

界 面 化 學 (II)

Irving Langmuir

李 泰 圭 (譯, 補註)

〔V〕 水面上の薄膜

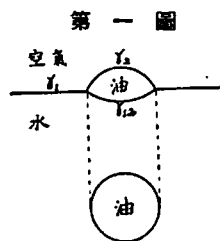
(1) 研 究 の 理 由

前述に於て金屬表面に吸着されたる膜に關し、頗る詳細なる考察を試みた。尚ほ詳細なる考察は之を後に猶豫して置き、次に全く異つた方面の實驗結果を考察しよう。何んとなればそれは吸着膜の構造研究に關して新しき曙光を與へるからである。水の表面に於ける單分子膜に就ての實驗が即ち夫れである。此の現象に就いての興味は Lord Rayleigh と Miss Pockels¹⁾ の 1890 年の論文によりて始めて起されたのである。Rayleigh 卿は水に於ける油の膜の性質が、一分子層を構成するものと考へると良く説明出来る事を示した。Devaux 及 Marcelin²⁾ は 1903 年と 1914 年の間に非常に巧妙而も簡単な實驗方法を考案し油膜の厚さを測定した。而して其の厚さは分子の直徑を與へるものと考へた。余はこの仕事を讀んで、この一分子膜と云ふことに非常に興味を感じた。それは固體表面に於ける一原子膜に類似關係を有するからである。而して余は不溶性油膜を尙研究する事により、それに含まれる力の性質を明かにする事が出来るであらうと考へた。

(2) 擴張現象と擴張の條件

或種の油は水の表面に擴がるのに、外のものは然らずと云ふ事は以前より良く知られて居た事である。然しながら、この相異に關する適當の理由は與へられて居なかつた。余は表面上の油の量及表面張力の變化は測定し得る故 Gibbs 式を適用し之等の膜の熱力學的性質を研究すべき機會が與へられるであらうと考へた。従つて上述の現象も之が研究に依つて明かにされるであらうと思つたのである。

一滴の所謂鑛油即純飽和炭化水素を水面上に置けばそれは圓狀のレンズとして水面上に浮ぶのである。而して油、水及空氣が相會して居る所に一つの明確な圓狀の境界線を持つたものとなるのである(第一圖參照)。



若し此の種、油レンズに或種力が作用して水面上に非常に薄い膜として擴げられて居ると考へるならば、かゝるレンズを作るに必要な諸條件を解析し得るのである。今此のレンズに作用する力を考察するに其の外側では純水の表面張力 γ_1 が作用し、内側では二つの界面即ち油—空氣及油—水界面の表面張力 γ_2 及 γ_{12} が作用するのである(圖參照)。故にこの薄レンズが安定なるためには γ_1 は $\gamma_2 + \gamma_{12}$ に等しかるべきである。若しもこの力が等しからざれば、このレンズは無限に擴

がるか、或は厚いレンズに縮み上るのであつて、丁度重力によりそれ以上の收縮が妨げられる所で靜止するのである。吾々はかくて Harkins³⁾ の所謂擴張係數 Spreading Coefficient と稱するところの F_s なる量を定義することが出来る。

$$F_s = \gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_{12} \dots\dots\dots (8)$$

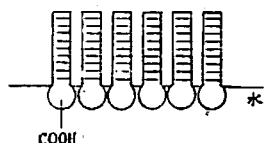
故に F_s が正なる物質は水面上に擴がり、負なる物質は擴がらないのである。例へば長鎖をなす典型的な炭化水素「テトラデカン」 $C_{14}H_{30}$ なる物質は水の上に擴がらないのであつて、それは實際に於て、 $F_s = -6.2$ dynes/cm である。

(3) 擴張現象と構造との關係(吸着膜の構造及分子形狀研究の可能性)

水の上に油滴を置いた場合、擴がつて 10^{-7} cm の厚さの非常に薄い膜に迄擴がる油が多くあるが、殊に動物油或は植物油がそれである。斯く擴がる總ての物質の一般特性は彼等の分子内に水と直接親和力を有する原子團所謂親水團 hydrophilic Groups を有することである。⁴⁾ 此の原子團の最も普通なものは OH 基、COOH 基の如きものである。故に若し低級炭化水素分子中の H が之等原子團にて置換される時には、水に対する其物質の溶解度は増加するのである。

故に水面上に於て薄膜として擴がる物質は、その分子が複面 Composit Surface を有する様な物質である。即ち分子の大部分は水に對して極小なる親和力を有し (即ち疎水 hydrophobic) 他の分子表面の部分は大きな親和力を有する (即ち親水) 様な物質である。斯る物質が水の表面に擴がる時には各分子の親水部を水に直接接觸する様に並べば粗水部を水に接觸させないやうにして並ぶのである。普通の脂肪酸の長鎖の多くは端に COOH 基を有する故に水の表面にこの分子が擴がる時には水面上に頭 (親水團) を略垂直に並べ彼等の尾 (疎水團) を頭を含んでゐる層の上に立て、所謂倒立状態に於て緻密に並ぶのである⁵⁾ (第二圖参照)。

