

(堀場信吉) 特種の膠質系に對して「ワイゲルト効果」の擴張 (第一報) (27)

特種の膠質系に對して「ワイゲルト効果」の擴張 (第一報)

堀 場 信 吉
今 堂 健 雄

緒 言

Leipzig の Weigert¹⁾ は光鹽化物 (Photo-chloride) 並にコロチオン膜に染めた或種の色素が偏光の作用によつて特種の光學的性質を持つ様になることを發見した。吾々は是を「ワイゲルト効果」(Weigert Effect) と名づけ様と思ふ。著者はこの効果は單に Weigert が發見した或特種の物質のみの有するものでなく、特殊の膠質系に對する一般的の現象ではないかと考へ研究を行つた處、其の豫想の如く極めて簡単な銀—ヂェラチン系、並に水銀—ヂェラチン系に於て其の効果を發見した。此の發見以來時日尙は淺く、未だ完全な定量的結果を得るには至つてゐないが、本報文に於て銀—ヂェラチン系に就て現在得た結果の概要を報告し様と思ふ。

Weigert 効果に就ては Weigert 自身の發見以後、吾々の知る範圍では何人に依つても研究せられたことなく、文献も Weigert が發見の際發表した數編の論文以外に全くないのである。吾々は最初に Weigert 効果とは如何なるものなるかを説明し、次いで吾々の研究の結果を述べ様と思ふ。

¹⁾ Fritz Weigert: Verh. d. D. Phys. Ges. 21, 479, 615, 623, (1919).

ZS. f. Phys. 2, 1, (1920); 3, 437, (1920); 5, 410, (1921).

Ann. d. Phys. 63, 681, (1920).

(28) (堀場信吉) 特種の膠質系に對して「ワイゲルト効果」の擴張 (第一報)
 (今堂健雄)

色の對應

鹽化銀から作つた光—ハロゲン化物 (Photo-haloid) が色の對應をなすことは古く 1810 年に Seebeck が發見した現象である。光—ハロゲン化物に青の色を投射すれば、その部分は青の色をよく通す様になり、赤の色を投射すれば他の色より赤をよく通す様になる。光—ハロゲン化物とは鹽化銀のヂュラチン乳劑を硝子板又は紙の上に布いたもの(今日使用されてゐる焼付紙 P.O.P. の如きもの)を強い光にあてることによつて出来る赤褐色のものであつて、光により半ば還元された鹽化銀である。この色對應の事實は天然色寫真に利用された。光—ハロゲン化物の膜に色づいた天然物を普通の寫真式に寫すと、その色對應の性質から大體實物と同様の色を現はす寫真が得られるのである。然しこの寫真の色は明るい所へ持ち出せば漸次褪色するので、長く保つことが出来ない、又この色對應の現象は各色について正確に現はれるのではなく、或色についてはあてはまるも或他の色については正確にあてはまらないのである。その後臭化銀のヂュラチン乳劑で作つた乾板に光の定常波を作つて色を再現する所謂 Lippman 天然色寫真或は又其の他の天然色寫真法が生れ出て以來、光—ハロゲン化物による天然色寫真は餘り顧みられなかつた。従て色の對應に關する理論についても今日まで正確な解釋は下されてゐないのである。

この色對應の現象は色素についても認められるのである。種々の色素で染めたコロジオンの膜を色の光に曝すと、その色を特別によく通す様になるのである。色素の場合にはその色の對應は漂白作用によつて起ると考へられてゐる。色素の場合には漂白作用によると考へられても、この説明はそのまま光—ハロゲン化物の場合にはあてはまらない。

(堀場信吉) 特種の膠質系に對して「ワイゲルト効果」の擴展 (第一報) (29)
(今堂健雄)

