脂肪酸鹽類の薄膜に關する最近の研究と其の應用に就て

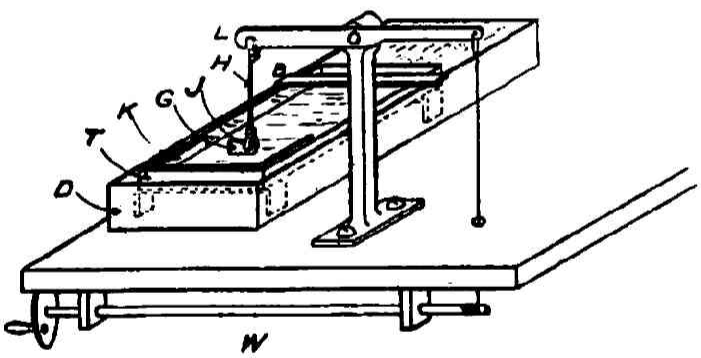
近藤幸雄

緒言

炭素結鎖の比較的長い脂肪酸を適當な溶媒に溶かして之を水面上に落すと，其の溶液は水面上に擴がつて溶媒の蒸發し去つた後に脂肪酸の單分子膜を殘す事は既によく知られた事である．此の際水中に二價金屬イオンが存在すれば之が脂肪酸のカルボキシル基と作用して酸の膜は鹽の膜に變化する．之等の膜は二次元的な擴がりを有する規則正しい分子配列によつて作られて居る爲に種々な觀點から興味ある研究[1)-11)]がなされて來たが，本紹介に於ては最近の研究を簡單にまとめて述べようと思ふ．

〔I〕 薄膜を硝子又は金屬上に移す方法[3)]

薄膜を硝子又は金屬上に附着せしめるには Adam 及び Langmuir に依つて考案せられた水槽を用ふる．

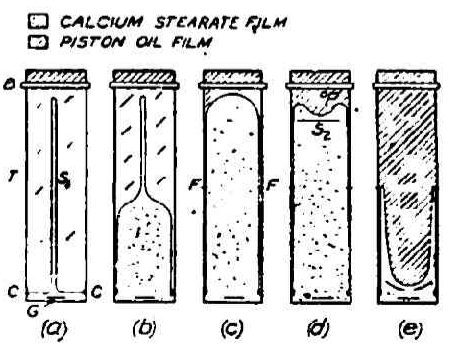


第一圖 水面上の薄膜も固體表面上に移す裝置

第一圖 T はそれであつて此の中に水を滿し，之を恒溫槽 D 中に置き溫度を調節する．槽の內面及び金屬製の barrier B はパラフイン・ワツクスで蔽はれてゐる．K は硝子の圍ひであつて此の圍ひの中に例へばステアリン酸のベンゼン溶液を入れた場合，其の溶液が直接ワツクスに接觸しない樣にしてある．W の車を卷き戻しすると L に依り硝子又は金屬片 G，は上下に移動する．

此の裝置の使用法は第二圖に示す．第二圖は T の水槽を上から見た所で B, G は前と同じ符號である．S_1 はワツクスを浸み込ませた絹絲で C なる金屬片に依つて水槽の緣に留めてある．

先づ絹絲の手前の水面上にステアリン酸のベンゼン溶液を入れると之は擴がつて絹絲を (b) 圖の如く押し擴げる．充分擴がつて (c) 圖の如き形となれば絹絲を更に F の點で水槽の緣に留める．然る後斜線の部分にピストン油，例へばオレイン酸等を滴下すれば之又水面に擴がつて一部はレン



第二圖 單分子膜の境界を明かにする爲に用ふる絹絲の使用法

ズ形に集る．かくて準備が整へば W の滑車を動かして G を上下すれば絹絲の動きは (d), (e) 圖の如くなり薄膜は G 上に附着して來る事となる．S_2 はやはりワックスを浸み込ませた絹絲でピストン油が絹絲 S_1 を越えてステアリン酸の薄膜と混合すると困るから其の防止用のものである．

此の裝置の特徴は次の二點にあると言へよう．即ち絹絲の動きに依つて薄膜が G 上に移行したか否かを知る事が出來，從つて G 上に移行した薄膜の層數を知る事が出來る點及びピストン油の壓力がこの操作の間常に一定に保たれる爲に常に均一な薄層が得られ，又ピストン油に種々の物質を用ふる事に依つて壓力が變るから膜の狀態を自由に變へる事が出來る點の二點が之である．因みにオレイン酸を用ひた時の壓力は 25Å の厚さを持つ單分子層に對しては29.5ダインであるから單位面積に換算すれば 118 氣壓となる．カストール油を用ひた場合は16.5ダインであるから約66氣壓になる．

〔II〕 薄膜を作る際の諸條件

Langmuir 及び Schaefer の實驗[4] に依ると 10^{-4} モルの炭酸バリウムを含む水溶液からバリウム鹽を作る場合 pH＝5.0 に於ては21%のステアリン酸が鹽に變り，pH＝9.0 に於ては88%が鹽になる．前者は膜の附着が極めて遲く後者は極めて速かである．又溫度が 15°C の時は膜の附着が速いが 20°C になると稍おそくなる．之等の結果は溫度の降下又は pH の增大に依つて膜の構造が一樣になり膜を形成する分子の配列が規則正しく從つて膜が堅牢になる事を示すものと考へられる．

