

## LP ガス炎照射による 金ヒドロゾルの生成とその一、二の性状

佐野 悞・大矢 公彦・鶴泉 彰恵

### Preparation of Gold-hydrosols by Means of the LP-gas Flame Application and Their Some Properties

Isamu SANO, Kimihiko OHYA and Akie TSURUIZUMI

By applying the oxidizing flame of LP-gas to surfaces of the solutions of chlorauric acid of varying concentration that had been mixed with potassium hydroxide and held alkaline, we obtained violet-colored sols, and further, by keeping them on a bath of hot water for a while, we were capable of preparing red and stable sols, the conditions under which such might be formed being found as follows—

composition of the reacting solution : ordinary distilled water 50 ml, chlorauric acid solution (0.2 %) 3—4 ml and potassium hydroxide solution (0.1 N) 1—2 ml ; flame application : 8—10 min ; water-bath treatment : 15—20 min

In passing, we have inferred the change in color from violet to red to be of chemical nature from a kinetical consideration, the activation energy found being 24 kcal/mol in the region of 50°—100°C.

The coagulation values of some electrolytes were determined for a representative of the red sols ; of the results, it should be worthy of notice that (1) the value of Hg (II)-ion is as small as about one tenth those of the other di-valent cations examined and (2) with several poly-valent cations such as Th (IV)-ion, there were observed irregular series in coagulation.

Concerning the cause of sol formation due to the oxidizing flame, reducing action of nitrogen oxides generated might be considered as operative.

#### ※ 口

金のヒドロゾルは、普通、塩化金酸（塩化金）の水溶液から還元法で造られるが、条件を注意して一定に保っても再現性が思わしくなく、その都度、性状の異なる金ゾルが出来易い。例えば Zsigmondy の所謂フォルモゾルは金ゾルの典型として著名であるが、塩化金の水溶液に炭酸カリウムを加えてアルカリ性とし煮沸した後、溶液を攪拌しつつフォルマリンを入れると反応が進み、赤色の金ゾルが得られる<sup>1)</sup>。ただし、蒸留水、薬品、器具さらに操作等に関し、綿密な気配りが必要で、例えば蒸留水は石英製の、又は金、銀等でめっきの冷却器を使った再蒸留水、薬品は最純品を用い、反応容器、攪拌棒などは硬質ガラス製であることを条件とする。このゾルは殆ど純粋な金粒子から出来、密栓した硬質ガラス製容器に貯えたと年余に亘って安定であるが、操作が煩わしく、しかもゾルの性状が一定し難い点に難がある。Weimarn<sup>2)</sup>

はこれを簡便化して蒸留水、薬品、器具等は並み純度でよく、操作も型通りの化学実験様の製法を考案し、再現性があり、安定でもあるゾルを造っているが、この場合にはフォルムアルデヒドの縮合物や未還元の酸化金等を含み、これらが安定剤として働いているらしいと云われている。この他、水素、酸化炭素、酸化窒素、アセチレン、黄燐、過酸化水素、チオ硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、硫酸第一鉄、塩化第一錫、テルベン、アルコール類、グリセリン、アルデヒド類、アクロレイン、蔞酸及びその塩、酒石酸、糖及び澱粉類、フェノール、ヒドラジンなど様々の還元剤<sup>3)</sup>で金ゾルが得られているが、操作に熟練が要求され、しかも再現性が悪いか安定剤或は保護コロイドの存在の下で安定であるに過ぎないとかのため、多くは、実用的でない。

筆者は環境化学的立場から燃焼脱臭用の触媒の製造や空気・水中水銀の捕収・定量用の薬剤として或はコロイ

ド化学的観点からガラス・陶磁器中の固態分散系の研究用として金ゾル利用の可能性の有無を検討中であるが、このためには(1)操作が簡便で再現性がよく、(2)安定剤や保護コロイドを含まないが、(3)安定度が高いなどの条件を満足した製法が望まれる。その一つとして石炭ガス炎による方法<sup>4)</sup>が知られているが、筆者は石炭ガスの代わりにLPガスを使って実験し、安定でしかも再現性のある金ゾルを造ることができ、この間の実技上の操作とか生成したゾルの性状について、二の知見を得たので以下にこれらの実験とその結果を報告する。

