

金オルガノゾルに関する研究

堀 場 研 究 室

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き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が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ま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。こゝでは金オルガノゾルに就て述べる。

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砕法¹⁾、電氣分散

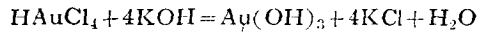
1) „P. P. von Weimarn, „Grundzüge der Dispersoidchemie“ (1911) 82.

法²⁾、金屬蒸氣凝縮法³⁾、及び化學反應法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⁾は化學反應法に屬する。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屬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続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乾燥すれば褐色の金屬光澤ある塊狀物質となる。乾燥日数を異にせるものに付き、熱分解してその組成を検討すれば第1表に示す如くである。

Table 1.

乾 燥 日 数	1	2	4	7
試 料 の 量	0.1075	0.1075	0.1715	0.1170
灼 熱 損 全 量	20.93%	18.6%	16.9%	10.63%
放 出 水 分 (CaCl_2 管 吸 收)	10.83%	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も確かめてみた。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

2) Snedberg, "Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe" (Dresden u. Leipzig, 1922) 476.

3) 鳥養利三郎, 山口次郎, 電氣學會雜誌, 60, 381 (昭15), 62, 285 (昭17).

4) Hatschek u. Thorne, Kolloid-Z., 10, 139 (1926).

5) 堀場信吉, 小田切瑞穂, 物理化學の進歩 8, 附録 23 (昭7).

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矢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} 0.935, 酸價 2.1, 鹼化價 141, 沃素價 172.3	赤紫	暗赤	帶黑赤紫	0.12
桐 油	〃	D_4^{20} 0.936, 酸價 2.3, 鹼化價 193, 沃素價 163.5	赤紫	暗赤	帶黑赤紫	0.11
大 豆 油	〃	D_4^{20} 0.925, 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} 0.94, 酸價 2.5, 鹼化價 195, 沃素價 109		紫	赤	0.11
胡 麻 油	〃	D_4^{20} 0.921, 酸價 2.0, 鹼化價 190, 沃素價 108.4		紫	赤	0.20
菜 種 油	〃	D_4^{20} 0.915, 酸價 2.2, 鹼化價 175, 沃素價 102.3		紫	赤	0.15
オ リ ー プ 油	〃	D_4^{20} 0.917, 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} 0.945, 酸價 2.6, 鹼化價 199, 沃素價 101.3		紫	赤	0.25
椿 油	〃	D_4^{20} 0.916, 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} 0.90, 酸價 2.7, 鹼化價 184.3, 沃素價 84.0		淡紅		0.97
蠟 油	〃	D_4^{20} 0.934, 酸價 3.8, 鹼化價 195, 沃素價 184	紫	褐赤		0.01
肝 油	〃	D_4^{20} 0.922, 酸價 2.4, 鹼化價 184, 沃素價 152.5	赤	黄褐		0.02
蜜 臘	70°C に熔融して固形物を除去す	D_4^{20} 0.967, 酸價 2.6, 鹼化價 200, 沃素價 4.5			赤	0.16
牛 脂	〃	D_4^{20} 0.944, 酸價 3.0, 鹼化價 193, 沃素價 43	紫	赤		0.15
豚 脂	〃	D_4^{20} 0.861, 酸價 2.4, 鹼化價 122, 沃素價 53	紫	赤紫		0.10
羊 毛 脂	〃	D_4^{20} 0.955, 酸價 0.5, 鹼化價 106, 沃素價 22		紫	赤	0.20
カ 、 オ 脂	〃	D_4^{20} 0.950, 酸價 1.5, 鹼化價 191, 沃素價 35.5		紫	赤	0.15
醋酸n-アミール	E. Merck 最純品	沸點 148°C, D_4^{20} 0.879		青		
セロチン酸	蜜臘より酒精にて抽出鉛鹽として精製醋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
バルミチン酸	〃	融點 62.5°C, D_4^{20} 0.852		〃	〃	0.15
ミリスチン酸	〃	融點 53.5°C, D_4^{20} 0.862		〃	〃	0.13
カプリン酸	〃	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} 0.9290		〃	〃	0.004

