(昭和 37 年 4 月 17 日受理)

高分子溶液中における直接染料染色に関する研究

第 4 報 セルロースに対するみかけの親和力の減少と、
溶解高分子に対する吸着熱 (2)

繊維工業試験所 須田昌男・宇治川秀雄・代田 忠

STUDIES ON DIRECT DYEING IN POLYMER SOLUTION. (IV) DECREASE OF
APPARENT AFFINITY OF DYESTUFFS FOR CELLULOSE AND HEAT OF
ADSORPTION FOR POLYMER IN SOLUTION (2)

By Yoshio Suda, Hideo Ujikawa and Tadashi Shirota

(The Textile Research Institute of Japanese Government, Yokohama, Japan)

It was previously reported by us^{1)~3)} that the effects of polymer solution in direct dyeing consisted of adsorption effect and cation effect; and the decrease of dye-amount, adsorbed by cellulose was discussed from the view points of adsorption of dye by polymer (wheat starch) and the temperature dependence on it.

In the present paper, the same problems are discussed for the case of hydroxyethylcellulose (HEC). The results obtained are:

(1) Similarly to the case of wheat starch, it is assumed that the decrease of dye-amount, adsorbed by cellulose in the co-existence of HEC is due to adsorption of direct dye by HEC, and reduction of the effective dyebath concentration.

(2) On these assumptions, it is shown that there exists the following relation between the apparent amount of dye adsorbed by HEC $\{[D]_{\sigma} - [D]_{\sigma'}\}$ and the effective dyebath concentration $[D]_{\sigma'}$.

$$\{[D]_{\sigma} - [D]_{\sigma'}\} / [D]_{\sigma'} = K$$

That is to say, adsorption by HEC obeys the distribution law.

(3) Calculated heats of adsorption of dye for HEC (11 Kcal/mol for Chrysophenine G and Direct Sky Blue FF) are somewhat smaller than those of dyeing for cellulose. It is considered that these differences originate in the difference of hydration ability between HEC and cellulose.

(Received April 17, 1962)

I. 緒 言

染色, 特にパッディング工程を含む染色工程において高分子物質の染浴への添加は, 染色結果に非常に大きな影響を与える。この際に高分子溶液の果たす役割は, 複雑な因子を多く含んでいるが大略次のように区分することができる。

- (1) 増粘剤としての作用
- (2) 保護コロイドとしての作用
- (3) 染料移行の際の役割

これらの役割の内, まず, 第(3)のものを明らかにする目的で高分子希薄溶液中で染色することについて検討, 若干の知見を得, すでにその一部を報告した^{1)~3)}。

すなわち, セルロースの直接染料染色の際に浴中に高分子が共存すると, 平衡染着量および繊維中の染料の拡散係数は著しく変化するが, その原因は, 吸着効果とカチオン効果に大別される。そこで, 吸着効果をやや定量的に明らかにする目的で, 非電解質であるためにカチオン効果がなく, 逆にセルロース類似構造のために吸着効果が特に顕著であるデンプンを用いて実験を行ない, 溶解高分子に対する直接染料の吸着量, および, その温度変化一吸着熱などについて検討し, 一応の結果を前報³⁾に報告した。

ついで本報においては, セルロースの 6 位の OH 基の状態, 水和性などにおいてデンプンと異なっているヒドロキシエチルセルロース (以下 HEC と略記) を用いて

Fig. 1. Adsorption isotherms of Chrysophenine G at 60°C
 $[Na]_t = 9.13 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

$$\text{HEC conc (\%)} = \begin{cases} \bigcirc; 0 \\ \bullet; 0.53 \\ \bullet; 1.6 \end{cases}$$

Fig. 2. Adsorption isotherms of Sky Blue FF at 60°C
 $[Na]_t = 9.13 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

$$\text{HEC conc (\%)} = \begin{cases} \bigcirc; 0 \\ \bullet; 0.53 \\ \bullet; 1.6 \end{cases}$$

(Dotted lines are for Chrysophenine G)

実験を行ない、セルロース、デンプンと比較、検討する。

II. 試料および実験方法

1. 試料

被染繊維は既報^{1)~3)}に準じ、精製脱脂したビスコース・スフ(織度3d)を用い、染料としては染色挙動の異なる次の2種の直接染料を酢酸ソーダ法⁴⁾により精製して使用した

