

## 光による膠質の生成(第一報)

### 銀膠質の生成

堀 場 信 吉  
陳 之 霖

硝酸銀—ゼラチン系に光を曝露して銀膠質を作る方法は著者の一人堀場と今堂<sup>1)</sup>が1927年ワイゲルト効果の研究に用いた方法である。吾人は此の銀の膠質の光による生成に興味を感じて本問題の研究を開始した處此の光化學反應に於てゼラチンの中に吸着されてゐる鹽素イオンが反應に極めて鋭敏なる觸媒作用を呈する事を發見した。其の事實はワイゲルト効果の研究の第一報補遺<sup>2)</sup>の中に簡単に報告して置いたが此處にやゝ詳細に互つて其の結果を報告し様と思ふ。硝酸銀—ゼラチン系に光をあてゝ銀膠質溶液を作る事に就ての研究は吾人の知る範圍に於ては文献が無い様である。然し昨年<sup>3)</sup>に於て此の種の研究が二三發表された。即ち J. Voigt<sup>4)</sup> は硝酸銀がアラビヤゴムを保護膠質として水銀燈の光によつて銀膠質の出来る事を報告して居る。又 E. V. Miller 及び R. P. Hibbard<sup>5)</sup> は硝酸銀の水溶液に種子水抽出物を加へて分散光線の下で銀膠質の生成を報じ又 K. Burgherr<sup>6)</sup> は硝酸銀の水溶液に蔗糖グリセリン等の還元剤を加へ此に色素を附加すると色素が光敏感劑 (Opt. Sensibilisator) として作用して光分解にて銀の生成する事を論じて居る。然し吾人の研究は此等の研究以前

1) The Sexagint p. 61 (1927) 本誌 1, (2) 145 (1927)

2) The Sexagint p. 271 (1927) 本誌 2, (1) 20 (1928)

3) Koll. Zeit. 43, 30 (1927)

4) Plant. Physiol. 1, 409 (1926)

5) Zeit. wiss Phot. 24, 394 (1927)

(50)

(堀場信吉・陳之霖) 光による膠質の生成(第一報)銀膠質の生成

に開始し且つ此の光分解に於てハロゲンイオン特に鹽素イオンの微量が大なる觸媒作用を呈する事を發見し尙ほ且つ此の觸媒反應に或る種のプロモーターの存在する事を見出したものである。

### 1. 硝酸銀—市販ゼラチン系の光に 對する作用 (豫備實驗)

吾人が問題とせる光化學作用を究明せん爲め豫備實驗として先づ硝酸銀—市販ゼラチン系に對する日光の作用より研究を開始した。使用せる硝酸銀はメルク製の最純のものであつてゼラチンはカールバム製のものである。これを溶解するには普通の實驗室に於ける蒸溜水を使用した。硝酸銀、ゼラチン共に第一表に示した様に濃度を變化した十種の混合液を作り普通硝子の大きな試験管に入れて快晴なる天候の日直射日光に曝して見た。然る時此の反應系は光の作用で硝酸銀が還元せられ生じたる銀は銀膠質として存在し最初は淡黄色から漸次反應の進むに従つて濃厚な赤橙色に變化する事を認めた。日光曝寫の時間による變色の程度は第一表に示す様である。

第 一 表

混合後に於ける溶液の但成		曝寫時間による變色				
ゼラチン 0.1%	硝酸銀 mol. p. l.	2分後	7分後	22分後	11時間後	2時間後
0.1	0.0005	6.5	23.0	80.0 (B.R.)	—	—
"	0.0002	5.2	17.0	35.0 (B.R.)	60.0 (B.B.)	—
"	0.0001	2.9	11.0	—	60.0 (R.B.)	—
"	0.0005	1.4	5.8	11.0	13.0	14.0
"	0.0002	0	1.3	4.0	5.5	5.4
0.02	0.0005	3.0	13.0	75.0 (B.R.)	—	—
"	0.0002	2.6	11.5	58.0 (B.R.)	6.0 (B.B.)	—
"	0.0001	2.0	8.2	31.0 (B.R.)	37.0 (B.R.)	38.0 (B.)
"	0.0005	1.0	3.8	11.5	14.0	15.0
"	0.0002	0	1.0	3.2	5.4	5.4

—(原 報)—

上表に於ける數字は生成された膠質溶液の色の濃さを示したものであつて其れにはこの膠質溶液と殆んど同様の色調を有する混合色素溶液を作つて其を標準液とし Donnan の比色計を用ゐて膠質溶液の色の濃さを表はしたのである。標準溶液として用ゐた色素溶液は

Quinoline Yellow	0.25 gr.
Ponceau R. R.	0.06 gr.
Ophire Blue E.	0.015 gr.

