



Title	固体表面の酸性度の測定
Author(s)	田部, 浩三; 片山, 明石
Citation	觸媒, 14, 1-6
Issue Date	1957-02
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/22513">http://hdl.handle.net/2115/22513</a>
Type	bulletin (article)
File Information	14_P1-6.pdf



[Instructions for use](#)

## 固体表面の酸性度の測定<sup>\*)</sup>

田部浩三 片山明石

(北大触媒研究所)

(昭和31年8月受理)

### The Acidity of Solid Surfaces

KOZO TANABE and Meiseki KATAYAMA

#### Abstract

The acidity of surfaces of inorganic chemicals (metal oxides, sulfates, chlorides etc.) was measured by extending Walling's method.

Among forty chemicals, ten were found to be strongly acidic, nineteen less acidic and a few slightly basic.

The acidity of surfaces of  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{HgCl}_2$  and  $\text{CaCl}_2$  increased by heating in air or in vacuum, while that of  $\text{SrSO}_4$  decreased. The acidity of  $\text{AlCl}_3$  increased with increasing temperature of heating but decreased beyond  $320^\circ\text{C}$ .

固体表面の酸性度の測定は、最近の数年間に多くの研究者により報告せられている。その測定法としては、Weil-Malherbe<sup>1)</sup>, Walling<sup>2)</sup>, 及び池辺等<sup>3)</sup>の固体表面に吸着した指示薬の色を観察する法(指示薬法), Thomas<sup>4)</sup>, Grenhall<sup>5)</sup>及びTamele<sup>6)</sup>等の固体表面を塩基で滴定する法(滴定法)及びMills<sup>7)</sup>, Milliken<sup>8)</sup>, 池辺<sup>9)</sup>及び越後谷等<sup>10)</sup>のガス状有機塩基を吸着させる法(吸着法)等があるが、いずれも酸性度測定の対象となつた固体は、シリカ・アルミナ系触媒であり、それ以外の固体については、硫酸銅等僅か10数種が測定されているに過ぎない。著者等は、固体酸塩基触媒の研究<sup>11)</sup>、即ち塩酸、硫酸の様な通常の鉱酸で触媒される反応に対し、それら通常の酸の代りに固体酸を触媒とする反応の研究、の第一段階として、シリカ・アルミナ以外の固体の酸性度を、従来の指示薬法を少し拡張した方法で測定し、更に固体の加熱或は真空加熱による酸性度の変化を調べ、多くの固体の表面が酸性を示すこと及び約10種の固体の酸性度が熱処理により増大することを見出したので、ここにそれらの結果を報告する。

#### §1. 実 験

操 作： 約0.2 ccの固体試料(粉末或いは塊状)を1×7.5 cmの試験管に入れ、指示薬を溶かした容媒(0.1 mg/cc) 2 ccを加え、試験管を振り、固体表面に吸着した指示薬の色の変化を観察した。

指示薬と溶媒の組合せ： ここに用いる溶媒は無極性溶媒であることが望ましい。水やア

<sup>\*)</sup> 1956年4月、日本化学会第9年会講演(京都)。

ルコールだと、それらが固体と反応して酸性質を生ずる怖れがあるからである<sup>12)</sup>。この理由から溶媒としては、イソオクタン、デカリン、ベンゼン及びアニソールの特級品を用いた。指示薬はこれら溶媒に溶け且つその中性塩基色を示すものでなければならない。この条件に適う指示薬を探すため、比較的入手し易い指示薬を上記溶媒に溶かした。その結果を第1表に示す。表中の○印の溶媒と指示薬の組合せはこの条件に適ったものであり、◎印の組合せ(D.Y.をイソオクタンに溶かしたもの、M.R.をイソオクタンに溶かしたものと及びB.T.B.をデカリンに溶かしたもの)はこの実験に使ったものである\*)。

