ことから、イオン交換膜内のイオンの濃度が透過速度に密接に関係していることがうかがわれる。

そこで、原液の塩化ナトリウム濃度を一定とし、これに水酸化

図 12 添加水酸化ナトリウム濃度の影響

ナトリウムを順次添加した場合の塩素イオンの透過速度と水酸化ナトリウムの濃度との関係を求めた。これを図 12 に示す。

塩化ナトリウム溶液中の水酸イオンの濃度が増加すると、塩素イオンの透過速度が次第に低下することが明らかである。しかし、この塩素イオンの全透過速度はイオン交換によって透過したものと濃度拡散によって透過したものと合わせたものである。そこで、透析室に純水を入れた場合の塩素イオンの透過速度を差し引いたものは近似的にイオン交換のみによって透過した塩素イオンの透過速度を示すと考えられる。この値も図 12 に同時に示すが、このイオン交換速度は全透過速度とあまり差はない。ここで、興味深いことは、透析室の水酸化ナトリウム濃度よりも原液に添加した水酸化ナトリウム濃度の方が大きい場合でも相当量の塩素イオンの透過が認められることである。したがって、イオン交換によるイオンの移動は溶液の濃度のみでなく溶液組成も重要な役割を果たしていることがうかがわれる。それゆえに、純粋なアルカリ溶液を用いると原液中の微量の塩素イオンの除却も可能であると思われる。また、イオン交換透析の速度は陰イオン交換膜中の陰イオンの濃度と密接な関係があることを示している。

終りに、本実験の御指導をいただいた姫路工業大学高嶋四郎教授に厚く感謝するとともに、実験に協力していただいた河原亜土君に謝意を表します。

(1963 年 4 月、日本化学会第 16 年会講演)

パラジウム-水素系の収着モデルの実験的証明^{*1}

(昭和 39 年 9 月 3 日受理)

鈴木 貞雄・鈴木 邁†

前報¹⁾でパラジウムの表面状態を考慮に入れた新しい収着モデルを提出し、理論的に等温式 $X = \frac{S}{\mu} P_e + \frac{\sqrt{K}}{2D\sqrt{\mu}} \sqrt{P_e}$ を誘導した。等温式の第 1 項はパラジウム表面に吸着された分子状水素量を表わすが、パラジウム試料の比表面積 S に比例して増減することを示し実験結果ときわめてよい一致をみた。また、同一収着温度でも α 、 β 2 相の共存する収着等温線水平部の圧 P_e はモデル比表面積 S によって変化することを誘導した。しかしこのモデル比表面積 S は実験収着量を基礎に収着モデル機構に導入したもので実験的検証を受けていない。著者は BET 法によるパラジウム試料の比表面積測定を行ないモデル表面積 S が BET 表面積 Σ と同一であることを認めた。さらに水素収着時におけるパラジウム試料の X 線回折を行ない、 α 溶解度が試料の表面状態に依存することを明らかにした。

1 緒 言

前報¹⁾において、調製法の相違により表面状態の異なるパラジウム試料の収着量が大幅に変化することを指摘し、パラジウムの比表面積 (S) を考慮に入れた新しい収着モデルから等温理論式 (7)¹⁾ を導いた。この式の第 1 項はパラジウム表面に吸着した分子状水素量を表わすが、試料の比表面積 S に比例するので当然大きく変化する。等温実験式 (1)²⁾ の k_1 が試料によって 10 数倍にも変化した事実はパラジウムの比表面積が試料の調製法の違いによって変化したことを示すものである。またこれまで限界溶解度で

もった二つの相の α 、 β が共存する等温線水平部の平衡圧は一定温度のもとでは一定³⁾⁴⁾とされていた。しかるに著者らの研究¹⁾²⁾によって同一温度のもとでも試料パラジウムの表面状態の相違は等温線水平部の平衡圧に明確な差異を生じさせることを見いだした。しかもこの等温線水平部平衡圧の違いは著者らの新しい収着モデルから比表面積の違いによって当然変化するべきことが合理的に誘導³⁾された。しかしこの比表面積 S なる項は実験収着量を基礎に収着モデル機構に導入した一つの観念であって実験的検証を受けていない。著者らの提出した収着モデルによると等温線水平部の平衡圧 P_e は既報³⁾の図 2 のようにモデル比表面積 S の増加にともなって単調に減少する。モデル比表面積は収着等温平衡の実測結果を、モデルにしたがって理論的に解析し算出されたもので

