

ガスクロマトグラフィーの分離に関する基礎研究

第 1 報

モレキュラーシーブ 3A による低級炭化水素の分離，吸着機構

滝 沢 一 治

Separation of Gases by Means of Gas Chromatography (1)

The Mechanism of separation and adsorption of lower hydrocarbons by means of molecular sieve 3A

Kazuharu TAKIZAWA

Abstract

Molecular sieve 3A(30-60) has been used in the column of 1000×4mm I.D. for the separation of methane, ethane, n-propane, n-butane and iso-butane. It was ascertained experimentally that the selectivity of this adsorbent was high with respect to methane-ethane and n-propane-n-butane, and that was low with respect to air-methane and n-butane-i-butane. Elution bands of methane and ethane were very sharp, that of n-propane had a small tailing, and each band of n-butane and iso-butane had a large tailing. Resolution, H.E.T.P (height equilibrium theoretical plate), tailing factor, and partition constant, etc, are determined in this study. The diameter of lower hydrocarbon molecules is larger than the pore size molecular sieve 3A. From these results, it was concluded that the separation of these hydrocarbon was due to adsorption rather than the geometrical factor of molecular sieve. The mechanism of adsorption of hydrocarbons on the molecular sieve was discussed.

1. 緒 言

1-1 研究の目的

ガスクロマトグラフィーは最近分析手段として多用されている。このガスクロマトグラフィーの分離能はその現象として固体，液体および気体相互における吸着やそれらの分配の化学平衡に基づくものである。まず気-固クロマトグラフィーについては，それらの吸着現象が，固体については固体表面の吸着点の強度，分布状態，微細孔の大きさ，形状，原子状態および表面積などが関係する。気体については気体の原子，分子径，分子容，原子又は分子間の相互作用および混合による活量の変化などが関係する。また吸着現象以外に表面が微細孔を持つ固体の分離においては吸着と異なった現象がある。すなわち微細孔の内径と試料の分子径との大きさにより分離される。換言すれば微細孔に入り得る分子と，入り得な

い分子とに分別される。しかも上記現象は個々に行なわれるのではなく同時に行なわれ，又両作用を繰り返しながら分離していくものと思われる。従ってその区別は困難であるが，いずれの傾向が強いかは確定出来よう。

1-2 研究の経過

著者らは 1961 年～1965 年間に N-N ジメチルホルムアミド（略称 DMF）カラムによる低級炭化水素の分析および孔径大カラムによるブテン異性体の分取の研究をおこなった¹⁾。

すなわち，活性アルミナ 30-60 メッシュを 500°C 2 時間焼成し，アルミナに対し 38% の DMF をコーティングした内径 4 mm，長さ 4 m カラムを使用して室温で，メタン，エタン，エチレン，プロパン，プロピレン，イソブタン，1-ブテンと i-ブテン（両者は不完全分離である），trans-2-ブテンおよび cis-2-ブテンなどが分離出来る²⁾³⁾。このように調製された DMF-アルミナカラムによって多量のブテン異性体をうるために分取ガスクロマ

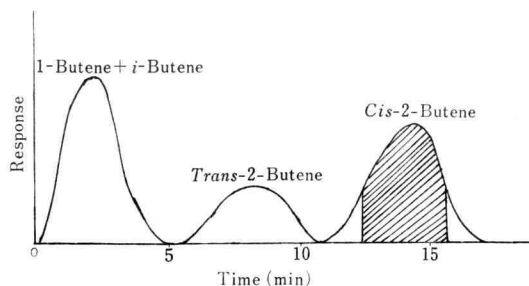


Fig. 1. Schematic diagram of gas chromatogram for separation of Butenes.

Butenes: Catalytically dehydrated gas from 2-Butanol
 Amount of sample: 400 ml
 Column diameter : 2.5 cm
 Carrier gas : N_2 , 1050 ml/min
 Stationary liquid : DMF Al_2O_3 (30~60 (mesh))
 Column length : 10 m
 Temperature : Room temperature

トグラムを試作した⁴⁾⁵⁾⁶⁾。試料として 2-ブタノールのアルミナ触媒による接触分解生成物を用いた。その成分の大部分は 1-ブテン、i-ブテン、trans-2-ブテン、および cis-2-ブテンである。そのクロマトグラムの模式図を Fig. 1 に示す。

Fig. 1 では cis-2-ブテンの斜影部分が分取範囲であり、それは cis-2-ブテンのピークがガウス分布に近似しその値に近いところを分取した。その cis-2-ブテンの純度を水素炎ガスクロマトグラフィーで定量分析したところ、極く少量の前成分として 1-ブテンと i-ブテンの混合物が認められた。さらに分取した cis-2-ブテン中の 1-ブテンと i-ブテンの混合物を定量した。これは cis-2-ブテンのピーク前の成分のテーリング現象によるものではないかと考え、1-ブテンと i-ブテンの混合物の流出曲線の各点を分取定量してその流出曲線を得た。その模式

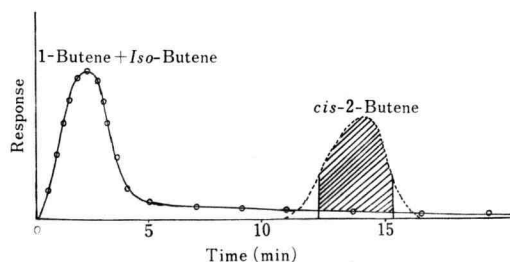


Fig. 2. Schematic gas chromatogram with Tailing. Experimental conditions are identical with Fig 1.

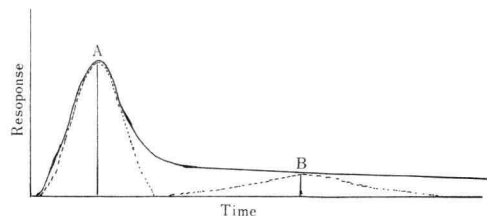


Fig. 3. Stipulated gas chromatogram with Tailing.
 A: Weak adsorption point
 B: Strong adsorption point

図を Fig-2 に示す。

Fig 2 のテーリング部分は熱電導型検出器では検出されず、水素炎型検出器によった。従ってテーリング部分は熱電導型検出器では基線と同一線上にあり、Fig-2 は水素炎型検出器で検出した場合を想定しての模式図である。このテーリング現象をみると、2つのガウス分布からなっていることがわかる。その模式図を Fig-3 に示す。

Fig-3 では2つのグループに別れる。ピークの高い部分をAとし、テーリング部分をBとすると、Aの部分は弱い吸着点に吸着したグループで、Bの部分は強い吸着点に吸着しグループに相当する。固体表面が単一強度の分布であったら一つのガウス分布になっているはずである。これは明らかに固体表面が強弱2つの吸着点を持っていると考えられる⁷⁾⁸⁾¹¹⁾。一般にガスクロマトグラフィーに表われる流出曲線が、ガウス分布よりずれていることから固体担体の表面の吸着強度は不均一ではないかと推測出来る⁹⁻¹²⁾。また固体の上に液体をコーティングしても、固体表面の吸着力が作用していることは明らかである。それ故気液分配クロマトグラフィーは、気液固分配クロマトグラフィーと表現した方が適切であろう。つぎに固体表面の吸着点の模式図を示す。

Fig 4 では固体表面のA点の弱い吸着点に吸着した試料分子の脱離速度は早く、ガウス分布Aのグループの範

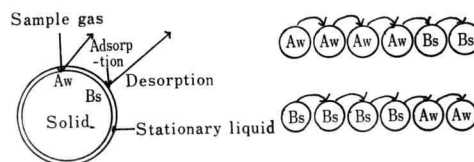


Fig. 4. Model of adsorption and desorption on the solid.