第二圖



斯かる分子は其の炭化水素部の相互親和力の爲に水面上に擴がるのであるが、彼等の頭が水と全部接觸される様になるとそれ以上の擴がり止まるのである。故に水の表面張力は少くとも單分子膜を以て表面を完全に覆ふに足る様な脂肪酸量を加へなければ減少しないのである (第三圖参照)。* 而して其の膜の厚さは、一定

の面積を一分子膜を以て完全に覆ひ得る様な油の容積を測定することに依つて計算出来る。然らば此膜の厚さは明かに分子の長さとなるのである。何となれば彼等は膜に於て略垂直に並ぶからである。

表面の上に既知数の分子を置き、その表面張力が純水の夫れになる直前に於てその擴がれる面積を測ると一分子に對する面積を與へることが出来る。之は即ち分子の斷面積である。之等の實驗により吾々は分子の形を見出すことが出来る。⁶⁾

(4) 氣體壓力 p と擴る力 F との相似(狀態方程式の比較)

擴る力 F は或與へられたる吸着膜の特性を表はすものであつて、それは丁度瓦斯或は液體が容器の壁に呈する壓力 p に類似する所のものである。瓦斯或は液體の壓力は濃度と温度とに關係するものであつて、之等の量間の關係は所謂狀態方程式で與へられる。即ち理想氣體に就いてはその狀態方程式は次の式で表はされる。

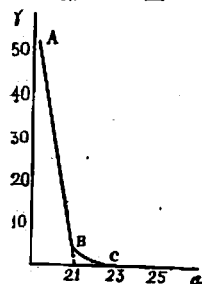
$$pv = kT \dots\dots\dots (9)$$

茲に於て v は一分子に對する容積である。この方程式を濃度即ち單位容積に對する分子の數 n で表はすと非常に簡便である。然らば此の方程式は次の様な形をとる。

$$p = nkT \dots\dots\dots (10)$$

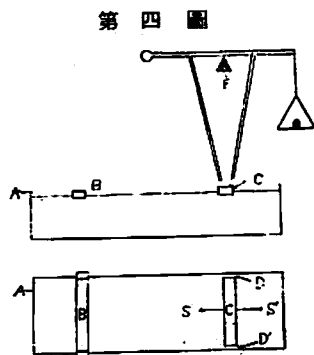
若しも吾々が F を方程式 (2) に依つて表面張力の測定からそれを定義せず、直接表面天秤

第三圖



* 圖に於て横軸は水面の面積、縦軸は表面張力である。圖により B 點に於て一分子膜の形成せられたるを知る。

に依つて定めるならば p と F との間の類似は尙明らかとなるのである。之が爲の装置を略述すると次の様である(第四圖参照)。長方形の盆(A)の中の水面上に之を二つの區分に分つ所の防壁(C)が浮べてある。而して其の防壁は天秤の指針に付けてあつて、それに作用する所の水



平力を測定出来る様にしてある。此の防壁の両側に綺麗な水がある時は天秤は零を指すのである。而してこの壁に平行に動く所の第二の防壁(B)があつて此の兩者間に入れてある一定量の油を或一定の面積の中に幽閉させる事が出来るやうにしてある。此の第二の壁(B)を動かして膜を壓縮する事により天秤に力を及ぼす事も出来るし、同時に膜によつて覆はれたる面積を測定することも出来る。第二の壁を動かすことに依り順次に面積を變へると、力 F が a 即ち一分子に對する面積の函數として測定出来る。 a , T の函數として F を表示する式は二元吸着膜の状態式である。若し吸着分子が相互に力を及ぼし合はないならば彼等は恰も理想二元瓦斯の如く作用するのである。然らば熱力學的考察は状態方程式として次の式を與へる。

$$Fa = kT \quad \text{或は} \quad F = \sigma kT \dots\dots\dots (11)$$

茲に於て σ は吸着膜の單位面積に於ける分子の數である。この式を(9)及(10)式と比較することにより、二元瓦斯と三元瓦斯に於ける完全なる相似性がよく理解されるのである。

(5) 薄膜の性質

(a) 凝結膜(固態及液態膜) 脂肪酸及他の油狀物質によりて、水面上に作られる膜は二元瓦斯よりも二元液體或は固體である所の性質を有するのである。何となれば無限に彼等は擴がらないし、表面濃度 σ が或一定の値に落ちると F の價は零となるからである。又之等の膜の機械的性質は彼等が液體狀にも或は固體狀にも有り得ることを示すのである。例へばアルカリ性にしてカルシウムイオンを含む水面上の脂肪酸膜は確かに固體狀であつて、それは此の膜を非常に小さい外壓に置いた場合でも可なりの変形に耐え得る事より明かである。反對に水面上のセチルアルコール $C_{16}H_{33}OH$ の一分子膜は二元液體の如く作用するのである。何となれば高表面壓縮に於てさへも、それを靜かに吹くことによつて自由に吹き廻すことが出来るからである。

盆と可動壁による水面上の油膜の測定は水に對して不溶解であつて常溫に於て不揮發性である膜に限定される。かゝる油は二元液體か或は固體として作用する膜を形成するのである。そして單に稀な場合に於てのみ二元理想氣體として作用する所の膜を作るのである。⁷⁾

