Assembly of a Vapor Adsorption Apparatus and Its Application to the Determination of the Pore Size Distribution of Hydrated Cement

Masaki DAIMON and Renichi KONDO

Tokyo Institute of Technology; Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, Japan

The vapor adsorption apparatus was assembled and the adsorption of methanol and cyclohexane on hardened $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ paste was measured to determine the pore size distribution.

The pore size distribution was calculated from adsorption-desorption isotherm with cylinder and parallel plate models, using electronic computer. The weight change of a sample in the stream of gas-vapor mixture was determined, where the vapor pressure was varied by changing the ratio of dry gas and a gas saturated with the vapor of a desired solvent. This method was applicable to the measurement of the adsorption isotherms of water and organic compounds.

(日本化学会誌, 1972, p. 243~248)

トリグリセリド単分子膜の形成と崩壊

(1971 年 9 月 23 日 受理)

中 垣 正 幸・舟 崎 紀 昭・藤 田 京 子*

種々の飽和脂肪酸 ($\text{C}_{12}\text{--}\text{C}_{18}$) からなる単酸基および混酸基トリグリセリドを合成し、これらのトリグリセリドの表面圧-面積曲線、崩壊圧、崩壊速度および平衡拡張圧を測定した。脂肪酸の全炭素数が多いほどまた温度の低いほど、平衡拡張圧は低くなるが、崩壊圧はより高くなった。トリラウリンは他のトリグリセリドと異なっていて、トリラウリンの崩壊圧は平衡拡張圧に等しかった。初期面積が崩壊面積より小さいトリラウリン単分子膜の表面圧は誘導時間の後に減少した。崩壊したトリラウリンの初表面濃度の平方根は誘導時間に比例した。

単分子膜の崩壊現象についてのこれらの結果をつぎの崩壊過程のモデルに基づいて説明した。すなわち、(1) 崩壊圧において分子は単分子膜から押し出され、(2) 分子は2分子の厚さの尾根となって表面から押し上げられ、(3) この尾根は最後に壊れて、残っている単分子膜の上に崩壊した破片として横たわる。

混酸基トリグリセリドの分子間引力はトリグリセリド中の全炭素数が等しければ、単酸基トリグリセリドより弱いことが示唆された。

1 緒 言

水面上の単分子膜を圧縮していくと、分子は密に詰まっていき、ついには単分子膜は崩壊してしまう。Sobotka ら¹⁾は単分子膜が崩壊するときに、まず2あるいは3分子層の膜が形成されると示唆している。Ries ら²⁾は崩壊物の電子顕微鏡写真から崩壊機構を提出している。Alexander ら³⁾は一定表面圧における面積の減少速度から崩壊速度を求めている。

一方、結晶あるいは液体が水面で単分子膜と平衡になって示す表面圧すなわち平衡拡張圧についての研究は Cary 以来多くの研究^{4)~6)}がある。

単分子膜が崩壊してできた bulk 相が共存する単分子膜と平衡にあるならば、崩壊圧と平衡拡張圧とは等しいはずである。実際、液体については平衡拡張圧と等しい表面圧で膜が崩壊する⁴⁾。しかし固体では崩壊圧はしばしば平衡拡張圧より高くなることもあるといわれている⁵⁾が、これらの表面圧の関係および崩壊速度についての研究は少ない。

著者らは6種のトリグリセリドの崩壊圧、平衡拡張圧および崩壊速度を求めた。トリグリセリドは水に溶解しにくく、また蒸発しにくいと考えられるので、この種の実験には適している。

2 実 験

2.1 試 料

トリミリスチンとトリパルミチンは日興理化学の製品をトリミリスチンはベンゼンから、トリパルミチンはトルエンから再結晶し

- * 京都大学薬学部, 京都市左京区吉田下阿達町
- 1) H. Sobotka, M. Demyen, R. Arnaki, *J. Colloid Sci.*, **14**, 281(1959).
 - 2) H. E. Ries, Jr., W. A. Kimball, "Proceedings of the Second International Congress of Surface Activity", Butterworths, London(1957) Vol. I, p. 75.
 - 3) J. H. Brooks, A. E. Alexander, "Retardation of Evaporation by Monolayers", ed. by V. K. LaMer, Academic Press, New York (1962) p. 245.

