

分子薄膜の構造

石井新次郎

水面に不溶性油類又は適當な方法によつて不溶性固體の膜をつくつて静止する場合は二力が平衡に達したときである。第一力は水の空氣に對する表面張力で第二力は水とこれ等の物質間の表面張力とこれ等の物質の空氣に於ける表面張力との合力である。この種の薄膜を構成する分子配列は二次元的のものとして知られ既に 1917 年 Langmuir 並びに Harkins によつて獨立に研究されたが N. K. Adam は 1921 年より 1928 年まで十報に及んだ。筆者は Langmuir の基礎的仕事の大體を述べ次に Adam の研究を紹介しやうと思ふ。

Langmuir の研究⁽¹⁾

I. 水面に於ける脂油薄膜

A. Marcellin は 1914 年に清淨な水面に脂油の少量を置き一定の大いさまで擴がり更に擴がらなかつた事實から“水上に於ける脂油薄膜の最少厚度”なる論文を出した。著者の注意を惹いたのはこの時からである。Miss A. Pockels は 1891 年に水面上に脂油の少量を置くも水の表面張力には目立つた變化を認めないが單位表面に對する量が一定の限界を越えると急激に表面張力の減少するを見た。

Lord Rayleigh はこの實驗を繰り返しこの現象が表面張力の機作を説明するに重要なことを指摘した。

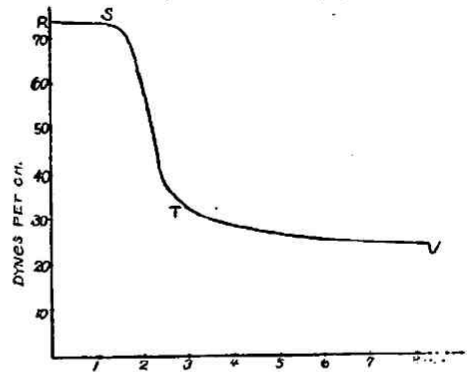
これ等の學者によつて行はれた方法は細長い槽の中に水を充して脂油を置きガラスで出來てゐる境壁により脂油の全面に擴ることを防がれてゐる。この境壁を動かすことにより自由に脂油の表面積を變

—(紹介)—

化することを得。Rayleigh はこの脂油によりて覆はれた水の表面張力を Wilhelmy の方法で測つた。かくて Castor-oil は薄膜の厚さが $1.3 \times 10^{-7} \text{cm.}$ のとき表面張力に突如たる減少を來さしめることを發見した。(第一圖 S) Rayleigh はこの

第 一 圖

の點が單一分子薄膜に相當するところであると考へた。層の厚さが増加しても目立つた表面張力の減少がなくなつた T 點を分子の二重層に相當すると考へた。Henri Devaux は 1913 年頃この研究を發展せしめ脂油膜に單一分子層の存在



を説明した。彼は又ベンゼンに固體物質を溶して水面に置きベンゼンを蒸發させて得たる膜も分子薄膜なることを説明した。この固體分子薄膜は横剛性を有し單位面にある物質の量が分子薄膜に相當するよりも少くなるや否やこの剛性は失はれるのである。

II: 水上に於ける脂油の擴張する理由.

この問題は薄膜が單一分子層であるといふ知識によつて著しく單純化される。擴張を起すべき力は脂油の分子と水の分子との引力と考へることは極めて自然なことである。この引力は分子が一團として發動するのではなくて分子内の或原子集團から發動すると見做す。脂油分子の一端は水に吸引され殘部は隣接脂油分子相互に吸引してゐると考へる。即ち水上に於ける脂油の擴張は分子の活性團と水との引力によると考へる。譬へば COOH , OH の如きは水と化學的に結合し CH_2 の連鎖はお互同志吸合して薄膜をを生ずるのである。

茲に COOH , OH の如きを活性團と稱す。

一般に二重結合の存在は水に於ける物質の溶解度を増大す。Ethylene, Propylene は ethane や Propane よりも數倍水に溶解性である。これは二重結合が COOH と同じく水面に引きつけられるからである。 COOH と二重結合とを併有する脂油譬へば Oleic acid を欲するがまゝに擴がせると二重結合のために分子は表面に多少傾いて配列し、表面を更に縮小せしめると直立する様になる。

分子薄膜に於いて各分子により占有されてゐる面積は水面に平行なる面に於ける分子の平均横断面である。而して薄膜の厚さとは水面に直角なる方向に於ける分子の長さである。この横断面の平方根が薄膜の厚さと異なるならば分子が球でないといふ直接の證據である。次にこれを述べる。

III. 分子形の決定 (豫備實驗)

今液狀脂油又は固體脂肪を新しく蒸溜してつくつたベンゼンに溶し (50mg. を 100 c.c. に), 補正を施したピペットで一二滴を寫眞現像槽の清淨なる水面に落す。かくて薄膜によつて覆はれた極大面積を測定して第一表を得た。この際薄膜に於ける分子數の計算に使用したアボカドロナンバーは Millikan 氏の 6.062×10^{23} であつた。表面に直角な分子の長さは $\frac{M}{\rho N}$ によつて各分子の體積を見出しこれを各分子の横断面積で除すれば求められる。又分子の長さを炭素原子の數で割れば隣接炭素間の距離がわかる。第一表から得られた結果は

(1) $-\text{C}=\text{O}-$ は酸にあるとエステルにあるとを論ぜず大略 $23 \times 10^{-10} \text{ cm}^2$ を有す。

(2) 分子は随分細長い。

(3) Tristearin と Stearic acid とを比較すれば分子の長さは略等しいが

—(紹介)—

第 一 表

Preliminary Measurements of Cross- Sections and Lengths of Molecules.

