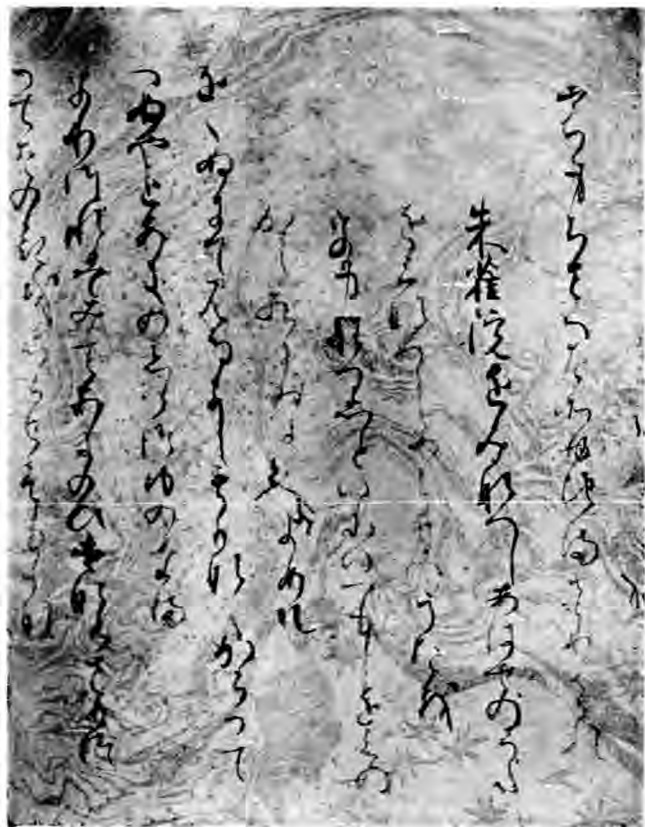


北京近代科學圖書館叢刊第四

墨之物理的研究

——故寺田博士遺業——

中谷宇吉郎著



陳垣同志遺書

伯爵 大谷光照氏藏



3 0223 7267 0

A415180



墨之物理的研究

中谷宇吉郎

—故寺田博士遺業—

故寺田寅彥先生晚年於理化化學研究所從事「墨華」之研究，因知東方古來所用墨，在膠質學上（註一）亦爲甚複雜而至有興趣之問題。先生於此，用力數年，直至其捐館。研究結果，一部分發表於理研歐文報告第二十三及二十七卷：

Experimental studies on colloidal nature of Chinese black ink, Part I and II.

又一部分續出於帝國學士院記第十一卷：

Caraphoresis of Chinese ink in water containing deuterium oxide.

續出之篇，專論重水（註二）研成之墨汁。此後心得，則但發表於講演會；材料已具，未成論文。茲先就已出三論，略摘其旨，以介於讀者。

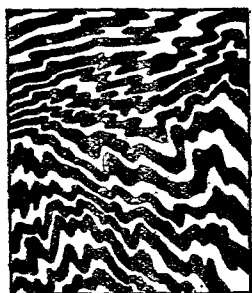
墨傳於中國，咸已周知。據日本書紀，始傳在推古天皇之世（女帝在位始 593—隋文帝開皇十三年訖 604—唐太宗貞觀二年）。後亦自製，延喜式（延喜元年當 901—唐昭宗天復元年訖二十二年當 921—後梁末年）已見其製法。詳記製墨之法者，有古梅園墨談等書；茲不贅。但於作物理的研究，所必須知者，略述一二：今研究所用之墨，爲市售之紅光墨。凡油煙墨，取材於桐油或菜子油燃成之煙煤，調以濃厚之膠液，入模型成錠。初納灰中使之

乾燥，繼乃暴之空氣中，俾其乾透。如此製成之墨，磨於硯上，墨汁為一種膠質液。雖置之稍久，其墨粒子不至沉澱。若水中溶有電解質（註三），或膠已腐敗，則墨粒子沉澱於下，而水澄於上。

尋常炭質粒子，入水不為膠質液。故置之暫時，炭質粒子即沉澱於下。若加入少許膠，即成膠質液也。蓋膠入液，即成極薄之膜，一一包裹於炭質粒子之表。此等膠質，謂之保護膠質。膠於炭，有極強之吸著力。試堆煤屑於玻璃片上，而於其邊緣滴膠液一點，煤屑之堆，即見崩潰，悉為膠液所吸，而成均勻之墨液，即此可知其吸著力之強。若所滴為水而非膠液，即不可見此現象也。