山北：金オルガノゾルに関する研究

n-バレリアン酸	〃	沸點 186°C, D_4^{20} 0.942	褐赤	微赤紫		
酯 酸	局方水醋酸を凍結蒸溜(117~99°C at 760mm)す	融點 17°C D_4^{20} 1.047	〃	〃		
蟻 酸	精製せる蟻酸鹽を116°Cに保つて H_2S 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(230~30°C at 15mm)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 15mm)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(226~50°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(155~520°C at 760mm)す	D_4^{20} 0.861		淡赤		0.01
白色ワゼリン	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 330~600°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		〃	〃	
ベンゼール	濃硫酸處理水洗 $CaCl_2$ 脱水油結 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(182~60°C at 760 mm)	融點 -6°C, D_4^{20} 1.0254		黒紫		
ニトロベンゼール	アルカリ並に水にて洗滌蒸溜(205~100°C at 760mm)	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 76.5°C, D_4^{20} 1.593		黒褐		
クロホルム	〃	沸點 61~20°C, D_4^{20} 1.498		〃		
石炭酸	E. Merck 最純品を減壓蒸溜(82~920°C at 25mm)	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(16~70°C at 10mm)	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(187~150°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(130~20°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(96~60°C at 760mm)	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		
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		
チユナルエーテル	〃	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の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、アミドヒド、エーテル及び炭化水素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、酸化金是一種の酸化剤たり得る譯である。又一方酸化金は兩性酸化物として酸或は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、又酸性或は鹽基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表に於て酸性でもなく、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も膠質金が得られ難い點からみて酸化金と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のが、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。酸化金との反應が如何に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の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。有機分散媒の分子量が大きくて分子が多少とも極性と有してゐることは、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應性を有することは、金膠質の生成に好都合であるものと思はれる。

3. 膠質金生成の際の化學變化

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應が期待されるので、此の反應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)の割合に混じて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

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

屬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、金屬金を取り出してこれに附着せる有機物を出来るだけ溶出せしめ、溶劑を揮發し去りたるものの酸價鹼化價沃素價 (Wivs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)→53.9	(198.9)→221.17 11.2%増	(218.39)→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⁾	20.2%減 81.55→64.97	9.05%減 90.9→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 (加里球吸収) H ₂ O (CaCl ₂ 管吸収)	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収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らうか、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。然らばパルミチン酸と酸化金との反應如何と云ふことになる。パルミチン酸が酸化金に最も侵され易い箇所は、その分子構造から見て —COOH 及びそれに隣る C—H 結鎖である。吾々は此の場合反應生成體のヒドロキシル價の微小なる點より —COH の存在は殆んど無視出来るし、又エステル價の微小なる點よりラク톤の生成は大して問題にならず、結局變化の最も著しい酸價の増加、CO₂ 及び H₂O の放出、反應生成體の融點がパルミチン酸の融點: 62°C より 1—2°C 低

7) 酸化金を加へない場合の全氣酸化の影響を見るに椿油、油酸夫々 0.3%, 2.1%沃素價減少を示せり。

下してゐる點、並に沃素價の不変にして0なる點等を考慮に入れてパルミチン酸と酸化金との主反應は次の如くであると考へる。酸化金はパルミチン酸と反應してパルミチン酸よりも低級の飽和脂肪酸を生成し、同時に CO_2 と H_2O とを放出し自身は金屬金に還元される。

そこでオレイン酸と酸化金との反應に於ては、パルミチン酸の場合と同様の型式の反應(甲)の他になほオレイン酸の二重結合に酸素が添加するが如き型式の反應(乙)が起り、茲に生成した二重結合酸素附加生成體は酸素の附加した部分より切れて低級酸を生ずるものと考へられる。沃素價減少率や CO_2 の放出量からみれば、二重結合に酸化金の酸素が附加する型式の反應の方がパルミチン酸の場合と類似の型式の反應よりも優勢であることになる。オレイン酸の一つの分子内で此等兩種の型式の反應が同時に起る可能性もある。何れにしてもオレイン酸の二重結合に酸素の附加する型式の反應(乙)が起り、酸素附加部分より結鎖が切れると分子の長さは殆んど半分となり金膠質生成能が低下することは實際二重結合なきパルミチン酸の場合には(甲)なる型式の反應のみ可能であり、二重結合を有し、(甲)及び(乙)兩型式の反應の可能なるオレイン酸の場合よりも濃厚なるゾルが得られてゐる點からみても明らかである。