Substance.	formula	Cross-section. Sq. cm	$\sqrt{\text{Cross. Sec.}}$ Sq. cm.	Length cm.	Length per carbon atom
Palmitic acid	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$	21×10^{-16}	4.6×10^{-8}	24.0×10^{-8}	1.5×10^{-8}
Stearic acid	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$	22 "	4.7 "	25.0 "	1.39 "
Cerotic acid	$\text{C}_{25}\text{H}_{51}\text{COOH}$	25 "	5.0 "	31.0 "	1.20 "
Tristearin	$(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_3\text{C}_3\text{H}_5$	66 "	8.1 "	25.0 "	1.32 "
Oleic acid	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$	46 "	6.8 "	11.2 "	0.62 "
Triolen	$(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_3\text{C}_3\text{H}_5$	126 "	11.2 "	13.0 "	0.69 "
Triclaudin	$(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_3\text{C}_3\text{H}_5$	120 "	11.0 "	13.6 "	0.72 "
Cetyl palmitate	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOC}_{16}\text{H}_{33}$	23 "	4.8 "	41.0 "	2.56 "
Myricyl alcohol	$\text{C}_{30}\text{H}_{61}\text{OH}$	27 "	5.2 "	41.0 "	1.37 "

横断面積は前者が後者の三倍ある。前者は三個の後者は一つの活性原子團が水面に接してゐると思はれる。

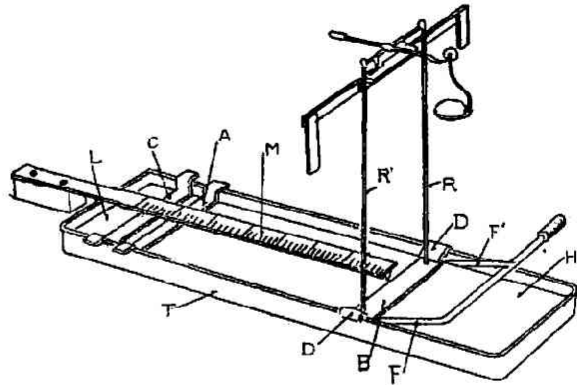
(4) Cetyl palmitate は直径が $4.8 \times 10^{-8} \text{ cm}$ で Palmitic acid と同様なるに分子の長さは前者が後者の略二倍ある。

(5) Oleic acid 分子は $46 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ であるのに飽和酸は略その半分の表面しか占有しておらぬ。これ前者は活性團が二ヶ、後者は一個だからである。而して飽和酸分子の炭素原子間の平均距離は $1.2 \times 10^{-8} \text{ cm}$ であるのに不飽和酸に於いては $0.62-0.72 \text{ cm} \times 10^{-8}$ である。

IV 實驗裝置の發案及び結果の總括

實驗裝置第二圖は著者の新案にかゝるものである。水はイナメルを施した槽 T の中に入れる。その大いさは 60cm. に 15cm. である。槽

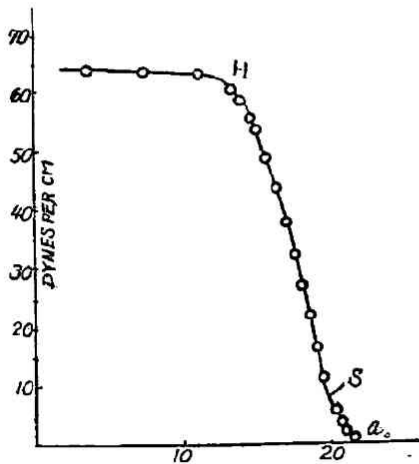
第 二 圖



の上には小さな天秤
が仕掛けてあつて
Knife edge につけて
ある硝子棒 R, R' は
水面に浮べる紙片 B
に接續す。B はベン
ゼンに溶したパラヒ
ン液に浸してベンゼ
ンを蒸發させた紙で

ある。紙片 B の長さは水槽の内幅より 5mm. ほど短く B が自由に動
ける様にしてある。油のベンゼン液一二滴を流し割板 A を B の方
向に動かし油の薄膜が B に力を與へる様にする。この時油の膜が H
に流れ出づることを防ぐために二つの空氣噴出を F, F' から吹かし

第 三 圖



める。表面上の殘留汚物を除くには A で何回も表面を搔き集めるのである。A を B の 5—10mm. のところまで近けると若し殘留汚物があれば B は A の方に動く。皿に分銅を乗せてその程度を知ることが出来る。皿に 50mg. を乗せて殘留汚物が 1cm. 以下に至らば實驗上許し得る程度とされてゐる。さて油を流して擴散面接を變化させ皿に加へた重量 (dynes per cm.) を縦軸に横軸には一個分子の占有する面