ワイゲルト効果

Weigert は光—ハロゲン化物につきその色對應を研究し、1919年に光—ハロゲン化物のゼラチン乳劑の膜に直線偏光を投射することによつて、この膜は一種の効果を受けることを見出した。即ちこのものは光學的に不均等質のものとなり、方向により光學的性質を異にするものになるのである。二つのニコルの間に是を置いて觀察すれば明らかに偏光面を回轉し然もこの回轉はその膜をその面内で回轉することによつてその大きさを異にし所謂ダイクロイズム(Dichroism正しくはPleochroism)の現象を示す。このものは又重屈折をなすのであつて少くとも光學的には單軸結晶の性質を持つ様になる。

Weigert は色素についてもこの現象を見出した。色素で染めたコロイド膜に直線偏光を投射すれば光—ハロゲン化物の場合と同様に効果を受ける、即ダイクロイズム及び重屈折の現象を呈するのである。彼は寫眞乾板を強く長波長の光に感ずる様にする爲に用ひる色素ピナチアノール、ピナベルドール、ピナクローム、オートクローム及普通のチアエン等について是を認めた。然しこれ等の色素の場合にはその觀測甚だ困難である。其他の色素エリトローシン、エオシン、フリオレシン等については効果を受けるのか否かを觀察し得ないことを述べてゐる。

ワイゲルト効果一般化に對する試み

上に述べた事實は眞に興味ある現象で色對應をなすものが効果を受けることから、その間に何等かの關係がある様にも考へられる。殊に偏光を受けて光學的に均等質のものが不均等質のものとなる事實は更に深く是を研究すれば或は光の本性を知る上に何等か新しい材料を提供するのではなからうかとも考へられるのである。何れにせ

(30) (坂田信吉) 特種の膠質系に對して「ワイゲルト効果」の擴張 (第一報)
(今堂雄雄)

よこの現象は更に廣く、更に詳しく知らなければならないもので甚だ意義あるものと考へられる。Weigert 自身も光—ハロゲン化合物と色素との場合にこの現象の成生を同一に考へることに困難を感じ又この現象を普遍化することが出来なかつた爲に是に對し正當な解釋を下さずに終つたのだらうと思はれる。

吾々は早くからこの現象に興味を持つてゐたが實驗設備の上漸く昨年七月にこの實驗に手を染め其後今日まで繼續してゐるのである。最初は Weigert の行つた方法を繰返してこの現象を主にダイクロイズムにつきしらべてゐたのであるが、Weigert の方法を繰返してゐて Weigert 以上にこの現象をはつきり解くことは困難であることを知つた爲に其後はこの偏光の効果を普遍化することにつとめて來た。光—ハロゲン化合物がヂェラチンの中で効果を受け又色素がコロイド又はヂェラチンの中で効果を受けることなどから、是は或は特殊のコロイドが偏光に對して持つやゝ普遍的な性質ではなからうかと考へたので、吾々はヂェラチンの中に種々の金屬又はその化合物のコロイドを作つてこの効果の有無をしらべた。

先づ鐵の化合物について水中に於けるコロイドを作つて是をヂェラチンと混ぜてしらべて見たがこの場合には全然上の効果を見出すことは出来なかつた。次いで銀の化合物について行つた。鹽化銀の光—ハロゲン化合物については Weigert はかつて Valenta が天然色寫眞研究の際作つた鹽化銀乳劑の處方そのまゝを使用したもので次に示すものがそれである。

{	硝酸銀	3.2 瓦
	枸橼酸	0.8 瓦
	水	16 立方寸

(堀場信吉) 特種の膠質系に對して「ワイゲルト効果」の擴張 (第一報) (31)
 (今堂健雄)

ヂェラチン	9.6 瓦
鹽化アムモニウム	0.28 瓦
水	70 立方糎
酒石酸	0.28 瓦
重曹	0.14 瓦
明礬	0.18 瓦
水	14 立方糎

暗室で上の三者を混じて硝子板の上に布き、水洗して乾かし、太陽の光にあて、光—ハロゲン化物を作るのである。然し吾々は上の處方によらず單に鹽化アムモニウムと硝酸銀又は食鹽と硝酸銀とをヂェラチンの水溶液の中で混じたものから作つた光—ハロゲン化物でも明らかにこの効果を受けるのを認めたのである。又沃化銀の光—ハロゲン化物も弱い乍らもこの効果を受けることを觀察した。

