

# 桔梗根の化學的研究 (第六報)

## Platycodin の膠質化學的研究

### 概 説

第5報に於て述べたる如く著者は Platycodin を水と共に温めつゝ長く攪拌するか或は其酒精溶液に水を加へ温めつゝ攪拌して酒精を蒸發し去る時は無色透明粘稠なる膠狀溶液を生じ、之を冷却すれば Gel 化する事を認め、本溶液が全く和水性コロイド (Emulsoid) の特性を有する事に興味を感じ、本物質の膠化學的性質を検索したり。今其要綱を記るせば次の如し。

(1) 表面張力 吸着現象と表面張力とは密接なる關係を有し Gibbs 氏の研究によれば一般に或る物質を或る溶媒に溶解し其濃度を増すに従ひ若し表面張力を減少する時は其の物質は正の吸着をなし、之に反し表面張力を増す時は負の吸着をなす事知られたり。而して骨炭に對する Platycodin の吸着は後の實驗にて知らるゝ如く正なるが故に其溶液の濃度を増加するに従ひ表面張力は減少すべし。斯かる豫想の下に著者は種々の濃度の Platycodin 水溶液につき 25° に於て毛細管法により比表面張力を測定したる結果は次表の如く全く豫想と一致したり。

濃 度 %	水	0.01	0.02	0.04	0.06	0.08	0.12	0.14	0.16
比表面張力	100.00	99.38	98.69	95.22	93.33	88.90	83.32	81.01	78.83

(2) 粘度 和水コロイドの特性中最も著しきは粘度なりとす。殊に Platycodin は其微量の存在にても甚だしく水の粘度を増し、且つ其時執拗なる泡沫を生ずる事は著者の屢々認めたる所なりとす。余は Ostwald 氏の粘度計を用ひ、20° に於て各種濃度の Platycodin 水溶液につき比粘度を測定し次表の如き結果を得たり。

濃 度 %	水	0.01	0.02	0.038	0.055	0.072	0.090	0.110	0.127	0.146	0.146
比 粘 度	1.000	1.012	1.093	1.213	1.376	1.527	1.674	1.815	1.937	2.131	2.239

即ち 100 cc 中僅かに 0.166g の Platycodin を含める溶液にても既に水の 2.2 倍以上の粘度を有するに至る。

(3) 骨炭に對する吸着能 Freundlich 氏は吸着能 (1g の吸着劑により吸着せらるゝ被吸着物質の量) と濃度との關係につき次の實驗式を提出したり。

$$\frac{x}{m} = aC^{\frac{1}{n}}$$

$m$  = 吸着劑の量       $x$  = 吸着量       $\therefore \frac{x}{m}$  = 吸着能  
 $C$  = 吸着後の濃度       $a$  及び  $\frac{1}{n}$  は或る恒數

骨炭に對する Platycodin の吸着が果して此實驗式に従ふや、否や、若し従ふとせば  $a$  及び  $\frac{1}{n}$  の値如何を決定せんが爲に  $20^\circ$  に於て酒精溶液につき實驗したる結果は該式に能く一致し且つ

$a=0.102$ ,  $\frac{1}{n}=0.518$ . 従つて上式は

$$\frac{x}{m}=0.102 C^{0.518}$$

なることを證明し得たり。

(4) 電氣的泳動 膠質粒子は其水溶液中に於て陽又は陰に帶電するが故に之に電流を通ずる時は陽性膠質は陰極に陰性膠質は陽極に向つて移動すべし。之を膠質粒子の電氣的泳動 Cataphoresis と稱す。

Platycodin の水溶液に白金極を挿入し、之に直流を通ずる時は數時間の後陽極の周圍に Platycodin が雲濁狀に集合するを見る。されば Platycodin は確かに陰性膠質に屬す。此事は又第五報 Platycodin の精製中電氣的透析を行ふ際にも認められ、陽極に近きセロファン膜に Platycodin が集合することによりても證明せらる。電氣的泳動の速度をブルトン氏の装置を用ひて測定せんと努められたるも液の粘度大にして移動速度甚だ遅く、且つ液が無色なる爲移動の境界認め難く不成功に終れり。

