

固—液界面に於ける粘着現象

後藤廉平

I 接触角と粘着歴

I 粘着歴の測定法

A 毛細管法

B 接触角測定法

C 固体の界面張力

II 粘着歴に關聯せる種々の現象

A 粘着歴と分子の配列性

B 濡れ方の三型式

C 固体面上に於ける液体の置換

D 固体面上に於ける液体の擴散

E 其他種々の現象

IV 文 献

液体と固体とが相觸れた時に、認められる程の化學反應、或は溶解現象を伴はない場合にも尙物質に依て特有と考へられる現象がある。それは濡れ易いとか濡れ難いとか云ふ極めて常識的な言葉に依て表される現象であるが、而も可成著しく認められるものである。これは固—液間に働く粘着力に基くものと考へられるが斯る現象が物質の如何なる性質と如何なる關係があるか、又他の方面の研究と如何なる關聯を有するかに就て従來なされ來つた研究結果を上順序に取まめて紹介し様と思ふ。

I 接 觸 角 と 粘 着 歴

硝子板上に一滴の酒精を置けば、液滴は次第に擴つて殆ど測定出來ぬ程薄い層

になつてしまふに反して、水銀滴を置いた場合には、滴は却て収縮して球状を呈し板を傾斜すれば水銀は直ちに硝子板を離れ落ちる。これは濡れ方の兩極端の代表的な例であつて、一般に前者を完全な濡れ方後者を不完全な濡れ方、或は酒精は硝子をよく濡らし、水銀は硝子を濡らし難いと云はれて居る。次に同じ水でも之を硝子板上に置いた場合は前者に近く、パラフィン板上に置いた場合は後者に近い性状を呈するが、其の間に多少の差違が認められる。即ち濡れ方にも色々の形式程度の存在する事が感じられるのであるが、この際濡れると云ふ言葉の定義を明確にして置く必要がある。

之に對して一般に用ひられる意見に次の三種類があるが、何れも固-液-氣の三相の境界に表れる角即ち接觸角（以後之を θ で表す）を標準にして居る。即ち

(i) $\theta = 0^\circ$ の時に液體は固體を濡らしたと云ふ。

(ii) $\theta < 90^\circ$ の時は濡らし、

$\theta > 90^\circ$ の時は濡らさぬ。

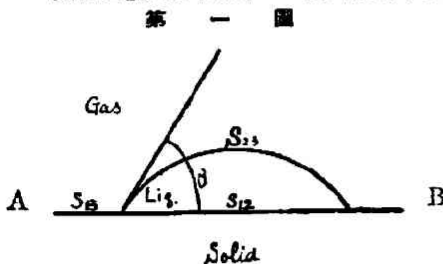
(iii) $\theta = 0^\circ$ の時は完全に濡れる。

$180^\circ > \theta > 0^\circ$ の時は不完全な濡れ方。

$\theta = 180^\circ$ の時は少しも濡れない。

斯くの如く人に依て濡れると云ふ言葉に對して様々な定義を與へて居るが、今の場合最も廣い意味を含むものとして Bartell-Osterhoff¹⁾ の説に従て、

“固相と液相が相觸れて、固-液界面を生ずる現象を濡れると云ふ。”



と云ふ定義で充分であると思ふ。而してこれは固液分子間に働く引力（或は粘着力）に基くものである。

併、次に、先に指摘した濡れ方の相違は如何に取扱ふ可きか。今第2圖に於て水平なる固體面を AB にて表し

固-氣、固-液、及び液-氣間の三界面張力(或は界面エネルギー)を夫々 S_{12} 、 S_{13} 及び S_{23} で表し接觸角を θ とすれば、圖の如き平衡状態に對して次の如き關係が與へられる。

$$\left. \begin{aligned} S_{13} - S_{12} &= S_{23} \cos \theta \dots\dots\dots (1) \\ \text{或は} \quad \cos \theta &= \frac{S_{13} - S_{12}}{S_{23}} \dots\dots\dots (1') \end{aligned} \right\} \text{(Neumann)}$$

而して、茲に(1)の左邊に依て表される關係は、液體が接觸した爲に生ずる固體表面エネルギーの變化を與へるものであつて、これが液體が固體を濡らさんとす傾向を意味するものと考へて、之に對してHaftspannung(Freundlich)²⁾、Benetzungsspannung(Haller)³⁾或は Adhesion tension(Bartell-Ostehoff)⁴⁾等の名稱が與へられて居る。今之を粘着壓と呼び A なる記號で表す事とする。然る時は A が正、零、負となるに對應して θ が次の如く變化する事が(1)或は(1')から導かれる。

- (1) $A = S_{13} - S_{12} > 0$
 - a) $S_{13} > S_{12} + S_{23}$
 - b) $S_{13} = S_{12} + S_{23} ; \theta = 0$
 - c) $S_{13} < S_{12} + S_{23} ; 0 < \theta < \frac{\pi}{2}$
- (2) $A = 0$
 - $S_{13} = S_{12} ; \theta = \frac{\pi}{2}$
- (3) $A < 0$
 - a) $S_{13} > S_{12} - S_{23} ; \frac{\pi}{2} < \theta < \pi$
 - b) $S_{13} = S_{12} - S_{23} ; \theta = \pi$
 - c) $S_{13} < S_{12} - S_{23}$

