

放射性元素を指示薬とする吸着の研究

今井・秀一

緒言

溶液と接觸してゐる金屬或は結晶表面の變化を調べる一方法として最近放射性同位元素を用ひて、Hahn, Imre, Erbacher 等が研究結果を發表してゐる。更に又 Hahn は結晶表面の構造や水化物の脱水其の他の性質を所謂放射法“Emaniermethode”によつて興味ある報告をしてゐるが、茲では吸着に關した報告のみを二三述べようと思ふ。

結晶の成長

Volmer, Kossel, Stranski 等の結晶の成長に關する説に依ると、溶液と接觸して居る結晶の表面積或は質量の變化には次の二通りある。即ち (1) 格子面に原子が凝着し、或は完全な格子表面が一部溶解するために二元核が生成する、(2) 二元核の界面に原子が附着(吸着)するために、二元核が完全格子面に添加する。或は反對に、その界面を構成する原子が分離するために、かゝる二元核が失くなる。

さて、彼等の説に従ふと、(1) は溶液が過飽和の場合にのみ起り得るのであるが、(2) は過飽和の場合でなくとも起る。例へば細かく散亂した沈澱、コロイド、或は新しく作つた顯微鏡的結晶粉末等は其の飽和溶液と暫らく振ると、その構造に變化を生ずる事は周知の事實であるが、この“熟成”によつて結晶は次第に大きくなり、更に結晶格子は一層規則正しくなる。これは結晶表面の活性點に依るもので、この活性點で個々の原子が吸着されて結晶表面が成長するものと考へられる。

溶液と固體(結晶の上部原子層)間の原子の交換に關して Paneth¹⁾ は組織的に研究してゐる。更に Kolthoff, Hevesy に續いて Imre²⁾ は放射法に依り結晶表面の活性點の數を決定せんとして結晶を構成するイオンの結合速度を測つた。

吸着による活性點の數の決定

この目的は Langmuir の等溫式即ち、 $c/a = 1/z \cdot c + b$ (c は吸着平衡に於ける吸着物質の濃度、 a は吸着量、 b は常數)なる式に基いて、表面の活性點の數 z を定める事にある。

實驗の一例として沃化鉛を挙げると、先づ 50 gm. の PbI を、既に PbI を飽和した硝酸鉛の溶液と共に半時間程よく攪拌し、濾過し、濾液を沃度滴定法により分析するのである。

實驗結果は第一表で示す。

これから見ると吸着は正確に現はれず、只 1% を越える吸着は起らないと云ひ得るだけである。

PbSO₄ — Pb(NO₃)₂, PbCrO₄ — Pb

第一表 沃化鉛による硝酸鉛の吸着(零度に於ける)

Pb(NO ₃) ₂ の濃度 gm. mols/L. $\times 10^{-3}$	飽和溶液中の Pb ⁺⁺ の濃度 gm.mol/L.		吸着後の Pb (NO ₃) ₂ の濃度 gm.mols/L. $\times 10^{-3}$	吸着 百分率
	吸着前 $\times 10^{-3}$	吸着後 $\times 10^{-3}$		
1	1.654	1.649	0.995	+0.5
1	1.655	1.652	0.997	+0.3
1	1.660	1.670	1.010	-1.0
1	1.675	1.668	0.993	+0.7
2	2.564	2.548	1.982	+1.0
2	2.520	2.543	2.023	-1.2
2	2.417	2.420	2.003	-0.2
2	2.545	2.540	1.995	+0.3
3	3.478	3.475	2.997	+0.1
3	3.480	3.480	3.000	0.0
3	3.450	3.440	2.990	+0.3
3	3.450	3.430	3.010	-0.3

(NO₃)₂ 等の場合では Pb²⁺ イオン濃度が弱すぎて沃度滴定法を用ひずに, Lange 或ひは Roth の比色計を用ひねばならない. PbCrO₄—Pb(NO₃)₂ の場合は濃度の大小によつて活性點の値が異なる. 併し乍ら之を要するに, 單なる濃度の變化の測定からは活性點の數が明瞭に求められない.

