



Title	アルギン稀薄溶液の膠質学的平衡に関する研究：第3報 アルギン酸ソーダ溶液の電離平衡と膠質学的挙動
Author(s)	加藤, 健司; KATO, Kenji
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 4(2), 163-168
Issue Date	1953-08
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22809
Type	departmental bulletin paper
File Information	4(2)_P163-168.pdf



アルギン稀薄溶液の膠質学的平衡に関する研究

第3報 アルギン酸ソーダ溶液の電離平衡と膠質学的挙動*

加 藤 健 司

(海藻化学教室)

STUDIES ON COLLOIDAL EQUILIBRIUM OF DILUTED ALGIN SOLUTION

III. RELATION BETWEEN ELECTRIC DISSOCIATION AND COLLOIDAL BEHAVIOR IN DILUTED SODIUM-ALGINATE SOLUTION

Kenji KATO

(Faculty of Fisheries, Hokkaido University, Hakodate)

In the present report, the equilibrium of electric dissociation in diluted Na-alginate solution is discussed in connection with variation of colloidal states of algin in the solution.

Of the electric dissociation in the solution, there are two characteristic ranges: In comparatively concentrated solution, 0.01N or over, the variation of equivalent conductivity with concentration of the solution is shown by Kohlrausch-Onsager's formula, and it seems that the dissociated ions distribute in the solution as inorganic ions do in ordinary strong electrolyte solution, where is found "Debye's ionic atmosphere effect." Within the range from 0.01N to 0.1N in the concentration of the solution, the pH value increases gradually from 7.0 to 7.4. On the other hand, in more diluted solution, less than 0.01N, the electrochemical behavior seems to be similar to that in weak electrolyte solution. In this range of concentration, each alginic polyion is distributed in the solution without restriction by any other polyion, and it is curled up, forming so-called random coil. The curled-up coil of polyion is elongated with dilution of the solution owing to ionic fixation effect by electrostatical neutralization of charges. It is remarkable that pH value of the solution changes from 6.5 to 7.0 in the critical concentration between the two characteristic ranges above mentioned, and the critical concentration respecting electrochemical properties is the same as that respecting viscosity of the solution.

* 昭和27年10月, 日本水産学会地方大会(函館)及び昭和28年4月, 日本水産学会総会(東京)にて発表

I. 緒 論

アルギンの如き高分子電解質の水溶液の膠質学的性質は複雑且つ特異的であつて、その研究に當つては、各種の物理化学的測定法を併せ用いて総合的に考察を行うことが必要で、一、二の測定法を以て推論することは困難である。著者は第1報⁽¹⁾においてアルギン酸ソーダ稀薄溶液の粘性挙動をとりあげ、アルギンの高分子電解質としての膠質学的特異性の外貌を把握し、更に第2報⁽²⁾において親水性コロイドとしてのアルギンの水和の問題を溶液の容積収縮より考察し、その水和に基く容積収縮が粘性曲線($\eta/c-C$)と深く関連して変移することを指摘すると共に、アルギン分子の水和量についても検討し、稀薄溶液においては主として配位結合によつて水和されているであろうと推論した。

アルギン溶液のこの特異な膠質学的挙動は当然その電気化学的性質と密接な関連性を示すものと考えられる。アルギン溶液の電気化学的性質に関しては、最近清山⁽³⁾⁽⁴⁾、高橋⁽⁵⁾、香川⁽⁶⁾及びFuossら⁽⁷⁾の研究があり、いづれもその特異性に注目している。茲において著者は在来法と稍々趣きを異にする鈴木法⁽⁸⁾により調製した精製アルギン酸ソーダを用い、稀薄溶液の電気化学的性質、即ち電導度及びpHを測定し、それより見掛け上の解離度及び解離恒数を求めて溶液内のアルギンの電離平衡を考察し、これとアルギン分子の膠質学的挙動との相関性について二、三の検討を試みた。

II. 試料及び実験方法

日高産三石昆布を原料とし、鈴木法により調製した既報⁽¹⁾⁽²⁾と同様の精製アルギン酸ソーダを用い、これを電導度用水に溶解し、一昼夜以上放置して溶解を完全ならしめたものを供試液とした。

