

<研究ノート>

水面上の油膜から単分子膜概念の 成立へ (Ⅱ)

永 平 幸 雄

前の研究ノート^①では、Agnes Pockels と Lord Rayleigh の論文を中心としながら、水面上の油膜の実験からどのようにして水面上の単分子膜の存在の示唆がなされるに至ったかをみた。研究は1890年に始まったが、L. Rayleigh は1899年の論文^②で、初めて、水面上の単分子膜が、ある条件下の油膜で存在することを示唆し、その厚さを約 10\AA と推定した。

ここでは、L. Rayleigh の研究をもとに油膜の挙動のさらに詳しい研究を發展させた H. Devaux, A. Marcelin の研究について、および二液間の界面張力の測定値から界面における分子配向の考えを示し、I. Langmuir の配向単分子膜の概念に他の道から近づいた、W.B. Hardy と W.D. Harkins の仕事を中心に述べる。

以下で、現在のテーマ「単分子膜概念の創出」に関連する科学者、研究者の仕事を引用しながら、研究の流れを追っていく。

L. Rayleigh に続き、水面上のある条件下の油膜をはっきりと単分子膜であるとし、より詳細な研究を進めたのはフランスの科学者、H. Devaux である。H. Devaux は1903年に、この仕事を始めたが、1913年に、それまでの仕事をまとめた論文^③を発表した。そこでは次のように述べられている。

なかでも、油膜によってこの上なく明瞭に示されるのは、物質の非連続性と分子の大きさであって、それはまた、分子間作用の領域に関して、貴重な示唆を与えてくれる。おまけに、後に見るごとく、これらの観察に、複雑な装置は何らいらぬ。洗面器、紙、ガラス繊維、ピペット、タルク粉のふりい、そしていくらかの油とベンゾールがあれば、たいいていの実験

には間に合うのである。測定装置といえ、2 デシメートルの定規で十分であるが、ただし、その目盛は分子の直径の百万倍にとらなければならない!...。それは、言ってみれば、いささか測量士の測鎖でもって細菌をはかるようにするものである。にもかかわらず、いずれ判明するように、測定は可能であるのみならず、1 分子の厚さの膜が示す注目すべき性質のために、非常に正確にも行なわれるのである。それは実際、探求が進むにしたがい、均一さにおけるどんなささいな変化も表面張力に相当な違いを引き起こし、それが直ちに、分子を厳密に等間隔になるように導くことがわかるであろう。

.....
.....

もう一つの方法、油を揮発性溶媒に溶かした標準液の液滴を使う方法によって、もっと正確な値を得ることができる。私は、油を純粋なベンゾールに溶かした標準溶液を作った。この場合、私は純粋なオレイン(グリセリンのトリオレエイト)を正確に1立方cm含むベンゾール1000立方cm溶液と、この溶液50滴が1立方センチメートルとなるようなピペットを用いた。したがって、1滴は、 $1/50000$ 立方cmの油を含んでいることになる。その2滴を、水面におく。水に接触するやいなや、油滴は表面全体に拡がり、ベンゾールの蒸発がほぼ瞬間的に起こって、 $2/50000$ すなわち 400×10^{-7} 立方cmに等しいオレインを後に残す。先の測定が示すところでは、この量の油では洗面器の全表面(625平方cm)を覆うことはできなかった。私は遠くから息を吹きかけて、目に見えない油膜を洗面器の向こうの端に集める一方、急いでこちらの端にふるいでもってほんのわずかの粉の扱いをかけてやる。このようにして、タルク粉をまったく自由な水面Eにおとす(図2)。すると、吹く風で運ばれてタルク粉は遠ざかっていく。しかし、それは油膜によってつくられた、目にはみえないけれども、本当に鮮明な、しきいTT'にそって突然止まることがわかる。この停止は、はっとするぐらい鮮明に起こる。

その際、油に覆われていない水の部分に、表面張力のへりをまっすぐに

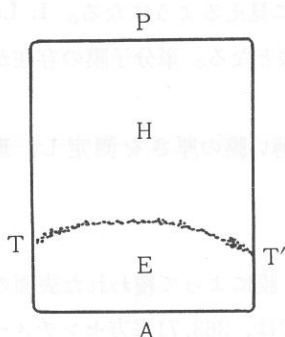


図 2

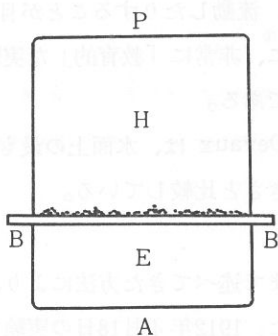


図 3

図 2、3 油膜の厚さの限界を測定する装置；H、油膜；E、水；TT'、タルク粉の仕切り；BB'、帯状の紙

するため、紙片 BB' (図 3) をあてる。そして、この仕切りをタルク粉のへりにそっと近づけ、図に示されるように、まっすぐにする。そのとき、仕切りをもう少ししきいにちかづけると、ちょうど油の末端に位置していて、わずかに油っばいため、多少とも互いに離れあっているタルク粉の粒が、油と紙との間で突然の詰まりを受けるのが見られる。仕切り板を後退させると、突如、すべての粒が再び自由になり、妨害も受けずに並んでばらばらに浮かぶ。こうして、紙片を急に前後に少しばかり動かすことにより、私は、油がわずかに収縮する境界すなわち、表面張力の変化の端緒を、数ミリメートルの範囲内で確定することができた。私が、2 デシメートルの定規を使って油膜面の長さをはっきり決定するために測定を行なったのは、この境界である。その幅はたった一度の測定で決定できた。

(文献③より)