第1表 指示薬と溶媒の組合せ

指示薬, pH 変色域	溶 媒			
	イソオクタン	デカリン	アニソール	ベンゼン
オルト・ニトロ・パラクロロアニリン pK <sub>a</sub> = -0.91 無—黄	×	○		
クレゾール・レッド (C.R.) 赤 0.2~1.8 黄 黄 7.2~8.8 赤	×	×	×	×
チモール・ブルー (T.B.) 赤 0.2~1.8 黄 黄 8.0~9.6 青	×	×	×	×
デメチル・エロー (D.Y.) 赤 2.9~4.0 黄	◎	×	×	
ブロモフェノール・ブルー (B.P.B.) 黄 3.0~4.6 青	×	×	?	
ブロム・クレゾール・グリーン (B.C.G.) 黄 3.8~5.4 青	×	×	?	
メチル・レッド (M.R.) 赤 4.2~6.3 黄	◎	×	×	
プロモチモール・ブルー (B.T.B.) 黄 6.0~7.6 青	×	◎	○	
アリザリン・エロー (A.Y.) 黄 10.0~12.0 橙	×	○	○	
アルカリ・ブルー (A.B.) 黄 9.4~14.0 桃	×	×	×	

従来の指示薬法のうち、Walling の用いた指示薬 (溶媒はすべてイソオクタン) は pH 変色域が D.Y. の 2.9~4.0 より酸性側にあり、酸性度の小さい固体については検出できない。又池辺等<sup>3)</sup>は、ベンゼン或いはベンゼン、アルコール等量溶液を溶媒として D.Y. より pH 変色域が中性側の指示薬を使つて Walling の欠点を補っているが、B.T.B. の場合溶媒がアルコールを含んでいるので、測定せられる固体によつては、先に述べた様に、無極性溶媒とくらべて

\*) これら組合せのうち、D.Y. とイソオクタンの組合せは Walling<sup>2)</sup> の用いたものである。

安全性が低い。

固体試料： 第2表に示す固体は試薬瓶から取り出してデシケーターに入れておいたものをそのまま用いた。第3表に示す固体は同表第5欄に示す処理を行なった。

蛍光指示薬使用の試み： 従来の指示薬法では、色の変化を観察するのであるから、固体試料は白色或は明るい色をもつものでなければならない。有用な固体触媒の中には黒褐色のものが少なくないので、それらの酸性度を測定するため、蛍光指示薬の使用を試みた。エオシン、エリスロシン、サルチル酸、フロールエツシン、アクリチン、1-ナフトール4-ズルフォン酸、2-ナフトール3・6-ヂズルフォン酸及びソヂウム1-ナフトール2-ズルフォネイトをイソオクタン、デカリン、ベンゼン及びアニソールと組合せてみたが、これらの溶媒に溶け且つそれら蛍光指示薬の中性色を示すものは1つもなかつた。このため蛍光指示薬の使用を断念した。水、アルコール或いはそれらと無極性溶媒との混合液を使えば、蛍光指示薬も適用できるが、先に述べた様に、水、アルコールの影響があるかもしれないので、この点については今後の研究にまたねばならない。

## §2. 結 果

測定の結果を第2表及び第3表に示す。第2表は試薬瓶から取出しデシケーターに入れておいた固体試料について、第3表は同表の最後の欄に示す処理を行なった固体試料について、夫々指示薬の変色を観察した結果を示す。表中の“×”印は指示薬の中性塩基及びその共軛酸のいずれの色をも示さなかつたもの、即ち指示薬を吸着しなかつたものを、“不明”は指示薬の吸着や変色を明瞭に観察できなかつたものを、及び“—”は測定しなかつたものを夫々示す。第3表の“番号”は第2表のそれに対応するものであり、同表の○印は同表の最後の欄に示す処理を行なった結果、未処理のもの(第2表のもの)に較べて指示薬の変色の程度が変わつたものを示す。

先ず第2表をみると、M.R.を赤色で吸着せるもの19種、M.R.は勿論D.Y.をも赤色で吸着せるもの10種、又B.T.B.を青色で吸着せるもの2種である。TiO<sub>2</sub>はWallingの場合酸性が認められなかつたが、M.R.を使つたため酸性が認められた。

