



Title	物理吸着最近の諸問題
Author(s)	慶伊, 富長; KEII, Tominaga
Description	Reviews
Citation	觸媒, 6, 40-62
Issue Date	1950-02
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/22413">https://hdl.handle.net/2115/22413</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	6_P40-62.pdf



# 物理吸着最近の諸問題

慶 伊 富 長

## 第 I 章 B.E.T. 理論其後の發展

### § 1. B.E.T. 理論の概要

### § 2. 表面積決定法の應用及び改良

### § 3. B.E.T. 理論の修正及びその統計力學的誘導

## 第 II 章 表面積決定法新吸着等温式及び吸着膜の相變化に

關する Jura, Harkins の業績

### § 1. 表面積決定の絶對法

### § 2. 絶對法の根據及び有効性の吟味

### § 3. 新吸着等温式と表面積決定の比較法

### § 4. 新吸着等温式, 比較法と B.E.T. 理論との關係

### § 5. 吸着膜の相變化

## 第 III 章 其他の問題

## 結 語

## 文献リスト

## 序 論

吸着とは二相界面に於て成分物質が濃度變化を起す現象を云ふ、これは界面に相内部とは性質を異にする新しい相が生ずる事によるものであるから、その様な新しい相(吸着相又は界面相と呼ぶ)の生ずる現象と云つてもよい。界面形成の成分相の状態によつて、固體—氣體系、固體—液體系、液體—液體系、液體—氣體系の四つの吸着に分類出来る。最もよく研究されて居り且重要なのは固體—氣體系の吸着である。固體—氣體系の吸着は (i) 吸着熱が  $10 \text{ K cal. mol}^{-1}$  以下の液化熱程度の小さな値を有し、如何なる固體—氣體系でも起る吸着と (ii) 吸着熱は  $10 \text{ K cal mol}^{-1}$  以上の化學反應熱に匹敵する大きな値を有し、特定の固體—氣體系にのみ起り、吸着速度小で活性化熱を伴ふ吸着との二つに分けられる。(i) を物理吸着 (ii) を化學吸着と呼ぶ。

1773 年 Scheele が木炭による各種氣體の吸着を最初に見出してから、實驗的には殆ど凡ゆる固體—氣體系に就て觀察され盡した觀があり膠質化學に於ても大きな地位を占めるものであるが、その理論的解釋は未だ完成の域に遙か遠い。

不均一系觸媒反應に於て主要な役割を演ずるものは觸媒表面への反應氣體の化學吸着である。故に、固體—氣體系の吸着研究は主として化學吸着へ向けられていたのであるが、常に固體の表面積、表面構造決定の確實な手段を缺いていた爲に餘り成果が上がらなかつた。最近やうやく表面積決定法の進歩、表面構造決定への電子廻折法の應用等が相次いで行はれる様になつて來たので化學吸着も再び堅固な地盤から検討されつつある。

\*) (ii) を更に分けて活性化吸着、化學吸着と呼ぶ場合が多いが此處では物理的、化學的の名稱をエネルギーの大ききで分ける分類法を用ひ一括して化學吸着と呼ぶ事にした。

之に反し化学者の興味から一時置忘れられていた物理吸着は、Langmuir の単分子吸着説によつて全く影を潜めていた Sauser, Polanyi の多分子層吸着説が 1938 年 Brunnauer, Emmett, Teller によつて吸着研究上最大の困難であつた粉體状固體の表面積決定法を具備して再提出されるに及び、戦前再び重要性を認識され始めていた。最近入手し得た文献を抄録すると現在吸着研究の殆ど凡てが表面積決定法を中心とする物理吸着を對象としている様である。前記 Brunnauer, Emmett, Teller (B.E.T. と略記) 理論の實驗的檢證、改良並びに修正、各種觸媒の表面積決定への適用の工業的實用化等への努力が相當行はれている事は當然豫想されていた處であるが特に注目すべき業績がシカゴ大學の Harkins 教授及び共同研究者によつて齎らされている。即ち“Surfaces of Solids”なる題目の下に發表された一連の報告は (i) 表面積の絶對的決定法 (ii) B.E.T. 吸着式より廣範圍に成立する新吸着式及びそれによる表面積決定法の提出及び (iii) 吸着膜の相變化の發見といふ吸着研究史上特筆されるべき内容を含む。其他 Cassie, Hill 等によつて多分子層吸着の統計力學理論も一應完成された。

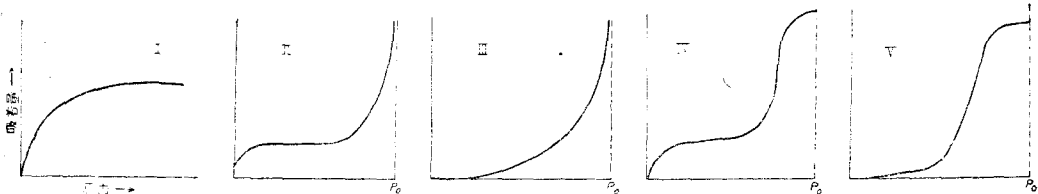
本稿は觸媒研究者にとり興味ある表面積決定法其他の問題を中心として極く最近の物理吸着研究の現状を紹介旁々概観する目的で書かれた。

第 I 章 B.E.T. 理論及び其後の發展

本章では先づ B.E.T. 理論の概要を述べ、次いで其後に爲されたる同理論の實驗的檢證、改良並びに修正各種應用、最後に統計力學的誘導に就て述べる。

§1. B.E.T. 理論の概要

物理吸着に於て見出される吸着等温線、即ち一定温度に於ける吸着量と平衡壓との關係、には次に示す様な五つの型がある。



第 1~5 圖

1918 年提出された Langmuir の吸着等温式<sup>1)</sup>

$$v = \frac{abp}{1+ap} \tag{1}$$

は第 I 型であつて他の四つの型を説明し得ない。(p: 平衡壓, a, b. は常數, v: 吸着量) Brunauer, Emmett 及び Teller は多分子層吸着を假定し次の如き動力學的考察によつて五つの型を凡て含む吸着等温式を誘導した。<sup>2)</sup>

今, 0, 1, 2, …, i, … 層で覆はれている表面積を夫々  $s_0, s_1, s_2, \dots, s_i, \dots$  で表はす。各層間の吸着分子の出入り(即ち凝縮, 蒸發)が平衡に於ては差引零である事に注意すれば次の關係が成立する。但し氣相壓力 p, 第一層の吸着熱  $E_1$ , 第二層のそれを  $E_2$ , 以下同じ。a, b を各層に就ての常數とする。

$$\left. \begin{aligned} a_1 p s_0 &= b_1 s_1 \exp(-E_1/RT) \\ a_2 p s_1 &= b_2 s_2 \exp(-E_2/RT) \\ &\dots\dots\dots \\ a_i p s_{i-1} &= b_i s_i \exp(-E_i/RT) \\ &\dots\dots\dots \end{aligned} \right\} \tag{2}$$

全表面積  $A$  は

$$A = \sum_{i=0}^{\infty} s_i \quad (3)$$

単位面積を単分子層で覆ふ爲に必要な吸着量を  $v_0$  とすれば全吸着量  $v$  は

$$v = v_0 \sum_{i=0}^{\infty} i s_i \quad (4)$$

である。(3), (4) より

$$v / A v_0 = v / v_m = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} i s_i}{\sum_{i=0}^{\infty} s_i} \quad (5)$$

ここで  $v_m (= A v_0)$  は全表面を単分子層で覆ふに必要な吸着量である。

今、第二層以上の吸着熱は凡て吸着氣體の液化熱  $E_L$  と等しく又第二層以上の常數比は一定

$$\begin{aligned} E_2 = E_3 = \dots = E_i = \dots = E_L \\ b_2/a_2 = b_3/n_3 = \dots = b_i/a_i = \dots = g \end{aligned} \quad (6)$$

と假定すれば

$$\left. \begin{aligned} s_1 &= y s_0, & y &= (a_1/b_1) p \exp(E_1/RT) \\ s_2 &= x s_1, & x &= (p/g) \exp(E_L/RT) \\ \dots & \dots & & \\ \dots & \dots & c &= y/x = (a_1 g/b_1) \exp(E_1 - E_L/RT) \\ s_i &= c x^i s_0, \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

となり (5) は簡単に計算出来て

$$\frac{v}{v_m} = \frac{c s_0 \sum i x^i}{s_0 \{1 + c \sum x^i\}} = \frac{c x}{(1-x)(1-x+c x)} \quad (8)$$

さて、飽和壓  $p_0$  に於ては無限に層が形成されねばならない。即ち  $p = p_0$  で  $v = \infty$ 、故に  $p = p_0$  で  $x = 1$  となる筈であるから (7) の  $x$  の表式に入れて

$$(p_0/g) \exp(E_L/RT) = 1 \quad (9)$$

故に

$$x = p/p_0 \quad (10)$$

かくて  $x$  は相對壓 (relative pressure) を表はす 結局 (8) は

$$v = v_m c p / (p_0 - p) \{1 - (c-1)(p/p_0)\} \quad (11)$$

(11) を書換へて

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} \left( \frac{p}{p_0} \right) \quad (12)$$

とすれば  $p/v(p_0 - p)$  と  $(p/p_0)$  とは直線關係を示す。又、層が無限に形成されず有限層  $n$  で吸着が終るとすれば (8) の代りに

$$v = \frac{v_m c x}{(1-x)} \left\{ \frac{1 - (n+1)x^n + n x^{n+1}}{1 + (c-1)x - c x^{n+1}} \right\} \quad (13)$$

を得る。(13) は  $n=1$  のとき Langmuir 式

$$v = v_m c (p/p_0) / (1 + c(p/p_0))$$

となり I 型となる。 $n = \infty$  の場合は勿論 (11) となる。 $E_1 > E_L$  のとき II 型を、 $E_1 < E_L$  のとき III 型の

\*) (1) の  $b = v_m$ ,  $a = c$  で全く一致する

等温線を與へる、IV、V 型は夫々高壓に於て毛管凝縮の起る補正を附加して得られる。

(12) の直線式は  $c$ ,  $v_m$  をパラメーターとして實驗と容易に比較出来るが、逆に實驗的に  $c$ ,  $v_m$  が定まれば (7) より見掛けの吸着熱  $E_1 - E_L$  又は吸着熱  $E_1$  が勘定出来る ( $a_1g/b_1 \equiv 1$  と假定して) し、 $v_m$  を分子數で表はし豫め吸着體分子の大きさを知り、吸着分子の配置状況を適當に假定すれば全表面積  $A$  が勘定出来る。

約 30 種類の觸媒に對する  $N_2, O_2, Ar, CO, CO_2, SO_2, C_4H_{10}$  等の氣體吸着實驗の結果に就て比較した結果 (12) の直線式は相對壓 0.05~0.35 の範圍では極めて良く實驗に適合し、常數  $c$  より算出された吸着熱は熱的測定値及び等温線から求められたものと一致した。又算出された表面積は吸着體の如何を問はず略一致した値を與へる事が見出された。