椿油の場合に於ても CO_2 の放出がかなりの程度に認められるのは、最初から油の中に含まれてゐる微量の遊離酸、他て大部分はトリオレインの不飽和部分に酸化金の酸素が附加し、その部分から結鎖が切れて生成した酸と未反應の酸化金との反應がパルミチン酸の場合と類似の型式で起つてゐるものと解される。

以上の考察に示したやうな型式で酸化金と有機物質とが反應するものとせば、反應に與るべき有機物質の量は實際加へた量の數分の一以下でよいことになる。然し斯かる少量の有機物を以てしては、酸化金を金に還元することは出來ても、膠質金の生成は極めて少量で大部分が金屬金の粗粒となつて析出する、此の點から反應には關與しない有機物質も膠質金生成に有効に働いてゐると見るべきである。

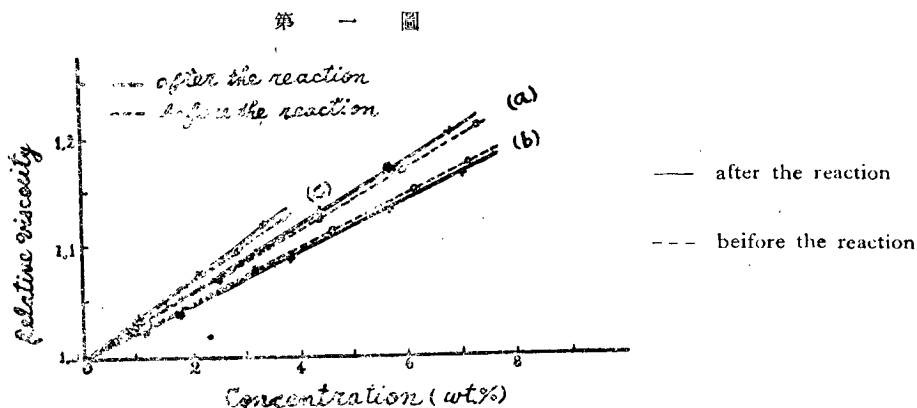


Fig. 1. Relation between viscosity & concentration of benzene solutions of Tsubaki oil (a), oleic acid (b) & palmitic acid (c) before & after their reaction with Au_2O_3 .

これ迄は酸化金と有機物質との反應に於て、主として有機物質の分子量減少の推定を以て問題を説明しようとして來たのであるが、有機物質の分子量増大の可能性もない譯ではない。そこで此の可能性並に上述の推定の當否を検するため、有機物質の酸化金との反應前後に於けるベンゾール溶液の 11.5°C に於ける粘度を測定することにしたのである。

第1圖 (a), (b), (c) は夫々椿油油酸及びパルミチン酸に関する測定結果を圖示したものである。各場合、反應前に於けるものゝベンゾール溶液の比粘度を η 、反應後に於けるものゝベンゾール溶液の比粘度を η' とし、此等比粘度 η , η' と溶質の濃度 ϕ との關係を見れば

$$\eta = 1 + k\phi \quad (4) \text{ 反應前}$$

$$\eta' = 1 + k'\phi' \quad (5) \text{ 反應後}$$

の如く直線的にして、各場合の k , k' の値を示せば第4表の如くである。

Table 4.

	椿油	オレイン酸	パルミチン酸
k	2.9	2.4	3.6
k'	2.8	2.5	3.5

第4表より明らかなる如く、椿油、オレイン酸、及びパルミチン酸の場合、何れも ϕ の係数 k と k' との値に大差なく、従つて η と η' との差は ϕ の同じ値に對して極めて微小であるが、椿油パルミチン酸の場合は $\eta > \eta'$ にして、反應生成體の分子量減少の推定と矛盾しないのに反し、オレイン酸の場合には $\eta < \eta'$ にして反應生成體の分子量増加を認めねばならない。酸化金との反應生成體は椿油パルミチン酸より得られるものに於て、外觀上何等變化が認められないが、油酸より得られるものに於ては著しく着色してゐる點より見て、酸素吸收體が完全に分解せずに残つてゐるのに基因するものと思はれる。

