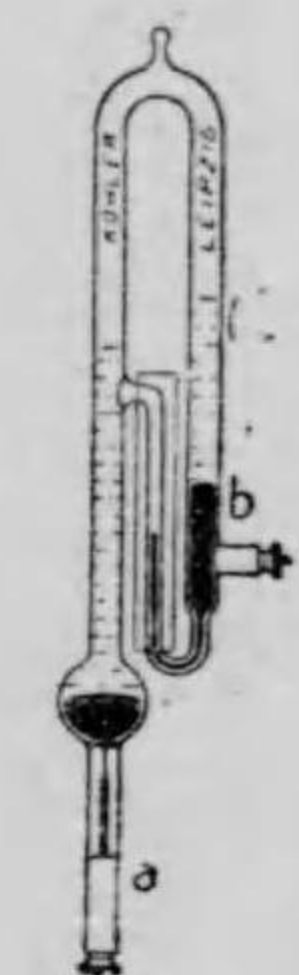
他の電極に於ては極が固體なる故壓力の影響を蒙らないが、水素電極は氣體なる故之を無視することは出来ない。普通に測定せるものは之を一氣壓の状態に換算する必要がある。尙中間に鹽化加里液を挿む理由に就ては、後章水素イオン測定法中にて説明する。(p. 157)

毛細管電流計

電位差の測定に當つて、直ちに必要なものは電流計である。之は或る導線中を通ずる電流の、大小有無を計る装置で種々の形があるが、水素イオンの測定用としては普通に毛細管電流計(Capillarektrometer; Capillary electrometer)が便利である。

その装置は圖の如く A, B 二個の管を彎曲した毛細管にて連絡したもので、B管に水銀を満し、その一部は毛細管の凡そ中央に達する様に加減し、又A管の球狀部には約半量の水銀を容れ、その上部には稀硫酸を満してある。又AとBとには白金線が熔封されて兩極をなしてゐる。

扱毛細管中の水銀の高さは、水銀と稀硫酸との間の界面張力に左右され同時にまた兩液間の電壓によつて變化する。依て今この装置を或る電路に接続する時、若し之に電流が通じてをれば兩液の間に電壓の變化を來す故、毛細管中の水銀柱の高さに變化が現はれ、且つ其程度は電流の強弱に従ふ。之に反して若し電路に電流が通じてゐない場合には、水銀の面ははじめの場所に靜止する。



第三十九圖

故に、最初水銀柱の高さを讀み、次で測らんとする電路に連絡して高さの變化を見れば、電流の有無強弱等を容易に知ることが出來、水素イオン濃度の測定に供する電流計として屢用ひられる。

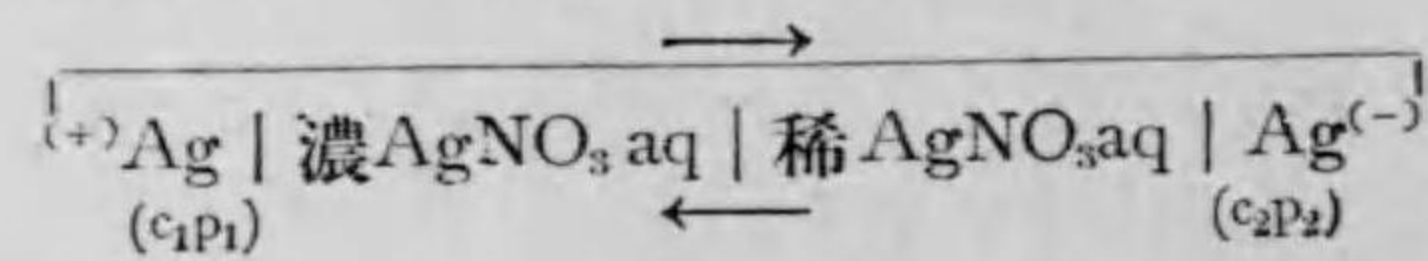
濃淡電池

金屬をその金屬鹽の溶液中に浸せば若干の電位差を生ずるが、その量は溶液の濃度の如何に支配される。今濃度の異なつた二つの硝酸銀溶液中に夫々銀板を浸した場合を考ふるに、先づ銀の電溶壓を P 濃溶液中の銀イオンの滲透壓を p₁ 稀溶液の夫れを p₂ とすれば、此際生ずる接觸電位差 e₁ 及 e₂ は夫々

$$e_1 = \frac{RT}{F} \ln \frac{P}{p_1} \quad \text{及} \quad e_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{P}{p_2}$$

となる。(但し銀は一價なる故、嚮の(1)式^(p. 136)に於て n = 1 となる。)

而して溶液の理論により、濃溶液中のイオン濃度が大なる程滲透壓は大きく、p₁ > p₂ となる故、e₁ > e₂ となり e₁ と e₂ とは異つた値を示すべきである。今この兩液をサイフォンにて連結し、且つ兩銀板を導線にてつなく時は電流が通ずる。(第 圖参照)



而して實驗によれば、その方向は、濃厚液中の銀板が陽極となり之より稀薄液中の銀板に導線を流れることが判る。

此種の電池は理論上最も簡單なもので濃淡電池(Konzentrationskette; Concentration cell)と呼ばれてをり、種々の金屬を用ひて作ることが出来る。

次で、此電池の電動力を E とすれば、之は兩極に於ける電位差 e₁ 及 e₂ の差によつて生ずる故、

$$E = e_2 - e_1 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p_2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p_1}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{RT}{nF} (\ln P - \ln p_2 - \ln P + \ln p_1) \\ &= \frac{RT}{nF} \ln \frac{p_1}{p_2} \dots \dots \dots (3) \end{aligned}$$

然るに、p₁ > p₂ と定めたる故 $\ln \frac{p_1}{p_2} > 0$ にて E は常に正の値をこる。

尙この際 p の代りに溶液の濃度(c)を以て示すことも出来る。元來滲透壓 p とイオン濃度 c とは比例する數であるから、 $\frac{p_1}{p_2}$ は濃度の比即ち $\frac{c_1}{c_2}$ と等しくなる。

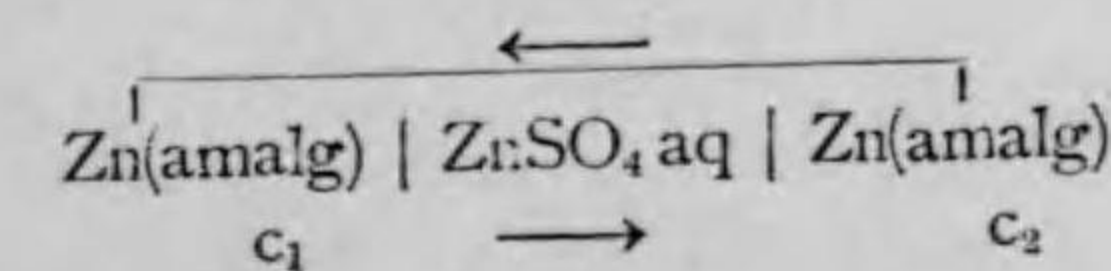
従て上の式を書き直せば

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_1}{c_2} \dots \dots \dots (4)$$

となる。即ち濃度の差が大なる程 $\frac{c_1}{c_2}$ の比は大となり、電動力 E が大きくなる。又 (3) (4) の二式中には電溶壓 P の頂を含まない。故に兩極をなす金屬が同一なる限り、E は滲透壓の大小のみに關係して電溶壓の如何には關係しない。

又之等の式は n の項を含む故、極として用ふる金屬が一價(例へば銀)の場合と二價(例へば亞鉛)の場合では、n の値が相違する故、E も従て變化する。

濃淡電池の中にはまた極とする金屬を水銀に溶かし、アマルガムとして用ひるものもある。例へば、亞鉛アマルガムを兩電極とし、水銀中の亞鉛の含量が兩極に於て異るとすれば、之を亞鉛濃度の異なる二種の水銀溶液と見做すことが出来る。此際これを硫酸亞鉛の溶液に浸して兩端を連結すれば前と同様に電流が生じ、若し下の式に於て c₁ > c₂ であるとすれば電流は矢の方向に流れる。



斯く兩電極に於ける濃淡の差によつて電流を生ずる電池を極濃淡電池と呼び、之に對して前述の如く中間溶液のイオン濃度の差によつて作用を呈するものをイオン濃淡電池と呼ぶ。

而してこの場合の電動力は次の式にて示される。

$$E = (e_2 - e_1) = \frac{RT}{nF} \left(\ln \frac{P_2}{P} - \ln \frac{P_1}{P} \right)$$

$$= \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_2}{c_1} \dots\dots\dots (3'), (4')$$

然るに $c_1 > c_2$ なる時は E は負の値となる。之は電流の方向が嚮に示した銀鹽のイオン濃淡電池の場合と反對にて、濃度の小なる方の極より、大なる極に向つて導線を通れることを示すもので注意すべき點である。濃淡電池は極めて難溶なる鹽類の溶解度測定、溶液中にあるイオンの原子價決定、又は鹽類の解離度測定等に利用されるが茲にはその説明を省略する。

溶液の接觸電位差

嚮に界面現象の章に於て、^(p. 81) 濃淡二種の溶液が存在する時はその接觸面に於て電位差を生じ、且此現象は二液の界面に於て、各イオンの移動速度が異なる爲に起るものなることを述べた。然るに濃淡電池は常に斯かる接觸面を存する故、此處に接觸電位差を生ずるは勿論にて尙少しく之に就て説明を加へたい。(第二十五圖^(p. 81) 参照)

その最も簡単な例として、同一の電解質、例へば濃度異なる鹽酸の二液が接する場合を考へる。今兩液の濃度を C_1, C_2 にて示し $C_1 > C_2$ とすれば、鹽酸の電離によつて生ずる兩イオン、は濃厚液 C_1 より稀薄液 C_2 に擴散して移動するが、此時 H^+ は Cl^- よりも移動速度が大きく、爲に濃淡兩液の界面に於て C_2 の側は陽電性、 C_1 の側は陰電性なる電氣的二重層を生じ電位差を示す。是に於て次に移動して來る H^+ は反撥せられ、 Cl^- は相引く現象を起し、その結果 H^+ の移動速度は減じ、

Cl^- の速度は増すこととなる。斯くて兩イオンは同一の速度にならうとし、この現象は兩液の濃度が等しくなる迄は止まない。

扱此際生ずる電位差は如何なる値を示すかといふに、今この電位差の爲に 1 フラデーの電氣を生じたとすれば、之は上記兩イオンの移動によつて得られたもので、その兩イオンの量の和は 1 瓦當量に等しい。

故に移動した H^+ を m 瓦當量とすれば之は C_1 より C_2 に入り、又 Cl^- は $(1-m)$ 瓦當量となり逆に C_2 より C_1 に入る。之等の數はまた移動の速度に比例するものであるから、今 H^+ , Cl^- 兩イオンの移動速度を夫々 u 及 v とすれば次の式が成立する。

$$\frac{m}{1-m} = \frac{u}{v}$$

從て

$$\begin{cases} m = \frac{u}{u+v} \\ 1-m = \frac{v}{u+v} \end{cases}$$

故に水素イオンの移動によつて起る電位差は

$$m \frac{RT}{F} \ln \frac{C_1}{C_2} \quad \text{或は} \quad \frac{u}{u+v} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{C_1}{C_2}$$

又鹽素イオンの移動によつて起る電位差は符號が反對となり

$$-(1-m) \frac{RT}{F} \ln \frac{C_1}{C_2} \quad \text{或は} \quad \frac{-v}{u+v} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{C_1}{C_2}$$

從てこの兩イオンによつて生ずる電位差 E は、其代數和にて示され

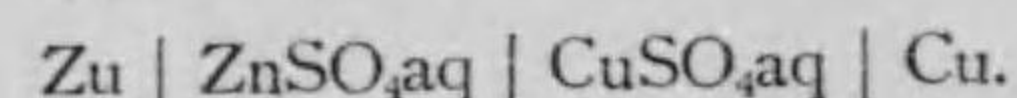
$$\left(\frac{u}{u+v} - \frac{v}{u+v} \right) \frac{RT}{F} \ln \frac{C_1}{C_2} \quad \text{或は} \quad \frac{u-v}{u+v} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{C_1}{C_2}$$

となる。

依て $u > v$ なるに從て E は正又は負となるが、上の場合は $u > v$ なる故 $E > 0$ にて、電流は濃液 C_1 より稀液 C_2 に流れる。また KCl の場合の如く $u = v$ なる時は $E = 0$ となり、界面に於ける電流は生じない。

化学電池

濃淡電池に於て兩極に銀を用ふる場合には、一方の極にて生じた銀イオン (Ag^+) は溶液中に入ると同時に、他方の極に於ては再び之と同量だけの銀を析出して液内よりイオンを失ふ故に、溶液としては何等の化学的變化も認められない。然るに或種の電池にては、内部に於て化学的變化が起り、之が電氣に變じて電流を生ずるものがある。これを化学電池 (chemische Kette; *Chemical cell*) と呼ぶ。その最も普通な例はダニエル (Daniell) 電池であつて、硫酸亜鉛溶液に浸した亜鉛と、硫酸銅溶液に浸した銅とを兩極とするものである。



此場合 P_1, P_2 を亜鉛及び銅の電溶壓とすれば、電動力 E は前と同様の計算により。

$$\begin{aligned} E &= \frac{RT}{nF} \left(\ln \frac{P_1}{p_1} - \ln \frac{P_2}{p_2} \right) = \frac{0.0002T}{n} \left(\log \frac{P_1}{p_1} - \log \frac{P_2}{p_2} \right) \\ &= \frac{0.0002T}{n} \left(\log \frac{P_1}{P_2} - \log \frac{p_1}{p_2} \right) \end{aligned}$$

上の式には P の項を含む故、極となる金属の種類によつて E が變化する。而して、亜鉛は銅に比して遙かに大なる電溶壓を示す故、 $P_1 > P_2$ にて E は通常正の値となり、電流は銅極より導線を通じて亜鉛極に流れる。

但し、 p_2 が極めて小なる時、即ち Cu^{++} のイオン濃度が甚だ小なる時は、 P_1/P_2 或は $\log (P_1/P_2)$ が大なる故、遂には E が負號をさるに至る。この際は電流方向が反對となることは云ふ迄もない。

可逆電池

ダニエル電池の兩極を連結して放置すれば、電流を生ずると共に、亜鉛は溶けて Zn^{++} を放ち、其濃度を大とするに反し、硫酸銅 $CuSO_4$ 中の Cu^{++} は銅極に放電して消失する故、そのイオン濃度は減少する。之を言ひかふれば、前式に於て P_1 が増し、 p_2 が減少することとなるか

ら、 $\log \frac{P_1}{P_2}$ は次第に増大し、従て E は次第に減少する。

然しこの際外部より、之と反對の方向の電流を通すれば、 Cu^{++} を生じ Zn^{++} を失ふが故に、始めと同じ状態に戻すことが出来る。即ちこの變化は可逆的にて、この種の變化を示す電池を可逆的電池と呼ぶ。然し之は總ての電池に於て行はれるものでなく、或種のものは不可逆で之等は不可逆電池と呼ばれてゐる。

