コロイド系粉体の凝集

渡 辺 昌*

Akira Watanabe: The Coagulation of Colloidal Powders. The stability of hydrophobic colloids is mainly governed by the magnitude of the potential energy of repulsion due to the superposition of electrical double layers and van der Waals attraction between approaching particles. In the absence of potential barriers, every collision between particles leads to adhesion (rapid coagulation), and in the presence of potential barriers, the probability of collision is decreased, thus leading to slow coagulation. A quantitative theory was given by Reerink and Overbeek to describe the influence of the double layer thickness at constant Stern potential on colloid stability, a situation which occurs when indifferent inorganic electrolytes are added to sols. While, Ottewill, Rastogi and the present author gave a theory which treated the case where the change in the Stern potential occurs due to adsorption. An extended theory of coagulation was also given which treated the general case of changing ionic strength and potential.

The experimental verification of the theory thus obtained was carried out by measuring the coagulation kinetics of positively charged silver iodide sols spectrophotometrically. Electrokinetic measurements were also made by using ultramicroelectrophoresis. The agreement between the theory and experiments was very good and a reasonable value of the van der Waals constant was obtained. Experiments were also shown which were carried out by employing the twin dropping mercury electrodes polarized at various potentials in electrolytic solutions. The condition of coalescence of the mercury droplets, *i. e.* the relation between the ionic strength and the critical potential of coalescence, was proved to be in excellent agreement with the theory of coagulation of colloid particles. Thus, the interaction between finely dispersed particles in hydrophobic colloids is essentially the same as that acting between macroscopic mercury droplets.

(Received April, 10, 1964)

I コロイド系の平衡

一般に自由エネルギーが最小で自発的に変化を起さない系は平衡にあると云われるが、このとき如何なる変化に関して平衡にあるかを指摘する必要がある。コロイド分散系の安定性は凝集 (coagulation, flocculation) についての平衡の問題であるが、ふつうコロイド系が安定 (stable) とか不安定 (unstable) とか云われるとき必ずしも熱力学的に正しい表現であるとは云えない¹⁾。

系が熱力学的平衡にあるとき可逆コロイドとよぶ²⁾。界面活性剤のミセルをふくんだ溶液 (会合コロイド)、蛋白やゴムなどの天然高分子やポリスチレンなど多くの合成高分子の溶液がこれに属する。この系は親液性——分散媒が水のときは親水性——コロイドとも呼ばれ、分散相粒子間および分散媒粒子間の引力に比較して、分散相粒子と分散媒粒子との相互引力が非常に大きい系である。従ってこの系では溶媒和が安定性の主要な原因となっている。

これに反して AgI や金のゾルなどの疎液性コロイドは熱力学的には真の平衡状態ではなく、不可逆コロイドとよばれる³⁾。すなわち、この系を長時間放置すれば必ず凝集して最終の平衡状態 (二相分離) に至る。ふつう安定な疎液性コロイドと呼ばれる状態は、凝集速度が非常に小さくて最終平衡状態に達するための時間が、観測の時間尺度に比して非常に長い場合に外ならない (frozen equilibrium⁴⁾)。従って、疎液性コロイドの安定性はむしろ相対的な性質で、凝集速度が小さい系はいわゆる安定性が高いわけである。この種の系では熱力学的平衡論ではなく、分散相粒子の動力学的挙動の考察が重要となる。

系が可逆コロイドか、あるいは安定な不可逆コロイドかの判定は必ずしも容易ではない。溶質が溶媒と接したとき自発的に分散するなら可逆コロイドである。そうでないときは、非常に僅かなエネルギー差が問題となり

* 京都大学化学研究所 高槻市大学町

うるから、如何に静かに行なっても攪拌をしたりすると自発的分散とは見なされない。一方、電解質などの凝集剤を加えて凝集現象が見られるときは可逆コロイドではない。勿論、系の平衡を移動させるような添加物を用いた場合は別である。

コロイド粒子の運動では主として Brown 熱運動が問題となるが、ふつうの条件では粒子間力のないときの Brown 運動による粒子の衝突回数は大きな値を示す。従って不可逆コロイドの安定性の説明には、粒子が非常に接近すると van der Waals 引力が働くが、遠方では斥力が働くと考えねばならない。たとえば KI と AgNO_3 との水溶液を混合して AgI をつくるとき、反応物の何れかが過剰なときにのみ安定な AgI ゾルができる。これは Ag^+ 又は I^- イオンが AgI 粒子に吸着して正又は負の帯電を与え、このために粒子間に静電斥力が働くからである。粒子表面の電荷に対応して、界面の溶液側にはこれを中和するために反対符号のイオンの過剰と同符号イオンの不足が現われる(電気二重層)。従って上述の静電斥力は粒子表面電荷のみでなく、分散媒のイオン強度にも著しく依存する。電解質や界面活性剤の添加によって起る電気二重層構造の変化、およびこれの疎液性コロイドの安定性に及ぼす影響を論ずるのが本綜説の目的である。

II 急速凝集

最も簡単なのは粒子間相互作用がない場合で、このときの凝集を急速凝集 (rapid coagulation) という³⁾。Smoluchowski⁴⁾ はこれにたいする理論を与えた。

任意のコロイド粒子(半径 a) の中心を原点にとり、Brown 運動によって単位時間にその衝突半径 $2a$ の球面に衝突する粒子数 (flux) J_r を計算する。下添字 r は急速凝集を意味する。系は原点につき球対称だから、中心からの距離 r の点での時刻 t における単位体積あたりの粒子数 $N(r, t)$ は Fick の自由拡散微分方程式を満足する⁵⁾。

$$\frac{\partial N(r, t)}{\partial t} = \frac{D'}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial N(r, t)}{\partial r} \right] \quad (1)$$

ここに D' は原点の粒子にたいする他の粒子の相対的拡散定数で、中心粒子の Brown 運動を考慮に入ると、巨視的拡散定数を D として³⁾,

$$D' = 2D \quad (2)$$

系に多量の電解質を加えると粒子間静電斥力が除かれて急速凝集が起る (V 参照)。添加した時刻を $t=0$ にとると初期条件は

$$t=0, r>2a \text{ のとき } N(r, 0)=N \quad (3)$$

ここに N は $t=t, r \rightarrow \infty$ での平均 bulk 粒子濃度である。他の粒子が中心粒子に衝突すると凝集が起るから境

界条件は

$$t>0, r=2a \text{ のとき } N(r, t)=0 \quad (4)$$

式 (3) と (4) を満足する (1) の解は次式で与えられる、

$$N(r, t) = N \left\{ 1 - \left(\frac{2a}{r} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{r-2a}{2\sqrt{D't}} \right) \right\} \quad (5)$$

ここに

$$\operatorname{erfc}(\lambda) = 1 - \operatorname{erf}(\lambda) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\lambda}^{\infty} \exp(-y^2) dy \quad (6)$$

従って (5) より

$$\begin{aligned} J_r &= 4\pi(2a)^2 D' [\partial N(r, t) / \partial r]_{r=2a} \\ &= 8\pi a D' N \left(1 + \frac{2a}{\sqrt{\pi D' t}} \right) \end{aligned} \quad (7)$$

$t \gg 4a^2 / \pi D'$ (ふつうのコロイド系では十分短時間である) では (7) の括弧内の第 2 項 (過渡現象の項) は 1 にたいして無視でき、次の定常状態の flux がえられる、

$$J_r = 8\pi a D' N = 16\pi a D N \quad (8)$$

系のすべての粒子について (7) 又は (8) の flux が考えられる。従って系全体につき単位体積中の粒子が衝突によって消失する速度 $-dN/dt$ は J_r と N の積の 1/2 で与えられる。多くの教科書において係数 1/2 がかかっていないが³⁾、これは誤と思う。何故なら $J_r N$ では衝突が 2 度計算に入るからである。かくて定常状態では

$$-dN/dt = 8\pi a D N^2 \equiv k_r N^2 \quad (9)$$

すなわち急速凝集は 2 分子反応で、速度定数 k_r は次式で与えられる、

$$k_r = 8\pi a D \quad (10)$$

Einstein⁶⁾ によると各粒子が運動するときのまさつ抵抗 f は次式で与えられる、

$$f = 6\pi\eta a = kT/D \quad (11)$$

η は媒質の粘度、 k は Boltzmann 定数、 T は絶対温度である。(10) に代入すると、

$$k_r = 4kT/3\eta \quad (12)$$

25°C の水では次の値となる、

$$k_r = 5.4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1} \quad (13)$$

III 電気二重層

1 粒子の帯電

蛋白粒子が溶液相と接すると carboxyl や amino 基などの解離平衡によって粒子は正や負に帯電する。また AgI 粒子のときには溶液中の Ag^+ 又は I^- イオンの吸着によって帯電が起る。

たとえば正の AgI 結晶を考えよう⁷⁹⁾。 Ag^+ イオンの吸着によって電気的中性が局部的に乱されると、さらに Ag^+ イオンが吸着するのが抑えられ、一方 Ag^+ イオンの離脱が容易になる。従ってこの吸着平衡は表面と

溶液内部での Ag^+ イオン濃度の比のみではなく、粒子表面の電位 ψ_0 にも依存する。(下添字 0 は表面での値を示す。) これはイオンをふくむ平衡論においては化学ポテンシャルではなくして電気化学ポテンシャルを用いて議論が進められるのと同じである⁷⁾。かくて溶液の pAg (すなわち $-\log [\text{Ag}^+]$) を変化させると Ag^+ イオンの吸着量が変化し、これに従って ψ_0 も変化して最終の平衡に達する。

この系に NaNO_3 のような無関係塩 (又は支持塩とも云う) を加えると電気二重層の厚さが低下し、もし表面電荷密度が一定なら電位 ψ_0 が低下するだろう。これは二重層の圧縮によって電気容量が増大するから、同じ電気量に対して電位が低下すると考えればよい。この結果 Ag^+ イオンの吸着が進んで表面電荷が増大し、これによって電位 ψ_0 が増大して平衡が回復される。かくて pAg によって規定されるのは表面の電位 ψ_0 であり、電荷は ψ_0 を一定に保つべく変化する。従って、 AgI 表面に対して Ag^+ 又は I^- イオンは電位決定イオン (potential determining ion) であり、 $[\text{Ag}^+][\text{I}^-] = 10^{-16}$ によって pAg と pI は互に従属している。蛋白では H^+ 又は OH^- イオンが電位決定イオンになっている。

2 電気二重層

電気的中性の原理⁷⁾ から、帯電表面近くの溶液相には表面電荷を中和する対イオンが存在するはずである。このときのイオンの分布を考えよう。

たとえば負に帯電したガラス面は、溶液中にカチオン性界面活性物質があるならその特異吸着 (specific adsorption) を起し、いわゆる Stern 吸着層が形成される⁸⁾。この現象は無機イオンでも起り、又界面活性が十分大きいなら表面と同符号のイオンのときでさえ起る^{14, 16)}。たとえば AgI の当量点が $\text{pAg} = \text{pI} = 8$ であるのに、 AgI サスペンションの等電点が $\text{pAg} = 6$ であるのは⁹⁾、 I^- イオンの特異吸着が強いためである。かくて AgI 固体表面、或は他の固体表面、には一般に無機イオンの特異吸着による Stern 吸着層が存在すると考えられている。

Stern 層につづいて溶液内部に向っていわゆる Gouy-Chapman の拡散二重層 (diffuse double layer) が形成される^{10, 11)}。この層でのイオンの分布は静電力と熱運動との均合に対応して形成されるもので、Stern 層の近くでは対イオンの過剰と同符号イオンの不足が見られ、この層より遠ざかるにつれて正と負のイオンの電荷が等しくなるような拡散的な性質の分布を示す。ただ、対イオンと同符号イオンには本質的な差異がある。すなわち対イオン濃度は、体積効果を考えないなら、bulk 濃度の何倍にも増大することができ、これによる screening 効果 (表面電荷の中和) は非常に有効である。し

かし同符号イオン濃度はゼロ以下には低下できないから、その不足による screening 効果には限度がある。特に表面の電位 ψ_0 が大きいコロイド系では対イオンに比較して同符号イオンの screening 効果は無視できるのが普通である。(例えば Schulze-Hardy の法則 V.3 参照)

Stern 層と拡散二重層とを総括して界面電気二重層 (Interfacial electrical double layer) とよぶ¹²⁻¹⁶⁾。溶液 bulk の電位をゼロとし、表面の電位を ψ_0 、Stern 層の電位を ψ_1 とすると、電気二重層内での静電位 ψ は表面からの距離 x の関数として Fig. 1 のような形をもつ。A は対イオンの特異吸着が少しの場合、B は表面電荷がちょうど中和された場合、C は対イオンの特異吸着が表面電荷を上回った場合である。

