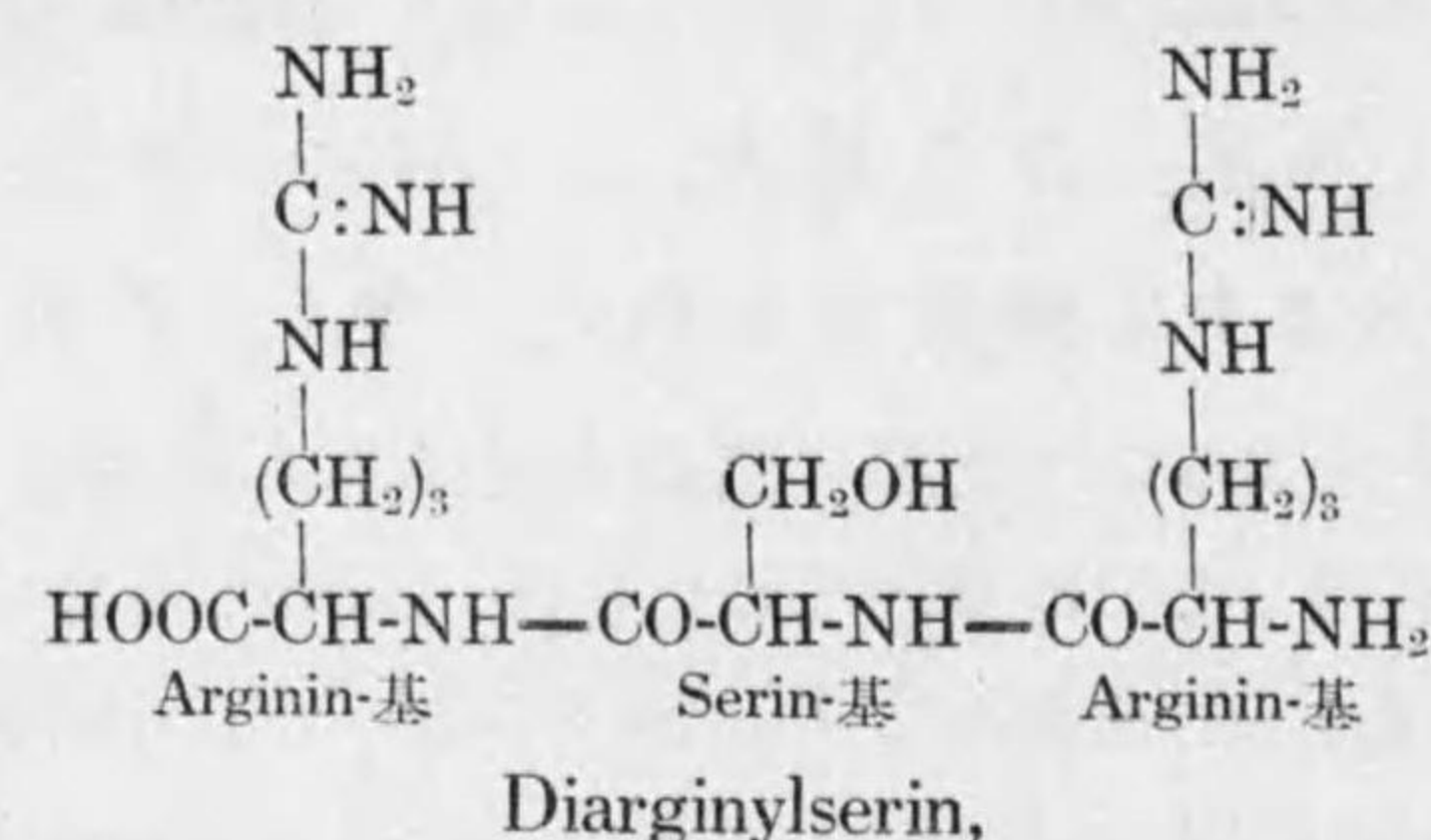


Percin は $(ah)_2m$, Cyprinin は $(al)m_x$ の組成を有す。

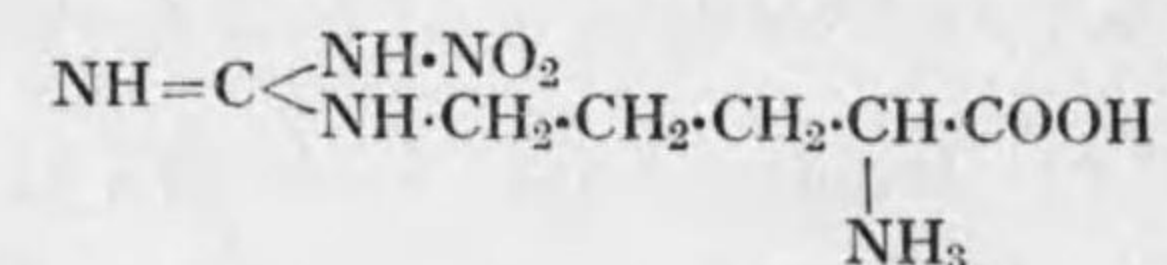
3. Triprotamin Arginin, Histidin 及 Lysin を含有す。Sturin は $(ahl)_2m$ の組成を有す。

Protamin を Trypsin にて消化する時は Proton を生ず此のものは Diarginylserin, Diarginylprolin, Diarginylalanin, Diarginylvalin 等よりなり Diarginylserin は



の如き構造を有す。

Kossel¹ は Clupein なる Protamin に氷冷下に發煙硫酸及硝酸を作用せしめて白色不溶解性の Nitroclupein を得たり。此者は水解に當り Nitro-簇を Guanidin 分の Amino-N に附著したる Arginin-誘導體



を發生す故に Clupein 分子内に於て Guanidin 分の Amino-簇は遊離して存在し Peptid-結合には與らざるもの如し。

Protamin の一般性狀は左の如し。

1. Protamin は水に溶解し強滴性を呈す, Alcohol 及び Ether には溶解せず。溶液は熱するも凝固することなく又變性することなし種々の酸と鹽を作成す, その硝酸鹽及び鹽酸鹽は水に容易く溶解するも硫酸鹽は溶解度小なり。

1. Kossel: Z. physiol. Chem. 72, 75, 1911: 76, 81, 1912.

2. Protamin は安門より強き鹽基なるを以て其溶液に安門を加ふるも沈澱せず(これ Histon と異なる處なり)。

3. 類滴體試薬には中性, 酸性, 滴性等凡ての反應に於て沈澱す(普通の蛋白質は酸性反應, Histon は中性反應に於て沈澱し得るのみ)。

4. 食鹽, 硫酸安門等の中性鹽にて多少沈澱を發生す。

5. 滴を加へざるもよく Biuret 反應を呈す。新たに沈澱したる水酸化銅は Protamin 溶液に溶解して紫色を呈し, これを蒸發して濃厚となし酒精を加ふれば紫色の沈澱を生ず。

6. 多くの Protamin は Millon の反應及び Hopkins-Cole の反應を缺く(これ芳香簇を缺如せる爲なり)。

7. Protamin 中には必ず Arginin 存在するにより Sakaguchi の反應を呈す。

8. 遊離 Protamin 溶液若くは弱安門性硫酸 Protamin に普通の蛋白質溶液を加ふれば不溶解性の沈澱を發生す。之れ弱滴性反應に於て普通の蛋白質は陰-Ion として存在するに反し Protamin は陽-Ion として止まるが爲めなり。Protamin が乾酪素, 血清 Albumin 等と形成したる鹽は Globulin の如き性狀を有し水に溶解せざるも稀薄なる鹽溶液並びに稀薄なる苛性曹達液に溶解す。

9. 酵素の作用。Pepsin 及 Erepsin は Protamin に作用せず, Trypsin は Protamin に作用して先づこれを Proton に變ず, 後者はその溶液より中性鹽類によりて沈澱することなく, 酸性反應に於て類滴體試薬により沈澱せらる, Trypsin によりて更に Amino-酸に分解せらる。

1. Salmin

鮭より得らる, $[\alpha]_D = 80.8^\circ$, Arginin 10 分子, Serin 2 分子, Prolin 2 分子, Valin 1 分子よりなるものの如し. 水解すれば Arginin 87.4%, Prolin 11% Serin 7.8%, Valin 4.8%を生ず.

2. Clupein

鯡より得らる, $[\alpha]_D = 83.5^\circ$, 水解すれば Arginin 16 分子, Prolin 4 分子, Valin 2 分子, Serin 1 分子, Alanin 1 分子なる Arginin の含量は 82.2%.

3. Scombrin

鯖(サバ)より得らる, $[\alpha]_D = -72^\circ$, 水解すれば Arginin 87%, その他 Alanin 及び Prolin を得べし.

4. Cyprinin

鯉より得らる, α -Cyprinin 及び β -Cyprinin の二種あるものの如し, 然れども共にその研究未だ充分ならず. β -Cyprinin は Tyrosin を含有するを以て明かに Millon の反応を呈するも α -Cyprinin は Tyrosin を含有せざるを以て殆んどこれを缺く. その他 α -Cyprinin は Lysin に富み Arginin に乏しきに反し β -Cyprinin は Arginin を含むこと多く Lysin を有する事少なきを以て兩者の別をす. これを水解するに α -Cyprinin に於ては 4.9% の Arginin, 28.8% の Lysin を生ずるの外, 少量の Valin を得べく, β -Cyprinin に於ては總窒素の 28% に相當する Arginin-窒素, 6.6% に相當する Lysin-窒素, 1.5% に相當する Tyrosin-窒素の含有せらるるを知るべし.

5. Sturin

鱒魚(テウザメ)より得らる, $[\alpha]_D = -59.4^\circ$, Histidin を多量に含有し従て Diazo-反応を呈す. 水解すれば Arginin 58.2%, Lysin 12%, Histidin 12.9% その他 Alanin 及び Leucin の二種の Monoamino-酸を得べし.

6. Cyclopterin

Cyclopterus (雨虎 Seehase) より得らる, Tyrosin を多量に含有し Millon の反応著明なり. 水解すれば Arginin 62.5%, Tyrosin 8%を得べし.

7. Limandin

マコカレイより得らる. Millon の反応なく又硝酸銀によりて沈澱せず.

第七節 硬蛋白質 Skleroprotein

硬蛋白質とは動物組織の基質に限りて存在し, 身體及び臓器の支柱材及び被包質の主成分をなせる蛋白質なり. その性状稍普通蛋白質と異なり一般に堅固性若くは弾力性に富み, 溶解性少なく, 化學試薬に對する抵抗力大なり.

硬蛋白質は炭素, 酸素, 水素, 窒素及び硫素を含有し殆んど全く Monoamino-酸より構成せらるる一種の蛋白質にしてその多くのは多量の Glycocol 含有す, その他一般蛋白質に對する色彩反應を呈す.

1. 角素 Keratin

角素は上皮, 毛髪, 爪等の角質組織に含有せらるる一種の硬蛋白質にして鳥の羽, 獸の角等も亦角素より成る.

角素は水に溶解せざるのみならず化學的試薬に對し一般に抵抗力甚だ強し, 苛性曹達液も稀薄なる時はこれを溶解せしむること能はず, 10% の濃度に於て煮沸する時初めてこれを分解す. 硫化鹵又は硫化土鹵の溶液に容易く溶解す. 角素は又消化酵素及細菌酵素の爲めに變化せらるる事なし. かく酵素に對し抵抗力大なるは特殊失水環を分子中に有するが爲なるべく Stary¹ は之を臭素及氷醋酸にて處理する時は溶解性及消化性を帯ぶるに至り同時に Carbonyl の反應を失ふは失水環が開放せられたる爲なりとせり. 角素は Cystin を含むこと甚だ大にしてその量人髪中には約 14% に達す, 他の角素も 2—8% の Cystin を含有す. 人體内に合成し得ざる生機的主要なる Cystin が毛髪及皮膚等より廢棄せらるるは奇なりといふべし. その他角素中に多量の Leucin 及び Glutamin-酸存在し, Tyrosin の含量も亦比較的多し.

同じく角素と稱するも各種角素はその本質に於て異なるものの如く, これ

¹ Stary: Z. physiol. Chem. 136, 160, 1924: 144, 147, 1925.

を構成する Amino-酸の量に各差あり、即ち同一動物の毛髪は角爪よりも Cystin を含有するこゝ多く、Phenylalanin を缺き、3—4%の Glycocoll を含む、これに反し、角爪は Glycocoll を含むこゝ極めて少なく、且つ 2—3% の Phenylalanin を含有す。

角素は Molisch の反應を除くの外、凡ての蛋白質色彩反應を現はし、殊に Xanthoprotein-反應、Millon の反應及び硫化鉛反應を呈するこゝ著明なり。

Keratin を製するには細碎したる角質を先づ熱湯にて處理したる後稀酸、Pepsin 鹽酸、鹼性 Trypsin 液等を順次之に作用せしめ、終りに水、Alcohol, Ether にて處理するにあり。

角素は皮膚等に於て動物體を細菌の侵害に對し防禦す。

2. 彈力素 Elastin

彈力素は腱、血管壁等彈力性組織の特殊成分を成せる一種の硬蛋白質なり。化學的試薬に對し比較的大なる抵抗力を有する點に於て角素に類似するも、これと異なり硫黄を含有するこゝ甚だ微量なり。

彈力素は水、Alcohol, Ether に溶解せず酸若くは鹼溶液に膨脹せず、化學的試薬に對する抵抗力甚だ大にして 1% の苛性加里液を加熱せらるるも若くは室溫に於て 5% 鹽酸を以て處理せらるるも何等の變化を受くるこゝなし、又常溫に於ては濃厚なる苛性加里及び濃硫酸に對して大なる抵抗力を有す。然れどもこれを硝酸及び鹽酸と共に加熱すれば容易に溶解せらるべく又 Pepsin-鹽酸及び Trypsin によりて消化せられて Elastose 及 Elastin-pepton を形成し溶解す。

彈力素は Xanthoprotein-反應及び Millon の反應を呈す。水解産物中主として存在するは Glycin (25% 以上) 及び Leucin (20% 以上) にして Glutamin-酸、Diamino-酸及び Tyrosin を含有するこゝ極めて少なく又全く Tryptophan 及 Asparagin-酸を缺如す。膠原と異なり Arginin 及 Lysin 少なし。

3. 膠原 Kollagen

膠原は結締組織纖維の主成分をなせる一種の硬蛋白質にして、韌、韌帶、

骨、軟骨、皮膚、筋膜中にその有機主成分として存在す。脊椎動物以外には之を缺如するもの如し。

膠原は水、鹽溶液、稀薄なる酸及び鹼に溶解せず。稀薄なる酸及び鹼によりて膨大し、鞣酸、鹽化鐵又は昇汞の溶液に遇ひて收縮す。收縮したる膠原は腐敗を受け難きを以て革匠は鞣酸を用ひて革類を收縮せしめたる後これを使用す。

膠原は Pepsin-鹽酸によりて容易に消化せらるるも Trypsin によりては殆んど變化を蒙るこゝなし、故に組織學上この性狀を利用して結組織原纖維と彈力纖維とを鑑別するこゝを得べし、然れども豫め酸を以て膨脹せしむる時は膠原も能く Trypsin によりて消化せらるるに至る。

膠原を高壓下に水と共に加熱するか又は酸と共に煮沸する時は漸次溶解して膠に變ず、これ恐らく水解の第一歩なるべし。

膠 Glutin

膠は一般蛋白質に比し硫黄を含むこゝ少なく僅に 0.25—0.5% に過ぎず、而かもこの硫黄は鹼を以て煮沸するも分離せられざるものなり。

膠は無色粉末若くは薄片として製出するを得。冷水には單に膨脹するのみにして溶解するこゝ少しし雖も、これを加熱すれば溶解して透明なる液に變ず、溶液は放冷して 20° に達すれば凝固して塊となり、これを温めて 25° に至らしむれば再び溶解す、尤もこれらの溶解及び凝固點は鹽類の存在に影響を蒙るこゝ大なり(例へば硫酸鹽、枸橼酸鹽、醋酸鹽及 Glycerin 等は凝固點を高め鹽化物、臭化物、Alcohol 及び尿素等は之を低下せしむ)。膠の水溶液は長時間煮沸する時は溶解性の Semiglucin 及び Hemicollin に變化するを以てこれを放冷するも最早凝固せざるに至る。又膠を重-Chrom-酸鹽と混合して日光に曝露せしむれば水を以て煮沸するも再び溶解せざるものに變化す。

膠の純粹のものは結晶性にして (Bradford¹⁾ 水にさけ難く沸湯にも溶解するこゝすくなし雖も其等電點なる pH=4.6 兩側にては水に對する溶解度急に増加す。稀薄鹽酸に溶解す。

¹ Bradford: Nature 111, 20, 1923.

膠の溶液は偏光面を左旋す。煮沸、酸、醋酸鉛、硝酸銀、硫酸銅、明礬等によりて沈澱せず、鹽化白金、鹽化金、第一鹽化錫によりて沈澱す、この沈澱は加熱に際し溶解し、冷却すれば析出す、その他酸性液より昇汞によりて沈澱し、又類滴體試薬によりて沈澱す、鹽類の存在に於ては酒精も亦これを沈澱せしむるを得。色彩反應中 Biuret-反應は著明なるも Molisch の反應及び Xanthoprotein-反應は微弱にして Hopkins-Cole の反應及び Millon の反應は全然缺如せり。

Pepsin-鹽酸或は Trypsin を以て消化する時は Proteose 及び Pepton に變ずるも、これより Trypsin によりて更に結晶性分解物に變化するこゝは甚だ困難にして Erepsin を俟つて初めて完全に分解す。膠より生ずる Proteose を Gelatose と稱す。

水解産物中全く Tyrosin, Cystin, 及び Tryptophan を缺如し、彈力素に亞ぎ多量の Glycocoll (16%に達す)を含む、その他 Prolin 及び Oxyprolin を多量に抱有す。Elastin と異なり Arginin 及 Lysin 等鹽基性-Nを含むこゝ大にして約總窒素の $\frac{1}{3}$ に達す。

4. Reticulin

淋巴腺、腸粘膜、肝、腎、肺等の支柱質に含有せらるる硬蛋白質にして水、炭酸曹達、稀薄なる鹽酸と共に熱せらるるも溶解せず、稀き滴には週日の後に至りて漸く溶解するに過ぎず。Pepsin-鹽酸により消化せらるるも脾 Trypsin により作用を蒙らず。Biuret-反應、Xanthoprotein-反應、Hopkins-Cole の反應は呈すれども Millon の反應を缺如す。

腸粘膜を Trypsin にて消化したる後之を水と共に煮沸して膠原を除くときは残渣として Reticulin を得べし。

5. Fibroin 及び Serizin

粗絹を熱湯にて處理する時溶解する蛋白質を Serizin と稱し、此際溶解せずして殘存するものを Fibroin と稱す。

Serizin の濃厚溶液は冷却に際し凝固し、鹽酸、重金屬鹽、醋酸加 Ferrocyan-加里等により沈澱を生ず、Fibroin に比し Glyc-

ocoll, Alanin 及び Tyrosin の量遙かに少なり。

Fibroin は濃厚なる酸若くは滴に溶解し中和せらるるに際し再び沈澱す、Glycocoll, Alanin 及び Tyrosin を含有すること多く、Monoamino-二炭素酸を全く缺如し六炭鹽基及び Tryptophan を含むこと少なり。

第二章 複合蛋白質

第一節 核蛋白質體

核蛋白質體は核酸なる配合簇を有する一種の蛋白質體にして主として細胞核中に存し Chromatin の主成分を成す、細胞の發育及び蕃殖に向つて主要なり。核酸と結合せる蛋白質は主として Protamin 又は Histon の如く簡單なるものに屬す。例へば胸腺の核蛋白質體は Histon と核酸の化合物にして、魚類精蟲内の核蛋白質體は Protamin と核酸との化合物なるが如し。臓器を冷水若くは稀薄なる食鹽水にて浸出し注意してこれに醋酸を加ふる時は核蛋白質體を沈澱す(沈澱は過剰の鹽酸に溶解す)、この沈澱を稀薄なる滴に溶解したる後再び酸を加へて沈澱せしむれば稍純粹となる。

純粹なる状態に於ては白色の粉末にして弱酸の性状を帶び滴に良く溶解す、水及び鹽液には溶解すること少し、水溶液は酸性反應を呈し酸の添加によりて沈澱するも再びその過剰に溶解す但し醋酸には溶解難し、硫酸安門に對する沈澱域は約 6.4—8.2

なり。Alcohol 及び Ether には溶解せず。

核蛋白質の溶液は煮沸すれば凝固し、一般蛋白質の色彩反應を呈し又普通の蛋白質沈澱劑によりて沈澱せらる。然れども他の蛋白質と異なり偏光面を右旋する性を有す。核蛋白質は核の主成分なるを以て白血球、有核赤血球その他諸種の腺器及び臓器より析出せらる。その内比較的よく研究せられたるは白血球に存するものにして、他は未だ研究不十分なり。白血球より得たるものを核-Histon¹ と呼び白血球固形成分の約 80% を占む、その原素的組成は次の如し。

炭素	水素	窒素	硫黄	磷	酸素	鐵
43.8	4.03	18.37	0.51	3.7	21.59	0.13—0.16%

尤も鐵は挾雜物として含有せらるるものなるべしと云ふ。

核蛋白質を水にて煮るか、酸又は Pepsin-鹽酸にて處理すれば蛋白質の一部を分離して核素を沈降す。

核素 は非晶性無色の粉末にして化學的純一なる物質ならず、水、稀薄なる酸、Alcohol, Ether 等に溶解せず、滴には溶解す。核蛋白質よりも酸性度強く且つ磷の含量大なり、磷は約 4—8% を算す。

Millon の反應及び Biuret-反應を呈し種々の色素殊に鹽基性色素に染色する性を有す。核素は核酸と Protamin 又は Histon 一個との結合物にして之に Trypsin を作用せしむるか酸或は滴を以て處分する時は核素は更に蛋白質を分離して核酸に變ず。

第一項 核酸²

核酸は核蛋白質の配合簇として動植物に汎く存在する酸に

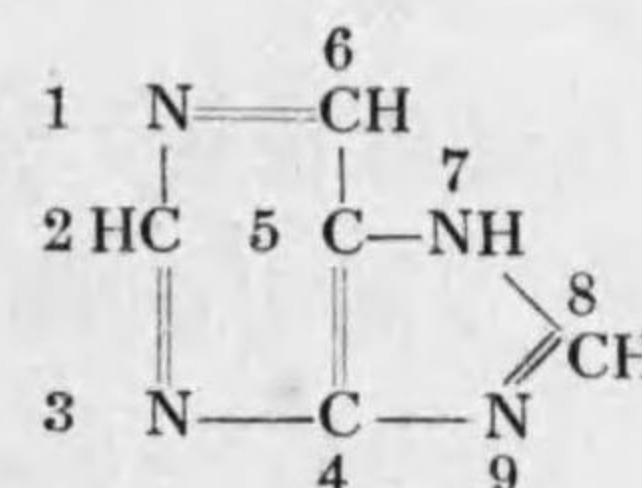
1. Nucleohiston 2. Nucleinsäure

して之を鑛酸を以て完全に水解する時は一般に磷酸、一種の糖質、Purin-鹽基及び Pyrimidin-鹽基を發生す。其簡單のものは磷酸、糖質の外に一種の Purin-鹽基若くは一種の Pyrimidin-鹽基を含有するものにして之を Mononucleotid と稱す。之に反し其複雑のものは一般に磷酸、糖質の外に二種の Purin-鹽基及び二種の Pyrimidin-鹽基を含有するを常とし之を Polynucleotid と稱す。天然に存する Polynucleotid は動物性核酸(胸腺核酸)及植物性核酸(釀母核酸)の二種なり。

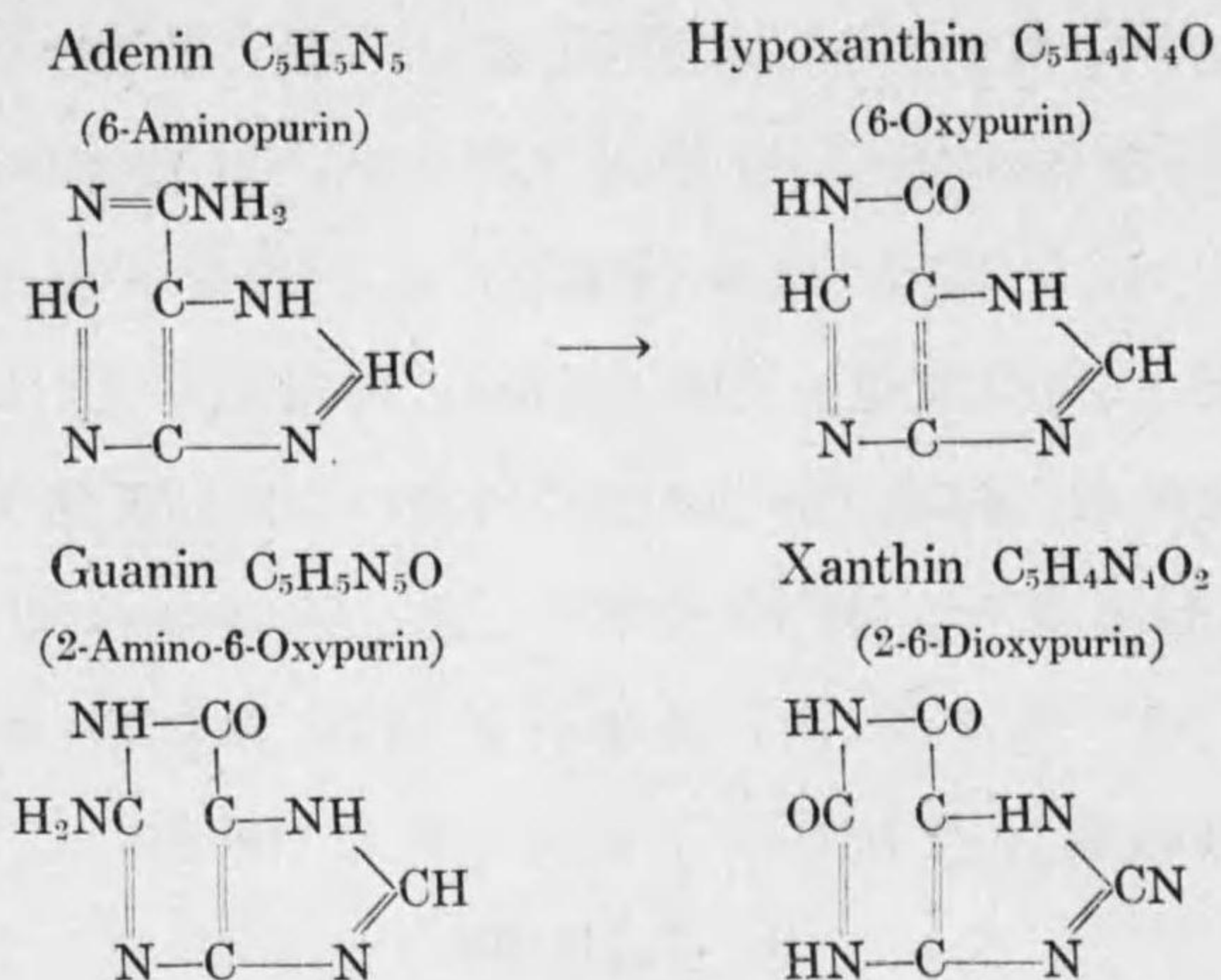
A Purin-體

核酸の分解に際し發生する Purin-誘導體は主として Adenin 及 Guanin なり。然れども簡單の核酸なる Inosin-酸は Hypoxanthin を含有す。

Purin-體の構造は Emil Fischer によりて明かにせられたる所多し、Purin-誘導體の置換簇の位置を明示する爲めに Fischer は次の如き數號を附するこゝを唱導したり。



Adenin は 6-Aminopurin, Guanin は 2-Amino-6-Oxypurin にして此等は体内若くは体外にて Amino-基を離解して夫々 Hypoxanthin (6-Oxypurin) 及び Xanthin (2-6-Dioxypurin) に變ず。



Purin-體の有する一般性狀は下の如し。

1. Purin-體は凡て水, Alcohol, Ether に溶解すること困難なるか或は全く之に溶解せず。
2. Purin-體は弱鹼の性狀を有し鑛酸と結合す。之と同時に又弱酸の性狀を具へ鹼と結合す。此等の鹽類は一般に水に溶解す。但し Guanin は安門に溶解すること難し。
3. Purin-體は硫酸銅加酸性亞硫酸鹽溶液, 安門性銀液, 鑛酸性磷-Wolfram-酸によりて沈澱す。此等は Purin-體の析出並びに精製に用ゐらる。
4. Xanthin 以外の Purin-體は Picrin-酸にて沈澱す。
5. Diazo-benzolsulfon-酸と強度の色彩反應を呈す。(但し尿酸には此反應なし)。
6. Purin-體の或ものは尙次の如き色彩反應を呈す。

Kossel の反應 溶液に鹽酸及び亞鉛を作用せしめたる後之に過剰の鹼を加ふる時は初め赤色次に褐赤色に變ず。

Xanthin 反應 被檢質を硝酸と共に蒸發する時は黄色の殘渣を得。之れに苛性曹達を加ふる時は赤變し、之を熱すれば紫赤色となる。此反應は Xanthin に特異なり Guanin は滴添加に際し青紫色を呈す。Hypoxanthin には此反應なし。

Weidel の反應 被檢質を小皿内にて鹽素水及び少量の硝酸と共に水浴上に加熱し、乾固せしめたる後硝子鐘下に之に安門蒸氣を作用せしむる時は赤色若くは紫赤色を發生す。

Adenin は三分子の結晶水を有する無色の針狀晶にして 110° に於て結晶水を失ひ、 220° に於て昇華す、急劇に加熱する時は $360-365^\circ$ にて熔融すると同時に分解す。約 1000 倍の冷水に溶解す、Ether には溶けざれども熱酒精には少しく溶け、酸類及び鹼類に溶解す。Adenin の結晶を少量の水と共に加熱して 53° に至れば直ちに溷濁す (Adenin に特異の反應あり)。亞硝酸及び腐敗によりて Hypoxanthin に變化す。Adenin は Kossel の反應を呈す。Picrin-酸鹽は甚だ不溶解なるを以て溶液より Adenin を析出せしめ或はこれを Hypoxanthin より分離せしむる爲に用ゐらる、鹽化金との複鹽は Adenin を他の Purin と識別するに重要なり。Xanthin-反應及び Weidel の反應は陰性なり。茶葉より製するをよしとす。

Guanin は無色非晶性粉末なれども又結晶水を含有せざる結晶として析出することあり、水、酒精、Ether に溶けず、滴には容易に溶解す。但し Xanthin, Hypoxanthin, Adenin と異なり安門には溶解すること難し。Weidel の反應を示し Kossel の反應を呈せず。酵素又は亞硝酸によりて Xanthin に變化す。其溶液より硫酸銅及び酸性亞硫酸曹達の添加により亞酸化銅化合

物として完全に沈澱す。酸と鹽を作るも水の爲めに分解せらる、Guanin の Meta-燐酸鹽は特異にして極めて稀薄なる溶液より沈澱す、これによりて Guanin を他の Purin-鹽基より分つ事を得べし。その外硝酸銀の複鹽 ($C_5H_5N_5O \cdot AgNO_3$) 及び Picrin-酸鹽 ($C_5H_5N_5O \cdot C_6H_3N_3O_7 + H_2O$) も亦甚だ不溶解なり。Ferrocyan-加里は Guanin をその稀薄溶液より黄褐柱狀晶として析出せしむ。

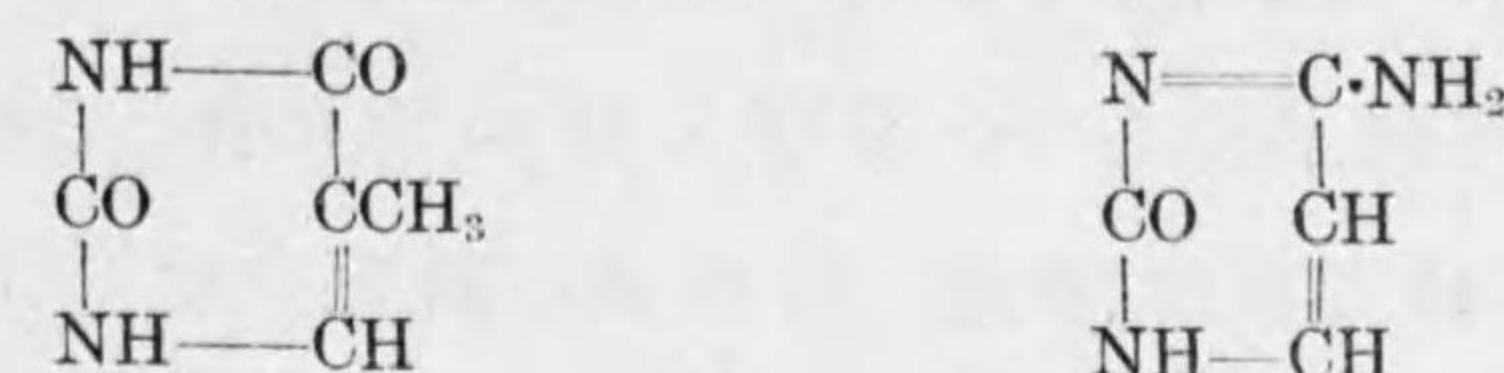
Hypoxanthin は無色の非晶性粉末若くは結晶水を含まざる微細なる針狀結晶をなし水には少しく溶け (19° に於て 1:1400, 沸湯には 1:70) 酒精, Ether には殆んど溶解せざれども滴, 安門及び鑛酸には容易く溶解す。溶液に安門性硝酸銀を加ふる時は Hypoxanthin 銀を沈澱す, これに硝酸を加へ熱したる後放冷せしむる時は硝酸-Hypoxanthin-銀の針狀結晶を生ず。Hypoxanthin は Picrin-酸と特異の鹽を作る。Meta-燐酸にては沈澱せず Hypoxanthin は Xanthin-反應を呈せず Kossel の Adenin-反應を呈す。滴の過剰を避くる時は Diazobenzolsulfon-酸の反應を呈す。

Xanthin 一分子の結晶水を得て小板狀に結晶す, 結晶水は 125° に於て發散す。水に溶け難く (16° に於て 1:1451, 100° に於て 1:1300—1500) Alcohol, Ether には殆んど溶解せざるも滴及び 2% 安門には容易く溶解す。安門性溶液を蒸發せしむる時は Xanthin の結晶を析出す。Hypoxanthin と同様の處置によりて硝酸-Xanthin-銀を得るも, これは硝酸-Hypoxanthin-銀と異なり, 水に溶解すること大なり。Xanthin は Xanthin-反應及び Weidel の反應を呈す。硝酸鹽は特異の結晶形を有す。

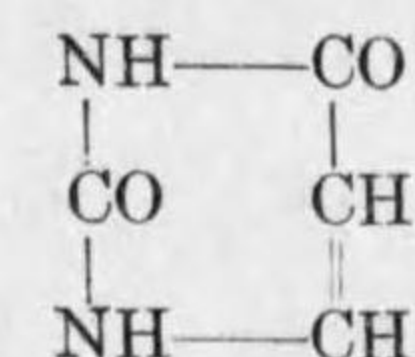
B Pyrimidin-鹽基

核酸の構成成分として存する Pyrimidin-鹽基は Thymin, Cytosin 及び Uracil の三種にして動物性核酸には Thymin 及び Cytosin; 植物性核酸には Uracil 及び Cytosin の二種が含有せらる。

Thymin (5-Methyl-2,6-Dioxypyrimidin) Cytosin (2-Oxy-6-Amino-Pyrimidin)



Uracil (2,6-Dioxypyrimidin)



Pyrimidin は冷水には溶け難く熱湯には容易く溶解す。安門性若くは Baryt-性硝酸銀によりて沈澱す, 此際安門の過剰は沈澱を再び溶解せしむるも Baryt の過剰には此作用なし(之れ Histidin に似たる性狀なり)。Uracil は燐-Wolfram-酸にて沈澱せざるも Cytosin 及び Thymin は此試薬によりて沈澱す。

Thymin は胸腺核酸の分解物中に初めて發見せられ動物性核酸中に存する Pyrimidin-鹽基なり。集合せる小板又は針狀晶をなし, 結晶を注意して熱する時は昇華するも, 強く熱すれば 320° 附近にて熔融して昇華す。熱湯には容易に溶解するも, 冷水及び Alcohol には溶解することなし。溶液は苦味を呈しその反應は中性なり。硝酸銀, 鹽酸, 硝酸等にては沈澱せざれども安門性硝酸銀により沈澱し, その沈澱は安門の過剰によりて再び溶解す。滴の存在に於て昇汞及び硝酸水銀により沈澱し又燐 Wolfram-酸にて沈澱す。Thymin-溶液は又炭酸曹達の存在に於

て Diazobenzolsulfon-酸によりて赤色を呈す。臭素液は Thymin に作用して Bromthymin を作り脱色す。

Cytosin これも亦初めて胸腺核酸の分解物として析出せられ、後凡ての含核臓器中に見出されし Pyrimidin-鹽基なり。白色透明の板状晶にして一分子の結晶水を有しこれは 100° に於て發散す、結晶は熔融點、溶解度の關係に於て Thymin に類似せり。Picrin-酸及び鹽化白金水素酸と水に不溶解性の鹽を作る。磷-Wolfram-酸にて沈澱し沃度蒼鉛加里にては酸性液より煉瓦色の沈澱を生ず。Weidel の反應あり。又 Wheeler 及び Johnson の反應を呈す。亞硝酸を作用せしむる時は Uracil に變ず。

Wheeler & Johnson の反應 溶液に臭素水を滴下し永久的の微濁生ずるに至らば臭素の添加を止め(過剰は害あり)、之に Baryt を加ふれば紫赤色又は紫色の沈澱を發生す。

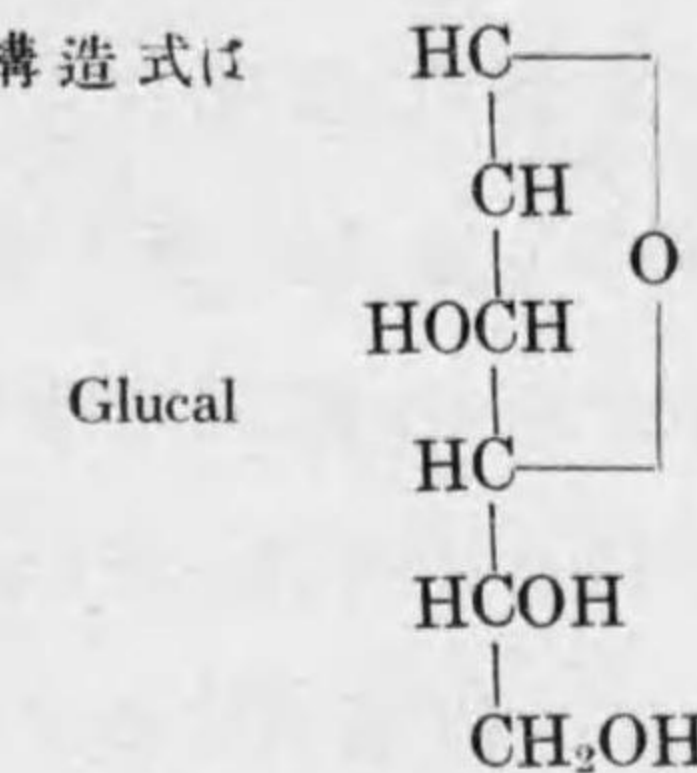
Uracil は Thymin 若くは Cytosin より更に分解して生じたる Pyrimidin-鹽基なり。球状に集合せる小針晶をなし、熱湯には溶解すれども、冷水に溶解難く、酒精及び Ether に溶解せず。これに反し安門には容易く溶解す。約 335° 附近に於て熔融すると同時に分解す。硝酸銀に對しては Thymin に均しく、色彩反應は Cytosin に似たり。磷-Wolfram-酸によりて沈澱せず。

C. 糖質簇

植物核酸及び動物性 Mononucleotid 中に含有せらるる糖質簇は d-Ribose なり。動物性 Polynucleotid 中に存する糖質簇の性質は未だ之を確定すること能はず、Feulgen は Glucal に近似

のものなるべしと唱ふ。

Glucal の構造式は



Nucleosid.

Purin-鹽基若くは Pyrimidin-鹽基が糖と Glykosid-様に結合して發生したるものにして核酸を中性若く安門滴性反應にて高壓下に加熱する時に得らる。其 Purin-鹽基を含有するものを Purin-nucleosid と稱し Inosin, Adenosin, Guanosin 及び Xanthosin 等あり; 又 Pyrimidin を含有するものを Pyrimidinnucleosid と云ひ Cytidin, Uridin 等あり。

核酸 100 g を 80 cc の安門(比重 0.90) と 420 cc の水との混合液中に溶解し加壓蒸熱器中に於て $175-180^{\circ}$ に $3\frac{1}{2}$ 時間加熱したる後放冷する時は Guanosin は寒天様に析出す。其の濾液を濃縮し安門を加へて滴性をなし 95% Alcohol 添加によりて發生したる沈澱を濾去し低壓に於て蒸縮して汁巴状となしたる後硫酸を加へて弱酸性をなし飽和 Picrin-酸を加ふる時は Adenosin-picrin-酸鹽を沈澱せしむ。其濾液を 2% の硫酸と共に加熱するに 2 時間にして Purinnucleosid を全く分解し Ether にて Picrin-酸を去り 50% H_2SO_4 に硫酸水銀を溶解したものを加へて遊離の Purin を沈澱せしめ一晝夜の後之を濾去し、濾液より硫酸及水銀を除去したる後汁巴状に至る迄濃縮し飽和 Picrin-酸溶液を加へて微濁を生ずるに至らば -1° に一晝夜放冷する時は Cytidin-picrin 酸鹽を析出す。(低壓に蒸縮して結晶を助成せしむるを要するにあり)。濾液に硫酸を加へ Ether と共に振盪して Picrin-酸を去り、硫酸を Baryt にて除き、濾液に鉛醋を加へて Uridin を沈

澱せしむ。

Purinnucleosid は結晶性化合物にして其或物は動植物体内に遊離の状態にて存するも他は核酸の構成成分として含有せらる。之を酸にて分解すれば Purin-鹽基と糖とに分解し、亞硝酸鹽と醋酸にて處理せらるれば Guanosin は Xanthosin に、Adenosin は Inosin に變ず。Purin は 7 の位置にて糖と結合するものの如し。

Pyrimidinnucleosid は Pyrimidin と糖との化合物にして酵素にも、鹽酸にも水解を蒙ること難く、之を鹽酸と共に蒸餾する際にも Furfurol の發生極めて徐々なり。Orcin 反應も極めて微弱なり。Pyrimidin は 3 の位置にて糖と結合するものの如し (Levene Bass and Simons¹⁾)

Guanosin $C_{10}H_{13}N_5O_5 + 2H_2O$ 脾臓中に見出されたり。又植物中にも汎く存在す (Vernin と稱す)。動物性並びに植物性核酸の成分として存す。針晶にして水にまき難く滴及び鹽酸に溶解し Alcohol にまけず左旋性を有す。(10% NaOH 液にて $[\alpha]_D^{20} = -60.4^\circ$) Diazobenzolsulfon-酸と滴性反應にて著色せず。磷-Wolfram-酸、硝酸水銀にて沈澱し、鉛醋には沈澱せざるも安門の添加にて沈澱す。硝酸銀にて寒天様の沈澱を發生し此ものは稀酸、稀滴及び安門に溶解す。水解すれば Guanin 及び d-Ribose となる。

Guanosin-pikrin-酸鹽は 180—185°にて熔融し Alcohol 及水に溶解す。

Adenosin $C_{10}H_{13}N_5O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$ 醗母核酸の分解物として得らる。Tyrosin に似たる針晶にして水には Guanosin よりも溶解し易く左旋性を有す(滴性溶液にて $[\alpha]_D^{20} = -65.1^\circ$)。Alcohol にまけ難し水解に際し Adenin 及び d-Ribose を發生す。

Inosin $C_{10}H_{12}N_4O_5$ 及び **Xanthosin**, $C_{10}H_{12}N_4O_6 + 2H_2O$ 。Hypoxanthin 及 Xanthin の Ribosid たり。Adenosin 及び Guanosin より動物体内に存する

¹ Levene, Bass and Simons: J. Biol. Chem. 70, 229, 1926.

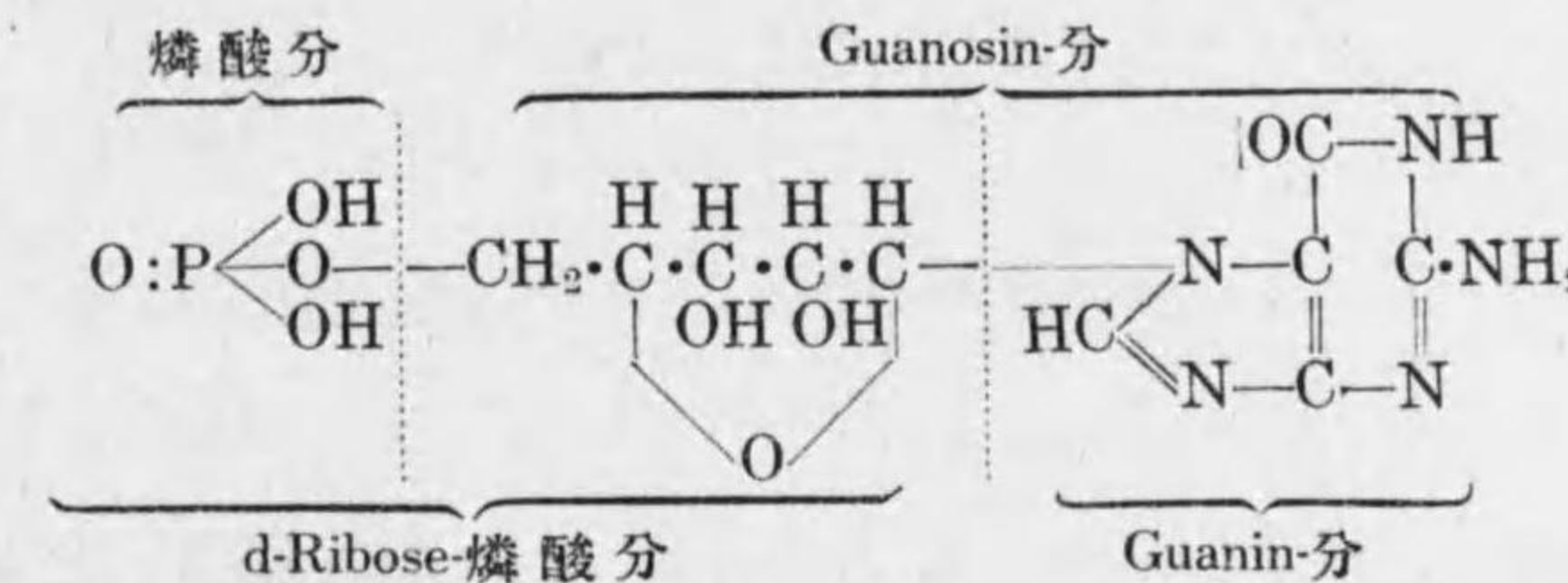
Nucleosid-脱-Amid-酵素の作用により發生す。Inosin は $[\alpha]_D^{20} = -72.5^\circ$, Xanthosid は -51.21° 。

Cytidin $C_9H_{13}N_3O_5$ 。Cytosin と d-Ribose の化合物なり。針晶にして熔融點は 230°C。右旋性を有す。 $[\alpha]_D = 29.63^\circ$ 。水に溶解す。

Uridin $C_9H_{13}N_2O_6$ 。Uracil と d-Ribose との化合物なり。熔融點 165°C を有する結晶なり。 $[\alpha]_D = +6.4$ 。變旋性を有す。

核酸の構造

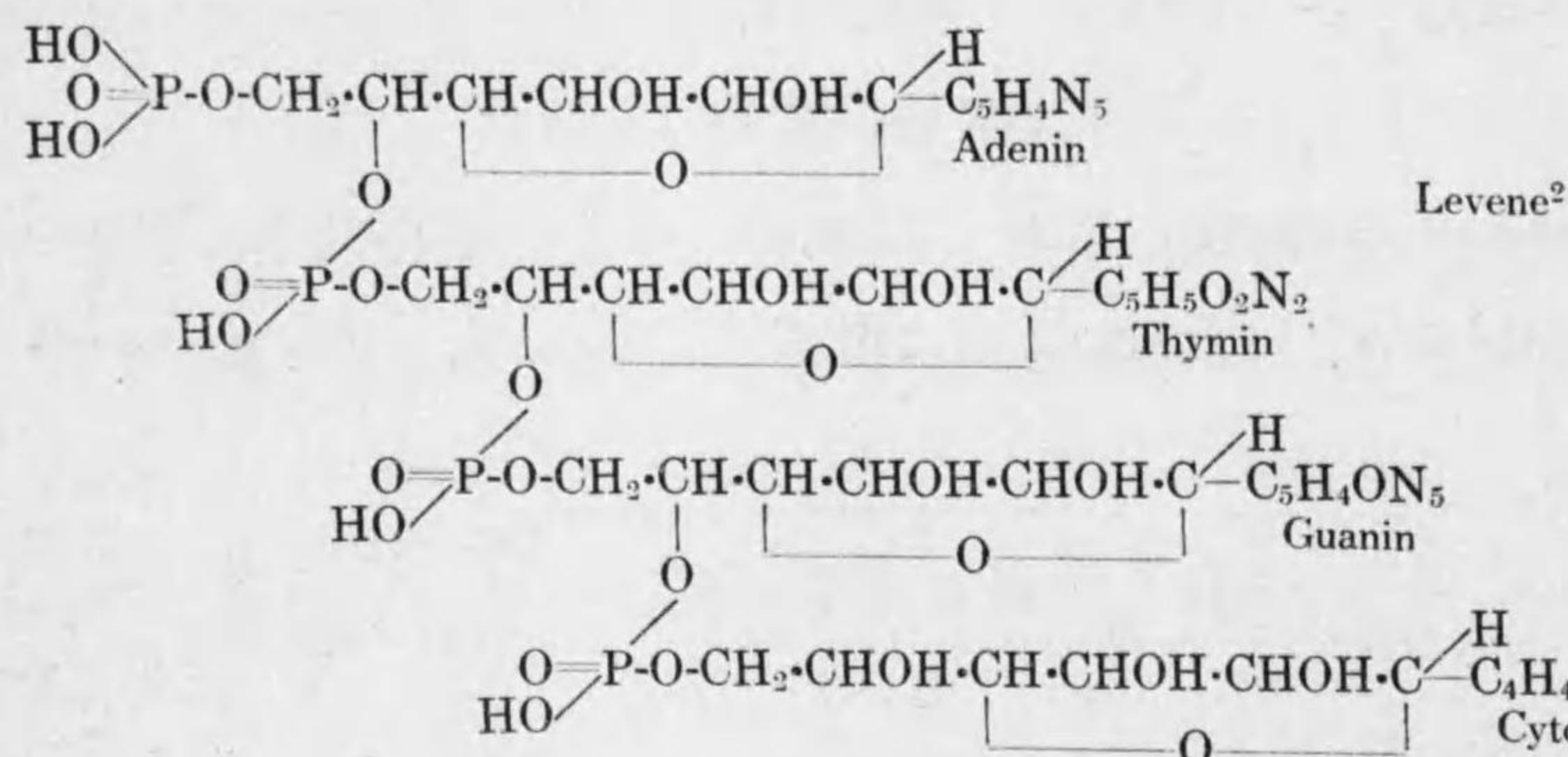
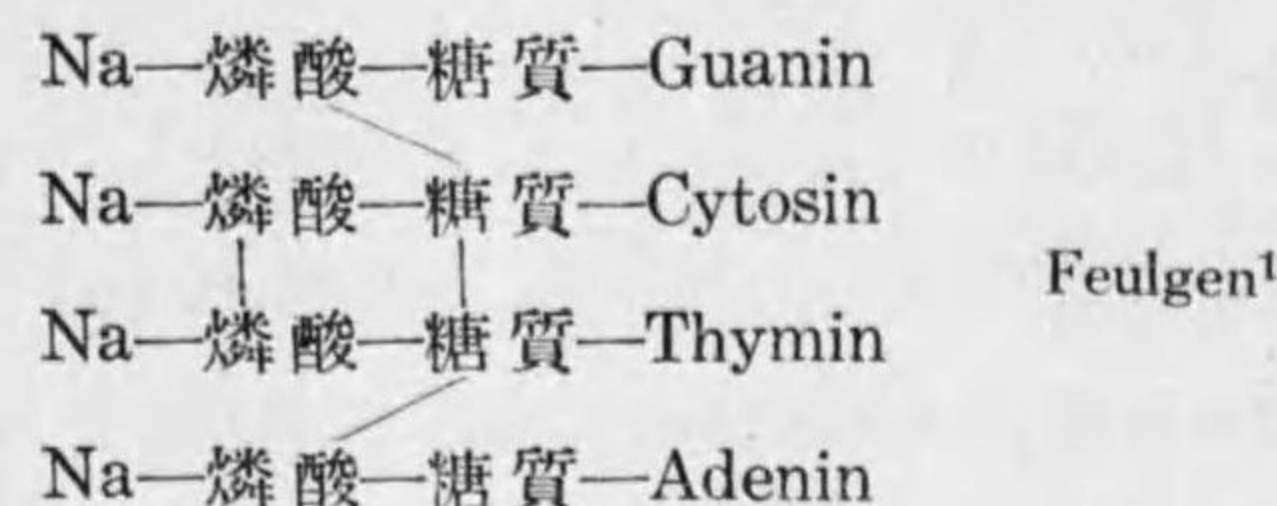
Nucleosid が磷酸と結合したるものは上に述べたる **Mononucleotid** なり。此の時磷酸は糖質簇と結合す。之れ Guanosin



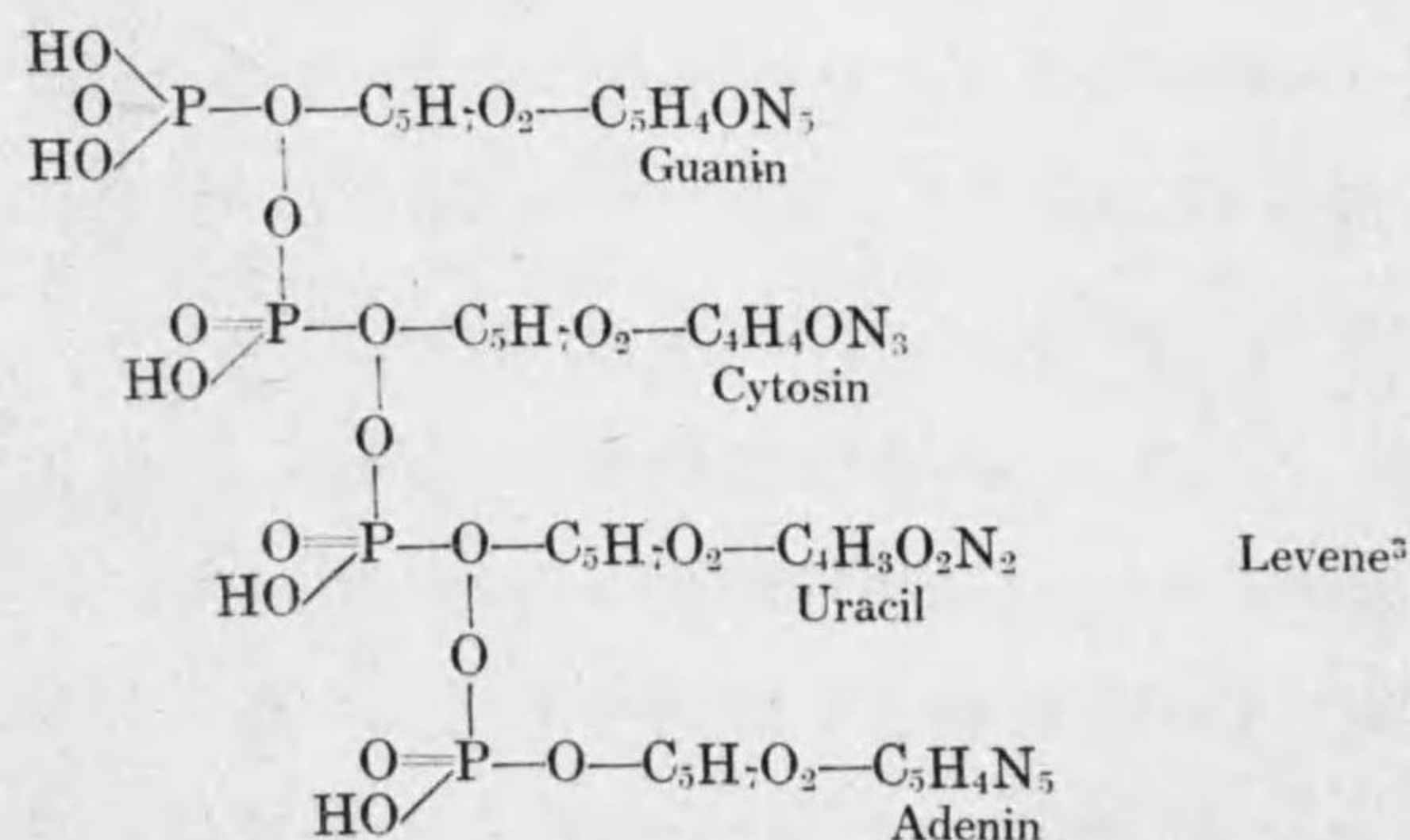
と磷酸とより生じたる Guanyl-酸は之を酸にて不完全に水解する時 d-Ribose-磷酸と Guanin となり、中性溶液にて高温度 (135°) に加熱するとき磷酸と Guanosin となるを以てするも明なり。

Mononucleotid が幾何か相寄りて複雑なる化合物を作りたるものを **Polynucleotid** とす。普通動植物體に存在する Polynucleotid は Tetranucleotid にして Guanyl-酸 (Guanosin-磷酸), Adenosin-磷酸, Cytidin-磷酸, Uridin-磷酸より構成せらる。此の如き Tetranucleotid を又真正核酸と稱す。此物は 20% 安門溶液とし常温に於て 7 日間放置せらるる時完全に之を構成する四種の Mononucleotid に水解せらるる此等の四種 Mononucleotid が如何なる状態に於て結合し居るやは未だ確定せられずと雖も胸腺核酸

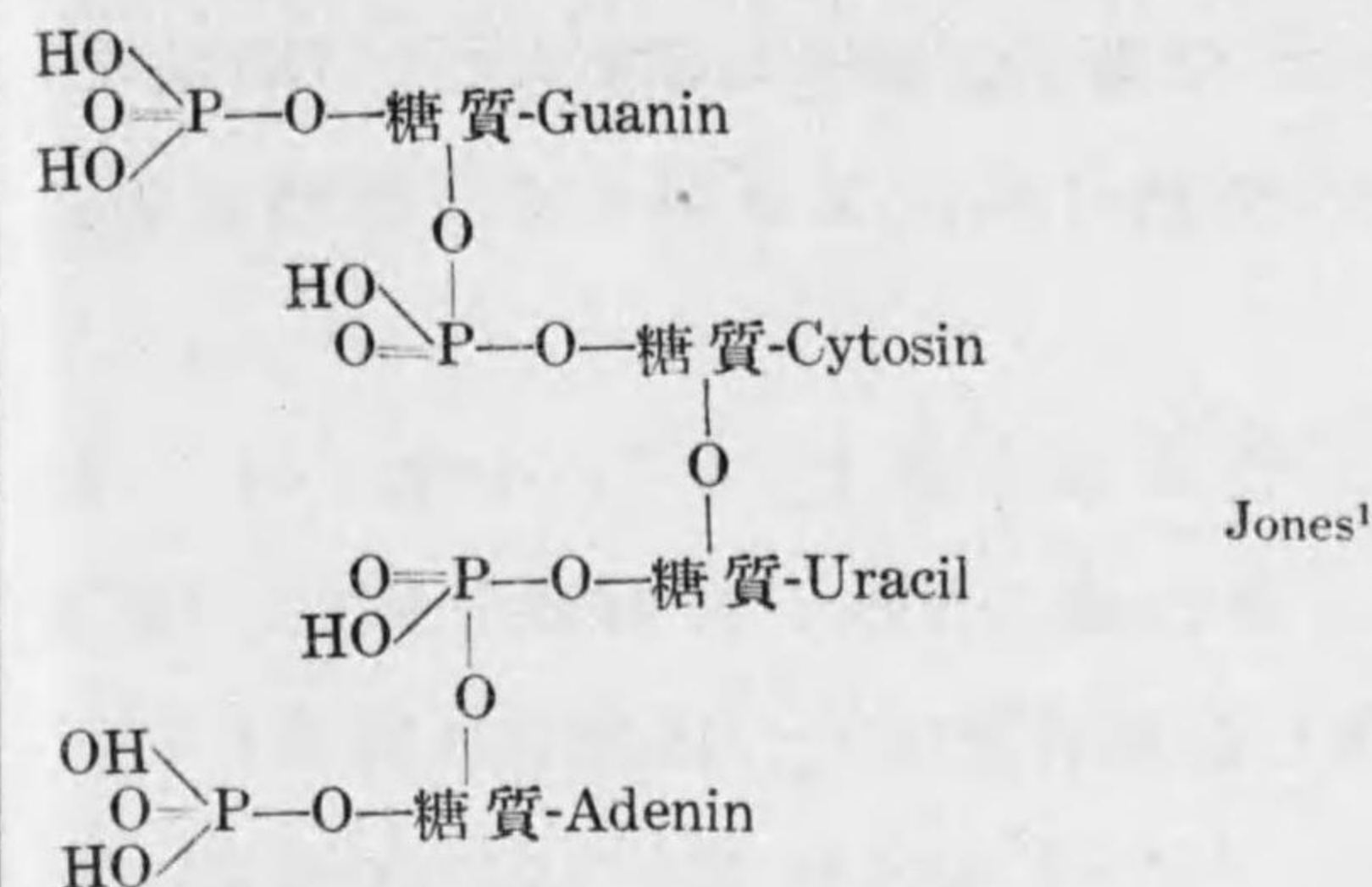
に対し Feulgen 及 Levene は次の如き構造式を提唱し



醸母核酸に対し Levene 及 Jones は次の如き構造式を與へたり。



1 Feulgen: Z. Physiol. Chem. 101, 1918. 2 Levene: J. Biol. 48, 119, 1921
 3 Levene: J. Biol. Chem. 40, 420, 1919



Tetranucleotid が諸家の唱ふるが如く四鹽基性酸なりとせば磷酸間の失水化合物生成を假定するの要も生ずべし。

核酸に作用して之を Mononucleotid に水解する酵素は胃液及膵液には存在せず。之に反し腸液は Polynucleotid を Mononucleotid に水解する Nucleinase 及び Purin-Mononucleotid を更に磷酸と Purin-Nucleosid に水解する 磷-Nucleotidase を含有す。腸粘膜其他の臓器には尙 Pyrimidinnucleotid を磷酸及 Pyrimidinnucleosid に水解する酵素あり。Nucleosid を更に Purin-鹽基及び糖質簇に分離せしむるものを Nucleosidase と呼び腸粘膜及び其他臓器内に発見せられたり。