A and Aw: Weak adsorption site
 B and Bs: Strong adsorption site

囲に入り、B 点の強い吸着点に吸着した試料分子の脱離速度は遅く、ガウス分布 B のグループの範囲に入る。すなわちテーリング部分に相当し、このことからクロマトグラムの波形により、固体表面に強弱 2 点の割合が推測出来る。また、試料分子が強弱いずれに多く吸着するかは、ランダムウォークの統計法則に従うので今後の研究課題としたい。クロマトグラムの波形がガウス分布からずれていることにより、テーリングの原因として「固体表面上の吸着点が強弱 2 点からなる」という説を、two site theory として米国の Gidding が 1963 年に提出している⁷⁾。これに対し著者は当時 2 つの要素が作用するとガウス分布が歪む統計上の F 分布を考えた。

以上のようにガスクロマトグラフィーの分離現象は固体表面の構造が大きな影響を及ぼすことは明らかである。炭化水素を分離するためにアルミナ担体を用いたが、アルミナは、表面構造が十分解明されておらないので、炭化水素分子と固体表面の吸着機構を解明するのは困難である。従って固体表面構造が明らかにされている合成ゼオライトを材料とするモレキュラーシーブを担体として、低級炭化水素の分離吸着機構を解明した。

2. 材料・装置および関連注記事項

2-1 材 料

2-1-1 モレキュラーシーブ 3 A の組成と構造

カラム充填物として、ユニオンカーバイド社製 30~60 メッシュのモレキュラーシーブ 3 A を用いた。その製法は特許¹³⁾ その他¹⁴⁻¹⁶⁾ から得られた情報を要約すると次の通りである。

ケイ酸源としてシリカゲル (SiO_2)、ケイ酸 (H_4SiO_4) またはケイ酸ナトリウム (Na_4SiO_4) を用い、アルミナ源としてアルミナ (Al_2O_3)、水酸化アルミニウム ($\text{Al}(\text{OH})_3$) またはアルミン酸ナトリウム (NaAlO_2) を使用する。さらにナトリウムと PH を調製するため水酸化ナトリウムを加えてよく攪拌しゲルをつくる。これを加熱して結晶化させる。結晶化は 21°C で 6 日間必要である。 $21\sim 150^\circ\text{C}$ では処理温度の高い程結晶化速度は速くなり 100°C では 45 分間で結晶化する。生成物を濾別し、洗滌流出液の PH が 9~12 になるまで蒸留水で洗う。得られた結晶は $0.1\sim 10\mu$ の小さい粒子である。これを粘土鉱物の結合剤で固めてペレットを作り乾燥後 650° に加熱する。この結合剤を加えるとき、細孔が塞がらないように留意する。5 A 型は 4 A 型 (Na 型) の 70% をカルシウム塩でイオン交換したもので、有効孔径は 5\AA と大きくなりモレキュラーシーブ 5 A 型となる、4 A 型の Na^+

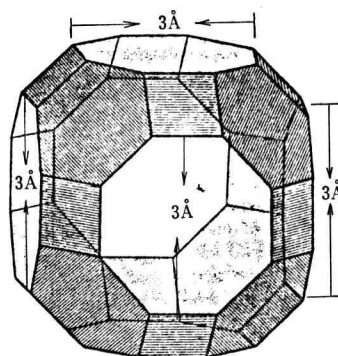


Fig. 5. Structure of Zeolite A type.

イオンの約 70% を K^+ イオンで交換したゼオライトがモレキュラーシーブ 3 A で有効孔径は約 3\AA である。化学組成は $\text{K}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ で、26 面体の組成¹⁵⁻¹⁷⁾ をもつソーダライト属に属する結晶構造をもつ合成品である。その結晶構造を Fig 5 に示す。

Fig 5 によればゼオライト A 型^{18,19)} の主空洞の内径は 11.4\AA で、この空洞に通ずる最大孔の有効孔径は 3.0\AA である。 K^+ イオン半径 (1.52\AA) は Ca^{2+} イオン半径 (1.14\AA) および Na^+ イオン半径 (1.13\AA) より大きく、それだけ有効孔径が小さいため分子ふるいに利用されている。Fig 5 の各多面体の各頂点は Si または Al 原子が占め、各稜辺は酸素結合 ($-\text{O}-$) を示し、これを通常酸素環と称する。一般にモレキュラーシーブの酸素環を構成する酸素原子の数は 4, 5, 6, 8, 10, または 12 個で、この順序にその孔径は大となりこれを 8 員酸素環 (8-membered oxygen ring), 12 員酸素環などと呼ぶ。モレキュラーシーブ 3 A は 8 員酸素環である。その 8 員酸素環の模式図を Fig 6 に示す。

Fig 6 における 8 員酸素環は平面構造をとり、その孔径は最大となる。前述の金属イオン交換による細孔径の変化の原因は、最大酸素環付近に位置する金属イオンが

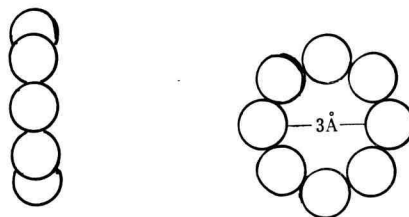


Fig. 6. A cross section and plane of the 8-Oxygen ring of Molecular sieve 3 A Type.

細孔の一部を制約しており²⁰⁻²¹，イオン交換による金属イオンの数や位置の変化により細孔径が変化する。この酸素環の孔径と炭化水素の分子径の大きさの違いがクロマトグラフィーによる炭化水素の分離に大きな影響をおよぼすことが考えられる。

2-1-2 炭化水素の構造と物性

(1) メタン

Fig 7 にメタンの構造を示す。

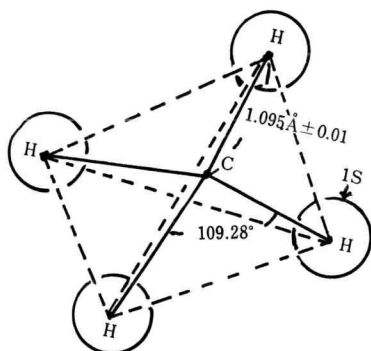


Fig. 7. Molecular structure of Methane

メタンの分子式は CH_4 で物性は次の通りである^{23,24}。結合間隔 (C-H) $1.095 \text{ Å} \pm 0.01$ ，結合エネルギー 98 kcal/mol ，結合角 $\angle \text{HCH}$ 109.28° ，沸点 -164°C

Fig 7 に示す通りメタンは炭素原子を中心とした正四面体の構造を有し，炭素原子の各頂点の水素原子は円に近い軌道をえがいているものと考えられる。メタンがモレキュラーシープ 3A と吸着することなしに流出するのは，炭素原子とモレキュラーシープ 3A 表面との吸着が水素原子軌道に妨害されるためと考えられる。分子軌道では $2S$ の 2 個中の 1 個の電子が $2P$ 軌道に遷移して $2S$ ， $2P_x$ ， $2P_y$ ， $2P_z$ の 4 つの電子軌道をえがく，これは炭素原子が 4 つの正四面体の原子価に相当するものである。前記 4 つの軌道に水素原子の $1s$ の電子軌道と混成し C-H の共有結合を形成している。勿論これらの電子は不確性原理により，その時により位置を確定することが出来ないで，確率関数の密度分布を示すに過ぎず，軌道というより電子密度または電子雲と言うべきであろう。

(2) エタン

Fig 8 にエタンの構造を示す。

²⁵ エタンの分子式は C_2H_6 (CH_3CH_3) で原子間隔，結合角，物性は次の通りである。

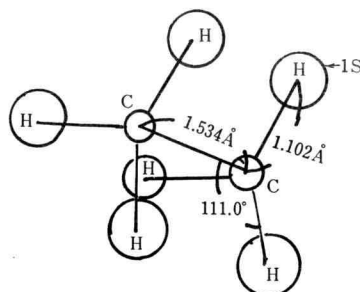


Fig. 8. Molecular structure of Ethane (eclipsed type).

