荷電膜における Mass Movement

電解質溶液が荷電膜によって隔てられているとき、膜の性質、電解質の種類、および与えられた外部条件によって多種多様な現象を呈する。これは考えている系が荷電系であること、および多相系であることの二つの特徴によって濃度差、温度差、圧力差などが複雑に観測量に寄与するからである。その事情を説明するために、最も簡単な条件、すなわち濃度だけ異なる 1:1 型電解質溶液が膜を通るときの浸透速度を例としてとりあげる。膜が電荷をもっていると溶液の浸透速度は常識とは全く異なり、異常浸透を起こす。この系をどのように考えるか、溶媒と溶質の相互拡散や電気浸透など各項の寄与をどうやって算定するか、そして、一見異常とみられるこの系の浸透速度をどのように解釈するかを解説する。

小 島 陽 之 助*

1. はじめに

二つの自由エネルギーの異なる電解質溶液が荷電膜によって隔てられた系に現われる種々の現象は、膜が荷電状態にあること、および考えている系は界面を含む多相系であることによって、普通の溶液系とはかなり異なり、いわゆる膜現象として観測される。自由エネルギーの差を与える原因は、温度差 ΔT 、電位差 $\Delta \phi$ 、圧力差 ΔP 、濃度差 ΔC 、および重力場 g 、であり、それに共役な流束は熱流 J_q 、電流 I 、体積流 J_v 、拡散流 J_d および沈降流 J_s であるが、非平衡の熱力学の教えるところにより、流束は決して共役なものだけが起こるわけではない。たとえば、溶質の拡散流は濃度差がある場合ばかりでなく、 ΔT 、 $\Delta \phi$ 、 ΔP 、 g のいずれによっても起こる。この共役でない力によって起こされる流束またはそれに伴う現象を交叉現象と呼ぶが、もちろんこれは膜系に独特なものではない。普通の一相の溶液系においては実現できず、膜系においてのみ与えられるのは ΔP であり、一方 g は膜系では一般には付与できない。言い換えれば、考えている膜系が多相系であることによって特に観測できるものとして ΔP に共役な体積流 J_v がみられることである。しかし前述のように J_v は ΔP で起こるばかり

- ① 浸透圧
- ② 流動電位
- ③ 拡散
- ④ 浸透
- ⑤ 流体力学的透過
- ⑥ 電気浸透
- ⑦ 電気伝導
- ⑧ 膜電位
- ⑨ 流動電流
- ⑩ 拡散電流 etc.

第1図 膜現象の種々の形

でなく荷電膜でもって二つの電解質溶液相が隔てられていることによって、 $\Delta \phi$ でも、 ΔC でも、また ΔT を与えても観測される。ここでは問題を簡単にするため系全体が一定温度に保たれているとき、すなわち $\Delta T=0$ の場合を考えよう。この場合でも第1図に示したように、外部条件によってさまざまな現象が観測できるが、今ここですべての現象を取り扱うことは紙面の関係でとうていできないので、最も簡単な、しかも荷電膜-電解質系においてのみ観測できる特殊な現象の一つを取り上げて説明を進めることにしよう。

2. 異常浸透現象

温度および圧力が等しく濃度だけが異なる電解質溶液が荷電膜によって隔てられた系で起こる浸透流は、非電解質溶液とか荷電していない膜においてみられるものと

小島陽之助氏 昭和 25 年東京工業大学卒業、昭和 32 年同学助手、昭和 37 年大阪大学理学部の助教授となり、現在に至る。
同氏近影は本号 779 ページをごらん下さい。

