

オルガノゾルに関する研究 (第I報)

金オルガノゾルに就て

山 北 逸 郎

I. 緒 論

水を分散媒としこれに金属をコロイド状に分散させた金属ヒドロゾルの研究はここで枚舉に暇がない位澤山あり、可なり細かい點迄よく究明されてゐる。然るに有機物質を分散媒に用ひた金属オルガノゾルの研究は甚だ少く、従つて又此の種ゾルに關しては不明確な點が少くない。

水は電解質の最良の溶媒であり、餘程精製に注意しない限り必ず水の中には電解質イオンが含まれてゐる。水中に適當のイオンの存在が金属ヒドロゾルの生成並に安定性保持のためには不可缺のものであり、金属ヒドロゾルの諸性質は結局イオン圈に於ける金属微粒子の舉動と云ふことにもなる。有機分散媒中に於てはコロイド粒子に對するイオンの影響は水の場合に比して遙かに少く、特に電媒常數の小なる無極性有機溶媒中に於てはイオンの影響が無視出来るものと見做してもよいから、少くとも斯かる點で金属オルガノゾルの性質はヒドロゾルのそれとは趣の異つたものであらうと云ふことが豫想される。

今より十數年前化學研究所創設當初から堀場研究室に於て膠質化學の研究が開始され、恩師、堀場所員御指導の下に小田切學士等に依つて種々の金属並に鹽類を油脂中に分散さすオルガノゾル製造法が完成された。此の製造法に従つて得られるオルガノゾルは在來のオルガノゾルに比して遙かに濃厚にして且つ安定性もよく充分實用に供し得られる見込があつたのでその利用法として考へ出されたのが、膠質醫藥と船底塗料とであつた。

以前は特許の關係で製法を自由に公開することを許されなかつたのであるが、今日ではもはやその或部分に就て未發表のまいにして置く必要も認められなくなつた。そこで當研究室のオルガノゾル製造法の原理に従つて油脂のみならず、その他の有機分散媒を用ひてオルガノゾルを作つてみた。此際分散媒を適當に選べば性質の色々と異つたゾルが得られたので、これを研究試料としゾルの安定性の問題に重點を置いて、ヒドロゾルとの比較検討により得られた知見を報告することとする。先づ金オルガノゾルから始める。

II. 金オルガノゾルの生成

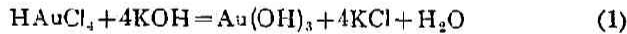
1. 生成法の原理

金属を有機分散媒中に膠質粒子として分散させ得る可能な方法は機械的破碎法¹⁾、電気分散法²⁾、金属蒸気凝縮法³⁾及び化学反応法⁴⁾等が考へられるが、當研究室の金オルガノゾル製法の原理⁵⁾は化学反応法に屬する。即ち鹽化金をアルカリに依つて酸化金に換へ、此の酸化金を油脂と混じて加熱すれば金属金を油脂中に微細な膠質粒子として容易に分散させることが出来るのである。

2. 試料

A. 酸化金

結晶鹽化金 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の約 5% 水溶液に分析用苛性加里の約 20% 水溶液を



なる如く反應するものとして、當量加へ徐々に沸騰し續ける程度に加熱すれば黄褐色の沈澱が得られる。これを熱湯にて充分洗滌し、五酸化磷を入れた乾燥器中にて $60-70^\circ\text{C}$ の加温の下に乾燥すれば褐色の金属光澤ある塊状物質となる。乾燥日数を異にせるものにつき、熱分解してその組成を檢討すれば第 1 表に示す如くである。

Table 1.

乾燥日数	1	2	4	7
試料の量(g)	0.1075	0.1075	0.1715	0.1170
灼熱損全量	20.93%	18.6%	16.9%	10.68%
放出水分 (CaCl_2 管 吸 收)	10.88%	7.4%	3.91%	—

$\text{Au}(\text{OH})_3$ 、 $\text{AuO} \cdot \text{OH}$ 及び Au_2O_3 の灼熱損全量は夫々 20.53%、16.75%、10.86% なり。従つて灼熱損全量より推定して乾燥日数 1, 4, 7 のものはその組成が $\text{Au}(\text{OH})_3$ 、 $\text{AuO} \cdot \text{OH}$ 、 Au_2O_3 に一致する。乾燥の程度によつて水酸化金 $\text{Au}(\text{OH})_3$ から酸化金 Au_2O_3 に至る種々の組成の化合物が得られるが、何れの試料を用ひても金膠質の生成には大した差異がない。

B. 分散媒の組成とその金膠質生成能

當研究室のオルガノゾル製造法に従つて油脂のみならず、その他種々の有機分散媒、例へば

- 1) P. P. von Weimarn, "Grundzüge der Dispersoidchemie" (1911) 82.
- 2) Svedberg, "Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe" (Dresden u. Leipzig, 1922) 476.
- 3) 鳥養利三郎, 山口次郎, 電気學會雜誌, 60, 381 (昭15); 62, 285 (昭17).
- 4) Hantschek u. Thorne, *Kolloid-Z.*, 40, 139 (1920).
- 5) 堀場信吉, 小田切瑞穂, 本誌 8, 附録 23 (昭7).

有機酸、アルコール、アルデヒド、ケトン、炭化水素、炭化水素のハロゲン、ニトロ、アミノ誘導體等を用ひて酸化金を膠質金に変化させることが出来るかどうか、若し出来るものとすれば如何なる有機分散媒中にどの程度に安定にして、どれ程の濃度の金膠質溶液を生成せしめ得るかを確かめてみた。即ち上記の分散媒に酸化金を0.3(重量)%添加し、乳鉢にて充分磨つた後室温(20~25°C)、50~75°C及び110~120°Cに放置して此時各分散媒に就て夫々異つた最適温度の下に生成した金オルガノゾル(液状に於ける)中の金の濃度を比色法によつて比較したのが第2表である。

Table 2.