(5) 金數 反水性コロイドに電解質を加ふる時は容易に凝固沈澱すれども豫め和水性コロイドを加へ置く時は著しく其凝固作用を困難ならしむ。斯かる保護作用を有する膠質を保護コロイドと稱す。而して此作用の強弱を比較せんが爲に Zsyzmondy 氏は金數 Goldnumber を提唱したり。金數とは一定濃度 (0.0053~0.0058%) の金ゾル 10 cc 中に 10% NaCl 水 1 cc 加へても赤色が青色に變ぜざる様に加へらるる和水性コロイドの最少量を mg にて表はしたる數を云ふ。Platycodin の膠狀溶液につき測定したる結果は約 16 を示し之を他の和水性コロイドに比較すれば次表の如し。

膠質種類	ゼラチン	カゼイン	アルブミン	アラビヤゴム	糊 精	馬鈴薯澱粉	Platycodin
金 數	0.005	0.01	0.10	0.15	6~10	25	16

(6) Gel 内の擴散作用 Gel は外觀半固態なるが故に其中にてイオンの擴散は殆ど不可能ならんと豫想せらるれども事實は之に反し Gel が餘り濃厚ならざる限りは相當の速度を以て擴散するを見る。これ Gel は恰も海綿に水を含ませたるが如き状態所謂海綿狀組織 Sponge-Structure をなすによる。Platycodin の Gel も亦果して斯かる組織を有するや否やを検せんが爲め常法により本 Gel 内に  $K_2Cr_2O_7$  を溶かし其中央に  $AgNO_3$  溶液 1 滴を加へ置きたるに數日にして  $Ag_2CrO_4$  が同心圓をなして沈澱したり。( Liesegang's Phenomena )

之を要するに Platycodin は和水性コロイドの一般性質を具有し且つ水を分散媒としたる場合には陰性膠質に屬するを知る。

茲に思ひ出すことは此の Platycodin が眞の Saponin なりや將た Prosapogenin なりやの問題なり。何となれば Platycodin 精製に當り 3% HCl 酸性にて 75~80° に 15 分間温むるが故に此際 Saponin が部分的に加水分解を進め Prosapogenin を生ぜざるやの疑ひ無しとせず。朝比奈博士の説によれば植物組織より抽出したる儘の Saponin は常に金屬鹽として存在し、さればこそ此ものが潮解性、水に可溶性、發泡性、溶血作用、魚毒作用等を具有し、若し之を酸にて處理し、遊離の Saponin となす時は上の諸性質の大部分を失ふものなりと云へり。尤も配糖體を構成する糖の一部が特に脱離し易き場合も考へ得べけれども上記の如き酸の濃度、温度、時間にては恐らく鹽の複分解に止まり進んで加水分解を起すとは考へられず。加之 Platycodin は灰分及び潮解性は失はれたれども Saponin 共通の總ての性質を完備し、且つ前記の如き和水性コロイドの通性をも兼備するが故に恐らく眞の Saponin なりと信ず。

### 實 驗 之 部

#### I. ヒドロゲルの表面張力測定

a. 原理 毛細管法により且つ水の表面張力を 100 として表はす比表面張力を測定したり。其原理は一定温度に於て同一毛細管を甲乙二液に挿入する時は次式の關係あり。

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{h_1 d_1}{h_2 d_2}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} r_1 = \text{甲液の表面張力.} \quad d_1 = \text{甲液の比重.} \quad h_1 = \text{甲液の上昇度.} \\ r_2 = \text{乙液の表面張力.} \quad d_2 = \text{乙液の比重.} \quad h_2 = \text{乙液の上昇度.} \end{array} \right.$$

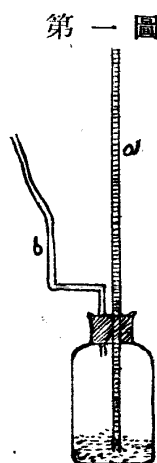
今假りに乙液を水とせば、 $r_2 = 100$ 、 $d_2 = 1$ 。なるが故に甲液の表面張力 ( $r_1$ ) は

$$r_1 = \frac{h_1 d_1}{h_2} \times 100, \text{ にて表はさるゝが故に兩液の上昇度の比と甲液の比重を測定すれば可なり。}$$

b. 供試溶液の調製 約 1g の Platycodin を 25 cc の酒精に溶解し水 500 cc を加へ攪拌し乍ら湯浴上に熱し、時々水を補ひつゝ酒精を追ひ出し、沃度フォルム反應陰性となる迄蒸發す。一度濾過し濾液の一定量を採りて其濃度及び比重を測定し、他の供試液は之を薄めて計算上より其濃度及び比重を定めたり。

c. 測定法 毛細管は寒暖計の破損品を利用したり。寒暖計は毛細管一樣にして且つ目盛が施しありて此目的には甚だ便なり。毛細管は毎回硫酸性  $K_2Cr_2O_7$  にて處理し、後乾燥して使用したり。