電導度測定にあつては、横河製コールラウシユ・ブリツヂ(10,000 Ω)を用い、円盤形の白金電極(極板直径2cm, 極板間隔1cm)を付した約30cc容のものを使用し、常法により供試液の電気抵抗を測定して比電導度及び当量電導度を求めた。この際、アルギン酸ソーダは溶液中でアルギンの高分子イオンとNa⁺とに解離するが、その電離性は一般の電解質と著しく趣きを異にするため、アルギンの基本分子たるウロン酸ソーダ単量体のみに着目し、一塩基酸の塩として取扱うのが普通である。本実験においてもアルギンの濃度をこの単量体当りの規定濃度或はモル濃度を以て表わした。

アルギン溶液はその粘稠性と電離性のため、pHの測定に際しては一般の色素法や酸化還元電位の変化を測定するキンヒドロノン法或はアンチモン電極法などでは、正しいpHを求めることは困難である。茲において著者は三田村商店製振動容量型硝子電極pH計を用い、アルギン溶液のpHを測定した。

尚、電導度及びpHの測定はすべて $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ に調整した恒温槽内で行つた。

III. 実験結果

第1表はアルギン酸ソーダ稀薄溶液の当量電導度(λ)、解離度(α)、解離指数(pK)及びコントロールとしての粘性(η/c)を総括し、第2表はpHの測定結果を示した。またこれらの結果よりアルギン酸ソーダ稀薄溶液の溶解状態の変化を検討するために、纏めて図示したものが第1図である。

Table 1.

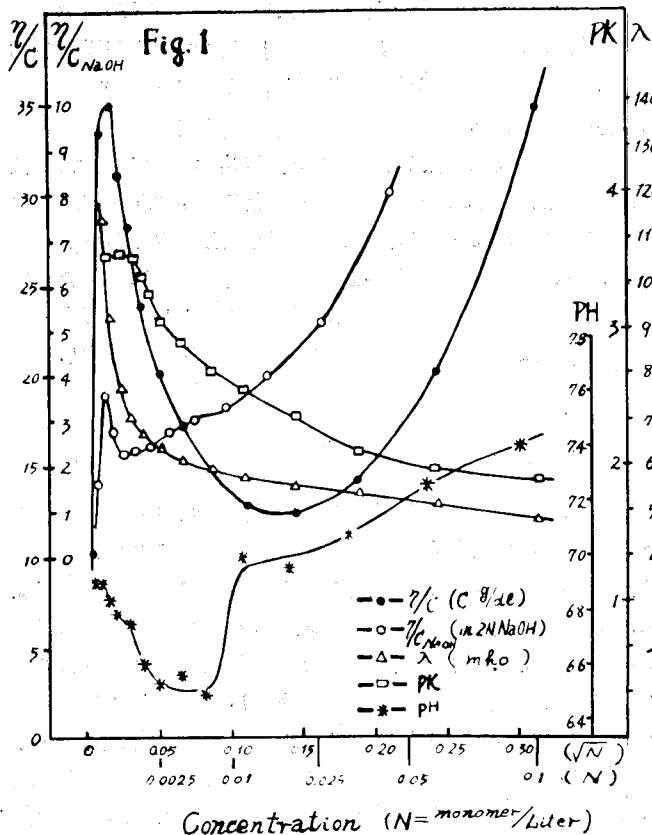
Electrochemical Properties of Diluted
Na-Alginate Solution (appended its Viscosity)
(25°C)

Concentration		Equiv. Conductivity λ	Degree of Dissociation $\alpha(\lambda_{\infty}=153)$	pK	η_{sp}/C
$C(g/dl)$	$N(\text{monomer}/L)$				
1.94 ₄	0.0981 ₄	47.88	0.303	1.888	34.56
1.16 ₄	0.0588 ₀	51.26	0.324	2.040	20.08
0.699 ₄	0.0353 ₃	53.83	0.341	2.206	14.20
0.419 ₆	0.0212 ₀	55.41	0.351	2.375	12.41
0.251 ₈	0.0127 ₂	56.83	0.360	2.588	12.70
0.151 ₁	0.0076 ₃	58.47	0.370	2.781	14.48
0.090 ₆	0.0045 ₈	60.68	0.384	2.961	17.15
0.054 ₁	0.0027 ₅	64.26	0.407	3.116	20.13
0.032 ₆	0.0016 ₅	66.86	0.423	3.295	23.81
0.019 ₆	0.0009 ₉	70.86	0.448	3.444	28.15
0.011 ₈	0.0005 ₉	77.15	0.488	3.559	31.17
0.005 ₉	0.0002 ₉	92.87	0.588	3.604	34.96
0.002 ₉	0.0001 ₄	113.92	0.721	3.558	33.45
0.0009 ₈	0.0000 ₅	—	—	—	10.80