茲に(1.a)に於ては θ の實數値が存在しないが實際上は、(1.b)と同じく $\theta = 0$ となる可きである。併し條件に依て兩者の間に差が現れる可きであつて、之に就いては又後に述べる。又(3.c)に於ても亦 θ の實數値なく事實上(3.b)と同じく $\theta = \pi$ となる可きものと考へられる。併し上の如く表はされた三つの界面張力

(116)

(後藤藤平) 固-液界面に於ける粘着現象

間の關係に對しては尙明瞭な物理的意味が與へられて居ない。

次に、液體固體間の粘着力の尺度となる可きものとしては、液體が固體に觸れた時に起る全自由表面エネルギーの變化を考へねばならない。之に對しては液-液界面に就て考へられたと同様に Dupré の關係式を用ひて

$$W = S_{12} + S_{23} - S_{13} \dots\dots\dots (2)$$

茲に W は粘着の仕事を表すものであつて、之に (1) を用ひて

$$W = A + S_{23} \dots\dots\dots (\text{Young}) \dots\dots\dots (2')$$

嚴密には Harkins⁶⁾ 等の云ふ如く上の場合自由表面エネルギーをとるよりも、全表面エネルギーをとる可きで、上の S の代りに

$$u = S - T \frac{dS}{dT}$$

をとる可きで従て、粘着の仕事も亦

$$U = A + S_{23} - T \left(\frac{dA}{dT} + \frac{dS_{23}}{dT} \right)$$

に依て與へられる可きであるが、 A や S の温度係數に對する實驗的困難を考へて、便宜上一般に用ひられて居る様に (2) 或は (2') を用ひる事にする。

要するに W を知る爲には、 S_{12} 、 S_{13} 、 S_{23} 或は S_{23} と θ を知ればよいのである。之に就て次の如き研究がなされた。

II 粘着壓の測定

(A) 毛細管法

Quincke⁶⁾ は毛細管内に上昇する液柱の高さに依て粘着壓を測定し、これから接觸角を求めんとした。一般に液體の表面張力を毛細管に依て求むる場合には近似的に

$$S_{23} = \frac{\rho g h r}{2 \cos \theta}$$

に於て $\theta = 0$ と見做した關係を用ひて居るのであるが斯くして得たる値は寧ろ

$S_{23} \cos \theta$ 即ち粘着壓 A に外ならない。Quincke の測定に依れば上の法で求められた S_{23}' の値は常に他の方法例へば氣泡法などに依る S_{23}'' よりも小さい値を示した。彼は之を $\theta = 0^\circ$ ならざる事に歸し

$$\frac{S_{23}'}{S_{23}''} = \cos \theta$$

なる可きを主張し之より θ を求めた。

Volkman⁷⁾ は其後 Quincke の結果を毛細管壁より出るアルカリに歸し、重クロム酸加里硫酸溶液で洗滌したものをを用ひたが其結果は他の結果とよく一致を示した。爾來この毛細管法が液體の表面張力測定法の標準として他の方法と比較されず用ひられる様になつたのである。

併し、Landolt-Börnstein の表に於て見るに、一般に毛管法に依つたものは他の法に依つたものよりは小さい場合が多い。これは矢張 Quincke の説の如く $\theta \neq 0^\circ$ なる事に基くものと考へられる。

近年 Bartell-Osterhoff 等は Quincke の用ひた毛管法の原理を全く異なる形式に於て採用して粘着壓を測定せんと試みた。即ち彼等は固體粉末を壓力を加へて板狀にしたものを取り之を無数の毛細管の集團と見做し、これの一方から壓力を加へて、他方から侵入せんとする液體を防止するに必要な壓力を以て粘着壓を求めんとしたのである。

此は既に堀場教授に依て紹介された所であるが、簡単に意味を述べると、毛細管現象の理に依り

$$S_{23} \cos \theta = \frac{\rho g l r}{2}$$

今外壓 P に依て毛管上昇を防止した場合には、 $P = h g$ と置き得る故に

$$A = \frac{r g P}{2}$$

今 $\theta = 0^\circ$ で S_{23} が既知の液體を用ひて P を測定すれば上の關係から毛管の平均半徑 r を求める事が出来る。 r を知れば次には他の液體を用ひて P を測り A を求める事が出来る。この場合彼は固體として石英及び炭素の粉末を用ひ、前者に

對しては水、後者に對してはベンゼンを用ひて標準液となし共に $\theta=0^\circ$ なる假定から出發して居る。

この方法には實驗的に尙疑問の餘地があるがこれから導かれる結果には吾人の興味を惹くものがある。又上の原理に依て限外微小濾液板の平均の孔の大きさを求める事も可能であり、又互に相混合しない二種の液體の同一固體面に對する置換現象の觀察にも便利である。尙この方法の精確度に對して、顯微鏡寫眞に依つた結果と比較したものが(本年)⁹⁾報告されて居るが兩者互に相當の一致を示して居る。上の實驗から得られた結果に就ては後に述べる。