作炭質粒懸浮液（註四）之法，歐洲學者已頗研究，不乏其方。以 *Schiff* 氏所發見，苟使炭質粒上無絲毫油脂之附著，雖手脂之類，亦洗滌去之務淨，「完全」清潔之炭質粒，入水可成懸浮狀態。然「完全」清潔，即研究室中，亦屬不易辦到之事。此外尚有有用鈉之特殊化合物之法，而未聞有人研究。因之此種研究，即不

第一圖



為書畫用墨計，但在純物理學方面，炭質之膠狀液，亦為一重大之研究題目。是則亟宜以國人之手而早見其完成者也。

「墨流」(Sumi-nagashi) 「墨華」為日本古來一種遊戲，亦應用於色染。其法滿盛水於廣口皿中，浮墨汁少許於水面上，待其成一薄膜。然後取細棒，略醮胰鹹或其他油脂於棒端，在墨膜上稍一點膜。例如取玻璃細棒，以其端於鼻上一擦，然後點觸墨膜。則以棒端所觸之點為中心，墨膜即開一圓孔，水面即從孔中透見矣。孔之直徑，視所醮油脂之多少而為大小。如此，墨膜上

點成多孔，微動其水；則墨膜能現為種種絲縷花文。取紙或布絹輕鋪水面，即墨膜吸著於紙上或布上；是謂「墨流シ」（今譯曰墨華）。墨華之文，大致有其一定之特徵，第一圖見其一例。

與此墨華相類似者，歐洲亦非絕無所見。書面書頭之裝潢，往往見其應用其法，溶粘土於亞麻仁油，浮所需之顏料於此粘土液之表面。顏料先用牛膽汁或其他種特殊油拌混，然後浮諸粘土液上。則顏料亦成膜，而膜上點孔，悉如墨膜點孔之法。此時因粘土之性質，而孔形不一，往往見星狀之孔。覆紙或布以吸取此顏料薄膜，即成美觀之花文。墨膜亦有時見星狀之孔，後文及之。

墨粒子之大小

研究之始，首求墨粒子之大小。所用墨為市售之奈良古梅園紅花墨。先精確衡墨之重，然後研磨。研至適當濃度，拭乾墨錠，再衡其重，以前後兩次衡得之重，求其差，即為溶入於水之墨量，此時硯中之水，亦先事衡知其量，則以定量之法，可以求得墨汁之濃度。取此墨汁之一滴，於度外顯微鏡（註五）下，檢計其一定容積內所含墨粒子之數。濃度已知，則由墨之比重，可以求得一定容積內墨質之體積。假定墨粒子皆等大，則由體積與粒子之數，可以求得每一粒子之大小。

此實驗例，所用濃度為墨汁 1.8 中墨之總量（註六） 1.6×10^{-5} g.。在外顯微鏡下數得之粒子數為每 1.8 中 15×10^6 個。墨之比重，即用普通之值 1.4。實則墨既成為微粒子時，是否尚保持其普通比重，不無疑問。然而別無他法，只得用此值為計算。由此等數值而計算，求得每一粒子之平均體積為 0.75×10^{-15} cc。設其粒子為球形者，直徑當為 0.00012 cm。換言之，每一粒子之直徑，略當 1 μm 之一萬分之一。

在度外顯微鏡下所見，粒子有種種大小。小者受水分子之衝擊，而有 Brown's 運動，顫顫不息；大者則視若無動。故推測其實，墨粒子有大有小。大者直徑可 10^3 之千分有一，小者至於十萬分有一，而其平均直徑約為一萬分之一耳。

擴布水面之墨膜厚薄

測膜厚之法，但傾一定量之墨汁於水面，而測其擴布所及之面積，便可以知。惟墨汁中之水與器皿中所有之水，無可分別；所測為墨質之膜厚，故須先知墨汁之濃度。實驗所用，有如上述之法，取水 100g 中磨入墨 0.25g 。然後用直徑 1mm 之玻璃棒，蘸醃墨汁，得一微滴醃著於棒端。玻璃棒先擦拭極淨，即每蘸墨汁，其留於棒端之微小滴，略有定量，約為 7.67cm^3 。將醃墨之棒端徐入於水，其所蘸墨汁立即擴布於水面而無餘。惟此時水必極淨，水面不能有幾微之有機性油脂等物。最好取洗照片用之陶皿，洗滌極淨，滿盛以水，俾少溢出；而於其水面作此墨膜。

