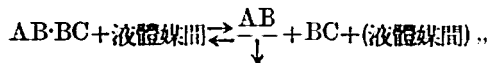


ハロゲン第一銅膠質の生成と その生存期限に関する研究

石井新次郎

I 概 言

P.P. von Weimarn 氏は氏の著書¹⁾に於て次の如く述べてゐる。“化學分類の如何なる部に屬する物質でも、適當な条件のもとでは、その物質を成立せしめた反應の各成分と錯化合物を造ることが出来る。各物質に夫々適當な条件の下では、此等の錯化合物の解離に由り極めて安定な膠質溶液を製造出来るのである。式化すると



ハロゲン化第一銅の水に於ての溶解度は甚だ小であるが尙膠質溶液生成に適する溶解度(10^{-8} 程度)を去ること甚だ大である。Weimarn 氏の沈澱生成曲線によつて明である如く溶解度の小さな溶媒を用ゆる程沈澱の粒子小であつて、溶解度の愈々大きな溶媒を用ひると遂に目撃し得る結晶となるのである。それ故に水を溶媒としてハロゲン第一銅の膠質溶液を得ることは全然不可能のことである。この目的には當然の歸結として溶媒としてはアルコールの水溶液を用ゆべきである。

ハロゲン化第一銅の錯鹽生成のために用ゆべき鹽類は頗る多い。鹽化第一銅、臭化第一銅に對しては鹽化ナトリウム、鹽化カリウム、鹽化アモモニウム、臭化カリウム等を用ひたらよいが著者は鹽化ナトリウ

1) P.P. von Weimarn, Allgemeinheit des Kolloid Zustandes, Band I, S. 109.

(84) (石井新次郎) ハロゲン第一銅膠質の生成とその生存期限に関する研究

ム(メルク製)を用ひた。

沃化第一銅の水に於ての溶解度は1立につき0.00004モル(18°C)で、 $\frac{1}{5}$ N沃化カリウム溶液に於ては1立につき0.000157モル即ち前者の約4倍である。この位の程度の溶解度増加では濃厚な膠質溶液の生成を望まれない。 $\frac{1}{10}$ Nの鹽酸は沃化第一銅をよく溶解するがこの溶液は時間の経過と共に沃素を遊離するから鹽酸を溶媒として安定な錯鹽を生成せしめることは至難である。故に沃化第一銅の安定で濃厚な膠質溶液の生成は不可能と思はれる。

溶媒による分解によつて錯鹽から膠質溶液を得やうとする方法を實際的に行ふに當つては錯鹽を構成する物質の該溶媒に於ての溶解度を明かにせねばならぬ。しからざれば生じた膠質溶液は錯鹽を構成する二つの物質の膠質溶液の混合物であるかどうかを確かめることが出来ないからである。だが著者の場合では食鹽のアルコール水溶液に於ての溶解度がハロゲン第一銅のそれに比し遙かに大である。例へば30°Cに於ては90%のアルコールは0.43の溶解度を有する(Bodländer)。だが出来るだけ稀薄な食鹽水溶液で錯鹽を生成することは望ましいことである。

II 實 験

今上述の理論に従つて實際に安定な膠質溶液を得る操作を略述すれば300 c.c.の三角フラスコに食鹽1%溶液を入れ、水素を以て空氣を置換した後栓をとつて速かに適當量の第一銅鹽類を入れて再び栓を施し更に水素を通ずることによつて數十分間攪拌し空氣と絶つて錯鹽を生成させる。水素の出口に連る誘導管は水或は水銀によりて空氣と絶つ。次に水素の入口を取りはづして濾過管につなぎ以前の水

(石井新次郎) ハロゲン第一銅膠質の生成とその生存期限に関する研究 (85)

素出口を水素発生装置に連結して水素の壓力を以つて三角フラスコ内の溶液を濾過するのである。この濾過管は内徑約 0.5cm の硝子管の一端を細く引き延しこれに近接する太い部分に硝子綿を堅くつめたものでピンチコックを持つたゴム管で之を三角フラスコと連結する。濾過に先ち濾過管・ゴム管等は完全に乾燥する。濾過された液は全く無色透明の錯鹽溶液で濾過液の分量は何滴で一坩となるかを豫め試験し置き滴數によつて使用量を知るのである。次にこの濃過液を適當の濃度のアルコール水溶液に注ぐときは錯鹽は徐々に分解してハロゲン第一銅の膠質溶液を生ずるのである。

アルコールは所謂無水アルコール (98%) を使用し膠質溶液生成器としては 30 坩容量の試験管を蒸氣洗滌して使用した。鹽化第一銅及び臭化第一銅の製法は感光作用の報文に述べた。