原子間隔 C-H, 1.122 Å C-C 1.534 Å 結合角 $\angle \text{CCH}$ 111.0° 沸点 -89°C

Fig 8 に示すようにエタンのメチル基 (CH_3) は C-C 結合のまわりを自由に回転出来る。しかし 2 つのメチル基の重なり方により eclipsed 型と staggered 型 (安定型) とに別かれる。eclipsed 型は staggered 型より 3 kcal/mol エネルギーが高い。C-C 結合の回転角度に対するエタンのポテンシャルエネルギー曲線から考えると，その平均値は 1.5 kcal/mol となり，その値は物理吸着量 20 kcal/mol より小さい。従ってエタンのメチル基の回転角度の違いによるモレキュラーシープ 3A 表面上の吸着に及ぼす影響は無視出来ると考えられる。C-C 結合の長さは $1.501 \pm 0.004 \text{ Å}$ で炭素原子の Sp^3 電子と混成軌道をなす。C-H 結合の長さは 1.093 Å で，一方のメチル基の水素の軌道は他方のメチル基の水素の軌道とは割合はなれているが，ねじれた形より重なり形配座においてより接近している。ねじれ型のエタンの H-H 間距離は 2.55 Å であるが，重なり形では 2.29 Å となる。H-H の最遠距離 2.55 Å と最短距離 2.29 Å のしめる空間が，炭素原子の分子軌道上の電子とモレキュラーシープ 3A 表面の酸素原子の軌道上の電子との相互作用の場となり得るであろうし，また両電子間の相互作用が吸着力の原因となると考えられる。

(3) n-プロパン

n-プロパンの構造を Fig 9 に示す。

n-プロパンの分子式は C_3H_8 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$) で，原子間隔，結合角および物性は次の通りである²⁶。

$\text{C}_1\text{-H}$, $\text{C}_2\text{-H}$ 1.108 Å , $\text{C}_1\text{-C}_2$ 1.533 Å , $\angle \text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3$ 112.0° $\angle \text{HC}_2\text{H}$ 107.1° $\angle \text{HC}_3\text{H}$, $\angle \text{HC}_1\text{H}$ 107.7° 沸点 -42.07°C

Fig 9 に示すプロパン分子の C-C 結合はエタン分子と同様単一結合であるが，C- CH_3 結合はその回転障害を生じてきてエネルギーはやゝ高く 3.4 kcal/mol となる。各水素原子は，炭素原子を中心として振動しており，メチ

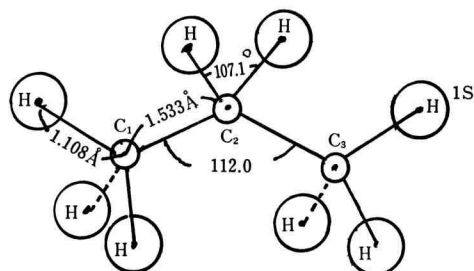


Fig. 9. Molecular structure of n-Propane (stabilized type)

ル基 (CH_3) は対称変角振動, 横ゆれ振動, メチレン基 ($-\text{CH}_2-$) は, はさみ, ひねり, 横ゆれの3振動をしている。この振動に伴ってH原子の S_1 軌道電子は分子軌道をえがく。吸着機構に関しては炭素原子は 112°C の角度で結合しているので, 巨視的にはゼオライトの酸素表面上に平行に吸着し, 微視的には C_1-C_2 , C_2-C_3 間の結合にあずかる炭素原子の分子軌道上の $2S$, $2P_x$, $2P_y$, $2P_z$, 電子とモレキュラーシーブ3Å表面酸素原子の分子軌道電子との相互作用によると考えられる。

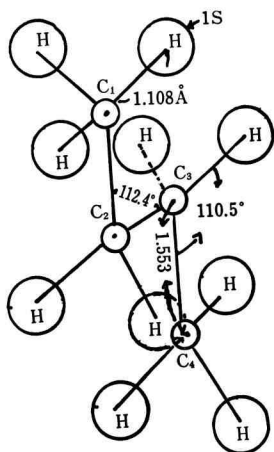


Fig. 10. Molecular structure of n-Butane (anti-type)

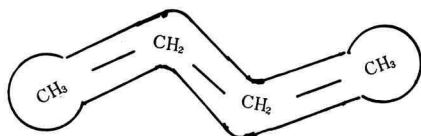


Fig. 11. Schematic of n-Butane (zigzag type).

(4) *n*-ブタン

Fig 10²⁷⁾ に *n*-ブタンの構造を示し, Fig 11 に *n*-ブタンの炭素鎖のジグザグ構造を示す。

n-ブタンの分子式は $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) で原子間隔, 結合角および物性は次の通りである。

C-H 1.108 Å, C-C 1.533 Å $\angle\text{CCC}$ 112.4° $\angle\text{CCH}$ 110.5° 沸点 -0.5°C

Fig 10 に示す *n*-ブタンの2,3の炭素位置に結合するメチル基の回転位置によって, ① Anti 型, ② Gauch型, ③ Eclipsed 型の3つの型に別れる。Anti 型は2つのメチル基が最もはなれた位置にあり, 最も安定した状態すなわちエネルギーの配座にある。2つのメチル基が隣り合っている Gauch 型は Anti 型より 0.9 kcal/mol 高位置で安定であるが, Anti 型より Gauch 型に変わるので 3.8 kcal/mol のエネルギー障壁がある。室温においては *n*-ブタンは Anti 型, 72%, Gauch 型 28% の混合物である。従ってカラム内温度においては *n*-ブタンは大部分 Anti 型であると考えられ, C_1-C_2 , C_3-C_4 間の炭素間分子軌道面の電子は近接のH原子軌道面に妨害されことなく, モレキュラーシーブ3Å表面酸素環分子軌道電子と相互作用の確率が高く, エタン, *n*-プロパンより多くの吸着力を受けるものと考えられる。Fig 11 は *n*-ブタンの炭素鎖の構造を示す。その結合角は 112.4° であるが, モレキュラーシーブ3Å表面上に平行に吸着するとき, その吸着力により少しゆがむと考えられる。

(5) *i*-ブタン

Fig 12 に *i*-ブタンの構造を示す。

i-ブタンの分子式は C_4H_{10} ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_3$) で原子間隔, 結合角および物性は次の通りである。ただし *i*-ブタンの分子式の C, H 原子の配位を $(\text{CbH}_3)_3\text{CaHa}$ で表わす。

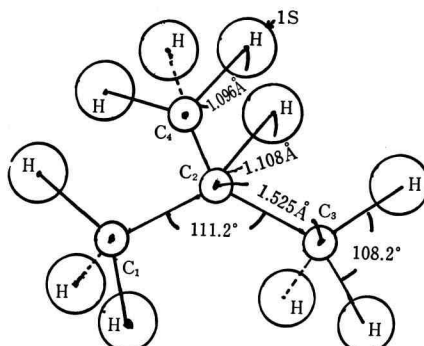


Fig. 12. Molecular structure of iso-Butane.

Ca-Cb 1.525Å Ca-Ha 1.108Å Cb-H 1.09Å
 $\angle \text{CbCaCb}$ 111.2° $\angle \text{HCbH}$ 108.2° 沸点 -11.7°C

i-ブタンは *n*-ブタンの異性体である。*i*-ブタンの方が *n*-ブタンよりは融点や沸点が低い。これは分子間のファンデルワールス引力が働く有効接触領域が、より小さいためではないかと考えられている。また沸点が近いことは、Fig 12 に示すように *i*-ブタンの枝分かれした構造であることを示している。*i*-ブタンは Ca を中心として各炭素原子は変角、伸縮振動をするが、保持値および波形が *n*-ブタンとあまり変わらないことから、モレキュラーシーブ 3A 表面上に吸着するときは各炭素原子が表面に平行に吸着して脱離し分離するものと考えられる。また

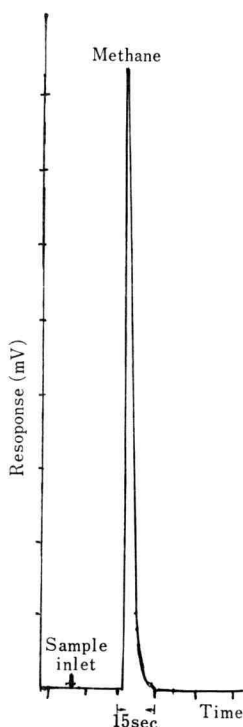


Fig. 13.1 Chromatogram of methane

1. column Packing : Molecular sieve 3A of Union Carbide CO. (30 ~60 mesh)
2. column length : 1. m
3. column diameter : 4 mm
4. column temperature : 20°C
5. recording paper speed: 4 cm/min
6. Carrier gas : He. 41.2 ml/min
7. Amount of gas sample Matheson Gas CO. : 0.05 ml