の三者を 2300 cc の水に溶かしたものであつて此を 100 で示し此の溶液を百倍に稀釋したものを 1 とした。光によつて生じたる膠質溶液の色は多くの場合この標準色素溶液と同様の色調を呈するから此を用ゐて膠質溶液の色の濃度を測定する事によつて此の光化學作用の進行の程度が大體に於て記載せられる。膠質溶液の色調が標準液と異なる場合は括弧内の符號で示した。第一表に於て B. R. とあるは標準液より黒と赤の色調が勝つて居つた事を示したものである。

第一表を見ると各溶液共に日光の曝寫の時間に伴つて反應が進行するが硝酸銀の稀薄な方は其の進行が極めて遅い、硝酸銀の濃い方は其の反應の進行も極めて早く結局銀膠質が凝固して其の色が黒くなる事を認めた。又ゼラチンの濃度の差の影響は極めて少ない事を認める。

硝酸銀の濃度が異りたる溶液を同時に日光に曝寫して出來た膠質溶液を限外顯微鏡で検査すると其の廻折光點の大きさから銀膠質粒子の大きさの異なる事が解る。即ち濃厚なる硝酸銀を用ゐた場合は大なる膠質粒子が出來てゐる事を認める。

## 2. 硝酸銀—純ゼラチン系に於ける作用

前節の實驗から此の光化學反應の速度は第一に光の曝寫の時間に

(52)

(堀場信吉・陳之霖) 光による膠質の生成(第一報)銀膠質の生成

關係し第二に硝酸銀の濃度に關する事を見た。且つ生成した銀膠質の粒子の大きさが又光の強度と硝酸銀の濃度に關する事を認めたので此に關する定量的研究を計劃した。生成した銀膠質粒子の數は直接限外顯微鏡を用ゐて測定する事が出来る。<sup>\*</sup> 同時に變化した硝酸銀の濃度を測定したならば銀膠質の粒子の平均大きさを計算する事が出来る。(硝酸銀濃度の變化の測定は第三節参照)此の實驗を行つて見た處計算上より得た粒子の大きさは前に豫想した結果と正反對の結果即ち濃度の異なる硝酸銀の溶液の方が却つて小さい粒子を得たものとなつた。此の誤の原因は何處から來たかと考へて見ると用ゐた硝酸銀が光によつて還元されて銀膠質となつた以外に何物かに使はれて居らねばならぬ。考察の結果使用したゼラチンに吸着されてゐる鹽素イオンの爲めである事が解つた。其處で可及的吸着してゐる鹽素イオンを除いたゼラチンと硝酸銀との間の光化學反應の研究を行つた。

各種の方法でゼラチンの中に吸着せられてゐる鹽化物を除く方法を講じて見たが最も有効なるは電氣傳導度水でゼラチンを浸出する事である。以下の實驗に於て純ゼラチンと稱したものは市販ゼラチンを普通實驗室の蒸溜水で浸し2時間目4時間目12時間目に其の蒸溜水を取り換へ然る後電氣傳導度水で浸出する事24時間、12時間宛に一回上澄液を交換して精製したものである。斯くの如くに所理したゼラチンは非常に乾燥し難くなつて居るから其の一部を取り空氣浴にて乾燥しそのゼラチンを秤量して其の濃度を定めた。

上述の法で精製したゼラチンを用ゐて第一表に擧げた實驗と同様の實驗を繰返して見ると意外にも一ヶ月間直射日光に曝して見て

\* 光にあてる以前に溶液内に存在してゐた僅少の粒子の數は銀膠質の粒子の計算から除外してある。

も殆んど銀膠質の生成を認めない。

第 二 表

ゼラチンの%	硝酸銀の濃度 <i>mol. p. l.</i>	一ヶ月後の變色
0.1	0.0005	不變
0.1	0.0001	少し
0.1	0.00002	不變
0.02	0.0005	"
0.02	0.0001	"
0.02	0.00002	"

