

限外顕微鏡の発見とコロイド懸濁液説— 溶液説論争 (Ⅲ). R. Zsigmondy

永 平 幸 雄

1) はじめに

¹⁾前報および前々報²⁾では、Picton と Linder の溶液説³⁾および Barus と Schneider の懸濁液説⁴⁾を中心に、1890年代のコロイド溶液説—懸濁液説論争の内容を検討した。ここでは、それらの論争の流れの中にあって、R. Zsigmondy が溶液説をかかげて研究する過程で限外顕微鏡を発見するに至る経過を述べ、テーマ「限外顕微鏡の発見とコロイド懸濁液説—溶液説論争」の最後のしめく

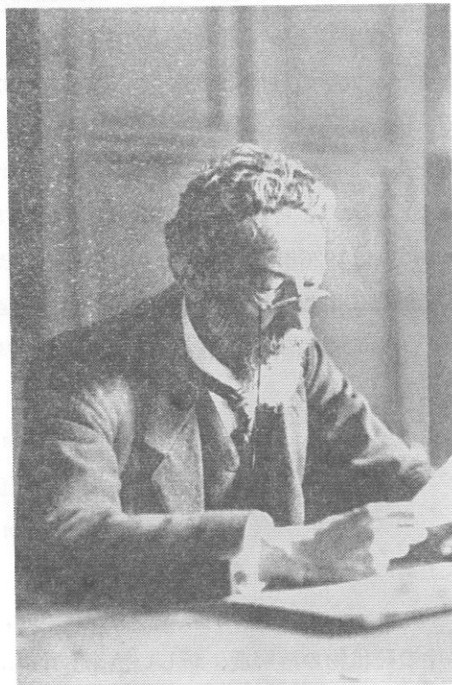


写真1 R. Zsigmondy^{5b)}

くりとしたい。

2) R. Zsigmondy の金コロイドの研究

Zsigmondy⁵⁾ は1865年ウィーンに生まれ、1883—87年はウィーンで、1887—89年にはミュンヘンで学んだ。1889年、ミュンヘン大学において有機化学の分野で学位を修得する。1891—92年は、ベルリン大学の物理学者、A. A. Kundt (1839—94) のもとで研究を行い、1893—97年、グラーツ (Graz) の工科大学 (Technische Hochschule) で化学工学の助手を勤める。1897—1900年はイェナ (Jena) のショット (Schott) ガラス工場に入った。ショットガラス工場は同じイェナにあるカール・ツァイス (C. Zeiss) 光学会社と協力して種類の光学ガラスを作ったことで有名である。

Zsigmondy は1900年、金属コロイドの研究を一層すすめるため、ショットガラス工場をやめ、研究に専念する。1903年、H. Siedentopf と共同で限外顕微鏡を発明し、コロイド化学にとって重要な実験手段を作り出す。その業績のもとに1907年ゲッチンゲン大学の無機化学教授に就任し、1925年にはノーベル化学賞が授与される。限外顕微鏡を実験手段として研究を進め、コロイド化学においてノーベル賞を獲得した科学者に J. ペラン (J. Perrin) と T. スヴェドベリ (T. Svedberg) がおり、それぞれ1926年にノーベル物理学賞、化学賞を受賞した。Zsigmondy は1926年、ゲッチンゲンで死去した。

Poggendorf の伝記辞典に掲載された Zsigmondy の記事から、Zsigmondy の1887年から金コロイドの本格的研究の始まる1年前の1897年までの論文名を挙げると次のようになる。

1887年 「ガラスにのせる新しいわぐすりと色」 *Dingler, polyt. J.*, 226

1888年 「ハロゲン含有物の窒素量算定における誤りの原因とその防止」
Fresenius, Z. anal. Chem., 28

1889年 「ガラス工業における氷晶石とその代用物」
Dingler, polyt. J., 271

「ガラス中の硫化物の溶解度、新しい色素」 *ibid.*, 273

1893年 「熱線をカットするガラス」 *ibid.*, 283

- 「二、三のガラスの透熱性」 *Wied. Ann. Phys.*, **49**
「酸化鉄塩の水溶液」 *ibid.*, **49**
1895年 「電気化学実験」 *Electrochem. Ztschr.*
1896年 「液体による熱線の吸収」 *Wied. Ann. Phys.*, **57**
1897年 「ガラスの銀含有らわぐすり」 *Dingler, polyt. J.*, **306**
「銀ラッカーとラッカー（透明塗料）を塗った時のガラスのむらのある反応の原因」 *ibid.*, **306**

上記リストからわかるように、Zsigmondy は、その経歴とも関連して、ガラス、ガラスのうわぐすり、色ガラスに関心をもっていた。古くから教会のステンドグラスとして使われてきた色ガラスには、金属コロイドをガラス中に閉じ込めたガラスもあった。Zsigmondy は色ガラスの研究を通して次第に金属コロイドへ関心を示していったのである。

Zsigmondy はカシウス紫に興味を抱き、それはやがて金コロイドの研究につながっていくのであるが、そのことを Zsigmondy が1905年に書いた本「コロイドの理解——不可逆⁷⁾ヒドロゾルと限外顕微鏡」を中心にその間の経過を見てみよう。カシウス紫は金化合物の水溶液に塩化スズの溶液を一滴ずつ加えていく時にできる赤紫色の物質で、濃度によって色がかわる。Zsigmondy はその本の第3章「不可逆コロイドの歴史」で、ベルツェーリウスがカシウス紫を化合物と考えていたと述べている。