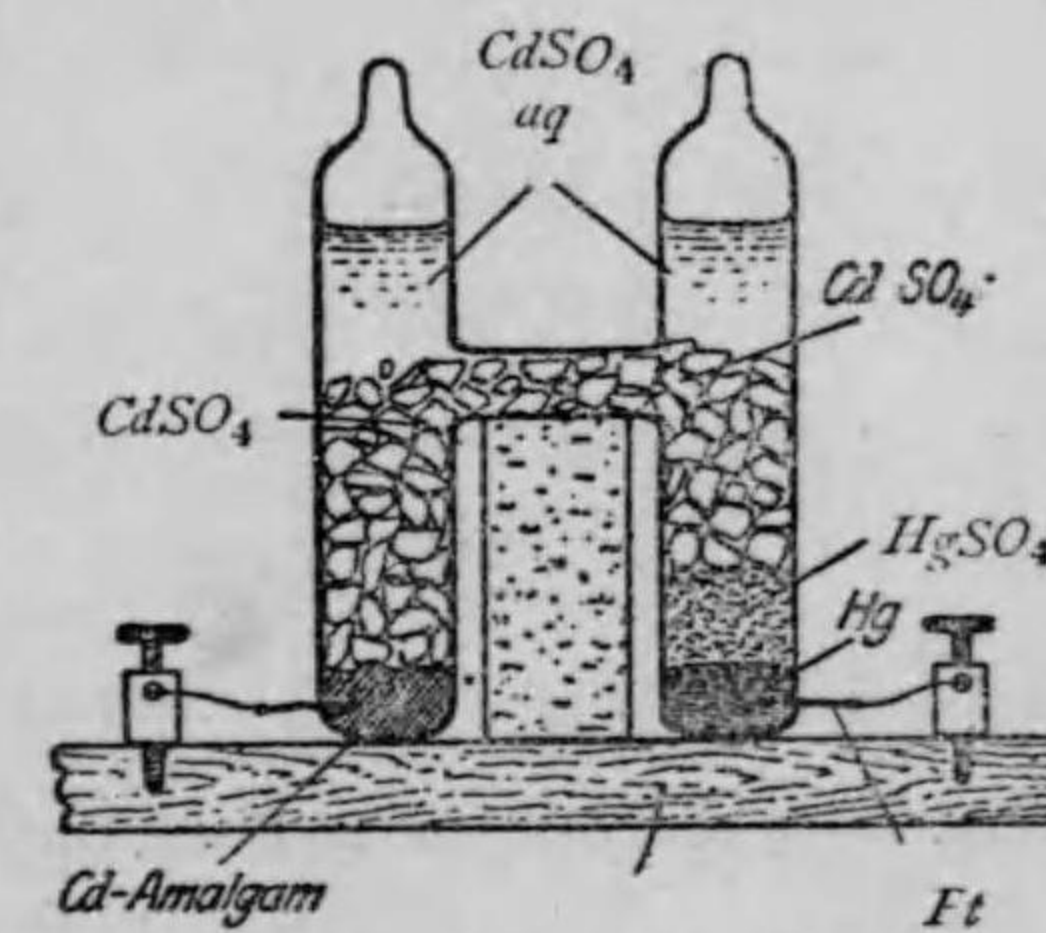
濃淡電池はすべて可逆的であるが、化学電池中には不可逆のものが少くない。殊に化学變化の結果氣體を發生するものは、特殊の装置を用ひない限り總て此種に屬する。重クロム酸電池、ルクランシュ電池等の如きはその例である。嚮に擧げた數式は、可逆電池に就てのみ適用されることを記憶せねばならない。

尙この他に、酸化還元電池、轉移電池等の如きもあるが、こゝには省略する。

標準電池

普通の電池は、外界の温度、氣壓その他種々の影響によつて、電動力の値の變化を來す故、屢、特に一定の電動力を保つ電池を要する場合が起る。この目的に供せられるのが標準電池 (Normalelement; *Normal or Standard cell.*) にて、ウェストン (Weston) 電池、クラーク (Clark) 電池等は何れもその考案者の名を附したもので、一定の方法に従て製られたものは常に一定の電動力を示し、温度その他によつて殆ど變化しないから極めて便利である。

今最も廣く用ひられるウェストン電池に就て構造を説明する。之はまたカドミウム電池とも呼ばれ、圖の如く H 形の硝子管の内右管の下部に水銀を容れ、次で糊狀の硫酸水銀層を置く。又左の管にはカドミウム、アマルガムを容れ、



第四十圖

その上部には硫酸カドミウムを満し兩管に相通する。尙その溶液は常に飽和を保つ様に之に固體状のカドミウムを加へて置き、又電極は白金線とし兩極の底部に熔封する。

斯くて、十分に精製した薬品を用ひ、一定の方法にて製られた電池は、18°C に於て 1.019 ヴォルトの電動力を示す。

蓄電池

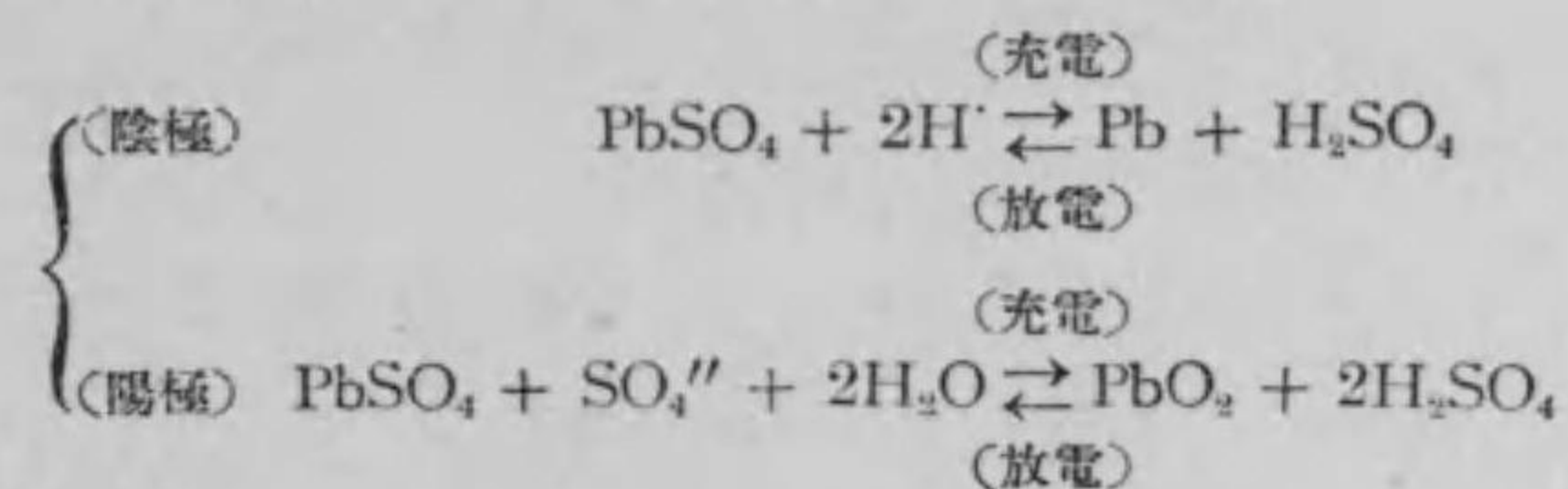
以上述べ來つた各種の電池は、その内部に起る化學的變化によつて電流を生ずるもので、云ひ換ふれば、化學的のエネルギーを電氣的のエネルギーに變化せしめる装置であつた。此種の電池を一般に第一次電池 (primäre Kette; *Primary cell*) と呼んでゐる。

然るに、或種の電池に於ては、最初外部より電流を通じて、電池内に一の化學的變化を生せしめて置けば、時に應じて可逆的の變化をなさしめ、再び電流に戻し得るものがある。此場合には外部よりの電氣的エネルギーは化學的エネルギーに變化して蓄へられる。この種の電池を第二次電池 (sekundäre Kette; *Secondary cell*) 又は蓄電池 (Akkumulator) と名づける。

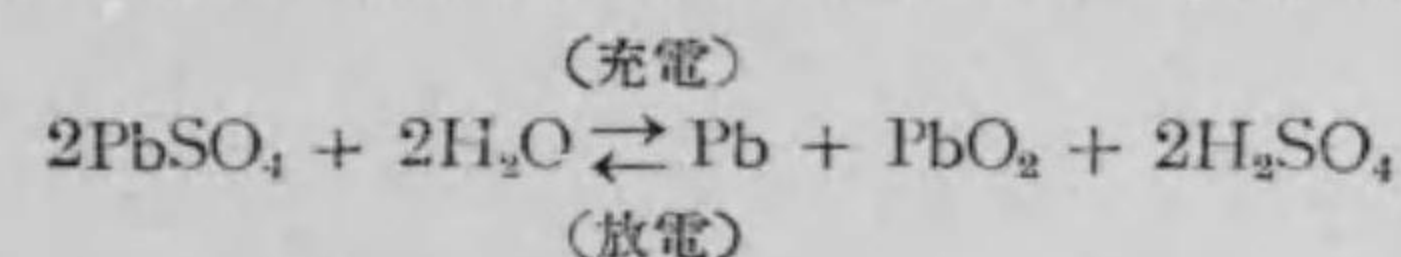
蓄電池として最も普通なるものは鉛蓄電池である。之は硫酸の水溶液 (比重約 1.15) の中に、硫酸鉛を以て填充した二枚の鉛格子を兩電極として浸し、最初之に外部より電流を通ずる時は、溶液中の硫酸が電解さると同時に、陽極の硫酸鉛 (PbSO₄) は二酸化鉛 (PbO₂) となり、陰極の硫酸鉛は海綿状鉛 (Pb) に變化する。この時電氣は電池内に蓄積せられ、この操作を充電 (Ladung; *Charge*) といふ。

次でこの兩電極を導線にて連絡する時は、之と逆方向に電流を生ずる故之を利用することが出来る。この現象を指して放電 (Entladung; *Discharge*) と呼ぶ。此際の化學變化は全く充電の際と逆にて、海綿状鉛 (Pb) 及二酸化鉛 (PbO₂) の兩極は、放電と共に漸次變化して何れも最初の硫酸鉛 (PbSO₄) に戻る。故に充電及び放電の際に電池内に起る化

學變化は全く可逆的にて、之を式にて表はせば、



依てこの二式を一括して考ふれば、次の如く示すことが出来る。



蓄電池を十分に充電する時は、約 2.2 ヴォルトの電動力に達するが、之を放電せしむれば直ちに下り、約 2 ヴォルト前後に於て一定の値を保つ。故に電動力の一定なる電流を必要とする場合には、屢、この蓄電池を用ふる。かの水素イオン濃度の測定に際して電源となすのもその一例である。^(p. 139)

B. 水素イオン濃度の測定

電離平衡の章にて述べた通り、^(p. 62) 各種の溶液は酸性、鹽基性、又は中性の何れかに屬し、且つその程度は水素イオンの濃度にて表はすことが出来る。而してそのイオン濃度の如何は、諸般の化學的現象に著しい影響を與へるが、殊に生物學に關する方面に於ては重大なる意義をもつものである。

従つて近時この水素イオン濃度の測定は廣く行はれるに至つたが、その測定法を述ぶるに先だつて、イオン濃度の表はし方を説明する必要がある。

水素イオン濃度の表し方

之には種々の方法がある。例へば、百分の一規定の濃度なる時、は

$$[\text{H}^+] = \frac{N}{100} \quad \text{或は} \quad 10^{-2}N$$

として示すことは既に述べた。^(p. 121)

然し生物學の方面に於ては、屢水素イオン濃度を測定することが起る故、之を成る可く簡単に示す必要上 10^{-2} の 10 を略して單に指數 -2 のみを以て示す。尙之を簡単にすればイオン濃度は通常小數にて上の指數は負の値なる故、此負號も略して單に 2 として表はす。

例へば、極めて注意して精製した蒸留水、或は全く中性の状態にある溶液等の内に含まれる H^+ の濃度は、溫度 $18^{\circ}C$ に於て、 $10^{-7.07}$ (8.57×10^{-8}) モル立なることが知られてゐる。従て上記の示し方によれば、その指數の負號を變へたもの即 7.07 となる。此方法によつて得る値は、モル立にて表はしたイオン濃度の對數をとりその符號を變じたものに相當する。即ち上の場合ならば

$$-\log[H^+] = -\log 10^{-2} = -(-2) = 2$$

$$-\log[H^+] = -\log(8.5 \times 10^{-8}) = -\log 10^{-7.07} = -(-7.07) = 7.07$$

斯かる數を水素イオン指數(Wasserstoffionexponent; *Hydrogen-ion-exponent*)と呼び、之を PH 又は pH なる符號にて表はす。

また對數の理論により、 $-\log[H^+] = \log \frac{1}{[H^+]}$ なる故、PH はモル立にて示した水素イオン濃度の逆數の \log を表はすものとも言ふことが出来る。

尙ほ他の例をさるに、0.1 規定の醋酸が呈する水素イオン濃度は $[H^+] = 1.3 \times 10^{-3}$ モル立であるが、之を PH にて示せば

$$PH = -\log[H^+] = -[\log 1.3 + \log 10^{-3}] = -[0.114 + (-3)] = -[-2.886] = 2.886$$

即ち、PH の値は 2.886 であるといふ。

今比較の爲に溶液のあらゆる場合を PH 及び $[H^+]$ にて示せば、($18^{\circ}C$ に於て)

酸性の場合	$PH < 7.07$	$[H^+] > 10^{-7.07}$
中性の "	$PH = 7.07$	$[H^+] = 10^{-7.07}$
アルカリ性の "	$PH > 7.07$	$[H^+] < 10^{-7.07}$

此際 PH と $[H^+]$ とは、その不等號の方向が反對なることに注意すべきであつて、PH の値の大なる程實際の H^+ イオン濃度は小なることを記憶しなければならない。

PH の値に慣れる爲、酸及びアルカリの各規定濃度に於ける PH を擧げて見る。(溫度 $18^{\circ}C$)

	濃度(N)	PH		濃度(N)	PH
鹽酸	1.00	0.10	アンモニヤ水	1	11.77
	0.1	1.076		0.1	11.27
	0.01	2.022		0.01	10.77
	0.001	3.013		0.0001	10.27
	0.0001	4.009			
醋酸	1.	2.866	苛性曹達	1	14.05
	0.1	2.866		0.1	13.07
	0.01	3.366		0.01	12.12
	0.001	2.866		0.001	11.13

水素イオン濃度測定法

(I) 電離度の測定 水素イオンは酸の電離によつて生ずる故、酸の電離度が判れば其の濃度が求められる。従て溶液の電導度、或は平衡恒數を測定すれば之より計算される譯で、實際その方法は純化學的方法として屢用ひられてゐる。

(II) 接觸作用の際の反應速度測定 反應速度の章にて述べた通り、^(p. 121) 水素イオン、又は水酸イオンは觸媒として作用し、他の反應を或は促し或は妨げて、その反應速度に變化を及ぼす。この作用は或範圍に於てはイオンの濃度に正比例する。依て逆に反應速度の變化を測定することによつてイオン濃度を求めることが出来る。

例へば、水素イオン濃度を知らんとする溶液に一定濃度の蔗糖液を加へ、その轉化する速度を旋光計(後述)^(p. 169) にて測定すれば、反應速度の増加の程度によつてイオン濃度を計算することが出来る。又醋酸エステル分解も同様に H^+ 又は OH^- のイオン濃度と比例する。故に

分解速度の變化を測れば之等のイオン濃度が求められる。而して此方法により最初 OH' 濃度が得られた場合には、電離平衡の章に示した(A)(B)二式⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾に之を代入すれば、容易に H' 濃度に換算することが出来る。然しその正確なる値を測定することは甚だ困難なる爲め實際的に行ひ難い。

(III) 指示薬による測定

或る溶液の酸の量を測定する爲に標準濃度のアルカリ溶液を用ひ、リトマス等の指示薬を加へて滴定法を行ふことは、我々の既によく知る處である。^(p.11)

然し此方法は、溶液中にある酸の總量は定め得るが、電離の状態にある水素イオンの濃度を知ることは出来ない。之は次の如き理由に基づく爲である。

酸類は一般に溶液中にて電離して水素イオンを生ずるが、同時に不電離の分子状態のものもある爲、一定濃度に於てはそれ等が互に平衡状態を保つのである。今之にアルカリ液を滴下する時は、電離した水素イオンは中和の爲に除かれるが、其結果としてイオン濃度の減少を來す故平衡状態が破れ、更に不電離分子の一部が電離してイオンを生ずることになる。斯くて、滴定を續行すれば上の變化を繰返し、遂には酸より生じ得る水素イオンが、全く水酸イオンにて中和されるに至つて、はじめて中性の状態となる。従て、加へた指示薬(例へば、リトマス、フェノルフタレイン等)は、此時に於て漸く中性反應を呈するものである。

故に此方法にて得た數値は、實際溶液中に遊離して存在する水素イオンの濃度を示すものでない。従て斯かる滴定法にては、水素イオンを多量に生ずる酸(例へば、鹽酸の如き強酸)も、少量に生ずる酸(例へばシアン酸の如き弱酸)も、同じ濃度の溶液を用ふる限り全く同一の結果を示すことになる。然るに、反應速度その他の化學的變化、生理的