上の表で見ると如く硝酸銀とゼラチンの濃度は全く第一表の實驗と同様であるのにたゞゼラチンから鹽化物並に水に可溶性のある種の物質を除いた爲めに銀膠質生成の光化學反應は全く停止したのである。上表中第二番目の實驗に於て少しく着色したのは實驗操作の中に不純物が加はつたものと思はれる。

但し上述のゼラチンを使用しても硝酸銀の濃度を極めて濃くし又光にあてる時間を永くする時は銀の膠質は生成する。例へば、0.1%のゼラチンに於て 0.005 *mol* の硝酸銀溶液を用ゐる時は7日目に1.8 15日目に4.5の程度の着色を認めた。但し此の程度の反應の進行は使用した硝酸銀、ゼラチン共に尙ほ絶対に純粹と云ふ事の出来ぬ處から生じたものと思はれる。

要するに本節の實驗に於て明かに硝酸銀よりゼラチンを保護膠質として光により銀膠質液を生成せしめる反應に於て鹽素イオンが極めて鋭敏なる觸媒作用を行ふものなる事を確め得た。

### 3. 硝酸銀—純ゼラチン系に於ける

#### ハロゲン イオンの作用

前節の實驗にて吾人の問題とせる光化學反應に鹽化物又は鹽素イオンの接觸作用を認めたが今これを確認する爲めに硝酸銀—純ゼラ

(54)

(堀橋信吉・陳之霖) 光による膠質の生成(第一報) 銀膠質の生成

チン系にハロゲン化物 NaCl, KBr, KI (凡て純粋なるもの)の異なる濃度のものを加へて同様の實驗を繰り返した。其の結果は第三表に示す様である。

第 三 表

(A) 0.1% のゼラチン

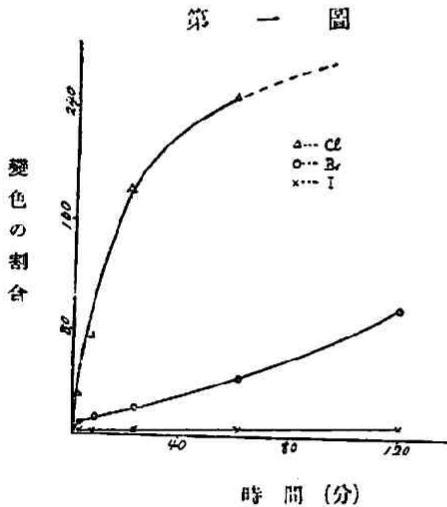
	混合後に於ける 溶液の組成		日光曝寫時間による變色				
	硝酸銀 mol. p. l	ハロゲン 化物 mol. p. l	2分後	7分後	22分後	1時間後	2時間後
NaCl	0.0005	0.00025	22.0	75.0	180.0	245.0(B.R)	—
	"	0.0001	11.0	34.0	105.0	160.0(B.R)	—
	"	0.00005	6.5	27.0	85.0	130.0(B.R)	—
	0.00005	0.00002	2.0	3.4(R)	4.0(R)	5.0(R)	5.0(B R)
	"	0.00001	0	1.6(R)	2.0(R)	3.5(R)	3.5(R.R)
KBr	0.0005	0.00025	11.0	15.0	19.0	45.0	90.0
	"	0.0001	6.0	8.2	13.5	28.0	52.0
	"	0.00005	4.5	5.0	9.5	25.0	35.0
	0.00005	0.00002	0	1.5	3.2	6.5	9.0
	"	0.00001	0	0	1.6	4.5	7.0
KI	0.0005	0.00025	2.0	2.0	3.0	4.0	4.8
	"	0.0001	0	0	2.5	4.0	4.4
	"	0.00005	0	0	0	3.5	3.5
	0.00005	0.00002	0	0	0	0	0
	"	0.00001	0	0	0	0	0