動物体内には尙 Nucleosid に作用して Amid-基を離解せしむる Nucleosid-脱-Amid-酵素あり。例へば豚肝にある Guanosin-脱-Amid-酵素は Guanosin を變じて Xanthosin となすが如し。

Mononucleotid は結晶の状態に製出し得る二結晶性酸にして其性状著しく磷酸に似たり。各種 Nucleotid の Di-Brucin-鹽は夫々溶解度を異にするが故に之を用ゐて二分子の Brucin と結晶性

1 Jones & Perkins: J. Biol. Chem. 55, 557, 1923

の鹽を作成するを以て之が分離及び識別に用ゐらる。Nucleotid は一般に之を 150° に於て安門と共に加熱する時は燐酸を分離して Nucleosid となる。

Polynucleotid は非晶性白色の粉末をなし、冷水に遇ひて膨脹するも之に溶解せず有機溶媒にも亦不溶解性を示す。滴(安門を含む)に容易く溶解し右旋性を呈す、其比旋は約 154° なり。滴溶液は酸によりて殊に Alcohol の存在に於て再び沈澱す。酸の性状を有し重金屬鹽類にて沈澱す。土滴鹽も亦多くの場合に於て沈澱を發生す。其他類滴體(Alcaloid)及び蛋白質に遇ひても沈澱す。核素(Nuclein)及び核蛋白體は恐らく蛋白質と核酸との沈澱物に外ならざるべしといふ。

核酸を中性溶液に於て 175° に加熱する時は各構成 Nucleosid に分解せらる。

胸腺核酸を製成するに Kossel 及 Neumann は胸腺を醋酸を含有する水と共に煮沸して蛋白質を凝固せしめたる後之を細挫し醋酸-Natrium を含む苛性曹達液に熱して浸出して核酸を滴蛋白と共に溶解せしめ、醋酸にて中和して滴蛋白を沈澱せしめ、濾液に Alcohol を加へて核酸滴鹽の沈澱を得之を數回に溶解し Alcohol に沈澱せしめ精製したる後鹽酸含有の Alcohol にて遊離の核酸を得たり。

Schmiedeberg は粗核酸を醋酸加里含有の鹽化銅液にて處理し、稀薄苛性加里液と共に攪拌したる後 Alcohol を加ふる時は核酸のみ沈澱す。溶解、沈澱を反復し液に Biuret-反應を認めざるに至らば蛋白質分を全く除去せられたる證なるを以て核酸銅鹽を鹽酸にて分解し遊離の核酸を得べし。

Levene は組織を稀薄食鹽水と共に煮沸し、醋酸曹達及び滴(苛性曹達)液にて處理し、醋酸にて中和し、Pikrin-酸にて蛋白質を除去したり。核酸を鹽化銅にて沈澱し鹽酸にて分解し遊離核酸を稀薄滴液に溶解し

鹽酸含有の Alcohol にて沈澱せしめたり。

真正核酸の燐含有量は約 9—10 % なり、其中に含まる燐と窒素との比は $P:N = 4:15$ なり。

核酸各論

Guanyl-酸 $C_{10}H_{14}N_5O_5P + 2H_2O$ 長針晶をなし其熔融點は 180° なり。左旋性を呈す (-8°)。醋酸に溶けざれども鹽酸に溶解す。脾、肝等諸處に見出されたり。

Inosin-酸 $C_{10}H_{18}N_4PO_8$ 筋肉中に常存する成分にして(Liebig の肉-Ex 中にあり)水によく溶解し Alcohol によりて沈澱す。左旋性を呈す (-18°)。Barium-鹽は水に溶解すること小なり。硝酸銀にて沈澱す。之を鹽酸と共に加熱して水解すれば燐酸、d-Ribose 及び Hypoxanthin となり安門と共に高壓の下に加熱して水解すれば Inosin を生ず。Orcin 及 Phloroglucin と強き五炭糖反應を呈す。

Adenosin-燐酸 $C_{10}H_{14}N_5PO_7 + H_2O$ 長針晶をなし $195^{\circ}C$ にて熔融す。左旋性を呈す $(\alpha)_D = -41.8^{\circ}$ 。水に溶解すること少なし。硝酸銀にて沈澱せず。血液中に含有せらる。

Cytidin-燐酸 $C_9H_{14}N_3O_5P$ 板晶をなし $230^{\circ}C$ にて熔融す。熱湯にはよく溶解す。右旋性を呈す。

Urdin-燐酸 $C_9H_{13}NO_2P_9$ 長柱晶をなし 199° にて熔融す。右旋性を呈す。

釀母核酸 $C_{25}H_{49}N_{15}O_{29}P_4$ 釀母中に含有せらるる核酸にして釀母中に存する酵素又は強酸の爲めに完全に分解せらるるれば Guanin, Adenin, Cytosin, Uracil, d-Ribose, 燐酸となる。

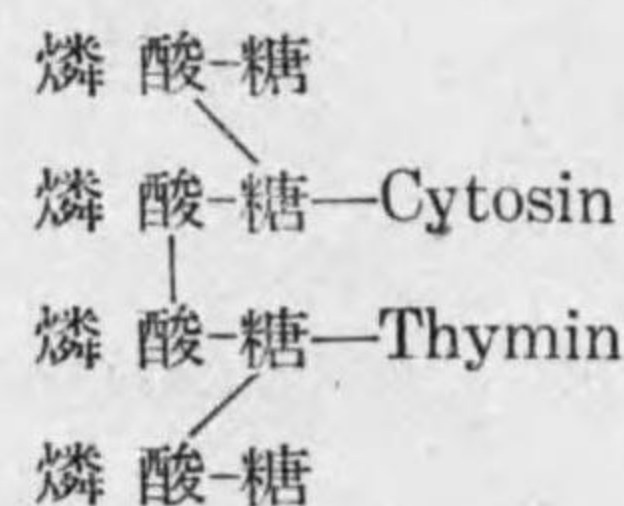
Triconuclein-酸 小麦胚子より得られたる核酸にして酵母核酸と全く同一のものなるべしといふ。

Thymusnuclein-酸 Thymus 其他の臓器より製出せられたる核酸にして Guanin, Adenin, Cytosin, Thymin, 磷酸及び一種の糖質簇よりなる, 糖質簇の性質に就ては論争あり。Feulgen は Glucal 類似のものなるべしと稱す。非晶性にして水に溶解すること少なし, 右旋性を有す。

新たに製出したる核酸は醋酸鹵鹽に溶解せず, その熱湯に溶解したる鹵鹽は4%以上の濃度に於て冷却するに際し凝固して寒天様となる, かくの如き核酸(α -核酸)は鹵性溶液に於て久しく熱せらるる時又は乾燥粉末の状態に於て久しく110°に加熱せらるる時凝固性を有せざるもの(β -核酸)に變ず。 α 及 β -核酸共に重金属鹽を析出し鞣酸, Pikrin-酸, 燐-Wolfram-酸に沈澱せず。

核酸は酸に對し抵抗弱くして容易に分解するも鹵に對しては抵抗強し。殊に醋酸曹達の存在に於て然り。故に核酸に挾雜する蛋白質を除去せんと欲せば2%の鹵にて煮沸して蛋白質を Proteose 及び Pepton に導き核酸を精製することを得。

Thymin-酸 $C_{25}H_{51}O_{31}N_5P_4$ Thymonuclein-酸を弱酸性にて水解する時に發生す。Feulgen は其構造を次の如く想定せり。



水によくとけ, 50%醋酸にもよく溶解するも他の溶媒に溶解せず。Thymin-酸の Natrium-鹽は有力なる保護膠質として作用す。

第二節 糖蛋白質 Glykoproteide

糖蛋白質は分子中に比較的少量の糖質又はその誘導體を含有する一種の蛋白質にして, 核蛋白質が核酸と蛋白質との結合より成ると等しく糖質簇と蛋白質とが結合して生成したる複合體なりとの推定よりこの名あり。

然れども蛋白質と糖質簇との結合は核蛋白質に異なり頗る堅固にして之を酸を以て煮沸するか若くは之に鹵を強く作用せしめて蛋白質を全く Proteose 以下に分解したるとき始めて糖質の存在を證明し得るに過ぎざるのみならず, 他方には單純の蛋白質も亦少量の糖質を含有するを以て, 糖蛋白質は單に糖質の含量多き蛋白質の一種に過ぎざるか, 或は果して名稱に添ふ如き複合體なるか尙未だ判明するに至らず。

糖蛋白質は糖質の含量多き結果として普通の蛋白質に比し炭素及び窒素の量少なく, これに反し酸素の量著しく大なり, 又同一の理由に基き水解後の還元力も亦大なり。糖蛋白質の内に含まるる糖質は Chitosamin 若くは Chondrosamin にして其量約25%に達し此等は Mukoitin-硫酸若くは Chondroitin-硫酸の状態にて含有せらる。燐を含有せず, 一般に少量の硫黄を含む。

糖蛋白質の特異なる性状はその溶液粘稠にして縷を牽き, 煮沸するも凝固することなく, 醋酸によりて沈澱するにあり。而してこの沈澱は普通の蛋白質と異なり過剰の醋酸に溶解せず但し鹽酸にて沈澱せしむる時は酸の過剰に再び溶解す。その他の沈澱及び色彩反應は一般蛋白質と異なることなし。

第一項 粘素 Muzin

粘素は粘膜より分泌せらるる粘液の主成分にしてこれに粘稠

の性を與ふ。又唾液中にも存在し殊に顎下腺は稍多量の粘素の分泌す。

粘素は細胞中に主として粘素原¹として存在し、水又は炭酸曹達、石灰水の如き弱滴にて細胞を浸出すれば粘素に變ずると同時にその鹽となりて溶解す。故にこれに醋酸若くは稀薄なる鹽酸を加ふれば沈澱す、新たに沈澱したる粘素は鹽酸の過剰に溶解し水にて稀釋すれば再び沈澱す。

粘素は凡ての蛋白質反應を呈す。

粘素は酸の性状を有し水及び中性鹽溶液に溶解し難きも、滴及び土滴には粘稠なる液となり溶解す。この溶液は次の如き性状を有す。一、熱するも凝固することなし。二、醋酸を加ふれば纖維又は寒天様の状態に粘素を沈澱す、然れども中性鹽が溶存するとき(例へば5—10% NaCl)は沈澱を妨ぐるこゝあり、この沈澱は過剰の醋酸に溶解せざれども0.2%の鹽酸には溶解す。三、鹽類の含量充分なる時は中性の反應に於て Alcohol により粘素を沈澱す。四、中性鹽の飽和、銅、鐵、水銀、鉛等の重金屬鹽の添加及び硝酸によりて沈澱す。五、鞣酸は粘素を酸性反應に於て沈澱す、Ferrocyan-水素酸は粘素の溶液を濃稠になすのみにして粘素を沈澱せしむることなし。

粘素は Pepsin-消化により Proteose 及び Pepton に類似する物質に變ず。Trypsin の消化によりて Leucin, Tyrosin, Tryptophan 等に分解せらるるも Chitosamin を發生せず。酸を以て煮沸すれば始めて Chitosamin を分離し同時に蛋白質の分解物を生ず。唾

¹ Muzinogen

粘素は3% HCl にて3時間加熱せらるる時約20%の Chitosamin を發生す。

酸に對しては抵抗力比較的強きも、滴には抵抗弱く弱滴によりても忽ち變化を受け滴蛋白となり粘稠の度を減じ終に誘導體を析出す。強き滴には分解せられて動物性-Gom となる。

後者は Ehrlich の Aminobenzaldehyd-反應を呈し、酸を以てこれを煮沸すれば Chitosamin となり同時に蟻酸及醋酸を生ず。Pentacetylglucosamin を滴にて熱すれば Ehrlich の反應を呈するを以て見れば、粘素の Chitosamin-族にも Acetyl-基の加入があるを推知せしむ。

第二項 類粘體 Mukoide

類粘體は水、稀酸、稀滴に溶解す。故に粘素に異なりその溶液に醋酸を加ふるも沈澱せず。粘稠の度少なし、卵類粘體及び卵巢類粘體等これに屬す。

1. 卵類粘體 Ovomukoid

卵白を數倍の水にて稀釋しこれに適量の醋酸を加へたる後熱して凝固せしめ、これを濾過すれば濾液中に一種の類粘體あり、これを卵類粘體と稱す。卵白有機質の約1.5%を占む。卵類粘體は冷水には膨大するのみにして溶解せず、熱湯には溶け冷却後も尙ほ溶存す、溶液は偏光面を左旋し、その比旋は61.2°なり。卵類粘體の中性滴鹽は粘稠にして縷を牽き、これに酸を加ふるも沈澱せず、酸性液に於て硫酸曹達又は硫酸-Magnesium を以て飽和せしむれば沈澱するも中性液に於ては沈澱することなし、燐-Wolfram-酸、鞣酸、醋酸鉛加安門等により沈澱するもその他の類滴試薬及び重金屬鹽には沈澱せず、Alcohol には沈澱す。

卵類粘體は 12.65 % の窒素及び 2.2 % の硫黄を含有し Liebermann の反應及び Hopkins-Cole の反應を除くの外、凡ての蛋白質色彩反應を呈す。酸類と煮沸する時は約 35 % の Chitosamin を發生す。鹽酸-Pepsin にて分解せられて Chitosamin を遊離するも Trypsin によりては還元性物質を分離せず。

2. 卵巢類粘體 Ovarialmukoid

卵巢囊腫の内容中に存し之に粘稠の性を與ふ。煮沸するも凝固せず、酸を加ふるも沈澱することなし。

卵巢囊腫中にはその外少量の粘素に似たる准粘素¹⁾を含有す。このものは眞正の粘素に類似し醋酸により沈澱す。

3. 爾他の所謂類粘體

その他角膜、血清、腹水、尿、關節液中に一般に類粘體と稱せらるるもの存するものその性状は或は粘素に類するものあり、或は卵類粘體に似たるものありて一樣ならず。これが記載は省略す。

第三項 軟骨糖蛋白質體 Chondroglykoproteid

軟骨糖蛋白質體とは酸によりて分解せられて Chondroitin-硫酸と稱する複雑なる Ether-硫酸を分離する一種の糖蛋白質體なり。硬蛋白質と共に動物體支柱組織に存在し、軟骨類粘體、骨類粘體、腱類粘體、類澱粉體 (Amyloid) 等これに屬す。皆硫黄に富める蛋白質なり。

1. 軟骨類粘體 Chondromukoid

軟骨細胞の周圍にある粘素様物質にして、軟骨を細截し

¹⁾ Paramuzin

1—2 週間 0.1—0.2 % の鹽酸を以て 40° に於て浸漬し膠原及び遊離の Chondroitin-硫酸を去りたる後 0.05—0.1 % の苛性加里にて處理する時は軟骨類粘體は溶解するを以て、これに酸を加へ析出せしむることを得。

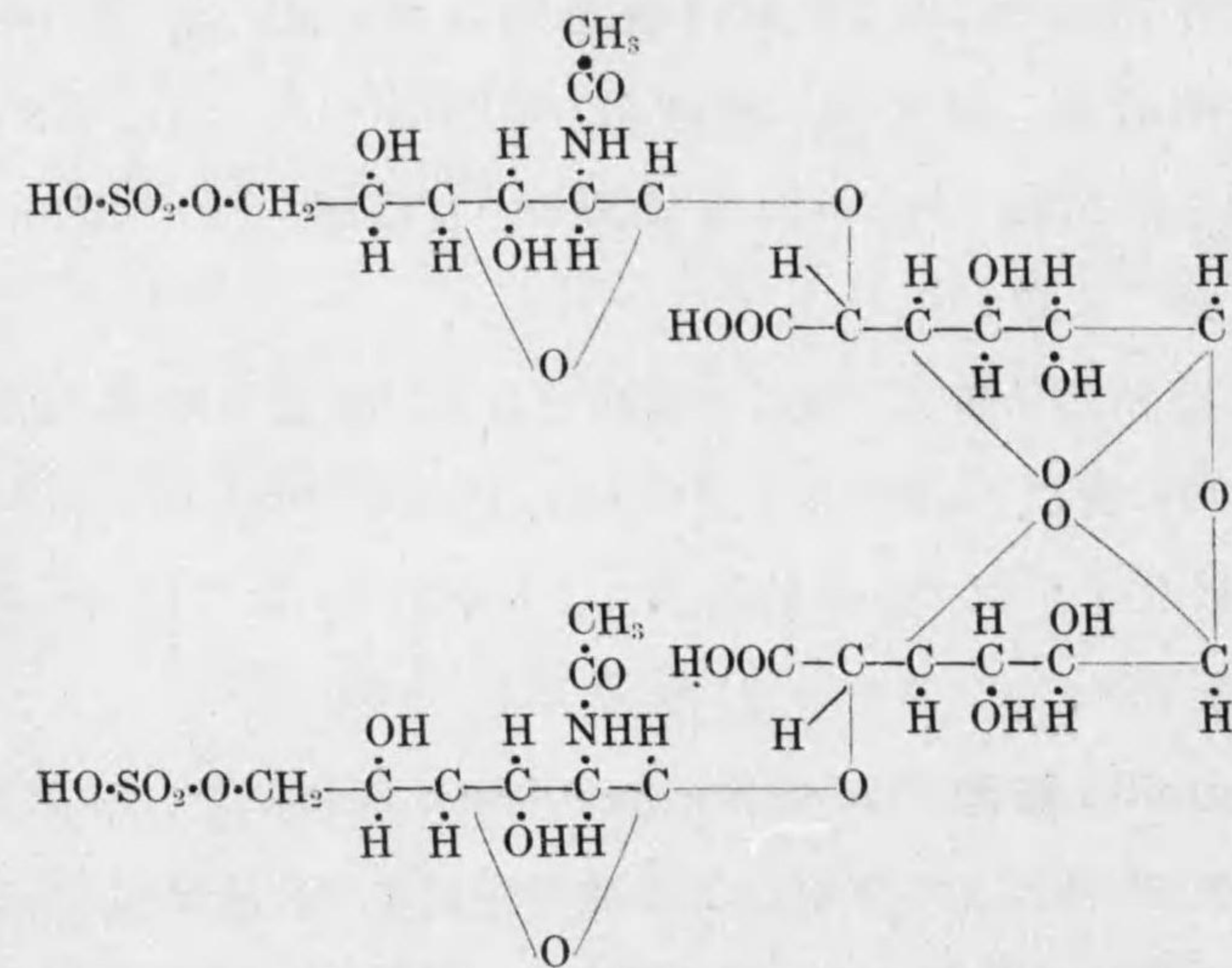
軟骨類粘體は白色の粉末にして酸の性状を有す。水には溶解せざるも滴には溶解して中性鹽を作り粘稠の液となる、これに多量の醋酸若くは少量の鑛酸を加ふる時は沈澱す、然れども中性鹽、黄色血滴鹽、Chondroitin-硫酸の存在はこの沈澱を妨害す。軟骨類粘體は凡ての蛋白質色彩反應を表はし、その中性溶液に硫酸銅、鹽化鐵、醋酸鉛、明礬等を加ふれば沈澱す。粘素及び類粘體と異なり類滴試藥例へば鞣酸、Pikrin-酸等、又は中性鹽に沈澱せず。

軟骨類粘體は酸又は滴にて處理せらるる時先づ酸蛋白若くは滴蛋白に變じ、これに亞ぎ Proteose, Pepton と共に Chondroitin-硫酸を發生す。又 Pepsin の作用により分解せられて Chondroitin-硫酸を發生す。

Chondroitin-硫酸 Chondroitinschwefelsäure $C_{28}H_{44}O_{20}N_{29}S_2$ Chondroitin-硫酸は水によく溶解して強酸性を呈す、溶液は偏光面を左旋し、還元性を有せず。滴にも容易に溶解して溶解性の鹽を作る。Chondroitin-硫酸は蛋白素或は膠の溶液に遇へば不溶解性の鹽を作り沈澱す、然れどもこの蛋白質化合物は核酸と蛋白質との化合物に於けるが如く水解し易きを以て酸性ならざれば沈澱せず、又過剰の鑛酸には再び溶解す。Chondroitin-硫酸の滴鹽溶液は鹽類の存在に於て Alcohol によりて沈澱し又第一鹽化

錫, 鉛醋, 鹽化鐵等により沈澱す。水溶液に數倍の水醋酸を加ふる時は析出すれども水を加ふれば忽ち溶解す。鹽酸, 硝酸, 硫酸, 燐酸, 鞣酸, Pikrin-酸, 稀薄なる醋酸にては沈澱することなし。

Chondroitin-硫酸は2個の Chondrosamin 及び2個の Glucuron-酸とより構成せらるる一種の四糖類にして Chondrosamin の Amino-簇は Acetyl-化を蒙り且つ第一 Alcohol-簇は硫酸と Esther を形成せり。



Chondroitin-硫酸を鹽酸にて水解する時は硫酸及び醋酸分離すると同時に Glucuron-酸分子間に於て分解行はれ Chondrosin を生ず。

Chondrosin (C₁₂H₂₁O₁₁N) は Chondrosamin と Glucuron-酸とよりなる一種の配糖體なり。Gom-様の可溶性一鹽基酸にして右旋

性を呈し強き還元性を有す。

2. 骨類粘體 Osseomucoid

その性状よく軟骨類粘體に似たり。稀薄なる滴及び食鹽水に溶解すれども2%鹽酸には溶解せず。鑛酸と共に煮沸する時は硫酸及び還元物質を分離す。

3. 腱類粘體 Tendomucoid

その溶解度の關係は類粘體に近けれども酸の過剰(1—2% HCl)に溶解することなし。硫黄を含むこと多く、水解に際し Chondroitin-硫酸に類似せる物質を生ず、このものは右旋性を有し還元力なきも水解進むに従ひ還元性の糖質屬を遊離せしむ、その化學的構造は未だ不明なり。

4. 類澱粉體 Amyloid

病的狀態(長期性化膿, 結核, 微毒等)に於て腦, 神經組織, 肝臟, 脾臟, 腎臟内に現はるる顆粒様物質にして沃度により赤褐色乃至紫色を呈し, 沃度及び硫酸によりて紫若くは青變し, Methyl-紫にて處理したる後醋酸を作用せしむる時は赤色に染む。

水, 酒精, 稀薄なる酸に不溶性なるも稀薄なる滴, Baryt, 安門に溶解す。強き滴を以て處理する時は直ちに分解せられて蛋白質及び Chondroitin-硫酸に變ず。強き酸にて水解すれば Mono-amino-酸及び Diamino-酸以外に尙硫酸及び還元性糖質を分解す。Amyloid は凡ての蛋白色彩反應を呈す。

第三節 色素蛋白質 Chromoproteide

色素蛋白質は色素を配合簇として有する一種の蛋白質にして動物血液中に存在する血色素は即ちこれに屬す。

Hemoglobin は赤血球中に含まれ配合簇として Hemochromogen なる色素を有する一種の複合蛋白質にして約 15000—17000 の分子量を有し、Hemochromogen は約その 5% に當る。鐵を含有しその量 Hemoglobin の約 0.34% なり。一分子内に 24 の鹼性基及 16 の酸性基を有す (Lewis: Bioch. J. **21**, 46, 1927)

Hemoglobin は極めて結晶し易き蛋白質にして斜方系に屬する柱狀若くは板狀の結晶を作る。結晶は二色性を有し落下光線には暗紫赤色、透過光線には綠色を呈す。水に解け易く、溶液は右旋性を有す。Alcohol, Ether, Chloroform, 脂肪には溶解せず。

Hemoglobin は硫酸安門の飽和によりて完全に沈澱せらるるも硫酸-Magnesium を以てこれを全く鹽析すること能はず。

醋酸鉛、昇汞、硝酸銀によりて沈澱することなく鹽化亞鉛、硫酸銅に遇ひて沈澱を發生するも更に變化を受く、燐-Wolfram-酸、鞣酸及び水銀沃度加里には沈澱す。

その稀薄水溶液は分光像中 D と E との間に少しく D の方に偏し一本の幅廣き吸收帶を表はす ($\lambda=559$)。その他莖外光線の部にも特有なる吸收帶あり ($\lambda=429$)、これは勿論肉眼にては認むること能はざるも寫眞によりて明かにその存在を證明することを得べし。而かもこの吸收帶は綠色の部に於ける吸收帶が既に消失

したる如き稀薄度に於ても尙よく認識することを得べしと云ふ。

Hemoglobin は酸素、酸化炭素、酸化窒素、青化水素等と解離性の化合物を作る。これらの化合物に就ては血液の條下に於て詳説すべし。

Hemoglobin を水解する時は Globin なる蛋白質及び鐵を含める色素を生ず。Globin は約 95% を占め、色素は約 5% を占む。

第一項 Globin

Globin は 55% の C 及 16.9% の N を有する一種の Histon にして水解に際し多量の Leucin (29%) 並びに Histidin (11%) を生ず。無色なり。

Globin は水に溶解せず、酸及び鹼には非常に能く溶解すれども鹽化安門の存在に於ては安門に溶解せず、

偏光面を左旋す。

第二項 色素分

Hemoglobin を酸又は鹼を用ゐて溶解したる時に生ずる色素は分解時の状態によりて異なり、還元-Hemoglobin の分解が酸素の存在せざる處にて起れば Hemochromogen なる色素となり、分解が酸素存在せる處にて行はるれば Hematin なる色素となる。Hemochromogen は酸素の存在せる處にては酸化せられて酸化 Hemochromogen となり、反對に又酸化 Hemochromogen を還元すれば Hemochromogen となる。

最近 Barcroft の教室にて Anson 及 Mirsky の研究したる處によれば Hemoglobin に稀鹼を加へたる時發生する Hemochromogen は一分子の色素分 Hem が一分子の Globin と結合したるものに

して此際液に酸を加へ反應度を中性となす時は Hemochromogen は縮合して再び Hemoglobin に復歸すといふ。

1. Hem. $C_{34}H_{30}O_4N_4Fe$

滴性-Hematin液に硫化安門、次亜硫酸曹達又は Stokes の試薬(安門滴性酒石酸第一鐵液にして 10 g の結晶性硫酸鐵、6.6 g の酒石酸安門を 90 cc の蒸餾水に溶解し之に比重 0.96 の安門を加へて全量を 100 cc としたるもの)を加ふる時は Hematin はこれが爲めに還元せられ櫻實赤色なる Hem に變ず。滴性-Hem 溶液は分光像中に二條の吸収帯を呈す、その一は幅狭くして濃く D と E との間にある ($\lambda=556.4$)、一は幅廣くして淡く E と b との間を充たせり ($\lambda=528$)、この吸収帯は甚だ特異にして酸化-Hemoglobin 及び Hematin の吸収帯最早明瞭ならざる濃度に於てもよくこれを認むることを得。

Hem は非晶性物質にして水、Alcohol、Ether に溶けず滴には容易く溶解しこれに酸を加へて酸性となすときは再び沈澱す。安門性-Hem-溶液に Alcohol、Ether を加ふる時は Hem-安門なる赤色の沈澱を得べし。

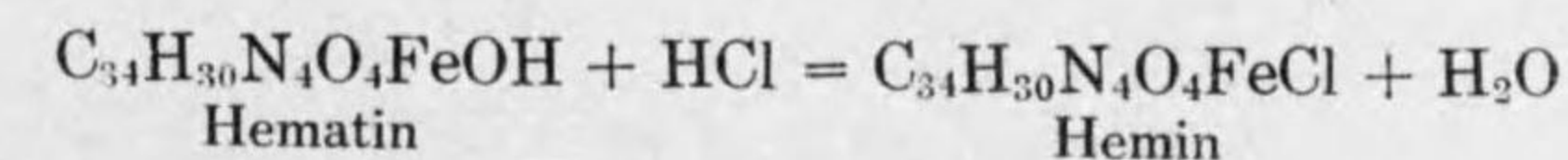
2. Hematin $C_{34}H_{30}O_4N_4FeOH$

酸化-Hemoglobin を Pepsin にて消化する時得らるる黒褐色の粉末にして水、稀薄なる酸、Alcohol、Ether、Chloroform には解けざるも滴、酸及び鹽酸にて酸性としたる Alcohol には容易く溶解す。滴性水溶液は二色性を有し層厚ければ赤く、層薄ければ緑なり。滴性溶液に石灰水、Baryt-水、土滴鹽液等を加ふれば沈澱を發生す。酸性液は褐色を呈し Methemoglobin に酷似

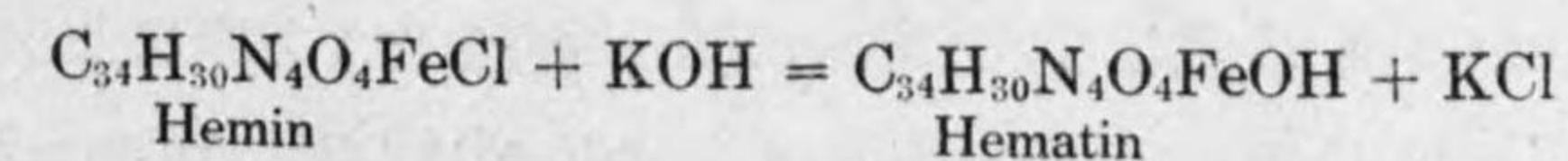
したる(稀薄なる時は 1 本、濃度大なる時は 4 本の)吸収帯を表はし、滴性液は C と D との間に互り少しく D より超越する廣き吸収帯を有す ($\lambda=616$)、然れどもこれらの吸収帯は概して固有ならず、溶液の状態によりて變化を蒙ること大なり。これを Stokes の試薬又は Hydrazin 水化物にて還元して Hem. となし檢する時は美なる櫻實赤色に變じ固有の吸収線を表はす。

3. Hemin $C_{34}H_{30}N_4O_4FeCl$

Hemin は鹽化-Hematin にして Hematin を少量の食鹽を有する氷醋酸と共に 105° に熱する時に生ずる細微の褐色斜方形晶なり、食鹽に代ふるに沃度加里又は臭素加里を以てすれば同様に沃化-Hematin 又は臭化-Hematin を生ず。これらを Teichmann の結晶と稱す。



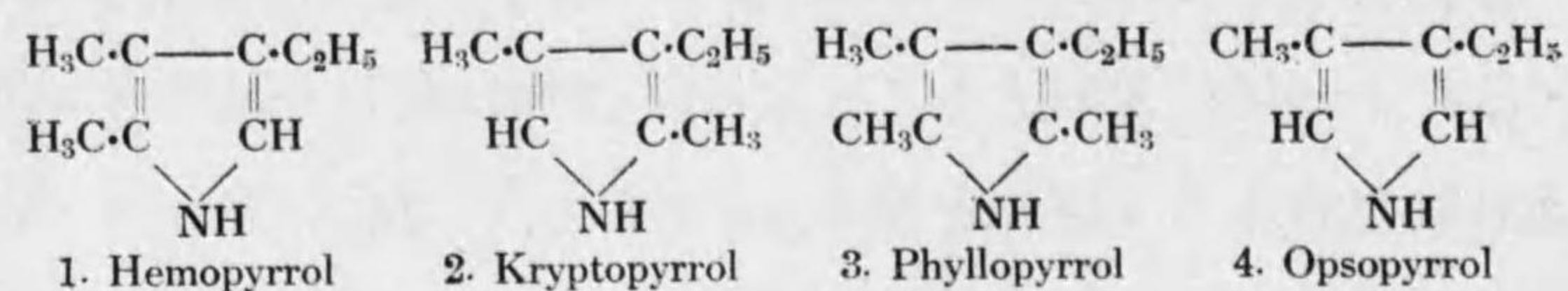
Hemin の結晶は二色性を有し、落下光線にては黒褐色、透過光線にては黄褐色を呈す。水、Alcohol、Ether、Chloroform、Aceton 及び稀薄なる酸に溶けず、酸性の Alcohol に溶け稀薄なる滴には直ちに溶解す、Hemin は Hematin の一水酸基を鹽素にて置換したる化合物にしてこれを滴の水溶液に溶解し之に酸を加ふる時はその鹽素は水酸基に置換せられ Hemin は再び Hematin に復し沈澱す。



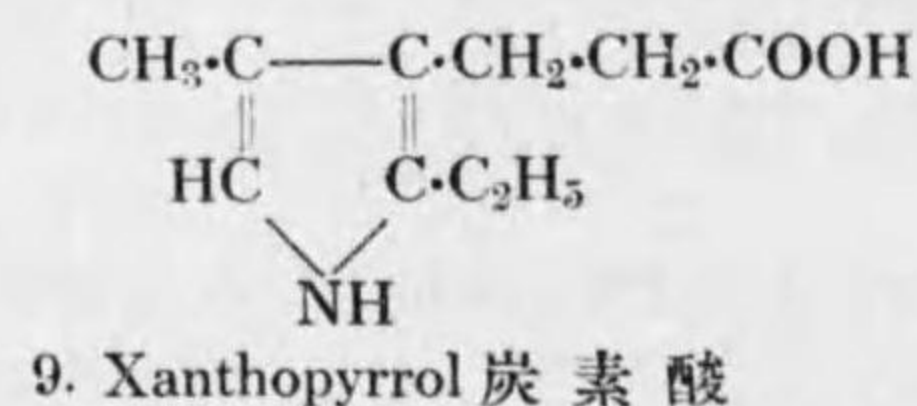
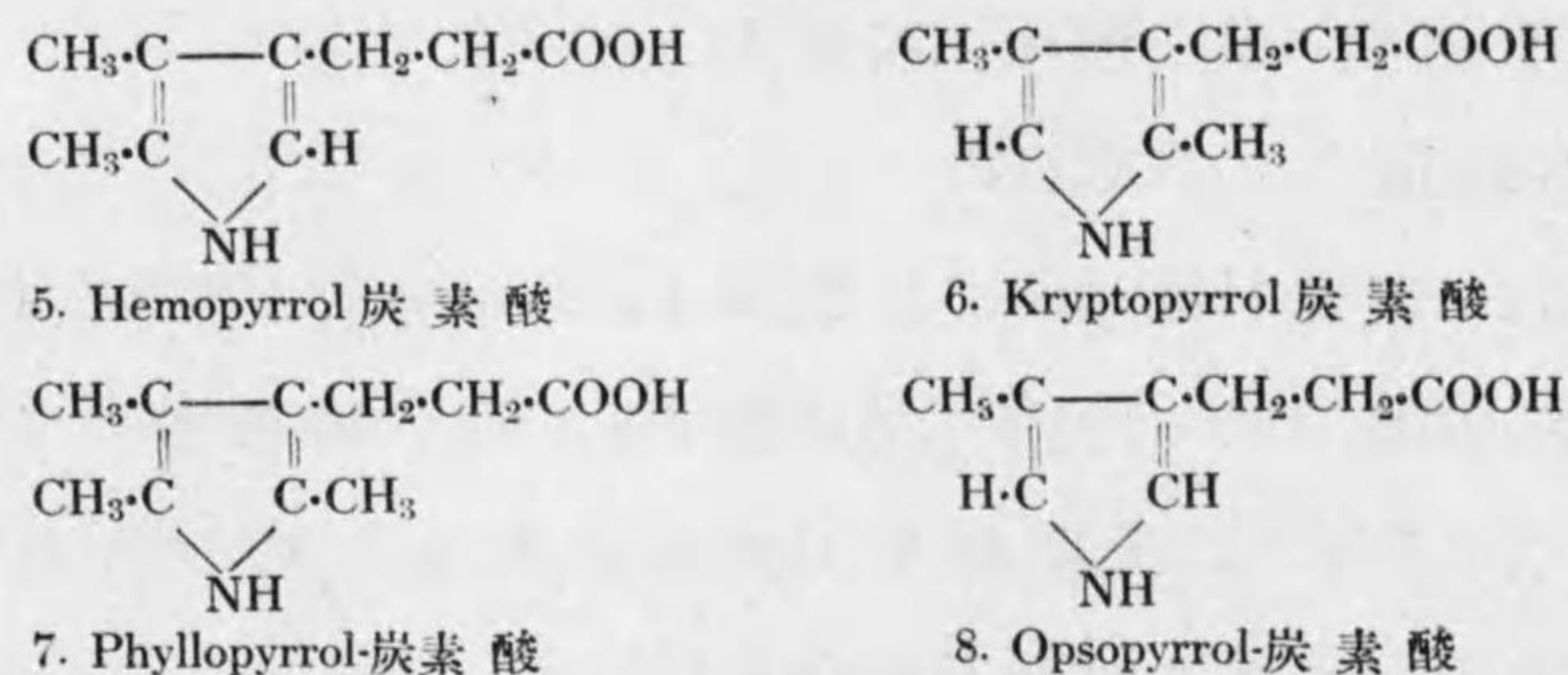
Hemin を構成する構材は之を還元し又は酸化することによりて窺知するを得。Nencki は氷醋酸 HJ を用ゐて之を分解し Hämopyrrol-體を得、Piloty は錫と HCl とにて還元して Hämopyrrol-炭素酸を得たり。今日知

られたる還元的分解産物は

I. Hemopyrrol 滴



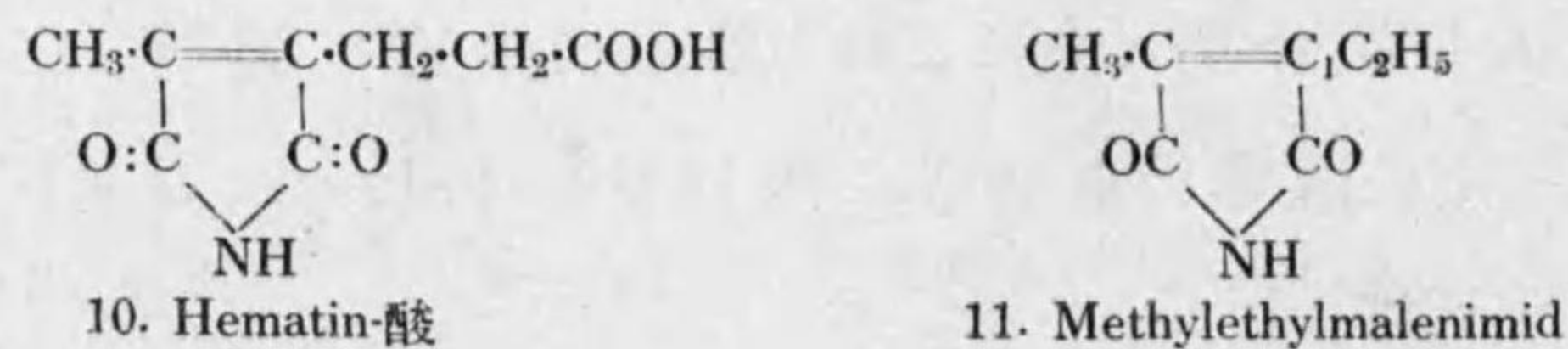
II. Hemopyrrol-酸



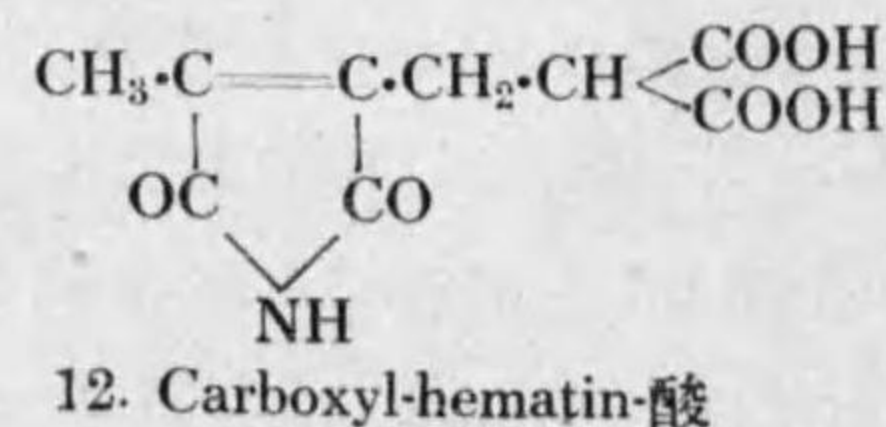
此式により明なる如く滴成分と酸成分との間の差は滴に於て C_2H_5 基の處が酸に於て Propion-酸残基なるにあり。

Küster は Chrom-酸, PbO_2 と硫酸等にて酸化して Hemin を分解したり其時得らるる分解物は

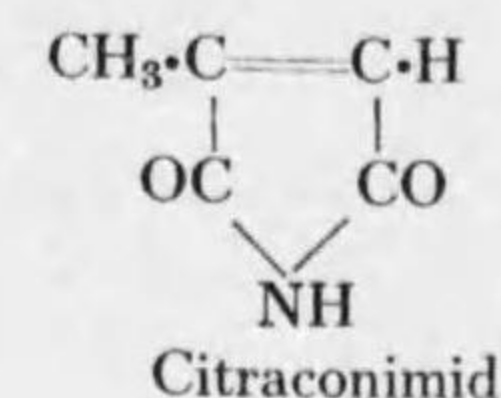
III. 酸化的分解物



其外 Hematin 誘導體なる Uroporphyrin を酸化する際には

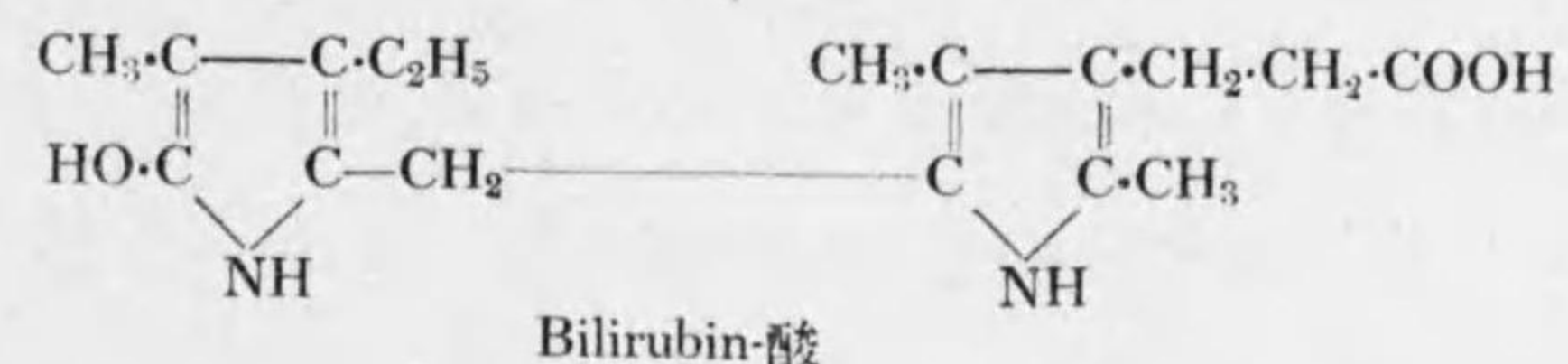


又 Deuteroporphyrin (血液を弱鹼性反應にて數ヶ月互り腐敗する時發生するもの) を酸化する際には

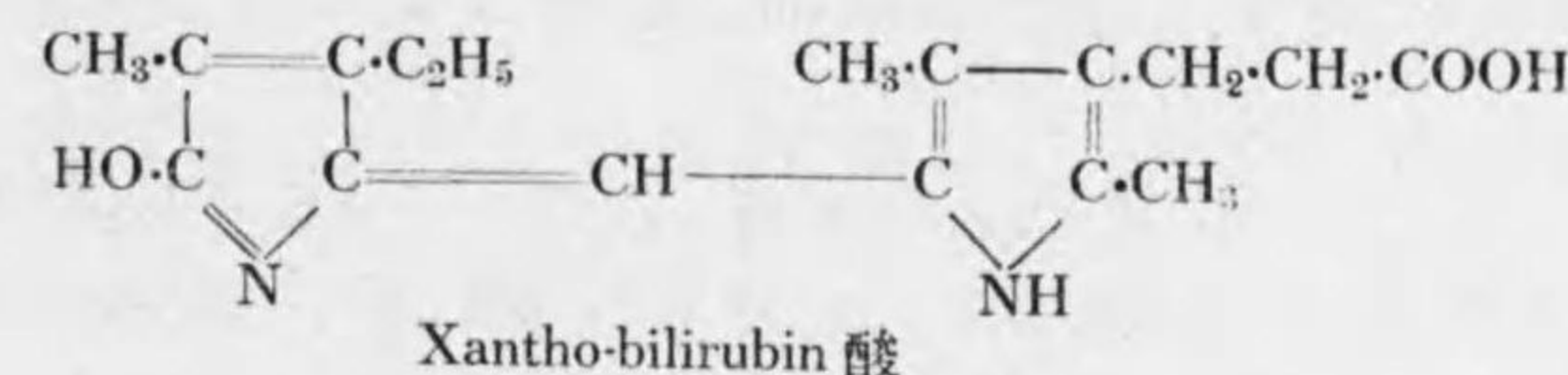


生ず。

Hemin 及 Porphyrin 分解の中間産物として Pyrrol 二個を含有するものは未だ分離せられず、されど血色素の分解産物と認むべき胆汁色素を還元したる際には Bilirubin-酸として取り出されたり。



其脱水素物は

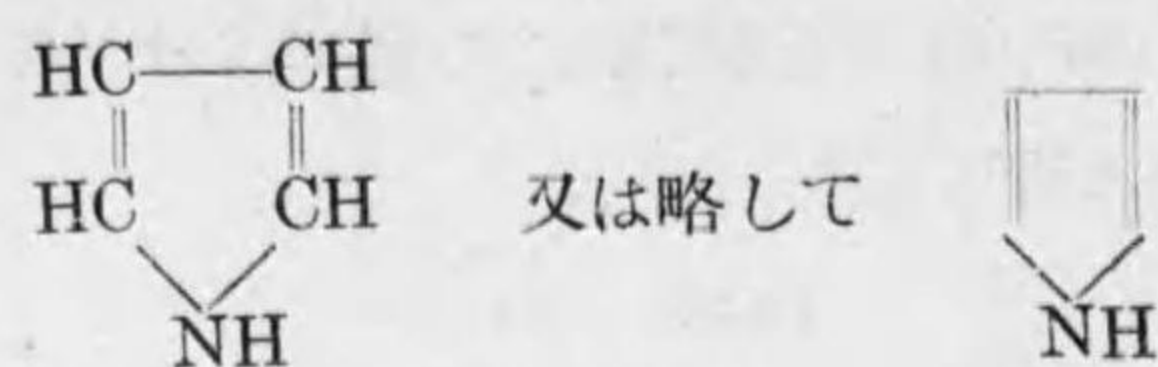


なり、之を強く酸化すれば Hematin-酸及 Methylenelethylmalein-imid 生ず。17時間氷醋酸-HJ と煮沸すれば Kryptopyrrol-炭素酸及 Kryptopyrrol 生ず。

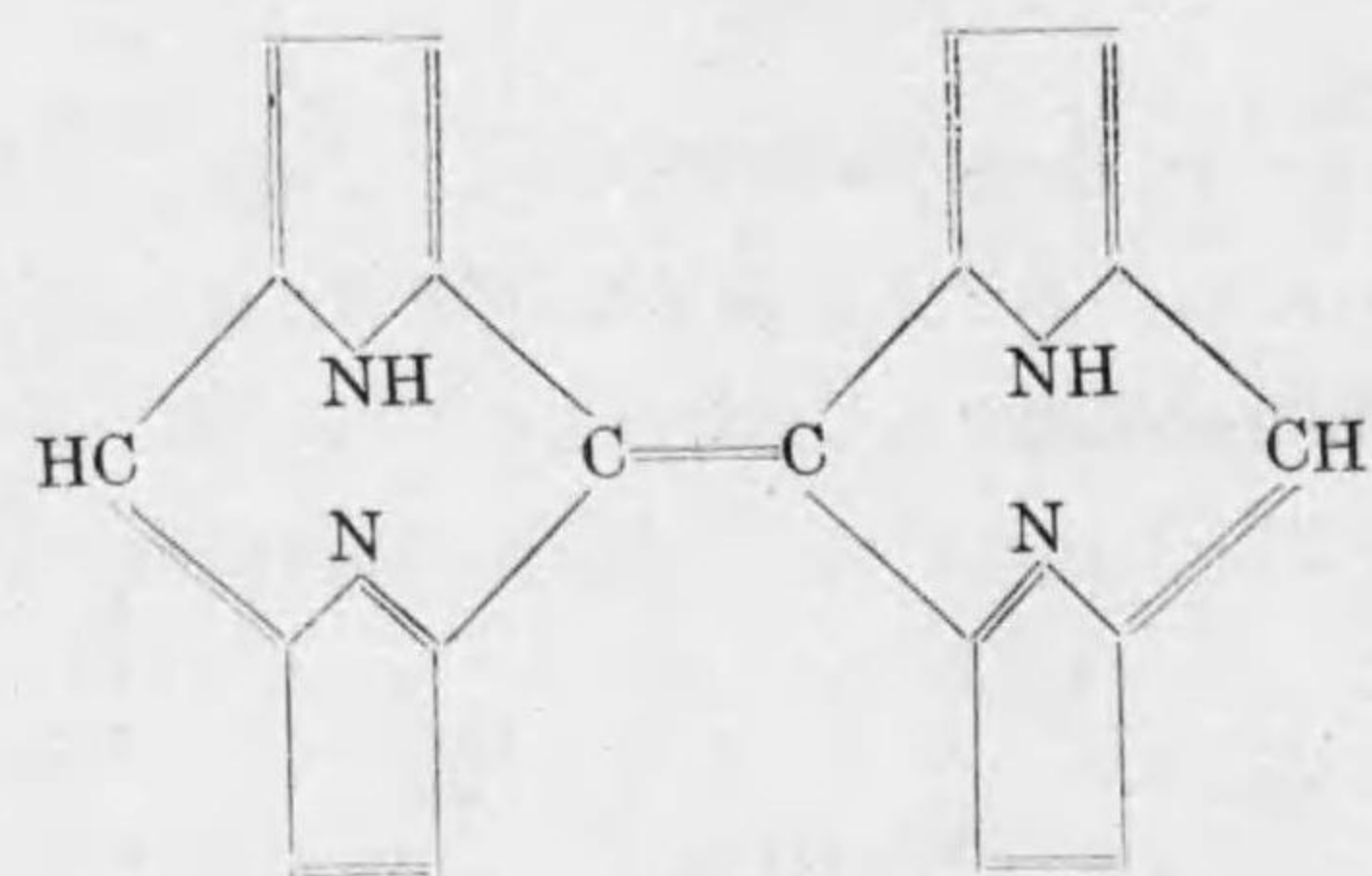
Hemin の分子量を測定する時は4個の Pyrrol 核を有するこゝ知らる。

Hemin は二炭素酸なり、従て Mono-及 Dimethylester あり。二個の酸性及二個の鹼性 Pyrrol 核を有す。酸性 Pyrrol 核は飽和側鎖を有し酸化の際 Hematin 酸を生ず、鹼性 Pyrrol 核は不飽和の側鎖 Vinyl 基を有するものの如く従て酸化的分解の際には分解せらる。還元的分解にては滴核は Hemopyrrol を與へ、酸核は Hemopyrrol-炭素酸を與ふ。

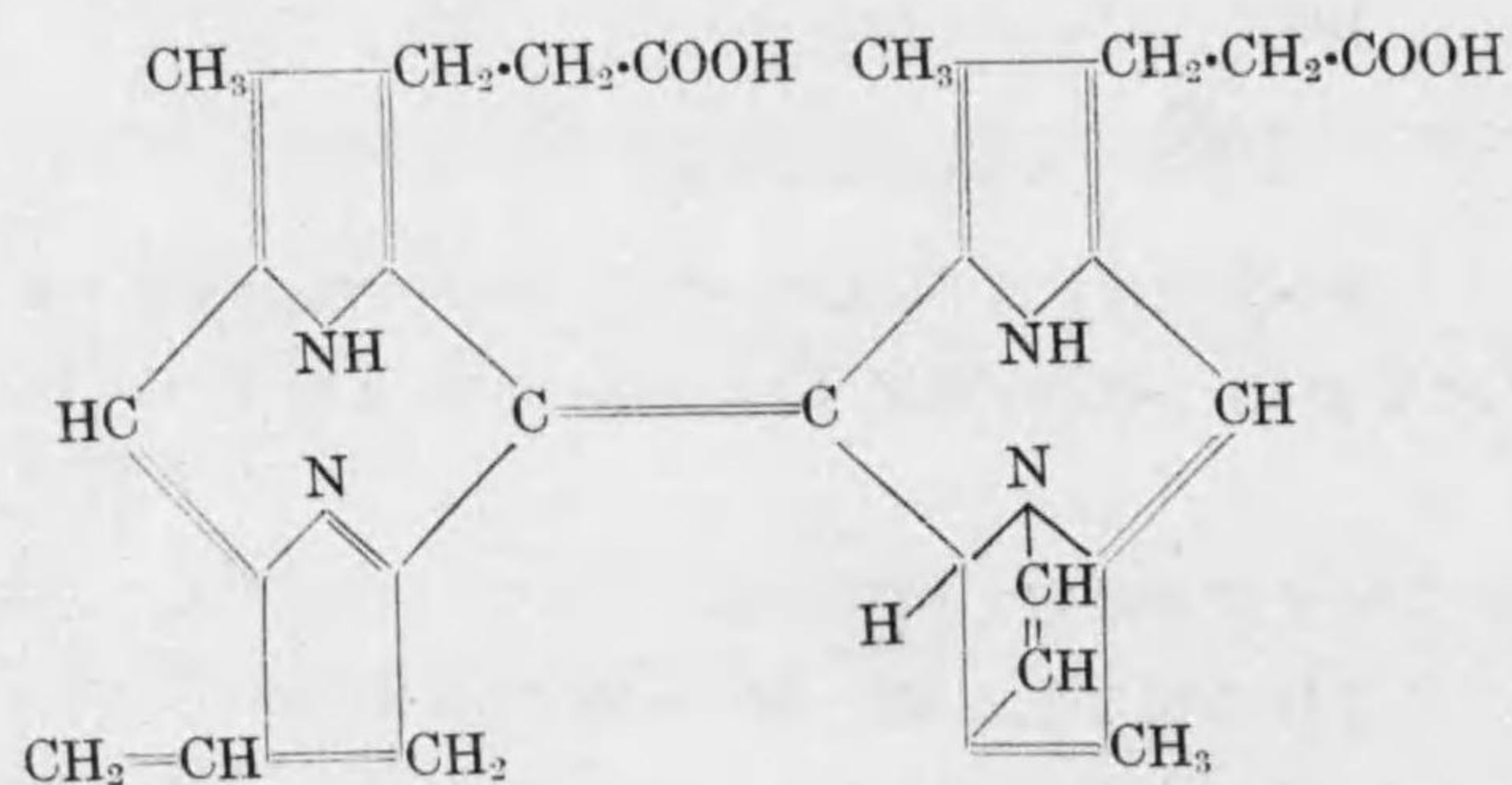
Hem, Hematin 及 Hemin 等の分子の根本的原子團は Pyrrol 環にして



の如き環が4個相集まり

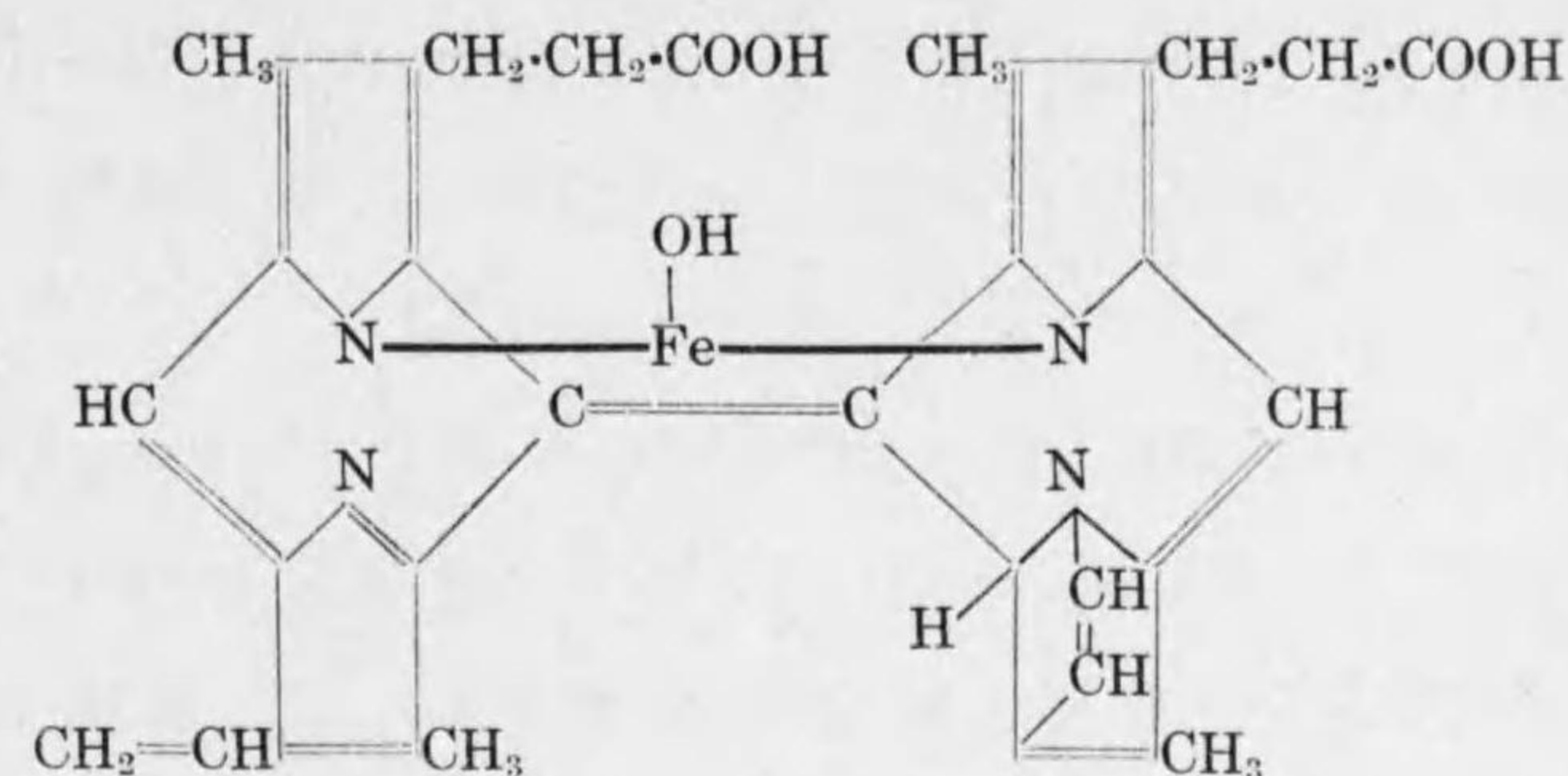


の如き骨格を形成す。此ものの誘導體なる



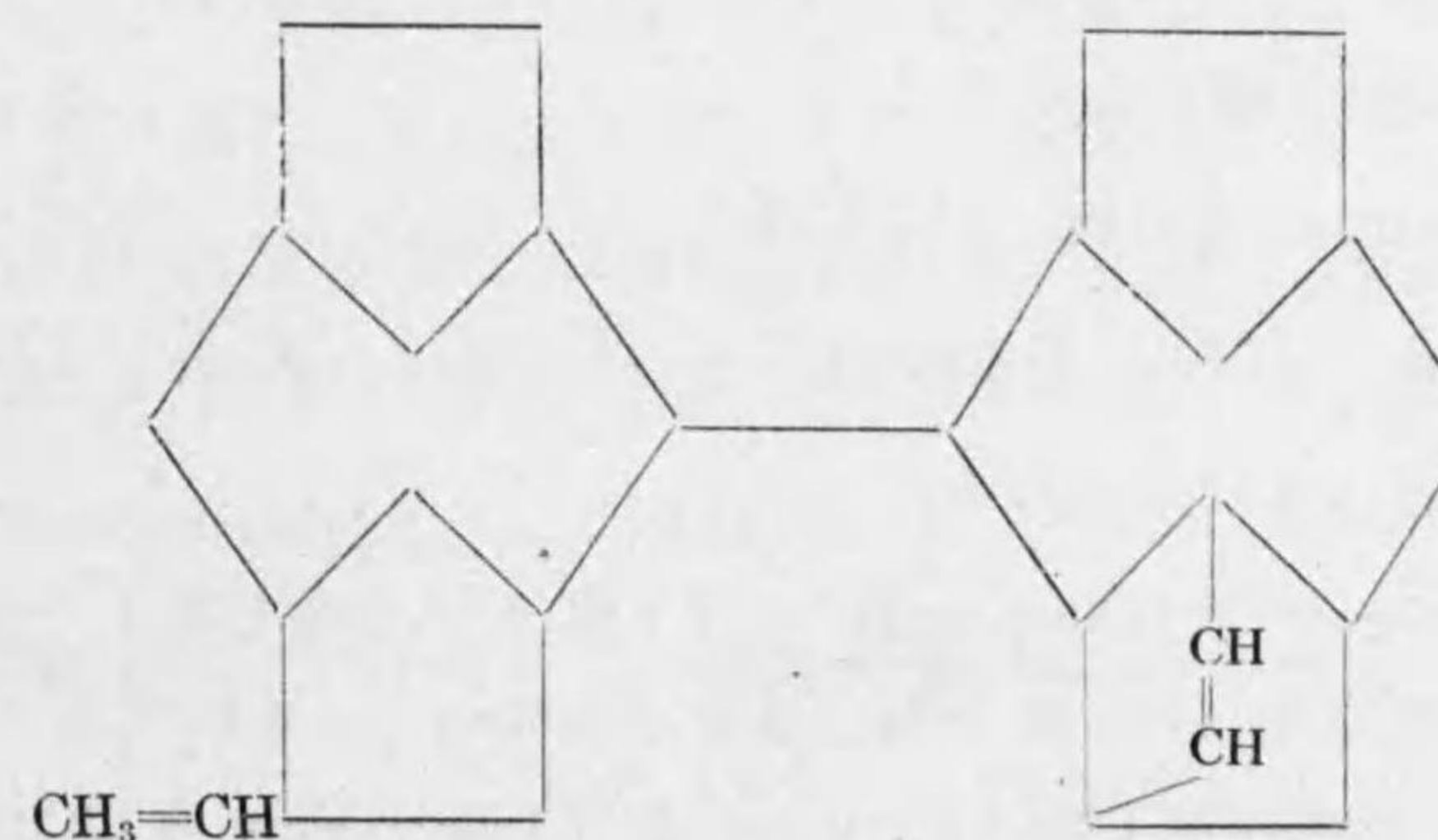
は恐らく卵殻に存する褐色色素 Ooporphyrin なり、此ものを Protoporphyrin と稱す。