積を 10^{-16}cm^2 であらはず。この方法で彼は脂肪酸アルコール、エステル等を研究した。

Palmitic acid の 16°C に於ての批判は第三圖に示される。 α_s は壓縮を加へない時一分子の占有する面積で大約 $21.8 \times 10^{-16} \text{cm}^2$ である。 S は薄膜が固化すると考へた點で薄膜融解點である。 $\alpha_H = 13 \times 10^{-16} \text{cm}^2$ まで壓縮なし得るに必要な力は $F_H = 63 \frac{\text{dynes}}{\text{cm}}$ である。これ殆ど純水の表面張力 (73) に達したわけである。

45°C に於ける Palmitic acid の測定は第四圖に示す。前者の α_s よりも遙に大きく $34 \times 10^{-16} \text{cm}^2$ であ

第四圖

る。 S 即ち融解點までは可成長く、 S までを液體、 S 以上を固體と考へてゐる。

著者は又 HCl 又は H_2S_4 の 0.1% 水溶液上に於ける Palmitic acid に關する實驗を行つた。

水素イオンの水中に於ける存



在は次の如き二つの方法で觸媒として働くと著者は云ふ。

- (1) 薄膜の流動性を増し COOH の占むる面積 α_s を増加す。
- (2) 薄膜分子をして第二層に入ることを容易にする。

次に Palmitic から Cerotic までの飽和脂肪酸については $\alpha_s = 21 \times 10^{-16} \text{cm}^2$ で glyceridos は相當する脂肪酸と同一面積を覆ふ。

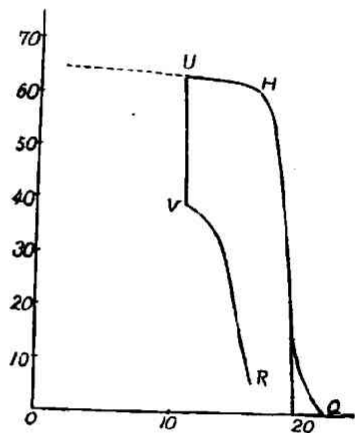
Oleic acid に於ける二重結合は水面に全部ある様に思はれる。linoleic acid は二つの二重結合を有するに拘らず Oleic acid よりも小さい面積を占めてゐる。恐らく二重結合が水と結ぶ代りにそれ自身が結合してゐるためであらう。Linolenic acid は三つの二重結合を有するが前

者のいづれよりも大きな面積を占有する。

ricinoleic acid は表面上に扁平に横はると思はる。測定の結果は $a_s = 110 \times 10^{-16} \text{cm}^2$ で COOH , OH , 二重結合の三活性團を有するがそれでも $60-70 \times 10^{-16} \text{cm}^2$ 位でなければならぬからである。 $110 \times 10^{-16} \text{cm}^2$ から分子の厚さを出すと $4.7 \times 10^{-8} \text{cm}$ となるが故に ricinoleic acid の CH_2 一連鎖は扁平に横はると思はなければならぬ。Castor oil (tricinolein) も同様と考へられる。

Cetyl alcohol の薄膜及びその他に於いて, H は活性團が水面より無理に離散させられる點で第二層が始まるのである。第五圖は Cetyl alcohol の實驗で UVR は擴張膜, QHU は壓縮膜である。多くの場合両者は一致するがこの場合はヒステレシスのある例である。

第五圖



Adam の研究⁽²⁾

I. 實驗方法

Langmuir は最初に薄膜に働きしめる力を直接に測定した人であつた。Adam は Langmuir の装置を修正し割板を通じて薄膜の漏れを避けて可成永い間實驗することに成功した。槽の縁は少くとも $3/8$ インチの厚さとし且つ平面である。槽は眞鍮製で割板は硝子製で縁の互に接觸する部分は精良なるパラヒイン蠟で被覆する。割板により槽の左端へ水面上のすべての汚物を押しやりて使用せんとする水面を清浄にする。純粹なるベンゼン又はトルエンに希望の物質を溶し補正を施した精巧なピペットから溶液の何滴かを水面に注

(284)

(石井新次郎) 分子薄膜の構造

けば物質質量に関する誤差は 2% まで減することが出来る。薄膜の一方は割板により他方はバラヒイ、ンを被覆せる薄き板によつて限られてゐる。而して薄膜は不溶解性であつて實驗中表面を去らないものであることを必要とする。

今割板を右方に動かして天秤を有する水上の薄板が將に右方へ動かんとするとき壓縮力を將にかけなければならぬ時なのである。この點に於いて薄膜は一分子の厚さである。薄膜の面積は更に續けて減少せしめると遂に薄膜は破壊するに至る。

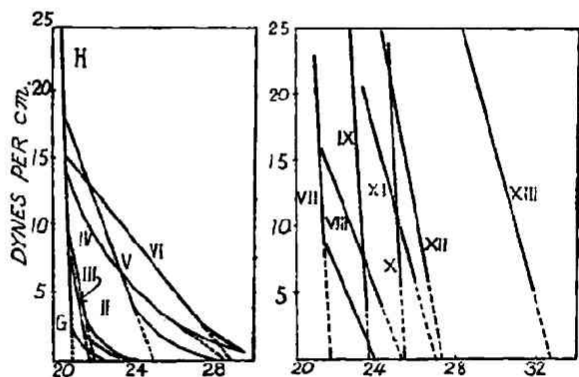
II. 壓縮力と分子占有面積との關係

第六圖は一ケの分子の占有する面積と壓縮力との關係に就きて著者が得たる數年間の總括である。溫度は 20°C である。

(1) これ等の曲線

第 六 圖

の最初の六は長列炭化水素であるといふのみでその構造に於いて何等の共通點なき廣い範圍の物質であるが同一線 GH を發見せられた。非常に急斜で横軸を凡そ $20.7\text{\AA.U.}$ で切る。面積



