HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	アルギン稀薄溶液の膠質学的平衡に関する研究：第2報 アルギン酸ソーダ溶液の容積収縮について
Author(s)	加藤, 健司
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 4(1), 82-85
Issue Date	1953-05
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/22794
Type	bulletin (article)
File Information	4(1)_P82-85.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

アルギン稀薄溶液の膠質学的平衡に関する研究

第2報　アルギン酸ソーダ溶液の容積収縮について *

加　藤　健　司
(海藻化学教室)

STUDIES ON COLLOIDAL EQUILIBRIUM IN DILUTED ALGIN SOLUTION
II. VOLUME CONSTRICTION OF SODIUM ALGINATE SOLUTION

Kenji KATO

(Faculty of Fisheries, Hokkaido University)

In the present paper, the volume constriction of diluted algin solution being due to hydration of the algin molecule was determined in different concentrations of the solution.

The volume constrictions were 26～30 cc in the gel state and 50～60 cc or over in the sol, owing to the presence of a molecule of Na-uronate monomer which polymerized into the algin molecule.

Provided that the volume constriction was due to the hydration of algin by co-ordinate bond, the number of water molecules co-ordinated in the uronate monomer would be 6～16, which should agree with the co-ordinated number of water molecules calculated in conformity with Sponsler's report[4].

The hydrated water by co-ordinate bond would only occupy 1.6% of the total hydrated water which exerted distinct influence upon the viscosity of the diluted solution.

I. 緒　　言

第1報[1]においてアルギン分子が極めて多量の水分子を周囲に保有し、その水分子がアルギン溶液の膠質学的挙動に重要な役割を果していることを示唆した。

一般に電解質溶液においてイオンと水分子との間に結合が起ると、それに伴い溶液の物理化学的性質にも変化が現われる。このイオンの水和に伴う溶液の物理化学的変化としては、溶質と水との引力(水和の強さ)による溶液の内部圧の増加、水和による自由水分子の減少又は脱水、水和による溶質粒子の見掛けの大さ（水和容積）の増加などを挙げることが出来るが、溶液の内部圧の増加は必然的に溶液の容積収縮となつて現われる。これはイオンと水分子の双極子との間に作用する静電引力に基因する溶液の圧縮によるもので、Nernst 及び Drude[2]はかゝる現象を Electrostriction 効果と称しているが、これは次式にて示される。

$$\Delta V = V_1 + V_2 - V_3 \qquad (1)$$

こゝに V_1 は溶媒容積、V_2 は溶質容積、V_3 は溶液容積、ΔV は容積収縮を示す。

アルギン溶液の容積収縮に関しては清山[3]の報告があるが、これも高濃度における測定に重点をおいているので、稀薄溶液については詳細な測定が行われていない。

---

* 昭和26年6月、日本水産学会北海道支部春季例会（札幌）（予報）、及び昭和27年4月、日本水産学会大会（東京）にて発表。

茲において著者はアルギン酸ソーダ稀薄溶液の容積収縮 ΔV を(1)式により求め、ΔV を溶液濃度(ウロン酸ソーダ単量体当りのモル濃度)で除して、単量体1モルの水和による容積収縮率 $\overline{V}_2$ を計算した。但しこの容積収縮は系内の結合水分子のみにおいてのみ起り、アルギンポリイオン自体の容積は溶液中で変化しないものとして計算した。

II. 実　　験

第1報に用いたと同一のアルギン酸ソーダを試料とし、再蒸溜水に添加後一昼夜或はそれ以上放置して分散を完全ならしめたものを供試液とした。

アルギン溶液の容積収縮の測定に当つては、各濃度について Weld 型比重瓶4個を用い、その溶液の密度を測定し、その平均値より容積変化を算出した。先づ供試液を比重瓶に充たし、25±0.01°Cの恒温槽中に浸す。約20分間で内容液の温度が恒温槽の温度に一致するので、栓上に溢れ出た液を手早く濾紙で拭い、瓶を取出しアセトンに浸し、周囲の水をよく乾かして後秤量した。固体アルギンの密度測定は、少量の試料を比重瓶に入れ、媒体液としてベンゾールを充して間接に密度を知る置換法によつたが、アルギン酸ソーダ(固体)の比容として0.612cc/g なる値を得た。なお、上述の如くして