此の式中窒素に附着せる2個の水素が FeOH にて置換せられたるものは Hematin

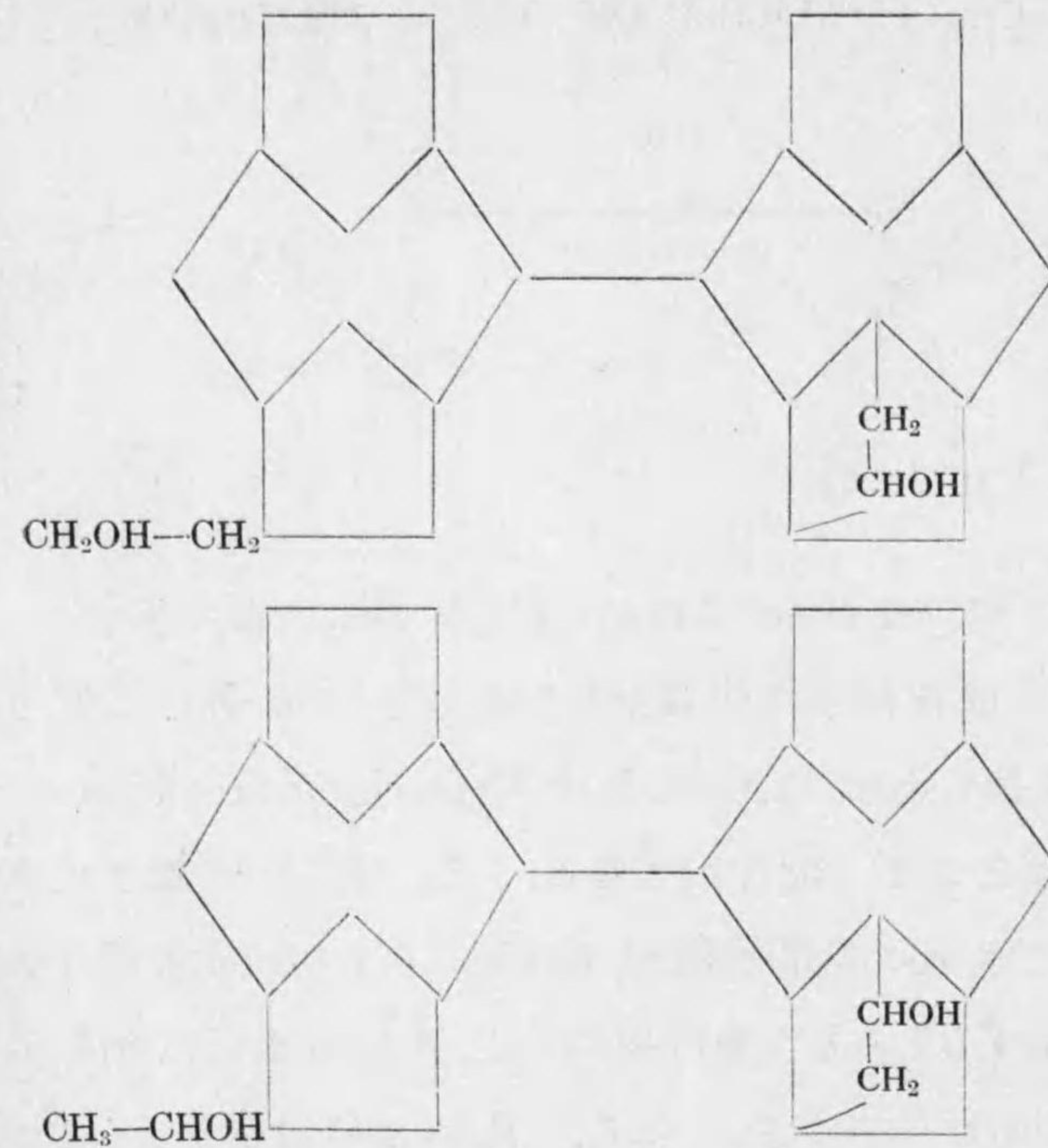


にして FeCl にて置換せられたるものを Hematin とす。

Hematin が或種細菌の作用を蒙る時は其 FeOH 簇を二原子の水素にて置換し上記 Protoporphyrin (Ooporphyrin 及 Kämmerer の Porphyrin は之と同一物たり)となる。之に反し濃硫酸又は更に容易く臭化水素の作用を蒙むる時は同じく FeOH を二原子の水素にて置換するのみならず尙同時に二分子の水の添加を受け Hematoporphyrin $C_{34}H_{36}N_4O_6$ となる。此時水の添加を受くるは



の二基にして之には



等の外 H と OH との添附する模様種々あり従つて種々の Hematoporphyrin の異性體あるべきなり。

4. Hematoporphyrin $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_6$

氷醋酸 HBr にて鐵を去る時生ず。Hemin より鐵去ると同時に 2 分子の水加はりたる式なり。

Hematoporphyrin は Dikarbon-酸にして 2 個の Oxy-基を有す。酸化的分解に際し 2 個の Hematin-酸の外に 1 個の Methoxypyrrol-核發生するにより Hematoporphyrin は 1 個の Oxyethyl 基及 1 個の Vinyl 基(之は酸化の際分解せらるる)を有すを考へらる。

その酸性液は櫻實赤色を呈し二條の吸收帶を有す、一は幅狭くして C と D との間あり ($\lambda=593$)、一は幅廣くして D と E との間

に存し ($\lambda=575$) その D に接する半部は淡く E に接する半部は濃し。尙莖外光線の部にも特有なる二條の吸收帶あり ($\lambda=403$ 及び $\lambda=380$)。

Hematoporphyrin は褐色の粉末にして水、醋酸には溶けず、酸及び Alcohol に容易く溶解す。Ether, Amyl alcohol, Chloroform に殆んど溶解せず。その鹽酸性溶液に硫酸安門、食鹽、又は硫酸-Magnesium を加ふる時はこれを鹽析せしむることを得。其錫鹽の分光像は明瞭にして血液の檢出に適せりといふ (Milroy¹) Hematoporphyrin は其分子中に二個の炭素酸基及二個の Alcohol-基を有するを以て種々の Ester 及 Ether を作成す。 $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_4(\text{COOH})_2(\text{OCH}_3)_2$, $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_4(\text{COOCH}_3)_2(\text{OCH}_3)_2$ 等之なり。

Hematoporphyrin は下等及び高等の動物に有害なる作用を及ぼす。豫め之を以て注射せられたる動物は暗所に於ては何等異常を呈することなしと雖も光線に遇ふ時は其量及び照射度に従ひて急性、亞急性若くは慢性の症狀を呈し皮膚及び結膜に刺戟現象起り速かに死するか然らざれば皮下水腫を來たす (Hausmann²) 此時血液は赤血球を減じ、血漿中に脂質及び Fibrinogen の量を著しく増加し (Ohta³)、Globulin の量著しく増大す (Komatsu⁴)

5. Mesoporphyrin $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_4$

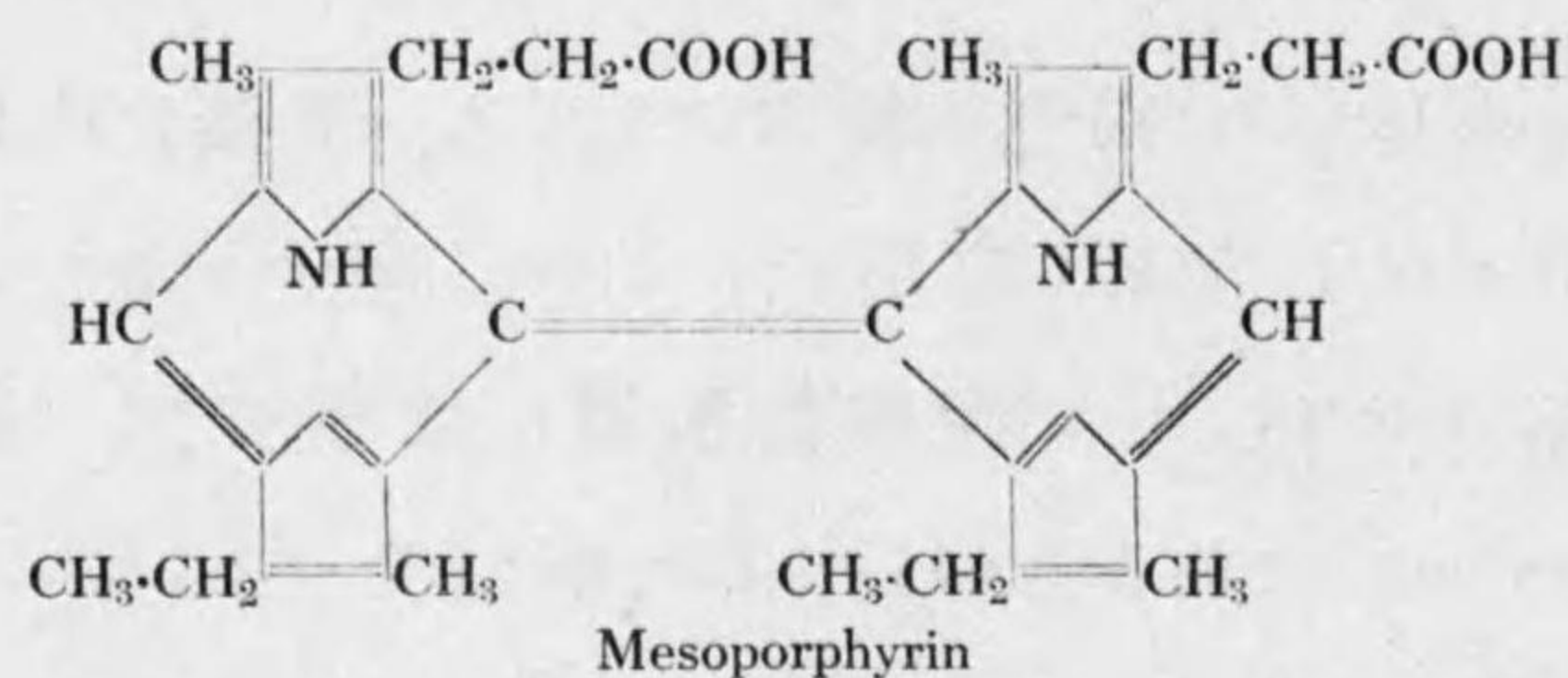
氷醋酸-HJ にて Hemin より鐵を分離する時生ず。又 Hemin を蟻酸と Pd にて還元する時にも得らる。Hemin を氷醋酸-HBr にて 180° に熱する時にも亦發生す。

¹ Milroy: Bioch. J. 12

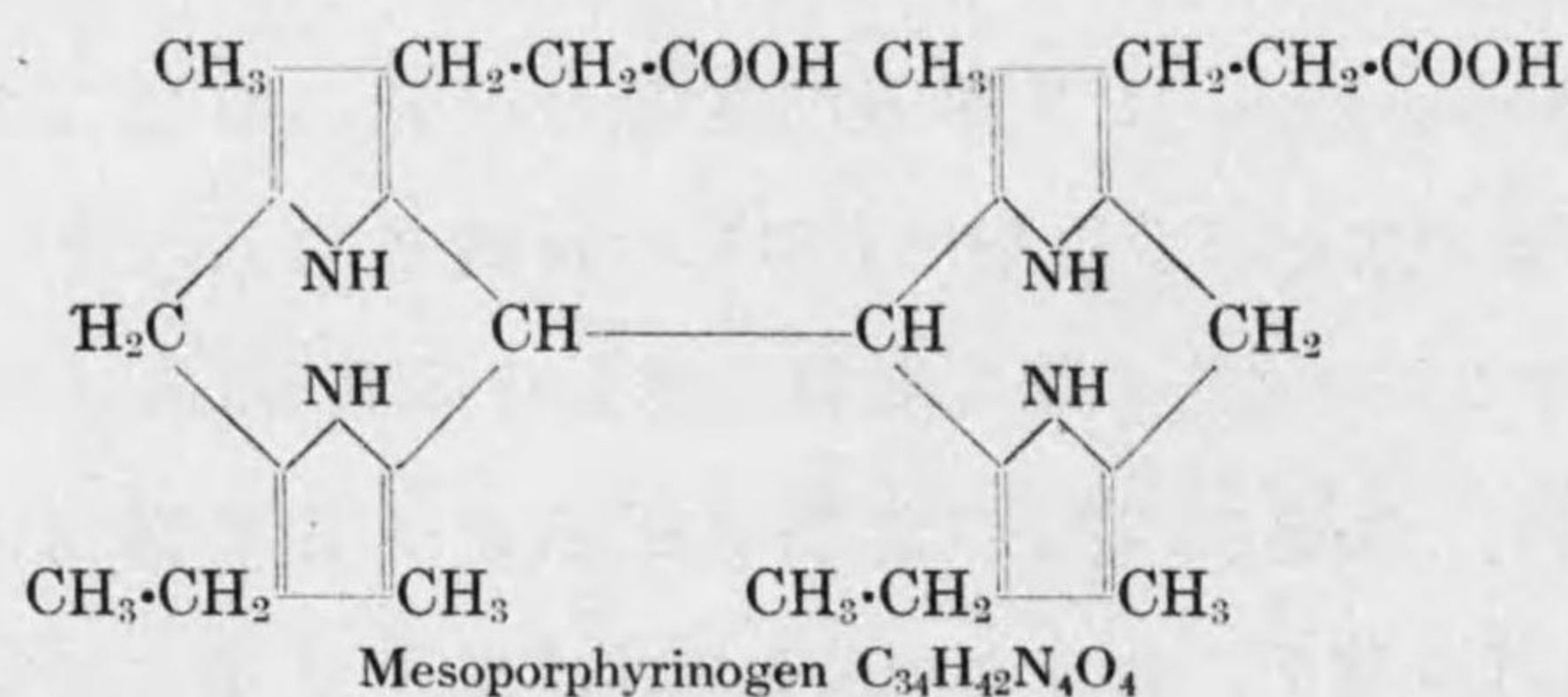
² Hausmann: Bioch. Z. 67, 309 [1914] 77, 268 [1916]

³ Ohta: J. of Biochem. 4, [1924] ⁴ Komatsu: J. of Bioch. 7, 1 [1927]

Mesoporphyrin を酸化すれば二分子の Hematin-酸及 Methyleneethylmaleimide 生ず 1, 3, 5, 7-Tetramethyl-2,4-Diethyl-6,8-Dipropion-酸-Porphyrin なるものの如し。



Mesoporphyrin は Hematoporphyrin に比し毒性なし。Mesoporphyrin は更に還元せらるれば 6 個の水素をとりて **Mesoporphyrin-原** $C_{34}H_{42}N_4O_4$ なる白素化合物に變ず。



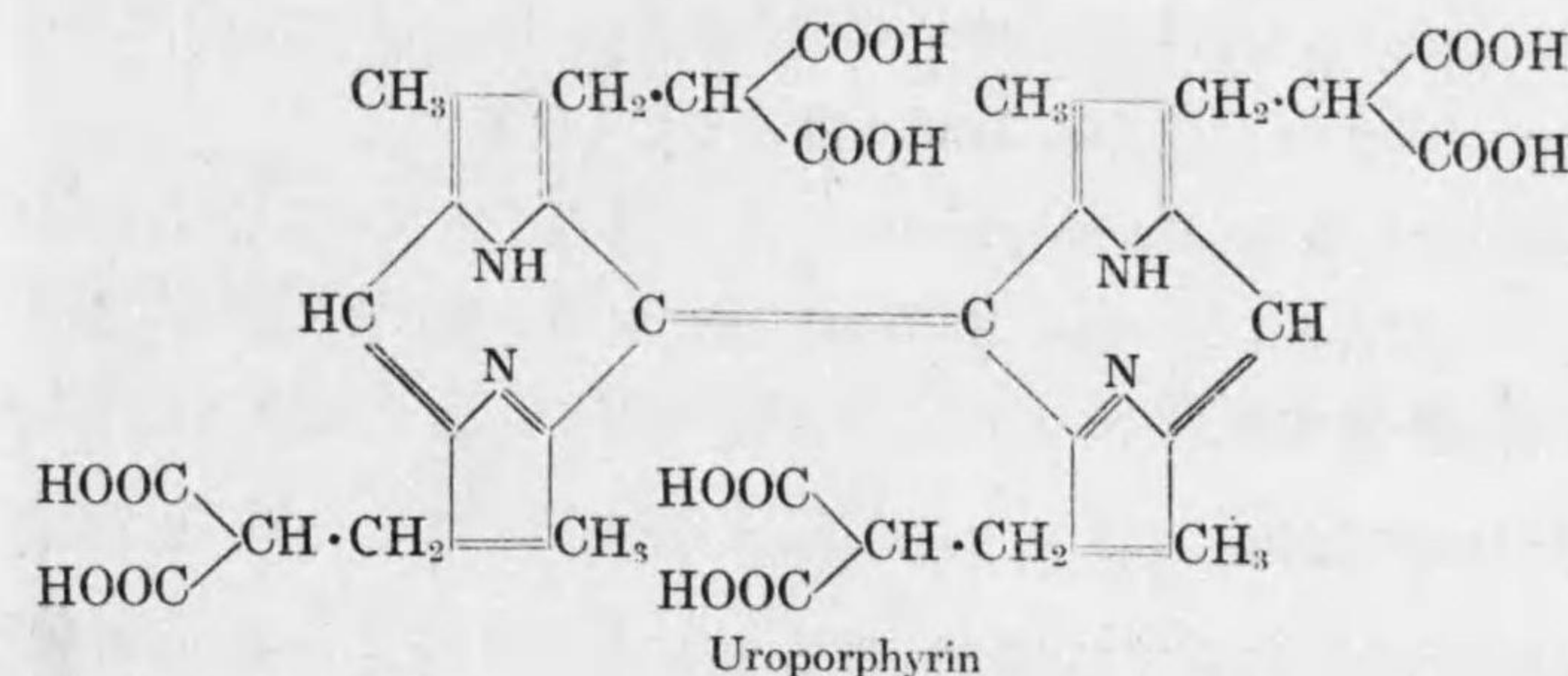
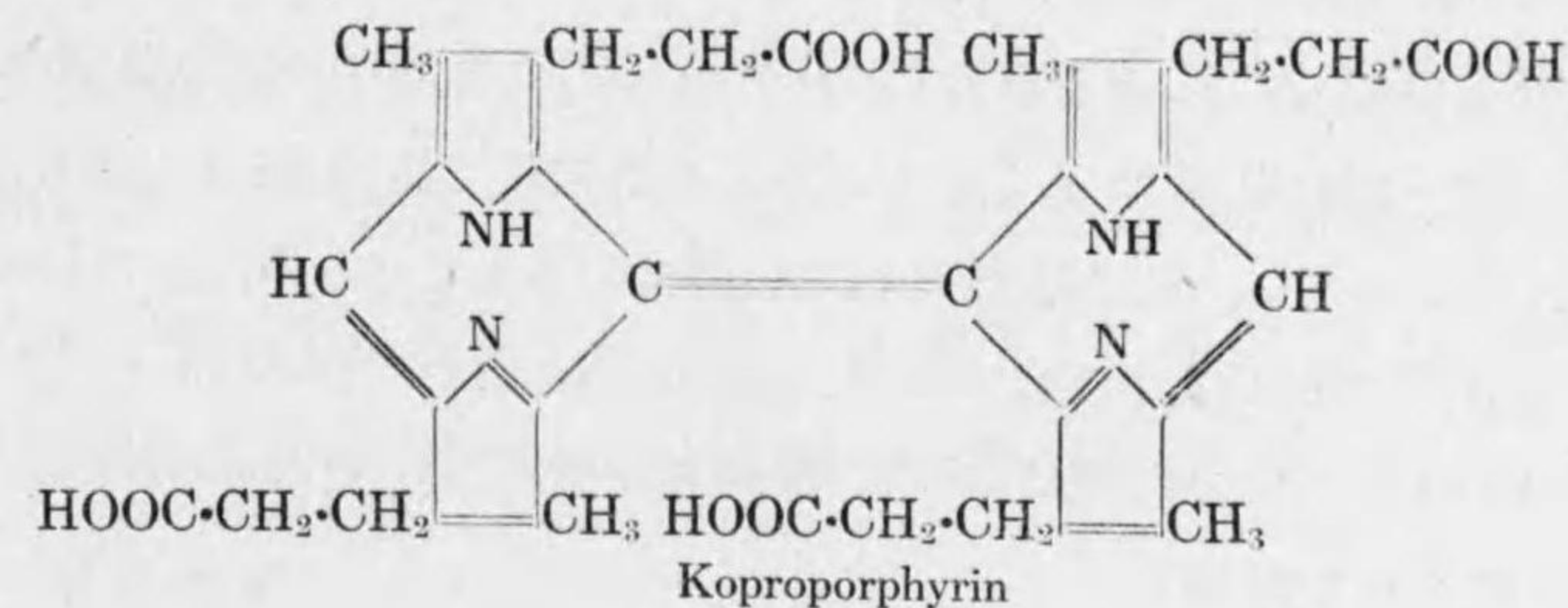
Mesoporphyrin は之れを曹達石灰と共に熱すれば炭素酸基を失ひて Aetioporphyrin $C_{31}H_{36}N_4$ に變ず。此 Aetioporphyrin は Chlorophyll の分解によりても亦發生するを以て Chlorophyll と Hemochromogen とが構造上近似なることを知る。

6. Aetioporphyrin $C_{32}H_{36}N_4$

Mesoporphyrin を曹達石灰と共に熱する時は CO_2 を分解して Aetioporphyrin となる、此 Aetioporphyrin は Chlorophyllporphyrin を曹達石灰と熱する際にも亦發生す。

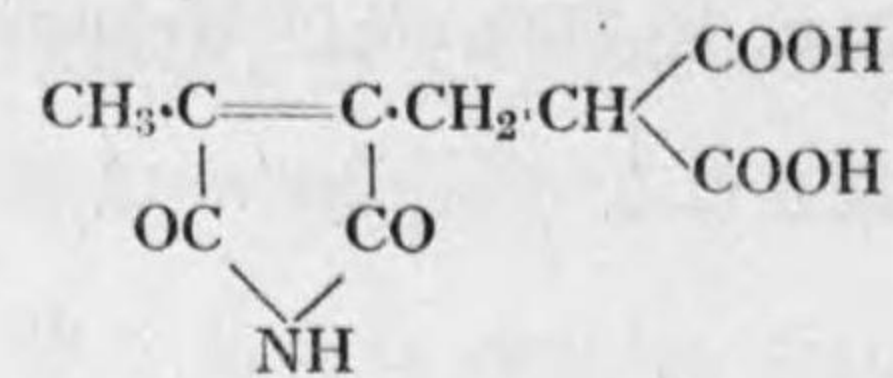
7. Koproporphyrin $C_{36}H_{36}N_4O_8$ 及び Uroporphyrin $C_{40}H_{36}N_4O_{16}$

尿中及尿中に見出されし Porphyrin は多数の炭素酸基を有す。即普通の Hematoporphyrin は 2 個の炭素酸基を有するに對し Koproporphyrin は 4 個、Uroporphyrin は 8 個の炭素酸基を有す。



Koproporphyrin は正常的にも尿中に存在しこゝに菜食者の尿及尿中に含有せらる牛乳中にも分光的検査により Koproporphyrin を検出することを得。Koproporphyrin は Uroporphyrin の乾餾により得らる。之を酸化すれば Hematin-酸のみ發生し、又還元すれば Hemopyrrol-炭素酸のみ生じ滴を生ぜず完全に炭酸を脱離すれば Aetioporphyrin に變ず。

Uroporphyrin は正常尿には跡痕に過ぎず、病的の場合には多量に排泄せらる (Sulfonal-porphyrin 尿症にては 1 日に 0.87 g 出でしこゝあり)。酸化に際し Carboxyl-Hematin 酸



生ず。

Koproporphyrin は常尿中に存し醋酸性溶液より Ether に移行す。Uroporphyrin は異常時に尿中出现し Ether に移行せず。兩者とも共に等しく尿及び尿中に見出さるる Porphyrin にして前者は4個の炭素酸基を有し後者は8個の炭素酸基を有し、恐らく体内にて炭素酸化を蒙りて発生したるものなるべし。共に結晶して分離せらるることを得、Methylester は Koproporphyrin にありては 250°C, Uroporphyrin にては 293°C にて熔融し; Koproporphyrin の銅鹽は 284° の熔融點を有し、Uroporphyrin のものは 305°C に至るも熔融せず。

Koproporphyrin の Methylester の鐵の錯鹽は Hemin の如き分光像を呈す Koproporphyrin は糞中に Leuko-鹽基として存在す。

Koproporphyrin 及 Uroporphyrin が炭素酸化を受けて發生するは腎臟に於にて行はるるものの如く Sulfonal, 鉛の中毒の際に多く發生し動物に對光過敏性を附與す。

8. Hematoidin

古るき出血竈に存する橙色斜方板にして Hemoglobin の一分解物たり、恐らく膽汁色素と相似たるものならむ。吸収帶を有せず。唯紫色より綠青に互り大なる吸収を示す。

9. Kämmerer の Porphyrin

Hemoglobin より細菌性還元によりて發生するものの如く尿中に存すれども尿中には見出されず。Paramecium に對光過敏症を附す。

10. Ooporphyrin

鳥卵の殻皮に存する色素にして其 Methylester は $\text{C}_{35}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_4$ の分子式を有し恐らく Mesoporphyrinester と異性體をなすものならむといふ。

附 Hemocyanin

甲殻類及び棘皮動物の青色血液中に存在する血色素を Hemocyanin と云ふ。その酸素と結合せざるものは無色にして 1g に對し約 0.4 cc の酸素を攝取すれば結晶性の酸化 Hemocyanin に變ず、Hemocyanin はその分子中に鐵を含まず、これに反し約 0.35 % を銅を含有す。水に溶解せざるも稀薄鹽類にとけ、 MgSO_4 の飽和若くは硫酸安門の % 飽和により沈澱し、又普通の蛋白質沈澱劑によりて沈澱す。硫化鉛、Xanthoprotein, Millon の反應、Hopkins-Cole の反應を呈し、銅を添加することなくして Biuret-反應を呈す。Oxyhemocyanin は鹼性溶液に於て 571—581 $\mu\mu$ の間に吸収帶を示す。

1g の Hemocyanin は約 160×10^{-5} 分子の酸に結合す (Redfield 及 Mason: J. Biol. Chem. **72**, 451, 1928)

Phycoerythrin

赤藻中に存する色素蛋白質體にして水に溶解せず稀薄なる鹽液及び滴に溶解す、有機溶媒には溶解せざるを以て Chlorophyll 及び Carotin 等より區別することを、溶液は加熱に際し凝固す、蛋白酵素にて蛋白質分を分解除去する時は色素のみを残留す。此色素溶液は Carmin-赤を呈し強き橙黄螢光を放つ、Phycoerythrin は赤色 hexagonal の柱晶なり。

Phycocyanin

主として青藻に存し Phycoerythrin に類似したる色素蛋白質體なり。

第四節 燐蛋白質 Phosphoproteide

燐蛋白質は多量の燐(0.5—1.5%)を含む一種の蛋白質にしてこの點に於ては一見核蛋白質に似たりと雖もこれを水解するに際し Purin-鹽基, Pyrimidin-鹽基及び糖類等を發生することなく單に普通の蛋白質分解物及び燐酸を残すに過ぎざるを以て明かに之を核蛋白質より區別することを得べし。

燐蛋白質は乳汁, 卵等に含有せられ發育時の生體に重要な食料たり。其機能に相應し鹼性-Amino-酸を多く含有し又 Tryptophan 等生機的重要な Amino-酸を含む。之に反し水解物中には Glycin を缺如す, 一般蛋白質に對する反應を呈す。

燐蛋白質は Glutamin-酸の含量大なる爲め酸の性狀を有し水に溶解せず, 滴及び安門には鹽を作りて溶解し該鹽は熱するも凝固せず。Globulin の如く硫酸安門にて溶液より容易に析出せらる。

燐蛋白質は酸に對し抵抗強きも滴には抵抗弱し。

1. 乾酪素 Casein

乾酪素は乳汁の主成分をなし乳汁に稀薄なる醋酸を添加する時に沈澱す(其沈澱至適酸度は pH 4.6), Glycocoll 及び糖質簇を缺き Tyrosin 及び Tryptophan に富む, 故に容易に消化分解せらるる性あり。

乾酪素中に含有せらるる燐は 0.25 N HCl 及び Pepsin の作用により分離せらるることなく又骨燐酸酵素の作用を蒙らず, 之に反し 0.25 N NaOH により 37° に於て 24 時間内に全燐を無機燐酸

として分離せしむ。

此脱燐乾酪素は燐を含有するこゝ痕跡なるの外は他の性狀餘り乾酪素と異なるこゝなし(Rimington 及 Kay¹⁾)但し凝乳酵素により凝固する性を失ふ(Rimington²⁾)

燐酸は恐らく乾酪素中に於て OH と Ester 様の結合を形成し居るものの如し(Rimington³⁾)

乾酪素は酸の性狀を有する蛋白質にして水及び中性鹽液には溶解せざるも弗化-Natrium, 蔞酸-Ammonium, 蔞酸-Kalium, Cyan-kalium, 酪酸及び Valerian-酸の滴鹽等には稍よく溶解す。分子量約 8888 を有する 8 鹽基性酸にして滴及び土滴と化合して鹽を作るを以て水に溶解す。中性溶液は左旋性を有し其比旋は約 80° なり。その Kalium, Natrium, Ammonium-鹽等の滴鹽は水に全く溶解して清澄なる溶液を作るも, 石灰鹽, Strontium-鹽, Magnesium-鹽等の土滴鹽溶液は清澄ならずして蛋白石濁乃至乳様濁濁を呈す。乳汁中には Calcium と化合して溶存するを以て乳汁を稀薄しこれに酸を滴下して酸性反應に至らしむる時は酸の爲に Calcium より遊離せられたる乾酪素は沈澱す。然れどもこれに過剰の酸を追加する時は乾酪素は更に酸と化合して鹽を作るを以て一旦沈澱したる乾酪素は再び溶解す。乾酪素鹽はその溶液を硫酸曹達, 硫酸-Magnesium, 食鹽等にて飽和せしむれば沈澱す。硫酸安門に對する沈澱域は 2.2—4 なり。鹽化亞鉛, 昇汞, 硫酸銅, 明礬等の鹽は中性溶液より乾酪素を定量的に沈澱せしむ。類滴體試薬中 Tannin-加醋酸には沈澱

1 Rimington 及 Kay: Bioch. J. 20, 777 [1926]

2 Rimington: Bioch. J. 21, 204 [1927]

3 Rimington: Bioch. J. 21, 272 [1927]

せず。乾酪素は一の特徴として石灰鹽の存在に於て凝乳酵素の爲めに凝固する性を有す。石灰鹽を含有せざる乾酪素の溶液は凝乳酵素の爲めに凝固することなしと雖もこの時乾酪素は酵素の爲めに既に變化を受け、石灰鹽に遇へば凝固する性に變ず。これら凝乳作用の化學的經過は未だ不明に屬すと雖も恐らく乾酪素が凝乳酵素の爲めに分解して准乾酪素¹及び乳清-Albumose²となり、准乾酪素が石灰鹽として沈澱するものなるべし。この沈澱物を乾酪³と稱す。

Paracasein その性状並びに乾酪素との差異は未だ充分に探究せられず、主として乾酪素と異なるはその土滴鹽が不溶解性なる點にあり。滴鹽は乾酪素に於けると同様、水によく溶解するも該溶液の呈する内抵抗は乾酪素に比し遙かに輕少なり、之れ准乾酪素が乾酪素の水解によりて發生すと稱する説に一致する事實なり。

乳清-Albumose Molkenalbumose 乳汁より乾酪を沈澱せしめたる後に於て乳清中に存する Proteose にして其量は乾酪素原量の數%に過ぎず。磷を含まず、弱酸と共に煮沸するも沈澱せず、昇汞、黄色血滴鹽、鉛糖等の沈降反應を呈せず。但し食鹽を以て飽和したる溶液より Alcohol 及び醋酸によりて析出す。冷温に於て硝酸により沈澱し之を温むれば再び溶解す。硫酸安門に對する沈澱域は乾酪素よりも高し。Tannin 加醋酸により沈澱す。

2. Vitellin

¹ Paracasein ² Molkenalbumose ³ Käse

Vitellin は卵黄中の主成分をなせる一種の磷蛋白體なり。卵黄の食鹽溶解を Ether と共に振盪して脂質を除去したる後これを透析すれば析出す。然れども未だ Lecithin の挾雜より全然遊離せる純體にこれを製出すること能はず。故に或は Vitellin は磷蛋白質と Lecithin が種々なる割合に於て緩易に結合せるものならんと云ふ説あり、又其中に Glucosamin の存在することも證明せられたりと雖もこれは卵黄の他の成分より混入したるものなるや否や未定にして從て Vitellin を糖蛋白體なりと速斷するは誤れり。

Vitellin を Pepsin 及 Trypsin 以て消化する時は α -, β -, γ -Ovotyrin なる各種の含磷分解物を得。其中最も複雑なる β -Ovotyrin $C_{72}H_{144}N_{21}O_{75}P_{12}$ は既に卵黄中に少量に存在すこ、此者は約12分子の H_3PO_4 、1.6分子の集性葡萄糖、4.9 NH_3 、0.62 Arginin, 0.7 Histidin, 0.75 Lysin, 7.9 Mol の l-Serin を含有す。之より見れば Serin-磷酸が主として Ovovitellin の磷核を形成するものなるべし (Swigel 及 Posternak)¹

Vitellin は水に溶解せず、稀薄なる中性鹽、稀薄なる酸及び滴に容易く溶解す。溶液を食鹽にて飽和するも唯その一小部分を沈澱するに過ぎず、これに反し溶液を水を以て稀釋する時は沈澱し、ここに生じたる沈澱は變性して中性鹽類に溶解すること困難となる、10% 食鹽を含む溶液は70—80度の凝固點を有す、その度は一に加熱の速度によりて異なるものなり。

3. Ichthulin

魚卵の中に存する磷蛋白體なり。鯉の Ichthulin は他の磷蛋白體と異なり五炭糖類を含む。然れども核蛋白體と異なり、Purin-鹽基及び Pyrimidin-鹽基を含むことなし。

¹ Swigel 及 Posternak: Co. v. 185, 669 [1927]

4. 細胞原形質の燐蛋白質

細胞原形質内にも亦少量の燐蛋白質あり。この者は微量の鐵を含み、水に溶解せず、稀薄なる鹽溶液に溶解す。その滴鹽は水によく溶解す、球素と同じく硫酸安門の半飽和にて沈澱す、然れどもこのものに關する研究は未だ充分ならず。

5. 粘素に類似する燐蛋白質

各種蛋白質

	Albumin			Globulin			Prolamin	
	乳-Albu- min 牛	血清-Al- bumin 馬	Leucosin 小 麥	血清-Gl- obulin 馬	筋 牛	Edestin 大 麻	Gliadin 小 麥	Zein 玉蜀黍
Glycocoll	0.37	0	0.9	3.25	2.1	3.8	0.0	0.0
Alanin	2.41	2.7	4.5	2.22	3.7	3.6	2.0	9.8
Valin	3.30	—	0.2	—	0.8	+	3.4	1.9
Leucin	14.03	20.48	11.3	18.70	11.7	20.9	6.6	19.6
Isoleucin	—	—	—	—	—	—	—	—
Phenylalanin	1.25	3.1	3.8	3.84	3.2	3.1	2.4	6.6
Tyrosin	1.95	2.1	3.3	2.5	2.2	2.1	1.2	3.6
Serin	1.76	0.6	?	—	?	0.3	0.2	1.0
Cystin	1.73	4.23	—	0.7(1.5)	—	0.3	0.5	—
Prolin	3.76	1.04	3.2	—	5.8	1.7	13.2	9.0
Oxyprolin	—	—	—	—	—	2.0	—	—
Asparagin-酸	9.30	3.12	3.4	2.54	4.5	4.5	0.6	1.7
Glutamin-酸	12.89	7.7	6.7	8.5	15.5	18.7	43.7	26.2
Oxyglutamin-酸	10.00	—	—	—	—	—	—	—
Tryptophan	+	+	+	+	+	+	1.0	0.0
Arginin	3.47	4.9	5.9	3.95	7.5	14.4	3.2	1.6
Lysin	9.87	13.2	2.8	2.2(8.9)	7.6	1.7	0.2	0.0
Histidin	2.61	3.4	2.8	2.8	1.8	2.4	0.6	0.8
安門	1.31	1.2	1.4	1.75	1.1	—	5.2	3.6
	79.93	67.8	50.2	—	67.5	71.5	84.0	85.4
比色法による定量								
Tryptophan	2.69	1.3	4.76	4.4	—	2.48	0.70-1.09	0.0
Cystin	3.91-4.25	—	3.29	—	—	0.97	1.42-1.76	0.85
總硫黃		1.930	—	1.110	—	0.88	1.027	0.600
Cystin-硫黃		1.280	—	0.630	—	0.347	0.619	0.212

關節液又は牛の膽汁中に存す、膽汁の粘稠牽縷性を有するは燐蛋白質體の存在するが爲なり、尿中にも微量に含有せらる。その安門鹽及び滴鹽は粘稠にして煮沸するも凝固せず、久しく滴を作用せしむれば粘液性を失ふ。然れども眞の粘素と異なり全く糖質簇を缺く。

質の組成

Glutelin	Histon		Pro- tamin	硬蛋白質				燐蛋白質體
	Glutelin 麥	Thymus- histon		Globin	Salmin	Gelatin	Elastin	
0.9	0.5	—	—	25.5	25.8	4.7	40.5	0.45
4.7	3.5	4.2	+	8.7	6.6	1.5	25.0	1.85
0.2	—	—	4.3	0.0	1.0	0.9	—	7.93
6.0	11.8	29.0	+	9.2	21.4	7.1	2.5	9.35
—	—	—	—	0.0	—	—	—	1.43
2.0	2.2	4.2	—	1.4	3.9	+	1.5	3.88
4.3	5.2	1.3	—	0.01	0.4	3.2	11.0	4.50
0.7	—	0.6	7.8	0.4	—	0.6	1.8	0.5
0.02	—	0.3	—	0.0	—	8.0	—	1.75
4.2	1.5	2.3	11.0	9.5	1.7	3.4	1.0	7.63
—	—	1.0	—	14.1	—	—	—	0.23
0.9	—	4.4	—	3.4	+	0.3	—	1.77
23.4	0.5	1.7	—	5.8	0.8	3.7	0.0	21.77
—	—	—	—	0.0	—	—	—	10.5
+	—	+	—	0.0	—	—	—	1.5
4.7	15.5	5.4	87.4	9.3	0.3	4.5	1.5	4.53
1.9	6.9	4.3	0	5.9	+	1.1	0.85	7.7
1.8	1.5	11.0	0	0.9	—	0.6	0.75	3.8
4.0	—	—	—	0.4	—	—	—	1.61
59.72	49.1	69.7	110.5	94.5	61.9	39.6	86.4	(P=0.85) 93.1
1.72	1.1	0.0	—	0.0	0.0	—	0.0	2.20
1.46	—	—	—	0.15-0.31	—	—	—	0.26
—	—	0.420	—	—	—	4.5	—	0.800
—	—	0.200	—	—	—	—	—	0.101

第五編 溶液論

氣體、液體若くは固體の状態にある一物質が他の物質内に混合し、化學的及物理的に均一の相を形成する時は是等は溶液の状態にありといふ。例へば葡萄糖と砂糖を注意して混合するもよく之を検する時は常に葡萄糖及び砂糖の兩種の結晶を認むべく是等は單に異相的混合を形成するに過ぎず、之に反し葡萄糖を水と共に混じり平衡成立する時は兩成分が一樣に混在する均一相を爲す此の如き體系を真正溶液といふ。異相的混合も其分散の度大なる時は一見均一相を呈し真正溶液に類似するも其諸性狀に於て之と相異なるものあり此の如き體系を膠質溶液と云ふ。本篇に於ては先づ真正溶液の性狀を攷究し膠質溶液の性狀は次篇に於て之を記述すべし。

第一章 各種の溶液

溶液の種類は大別して之を三種となることを得べし。即ち

1. 瓦斯性溶液 瓦斯體、液體又は固體が瓦斯中に溶解せるもの。
2. 液性溶液 瓦斯體、液體、又は固體が液體中に溶解せるもの。
3. 固性溶液 瓦斯體、液體又は固體が固體中に溶解せるもの。

の。
之なり、是等の内最も主要なるは液性溶液にして殆んど凡ての生機的順程は液性溶液内にて行はる。

第一節 瓦斯體瓦斯性溶液の性狀

瓦斯體が瓦斯體中に溶解する際には其構成成分は任意の割合に混合することを得。而して瓦斯體間に何等化學的變化を惹起せざる場合には各瓦斯は全く獨立の態度を持し混合瓦斯の性狀は構成成分たる瓦斯の性狀の總和に外ならず、即ち混合瓦斯の有する壓力は全容積内に各瓦斯が單獨に存在したる時に呈する瓦斯の壓の總和に等し。此の定律を Dalton の分壓律 と云ふ。此の定律は瓦斯の濃度餘り大ならざる時即ち壓餘り大ならざる時可なり精確に行はるるも高壓の下には種々の例外を認む。

液體が瓦斯體中に溶解せる場合(雲の如きもの)及び固體が瓦斯體中に溶解せるもの(煙の如きもの)に就ては之を論ぜず。

第二節 瓦斯體液性溶液の性狀

瓦斯が液體中に溶解する度には限りあり。其の量は瓦斯及び溶媒たる液體の性質に關係するのみならず體系の溫度及び壓力によりて差あり。

一定溫度にて液體が最早夫以上の瓦斯を溶解せしむる能はざる度に瓦斯を溶存したる際には液體は瓦斯を以て飽和せられたりし此の如き溶液を 飽和溶液 と云ふ。

瓦斯が液體に溶解する度には難易の差實に著しきものあり、例へば水の一容中に常溫常壓に於て安門の 1200 容が溶解するに對し水素は纔かに 0.021

容のみ溶存するに過ぎざるが如し。

壓の影響 瓦斯の壓大なる時は液體中に溶解する量も亦大にして瓦斯の壓と溶解重量とは互に比例す之を Henry の定律といふ。然るに Boyle の定律により一定質量の瓦斯の容積は壓と反比するものなるが故に Henry の定律は次の如くして之を表はすことを得。即ち一定溫度の下に於ては液體は壓の大小に拘らず常に常壓に於ける際と同一容の瓦斯を溶存す。

非常に溶解度大なる瓦斯例へば安門及び鹽酸等は Henry の定律に従はずして其溶解度は瓦斯の壓に比例せず。之れ蓋し是等の瓦斯は瀾若くは酸としての性狀明かにして溶媒と化合物を作成するが爲ならむ。例へば NH_3 は H-OH と結合して NH_4OH を作り、 HCl は H-OH と結合して抱水物 $\text{HCl}\cdot\text{H-OH}$ と成るが如し。

液體が瓦斯體を溶解する力を比較するに普通溶解係數を以てす。此のものは一定溫度に於ける液體 1 容により吸収せらるる瓦斯の容積にして瓦斯の壓は 1 氣壓とし、溶解瓦斯の容積は 0°C 及び 76 cm 壓に還元して之を表はす。

溫度の影響 溫度上昇するに従ひ瓦斯の液體に溶解する度著しく減少す。

第三節 液體液性溶液の性狀

液體が液體中に溶解する際には明かに二型は區別することを得。即ち一は Alcohol 及水に見る如く凡ての割合に混合するもの、他は Ether 及水に見る如く混合の度限極せらるるもの之なり。是等二型の呈する性狀にも亦差あり。

完全混合液 の性狀は混合氣體の場合と異なり其性狀は構

成液體の性狀の總和に非らず、溶液の容積は普通構成液體の容積の和よりも小なり但し或場合には反對に大なることあり、之れ蓋し兩液分子の相互配列に基因し又或場合には協合分子の分裂に因りて起る現象なり。

液體と液體と混合する際には常に溫度の變化を認め或場合には散熱し他の場合には收熱す、但し容積の變化及び熱的變化間の關係は未だ闡明せられず。

尤も或特殊の場合には混合液體の性狀が殆んど構成液體の性狀の總和を以て示し得ることあり。

限極混合液 は Ether 及水との例を以て之を示すことを得べし、即ち 19°C に於て水の 100 g は 6.86 g の Ether を溶解し、Ether の 100 g は 1.21 g の水を溶解するに過ぎず、故に若し同量の水及 Ether を分液漏斗内に於て振盪するに初めは一見一様な溶液を形成するの觀あるも之を放置するに従ひ二層明かに分離し上層は水を飽和せる Ether、下層は Ether を飽和せる水より成るべし、飽和溶液中に於ける兩液體の量の割合は溫度によりて差あり。

多くの場合には溫度の上昇に伴ひて溶解度増加し一定溫度以上にては全く完全混合を爲すこと多し。 例へば常溫にては Phenol は水に溶解すること約 8% に過ぎざるも 68.4°C 以上に於ては凡ての割合に於て水と混合し得るが如し。

少數の例にては溫度の上昇と共に溶解係數減少することあり例へば Ether と水との飽和溶液を靜かに加熱する時は濁濁を呈し兩液の一部分離を示すが如し。

第四節 固體液性溶液の性狀

固體と液體とを接觸せしむるに或種固體は漸次溶解し遂に均一の體系を作成す、但し固體及び液體の種類により溶解の難易には著しき差異あり、一般に一定溫度に於て溶媒 100 cc 中に飽和せらるる固體の重量を以て溶解度の基準とす。

溫度の影響 一般に固體の液體中に溶解する度は溫度と共に増加す (硝酸加里を水に溶解する際の如し) されど溫度著しく上昇するも溶解の度比較的小なるものあり (食鹽を水に溶解する際の如し)、又反つて溫度の増加に際し溶解度減少することあり例へば石灰水又は或種石灰鹽の常溫飽和水溶液を加熱する時は溶解度減少し濁濁を呈するが如し。

飽和溶液を作成するに當り固體を一定溫度の液體とよく混和し溶解して之を作る際には固體を充分に粉碎し置くを要す、之れ大なる固體は溶解すること遅々にして容易に飽和の平衡に達し得ざるのみならず溶解度も亦微細なる固體よりも小なればなり、故に完全なる飽和溶液を得んと欲せば固體と液體とを先づ所定溫度よりも高き溫度に於て溶解せしめ之を放冷して餘分の固體を析出せしめて得るを可とす、但し此の際可なり過剰の固體を用ひ且つ放冷時に溶液を屢々攪拌して結晶の析出を促がすに非らざれば飽和度に相當するよりも過分の固體溶存し過飽和溶液を形成するを以て注意を要す。

第五節 固性溶液

固體中に瓦斯體、液體及固體の溶存するものも亦多し、例へば炭に多量の CO_2 が溶解し、金屬 Palladium に約 1000 倍容量の水素が溶解する如き；又各種の生機的成分に水分が溶存する如き；或は硝子、合金等に見る所の如し。

第二章 水の性状

水は生體成分の大部を占め其維持に且つ其官能に極めて重要な機能を司どる。之れ全く水の特殊の性状に負ふ所なり。

第一節 水の比熱能

常溫常壓の下に於て凡ての固體、凡ての液體中最大の比熱を有するものは水なり。即ち 1g の水を 1 度高むるに要する熱量は他の如何なる物質 1g を 1 度高むるに要する熱量よりも大なり。故に比熱を比較するに水の比熱を以て基準とするを例とす。

水より大なる比熱を有するものは液化安門なり。然れども之れ特殊の條件下に於ける現象にして安門は常溫常壓に於ては瓦斯體なり。

水が最大比熱を有することは生體に有益なる事實にして水を約 80% 含有する細胞内に於て代謝反應の爲めに熱の發生することあるも細胞は直ちに急劇に加熱せらるることなくして收熱し徐ろに之を放散することを得。此の事は單なる細胞、一個の生體に於て重要なのみならず全表面の 4 分の 3 を水にて蔽はるる

地球全體としても一部が著しく酷暑となり、他の一部が甚だしく嚴寒となることなくよく緩和せられ地上至る處に動植物の繁榮するを得しむるは實に水の賜なり。

第二節 水の表面張力

水は水銀を除く外總ての液體中最大の表面張力を有す。而して各種溶質の溶存によりて水溶液の表面張力著しく變化せられ界面に於て吸著の現象を表はす。此の性状は生體の如く膠質機構を有する體系に於て殊に重要な關係を有することは後章に於て説述する所の如し。

20° に於ける各種液體の表面張力を Dyne/cm にて記せば水=72.7, Glycerin=65.2, Benzol=27.9, 醋酸-Ethyl=23.3, Ethylalcohol=21.7, Ethylether=16.5 なり。

第三節 水の誘電恒數

水は普通に存する液體中最も大なる誘電能を有し溶存する物質の分子を Ion 化する力著明なり。

水及數種の液體に就て其誘電恒數及び電離能を比較する時は下の如し。

溶 媒	誘 電 恒 數	電 離 能
青化水素	95	水より大
過酸化水素	93	水より大
Formaldehyd	84	水より大
水	82	1
蟻酸	62	水より小
Ethylalcohol	26	水の約 1/3
Aceton	21	水の約 1/4
Ethylether	4.5	水の約 1/18
Benzol	2.4	極めて小

是等液體中水よりも大なる誘電恒數を有するものは普通の溶媒に非らず。

Faraday が既に 1837 年に発見したる如く 2個の帶電微子間の牽引力又は反撥力は電荷の大きさ及び其距離に關係するの外尙兩者の間に存する介劑の性質によりて定まる。誘電恒數は此介劑の絶縁能を示す恒數にして空氣を單位とすれば水は其 82 倍丈反對帶電微子の牽引力を阻止する能力を有す。

水が大なる誘電恒數を有し其中に溶存する物質が電離すること大なるは是等の物質が互に反應するに便なる所にして約 80% の水を含有する細胞内に於ては各種の化學的變化容易に行はる。

第四節 水の構造

水の分子式は H_2O にて表はさるるも其構造式は酸の構成成分たる H^+ 及び鹼の構成成分たる OH^- が互に結合して中性の $H \cdot OH$ なる分子を形成したるものと思ふるを至當とす。酸と鹼が結合して水を形成する際多大の熱を發生し従つて是によりて作られたる水は最も安定なる化合物なり。

全く乾燥したる状態に於ては水は上記 $H \cdot OH$ の如き構造を有するものなりと雖も液體及び固體としての水は之よりも複雑なる構造を有す。之れ水の結氷點及び沸騰點の $H \cdot OH$ としては餘り高きに失する所より考へらるる所にして (-181° の沸點を有する酸素及び -253° の沸點を有する水素より作らるる $H \cdot OH$ は -150° の結氷點, -100° の沸點を有すべきなり)。之より液體及び固體としての水には $(H \cdot OH)_n$ の如き式を與ふべきなり。 n の値に關し

ては意見の稍一致せざる所ありと雖も一般に $n=1, 2$ 及 3 の三種ありと考へらる。 $H \cdot OH$ を Hydrol, $(H \cdot OH)_2$ を Dihydrol, $(H \cdot OH)_3$ を Trihydrol といふ。

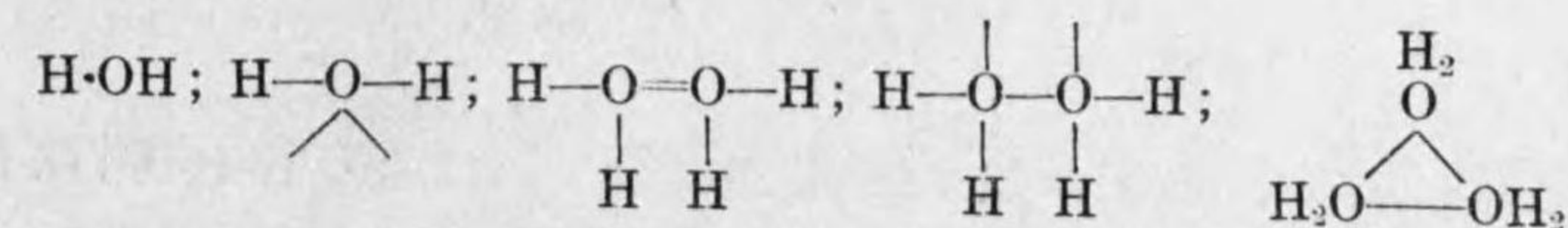
液體としての水は是等三種の物質より形成せらるる溶液と看做すべきものにして、固體の水なる氷は殆んど全く純粹の Trihydrol なり。水蒸氣も全く單なる $H \cdot OH$ に非らず。水蒸氣の蒸氣壓は $H \cdot OH$ として大に過ぎ、 $(H \cdot OH)_2$ としては餘り小にして兩者の混合と看做さる。 100° に於ける水蒸氣の平衡状態にては約 91% の $H \cdot OH$, 9% の $(H \cdot OH)_2$ に相當す。全く乾燥したる水蒸氣は恐らく純粹の $H \cdot OH$ より形成せらるべし。

水を水に變ずる際及び水が水蒸氣に變ずる際に多大の熱量を要するは Trihydrol を Dihydrol に、Dihydrol を Hydrol に分離するを要する爲めにして、水の比熱の大なるも亦之によりて理解するここを得べし。

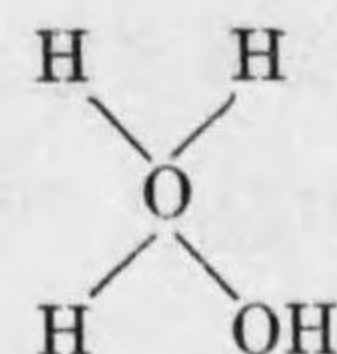
又水の密度が 4° に於て極大價を有するここも 0° に於ては Trihydrol (密度小なり) が Dihydrol 中に存在し温度の上昇と共に Dihydrol 變ずるが爲め密度増大するも一方に於て温度上昇に伴ひて分子の膨脹を來たし此二因の影響の差最も小なる温度が 4° に於て存するここより之を首肯するを得べし。

水の粘稠度及可縮度が温度降下と共に非常に増大するここも協合液體説を以て之を説明するここを得。

Hydrol が Dihydrol 及 Trihydrol に協合するは酸素が 4 價の原子として作用するが爲めにして水中には次の如き諸分子が存在するものと思ふるここを得。



尙 Armstrong は水は尙 Dihydrol の異性體として 4 價の酸素及 2 價の酸素を含有する化學的に極めて活性を有する次の如き分子を含有すと説けり。



第五節 水の溶媒作用

次の最も重要な作用は非電解質、電解質、~~膠質其他多數~~の物質を溶解せしむるにあり。例へば尿中には尿素, Carbamin-酸, Kreatin, Kreatinin, 尿酸, Xanthin, Guanin, Hypoxanthin, Adenin, Allantoin, 馬尿酸, Indol-硫酸, p-Oxyphenyl-醋酸, Urobilin, Urochrom, Uroerythrin, Hematoporphyrin, 葡萄糖, 果糖, 乳糖(授乳期), Glucuron-酸, Glycin, Alanin, Leucin, Tyrosin, 酵素, Putrescin, Cadaverin, 鹽化物, 臭化物, 燐酸鹽, 硫酸鹽, Kalium-鹽, Natrium 鹽, Calcium-鹽, 安門鹽, Magnesium-鹽, 鐵鹽, 炭酸, 窒素, Argon, 蛋白素, 球素, Proteose, Pepton, 核蛋白體, Fibrin, Oxy-hemoglobin, 膿, 膽汁色素, 膽汁酸, Aceton, Aceto-醋酸, β -Oxy-酪酸, 複合性 Gluceron 酸鹽, 五炭糖, Galactose, 砒素, 水銀, Inosit, Melanin, Urorosein, Nephrorosein, Urochromogen, Cystin, Homogentisin 酸等を溶存せしむることを得るが如し。

第六節 水の觸媒作用

後章に於て説述する如く生体内に於て行はるる各種觸媒作用に水は必須の成分にして水解作用も、酸化作用も又還元作用も水の關與することなくして行はるること能はず。

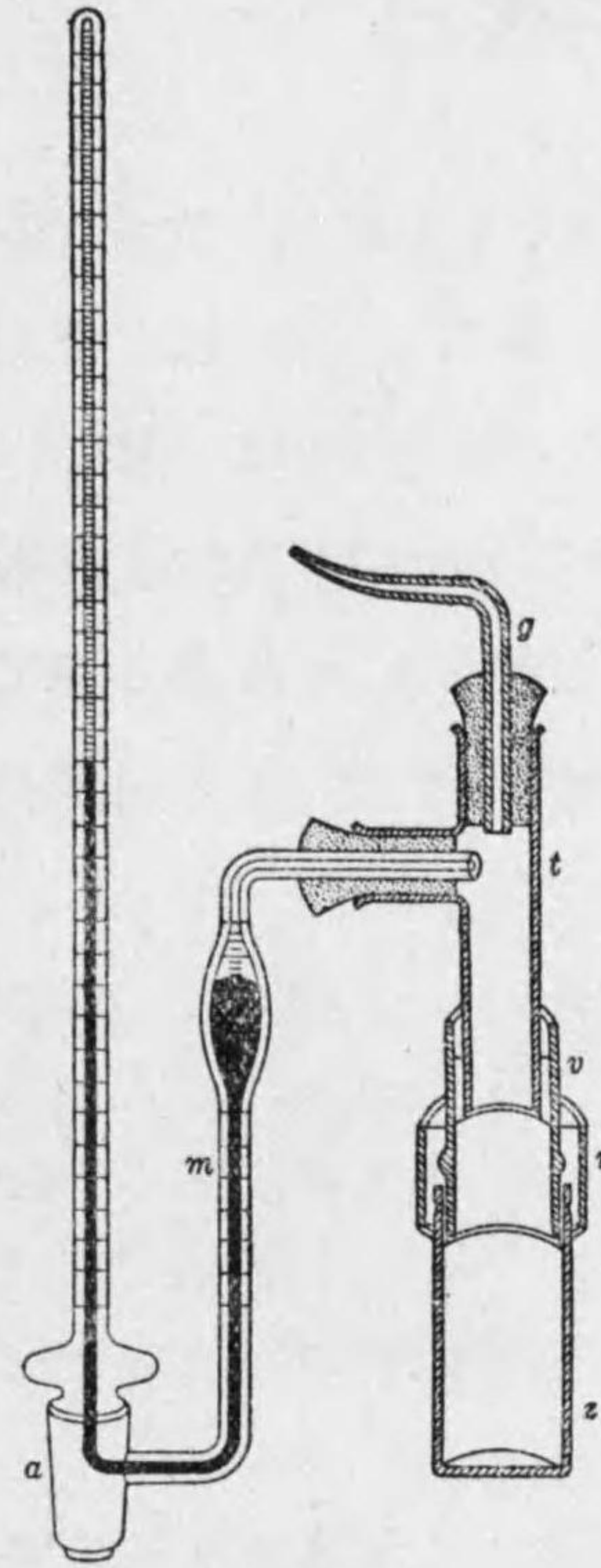
第三章 滲透壓¹

水に溶解すべき物質を静かに水と觸接せしめ自然に放置する時は、該物質は次第に溶解し漸次水中に移行し、遂に液の全體が同一の組成を有するに至る、これ全くその物質と水との間に一種の引力存在するが爲めなり。二個の異なりたる物質の溶液若くは異なりたる濃度の溶液を觸接せしむる時にも亦溶質と水とは互に推移して遂に溶液全體が均一の相²に化す。この現象を稱して彌散作用と云ふ。

彌散の速度は溶質の性質によりて著しき差あり同一溶質にては相接せる二層間に於ける溶質濃度の差に比例す之を Fick の定律といふ。温度高き時は彌散の速度大に、温度低き時は遅し。若し兩層間に温度の差ある時は平衡時に於ても尙兩層間に濃度の差を認むべく此際冷層は温層よりも濃度大にして其差は Gay-Lussac の定律に従ひ温度1度差あるごに濃度には $1/273$ の差あり之を Soret の原理といふ。

彌散作用は溶質分子が水中に移行するご一は水が溶質の濃厚溶液中に進入するごの二作用によりて營まるるものにしに二液を直接に觸接せしむればこの二個の作用は同時に並び行はる。これに反し水を通過せしむるも溶質を通過せしめざる膜(半可透の膜)を以て二液を隔離すれば溶質の進路は遮らるるも、水は膜を通じて溶質溶液中に入り以て可及的均一相を作らんことを勤む、かくの如き水の運動を稱して滲透作用と云ふ。人工的に半可透の膜を作るには Pfeffer の法によるを可とす即素焼陶筒²(豫

¹ Osmotischer Druck ² Phase



第 I 圖

め其壁内の空気を驅除し水にて代ふるを要す)に硫酸銅溶液を充たし之を Ferrocyan-加里溶液中に入る時は各鹽類は漸次筒壁中に彌散し壁の内部に於て相遇ひて Ferrocyan-銅の沈澱を形成す。此の如くに得られたる膜は硫酸銅、Ferrocyan-加里等を透過せしめざるのみならず糖其他の物質の溶液に對し半可透の性狀を有し、且つ陶壁によりて支持せらるるが故に、比較的堅固にしてよく高壓に堪ゆるを以て、能く之を洗滌して諸種溶液の滲透作用を検することを得。Pfeffer は斯の如き半可透の筒に蔗糖溶液を入れ之を水中に沈め同時に檢壓計mを用ひて筒中の壓を検せしに水は漸次筒中に進入し筒中の壓を増加せしも一定度に達したる後、壓はその高さに停止し水の進入することを杜絶したり。これここに生じたる水壓と、水が膜を通じて溶液中に入らんとする壓とが平均せし爲めにしてこの壓を名づけて溶液の滲透壓と稱す。