に關して $20.7\text{eq.}\text{\AA.U.}$ とは $20.7 \times 10^{-16}\text{cm}^2$ を指す。最も精密な實驗では下部に於いてよりも上部に於いて微により急斜である。

(2) 物質が薄膜に於ても普通の密度の使用を許すならば一分子膜の厚さは計算される。Stearic acid に就いては $26\text{\AA.U.}$ である。この數

—(紹介)—

値は Muller が結晶に於ける研究と類似する。分子の厚さとしてこの値を用いると分子薄膜の壓縮度をあらはす GH 線の傾斜は高級固體パラヒンのそれと略同一であることがわかる。この GH に於ける低き壓縮度は横の壓縮が分子の詰列配列を變化させることの至難を示す。

(3) これ等の總ての曲線に於いてその形は CH_2 一連鎖の長さには全々影響されないといふ事實から分子は表面に直角に配列されてゐると思はれる。

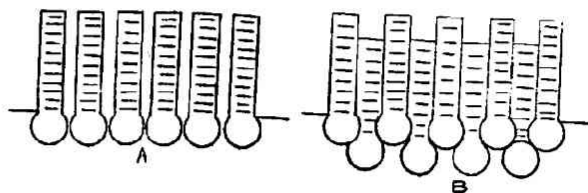
(4) Langmuir は下級炭水連鎖物質に水溶性を與へるところの活性團は上級炭水連鎖物質には安定薄膜を形成する特性を與へると考へた。それ故に安定薄膜を構成する物質も活性團の水に對する引力を減ずる様に變形すれば不安定な薄膜に變ずるのである。COOH のメチル化は即ちこれである。

(5) 微弱な壓力では一部が水平にならうとする傾向がある。曲線 VIII より XIII まではこれ等の曲線を省略した。これ等の部分の意味は後節に於て説明する。さはともあれ II より VI までの GH の延長は夫々化合物に特有な一定の面積で横軸を切る。即ち ethyl, Methyl, allyl esters に関しては $22\text{sq.}\text{\AA.U.}$, alcohol に関しては $21.7\text{sq.}\text{\AA.U.}$, nitriles に関しては $27.5\text{sq.}\text{\AA.U.}$, 稀薄な鹽酸上に於ける有機酸に関しては $25.1\text{sq.}\text{\AA.U.}$ である。これ等の面積は分子内の活性團に特有である。即ち分子端に於ける活性團

第七圖

の横斷面積である。

第七圖に示す如く分子の活性團即ち分子頭はそれ自身壓縮はされないとすれば、



—(紹介)—

(286)

(石井新次郎) 分子薄膜の構造

壓縮の効果は (A) より (B) に推移するといふことでなければならぬ。曲線 II.....VI の下方部位が GH 線に合する點は即ち (B) の状態になつたことを示す。

(6) この變化は可逆的で壓縮力を去ればもとの曲線に添ふて面積は増大す。

(7) 若し分子の頭が餘りに大きいと、壓縮が (A) より (B) に變化せしめることは出来ない。XI XII XIII (nitriles 及び bromo-acids) はこの場合を示す。Bromonacid 系では (A) の如く詰列された頭は條件の異なるによりて $26-32sq.\text{\AA}.\text{U.}$ である。

(8) 又 C_{16}  CH 型のベンゼン誘導體に於いては分子頭は大いなる斷面を有しないが CH_2 連鎖になつてゐる部分が著しく長いために密接した分子頭は壓縮によつて B に變化しない。IX はこれを示し液體ベンゼンの壓縮度と大いさが同等である。そはベンゼンリングが轉位せず全體としての歪を取るといふ假説と一致す。即ち分子は OH 基で水に結びベンゼンリングは同一平面内に結び長き連鎖はリングの上に直角に配列す。ベンゼンリングによりて形づくられたこの薄膜は芳香炭水化物結晶の劈開面に於ける單一分子層に類似すると思はれる。ベンゼンリングの面積はこの研究からは $23.8sq.\text{\AA}.\text{U.}$ であつてレントゲンの研究から得られた結果は $23.3sq.\text{\AA}.\text{U.}$ で兩者酷似す。

(9) $COOH$ 基に對し α の位置にエチレン結合がある場合には IV, VI が示す如く iso-oleic acid 及びそのエステルは $28.7sq.\text{\AA}.\text{U.}$ を有するけれども飽和エステルの分子頭は $22sq.\text{\AA}.\text{U.}$ の切斷面を持つ。こは分子が二重結合のあたりで肘狀に曲つてゐるによる。二重結合が中央にあるときは elaidic, erucic, brassidic の如く分子の頭が斯様に大きくな

ることはなく分子詰列の面積を異にしない。

第二圖は以上述べた活性團の切断面積である。

第 一 表

Group	Cross section. $\text{sq}\text{\AA}^2$ U.
Hydrocarbon chain	20.7
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	25.1
$-\text{CH}=\text{CHCOOH}$	28.7
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	22
$-\text{CH}=\text{OH}\cdot\text{COO C}_2\text{H}_5$	28.7
$-\text{CH}_2\text{OH}$	21.7
$-\text{CONH}_2$	less than 21
$-\text{CN}$	27.5
$-\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CONH}_2$	25.5
$-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	23.8
$-\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCOCH}_3$	23.2 or 25.8
Triglycerides	63
glycol dipalmitate	42
cholesterol	39
Hydrolecithin	53

