図 3

海中浸液を5ヶ月間行い、その途中5回溶出速度の測定を行った。測定値を図3に示す。

銅の溶出速度の測定は多くの因子に左右されやすく、再現性のあるデータを得ることは難しい。図3においてもデータは相当バラツキているが、電気防食の影響の有無を知るには十分である。

ビニル系、油性系とも電気防食の影響は認められない。浸液期間を通じて各試験板の値はかなりよく一致している。約2ヶ月および3ヶ月後のデータは相当バラツキているが、これは防食電流以外の因子によるものと考えられる。たとえば油性系 -800mV では3ヶ月後の数値が

他の数値より大きくなっているが、これが電流のためならば -1000mV の試験板ではさらに大きくなるはずであるが実際には無通電の試験板とよく一致している。さらに防食電流が銅の溶出を促進あるいは抑制するならば、5ヶ月後には無通電の場合と比べて相当の差であるはずであるが実際にはビニル系、油性系ともよく一致している。

3-2. 生物の付着

船体2号塗料が塗装されている部分には無通電、通電試験板のいずれも生物付着は皆無であった。2号塗料の塗装してない比較用試験板にはフジツボ・セルプラ・コケムシが多量に付着している。此の結果も2号塗料の防汚性に対する影響がないことを証明している。

無塗装の裸鋼板にはいずれも全面に多量のフジツボが付着した。これは通常の防食電流では、生物付着を防止する力はないことを示している。

実船の場合には過剰の防食電流のために塗膜がハガレて、そこに生物が付着することがあるが今の問題とは別である。

3-3. 塗膜状態

ビニル系では完全塗装試験板および -800mV 試験板では異常なく、中央部塗残・-1000mV 試験板のみ露出部付近の塗膜に小フクレを生じた。

油性系でも中央部塗残・-1000mV 試験板のみ露出部付近の塗膜付近の塗膜が或る程度劣化していた。

3-4. 防食効果

無通試験板では露出鉄面はすべて相当腐食しているが、電気防食した試験板では腐食は皆無で防食率100%であった。

文 献

- 1) B. H. Ketchum et. al.: Ind. Eng. Chem. 37, 456~460(1945).
- 2) C. r. (U. R. S. S.), 49, 265 (1945)
- 3) E. Weitz, F. Schmidt and J. Singer, Z. Elektrochem., 46, 222 (1940); 47, 65 (1941); P. Mennier. C. r. 217, 449 (1943); C. Walling, J. Am. Chem. Soc., 72, 1164 (1950); H. A. Benesi, ibid., 78, 5490 (1956)
- 4) M. Robin and K. N. Trneblood, J. Am. Chem. Soc., 79, 5138 (1957)
- 5) 次の総説によくまとめられている、内藤一男、化学の領域増刊 28号、赤外線吸収スペクトル 第3集, p. 135, 南江堂 (1958)
- 6) R. O. French, M. E. Wadsworth, M. A. Cook and I. B. Cutler, J. Phys. Chem., 58, 805 (1954)
- 7) 立花太郎, 細胞化学シンポジウム, 3, 27 (1954)

(160 ページからつづく)

の所在を提示していただければ幸である。それらの研究はやがて「表面分光化学」とでも呼べるような化学の新研究分野をつくることであろう。

参 考 文 献

- 1) D. Deutsch, Z. Physik. Chem., 136, 353(1958); G. J. Szczerz. J. Am. Chem. Soc., 62, 3520 (1940)
- 2) W. Trappe, Biochem. Z., 305, 150 (1940)
- 3) J. H. de Boer and J. F. H. Custers, Z. Physik. Chem., B25, 238 (1934)
- 4) E. V. Fodiman and V. A. Kargin, J. Phys. Chem. (U. S. S. R.), 5, 716 (1934); L. N. Kurbatov, ibid, 14, 1111 (1940); A. I. Terebin, ibid, 14, 1362 (1940); E. N. Pavlova,

吸着物質の吸収スペクトル*

Absorption spectrum of adsorbed substances

541.183
535.343

立 花 太 郎**

TATIBANA Taro

1. 吸 着

顔料・塗料・印刷インキなどいわゆる色材と呼ばれるものは、ほとんどすべて微粒子分散系あるいはコロイド分散系の状態で使用される。したがって分散系の知識は色材の応用技術の基礎をきづくものとなる。