ここで引用されたように、H. Devaux は、水面上の油膜をはっきりと単分子膜として研究していた。そしてその研究を通して分子間相互作用、分子の世界での研究が行えるとみていた。H. Devaux の実験の特徴は、タルクの粉を使ったことである。タルクの粉を水面上に落とすことにより、単分子の密になった膜部分、単分子膜の存在しない部分の区別が明白になる。また単分子膜

部分が変形、流動したりすることが目に見えるようになる。I. Langmuir が^④評したように、非常に「教育的」な実験となる。単分子膜の存在が感性的に実感されるのである。

次に H. Devaux は、水面上の最も薄い膜の厚さを測定し、理論的に計算した油の大きさと比較している。

これまで述べてきた方法により、膜によって覆われた表面の平均面積が得られた。1912年4月18日の実験では、363.71平方センチメートルであった。これは、2滴の溶液、すなわち、 400×10^{-7} 立方センチメートルの油により作られたものである。したがって、膜の厚さは、

$$V/S = 400 \times 10^{-7} / 363.71 = 1.10 \mu\mu^*$$

近似値としては1.04から1.15 $\mu\mu^*$ までの間である。

それゆえ、水面上に存在しうる油の最も薄い膜は1ミリメートルの100万分の1.1であることが、このことから言えるであろう。この値はレーリが見つけた値とほとんど同じであり、とびぬけて小さい値である。それに関して簡単な比較をしてみれば、理解がゆくであろう。

.....
.....

分子の大きさとの比較——良い比較ができる。分子理論においては、どんな物体にとっても、存在しうる最も薄い膜は明らかに分子の一層から形成される。というのは、分子を変形させたり、破壊したりする場合は別として、分子自体よりも薄い膜を考えることなど実際には不可能だからである。

ところで、いま私たちの手許にはアヴォガドロ数の多数の正確な測定値があり、分子の大きさを計算するのを可能にしてくれる。そこで、油、正確に言えばグリセリンのトリオレエイトに対して、この計算を行なってみ

*訳註； $m\mu$ のことである。

よう。アヴォガドロ数としてペランによって得られた値をあてはめると、分子直径として $1.13\mu\mu$ が得られる。このようにして計算された分子の直径の理論値は、実際にも最大の広がり状態で実験的に測定された油膜の厚さ、 $1.10\mu\mu$ と一致する。その差異は1 マイクロミクロンのたった 100 分の1程度でしかない。

この一致から、最大の広がり状態での油膜は実際に分子の単層からなっているという結論が得られる。ところで、この注目すべき事実は油の膜に限られるものではなく、また液体膜に限られるものでもない。私はさまざまな固体物質でも同じことが言えることを見い出した。ただ次の違いはある。臨界的な厚さで消えるのは固体状態そのものであって、液体での場合のように表面張力ではないということである。そこから引き出さねばならないのは、次の一般的な結論である。物体の諸状態に特徴的な力学的な性質、たとえば液体の表面張力や固体の堅さは、分子の厚さになるまでは、ほとんどもとのままであるが、それ以上にしようとするや否や、突如として消失するということである。

この事実は一般的な効力を有しており、その重要性を認めなければならぬだろう。しかしながら、当面そこに、物質の非連続性と分子の実在性に関する新しい直接的な証明、さらにはこれらの分子の大きさを、私たちのもっている最良の方法にも比肩しうる正確さで測定する新しい方法をそこに見い出すだけに満足しておこう。

(文献③より)

H. Devaux の見い出した膜の厚さ、 11.0\AA は L. Rayleigh^④ や W.B. Hardy^⑤ とほぼ一致している。H. Devaux は、その値と理論的に計算した分子の直径と比較し、良い一致を得ている。これは、H. Devaux がオレインを使ったためである。一方、W.B. Hardy はオレイン酸で実験と計算を行ない、その値が大きく違っていることに苦しみ、その解釈を表面での電気ポテンシャルに求めようとしたのは前の研究ノート^①でみた。要するに分子の形の相違なのであるが、この時機、まだ分子の形に対する明確なイメージは存在しなかったよう

である。

また H. Devaux は「物質の非連続性と分子の実在性」に言及しているが、これも興味深いところである。この時代、Wi. Ostwald と L. Boltzman をそれぞれ中心として、「分子の実在」をめぐる激しい論争があり、1905年の A. Einstein によるブラウン運動の分子理論の論文以後、分子の実在性が証明されていくのであった。T. Svedberg による「分子の実在」(“Die Existenz der Molecule”) という本が出版されたのは1912年である。H. Devaux は、分子の実在性のもう一つの証明手段をここに示していたわけであり、当時の科学上の重要な課題を Devaux も認識していたことを示している。

次に H. Devaux は、論文の結論で、水面上の油膜の実験の重要性、直接に分子間相互作用の研究に入りこめる可能性を強調する。そしてこのことは、I. Langmuir の仕事へとつながっていくのである。

「Langmuir, I. (1917) The constitution of monolayers of molecules on the surface of liquids. *Proc. Roy. Soc. London*, 119, 173-192.