「ベリツェーリウス (Berzelius) の時代にすら、この物質 [カシウス紫] の性質に関して二つの異なった考え方が存在した。ベルツェーリウス自ら、それについて『化学の教科書』で記述している。『カシウス紫において金の状態がどうなっているかについては今なお未確定である。ある化学者は、それは金属であり、単に酸化スズと混合しているにすぎないと考えている。……』。そしてさらに『カシウス紫が金属金も酸化物も含んでいないことは、それがアンモニウム水和物で溶け、混合金属を溶けずに残したり金の雷酸塩を酸化物とともに形成したりするという事実から明らかである。アンモニア溶液は暗赤色の液体であり、アンモニアの自然蒸発でカシウス紫がゼリー

として沈殿する⁸⁾。ベルツェーリウスは、カシウス紫をスズのセスキ酸化物(酸化第一スズ)と金の紫色の酸化物の化合物と見なすことを研究の基礎においた。予期されるように、ベルツェーリウスは、カシウス紫の均質性を強調し、澄みわたって透明な沈殿の色とアンモニアによる溶解の故に、カシウス紫は細分化金とスズ酸の混合物ではないという意見をもつに至⁹⁾た。」

ベルツェーリウス以後も多くの研究者が、この問題、カシウス紫が混合物か化合物かの問題を取り上げたが、アンモニアへの溶解性の問題が解明されていないために失敗に終わった。しかし Zsigmondy によると、「E.A. Schneider は、正しくカシウス紫を金とスズ酸のヒドロゾルの混合物として説明した最初の研究者である。それとは全く独立に、私はカシウス紫が化合物でないことを、成分からカシウス紫を合成することによって証明することができた¹⁰⁾」。さらに、Zsigmondy は次の Schneider の記述¹¹⁾を引用し、Schneider は金のみのコロイドの作成を不可能であるとしたと述べている。

「それ自身のみでは、金ヒドロゾルはおそらく数分もとまないであろう。金ヒドロゾルを直接にあるいはカシウス紫溶液から作り出そうとするすべての試みは今日まで無益であった。カシウス紫溶液を濃塩酸か濃硫酸で処理し、それから透析によってスズ酸は金から分離すると考えられており、実際、そのことは起こったが、透析器中の金は酸と生成したスズ化合物が拡散しきった後に凝集状態にあることが見い出された。それゆえ、スズヒドロゾルの存在は金ヒドロゾルの存在にとって絶対¹²⁾に必要である。」

Zsigmondy は Schneider が無役な試みと考えた金のみのヒドロゾルの作成に研究の方向を設定した。金ヒドロゾルとスズ酸のヒドロゾルを混合することによってカシウス紫を作り、カシウス紫がそれらの混合物にすぎないことを証明しようとしたのである。Zsigmondy は「金とスズ酸のヒドロゾルの簡単な混合によって私はふつうの性質をすべてもつカシウス紫を作成した。この場

合にスズ酸が金と化学反応を起こさないことは、第一に、金属金のコロイドスズ酸および類似物質への無反応から、第二には、スズ酸の存在によってコロイド金の吸収スペクトルも色の強さも全く変化しないことから明白となる。¹³⁾と記している。

表1 Zsigmondy が示した金数¹⁴⁾

コロイド	金数	注 記
A. セラチン	0.005—0.01	
B. ロシアにかわ	0.005—0.01	
ケルンにかわ	0.005—0.01	
骨膠	0.005—0.01	
鯨膠	0.01—0.02	
不均質線維素	0.01 ¹⁾	1 滴の苛性カリ水溶液で水溶液になる
カゼイン	0.01 ¹⁾	NH ₃ 2, 3 滴で水溶液になる
卵アルブミン	0.15—0.25 0.1—0.2 0.03 ¹⁾	二つの異なる商品の等級 煮沸溶液
アラビアゴム Ia	0.15—0.25	
II a	0.1	
III a	0.5—4	
やはづつのまた	0.5—1	
トラガカントゴム	約 2 6—12	2 商品の等級
デキストリン	10—20	
小麦でんぷん	約 4—6 ¹⁾	
馬鈴薯でんぷん	25 ¹⁾	
ステアリン酸ナトリウム	10 0.001	およそ 60°C で 沸騰熱で
オレイン酸ナトリウム	0.4—1	
古いスズ酸溶液	∞	
第二アルブモセ	∞	
尿素	∞ 500より小さい	常温で 沸騰熱で
しよ糖	∞	
糖タンパク質	0.05—0.1	
塊で選び出されたアラビアゴム	0.4—0.6	

1) 点検なしで一度だけで決めた

金コロイドを作成した Zsigmondy は、それにさまざまなコロイドを混合することによって、コロイドの安定度がずいぶん異なることを見出し、その点でスズ酸は安定化させる力の強いコロイドであった。一定の方法で作った赤色の金コロイド10CCに対して、特定のコロイドを一定量混入して、10%の食塩水を1CC加える。加えたコロイドの量が十分であれば変化はないが、不十分であれば赤色金コロイドは青色に変化し、やがて凝析する。この青色への変化を起こさない最小量のコロイドの量を金数¹⁵⁾というが、Zsigmondy は1901年の論文¹⁵⁾でこの金数を提案する。表1はその論文に掲載されている金数である。

現代の言葉で言えば、金コロイドは疎水コロイドであり、スズ酸は親水コロイドで、親水コロイドの保護作用の強さを示すのが金数である。しかし親水性、疎水性の概念があらわれるのは1905年の J. Perrin の論文¹⁶⁾からであり、この時点ではまだ明らかになっていない。

