

膠質粒子の生成及構造並に 光學的異方性

今 堂 健 雄

膠質粒子の構造を論議するに當つて最も重要なことは聚合 (aggregation) の状態結晶型及形である。

聚合の状態及結晶型はX-線圖によつて研究することが出来る。是が爲に Debye-Scherrer 及 Hull の方法は普通に用ひられるものである。若し粒子が結晶からなり而もそれ等が整向 (orientate) してゐなければX-線圖ははつきりした澤山の線として表はれ、整置して居れば線の代りに澤山の暗い點として現はれる。若し粒子が無定形状 (Amorphous) であればそのX-線圖は一樣に暗くなるか又は幅廣い帶として現はれる。金及銀のゾルの粒子は結晶から成り重金属と同様の結晶型を持つ。CuO, V_2O_5 及 Fe_2O_3 の相當古いゾルの粒子についても同様のことが言へる。 $FeCl_3$ を透折して得られるゾルは主に鹽基性鹽化鐵のX-線圖を與へる。この可なり古いゾルは又 genthite $FeO(OH)$ の斜方形粒子をも含む。 Al_2O_3 , ZrO_2 , ThO_2 等の新しく作つたゾル又は硫黃, As_2S_3 の膠質溶液は無定形ゾルのX-線圖を與へる。²⁾

聚合の状態に就て結晶又は無定形の區別のみでは不充分で Friedel³⁾ が Mesomorphous と名付けた状態をも考へなければならぬ。所謂液晶 (Crystalline liquid) は最もよく知られてゐる Mesomorphous 状態のものゝ一例である。分子は明らかに一方の方向に引き伸ばされた形をして居りその軸が例へば中央の軸の回りに對稱的に並び、各分子の位置には無關係にそれ等の軸が中央の軸に平行である。又は個々の分子

(194)

(今堂健雄) 膠質粒子の生成及構造並に光學的異方性

は薄い層の形をして居りそれ等がそれらの位置の如何に拘らず軸が平行に層狀に積み重なる。この種のゾルは分子相互の間隔が一定してゐないから結晶質のゾルの如くそのX-線圖にはつきりした線は現はれて來ない。光學的方法によれば Mesomorphic 相を他の聚合の狀態から大體區別することが出来る。石鹼, lecithin, Salvarsan 及 mercuri-sulfosalicylic acid の溶液はそれ等の粒子が丁度 mesomorphic の狀態にある膠質溶液である。⁴⁾

X-線によつては粒子の形を知ること出来ないけれども或場合には是を光學的に知ることが出来る。光學的方法によつて粒子は球形であるか非球形であるかをきめることが出来る。是等二種の粒子は是を限外顯微鏡で觀測すればそれ等からの回折光線の模様が異つてゐる。球形の粒子は時間的に一樣な輝きをしてゐるが非球形(例へば棒狀のものは)きらきら明滅する輝き所謂 Scintillation を現出する。

限外顯微鏡では細長い粒子が顯微鏡の觀測面内に横はり而も粒子の長い方向と直角に光があたるときのみ是を認め得(第一圖 a)。第一

第 一 圖

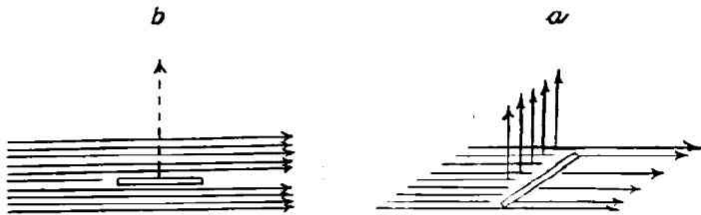


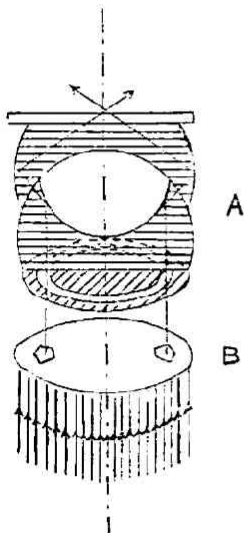
圖 b の如く粒子の長い方向に平方に光があたるとき又は粒子の長い方向が觀測面に直角にあるときには是を認め得られない。粒子は Brownian 運動をしてゐるから非球形粒子の場合には明滅する輝きを

