

104

**寒天ゲル内の擴散反應に於ける平衡及び
半透膜の生成に就て****第一報 珪酸鹽の半透膜生成**

宮 本 璋 瀧 川 鐸 三 (學生)

(東京逓信病院試験室)

ゲルの中に分散したる鹽に對して適當なる反應物質の溶液をその上に重層するとき、反應生成物の溶解度があまり大きくなければ沈澱物となつて析出して來るのであるが、この擴散反應に於て上層溶液が下層ゲル内の電解質に對し高張なるときは、沈澱反應は一方向的にゲル内に向つて進行し、したがつて擴散は外部電解質がゲル内へ一方向的擴散をする如く見られる。もし内外電解質のこの場合に於ける張力關係が逆になれば、沈澱層の増厚方向は高張なるゲルの上表面より低張なる上層溶液内に向ひ、ゲル内には沈澱は生じない。これは即ち Pringsheim の規則である。

吾々は分散媒に用ゐる寒天の一定の濃度に於て、内部電解質を一定濃度に保ち乍ら、外部電解質の濃度のみを倍數的に變化せしめると、外部電解質のある濃度に於て内外電解質が平衡状態に釣合ふ點の存在することに注目した。この場合上層の水と下層の寒天ゲルの二つの分散媒の界面には沈澱の薄層を生ずるのみで、沈澱反應はそれ以上いづれの方にももはや進行しない。さらに寒天の濃度を一定にして内外兩電解質の濃度をそれぞれ獨立に交叉變動せしめると、この平衡點は兩電解質の濃度の比が大體ある定値を持つ點にしたがつて移動することを知つた。

この上さらに甚だ興味あることは、この特殊點で發生するゲルと溶液との界面に於ける薄層が膜狀をなし、恰かも半透膜の如き傾向を示すことで、このことは注目に値する。

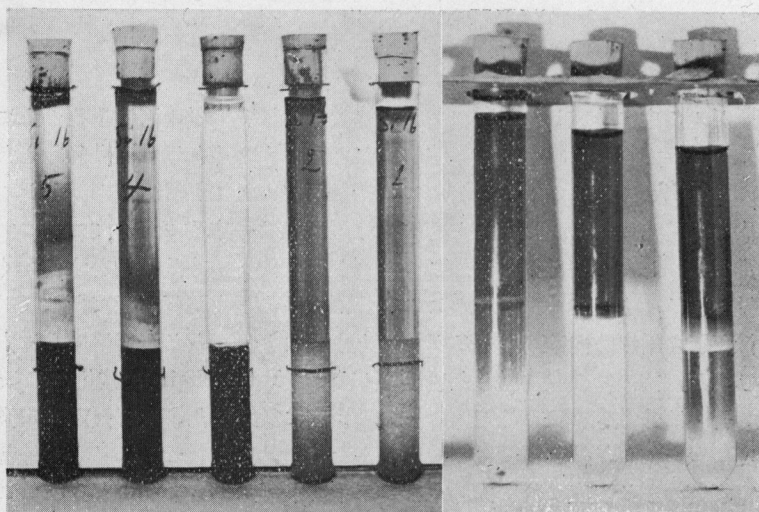
實驗成績

實驗 I: 内部電解質として市販の珪酸曹達 (水ガラス) を用ゐ、その分散媒には粉末寒天(武田)のゲル、外部電解質として鹽化マグネシウム ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) を

[醫學と生物學・第1卷・第8號・頁351-355・昭和17年4月20日]

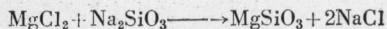
使用する。

實驗方法. 100°C 近くの熱湯釜の中で加熱しながら寒天4%膠狀溶液を作る。この場合、内部電解質の珪酸曹達を豫め寒天内に加へておいてから加熱すると、得られた珪酸鹽含有寒天ゾルは暗赤褐色を帯びる。このゾルを豫め洗滌乾燥した試験管内に三分の一位の高さ(5-6 cm)まで注入、そのままで放置し冷却、ゲル化するのを待つて後、その上に鹽化マグネシウムの水溶液を靜かに上層する。内外兩電解質の濃度の組合せは表1(上段)の通りである。



珪酸曹達寒天, $MgCl_2$ 擴散系列に於ける色素の透過

- 左: 寒天内に發生せる色素が上部電解質中へ擴散する場合、中央試験管は平衡點、色素の透過せざることを示す。
 右: 寒天に重疊せるコンゴア赤が下部へ擴散する場合、中央試験管は平衡點、色素の透過せざることを示す。



珪酸マグネシウムは白色の沈澱となつて析出する。表1中、ゲルと溶液との界面を基點として珪酸鹽沈澱層の生長方向が下方ゲルの内部に向ふもの(↓で示す)と、逆方向に即ち上方溶液内へ向ふもの(↑で示す)とがあり、これ等の中間に沈澱が界面に薄層となるのみで少しも發展せぬ平衡點が存在する。しかしてこの平衡點は、 Na_2SiO_3 と $MgCl_2$ の濃度を變へると常に一定比のところにてきて來るものらしい。この時興味あることは平衡點の兩側の試験管に於ては(即ち↓

のもの、↑のものも共に)、ゲル内に豫め生じてゐた暗赤褐色の色素が上層鹽化マグネシウム溶液内に擴散し、溶液は一樣に暗赤色を帯びるに至るのであるが、平衡點に於ては上層溶液に少しの着色も認められなかつた。この差は長時間放置後は一層明瞭になつた(圖左参照)。このことは各平衡點で見られ、この實驗範圍では Na_2SiO_3 の單獨の濃度には關係しない。