作用等に影響を及ぼすものは、電離状態の水素イオンであるから我々が必要とする處もこの電離イオンの濃度測定にある。

以上は酸に就て述べたが、アルカリの溶液を酸にて滴定した場合も、全く之と同様なることは直ちに知られるであらう。

(IV) 指示薬比色法 之は上と同様に指示薬を用ふるのであるが、その方法は少しく異り、電離状態の水素イオン濃度を測定し得る故、實用として適當のもので、後に項を改めて説明を加へる。

(V) 電氣的の測定法 此方法も電離状態水素イオンの濃度を測り得て、而も精密な値が求められる故、屢用ひられるのみならず、上の指示薬比色法の基礎をなすものであるから、之も項を改めて後に詳しく説明する。

指示薬比色法

之を説明するに當つて、先づ指示薬(Indikator; Indicator)に就て述べて置かねばならない。

(I) 指示薬

フェノルフタレイン、リトマス等の指示薬は酸性、アルカリ性にて色を異にするが、その變化の際の濃度を PH の値にて示せば、即ち

フェノルフタレイン	(酸性)	$\text{PH} < 7.5$無色
	(中性)	$\text{PH} = 7.5-7.8$深紅
	(アルカリ性)	$\text{PH} > 7.8$紅
リトマス	(酸性)	$\text{PH} < 6.97$赤
	(中性)	$\text{PH} = 6.97$青赤
	(アルカリ性)	$\text{PH} > 6.97$青

故に之等の變色する點は大體に於て中性状態なる $\text{PH} = 7.07$ に近い。之れが酸、又はアルカリの滴定に於て中和點を検するに用ひられる所以である。

然し一般の他の指示薬の變色點は必ずしも PH が 7 とは定まつてゐない。例へば

		(酸性) → (アルカリ性)		(変色範囲 PH 値)	
チモール	ブリー	赤	→	黄	1.2-2.8
メチル	レッド	赤	→	黄	4.4-6.0
フェノール	レッド	黄	→	赤	6.8-8.4
クレゾール	レッド	黄	→	赤	7.2-8.9
クレゾール	フタレイン	無色	→	赤	8.2-4.8

即ちメチルレッドは PH が 4.4 以下なる液に對しては赤色を呈するが、6.0 以上の液に對しては黄色となる。又 PH が 4.4 より 6.0 迄の間に於ては、順次に赤色、褐色、黄色と變化し、PH の値に従て一定の色調を示す。かのリトマス、フェノルフタレイン等の如きは、大體に於て PH の 7.0 を境として變色する指示薬である。

故に今 PH の値が未知なる供試液をとり、上の指示薬を順次に試みてその變色の状態を見れば、大體の PH を知ることは容易である。又一度 PH の大體の値が得らるゝ時は、その附近の PH を示す既知濃度の標準液數種を選び、之等に指示薬を加へて現はれる色と、嚮に供試液を用ひた場合に現はれた色とを比較し、同一の色調を呈する標準液を求めれば、その PH (既知) によつて供試液の PH (未知) が推定される。之が指示薬の比色による測定法の原理である。

(II) 比色標準液

然るに此際一定の PH を示す標準液を製することは仲々容易でない。例へば、一定濃度の酸又はアルカリ溶液を精密に製り、之を充分に精製した水を以て稀釋する時は、理論上種々の PH を示す標準液を得べき筈ではあるが、その調製は甚だ手數のかゝるものであり、又一度之を製り得たとしても、その保存中或は使用に際して、種々の影響によつて直ちに PH の變化を來し易い。依てこの困難を避ける爲に次の如き方法を探る。

既に電離平衡の章に於て述べた通り、^(p. 58)炭酸(炭酸ガスを含みたる水)中に少量の酸を加へた場合には、電離平衡の理論によつて自然的の調節作用が行はれ、溶液中の水素イオン濃度には殆ど變化を來さない。

之を緩衝作用(Puffer Wirkung; *Buffer action*)と稱へ、生理作用と密接な關係を保つものである。

例へば、PH が 7 なる純粹の水 1 立中に $N/100$ 鹽酸 1cc を加ふれば、混液の PH は 5 に變化するが、若し同じく PH が 7 なる肉汁液に同量の鹽酸を加ふる時には、混合後に於ても PH が殆ど變化を示さない。之は肉汁液が緩衝作用を呈する爲である。

更に又共通イオンの影響に就て述べた際に、^(p. 58)醋酸と醋酸鹽との混合液は、各の量を適當の割合に加ふることによつて任意の H⁺ 濃度(即ち PH) の溶液となし得ることを説明した。然るに斯種の溶液は常に緩衝作用を呈する故、上の標準液として用ふるに甚だ便利である。又第一、第二の磷酸鹽より製したる混合溶液に就ても同様であるが、たゞ緩衝作用の最も著しく現るべき H⁺ 濃度は、混合物質の種類によつて異つてゐる。然し此種の混合液を總稱して標準緩衝液(*normale Pufferlösung; Standard Buffer mixture*)といふ。

標準液として通常用ひられる混液の製法には種々あるが、その一例を擧ぐれば、PH の大小に従て次の如き試薬の中、二種宛を適當量に混合したものである。即ち

1. 鹽化加里
2. 酸性フタル酸加里
3. 酸性磷酸加里
4. 硼酸
5. 苛性曹達
6. 鹽酸

(之等は何れも $1/100$ モル溶液として用ふる。——クラーク氏法)

尙之等を混合して得らるゝ液の示す PH は、既に種々の方法によつて測定せられてゐるから、純粹の試薬を用ひ一定の方法にて調製する時は、一定の PH の混合液が得られる。その混合量と PH との關係に就ては附録の表を参照せられたい。

(III) 測定法

今或溶液の PH を測るには、最初種々の指示薬を用ひ、呈色状態により大體の値を求める。例へば此液がフェノルフタレインにては無色なるに、メチルレッドにては黄色を呈するとすれば、嚮の指示薬の表に

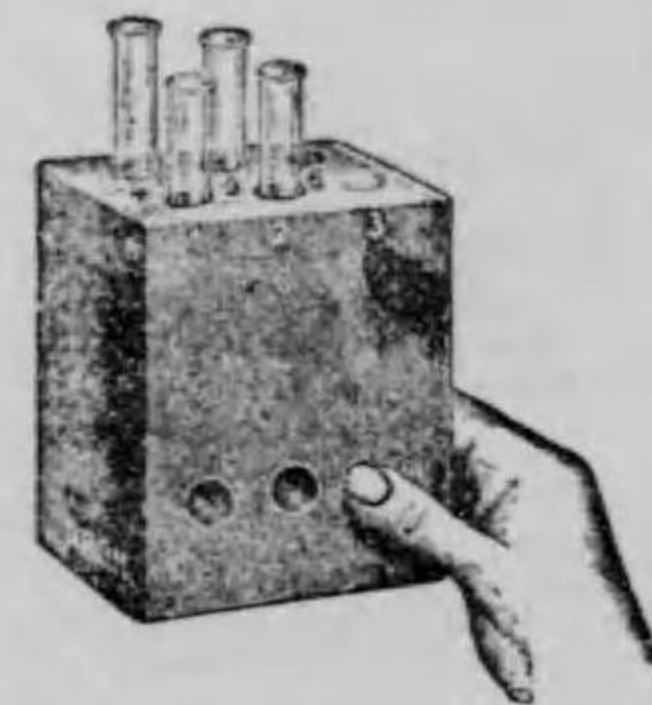
よつて、^(p. 152) 其 PH は 7.5 以下 6.0 以上なることは容易に知られる。

次にこの PH 濃度に近き値を示す比色標準液數種及び供試液を、等量例へば 10cc 宛を別々の試験管に採り、之等を試験管臺に列べて置き、各管に同一の指示薬を加へてその色調を比較する。此際何れの標準液が供試液と同一の色調を示すかを知る時は、此標準液の PH は供試液の PH と等しかるべきである。此方法によつて種々の溶液の PH を簡単に測定することが出来る。

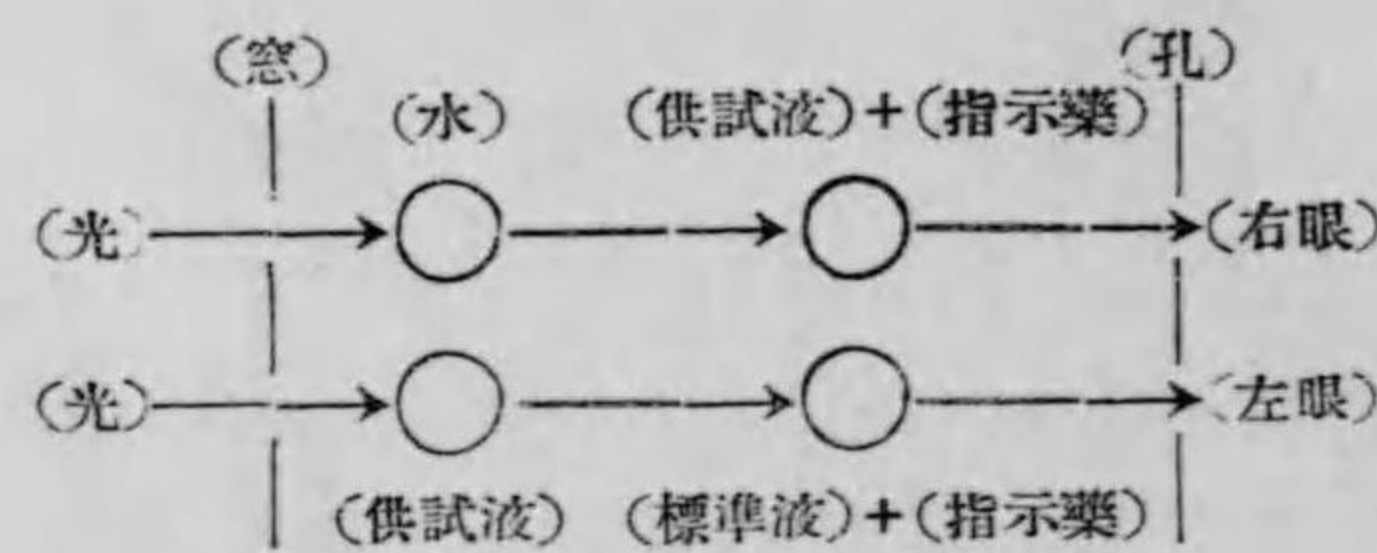
又供試液が着色し、或は混濁する爲に比色が困難なる場合は、之を一定量の水にて稀めて測定に供するか、或は次の如き比色箱 (Komparator) を用ひて色調の比較を行ふ。

比色箱の最も簡単なものは、圖の如く試験管四本乃至六本を二列に挿し込み得る小型の箱で、前部には二個の孔を穿ち、後部には試験管の幅に相當する縦に細長き窓を明け、之に磨硝子をはめたものである。

此箱を用ひて比色するには、先づ四本の試験管をこり之に水、供試液、供試液に指示薬を加へたるもの、標準液に指示薬を加へたるもの、四種を作り、下圖の配列にて比色箱に挿入する。



第四十一圖



今此箱を光に當てつゝ、前部の孔より覗く時は、光源よりの光は後部の二つの窓より入り、各二本宛の試験管を通過して左右兩眼に映ずる。此際何れの光も供試液を通過する故、その着色度、又は混濁度は左右

同じ程度にて、PH による呈色のみを比較することが出来る。

尙ほ供試液中に、蛋白、膠質類、鹽類等の存在する場合にも正確なる PH を測ることが困難である。之は指示薬が吸着さるゝか、電解質の影響を蒙る等の原因より來り、同一の PH を示す供試液にても、之等の物質の有無によつて著しく色調を異にする爲である。之等も適當の方法によつて、或程度迄はその誤差を除くことが出来るが、尙ほ夫等は完全なものとは云ひ難く、精密を要する場合には電氣的方法を採らねばならない。

此他に色素標準液を用ふる比色法も行はれるが、之に就ての説明は省略する。

電氣的測定法

比色法による測定法は極めて簡單ではあるが、液が着色するか、混濁する場合には色の比較が甚だ困難であり、且つ一般に精密な試験をなすには適當しない。又標準濃度液が正しき PH を示すか否かを知る爲には、何れにしても電氣的の測定に俟たねばならない。故に此測定法の原理を先づ簡単に説明して見やう。

(I) 電氣的方法の理論

或る金屬を水中に浸す時は、所謂イオン化傾向によつて、その金屬はイオンを生じ電溶壓を呈する。同様に水素氣體は恰も金屬と類似の性質を有する故、之を水に接する時は水素イオンを生ずる。

今二個の水素電極をこり、之を連絡して一の濃淡電池を製る時に生ずる電動力(E)は、既に擧げた式により、^(p. 142) $E = 0.0002T \log \frac{c_1}{c_2}$ にて示される。故にこの兩電極中にて何れか一方の水素イオン濃度(例へば c_1)が既知なる時は、電動力(E)を測定すれば、他の未知の水素イオン濃度(c_2)が求められる。

依て若し $c_1 = 1$ なる時は、 $\log \frac{c_1}{c_2} = \log \frac{1}{c_2} = PH$ となる故、^(p. 147)

上式より $E = 0.0002T (PH)$ となり
從て $PH = \frac{E}{0.0002T} \dots \dots \dots (A)$

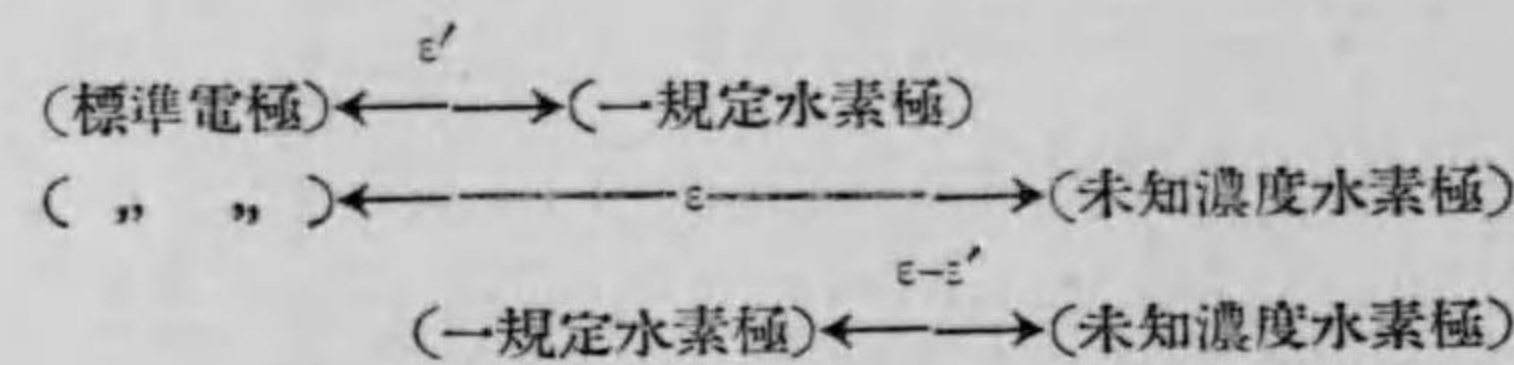
即ち、一方の電極として一規定の水素イオン濃度のものを用ふるならば、單にこの電池の電動力及びその時の絶対温度を測定すれば PH が得らるべきで、之が電氣的測定法の原理を示してゐる。

處が實測に當つては種々の影響を蒙る爲に、其操作は稍複雑になつて來る。以下少しく之に就て述べて見たい。

(a) 標準電極の使用。 先づ上の如く一規定の H⁺ 濃度の液 (即ち c₁=1) を正確に得ることは甚だ手数を要する故、實際に之を製つて電動力を求めるは困難である。然し之は一定の電位差を示し、而も簡単に調製される標準電極を用ひて之を避けることが出来る。

斯かる標準電極としては、既に述べた甘汞電極が用ひられる^(p.157) 而して之と一規定の水素極とを連結する時に生ずる電動力 (ε') は、多くの學者によつて測定せられ、一定の値が知られてゐる。

