

日本化学会編

実験化学講座

7

界面化学

日本化学会編

実験化学講座

7

界面化学

丸善株式会社

実験化学講座 7

界 面 化 学

¥ 900

昭和 31 年 5 月 20 日 発 行

昭和 31 年 9 月 20 日 第 2 版 発 行

© 1956

編 者 日 本 化 学 会

発 行 者 丸 善 株 式 会 社

代表者 岡 忠

東京都中央区日本橋通 2 丁目 6 番地

印刷者 笠 井 朝 義

東京都港区芝南佐久間町 1 丁目 53 番地

発 行 所 丸 善 株 式 会 社

東京都中央区日本橋通 2 丁目 6 番地

印刷 笠井出版印刷社・製本 株式会社松岳社

序

昔から戦争のたびごとに文化は躍進するといわれておる。しかも、その躍進の度合はひと戦争ごとに激しさを加えてきており、今度の戦争では言葉にも想像にも絶しておる。しかるに科学のこの激しい飛躍の十数年を、私どもは三猿主義の遵奉に等しい生き方をしてきたのであって、平和の折ですらその追隨がやっとであったわが国の科学は、今では一躍奈落の底におち込んだと同じような破目になり、研究の片手間にこの間の進歩の跡を調べて整理するなどということは、ほとんど不可能にちかい有様である。ましてや、それをいちいちためして、その特徴を自分の研究の中にとりいれ、世界の科学と肩をならべてというようなことは、どんなに努力をしてみてもとうてい個人の力ではなしとげられる業ではない。日本化学会はこの事実と直面して、私どもが遭遇するこの困惑と焦慮とを少しでも軽減し、日本の化学の急速の再建にいくらかでも役立つようにと、その会員の総力を結集して、それぞれの専門の分野を担当した新実験法の編集に着手したのである。

幸いに敗戦を契機として、わが国の化学界にも従来の独善主義が弱まり協力への精神が勃興してきたので、各人が真しに全力を傾倒してこの極めて困難な事業に當っておるので、予定通りに順調に進捗しておるばかりか、今ではこれによって私どもが過去十年余り味わってきた混迷から脱却することができるとさえ深く信ずるに至っておる。

しかし、何をいっても一定の予定のもとに進めて行くために起るいろいろの障害と、前にも述べたような化学の急激な進展のために、若干の誤りや記載洩れなども避けがたいことと思う。諸賢の協力によって一層改善され後進のひとびとの役に立てば、これはひとり編集委員だけではなく日本の化学全般の幸せでもある。お力添えを心から願う次第である。

昭和 31 年 4 月

編集委員長

小 竹 無 二 雄

実験化学講座編集委員会

委員長	小竹無二雄	大阪大学名誉教授, 大阪 市立大学名誉教授, 理学博士
委員	赤堀四郎	大阪大学教授, 理学博士
	赤松秀雄	東京大学教授, 理学博士
	岩崎岩次	東京工業大学教授, 理学博士
	岡宗次郎	東京大学教授, 工学博士
	奥野久輝*	立教大学教授, 理学博士
	久保田尚志*	大阪市立大学教授, 理学博士
	小泉正夫	大阪市立大学教授, 理学博士
	小寺明	東京教育大学教授, 理学博士
	後藤良造	京都大学教授, 理学博士
	斎藤信房	東京大学助教授, 理学博士
	島内武彦	東京大学助教授, 理学博士
	島村修	東京大学教授, 理学博士
	立花太郎*	お茶の水女子大学教授, 理学博士
	中井敏夫	日本原子力研究所 主任研究員, 理学博士
	舟橋三郎	東京大学教授, 農学博士
	山崎一雄	名古屋大学教授, 理学博士

(五十音順, * 印は常務委員)

序

液体や固体の表面、あるいはそれらの相互の界面におこるさまざまな現象——泡立ち、濡れ、油の乳化、粉体の分散、潤滑、接着、摩擦、帯電、触媒作用などには、われわれの興味をひきおこすような、またわれわれの実生活と密接に関係した現象が多いが、それらの大部分が吸着と表面エネルギーに関係していることが知られたのは、すでに 19 世紀にさかのぼる。しかし今世紀のはじめ、I. Langmuir によってそれらの界面現象の機構が分子論の光のもとに考察できるようになってから、今日いうところの界面化学が生まれた。

