

金 屬「オルガノゾル」に就て

昭和七年四月 日本微生物學會總會にて講演

堀 場 信 吉

小 田 切 瑞 穂

私共京都帝國大學化學研究所堀場研究室に於て最近の發見による各種金屬の安定なる「オルガノゾル」の生成に就て皆様の前に御話する機會を與へられました事を光榮と存じます。

一般に「ゾル」と私共の申しますものは膠質溶液 (Colloidal Solution) の事があります。即ちある物質が膠質の状態に分散してゐる處のものでありまして其の分散劑が水である時これを「ハイドロゾル」と云ひ、水の更りに有機溶媒を使用した時これを「オルガノゾル」と申します。各種金屬を有機溶媒に分散したる所謂金屬オルガノゾルは今迄に全く無かつたものではありません。然し其の製法は可なり困難であつて濃厚なるゾルを得る事も極めて容易でなく又得られたゾルの安定度も悪く且つ又有機溶媒としてアルコールやエーテル、ベンゼン等炭素の低級の有機溶媒の中にゾルを作る事が出来ても油脂即ち液狀の油や固態の脂肪等の中に金屬を安定なる膠質として分散することは出来無かつたのであります。少なくとも文献にか様のものが現はれて居らないのであります。最近吾人の研究室に於て講演者の一人小田切學士は各種の金屬例へば金、銀、銅、鐵、カドミウム、鉛、水銀等を自由に然かも安定に各種の油、例へば蓖麻子油、オリーブ油又は肝油等どの様の油の中にでも又ラノリン、ワセリン等の如きものの中にも眞の膠質状態として分散せしめる事に成功したのであります。

一體金屬オルガノゾルは前にも述べました如く其の製法困難で又ある限られたる範圍に於てのみ出来たので其の膠質化學的研究も極めて不備であります。吾人

(24)

(堀場信吉・小田切瑞穂) 金屬[オルガノゾル]に就て

も最近漸く其の製法を發見したもので其の膠質化學的研究は目下進行中であつて未だ發表の時期には到達致して居りません。本日はかくの如きものの發見に至つた行程、その製法その實物に就て述べたいと思ひます。本日が吾人の發見を學會に發表する最初であります。

皆様が御使用になる水銀軟膏、これはラノリンの中に水銀を分散させたものでこれは水銀のオルガノゾルの一種で無いかと考へらるゝ方があるかも知れませんが。これは吾等が膠質化學の立場から見ますれば眞のオルガノゾルでは無いのであります。何んとならば後に實驗によつて御覽に入れるが如く今迄市場に販賣されてゐる水銀の軟膏は單に水銀が小さき顯微鏡的粒子に迄分散されてゐる水銀のエマルジョンに過ぎないのであります。オルガノゾルであるとすれば水銀の粒子が限外顯微鏡的の粒子に迄分散されて居らねばならないのであります。

膠質の範圍は吾人は次の様に解して居ます。物質を段々と分散すると顯微鏡程度の粒子から尙ほ段々小さく遂には分子の大ききまでに分散する事が出来る筈である。分子の大ききは大抵 10^{-8} cm 即ち 0.1μ の程度のものであります。今粘土を水に溶かした如き懸濁體サスペンション、又水中に油を分散させた如き乳濁體エマルジョン、では粒子が顯微鏡的の程度のものである。然るに水中に砂糖や食鹽を溶かした溶液は砂糖や食鹽が分子の程度に分散されてゐるので懸濁體や乳濁體とは粒子分散の程度が非常に異つてゐる。然し此の分子分散體と顯微鏡的分散體との間にその分散程度が非常に差異があるからこの中間にあたる分散體が存在し得るわけである。吾人はこれを膠質溶液と一般に總稱するのであります。表示すれば

懸濁體 乳濁體	膠質溶液	分子分散體
粒子の大きさ	$\leftarrow 0.1\mu$	$1.\mu\mu \rightarrow$

粒子が顯微鏡で見える範圍は用ひる光の波長の $1/2$ を限度とします。今約 $500\mu\mu$ の波長の可視光線で顯微鏡を見たとすれば $250\mu\mu$ 以下の粒子は見えない。又菫