Chrysophenine G

(C.I. Direct Yellow 12) M.W. = 680

Direct Sky Blue FF (C.I. Direct Blue 1)
 M.W. = 992

また、ヒドロキシエチルセルロースはセルロースの、主として6位のOHにエチレンオキサイドを付加させたもの(エーテル化度1.3)をメタノールにより精製して供試した。

2. 実験方法

高分子溶液としては、水で充分膨潤溶解した HEC 溶液を使用し、染色は次の条件で行なった。

繊維	0.5 g
染料	所定濃度
添加電解質 (NaCl)	所定濃度
浴比	1 : 150
温度	40~80°C (恒温槽の精度 ±0.5°C)

時間 6hr(80°C), 24hr(80°C以下)
 なお染色時間は予備実験の結果、一応、

Table 1. Affinities of Dyes for cellulose in HEC soln. at 60°C $[Na]_i = 9.13 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$.

Chrysophenine G $[D]_i = 5.88 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$					
HEC conc. (%)	$[D]_f \text{ mol/kg}$	$[D]_g \text{ mol/l}$	$[Na]_f \text{ mol/kg}$	$[Na]_g \text{ mol/l}$	$-\Delta\mu_0 \text{ cal/mol}$
0	4.83×10^{-3}	2.65×10^{-5}	4.62×10^{-2}	9.10×10^{-2}	4130
0.53	3.20 "	3.75 "	4.45 "	9.11 "	3580
1.06	2.52 "	4.20 "	4.37 "	9.10 "	3330
1.60	2.08 "	4.49 "	4.33 "	9.11 "	3140

Direct Sky Blue FF $[D]_i = 4.03 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$					
HEC conc. (%)	$[D]_f \text{ mol/kg}$	$[D]_g \text{ mol/l}$	$[Na]_f \text{ mol/kg}$	$[Na]_g \text{ mol/l}$	$-\Delta\mu_0 \text{ cal/mol}$
0	5.55×10^{-3}	3.30×10^{-5}	5.40×10^{-2}	9.11×10^{-2}	6160
0.53	2.32 "	2.48×10^{-5}	4.60 "	9.10 "	3840
1.06	1.78 "	2.84 "	4.48 "	9.10 "	3510
1.60	1.51 "	3.02 "	4.42 "	9.10 "	3320

染色平衡に達すると見なせる値をとった。その他、実験方法は既報に準じるので省略する。

III. 実験結果および考察

1. セルロースに対する見かけの親和力の減少と HEC に対する吸着

セルロースに対する直接染料の平衡染着量は、HEC の共存によつて著しく低下する。すなわち電解質(NaCl) 濃度一定の場合の等温吸着曲線の例を示した第1図および、第2図に明らかなように Chrysophenine G, Direct Sky Blue FF いずれの染料でも、HEC 共存により、セルロースに対する染着量は1/2以下に減少している。特に Direct Sky Blue FF の場合、この変化は著しく、通常のスケールでは図示が困難であるので、両軸とも対数表示を行なっている(参考のために第1図の値を点線により書き加えてある。)この図によれば、HEC 濃度に関係なく、いずれも予期されるごとく⁵⁾、かなりよい直線をなしており、しかも、その勾配は約0.85と一定値を示している。一般にこの図示法によれば、勾配の値は塩濃度により $1/(z+1)$ (z : 染料の価数)と1.0の間になるはずであり、0.85という値は一応妥当なものと考えられるが、この値そのものは別としても HEC 濃度に関係なく、一定であること自体、HEC の共存の有無によらず、セルロースに対する染着機構は変化していないということを推測させる。

なおここで、本報における記号を略記すると次のようである。

$[D]_i \text{ mol/l}$; 全染料濃度(初浴濃度)

$[D]_g \text{ mol/l}$; 平衡染浴濃度

$[D]_f \text{ mol/kg}$; 平衡染着量

$[Na]_i \text{ mol/l}$; 全 Na イオン濃度

$[Na]_g \text{ mol/l}$; 平衡染浴中における Na イオン濃度

$[Na]_f \text{ mol/kg}$; 吸着 Na イオン濃度

以上のような染着量の減少により、染料のセルロースに対する親和力の値は HEC の共存により、見かけ上大きく変化するはずである。そこで常法⁵⁾によつて、親和力を求めると、第1表の例によつて示されるように、HEC の添加により $[D]_f$ が大きく変化するのに対応して、親和力 ($-\Delta\mu_0$) は 333°K, HEC 1.6%において、Chrysophenine G の場合、約 4.1 kcal/mol から約 3.1 kcal

Fig. 3. Effects of dyestuffs on flow curves of 4.0% HEC solution at 20°C.