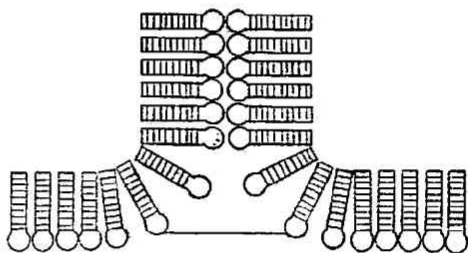
(III) 個々の分子に働く力。

物質が薄膜内に二次元的に配列するといふ事實は分子の形大さの計算を許したのみならず分子の周囲の力場の研究をすることも出来る。

(1) まづ分子薄膜の安定度を考へる。薄膜は $30 \frac{\text{dynes}}{\text{cm}}$ も壓縮可能である。その壓縮力を薄膜ならざる通常の厚さに換算すれば百氣壓程度のものである。薄膜の分子は水面から如何に強大なる引力を受けてゐるかがわかる。若し水に接觸する活性團がメチル化等によつて水に對する引力を減少せしむれば壓縮に對する安定度は大いに減するのである。譬へば hexadecyl phenol CCCCCCCCCCCCCCCCc1ccccc1O の薄膜は全く安定なるも CCCCCCCCCCCCCCCCc1ccccc1OC(=O)C は面積減少に伴ひ甚だ速に分子薄膜は破壊する。

(2) 安定なる膜も充分に壓縮力を増せば分子の或ものは安定膜から外へ追ひやられる。 CH_2 一連鎖はお互に水平引力があるから單一分子を分子膜外に出すためには水に對する活性團の引力に關しての仕事の外に上記水平引力に對しての仕事をなすことを要す。若し多くの分子を含む薄膜が同行動の許に連絡剥離するなれば水に對する活性團の引力に打勝つのみで宜しい。實際的には恐らく薄膜を剥離するに必要な仕事は第八圖に示すが如くなることが出来るから活性團が水面を離れてお互に接近し合ふ仕事さへあれば充分である。

第 八 圖



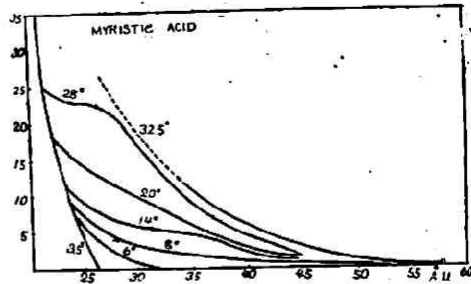
(3) 温度を上昇させることは分子間引力の消息を明かにする。熱運動の垂直分力は分子をして薄膜を離れ

しめ第八圖の如くせしめる。而して更に重要なものは熱運動の水平分力であつて薄膜の水平引力を破壊して面積を大いに増加す。第九圖は温度の上昇に伴ひての壓縮力と面積との關係を示し第十圖は定壓に於いて面積と温度との關係を示し面積の急激の増加に或一定の温

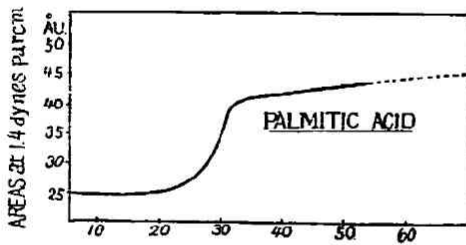
度の存在する場合である。

第九圖

(4) 擴張薄膜に於いても壓縮薄膜に於いてと同じく分子は水面に直角である。同一系に属すれば CH_2 連鎖が長くとも短くともこれが原因となつて擴張薄膜の面積に増減あることは認められず時には CH_2



第一〇圖



連鎖の長い方が短い方よりも面積が小さい實例のあることは薄膜分子が水面に直角であるといふ證據であつて且長連鎖分子間の引力がより大なるを意味する。

(5) 二重結合が分子の

中央にあれば分子間の横の引力(水平引力)が減少する。猶二重結合が Cis の状態にある oleic acid や erucic acid は trans の状態にある elaidic acid や Branidic acid よりも引力は小さい。

IV. 臨界蒸發現象⁽³⁾

分子薄膜の表面張力の研究は更に改良を加へ鋭敏な装置により室温に於いて $0.01 \frac{\text{dyne}}{\text{cm.}}$ まで行はれた。

分子薄膜が非常に大きな面積に擴張すればこれに加ふる壓力と面積とは完全瓦斯の壓力と體積との關係に於けるボイルの法則があてはまる。即ち二次元的の物質にボイルの法則を應用するのであるから分子間の消息を採知する上に一段と單純化したわけである。

(290)