Pfeffer はこの方法を用ひて種々の濃度及び種々の溫度に於ける蔗糖液の滲透壓を調査して左の結果を得たり。

諸種濃度の蔗糖溶液の滲透壓(溫度 13.2—16.1°)

蔗糖濃度 %	壓 cm. Hg	壓濃度
1	53.5	53.5
2	101.6	50.8
4	208.2	52.1
6	307.5	51.3

これに由りて觀れば滲透壓は濃度に正比例することを知る。又滲透壓は溫度の昇騰に従ひ増加するを認む例へば1%の蔗糖溶液に於て、溫度に對する壓の増減は下の如し。

溫度	滲透壓
14.2	51.0 cm. Hg
15.5	52.1
32.0	54.4
36.6	56.7

第四章 Van't Hoff の 溶液 論

Van't Hoff は主として上記 Pfeffer の實驗を根據として溶液論を立てたり。曰く稀薄溶液に於て溶質は溶液と同容積を占むる瓦斯に等しき性狀を呈し、瓦斯に於けると同一の法則に従ふと。即ち

1. 瓦斯に於ける Boyle の法則は又溶液に於ても保持せられ一定量の溶質の表はす滲透壓は溶液の容積に反比す換言すれば溶質の表はす滲透壓は溶液の濃度に正比す。

Pfeffer の實驗に於て種々の濃度の蔗糖液が有する滲透壓と、1%蔗糖溶液が有する滲透壓を標準として Boyle の法則により

理論上各濃度の蔗糖液が有すべき滲透壓を比較するに次の如し。

濃 度	測定したる壓	1%を標準として計算したる壓
1 %	53.5 cmHg	53.5 cmHg
2	101.6	107.0
3	208.6	214.0
4	307.5	321.0

上の表は一見稍一致を缺けるが如き観あるも一方には Pfeffer の施行したる方法によりては正確なる滲透壓の値を得ること頗る困難なるを、他方には彼の實驗に於て温度が一定し居らざりし等より見れば良く一致せざる點は主として實驗測定上に罪を歸すべく、従つて瓦斯に對する Boyle の法則は溶液にも亦適合するものなりと考ふることを得べし。

2. 瓦斯體の温度に對する Gay-Lussac の法則も亦溶液に於て成立し一定濃度の溶液の呈する滲透壓は絶対温度に比例す。

實驗に於てこの法則の正しきことも亦判明せられたり、即ち前に述べたる 1% の蔗糖溶液の滲透壓は 14.2° に於て 51 cm なるを以て若しこの法則を正しとして計算すれば 32° に於ける該溶液の滲透壓は下式に示すが如く 54.1 cm となる。(式中 A は絶対温度を示す記號なり)。

$$14.2^{\circ}\text{C} = 14.2 + 273 = 287.2^{\circ}\text{A} \quad 32^{\circ}\text{C} = 32 + 273 = 305^{\circ}\text{A}$$

$$\frac{51 \times 305}{287.2} = 54.1 \text{ cm}$$

然るに實驗上の成績によれば 32° に於ける滲透壓は 54.4 cm にして兩者稍よく符合するを見る。

3. 瓦斯に對する Avogadro の假定說によれば、零度に於て 1g

分子量が 22.4 liter の容積を占むる時は、その壓は 76 cmHg なりと。この假定說も亦溶液に適合す、即ち零度に於て溶質の 1g 分子量が 22.4 liter の溶液中に存在する際その滲透壓は 76 cmHg なり。Pfeffer の實驗によれば 1% の蔗糖溶液の滲透壓は 0°C に於て 49.3 cmHg なり。然るに 1g の蔗糖を水 100 g に溶解したるものは 100.6 cc の容積を有し且蔗糖の分子量は 342 g なるを以て該溶液 22.400 cc 中に含有せらるる g 分子數は

$\frac{22,400 \times 1}{100.6 \times 342} = 0.652$ g 分子數なり、故に 1g 分子量即 342 g が 22.4 l 中に溶解したる溶液の滲透壓は

$$\frac{49.1 \times 1}{0.652} = 75.6 \text{ cmHg}$$

となる之れ理論的の價 76 cmHg に良く一致する所なり。

この原理は單に蔗糖液のみに限らず爾他の物質に於ても同様の結果を得たり。故に一定温度に於ては同容積中に同分子數の溶質を含有する凡ての溶液即ち等分子溶液は常に同一の滲透壓を呈するものとす。これ頗る重要な原則なり。

以上述ぶるが如く稀薄溶液に於て溶質の 1g 分子には次の關係あり。

$$PV = RT$$

此處に P は滲透壓、V は溶質 1g 分子を含有する溶液の容積 T は絶対温度 R は瓦斯恒數を示す。

故に此關係により分子量既知の溶質を用ゐて任意の滲透壓を有する溶液を作成することを得べし。

此の van't Hoff の溶液論は單に稀薄溶液にのみ通用し得るものにして濃厚なる溶液にては滲透壓は理論上よりも大なる測定

値を有す。例へば溶液 1 liter 中に 0.825 g-分子の蔗糖を有する溶液は 30°C に於て 23.90 氣壓を有し van't Hoff 説の理論値 19.70 氣壓よりも遙かに大に、又 1 liter 中に 2.2 g-分子を含有する溶液は 0°C に於て 134.84 氣壓を有し理論値 52.8 の倍値よりも大なる滲透壓を示すが如し。然れども動物並びに植物の體液は濃度稀薄なるを以て優に之に此法則を應用するを得。

第五章 滲透壓の間接測定

Pfeffer の法の如く直接に滲透壓を測定するは甚だ不便にして普通の應用に適せず。且つ眞に半可透の膜を得ること甚だ困難なり。故に生機學に於て一般に滲透壓を測定するには現今普く結氷點測定法を用ふ。溶液が結氷する溫度は純粹の水が結氷する溫度よりも低溫にして、結氷點降下の度は溶解したる物質の分量に比例し (Blagden の法則) 同容積中に各溶質の同等分子を含む溶液即ち等分子溶液は同一の結氷點を有す (Raoult の法則)。然るに他方に於ては前章に述ぶるが如く等分子溶液は同一の滲透壓を有するを以て、同一結氷點を有する溶液は同一滲透壓を有することを知る。

この事實より溶液の結氷點を測定して溶液の滲透壓を計算することを得。即ち 1 l 中に溶質の 1 g 分子量を有する水溶液は攝氏 1.85° の結氷點降下を來し、又同時に 22.4 氣壓の滲透壓を呈するを以て、比例法により或る溶液の結氷點降下よりその溶液の滲透壓を算出することを得べし。例へば人の血漿の結氷點

が平均零下 0.56° なるときその滲透壓は

$$\frac{22.4 \times 0.56}{1.85} = 6.77$$

氣壓なることを知る。

この結氷法を用ゐる時は生物體內に存する諸種の體液の滲透壓を測定するを得べし。然れども細胞内滲透壓及び少量なる液の滲透壓を測定するにはこの法と同時に漿質剝離法若くは Hematokrit 法を併用するを可とす。

漿質剝離法¹ 植物の細胞を顯微鏡下に檢するに多くの場合に於てその原形質は植物纖維素よりなれる細胞壁に密接して存在す、今かくの如き細胞を稍大なる滲透壓を有する溶液中に入ると時は原形質は漸次細胞壁より剝離す、この現象を漿質剝離といふ。これ原形質は水を通過せしむるも鹽類及び糖等の溶質を通過せしめざる半可透の膜²にて包圍せらるるを以て細胞をその原形質より大なる滲透壓を有する溶液に入れば水は原形質内より外に滲出せらるる爲なりとす、故に細胞を濃き濃度よりはじめ、種々なる濃度を有する溶液中に入れ如何なる濃度に至りて漿質剝離が停止するかを檢すれば細胞内容と同じ滲透壓を有する溶液を得るを以て、この溶液の滲透壓を結氷法にて測定し、以て細胞液の滲透壓を知ることが得べし。

Hematokrit-法 赤血球を濃厚なる食鹽溶液に入ると時は收縮してその表面凹凸を呈し恰かも金米糖の如き形に變ず、これに反し赤血球を純水に入れば膨脹破裂して Hemoglobin は周圍の水に滲出す。これまた血球は半可透の膜あるによりて起る現象

¹ Plasmolytische Methode ² Semipermeable Membran

なり。即ち血球を入れたる溶液の滲透壓が血球より小なるときは水は膜を通じて血球内に入りこれを膨脹せしめ尋で破綻せしむ、これに反し周囲の滲透壓が赤血球より高き時は水は血球内より外部に出づるが故に血球は爲めに収縮するなり、然れども血球を圍繞する膜は多少の抵抗力を有するを以て内外の滲透壓に微少の差異あるも膜が直に破綻せらるるものにあらず、外液滲透壓の減度が或る程度を超え水が血球内に進入せし爲めに生じたる内圧が遂に膜の抵抗力に打勝つに至りて始めて之を破裂せしむるものなり。故にこの方法によりては血球と全然等滲透壓即ち等張¹の液を得る能はず。されば血球内容と全く等張の液を見出さんと欲せばその溶液がこれと接觸せる血球の容積を増減せしめざる濃度を定めざる可からず。この目的に向つて創意せられたる器械を Hematokrit とす。該装置の要部は目盛を施したる一毛細管にしてその上部は漏斗状をなし、これに小唧筒を接続せしむる事を得。實施に臨み先づ一定容積の血液を毛細管力にて管内に吸入せしめたる後、兩端を閉ち廻轉沈澱器に懸け、一定時間廻轉する時は血球は管底に集まり一定の高さを占むるが故に目盛によりその層を知り、次に Hematokrit を洗淨乾燥したる後前と同容量の血液をとりこれに可檢溶液を吸入し二液を細き針にて攪拌したる後廻轉沈澱器にて處理すべし。溶液の滲透壓が血液より小即ち低張²なれば血球層の高さは増しこれに反し溶液の滲透壓が血液より大即ち高張³なれば血球層の高さは減ず。若し溶液の滲透壓が血球と同等即ち等張なれば血

1 Isotonisch 2 Hypotonisch 3 Hypertonisch

球層の高さは前と全く同様なるべし、故にこの溶液の滲透壓を結氷法によりて測定する時は血球及び血漿の滲透壓を推知することを得べし。

體液の滲透壓 組織を形成する細胞は或る溶質に對しては完全に、他の溶質に對しては一定度の半可透性を示す膜を有するを以て之を圍繞する體液が著しく細胞内滲透壓と異なる際には細胞は或は膨脹、或は収縮を蒙りて其機能を殺滅せられ若くは其存續を危ふせらるるの虞あり、故に血液及び組織液の滲透壓は絶えず巧みに調節せられ是等體液の滲透壓は常に同一の値を示す。

人血の滲透壓は正常時に於て常に 0.56° の結氷點降下を示し其滲透壓は約 6.8 氣壓に相當す。 0.52° よりも小なること又 0.58° より大なることなく常によく調節せらるるは主として腎臓に於て血液より種々の分量に於て溶質及び水分を尿中に排泄するが故にして之が爲め尿の組織は狀況により著しく動搖す。若し腎臓の機能兩側に於て大に障礙せらるる時は血液の滲透壓は正常時に對し大なる變動を呈するに至るべし。

血液の滲透壓は常に正常値に維持せらるることを要するが故に血管内に諸種の溶液を注入する際には絶えず該溶液の滲透壓に注意すべし。此の故に各種藥劑は 0.9—1 % NaCl 溶液に之を溶解して後血管内に注射するを普通とす。

第六章 Ion-説

同等のg分子量を含有する溶液の滲透壓及び結氷點降下の度が總て同一なることは既に上章に於て説述したる處なりと雖もこの原則は酸、鹽基、鹽類等には適合せず。例へば蔗糖の1g分子量即ち342gを水に溶解して1lとしたる溶液の結氷點の降下は 1.85° なるも、食鹽の1g分子量即ち58.5gを溶解して1lとなしたる溶液の結氷點降下は 1.85° にあらずして 3.35° なり。即ち該食鹽水の結氷點降下は1g分子量より遙かに大なる溶質量に對する數を示し食鹽の分子は溶液中に於て更に多數の細分子に分離して存在するが如き觀を呈す。かくの如き現象は獨り食鹽のみに止まらず、鹽酸又は苛性加里等に於ても亦等しく見る處なり。翻て考ふればかくの如き現象は獨り前記の溶液のみならず瓦斯體に於ても亦見る處あり、例へば鹽化安門を熱して蒸氣となす時はその蒸氣中には雷に鹽化安門のみならず、それより分解して生じたる安門瓦斯及び鹽化水素瓦斯も亦存在し、鹽化安門1g分子量に對する蒸氣の壓は同溫度に於ける水素瓦斯1g分子量の壓よりも遙かに大なり。

かくの如く瓦斯の種類により分子が解離する結果としてその氣壓増進すること明なるより見れば酸、鹽基、鹽類等の溶液の滲透壓が大なることも亦溶液中に於て溶質が解離して存する爲めならむとは何人も第一着に考へ及ぼす所なるべし。

然れども食鹽は溶液中に於て解離して Natrium と鹽素の状態

に存在すること能はざるは明かなり。何となれば Natrium は金屬にして水に遇へば直ちにこれを分解して水素を發生し、鹽素は瓦斯にして水に溶解特異の臭及び漂白作用を有するものなるに反し、食鹽を水に溶解する際水素の發生も又鹽素の特臭及び漂白作用も之を認め得ざればなり。

今蒸留水を一つの器に盛りこれに二條の白金線を入れ銅線を以てその再端を電池に導き且つ中間に電流計を連結するも電流は銅線中を通することなく、又水中に砂糖或は Alcohol を入るも電流は起らず。然れども若しこれに少許の鹽酸又は食鹽を加ふれば電流計の針尖は忽ち轉位して電流の通過しつつあるを示す。食鹽に代ふるに種々なる他の物質を以てし、これを蒸留水に加へて檢するに總て電流を導くものは常規以上の滲透壓を有するものにして常規の滲透壓を有する物質の溶液は電氣を導くことなし、故にこの二現象は互に關係あるや明なり。又溶液に電流を通ずる時は常に溶質の分解を伴ふ。例へば硫酸銅溶液に電氣を通ずれば硫酸銅は分解せられ、ここに生じたる銅は一方の電極に沈着す、食鹽溶液にありては電流の爲めに食鹽は Natrium と鹽素に分解せられ、その Natrium は一方の電極に集合し、ここにて直ちに水を分解して水素瓦斯を發し、Natrium は苛性曹達となるが故に溶液は鹼性を呈す。而して鹽素は他の電極に於て發生して溶液に漂白作用を附與す。即ち電流により分解せられたる原子の一は電極の一方に向つて動き一は他の電極に向つて進むを見るなり。

この現象は既に Faraday が見出したる事實にして彼は溶液の

中に流れて電氣を導くものを Ion と命名したり、其後に至り電解作用に就て最も完全なる説明を與へたるは Arrhenius¹ にして彼は凡て溶液に電導性を附與する物質を電解物²と稱せり。かかる電解物を水に溶解すれば、その分子は水の爲めに多少解離せられて各々反對の電氣を帶ぶる陰陽二種の Ion に分離す。而してこれらの Ion は獨立して溶液中に存在し各々特有の性状及び反應を呈す。今或る電解物の溶液中に二條の電極を入れこれを電池に繋げば陽電極は陰-Ion (Anion) を引き陰電極は陽-Ion (Kation) を引くが故にこれらの Ion は溶液中を反對の方向に流れ電極に達してその保持せる電氣を放つものとす、而してこの電氣分解は如何に小なる電流にても起るにより電流は電解物を分解するに非ず電流が溶液を通過するの理は全く既に解離して存在せる Ion がその電氣を荷ふて溶液中を流るるに基くものなるを知るなり。

鹽類の溶液にありてはその金屬根は陽-Ion となり、酸根は陰-Ion となる、例へば食鹽 NaCl は陽電氣を有する陽-Ion Na⁺ と、陰電氣を有する陰-Ion Cl⁻ に分る。酸の溶液に於ては H⁺ は陽-Ion となり、鹼にありては OH⁻ は陰-Ion となる。かくの如く電解物は溶液中に於て解離し、その一分子は二個若くはそれ以上の Ion となり、各々獨立して存在するを以て、これら溶液の滲透壓は等分子の非電解物溶液に比して遙に大なり。溶液中に存在する陰陽兩種の電荷量は常に相等しく溶液は常に電氣的中和性を有す。故に鹽化-Barium の如き鹽類が解離する時は二個の鹽素

¹ Arrhenius. Z. Physik. Chem. 1, 631 [1887] ² Elektrolyte

Ion に對し一個の Barium-Ion 發生し而かも兩種の Ion の有する電荷は反對にして且同等なるを以て、Barium-Ion は鹽素-Ion の二倍の電氣量を保有す。從て各-Ion の有する電荷の量はその Ion-價に比例することを知る。生活體中にはこれら種々の大小荷電量を有する Ion 存在し、各 Ion はその荷電量の差に従ひて諸種生化學反應に重要な意義を有することあり。

Faraday は電極に於て放電する Ion の重量と此時溶液内を通過する電氣量の割合は常に一定し(第一則)、且同一量の電氣にて放電せらるる各 Ion の重量は其化學當量(Ion の重量を Ion-價にて除したるもの)に比例するを發見したり(第二則)。任意の Ion の 1g-當量に伴ふ電氣量を 1 Faraday と稱し 96540 Coulomb に相當す。1 Coulomb の電氣により放電せらるる Ion の重量を Ion の電氣化學當量と稱す。

電離の原因 何故に水に溶解せられたる電解質が Ion に解離するやの疑問は原子構造の見解より之を理解することを得べし。即ち各種原子は其原子序數に相當する外在性 Electron を有し化學反應は實に是等外在 Electron が一原子より他の原子に移行し又は各原子間に於て一定 Electron を共有するの作用に外ならず。而して零簇に屬する瓦斯は其外在性 Electron の配置安定なる爲め容易に其 Electron を他に與へず又他より受くることなしと雖、他の元素にありては Electron の外層は 1 乃至 7 Electron よりなり安定ならず其陽性の 1 價、2 價及 3 價等の元素は 1, 2, 及 3 個等の Electron を失はんとし、陰性の 1 價、2 價及 3 價等の元素は 1, 2 及 3 個等の Electron を攝取せんとする傾向を有す。

今食鹽の如き鹽類を水に溶解する時 Natrium 元素は安定 Electron 集合を成すには 1 個の Electron 多きに過ぎ、又鹽素元

素は安定 Electron 集合を得るには1個の Electron 足らざる爲め、Natrium 原子は1個の Electron を失はんとし、鹽素原子は之を探らんとする結果 Na^+ 及 Cl^- の兩種 Ion の發生を見るなり。かくして生じたる是等の Ion は比較的安定の構造を有し零簇の原子に似たる化學的無働性を示すが故に互に結合せず遊離して存在し電流が溶液内を通過する際には反對の方向に別離することを得。

電解質を電離せしむるものは單に水に止まらず、Ethylalcohol, Methylalcohol, 醋酸, 蟻酸, 液狀 SO_2 , 液狀 HCN , 液狀 NH_3 及液狀 HF 等も亦電解質と共に電導度大なる溶液を作成す。故に是等の液體を電離溶媒と稱することあり。之に反し Ether, Chloroform, Benzol 等を以て作られたる溶液は殆んど全く電導性を有せず、是等溶液内にては溶質は分子の状態に於て存在し従つて常に定規の滲透壓を示す。

水が電解質を電離する能大なるは其誘電恒數が大なるに基因するものの如し。Walden¹ は同一電解質を各種の溶媒に溶解せしめて同一の Ion 化度を有する溶液を作る際誘電恒數と稀釋度立方根との積は殆んど恒數値を示すことを發見したり、即之を數式を以て表はせば $\alpha = \alpha_1$ なる時は $\epsilon \sqrt[3]{V} = \epsilon_1 \sqrt[3]{V_1}$; 但し此處に α は Ion 化度, ϵ は誘電恒數, V は稀釋度なり。

既に 1--頁に於て述べたるが如く誘電恒數は荷電體に對する介劑の絶縁能の尺度と看做すべきものなるが故に誘電恒數大なる溶媒中にては反對の電荷を有するものも互に放電すること困

¹ Walden: Z. physik. Chem. 54, 133 [1906]

難なるべきなり。Jones¹ は水の如き大なる誘電恒數を有する溶媒中にては陽-Ion 及陰-Ion 間の牽引力小なる爲め陽-Ion と陰-Ion とは互に離れて容易に電離を示すも、炭化水素の如く誘電恒數小なる場合には反對荷電體間の牽引力大にして互に分離すること難く餘り電離せずと説けり。

第七章 電離度

電解物の水溶液に於て溶質の分子は必しも常に全部解離して存在するものに非ずして又一定量の解離せざる分子を混有す。而して此解離の度即ち電離度は溶質の種類によりて異なるのみならず、溶液の濃度にも亦大なる關係を有し、濃度愈薄ければ電離度愈大なり。故に非常に稀薄なる溶液にありては、溶質の分子は全部解離して存在するものと看做すことを得べし。電離度を測定するに二種の方法あり。

第一節 結氷法による電離度の測定

上章に於て既に述べたる如く、電解物 1g 分子量を 1l の水に解きたる溶液の結氷點降下の度は、若し電解物が毫も解離せざる場合には 1.85° なるべきに、實際にはこれより遙かに大なる價を示すものとす。而してこの實際の結氷點降下の度と 1.85° との比を van't Hoff の係數^とを稱し i を以て標示す。結氷點降下は溶存する分子及び Ion の數に比例するものなるにより、van't Hoff

¹ Jones: Nature of Solutions. Van Nostrand Co, New York 210.

の係数 i は溶液の中に獨立して溶存する分子及び Ion の總數と溶質の普通の分子量より計算したる分子の數との比を表はすものなり。

今電解物を水に溶解したる時その a 分子が電離し、その一分子は n Ion に解離するものと假定すれば、電離せざる分子數は $1-a$ にして、電離して生じたる Ion-數は na なり、故に全體に於ける分子及び Ion の總數は $1-a+na=1+(n-1)a$ にして従て $i = \frac{1+(n-1)a}{1}$ 即 $a = \frac{i-1}{n-1}$ なり故に i を知れば、この式より電離度を算出することを得べし。例へば食鹽溶液にありては $i = \frac{3.35}{1.85} = 1.81$, $n=2$ なるを以て $a=i-1=0.81$ なり。即ち食鹽 1g 分子溶液に於ける電離度は 0.81 なり。

この方法により種々なる濃度に於ける溶液の結氷點を計り i の價を求むるに溶液が稀薄となるに従ひ i の價増加すること下の表の如し。

食鹽の分子濃度	實 驗 上 の 結 氷 點 降 下	計 算 上 の 結 氷 點 降 下	i	x
0.200	0.690°	0.370°	1.865	0.865
0.171	0.592°	0.316°	1.871	0.871
0.169	0.590°	0.313°	1.887	0.887
0.150	0.539°	0.278°	1.942	0.942
6.127	0.464°	0.235°	1.974	0.974

反對に若し或溶質が或濃度の溶液に於て有する電離度 a を知る時は其溶液の滲透壓の値を算出することを得べし。例へば食鹽の 0.5g 分子溶液の電離度は 0.73 なるにより $i = 1 + (n-1)a = 1 + 0.73 = 1.73$ にして此の如き溶液の滲透壓は電離なき時の 1.73 に相當し $22.4 \times 0.5 \times 1.73 = 19.4$ Atm. となるが如し。

第二節 電導度法による電離度の測定

電導度 或物質の電導度とは其物質が電流を導く能力を云ひ、其物質の呈する抵抗の反數を以て之を表はす。

電氣抵抗 の實用的單位は Ohm なり。此ものは 0°C に於て断面 1 平方 mm, 長さ 106.3 cm の水銀柱の呈する抵抗に等しく, 10^9 絶對單位に該當す。

電流 の強さの單位は Ampere なり。此のものは 10^{-1} 絶對單位に相當す。

電導力 の單位は之を Volt cm^{-1} 云ひ 10^8 絶對單位に當る。

電氣量 の單位は之を Coulomb cm^{-1} 稱す。此のものは 1 秒間に 1 Ampere の電流の強さにて通づる電氣の量なり。

電氣-Energi の測定は一に Ohm (1827) の發見せる根本定律に據りて行ふ。此定律によれば電流は電導力及抵抗なる二個の變數によりて定まる。即ち電流の強さは電導力に正比し、抵抗に反比す。

$$I = \frac{E}{R}$$

Ampere cm^{-1} Volt cm^{-1} は Faraday (1833) によりて發見せられたる他の根本定律によりて律せらる。此定律は電流の強さと電流が金屬導體より電解質導體に移る際行はるる化學反應の量との間の關係を示したるものにして次の如く之を表はすことを得。

1. 電流によりて沈着する物質の量は電解質を通じ流るる電氣の量に比例す。
2. 同量の電氣量にて沈着せらるる各種物質の量は其化學當量に比例す。

化學當量とは原子量(又は原子量の和)を原子價にて除したるものなり。例へば同一電氣量を硝酸銀、鹽化銅、鹽化金溶液に通じたる際析出する水素及金屬の比較量は下の如し。

電 解 質	AgNO ₃	CuCl	CuCl ₂	AuCl ₃
電氣化學當量 H = 1	Ag= 107.88	Cu= 63.57	Cu= 63.57/2	Au= 197.2/3

實驗によりて測定せられたる處によれば 1 Coulomb によりて遊離せらるる水素-Ion の量は 0.00001036 g なり。従て 1 Coulomb によりて分離する他元素の量は 0.00001036 × a g なり。但し此處に a は該元素の當量なり。

比電導度及び當量電導度 溶液の電導度は溶液 1 cm 立方體の呈する電導度を以て表はし之を比電導度 (κ) と稱す。異なる物質が溶液の状態に於て呈する電導度は溶質の性質によりて異なり之を比較するには各物質の當量を含有する溶液に就て之を示すを便とす、即二電極の間に溶存する溶質量が當量なる如き溶液の電導度を以て表はし之を當量電導度²(A) と云ふ、このものは比電導度に電解質 1 g 當量を溶存する液の容積 V_e (cc) を以て單位として表はされたるもの) を乗することによりて之を算出することを得。

$$A = \kappa V_e$$

又 1 l 中に溶存する溶質の當量値を C_e とすれば

$$A = \frac{1000\kappa}{C_e}$$

を以て當量電導度を算出することを得べし。

同一溶質を用ゐて種々の濃度の溶液を作成し其比電導度を測定し且つ之より當量電導度を算出するに次の表に示す Kohlrausch の得たる結果の如く當量電導度は稀釋と共に増大するも終に一定値に達す。

1 Specifische Leitfähigkeit 2 Äquivalentleitfähigkeit

食鹽の比電導度及當量電導度 (18°)

溶液の濃度 1 l 中の g 當量	溶液 1 g 當量を 溶存する溶液の 容積 (cc)	比電導度 κ	當量電導度 κV _e
1.0	1,000	0.0744	74.4
0.1	10,000	0.00925	92.5
0.01	100,000	0.001028	102.8
0.001	1,000,000	0.0001078	107.8
0.0001	10,000,000	0.00001097	109.7

此表にて見るが如く比電導度は溶液が稀薄となるに従ひて減少す、之れ此際溶液 1 cm 立方體中に存する溶質の量小となることより明なる所なり。

之に反し當量電導度は稀釋度と共に増大す。此現象は食鹽溶液のみならず凡ての電解質溶液に於て認めらるること次表に示すが如し。

當量電導度 (18°)

1 l 中の g 當量	KCl	CH ₃ COONa	HCl	NaOH	CH ₃ COOH
1.0	98.3	41.2	301	160	1.32
0.5	102.4	49.4	327	172	2.01
0.1	112.0	61.1	351	183	4.60
0.05	115.0	64.2	360	190	6.48
0.01	122.4	70.2	370	200	14.30
0.005	124.4	72.4	373	203	20.00
0.002	126.3	74.3	376	206	30.20
0.001	127.3	75.2	377	208	41.00
0.0005	128.8	75.8	57.00
0.0002	128.8	76.4	80.00
0.0001	129.1	76.8	107.00

當量電導度より電離度の算出 解離せざる分子は電導に與かることなく、溶液の電導度は全く Ion の濃度に比例するものなるにより、或る溶液の標示せる電導度とその溶液中に於ける溶質

が悉く解離したる時の電導度との比は該溶液の電離度を表はす。然るに甚だ稀薄なる溶液に於ては溶質全部が解離して Ion に變ずと考ふることを得るにより、この時の當量電導度を A_{∞} にて表はし、同量の溶質が V_l に溶解したる時の溶液の當量電導度を A_v にて表はせば、電解質解離の度 α は $\alpha = \frac{A_v}{A_{\infty}}$ により求むることを得べし。即ち或る濃度に於ける溶液の電離度はその溶液の當量電導度を該質の無限稀釋の状態に於ける當量電導度を以て割りたるものなり。

A_{∞} の價は KCl, CH₃COONa, HCl 及 NaOH 等の如く解離し易き諸種電解質の場合に於ては稀薄溶液に於て殆んど全く解離し一定極大値に近づき之より配外法により無限稀釋度に於ける當量電導度を計出することを得。之れ Kohlrausch の實驗的に得たる律即多くの電解質にては當量電導度と濃度の立方根との間には直線的關係あることより之を見出すを得ればなり。(A_{∞}^{18} の値は KCl は 130.1, NaOH は 217.5, HCl は 383.3, CH₃COONa は 77.2 なり) 然れども若し大なる稀釋度に至りて初めて完全に解離する醋酸の如き電解質に於ては稀釋と共に溶液の電導度極めて少となり正確なる測定を得ること難きに至るを以て此の如き場合には A_{∞} の價は之を間接に各 Ion の電導度より求めざるべからず。

$$A_{\infty} = l_k + l_a \quad (\text{Kohlrausch の法則})$$

l_k は Kation の電導度

但

l は Anion の電導度

18° に於ける諸種 Ion の當電導度は下の如し。

H ⁺	Li ⁺	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	$\frac{1}{2}$ Ca ⁺⁺	$\frac{1}{2}$ Mg ⁺⁺
$l_k=318$	33.4	64.6	43.5	64.4	51.0	45.0
Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	NO ₃ ⁻	OH ⁻	Ac ⁻	$\frac{1}{2}$ Ox ^{''} $\frac{1}{2}$ SO ₄ ^{''}
$l_a=65.5$	67.	66.5	61.7	174	33.7	63 68

今諸種の濃度の醋酸溶液の當量電導度を 18° に於て測定するに前表(263頁)に掲げたる如く著しく之を稀釋するも未だ完全なる電離を示さず従て實驗的に無限稀釋度に於ける當量電導度を知ること能はずと雖も Ion 當量電導度の考察より無限稀釋度に於ける醋酸當量電導度は $l_H + l_{Ac} = 318 + 33.7 = 351.7$ なるを以て 100 Liter に醋酸の 1 g 等量を含む溶液に於ける醋酸の電離度は $\alpha = \frac{A_v}{A_{\infty}} = \frac{14.3}{351.7} = 0.041$ なることを知るべし。

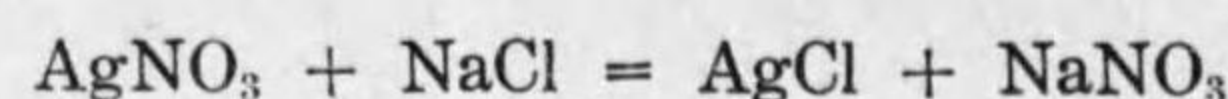
諸種電解質の電離度 諸種電解質の電離度を $\alpha = \frac{A_v}{A_{\infty}}$ の關係より算出するに一般に鹽類は中等濃度に於て大部分電離するも、酸及び鹽基の溶液は一様ならず、例へば鹽酸、苛性曹達の如き強き酸及び強き鹼は濃度大なる時に於て既に大部分電離するも醋酸、安門等は電離すること甚だ僅少なり。

電解質の電離度 (括弧内は當量)

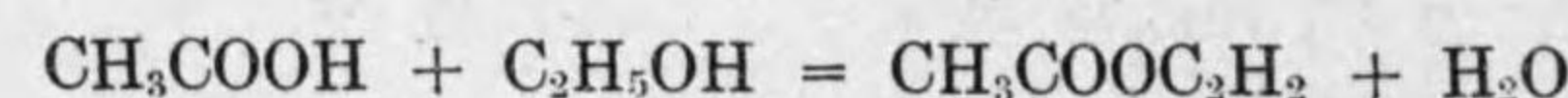
濃 度 (g-當量)	KCl (74.56)	NaCl (58.46)	NaAc (82.03)	Na ₂ SO ₄ (71.03)	MgSO ₄ (60.19)
1.0	0.76	0.68	0.53	0.46	0.26
0.1	0.86	0.84	0.79	0.70	0.44
0.01	0.94	0.94	0.87	0.87	0.67
	HCl (36.47)	H ₂ SO ₄ (49.04)	HAc (60.04)	KOH (56.11)	NH ₄ OH (34.04)
1.0	0.78	0.51	0.0037	0.77	0.0037
0.1	0.91	0.58	0.013	0.89	0.014
0.01	0.96	0.80	0.041	0.95	0.040

第八章 可逆反應

分析化學に於て用ゐらるる化學反應例へば



に於ては一分子量の硝酸銀は一分子量の食鹽と作用して一分子量の鹽化銀及び一分子量の硝酸曹達を生じ、反應は完全に左より右に向つて進み銀は殆んど全く鹽化銀に變化す。然れども凡ての化學反應がかくの如く完全に行はるるものにあらずして或る程度に於て中止するものあり。即ちその溶液中には反應の結果として生ぜし産物の一定量と未だ反應に與らざる原質の一定量とが混在し久しく時を経るも其割合を變ずることなし、かくの如き状態を化學的に平衡状態にありと稱す。例へば1g分子量の Ethylalcohol と1g分子量の醋酸とを混する時は次の如き方程式により

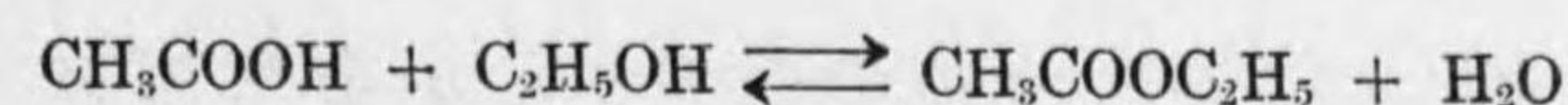


Alcohol と醋酸とは互に作用して漸次醋酸-Ester 及び水を新生し反應は左より右に向て進むも、その反應は不完全にして一定度に至り停止して遂に平衡状態に達す、此際常温にては反應混合物中に $\frac{1}{3}$ g 分子量の Alcohol, $\frac{1}{3}$ g 分子量の醋酸, $\frac{2}{3}$ g 分子量の醋酸-Ester 及び $\frac{2}{3}$ g 分子量の水が混在するを認むべし。

若し初め醋酸-Ester 及び水の各1g分子量を混合する時は兩者互に作用して反應は右より左に向て進み Ethylalcohol と醋酸とを生成し、この時も亦前と全く同一なる平衡状態に達したる後反

應は停止す。

かくの如く左より右に、又反對に右より左に行はれ同一平衡状態に達し得る反應を可逆反應と稱し、これを表はすに次の式を以てす。



質量作用の法則 可逆反應に於ける平衡の條件は質量作用の法則を應用して、之を定むる事を得べし。此法則は Norway の研究者 Guldberg 及び Waage によりて初めて提唱せられたる所にして之によれば恒温に於て反應の速度は反應物質の濃度の積に比例す。此法則を理解するには瓦斯體間の反應を考ふるに如くものなし。即ち瓦斯態に於ては物質の分子が大なる速度にて凡ての方向に運動すと假定し、且つA及Bなる二物質間の反應は二物質の分子が互に衝突するか又は相互の勢力圏内に來りたる時初めて行はるるものと假定すれば單位時間内にAの或分子がBの分子と衝突する回数はBの濃度に伴ひて増減し、又Bの或分子がAの分子と衝突する回数も亦Aの濃度に從ひて増減するを以て反應の速度は兩反應物質の濃度の乘積に比例すべし。Guldberg 及び Waage は濃度を活質量と呼びしを以て此法則は質量の法則なる名を得たり。

此法則は單に瓦斯態に於て行はるる反應に適用し得るのみならず溶液に於て起る反應にも亦之を應用する事を得。

今 $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$ なる可逆反應を起す四種の物質 A, B, C, D を a_0, b_0, c_0, d_0 の濃度に於て混合する時は、若しこれらが平衡の状態に於ける割合に存するにあらざればここに反應を惹起

し、各質互に作用して平衡の状態に至りて止まむ。この時の反應速度は明かに互に相反せる二速度の結果として見るべきものなり。即ち A 及び B は V_1 なる速度を以て C 及び D に變せんとし、これに反して C 及び D は V_2 なる速度を以て A 及び B に化せんとす、而してこの二速度の差 $V_1 \sim V_2$ が全反應系の反應速度として表はるるなり。然るに質量作用の法則によれば化學反應の速度は反應に與かる各物質の分子濃度に比例するを以て A, B, C, D を混合したる瞬間に於ては

A と B との間に反應の速度 V_1 は

$$V_1 = k_1 a_0 b_0$$

此處に k_1 は恒數を示す、又 C と D の間の反應速度 V_2 は

$$V_2 = k_2 c_0 d_0$$

にして全系の反應は

$V = V_1 \sim V_2 = k_1 a_0 b_0 \sim k_2 c_0 d_0$ なる速度を以て進みそれより反應速度漸々減退して各成分の濃度が a_e, b_e, c_e, d_e となり平衡の状態に達する時は初めて反應速度零となるべし。

$$k_1 a_e b_e - k_2 c_e d_e = 0$$

然る時は

$$k_1 a_e b_e = k_2 c_e d_e$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_e d_e}{a_e b_e} = K$$

この K は一種の恒數にしてこれを平衡恒數¹と稱し、その値は反應に與かる物質の濃度に関することなく反應の性質及び溫度によりて定まる。即ち一定溫度に於て可逆反應行はるる場合

¹ Gleichgewichtskonstant

には反應式の右側に於ける物質平衡濃度の積は左側に於ける物質平衡濃度の積に對し一定の比を保持す。

醋酸と Ethylalcohol の場合に於ては前述したる如く 1g 分子量の Alcohol 及び 1g 分子量の酸を混合するに際し、平衡状態に於て $\frac{1}{3}$ g 分子量の Alcohol, $\frac{1}{3}$ g 分子量の酸, $\frac{2}{3}$ g 分子量の Ester 及び $\frac{2}{3}$ g 分子量の水を生ずるを以て、溶液の容積を v とすれば四物質の分子度は $\frac{\frac{1}{3}}{v}, \frac{\frac{1}{3}}{v}, \frac{\frac{2}{3}}{v}, \frac{\frac{2}{3}}{v}$ となる従て平衡恒數は

$$K = \frac{c_e d_e}{a_e b_e} = \frac{\frac{\frac{2}{3}}{v} \cdot \frac{\frac{2}{3}}{v}}{\frac{\frac{1}{3}}{v} \cdot \frac{\frac{1}{3}}{v}} = 4$$

なり、若し Alcohol と醋酸とを各 1g 分子量の割合に混することなく、任意の量に於て互に作用せしむる時も、平衡恒數には變化を來さざるを以て、一度びこの價を知る時はこれより反對に平衡状態に於ける各分子の分子濃度を忖度することを得べし、例へば醋酸 1g 分子量と Alcohol m g 分子量とを混じたる場合に發生する Ester の量は次の方程式より求むることを得るが如し。

$$4 = \frac{\frac{x}{v} \cdot \frac{x}{v}}{\frac{1-x}{v} \cdot \frac{m-x}{v}} = \frac{x^2}{(1-x)(m-x)}$$

この式に於て $\frac{x}{v}$ は反應の結果生じたる Ester 若くは水の分子濃度、 $\frac{1-x}{v}$ は平衡状態に於ける醋酸の分子濃度、 $\frac{m-x}{v}$ は平衡状態に於ける Alcohol の分子濃度を示すものなり。

今 1g-分子量の醋酸と m g-分子量の Alcohol とを混じたる場合に發生する Ester の量 x の實測値及び計算値を比較するに表に示すが如く良く一致

したる数値を得.

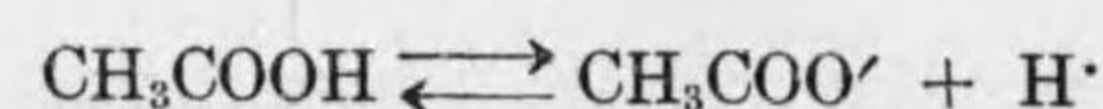
当初 Alcohol 量 (g-分子)	x 計 算 量	x 實 測 値
0.05	0.049	0.05
0.18	0.171	0.171
0.33	0.311	0.293
0.50	0.423	0.414
1.00	0.667	0.667
2.00	0.845	0.858
8.00	0.945	0.966

第九章 電解質の平衡状態

○第一節 Ostwald の稀釋法則

既に上章に於て電解質は其の溶液中に於て陽-Ion 及び陰-Ion に解離せらるることを論じたり。此際各電解質電離の度は溶液の温度及び濃度に關係し一定温度に於ては不解離分子と Ion との間の平衡は單に濃度によりて定まる。故に之に質量作用の法を適用することを得。

例へば醋酸を水に溶解する時は解離して



の平衡成立し、質量作用の法則により次の如き平衡條件を具備す。

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

若し溶液の容積V中に電解質の1g-當量存在し且つ電離度が α なりとせば平衡状態に於て解離せずして存する量は $(1-\alpha)$ g-當

量にして Ion の量は各々 α g-當量なるべし。故に不解離分子の濃度は $\frac{1-\alpha}{V}$ 、各種 Ion の濃度は $\frac{\alpha}{V}$ なり。此値を平衡式に挿入すれば

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

而して $\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ なるを以て

$$\frac{\Lambda_v^2}{\Lambda_\infty(\Lambda_\infty - \Lambda_v)V} = K$$

此等より見るに恒温にては電離度及び當量電導度は溶液の稀釋度と共に變ずるも $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V}$ 及び $\frac{\Lambda_v^2}{\Lambda_\infty(\Lambda_\infty - \Lambda_v)V}$ 等の値は同一電解質にては常に不易なることを知る。此恒數Kを解離恒數と稱す。

質量作用の法則を電離平衡に初めて適用したるは Wilhelm Ostwald にして平衡式 $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V} = K$ は Ostwald の稀釋法則を數式にて表示したるものに當る。醋酸及び安門等に就て種々の濃度に對する當量電導度を測定し上述の式によりてKの値を算出するに常に恒數を得、故に Ostwald の法則は之を此等の物質溶液に適用し得るを認むべし。

醋 酸

V	Λ	α	$K \times 10^5$
8	4.63	0.0119	1.80
16	6.50	0.0167	1.79
32	9.2	0.0238	1.82
64	12.9	0.0333	1.82
128	18.1	0.0468	1.79
256	25.4	0.0656	1.80
512	35.3	0.0914	1.80
1024	49.0	0.1266	1.77
∞	387.	平均...	1.80

安 門

V	A	α	$K \times 10^5$
8	3.4	0.0135	2.3
16	4.8	0.0188	2.3
32	6.7	0.0265	2.3
64	9.5	0.0376	2.3
128	13.5	0.0533	2.3
256	19.0	0.0754	2.4
∞	252	平均...	2.3

此等の表により醋酸の解離恒数は 1.8×10^{-5} 安門の解離恒数は 2.3×10^{-5} なるを知るべし。

種々の有機酸に就て K の値を比較するに表に示すが如く

25° に於ける K の値

酸	K
醋 酸	0.00018
Monochlor-醋酸	0.001550
Dichlor-醋酸	0.051400
Trichlor-醋酸	1.210000
安 息 香 酸	0.000060
Salicyl-酸	0.001020
蟻 酸	0.000214

醋酸に鹽素原子入る数ますに従ひ電離恒数増大す。尚安息香酸に OH 基入る時も亦 K の増加するを認むべし。

第二節 酸及び鹵の強さ

電離恒数は電解質が Ion に解離せんとする能力を表はし、解離して水素 Ion を發生するものを酸と稱するが故に酸の電離する度を以て酸の強さを表示せしむることを得。鹵の場合に於ても全く同様なり。酸又は鹵の電離恒数を特に親和恒数と云ひ多數

の弱酸又は弱鹵は夫々一定せる親和恒数を示す。

今弱酸及び弱鹵の親和恒数を掲ぐれば下の如し。

弱-鹽基性酸	K	弱 鹵	K
Salicyl-酸	1.05×10^{-3}	Dimethylamin	7.4×10^{-4}
亞 硝 酸	6×10^{-4}	Methylamin	5.0×10^{-4}
蟻 酸	2.1×10^{-4}	Trimethylamin	7.5×10^{-5}
乳 酸	1.38×10^{-4}	安 門	1.87×10^{-5}
醋 酸	1.80×10^{-5}	Anilin	4.6×10^{-10}
青 化 水 素	4.7×10^{-10}	尿 素	1.5×10^{-10}
石 炭 酸	1×10^{-10}		

弱き電解質にて一定稀釋度に於ける α の値甚だ小なる時は $\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = K \cdot V$ に於て 1 に比し α を度外視することを以て $\alpha = \sqrt{K \cdot V}$ の關係あり。故に二種の弱酸又は弱鹵の同等濃度の溶液に於ては其電離度は解離恒数の平方根に比例す。

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{\sqrt{K_1}}{\sqrt{K_2}}$$

弱酸に於ては其溶液の水素 Ion-濃度、酸の電離度及び電離恒数の間に一定の關係を認むることを得。即弱酸の非電離分の濃度を [HA]、陰性酸 Ion の濃度を [A'] とすれば質量作用の式により

$$\frac{[A']}{[HA]} = \frac{K}{[H']}$$

然るに $[HA] = [\text{全酸}] - [A']$ なるを以て

$$\frac{[A']}{[\text{全酸}] - [A']} = \frac{K}{[H']} \text{ 又は } \frac{[A']}{[\text{全酸}]} = \frac{K}{K + [H']} = \alpha$$

之を書き改むれば

$$\frac{1}{[H']} = \frac{1}{K} \cdot \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

兩邊の對數を採れば

安 門

V	A	α	$K \times 10^5$
8	3.4	0.0135	2.3
16	4.8	0.0188	2.3
32	6.7	0.0265	2.3
64	9.5	0.0376	2.3
128	13.5	0.0533	2.3
256	19.0	0.0754	2.4
∞	252	平均...	2.3

此等の表により醋酸の解離恒数は 1.8×10^{-5} 安門の解離恒数は 2.3×10^{-7} なるを知るべし。

種々の有機酸に就て K の値を比較するに表に示すが如く

25° に於ける K の値

酸	K
醋 酸	0.000018
Monochlor-醋酸	0.001550
Dichlor-醋酸	0.051400
Trichlor-醋酸	1.210000
安息香酸	0.000060
Salicyl-酸	0.001020
蟻 酸	0.000214

醋酸に鹽素原子入る数ますに従ひ電離恒数増大す。尚安息香酸に OH 基入る時も亦 K の増加するを認むべし。

第二節 酸及び滴の強さ

電離恒数は電解質が Ion に解離せんとする能力を表はし、解離して水素 Ion を發生するものを酸と稱するが故に酸の電離する度を以て酸の強さを表示せしむることを得。滴の場合に於ても全く同様なり。酸又は滴の電離恒数を特に親和恒数と云ひ多數

の弱酸又は弱滴は夫々一定せる親和恒数を示す。

今弱酸及び弱滴の親和恒数を掲ぐれば下の如し。

弱-鹽基性酸	K	弱 滴	K
Salicyl-酸	1.05×10^{-5}	Dimethylamin	7.4×10^{-4}
亞 硝 酸	6×10^{-4}	Methylamin	5.0×10^{-4}
蟻 酸	2.1×10^{-4}	Trimethylamin	7.5×10^{-4}
乳 酸	1.38×10^{-4}	安 門	1.87×10^{-7}
醋 酸	1.80×10^{-5}	Anilin	4.6×10^{-10}
青 化 水 素	4.7×10^{-10}	尿 素	1.5×10^{-10}
石 炭 酸	1×10^{-10}		

弱き電解質にて一定稀釋度に於ける α の値甚だ小なる時は $\alpha^2 = K \cdot V$ に於て 1 に比し α を度外視することを以て $\alpha = \sqrt{K \cdot V}$ の關係あり。故に二種の弱酸又は弱滴の同等濃度の溶液に於ては其電離度は解離恒数の平方根に比例す。

$$\alpha_1 = \sqrt{K_1}$$

$$\alpha_2 = \sqrt{K_2}$$

弱酸に於ては其溶液の水素 Ion 濃度、酸の電離度及び電離恒数の間に一定の關係を認むることを得。即弱酸の非電離分の濃度を [HA]、陰性酸 Ion の濃度を [A'] とすれば質量作用の式により

$$\frac{[A']}{[HA]} = \frac{K}{[H^+]}$$

然るに [HA] = [全酸] - [A'] なるを以て

$$\frac{[A']}{[全酸] - [A']} = \frac{K}{[H^+]}$$

又は $\frac{[A']}{[全酸]} = \frac{K}{K + [H^+]} = \alpha$

之を書き改むれば

$$\frac{1}{[H^+]} = \frac{1}{K} \cdot \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

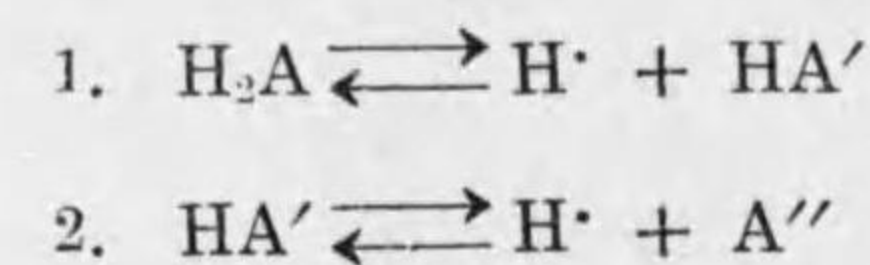
兩邊の對數を採れば

$$\log \frac{1}{[H^+]} = \log \frac{1}{K} + \log \frac{a}{1-a}$$

第三節 多結澗性酸の電離

生機的介劑中には炭酸、尿酸、燐酸等諸種の多結澗性酸を含有し是等の酸は生活順程に重要な作用を営むを以て是等物質の電離の様を明かにすること必要なり。

多結澗性の酸を水に溶解するとき各酸水素原子は電離するに難易の度を異にす。例へば尿酸又は炭酸の如き二結澗性酸 H_2A を水に溶解するに電離は二段に行はれ各段は次の如き平衡式によりて表示せらる。

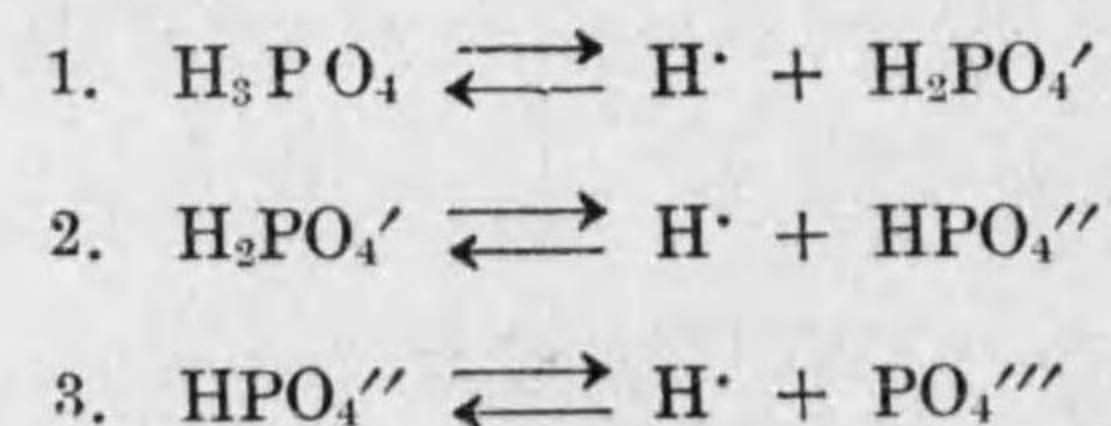


若し之が弱酸なるときは此等平衡に對し各々質量作用の法則を適用し得るが故に

$$\begin{aligned} 1. & \frac{[H^+][HA']}{[H_2A]} = K_1 \\ 2. & \frac{[H^+][A'']}{[HA']} = K_2 \end{aligned}$$

一般に K_2 の價は K_1 の價に比し小にして、時として第二段の電離は稀釋度著しく大なるに非ざれば認知せられざることあり。

同様に燐酸の如き三結澗性酸は三段の電離を示す。



此内 H_2PO_4' 及び HPO_4'' 等の Ion は弱酸として考ふべきものなり。

次に數種の二鹽基性酸及び三鹽基性酸の電離恒數を示す。

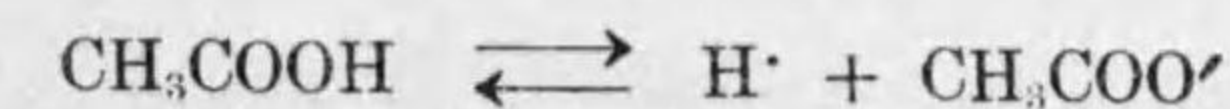
二鹽基酸	K_1	K_2
糖 酸	3.8×10^{-2}	4.9×10^{-5}
酒 石 酸	9.7×10^{-4}	4.5×10^{-5}
尿 酸	2.0×10^{-6}	2.0×10^{-9}
炭 酸	3.3×10^{-7}	6.0×10^{-11}
硫 化 水 素	9.1×10^{-8}	1.0×10^{-15}

三鹽基性酸	K_1	K_2	K_3
燐 酸	9.0×10^{-3}	8.8×10^{-8}	3.6×10^{-13}
硼 酸	7×10^{-10}	—	—

第四節 共通 Ion を有する電解質間の平衡

既に上述したる如く弱酸の非解離分子と其 Ion との間の反應は可逆性なるが故に其條件を變化せしむれば平衡は何れの方向にも推移すべし。即 Alcohol 加醋酸對醋酸-Ester 加水の如き可逆性反應に於て Alcohol の添加を増大することにより醋酸の濃度を著しく減少せしむるを得るが如く弱酸に其鹽を添加する時は酸の解離度を著しく變化せしむることを得。

例へば醋酸は



の式に従ひて電離し其 Ion 及び非解離分子間には次の式にて表はさるる平衡成立す。

$$\frac{[H^+][CH_3COO']}{[CH_3COOH]} = K$$

若し斯の如き溶液に醋酸曹達を添加するに醋酸曹達は他の多數の鹽類と同じく著しく電離し居るを以て溶液内の醋酸-Ion $\text{CO}_3\text{COO}'$ の濃度大に増加すべし。此の結果は醋酸の電離を著しく減少せしむ。

醋酸曹達添加による醋酸電離抑制の度は数字的の例を以て明かに之を示すこゝを得べし。例へば 1 mol 醋酸溶液に 1 mol の醋酸曹達を添加したる際を考ふるに 1 mol 醋酸の電離度は 0.0042 なり。従て溶液中には H^+ 及 $\text{CH}_3\text{COO}'$ の各 Ion は各 0.0042 なる濃度に於て存在し又醋酸の非解離分子は 0.9958 の濃度に於て含有せらるべし。故に

$$\frac{0.0042 \times 0.0042}{0.9958} = 1.8 \times 10^{-5}$$

1 mol の醋酸-Natrium の解離度は 0.53 なり。故に之を上記 1 mol の醋酸溶液に加ふる時は醋酸-Ion の濃度は 0.5342 に増加すべく従て一時

$$\frac{0.0042 \times 0.5342}{0.9958} > 1.8 \times 10^{-5}$$

の如き不平衡状態を惹起するも濃度の差違は電離恒数の値に變化を及ぼさざるが故に反應質間に調整行はれ再び平衡状態に達す。即此際 H^+ 及 $\text{CH}_3\text{COO}'$ の兩 Ion は x 分宛互に結合して減少し、之に伴ひて非解離分子は x 丈増加して式の左側は右側と等しき値を得るに至る。

$$\frac{(0.0042-x)(0.5342-x)}{(0.9958+x)} = 1.8 \times 10^{-5}$$

此式より x は 0.004166 mol なるこゝを知る。故に

$$\frac{0.000034 \times 0.530034}{0.999966} = 1.8 \times 10^{-5}$$

即 1 mol 醋酸の解離度は 1 mol 醋酸曹達の添加により 0.0042 より 0.000034 に抑制せらる。

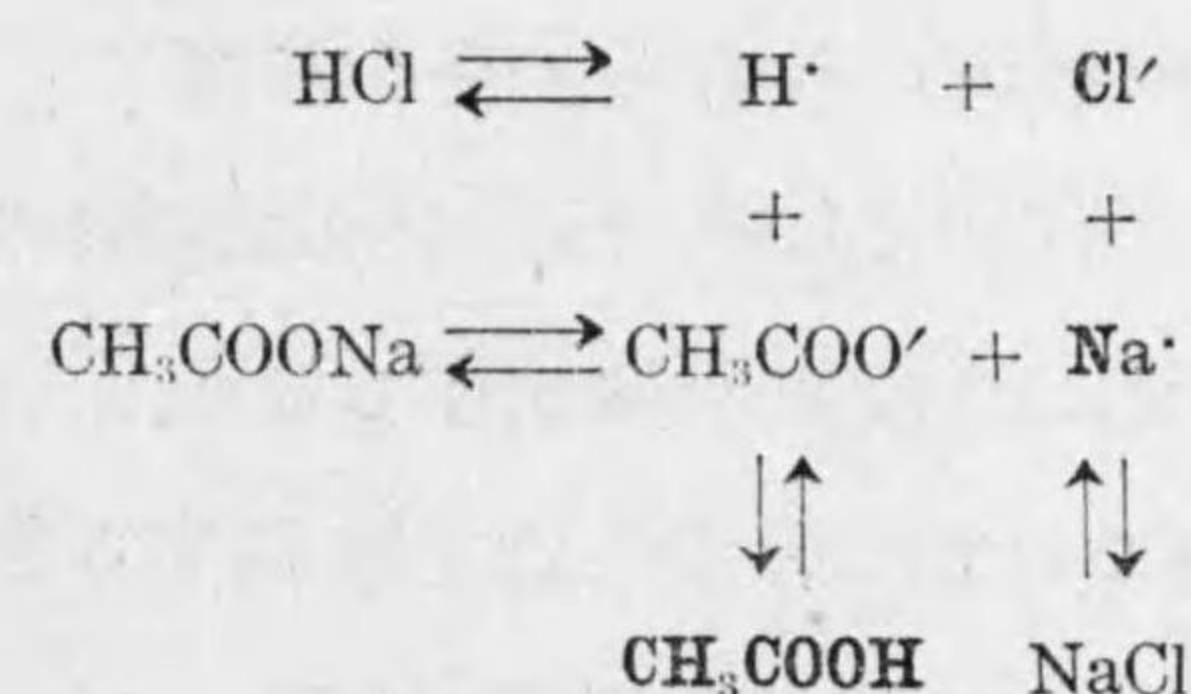
此の如き關係は醋酸以外の弱酸及び弱鹼に等しく認めらるる處にして生機學上極めて必要なる事實なり。

第五節 共通 Ion を有せざる電解質の混合液

共通 Ion を有せざる兩種の電解質を混合したる際の結果は電解質が強電解質なるか弱電解質なるかに従ひて大なる差あり。

1. 兩電解質共に強電解質なる場合。例へば NaCl 及 KBr を同時に水に溶解したる際には溶液は多量の K^+ , Cl^+ , Na^+ , Br^+ を含み其他少量の KBr , NaBr , KCl 及 NaCl を存するに過ぎず、即此際は Ion は相互に作用するも生成せられたる鹽も亦強く電離し居るを以て各電解質は獨自に存在する時と餘り變化なき Ion を形成す之に反し。

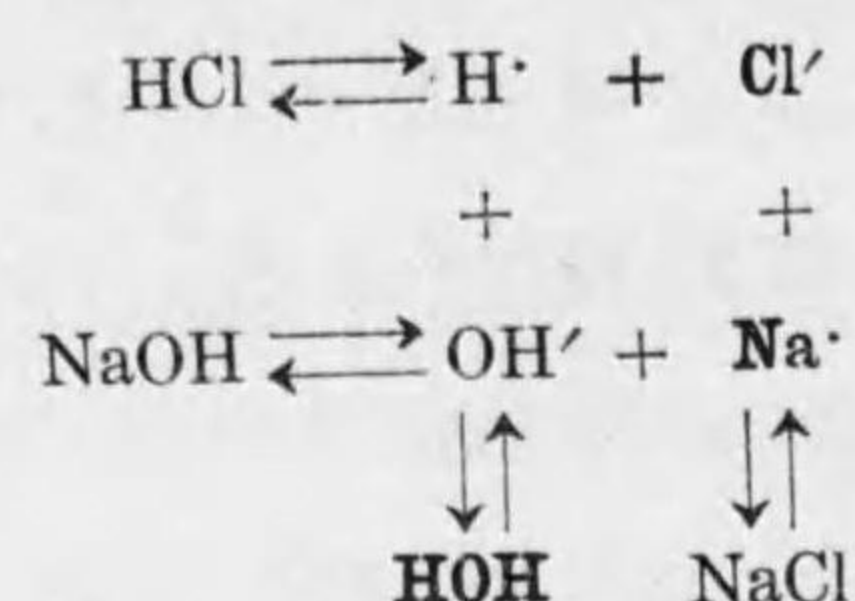
2. 兩電解質の反應生成物の一が弱電解質なる際 例へば鹽酸と醋酸-Natrium を同時に水に溶解したる際には是等兩種の電解質の作用して生じたる醋酸は電離度少なき爲め溶液内の H^+ 及 $\text{CH}_3\text{COO}'$ を著しく減少せしむること次の平衡にて知らるる所の如し(式中太き記號は多量に存する成分を表はす)。



即強酸溶液は弱酸鹽の添加により著しく其酸度を減少す。

3. 強酸及び強鹼の混合 HCl 及 NaOH 等は其水溶液に於て著しく電離し H^+ 及 Cl' 並びに K^+ 及 OH' 等の Ion を形成す。然るに是等を混合する時發生する NaCl は強電解質にして殆んど全く

Na⁺ 及 Cl⁻ に電離し溶液内の Na⁺ 及 Cl⁻ の濃度に變化を及ぼすこと少なしと雖、H₂O は電離すること極めて小なる爲め溶液内の H⁺ 及 OH⁻ の兩 Ion は殆んど全く結合して其跡を絶つに至るべし。

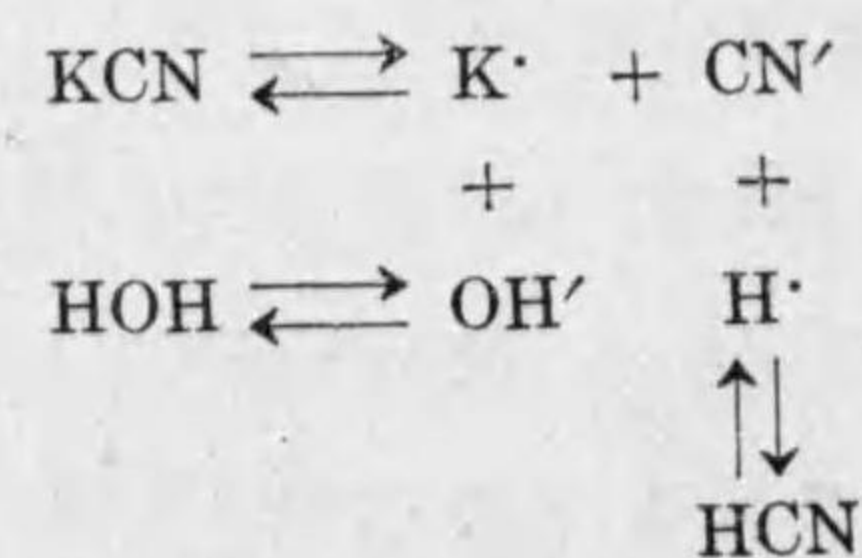


即ち強酸及強鹼の等量は互に中和し溶液内に解離度大なる鹽を形成す。

第六節 鹽類の水解

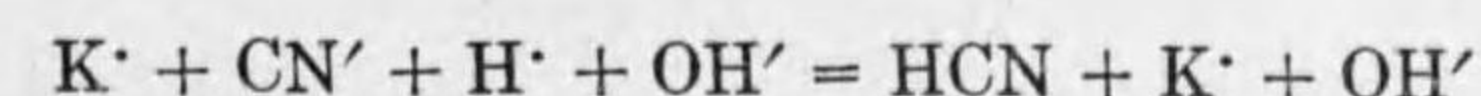
弱酸の鹽類及び弱鹼の鹽類は水溶液に於て水解と稱する特殊の電離を蒙り鹽類は水の爲めに分解せられて遊離の鹼又は酸を發生す。之れ是等の鹽類は常によく電離するが爲め水に溶解せらるる際多量の弱酸-Ion 又は弱鹼-Ion を發生するも是等 Ion は水中の H⁺ 又は OH⁻ と結合し殆んど全く電離せざる弱酸又は弱鹼分子を形成すると同時に OH⁻ 又は H⁺ の過剰を溶液中に残留せしめ之に鹼性度又は酸性度を附與するなり。

此關係は Cyan-加里に就て容易に之を理解するを得べし、即ち鹽を水に溶解する時は次の如き平衡成立す。



式に示すが如く KCN は大部分電離を蒙りて K⁺ 及 CN⁻ となるも HCN は極めて弱き酸にして其 0.1 mol 溶液も僅かに 0.0001 の電離度を有するに過ぎざるが故に CN⁻ は溶液中の H⁺ を誘ひて結合し HCN を形成する爲め、溶液中の H⁺ 濃度減少し水の分子は更に電離して H⁺ 及 OH⁻ となる。従て

KCN を水に溶解したる場合には

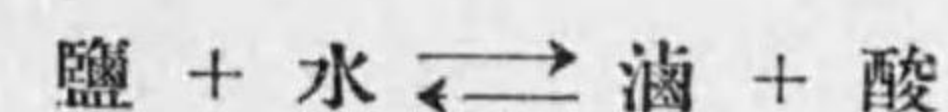


の式にて表はるる如き順程行はれ H⁺ は不解離の HCN を發生する爲めに溶液より除去せられ溶液は遊離 OH⁻ の存在によりて鹼性反應を占むるに至る。

以上 KCN に就て見たる現象は強鹼と弱酸より形成せられたる他の凡ての鹽類に等しく見る處にして此等鹽類の水溶液は皆鹼性反應を呈す。之と反對に弱鹼と強酸とより形成せられたる凡ての鹽類の水溶液は皆酸性反應を呈す。

水解作用の行はるる程度は一に鹽を形成する弱酸若くは弱鹼の強さに關係す。一般に之を論ずることは稍複雑に互るを以て此處に於ては水解の程度大ならずして KCN に於けるが如く約 1% に過ぎざるものに就て考察せんと欲す。

水解の平衡は



なる式にて表はさるべく、又水の濃度は一定と考ふを得るを以て次の關係を得べし。

$$\frac{[\text{鹼}] \times [\text{酸}]}{[\text{非水解鹽}]} = K_h (\text{水解恒數})$$

若し X を水解度 (即鹽の總量に對する水解したる鹽の量比) とし, C を鹽の全濃度とする時は水解平衡時に於ける遊離酸及び遊離鹼の濃度は共に XC, 非水解鹽の濃度は (1-X)C なるにより是等の値を上式に挿入する時は

$$\frac{X^2C}{1-X} = K_h$$

鹽の水解には三個の場合を考ふるを要す.

i) 弱酸と強鹼より形成せらるる鹽 (鹽酸-Anilin の如きもの)



此際水解によりて發生したる鹼は強鹼なるにより先づ悉く電離し居れりと考ふることを得るを以て水解度 X は

$X = \frac{[OH']}{[全鹽]} = \frac{[OH']}{C}$ にて之を表はすことを得べく, 従て若し溶液内の OH' の濃度を測定すれば水解度及び水解恒數は之によりて算出することを得べし.