故に今未知濃度の水素極と標準電極とを連結して、其電動力 (ε) を測定する時は、次の圖に見る通り、



なる故、求める一規定と未知濃度との兩水素極間の電動力 (E) が ε - ε' なることは直ちに知られる。

依て此値を (A) 式の E に代入すれば、

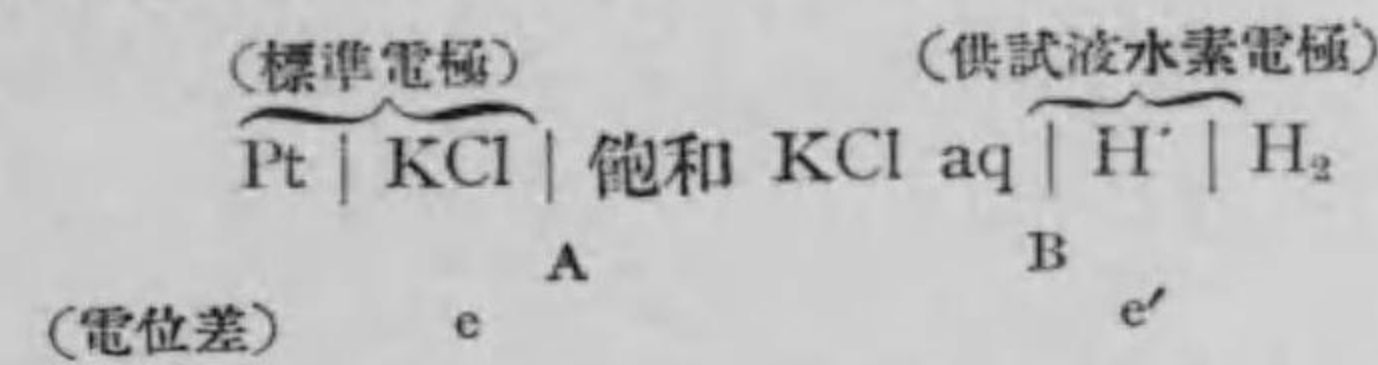
$$PH = \frac{\varepsilon - \varepsilon'}{0.0002T} \dots \dots \dots (B)$$

但しこの式に於て分母に 0.0002 とあるは近似値を示したもので、尙精確にいへば 0.0001983 となる又 ε - ε' を E にて示して之等を代入すれば、

$$PH = \frac{E}{0.0001983T} \dots \dots \dots (C)$$

(b) 溶液の接觸電位差の影響。 上の如く標準電極と水素電極とを連結するに當り、生ずる電圧は極と溶液との間のみならずして、二つの溶液の接觸面にも生じ得るものである。故に嚴密にいへば、此時測定される電動力は、之等の總和を示すものである。然るに實際上は次の方法を用ひてこの接觸電位差を零ならしめて計算を簡單にする。

即ち、標準電極の鹽化加里液と、水素電極の供試液との間に、飽和した鹽化加里液を置くのである。



其理由は、元來接觸電位差が陰陽兩イオンの移動速度の相違によつて生ずる故、^(p.148) 鹽化加里の如く、K⁺ 及び Cl⁻ 兩イオンの速度 (u 及び v) が殆ど等しい鹽類の濃淡二液間には電位差を生じない。従て上圖の A 點に於ける電位差は殆ど無視して差支へない。又 B 點に於ては如何といふに、供試液中の H⁺ 又は OH⁻ のイオン濃度は、通常極めて小なるに反し、鹽化加里は飽和液にてイオン濃度は大きく、従て K, Cl⁻ 兩イオンが供試液中の H⁺ 等のイオン移動を妨げる。故にこの點に於ても電位差を生せぬものと見做してよい。

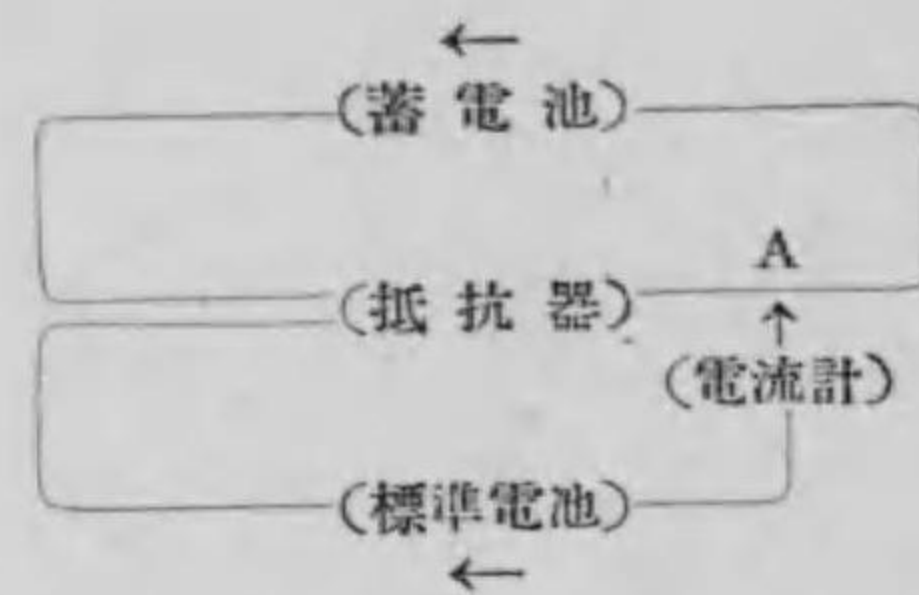
従て供試液が甚だしく酸性なるか、又はアルカリ性なるかの場合の外は、溶液間の接觸電位差は全體の電動力測定に影響を及ぼさぬことになる。

(c) 電動力の測定。 斯く電動力の測定は常に行はれる處であるが、オームの定律によれば E = CR なる故、強さの知られた電流 (C) を用ひ、その電氣抵抗 (R) を測定すれば電動力 (E) は容易に計算さるべきである。

然し、電流の強さが知られぬ場合には、次の如く電動力の知られた電池(例へば標準電池)を、求めんとする電動力に對して逆の方向に作

用せしめ、互に全く打消し合つて電流の流れぬ様にして、此時示す抵抗により求むる方法を採り、之を償却法 (Kompensationsmethode) と名づける。

尙詳しく之を説明すれば、先づ蓄電池より來る電流と、標準電池より來る電流とが圖の如く



その方向が反對なる様に連結して、同一の抵抗器を通過せしめ、一方標準電池の電路の一端は抵抗器上を移動し得る様に装置し(A)、その間に毛細管電流計を挿入する。今その移動點Aを調節して抵抗を適當に加減し、電流計中の水銀が靜止する點を求むれば、電流は互に償却されて何れの方向にも流れぬ故、蓄電池の電動力と標準電池の電動力とは互に等しき筈である。故に此時はオームの定律により

$$E = Cr \dots \dots \dots (1)$$

但し、Cは蓄電池よりの電流の強さ、Eはその電動力にて又標準電池の電動力に等しい(既知) rは抵抗(測定)とする。

次に標準電池を除き、その代りとして電動力未知(E')の電池を用ひて同様に操作し、この時の抵抗r'を測れば、Cは不變なる故次の關係が成立する。

$$E' = Cr' \dots \dots \dots (2)$$

依て(1)(2)兩式よりCを消去すれば

$$\frac{E}{E'} = \frac{r}{r'} \quad \text{或は} \quad E' = E \frac{r'}{r}$$

然るに、Eは既に知られた値で、例へばカドミウム電池ならば18°C

に於て1.019 ヴォルトであるから、抵抗 r, r' が測定さるれば此式によつて E' を求めることが出来る。

抵抗器。一の電流が導線を通る際に生ずる抵抗は、導線が均一な物質より成る時はその長さに比例する。依て逆に導線の長さを比較して抵抗の大小を定めることが出来る。普通用ひらるゝ抵抗器は畢竟この理を應用したもので、線状抵抗器、ホイートストーン橋(Wheatstone bridge)の如きはその例である。

斯く抵抗の測定によつて電動力を求めるのであるが、尙精密な測定を要する場合には、温度壓力による影響等に對する補正を行ひ、茲に得られた結果を本節の始めに述べた(C)の式 (p. 156) に適用すれば、水素イオン濃度の PH の値が計算される。

(II) 測定装置と其操作法

以上の理由に基き測定するに必要な装置は

1. 甘汞標準電極、^(p. 137)
2. カドミウム標準電池、^(p. 145)
3. 毛細管電流計^(p. 139)
4. 抵抗器三個、(内二個は全く相等しきもの)
5. 蓄電池^(p. 146)
6. 供試用水素電極、^(p. 138)等がその主なもので、その組立方に就ては第四十二圖及び第四十三圖を参照せられたい。

その使用法を簡単に説明すれば、蓄電池 A より發し導線 1 を流るゝ電流は抵抗器 W にて調節して常に一定に保ち、一方標準電池 G₁ を導線 2 を流るゝ電流と 1 の電流とが打消し合ふ様に電流計 C を檢しつゝ、抵抗器 W₁ にて加減し之に接続しその間に毛細管電流計(C)を置く、かくてその全く電流の流れ様ぬになる時の抵抗を求める。(抵抗測定法前頁参照)

次で供試液を入れた水素電極(h)及標準電極(n)を飽和鹽化加里液に浸して製した水素電池 G₂ を標準電池の代りに、挿入して導線 3 に連れ、先と同様に電流計 C を檢しながら抵抗器 W₁W₂ によつて調節するのであるが、此際抵抗器二個を用ふる理由は若し W₁ のみを加減する時は、蓄電池よりの電流に變化を來して不都合なる故、W₁ の抵抗を減じた時には同じ値を W₂ に加へ、導線 1 を流るゝ電流を一定に保つ爲である。斯くて前後二回の抵抗を求むれば、先の式を適用して電動力乃至水素イオン濃度を計算し得るのである。尙ほその測定に就ての詳細に亘つては、適當の参考書の記述に譲ることにする。

斯くて 18°C に於て標準電極の電位差 (ε') 0.2497 ヴォルトのものを、ある供試液を満した水素電極と接続して同温度にて測定の結果、

電位差(ϵ) 0.6426 ヴォルトを得たとすれば、この兩極間の電動力(E)は次の如く

$E = \epsilon - \epsilon' = 0.6426 - 0.2497 = 0.3929$ ヴォルトにて、又絶対温度 $T = 273 + 18 = 291$ なる故、之を嚮の(C)式^(p.156)に代入すれば

$$P_H = \frac{E}{0.0001983T} = \frac{0.3929}{0.0001983 \times 291} = 6.81$$

即ち P_H の値は 6.81 なることが知られる。

参 考 書

電気化学に就ては一般理論書を参照すべきであるが、水素イオン濃度測定に關しては近時特に出版せられたものが多い。次にその内の數種を擧ぐれば

- L. Michaelis; Die Wasserstoffionkonzentration.
Praktikum der Physikalische Chemie.
- W. Clark; The Determination of Hydrogen Ions.
- 川村一水氏 水素イオン講話
- 水谷通治氏 水素イオン濃度測定法(標示薬之部)
- 安東洪次氏 比色的水素イオン濃度測定法及其實際的應用

尙前章の酵素に就ての参考書を擧ぐれば

- W. Baylis; The Nature of Enzyme Action.
- C. Oppenheimer; Die Ferment u. ihre Wirkungon.
- H. Euler; Allgemeine Chemie der Enzyme.
- 田所哲太郎氏 酵素化学

その他反應速度、接觸反應等に關しては一般理論書によるべきであらう。

水素イオン濃度

れば、この兩極間の電動力(E)は

= 0.3929 ヴォルトにて、又絶對
を嚮の(C)式^(p.156)に代入すれば

$$\frac{0.3929}{0.0001983 \times 291} = 6.81$$

れる。

書

であるが、水素イオン濃度測定に關し

はその内の數種を擧ぐれば

centration.

he Chemie.

drogen Ions.

標示薬之部)

測定法及其實際的應用

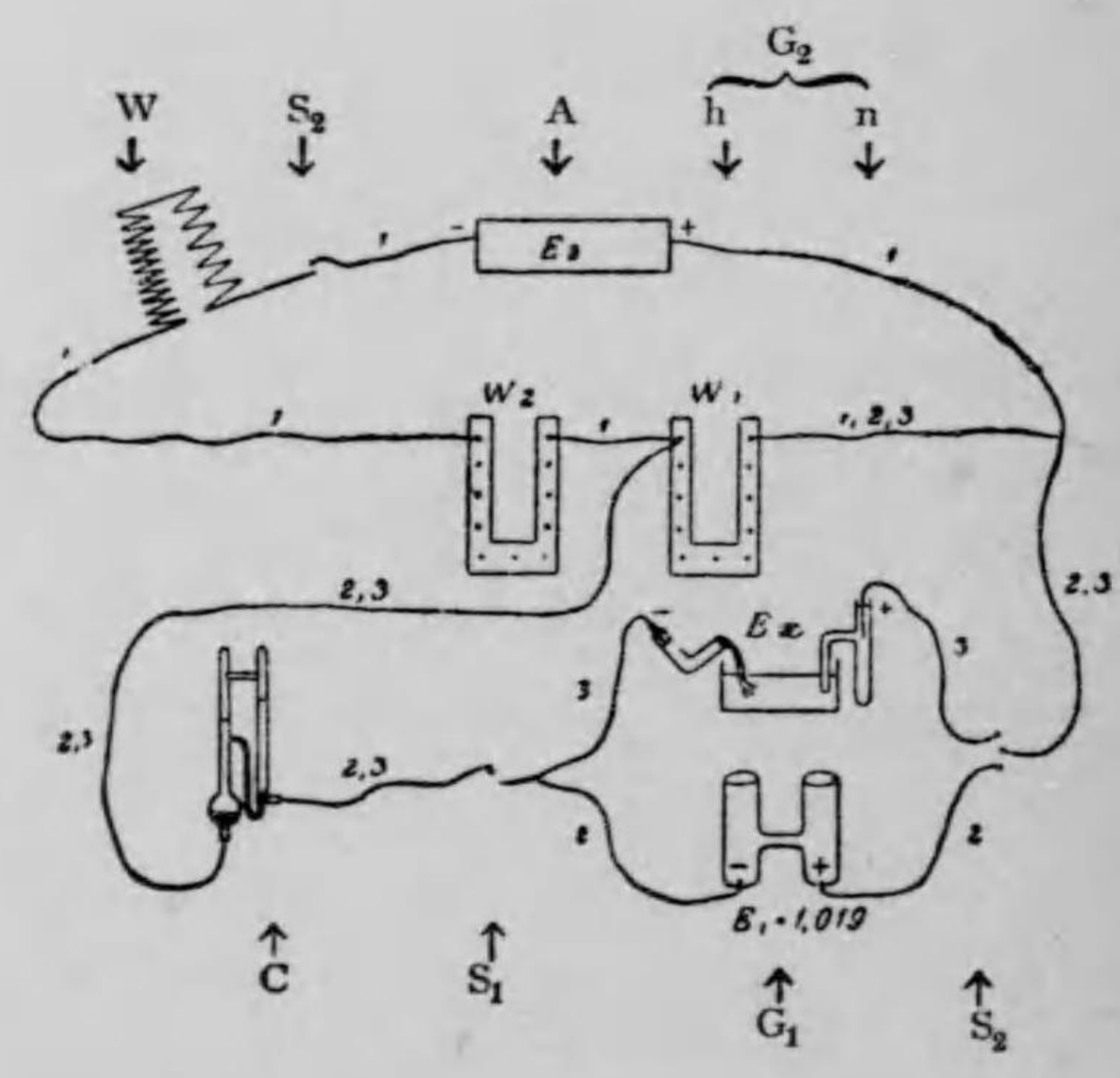
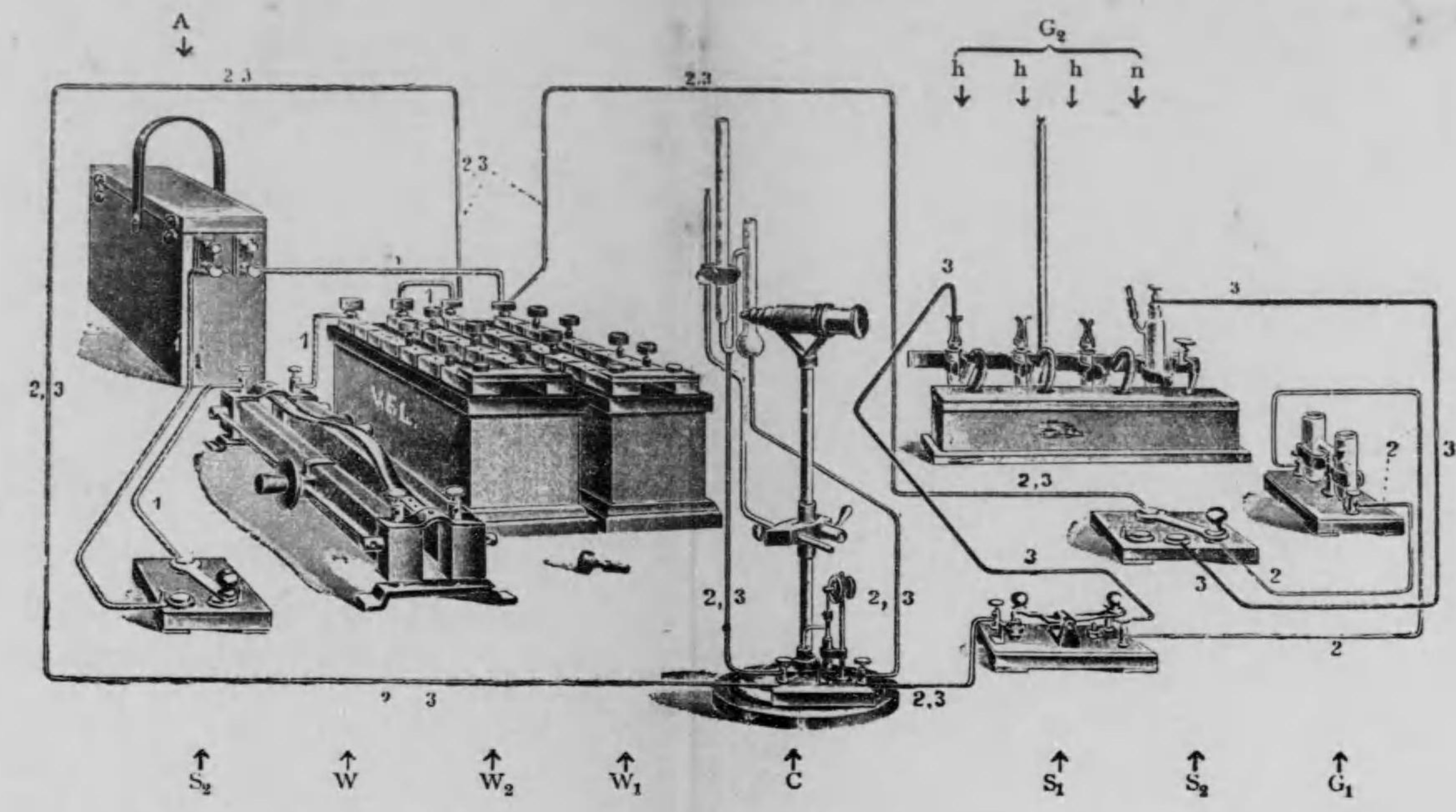
e Action.