(b) 膨脹膜(氣態膜)、其の状態方程式 然しながら所謂膜膜 expanded film として知られて居る興味ある型を作る所の多くの物質がある。最も良い例は $HCl\left(\frac{1}{100}N\right)$ を以て弱酸性とせる水面上の脂肪酸膜である。この膜は表面壓 F が下るに従つて非常に徐々に擴がつて行く。然しながら瓦斯が擴がるやうに無限には擴がらない。然し F が零に落ちる時には或一定の有限値に迄 a 即ち一分子に對する面積が大になつて行くのである。余は此膜は所謂二重膜 duplex film と考へることが出来ることを示した。⁸⁾ 即ち之は本質的には炭化水素液體の薄膜から出来て居るのであつて、上表面は γ_2 の表面張力を有し下層面は γ_{12} の表面張力を有するものである。若しも γ_{12} が脂肪酸に於ける分子の親水團に屬するものでなかつたならば、擴張係數は負になり、膜はレンズ形に縮むのである。然しながら親水團が二重膜の下層面に向いて居つ

て、この表面に於て彼等は二元瓦斯の如く作用するのである。^{*1} 故に境界面に於ける、この基に依る“擴がる力” F_{12} が負でない場合、此の力のみが表面上にこの膜を擴げることに役立つのである。故に二重膜の状態方程式は全體として次の如く表はされる。

$$(F - F_0)(a - a_0) = kT \dots \dots \dots (12)^{*2}$$

茲に於て F_0 は親水團の存在しない時の擴張係數であつて a_0 は實驗恆數である。故に境界面に於ける擴張係數 F_{12} は次の如く表はされる。

$$F_{12} = F - F_0 \dots \dots \dots (13)$$

故に境界面夫れ自體に於ける状態方程式は次の如く表はされる。

$$F_{12}(a - a_0) = kT \dots \dots \dots (14)$$

膨脹膜に於て吾々は始めて眞の瓦斯膜の場合を見出すのである。然し乍らそれは二重膜全體の部分ではなく只單に下表面のみである。(14)式に於ける a_0 の項は理想二元瓦斯の場合の式(11)には存在しない。故に(14)式に於ける a_0 は丁度實在瓦斯の van der Waals 式に於ける b 項に相當する所のものである。この項は分子間に斥力が存在することに依て現はれるのである。而してこの斥力は分子が接觸するに到らば現はれるものであつて、分子が同時に同所にあることを妨げるのに役立つものである。

(c) 揮發性物質の膜と其の研究法 相異せる方法により水に溶解性、又は揮發性の有機物質の吸着膜の性質を研究することも可能である。⁹⁾ 何となれば吾々が實驗的に F 値を水中に溶けてゐる物質の濃度の函數として定めることが出来るならば、Gibbs 式 (1) により吾々は吸着原子數 σ を計算することが出来るからである。然るに F の値は (2) 式により表面張力の變化として與へられ、又 p の値は水中に溶けてゐる物質の滲透壓として與へられる(若しも溶液が理想的なものでない時は p は G. N. Lewis に依て定義されたる Fugacity と考へたらよい)。故に吾々は F を σ と T との函數として表はし得る。^{*3} かくて吾々は膜物質が溶解性であつても或は揮發性であつても、界面に於ける吸着膜の状態式を得ることが出来るのである。有機物質の水溶液の表面張力に關する既發表の data から次の事を結論することが可能である。即ち此等の溶液が十分に稀薄な時は吸着膜は二元瓦斯として作用し、高濃度に於ては膜は凝結状態換言すれば液體或は固體として作用するのである。

【VI】 水—油界面に於ける薄膜

(1) 研究の意義、條件による現象の變化

工業的な立場から考へたならば水の自由表面に於けるよりも、油と水との界面に於ける吸着が、より重要な意味を有するのである。例へば乳濁液にては油と水との界面に於ける吸着膜に就て論じてゐるし、又生物學に於ては液體媒質と生體細胞壁間の斯かる界面を考へて居るの

^{*1} 膨脹膜に於ては第二圖の如く定向的に吸着せる脂肪酸分子の COOH 基と炭化水素基とが恰も切斷されてゐるかの様に舉動するのである。即ち COOH 基は下層に於て二元瓦斯の如く自由に運動することが可能であり、炭化水素基は上層に於て恰も普通の液體炭化水素の如く自由に運動するのである。但し後者の場合に於て炭化水素基の一端が親水團の爲めに恒に水面に向ふ様に強制せられてゐることは普通の油と相違する所である。

^{*2} 茲に於て F は表面天秤にて直接測定し得る値を示す。

^{*3} 表面濃度 σ が非常に小なる時には之を簡単に求めることが出来る。即ち斯る場合には σ は溶液の濃度從つて p に比例すると置くことが出来る。斯かる假定の下に(1)式即ち Gibbs 式は簡単に積分されて $F = \sigma kT$ なる状態方程式を與へる。