(石井新次郎) 分子薄膜の構造

$$FA = 1.372 \times 10^{-16} T.$$

或は $FA = 1.372 T$

但し $R = 8.316 \times 10^{-7}$ (絶対単位)

$$N = 6.06 \times 10^{23}$$

$$\frac{R}{N} = 1.372 \times 10^{-16}$$

F. $\frac{\text{dynes}}{\text{cm}}$ であらした力。

a. cm^2 であらした一分子の占むる面積。

A. $\text{sq. \AA. U.}$ であらした一分子の占むる面積

今 15.5°C を上式に代入すれば $FA = 396$ となる

(1) $5000 \text{ sq. \AA. U.}$ (10^{-16} cm^2) 以上

$0.1 \frac{\text{dynes}}{\text{cm.}}$ 以下といふ様な極めて低い圧力であるから測定上非常に困難で正確なる結論を記述するまでに至らない。

(2) $5000 \text{ sq. \AA. U.}$ 以下

$5000 \text{ sq. \AA. U.}$ 以下に擴張したり又壓縮されたりする總ての物質の曲線は臨界點近くの蒸氣等溫線に似てゐる。臨界點以上にある場合を除き曲線中壓力に關して稍水平な範圍がある。この水平部分は同族系に於いて連鎖が短くなるに従つて短縮される。

別に同一面積に於いては一個炭素の増加が溫度 10°C 下げると同一であることを實驗的に得た。又第十一圖から脂肪酸の系列に於いては炭素一個の増加が $0.1 - 0.3 \frac{\text{dynes}}{\text{cm.}}$ の範圍で、 0.1 dyne に相等することがわかる。この二つの事實から溫度一度の上昇は Pentadecylie や Myristic 等の酸の擴張々力を $0.01 \frac{\text{dynes}}{\text{cm.}}$ だけ増大すると結論す。

これ等の曲線で横軸に關して垂直となつてゐる部分を凝縮薄膜と名づけ水平部分及びそれ以下を擴張薄膜と名づける。

第一一圖

凝縮薄膜と擴張薄膜との間の角が圓いことは實驗誤差であるか又は二次元的な液體と二次元的な氣體との間に或平衡を保ちつゝあるか不明である。

今この二次元的擴張經過に於いて水平部の左右に於ける自由エネルギーの變化及この變化による潜熱を計算しよう。 F_P を擴張張力とすれば

$$\text{自由エネルギーの變化} = F_P(a_1 - a_2)$$

$$\text{擴張潜熱} = T \frac{dF_P}{dT} (a_1 - a_2)$$

但し $a_1 - a_2$ 曲線の水平部分の兩端に於ける面積の差

tridecylie に對して $500 \times 10^{-16} \text{cm}^2$

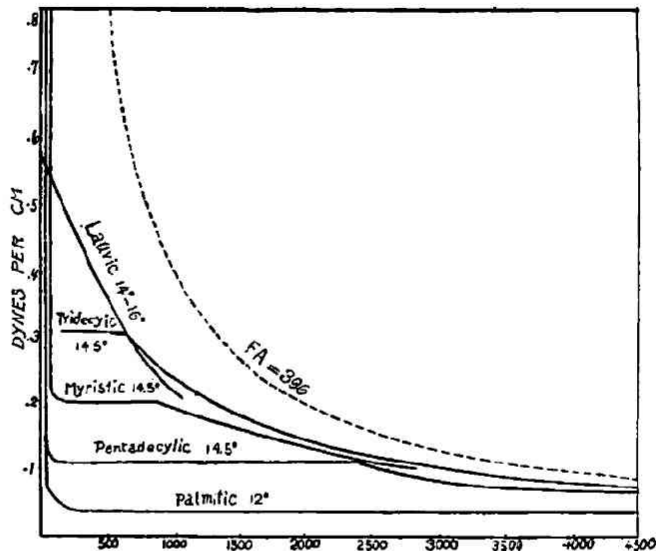
Myristic に對して $800 \times 10^{-16} \text{cm}^2$

Pentadecylic に對して $2300 \times 10^{-16} \text{cm}^2$

$$\frac{dF_P}{dT} = 0.01 \frac{\text{cm.}}{\text{pynes}} \quad (\text{既に論述})$$

第三表はこれ等の結果を表解してゐる。この表によつて潜熱の如何に多くを要するか、又それが自由エネルギーとの間に如何に大なる差異があるかは以つて如何に分子引力の強大なるかを思はせる。

—(紹介)—



(202)

(石井新次郎) 分子薄膜の構造

第三表

	free energy change		Latent heat	
	energ per molecule	calories per gr. molecule	Ergs per molecule	Calories per gr. molecule
Tridecylic acid	150×10^{-16}	220	1390×10^{-16}	2000
Myristic acid	160 "	230	2200 "	3200
Pentadecylic acid	250 "	360	6500 "	9500

