

銅膠質生成の新方法

石井新次郎

第一章 化學反應を利用して銅膠質を得る

在來の方法。

A. Gutbier¹⁾ は 1902 年に Meyer²⁾ は、1903 年に水化ハイドラジン、次亜磷酸酸性亞硫酸ソーダを以つて硫酸銅或はアムモニヤ性硫酸銅の稀釋水溶液を還元し銅の褐色膠質を得た。

A. Lottermoser³⁾ は 1901 年に於て、 CuCl_2 の水溶液は枸橼酸ソーダ又は酒石酸ソーダの存在で SnCl_2 のアルカリ性溶液を加へて温められると白濁に次いで黄赤黒色となりかくて銅膠質を得たのである。これを稀釋すれば通過光線では青色で反射光では赤色であつた。

Care Paal と Wilhelm Leuze⁴⁾ とはプロタルビン銅又はリサルビン銅を水に懸垂せしめて水酸化アルカリで分解して青紫の $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の膠質を得た。この濃厚なる膠質を水化ハイドラジンで還元して不安定なる銅の青色膠質を得たが少量のアムモニヤの存在で且銅の含量 25% よりも少き温溶液では安定な銅の赤色膠質を得たのである。後者は透過光線では赤色で反射光線では黒色であつた。銅の赤色膠質を空氣中に置けば緑から褐色に變じ遂に CuO の膠質となる。前記銅

1) A. Gutbier, Zeit. Anorg. chem., 32 355 (1902); 44 327 (1905)

2) J. Meyhr, Zeit. Anorg. chem., 34 50 (1903)

3) A. Lottermoser, Ueber Anorganische cholloide, Stuttgart (1902)

Jouru. Prakt. chem., (2), 59 489 (1899)

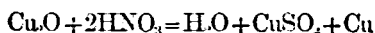
4) C. Paal and W. Leuze, Ber., 39 1545 (190)

の青色膠質は赤色膠質に電解質を添加しても得らるゝといふ。リサルビン銅をつくる一つの方法を述べれば 1911 年 J. Gaube Du Gens⁵⁾ 及び Kopaczewski⁵⁾ の行つたのは次の如くである。粉末にした 20 gm の卵蛋白と 15% NaOH の 20 c.c. との混合を一立にうすめ沸騰して濾過す。再び沸騰して 1% の CuSO_4 を滴下して將に沈澱が出来る前に止める。この赤褐色膠質を透析して濾過す。これを乾燥したものは上記の物質である。

猶 1927 年 Autrier と Bertatterstein⁶⁾ とは TiCl_3 で CuO を還元して銅膠質を得てゐる。この際膠質狀の $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を生じ銅膠質保護の働をする。

第二章 新方法概述

フェーリング氏の液を葡萄糖で還元してつくつた Cu_2O を硝酸硫酸磷酸醋酸尿酸等で分解すれば次の反應に従つて銅を遊離することは J. L. Proust⁷⁾ が 1800 年に發見したところである。



予は斯の如き方法によつて得たる金屬銅は適當なる保護膠質の添加によつて銅膠質溶液を得べしと信じ保護膠質としてゼラチンを用ゐて銅膠質溶液を得る事に成功した。かくして得た膠質に就て其の銅なることの定性的確定實驗を行ひしかる後透析電氣泳動粒子の大きさ測定等を行つた。

5) J. Gaube Du Gens and W. Kopaczewski, Zeitsch. chem. Ind. Kolloide, 9 239 (1911)

6) Autrier and Bertatterstein, Zeitsch. Anorg. chem, 164 (1927)

7) J. L. Proust, Journ. Phys., 51 183 (1800)

第三章 新方法及新方法にて得たる

銅膠質の諸性質詳述

(1) Cu_2O の生成.

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の結晶 69.28gm. を 1000c.c. の蒸餾水に溶解して H_2SO_4 の一滴を加へたるを A 液とす。苛性ソーダの 50% 溶液の 200c.c. にロッセル鹽 350gm を溶解せる水溶液を加へて 1000c.c. に稀釋せるものを B 液とす。

A 液 50c.c. 中に含有する銅量は 0.884gm で 0.884gm. を還元するために加ふべき葡萄糖は 0.458gm. である。よつて水 10c.c. に葡萄糖 0.458gm の割合に溶かせる水溶液を C 液とする。A 液 50c.c., B 液 50c.c., C 液 12c.c. を混合して加熱すれば眞紅色の Cu_2O を得られる。

(2) 銅膠質の生成.