薄膜を形成する層の數が多くなると膜が恰も霧に蔽はれた樣な外觀を呈する事がある[3)7)]．之は用ひた金屬イオンの種類や空中の塵芥等に依つて影響されるものである．顯微鏡で調べると略同じ大さの無數の小斑點が膜の中に生成してゐる事がわかる．然して其の斑點の數は長く水中にあつた部分程多い．此の原因については明瞭にわかつて居ないが經驗的に銅鹽を $2\sim3\times10^{-4}$ モル位水中に加へておけば避ける事が出來る．

pH＝7.0 位に於て多數の層(300～500位)を附けたステアリン酸バリウムの膜は常に無數の小さな線を生じて割れる[7]．硝子上に作つた薄膜では比較的安定であるがクローム上に作つた膜は罅が入り易い．之を顯微鏡で見ると恰も干上つた湖底の如く多數の割目が生じ其の割目の線に沿つて膜が卷き上つてゐる．之に水を附けると水は其の割目に侵入して膜を硝子又はクローム板から引き離して仕舞ふ．之も原因が明かでないがやはり銅鹽を少量加へる事に依つて避ける事が出來る．

普通用ふる溶液は次の二種類である．

(a) $\begin{cases} 0.3\times10^{-4}\text{モル} & \text{炭酸バリウム} \\ 4.0\times10^{-4}\text{モル} & \text{酸性炭酸カリウム} \\ \text{pH}=7.0\sim7.2 & \\ \text{溫度}\lesssim22^\circ\text{C} & \end{cases}$ (b) $\begin{cases} 0.3\times10^{-4}\text{モル} & \text{鹽化バリウム} \\ 2.0\times10^{-4}\text{モル} & \text{酸性炭酸カリウム} \\ 0.02\times10^{-4}\text{モル} & \text{鹽化銅} \\ \text{pH}=6.8 & \text{溫度}<22^\circ\text{C} \end{cases}$

〔III〕 水中の金屬イオンが薄膜中に移行する速さに就て[4]

脂肪酸の薄膜を水面上に作りカルシウム又はバリウムの如き金屬イオンを水中に加へた場合其れ等の脂肪酸鹽を生ずる事は旣に述べた．今此の場合之等金屬イオンが如何なる速さで脂肪酸の薄膜に達し之を鹽の膜に變化させるかを考へて見よう．

今時間 t=0 の時單分子膜が溶液上に擴がつたとし，溶質分子の擴散して單分子膜に達したものは必ず吸着されるとする．t 時間後に於ける單分子膜 1 cm^2 中の吸着されたイオンの數を σ とすれば

$$\sigma=2n\left(\frac{Dt}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \cdots\cdots(1)$$

茲に D は擴散係數，n は溶質の最初の濃度である．上式に於ては溶液に對流なく又其の深さは無限大と考へられて居る．D は通常 $5\times10^{-6}cm^2sec^{-1}$ の値を持つ故，濃度 c を mol/Litre で表はせば(1)式は，

$$\sigma=1.5\times10^{18}ct^{\frac{1}{2}} \quad \cdots\cdots(2)$$

となる．ステアリン酸の單分子膜は 1 cm^2 中に 5×10^{14} の分子を含んで居る．γ を溶質分子で飽和された膜中の溶質分子 1 個に對するステアリン酸の分子數とすると膜の飽和度 θ は，

$$\theta=3\times10^3\gamma ct^{\frac{1}{2}} \quad \cdots\cdots(2)$$

となる．故に飽和された膜を作るに充分な量が擴散して行くのに要する時間 t_1 は t^2 に反比例して來る．溶質がアルミニユームの場合では γ は約12であるから濃度 c を 10^{-4} モルと取れば0.08秒，$c=10^{-6}$ モルと取れば13分，10^{-8} モルならば89日といふ事になる．

實際 10^{-6} モルの時は非常に速いが 10^{-7} モルになると非常におそくなる．然し溶質を表面に運ぶ速さは對流に依つて非常に影響されるであらう．故に溶液を攪拌して對流の影響を除いた場合を考へて見よう．

今單分子層の直ぐ下に l なる厚さの靜止した液層があるものと考へると

$$\sigma=\frac{nDt}{l} \quad \cdots\cdots(4)$$

但し之は溶液が非常に濃厚で單分子膜上にイオンが吸着されて完全に鹽の薄膜に變化しても尙其の液層がなくならない場合である．偖て濃度 n_0 molecules/cc の溶液を深さ L の桶に入れ之に單分子層を擴がらせたと考へる．吸着された溶質分子の飽和膜は $1cm^2$ に就き $\frac{\sigma_0}{\gamma}$ molecules なる事を必要とする．こゝに σ_0 は 1 cm^2 に就いてのステアリン酸分子の數であり之は溶質の濃度を $\frac{\sigma_0}{\gamma L}$ なる量に依つて減ぜしむるであらう．