分散系の性質は分散粒子の表面の状態によって支配される。分散粒子の荷電、溶媒と層の存在、異物質の吸着などによって分散系の安定度がいちじるしく変わるのはその例である。

分散系には普通必ず分散媒と分散粒子以外の第三物質が共存してその安定度を支配している。この第三物質は分散粒子の表面に吸着して分散系の性質を左右しているのである。それゆえ実際問題においては分散系をある目的に適するように制御するにはこの第三物質、即ち吸着物質を選択し、その吸着状態を変化させている。

吸着という現象は、この意味で分散系の性質を理解するうえにもその機構を明かにしたいところであるが、元来、吸着は界面化学の根本問題であって、古くからそれについて多くの研究が行われてきた。いま、その研究内容を概観してみるとおよそ次の三つに要約される(表1)。

表1 吸着の研究法	
実 験	結 果
1. 吸着等温図の作製	固体表面の吸着能力 吸 着 式
2. 吸着速度の測定	固体の表面積 吸着の律速段階
3. 吸着熱の測定	吸着力の知見

ところが、このような研究手段のみでは、表面の吸着分子が表面力の影響でどんな変化を受け、どんな状態で吸着しているかを明らかにすることができない。表1に掲げた研究法は、いわば現象論的方法であり、吸着分子

* 本稿は本年2月3日本会総会特別講演の内容をもとに執筆し、文献をも添えて総説風にまとめたものであるが、本来が講演内容であるため、総説として整えたものではなく、最近の筆者等の研究題目が表題のようなもので、これに関連させて、これまで未開拓の研究分野である「表面分光化学」の一端を紹介しつつ界面化学の研究問題の一つのとりあげかたを語ったものである。

** お茶の水女子大学理学部化学教室
昭 33. 3. 30. 受理

自体の状態から吸着の機構を調べる方法を分子論的方法あるいは構造論的方法と呼ぶならば、この両方法を併用することによって、はじめて吸着に関する統一した知識に到達できるはずである。

それでは構造論的方法とは具体的に何をさすことになるかという、これは構造化学の方法のうちで吸着の研究に応用できる方法を考えてみればよいであろう。そうすると、一番有力な方法は分子スペクトルの観測ということになる。分子の研究はほとんどスペクトルの知識から得たものであり、吸着分子においてもおそらくそれは可能であろう。分子スペクトルは分子が我々におくる信号である。我々はそれを解読することによって分子の状態を知り、またそれから分子のおかれている環境を推察することができる。

しかし、実際に吸着現象の分光学的研究を行った例は過去においてきわめて少く、最近ようやく触媒作用と関連して触媒表面に吸着した物質の赤外吸収スペクトルが測定されるようになった。またケイ酸ゲルやケイ酸塩の表面構造の研究も赤外吸収スペクトルから行われるようになった。

吸着に関係した化学操作にクロマトグラフィーがあるが、この技術の基礎研究としても吸着物質の吸収スペクトルの研究は興味ある課題となるであろう。

そこで次に、吸着の分光学的研究はどんな問題に対して適用されたかを若干の例をあげて説明してみよう。個々の研究の立ちいった内容にはいまはふれないでおく。

2. 吸着物質の可視および紫外吸収スペクトル

はじめに吸着された化合物の可視および紫外外部吸収スペクトルの研究にふれておこう。

多くの着色物質は吸着することによって色を変えということとはよく知られている。例えば無機性溶媒では pale yellow の N,N-diethyl-4-nitroanilin がケイ酸に吸着すると golden yellow になること、また普通 yellow-orange の化合物が吸着すると Orange-red になることも知られている。こういう吸着による色の変化は普通は滴定用の指示薬で実際に見ることができる。