かく多くの潜熱を費して擴張薄膜となれば分子引力は遙かに減少し従つて多くの分子中には分子が水平に横るものも可成あるだらう。

V. 擴張薄膜

其の後の研究により擴張薄膜には二つの様式があることを發見した。一つは液狀擴張薄膜でそは一定の蒸氣張力(曲線の水平部分)を経て瓦斯薄膜へ不

第一二圖

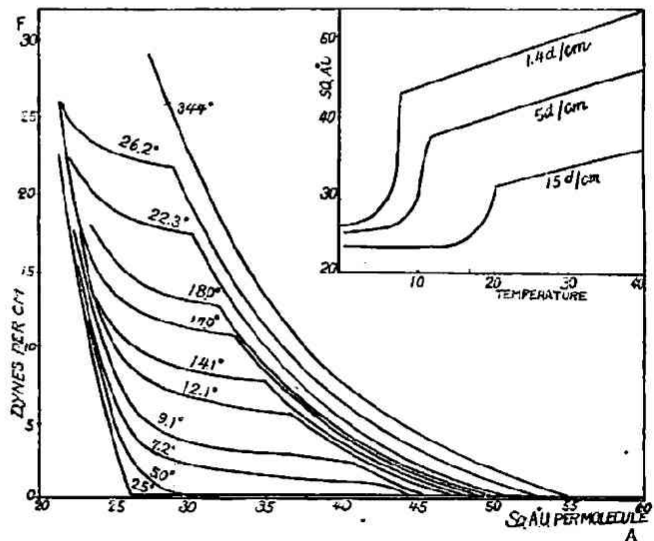
連続な轉遷をなすものである。他は蒸氣擴張薄膜で瓦斯薄膜へ連續的に變じ水平部分を有しないのである。

(I) 液體擴張

薄⁽⁴⁾

第十二圖は

Myristic acid (C_{14}
 $H_{27}COOH$) の $\gamma/100$



—(紹介)—

11CZ 上に於ける 2.5°C — 34° までの壓力、面積等溫線である。部分圖は $1.4, 5.0, 15.0 \frac{\text{dynes}}{\text{cm.}}$ の各壓力に於いて溫度に對する面積の變化をあらはす。

其の他 CH_2 連鎖の長さ異なる α -bromo-acids につきての研究から次のことがわかる。

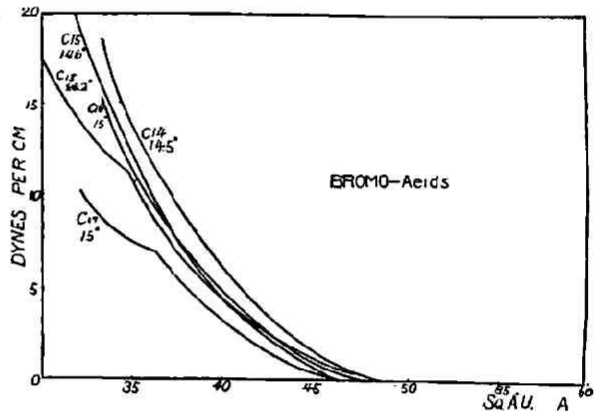
Bromo-acid 中 C_{14} , C_{15} , C_{16} , C_{17} , C_{18} に得られた結果を總合し壓縮力を加へざれば分子頭及び CH_2 連鎖の長さに無關係に $48 \text{ sq. } \text{\AA} \cdot \text{U.}$ を占める。 $48 \text{ sq. } \text{\AA} \cdot \text{U.}$ は分子が横伏してゐるとしては餘りに小さく垂直詰束配列としては餘りに大きい。

第十三圖に於けるか加く可成の壓縮度を有す。

(2) 液狀擴張薄膜

第一三圖

は瓦斯狀薄膜と凝縮薄膜との中間と考へることは Langmuir が提唱したところである。この種の薄膜の生成は分子頭の性質によることが多い。譬へば COOH とか Bromo-acid とかはこ



の種の薄膜をつくるが ester, methyl ketone 等はこの種の薄膜をつくらない。

(3) 壓縮力の全々無き場合に一分子の占有する面積 $48 \text{ sq. } \text{\AA} \cdot \text{U.}$ を説明せんがために著者は分子連鎖が垂直軸の圍りを螺旋狀に渦卷いてゐるといふ假説を提出した。外力が無くて彼等自身の引力によつ

(204)

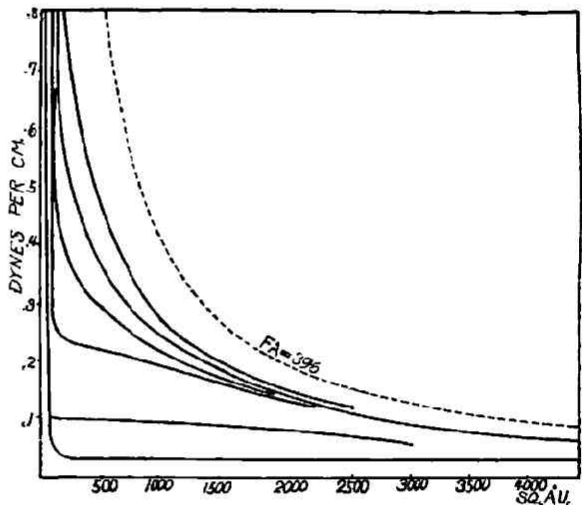
(石井新次郎) 分子薄膜の構造

て密に詰列されてゐるのである。炭素原子間の原子價の傾向は相互に四面角をつくらんとするから螺旋の切斷面は Cyclohexane 又は Cyclopentane のリングに平行なる最大切斷面に等しいだらう。Bragg がナフタリン及びアントラセンについて得た結果からベンゼンリングの平面積を推定すれば $39 \text{ sq. \AA.U.}$ である。

(II) 蒸氣擴張薄膜

凝縮薄膜から連続的に互斯狀薄膜に入る適例は第十四圖の ethyl esters である。猶或溫度に於いては ethyl esters も液狀擴張薄膜と稱すべき曲線を與へるけれども分子占有面積に大いなる相違がある。