である。

故に Blodgett 博士及余は去年頃から油と水との界面に於ける吸着分子の實驗的及理論的研究をして來たのである。それは上述の如き實用的立場から計ではなくて此の場合には膨脹膜を考へてゐた時に現はれる所の複雑性を比較的に含まないからでもあつた。この研究は今尚進行中であつて未だ豫報の形でしか發表されてゐない (Jour. Franklin Institute, 218, 143(1934))。余は簡単に其の得られた丈の結果に就いて述べようと思ふのであるが、恐らく諸氏はその實驗結果よりも寧ろその實驗操作に、より大なる興味を感じるであらう。

この研究に於て吾人は所謂白油 (Squibb's Petrolatum) なる純炭化水素鑼油を用ひ、その中にステアリン酸の少量を溶かしたものを使つたのである。この場合濃度は重さ (w) であらはして 10^{-6} ~ 10^{-2} 分 (Part) に互るものを使用した。この溶液の少量を水面上に置くとき非常に面白い現象を呈するのである。而してその結果は水が酸性なるか、或はアルカリ性なるかに依つて異なるのである。又アルカリ性の時でも Ca 或は Mg 鹽の極少量がその結果を非常に變へるのである。吾人は先づ $\text{NaOH}(\frac{1}{50}N)$ を含む水面上に起る所の現象を記述しよう。

(2) アルカリ性水面に於ける研究

(a) ステアリン酸鑼油溶液の稀薄なる場合 (一分子の占むる面積 a 及擴散恆數 D の決定)
非常に稀薄な ($w=10^{-5}$ ~ 5×10^{-5}) ステアリン酸の鑼油溶液をアルカリ性水面に置いた時に、その滴は最初は 3mm 程の厚さのレンズを形成するのであるが、次第に直徑を増大して擴がつて行くにつれて、其の厚さも漸次薄くなつて行くのである。然しながら直徑は無限には増大しないのであつて或限界値に達すると油滴は靜止するのである。吾人の實驗によれば、この限界は油の中のステアリン酸が油-水界面に全部擴散してしまつた時に達することが解つた。故にレンズに依つて覆はれた最後の面積は w 即ち溶けてゐるステアリン酸の量に比例するのである。溶解してゐる分子の數と覆はれた面積とから吾々は a 即ち界面に於て各分子により占領される面積を計算する事が出来る。此の研究に依ればステアリン酸の一分子に就て $a=88 \times 10^{-16} \text{cm}^2$ である事が解つた。吾々はステアリン酸分子が水面上に緻密に詰められた時に占領される面積 $20.4 \times 10^{-16} \text{cm}^2$ と此の値とを比較せねばならぬ。此の事により水-油界面に於ける吸着膜は瓦斯膜であることが解る。

吾人は油レンズの半徑が増大する速度を測定することが出来る。故にステアリン酸の油を透して擴散して行く時の擴散恆數を計算し得るのである。其の直徑が最後の直徑の $\frac{3}{4}$ を越えない時には理論的に次式が與へられる。

$$\frac{d \log_e A}{dt} = n^2 a^2 \frac{D}{\pi} \dots \dots \dots (15)$$

茲に於て D は擴散恆數にして、 n は擴散が始まる前の初期濃度 (l.c. 中の分子數)、 A は或任意の時間 t に於けるレンズの面積、 a は界面に於て占領される一分子の面積である。此の方程式は實驗と非常に良く一致するのである。此の式に依れば油滴の擴張速度は初期濃度の自乗に比例して増加する事が解る。

(b) ステアリン酸鑼油溶液の濃厚なる場合 (膜の厚さの採色法による決定及 a の決定)
 $w=10^{-1}$ よりも大なる濃厚溶液に就て實驗すれば、レンズは測定出来ない程非常に速く擴がるのである。0.001~0.003 の濃厚溶液を使用した時にはその膜は虹色を呈する程に薄くなるのであつて、その色は全表面に互つて均一である。此の時ステアリン酸のすべての分子が界面に

行つて各々 a なる面積を占領するが故に膜の厚さ b は次式に依つて計算する事が出来る。

$$nab=1 \dots \dots \dots (16)$$

茲に n は上述の如くレンズの中に於けるステアリン酸の初期濃度である。

此の色の着いた油膜は研究するのに非常に便利なものであつて、吾々に厚さ b を測定する手段を與へてくれるのである。故に若し既知濃度 n の溶液につき之を測定すれば吾々は方程式 (16) に依つて a を計算する事が出来る。色に依つて膜の厚さを測る方法の原理は所謂比較油膜の色と測定せんとする膜の夫れとを比較し、釣り合はす事にある。此の時使用する比較油は先づ白蠟油或は潤滑油を開口せる容器の中で熱板上で熱し煙が立つまで之を續けて之を酸化して作るのである。此の操作の間、其の油滴を時々取り上げて之を水面上に浮べる事により其の酸化度を検するのである。即ち油滴は始めはレンズを作るのであるが、酸化が進むにつれて彩色膜となつて擴がるのである。此の膜が殆ど彩色しない程度まで酸化を續けて行くのである。斯くなつた油の既知容積(検定ビベットから)を大きい盆の中の水面上に浮べ、盆の端に依つて支へられてゐる防壁を動かして油膜の面積を減少して行くのである。然らば其の色は最初の弱黄色から他の色に順次に變つて行くのである。斯くして此の色と厚さを測らんとする他の彩色膜の色とを比較する事が出来るのである。