放射能を用いた Pb²⁺ イオンの結合速度測定の実例

鉛同位元素の ThB は最も都合のよい放射體である. Imre²⁾ は之を用ひて Pb²⁺ の吸着を研究した. 試料溶液を充分攪拌して後 ThB を混合する. ThB の溶液は “radiocolloids³⁾” の生成を防ぐために弱酸性 (2×10⁻³ N—HNO₃) にして置く.

實驗結果は第二表で示す.

金屬表面に於ける金屬イオンの

第一次、第二次吸着

金屬表面に於ける金屬イオンの吸着に關して放射性元素を指示薬として, Erbacher⁴⁾ が研究を行つてゐる. 之に依ると溶液中の金屬原子と貴金屬イオンとの間の交換から金屬の絶對表面積が求められ, 又金屬と卑金屬イオン間に生ずるイオン當量吸着にも絶對値がある. 先づ第一に金屬正イオンが吸着され, それから當量の負イオンが吸着する. 所が鹽酸々性溶液に於ける鹽化鉛の如く, 金屬が全部負錯イオンになつて正イオンとしては水素イオンのみが存在する様な場合には, 第一次吸着に續いて金屬イオンの第二次吸着が認められる. 即ち先づ水素イオンが初めに吸着されて, それから當量の負イオン, 負の金屬錯イオンを吸着する.

金屬表面に於ける金屬イオンの吸着に關しては, これまでに Euler⁵⁾ が研究して居つて, これによると表面積のわかつた金の板が稀薄硝酸銀の溶液と接觸した時の溶液の濃度の變化を調べて, 溶液中の銀の濃度を増加して行くと吸着された銀の量は次第に或る一定の極限值に達し, 0°C から 50°C迄の間は吸着量は温度に無關係であると云つてゐる. 所が Erbacher により金屬の絶對表面積が決定せられ, 又吸着の絶對値も決定し, 吸着量の極大値と金屬の絶對表面積との關係を明らかにする事が出來た. その實驗では金屬に於ける鹽化鉛の吸着について溶液及び之と接觸する金屬表面との間の Pb の分布について考察が行れた.

金屬表面に吸着されるイオンの量は非常に少いから, 放射性同位元素 ThB を鉛と混じて用ひる. 先づ金屬表面を金剛砂で磨き, これを ThB を含んだ溶液に浸け, 約90分間攪拌し, よく乾かし表面の吸着量を Electro-scope で測定する. 普通この溶液は約0.1 N 鹽酸々性である. もし水或は弱酸を用ひると吸着量の非常に少い鉛が埃とかガラス壁に附く恐れがある.

實驗結果は吸着等溫式

$$a = q \cdot c^{\frac{1}{n}}$$

に依つて表はされた. 茲に a は 1cm² 絶對表面積上に吸着した量, c は吸着後の溶液に於ける溶けた金屬の平衡濃度, $\frac{1}{n}$ は常數である. 以下 Erbacher の研究結果の詳細を述べる.

第二表
鉛鹽類の表面への ThB の結合
(I) 沃化鉛

t	x	t	x
0.05	0.151	0.80	0.276
0.15	0.197	1.40	0.316
0.25	0.212	3.00	0.352
0.35	0.210	5.60	0.364
0.50	0.248		

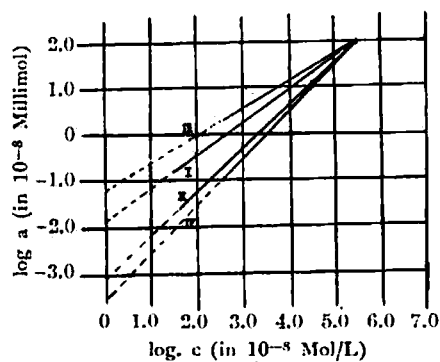
(II) クロム酸鉛

t	x	t	x
0.02	0.516	0.60	0.828
0.05	0.692	1.00	0.864
0.15	0.747	2.00	0.883
2.25	0.772	10.00	0.887
0.40	0.796		