- 4) A. Cary, E. K. Rideal, *Proc. Roy. Soc.*, **A 109**, 301, 318, 332(1925).
- 5) G. E. Boyd, *J. Phys. Chem.*, **62**, 536(1958).
- 6) G. L. Gaines, "Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces", Interscience Publishers (1966) Chap. IV.

た。これらのトリグリセリドの脂肪酸組成をガスクロマトグラフ法により測定したところ、トリミリスチンではラウリン酸 (C_{12} と略記する。添字はラウリン酸の全炭素数を表す。以下同様に略記する) 3.1%, C_{14} 96.3%, C_{16} 0.6%, またトリパルミチンは C_{14} 2.0%, C_{16} 98.0% であった。その他のトリグリセリドは McElory ら⁷⁾の方法にしたがって合成した。たとえば 1-ステアリン-2,3-ジラウリンは 2.35 g の 1-モノステアリン (1-モノステアリン 97.5% と 2-モノステアリン 1.5% を含む。合成と分析の詳細はさきに報告した⁸⁾) と 3.05 g のキノリンとの溶液に 1.75 ml のクロロホルムに 2.88 g のラウリルクロリドを溶かした溶液をゆっくり滴下し、その後5日間室温で反応させた。反応液をエーテルに溶解し、0.5 N 硫酸、10% 炭酸カリウム溶液、蒸留水の順で洗い、無水硫酸ナトリウムで脱水後エーテルを留去し、エタノールでくり返し再結晶し、最後にベンゼンとエタノール混液 (容積比 1:1) から再結晶した。1-ラウリル-2,3-ジステアリンも同様にして合成し、エタノール、エーテル、最後にトルエンから再結晶した。トリステアリンとトリラウリンはそれぞれの脂肪酸クロリドとグリセリンを直接反応させて合成した。トリステアリンはエタノールで再結晶後、トルエンで再結晶した。トリラウリンは *n*-ヘキサンで再結晶後、ベンゼンとエタノール混液 (容積比 1:1) から再結晶した。

これらのトリグリセリドの物質名、略号 (トリグリセリド中の脂肪酸の炭素数と結合部位を示す)、トリグリセリドに結合している脂肪酸の全炭素数 C_t および融点を表1に示す。

Table 1 Melting point etc. of various triglycerides

	Material	Abbreviation	C_t	mp(°C)
I	Tristearin	$C_{18,18,18}$	54	70.5~70.8
II	Tripalmitin	$C_{16,16,16}$	48	65.1~65.7
(III)	1-Lauryl-2,3-distearin	$C_{12,18,18}$	48	51.3~52.0
IV	Trimyristin	$C_{14,14,14}$	42	55.5~56.2
(V)	1-Stearyl-2,3-dilauryl	$C_{18,12,12}$	42	45.2~45.7
VI	Trilaurin	$C_{12,12,12}$	36	45.7~46.2

これらのトリグリセリドは元素分析結果が理論値と一致し、赤外吸収スペクトルによれば脂肪酸は含まれておらず、薄層クロマトグラフ法によってただ一つのスポットを与え、かつ融点が文献値とはほぼ一致するので、純度はかなりよいと思われる。

なおこれらの合成に用いたラウリン酸とステアリン酸は日本油脂から供与されたものをエタノールから再結晶したものである。ガスクロマトグラフ法によれば、ラウリン酸は C_{10} 0.1%, C_{12} 99.7%, C_{14} 0.2% であり、ステアリン酸は C_{16} 0.7%, C_{18} 97.9%, C_{20} 1.4% の組成であった。