此の單分子膜を剝し取り第二の單分子膜を作り下部の溶液を t_s 時間攪拌し此の層を剝す．此の様にしてもはや溶質分子が單分子層中に檢出できない様になる迄續ける．其の時の膜の數を N_2 とする．初濃度 n_0 が充分大なれば單分子膜は何回か溶質分子で飽和され，もはや飽和されなくなる時の濃度 n_1 は次式で與へられる．

$$n_1=\frac{l\sigma_0}{\gamma Dt_s} \quad \cdots\cdots(5)$$

$n<n_1$ なる時には濃度は次式に從つて減少する．

$$\frac{dn}{dN}=-n\frac{Dt_s}{Ll} \quad \cdots\cdots(6)$$

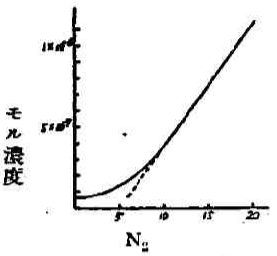
かくて $n_0<n_1$ の時には N_2 の n_0 に對する關係は

$$N_2=\frac{Ll}{Dt_s}\ln\frac{n_0}{n_2} \quad \cdots\cdots(7)$$

茲に n_2 は膜中に吸着された溶質分子が檢出できる最小濃度である．$n_0>n_1$ ならば

$$N_2=\frac{\gamma L}{\sigma_0}(n_0-n_1)+\frac{Ll}{Dt_n}\ln\frac{n_1}{n_2}. \quad \cdots\cdots(8)$$

故に N_2 の函數として n_0 の曲線を描くと上部の直線部の傾斜は $\frac{\sigma_0}{\gamma L}$, 下部の傾斜は $\frac{d\ln n_0}{dN_2}=\frac{Dt_n}{Ll}$ で與へられる.



第三圖　ステアリン酸單分子膜に依つて吸着されるアルミニウムイオン

第三圖は pH=5.8, 桶の深さ L=1cm, 攪拌回數60回の時鹽化アルミニユームの稀溶液を用ひた實驗であつて, アルミニユームの檢出は膜の固さを測定つて定めたものである. 尙, $\gamma=12.4$, $\sigma_0=5\times10^{14}$ と取つてある. 實驗の結果 $D/l=0.0038\text{cm sec}^{-1}$ で $D=5\times10^{-6}$ となると $l=0.0013\text{cm}$ となり攪拌の極めて有效なる事がわかる. かくて (4) 式に依つて計算されるアルミニユームの濃度は $5.5\times10^{12}\text{atm/cm}^2$, 即ちステアリン酸分子90個に對しアルミニユーム分子1個の割合となる. 此の結果を逆に利用すれば簡單な實驗に依つて微量の吸着されたイオン數を決定する事ができる.

[IV] 膜の種類[3]

かくして作られる薄膜には二種類あつて之を區別する爲に X 膜及び Y 膜と名付ける. 此の區別が起るのは主として溫度及び pH の相違に依る.

Y 膜　Y 膜は硝子片 G を水中に押し込む時にも又水面上に引き上げる時にも薄膜が G 上に移行する場合に得られる膜である. 其の膜を形成してゐる各層は順次逆の方向を向いてゐる. 即ち初め G を水中から引き上げる時は膜を形成してゐるステアリン酸の polar group が硝子に近く non-polar group が硝子に遠く位置してゐるが, 次に硝子を水中に押込む時には non-polar group が硝子に近く polar group が硝子に遠く位置する. かくて奇數番目の層は初層と同じ方向に, 偶數番目の層は第二層と同じ方向に向いてゐる.

Y 層は最も普通に得られる層でマグネシウム又はバリウムのステアリン酸鹽の時には必ず此の層となり, カルシウムでは pH<7.0 の時に此の層となる. Y 層は安定な膜で條件がよい時には數千層の膜を作る事が出來る. 今日迄得られた最も多くの層よりなる膜は3001層である.

偖て層數の奇偶に依つて層の方向が逆になるとすれば其の間に何らかの差が生ずる譯であつて, 實際 polar group を外にしてゐる層では強く水を吸着し其の表面は常に濡れてゐるのに對し, non-polar group を外にする層ではかへつて水をはじくといふ現象が起る. 層の數が 10～12 を越えると polar group を外にしてゐる層は水と強く吸引し合ひ一つ內側の層との作用が弱くなつて剝れ去つて仕舞ふ. 此の事は例へば20層を附着せしめた硝子を水中に沈めた後水面上の油膜を取除き, 其の後に滑石の粉末を浮游せしめて硝子を引き上げると滑石の粉末は硝子に附着せず却つて之をはじく事に依つても明かである. 而して其の時の膜の厚さを干涉計で測定すれば明かに一層を減じてゐる事がわかる. 故に相當多數の層から成る膜に於ては最外層は必ず奇數の層からなると考へてよい.

Y 膜　之は硝子片を水中に押込む時に又膜が移行する場合に得られる層で, 從つて X 層を形成する各層は常に polar group が外向きになつてゐると考へられる. この層はアルカリ性溶液から生じ易い. 但し最初の5乃至10層はアルカリ性溶液からでも Y 層しか生じないでそれ

以上の層を附着させる時に始めて X 層が現はれる. かくて適當な條件に於ては X 層も Y 層と同様規則正しく附着させる事が出來る.

X 層を生ずる一例を述べると室温に於て $\frac{1}{10000}$ モルの炭酸カルシウムを含む溶液が pH=9.0 になつた場合等である. かく X 層及び Y 層の二種の異つた層が生ずる原因に就ては膜の contact potential の測定から詳細な議論がなされてゐるが茲には省略する.

〔V〕 薄膜の組成と pH との關係[3]

ステアリン酸の薄膜を水面上に作つて其の水中にカルシウム又はバリウムの如き金屬イオンを加ふれば果してステアリン酸の悉くが其れ等金屬の鹽となるものであらうか. 之に關する Langmuir 及び Schaefer の實驗に依れば其の變化が著しく pH と關係する事がわかる. 其の結果は第一表に示して置く.