(B) 0.02% のゼラチン

NaCl	0.0005	0.00025	22.0	48.0	140.0(B.R)	200.0(B.R)	—
	"	0.0001	19.0	28.0	84.0	150.0(B.R)	—
	"	0.00005	10.0	25.0	68.0	110.0(B.R)	—
	0.00005	0.00002	2.8	3.1	4.0	5.0	5.0
	"	0.00001	0	2.2	2.2	3.5	3.5
KBr	0.0005	0.00025	5.5	9.4	22.0	44.0	110.0(B)
	"	0.0001	2.8	5.0	12.0	30.0	75.0(B)
	"	0.00005	2.4	4.0	7.0	22.0	56.0
	0.00005	0.00002	0	1.5	3.0	6.4	7.5
	"	0.00001	0	0	1.5	3.5	5.0
KI	0.0005	0.00025	0	2.0	3.4	4.2	5.6
	"	0.0001	0	1.0	2.6	3.3	3.5
	"	0.00005	0	0	0	2.0	3.0
	0.00005	0.00002	0	0	0	0	0
	"	0.00001	0	0	0	0	0

上表の記録は第一表と同じ比色法で測定したものである。但し曝寫の日光は全く快晴なる天氣を撰んだものであるが然し其の強度の變化がある爲め別に市販ゼラチン(0.1%)硝酸銀(0.0002 mol)の溶液を標準液として此の標準液を同時に日光に曝寫して其の變色の程度を測定し第一表に得たる結果に比較して日光曝寫の時間を定めた。

上述の實驗にてハロゲン化物又はハロゲンイオンが此の光化學反應に觸媒として作用する事は明かであるが此の場合鹽素イオンが最強く作用し臭素イオン之に次ぎ沃素イオンが最弱い。第三表(A)に就て硝酸銀の濃度が0.0005 mol ハロゲン化物の濃度が0.00025 mol の場合を一例として其の作用を曲線で示すと第一圖の様になる。



上に挙げた三種のハロゲン化物の他弗化物其の他多くの鹽類に就ての實驗を行つて見たが何れも作用を見出さ無かつた。第三表の實驗に就て注意すべき事は(A)表第三行に於て鹽素イオンの濃度が0.005 mol と云ふ時1時間の曝寫で130と云ふ濃厚なる色を現はし又第四行鹽素イオンが0.00002 mol の稀薄の場合二時間後には相當の着色を示して

みる事である。若し尙ほ濃厚硝酸銀を用ゐて此の實驗を行ふ時は鹽素イオンの作用は極めて鋭敏であつて此の光化學反應を應用して鹽素イオンの微量分析が出来る事が明かである。此の事に就ては尙

(53)

(堀場信吉・陳之霖) 光による膠質の生成(第一報)銀膠質の生成

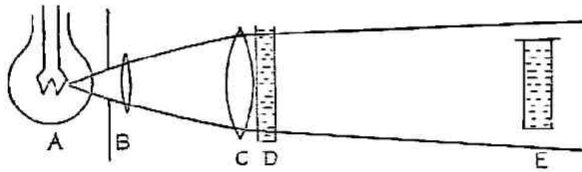
第七節に述べ様ふと思ふ。

## 4. 反應速度及び膠質粒子の變化

前節の實驗で此の光化學反應にはハロゲンイオンの存在を必要とする事明かになつたが此の反應の速度並に生成する銀膠質粒子の數並に大きさの變化に就て定量的研究の必要を生じて來た。次に擧げたる實驗は光化學反應の研究としては未だ完全な定量的の研究では無く(即ち單色光を用ゐて無い事又吸收された光のエネルギーの測定して無い事等)本光化學反應の定量的研究の一步として行つたものであるが尙反應進行の有様を明かに窺ひ知る事が出来る。

實驗に用ゐた溶液は純ゼラチン 0.05% 硝酸銀の濃度  $0.0002 \text{ mol}$  のものであつて第一の實驗は  $\text{NaCl}$  の濃度  $0.00004 \text{ mol}$  第二の實驗は濃度  $0.00002 \text{ mol}$  となし此に光をあてた。用ゐた試料は硝酸銀純ゼラチン共に前節の實驗と同材料を用ゐる  $\text{NaCl}$  は三回再結晶したものをを用ゐた。光源としては 1500 Watts の電球を用ゐる其の實驗裝置は第二圖に示す如くである。