見る。

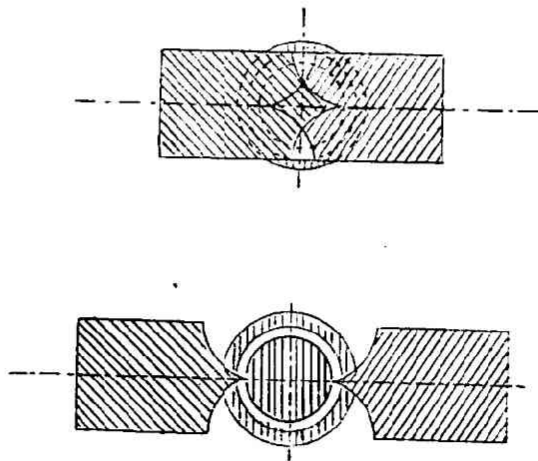
Cardioid 限外顯微鏡に或隔壁を裝置してこの効果を強めることが出来る。Siedentopf⁵⁾は1909年にAzimuth diaphragm (Azimutblende)を考案して顯微鏡の場合に使用した。後1923年にSzegevari⁶⁾は始めて是を限外顯微鏡に裝置して効果を収めた。Azimuth diaphragmを使用すれば非球形粒子について前に述べた如きScintillationの現象をよく見ることが出来る。Slit 限外顯微鏡では常に光を一定の方向から投射しその方向は不變である。是に反しcardioid 限外顯微鏡では光は凡ての方向から射入する。Azimuth diaphragmは一種の可動スリット隔壁で是をcardioid condenserに裝置すれば光を任意の方向から送ることが出来る。第二圖はその縦断面を示す。Aはcardioid condenserでBはAzimuth diaphragmである。Azimuth diaphragmはcardioid condenserの下で自由に回

轉し得從てスリットの位置を任意にきめることが出来る。スリットは握柄の螺旋によ

第 二 圖



第 三 圖



—(紹 介)—

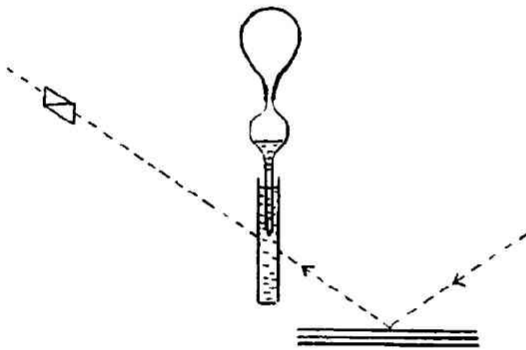
(196)

(今堂建雄) 膠質粒子の生成及構造並に光學的異方性

つて任意にその大きさを加減することが出来る。第三圖は Azimuth diaphragm の断面を示す。棒状粒子のゾルの場合にこの隔壁を用ひれば slit 限外顯微鏡を用ひるより更に明瞭に Scintillation を見ることが出来る。ゲルの場合には粒子は運動しないからこの明滅は見られない。

非球形粒子はその多くは結晶質か mesomorphous のものである。若しそれが細長いものであれば一般に重屈折性を示す結晶質に属す。是等粒子が不規律に入り亂れて居れば結局この光學的異方性は現はれない。若しこのゾルを一つの方向に流動せしめればその粘性及弾