以上が通常 *B.E.T.* 理論と呼ばれるものの内容であるが、第一に從來省みられなかつた多分子吸着説を以つて等温線の種々相を説明し得た事、第二に觸媒表面積決定の簡単な方法を提出した事に依り重要な意義を有するものである。

## §2. 表面積決定法の應用と改良

之の表面積決定法は直ちに多くの觸媒に適用され既に觸媒研究に不可欠なものとなりつつあると同時に之の方法に對する反省、改良も多々行はれている。例へば最も良く吸着氣體として用ひられているのは  $-195.8^\circ C$  での  $N_2$  であるが  $N_2$  の飽和壓  $p_0$  は高く約 1 氣壓である爲吸着實驗は相當高壓まで行はねばならない。高壓に於ては未吸着氣體容積測定 of 誤差が大きくなり不便である。故に低飽和壓の氣體を用ふる方が良いのである。この目的に對して Livingston<sup>3)</sup> は  $H_2O, C_3H_7OH$ , 及び  $n-C_7H_{16}$  を室温で且 Mc Bain-Bakr 天秤で吸着量を測る方法を、Wooten, Brown<sup>4)</sup> は  $-116^\circ C$  で  $C_4H_8$ ,  $-195^\circ C$  で  $C_2H_4$  を用ひ得る事を、Beebe, Beckwith 及び Honig<sup>5)</sup> は  $p_0 = 2 \text{ mm Hg}$  の Kr を液體  $N_2$  の温度で用ひて好結果を得た事を夫々報告している。

使用氣體分子の占有面積に比して小さい毛管又は龜裂を觸媒が有する場合には其等の内部面積丈小さい表面積が與へられる筈である。*B.E.T.* の行つたシリカゲルに對する  $N_2, Ar, CO, C_4H_{10}$  等の吸着實驗の結果には特に最大分子  $C_4H_{10}$  に依つて小表面積が與へられているとは見られないのであるが、次の Ries, Marvin, Johnson 及び Meller<sup>6)</sup> の研究は斯かる見解の有力な根據を提供するものである。彼等はシリカゲルで被覆せる觸媒としないものに就て  $N_2$  とステアリン酸との吸着を行つて被覆觸媒の  $N_2$  吸着等温線は相對壓 0.4~0.6 附近に顯著な履歴現象を示すがステアリン酸では見られない事、 $N_2$  吸着による表面積がステアリン酸吸着で出したものより非常に大きい事が見られた事を報告している。(第一表)

第 一 表

觸 媒	表面積 $m^2/g$		等 温 線 の 履 歴
	$N_2$	ステアリン酸	
<i>U</i> (被覆しないもの)	91	93	ナシ
<i>H-G</i> (シリカゲル被覆)	270	46	0.4~0.6 に著しきヒステレシス有り

この結果より彼等はステアリン酸分子が内部面積を與へなかつたのであるとしている。ステアリン酸の如き長鎖分子は固體上でも特定の方位配列をする事が注意せられているから單に小表面積を與へた事が直ちに毛管

等の存在を示すとは云へないが履歴の存在を同時に見出しているから彼等の結論は妥當と考へられる。

斯かる方法は疎鬆性觸媒への *B.E.T.* 法の應用への反省であると同時に毛管龜裂等の表面積決定法としての可能性を示すものと思はれる。

### § 3. *B.E.T.* 理論の修正及び統計力學的誘導

先に述べた如く *B.E.T.* 理論式 (11), (12), 及び (13) は相對壓 0.05~0.35 の範圍に於て良く成立する。0.05 以下の低壓部に於ける不一致の原因は *B.E.T.* によれば表面上に極めて活性の大なる小部分存在の爲と考へられているが、高壓部の不一致に就ては最近 Emmett 一派の研究者が二三の考察を行つている。

Pickert<sup>7)</sup> は *B.E.T.* 理論に於ける (6) の假定を次の如く修正した

$$b_2/a_2 = \dots = b_{n-1}/a_{n-1} = g, \quad b_n/a_n = g(1-x) \quad (14)$$

$x$  は相對壓を示す事前と同じである。この修正は有限層吸着の最後の層の常數比  $b_n/a_n$  が壓力に關係する事を示すものであるがその理由は明確でない。さてこの假定を附加して等溫式を導けば (13) の代りに

$$\frac{v}{v_m} = \frac{cx(1-x^n)}{(1-x)(1-x+cx)} \quad (15)$$

を得る。(15) は低壓では (13) と同じ結果を與へるが、相對壓  $x$  の大きい處では (13) より大きい吸着量を與へる。實驗と比較すると  $x \approx 0.7$  程度迄成立する。(15) から得られる吸着熱及び表面積の値は (13) より得られるものと殆ど變りが無い。(13) より簡單で且大きい相對壓まで成立する事が特長である。Anderson<sup>8)</sup> は相對壓  $x$  の代りに 1 より小さい常數  $k$  を乗じた  $kx$  を用ふれば矢張り相對壓 0.7 附近まで *B.E.T.* 式が成立する事を述べ、この假定が第二層以上の吸着熱を液化熱とする代りに

$$E_2 = E_3 = \dots = E_n = E_L - d \quad (d > 0)$$

とする事に對應するものであることを示した。

Anderson の修正式は (12) の直線式に對して

$$\frac{x}{v(1-kx)} = \frac{1}{v_m c k} + \frac{(c-1)x}{c v_m} \quad (16)$$

である。(16) で出した表面積は *B.E.T.* より 4~19% 大きい。この種の試みは或る程度まで  $x$  に細工を施せば良い一致を與へるであらう事が豫想される。最も大切な點は如何なる物理的根據があるかといふ事であつて、例へば吸着熱そのものが實測で見られる如く吸着量の増加即ち相對壓の函數として變つて來るものであるから單に  $x$  に細工をして實驗と一致せしめる事自體には餘り意義はないのである。

斯かる意味に於て Walker, Zettemoyer<sup>9)</sup> の "Dual Surface Theory" は採り上げられるべきものであらう。低壓部に於ける *B.E.T.* 式の不一致を活性大なる小部分と *B.E.T.* は示唆したが、今  $c$  及び  $v_m$  を異にする二部分から表面が構成されて居るものとして出發すれば全吸着量  $v$  は

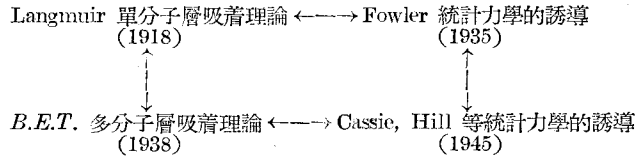
$$v = \frac{x}{1-x} \left\{ \frac{v_{m1}c_1}{1+(c_1-1)x} + \frac{v_{m2}c_2}{1+(c_2-1)x} \right\} \quad (17)$$

で表はされる。

Walker 等は任意に  $c_1, c_2, v_{m1}, v_{m2}$  を決め (17) で  $v-x$  の plott を求め、逆に plott を實測値と考へて單一表面に就て得られた *B.E.T.* 式が成立する様に  $c, v_m$  を決定すると初めの  $c_1, c_2, v_{m1}, v_{m2}$  の平均から外れた値となる事を注意した。又吸着熱も大なる  $c$  で與へられる値から小なる  $c$  のそれへと吸着量増加と共に變化する様子が實測吸着熱曲線と類似である點にも注意している。活性 MgO-N<sub>2</sub> 系の吸着は (17) の如き

dual surface とした方が良く説明出来るものでその場合表面の 75% は  $c=130$ , 残りは  $c=1.35$  であつた事を報告している。<sup>10)</sup>

次に *B.E.T.* 理論式を統計力學的に誘導する事が先づ Cassie に次で Hill,<sup>11)</sup> Dole<sup>12)</sup> 及び本邦に於ても名大佐野教授等に爲されているので簡単に紹介する。*B.E.T.* 理論式は Langmuir 理論の多分子層吸着への一般化であつて動力學的に導かれたものである。Langmuir 式は Fowler<sup>16)</sup> によつて統計力學的に導かれた。丁度之等の關係は次の如くである。



Cassie の原著を参照出来ない事と、最も詳細に互つて多分子層統計理論を一應纏めている點から Hill の誘導法に就て説明する。

第一層吸着分子の分配函數を  $j_s$ 、第二層以上の分子のを  $j_L$  とし、全吸着分子數を  $A$ 、表面の吸着點總數を  $B$ 、第一層吸着分子數を  $X$  とする。吸着熱に對する假定は (6) と同じ。

第一層の分配函數は

$$Q_s = \frac{B!}{(B-X)!X!} [j_s \exp(E_L/RT)]^X \quad (18)$$

第二層以上の分配函數は

$$Q_L = \frac{(A-1)!}{(A-X)!(X-1)!} [j_L \exp(E_L/kT)]^{A-X} \quad (19)$$

夫々係數は吸着分子の排列方法の數である。特に (19) のは  $X$  ケの分子上に數の制限なく吸着しうる事から導かれている。全分配函數は

$$Q = \sum_{X=1}^k Q_s \cdot Q_L \quad \begin{array}{l} k=A \quad (A < B) \\ k=B \quad (A > B) \end{array} \quad (20)$$

ここで各  $X$  の値に就ての和をとつて  $Q$  を計算する代りに最大項  $Q_s \cdot Q_L$  を用ひる。但しそれは次の條件を満足するものでなければならない。

$$\partial \log Q_s \cdot Q_L / \partial X = 0 \quad (21)$$

(18) と (19) の積の對數を  $X$  に就て微分し零とおけば、 $A, B, X$  に就て次の關係

$$(A-X)(B-X) = BX^2 \quad (22)$$

$$B = (j_s/j_L) \exp(E_L - E_L/kT)$$

が得られる、即ち (22) で定まる  $X$  を有する  $Q_s \cdot Q_L$  を  $Q$  の代りに使用すれば良いわけである。次に吸着相の化學ポテンシヤル  $\mu_A$  は自由エネルギー  $(-kT \log Q_s \cdot Q_L)$  を  $A$  で微分して得られる。

$$\mu_A/kT = -\partial \log Q_s \cdot Q_L / \partial A = \log(A-X/A) - E_L/kT - \log j_L \quad (23)$$

氣相の化學ポテンシヤル  $\mu_G$  は温度のみの常數を  $\alpha$ 、壓力を  $p$  とすれば

$$\mu_G/kT = \alpha/kT + \log p \quad (24)$$

吸着平衡の條件は  $\mu_A = \mu_G$  であるから

$$\log(A-X/A) - E_L/kT - \log j_L = \alpha/kT + \log p \quad (25)$$

液體に對しては飽和壓  $p_0$  が平衡にあるから

觸 媒

$$-E_L/kT - \log j_L = \alpha/kT + \log p_0 \quad (26)$$

(25) から (26) を適々引算をすれば

$$\log(A - X/A) = \log(p/p_0)$$

即ち

$$A - X/A = p/p_0 = x \quad (27)$$

(27) と (22) より  $X$  を消去すれば  $B.E.T.$  (11) 式

$$\frac{A}{B} = \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)} \quad (28)$$

$$c = 1/B = (j_L/j_S) \exp(E_L - E_L/kT)$$

が得られる。之れで  $B.E.T.$  理論に於ける  $c$  に含まれる常數  $a_1g/b_1$  が第二層以上に於ける吸着分子の分配函数と第一層のそれとの比として明確に表はされたわけである。 $B.E.T.$  は之を 1 と假定して吸着熱を算出したが  $j_L \neq j_S$  の場合には吸着熱の値が實際と違つて来る事になる。この點は後に述べる事にする。

