水蒸気，メチルアルコールおよび四塩化炭素 のケイ酸マグネシウムへの吸着*

Adsorption of Water Vapor, Methyl Alcohol and Carbon Tetrachloride
on Magnesium Silicates

棚田 成紀** 松本 和興** 榎本 三郎**
Seiki Tanada Kazuoki Matsumoto Saburo Enomoto

坊木 佳人***
Keito Boki

1. はじめに

細孔をもつ多孔体粉体の構造研究に，比表面積，細孔容積，細孔の大きさの分布などが測定される。細孔容積の測定には，粉末を水，四塩化炭素，シクロヘキサンなどと加熱煮沸後，とりだして重量の増加を測定する液体置換法¹⁾，ヘリウムで細孔を含む測定容器内全死容積を測定し，次に細孔に浸入しない水銀で死容積を測定しその差をとる水銀ヘリウム法²⁾，また飽和蒸気圧下では全細孔が毛管凝縮液で満たされるとして，そのときのベンゼン，水，クロロホルム，窒素などの吸着量を液体密度で除して求める飽和蒸気圧下の吸着量より求める方法³⁾，そのほか固体の外表面に通じていない閉じた細孔も問題にする場合はX線小角散乱法⁴⁾がある。液体置換法，水銀ヘリウム法，飽和蒸気圧下の吸着量より求める方法は粉体の外表面に通じていない盲の細孔，気孔を測定できないという欠点があるけれど繁用されている。

近年，浦野ら⁵⁾は細孔分布の測定に関連して，メチルアルコール吸着等温線から細孔分布，細孔容積を求めており，従来のBJH法⁶⁾やCI法⁷⁾による非常には複雑な細孔分布の計算に比べると常温付近で容易に測定ができて簡便であるという。

著者らはさきに制酸剤として使用されているケイ酸マグネシウムについて，共沈試料を200℃，20kg/cm²，3時間という条件で水熱処理すると，共沈試料に比べて水熱処理試料は全酸点の数においては少なくなるが，活性点の強さにおいては強くなることを報告した⁸⁾。いずれ

にせよケイ酸マグネシウムは酸点を有するエネルギー的に不均一な表面を有しており，このエネルギー的に不均一なケイ酸マグネシウムに対して双極子モーメントをもつメチルアルコールを吸着させてその吸着等温線から細孔分布，細孔容積を求めようとする場合，ケイ酸マグネシウムの酸点にメチルアルコールが吸着し，内部への侵入が妨害されることが考えられ，正確な細孔分布あるいは細孔容積を求めることができるかどうか疑問である。そこで今回は双極子モーメントの値を異にする水蒸気(1.94 Debye⁹⁾)，メチルアルコール(1.69 Debye¹⁰⁾)，四塩化炭素(0 Debye¹¹⁾)を用い，ケイ酸マグネシウムに対するそれぞれの吸着等温線を比較し，また細孔容積のそれぞれの測定結果を検討した。

2. 実験の部

試料 ケイ酸マグネシウムの共沈試料はMgO/SiO₂=1/0.5, 1/1, 1/1.5, 1/2, 1/3, 1/4の組成に対応する市販の特級塩化マグネシウム(6水塩)の10%水溶液と1号ケイ酸ナトリウム(SiO₂; 36-38%)の10%水溶液とを混合かくはんする複分解法により調製した。かくはんは毎分40mlの速さで滴下しながらなされた。pHを7.0に保ちながら1時間かくはんし，その後24時間熱成して，母液を分離したケーキ状物質中に含まれるきょう雑イオン(Na⁺, Cl⁻)が認められなくなるまで蒸留水で充分洗浄した。これを110℃で約10時間乾燥させ42-80メッシュに粒度をそろえ，さらに同温度で1時間乾燥させて共沈試料を得た。

水熱処理試料は上記の共沈試料を110℃で乾燥後，500ml容の電磁誘導かくはん式オートクレーブ(坂下式SR型)中で200℃，20kg/cm²，3時間の条件で水熱処理し，母液を分離して3回洗浄を繰り返し，これを110℃で約10時間乾燥させて42-80メッシュに粒度をそろえ