第 二 圖



A は 1500 Watt の電球 (110 Volt 14 Amp. の電流を流す)。C, D はレンズ D は熱線吸收の爲めの水を充したる硝子槽 E は硝子製反應槽にて大きさは幅 12cm. 厚さ 7cm. 高さ 16cm. である。A の中央から E の前面迄の距離は 85cm. である。

此の裝置を用ゐて混合溶液にある時間だけ光をあてる。其の際生

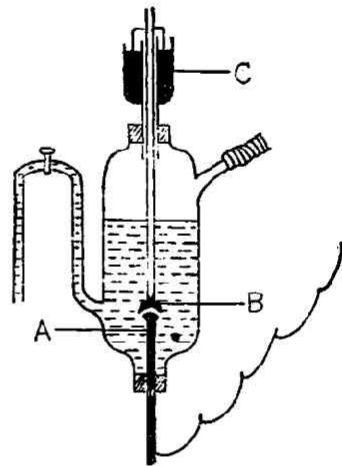


する膠質の粒子の數と反應に用ゐられた硝酸銀の量を測定する。膠質粒子の數は直接限外顯微鏡で數へ反應に用ゐられた硝酸銀の量は第三圖に示す様な器を用ゐる銀イオンの濃淡電池を作つて銀イオンの濃度の變化を見たのである。

Aは銀電極、Bは硝子棒であつて電氣モーターで常に廻轉して始終Aの表面を摩いて何時でも新しい銀面電極を得る目的の爲めに付したものである。Cには水銀を用ゐる。

電壓の測定は毛細管電氣計を用ゐる普通の方法によつた。但し標準電極は $\frac{mol}{10}$ の硝酸銀を用ゐる膠質溶液の電極には其の電氣傳導度を増す爲めに再結晶した $K_2SO_4$ の少量を附加した。此等の測定の結果は第四表に示す様である。

第三圖



第四表

(A) 0.05% gelatine + 0.0002mol  $AgNO_3$  + 0.00004mol  $NaCl$

曝露時間 hours	膠質溶液と $\frac{mol}{10}$ 硝酸銀溶液との間の電動力 (ブリッジの讀み)	膠質溶液中に残留せる $\Delta g$ の濃度 $\times 10^4$ (mol. p. l)	反應に與つた $\Delta g$ の量 $\times 10^5$ (mol. p. l)	膠質粒子の數 ( $10^{12}$ in l)	一個の膠質粒子の質量 $\times 10^{17}$ gr
0	8.130	1.6032	—	—	—
1.5	8.210	1.4746	1.286	6.69	1.53
3.0	8.405	1.2909	3.123	13.83	1.88
5	8.503	1.2260	4.972	16.05	2.47
8	8.705	1.6802	5.320	16.59	2.63
12	9.308	0.6858	9.174	18.78	4.07
17	9.468	0.5719	10.313	15.75	4.70
23	9.820	0.4683	11.349	15.00	6.13
31	10.380	0.3080	12.952	13.05	8.26
46	10.895	0.2636	14.396	8.19	14.65
$\infty$	17.000	0.0026	16.006	—	—

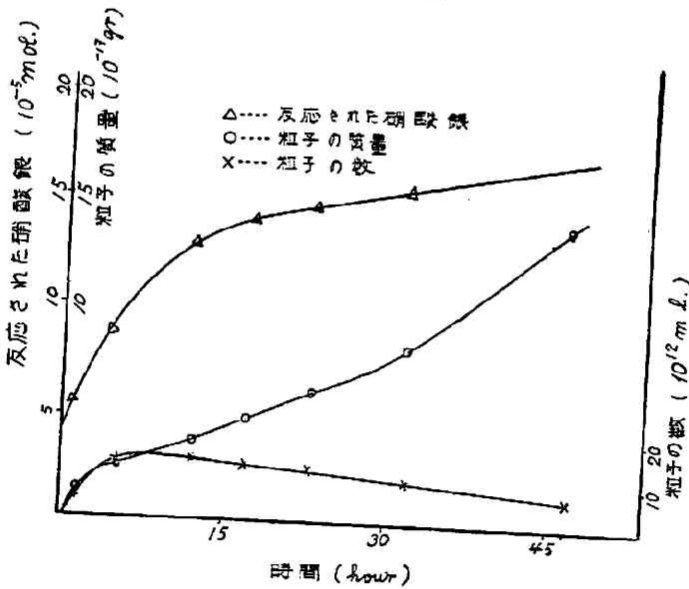
(58)