水解度は又水の Ion-乗積 (K_w) 及び弱酸の親和恒數 (K_a) より之を測定することを得. 今弱酸溶液にては

$$K_a = \frac{[H^+] \times [A']}{[HA]}$$

の關係あり. 此式中 $[H^+]$ は $K_w = [H^+] \times [OH']$ の關係より $[H^+] = \frac{K_w}{[OH']} = \frac{K_w}{XC}$ として得べく; $[A']$ は非水解鹽の濃度と見て大差なかるべく, 即ち $[A'] = (1-X)C$; 非解離の酸 HA の濃度 $[HA]$ は電離の度小なるにより遊離酸の濃度と見て可なるべし, 即 $[HA] = XC$ 故に是等の値を式の中に入ると時は

$$K_a = \frac{[H^+][A']}{[HA]} = \frac{\frac{K_w}{XC} \times (1-X)C}{XC} = K_w \cdot \frac{1-X}{X^2C}$$

$$\text{従て} \quad \frac{K_w}{K_a} = \frac{X^2C}{1-X}$$

然るに上述せる如く

$$K_h = \frac{X^2C}{1-X}$$

故に

$$\frac{K_w}{K_a} = K_h$$

又 X の値を算出すれば

$$X = -\frac{K_w}{2K_aC} \pm \sqrt{\frac{1}{4C^2} \left(\frac{K_w}{K_a} \right)^2 + \frac{K_w}{K_aC}}$$

然るに多くの場合に於ては K_a の値は水の Ion-乗積 K_w に比し著しく大にして, 従て K_w/K_a の比は極めて小なるべきを以て

$$X = \sqrt{\frac{K_w}{K_aC}} = \frac{\text{Const}}{\sqrt{C}}$$

即弱酸の強鹼と形成する鹽の水解度は濃度の平方根に反比し又容易く K_w 及 K_a の値より之を算出することを得.

又 K_w の値は可なり急劇に温度に伴ひて増加するも K_a の値は殆んど一定し居るが故に水解度は温度の上昇と共に急劇に増加すべし.

ii) 強酸と弱鹼より形成せらるる鹽 (KCN の如きもの)

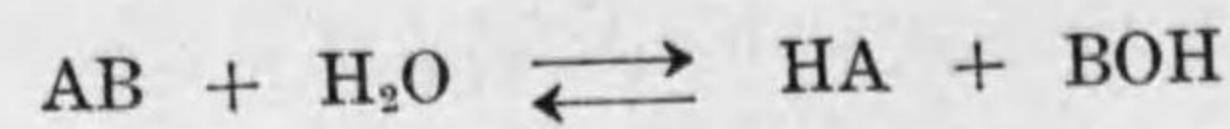
此場合には上述と全く同様なる計算法により水解度は

$$X = -\frac{K_w}{2K_bC} \pm \sqrt{\frac{1}{4C^2} \left(\frac{K_w}{K_b} \right)^2 + \frac{K_w}{K_bC}}$$

又は略ぼ

$$X = \sqrt{\frac{K_w}{K_bC}} = \frac{\text{Const}}{\sqrt{C}}$$

iii) 弱酸と弱鹼より形成せらるる鹽 (醋酸-Anilin の如きもの)



此際酸及鹼は殆んど全く電離せず、而して非水解鹽、酸-Ion、
鹼-Ion、酸及鹼の濃度は

$$[AB] = (1-X)C,$$

$$[A'] = [B'] = (1-X)C.$$

$$[HA] = [BOH] = XC.$$

又酸、鹼及水に就て夫々次の關係あり、

$$K_w = [H'] [OH']$$

$$K_a = \frac{[H'] [A']}{[HA]} = \frac{[H'] (1-X)}{X}$$

$$K_b = \frac{[B'] [OH']}{[BOH]} = \frac{[OH'] (1-X)}{X}$$

故に

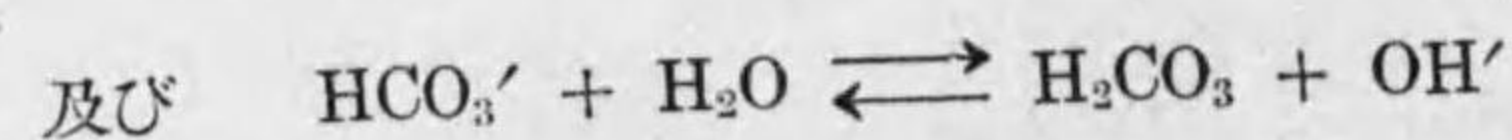
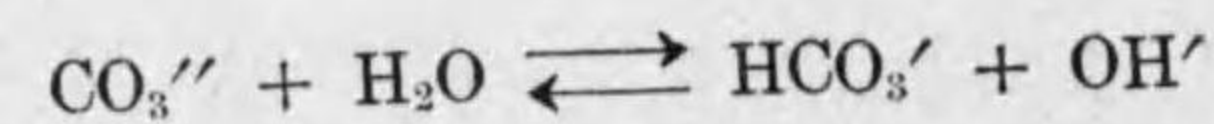
$$K_a K_b = K_w \frac{(1-X)^2}{X^2}$$

従て

$$\frac{X}{1-X} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a K_b}} = \text{Const}$$

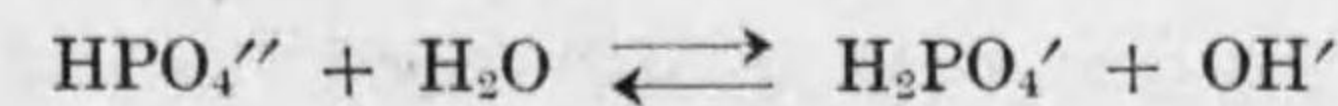
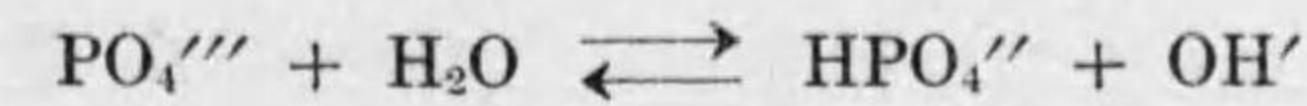
即弱酸及弱鹼より形成せらるる鹽の水解の度は溶液の濃度に
關係なく常に同一なり

炭酸曹達の溶液には二段の水解作用行はる、即



之なり。然るに $H_2CO_3 \rightleftharpoons H_2O + CO_2$ なるにより溶液より炭酸
瓦斯を除去する時は H_2CO_3 の濃度減じ水解作用の程度増進
す。

磷酸鹽の場合には水解平衡は次の二式にて之を表はすを得。



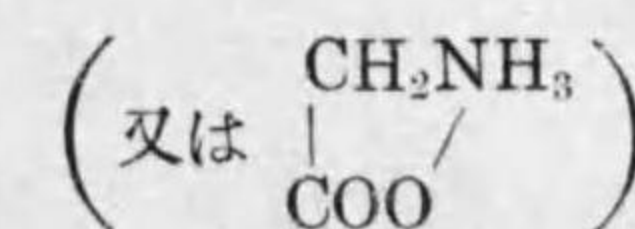
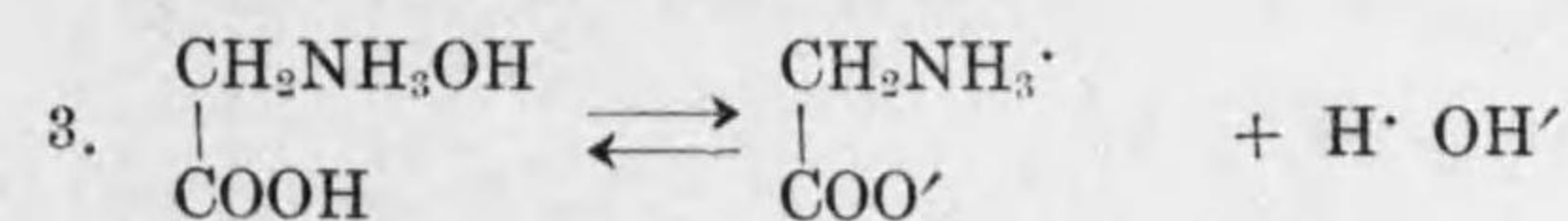
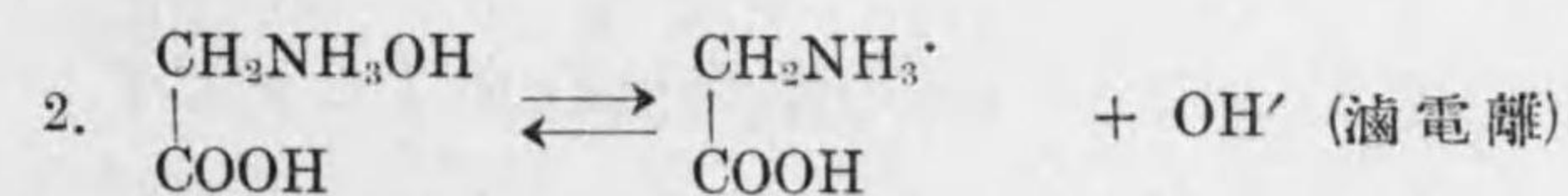
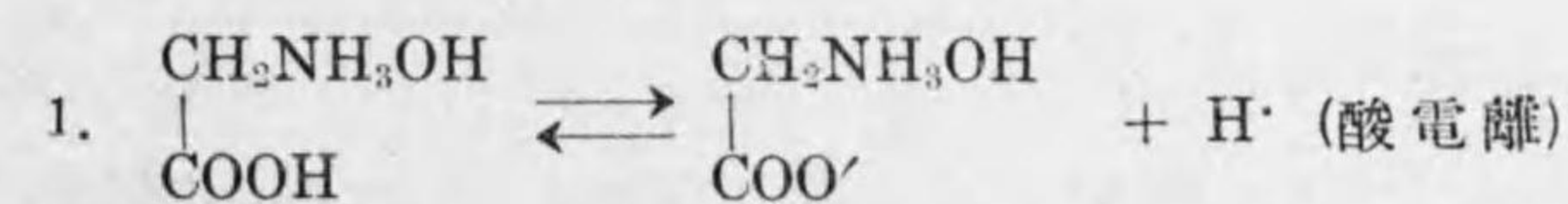
HCO_3' 及び HPO_4'' 等の Ion は酸として弱きものなるにより CO''
及び PO_4''' の Ion は溶液中に存すること極めて少なし、

25°C に於て $\frac{N}{10}$ の各種溶液が水解する程度は下の如し、

鹽の種類	水解度
炭酸曹達	3.17%
Cyan-加里	1.12
硼砂	0.5
醋酸鹽	0.008
Anilin-鹽酸鹽	1.6

○第七節 兩性電解質

Amino-酸の NH_2 -屬は水と反應して $-NH_3OH$ 屬を形成するにより
Glycin の如きは溶液にて少なくとも或一部分は $\begin{matrix} CH_2NH_3OH \\ | \\ COOH \end{matrix}$ として存
在し此者は次の如き電離を行ふべし、



是等の平衡式にて明かなる如く兩性電解質は酸電離恒數
(K_a) 及び鹼電離恒數 (K_b) を有す、而して Amino-酸の場合に於

て K_a は K_b よりも大なるを常とす。第三の電離順程の行はるる度合は一に K_a 及び K_b の相互の値に關係するものにして $K_a = K_b$ なる時極大なり。此時は反應は中性なれども溶存物質は雙性 Ion 又は内部鹽の爲めに強酸及び強鹼と鹽を形成することを得。

兩性電解質の電離恒數 K_a 及 K_b を求めんと欲せば先づ次の考察に従ふべし。弱酸の電離恒數と酸及其鹽の濃度との間には次の關係あり。

$$K_a = \frac{[H^+] \gamma [B_a]}{[H_a]}$$

此處に $[H_a]$ は非解離酸の濃度、 $[B_a]$ は鹽の全濃度、 γ は鹽の活能係數にして溶液の濃度に従ひて漸次其値を變ず。Hasselbalch に従ひ $K_a' = \frac{K_a}{\gamma}$ を假定解離恒數とし上式の對數式を求めむれば

$$-pK_a' = -pH + \log \frac{[B_a]}{[H_a]}$$

故に $[B_a] = [H_a]$ なる時即鹽と酸との濃度等しき時の pH を求めれば解離恒數を得べし。¹

精密に pK_a' の價を測定せんと欲せば酸に逐次一定量の滴を加へつつ檢電滴定法により pH の變化を追究するを要す。C を酸の全分子濃度、B を添加したる強鹼の g 當量とすれば

$$[H_a] = [C] - [B] \text{ なるにより}$$

$$pK_a' = pH - \log \frac{[B]}{[C] - [B]}$$

により K_a' の價を算出するを得む。

酸の性狀強くして解離行はるる場合には非解離分の酸濃度

¹ pH に就ては 304 頁を参照すべし

は酸の全濃度より添加強鹼の量を減じたるものならず尙酸の解離分 $= [H^+]$ を控除するを要すべく；又酸陰 Ion の濃度は添加滴の濃度と酸の解離分 $= [H^+]$ との和なるべし。故に

$$pK_a' = pH - \log \frac{[B] + [H^+]}{[C] - [B] - [H^+]}$$

により K_a' の價を測定するを得べし。

同様に兩性電解質に逐次一定量の強酸を加へ檢電滴定法を行ふ時は

$$pK_b' = pOH - \log \frac{[A]}{[C] - [B]}$$

$$pK_b' = pOH - \log \frac{[A] + [OH']}{[C] - [A] - [OH']}$$

により K_b 即滴としての兩性電解質の電離恒數を算出することを得べし。但し此處に C を滴の全分子濃度、A を添加したる強酸の g 當量とす。

25°C に於ける諸種兩性電解質の酸性及び鹽基性恒數を擧ぐれば次の如し。

電 解 質	K_a	K_b
Theobromin	1.1×10^{-10}	4.8×10^{-14} (40°にて)
Xanthin	1.2×10^{-10} (40°にて)	4.8×10^{-14} (40°にて)
Leucin	1.8×10^{-10}	2.3×10^{-12}
Glycin	1.8×10^{-10}	2.7×10^{-12}
Alanin	1.9×10^{-10}	5.1×10^{-12}
Theophylin	1.7×10^{-9}	1.9×10^{-14}
Phenylalanin	2.5×10^{-9}	1.3×10^{-13}
Tyrosin	4.0×10^{-9}	2.6×10^{-12}
Glycylglycin	1.8×10^{-8}	2.0×10^{-11}
Asparagin-酸	1.5×10^{-4}	1.2×10^{-12}
Arginin	1.4×10^{-13}	1.0×10^{-5}
Taurin ¹	1.8×10^{-9}	3.0×10^{-13}

¹ Andrews 及 Schmidt: J. Biol. Chem. 73, 651 [1927]

両性電解質は強酸及び強鹼と鹽を形成する爲めに其の酸若くは鹼に溶解する度は水に於けるよりも遙かに大なり。而して酸及び鹼の何れに良く溶解するやといふに概して K_a が K_b よりも大及なるものは鹼によく溶解し、 K_b が K_a よりも大なるものは酸の方によく溶解するを常とす。

○第八節 等電點

〔弱酸溶液に強酸を加ふる時は弱酸の電離は之が爲めに抑制せらるるものなるが故に両性電解質の溶液に強酸を加ふる時は酸電離は抑制を受け非解離分子の濃度は増大すべし。而して之と同時に酸の添加は両性電解質の鹼電離を促進す。之に反し両性電解質の溶液に強鹼を加ふる時は鹼電離は抑制を受け之と同時に酸電離は促進せらる。従て溶液の一定酸度に於ては両性電解質が陽-Ion として存する量と陰-Ion として存する量と同等なる點あるべし。此酸性度は次の如くして之を推知することを得む、即両性電解質の酸解離は

$$K_a = \frac{[\text{ROH}][\text{H}^+]}{[\text{HROH}]}$$

にて表はされ又鹼解離は

$$K_b = \frac{[\text{HR}][\text{OH}^-]}{[\text{HROH}]}$$

にて表はさるるを以て両性電解質の陽-Ion と陰-Ion の濃度等しき場合即

$$[\text{HR}^+] = [\text{ROH}^-]$$

にては

$$\frac{K_b}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_a}{[\text{H}^+]}$$

従つて水の解離恒數 $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ より

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_a}{K_b} K_w}$$

の關係あり、此の如き溶液の酸性度を等電點¹⁾と稱し此點に於ては両性電解質の溶解度極小なり。』

蛋白質は其の分子内に Amino-基及炭素酸基を有するを以て両性電解質の性状を有し、酸若くは鹼と結合して鹽類を形成す。其酸及び鹼と結合する度は主として Amino-基及び炭素酸基の量によりて定まる。

蛋白質中に存する遊離 Amino-基は Lysin 及 Arginin に基因するが如し。其内 Lysin に屬する Amino-基は亞硝酸の作用によりて除去せらるるも Arginin に屬するものは容易に變化を蒙ることなし。従つて亞硝酸處理によりて蛋白質が酸と結合する度に變化を生ずるは Lysin 性 Amino-基の量に従ひて異なる。

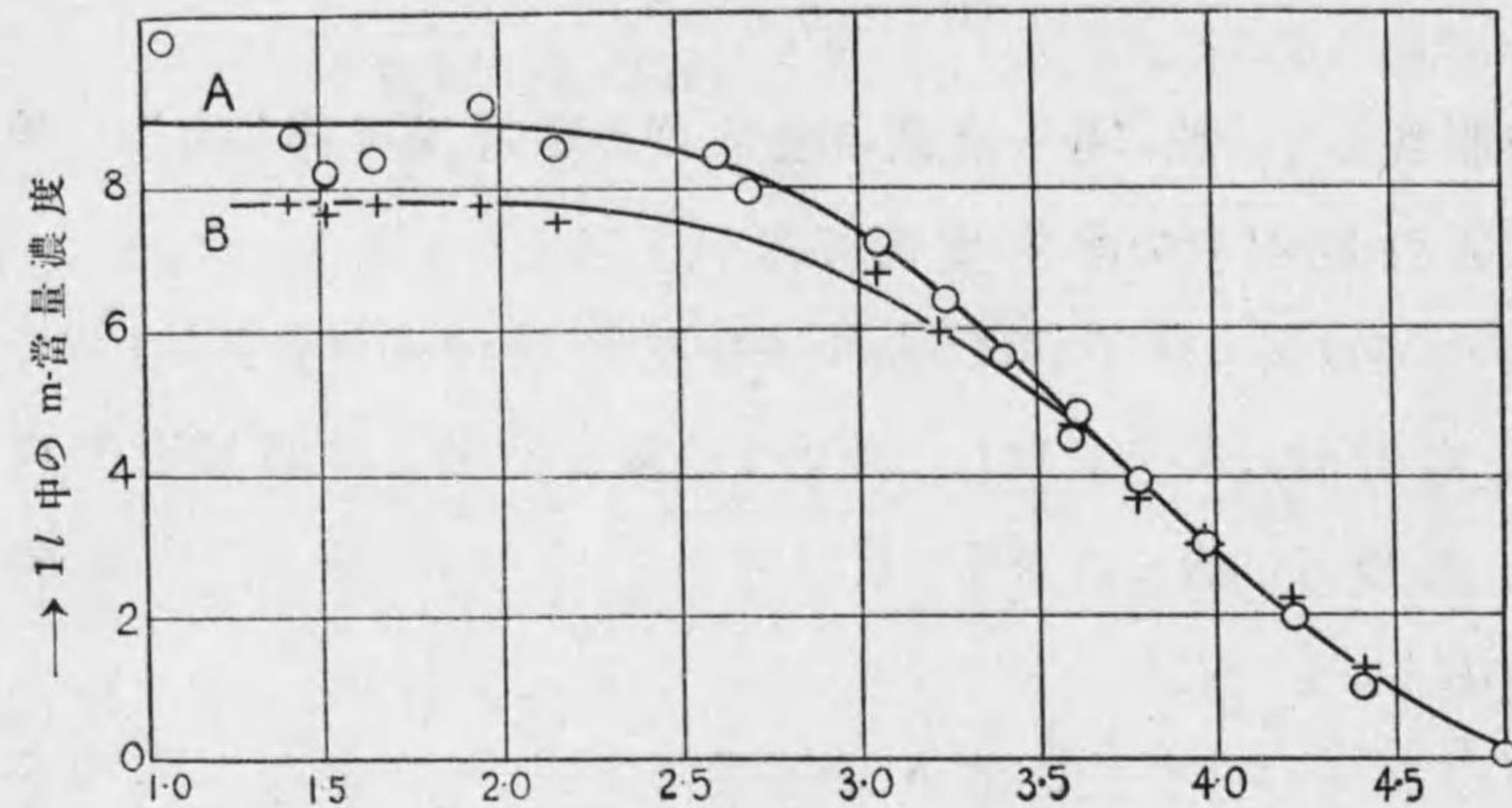
今假りに膠の分子量を 10300 とする時は膠 1 分子は 4 分子の Lysin 及 5 分子の Arginin を含有するを以て 1g の膠は 0.00086 當量の酸と結合すべし。然るに Hitchcock (J. Gen. Physiol. 6, 95, 457, 1923/4) の測定によれば膠は 0.00089 當量、脱-Amino-膠は 0.00044 當量の鹽酸と結合し、而かも脱-Amino-膠の酸結合カ損失は亞硝酸による脱-Amino-化の際分離する窒素より計算したる Amino-基の損失量と全く一致したり。

蛋白質中に存する遊離炭素酸基は Asparagin-酸、Glutamin-酸及 β -Oxyglutamin-酸によりて生ずるものの如し。尤も植物性蛋白質の如く此等の酸が酸-Amid となりて存在する時は其部分は

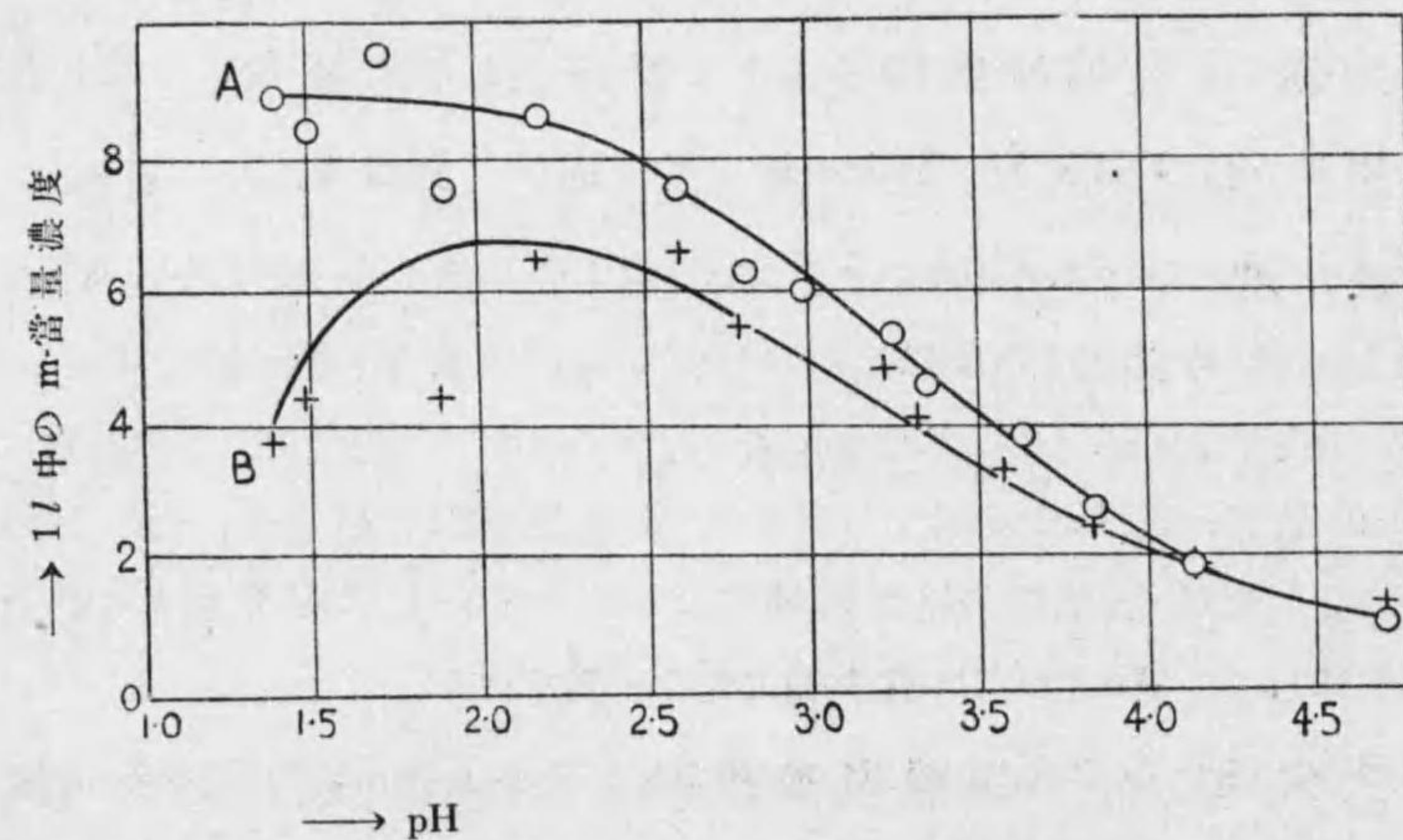
1 Isoelektrischer Punkt

膠若くは Globulin と鹽酸との結合に対する水素-Ion
濃度の影響

膠



Globulin



→ pH
曲線Aは1%膠又はGlobulin添加後同pHを維持せしむる爲めに加ふるを要する全酸濃度の増加量を示し、曲線Bは溶液中に於ける鹽素-Ionが水素-Ionに比し超過する量を示す。温度は25°。

遊離炭素酸分に與からざるは勿論なり。

Cohn 及 Berggren (J. Gen. Physiol. 7, 45, 1924/5) は乾酪素の分子量を 12800 (Tryptophan 1 分子を含むとして計算したる量) とすれば其内に 19 分子の Glutamin-酸, 8 分子の β -Oxyglutamin-酸, 4 分子の Asparagin-酸を有し。且 12 分子の安門を發生するにより乾酪素内遊離炭素酸基の数を 19 と想定せり。然るに彼等が強滴に接するこなく製出したる乾酪素 1g は 0.0014 當量の苛性曹達と結合し恰かも 18 個の炭素酸基が中和せられたる結果を得たり。製出の際、強滴と接したる乾酪素は 1g に對し 0.0018 當量の滴と結合し恰かも 24 個の酸價を有するの觀を呈したるも此過剰の酸價は分子内の磷酸に基因するものなりと説明せり。又 Cohn, Berggren 及 Hendry (J. Gen. Physiol. 7, 81, 1924/5) は Zein 分子は 6 個の遊離炭素酸基を有し該蛋白質 1g は 0.0030 當量の苛性曹達と結合するこを計算上並びに實測上に證明したり。

Hemoglobin (分子量を 16,660 として) 一分子は 24—25 遊離 NH_2 基と、16 遊離炭素酸基とを有す。加熱變性の際遊離滴性簇若くは酸性簇の數に變化を認めず (P. S. Lewis: Bioch. J. 21, 46 [1927])

上項に述ぶるが如く蛋白質はよく酸又は滴と結合するのみならず其檢電滴定曲線は Amino-酸, Dipeptid, 尿素其他の弱滴に類似す。故に是等曲線より蛋白質が酸及滴と結合する當量を算出し、且其滴として又酸としての電離恒數を決定することを得べし。最も注意すべきは此等恒數は Amino-酸にありては各個の簇に適用し從て確然たる意義を有するも蛋白質の如き多價の分子にありては數簇の平均値を示すに過ぎず。

蛋白質の滴定曲線より其 K_a 及 K_b の値を得ん爲には先づ半量滴定時に發生したる蛋白質鹽が十分に電解し居るを要す。

Hitchcock¹ が 1% の膠及 Globulin 溶液に種々の量の鹽酸を添加し

¹ Hitchcock: J. Gen. Physiol. 5, 35, 383, 597, 1922/2

たる際の pH 及遊離鹽素-Ion を測定したる結果によれば 288 頁圖に示すが如く膠鹽酸鹽は半量滴定時に於て全く電離し Globulin 鹽化物も亦約 85% は電離し居れり。故に K_b の値は此酸滴定曲線より求むることを得べし。之に反し蛋白質を滴にて滴定する際の曲線は未だ精確なるもの少なく之によりて K_a の位を算出して可なるやは甚だ疑はし。然れども蛋白質の等電點 I 値及 K_b の値既知なる時は次の關係より K_a の値を求むることを得べし。

$$I = \sqrt{\frac{K_a}{K_b} K_w}$$

各種蛋白質の有する等電點及電離恒數を一括して表示すれば次の如し。

蛋白質の等電點及電離恒數

蛋白質	等電點 pH	極大結合能の等量		測の定温時度	電離恒數		極小分子量	観測者
		酸に對し	滴に對し		K_a	K_b		
結晶性卵 Albumin	4.8	1150	1250	25°	2.6×10^{-7}	1.2×10^{-11}	33,800	
血清-Albumin	4.7	590	—	18°	4×10^{-7}	1×10^{-11}	45,000	
血清-Globulin	5.52	1700	3000	25°	1×10^{-5}	2×10^{-10}	12,000	Adolph ¹⁾
Oxy-hemoglobin	6.7	—	—	25°	1.6×10^{-8}	5.0×10^{-9}	60,000	Michaelis & Airila ²⁾
膠	4.7	1180	第一階 3290	25°	$K_{a1} = 2 \times 10^{-6}$ $K_{a2} = 5 \times 10^{-11}$	5.0×10^{-11}	10,300	Atkin 及 Douglas ³⁾
			第二階 2060					
		1100	1790	25°	2×10^{-6}	6×10^{-11}	—	Hitchcock ⁴⁾
脫-Amino-膠	4.0	2270	—	25°	2.2×10^{-5}	2.5×10^{-11}	—	Hitchcock ⁵⁾
乾酪素	4.6	1510	第一階 2100	25°	2.7×10^{-5}	2.3×10^{-11}	12,800	
			第二階 546					

蛋白質は酸若くは滴と結合して鹽類を形成し此酸は解離して

1. Adolph: Koll. chem. Beihefte 17, 1; 18, 223 [1923]
2. Michaelis 及 Airila: Bioch. Z. 118, 144 [1921]
3. Atkin 及 Douglas: J. Soc. Leather Trades chem. 8, 359 [1924]
4. Hitchcock: J. Gen. Physiol. 4, 733 [1922]
5. Hitchcock: J. Gen. Physiol. 6, 95, 457 [1923/4]

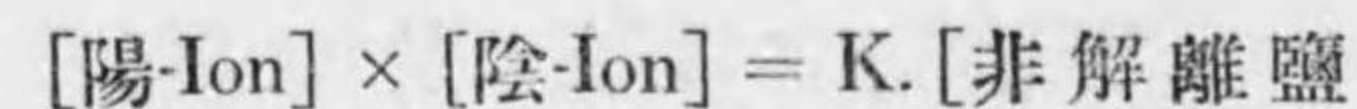
蛋白質-Ion を發生するを以て等電點よりも酸性側の反應を有する溶液にては蛋白質は陽-Ion として存在し、滴性側の反應を呈する溶液にては陰-Ion として含有せらる。故に等電點よりも酸性側の反應を有する溶液に於ては蛋白質は他の陰-Ion と化合することを得るも他の陽-Ion と化合物を作ることなく又反對に等電點よりも滴性側の反應を有する溶液に於ては蛋白質は陽-Ion と結合するも陰-Ion と作用することなし。例へば Loeb は各試験管内に於て膠粉末を硝酸銀溶液に加へ之に硝酸を添加して pH 6 乃至 3 の間の各種反應度を有する一列の混合物を作り之を一定時放置したる後上清を傾瀉し、膠粉末を氷冷の蒸餾水にて數回洗滌し次に之を加熱溶解せしめ水を加へて一定容となし放置したるに pH 4.7 よりも滴性なる試験管にては何れも膠は日光の爲に漸次黒變したるも、酸性なる試験管には何等の變化を認めざりき。之れ pH 4.7 より滴性なる體系には陰性に荷電せられたる膠と硝酸銀とが存在する爲め銀-Ion と膠-Ion とが化合し、pH 4.7 より酸性なる體系にては陽性に荷電せられたる膠と銀-Ion との間に何等反應なきによりて起りたる現象なり。

第九節 電解質の溶解積

固體電解質を水に溶解するに際し溶液は一定の温度に於ては一定の濃度に到達し其後は最早溶解する事なし、此の如き状態にある溶液を飽和溶液と稱す。飽和溶液に於ては固體電解質と非解離分子との間に平衡成立す、若し此時溶質分子の濃度を飽和濃度以下に減すれば固體は尙溶解すべく、又反對に溶

質分子の濃度を増加せしむる時は溶質の一部は結晶として析出し飽和濃度は常に維持せらるべし。

然れども電解質の飽和溶液に於て溶質分子は又解離して發生したる Ion とも平衡の状態に存在す。例へば二-Ion-電解質にては次の如き平衡條件あり。



定温にて飽和溶液中に於ける非解離鹽分子の濃度は一定せるを以て陽-Ion 及び陰-Ion の積は又一定す。之を溶解積¹と稱す。或電解質の溶液中に於ける該電解質を構成する Ion の濃度の積が溶解積を超過する時は溶質は溶液より析出すべく、又反對に其等 Ion の濃度の積が溶解積よりも小なれば溶質は更に溶解すべし。

第十章 酸性度及び鹵性度

生機的順程は其介劑の反應度によりて左右せらるること著しく生體の全機能は主として反應度によりて調節せらるること考ふることを得。例へば呼吸作の調節、筋肉の官能、神經の興奮性分泌及排泄作用の調節等に反應度によりて決せらるる所多し。従つて生體內に於ける反應度は極めて巧みに一定の範圍に保持せらる。而して此平衡状態は諸種の代謝障礙によりて攪亂せらるること屢々あり。生機的介劑の反應度を知るは極めて緊要なり。

¹ Löslichkeitsprodukt

第一節 活躍性反應度¹及び持滿性反應度²

前章に於て述べたるが如く酸及び鹵はその種類により水溶液に於て解離すること様ならざるを以て同一分子數を有する溶液に於てもその内に存在する水素-Ion 若くは水酸基-Ion の量は各異なるを常とす。然るにこれら溶液に鹵若くは酸を加へて遊離の水素-Ion 若くは水酸基-Ion を中和せしむる時は解離せずして存在したる酸分子若くは鹵分子は更に解離するを以て尙酸性若くは鹵性反應を維持すべく、酸若くは鹵の全部が中和せらるるに要する鹵若くは酸の量は何れも同一なるべし。故に反應には以下述ぶる如き活躍性及び持滿性の兩種を區別することを要す。

活躍性反應 は溶液中に存在する水素-Ion 濃度を以て表はさる。之れ溶液の酸性度を表示する値なり。水は 18°C に於て約 0.85×10^{-7} , 22° に於て約 10^{-7} の水素-Ion 濃度及び同等の水酸基-Ion 濃度を含有す。溶液内の水素-Ion 濃度がこれらと同等なる時はこれを中性と稱し、これらより大なる時は酸性、又これらより小なる時はこれを鹵性と稱す。

水溶液内に存在する水素-Ion, 水酸基-Ion 及び水の濃度を $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$ 及び $[\text{H}_2\text{O}]$ にて表はす時は質量作用の法則により

$$\frac{[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = \text{Konst.}$$

而して水の濃度は一定と看做すことを得るが故に

¹ Aktuelle Reaktion ² Potentielle Reaktion

$$[H^+] \times [OH^-] = \text{Konst}$$

この水素-Ion 濃度及び水酸基-Ion 濃度の積を水の解離恒数と稱し、その價は 18° に於て約 0.72×10^{-14} 即 $10^{-14.14}$ なり。而して任意の水溶液内に於ける水素-Ion 濃度及び水酸基-Ion 濃度の相乗積は常にこの解離恒数に等しきを以て該溶液の有する水素-Ion 濃度を知る時は直ちにその水酸基-Ion 濃度を知ることを得べし。例へば 18° に於て水素-Ion 濃度が 10^{-2} なる溶液の有する水酸基-Ion 濃度は $10^{-12.14}$ にして反對に水酸基-Ion 濃度が 10^{-2} なる溶液の有する水素-Ion 濃度は $10^{-12.14}$ なり。従て酸性度も又滴性度も共に之を水素-Ion 濃度にて表はすことを得。

かく水素-Ion 濃度の大きさを表はすに水素-Ion の Normal 係数を以てし、この係数を 10 の負冪の形にて記すを便とす、これを水素 Ion-指數と稱し、その指數の數値を示すに pH を以てす。例へば 18° の水が有する pH は 7.07 なるが如し。

持滴性反應 は溶液の有する酸結合力若くは滴結合力を以て表はさる、これは一定の標指薬を用ゐて反應が中性に達するに至るまで滴定するに要する酸若くは滴の量を測定して得らる。

第二節 緩衝劑

既に述べたるが如く弱酸若くは強滴にありては稀薄溶液に於ても解離すること小なるを以て、その活躍性反應と持滴性反應との價に著しき差違あるのみならず、その濃度の差に對する活躍性反應の差は比較的小なり。例へば強酸若くは強滴の場合に

は一定濃度より以下にては完全に解離し居るを以て或濃度の強滴にその 1/10 當量の強酸を加ふる時はその水酸基-Ion の濃度は 1/10 丈減少するも、弱酸若くは弱滴の場合には質量作用の法則により、其水素-Ion 若くは水酸基-Ion と酸若くは滴の全量 (s) 若くは (b) との間には次の關係あり。

$$[OH^-] = \sqrt{k[b]} \quad [H^+] = \sqrt{k[s]}$$

而してこの表にて容易に明かなるが如く [b] 若くは [s] が 1/10 丈減少するも水酸基-Ion 若くは水素-Ion の濃度の減少の度はこれよりも甚だ小なり。而かもこれら弱滴若くは弱酸溶液がこれと共にその鹽類を含有する時はその解離度更に著しく減少するを以て、上の關係は益顯著となる。例へば醋酸 (濃度 C_1) と醋酸曹達 (濃度 C_2) 混合液に於て溫度 18° の醋酸の電離恒式を考ふるに

$$\frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

に於て弱き醋酸の解離はその鹽の存在に於ては實際上全く妨げらるゝと見得るにより $[CH_3COOH] = C_1$ 、又醋酸曹達は一定度まで稀釋せられたる溶液に於ては實際上に全く解離し居るものと看做し得るを以て $[CH_3COO^-] = C_2$ なり。故に

$$[H^+] = 1.8 \times 10^{-5} \times \frac{C_1}{C_2}$$

即ち醋酸曹達の量大ならば大なる程絶対酸度の値及びその變化小となる。かくの如き混合液に少量の鹽酸を加ふるに鹽酸より解離せられたる水素-Ion の大部分は醋酸曹達より解離存在する醋酸-Ion と結合して醋酸を形成して殆んど解離せざるものに變ずるが爲め溶液内の水素-Ion 濃度は増加すること極めて少な

り、同様に混合液内に少量の苛性曹達を添加するに此物は過剰の醋酸と結合して水素-Ion の濃度は殆んど變化することなし、

第一磷酸鹽、第二磷酸鹽が溶液中に存在する時も亦之に多量の酸若くは滴を加へざれば反應の變化少なく溶液の活躍性反應値安定となる。以上諸種溶液の如く凡て活躍性反應を保持する能力を有するものを反應調節劑又は緩衝劑と稱す。

醋酸及び醋酸曹達混合液

pH	醋酸 (1l中のg分子数)	醋酸曹達 (1l中のg分子数)
3.6	0.185cc	0.015cc
4.0	0.164	0.036
4.4	0.126	0.074
4.8	0.080	0.120
5.2	0.042	0.158
5.6	0.019	0.181

第一磷酸加里及び第二磷酸曹達混合液

pH	$\frac{M}{15}$ KH_2PO_4	$\frac{M}{15}$ Na_2HPO_4
5.29	9.75cc	0.25cc
5.91	9.0	1.0
6.47	7.0	3.0
6.81	5.0	5.0
7.71	3.0	7.0
7.73	1.0	9.0

第三節 活躍性酸度の測定

溶液中に現存する水素-Ion濃度を測定するに現今用ゐらるる方法に二あり、一は瓦斯電池の理論により該溶液と水素電極との間に存在する電動力を測定し之より溶液中の水素-Ion量を

推定する法にしてこれを検電測定法と稱し、或は或種の色素が異なる酸性度に於て呈する色調の差異を利用し該溶液と同じ色彩を呈する規準試験液の酸度より推定する法にしてこれを比色測定法といふこの兩法共にその特長及び缺點を有するを以てこれらの方法により溶液の酸度を測定せんとする際には宜しく慎重の考慮を要す。

第一項 濃淡電池

溶液間の電位差 濃度異なる同一種類の溶液が互に接觸するときには一般に兩層間に電位の差を生ず、これ瀰散に際し陽-Ion及び陰-Ionの運動速度の差異あるによりて起るものにしてその大きさは次の如くしてこれを知ることを得。

既に述べたるが如く溶液は恰かも溶質が溶液の容積中に瓦斯の状態に於て介在すると同一の性狀を呈するものなるを以て、これを濃縮する際には一定の行作をこれに加ふるを要し又反對に溶液が稀釋せらるる際には一定の行作を營ましむることを得。

例へば或種稀薄溶液を圓筒内に容れ、これを半可透の膜にて作られたるPistonにて純水と隔て置きたる場合を考ふるに若しPistonに壓を加へて溶液を壓縮する時は水は膜を透して純水の側に移行し、溶液は濃厚となる、今元の溶液の容積を V_1 、壓縮せられたる後の容積を V_2 とし、これらの溶液の滲透壓を P_1 及び P_2 とするに 1g 分子の容質に對し加ふべき行作(A)は

$$A = \int_{V_2}^{V_1} P dV = RT \int_{V_2}^{V_1} \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

而して Boyle の法則により $\frac{V_1}{V_2} = \frac{P_2}{P_1}$ なるを以て

$$A = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

なり。

これに對し溶液は同じ狀況に於てその容積を V_2 より V_1 に擴大する時には 1g 分子に對しこれと同量の行作を營むことを得。

今滲透壓の代りに分子濃度を用ひ且つ自然對數の代りに十進對數を用ふる時は上述の行作の式は

$$A = \frac{RT}{0.4343} \log \frac{C_2}{C_1}$$

となる。即ち濃度 C_2 のものが濃度 C_1 に對する際にはかくの如き量の行作を營むことを得るなり。

他方に於てかくの如き互に接觸する濃度異なる二液間に g 當量に結合する電氣量 96540 Coulomb (即ち 1 F) が相通じ、且つその陽電流が濃度大なる液 (C_2) より小なる液 (C_1) に向へりと假定する時は陽-Ion の g 當量 $\frac{u}{u+v}$ は陽電流の方向 (即ち C_2 より C_1 の方向) に流れ、陰-Ion の部分 $\frac{v}{u+v}$ は反對の方向 (即ち C_1 より C_2 の方向) に働く。この時陽-Ion の部分 $\frac{u}{u+v}$ はこれを低濃度 C_1 より高濃度 C_2 に運ぶに要せらるる行作と同量の行作を營むことを得べく、又陰-Ion が動く爲に反對に $\frac{v}{u+v}$ 分子を低濃度 C_1 より高濃度 C_2 に運ぶに要する行作を加へざるべからず。故に全體に於ては

$$A = \frac{U-V}{U+V} \frac{RT}{0.4343} \log \frac{C_2}{C_1}$$

の行作を營むことを得。この行作が Galva-電池にて電氣 Energi として現はる。然るに電氣 Energi は Volt 及び Coulomb の乗積なるを以て

$$A = 96540 \pi = \frac{U-V}{U+V} \frac{RT}{0.4343} \log \frac{C_2}{C_1}$$

この π を電動力 (Volt にて表はしたるもの) といふ、即ちかくの如き兩層の境界には

$$\pi = \frac{U-V}{U+V} \frac{RT}{96540 \times 0.4343} \log \frac{C_2}{C_1}$$

なる電位差あり。今 R を Calori にて表はす時は 1.99 にして、1 Calori は又 4.18 Volt-Coulomb なり、又溫度を假りに 17° とする時は T は 290 なるを以て前記の式は次の如くなるべし

$$\pi = \frac{U-V}{U+V} \frac{1.99 \times 290 \times 4.18}{96540 \times 0.4343} \log \frac{C_2}{C_1} = \frac{U-V}{U+V} 0.0577 \log \frac{C_2}{C_1}$$

電極電位の存在 上述の π の値を算出し、又これを實地に測定するに溶液二層間の電動力 (E. M. K.) は甚だ小なり。例へば 1-Normal 及 0.1-Normal の鹽酸溶液間に於ては僅かに 0.0375 Volt に過ぎず、この π 値は陽-Ion 及び陰-Ion の速度の差小なるもの (鹽化加里の如きもの) にありては殊に小なり。故に Daniell の電池の如く硫酸亞鉛及び硫酸銅が互に接觸してなれる Galva-電池に於て大なる電動力を見るは二液の接觸面に於ける電位差に基づくものに非ずして主として電極に存するものなるを知るべし。かくの如き電極電位の差は可逆電極 (硫酸亞鉛液中に於ける亞鉛電極、又は硝酸銀液中に於ける銀電極の如きもの) の場合に簡單にこれを求むることを得。

電離溶解壓 液體を瓦斯圈に接觸せしむる時は液の一部は蒸發してその蒸氣にて瓦斯圈を飽和せしめ、それ以後は蒸發停止す。この時一定の溫度にては一定の極大蒸氣壓を呈す。これ

と同様に固體を液體に接觸せしむる時は固體の一部は溶解し溶液の濃度が一定の飽和濃度に達するに至りて溶解止みこの際一定の滲透壓を呈す。然るに金屬は溶解するに際し Ion 化して溶液中に移行せんとすこれを電離溶解壓と稱す。然れどもこの Ion 化する特異性の爲めにこの電離溶解壓は分析法若くは滲透法にては測定せらるること能はず。これ例へば亞鉛を水中に入れたる時僅少の亞鉛-Ion Zn^{2+} が遊離して水中に移ればこの Ion の爲めに陽性に荷電せられたる溶媒と Ion を失ひて陰性に荷電せられたる金屬との間に大なる靜電氣的牽引發生し溶解壓に相當する遊離を障礙するに因るなり故に金屬と液體との間には Helmholtz の稱したる如く一定の厚さを有する電氣的複層¹生ず。

然れども亞鉛の飽和壓は他の方法によりてこれを測定することを得。即ち亞鉛を水に浸す代りに亞鉛鹽の溶液に入るるに溶液内亞鉛鹽の濃度が金屬亞鉛の溶解壓に相當するに至れば亞鉛は溶解せんとする傾向を失ひこのとき亞鉛は電荷を有することなし。之に反し亞鉛鹽の濃度これより小なる間は亞鉛は陰性に荷電せられ又亞鉛鹽の濃度これより大なるに至れば亞鉛は陽性の電荷を帶ぶ、而してのこの際は上述したるものと反對の方向に電氣的複層發生す。

亞鉛をその電離溶解壓 C を有する亞鉛鹽溶液に接觸せしむる時は何等電氣的行作を營むことなきも、溶液内亞鉛-Ion の濃度が C より小にして c に過ぎざる時は亞鉛-Ion 1-Mol に對し次の如き行作を營むことを得。

¹ Elektrische Doppelschicht

$$A = \pi 2 F = \frac{RT}{0.4343} \log \frac{C}{c}$$

亞鉛の如く二價ならずして一價の Ion が發生する際にはその金屬電極とその Ion を有する溶液との間の電位差は一般に

$$\begin{aligned} \pi &= \frac{1}{0.4343} \cdot \frac{RT}{F} \log \frac{C}{c} \\ &= 0.0577 \log \frac{C}{c} \quad (18^\circ\text{C にて}) \end{aligned}$$

にて表さる。

$\frac{1}{0.4343} \cdot \frac{RT}{F}$ の數値は溫度によりて異なり次の如き値を有す。

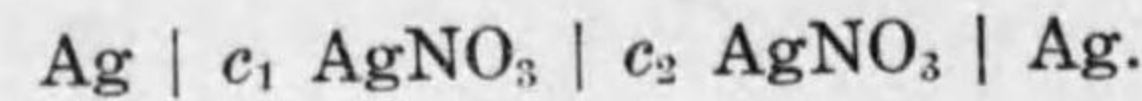
T	$\frac{1}{0.4343} \cdot \frac{RT}{F}$	T	$\frac{1}{0.4343} \cdot \frac{RT}{F}$
273°	0.0542	273 + 25°	0.0591
273 + 10°	0.0561	273 + 30°	0.0601
273 + 15°	0.0571	273 + 35°	0.0611
273 + 18°	0.0577	273 + 37°	0.0615

種々の電極が電極-Ion を濃度 1 なる割合に含有する溶質溶液に對し有する π の價は次の如し、但し一定規水素-Ion に對する水素電極の電位を零と定む

K = - 3.1	Cu = + 0.329
Na = - 2.7	Hg = + 0.753
Ba = - 2.7	Ag = + 0.771
Ca = - 2.55	Pt = + 0.863
Mg = - 1.482	—
Mn = - 1.075	J = + 0.520
Zn = - 0.770	Br = + 0.993
Co = - 0.232	Cl = + 1.353
Ni = - 1.228	SO ₄ = + 1.9
Pb = - 0.151	HSO ₄ = + 2.0

濃淡電池の電動力 濃淡電池とは濃度異なる同種溶液を互

に接触せしめその各々に同一種の電極を挿入するものにして



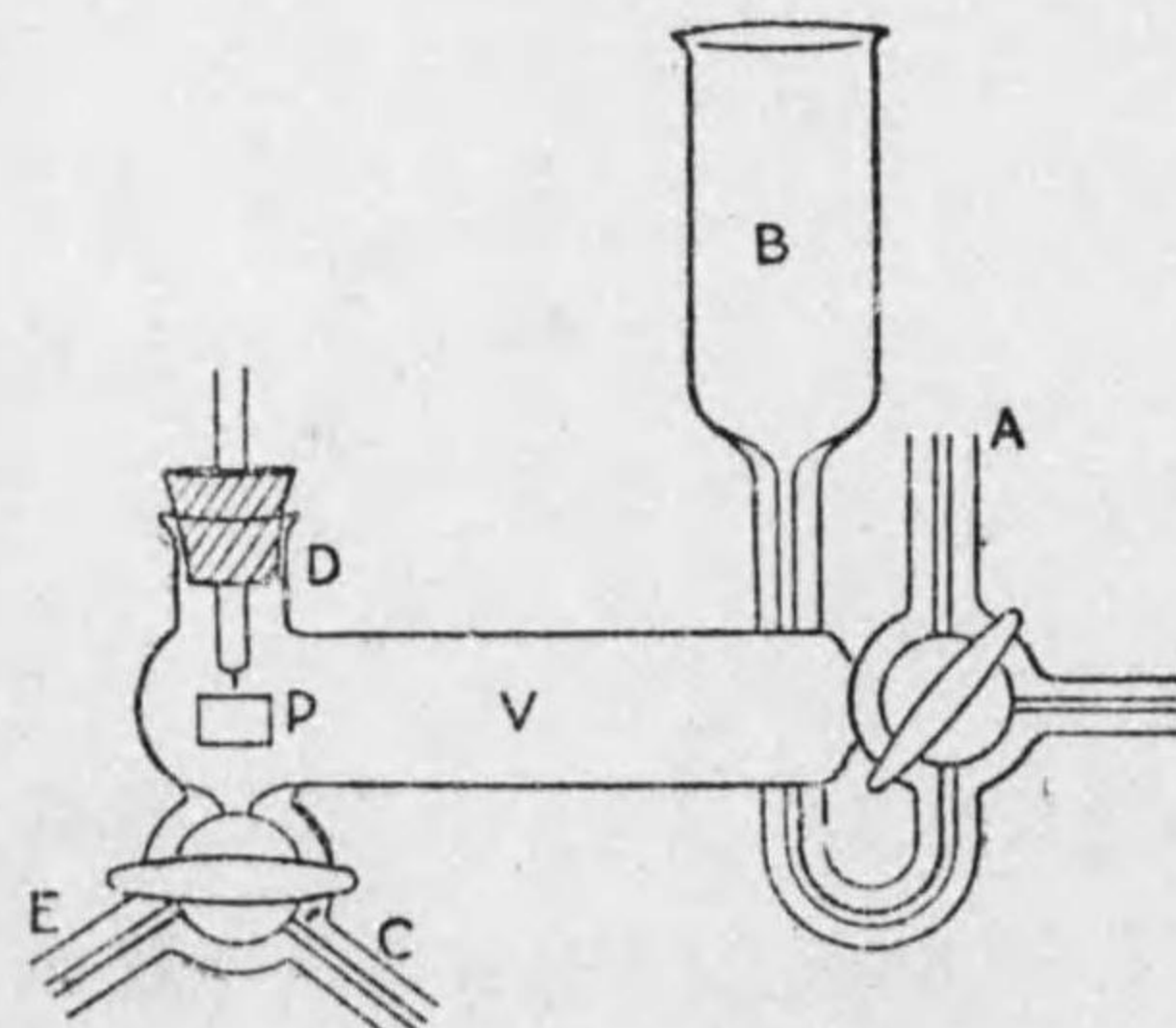
の如し、而して今 $c_2 > c_1$ なる時この全電気張力を計算すれば

$$\begin{aligned} \pi &= 0.0577 \log \frac{C}{c_1} - 0.0577 \log \frac{C}{c_2} - \frac{U-V}{U+V} 0.0577 \log \frac{c_2}{c_1} \\ &= 0.0577 \log \frac{c_2}{c_1} - \frac{U-V}{U+V} 0.0577 \log \frac{c_2}{c_1} \\ &= \frac{2V}{U+V} 0.0577 \log \frac{c_2}{c_1} \end{aligned}$$

これは實測の結果とよく相一致す。

第二項 検電法による水素-Ion-濃度測定

普通に用ゐらるる方法は水素にて飽和せられたる白金電極(水素の吸着を容易ならしむる爲め白金鍍金を行ひてその表面を廣くしたるもの)を被検液に浸しこの液と Calomel-電池とを鹽化加里液(彌散電位の小さな電解質溶液)にて連結したる後兩電極間の電位差を測定し、これより Caromel-電池の有する電位を控除して被検液と水素電極間の電位を知るにあり。



第 2 圖

水素電極 白金はよく水素を溶解するの性を有し、此金属を一部分水素瓦斯に接触せしめ、一部分水素 Ion を含有する溶液の中に入る時は水素電極として作用し其の電圧は溶液内水素 Ion の濃度並に水素瓦斯壓

に關係して變ず。

生化學上液體の水素-Ion 測定に用ゐらるる電極中便利なるは Clark の推奨したるものにして圖にて示すが如く、先づ V に水を充したる後 A より水素瓦斯を通じて V 中の水を驅逐して水素を以て之に代へ、次で B より被験液を入れる、被験液は必要に應じ C より流出せしめ、更に新しき液と交換せしむることを得。器を小電力機にて動止せらる搖籃式運動装置の枠に掛け、白金電極が交互に液に入り、又水素瓦斯圈に出づる如くし常に電極平衡を得しむ。E 管には鹽化加里の飽和液を充たし、之を Calomel 電極又は他の電極に接続せしむ。

Calomel-電極 Calomel-電極は水銀を Calomel を以て飽和せられたる飽和鹽化加里液と接觸せしめたるものなり。此の如き電極は 0°C の定規水素電極の電壓を零とするに對し 18°C にては $+0.2506$ Volt, 20° にては $+0.2492$ Volt を有す。

上の如き被験液に接する水素電極を飽和鹽化加里液によりて Calomel-電極と接觸する時測定せらるる電動力を π とすれば

$$\pi - 0.2506 = 0.0577 \log \frac{1}{[\text{H}^+]}$$

の關係あるにより

$$\log \frac{1}{[\text{H}^+]} = \frac{\pi - 0.2506}{0.0577} = \text{pH}$$

として pH の値を定むることを得。

此 pH は Sørensen の初めて使用したる符號にして水素-Ion-濃度を定規度 (1×10^{-n}) にて表示するに代ふるに 10 の負器の數値

を以てしたるものなり。例へば 22° に於ける純水中の水素-Ion濃度は 1 Liter 中に 0.0000001 g 當量にして 1×10^{-7} normal なるを以て此の指數の數値をとり水の pH を 7 とす。