次に有限層吸着の場合には各層の分子数を  $X_1, X_2, \dots, X_n$  と表はせば

$$\sum_{i=1}^n X_i = A \quad (29)$$

第二層以上に吸着する分子の排列数は、各層に於ける排列數が夫々  $X_i!/X_{i+1}!(X_i - X_{i+1})!$  であるから、

$$\begin{aligned} & \frac{X_1!}{X_2!(X_1 - X_2)!} \frac{X_2!}{X_3!(X_2 - X_3)!} \cdots \frac{X_{n-1}!}{X_n!(X_{n-1} - X_n)!} \\ &= \frac{X_1!}{(X_1 - X_2)!(X_2 - X_3)! \cdots (X_{n-1} - X_n)! X_n!} \end{aligned} \quad (30)$$

其他は變りなく

$$Q_S = \frac{B!}{(B - X_1)! X_1!} [j_S \exp(E_L/kT)]^{X_1} \quad (31)$$

$$Q_L = \frac{X_1!}{(X_1 - X_2)! \cdots X_n!} [j_L \exp(E_L/hT)]^{A - X_1} \quad (32)$$

$$Q = \sum_{X_1} \sum_{X_2} \cdots \sum_{X_{n-1}} Q_S \cdot Q_L \quad (33)$$

前と同様に  $Q$  を最大項  $Q_S \cdot Q_L$  で置換えるわけであるが必要な條件は次であつて

$$\partial \log Q_S \cdot Q_L / \partial X_i = 0 \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (34)$$

(31), (32) より (22) に對應する  $n-1$  個の關係が得られる。

$$\begin{cases} (B - X_1)X_n = \beta(X_1 - X_2)(X_{n-1} - X_n) \\ (X_1 - X_2)X_n = (X_2 - X_3)(X_{n-1} - X_n) \\ \dots\dots\dots \\ (X_{n-2} - X_{n-1})X_n = (X_{n-1} - X_n^2)^2 \end{cases} \quad (35)$$

(27) を導いたと同様にして

$$X_n = x(X_{n-1} - X_n) \quad (36)$$

(35) と (36) を組合せて

$$\begin{cases} X_1 - X_2 = C(B - X_1)x \\ X_i - X_{i+1} = (X_{i-1} - X_i)x = (X_1 - X_2)x^{i-1} = C(B - X_1)x^i \\ X_n = C(B - X_1)x^n \end{cases} \quad (37)$$

(29) と (37) より  $B.E.T.$  有限吸着式 (13) が得られる。

$$\frac{A}{B} = \frac{cx[1-(n+1)x^n+nx^{n+1}]}{(1-x)(1-cx+cx^{n+1})} \quad (38)$$

更に Hill は混合氣體の吸着への擴張<sup>16)</sup>、吸着分子間の各種相互作用の考慮、異方格子點への吸着の取扱ひを<sup>17)</sup> Fowler の吸着統計理論に従って行っている。物理吸着分子の相互作用は非常に小さいものであらし未だ實驗は斯る取扱ひの結果を検證する程精度を持たないから多分子層吸着理論としての形式を整へる程度の意義しかないと思はれる。もつと重要な點は、以上の取扱ひに於ては凡て吸着分子は特定吸着點に束縛され二次元的移<sup>18)</sup>行の自由度を持たないものと考へている事である。Volmer 等の研究以來物理吸着分子は表面上で移動するものとされているのである。即ち Fowler 流の呼稱に従へば物理吸着相は localized layer でなく mobile layer を形成するといふのが常識である。通常物理吸着分子の二次元移動のポテンシャル障壁は大體 400 cal 程度<sup>19)</sup>であらうとされているから極低温の場合を除き先づ mobile layer として取扱ふ方が妥當である。充分なものとは謂ひ難いが Hill の取扱を次に紹介する。<sup>20)</sup>

X 分子から成る第一層は次の二次元 van der Waals 状態式

$$(II + a'X^2/A^2)(A - Xb') = XkT \quad (39)$$

に従ふものと假定する。II は二次元壓力(吸着膜の擴張力)、A は表面積、a', b' は常數。之の状態式(吸着状態式とも呼ばれる)を導くものとして與へねばならない分配函數は

$$\frac{1}{X!} \left[ \frac{2\pi mkT}{h^2} (A - Xb') \exp(a'X/AkT) \right]^X \quad (40)$$

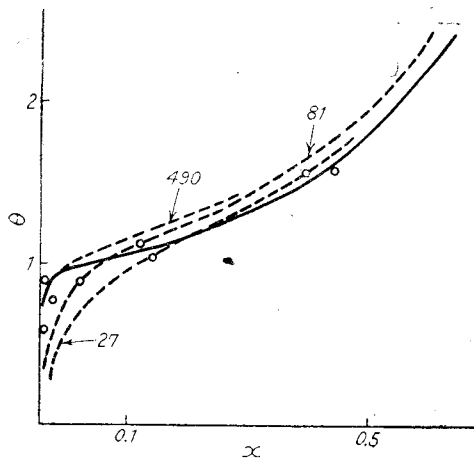
故に第一層の分配函數  $Q_s$  は次で與へられる。

$$Q_s = \frac{1}{X!} [j'_s \exp(E_s/kT) \frac{2\pi mkT}{h^2} (A - Xb') \exp(a'X/AkT)]^X \quad (41)$$

但し分子の内部分配函數を  $j'_s$  とし localized layer に於ける  $j_s$  と一應區別しておく。全吸着分子數を N として第二層以上の分配函數は

$$Q_L = \frac{(N-1)!}{(N-X)!(X-1)!} [j_L \exp(E_L/kT)]^{N-X} \quad (42)$$

と今迄の取扱ひを其儘用ひる。(41), (42) を前と全く同様の方法で取扱つて行くと B.E.T.<sup>11)</sup> 式の代りに



第 7 圖

$$\left. \begin{aligned}
 c &= \frac{\theta(1-x)^2}{x(1-\theta+\theta x)} \exp \left[ \frac{\theta(1-x)}{1-\theta+\theta x} - \alpha\theta(1-x) \right] \\
 c &= \frac{b'j_s'}{j_L} \frac{2\pi mkT}{h^2} \exp(E_1 - E_L/kT) \\
 \theta &= Nb'/A, \quad \alpha = 2a'/b'kT
 \end{aligned} \right\} \quad (43)$$

$b'$  は分子の占有面積に相當するから  $\theta$  は  $v/v_m$  である。(43) を  $\theta$  に就て簡単に解く事は出来ない。對數部分を無視すれば *B.E.T.* 式

$$\theta = cx/(1-x)(1-x+cx) \quad (44)$$

が得られるが對數部分を 1 とすべき理由は不明である。而し  $c=490$ ,  $\alpha=8$  で (43) を圖示し,  $c=490$ , 81 及び 27 の *B.E.T.* (11) 式と比較すれば低壓では略一致する事が分る。(第 6 圖)。Hill が出發點とした二次元 van der Waals 式は確かに吸着状態方程式として設定されている型に屬するものであるが常に斯る形となるのではなくてその特別な場合に過ぎない事に注意する必要がある。<sup>\*</sup>

## 第 II 章 表面積決定法, 新吸着式及び吸着膜の相變化に 關する Jura, Harkins 一派の業績

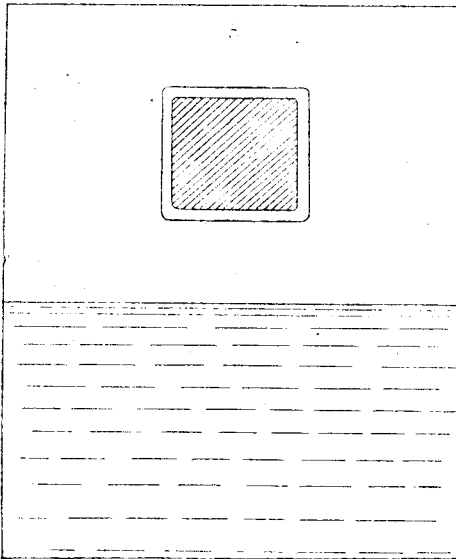
1943 年 *J. Chem. Phys.* 誌上より數篇の豫報を以つて, 表記に關する新しい研究が 1944~1946 年に互り同誌及び *J. Am Chem. Soc.* 誌上に發表された。これは Harkins 教授を中心とする多年の研究の土臺に立つものであつて, 専ら水面上の單分子膜と固體表面上の吸着膜との類似性を指導原理とするものである。本章

では彼等の研究の概要を紹介し且 *B.E.T.* 理論との關係其他の問題との關連を述べる。

### §1. 表面積の絶對的決定法 (Absolute Method)

*B.E.T.* の方法を含めて, 従來の表面積決定法は多かれ少かれ何等かの假定を含む。觸媒粒子が毛管, 龜裂などを有しない場合には顯微鏡的に粒子の大きさを測定し極く大略の表面積を勘定出来る (microscopic counting method)。この方法は將しく絶對的方法とも謂へるのであらうが全粒子に就て行ふ事が出来ない以上極く大略の基準にしかなり得ない。Jura, Harkins<sup>21)</sup> は絶對的方法として次の方法を提出した。

第 7 圖の如く, 表面に龜裂なき微結晶をある液體の飽和蒸氣中に懸垂したとすると表面には飽和蒸氣と平衡にある吸着膜が形成されるであらう。今この液體と結晶表面との接觸角が零であれば, 吸着膜表面の自由エネルギー



第 7 圖

<sup>\*</sup>) (40) の型の吸着状態式は單分子吸着で吸着分子間に引力のある場合の Fowler の式

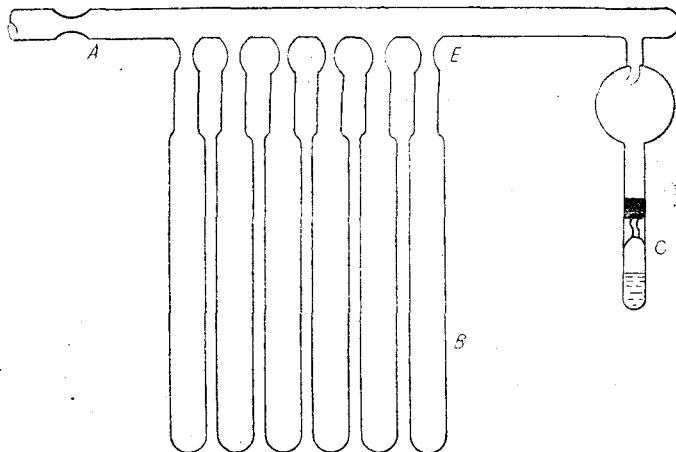
$$\frac{\theta}{1-\theta} = ap \exp(x\theta/RT) \quad x: \theta=1 \text{ に於ける全引力ポテンシャルの大き}$$