### 金ゾルの生成

実験条件の選定 下実験を重ねた結果、次の条件の下で本実験を進めることにした。

実験に使用する水は通常の一回流溜水でよいが(水中

の炭酸ガスを逐い出さずとも用いることができる。イオン交換水も蒸溜するだけでよい)、筆者は、多くの場合(特に稀釈用には)、逆滲透精製水(電導率  $1 \times 10^{-6} \text{mho} \cdot \text{cm}^{-1}$  以下)をそのまま使用した。

次の2液

1) 塩化金酸溶液：濃度  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  につき0.2%以下(蒸溜水で調製)

2) 水酸化カリウム溶液：濃度0.1N(蒸溜水で調製)を用意し、これらを種々の割合に混ぜ適宜稀釈して反応液とする。これは放置したりなどせず(成るべく引き続いて)次の実験操作に移ること。

実験操作 容器は磁製蒸発皿で、これに反応液50~60 mlを入れ、ガスバーナー(ブンゼン型)からのLPガスの外炎(空気を十分に含ませた、従って酸化炎)を液面に当てて反応を開始、ゾルの生成を実験する。この際、

表1 実験結果—ゾルの生成と安定度

実験 番号	塩化金液 (0.2%) Na X ml	アルカリ液 (0.1N) Y ml	ゾル (A)		ゾル (B)		ゾル (C)
			(炎照射 10分後)	(室温放置 1ヶ月後)	(加熱 20分後)	(室温放置 1ヶ月後)	
1	1	1	淡々紫	変化無	淡々紫赤	変化無	変化無
2	1	2	淡々紫	変化無	淡々紫赤	淡々紫	淡暗紫
4	2	1	淡々紫	変化無	淡々赤	変化無	変化無
5	2	2	淡々赤紫	変化無	淡々赤	変化無	変化無
6	2	3	淡々赤紫	変化無	淡々赤	淡々赤紫	淡暗紫
7	2	4	淡々赤紫	変化無	淡々赤紫	淡々紫, 沈澱 <sup>*1</sup>	淡暗紫
8	3	1	淡紫	紫	赤	変化無	変化無
9	3	2	淡赤紫	変化無	赤	変化無	変化無
10	3	3	淡赤紫	変化無	赤	変化無	変化無
11	3	4	淡赤紫	変化無	紫赤	淡暗紫, 沈澱	暗紫
12	3	5	淡赤紫	淡紫, 沈澱	紫赤	淡暗赤, 沈澱	暗紫
13	3	6	淡々赤紫	淡々紫, 沈澱	紫	透明, 沈澱	暗紫
14	4	1	淡紫	暗紫	紫	紫	暗紫
15	4	2	淡紫	紫	赤	変化無	変化無
16	4	3	淡々赤紫	淡々紫, 沈澱	赤	暗赤	変化無
17	4	4	淡赤紫	淡々紫, 沈澱	赤	淡暗赤, 沈澱	暗紫
18	4	5	赤紫	紫	赤	透明, 沈澱	暗紫
19	4	6	赤紫	淡紫, 沈澱	赤紫	透明, 沈澱	暗紫
20	4	7	赤紫	紫	赤紫	透明, 沈澱	暗紫
21	4	8	淡々赤紫	透明, 沈澱	赤紫	透明, 沈澱	暗紫
26	5	4	赤紫	変化無	赤	淡々赤, 沈澱	暗紫
27	5	5	赤紫	淡紫, 沈澱	赤	透明, 沈澱	暗紫
28	5	6	赤紫	暗赤, 層状化 <sup>*2</sup>	赤紫	透明, 沈澱	暗紫
29	5	7	淡赤紫	透明, 沈澱	赤紫	透明, 沈澱	暗紫