次いでヂェラチンの中に銀のコロイドを作つたものによつて相當の効果を收め得た。其の後金、水銀、ヴァナヂウム等のヂェラチン系について研究したが、その内水銀—ヂェラチン系に明らかにワイゲルト効果を發見し得た。他のコロイド系については目下研究中に屬し効果の有無の斷言が出来ぬ。然し吾々は Weigert の發見した如き複雑な系についてではなく簡單な銀—ヂェラチン、水銀—ヂェラチン系につき此の効果を認め得たことからワイゲルト効果は或膠質系に對して稍普遍的の性質なることを言明することが出来る。

銀—ヂェラチン系に對するワイゲルト効果の研究

最初に吾々の用ひた膠質の作り方曝射の方法觀測の方法等について簡単に述べ様と思ふ。

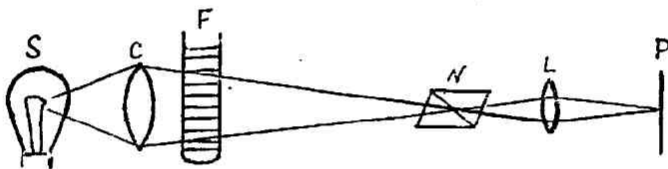
ヂェラチンを水に加へ温めて溶し、是に硝酸銀を加へる。この乳劑を

(32) (堀場信吉) 特種の膠質系に對して「ワイゲルト効果」の擴張 (第一報)

水平臺の上に置いた硝子板上に布く無色透明の膜が出来る。是を強い光に曝すと硝酸銀の量の少いものは黄色に、量の多いものは褐色になり、デラチンの中に硝酸銀が還元されて銀のコロイドが出来る。是を充分水洗して乾燥させる。こゝに出来たものは確に銀のコロイドとは斷言出来ないけれども、此の膜を水に溶し Zsigmondy の限外顯微鏡で見て明かにコロイドの粒子を認めることが出来るので銀かそうでなければ銀の酸化物のコロイドと考へられるのである。

次にこの銀コロイドの板に直線偏光を投射するのであるが、それには吾々は第一圖の様な装置によつて行つた。S は光源で、C はコンデンスー、N はニコル、L はレンズ、P は銀コロイドの膜を布いた硝子板である。

第一圖



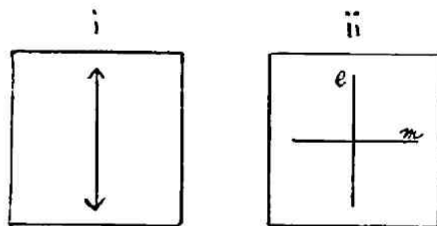
板である。F は硝子器に入れた水の器で光源から来る熱の輻射を遮らせるのである。Weigert の場合には光源として強い炭素孤燈を用ひたけれども孤燈では光の強さを一定にすることが困難であるから吾々の場合には1500ワットの電球を使つて常に15アムペアーの電流を流して用ひた。かくして或時間の間直線偏光を投射した板を二つのニコルの間において觀察すると前にも述べた様に偏光面を回轉するのを認める。而もこの回轉角度の大きさは板の方向によつて異なるのである。實際この回轉角度の大きさを測るには半影式の偏光計を使

(堀場信吉) 特種の膠質系に対して「ワイゲルト効果」の擴張 (第一報) (33)