Fig. 4. Correlation between $[D]_{\sigma}'$ and $\{[D]_{\sigma} - [D]_{\sigma}'\}$ for Chrysophenine G in 1.6% HEC solution. $([Na]_t = 9.13 \times 10^{-2} \text{ mol/l})$

Fig. 5. Correlation between $[D]_{\sigma}'$ and $\{[D]_{\sigma} - [D]_{\sigma}'\}$ for Sky Blue FF in 1.6% HEC solution. $([Na]_t = 9.13 \times 10^{-2} \text{ mol/l})$

/mol へ、Direct Sky Blue FF の場合約 6.2 kcal/mol から約 3.3 kcal/mol へと、それぞれ約 1.0 kcal/mol および 2.9 kcal/mol 程度著減している。特に後者の減少は 47% に達し、前者の 24% に比し、相当大であるが、これはセルロースに対する親和力が後者の方がはるかに大であるのに応じて、HEC との相互作用も大であることを示唆するものと思われる。

このようなセルロースに対する染色量の減少あるいは、見かけの親和力の低下の原因は必ずしも明らかではない

が、デンプンの場合と同様に、HEC の場合にも、これが繊維中に拡散できないこと、HEC の存在による繊維の物理構造の変化などは無視できることを考えると、この変化は HEC に対する染料の吸着、換言すれば染浴中の実効染浴濃度の減少に基因できる。HEC に対して、染料が吸着されることは、化学構造のセルロースに対する類似性から考えても、顕微鏡下での直接の観察結果から考えても、あるいはまた、HEC 溶液に染料を添加した場合の著しい粘度上昇、構造粘性の発生から考えても十分に妥当なことである。この例として第 3 図には、ブルックフィールド粘度計により測定した例を、横軸にスケールリーディング τ 、たて軸に回転数をとって示す。(染料濃度-blank; 0, 2; 0.07%, 3; 0.14%)

以上のような理由に基づく実効染浴濃度の減少は、直接、測定によつて求めることは困難であるが、染料のセルロースに対する真の親和力 $-\Delta\mu_0$ は、HEC の存否によつて不変であるということを前提にして間接的に求められる。

この方法については前報⁹⁾に図法、式法両者について述べたのでここでは省略するが、その方法によつて計算した例を第 2～第 3 表に示す。

ここで $[D]_{\sigma}'$ mol/l は実効染浴濃度であり、見かけの染浴濃度 $[D]_{\sigma}$ mol/l との差、 $[D]_{\sigma} - [D]_{\sigma}'$ mol/l は、HEC に対する吸着量に比例する一つのパラメータとなる。

次にデンプンの場合にならつて、HEC に対する吸着量と実効染浴濃度との関係を検討するため、両者の対数をとつて点綴すると第 4 図および第 5 図で明らかのように、かなり良好な直線関係をなし、しかも各直線の勾配はほぼ 1 に等しい。このことはデンプンにおいて認められるものと全く同一であつて、Freundlich の吸着等温式

$$\{[D]_{\sigma} - [D]_{\sigma}'\} = K[D]_{\sigma}'^n \quad (1)$$

における $n=1$ 、あるいは Langmuir の等温式

$$\frac{1}{[D]_{\sigma} - [D]_{\sigma}'} = \frac{1}{k[S][D]_{\sigma}'} + \frac{1}{[S]} \quad (2)$$

において飽和値 $[S] = \infty$ の場合に相当するもので、いわゆる分配律にほかならない。

$$\{[D]_{\sigma} - [D]_{\sigma}'\} = K[D]_{\sigma}' \quad (3)$$

すなわち、HEC が存在する場合に、全系は繊維相と染浴相からなるのであるが、モデル的には後者はさらに二つの相—HEC のミセル相とその間隙の水相—からなり、染料は繊維—水間には Donnan の膜平衡によつて分配され、水—HEC ミセル間には、見かけ上、分配律に従つて

Fig. 6. Estimate of ΔH for Chrysophenine G.