* Yonosuke KOBATAKE 大阪大学助教授・理博
Mass Movement in Charged Membranes

第2図 荷電膜-電解質系における浸透速度と $\log C_2$ の関係。ただし C_1 は一定に保つ。破線はショ糖についての図

全く異なっている。非電解質や非荷電膜においては、浸透速度は大体二つの溶液の濃度差に比例するし、また一般には希薄側から濃厚溶液に向かって流れる。ところが荷電膜-電解質系では流束は電気的中性膜におけるよりはるかに早い。一方の溶液濃度 C_1 を一定に保ち、他方の濃度 C_2 を変えて浸透流を測ると流速は $\log C_2$ に対し第2図のようにN字型曲線に従って変化する。条件によっては濃厚側から希薄溶液に向かって浸透することさえある。これら浸透速度の異常性は1853年 Dutrochet¹⁾ の発見以来幾多のコロイド学者や生物学者によって研究されたが²⁾、まだ満足すべき理論は提出されていない。われわれが前に提出した理論も³⁾ 第2図の異常性のある部分の特性しか説明できない。

この論文ではどのように異常浸透現象を解釈し定量的説明をするかを解説し、それを通じて膜-電解質系の特性および mass movement の役割を説明する。

3. 理 論

3-1. 基礎方程式

第3図に今考えている膜-電解質系を示す。膜は負に帯電しているものとし、その荷電密度 $X(\text{mol/l})$ は外側溶液の塩濃度に依存せず一定と仮定する。膜を構成している高分子電解質と溶液内電解質(1:1型)の陽イオンは共通とし、かつ二つの電解質溶液はともに大気と接している。しかも膜を通して体積流が起こっても、すなわち各容器内の体積変化が起こっても両側の毛細管が横向きに同じ水準に保たれ静水圧には差が起らないようにしてある。体積流の流速はこの毛細管によって測定する。

x 軸方向に膜の単位面積を単位時間に通る液体の体積を $(J_v)_0$ とする。添字 c はセルに相対的に起こる流束を

第3図 問題にしている系の概略図

表現する。動きうる成分は、 $\oplus\ominus$ イオンと水(添字0)であるから $\bar{V}_i(i=+, -, 0)$ を部分分子容とすれば $(J_v)_0$ は次のように表現できる。

$$(J_v)_0 = \bar{V}_+(J_+)_0 + \bar{V}_-(J_-)_0 + \bar{V}_0(J_0)_0$$

$(J_i)_0$ ($i=+, -, 0$) は各成分のセルに相対的な流束である。これはイオンの局所質量中心に相対的な流束 $(J_i)_m$ と質量中心のセルに相対的な速度 U_m を用いて次のように書換えられる。

$$(J_v)_0 = \left(\bar{V}_+ - \frac{M_+}{M_0} \bar{V}_0 \right) (J_+)_m + \left(\bar{V}_- - \frac{M_-}{M_0} \bar{V}_0 \right) (J_-)_m + U_m \quad (1)$$

ただし $M_i(i=+, -, 0)$ は各成分の分子量である。また溶媒成分のセルに相対的な平均速度 U_0 とそれに相対的なイオンの流束 $(J_i)_0$ ($i=+, -$) を用いれば次のようにも書ける。

$$(J_v)_0 = \bar{V}_+(J_+)_0 + \bar{V}_-(J_-)_0 + U_0 \quad (2)$$

局所体積中心の速度を U_v としそれに相対的なイオンの流束でも同様に表現でき、定常状態においては $(J_i)_m$ に対しても $(J_i)_0$ に対しても非平衡の熱力学を適用することができるが U_0 や U_v に対してはそれらを規定する方程式がない。一方 U_m に対しては近似としてではあるが、古典力学または流体力学によって記述することができる。したがって多少なりとも理論的解釈を進めようとする場合、(1)式を基礎とするのが最適である。(2)式については最後に再び立戻って議論することにしよう。今考えている系においては電流0という条件を用いて(1)式による $(J_v)_0$ は定常状態において次のように表現できることが示される⁵⁾。

$$(J_v)_0 = - \frac{RT}{FL} \left(\bar{V}_+ - \frac{M_+}{M_0} \bar{V}_0 \right) \int_{0_+}^{L-} \frac{u_+ u_- c_+ c_-}{u_+ c_+ + u_- c_-} \cdot \frac{d \ln a^2}{dx} dx + \frac{1}{L} \int_{0_+}^{L-} U_m dx \quad (3)$$