實驗 II: 實驗 I と全く同様の方法にて、ただ外部電解質を $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の代りに $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を用ゐた。内外反應物質の濃度の組合せは表 I (下段) の通り、寒天の濃度は前と同じく 4% にした。

この場合得られる珪酸カルシウムの白色沈澱のでてくる有様は實驗 I と大して變りなく、ただ同じ條件の下で沈澱層の増厚が MgCl_2 を用ゐた場合より速いだけである。特殊平衡點はここでも觀察

表 1 寒天濃度 4%

外部電解質(%)		内部電解質(%)			
		Na_2SiO_3			
		16	8	4	2
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	16	↓	↓	↓	↓
	8	↓	↓	↓	↓
	4	—	↓	↓	↓
	2	↑	—	↓	↓
	1	↑	↑	—	↓
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	16	↓	↓	↓	↓
	8	↓	↓	↓	↓
	4	—	↓	↓	↓
	2	—	↓	↓	↓
	1	↑	? ↓	↓	↓
	1/2	↑	↑	? ↓	? ↓
	1/4	↑	↑	↑	? ↓
	1/8	↑	↑	↑	? ↑

せられ、實驗 I で記載した如く、本實驗の範圍では内外電解質の大體一定の濃度はこの所で見られるやうであり、ゲル層の色素は、やはりこの點に於てのみ通過することができなかつた。

實驗 III: 實驗 I, II に於て大體平衡點に於ける色素の不透過性が解つたのであるが、この場合この色素は寒天内に偶然發生するものなので、我々はこれ以外の色素についても調べてみたかつた。そこで寒天ゲルの製成の際に注意して色のつかないやうにして、即ちまづ粉末寒天を水に混入、適當に (90°C 以上) 加熱して膠狀溶液を作り、50°-60°C 位に冷却してから珪酸曹達の水溶液を攪拌しつつ充分よく混合させ、素早く所要の試験管に注入、冷却固化する。かくする時は寒天は淡黄綠色に着色するにとどまる。しかしてこのやうに着色が輕微で固化した含珪酸鹽寒天の上に外部電解質 MgCl_2 溶液を重層して反應を行はせる。この實驗で我々は色素としてコンゴ赤及びメチレン青を用ゐた。

沈澱反應が適當のところまで進んだとき、上層溶液を棄て反應を停止し、靜かに二度水洗してから色素の溶液を重層した。これは最初より色素を電解質溶液内に混ざると、共存イオンのために凝集を起して粒子が大きくなり、その程度如何で溶液の下部へ沈積したりするので、それを防ぐためである。實驗結果を表2(上段)で示す(圖参照)。

試験管番號(4)及び(5)は對照實驗で、(4)は珪酸鹽含有寒天ゲル(反應を行はず)に對する色素の擴散であり、(5)は寒天ゲル(4%)のみに對する色素擴散である。

表 2 平衡點に於ける色素の透過性の實驗

實驗	内部電解質濃度 (%)	外部電解質濃度 (mo./l)	外部電解質の對内張力	沈澱反應の進行方向	コンゴロン赤の透過	メチレン青の透過
	1	16	1/10	高張	↓	+
2	16	1/10	平衡	薄膜沈澱層	-	-
3	16	1/40	低張	↑	+	?
4	16	0	對照		+	+
5	0	0	對照		+	+

實驗	内部電解質濃度 (mo./l)	外部電解質濃度 (mo./l)	外部電解質の對内張力	沈澱反應の進行方向	* 色素 X の透過	** ヘモグロビンの透過	ピクリン酸曹達の透過	*** 硫酸銅の透過
	1	1/5	1/2	高張	↓	+	+	+
2	1/5	1/16	平衡	薄膜沈澱層	-	-	+	+
3	1/5	1/64	低張	↑	+	+	+	+
4	1/5	0	對照		+	+	+	+

* 色素 X は寒天を約 N/20 の NaOH 溶液に加熱して溶かすと、この寒天ゾル (4%) は充分暗赤色を帯びる。これを冷却しゲルとなつてから、水を加へて浸出した色素で酸性溶液中では消えるが、アルカリ性にすると再び着色する。

** ヘモグロビン(メルク)を 0.4% の NH₃OH 溶液に 1% に溶かしたものである。

*** 濃度 1 mol/l の硫酸銅溶液。銅イオンが寒天内に入ると直ちに珪酸銅が沈澱して來るので擴散の有様は明瞭に見られるが、この青色の沈澱層はどの試験管でも次第に下方にのびて行つて平衡點でも他と差が見られない。

實驗 IV: 色素透過の問題を再び検討する。

内部電解質は無水珪酸曹達 (小西: Na₂Si₂O₅ + 2H₂O) を用る、外部電解質は CaCl₂ · 6H₂O を用ふ。寒天濃度は 1%、結果を表 2 (下段) で示す。

この實驗で明かであるが、上述の特殊平衡點に於ける溶液-ゲルの界面は、粒子の透過に關し、イオンは透過せしめるが、巨大分子の色素は

透過させない。即ち半透膜の性質を有してゐるやうである。

終りに臨み本實驗の機會を與へられた東京逓信病院々長石原忍先生に深甚の感謝の意を表す。

(受附：昭和17年3月25日)