外光線を用ひて顯微鏡寫眞を取つた處で $100\mu\mu$ (0.1μ) 位が限度であつてそれ以下の粒子は見えない。即ち所謂膠質粒子は普通の顯微鏡では見えない。然しながら所謂限外顯微鏡を用ひる時は膠質粒子を認め得るのでこれは御承知の如く暗夜に星が見えると同様の理由で膠質粒子自らを見るので無く粒子に反射された強い光が粒子により分散されて個々の粒子が恰も一つの光源の如くなるから其の光を普通の顯微鏡で見て膠質粒子の存在を認めるのである。

偕て水中に各種の金屬を膠質溶液とした所謂金屬のハイドロゾルは膠質化學にては普通のもので別に何等新味が無いのであります。吾人の新に作り得たのは金屬のオルガノゾルであつて吾人が如何にして今迄作られ無かつたものを作るべく試みたかに就て御話をしたいと思ひます。

一體金屬のハイドロゾルにしても又金屬の化合物のハイドロゾルにしてもある種の安定度を保つてゐるのは何の様の理由であるか。今此等のハイドロゾルを限外顯微鏡で見る時膠質粒子は所謂ブラウン運動をしてゐる。其の運動の結果粒子は相互に衝突して表面エネルギーの結果凝結し粒子は段々大きくなり遂に沈澱する筈である。然しながら一般に膠質粒子は電荷を持つてゐる。この電荷が表面エネルギーと反對に作用して粒子相互の凝結を妨げる。此の相反する二つの作用の平衡によつて膠質溶液はある安定度を保ち得るのである。實際御承知の如く金屬のハイドロゾルに微量の電解質を加へ膠質粒子の電荷を中和せば粒子は直に凝結して沈降する。但し有機物質の膠質例へば蛋白質の如きは金屬のハイドロゾルの如く電解質に對して鋭敏でない。此れは一般に並子の表面が分散剤の皮膜にて蔽はれてゐる即ち水化してゐる爲めと考へられてゐます。

今油の中に金屬を膠質粒子として分散せしめる時ある安定度を保たしめるには粒子の電荷は勿論問題であるが油の透電恒数が小であるから影響は比較的小で寧ろ粒子の表面エネルギーを適當に調節する事に成功せば安定なるオルガノゾルが得られると考へた。吾々は此の方針の許に金屬のオルガノゾルを新しく作らんと

試みたのである。

(以上 堀場講演)

金属「オルガノゾル」の歴史

電氣的金属導體間の電弧に由る分散を Bredig 氏が發見したのは 1898 年である。氏は最初水中に於て金属を分散せしめることに成功せる後この方法を有機溶媒に應用した處が溶媒液體が分解して炭素を遊離することを見てこの方法に依つて「オルガノゾル」を作製することの困難を知つた。例へば白金「メチルアルコゾル」を作つたのに炭素の遊離量が 75% であつた。Burton 氏のメチル及びエチルアルコール中に於ける銅、鉛、蒼鉛等の分散もほぼ同等の結果であつた。その後 1905 年—1908 年に至り Svedberg 氏は電極に對し蓄電器を並列に挿入すること及び感應電流を用ふることに依り進歩せる分散結果に到達して居る。一例を挙げればアルコール中に白金を分散した時 Bredig 氏の方法に依る炭素の遊離量が先に述べた如く 75% であるに對して Svedberg 氏に依る時は 1.5% である。

其他有機溶媒中に金属膠質液を調製した例としてはエーテル、イソブチルアルコール中に金属ナトリウムを分散せるもの、ニツケルカルボニルの分解に依るニツケル膠質液の製造等二三の例が存在するのみである。