3) Stoeckl と Vanino 対 Zsigmondy の論争

Zsigmondy は、塩化金の弱アルカリ溶液に還元剤としてホルムアルデヒドを加えて、赤色金コロイド、すなわち金のみのコロイドを作った。1898年、その赤色金コロイドの研究論文「金属金の水溶液について」¹⁷⁾をまとめあげて公表する直前になって、M. Faraday がすでに1857年に金コロイドを作成し、研究している¹⁸⁾ことに気づくのである。Zsigmondy は、論文の末尾に「補遺」を付け、そこで M. Faraday の仕事の紹介と Zsigmondy 自身の研究との比較検討を行う。

Faraday は還元剤としてリンを使い、その点で Zsigmondy の作成方法と違いはあるが、作られた液体は同じ金コロイドであった。しかし Faraday は、その金コロイドを明白に、金の懸濁液であると述べ、1857年の論文で次のように記している。

「こうして作られた液体には、見かけ上、多くの相違点がある。たらいから作られた液体や金の濃い溶液から作られた液体は、しばしば明白に濁った状態を示し、違った光では褐色やすみれ色に見える。薄い溶液から作られ、

びんに入れられた液体は、よく紫石英色やルビー色になり、外見上、純粋な色を示す。後者の薄い液体は、その最良状態では、何カ月も変化せず、完全に溶液の様態を示していることがよくある。しかしその液体は決して普通の溶液ではない。溶けている金ではなく、単に拡散した金を実際に含んでいるにすぎないのである。¹⁹⁾

「ルビー色や紫石英色の液体では、粒子が懸濁状態にあるにすぎないことは、液体を静かに放置しておいた時に起こる沈積物によっても示される。もし金が比較的多量にあれば、その一部分はすぐに、すなわち24時間、48時間で沈澱するであろう。ただし作成した液体を6カ月、8カ月放置しておいても、一部分はまだ懸濁状態のままに残る。しかしその部分においてさえも、金が拡散状態にあることは明白である。²⁰⁾

他方 Zsigmondy は論文の題目「金属金の水溶液について」に表われているように、自ら作成した金コロイドを「溶液」と名づけていた。彼は M. Faraday というイギリスの超一流の物理学者の見解、金コロイドは懸濁液であるとする見解と対立する自らの見解、溶液説を弁護せねばならぬはめに陥ったのである。Zsigmondy は次のように述べている。「私は、気持ちの上ではしぶしぶではあるが、この〔溶解性の〕関係を非常に詳細に論じなければならなかった。Faraday が、私とは異なった方法で液体を作成したとしても少なくとも私の液体とさまざまな点で一致している溶液において、金の溶解性をはっきりと否認しているにもかかわらず、私は軽率にも私の液体を金属金の溶液であると名づけた、という非難が私になされないようにするために、そうせねばならなかったのである。²¹⁾

Zsigmondy は、作成した金コロイドは、粒の粗い懸濁粒子の金と、コロイド的に溶けた金の両方を含んでいると考えた。前者の懸濁粒子の存在が、光を照射した時に見える濁りの原因となり、金コロイドの作成方法によっては、濁りの大きい液体、濁りの少ない透明な液体ができるものと考えた。Zsigmondy はその点について、「懸濁粒子が存在することは、金属金の液体が沈澱することに由来する。コロイド的に溶けた金が存在することは、その色の二、三の溶

液が金を沈降させることなく、変化することなく維持される状況、および私の観察との比較が可能なこの液体のふるまいから帰着する²²⁾」と述べている。

Zsigmondy が金コロイドを「溶液」と称した理由の一つは、沈降せずに保持される持続性である。他の理由はうまく作成された金コロイドは着色しているが、濁りがなく透明に見えることであるが、この点に関しては Faraday は、いわゆる Faraday-Tyndall 光錐法という強い光での観察で懸濁粒子の存在を見出すことができると述べている。

「粒子の存在を明白にすることは簡単である。太陽（あるいはランプ）の光をレンズによって円錐状に集め、焦点に近い円錐部分が液体の中にくるようにする。するとその円錐が見えるようになる。照射された粒子は、その微小さ故に、区別できないが、粒子の反射光はその特質と合致して金色であり、その光量は存在する固体の金の量に比例しているように見える。色や外観によっては金の痕跡を示しえないほど薄い一部の液体に対しては、この方法が有効であり、拡散した固体粒子の存在を、この方法で太陽光を使って証明²³⁾することができる。」

この方法は、J. Tyndall によってさらに詳細に調べられ、反射光が偏光していること、および空の青さの証明に使われた²⁴⁾。この方法はまた、コロイドの重要な検出手段になっていくが、Faraday がそれを金懸濁粒子の存在の根拠としたのに対して、Zsigmondy はそれを否定し、次のように述べている。

「金の溶解性に対する Faraday の主な異議、すなわち彼の液体のわずかな混濁を我々は今日、たいして認めていない。なぜなら我々は、議論の余地なく溶液と認めるが、なお正に強く混濁して見える液体を多数知っているからである。私は、酸化鉄、銀、硫化銅のコロイド溶液を思い起こし、有機化学が明らかにそのような溶けた溶液を無数に知っていることを思い起こす。

私が経験から示したような正しく調整された金溶液の混濁は、事実非常にわずかなので、良い照明の下でのみ、直射光線が見え、濁りというよりはむ

しろ弱いケイ光と見なしてしま²⁵⁾う。」

結局、Zsigmondy は「金粒子が非常に微小で、直射光で〔濃縮した太陽光線を使わずに〕もはや見ることはできず、その液体が最強力の倍率の顕微鏡でも均一に見え、粒子がその大きい比重にもかかわらず底に沈降しない時、私はそれを溶けていると見なすには何ら疑念は生じないと考えている²⁶⁾」と述べ、溶液に対する自らの見解をまとめるのである。すなわち、Zsigmondy は、クリスタロイド溶液、コロイド溶液、懸濁液の三つに区分し、問題の金液体を、金の懸濁液と金のコロイド溶液の混合物と見なし、作成方法を工夫することによって、より懸濁金粒子の少ない、純粋な金コロイド溶液を作ることができると考えたのである。また彼がホルムアルデヒドを還元剤として使って作成した金液体は純粋なコロイド溶液に近いと考えたのである。