3 拡散二重層理論

拡散二重層の理論は強電解質理論¹⁷⁾ と本質的には同じで、Gouy¹¹⁾ と Chapman¹⁰⁾ は Debye, Hückel より 10 年以上前にこの問題を論じている。この理論は 2 つの基本式に基づいており、その第 1 は Poisson 式である。

$$\nabla^2 \psi = -4\pi\rho/\epsilon \quad (14)$$

ここに ϵ は媒質の誘電率、 ρ は電位 ψ の点における体積電荷密度である。特に一次元 (帯電無限平面) では

$$d^2\psi/dx^2 = -4\pi\rho/\epsilon \quad (15)$$

$\rho=0$ なら $d^2\psi/dx^2=0$ 、すなわち電位は直線的に変化する。 $\rho \neq 0$ なら ψ vs. x は曲線で、これは溶液内にイオンが多いほど screening 効果が大きいこと (III.2 参照) を数式的に表現したもので、Coulomb の法則に外ならない。

第 2 の基本式は Boltzmann 分布で、熱運動を行っているイオンが点 x に存在する確率を与える。従って点 x での電荷密度 ρ はこの点での i イオンの濃度 n_i (1cm^3 あたりの個数) とそのイオンの電荷 $z_i e$ との積の総和で与えられる、

$$\rho = \sum_i z_i e n_i \cdot \exp(-z_i e \psi / kT) \quad (16)$$

e は電子電荷、 z_i は i イオンの符号をふくめた原子価である。

対称 $z-z$ 価電解質のときは

$$|z_+| = |z_-| = z, \quad n_+ = n_- = n$$

とおくと式 (16), (15) より

$$d^2\psi/dx^2 = \kappa^2 \sinh(z e \psi / kT) \quad (17)$$

ここに

$$\kappa^2 \equiv 8\pi n e^2 z^2 / \epsilon kT \propto \mu \quad (18)$$

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i$$

μ はイオン強度、 c_i は電解質濃度 (M/l) である。

Fig. 1 The Stern pictures for interfacial electrical double layer, in the presence of small (A), medium (B) and large (C) specific adsorption of oppositely charged ions. $\oplus$ cations; $\ominus$ anions; $\ominus$ deficit of cations; $\oplus$ deficit of anions; s, the slipping plane for electrokinetic phenomena.

式 (17) を解くと^{14,16,18)}

$$\ln \frac{\exp(ze\psi/2kT) - 1}{\exp(ze\psi/2kT) + 1} = -\kappa x + \text{定数} \quad (19)$$

特に $x=0$ で $\psi=\psi_1$ だから (Stern 層の厚さは無視する), (19) より

$$\psi = \frac{2kT}{ze} \ln \frac{1 + \gamma \exp(-\kappa x)}{1 - \gamma \exp(-\kappa x)} \quad (20)$$

ここに

$$\gamma = \frac{\exp(ze\psi_1/2kT) - 1}{\exp(ze\psi_1/2kT) + 1} \quad (21)$$

式 (20) が求める $\psi(x)$ の関数形である。Debye 近似 $ze\psi_1/kT \ll 1$ ($z=1$ では $\psi_1 \ll 25\text{mV}$) では $\gamma \rightarrow ze\psi_1/4kT$ となり, (20) は次の形をとる,

$$\psi = \psi_1 \exp(-\kappa x) \quad (22)$$

すなわち, $1/\kappa$ は電位が ψ_1 の $1/e$ (e は自然対数の底) に低下する距離を示し二重層の厚さとよばれる。25°C の水溶液では

$$1/\kappa \approx 3 \times 10^{-8} / z \sqrt{c_e}$$

となり [式 (19) 参照], $z=1$, $c_e=0.1\text{M}$ で $10\text{\AA}$, 0.001M で $100\text{\AA}$, 10^{-5}M で $1000\text{\AA}$ となる。

元来 Debye-Hückel 近似は非常にうすい溶液中の小さなイオン間の相互作用の解析で導かれた理論であり, 帯電量, 従って Stern 電位 ψ_1 , の大きいコロイド粒子

ではふつうこの近似式 (22) は妥当でない。粒子間距離が十分大きく $\kappa x \gg 1$ とおけるときは, 式 (20) は任意の ψ_1 値に対して次の簡単な形になる,

$$\psi \approx (4kT\gamma/ze) \exp(-\kappa x) \quad (23)$$

この式においても $1/\kappa$ は二重層の厚さを示す parameter と考えられる。

球形粒子では半径 a と二重層の厚さの比 κa が拡散二重層内の曲率の尺度を表わす。 $\kappa a > 10$ なら平面, $\kappa a < 1/10$ なら点電荷と考えてよい。一般に Poisson-Boltzmann 式は (17) の代りに次の形をとる,

$$\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\psi}{dr} = \kappa^2 \sinh \frac{ze\psi}{kT} \quad (24)$$

この式の explicit な解はえられないが, 電子計算機による計算値のほう大な表が与えられている¹⁹⁾。Debye-Hückel 近似 $ze\psi_1/kT \ll 1$ では簡単な形の解がえられる,

$$\psi = \psi_1 \cdot \frac{a}{r} \cdot \exp[-\kappa(a-r)] \quad (25)$$

ふつうの目的に対してはこの式で定性的には十分である。

式 (14), (15), (16) の仮定については種々検討すべき点が多い²⁰⁾。たとえば電場が強くなったときの誘電飽和現象²¹⁻²³⁾, イオン濃度が高くなったときの体積効果²⁴⁻²⁶⁾

などは二重層の厳密な理論的考察においては無視することができない。

4 Stern 層の理論

表面への吸着力（静電引力，van der Waals 引力，化学結合力など）が大きいと対イオン，そして時には同符号イオン，の特異吸着によって表面に compact な吸着層が形成される²⁾。著者による一般化された Stern 層の理論によると²⁷⁾，単位界面積あたりの吸着イオン数 ν は次式で与えられる，

$$\nu = \frac{\nu_m}{1 + (1/X) \exp(\Delta\bar{G}/kT)} \quad (26)$$

$$\Delta\bar{G} = \Delta G + ze\psi_1 + b\psi_1^2 \quad (27)$$

ここに ν_m は吸着 site 数 (cm^{-2})， X は吸着する物質のモル分率， $\Delta\bar{G}$ はその電気化学的吸着自由エネルギーで， ΔG はその化学的項， $ze\psi_1$ は静電効果， $b\psi_1^2$ は分極効果を示す項である^{27,28)}。式 (26) および電気的中性の原理，拡散二重層の理論を用いて Stern 電位 ψ_1 を計算することができる。

いま濃度 $c_e(\text{M/l})$ の 1-1 価支持電解質溶液が固相と接したときの Stern 電位を ψ_1^* とし，これに濃度 $c(\text{M/l})$ の界面活性剤イオン（符号をふくめた原子価を z とする）を添加したとき，その特異吸着によって Stern 電位が ψ_1 に変化したとすると平面（一次元）では次式が導かれる²⁷⁾，

$$\psi_1 = \frac{2kT}{e} \sinh^{-1} \left\{ \sqrt{\frac{c_e}{c+c_e}} \left(\sinh \frac{e\psi_1^*}{2kT} + \frac{ze\nu_m}{2} \sqrt{\frac{2\pi \cdot 1000}{c_e \epsilon k T N}} \cdot \frac{kc}{1+kc} \right) \right\} \quad (28)$$

ϵ は媒質の誘電率， N は Avogadro 数である。又 k は吸着の平衡定数で $\Delta\bar{G}$ と次の関係をもつ，

$$k = \exp(\Delta\bar{G}/kT)/55.6 \quad (29)$$

Debye-Hückel 近似 ($e\psi_1 \ll kT$ ，即ち $\psi_1 \ll 25\text{mV}$) では $\sinh y \approx y$ とおけ，(28) は次の形となる。

$$\psi_1 = \sqrt{\frac{c_e}{c+c_e}} \left(\psi_1^* + \frac{kk'c}{1+kc} \right) \quad (30)$$

ここに

$$k' = z\nu_m \cdot \sqrt{2\pi \cdot 1000 kT / \epsilon c_e N} \quad (31)$$

電気泳動では球面での式が必要である。このときは厳密な解は求められていないが（3 参照），Debye-Hückel 近似では次式が導かれる^{29,30)}，

$$\psi_1 = \sqrt{\frac{c_e}{c+c_e}} \left(\psi_1^* + \frac{kk'c}{1+kc} \right) \quad (32)$$

$$k'' = 4\pi a e z \nu_m / \epsilon (1 + \kappa a) \quad (33)$$

ここに a は球の半径， $1/\kappa$ は二重層の厚さである〔式 (18)〕。この式 (33) で $a \rightarrow \infty$ とおくと (31) がえられる。

(29)，(30)，(32) は I^- ， Th^{4+} などの無機イオンの吸着のは

か，dodecylsulphate とか dodecylpyridinium などのアニオン性やカチオン性の界面活性剤イオンについても用いることができる。さらに表面の遊離基での対イオン結合（counter ion binding）においても適用可能で（VI.4 参照），この場合には ν_m は遊離基の数， $\Delta\bar{G}$ は電気化学的結合自由エネルギーを表わす。

Stern 層の構造については，界面における水双極子の配向³¹⁾，界面活性物分子の分極およびこれに対する表面の電位の効果²⁸⁾，吸着イオン半径およびその水和度の効果^{14,16,32)}，など興味ある問題が沢山あり，水銀電極による電気二重層の研究はこれに対して有益な知見を提供している¹⁶⁾。

5 イオン強度に関する注意

式 (30) でわかるように，界面活性イオンの濃度 c がますと，その吸着のために ψ_1 が変化するが，同時に ψ_1 の絶対値は $\sqrt{c_e/(c+c_e)}$ の割合で低下する。従って一般に ψ_1 vs. $\log c$ 曲線は極大を示し， c_e が大きいほど極大は c の高濃度側に移動する²⁷⁾。これは実験においても屢々経験されることで，結局溶液のイオン強度がますとその平方根に逆比例して二重層の厚さが低下することの表われに外ならない。式 (30) では k' にも κ が効くのでこの効果はさらに著しい。従って， ψ_1 は Stern 層での吸着量のみでなく拡散二重層の厚さにも依存し，実験を行なうに当たってこのことを十分理解しておく必要がある。例えば支持塩を加えないときは理論的には $c_e=0$ である。従って $c=0$ なら式 (30)，(31) で ψ_1 は不定となるが，実際には液中の H^+ ， OH^- ， CO_3^{--} ，その他種々の不純物イオンによって c_e が与えられるから c_e は明確に規定し難く， ψ_1 の値は頗る不安定で再現性に乏しいだろう。この点は案外理解されていないので注意を促した次第である。

この困難をさけるため支持塩を十分加えてイオン強度を規定すると有利である。特に $c_e \gg c$ という条件では式 (30) は次の形をとる，

$$\psi_1 = \psi_1^* + \frac{kk'c}{1+kc} \quad (34)$$

このときは等電点 $c=c^0$ では $\psi_1=0$ だから，

$$\left(\frac{d\psi_1}{d \log c} \right)_{c=c^0} = -2.303 \psi_1^* \left(1 + \frac{\psi_1^*}{k'} \right) \quad (35)$$

$$\frac{1}{c^0} = -k \left(1 + \frac{k''}{\psi_1^*} \right) \quad (36)$$

すなわち ψ_1 vs. $\log c$ 曲線の等電点 c^0 とその点における勾配から k'' と k ，従って ν_m と $\Delta\bar{G}$ が計算できる。式 (30) から $\psi_1=0$ では $\Delta\bar{G}=\Delta G$ だから，ここにえられたものは化学的吸着自由エネルギーを示すが，そのくわしい解釈については電極の絶対電位差の問題がからんでいるので面倒である^{20,28)}。

Fig. 2 Theoretical ψ_1 vs. log concentration curves.
 $\nu_m = 1.94 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, $\kappa a = 1.23$, $a = 10^{-6} \text{ cm}$.