由上述之濃度，等得玻璃棒端所蘸墨滴水之中，墨質居 $1.92 \times 10^{-4}\text{g}$ ，更按上述墨粒子平均直徑 $1.2 \times 10^{-5}\text{cm}$ ，重量 $1.07 \times 10^{-5}\text{gr}$ ，為計算 1cm^2 中應有 2.55×10^8 墨粒子。此粒子鋪成一平面，則粒子間之距離當為 $6.3 \times 10^{-5}\text{cm}$ ，視粒子直徑可五倍許。從可知粒子之間，充填有小於粒子甚遠之炭原子與膠原子焉。

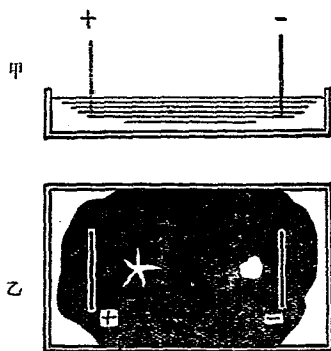
墨中所含膠量，約占六分之一。此時膠質之量當為 $4.5 \times 10^{-8}\text{gr}$ 。膠之組成分子量，大致已為既知事實，故每一分子之重量，亦可求而知之，約為 $2.14 \times 10^{-22}\text{gr}$ 。則此時墨膜內膠分子之數當為 2.1×10^{14} 個。鋪成平面，分子間之距離為 $7 \times 10^{-8}\text{cm}$ 。吾人已知水面上滴有液體之有機化合物時，即其分子立即鋪成一平面。其時分子間之距離，即大致與今算得之膠分子間距離略同其值。

此其事象，設譬以喻，則水面上墨膜之構造，有如大蘋果大之煤粒子，包裹於玻璃窗厚之膠質中，鋪為一層，各相離二尺許。而其間隙悉由炭原子與膠原子充填，總成一膜。惟此種大蘋果之直徑，纔百之萬分之一而已。

水面上墨膜之固形化

滿盛清水於陶皿，而浮墨膜於水面，插入二銅極於水中，如第二圖之中，而加以一百 Volt 之電壓。則見其近陽極(+)之部分，凝結而固形化；其近陰極(-)之部分則不然。墨膜之固化者，可以醯脂之針尖試作之孔，其孔呈星狀，近陽極之部分作孔成星狀矣。陰極部分，猶是圓孔，有如第二圖之乙。其所以為圓孔者，墨膜之表面張力強於脂膜之表面張力，故居中之脂，第能擴而為圓形。從可知此時墨膜猶保持其液狀而未固也。墨膜之固形化，始自陽極部分，次第推及全體。經過一二小時，則全膜固形化矣。欲為此觀察，可於既加電壓之後，選定各種時間之間隔，而於各部分作孔試之。

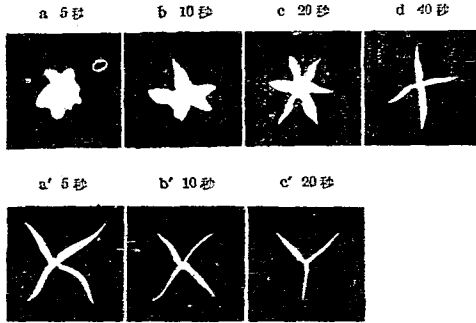
第二圖



分作孔試之。

若以白金板易彼電極之銅板，作此同一之實驗，即不起固形化。於是可知此現象乃因電解而銅伊洪(註七)溶入水中，此銅伊洪實使膠粒子凝集(註八)也。

是故，先溶銅化合物於水中，然後浮墨膜於水面，則雖不加電壓，亦能固形化。嘗用硫酸銅之溶液，作墨膜其上，其膜立即固形化。膜甫成，即以醯脂之針點之孔，已作星狀孔矣。又用各種化合物之溶液，種種變其濃度而為試驗，知墨膜之固形化，逐漸進行者也。其速度則因化合物而各異，在同一物則