Table 2.

pH of Diluted Na-Alginate Solution
(25°C)
(by Glass Electrode Method)

Concentration		pH
$C(g/dl)$	$N(\text{monomer}/L)$	
1.771	0.0894	7.40
1.062	0.0542	7.27
0.637 ₄	0.0325	7.07
0.382 ₄	0.0195	7.00
0.229 ₅	0.0117	6.99
0.137 ₇	0.0070 ₂	6.48
0.082 ₃	0.0042 ₂	6.57
0.049 ₆	0.0025 ₃	6.53
0.029 ₇	0.0015 ₂	6.60
0.017 ₈	0.0009 ₁	6.75
0.0089 ₂	0.0004 ₆	6.78
0.0044 ₆	0.0002 ₃	6.82
0.0022 ₃	0.0001 ₁	6.88
0.0007 ₄	0.0000 ₃	6.88



算すると、 $\lambda_{\text{Alg-ion}} = 10.7(\text{mho})$ となり、また、アルギン酸の当量電導度 $\lambda_{\text{H-Alg}}$ は $358(\text{mho})$ となる。

これらのアルギンの電導度を清山⁽⁴⁾の測定値と比較して第3表に示したが、清山の値よりいづれも幾分小さい値を得ている。その理由については明かではないが、清山が市販のアルギン酸ソーダより精製したものを使用したことによるかも知れない。

Table 3.
Equivalent Conductivities of
Algin gel Solutions (mho)
(25°C)

Algin	Na-Alginate	Alginic Ion	Alginic Acid
Kato	61.9	10.1	358
Seiyama ⁽⁴⁾	68.6	17.4	367.4

Fuoss, 清山, 其他の測定者の確認した高分子電解質に特有の極低濃度における電導度の一定化或は極大値の存在を確かめることは出来なかつた。しかし0.01N以下の低濃度範囲では比較的濃厚な場合と異なり、強電解質的には挙動せず、むしろ弱電解質的に見える。元来、単純な弱電解質に適用される Ostwald の解離恒数の計算を高分子電解質に適用することは可成りの問題であるが、一応アルギン酸ソーダ溶液の電離性の概要を類推するため本実験においてはこの弱電解質の解離恒数の計算法を準用して見掛け上の解離恒数を算出した。この場合、無限稀電導度 λ_{∞} の求め方には色々問題があり、清山らもこの点について迷っていたが、著者は止むを得ず外挿法により求めて計算の基礎とした、かくして計

第1図において約0.01N(0.2g/dl)以上の比較的濃厚な溶液の当量電導度(λ)は濃度の平方根 \sqrt{N} に対して直線的に変化し、Kohlrausch-Onsager の平方根法則、すなわち

$$\lambda = \lambda_{\infty} - K\sqrt{N} \quad (1)$$

但し λ_{∞} は無限稀電導度、
K は恒数

が適用されることが判り、この濃度範囲では普通の強電解質溶液と同様に取扱うことが出来るものと考えられる。また、この濃度範囲では解離指数は2前後で極めて大きく強電解質的である。而してこの濃度範囲を仮に強電解質的領域と称する。次に測定値より(1)式の恒数K及び λ_{∞} を算出すれば

$$\lambda_{\text{Na-Alg}} = 61.9 - 44.7\sqrt{N} \quad (25^{\circ}\text{C}) \quad (2)$$

従つて、この強電解質的領域におけるアルギン高分子イオンの当量電導度、 $\lambda_{\text{Alg-ion}}$ (ウロン酸単量体として)を $\lambda_{\text{Na+}} = 51.2(\text{mho})$ として計

算された稀薄溶液部の解離指数 pK は濃度の減少と共に漸増するが、約 $0.003N(0.06g/dl)$ 以下の極稀薄部においては $pK=3.3\sim 3.6$ の略一定した値を示し、完全に「イオン固定」されて全く弱電解質の様相を呈している。而して約 $0.01N(0.2g/dl)$ 以下の濃度範囲を仮に弱電解質的領域と称する。