Ⅲ 金オルガノゾルの性質

1. 金オルガノゾル粒子の大きさ

酸化金を油脂又は高級脂肪酸で加熱分解して得られる赤色ゾルは極めて安定なるも、赤紫色のものは少々不安定にして、青色のものは直ぐ沈降する。第2表のゾル生成能小なる分散媒は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顯微鏡下に窺へば、無數に活潑なるブラウン運動とする粒子が認められる。酸化金を夫々重量にて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、細隙限外顯微鏡下にゾルの單位容積中の粒子數を觀測し、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、粒子の半径を 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。ゾルの単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 はゾルの単位容積中の金の含量である。従つて (4) 式より

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

ゾルの単位容積中の金の含量 c が既知であり、金の密度 ρ も解つてをれば単位容積中の粒子数 n を求めることによつて (5) 式から粒子の半径 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%	0.0035%
308 μ s 中の粒子数 (70回測定平均)	29.8	25.0	43.7	26.5
単位容積中の粒子数 (n)	$9.68 \cdot 10^{10}$	$8.33 \cdot 10^{10}$	$1.42 \cdot 10^{11}$	$8.60 \cdot 10^{10}$
粒子の半径 (r) μ .	14.2	15.0	14.7	15.3

2. 金オルガノゾルの粘度

當研究室の化学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剤とし、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。

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、の場合濃度の増加と比粘度の上昇との關係は直線的で

第 二 圖

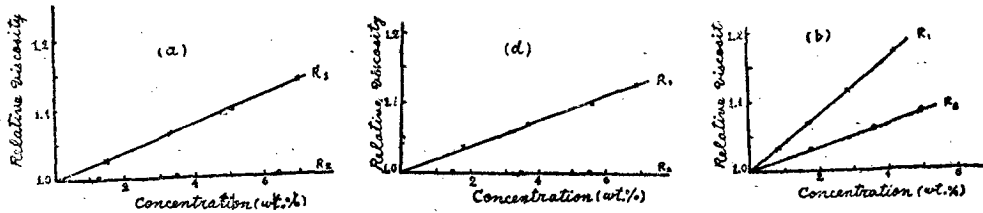


Fig. 2. Viscosity & concentration of the solutions whose solutes are (obtained by heating Au_2O_3 with its decomposing agent) & R_2 (obtained by heating Au_2O_3 with its decomposing agent & then excluding Au from the product). Solvents & decomposing agents of (a), (b) & (d) are Tsubaki oil, oleic acid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

ある。(R₂)に就ては(b)の場合のみ(R₁)と同様の関係が認められ、(a)、(b)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(R₁)の濃度増加による比粘度上昇率は(R₂)のそれに比して大であることを云ふことは云へる。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。

(R₁)の一定量を灼熱分解して後に残る金を秤量し、(R₁)の一定量を溶して得られたゾルの単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関係を第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関係は、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 との関係は直線的である。吾々の場合を 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 の系数 K を求めてみれば第6表で示す通りである。

第6表の k の値は Einstein の式の ϕ の系数 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ゼンに溶解させた時(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ひた)のゾルに就きⅡの3に於けると同様にして粘度を測

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).

第 三 圖

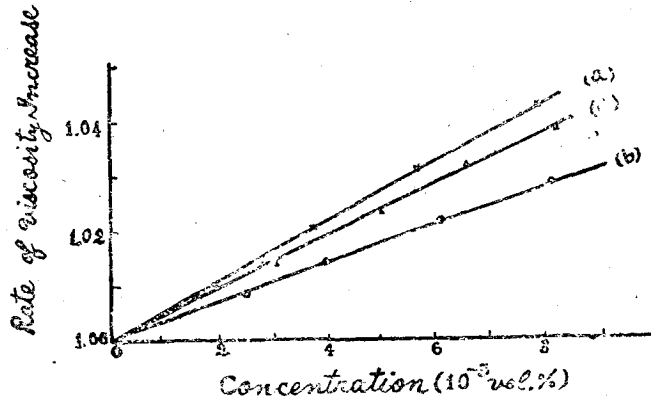


Fig. 3. Viscosity increment for Gold content of sols, whose dispersing media are Tsubaki oil (a), oleic acid (b) & olive oil (d), obtained from different decomposing agents of Aurie oxide (a), (b)& (d).