*1 この報告を“パラジウム-水素系の平衡(第3報)”とする。

† Sadao SUZUKI, Tutomu SUZUKI 東京工業大学資源化学研究所、東京都目黒区大岡山

1) 前報(第2報)、鈴木、鈴木、日化 84, 293(1963)。

2) 鈴木、鈴木、日化 82, 649(1961)。

3) L. J. Gillespie, E. P. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* 48, 1207(1926)。

4) L. J. Gillespie, L. S. Galstaum, *ibid.* 58, 2565(1936)。

あって、単に各試料の相対的な大きさ(試料 1²⁾に対する比率)を表示するにすぎなかった。

一般に複雑な形状を有する固体の比表面積を測定する方法としては BET 法がもっとも信頼されている。したがってモデル比表面積 S が BET 法で得られた実測比表面積 Σ と合理的な一致を示すならば、著者の収着モデルの妥当性が立証されることになる。以上の理由から S と Σ との比較検討を目的として新たに比表面積の大きなパラジウム試料を調製し、それについてとくに等温線水平部の平衡圧 Π の測定を主眼とした収着等温線を求め両者の関連性を検討した。

2 新試料と収着等温線および BET 表面積

1 に述べたように比表面積の大きなパラジウム試料を得るため Willstätter⁵⁾の方法にしたがった。パラジウムとして 0.60 g を含む塩化パラジウムの水溶液(EDTA で滴定)100 cc に 30% ホルマリン 10 cc を加え、食塩-氷の寒剤で -10°C に冷却しシャーベット状にし、50% 水酸化カリウム溶液を徐々に加える。このとき発熱するので十分に冷却しながら溶液が -5°C 以上に昇らないよう注意しつつ水酸化カリウム溶液を加えるようにする。還元が完了するまで低温でときどきかきまぜながら十分放置する。口過、洗浄し、洗液に塩素イオンが認められなくなったのち、ぬれた状態で吸着管中に入れ真空乾燥後 303°K の収着等温線を求めた。この試料を試料 4 と名づける。

303°K の収着測定後収着水素を十分脱離させたのち、そのまま収着装置内で窒素ガスを使用してこの試料の比表面積を測定した。

つぎに試料 4 を真空中で 500°C 、4 時間加熱した。冷却後この試料の 303°K における収着等温線を求めた。この試料を試料 5 と名づける。

試料 4 および 5 の 303°K の収着等温線を図示すれば図 1 のとおりである。

また試料 4 および 5 の等温実験式はそれぞれ

$$X = 950 \times 10^{-3} P_0 + 232 \times 10^{-3} \sqrt{P_0} \quad (1 \cdot 1 \cdot 4)$$

$$X = 205 \times 10^{-3} P_0 + 192 \times 10^{-3} \sqrt{P_0} \quad (1 \cdot 1 \cdot 5)$$

で表わされる。

図 1 で明らかなように高温加熱によってシンターした試料の等温線水平部の平衡圧はいちじるしく上昇し、ほぼ 50% も増大していることがわかる。

つぎに試料 4 および 5 の窒素ガスを使用して測定した比表面積

I : 試料 5, II : 試料 4

図 1 303°K における収着等温線 (新試料)

はそれぞれ $16.0, 5.1 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

BET 比表面積 Σ と等温線水平部の平衡圧 Π の測定をあわせて行っている 安盛⁶⁾の数値を加えて、これまで得られている 303°K の等温線水平部の平衡圧を図示すれば図 2 のようになる。

図 2 および表 1 に示すように試料パラジウムの比表面積の増加にしたがって等温線水平部の平衡圧 Π は漸減し、塩化パラジウム溶液の低温ホルマリン還元で得られるもっとも比表面積の大きな試料 4 にいたっては試料 1 のほぼ 2 分の 1 近くまで下降する。Gillespie⁷⁾の使用したパラジウム^{*}試料は、その比表面積が著者らの試料 5 と試料 3 の中間に位するものであったことを推定することができる。著者のモデルによれば $\Pi/\Pi_0 = \mu/\mu_0$ であり S は既報²⁾の式 (14) から求められる。