第一表　薄膜の組成

	Ca					Ba			
溶　　液	10^{-4} モル $CaCO_3$					10^{-4} モル $BaCO_3$			
pH 調節用溶液	$NaHCO_3$, NaOH or HCl					NH_4OH or HCl			
pH	4.5	5.5	6.9	8.5	10.5	4.5	6.9	8.5	10.5
薄膜の面積 (m^2)	3.36	3.16	2.84	3.35	2.86	4.02	3.19	2.74	2.78
用ひたステアリン酸 (mg)	6.75	6.75	6.70	7.85	6.70	7.35	7.35	6.70	6.70
$1cm^2$ につき張力 3dyne の時1分子の占める面積 (Å)	23.2	21.8	20.0	20.0	20.0	25.6	20.3	18.9	19.2
乾燥した skim (mg)	6.1	7.0	6.6	8.1	6.7	7.35	7.4	6.8	7.2
skim 中の Ca 又は Ba (%)	1.7	3.8	5.6	7.1	7.5	3.6	12.0	17.8	18.9
skim 中のステアリン酸 (%)	89	100	93	93	93	96	89	84	87
f	24	56	84	108	114	15	56	89	96
中性鹽中の理論的金屬含量	Ca 6.60					Ba 19.51			

表中 f はバリウム又はカルシウムと結合して中性鹽を作つてゐると考へられる薄膜中のステアリン酸根の割合であつて, 之が大なる程完全に中性鹽に變る事を現はす. f と pH との關係を見るに, pH が增加するにつれて f は次第に增加し遂にある極限値に達する. 此の事は溶液が充分アルカリ性ならば膜は殆ど中性鹽のみから成り, 又溶液が充分酸性ならば膜は殆ど中性鹽に變らない事を示す. バリウムについての此の極値は 1.00 でありカルシウムに就いては 1.16 である. カルシウムの場合 1 を超過するのは豫め pH を調節する爲に加へたナトリウムイオンが吸着される爲である. 實際上アルカリ性が强すぎると薄膜は溶解して仕舞ふが, 此の表より考へて pH が充分大なる時の f の極値を f_1 とすれば $\log\frac{f}{f_1-f}$ と pH との關係は直線となる.

カルシウム鹽の膜に就ては,

$$\log\frac{f}{f_1-f}=-2.23+0.388(\mathrm{pH}).$$

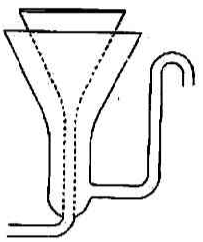
バリウム鹽の膜に就ては,

$$\log\frac{f}{f_1-f}=-2.41+0.367(\mathrm{pH}).$$

上の如くカルシウム又はバリウムイオンを作用して得られる膜中の酸と鹽との比は pH に 0.35～0.40 を乘じた量に比例する.

〔VI〕 薄膜の氣體に對する性質

脂肪酸の薄膜は氣體に對して甚だ興味ある擧動[9] をする. 此の現象を研究する爲には多量の薄膜を要するので次の如き方法で作る.

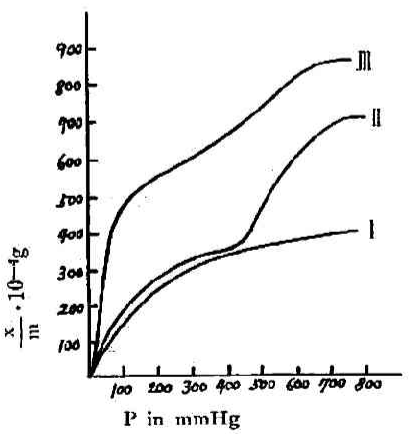


第四圖

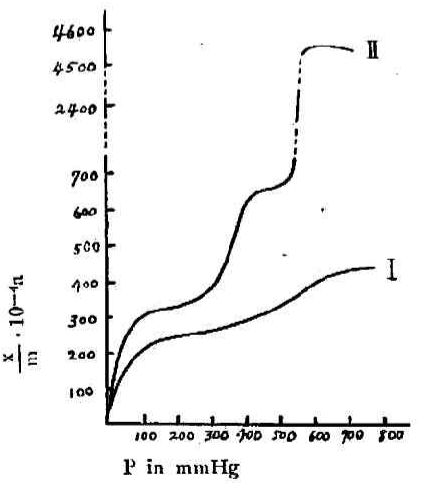
第四圖に示したのが其の裝置であつて圖に見る如き二重の漏斗から成る. 內側の漏斗の上緣は之をパラフイン・ワツクスで塗つてある. 之を使用するには先づ蒸溜水を內側の漏斗の下部より導入しその上緣より溢れ落ちる水を外側の漏斗に受け硝子管を通して外部に放出する. 然して內側の漏斗の中へ脂肪酸例へばパルミチン酸の板を浸す. 此の際水の溫度はパルミチン酸の蒸發し去らぬ程度に保つ. すると內側の漏斗の水面上に生じたパルミチン酸の薄膜は水の流れに從つて內側の漏斗より流れ落ちようとする. 所が漏斗の上緣にパラフイン・ワツクスがぬつてあつて水に濡れないから薄膜は引き裂かれて內外兩漏斗の間にたまる. かくして連續的に多量のパルミチン酸の薄膜を得る事が出來る.