第一圖の如く約 50 cc 入廣口罎に供試液 5 cc を取り、毛細管 a 及び側管 b を有するゴム栓を密に施し、之を 25° の恒温槽に没して測定したり。管内液面の靜止點は下方より上昇して停止する點と、上方より下降して停止する點とは必ずしも一致せず、其差は液の濃度が増すに従ひ益々大となる。故に著者は兩者の平均を取りて靜止點と定め且つ兩者の差が目盛 1 以下となる迄兩値の接近するを待ちたり。(10 分間以上を要す。)



d. 測定結果は第一表の如し。

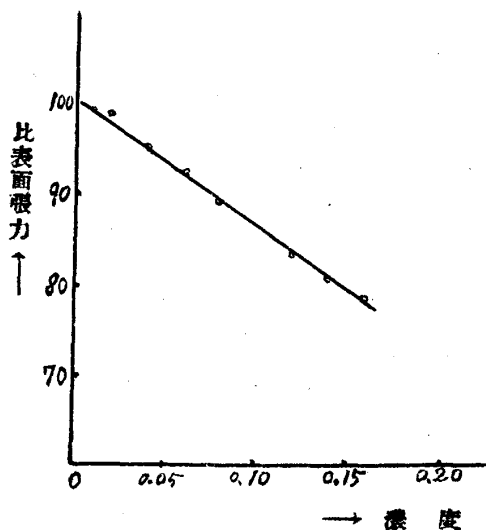
第一表

濃度 %	比重 $d_1$	管外 液面	管内液面			上昇度 $h_1$	比表面張力 $r_1$	摘要
			上り	下り	平均			
水	$d_2$ 1.0000	-3.73	5.50	5.52	5.51	$h_2$ 9.26	$r_2$ 100.000	温度 25°. 25° の水の比重は正確には 1 ならざれども之を 1 として計算したり。
0.01	1.0005	"	5.40	5.45	5.42	9.17	99.38	
0.02	1.0010	"	5.35	5.40	5.38	9.13	98.69	
0.04	1.0020	"	5.00	5.10	5.05	8.80	95.22	
0.06	1.0030	"	4.85	4.90	4.89	8.62	93.33	
0.08	1.0040	"	4.20	4.40	4.30	8.20	88.90	
0.12	1.0060	"	3.80	4.05	3.92	7.67	83.32	
0.14	1.0070	"	3.40	3.97	3.68	7.44	81.01	
0.16	1.0080	"	3.20	3.80	3.50	7.25	78.83	

$$(d_1 = 1 + (1.008 - 1.000) \times \frac{\text{濃度}\%}{0.16})$$

又之を圖示すれば第二圖の如し。

第二圖



骨炭に対する Platyedine の吸着は正なるが故に其濃度を増すにつれて表面張力は減少すべしと豫想せらるゝが、第二圖の如く實驗結果も亦よく之に一致したり。

I. ヒドロゲル粘度測定

a. 原理 同容積を有する甲乙二液が一定温度の下に於て同一毛細管を流下する時次式の関係あり。

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{d_1 t_1}{d_2 t_2}$$

$\eta_1$  = 甲液の粘度 ·  $d_1$  = 甲液の比重 ·  $t_1$  = 甲液の流下時間  
 $\eta_2$  = 乙液の粘度 ·  $d_2$  = 乙液の比重 ·  $t_2$  = 乙液の流下時間

今假りに乙液として水を取れば  $\eta_2 = 1$ .

第三圖

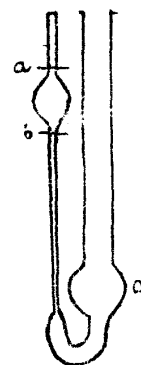
$d_2 = 1$ . なるが故に  $\eta_1 = \frac{d_1 t_1}{t_2}$ . と