吸着現象は各炭素原子間の SP^3 軌道電子とモレキュラーシーブ 3A 表酸素環原子の軌道電子との相互作用によるものとする。

2-2 装置

日立製ガスクロマトグラフィー KGL-2 A 型 (熱伝導型) を用いた。

3. 実験

3-1 実験条件

ガスクロマトグラフィー装置の実験条件は次の通りである。

カラム: ステンレス製 1000×4 mm I. D. キャリヤーガス: He, ガス流量: 40.2~46.1 ml/min, 90ml/min, 電流密度: 150 mm/amp, 炭化水素ガス: マデソン社製 (99.5%以上)。カラム充填物: ユニオンカバイド社製モレキュラーシーブ 3A (30~60 メッシュ)

3-2 実験操作および測定

キャリヤーガス流量は泡沫によるフロメーターにより測定した。又流速を変化させ最適の分離度値より流量を決定した。試料はガスシリンダーより注射器で採取し一定

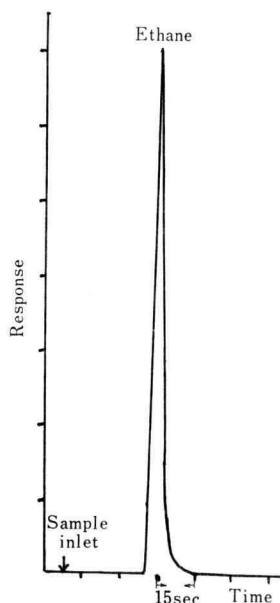


Fig. 13.2. Chromatogram of ethane Amount of sample: 0.03 ml

Other experimental conditions are identical with those described in Fig. 13.1.

量を試料入口から注入した。保持時間およびピーク幅等の実験値より、分離度、理論段数、テーリング値、不斉値、尖鋭度および分配(吸着)平衡定数等を求めた。

4. 結 果

4-1 炭化水素の分離度および波形

炭化水素のクロマトグラムの測定例を Fig 13.1~13.6 に示す。

Fig 13-1 はメタンのクロマトグラムの測定例である。

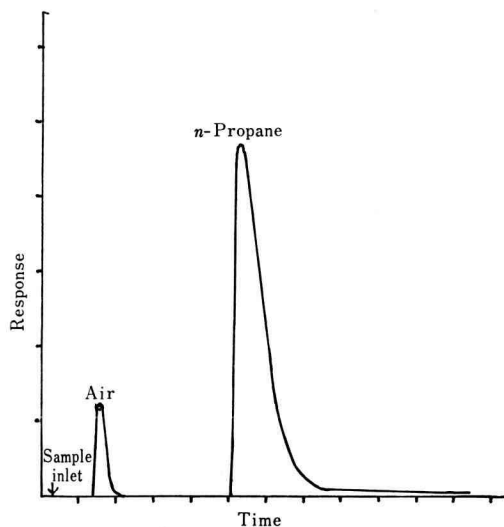


Fig. 13.3.: Chromatogram of n-propane Amount of Sample: 0.05 ml
Other experimental conditions are identical with those described Fig. 13.1.

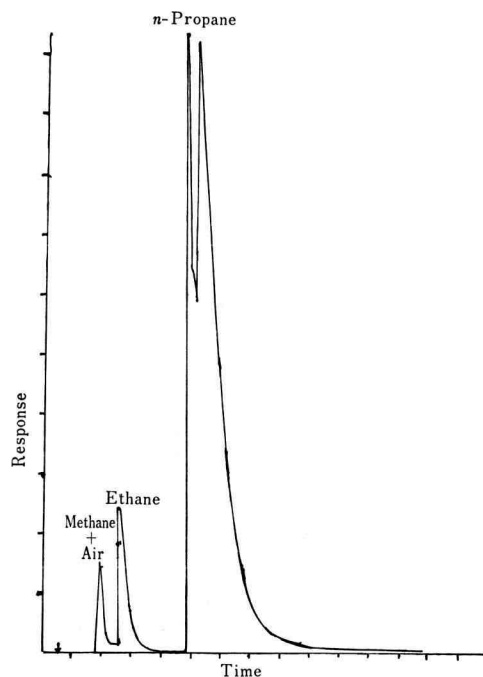


Fig. 13.4. Chromatogram of n-propane Amount of sample: 0.2 ml
Other experimental conditions are identical with those described in Fig. 13.3

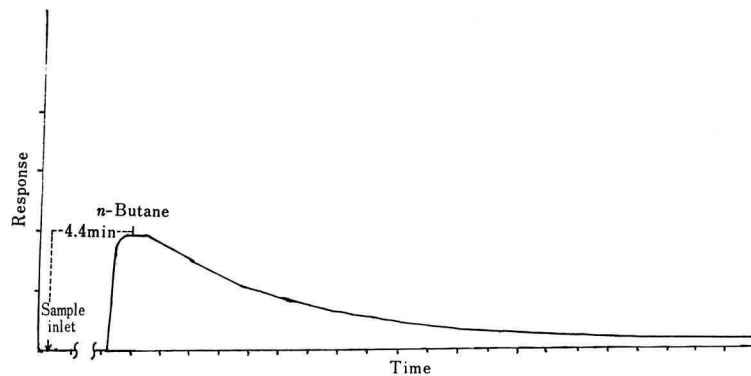


Fig. 13.5. Chromatogram of n-butane Amount of sample: 0.2 ml
Other experimental conditions are identical with those described Fig. 13.1.

Fig 13-2 はエタン, Fig 13-3 は *n*-プロパン, Fig 13.4 メタン, エタン, *n*-プロパン, の完全分離を示す代表例である。Fig 13-5 は *n*-ブタンおよび Fig 13-6 は *i*-ブタンについての測定例の結果を示したものである。

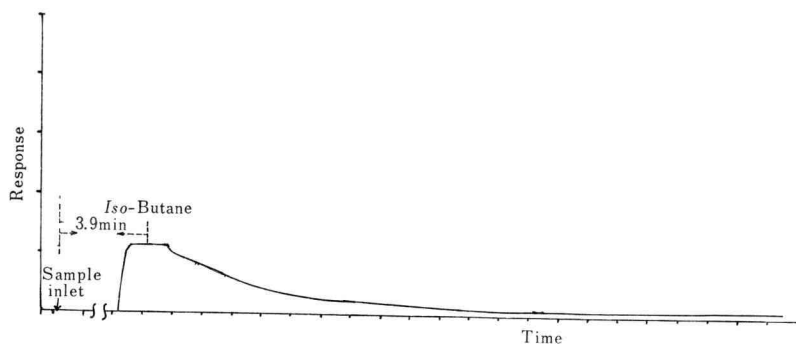


Fig. 13.6. Chromatogram of iso-butane

Carrier gas: He: 46.1 ml/min

Amount of sample: 0.1 ml

Other experimental condition are identical with those described Fig. 13.1

Table 1 Resolution of lower hydrocarbon

Sample	methane-ethane	ethane-n-propane	n-butane + i-butane
Resolution	2.0	4.8	2.5

つきに各炭化水素間の分離度(試料 0.2 ml, 温度 20°C)を示す。分離度の定義については 7 項を参照する。

なお分離度は試料が等温混合の場合においては分離度が 1.25 以上であれば「完全分離」である。炭化水素の流出順序はメタン, エタン, *n*-プロパン, *n*-ブタン+*i*-ブタンの順で沸点順に流出する。メタンと空気は分離しない。Table 1 に示すようにメタンとエタンは分離する。エタンと *n*-プロパンも分離する。*n*-プロパンの波形は少量のテーリング現象を示す。*n*-プロパンと *n*-ブタンは分離する。*n*-ブタンの波形は大きなテーリング現象を示す。*n*-ブタンと *i*-ブタンは分離しない。*i*-ブタンの波形は *n*-ブタンと同様である。メタンおよびエタン間の分離度は 1.25 以上であるから, その容量比が 1:1 の混合比において 0.4 ml 以下注入の場合, メタンおよびエタンの定性と定量が可能である。ただしメタンと空気は分離

しないので, メタンの定量においては空気を排除した試料の注入が必要である。メタンおよびエタン両者とも尖鋭度の高いガウス分布の波形を示した。エタンと *n*-プロパンは完全に分離し, その分離度は 4.8 であった。*n*-プロパンと *n*-ブタン・*i*-ブタン間の分離度は 2.5 で計算上では完全分離であるが, *n*-プロパンのテーリング現象により極微量の *n*-プロパンが *n*-ブタンと *i*-ブタンの混合物中に含まれているので定量および分取には注意を要する。テーリング現象は左右非対称の *F* 分布に近い。そのテーリング現象の大きさを示す尺度として Tailing factor および不斉値を Table-2 に示す。Tailing factor および不斉値の定義については 7 項を参照する。