比較油膜の厚さは常に油滴の容積をそれに依り占領されたる水面の面積で割る事に依り得られる。此の時、その面積は防壁の位置に依つて決める事が出来る様になつてゐる。比較膜の色が研究せんとする膜の夫れに等しく且つ其の色の次數及び油の屈折率が等しい時には其の厚さは等しいのである。其の色の次數が等しいか否かは、比較油膜と研究せんとする油膜の色を相異せる入射角の方向から見て、其の色が等しいか、否かに依つて見分ける事が出来るのである。上述の如くして求められたる b の値を (16) 式に代入する事に依つて a の値が決定されるのであるが、それは $w=10^{-5}$ の極稀薄溶液のレンズの場合と同一値 $88 \times 10^{-16} \text{cm}^2$ を有する事が解つた。此の結果はアルカリ性水面上の膜が蠟油に餘り溶けないと云ふ事を示するのであつて、即ち溶解物質の全體が界面に吸着されると云ふ事である。

(c) Ca^{++} の影響と其の意義 併しながら水の中に極少量の Ca^{++} 例へば 10^{-5} 瓦分子の如き少量を加へても、此の結果を完全に變へてしまふのである。即ち界面に於ける膜は瓦斯になる代りに固體になつて、剛くなり、一分子に對する面積は $20 \times 10^{-16} \text{cm}^2$ と減するのである。 Ca^{++} に對する此の鋭敏なる効果は此の膜と生體細胞壁との類似性を暗示して呉れるのである。生物學者は生體細胞の條件が Ca イオンの濃度の比に依つて非常に影響される事を見付けてゐる。故に此の油—水界面に於ける簡單なる關係の研究は之等基礎的生體現象の解決に曙光を與へるものと考へられるのである。

(3) 酸性水面上に於ける研究

(a) アルカリ性水面上に於ける場合との相違(溶解度と F_{12} との関係) 余は前に酸性溶液は全く異なる様に作用する事を述べた。ステアリン酸の蠟油溶液の數滴を稀薄鹽酸溶液 ($\frac{1}{100} \text{N}$) に置いた場合に油—水界面に於けるステアリン酸吸着膜は蠟油に一定の溶解度を示すのである。此溶解度は温度に依り増加するのみならず、又界面に於ける擴張力 F_{12} によつて非常に影響されるのである。此關係は次の式に依つて與へられる。*

* (17) 式に於て w が溶解度、即ち蠟油の中に殘留するステアリン酸の濃度 (By Part) を表す。

$$\log_{10} \left[\frac{F_{12}^2}{w} \right] = -0.465 + \frac{1.740 - 15.8F_{12}}{T} \dots\dots\dots (17)$$

(b) F_{12} の測定法 (i) 接觸角法 吾人は F_{12} を測定するに二つの方法を見付けた。其の一つは 1cm に對して 12 ダインよりも小なる F_{12} の値を測定するのに適當であつて他はより大なる値の F_{12} を測定するのに便宜である。

Petrolatum に於けるステアリン酸の充分なる稀薄溶液は水面上にレンズを形成する事を余は前述した。此のレンズの外廓に於て三個の界面、即ち空氣—水、(表面張力 γ_1)、空氣—油(表面張力 γ_2) 及油—水(表面張力 γ_{12}) の界面が相會して居る。若しも α を此の界面の最初の二個が互に交はる所の角とするならば表面張力の基本法則は次式を要求するのである。

$$\cos \alpha = \frac{\gamma_{12}^2 - \gamma_1^2 - \gamma_2^2}{2\gamma_1\gamma_2} \dots\dots\dots (18)$$

若しもレンズが多量のステアリン酸を含まぬとすれば此酸がレンズから周囲の水面に逃れて行かぬと考へられる。故に表面張力 γ_1 は一定であつて任意の溫度に於ては特定の値を有するのである。又實驗に依れば鑛油の表面張力 γ_2 はその中にステアリン酸が存在しても餘り變らないと云ふ事が見付けられて居るが故に、 γ_2 も或溫度に於ては一定である。故に若し實驗的に接觸角 α を測定するならば (18) 式に依つて γ_{12} の値を計算し得るのである。吾人は先づ、純 Petrolatum に就ての此種の實驗を行ひ次にステアリン酸の Petrolatum 溶液に就て實驗を行ふのである。然らば γ_{12} の此二つの値の差は方程式 (2) に類似する式に依て F_{12} を計算する爲に用ひられるのである。茲に F_{12} は油—水界面に於ける吸着ステアリン酸分子の擴張力である。