I (●) : 試料 1, II (○) : 試料 5, III (▲) : Gillespie, Hall の試料, IV (●) : 試料 3, V (△) : 安盛, 小森田, 鈴木 の試料, VI (○) : 試料 4

図 2 各試料の 303°K における収着等温線水平部

1

	水水平部 平衡圧 Π (mmHg)	Π/Π_0 $= \mu/\mu_0$	表 モ デ ル 比 表 面 積 (S_0)	BET 比 表 面 積 (m^2/g)	備	考
試 料 1	$25.2 = \Pi_0$	1.00		—	Pd 線	
試 料 2	22.6	0.897	2.30	—	試料 3 の熱処理 (400°C , 3 hr)	
試 料 3	17.5	0.694	10.6	—	PdCl_2 の 100°C 水素還元	
試 料 4	13.9	0.552	17.9	16.0	PdCl_2 溶液の低温 (-5°C) ホルマリン還元	
試 料 5	20.3	0.806	5.6	5.1	上記試料の熱処理 (500°C , 4 hr)	
安 盛 A	15.3	0.607	15.1	13.6	PdCl_2 溶液のホルマリン還元	
小森田 B	16.3	0.647	13.1	11.7	上記試料の熱処理 (260°C , 0.5 hr)	
鈴 木 C	18.4	0.730	9.0	8.1	上記試料の熱処理 (380°C , 1 hr)	
Gillespie Hall	18.7	0.742	8.10	—	PdCl_2 の高温水素還元	

5) R. Willstätter, E. Waldschmidt-Leity, *Ber.* **54**, 113(1921).

6) I. Yasumori, T. Komarita, S. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Japan*

34, 588(1961).

*2 塩化パラジウムの高温水素還元試料。

また各試料ごとにモデル比表面積の相対値 S/S_0 と BET 実測比表面積の相対値 Σ/Σ_0 を求めた結果は表2に示すようで両者がきわめてよく一致している。

表2 各試料のモデル比表面積 S/S_0 と BET 比表面積 Σ の相対値 Σ/Σ_0
(S/S_0 は収着等温理論式による, Σ/Σ_0 は液体窒素 BET 法実測による)

試料	等温線水平部 平衡圧 II (mmHg)	Σ (m ² /g)	S/S_0	Σ/Σ_0
試料 1	25.2	0.89(推定)	1.00	(1.00)
試料 4	13.9	16.0	17.9	18.0
試料 5	20.3	5.1	5.6	5.7
安盛	A 15.3	13.6	15.1	15.2
小森田	B 16.3	11.7	13.1	13.1
鈴木	C 18.4	8.1	9.0	9.1

表 3

Specimen	Pd-H System
Target, Filter	Cu/Ni
Voltage	35 kV
Current	15 mA
Diverg. Slit	10
Receiv. Slit	0.4 mm
Rate meter	32
Multiplier	1
Time const.	4
Full scale	800 c/s
Scan, speed	1/4 2 θ /min
Chart speed	10 mm/min

この結果は著者の収着モデル, すなわち収着等温理論式誘導に際して導入されたモデル比表面積 S が BET 実測比表面積 Σ とまったく同一のものであることを示すものである。これらの事実は著者のモデルの合理性を支持するものと考えられる。なお表2において試料1の BET 比表面積(m²/g)は収着等温式のパラメーター間の関係を用いて算出推定したものである。

2の結果を用いれば各試料の比表面積絶対値(m²/g)が求められるが, パラジウム試料の比表面積絶対値(m²/g)と 303°K 等温線水平部の平衡圧 II の関係を図示すると図3が得られる。

I : 試料 1, II : 試料 2', III : 試料 2, IV : 試料 5,
V : G. H. の試料, VI : I. Y. の C 試料, VII : 試料 3,
VIII : I. Y. の B 試料, IX : I. Y. の A 試料, X : 試料 4
● : 比表面積を実測した試料