Dallwitz-Wegner 等は減磨作用の研究の必要上 A を測定する爲に、二枚の固體平面板の間に液滴を挟み其中央部に立つ毛細管内に上昇する液柱の高さを測定した。減磨剤には一般に A が大で粘度が小なる程よいとされて居る。之に就ては既に本誌に於て¹⁰⁾吉本氏が紹介された所である。

W. Haller¹¹⁾ は最近又一つの考案を提出した。一般に乾燥した硝子毛細管を液中に垂直に下ろした場合と、一旦液中に浸した後引上げた場合とでは毛管内に上昇する液柱の高さに相違がある。此は前者にては $\theta=0^\circ$ 、後者に於ては $\theta=0^\circ$ である事に基くものと考へられる。今前者の高さを h 、後者の高さを h_r で表せば

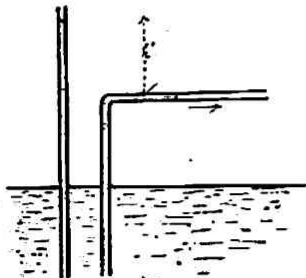
第 二 圖

$$S_{\text{in}} \cos \theta = \frac{\rho g h_r r}{2} \equiv A$$

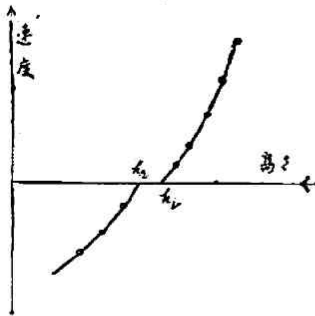
$$S_{\text{ex}} = \frac{\rho g h_r r}{2}$$

即ち Quincke の場合の如く h_r と h_r から A と S_{ex} を得るのであるが今この毛細管を第 2 圖の如く中途から水平に折曲げるならば、液は $\rho g h_r / 2$ の力を受けて定常速度を以て水平に走る。而して水平部分と液面との差を増大するに連れて速度は

—(紹介)—



第三圖



小となり、停止し、終には逆に退行し始める可きである。之を圖示すれば第3圖の如くなり、 h_1, h_2 は上式の意味のものと同一である。この中間に於ては固界液面は静止し、唯接觸角のみが變化を示すと推定される。斯くして得られた結果を表に示すと次の如くなる。殆ど凡ての場合 A は S、より小となり $\theta \neq 0^\circ$ なる事を示して居る。

第一表 (20° C)

液 體	S_{23} dyn/cm	A dyn/cm
石 油	25.0	24.8
ヘキサンール	27.3	25.6
ベンチルアルコール	38.5	37.0
ア ニ リ ン	43.2	39.7
水	72.8	50.5
グ リ セ リ ン	67.6	62.6

尙此方法から得られた結果で興味があるのは純液に他物質を溶かし行くに従て、上の曲線の形状及び位置に影響を及ぼす事である。但し未だ之に對しては明瞭な意義は與へられて居ない。

(B) 接觸角の測定

粘着壓の測定の第二の方法として接觸角の測定に依る事が出来る。而して(1')の示す如く接觸角が固-氣-液間の界面エネルギーに依て定義されるものとすればこれは三相間互の位置關係や界面の形には無關係に一定となる可きである。

Quincke は先にも述べた様に接觸角が必しも 0° でない事を主張し、液體の表面張力を測定する爲に先づ接觸角を測定した。即ち水平固體板上に靜止する水滴の縁の部分に斜め上から光線を投射し反射する光線の方角から接觸角を求め

た。その結果水の硝子に対する接觸角なるものが 0° 以上である計りでなく、固體面の僅かな變化に對して極めて敏感である事が發見された。

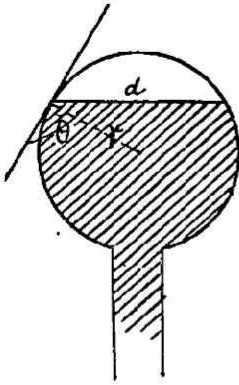
然るにこの Quincke の結果即ち硝子板に對する水の接觸角が 0° より大であると云ふ事に對して、其後多くの反對が現れた。即ち前述の Valkmann の外 Magie, Ramsay-Shield, Gallekamp, Rayleigh 及び Richards-Carver¹²⁾ 等は何れも接觸角は 0° であると主張するのである。就中 Richards 等の實驗は決定的のものとして一般に承認され彼等に依て得られた表面張力の値は National table にも掲載されて居る。彼等は液面に垂直に挿入した硝子板に對して生ずる固液境界線の部分に水平光線を投射して、硝子面から反射したものと液面から反射したものとが連続するや否やを検せんとしたのである。即ちこれが連続的ならば接觸角は 0° なる事を示すのである。斯くして水、ベンゼン、トルエン、クロロホルム、エチルエーテル、アルコール等に於ては常に反射像は連続することを示した。少く共之等を 0° と見做して表面張力を計算する事に大きな誤のない事を認めたのである。但しこれは閉鎖系内にて行はれ少量の液を徐熱して飽和蒸氣を充した場合にのみ認められるもので、若し開放して之を行へば反射像は不連続となり接觸角の現れる事を報告して居る。