すなわち, ガウス分布の左右対称の場合には Tailing factor は 100 である。メタン, エタンはほぼ 100 に近いが *n*-プロパンは 23.1 でメタンの約 1/4 となり, *n*-ブタ

Table 2 Tailing factor and Unsymmetric value of hydrocarbon

Sample	n-propane	n-butane	i-butane
Tailing factor ($100 \times b/a$)	23.1	9.1	8.1
Unsymmetric value (a/b) ²	18.8	118.6	152.1

Table 3. Theoretical plate (n) of hydrocarbon

Sample	methane	ethane	n-propane	n-butane	i-butane
Theoretical plate (n)					
Peak width=2×half width	144	256	137	47	61
Peak width obtained from the elution band	144	256	13	10	10

Table 4 Sharpness of hydrocarbon

Sample	methane	ethane	n-propane	n-butane	i-butane
Shanpnss					
Peak width=2×half width	3	4	2.9	1.7	1.9
Peak width obtained from the elution band	3	4	0.9	0.8	0.8

ンと*i*-ブタンは 1/10 となっている。また 不斉値については左右対称の場合には 1 であるが、非対称の大なるに従って大きくなる。すなわちメタン、エタンの場合はほぼ 1 に近いが *n*-プロパンでは約 20 倍、*n*-ブタン、*i*-ブタンでは 120~150 倍になっている。

4-2 炭化水素の理論段数および尖鋭度

炭化水素の理論段数および尖鋭度を Table 3. 4 に示す。理論段数 (*n*) および尖鋭度 (*Q*) の定義については 7 項を参照する。

n-プロパン、*n*-ブタン、*i*-ブタンは完全なるピーク幅が算出出来ず、半値幅の 2 倍の値およびピークの左側ピークの立ち上がりから、右側の基線にもどった幅の両方の値をピーク幅として、理論段数および尖鋭度算出の基礎とした。Table 3. 4 に示すように、尖鋭度のよいメタン、エタンは流出順に理論段数があがっていくが、テーリング現象を示し始める *n*-プロパンより理論段数は減少し、また尖鋭度も減少する。炭化水素の保持値 (容量又は時間) の対数を縦軸にとり、各炭化水素の炭素数を横軸にプロットすると直線が得られる (Fig 14)。

5. 考 察

5-1 分離、吸着機構

ガスクロマトグラフィーによる分離の原理は、気一固ガスクロマトグラフィーでは気体試料と固体表面との吸着平衡定数 *K* の大きい違いによる。この *K* が同一の場合には分離しない。この *K* の差の大きい程分離度は大きくなる。しかし *K* の差が大きいても試料はランダムな粒子間を通過しながら吸着、脱離を繰り返し分離していくので、流路拡散、分子拡散、その上気、液、固、ガスク

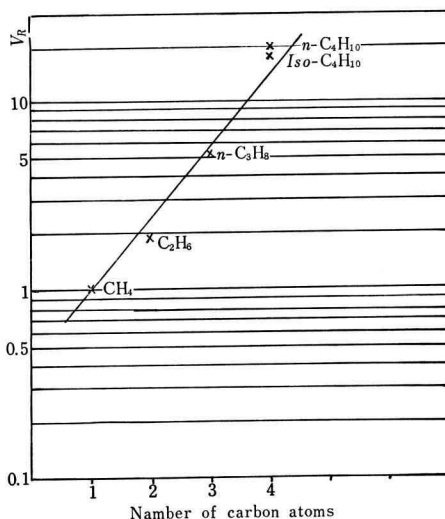


Fig. 14. Log (retention volume or retention time) against number of carbon atoms

ロマトグラフィーにおいては液体中の物質移動の抵抗によりピークが広がり、分離度が低下する²⁸⁻³⁰⁾。これらの広がり具合を示す尺度として Van, Deemter 氏^{31,32)} は次式を提出した。

$$H = 2\lambda dp + \frac{2rDg}{u} + \frac{8}{\pi^2} \cdot \frac{K}{(1+K)^2} \cdot \frac{d_f^2}{D_l} u \quad (1)$$

H : 理論段高さ (*H* の小なる程理論段数が高い)

λ : 填添物の填添の不規則性に基づく定数

d_p : 填添物粒子の直径

r : 気体通路不規則性 (粒子間間隙の曲がりくねり方に対する補正係数、迷路定数ともいう)

D_g : 気相中の試料分子の拡散係数

K : 分配平衡定数(本研究の場合は気体, 固体間の吸着平衡定数)

d_f : 液相の平均厚さ(気体, 固体間の場合は固体表面原子の厚さ)

D_l : 液相中における溶質分子拡散係数(気体, 固体間の場合は固体内拡散)

u : キャリヤガスの線速度

同一カラム内での実験であるから, (1) 式より分離度および Tailing Factor は吸着平衡定数 K と線速度 u の2つの項にかゝわるはずである。 n -ブタンについて線速度を2倍にした場合(キャリヤガス 90 ml の場合 Tailing Factor = 9.1 不斉値 = 121) その Tailing Factor が 40.2 ml の場合とあまり変わらないことから, 分離度および Tailing Factor は炭化水素ガスとモレキュラーシーブ 3A 表面との吸着平衡定数 K によるものと判断した。1-2 項の研究の経過で述べたように固体表面の吸着点の強度が不均一で強, 弱2つのグループに別れた場合, これまでテーリング現象は平衡定数 K_1, K_2 の2つの要素からなると解析されてきた。このことは Gidding J. C., 滝沢等⁷¹⁾により説明された。しかしモレキュラーシーブは結晶構造を有し, その表面の吸着点の強度は均一であるといわれている³³⁾(この点については疑問視する学者もある)。若しそうだとすれば n -プロパン, n -ブタン, i -ブタンの Tailing 現象を説明出来ない。つぎに炭化水素の分子系を Table-5³⁴⁾に示す。

Table 5 Molecular diamter of hydrocarbon

Hydrocarbon	Molecular diamter (Å)
methane	4.0
ethane	4.0
n-propane	4.89
n-butane	4.9
i-butane	5.58

Table-5 より各炭化水素の分子径はモレキュラーシーブ 3A の細孔 3 Å より大きく, 孔内への拡散による分離および Tailing 現象は説明出来ない。そこで著者は分離, 吸着機構を次の通り解析した。モレキュラーシーブ 3A は酸素, アルミニウム, 珪素, カリよりなるが, その表面は酸素原子, 特に酸素環におおわれているといっても過言ではない³⁵⁾。従ってその表面の酸素分子の吸着に着目した。又, 各炭化水素の流出速度が Fig 14 に示すように, 保持値(容量又は時間)の対数とその炭素数

に比例することから, 炭化水素はモレキュラーシーブ 3A 上の原子と炭化水素の炭素原子と吸着および脱離をくり返して分離していくものと考えられる。また分子内に炭素原子の多い程炭素1原子に対し酸素原子との吸着および脱離回数確率は多くなり, 炭素原子数に比例して対数比で流出するものと考えられる。 n -プロパンと n, i -両ブタンが Tailing 現象を呈するのは炭素原子が多くなると吸着, 脱離回数確率が非常に多くなりその回数確率の多いものが現象の原因となるものと考えられる。また, n, i -両ブタンが同じような波形の現象を呈するのは同じ炭数により吸着および脱離回数確率が等しいからと考えられる。また炭化水素の炭素原子鎖は互にねじれ, 回転し規定の角度を保っているが, モレキュラーシーブ 3A 上に互に表面の吸着力を受け, 酸素環上の表面に平行に吸着し, 脱離していくものと考えられる。

5-2 分子軌道による分離。吸着機構の取扱い

吸着³⁶⁾は化学吸着と物理吸着に区別されているが, 高温においては明らかに化学吸着といっても低温の場合はその区分は困難である。しかし実験は温度 20°C でおこなわれたので吸着は物理吸着に近く Van der Waals 力によるものとする。さらに物理吸着の原因は炭化水素の C-C 原子間の SP^3 混成軌道電子とモレキュラーシーブ 3A 酸素環酸素分子の $2p$ 軌道上電子との相互作用による。またその両分子が $1/r^6$ ³⁷⁾⁴⁰⁾に近づいたとき強い斥力が働き脱離していくものとする。つぎにモレキュラーシーブ 3A 表面上における, 各炭化水素の吸着モデルを Fig15. 1~15.5 に示す。

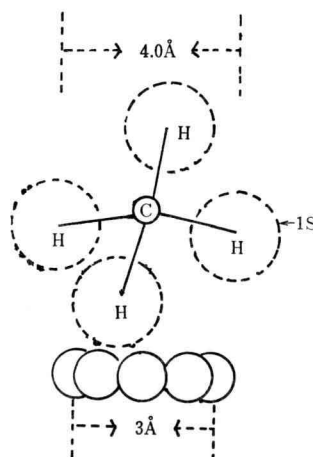


Fig. 15.1. Mechanism of Methane on Molecular sieve surface.