に對應するものである事が容易に證明出来る, 又, 各種の實測吸着式に對應する吸着状態式は大體不完全氣體型であるが (40) の様な型に限定されているわけではない。

一は液體のそれと等しくなつてゐる事になる。(次節に熱力學的證明をする)。かかる吸着膜を Duplex Film と呼ぶ。さて第7圖の状態から結晶を液中に沈めたとする。この操作の前後に於ける熱量變化は Duplex Film 表面の喪失に伴ふもの以外にはないから、豫め液體の單位面積當りの表面自由エネルギーを知つておき微結晶試料を飽和蒸氣と充分平衡に達せしめた後液體中に浸漬して發生熱量を測定すれば直ちに Duplex Film 表面積  $\Sigma'$  を算出出来る。次に實際の結晶の表面積  $\Sigma$  は  $\Sigma'$  より次の如くして算出する。吸着量を  $\Sigma'$  で割つて平均の膜の厚さをも知り、結晶の密度と重量から平均の結晶稜長  $d$  を知り且結晶形を知れば、次式で  $\Sigma'$  より計算出来る。

$$\Sigma = \Sigma' / \left( 1 + a \frac{t}{d} \right) \quad (45)$$

但し  $a$  は結晶形に伴ふ吸着膜の形を定めるとき入つてくる比例常數(結晶を立法體と假定すれば  $4 \sim \pi/2$  の間の値となる)。以上が方法の原理である。實際に行ふに當つては相當困難な仕事である。先づ (i) 龜裂なき適當な試料の選擇、(ii) 液體の表面自由エネルギー變化に伴ふ程度の微小熱量變化の實測、(iii) 同時に吸着實驗を行はねばならない事等の困難が克服されねばならない。實際には既に 1930 年頃より着々進展してゐた Harkins の研究が (i) (ii) の困難を解決しているし (iii) は *B.E.T.* の装置と變りがない事からも一朝にして之の方法が出現したわけではない。試料としては Harkins, Gans<sup>22)</sup> に依つてオレイン酸の單分子吸着による表面積と顯微鏡法によるものとが極めて良く一致する事及び電子顯微鏡検査の結果から表面平滑として知られたアナタース ( $\text{TiO}_2$ ) を使用する。(ii) には Harkins, Dahlstrom<sup>23)</sup> に考案され、Boyd, Harkins<sup>24)</sup> が固體表面の浸漬熱 (heat of Emersion) 測定に使用した微分熱量計を用ひている。



第 8 圖

實驗方法: 試料 10~15 g を第8圖の  $B$  に入れる。  $C$  に 5~10  $\text{cm}^3$  の精製  $\text{H}_2\text{O}$  を封入しておく。  $B$  を電氣爐で  $500^\circ\text{C}$  に 24 時間保ち後常溫にて眞空に引き  $A$  を封じ、  $25.0^\circ\text{C}$  に保ち 4 時間後  $C$  の上部を破碎し試料と  $\text{H}_2\text{O}$  とを平衡に達せしむるに充分な 24 時間放置後  $B$  を  $E$  で封切る。  $B$  を熱量計に入れ水中で  $B$  を破碎し溫度上昇を測定する。

結果: 試料は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  で被覆したものとししないものとの二種類である。第2表に結果を示す。表面積  $\Sigma$  は  $a$  に 4 と  $\pi/2$  といふ兩極値を用ひて  $\Sigma'$  より (45) より計算した値の平均値である。同時に *B.E.T.* 法を用ひて算出した表面積値を比較の爲第2表に掲げたが一致は極めて良い。但し  $\text{N}_2$  の占有分子面

第2表 (H<sub>2</sub>O 表面自由エネルギー 118.5 erg/cm<sup>2</sup>)

試料	發生熱 cal/g	表面積 m <sup>2</sup> /g		B.E.T. 法 (N <sub>2</sub> 吸着)
		Σ'	Σ	
アナタース	0.409	14.7	13.8	13.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 被覆せるもの	0.257	9.07	8.9	9.6

積として 16.2 A<sup>2</sup> と假定して算出してある。之によつて B.E.T. 表面積決定法は極めて有効なものである事が直接檢證された。

§2. 絶對法の根據及び有効性の吟味

本法が絶對法としての意義を持ち得るかどうかに關しては<sup>25)26)</sup> Cassel, <sup>27)28)</sup> Bangham の異論がある。議論の焦點は Duplex Film が存在するかどうかにあるのであるが、先づ Jura, <sup>21)</sup> Harkins の主張を述べる。

清淨な固體表面 (S) の液體 (L) による浸漬熱 (heat of emersion)  $h_{E(SL)}/\text{cm}^2$  は、各々の表面自由エネルギーを  $\gamma_S, \gamma_L$  及び固液界面 (SL) のそれを  $\gamma_{SL}$  で表はせば、次式で與へられる<sup>(B)</sup>。

$$h_{E(SL)} = \gamma_S - \gamma_{SL} - T(\partial\gamma_S/\partial T - \partial\gamma_{SL}/\partial T)_{P,\Sigma} \quad (46)$$

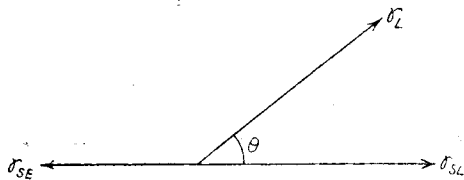
飽和蒸氣と平衡にある固體表面 (Se) の浸漬熱  $h_{E(SeL)}$  は

$$h_{E(SeL)} = \gamma_{Se} - \gamma_{SL} - T(\partial\gamma_{Se}/\partial T - \partial\gamma_{SL}/\partial T)_{P,\Sigma} \quad (47)$$

各表面自由エネルギー即ち界面張力の間には接觸角を  $\theta$  として

$$\gamma_{Se} = \mu_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad (48)$$

なる關係がある。<sup>(27)</sup> (第9圖)



第 9 圖

(48) を (47) に代入し  $\theta=0$  とおけば

$$h_{E(SeL)} = \gamma_L - T\partial\gamma_L/\partial T = h_L \quad (49)$$

$h_L$  は液體表面の熱含量である。故に接觸角が零である事が必要である。この點に就て Jura, Harkins は“結晶がその曲率によつて表面自由エネルギーが可成り變化する程小さくなければ接觸角は零である事を期待出来る”と云つてゐる丈であつてはつきりしない。Cassel, Bangham の所論は木炭 - H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH 系、石墨 - H<sub>2</sub>O 系の Bangham 等の研究<sup>29)30)31)</sup> Frumkin の Hg - H<sub>2</sub>O 系の研究<sup>32)</sup> で分かる様に液體によつて完全には濡れない固體表面上の吸着膜は液體状態とは異なると考へられ屢々斑々な吸着膜を形成するし接觸角は零でない點を以て Duplex Film が存在するとするのは早計であると主張するものである。實際アナタース - H<sub>2</sub>O 系の吸着實驗の結果を見ると飽和蒸氣壓に於ける吸着 H<sub>2</sub>O 層は無限度でなく 4~5 層で止まつているから或程度液體状態とは異なつたものとも考へられる。何れにせよ液體としても異常な性質——例へば水素結合を持つ——の H<sub>2</sub>O が使用されている事は注意されるべきであらう。

§3. 新吸着等溫式と表面決定の比較法。

Gibbs 吸着式により、吸着相の二次元壓力  $\Pi$  と氣相の壓力  $p$ 、單位面積當りの吸着量  $m$  (モル數) との間には次の關係が成立する。

$$d\Pi = mRTd \log p \quad (50)$$

今、觸媒の單位質量當りの吸着容積  $v$ , 表面積  $\Sigma$ , 氣體の分子容  $V$  で  $m$  を書直し且積分形で表はせば

$$\Pi = \frac{RT}{V\Sigma} \int_0^p \frac{v}{p} dp \quad (51)$$

となり  $\Pi$  を  $v, p$  で表はす事が出来る。分子占有面積  $\sigma$  は、Avogadro 数を  $N$  として

$$\sigma = \Sigma V / vN \quad (52)$$

であるから吸着の實驗値から第1章 §3 で述べた吸着状態式 ( $\Pi - \sigma$  の關係) を設定出来る事になる。この方法は Bangham<sup>34)</sup> によつて開拓せられた。Jura, Harkins<sup>35)</sup> は Boyd, Livingston<sup>36)</sup> の後を享けて多くの系に就て (51) の積分を圖的に行つて吸着等温線を  $\Pi - \sigma$  [の關係に引直し水面上の單分子膜<sup>(B)</sup> の (i) 氣體膜, (ii) 膨脹膜, (iii) 中間膜, 及び (iv) 凝縮膜に夫々成立する型が物理吸着膜に就ても成立している事を見出した。特に吸着實驗の行はれた通常の壓温度範圍で最もよく現はれるのは凝縮膜に相當する。

$$\Pi = b - a\sigma \quad (53)$$

であつた ( $b, a$  は常數)。之より Jura, Harkins<sup>37)</sup> は次の如くして新吸着等温式を導いた。

(50) 又は (51) より

$$d\Pi = (RT/V\Sigma)(v/p)dp \quad (54)$$

(53) を微分し (52) を用ひて

$$d\Pi = -(a\Sigma V/N)d(1/v) \quad (55)$$

(54) と (55) を組合せて積分すれば、飽和壓  $p_0$  に於ける吸着量を  $v_0$  として

$$\log(p/p_0) = (a\Sigma^2 v^2 / 2NRT) [(1/v_0^2) - (1/v^2)] \quad (56)$$

之中で常數項を

$$A = a\Sigma^2 V^2 / 2NRT \quad (57)$$

$$B = \log p_0 + (A/v_0^2) \quad (58)$$

とすれば

$$\log p = B - Av^2 \quad (59)$$

となる。(59) が Jura, Harkins の吸着等温式である。今迄吸着等温式として提出されたものの裡でも  $\log p$  と  $1/v^2$  との直線關係を示す式として珍しいものであるが實驗との比較は  $N_2$  吸着に於ては *B.E.T.* (11) (13) 式よりも若干ではあるが廣範圍の壓力まで實驗値を表はす事が出来る。特に注目すべき事は (59) の常數  $A$  即ち  $\log p$  と  $1/v^2$  の直線關係に於ける勾配から次の様に表面積  $\Sigma$  が算出出来る有用性を持つ點である。常數  $A$  の内容は (57) で示される様に  $\Sigma^2$  を含む。即ち

$$\Sigma = kA^{1/2} \quad (60)$$

なる關係がある。絶對法で定まつた  $\Sigma$  と吸着等温線から  $A$  を決めると比例常數  $k$  が算出出来る。最も良く用ひられる  $-165.8^\circ\text{C}$  に於ける  $N_2$  吸着をアナタースに適用した結果

$$\Sigma = 4.06 A^{1/2} \text{ m}^2/\text{g} \quad (61)$$

であつた。25°C での  $H_2O$  では  $k=3.83$ , 0°C の  $n-C_4H_{10}$  では  $k=13.6$ , 25°C の  $n-C_7H_{16}$  では  $k=16.9$  であつた。故に斯くして定まつた  $k$  を用ひ吸着で  $A$  を知れば簡単に  $\Sigma$  を算出しうる事になる。之の方法が Jura, Harkins の比較法 (relative method) と稱せられる表面積決定法である。絶對法は僅か二種類の試料に就て行はれただけであるが、比較法は *B.E.T.* 法と同様に吸着實驗が出来れば良いので容易に實施出来るし又 *B.E.T.* 法に於ける様な占有分子面積を假定する必要がない處に利點を有する。*B.E.T.* 法と比較法とより算出された表面積値は大體一致する。第3表に一例を示す。( *B.E.T.* 法の  $\sigma_m$  とは使用した占有分子面積