式(34)に $\psi_1^* = 140 \text{ mV}$, $\nu_m = 1.94 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, $\kappa a = 1.23$, $a = 100 \text{ \AA}$ とおいたときのアニオン吸着 ($z = -1$) における ψ_1 vs. log c 理論曲線を Fig. 2 に示した。これらの数値は後に示す正の AgI ソルの動電測定結果 (VI・2 参照) と比較するために選んだものである。

一般に ν_m が一定で k が大きいと (吸着し易いときほど), 曲線は形を一定に保ちながら全体が c の低い方に移動する。一方, ν_m は勾配に著しく影響し, ν_m が大きいほど勾配の絶対値が大きい。これらは式 (35), (36) から明らかであろう。

IV 粒子間相互作用

1 電気二重層の重畳

(i) 平行平面: 2つの平行な無限帯電平面が接近してその電気二重層が重畳すると斥力が現われる。次に Langmuir³³⁾ によるこの斥力の計算法を略述しよう。

第1の平面を原点にとり, 溶液内部に向かって x 軸を考えよう。第2の平面の位置を $x = 2h$ とする (Fig. 3)。 $h \rightarrow \infty$ のとき $x \rightarrow \infty$ で $\psi \rightarrow 0$ であり, このとき溶液内の電解質濃度 (bulk 値) を $c_0 (\text{M/l})$ とする。ここに

Fig. 3 The superposition of double layers.

z - z 価電解質とする。任意の h につき面 $x=h$ (両平面から等距離の面) での対イオンと同符号イオンの濃度は夫々 Boltzmann 分布により次式で与えられる,

$$c_0 \exp(z e \psi_h / kT)$$

および

$$c_0 \exp(-z e \psi_h / kT) \cdot \psi$$

ここに ψ_h はこの面での電位で, 単一の電気二重層内の $x=h$ の位置での電位 $\psi(h)$ と次の関係をもつ (電位の重畳性),

$$\psi_h = 2\psi(h) \quad (37)$$

従って二重層の重畳にもとづく面 $x=h$ でのイオン濃度の全増分は

$$\begin{aligned} \Delta c_0 &= c_0 \{ \exp(z e \psi_h / kT) + \exp(-z e \psi_h / kT) - 2 \} \\ &= 2c_0 \{ \cosh(z e \psi_h / kT) - 1 \} \end{aligned} \quad (38)$$

これに対応する渗透圧

$$P = NkT \cdot \Delta c_0 \quad (39)$$

が両平面間の単位面積あたりの圧力に外ならない。このとき二重層を1つ形成するための自由エネルギー (cm^{-2}) を $F(2h)$ とすると,

$$F(2h) - F(\infty) = - \int_{\infty}^h P dx$$

両平面間の斥力のポテンシャル・エネルギー $V_R(2h)$ は2つの電気二重層 (1 cm^2) を造るための自由エネルギー変化に等しいから,

$$V_R(2h) = -2 \int_{\infty}^h P dx \quad (40)$$

(37), (38), (39), (40) より $V_R(2h)$ が計算できる。とくに相互作用の弱い $\kappa x \gg 1$ のときには(37)に式(38)を代入し, さらに Debye-Hückel 近似 $|z e \psi_h| \ll kT$ が成立するとして $\cosh y \approx 1 + y$ とおくと次式が導かれる,

$$V_R(2h) = (64 N k T c_0 / 1000 \kappa) \gamma^2 \exp(-2 \kappa h) \quad (41)$$

これが距離 $2h$ の2つの平行平面間の斥力のポテンシャル・エネルギー (cm^{-2}) の近似式である。

(ii) 球形粒子 (κa が大きいとき): 2つの球形粒子が近づくときの V_R の計算はそう簡単ではない^{19, 34, 35, 36)}。しかし電解質濃度が高く粒子が大きいとき ($\kappa a \gg 1$) には, 次のようにして斥力を求めることができる¹⁸⁾。

中心が O_1, O_2 の2つの球間の斥力のポテンシャル・エネルギーは無微小の平行円環 A_1, A_2 間の斥力のポテンシャル・エネルギー

$$2\pi y \cdot V_R(2h) \cdot dy$$

を全表面について積分してえられる (Fig. 4)。すなわ

Fig. 4 Approaching spherical surfaces.

ち全斥力のポテンシャル・エネルギー $V_R(2h_0)$ は両球面の最短距離 $2h_0$ の関数で、次式で与えられる。

$$V_R(2h_0) = \int_0^\infty 2\pi y \cdot V_R(2h) dy \quad (42)$$

$V_R(2h)$ には式 (40) を代入し、幾何学より

$$h - h_0 = a - \sqrt{a^2 - y^2}$$

従って $y \cdot dy = \sqrt{a^2 - y^2} \cdot dh$

両球面で $a \gg y$ の部分が圧倒的に効くから

$$y \cdot dy \cong adh$$

とおくと、式 (42) より

$$\begin{aligned} V_R(2h_0) &= \frac{2\pi \cdot 64 \cdot c_e \cdot NkT\gamma^2 a}{\kappa \cdot 1000} \int_{h_0}^\infty \exp(-2\kappa h) dh \\ &= \left(\frac{64\pi NkT\gamma^2 a c_e}{\kappa^2 \cdot 1000} \right) \exp(-2\kappa h_0) \quad (43) \end{aligned}$$

κ^2 に (18) を代入すると、

$$V_R(u) = \left(\frac{8k^2 T^2 \gamma^2 \varepsilon a}{z^2 e^2} \right) \exp(-\kappa a u) \quad (44)$$

25°C では

$$V_R(u) = 4.62 \times 10^{-6} (a\gamma^2/z^2) \exp(-\kappa a u) \quad (45)$$

ここに

$$u \equiv 2h_0/a \quad (46)$$

は粒子間距離を表す無次元のパラメターである。

(44), (45) は (41) を用いてえられた式だから ψ_h が小さいときに成立し、大抵の目的にたいしこれで十分よい近似である。厳密な解は完全な Gouy-Chapman 式から求めた $V_R(2h)$ を (42) に代入して図式積分を行なって求められる¹⁸⁾。

(iii) 球形粒子 (κa が小さいとき) : 2つの二重層より成る系の自由エネルギー F は次式で与えられる、

$$F = -(1/2)Q_1\psi_1 \quad (47)$$

ここに Q_1 は1つの球表面の全電荷である。(くわしく云うと表面電荷と Stern 層電荷の代数和で、溶液内部から球面を見たときの Stern 面の net の電荷である。) 2つの球面が ∞ から距離 $2h_0$ まで近づくときの ΔF が

斥力のポテンシャル・エネルギー $V_R(u)$ に等しいから、

$$V_R(u) = \{Q_1(\infty) - Q_1(2h_0)\}\psi_1 \quad (48)$$

又は

$$V_R(u) = \{\psi_1(2h_0) - \psi_1(\infty)\}Q_1 \quad (49)$$

(48) は表面が近づくとき電位が一定の場合、又 (49) は電荷が一定に保たれる場合の式である。

(48), (49) の計算には ψ_1 と Q_1 の関係が必要である。Poisson-Boltzmann 式に Debye-Hückel 近似を適用すると (III-3 参照)、

$$\nabla^2 \psi = \kappa^2 \psi \quad (50)$$

一方静電気学の Gauß の定理より

$$Q_1 = - \int_{r_1=a}^\infty \frac{\varepsilon}{4\pi} \left(\frac{\partial \psi}{\partial r_1} \right) \theta_1 = - \text{一定} d\omega_1 \quad (51)$$

ここに ω_1 は第1の粒子の表面素片の立体角である (Fig. 5). (50) と (51) から ψ_1 と Q_1 の関係がえられ、これを (48), (49) に代入して次の関係式がえられた¹⁸⁾。

Fig. 5 Approaching spherical particles.

$$V_R(u) = \frac{\beta \psi_1^2 \varepsilon a \exp(-\kappa a u)}{u+2} \quad (52)$$

ここに β は κa と u の関数で、Fig. 6, 7 には電位 ψ_1 一定、および電荷 Q_1 一定、のときの β vs. u 曲線を κa を parameter にとって示した。

2つの粒子が近づくとき ψ_1 が一定か Q_1 が一定かは

Fig. 6 β vs. u curves for constant Stern potentials.

κa ; — 0.1; --- 0.3; ··· 1.0;
- · - 2.0; - - - 3.0; — 5.0.

Fig. 7 β vs. u curves for constant surface charges.

κa ; — 0.1; --- 0.3; - - - 1.0;
..... 2.0; --- 3.0; — 5.0.

議論のあるところだが、図から β は 0.6 と 1.0 の間であって、厳密な理論を必要としないときは $\beta=1$ にとると計算が非常に簡単となり、又大抵の目的にたいしてはこれで十分間に合う。

式 (52) は Debye-Hückel 近似が成立しかつ κa が小さい ($\kappa a < 1$) としき有用で、とくに粒子間斥力が小さいときには $\kappa a < 10$ まで用いることができる。一方、 $\kappa a \gg 1$ では (44) か (45) によって任意の ψ_1 につき $V_R(u)$ を求めることができる。ただ、 ψ_1 が大きくかつ κa が小さいときの計算は簡単には行なえない¹⁹⁾。

2 van der Waals 引力

London の理論³⁷⁾によると距離 r の 2 つの原子間の van der Waals 引力は短距離力で、そのポテンシャル・エネルギー $V_A(r)$ は次式で与えられる、

$$V_A(r) = -\lambda/r^6 \quad (53)$$

ここに比例定数 λ は次式で計算できる³⁸⁾、

$$\lambda = 11.25 \times 10^{-24} \sqrt{s\alpha^3} \quad (54)$$

ここに s は原子の最外殻電子数、 α は分極率である。水分子相互間では $s=8$ 、 $\alpha=1.43 \times 10^{-24}$ として¹⁸⁾

$$\lambda = 54 \times 10^{-60} \quad (55)$$

接近するコロイド粒子間の引力のポテンシャル・エネルギーを求めるには、第 1 と第 2 の粒子に属する原

子の対のすべてについて (53) の $V_A(r)$ の和を計算すればよい。各粒子には非常に多数の原子がふくまれているから、全引力は (53) よりずっと遠距離に及ぶことがわかる^{39,40)}。Hamaker⁴¹⁾ によると、厚さ d で表面間の距離が $2h$ の 2 つの無限板の間の引力のポテンシャル・エネルギー $V_A(2h)$ は

$$V_A(2h) = -\frac{A}{48\pi} \left\{ \frac{1}{h^2} + \frac{1}{(h+d)^2} - \frac{2}{(h+d/2)^2} \right\} \quad (56)$$

とくに

$$h \ll d \text{ では } V_A(2h) = -A/48\pi h^2 \quad (57)$$

$$h \gg d \text{ では } V_A(2h) = -Ad^2/32\pi h^4 \quad (58)$$

一方、球の間の引力については

$$V_A(u) = -\frac{A}{6} \left\{ \frac{2}{u(u+4)} + \frac{2}{(u+2)^2} + \ln \frac{u(u+4)}{(u+2)^2} \right\} \quad (59)$$

とくに

$u \ll 1$ では

$$V_A(u) = -A/12u \quad (60)$$

ここに

$$A = \pi^2 Z^2 \lambda \quad (61)$$

Z は 1cm^3 あたりの原子数である。 A を van der Waals 定数とよぶ。真空中の球については (60) でよいが、たとえば水中の粒子では

$$A = A_{11} + A_{22} - 2A_{12}$$

となり、 A_{11} 、 A_{22} 、 A_{12} はそれぞれ粒子-粒子間、水-水間、粒子-水間についての (60) の形の定数である。 A は常に正で $V_A(u)$ は引力を表わす。

水について (65)、(66) により A_{22} を計算すると $A_{22}=0.6$

Fig. 8 Theoretical V/kT vs. u curves. $\kappa a=1.23$, $a=10^{-6}\text{cm}$.