Wirkungon.

Enzyme.

般理論書によるべきであらう。

第四十二圖



- A 蓄電池
- W 抵抗器
- W₁, W₂ 抵抗器
- C 毛细管電流計
- G₁ ウェストン標準電池
- G₂ 供試用電池
- { h 供試用水素電極
- n 甘汞標準電極
- S₁, S₂, S₃ 切换スイッチ

導線に附したる数字は
電路を示し、兩圖に共
通す。

第九章 光學現象と放射能

A. 光學現象と光學器械

比色計

色素溶液を試験管にとり、之を上より見ればその液層が厚い程色彩が濃厚となる。故に稀薄な色素溶液も液層を厚くすれば、濃厚な溶液の薄層のものと同じ濃さの色にすることが出来る。

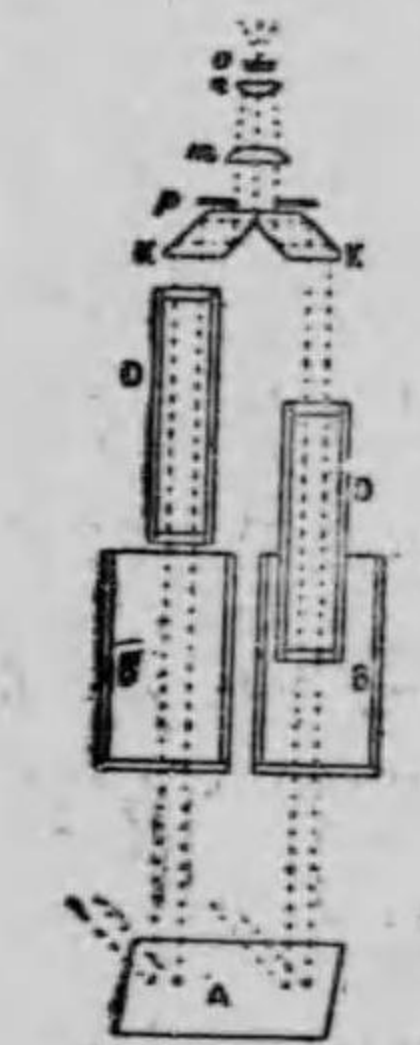
即ち此場合には、「溶液の濃度と液層の厚さは反比例する」故に今濃度の異なる二種の色素溶液を試験管にとり、其液層を加減して二液の色の濃さを同一にする時は、その液層の高さの比によつて二液の濃度の比が示される譯である。即ちその関係は液層を h_1, h_2 濃度を c_1, c_2 とすれば、

$$c_1 : c_2 = h_2 : h_1 \quad \therefore c_2 = c_1 \frac{h_1}{h_2}$$

従て若し一方の濃度(c_1)が知られ、液層の高さ h_1, h_2 を測定すれば、他の液の濃度(c_2)が求められる。比色計は此理によつて簡単に濃度を知り得る装置で、屢、定量用に供せられる。

装置 主要部は各一對宛の硝子製圓筒形の器B及Dより成り、外管Bに液を入れ内管Dを浸し之を上下する時は液層を自由に加減することが出来る。又Kは反射プリズムにて、光源より来る光は先づAなる反射鏡によりB,Dを通過し、このプリズムKにて更に反射してm,nのレンズに入りD,Dの光が同時にOなる眼の位置に集る様に装置する。

今B筒の一つ、例へば左側の筒に濃度の知られた



第四十三圖

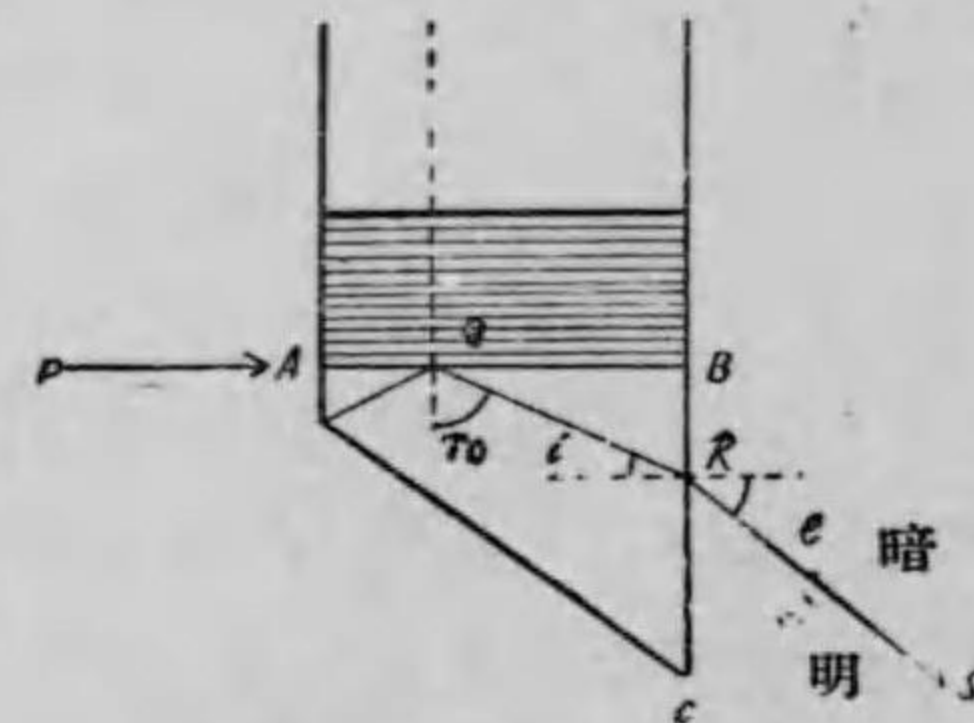
色素液を入れ、又他の一つ、即ち右側の筒には供試液を入れ、上部の眼鏡を覗く時は左右の筒内の液を通過した光は同時に眼に映じて、圖の下部に示される様に半分は淡く半分は濃厚なる色相を呈する。

此際右側のDを更に液内に挿入する時は、液層は減ずる結果眼に映ずる色相は淡くなり、左の標準のものに近づく。斯くして適當に加減して左右の色の濃度が等しくなる點を定め、此時のDの位置によつて兩液層の長さ h_1, h_2 を知れば、 c_1 は既知なる故上の式に従つて c_2 を求めることが出来る。

屈折現象

一つの光が空気中より水中に入る際には所謂屈折 (Refraction) の現象が起る。之は一般に光が密度の異つた物質を通過する時に生ずる處で、各種の液體より硝子の如き固體に透入する際にも見られる。

此の圖に於て平行線の部分は硝子圓筒にて圍まれた液體を示し、下部は硝子のプリズムを示すものとす。但しプリズムの斜面及圓筒の右半面は黒色の塗料によつて光の通過を妨げたものを用ふる。今液體の底面 AB に殆ど平行なる



第四十四圖

光 PA を當てる時は、Q にて屈折してプリズムに入り QR の方向に進む。次で更に BC の硝子面にて屈折せられて RS の方向をとりて空氣中に出る。尚ほ P の上方より斜に射し込む光は、總て Q にて屈折した結果 RS より下方に進む故、この RS を境として下方は明るく上方は暗くなる。

此際 QR 線が AB の垂線となす角を (r_0) とし、QR 及び RS の兩線が BC の垂線となす角を夫々 i, e とす。又硝子及び液體の屈折率を N 及 n とすれば、その定義によつて次の式が成立する。

$$\frac{\sin \theta}{\sin r_0} = \frac{N}{n} \dots \dots \dots (1)$$

$$\frac{\sin e}{\sin i} = \frac{N}{1} \dots \dots \dots (2)$$

(空氣の屈折率)

然るに(1)に於て $\sin 90^\circ = 1$ なる故、

$$\frac{1}{\sin r_0} = \frac{N}{n} \quad \text{即ち } n = N \sin r_0$$

又作圖により $\sin r_0 = \cos i$ なる故

$$n = N \sin r_0 = N \cos i = N \sqrt{1 - \sin^2 i} \dots \dots \dots (3)$$

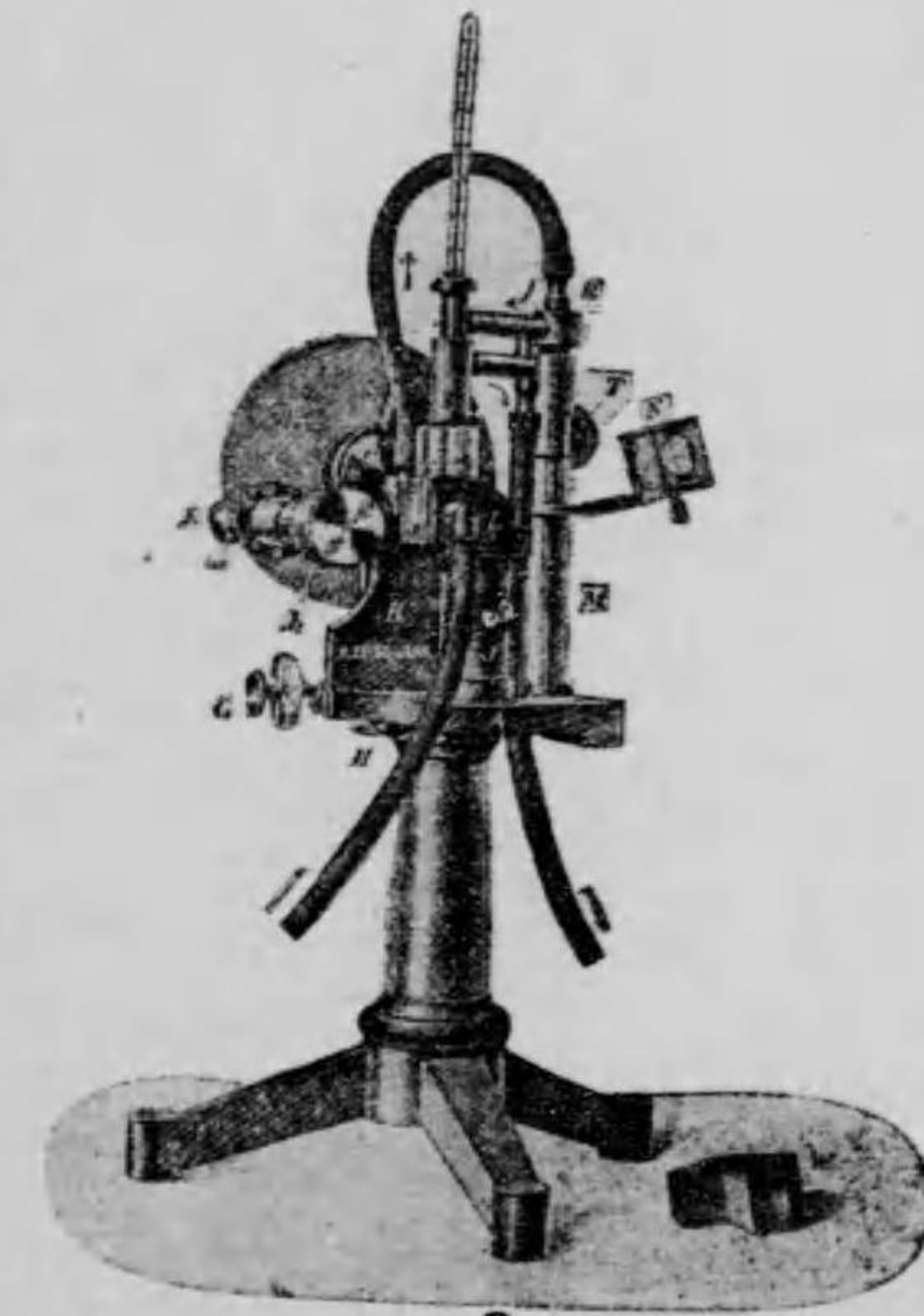
又(2)より $\sin e = N \sin i$ なる故 $\sin i = \frac{\sin e}{N}$ にて之を(3)に代入すれば

$$n = N \sqrt{1 - \frac{\sin^2 e}{N^2}} = \sqrt{N^2 - \sin^2 e} \dots \dots \dots (4)$$

故に硝子の屈折率 N が與へられてをれば、屈折角 e を測定することによつて、求むる液體の屈折率 n が知られる。之が屈折率測定の原理である。

(I) 屈折計

屈折率は光の性質(即波長の大小)に關係する。而して普通の燈火は種々の波長の光から成り立ち、之を直ちに光源として用ふることは不適當である。然るに食鹽その他のナトリウム鹽を焰に當つれば Na 特有の黄色焰を生じ、一定の波長を有する D



第四十五圖

線を放つ故、普通は之を光源として利用する。

装置 主要部なる屈折プリズムは圖中のLに位し、右方の光源より来る光は、プリズムの表面に湛へた供試液にて屈折され、左の窓より出る故、この光がFなる望遠鏡の横窓に指し込む様に、Eより覗きながらFの位置を廻轉し、明暗の境界線が視野の中央部を通過する様に定める。此際望遠鏡の位置を動かせばDなる度盛板も廻轉する故、適當な位置に於ける角度を読むことが出来る。