を示す)。

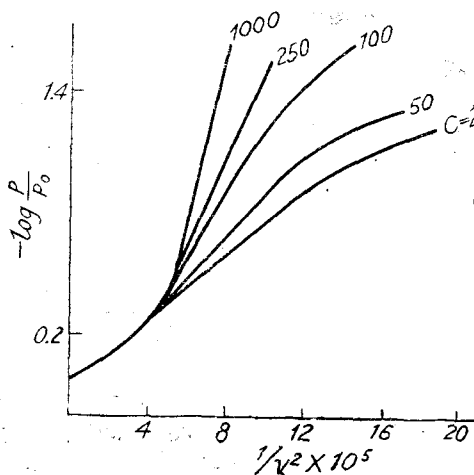
第 3 表

試料	絶対法 $m^2/g$ $\sigma mA^2$	B.E.T. 法				比較法			
		$N_2$	$H_2O$	$n-C_4H_{10}$	$n-C_7H_{16}$	$N_2$	$H_2O$	$n-C_4H_{10}$	$n-C_7H_{16}$
		(16.2)	(10.5)	(32)	(45)				
$TiO_2I$	13.8	13.9	9.8	7.8	9.8	(13.8)*	(13.8)	(13.8)	(13.8)
$TiO_2-Al_2O_3$	8.9	9.6	6.9			9.6	11.8		
$ZrSiO_4$		2.8	2.5			2.9	2.7		
$TiO_2II$		8.7	8.3		6.1	8.7	8.4		8.7
$BaSO_4$		2.4	2.0	1.5	1.7	2.4	2.3	2.2	2.3
$SiO_2$		3.2	3.0		2.5	3.2	3.3		3.3

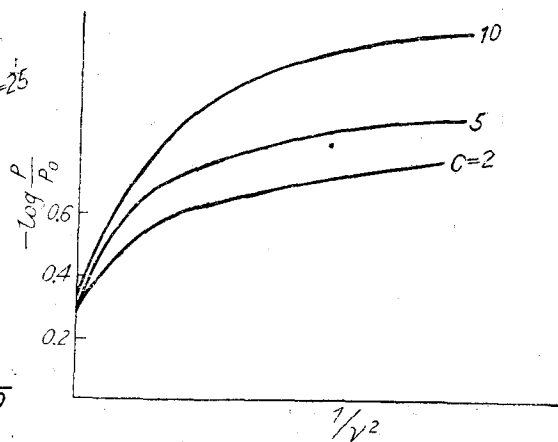
\*) 比較法の最上段は  $k$  を定める為基準とした表面積の値

§ 4. 新吸着等温式, 比較法と B.E.T. 理論との関係

Jura, Harkins はその吸着等温式及び比較法の提出に當つて B.E.T. 吸着式及びその表面積決定法と種々の點に於て比較して, (i) 新吸着等温式は B.E.T. 式よりも廣い壓力範圍で成立する, (ii) 第 3 表に見る如く B.E.T. 法から得られる表面積値を最も良く絶対法で得た値と一致せしむるには  $[H_2O, n-C_4H_{10},$  及び  $n-C_7H_{16}$  の  $\sigma_m$  に対して夫々  $12.2, 54$  及び  $64 \text{ \AA}^2$  を與へねばならない事又 86 種類の試料に就ての  $N_2$  吸着より比較法で求めた値に B.E.T. 法で得られた値を一致させる爲に採らねばならない  $N_2$  の  $\sigma_m$  は  $13.6 \sim 16.9 \text{ \AA}^2$  の間の値を, 特別な試料では  $21 \sim 25 \text{ \AA}^2$  といふ大きな値となる事から B.E.T. 法の分子占有面積の假定は妥當性に乏しくこの様な假定を含まない比較法の方が確實性を持つと主張した. 之に對し Emmett は Jura, Harkins の所論が誤りである事を次の如き考察によつて述べている. 即ち B.E.T. 無限大層吸着式 (8) に於て任意に  $c$  値を定めて相對壓  $x$  について吸着量  $v$  を算出し, この  $v$  と  $x$  の値を以つて Jura, Harkins plott  $\log(p/p_0)$  對  $1/v^2$  が直線關係にあるかどうかを調べた結果直線關係の成立する壓力範圍は  $c$  の値によつて異なり,  $50 \leq c \leq 250$  の場合には B.E.T. 式の成立範圍  $0.05 \leq x \leq 0.35$  で直線關係にあるがそれ以外の  $c$  の値のときは B.E.T. 式が成立する壓力範圍内でも直線關係にない事を見出した. 第 10, 11 圖故に  $50 \leq c \leq 250$  の場合には Jura, Harkins 式は B.E.T. 式と同様に成立するがそれ以外の  $c$  値の場合には B.E.T.

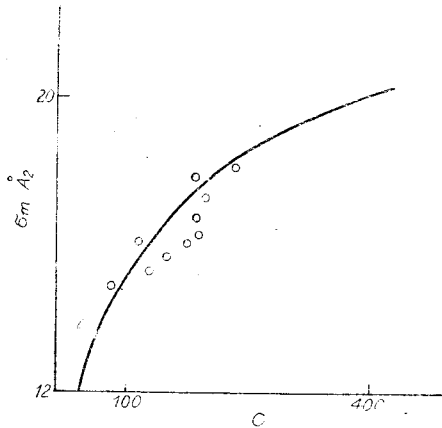


第 10 圖



第 11 圖

式よりも成立範囲が小さいのである。c の値は吸着熱によつて決まるから、吸着系に依つて成立する壓力範圍は變つてくる事になる。次に Emmett は比較法に就ては先づ (60) の k は實驗常數 a ((53) の) を含んでいるから吸着氣體として同一のものを用ひたにせよ試料が違つても恒定と保證される理由がない事を指摘し、B.E.T. plot から決定した表面積を比較法で出したものと一致させる爲に N<sub>2</sub> の σ<sub>m</sub> として探らねばならぬ値が c によつて變つてくる事を第 12, 13 圖から見出した。即ち、c=50 のとき 13.6 Å<sup>2</sup>, c=100 のとき約 15.8 Å<sup>2</sup>, c=250 のとき 18.6 Å<sup>2</sup>, c=1000 となると 24.6 Å<sup>2</sup> といふ大きな値となる。Jura, Harkins が 86 種類の試料に就ての N<sub>2</sub> 吸着を比較法で取扱ひ B.E.T. 法に對して與へた結論はこの理由から理解出来る。實際に第 12 圖に示す如く c と Jura, Harkins の指定した σ<sub>m</sub> との間に上と同じ相関が見出された。



第 12 圖

以上の考察より Emmett は、N<sub>2</sub> の σ<sub>m</sub>=16.2 Å<sup>2</sup> とする B.E.T. 式及び B.E.T. 法に對して新吸着等温式及び比較法は c = 100~150 の値のときにのみ一致した結果を與へる事、25 以下及び 250 以上の c では B.E.T. 式よりも新吸着等温式は成立範囲が小さい事、c=25, 1000 では比較法は B.E.T. 法より 40% 小、35% 大なる表面積を與へる事を結論し Jura, Harkins を反駁した。

之の Emmett の主張は Jura, Harkins 一派の Livingston<sup>39)</sup> に依つて明確に認められた。即ち

(11) を (54) に代入すれば

$$d\Pi = (RT/V\Sigma)[c v_m p_0 / (p_0 - p)(p_0 - p + cp)] dp \quad (62)$$

之を積分すれば

$$\Pi = (RT v_m / V \Sigma) l_0 (p_0 - p + cp) / (p_0 - p) \quad (63)$$

又 (11) を (52) に代入すれば

$$\sigma = \Sigma V (p_0 - p)(p_0 - p + cp) / N v_m c p p_0 \quad (64)$$

(63) と (64) とで p と c に無關係な項を組合せて二常數項を k<sub>1</sub>, k<sub>2</sub> とすれば

$$k_1 = \Sigma V / (RT v_m l_0) \quad (65)$$

$$k_2 = N v_m / V \Sigma \quad (66)$$

(63), (64) は

$$\log(p_0 - p + cp) / (p_0 - p) = k_1 \Pi \quad (67)$$

$$(p_0 - p)(p_0 - p + cp) / c p p_0 = k_2 \sigma \quad (68)$$

となる。任意に與へられた c 値に就てこの二式を相對壓 (p/p<sub>0</sub>) の一連の値に就て解けば直線關係を與へる k<sub>1</sub>Π, k<sub>2</sub>σ の値を得る。故に B.E.T. (11) 式から計算されたこの Π-σ が直線關係にあれば、即ち

$$k_1 \Pi = b' - m k_2 \sigma \quad (69)$$

(b', m は常數) が成立すれば Jura, Harkins 式を導いた基礎的假定は充されるわけであるから、吸着等温線は B.E.T. 式でも Jura, Harkins 式でも何れでも表はす事が出来る事になる。さて、(69) が成立する爲には Emmett の指摘する如く或る c の範圍にある事が必要である。(67), (68) を c の種々の値に就て計算し、(69) が成立する相對壓の範圍を圖的に調べた結果次表の如く Emmett の結果と一致した。

觸 媒  
第 4 表

c	(69) の常数值 $b'$		3% 以内の誤差で (69) の成立する相対壓		0.5% 以内の誤差で (69) の成立する相対壓	
	m		下限	上限	下限	上限
2	0.28	0.68	0.3	0.5		
5	63	1.13	.26	.52		
10	99	1.59	.24	.60		
25	1.29	2.09	.11	.62	0.24	0.36
50	1.61	2.54	.07	.75	.14	.65
100	1.95	3.01	.04	.72	.14	.55
250	2.33	3.06	.07	.50	{.07 .08	.19 .65

これで新吸着等温式と B.E.T. 式との関係が一應は明にされた。Jura, Harkins の主として用ひた吸着氣體が  $c \approx 100$  の  $N_2$  である事を考へれば見掛上 B.E.T. 式との一致が得られた事も肯かれる。