$\times 10^{-12}$ erg となるが、一般に A は 10^{-12} erg 附近の値をとるのがふつうである。

3 全ポテンシャル曲線

かくて $V_R(u)$ と $V_A(u)$ 、又は $V_R(2h)$ と $V_A(2h)$ が計算できたから、相互作用の全ポテンシャル・エネルギー $V(u)$ 又は $V(2h)$ は単に両者の代数和で与えられる。たとえば $\kappa a = 1.23$, $a = 100 \text{ \AA}$, $A = 10^{-12} \text{ erg}$, $\beta = 1$ において (62) と (60) から得た式

$$V(u) = \frac{\varepsilon a \phi_1^2}{u+2} \exp(-\kappa a u) - \frac{A}{12u} \quad (62)$$

を用いて計算した $V(u)$ vs. u 理論曲線を Fig. 8 に示す。 ϕ_1 が大きいと極大 V_m が見られ、これが2粒子の衝突に対する potential barrier となる⁷¹⁾。 ϕ_1 が低いと V_m は小さくなり、 $\psi_m = 25 \text{ mV}$ では $V_m \approx 0$ となって自由拡散（急速凝集）が起る（II 参照）。定性的に云うと $V_m \approx 15kT$ で衝突回数は $1/10^5$ に、又 $25kT$ で $1/10^9$ 程度に低下しこのときにはコロイドは十分安定であると云える。

尚、条件によっては極大の外側に浅い第2の極小が現われる。ふつうその深さは非常に浅いので凝集の議論においては無視してよいが、thixotropy, gelation などの粘弾性の問題、その他色々のコロイドの興味ある現象にこの secondary minimum が与っていると云われる^{18,80,81)}。

V 緩 慢 凝 集

1 Fuchs の関係式

粒子間力を F 、粒子が運動するときのまさつ抵抗を f' とすると、式 (1) は次の形に拡張される、

$$\frac{\partial N(r, t)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[D' r^2 \frac{\partial N(r, t)}{\partial r} - r^2 \frac{F}{f'} N(r, t) \right] \quad (63)$$

粒子間ポテンシャル・エネルギーを $V(r)$ とすると

$$F = -dV(r)/dr$$

また (2), (11) より

$$f' = 3\pi\eta a = kT/D'$$

従って (63) より

$$\frac{\partial N(r, t)}{\partial t} = \frac{D'}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \left\{ \frac{\partial N(r, t)}{\partial r} + \frac{N(r, t)}{kT} \frac{dV(r)}{dr} \right\} \right] \quad (64)$$

これが粒子間力の働く場合の一般拡散偏微分方程式である⁴²⁾。この式はまだ完全には解かれていないが⁴³⁾、Fuchs⁴⁴⁾、Debye⁴⁵⁾ によると、 t が十分大きい定常状態での flux J は次式で与えられる^{30,42)}、

$$J = \frac{8\pi DN}{\int_{2a}^{\infty} \frac{1}{r^2} \exp \left\{ \frac{V(r)}{kT} \right\} dr} \quad (65)$$

とくに $V(r) = 0$ とおくと II の急速凝集（自由拡散）での flux J_r になる、

$$J_r = 16\pi a DN \quad (8)$$

J は半径 $2a$ の球面に単位時間に衝突する粒子数だから、 J_r/J は急速凝集と緩慢凝集 (slow coagulation) の速度比であり、これをそのコロイドの安定度 (stability factor) W と定義する^{18,30)}。すなわち、式 (49) を用いて、(65) と (8) より

$$W = 2a \int_{2a}^{\infty} (1/r^2) \exp \{V(r)/kT\} dr \\ = 2 \int_0^{\infty} \exp \{V(u)/kT\} du / (u+2)^2 \quad (66)$$

$V(u) = 0$ なら $W = 1$ (急速凝集)、 $V_m > 0$ なら (Fig. 8 参照) $W > 1$ (緩慢凝集) である。式 (9) と比較して

$$-dN/dt = k_r N^2 / W \quad (67)$$

すなわち $W > 1$ のとき凝集速度定数は急速凝集の場合の定数 k_r の $1/W$ に低下している。

2 緩慢凝集の分類

簡単のために平行平面を考えると、Fig. 3 から明らかなように、何らかの方法で ψ_h を低下させると二重層斥力が弱くなり、従って凝集速度がます。一般に拡散二重層の性質は ϕ_1 と $1/\kappa$ で決定されるから、結局その何れかを低下させれば $V_R(2h)$ 、或いは $V_R(u)$ が小さくなり、従って W が低下する。

(i) 非特異的凝集 (Schulze-Hardy 凝集)：電解質を加えて $1/\kappa$ を低下させたときの凝集である (Fig. 9

Fig. 9 Changes in the potential distribution in the electrical double layer. A, the double layer compression, and B, the Stern potential suppression.

A). すなわち式(18)より, z や c_e が大きいほど $1/\kappa$ は小さい. この場合ふつう ψ_1 はほとんど変化しない(次節参照). かかる機構の凝集ではコロイド粒子の帯電と反対符号のイオンの原子価と濃度が支配的役割を演じ, その原子価が大きいほど凝集濃度が低く, いわゆる Schulze-Hardy の法則が成立する. そして加えた電解質のイオン成分の特異性の効果は見られない.

(ii) 特異的凝集: これは加えた電解質の成分イオンの特異性がコロイド安定度 W に効く場合で, このとき ψ_1 の変化が見られる (Fig. 9 B). ふつう加える凝集剤は非常に低濃度で効くから, $1/\kappa$ がほとんど変化しないのが一般である.

3 非特異的凝集

電解質濃度を上げて $1/\kappa$ を低下させるから $\kappa a \gg 1$ の近似式(48)から導いた式を用いることができる, すなわち

$$V(u) = \frac{4.62 \times 10^{-6} a \gamma^2}{z^2} \exp(-\kappa a u) - \frac{A}{12u} \quad (68)$$

(i) 凝集濃度: 凝集濃度(凝結価) c_e^+ とは急速凝集を起しうる電解質濃度の下限である. 従ってこれは次の条件を満足する c_e 値である¹⁸⁾,

$$dV(u)/du = 0, \quad V(u) = 0 \quad (69)$$

式(68)より

$$dV(u)/du = \frac{A}{12u^2} - \frac{4.62 \times 10^{-6} a \gamma^2 \kappa a}{z^2} \exp(-\kappa a u) = 0$$

これを $V(u) = 0$ に代入して

$$V(u) = \frac{A}{12u} \left(\frac{1}{\kappa a u} - 1 \right) = 0 \quad \therefore \kappa a u = 1$$

従って

$$V(u) = \frac{4.62 \times 10^{-6} a \gamma^2}{z^2} \exp(-1) - \frac{A \kappa a}{12} = 0$$

すなわち, (68) を代入して

$$\frac{1.70 \times 10^{-6} a \gamma^2}{z^2} = \frac{A a}{12} \sqrt{\frac{8\pi e^2 N}{1000 \epsilon k T}} \sqrt{c_e^+ z^2}$$

あるいは

$$c_e^+ = B \cdot \gamma^4 / z^6 \quad (70)$$

ここに B は van der Waals 定数 A と粒子半径 a をふくむ定数である.

式(20)より $|\psi_1|$ が小さいときは $\gamma \cong z e \psi_1 / 4 k T$ であり, $|\psi_1|$ が大きいときは $\gamma \cong 1$ である. 従って

$|\psi_1|$ が小さいとき

$$c_e^+ = B' \psi_1^4 / z^2 \quad (71)$$

$|\psi_1|$ が大きいとき

$$c_e^+ = B'' / z^6 \quad (72)$$

ここに B' と B'' は A と a をふくむ定数である. (70) からわかるように, 与えられたゾル (A, a, ψ_1 が一定) では c_e^+ は z のみの関数で, z が大きいほど c_e^+ は小さい. 特に $|\psi_1|$ が小さいときは, (71) より, ψ_1 が等しいゾルについてのみ c_e^+ に及ぼす z の効果が比較できるが, ふつう Schulze-Hardy 凝集では電解質添加による ψ_1 の変化は小さいので, c_e^+ は z^2 に逆比例すると考えてよい. これにたいして, $|\psi_1|$ が大きいゾルでは (72) より, c_e^+ は ψ_1 に無関係で z^6 に逆比例する. かくて (71), (72) は経験的に知られていた Schulze-Hardy の法則^{46-49, 72, 73)} を定量化したものであり, さらにこの法則が粒子間相互作用にもとづく理論的根拠をもっていることを示している.

上の議論は対称型 $z-z$ 価電解質の理論を用いて論じている. 非対称型の電解質では, ψ_1 と異符号のイオン成分を z 価, 同符号のイオン成分を z' 価 (符号はふくまない) とするとき, 両種イオンの分布を示す項はそれぞれ $\exp(z e \psi_1 / k T)$, $\exp(-z' e \psi_1 / k T)$ に比例する. 一般に後者は前者に対して十分無視できるのがふつうで, 結局 ψ_1 と同符号のイオン成分は拡散二重層の性質にほとんど影響しない. 従って (71), (72) において z は ψ_1 と反対符号のイオン成分の原子価と考えてよいわけである¹⁸⁾.

(ii) 緩慢凝集での安定度: Reerink と Overbeek⁵⁰⁾ は (68) を (69) に代入し, 被積分関数の Taylor 展開による近似計算を行なって次の関係を導いた,

$$\log W = -\frac{2.15 \times 10^7 a \gamma^2}{z^2} \log c_e + K \quad (73)$$

ここに

$$K = \left(\frac{3}{2} - \frac{A}{12 u m k T} \right) \log u m + \frac{1}{2} \log \frac{96 \pi k T}{A} - \frac{A}{24 u m k T} \log \frac{8 \pi N z^2 e^2 a^2 \cdot 10^{-6}}{\epsilon k T} - \log (2 - \kappa a u m)^{1/2} (u m + 2)^2$$

$u m$ は $V(u)$ vs. u 曲線の極大 V_m を与える u 値で, 次式で与えられる,

$$u m = \frac{1}{\kappa a} = \frac{A e z^2}{5.58 \times 10^{-5} a \gamma^2} \quad (74)$$

式(73)でわかるように $\log W$ vs. $\log c_e$ は負の勾配をもつ直線であり, その勾配から (74) によって van der Waals 定数 A の値を計算することができる.

4 特異的凝集

加えた電解質イオンの特異性が凝集に効く場合がある. 例えば上の Schulze-Hardy 凝集において僅かに対イオンの性質による差異が見られるし, さらにときには完全に Schulze-Hardy の法則からはずれるような凝集現象も多く見られる.

(i) Hofmeister 列: Schulze-Hardy の法則をくわしく調べると, 同じ符号と原子価のイオンの凝集濃度

が互に少しずつちがっている。このイオンの効果を凝集能力の大きいものから順にならべると多くの場合次の列がえられる¹⁾、

1 価カチオンでは、

1 価アニオンでは、

これはゲルの膨潤、親水性コロイドの塩析、電解質溶液の赤外スペクトル、粘度、水和熱、イオン化電位などでも見られるいわゆる Hofmeister 列である^{2,82)}。これはイオン半径に関係していることがわかっている。その凝集効果の差もやはり、これらのイオンが Stern 層に吸着して $|\psi_1|$ を低下させる度合の差によるものだろう。

(ii) 電位決定イオン：電気二重層の電位分布は表面の電位 ψ_0 に依存することは明らかである。従って電位決定イオンの濃度は凝集において基本的な役割を演じる。たとえば pAg 8 の負の AgI ゾルに AgNO_3 を加えて pAg 6 にすると帯電を失なって凝集を起す⁵¹⁾。すなわち $|\psi_0|$ と共に $|\psi_1|$ が低下するからである。同じ 1 価イオンでも Ag^+ や I^- の電位決定イオン以外の無関係イオン (indifferent ion) なら、この数百万倍の濃度ではじめて凝集が起る。たとえば KNO_3 の凝集濃度は約 150mM/l である。かくて、疎液性コロイドの安定性は電位決定イオン濃度に極めて鋭敏である。

(iii) 吸着凝集：吸着凝集では凝集剤として加える界面活性イオンの濃度 c はふつう非常に小さい。従ってコロイドのイオン強度はほとんど変化せず、 $1/\kappa$ は十分大きくて $V_R(u)$ に式 (62) を用いることができる。簡単のために $\beta=1$ とおくと

$$V(u) = \frac{\varepsilon a \psi_1^2}{u+2} \exp(-\kappa au) - \frac{A}{12u} \quad (75)$$

(75) を (60) に代入して W を数値計算によって求めることができる³⁰⁾。しかし、explicit な表現をうため Taylor 展開による近似を用いると^{29,30)}、

$$\ln W = \frac{A}{24kT} \left(\frac{L^2 \psi_1^2}{1+\kappa a} - 2L\psi_1 \right) - \frac{3}{2} \ln \psi_1 - \frac{3}{2} \ln L + M \quad (76)$$

ここに

Fig. 10 Theoretical log stability vs. log surface active agent concentration curves.

$$L = \{12\varepsilon a(1+2\kappa a)/A\}^{1/2}$$

$$M = \frac{1}{2} \ln \frac{24\pi kT}{A} + \frac{A}{24kT}$$

これが $\log W$ vs. ψ_1 の理論式である。 $\log W$ と c の関係を求めるには (76) に式 (64) を代入して

$$\ln W = \frac{AL^2\psi_1^*}{24kT(1+2\kappa a)}(1+\xi)^2 - \frac{AL\psi_1^*}{12kT}(1+\xi) - \frac{3}{2} \ln(1+\xi) - \frac{3}{2} \ln(L\psi_1^*) + M \quad (77)$$

ここに変数として c の代りに

$$\xi = \frac{\psi_1^* k k' c}{1 + k c} \quad (78)$$

を用いた。 Fig. 2 の計算に用いたのと同じ数値を (78) に代入して (77) によって求めた $\log W$ vs. $\log c$ 理論曲線を Fig. 10 に示した。ただし、物理的考察より $\log W \geq 0$ であるから、急速凝集の領域ではすべて $W=1$ にとった。

5 一般凝集理論

前節では W が κa 又は ψ_1 によって変化する場合を別々に論じた。大抵の場合、この両機構は十分はなれた濃度領域で起り、両者は実験的に分離することができる。しかし、ときには両者が同じ濃度領域で起り、 $1/\kappa$ の低下と $|\psi_1|$ の減少が同時に作用して W を低下させる。たとえば、Schulze-Hardy 凝集で僅かにイオンの特異性が見られるのは、各イオンの特異吸着による ψ_1 の僅かな変化が、 $1/\kappa$ の大きな変化に重畳するためと考えられる (4 参照)。

一般に $\dot{W}$ は ψ_1 と κa の関数であるから、 κa , ψ_1 , $\log W$ を座標軸にとればゾルの安定度は一つの曲面 $\log W(\kappa a, \psi_1)$ で表現できる (Fig. 11)^{53, 78)}.