この表に示される結果から何らかの結論を引き出すためには、これら固体の不純物としての鉍酸が指示薬を変色するのでないことを確かめねばならない。そのため、固体を2ccの蒸留水に浸け、ベックマンpHメーターでpHを測定したが塩化物以外は殆んど中性であり、又pH測定で不十分なCdSO<sub>4</sub>等は、水浸、加熱を恒量になるまで繰返すと云う精製(この場合鉍酸は除かれる)を行なったが、CdSO<sub>4</sub>等は依然としてD.Y.を赤色で吸着した。又後に述べる様に、固体を加熱或いは真空加熱することにより酸性度が増大する。これらの事実から、指示薬の変色が鉍酸によるものでないことが出来る。そうすると固体表面が鉍酸に起因しないプロトン・ドナー或いは電子対アクセプターの性質を持つ事になるが、その性質の原因については今のところわからない。

次に固体を加熱或いは真空加熱したものについての測定結果は、第3表にみられる様に、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、BaSO<sub>4</sub>、CaSO<sub>4</sub>、MnSO<sub>4</sub>、ZnS、HgCl<sub>2</sub>及びCaCl<sub>2</sub>は酸性度が増大し、SrSO<sub>4</sub>のみが減少している。MgOは加熱により塩基性を示した。加熱により酸性度が増大することは、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>については既に越後谷により見出されているが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の他SiO<sub>2</sub>等数種のものも同様に酸性度が増大することが見出された。

第2表 未処理固体の酸性度

固 体 試 料	指 示 薬		
	M.R.	D.Y.	B.T.B.
1 CaO	黄	黄	青
2 MgO 武田菱	黄	黄	×
3 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 小島化学	—	不 明	—
4 NiO	—	×	×
5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	黄	黄	×
6 α-SiO <sub>2</sub> 国産化学一級	赤 (薄いが確か)	黄	黄
7 ZnO 国産化学二級	赤	×	×
8 TiO <sub>2</sub> 鹿印 最純	赤	×	×
9 CeO <sub>2</sub>	赤	×	×
10 As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 東京化学	赤	赤	—
11 NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O 東京純正	—	不 明	—
12 BaSO <sub>4</sub> 兎印	不 明	黄	黄
13 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 鹿印一級	黄	黄	黄
14 CaSO <sub>4</sub>	赤	黄	—
15 MnSO <sub>4</sub> 鹿印	赤	黄	黄
16 Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ヨツハク化学	赤	赤	—
17 SrSO <sub>4</sub> 北海道理化合同	赤	赤	—
18 CdSO <sub>4</sub> 花菱, 純	赤	赤	×
19 ZnS	赤	×	吸着 (推定)*
20 K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	黄	黄	青
21 ZnCO <sub>3</sub> 井筒印	黄	黄	黄
22 BaCO <sub>3</sub> 東京化学薬品 2級	不 明	黄	黄
23 K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> 鹿印	不 明	不 明	不 明 (かすかに緑の如し)
24 KClO <sub>3</sub> 関東化学一級	不 明	黄	不 明
25 Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 鹿印	×	黄	不 明
26 NaCl	×	—	—
27 BaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O 犬印一級	不 明	黄	黄
28 NH <sub>4</sub> Cl 犬印一級	×	黄	不 明
29 PbCl <sub>2</sub> 小島	赤	黄	—
30 HgCl <sub>2</sub>	赤	黄	—
31 FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O 鹿印一級	不 明	赤 (比較測定)**	—
32 CaCl <sub>2</sub> 無水	赤	赤	—
33 AlCl <sub>3</sub>	赤	赤	—
34 SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O 犬印最純	赤	赤	吸着 (推定)
35 Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	赤	赤	—
36 SbCl <sub>3</sub>	赤	赤	—
37 MnCl <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O (潮解性)	—	—	—
38 CaF <sub>2</sub> 第一化学工業	不 明	黄	黄
39 CuCN 岸田	—	黄	—
40 K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O 富山薬品化学 一級	不 明	不 明	不 明
41 カオリン	赤	赤	—