例えば Thymol blue という指示薬は酸であるが、これを変色域よりすこしアルカリ側の pH にしておくと青

になるがこれを炭化水素とよく振ってみる。すると水と油の界面が沢山できて、そこに指示薬が吸着する。そのときの色は酸の色(黄)である。

逆に塩基性指示薬 malachite green を変色域よりすこし酸性側の pH にして、これを炭化水素と振るとその界面に吸着して今度はアルカリ性のときに示すべき色を呈する。この説明は Deutch¹⁾ によって次のように説明された。即ち酸性指示薬についていえば、酸性側の色は指示薬の非電離型の存在に基づくもので、それは電離型にくらべて吸着しやすく、吸着平衡状態は溶液よりも非電離型を多く含むように傾いているので吸着した場合の色は酸性側の色になる。塩基性指示薬の場合には界面にはやはり非電離型が多く存在し、これはアルカリ色を呈する。非電離型は電離型よりは界面活性だからより多く吸着するものと解せられる。

Deutch はまた Rhodamine O という色素のベンゼン溶液(無色)を水と振ると水との界面に、この色素が電離したときの色(赤)を示すことを報告した。同様な変化はガラスや石英、セルロース、その他の固体表面でも示された。

こういう色の変化は、吸着によって分子型が変化したことに対応しているが、無色の物質でも吸収スペクトルの吸収帯の移動を生ずることが知られるようになったので、分子の電子状態が吸着によって変化することがわかる。それゆえ、吸着状態における分子の吸収スペクトルの研究から、吸着の場においてひきおこされた電子状態の変化の程度や光を吸収して電子がエネルギーレベルを転移するときの転移の性質、あるいは表面における分子の配向、または吸着力の本性などについて知識が得られるのである。

ところが吸着状態の物質の吸収スペクトルを観測することは吸着媒の散乱光や吸着媒自身の吸収のためそれほど容易なわざではない。ケイ酸の上に吸着した化合物のスペクトルを調べるかんたんな方法は最初 Trappe²⁾ の実験から示唆された。彼はケイ酸の柱がクロロホルムで濡らされ、またそのとき圧力が全然かかっていないときには透明になることを報告しているが、クロロホルムの屈折率(1,446)とケイ酸のそれ(約1,420)とが似ていることから光散乱や屈折が最小になったわけである。その後、このような系の実験はクロロホルムよりも屈折率が更にケイ酸に近いシクロヘキサンを用いて行われた。

それより前にも吸着の分光学的研究がなかったわけではない。de Boer 等³⁾はアルカリ土類の弗化物の真空蒸着膜の上に吸着したいろいろな化合物の吸収スペクトルを

研究した。例えば弗化カルシウムの蒸着膜の上に p-NO₂C₆H₄OH を吸着させてその吸収スペクトルを調べた。最大吸着の57%と95%の所にそれぞれある特定の状態ができることがわかった。その一つは吸収スペクトルが赤にずれ、極大は3,700~3,600 Å, 極小は3,200 Å~3,000 Åにある。吸着のはじまりにおいてはこの分子のOHはFイオンと結合し、ベンゼン核は弗化カルシウムの表面に平行になる。そしてスペクトルの変移はFイオンとOHイオンとの静電気力によるものである。この種の吸着が終了すると第二種の吸着状態が現われる。これは吸収スペクトルの極大が3,160 Å, 極小が2,530 Åでこの物質の結晶状態の吸収スペクトルと変わらない。これは前の状態の吸着層の上に van der Waals 力で第二の吸着層ができたものと解釈される。

コロイドの上の色素の吸着についてはソ連の研究者⁴⁾によって研究され、そのスペクトルがコロイド粒子の荷電や色素イオンで変化することが示された。シリカゲルアルミナ等の上の吸着についても、ソ連の研究者はいくつかの分光学的研究を行った。そのほかにも類例が二、三あるが、余り多くの研究はない。

最近 Robin, Trneblood⁶⁾はケイ酸の上に吸着された種々の芳香族化合物の紫外スペクトルを調べた。その論文のなかで甚だ示唆にとんだ言葉が記されている。それはこの種の研究に次のような応用があるというのである。

Fieser の示唆によれば普通作用を発揮しない発ガン物が細胞のなかの遺伝物質に吸着されて活性化されるといふ。そこで発ガン物質の吸収スペクトルをその物質と無関係な溶媒中および、蛋白質や核酸に吸着させた場合について調べることは価値があるだろうということになる。