\* 1 管底に黒色の沈澱析出(以下同様)

\* 2 ゾルの層状化が見られるが、これはゾル中の粒子が粗大で又多分散性のためと思われる。

バーナーの液面に対する傾きを液面から約40°に保ちバーナーの先端(炎の根元)を液面から3 cm位の高さに置いて、ただし、ガス圧力の変動によって炎の状況が変動するのでバーナーの傾きや高さを調節し乍ら8~10分間程度液面を照射、時々反応液を攪拌(硬質ガラス棒使用)のこと。

ゾル生成の実験結果とこれに関する考察

実験結果は表1の通りで、重複気味の実験や観察不行き届きの結果などは記載が割愛してある。表中のゾル(A)は塩化金液 X ml を精製水50mlで薄め、水酸化カリウム液 Y ml を加えて反応液とし、酸化炎を10分間照射して得たもので、淡紫とか赤味を帯びた紫などの紫系の色をもっている\*1。ゾル(B)はゾル(A)を、生成の直後、一部を試験管に移し、管口をパラフィルムで緩封して沸騰水湯浴中に浸し20分間加熱したもので、殆どが赤系の色になっているが室温で数ヶ年間放置しても安定なことが多く、No. 8, 9, 10, 15, 16などがその例である。ゾル(C)はゾル(B)を、その生成後、引き続き30分間沸騰水湯浴中で加熱したもので、結果は表に掲げた如くであるが、矢張り、No. 8, 9, 10, 15, 16などが赤色でしかも安定であることが知られる。従ってLPガス炎による金ゾル製造のための反応液は蒸留水50mlに対し塩化金液(0.2%)を数ml(例、3~4 ml)入れ、これに水酸化カリウム液(0.1N)を少な目(例、1~2 ml)に加えたものを用意すればよく、これが謂わば標準液になろうかと考えられる。

表2は標準液の一つNo.15(50:4:2 ml)を反応液(0.068<sub>3</sub>g(Au)/l)として紫色のゾル(A)を造り、これが加熱により赤色のゾル(B)に変化するまでの経過時間と加熱温度の間の関係を調べた結果である。経過時間の逆数は即ち変化の速度に他ならないのでArrheniusの式

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}, \quad \ln k = -\frac{E}{RT} + K \quad (1)$$

E: 変化の活性化エネルギー (cal/mol)

R: 気体定数

k: 色変化の速度 (温度 T°K)

K: 積分定数

に従ってグラフを描き(図1)、活性化エネルギーを算出すると24kcal/molが得られる。この結果はゾル(A)の紫色からゾル(B)の赤色への色変化が化学反応に原因することを想わせるものであるが、これについては恐らく次の通りと考えられる。