ただし、Zsigmondy は、金コロイド溶液を金が溶けた状態と見なすことができると主張した文章に対する注に、「コロイド溶液を、溶媒中に極度に細かく分割された固体の懸濁液と見なすことができるので、私の説明には、Faraday の見解と内面的な矛盾は存在しない²⁶⁾。」と書き加え、Faraday の主張との調和をはかった。

Zsigmondy のこの主張に対しては、すぐさま反論がなされ、翌年の1899年には K. Stoeckl と L. Vanino が懸濁液説の立場から Zsigmondy の溶液説に攻撃を加える論文「いわゆるコロイド金属溶液の本質について²⁷⁾」を発表する。

Stoeckl と Vanino は 次の表のように、金の量を変え、還元剤をかえて、

表2 Stoeckl と Vanino が作成したさまざまな金コロイド²⁸⁾

通し番号	200 g の水の中の金の重量 (g)	色	沈降の有無	還元剤
1	0.012	赤	無	リン
2	0.012	紫	無	5 滴の HCOH(40%)、KOHなし
3	0.012	薄紫：製造後すぐにラズベリー赤になる	有	5 滴の HCOH 5 滴の KOH(8%)

限外顕微鏡の発見とコロイド懸濁液説—溶液説論争(Ⅲ). R. Zsigmondy (永平)

4	0.008	赤	無	リン
5	0.008	暗青色	無	5滴のホルマリン(40%) 5滴の KOH
6	0.008	さしあたり、はがねのように青く、その後薄紫色	有	5滴のホルマリン KOH なし
7	0.008	黄緑色がかった、さしあたり紫	有；黒い薄層の形で	レゾルシン、KOH なし
8	0.008	はがねのように青い	有	5滴のホルマリン(40%) 5滴のソーダ溶液
9	0.004	赤	無	リン
10	0.004	暗紫	有	リン、KOH
11	0.004	黄緑色	有；黒い薄層の形で	リゾルシン、カリなし
12	0.004	紫	有	5滴のホルマリン Na ₂ CO ₃ ；NaOH なし
13	0.004	青	有	4滴のホルマリン(40%)
14	0.002	黄緑色	有；(11)と同じく薄層で	レゾルシン
15	0.002	暗紫色	わずか	16滴のホルマリン(40%) KOH なし
16	0.002	薄紫	強く	16滴のホルマリン(40%) 1 ccの KOH(8%)
17	0.002	薄紫	強く	ホルマリン；KOH
18	0.001	黄緑色	有；黒い薄層の形で	レゾルシン
19	0.001	紫	わずか	ホルマリン；KOH
20	0.001	紫	わずか	ホルマリン、KOH なし
21	0.0004	黄緑色	有；黒い薄層の形で	レゾルシン
22	0.0004	紫	わずか	ホルマリン、KOH なし
23	0.0004	紫；さしあたりラズベリー赤	有	ホルマリン；KOH
24	0.0004	赤みがかった	無	リン
25		赤	無	ホルムアルデヒド；KOH なしで 1898年6月作成
26		紫	わずか	リン
27		黄緑色	有	アセチレン
28		青	有	過酸化水素
29		赤	一	硫酸第一鉄
30		青	有	
31		ルビー赤	無	Zsigmondy 処法に正確に従って

さまざまな色あいの金コロイドを作り、沈降の有無を調べ、金コロイドが懸濁液であることを証明しようと試みた。

Stoeckl と Vanino は、まず Zsigmondy が Faraday の主張との調和をはかって、コロイド溶液を極度に細かく分割された懸濁液と見なすことができると述べた点に関して、次のように述べる。

「物理学的な慣例にもとづいて、別の物体の粒子を固体状態で含む媒質は懸濁液と定義される。粒子は望むだけ小さくなくてもよく、その直径は光の波長よりも小さくなることができる。一方では粒子が固体状態で存在することが示されるし、他方では懸濁液の性質と矛盾する性質はなにも見い出されていないので、物理学者にとってなお新たに金属のコロイド溶液を話題にする動機は存在しない²⁶⁾。」

さらに、金液体は金コロイド溶液と金懸濁液の混合物だとする Zsigmondy の主張に対しては、「Faraday の液体が金を部分的には懸濁して、また部分的にはコロイドとして溶かして含んでいるという Zsigmondy の反論は、少なくとも恣意的で何によっても裏づけられない³⁰⁾」と述べ、部分的にでも金は溶けていないと主張する。

Stoeckl と Vanino もコロイドを溶液として認めているので、彼らの主張は、金液体がコロイド溶液ではなく懸濁液であるというものであった。彼らは、金液体が、温度変動、自然光の透過、電気伝導の三つの点で、懸濁液と同じふるまいを示すので、懸濁液であると主張した。彼らはたとえば、温度変動での金液体の挙動を次のように述べ、懸濁液との類似性を取り上げている。

「さらに、大きな温度変化のもとでの我々の液体がどうふるまうかを調べた。ある物質が他の物質に本当に溶けている場合には、精確に立証された法則にもとづいて沸点は上昇し、凝固点は下降する。我々の液体の場合には、どの文献にも記されているように、大きな温度変化はほぼ規則的に金属の析出を引き起こす。真の溶液とコロイド溶液はそのような挙動を……示さな