ここで $L-$ および 0_+ は $\lim_{\delta \rightarrow 0} L - \delta$ および $\lim_{\delta \rightarrow 0} \delta$ を表わす。(3)式で L は膜の厚さ、 R は気体定数、 T は絶対温度、 F はファラデー定数、 $\bar{V}_0$ は電解質成分の部分分子

容, M_s はその分子量を表わし, $u_i (i=+, -)$ は局所質量中心に相対的なイオンの易動度, $c_i (i=+, -)$ はイオンのモル濃度, a は $\oplus\ominus$ イオンの平均活量を表わす。(3) 式の積分をするためには u_i , c_i および U_m に対しもっと詳しい知識が必要である。

3-2. 易動度および活量に対する仮定

われわれは先に重心運動がそれほど影響しないような膜現象, すなわち膜の電気抵抗や膜電位差は易動度および活量に対し次のように仮定をすると定量的に説明できることを示した⁴⁾。

$$a^2 = [\gamma_{\pm}^0(c_{-})]^2 c_{-}(c_{-} + \phi X) \quad (4)$$

$$u_{+}c_{+} = u_{+}^0(c_{-})(c_{-} + \phi'X), \quad u_{-}c_{-} = u_{-}^0(c_{-})c_{-} \quad (5)$$

ここで $\gamma_{\pm}^0(c_{-})$ は塩の濃度 c_{-} における電解質成分の活量係数, $u_i^0(c_{-}) (i=+, -)$ は同塩溶液におけるイオンの易動度であり, ϕ および ϕ' は与えられた膜-電解質系に特有な定数である。(4) 式は高分子電解質溶液の研究で知られている“additivity rule”といわれているものであり ϕX はよく高分子電解質の有効荷電密度と呼ばれている。一般に ϕ は 1 より小さい定数である⁹⁾。一方(5) 式はイオンの膜内での動きは膜の固定荷電との強い静電力によって制限を受けることを考慮して導入した仮定である。酸化コロジオン膜について行なった前の研究より ϕX は $\phi'X$ にほとんど等しいという結果が出ていたので, この論文においては, $\phi = \phi'$ と仮定する。もっとも外側の塩濃度が小さくなるとこの条件は成立しないことがわかっているが⁹⁾, 簡単のため, ここでは ϕ と ϕ' は区別しない。

3-3. 流体力学の方程式

荷電膜内の任意の体積要素は次の三つの力を受ける。第 1 に $-dp/dx$ で表わされる力学的力, 第 2 は $-F\Psi X (d\phi/dx)$ で表わされる電気的力 (ΨX は流体力学的に有効な膜の荷電密度), 第 3 には流体が膜およびまわりの流体から受ける粘性応力で近似的に $-U_m/k$ で表現される。ここで k は流体の粘性係数および膜構造に關係する定数である。上記三つの力は定常状態でつり合っているから U_m に対し次式を得る。

$$U_m = -k(dp/dx) - kF\Psi X(d\phi/dx) \quad (6)$$

Ψ は膜内の過剰荷電が電位勾配によってすべてその力を流体に伝えるわけではないので導入した定数で, 電気浸透の実験から ϕ の 1/5 ぐらいであることがわかっている⁹⁾。

3-4. $(J_v)_e$ の積分形

(4), (5), (6) 式を (3) 式に代入し積分すると次式を得る。

$$(J_v)_e = -\frac{D_0}{2L} \left(\bar{V}_s - \frac{M_s}{M_0} \bar{V}_0 \right)$$

$$\begin{aligned} & \times \left[Z(C_2, \phi X) - Z(C_1, \phi X) \right. \\ & \left. - (2\alpha - 1)(\phi X) \ln \frac{Z(C_2, \phi X) + (2\alpha - 1)\phi X}{Z(C_1, \phi X) + (2\alpha - 1)\phi X} \right] \\ & - \frac{k}{L} [(\Delta p)_{x=L} - (\Delta p)_{x=0}] \\ & - \frac{kF\Psi X}{L} [(\phi)_{x=L} - (\phi)_{x=0}] \quad (7) \end{aligned}$$

