領域でハロゲン受容体による減感が、電子受容体による減感と重なって、強く起こりはじめてのことと対応する。

チアカルボシアニオンでは、内部のマイナス青感度に対する最適添加量は表面に比べて著しく大きい。これはハロゲン受容体による減感が内部へはおよばないためである。一方、チアジカルボシアニオンでは、最適添加量は表面と内部でほぼ一致している^{*7}。

チアジカルボシアニオンは、ヨウ臭化銀乳剤に対し表面青感度で著しいカプリブルー効果を示したが、表面マイナス青感度でも同じ領域でカプリブルー効果と同様な挙動を示した。表面での潜像形成は、青露光でもマイナス青露光でも同様であることが示唆される。これはすでに田村、羽田らが指摘している^{8~10)}。

このような、単純シアニオンで分光増感されたハロゲン化銀乳剤での、青感度とマイナス青感度の良い対応関係は、式 (10) の関係の妥当性を支持していると考えられる。

4・4 純臭化銀乳剤とヨウ臭化銀乳剤

表2にまとめた結果から、ヨウ臭化銀乳剤でのチアジカルボシアニオンが顕著なカプリブルー効果を示すことを除くと、純臭化銀乳剤とヨウ臭化銀乳剤に対する単純シアニオンの写真的特性は、ほ

*7 Lewis と James は真空中での色素の分光増感の最適添加量から、チアカルボシアニオンや 9-メチルチアカルボシアニオンのような色素をクラス I とし、チアジカルボシアニオンやフェノサフランのような色素をクラス II として分類した (文献 23)。上記のように、この分類の意味は、色素の減感の機構から説明できよう。

23) W. C. Lewis, T. H. James, *Phot. Sci. Eng.*, 13, 54 (1969).

とんど同じであることがわかった。これは純臭化銀と、数 mol% のヨードイオンを含むヨウ臭化銀のバンド構造に大きな相違がないことを示しているものと考えられる。

ヨウ臭化銀乳剤での、カプリブルー効果は古く Lüppo-Cramer によって見い出され²⁴⁾、多くの研究者の興味を引いた⁹⁾。最近では田村および羽田らの研究が報告されている^{8~10)}。著書は種々のハロゲン化銀でのカプリブルー効果を検討し、乳剤中に有効なホールトラップが存在する時、カプリブルー効果が観測されることを示した。減感色素および赤外用増感色素(すなわち電子受容体)により、カプリブルー効果が認められたのは、ヨウ臭化銀粒子内のヨードイオンが母体の臭化銀結晶に対し有効なホールトラップになっているとして説明できる²⁵⁾。

ヨウ臭化銀乳剤は実用上きわめて重要であるが、ヨードイオンの写真的効果はきわめて大きいにもかかわらず、その作用機構はいまだに明らかにされていない。したがって、写真用色素の作用機構を調べるさい、ヨウ臭化銀乳剤だけを用いるのは適当でないと思われる。

本研究に興味を示され、発表を許可された当社副社長藤沢信氏、足柄研究所長古閑靖夫氏および主任研究員上田博造氏に感謝する。

24) H. Lüppo-Cramer, *Z. wiss. Phot.*, 30, 1, 241, 249(1931); *Kolloid-Z.*, 84, 340 (1938); *Phot. Ind.*, 36, 985 (1938).

25) 谷 忠昭, 工化, 72, 1973 (1969).