分散媒	精製法	特 性	反 應 經 過			ゾル濃度 %
			室温	50 (~75°C)	110 (~120°C)	
亞麻仁油	市販品を静置して不溶性の固形物除去	D ₄ ²⁰ 0.035, 酸價 2.1, 鹼化價 141, 沃素價 172.3	赤紫	暗赤	帶黒赤紫	0.12
桐 油	〃	D ₄ ²⁰ 0.036, 酸價 2.3, 鹼化價 193, 沃素價 163.5	赤紫	暗赤	帶黒赤紫	0.11
大豆油	〃	D ₄ ²⁰ 0.025, 酸價 2.4, 鹼化價 192, 沃素價 136.7	赤紫	暗赤	赤	0.10
棉 實 油	〃	D ₄ ²⁰ 0.042, 酸價 2.5, 鹼化價 195, 沃素價 109		紫	赤	0.11
胡 麻 油	〃	D ₄ ²⁰ 0.021, 酸價 2.0, 鹼化價 190, 沃素價 108.4		紫	赤	0.20
菜 種 油	〃	D ₄ ²⁰ 0.015, 酸價 2.2, 鹼化價 175, 沃素價 102.3		紫	赤	0.15
オリブ油	〃	D ₄ ²⁰ 0.017, 酸價 2.7, 鹼化價 194, 沃素價 85.7		暗赤	赤	0.18
大風子油	〃	D ₄ ²⁰ 0.045, 酸價 2.6, 鹼化價 199, 沃素價 101.3		紫	赤	0.25
椿 油	〃	D ₄ ²⁰ 0.016, 酸價 2.8, 鹼化價 188.7, 沃素價 81.55		赤紫	赤	0.28
蓖麻子油	〃	D ₄ ²⁰ 0.063, 酸價 2.7, 鹼化價 184.3, 沃素價 84.0		淡紅		0.07
蟹 油	〃	D ₄ ²⁰ 0.034, 酸價 3.8, 鹼化價 195, 沃素價 184	紫	褐赤		0.01
肝 油	〃	D ₄ ²⁰ 0.027, 酸價 2.4, 鹼化價 184, 沃素價 152.5	赤	黄褐		0.02
蜜 蠟	70°C に熔融して固形物を除去す	D ₄ ²⁰ 0.067, 酸價 24.6, 鹼化價 200, 沃素價 4.5		紫	赤	0.16
牛 脂	〃	D ₄ ²⁰ 0.044, 酸價 3.0, 鹼化價 193, 沃素價 43	紫	赤		0.15
豚 脂	〃	D ₄ ²⁰ 0.061, 酸價 2.4, 鹼化價 122, 沃素價 56	紫	赤紫		0.10
羊 毛 脂	〃	D ₄ ²⁰ 0.055, 酸價 0.5, 鹼化價 106, 沃素價 22		紫	赤	0.20
カ、オ脂	〃	D ₄ ²⁰ 0.080, 酸價 1.5, 鹼化價 191, 沃素價 35.5		紫	赤	0.15
脂肪酸n-アミール	F. Merck 最純品	沸點 148°C, D ₄ ²⁰ 0.879		青		
セロチン酸	蜜蝋より酒精にて抽出鉛鹽として精製脂肪酸にて分解酒精溶液より再結晶	融點 78°C, D ₄ ²⁰ 0.8359		紫	赤	0.16
ステアリン酸	E. Merck 最純品	融點 69.4°C, D ₄ ²⁰ 0.825		〃	〃	0.14
パルミチン酸	〃	融點 62.5°C, D ₄ ²⁰ 0.852		〃	〃	0.15

ミリスチン酸	⋄	融點 53.8°C, D_4^{20} 0.862	⋄	⋄	0.13	
カブリン酸	⋄	融點 31.5°C, D_4^{20} 0.895		青	赤	0.005
カブロン酸	⋄	融點 8.0°C, D_4^{20} 0.929		⋄	⋄	0.004
n-バレリアン酸	⋄	沸點 186°C, D_4^{20} 0.942	褐赤	微赤紫		
醋 酸	局方氷醋酸を凍結蒸溜(117~9°C at 760 mm)す	融點 17°C D_4^{20} 1.047	⋄	⋄		
蟻 酸	精製せる蟻酸鹽を110°Cに保つてH ₂ Sにて分解蒸溜(100~2°C at 760 mm)す	融點 8°C, D_4^{20} 1.231	⋄	⋄		
オレイン酸	E. Merck の最純品を減壓蒸溜(230~3°C at 15 mm)す	融點 14°C, D_4^{20} 0.899	微赤黒	紫	紫赤	0.06
リノール酸	E. Merck の最純品を減壓蒸溜(228~30°C at 15 mm)す	融點 -8°C, D_4^{20} 0.904	⋄		(青黒)	0.03
リシノール酸	E. Merck の最純品を減壓蒸溜(226~8°C at 1 mm)す	融點 4~5°C, D_4^{20} 0.946	⋄		(青黒)	0.07
安息香酸	E. Merck の最純品	融點 121°C, D_4^{20} 1.166		紫		
テレピン油	局方精製テレピン油を蒸溜(155~62°C at 760 mm)す	D_4^{20} 0.861		淡赤		0.01
白色ワセリン	局方品	融點 37~45°C, D_4^{20} 0.820		黒紫	青黒	
液動パラフィン	⋄	沸點 330~60°C, D_4^{20} 0.876	⋄	⋄		
ナフタレン	E. Merck 最純品	融點 81°C, D_4^{20} 0.975	⋄	⋄		
固形パラフィン	⋄	融點 40~65°C, D_4^{20} 0.778	⋄	⋄		
ベンゾール	濃硫酸處理水洗 CaCl ₂ 脱水凍結 Na と煮沸蒸溜	融點 5.4°C, D_4^{20} 0.879		青黒		
トルオール	濃硫酸處理水洗苛性曹達水溶液洗滌 Na と煮沸蒸溜	沸點 110°C, D_4^{20} 0.882		⋄		
アニリン	亜鉛粒と硫酸とを添加煮沸CaCl ₂ 脱水、蒸溜(182~6°C at 760 mm)	融點 -6°C, D_4^{20} 1.0254		黒紫		
ニトロベンゾール	アルカリ並に水にて洗滌蒸溜(205~10°C at 760 mm)	融點 3.6°C, D_4^{20} 1.211		青黒		
四鹽化炭素	E. Merck 最純品を蒸溜	沸點 76.8°C, D_4^{20} 1.593		黒褐		
クロホルム	⋄	沸點 61~2°C, D_4^{20} 1.498	⋄	⋄		
石 炭 酸	E. Merck 最純品を減壓蒸溜(88~92°C at 25 mm)	融點 43°C, D_4^{20} 1.051		黒紫		
グリセリン	E. Merck 最純品を減壓蒸溜(162~3°C at 10 mm)	融點 17°C, D_4^{20} 1.264		紫	青黒	
セチルアルコール	市販品を減壓蒸溜(187~19°C at 115 mm)	融點 50°C, D_4^{20} 0.810	⋄	⋄		
イソアミルアルコール	E. Merck 最純品を蒸溜(130~2°C at 760 mm)	D_4^{20} 0.819		⋄	⋄	
n-プロピルアルコール	E. Merck 最純品を蒸溜(96~9°C at 760 mm)	沸點 97.5°C, D_4^{20} 0.807	⋄	⋄		
エチルアルコール	局方純アルコールをアルカリ性硝酸銀にて處理後蒸溜更にMg アマルガムと煮沸して蒸溜す	沸點 78.5°C, D_4^{20} 0.789		赤紫		
メチルアルコール	KOH 添加煮沸後蒸溜生石灰Naにて脱水蒸溜	沸點 64.1°C, D_4^{20} 0.791		赤紫		
アセトン	市販品を重亜硫酸曹達溶液にて處理して結晶性化合物に變じ精製後炭酸曹達を加へて蒸溜CaCl ₂ にて脱水後再び蒸溜	沸點 56.5°C, D_4^{20} 0.787		淡紅金		
アセトアルデヒド	精製せる醋酸カルシウムと蟻酸カルシウムとを乾溜	沸點 21°C, D_4^{20} 0.789	褐金			