2.2 表面圧の測定

イオン交換水を2度蒸留した水の表面にトリグリセリドの 0.1 % クロロホルム溶液約 0.1 ml を Agla のマイクロメーター・ジュリンジ (精度 ± 0.0002 ml) から滴下し、5分間放置後圧縮し始め、圧縮直後の表面圧を Wilhelmy 法によって測定することによって、表面圧-面積曲線を求めた。表面圧の経時変化がはげしくなる面積まで圧縮した。表面圧-面積曲線を求める実験方法の詳細はさきに述べた⁹⁾ とおりである。

単分子膜の崩壊速度は一定の面積に圧縮した単分子膜の表面圧の経時変化を測定することによって求めた。圧縮はほぼ一定速度で行なった。とくに記述しないかぎり実験は 25°C で行なった。

平衡拡張圧は約 300 cm² の水面に粉末状結晶 100 mg を静かにばらまいたのち、表面圧が一定になったときの値を測定して求めた。炭化水素鎖の長いものほど拡張速度は遅くなり、たとえばトリパルミチンでは平衡に達するのに 25°C で 70 時間ほどを要した。

3 結 果

3.1 表面圧-面積曲線

脂肪酸の鎖長と位置の異なるトリグリセリドの表面圧-面積曲線を図1に示す。白丸印は表面圧の経時変化がはげしくなると、

Fig. 1 The pressure-area curves of various triglycerides at 25°C

I : tristearin, II : tripalmitin, (III) : 1-lauryl-2,3-distearin, IV : trimyristin, (V) : 1-stearyl-2,3-dilauryl, VI : trilaurin

Fig. 2 The effect of temperature on the pressure-area curve of tripalmitin

7) O. E. McElory, C. G. King, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1191 (1934).

8) 中垣正幸, 舟崎紀昭, 薬誌, 90, 1310 (1970).

9) 中垣正幸, 舟崎紀昭, 薬誌, 90, 1088 (1970).

膜が急速に崩壊し始める点を示す。この点の表面圧および面積を F_c および A_c と記す。

図1の結果によると単酸基トリグリセリドの中で、トリラウリン(V)は液体膨張膜、トリミリスチン(N)は液体凝縮膜、トリパルミチン(II)とトリスチアリン(I)は固体凝縮膜の状態にあり、混酸基トリグリセリドの中で1-ステアリン-2,3-ジラウリン((V))は表面圧が高くなるにつれて液体膨張膜、中間膜、凝縮膜と変化し、1-ラウリン-2,3-ジステアリン((III))は膨張膜性の圧縮率の大きな膜である。

図2にトリパルミチンの表面圧-面積曲線の温度変化を示す。温度の高いほど崩壊圧(白丸印)が低くなるのがわかる。

3.2 崩壊速度と崩壊圧

単分子膜をある面積以下に圧縮し、面積を一定にたもつとき、表面圧はしばしば圧縮後の時間の平方根に対し直線的に減少する。例として図3に種々の初期面積 A_1 におけるトリミリスチンの表面圧を時間の平方根に対して示した。この直線の傾きを $-k$ とし、また時間0に外挿した表面圧を初期表面圧 F_1 とすれば、 k と F_1 との関係は図4の●印のようになる。図4には同様にし

Fig. 3 Relation between the pressure of a trimyristin monolayer and the square root of time at various initial areas

$A_1(\text{\AA}^2/\text{molec.})$ ●: 58.4, ⊖: 58.6, ⊕: 58.7
○: 58.9, ⊙: 60.0

Fig. 4 Relation between collapse velocity constant and initial pressure of various triglycerides

● I: tristearin, ⊕ II: tripalmitin, ⊕(III): 1-lauryl-2,3-distearin, ⊙ N: trimyristin, ⊙(V): 1-stearyl-2,3-dilauryl