肥料塩粒子の水蒸気吸着性

(昭和44年10月30日受理)

金沢孝文・近沢正敏・海保守^{*1}

肥料塩の吸湿現象を固体表面化学的に解明する目的で、それらの水蒸気親和性と水蒸気吸着現象とを基礎的に検討した。用いた試料は、尿素化成肥料、高度化成肥料、配合化成肥料、石灰窒素、尿素の各粉末である。水蒸気吸着等温線は 0°C, -8°C および -12°C で求めた。

尿素化成肥料以外の肥料塩では、水蒸気の相対圧が 0.1~0.35 の範囲内で BET プロットは直線を示した。表面物性の一つである水蒸気親和性は、比表面積 (H₂O 吸着)/比表面積 (N₂ 吸着) で評価されるが、著者らの用いた試料では、この比の値がすべて1より大きく、親水性であることが確められた。水蒸気親和性の大小は次の順であった。尿素化成肥料>高度化成肥料>配合化成肥料>石灰窒素>尿素。また尿素化成、高度化成、配合化成の水蒸気吸着が多分子層を形成しているとみられる段階においても、なお吸着熱が水蒸気の凝縮エネルギーよりも小さいことがわかった。これらの事実より、肥料塩の表面で起っている水蒸気吸着は、その物質の臨界相対湿度 (CRH) より相当低い蒸気圧においてさえも、普通の簡単な物理吸着だけでなく、水分子の固体内部への拡散あるいは表面での溶解現象を伴なっていることが諒解される。

1 緒言

肥料塩やその他の潮解性塩類の吸湿性に関する研究は、従来種々なされてきた。しかしそれらの多くは、おもに温度、湿度、試料組成等の影響にとどまる現象論的なもので、固体の表面物性にもついた吸湿機構の解明とそれに立脚する表面処理、防湿防結処理の開発は、未だ十分なされていない状態にある。吸湿性を特

徴づけるおもな要素が、固体表面に形成された飽和溶液層と水蒸気の相互作用にあり、さまざまな要因——有効表面積、粒子の大きさの分布、試料の幾何学的な構造、通気の種類、試料の詰め方など——が組合わされたものとして、“潮解”とか“ベトツキ”という現象があらわれてくるのであって、これらの総合現象としての「潮解性」となると、測定¹⁾すら容易ではない。したがって潮解性固体の表面物性と吸湿性の関係や、吸湿の初期段階としての水蒸気吸着性に関する基礎にまで立入った検討は、取扱上の困難

*1 Takafumi KANAZAWA, Masatoshi CHIKAZAWA, Mamoru KAIHO 東京都立大学工学部工業化学教室：東京都世田谷区深沢。

1) 金沢孝文, 日本化学会第19年会講演予稿集II (1966) p. 494.

さも手伝って手をつける人があまりいなかった。

一方、水蒸気吸着の研究そのものは数多く行なわれ、水分子の吸着状態、吸着機構が、赤外線吸収スペクトル²⁾、核磁気共鳴³⁾、誘電率測定⁴⁾等を用いてくわしく調べられている。しかしそれらの対象とする試料としては水不溶性の物質が多く、水溶性物質についてはわずかに Tompkins ら⁵⁾が塩化カリウムについて、Papée ら⁶⁾が塩化ナトリウムについて、それぞれ検討している程度に過ぎない。

以前に著者らの一人は肥料塩、たとえば化成肥料における吸湿現象中に、吸着過程が存在するべきことを定性的に指摘した⁷⁾。それをさらに精密に究明するために、本報では、潮解性肥料塩の吸湿の初期段階としての水蒸気吸着の吸着量を測定することによって、各種肥料の粒子表面の水蒸気親和性を比較検討し、さらに吸着熱をも計算した。水溶性塩類の固体表面物性と吸湿性との関係を明らかにすることが本研究の目標である。