かくして得たる Cu_2O は二三回水洗した後 1% セラチン水溶液 180c.c. 中に懸垂し水素氣流中に保ち計算量の酸を注入しながら温めるのである。しかるときは暫時にして硫酸を用いた場合には濃厚な紫色に硝酸を用いた場合には褐赤色に變化する。而して銅 0.884gm. に相當する Cu_2O を分解するに足る硫酸は 0.377gm. である。實驗者は 10c.c. に 0.377gm. を含む溶液をつくつて使用した。若し純硝酸を用ゆれば 0.875gm. を要する。比重 1.375 (60.3%) を用ゆれば 1.45gm を要する。實驗者は 10c.c. に比重 1.375 の硝酸 1.45gm を含む溶液をつくつて使用した。

(3) 銅膠質なることの定性的證明.

A. 酸素並に硫酸・硝酸に對する性質.

叙上の銅膠質製法を水素氣流で行ふ代りに酸素氣流で行はば悉く Cu^{++} となり青色透明となる。 CO_2 氣流で行はば H_2 氣流で得たと同様

の膠質を得る。

一旦銅膠質となつたものは安定で空氣中に數日放置するも猶濃厚な色の膠質である。されど遂には酸化を受けて漸次青色透明液となる。若し水素雰圍氣に保存するときは絶對安定で膠質は遂次沈降し青色透明なる上澄層は生ずるを見る。Cu⁺⁺を意味するところの青色上澄は用ゐた Cu₂O の銅の半分で化學方程式に示すが如く、Cu⁺⁺として存在するがためである。猶硫酸硝酸を計算量よりも遙に過剰ならしめるも水素雰圍氣では絶對安定である。これ等の諸性質は實驗者の得たる膠質溶液は銅膠質なることを證據立てる一つである。

B. 鹽酸に對する性質。

Cu₂O をゼラチン水溶液に懸垂し水素氣流中で鹽酸を加へると白色の Cu₂Cl₂ 膠質を得。この白色膠質は光に對して活性である。しかるに實驗者の方法で H₂SO₄ 並に HNO₃ によつて得た銅の膠質に水素雰圍氣で HCl を加ふるも何等の變化を見ない。これ銅そのものなるが故に酸素の存在なくするなれば鹽酸には侵されないのである。

C. アムモニヤに對する作用。

實驗者の得た銅膠質は Cu⁺⁺ も混在するが故に水素零圍氣に保つて過剰のアムモニヤ水を加へて放置すれば上澄液は青紺色を呈して銅、アムモニヤの錯イオンを生じ下液は依然として濃厚紫色の銅膠質である。上澄液をサイフォンで排出すれば著しくアムモニヤ性なるに拘らず久しく放置するも猶膠質の色の變化を認めない。これ銅そのものなるが故に酸素の存在なくしてはアムモニヤに侵されないのである。

(4) 透析。

實驗者の得た液質は銅膠質と Cu⁺⁺ との混合なるが故に純粹の銅の膠質を得るためにはコロチオン袋に入れて透析しなければならぬ。

透析に使用した水は蒸留水を一度沸騰して水素零圍氣に貯へ次に水素零圍氣に保つた透析器に其の水を少しづゝ流入し同時に流出する様に装置す。透析温度は 30°C — 50°C である。數日かうして透析したところ青綠色の膠質を得た。このものは黃血鹽による Cu^{++} の反應無く、リトマス試験紙による酸性反應無く且つ空氣中に放置して極めて安定なるを見た。而して硫酸或は硝酸を以て酸性ならしめると紫色コロイドに復歸する。こは空氣中に一夜放置によつて膠質粒子の悉くを失ふ、前記青綠色の膠質は紫色膠質と粒子の犬さに就いての差異であらうと憶測される。若し水道水で透析すれば數時間乃至十數時間で無色となつてしまふ。これ水道水に含まれたる酸素のため銅は酸化を受け同時にゼラチン或は銅粒子に吸着されてゐた酸によつて遂次 Cu^{++} に變化するためである、要するに實驗者の得た銅膠質を純粹にせんがための透析操作は甚だ困難である。