水素-Ion濃度を pH に換算するには水素-Ion濃度の普通對數をとり其負號にて表はすべし。例へば $[H^+] = 2 \times 10^{-6}$ normal の時は先づ 2 の Logari は 0.301 なるにより $\log(2 \times 10^{-6}) = \overline{6.301} = 0.301 - 6 = -5.699$ (Logari の小數部は常に正數なるこゝを注意すべし) なり、故に此の如き溶液の pH = 5.699 なり。又反對に一定 pH 値を有する溶液の水素-Ion濃度を算出するには pH 値に負號を冠し、之を Logari と看做して負の數を正の Mantissa (小數部) に分ち、Mantissa に相當する逆 Logari を求め、之に負の數に相當する數を乗すべし、例へば pH = 6.495 なる溶液の水素-Ion濃度を求むるには、 $6.495 = -\log [H^+]$ 即 $\log [H^+] = -6.495$ なるを以て之を書き換へて $\log [H^+] = \overline{7.505}$ となし、0.505 の逆 Logari 3.2 を得るが故に $[H^+] = 3.2 \times 10^{-7}$ normal となるが如し。

今 pH と之に相當する水素-Ion濃度値とを並記すれば下の如し。

水素-Ion濃度及び pH 値

pH n は整数	1 Liter 中の g 當量	pH n は整数	1 Liter 中の g 當量
n.00	1.00×10^{-n}	n.50	$3.16 \times 10^{-(n+1)}$
n.05	$8.91 \times 10^{-(n+1)}$	n.55	2.82 "
n.10	7.94 "	n.60	2.51 "
n.15	7.08 "	n.65	2.24 "
n.20	6.31 "	n.70	2.00 "
n.25	5.63 "	n.75	1.78 "
n.30	5.02 "	n.80	1.59 "
n.35	4.47 "	n.85	1.41 "
n.40	3.98 "	n.90	1.26 "
n.45	3.55 "	n.95	1.12 "

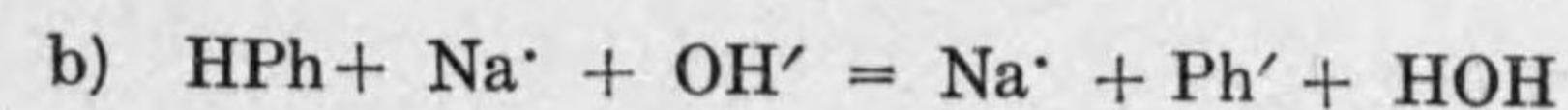
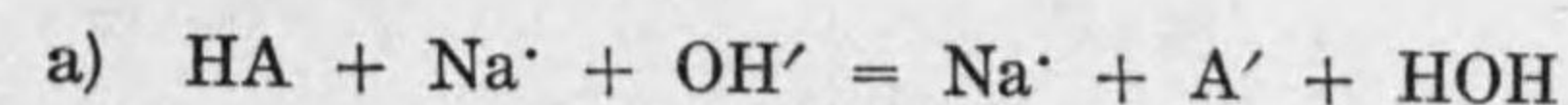
次の如き場合に於ては檢電測定法を用ゐて完全に溶液の水素-Ion濃度を測定すること困難なり。

1. 溶液が炭酸若くは炭酸鹽を含有する場合には水素を通ずる時炭酸瓦斯驅除せられて水素-Ion濃度に變化を生ずるを以て不可なり。
2. 溶液の水素-Ion濃度が常に變化するものにては電氣的に測定すること難し。
3. Toluol, Chloroform 等の防腐劑ある時殊に新たに鍍金せられたる電極にては電動力は長時間に亙るにあらざれば恒定とならず。
4. 溶液が水素及び白金黒にて變化を蒙るものなる時は溶液中の水素の濃度變じ檢電測定法不確となるべし。又一般に電極を害する物質を含有する溶液は檢電測定法により正確なる水素-Ion濃度を知ること能はず。

第三項 色素性標示薬

標示薬は弱有機酸又は滴(主として酸)にして酸性と滴性とに於て其色彩を異にするものなり。

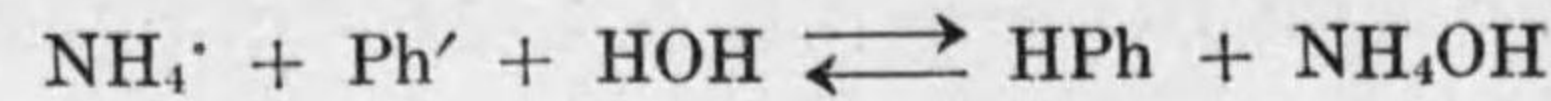
Ostwald は標示薬の電離分子と非電離分子とは色彩を異にし Phenolphthalein の如きは極めて弱き酸なるにより少量の水素-Ion濃度の溶液内にては既に殆んど全く非解離性型に於て存在するも滴の存在にては解離性の鹽を形成し其陰-Ion は桃色を呈すと説けり。故に Phenolphthalin HPh を標示薬として弱酸 HA を NaOH にて滴定する際には



の反應相次いで起る。HPh の電離恒數甚だ小 (2×10^{-10}) なるに

より反応(b)が行はるる以前に反応(a)は殆んど完結し中和を全ふすることを得。

Phenolphthalein は安門の如き弱滴を用ひて中和するには不完全なる標示薬なり。之れ Phenolphthalin-安門は水解せられ易く賦色量の Ph' を發生せしむるには多量の NH₄OH を過剰に加ふることを要すればなり。

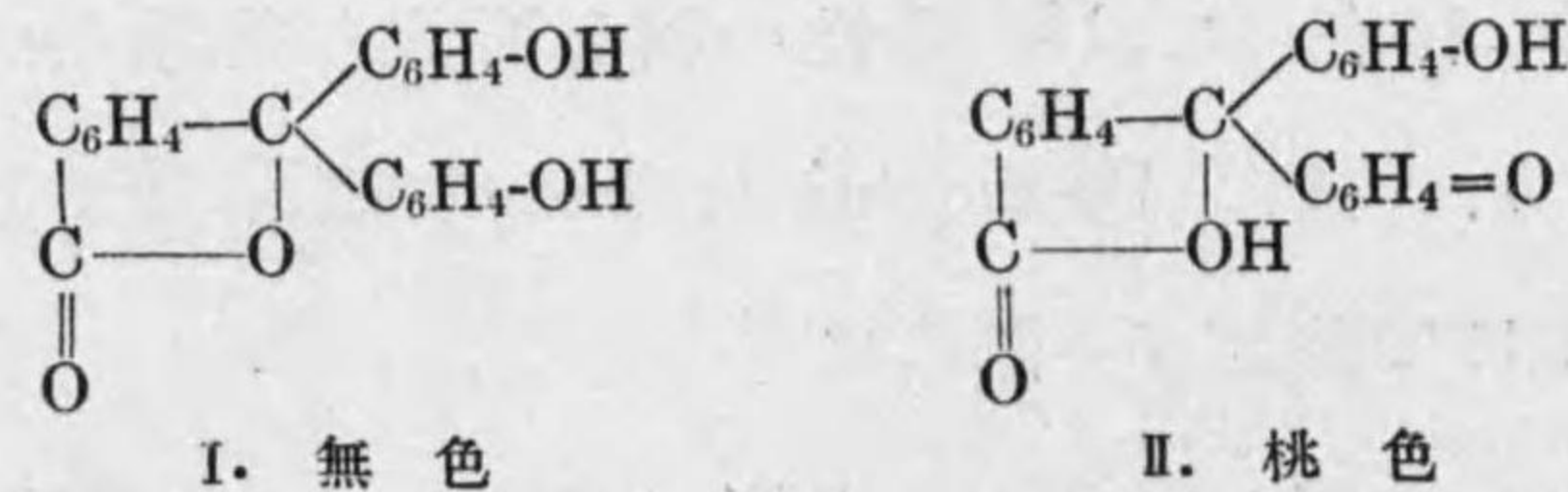


之に反し Methylorange は pH4 に於て色彩を變ずる弱滴にして従つて弱酸の滴定には用ふることを得ざるも弱滴の滴定に適す。

之れ亦標示薬鹽の水解によりて説明せられ得る所なり。

強酸を強滴にして滴定する際には pH 4—10 間の如何なる標示薬を用ゆるも可なり之れ水解の度極めて小なればなり。

上記 Ostwald の説は多くの場合に於て事實を説明し得たるも尙之を以て全部を理解し得ざりし憾あり。後 Hantsch により多くの標示薬は二個の同質型を形成する有機性弱酸にして其一型は酸性溶液に多く他の型は滴性溶液に主として存在する爲め溶液の反應に伴ひて色彩を變ずるものにして單なる電離現象ならざること明かにせられたり。例へば Phenolphthalein は



の二型を爲すが如し。

Noyes (J. Am. Chem. Soc. 32, 815 [1910]) は標示薬が中和に際

し割然たる色彩の變化を生ずる爲めには 1). 一型を無色にして他型は有色なるか、又は二型全く異なる色彩を有すること 2). 色彩を有する型は酸性又は滴性溶液に於て極めて微量に存在すべきことの二條件を有するを説き酸性標示薬には次の如き三種の場合あることを述べたり、但し以下 HIn 及 H₃In は同質型の二型を表はすものとす。

A). 標示薬が酸性にて無色、滴性溶液にて有色なる時、此際は HIn, BIn, In' は無色; H₃In, B₃In, ₃In' は有色なり。而して HIn/H₃In は極めて小なるを要す。

B). 標示薬が酸性にて有色、滴性溶液にて無色なる時、此際は HIn, BIn, In' は有色; H₃In, B₃In, ₃In' は無色なり。而して In'/₃In' は極めて小なるを要す。

C). 標示薬が酸性反應及滴性反應に於て全く異なる色彩を有する時、此際は HIn, BIn, In' は一色; H₃In, B₃In, ₃In' は他の色を呈す。而して HIn/H₃In 及 In'/₃In' 共に極めて小なるを要す。(然らざれば混合色を呈せず)。

是等標示薬の同質型分子及其等の Ion 間の平衡關係は次の三式によりて之を表はすことを得べし。

$$\frac{[\text{H}^+][\text{In}']}{[\text{HIn}]} = K_I \dots\dots\dots (1)$$

$$\frac{[\text{H}^+][\text{In}']}{[\text{H}_3\text{In}]} = K_I' \dots\dots\dots (2)$$

$$\frac{[\text{H}_3\text{In}]}{[\text{HIn}]} = K_T \dots\dots\dots (3)$$

(2)に(3)を乗じ之に(1)を加へて得たる分母の HIn の代りに(3)より得たる其値 $\frac{[\text{HIn}] + [\text{H}_3\text{In}]}{1 + K_T}$ を挿入する時は

$$\frac{[H.][In'] + [Sn']}{[HIn] + [HSn]} = \frac{K'_I + S'_I K_T}{1 + K_T} = K_{IA} \dots (4)$$

を得。Noyes は K_{IA} を皮相解離恒数と呼べり、此(4)式より明かなる如く解離度は何れと同質型が主となるかを決定する所のものにして一に溶液の水素-Ion-濃度によりて定まる。従つて同質平衡に関する研究は元の Ostwald の解離説を補説したるに過ぎずと考ふることを得べし。

(4)式を単純にする時は

$$\frac{[H.][In']}{[HIn]} = K_{IA}$$

となすことを得。但し此處に $[HIn]$ は酸性型に於ける標示薬の濃度の和を示し、 In' は滴性型に於ける濃度の和を示す。今 b を滴性型の濃度とすれば、酸性型の濃度は $(1-b)$ となるべし、標

標 示 薬	各 N 値 に 於 ける 標							
	2	1	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶
Crystal-紫		緑	緑青	青	紫			
Tropeolin 00			赤	桃	黄			
Benzyl-amino-azobenzol				赤	橙黄			
Methyl-orange				赤	橙黄赤	橙黄	黄	
Congo-赤					青	紫	緋	
Methyl-赤					紫赤	赤	橙黄	黄
p-Nitrophenol							無	淡緑
中 性 赤	青	青紫	赤					
α-Naphthol-phthalein								
Phenol-phthalein								
Thymolphthalein								
Tropoeolin 0								

示薬鹽の解離度を α_{IS} とすれば

$$[H. = K_{IA} \frac{[HIn]}{[In']} = K_{IA} \frac{(1-b)}{\alpha_{IS} b}$$

假りに標示薬鹽の解離度を 1 とすれば

$$[H.] = K_{IA} \frac{(1-b)}{b}$$

此式にて知らるる如く標示薬が 50% 解離せる時即半量の標示薬が酸性型より滴性型に變じたる時には $K_I = [H.]$ の關係あり。

標示薬が 50% 解離する際に於ける溶液の pH 値は標示薬の個性及溶液の性質によりて差あり。Phenolphthalein にては 9.7, 2.4-Dinitrophenol にては 4.06 なるが如し。

標示薬使用の立場より見れば以上の恒数よりも寧ろ變色點の値を知ること必要なり。

示 薬 の 色 彩						標 示 薬 液 の 濃 度	被 檢 液 10cc. に 加 ふ べ き 滴 數
10 ⁻⁷	10 ⁻⁸	10 ⁻⁹	10 ⁻¹⁰	10 ⁻¹¹	10 ⁻¹²		
						0.05%	3—8
						0.01%	3—5
						0.02% (50% Alcohol)	5—10
						0.01	3—5
						0.01	3—5
						0.02% (60% Alcohol)	4
綠黄						0.04% (60% Alcohol)	3—20
薔薇	橙黄	黄				0.01% (50% Alcohol)	10—20
無	綠	青				0.04% (60% Alcohol)	4—12
	無	薔薇	赤			0.05% (50% Alcohol)	3—20
			無	青		0.04% (50% Alcohol)	3—20
				綠黄	橙黄	0.01%	5—10

標示薬を使用する際には種々の注意を要す、例へば鹽類及蛋白質多量に存在する際には著しく其色彩を變ずることあるべく、又標示薬も亦一種の酸若くは滴なるにより多量を用ゆる時は中和の度に影響を及ぼす虞あるべし。

各種の標示薬中比較的中性鹽及蛋白質挾雜の影響少なきものに就て各水素-Ion濃度に於ける色彩を表示すれば前表に示すが如し、但し太き豎線は色彩の變化最も明なる處を示し、各空割は之に接攘したる割内の色彩に等し例へば Phenolphthalein は 10^{-9} よりも大なる水素-Ion濃度にては無色にして之より小なる水素-Ion濃度にては赤色なるが如し。

第四項 比色法による水素-Ion濃度測定

上に述べたる如く各種の色素性標示薬は其變色域内の異なる水素-Ion濃度に従ひ夫々定まれる色彩の變化を惹起するを以て被檢液に近き一定既知水素-Ion濃度を有する一列の規準溶液を具へ是等及被檢液に適宜の色素性標示薬を加へたる時被檢液と同一の色調を呈する規準溶液の水素-Ion濃度を以て被檢液の酸性度を推知することを得べし。

この標示規準溶液としては先づ種々の一定濃度の水素-Ionを有する溶液を作成するを要す。この目的には單に強酸又は強滴の稀釋溶液を用ふること能はず。これ極めて稀薄なる溶液例へば百萬分の一定規の如き滴若くは酸の溶液に於ては少量の挾雜物例へば空氣中の炭酸、又は硝子の滴の爲にも甚しく其價を變ずる事あればなり。故に一定濃度の水素-Ion 又は水酸基-Ionを得るには弱酸又は弱滴とその鹽類とを種々の割合に混合して作り

たる緩衝剤を用ふ。尤も水素-Ion 若くは水酸基-Ion の濃度大なる處に於ては強酸若くは強滴とその鹽類とよりなる混合液を使用することを得。標示薬の度盛に使用せらるる水素-Ion 若くは水酸基-Ion の規準尺は醋酸加醋酸曹達、鹽化安門加安門、第一磷酸加里加第二磷酸曹達にて作ることを得。Clark 及び Lubs は標準緩衝液を鹽化加里+鹽酸、酸性-Phthal-酸鹽+鹽酸、酸性-Phthal-酸鹽+苛性曹達、二酸性磷酸加里+苛性曹達、硼酸+鹽酸加里+苛性曹達等にて作り。

Clark 及び Lubs の標準緩衝液を舉れば次の如し。

鹽化加里-鹽酸混合液

pH	$\frac{M}{5}$ KCl	$\frac{M}{5}$ HCl	H ₂ O
1.2	50 ^{cc}	64.5 ^{cc}	全量を200ccとす
1.4	50	41.5	"
1.6	50	26.3	"
1.8	50	16.6	"
2.0	50	10.6	"
2.2	50	6.7	"

Phthal-酸鹽-HCl混合液

pH	$\frac{M}{5}$ 酸性-Phthal-酸加里	$\frac{M}{5}$ HCl	H ₂ O
2.2	50 ^{cc}	46.70 ^{cc}	全量を200ccとす
2.4	50	39.60	"
2.6	50	32.95	"
2.8	50	26.42	"
3.0	50	20.32	"
3.2	50	14.70	"
3.4	50	9.90	"
3.6	50	5.97	"
3.8	50	2.63	"

Phtal-酸鹽-NaOH-混合液

pH	$\frac{M}{5}$ 酸性-Phtal- 酸加里	$\frac{M}{5}$ NaOH	H ₂ O
4.0	50 ^{cc}	0.40 ^{cc}	全量を200ccとす
4.2	50	3.70	”
4.4	50	7.50	”
4.6	50	12.15	”
4.8	50	17.70	”
5.0	50	23.85	”
5.2	50	29.95	”
5.4	50	35.45	”
5.6	50	39.85	”
5.8	50	43.00	”
6.0	50	45.45	”
6.2	50	47.00	”

KH₂PO₄-NaOH-混合液

pH	$\frac{M}{5}$ KH ₂ PO ₃	$\frac{M}{5}$ NaOH	H ₂ O
5.8	50 ^{cc}	3.72 ^{cc}	全量を200ccとす
6.0	50	5.70	”
6.2	50	8.60	”
6.4	50	12.60	”
6.6	50	17.80	”
6.8	50	23.65	”
7.0	50	29.63	”
7.2	50	35.00	”
7.4	50	39.50	”
7.6	50	42.80	”
7.8	50	45.20	”
8.0	50	46.80	”

硼酸-KCl-NaOH-混合液

pH	$\frac{M}{5}$ H ₃ BO ₃	$\frac{M}{5}$ NaOH	全量を200ccとす
7.8	50 ^{cc}	2.61 ^{cc}	全量を200ccとす
8.0	50	3.97	”
8.2	50	5.90	”

8.4	50	8.50	”
8.6	50	12.00	”
8.8	50	16.30	”
9.0	50	21.30	”
9.2	50	26.70	”
9.4	50	32.00	”
9.6	50	36.85	”
9.8	50	40.80	”
10.0	50	40.90	”

標示薬は種々の物質を用ゆることを得れども可成的蛋白質及鹽類の存在に因る誤源を呈することなきものを選びべし。

Clark 及び Lubs は下に掲る如き Sulfon-酸色素に屬するものを稱用せり。

普通名	化學名	濃度	色變	pH の範圍
Thymol-青	Thymolsulfophtalein	0.04%	赤—黄	1.2—2.8
Bromphenol-青	Tetrabromophenol-sulfophtalein	0.04	黄—青	3.0—4.6
Methyl-赤	o-Carboxy-benzolazo-dimethylanilin	0.02	赤—黄	4.4—6.6
Propyl-赤	o-Carboxy-benzolazo-dipropylanilin	0.02	赤—黄	4.8—6.4
Bromcresol-紫	Dibromo-o-cresolsulfophtalein	0.04	黄—紫	5.2—6.8
Bromthymol-青	Dibromothymolsulfophtalein	0.04	黄—青	6.0—7.6
Phenol-赤	Phenolsulfophtalein	0.02	黄—赤	6.8—8.4
Cresol-赤	o-Cresolsulfophtalein	0.02	黄—赤	7.2—8.8
Thymol-青	Thymolsulfophtalein	0.04	黄—赤	8.0—9.6
Cresolphtalein	o-Cresolphtalein	0.02	無色—赤	8.2—9.8

第六編 膠質態¹

既に上章に於て述べたる如く種々の物質の溶液に於て一般に溶質は彌散性を有し又動物膜を透過すと雖も膠、蛋白質等に於けるが如く彌散すること難きものも亦少からず、これ等を總て膠質性溶液²と稱し、これに對して普通の溶液を晶質性溶液³と云ふ、これ後者に屬するものは皆よく結晶する性を有すればなり。

膠質性溶液に屬するものは膠、澱粉、糊精、Gom、蛋白質、Karamel、樹脂等の有機物、その他無機質にて或種の酸、金屬並びにその酸化物及び硫化物等の溶液なりとす。これらの膠質性溶液は後章に於て詳説するが如く液體中に固體若くば液體が細微なる小體として分散し存在するものにして二種の異なる相より形成せらるる分散性異相系に屬す、而してこれら溶液全體を分散體⁴と名づけ、分散して存在せる相を稱して分散相⁵と云ひ、これらを浮遊せしむる液相を稱して、分散媒⁶又は連續相⁷と名づく。

膠質性溶液中分散相が固體なるものと、液體なるものとの間にはその性狀に於て大なる差異あり、即ち前者は少量の電解物に對し甚だ鋭敏にしてこれがために容易に沈澱するに反し、後者は比較的少量の電解質に遇ふに非ざれば沈澱せず、膠質性

1 Kolloidaler Zustand 2 Kolloidale Lösung 3 Kristalloide Lösung

4 Dispersoid 5 Disperse Phase 6 Dispersionsmittel 7 Kontinuirliche Phase

溶液中分散相が液體なるものを親液性膠質¹と稱し分散相が固體なるものを疎液性膠質²と稱す。

膠質性溶液は左の如き特異なる二個の性狀を有す。

1. 膠質性溶液に於て分散相及び分散媒の二相が互に觸接する全表面はその容積に比し甚だ大なり。
2. 二相は互によく混交し全系をして一見悉く同相の如き觀を呈せしむ。

表面の容積に對する比を比表面と稱す。此比表面は分散度進むに従ひて増大するものにして今假りに1 cmの長さを有する立方體が其縁の長さを順次10等分する時に有する表面積の大きさを記すれば下の如し。

縁の長さ	骰子の數	全表面
1 cm	1	6 cm ²
10 ⁻¹ cm(1mm)	10 ³	60 „
10 ⁻²	10 ⁶	600 „
10 ⁻³	10 ⁹	6000 „
10 ⁻⁴ (1μ)	10 ¹²	6 m ²
10 ⁻⁵	10 ¹⁵	60 m ²
10 ⁻⁶	10 ¹⁸	600 m ²
10 ⁻⁷ (1μμ)	12 ²¹	6000 m ²
10 ⁻⁸	10 ²⁴	60000 m ²

膠質微子の内250 μμ以上の直徑を有するものを Micron といひ、6—250 μμの間の直徑を有するもの (Ultra-顯微鏡にて認識し得るもの) を Submicron、6 μμ以下のものを Amicron と呼ぶ

1 Lyophile Kolloide 2 Lyophobe Kolloide

第一章 膠質性溶液の性狀

1. 比重

膠質性溶液の比重は分散相及び分散媒の比重より直にこれを算出すること能はず。これ一般に分散體の容積は分散相及び分散媒の容積のに相當せざるが爲めにして、多くは容積の收縮を伴ふ。最もその縮小の度は二相の可縮性¹にも關係し、可縮性大なるものは縮小の度も亦從て大なり。その外分散相の比重は分散度の大小によりて異なる。

通常分散相と分散媒とはその比重互に異なるを以て、分散度小なるものにありては時の経過と共に自然に分離するこゝを得べく、又廻轉沈澱器を使用すればこの作用を早むるこゝを得べし。而して分離の速度は二相の比重の差、分散媒の内抵抗の外、尙大に分散相の比表面の大きさに關係し、比表面増大する時は分離の速度遅緩す、然れども硫酸-Magnesiumの溶液の如き晶質性液にても廻轉沈澱法により終には結晶の沈澱を分離せしむるこゝを得べしと云ふ。

2. 分子濃度

晶質性溶液に於て種々の性狀例へば沸點上昇、結氷點降下、蒸氣壓減少、彌散作用、滲透壓等は全くその中に含有せらるる溶質の濃度に比例すること恰かも瓦斯の壓が瓦斯の濃度に比例するが如し。故に瓦斯に於ける Avogadro の法則を應用し、これら性狀が濃度より受くる影響を測定して溶質の分子量を推定することを得、然れども分散度減少する時はこれらの性狀よ

1 Kompressibilität

り分子量を測定すること困難なり、蓋し 1. これらの性狀の呈する數値極めて僅少にして測定に誤差を生じ易きことその困難なる原因の一、2. 分子性分散體の如くこれら性狀に於て比較的大なる數値を有する物質が少量にても混入する時はこれが爲大なる誤差を蒙るこれその二なりと雖も殊にその主なる原因は 3. 溶液の化學的組成全く同一にして然かも種々なる分散度の溶液を作り得るにあり、故に分散度を異にする溶液より推定する分子量は種々の異なりたる値を有するを以て一定の分子量を定むること能はず。

3. 滲散作用

Graham は一般に滲散作用は晶質性溶液に特有の現象にして膠質溶液はこれを有せざるものと考へしも實際には膠質性溶液にも亦滲散作用を認む、唯その速度が晶質性溶液に比し甚だ遅々たるに過ぎず、膠質性溶液に於ては滲散作用遅緩なるに伴ひ動物膜を通じて透析する機能も亦晶質性溶液に比すれば遙かに困難なりとす。この性狀により動物膜を用ゐて膠質性物質と晶質性物質とを區別することを得、これを透析法と云ふ。

4. 滲透壓

膠質性溶液の滲透壓は晶質性溶液に比すれば些少なり。例へば膠性鐵水酸化物溶液の滲透壓は下表に示すが如く 8.86% の濃度に於ても尙僅かに 1% 蔗糖溶液の有する滲透壓の 30 分の 1 に過ぎざるが如し。

水酸化鐵%	滲透壓(水の高 cm)
1.08	0.8

2.04	2.8
3.05	5.6
5.35	12.5
8.86	22.6

この表によりて明なるが如く溶液の濃度増加すると共にその滲透壓は上昇するも晶質性溶液の場合と異なり、兩者の間に比例の成立を見ず、又 Moore 及び Roaf 等が膠の溶液に就て實驗したる結果によれば滲透壓は温度と共に増減すと雖もその増減の度は絶対温度に比例するよりも遙かに大なる變化を呈す。

これら濃度及び温度に對する關係以外に膠質性溶液の滲透壓はその溶液の歴史によりて甚しく變化す、膠溶液を一旦 70—80° に加熱したる後 25° に冷却せしめしものは豫め高温に接せしめざりしものに比しその滲透壓の値甚だ高く、數日の後始めて平常の價に復歸するを見るべし。これ蓋し膠質性溶液中に存する大なる分子團は高温に遇ひて分解し多數の分子となり、かくの如き分子は又温度の降下するに従ひ漸次集合して原の如き分子團に變ずるもその速度迅速ならざるを以て直に該温度に對する平衡値に達する能はざるに基づくものならむ。Lillie¹ の實驗によれば膠溶液若くは蛋白質溶液の呈する滲透壓は蔗糖その他非電解物の添加によりて影響を受くることなきも、酸及び滴の存在はこれを増加せしめ、鹽類の存在は甚しくこれを降下せしむること次の表に示すが如し。これ蓋し分散度に變化を及ぼしたる爲めなり、かの蛋白質溶液に多量の鹽類を加へたる時蛋白質が粗大なる沈澱となりて析出するは分子集合の著しく増大し

¹ Lillie: Am. J. Physiol. 20, 127 [1907]

鹽類の影響

1.25% 卵白素		1.25% 膠	
鹽	滲透壓 mmHg	鹽	滲透壓 mmHg
—	18.0	—	5.9
$\frac{N}{96}$ NaCl	6.8	$\frac{N}{96}$ NaCl	2.8
$\frac{N}{96}$ KNO ₃	7.8	$\frac{N}{96}$ NaBr	3.1
$\frac{N}{12}$ NaCl	3.25	$\frac{N}{96}$ NaJ	3.4
$\frac{N}{12}$ KNO ₃	3.0	$\frac{N}{96}$ NaNO ₃	3.0

たる爲めなり。又 Reid は幾回も濃厚なる鹽液を用ゐて蛋白質を反復沈澱せしめ精製したるにその滲透壓減少するを認めたり。これ鹽類の爲めに集合したる蛋白質の状態が溶解後尙暫時繼續せしものならむか。

5. Brown の運動

直徑 3—5 μ 以下の大きさを有する分散體微子は液体内に於て絶えず或一點を中心として特異の顫動を呈す。その狀轉するが如く、顫るが如く、踊るが如く、飛ぶが如く、跳るが如し、これを Brown の運動と名づく。この運動は分散媒の分子が多數に分散相微子に衝突することに基因し、その衝突の度数が或る瞬間には一方に多く、又次の瞬間には他の方面に多きが爲めに種々なる方向に翻轉するものと想定せらる。その速度は一に分散相微子の容積に關係を有しその化學的性状には何等の交渉なく、又溫度及び溶媒の内抵抗によりて變ず。膠質溶液の安定性は此 Brown の運動による所大なり。

1. 振幅は微子の容積小なるもの程大にして且つ略分散媒の内抵抗に反抗す。

2. 振動週期は振幅に正比して變化す。従て一定大の微子の有する速度は常に不易にして分散媒の性状によりて變化せらるることなし。

3. 速度は微子の容積小なる程大なり。微子の直徑 0.4—1.3 μ を有するものは約 3.8—2.7 μ の速度を示し、微子の直徑 3 μ に達するものは纔に運動を認むるに過ぎず、その直徑 4 μ なるものに至りては全く運動せず。一般に 10—50 $\mu\mu$ の直徑を有する金屬溶液は 100 $\mu\mu$ 以上の速度を有するを常とす。溫度上昇する時は運動も亦活潑となる。最もこの時分散媒の内抵抗が輕減することも亦主なるべし。

Brown の運動は可視性たるを不可視性たるを問はず何れの容積を有する微子にも等しく認めらるる所のものにして微子の大小小なる時は其速度極めて大に、微子の大小大となれば速度遅くして遂に之を認むること難きの差あるに過ぎず、溶液中に存する總ての微子は互に衝突し互に其動的-Energi を授受して終に各々同等の Energi を含有すと考へらる、之れ Energi の等配律の説く所にして恒溫にて熱性振動を營む微子は其大きさに關係なく皆同等の動的 Energi を有し従つて同じ動的 Energi にては大なる微子は速度小に、小なる微子は速かに運動すべきなり。

Energi 等配律によれば振動微子系中の一微子の速度を知る時は任意の大きさを有する微子の速度を算出するこゝを得。例へば室溫に於ける水の分子の平均速度を 150 m/sec. と假定すれば 0.4 μ の直徑を有する微子の平

均速度は次の如くして測定するを得べし。

m_1 を大微子の質量; m_2 を水分子の質量
 C_1 を大微子の速度; C_2 を水分子の速度とすれば

$$\frac{1}{2} m_1 C_1^2 = \frac{1}{2} m_2 C_2^2$$

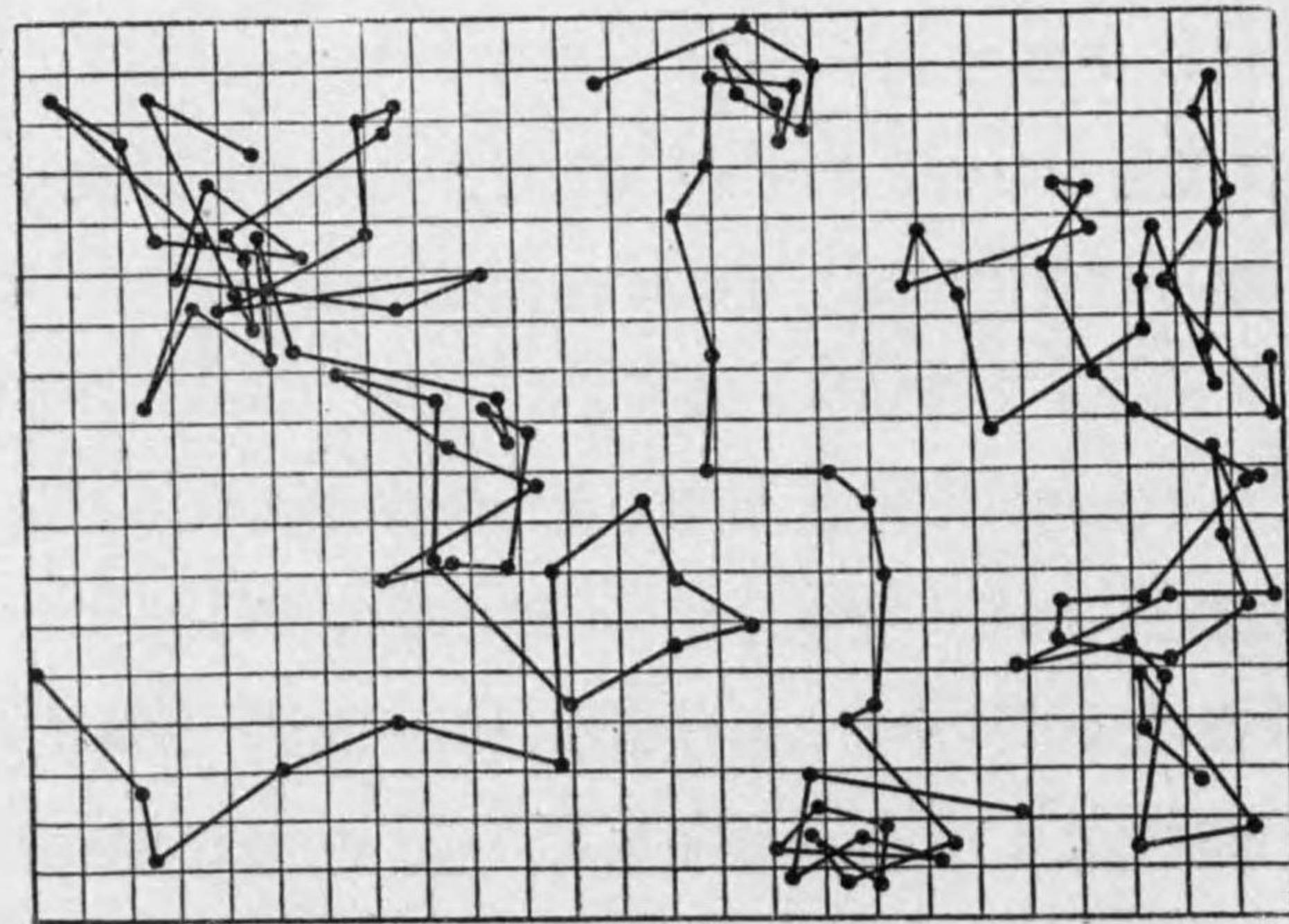
$$C_1 = C_2 \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}$$

$$\text{而して } m_1 = \frac{4}{3} \pi (0.2)^3 \times 10^{-12} \delta$$

$$m_2 = 1816.05 \times 10^{32}$$

此處に δ は微子の密度なり、假りに之を 1 と考ふれば C_1 は計算により約 0.4 cm/sec なる。

然れども實際に此の如き大きさを有する微子を顯微鏡下に檢する時は其速度約 0.0004 cm/sec にて理論値の千分の一に過ぎず、一見理論値と大なる差違ある如く見ゆるも衝突頻繁なる微子の眞の速度を測定するには 1 秒の百萬分の 1 以内の時差を以て觀測すべきに實際の觀測には比較的大なる時を隔てて漸く施行したるものなるを以て此時に測定したる運動距離は幾



第 3 圖

千回の輕微なる千鳥様行程の結果の水平轉位の度を示すに過ぎざるに因りて起る誤なり。

微子の大小なるに従ひ其運動の速度及び行程距離増大するを以て膠質性溶液の如き場合には Brown の運動甚だ著明となるは容易に首肯せらるる處なり、此方面の研究は Ultra-顯微鏡の發明により殊に助長せられたり。

Brown の運動を研究するに便宜なる方法は地球引力の影響の下にある振動微子系の配置を測定するにあり、此際には地球引力は總ての微子を器底に沈定せしめんとし、Brown の運動は微子を系中に汎く分布せしめんとするは明かにして此の相反する二傾向の平衡状態として微子は系中に不均一に配置せらるるに至るべし、此方法は初めて Perrin (Compt. rend. 146, 967 [1908]) により用ゐられたる處にして Perrin は雌黃及び乳香の大小同等なる微子を水に浮遊せしめたるものに就きて研究せり、其定量的關係は瓦斯の長櫛内の種々の高さに於ける瓦斯の密度の差違が地球引力の作用によりて生ずる時と同じ考察によりて明かに之を了解することを得。

P_0 及 D_0 を瓦斯櫛の器底に於ける瓦斯の壓及密度とし、 P 及 D を或高さの處に於ける相當値とする時は Boyle の法則により

$$D = \frac{P}{P_0} D_0 \dots\dots\dots (1)$$

尙壓が P なる處の點より少し高く上る際の壓の變化を考ふるに

$$-dP = gD dx$$

此處に g は大地引力なり、此 D に (1) 式を置換すれば

$$-dP = \frac{PD_0}{P_0} dx$$

故に

$$-\int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = \frac{D_0}{P_0} g \int_{x=0}^{x=x} dx$$

$$\ln \frac{P_0}{P} = \frac{D_0}{P_0} gx$$

瓦斯の密度に $\frac{P_0 M}{RT}$ (此處に M は分子量, R は瓦斯恒數, T は絶対溫度) を置換すれば

$$x = \frac{RT}{gM} \ln \frac{P_0}{P}$$

恒温にては瓦斯の壓は單位容積内分子數のみの函數として表はさるるが故に器底に於ける單位容積中の分子數を n_0 , 器底より x 丈高き處に於ける分子數を n とすれば

$$x = \frac{RT}{gM} \ln \frac{n_0}{n}$$

膠質溶液に於ては分散相の分子量を

$$M = \frac{4}{3} \pi r^3 (\delta - \delta_n) N$$

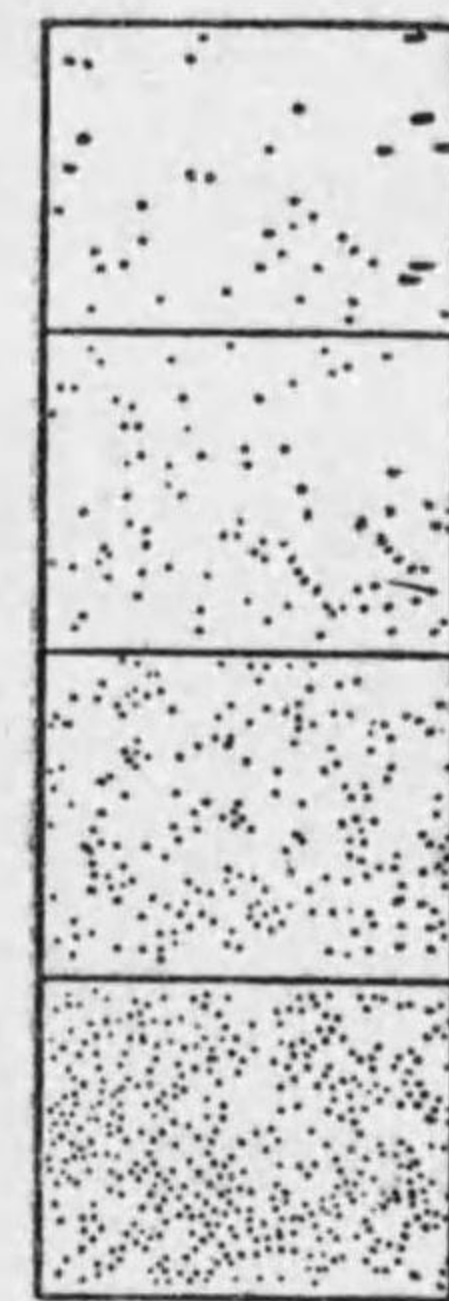
として表はし得べし, 但し此處に δ は微子の密度, δ_n は介劑の密度, N は Loschmidt の恒數なり, 従て膠質性溶液の場合に於ては微子の分配關係は

$$x = \frac{RT}{\frac{4}{3} \pi r^3 (\delta - \delta_n) Ng} \ln \frac{n_0}{n}$$

故に直徑大なる微子より形成せらるる系内にては器底より比較的小なる距離に於て既に大なる濃度の差(即單位容積内の微子

數の差)を認むべし.

Perrin は乳香浮遊體を顯微鏡下に置き種々の高さに於て微子の數を觀測したり, 其結果の一例を圖によりて示す, 又 5μ の高さに於ける微子の數を 100 として他の高さに於ける微子の數の觀測値及上式によりて計算したるより理論値とを表にて示せば下の如し.



第 4 圖

高さ(μ)	微子の數	
	實測値	計算値
5	100	100
15	43	45
25	22	21
35	10	9.4

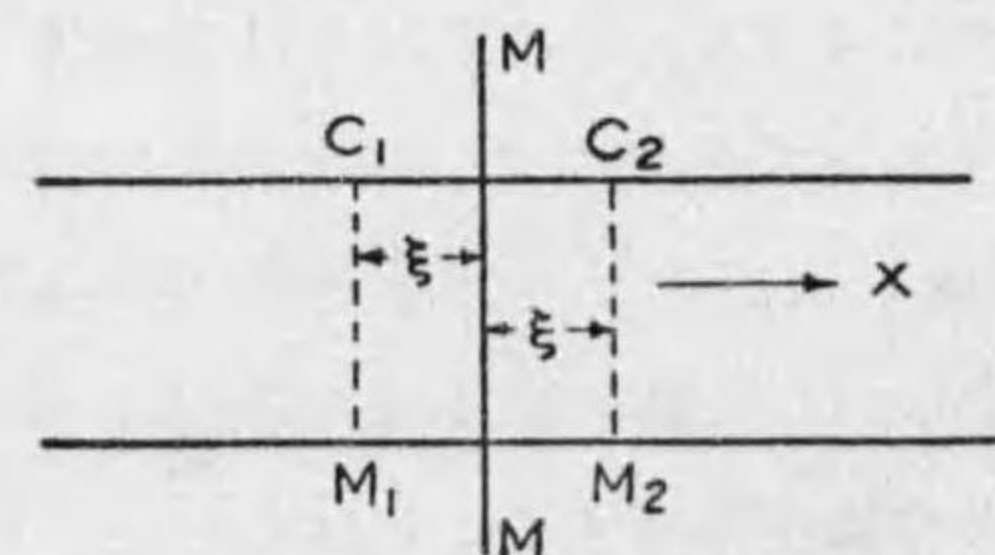
尤も微子の大き極めて小となる時は此關係を簡單に認むること能はず, 例へば 20μ 直徑を有するの微子よりなる膠質性金液に於ては器底より 10 cm の高さに於ては單位容積中の微子の數は器底に於けるもの $\frac{1}{10}$ に減すべきに實際にては微子の數の差に斯の如き差違を認むることなし, 之れ微子の沈定の速度遅く平衡の状態に達せざるが爲にして較上の大きを有する膠質性金微子が 10 cm の距離を沈下するに要する時間を Stokes の法則 ($\mu = \frac{2}{9} \frac{r^2(\delta - \delta_n)g}{\eta}$ 此處に μ は沈下微子の速度, r は其半徑, δ は其密度, δ_n 及 η は介劑の密度及粘稠度, g は大地引力の加速度) に従ひて計算する時は約 7 年の歳月を要することとなる.

膠質性溶液の特性の一は其彌散係數の著しく小なるにあり, 之れ一に其微子の動的振動の小なるが爲めにして微子の動的振

動と彌散速度との間の定量的關係は Einstein (Z. Elektrochem. 14, 235[1908]) によりて研究せられたり。顯微鏡若くは Ultra-顯微鏡下に膠質微子の呈する Brown の運動は運動微子の真正速度を呈するものに非ざることは既に説けるが如し、而して膠質微子の運動は介劑分子との衝突により起るものなるが微子の大き著しく大なれば周圍に於ける衝突數は同じく従て其結果として運動を見ざるも微子の大小となれば總ての方向よりの衝突數同一となる可能性減少し従て膠質性微子の運動の性質は全く混沌にして一定の方向に動く傾向を有せず。

Ultra-顯微鏡の下に膠質性微子の通過する距離を一定時の間隔を置いて測定するに其距離は一樣ならざるを見るべし、之れ膠質微子の運動は直視の方向に平行する平面内にも起り得べく吾人に認めらるるは單に水平的轉移に過ぎざればなり、然れども此膠質微子の水平的轉移を一定時間觀察する時は之より物質の動的説を實驗的に研究する重要なる材料を得べし。

膠質性微子の水平轉移は一樣ならざれども Maxwell の速度分配律を用ゐて平均水平轉移を測定することを得、此平均水平轉移と彌散度との關係を考察せんとす。



第 5 圖

M なる平面を横ぎる彌散作用を考ふるに M を通過し得る膠質

微子は M よりも ξ 以内の距離にあるを要す、且つ系中均一の濃度に於て存在する時は M 面を左より右に又は右より左に通ずる微子の數は全く等じかるべし。若し之に反し M_1 面に於ける微子の濃度は C_1 , M_2 に於ける濃度は C_2 にして互に異なる時は右に彌散する度は $\frac{1}{2} \xi C_1$ に比例し、左に彌散する $\frac{1}{2} \xi C_2$ に比例す $\frac{1}{2}$ なる因子は微子が右にも左にも運動する可能性等しきを示す。

故に彌散度は

$$\frac{1}{2} \xi (C_1 - C_2) \dots \dots \dots (1)$$

に比例すべし。

今 ξ は短かき時の間隔に於て測定せられ其値従て極めて小なる時は (x を彌散線に沿ひたる距離とすれば)

$$\frac{C_2 - C_1}{\xi} = \frac{dC}{dx}$$

$$\therefore C_1 - C_2 = -\xi \frac{dC}{dx}$$

之を (1) に入れば

$$-\frac{1}{2} \xi^2 \frac{dC}{dx}$$

は M 平面を通過する微子の數を示すべし。

従つて單位時間には

$$-\frac{1}{2} \xi^2 \frac{dC}{dx}$$

となる、然るに定義により彌散係數(D)は濃度差率 $\frac{dC}{dx}$ が 1 に等しき時、單位時間に一定平面を通過する微子の數なるを以て

$$D = \frac{1}{2} \frac{\xi^2}{t} \dots \dots \dots (2)$$

此關係は明かに彌散と微子の動的運動の間に密接なる連結

あるを指示するものなり、且つ一定温度にては彌散係数は一定溶液にては恒数となるにより

$$\frac{\xi^2}{t} = K$$

即ち平均水平轉位の度は観測時の平方根に比例す。

Einstein 及 Smoluchowski は Brown の運動と其滲透壓の原因として考へ數學的解析により轉移速度と微子の大き介劑の粘稠度、観測時等の間に次の關係あることを明かにしたり。

即ち微子が運動する速度は (μ)

$$\xi = \sqrt{t} \sqrt{\frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{3\pi\eta r}}$$

但し此處に

ξ は水平轉移度

t は轉移に要したる時間

R は瓦斯恒数

T は絶対温度

N は 1g 分子内に存する分子數

η は介劑の粘稠度

r は微子の平均半径

今其推理を探ぬるに一微子の運動する速度 (u) は

$$u = \frac{k}{F} \dots \dots \dots (3)$$

此處に k は運動を起さしむる力、 F は摩擦的抵抗とす、従つて濃度 C なる溶液中の總ての微子が一平面を通過する彌散の速度は

$$u = \frac{1}{CN} \frac{K}{F} \dots \dots \dots (4)$$

此處に K は全微子に働く力にして N は Avogadro の恒数なり、且つ K は滲透壓の差率に等しと看做し得。

$$K = - \frac{dP}{dx}$$

又 $P = RTC$ なるが故に

$$K = - RT \frac{dC}{dx} \dots \dots \dots (5)$$

(5) を (4) に插入すれば

$$uC = - \frac{RT}{NF} \frac{dC}{dx} \dots \dots \dots (6)$$

今粘稠度 η なる介劑中に於て半径 r を有する運動微子が受くる摩擦抵抗律 $F = 6\pi\eta r$ を (6) に入れば

$$uC = - \frac{RT}{6\pi N \eta r} \frac{dC}{dx}$$

uC は單位時間に想像面を通じ彌散したる物質質量にして此値は單位濃度差率 $\frac{dC}{dx} = 1$ にては彌散係數 D に相當す。

故に

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r}$$

之に (2) の關係

$$D = \frac{1}{2} \frac{\xi^2}{t}$$

を入れれば

$$\xi^2 = \frac{RT}{N} \cdot \frac{t}{3\pi\eta r}$$

となる従て

$$\xi = \sqrt{t} \sqrt{\frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{3\pi\eta r}}$$

此處にて彌散度の測定より微子の大きさを算出することを得べく又微子の大きさを知ればNの値の決定に用ゆることを得べし。

Perrin は上述したる如く同一の大きさ有をする雌黄(Gamboge)及乳香(Mastix)浮遊體の水平轉移度を30秒毎に觀測し之を Einstein の式に挿入してNの値を算出したるに理論値と可なりよく一致するを認めたり之れ Brown の運動が分子性衝突の結果として表はるることを明かに證するものなり。

6. 濾過性

液體中に浮遊する物質は一般に濾紙を用ゐて液體より分離することを得れども、膠質性溶液の如く分散相の大きさ小なる時は濾紙によりてこれを抑留すること能はず。然れども Collodium, 膠等より成れる緻密なる膜を使用する時はその網目細小にして完全に分散相を分散媒より濾別することを得るのみならず網目の大きさ異なる膜を使用する時は種々の膠質を濾別することを得。

Bechhold¹ は濾紙を浸すに氷醋酸に溶解したる Collodium を以てし、Collodium の濃度を變化して種々の孔径を有する濾紙を作り、又は濃度異なる膠を浸したる濾紙を Formaldehyd にてかためかくの如き濾紙を用ゐて種々なる大きさの微子よりなれる膠質を互に分離することを得たり(Ultra-濾過法)。かくの如き方法によりて各膠質微子の大きさを檢したる結果によれば、一般に無機膠質は有機膠質より大なる微小體よりなることを知り、又蛋白質溶液はその微分子大なるもの程硫酸安門にて容易に沈澱することを認め得たりといふ。

¹ Bechhold: Z. physik. Chem. 60, 257 [1907]

Bechhold の擧げたる各膠質分散度の序列は次の如し。但し初めに掲げたるものは分散度小にして微子の容積大に、後に至るに従ひ分散度大となり晶質性溶液に近づくものなり。

伯林青	膠(1%)
膠性白金(Bredig)	Hemoglobin(1%)
膠性硫化砒素	血清-Albumin
膠性水酸化鐵	Protalbumose
乾酪素(乳汁内)	膠性硅酸
Diphtheri-毒素	Lysalbin-酸
膠性金(約40 $\mu\mu$)	Deuteroalbumose
膠性酸化着鉛(Paal)	Lackmus
膠性銀(Collargol)	Dextrin

7. 光學的性状

一般に異なる物質は異なる光學的性状を有するを以て異相系は色彩、屈折度等より直ちにこれを鑑別することを得。膠質性溶液にて微濁及び螢光を認むるものあるは蓋しこれが爲なり、然れども分散度増すに従ひこれを識別すること漸次困難となり直径20 $\mu\mu$ 以下となる時は、終に肉眼上全く透明なるものあり。かくの如き分散體に強度の光線を射入せしめて、傍よりこれを眺むる時は光線は各小體の爲めに分散せらるるを以てその通路は輝きて見ゆ、この現象を Tyndall の現象といふ。Tyndall の現象は Zsigmondy 及び Siedentopf により案出せられたる Ultra-顯微鏡にて尙明に認むることを得べく、Tyndall の現象は唯その溶液中に浮遊小體の存在を示すに過ぎざれども、Ultra-顯微鏡を以てすれば個々の微分子の所在を追究し且つその數を枚擧することを得べし。普通顯微鏡にては僅々直径0.1 μ 以上のものならざ

れば認むることを得ざるも、この Ultra-顕微鏡を用ゆれば $6\mu\mu$ のものも優に之を認識するを得べし。

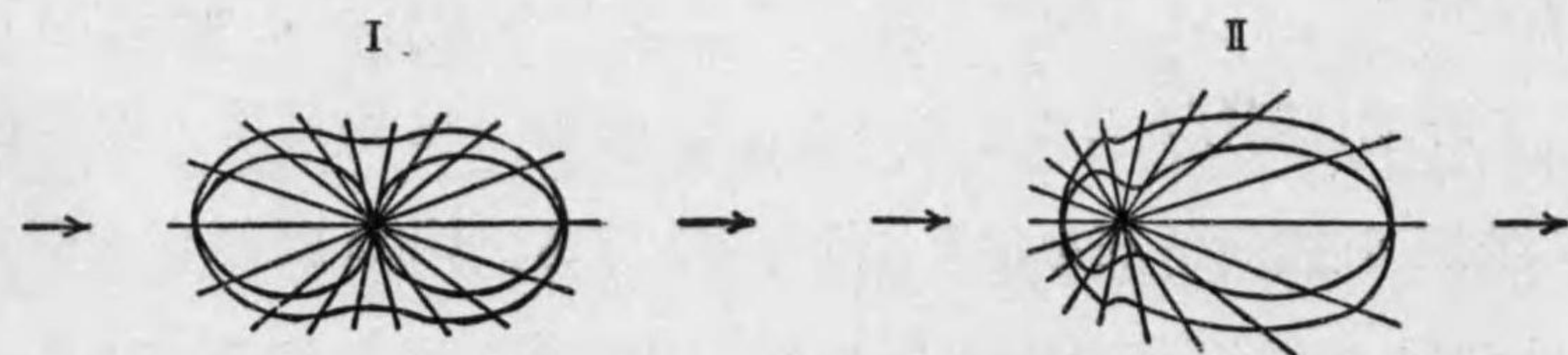
Tyndall の現象は光線が其波長よりも小なる大きさを有する微子を照射する時起る現象にして此時散光せられたる光線は同時に偏光を蒙む。Rayleigh は此時散光せらるる光の強度 I は波長 λ 、微子の大きさ T 、及び微子と観測者との距離 r の函数にして散光の振幅は $T/\lambda r$ に比例し従つて光度は λ^2 に反比例することを算出したり、Rayleigh に従へば投入光線が非偏光なる時は投入光線と β 角を爲せる方向に於ける散光の光度は

$$A^2 \frac{(D' - D)^2}{D^2} (1 + \cos^2 \beta) \frac{m\pi T^2}{\lambda^2 r^2}$$

なり、此處に A^2 は射入光線の光度、 D' 及 D は微子及介劑の密度、 m は微子の數なり。

但し此關係は微子が電氣の不良導體なる時に限る、此式により硫黃、乳香、雌黃等の水溶體が青色の Tyndall 光を發生するを理解することを得べし、Rayleigh は蒼空の色の原因も空氣の分子、其比重の差等にて起る Tyndall の現象に歸せり。

電氣の良導體にては Rayleigh の式は當て嵌まらず、金の水溶體等の場合に對し Mie (Ann. Physik, 25, 377, 1908) は説を立て微



第 6 圖

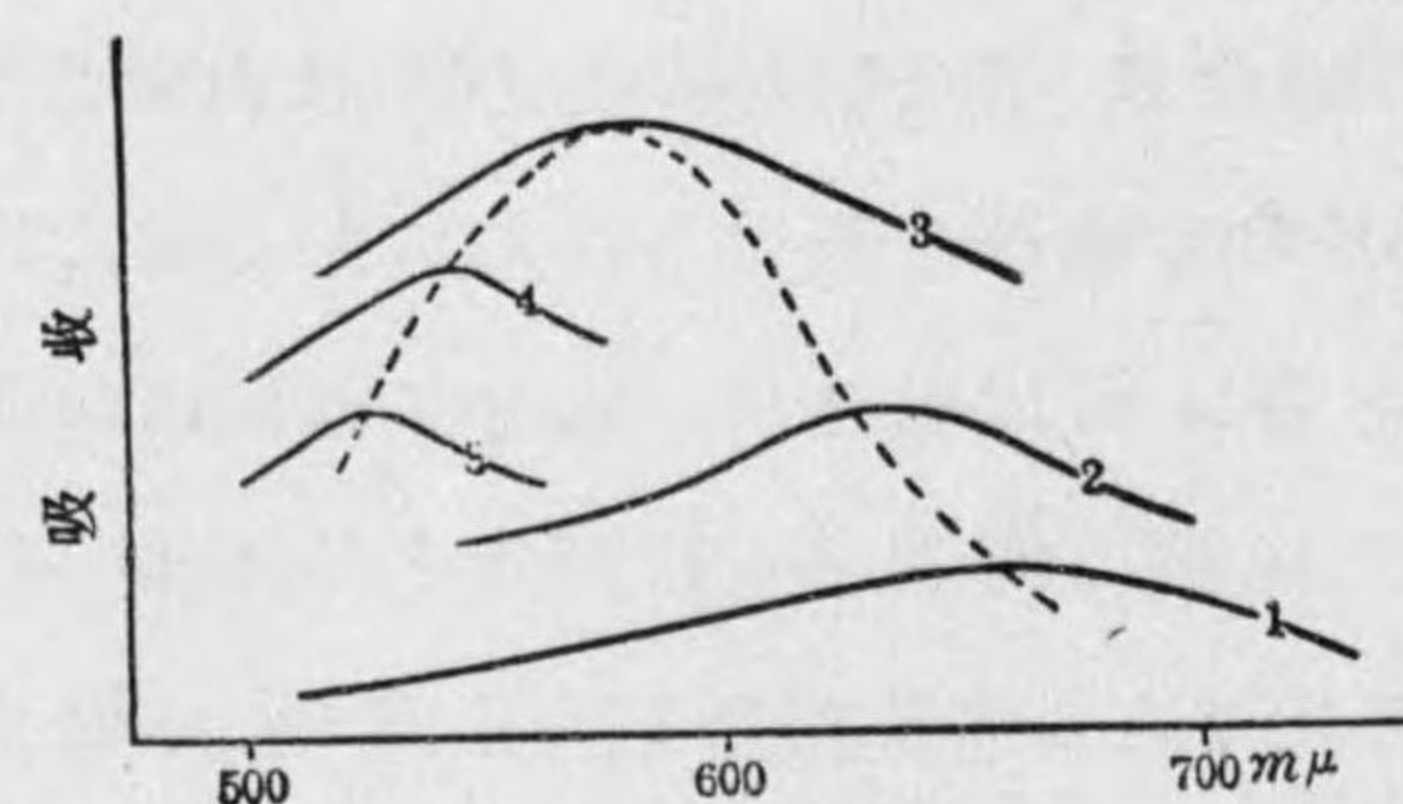
子の大きさと Tyndall 光の偏光との關係を論せり、即ち第 6 圖に於て中心の點は何れも金微子を示す、矢は光の微子に衝突する方向を表はす、各方面に届けられたる光の強度を外圍曲線圖内の Radius vector の部にて表はし、内在曲線にて遮斷せられたる部を偏光せられざる部とす、従て其差が偏光せられたる大きさを示す、第 I 圖は極めて小なる微子に於ける状態にして光は其方向と直角の方向に於て完全に偏光せられ、他の方向には一部の偏光を受く、第 II 圖は大なる微子に對する状態にして此際には如何なる方向にも完全に偏光せらるることなく、且其極大偏光の方向は光線の方向と約 120° の角を形成す。

膠質性溶液の色彩は上に述ぶるが如く散光によりて影響せらるる所ありと雖も多くの場合には其光度は微子によりて吸収せられたる光に比して大に弱し、故に膠質溶液の色は主として微子自身の特殊吸収により發生し、Tyndall 光線は單に色彩の亞因たるに過ぎず。

微子による吸収の度と微子の大きさの間にも亦一定の關係あり、例へば金水溶體は初め赤きも、凝固して微子の大きさなるに従ひ青變するが如し、然れども之は單に大きさのみに基因するものに非ざる如く青くして且つ赤き金微子よりも尙小なるものを作成することを得、之れ單一體が二重體、三重體……等を形成する時其表面球形をなさず又其密度も全體として變化するが爲ならむ、Zsigmondy は單一體よりなれる金水溶體は微子の大きな時も尙赤色を呈すと稱せり。

微子が單一體として存する時微子の大きさと光の吸収との關係

を見るに小となるに従ひ吸収の極大値は短波長に偏移すると同時に極大値は初めは増大し後減少す、従つて色の強さは初め増大し後減少す。



第 7 圖

圖中1は最も粗き金水溶液にして、5は最も分散度大なる水溶液の吸収を示す。

8. 電氣的性状

化學的に異なる相が互に觸接する時はその間に電位の差を生ず、殊にこの現象は膠質性溶液の如く比表面を有すること大なるものに於て明かにして分散相は陽電氣若くは陰電氣を帶ぶ、例へば水溶液に於て、

a. 水酸化鐵、水酸化-Aluminium 及び Methyl-紫、Methylen-青、Magdala-赤等は陽電氣を帶び、

b. 金、銀、白金、總ての金屬硫化物、及び Anilin-青、Indigo、Methylanilin-綠、Eosin、Fuchsin 等の色素、Mastix、Kaolin、炭 Gom、澱粉、Tannin、Karamel 等は陰電氣を帶ぶるが如し。

電氣的移動. 膠質性溶液に大なる電位差を有する陽陰電

極を入る時は分散相はその帶ぶる電氣の性質に従ひて運動し、陽電氣を帶びたる微子は陰極に移行し、陰電氣を有する微子は陽極に集まる。かくの如き現象を**電氣的移動**¹と稱す。

今諸種膠質微子が1 cm 毎に1 Volt の電位の差ある電氣場に於て有する進行の速度 u の價及び分散相及分散媒間の電位の差を擧れば次の如し。

水溶液の種類	微子の大きさ	進行速度 u cm/sec	ζ Volt
硫化砒素	50 $\mu\mu$	2.2×10^{-4}	-0.032
硅酸	1 μ	3.0×10^{-4}	-0.044
金	100 $\mu\mu$ 以下	4.0×10^{-4}	-0.058
白金	..	3.0×10^{-4}	-0.044
銀	..	2.4×10^{-4}	-0.034
鉛	..	1.2×10^{-4}	-0.028
水酸化鐵	..	3.0×10^{-4}	+0.044
油	2 μ	3.2×10^{-4}	-0.046