2 実 験

2.1 試 料

供試料として尿素化成肥料 (UCF)、高度化成肥料 (HGCF)、配合化成肥料 (MCF)、石灰窒素 (LN)、尿素 (U) の 5 種を用いた。以後試料名は記号で表示する。いずれも防結剤ないし被覆剤を含まない。また LN を除いて、有姿の形はいずれも粒状である。化学成分、X 線回折による鉱物組成などを表 1、表 2 に示す。なお LN 中の酸化カルシウムが水酸化カルシウムに変化していたが、これは長期にわたる吸湿の結果酸化カルシウムが水と反応して水酸化カルシウムを形成⁸⁾したためと思われる。肥料塩の水蒸気吸着性と親和性を求め比較検討するのに試料の表面積を求める必要がある。実験技術上有姿の試料では表面積が小さすぎ測定できないことがわかった。表面積を大きくするために、粒状品は磁製乳パチで粉碎し、100 インチメッシュ全通としたものを使用した。U の場合はこの程度の粉体では測定上まだ表面積が小さすぎることがわかったので、さらにメノウ乳パチで粉碎したものを使用した。粉碎において表面状態が変化したかどうかの点は別に調べたので 3・1 で述べる。

問題の所在をより単純化する意味では、粒径を均一にそろえることが本来望ましい。しかし各化成肥料類ではフルイを用いて粒

表 1 試料の化学成分

記 号	試 料 種 類	N-P-K 保証品位	化 学 成 分 (%)						
			水 分	AN	TN	TP	SP	WP	WK
HGCF	硫酸リン安系高度化成肥料	14-14-14	0.24	14.48		15.18	15.08	13.54	14.06
MCF	硫酸+過リン酸石灰+塩化カリ	8-8-5	1.57	8.46		9.07	9.03	7.22	5.43
UCF	尿素含有配合化成肥料	10-10-7	2.15	4.77	11.38	11.61	11.48	9.29	7.90
LN	石灰窒素				21.62				
U	尿 素		0.34		46.67				

AN: アンモニア性N, TN: 全N, TP: 全P₂O₅, SP: 可溶性P₂O₅, WP: 水溶性P₂O₅, WK: 水溶性K₂O

表 2 試料の諸性質

記 号	原試料の粒度分布 (wt%)					水溶液 pH	鉱 物 組 成	水不溶分 (wt%)
	~5 メッシュ	5~10 メッシュ	10~20 メッシュ	20~40 メッシュ	40~ メッシュ			
HGCF	0	37.7	51.6	10.7	0	6.8	NH ₄ H ₂ PO ₄ , (NH ₄) ₂ K ₂ SO ₄ , NH ₄ Cl	6
MCF	0	21.3	54.6	24.0	4.2	0.1	NH ₄ H ₂ PO ₄ , (NH ₄) ₂ SO ₄ , NH ₄ Cl, CaSO ₄ , KCl, (NH ₄) ₂ SO ₄ ·CaSO ₄ ·H ₂ O	44
UCF	0.8	57.4	41.3	0.5	0	5.1	NH ₄ H ₂ PO ₄ , K ₂ SO ₄ ·CaSO ₄ , CaSO ₄ ·1/2 H ₂ O, NH ₄ Cl·CO(NH ₂) ₂ , CaSO ₄	37
U	0	16.3	77.8	5.5	0.4		CO(NH ₂) ₂ , H ₂ NCONH·CONH ₂	0
LN	~120 3.8		120~200 18.1	200~300 19.9	300~ 58.1		CaCN ₂ , C, Ca(OH) ₂	

a) 0.4% 以下

径を揃えると、各粒子の組成がもとの肥料塩の組成とは異なってくる恐れ⁹⁾があるので、これは避けることとした。

2.2 水蒸気吸着装置

図 1 に示す装置を用いて水蒸気吸着を測定した。測定系は J₁によって油拡散ポンプを備えた真空系に接続されている。T(0°C)はマクラウド真空計からの水銀蒸気が試料管内に流入するのを防ぐ目的で設置した。J₄より右の部分はマクラウド真空系で、測定時の水の凝縮を防ぐため A 以下を 60°C の恒温水槽にひたす。

試料管 S は J₃ につるした。平衡測定にさいしての水銀の上げ下げは、C₄, C₅ をそれぞれシリカゲルを詰めた乾燥管および真空ポンプに接続して行なう。装置は死容積を小さくするため、内径約 2 mm の毛管を使用した。予備実験の結果、吸着にさいして

図 1 水蒸気吸着装置

C₁~C₅: 真空コック, J₁~J₄: ボールジョイント, A: 毛管, T: トラップ, V: 水銀部, W: 水浴毛管, S: 試料管

2) 川崎弘司, 窯協, 70, C 567 (1962).

