固—液界面に於ける粘着現象

後藤廉平

I 接觸角と粘着壓
II 粘着壓の測定法
A 毛細管法
B 接觸角測定法
C 固體の界面張力
III 粘着壓に關聯せる種々の現象
A 粘着壓と分子の配列性
B 濡れ方の三型式
C 固體面上に於ける液體の置換
D 固體面上に於ける液體の擴散
E 其他種々の現象
IV 文献

液體と固體とが相觸れた時に，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ゝ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從來なされ來つた研究結果を上の順序に取まとめて紹介し樣と思ふ。

I 接觸角と粘着壓

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，滴は却て收縮して球狀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，パラフイン板上に置いた場合は後者に近い性狀を呈するが，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。

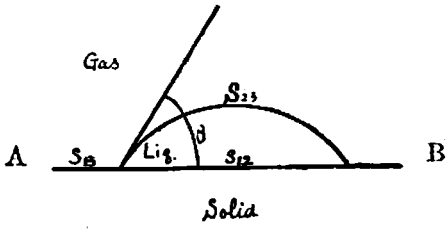
$180^\circ>\theta>0^\circ$ の時は不完全な濡れ方。

$\theta=180^\circ$ 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樣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-Osterhoff[1] の說に從て，

"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"

第　一　圖



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。

偖，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，

固一氣，固一液，及び液一氣間の三界面張力（或は界面エネルギー）を夫々 S_{13}, S_{12} 及び S_{23} で表し接觸角を θ とすれば，圖の如き平衡狀態に對して次の如き關係が與へられる。

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

而して，玆に(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) $A \equiv S_{13}-S_{12} > 0$

$a)$ $S_{13} > S_{12}+S_{23}$

$b)$ $S_{13}=S_{12}+S_{23}$; $\theta=0$

$c)$ $S_{13} < S_{12}+S_{23}$; $0<\theta<\frac{\pi}{2}$

(2) $A=0$

$S_{13}=S_{12}$: $\theta=\frac{\pi}{2}$

(3) $A<0$

$a)$ $S_{13} > S_{12}-S_{23}$; $\frac{\pi}{2}<\theta<\pi$

$b)$ $S_{13}=S_{12}-S_{23}$; $\theta=\pi$

$c)$ $S_{13} < S_{12}-S_{23}$

玆に (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

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

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

玆に W は粘着の仕事を表すものであつて，之に (1) を用ひて

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

嚴密には Harkins[5] 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

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

をとる可きで從て，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 の溫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_{13}, S_{12}; 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

Quincke[6] 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 $\theta \doteqdot 0$ 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 $\theta=0°$ 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。

Volkmann[7] 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に用ひられる樣になつたのである。

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 の說の如く $\theta\neq0°$ 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とり之を無數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[5]に依て紹介された所であるが，簡單に意味丈述べると，毛細管現象の理に依り

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

今外壓 P に依て毛管上昇を防止した場合には，$P=hg$ と置き得る故に

$$A=\frac{rgP}{2}$$

今 $\theta=0°$ 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 を求める事が出來る。r を知れば次には他の液體を用ひて P を測りA を求める事が出來る。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

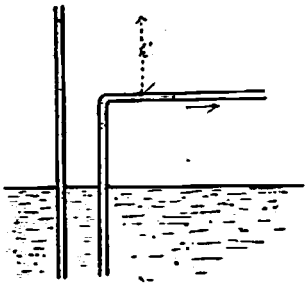
對しては水，後者に對してはベンゼンを用ひて標準液となし共に $\theta=0°$ なる假定から出發して居る。

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挾み其中央部に立つ毛細管內に上昇する液柱の高さを測定した。減磨劑には一般に 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吉本氏が[10]紹介された所である。

W. Haller[11] 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內に上昇する液柱の高さに相違がある。此は前者にては $\theta \neq 0°$，後者に於ては $\theta=0°$ 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

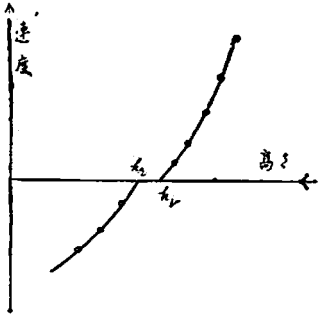


$$S_{23}\cos\theta=\frac{\rho g h_r r}{2}\equiv A$$

$$S_{23}=\frac{\rho g h_r r}{2}$$

即ち Quincke の場合の如く h_r と h_r から A と S_{23} 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增大するに連れて速度は