即微子の有する速度は微子の容積及び形狀に殆んど何等の關係を有することなし。ここに注目すべきはこれら微子の平均速度は Natrium-ion の速度 (4.5×10^{-4}) 及び Lithium-ion の速度 (3.6×10^{-4}) と相等しきことにして、これより分散體竄入の速度はその Micron なるも、Submicron たるも、將た Ion なるもを問はず大體に同一なることを推知するを得べし。

電氣的透液². 帶電浮遊體を隔膜の形に一處に固定せしめ其兩側の液中に陽陰兩電極を挿入する時は帶電體移動行はれざる代りに液は隔膜を通じ其一側より他側に進入す、此現象

¹ Elektrophorese ² Elektroendosmose

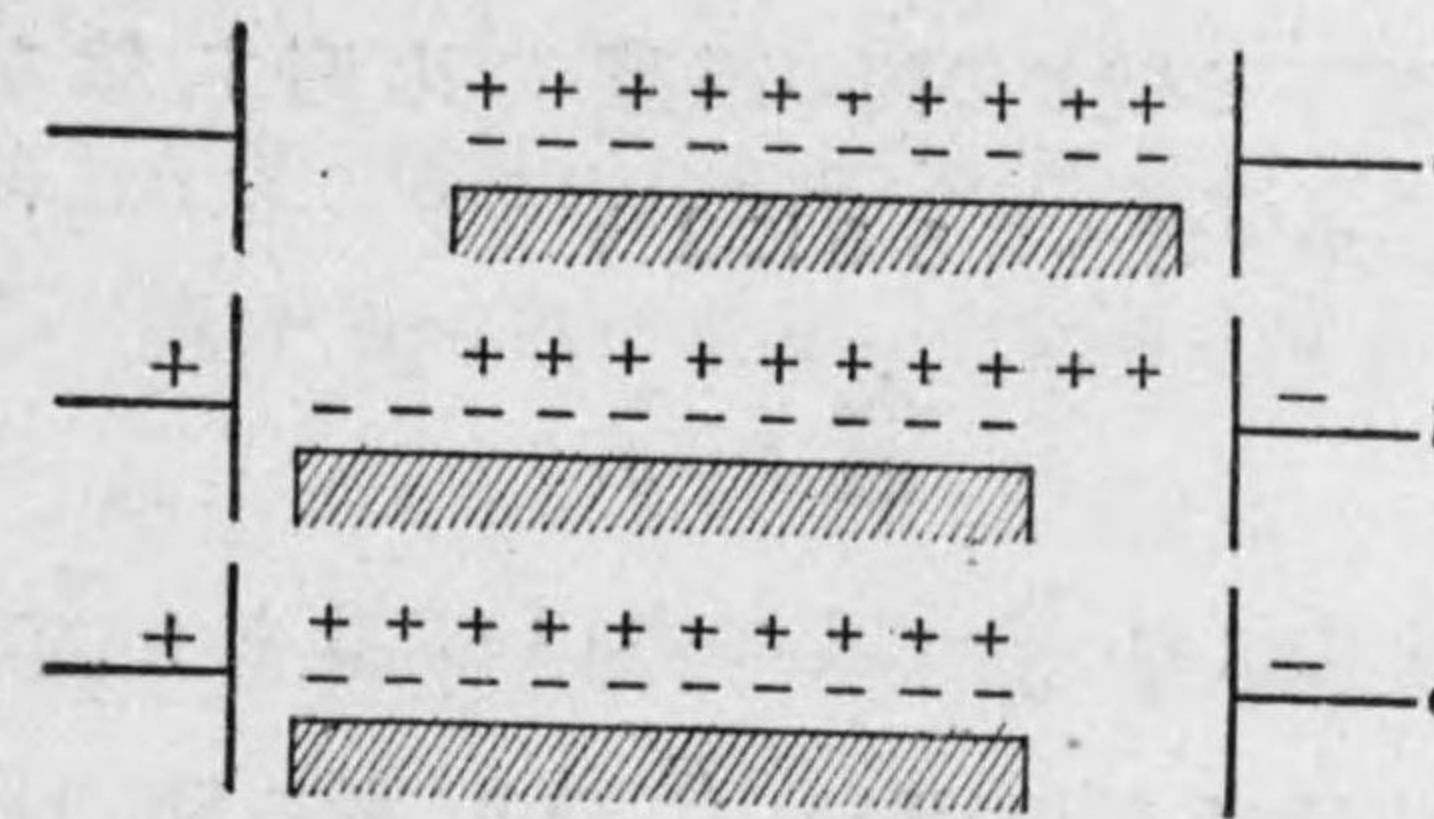
を電氣的透液¹といふ。例へばU状管の底部に素焼陶壁、膠化膠若くは膠化寒天にて隔膜を作成し管の兩腕に水を充たし其各々に電極を挿入する時は水は電流の爲めに動き一方の腕中の水面上昇す、此際其上昇の度(即U管兩側の液の高さの差)は電極に於ける電動力に比例し、透液の方向は隔壁が陰性に荷電せられたる場合には(水は陽性に荷電せらるるに因り)陰極に向ふ、但多くの物質は水中に於て陰性に荷電せらるるも、或種物質は陽性に荷電せられ此際には水は陽極に向ひて透入することあり、水中に諸種の電解質を加ふる時は隔膜の電荷に影響を與ふること多し、例へば酸は陰性隔膜の電荷を減じ陽性隔膜の陽性の度を高むるに反し、鹼は陰性隔膜を更に陰性ならしめ、陽性隔膜の電荷を減ずるが如し、是等の際電解質は少量にて著しき影響を表はし且つ隔膜と反對に荷電せらるる Ion の Ion-價が決定的の影響を與ふ。

膠質の電荷と電氣的移動及び電氣的透液速度との關係。

上に述ぶるが如く電氣的移動及び電氣的透液の現象は膠質微子若くは膠質性隔壁の帶電に伴ふ現象なり、然れども膠質微子は靜的に荷電せられたる圈の凝集體に非ず、其附近に檢電計を持するも何等の偏移を示さずして所謂 Helmholtz の電氣的二重層を形成するに過ぎず即微子に陰性荷を賦する Ion に対して常に同量の電荷量を有する陽性の Ion ある爲め系全體としては荷電せられざる觀を呈す、故に此電氣的二重層の二層間に迂りを生じ荷電層の位置の轉變ある時に限り電氣動的現象出現す

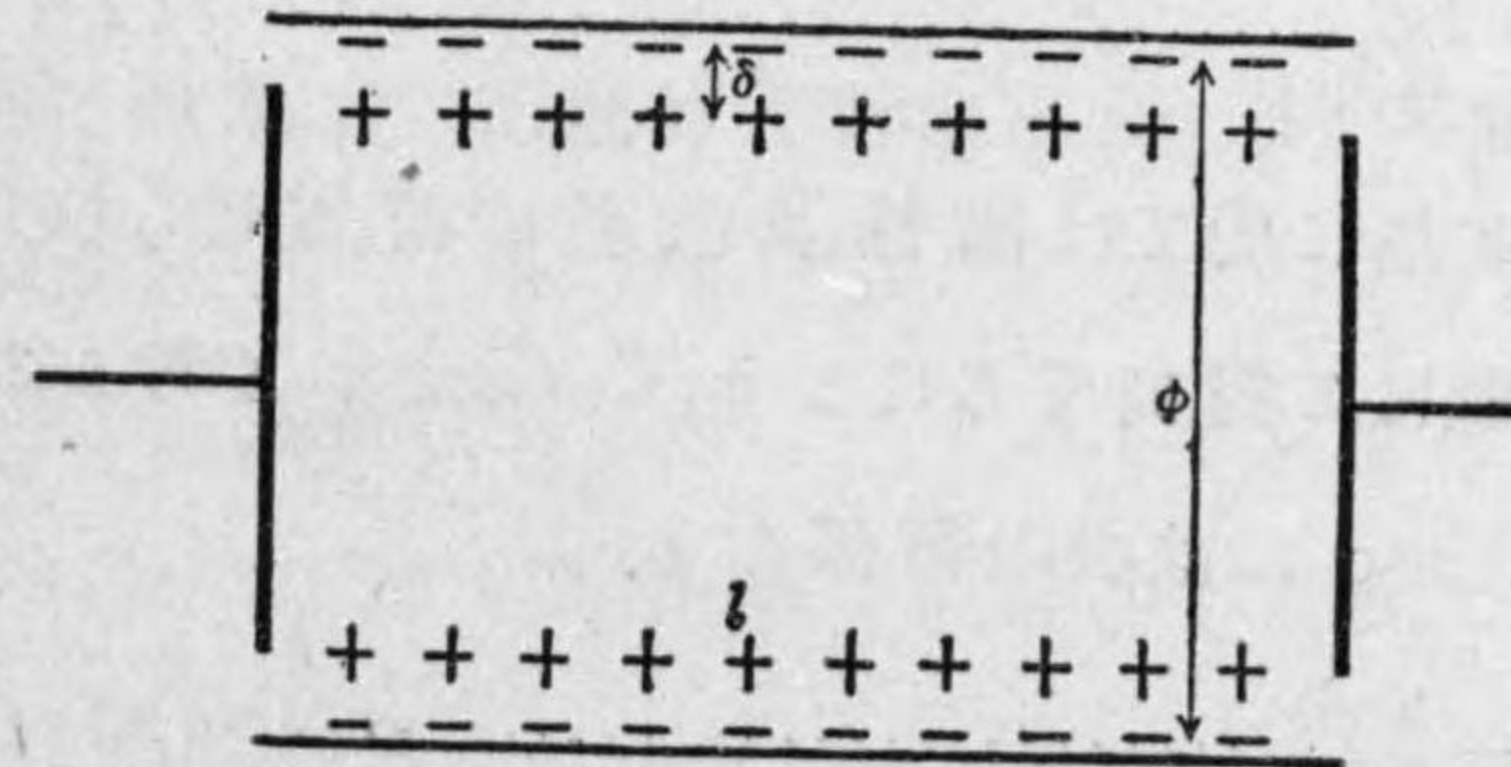
¹ Electroendosmose

るなり、例へば強力なる電壓差の影響を受けしむる時は陰性の層を有する微子は陽性極の方向に動き他の側には陽性電荷を餘す(圖中b)然れども是等遊離電荷は微子間液にて補償せられ(c)微子は重層と共に陽性極に動きたると同じ結果を生ず。



第 8 圖

電氣的透液の時運ばるる水の量と二重層の電位との間には一定の關係あり、之より水の量を測定してその量を推定することを得。



第 9 圖

今管壁が陰性に荷電せられ水の側の二重層は陽性なりとし、兩電極間の電差位を E 、距離を l 、管の直径を ϕ 、二重層の厚さ

を δ , 液の電氣的透液速度を u とす.

單位の時間に運ばるる液量 v は

$$v = \phi u \dots\dots\dots (1)$$

液が動きて u なる速度を有するは電力が摩擦力に打勝つが爲なり, 今摩擦力を考ふるに之は液の粘稠度 η 及速度の落差 $\frac{du}{dx}$ (此 dx は液の微子と壁との間の距離) に比例す. 然るに壁に面する二重層は動かすと考へらるるにより

$$\frac{du}{dx} = \frac{u}{\delta}$$

なり, 従て摩擦力は $\eta \frac{u}{\delta}$ にして式(1)により $\eta \frac{v}{\phi \delta}$ となる.

他方に於て電位落差は $H = \frac{E}{l}$ なり, 故に壁一平方 cm に存する電氣量を e とすれば單位面積毎に作用する電力は He なり, 故に摩擦力と電力とが對等になれば

$$He = \frac{\eta v}{\phi \delta}$$

即

$$= \frac{\eta v}{H \phi \delta} \dots\dots\dots (2)$$

電氣的二重層に於ては陽性及陰性に荷電せられたる兩層が互に δ なる距離にて對峙するにより Condensa と考ふることを得, 斯の如き Condensa には次の關係あり.

$$\zeta = \frac{4\pi \delta e}{D} \dots\dots\dots (3)$$

此處に ζ は二重層間の電位落差, D は二重層を距たつる介劑の Dieleki-恒數なり.

又 i を電流の強さ, κ を液の比電導とし, W を兩極間の全抵

抗とすれば Ohm の定律により

$$H = \frac{E}{l} = \frac{iW}{l} = \frac{i \frac{l}{x\phi}}{l} = \frac{i}{x\phi} \dots\dots\dots (4)$$

H の價(式4)及 e の價(式2)を式3中に置換する時は

$$\zeta = \frac{4\pi}{iD} \cdot \eta \cdot \kappa \cdot v.$$

を得. 之れ二重層の電位と, 電氣的透液現象の速度との關係を示す式にして式中他の項は直接に之を測定することを得るものなり.

電氣的移動の際移動の速度 u と二重層間電位との間の關係も亦前項と同様の考によりて之を誘導することを得べし.

即摩擦力と電方との間の平衡に對して

$$\eta \frac{u}{\delta} = He$$

即

$$\eta \frac{u}{\delta} = \frac{E}{l} e$$

此處に u は微子の速度を示す.

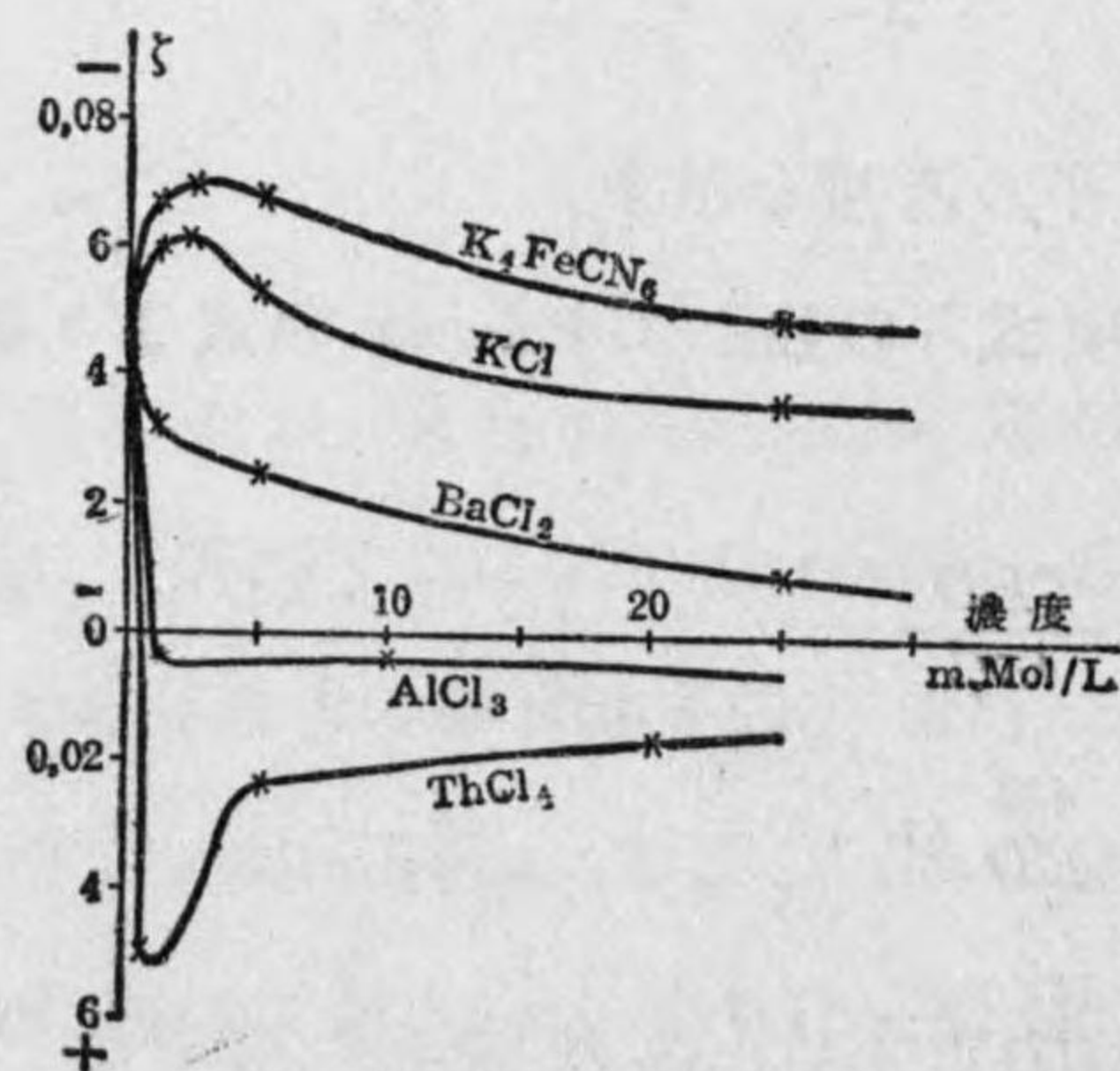
e の代りに前項式3の如く Condensa の式より誘導きたる値を挿入すれば

$$\begin{aligned} u &= \frac{\zeta ED}{4\pi \eta l} \\ \zeta &= \frac{4\pi l}{ED} \eta u \\ &= \frac{4\pi \eta}{HD} u \dots\dots\dots (5) \end{aligned}$$

Debye 及 Hückel (Physik Z. 25, 49, 1924) によれば微子が圓構なる時は上式を適用し得べく, 之に反し微子が球状をなせる時は式

中4なる数字の代りに6を用ゆべしといふ。式は兩極間の電位差 E が一定せる時は二重層の電位と電氣的移動速度 u とは比例するを示す。

とこ溶液内電解質濃度との關係。上述したる如く膠質微子及び隔壁の電荷は溶液内に電解質を添加する時其價を變ず、而して電解質の種類及び濃度により其關係稍々複雑なり、今水中に油滴が分散相として存在する際之に諸種の電解質を添加して電氣的移動試験を行ひ之よりこの價を測定するに圖解したる如く $K_4Fe(CN)_6$ の添加は油の負電荷を増加せしむるに反し $BaCl_2$, $AlCl_3$, $ThCl_4$ 等の添加は負電荷を減少せしむるのみならず $AlCl_3$ 及 $ThCl_4$ は反て油滴に正電荷を附與するを知るべし、又各種鹽化物が一定度までを減少せしむるに足る效力を表によりて表はせば次頁に示す如し。



第 10 圖

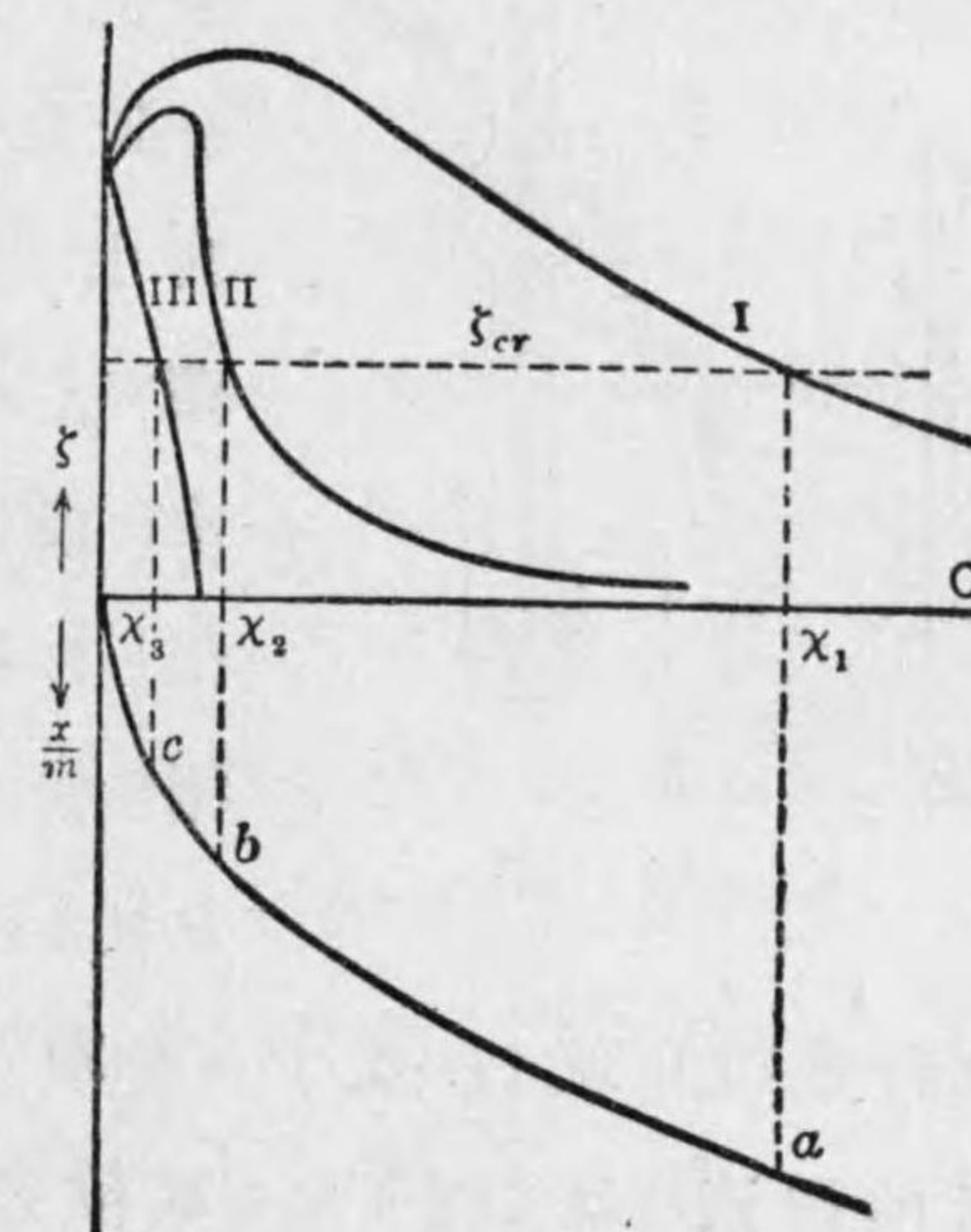
油-水仲面の電氣的電位を 0.046 より

0.037 に減じしむるに要する Millimol/liter 濃度

KCl	24
BaCl ₂	0.45
AlCl ₃	0.01
ThCl ₄	0.005

多價の鹽類がこの値に多大なる影響を有する事實は是等の陽 Ion により微子の正電荷が増加せらるることによりて説明せらる。

圖の上段は一價(I), 二價(II), 三價(III)の陽 Ion の種々の濃度がとに及ぼす影響を示せる ζ -C 曲線にして、下段は是等の Ion が吸著せらるる度は Mol 量に於て同じき場合に於ても電氣的の影響は一價, 二價, 三價となるに従ひ二倍及三價し従て多價の Ion は稀薄なる濃度に於て濃厚なる一價 Ion

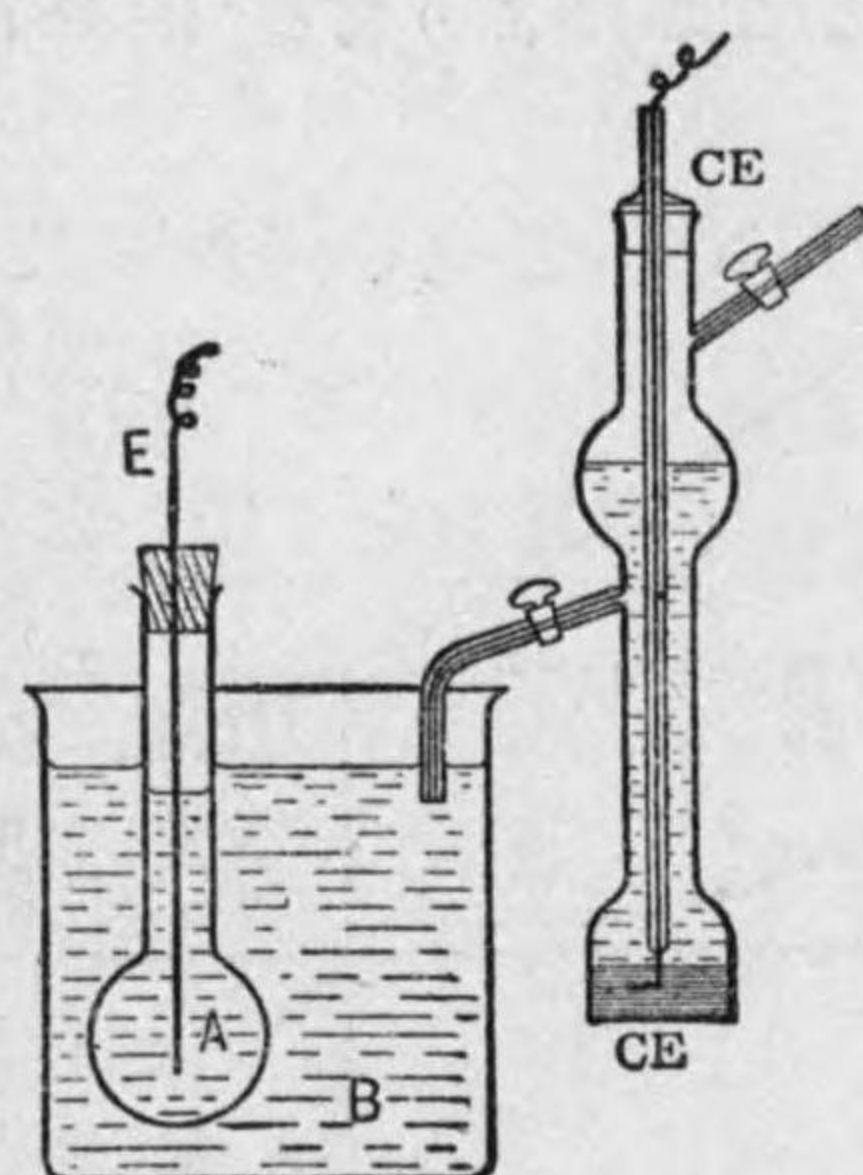


第 11 圖

と同等なる影響(とに對する)を與へ得ることを示す。

故に溶解せる電解質がこの値に影響を與ふる要因に二あり即
1. 固相と反對の電荷を有する Ion の價, 2. 該 Ion の吸著の度之なり、吸著せらるること大なる色素がこの影響を與ふること大なるは蓋し之が爲なり。

二重層の構造. Helmholtz は微子液界の電位落差は急劇にして二層は互に一分子の距離に於て對峙すと考へたりしが Freundlich 及 Rona (Sitz. Preusz. Akad. Wiss. **20**, 397 [1620]) 次で Gye-mant (Z. Physik. Chem. **103**, 260 [1922]) は落差徐々なることを主張せり.

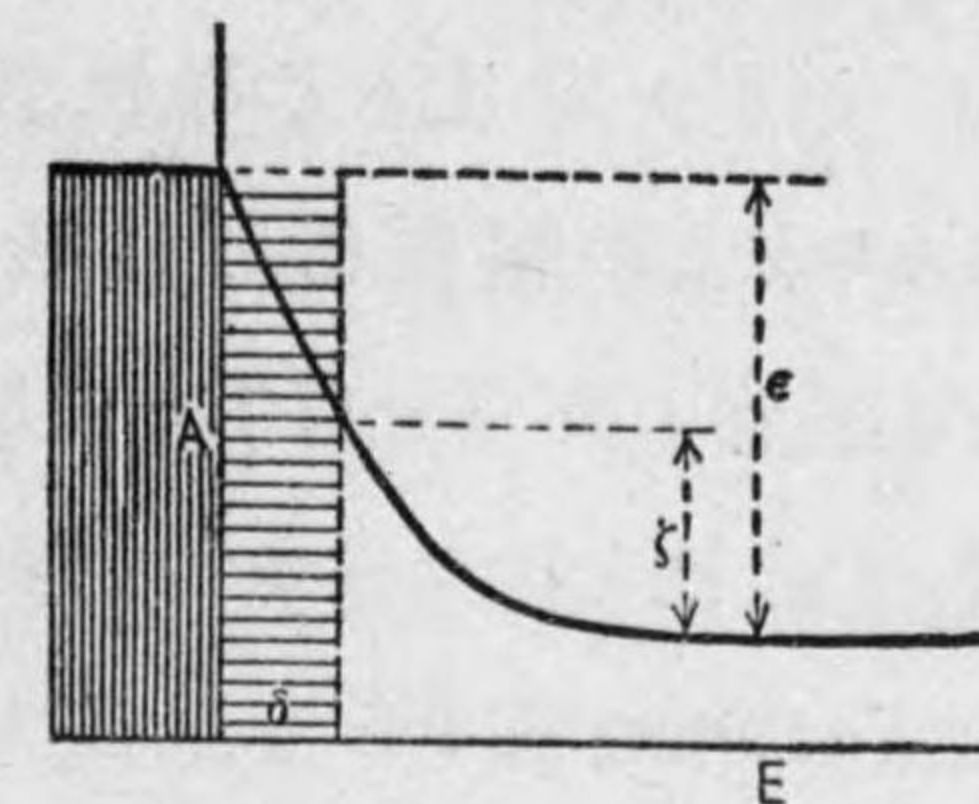


第 12 圖

Haber 及 Klemensiewicz (Z. physik. Chem. **67**, 385 [1909]) は嘗て圖の如き装置により硝子と水との間の電位差を測定せり, A は薄き硝子瓶にして其中に良電導液を有し且電極 E を藏す, A 及昇汞電極 CE は共に液 B 中に浸たす, B 液の組成を種々に變化したる際の電位を測定し Glass 電極に於ける電位差を算出したる結果を見るに Krulyt (Koll. Z. **22**, 81, 1918) が流動電位に就て, 又 Powis (Z. Physik. Chem. **89**, 91, 1915) が電氣的透液に就て測りたる電位差が Glass の電荷と反對の電氣を有する Ion の Ion-價によりて大に影響を受るに反し Haber 及 Klemensiewicz の場合には硝子電極の電位は Ion-價により變化を蒙ることなく硝子電極は水素電極と同じく B 液の H⁺ 濃度にのみ關係し Nernst の式に従ひて其電位を變ず.

此事實を説明するに Freundlich 及 Rona (Sitz. Preusz. Akad. Wiss. **20**, 397, 1920) は流動電位, 電氣的透液等の電氣動的現象に於ては液の壁に寄れる部 (水平に陰線を施せる部) は動かざる

ことを以てせり, 即 Haber 及び Klemensiewicz の測定したるは壁と液との間の全電位 (ϵ) にして之を横斷的電位差と云ひ, Krulyt 及 Powis の測定したるものは液の動部と静部との間の電位差にして (ζ) 之を切過的電位差と稱すべきものなりと説けり.



第 13 圖

横斷的電位差 ϵ は Nernst の定律に一致し, 電位差に關係ある溶解壓を有する Ion 以外の Ion にては影響を蒙らず, 之に反しては各種 Ion の影響を受く, 而して曲線の傾斜急なる時は固定液内の部多く從てこの價少なし, 反對に曲線遲緩なる時はこの價大なり.

ζ は中性鹽の存在によりて其符號を變ずることあり, 膠質の安定度は ϵ により支配せらるることなく一に ζ に關係す.

微子電荷の由來. 何故に微子が電荷を有するやといふにこれには種々の由來を求むる事を得べし. 即ち

第1, 一般に誘電率¹大なるものが小なるものに接觸する時は陽性に荷電せらる (Cöhn の規則). 例へば硝子 (誘電率 5—6) の毛細管中にて水 (誘電率 80) は陽性の荷電を有し, 電氣透液作用²にて陰極に向つて赴くべく, これに反し Terpentin 油 (誘電率 2.2) は陰性の電荷を有し, 陽極側に移行するが如し.

第2, Ion の吸著. 膠質微子の表面に電解質-Ion が吸着せら

1 Dielektrizitätskonstant 2 Elektroendosmose

る時はその Ion に相當する電荷を有す。例へば膠質性鐵液を普通の如く一定度まで苛性曹達を加へたる鹽化鐵液の透析にて作る時はこの膠質微子は過剰に存在したる鐵-Ion を吸著するが爲め陽性の荷電を有するに反し, Powis が行ひたるが如く鹽化鐵稀薄溶液を徐々に少しく過剰の稀薄滴液に加へて作りたる膠質微子は水酸基-Ion を吸著するが爲め陰性の荷電を有するが如し, 又 Beans 及び Eastlack の研究によれば金, 白金の膠質性溶液が Bredig 電閃法により作らるる時は閃光發生の際酸化作用行はれ電解質生じ, これが金屬微子に吸著せられてこれに電荷を有せしむるに至るものなりといふ。

第3. 電解質の解離. 蛋白質の如き分子量大なる電解質が解離したる時發生する Ion は大なる爲め一般に膠質微子を作成し勿論電荷を有す。諸種色素も亦膠質性電解物と看做し得るものなり。即ち酸性溶液にては陽性蛋白質-Ion 發生するが爲め膠質微子は陽性を呈し, 鹼性溶液にては陰性蛋白質-Ion の發生と共に膠質微子は陰性に荷電せらる。

9. 内抵抗

膠質性溶液の内抵抗は膠質の種類によりて著しき差あり。多くの疎液性膠質の濃度は小なるが故にそれらの粘稠度は分散媒の粘稠度と概して異なることなく, 又濃度も大なる影響を與へず。大體に於て A. Einstein 及び Hatschek の式

$$\eta' = \eta \left(1 + k \frac{v}{V} \right)$$

にて表はさるることを得。この式にて η' は浮游體の内抵抗, η

1 Powis: Trans. chem. Soc. 107, 818 [1915]

は分散媒の内抵抗, v は分散相の容積, V は總容積, K は Einstein¹ の式にては 2.5, Hatschek² の式にては 4.5 なり。甚だ稀薄なる溶液にては Einstein の式にて足るも, 稍濃厚なる溶液にては Hatschek の式を可とす。

Einstein 及 Hatschek の式が全く適用せらるるは分散相と分散媒との間に何等協合なき場合に限る。之に反し分散相と分散媒との間に協合行はるる時は濃度の増加よりも内抵抗の増加著しく大となる。例へば Chick³ が血清-Albumin, 卵-Albumin, 眞性-Globulin, 偽性-Globulin, 乾酪素曹達等の溶液に就て其濃度と粘稠度係数との關係を調査したる處によれば何れも内抵抗が濃度に比し急速に増加するを認む(第14圖参照)。

蛋白質を鹽溶液, 稀酸及稀滴に溶解して作りたる溶液の粘稠度を Hardy⁴ が測定したる處によれば

水	0.3N MgSO ₄	7.6% Globulin 溶液		
		0.3N MgSO ₄	0.0084 N HCl	0.0084 N NaOH
1	1.25	4.7	15.7	69

上表にて明かなるが如く酸及滴と結合 Ion-化したる蛋白質の溶液は粘稠度著しく大なるを發見し, Pauli 及 Samec⁵ は之を蛋白質-Ion が水とよく協合する爲めなりと證明したりしが Loeb は 2% 膠溶液は pH 4.7 にては粘稠度 2.1 なりしもの, pH 2.6 にては 3.1 となり水素-Ion-濃度大となるに従ひ再び減少するに反し 3% の Albumin-溶液は pH 4.3 乃至 1.0 間に於て粘稠度の差を呈すること

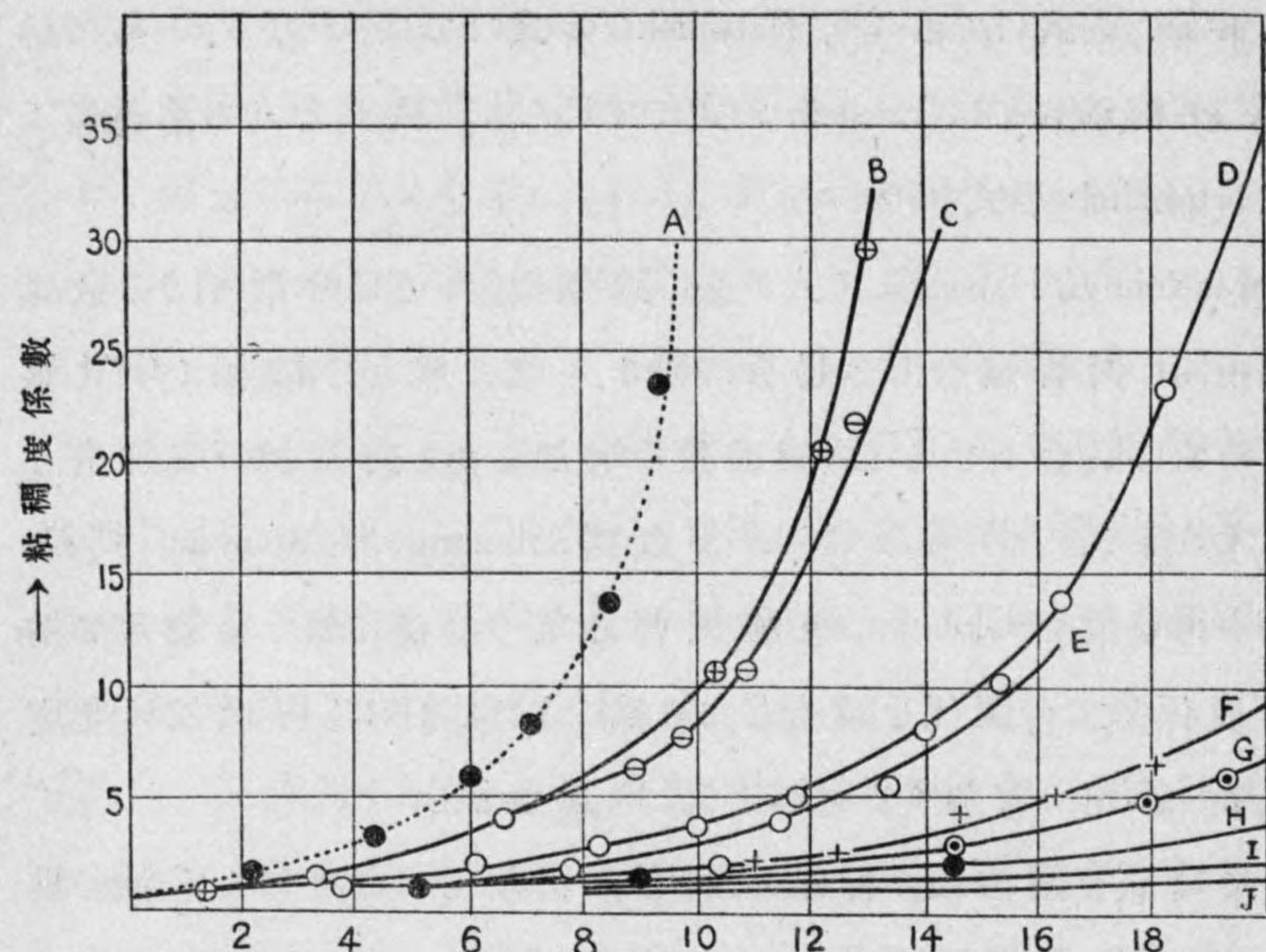
1 A. Einstein: Ann. d. Physik. 19, 289 [1906]

2 Hatschek: Kolloidzt. 7, 301 [1910]; 8, 34 [1912]; 12, 233 [1913]

3 Chick: Bioch. J. 8, 261 [1914] 4 Hardy: J. Physiol. 33, 251 [1905]

5 Pauli 及 Samec: Bioch. Z. 17, 235 [1909]

濃度に伴ふ粘稠度の變化, 温度 25°



→ 蛋白質濃度

- A = 乾酪素曹達
 B = 5% NaCl (pH = 5.5-6.0) 中に於ける真正-Gobulin
 C = 0.5-2.2% NaCl 溶液 (pH = 8.0-8.2) 中に於ける
 偽性-Globulin
 D = 水 (pH = 6.8) 中に於ける偽性-Globulin
 E = 10% 硫酸安門溶液 (pH = 6.8) 中に於ける偽性-Globulin
 F = 馬血清
 G = 血清-Albumin
 H = 卵-Albumin
 I = 蔗糖
 J = 食鹽

第 14 圖

少なきより Albumin は分子性の溶液として存在し, 中性の蛋白質分子と荷電せる蛋白質-Ion との間に容積の差なく, 膠溶液にては膠分子は分子性聚合體を形成して存在し溶液の反應度が pH 4.7 の兩側なる時は聚合體と周圍の液との間に Donnan の膜平衡成立する爲め水が滲透壓によりて聚合體内に吸引せられ聚合

體の容積を増大するを以て粘稠度大なりと説明せり. (Loeb¹)

膠溶液の粘稠度は温度及び時間の影響を受くること大なり. 35°以上の温度にては時間による影響小なるも 35°以下の温度にては時の経過と共に著しく増大し特に等電點に於て然り. 之れ膠には2型存する爲にして Smith² の研究によればA型は 35°以上の温度にて安定にして $[a]_D = -313^\circ$, B型は 15°以下の温度にて安定にして $[a]_D = -141^\circ$ なり. 而して膠溶液の旋光度は 35°以上及 15°以下にては變化せざるも, 35°-15°間にては漸次旋光度を變じ温度及時齡によりA及B型の量一定の比に達す. 故に加熱によりて作られたる膠溶液は 35°以上にては Gelatin A の溶液の粘稠度を示し比較的不變なるも, 温度が 35°以下に降下する時は溶液内に於ける Gelatin B の増加と共に粘稠度著しく増加す. 不溶解性なる Gelatin B が體系内を通じ微細なる沈澱を作り互に連結するに至らば殆んど固体の觀を呈すべし. (Bogue³)

10. 表面張力 Oberflächenspannung

固体分散相を有する膠質性溶液の表面張力は純水と殆んど相等し.

これに反し液体分散相を有する膠質性溶液は屢、その溶媒と異りたる表面張力を示す, 而して膠質中には分散媒の表面張力を増加せしむるものと減少せしむるものとあり. 一般に減少せしむるもの多きを占む.

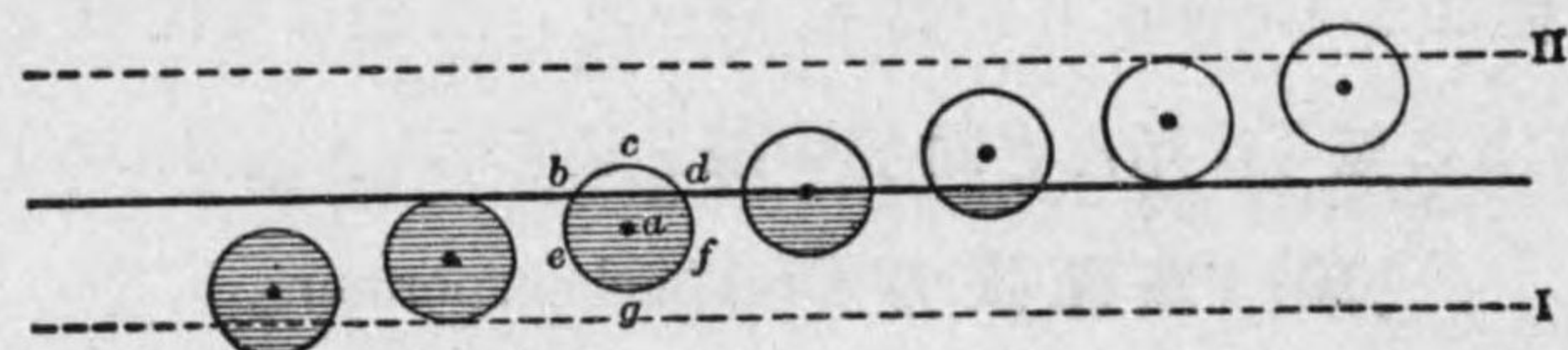
1 Loeb: J. Gen. Physiol. 3, 557, 667, 691, 827 [1920/1]; 4, 73, 97, 187, 351, 463 [1921/2]. 2 Smith: J. Am. Chem. Soc. 41, 135 [1919]
 3 Bogue: J. Am. Chem. Soc. 44, 1313, 1343, [1922]

第二章 界面現象

第一節 液體蒸氣間界面

液體が其蒸氣若くは空氣と接觸する界面には周知の界面現象あり、即液面は凹性又は凸性 Menisk を呈し、又毛細管内に於て液面は上昇し又は下降す。此現象は分子性引力による不等牽引に基きて發現する所のものなり。

液と蒸氣との間の推移は斷續的のものならずと雖も液層には多數の分子を含有し蒸氣層には分子の數少なし。



第 15 圖

分子は互に相牽引する性を有するも一定の距離を隔てたる處に對しては其力極めて小となるを以て各分子は各牽引圏を有し此牽引圏内に存在する分子は互に多少の牽引力を及ぼす。圖中點は分子を表はし、其周圍の圓は牽引圏を示す。線より以下は液、上は蒸氣とす、液内にては分子の牽引圏の上半も下半も共に同數の分子を含み均勢を保つを以て該分子は凡ての方向に同等の力にて牽引せらるると考ふることを得。然るに界面に近づくに

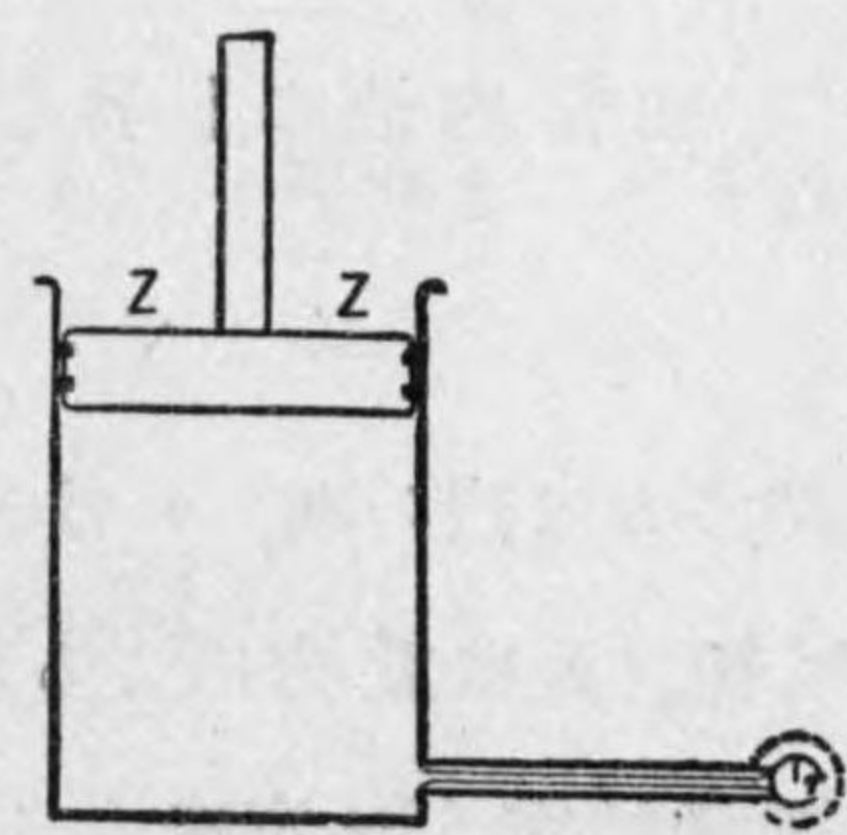
從ひ分子は a の如く其牽引圏の下半部は全く液の分子にて充たさるるも其上半部は纔かに其一部を液の分子にて充たさるるに過ぎず、且つ蒸氣は液よりも比重少なく分子を含有する數小なるを以て bcd 部は其對稱部なる efg 部に比し分子を含むこと少なく從て a は下方に向ひて強く牽引せらる。是等液内超過分子牽引力の界面に垂直なる方向の分力は即ち所謂内壓¹⁾にして液の容積を縮小せしめんとし、界面に平行なる方向の分力は即表面張力²⁾にして液の表面を減少せしめんとす。

液の表面 I-II 線内に存する分子は界面に近き程液に牽引せらるること大なるを以て平衡の状態に於ては I-II 線に一定の密度の落差あり。故に液の表面は界面といふよりも寧ろ界層と稱すべきなり。

表面には表面張力ありて表面を減少せしめんとするにより若し表面を増加せんと欲せば此力に逆ひて働き一定の Energi を費消せざるべからず故に表面は表面-Energi の在所にして一平方 cm の表面を増加するに要する行作を表面-Energi と稱す。

表面張力は水滴に一定の壓縮力を及ぼす、其大きさは容易に之を計算することを得べし。

例へば毛細管の一端に r なる半径を有する一滴の液を考へ、毛細管の他端は大量の液に連絡し、液の容積は Piston Z によりて變化し得と考ふ、毛細管の尖端にある滴が大部の液と平衡状態にある際には Piston の位置を纔かに下ぐるに



第 16 圖

1. Binnendruck 2. Oberflächenspannung.

要する行作は之に伴ひて生ずる滴の表面増加に要する行作と等しかるべし。

$$Pdv = \sigma d\omega$$

但し p は加へたる力, dv は容積の變化, σ は表面張力, $d\omega$ は表面積の變化とす。

滴の半径が r より $r + dr$ に増加する際容積の増加は

$$4\pi r^2 dr$$

面積の増加は dr^2 の項を無視して

$$8\pi r dr$$

と見得るにより

$$P \times 4\pi r^2 dr = \sigma \times 8\pi r dr$$

$$P = \frac{2\sigma}{r}$$

故に表面張力に基因する壓縮力の量は滴の半径小となる程大なり, 故に小なる微子の密度は大なる同質物體の密度よりも稍大なることあり。

表面張力の測定. 表面張力を測定するに種々の方法あり。

1). 毛細管内液の上昇(又は下降)の高さを測りて知る法。

$$h = \frac{2\sigma}{d_L R g}$$

此處に h は液の高, σ は表面張力, d_L は液の密度, R は毛細管の半径, g は重力による加速度, 但し此時液と管壁と形成する接觸角は零と假定す。

表面張力は之を常に絶対値にて表はさず水を標準として比較することあり, 即同一の毛細管を用ゐて初めは水の上昇度を測

り, 次に被検液の上昇度を測定す, 此方法による時は毛細管の半径を測定する要なし。

2). Stalagmometer を用ゆる法

Stalagmometer は量管の下端が平坦になり研磨せられたるものにして管内径は下端に近く狭窄せられ液の流下を緩慢ならしむ。平坦端に生じたる滴は之に作用する重力が表面張力に均當するに至らば落下すべし, 表面張力大ならば滴の大きさは之に伴ひて大なるべし, 従つて一定容積の液體にては滴數は表面張力に反比す。故に初め水の滴數を數へ, 次に同容積の被検液の滴數を數ふる時は表面張力を測定することを得。

又量管より落つる水及被検液の一定滴數を計り, 其重量を測定し, 液の比重より同容積の値に換算することを得。

3). 極大氣胞壓を測る法。

管の先端を水及被検液内に入れ, 管に空氣又は其他の氣體を吹き入れ氣胞を先端より脱離せしむるに要する瓦斯壓を測定す。詳細は Jaeger の論文(Z. Anorg. Chem. 101, 1, 1917)を見よ。

4). 液の表面より物質を引き離すに要する力を天秤にてはかる法。物質は環, 棒, 鏡形等種々なるものを用ゆることを得。De Nöuy の法, Lenard の法等あり。

第二節 溶液の表面張力

液體に非電解質性溶質を溶解して作成したる溶液の表面張力は溶媒の表面張力と異なることあり, 其の影響は溶質の性質によりて著しき差あり, 或種溶質は液の表面張力を降下し,

他のものは殆んど之に影響を與へず又或種の物質は之を上昇せしむ。但し變化を呈する際には其濃度に伴ひて影響増大す。

溶液の表面張力の變化に伴ひて認めらるる現象は界層に於ける濃度と溶液内部に於ける濃度とが同一ならずして屢、界層に於ける溶質の濃度が内部よりも大なること多く又反つて小なることもあり。

Willard Gibbs¹ は熱力學的に界層に於ける濃度の變化と溶質の溶媒表面張力に及ぼす影響との間の關係を誘導し、表面張力を減少せしむる物質は界層に多く含有せられ、表面張力を上昇せしむるものは界層に少なきことを明かにしたり。

界層に於ける濃度の變化を通常吸着と稱し、其濃度が増加するものを陽性吸着、濃度減少するものを陰性吸着と稱す。

Gibbs の定律 は下の如き恒溫輪廻順程を考察して之を誘導することを得。

容積 V 、表面張力 σ 、表面積 ω 、滲透壓 P なる溶液を始め一定容積の下に於て表面のみを増加せしめ、次に表面を變化せしむることなく容積を増加せしめ、終りに當初の表面及容積に復歸せしむ。

i) 容積 V を其儘にし、表面積 ω を増加して $\omega + d\omega$ とす、此時の行作は

$$\delta A_1 = - \sigma d\omega$$

此時滲透壓は P より $P + \left(\frac{\partial P}{\partial \omega}\right)_v d\omega$ に變化す。

ii) 夫より表面を其儘にし容積を V より $V + dV$ に増加せしむ、

1. W. Gibbs: Trans. Conn. Acad. 3, 391 [1876]

其時の行作は

$$\delta A_2 = \left(P + \left(\frac{\partial P}{\partial \omega}\right)_v d\omega\right) dV$$

其時溶液の稀釋に伴ひて表面張力は σ より $\sigma + \frac{\partial \sigma}{\partial V} dV$ に變ず。

iii) 表面を元の値 ω に復歸せしむ、此の行作は

$$\delta A_3 = \left(\sigma + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_\omega dV\right) d\omega$$

之と同時に滲透壓は元の値 P に復歸す。

iv) 終りに容積を dV 丈減少せしめて元の値に復歸せしむ、此時の行作は

$$\delta A_4 = - PdV$$

にして是等の順程により系は全く最初と同一の状態に戻る。而して是等の順程は恒溫にして且可逆性に行はれたるにより行作の總和は零に等しかるべし。

$$\Sigma A = 0$$

故に

$$- \sigma d\omega + \left\{ P + \left(\frac{\partial P}{\partial \omega}\right)_v d\omega \right\} dV + \left\{ \sigma + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_\omega dV \right\} d\omega$$

$$- PdV = 0$$

$$\therefore \frac{\partial \sigma}{\partial V} = - \frac{\partial P}{\partial \omega} \dots \dots \dots (1)$$

此式は溶液の滲透壓は其表面積の函數なることを示す、即ち溶液の濃度は液中一様ならずして其表面に於けるものは内部と異なるを示すものなり。換言すれば溶液内に溶存する溶質の質量を n とする時濃度を $\frac{n}{V}$ として表はすは正しからず溶質が單位

表面に對し過剰若くは缺損する量 u を顧慮して

$$C = \frac{n-u\omega}{V} \dots \dots \dots (2)$$

とすべきなり。

今濃度 C を變數として(1)に挿入すれば

$$\frac{\partial \sigma}{\partial C} \cdot \frac{\partial C}{\partial V} = - \frac{\partial P}{\partial C} \cdot \frac{\partial C}{\partial \omega} \dots \dots \dots (3)$$

而して(2)より

$$\frac{\partial C}{\partial V} = - \frac{n-u\omega}{V^2}$$

$$\frac{\partial C}{\partial \omega} = - \frac{u}{V}$$

此等を(3)に入れて

$$\frac{\partial \sigma}{\partial C} \cdot \frac{-(n-u\omega)}{V^2} = \frac{\partial P}{\partial C} \cdot \frac{u}{V}$$

$$C \frac{\partial \sigma}{\partial C} = - u \frac{\partial P}{\partial C}$$

稀薄溶液にては濃度に對する滲透壓の變化は RT なり

$$\frac{\partial P}{\partial C} = RT$$

故に

$$u = - \frac{C}{RT} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial C} \dots \dots \dots (4)$$

之を Gibbs の吸着律といふ、之によれば溶質の濃度増加するに際し表面張力が減少する時は u は正值を有す。故に溶媒よりも小なる表面張力を有する溶液にては溶質は溶液の表面に濃集す。

水は各種液體中(水銀を除き)最も大なる表面張力を示すものなるにより各種溶質を之に加ふる時は一般に水よりも表面張力

小なる溶液を得。

有機質ここに炭素鎖長き化合物若くは Benzol 環を有する化合物は最も大なる表面活性度を示すを常とす、即ち水の表面張力を最も多く變化せしむ。同班列に於ては炭素原子の數に伴ひて其活性度増大す。

Freundlich¹ は實驗的に溶質によりて惹起せらるる表面張力降下度と其濃度との間に下の關係あることを明かにしたり。

$$\Delta \sigma = sC^{\frac{1}{n}}$$

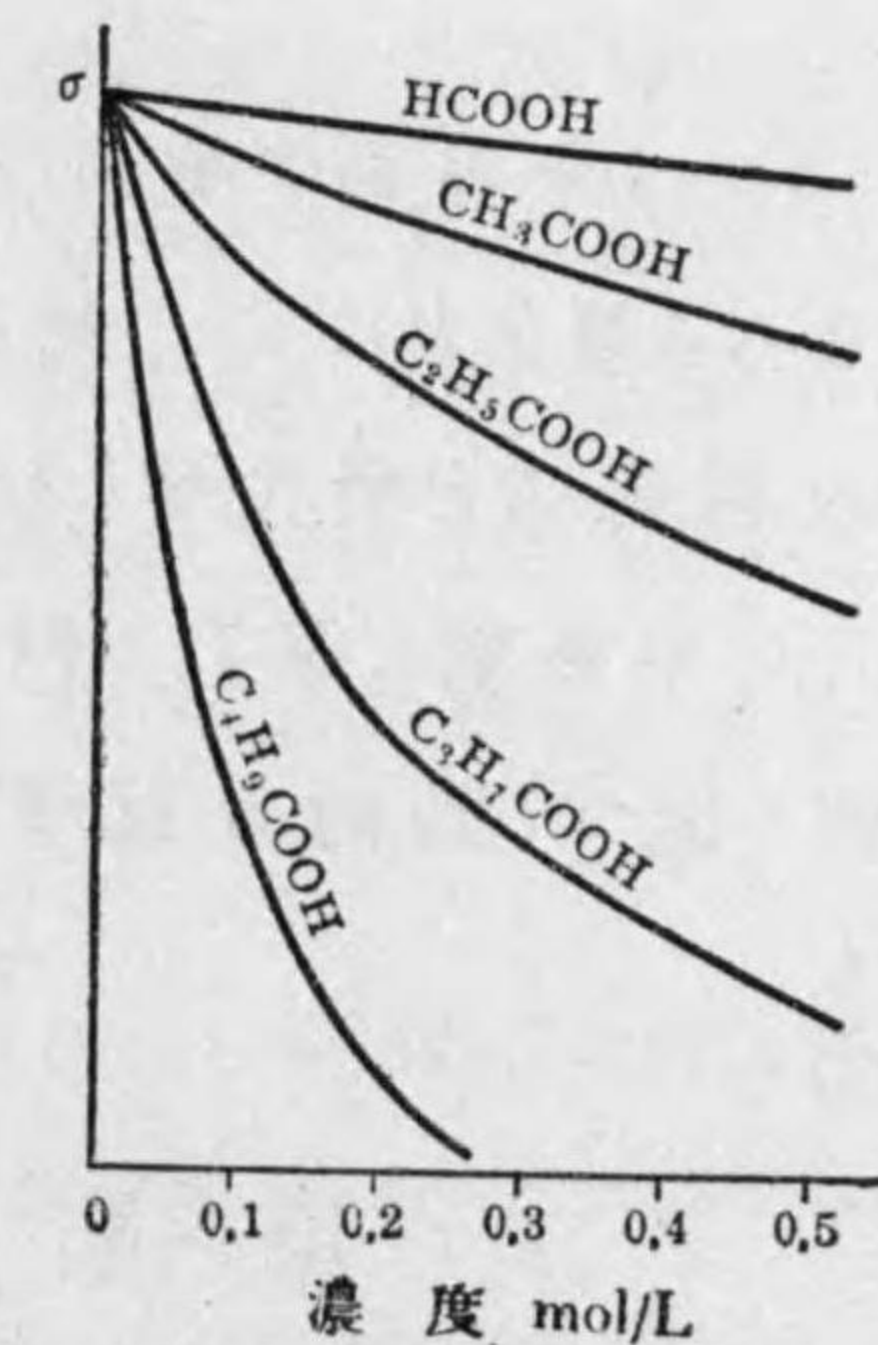
此處に s 及 n は溶質に固有なる恒數なり。

對數を用ゆれば

$$\log \Delta \sigma = \log s + \frac{1}{n} \log C$$

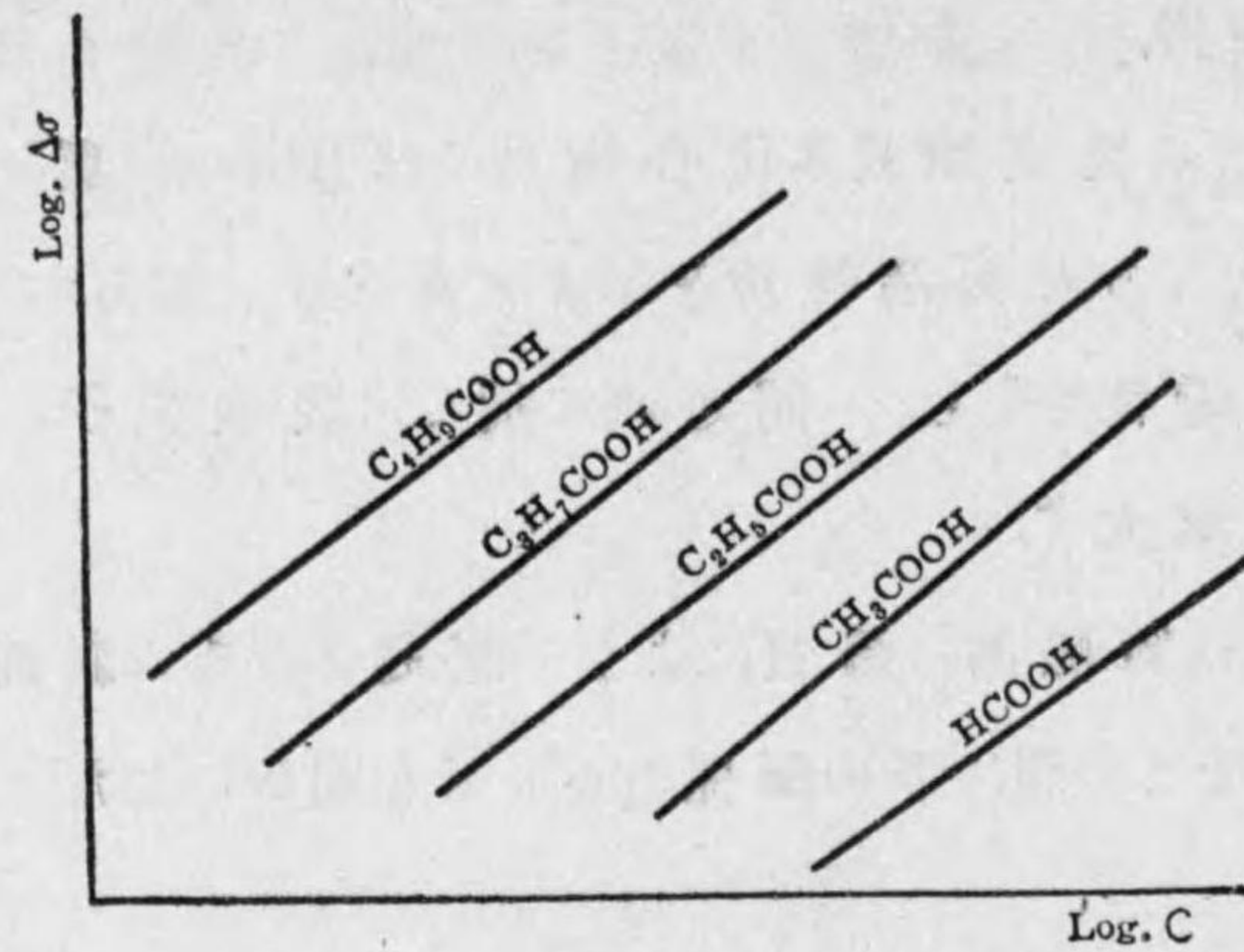
即 $\log \Delta \sigma$ と $\log C$ との間には直線的關係あり。