て求めた他のトリグリセリドの k と F_1 との関係も示してある。図4から k と F_1 とは F_1 の大なる領域ではほぼ直線関係にあり、

$$k = a(F_1 - F_c) \quad (1)$$

その直線の傾き a はトリグリセリドの種類によらずほぼ同じであることが見いだされる。図4の直線部分を外挿し、 k が0のときの F_1 を崩壊圧 F_c と定義した。混酸基トリグリセリドは単酸基トリグリセリドより崩壊圧が小さいことがわかる。

トリパルミチンに対する崩壊速度定数 k と初期表面圧 F_1 との関係におよぼす温度の影響を図5に示す。温度が高いほど崩壊圧が低く、崩壊速度が大きいたことがわかる。

なおトリラウリンは他のトリグリセリドとは異なり、表面圧の減少速度は、初期面積 A_1 が図1のトリラウリンの表面圧-面積曲線における折れ点の占有面積 $74.1 \text{ \AA}^2/\text{molec.}$ より大きい小さいかによって異なる。 A_1 が $74.1 \text{ \AA}^2/\text{molec.}$ より小さいときには図6の上の図のようにある誘導時間 t_i ののち、表面圧は低下していくが、 A_1 が $74.1 \text{ \AA}^2/\text{molec.}$ より大きいときには下の図のように表面圧は時間の平方根に対し直線的に減少する。

3.3 平衡拡張圧

トリグリセリドの平衡拡張圧 F_c の温度変化を図7に示す。平

Fig. 5 The effect of temperature on the relation between collapse velocity constant and initial pressure of tripalmitin

○: 15°C, ⊕: 25°C, ⊖: 35°C

Fig. 6 Relation between the pressure of trilaurin and the square root of time at various initial areas

$A_1(\text{\AA}^2/\text{molec.})$ ⊕: 39.59, ○: 55.09, ●: 65.14
⊙: 67.76, ⊕: 76.32, ⊙: 77.47
⊖: 78.12, ⊙: 78.51

Fig. 7 Temperature dependence of the equilibrium spreading pressure of various triglycerides

● : tristearin, ○ : tripalmitin, ⊕ : 1-lauryl-2,3-distearin, ⊙ : trimyristin, ⊖ : 1-stearyl-2,3-dilauryl, ● : trilaurin

平衡拡張圧 F_e の測定値は温度を上昇させたときの値であるが、トリラウリンの 25°C における平衡拡張圧については、温度 35°C における平衡拡張圧に達したのち 25°C まで温度を下げたときの平衡拡張圧は温度 25°C に上昇することによって得た平衡拡張圧と一致することを確かめた。

4 考 察

4.1 崩壊圧と平衡拡張圧

このようにして得た平衡拡張圧 F_e 。ならびにさきに得た崩壊圧 F_c (図 4 における外挿値) および F_c' (図 1 における最高の表面圧) をトリグリセリド中の脂肪酸の全炭素数 C_t に対して図示すると図 8 のようになる。単酸基トリグリセリドについての測定値は実線で結んである。 C_t の小さいトリラウリンでは崩壊圧 F_c および F_c' は平衡拡張圧 F_e と一致するが、他のトリグリセリドでは一致せず、 F_c および F_c' の方が F_e より大きい。崩壊圧 F_c および F_c' は C_t の増加とともに増加するが、平衡拡張圧 F_e は C_t の増加とともに減少する。

またトリパルミチンの平衡拡張圧 F_e と崩壊圧 F_c および F_c' の温度による変化を図 9 に示す。崩壊圧 F_c と F_c' は平衡拡張圧 F_e とは一致せず、崩壊圧 F_c と F_c' は温度の上昇とともに減少

Fig. 8 Dependence of the equilibrium spreading pressure and the collapse pressures on the number of total carbon atoms in the fatty acids

○ : F_c' , ● : F_c , ○ : F_e

Fig. 9 Temperature dependence of the equilibrium spreading pressure and the collapse pressures of tripalmitin