それ以来、界面現象の研究は理論的にも実験的にもいちじるしい進歩をとげたが、やがてその知識は有機合成化学にもとりいれられて、今日のようにおびただしい種類の界面活性剤の生産をみるにいたった。

この巻は界面化学の最も基本的な主題につき、その研究法と最新の実験技術をあつめて編集された。界面化学の名のもとに盛るべき内容はまだまだあるはずであるが、種々の都合で他の巻に編入された表面電子回折および電子顕微鏡技術を除いて、基礎的な事項はおおかた洩れなく収め得たと思う。

わが国の学界は、さいわいにして早くよりこの学問の領域によき指導者、研究者に恵まれ、その発展に寄与したところも少なくない。それらの貴重な経験は本巻の随所に引用されており、若い研究者へのよき指針として生かされるであろう。

昭和 31 年 5 月

立 花 太 郎

7. 界面化学

執筆担当者

伊勢村 寿三	大阪大学産業科学研究所 教授, 理学博士
上田 静男	京都大学化学研究所 助教授, 農学博士
故小野 達一	東京都立大学理学部化学教室 (執筆当時)
木下 是雄	学習院大学理学部 教授
慶伊 富長	北海道大学触媒研究所 助教授, 理学博士
後藤 廉平	京都大学化学研究所 教授, 理学博士
佐々木 恒孝	東京都立大学理学部 教授, 理学博士
菅野 竹雄	京都大学化学研究所
立花 太郎	お茶の水女子大学理学部 教授, 理学博士
玉井 康勝	東京大学理工学研究所, 東京都立大学講師
松浦 良平	九州大学理学部 教授, 理学博士
渡辺 昌	京都大学化学研究所

(五十音順)

目 次

1. 表面張力および界面張力の測定	1
1.1 表面張力および界面張力	1
1.2 液体の表面張力	2
1.3 液-液界面張力	28
1.4 固体の表面張力および固-液界面張力	31
2. 液面および固-液界面の吸着	35
2.1 液面における吸着	35
2.2 固-液界面の吸着	49
3. 濡れとその関連現象	63
3.1 濡れの基礎理論	63
3.2 濡れの測定	71
3.3 固体面の濡れ、接触角および付着張力の測定値	88
3.4 濡れの調節	100
3.5 濡れの関連現象	106
4. 界面活性剤溶液の性質	119
4.1 概 説	119
4.2 ミセル限界濃度 (cmc) の測定法	133
4.3 可 溶 化	169
5. 泡 沫	181
5.1 序 説	181

5.2	気泡および泡沫の生成	182
5.3	泡沫の測定	190
5.4	泡沫の諸性質	208
5.5	消泡作用	213
5.6	泡沫の応用	215
6.	エマルジョン	217
6.1	いとぐち	217
6.2	エマルジョンの型とその判定	218
6.3	エマルジョンの生成	221
6.4	自然乳化	227
6.5	粒子の大きさと分布	228
6.6	エマルジョンの安定度とその測定	233
6.7	乳 化 剤	235
6.8	転 相	240
6.9	エマルジョン生成の理論	243
6.10	エマルジョンの性質	244
6.11	エマルジョンの解消	247
7.	単分子膜	249
7.1	単分子膜実験への入門	249
7.2	表面圧の測定	253
7.3	表面電位	269
7.4	単分子膜の変形と流動	279
7.5	光学的観察および測定	290
7.6	油-水界面における単分子膜の実験	292
7.7	累 積 膜	295
7.8	単分子膜法による研究実例	309
7.9	付 表	322