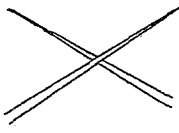


濃度愈大而愈速。第三圖為浮於氯化銅 (Copper Chloride) 溶液 (註九) (稀薄溶液) 上之墨膜。成膜之後，五秒，十秒，二十秒，四十秒而各點一孔為 a, b, c, d。此諸孔點之愈在後者，愈為星狀之破裂，亦從可知。固化的徐徐而進。又同此圖中，別有 a, b, c 諸孔，乃濃度十倍於前而為 Y 形。溶液上之墨膜，以上述之時間的間隔而點之孔。於此可以見濃度愈大，即固化亦愈速。復取氯化鎂，氯化鈣之溶液為同樣之實驗，結果亦復相同。若待墨膜完全固化之後，而作多孔，則諸孔交錯之結果，墨膜分為若干之多角形碎片。此時震動其水，則碎片浮動於水面。此種墨膜之薄片，為分子數層之厚，而為從來所已知之固體薄片中之最薄者。

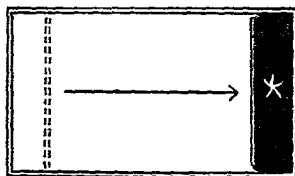
次復於固化之墨膜，作一孔而置之，少間，又作第二孔於其上，俾前後所

作二孔相交錯。則二孔之裂口相交插，如第四圖所見。其中 A 為第一孔之裂口，B 為第二孔之裂口。細察其交插之狀，B 裂直衝 A 裂缺口而過也。由是可知：墨膜一經固化，全面即起綫，故在易於龜裂之狀態。遇醯脂之棒端一觸，遂生裂縫，而水面透露於裂口，則棒端之脂，即沿水面而擴布，成一目所不見之薄膜，填補於裂口之中。脂類入水，即於水面擴布為單層分子之薄膜，乃既經究明之事實，今棒端之脂所為目不能見之薄膜，漸亦固化。故第二裂口，遂得與第一裂口為直線之交插也，並知此目不能見之脂類薄膜，即固化，亦視固化之墨膜為脆弱。

墨膜因壓縮而固化



第四圖



其次又驗得：墨膜遇平面方向之壓縮，亦固化。滿盛自來水於長方皿中，作墨膜其上。更直立一玻璃片於水中，沿皿之長軸，自遠逼向墨膜徐徐推進，如第五圖所示。則墨膜受平面方向之逼壓，而縮小其面積。逼壓之至於原面積之十分有一時，輒見其自生星狀之裂痕；從知其壓縮而固化矣。此時退回玻璃片，墨膜仍復漸展，更以醃脂之棒端觸之，仍見圓孔而已。是蓋因壓縮而固化之墨膜，以壓逼之既除，仍復原形而膨脹，故又還復於液體狀態之薄膜也。此為固化，為液化，可以屢次反復，實為至有興趣之現象。

惟不用自來水，而試以蒸溜水，則雖壓縮之而皆不固化。此其故由於自來水中，有微量之不純物，當壓縮之時，實促成墨膜之固化也。以是之故，復於蒸溜水中，加以微量之電解質，而又試之。先以氯化鎳之極稀液（ 0.04 mol 液）；如此程度之稀薄溶液中，雖置之數小時，墨膜可以不固化。稍一與以壓縮，僅縮其原面積十分之一許，即見固化。又試以氯化鋁液，取一百分之 $1 \sim 2$ 許之極端稀薄液而試之，亦壓縮其十分一程度，而見固化。極微量若一百分之 $1 \sim 2$ 之不純物，即足以促成其固化，良可驚人。從可知膜之性質，若何其關係乎水之成分，而若何其受顯著之變化，此其一例也。此等實驗中，亦見壓縮則固化，膨脹即液化，可以反復。

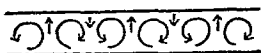
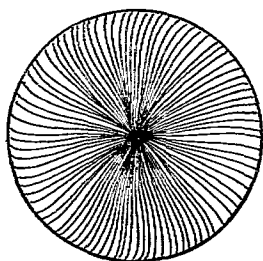
用淡墨作字畫，置之少間，更重之以濃墨，則後加之濃墨，輒渲染而為暈。惟其暈也，不盡相同。故又試以實驗：先作勻停之墨膜於水面，立即繼之以第二墨滴，於其中心。則第二墨滴，立即擴布於第一墨滴所成之膜上，前後之墨，無從分辨，若放置先成墨膜於數分鐘之後，乃始加以第二墨滴，則其擴布也緩，且不及遍布第一墨膜而遂止，二者境界，判然可分也。是知不僅因先滴之墨已乾，實其墨質已有變化，而影響於後墨之融合於前墨也。