(茲に t は時間, x は時間 t と共に溶液から結晶表面に移つた ThB の割合)

鹽化鉛溶液に於ける吸着

吸着の様子を調べるために、溶液内の化合或ひはイオン状態を観察すると、先づ0.1N 鹽化酸性の鹽化鉛溶液では、水素イオンと鹽素イオンは0.1mol で、 Pb^{++} イオンは約 3×10^{-4} mol, $[PbCl_4]^{--}$ イオンは 3×10^{-3} mol ある。即ち換言すれば Pb^{++} イオンの濃度を1とすると約9倍の $[PbCl_4]^{--}$ があり、又少くとも300倍の水素イオン及び鹽素イオンが溶液中に存在する事になり、常に Pb^{++} イオンに對して非常に過剰の水素、鹽素イオンがあるわけであるが、是等の金屬表面へのイオン吸着はどんな方法で行はれてゐるかを考へると、溶けてゐる Pb^{++} イオン或は約9倍もある $[PbCl_4]^{--}$ イオンが第一に吸着されると見る場合と、かなり過剰にある水素イオン(或は鹽素イオン)が第一に吸着されて、それから第二次的に $[PbCl_4]^{--}$ (或は Pb^{++}) イオンが吸着されると見る二通りがある。之を決定するために、溶けた Pb の量が全部 $[PbCl_4]^{--}$ の形で存在する場合と、水素イオンの濃度が非常に増大されてゐる場合の吸着量を比較してみると、この吸着系に無關係に、又溶液に溶け込んでゐる鉛の量とは無關係に一定量が吸着される。



第 1 圖

- I 0.1N-HCl 溶液に於ける銀表面への鉛の吸着(20°C)
 II 0.1N-HCl 溶液に於ける銀表面への鉛の吸着(79°C)
 III 0.1N-HCl 溶液に於けるニツケル表面への鉛の吸着(79°C)
 IV 水素氣流中の 12% HCl 溶液に於ける銀表面への鉛の吸着(20°C)

1cm²
絶體
表面
積に
就い
て

第一圖に於いて吸着系IVは他のI, II, IIIに對して約35倍の水素イオンを持つてゐる。従つてI, II, III系に於て、第一次的吸着の水素イオンにより $[PbCl_4]^{--}$ が第二次的に起るものとすれば、IVではこれよりもつと多量の鉛を吸着しなければならない筈であるのに實驗結果では全く反對で、溶けてゐる鉛の量に無關係である。これから考へると、I, II, III系では溶液中の Pb^{++} イオンの第一次吸着に歸すべきであり、水素イオンの吸着は考へに入れてゐないが、第IV系では第一に吸着する水素イオンが常に當量の負イオンを取り、従つて金屬錯イオンが吸着されると考へてゐる。

活性點の吸着力

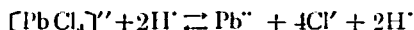
上述して來たのは銀、ニツケル表面に於ける吸着についてであつたが、所謂著しい活性點を持つてゐる貴金屬例へば白金板上に吸着を起さしめた場合、

第三表 12% HCl 溶液に於ける
白金表面への鉛の吸着

白金表面の種類	溶液中の鉛 mg	吸着量 %
Wiener Kalk で磨いた場合	1.00×10^{-3}	0.903
	1.00×10^{-2}	0.241
	1.00×10^{-1}	0.0809
	1.00	0.0444
金剛砂で磨いた場合	1.00×10^{-3}	21.3
	1.00×10^{-2}	62.8
	1.00×10^{-1}	0.559
	1.00	0.101