次に (66) と (52) より

$$\sigma_m = V \Sigma / N v_m = 1/k_2 \quad (70)$$

(69) は次の形にもおける

$$\Pi = b'/k_1 - (mk_2/k_1)\sigma \quad (71)$$

(71) と (53) とを比較すれば

$$mk_2/k_1 = a, \quad \therefore m = ak_1 \sigma_m = Na \sigma_m^2 / RTL, 10 \quad (72)$$

で  $m$  は  $a$  を含んでいる。  $m$  が恒定である範圍は  $c$  で制限される事は第 4 表で見た通りであるから  $c$  の函数と考へられるわけである。今、  $c=100$  で  $\sigma_m = 16 \text{ \AA}^2$  と假定し 100 以外の  $c$  値に對しても B.E.T. 式と (71) とが一致する様な  $mk_2/k_1$  を圖的に求めそれより  $\sigma_m$  を算出すれば第 12 圖と全く一致する  $\sigma_m$  對  $c$  の關係が得られる。斯くて Emmett の主張が正しい事が分つた。

### § 5. 吸着膜の相變化

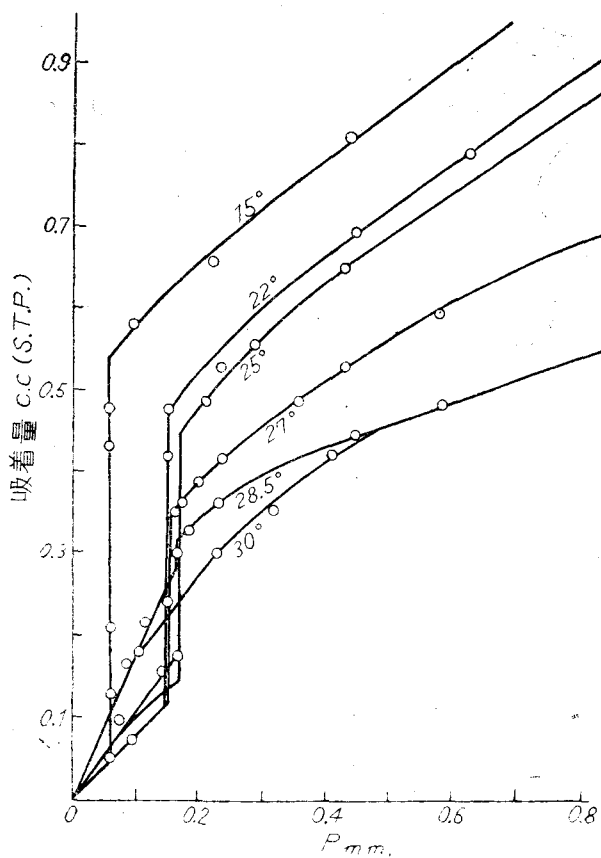
吸着膜に對しても水面上の單分子膜に成立するものと同様な二次元状態式が設定しうる事は度々述べた。水面上の單分子膜に於ては氣體膜より中間膜又は凝縮膜への相變化が多數實測されているが、吸着膜に於ては相變化が起らないとする理由の一つもないのであるが未だ相變化として明確に報告せられた例はなかつた。Jura, Harkins<sup>35)</sup> は極低壓部分の等温線から得られる  $\Pi - \sigma$  の關係が氣體膜に相當するものである事を見出し、且高壓部分に於けるものは凝縮膜に相當する事を見出したので、極低壓部附近の等温線を精密に調べた結果、<sup>41)</sup> Ag, <sup>42)</sup> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及び石墨上の <sup>43)</sup> n-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> 吸着膜に對して相變化と指定しうる等温線の異常を發見した。

二次元の場合の相變化の分類に就ては Dervichian<sup>44)</sup> に従ひ壓縮率  $K$  をとつて考へるのが便利である。

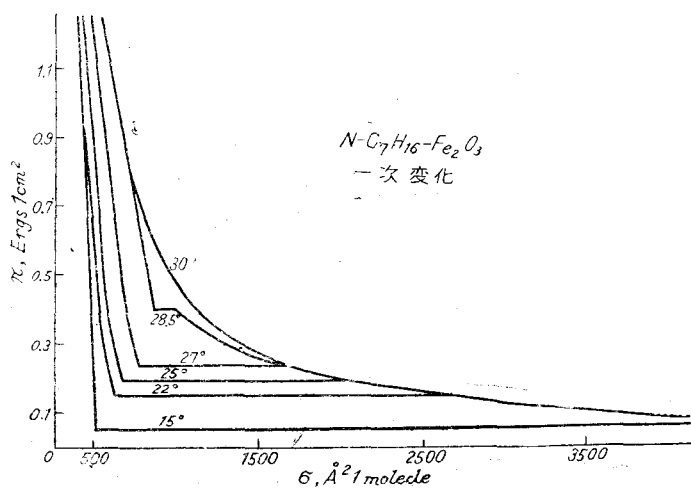
$$K = -\frac{1}{\sigma} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial \Pi} \right)_T \quad (73)$$

で定義される  $K$  が轉移の起る  $\sigma$  の値に對し無限大となり同時に潜熱を伴ふ場合を第一次相變化、有限の不連続を示す場合を第二次相變化と定義する。

\*) Brunauer, Emmett の實驗結果では  $N_2$  の吸着熱 ( $E_1 - E_L$ ) は  $840 \pm 70 \text{ cal}$  であつて餘り固體によつて變りはない。  $N_2$  吸着の温度  $-196^\circ\text{C}$  程度として概算すれば  $c \approx 100$  となる。



第 13 圖



第 14 圖

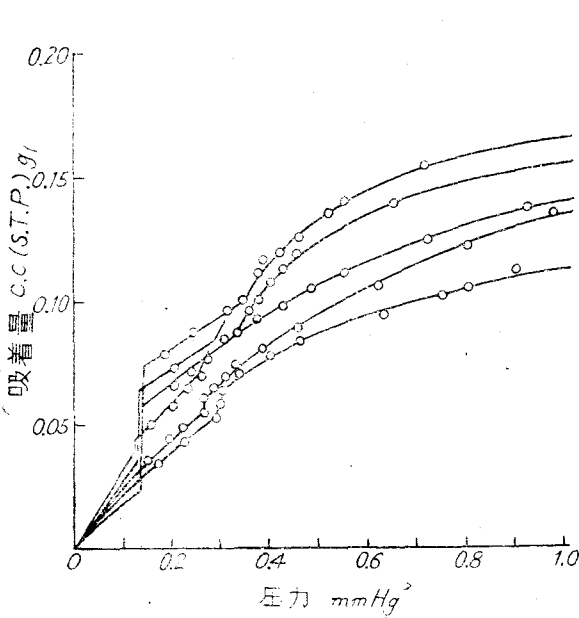
Gibbs, Bingham の關係を用ひて (71) を吸着量  $v$  と氣相の壓力  $p$  との關係に引直せば

$$K \neq -(\nabla \Sigma / RTv^2)(\partial v / \partial \log p)_{T, \Sigma} \quad (72)$$

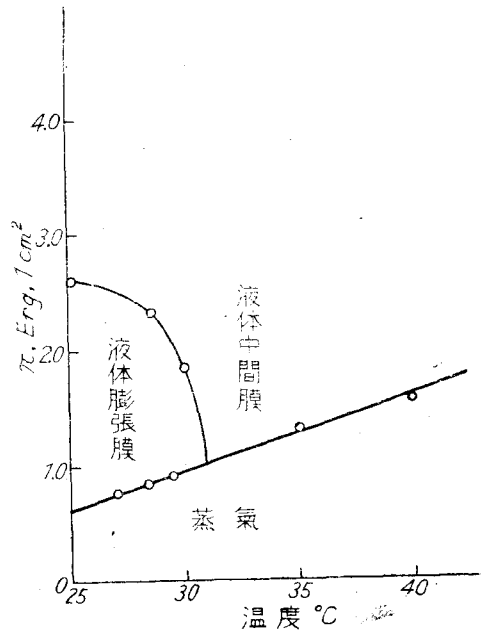
となるから、相變化が起れば等溫線に於ける不連續となつて現はれる筈である。

一例として最も精密に觀測せられた  $Fe_2O_3-n-C_7H_{16}$  系 ( $15^\circ \sim 30^\circ C$ ) の吸着等溫線の低壓部及びそれからの  $\Pi-\sigma$  曲線を第 13, 14 圖に示す。之は第一次相變化型である。石墨- $n-C_7H_{16}$  系では第 15 圖に示す如く第一次相變化型の他に高壓側に第二次相變化型の不連續が見出された。石墨上の  $n-C_7H_{16}$  吸着膜の状態圖を畫くと第 16 圖の如くなる。

第一次相變化の臨界點として決定せられたものを第 5 表に一括する。



第 15 圖



第 16 圖

潜熱  $\Delta H$  は Clausius-Clapeyron

$$d\Pi/dT = \Delta H/T\Delta\sigma \quad (74)$$

式を使用して決定出来るが實測値不充分で大略の値しか分らないが  $Fe_2O_3$  上では  $25^\circ C$  で  $12 \pm 5$  Kcal. 石墨上では  $25^\circ C$  で  $13 \pm 5$  Kcal であつた。

第 5 表  $n$ -ヘプタン吸着膜の臨界點

吸着媒	$\Pi_c$ ダイン/cm	$\sigma_c$ Å <sup>2</sup>	$T_c$ °C
Ag	0.18 ヲリ大	$310 < \sigma_c < 2200$	$15^\circ < T_c < 25^\circ$
$Fe_2O_3$	0.5	900	$29^\circ$
石墨	1.5	400	$31^\circ$

係, 以上の相變化として示されたものが吸着膜に於て如何なる相の間のものであるかに就て, Jura, Harkins

等は第一次相變化は前に述べた如く上下で氣體膜、凝縮膜の状態式が設定しうる事より氣體膜 ←→ 凝縮膜の間の相變化であり、石墨上での第二次相變化は水面上の可溶性単分子膜の第二次相變化との類似性から液體膨脹膜 ←→ 液體中間膜の間の相變化であると結論した。尙、二次元氣體の臨界現象に関する Devonshire<sup>45)</sup> の理論によれば三次元の場合の臨界温度  $T_{c3}$  と二次元の場合のそれ  $T_{c2}$  との比は 0.53<sup>\*)</sup> であるのに對して、 $Fe_2O_3$  上の  $n-C_7H_{16}$  の臨界温度を以つて三次元  $n-C_7H_{16}$  氣體のそれとの比を計算すれば 0.56 となり偶然かもしれないが良く一致する事を注意している。