Table 1　Volume Constriction of Na-Alginate Solution

C(g/dl)	Mol Conc. (per monomer)	Specific Volume V(cc/g)	ΔV (cc) (per litre Solution)	Volume Constriction $\overline{V}$ (cc/monomer)	Calc. Hydrated Water (d=1.3) (Mol No. of H_2O/monomer)
1.959	0.1002	0.9924_3	2.92	29.7_3	7.1
0.992_4	0.0501_3	0.9977_6	1.30_5	26.2_0	6.3
0.497_3	0.0251_3	0.9998_3	1.17	46.5_6	11.3
0.244_7	0.0123_1	1.0013_6	0.62	50.2_1	12.2
0.100_2	0.0050_6	1.0023_9	0.31	62.0_0	15.0

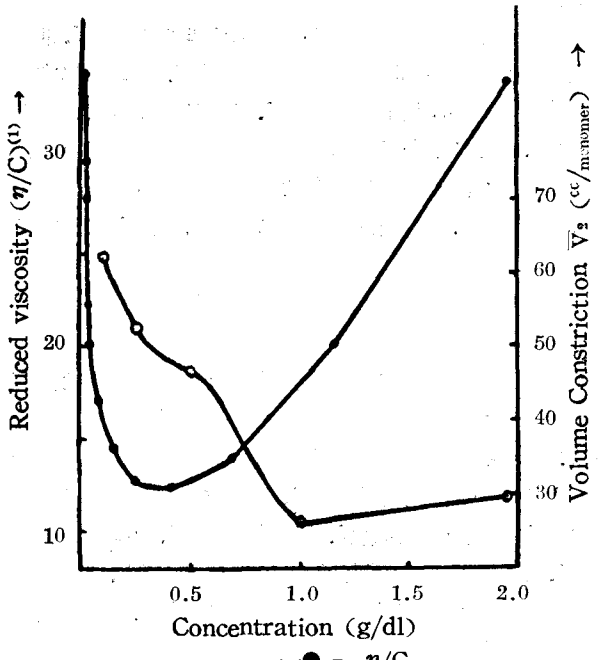

Fig. 1　—●— η/C　—○— $\overline{V}_2$

測定したアルギン酸ソーダ溶液の密度より算出した溶液の容積収縮は第1表及び第1図に掲げたが、0.1g/dl以下の低濃度においては測定の精確を期することが不可能であつたので省略した。本報においては比較的精確に測定出来る0.1～2.0g/dlの範囲の溶液について、その容積収縮を示した。表中 ΔV は溶液1000cc に対する容積収縮(cc)で $\overline{V}_2$ は単量体1モル当りの容積収縮である。

III. アルギン酸ソーダ溶液の容積収縮より見たアルギン分子の水和

第1図によればアルギン酸ソーダ溶液の1g/dl以上の所謂ゲル溶液領域においては容積収縮が26～30cc/monomerで顕著な変化はなく濃度の増加に伴い僅かに増大する傾向を示す。これは濃度増加に伴う水和の進行が緩漫であることを示すものであるから粘性の著増はアルギンの水和容積の増大に

依るものではなく、むしろゲルの網状構造の発展に伴う構造粘性効果に帰すべきものである。しかるに0.5g/dl以下の低濃度領域においては、濃度の減少に従い容積収縮率が増大し水和現象の進捗が見られ第1報の粘性挙動と全く符合する。これは稀釈に伴いアルギン分子の絲毬構造が軟化伸張し、親水性の解離基の実効数が増大したためと考えられる。この場合0.3～0.4g/dl附近で曲線が幾分蹉滞して小さなステップ状をなしているのが注目されるが、これはこのゲル化の限界濃度でアルギン分子の絲毬が最も緊縮しゲル構造へ転ずる中間過程にあるためと思われ、容積収縮現象から見れば真のゲル構造は粘性の限界濃度よりむしろ高濃度に偏し第1報の場合とは異つているが、これらの関係については後報に譲る。