第 四 圖

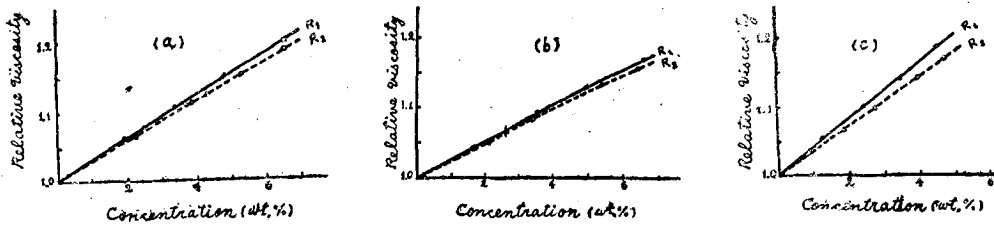


Fig. 4. Viscosity & concentraton of the benzene solutions whose solutes R_1 & R_2 are same as Fig. 2. Decompositiog agents of (a), (b) & (c) are Tsubaki oil, oleic acid & palmitic acid respectively.

定し、ゾルの濃度と比粘度との關係を求むれば第4圖の如くである。此の結果よりベンゾールゾルの金含量の増加に伴ふ比粘度上昇の關係を求め圖示したのが第5圖である。此の場合も濃度と比粘度との關係は直線的にして、次の(8)式の如く表はされる

$$\eta = \eta_0 (1 + k' \phi) \quad (8)$$

第5圖より(8)式の ϕ の係數 k' の値を求むれば第7表の如くである。

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

第五圖

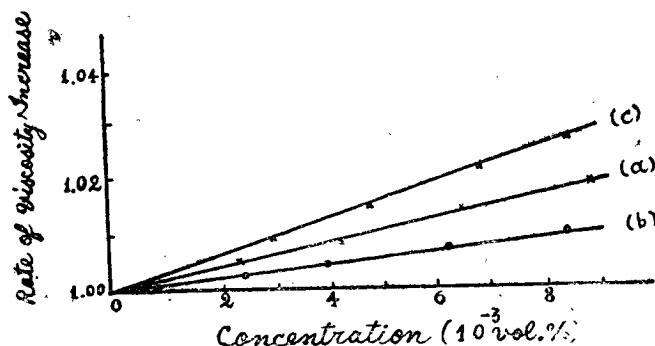


Fig. 5. Viscosity increment for gold content of benzene sols, obtained from different decomposing agents of Auric oxide
Tsubaki oil, (a), oleic acid (b) & palmitic acid (c).

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 の系数は明らかに小である。此の ϕ の系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 の系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ゼールを分散媒とし、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ゼールに溶して得られるゾルに就て實驗した。

10mgの酸化金を40mg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10 c. c. のベンゼールに溶かし、しばらく放冷したる後硬質濾紙にて粗粒を濾別して使用供した。電極は白金板を用ひ500ボルト/厘の電場を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。

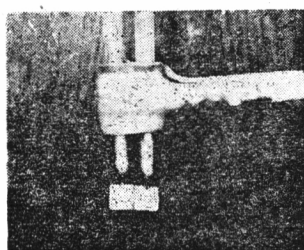
油脂(S)を使つて酸化金を分解し、これをベンゼールに溶して得られるゾルに就ては、500ボルト/厘の電場を數時間作用させても、第6圖(a)に示すが如く極板に粒子の電着した模様が認められない位微小であり、電荷の正負も判然としてゐない。第6圖(b)は比較のために酸化金を高級脂肪酸(U)で分解した金ベンゼールゾルに500ボルト/厘の電場を數時間作用させ

ると粒子電着の模様が見らるに陰（左）陽（右）兩極板で異なるのを示したものである。

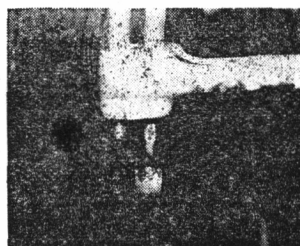
Table 8.