之より先 Pokkels¹³⁾ に依て爲された報告に依れば乾燥された硝子板に對して水滴のなす角は 0° よりも大きく一旦濡れた硝子板に於ては 0° となる。又一般に固體が乾燥した固體面を前進する時は 0° より大で退行する時には 0° となる事を發見した。これは Haller の實驗に於ても認められるものである。

之に依れば、Richards 等の場合は、硝子板に對する飽和蒸氣からの凝結が起り従てこれに對して現れる接觸角は Pokkels 等の所謂退行角に外ならぬものであつて毛細管法に依る表面張力測定はこの状態に於て爲さる可きものである事を知るのであるが、乾燥板に對する角は之とは又別であると考へられる。

Gay Lussac¹⁴⁾ は第四圖の如き球形硝子容器内に水銀を入れ、この液面を上下し

第四圖



て液の水平面が直接硝子壁と相觸れる位置に調節してこの時の液面の直径 d と球の半径 r とから

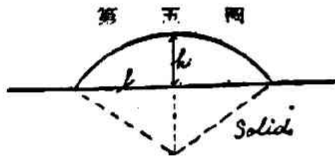
$$\frac{d}{2} = r \cos\left(\theta - \frac{\pi}{2}\right)$$

なる関係を用ひて θ を求めた。この方法はその他の液体に対しても適用されるものであるが其後次の如く少しく變形して採用された。

¹⁵⁾ Bosanquet-Hartley 及び Adam-Jessop 等は硝子板を液中に一部挿入し、之を水平軸の周に廻轉して固液境界部の曲面が消失する時の板の傾きを測定し之を以て接觸角を求めたのである。Adam 等はこの硝子板上に

種々の物質の固體膜を塗り觀察したのであるがこの際板を挿入して行く時と引上げて行く時とに角の相違の生ずる事を示し、之を両液間の摩擦に歸して兩者の平均値をとつて眞の接觸角と考へた。

¹⁶⁾ Talmud-Lubman 等は固體板上に在る微小液滴の自由表面を球面の一部と見做しその高さ h と底面の半径 l とから



$$\tan \theta = \frac{2lh}{l^2 - h^2} \quad (\theta \leq 90^\circ)$$

$$\tan \theta = \sqrt{\frac{2lh - h^2}{l - h}} \quad (\theta \geq 90^\circ)$$

なる關係に依て θ を求めんとした。彼等は之

に依て液中に於て、之に混らぬ液体と固體間の角を測定したのであるが如上の方法に比較して、一層精密な結果を期待する事は出来ない。

尚理論的には θ と S_{23} 及び液滴の高さの間の關係に就ては次の如き關係が與へられて居る。

$$\cos \theta = \frac{\rho g h^2}{2S_{23}} - 1$$

この關係は液滴の高さは液の量に關せず一定なる可き事を意味するもので液中に

ある固体の下面に生ずる気泡に対しても適用され得るものである。

(C) 固体の界面張力

粘着圧は又 (1) 式の左邊、即ち固氣及び固-液界面張力からも求められる可きである。而してこれの界面張力の性質は液体の場合から類推はされるが、之を直接測定する事は極めて困難である。

¹⁶⁾ Röntgen は毛細管の一端に張られたゴム膜を一定の高さに吸上げるに要する壓力を空氣中と水中とで行ひ ($S_{11}-S_{12}$) を求めんとした。

¹⁷⁾ Tangle はゴム或は其他の物質の袋に水を入れ一端に取付けた硝子管中の液面が空氣中と水中とで異なる事を利用したが、兩法ともに用ひられた薄膜が液体に依て膨潤する性質を有する事を考へるならば、直ちにこれから固体表面張力を得る事は無理であると思はれる。

此外、¹⁸⁾ Berggren は樹脂、硝子の細線を用ひ、此等が溶融し始める時、收縮せんとする傾向と吊合ふ荷重から、張力を求めた。併し此場合得られるものも、固体の表面張力とは考へ難く又溶け始める温度が問題となる事と思はれる。

¹⁹⁾ Antonoff は曾て、接觸角が 90° より小なる時は固体の表面張力が液体のそれよりも大で、 90° より大になると此が逆になり、 $\theta=90^\circ$ の時は兩者相等しと云ふ前提の下に測定を行つて居るが、出發點たる前提が單なる獨斷であつて、(2') 式に依て知る如く

$$W = S_{21}(\cos\theta + 1) = S_{22}$$

に依て示される粘着の仕事を測つたに過ぎない。これは直ちに ²⁰⁾ Adam に依て反駁された所である。

最後に間接法であるが理論的に次の様な事が考へられる。一般に固体或は液体を次第に分割するに従て、その蒸氣壓と溶解度が増大すると云ふ事實が認められて居るが、²¹⁾ W. Thomson は熱力學的に、液滴の半径 r_1 及び r_2 と夫々の蒸氣壓 p_1 及び p_2 との間に次の如き關係のある事を示した。