稀薄溶液における pH の変化は第2表及び第1図に示した様に極めて特異的で甚だ興味深い。即ち約 $0.025N(0.5g/dl)$ 以上の比較的濃厚な溶液においては pH は $7.1\sim 7.4$ で、濃度の増加と共に pH は増大の傾向を示すが、 $0.01\sim 0.025N$ の濃度範囲では pH は 7.0 で、略一定となる。更に $0.01N$ 以下の Staudinger の所謂ゾル溶液領域に入るに及び急激に pH は変化し、 $0.01N$ 附近では $pH7.0$ から $pH6.5$ に激減し、特異的な不連続性を示す。また $0.01\sim 0.0025N$ の範囲では $pH6.5$ 前後の一定した値を示すが、約 $0.0025N(0.05g/dl)$ 以下の低濃度、即ち上述の電導性の弱電解質的領域に入ると再び濃度低下に対して pH は増加する方向に転じ、極稀薄溶液では遂に使用した蒸留水の pH たる 6.9 に達し一定となる。

IV. 考 察

高分子電解質は溶解してイオンに解離する点で一般の電解質と同じであるが、普通の電解質溶液では、そのイオンの分布は均一で、しかもそれらのイオンは独立して自由に行動出来るのに対して、高分子電解質溶液では電荷の分布やイオンの行動性の点で著しく特異的である。即ちアルギン溶液では陰電荷を有するアルギンポリイオン (Alginic Polyion) と陽電荷を有する金属イオンとに解離しているが、溶液内の電荷の分布は均一ではなく、陰電荷はポリイオン上に蝟集して存在するのに対して、小さな陽イオンは一部ポリイオン周辺で静電引力により拘束されて濃密に分布しているものと、ポリイオンの拘束より離脱逃散して溶媒たる水の中に存在しているものがある。而して陰電荷はポリイオン上に集中固定して存在し、ポリイオン周辺の陽イオンはポリイオンの陰電荷に拘束され、自由に各自独立に行動出来るのは溶媒中に逃散した金属イオンの陽電荷のみである。この様にこの溶液の電離性がアルギンの高分子性により特異的に偏倚されるのみならず、またアルギンの膠質学的性状即ちポリイオンの大きさ形状及び幾何学的内部構造もその特異な電離性のために中性の高分子物質とは著しい異常性を示すなど、興味ある膠質学的な平衡状態をあらわして来る。即ち極稀薄溶液ではポリイオンはその有する多数の陰電荷相互の静電的反撥力のため伸張して、棒状構造に近くなっているが、濃度の増加に伴い両イオンの分布が濃密となるから、ポリイオンの周辺に引きよせられる陽イオン数も増加してポリイオンの陰電荷を多数電氣的に中和相殺して行くため分子反撥力は減少し、そのためポリイオンは屈撓し次第に捲かれて (Curl up) 行き、糸毬 (Random Coil) に発展して行く。このポリイオンの糸毬は当然離散的で他のポリイオンとは独立して分布している。かかる状態までの溶液が Staudinger の所謂ゾル溶液と称せられるものである。しかるに更に濃厚になると、これらの糸毬状のポリイオンは遂に互にからみ合い、その運動性は拘束されて、溶液全体が一種の網状構造を構成して、溶液の膠質学的状態は全く一変してしまい、この網状構造の間隙の溶媒の中に陽イオンが分布している。この状態が所謂ゲル溶液の状態である。

以上のようなアルギン溶液の膠質学的挙動と電離性との相関性は本実験においても実によく示されている。すなわち、比較的濃厚な強電解質的領域では、その当量電導度は Kohlrausch-Onsager の法則に従い恰も低分子の強電解質溶液のように挙動するから、この濃度範囲の溶液ではアルギンは Debye のイオン雰囲気に近いイオン分布をなしていることが推論される。しかるにこれより低濃度範囲の弱電解質的領域ではポリイオンは独立した糸毬をなし、その内部または周辺に牽引されている陽イオンの分布はむしろ Gouy の拡散二重層に近く、陽イオンは殆どその行動を拘束され、香川⁶⁾ の「イオン固