昭和46年6月4日受理

* 日本薬学会第91年会にて発表(1971, 福岡)

** 富山大学薬学部(〒930 富山市五福3190)

TEL 0764-41-1271

*** 富山工業専門学校(〒930-01 富山市本郷)

TEL 0764-21-7521

図1 水蒸気吸着等温線(30°C, SiO₂/MgO=2/1)

図2 メチルアルコール吸着等温線(30°C, SiO₂/MgO=2/1)

図3 四塩化炭素吸着等温線(30°C, SiO₂/MgO=2/1)

た。試料は組成比の相違する共沈試料6種類、これらを水熱処理したものを加え12種類を使用した。

比表面積 110°Cで3時間真空排気を行なった後、アルゴンを吸着ガスとして液体窒素温度でB.E.T法により求めた。試料は0.20gを使用した。

3. 水蒸気、メチルアルコールおよび四塩化炭素の吸着

試料0.10gを使用し、吸着量の測定には重量法を採用した。すなわち、石英製スプリングバランス(最大荷重0.3g, 140巻, 伸び率が20.5mm/0.1g)を用い、スプリングバランスの伸びは1/100mmまで読み取ること

のできるカセットメーターを使用した。試料の前処理として250°C, 5×10^{-5} mmHg, 3時間排気した。

ケイ酸マグネシウムに対する水蒸気、メチルアルコールおよび四塩化炭素の吸着は $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ で行なった。水蒸気、メチルアルコールおよび四塩化炭素それぞれの飽和蒸気圧 p_0 に対する相対圧 p/p_0 が0~1.0の範囲内で相対圧対吸着平衡重量の関係を13点プロットして吸着等温線を得た。

細孔容積の算出 水蒸気、メチルアルコールおよび四塩化炭素それぞれの吸着等温線において $p/p_0=0.967$ における吸着平衡重量まで実測してあるが、 $p/p_0=1.000$ での吸着平衡重量を外そう法で求め、液体密度で除して細孔容積を算出した。

4. 実験結果および考察

4.1 いくつかの吸着分子による吸着挙動の差違

飽和蒸気圧における吸着量より細孔容積を算出するという方法でBackmann¹²⁾はシリカゲルの細孔容積をベンゼン、水蒸気で測定しており、使用する吸着分子の種類によらず値はよく一致することを報じた。また、Goldmann¹³⁾は木炭を4種の吸着分子によって調べ、最大誤差0.4%、Coolidge¹⁴⁾は8種の吸着分子によって調べ8%という程度の差違の範囲内でだいたい一致を示すという。ここで使用したケイ酸マグネシウムの細孔容積を水蒸気、メチルアルコール、四塩化炭素の3種の吸着分子で測定した結果、以下で述べるように吸着分子種による差違が顕著にあらわれた試料もあり、この点はBackmann¹²⁾、Goldmann¹³⁾、Coolidge¹⁴⁾らの報告と異なるところである。

水蒸気、メチルアルコールおよび四塩化炭素の30°Cにおける吸着等温線を相対圧対吸着平衡重量のプロットとして図1、図2、図3に示した。共沈試料と水熱処理試料それぞれについて、SiO₂/MgO=0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 4.0の組成全部について吸着等温線を求めたが、吸着等温線はSiO₂/MgO=2.0の組成のもので型の上で代表できるものと判定し、ここではこの組成での吸着等温線を代表例として示した。図1、図2、図3を比較して注目される点は図3の水熱処理試料に対する四塩化炭素吸着等温線だけがきわだって多分子層吸着の型を示しているという点であろう。残りの5つの吸着等温線では多分子層形成はそれほど顕著でない。このことの説明はあとで試みる。