用して視野の明るさが一樣になる方向を探せばよいので吾々は Landolt の偏光計の装置を使用してゐる。是によつて 0.01° まで測定し得られる。

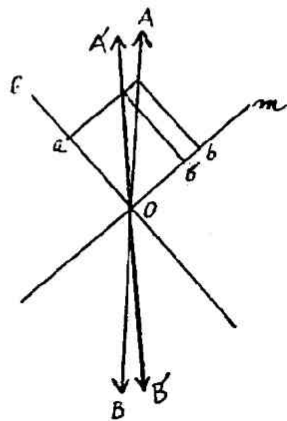
今銀コロイドの板に第二圖 i に示す矢の振動方向の直線偏光を投射したとす。そうすればこの板は既に方向によつて性質を異にするのである。今假に投射する偏光の振動方向と同じ方向をこの板の e -方向とし、板の面内で是れと直角の方向を m -方向とする。(第二圖 ii)

第 二 圖



この板を偏光計に入れて觀察する。ポラライザー (Polarizer) を通る偏光は第三圖に示す AB の方向の振動をしてゐるとし、是に對し e 及 m -方向が 45° の傾きをなす様に板を置く。この偏光は膜に這入つて e 及 m -方向にそれぞれ振動する二つの相等しい分振動に分れ、一は e -方向に振動し乍ら進み、他は m -方向に振動し乍ら進む。Weigert のしらべた處によれば m -方向に常光線が振動し、 e -方向に非常光線が振動するのである。この膜を通るとき e -方向及び m -方向により異なる吸収を受ける爲に出て来る二つの振動の振幅の比が變り、從てこれ等の合振動の方向は投射光線の振動方向 AB よりどちらかに或角度だけ回轉されるわけである。今假に m -方向の吸収が e -方向の

第 三 圖



(34) (堀場信吉) 今堂健雄 特種の膠質系に對して「ワイゲルト効果」の拡張(第一報)

より大であるとすれば、最初膜に這入るときにはその e 及 m -方向の分振動の振幅は相等しく Oa, Ob を以て表はされたものが、この膜を出るときにはその振幅の比は Oa, Ob' の如きで表はされ、その結果それ等の合振動は $A'B'$ の方向に振動する様になる。換言すれば偏光面は e -方向の方に $\angle AOA'$ だけ回轉することになる。この回轉角度の大きさは AB の方向に對し e 及 m -方向がそれぞれ 45° 傾くときに最大である。この 45° の位置からこの板をその面内に何れかの方向に回せば、偏光面回轉角度は小さくなり、 AB が e 又は m -方向と一致すれば偏光面の回轉はなくなる。更に是を回せば偏光面は前と逆の方向に回轉する。

この 45° の方向に於ける偏光面回轉の大きさを測ることによつて出て来る光の e 及 m -方向に於ける光の強さの比を計算することが出来る。二つの分振動の振幅の比は $\tan(45^\circ \pm \alpha)$ を以て表はされる。 α は $\angle AOA'$ を示し、偏光装置で觀測することが出来る。従てそれ等の強さの比 $\frac{I_e}{I_m}$ は