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_v, h_r 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靜止し，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 $\theta \neq 0°$ 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
ヘキサノール	27.3	25.6
ベンヂルアルコール	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從て，上の曲線の形狀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來る。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 は先にも述べた樣に接觸角が必しも 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緣の部分に斜め上から光線を投射し反射する光線の方向から接觸角を求め

た。その結果水の硝子に對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。

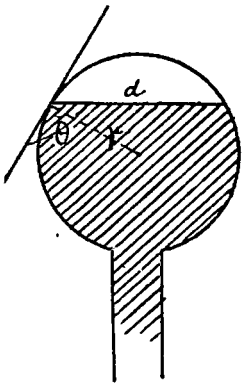
然るにこの Quincke の結果卽ち硝子板に對する水の接觸角が 0° より大であると云ふ事に對して，其後多くの反對が現れた。卽ち前述の Valkmann の外 Magie, Ramsay-Shield, Gallemkamp, Rayleigh 及び Richards-Carver[12] 等は何れも接觸角は 0° であると主張するのである。就中 **Richards** 等の實驗は決定的のものとして一般に承認され彼等に依て得られた表面張力の値は National table にも揭載されて居る。彼等は液面に垂直に挿入した硝子板に對して生ずる固液境界線の部分に水平光線を投射して，硝子面から反射したものと液面から反射したものとが連續するや否やを檢せんとしたのである。卽ちこれが連續的ならば接觸角は 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，エチールエーテル，アルコール等に於ては常に反射像は連續することを示した。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。但しはこれは閉鎖系內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續となり接觸角の現れる事を報告して居る。

之より先 **Pokkels**[13] 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從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狀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 Lussacc[14] は第四圖の如き球形硝子容器內に水銀を入れ，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徑 d と球の半徑 r とから

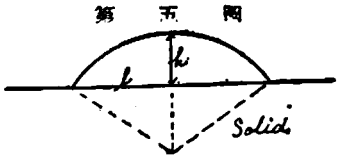
$$\frac{d}{2}=r\cos\left(\theta-\frac{\pi}{2}\right)$$

なる關係を用ひて θ を求めた。この方法はその他の液體に對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。

Bosanquet-Hartley 及び Adam-Jessop[15] 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造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，之を固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。

Talmud-Lubman[16] 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 と底面の半徑 l とから

第五圖



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

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

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，之に混らぬ液體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來ない。

尙理論的には 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[17]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

ある固體の下面に生ずる氣泡に對しても適用され得るものである。

(C) 固體の界面張力

粘着壓は又 (1) 式の左邊，即ち固氣及び固一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體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。

Röntgen[16] 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 ($S_{13}-S_{12}$) を求めんとした。

Tangle[17] 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體に依て膨潤する性質を有する事を考へるならば，直ちにこれから固體表面張力を得る事は無理であると思はれる。

此外，Berggren[18] 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，固體の表面張力とは考へ難く又溶け始める溫度が問題となる事と思はれる。

Antonoff[19] は曾て．接觸角が 90° より小なる時は固體の表面張力が液體のそれよりも大で，90° より大になると此が逆になり，$\theta=90°$ 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

$$W=S_{23}(\cos\theta+1)=S_{23}$$

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 Adam[20] 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樣な事が考へられる。一般に固體或は液體を次第に分割するに從て，その蒸氣壓と溶解度が增大すると云ふ事實が認められて居るが，W. Thomson[21] は熱力學的に，液滴の半徑 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。

$$\frac{RT}{M} ln \frac{n}{p_1} = \frac{2S_{23}}{\rho}\left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}\right)$$

從て大量の液面に對する蒸氣壓を p とすれば

$$\frac{RT}{M} ln \frac{r_2}{p} = \frac{2S_{23}}{\rho} \cdot \frac{1}{r_2} \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (A)$$

之を固體の場合に適用すれば

$$\frac{RT}{M} lu \frac{p_2}{p} = \frac{2S_{13}}{\rho} \cdot \frac{1}{r_2} \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (B)$$

これは又溶液に於ける滲透壓に對しても同樣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徑 r_2 と溶解度Lとの間にも上と同樣にして

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

なる關係が導かれる。即ち半徑 r_2 なる微小粒子の蒸氣壓及溶解度と通常狀態に於けるそれらとを知る事に依て S_{13} や S_{12} 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。