—○—; ΔH for cellulose
—●—; ΔH for HEC

分配していると考えられるのである。なお(3)式で示される定数 K は、いわゆる分配係数であつて、HEC に対する染料の吸着を支配し、親和力を示す一つのパラメータとなる。

2. HEC に対する吸着熱

HEC に対する見かけの親和力は、常法により

$$-\Delta\mu_{\text{OH}} = RT \ln K \quad (4)$$

(H; HEC)

の形で分配係数から計算できる。しかしながら、 K の値そのものは、あくまでも見かけ上のものであり、かつ化学ポテンシャル計算の基礎となる標準状態の物理的意味が明らかでないために、(4)式によつて求めた値そのものは、具体的物理的意味をもたない。しかしながら、両染料に対する条件は一定なので、両者の親和力の見かけ上の差は

$$\{-\Delta\mu_{\text{OH}}\} - \{-\Delta\mu_{\text{OH}}\} = RT \log \frac{K_B}{K_Y} \quad (5)$$

(B; Sky Blue FF, Y; Chrysophenine G)

から求められる。このようにして得た値は、60°C において約 1.7 kcal/mol となり、セルロースにおける約 2.1 kcal/mol に比しやや小で、ほぼ妥当な値を有し、HEC 共存の影響が Direct Sky Blue FF のほうが大であることを裏付けている。

さらに、第2表および第3表に示したように、分配係数は温度により変化するが、他の条件が一定で、温度だけを変化させた一連の実験に関する限り、 K の温度変化から、吸着の際のエンタルピー変化—吸着熱を求めることができる。すなわち

$$-\Delta H_{\text{H}} = -\frac{\partial(\Delta\mu_{\text{OH}}/T)}{\partial(1/T)} = R \frac{\partial \ln K}{\partial(1/T)} = 4.58 \frac{\partial \log K}{\partial(1/T)} \quad (6)$$

により、 $\log K$ を $1/T$ に対して点綴すれば直線が得られ、

Fig. 7. Estimate of ΔH for Sky Blue FF.

—○—; ΔH for cellulose
—●—; ΔH for HEC

その勾配から吸着熱が求められる。第6～7図は、水溶液中におけるセルロースに対する染色熱を求めるための点とともに、HEC に対する吸着熱を求めるための点を示したものである。もちろん、測定値が少ないために、かなりの誤差を含む可能性はあるが、少なくとも半定量的な傾向は明らかと思われる。すなわち、両染料とも、セルロースに対しては、かなりのバラツキを含むとはいえ、測定温度範囲全域にわたつて、直線をなしている。これに反し HEC に対しては、80～60°C では完全な直線をなしているが 60°C 以下では屈曲した傾向を示す。このような現象の理由は、これだけの実験では明らかではないが、HEC の粘度測定の際にも 50°C 付近に屈曲点が認められることを考慮すると、50～60°C のところに、一種の2次転移点が存在することを推測させる。しかし、いずれにしても、高温部分は直線をなしているの、この勾配から吸着熱を計算すると HEC に対して Chrysophenine G, Direct Sky Blue FF ともに約 11 kcal/mol となり、セルロースに対する染色熱のそれぞれ約 14 kcal/mol, 16 kcal/mol に比べると、3～5 kcal/mol 程度小さくなっている。HEC はセルロースの6位の -OH を -OCH₂CH₂OH に変えたものであるの、この化学構造だけを考える限り、この値を説明することは困難である。ところが、HEC はセルロースに比較して水和能はるかに大であることを考慮すると、ほぼ納得できる値と思われる。すなわち、染料の吸着に際しては、水和している高分子の脱水和が一つの大きな因子になるので、水和能の大なる HEC においてはこの脱水和が困難であつてそのために染色が妨げられると考えるわけである。なお、前報で報告したように、Chrysophenine G のデンプンに対する吸着熱も HEC と同じく、約 11 kcal/mol となつているということは、6位の -OH 基と水和能の両者から説明される。デンプンは、-OH 基の一部をエーテル結合のた