い。たとえば飽和食塩溶液を作り、水の一部を蒸発させると、確かに、蒸発させた溶媒に含まれていた食塩と同じくらい多くの食塩が沈殿するが、それ以上ではない。しかし、我々の液体は、熱でほぼ完全に沈殿する。水中の熱で引き起こされる対流によって、金属粒子は集合し、重力の法則によって底に沈み、その底は黒い粉末でおおわれる。³¹⁾

Zsigmondy は翌年の1900年に、ただちに反論の論文「『いわゆるコロイド金属溶液の本質について』との論文に対する注釈」³²⁾を発表する。

Zsigmondy はまず、Stoeckl と Vanino が示した金液体と懸濁液の類似性については、コロイド溶液のなかにも懸濁液と類似な性質をもつものがあるとして反論する。たとえば温度変化による金液体のふるまいと懸濁液の類似性については次のように述べ、金液体の熱による凝析を金液体中の不純物のせいにする。

「熱に対してコロイド溶液は非常に異なったふるまいをする。ほとんどのコロイド溶液は変化を受けることなく、十分に煮つまる。その他のコロイド溶液は加熱によって変化する。アルブミン溶液は沸点に達する前に凝結する。グレアムによって記述された0.5%の水酸化物をもつアルミナ溶液は、煮沸に耐え、分解することはないが、水の半分が蒸発するとアルミナが凝結する。……

亜鉛酸、鉄酸化物等の溶液も同じようにふるまう。それらの溶液はある程度まで煮つめられる。それらが相当に希薄な溶液でも煮ている間に多量の溶けたコロイドを沈殿物として沈降させるには、ごく微量の制御不能な汚染物で十分である。我々が記した金溶液も全く同じようにふるまう。汚染物の予測のつかない影響のために、到達しえる濃度の限界を厳密に確かめねばならない。³³⁾

電気伝導についても次のように述べ、金液体をコロイド溶液でないとするとはできないとしている。

「Stoeckl と Vanino は、電流を通した時に観察された挙動を細分化粒子の存在の証明と見なした。

しかし、それはよく知られ、かつ Coehn と Bredig によって強調されたコロイド溶液と懸濁液の電流に対する反応における類似性以外の何ものも示していない。したがって、これらの事実から、金溶液を一連のコロイド溶液から除外することは不可能となる。³⁴⁾」

Stoeckl と Vanino の光反射による懸濁液説の主張に対しては、Zsigmondy はまず、「Spring³⁵⁾ が、蒸留水もコロイド溶液も多くの金属塩溶液も光学的に空白ではないということを示して以来、我々は不十分な光学的空白さを基礎として溶液を無造作に不均一系と眺めることはできず、それ故、一連の溶液から閉めだすことはできない。³⁶⁾」と述べ、懸濁粒子の確認にチンダル光錐が不適切であることを強調する。さらには、「金属塩溶液の還元によって得られる液体中の金属粒子の光学的証拠は、当然予知しえること、すなわちなお入射光を反射する状態にある大きい粒子の存在を確認しているにすぎないのである。」³⁷⁾と述べ、金液体の製造過程で混入する大きい粒子のせいで光散乱がおこるとして、Stoeckl と Vanino に反論する。

さらに Zsigmondy は、自らの作成した金液体は、Faraday のものや、Stoeckl と Vanino の作成した金液体とは異なり、非常に安定であり、まさに金溶液と呼びうるものであると述べる。

「私の液体は、Faraday が記述した懸濁液と同じ性質をもっていない。Faraday の金液体は、たいいていの場合、その金粒子を沈降させ、金属含有物をすぐに沈殿させることなく沸点まで加熱することはできない。Faraday が明白に証明した、液体中の粒子の金色の反射も、目の荒い金属粒子の存在を暗示する。

Stoeckl と Vanino 氏が私の製法にもとづいて熱抵抗性のある金溶液を作成することができず、それゆえ、それが彼らの実験の巧みさの欠如を示すものならば、金溶液に原因を帰することはできない。

私の金溶液の性質、すなわち煮沸で、または何カ月にもわたる保存で十分に安定であることは、私の液体を溶液として記述することに対する完全な権利が私に与えられる。

金溶液はすべての挙動においてクリスタロイド溶液と一致することはないものの、あらゆる本質的な点でコロイド溶液の挙動と一致しているので、私はそれを金属金のコロイド溶液として表示しなければならない。Faradayの論文を読んだ後でも、私の溶液と Faraday の液体の間にある多数述べてきた違いを考慮すると、この表示から離れる動機はない。³⁸⁾

Zsigmondy のこの論文に対して、Stoeckl と Vanino はさらに反論の論文を発表するが、今度は2ページの短いものであった。Stoeckl と Vanino のその論文「コロイド金属溶液の知識について——Zsigmondy の攻撃に対する応答³⁹⁾」で彼らは次のように Zsigmondy を批判している。

「ちりの粒子が懸濁している蒸留水の場合と同様に、金を含む液体の場合の偏光が偶然的なものであるという主張は完全に間違っている。それは最も単純な定性実験によって論駁される。蒸留水中の比較的わずかな量のちりでは、散乱反射により偏光する光は非常にわずかである。しかし今問題になっている液体の場合には、それと全く異なる。

Zsigmondy が作成した液体は我々のものと異なる性質をもっているという Zsigmondy の主張はそれに劣らず間違っている。Paul 博士教授は、親切にも、Zsigmondy 氏が自ら作成したコロイド金溶液を我々に自由に使わせてくれた。その溶液は我々の作成したものと同一挙動を示す。