かくして得られたパルミチン酸の薄膜をよく乾燥して之にアンモニア瓦斯を吸着させて見ると第五圖の如き結果が得られる. 第五圖に於て曲線Ⅰはパルミチン酸のエムルジョンに依つて吸着されるアンモニアの量を表はし, 曲線Ⅱ及びⅢは薄膜に依るものである.

次にパルミチン酸とパラフイン・ワツクスとの混合膜を用ひてアンモニア瓦斯を吸着させると第六圖の如き結果が得られる. 卽ちパルミチン酸とパラフイン・ワツクスとの比が 1:2 の混合膜に於ては著しく大なる吸着能力を現はす.



第五圖 Ⅰ. エムルジョンより得たるパルミチン酸にアンモニアを吸着せしめたる時の等溫線. Ⅱ及びⅢ. パルミチン酸薄膜にアンモニアを吸着せしめたる時の等溫線.



第六圖 Ⅰ. パルミチン酸20%とパラフィン・ワツクス80%とよりなる膜にアンモニアを吸着せしめたる時の等溫線. Ⅱ. パルミチン酸33.3%とパラフィン・ワツクス66.7%とよりなる膜のアンモニアを吸着せしめたる時の等溫線.

何故にエムルジョンを冷却して得た吸着媒よりも薄膜の方が吸着能力が強いのであらうか. それは前者が相當大きなパルミチン酸の結晶よりなるに反して後者は極めて小さな結晶であつて顯微鏡でも之を認める事が出來ないといふ點が一つの理由であらうと考へられる. もう一つの理由は後者の方が前者よりもパルミチン酸分子の inversion を完全ならしめるからであると言へよう.

次にパラフインで濃度をうすめたパルミチン酸が却つて著しく活性なのはどう言ふ譯であらうか. それは次の樣に考へるのが至當であらう. 即ちパルミチン酸のみの密な薄膜では其の製造の際にうける壓力の爲一部分再結晶を起し結局二次元的な膠質と考へられる狀態になる. 所がパラフインがあると再結晶に依つて部分的に分子が集合する事なく從つてパルミチン酸分子の位置の inversion が最も完全となる. 又パラフインの量が多くなるとパルミチン酸分子は水とパラフイン分子との間の Gibbs' layer に殆ど移行しない. 即ちパルミチン酸分子はパラフインの中を移動する中に溶解して仕舞ふものと考へられる. 從つてパラフインの量が餘り多くなつては却つて吸着活性が減少する結果となる.

又パルミチン酸がアンモニアと化學反應を起し, 且生成物がアンモニアを吸着する爲に吸着が著しく見えるのでもない. 何となれば使用した總てのパルミチン酸分子が反應する爲に必要なアンモニアの量と, 生成物たるパルミチン酸アンモニウムのアンモニア吸着量とを加へたものも尙薄膜の吸着量より著しく少ないからである. 之を要するに, かくの如き異常なる吸着活性を有するパルミチン酸薄膜の特異性は全くその分子の位置の „inveroion" に負ふものと言はねばならない.

〔VII〕 脂肪酸鹽薄膜の屈折率の測定[6) 7)]

ステアリン酸バリウムを例に取ると此の物質は正の單軸結晶である. 故に三つの主屈折率 n_1, n_2, n_3 の中 $n_1=n_2$ である. 且 n_3 は n_1 より大である. そして光軸に平行な光に對してはこの結晶は等方性物質の如く作用する.

偖て屈折率を測定するには通常 Brewster の角 i_B を測定すればよい. 屈折率 n は次式で與へられるからである.

$$n=\tan i_B \quad \cdots\cdots (1)$$

ステアリン酸バリウムの薄膜は常光に對しては如何なる角度に於ても屈折率 n_1 の等方性物質の如く作用するが, 異常光に對しては屈折率 n は屈折角 r に從つて變化する. 其の關係は

$$\frac{1}{n^2}=\cos^2\frac{r}{n_1^2}+\sin^2\frac{r}{n_3^2}. \quad \cdots\cdots (2)$$

Fresnel の說に依れば入射光の振幅が 1 なる時には屈折率 n_a 及び n_b なる二つの等方性物質の境界から反射して來る光の振幅は次式で與へられる.

$$\rho=\frac{n_a-n_b}{n_a+n_b} \quad \cdots\cdots (3)$$

$n_b>n_a$ なる時は ρ は負, 即ち光波の相は反射に依つて逆となるが, $n_b<n_a$ ならば逆にはならない.

今膜の上面及び下面から反射して來る光の干渉に就いて考へる. 膜を形成する層の數を N, 一層の厚さを t, 光の波長を λ, 屈折角を r, 屈折率を n とする. 然らば膜の上面及び下面から反射する二つの光が干渉を起す條件は

$$nNt\cos r=\frac{m\lambda}{4}. \quad \cdots\cdots(4)$$

こゝに m は任意の整數である. 偖て膜の屈折率は空氣の夫より大であるから膜の上面から反射される光は逆の位相になつてゐる. 膜と硝子との中間層から反射される光も逆の相になつてゐるならば m の奇數に對して干渉縞は暗くなり, 逆の相になつてゐないならば m の偶數に對して暗くなる. 前者に依つて生ずる系列を A 系列, 後者に依つて生ずる系列を B 系列とする. もし縞が A 系列に屬するならば其の屈折率が硝子の屈折率より小でなければならず, 縞が B 系列に屬するならば反對に大でなければならない.