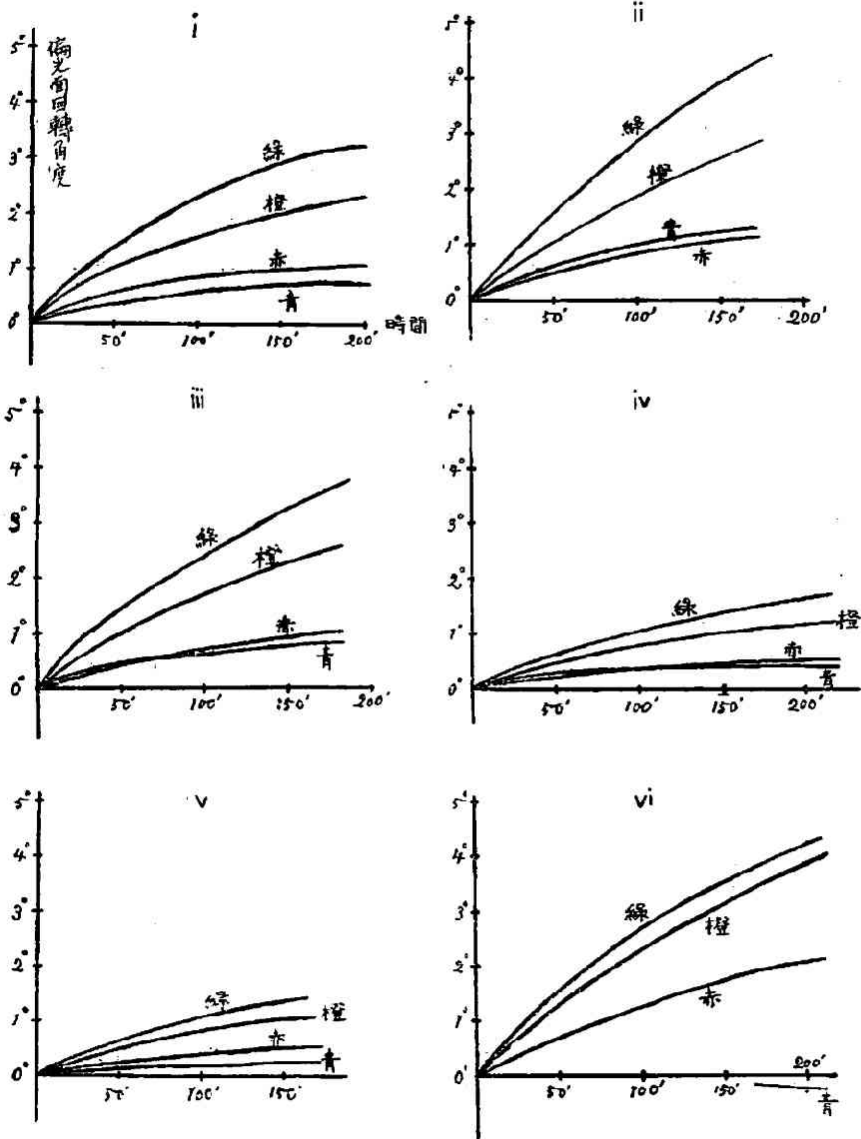
$$\log \frac{I_e}{I_m} = 2 \log \tan(45^\circ \pm \alpha)$$

で表はされる。實際には 45° の邊でダイクロイズムの最大の位置の偏光面回轉角を測り、次に板を 90° 回して反對の方向にダイクロイズムの最大な處の回轉角を測り、その平均値をこの偏光面回轉角度の大きさとする。

この偏光面回轉角度の大きさは又觀測するとき用ひる光の色によつて大いに異なるのである。第四圖に示す i から vi までは銀コロイドの膜に白色直線偏光を投射しその効果を赤橙、緑、青の色で觀測した結果である。縦軸に 45° の位置に於ける偏光面回轉角度の大きさを

(堀場信吉・今堂雄雄) 特種の膠質系に対して「ワトゲルト効果」の擴散 (第一報) (35)

第 四 圖



(33) (堀場信吉
今堂雄雄) 特種の膠質系に対して「ワイゲルト効果」の擴張 (第一報)

とり、横軸に偏光の投射時間をとつたので或時間偏光を投射して是を上
上の四種の色でその効果を測定し、又是に偏光を或時間投射して是を
観測する、是を繰返して曲線に示したのである。