○ : F_c' , ● : F_c , ○ : F_e

するが、平衡拡張圧 F_e は温度の上昇とともに増加するというまったく逆の傾向を示す。

4.2 単分子膜の崩壊機構

一般に崩壊圧と平衡拡張圧とは一致せず、崩壊圧の方が高くなることはよく知られている⁶⁾。その原因として単分子膜が崩壊して生成する三次元集合体が結晶より高いエネルギーを有するためではないかということ、単分子膜が崩壊するときに膜物質が凝縮すべき核がないためではないかということがいわれている⁹⁾⁶⁾。

ところで著者らの実験結果によると、前者の原因とすれば崩壊圧は結晶の平衡拡張圧と同様に温度の上昇とともに増加し、かつ全炭素数 C_t の増加とともに減少すると予想されるが、実際には図 8 と図 9 に見られるようにまったく逆の傾向を示す。したがって前者より後者の原因がより重要であることがわかる。

図 10 は Ries ら²⁾によって提出された単分子膜の崩壊過程に対するモデルである。単分子膜は圧縮されていくとある表面圧以上では (b) のように崩壊が起こり始める。この表面圧が崩壊圧 F_c である。(b) から (c) へは一定面積では表面圧は低下するので、崩壊速度定数 k はこの段階の速度を表わす。(c) から (d) へは崩壊物が生成する過程である。Ries ら²⁾は電子顕微鏡写真にもとづいて崩壊物は (d) のように 3 分子状になって壊れるとしている。しかし途中の (b) と (c) のような状態についてはこれまでほとんど検討されていない。

単分子膜が (b) のように崩壊し始める表面圧 F_c においては炭化水素鎖間分離が起こらねばならないので、炭化水素鎖の長いものほど崩壊圧 F_c が高くなるはずであり、また温度の高いほ

Fig. 10 A model of collapsing process of a monolayer

と膜中の分子の熱運動がはげしくなるために崩壊圧は低くなるはずである。実際図8に示されるように全炭素数 C_t の大なるほど崩壊圧が高くなり、また図9に示されるように温度が高いほど崩壊圧は低くなっている。

(b) から (c) の過程では親水基の性質が影響すると思われる。本実験では疎水基は異なるが親水基はすべてグリセリンエステルであるので、図4のようにトリグリセリドの種類によらず、式(1)の a はほぼ一定となり崩壊速度定数 k は初期表面圧 F_i と崩壊圧 F_c の差に比例して大きくなっていく。またこの比例定数 a は図5のように温度が高いほど大きくなる。

つぎにトリラウリンでは図6の上図に示すように崩壊面積 A_c よりも初期面積 A_i が小さいときには、誘導時間 t_i の後表面圧は低下し始めるので、表面圧を t と t_i との差の平方根 $\sqrt{t-t_i}$ に対して図示すると図11のように A_i の値にかかわらず同一の直線になる。その傾きは $2.2 \text{ dyn/cm} \cdot \text{min}^{1/2}$ であり、 $\sqrt{t-t_i}$ を0に外挿した表面圧は 19.4 dyn/cm であった。一方、トリラウリンの平衡拡張圧は 25°C において 19.4 dyn/cm であり上記の値とよく一致した。なお表面圧はこの表面圧よりもさらに減少していくが、この原因としてはトリラウリンは炭素数が少ないために溶解したり、蒸発したりすることが考えられる。

トリラウリンのように炭化水素鎖の短いものでは炭化水素鎖の分子間凝集力が弱いために崩壊圧は低く、崩壊速度が速いため、(b)、(c) の過程を通過してすぐ (d) のような崩壊物が生成する。この崩壊物の平衡拡張圧は上に述べたように 19.4 dyn/cm で結晶の平衡拡張圧とはほぼ等しく、崩壊物の存在するかぎり一定の表面圧を示す。したがって誘導時間 t_i は崩壊物が水面より失われるのに要する時間と考えられる。崩壊物の初表面濃度 Γ_{ci} (mol/cm^2) は

$$\Gamma_{ci} = \left(\frac{1}{A_i} - \frac{1}{A_c} \right) \times \frac{10^{16}}{N_A} \quad (2)$$