8.	潤滑作用	333
8.1	一般的な注意	333
8.2	試面の清浄法, そのほか	335
8.3	摩擦係数の測定法	337
8.4	接触抵抗および整流作用の測定法	341
9.	界面電気現象	343
9.1	界面電気現象の概要	343
9.2	界面電気現象の測定	357
10.	光学的手段による固体表面の研究法	397
10.1	序 言	397
10.2	顕微鏡観察の技術	398
10.3	くりかえし反射干渉法	405
10.4	反射光の偏光解析による表面層の研究	417
11.	固体の気体吸着および触媒表面の研究法	429
11.1	序 説	429
11.2	吸着量, 吸着熱の測定	431
11.3	吸着測定-適応係数, 接触電位差などによる方法	454
11.4	吸着式と吸着理論	475
11.5	触媒表面積決定法	489
11.6	触媒表面の構造研究	504

表面張力および界面張力の測定

小 野 達 一
佐々木 恒 孝

1.1 表面張力および界面張力

液体や固体の表面には、たえずその表面積を減少せしめようとするような力が作用している。これを表面張力と呼び、一般に2相の界面に作用する張力を界面張力という*。今、図1.1のごとく、ABCDなるわくに液体の薄い膜を作る。ADは長さ l なる可動部分で、ADは膜の表面張力による力 F のため左方に引かれる。これを静止させるためには、 $F'=F$ なる外力を反対方向に作用せしめる必要がある。この F' を測れば F がわかる。 F はADの全長 l にわたり、膜の表裏2面に作用している張力の総和であるから、単位長さに作用する力 r は、

$$r = \frac{F}{2l} \quad (1.1)$$

である。この r が表面張力である。(1.1)式でわかるように、表面張力は膜面内で単位長さに沿ってそれに直角に作用する力として表わされ、その

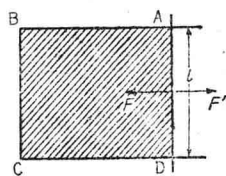


図 1.1 表面張力

* 熱力学的には2物質間の界面張力は、互に他の物質で飽和した2相間の界面張力をいい、表面張力はその物質が自己の飽和蒸気と接する表面張力をいう。

1. 表面張力および界面張力の測定

単位は [力/長さ] = dyne/cm である。

表面張力の計算の基礎となる式に Laplace の関係式が知られている。今、一定の表面張力 γ の界面が図 1.2 のように曲面をなしているとき、主曲率半径を R_1, R_2 、曲面の両側の圧力を p_1, p_2 とすると、

$$p_1 - p_2 = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1.2)$$

図 1.2 曲面による圧力差

が得られる。ただし、曲率半径は p_1 側を正とする。

1.2 液体の表面張力

1.2.1 静的表面張力と動的表面張力

純粋な液体は瞬間的に表面構造が作られ ($\sim 10^{-8}$ sec), ほとんど時間的な考慮を必要としない。また、無機塩類の水溶液のような表面不活性物質の溶液でも同様に速かに一定の表面張力を示す。これに対して、低級アルコールの水溶液のように 0.1 sec 以内に平衡な表面張力に達するものから¹⁾、ある種の表面活性物質の水溶液のように、数日、数週間、表面張力の降下が続くものもある²⁾。これらの場合、平衡に達した表面張力を静的表面張力、平衡に達していないものを動的表面張力と呼ぶ。

1.2.2 測定法

表面張力の測定法は数多く知られているが、便宜上力学的に静的な条件で測定する静的測定法と、動的な条件で測定する動的測定法にわけられる。前者としては毛管法、懸滴法、静滴法、静泡法、泡圧法、液滴法、輪環法等があり、後者には、振動法、ジェット法等があげられる。

静的測定法といっても、輪環法や泡圧法、液滴法等は平衡条件を判定する操作において、液面の拡張をとまらうから動的要素が入ってくるが、これは表面張力に関する動的条

1) Addison, C.C., *J. Chem. Soc.*, 1944, 477; 1945, 98, 354; Addison, C.C., *et al.*, *ibid.*, 1949, 2789; 1950, 3090, 3096, 3103; Burck, E.J., *J. Colloid Sci.*, 6, 421 (1951); Rideal, E.K., Sutherland K.L., *Trans. Faraday Soc.*, 48, 1109 (1952).