観測に用ひる色のうち橙緑青は水銀燈の光をモノクロマートル
(Monochromator) を通して分けてその 579, 546, 436 μ m の線を用ひたので、
赤は窒素電球の光を赤の濾光板を通して用ひたのである。第四圖 i
から vi までは最初ヂェラチンの中に含まれる硝酸銀の量を漸次に増
加したもので、其他の條件は出来るだけ同一にして銀コロイドを作つ
たのである。従つて銀コロイドの銀は i から vi に至るに従つて漸次
その濃度を増してゐる。 $\log \frac{I_s}{I_m}$ の値を前に挙げた式から計算してそ
の曲線を作ると是と似た形のものを得られる。こゝにダイクロイズ
ムは凡て e-方向に回轉する正効果即ち $\log \frac{I_s}{I_m}$ が正とは限らないので
返つて m-方向に回轉する逆効果も起るので、その場合には $\log \frac{I_s}{I_m}$ は負
である。銀—ヂェラチン系の場合には多く効果は正であるけれども、是
と全く異り銀の量の非常に多い場合に効果は全く逆になるのを認め
たのである。第四圖では vi で青のみが僅かに逆になつてゐるのを見
る。第五圖は鹽化銀の光—ハロゲン化物に上と同様にして白色直線
偏光を投射して得た結果である。この場合曲線は複雑で青は強く逆
効果を現はしてゐる。

* i は次の割合に作つた乳劑を手札形硝子板に 20 立方糰布いた。

硝酸銀	1 瓦
ヂェラチン	4 瓦
水	50 立方糰

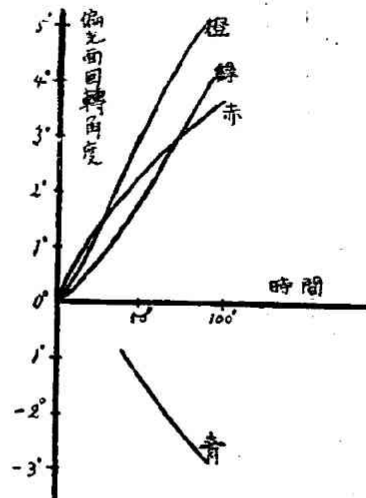
200 ワット、探硝子のマツダランプに約一米離して約 30 時間曝寫して銀コ
ロイドを作つた。ii 以下 vi までは用ひた硝酸銀の量を順次 0.5 瓦宛増し
たのみで、他の條件は i と全く同様である。

(堀場信吉) 特殊の膠質系に對して「ワイゲルト効果」の擴張 (第一報) (37)

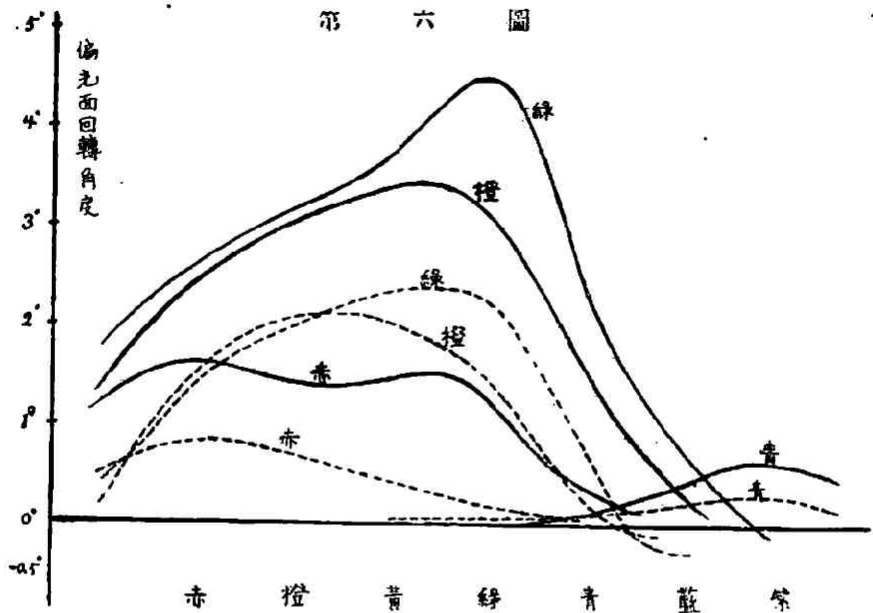
上に述べた効果は白色直線偏光が及ぼすものについてであるが實際にはスペクトルの色の各部によつてその及ぼす効果は大いに差を異にするのである。是は更に進んで各色の直線偏光について定量的に試みなければならぬのである。然し吾々が銀—ゼラチン系についてこの効果を見出して以來日尚ほ淺く未だそれに及んでゐないので是等は目下研究中に屬するものである。