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{n_1}{p_1} = \frac{2S_{21}}{\rho} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right)$$

従て大量の液面に對する蒸氣壓を p とすれば

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{r_2}{p} = \frac{2S_{21}}{\rho} \cdot \frac{1}{r_2} \dots \dots \dots (A)$$

之を固體の場合に適用すれば

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{p_2}{p} = \frac{2S_{12}}{\rho} \cdot \frac{1}{r_2} \dots \dots \dots (B)$$

これは又溶液に於ける滲透壓に對しても同様に考へられるが稀薄溶液に於ては滲透壓は固體の溶解度に比例する故に固體粒子の半径 r_2 と溶解度 L との間にも上と同様にして

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{L_2}{L} = \frac{2S_{12}}{\rho r_2}$$

なる關係が導かれる。即ち半径 r_2 なる微小粒子の蒸氣壓及溶解度と通常状態に於けるそれらとを知る事に依て S_{12} や S_{21} を求める事が可能である。併し、現在に於ては尙實驗上の困難を免れない。

III 粘着壓に關聯せる種々の現象

一般に固液界面を取扱ふ場合には常に固液兩相間に働く粘着力が問題となるのであるが、これに關聯する範圍は實に廣汎に亘るものであつて、單に物理的化學的興味を惹くのみならず、工學的或は生物學的方面の問題にも直接或は間接に重要な關聯を持つ場合が多い。今これらの諸方面に亘つて瞥見を試みて見やう。

(A) 粘着壓と固體分子の配列性

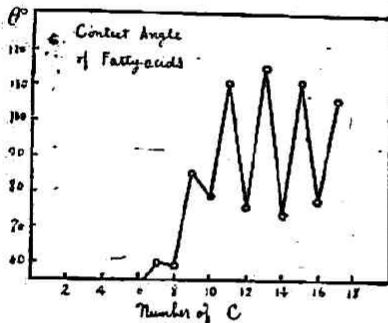
Adam-Jessop²³⁾ 等の研究に依れば固體パラフィン面に對して水のなす接觸角は 105° で従て、この場合粘着の仕事は $54 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}$ に相當するがこれは水と液狀パラフィン間の界面張力より得られる $48 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}$ に近いもので、且つ長鎖形化合物たる固體有機酸類、アルコール類の空中で自然に生ぜしめた面に對して得られた結果にも一致を示すものである然るに上の酸、アルコール類を、自然に得たる面に直

(124) (後藤康平) 固-液界面に於ける粘着現象

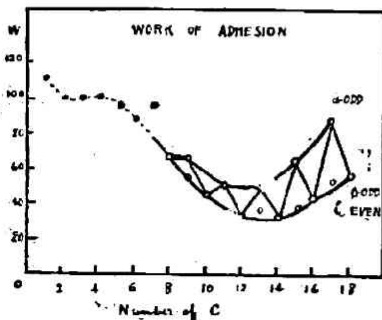
角に裁斷した断面に對して水は 50° — 100° の如く常に始めの値より小さい角を示し、明かに水に對する附着の仕事従て附着力の増大する事を認めたのである。これは、始め熔融液より自然に生じた面には炭化水素團が外になる様に配列され水に對する附着力の大きと考へられる有極原子團は内部に包まれ、且つ長鎖形物質に於ては其位置が表面より 20 \AA 以上も深い爲その影響は殆ど消失して、其の結果酸、アルコールに於てもパラフィンの場合と同じ附着力を呈するのであるが、此の裁斷面には有極原子團が露出される爲に、茲に水に對する關係が變化するのであると説明された。これは最近の X 線に依る研究結果とも一致を示す所である。

Nietz²⁵⁾ に依ればステアリン酸も水蒸氣中で固化せしめた場合には、水に對する

第六圖



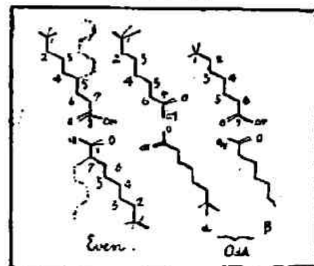
第七圖



接觸角が殆ど消失する事を報告して居るが、この場合には固化の際有極原子團が外側に向て配列する事が可能となる事に起因するものと考へられる。尚 Nietz は長鎖形化合物に對する水のなす接觸角従て粘着の仕事が、C の數の奇數偶數に對應して交互に變化する事を發見した。即ち第6圖及び第7圖に示す通りである。

これは第8圖に示される様に分子構造上

第八圖

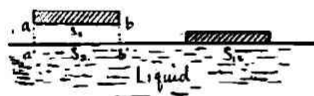


C の偶数化合物では有極部分が互に相對して相殺されるに反し奇数化合物では有極部分が相殺されるもの (a) と一部分遊離されるもの (b) とを生じ従て第7圖に見る如く奇数列に入るものと偶数列に入るものとの二種を生ずるのであるとの假説を提供して居る。