2) Bigelow, L., Washburn, R., *J. Phys. Chem.*, 32, 321 (1928); Reed, R.M., Tarter, H.V., *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 322 (1936); Adam, N.K., Shute, H.L., *Trans. Faraday Soc.*, 34, 768 (1938); Nutting, G.C., Long, F.A., Harkins, W.D., *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 1496 (1940); Addison, C.C., *et al.*, *J. Chem. Soc.*, 1946, 579; 1948, 980, 986, 948; 1949, 3887, 3895, 3404, 3406.

件であって、方法としては静的平衡条件で測定されるので静的方法と考えるほうが妥当である。これらの分類は絶対的なものではないが表面張力の測定法を研究の目的、試料、濃度に応じて選ぶ場合の目安として意味をもつものである。以下各測定法について述べる。

1.2.3 毛管上昇法 (Capillary Rise Method)

最も古くから広く行われている測定法で、その理論も測定法も簡単であり、多くの純粋な液体に対して基準となる正確な値を与える方法である。

今、半径が一樣に r なるガラスの毛管を液体中に垂直にたて、その中に液体が上昇し、平衡に達した高さを h_0 とする (図 1.3)。液体が管壁をよく濡らし、その接触角が 0 であり、メニスカスの形を半円形と考えるならば、表面張力 γ は次式で表わされる。

$$\gamma = \frac{1}{2} r h_0 g (\rho_1 - \rho_2) \quad (1.3)$$

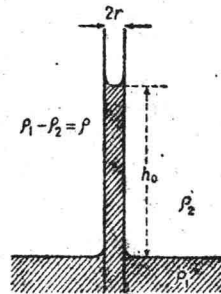


図 1.3 毛管上昇法

ここで ρ は液体の密度 ρ_1 と周囲の気体の密度 ρ_2 の差、 g は重力定数、 h は毛管中を上昇した液柱の容積を $2\pi r$ でわった値である。 $h = h_0 + h'$ とすると r が非常に小さいときは h_0 に対して h' は無視しうるが、もしメニスカスが半円形をなすとすれば、

$$h = h_0 + \frac{1}{3} r \quad (1.4)$$

となる。(1.4) 式が成り立つのは水については、 $r < 0.2 \text{ mm}$ の領域であるが、一般にはメニスカスは円形ではない。それでメニスカスの最底部の主曲率半径を b とし、

$$b h_0 = \frac{2\gamma}{\rho g} \equiv a^2 \quad (1.5)$$

なる a^2 を考える。 a^2 は毛管定数、あるいは比濃集力¹⁾とよばれ、表面張力と同様物質固有の値である。Sugden²⁾ は Bashforth, Adams³⁾ の理論および計算値をもとにして $r/a = 0 \sim 6$ の範囲で r/a の値に対する r/b の値を計算した (表 1.1)。

1) Landolt-Börnstein, "Physikalisch-chemische Tabellen", p. 198 (1928).

2) Sugden, S., J. Chem. Soc., 119, 38 (1921).

3) Bashforth, F., Adams, J. C., "An Attempt to Test the Theories of Capillary Action". (1883).