また C. Nogarada[4]によれば、化学的結合の水の密度は1.7、水和及び配合の水は1.3、吸着水は1.0となつているが、清山[3]はアルギン酸ソーダの場合はむしろ化学的結合水に近いと述べている。これはその測定が主として高濃度のゲル領域で計算したもので、稀薄溶液の場合はこれと同様であるとは限らない。いま稀薄溶液における結合水が主として配位結合によりアルギン分子と結合しているものと仮定して、各濃度における容積収縮率から単量体1モルに結合している水和配位数を計算すると、ゲル溶液領域では6～7分子の水を、限界濃度附近では10分子程度の水分子が結合して居り、また限界濃度以下のゾル溶液領域では12～15分子以上の水分子が結合していることになる。

而して Sponsler[5]らによつてゲラチンについて算定した親水基の水分子配位数を参考にしてアルギン酸ソーダの単量体たるウロン酸ソーダについて計算して見る。ウロン酸ソーダの親水基としては、2.5 OH と 1-COO Na があるが、-OHは3分子の水を配位し、また -COO Na は解離するので Na^+ と $-COO^-$ とに水和するものとすると Na^+ の水分子配位数は4.7[7]、COO^- は4であるから、ウロン酸ソーダ単量体には16.2分子の水が配位することになり実測値を $C \to 0$ に外挿した $\overline{V}=69cc$ より計算した配位数16.6とよく一致し、ゾル領域では絲毬が緩く伸張しその親水基が解放され、その親水基の殆どすべてに水分子が完全に配位しているものと想像される。

また前報で溶液の粘性挙動に影響を与える水和量が単量体1モルに対して約924モルであると推定したが、Electrostriction効果により溶液に容積収縮を起させるような配位結合の水は約1.6%にすぎず Electrostriction 効果の顕著でない吸着水（密度 1.0）が圧倒的に多いことが判る。従つてアルギン分子と水和している水分子の大半を占める吸着水は、その結合が Van der Waals' force であるために比較的弱く、外囲からの影響を鋭敏に反映しアルギン溶液の粘性挙動を複雑にしている。従つてアルギン酸ソーダ稀薄溶液の粘度が熱や少量の電解質添加は勿論機械的刺戟によつてさえも減少する事実がよく肯かれる。

IV. 総　　括

アルギン酸ソーダ稀薄溶液の密度を測定し、これよりアルギンの水和に伴う溶液の容積収縮を計算し、濃度変化に伴う水和の推移を考察した。即ちアルギンの単量体たるウロン酸ソーダ1モル当りの容積収縮はゲル領域では26～30 cc、ゾル領域では50～60 cc以上であつた。この容積収縮が配位結合による水和によるものとして単量体1モルに配位する水分子数を計算すると6～16で、Sponslerの報告に基き計算したウロン酸ソーダ単量体の親水基に対する水分子配位数と略一致することを確め、ゾル領域におけるアルギンの水和が配位結合に依ることを推論し、この配位結合による水和水は粘性挙動に影響を与える水和水の約1.6%にすぎず、従つてアルギン溶液が熱や化学物質の添加は勿論、機械的な刺戟によつてさえ容易に粘度を変化させる理由が肯かれる。

終りに、本実験に際し終始懇切な御指導と御鞭撻を賜つた鈴木昇教授に深謝する。

引 用 文 献

(1) 加藤：本誌、4 (1953), 76

(2) Nernst & Drude : Z. f. Phys. Chem., 15 (1894), 79 (佐々木：科学 17 (1949), 48 より引用)

(3) 清山：工化、53 (1951), 73

(4) Nogarada, C : Chem. Abst., 26 (1932), 1869.

(5) Sponsler, O. L., Bath, J. D. and Ellis, J. W : J. phys. Chem., 44 (1940), 996.

(6) 鈴木：本誌、4 (1953), 69.

(7) 安永、佐々木：日化、72 (1951), 28.

(水産科学研究所業績 第167号)