尙圖中にあるゴム管は供試液の温度を一定に保つべく、その周圍に定温の水又は湯をゴム管にて導き温度による屈折率の變化を防ぐ爲である。

斯く液體の密度、及温度は屈折率に變化を及ぼすが、次の表はし方によれば、各物質に就ては殆ど固有の値となることが實驗の結果明らかとなつてゐる。今測定した屈折率をn、密度をdとすれば

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$$

このRを比屈折(spezifische Refraktion; *Specific refraction*)と名づけ、各物質の屈折率を比較するに用ひられる。今その一例として各温度に就てクロロホルムの密度及び比屈折を測定し、茲に得たd及びnの値よりRを計算した結果を挙げれば、

温度 (°)	比屈折 $\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}\right)$
10° (液體狀)	0.1790
20° (,, ,,)	0.1791
100° (氣體狀)	0.1796

即ち同じ物質ならば、液體狀にても氣體狀にても殆ど一定の値を示す。

(II) 屈折率と化學的構造

尙比屈折にその物質の分子量を乗じたもの、即ちMRを以て分子屈折(Molekularrefraktion)と名づける。數多の化合物に就て實測した結果

によれば、各物質の分子屈折は、其成分たる原子に固有の恒数の總和を以て表はし得るもので、この恒数を原子屈折(Atomrefraktion)と名づける。次に二三の元素の原子屈折を示せば、(但しナトリウム線を光源としたる時)

	原子屈折		原子屈折
C	2.501	Cl	5.998
H	1.051	二重結合 (=)	1.707
O (水酸基の)	1.521	三重結合 (≡)	1.6
O (エーテルの)	1.683		
O (カルボニルの)	2.287		

故に各元素は、特有の値を示すが、酸素の如きは結合の状態によつて異なる値を呈する。

故に今ある物質の分子屈折を測り、之をその成分の原子屈折の和と比較すれば、各原子の結合状態を推知することを得て、此物質の化學構造を研究するに便利である。

例へば、酪酸エチル(C₃H₇COOC₂H₅)に於ける二個の酸素の中、一はカルボニル、一は水酸基の酸素にてその結合が $-C \begin{smallmatrix} O \\ \parallel \\ OH \end{smallmatrix}$ の形なるべきことは、分子屈折の實測値が次の計算値とよく一致することによつて證明せられる。

(原子屈折よりの計算値)	(實測による計算値)
C ₆ = 2.501 × 6 = 15.006	n = 1.39599
H ₁₂ = 1.051 × 12 = 12.612	d = 0.8892
O (カルボニル) = 2.287	分子量 = 116
O (水酸基) = 1.521	
	31.426

$$\therefore \frac{(1.39599)^2 - 1}{(1.39599)^2 + 2} \cdot \frac{116}{0.8892} = 31.35$$

一般に屈折率は、精密な値を實測することが容易いから、此方法は屢用ひられ化學構造の決定に供せられる。

廣く諸物質の性質に就て考ふるに、之を數種のものに分類することが出来る。上の如く或物質の分子屈折が原子屈折の和に等しきことは、恰も化合物の質量がその成分原子の質量の和に等しきと同様にて、一般に或化合物の性質がその成分物質の性質の總和を以て示される時は之を加成性(additive Eigenschaft; *Additive property*)といふ。電解質の性質がイオンの性質の和として表はし得ることもその通例であらう。

又すべての氣體は 0°C , 1 氣壓に於て 22.4 立の容積を占めるといふが如き性質は、物質の種類を問はず各氣體に就て共通のものであつて、之を束一性 (kolligative Eigenschaft; *Colligative property*) と名づける。

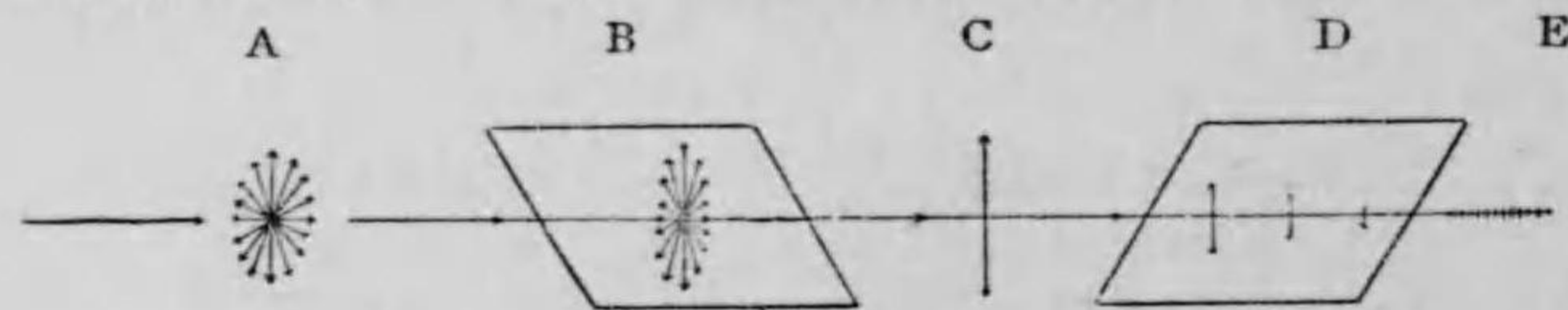
又有機化合物の色、香、旋光性等はその化學構造の如何によつて表はさるゝ性質にて、之を構造型 (Konstitutive Eigenschaft; *Constitutive property*) と名づける。以上は大別した分類に過ぎないが、實際には之等は互に相伴うて表はれるものである。

旋光現象

(I) 偏光 光がエーテル振動の波であるとの説に従へば、普通の光線はその方向と直角なる總ての方向に振動をなしつゝ進行するものである。(第四十五圖)

然るにこの光を下圖の如き方
解石の結晶 (B) 中を通過せしむ

る時は、結晶内にて側方の振動を妨げられる結果遂には消滅し、たゞ上下のみに振動する波に變化する (C)、従て此位置に於ては紙面と同じ面に沿うてのみ振動する特殊の光が得られ、此種の光を偏光 (Polarisiertes Licht; *Polarised light*) といひ、又此際の振動面を指して偏光面 (Polarisationsebene; *Plane of Polarisation*) と名づける。



第四十六圖

更に他の方解石 (D) を同様の位置に置き、上に得た偏光を通過せしむる時は、何等の變化も認められないが、今光の方向を軸として結晶を徐々に廻轉する時は、光は更に此結晶によつて偏光さるゝ故、更に振動が妨げられ光の強さ減じて、角度 90° を廻轉した場合には全く光を通過せぬ様になる。更に廻轉を續けると少しづつ光の通過する度が増し、角度 180° に至つて全く最初と同様の強さに復する。即ち振動を全く妨げる爲には、兩結晶 (B, D) を直角の位置に置くことが必要である。

之は圖に於て上下の方向にのみ振動する光が、更に第二の結晶 (D)

により振動が妨げらるゝ結果、両者が直角の時に於てのみ、全く光波が消滅する爲である (E)。

斯かる作用を呈する結晶柱をニコール柱 (Nicholsches Prisma) と呼び、第一のニコールを偏光子 (Polarisator; *Polariser*) 第二のニコールを檢光子 (Analysator; *Analyser*) と稱へる。偏光は方解石のみならず、電氣石の如き結晶によつても生じ、又磨いた金屬面に光を反射させる場合にも得られる。

(II) 旋光度

然るに或種の液體 (又は溶液) 中をこの偏光が通過する時は、其偏光面の廻轉を來すことがある。例へば、葡萄糖、酒石酸、樟腦類、アミノ酸類の如きは此の性質を有してゐる。

故に今二つのニコールを直角にして、光を全く通過せしめぬ状態にして置き、次でその中間に葡萄糖溶液を置く時は偏光面が變化する結果再び光が通過する様になる。

従て此際光を全く打ち消す爲には、檢光ニコールを更に何れかに廻さねばならない。かゝる性質を旋光性 (Drehungsvermögen; *Rotatory power*) といひ、溶液の有無によつてニコールを廻轉すべき角度を旋光角 (Polarisationswinkel; *Angle of Polarisation*) と呼ぶ。且つ此際檢光子の方より見て時計の針の動く方向に廻すを必要とする時には、其溶液中の物質は右旋性 (rechtsdrehend; *dextro-rotatory*) であるといひ、之と反對になる時は左旋性 (linksdrehend; *laevo-rotatory*) であるといふ。

アミノ酸、糖類等の異性體中には屢、光學的異性體と稱へて、一つは左旋性、一つは右旋性を呈するものがある。その場合には旋光性の如何に従て d, 又は l を附して區別する。例へば、d-アラニン、d-チロシン、d-葡萄糖等は何れも右旋性を示、l-アラニン、l-チロシン、l-葡萄糖等は何れも左旋性を示す。

然し時として、旋光性と反對の名稱の與へられたものもある。例へば d-果糖の如

きは左旋性を呈し、却て L-果糖が右旋性を呈する。その理由に就ては詳しく述べないが、果糖の誘導體をとり構造並びに旋光性を研究した結果、斯かる特殊の例外を生じたのである。

此理に基いて各物質の旋光性を測る装置が旋光計である。尙ほこの旋光角は同じ物質に就ても用ふる光の波長、液層の厚さ、及密度、温度等によつて變化を來す故、通常光は Na の燭より發する D 線を用ひ、温度は室温に近き 15°C 又は 20°C にて測定を行ふ。

今 100cc 中に 1 瓦の割に含まるゝ溶液をとり、その液層 10 厘中を光が通過する時に生ずる旋光角を以て此物質の比旋光 (spezifische Drehung; *Specific rotation*) と呼び、之を普通 $[\alpha]$ を以て示す。尙之には光の性質、温度等を附記するを常とし、例へば光源として D 線を用ひ、温度 20°C にて測定した比旋光は $[\alpha]_D^{20}$ として表はす。又比旋光にその物質の分子量を乗じたものを分子旋光 (molekulare Drehung; *Molecular rotation*) といふ。

實測の場合には液層を任意の長さにとる故、之より比旋光を求むるには次の計算を行ふ。今測定によつて得た旋光角を α 、液層の長さを 1 粉 (10×1 厘) 液體の密度を d とすれば

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{ld} \dots\dots\dots (A)$$

又溶液の場合には濃度も任意にとり得る故、之も計算に入れる必要がある。今溶液 100cc 中の旋光性物質の瓦敷を c とすれば、 $\frac{c}{100}$ は (A) 式中の密度 d に相當し

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \frac{c}{100}} = \frac{100 \cdot \alpha}{lc} \dots\dots\dots (B)$$

となる、又溶液 100 瓦中の旋光性物質の瓦敷を p とし、溶液の密度を d とすれば、 $\frac{100}{d}$ は溶液 100 瓦の cc の數を表はす。従て $\frac{p}{(100/d)}$ 即ち $\frac{pd}{100}$ が上の $\frac{c}{100}$ に相當する。

故に (B) 式を書き直せば

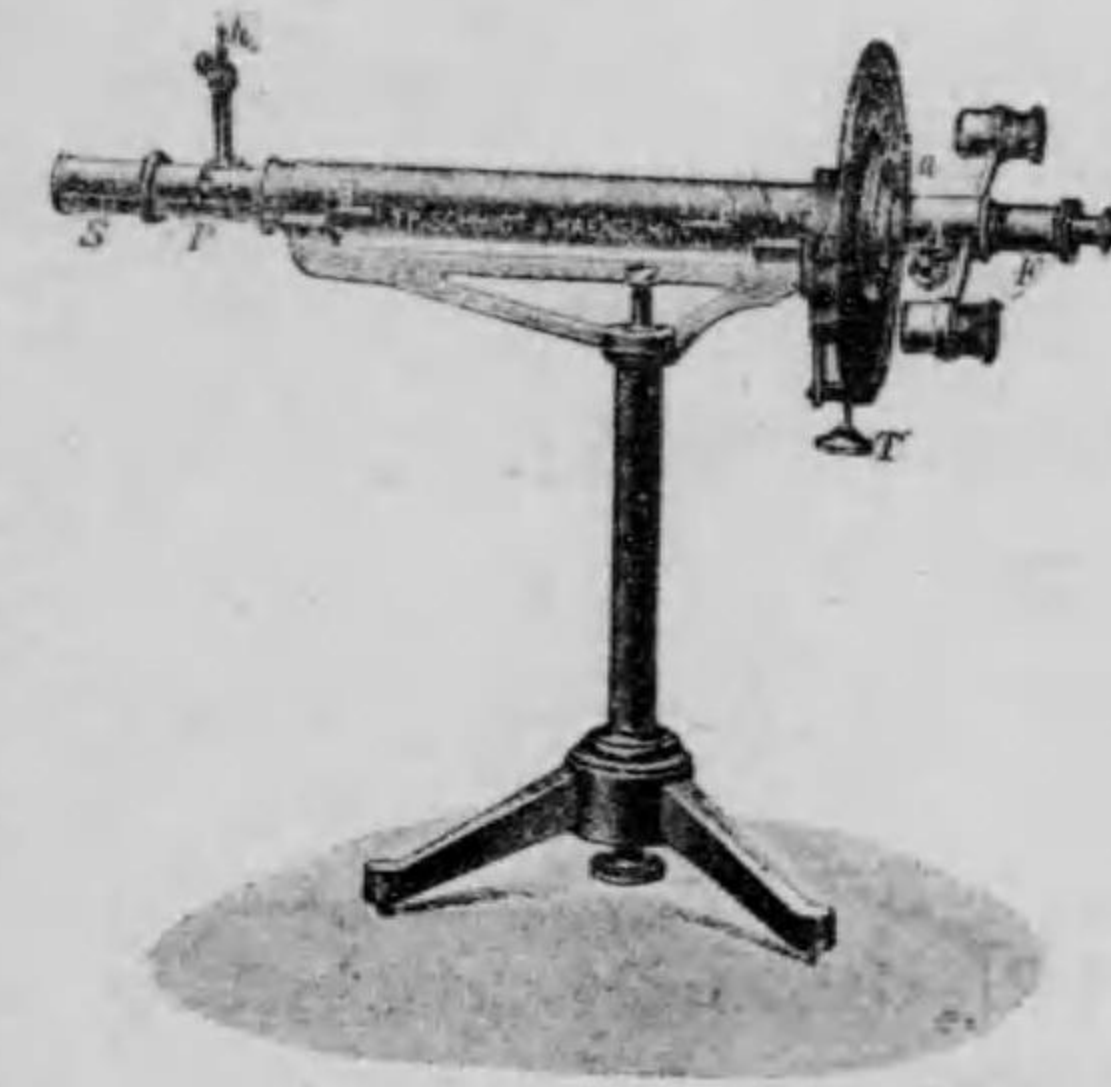
$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot \frac{pd}{100}} = \frac{100\alpha}{l \cdot p \cdot d} \dots\dots\dots (B')$$

斯く濃度と旋光角との關係が知らるゝ故、逆に旋光角の測定により濃度を求むる場合がある。糖類の濃度の如きは普通この方法によつて測定するから、旋光計は又檢糖計 (Saccharimeter) とも呼ばれてゐる。

(III) 旋光計

装置 主要部は偏光子を収めたる部分 (P) と、檢光子を収めたる部分 (A) とより成り、その中間には供試液を満した硝子管を挿入すべ

き溝を有し、蓋を以て覆はれる様になつてゐる。今左方の光源より來る光は先づ P にて偏光せられ、溶液を通過して檢光子 A に至る故、之を F なる望遠鏡にて覗きながら K なる度盛板を廻轉すれば A は之に従て廻轉する。(前圖参照)



第四十八圖

測定の際には、先づ溶液を挿入せずして上の操作を試み、檢

光子 A を適當に動かし光が全く通過しない様にすれば、A と P との兩ニコールは互に直角をなすべきであつて、此時の位置を度盛板にて角度を読む。次で溶液を挿入し、同様に操作して角度を読む時は、はじめの角度との差によつて旋光角度が知られる。依て之を上式の當てはむれば $[\alpha]$ が求められる。