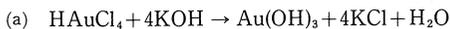


表2 ゾル(A)からゾル(B)への色変化に及ぼす加熱温度の影響

加熱温度 (°C)	経過時間 (分)
100	5
90	10
80	15
70	25
60	65
50	330

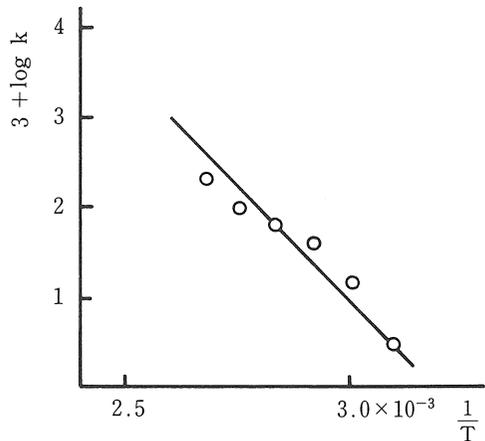


図1 ゾル(A)の紫色からゾル(B)の赤色への色変化の速度(k, min<sup>-1</sup>)に及ぼす加熱温度(T,°K)の影響

- (c)  $\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HNO}_2,$   
 $\text{HNO}_2 + \text{KOH} \rightleftharpoons \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- (d)  $2\text{KAuO}_2 + 2\text{HNO}_2 \rightarrow \text{Au}_2\text{O} + 2\text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- (e)  $\text{Au}_2\text{O} + \text{HNO}_2 \rightarrow 2\text{Au} + \text{HNO}_3,$   
 $\text{HNO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

反応式(b)中の(メタ)金酸カリウムが、一方、式(c)の如くLPガス酸化炎のために空気中から生成した窒素酸化物により式(d)及び(e)の通り還元されてコロイド状の金が出来るが、コロイド状の酸化金も若干出来るのでこのためにゾルが紫色を呈するらしく、これを湯浴加熱していると酸化金が還元されて赤色のゾルが得られるのであろう。

他方、一般にコロイド粒子が衝突し合い凝結して粗大化するときの速度に関し、次式

$$n = \frac{n_0}{1 + \frac{t}{\tau}} \quad (2)$$

\*1 照射開始後数分で発色し、以後、次第に濃くなる。

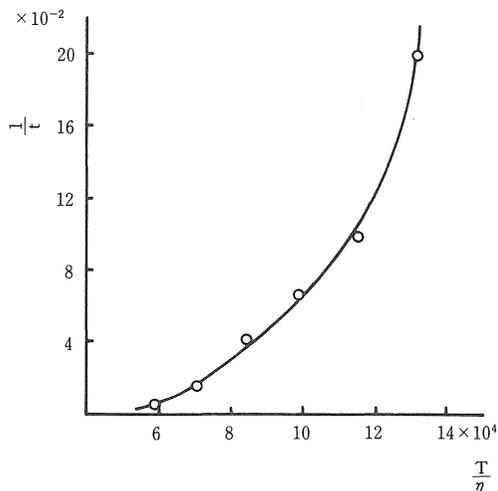


図2 凝結速度 ( $\frac{1}{t}$ ,  $\text{min}^{-1}$ ) に及ぼす加熱温度 ( $T$ ,  $^{\circ}\text{K}$ ) の影響 ( $\eta$ : 媒質の粘性率, poise)

が導かれている<sup>5)</sup>。ここで  $n$  は経過時間  $t$  のときの個数濃度を示し ( $n_0$ : 開始濃度),  $\tau$  は凝結時間と呼ばれる定数で個数濃度が半減するまでの時間 (半減期) であるが, これは更に次式

$$\tau = \frac{3}{4kn_0} \cdot \frac{\eta}{T} \quad (3)$$

$k$ : Boltzmann 定数

$\eta$ : 温度 ( $T^{\circ}\text{K}$ ) における, 媒質の粘性率 (poise)

の如く表わされるので  $\frac{1}{\tau}$  と  $\frac{T}{\eta}$  の間に直線関係が存在する。

式(2)及び(3)は衝突効率を 1 と看做し, 粒子を無帯電と仮定して導かれたもので, 粒子の大きさや化学組成に関係なく成立し, 多分散系にも適用できるが, 粒子が帯電状態にある場合には, 更に次式

$$\tau = \frac{3}{4kn_0\epsilon} \cdot \frac{\eta}{T} \quad (4)$$

$\epsilon$ : 定数 ( $0 < \epsilon < 1$ )

が提出されているので, 試みに, 表 2 の経過時間の逆数を  $\frac{1}{\tau}$  と読み替えてこれと  $\frac{T}{\eta}$  の間の関係を辿ると図 2<sup>\*2</sup>が得られ, 直線関係が見られないからゾル(A)のゾル(B)への色変化は凝結が原因ではないようである。