二硫化炭素	E. Merck 最純品を蒸溜	沸點 46.5°C, D ₄ ²⁰ 1.285		青黒		
ジエチルエーテル	〃	沸點 34.5°C, D ₄ ²⁰ 0.71353				

第2表の事實を要約すれば次の如くである。

1) 油脂類は概して金オルガノゾル生成能が大であるが、還元力の強い成分を含むものよりは還元力の弱い成分を含むものゝ方が却つて濃厚な金オルガノゾルを生成する。

2) 有機酸に就ては低級の酸は殆んどゾル生成力がなく、高級の酸に進むに従つて増して来る。高級の酸の中でも還元力の大きな不飽和酸より飽和酸の方がゾル生成能が大である。此點1)とよく似てゐる。

3) アルコール、ケトン、アルデヒド、エーテル及び炭化水素並にその誘導體等はゾル生成能が殆んどない。

何故斯様に有機物質の種類によつて金膠質生成の難易が生ずるのであらうか、有機物質に混和された酸化金の粗粒が加熱によつて膠質金になるためには酸化金の金への還元と共に粒子の微細化が起らねばならない。酸化金⁶⁾は 100°C 程に熱すれば一部分分解し、250°C にも達すれば完全に分解して金属金を遊離する程不安定な化合物である。此の分解の際放出される酸素が酸化作用を呈し、酸化金は一種の酸化剤たり得る譯である。又一方酸化金は両性酸化物として酸或は強鹽基と反應して鹽を作る性質も幾らかある。有機物質が酸化され易いものであつても、又酸性のものであつても酸化金との反應は起り易いことになる。實際第2表に於て酸性でなく、又普通容易に酸化され難いと考へられる有機物質、例へば飽和炭化水素に於ては何れも酸化金と加熱して膠質金が得られ難い點からみて、酸化金が有機物質と反應して不安定な中間化合物を生じ、これが分解して金になる方が、酸化金が直ぐ熱分解して金になるよりは粒子が微細化される可能性が多いものとみられる。酸化金との反応性が如何程あつても低分子量の有機物質を以てしては金膠質が生成され難い事實は、此等有機物質と酸化金とが反應して出來た中間體が安定なる場合は勿論のこと、不安定なる場合にはその中間體から遊離された金原子同志が凝集するに當つて、その周圍に存在する有機物質分子が金原子の聚合を膠質粒子程度以下の大きさに抑制し得ないため、不安定な粗粒となつて沈降するものとみられる。第2表の事實から有機分散媒の分子量が大きくて分子が多少とも極性を有してゐることは、中間體から遊離された金微粒子の合一に際し立體障害として有効に働き、又有機物質が酸化金と急激に反應せず緩和なる反応性を有することは、金膠質の生成に好都合であるものと思はれる。

6) J. W. Mellor, "A comprehensive Treatise on Inorganic & Theoretical Chemistry" 3, 577 (1928).

3. 膠質金生成の際の化学変化

金オルガノゾルの生成過程には、酸化金と有機物質との反応が期待されるので、此の反応の概要を窺はんとして、膠質金生成能の大なる椿油並にパルミチン酸及びオレイン酸に夫々酸化金(充分乾燥し水分を含まぬもの)を20%(重量)の割合に混じよく乳鉢にて磨つて混和したる後、110°Cに20分間加熱した際放出されるガスの定性並に定量をし、残渣に、これより金属金のみを分離せしめるためにベンゾールアルコール(2:1)混液を加へ、金属金を取出してこれに附着せる有機物を出來るだけ溶出せしめ、溶剤を揮發し去りたるものの酸價(中和價)鹼化價(沃素價)(Wiys氏法)、ヒドロキシル價(Normann氏法)及びベンゾール溶液の粘度(Ostwald粘度計に依る)が、反應前より如何程變化してゐるかを調べてみた。此の結果を第3表及び第1圖に示す。

Table 3.