(堀場信吉・陳之霖) 光による膠質の生成(第一報) 銀膠質の生成

(B) 0.05% gelatine + 0.0001 mol AgNO<sub>3</sub> + 0.00002 ml NaCl

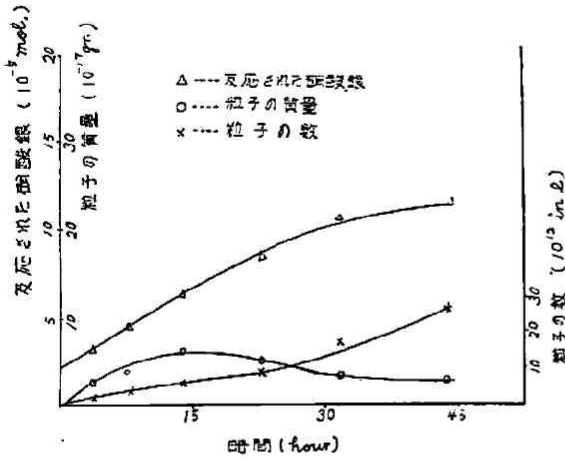
0	8.08	—	—	—	—
2	8.14	1.711	0.89	7.54	—
4	8.16	1.686	1.14	9.6	1.18
8	8.28	1.535	2.65	11.7	1.20
14	8.42	1.381	4.19	15.2	2.36
23	8.59	1.216	5.84	14.0	2.79
31.5	8.95	0.9498	8.50	9.9	4.17
44	9.07	0.8572	9.418	8.2	8.51
8	9.68	0.5438	12.562	—	11.40

第四圖



第四表を曲線で示すと第四圖と第五圖のようになる。此の結果を見ると反応は光を當てると時間と共に進行し生成された膠質の粒子の

第五圖



数は始めの間は漸次増加しある時点で極大値に達し然る後徐々に減少するを見る。即ち光による膠質の生成と同時に光による膠質の凝固が行はれてゐる事が解る。又膠質粒子の質量は光を當てるに従つて増大して行く事も亦膠質の凝固を示してゐる。尚ほ第四表の實驗

(A) に就て見るに使用した硝酸銀からの銀イオンは加へた NaCl によつて直に使はれる其の残部の銀イオンは光により漸次變化して長時間の曝寫では用ゐた銀イオンは殆んど全く變化して居る事を示してゐる。此の事實から限外顯微鏡に表れる生成された膠質粒子は銀である事明かである。上述の實驗だけではハロゲンイオンの接觸作用の機構を明かにする事は出来ないが多分生成した銀のハロゲン化物が光の爲め光ハロゲン化物になり續いて銀に還元され同時に遊離されたハロゲンは直にハロゲン化銀を作り反應が連鎖的に行はれて少量のハロゲンイオンによつて全部の硝酸銀を還元し得るものと考へられる。

### 5. プロモーターの作用

硝酸銀がゼラチンの中でハロゲンイオンの作用で始めて光の作用を受ける事は前述の通りであるが若しハロゲン化物に加ふるに尚ほ

## (60) (堀場信吉-陳之霖) 光による膠質の生成(第一報) 銀膠質の生成

他のある種の物質を添加する事によつて此の光化学反応を大に促進する事が出来る事を見出した。市販のゼラチンと純粹にしたゼラチンとの作用の差は單にゼラチンの中に吸着したハロゲンイオンの差だけで説明が出来ない。即ち市販ゼラチンに於ける此の光化学作用は純ゼラチンに別に鹽化物(市販ゼラチンに吸着されたと想像する以上の量)を加へたる系の反應に比して著しく大である。此の事はゼラチンを純粹にする操作の中に鹽化物以外何物が此の反應の觸媒又は觸媒のプロモーターが除かれたものと想像する外無い。其處で吾人は此の光觸媒反應に於てプロモーターとなるべき物質を探して見て今日の處酸性物質として蓚酸、アルカリ性物質としてアニリンを見出した。又多くの有機物質も幾分か此の反應の促進作用を呈する事を認めた。