ここで D_0 は, $D_0 = (2RT/F)u_{+}^0u_{-}^0/(u_{+}^0 + u_{-}^0)$ で定義される電解質成分の拡散係数, α および $Z(C, \phi X)$ は $\alpha = u_{+}^0/(u_{+}^0 + u_{-}^0)$ および $Z(C, \phi X) = (4C^2 + \phi^2 X^2)^{1/2}$ で定義されている。また $(\Delta p)_{x=L}$, $(\Delta p)_{x=0}$ は膜界面 $x = L$ および $x = 0$ における溶液と膜相における圧力差である。(7) 式を導くにあたり膜相と溶液相ではドナン平衡が成立していると仮定した。すなわち (4) 式で定義される a は連続である。また u_{+}^0 , u_{-}^0 および $\gamma_{\pm}^0$ の濃度依存性は無視した。この仮定は 1:1 型電解質に対してはかなり良い近似である。

$[(\phi)_{x=L} - (\phi)_{x=0}]$ は膜内における拡散電位差であり flux equation を $I=0$ の条件の下に積分をして次式で与えられる。

$$\begin{aligned} & [(\phi)_{x=L} - (\phi)_{x=0}] \\ & = -\frac{RT}{F}(2\alpha - 1) \ln \frac{Z(C_2, \phi X) + (2\alpha - 1)\phi X}{Z(C_1, \phi X) + (2\alpha - 1)\phi X} \quad (8) \end{aligned}$$

外側溶液の静水圧が等しい今考えている系においては, 圧力差 Δp については膜界面によって隔てられた 2 相の間に起こる浸透圧差 (ドナン圧) に比例すると仮定する。すなわち第 1 近似として

$$\begin{aligned} (\Delta p)_{x=L} &= \sigma RT[(c_{+} + c_{-})_{x=L} - 2C_2] \\ (\Delta p)_{x=0} &= \sigma RT[(c_{+} + c_{-})_{x=0} - 2C_1] \quad (9) \end{aligned}$$

ここで σ は流動系をドナン平衡という平衡条件で境界条件を表現するための係数で膜界面のイオンおよび水に対する透過性に關係する定数である。(4) 式を用いて膜内におけるイオン濃度 $(c_{+} + c_{-})$ を計算し, (8), (9) 式を (7) 式に代入して整理すると次式を得る。

$$(J_v)_e = K_d J_d + K_p J_p + K_s J_s \quad (10)$$

ただし,

$$\begin{aligned} J_d &= Z(C_2, \phi X) - Z(C_1, \phi X) \\ & - (2\alpha - 1)(\phi X) \ln \frac{Z(C_2, \phi X) + (2\alpha - 1)\phi X}{Z(C_1, \phi X) + (2\alpha - 1)\phi X} \quad (11) \end{aligned}$$

$$J_p = 2(C_2 - C_1) - [Z(C_2, \phi X) - Z(C_1, \phi X)] \quad (12)$$

$$J_s = (2\alpha - 1) \ln \frac{Z(C_2, \phi X) + (2\alpha - 1)\phi X}{Z(C_1, \phi X) + (2\alpha - 1)\phi X} \quad (13)$$

また,

$$K_d = \frac{D_0}{2L} \left(\frac{M_s}{M_0} \bar{V}_0 - \bar{V}_s \right) \quad (14)$$

$$K_p = \sigma k RT / L \quad (15)$$

$$K_s = kRT\Psi X/L \quad (16)$$

(10) 式の右辺第1項は電解質と水の相互拡散によって起こる液体の体積流を表わし、いわば熱力学的性格をもつ(非電解質においても起こる)、第2、第3項はそれぞれ膜内の圧力勾配および電位勾配によって起こる体積流であり力学的および電氣的起源からくるものである。もちろん J_d の中にも膜の荷電密度 X が含まれているので、非荷電膜または非電解質において観測されるものとは異なる。もし $X=0$ とすれば(10)式は次のように簡単になる。

