

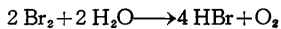
液相における臭素の吸着

Adsorption of Bromine in Liquid Phase by Activated Carbon.

福田義民・河添邦太郎・岡戸明雄

1. は し が き

臭素水溶液の活性炭による吸着の場合注目すべきことは、水溶液中の遊離の Br_2 が活性炭と接触することにより臭素イオンに還元される点である。すなわち水溶液中においては、 Br_2 の吸着と同時に Br_2 の Br^- への還元反応が進行する。この方面の研究は Kolthoff¹⁾ 等によって始められ、臭素水が活性炭の存在下で分解するという Freundlich の研究に着目して、その主反応は次式によると結論している。



一方 Watson と Parkinson²⁾ らはカーボンブラックを吸着剤とし臭素—臭化カリ水溶液で吸着および脱着の平衡曲線を求め、可逆的吸着において大きなヒステレシスが存在すること、吸着において臭素イオンの増加により溶液が強い酸性を示すことなどから、カーボンブラックの粒子表面に存在する水素により Br_2 の還元反応が生じるものと推論し、また炭素に対する臭素の付加反応および Br_2 の加水分解反応等について考察している。

筆者らは活性炭による臭素の吸着等温線および Br_2 のイオン化について二三の結果を得たので、ここにその概略を報告する。

2. 実験および考察

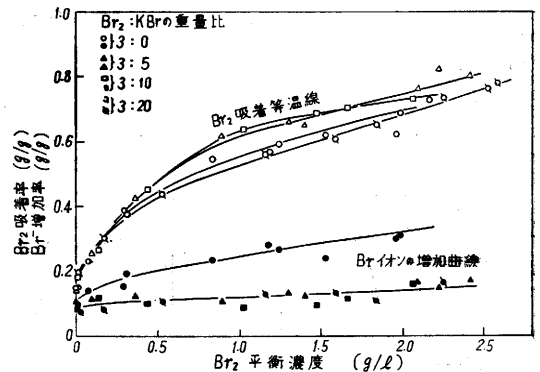
1) 吸着量の測定 活性炭は市販溶液用破碎活性炭をさらに粉碎し、100~150 メッシュの範囲のものを 150°C で約 48 時間乾燥して使用した。100 cc の三角共栓付フラスコに活性炭の一定重量を精秤し、 Br_2 —KBr 水溶液 100 cc を加え(栓の摺合せ部にはシリコングリスを塗り Br_2 の揮発を防いだ)密栓して恒温浴槽付マグネチックスターにより一定時間攪拌した後、活性炭と溶液を分離し、水溶液の Br_2 および Br^- 濃度を測定し吸着量を算出した。その際、汎用アダプタを備えたピペットにより液を採取し、この液を KI 水溶液中に入れ遊離した I_2 をチオ硫酸ソーダにて滴定して Br_2 濃度を求め、また同様にピペッティングした液を加熱し Br_2 を追い出した後、硝酸銀規定液にて滴定し Br^- 濃度を求めた。吸着量の算出には、原液および平衡時における Br_2 量の差から、 Br_2 が活性炭によって還元されて Br^- の増加となってあらわれた分を減じて吸着量とした。

2) 吸着量および Br^- 増加量に対する KBr の影響

第 1 図に KBr の濃度を変えた場合の吸着平衡曲線および、その状態における活性炭単位重量当たりの臭素イ

オン増加を示した。実験に使用した溶液の組成は 1 l 中 Br_2 3g に対し KBr が 0, 5, 10, 20 g である。その際の攪拌時間として、1 時間をとっているが、吸着速度およびイオン化の速度が吸着条件によって異なるために、便宜的に定めたものである。