第六圖に示す曲線は硝子プリズムによつて炭素弧燈のスペクトルを作り、是をニコルを通して銀コロイドの板に投射して各部分の受けた効果を赤橙緑青の色で觀測した結果である。縦軸に偏光面回轉角度の大きさをとり横に銀コロイドの板の部分を示し、そこには横軸の下方にしるした如き色偏光の投射を受けてゐるのである。點線で示した曲線はこのスペクトルを引續き三時間投射してそれぞれ赤橙緑青の色で觀測した結果である。赤で觀測した結果を見ればスペクトルの赤を投射した部分でその効果最大で他の色を投射した部分で効果が少なくなつてゐる。緑について見れば緑を投射した部分で効果最大である。他の色についても同様のことが言はれ、よく色對應の現象を示してゐる實線の曲線は同様にして七時間スペクトルを投射して四種の色で觀測した結果である。この場合には前のときと幾分差を異にし、効果の最も大きい部分は紫の方に移動してゐる。猶赤については

第五圖



(38) (堀場信吉 今泉健雄) 特殊の膠質系に對して「ワイゲルト効果」の擴張(第一報)



その効果の著しい部分が二ヶ所に現はれてゐるのである。この場合、プリズムを用ひてスペクトルを作つたのであるから各色の分散度が異つて居る爲、又各色が銀コロイドの膜に同じ角度で投射されてゐない爲、又其の他種々の條件の爲に觀測の結果は假令光源のエネルギーの各色に對する分配を知つて居るとしても正確に各部分の回轉角度を比較するには不充分である。こゝに示した値は觀測の結果をそのまま曲線に表はしたので上にあげた諸條件から來る誤差は何等補正されてないので只大體の傾向を示すものである。

第六圖の曲線に色對應が現はれてゐるが是は又この際使用した銀コロイドの膜自身についてもよく見えるのである。この膜をすかして見ると淡くスペクトルの色を見ることが出来る。ニコルを通して是をすかして見るとよくスペクトルが見え粗末な天然色寫眞が出来

(堀場信吉) 特種の膠質系に対して「ワイゲルト効果」の検証 (第一報) (39)
(今堂健雄)

てゐるのである。

銀コロイドの膜に或方向の直線偏光を投射して効果を與へ次いで是に前と直角の方向の偏光を投射すれば前に受けた効果はなくなる。此の場合に面白いことは或方向の偏光を一時間投射し次に是にそれと直角の方向の偏光を出来るだけ同じ條件の下に同時間投射すれば前に受けた効果は丁度全くなくなる様に考へられるがこの場合には左様でなく、一旦効果はなくなり更に前と逆の方向に前のときの半分以上呈する様になる。一旦効果を受けたコロイドはそれと異なる方向には効果を受け易くなつてゐる様である。是等の現象の詳細なる研究は是を後日に譲る。

猶この効果を受けた膜は是を暗所に貯へておいて漸次その効果を失ふのである。効果の衰へ方は用ふる試料によつて異なるので一般に銀—ヂエラチン系の場合には光—ハロゲン化合物又は色素の場合よりその衰へ方が少くより安定の様である。吾々の最初にこの効果を發見した試料はその後三ヶ月を経て是を觀測して尙その効果の大部分を保持してゐるのを見た。水銀—ヂエラチン系の場合にはその壽命極めて短く甚だ不安定である。