定」に近い状態で、溶液の電離性を支配する溶液中の電荷の実効数は溶媒中の自由陽イオンとイオン固定されないポリイオン上の陰電荷の総計で示され、むしろ単純な弱電解質溶液の場合に似ている。而して、こゝに注目すべきは、この二つの電離性を異にする領域の限界濃度が $0.05 \sim 0.01N$ の間に存在することである。第1報においてアルギンの粘性挙動についても指摘した様に、粘性より見たゲル溶液化の限界濃度が $0.33g/dl$ ($0.018N$) 附近であるにも拘らず、Einstein の式から計算された理論的限界濃度が $0.2g/dl$ ($0.01N$) となり低濃度に偏倚しているが、アルギン溶液の電離平衡の限界濃度も上述の如く $0.01N$ 以下の濃度に存在し、よく膠質性と電離性の相関性を示しているのは甚だ興味がある。また、解離指数 pK が $0.003 \sim 0.001N$ の極稀薄溶液で $3.5 \sim 3.6$ の略一定した値を示している。この濃度範囲では香川の所謂イオン固定が完全に行われて、全く通常の弱電解質と同様に挙動し、ポリイオンは長く伸張し棒状構造に近くなっているものと考えられるが、第1報の粘性挙動の研究の際にもこの濃度附近に極大値を確認している。これらも電離性と膠質性の相関性の完全な符合と見ることが出来るであろう。

これらアルギン溶液の膠質性と電離性の関係を pH の挙動について考察すれば一層興味深い。すなわち、 $0.01N$ 以上の比較的濃厚な溶液では既に述べたように、ポリイオンはからみ合つて溶液全体が網状構造をなし、その間隙に陽イオンが存在している訳であるが、この様な構造における pH の挙動は要するに、この網状構造の間隙を縫つて恰も金属格子内を流れる電子の如く自由に行動出来る Na イオンの実効数に対応するものと考えられるので、濃度増加に伴う pH の漸増はこの網状構造即ちゲル構造が塩類結晶のイオン格子に近い構造への発展を示すものと考えてよいであろう。この場合、 $0.01 \sim 0.025N$ の濃度範囲では pH は $7.0 \sim 7.1$ と殆ど変動が少いのは網状構造の発達が不完全なためであろう。しかるに濃度が $0.01N$ 以下に稀釈されるや pH は急激に減少し、 $0.01N$ を限界に顕著な不連続性を示す。この限界濃度がまた上述の粘性より求められた理論的限界濃度と符合している点に注目すべきである。この $0.01N$ 以下の低濃度ではポリイオンは糸毬として個々独立して存在し所謂ゾル溶液の状態にある。このゾル溶液の領域における pH の挙動は濃厚溶液の場合と全く異り、溶液の pH の変化は主としてポリイオンの陰電荷によつて拘束されることなく溶媒中に逃散している自由 Na イオン数に対応するものと考えてよいであろう。従つて糸毬が最も発達して固く緊り、多数の Na イオンが糸毬内部にまき込まれ或は周辺に電氣的に固定されてしまい、溶媒中に逃散している自由 Na イオン数も比較的少ない $0.0025 \sim 0.005N$ 附近では pH は 6.5 前後の極小値を示す。アルギン溶液が更に稀釈されるにしたがい、両イオンの分布密度が減少し、それに伴い糸毬内部より逃散する自由 Na イオン数も増加し、糸毬も緩み伸張して行き pH も再び増加に転ずる。

かくの如くアルギン稀薄溶液の電気化学的性質はよくアルギンの溶解状態と関連して、その膠質学的平衡関係を研究するのに極めて有効であることが明かとなつたが、著者⁽⁹⁾が別に発表した様にアルギンの存在におけるメタクロマージ色素溶液の吸収スペクトルの変化も、高分子電解質溶液、殊に極稀薄溶液における膠質学的挙動を究明するにあつて極めて有効なものであろう。

終りに臨み本研究に際し、終始懇切なる御教示を賜つた鈴木昇教授に深謝すると共に、この研究の一部が文部省科学研究費交付金によつてなされたことを記して謝意を表す。

V. 文 献

- (1) 加藤健司：本誌，4，76，(1953)。
- (2) 加藤健司：同上，4，82，(1953)。
- (3) 清山哲郎：工化，53，122 (1950)。

- (4) 清山哲郎：同上，53, 222 (1950).
- (5) 高橋武雄，他：日化，72, 495, 498 (1951).
- (6) 香川梅美，他：工化，54, 394, (1951).
- (7) Fuoss R. M. & G. I. Cather : J. Polym. Sci. 4, 121 (1949).
- (8) 鈴木 昇：本誌，4, 69, (1953).
- (9) 加藤健司：同上，4, 32, (1953) (英文).

(水産科学研究所業績 第183号)