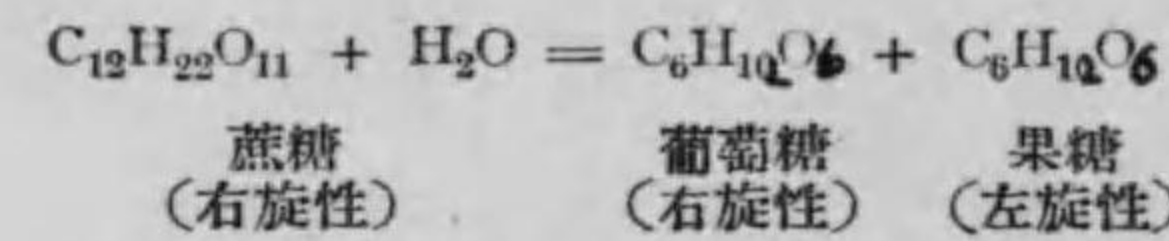
實際の場合に、望遠鏡の視野が全く暗黒なる點を求めるとは誤差が著しいから、溶液と檢光子との中間に、視野の半分だけを覆ふべき半圓形の石英板を入れ、丁度光波長の $\frac{1}{2}$ だけ變する様に加減して置けば、A より眺むる時、視野の半分、例へば左半分は

暗黒にて右の半分は薄明るく見える。今若しAを廻轉して右の半分を暗黒にする時は、左半分は却て稍明るくなる。依てその中間の角度に於ては左右共同じ程度の明るさを呈すべきで、この點を求めて比較に供するのが普通である。

旋光度に依る反應速度の測定

蔗糖の溶液はその濃度に從て夫々の旋光度を示すが、今之に少量の無機酸(鹽酸、硫酸等)或は酵素(インヴェルターゼ)を加ふれば、時と共にその旋光度の減少を來す。

之は蔗糖が之等の觸媒作用を受けて加水分解し、右旋性の葡萄糖と左旋性の果糖とを生ずるが、後者の旋光角が大なる爲に旋光度の減少を來すのである。



故にこの旋光度の變化は上の化學的變化に比例し、此理を應用して反應速度の測定を行ふ。

既に述べた處によれば、^(p. 116)此化學變化は一次反應で、其速度恒數kは次の式によつて求められる。

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x} \dots \dots \dots (1)$$

但しaは最初の量、xは變化量を、又tは時間を(分にて)表はす。

今最初の蔗糖液の旋光角をA。全く轉化した後、即ち之を長時間放置した後の角度をA_∞、t分後のをA_tにて示すとすれば、(A₀-A_∞)はこの液にて變化し得る最大の角度にて、之は蔗糖の量(a)に比例しaが大なる程大きくなる値である。又(A_t-A_∞)は同様にしてt分時後に殘存する蔗糖の量、即ち(a-x)に比例する數である。故に之等を上の式に代入すれば、

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{A_0 - A_\infty}{A_t - A_\infty} \dots \dots \dots (2)$$

依て時間の變化による旋光度の變化を測定し、A₀、A_t、A_∞を求むれば、

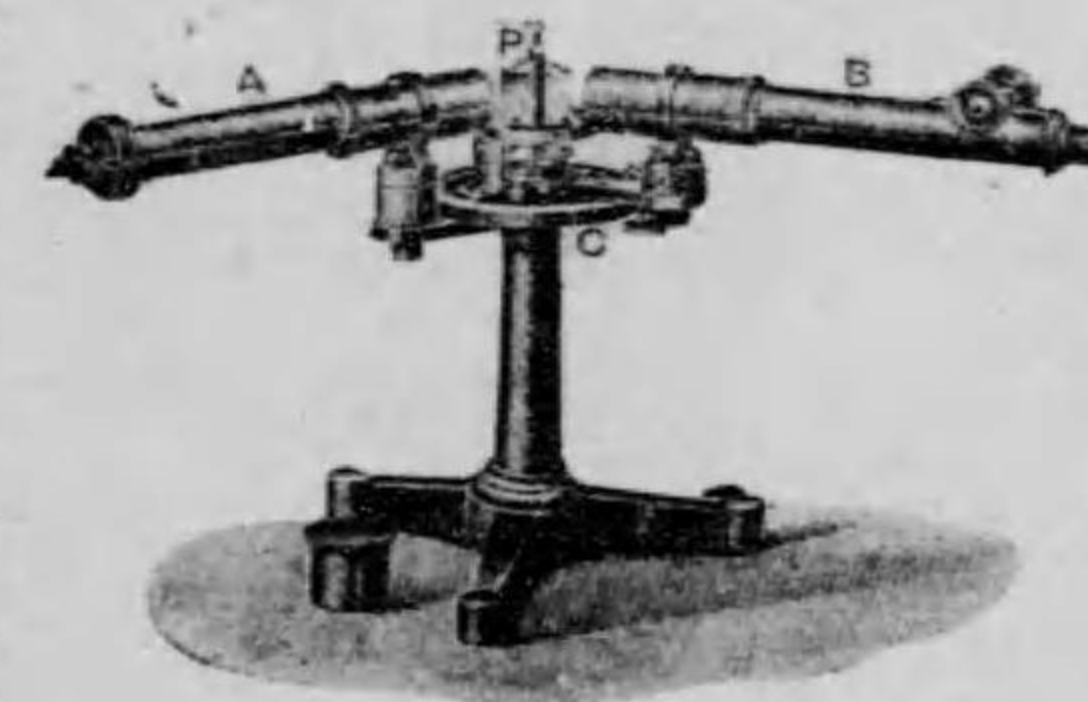
之より速度恒數Kを計算することが出来る。今その一例を擧ぐれば

t分	A _t	A ₀ -A _∞ = a	A _t -A _∞ = a-x	k
0	25.16(A ₀)	33.54	—	—
56	16.95	—	25.33	0.002180
116	10.38	—	18.76	0.002179
176	5.46	—	13.84	0.002185
236	1.85	—	10.23	0.002185
371	-3.28	—	5.10	0.002208
∞	-8.38(A _∞)	—	0	—
				平均 0.002187

分光器

太陽の光線をプリズムに當てると、光は分散して美麗なスペクトル(Spektrum)を現はす。之は光がプリズムを通過する際に、之を形成する種々なる色の光が、各異なる屈折角を示す爲に分散して起る現象であることは、既に物理學にて知る處であらう。

分光器(Spektroskop; Spectroscope)は、このスペクトルを明瞭に觀察する器械にて、茲に掲げたのは構造の最も簡單なものである。其主要部はA.B.二個の圓筒と、Pなるプリズムとより成り、Aはコリマートル(Kollimator)と稱へ、その右端に凸レンズを備へ、左端には細い隙間を明け、兩端の距離が丁度



第四十九圖

レンズの焦點距離と等しい様に作つてある。從て若し筒の左端に光源を置く時は、細隙を通過してレンズにて平行光線を生じ、Pなるプリズムに當ることになる。又Bは普通の望遠鏡にて、Pにより分散されて生ずるスペクトルを觀察する様に備へられてゐる。この際筒は中央の軸を中心として自由に廻轉する故、適當に之を動かしてスペクトルの位置を調節し、Cなる度盛板によつて角度を測定することが出来る。

(I) **連続スペクトル** 今大理石の如く高熱に堪へる固体をとり、之を熱し乍ら分光器にて観察するに、 600°C 附近に至れば、帯状の赤色スペクトルが暗黒の中に美しく現はれる。尙之を熱して約 1000°C に至れば赤色部に接して黄色部が現はれ、更に 1600°C に達すれば赤より紫に至る全部の連続した色帯が現はれ、固体は白熱状態となる。此時のスペクトルは我等の視得る總ての単色光を含み、之を連続スペクトル(Kontinuerliches Spekt.; *Continuous spect.*)と呼ぶ。

一般に白熱した固体、或は金属の熔融液は此種のスペクトルを發する。例へば、電燈の光の如きは、白熱した炭素又は金属の粒子によつて生ずる故、同様に連続スペクトルが認められる。

(II) **輝線スペクトル** 次に食鹽をブンゼン燈の焰に入れば黄色の光を放ち、之を分光器にて見れば、たゞ二本の黄色の輝いた線が現はれる外は殆ど暗黒で、上の様な連続的のスペクトルを示さない。此種のを輝線スペクトル(Linienspektrum; *Line spect.*)と名づける。

一般に氣體又は蒸氣のスペクトルは輝線状にて、水素の焰ならば赤、青、紫の各部に亘り都合四本の線が現はれる。上記食鹽の場合は、其分解によつて生ずるナトリウム蒸氣から發するもので、之等の輝線の數及び位置等は各元素に就て特殊である。

故に之を利用して、其元素の存在を知ることが出来る。此方法をスペクトル分析(Spektralanalyse; *Spectral analysis*)と稱へ、微量の金属を検出するに屢用ひられる。例へば、此方法によつてカリウムならば $1/5000$ 疋、ナトリウムならば實に $1/24,000,000$ 疋の微量に至る迄、よく検出することが出来る。

(III) **吸収スペクトル** 同様にして太陽の光を分光器にて観察すれば、一見した處、連続したスペクトルの如き状態を示すが、實は無数の黒線が各處に散在することに氣が付くであらう。之は其發見者の名に因んで、フラウンホーフェル線(Fraunhofersche Linien; *F's lines*)と呼

ばれてゐる。

之と同じ現象は次の場合にも現はれる。今固体物質を白熱して連続スペクトルを作つて置き、次で其光源と分光器との中間に種々の溶液、又は蒸氣を入れた試験管を挿入すれば、始めのスペクトル中に數本の黒き線状、又は帯の如く廣き部分に亘つた暗黒部等が現はれる。

之等は中間にある溶液又は蒸氣の物質が、光源より發する種々の光の内、或種の光のみを吸収する爲に、スペクトル中にその部分が暗黒となつて現はれるのである。故に斯かる種類のを吸収スペクトル(Absorptionsspektrum; *Absorption spect.*)と名づける。

而してその吸収はスペクトルの有色部に現はれるのみならず、紫外部等の肉眼に映じない部分にも屢現はれ寫眞乾板の使用によつて之を識ることが出来る。又この暗黒部の位置は溶液又は氣體の種類に従て特有なる故、それ等物質の検出に利用せられ、例へば太陽のスペクトル中の黒線の位置により、太陽の周圍に存在する氣體又は蒸氣物質が如何なるものかを知ることが出来る。かの太陽素とも名づけらるゝヘリウム瓦斯の如きは此方法によつて始めて發見されたものである。同じ理により他の恒星中の元素をも検出することが出来るから、此方法は天文學の研究にも必須のものとなつてゐる。

吸収スペクトルと化學的構造

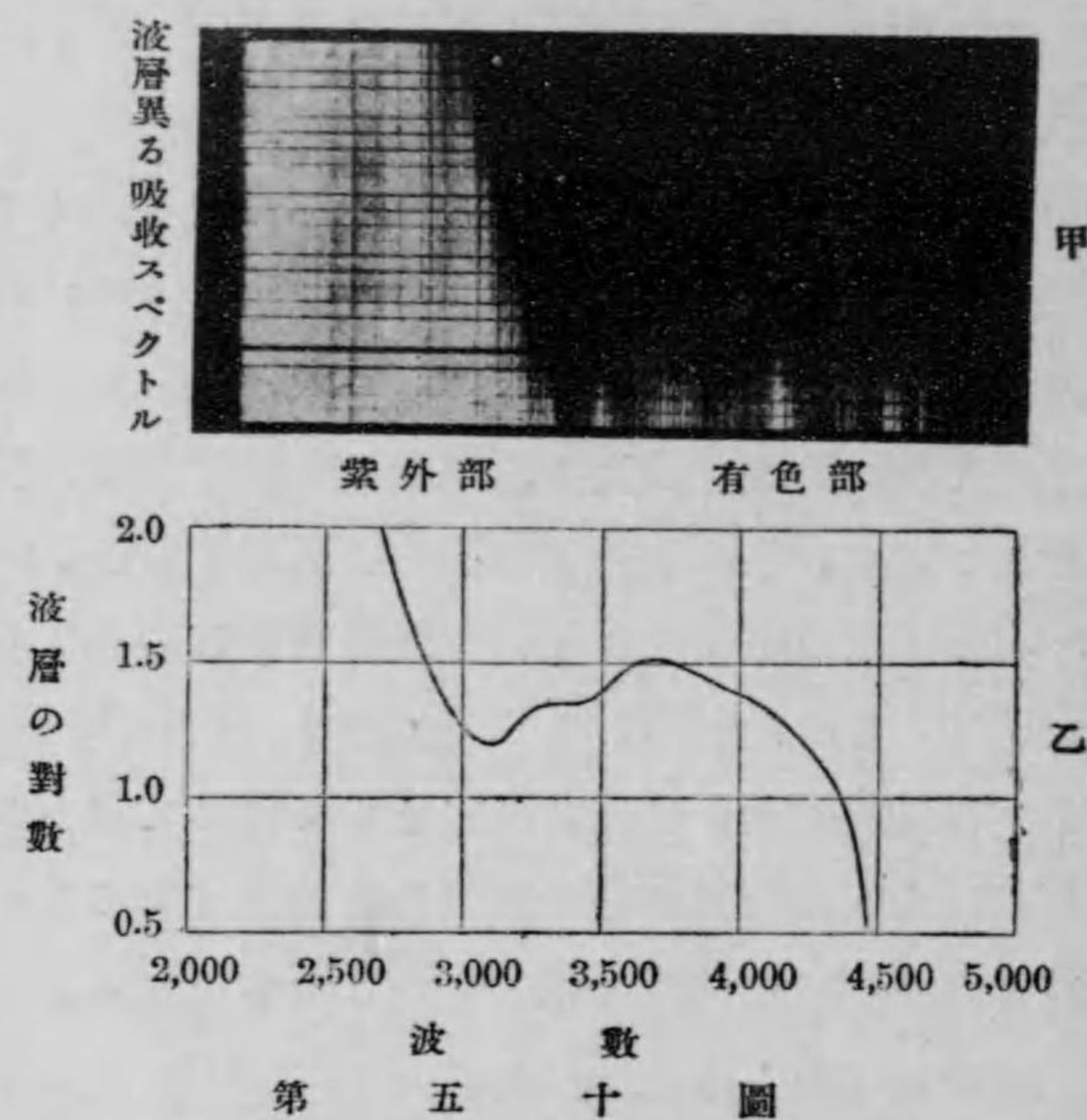
同一物質の溶液もその濃度の異なるものは、スペクトルの廣き範圍に亘つて吸収を行ふが、稀薄溶液となるに従つてその範圍が減少する。故に今種々の濃度の溶液を製し、濃度の順序にそのスペクトルを寫眞に撮り、之を次の圖の如く配列する時は暗黒部の幅の變化が明瞭に知られる。又溶液濃度を變ずる代りに、光が通過する液層の長短を加減して觀察しても同様の結果が得られる。尙ほ紫外線の如く肉眼に映じない光を吸収するものに於ても、寫眞を撮つて觀察すれば容易に之を識ることが出来る。

第五十圖の甲圖は此方法に従てビタミンAの濃厚溶液に就て寫したもので、あるが、此圖に於て吸收部の端の部分に上下連ぬれば、一種の波狀曲線が得られるであらう。之を吸收曲線 (Absorptionskurve; *Absorption curve*) といふ。尙ほ濃度の代りにその對數をとり之を縦軸とし、波數(波長の逆數)を横軸にとり之を示すならば、その屈曲部は一層詳細に現はれる故、通常はこの示し方が用ひられる。乙圖はこの方法にて表はしたものである。

かゝる吸收曲線の形は物質の種類によつて異り、化學構造の類似したものは類似の形を示すが、異性體の如くその組成は同一にても化學構造を異にするものは全く形が異つてゐる。例へばフェノール、レゾルシン等は