強鹽酸々性溶液に於いて鉛の吸着が定性的或は定量的に進むかどうかを見るには、白金表面の活性點の吸着力が問題になつて来る。之について Erbacher は Wiener Kalk で磨いた場合と、金剛砂で磨いた白金面の吸着の様子を比較してゐる⁹⁾。實驗結果は第三表に示されてゐるが、これより見ても、吸着した鉛の量は Kalk で磨いた場合には 0.04~0.9% 増加し、金剛砂で磨いた場合には 0.1~21% 迄増加する。之は上述の如き溶けた量とは無關係に吸着する場合と異なり、とけた

鉛の量が増加すると吸着量が著しく減少して来る。従つて銀=ツケル等の場合と違ひ白金には新しい種類の吸着力をもつ事になる。即ち銀、=ツケル表面に於いて錯イオンの第二次吸着が起る所で尚その金属の正イオンの第一次吸着を起さしめる吸着力があつて、この吸着力のために溶液内の



なる平衡が右に進むものと考へられる。

金属の絶対表面積を求むるには、遊離した原子が互に球状をなして一原子層で存在してゐると假定して計算してゐる⁷⁾。今一つの原子によつて被はれる面積を F とすれば

$$F = 6r^2 \tan \frac{180^\circ}{6} = r^2 \cdot 3.464$$

なる等邊六角形に等しい面積を持つ。(茲に r は原子の半径を表はす。) この値に原子の数を掛けると絶対表面積を得。

之から計算すると、金剛砂で磨いた=ツケル、金、銀では金剛砂の粒子の大きさに殆んど無關係に 1.377 cm^2 の表面では 3.48 cm^2 の絶対表面積即ち、測つた面積の2.526倍を示し、Wiener Kalk で磨いた場合には 2.365 cm^2 の絶対表面積即ち、1.718倍を示す。

更に又白金表面の絶対活性表面積を測る事が出来る。それにはこの表面に水素を通すると、水素は白金の活性點に電氣化學的に作用して所謂“metallic hydrogen”となり、その活性點で水素原子との交換により白金のイオンが遊離されるから、上述の絶対表面積を決定したと全く同様にして絶対活性表面積が求められる。

Erbacher によれば、Kalk で磨いた白金表面では、絶対表面積の41.8%、金剛砂で磨いた場合には87.3%が活性であるから結局次の如くなる。

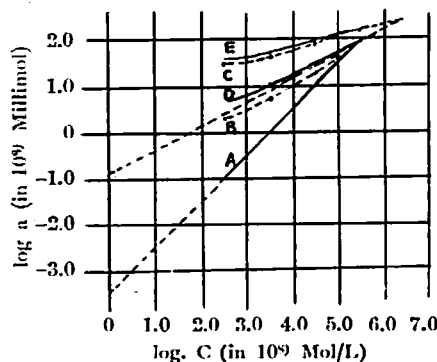
Kalk で磨いた場合 1.377 cm^2 の表面積に對し、

2.365 cm^2	絶対表面積
0.991 cm^2	絶対活性表面積
1.374 cm^2	絶対非活性表面積

金剛砂で磨いた場合

3.480 cm^2	絶対表面積
3.038 cm^2	絶対活性表面積
0.442 cm^2	絶対非活性表面積

以上の事から 1 cm^2 絶対活性表面に吸着する鉛の量を知り得る。即ち第二圖の曲線 D, E にて示される。曲線 D, E は水平の方向に曲つてゐるが之は溶液内のイオンの量が減するに従ひ吸着力が増大する事を示してゐる。この二つの曲線は 1 cm^2 絶対活性表面に吸着する鉛の量を示したものであるから互ひに一致しなければならぬ筈である。所がこの圖の如く Kalk で磨いた場合と金剛砂で磨いた場合とで差を生ずるのは、何かの原因により吸着力が變化したためであると考へられる。即ち、金剛砂で磨いた表