金が部分的にコロイドとして溶け、部分的に懸濁しているという主張は全く証明されていない。⁴⁰⁾

4) Zsigmondy による限外顕微鏡発見への過程

こうして Zsigmondy は、金がコロイド的に溶けていることを証明する必要にせまられた。Zsigmondy が自らの作成した金液体が、コロイド的に溶けた金と懸濁している金の両方を含んでいると考えたのには理由があった。前々報で一部引用したが、その点について Zsigmondy は次のように述べている。

「まず第一に、私の見解〔金液体が金コロイド溶液と金懸濁粒子の混合物であるという見解〕は、私の作成した金ヒドロゾル（コロイド金溶液）の多くはたいいてい、かすかに認めえるほどの入射光の散乱を示したけれども、時にはとても透明であったり、時には非常に混濁していたりする観察によって支持を得た。

それらの液体は、そのさまざまな様相にもかかわらず、同量の金を含んでいた。私は分析を繰り返してそのことを確かめた。それらは赤く色づき、また試葉に対してもほぼ同じ挙動を示した。

それから、それらの液体は一般に同じ共通な性質を示し、実際、混濁の大小によってしか互いの区別がつかなかったもので、私は、混濁は、本質的な事柄ではなく、より大きい粒子の存在によって引き起こされるコロイド金溶液の偶然的性質であると仮定した。

混濁は常に多少とも強い偏光を示した。それは、非常に混濁した液体においてすら、もやを作る粒子が小さいという証拠であった。

上記見解はさらに、集束光線の方法による細分化金の認知感度の定量試験からも支持を得た。 10^{-8}mg 以下の金の非常に濁った液体（相当な希釈）においても、集束光線の見える道筋によって裸眼で認めることができるのである。それは、キルヒホフとブンゼンがスペクトル解析の方法で感知できた量より少ない物質質量である。0.0005%の金を含む私の濁った液体を100倍から1000倍に薄めた。その無色の希薄液体は、希釈していない0.005%の金を含む濁りのない溶液よりも強い光錐を示し続けた。

非常に混濁した液体を少量、完全に透明な液体に加えると、後者の液体に

前者の偏光散乱が付与され、そのことは光錐によって証明される。そのことは、どれだけ少量の荒い金粒子が、均質と仮定されている金溶液において、関与する散乱を生じるのに必要かとの証拠を与える。⁴²⁾

しかし、これらはすべて状況証拠にしかすぎなかった。金液体を金懸濁液と金コロイド溶液の混合物と考えても、説明がつくというものであったが、金が溶けていることの証明にはならなかった。そこで限外顕微鏡の作成へと向かった。Zsigmondy は「しかしながら、上に引用された事実は私の見解にとって都合がよかったけれども、それらは光学的に透明な金溶液の存在の証拠をなら与えるものでなかったことは認めねばならなかった。私は光錐の顕微鏡試験によって真実を見い出すことができることを期待した⁴³⁾」と述べている。

光錐の顕微鏡試験は1861年にすでに G. Quincke が行っているが、それはでんぶん粒等の電気泳動の観察を目的としており、30倍の倍率で見ているにすぎない。⁴⁴⁾

光錐を顕微鏡で見ることによって、普通の透過光による顕微鏡よりも、より小さい粒子を認めることができることは、H. Fizeau⁴⁵⁾ や H. Ambronn⁴⁶⁾ の光のスリットの観察からも導かれてきた。Fizeau や Ambronn の観察から、微小な光のスリットの幅が顕微鏡の分解能の限界よりも小さくなっても、なお見ることが示されたのである。Zsigmondy は H. Ambronn と1899年に共著で「金、銀溶液での着色後の複屈折するゼラチンの多色性⁴⁸⁾」という論文を書いており、Ambronn の考え方は Zsigmondy の耳に入りやすい関係にあったかもしれない。

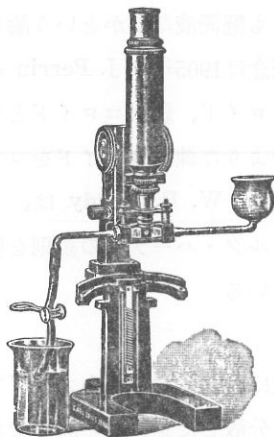
こうして Zsigmondy は1900年4月に予備的な光錐の顕微鏡観察を始めるが、その結果を次のように記している。

「完全に透明な溶液 AuP₃ (0.005% Au) のみが、孤立し金メッキされたちりの粒子の存在を示したが、その間の空間は光学的に透明に見えた。この空間がなお見えない形で金を含んでいることは実験から証明される。普通の食卓塩を加えると、コロイド金は凝集し、その液体は明るく輝く粒子で厚

限外顕微鏡の発見とコロイド懸濁液説—溶液説論争(Ⅲ). R. Zsigmondy (永平)

く満たされる。⁴⁹⁾」

予備的な実験で手がかりをつかんだ Zsigmondy は、さらに本格的な限外顕微鏡を作るために、当時イェナにあったツァイスのガラス工場の研究所員であった H. Siedentopf と共同でその開発にあたることになった。Siedentopf は装置の製造、Zsigmondy は測定対象としての金ルビーガラスの製造にあたるという分担がなされた。金液体では、粒子が小さくなればなるほど激しくなるブラウン運動のため、粒子の数を測ることが困難になるため、粒子数と金の全含有量から計算して金粒子の大きさを算定することがむづかしくなる。そこで測定に役立つ金ルビーガラスの作成を Zsigmondy が行ったのである。



Apparatus for Ultra-Microscopy and Dark Ground Illumination

An illustrated and descriptive catalog is issued by Carl Zeiss, Jena, copies of which, as well as the apparatus can be obtained from us.