第 四 圖

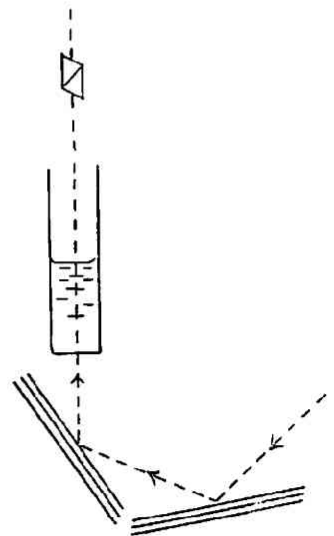


四圖)。平行壁の管の中にこの種ゾルを流して交叉 Nicol で観測すれば重屈折性を認め軸は流れの方向にある。丁度單軸結晶をその軸に平行に剥いだ薄層と同様の性質を示す。

この重屈折から膠質粒子の形を決定し得。又 Zocher は第五圖に示す如くゾルを

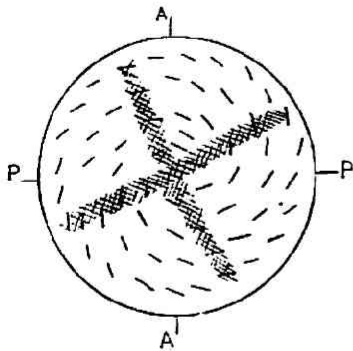
性の爲に錠子は一方向に orientate し明らかに光學的異方性を示す(第

第 五 圖



—(紹介)—

第 六 圖



圓筒に入れこの圓筒を軸の回りに回轉して是を軸の方向に交叉 Nicol で觀測した。重屈折性を示すゾルの粒子はほぼ同じ圓狀に orientate し、その結果交叉 nicol で暗い交叉縞を認める(第六圖)。V₂O₅ ゾルの場合に最もよく是が現はれる。

非球形粒子のゾルの Tyndall 効果は又流動によつて影響される。何となれば

前に述べた如く粒子から回折して来る光の量は粒子の軸が投射光の方向に對する位置によつて變るからである。Tyndall 効果の變化から粒子が一方向に伸びた形即棒或は針狀なるか、又は二方向に擴がつた形即板狀なるかを區別し得られる。⁹⁾ 光の波長よりも小さく直徑 10⁻⁷ - 10⁻⁶cm 程度の粒子になれば光を反射すること殆んどなく只光を回折するのみである。この回折光線は一定の方向に偏光してゐる。

最近 Ettisch, Farnie, Leob 及 Lange は靜止狀態に於てこの Tyndall-光の偏光の模様から粒子が球形なるか非球形なるかを決定する方法を案出した。¹⁰⁾

膠質溶液の屈折を計算から来る粒子及溶媒の屈折及吸収の量と比較して大體粒子の形をきめ得られる。例へば Wiener の理論に従て屈折率 n_1 の非常に小さい粒子と屈折率 n_2 の媒液とからなる組織の屈折は次の式で與へられる。

$$\frac{n_m^2 - n_2^2}{n_m^2 + u} = \phi \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + u}$$

n_m : 膠質溶液即混合物の屈折率

—(紹介)—

(198)

(今堂建雄) 膠質粒子の生成及構造並に光學的異方性

 ϕ : 比容積にして $\phi_1 + \phi_2 = 1$ の関係あり n : 粒子の形に關する因子。

重屈折の大きさは $n_e - n_o$ を以て表はされ、この値が正であればゾルは正結晶性を示し、これが負であれば負結晶性を示す。例へば棒狀粒子の場合にはその重屈折は次式で與へられ

$$n_e^2 - n_o^2 = \frac{\phi_1 \phi_2 (n_1^2 - n_2^2)^2}{(\phi_1 + 1)n_2^2 + \phi_2 n_1^2}$$

正重屈折であり、ゾルは正結晶性を呈す。是に反し板狀粒子のゾルは負重屈折である。球形粒子のゾルは光學的異方性を示さない。⁽¹²⁾

圓筒又は棒狀重屈折⁽¹³⁾(正)

例: V_2O_5 , benzopurpurine, wolfram acid, mercurisulfosalicylic acid, soap, baumwollgelb, chrysophenine 及其他或種の色素のゾル。

層又は板狀重屈折(負)