なるが故に甲液と水との流下時間の比及び甲液の比重を知れば其の比粘度が得らる。

b. 溶液の調製 表面張力測定用のものと同一方法に依れり。

c. 測定法 Ostwald 氏の Viscosimeter (第三圖) を使用したり。C 部に供試液 3 cc を取り 25° の恒温槽に殆ど没する迄挿入し液を左球の上部迄吸ひ上げ、之を自然に流下せしめ、流面が a より b まで降るに要する時間を測定したり。

d. 測定結果は第二表の如し。



第 二 表

濃 度 %	比 重 d <sub>1</sub>	流下に要する時間(秒)				比・粘 度 n <sub>1</sub>	摘 要
		一 回	二 回	三 回	平 均		
水	1.0000	72.0	72.0	72.0	72.0	1.000	温度 25° 溶液の比重決定法は表面張力測定の場合に等し。
0.010	1.0004	72.8	72.7	72.8	72.8	1.012	
0.020	1.0010	78.6	78.6	78.6	78.6	1.093	
0.038	1.0018	87.2	87.0	87.3	87.2	1.213	
0.055	1.0026	98.8	98.8	98.6	98.8	1.376	
0.072	1.0034	109.4	109.6	109.6	109.6	1.527	
0.090	1.0042	119.8	120.0	120.0	120.0	1.674	
0.110	1.0053	130.2	130.0	130.0	130.0	1.815	
0.127	1.0061	138.4	138.6	138.8	138.6	1.937	
0.146	1.0070	152.4	152.4	152.4	152.4	2.132	
0.166	1.0080	159.8	160.6	160.2	160.0	2.239	

又之を圖示すれば第四圖の如し。

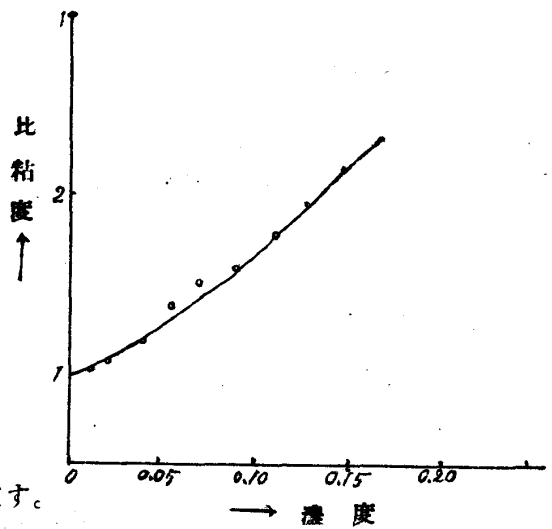
■. 骨炭に對する吸着能 Platycodin の吸着が Freundlich 氏の吸着式  $\frac{x}{m} = aC^{\frac{1}{n}}$  に一致するや否やを決定せんが爲に次の實驗を行へり。 第 四 圖

a. 骨炭 吸着劑として Merck 製最純乾燥粉末骨炭を使用し、粒子を揃へる爲に 0.1 mm 篩にてふるひ一晝夜天秤室に放置して後秤量したり。

b. 供試溶液 Platycodin を無水酒精に溶解し、約3%の溶液をつくり、之を定量して 2.985%なる事を定め該液に無水酒精を加へて各種濃度の溶液を作りたり。此際液の容積測定は常に 20° に於てせり。

c. 測定法 共口三角罎に風乾骨炭(水分 9.536%) 1g と溶液 50 cc とを秤り込み、20° の恒温槽に時々振盪しつゝ 30 分間放置して後乾燥濾紙を以て速かに濾過し、中 10 cc を採り蒸發・乾涸・秤量して吸着後の濃度を決定す。