まず, Schulze-Hardy 凝集では ψ_1 はほとんど一定で κa のみが変化する. 従って点 A で代表される条件のゾルの $\log W$ は, 電解質添加によって面上を A から B まで下り, $\log W=0$ ($W=1$) の面に達して急速凝集の領域に入り, 以後 B→C の経路をたどる. これにたいして吸着凝集では κa はほとんど変化せず ψ_1 のみが変化する. すなわち凝集剤濃度がまずにつれて $\log W$ は A から D 到下り, D から E までは $\log W=0$ の急速凝集が起り, さらに濃度がまずと E→F の経路を通して $\log W$ は再び増大する. 後に示す Fig. 21 はこの曲線の $\log W$ - ψ_1 面への投影に外ならない.

一般の凝集では, 吸着凝集と Schulze-Hardy 凝集の何れが優勢かによって, A→H→I→J と $\log W$ が極小 ($\log W=0$) をへて再び増大するか, A→K→L と $\log W=0$ に達したまま増大しないか何れかの経路をとる.

さて, ψ_1 と κa は共に凝集剤濃度 c の関数だから, 両者の間には関数関係が存在するはずである. 従って結局 $\log W$ は κa のみの関数と考えてよく, その依存性を決定するのが凝集剤の吸着力で, これは式 (29) で与えられる定数 k によって特性づけられる. 理論的計算によると⁵²⁾, 対イオン結合がないとき ($k \rightarrow 0$) には, 任意の κa に対して

$$\frac{d \ln W}{d(\kappa a)} \rightarrow -\frac{\varepsilon a \psi_1^* u_m \exp(-\kappa^* a u_m)}{kT(u_m+2)} \quad (79)$$

ここに u_m は $V(u)$ vs. u 曲線の極大 V_m を与える u 値である. *印は凝集剤濃度 $c=0$ のときの値を示す. とくに条件 $\kappa^* a u_m \ll 1$ では

$$\frac{d \ln W}{d(\kappa a)} \rightarrow -\frac{\varepsilon a \psi_1^* u_m}{kT(u_m+2)} \quad (80)$$

u_m は κa によって大して変化しないから (Fig. 8 参照), 結局 $\ln W$ は κa の一次減少関数となる.

VI 動電測定

1 正の AgI ゾルの生成

たとえば 3×10^{-3} M/l AgNO_3 200ml をビーカーにとり, 激しくかく拌しながら徐々に 10^{-3} M/l KI 200ml を加える. このとき生成する正に帯電した AgI ゾル

Fig. 11 The stability surface.

は $[\text{AgI}] = 5 \times 10^{-4}$ M/l, pAg 3, イオン強度 1.5×10^{-3} M/l で, 0.5×10^{-3} M/l の KNO_3 が無関係塩としてふくまれている. 以後このゾルを正 AgI ゾル (pAg 3) とよぶことにしよう. ゾル調製直後には粒子の生長が見られるから, 暗室で約 3 時間室温に保って熟成を行なった後, これを動電現象や凝集の実験に用いる. AgI は AgBr ほど光線に敏感ではないから上の実験操作は暗室で行なう必要はないが, ゾルの保存は暗所が望ましい.

逆に過剰の KI 溶液に AgNO_3 溶液を加えると負の AgI ゾルができる⁸³⁾. 加える液と加えられる液を逆にすると, 添加の途中で等電点 (pAg 6) を通り, このとき凝集が起る. 従って均一なゾルができない.

2 限外顕微鏡電気泳動

前章に導いた W と ψ_1 の関係を実験的に証明するには, まず ψ_1 の測定が必要である. しかしこれは頗る困難な問題であり, これに代る実測可能な値としてふつう界面動電位 (ζ 電位) が用いられる⁵⁵⁾. これは界面で切線方向に相対運動が起るときすべりの起る面の電位 (液の bulk の電位を $\psi=0$ とする) であり, これを ζ で表わす. (Fig. 1 参照) このすべりの面の電気二重層内における正確な位置は不明であるが⁷⁴⁾, 一応 ζ は ψ_1 の変化をほぼ忠実に反映する量と考えられる.

われわれの実験では, ζ の測定には限外顕微鏡電気泳動法^{56, 57)}を用い, これによって正の AgI (pAg 3) 粒子の泳動速度 U を測定した. このときセル壁と溶液の界面に起る電気浸透流動 U_0 の補正が必要である. 内半径 R の円筒セルの軸から距離 r のレベルでの粒子の見かけの易動度 U' は次式で与えられる.

$$U' = U + U_0 \{ (2r^2/R^2) - 1 \}$$

従って $r=R/\sqrt{2}$ のレベルでの易動度を測定して真の U 値を求めた。

U 値から ζ を求めるには Overbeek の式⁵⁸⁾が用いられる、

$$U = (e\zeta/6\pi\eta)f(\kappa a, \zeta) \quad (81)$$

ここに $f(\kappa a, \zeta)$ は relaxation 効果と Henry 効果⁵⁹⁾の補正を示す Overbeek の関数である。ふつう粒子と液の電気伝導度の差による電場の局所的なひずみにもとづく Henry 効果の補正のみが行なわれているが、Fig. 12 に示すように κa が 1~10 の領域では relaxation 効果が非常に効いてくる。われわれの系では $\kappa a = 1.23$ だから、まさにこの領域である。尚 Fig. 12 の曲線で $e\zeta/kT=0$ の曲線は Henry 関数に外ならない。 z が 1 以外の電解質の場合の Overbeek 関数 $f(\kappa a, \zeta)$ についてもくわしい計算が行なわれている⁵⁸⁾。式 (80) は ζ の陰関数で表現されている。そこで U から ζ を求めるにはまず $f(\kappa a, \zeta)=1$ の Smoluchowski 式によって ζ を計算し、この ζ にたいする $f(\kappa a, \zeta)$ を用いて再び ζ を計算し、これを繰返して ζ の収れん値を求めた。実際には数回の操作で十分である。

実験には水槽(室温)中につけた $R=1.185\text{mm}$ 、厚さ 0.160mm の Pyrex ガラスの毛細管のセルを用い、倍率 15×15 の暗視野顕微鏡によって 2.55Vcm^{-1} の電場下での粒子の U を測定した。電場は交互に polarity を変え、往復20回の平均の U を求めた。正の AgI, AgBr

Fig. 12 The overbeek function for 1-1 electrolytes.

ゾルなどでは毛細管のガラス壁から溶け出した Silicate イオンがゾル粒子の帯電に影響をおよぼし、実験誤差の原因となるとともに U の測定値の再現性を著しく低下させる。この現象は純粋な AgBr 結晶生成における容器の問題としても重要である⁷⁵⁾。ふつう、ガラス容器を fluoride で処理して表面を不溶性の fluosilicate に転換することによりこの問題を解決できる⁶⁰⁾。

3 ζ 電位におよぼす界面活性剤の影響

正の AgI ゾル (pAg 3) に種々のアニオン性界面活性剤を加えた実験結果の数例を Fig. 13, 14 に示す⁶¹⁾。Fig. 13 は同じ head group $-\text{SO}_4^-$ をもつ SDeS

Fig. 13 ζ vs. log concentration of surface active sulphates for positive silver iodide sols.

Fig. 14 ζ vs. log concentration of dodecyl surface active agents for positive silver iodide sols.

(Na-decyl sulphate), SDS (Na-dodecyl sulphate), STS (Na-tetradecyl sulphate) を添加したときの ζ vs. log c 曲線である。曲線の形は Fig. 2 の ψ_1 vs. log c 理論曲線とほぼ一致し、SDeS(C_{10}), SDS(C_{12}), STS(C_{14}) と炭化水素鎖が長くなると等電点 c^0 が低濃度の方にずれるが、 c^0 での曲線の勾配は炭化水素鎖の長さに無関係に一定である。式(85), (86)から、 $-\text{CH}_2$ がますと k , 従って吸着の自由エネルギー ΔG の絶対値が大きくなるが、一方吸着の site 数 ν_m は一定であることがわかる。

これに反して Fig. 14 に示す SDS, SDSO (Na-dodecyl sulphonate), DHP (Dodecyl dihydrogen phosphate) では炭化水素鎖は共に C_{12} であるが head group がちがっている。これに従って吸着 site 数 ν_m もちがってくるので c^0 での勾配が3者でちがった値をとっている。Table 1 には式(85), (86)を用いて ζ vs. log c 曲線から計算した c^0 , k , ν_m , および1イオンあたりの吸着断面積 $1/\nu_m$, 吸着自由エネルギー ΔG を示した。

ここで $\psi_1 \approx \zeta$ と仮定しているが、等電点 c^0 附近では $\zeta \approx 0$ でありこの仮定は妥当である^{60,61)}。又、式(87)より $\psi_1 \approx \zeta = 0$ では $\Delta \bar{G} \approx \Delta G$ とおくことができる。表中 SDBSO は Na-dodecyl benzenesulphonate を示す。

これらの実験結果から界面活性剤の吸着特性や Stern 層の構造の検討を行なえる。そのくわしいことは省略するが^{60,61)}、ここで指摘しておきたいことは $1/\nu_m$ が例えば sulphate では約 $500\text{\AA}^2$ でその polar head の断面積より1ケタ大きいことである。これは吸着層において界面活性剤が界面に平行に配列していることを暗示する。勿論 AgI 表面で吸着 site は一様に分布しているとは考えられず、吸着した電位決定イオンがこれに与っていることも十分想像できる。しかし、界面活性剤自身の性質も ν_m の値に効くことや、 ν_m 値が電位決定イオンの数より大きいことは、他にも吸着の site として効く部分が表面に分布していることを示している。

次に Fig. 13, 14 と Fig. 2 の比較から、 $c \rightarrow \infty$ での ζ の絶対値は理論値より大きい値に収れんしている。

Table 1 The adsorption of surface active agents on positive silver iodide sols.

Surface active agent	c^0 M/l	k M/l	ν_m cm^{-2}	$1/\nu_m$ $\text{\AA}^2$	$-\Delta G$ cal/M
SDeS	5.98×10^{-4}	6.80×10^3	1.94×10^{13}	516	7,560
SDS	4.21×10^{-5}	6.41×10^4	1.94×10^{13}	516	8,880
STS	1.68×10^{-5}	1.61×10^5	1.94×10^{13}	516	9,410
SDSO	1.20×10^{-4}	7.93×10^3	2.91×10^{13}	344	7,650
SDBSO	1.45×10^{-5}	9.17×10^4	2.48×10^{13}	404	9,080
DHP	9.50×10^{-5}	7.35×10^4	1.62×10^{13}	617	8,940

III の理論は Langmuir 型の単分子層吸着を仮定して導いたものであり、実験と理論のこの不一致は高濃度ではこのモデルが不十分で第2吸着層の形成を仮定すべきことを示している。この第2吸着層にたいする吸着 site 数 ν_{2m} と吸着自由エネルギー ΔG_2 を実験値から計算すると、STS につき次の値がえられた、

$$\nu_{2m} = 8.75 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$$

$$\Delta G_2 = -5,655 \text{ cal/M}$$

Table 1 の $\Delta G = -9,410 \text{ cal/M}$ と比較して、第2吸着層の化学的吸着自由エネルギー ΔG_2 の絶対値は約 4 kcal/M 小さい。Mysels ら⁶²⁾の実験によると、SDS の dimer 形成の自由エネルギーは約 3 kcal/M である。STS では SDS より CH_2 基が2つ多いから、上の ΔG_2 の値のオーダーから考えて、おそらく第1吸着層の STS 分子が第2吸着層の吸着 site となり、炭化水素鎖間の van der Waals 引力によって吸着が起るのであろう。又、Table 1 の STS についての値 $\nu_m = 1.94 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ と上の ν_{2m} 値がほとんど等しい order を示していることも上の仮説を支持するものと考えられる。

4 対イオン結合

第2吸着層の活性剤イオンはどんな配向をしているだろうか？ これに対して次の対イオン結合の実験は有力な知見を与える⁵²⁾。

Fig. 13 より正 AgI ゾル (pAg 3) に $c=10^{-4} \text{ M/l}$ の STS を加えると粒子は負に帯電し ($\zeta^* = -89 \text{ mV}$)、ゾルは安定で (次章)、表面は第2吸着層でおおわれている。このとき第1と第2吸着層の STS イオンの数を $\nu_1, \nu_2 (\text{cm}^{-2})$ とすると

$$\nu = \frac{\nu_m k c}{1 + k c}, \quad \nu_2 = \frac{\nu_{2m} k_2 c}{1 + k_2 c}$$

$$\zeta^* - \zeta = \frac{4\pi a e}{\epsilon(1 + \kappa a)} (\nu_1 + \nu_2)$$

ここに両吸着は互に独立に起るものと仮定している⁶⁰⁾。下添字 2 は第2吸着層に関する量を示し前節に得た、 ν_{2m} と $k_2 = \exp(\Delta G_2/kT)/55.6$ の数値及び $c=10^{-4} \text{ M/l}$ を代入して ν_2 を計算すると次式をうる、

$$\nu_2 = 4.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$$

さて、この状態のゾルに種々濃度 c_e の電解質を加えたとき、Fig. 15 に示すように ζ が正の方向に変化することが実験的に示された。このことは第2吸着層の STS の polar head $-\text{SO}_4^-$ と加えた電解質のカチオンとの結合が起るためと理解される。一般にこのような対イオン結合による ζ の変化は^{66,70)}、原理的には III に示した Stern 層吸着と同じ理論式で論じることができるから、この ζ vs. $\log c_e$ 曲線から結合の電気化学的自由エネルギー $\Delta \bar{G}$ と結合 site 数 ν_m を求めることができる。かくして求めた Table 2 の ν_m は、カチオン種が非常に

Fig. 15 ζ vs. $\log$ concentration of electrolytes for silver iodide sols covered with 10^{-4} M/l STS. $\triangle$ $\text{La}(\text{NO}_3)_3$; $\circ$ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$; $\bullet$ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; $\blacktriangle$ CdSO_4 ; $\times$ NaNO_3 .