$$(J_v)_e = K_d(C_2 - C_1) \quad (17)$$

したがって、非荷電膜では体積流は、電解質の水溶液のように K_d が正であれば、濃厚溶液に向かって流れる。

(10) 式の各項の $(J_v)_e$ に対する寄与を決定するためには、係数 K_d , K_p , K_s の値を定めなくてはならないが、それは次のようにして実験的に求めることができる。濃度比 $\gamma (=C_2/C_1)$ を一定にして、(10)式を C_1 の大きいところで展開すると次式を得る。

$$\begin{aligned} (J_v)_e/C_1(\gamma-1) &= 2K_d + (2\alpha-1)(K_s - K_s\phi X)[\ln\gamma/(\gamma-1)](1/C_1) \\ &+ [(K_p - K_d)\phi X + 2(2\alpha-1)^2(K_s\phi X - K_s)]\phi X \\ &\times (1/4\gamma C_1^2) + \dots \quad (18) \end{aligned}$$

K_d の値は $(J_v)_e/C_1(\gamma-1)$ を $[\ln\gamma/(\gamma-1)](1/C_1)$ に対し plot して縦軸切片から決定できる。 K_d がわかれば実験値を $[(J_v)_e - 2K_d(\gamma-1)C_1]/\ln\gamma$ 対 $(\gamma-1)/(\gamma\ln\gamma)C_1$ の形に plot したおすと(18)式によって縦軸切片および傾斜から、もし ϕX および α がわかっていれば K_p と K_s を決めることができる。 ϕX および α は同じ系の他の実験、たとえば電気抵抗とか膜電位やイオン透過の測定から決定することができる⁴⁾。ここでは電気抵抗から決めた ϕX を用いることにする。上記のようにして求めた K_d , K_p , K_s および ϕX などを(10)式に代入し $(J_v)_e$ を任意の C_1 と C_2 について計算すれば、その理論値を実験と比較して(10)式の正しさを検証できる。上記の parameters の決定は C_1 , C_2 の濃厚な極限で行なうので C_1 , C_2 の小さいところにおける実験値を理論と比較することによって(10)式を検討すれば良い。

4. 実験

第4図に $(J_v)_e$ の測定に用いたセルの概略図を示す。実験は酸化度(荷電密度)の異なる2種類の酸化コロジオン膜(膜A, B)について行なった。電解質は KCl, LiCl, KIO₃ である。これらの組合せによる六つの系についての ϕX および α を第1表に示す。 ϕX は各系の電気抵抗の測定値から決定したものである。膜両側の溶液は 600 rpm 以上の回転数で強くかきまぜる。 $(J_v)_e$ は 300 rpm 以上で一定値になった。全測定は 30°C で行な

第4図 浸透速度測定装置の図

第1表 膜-電解質系のパラメーター

膜	電解質	λK_d ^{a)}	λK_s	λK_p	$\phi X \times 10^{2b)}$ (mol/l)	$\alpha^c)$
A	KCl	0.052	...	9.8 ₈	1.2 ₀	0.489
	LiCl	0.063	0.057	9.2 ₀	1.3 ₁	0.311
	KIO ₃	0.048	0.079	11.3	1.1 ₂	0.465
B	KCl	0.050	...	9.6 ₅	1.9 ₁	0.489
	LiCl	0.075	0.087	8.3 ₇	1.9 ₇	0.311
	KIO ₃	0.50	0.118	11.1	1.8 ₅	0.645

a) $\lambda = (\text{膜の有効断面積}/\text{毛細管の断面積}) = 181$

b) 文献4)-a)から取った

c) $\alpha = u_{+0}/(u_{+0} + u_{-0})$ 値は文献4)-b)から取った

った。

5. 結果

第5図は膜Bについて得られた結果を C_1 の大きいところで $\lambda(J_v)_e/C_1(\gamma-1)$ vs $[\ln\gamma/(\gamma-1)](1/C_1)$ に plot したものである。ここで λ は膜の有効面積と毛細管の断面積の比である。第5図の縦軸切片は各系についての $2\lambda K_d$ を与える。このようにして得られた六つの系についての λK_d を第1表に示す。この λK_d を用いて膜Bについて $\lambda[(J_v)_e - 2K_d(\gamma-1)C_1]/\ln\gamma$ を $[(\gamma-1)/\gamma\ln\gamma](1/C_1)$ に対し plot した図を第6図に示す。(18)式を用いてこの