d. 測定結果を表示せば第三表の如し。

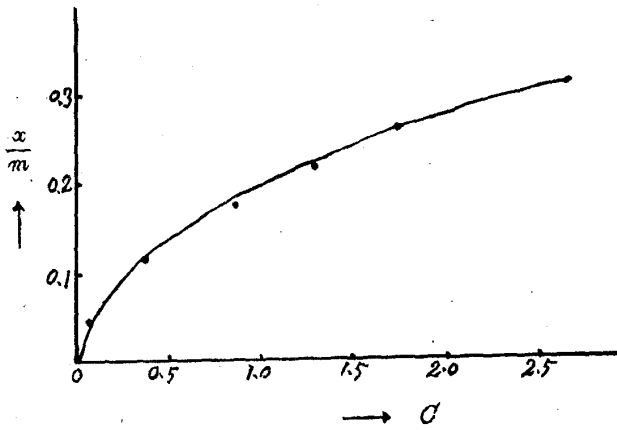


第 三 表

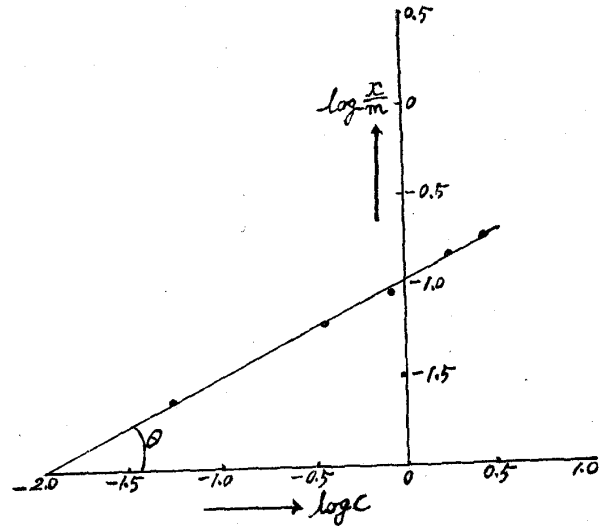
吸着前の濃 度	吸着後の濃 度 C	吸 着 量	吸着能 $\frac{x}{m}$ (風乾骨炭)	吸着能 $\frac{x}{m}$ (乾燥骨炭)	log C	log $\frac{x}{m}$
0.099 %	0.054 %	0.045 %	0.0225 g	0.0237	-1.265	-1.625
0.497	0.384	0.113	0.0568	0.0631	-0.416	-1.200
0.995	0.838	0.157	0.0785	0.0867	-0.077	-1.062
1.493	1.280	0.213	0.1070	0.1190	0.107	-0.924
1.990	1.732	0.258	0.1290	0.1426	0.238	-0.846
2.985	2.678	0.307	0.1535	0.1696	0.428	-0.771

$\frac{x}{m} = aC^{\frac{1}{n}}$  は拋物線の式なるが故に Platycodin の吸着が果して此式に一致するならば  $\frac{x}{m}$  と C との関係も亦拋物線を畫かざるべからず。事實も亦第五圖の如く能く之に一致す。

第五圖



第六圖



若し上式の對數をとれば  $\log \frac{x}{m} = \log a + \frac{1}{n} \log C$ . となり.  $\log \frac{x}{m}$  を Y.  $\log a$  を k.  $\frac{1}{n} \log C$  を bX と置けば  $Y = k + bX$ . となり. 直線方程式を表はすが故に余等の實驗結果も亦之に一致せざるべからず事實も亦第六圖の如く能く之に一致す。

$\log \frac{x}{m} = \log a + \frac{1}{n} \log C$ . に於て a 及び  $\frac{1}{n}$  なる恒數は本圖より容易に決定することを得. 即ち上式を變化すれば

$$\frac{1}{n} = \frac{\log \frac{x}{m} - \log a}{\log C} = \tan \theta$$

となり. 又上式に於て  $\log C = 0$  と置けば  $\log a = \log \frac{x}{m}$ . となり. 圖に依りて之を求むれば

$$\log a = -0.99 \quad \therefore a = 0.102 \quad \frac{1}{n} = \tan \theta = \frac{1.01}{1.95} = 0.518.$$

依て骨炭に對する Platycodin の酒精溶液の吸着能は  $20^\circ$  に於て次式にて示さる。

$$\frac{x}{m} = 0.102 C^{0.518}$$

### Ⅲ. 電氣的泳動

約 0.2% の Platycodin 水溶液 (液は飽和して一部分浮游) を第七圖の如き硝子槽にとり. それに白金の兩極を挿入し乾電池一個の電流を通ずる時は數時間にして陽極の周圍に Platycodin が雲濁狀に集結するを見る. 之を液外に引き上ぐる時は Gel 狀となりて白金極に附着し來る. 之によりて之を見れば Platycodin は明かに陰性膠質なり。

### V. 金數測定

a. Au-Sol 調製 250cc 入メスフラスコに純水 120cc を取り石綿金網上に熱し. 未だ沸騰せざる前

に  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  の 1% 溶液 1 cc.  $\frac{\text{N}}{5}\text{K}_2\text{CO}_3$  溶液 3 cc を加へ煮沸するに至りて直ちに稀薄フォルマリン溶液 (1:99) 3 cc を滴加すれば美麗なる赤色液を得。