#### ゾルの性質——特に凝結値について

測定結果を表 3 に掲げた。試料は反応液 No.15 からのゾル(B)で, 凝結値は電解質を添加, 放置 1 時間後に青紫

表 3 凝 結 値

電 解 質	凝結値 (mM)
NaCl	29
KCl	24
KNO <sub>3</sub>	23
$\frac{1}{2}$ K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	31
CaCl <sub>2</sub>	0.2
MgSO <sub>4</sub>	0.3
BaCl <sub>2</sub>	0.1
HgCl <sub>2</sub>	0.03
AlCl <sub>3</sub>	0.009
$\frac{1}{2}$ Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.007
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.005
Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	0.2

色への変化を目安として測定したものである。測定値はコロイド粒子が負帯電であることを示しているが, この結果に関して配慮してよい点は(1)水銀イオンが他の 2 価イオンに比べて凝結値が一段と低く, 特異的であること, (2)トリウムイオンが 4 価であるにもかかわらず凝結値が 3 価イオンより高いことなどであろう。ただし, 他の電解質と違い, 硝酸トリウムの場合には遂に変色が認められず赤色の浮遊物が析出するだけであったのでこのときの濃度を測定し, これが凝結値として表に掲げてある。これらの中, (1)については, 金と水銀の間にアマルガムが出来ることから見て親和性の強いことが理由の一つかとも思われるが仔細は明らかでなく, (2)については, ゼルがアルカリ (後段参照) のため硝酸トリウムからトリアコロイドを生じ, これが安定剤として働くことが原因であろうと考えられる。

尚, 硝酸トリウムの場合については, ゼルの濃度, 操作などの条件が下の如く

反応溶液 50 : 2 : 2 ml

照射時間 5 分

湯浴加熱 —

で, No.15 と多少異なるけれども筆者はゾル(B)と同様に赤色のものを得, 凝結値を測定し又電気泳動を実験して次の結果を見出している (表 4<sup>\*3</sup>)。表の通り, 凝結値が 2 個存在し, 異常凝結と呼ばれる現象<sup>9)</sup>が観察されたが, 第一の凝結値 0.1 は金ゾル (負帯電) とトリアコロイド<sup>\*4</sup> (正

\* 2  $\eta$  として水のそれを充当 (例えば  $60^{\circ}\text{C} 4.67 \times 10^{-3}$ ,  $80^{\circ}\text{C} 3.55 \times 10^{-3}$ ,  $100^{\circ}\text{C} 2.82 \times 10^{-3}$  など)

\* 3 測定結果の中, 水銀イオンを含めて 1 価イオン, 2 価イオン等は表 3 と大同小異のため記載を省略 (測定条件: 表 3 と同じ)。

表4 硝酸トリウムの凝結値と

ゾルの電気泳動の様子

硝酸トリウムの濃度 (mM)	ゾルの電気泳動 の方向
0.1 以下	陽極へ
0.1 (凝結値)	——*
0.1~0.5	陰極へ
0.5 (凝結値)	——*
0.5 以上	陰極へ

\* 赤色の浮遊物析出

帯電)の間の中和に原因し、これが表3の凝結値0.2に対応するものであろう。第二の凝結値0.5については、恐らく、金ゾルに硝酸トリウム液を混合するとトリア粒子が生成し<sup>4</sup>、これらの粒子は濃度が高いため凝結、粗大化し、これが金粒子を付着して浮遊するためであろうと思われ、硝酸トリウムの濃度が0.5以上の場合にはトリウムイオンの解膠作用によって金・トリア粒子(正帯電)のゾルが出来ているのではなかろうかと考えられるが、この辺の事情については、目下のところ、定かでない。因みに、塩化アルミニウム、硝酸セリウムなどの場合にも異常凝結と思しい結果を得たが、確認するには至っていない。