第六圖



失爲甚有興味之現象，或者於研究植物之木質方面，有意外可以應用之處，亦未可知。

第七圖



以木質棒端作孔於墨膜

上述諸實驗，皆以玻璃棒端蘸脂而於墨膜作孔。若易以木質之細棒，若別牙杖之類，以作孔於墨膜，則木質內自有脂，不待蘸取，即可使墨膜成孔。此時所成之孔，則迴非近於圓形，若前此所見矣。是由於木質纖維之極細構造，必用顯微鏡乃可見者，別有少數之特種纖維，含有油脂。木棒之脂，出自此種特別之纖維，因其位置，而出脂有疎密，即所成之孔，形相複雜，有如第六圖所見之例。出脂之纖維有定，故同一棒端所作之孔，其形常大致相同。此現象雖未必於書畫之研究有關，要不

墨膜內所成之細胞渦

浮墨汁於水面，墨汁之量而多，則所成之墨膜頗厚。此時若置放略久，往往現呈一宗由中心放射於周圍之細微線文，有如第七圖之甲所見。是由於薄層之液內，因對流而起細胞渦故也。細胞渦云者，謂勻停之液層中，分爲極小之許多旋渦。此種旋渦，從橫擴大而觀之，大多爲第七圖之乙所示之構造。液層較厚，而上面冷，下面暖，即易起渦。普通之液膜，放置於空氣中，則表面因蒸發而熱被奪，故乾去大抵見

此現象。若飽筆畫墨於紙上或布絹上，乾時自成一種絲縷花文者，即此細胞渦有以致之。

水中有少許電解質時，墨膜因細胞瀰而現放射狀之線文，同時即起固化。故線文不若第七圖所見之整齊，而有種種複雜形狀。實際用墨作畫時，此種現象交錯積聚，故得種種微妙之效果也歟。

註一，膠質學。膠質，譯 Colloid 之稱。Colloid 粒子云者，集數百乃至數千分子而成之微粒子；粒子之微，雖最大倍率之顯微鏡，亦不能見也。溶膠於水，則膠之實質即存於水中，為 Colloid 溶液。若糖若鹽之水溶液，則可謂之分子溶液。墨汁，為膠質溶液。膠質液溶甚多，近年此方面之研究見長足之進步，已成一專門，是為膠質學。

註二，重水。普通之水，構自氫原子二與氧原子一。近年又考見此外尚有種水，構自一種特殊之氫原子與氧原子，其重視普通氫原子氧原子可二倍，是為重水。吾人日常所用之水，亦含有極微量之重水。

註三，電解質。謂普通所謂溶解於水之物質，若鹽，若種種化學藥品。此等溶解物質溶解於水中時，分解為伊洪，即帶電原子；故此等溶液，能傳電。

註四，懸浮液。謂粒子不沉澱而為懸浮 (Suspension) 狀態之液。膠質液亦屬懸浮液之一種。此時粒子所處之狀態，謂之懸浮狀態。

註五，度外顯微鏡。普通顯微鏡無論用至最高倍率，仍不能見；則用此鏡察之，專為觀察微粒子用之特殊顯微鏡也。其法使視野全成黑暗，而從橫加以極強之光線，則粒子可見，有如暗夜得見星然。例如微塵本不可以目見，而暗室內有日光透自細隙，則凡入光道之塵，皆若發光而可以見之；鏡之理正如此。是故，用此度外顯微鏡，初不見微粒子之真形，但以光點而知所存之微粒子之數而已。

註六， 1.6×10^{-5} 者，即謂 $0.000016 \cdot 15 \times 10^9$ 云者，即謂 1500000000 之數。換言之肩記之小數字，即

數中所有○數小數字爲負數，即其○在小數點下。

註七，伊洪(ion)。化合物之分子，溶於水時，其構成要素分解爲原子或原子之集羣。此時分離之原子或原子羣，帶或有正或負之電，是曰伊洪。金屬者帶正電(陽電)，餘則帶負電(陰電)。例如鹽，爲鈉與氯之化合物，溶於水，則分解爲帶陽電之鈉伊洪與帶陰電之氯伊洪，是也。

註八，凝集。有金屬伊洪存在時，Colloid 粒子即羣集爲一塊，是曰凝集。例如墨汁中入鹽少許，墨即沉澱而上澄清水，此由於伊洪之故，而墨粒子凝集，而沉澱也。

註九，1 mol 液。溶物質於 1 cc 之水，使溶入之 n 數但同其分子量，是謂 1 mol 溶液。以此可以表見溶解物質之分子數之濃度。惟其便於用，故大抵多用 $\frac{1}{10}$ 濃度。

SKBC

IG

CS951.2

5