Bausch & Lomb Optical Co.

NEW YORK
WASHINGTON
LONDON



CHICAGO
SAN FRANCISCO
FRANKFORD

ROCHESTER, N. Y.

図1 *Colloids and the Ultramicroscope* (1909) の最後の部分に掲載された限外顕微鏡の宣伝図⁹⁾

限外顕微鏡の発見とコロイド懸濁液説—溶液説論争(Ⅲ). R. Zsigmondy (永平)

こうしてその成果の中間報告が、1902年に発表され⁵⁰⁾、本格的な共同論文「限外顕微鏡粒子の可視化と大きさの決定と金ルビーガラスへの特別な応用⁵¹⁾」が1903年に発表されたのである。⁵²⁾

5) む す び

R. Zsigmondy が限外顕微鏡の発見へと目ざす動因として、明らかに金コロイドの溶液説—懸濁液説論争が存在した。それは直接には、Stoeckl と Vanino 対 Zsigmondy の論争であった。しかし、コロイドの本質は、溶液かそれとも懸濁液かという論争ではなかった。Stoeckl と Vanino も、Zsigmondy もコロイド溶液は懸濁液でないことは認めており、むしろ彼らの作成した金液体がコロイド溶液なのかそれとも懸濁液なのかという論争であった。

親水性、疎水性という概念は1905年の J. Perrin の論文に始まるので、また上記の論争時には、親水コロイド、疎水コロイドという概念は存在しないが、上記の論争は金コロイドのような疎水コロイドをコロイド溶液に含めるべきかどうかという問題でもあった。W. B. Hardy は、コロイドの安定性に対する電解質の効果を示したシュルツ・ハーデーの規則を明らかにした⁵³⁾1900年の論文の冒頭で次のように述べている。

「多数のコロイド溶液は、固体粒子が小さすぎて無限に遅い速度で沈降する、液体中に固体物質が分散した懸濁液と同類であるか同一であると長い間考えられてきた。アンチモン、ヒ素、カドミウムのような金属の硫化物のコロイド溶液や金属のコロイド溶液がそのようなコロイド溶液である。そのような溶液は不可逆コロイド〔一部例外はあるが疎水コロイドと同一と考えてよい〕の種類に属する。⁵⁴⁾」

金液体に関するコロイド溶液説—懸濁液説論争は疎水コロイド一般の問題に通じる論争でもあったのである。

Zsigmondy はまた、限外顕微鏡を作成するための技術的基盤がしっかりした位置にいた。Zsigmondy 自身ツァイス光学会社と協力関係にあったショッ

トガラス工場に1897—1900年にいたし、金ルビーガラスの研究にも関係していた。Siedentopf というツァイス光学会社の研究員を共同研究者にもつことができた。Zsigmondy は限外顕微鏡の開発にあたってはツァイス光学会社の設備を使用させてもらったりもしている。

科学の歴史において、ガリレオにとっての望遠鏡がそうであるように、有力な実験観察機器の発明はきわめて重要な役割を果たす。コロイド化学にとって限外顕微鏡もそのように重要な意味をもった。しかし、いかに限外顕微鏡の発明への強い動因と理論的可能性が、学説上で生じても、限外顕微鏡を実現させる技術的基盤がなければ、事は成就しない。その意味では、Zsigmondy は、カール・ツァイス光学会社という有力な科学機器産業と深くむすびつきながら、アカデミックなコロイド化学の問題につきすすむという方向にあり、そのことが限外顕微鏡の発見に有利に働いたと考えてよいのではないだろうか。

注 と 文 献

- 1) 永平幸雄「限外顕微鏡の発見とコロイド懸濁液説—溶液説論争(Ⅱ). Barus と Schneider の懸濁液説」『大阪経済法科大学総合科学研究所年報』第8号(1989) 101-9
- 2) 永平幸雄「限外顕微鏡の発見とコロイド懸濁液説—溶液説論争(Ⅰ). Picton と Linder の溶液説」『大阪経済法科大学総合科学研究所年報』第6号(1987) 16—25
- 3) a) H. Picton, 'The Physical Constitution of some Sulphide Solutions', *J. Chem. Soc.*, **51** (1892) 137—147
b) H. Picton and S. E. Linder, 'Solution and Pseudo-solution. Part I', *J. Chem. Soc.*, **51** (1892) 148—172
- 4) C. Barus und E. A. Schneider, 'Über die Natur der Kolloidalen Lösungen', *Z. physik. Chem.*, **8** (1891) 278—98
- 5) a) Lottermoser, 'Richard Zsigmondy zum Gedächtnis' *Z. angew. Chem.* **42** (1929) 1069—70
b) H. Freundlich, 'Richard Zsigmondy', *Ber., Deutsch. Chem. Ges.*, **62** (1929) 104, **63** (1930) 171—75
c) A. Coehn, 'Richard Zsigmondy', *Z. Electrochem.*, **35** (1929) 876
d) C.C. Gillispie ed., *Dictionary of Scientific Biography*
- 6) J.C. Poggendorf, *Biographisch-Literarisches Handwörterbuch zur Geschichte der exakten Wissenschaften 4* (1904), R. Zsigmondy の記事は pp. 1695—96