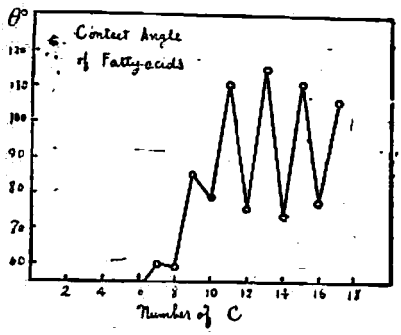
(A)　粘着壓と固體分子の配列性

Adam-Jessop[23] 等の研究に依れば固體パラフイン面に對して水のなす接觸角は 105° で從て，この場合粘着の仕事は $54 \frac{erg}{cm^2}$ に相當するがこれは水と液狀パラフイン間の界面張力より得られる $48 \frac{erg}{cm^2}$ 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

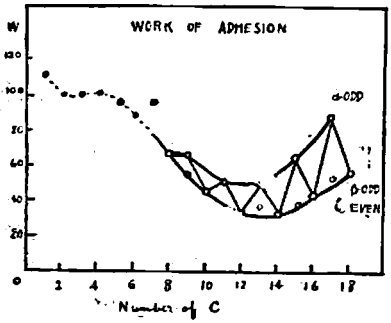
角に截斷した斷面に對して水は 50°—100° の如く常に始めの値より小さい角を示し，明かに水に對する附着の仕事從て附着力の增大する事を認めたのである。これは，始め熔融液より自然に生じた面には炭化水素團が外になる樣に配列され水に對する附着力の大と考へられる有極原子團は內部に包まれ，且つ長鎖形物質に於ては其位置が表面より 20 Å 以上も深い爲その影響は殆ど消失して，其の結果酸，アルコールに於てもパラフインの場合と同じ附着力を呈するのであるが，此の截斷面には有極原子團が露出される爲に，玆に水に對する關係が變化するのであると說明された。これは最近の X 線に依る研究結果とも一致を示す所である。

Nietz[25] 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。尙 Nietz は長鎖形化合物に對する水のなす接觸角從て粘着の仕事が，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。卽ち第 6 圖及び第 7 圖に示す通りである。これは第 8 圖に示される樣に分子構造上

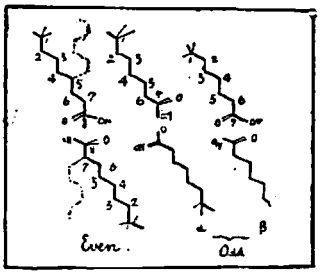
第 六 圖



第 七 圖



第 八 圖



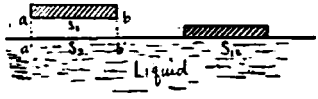
C の偶數化合物では有極部分が互に相對して相殺されるに反し奇數化合物では有極部分が相殺されるもの (α) と一部分遊離されるもの (β) とを生じ從て第7圖に見る如く奇數列に入るものと偶數列に入るものとの二種を生ずるのであるとの假說を提供して居る。

(B) 濡れ方の三型式

最初に述べた如く固液界面の出來る事を濡れると云ふのであるが Bartell-Osterhoff[23] 等に從へば，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來る。

1) **Adhesional 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

第　九　圖



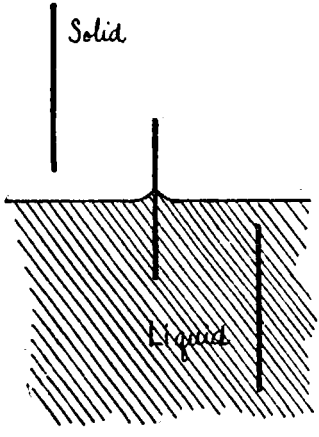
Dnprè に依て

$$W_a = S_{13} + S_{13} - S_{12} = A + S_{23} \cdots\cdots\cdots (a)$$

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

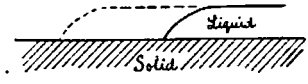
$$W_i = S_{13} - S_{12} = A \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (b)$$

第　十　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

第　十　一　圖



$$W_s = S_{13} - S_{12} - S_{23} = A - S_{23} \cdots\cdots\cdots (c)$$

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。

——(紹　介)——

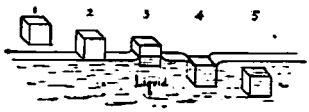
第　二　表

Three types of Wetting

Solid	Liguid	S_{13}^{*} Dynes/cm	S_{23} Dynes/cm	S_{12}^{*} Dynes/cm	W_a Erg/cm²	W^i Erg/cm²	W_s Erg/cm²
C	C_6H_{14}		17.82		87.75	69.93	52.11
	C_6H_6		28.25		109.33	81.03	52.83
	CS_2		32.30		121.75	89.45	57.15
	H_2O		72.08		126.82	54,74	−17.34
SiO_2	C_6H_{14}		17.82		59.95	42.13	24.81
	C_6H_6		28.25		80.68	52.43	22.68
	CS_2		32.30		78.24	45.94	13.64
	$\alpha C_{10}H_7Br$		44.00		85.92	41.92	−2.08
	H_2O				154.90	82.82	10.74
Glass	Hg	150	475	514	111.	−364	−839
	H_2O	150	72.08	67	154.90	82.82	10.74
Paraffins	H_2O	40	72.08	58	54.03	−18.05	−90.13
Hg(Lig)	C_6H_{14}	475	17.82	378	114.82	97.	79.18
	C_6H_6	475	28.25	357	146.25	118	89.75
	H_2O	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。