金属「オルガノゾル」の製造

吾々は金属「オルガノゾル」の製造法を次の如く分類することが出来ると思ふ。

- I 電氣的分散法
- II 機械的分散法
- III 化學的方法
- IV 電氣的機械的に非ざる物理的方法
- V 以上諸方法の適當なる combination

以下個々の方法に就いて簡単な説明を加へる。

I 電氣的分散法

之は既に Bredig 氏 Svedberg 氏等に依つてその端緒を得て居ることを述べたがこの電氣的分散法を行ふに際して必要缺く可からざる諸條件は次のやうである。

1. Electric capacity を出来るだけ大にすること。
2. Self inductance を出来るだけ小にすること。
3. Arc-length を出来るだけ小にすること。
4. Electric resistance を出来るだけ小にすること。
5. Mechanical disturbance に依り固定せる discharge field を作らざること。
6. Current density を餘り大にせざること。

等以上諸條件を適當に満足せしめる如く工夫するならば Bredig 氏 Svedberg 氏等の如く炭素含有量の小なる有機化合物のみならず油脂類の如き物質中に於てすらこの電氣的方法を用ひ得ることを知つた。適用し得る金屬は金、銀、白金、蒼鉛、鐵、銅等である。

II 機械的分散法

P. P. von Weimarn 氏は彼の著 *Zur Lehre von der Zuständen der Materie* に於て物質は所謂その結晶性たると非結晶性たるとを問はず必ず聚合狀態より分子分散に至る過程に於て膠質狀態を通過する可きものであることを論じて居る。然しながら與へられたる物質に適當な條件を與へずして單に機械的に極小粒子にまで齎らすことは最近に至るまで否定的事實であつた。例へば硬質物質に對する Schleudermühle, Desintegrator, Kugelmühle 又軟質物質に對する Mahlgänge, Walzenstühle 等は機械的分散法に用ふ可き機械であるがその生成物たる粒子は $50000\mu\mu - 5000\mu\mu$ であると記載されて居る。之に對し P. P. von Weimarn 氏は高分散狀態物質は碎分と共に益々増大する自身の運動に依つて再び結合するに至り最初徐々にしか進行しない聚合が次第に速になるものである故であると論じ

て居る。吾々はこの理論の正當であつてこれを證明すべき實驗の手段の不十分なること及び「オルガノゾル」製造に對して同様の方法の用ひ得べき事を知り水銀、蒼鉛、鉛等を有機溶媒中に分散せしめることを考案した。この種の方法により調製した水銀「オルガノゾル」の粒子の大きさは $50\mu\mu-100\mu\mu$ であつた。

機械的分散にはそれに最適なる物質の状態即物質の物理的性質を變化せしめて最適状態に置くことを必要とするが一面之を助長すべき機械の構造も又非常に重要であることを忘れてはならない。

III 化學的方法

有機質を分散媒とする「オルガノゾル」と謂へども膠質溶液たることは通常の「ヒドロゾル」と異らない筈であるからその化學的調製法即解膠法 (Peptisationsmethoden) 及凝集法 (Kondensationsmethoden) 等の諸法がそのまま「オルガノゾル」に適用し得ないにしても何等かの類似法を考へる事は困難でない。然るにこの種の方法は現今に至るまで殆んど全く研究せられて居ない。吾々はこの點に着目して「オルガノゾル」を化學的に製造することに成功した。適用し得べき金屬は金、白金、銀、水銀、ニッケル等である。この方法で調製した各金屬の「オルガノゾル」の粒子の大きさは「ヒドロゾル」の場合と夫々同等である。

IV 電氣的機械的に非ざる物理的方法

物質の物理的性質例へば溶解度蒸氣壓等の如き性質を利用するのであるが説明を省略する。

V 以上諸方法の適當なる Combinaton

Hans Kuryel 氏が「ヒドロゾル」を調製する際に一見化學的乃至膠質化學的操作にして機械的作用に支持されたる方法を用ひて居るがかくの如く二種以上の方法を結合することが非常に都合のよいことがあり而も「オルガノゾル」調製の際にも妥當である。

(小田切講演)