ちがっても驚くべき一致を示し、さらに ν_m の平均値 $4.23 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ は上に求めた ν_2 と非常によく一致している。このことは第2吸着層の STS イオンがカチオン結合の site となっていることを示す実験事実である。

結合の自由エネルギー ΔG は式(7)によって求めた。ここで一般にイオンにおいては静電項 $|ze\psi_1|$ に比して分極項 $|b\psi_1^2|$ は $|\psi_1|$ の小さい間は無視できるから、 $\psi_1 = \zeta = -0.039 \text{ V}$ において $\Delta G = \Delta \bar{G} - 915z$ によって ΔG を求めた。Table 2 に与えたこの ΔG 値は、対応する tetradecyl sulphate の塩の溶解度⁶⁵⁾の大きさと明らかな相関性を示している。即ち、塩が溶解しにくいものほど $-\text{SO}_4^-$ とそのカチオンとの結合力は大きく、これは ΔG の絶対値が大きいくことに相当する。この事実は、上に示した第2吸着層の tetradecylsulphate イオンにおける対イオン結合が sulphate head を site として起っていること、すなわち第2吸着層では polar head $-\text{SO}_4^-$ が溶液側に向いていることの証明となっている。

Ⅶ 凝集速度の測定

1 光学的測定法

疎液性コロイドに電解質を加えて凝集を起すと粒子体積が増す。従って分光光度計と自動記録計によって光

Table 2 The counter ion binding of silver iodide sols covered with 10^{-4} M/l STS. $a=100 \text{ \AA}$, $\zeta^* = -89 \text{ mV}$.

Counter ion	ν_m (cm^{-2})	$-\Delta G$ (cal/M)
La^{+++}	3.45×10^{12}	5,880
Ba^{++}	5.25×10^{12}	5,650
Ca^{++}	4.24×10^{12}	5,730
Cd^{++}	3.96×10^{12}	5,520
Average	4.23×10^{12}

Fig. 16 Rapid mixing for the coagulation experiments.
A, mixer; B, coagulating agent; C, sol.

透過率の経時変化を調べて凝集速度を求めることができる⁷⁶⁾。

Perspex 又は石英製の光学セル (光学路程 $l=1\text{cm}$) にゾル 3ml を入れて Unicam SP 600 の分光光度計にセットする。底に2つの小孔をあけた Perspex 製の mixer に凝集剤 0.1ml を入れ、これを速やかに光学セル中にさし込んで引き上げる (Fig. 16)。するとセル中のゾルが小孔を通過往復するから、この1回の操作でゾルと凝集剤が完全に混合する。この時刻を $t=0$ にとり、546m μ (mercury green) の単色光に対する光透過率 I/I_0 の経時変化を追跡する。ここで I_0 は入射光、 I は透過光の強度で、蒸留水で $I/I_0=1$ とする。

Lambert の法則より

$$I = I_0 \exp(-\tau l) \quad (82)$$

ここで $l=1\text{cm}$ で、 τ は turbidity であり光学密度を H とすると、

$$\tau = 2.303 \log (I_0/I) = 2.303H \quad (83)$$

光散乱に関する Rayleigh の理論によると、consumptive absorption がなくかつ $a < 0.05\lambda$ の条件では次式が成立する、

$$\tau = Y N v^2 \quad (84)$$

$$Y = \frac{24\pi^3 n'^4}{\lambda^4} \left(\frac{n^2 - n'^2}{n^2 + 2n'^2} \right) \quad (85)$$

N は単位体積中のゾル粒子数、 v は単一粒子の体積、 n と n' は粒子と媒質の屈折率、 λ は単色光の真空中での波長である。ここで、 Nv はゾルの体積濃度で、与えられたゾルについては凝集状態に依存せず一定である。従って (84) より、凝集とともに v

がまると τ (又は H) が増大する。

先の正 AgI ゾル (pAg 3) に種々濃度の硫酸ナトリウムを加えたときの ΔH vs. t 実験曲線を Fig. 17 に示す⁶³⁾。ここに $\Delta H = H(t) - H(0)$ である。以下凝集剤濃度はすべて最終濃度を M/l で示した。明らかに凝集速度は電解質濃度 c_e とともに増大して、ある一定値に収れんしている。ここで $t \rightarrow 0$ の曲線の勾配の逆数の対数 $\log (dt/d\Delta H)_{t=0} = \log (dt/dH)_{t=0}$ と $\log c_e$ の関係の求めると、種々の電解質につき Fig. 18 の曲線がえられた。一般に凝集速度が小さいほどそのゾルは安定と云えるから、Fig. 18 はゾルの安定性に及ぼす電解質の効果を表わしている。これらの曲線で見られるように、正のゾルの凝集には加えた電解質のアニオン成分が支配的役割を演じ、その原子価が大きいほど効果が大きい。これは Schulze-Hardy の法則に多ならない (V 参照)。

Fig. 18 の各曲線は $\log c_e$ がまるとまず直線的に低下し、ある濃度をこえると水平な直線に移る。低濃度での直線部分は緩慢凝集を示し (V 参照)、この直線の延長と高濃度での水平線との交点によって凝集濃度 (凝結値) c_e^+ を定義できる⁵⁰⁾。Table 3 に正 AgI ゾル (pAg 3) における凝集濃度を示した。ふつうの電解質ではこれより高濃度側では凝集速度は加えた電解質の種類に無関係に一定であり、粒子間斥力の働いていない急速凝集 (II 参照) が起っていることを示す³⁾。

クエン酸イオンの場合にも c_e をまると緩慢凝集から急速凝集に移るが、凝集濃度をこえるとふたたび緩慢凝集が起る。かくて曲線はある濃度で極小を示し、高濃度での安定化が見られる (Fig. 18)。イオン性界面活性剤による凝集においても同様な現象が見られ、Table 3 に示すようにかかる場合の凝集濃度が異常に低いこととあ

Fig. 17 ΔH optical density vs. time for coagulation of positive silver iodide sols by sodium sulphate. AgI sol: $5 \times 10^{-4}\text{M/l}$, pAg 3, $a=100\text{\AA}$. Na_2SO_4 : $\square$ 6.67×10^{-4} , $\bullet$ 1.00×10^{-3} , ∇ 1.33×10^{-3} , $\blacksquare$ 2.00×10^{-3} , $\circ$ $3.00 \times 10^{-2}\text{M/l}$.

Fig. 18 Coagulation of positive silver iodide sols by electrolytes.

△ KNO₃; ▼ MgSO₄; ○ Na₂SO₄; ● Na₃ citrate.

わせて考えると、上の NO₃⁻ や SO₄²⁻ の低分子イオンと全くちがった凝集機構が起っていることは明らかである。

2 安定度の計算

式 (84) と (9) より急速凝集では次式が成立する。

$$\begin{aligned} \frac{d\tau}{dt} &= YN^2v^2 \frac{dN^{-1}}{dt} = Yk_r N^2v^2 \\ &= Yk_r w^2 / \delta^2 \end{aligned} \quad (86)$$

ここに w はゾル濃度 (g/ml), δ は粒子を構成する物質の密度 (g/ml) である。対数をとると、

$$\log \left(\frac{dH}{dt} \right)_r = \log \left(\frac{Kk_r w^2}{2.303 \delta^2} \right) \quad (87)$$

Fig. 18 の結果では正 AgI ゾル (pAg 3) では^{54, 60)}

$$\log (dH/dt)_r = -1.56$$

Table 3 Coagulation of positive silver iodide sols.

Coagulating agent	Coagulation concentration (M/l)	
	Extrapolation to $\log W=0$	Minimum on $\log W$ vs. $\log c$ curve
KNO ₃	2.46×10^{-2}	
Na ₂ SO ₄	2.14×10^{-3}	
MgSO ₄	2.14×10^{-3}	
Na ₃ citrate	2.24×10^{-6}	2.8×10^{-6}
SDeS	3.80×10^{-4}	7.42×10^{-4}
SDS	2.35×10^{-5}	5.25×10^{-5}
STS	5.70×10^{-6}	1.26×10^{-5}
SDSO	5.13×10^{-5}	3.82×10^{-5}
SDBSO	1.15×10^{-5}	2.40×10^{-5}
MOT	5.00×10^{-6}	9.33×10^{-6}
DHP	1.82×10^{-5}	2.40×10^{-5}

である。この値及び $w=5 \times 10^{-4}$ M/l = 1.175×10^{-4} g/ml, $Y=3.70 \times 10^{19}$ cm⁻⁴, $\delta=5.67$ g/cm³ (AgI) を式 (87) と代入すると、

$$k_r = 5.04 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$$

なる実験値をうる。ここに $n=2.22$ (AgI), $n'=1.33$ (水), $\lambda=5.46 \times 10^{-5}$ cm を (85) に代入して Y を求めた。かくしてえられた k_r 値を (83) の理論値 $k_r=5.4 \times 10^{-12}$ cm³ sec⁻¹ と比較するとその一致が驚くべくよいことがわかる。これは幾分幸運とも考えられるが、少なくともこの光学的測定法の妥当性を示すに十分な検証と云えるだろう。

次にゾルの安定度 W を次式で定義しよう、

$$W = \frac{(dH/dt)_r}{(dH/dt)} = \frac{(d\tau/dt)_r}{(d\tau/dt)} \quad (88)$$

下添字 r は粒子間斥力を除いたとき起る急速凝集を示す。急速凝集では $W=1$ となり、緩慢凝集では $W>1$, $dH/dt=0$ なる ideal な場合は完全に安定なゾルで $W=\infty$ である。

式 (88) を対数で示すと

$$\log W = \log (dt/dH) - \log (dt/dH)_r \quad (89)$$

となり、右辺第 2 項はゾルの種類、濃度、光源の波長などで定まる定数である。上の正の AgI ゾル (pAg 3, $w=5 \times 10^{-4}$ M/l) では $\log (dt/dH)_r=1.46$ であり、この値によって計算した $\log W$ を Fig. 18 の右側の縦軸に示してある。

かく $\log W$ を定義すると Fig. 18 の緩慢凝集領域で

Fig. 19 Log stability vs. log molar concentration for alkyl sulphates.

Fig. 20 Log stability vs. log molar concentration for surface active sulphonates.

Fig. 21 Log stability vs. ζ curves for surface active sulphonates. --- theoretical curve for $A=3 \times 10^{-12}$ erg.