より計算できる。 N_A は Avogadro 数である。このようにして求めた Γ_{ci} の値が大きいほど、 t_i も大きく、図12に示すように $\sqrt{\Gamma_{ci}}$ が t_i に比例する。

いまトリラウリンの崩壊物が水面から失われる速度が

$$-\frac{d\Gamma_c}{dt} = k\Gamma_c^{1/2} \quad (3)$$

で表わされるとし、かつ $t=0$ のときに $\Gamma_c = \Gamma_{ci}$ であり、 $t=t_i$ のときに $\Gamma_c = 0$ であるとすれば、 $\sqrt{\Gamma_{ci}}$ と t_i の比例関係が導かれる。ただし Γ_c は時間 t における崩壊物の表面濃度である。結晶が単分子膜として拡張していく速度は結晶と水面の接触している境界線の長さ l に比例するといわれている⁹。この l が Γ_c の平方根に比例するとすれば、式(3)は崩壊物が水面に拡張していく速度が境界線の長さ l に比例することを表わしていることになる。一方、単分子膜の溶解速度あるいは蒸発速度によって、崩壊物の損失速度が律速されるとすると、 Γ_{ci} は t_i または $\sqrt{t_i}$ に比例するはずであり^{10,11)}、図12の実験結果に合わない。したがって、トリラウリンでは崩壊物が失われる過程は、(1) 崩壊物が水面へ拡張して単分子膜となる過程と、(2) 単分子膜が溶解あるいは蒸発によって失われる過程とからなるが、前者の速度が後者の速度よりもおそく、したがって時間 t が0から t_i までの

Fig. 11 Relation between the pressure of a trilaurin monolayer and $\sqrt{t-t_i}$

$A_i (\text{\AA}^2/\text{molec.})$	$t_i (\text{min})$	$A_i (\text{\AA}^2/\text{molec.})$	$t_i (\text{min})$
⊙ 39.59	6.25	● 65.14	2.82
○ 55.09	4.24	● 67.76	2.31

Fig. 12 Relation between the square root of initial surface concentration of collapsed material and the induction period of trilaurin

間では前者が律速過程となり、 $t=t_i$ で崩壊物がなくなり ($\Gamma_c = 0$)、それ以後は(2)の過程によって図11のように単分子膜が失われていくために、図6の上図に示したように t_i 以後では表面圧の低下速度が大きくなるのである。

4.3 単酸基トリグリセリドと混酸基トリグリセリド

脂肪酸の全炭素数 C_t の等しい単酸基トリグリセリドと混酸基トリグリセリドを比較する。図1の表面圧-面積曲線において低い表面圧における占有面積を C_t の等しいトリパルミチン (II) と1-ラウリル-2,3-ジステアリン ((III)), およびトリミリスチン (IV) と1-ステアリル-2,3-ジラウリン ((V)) について比較すると、いずれも混酸基トリグリセリド ((III), (V)) の方が単酸基トリグリセリド (II, IV) より占有面積が大きいことがわかる。また図8に示した崩壊圧 F_c' および F_c も混酸基トリグリセリドの方が単酸基トリグリセリドより低い。また表1から融点も混酸基トリグリセリドの方が単酸基トリグリセリドより低い。これらの事実はすべて、等しい C_t をもつトリグリセリドでは、混酸基トリグリセリドの方が単酸基トリグリセリドより分子間凝集力が小さいことを示している。

トリミリスチンとトリパルミチンを供与された日興理化学産業株式会社上原隆一氏およびラウリン酸とステアリン酸を供与された日本油脂株式会社油脂研究所に感謝する。

(1970年11月, 第23回コロイドおよび界面化学討論会(徳島)発表)

10) T. Minassian-Saraga, *J. Chim. Phys.*, 52, 181 (1955).

11) A. Roylance, T. G. Jones, *J. Appl. Chem.*, 9, 621 (1959).