<sup>38)</sup> Emmett は Jura, Harkins 等の見出した等温線の不連続が相變化である事に異論はないようであるが簡単に氣體膜 ←→ 凝縮膜間の相變化とするのは吟味を要するとしている。Cassel は tightly pack な固體粉體への吸着等温線の不連続が一種の毛管凝縮を假定して説明されている事より Jura, Harkins 等の結論を早計であるとした。この點は特に注意して  $Fe_2O_3$  の場合行はれた。若し毛管凝縮であれば吸着媒試料によつて凝縮する氣體量は恒定でなければならぬ即ち不連続部分の吸着量上限は等しくなければならないが實際は變つている。又特定の温度範圍の吸着等温線にのみ不連続が現はれ且 reproduce する事からも Cassel の謂ふ如き吸着媒試料充填状態に現象を歸する事は出来ない。

<sup>26)</sup> Bangham は、之の現象は木炭- $H_2O$  系 (23.5°C),  $CH_3OH$  系 (0°C) に就て“膨潤効果 (swelling effect)”として 1932 年に報告したものと全く同じであるといつている。又最近にも大體相變化と考へられる吸着等温線の不連続がアルカリ土酸化被覆陰極- $C_2H_4$  系 (-193°C ~ -196°C)<sup>4)</sup> で見出されている。但しこの場合の不連続は相對壓 0.2~0.4 程度の高壓域であつて Jura, Harkins 等は自分達の見出したものと違ふ現象であらうとしている。

偕以上の如く、大體 Jura, Harkins の見出した現象が吸着膜の相變化である事に異論はない處であるが、果して如何なる相間の轉移かは未だ明でない。之の點に關し統計力學的な考察を Hill<sup>20)</sup> は二三試みている。彼の試みの裡注目すべきものは、mobile な第一層の状態式として採つた Van der Waals 式 (39) から期待される相變化即ち二次元氣體の凝縮が略 Jura, Harkins 等に見出された低相對壓附近にある事の證明であらう。(39) を第一層に假定して導かれた多分子層吸着等温式 (43) に於て、 $x \ll 1$  即ち極めて低相對壓域に限定すれば (43) は

$$x = \frac{1}{c} \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta} - \alpha\theta\right) \quad (75)$$

$\alpha$  に適當な値を與へて  $\theta (=v/v_m)$  と  $xc$  との關係を圖示すれば、第 17 圖の如く  $\alpha > 27/4$  の場合同一の  $xc$  に對して 3 ヶの  $\theta$  値を持つ。 $\alpha = 27/4$  で 3 ヶの  $\theta$  値は一致する。之の値 ( $\alpha_c$ ) は臨界温度を決定する  $\alpha_c$  に對應する  $\theta$  値、 $xc$  の値を計算すれば

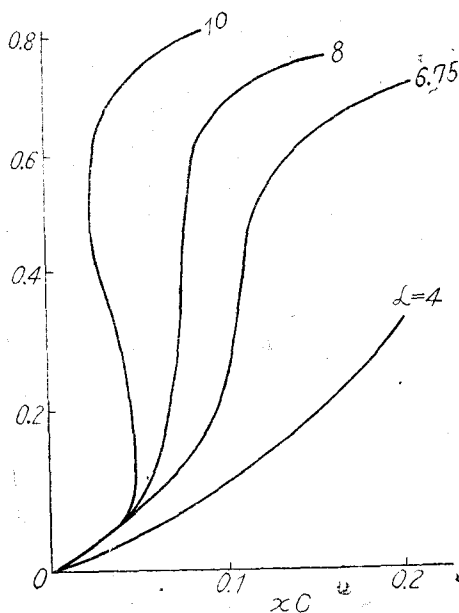
$$\left. \begin{aligned} \alpha_c &= \frac{27}{4} \text{ から } T_c = 8a'/27b'k \\ \theta_c &= 1/3, \quad xc = 0.0869 \end{aligned} \right\} \quad (76)$$

$Ag-n-C_7H_{16}$  系では  $x = 0.00070$  附近であり、 $c$  は大體 100 又はそれ以上であるから  $xc \cong 0.07$  で略一致する。この事から Hill は二次元氣體の凝縮と考へて居り大體 Jura, Harkins 等の見解を支持している。然しながら、最も精密に測定せられた  $Fe_2O_3-n-C_7H_{16}$  系では  $\theta_c \cong 1/15$ <sup>\*)</sup> となつているから (76) の相對壓に

\*) 木原氏 (46) の計算では 0.44 となつている。

球對稱分子と假定する場合でも近似法其他で變つてくるのであるし  $n-C_7H_{16}$  の如き長鎖分子に就て直ちに理論値と比較する事は吟味する必要があると思はれる。

見られる程良くは一致しない。



第 17 圖

其他二次元相の相變化としては、例へば吸着分子間に引力がある localized film の場合は略  $\theta_c \cong 1/2$  附近に同様の相變化が期待される事が <sup>47)</sup> Fowler, <sup>48)</sup> Peierls に依つて示されている。又 mobile film  $\leftrightarrow$  localized film への相變化も考察の対象となり得るであらう。之は Hill も取扱つたが単に一次元調和振動子のと同型の比熱曲線を得たに過ぎないこれは吸着分子の相互作用を入れていない爲で當然の結果である。

一つ注意すべき事は、<sup>49)</sup> Jura, Harkins が注意している様に、今迄の二次元相の取扱ひでは下地相の影響を全く無視しているが、その立場からは  $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$  の臨界點は吸着媒固體を變へても常に同じである筈である。實測では相當大きく臨界點が變化しているし、又石墨上でのみ第二次相變化が起つている故に理論的取扱ひに於て下地相の影響を全然無視してはならないといふ點である。

### 第 III 章 其他の問題

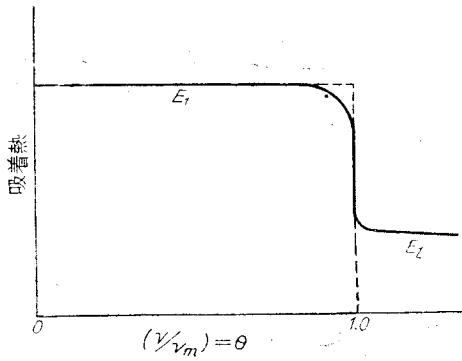
第 II 章まで B.E.T. 理論及び Jura, Harkins の研究を中心に述べた。最後に興味ある研究を簡単に紹介する。

吸着熱と吸着量との關係 B.E.T. 理論によれば、實驗常數 c

$$c = (a_1g/b) \exp(E_1 - E_L)/RT$$

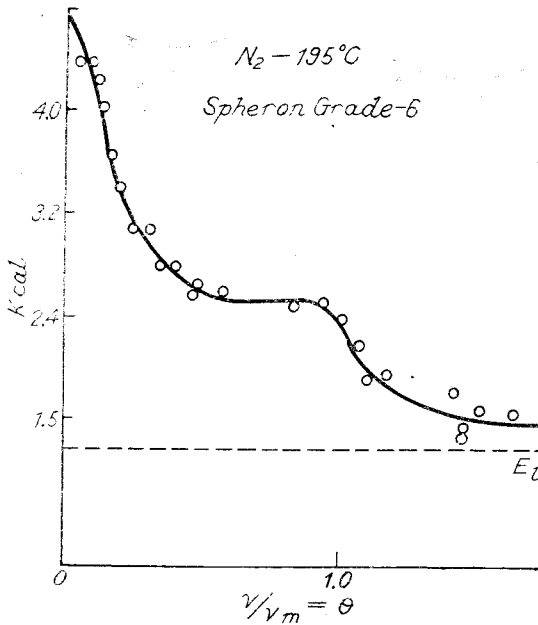
に於て  $(a_1g/b)$  を 1 と假定すれば吸着熱が算出出来る。實測の吸着熱に比して一般に B.E.T. 理論で得られたものは若干小さい。<sup>11)</sup> Cassie によつて  $(a_1g/b)$  が 1/50 程度になると報告された事で Emmett は之れが説明されるものとした。而し、<sup>50)</sup> Hill の概算によれば 1/10~1/5 程度でこの B.E.T. の小吸着熱の原因は他に求められるべきである。

\*)  $\sigma_m = \sum V/v_m N$ ,  $\sigma_c = \sum V/v_c N$  より  $\sigma_m/\sigma_c = v_c/v_m = \theta_c$   
 $\sigma_m = 64 \text{ \AA}^2$ ,  $\sigma_c = 900 \text{ \AA}^2$  であるから  $\theta_c \cong 1/15$ .

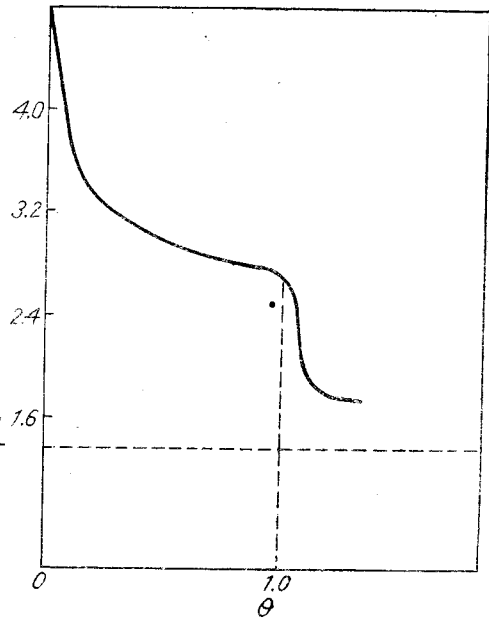


第 18 圖

51) Beebe, Biscoe, Smith, Wendel のカーボン黒 -  $N_2$  系 ( $-195^\circ C$ ) の熱的測定によれば第 19, 20 圖の如くである。B.E.T. 理論では第 18 圖の如き吸着熱曲線となるであらうから  $\theta=1$  以後は大體實驗と一致する。而し  $\theta \cong 0$  附近は非常に高い吸着熱が見出されている。これは Walker 等<sup>8)</sup>によつて示された様に吸着熱を異にする二面より表面が出来ているとすれば理解出来ない事はない。Jura, Harkins<sup>44)</sup> はアナタース -  $H_2O$  系の吸着熱 ( $H_D$ ) を、種々の壓力の水蒸氣と平衡に達せしめたアナタースの浸漬熱 ( $H_{E(S/L)}$ ) を實測し一方吸着量 ( $n'$  モル/g)