實驗は硝酸銀の濃度を  $0.0002 \text{ mol}$  臭化加里の濃度を  $0.00005 \text{ mol}$  にした混合溶液に蓚酸  $\frac{1}{200} \text{ mol}$  のものを  $1 \text{ cc}$ 、アニリンは  $12^\circ \text{C}$  に於ける飽和水溶液  $1 \text{ cc}$  を加へる。此のプロモーターの作用はゼラチン系に限つて有効でなく他の保護膠質を用ゐるて同様の作用を示す事が出来る其の結果は第五表に示す様である。

第 五 表

保護ゾル	プロモーター	1分間後の變色	10分間後の變色	保護ゾル	プロモーター	1分間後の變色	10分間後の變色
0.1% のゼラチン	0	2.0	6.5	0.5% のデキストリン	0	9.0	15.0
	Oxalic acid	21.0	33.0		Oxalic acid	13.0	20.0
	Aniline	33.0	54.0		Aniline	16.0	25.0
1.0% の澱粉	0	11.0	16.0	0.2% のアラビヤゴム <small>少量の鹽化物を加ふ</small>	0	2.8	4.8
	Oxalic acid	43.0	130.0		Oxalic acid	22.5	52.0
	Aniline	24.0	80.0		Aniline	42.0	150.0

## (堀場信吉・陳之森) 光による膠質の生成(第一報)銀膠質の生成 (61)

此の結果を通覧すると此の光化学反応はアニリン蓚酸なるプロモーターの作用によつて餘程促進される事が解る。更に蓚酸の作用と其の濃度の關係を調べる爲め次の實驗を行つた。保護膠質としては0.1%のゼラチンを用ゐる硝酸銀の濃度は0.0003 mol 臭化加里の濃度は0.0001 mol である。

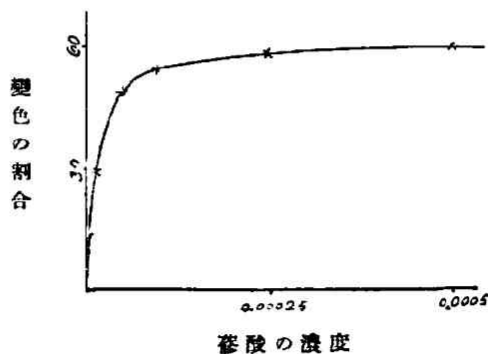
第 六 表

蓚酸の濃度 mol. p. l	五分間後の變色
0	5.0
0.000001	6.0
0.0000025	6.2
0.000005	7.0
0.000010	13.5
0.000025	30.0
0.00005	50.0
0.00010	55.0
0.00025	60.0
0.0005	60.0
0.01	60.0

此の結果を圖示すると第六圖の様である。

即ち蓚酸の濃度 0.00025 mol に達する時は其の作用は常定となり更に蓚酸の濃度を増加しても其の反應速度を増進せしめる事が出来ない。此の現象は蓚酸が此の光化学反應の機構の中に入り込んでゐるのでなく單にプロモ

第 六 圖



(62)

(堀場信吉・陳之霖) 光による膠質の生成(第一報(銀膠質の生成

ーターとして作用して居ると見れば解釋する事が出来る。

### 6. ある種の有機物質を保護膠質とする場合

硝酸銀が光の作用をうけて銀の膠質を生成する際に主なる役目をなすものは觸媒としてのハロゲン、プロモーターとしてある種の有機物質であつてゼラチンは單に保護膠質として作用し生じたる銀の膠質を安定に保つのみである。(勿論市販ゼラチンの中には上述の如く觸媒、プロモーター共に存在して居る)よつてゼラチン以外のある種の有機物質を保護膠質として用ゐても銀の膠質が出来る。次の實驗に於ては硝酸銀の濃度が  $0.0003 \text{ mol}$  臭化加里の濃度が  $0.0001 \text{ mol}$  である混合溶液  $15 \text{ cc}$  の中に各有機物を  $0.02 \text{ gr}$  加へたものに就て光を曝寫して銀の膠質を作つた。