このようにして、ともすればア・プリオリに全く空想的に思われかねなかった概念、すなわち、物質をたった一分子の厚さの完全に均一な膜へ希釈することが、今や実験的現実の領域のものになったのである。油の一滴を水の上に、何ならわれわれが食事をしている皿におとすならば、眼前に直ちにこのような現象が自然発生的かつ一般的にくりひろげられる。その結果、このような極端に薄い膜ほど、頻繁に生じ、日常ありふれたものはないかないかのようなものである。

これらの膜の形成は、その安定性と同様に、実際、自動的なものである。その安定性は非常に高く、膜を破壊せずに拡張させること、すなわちそれを形成している諸分子をして、その相互作用が全く消滅するまで徐々に引き離すことができるほどであるが、これを体積をもった液体で行なおうとすれば、すぐに急激な破壊を招いてしまう。

これとは反対に、私たちの膜では、操作は極めて簡単で、常に成功する。それというのも、膜が占める水面もしくは水銀面上の自由な表面を増やすだけで十分だからである。ほかならぬこの方法により、私は、油膜の拡がりには限界があるという基本的な事実を見い出したのである。諸分子がそ

の通常の距離の10分の1もしくは10分の1の数倍、互いに引き離されるや否や、分子は相互作用を全く失ってしまう。なぜなら、分子はもはやそれ以上、水の表面張力を弱めないからである。それこそ私が最大拡張面と呼んだところのものである。逆に水の表面張力に対する油の効果が出現し、急速に増大するのを見るには、表面をわずかに収縮させ、諸分子を近づけさえすれば十分である。これにより純水の表面張力から油に近い表面張力へ一瞬のうちに移行するのである。

こうした事実により、分子作用の分野に関する実験的研究に直接取りかかることが可能になる。これらの事実は、発見されるべき他の不思議な事実、および熟考し、目に見える物質を構成している、目に見えない諸要素の領域と接する他の驚くべき事実をわれわれに予見させてくれるのである。

油のはんの小さい一滴がわれわれにさらに多くのことを見せてくれるはずである。

（文献③より）

同じく、フランスの科学者 A. Marcelin も「水面上の油膜」の研究を行ない、二分子層の膜が油の小球と平衡にあることを主張した。^③ 1914年の論文であった。この論文は I. Langmuir の目を引き、彼のこの分野への探究の糸口になった。^④ 以下必要部分を引用する。

拡散率値

（以下は、それぞれの油に対する最近の5回の実験の平均値である）

オレイン	1.98
オレイン酸	2.03
ヒマシ油	1.9
オリーブ油	2.17
牛足の油	1.98

いずれの場合においても、小球と平衡状態にある油層の厚さは、その油の最大の拡がりに対応する厚さの2倍になっている。

小球の大きさと層の厚さの間には関係があるのだろうか。

私がたったいま説明したばかりの実験では、小球の大きさはそれらと平衡状態にあり、最小の厚さの2倍になっている層の厚さには何の影響も与えないことを確認した。

.....
.....

要約：単分子層にほんの少量の油をおいた場合、層の統計的な厚さは全表面で均一に増大してゆくが、分子の直径の2倍を越えることはない。その限界以上になると新しくつけ加えられた油はすべて小球を形成し、層の厚さは固定したままとなる。

（文献⑥より）

一方、イギリスの W.B. Hardy は、L. Rayleigh による単分子膜概念をもとにした表面張力の突然の減少の解釈に対し、疑問をいいていた。そのことは前の研究ノート^①で引用した。W.B. Hardy の1913年の論文^⑤にも見られるが、1912年の論文^⑦の以下の部分にもあらわれている。

この結論に対し、最初の論評を加えると、Lord Rayleighが実験に使っ

表 1

物質名	表面張力 (近似値)	密度	粘度	水面上の膜の障脳点での 平均的厚さ ($\mu\mu$)
ひまし油	22°で28.6	0.9351	厚い油	1.59
ハズ油	27.8	0.9047	ク	<1.59
オリーブ油	—	—	—	2
シメン	22.7	0.8700	不安定なアルコール やっとな流れる程度	300から 600
重油	26.4	0.9086	弱いアルコール	300から1000
ベンゼン	15°で28.36	0.86		障脳の動きを止めることができない

た油は、水の表面張力を減少させる能力において、全く例外的な存在だったということである。同じような理由づけを他の物質に適用すると、不可解な結論に導かれるように思える。重油やシメン油の分子は20から40 $\mu\mu$ の直径をもつであろう。しかるに表の障脳点を2分子層の厚さと考えると、それらの分子に200から500 $\mu\mu$ の直径を与えねばならなくなる。

(文献⑦より)

Hardy は、L. Rayleigh とそれに続く H. Devaux, A. Marcelin のように、水面上に分子という剛球が単純に乗っているとは考えなかった。分子のもつ非対称的な力の場、電氣的な力をもとに、分子の水表面での配向すら考えていた。

物質の粒子説は、すべての物質的力の由来を、二つの正反対の型の力の中心からの引力あるいは反撥力とする。これまで考察されてきたこれらの中心のすべての系は非対称的な stray field をもっている。等電位表面は系のまわりに同心の殻のように配置されることはないであろう。この原子系の複合体である1つの分子の stray field が非対称的であれば、物質の密につまった状態である液体と固体の表面層は、表面に垂直な軸に対する stray field の軸の方向において、内部と違っているにちがいない。そして純物質の表面に、乱雑な状態でなく、すべての分子が同方向に並んだ皮膚を形づくっているにちがいない。その結果、表面の分極が生じ、二つの異なる液体の表面は、その表面の符号に従い、互いに引き合うか反撥しあうかする。

(文献⑦より)

1913年の W.B. Hardy の論文^⑧は、二液間の界面張力の値から、この問題に近づく新しい道を示した。Hardy は、二液間に働く分子間力による、新しい表面を形成する時の仕事量 $T_{AB'}$ なる量を、様々な化合物で比較した。その結果、液体の化学組成と相関があることを見出し、界面における分子の電氣的分極と関連させて論じている。

$T=T_B$ と $T=T_A+T_{AB}$ の範囲で、Aがかたまりとして存在しない時の T の一連の値がある。この領域の現象は複雑である。それ故、化学組成の

影響のより簡単な説明を得るためには、BのみならずAもかたまりとして存在することが必要である。すると式は $T = T_{AB}$ という簡単な式になる。我々がこの論文で関心があるのは T_{AB} という量の測定である。

Dupré に従い、次の式をあげる。

$$T_{AB} = T_A + T_B - 2T_{AB'}$$

ここで $2T_{AB'}$ はAの表面をBの表面に垂直に近づけて接した時、AのBに対する引力による表面の単位面積あたりの仕事量である。量 $2T_{AB'}$ はA、B間に働く分子間力によって単位表面積を作る際、使われる全仕事量である。したがっていろいろな液体Aがある一定の液体Bと界面を作る時のこの量を比較して、表面エネルギーに対する化学組成の影響の証拠を探さねばならないことになる。ここでは、一定の液体Bに水を使う。表面張力 T_{AB} はA自身の張力に直接に依存しているため、我々の目的に合わない。

.....
.....