例: graphite, $Fe(OH)_3$ (古いもの), Al_2O_3 , CuO 等のゾル。

球形粒子

例: 金, 銀, 白金, $Al(OH)_3$, mastix, 硫黄, gelatine 等のゾル及 ZrO_2 , CeO_2 , TiO_2 の新しいゾル。

このうち Wolfram acid, graphite については今日までの處重屈折性を見出されてゐない。

或場合には更に特殊な現象が粒子の形をきめる一助となる。非球形粒子の濃いゾルに於ては粒子は雲狀に集まる傾向がある。⁽¹⁴⁾ V_2O_5 又は benzopurpurine の膠質溶液の如く針狀粒子のゾルに於ては粒子は陷狀に集まる。Azimuth diaphragm を裝置した限外顯微鏡を用ひて是を見ればこの群團の中で粒子は互に平行に配列されて居り同時にそれ等の Brownian 運動の爲に弱い Scintillation を現はす。かくゾルが静止狀

態にあるときにても静止は規則正しく orientate して居るから、これ等群團は又偏光顯微鏡で認めることが出来る。¹⁵⁾ 若し粒子が酸化鐵の古いゾルの場合の如く板狀をなして居れば集つて規則正しい平行層をなしそれから反射して來る光は干涉の結果奇麗な綠色である。

非球形の粒子は單に不正規結晶又は mesomorphous 状態のものゝみではない。粒子の形と光學的性質又は集合の狀態との間の關係は上の如く簡單には解決されない。粒子は正規結晶から成り、それ自身にては重屈折性を示さないものもそのゾルは重屈折性を示すものがある。Björnstål¹⁶⁾ は金及銀のゾルはその粒子が正規結晶であるに拘らず明らかに重屈折性を示し、dichroism を呈するのを見出した。Ambrom¹⁷⁾ は二枚の硝子板の間の狭い間隙にある金及銀の膠質は重屈折及 dichroism を示すのを認めた。又是等のゾルで染めた纖維も亦光學的異方性を呈する。是等ゾルの粒子は正規結晶からなるものであるけれどもその正規結晶が或方向にのみ長く成長し棒狀の形となつて纖維に吸着されてゐると考へられる。この場合に粒子自身は光學的異方性のものではなく従てゾルの重屈折性は粒子の結晶型から來るのではなく粒子が非球形である爲に起るのである。かゝる場合に何故粒子は不規則な形(例へば棒狀)になるか不明なるも只結晶成生の速度及僅かの不純物が影響して或る方向に餘計に成長することは考へられる。¹⁸⁾

次に膠質粒子の成生に就いて述べる。Haber¹⁹⁾ の説によれば粒子成生の速度に影響する因子は集合の狀態従て又結晶型並に形を決定する。それには grouping velocity と orientation velocity との對立を考へると都合がよい。沈澱成生の時間が非常に短かければ分子は orientate する餘裕なく不規則な狀態に止まり従て沈澱は amorphous である。是

(200)

(今堂健雄) 膠質粒子の生成及構造並に光學的異方性

に反し沈澱成生に長い時間を要するものは定まつた orientation が行はれその結果粒子は結晶となる。例へば Al_2O_3 の膠質溶液について見れば明瞭である。²⁰⁾ Willstaetter ²¹⁾ の方法によつて Al_2O_3 の沸騰溶液を NH_3 の溶液に注ぎ、その混合液を熱し出来た $\text{Al}_3(\text{OH})_3$ の沈澱を洗ひ、是を稀薄鹽酸で peptise する。この方法で作つた膠質溶液はそれに電解質を加へても重屈折性を示さない。この場合には成生の時間が短い爲に粒子は結晶質の構造を持つに至らない。處が Crum の方法に従て作つた Al_2O_3 ゴルはそれが充分濃厚であるか又はその稀薄ゴルに電解質を加へるかすれば明らかに重屈折性を示す。このゴルは非常に緩慢に粒子が成生し酢酸アルミニウムを加水分解するに 6-8 週間を要す。かゝる場合には orientation velocity は grouping velocity より遙かに優つて居り、相當長い結晶粒子が出来上る。