次の例は、ある化合物の存在においてシリカゲルをつくり、それからその化合物を抽出してしまった後のそのシリカゲルはこの化合物に対して強い吸着能を示すという事実の研究に使われるということである。この場合、吸着される物質は固く吸着された状態とゆるく吸着された状態とがあり、それらは分光学的に調べてみるができるであろう。

3. 吸着物質の赤外吸収スペクトル⁷⁾

赤外吸収スペクトルによる化学研究は近年実用的な分光器の普及によって著るしく発展した。しかし、この方法が吸着の研究に応用されるようになってから既に10年になるがなお今後の研究に待つ所が多い。この試みは1949年ソ連の Terenin が多孔性の石英ガラスの水酸基による吸収スペクトルが有機化合物の吸着によって変

化することを認めたことにはじまる。この系の研究は最近 Sheppard によって更に発展させられた。

しかし吸着媒の多くは粉末の状態にある。こういうものは光を強く散乱するので吸収スペクトルの観測はなかなか困難である。アメリカの Eischens 等はこの粉末の薄い層を用いてその粉末粒子の表面に吸着している気体物質の赤外吸収スペクトルを得るのに成功した。この研究は触媒反応および触媒作用の研究に一新面を開いたといえるであろう。

この研究法は当然、触媒以外にも適用される価値があるものであるが、実際にはまだ未開拓の状態にある。そこで、ここでは最初に赤外吸収スペクトル法を界面化学の問題に適用した Wadsworth 等⁹⁾の論文, The Quantitative Application of Infrared Spectroscopy to Studies in Surface Chemistry の内容を紹介しておこう。

まず、固体粉末の赤外吸収スペクトルを観察する方法であるが、これには錠剤法が用いられた。普通は錠剤法といえば臭化カリウムが用いられるがヨウ化カリウムも用いられる。これらは赤外領域に吸収がなく、高圧をかけると可塑性を示すので、この性質を利用して粉末試料とヨウ化カリウムをよく混和し、真空中で加圧成型して錠剤をつくることができる。これに赤外線を通して吸収を測定する。ただし錠剤をつくる時の条件で粉末表面に影響があると吸着物質のスペクトルは変化するので、この点は明らかに問題であるから本当はいろいろの吟味が必要である。

実験法のことはさておいて、次に上記の方法で研究された界面化学の二、三の問題について述べてゆこう。

4. 分散系の安定度と凝集剤

分散系の性質として実用的にも最も問題になるのは安定度である。例えばカオリナイトやベントナイトのような粘土鉱物のサスペンションをつくとその安定度は pH に敏感であり、明らかに粒子表面の荷電が関係していることがわかる。ところが、これらのサスペンションにある種の水溶性高分子化合物を添加すると粒子が集合凝固して沈降し、粘土と水とがきれいにわかれてしまう。この種のものではポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリルアミンのような合成物、カルボキシメチルセルロースのような半合成物、アルギン酸ナトリウムのような天然物などが知られており、沈降剤として市販されているものもある。

これらの凝集効果は pH やイオン強度に関係しているが、その原因は例えば粒子の荷電を凝集剤

が中和して反撥をなくしてしまうといったような関係ばかりでない。それというのは凝集剤が粒子と同符号に荷電していても凝集作用がおこるからである。それゆえ若干の静電的反撥に打勝っても粒子の凝集をおこすような特別な傾向があると考えられる。

高分子化合物が分散粒子を凝集させるメカニズムとして立花⁹⁾は架橋説を唱えたことがある。これは粒子間に高分子が橋渡しをして、結局粒子全体を高分子と一緒に網目構造にしてゲル化あるいは沈降させるという考えである。この考えの根拠はいくつかあり、また同様な考えは他の人によっても述べられていることがわかったが、問題は粒子と高分子とがどのような結合力で結合しているかということである。

Wadsworth 等はベントナイトに対する強力な凝集剤である Monsanto Lytron 886 (負イオンの高分子電解質) の作用機構を調べるため、これらの各々、および後者を水溶液から吸着させたベントナイトの各試料について吸収を調べた。図 1 がそれである。ここで注目すべき吸収とその原因となっている分子内の振動とを見ると次のようになる。