実験の結果を表Ⅲに集めた。注目すべき点は、界面張力 (T_{AB}) が液体Aの化学組成におおよそ従うにすぎないのに、量 $T_{AB'}$ はぴったりと従っている点であろう。言いかえれば、単位面積の液体の自由表面を、単位面積の水の自由表面に接触させた時、ポテンシャルの損失、あるいは分子間力によってなされる仕事は、前者の液体の化学組成によって決定されるということである。

このことを示すため、最初の飽和化合物グループを取り上げる。主に高沸点パラフィンからなる「C₈」油を含めた。 $T_{AB'}$ は20.8と24の間にある。オクタンパラフィンに不飽和結合を入れると36に値が上昇する (octylene)。しかし環状化合物の場合、不飽和結合はより小さい効果しかもたらない。その数値は32.26にしか上がらない (ベンゼン)。

環状化合物への OH 基の導入は、その値を20増やす (シクロヘキサンとシクロヘキサノール、51.43-21.63=19.8*)。しかしパラフィン鎖の場合、その効果は約半分にすぎない。カルボキシル基の存在はOH基と同じ

*訳註；29.8 の誤り

ような効果を及ぼす。カプリル酸の場合、その量は10.4増加する。

エステルでは、ヒドロケイ皮酸エチルが41となる。これにもう一つの不飽和結合をつけると、わずかに増加して、ケイ皮酸エチルの43になる。二つのエステルのフタル酸エチルもほんの少々増加して46となる。他の関連も指摘できる。しかし表がそれ自身で語っている。著者はもっと重要な、否定的関連性に進みたい。

飽和化合物では、パラフィン鎖と環状基の間に、非常に小さいが、違いが存在していると考えられる。化合物 CS_2 , CCl_2 の間でも同じである。二つの環状アルコールは実質上、同じ値であり、三つの脂肪酸の値も非常に近い。同様にベンゼンとその関連化合物は共に近い値を示す。しかしこれらの類似性の注目すべき特色は、その数字が、同じ数の分子が占める面積あたりの数字ではなく、界面の単位面積あたりの数字である点である。

.....

.....

この注目すべき事実はいろいろに解釈される。しかしどんな観点から考えられようと、分子が考慮されなければ、結果は不毛になるように思える。二液間の界面に特有のエネルギーが液体間の化学反応によって決まることを意味するものとして、表Ⅲの数字を解釈すると、界面の両側の液体の大きさは無限であるから、そのような化学反応は完全で、分子の体積とは独立なものであると結論できることになる。しかしこの見方に対し、パラフィンやシクロヘキサンのような安定な物質と水との間の化学反応は、かたまりの状態では知られていないことを心に留めておくべきである。もしそれが界面で本当に起こったら、それは大きな圧力の結果として起こるにすぎない。

表Ⅲが明白に示すところによると、 T_{AB}' の値はいわゆる液体Bの化学反応性ととも増大している。また分子が酸、アルコール、エステルなどの塩タイプである時に、その値が最も大きくなっている。そのような組成の分子は容易に電気的分極を示す。すべての界面における主な修正要因はポテンシャルの接触変異の成長であり、界面に垂直な圧力による分子の分

表 III

物 質	沸 点	温 度	密 度 (D)	T _A	T _B	T _{AB}		T _{AB}	v.	v ^{2/3} .	T _{AB} × v ^{2/3} .
						I.	II.				
オクタン	123—126°	18.5	0.7034	20.63	73.93	53.74	52.18	20.80	161.9	29.7	615
シクロヘキサン	完全に一定	16.8	0.779	24.21	74.2	56.00	54.31	21.63	108.4	22.73	492
「C」油	—	17.0	0.876	30.12	74.15	64.72	57.99	21.46	—	—	—
二硫化炭素	完全に一定	16.0	1.253	30.88	74.3	58.15	54.15	24.51	60.42	15.396	377
四塩炭素	—	17.0	1.63	24.51	74.15	53.2	47.16	24.24	96.24	20.999	509
Octylene	122—124°	17.0	0.7255	20.82	74.15	22.91	22.07	36.24	155.18	28.87	1046
ベゼン	完全に一定	20.5	0.879	27.59	73.77	37.68	36.75	31.93	86.95	19.624	627
トルエン	〃	22.0	0.8646	26.5	73.40	37.35	34.70	31.94	104.3	22.154	708
p-シメ	〃	13.5	0.8633	27.0	74.57	43.15	41.36	29.66	155.2	28.87	856
スレ	144—148°	19.0	0.9028	30.54	73.85	39.70	38.20	32.72	114.5	23.58	771
エチルベンゼン	完全に一定	17.5	0.879	27.83	74.07	33.93	32.90	34.24	121.56	24.56	841
ヨウ化エチル	〃	16.8	1.831	36.6	74.2	44.88	40.65	34.00	111.3	23.14	787
ヨウ化エチル	〃	16.0	1.943	26.31	74.3	38.40	37.90	31.23	80.2	18.59	580
カプリル酸 (n)	〃	18.1	0.9116	27.3	74.0	8.43	8.35	46.45	157.9	29.21	1357
オレイン酸	結晶化する	20.0	0.898	30.99	73.70	15.73	14.71	44.73	314.0	46.19	2066
リノール酸	(Kahlbaum)	16.0	0.9538	34.31	74.3	15.68	14.50	46.76	312.0	46.73	2185
ジクロヘキサン	完全に一定	16.2	0.9480	32.36	74.3	3.951	3.665	51.43	105.5	23.77	1223
オクタール	〃	17.5	0.8293	26.19	74.07	8.053	7.882	46.14	156.6	29.04	1340
ペンジルアルコール	〃	22.5	1.0442	37.93	73.33	4.898	4.891	53.18	101.6	21.77	1158
フタル酸	〃	20.5	1.1175	35.26	73.48	17.10	17.06	45.83	—	—	—
ケイ皮酸	〃	19.5	1.0497	36.59	73.63	24.01	24.48	43.00	167.7	30.41	1308
ヒドロクロイ皮酸	〃	21.5	1.014	33.23	73.48	24.30	24.73	41.02	175.2	31.31	1284
ひまし油	—	17.0	0.966	35.27	74.15	26.2	19.7	43.26	—	—	—