第 2 圖

- | | | |
|---|--------------------------|--|
| A | 銀表面への鉛の吸着
(金剛砂で磨く) | } 1 cm^2 絶対
表面積に
就いて |
| B | 白金表面への鉛の吸着
(Kalk で磨く) | |
| C | 白金表面への鉛の吸着
(金剛砂) | |
| D | 白金表面への鉛の吸着
(Kalk) | } 1 cm^2 絶対
活性表面
積に就い
て |
| E | 白金表面への鉛の吸着
(金剛砂) | |

12%-HCl 溶液、水素氣流中で 20°C で實驗

面では殆んど全表面に多くの活性點が互ひに接觸して存在してゐるが、Kalk で磨いた表面はさうでない。従つて後者の場合では、あるイオン濃度に於て活性點が吸着イオンにより全部覆はれてしまふから、互に近接せる活性點によつて起る吸着力の増加はこの濃度では最早現れて來ない。所が前者の場合では全表面の約90%が活性であるからイオン濃度がもつと大きくても尙吸着力の増加が現はれて來る。

結局絶対活性表面が吸着した鉛で飽和した時になつてこの二つの曲線 D と E とは一致するのであると説明してゐる。

“放射法”に依る吸着の研究

放射性トリウムはその崩壊生成物として中間體 ThX となる際瓦斯狀のトリウム・エマナチオンを生ずるが、之は放射性反衝及び擴散によつて瓦斯として放出される事は周知の事實である。従つて、エマナチオン放出の強さは表面の構成狀態、粒子の大きさ、或は結晶格子の完成度、及び廣い意味に於ける第二次構造¹⁰⁾に依つて表はされる一つの函數であると考へられる。この性質を利用して結晶表面の狀態を調べる爲めに“放射法”が用ひられた。

即ち今或る試料の表面に瓦斯を通して、この流れによつて、放出されたエマナチオンが Electroscope の所まで運ばれ、そこでエマナチオンのイオン化作用を測定する。従つてその試料が何か或る構造上の變化例へば崩壊による内部表面の擴大とか、粒子の大きさの變化を受ける時は、エマナチオンの放出の強さが著しく變り、之を觀測する事が出来る。

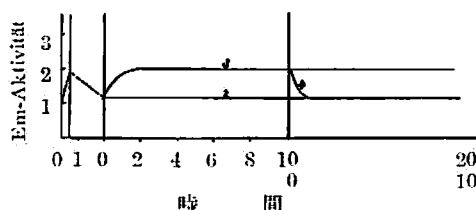
エマナチオンを運ぶ瓦斯は普通空氣が窒素の氣流が用ひられてゐる、流速は人體1時間約16立である。

Mumbrauer はこの方法によつてベリリウム及び鐵の酸化物に於ける水、炭酸瓦斯の吸着について報告してゐる¹¹⁾。

水及び炭酸瓦斯の吸着は可逆的であり、水の吸着はエマナチオンの強さを増加するに對して、炭酸瓦斯ではその強さを減少してゐる。之は吸着によつて生ずる第二次構造の變化であると説明してゐる。

即ち、水の吸着では第二次構造が膨張し、炭酸瓦斯の場合には、多分鹽基性の炭酸鹽が粒子表面に生成するために粒子が變形したものと考へられる。

實驗は $\alpha\text{-FeOOH}$ (13.3%の水を含む)を用ひ、 209°C で行つてゐる。(第三圖)初めの半時



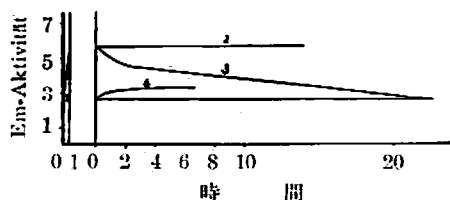
第3圖 $\alpha\text{-FeOOH}-\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (209°C)