第 一 四 圖



(III) 液狀薄膜の二様式^(*)

其の後 1928 年初頭無壓縮に於いて $48 \text{ sq. \AA.U.}$ 以外に二つの系の液狀擴張薄膜が発見された。phenols ($39 \text{ sq. \AA.U.}$) と α -monoglycerides ($70 \text{ sq. \AA.U.}$) とが

これである。別に Müller は最近 X-ray による結晶の研究から $\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ 連鎖の切斷面は $18.3 \text{ sq. \AA.U.}$ であることを發見した。水上の薄膜に於いては $20.5 \pm \text{about } 0.3 \text{ sq. \AA.U.}$ なる面積が分子頭の如何に拘らず又 CH_2 連鎖の長短に關せず程同一である様式がある。この様式の薄膜を(連鎖

—(紹介)—

詰列構造 (close-packed chain structure) を有すと考へる。これ以上密に詰列することは困難であるからかゝる状態にある薄膜の壓縮度は非常に小さい。もう一つの様式は分子頭の性質によつて決定されるので分子頭詰列構造 (close packed head structure) といふ。多くの場合壓力の添加は分子頭詰列構造を連鎖詰列構造にする。しかし或がさ張れる分子頭を有るもの譬へば Bromo-acid, phenol の如きは分子頭の接合が離れて連鎖の接合に移らない。

Müller の結果に従ひば薄膜の連鎖詰列構造は結晶中に於けるが如く緊密に連鎖が接續して垂直配列はしない。若し結晶中に於けるが如く緊密に連鎖が接續すれば表面薄膜に於いては垂直に對し 27° の傾きをなさなければならぬ。而して又分子が垂直に配列するとすれば結晶に於けるよりも 10% ばかり大いなる面積をもつ様にひろがらなければならぬ。いずれが正しいか直接の證明はない。

(IV) 液狀擴張薄膜の造構

(1) 以上最近の研究によれば前述せる連鎖渦卷説 (coiled chain theory) に於ける $48sq.\text{\AA.U.}$ は dodecyl phenol ($37sq.\text{\AA.U.}$ at 14°C) nonyl phenyl ($39sq.\text{\AA.U.}$ at 30°C) にあてはまらぬ。

(2) 分子が垂直に對し 75° 傾けば $70sq.\text{\AA.U.}$ を與へ $67\frac{1}{2}^\circ$ 傾けば $48sq.\text{\AA.U.}$ を與へる。傾ける連鎖が凝縮薄膜の垂直連鎖に於ける位緊密に詰列してゐるとすればこの理論は成立つと思はる。ただ如何なる理由で“分子の連鎖が傾くといふ唯一の條件で、”薄膜の安定状態に達するかが問題である。既にこの説は 1926 年 Langmuir⁽⁶⁾ 及び Garmen⁽⁷⁾ によつて論ぜられたところである。

(3) Langmuir は既に述べた如く液狀擴張薄膜は凝縮状態と瓦斯状態との中間にあるもので分子頭は薄膜を瓦斯状態ならしめんとし連

鎖は分子間引力圏内に止め様とすると假定した。

しかるに著者は凝縮状態でも擴張状態でも分子内の横の引力(lateral attraction)に對し分子頭もいくらかの正的效果を及すものと考へてゐる。連鎖の長さは一定でも分子頭による引力の効果が大なれば大なる程擴張溫度(expansion temperature)は高い。第四表によつて低い擴張溫度を有するところの薄膜は擴張したときに瓦斯狀薄膜が蒸氣薄膜となる。これ分子頭の引力による効果が僅少だからである。

第 四 表

Substance	Head	Temperature	State
Margaric acid (on N/10 NaOH)	COONa (ionised)	Ca.2	G
Hexadecyl acetate	OOC. CH ₃	20	V
α -bromostearic acid (on Hcl)	CHLBr.COOH	22	L
Ethyl margarate	COOC ₂ H ₅	23	V
Methyl Margarate	COOCH ₃	34	Prob. V
Hexadecyl Methyl Ketone	COCH ₃	34	V
Margaric acid (on Hcl)	COOH	37.5	L
Margaric aldoxime	CH: NOH	42	Prob. V
Margaric amide	CONH ₂	44	L
Heptadecyl alcohol	CH ₂ OH	54	L
Hexadecyl phenol	C ₆ H ₅ OH	55	L

G=gaseous film V=vapour Expanded film

L=Liquid expanded film

文 献

- (1) Langmuir, J. Amer. chem. Soc., 39, 1848 (1917);
- (2) N. K. Adam, J. Phy. chem., 29 87 (1925);
- (3) N. K. Adam, Proc. Roy. Soc., 99A, 336(1921);
N, K. Adam, Proc. Roy. Soc., 101A, 45a, 516 (1922);
103A, 676, 687 (1923);
- (3) N. K. Adam, Royal Society Research fellow, and G. Jessop,
Pro. Roy.Soc., 110, 423 (926);
- (4) N. K. Adam, and Jessop, Pro. Royc. Soc., 112 362 (1926);
- (5) N. K. Adam, W.A. Berry and H. A. Turner, Proc, Roy. Soc.,
117 532 (1928);
- (6) Langmuir, Colloid chemistry, vol I 543 (1926);
- (7) Garner, Trans. Faraday Soc.vol. 22498 (1926);