v は 1 グラム分子の体積、v^{2/3} は分子表面である。

極によるものであるという、前の論文で述べた事柄に、ここでさらに証拠が付け加わる。 T_{AB} 値が主に界面の特殊な電気的分極をあらわすならば、パラフィン、シクロヘキサン等々の値は、塩のタイプである水分子による分極をあらわしているのかもしれない、塩タイプでない二つの飽和化合物間の表面では、完全にゼロとなろう。その場合、次の式になる。

$$T_{AB} = T_A + T_B$$

(文献⑧より)

Hardy は、同じ雑誌に、ある液体が他の液体の表面に拡がる問題を表面張力と関連させて論じている。この問題でも、液体の化学的組成が界面で果たしている役割の大きさを示唆している。

前の論文の表Ⅲの数字 (p. 311) をガイドにすれば、ある液体が他の液体の表面に広がる問題にある程度着実に着手することができる。先の論文で複合表面の式は $T_s = T_A + T_{AB} - Kg$ であることがわかった。ここで T_s は複合表面の張力であり、 Kg は重力に依存する項である。 $Kg=0$ とおき、 $T_s > T_A + T_{AB}$ 、限界で $T_s = T_B$ となる時だけ、拡がりが起こるのであろう。 T_B とは対象としている実験での純水の張力に相当する。

純水の表面張力を $T_B=74$ に取ると、一番後の論文から次のデータが得られる。

表 I

	T_A	T_{AB}	
シクロヘキサン	24.21	55.15	= 79.36
オクタン	20.63	52.96	73.59
「C」油	30.12	61.35	91.47
二硫化炭素	30.88	56.15	87.03
四塩化炭素	24.51	50.18	74.69

すなわち、これらの飽和化合物のどの一滴も、オクタン以外は純水表面

上で拡がらないということである。実際にも、オクタンを除いてどれも拡がらない。一滴のオクタンは水面上をゆっくりと拡がり、非常に薄い平板状態となる。他のすべての化合物の場合、 $(T_A + T_{AB}) < T_B$ となり、それぞれ特有なやり方で水面上をぱっと拡がった。

.....

.....

蒸気圧を無視できる液体の大きな液滴を水面上に置く。その液体に拡がる力があれば、レンズはすぐさま拡がり、不規則なシートを作る。それからシートは収縮に進み、複合表面と張力で平衡状態にある一つ以上のレンズになる。水の中に塩が存在する時は、平衡に早く到達し、水の電導度が低い時は、遅い。例としてリシノール酸を取り上げてみよう。水道水では平衡に達するのに20分を要するが、蒸留水ではおそらく20秒ぐらいしか要しないであろう。蒸留水を使った時、接線方向に大きな粘性があるように見える。そのため余分の油の収縮が妨げられるのである。すでに指摘したごとく、膜はその下の水に対して違った電気ポテンシャル状態にあり、接線方向の粘性は、電気エネルギーの四散を遅らせる蒸留水の低電導度に依存しているのかもしれない。真実の説明が何であろうとも、その対比は顕著なものである。蒸留水を使った時、接線方向の粘性が非常に大きく、酸のシートはあたかも固体であるかのように、しわやひだを作り出す。

(文献⑤より)

W.B. Hardy は界面における分子の配向という重要な概念への入口に立っていた。L. Rayleigh による水面上の単分子膜では、油の分子は球形であり、分子の形および水分子との相互作用にもとづく配向という考え方はなかった。Hardy は、水面上の油膜の実験を進めるなかで、表面における分子の配向という重要な概念を示唆したが、それを多くの実験データと結びつけ、深めていくところまではいかなかった。Hardy に続き、この問題を掘り下げていったのは、アメリカの W.D. Harkins と I. Langmuir であった。W.D. Harkins は Hardy の二液間の界面張力を多くの化合物で精密に測定し、界面における

分子の配向に多くの根拠を与えた。^⑨

この論文では、二つの液体の表面が、互いに接して一つの界面を形成する時なされる仕事に関するデータが示されるであろう。この論文の erg/cm 単位の数値は化合物それぞれに特有なものであり、このデータは驚くべき方法で、水と接触しているどんな液体の膜も、炭化水素鎖の端の活性（あるいは極性）基が水と接するように配向した分子から成っていることを示している。不飽和炭化水素の二重結合およびベンゼン環の二重結合はこの点に関しては、極性基のように働く。水と他の液体の間の引力は、他の液体の水への溶解度の決定において重要な因子の一つである。

.....
.....