(5) 電氣泳動。

Burton 氏法によつて行つたが前記の如く電解質を含まないところの銅膠質を得ること困難であるから電氣泳動を見る實驗も甚だ困難で膠質の移動現象の外に電解現象をも伴ひ失敗に終つた。

(6) 限外顯微鏡による銅粒子大さの測定。

(I) 原液に於ける銅膠質の濃度決定。

前記(2)の如くしてつくつた膠質の 10cc. づゝをとりて、一つは空氣中に放置して總てを Cu^{++} に變化せしめこれを A 液とす。一つは水素零圍氣で限外濾過法によつて濾過し銅膠質を數回洗淨す。濾過液を B 液とする。洗淨された銀の膠質は酸の少量を注入して空氣中に放置し Cu^{++} に變化せしむ。これを C 液とす。今これ等の三液を夫々八分して其の一つを比色法によつて濃度を決定する。

(70)

(石井新次郎) 銅 膠 質 生 成 の 新 方 法

茲に用ひられる標準液は一立に 0.393gm. の $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を溶したものでその 1c.c. は 0.0001gm. の銅を含む。着色剤として用ゐる黄血鹽は 100c.c. の溶液に 4gm. を含む。別に硝酸アムモニヤの 100gm. を 1L. に含む溶液をつくる。今比色法操作を略述すれば前記原液 $\frac{10}{8}\text{c.c.}$ を含む溶液を 200c.c. の目盛筒に入れて 100c.c. 位まで稀釋し 10 滴程の黄血鹽及 5c.c. の硝酸アムモニヤを加へて 200c.c. に稀釋する。而して他の同大の目盛筒には等量の黄血鹽硝酸アムモニヤを加へて 150c.c. ほどに稀釋し前者と並べて置き後に白紙を立て Burette より標準銅液を注下して遂に同色となる點を求めて原膠質 $\frac{10}{8}\text{c.c.}$ 中に含まるる銅量を知るのである。かくして測定した銅量を A, B, C 液に就いて行はば第一表に見るが如く B と A との差は略 C と一致する。かくして原膠質 1c.c. 中の銅膠質濃度を算出出来る。(第一表)。

第 一 表

原膠質液 1c.c. 中の銅膠質量ノ測定
(數回の平均値)

膠 質 種 類	No I	No. (II)	No. (III)
A 平均	8.7	8.6	8.6
B 平均	11.7	11.4	12.0
B-A	3	2.8	3.4
C 平均	3.66	2.6	3.7
$\frac{(B-A)+C}{2}$	3.3	2.7	3.6
原液 $\frac{10}{8}\text{c.c.}$ に含む 銅量(gm)	0.0001×3.3 $= 3.3 \times 10^{-5}$	0.0001×2.7 $= 2.7 \times 10^{-4}$	3.6×10^{-4}
原液 1c.c. に含む 銅量(gm)	$3.3 \times 8 \times 10^{-5}$	$8 \times 2.7 \times 10^{-5}$	$8 \times 3.6 \times 10^{-5}$

(II) 限外顕微鏡によつて粒子数測定及び粒子半径算出

原膠質液 5c.c. を 500c.c. に稀釋して檢鏡する。用ゆる水は蒸溜水を一度沸騰して酸素を追ひ出し水素雰圍氣で、5c.c. を加へ 500c.c. とす。かくて $3 \times 3 \times 5 \times 9^3 u^3$ に於ける粒子数を數十回讀みて其の算術平均を求めるのである。茲に $9u$ は限外鏡下に於ける一つの目盛の長さで數へらるべき粒子の入り込む空間は $(9u)^3$ を單位にとれば $3 \times 3 \times 5$ 個ある。今銅の比重を 8.9 とし原液 1c.c. 中に發見されたる銅膠質数を n とし原液 1c.c. 中の銅膠質量を c とすれば

$$r = \sqrt[3]{\frac{3c}{4\pi n \times 8.9}}$$

なる公式によりて銅膠質の半径 r は算出出来る。No. I. No. II. No. III の膠質につき實驗數字をあげる。生成に當つて使用したゼラチン濃度は No. I と No. III とは 1%, No. II は 0.5% である。