ただし, 試料 2' は試料 2 を 373°K に加熱した試料

図3 各試料の等温線水平部の平衡圧 II と BET 比表面積の関係

この図によって試料の実測比表面積が得られると収着等温線水平部の平衡圧 II が推定され, また等温線水平部の平衡圧 II が実測されれば試料パラジウムの比表面積の絶対値 m²/g も推定できる。すなわちいずれか一方から他方を求めることが可能となる。これによれば Gillespie らの使用した塩化パラジウムの高温水素還元によるパラジウムの試料はその比表面積が 7.2 m²/g であったと推定される。

3 α 固体における水素溶解度の 結晶構造による論証

既報²⁾に述べたように, 同温同圧下の水素収着量はパラジウムの表面状態によっていちじるしく異なり, 一般的に(1)²⁾式の等温実験式が適用される。

著者の収着モデルによれば(1.1)式の k_1 は S/μ であり, 比表面積 S に比例するので当然試料の表面状態に支配される。 k_2 は $\sqrt{K/2D\sqrt{\mu}}$ であるから, 形の上では S の影響を受けないようにみえる。しかるに測定結果からすれば k_2 は S の増加にしたがって増大している。これは著者のモデルにおいては気相と吸着相間の平衡定数 μ が前節で述べたように S によって変わることを理解すればうなずける。一方 k_2 すなわち $\sqrt{K/2D\sqrt{\mu}}$ が S によって変化することは α 溶解度が試料比表面積の影響を受けることを意味するもので, パラジウムの比表面積の違いによって溶解度に相違があれば, X線回折法により結晶構造的に追究し得るものと考えられる。この目的をもって BET 比表面積 Σ の異なるパラジウム試料を用い, X線測定を行なった。

3.1 測定装置および方法

X線回折装置には理学電機製 GM 管式回折計(Gigerflex)および同社製真空型試料高温装置を使用した。X線回折の条件は表3のようにした。試料高温装置内に試料パラジウムを装入し, 10⁻² mmHg に排気のうち, 精製水素気体を導入して, 適当な圧力で10分間放置(予備実験により平衡に到達していることを確認)して測定を行なった。

測定温度は 32.5°C とした。試料パラジウムには表1の $\Sigma = 16.0$ および 5.1(m²/g)の二つのものを用いた。水素平衡圧は0および 4~30 mmHg の範囲で測定を行なった。測定結晶面には(311)面 {2 θ = 82.2°} を用いた。

3.2 結果および考察

上の方法によって測定した結果, 図4に示すように等温線第1段上昇部においては結晶格子間隔ののび(Δd)は水素平衡圧 P_0 とともに増加し, 両者の間に原点を通るほぼ直線の関係が認められた。そしてこの直線の勾配 $d(\Delta d)/dP_0$ は明らかに試料パラジウムの表面状態によって異なり, BET 比表面積 Σ の大きな試料の方がより大であることが認められた。なお Σ の異なるパラジウム試料について $P_0 = 0$ すなわち水素を固溶解していないときの(311)面回折を比較すると, 回折振幅は Σ の大きい方が広がっているが, 回折位置(2 θ = 82.20°)はまったく一致していることが確かめられた。さらにこの回折位置は溶解水

○: $\Sigma = 16.0 \text{ m}^2/\text{g}$ の試料 4●: $\Sigma = 5.1 \text{ m}^2/\text{g}$ の試料 5

図 4 水素平衡圧と格子定数の変化

素を脱離させ $P_0=0$ にしてもまったく変化しなかった。

以上から、 α 固溶体の水素溶解量は試料の比表面積に依存して変動するものであることが証明された。したがって一定条件(同温同圧)においても比表面積が定まらなければ(7)式の μ は定数とならない。すなわち(1)式の第2項の k_2 は温度の他に表面状態によって変化する関数であることが納得されよう。