の $\log W$ vs. $\log c$ 直線の勾配と式 (73), (74) を用いて γ^2 と van der Waals 定数 A を求めることができる。 KNO_3 , Na_2SO_4 の場合の勾配から夫々 $A=0.8 \times 10^{-12}$, 1.1×10^{-12} erg という値がえられ妥当な数値である (IV 参照)。

3 吸着凝集速度

正 AgI ゾル (pAg 3) に SDeS, SDS, STS, SDSO, SDBSO, MOT (Na-dioctyl sulphosuccinate) を添加したとき $\log W$ vs. $\log c$ の曲線を Fig. 19, 20 に示す³⁰⁾。曲線の形は Fig. 10 の理論曲線とよく一致している。すなわち界面活性剤濃度 c (M/l) がまずと $\log W$ はまず低下し、極小を経て再び増大し、一定値に収れんする。同じ polar head (たとえば $-\text{SO}_4^-$) をもつ界面活性剤では炭化水素鎖が長いほど極小の位置が低濃度にある。Fig. 13, 14 と比較してわかるように、これは k , 従って吸着自由エネルギーの絶対値, が大きいほど等電点 c^0 が低濃度になぜるからである。

Fig. 21 は $\log W$ vs. ζ の例で、破線は式 (70) で $\psi_1 = \zeta$ において求めた理論曲線である。ここに実験曲線と合うように $A=3 \times 10^{-12}$ erg とおいた。理論と実験曲線の形はよく一致しているが、 $\log W$ の極小 ($\log W_{min}$) を与えると値は必ずしもゼロでない。Table 4 に $\log W_{min}$ および極小を与える ζ_{min} を示した。

二つの粒子が近づくとき、両者の二重層間の相互作用によって Stern 層構造に変化が起ることは十分考えられる。従って厳密な理論では、拡散二重層の重畳のみでなく、二重層の能率の相互作用を考慮しなければならない。著者の計算によると³⁰⁾二重層間の自由エネルギー F は次式で与えられる、

$$F = \left(\frac{1+p}{1+2p} \right) \frac{(\sigma + \sigma_{min})^2}{2h} + \frac{\sigma^2_{min}}{2h} \quad (90)$$

$$\sigma_{min} = \frac{m}{2h} \cdot \frac{1}{1+p} \quad (91)$$

ここに $2h$ は表面間の距離 (Fig. 3), $p = \alpha/8h^3$ で、 α は二重層の effective な分極率である。係数 $(1+p)$

Table 4 Deviations of the stability minimum from ideality.

Surface active agent	$\log W_{min}$	ζ_{min} (mV)
SDeS	0.02	+15
SDS	0.02	-15
STS	0.08	+20
SDSO	0.08	+20
SDBSO	0.06	-13
MOT	0.00	+4
DHP	0.00	0

Fig. 22 Shift of the free energy minimum due to the Stern layer interaction.

$/(1+2p)$ は1に近いが1より小さい値をとり、 m は単位界面積あたりの永久双極子能率の大きさである。式(9)は m と α を考慮すると、2平面の相互作用のために表面電荷の effective な値が σ_{min} だけ座標移動すると同時に、自由エネルギー、従ってゾル安定度が $\sigma_{min}^2 (>0)$ に比例する値だけ増大することを示している (Fig. 22)。事実 Fig. 21 および Table 4' でわかるように、 $\zeta_{min}=0$ のときは $\log W_{min}=0$ であり、 $\zeta_{min} \neq 0$ なら $\log W_{min} > 0$ となっている。

吸着凝集では要するに粒子の帯電にたいして反対符号のイオンが特異吸着をして $|\psi_1|$ が低下する。従ってたとえば virus stability⁶⁴⁾、蛋白安定度の pH 依存性なども同様な機構で説明できる。Fig. 23, 24 は一定濃度の STS ($c=10^{-3}$ M/l), SDBSO ($c=9 \times 10^{-4}$ M/l) に種々の電解質 (濃度 c_e) を加えたとき生成する石ケン溶液 (tetradecyl sulphate 又は dodecyl benzenesulphonate) の金属塩) の混合後 90 sec での光学密度 H と、粒子の電気泳動速度 U とを $\log c_e$ に対して図示したものである^{65, 77)}。Th や La 塩で H の極大を与える c_e で $|\psi_1|=0$ となっている。ふつう2価カチオンでは対イオン結合による電荷の反転は見られないが、Ca や Ba は他の2価カチオンより結合力が大きいことがわかる。

VI-4 において STS の第2吸着層で蔽われた AgI ゾルに対イオン結合が起きたとき $|\zeta|$ が減少する現象をのべたが、これに対応して $\log W$ の変化も起ることが実験的に示された^{30, 63, 65)}。Fig. 25 はその $\log W$ vs. κa 曲線である。これらの曲線群を見れば、電解質のカチオン成分の種類、くわしく言えば結合自由エネルギーの大小、によって Schulze-Hardy 凝集, 吸着凝集, および両方の各

Fig. 23 Formation of tetradecyl sulphate salts.

- A, Electrophoretic mobility U , $\mu\text{sec/V/cm}$ vs. $\log$ molar concentration of added electrolytes.
B, Optical density, 90 sec after mixing, vs. $\log$ molar concentration of added electrolytes.
 $\square$ $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, $\triangle$ $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\circ$ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\bullet$ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Fig. 24 Formation of dodecyl benzenesulphonate salts.

- A, Electrophoretic mobility U , $\mu\text{sec/V/cm}$ vs. $\log$ molar concentration of added electrolytes.
B, Optical density, 90 sec after mixing, vs. $\log$ molar concentration of added electrolytes.
 $\square$ $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$; $\triangle$ $\text{La}(\text{NO}_3)_3$; $\circ$ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$; $\bullet$ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; $\diamond$ MgSO_4 ; $\blacktriangle$ CdSO_4 ; $\blacksquare$ ZnSO_4 ; $\blacklozenge$ MnSO_4 .

Fig. 25 Log stability vs. κa curves for AgI sols covered with STS.

◆ LiNO_3 ● $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ○ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ □ $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ × NaNO_3 ▲ CdSO_4
 ● $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ △ $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ● KNO_3 ■ ZnSO_4 ◇ MgSO_4 ◆ MnSO_4

種の機構が起りうることをわかる。これは V-5 の一般凝集理論の実例と見てよいだろう。

VIII 水銀滴の合一

1 水銀滴の合一と凝集理論

疎液性コロイドの安定性が Stern 電位と電解質濃度

に支配されることがわかった。しかし、Overbeek 一派および著者らのこの凝集理論にたいするゾルを用いた検証では、ふつう Schulze-Hardy と吸着凝集が別々に論じられ、しかもどのような熱力学的には厳密に定義できない量を用いて議論が行なわれる。そこで、表面の

Fig. 26 The coalescence experiment of mercury droplets. A, B, mercury droplets; C, reference (pool) electrode; D, choke coil; F, filter circuit; P, potentiometer; R_1 , R_2 , resistors; T_1 , T_2 , transformers; R_x , standard variable resistor; C_x , standard variable capacitor; AMP, amplifier; AFO audiofrequency oscillator, 1,000 cps; SYN, synchroscope; TDME, twin dropping mercury electrodes.

Fig. 27 The behaviour of twin mercury droplets. A, coalescence; B, repulsion.

電位 ψ_0 とイオン強度とを厳密に規定して各因子が粒子間相互作用に如何に影響するかを統一的に論じる目的で、溶液中の2つの水銀滴の合一条件を調べた^{67,68)}。

一対の滴水銀電極の毛細管の先端をまげて近づけておく (Fig. 26)。著者はこれを twin dropping mercury electrodes とよんだ。電位差計 P を用い、広い Hg pool 電極 C を対極にして水銀滴 A, B に等しい分極電圧 φ を加える。電気毛管性極大の電位を φ_{ecm} とし、 $E = \varphi - \varphi_{ecm}$ とすると、 $E=0$ で水銀表面電荷はゼロである。 $E>0$, $E=0$, $E<0$ はそれぞれ anodic, zero, cathodic polarization に相当する^{16,55)}。

E が正か負の大きい値のときは生長する滴 A と B の間の静電斥力が強く、従って両者の表面が接触すると別々に落下し、次に新しい滴が生長し始める。ここに接触とは「肉眼的にふれ合ったと見える」という意味である。しかし $E=0$ をはさんだある電位領域 $E_+ > E > E_-$ では A と B が接触すると一つの大きな滴に合一し、これが生長をつづけて最後に落下する (Fig. 27)。この現象を肉眼で観察できるが、Fig. 26 の AC ブリッジを用いて、合一したために滴下周期が急に長くなる critical な電位を求めて E_+ と E_- を測定できる。

E_+ と E_- を溶液のイオン濃度 c_e (M/l) の対数の関数として表わすと Fig. 28 の曲線がえられる。 $|E_+|$ と $|E_-|$ は共に $\log c_e$ の増加関数で、曲線の位置はカチオンとアニオンの種類に支配される。 E_+ はアニオン、 E_- はカチオンに特有で、かつイオンがちがっても原子価が同じなら同一曲線にのっている。また、原子価が同じなら E_+ と E_- vs. $\log c_e$ 曲線は軸 $E=0$ に関して互に鏡像の関係にある。

コロイドの凝集条件と水銀滴の合一条件が同じであると仮定するなら、上の実験事実はまさに Schulze-Hardy の法則に合致する。さらに、Stern 電位 ψ_1 が表面の電位 ψ_0 に平行して変化すると仮定するなら (す

Fig. 28 Critical potential vs. log concentration curves for the coalescence of mercury droplets.

Δ KCl; $\circ$ KF; $\bullet$ Na_2SO_4 ; ∇ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$; $\blacksquare$ $\text{La}(\text{NO}_3)_3$; $\square$ $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$.

A, B, the coagulation concentrations for the positive silver iodide sol, $\xi = +130\text{mV}$; A', B', the concentrations of mono- and divalent anions, corresponding to the critical potential $E_+ = 130\text{mV}$.

なわち特異イオン吸着がないなら)、吸着凝集の法則にも一致し、従って Fig. 28 は一般凝集理論を表現していることになる。すなわち、滴の電位が正 (又は負) のときの合一条件はアニオン (又はカチオン) の原子価に支配され、原子価が大きいほど低濃度で合一が起る (Schulze-Hardy)。滴の電位の絶対値が大きいほど合一の起るイオン濃度の下限 (凝集濃度に相当する) は高い値に移る。また、電解質濃度が一定なら、 $E=0$ を中心に $E_+ > E > E_-$ のみで合一が起る (吸着凝集)。

Fig. 28 の各曲線は V.3 の急速凝集の起る凝集濃度を与える条件に対応している。両者が一致し、かつ $\psi_1 = E$ と仮定する。今の場合は c_e が一定で E を変化させるから、式 (69) を満足する E の値が E_+ 又は E_- である。式 (70) より

$$\log c_e = 4 \log \gamma - 6 \log z + \log B \quad (92)$$

あるいは、式 (71), (72) より

$|E_+|$ が小さいとき

$$\log |E_+| = \frac{1}{4} \log c_e + \frac{1}{2} \log z - \log B' \quad (93)$$

$|E_+|$ が大きいとき

Fig. 29 Log critical potential vs. log ionic concentration curves for simple inorganic electrolyte solutions.

○ K⁺; -○- Na⁺; ▽ Zn⁺⁺; △ La⁺⁺⁺; □ Th⁺⁺⁺⁺;
● F⁻; ■ Cl⁻; ▲ NO₃⁻; ▼ SO₄⁼⁼; 1, 2, 3, 4,
the absolute values of ionic valencies.

$$\log c_e = -6 \log z + \log B'' \quad (94)$$

Fig. 29 に示すように、 $|E_{\pm}|$ が小さいときには式 (93) に一致して $\log |E_{\pm}|$ vs. $\log c_e$ は勾配 1/4 の直線となり、 $|E_{\pm}|$ が大きくなると式 (94) に一致して $E_{\pm}$ には依存せず z のみに依存する c_e 値に漸近している。さらに、 $\log c_e$ vs. $\log z$ は $|E_{\pm}|$ が大きいと勾配 -6 の直線となり、 $|E_{\pm}|$ が小さいと勾配 -2 の直線となって式 (93), (94) とよく一致することも確かめられた。

かくて、単純な無機電解質水溶液中の水銀滴の合一現象が疎液性コロイドの凝集理論によって定量的に説明できた。すなわち、疎液性コロイド粒子間の相互作用は巨視的な水銀滴間の相互作用と本質的には同じであり、ともに電気二重層理論を基礎にした静電斥力と van der Waals 引力によって説明できることが実験的に証明できた。逆に、このことは界面における二重層の存在の証明にもなっていると思われる。

2 保護作用

血液や牛乳の凝固を防ぐのにクエン酸塩が有効であるが、疎水性ゾルにおいても同様なこの塩による安定化が認められる。Fig. 18 の正 AgI

ゾル (pAg 3) におけるクエン酸ナトリウムの $\log W$ vs. $\log c_e$ 曲線は $c_e > c_a \cdot 10^{-3}$ M/l の濃度領域で $\log W$ の増大、すなわち安定化 (stabilization)、を示している。しかも、凝集濃度 c_e^* (2.24×10^{-6} M/l) は Schulze-Hardy の法則から 3 価アニオンに予想される値 ($\sim 10^{-4}$ M/l) よりはるかに低い。

このような安定化の機構は十分明らかではないが、水銀滴の合一実験の結果は頗る暗示的である^{67,68}。Fig. 30 はクエン酸ナトリウム水溶液における $E_{\pm}$ vs. $\log c_e$ 曲線である。まず、 E_- vs. $\log c_e$ は正常な 1 価カチオンの曲線に一致し、Na⁺ に支配されていることは明らかである。これに反して、3 価クエン酸アニオンに支配される E_+ vs. $\log c_e$ は明らかに異常である。すなわち、 $\log c_e < -3.2$ では成程 E_+ は $\log c_e$ の増加関数ではあるが、その位置は正常な 3 価アニオンの曲線 (曲線-3) よりずっと低濃度側にずれている。これはおそらくクエン酸イオンの特異吸着によって ψ_1 が表面の電位 $\psi_0 (=E)$ より負にずれているためであろう。

さらに著しい特長は、曲線が $\log c_e \cong -3.2$ で極大を示し、 $\log c_e > -3.2$ で $\log c_e$ の減少関数となることである。すなわち、約 10^{-3} M/l 以上の濃度で安定化が起っている。これは Fig. 18 と全く類似した傾向と云える。

このような安定化の機構は十分解明されてはいないが、おそらくある種のクエン酸塩の界面膜による保護作用によるものだろう⁸⁴。この推論にたいする一つの証拠

Fig. 30 Critical potential vs. log ionic concentration curves for sodium citrate solutions.