それぞれ 1 平方 cm の表面積をもつオクタンと水で界面を作る時、その仕事は 45.96 エルグになることがわかる。二つのオクタン表面では 43.6 で、水では 145.6 である。ヘキサンではそれぞれ、41.22、41.6、145.6、である。この点から、これらの炭化水素の不溶性は、炭化水素—水、炭化水素—炭化水素間の引力における相当な相違によるのではなく、水と水が引き合う力の方が水と炭化水素間の力よりはるかに大きいという事実によると思われる。そのため、炭化水素は水に適当な量でも入りこむ余地がないのである。

メチルアルコールを考えてみる。アルコール—水の間の仕事は 95、アルコール—アルコールでは 48.1、水—水では前と同じ大きい値である。水—水間の力は水—メチルアルコール間の引力よりもはるかに大きいけれども、アルコールがアルコールを引きつける力よりも水がアルコールを引きつける力の方がずっと大きいのである。その結果、アルコールは溶解するようになる。エーテルの場合、その値はエーテル—水で 80 エルグ、エーテル—エーテルで 37.8 エルグ、水—水で 155.5 エルグである。ここでエーテルの水に対する引力はアルコールに比べて少し小さい。それぞれ 20° で他方の液体に適量、溶けるにすぎない。

さてオクチルアルコールのふるまいを他のアルコールの場合と比べてみると次のことがわかる。オクチルアルコールの水に対する引力はメチルアルコールの引力とほとんど同じくらい大きい。そしてアルコールとアルコールの引力は炭素鎖の長さとともにいく分、増加しているが、オクチルアルコールがはるかに不溶性であるという事実は、データから示されない。二つの液体が互いに近づく時の自由エネルギーの減少値(なされた仕事)を我々は、表面の間の引力のある尺度を与えるものと仮定してきた。その値は二つの液体の溶解関係のある程度、示すものであるが、溶解を決定するには不十分なものであることが明らかになった。

他の要因も含まれている。そのうちの一つの最も重要な要因について、これから議論する。その他の要因の考察は後の論文にまわすことにする。分子の容積、分子の形、分子の熱振動の度合が疑いなく重要となる。有機化合物について考察すると次のことがわかる。メタン、エタン、その他の炭化水素が水にほんのわずかししか溶けない(ここにあるデータに従うと、プロパンが最もよく溶け、またプロピレンがエタンよりもよく溶けることになってしまう)のに、炭素原子をほんの少数含む炭化水素に、水素の代わりに、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-CHO$ 、 $-CN$ 、 $-CONH_2$ の種類の基を置換すると、その溶解度は非常に増大する。その結果、 20° でメチル、エチル、プロピルアルコール、羧酸、酢酸、シアン化メチル、アセトアルデヒドのような物質は、水とあらゆる割合で混ざり、97.5g のアセトアミドは 20° で 100g の水と混合するのである。そのような置換を受けた時、炭化水素を水に溶ける化合物に変えてしまう基は、ちょうど表 I にしたがって炭化水素と水の間の引力を大きく増やす基となっている。

.....

.....

炭化水素鎖が短い時、極性基の導入が炭化水素を水に溶けるようにする原因となると述べれば、上記の事実は一般化できる。アルコールを典型例として考察すると、次のことがわかる。鎖が4つの炭素原子の長さ到達して後は、表面が水表面と接する時の自由エネルギーの減少は、鎖の長さ

が増えてもほとんど一定である。アルコールの溶解度が炭化水素鎖の長さとともに急激に減少し始めるのは、このあたりの数の炭素原子数のときである。この事実は次のことを示している。極性基を含む炭素鎖が水と接した時の自由エネルギーの減少は極性基によるものであり、鎖の長さとともに起こる溶解度の減少は極性基と水の間の引力の減少によるのではなく、長い鎖を水中に引きずりこむことの困難さによるのである。

非常に長い炭化水素鎖ですら、その末端に極性基を付けると、水に対する引力を大きく増大させるという事実、およびその引力が鎖の長さにはほとんど依存しないという事実は次のことを示している。そのようなすべての界面において活性基は水の方向に動き、実際に水と接するようになる。事実、多くのデータは極性基と水の結合が多少ともゆるい化学的結合の一般的な性質をもっていることを示している。液体表面での吸着の説明として、この考えの応用はこのシリーズの次の論文で与えられるであろう。

化合物のどのクラスに対しても、その値は実際に単位面積あたり一定であるが、いわゆる分子表面（ $=V^{2/3}$ ）に対しては一定とならないことは明白である。プチルアルコール、オクチルアルコールでは、分子表面の値はそれぞれ1999エルグ、2916エルグとなる。この事実は Hardy が最初に注目したものである。我々の仮説の視点では簡単に説明できる。分子がその活性基を水に向けて配向していれば、いろいろなアルコールの単位面積あたりの分子数は、少なくとも鎖が直鎖であれば、同じになるであろう。一方、「分子表面」は、分子の長さが増せば、分子体積も増えるので、長さとともに増大するであろう。「分子表面」という言葉は今、考察中の現象との関連では何の意味も持たない。分子が球形である場合以外どのような場合でもおそらく何の役にも立たないであろう。

（文献⑨より）

上の論文には著者のところに以下のような注がつけられており、実験を始めた年および、公表の遅れた理由が述べられている。これは恐らく、I. Langmuir との「先陣争い」が頭にあるのであろう。

この論文の実験的な仕事は1912年に E.C. Humphery によって始められ、1913年に F.E. Brown により続行された。この論文の公表が遅れたのは、著者らが使用した液量法に含まれる補正を最近まで実際に決められなかった事実による。この方法は恐らくこれまでに工夫されたあらゆる方法の中で最も正確なものであろう。しかし我々以外の研究者によって使われた補正は不正確であるから、その方法は最も不正確な結果を与える。Brown 氏ははまもなくその補正の実際の決定値を公表するであろう。

(文献⑨より)