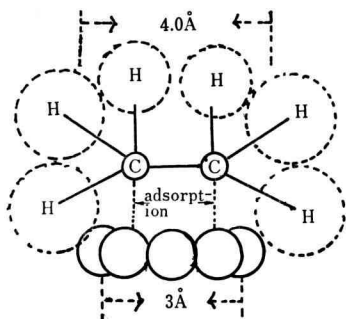


Fig. 15.2. Adsorption mechanism of Ethane on Molecular sieve surface

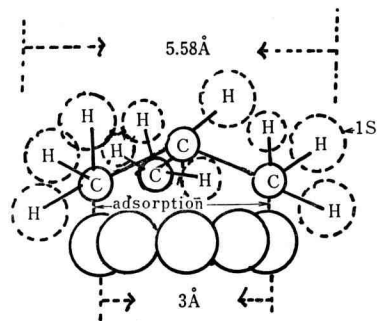


Fig. 15.4. Adsorption mechanism of n-Butane on Molecular sieve surface

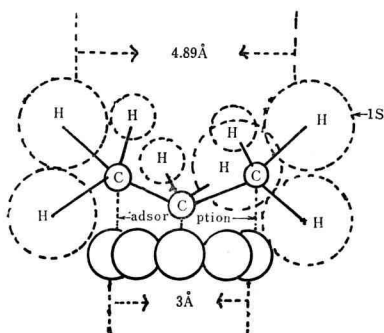


Fig 15.3. Adsorption mechanism of n-Propane on Molecular sieve surface.

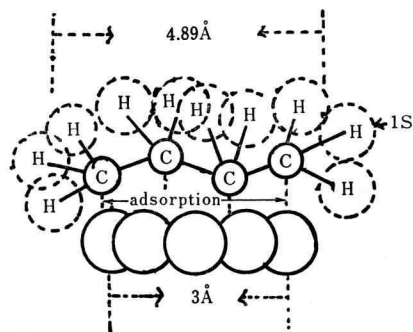


Fig. 15.5. Adsorption mechanism of Iso-Butane on Molecular sieve surface.

Fig15.1 はメタンがモレキュラーシーブ 3A 表面上を吸着することなしに通過していく図である。特に 8 酸素環の酸素原子とメタンの炭素原子の吸着が水素原子の軌道に妨害されると考える。Fig 15.2~15.5 はエタン, *n*-プロパン, *n*-ブタン, *i*-ブタンのモレキュラーシーブ 3A 表面 8 酸素環上に平行に吸着したモデルである。

5-2-1 メタン

メタンと空気は分離しない。酸素の分子径は 2.8 \AA , 窒素の分子径は 3.0 \AA , メタンの分子径 4.0 \AA より小さい。モレキュラーシーブ 3A の細孔 3 \AA と窒素は同径である。また酸素はモレキュラーシーブで 3A より 0.2 \AA 小さいが, 分子はふるいによる分離効果が表われるためには, 低温において相当長いカラムが必要であろう。またメタンと空気 (酸素, 窒素) の流出速度がキャリアガスの線速度とほぼ等しいことから, メタンと酸素, 窒素はほぼモレキュラーシーブで 3A 表面との吸着過程なしに流出するものと考えられる。一般にガスクロマトグラフィーにおいては試料分子は沸点順に流出し,

沸点の近い分子間の分離は困難である。常温, 常圧においてメタン (沸点 -161.5°C), 酸素 (-183°C), 窒素 (-195.8°C) で互に沸点が近いいため分離しない要因にもなっている。吸着においては酸素, 窒素はモレキュラーシーブ 3A の表面が酸素環でおおわれていることから酸素同元素で反発し吸着作用がなく, また窒素は不活性気体で吸着作用がないものとする。一方メタンは分子内炭素原子とモレキュラーシーブ 3A で酸素環酸素原子との吸着作用はあるが, 4 面にある水素原子の回転によって炭素原子は酸素原子との吸着作用が妨げられ, 吸着することなく流出するものとする。

5-2-2 エタン

Fig8, 15.2 に示す構造から明らかなように, Staggered 型の 2 つの CH_3 基間の距離は 2.55 \AA あるので, CH_3 基の H 原子の回転によるエタン分子内の炭素原子と, モレキュラーシーブ酸素環酸素原子との吸着作用は妨害がなく十分な吸着作用が行なわれるものとする。また C-C 間の 1.534 \AA の距離の空間における炭素原子間の sp^3

混成分子軌道上の電子は、モレキュラーシープ 3A 表面酸素環酸素原子の 2P 軌道電子との相互作用が吸着の原因となり、両者の原子間距離が $1/r^6 \text{cm}$ に近づいたとき大きな斥力が働き脱離するものと考える。

5-2-3 n-プロパン

Fig9, 15.3 に示すように n-プロパンの 3つの炭素鎖を C_1, C_2, C_3 とするとその角 $\angle C_1C_2C_3$ は 112° の角をしてモレキュラーシープ 3A 表面酸素環上に平行に吸着し脱離していくものと思われる。またその結合角が吸着力により、多少変形することもある。n-プロパンがエタンに比較して、炭素原子 1 個増加することによって Tailing 現象をおこすのは、炭素と酸素間の吸着脱離過程が算術的に増加するのではなくて e^m 的に増加すると考える。ただし m は吸着確率数である。また、分子軌道では C_1-C_2 間、 C_2-C_3 間の SP^3 分子軌道電子とモレキュラーシープ 3A の酸素分子の 2P 軌道電子との相互作用が、吸着および脱離の原因となるものと考える。

5-2-4 n-ブタン

Fig10, 15.4 に示すように n-ブタンの炭素鎖を C_1, C_2, C_3 および C_4 とすると $\angle C_1C_2C_3, \angle C_2C_3C_4$ はいずれも 112.4° で相互に回転しているのは n-プロパンと同様である。この直鎖の炭素が酸素環表面上に平行に吸着し脱離していくものと考える。また、この吸着のときに Van der Waals 引力により n-ブタンの炭素のねじれ、変角振動は 1 時停止して吸着するものと考える。また n-ブタンはプロパンより炭素数が 1 個しか大きくないにもかかわらず Tailing Factor が非常に大きな値を示すのは、炭素数増加以外に、モレキュラーシープ 3A 表面上の吸着 n-ブタン分子の滞留時間が長いことも、1 つの解析要因として考えられる³⁸⁾。滞留時間を J とすると $J = mv^n$ で表わされる。ただし v は吸着および脱離速度、 n および m は常数である。炭化水素の炭素が大きくなると m が非常に大きくなると考えられる。分子軌道では C_1-C_2, C_2-C_3 および C_3-C_4 間の SP^3 分子軌道電子と、モレキュラーシープ 3A 上の 2P 軌道電子雲との相互作用によるものと考える。また常温では n-ブタンの両端の CH_3 基の 72% は Gauch 型に存在し、 CH_3 基が最もはなれた位置にありその空間場が大きく、より両電子間の相互作用の確率が大きくなるものと考える。また n-プロパンより炭素数が 1 つ大きくなることにより両電子間の相互作用は e^m (ただし m は炭素を含んだ確率常数) に比例しより大きな Tailing 現象を示すものと考える。