Table 4. Effect of HEC concentration on K of Chrysophenine G at 333°K
 $[Na]_t = 9.13 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

HEC (%)	$[D]_t \text{ mol/l}$	$[D]_d \text{ mol/kg}$	$[D]_{\sigma} \text{ mol/l}$	$[D]_{\sigma'} \text{ mol/l}$	$[D]_{\sigma} - [D]_{\sigma'} \text{ mol/l}$	K
0	2.94×10^{-4}	1.40×10^{-2}	2.01×10^{-4}	—	—	—
	1.37 "	8.82×10^{-3}	7.82×10^{-5}	—	—	—
	5.88×10^{-5}	4.83 "	2.65 "	—	—	—
	3.92 "	3.44 "	1.63 "	—	—	—
	1.96 "	1.94 "	6.60×10^{-6}	—	—	—
0.53	2.94×10^{-4}	7.10 "	2.47×10^{-4}	1.02×10^{-4}	1.45×10^{-4}	1.10
	1.37 "	5.65 "	9.93×10^{-5}	5.01×10^{-5}	4.92×10^{-5}	
	5.88×10^{-5}	3.20 "	3.75 "	1.76 "	1.99 "	
	3.92 "	2.44 "	2.29 "	1.16 "	1.13 "	
	1.96 "	1.36 "	1.06 "	4.63×10^{-6}	5.97×10^{-6}	
1.60	2.94×10^{-4}	4.92 "	2.61×10^{-4}	7.07×10^{-5}	1.90×10^{-4}	2.75
	1.37 "	3.70 "	1.12 "	3.28 "	7.92×10^{-5}	
	5.88×10^{-5}	2.08 "	4.49×10^{-5}	1.14 "	3.35 "	
	3.92 "	1.61 "	2.84 "	7.63×10^{-6}	2.08 "	
	1.96 "	9.26×10^{-4}	1.34 "	3.15 "	1.03 "	

Table 5. Effect of HEC concentration on K of Direct Sky Blue FF at 333°K
 $[Na]_t = 9.13 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

HEC (%)	$[D]_t \text{ mol/l}$	$[D]_d \text{ mol/kg}$	$[D]_{\sigma} \text{ mol/l}$	$[D]_{\sigma'} \text{ mol/l}$	$[D]_{\sigma} - [D]_{\sigma'} \text{ mol/l}$	K
0	2.02×10^{-4}	2.64×10^{-2}	2.60×10^{-5}	—	—	—
	9.41×10^{-5}	1.27 "	9.40×10^{-6}	—	—	—
	4.03 "	5.55×10^{-3}	3.30 "	—	—	—
	2.69 "	3.68 "	2.40 "	—	—	—
	1.34 "	1.85 "	1.10 "	—	—	—
0.53	2.02×10^{-4}	8.80×10^{-3}	1.43×10^{-4}	8.67×10^{-6}	1.34×10^{-4}	16.0
	9.41×10^{-5}	4.94 "	6.12×10^{-5}	3.66 "	5.75×10^{-5}	
	4.03 "	2.32 "	2.48 "	1.38 "	2.34 "	
	2.69 "	1.51 "	1.68 "	9.85×10^{-7}	1.58 "	
	1.34 "	7.46×10^{-4}	8.43×10^{-6}	4.44 "	7.99×10^{-6}	
1.60	2.02×10^{-4}	5.05×10^{-3}	1.68×10^{-4}	4.97×10^{-6}	1.63×10^{-4}	31.5
	9.41×10^{-5}	2.94 "	7.45×10^{-5}	2.18 "	7.23×10^{-5}	
	4.03 "	1.51 "	3.02 "	8.99×10^{-7}	2.93 "	
	2.69 "	1.02 "	2.01 "	6.65 "	1.94 "	
	1.34 "	5.50×10^{-4}	9.73×10^{-6}	3.27 "	9.40×10^{-6}	

めに封鎖されているので, Sadov および Kalinina⁹⁾が Direct pure Blue のキシランに対する染着実験から得た結論—直接染料染色においては, $-\text{CH}_2\text{OH}$ 基が重大なる意義を有する—から考えると, 6 位に $-\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$ を有する HEC よりも吸着し難いものと思われるが, 逆に水和能は, HEC よりもはるかに小であり, この観点からみると HEC よりも吸着しやすいということになる。この両

者の長短のバランスにより HEC, デンブンの吸着熱が同一値を示すと考えられるのである。

3. 分配係数の HEC 濃度に対する依存性など

分配係数 K は, HEC の濃度に依存するものであるが, それを示した第4～第5表および第8図によると, 濃度の増大程は, K は増加せず ($K/\text{HEC conc.}$ は次第に小となる), 曲線は飽和型の傾向を有する。このことはも

Fig. 8. Effects of HEC concentration on apparent partition coefficient, K at 60°C.