第 19 圖



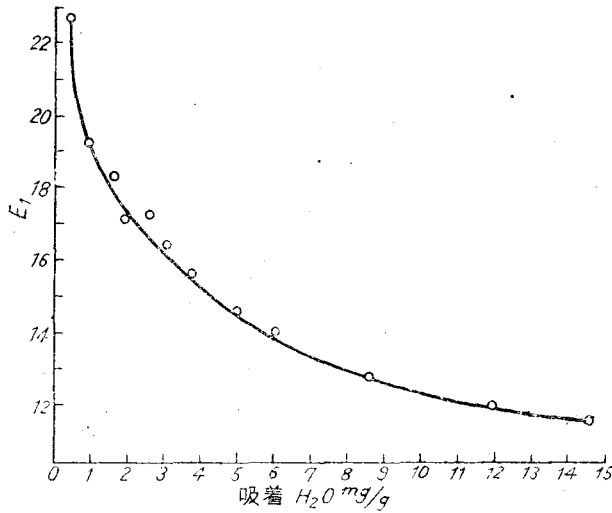
第 20 圖

を夫々知つておいて次式より算出した。

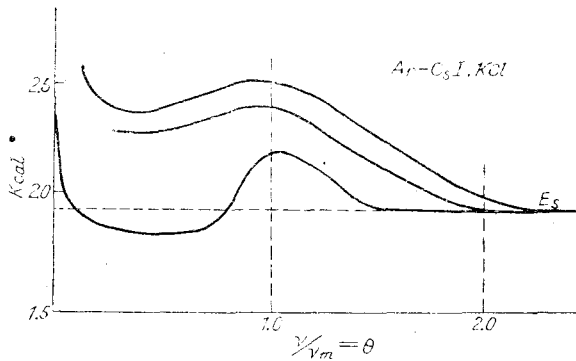
$$H_D = \frac{1}{n'} [H_{E(S/L)} - H_{E(S/L)}] + \lambda \quad (77)$$

$H_{E(S/L)}$  は清淨なアナタース單位質量當りの浸漬熱、 $\lambda$  は水の蒸發熱である。(77) は  $H_2O$  吸着膜が全く液體状態と等しい事を前提として熱力學的考察より導かれる。算出された吸着熱曲線は第 21 圖の如く  $\theta=1$  附近に變化はなく完全に對數的に減少している。

この結果は絶對法に於て問題となつた Duplex Film の假定を用ひて算出されているので更に吟味を要するものと思はれる。勿論前にも指摘しておいたが  $H_2O$  の如き異常に大きな双極能率を有する分子の吸着熱として特別な場合であるかもわからない。第 19, 20 圖に示された Smith 等の吸着熱曲線は、KCl, CsI - Ar 系に就て Lennel<sup>52)</sup> が吸着等溫線に Clausius-clapeyron を適用して算出したものと比較する事は興味がある。第 22 圖で分る様に  $\theta=1$  附近に於て極大を持ち  $\theta$  の大きい處で固體 Ar の昇華熱  $H_s$  に漸近している。物



第 21 圖



第 22 圖

\*) 理吸着に於て吸着熱曲線に極大極小が生ずる場合は他にも見出されて居る。吸着理論の檢證としては吸着熱曲線を比較する事が最も良いのであるから幸ひ熱量計の改良も爲され又吸着技術も格段に進歩した現在吸着熱曲線の實測が廣汎に行はれる事が希ましい。

物理吸着に於ては、吸着熱の絶對値の理論的計算が二三試みられていたが、主として KCl 等のイオン結晶に就てであつて金屬に就ては Lennard-Jones<sup>53)</sup> の簡単な理論しか無かつた。最近 Bardeen, Margenau, Teller 等の著名な理論物理學者の手に依つて之の方面が開拓され相當の成果が齎らされている。金屬への吸着熱の理論的計算に關する戦前迄の研究は小谷教授の論述 (E) を参照されたい。

表面積決定法 B.E.T. 法, Jura, Harkins 法以外に表面積決定の試みが爲されている。Smith Fuzek<sup>54)</sup> は専ら液相反應の觸媒として使用されるラネーニッケルとアダムスの白金觸媒の表面積を次の如き方法で決定した。炭素數 10~22 の n-有機酸を各種溶媒に溶解し、その溶液中に觸媒を浸漬放置し後乾燥秤量して吸着

\*) 木炭 -CS<sub>2</sub> 系の高壓域 (C)  
 活性炭, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 系の高壓域 (D)

量を測り、吸着せる有機酸分子は水面上の単分子膜に於けると同じ方位配列を持ち觸媒表面を覆つていると假定して吸着量より算出する。根據は餘り確實でないが、吸着せる有機酸分子が単分子膜に於けると同様な排列をなす事は大體認められている。又 *B.E.T.* 法で出した表面積と一致する事及び  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  アセトンの各溶媒について數%以内で一致した値が得られる事等より大體の表面積決定法として特に液相に用ひるラネーニッケル觸媒に對するものとして有用性を持つものであらう。

東大の水島正喬<sup>55)</sup>氏は吸着等温線と接觸角とより表面積を算出する方法を提案している。原理的には興味のある方法と思はれるが、通常吸着實驗の對象となる粉體狀固體は接觸角測定値を缺き、接觸角測定可能な平滑表面は吸着量小で吸着實驗を實施し難いといふ困難が現在ある爲に實用性に乏しいのではないかと思はれる。

## 結 語

觸媒作用の研究は觸媒表面自體の物理的化學的研究を疎外しては進展しない。その意味に於て第一歩とも謂ふべき表面積決定の基礎的研究が物理吸着現象研究の中心題目となつて居る事は欣快に堪へない。更に精細化された吸着實驗技術を驅使しての吸着熱其他の有用データが豊富に集積され、それに依つて吸着膜の本性が分子論的に完全に闡明される日の近からん事を祈る。

淺學の爲、或は原著の意を誤まり、或は取材に不適當なもののある事と思ふ。御叱正を仰いで後日訂正補足したいと願つている。幸ひ穴埋めのな役割の幾分でも果し得たならば望外の欣びである。

終りにいろいろ討論して頂いた管教授に厚くお禮申上げる。

## 文 献

成書及び總説 (一應引用しなかつたもので重要なものは含めた。)

- (A) Fowler-Guggenheim: *Statistical Thermodynamics* (1939) Cambridge Chap. X: Surface Layers
- (B) Adam: *The Physics and Chemistry of Surface* (1938), Oxford.
- (C) 堀場信吉: 觸媒作用の理論 (昭和 13 年) 修教社
- (D) 永廻 登: 吸着と収着, 化學實驗學第 1 部第 4 卷, 物理化學 III (昭和 15 年) 河出書房
- (E) 小谷正雄: 量子化學理論, 量子物理學の進歩第 1 輯 (昭和 19 年) 共立社
- (F) The Adsorption of Gases by Solids. A General Discussion. *Trans. Farad. Soc.* 28(1932) 129—447.
- (G) 森田徳義: 固體觸媒 (昭和 21 年) 共立社
- (1) Langmuir: *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918), 1361
- (2) Brunauer, Emmett, Teller: *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938), 309
- (3) Livingston: *J. Am. Chem. Soc.* 66 (1944), 569
- (4) Wooten, Brown: *J. Am. Chem. Soc.* 65 (1943), 113
- (5) Beebe, Beekwith, Honig: *J. Am. Chem. Soc.* 67 (1945) 1554
- (6) Ries, Marvin, Johnson, Meller: *J. Chem. Phys.* 14 (1946) 465
- (7) Pickert: *J. Am. Chem. Soc.* 67 (1945) 1958
- (8) Anderson: *ibid.* 68 (1946), 686
- (9) Walker, Zettlemyer: *J. Phys.-Colloid. Chem.* 52 (1948), 47
- (10) Zettlemyer, Walker: *ibid.* 52 (1948), 58
- (11) Cassie: *Trans. Farad. Soc.* 41 (1945), 550
- (12) Hill: *J. Chem. Phys.* 14 (1946), 263
- (13) Dole: *ibid.* 16 (1948), 25
- (14) 佐野, 宮原, 榊, 鐸木: 日化第一年会 (昭和 23 年 4 月, 東京講演)
- (15) Fowler: *Proc. Camb. Phil. Soc.* 31 (1935), 260

- (16) Hill: J. Chem. Phys. 14 (1946), 268  
(17) Hill: J. Chem. Phys. 15 (1947), 768  
(18) Volmer, Esterman: Z. Physik. 7 (1921) 1, 13  
(19) Orr: Trans. Farad. Soc. 35 (1939), 1247  
(20) Hill: J. Chem. Phys. 14 (1946), 441  
(21) Jura, Harkins: J. Chem. Phys. 11 (1943), 430  
    J. Am. Chem. Soc. 66 (1944), 1362  
(22) Harkins, Gans: J. Am. Chem. Soc. 53 (1931), 2804  
(23) Harkins, Dahlstrom: Ind. Eng. Chem. 22 (1930), 897  
(24) Boyd, Harkins: J. Am. Chem. Soc. 64 (1942), 1190  
(25) Cassel: J. Chem. Phys. 13 (1945), 249  
(26) Cassel: J. Chem. Phys. 14 (1946), 217  
(27) Bangham: J. Chem. Phys. 14 (1946), 217  
(28) Bangham: J. Chem. Phys. 14 (1946), 352  
(29) Bangham, Fakhoury, Mohamed: Proc. Roy. Soc. **A138** (1932), 162  
(30) Bangham, Fakhoury, Mohamed: Proc. Roy. Soc. **A147** (1934), 152  
(31) Bangham: Proc. Roy. Soc. **A147** (1934), 176  
(32) Frunkin: Acta. Phys. U.S.S.R. 9 (1938), 313  
(33) Jura, Harkins: J. Am. Chem. Soc. 66 (1944), 919  
(34) Bangham: Trans. Farad. Soc. 33 (1937), 805  
(35) Jura, Harkins: J. Am. Chem. Soc. 66 (1944), 1356  
(36) Boyd, Livingston: J. Am. Chem. Soc. 64 (1942), 2383  
(37) Jura, Harkins: J. Chem. Phys. 11 (1943), 430  
    : Phys. Rev. 65 (1944), 66  
    : J. Am. Chem. Soc. 66 (1944), 1366  
(38) Emmett: J. Chem. Soc. 68 (1946), 1784  
(39) Livingston: J. Chem. Phys. 15 (1947), 617  
(40) Brunbauer, Emmett: J. Am. Chem. Soc. 59 (1937), 1553, 2682  
(41) Jura, Harkins, Loeser, Basford: J. Chem. Phys. 13 (1945) 535  
(42) Jura, Harkins, Loeser, Basford: J. Chem. Phys. 14 (1946), 117  
(43) Jura, Harkins, Loeser: J. Chem. Phys. 14 (1946), 344  
(44) Dervichian: J. Chem. Phys. 7 (1939), 932  
(45) Devonshire: Proc. Roy. Soc. **A163** (1937), 132  
(46) 木原太郎: 數物會誌 17 (昭和 18 年), 11  
(47) Fowler: Proc. Camb. Phil. Soc. 32 (1936) 144  
(48) Peierls: Proc. Camb. Phil. Soc. 32 (1936 & 471)  
(49) Jura, Harkins: Phys. Rev. 67 (1945), 61  
(50) Hill: J. Chem. Phys. 16 (1948), 181  
(51) Beebe, Biscoe, Smith, Wendell: J. Am. Chem. Soc. 69 (1947), 95  
(52) Lennel: Z. phys. Chem. **B23** (1933), 379  
(53) Lennard-Jones: Trans. Farad. Soc. 28 (1932), 334  
(54) Smith, Fuzek: J. Am. Chem. Soc. 69 (1946), 229  
(55) 水島正喬: 物性論研究 12 (昭和 23 年 9 月), 44