ワイゲルト効果と重屈折

前に偏光面回轉の角度から銀コロイドの膜を出て来る二つの分振動の強さの比を導くことが出来ることを述べたが事實はそれと幾分異なるわけである。それは e 及 m —方向に振動する非常光線及び常光線はそれぞれ異なる吸収を受けると同時にその傳播の速度も異なる爲膜を出て來るときには、それ等の間にどれだけかの位相の差があり、その合成波は最早や直線偏光ではなくなつて居り、橢圓偏光になつてゐる筈である。吾々が偏光計で觀測するのは α' である。(第七圖) 然しこ

(40) (堀場信吉) 特殊の膠質系に対して「ワイゲルト効果」の擴張 (第一報)

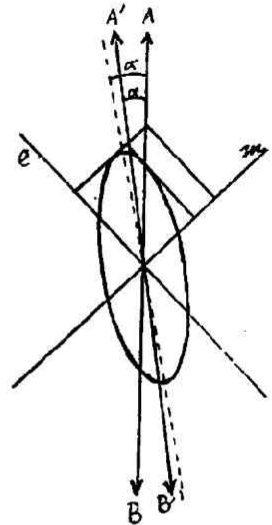
の値が餘り大きくないときには $\alpha' - \alpha$ の絶対値は非常に小さく、 α に対して是を無視して差支ないのである。従て $\frac{I_r}{I_m}$ は簡単に偏光面の回轉角からきめられる。

ダイクロイズムを測定する外に猶上に述べた橢圓の性質をきめ、又この膜の重屈折の大きさについても測定しなければならぬのである。銀—ヂェラチン系の場合にはその重屈折の大きさは極めて小さいものである。然し今こゝにはそれ等について述べる多くの材料を持たぬのである。

結 論

上述の如くワイゲルト効果は Weigert が發見した特殊の物質の有する性質ではなく、尙ほ廣い範圍の膠質系が直線偏光に対する性質であらうとの推定の下にワイゲルト効果を各種のコロイド系に探索して銀—ヂェラチン、水銀ヂェラチン系に於て確實にその効果を認め得たことは吾々の推定が誤りないものと思はれる。何となればこの効果を現はす銀水銀又は色素の間に直接何等原子分子間に關係が無い處からこれは膠質系の性質によるものではないかと思はれる。但しこの場合コロイド粒子の大きさが關係するだらうことは勿論であつて吾々の探索した多くの膠質系でその効果を發見し得なかつたものもその粒子の大きさが刺戟する偏光の波長に対する關係上不充分であつたのかも知れない。現に吾々の作つた金—ヂェラチン系の試料に於てはダイクロイズムを示すものを得たのであるが、偏光の作用に就て斷言し得る材料を未だ持たないのである。

第 七 圖



(堀場信吉) 特種の膠質系に對して「ワイゲルト効果」の擴張 (第一報) (41)
 (今堂健雄)

Weigert はこの効果は系内に電子を光によつて出すもの(光—鹽化銀又は色素)と電子を捕獲するもの(ヂェラチン)の兩者があつて、直線偏光によつてその電子は方向を有する偏異を起すとみてゐる。即ち系内光電氣効果とも云ふべき機構を考へて居るが、直ちにかゝる機構によるものと斷言し難い。吾々は Ehrenhaft¹⁾や最近 Porter の實驗室で Eark²⁾ が研究した Photophoresis の現象に關聯して光の機械的作用によるものではなからうかと思ふが今日の處其の理論は全く不明である。今後この効果の熱電氣磁氣場の影響や、この系の原子排列や各方面の研究を續行して問題を闡明したいと思ふ。何れにしてもこの偏光の効果は光の本性と關係あり、光の本性はこの現象をも充分説明し得るものでなければならぬ。

本研究は住友家寄附膠質化學研究室に於て行つた。實驗費に關しては吾々の研究を援助せんとする友人の多大の後援によつて始めて此の研究が出来たのである。記して吾々の感謝の意を表はす。

昭和二年一月

京都帝國大學物理化學部

膠質化學研究室に於て

1) Ann. d. Phys. 56, 81, (1918)

2) Phil Mag. (7) 2, 1019, (1923)