	椿油	オレイン酸	パルミチン酸
酸價(中和價)	(2.8)→53.0*	(198.9)→221.17 11.2%増	(218.89)→230.21 5.17%増
鹼化價	29.51%増 188.7→243.1	12.7%増 119.0→224.3	5.5%増 218.3→230.2
エステル價	190.1	2.13	0.11
沃素價 ⁷⁾	20.3%減 81.55→64.07	9.05%減 90.0→81.95	不變 0→0
ヒドロキシル價	0.3→0.7	0→0.8	0→0.1
放出ガス (CO ₂ (加里球吸收) H ₂ O (CaCl ₂ 管吸收))	5.52% 3.12%	6.63% 2.10%	9.48% 3.08%

備考 豫備實驗に於て放出ガスは脱水硫酸銅粉末を青變せしめるを以て水分を含み Ca(OH)₂ 水溶液を白濁せしむる故 CO₂ の存在確實なり。又封管中にてアルカリの水溶液と接觸せしめて置けば完全に吸收される點より酸素の混在は認められない。

第3表を一瞥するに椿油、オレイン酸及びパルミチン酸、何れも酸化金と反應して炭酸ガス及び水分を放出する。これは用ひた有機物質の如何なる部分が侵されて分解がどの様に起るのであろうか。酸化金は -COOH と反應して鹽、即ち金石鹼を生成する可能性があると共に又酸化劑として働けば有機物質の酸化され易い部分を酸化する可能性がある。椿油に於ける著しい酸價並に鹼化價の増加及び沃素價の減少は、椿油の主成分たるトリオレインの二重結合に酸素の添加が先づ起り、此の部分より結鎖が切れて低級酸を生ずるものと推定される。オレイン酸に於ては沃素價の減少率が椿油の場合の半分以下であり、酸價の増加率が二重結合なきパルミチン酸の倍以上もある點からみて、酸化金との主反應の中の一半が椿油の場合の如く二重結合に酸素の添加であり、残りの一半がパルミチン酸の場合と同様であると考へられる。然

7) 酸化金を加へない場合の空氣酸化の影響を見るに椿油、オレイン酸夫々0.3%、2.1%沃素價減少を示せり。

多く青色の粗粒を含んでゐるものである。赤色並に赤紫色ゾルを限外顕微鏡下に窺へば、無数に活潑なるブラウン運動をする粒子が認められる。酸化金を夫々重量にして5倍量の椿油、オリーブ油、大豆油及びオレイン酸と110°Cに30分間加熱分解して得られる赤色ゾルを1分間10,000廻轉の遠心機に掛けて粗粒を充分沈降させた上澄液を取出し、適宜分散媒を追加して稀釋したものに就て、細隙限外顕微鏡下にゾルの單位容積中の粒子数を観測し、粒子を球形と假定してその大きさを決定してみた。

金の密度を ρ とし、粒子の半徑を r とすれば、 $\frac{4}{3}\pi r^3\rho$ は一つの金粒子の目方となる。ゾルの單位容積中に金粒子が n 個存在すれば、

$$\frac{4}{3}\pi r^3\rho \cdot n = c \quad (4)$$

茲に c はゾルの單位容積中の金の含量である。従つて(4)式より

$$r = \sqrt[3]{\frac{3c}{4\pi\rho n}} \quad (5)$$

ゾルの單位容積中の金の含量 c が既知であり、金の密度 ρ も解つてをれば單位容積中の粒子数 n を求めることによつて(5)式から粒子の半徑 r を算出することが出来る。第5表は各ゾルに就き r を算出するに要する c 及び n の値並に r の値を示したものである。但し $\rho = 19.3$ とした。

Table 5.

分散媒	椿油	オリーブ油	大豆油	油酸
ゾルの濃度(C)	0.003%	0.0025%	0.004%	0.0025%
308 μ^3 中の粒子数 (70回測定平均)	29.8	25.0	43.7	26.5
單位容積中の粒子数(n)	$9.68 \cdot 10^{10}$	$8.33 \cdot 10^{10}$	$1.42 \cdot 10^{11}$	$8.60 \cdot 10^{10}$
粒子の半徑(r) $\mu\mu$	14.2	15.0	14.7	15.3

2. 金オルガノゾルの粘度

當研究室の化學反應法によつて得られた赤色金オルガノゾルは第2表に示すが如く、普通の疎媒性金ヒドロゾルに比して遙かに濃度の高いものが得られてゐる故、その濃度と粘度の關係を確めるため最も濃厚なるゾルを生成する椿油を始め、その他二三の金膠質生成能大なる有機分散媒を酸化金の分解劑とし、種々の濃度のゾルに就て18.5°Cに於ける粘度測定(Ostwald粘度計使用)を行つた。

試料の調製はⅡの3に於ける粘度測定の場合と類似の方法に従つた。即ち椿油、オリーブ油、オレイン酸に夫々20%の酸化金を添加し、乳鉢にて充分混和したる後110°Cに20分間

加熱し、生成せる赤色金膠質をエーテルに溶出せしむればエーテルゾルが得られる。そこで溶剤のエーテルを揮發させた残渣 (R_1) 及びエーテルゾルに30%程のアルコールを添加して金屬金を分離した後、溶剤を揮發し去りたる残渣 (R_2) を最初の酸化金の分解剤に溶かしたものに就て實驗した。

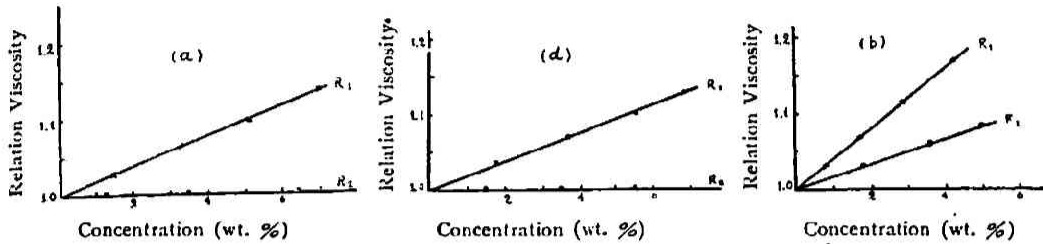


Fig. 2. Viscosity & concentration of the solutions whose solutes are R_1 (obtained by heating Au_2O_3 with its decomposing agent) & R_2 (obtained by heating Au_2O_3 with its decomposing agent & then excluding Au from the product). Solvents & decomposing agents of (a), (b) & (d) are Tsubaki oil, oleic acid & olive oil respectively.