3) J. R. Zimmerman, B. G. Holmes, J. A. Lasater, *J. Phys. Chem.*, 60, 1156 (1956).

4) P. G. Hall, G. K. Kouvarellis, *Trans. Faraday Soc.*, 64, 1940 (1968).

5) P. G. Hall, F. C. Tompkins, *J. Phys. Chem.*, 66, 2260 (1962).

6) H. M. Papée, K. J. Laidler, *Can. J. Chem.*, 36, 1338 (1958).

7) 金沢孝文, 工化, 68, 623 (1965).

8) 永井彰一郎, 金沢孝文, 工化, 55, 413 (1952).

9) 藤原彰夫, 園田洋次, “化成肥料に関する研究”, 養賢堂 (1961) p. 63.

装置内に残存する水蒸気量は小さく、吸着量の約 0.5% 以下なので無視した。水蒸気の蒸発量の測定は、断面積既知の毛管 W 内の水面の高さの減少量を感度 $\pm 1/100$ mm の読取顕微鏡で求め、それから計算した。

2.3 試料の乾燥および脱着

肥料塩の表面積および水蒸気吸着量を正確に測定するには、試料表面の完全な脱ガスと乾燥とが必要である。表 3 のような条件で処理したものと乾燥時間のみを 1 週間に延長したものとの、吸着量測定結果は、誤差範囲内で一致した。そこで以後述べる実験にはすべて表 3 のように脱ガス乾燥を行なったものを使用した。

表 3 試料の乾燥条件

真空度: 10^{-5} mmHg 以下

試料	乾燥温度 (°C)	乾燥時間 (hr)
UCF	60	10
HGCF	60	10
MCF	60	10
LN	室温	48
U	60	10

2.4 測定事項

表面積測定は窒素ガスを用いる通常の BET 装置を使用することにより求めた。吸着平衡は水銀マンオメーターの読みが 15 分間変化しなくなった時達したものとしなした。一点の測定必要時間は約 20~60 分である。

一方、水蒸気吸着測定でも同様に水銀マクラウドの読みが 20~30 分間一定の時平衡になったものとした。一点測定に 2~4 時間が必要であった。水蒸気吸着等温線は 0°C, -8°C, -12°C で測定作製し、その結果を BET プロットすることにより BET 定数を求めた。またこれらの結果から肥料塩の水蒸気親和性、吸着熱等を計算した。算出方法は結果の項で述べる。

3 結果と考察

3.1 表面積測定結果

粉砕により表面構造あるいは表面組成が有姿のものと粉体とでは異なってくると予想される。例えば尿素の場合は {110} 面について壁開性が良いため、粉体の初期において他の面に比較して {110} 面の占める割合が大きい。それ故 X 線回折を行なうと {110} 面のピークが特に強くあらわれ、粉砕が進行するにつれ露出する結晶面が均一化して {110} 面による相対強度が低下することがわかった。しかし粒度のあらい尿素では表面積が測定できず表面構造の違いによる影響は比較検討できなかった。従って粉体尿素での結果を有姿の尿素にそのまま適用するのは危険であるが、吸着に関する傾向としては同じと考えてよい。その他の試料についても粒度をかえて X 線図をとってみたが、X 線回折ピークの半価幅が増大したりするような大きな変化はみられなかったので、一応粉砕による影響はこの程度の粒度では考慮しなくても良いと判断した。

窒素吸着量は、ヘリウムガスを使用して試料管内の死容積を測定しなくても良い Bugge 法¹⁰⁾、を用いて算出した。その結果を BET 式に適用して得られた比表面積は表 4 の $S(N_2)$ に示したとおりである。この値は実際の肥料塩の固体比表面積を表わしてい