Fig. 31 The effect of various agents on the coalescence of twin dropping mercury electrodes. Supporting electrolyte, 10^{-4} M/l KCl.
 ■ Polyvinyl alcohol ($\bar{P}=1,400$), Δ Epan (copolymer of ethylene oxide and propylene oxide); ● SDS; ○ Cetylpyridinium chloride; □ Glycine.

は Fig. 31 に示す界面活性物質や高分子物質などの添加による水銀滴合一実験の結果である。これは 10^{-4} M/l KCl を支持塩にして、その上に種々濃度 c の添加物がふくまれている水溶液中での $E_{\pm}$ vs. $\log c$ 曲線である。中性での Glycine を除くと、ある臨界濃度 c_{st} をこえると E を如何にゼロに近づけても滴の合一が見られず、強力な安定化（保護作用）が起っている。 c_{st} は添加物の種類に依存するが、各種の Epan (ethylene oxide と propylene oxide をふくんだ高分子分散剤) についての合一実験によると、 $\log c_{st}$ vs. HLB は直線性を示し、HLB が大きくて親水基の含量が大きいほど低濃度で安定化が起ることがわかった。又二重層微分容量の測定から安定化と吸着量との関連性も示された⁶⁹⁾。

む す び

疎液性コロイドの無機電解質、有機界面活性剤、高分子物質などによる凝集においては系の性質に従って種々の凝集様式が見られる。しかも分散系の濃度、凝集剤の濃度、共存電解質の有無とその濃度、分散媒の条件（たとえば pH や pAg）など種々の因子がそれぞれ著しい影響を与える。一くちに凝集と呼ばれる現象も広大で複雑な様相をふくんでおり、その系統的な分類と研究はまだ緒についたばかりと云えるだろう^{85, 86)}。ここには最近における研究の進歩が著しく、ある程度統一的な見地に立って論じることが可能となった疎液性コロイドの凝集現象を、著者らが行った理論的ならびに実験的研究を中心に述べた次第である。

終りに、この研究に関し多々御教えを賜った京都大学化学研究所、後藤廉平教授、また、Cambridge 大学の Department of Colloid Science において2年間懇切な御指導を賜った現在 Bristol 大学、Department of Chemistry の R. H. Ottewill 博士に深く謝意を表

する。なお本稿の執筆は本学会会長岩瀬慶三先生のおすめによるもので、ここに記して厚く感謝する次第である。

文 献

- 1) K. J. Mysels: "Introduction to Colloid Chemistry", Interscience, New York (1959).
- 2) H. R. Kruyt: "Colloid Science 2", Elsevier, Amsterdam (1949).
- 3) H. R. Kruyt: "Colloid Science 1", Elsevier, Amsterdam (1952).
- 4) M. Smoluchowski: Physik. Z., 17, (1916) 557, 586.
- 5) J. Crank: "Mathematics of Diffusion", Oxford Univ. Press, London (1956).
- 6) A. Einstein: Ann. Physik, 17, (1905) 549; 19, (1906) 371.
- 7) E. A. Guggenheim: "Thermodynamics", North Holland, Amsterdam (1957) 373.
- 8) O. Stern: Z. Elektrochem., 30, (1924) 508.
- 9) J. Lyklema: Trans. Faraday Soc., 59, (1963) 418.
- 10) D. L. Chapman: Phil. Mag. (6) 25, (1913) 475.
- 11) L. Gouy: J. Physique (4) 9, (1910) 457; Ann. Physique (9) 7, (1917) 129.
- 12) N. K. Adam: "Physics and Chemistry of Surfaces", Oxford Univ. Press, London (1941).
- 13) J. A. V. Butler: "Electrocapillarity", Methuen, London (1939); "Electrical Phenomena at Interfaces", Methuen, London (1951).
- 14) D. C. Grahame: Chem. Revs., 41, (1947) 441.
- 15) R. Parsons: "Modern Aspects of Electrochemistry 1", (ed. by O'M Bockris) Butterworths, London (1954).
- 16) 渡辺昌, 上田静男: 電化, 20 (1952) 247, 308, 358, 419.
- 17) P. Debye, E. Hückel: Physik. Z., 24, (1923) 184, 305.
- 18) E. J. Verwey, J. Th. G. Overbeek: "Theory of Stability of Lyophobic Colloids", Elsevier, Amsterdam (1948).
- 19) A. L. Loeb, J. Th. G. Overbeek, P. H. Wiersema: "The Electrical Double Layer around a Spherical Colloid Particle", M.I.T. Press, Cambridge, Mass. (1960).
- 20) A. Watanabe: Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 38, (1960) 235.
- 21) F. Booth: J. Chem. Phys., 19 (1951) 391, 1327, 1651.
- 22) B. E. Conway, J. O'M Bockris, A. Ammar: Trans. Faraday Soc., 47, (1951) 756.
- 23) D. C. Grahame: J. Chem. Phys., 18, (1950) 903.
- 24) M. Eigen, E. Wicke: Z. Elektrochem., 56, (1952) 551; J. Physic. Chem., 58, (1954) 703.
- 25) V. Freise: Z. Elektrochem., 56, (1952) 822.
- 26) H. Brodowsky, H. Strehlow: ibid., 63, (1959) 262.
- 27) 渡辺昌, 辻福寿, 上田静男: 電化, 29 (1961) 701, 777.
- 28) A. Watanabe, F. Tsuji, S. Ueda: Kolloid Z., 191, (1963) 147; 193 (1963) 39.
- 29) R. H. Ottewill, M. C. Rastogi, A. Watanabe: Trans. Faraday Soc., 56, (1960) 854.
- 30) A. Watanabe: Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 38 (1960) 158.
- 31) J. T. Davies, E. K. Rideal: "Interfacial Phenomena", Acad. Press, London (1961).

- 32) A. Watanabe, F. Tsuji, S. Ueda: Proc. 2nd Intern. Congr. Surface Activity, 3, (1957) 94.
- 33) I. Langmuir: J. Chem. Phys., 6, (1938) 893.
- 34) F. Booth: Disc. Faraday Soc., 18, (1954) 104.
- 35) B. V. Derjaguin: *ibid.*, 18, (1954) 85; Trans. Faraday Soc., 36, (1940) 203.
- 36) S. Levine, G. P. Dube: Trans. Faraday Soc., 36, (1940) 215.
- 37) F. London: Z. Physik, 63, (1930) 245.
- 38) J. C. Slater, J. G. Kirkwood: Phys. Revs., 37, (1931) 682.
- 39) J. Th. G. Overbeek, M. J. Sparnaay: Disc. Faraday Soc., 18, (1954) 12.
- 40) B. V. Derjaguin, A. S. Titijevskaia, I. I. Abricosova, A. D. Malkina: *ibid.*, 18, (1954) 24.
- 41) H. C. Hamaker: Physica, 4, (1937) 1058.
- 42) S. Chandrasekhar: Rev. Modern Phys., 15, (1943) 1.
- 43) J. Q. Umberger, V. K. La Mer: J. Amer. Chem. Soc., 67, (1945) 1099.
- 44) N. Fuchs: Z. Physik, 89, (1934) 736.
- 45) P. Debye: Trans. Electrochem. Soc., 82, (1942) 265.
- 46) H. Freundlich: Z. physik. Chem., 44, (1903) 129; 73, (1910) 385.
- 47) H. Freundlich, G. von Elissaffoff: *ibid.*, 79, (1912) 385.
- 48) W. B. Hardy: Proc. Roy. Soc., 66, (1899) 1100; J. Phys. Chem., 4, (1900) 235; Z. physik. Chem., 33, (1900) 385.
- 49) H. Schulze: J. prakt. Chem. (2) 25, (1882) 431; 27, (1883) 320.
- 50) H. Reerink, J. Th. G. Overbeek: Disc. Faraday Soc., 18, (1954) 74.
- 51) G. H. Jonker, H. R. Kruyt: *ibid.*, 18, (1954) 170.
- 52) A. Watanabe: Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 38, (1960) 216.
- 53) R. H. Ottewill, A. Watanabe: Kolloid Z., 171, (1960) 33.
- 54) R. H. Ottewill, A. Watanabe: *ibid.*, 170, (1960) 38.
- 55) 上田静男, 渡辺昌: 実験化学講座 7, 丸善 (1956) 386.
- 56) G. E. van Gils, H. R. Kruyt: Kolloid Beih., 45, (1937) 60.
- 57) S. A. Troelstra, H. R. Kruyt: Kolloid Z., 101, (1942) 182.
- 58) J. Th. G. Overbeek: Kolloid Beih., 54, (1943) 287.
- 59) D. C. Henry: Proc. Roy. Soc. (London) A, 133, (1931) 106.
- 60) A. Watanabe: Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 38, (1960) 179.
- 61) R. H. Ottewill, A. Watanabe: Kolloid Z., 170, (1960) 132.
- 62) P. Mukerjee, K. J. Mysels, C. J. Dulin: J. Phys. Chem., 62, (1958) 1390, 1937, 1400.
- 63) R. H. Ottewill, A. Watanabe: Kolloid Z., 173, (1960) 122.
- 64) G. Oster: J. Biol. Chem., 190, (1951) 55.
- 65) A. Watanabe: Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 38, (1960) 248.
- 66) I. M. Klotz: "The Proteins 1", (ed. by Neurath and Bailey), Acad. Press, New York (1953).
- 67) 後藤廉平, 渡辺昌: 日化, 84, (1963) 480.
- 68) A. Watanabe, R. Gotoh: Kolloid Z., 191, (1963) 36.
- 69) 渡辺昌, 松本陸朗, 後藤廉平: 未発表.
- 70) J. T. Edsall, J. Wyman: "Biophysical Chemistry 1", Acad. Press, New York (1957).
- 71) H. C. Hamaker: "Hydrophobic Colloids," Amsterdam (1938) 16; Rec. trav. chim., 55, (1936) 1015; 56, (1937) 3.
- 72) H. R. Kruyt, M. A. M. Klompé: Kolloid Beih., 54, (1942) 484.
- 73) A. Kuhn: "Kolloidchemisches Taschenbuch", Akad. Verlags., Leipzig (1960).
- 74) J. Lyklema, J. Th. G. Overbeek: J. Colloid Sci., 16, (1961) 501.
- 75) J. W. Mitchell: Lecture at the Univ. of Cambridge, England (1959).
- 76) R. H. Ottewill, J. A. Sirs: Bull. Photoelectr. Spectrometry Group, 10, (1957) 262.
- 77) R. W. Horne, R. H. Ottewill, A. Watanabe: Proc. 3rd Intern. Congr. Surface Activity, 1, Cologne (1960) 203.
- 78) R. H. Ottewill, A. Watanabe: Kolloid Z., 173, (1960) 7.
- 79) E. J. Verwey: Chem. Revs., 16, (1935) 363.
- 80) S. Hachisu, K. Furusawa: Science of Light, 12, (1963) 1.
- 81) M. B. M'Ewen, M. I. Pratt: Trans. Faraday Soc., 53, (1957) 535; M. B. M'Ewen, D. L. Mould, *ibid.*, 53, (1957) 548.
- 82) R. N. Gurney: "Ionic Processes in Solution", McGraw-Hill, New York (1953).
- 83) R. H. Ottewill, M. C. Rastogi: Trans. Faraday Soc., 56, (1960) 866, 880.
- 84) P. Becher: "Emulsions", Reinhold, New York (1957).
- 85) 渡辺昌: 顔料, 7 (1963) 886, 915, 941.
- 86) 渡辺昌: ポーログラフイー, 10 (1962) 175.