而して No. I, No. II は原膠質液を 100 倍に稀釋し, No. III は 200 倍に稀釋して限外鏡下の $33 \times 3 \times 5 \times 9^3 \mu^3$ 中に粒子数を觀察したところ原液 1c.c. に就き下の如き結果を得た。

No. I	$2 \times 4.1 \times 15.24 \times 18^3$
No. II	$2 \times 4.8 \times 15.24 \times 10^3$
No. III	$2 \times 3.6 \times 15.24 \times 10^3$

茲に 4.1, 4.8, 3.6 は $3 \times 3 \times 5 \times 9^3 \mu^3$ 中に觀察された粒子の數である。第一表の結果とこゝに得たる n とを上の公式に代入して半径を算出すれば次の如くである。

No. I	$83 \mu\mu$
No. II	$74 \mu\mu$
No. III	$89 \mu\mu$

(72)

(石井新次郎) 銅膠質生成の新方法

(6) Stokes の式から r を計算

Stokes は粒子が液体内を落下する速度を測定して、落下する粒子の半径を知る式を導いた。

$$r = \sqrt{\frac{9\eta v}{2(S_p - S_m)g}}$$

茲に $g=980$, S_p 及 S_m は粒子並に溶媒の比重である。今この式を銅膠質の大きさ測定に應用せんに $S_p - S_m = 8.9 - 1 = 7.9$ は溶媒の粘土恒数である。觀察に使用した銅膠質にはゼラチンの 0.2% を含有してゐたけれども銅膠質の周圍に吸着したゼラチンもあるから η は一様に論することも出来ず室温 20°C に於ける水の粘度恒数 0.01 を使用する

第 二 表

No. I				No. III			
要せられた時間 t_f (hours)	沈降距離 (s) (cm)	速 度 v $= \frac{s}{t \times 60^2}$	r ($\mu\mu$)	要せられた時間 t_f (hours)	沈降距離 (s) (cm)	$v = \frac{s}{t \times 60^2}$	r ($\mu\mu$)
40	1	7.15×10^{-6}	65	19	0.8	1.17×10^{-5}	82
$21\frac{35}{60}$	0.6	7.73×10^{-6}	67	$21\frac{45}{60}$	0.9	1.15×10^{-5}	82
$43\frac{20}{60}$	1	6.82×10^{-6}	63	25	0.9	1.00×10^{-5}	81
				$26\frac{15}{60}$	1.0	1.05×10^{-6}	81
				$24\frac{45}{60}$	0.8	0.90×10^{-5}	80
				24	0.4	0.45×10^{-5}	/
平 均			65				81

こととした。測定管は直径約 1.2cm 長さ約 6cm. の目盛を施した試験管を用ゐる $\frac{4}{5}$ まで適當に稀釋したる膠質液を充し水素雰圍氣に保つて直立して置く。かくて或永き時間の後清澄部分が何 cm 出来たかを

讀んで v を計算する。次に實測數をあげる。(第三表)

第四表は Zsigmondy の式から出した r と Stokes の式から出した r とを比較したものであるがこの際 η を 0.01 として計算してゐるからこれに對して相當の補正を行はば兩者より出した r は著しき一致を示すであらうことは想像に難くない。ゼラチン溶液の粘度は濃度溫度、調製後の時間、電解算の存在によつて一様でないが諸家の表から吾々の條件の許に 0.014 内外と考へてよい様であるから兩者より計算した r は殆ど一致を示す。

第 三 表

	$r = \sqrt{\frac{3c}{4\pi n s}}$	$r = \sqrt{\frac{9\eta v}{2(s_p - s_m)g}}$
No. I	83 $\mu\mu$	65 $\mu\mu$
No. III	89 $\mu\mu$	81 $\mu\mu$

概 要

ゼラチンを保護膠質とする新しき銅膠質の生成法を述べた。この方法にて得たる銅膠質の諸性質を記載した。

以上の實驗及考察を與ふに當り御懇切なる御指導を賜つた堀場教授に深く感謝の意を表する。

昭和三年三月

京都帝國大學膠質化學研究室に於て