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
椿油	0.12	
菜種油	0.08	
(S) オリーブ油	0.09	
大豆油	0.10	
亞麻仁油	0.11	

第 六 圖



(a)



(b)

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 500V/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、電壓の勾配 1 ボルト/厘に付 $1.0 \cdot 10^{-5}$ 厘/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 $1.4 \cdot 10^{-5}$ 厘/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で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荷を有しないゾルの方が、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學反應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として、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となる。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。

第七圖

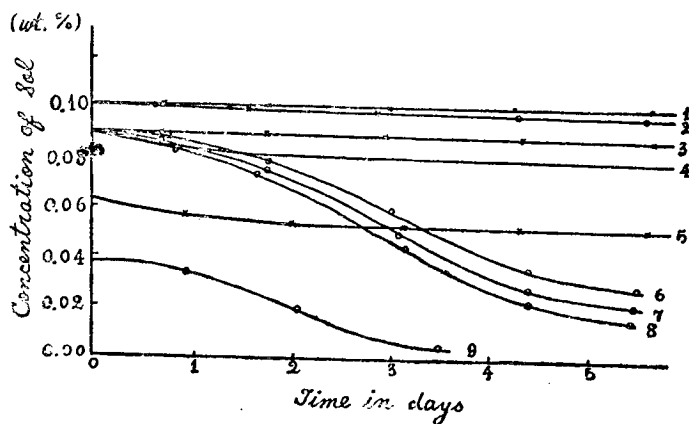


Fig. 7. Stability of gold benzene sols. at 30°C, obtained from different decomposing agents of Auric oxide

1.	Decomposing agent of Au_2O_3	Tsubaki oil.
2.	〃	Cerotic acid.
3.	〃	Olive oil.
4.	〃	Say a 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。

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

又ベンゾールやトルエン揮発油等の如く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て得られる金屬オルガノゾル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¹¹⁾は電荷を有し、そ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オルガノゾル粒子の電荷を有することは、粒子に對する保護作用に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. 金オルガノゾルに對する添加物の影響

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、此等溶劑を分散媒とし最初の酸化金分解劑及びこれと酸化金との反應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、添加した物質に對するゾルの挙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醋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數%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、アルコール用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劑と呼ぶことにする。

Table 9.

凝 析 價		凝 析 劑	凝 析 劑	凝 析 價
蟻	酸	2.0ミリモル/立	AgNO ₃ (アルコール溶液)	—
醋	酸	30.0	COCl ₂ (/)	8.9
鹽	酸(水溶液)	6.0	NiCl ₂ (/)	8.4
硝	酸(/)	6.1	CuCl ₂ (/)	6.9
硫	酸(/)	4.9	FeCl ₃ (/)	5.9
アムモニア(/)		228.9	KJ (/)	4.7
苛性曹達(アルコール溶液)		16.6	ZnCl ₂ (/)	—
苛性加里(/)		15.9	HgCl ₂ (/)	—
鹽化カルシウム(/)		5.5	NaCl (/)	—
鹽化アルミニウム(/)		4.5	KCl (/)	—

10) F. Euers, *Kolloid-Z.*, **36**, 106 (1925).

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

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、種々の凝析劑¹¹⁾が數分間以内にゾルを赤→黒ならしめるに要する最小添加量（凝析價）を示せば第九表の如くである。

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劑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劑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劑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、ゾルに凝析劑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劑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表の如く凝析劑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
凝析劑添加ゾル	0.055%	3 : 1
凝析劑無添加ゾル	0.035%	3 : 2

第8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、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¹²⁾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

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。

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 (HgCl_2) 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、ベンゾールに蒸溜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、凝析現象は見られない。そのみならず酒精溶液にして顯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並通の疎媒性ヒドロゾルとは趣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/厘の電場を掛けても、電着をしない粘子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壓の勾配 1 ボルト/厘に付き、その泳動速度が $1 \cdot 10^{-6}$ 厘/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ミセルは低級脂肪酸、無機酸及びアルカリ並に鹽類や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る。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。

(昭和17年12月)

京都帝國大學化學研究所堀場研究室