第2圖は測定結果を示すものにして、同圖 (a), (d), (b) は夫々椿油, オリーブ油, オレイン酸を溶媒とし、これに (R_1) 及び (R_2) を溶解した場合の濃度と比粘度との關係を表はす。 (R_1) に就ては (a), (b), (d) の各場合濃度の増加と比粘度の上昇との關係は直線的である。 (R_2) に就ては (b) の場合のみ (R_1) と同様の關係が認められ、(a), (d) の場合は濃度増加に伴ふ比粘度の上昇は殆んど認められない。然し何れの場合に於ても一貫して (R_1) の濃度増加による比粘度上昇率は (R_2) のそれに比して大であると云ふことは云へる。此の比粘度上昇率の増大は膠質金粒子の存在に起因してゐることに外ならない。

(R_1) の一定量を灼熱分解して後に残る金を秤量し、(R_1) の一定量を溶して得られたゾルの單位容積中の金の總量を決定し、此の金含有量とこれに伴ふ粘度上昇との關係を第2圖より求めて圖示したのが第3圖である。

第3圖からゾル中の金の濃度とこれによる比粘度上昇との關係は、何れも直線的であることが解る。疎液膠質に関する Einstein の粘度式⁸⁾に依れば

$$\eta = \eta_0 (1 + 2.5\phi) \quad (6)$$

にして、やはりゾルの濃度 ϕ と比粘度 η との關係は直線的である。若々の場合を Einstein の式に對應させるため、

$$\eta = \eta_0 (1 + K\phi) \quad (7)$$

とし、第3圖より (7) 式の ϕ の係数 K を求めてみ

Table 6.

酸化金分解剤	K の 値
椿 油	452
オレイン酸	348
オリーブ油	468

8) Einstein, *Ann. Physik*, 19, 289 (1906); 34, 541 (1911).

れば第6表に示す通りである。

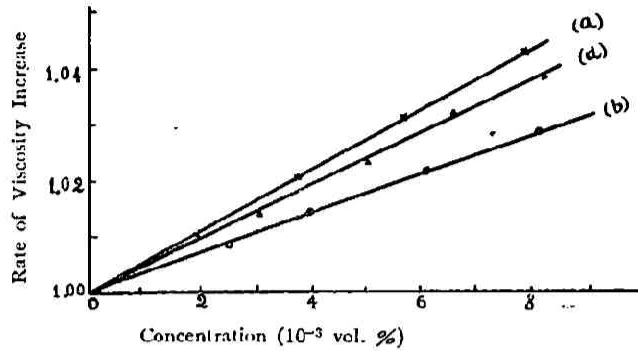


Fig. 3. Viscosity increment for gold content of sols, whose dispersing media are Tsubaki oil (a), oleic acid (b) & olive oil (d), obtained from different decomposing agents of auric oxide, (a), (b) & (d).

第6表の K の値は Einstein の式の ϕ の係数 2.5 に比較して甚だ大である。

R₁ を椿油、オレイン酸、オリーブ油の如き組成複雑な、しかも有極性溶媒に溶解させる代りに組成簡単な無極性溶媒たるベンゾールに溶解させた時(茲では酸化金の分解剤として、オリーブ油の代りにパルミチン酸を用いた)のゾルに就きⅡの3に於けると同様にして粘度を測定し、ゾルの濃度と比粘度との関係を求めれば第4圖の如くである。此の結果よりベンゾール

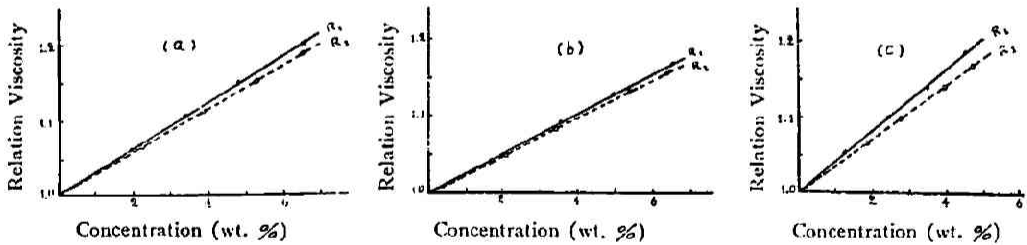


Fig. 4. Viscosity & concentration of the benzene solutions whose solutes are R₁ & R₂ same as Fig. 2. Decompositiog agents of (a), (b) & (c) are Tsubaki oil, oleic acid & palmitic acid respectively.

ゾルの金含量の増加に伴ふ比粘度上昇の関係を求め図示したのが第5圖である。此の場合も濃度と比粘度との関係は直線的にして、次の(8)式の如く表はされる

$$\eta = \eta_0 (1 + k'\phi) \tag{8}$$

第5圖より(8)式の ϕ の係数 k' の値を求めれば第7表の如くである。

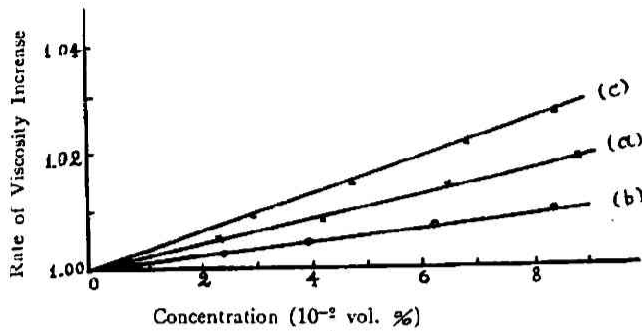


Fig. 5. Viscosity increment for gold content of benzene sols, obtained from different decomposing agents of auric oxide, Tsubaki oil, (a), oleic acid (b) & palmitic acid (c).

Table 7.