(B) 濡れ方の三型式

最初に述べた如く固液界面の出来る事を濡れると云ふのであるが Bartell-Osterhoff²³⁾ 等に従へば、この時の自由表面エネルギーの變化から見て、次の如き三つの形式に分類して考へる事が出来る。

1) Adhensional wetting 圖に於て液面に平行に保たれた固體の單位面 $a-b$ を $c-d$ の位置に持來る時には固體面 $a-b$, 液面 $a'-b'$ が消失して新しく固液界面 $c-d$ を生ずる故に、この時自由表面エネルギーの變化は



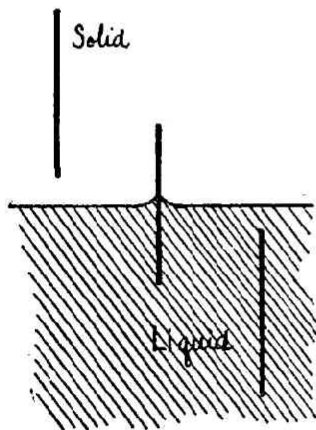
Duprè に依て

$$W_a = S_{12} + S_{13} - S_{12} = A + S_{21} \dots \dots (a)$$

第九圖

2) Immersional wetting 固體板を第十圖の如く全部液中に浸した場合には

$$W_i = S_{12} - S_{12} = A \dots \dots (b)$$



第十圖

第十一圖



3) Spreading wetting 圖の如く固體板上に於て(大量の)液體が擴がつて行く場合には

$$W_s = S_{12} - S_{12} - S_{21} = A - S_{21} \dots \dots (c)$$

即ち何れの場合も附着壓と、液體の表面張力から求められる値で Bartell 等に依て得られた結果を表に示せば次の如くなる。

第 二 表
Three types of Wetting

Solid	Liquid	S_{13}^* Dynes/cm	S_{23} Dynes/cm	S_{12}^* Dynes/cm	W_n Erg/cm ²	W_i Erg/cm ²	W_n Erg/cm ²
C	C ₆ H ₁₁		17.82		87.75	69.93	52.11
	C ₆ H ₆		28.25		109.33	81.03	52.83
	CS ₂		32.30		121.75	89.45	57.15
	H ₂ O		72.08		126.82	54.74	-17.34
SiO ₂	C ₆ H ₁₄		17.82		59.95	42.13	24.81
	C ₆ H ₆		28.25		80.68	52.43	22.68
	CS ₂		32.30		78.21	45.94	13.64
	nC ₁₀ H ₁₇ Br		44.00		85.92	41.92	-2.08
Glass	H ₂ O				154.90	82.82	10.74
	Hg	150	475	514	111.	-364	-839
Paraffins	H ₂ O	150	72.08	67	154.90	82.82	10.74
	H ₂ O	40	72.08	58	54.03	-18.05	-90.13
Hg(Lig)	C ₆ H ₁₄	475	17.82	378	114.82	97.	79.18
	C ₆ H ₆	475	28.25	357	146.25	118	89.75
	H ₂ O	475	72.08	375	172.08	100	27.92

(* Values taken from the literature.)

第 十 二 圖



今單位立方體をなす三種の固體を第十二圖の如く 1→5 の順序に水中に沈めて行く場合の各段階に就て考へると上の結果から次の様になる。

(1) 石英—水

$$\left. \begin{aligned} [2] W_n &= 194.90 \times 1 \text{ erg/cm}^2 \\ [3] 4W_i &= 82.82 \times 4 \text{ " } \\ [4] W_n &= 10.74 \times 1 \text{ " } \end{aligned} \right\} \text{總和} = W_i \times 6 = 496.92 \text{ erg/cm}^2$$

この場合には何れの段階も仕事は正となり重力の作用を受けず共 (2) から (5) までの變化は自然に行はれる事を意味して居る。且つ (1)–(6) の變化は結局六面の各々に Immersional wetting が行はれた事に外ならぬ事を示して居る。

(ii) 炭素-水

$$W_a + 4W_1 + W_2 = 126 + 54.74 \times 4 + (-17.34) \\ = 54.74 \times 6 = 328.44 \text{ erg/cm}^2$$

即ちこの場合には最後の Spreading wetting の際の仕事が負となり、外から仕事がされねばこの段階で Wetting は停滞するわけである。重力の影響が小と考へられる炭素の微小粉末が水面に浮ぶのはこの意味である。

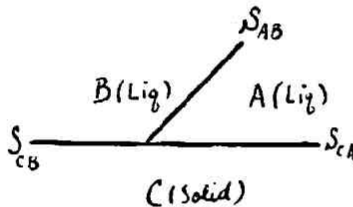
(iii) パラフィン-水

$$W_a + W_1 \times 4 + W_2 = 54.03 + (-18.05) \times 4 + (-90.13) = -108.30 \text{ erg/cm}^2$$