(i)　石英—水

$$\left.\begin{array}{ll} [2] & W_a = 194.90\times 1 \ \mathrm{erg/cm^2} \\ [3] & 4W_i = 82.82\times 4 \ \ \ '' \\ [4] & W_s = 10.74\times 1 \ \ \ '' \end{array}\right\} \text{總和} = W_i\times 6 = 496.92 \ \mathrm{erg/cm^2}$$

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。

——(紹　介)——

（ii）炭素一水

$$W_a+4W_i+W_s=126+54.74\times4+(-17.34)$$
$$=54.74\times6=328.44 \quad erg/cm^2$$

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。

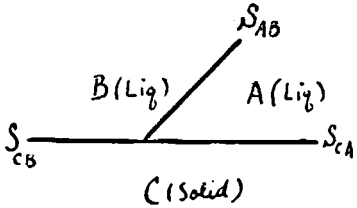
（iii）パラフイン一水

$$W_a+W_i\times4+W_s=54.03+(-18.05)\times4+(-90.13)=-108.30 \ erg/cm^2$$

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

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

或は

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

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

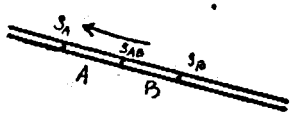
$$S_{AB}\cos\theta_{AB}=\frac{rgp}{2}$$

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。

Sheresheſsky[24] は Bartell 等の方法が實驗的に複雜な誤差の入る事を指摘して寧ろ單一の毛細管を用ひて觀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狀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。この時重力に依る下方に向ふ壓力を P とすれば

第　十　四　圖



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

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

この關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

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

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

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

の場合と同じく共に $\theta=0$ である。併し, (B) に於ては, $\theta=0$ に於て平衡狀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來ないであらうと推察される。實際, 液中に固體平面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來る。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糎も上の方までこの液の薄膜が出來て居る事が肉

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數の小滴を生じ，時間の經過と共に次第に增大して終には下に落ち又再び之を繰返すのである。卽ち $\theta=0°$ 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强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 Laewenthall[25] 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收し易く且，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れる接觸角に平行關係のある事が見出されて居る。Möller[26] 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樣である事が報告されて居る。

又曾て Volmer[27] 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）及び補集劑（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產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。補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卽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) Xanthate ……C·S·SM·OR　(M：金屬 R：アルキル)

2) Dithiophosphate……P·S·SH·$(OR)_2$

3) Benzylmercuptan……$C_6H_5.CH_2$·SH

4) Thiocarbanilid …… C·(NC_6H_5)·SH

5) α Naphthyl amin ……$C_{10}H_7$·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 Taggert[28] 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然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收を目的として，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，この方面から考へ樣とする學者があると云ふ事である。

Tanman[29] は"金屬板上に於ける水銀滴の擴散速度"に關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。

——(紹　介)——

以上，固一液粘着壓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雜で，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，これは又後日に讓り度いと思ふ。

Ⅵ 文　　献

1) Osterhoff-Bartell : J. phys. chem., 34, 1399 (1930).

2) Freundlich : Kapillarchemie, 211 (1922).

3) Haller : Koll. Ztshr., 53, 247 (1930).

4) Bartell-Osseholf : 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., 7, 145. (1877).

7) Volkmann : ibid, 17, 363 (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 : Koli. Ztshr., 54, 7 (1931).

12) Richards-Carver : J. Am. Chem. Soc., 43, 827 (1921).

13) Pockels : Rhys. Ztshr., 15, 39 (1914).

14) Poynting : Text-book of Physics : Properties of Matter, 142.

——（紹　介）——

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) Loewenthall : Phyl. Mag., 12, 462 (1931).

26) Möller : Ann. d. Phys., 25, 725 (1908).

27) Volmer : Z. f. Elektrochem., 35, 535, (1929).

28) Taggert : Coll. Symp. Monogr., 9. 130 (1931)

29) Tamman-Arntz : Z. anorg. Chem., 192, 45 (1930).

—(紹 介)—