1. 表面張力および界面張力の測定

表 1・1 Sugden の 補正 表 (毛 管 上 昇 法)
(a) 0.00 より 2.29 までの r/a の値に対する r/b の値

r/a	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09
0.00	1.0000	0.9999	0.9998	0.9997	0.9995	0.9992	0.9988	0.9983	0.9979	0.9974
0.10	0.9968	0.9960	0.9952	0.9944	0.9935	0.9925	0.9915	0.9904	0.9893	0.9881
0.20	0.9869	0.9856	0.9842	0.9827	0.9812	0.9796	0.9780	0.9763	0.9746	0.9728
0.30	0.9710	0.9691	0.9672	0.9652	0.9631	0.9610	0.9589	0.9567	0.9545	0.9522
0.40	0.9498	0.9474	0.9449	0.9424	0.9398	0.9372	0.9346	0.9320	0.9293	0.9265
0.50	0.9236	0.9208	0.9179	0.9150	0.9120	0.9090	0.9060	0.9030	0.8999	0.8968
0.60	0.8936	0.8905	0.8873	0.8840	0.8807	0.8774	0.8741	0.8708	0.8674	0.8640
0.70	0.8606	0.8571	0.8536	0.8501	0.8466	0.8430	0.8394	0.8358	0.8322	0.8286
0.80	0.8249	0.8212	0.8175	0.8138	0.8101	0.8064	0.8026	0.7988	0.7950	0.7913
0.90	0.7875	0.7837	0.7798	0.7759	0.7721	0.7683	0.7644	0.7606	0.7568	0.7529
1.00	0.7490	0.7451	0.7412	0.7373	0.7334	0.7295	0.7255	0.7216	0.7177	0.7137
1.10	0.7098	0.7059	0.7020	0.6980	0.6941	0.6901	0.6862	0.6823	0.6783	0.6744
1.20	0.6704	0.6665	0.6626	0.6586	0.6547	0.6508	0.6469	0.6431	0.6393	0.6354
1.30	0.6315	0.6276	0.6237	0.6198	0.6160	0.6122	0.6083	0.6045	0.6006	0.5968
1.40	0.5929	0.5890	0.5851	0.5812	0.5774	0.5736	0.5697	0.5659	0.5621	0.5583
1.50	0.5545	0.5508	0.5471	0.5435	0.5398	0.5362	0.5326	0.5289	0.5252	0.5216
1.60	0.5179	0.5142	0.5106	0.5070	0.5034	0.4998	0.4963	0.4927	0.4892	0.4857
1.70	0.4822	0.4787	0.4753	0.4719	0.4686	0.4652	0.4618	0.4584	0.4549	0.4514
1.80	0.4480	0.4446	0.4413	0.4380	0.4347	0.4315	0.4283	0.4250	0.4217	0.4184
1.90	0.4152	0.4120	0.4089	0.4058	0.4027	0.3996	0.3965	0.3934	0.3903	0.3873
2.00	0.3843	0.3813	0.3783	0.3753	0.3723	0.3683	0.3653	0.3623	0.3593	0.3574
2.10	0.3546	0.3517	0.3489	0.3461	0.3432	0.3403	0.3375	0.3348	0.3321	0.3294
2.20	0.3267	0.3240	0.3213	0.3186	0.3160	0.3134	0.3108	0.3082	0.3056	0.3030

(b) 2.00 より 6.9 までの r/a の値に対する r/b の値

r/a	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
2.0	0.384	0.355	0.327	0.301	0.276	0.252	0.229	0.206	0.185	0.166
3.0	0.149	0.133	0.119	0.107	0.097	0.088	0.081	0.074	0.067	0.061
4.0	0.056	0.051	0.047	0.043	0.039	0.035	0.031	0.028	0.025	0.022
5.0	0.020	0.018	0.017	0.015	0.014	0.012	0.010	0.009	0.008	0.007
6.0	0.006	0.006	0.005	0.004	0.004	0.003	0.003	0.003	0.002	0.002

まず、 $a^2 = bh_0 \doteq rh_0$ として測定値 r , h_0 より近似的な a^2 を求め、 r/a を計算し、これに対応する r/b を表 1.1 より求め、これより (1.5) 式から、より正確な a^2 の値を求め、これをくり返して極限值として正確な a^2 の値を得るならば、これより補正された r が求められる。

なお、 $r/a < 0.25$ の範囲内では Rayleigh の補正式¹⁾、

$$r = \frac{1}{2} \rho g r h_0 \left[1 + \frac{1}{3} \left(\frac{r}{h_0} \right) - 0.1288 \left(\frac{r}{h_0} \right)^2 + 0.1312 \left(\frac{r}{h_0} \right)^3 \right] \quad (1.6)$$

をもちいてもよい。また $r/a > 4.3$ のような半径の大きい毛管については同じく Rayleigh の補正式

$$1.4142 \frac{r}{a} - \log_e \frac{a}{h_0} = 0.6684 + 0.19785 \frac{a}{r} + \frac{1}{2} \log_e \frac{r}{a} \quad (1.7)$$