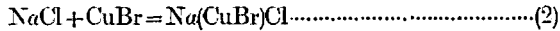
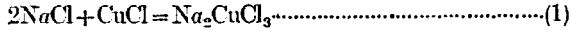
第一表に示した數字は夫々の錯鹽水溶液添加後の溶液のアルコール含量を重量百分率で示したもので錯鹽添加前のアルコール水溶液は總ての場合に於てその 30 坩を用ひた。(1)(2)(3)(4)(5)(6)は試験管の番號である。

第一表 含有アルコールの百分率表

CuCl の膠質分散媒						CuBr の膠質分散媒								
	錯鹽液 (X)c.c.	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)		錯鹽液 (X)c.c.	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
I	0.5	96	76	59	43	27	I	1.5	92	73	57	42	26	13
II	1.0	94	75	58	42	27	II	3.0	86	66	55	44	25	12
III	1.5	92	73	57	42	26	III	4.0	83	67	52	38	24	12
IV	2.0	90	68	57	41	25								
V	3.0	86	66	55	40	24								

(86) (石井新次郎) ハロゲン第一銅膠質の生成とその生存期限に関する研究

次に食鹽 1%(0.17 モル) 水溶液中に於ての鹽化第一銅及び臭化第一銅の錯鹽生成に就て述べやう。錯鹽の生成は次の様な反應による。



1% 溶液に於ての食鹽の電離度を 82% とし (1) 式の反應恒数を 1.3×10^{-6} (2) 式の反應恒数を 5.3×10^{-7} とし て錯鹽に入り込んだ鹽化第一銅及び臭化第一銅を求めると (感光反應の部に詳論した)

鹽化第一銅 0.029 モル (一立につき)

臭化第一銅 0.011 モル (一立につき)

これ等の錯鹽溶液 (X)c.c. をアルコール水溶液 30c.c. に加へると徐々に分解を起して鹽化第一銅又は臭化第一銅の膠質溶液を生ずる。鹽化第一銅が水に於ての溶解度は 0.0002301 モル (1 立につき) である。而してこれ等の溶解度はアルコールの含量を増すに随ひ益々小となる。

今この溶解度に関する概念と錯鹽添加後一立中に含まるべき鹽化第一銅又は臭化第一銅と比較對照せんがために第二表を計算した。

第 二 表

鹽 化 第 一 銅				臭 化 第 一 銅			
錯鹽溶液 1 立中の鹽化第一銅 0.029 モル				錯鹽溶液 1 立中の臭化第一銅 0.011 モル			
膠質種類	(X)c.c.	(30)+(X)c.c.	混合後 1 立中のモル數	膠質種類	(X)c.c.	(30)+(X)c.c.	混合後 1 立中のモル數
I	0.5	30.5	0.00047	I	1.5	31.5	0.00052
II	1.0	31.0	0.00094	II	3.0	33.0	0.00100
III	1.5	31.5	0.00138	III	4.0	34.0	0.00129
IV	2.0	32.0	0.00181				
V	3.0	33.0	0.00264				

III 結 果

この様にして生成した膠質は強く乳光を呈する。しかし乳光出現の時期は、アルコールの含水量及び添加した錯鹽水溶液の量によつて異なる。但し錯鹽溶液の滴下は(1)(2)(3)(4)(5)なる試験管の順序に行ひ滴下に要する時間は鹽化第一銅に就ては I 1分, II 2分, III 3分, IV 4分, V 5分内外を要し臭化第一銅に就ては I 3分, II 5分, III 6分内外を要した。

第三表に示した時間は(5)の添加を終つた瞬間から計つたもので無と記してあるのは乳光の出現無しといふ意味である。尙試験管番號(4)の實驗にはアルコール12%内外を含有せしめて膠質生成を行つたがこの場合には幾分黄綠色を呈する。即ち錯鹽添加後錯鹽の分解と同時に加水分解を起すのであらう。再び徐々に乳光を呈する様に變化するが此處にはこれを除外した。