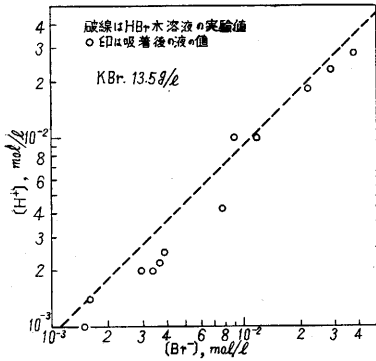
臭素の水に対する溶解度は 0~65°C の範囲では約 34 g/l であるが、水溶液中の Br_2 の蒸気圧は非常に高く 20°C で約 200 mmHg であり、臭素水では蒸発による損失を補正する必要があった。臭化カリ溶液中の Br_2 は、過臭素化合物を形成し蒸気圧が著しく低下するので、蒸発による損失は実験誤差範囲内である。KBr の存在に



第 1 図 Br_2 吸着等温線および Br^- イオンの増加曲線 (20°C)

においては、 Br^- 増加はほぼ同一であるが、 Br_2 吸着量は KBr の量の影響を受けている。それに比して臭素水の場合には Br^- 増加は約 2 倍量であり、そのために吸着量は逆に低くあらわれる結果となっている。第 3 図以下の KBr と Br_2 の割合は原液組成を表わす。

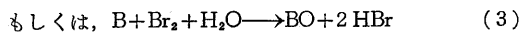
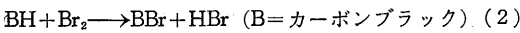
3) 増加臭素イオンについて 吸着平衡後の液の臭素イオン増加は硝酸銀滴定によって求めているが、この方法では必ずしも Br^- であるか BrO^- であるか明らかでない。しかしながら BrO^- は速やかに分解し Br^- になるので、 Br^- を滴定によって求めていると考えてよい。またこの吸着後の液は、強い酸性を示し、その pH を pH メータにより測定して水素イオン濃度を算出すると、 Br^- の増加量と水素イオン濃度の間には第 2 図のようにほぼ直線関係があることがわかった。また第 2 図の破線は別に実験的に求めた HBr 水の濃度と水素イオン濃度の関係(活量係数から計算しても大体このようになる)であって、このことから、活性炭の還元作用により増加する



第 2 図 Br⁻ 増加量と水素イオン濃度



であるか、また、Watson ら²⁾ が推定したような



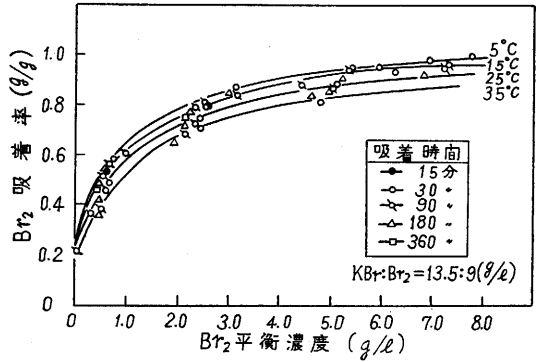
もしくは、 $\text{B} + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{BO} + 2\text{HBr}$ (3) であるかは、いまだ推論の域を出ないが、活性炭には水素が 0.5~2.0% 程度しか存在しないのに HBr はそれに見合う量以上に生成されることから、吸着された Br₂ に対し (1) および (3) の反応が平行して起こるのであろうと筆者らは想像している。

Watson らはカーボンブラックを CCl₄ 中で臭素化すると HBr が遊離し、水素はカーボン黒以外には出所がないから、したがって (2) の置換反応が行なわれねばならないとしている。しかしながら Kolthoff が活性炭につき同様の実験を行なった結果とこれは少しく矛盾している。おそらくカーボンブラックの製法等に基づく特異な性質³⁾ に起因するものと思われる。筆者らが同様 CCl₄ 中に Br₂ を溶解し活性炭と振盪した場合にもほとんど Br⁻ の生成は認められなかった。