間は結晶内の水が失はれ、この水酸化物の格子が壊れて新しい酸化物の相が出来るために放射能増大す。その後長時間熱處理を受けると曲線(2)の如く定常狀態になる。

今この上に常溫で飽和水蒸氣を含んだ窒素瓦斯を送ると再び放射能は急に増大し、約二時間後になつて定常狀態になる(曲線3)。更に常溫で

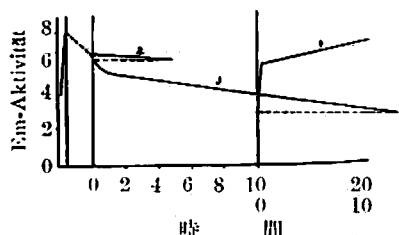
乾燥した窒素瓦斯を送ると一時間足らずで元の値に戻る(曲線4)。かくの如く濕つた瓦斯から水を取り、乾いた瓦斯により吸収しただけ全部放してしまふ事、水の吸収放出のために放射能が増減する事を考へると、この酸化物への水の吸着は單なる酸化物表面への附着に過ぎない事は明らかである。

次に鐵よりもつと活性化されたベリリウムの酸化物についても同様の結果を示す。第四圖

第4圖 $\alpha\text{-Be}(\text{OH})_2\text{-BeO}$ (202°C)

は炭酸瓦斯の吸着の状態を示したものであるが、曲線(2)は $\text{Be}(\text{OH})_2$ の脱水後の定常状態を示し、乾いた窒素に炭酸瓦斯を混ぜて送ると放射能は急に減ず(曲線3)。更に又窒素を通すると徐々に増大する(曲線4)。

更に炭酸瓦斯と同時に水を作作用せしめると、前者による放射能の減少は認められず、その減少は水による放射能の増加によつて殆んど瞬間的に消されて第五圖の如き状態になる。即ち曲線(3)は炭酸瓦斯による放射能の減少を示す。今

第5圖 $\alpha\text{-Be}(\text{OH})_2\text{-BeO}$ (207°C)

CO_2 を含んだ窒素が水によつて導入されると急に放射能を増す(曲線4)。即ち水の影響は炭酸瓦斯よりも非常に大きい事がわかる。

以上の如く“Emaniermethode”では試料の第二次構造が大きい影響を有してゐるが更に Fricke 及び Glemser¹²⁾ は試料を柔かく詰めた時と固く抑へた時の放射能の強さを比較して、後者は前者の場合より放射

能が減少する事を見出してゐる。

以上甚だ簡単に放射性元素を指示薬とする吸着に就いての實驗例を示したに過ぎないが之は比較的最近の研究であつて、吸着の機構に關しては將來を俟たねばならない。

文 獻

- | | |
|---|---|
| 1) Paneth, <i>Z. Electrochem.</i> , 28 , 113(1922). | (1933). |
| 2) Imre, <i>Trans. Farad. Soc.</i> , 33 , 571 (1937). | 8) Erbacher, <i>Z. physik. Chem.</i> , [A], 181 , 150 |
| 3) Hahn. u. Imre, <i>Z. physik. Chem.</i> , [A], 144 , 173 (1929). | 9) Mumbrauer, <i>Z. physik. Chem.</i> , [A], 172 , 65 (1935). |
| 4) Erbacher, <i>Z. physik. Chem.</i> [A], 182 , 243 (1938). | 10) Fricke. u. Mumbrauer, <i>Naturwiss.</i> , 25 , 89(1937). |
| 5) Euler, <i>Z. Electrochem.</i> , 28 , 446 (1922). | 11) Mumbrauer, <i>Z. physik. Chem.</i> , [B], 36 , 20 (1937). |
| 6) Erbacher, <i>Z. physik. Chem.</i> , [A], 182 , 256 (1938). | 12) Fricke, u. Glemser, <i>Z. physik. Chem.</i> , [B], 39 , 27 (1937). |
| 7) Erbacher, <i>Z. physik. Chem.</i> , [A], 193 , 198 | |