#### ゾル生成の機構

塩化金液にLPガスの酸化炎を照射すると、以上の如く、赤色の金ゾルが得られるが、これは還元反応で、鮫島<sup>4)</sup>は石炭ガスの酸化炎の場合であるけれども過酸化水素、亜硝酸塩などが還元剤として働くことを観察している。LPガスの場合でも、多分、同様であろうと思われるが、しかし、酸化炎によって空気中から窒素酸化物を生じ、これが液中に溶解して還元作用を呈するものであろうと見る方が可能性が強いように考えられる。前掲の反応式(a)~(e)はこの考え方に基づいたものであるが、これに関連し、筆者は次の現象を観察することができた

蒸留水を50ml程蒸発皿に入れて約10分間酸化炎を照射した後、直ちに

(1)塩化金液(0.2%)を4ml入れたところ、忽ち液が淡紫に着色し次いで(1分後)暗紫色に変化し、これを湯浴加熱したところ、淡黒色の懸濁液に変化、そして間もなく全部沈澱し透明になった。

(2)しかし、先ず水酸化カリウム液(0.1N)を2ml加

えた後、これに塩化金液(0.2%)を4ml混ぜたところ、忽ち液が暗青色に着色し、これを湯浴加熱すると紫色を経て赤紫色に変化することが認められた。

これらの知見は窒素酸化物の生成と作用を示唆するものと見てよいと思われるのでこの線に沿って、目下、研究続行中である。

#### まとめ

1)金ヒドロゾルの製法としてLPガスの酸化炎を使用する方式を実験し、次の条件が適当であることを知った。

反応液の組成：

塩化金液(0.2%) 3~4 ml

蒸留水 50ml

水酸化カリウム液(0.1N) 1~2 ml

酸化炎照射時間： 8~10分

沸騰水湯浴時間： 15~20分

この方式によると、赤色で安定性のある金ゾルが再現性よく得られる。

2)金ゾル生成の途中、紫色のゾルが出来、これが湯浴処理で赤色のものに変化するが、この過程は化学反応であることを速度論的考察によって確かめた。

3)赤色ゾルについて電解質の凝結値を測定し、水銀(II)イオンのそれが小さく、又トリウムイオンの場合異常凝結が起ることなどを認めた。

4)金ゾルの生成機構については窒素酸化物による還元反応が考えられる。

#### 引用文献

- 1) R. Zsigmondy—P.A. Thiessen: Das kolloide Gold (1925); 鮫島実三郎: 膠質学(昭23)
- 2) P.P. von Weimarn: 大工試報, 9(昭3), 7; Bull. Chem. Soc. Japan, 4 (1929), 35; 鮫島実三郎: 膠質学(昭23)
- 3) T. Svedberg: The Formation of Colloids (1921); 鮫島実三郎: 膠質学(昭23)
- 4) 鮫島実三郎: 日化, 54(昭8), 695
- 5) M. von Smoluchowski: Physik. Z., 17 (1916), 557, 583; Z. physik. Chem., 92 (1917), 129; 文献3)
- 6) A. W. Thomas: Colloid Chemistry (1934); B. Jirgensons, M.E. Straumanis: A Short Textbook of Colloid Chemistry (1964); 文献3)

\* 4 ゾルはpH測定によると、実際上、アルカリ性。尚、試みに、反応式(a)~(e)に則ってゾル中の水酸化カリウムの濃度を算定すると、 $\sim 10^{-3}$ M程度で、硝酸トリウムの濃度( $\sim 10^{-4}$ M)より大きく、従ってトリア粒子の生成する可能性が考えられる。

終りに臨み、本報告の資料は卒業研究生の鈴木芳男・武田靖史（昭和55年度）、岡田茂樹・堤義光（56年度）、河内克仁・日比野隆（57年度）、道下伸治（58年度）及び中島和広（59年度）の諸君の実験に負うところが多い旨

を記し、謝意を表する（第15回中部化学関係学協会支部  
連合秋季大会（昭59. 10, 於岐阜大学）、講演）。

（受理 昭和60年1月30日）