る。なお Bugge 法より求めた吸着量と、通常行なわれているように試料管内の死容積を求め BET 法より算出した吸着量とは、相対圧 0.2 以下で非常に良く一致している。粉体試料の表面積のバラツキは 10% 以内であった。これは粉体の粒度分布が広いため、採取した試料により種々の値をとるものと思われる。水蒸気吸着測定の際は一つ一つあらかじめ表面積を測定してから吸着を行なわせた。

3.2 水蒸気吸着等温線

0°C, -8°C で各試料について求めた水蒸気吸着等温線をそれぞれ図 2, 図 3 に示す。

もしそれぞれの肥料塩の表面状態が水分子に対して同一の作用を示すならば、すなわち肥料塩表面の水分子に対しての物理吸着

図 2 水蒸気吸着等温線 (その I)

—△—: UCF, —●—: HGCF, —○—: MCF, —□—: LN, —▲—: U
温度: 0°C

図 3 水蒸気吸着等温線 (その II)

—△—: UCF, —●—: HGCF, —○—: MCF, —□—: LN, —▲—: U
温度: -8°C

10) P. E. Bugge, R. H. Kerlogue, F. Westwick, *Nature, Lond.*, 158, 28 (1946).

力の作用がどの試料もまったく同じと考えられるなら、得られる吸着等温線はすべて重なり1本の曲線で表示されねばならない。しかし得られた結果は図2、図3に示されたようにそれぞれ等温線にわかれている。これはそれぞれの肥料塩の表面構造あるいは組成が異なるために、水分子に対する作用もそれぞれ異なってくるからにはかならない。従ってこの吸着等温線自体が肥料塩の水分子に対する作用、すなわち水蒸気親和性そのものを表わしているとなすことができる。

水蒸気親和性の大小の順序は、 $UCF > HGCF > MCF > LN > U$ であることがわかった。この定量的比較は3・4で行なう。

ここで注意すべきことは UCF のみが下に凸形の吸着等温線を示していることである。この種の吸着等温線は BET のⅢ型であって、第一層の吸着熱が気体の液化熱に非常に近い、もしくは液化熱より小さい場合に生じる。このような例の代表としてグラホン上の水蒸気吸着が知られている¹¹⁾。すなわち、この現象は水素結合をもつ吸着質と疎水性の固体との組合わせで起るものである。UCF の場合 3・5 の吸着熱の項で示すように、吸着の初期で吸着熱が水蒸気の液化熱より非常に大きいこと、BET Ⅲ型にしては吸着量が過剰である点が特徴的である。これは 3・5 でも述べるが、固体表面の不均一さや吸着水分子の固体内への拡散、あるいは溶解などの要素が、複雑に重なり合っただけのためと考えられる。

図2、図3中に示した吸着量 $0.34 \text{ cm}^3 \cdot \text{STP} / \text{m}^2 = V_{m(N_2)}$ の値は吸着水分子を氷状固体と仮定し、その分子断面積を $11.1 \text{ \AA}^2$ ¹²⁾ とした時、 1 m^2 の固体表面を水分子の単分子膜でおおうに必要な水蒸気吸着量である。従って水蒸気吸着等温線としては、 $0.34 \text{ cm}^3 \cdot \text{STP} / \text{m}^2$ 近傍でB点と呼ばれる屈曲点をもつ曲線が予想される。HGCF、MCF、LN の吸着等温線は上の予想と違い、図2にみられるように、B点とはそれぞれについて $0.82 \sim 1.2$ 、 $0.71 \sim 0.92$ 、 $0.31 \sim 0.41 \text{ cm}^3 \cdot \text{STP} / \text{m}^2$ の範囲となり、予想された値とは大分異なっている。B点法より求めた値と BET 法より計算された値と異なる点の原因については目下検討中である。またB点以後の吸着等温線の勾配も非常に急である。水不溶性固体表面、例えばハロゲン化銀^{13,14)}、酸化チタン(アナターゼ)¹⁵⁾、シリカ等¹⁶⁾と比較してみると、非常に多量の水蒸気を吸着する点特異的であるといえよう。このような過剰の吸着はインシュリン¹⁷⁾、アルブミン¹⁷⁾、あるいはポリビニルアルコール¹⁸⁾の水蒸気吸着にもみられることで、この場合は水分の内部への溶解拡散と Langmuir 型の吸着が同時に起ったものと説明されている。