吸収 μ 振動

3.0 O-H 伸縮振動 (水素結合をしている)

6.0 カルボン酸 (COOH) の CO 伸縮振動

6.4 カルボン酸イオン (COO⁻) の CO 伸縮振動

7.2 C-H 変角振動

さて図 1 を見ると凝集剤を吸着した試料ではカルボン酸基の大部分は解離して COO⁻ イオンになっていること、

図1 a, ベントナイト (Acid-washed Wyoming bentonite); b, 沈降剤 Lytron 886, c, ベントナイトの上に吸着した Lytron 886

水素結合した OH 基が増加していることなどがわかる。ベントナイトをただ酸洗いしただけでも水素結合をした OH 基の量が増加するが、凝集剤を吸着すると、さらに多くなる。これらのことから凝集剤とベントナイトは水素結合によって結合していること、凝集剤のカルボン酸はベントナイト表面の金属イオンと塩をつくっていることが結論された。つまり、これで結合力がなんであるかわかったのである。

5. 浮遊選鉱

鉱物の浮遊選鉱法もまた吸着をもとにした現象の応用である。その方法はまず、粉碎した鉱石を水に入れ、それに捕収剤と起泡剤を加えて空気を送り、泡を立たせる。すると所要の鉱物だけが泡について浮かび上がり、不要のケイ酸鉱物は水底に沈んでしまう。捕収剤としては硫化鉱物にはキサントゲン酸塩が有効であることはよく知られている。その作用は鉱石粉末から重金属硫化物のみに選択的に捕収剤が吸着し、その際、炭化水素基を外に出して表面を疎水性にして空気泡に付着せしめるのである。

最近、リン鉱石を処理してリン鉱物を採った残りから共存していたホタル石をケイ酸鉱物と分離してとりだすのにオレイン酸を捕収剤とする浮遊選鉱が試みられるようになった。このさいオレイン酸を含むホタル石パルプを 70°C に加熱すること、鉱石を砕くのにオレイン酸の存在で行うことなどが浮遊選鉱の効率を高めるのに効果のあることがわかった。この理由としてオレイン酸がホタル石 (CaF₂) の表面に化学吸着をすること、それが熱で促進されると考えられた。この場合、ホタル石の表面では Ca 原子の所にオレイン酸カルシウム、フッ素原子の所に F-H がつくられるものと推定された。

以上のような考察をたしかめるために Wadsworth らはオレイン酸、オレイン酸塩、およびホタル石に吸着されたオレイン酸の赤外吸収スペクトルを調べてみた。図 2 はそれを示すもので、観測された吸収帯とその振動は次に示す通りである。

吸収帯 μ	振 動
3.6	CH 伸縮
6.0	COOH の CO 伸縮
6.4	COO ⁻ の CO 伸縮
7.0	CH の変角
10.6	C=C (trans)
13.8	C=C (cis)

図 2 a. オレイン酸, b. オレイン酸ナトリウム, c. ホタル石の上に吸着したオレイン酸(水洗), d. ホタル石の上に吸着したオレイン酸(水洗, およびアセトン洗浄)

図 2 を見るとオレイン酸ナトリウムはオレイン酸にはない 6.4 μ の吸収が現われており、これはオレイン酸がホタル石に吸着した場合にも見られる。なお、6.0 μ の吸収もある。それゆえ、オレイン酸がホタル石に吸着したときは物理吸着をしているオレイン酸と、オレイン酸塩 (Ca 塩) となっているオレイン酸とがあるということになる。前者はアセトン洗浄で除かれてしまうこともわかる。おもしろいことにオレイン酸が吸着すると、C=C の吸収がなくなることで、ホタル石表面でオレイン酸が重合をおこなっているらしいと考えられる。以上のことがオレイン酸が他の脂肪酸より良好な捕収剤となっている理由といわれる。

6. 表面分光化学

既に記したように界面化学の問題を分光学的に研究する試みはまだ未開拓であって今後さらに各方面に試みられることと思われるが、筆者の研究室では、目下、水面上の吸着膜や単分子膜あるいは固体表面の吸着物質に対する分光学的研究が行われている。触媒表面に吸着した物質や反応中間物のスペクトルを得る研究は既に内外で行われつつあるが、筆者は触媒以外の界面現象の基本的研究にも分光学的方法は有力な研究手段となると信じているので各専門分野からこれによって研究さるべき問題

(142 ページにつづく)