上の事實は結晶成生の速度が充分小さいときにのみ認め得られるので、それが非常に大きいときには出来る限り急速に沈澱せしめても粒子は結晶質となる。金及銀等の金屬の膠質溶液がそれである。これ等のゴルの粒子はその結晶成生の速度が大きいから結晶重金屬と同様の X-線圖を示す。然し乍ら非常に稀薄な溶液で非常に急速に沈澱させることによつて Bogdandy, Boehm 及 Polanyi ²²⁾ 等は amorphous X-線圖を示す銀の沈澱を作することに成功した。高度の真空中で而も液體空氣の溫度で銀及 naphthalene の molecular beams を衝突させ銀及 naphthalene の混合物を造る。この際 naphthalene に溶けた剩餘の銀粉は amorphous X 線圖を呈す。その銀を水浴上で熱すれば銀の粉は漸次成長し結晶となる。銀原子の結晶成生の速度は非常に大きいけれどもかゝる條件の下には grouping velocity の方が更に大きくなる。

是に反し結晶成生の速度が非常に小さければ如何に沈澱を緩慢に

作る様にしても粒子は amorphous となる。CeO₂, ZrO₂, ThO₂ 等の膠質溶液はその例である。

粒子成生後に受ける膠質粒子の變化は又ゾルの性能を著しく變化させる。例へば新しく作つた V₂O₅ ゾルは流動の際僅かにより orientate せず従て重屈折を始んど示さない、そのゾルを長く放置して置けば粒子は成長してよく重屈折性を示す様になる。²⁰⁾ ゾルが古ければ古いほどこの性能が著しくなる。この變化に對し電解質は著しい影響を與へないけれども砒酸等の物質の少量があればこの成長は緩慢となる。是は V₂O₅ の粒子の表面に砒酸が吸着され普通よく知られてゐる如くこの不純物の爲に結晶成生の速度が著しく緩慢となる。

この外この變化は結晶によつてではなく凝固によつて起ることもある。Al₂O₃ 及 benzopurpurine のゾルはその例である。Crum の方法で作つた Al₂O₃ の稀薄ゾルは重屈折性を呈しないけれどもこれに電解質を加へると重屈折性が現はれて来る。この事は又 benzopurpurine のゾルについてもあてはまる。²⁰⁾

mercurisulfosalicylic acid は強く重屈折性を示すゾルの第三態とも稱すべきである。hydrophobic ではなく丁度 McBain が膠狀電解質と名付けた種類の膠質に屬する様である。酸の一部は普通の溶液の如く他の一部は膠質の性質を持つた複雑な形をなす、この酸の重屈折の量は主に膠質の量に關係するので、溫度が高くなれば膠質は少くなり従て重屈折は減少する。溫度が低くなれば膠質を増し従て重屈折は増加する。

種々の物質はその結晶を崩壊し粒末化すれば漸次是を膠質狀態に導くことが出来る。Weimann²⁷⁾ は 1911 年以來この考を主唱し來つた。萩原氏²⁸⁾ はアルミニウム及鐵の水化物 (Al₂O₃·3H₂O, Fe₂O₃·H₂O) 等につき、

その微結晶を機械的に粉碎しその脱水曲線及 X-線圖をしらべた。粉碎して粒子が小さくなり即分散度高まるに依つてその脱水曲線は漸次平滑となり化學的の結合水は結合力が弱くなり漸次物理的の吸着水に変化するを示す。又その X-線圖より粒子が小さくなるに従ひ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ は Fe_2O_3 に變遷し更に分散度を高めれば干涉縞は全くなくなる。 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の場合には漸次干涉縞は薄くなり遂に消え去る。即結晶を機械的に小さく壊き分散度を高めるに従ひ粒子は漸次膠質狀のものとなり遂には液體狀のものとなる。