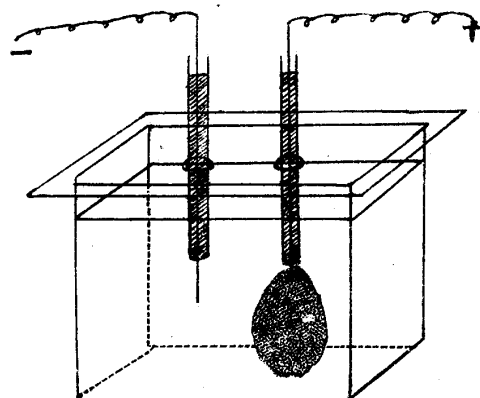
(蒸溜水及びフォルマリンは最大の注意を拂ひて再蒸溜したるものを使用したり。(本溶液 1 cc 中には 37.6mg の Au を含む)

b. 供試液調製 Platycodiu を稀薄酒精 (30%) に溶解し 2% の溶液を製す。

c. NaCl 溶液 Merck 製 NaCl の 10% 溶液を製す。

d. 測定法 同形同大の試験管 12 本を準備し各管に Au-Sol 10 cc 宛をとり、更に其中 10 本には濃度を異にせる供試液 5 cc 宛を、他の 1 本には蒸溜水 5 cc、残りの 1 本には 30% 酒精 5 cc を混和し後各管に 10% NaCl 水 1 cc を加へ、直ちに振盪して色調の變化を觀察したり。其結果は第四表の如し。

第七圖



第四表

No.	Au-Sol	2 % 供試液	30 % 酒精	10 % NaCl 水	總容積	金 數	色 調 變 化
1	10 cc	0 cc	5 cc	1 cc	16 cc	0	直ちに青變す。
2	"	0	(水 5 cc)	"	"	0	"
3	"	0.2	4.8	"	"	4	直ちに紫赤色となり 1.0 分後青變す。
4	"	0.4	4.6	"	"	8	" 1.5 分後青變す
5	"	0.6	4.4	"	"	12	直ちに紫赤色となり 2.0 分後青變す。
6	"	0.8	4.2	"	"	16	直ちに紫赤色となり青 變せず。
7	"	1.0	4.0	"	"	20	"
8	"	1.2	3.8	"	"	24	"
9	"	1.4	3.6	"	"	28	"
10	"	1.6	3.4	"	"	32	"
11	"	1.8	3.2	"	"	36	"
12	"	2.0	3.0	"	"	40	"

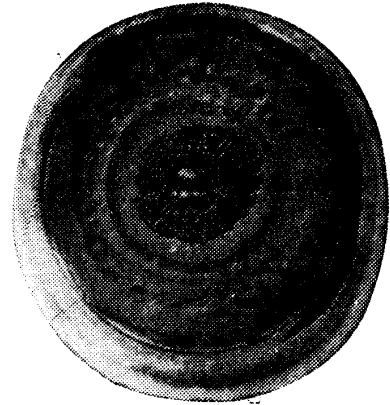
即ち No. 6. 迄は保護作用を表はすが故に其金數は 16 なりとす。

#### Ⅶ Gel 内の擴散作用

Platycodiu 0.5 g を無水酒精 10 cc に溶解し水 20 cc を加へ、次に 10%  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液 1 cc を

加へ、攪拌しつゝ熱して酒精を追ひ出し皮膜の生じ始むるを度として豫め温め置きたるペトリー皿又は試験管内に流し込み水平に保ちて放冷す。熱する時は淡黄色、半透明なる Gel を生ずるが故に 10%  $\text{AgNO}_3$  溶液 1 滴をペトリー皿の場合は其中心に突き刺して加へ、試験管の場合は其上面に滴下し室温に放置したるに試験管の方は顯著ならざりしも、ペトリー皿の方は日々  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  の赤色環をリズムツクに擴大し、數日後には第八圖の如く直徑 5 cm 餘に擴大したり。斯く Liesegang's Phenomena 顯著なるが故に本 Gel 内は所謂海綿狀組織をなすものと思はれる。

第 八 圖



## 文献及参考書

- (1) Zsigmondy: Z. Analys. Chemie. 40, 697, (1901).
- (2) Zsigmondy. Kolloid Chemie.
- (3) Zsigmondy: Colloids and the Ultramicroscope.
- (4) Ostwald : Grundriss der Kolloidchemie.
- (5) L. Michaelis: Practical Physical and Colloidal Chemistry.
- (6) Findlay : Practical Physical Chemistry.
- (7) 金子英雄: コロイド化学要論.
- (8) 大幸勇吉: 膠質化学概要.
- (9) 鮫島實三郎: 物理化学実験法.
- (10) 実験化学講座—コロイド化学通論.
- (11) 川村一水: 土壤コロイド化学.
- (12) 東恒人: 生物理論化学.
- (13) 八本誠政, 小泉清明: 函数生物学.