今蟻酸、醋酸、Propion-酸、酪酸、Valerian-酸等の溶液に就きて其濃度と表面張力を檢するに第17圖及第18圖に示すが如く炭素族の増加と共に表面活性度増加し且つ各酸に對し $1/n$ の價は殆んど不變なり。



第 17 圖

¹ Freundlich: Z. physik. Chem. 57, 385 [1907]



第 18 圖

(4)式により界層に吸着せらるる溶質の量は表面張力の變化と密接なる關係あるを以て Freundlich は恒溫にて吸着せらるる溶質量 x と濃度 C との間には次の關係あることを想定したり。

$$\frac{x}{\Sigma\omega} = kC^{\frac{1}{n}}$$

此處に $\Sigma\omega$ は全界面の面積なり。従つて $\frac{x}{\Sigma\omega}$ は 1 平方 cm 毎に吸収せらるる量を表はす。此式を通常吸着恒溫式といふ。

溶質が表面張力を變化せしむるに要する時間は極めて小にして數秒にして平衡値に達す。但し或種の溶質にては平衡値に達すること遅く従つて動的表面張力及び靜的表面張力とを區別する要あり。

第三節 吸着

溶液より溶質が吸着剤に吸着せらるる度は之を定量的に検査すること難し、之れ 1) 溶媒が溶質と同時に吸着剤に吸着せらる

ること(故に稀薄溶液ならざれば定量的關係を見出すこと難し)
2) 吸着剤の表面一様ならず(炭、輕石等)従つて眞の平衡に達する迄には一定の時間を要すべく、此間に第二次的の化學的變化起ることあればなり。

1. Freundlich は大體に於て固體溶液間にも次の吸着式が成立つことを見出した。

$$x = kC^{\frac{1}{n}}$$

x は 1 g の吸着剤に吸着せらるる量、 C は固體と平衡にある溶質の濃度、 n 及 k は恒數なり。

$1/n$ の値は通常 0.3 乃至 0.7 の間にあり。

2. 吸着の度は溶質、溶媒、吸着剤の性質により影響を受く。

溶質

溶質の影響に關しては Traube の規則を適用し得ること多し、Traube の規則とは有機質の水溶液の表面張力は水よりも遙かに少なく且同班列を逐次上るに従ひて表面活性度規律的に強大となるを説けるものにして之は Gibbs の吸着律と一致する事實なり。之と同じ規則が固體の表面に於ける吸着にも行はるるものの如く脂酸は炭素原子の數ますに従ひ其吸着の度を増大す。

溶媒

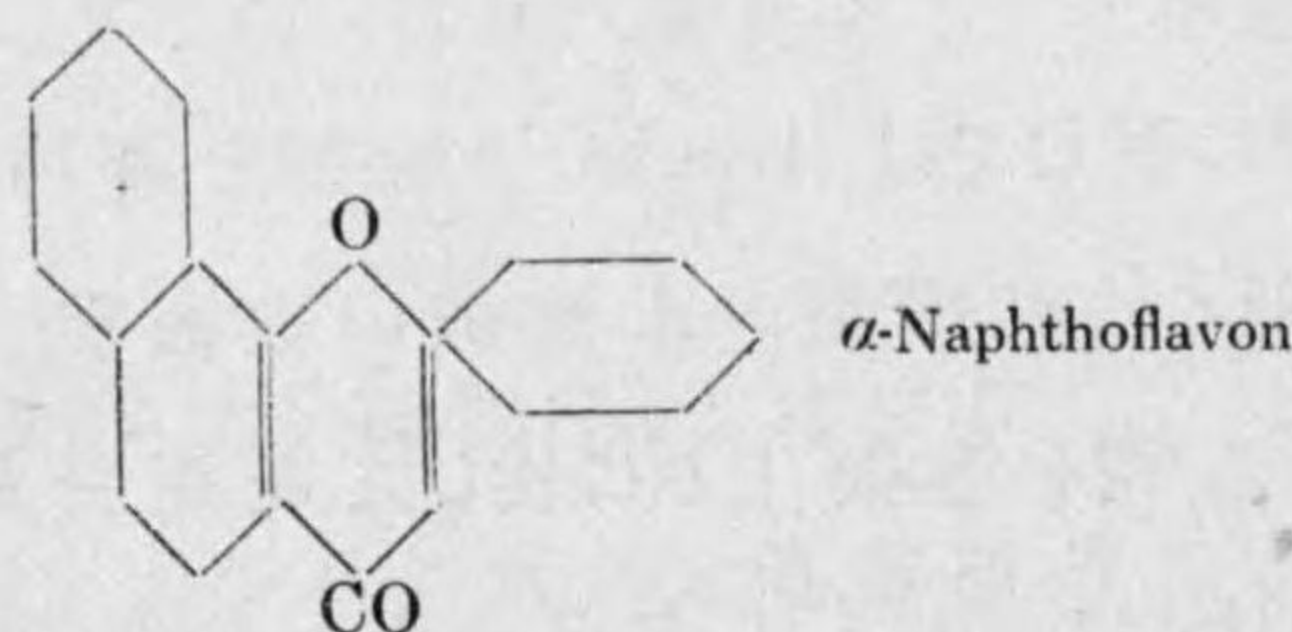
a) 溶媒に溶質が溶解すること少なき程吸着の度大なり。例へば芳香體は水より固體の表面に吸着せらるること一般に大なるが如し。又 I_2 を其種々の溶媒、溶液より炭に吸着せしむるに CS_2 , $CHCl_3$, CCl_4 の順となるも亦同じ。

b) 溶媒が固體によく吸着せらるる時は溶質の吸着減ず。有

機溶媒溶液よりの吸着が水溶液よりも少なきは此例なり。

吸着劑

多くの場合には吸着劑の性質は吸着に大なる影響を與ふることなきも吸着が殘餘原子價の飽和慾に基因するが如き場合には吸着劑の性質も亦之に大なる影響を有するものの如し。I₂が種々の物質に吸着せられて青色を呈する如きは之に屬すとは考ふるを得。Barger (J. C. S 89, 1210 [1906]; 101, 1394 [1912]; 107, 411 [1915]) は Xanthon 及 Flavon 列の有機物 (例へば α -Naphthoflavon) は沃度を吸着し青變するも還元により二重結合を破壊する時は沃度を吸着する能を失ひ、又 Aryl-簇の如きものを挿入する時は沃度の吸着を増進するを證せり。



3. 吸着に對する温度の影響は一般に大ならずと雖も普通は温度の上昇に伴ひ吸着の度減少す。多くのものに於ては温度の増加と共に k は減少し、 $1/n$ は稍増大するものの如し。

4. 溶液中に溶液が二種以上存在する場合には兩者同時に吸着せらるるも其度は獨自の溶液より吸着せらるる度よりも小なり、且つ吸着の度大なる溶質は吸着の度小なる溶質の混在によりて吸着の度減殺せらるること比較的小なりと雖も吸着の度小なる溶質は大なる溶質の存在によりて著しく其吸着を阻害せ

らる。例へば Rona 及 Tóth が葡萄糖 (吸着度小なるもの) 及び Urethan (吸着度大なるもの) の混合溶液を血炭と共に振盪し是等溶質の吸着量を測定したる處によれば下の表に示すが如く葡萄糖の吸着は微量の Urethan の存在に於て著しく障碍せられ、且つ同斑 Urethan の高位なるもの即吸着能の大なるもの程其影響の度著明なり。

各種 Urethan に因る葡萄糖吸着排除現象

原液: 9% 葡萄糖液; 血炭量 3g

添加したる Urethan の種類	葡 萄 糖		1 l 中の Urethan の mol 數		
	C	x	原 液	C	x
無	5.3	1.23	—	—	—
Methyl-	6.7	0.77	0.072	0.031	0.014
Ethyl-	7.2	0.60	0.074	0.021	0.018
Propyl-	8.3	0.23	0.070	0.009	0.020
Butyl-	8.8	0.07	0.070	0.004	0.022

第三章 電解質の吸着

電解質の吸着の度は吸着劑の性質によりて大なる差あり、全く灰分を含有せざる糖炭 (Bartell 及 Miller¹ の法にて之を作ることを得べし) にも微量の電解質の吸着を認むべく此際には電解質全體として吸着せられ且つ Alcohol 等によりて吸着排除を蒙むること非電解質の場合と同じ。

之に反し吸着劑が普通の血炭の如く灰分を含有する時は既に吸着せられたる Ion と新たに溶液中に存する溶質の Ion との間

¹ Bartell 及 Miller: J. Am. Chem. Soc. 44, 1866 [1922]; 45, 1106 [1923]

に交易行はるること多し。

無機 Ion の中 H^+ 及 OH^- は特によく吸着せらる。金属 Ion には原子價の大なる程、電離溶解壓序列の位置の貴き程、Ion 移動力の速かなる程良く吸着せらる。

無機の酸が炭に吸着せらるる時は H^+ -Ion は Cl^- -Ion よりも良く吸着せらるるも斯の如き選擇性吸着より炭には H^+ 、溶液には Cl^- の過剰を招來し靜電的牽引發生するを以て H^+ の吸着は著しく障碍せらる、然れども若し此の際液中に KCl の如く吸着性小なる陽 Ion を有する鹽化物の大量存する時は Cl^- の吸着進捗する爲め鹽酸は著しく吸着せらるるべし。之と同じく KOH の稀薄溶液は單獨にては炭に吸収せらる小なりと雖も KCl の存在に於て其吸着の度を増大す。

第四章 疎液性膠質の特徴

前章に記述したる如く多くの膠質性溶液は眞正溶液と異なる特徴を有するを認む、即一般に虧恒性を有し、彌散係數小に Tyndall の現象を呈し、種々の色彩を表はす。又或物は粘稠度著しく大にして弾力性を呈するに至るものあり。

此等性状の多く例へば Tyndall の現象、彌散の緩慢なること等は容積大なる分散相を有する溶液に相當す。然れども同じく膠質性溶液にても金若くは硫化砒素の膠質性溶液と、膠の溶液との間には分散相の大きさ以外に或種根本的の差異存するを認むべく前者は電解質に遇ひて急に其状態を變化するに反し膠

の溶液には其性に乏しく又膠の溶液は粘稠度大なるに反し、金、硫化砒素の膠質性溶液の粘稠度は水と大なる差なし。之れ金、硫化砒素膠質性溶液等にありては分散相が抱水すること少なきに反し、膠溶液等にて分散相がよく分散媒と結合する性状あるより起る差異にして Perrin は前者を疎液性水溶體と稱し、後者を親液性水溶體と呼べり。

疎液性水溶體は電解質の少量に遇ひて容易く凝固するを以て特徴とす、此際顯微鏡下にこれを檢する時は始め Amicron なりし微子は漸次増大し、Submicron となり盛んに Brown の運動をなすも更に大となりて Micron となる時は Brown の運動漸く緩徐となり、微子が Macron となるや運動全く止み沈澱を發生す。

凝固して析出したるものを凝體 (Gel) と稱し、これに對し溶液の状態にあるものを水溶體 (Hydrosol) と云ふ。

第一節 電解質の沈澱機能

疎液性膠質は微量の電解質の添加により容易く凝固す、而して凝固を惹起せしむるに要する電解質の量は其種類によりて著しく差あり。此凝固能力を計較するに最も適當なる方法を得ることは甚だ困難にして Ultra-顯微鏡にて微子の容積の變化を決定することは凝固の度を測る最良なる方法なるも勞多きに過ぐるを以て普通は一定度の凝固を惹起せしむる爲めに添加すべき電解質最小量(閾値)を測定す。即凝固時曲線中の一點を選び此變化を惹起するに要する電解質添加量を定めたるものなり、従つて此方法は理論上不適當なるは勿論なり。

Freundlich は速時に沈澱を發生せしむること能はざる電解質量を添加する際にも長時間の後には完全に沈澱を惹起せしむることを得るを實驗的に證明したり、尙彼は速時に完全凝固を惹起せしむべき電解量は之を一時に添加するか又は數回に分ち添加するかにより異なる値を呈することを發見し、終に時間に基く不規律を避くる爲め常に 10 cc の水溶體に 1 cc の電解質を加へ、振盪混和し、2 時間放置したる後之を檢查したり。

斯の如き方法によりて調査せられたる處によれば

一價陽-Ion	As ₂ S ₃ ¹	Au ²	二價陽-Ion	As ₂ S ₃	Au
LiCl	58	MgSO ₄	0.81	
NaCl	51	24	MgCl ₂	0.72	
KCl	50	CaCl ₂	0.65	0.41
KNO ₃	50	25	SrCl ₂	0.63	
½ K ₂ SO ₄	63	23	BaCl ₂	0.69	0.35
			ZnCl ₂	0.68	
			(UO ₂)(NO ₃) ₂	0.64	2.8
* HCl	31	5.5	* 硫酸 Chinin	0.24	
* ½ H ₂ SO ₄	30		* 硝酸 Benzidin	0.09	
* 鹽化-Anilin	2.5		* CuSO ₄		0.015
* 鹽化-Strychnin	0.5		* PdCl ₂		0.007
* 鹽化-Morphin	0.4	0.54	* Pb(NO ₃) ₂		0.002
* Crystal 紫	0.16				
* 新 Fuchsin	0.11	0.002			
三價陽-Ion			四價陽-Ion		
AlCl ₃	0.093		Th(NO ₃) ₄	0.090	
Al(NO ₃) ₃	0.095				
½ Al ₂ (SO ₄) ₃	0.096	0.009			
Ce(NO ₃) ₃	0.080	0.003			

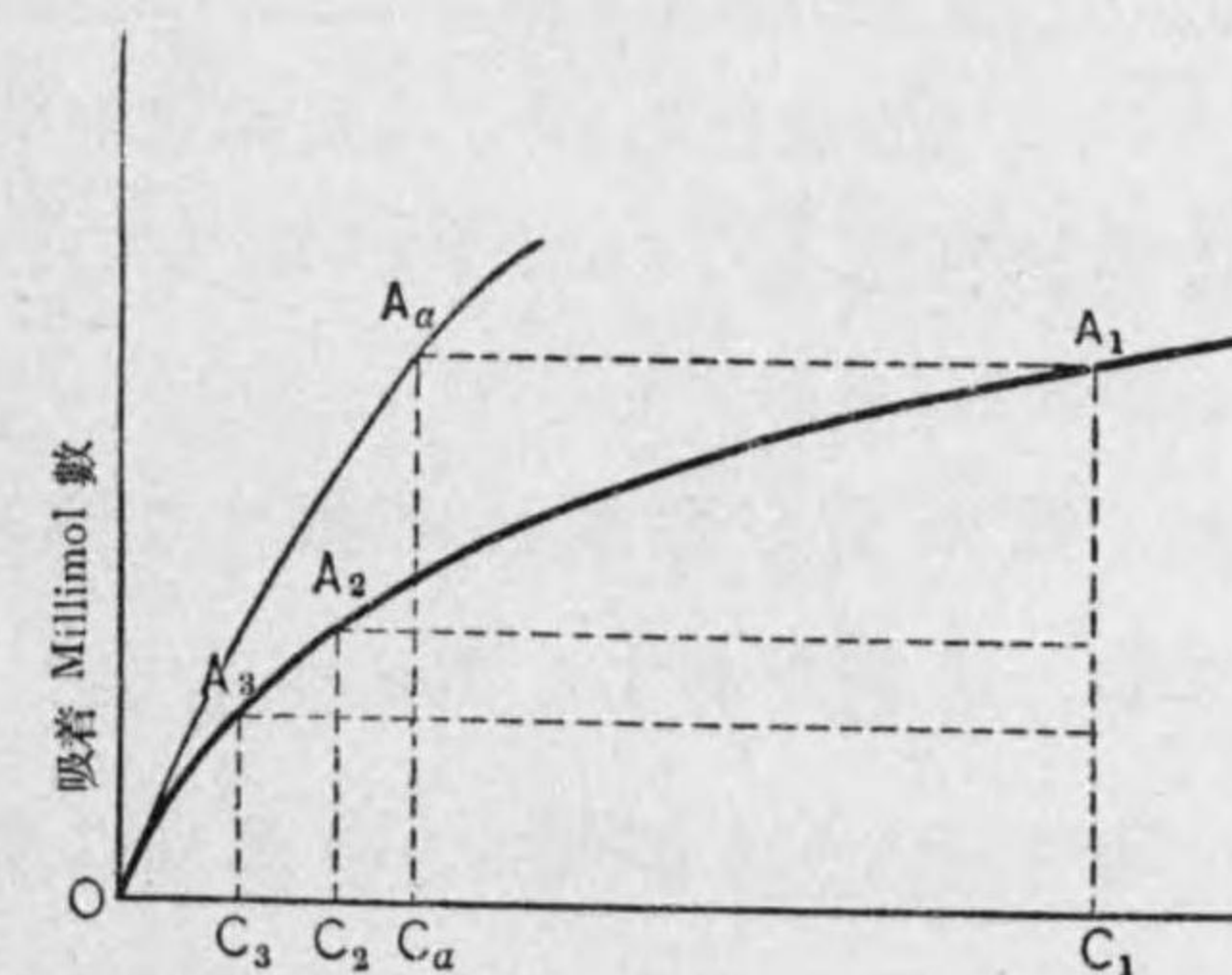
上の表に於て見るが如く同様な陽-Ion は陰性に荷電せる膠質

1 Freundlich: Z. f. physik. Chem. 44, 129 [1903]; 73, 385 [1910]

2 Freundlich 及 Elissaffoff: Z. f. physik. Chem. 79, 385 [1912]

微子の凝固に對し一般に略同様な作用を呈し陰-Ion の性質は大なる影響なし、又陽-Ion の沈澱機能は専らその價に關するものにして多價の Ion は益大なる凝固力を示す。即ち硫化砒素水溶體に對しては三價の陽-Ion なる Aluminium-ion 最も力強く、(閾値 0.1) Zn⁺⁺, Ca⁺⁺, Mg⁺⁺ 等もこれに亞ぎ效力大(閾値 0.68 m.mol)なるも、一價の陽-Ion はその力最も小(閾價 5.0 m.mol)なり。但し星の符號を附したる電解質は此模型中に入ることを得ず、即水素-Ion, 有機性-Ion, 重金屬-Ion 等は其化學價に相當するよりも凝固機能大なり。

Freundlich は As₂S₃ 溶液に對する沈澱閾値を Al にては 1, Ba にては 7, K にては 500 と假定し各 Ion 間に化學價の大なるに伴ひ凝固機能に何故に格段の差を生ずるかを無機 Ion の膠質微子上吸着により説明したり、即凡ての輕金屬の無機 Ion 及



第 19 圖

無機陰-Ion は同一の程度に吸着せらるゝと考ふる時は圖中太き線にて示したる吸着恒溫曲線より明かなるが如く一價の陽-Ion が

膠質微子の電荷を危機電位まで降下するに要する量 A_1C_1 と同等の電荷は二價-Ion にては A_1C_1 の半量 A_2C_2 にて足り、三價-Ion にては A_1C_1 の $\frac{1}{3}$ 量 A_3C_3 にて足り此等は極めて稀薄なる濃度の溶液より微子上に吸着せらるるを知る。

若し此等無機陽-Ion よりも強く吸着せらるる Ion の場合には OaA なる吸着恒温曲線の如く化學價は同じく一價にても A_1C_1 と同量なる A_nC_n 量は C_1 よりも遙かに小なる濃度 C_n に於て吸着せられ同様な放電効果を惹起せしむべし、之れ上表に於て星の符號を附したる電解質が之に相等する同價の無機 Ion よりも遙かに小なる閾値を有する所以なり。實際に於て此等特殊物質の吸着量の順序は凝固閾値の順序と反對なること知られたり。

膠質溶液より沈澱發生する際には微子と反對の荷電を有する Ion が吸着せらるることを示説せんせば宜しく As_2S_3 が新-Fuchsin にて沈澱する場合を實驗すべし、即一列の橋杯に As_2S_3 水溶體を入れ之に遞次増量して新-Fuchsin 溶液を加ふるに完全の翹出が發生する際には溶液は無色となり、沈澱したる翹片は As_2S_3 の色を呈せず明かに紫赤色を呈す。之れ明かに翹出が着色 Ion の沈澱を伴ひたることを示すものにして此時鹽素は澄明なる上清中に残留す。

以上述ぶるが如く電解質が膠質を沈澱する際には膠質微子の有する電氣と反對の電荷を有する Ion が有效なる沈澱劑として作用し、且この際特に大なる影響を示すものは Ion 價にして多價の Ion なる程沈澱作用大なり。

これを Hardy-Schulze の法則といふ。

Whetham は同じ符號を有する Ion の沈澱能は各 Ion 價を冪數とする或常數に比例することを發見せり。即ち P_1, P_2, P_3 を一

價、二價、三價 Ion の沈澱能とし、 k を常數とする時は

$$P_1 : P_2 : P_3 = k : k^2 : k^3$$

の關係あり、これを Whetham の法則といふ。従つて沈澱を惹起せしむる極小分子濃度即電氣性閾値 S_1, S_2, S_3 の間には

$$S_1 : S_2 : S_3 = 1 : \frac{1}{x} : \frac{1}{x^2}$$

の關係あり。

膠質微子の翹出に對して膠質微子と反對の荷電を有する Ion の性質が電解質の沈澱閾値に大なる關係を有することは上述せる所の如しといへども膠質微子と同様の電荷を有する Ion も亦一定の影響を有す、殊に該 Ion が多價なる時又は反對の Ion よりも吸着能特に大なる時は其影響著明なり、例へば陰性の電荷を有する As_2S_3 を沈澱せしむるに要する閾値を各種異なる陰-Ion を有する Kalium-鹽に就て測定するに表示する所の如し。

電 解 質	翹 出 値	陰-Ion の性質
枸橼酸鹽 (〃〃)	>240	有機性, 吸着性強大, 多價
醋酸鹽 (〃)	110	有機性, 吸着性強大
蟻酸鹽 (〃)	86	有機性, 吸着性強大
硫酸鹽 (〃)	66	無機, 二價
鹽化物 (〃)	50	正常
硝酸鹽 (〃)	50	正常

之に反し陽性に荷電せられたる水溶體に對しては其翹出に大なる關係を有するは陰性 Ion にして一價の陰-Ion よりなる鹽と二價の陰-Ion を含む鹽との間には翹出値に大なる差あり。此際 OH^- は特殊の位置を占むること陰性膠質に對する H^+ に似たり。

Anion の價	F ₂ O ₃ 水溶體に對する棚出	
	電 解 質	棚 出 値
一 價	KI	16
	KNO ₃	12
	KBr	12
	KCl	9
	NaCl	9.2
	$\frac{1}{2}$ BaCl ₂	9.6
	$\frac{1}{2}$ Ba(OH) ₂	0.4
二 價	K ₂ SO ₄	0.20
	Tl ₂ SO ₄	0.22
	MgSO ₄	0.22
	K ₂ Cr ₂ O ₇	0.19

硫化砒素の膠質性溶液に二種の電解物を同時に作用せしめその凝固作用の關係を検したる結果によれば、一價の金屬鹽化物を二個混合したる際には個々の作用の和と全く同等の影響を呈するも、一價の金屬鹽化物と二價の金屬鹽化物とを同時に作用せしむる時は二者個々の作用の和よりもその價小なり一部の學者はこれを以て直ちに一價の陽-Ion と二價の陽-Ion との間には互に對闘作用あるものなりとせり。然れども著者の見解によればこれを陽-Ion 及び陰-Ion の間の對闘作用と見るを至當とす (Kakiuchi¹)。

膠質溶液はそれと反對の電氣を有する Ion により凝固せらるるが如く又反對の電氣を帶ぶる膠質性溶液に遇ひて凝固し、その凝固物中には二者の膠質を含有す、この時には二種膠質性溶液は其荷電の度に應じ一定の割合に存するを要す、然らざる時は凝固完全ならず。例へば陰性に荷電せらるる硫化砒素水溶

¹ Kakiuchi: Jl. of Biochem. 1, 165 [1922]

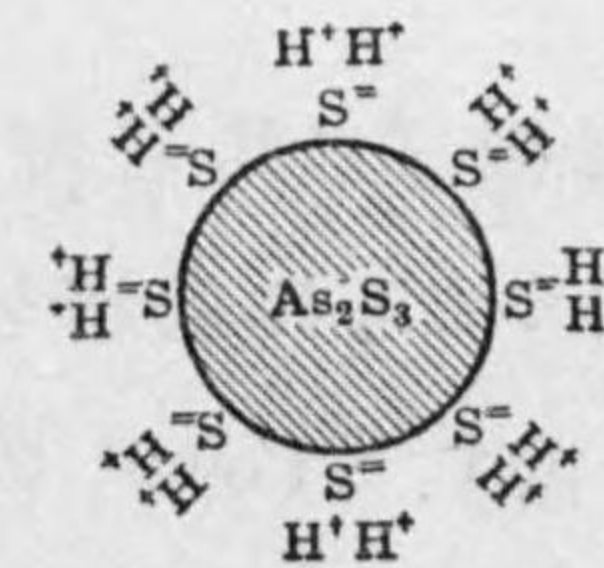
體と陽性の水酸化鐵水溶體とを種々の割合に混じたる後一定時を経て之を検するに一膠質溶液に對し他の膠質溶液の量が一定なる時兩膠質は完全に沈澱せられ上澄液は全く無色となるも若し兩液の量に過不及ある時は完全に沈澱せられざるが如し。又同種の電氣を帶びたる膠質溶液例へば硫化砒素と乳香溶液とを混合するも沈澱を發生せず。

濾紙は水中に浸さるるに當り陰性に荷電せらる。今濾紙の長き切片を酸性色素液及び鹵性色素液に浸すに陰性の色素-Ion を有する酸性色素は濾紙片を傳はりて上昇し、陽性の色素-Ion を有する鹵性色素は濾紙の爲に沈澱するが爲め上昇すること能はず。

第二節 棚出する水溶體と共に沈澱する電解質

As₂S₃ を BaCl₂ にて沈澱せしむるに Ba の一部は As₂S₃ の沈澱と共に沈澱し Cl は其儘溶液中に溶存することは沈澱發生の前後に於ける溶液中 Ba, Cl 量の分析によりて明かなり。此吸着せられたる陽-Ion の量を各種異なる陽-Ion を有する鹽類に就て分析測定し Freundlich の定律の當否を窺ふことを得べし。

今膠質微子が其電荷を電氣的二重層の状態に於て保持すと考ふれば As₂S₃ 微子に直接したる二重層内被には S[']



若くは AsS_2' 存在し、外被には H' 存するものなるべし。此時 $BaCl_2$ が添加せらるれば Ba^{++} が選擇的に吸着せられ界面に於ける嚮立¹ 障碍せられ電荷消失す。之と同時に H' は溶媒中に遊動し液に酸性反應を附すべし。

膠質微子表面の電荷を除去するには一定量の陽性電氣即 Ion を要す。且價を異にする Ion は互に當量の割に吸着せらるれば可なり。各種の鹽に就て翹出値と陽-Ion 吸着 Milli-當量とを比較するに翹出値は各物質間に大なる差ありと雖も (K と新 Fuchsin との比は 500:1) 吸着當量は互に相等しく僅かに數%の差あるに過ぎず。

Ion	翹出値 (m. mol pro liter)	25g の As_2S_3 に吸着せらるる陽-Ion の Milli 當量
K ⁺	50	2.05
Anilin ⁺	2.5	1.85
新 Fuchsin ⁺	0.1	1.90
Ca ⁺⁺	0.6	2.50
Sr ⁺⁺	0.6	2.05
Ba ⁺⁺	0.6	2.15
UO ₂ ⁺⁺	0.6	2.20
Ce ⁺⁺⁺	0.09	1.72

第三節 膠質翹出の機序

膠質微子は其電荷大なる時は互に其接觸を妨げられ安全性を保持するも其電荷を失ふ時は互に接着して細片を形成し溶液より析出す。Powis² の研究によれば單に微子が全く電荷を失ふ時のみならず其電荷一定度(危機電位)以下に降下する時は翹

1 Orientierung 2 Z. physik. Chem. 89, 186, 1915

出す。例へば或種の油乳化體にて電氣二重層の電位差 46 Millivolt なりしもの其値 30 Millivolt に減少したる時油滴融合して水より分離するを認むべし、膠質翹出の機序は膠質微子衝突の確率及膠着の確率にて促がされ、荷電によりて妨げらる。

全く電荷を有せざる膠質微子に就ては膠着の確率は 1 なり。Smoluchowski は各微子は各一定の牽引圈を擁し此圈内に第二の微子が突入する時は二微子は必ず融合すと假定し翹出の問題を次の二段に分ちて考察したり。

- 1). 一定水溶體に於て一微子が他の微子の牽引圈内に突出する確率如何。
- 2). 一定時後に形成せらるる二重微子、三重微子、四重微子等の數如何。

先づ第一般に就き述ぶるに今牽引圈の半徑を R とし、微子の半徑を r とすれば一遊動微子が他の微子の牽引圈内に突入する確率は $4\pi DR$ なり、此處に D は Brown の運動による微子の速度にして

$$D = \frac{H\theta}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r}$$

なり、但し此式中 H は Gas 恒數、 N は Avogadro の恒數、 θ は絶對溫度、 η は水溶體の粘稠度なり。

次に第二段に就きて考ふるに n_0 を初期に於ける原微子の數とし n_t を t 時に於ける原微子の數とすれば

$$n_t = n_0 e^{-4\pi DR n_0 t}$$

1 Physik. Z. 17, 557 & 583, 1916; Z. Physik. Chem. 92, 129, 1918; Koll. Z. 21, 98, 1917

故に微子總數の變化は

$$-\frac{dn_1}{n_1} = 4\pi DRn_0 dt$$

にて表はさるべく若し n_1 に於ける變化餘り大ならざれば此式を積分して

$$n_1 = \frac{n_0}{1+4\pi DRn_0 t} = \frac{n_0}{1+\frac{t}{T}}$$

此處に T は凝固時間と稱せらるる要因にして $\frac{1}{4\pi DRn_0}$ に相當し此ものは後述する如き一定の意義を有す。

以上の考へは微子が静止したるものに第二の微子が進入する際に適するも實際には第一の微子も亦同じく Brown の運動を營むものなるが故に式は

$$n_1 = \frac{n_0}{1+\frac{2t}{T}}$$

となすべきなり

此の如き推理を多重微子に擴及する際 Smoluchowski は假定を設け i 單一微子より構成せらるる微子が他の k 單一微子より構成せらるる微子と結合する時新しき微子に對する D 及 R の値は

$$D_{ik} = D_i + D_k$$

$$R_{ik} = \frac{1}{2}(R_i + R_k)$$

なりとせり、此假定は完全なるものに非らざるべしと雖も之を用ゐて Smoluchowski は t 時の後に於ける各種微子の數を計算し次の値を得たり。

$$n_1 = \frac{n_0}{(1+\beta t)^2}$$

$$n_2 = \frac{n_0 \beta t}{(1+\beta t)^3}$$

$$n_k = \frac{n_0 (\beta t)^{k-1}}{(1+\beta t)^{k+1}}$$

なることを示したり、此處に $\beta = 4\pi DRn_0$ とす、從て t 時に於ける微子の總數は

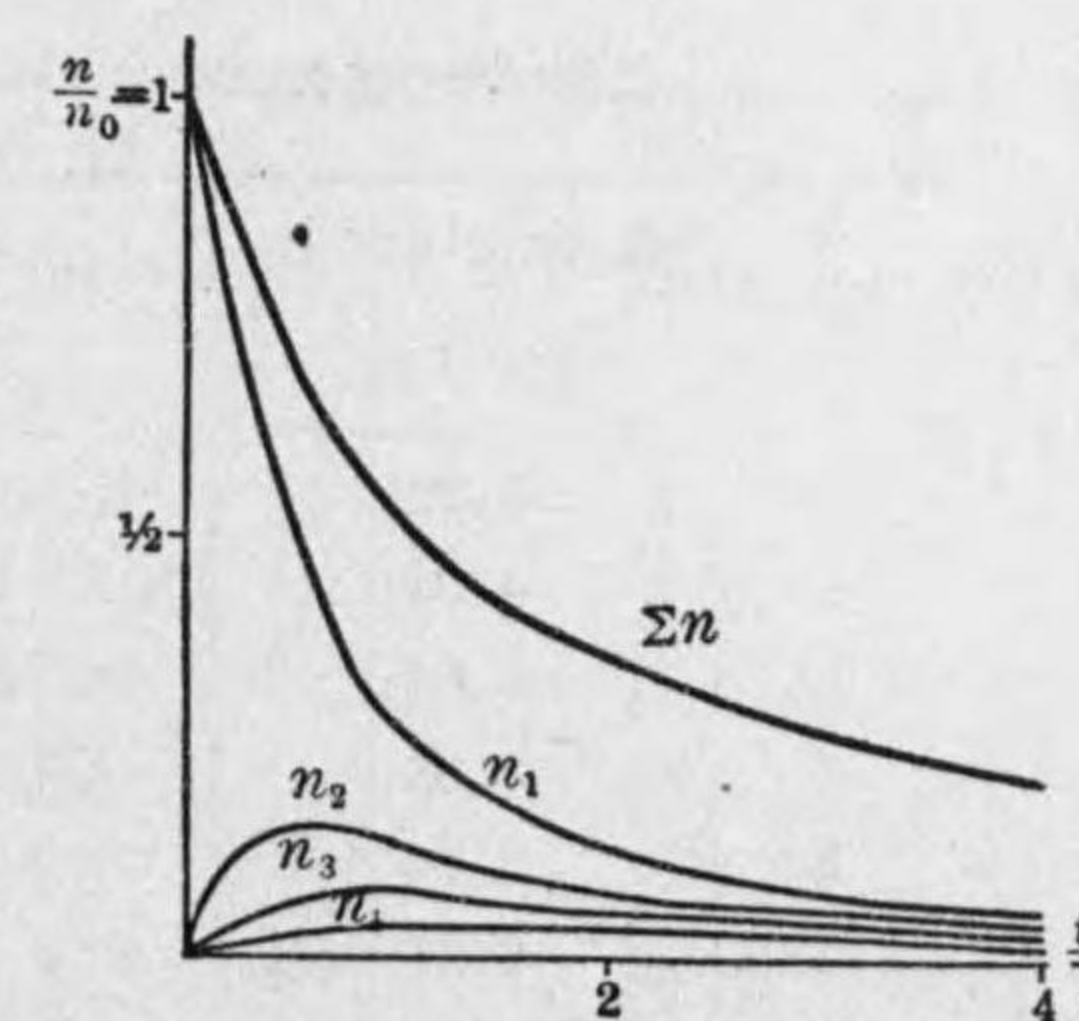
$$\begin{aligned} \Sigma n &= n_1 + n_2 + \dots + n_k \\ &= \frac{n_0}{1+\beta t} \end{aligned}$$

浮遊體の半生涯即微子の總數が凝固により半減する期間を T とすれば

$$T = \frac{1}{\beta} = \frac{1}{4\pi DRn_0}$$

尙上の式により任意の時 t に於て溶液中に存する各種微子の數を半生涯の分數又は倍數として計算すること得、之を圖解すれば下の如し。

凝固時間(即微子の數が原數の半數になる時間)を單位として時間を横軸上にとり、微子の總數、單一體、二重體、三重體……等を縦軸上にとるに單一體の數は當初には全體を占め夫より絶えず減少す(之れ二重體、三重體……等に漸次變する



第 20 圖

が爲なり), 二重體の数は初め漸次増し, 極大に達し夫より又減ず, 三重體等も之と同じ, 但し極大の数は遙かに小となる。

此 Smoluchowski の式は微子の放電完全にして各微子の衝突が必ず其合併を伴ふ如き場合に實驗により證明せられたり, 此の如く癒著の確率 1 なる如き際は凝固の起ること迅速なり (迅速凝固)。

實驗的に凝固進行中の水溶體の微子の数を測定するには一定時の後に膠の如き保護膠質を加へて凝固の進行を阻止したる後 Ultra 顯微鏡を用ひて一定容積中に存する微子の總数を算すれば可なり (往時は凝固の度を粘稠度, 光線吸收度等にて檢したるも之より推定することは困難なり), 又 Ultra 顯微鏡にて單一體の数を測定することを得, 之れ金水溶體の際にては單一體の色彩ことなることを利用し得るが爲なり, Westgren 及 Reitstötter は前者の法により金水溶體の總数を測定し, Zsigmondy は後者の方法により單一體の数を測定し何れも Smoluchowski の式を立證することを得たり。

Westgren 及 Reitstötter の實驗

(Z. Physik. Chem. 72, 750, 1918)

金水溶體, 微子の半徑 = 48 μ .

NaCl(86 Millimol per liter)による凝固.

水溶體の濃度 5.22×10^8 微子 per cc.

時分	微子の 10^{-8} 數 per 1 cc	T 分	T = 5.3 分として式より計算したる微子の數
0	5.22	5.22
1	4.35	5.0	4.39
2	3.63	4.6	3.78
3	3.38	5.5	3.38
5	2.75	5.6	2.68
7	2.31	5.5	2.25

Zsigmondy (Z. Physik. Chem. 72, 600, 1918) の實驗

金水溶體, 微子の半徑 = 24.2×10^{-7}

單一體の濃度 = 0.27×10^{10} per cc.

時分	n_1 觀測値	T	n_1 計算値
0	1.97	—	1.97
3	1.56	(0.040)	1.76
20	1.02	0.0195	1.04
40	0.66	0.0183	0.64
60	0.44	0.0187	0.44
80	0.49	(0.0126)	0.31

然れども微子の放電不充分にして癒着の確率 1 ならざる時は牽引圈小となり衝突の確率大に減少す。Von Smoluchowski は此時に於ても翹出の數量的行程は癒著の確率 1 なる時と同一にして唯 T の値に或因子 ϵ を乗すれば可なりと稱せり。然れども實驗は假定の充分ならざることを示せり。

Kruyt 及 Van Arkel の實驗 (Rec. Trav. Chim. 39, 656, 1920, 40, 169, 1921; Koll. Z. 32, 29, 1923)

Selenium 水溶體, 半徑 2.6 μ .

KCl(50 Milli mol per l)による凝固

微子の數 = 29.7×10^8 per cc

時 h	微子總數 10^{-8} per cc	計算時值 h
0	29.70	
0.66	20.90	1.5
4.25	19.10	7.6
19.43	14.40	18
43.0	10.70	24
73	7.70	25
167	6.45	46

第四節 保護膠質

不可逆性を有する無機水溶體は微量の電解物に遇ふ時は忽ち凝固するも若し之に親液性膠質を加ふる時は吸着作用によりて浮遊體の表面は親水性膠質を以て蔽はれて安定性を獲得しこれに電解物を加ふるも容易に沈澱作用を呈せざるに至る、この親水性膠質の如く電解物の凝固作用に對し他の膠質を保護する作用を有するものを保護膠質と稱す。保護機能は黄金數を以て表はすを常とす。即ちその試験液として一方には0.0053—0.0058%の黄金を含む金水溶體、他方には900 ccの水及び100 gの食鹽より成れる食鹽水を用ふ。この黄金液10 ccに食鹽1 ccを加ふる時は凝固作用行はれ赤色の金水溶體は青色液に變ずるもこれに一定量の保護膠質を加ふる時はこれを遏止することを得。此赤色より紫色に移る色變を最早妨ぐるに足らざる膠質のmg量を以て黄金數と稱す。従て黄金數大なるものは保護機能小なる膠質なり。

膠	0.005—0.01
乾酪素	0.01—0.03
Globulin	0.02—0.05
卵蛋白質	0.06—0.3
Arabia-gom	0.15—0.25
Dextrin	6.0—12.5
馬鈴薯澱粉	25.0

保護膠質は生機學上主要なる作用を營むこと多し。例へば酸性尿酸鹽及び磷酸石灰等が其溶解度に相當するよりも多

量に血漿中に溶存し、又 Cholesterin 及び膽汁色石灰鹽等不溶解性の物質が膽汁中に溶存するは一に其等の液中に存する保護膠質の作用に基くが如し。

第五章 親液性膠質の特徴

第一節 親液性膠質安定性の第二因

疎液性膠質と異なり親液性膠質は之に電解質を加へ微子の帶電を減少せしむるも翹出することなし。之れ恐らく親液性膠質には之を安定ならしむる第二の要因存するが爲めにして之は親液性膠質が疎液性膠質と異なり和水性を有することと關係あるものの如く微子に存する水の膜が第二の安定因なるべし。

Alcohol は強力なる脱水劑なるが之れ一に水溶液内にて抱水物を生成する力大なるが爲なるべし、Alcohol と水との混合物に就て其粘稠度を測定するに Alcohol の量と共に粘稠度大となり一定混合度に於て極大値を示す。今 Alcohol を疎液性膠質例へば寒天に加ふるに其添加量數%に過ぎざる時は其影響小なれども Alcohol の和水度最大なる濃度に於ては其影響顯著にして水溶體は急劇に其粘稠度を減じ且つ其光學的性狀は疎液性膠質に似、乳香水溶體の如く青白色を帶ぶ、且 Ultra-顯微鏡にて之を検する時疎液膠質の如き明瞭なる映象を呈す。

親液性膠質に Alcohol を加ふる時は安定性の第二因は消退

Hydration

するも其第一因即電荷は未だ存在するを以て容易に沈澱せず之に電解質の微量を加へ毛管電氣的效果を除去する時は水溶體は直に翹出すべし、例へば寒天に Alcohol を加へたるものは少量の電解質添加に對し鋭敏なること疎液性膠質と同一なり、此際陽-Ion の價の大なる程放電能も大なりとす。

電 解 質	翹 出 値 Millimol per l
KCl	1.25
BaCl ₂	0.05
[Co(NH ₃) ₆]Cl ₃	0.03

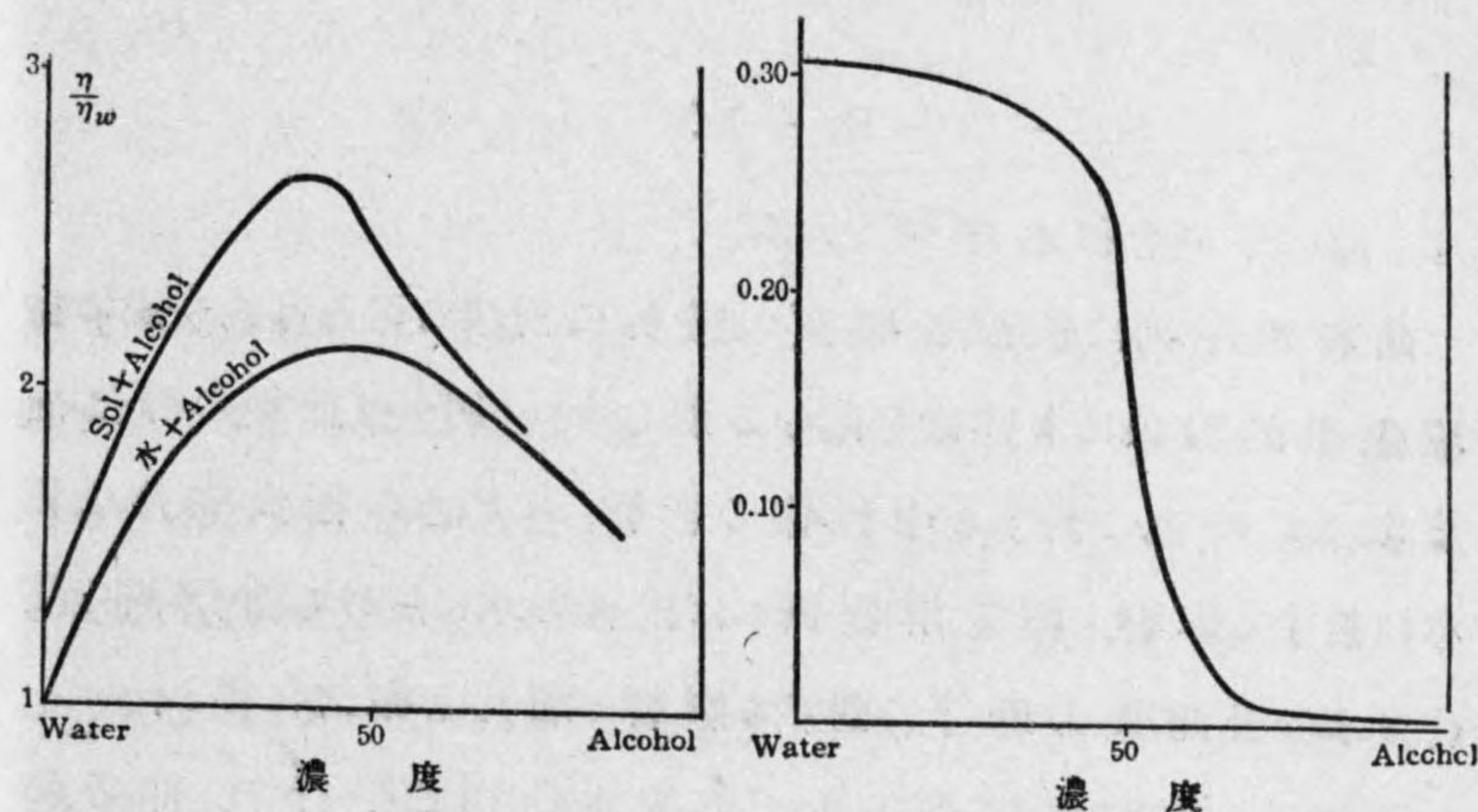
澱粉若くは寒天水溶體に少量の電解質を加ふる時は微子電荷除去せらるるも翹出惹起せらるることなく、之に Alcohol を加ふるに及びて急に翹出す、他方には Alcohol を添加するのみにては水溶體は依然として安定にして之に少量の電解質を加ふるに及び翹出起るは明かに親液性膠質の安定性に對し二因あることを示すものなり。

疎液性膠質の翹出には其電荷が必しも全く除去せらるることを要せず其電荷が一定度まで減少する時は沈澱發生す(危機値)。之と同じく親液性膠質の抱水作用にも亦危機値あり、即全く電荷を有せざる時翹出を可能ならしむる抱水度を危機抱水度と考ふべきなり。

種々の電荷を有する親液性膠質は異なる Alcohol 添加度に於て初めて翹出す。翹出を得しむる爲めに5ccの水溶體に加ふべき Alcohol の cc. の數を Alcohol 數と稱す。

Alcohol 添加に因る脱水の様子は水溶體に逐次 Alcohol を添

加する際に於ける比粘稠より之を推知するを得べし(此粘稠の減少は微子を圍繞する水膜の縮小を示す)。但し水の粘稠度は Alcohol 添加により著しく變化を蒙むるが故に水+Alcohol 及水溶體+Alcohol の兩者に就て粘稠度を測定し $\frac{\eta_{水溶體}}{\eta_{溶液}}$ の比粘稠を算出するを要す。此の方法により検査する時は第21及第22圖に示すが如く Alcohol が約45%に達する時は脱水作用著しく進捗する



第 21 圖

第 22 圖

を認むべし。

Aceton も亦適當なる脱水劑にして其添加は Alcohol と類似したる結果を呈すべし。

第二節 鹽析

乳化體は多量の電解質添加によりて沈澱す、之を鹽析と稱す之も亦脱水作用によつて起る現象なり。(NH₄)₂SO₄, MgSO₄, Na₂SO₄ 等溶解度大なる鹽類殊に之に適す。然れども鹽類の溶解度が

唯一の要因なるに非ず $MgCl_2$ の如きは $MgSO_4$ よりも溶解度大なるに拘らず、寒天を鹽析する作用遠く $MgSO_4$ に及ばず之れ鹽類が親液性膠質を鹽析するには陽-Ion 及陰-Ion の性質共に關係するが爲にして鹽析大なるものより小なるものの順に舉れば陽-Ion に



及



ては陰-Ion にては



なり此の序列を和水序列と云ふ。

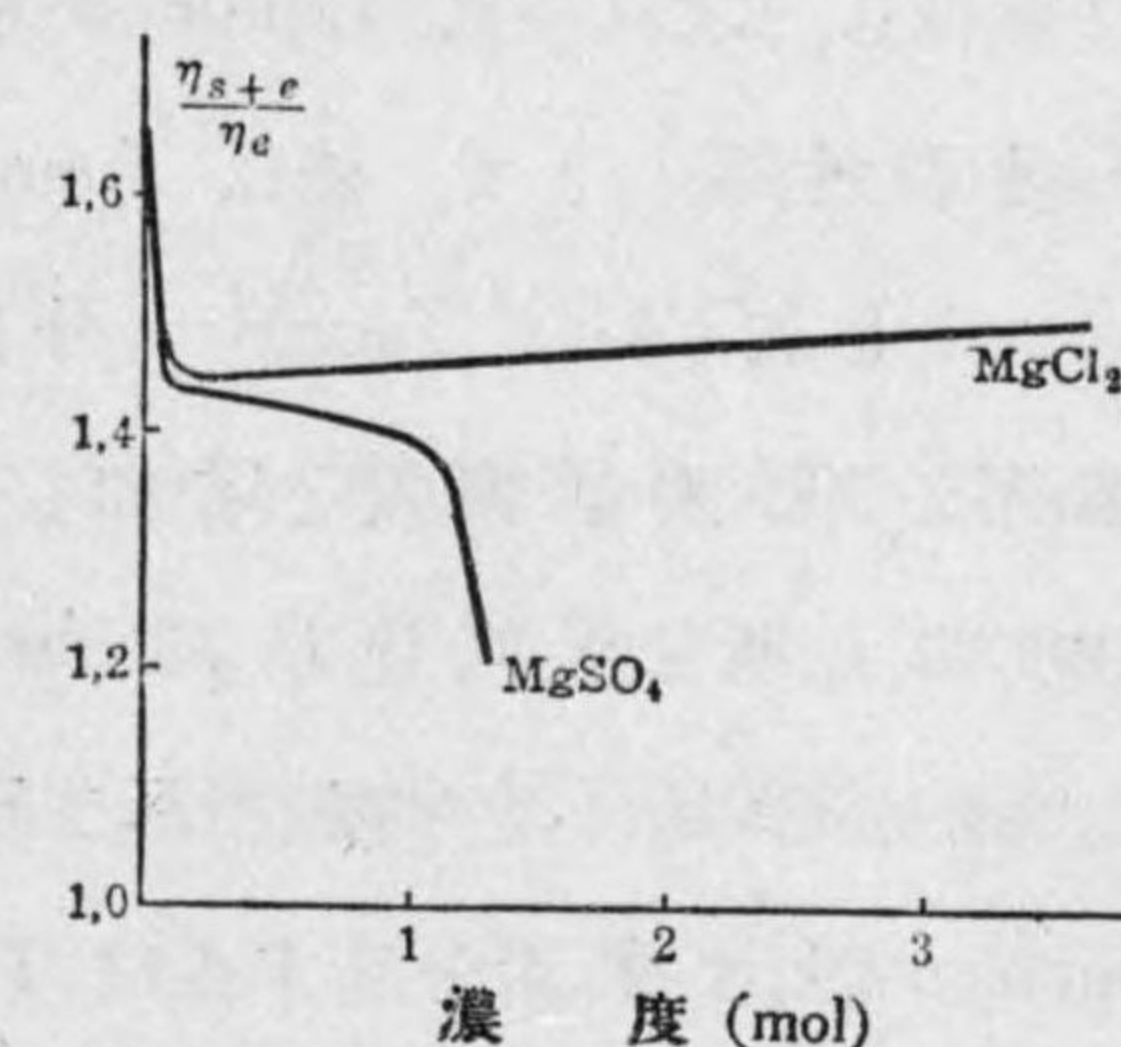
此和水序列は親液性膠質の鹽析に對するのみならず他の物理化學的現象にも亦之を認むる所なり。例へば蔗糖の轉化速度其他の反應に對する中性鹽の影響、 4° の水の極大密度の轉移に對する影響、非電解質例へば尿素の水に於ける溶解度の變化、水の表面張力降下に對する影響の順序も亦之に従ふ。

是等 Ion の和水序列は Ion の抱水作用と平行す、即各種 Ion の運動度の研究より見て Ion は一般に水の分子を伴ひて移動する如く思推せらるる所にして、此抱水の度合が敍上の序列を決定するものの如し。

Ion が多量に水を抱有する時は溶液内に於て他の物質を溶解するに用ひらるる水量の減少するは明なるべく(溶解度に對する影響)、又水量の減少により反應物質の活性量増加し反應速度増大することも亦理解し得る所なり、鹽類が水の表面張力及極大密度に對する影響は水の協合及解離 $nH_2O \rightleftharpoons (H_2O)_n$ を變化せしむる爲めに惹起せらるるものならむ。

以上述ぶる所にて明なるが如く親液性膠質に對する電解質の作用は放電及脱水の二にして鹽を加ふる時初め稀薄なる時は先づ毛管電氣的效果を及ぼし、多量なるに及びて脱水の影響を現はす。此關係は種々なる添加量に於ける比粘稠を測定して之を立證するを得べし。例へば寒天に $MgCl_2$ 及 $MgSO_4$ を種々なる量に加へたる時の粘稠

度を測るに第 23 圖の如く少量なる時は Mg の脱電作用のみ現はれ $MgCl_2$ 及 $MgSO_4$ の間に作用の差違を認めざるも鹽の添加量大となれば脱水能の影響現はれ之は硫酸鹽に大にして鹽化物に小なる爲め



第 23 圖

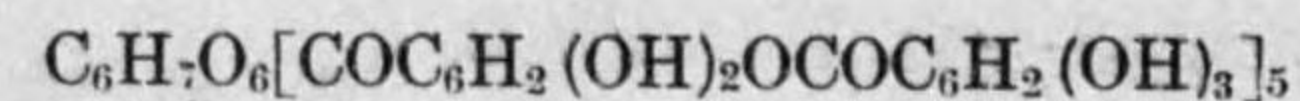
$MgSO_4$ にては粘稠度著しく減じ $MgCl_2$ にては減せざるが如し。

第三節 Tannin による脱水作用

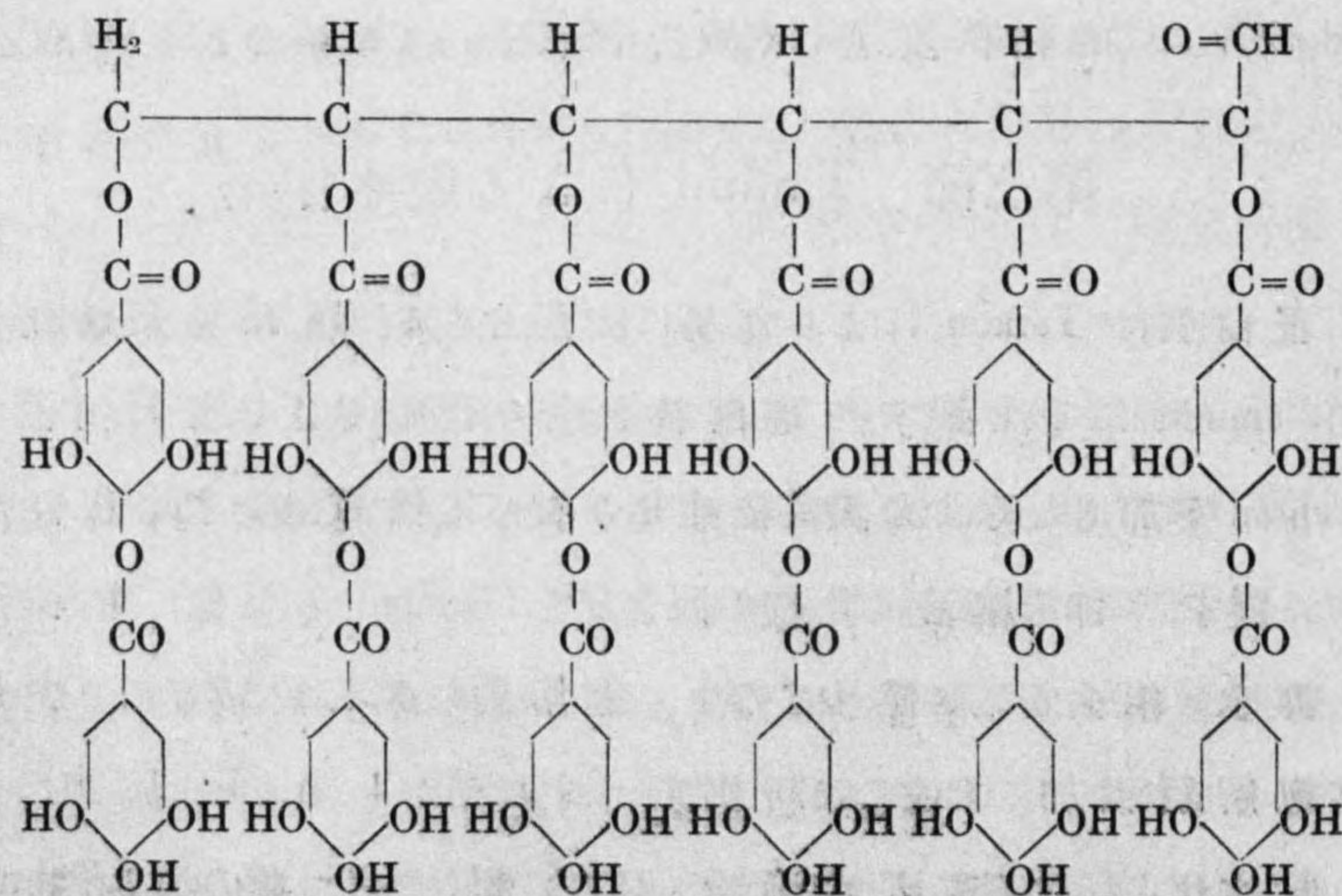
蛋白質は Tannin により容易に沈澱せらる、寒天及澱粉等も亦 Tannin にて沈澱す。電解物を毫も含有せざる寒天溶液に Tannin を加ふる時は沈澱は發生せざるも其性状は全く疎液性膠質に變ず。即ち溶液は乳様の觀を呈し(Tyndall の現象)、粘稠度も亦水と相去ること僅少となり、電解質に對し鋭敏となり少量の電解質添加にて直ちに析出す。之れ殆かも Alcohol 添加により脱水せられたる寒天水溶體に見ると同じ。且つ此の如き Tannin

添加寒天は之を冷却するも膠化することなし。然れども Tannin の作用は Alcohol の作用と異なり極めて少量にて脱水作用を営む、即ち Alcohol は 50% 以上之を加ふるにあらざれば其影響を示さざるに反し Tannin は 1% にて同一なる影響を示す、之れ恐らく Tannin は寒天の微子に吸着せられ其抱水能を變化せしむる爲なるべし、之れ一は Tannin が水の表面張力を降下する力大にして吸着性著しきと、他は Tannin にて沈澱したる寒天に少量の Alcohol を加ふれば Tannin の分離するが爲め今迄脱水せられたる寒天も再び其粘稠度を増加し、且其膠化性を回復することより知らるる所なり。尤も Alcohol の添加 50% に達すれば Alcohol の脱水作用により膠化再び阻止せらるべし。

Tannin が脱水作用を呈するは Tannin は Pentadigalloyl-葡萄糖



に相当し



の如き構造を有し之が吸着せらるる時糖分は微子に面して附着し Phenol 簇は水に面す (Langmuir & Harkins) る爲め外面には親水性基消失すると同時に水に溶解すること困難なる Polyphenol 之に代るが故に脱水せらるるものならむ、之に反し滴性反應にては -OH は -ONa となるにより親水性を獲得するが爲め Tannin は滴性反應にては脱水能を表はさず。

第四節 蛋白質の膠質性性状

蛋白質分子が互に集合して形成せられたる微子の表面に存在する蛋白質分子は其周囲の介劑の酸性度若くは滴性度に伴ひ其の Amino-基若くは炭素酸基を解離せしめ $RNH_3^+ | Cl^-$ 若くは $RCOO^- | Na^+$ 等の Ion を發生す。而して界面にては是等電氣的極性簇は界面に直角の方面に嚮立するを以て其表面は陽性若くは陰性に荷電せらるべく又一定の酸性度に於ては電荷を有せざる微子を形成することあるべし、此等の關係を次頁に圖解す。

a は等電點よりも酸性度大なる溶液中に於ける蛋白質微子の状態。

c は等電點よりも H-Ion 濃度小なる溶液中に於ける蛋白質微子の状態。

b は等電點に於ける H-Ion 濃度を有する溶液中に於ける蛋白質微子の状態。

膠は介劑が pH=4.7 に相當する H-Ion 濃度を有する時電氣性移動を呈せず。

蛋白質溶液の粘稠度は微子の帶電度に伴ひて變ず。即等電