今膜の上面から反射して來る光に對し(3)式で與へられる ρ の値を例へば B とし, 中間層から反射して來る光に對する ρ の値を例へば C とせよ. 此の膜の厚さは縞の明暗の差の最も強い樣に(4)式に依つてえらぶ. すると膜から反射して來る全光線の振幅 ρ_M に對しては

$$\rho_M=\frac{B\pm C}{1\pm BC}. \quad \cdots\cdots(5)$$

(5)式に於て ρ_M の値は+, −の符號に對して二つある.

(3)式に依て B 及び C の値を計算しそれを(5)式に代入すれば

$$\rho_+=\frac{n_0-n_g}{n_0+n_g} \quad \cdots\cdots(6)$$

$$\rho_-=\frac{n_0n_g-n_1^2}{n_0n_g+n_1^2} \quad \cdots\cdots(7)$$

こゝに n_g 及び n_0 は硝子及び空氣の屈折率であり n_1 は膜の屈折率である. 明暗の強さは便宜上次式で與へられる K の量に依つてはかる.

$$K=\frac{\rho_+^2-\rho_-^2}{\rho_+^2+\rho_-^2} \quad \cdots\cdots(8)$$

今 $n_1=n_g-\Delta n$ とおくと式(6), (7), (8)より

$$K=\frac{4n_0\Delta n}{n_g^2-n_0^2} \quad \cdots\cdots(9)$$

を得る. 但し Δn の自乘の項は省略する.

上の如き考察より屈折率1.459及び1.4937の2枚の硝子を擇びこの上に膜を作る. そして光をあてゝ干渉縞を作ると前者の上に作られた膜では干渉縞は A 系列に屬し, 後者の上に作られた膜では B 系列に屬する事がわかる. 故に膜の屈折率 n_1 は2枚の硝子の屈折率の中間の値をもつ. 明暗の contrast 1.8%の時 K=0.0090 と取ると(9)式より $\Delta n=0.0028$, 故に n_1 は

$$n_1=1.491 \quad \cdots\cdots(10)$$

となる. 異常光に對しては全く異つた結果となる. 之は次表に示す事とする.

第 二 表

溶液 (a) に依つて作れる薄膜に種々なる入射角に於て異常光を照射したる時の干渉

i	(1) 屈折率1.459の硝子上の膜	(2) 屈折率1.4937の硝子上の膜	(3) 屈折率1.7854の硝子上の膜	干渉縞の明暗のコントラスト
0	B	A	A	(1) 稍强し (2) 殆どわからぬ (3) 强し
45°±3′	B	A	A	(1) i=0の時より弱し (2) 〃 强し (1), (2)は略等し

53°20′	B	A	A	(1) 殆どわからぬ
55°20′±1′	—	—	—	(1), (2), (3) 共干渉
56°50′	B	B	B	(1) 認め得る
70°	B	B	B	(2)は(1)より強し

〔VIII〕 脂肪酸鹽の薄膜の厚さの測定[3) 6) 7)]

膜から反射して來る光の干渉に於て光の強さの最も弱い點に相當する N の値を決定すれば(4)式に依つて $\frac{nt}{\lambda}$ を求める事が出來，從つて n 及び λ を知れば一層の厚さ t を求める事が出來る．然し金屬と硝子との中間からくる強い楕圓偏光等では一般に位相の變化が0度又は180度になつてゐない．故に(4)式は次の樣に修正される．

$$N\left(\frac{n}{n_1}\right)\cos r - N_0 = \frac{m\lambda}{4n_1t} \quad \cdots\cdots(11)$$

こゝに N_0 は r と共に變り異常光，常光に依つて異るが m には關係しない．

$$N_N = N\left(\frac{n}{n_1}\right)\cos r \quad \cdots\cdots(12)$$

とおけば(11)式は，

$$N_N - N_0 = \frac{m\lambda}{4n_1t} \quad \cdots\cdots(13)$$

となる．此の N_0 なる値は m の値に關係しないから連續せる奇數又は偶數の二つの m の値に對する上式の左邊の差を取れば消去する事ができる．即ち一つの暗部から次の暗部に至る間の N_N の增加は

$$\Delta N_N = \frac{\lambda}{2n_1t} \quad \cdots\cdots(14)$$

かくの如くして膜の厚さを次第に增しつゝ m の奇偶の列に對する ΔN_N の値を求めて行けば第三及び第四表が得られる．cos r の値は入射角 i を測定すれば sin i=n sin r なる式より求める事が出來る．茲に(10)式の如く $n_1=1.491=n$ と置く事勿論である．第5列の N_N の値は(14)式に依つて與へられる値である．

第　三　表

波長 5893 Å なる常光を以て種々なる入射角に於て測定せる光度極小點．

$\Delta N_N=81.00$; $N_0=-4.30$; $n_1=1.491$

m	N	i	cos r	$N_N$obs.	$N_N$calc.
1	48	79° 7′	0.7525	36.13	36.20
3	150	68°35′	0.1804	117.06	117.20
	152	71°35′	0.7714	117.25	
	154	74°59′	0.7618	117.32	
	156	79°12′	0.7523	117.36	
5	254	68°50′	0.7803	198.20	198.21
	258	72°50′	0.7676	198.04	
	262	77°29′	0.7559	198.05	
	266	84°17′	0.7448	198.12	