より a を求め、表面張力を (1.5) 式より計算することができる。

測定上の注意をあげると、まず毛管およびもちいる容器の洗浄がある。これが不完全であれば管壁と液体とのなす接触角が 0 より大となり、上の諸計算式がもちいられない。ガラス管なら表面に付着している油脂類を除くため、アルカリ性アルコール熱溶液^{*} に十数分浸した後水洗し、クロム酸混液でよく洗い、これを水蒸気洗浄または蒸留水でよく洗い乾燥させる。乾燥用の空気の導管にはゴム管はさけるべきである。以上のかわりに、アルカリ性アルコール溶液とクロム酸混液で大体清浄にしたガラスをバーナーで熱して毛管を引き、冷却後ただちにもちいてもよい結果が得られる。洗浄が充分であれば、多くの場合、液面が管内を前進したときと後退した場合とで h_0 が一致するが、そうでない場合もある。そのときは両者の平均をとる。次には毛管の半径の一様性、およびその測定である。 r の誤差はそのままの割合で表面張力の誤差になってくるので注意を要する。一様な半径の毛管は極めて得にくい、各位置の半径を求めて補正を行えばよい。これには一般にもちいられるように、一定量の水銀を管中で移動させてその長さより求めるか²⁾、あるいは表面張力既知の液体、たとえば水をもちい、毛管中のいろいろな位置にメニスカスを作って上昇の高さより半径を求める。直接、上昇点で毛管を切断して、半径を測定してもよい。毛管の断面の円形からのずれによる誤差は比較的小さいものであるが、互に直角方向の半径の平均をとれば確実である。

1) Rayleigh, L., *Proc. Roy. Soc. (London)*, A. 92, 184 (1915).

2) 飯島実三郎, “物理化学実験法”, p. 129 (1949).

* カセイソーダ飽和水溶液に等容のアルコールを加え、分離した 2 液相が均一になるまで水を加えたもの。

液柱の高さの測定はカセットメーターで行われるが、その基準面は完全な平面でなくてはならない。このためにはできるだけ大きな容器がよいが、その直径は 40 mm なら充分であることが認められている¹⁾。その他、液の表面の清浄、液温の一定、毛管の垂直などにも注意しなければならない。

基準面の考慮をなくすためには、半径の異なる 2 本の毛管をもちいばよい²⁾。今、液体中に半径 r_1 , r_2 なる毛管を並立させ、その液柱の高さの差が Δh であるとすれば (1.3) 式より

$$a^2 = \frac{2\gamma}{\rho g} = \frac{\Delta h}{\frac{1}{b_1} - \frac{1}{b_2}} \quad (1.8)$$

を得る。この場合についても $b_1=r_1$, $b_2=r_2$ とおき、表 1.1 をもちいて前と同様に補正を行い、 a^2 の正確な値を求める。ただし、 r_1 , r_2 は表 1.1 の範囲にあうように選ばねばならない。

測定装置の例を上げると、図 1.4 において (a)³⁾ は最も簡単な装置で、側管より内部に圧力をかけ、毛管中のメニスカスを押し上げ、もとに戻せば後退接触角が得られ、これは前進接触角より 0 になりやすい。(b)⁴⁾ は基準面を別に作り太管が小さくすむようにし (直径 4 cm)、しかも閉器中で測定するものである。さらに改良を加え、液面を新しくするのに便利ようにしたもの⁵⁾、また測定液がわずかですむように工夫した装置もある⁶⁾。(c) は r の異なる 2 本の毛管による測定装置^{6), 7)} に、 θ を同時に測定し得るようにしたもの⁸⁾ で、S は石英のスプリングである。また、毛管中一定の位置にメニスカスがあるようにすると、 r の測定は容易であり、メニスカスの位置を変え得るならば後退接触角を得るにも便利である。このような試みも幾つかあり⁶⁾、(d) は磁石 H によって行うようにし

1) Richards, T.W., Coombs, L.B., *J. Am. Chem. Soc.*, 37, 1656 (1915); Richards, T.W., Carver, E.K., *ibid.*, 43, 827 (1921); 玉虫文一, 理研報, 8, 479 (1924).

2) Sugden, S., *J. Chem. Soc.*, 119, 1488 (1921); Richards, T.W., Speyers, C.L., Carver, E.K., *J. Am. Chem. Soc.*, 46, 1196 (1924).

3) 鯉島実三郎, “物理化学実験法”, p. 245 (1949).