既に述べた如く特殊な膠質 V_2O_5 , benzopurpurine, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 等のゾルはそれが靜止の状態にあるとき既に光學的異方性を持つ。狭い間隙に滿された金又は銀のゾル又はそれ等のゾルにて染めた纖維は光學的異方性を示す。 V_2O_5 , benzopurpurine 其の他多くの非球形粒子のゾルは流動によつて又回轉によつて著しく光學的異方性を呈す。 Kr²¹⁾ は電氣泳動 (cataphoresis) によつて粒子が移動する際に起る光學的異方性を研究した。又多くの色素は是を一方向に摩擦して光學的異方性を現はすので, Zo²²⁾ cher 及 Jacoby はかくして多數の色素についてその重屈折並に dichroism を觀測した。この外特殊の膠質は是を磁場に置き又電場に置くことによつて或は是に偏光を作用させることによつて粒子は orientate し従て光學的異方性を示すに至る。

Majorana 及 Kerr は “Fer Bravais” の溶液を磁場におくとこの溶液が重屈折性を持つ様になることを見出した。 Sch²³⁾ mauss, Cot²⁴⁾ ton 及 Mouton 等ば更にこの事實を確め、是は恐らく特殊膠質の特性であり粒子の orientation によつて起ると考へた。後 Diesselhorst, Freundlich 及 Leonhardt²⁵⁾ は V_2O_5 のゾルについて同様の効果を見た。 Björn³¹⁾ stål は金の膠質に

ついて磁場の効果を定量的に研究した。約 20300 gauss の磁場に金のゾルを置き是を交叉 nicol に compensater を装置して観測する。Nicol prisms の主面は磁場の力線の方向と 45° をなす様に装置する、かくして彼は金のゾルにつき重屈折性及 dichroism を測定し粒子の大きさとの間の関係をも見た。膠質に及ぼす電場の作用については Diesselhorst, Freundlich 及 Leonhardt⁽³⁰⁾ 等が始めて 1915 年に V_2O_5 のゾルについて見出した。後 Bergholm 及 Björnstaël⁽³¹⁾ が V_2O_5 及金の外に銀のゾルについても是等を交流電場において重屈折性並に dichroism を現はすのを見た。その結果 V_2O_5 ゾルの重屈折は正で流動の場合と一致して居る。金のゾルの重屈折は負に現はれる。

特殊な膠質は是を直線偏光に曝することによつて光學的異方性を示すに至る。この現象は 1919 年に Weigert⁽³²⁾ が光-鹽化銀について見出したので Weigert 効果と稱せらる。

この効果は銀水銀臭化銅の膠質にも見られるのである。又多くの色素殊に spectrum の緑の邊に吸収帶を有する色素はこの効果を示すのである。この効果は直線偏光に限らず圓偏光⁽³³⁾によつても起し得るので圓重屈折性並圓ダイクロイズムを生ず。

以上は主に膠質についての光學的異方性なるも、この光學的異方性は液體溶液についても起り得るので、1915 年 Vorländer 及 Walter⁽³⁴⁾ は流動の際起る重屈折性を多くの液體溶液について観測した。Raman 及 Krishnan⁽³⁵⁾ はこの現象は分子の形に關係するものであつて非球形の分子が oriente する結果起るものと考へ是を理論的に考察した。

(204)