—○—; Sky Blue FF

—●—; Chrysophenine G

(Unit of HEC conc. is 0.53%)

Fig. 9. Effects of NaCl concentration on apparent partition coefficient, K at 60°C.

—○—; Sky Blue FF

—●—; Chrysophenine G

(Unit of NaCl conc. is 2.28×10^{-2} mol/l)

もちろん、濃度が大になるに従って吸着能が充分に発揮できなくなることを意味している。

最後に添加電解質濃度の K におよぼす影響を第9図に示す。

両染料とも、添加電解質濃度の増大により、 K の値も増加している。デンプンにおいては、このような変化はほとんど認められなかつたものであるが³⁾、これも水和能の観点から一応の説明が可能である。NaClは水和能が大であるために、他の物質を脱水する。デンプンはもともと水和能が小であるので、NaClの量にあまり関係なく染料を吸着し得るが、HECは水和能が大であるため、NaClにより脱水される程度により、染着量に変化する。従つて、NaCl濃度の影響はデンプンよりも大となると、一応、説明は可能ではあるが、この詳細の検討は、別の機会にゆずることとする。

IV. 総 括

セルロースの直接染料染色における、添加高分子物質の吸着効果を明らかにするために、前報のデンプンの場合に引き続いて、ヒドロキシエチルセルロース (HEC) 希薄溶液中において、直接染料 (Chrysophenine G, Direct Sky Blue FF) を用いて染色を行ない、HECに対する染料の吸着量、およびその温度変化—吸着熱について検討した。その結果、

(1) デンプンの場合と同じく、HEC添加による染着量の減少は、染料のHECへの吸着による実効染浴濃度の低下に基因すると考えられる。

(2) セルロースに対する真の親和力は、HECの存否にかかわらず一定であることを前提にすると、実効染浴

濃度 $[D]_{\sigma}'$ が計算できる。

(3) 見かけの染浴濃度 $[D]_{\sigma}$ と実効染浴濃度 $[D]_{\sigma}'$ との差 $[D]_{\sigma} - [D]_{\sigma}'$ (HECに対する吸着量のバロメータ) と実効染浴濃度との間には、分配律 $\{[D]_{\sigma} - [D]_{\sigma}'\} / [D]_{\sigma}' = K$ が成立する。

すなわち、染料は平衡状態において、繊維、水、HECの3相に対し、前2者間ではDonnanの膜平衡に従い、後2者間では分配律に従つて分配されている。

(4) HECに対する吸着熱は、両染料とも約11 kcal/molで、セルロースに対するそれぞれ約14 kcal/mol、約16 kcal/molに比しやや小であるが、HECの水和能を考えるとほぼ妥当な値と思われる。

(5) Chrysophenine GのデンプンおよびHECに対する吸着熱は、いずれも約11 kcal/molであるが、これは両者の水和能および6位の-OH基の状態により説明できる。

なお、本報は、日本化学会第15年会(昭37.4.3於京大)で発表したものである。

文 献

- 1) 須田昌男, 代田忠; 織学誌, 15, 670 (1959)
- 2) 須田昌男, 代田忠; 織工試研究報告, 53, 69 (1959)
- 3) 須田昌男, 代田忠; ibid, 50, 78 (1959)
- 4) 須田昌男, 代田忠; 織学誌, 17, 414 (1961)
- 5) C. Robinson, H. A. T. Mills; *Proc. Roy. Soc.*, A131, 576 (1931)
- 6) 例えば
T. Vickerstaff; "The Physical Chemistry of Dyeing" 2nd ed. (1954)
- 7) F. I. Sadov, K. G. Kalinina; *Colloid J.*, S. S. S. R., 16, 118 (1952)