酸化金分解剤	K' の値
椿油	162
オレイン酸	116
パルミチン酸	375

溶媒が複雑な有極性の場合(第6表)よりも簡単な無極性の場合(第7表)の方が、 ϕ の係数は明らかに小である。此の ϕ の係数の低下は確かに溶媒和の減少に基因してゐるものと思はれる。斯く溶媒を變換することによつて ϕ の係数が低下してもなほ2.5に比較しては遙かに大である。此の點からみて吾々の化學反應法にて得られた金オルガノゾルは Einstein 式の略々適用される疎媒性ヒドロゾルとは全く趣の異つたものであると考へられる。

3. 金オルガノゾル粒子の電荷とその安定性

吾々の金オルガノゾルはその生成の過程から見て、保護膠質を加へた金ヒドロゾルに對應する。此のオルガノゾル粒子が電荷を有するや否や、有するものとすればどれ位の大きさか、又此の電荷がゾルの安定性とどんな關係にあるかを調べてみた。

分散媒の組成を單一且つ簡單ならしめ、ゾル相互の比較を容易ならしめるために油脂及び高級脂肪酸、何れをもよく溶かすベンゾールを分散媒とし、酸化金を油脂或は高級脂肪酸と共に加熱分解したものをベンゾールに溶して得られるゾルに就て實驗した。

10 mg の酸化金を 40 mg の高級脂肪酸又は油脂と混じて 110°C に 20 分間加熱し、これを熱い間に 10 c.c. のベンゾールに溶かし、しばらく放冷したる後便質濾紙にて粗粒を濾別して使用に供した。電極は白金板を用ひ 500 ボルト/極の電場を 5 時間作用させた場合、各ゾルに就て極板の重量増加を測定した。その結果は第 8 表に示す。

油脂 (S) を使つて酸化金を分解し、これをベンゾールに溶して得られるゾルに就ては、500 ボルト/極の電場を數時間作用させても、第 6 圖 (a) に示すが如く極板に粒子の電着した模様は認められない位微小であり、電荷の正負も判然としてゐない。第 6 圖 (b) は比較のために酸化金を高級脂肪酸 (U) で分解した金ベンゾールゾルに 500 ボルト/極の電場を數時間作用させると粒子電着の様子が明らかに陰(左)陽(右)兩極板で異なるのを示したものである。

Table 8.*

酸化金分解剤	ゾルの濃度(%)	極板の増量 (mg)	
(U) {	セロチン酸	0.11	(-) 0.1
	ステアリン酸	0.10	(-) 0.4, (+) 0.1
	パルミチン酸	0.10	(-) 0.5
	ミリスチン酸	0.09	(-) 0.4
	オレイン酸	0.08	(-) 0.5, (+) 0.3
(S) {	椿油	0.12	
	菜種油	0.08	
	オリーブ油	0.09	
	大豆油	0.10	
	亜麻仁油	0.11	

* (-)は陰極を, (+)は陽極を表はす.



Fig. 6. Photographs of electrodes showing charge magnitude of gold benzene sol particles obtained by using Tsubaki oil (a) & palmitic acid (b) as decomposing agents of auric oxide, in a fall of electric potential 500 V/cm.

電荷を有するゾル粒子に就き顕微鏡法によつて測定した粒子の泳動速度は、電圧の勾配 1 ボルト/センチに付 $1.0 \cdot 10^{-5}$ センチ/秒程であり、これは Burton がマロン酸エステルに金を電気分散法によつて分散させたオルガノゾルに就てその粒子の泳動速度を測定した値 $1.4 \cdot 10^{-5}$ センチ/秒に略々匹敵する値であるが、一般のヒドロゾルに較べては遙かに小なる値である。

電荷を有するものと然らざるものとは安定性にどんな差異があるかを見んがため、ゾル生成後時間の経過と共にゾル中の金の濃度の減少の仕方を比較してみた結果を第 7 圖に示す。

第 7 圖から解る如く一般に電場を掛けた場合極板に電着し難い粒子を多く含むゾルの方が、然らざるものより時間の経過と共にゾルの濃度の減少の仕方が少い。換言すれば安定性が大である。此の事實は少くとも吾々の如き化学反応法で生成せしめた金オルガノゾルに於ては、ゾル粒子が電荷を有しないものの方が安定であると云ふことになる。

特別に保護膠質を加へない金ヒドロゾルは疎液性にして、此種ゾルの安定性に於てゾル粒子の電荷は重要な因子である。又保護膠質を添加すれば疎液性の金ヒドロゾル粒子が親液膠質粒子で覆はれ、此の場合のゾルの安定性は親液膠質の安定性の問題になる。親液膠質の安定性

は膠質粒子の溶媒和と電荷とである。とにかく金ヒドロゾルに於ては、保護膠質のあるなしに拘らずゾル粒子の電荷がその安定性を支配する要素の一つであることには間違ない。然るに吾々の金オルガノゾルに於ては、ゾル粒子の電荷がその安定性に何等寄與しないのであるから、此の點は水を分散媒としたヒドロゾルと大いに異なる所である。

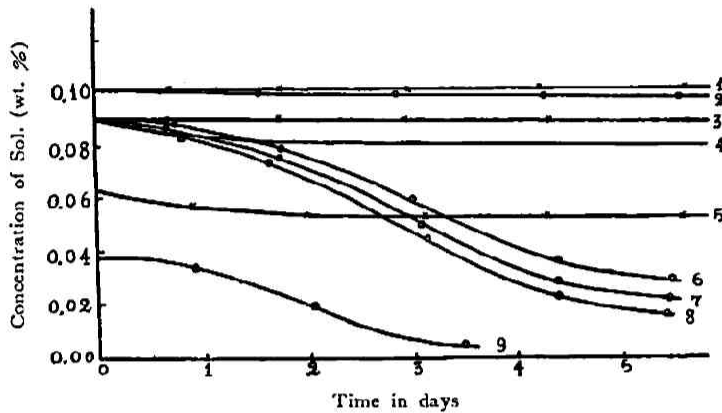


Fig. 7. Stability of gold benzene sols at 30°C, obtained from different decomposing agents of auric oxide.