LN、U の吸着等温線は他の試料と異なり、一般のそれに近い形をしている。

3・3 BET 式の適用

通常 BET 式は相対圧 x が $0.05 < x < 0.35$ の範囲で成立する

- 11) B. Millard, E. G. Caswell, E. E. Leger, D. R. Mills, *J. Phys. Chem.*, **59**, 976 (1955).
- 12) H. K. Livingston, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 569 (1944).
- 13) M. L. Corrin, J. A. Nelson, *J. Phys. Chem.*, **72**, 643 (1968).
- 14) P. G. Hall, F. C. Tompkins, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 1734 (1962).
- 15) J. J. Jurinak, *J. Colloid Sci.*, **19**, 477 (1964).
- 16) G. J. Young, *J. Colloid Sci.*, **13**, 67 (1958).
- 17) A. Takizawa, *J. Phys. Chem.*, **71**, 1611 (1967).
- 18) A. Takizawa, *J. Polym. Sci.*, **6**, 475 (1968).

といわれている。著者らの得た図2、図3の水蒸気吸着等温線を BET プロットすると図4、図5がそれぞれ得られる。本実験に使用した肥料塩については、試料により多少異なる点はあるが、大体上記の範囲内で BET 式は一応成立しているとみなせる。UCF のみは下に凸形の特異な吸着等温線を示しているため、BET 式は成立しなかった。BET 式の成立したものについては BET 定数である $V_{m(H_2O)}$ と C とが算出される。それ等の結果を表4に示す。 -12°C における値は、吸着熱を算出するのに測定した吸着等温線から得たものである。ただし表中では $V_{m(H_2O)}$ を $S_{(H_2O)}$ に換算した。

図4、図5の縦軸の $x/v(1-x)$ の単位は $\text{cm}^3 \cdot \text{STP} / \text{m}^3$ なので、同じ相対圧の時、吸着量の多い試料の BET プロットほど下にな

図4 BET プロット (そのI)

●—: HGCF, ○—: MCF, □—: LN, ▲—: U
温度: 0°C

図5 BET プロット (そのII)

●—: HGCF, ○—: MCF, □—: LN, ▲—: U
温度: -8°C

表 4 表面積と水蒸気親和性

試料	温度 (°C)	窒素吸着		水蒸気吸着		$S_{(H_2O)}/S_{(N_2)}$
		$S_{(N_2)}$ (m ² /g)	C	$S_{(H_2O)}$ (m ² /g)	C	
UCF	0	0.973	87.1			
	-8	0.973	87.1			
	-12	1.04	88.1			
HGCF	0	1.15	113	11.1	6.41	9.67
	-8	1.06	113	9.62	5.97	9.08
	-12	1.11	69.2	8.67	6.78	7.81
MCF	0	1.62	93.0	13.0	4.31	8.01
	-8	1.73	68.3	12.8	4.34	7.40
	-12	1.73	68.3	11.3	5.33	6.51
LN	0	1.56	206	6.15	8.99	3.94
	-8	1.56	206	5.04	5.31	3.23
U	0	0.445	203	0.485	13.3	1.09
	-8	0.445	203	0.467	10.3	1.05