第三表 鹽化第一銅膠質の乳光出現時期と強さ

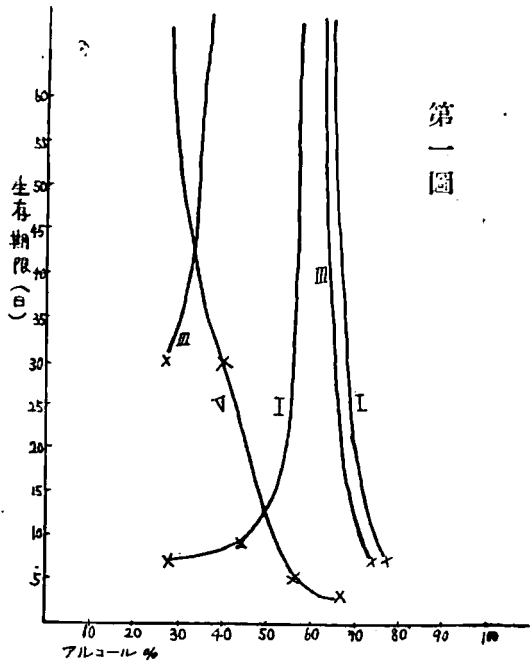
膠質種類	I			II			III			IV		V		
	時間	0	1時間後	3時間後	0	20分後	1時間後	0	10分後	30分後	0	13分後	0	6分後
(1)	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無
(2)	無	甚いだ乳光 弱光	甚いだ乳光 弱光	無	甚いだ乳光 弱光	弱光 乳	無	甚いだ乳光 弱光	弱光 乳	無	甚いだ乳光 弱光	無	甚いだ乳光 弱光	無
(3)	無	稍乳 強光	稍乳 強光	無	強光 乳	強光 乳	無	弱光 乳	強光 乳	無	強光 乳	甚いだ乳光 弱光	強光 乳	
(4)	無	弱光 乳	稍乳 強光	無	稍乳 強光	同上	甚いだ乳光 弱光	稍乳 強光	同上	甚いだ乳光 弱光	同上	弱光 乳	同上	
5	無	甚いだ乳光 弱光	甚いだ乳光 弱光	無	弱光 乳	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	

(88) (石井新次郎) ハロゲン第一銅膠質の生成とその生存期限に関する研究

第四表 臭化第一銅膠質の乳光出現時期と強さ

膠質種類 時間	I			II			III	
	0	40分後	2.5時間後	0	20分後	50分後	0	20分後
(1)	無	無	無	無	無	無	無	無
(2)	無	甚いだ乳弱光	甚いだ乳弱光	無	甚いだ乳弱光	弱光い乳	無	弱光い乳
(3)	無	強光い乳	強光い乳	無	強光い乳	強光い乳	無	強光い乳
(4)	無	同上	同上	甚いだ乳弱光	同上	同上	甚いだ乳弱光	同上
(5)	無	甚いだ乳弱光	同上	同上	弱光い乳	同上	同上	同上

次にこの様な膠質の生存期限を述べよう。(1)に属するもの即ち無水アルコールに近いものに錯鹽を添加しても乳光を呈することなく全く無色透明であるが日時の経過と共に白色濁濁状物質を下底に見るのである。これは錯鹽の一部から分解したもので錯鹽の他の一部はアルコールに溶けて存在するから水を以てこれを適當に稀釋すると乳光を



第一圖

—(原報)—

(石井新次郎) ハロゲン第一銅膠質の生成とその生存期限に関する研究 (89)

有する膠質溶液を得られる。第五表はその生存期限を表示したものである。

第 五 表

膠質作製日 膠質種類	鹽化第一銅膠質溶液の生存期限					臭化第一銅膠質溶液の生存期限		
	6月3日	6月3日	6月3日	6月5日	6月5日	6月20日	6月20日	6月20日
	I	II	III	IV	V	I	II	III
(1)	管底に白濁あらはれず	8日目頃より管底に微かに白濁あらはる	5日目頃より管底に微かに白濁あらはる	3日目頃より管底に微かに白濁あらはる	同左	4日目頃より管底に微かに白濁あらはる	同左	同左
(2)	7日	7日	7日	5日	3日	3日	3日	3日
(3)	⊗4ヶ月以上	1ヶ月以上	⊗4ヶ月以上	1ヶ月	5日	5日	⊗4ヶ月以上	20日
(4)	9日	⊗4ヶ月以上	⊗4ヶ月以上	⊗4ヶ月以上	1ヶ月	7日	⊗4ヶ月以上	⊗4ヶ月以上
(5)	7日	1ヶ月以上	1ヶ月	⊗4ヶ月以上	⊗4ヶ月以上	5日	20日	⊗4ヶ月以上

茲に ⊗4ヶ月以上と記したものはこの報文をしたためるとき(10月4日)尚強い乳光を放ち甚だ安定な膠質溶液である。第一圖はは第五表中鹽化第一銅膠質溶液 I, III, V の生存期限を曲線で示したものである。

IV 摘 要

1. P.P. von Weimarn 氏の膠質生成理論に従つて鹽化第一銅及び臭化第一銅の膠質溶液を製出する實驗操作を述べた。
2. こうして得られた膠質溶液の乳光出現時期と強さに関する觀察を記述し、生存期限を4ヶ月以上に亘つて觀察して記述した。
3. 鹽化第一銅の極めて安定な膠質を得る條件は次の如くである。

醋鹽を製出した食鹽の濃度 1%

(90) (石井新次郎) ハロゲン第一銅膠質の生成とその生存期限に關する研究

アルコール(分散媒)	57—40%
添加すべき錯鹽溶液	1—2 c.c.

4. 臭化第一銅の極めて安定な膠質を得る條件は次の様である。

醋鹽を製出した食鹽濃度	1%
アルコール(分散媒)	57—24%
添加すべき錯鹽	3—1 c.c.

10月6日

大阪工業試験所外人膠質化學研究室