- 7) R. Zsigmondy, *Zur Erkenntnis der Kolloide—Über irreversible Hydrosol und Ultramikroskopie*, Gustav Fischer, Jena (1905) 英訳, *Colloids and the Ultramicroscope* tr. by J. Alexander, New York (1909) ここでは英訳本を参考にした。
- 8) J. J. Berzelius, *Lehrbuch der Chemie* 2. Aufl., übersetzt von Blöde und Palmstedt, (1823) Bd. II, p. 244 の注が載せられている。
- 9) R. Zsigmondy, *Colloids and the Ultramicroscope*, tr. by J. Alexander, New York (1909) pp. 65—6
- 10) 文献 9) p. 66
- 11) E.A. Schneider, *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, vol. 5 (1894) p. 82
- 12) 文献 9) p. 76
- 13) 文献 9) pp. 66—7
- 14) R. Zsigmondy, 'Die hochrothe Goldlösung als Reagens auf Colloide', *Z. anal. Chem.*, **40** (1901) p. 709
- 15) 文献 14) 697—719
- 16) J. Perrin, 'Mécanisme de L'électrisation de Contact et Solutions Colloïdales' *J. Chim. Phys.*, **3** (1905) 50—110
- 17) R. Zsigmondy, 'Über wässrige Lösungen metallischen Goldes' *Liebig Ann. Chem.*, **301** (1898) 29—54
- 18) M. Faraday, 'Experimental Relations of Gold (and other Metals) to Light', *Phil. Trans*, **147** (1857) 145—181 永平幸雄訳「コロイド化学の原典(1) チンダル現象 マイケル・ファラデー『金(および他の金属)の光に対する実験的關係』ジョン・チンダル『空の青色、空の光の偏光について、および雲状物質による一般的な光の偏光について』』『大阪経済法科大学論集』**24** (1985) 17—57
- 19) 文献 18) p. 160
- 20) 文献 18) pp. 160—61
- 21) 文献 17) pp. 53—4
- 22) 文献 17) p. 52
- 23) 文献 18) p. 160
- 24) J. Tyndall, 'On the Blue Colour of the Sky, the Polarization of Sky-light, and on the Polarization of Light by Cloudy Matter Generally', *Proc. Roy. Soc.*, **17** (1868) 223—33、文献 18) の訳文も参照
- 25) 文献 17) pp. 52—3
- 26) 文献 17) p. 53
- 27) K. Stoeckl und L. Vanino, 'Ueber die Natur der sogenannten kolloidalen Metallösungen' *Z. physik. Chem.*, **30** (1899) pp. 98—112
- 28) 文献 27) pp. 99—100

- 29) 文献 27) p. 101
- 30) 文献 27) p. 101
- 31) 文献 27) p. 102
- 32) R. Zsigmondy, 'Bemerkungen zu der Abhandlung : ,, Über die Natur der sogenannten Kolloidalen Metallösungen.‘', *Z. physik.Chemie*, **33** (1900) 63—73
- 33) 文献 32) p. 65
- 34) 文献 32) p. 70
- 35) W. Spring, 'Sur la réalisation d'un liquide optiquement vide' *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, **18** (1899) 153—68
- 36) 文献 32) p. 64
- 37) 文献 32) p. 64
- 38) 文献 32) pp. 71—2
- 39) K. Stoeckl und L. Vanino, 'Zur Kenntnis kolloidaler Metallösungen. Erwiderung auf Zsigmondys Angriff.' *Z. physik. Chem.*, **34** (1900) 378—9
- 40) 文献 39) pp. 378—9
- 41) 文献 2) p. 19
- 42) 文献 9) pp. 95—6
- 43) 文献 9) p. 97
- 44) G. Quincke, 'Ueber die Fortführung materieller Theilchen durch strömende Electricität' *Pogg. Ann. Physik.*, **113** (1861) p. 568
- 45) 黒柳 準『光学発達史』誠文堂新光社 (1949) p. 62 によれば、紫外線顕微鏡で 0.12μ 程度のものであることができるが、限外顕微鏡では $4\sim 6m\mu$ のもの、つまり $1/80$ ほど小さいものの存在を認めることができる。ただし限外顕微鏡では粒子の形は識別できず、その存在を認めることができるにすぎない。
- 46) H. Fizeau, 'Untersuchungen über mehrere Erscheinungen bei der Lichtpolarisation' *Pogg. Ann. Physik*, **116** (1862) pp. 478—92
- 47) H. Ambronn, 'Ueber die optischen Eigenschaften sehr enger Spalten' *Wied. Ann. Phys.*, **48** (1893) 717—22,
- 48) R. Zsigmondy und H. Ambronn, 'Pleochroismus doppelbrech. Gelatine nach Färbung mit Au- und Ag-Lösungen' *Liebig, Ges. d. Wiss. Ber.*, **51** (1899)
- 49) 文献 9) p. 99
- 50) R. Zsigmondy, 'Über Kolloidale Lösungen' *Z. Elektrochem.*, **8** (1902) 684—87
- 51) H. Siedentopf und R. Zsigmondy, 'Über Sichtbarmachung und Größenbestimmung ultramicroscopischer Theilchen, mit besonder Anwendung auf Goldrubingläser', *Ann. phys.*, [4] **10** (1903) 1—39
- 52) 限外顕微鏡が G. Dubern によって Zsigmondy より早く作成され、1888年の *Indian Engineering* に発表されたという主張がインドの科学者から出されている。C.V.

限外顕微鏡の発見とコロイド懸濁液説—溶液説論争(Ⅲ). R. Zsigmondy (永平)

Raman, 'Historical Note on the Discovery of the Ultra-microscopic Method'
Phil. Mag., **17** (1909) 495

- 53) W.B. Hardy, 'A Preliminary Investigation of the Conditions which determine the Stability of Irreversible Hydrosols' *Proc. Roy. Soc.*, **466** (1900) 110—125
- 54) 文献 53) p. 110

文中の〔 〕は著者が挿入した文章である。

なお本研究は1988年度大阪経済法科大学研究補助金によるものである。