5-2-5 i-ブタン

Fig 11 および 15.5 に示すように n-ブタンと同炭素数

であるが、沸点が i-ブタンの方が -11.23°C 程低い。しかし n-ブタンと i-ブタンは分離しない。またほぼ同じ保持値 (容量又は時間) と Tailing 現象を示す。これは n-ブタンの分子構造が異なっても炭素数は同じであるので、モレキュラーシープ 3A 表面上に n-ブタンと同様の吸着と脱離機構を有するからと考える。すなわち各炭素 C_1, C_2, C_3 および C_4 (C_4 は中央 C_2 より枝別れたもの) はモレキュラーシープ 3A 表面上に平行に吸着し脱離していき、枝分れた $C_1 \sim C_4$ 間の空間に占める各炭素の SP^3 混成軌道電子雲と、モレキュラーシープ 3A 表面酸素の 2P 軌道電子との相互作用が吸着の原因をなしているものと考える。また逆に n-ブタンと同じ吸着および脱離機構が同じ保持値 (容量または時間) と Tailing 現象を示すことになる。

5-2-6 炭化水素とモレキュラーシープ 3A 間の分配 (吸着) 平衡と吸着エネルギー

一般にクロマトグラフィーの分配 (吸着) 平衡定数算出の基礎として (2) 式が提出されている³¹⁾。

$$K = \frac{t_r - t_0}{t_0} \quad (2)$$

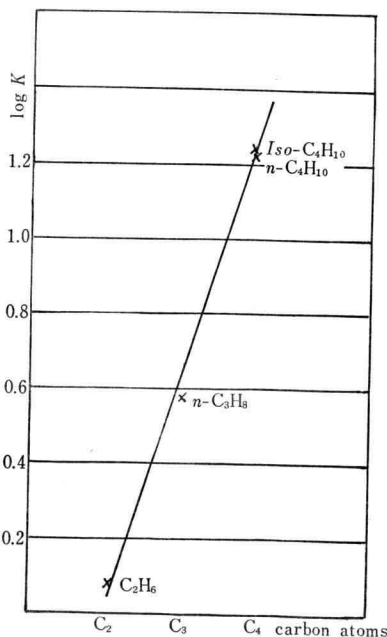


Fig. 16. Relation between Log K and carbon atoms

K: Partition (distribution) coefficient which is calculated with retention volume or time.

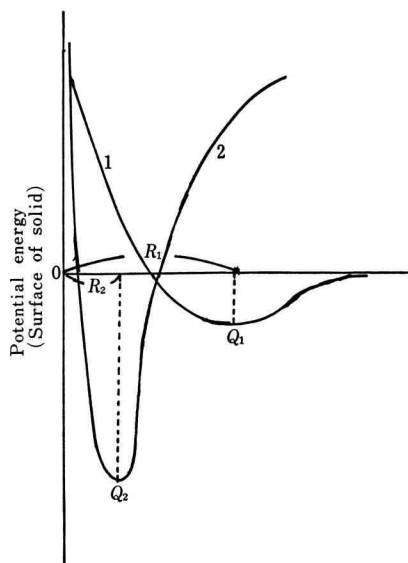


Fig. 17. Potential energy of a molecule as a function of distance from surface.
 R^1 and R^2 : Distance from surface of solid to molecule

ただし K : 分配 (吸着) 平衡定数, t_r : 試料の保持値 (容量又は時間), t_0 : 非吸着性物質の保持値 (容量又は時間)。

(2)式に従い縦軸に各炭化水素の K の対数を取り, 横軸にその炭素数をとると Fig 16 に示す直線関係を得る。

この直線よりメチレン基 ($-\text{CH}_2-$) 1つ増加するごとに $\log k=0.6$ 増加する事がわかる。固体表面と炭化水素分子との吸着エネルギーについては, 固体表面分子と吸着分子との分子間力が吸着エネルギーの基本になっているものと考え。気体分子が固体表面に近づいたときのポテンシャルエネルギーを Fig 17 に示す。

Fig 17 に示すポテンシャルエネルギー曲線の勾配が分子の受ける力である。はじめ炭化水素分子はモレキュラーシープ 3A 固体表面に引きつけられ, 近づきすぎると曲線の勾配が正になって固体表面から反発させられる。引力と反発力が釣り合った位置 Q_1 , Q_2 が吸着エネルギーとなる。くぼみの浅い曲線 1 が物理吸着でくぼみの深い曲線 2 が化学吸着である。本実験による分離現象は物理吸着により説明出来る。その吸着熱は 20 kcal/mol 以下と推定する。

5-2-7 モレキュラーシープ 3A 表面酸素分子と炭化水素の炭素分子間のエネルギーレベルと分子軌道

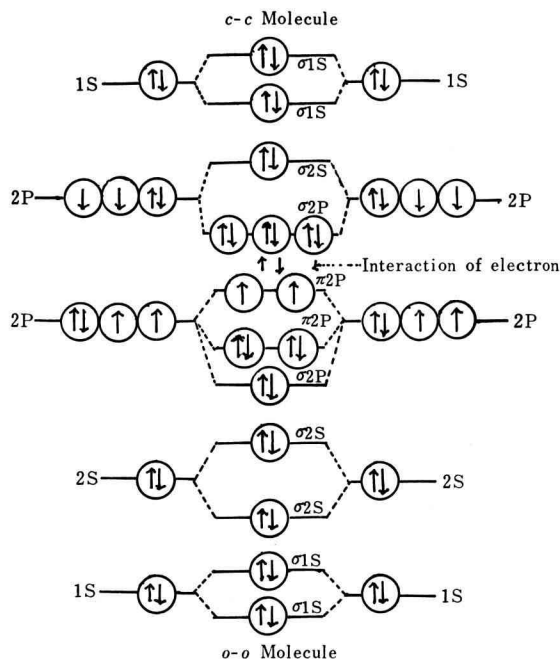


Fig. 18. Mechanism of interaction between O-O and C-C molecular orbitals.

炭化水素の C-C の分子軌道とモレキュラーシープ 3A 表面酸素環を酸素分子に近似させてその軌道図を Fig 18 に示す³⁹⁾。

Fig 18 から吸着現象は炭化水素の炭素鎖 C-C の分子間の SP^3 混成軌道電子雲と, モレキュラーシープ 3A 表面酸素分子の 2P 軌道電子雲との相互作用によるものと考え。

6. 結 論

モレキュラーシープ 3A (30~60 メッシュ) カラムを用い, 試料として低級炭化水素に属する, メタン, エタン, n -プロパン, n -ブタン, i -ブタンを用いた。そのガスクロマトグラムからその分離度, 理論段数, 尖鋭度, Tailing Factor, 不斉値, 分配 (吸着) 平衡定数などを求めた。その結果つぎのことがわかった。

- (1) メタンと空気は分離しない。
- (2) メタンとエタンは分離し両者ともその波形は尖鋭度の高いガウス分布を示す。
- (3) エタンと n -プロパンは分離する。
- (4) n -プロパンの波形はやや Tailing 性を有する。
- (5) n -プロパンと n -ブタンは分離する。

(6) n -ブタンの波形は非常に大きな Tailing 現象を示す。

(7) n -ブタンと i -ブタンは分離せず、しかも i -ブタンの波形は同じ大きな Tailing 現象を示す。

一般にモレキュラーシーブによる分離現象はその試料分子の分子径と酸素環の細孔の大きさによる分子のフルイ現象によるが本実験では各炭化水素の分子径が酸素環の直径 3\AA より大きいことから分子径の違いによる分離現象を説明出来ない。縦軸に保持値 (容量又は時間) および分配 (吸着) 平衡定数の対数をとって横軸に炭素数をとると直線性が得られることにより、またモレキュラーシーブ 3A の表面が、酸素分子でおおわれていることから、著者は分離現象を炭化水素の炭素分子、モレキュラーシーブ 3A 表面酸素分子間の吸着作用であるとした。さらにその吸着の原因が炭素鎖の SP^3 混成電子軌道雲およびモレキュラーシーブ 3A 表面酸素分子の $2P$ 軌道電子雲、以上 2 者の相互作用によるものと結論した。さらに本研究により分析化学の面からつぎの結論を得た。