なお Δd と P_0 および S との定量的な相関関係については今後のより精密な測定をまたねばならない。

2 により、著者のモデルから誘導される比表面積(相対値) S が BET 比表面積 Σ と同一物であること、および α 溶解度が $\Sigma(S)$ に依存するものであることが証拠立てられ、著者の理論式 ϕ のパラメーターが有する物理的意義(仮定した)の根拠が明確にされた。これは著者のモデルの妥当性を立証するものと考えられる。

終りにX線回折にあたって協力をいただいた東京工業大学資源化学研究所清水義勝博士に感謝の意を表します。

種々の溶媒および混合溶媒中のポリ- γ -ベンジル-L-グルタメート分子の 会合状態の電気複屈折による研究^{*1}

(昭和 39 年 9 月 21 日 受理)

渡 辺 啓†

単一形状波パルスによる電気複屈折の方法をポリ- γ -ベンジル-L-グルタメート(PBLG)のベンゼン、ジオキサン、クロロホルム、二塩化エチレン(EDC)溶液、およびこれらのジメチルホルムアミド(DMF)あるいはジクロル酢酸(DCA)との混合溶媒の溶液に適用し、比 Kerr 定数と複屈折消滅の緩和時間の測定から PBLG 分子の溶解状態を考察した。

その結果、ベンゼンおよびジオキサンにおける PBLG 分子のいちじるしい会合は side-by-side で逆平行、クロロホルムおよび EDC における PBLG 分子の若干の会合は線状で head-to-tail であることが推定された。

これらの溶液に少量(1~5 vol%)の DMF あるいは DCA を添加すると PBLG 分子の会合は解けるが、ベンゼンおよびジオキサン溶液では若干の会合が残る、これらの会合は DMF あるいは DCA を 40~60 vol% 加えるまで完全には解けない。

また、PBLG の EDG および DMF 溶液にエチルアルコールを加えて、ついに PBLG が析出するにいたるまでの PBLG 分子の溶解状態の変化を考察した。DMF 溶液にエチルアルコールを加えていく場合、アルコールが 30~36 vol% で比 Kerr 定数と緩和時間はいずれもアルコールの比率の増大とともに減少していき、分子量の大きい PBLG 分子から side-by-side で逆平行の会合をしていくことが推定された。これとは逆に、EDC 溶液にエチルアルコールを加えていく場合、アルコールが 34~43 vol% で比 Kerr 定数と緩和時間はともに急激に増大し、このときは PBLG 分子が head-to-tail の会合で析出することが推定された。

クロロホルム溶液に DCA を添加したときは、少量(約 1 vol%)の DCA の添加で PBLG 分子の C 末端のペプチド基のプロトン化によると思われる比 Kerr 定数のいちじるしい低下が見られた。他方、ベンゼンやジオキサン溶液では DCA 50 vol% 付近から比 Kerr 定数は減少していき、またこれらの混合溶媒系でも溶媒組成および温度によるヘリックス-コイル転移が観測された。

1 緒 言

ポリ- γ -ベンジル-L-グルタメート(PBLG)は多くの溶媒に溶解し、かつ溶液中ではヘリックス構造をとることが多い。これらの溶液のうち極性が小さいかあるいは無極性の溶媒中では、PBLG 分子は会合していることが知られている。すなわち、Doty ら¹⁾

は種々の溶媒による PBLG 溶液の比粘度を測定し、ベンゼン、ジオキサン、クロロホルム中では PBLG 分子は会合しており、また二塩化エチレン(EDC)中でも若干の会合があることを見いだした。さらに和田²⁾は誘電率の測定によりジオキサン中の PBLG 分子の会合を詳しく研究し、ジオキサンにジメチルホルムアミド(DMF)を少量加えた溶媒中では“side-by-side random orientation”と“head-to-tail”型の会合をしていると結論している。他方、PBLG は DMF や *m*-クレゾール中ではヘリックス状で分子分散し、ジクロル酢酸(DCA)やトリフルオロ酢酸中では

*1 この論文を“ポリペプチド溶液の電気光学的研究(第4報)”とする。

† Hiroshi WATANABE 東京大学教養学部化学教室、東京都目黒区駒場町

1) P. Doty, J. H. Bradbury, A. M. Holtzer, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 947(1956).

2) A. Wada, *J. Polymer Sci.* **45**, 145(1960).