る。従って BET プロットした直線は上から U, LN, MCF, HGCF の順となり、水蒸気吸着等温線の順序と逆になる。

3.4 水蒸気親和性

窒素吸着および水蒸気吸着を BET 式に適用させ求めた種々の定数は表 4 のとおりである。 $S_{(H_2O)}$ は吸着水分子固体の分子断面積を前述 3.2 と同じく $11.1 \text{ \AA}^2$ として水蒸気吸着より求めた比表面積であり、実際の肥料塩の表面積を表わしているわけではない。しかしこの値は試料の水蒸気親和性によりいろいろ変動するので、このことを利用し、物質の水蒸気親和性の目安として $S_{(H_2O)}/S_{(N_2)}$ の値が使用される。この値が 1 のときを境界にして、物質の親水性と疎水性とに区別できる。著者らの使用した肥料塩はすべてこの値が 1 より大きいので、試料は親水性だといえる。水蒸気親和性の大きい順、すなわち $S_{(H_2O)}/S_{(N_2)}$ の値の大きい順は、UCF > HGCF > MCF > LN > U であることがわかった。なお UCF では $S_{(H_2O)}/S_{(N_2)}$ の値は求められなかったが、単位面積当りでの水蒸気吸着量をもっとも大きいので、親和性も試料中で一番大と考えた。

$S_{(H_2O)}/S_{(N_2)} > 1$ である意味は次のように解釈できる。例えば HGCF の場合この値は 0°C で 9.67 である。これは BET 式から考えると吸着層の 9 層目と 10 層目の間で吸着熱に明らかな違いがあることを示している。固体表面の相互作用が大きいといっても London-Van der Waals の分散力が 9 層目までもとどくことは一般に考えられない。また固体表面が吸着分子を誘起させその影響力を伝えるとしても、9 層目と 10 層目で著しく変化するということが起りそうにない。予想されることは、9 層～10 層も作る程吸着して始めて仮想的な単一分子層を形成する、すなわち余分な水分子は内部への拡散、あるいは溶解に使われているであろうという設定である。このことは他の肥料塩にも成立つであろう。また吸着熱の傾向 (3.5) から、この予想は支持される。Hall ら⁴⁾ はこのような水蒸気のクロムミョウバン固体内部への拡散の問題を誘電率測定によって、また Papée ら⁶⁾ は塩化ナトリウムについて微少カロリメーターを用いて、同様の現象を定性的にとらえている。

肥料塩表面上の構造および組成の違いにより水蒸気の不均一吸着は当然起っているものと思われるが、これらの定性的考察、そして $S_{(H_2O)}/S_{(N_2)}$ の値に対する影響等の評価は現段階ではできない。

$S_{(H_2O)}/S_{(N_2)}$ の値は -12 , -8 , 0°C と温度が上がるにつれ段々と大きくなっている。これは温度が高い程固体内部への拡散、溶解等を使用される水分子が多く、仮想的単一分子層を作るのにそれだけ余分の水分子が必要だからであろう。

3.5 吸着熱

吸着熱はその吸着現象の機構をとらえる意味で重要である。試料として取扱ったこれら肥料塩の水蒸気吸着の特徴は、異常に大きな吸着量をとる点である。その傾向の特に著しい UCF, HGCF, MCF について吸着熱を求めてみた。さきに記述した 0 , -8°C における吸着等温線と、図 6 に示す新しく -12°C で求めたものとを、Clausius-Clapeyron の式 $d \ln P/dT = -L/RT^2$ に当てはめると、微分吸着熱 L が求められる。その結果を図 7, 8 に示した。図中の $V_m(N_2)$ は窒素吸着より求めた面積の 1 m^2 を水分子で単一分子層を形成するのに、また $V_m(H_2O)$ は水蒸気を -8°C で吸着させたさい、その 1 m^2 の面積を仮想的な単一分子層を形成するのに、それぞれ必要な水蒸気の吸着量を意味する。図中の

図 6 水蒸気吸着等温線 (そのⅢ)