第七表

有機物	色調	二分間後の變色	五分間後の變色
Brucine	$\frac{1}{2}Y, 2R, V$	4	5
Laevulose	$\frac{1}{2}V, Y$	7	8
Saponin	2. YR, V	5	7
Glutamic acid	R, 2V	4	7
Tyrosine	Y, 2R	8	8
Pectin	R, Y, V	10	22
Gliadine	2Y, R	3	5
Peptone	3Y, $\frac{1}{2}R$	7	12
Glucoli cuoid	V	6	8
Amylose	V	6	9

此の實驗に於て生じた膠質溶液の色は必しもゼラチン系の時の様

\* 此等の物質は小松教授の好意により生物化学教室より分配をうけた。

の色調を保たない。従つて前表に挙げた数字は大體溶液の色の濃度を示したものに止まる。其の色調は 赤 (R) 黄 (Y) 藍 (V) の三色に分かれて記した例へば  $\frac{1}{2}$  Y, 2R, V と示したのは赤色が勝つてやゝ藍色を有し尙ほ僅に黄色の色調を以つてゐるものである。

### 7. 鹽化物微量分析に光化學反應の應用

既に第三節に於て此の光化學反應を利用して鹽素イオンの微量を検出する事の出来る事を述べた。特に第五節に述べたプロモーターを加へて然かも硝酸銀の濃度をやゝ濃厚にして實驗を行ふ時此の光化學反應によつて微量の鹽素イオン例へば蒸溜水中の鹽素イオンをも大體に於て定量する事が出来る。

本實驗に用ゐた純ゼラチン、硝酸銀、鹽化ナトリウムは前の諸實驗に用ゐたものと同様である。ゼラチンの濃度 0.18% 硝酸銀の濃度 0.005 mol, 砒酸の濃度 0.00025 mol とした混合溶液を採り其の中に加へる鹽素イオンの濃度を種々に變へて光化學反應を行はしめた。此の如く調製した混合溶液は光に對し非常に敏感であるから此の實驗に用ゐる器具の洗滌は特に注意を要する。即ち凡ての器具を充分にクロム劑に浸して器壁に付着せる不純物を去り然る後蒸氣洗滌を完全に行つたものを用ゐねばならぬ。實驗の結果は第八表に示す様である。

第八表を見ると鹽素イオンの濃度千萬分の三モルの際明かに此の光化學反應の進行の程度によつて検出せられる事を示してゐる。實驗室の蒸溜水の場合は實驗(2)と(3)との間の値を示してゐる。此の場合 5% の蒸溜水を用ゐたもの故蒸溜水中の鹽素イオンの濃度は(2)及び(3)の場合の 20 倍即ち 0.000006—0.00002 mol の間にある事を教へてゐる

(64)

(堀場信吉・陳之霖) 光による膠質の生成(第一報) 銀膠質の生成

第 八 表

番 號	鹽素イオンの濃度 (mol. p. l.)	日光曝露による變色	
		3 分 後	5 分 後
1	0	3.8	6.5
2	0.0000003	7.0	12.0
3	0.000001	10.5	18.0
4	0.000003	19.0	29.0
5	0.00001	40.0	60.0
6	0.00003	77.5	154.0
7	0.0001	166.0	300.0
8	本教室の蒸留水を 5.0%加へたる場合		16.5

るこゝに挙げたのは單に鹽素のイオン微量分析の一例に過ぎない。尙ほ精細な研究によつて此の分析法をより正確なるものとする事が出来ると信じてゐる。

## 8. 總 括

- (1) 硝酸銀が光の作用によつて銀の膠質を作るには次の三條件を必要とする。
  - (A) 保護膠質例へばゼラチンの如きものを必要とする。
  - (B) 反應はハロゲンイオンの觸媒作用によつて進行する。
  - (C) 此の觸媒作用はアニリン、蔞酸、その他のある種の有機物をプロモーターとして促進せしめる事が出来る。
- (2) 此の光化學反應を利用して鹽素イオン千萬分の一の程度のものを檢出する事が出来る。

本研究は住友家寄附膠質化學研究獎學金を用ゐて行つたものである。

京 都 帝 國 大 學 膠 質 化 學 研 究 室  
昭 和 三 年 三 月