4) Richards, T.W., Coombs, L.B., *J. Am. Chem. Soc.*, 37, 1656 (1915).

5) Harkins, W.D., in Weissberger, A., “Physical Methods of Organic Chemistry”, Part 1, p. 367 (1949); Rohrbach, G.K., Cady, G.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1938 (1949).

6) Richards, T.W., Speyers, C.L., Carver, E.K., *J. Am. Chem. Soc.*, 46, 1196 (1924); Speakman, J.C., *J. Chem. Soc.*, 1933, (1949).

7) Jones, G., Ray, W.A., *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 187 (1937); Neros, C.A., Eversole, W.G., *J. Phys. Chem.*, 45, 388 (1941).

8) Eversole, W.G., Wagner, G.H., Bailey, G.C., *J. Phys. Chem.*, 45, 1390 (1941); Atack, D., Rice, O.K., *Dissemin. Faraday Soc.*, No. 15, 210 (1953).

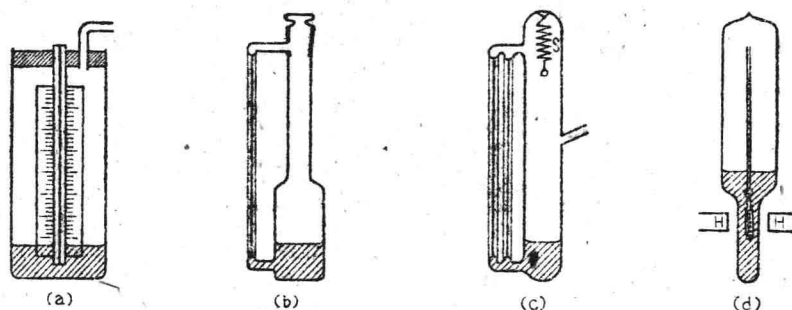


図 1.4 毛管上昇法測定装置

た例である¹⁾。その他、高温における測定²⁾、低温³⁾、高压⁴⁾などにおける測定にももちいられる。

毛管上昇法は多くの液体に応用され得るが、測定できないものがある。前述のごとく、充分きれいな毛管ではメニスカスの高さは、前進でも後退でもまったく一致する。ところがたとえばサポニン水溶液のようなものでは、いくら管を洗浄してもこれが一致しない⁵⁾。これは Ostwald の膜効果⁶⁾と呼ばれるもので、膜の剛性によるものであろうといわれているが、このような固体膜を表面につくするようなものには毛管法による測定は困難である。

1.2.4 毛管圧力法 (Capillary Manometric Method)

これは毛管上昇法を変形した測定法である⁷⁾。装置は図 1.5 (a) に示すように、毛管 C を測定液 F 中に垂直に浸す。容器 A, B に適量の水を入れ、ねじにより A を押上げ B 中の液面を調節するようにした加圧装置で D はマンオメーターである。今、毛管中のメニスカスを徐々に押下げると、ついに図 1.5 (b) のごとく毛管の先端と同じ高さになる。

1) Ramsay, W., Shields, J., *J. Chem. Soc.*, **63**, 1090 (1938); *Proc. Roy. Soc. (London)*, **56**, 171 (1894).

2) Jaeger, F.M., *Z. anorg. Chem.*, **100**, 1 (1917); Krause, W., Sauerwald, F., Michalke, M., *ibid.*, **181**, 353 (1929).

3) Tonomura, T., Chnjo, K., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **7**, 269 (1932); 神田英蔵, 日化, **58**, 810 (1937); Stowe, V.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 410 (1929); Seyer, W.F., Peck, W.S., *ibid.*, **52**, 14 (1930).

4) Quin, E.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 2704 (1927).

5) Bigelow, L., Washburn, R., *J. Phys. Chem.*, **32**, 321 (1928); Kimizuka, H., Sasaki, T., *Memoir. Facul. Sci., Kyūshū Univ.*, Ser. C.I, 197 (1950).

6) Ostwald, W., *Kolloidchem. Beih.*, **26**, 1 (1928).

7) Ferguson, A., Dowson, P.E., *Trans. Faraday Soc.*, **17**, 834 (1921).