F_{12} を測る此方法は (8) 式に依て與へられる如く擴張係數 F_0 が負値を有する時にのみ用ひられる。即ち $\gamma_2 + \gamma_{12}$ が γ_1 よりも大なる時のみである。若しも F_0 が水面上に於ける純鑛油の擴張係數であるならば、ステアリン酸の鑛油溶液の擴張係數は次の如くなるであらう。

$$F_s = F_0 - F_1 + F_{12} \dots\dots\dots (19)^*$$

F_0 が負でなければならぬ故 F_{12} は $F_1 - F_0$ より小でなければならぬ。若しも F_0 が -12 に等しいならば此方法に依て 12 の値までしか測れないのである。然し加壓の下に (即ち F_1 が正) 水面のレンズの周圍にステアリン酸膜を作る様にしたならば 12 以上の値も測れるのである。

(ii) 二重膜法 F_{12} を測定する第二の方法は所謂二重膜法 (Duplex film method) と云ふもので、接觸角 α が 0 に等しい場合に用ひられるのである。此條件は充分に濃厚なるステアリン酸の油溶液を用ひる場合に満足されるのである。然らば油は二重膜として擴がり、此場合に F_s が 0 であるがら次の關係が成立するのである。

$$F_{12} = F_1 - F_0 \dots\dots\dots (20)$$

故に油を純水の上に擴がらせた場合には二重膜法は $F_{12} = -F_0$ の時にのみ用ひられるのである。併しながら既にステアリン酸膜を作り而して其上に加壓の下に油を擴がらせたならば F_{12} の高値も測られるのである。

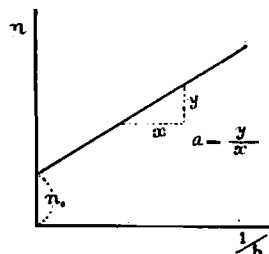
(c) 擴張現象間に於ける F_{12} の變化, α の決定 今ステアリン酸の稍濃厚なる Petrolatum 溶液を水面上に置いたと考へる。油が水と接觸する様になればステアリン酸は上述の如く界面の方へ擴散して行くのである。 F_{12} が 12 以上に上昇するや否や F_0 は正になつて、レンズは二重膜に擴がる。併しながら斯くする間に溶解分子はより更に界面に運ばれるから、油に於け

* 茲に於て F_1 はステアリン酸膜に加ふべき外壓を表す。

る酸の濃度は減じて F_{12} が12に落下する様な點に到るのである。然らば夫れ以上は擴がらない様になるのである。斯かる状態に於ける油膜の油中の最後の濃度を n_0 とし、油を水面上に置く前に於ける酸の原濃度を n とするならば次の關係を得るのである。

$$(n-n_0)a = \frac{1}{b} \quad (21)$$

第五圖



何んとなれば最初と最後の濃度の差に相當する分子が界面に吸着されるからである。

吾人は b を測定する事に依つて、此式から n_0 及 a を決定する事が出来る。此場合 b は彩色膜法に依つて種々の濃度 n の溶液に就き求めるのである。若しも $\frac{1}{b}$ の値を n に對して圖示するならば直線を得るのであつて、其 n 軸上に於ける截片が n_0 を與へその直線の傾斜は a を與へるのである(第五圖参照)。

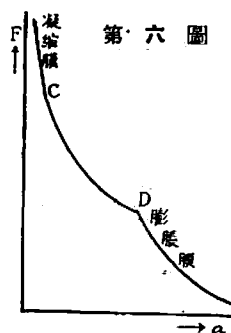
此二つの方法は其の用ひられた範圍に於て全く相互に一致する所の値を與へるのである。(17)式は此の二つの法に依つて測定されたる値から求められたものである。

(d) Gibbs 式の應用及狀態方程式の誘導、 F_{12} 及 T による膜性質の變化 此二つの異つた方法に依つてステアリン酸は Petrolatum 溶液に於て複分子の形にある事が判つた。^{*1} 而してそれは溶液の理想瓦斯法則に完全に從ふのである。斯様にして吾人は Gibbs 式を應用して界面に於ける吸着ステアリン酸膜の狀態方程式を計算する事が出来るのである。斯くて次式を得た。

$$F(a-a_0) = kT \quad (22)$$

茲に a_0 は $25 \times 10^{-16} \text{cm}^2$ である。此結果は膨脹膜の理論と完全に良く一致するのである。

稍高値の F_{12} と充分なる低溫度に於ては、界面に於ける吸着膜が、もはや瓦斯狀ではなく液狀に凝結して居る事が解つた。^{*2} 此の液狀吸着分子の一個に對する面積は正規分子量を假定すると $25 \times 10^{-16} \text{cm}^2$ である。^{*3} 故に瓦斯膜と液體膜に於ける遷移は種々の曲線上に一定の急彎曲を作るのであつて(第六圖参照)、之は全く一つの液體が其の沸點に於て蒸氣に變する時に現はれる容積の急變化に相應するものである。



第六圖

(4) 此の場合の三次元世界への酷似性、他の種々の物質による研究

余は此結果に於ける主なる興味は次の事に存すると思ふ。即ち上記の結果に依れば油と液體間の界面に於て吾人は眞の二次元世界を認識し得るのであるが、之は丁度吾人に、より更に親しみ深き三次元の世界に類似する所のものであると云ふ事である。余が茲に略述したる方法に