第5図 膜Bと種々の1:1型電解質についての $\lambda[(J_v)_e/C_1(\gamma-1)]$ と $[\ln\gamma/(\gamma-1)]C_1^{-1}$ の関係

第6図 膜Bと種々の電解質についての $\lambda[(J_v)_e - 2K_d(r-1)C_1]/\ln \gamma$ と $[(r-1)/r \ln \gamma]C_1^{-1}$ (C_1 mol·ℓ⁻¹) の関係。

第7図 膜A-KCl系での $\lambda(J_v)_e$ と $\log C_1$ の関係 $\gamma (=C_2/C_1)$ は2, 4, 8 点は実測値。実線は本文中の理論曲線

第8図 膜A-LiCl系の $\lambda(J_v)_e$ と $\log C_1$ ($\gamma = 2, 4, 8$) の関係。点は測定値、実線は理論曲線

図から λK_p , λK_e の値を決定し第1表に示した。

次の第7, 8, 9図は膜Aについての $(J_v)_e$ の実測値を第1表に掲げた定数を用いて(10)式から計算した理論曲線と比較した図である。他の膜についての結果も同様なものである⁵⁾。どの図も $\log C_1$ の広範囲にわたってかなり定量的に理論は実験値を再現している。事実理論は特徴的なN字型の $(J_v)_e$ を示すし、また特に LiCl 系についての特別な挙動をも表わす。すなわち、 $(J_v)_e$ は

第9図 膜A-KIO₃系の $\lambda(J_v)_e$ と $\log C_1$ ($\gamma = 2, 4, 8$) の関係、点は測定値、実線は理論曲線

第10図 $(J_v)_e$ に対する相互拡散 (J_d) と圧力勾配 (J_p) および電位勾配 (J_e) による流れの相対的寄与。点は膜B-KIO₃ ($\gamma = 4$) の実測値、破線は $(J_v)_e$ の理論値。点線は溶媒の流れ (J_0) と電解質成分の流れ (J_e) の $(J_v)_e$ に対する相対的寄与

ある濃度範囲で負になる(希薄溶液側に向って体積流が起こる)ばかりでなく $(J_v)_e$ が逆転する近傍における複雑な $\gamma (=C_2/C_1)$ 依存性も表現している。

第10図には(10)式の三つの項の $(J_v)_e$ に対する寄与を分解して示した。膜BのKIO₃, $\gamma = 4$ についての図である。 C_1 の比較的小さなところでは圧力流が主役を演じ C_1 のある濃度で極大を呈する。この J_p が $\log C_1$ 軸における体積流のN字型特性の原因になっている。1:1型電解質の水溶液について相互拡散の寄与は正であり、圧力流の項も常に正である。一方電位勾配からくる体積流は正負イオンの易動度の大きさ、すなわち α が0.5より大きい小さいかによって正にも負にもなる。これはLiClのとき濃度のある範囲で体積流が逆転することの原因である。

上に示した理論は荷電膜-電解質系の浸透流の異常性は全体積流に対する三つの成分の寄与が外側塩溶液の濃度に依存することから生じていることを示す。そして④①イオンの易動度の大小によって発生する膜内の電位勾配が体積流の方向をも変えうるものであることを示している。しかしこのような解釈は異常浸透現象に対する唯一の説明ではない。局所質量中心の速度 U_m は電流 0 の条件の下では電解質成分の流束 (J_s) と溶媒の流束 (J_o) の和で表現される。すなわち、溶液の密度を ρ として