7	356	67°42′	0.7842	279.18	279.21
	362	71°39′	0.7712	279.17	
	368	76° 8′	0.7589	279.28	
	374	82°37′	0.7467	279.27	
9	460	67°59′	0.7831	360.23	360.22
	468	71°59′	0.7702	360.45	
	476	77° 0′	0.7569	360.28	
	484	84°32′	0.7444	360.29	

第 四 表

波長 5893Å なる異常光を以て種々なる入射角に於て測定せる光度極小點. $\Delta N_N=81.00$; $N_0=-7.01$ (at i=80°); $n_1=1.491$; $n_3=1.551$

m	N	i	$N_N$obs.	$N_N$calc.
2	96	82°54′	73.78	73.90
4	200	78°12′	155.14	155.04
	202	83°49′	155.05	154.90
6	304	77°58′	235.94	236.05
	306	81°11′	235.85	235.95
8	408	77°28′	317.06	317.07
	410	79°41′	316.96	317.00
	412	82°23′	316.89	316.93
10	512	77° 8′	398.22	398.08
	514	78°56′	398.02	398.02
	516	80°51′	397.96	397.96
	518	83°16′	397.89	397.88

上の表を見れば m の値の如何に拘らず N_N が一定である事がわかる. 之は入射角 i が 67～85° に於ては N_0 の値に殆ど差が認められない事を證明してゐる. かくて N_N の値は m と共に直線的に變る事がわかる. 其の有様は大體次式で與へられる.

$$N_N=40.502m-4.30 \quad \text{.....(15)}$$

(15)式と(11)式とを比較すれば

$$N_0=-4.30$$

なる事がわかる. かくて(10), (11), (14), (15)式より

$$\Delta N_N=8100,$$

及び

$$t=\frac{2n_1\Delta N_N}{\lambda}=24.40\text{Å}$$

なる結果を得る. 但し實驗は $\lambda=5893$Å の波長を有する光を用ひてあり, 常光に依つたものである. 即ち薄膜を形成するステアリン酸バリウムの厚さは 24.40 Å の程度のものである.

同様にしてパルミチン酸バリウムでは 21.50 Å, アラキヂン酸バリウムでは 27.43 Å となる. こゝに面白い事は脂肪酸の炭素結鎖が長くなるに從つて厚さが次第にます事である.

パルミチン酸鹽 (C_{16}).....21.5Å
アラキヂン酸鹽 (C_{20}).....27.3Å

ステアリン酸鹽 (C_{18}).....24.4Å

此の厚さを炭素の數で割ると何れも約 1.36 Å となり一定の値を示す. 之は 1 個の炭素原子が其の結鎖の中で占める平均の距離であると考へられる.

[IX] Skeleton Film[3) 6) 7)]

ステアリン酸とそのバリウム鹽とより成る混合膜をベンゼンの中に浸すとステアリン酸は溶解し去つて後にステアリン酸バリウムの骨骼が殘る. 之を Skeleton Film と言ひ, もとステアリン酸の存在してゐた箇所は空氣が占めて居る. 最初50%のバリウム鹽と50%のステアリン酸とを含んでゐる膜をステアリン酸の除去される迄ベンゼン中に浸しておくと, 薄膜の厚さは殆ど變化しないが屈折率が著しく小になる. 之は初め1.51の屈折率を有するステアリン酸に依つ

て占められてゐた場所が空氣におきかへられる爲である. もしこの場所を Nujol の如き鑛油で充すならば干渉色はもとの薄膜の色にかへる. 又 Octane の蒸氣の如きを薄膜に導くと, 其の色の變化によつて膜に侵入した蒸氣の量が測定出來る.

加熱に依つても膜は Skeleton になる. ステアリン酸バリウムの膜を pH=8.5 に於て作り, 之を 100°C に10分間熱すると約10%厚さが減ずるといふ報告があるが之は明かに Skeleton Film になつた爲に屈折率が小になり, 從つて光學的の厚さが減じたものである. 然し加熱に依つて得る Skeleton Film は完全なものではなく, 光を不規則に散亂させる. ベンゼンから得る Skeleton Film には斯樣な事は起らない.

ステアリン酸を混合膜中から溶出する速度はベンゼンにアルコールを小量混ずる事によつて著しく大となる. 1%のアルコールと 99%のベンゼンとの混合物が一番好い. 然しあまり多量にアルコールを混ずると膜は霧がかゝつた樣な外觀を呈し不透明になる.

pH=8.2, 10^{-4} モル醋酸バリウム, 3×10^{-3} モル酸性炭酸カリウム, 5×10^{-5} モルシアン化カリウムを含む溶液上に擴げたステアリン酸鹽の膜を切つて硝子板を上下させると, 其の速度が大なる時は Y 膜になり速度が小なる時は X 膜になる. そして今熔融石英板上に作つた之等2種の膜は何れも B 系列の干渉縞を示す. 所が之をベンゼン中に浸してステアリン酸を溶すと Y 膜は A 系列に變るが X 膜は變化しない. 即ち前者は熔融石英よりも小なる屈折率を示す樣になるのに, 後者は依然大なる屈折率の儘である. そして前者に於てはベンゼン中にある數秒の中にステアリン酸バリウムの割合が88～100%になり同時に Y 膜から X 膜に變化してゐる事がわかる. 斯かる方法に依つてステアリン酸及び鹽の量を決定する事が出來る.