\* 溶液の色が薄くなったことから、吸着と推定した。

\*\* 固体が有色のため、指示薬を含まない溶媒中のものと比較した。

第3表 熱処理による酸性度の変化

固体試料	M.R.	D.Y.	B.T.B.	処 理 条 件
2 MgO			青	900~1000°Cで30分加熱
4 NiO	—	不 明		300°Cで2時間15分加熱
5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	赤	赤		〃
6 SiO <sub>2</sub>	⊕(未処理のものより濃い)	黄		〃
8 TiO <sub>2</sub>	赤	極く薄い⊕		〃
9 CeO <sub>2</sub>	—	⊕		〃
12 BaSO <sub>4</sub>	薄い⊕	黄		300~380°Cで3時間加熱
14 CaSO <sub>4</sub>	赤	⊕		〃
15 MnSO <sub>4</sub>	赤	⊕		300°Cで1時間30分加熱
16 Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	赤	赤		〃
17 SrSO <sub>4</sub>	薄い⊕	⊕		300~380°Cで3時間加熱
18 CdSO <sub>4</sub>	赤	赤		500°Cで延3時間加熱
19 ZnS	赤	⊕		300°Cで2時間15分加熱
30 HgCl <sub>2</sub>	赤	薄い⊕		180~200°Cで10分真空加熱
32 CaCl <sub>2</sub>	a 赤	赤		150°Cで15分真空加熱
	b 一	⊕(32 aより濃い)		180~270°Cで10分真空加熱
33 AlCl <sub>3</sub>	a 赤	⊕(未処理のものより濃い)		180°Cで9分真空加熱
	b 一	⊕(33 aより薄い)		280~320°Cで4分真空加熱
34 SnCl <sub>2</sub>	赤	⊕(未処理のものより濃い)		150~170°Cで12分真空加熱
36 SbCl <sub>3</sub>	赤	赤		180°Cで10分真空加熱
38 CaF <sub>2</sub>	黄	黄	黄	300~380°Cで3時間加熱
41 カオリン	赤	赤		〃

又 AlCl<sub>3</sub> は、180°Cで9分間真空加熱すると、酸性度が増大し、更に280~320°Cで4分間真空加熱すると減少するが、これは AlCl<sub>3</sub> の触媒活性が、水分が多すぎても又完全に脱水されても減少し、微量の水分がある時大きいと云う事実<sup>12)</sup>と平行関係にある。

総 括

1. 従来の指示薬法を少し拡張した方法で約40種の固体の酸性度を測定し、そのうちM.R.を赤変するもの19種、M.R.及びD.Y.を共に赤変するもの10種、B.T.B.を青変するもの2種を観察した。

2. 固体を洗った蒸溜水のpHの測定、特に注意して精製した固体と未処理のものとの酸性度の比較及び加熱或は真空加熱した固体の酸性度測定の結果から、指示薬の変色が鉍酸によるものでないことを確めた。

3.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{HgCl}_2$  及び  $\text{CaCl}_2$  は加熱により酸性度が増大し,  $\text{SrSO}_4$  は減少すること及び  $\text{AlCl}_3$  は真空加熱の温度を上げてゆくと酸性度が増大してゆき  $320^\circ\text{C}$  にすると減少することを見出した。

4. 有色固体の酸性度を測定する目的を以て, 螢光指示薬の使用を試みたが, 本実験で使った溶媒では測定出来ないことを認めた。

終りに, 討論していただいた堀内教授に感謝する。

## 文 献

- 1) Weil-Malherbe and Weiss, J. Chem. Soc. 2164 (1948).
- 2) Walling, J. Am. Chem. Soc. 72, 1164 (1950).
- 3) 池辺・原・三田, 工化, 56, 722 (1953).
- 4) Thomas, Ind. Eng. Chem. 41, 2564 (1949).
- 5) Grenhall, Ind. Eng. Chem. 41, 1485 (1949).
- 6) Tamele, Disc. Faraday Soc. 270 (1950).
- 7) Mills, Boedecker and Oblad, J. Am. Chem. Soc. 72, 1554 (1950).
- 8) Milliken, Mills and Oblad, Disc. Faraday Soc. 279 (1950).
- 9) 原・池辺・三田, 工化 56, 377 (1953).
- 10) 越後谷, 日化 76, 1049 (1955).
- 11) 田部, 触媒 13 輯, 57 (1956).
- 12) Evans and Polanyi, J. Chem. Soc. 252 (1947); Plesch and Polanyi, *ibid.* 257 (1947).