The Formation and Collapse of Triglyceride Monolayers

Masayuki NAKAGAKI, Noriaki FUNASAKI and Kyoko FUJITA

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyoto University; Sakyo-ku, Kyoto-shi, Japan

Triglycerides of single and combinations of various saturated fatty acids ($C_{12}\sim C_{18}$) were synthesized, and the pressure-area curve, collapse pressure, collapse velocity and equilibrium spreading pressure of these triglycerides were measured.

The equilibrium spreading pressure was the lower, but the collapse pressure was the higher, the greater the number of total carbon atoms in the fatty acids was, and the lower the temperature was. Trilaurin was different from the other triglycerides and the collapse pressure of trilaurin was equal to its equilibrium spreading pressure. The pressure of a trilaurin monolayer whose initial area was smaller than collapse area, decreased after the induction period passed away. The square root of initial surface concentration of collapsed trilaurin was directly proportional to the induction period.

These results on collapse phenomena of a monolayer were explained on the basis of the following model of collapsing process: (1) molecules are forced out of a monolayer at collapse pressure, (2) the molecules are pushed up from the surface in a ridge two molecules thick, (3) this ridge finally breaks off and lies on the remaining monolayer as a collapsed fragment.

It was suggested that intermolecular attraction force of mixed acid triglyceride was weaker than that of single acid triglyceride if the number of total carbon atoms in triglycerides was equal.

(日本化学会誌, 1972, p. 248~253)

ヨウ化物法におけるウランの線形輸送理論¹⁾²⁾

(1971年4月20日受理)

端野 朝康*・河合 武**

密閉系におけるウランのヨウ化物法を非平衡熱力学によって論じた。反応域と析出域を部分系とする非連続系として取り扱った。各部分系はそれぞれ定温、ウランに関して定化学ポテンシャルで、系は全体として定常状態にあるとした。

その結果、化学反応と拡散によってウランがヨウ化物として輸送される条件が求められた。また実験で得られた拡散律速条件における流速を求めた。さらに、化学反応を素反応にわけることによって、化学反応律速条件における輸送速度を表わすことができた。この論文で得られた結果は類似の他のヨウ化物法にもそのまま適用できる。

1 緒 言

金属にヨウ素を反応させて、気体のヨウ化物とし(反応域)、これを他の場所(析出域)において熱分解することにより、高純度金属を得るいわゆるヨウ化物法をウランに適用する問題について多くの実験が行なわれてきた³⁾⁴⁾。もちろんこのプロセスが進

行するためには、両域においてそれぞれ目的の反応が起こることが不可欠であるが、効率の点から考えれば、気体のヨウ化物の輸送および気体のヨウ素の逆輸送が自然に行なわれることが望ましい。ウランの場合適当に条件を変えて、実験がくり返された結果、可能な条件がきわめてかぎられ、また他のヨウ化物法にくらべて、収率も低いことが可能であることのみが知られている。著者らは、ウランのヨウ化物の熱力学的データを集め、その相平衡論から条件の決定法を示し、また Shäfer の閉管法⁵⁾により実験を行ない、その機構を解明した。この実験で得られた典型的な添加ヨウ素に対する析出金属ウラン量の関係曲線は図1に示され、

(A)の部分: 化学反応律速

(B)の部分: ヨウ化物の拡散律速

1) この報文を“ヨウ化物法における輸送機構の研究(第2報)”とする。

2) 前報(第1報), T. Hashino, T. Kawai, *Trans. Faraday Soc.*, 63, 3088(1967).

* 京都大学原子エネルギー研究所, 京都府宇治市五ヶ庄

** 京都大学原子炉実験所, 大阪府泉南郡熊取町

3) R. F. Rolsten, "Iodide Metals and Metal Iodides", John Wiley & Sons, New York (1961) p. 146.

4) T. Hashino, T. Kawai, *Trans. Faraday Soc.*, 63, 3088 (1967).

5) H. Shäfer, "Chemische Transportreaktion", Verlag. Chemie Weinheim/Bergst. (1961) p. 26.