4) 温度および接触時間の影響 第 3 図に示すように温度が高ければ、遊離臭素の吸着量は減少する。また吸着速度に関しては、攪拌時間 15 分~6 時間の吸着量の測定結果から、すでに 15 分において遊離臭素は吸着平衡に達し、平衡到達後は遊離臭素のイオン化による濃度減少に伴い吸着量は減少するが、ただ吸着平衡曲線上を左に移動するに過ぎないと考えられる。一方、臭素イオン増加量は、第 4 図に見られるように温度によって著しく影響を受け、また、増加量と活性炭の接触時間との間には、両対数にプロットすると直線的な関係がある。この場合、Br₂ の活性炭への吸着、活性炭面における Br₂ の Br⁻ への還元、Br⁻ の液への拡散等の段階が存在するわけで、Br⁻ 増加の律速段階がいずれにあるか、また得られた吸着平衡関係は果たして真の平衡を表わしているものか、これらは今後さらに研究を要する問題であり、ここでは実験結果の報告のみに止めた。

臭素イオンは大体 HBr の形で生成されるということがいえよう。

HBr の生成過程における主反応が、Kolthoff¹⁾ の提唱するような活性炭の接触作用による水と臭素の反応



第 3 図 吸着等温線の温度による変化

5) 平衡曲線の

B) E T プロット

Brunauer,

Emmett および

Teller⁴⁾ は吸着

が多分子層に行

なわれるとして

有名な BET 理論

を導き表面積

測定的基础を確

立した。この理

論はもともとガ

スに対するもの

であるがこれを液相吸着に適用して考えれば、次式が得られる。

$$\frac{C/C_0}{M(1-C/C_0)} = \frac{1}{M_m K} + \frac{K-1}{M_m K} \cdot \frac{C}{C_0} \quad (4)$$

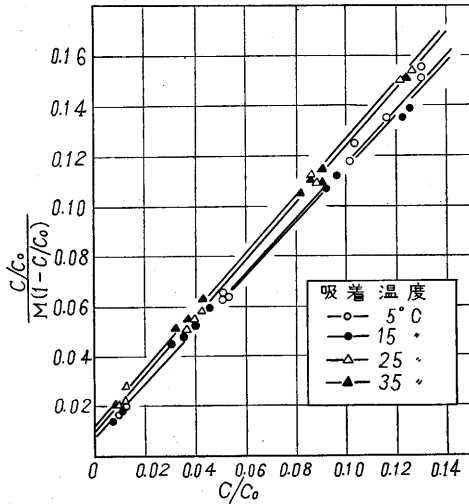
ここに C は平衡濃度、C₀ は飽和濃度、M は C における吸着量、M_m は固体全表面が単分子層で被われた時の吸着量、K は常数で $K \cong e^{(E_1 - E_s)/RT}$ である。(E₁ は第 1 層の吸着熱、E_s は無限希釈における溶解熱すなわち多分子層吸着における第 2 層からの吸着熱である)。

この式が成立する場合には、左辺の項を縦軸に、C/C₀ を横軸にとると直線関係が得られ、傾斜と縦軸を切る点から M_m と K の値が得られる。

第 5 図に 5, 15, 25, 35°C における吸着平衡の BET プロットを示した。直線関係を示すのみでなく、この結果から吸着熱 E₁ を求めてみると温度には大体無関係と

吸着温度	M _m [g/g]	K[-]	E ₁ [cal/mol]
5°C	0.879	178	1660
15°C	0.863	154	1690
25°C	0.842	140	1740
35°C	0.862	100	1620

なり、M_m についても同様であり平衡関係に対し (4) 式が適用で



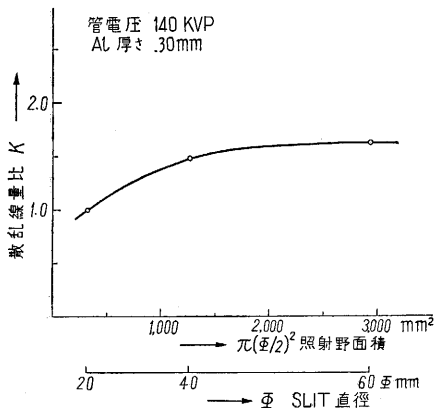
第5図 Br₂-KBr 溶液吸着における BET プロット, KBr: Br₂=13.5: 9 (g/l)