—△—: UCF, —●—: HGCF, —○—: MCF
温度: -12°C

図 7 吸着熱 (そのⅠ)

—△—: UCF

図 8 吸着熱 (そのⅡ)

—●—: HGCF, —○—: MCF

吸着熱 10.77 kcal/mol における破線は水蒸気の凝縮熱を表わしている。

いずれの場合も、吸着量 $V_m(N_2)$ 近辺での吸着熱は水の凝縮熱よりも大きい。またそれは吸着量が増大して多分子層を形成する時期になると、水の凝縮熱よりも小さくなることがわかった。このように多分子層形成時に吸着熱が水蒸気凝縮熱より小さいことは、クロムミョウバンにおいて、Hall らも認めている。彼等はこれを水和による不可逆過程があるためと解釈している。

吸着現象を単純化すると、一般的に次のように考えられる。まず最初は吸着熱の大きな個所より吸着が起き、個体表面を徐々ににおうに従って吸着熱は減少していく。固体表面に単一分子層が形成される頃、表面との相互作用ばかりでなく、水分子との相互作用も加わり、極小値を経て吸着熱は少しずつ増加する。さらに吸着が進むと水の凝縮熱の値に近づく。これらのことを考えると、極小値よりさらに吸着された近傍で、水分子の単一分子層の形成される可能性がある。BET 式より得た $V_m(H_2O)$ の値はこの単一

分子層形成時の吸着量である。Theimer ら¹⁹⁾ は硫酸バリウム上への水蒸気吸着における同様な現象を単一分子層、第二分子層形成によるとしている。また Nelson ら¹⁸⁾ はヨウ化銀上に水蒸気を吸着させ、B 点法より求めた $V_m(H_2O)$ で吸着熱が極大値を示すことを指摘している。彼等の実験では $V_m(H_2O)/V_m(N_2)$ の値は約 0.1 であった。著者らのそれは -8°C で、HGCF 9.08, MCF 7.40 である。彼等の値はヨウ化銀表面上の水蒸気親和性部分が全表面積の約 10% であることを意味している。本実験の 9.08, 7.40 の意味する所は水分子一個が占めるべき面積に 9.08, 7.40 個の水分子がそれぞれ入り込んでいるべきことになる。これは事実上起り得ない現象であるから、結局吸着媒が水溶性肥料塩の場合、固体内部への拡散、溶解現象が起っているものと考えられる。もし水蒸気吸着がこのような現象の起らない普通の吸着ならば、吸着量 $V_m(N_2)$ 以上の吸着においては多分子層形成になるべきである。そしてこのような状態での吸着熱は、水蒸気の凝縮熱のそれに非常に近づいたものになる必要がある。

本実験では、上記三つの試料について、吸着熱が多分子層形成時でもなおかつ水蒸気の凝縮熱より小さい値なので、図 7, 8 は厳密な意味で吸着熱を表わしているとはいえない。しかしこのことにより、これらの吸着が普通一般の吸着現象とは異なることが明らかにされたと考える。

4 総 括

1) 水蒸気親和性の目安として考えられる $S_{(H_2O)}/S_{(N_2)}$ を 5 種の肥料塩試料について求めた。これらの値はすべて 1 より大きく、その大小関係は次のとおりであった。UCF > HGCF > MCF > LN > U

2) 非常に多量の水蒸気を吸着する UCF, HGCF, MCF について吸着熱を求めた。多分子層を形成したと考えられる吸着においても、なお水蒸気の凝縮熱より小さいので、固体内部への拡散、固体表面での溶解等の不可逆過程が起っていると判定される。

(昭和 44 年 4 月 3 日、日本化学会第 22 年会 (一部) 講演)

試料は日本鋼管株式会社、東洋高圧工業株式会社 (現三井東圧化学株式会社)、株式会社鉄興社 その他の各社から提供を受けたものである。ここに謝意を表する。

19) O. Theimer, *Trans. Faraday Soc.*, 48, 326 (1952).