W.D. Harkins は水に溶けない部分、溶ける部分を区別し、そのことが界面における分子配向の原因となり、二液間の界面張力にあらわれることを明解に述べている。同じ雑誌の 541 ページにも、同じ問題を扱った論文^⑩を載せている。

我々の仕事および文中のデータから、分子の違った部分がいわゆる違った溶解度を示すという仮説に対して相当な支持が得られることを我々は見出した。もし分子が短くてこじんまりしていれば、そのような違いはわからないであろう。しかし長い炭化水素鎖の直鎖誘導体のような分子の場合、その証拠は明白となる。例として特別な場合をあげると、パルミチン酸ナトリウム、 $C_{15}H_{31}COONa$ のような長い分子の場合、長い炭化水素鎖は完全に不溶性で、 $-COONa$ 基をもつ分子の末端は非常によく溶けることが明白になるように思える。パルミチン酸ナトリウムが溶けるか溶けないかは、どちらの効果が優勢であるかに依存している。

(文献⑩より)

この論文でも、前と同じく、I. Langmuir の仕事を意識した、論文公表に至るまでの詳しい経過を述べた長い注を載せている。

この論文の仕事のある部分は1909年、Karlsruhe の物理化学、電気化

学研究所で Harkins によってなされ、Fritz Harber 教授の示唆を受けた。著者らは Harber のおかげで、仕事を続けることができた。1909年、学会の Boston の会合、および New Orleans の会合でこの仕事を部分的に提出した。アメリカ化学会の9月に行なわれたコロイド・シンポジウムでその他の部分を摘要として発表すべく準備していたが、受理されなかった。Irving Langmuir がこのシンポで提出した論文の要約は、我々が進めて来た見解のいくつかと幾分似ていた。そうした理由により、我々が収集したデータをすぐに公表することが最良であると考えた。我々のデータの蓄積は、補正カーブがなお不完全であったという事実のため大幅に遅れた。ただし仕事は4年前から、この実験室で始まっていたのである。そして我々は、結果が出来るかぎり正確になるまで、それを保持しておきたかった。カーブはほとんど正確になっている。この問題に対する我々の結果の公表準備はまもなく整う。Langmuir の仕事と、この論文での我々の仕事は、幾分違った出発点から独自に発展してきたが、我々両方ともが同じ基本的な考え方を発展させたという点では似ている。その考え方とは、表面張力の現象は一般に表面層での分子の配向とパッキングに依存していることと、この作用における力は溶解や吸着における力と関係があることの二点である。この問題に対する我々の関心はそもそも液体間の界面での仕事であった。一方、Langmuirの方は液体膜での仕事にそもそもあったのである。おのおのの研究者は、それぞれ独自に、その結果に達したことを認識している。我々はここで、Langmuir が液体膜で行なってきた、また行ないつつある非常に美しい仕事に対し、正しい評価をしたい。

(文献⑩より)

一方、I. Langmuir も、上の Harkins の二つの論文が掲載された雑誌と全く同じ巻、同じ年の J. Amer. Chem. Soc. に、界面化学の基礎をきづいたとされる有名な論文^④を載せた。ただし、その受理日は1917年5月23日であり、Harkins の二つの論文の受理日は両方とも、1916年12月27日で、その半年近く後であった。I. Langmuir もその論文の注で Harkins の仕事を意識した

長い文章を載せている。

表面張力とそれに関連する現象に決定的に重要な要因となる液体の表面および内部における基分子の配向の基本的な考えは、1916年の6、7月にはほとんど現在の形で私の心に浮んだ。8月中に250以上の物質の表面張力のデータを表にして調べた。油膜に関する研究は6月に始まった。この広範囲にわたる研究の結果、液体表面における分子配向、および全エネルギー $\gamma_0 = \gamma - Td\gamma/dT$ とベンゼン、その二基置換物のような物質の化学組成の間の関連に関して明解な考えが得られた。

この仕事の説明を、1916年9月のアメリカ化学会のニューヨーク集会に読みあげた文書で、ある程度詳しく行なった。そして短い要約を *Met. Chem. Eng.* **15**, 468 (1916) に掲載した。この要約には、重要な結論だけを略述し、その結論の基礎となった多量の実験データは残念ながら載らなかった。

10月27日、アメリカ物理学会のクリーブランド集会で、私は表面張力現象の機構を述べ、約100の典型的な物質の γ_0 のデータを出した。そしてベンゼン置換物質の分子の配向を詳しく指摘した。特に多くの活性基、非活性基のオルト、メタ、パラ位置に特徴的な効果を指摘した。液体の会合の仮説に対するこの仕事の関連も示した。

この時以後、私は W.D. Harkins 教授が基本的に類似した表面張力現象の理論を発展させつつあることを知った。最近、彼はこの問題に関する二つの論文を *J. Am. Chem. Soc.* **39**, 354, 541 (1917) に発表した。

そのうち二番目の論文のほとんどすべてのデータ（もちろん、そこに提出された新しい実験データを除いて）は、1916年の夏に私が徹底的に調べたものであった。そしてこの論文で掲げるデータといっしょにそれらのデータも発表するつもりであった。しかし Harkins 博士は、親切にも、彼の論文の草稿を私に送ってくれた。それ故、彼の仕事との重複を避けることができた。Harkins は、二つの論文が同時に出ると考えていた。そのため、不幸なことに彼はその最初の論文で私の先行した出版物について述べ

なかった。彼の二番目の論文で、彼は私の仕事について言及している。しかし手落ちで、Met. Chem. Eng. での私の一般的な結果の発表について言及していない。もっとも彼の論文の後の方の部分で (584ページ)、彼は脚注でこの要約に言及し、表面でのベンゼン分子の配向に関する彼の結論が私の結論と同じであることを指摘している。

このような状況下では、Met. Chem. Eng. **15**, 469 (1916) の要約の一部を以下のように引用するのが望ましいと考えられる。

「.....」

.....