即ちこの場合 (2) のみが正で (3), (4) は共に負であるから何れも外から仕事が與へられなければ進行しない。即ち水面に懸垂するのである。

(C) 固體面上に於ける液體の置換

第十三圖



今圖の如く互に相混らぬ二種の液體 A, B が固體 C の表面に於て相界する場合にも B が氣體の場合と同じく、次の關係が考へられる。

$$S_{CB} - S_{CA} = S_{AB} \cos \theta$$

而して又前と同様にして

$$W_{CB} = S_{C-air} + S_{B-air} - S_{BC}$$

$$W_{CA} = S_{C-air} + S_{A-air} - S_{CA}$$

$$\therefore W_{CA} - W_{CB} = S_{A-air} - S_{B-air} + S_{AB} \cos \theta_{AB}$$

$$\text{或は } S_{AB} \cos \theta_{AB} = (W_{CA} - S_{A-air}) - (W_{CB} - S_{B-air}) \\ = A_{CA} - A_{CB}$$

而してこれは先に II.A に於て述べた Bartell 等の用ひた方法に依て用ひられた關係

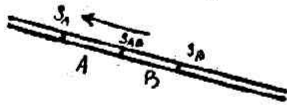
$$S_{AB} \cos \theta_{AB} = \frac{r \gamma p}{2}$$

から實驗的に求められる値であつて、P は A が B を固體面から排除せんとす

る所謂置換壓である。

Sheresh'evsky は Bartell 等の方法が実験的に複雑な誤差の入る事を指摘して寧ろ単一の毛細管を用ひて観察するに如かずと主張して居る即ち圖の如き毛細管に二種の液體を相接して挿入すると水平状態では一般に表面張力の大なる液の方に移動する傾向がある。この移動して行く方向の端を次第に上げて行くと重力の影響で或位置で運動が停止する。この時重力

第十四圖



に依る下方に向ふ壓力を P とすれば

$$\pi r^2 P = -2\pi r S_A \cos \theta_A + 2\pi r S_{AB} \cos \theta_{AB} + 2\pi r S_B \cos \theta_B$$

$$\text{或は } P = \frac{2}{r} [-S_B \cos \theta_A + S_{AB} \cos \theta_{AB} + S_B \cos \theta_B]$$

この関係からも兩液の固體に對する置換力が窺はれると云ふのである。(實驗結果の發表なし)

(D) 固體面上に置ける液體の擴散

本文の最初にも述べた如く酒精の一滴を清淨なる硝子板上に置けば次第に擴散して極めて薄い層となつて了ふ。この時に於ける自由表面エネルギーの變化に就て考へると

$$S_{14} > S_{12} + S_{23} \dots\dots\dots(A)$$

の場合に該當し, Young の式から接觸角 θ を求め得ないが, 實際上は

$$S_{13} = S_{12} + S_{23} \dots\dots\dots(B)$$

の場合と同じく共に $\theta=0$ である。併し, (B) に於ては, $\theta=0$ に於て平衡状態に達する事を意味するが, A に對しては尙之で平衡に達する事が出来ないであらうと推察される。實際 液中に固體平板を垂直に挿入した場合に之に相當する相違を認める事が出来る。即ち酒精中に硝子板を入れた場合には液面が接觸角 0° で板に切して居る部分よりも數極も上の方までこの液の薄膜が出来て居る事が肉

眼で認められる。これは水やベンゼンでは認められぬ所である。尙この際薄膜の上端には無数の小滴を生じ、時間の経過と共に次第に増大して終には下に落ち又再び之を繰返すのである。即ち $\theta=0^\circ$ になつてから尙固體面上に擴散が起つて居る事を示して居るのであつて θ の實數値が存在せぬ意味が暗示される。

上の現象は酒精分の強い酒に於て普通認められる所であつて俗に之を “酒の涙” と云ふ。

最近 Laewentball²⁵⁾ はこの問題に關する研究を發して居るが、之に依れば上の如き現象は酒精に限らず一般に水を吸収し易く且、蒸發し易い液體ならば何れも之を示すのであつて、此際空氣中の水分が重要な因子となつて居る事には疑ない。彼は之を固液界面に働く Interface pressure なる假設的壓力に歸し理論には觸れて居ない。

(E) 其の他種々の方面との關係

一般に溶液より氣體を發生する場合には先づ固體表面よりなされるのであるがこの際氣泡發生の難易か、又氣泡と固體板及び溶液間に表示れる接觸角に平行關係のある事が見出されて居る。Moller²⁶⁾ に依れば電解に依て水素を發生する場合に認められる水素過電壓は接觸角が大なる程小である。換言すれば溶液の極板に對する粘着壓が小なる程水素發生が容易である。これは過飽和溶液より氣體を發生する場合も同様である事が報告されて居る。

又曾て Volmer²⁷⁾ 等に依て研究された蒸氣の固體面に對する凝結核を生ずる臨界溫度なども接觸角從て、粘着壓に重要な關聯を持つものものであらう。

工業的に最も重要なのは浮游撰鑛に用ひられる操作である。これは種々の混合鑛石を粉碎して水中に投じ、沈降の途中に於て油滴或は氣泡を特定の鑛石（一般に硫化鑛）に附着せしめ水面に浮び上らせる事に依て撰鑛を行ふのであつて、現今一般に用ひられるのは後者に依る Froth flotation である。この際界面現象として最興味あるのは起泡劑 (Frothing agent) 及び捕集劑 (Collector) のなす役割