(今堂健雄) 膠質粒子の生成及構造並に光學的異方性

文 献

- 1) Freundlich, Trans. of Faraday Soc. 23, (1927).
Fortschrift der Kolloidchemie s. 66, (1926).
- 2) Boehm, Kolloid Z., 42, 276, (1927).
- 3) Friedel, Ann. Physique, 18 358, (1922).
- 4) Sophie Berkman u. Zoher, Kolloidchem. Beih., Ambross. Festschr., 23,
292, (1926); Kolloid Z., 42, 309, 322, (1927).
- 5) Siedentopf, Z. Wiss. Mikroskopie, 24, 104, (1907); 25, 424, (1909);
29, 1, (1912).
- 6) Szegvari, Physik. Z., 24, 91, (1923); Z. Physik. 21, 343 (1924)
Z. physikal. Chem., 112, 277, 295 (1924).
- 7) Diesselhorst, Freundlich u. Leonhardt, Elster-Geitel-Testschr., s. 453 (1915).
Diesselhorst u. Freundlich, Physik. Z., 16, 422 (1915).
城野, “物理化学の進歩” 第四輯 79 (昭和二年)
- 8) Zoher, Z. Physik. Chem., 98, 293 (1921).
- 9) Diesselhorst u. Freundlich, Physik. Z., 17, 117 (1916).
- 10) Ettisch, Farmer, Leob u. Lange, Biochem. Z., 184, 257 (1927).
- 11) Wiener, Abhl. Sächs. Akad. Wiss. (Math. Phys. Kl.), 32, 507 (1912).
- 12) Frey, Kolloidchem. Beih., 20, 209 (1925).
- 13) Diesselhorst u. Freundlich, Phys. Z., 16, (1915).
Frey, Kolloid Z., 20, (1926).
- 14) Zoher, Z. Anorg. Chem., 147, 91 (1925).
- 15) Freundlich, New Conceptions in Colloidal Chemistry, p. 98.
- 16) Björnstål, “The accidental double refraction in Colloids,” Diss. Upsala, (1924)

- 17) Ambrom, Z. Wiss. Mikroskopie, **22**, 349 (1905).
- 18) Sophie Berkman, Boehm u. Zocher, Z. physik. Chem., **124**, 83 (1926).
Wiener. Kolloidchem. Beih., Ambromn Festschr., p. 89 (1926).
- 19) Haber, Ber., **55**, 1717 (1922).
- 20) Aschenbrenner, Z. physik. Chem., **127**, 415 (1927).
- 21) Willstaetter u. Kraut, Ber., **56**, 149 (1923).
- 22) Bogdandy, Boehm u. Polanyi, Z. Physik, **40**, 211 (1925).
- 23) Freundlich, Stapelfeld u. Zocher, Z. physik. Chem., **114**, 161 (1924).
Freundlich u. Dannerberg, Z. physik. Chem., **119**, 87 (1926).
- 24) Kruyt, Kolloid. Z., **19**, 161 (1916).
- 25) Weimarn, "Grundzüge der Dispersoidchemie" s. 82 (1911), Dresden.
- 26) 萩原, "物理化学の進歩" 第二卷第一輯, 23 (昭和三年)
- 27) Zocher u. Jacoby, Kolloidchem. Beih., **24**, 365 (1927).
- 28) Schmauss, Ann. Physik, (4), **10**, 658 (1903).
- 29) Cotton u. Mouton, Ann. Chim. Physique, II, **145**, 239 (1907).
- 30) Diesselhorst, Freundlich u. Leonhardt, Elster Geitel-Festschr., s. 476, (1915).
- 31) Björnsthål, Phil. Mag., (6), **42**, 352 (1921).
- 32) Bergholm u. Björnsthål, Phys. Z., **21**, 137 (1920).
- 33) Weigert, Ann. Physik, **63**, 681 (1920).
- 34) 堀場, 今堂, The Sexagint (being a collection of papers dedicated to Prof. Y. Osaka by his pupils), p. 61, 271 (1927), Kyoto.
"物理化学の進歩" 第二輯, 27 (昭和二年): 第二卷第一輯, 20 (昭和三年).
- 35) Zocher u. Coper, Z. physik. Chem., **132**, 303 (1923).
- 36) 今堂, 近口發表

(206)

(今堂健雄) 膠質粒子の生成及構造並に光學的異方性

37) Zocher u. Coper, Sitzber. Preuss. Akad. Wiss., 23, 426 (1925).

Z. physik. Chem. 132, 312 (1928).

38) Vorländer u. Walter, Z. physik. Chem. 118, 1 (1925).

39) Raman und Krishnan, (7), 30, 769 (1928).