(文献④より)

I. Langmuir が重要性を指摘している Met. Chem. Eng. の論文^⑩ではデータは載せられてはいないものの、Harkins と同じような考え方は述べられている。しかも分子の形にまで言及している。

同様に、原子の表面層の構造が液体の表面張力(むしろ表面エネルギー)を決定する際の主な要因と見なしうるといふ表面張力理論が今や提出される。この理論は、有機液体の表面張力に関するすべての役に立つ公開データより驚くほど支持される。

この理論によると、有機液体の基分子は、その活性部分が内部に引きこまれ、その分子の最も活性の小さい部分で表面層を形成するようなやり方で表面層に配列する。分子の「活性部分」とは強い stray field (残余原子価)により特徴づけられる部分を意味する。化学的作用は、原子をとりまく電磁場の存在によると仮定できるかもしれない。表面張力(あるいは表面エネルギー)は、このように、原子の表面層からの電磁氣的 stray field のポテンシャル・エネルギーの尺度である。液体の表面層の分子は、この stray field が最小になるように並ぶのである。

液体の表面エネルギーはグループ分子の性質ではなく、分子の最も活性の小さい部分、およびそれらが表面層に並ぶことができるやり方にのみ依

存しているのである。

パラフィン類の液体炭化水素では、分子は、炭化水素鎖の末端のメチル基 (CH_3) が表面層を作るように並ぶ。このように表面層は、炭化水素鎖の長さがどうであろうと、同じになる。事実、hexaine から溶融パラフィンまでこれらすべてのさまざまな物質の表面エネルギーは基本的に同じ表面エネルギーをもっている。すなわち、分子量が相当に違っても、46 から $48 \text{ エルグ}/\text{cm}^2$ となる。

さて、 CH_3OH 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 等々のようなアルコールを考えると、その表面エネルギーは実際に炭化水素のエネルギーに等しいことがわかる。その理由は両方とも表面層が CH_3 基から成っているからである。

.....

.....

ある一定量の物質で完全に覆われた水や水銀の面積の測定は、グループ分子の形を決定する正確な方法を与える。水面上のステアリン酸分子が約 $23 \times 10^{-8} \text{ cm}$ の長さで $24 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ の占有面積をもつことは、このようにして見出されるのである。これらの測定は、分子が球状でなく、長く伸びたものであることを証明している。

この理論はまたコロイドが形成されるメカニズムの説明を与える。密につめられたオレイン酸分子の膜が水表面を覆い、そこに水酸化ナトリウムを加えると、 OH 基が COOH ラジカルに吸着し、膜の下方を広げ、上方はそれに応じて広がらない状態ができる。その結果、膜がふくれ出て、膜の下でまだらになり、最後には粒子の形で離れる。その粒子の外表面は吸着 OH といっしょになった COOH 基から成り、内部は長い炭化水素鎖から成る。

(文献⑪より)

引用文献

- ① 永平幸雄 大阪経済法科大学論集 第22号 43—59頁 (1984年)、「水面上の油膜から単分子膜概念の成立へ(Ⅰ)」
- ② Lord Rayleigh, Phil. Mag., Vol. 48, 321-337 (1899), "Investigations in Capillarity: —The Size of Drops. —The Liberation of Gas from Supersaturated Solutions. —Colliding Jets. —The Tension of Contaminated Water-Surfaces."
- ③ Henri Devaux, Revue générale des Sciences pures et appliquées, Paris, Feb. 28, 1913, 143-153頁, "Les Lames D'huile Étendues sur L'eau et sur le Mercure." 英訳が Annual Report of Smithsonian Institution, 261-273 (1913) "Oil Films on Water and on Mercury" に掲載されている。この英訳の助けをかりて、翻訳を行なった。
- ④ Irving Langmuir, J. Amer. Chem. Soc., Vol. 39, 1848-1906 (1917), "The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. II. Liquids." 福田清成訳「固体および液体の構造と基本的な性質 第2部 液体」 化学の原典 7 界面化学 日本化学会編 1975年 東京大学出版会 も参考とした。
- ⑤ W.B. Hardy, Proc. Roy. Soc., A, Vol. 88, 313-333 (1913), "The Tension of Composite Fluid Surfaces. —No. II"
- ⑥ M. André Marcelin, Annales Phys., Vol. 1, 19-34 (1914), "Épaisseur des Couches Très Minces à la Surface de L'eau (Huiles, Résines et Camphre)"
- ⑦ W.B. Hardy, Proc. Roy. Soc., A, Vol. 86, 610-635 (1912), "The Tension of Composite Fluid Surfaces and the Mechanical Stability of Films of Fluid"
- ⑧ W.B. Hardy, Proc. Roy. Soc., A, Vol. 88, 303-313 (1913), "The Influence of Chemical Constitution upon Interfacial Tension"
- ⑨ William D. Harkins, F.E. Brown and E.C.H. Davies, J. Amer. Chem. Soc., Vol. 39, 354-364 (1917), "The Structure of the Surfaces of Liquids, and Solubility as related to the Work done by the Attraction of two Liquid Surfaces as they Approach each other"
- ⑩ William D. Harkins, Earl C.H. Davies and George L. Clark, J. Amer. Chem. Soc., Vol. 39, 541-596 (1917), "The Orientation of Molecules in the Surfaces of Liquids, the Energy Relations at Surfaces, Solubility, Adsorption, Emulsification, Molecular Association, and the Effect of Acids and Bases on Interfacial Tension"
- ⑪ I. Langmuir, Met. Chem. Eng., Vol. 15, 468 (1916), "The Constitution of Liquids with Especial Reference to Surface Tension Phenomena"