$$\rho U_m = (J_s)_o + (J_o)_o \quad (19)$$

である。(3) 式の右辺第 1 項の積分またはその結果である(11)式は電解質成分の流束に他ならないから、(2)式で表現したように全体積流 (J_o) は塩の流束による項と溶媒による項の二つだけの和としても表現できる。(10)式の第 1 項の相互拡散の寄与は $\bar{V}$ と $\bar{V}_o$ に適当な値を用いて塩および溶媒の流れによる寄与に分解できる。さらに溶液はそれほど濃厚でないとなれば ρ は近似的に溶媒密度 ρ_o でおきかえられ、(10) 式の第 2, 第 3 項も (J_s) と (J_o) の寄与の二つに分解しなおせる。このようにして (J_s) を電解質成分の寄与と溶媒の項に分割しなおしたものを第 10 図の点線で示した。どちらの割振り方も同じように、膜 B-KIO₃ 系の実験値をうまく説明できるといえよう。しかし先にも述べたように、(2) 式の U_o を規定する方程式がないことを考えると、理論的には(1) 式を用いた方がよい。一方 U_m を用いて解析した parameters K_p および K_s の値は同じ系に対する他の実験たとえば、静水圧差による膜の水の透過性や電気浸透速度の解析によって直接求めた係数とよく一致する⁷⁾。したがって、ここで述べた解析法が妥当であることならびに mass movement U_m が異常浸透現象に対し重要な役割を果していることが結論できよう。

ここでは電流が 0 の場合だけを述べたが濃度差の他に静水圧差を与えたり、電流を流すと mass movement が各イオンの動きに重なり合って生体系に現われる特殊な刺激-応答に近い複雑な現象も荷電膜-電解質系で観測できることが示されている⁹⁾。

われわれの研究室において異常浸透現象の実験ならびに解釈を強力に進展された豊島君(現在東大生産技術研

究所)に感謝する。またこの総説の大部分はこの 6 月に Illinois で行なわれる National Colloid Symposium の招待講演の原稿の¹⁰⁾転訳である。

文 献

- 1) M. Dutrochet: *Ann. Chim. Phys.*, **60**, 337(1835)
- 2) a) J. Loeb: *J. Gen. Physiol.*, **4**, 463, 621(1922)etc.
b) F. F. Bartell, O. E. Madison: *J. Phys. Chem.*, **44**, 244, 593 (1920) etc.
c) K. Sollner: *Z. Elektrochem.*, **36**, 234(1930); *J. Phys. Chem.*, **49**, 47, 171, 265 (1945) etc.
d) R. Schlögl: *Z. physik. Chem.*, **3**, 73 (1955)
e) E. Grim, K. Sollner: *J. Gen. Physiol.*, **40**, 887 (1957)
f) Y. Kobatake: *J. Chem. Phys.*, **28**, 442(1958)
g) O. Kedem, A. Katchalsky: *J. Gen. Physiol.*, **45**, 143 (1961)
- 3) Y. Kobatake, H. Fujita: *Koll. Z.*, **196**, 58 (1964)
- 4) a) Y. Toyoshima, M. Yuasa, Y. Kobatake, H. Fujita: *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 2803(1967)
b) Y. Toyoshima, Y. Kobatake, H. Fujita: *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 2814 (1967)
- 5) Y. Toyoshima, Y. Kobatake, H. Fujita: *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 2828 (1967)
- 6) a) S. Rice, M. Nagasawa: "Polyelectrolyte Solutions" Academic Press, New York, 399 (1961)
b) A. Katchalsky, Z. Alexandrowicz, O. Kedem: "Chemical Physics of Ionic Solutions", John Wiley & Sons, Inc., New York-London-Sydney, 296 (1966)
- 7) Y. Kobatake, M. Yuasa, H. Fujita: *J. Phys. Chem.*, **72**, 1752 (1968)
- 8) M. Yuasa, Y. Kobatake, H. Fujita: *J. Phys. Chem.*, in press
- 9) Y. Kobatake, H. Fujita: *J. Chem. Phys.*, **40**, 2212, 2219 (1964)
- 10) H. Fujita, Y. Kobatake: *J. Colloid Sci.*, in press

レオロジーハンドブック

高分子学会編

A 5 判
892 ページ
6000 円
丸善(株)発行

当学会編集の「レオロジーハンドブック」は会員に限り一割引でお頒ちすることができます。ご希望の方は直接学会あてにお申し込み下さい。

なお、本書に対する内容紹介は「高分子」Vol. 14, No. 162, 778 ページの書評をごらん下さい。