つぎに、図5、図6、図7に示したのは、水蒸気、メチルアルコール、四塩化炭素それぞれの吸着等温線から求めた細孔容積に対するケイ酸マグネシウム組成のプロ

図4 比表面積と組成との関係

図6 メチルアルコール吸着等温線による細孔容積と組成との関係

図5 水蒸気吸着等温線による細孔容積と組成との関係

図7 四塩化炭素吸着等温線による細孔容積と組成との関係

ットである。図5において水蒸気吸着から求めた細孔容積全組成で共沈試料>水熱処理試料で、マグネシウム含量の多い組成では共沈試料と水熱処理試料の細孔容積の差は特に顕著である。四塩化炭素吸着からの細孔容積について、図7の $\text{SiO}_2/\text{MgO}=2.0$ 組成で最も著しく両試料による細孔容積の差があらわれており、水熱処理試料が共沈試料の約2倍の値を示している。同一系統の物質でこのように細孔容積に差を示す例はめずらしくはなく、たとえば同じケイソウ土でも真狩産ケイソウ土 (0.38785 g/g) は岡山産ケイソウ土 (0.06031 g/g) の約6倍、米国産ケイソウ土 (0.00331 g/g) の100倍以上という報告がある¹⁵⁾。

さて、水蒸気、メチルアルコール、四塩化炭素と吸着分子が異なることにより吸着挙動にいちばん差を認めるのは前述の図3の水熱処理試料においてである。水熱処理試料における四塩化炭素吸着挙動が特異であるのは $\text{SiO}_2/\text{MgO}=2.0$ についての図3だけにおいてではなく、図5、図6、図7を比較すればわかる。ここにおける疑問点はどのようにして吸着分子の種類が異なることによって吸着等温線あるいはこれから求められた細孔容積に著しい差が認められたのかということである。つぎにこのこ

とに関する一考察を試みる。

4.2 吸着挙動の差に関する一考察

図1、図2、図3で示した吸着等温線は30℃で求められたものであり、30—50℃における吸着熱*が8.4—31.0 Kcal/moleであった。吸着熱の値から物理吸着と化学吸着の両方が起こっていると考えられる。図1の相対圧1.0における平衡吸着重量(共沈試料:270 mg/g, 水熱処理試料:225 mg/g)、図3のそれ(共沈試料:210 mg/g, 水熱処理試料:175 mg/g)、図2のそれ(共沈試料:190 mg/g, 水熱処理試料:570 mg/g)は物理吸着量と化学吸着量との和として求めた値と思われる。双極子モーメントが1.94 Debyeの水蒸気の吸着量の内容は化学吸着量のほうが物理吸着量よりも多いと予想され、双極子モーメントが0 Debyeの四塩化炭素の吸着量の内容は逆に物理吸着量のほうが化学吸着量よりも多いと考えられる。ここで図3の水熱処理試料における四塩化炭素吸着の特異な挙動の説明を試みる。図1、図2、図3それぞれの吸着等温線の相対圧0—0.30の範囲でB. E. Tプロットから求めた比表面積は共沈試料では、水蒸気 ($558 \text{ m}^2/\text{g}$)>メチルアルコール ($380 \text{ m}^2/\text{g}$)>四塩化炭素 ($344 \text{ m}^2/\text{g}$)の順に小さくなり、水熱処理試料では、

水蒸気 (324m²/g) > メチルアルコール (228m²/g) > 四塩化炭素 (162m²/g) の順に小さくなった。このように吸着分子種によって比表面積が異なる原因の一つとして吸着分子のサイズの影響もあるが、四塩化炭素比表面積がほかのそれよりも小さいことは事実である。四塩化炭素比表面積が小さいにもかかわらず、水熱処理試料に対する四塩化炭素の平衡吸着重量が高い相対圧のところで著しく大きいという現象は比表面積の値からは説明できない。ところが水蒸気吸着熱*は SiO₂/MgO=2/1の水熱処理試料(31.0 Kcal/mole) > 共沈試料(23.0 Kcal/mole)であったことから、疎水性吸着分子である四塩化炭素の吸着に対しては吸着の初期において水熱処理試料表面の疎水性部分が寄与するものと考えられる。すなわち、図3において水熱処理試料の吸着等温線はゆるやかな立ち上りにひきつづき典型的な多分子層吸着の型を示しているのは、水熱処理試料の疎水性部分と四塩化炭素分子とが弱い吸着をしながら多分子層吸着していくものと考えられる。水熱処理試料表面のほうが共沈試料表面よりも疎水性であることについては別報¹⁶⁾に述べてある。