であつて、前者は氣泡を安定ならしめると同時に、後者に覆はれた鑛石に氣泡を附着し易くさせる爲に用ひられるものであつて、Essential oil, phenol, Cresol, Xylenol 或は樟腦製造の際の副産物たる樟腦油等が一般に用ひられて居る。何れも水空氣界面に擴散し水の表面張力を低下せしめる物質である。捕集劑は一般に水に不溶解性の物質で硫化鑛に對して水と置換し得るもの即ち水よりも所謂粘着壓の大なるものが撰ばる可きであるが、經驗上最も有効とされて居るものは

- 1) XanthateC-S-SM·OR (M : 金屬
R : アルキル)
- 2) Dithiophosphate.....P-S-SH(OR)₂
- 3) Benzylmercaptan.....C₆H₅·CH₂·SH
- 4) ThiocarbanilidC₆(NC₆H₅)₂SH
- 5) α Naphthyl aminC₁₀H₇·NH

等であるが、何故之等が有効であるかに就ては未だ不明である。尙この方法は硫化鑛以外の鑛石に對しても表面のみを硫化する事に依て有効となり、且つ色々の條件を變へる事に依て、硫化鑛間の分別も可能となるものである。之に就ては最近 Taggart²³⁾ の實驗的研究結果が發表され居る。

纖維工業に於ても Mercerisation とか染色の際作用液が纖維に對し敏速に且つ完全に浸潤する事が必要である。この目的に對して石鹼類其他種々の“Netzmittel”が研究されて居ると云ふ事である。洋紙の場合には、逆に液の浸潤を適度に妨げる必要上膠類が混入されて居る。

又石油鑛業に於ては、土砂中に浸込んだ石油類の回収を目的として、固體表面に於ける液——液置換が研究されて居る。其他麻醉劑の作用の如き生理現象までも、この方面から考へ様とする學者があると云ふ事である。

Tanman²⁴⁾ は“金屬板上に於ける水銀滴の擴散速度”に関する研究を發表して居る。これは固液間に反應の起る場合であつて上に述べ來つたものは多少條件の異なるものではあるが、尙比較現象として興味あるものである。

以上、固一液粘着現象に關する研究の概略であるが、尙皮相的で且つ理論的統一を缺く感がある。併しこれは一に固體表面性質が極めて複雑で、實驗上定量的觀察が甚だ困難な爲である。この障害は取去り難いものではあらうが、理論的並に實用的に尙重要且つ興味ある問題たるを失はない。膠質化學と相關聯して更に研究の必要があらうと思はれる。

本文に於ては熱的並に電氣的方面よりの研究に少しも觸れなかつたが、これは又後日に譲り度いと思ふ。

VI 文 献

- 1) Osterhoff-Bartell : J. phys. chem., 34, 1399 (1930).
- 2) Freundlich : Kapillarchemie, 211 (1922).
- 3) Haller : Koll. Ztschr., 53, 247 (1930).
- 4) Bartell-Ossehoff : Z. phys. chem., 130, 715 (1927).
J. Eng. Chem., 1277 (1927).
- 5) Harkins-Brown-Davies : J. Am. Chem. Soc., 39, 354 (1917).
- 6) Quincke : Wied. Ann., 1, 145. (1877).
- 7) Volkmann : ibid, 17, 362 (1882).
- 8) 堀 場 (紹介) : 物理化學の進歩 5, (3), 195.
- 9) Bartell-Merrill : J. phys. chem., 36, 1178 (1932).
- 10) 吉 本 (紹介) : 物理化學の進歩 3, (2), 198.
- 11) Haller : Koll. Ztschr., 54, 7 (1931).
- 12) Richards-Carver : J. Am. Chem. Soc., 43, 827 (1921).
- 13) Pockels : Rhys. Ztschr., 15, 39 (1914).
- 14) Poynting : Text-book of Physics: Properties of Matter, 142.

(132)

(後藤康平)

固-液界面に於ける粘着現象

-
- 15) Adam : The physics and chemistry of surfaces, 175 (1930).
 - 16) Talmud-Lubman : Z. phys. Chem., 148., (A), 227. (1930).
 - 17) E.Edscr : General physics, 308 (1922).
 - 18) Bakker : Handbuch der Experimental physik VI, 257-261.
 - 19) Antonoff : Phyl. Mag.(7), 1, 1258 (1926).
 - 20) Adam : *ibid.*, (7) 3, 863 (1927).
 - 21) 2) p. 208.
 - 22) 15) p. 182.
 - 23) Nietz : J. phys. chem., 32, 255, 620 (1928).
 - 24) Shereshefsky : Nature, 122, 312 (1928).
 - 25) Loewenthal : Phyl. Mag., 12, 462 (1931).
 - 26) Möller : Ann. d. Phys., 25, 725 (1908).
 - 27) Volmer : Z. f. Elektrochem., 35, 535, (1929).
 - 28) Taggart : Coll. Symp. Monogr., 9. 130 (1931)
 - 29) Tamman-Arntz : Z. anorg. Chem., 192, 45 (1930).