^{*1} 上記の方法によりて F_{12} が測定されるから、之を Gibbs 式に代入して a を求めることが出来る。此の a より求めたる a の値と第五圖の方法によりて求めたる a とを比較すると常に前者が、2倍になつてゐる。之は溶液の中ではステアリン酸が複分子になつてゐるが故に吸着面積も二倍になるとしてよく説明出来るのである。尙ほステアリン酸が溶液中で複分子になつてゐることは其の溶解度の測定からも明かにされてゐる。

^{*2,3} (17)により $\log_{10} [F_{12}w]$ と F_{12} との關係を圖示すると直線を得るが w が大になつて或限界値に達すると屈曲するのである。此の限界値に對する a を求めると上の如き値となるのである。

依り、此吸着膜に適用されるすべての熱力學的關係を得るに役立つ所の正確な數値を提供することが出来るであらう。Blodgett 博士及余は數種の物質に就き上述の如き研究を試みた。而して特に定量的に F_{12} が H 及 OH イオンの存在によつて如何に變るかを決定せんと欲した。何となれば吾人が斯る測定をなし得た時には、Gibbs 方程式に依つて界面に吸着される OH イオンの數を計算する事が出来るからである。勿論吾人は任意にステアリン酸を選んだのであつて、即ちそれは單に吸着物質の一つの例を示したに過ぎないのである。

〔VII〕 硝子表面上の薄膜

(1) 斯る薄膜の物理的性質(一分子膜の製法)

單分子層を固體表面に移して其の機械的性質を研究する事に依つて、多くの知識を得る事が出来るのである。¹⁰⁾ 例へば茲に脂肪酸の一分子膜を附けたる硝子表面があるとすれば、此の膜は潤滑油の如く作用するのである。而して斯かる膜の存在するか否かは摩擦係數の測定によつて鋭敏に見分け得るのである。猶ほ硝子表面上の此の膜に、之を潤さざる或種液體の一滴を置いて、液體の表面と固體の夫れとがなす所の接觸角を測定する事が出来る。此の角の測定から濕潤熱 W_s を計算する事が出来るのであつて、之は次式にて與へられる。

$$W_s = \gamma_s(1 + \cos B) \dots \dots \dots (23)$$

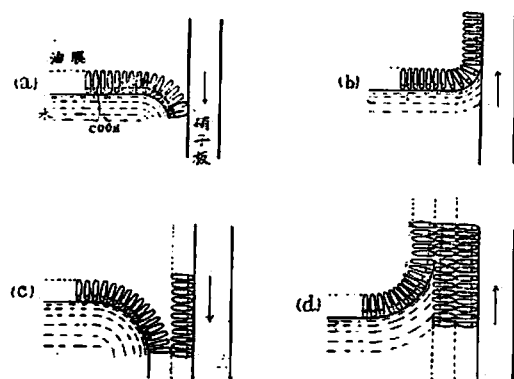
茲に B は接觸角にして、それは液體が固體表面を潤す時は零となるのである。

一分子膜を固體表面に作るのに多くの方法がある、スライド硝子をステアリン酸の少量が溶けてゐるベンゾールの中につけて引き上げるのも一方法である。斯くして硝子の上に生じたる膜は熱いベンゾールでも洗ひ去る事が出来ないし、ステアリン酸自身よりも眞空に於てより更に不揮發性である。之はステアリン酸分子が非常に堅く、硝子表面に附着せる事を示すのである。又小徑の硬鋼球を(それは 1cm^2 に對して $30,000\text{kg}$ の部分壓を以て表面を壓するものである)數百回、轉がせても斯かる一分子膜を破る事が出来ぬのである。而して其の摩擦係數は其の膜が存在せざる時の一少部分に過ぎぬ事が解つた。

(2) 複分子層膜の製法、薄膜に於ける分子の定向性

上に於て吾人は脂肪酸の一分子膜を水面から硝子表面に移し得る事を述べた。K. B. Blodgett 博士は此の方法を展開してステアリン酸の多數の層を硝子或は金屬表面に移す事に成功した。¹¹⁾ 最上の結果を得る爲にはステアリン酸の膜は Ca イオンを含む稍アルカリ性水の上に置く事が

第 七 圖



必要である。然らば此の膜は非常に硬くて水からスライド硝子を離す際にそれを押し付ける事に依つて、硝子表面上に移す事が出来るのである。然る後スライド硝子に附着せる水を乾かし、再びそれを水の中に突込めば、此のステアリン酸カルシウム分子の第二層を硝子の上に附着する事が出来るのである。此場合分子は第一層分子の狀態の轉覆したる狀態に於て附着するのである(第七圖参照)。同様な方法を繰り返す事に依つて第三層を形成し得るが、其層中の

分子は第一層に於ける定向分子と同一方向を有するのである*

(3) 複分子層膜の性質(其の研究の意義)