細孔に対する多分子層吸着を考慮した理論を導くにあたっての基本的な仮定として Wheeler²⁾ は(1)半径 r_p より大きい細孔は厚さ t の多分子吸着層でおおわれている、(2) r_p より小さい細孔は毛管凝縮液で満たされている、の2つの考えがあり、ここで特に活性点を考慮していないのは低温での窒素吸着に対してはその必要性がないためである。しかし、浦野⁵⁾ のメチルアルコール吸着等温線をもとにした細孔分布計算は50℃でのメチルアルコール吸着であり、本報での実験温度は30℃である。従

来の低温での窒素吸着と比較して常温付近での水蒸気、メチルアルコール、四塩化炭素の吸着は蒸気圧が大きく測定が容易であるという利点はあるが化学吸着・物理吸着の2つの吸着挙動が複雑にからみあうという欠点もあると考えられる。吸着分子の種類によって吸着の過程で細孔の構造がそれぞれまちまちに変形していくことは充分推察される。この細孔の変形に対しては粉体表面の活性点も影響しているように思われる。

図4に低温(液体窒素温度)でのアルゴン吸着から求められた比表面積と組成との関係を示したのは低温におけるアルゴンの吸着等温線から求められた比表面積(ここでは細孔容積の一指標と考える)と常温における水蒸気、メチルアルコール、四塩化炭素吸着等温線から求められた細孔容積(図5、図6、図7)とを比較するためである。図4、図5、図6、図7を比較通覧すれば、細孔容積は吸着分子の種類によって違ってくる、温度によって違ってくるのが明らかである。本報で、30℃の温度で求めた吸着等温線あるいは細孔容積には、吸着分子の種類によって著しい差違を認めた場合(図3、図7の水熱処理試料)と、吸着分子の種類によって大差ない場合(図1、図2、図5、図6、および図3、図7の共沈試料)とがあるが、前者に対する説明としては、前述したごとく物理吸着のほかに化学吸着も起こっていることに関連して粉体表面の活性点の吸着挙動への影響を考えた。

吸着挙動の差違に関する説明は上記のほかにも水蒸気、メチルアルコール、四塩化炭素それぞれの分子サイズに注目して議論をすすめることも可能であろう。したがってここでは一考察を試みたわけだがたとえば、吸着分子のサイズと細孔の大きさの関係から論じる別の考察があることを付記しておく。

引用文献

- 1) Kubelk, p.: *Kolloid-Z.*, 55, 129 (1931)
- 2) Wheeler, A.: "Catalysis II" Chap.2 (1955)
- 3) Wick, E.: *Kolloid-Z.*, 86, 167 (1939)
- 4) 深尾謹之介: 日本化学雑誌, 87, 833 (1966)
- 5) 浦野紘平, 水沢博士, 清浦雷作: 工業化学雑誌, 73, 1911 (1970)
- 6) Barrett, E. P., Joyner, L. G. and Halenda, p. p.: *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 373 (1951)
- 7) Cranton, R. W. and Inkley, F. A.: *Advan in Catal.*, 9, 143 (1957)
- 8) 棚田成紀, 松本和興, 榎本三郎: 材料, 20, 786 (1971)
- 9) 日本化学会編: "化学便覧, 基礎編II" p.1227, 丸善 (1966)
- 10) Stranathan, J. D.: *J. Chem. Phys.*, 6, 395 (1938)
- 11) Ramaswamy, K. L.: *Proc. Indian Acad. Sci.*, 4A, 108 (1936)
- 12) Backmann, W.: *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, 79, 202 (1913)
- 13) Goldmann, F. and Polanyi, M.: *Z. Physik. Chem.*, 133, 231 (1921)
- 14) Coolidge, A. S.: *J. Am. Chem. Soc.*, 48, 1795 (1926)
- 15) Ohtsuka, H. and Aomura, K.: *Bull. Japan Petr. Inst.*, 4, 3 (1962)
- 16) 棚田成紀, 松本和興, 榎本三郎, 坊木佳人: 薬剤学, 32, 1 (1972)