〔X〕 混合膜形成の問題と赤血球の解血[10)]

或る物質の薄膜を水面上に作り其の水中に他の物質の稀溶液を加へると, それは薄膜に侵入して行き混合膜を形成する事がある. 此の現象に附隨して薄膜の表面壓及び表面電位差は急激に變化する. 之は薄膜を形成する物質と侵入して行く物質との相互作用に基いて起る事は明かである. 以下少し詳細に考へて見る.

先づ一の薄膜を考へ之を形成する物質は二つの部分, 即ち疎水性の尾部と親水性の頭部とを有するものと假定する. 又薄膜の下部の水中に加へる物質も同樣頭部と尾部とを有するものとする. 侵入が起る爲の最初の條件は二つの物質の頭部の相互作用が起る事であらう. 多くの實驗の結果から考へて其の相互作用は, 侵入物質の有極性頭部が薄膜の有極性頭部に固着する事から始まる. 決して直ちに薄膜を構成する分子を押し除けて侵入するものではない. 何となれば侵入物質を水中に加へても最初のある時間の間は薄膜の表面壓も電位差も變化しないからである. 次に起る事は侵入分子の疎水性の尾部と薄膜構成分子の疎水性尾部とが van der Waals 力に依つて引き合ふ事である. 此の事はミリスチン酸の如き尾部の大なる分子の方がペラルゴン酸の如き尾部の小なる分子より著しく早く侵入する事に依つて證明せられる. 勿論周圍の狀況に依つて多少の變化は起るであらうが, 大體上の如き狀態となつて此處に錯化合物が生ずる. かくの如くして錯化合物が生ずると薄膜の構造はもはや舊狀態ではないから表面壓其の他の性質が著しく變つて來る事となる.

次にサポニンに依つて種々の物質の薄膜が性質を變へる例を示さう.

スフインゴミエリン…液變(體化なし)　　コレステリン……液體 → 固體

エルゴステリン……固體 → 液體

偖て醋化合物を生じて混合膜を形成する二つの物質は，其の結合力が強い時には安定な薄膜となるが弱い時には不安定な膜となる．而して前者の場合は二つの物質とは全然關係のない表面壓及び表面電位差を示すが，後者の場合には表面電位差は二つの物質の夫の平均である．結合力の弱い例としてセチルアルコールの薄膜にオレイン酸を侵入させた場合混合膜を生ずるけれども，之を壓縮して行くと侵入したオレイン酸分子は又混合膜より逸出して舊のセチルアルコール薄膜に戻る．結合力の強い例を取ると例へばスフィンゴミエリンとセチルアルコールとでは生成した膜が極めて安定で，壓縮しても破れる迄混合膜の儘留まり，原2種の物質の表面電位差の平均よりは遙かに大なる表面電位差を示す．

以上大體混合膜形成の際に於ける諸現象を略說したが，此の智識を利用して赤血球の解血作用を考へて見よう．赤血球は其の內容物を包藏する一つの薄膜に依つて圍まれてゐるが，此の膜は略單分子膜の厚さを有する事が知られてゐる． Jorpes の研究に依ると其の膜の成分は約80%の水に不溶性の蛋白と約20%のリポイドとからなつて居り，蛋白の等電點は pH=5.5 である．コレステリンがグリアデインと結合して强いリポプロテイン單分子膜を作る所から見れば赤血球も蛋白とリポイドとが混合膜を作つてゐるのであらうと思はれる．

偖てかゝる混合膜にサポニンの如き解血作用を有する物質が侵入して行くと，先づ膜のリポイド部分に作用して此の部分の膜の性質を變化し，次いで蛋白の部分にも作用を及ぼし，結局血球の膜が破壞又は液化するものと思はれる．所がコレステリンの如きものがあると此の解血作用は停止する．之は例へばバクテリアを豫めコレステリンと處理する事に依つて之に對するサポニンの作用を防止するのと同樣である．かくの如きコレステリンの作用はサポニンと强い結合力を有する錯化合物を作る點にある．かくて解血作用の原因は混合膜の形成に依る膜の變化に從つて，其の表面壓又は表面電位差が變化する事にあると考へられる．其の他之等薄膜に關する知見は將來生物學研究上に種々の便宜と興味とを與へるであらうと想像される．

文　　獻

1) 李, 本誌, 9, 紹介 43 (昭10).
2) Myers R. J. & Harkins W. D., *Nature*, 139, 367 (1937).
3) Blodgett K. B., *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 1007～22 (1935).
4) Langmuir I. & Schaefer V. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 2100～14 (1937).
5) Langmuir I. & Schaefer V. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 284 (1936).
6) Blodgett K. B., *J. Phys. Chem.*, 41, 975～84 (1937).
7) Blodgett K. B. & Langmuir I., *Phys. Rev.*, 51, 964～82 (1937).
8) Gerowitsch M. u. Vargin D., *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, 8, 63 (1938).
9) Talmud B. A. & Talmud D. L., *Acta Physicochim. U. R. S. S.* 8, 171 (1938).
10) Schulman J. H. & Rideal E. K., *Proc. Roy. Soc.* [B], 122, 29～57 (1937).
11) Dervichian D. G., *Ann. phys.*, 8, 361～466(1937).