類似形の曲線を示すに反し、種々の色素に用ひられるアゾ化合物の異性體の如きは、互に形の異なる曲線を示す故、之を觀察すれば容易に相互を識別することが出来る。

又類似の物質にあつても、その含む原子團の差、或は結合の位置等に従てその曲線に幾分の相違が認められる。故にまた吸收曲線の形狀、位置等の比較によつて未知物質の化學的構造を推知することが出来る。此方法は特に有機色素化合物の構造を研究するに當つて必要で、此方面には貢獻する處が多い。



第五十圖

B. 光化學反應

光化學的變化

鹽素と水素との混合氣體は、其儘にては殆ど變化がないが、之を一度日光に曝す時は烈しく化合して鹽化水素を生ずる。又寫眞の乾板に用ふる臭化銀も暗處では變化はないが、之を光線に曝せば直ちに黒變して銀を遊離する。

これは夫等の物質が光線を吸收し、そのエネルギーを化學的のエネルギーに變ずる結果であつて、此變化を光化學的變化 (*photochemische Veränderung*; *Photochemical change*) といふ。たゞ此種の變化には自觸作用的に反應して、單に速度を變ずるのみのこともあり、其區別の明ならぬ場合も尠くない。

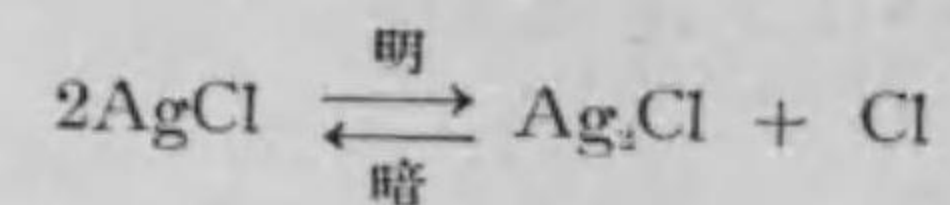
然し斯かる光學的の變化は他にもその例に富み。色素が光によつて褪色するが如き、植物體の葉綠素が日光によつて炭酸ガスと水を結合せしめ、澱粉の生成なすが如きもその例であり、夏の日海水浴の際に日焼けするのも亦一種の光化學的變化と認められる。

ブンゼン (Bunsen)、ロスコー (Roscoe) 兩氏の說によれば、光化學的變化によつて或物質の變化する量は、之に吸收せられた光の量、即ち光の強さと當つた時間との積に比例する。故に之を逆に利用すれば、化學的變化を觀察して、光量を測定することも出来る。即ち鹽素、水素の混合氣體にある一定量の光を當てる時、生じた鹽化水素は殆ど全部水に吸收されて容量の減少を來す故、その變化を見れば反應の進行の度が知られ、従て當つた光の量が間接に求められる。其他この種の原理によつて光量を測定する装置を化學光量計 (*chemische Aktinometer*) といふ。

光化學反應の種類

鹽素と水素とより生じた鹽化水素は、之を再び暗處に齎しても分解しない。然し鹽化銀 AgCl の如きは、光に曝せば Ag_2Cl を生ずるが、

暗處にては再びはじめのAgClに還り、次の如く反應する。



斯く光の有無によつて變化の方向が反對なるものを可逆的光化學反應といひ、之に對して鹽化水素の如く再び之に還らぬものを不可逆的光化學反應といふ。

一の可逆的の反應も、他の物質の存在によつて不可逆的となることがある。例へば鹽化銀の如きは光の下にてAg₂Clとなるが、ゼラチンの如きコロイドが同時に存在する時は、一度生じた鹽素は之と結合して容易に離れ難くなる故、再び暗處に置くも逆反應は起り得ない。寫真乾板に於てはゼラチンを含む故、かゝる不可逆的反應を呈するものである。

光化學變化と波長との關係

寫真乾板の感光度は、光の色の種類によつて著しく強弱がある。云ひ換ふれば波長の如何によつて、乾板上の鹽化銀又は臭化銀に及ぼす作用を異にする。一般に波長の短い光(即ち紫色光、紫外線等)は化學作用が強く、波長の長い光(即ち赤色光、赤外線等)はその作用が弱い。夏の寫真、雪景の寫真等が曝寫過度になり易いのは、光が紫外線に富む結果であり、又その現像の際に赤色燈下にて操作を行ふのは、化學作用弱き點を利用したものである。

今各種の光線に就き、之を波長の順序に配列すれば、

(色)	赤	橙	黄金	黄	黄綠	綠	青綠	青	黄	紫	灰紫
(波長)	8150	6560	5780	5680	5270	5180	4860	4680	4310	3970	3800

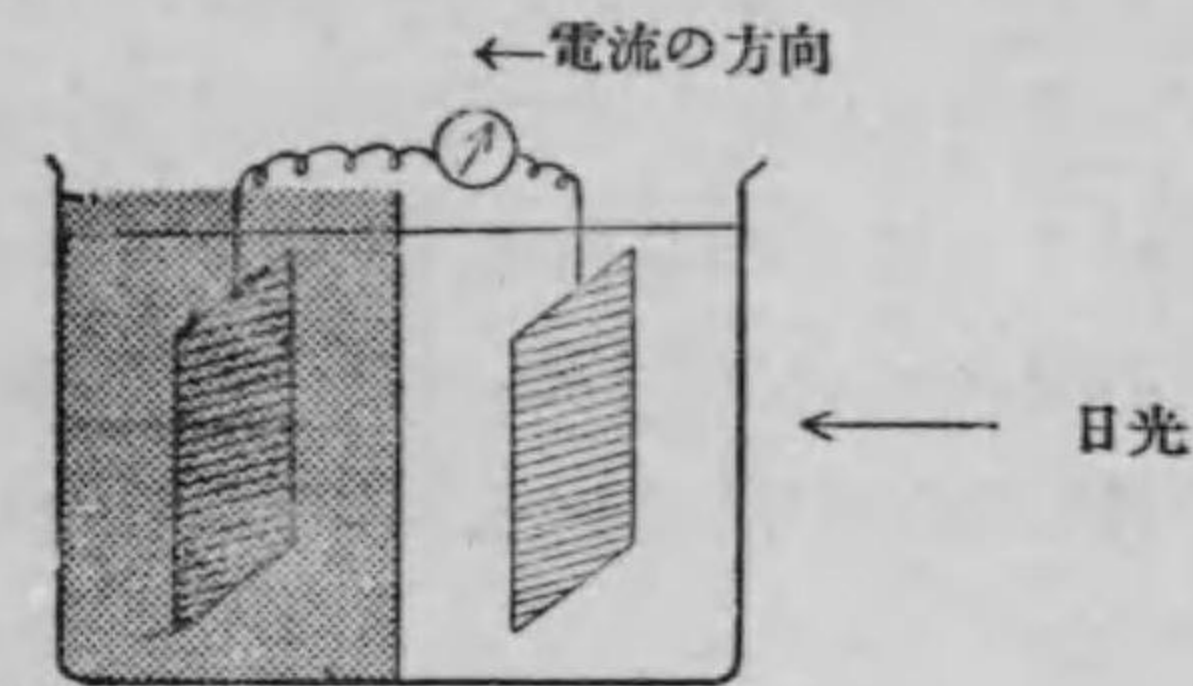
此際波長の單位としては $\mu\mu(0.000001\text{mm})$ を用ふるか、或はアングストローム(Ångström)單位(略してÅ)を用ふる。之は 10^{-8}cm (或は $0.1\mu\mu$)に相當し上記の數値は後者によつたものである。

然し斯く波長の長なる光に對して感光度の鈍い乾板も、之に適當の

色素溶液を塗布すれば、任意の光に對して鋭敏なものが得られる。其目的としてはエオシン、エリスロシン等の色素が用ひられ、天然色寫真の如きは此理を應用したものである。

光化學電池

光の作用は化學的變化を起すのみならず、電氣的の變化をも起すものである。今表面に沃化銀を塗つた銀板二枚をとり、圖の如く之を稀硫酸に浸し、その一方の板のみを日光に曝し、他の板は黒紙にて暗黒となし、この兩板を導線にて接続すれば、弱い電流が明き板より暗き板に向て流れる。



第五十一圖

之は沃化銀(AgI)が光の作用の爲に、Ag⁺とI⁻に解離し、Ag⁺はその陽電荷を極板に與へて陽電性になると共にI⁻は暗き方の極板に移動して之に陰電荷を與へ、同時にAg⁺を遊離せしめて其板を陰電性となす。依て兩板の間には自ら電位の差を生じて電流が通することとなる。斯かる装置のものを一般に光化學電池(photochemische Kette; Photochemical cell)と呼び、其電位差を測定すれば、之に依て光量を求むることも出来る。此種の電池はその他にも種々の方法にて得られるが、總て之等は電池内に於て光のエネルギーが先づ化學的エネルギーに變じ、次で之が電氣的エネルギーに變ずるものと考へられる。故に之によつて見ても各種のエネルギーは、適當の方法を用ふれば互に容易く變化し得ることが知れるであらう。

螢光と燐光

或種の物質は、之に紫外線又はそれに類した短波長の光線を當てる時は、それ自ら光を放つことがある。例へば石油を水上に滴した時に美しく光るのもその一つであるが、この他種々の有機色素溶液、螢石、

及び次項に述べる放射性物質の如きものその性質がある。かゝる現象を螢光(Fluorescenz)と名づけ、紫外線の如く短波長の光は最初肉眼に映じないが、一度之等の物質に當れば吸収されると共に、波長の長い光に変化して再び放射される爲に、遂には肉眼に映するに至るのである。

上の如く螢光の現象は他より光の當る間のみ發光するのであるが、又或物質に於ては外部よりの光が止んだ後にも猶ほ暗中にて發光を続けることがある。斯かる場合には之を名づけて燐光(Phosphorescenz)の現象といひ。例へば硫化亜鉛、硫化カドミウム等の如き物質に現れ、殊に夫等が微量の夾雜物を含む時に著しい。

C. 放射能

放射能

ラヂウム(Ra)ウラニウム(U)トリウム(Th)等の元素は、肉眼には映じないが常に光線類似のものを放射し、黒色の紙を透して寫眞乾板を感光せしめるのみならず、シアン化白金バリウムを塗布した板に當ると螢光を放ち、自己の周圍にある空氣に帶電性を與へ、また斷えず多量の熱を發生する等種々の特性を示してゐる。斯かる作用を放射能(Radioaktivität; Radioactivity)と稱へ、放射能を有する物質を放射性物質(radioaktive Substanz)と呼ぶ。

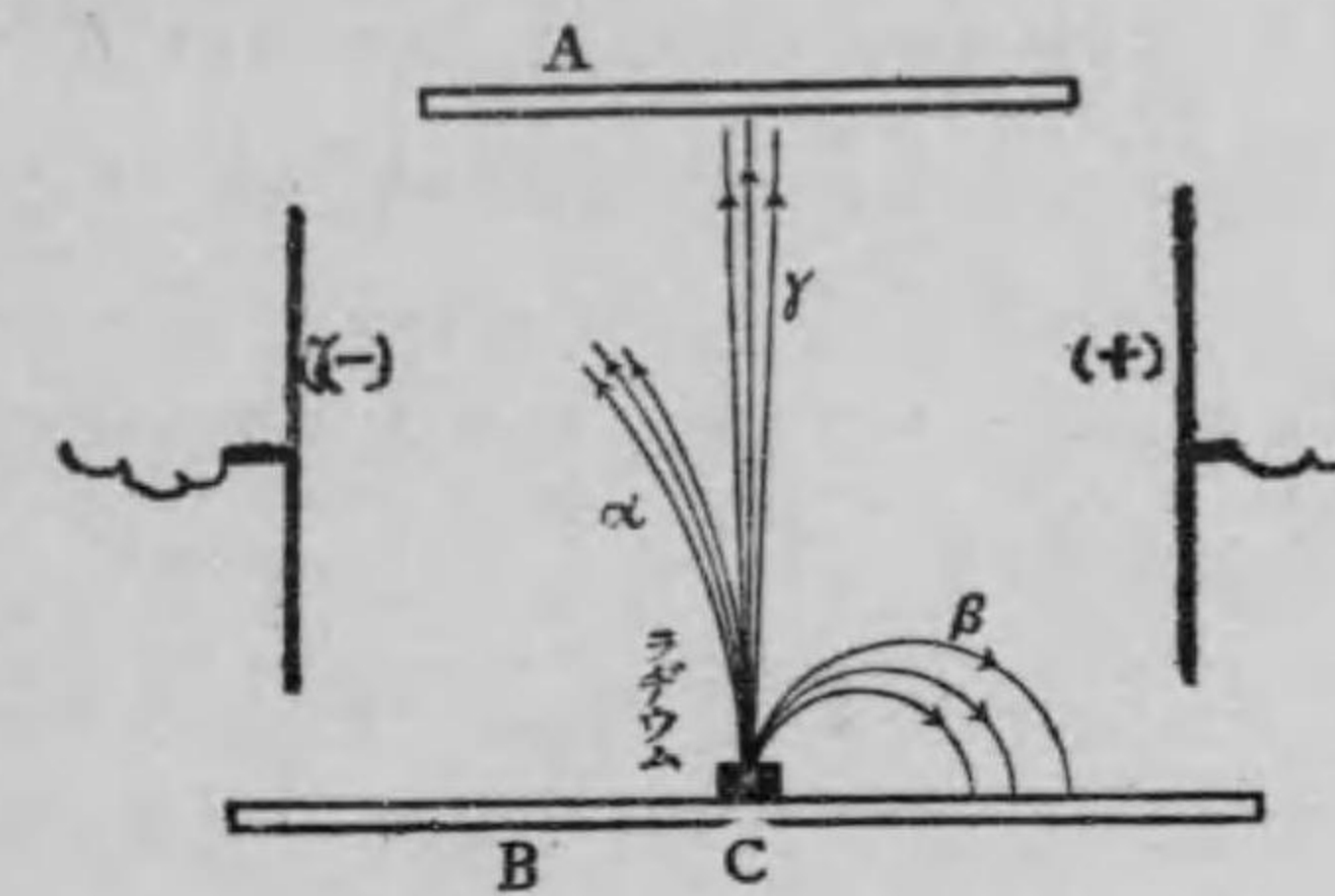
現在知られてゐる放射性物質は、上に挙げたものの外數十種に及び、何れも最近三十年間に發見されたものであるが、之等の物質が示す特性は、全く之より發する光線類似のもの、即ち所謂放射線(Strahlen; Rays)の作用に基き、從來知られた普通の光線とは全く趣を異にする爲に、種々の點に於て多くの學者の注意を惹くに至つた。

放射線の性質

放射物質の代表たるラヂウムは、佛國のキューリ(Curie)夫人の發見

(1901)に係り、このものを強き電場又は磁場に置く時は、電磁力の作用によつて放射線は著しく影響される。

今ラヂウムの一片を鉛の皿Cに容れ、其外部より強力の電氣を作用せしむる時は、ラヂウムの發する放射線は三種の異つた線に分解される。之を検するにはシアン化白金バリウムを附着した板A



第五十二圖

を皿の上方に置き、放射線によつて螢光を放つ程度を比較する。即ちはじめ電力を加へない時はAの位置に於て著しい螢光を放ち、板は美しい青綠色に輝くが、一度圖の如く電力を加ふる時は其附近は強き電場となり、同時に此光は甚しく弱められる。

依て今Aの板を種々の位置に動かし、放射線の進路を搜索した結果によれば、圖の如く一種の線は左方(即ち陰極の方向)に、又一種は右方(即ち陽極の方向)に曲折することが發見される。故にラヂウムの發する放射線は斯くして三種の線に分解されたものと見なければならぬ。依て之を夫々α線、β線、γ線と名づける。次に其各の性質を列記すれば、

(a) α線(alpha-Strahlen; Alpha-rays) この放射線は陽性電氣を荷ふ微粒子より成り、光の速度(毎秒約30萬軒)の凡そ $\frac{1}{10}$ の速度を以てラヂウムより放射せられ、その通過に際して附近の氣體を帶電せしめ、之を電氣の傳導體となす性質が特に著しい。然しβ線或はγ線の如く金屬板を透過する力は甚だ弱く、且つ其放射距離は至つて短く、空氣中にては僅かに7種にてその運動は靜止する。

ラムゼー(Ramsay)等の研究によれば、この微粒子は水素原子の4倍