1.	Decomposing agent of Au ₂ O ₃	Tsubaki oil.
2.	"	Cerotic acid.
3.	"	Olive oil.
4.	"	Soja bean oil.
5.	"	Linseed oil.
6.	"	Myristic acid.
7.	"	Palmitic acid.
8.	"	Stearic acid.
9.	"	Oleic acid.

吾々のオルガノゾルとその生成法が最も近似してゐると考へられる松本、岩井兩氏等⁹⁾の鹽素化油と酸化銀との反應によつて得られる銀オルガノゾル粒子が電荷を有しない事實は、吾々の金オルガノゾルと一致してゐる。

又ベンゼンやトルエン揮發油等の如き極性小なる有機溶媒中に金屬を電氣分散法、化學反應法などによつて分散させた金屬オルガノゾル¹⁰⁾は安定性が餘りよくないので、彈性ゴムの如きものを安定劑として添加するとゾル粒子の電荷が認められなくなると云ふ。

又一方流動パラフィンなどに金屬を蒸氣凝縮法によつて分散させたもの³⁾は電荷を有し、そ

9) 松本常太郎、岩井信次、工業化學雜誌, 43, 27, 29 (昭15).

10) F. Euers, *Kolloid-Z.*, 36, 206 (1925).

F. Haurowitz, *Kolloid-Z.*, 40, 139 (1926).

の安定性は満足すべきものでない。

以上の如き諸事實から金属オルガノゾル粒子が電荷を有することは、粒子の凝析に対する保護作用が完全に行はれてゐないことを示してゐるものと解される。

4. 金オルガノゾルに対する添加物の影響

酸化金を油脂或は高級脂肪酸と共に加熱分解せしめ、これをベンゾールの他、四鹽化炭素、ヘキサン、クロホルム、エーテル等の極性小なる有機溶媒に溶せば、此等溶剤を分散媒とし最初の酸化金分解剤及びこれと酸化金との反応生成體に保護された、赤色金オルガノゾルが得られる。斯かる系のオルガノゾルに如何なる物質を添加すれば、その安定性が阻害されるか、添加した物質に対するゾルの舉動からオルガノゾル粒子の安定性を検討することにした。

先づ第2表に於けるオルガノゾル生成能なき物質を添加してみた。その中で特に鋭敏な作用を呈したものは蟻酸酢酸の如き低級脂肪酸であり、これ以外のものではその添加量数%以下では作用が認められなかつた。

醋酸、蟻酸の外に鹽酸、硫酸、硝酸等の無機酸も亦作用が強烈であつた。

アルカリ並に種々の鹽類は、水溶液の形では作用が顯著でないが、アルコール溶液にして始めて著しくなる。

オルガノゾルに微量添加して鋭敏な安定性阻害作用を呈する物質を凝析剤と呼ぶことにする。

酸化金を5倍量の椿油で分解し、これをベンゾールに溶した赤色金オルガノゾル(濃度0.04%)に對し、種々の凝析剤¹¹⁾が數分間以内にゾルを赤→紫ならしめるに要する最小添加量(凝析價)を示せば次の如くである。

Table 9.

凝 析 價	凝 析 劑	凝 析 劑	凝 析 價
蟻 酸	20.0 ミリモル/立	AgNO ₃ (アルコール溶液)	—
醋 酸	30.0	COCl ₂ ()	8.0
鹽 酸(水溶液)	6.0	NiCl ₂ ()	8.4
硝 酸()	6.1	CuCl ₂ ()	6.0
硫 酸()	4.9	FeCl ₃ ()	5.0
アムモニア()	228.0	KJ ()	4.7
苛性曹達(アルコール溶液)	16.6	ZnCl ₂ ()	—
苛性加里()	15.0	HgCl ₂ ()	—
鹽化カルシウム()	5.5	NaCl ()	—
鹽化アルミニウム()	4.5	KCl ()	—

11) 蟻酸、醋酸は Table 2 に挙げしものと同一物を、鹽酸、硝酸、硫酸、アムモニア、苛性曹達、苛性加里は分析用のものを、無機の鹽類は市販品を精製再結晶せるものを使用せり。

凝析現象の機作を考察してみることにする。

電荷を有する粒子を多く含み、不安定なるゾルと、電荷を有する粒子を微量にしか含まぬ、安定なるゾルとでは同一凝析剤に對してどんな差異があるかを示したのが第10表である。

Table 10.

	酸化金オリーブ油分解 ベンゾールゾル	酸化金パルミチン酸分解 ベンゾールゾル
CaCl ₂	3.0 ミリモル/立	1.0 ミリモル/立
NiCl ₂	6.0 *	3.0 *

第10表から解る如く不安定なるゾルは凝析剤に對しても敏感である。

醋酸、蟻酸の如き溶液の形にせず、そのまゝ作用する凝析剤を凝析の不完全に起る程度に添加して電場を適用してみると、ゾルに凝析剤を加へないで電場を適用した場合よりもゾル粒子が電着され易く、特に電荷を有するゾル粒子を多く含むゾル、例へば酸化金の分解剤としてパルミチン酸を用いた金ベンゾールゾルに於ては、第11表の如く凝析剤を添加したゾルの方が然らざる場合よりも電着粒子中の金に附着せる有機物の量が少い。

Table 11.

	最初より5時間後 の極板重量増加率	電着粒子中の金 と有機物との比
凝析剤添加ゾル	0.055%	3 : 1
凝析剤無添加ゾル	0.035%	3 : 2

第11表の結果を見ると、金オルガノゾルに對する蟻酸、醋酸の如き低級脂肪酸の凝析作用は此等低級酸の金に對する選擇的吸着と關聯した現象と解される。

無機酸の金オルガノゾルに對する凝析作用は、上述の選擇的吸着の蓋然性の他に強酸、特に硝酸、硫酸等に於ては有機物質の化學的變化の可能性をも考慮しなければならない。

水溶液のまゝでは殆んど凝析作用の認められないアルカリ、並に多くの鹽類も酒精溶液にして始めて凝析作用が著しくなるのは何故であらうか。此等のアルコール溶液をベンゾールに添加してみると白濁する。そして最も強くベンゾールを白濁さすに要するアルカリ、並に鹽類の最低濃度とそれらの金ベンゾールゾルに對する凝析價とは略々一致してゐる。そこで鹽類並にアルカリの酒精溶液をベンゾールゾルに添加すれば、酒精はベンゾールによく溶けるが溶質たるアルカリ、並に鹽類はベンゾールに對する溶解度減少の結果、溶質のベンゾールゾルが生成し、此の新生コロイド粒子に金膠質粒子が吸着されるものと考へられる。若し此の推定が事實に近いとすれば、最初から酒精に溶け難い鹽類 (NaCl, KCl 等) や酒精溶液をベンゾールに加へても直ぐ白濁しない鹽 (HgCl₂) に凝析作用が認め難いのは當然である。