- (1) メタン, エタン, n -プロパンの定性および定量分析が可能である。
- (2) メタンは空気と分離しないが空気の検量線よりそのピーク高さの差から定量分析が可能である。
- (3) またガスの精製および分取において、大きくは低級炭化水素の炭素数 3 以下と 4 以上に分離出来る。また小さくはメタン, エタンおよび n -プロパン 3 のつの分離および精製に応用出来る。

7. 参 照

7-1 分離度 (R_s) の定義

2 成分の分離したクロマトグラムの模式図を Fig 19 に示す。

分離度 (R_s) は分離の度合を示すもので Fig 19 よりつぎの通り算出する。

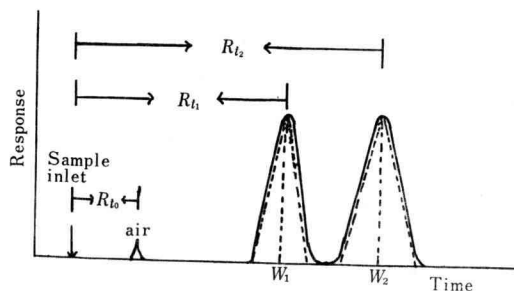


Fig. 19. Schematic of chromatogram with the resolution of two Peaks.

$$R_s = \frac{R_{t2} - R_{t1}}{1/2(w_1 + w_2)}$$

R_{t1} : A 成分の保持値 (容量又は時間)

R_{t2} : B 成分の保持値 (容量又は時間)

R_{t0} : 非保持値 (容量又は時間)

ピーク幅: クロマトグラムの波形を三角形に内挿したものの (外挿した場合もある) その底辺の長さ。

W_1 : A 成分のピーク幅

W_2 : B 成分のピーク幅

A, B 試料が等量比混合のとき R_s が 1.0 の場合や、不完全分離であるが定量可能である。また R_s が 1.25 より大きいとき、または等しいときに完全分離する。

7-2 尖鋭度 (Q) の定義

ピークの広がり、すなわちカラムの分離効率の指標となり次の通り算出する。

$$\text{尖鋭度 } Q = \frac{R_t}{W}$$

ただし R_t は保持値 (容量又は時間), W はピーク幅である。

7-3 理論段数 (N) の定義

カラム効率を表わす指標となる段数 (N) が大きい程分離は良くなり、つぎの通り算出する。

$$N = 16Q^2 \quad N = 16(R_t/W)^2$$

7-4 理論段高さ (H) の定義

カラム効率を示す指標となる H の小なる程よく分離することを示す。

$$H = L/N$$

L : カラム長さ (cm)

N : 理論段数

7-5 Tailing Factor および不斉値の定義

クロマトグラムのピークの非対称性を示す指標となる。非対称性クロマトグラムの模式図を Fig 20 に示す。

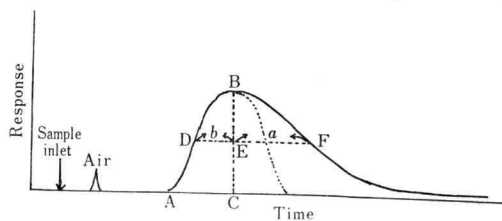


Fig. 20. Schematic of Chromatogram with a tail.

Fig 20 より Tailing Factor (T_f) および不斉値 (U_s) をつぎの通り算出する。

$$T_f = (b/a) \times 100 \quad U_s = (a/b)^2$$

- A : ピーク右側の基線より立ち上がる点
 B : ピークの頂点, ピークが平坦な場合は最初の頂点
 BC : ピークの頂点より基線に下した垂線(ピーク高さ)
 DEF: BC の 1/2 の点, E を通り基線に平行なる線
 DE : E 点とピーク立ち上り曲線 AB の交点 D との長さ, b とする。
 EF : E 点とピーク下り曲線の交点 EF の長さ, a とする。

T_f は対称の場合には 100 となり, 非対称性の増大と共に T_f は減少していく。又不斉値は対称の場合には 1 であり非対称性の増大と共に値は増加していく。

8. 謝 辞

本研究は昭和 55 年度 文部省学術研究費により行なわれた。本研究の遂行にあたり幾徳工業大学龍谷光三教授の援助を得た。こゝに深甚なる感謝の意を表します。

文 献

- 1) K. Takizawa, T. Shimbashi, and T. Shiba, *Anal. Chem.*, **39** 1612 (1967)
- 2) N. Hara, H. Shimada, A. Ishikawa, and K. Dohi *Bull. J. Petro. Inst.*, **2**, 33 (1960)
- 3) E.M. Fredericks and F.R. Books, *Anal. Chem.*, **28**, 297 (1956)
- 4) G.J., Frisone, *J. Chromatog.*, **6**, 97 (1961)
- 5) E. Bazes, K.P. Hape, and H. Mack *Anal. Chem.*, **35**, 492 (1963)
- 6) F.H. Huzten, W. Van Beersur, and G.W.A. Rijnders, "Gas chromatography" Ed, R.P.W. Scott, London: Butterworth, 1960, p 228
- 7) J.C. Gidding, *Anal. Chem.*, **35**, 999 (1963)
- 8) E. Glueckauf, *J. Chem. Soc.*, 1302 (1947)
- 9) J.I. Coutes and E. Glueckauf, *J. Chem. Soc.*, 1308 (1947)
- 10) Glueckauf, *J. Chem. Soc.*, 1321 (1947)
- 11) Glueckauf, *J. Chem. Soc.*, 3280 (1949)
- 12) Joseph Weiss, *J. Chem. Soc.*, 297 (1943)
- 13) Union Carbide, 特公, 昭 38, 5807.
- 14) 小泉光恵 "結晶工学ハンドブック" 結晶工学ハンドブック編集委員会編, 共立出版 (1975) p 1099.
- 15) 原 伸宣 "ゼオライトとその利用", ゼオライトその利用編集委員会編技報堂 (1975) p 142-158.
- 16) 小泉光恵, 上田 智 "ゼオライト基礎と応用" 原 伸宣, 高橋 浩編 講談社 1980 p1-53.
- 17) 河添邦太郎, 川井利長 "ゼオライト基礎と応用", 原 伸宣, 高橋浩 編 講談社 (1980) p 89-110.
- 18) D.W. Breck, W.G. Eversole et. al. *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5963 (1956)
- 19) T.B. Reed, D.W. Breck, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5972 (1956)
- 20) R.M. Barrer and D.L. Peterson, *J. Phy. Chem.*, **68**, 3427 (1964)
- 21) R.M. Barrer and I.S. Kerr. *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1915 (1959)
- 22) R.M. Barrer and D.A. Ibbitson, *ibid.*, **40**., 206 (1944)
- 23) 梅沢純夫 '有機化学 I' 丸善 (1977) p 31-40.
- 24) ストライトウィーザー "有機化学" 湯川 監訳, 広川 (1980) p 17-34.
- 25) 同 上 p 64-65.
- 26) 同 上 p 66.
- 27) 同 上 p 67.
- 28) Gidding, J.C. *Anal. Chem.*, **35**, 439 (1963)
- 29) Gidding, J.C. *J. Chem. Phys.*, **26**, 169 (1963)
- 30) Scott, R.P.W. *Anal. Chem.*, **35**, 481 (1963)
- 31) J.J. Van Deemteer, F.J. Zuiderweg, A. Klinkenberg. *Chem. Eng. Sci.*, **5**, 271 (1956)
- 32) Walter. L. Jones. *Anal. Chem.*, **33**, 829 (1961)
- 33) 大串, 高石, 日本化学会, 43 年会, (1981)p591.
- 34) 原 伸宣 "ゼオライトとその利用" ゼオライトとその利用編集委員会編 技報堂 (1975) p 144.
- 35) J.V. Smith "Zeolite Chemistry and Catalysis" Ed. J.A. Rabo, *Am. Chem. Soc.*, (1976) p. 35~36
- 36) 慶伊 "触媒工学講座 1 触媒反応速度論" 触媒学会編集 (1967) p 84.
- 37) 木原 "分子間力" 岩波 (1976) p 80-103.
- 38) 近藤 "身近な現象の化学" 日本化学会編 培風館 (1978) p173-174.
- 39) 中平光興 "結晶化学" 講談社 (1980) p 88.
- 40) B. チュー "デバイ分子間力" 飯島, 上平訳 培風館 (1971) p 11-40