きるように見うけられる。第1表に M_m , K , および吸着熱 E_1 の値を示す (ただし臭素の水に対する溶解熱は無限稀釈の場合 1.2 Kcal/mol とした)。

もちろん (4) 式は比濃度 0.14 以下の実験範囲において、また常温付近の温度変化に対し成立しているのであるが、このようにして得られる単分子吸着量 M_m の数値から、気体の場合同様、臭素分子1個の占める面積が判っていれば試料の表面積を算出することができる。また第1層の吸着熱 E_1 の値から表面の性質を検討することもできる。

ただ気体の場合と異なり溶媒としての水が存在するため厄介な問題もある。前記のように、Br₂ の加水分解に

(21ページよりつづく)



第7図 照射野面積による K の変化

の試験では、床からの散乱X線を防ぐため、AL製のカセットを用いたので、Kにはカセットによる散乱線の影響も含まれており、真の被写体のみによる散乱線量比を求めるにはカセットの影響を差し引かねばならない。これについては、検討を行っているので、別に報告したい。(1961年5月31日受理)

より HBr と HBrO が生成し、その HBrO も分解して HBr になるというような還元機構を考えると、HBrO の分解の際活性炭が酸化を受け表面に親水ラジカルができると考えられる。そうすると溶媒である水の吸着性が強くなり遊離臭素の吸着量は影響をうけるので、表面積値が変わってくるということも起こりうる。第3図においても吸着量が吸着時間の長いほど吸着平衡曲線より若干下にくる傾向は見られる。しかし実験範囲の吸着時間では同一曲線といってもよく、BET プロットも同一の直線とみてよく、 M_m および E_1 も変わらない。

3. むすび

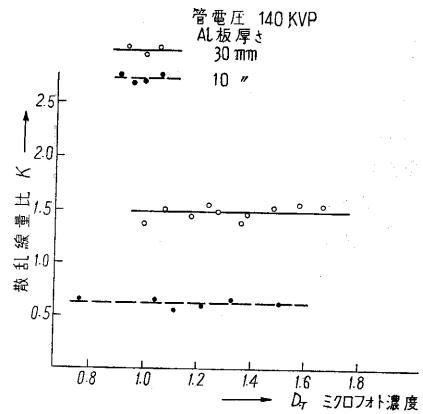
以上の結果から次のような結論が得られる。(1) 活性炭による Br₂ 吸着の平衡関係は BET 式、(4) 式で表わされる。(2) 活性炭により遊離臭素が相当量イオンに還元される。(3) 吸着量、還元量はともに共存する HBr の濃度により影響をうける。(4) イオンへの還元量は温度、接触時間によって著しく影響される。(5) その場合の機構は (1), (3) 式によると考えられる。

なお今後解すべき問題として、イオンへの還元速度の律速段階、その吸着平衡におよぼす影響などがある。また液相吸着法による表面積測定は、溶媒の影響をうけるので限られた場合にしか使用できないものであるが、測定が非常に簡単であるのでもっと採り上げられてよい方法であろう。

(1961年6月14日受理)

文 献

- 1) Kolthoff, I. M.; Rec. trav. Chem., 48, 291 (1929)
- 2) Watson & Parkinson; I. E. C., 47, 1053 (1955)
- 3) 水島正路; 生産研究, 第12巻, 9号 (1960)
- 4) Brunauer, Emmett & Teller; J. A. C. S., 60, 309 (1938)



第8図 K とフィルム濃度の関係

- 文献
- 1) Radiation Shielding: Price, B. T., Spinney, K. T. (1957)
 - 2) 富士岳: 非破壊検査 9-5 (1960) P. 231. 仙田富男ほか: 第3回非破壊試験国際会議. Session II-1, Keynote Paper 21 Appendix 1-2 (1955) 66
 - 3) Elliot, J. O., Farrar, R. T., Phys. Rev., 85, 1048 (1952)