次に溶媒に混和した水や酒精はどんな役割をしてゐるであらうか、ベンゾールに蒸留水を添加して加熱放冷すれば白濁する。同様の操作を金ベンゾールゾルに施しても、白濁するが凝析現象は見られない。そのみならず酒精溶液にして顕著な凝析作用をする鹽類も脱水が不完全であつたり、含水のアルコールを使つたりすると凝析現象が不明確になる。斯様な事實は水が凝析現象に重要な働きをしてゐないと云ふよりも、寧ろ凝析現象の發現を阻害してゐるものとも見做される。アルコールに就ては、之のみにて數%以上も金ベンゾールゾルに添加すれば凝析現象が見られる。しかも此の場合アルコールはベンゾールとよく混合し白濁しない。此の際の凝析現象も蟻酸、醋酸の場合と同様。アルコール分子の金粒子への選擇的吸着が蟻酸、醋酸程強くはないが、起ることが凝析の原因と考へられる。

IV. 總 括

- 1) 油脂、有機酸、アルコール、アルデヒド、ケトン、エーテル、炭化水素並にそのハロゲン、ニトロ、アミノ誘導體等五十餘種の有機分散媒に就き、化學反應法による金オルガノゾルの製造法に従つて膠質金生成能を調べた。
- 2) 赤色金膠質生成能の大なる分散媒は油脂及び高級脂肪酸にして兩方とも還元力の弱い方が、又高級脂肪酸は分子量の大なるものの方がより濃厚なゾルを與へる。
- 3) 膠質金生成の過程は單なる酸化金の熱分解のみではなく、有機分散媒との間の化學反應を伴つてゐる。此の反應の機作を推定した。
- 4) 赤色金膠質粒子は限外顯微鏡下に存在が確認され、その大きさは粒子を球と假定して直徑が約 $30 \mu\mu$ 程度である。
- 5) Ostwald 粘度計を使用してゾルの粘度を測定し、濃度と比粘度の關係を見れば直線的で、しかも此の直線の勾配は此のゾルが普通の疎媒性ヒドロゾルとは極の異なるものであることを示してゐる。
- 6) 赤色金オルガノゾル粒子をベンゾール中に浮遊せしめ、これに 500 ボルト/極の電場を掛けても、極板に電着しないものを多く含むゾル程安定性がよい。電氣泳動を示すものは電圧の勾配 1 ボルト/極に付き、その泳動速度が $1 \cdot 10^{-5}$ 極/秒である。
- 7) ベンゾール中に浮遊せしめた、赤色金オルガノゾル粒子は低級脂肪酸、無機酸及びアルカリ並に鹽類のアルコール溶液の微量の添加によつて凝析現象を表はす。此の際の凝析の機作を考察してみた。

本研究を行ふに當つて終始御懇篤なる御指導と御鞭撻とを賜つた 堀場教授に深甚の謝意を表す。又有益なる助言を與へられた李助教授並に後藤助教授にも厚く感謝する。

STUDIES ON ORGANOSOLS. (I)

Gold Organosols obtained by a Chemical Method.

By ITSURO YAMAKITA.

(Abstract)

The principle of the method of manufacturing metallic organosols invented in the author's laboratory about ten years ago is to disperse various noble metals as colloidal particles in fats and oils by heating them with metallic oxides. The applicability of this method in the case of gold organosols was examined in organic media, such as fatty acids, alcohols, ether, aldehyde, ketone, hydrocarbons and their derivatives besides fats and oils.

The finely dispersed gold organosols with red tint are formed when higher fatty acids as well as fats and oils having a mild reactivity against the auric oxide are used as the decomposing agents. (Table 2).

The process of this colloidal gold formation is not a thermal decomposition of the oxide alone, but is accompanied by the reaction between the oxide and the organic compound with elimination of water and carbon dioxide.

The average size of particles of the finely dispersed sols determined by the immersion ultramicroscope is about 30μ in diameter assuming that they are spherical. (Table 4)

The relation between the viscosity and the concentration of the sols with finely dispersed particles is linear and the increment of the viscosity for the concentration is much higher than that of the common lyophobic hydrosols (Fig. 3 and Fig. 5).

In order to compare the stability of the colloidal gold micells in benzene obtained by heating auric oxide with mildly reactive vegetable oils (s) and higher fatty acids (u), the rate of decrease of gold content of the benzene sols in course of time was measured, and the micells of the sols from (s) were found to be more stable than those from (u). Under the influence of a fall of potential 500 V/c.m., the unstable gold benzene sol micells migrate with the velocity of $5.0 \cdot 10^{-3}$ cm/sec., while the stable ones have no perceptible velocity under the same condition (Fig. 6 and Fig. 7). The stability of the gold organosols obtained by the method of the author's laboratory is entirely different from that of metallic hydrosols in view point of ζ potential.

The organosol micells suspended in benzene are coagulated by the addition of small amount of lower fatty acids, inorganic acids and the alcoholic solutions of alkali and various inorganic salts. Of these coagulation effects, that by acids may be chiefly due to the selective adsorptions of acids on gold and that by the alcoholic solutions to the adsorption of gold sol

micells on benzene sol particles of alkali and salts newly formed in consequence of their solubility decrease. Unstable sol micells are more sensitive to the above coagulating agents than stable ones. (Table 10).

*Institute for Chemical Research,
Kyoto Imperial University.*

(Feb. 20, 1943)