此の複分子膜は異常にして且つ顯著なる均一性を有する様に見える。それは吾人の知る範圍に於て水或は普通の有機溶媒に依つて潤滑されざる唯一の表面であると思ふ。若しも吾人が斯かる表面上に於ける種々の液體の接觸角を測定すれば、其等の性質に關してより更に委しき知識を得るであらう。吾人は斯かる層の数が十分に多くなると干涉色を呈する事を見たのである。物理學者には斯かる層から反射される光の楕圓偏光を測る事も亦興味ある事であらう。又此の膜に依る X線屈折も興味ある事と思ふ。

(4) 潤滑作用の研究

Mr. Schaefer¹²⁾ 及余は又潤滑作用に於ける一分子膜の作用も研究したのである。¹²⁾ 吾人は數種の新しい装置を考案し、それに依つて一分子膜の安定度と破壊性及 bearing surface にそれが出来る速度をも測定する事が出来た。その實驗結果に依ると所謂高壓潤滑剤に依つて得られる所の顯著なる効果は、表面に於ける非常に安定なる一分子膜の形成に依るものである事が解つたのである。

[VIII] W 表面上の Cs 膜

(1) Cs 原子の W 表面上に於ける電離及其理由(最低壓測定の可能性)

余は曩に W 繊維に於ける Th 膜に關する興味深き現象は W 繊維に於ける Cs 膜の性質を考慮することにより、更に良く理解されるであらうと述べた。Cs は現今知られてゐる中の最も強き陽電性元素であつて、即ち他の金屬よりも電子に對し最も弱き親和力を有してゐるのである。此の事は電離壓 3.9 volt に依ても確め得られることであつて、それはどの化學元素の夫れよりも小である。

W からの電子の蒸發熱は 4.6 volt に相當するものである。即ちそれは一個の電子を 4.6 volt のポテンシャルに逆つて動かす時、爲されなければならない仕事大である。實驗に依れば高温に於て W 表面に衝突するすべての Cs 原子は、その電子を W に取られてしまつて正電荷 Cs イオンとして脱出するのであるが、此の事は敢て驚くに足らない所である。¹³⁾ 何となれば此の事は W の電子親和力が Cs の夫れよりも 0.7 volt 大であると云ふ事實に依つて起るやうに思はれるからである。故に斯くして W から流れてくる電流は繊維に衝突する處の Cs 原子數の定量的尺度となるのである。此の電流の 10^{-15} Amp までも電氣計に依つて測られるが故に、Cs 蒸氣の非常な低壓も之に依つて測り得るのであつて、例へば一秒間に100個の Cs 原子が繊維の表面に衝突する様な低壓までも測り得るのである。

(2) Cs の吸着量測定法

(a) イオンとして蒸發せしむる方法 W 表面からの Cs イオンの脱出は蒸發現象に外な

* 如何にして斯かる定向性の複分子膜が出来るかは第七圖に示してある。脂肪酸は水面に於て圖示の如く定向的に吸着してゐるが故に、之に硝子板を矢の方向に突込むと之れは油膜に親和力を有しない爲め(a)の如くなる。之を(b)圖の如く矢の方向に引き上げる時には COOH基の硝子に對する親和力のために圖の如く其の表面上に油の一分子膜が出来るのである。之を更に(c)の如く液中に突込むと脂肪酸の尾同志がくつ付いた二分子膜となる。斯かる板を更に液中に付けて引き上げる時には(d)の如く COOH 基の相互に結着した三分子層となる。此の場合炭化水素基及 COOH基同志が結着するのはそれ等間の親和力のためである。

らない。故に 1000°K 以下の温度に於ては表面に衝突する原子は漸次蓄積するのである。然しながら表面濃度 σ が大となるに従つて原子蒸發速度も増加して来るのである。されど纖維が室温の時には蒸發は殆どないのであつて、その表面は Cs の一原子膜で完全に被はれてしまふのである。

J. B. Taylor 博士並びに余は纖維上に或任意の時間に於て吸着されてゐる Cs 原子の数を定量的に測る二つの方法を考案したのである。¹⁴⁾ 吸着原子の数が完全に一分子膜を形成するのに必要な数の 0.08 倍である時には、纖維を高温に熱することに依つて吸着 Cs 原子をイオンとして全部蒸發させる事が出来るのである。纖維を負電荷された圓筒で圍つておくならば、此のイオンの急激な突發は一時的の電流を生ずるのであつて、之は彈動電流計或は電氣計に依つて測定し得るのである。良い電氣計を以てしては上述の如く 100 個のイオンに依て起る電流も測り得るが故に纖維上の Cs 原子の数を決定する此の方法は非常に鋭敏である。故に纖維上に Cs 原子を 24 時間も蓄積させるならば、 10^{-26} 氣壓程の低壓 Cs 蒸氣の存在も決定する事が出来るのであつて、此の壓は 5 立方メートルの容器の中に一個の Cs 原子が存在する時の壓力に相當するものである。

(b) 中性原子として蒸發せしむる方法 σ を測定する第二の方法は吸着原子の中性原子としての蒸發によるものであつて、此の場合イオンの脱出を防ぐために抑制電壓の存在に於て行ふのである。此の突發せる原子は 1300° に熱せられたる隣りの平行せる W 纖維に落ちるのであつて、之からは是等の原子はイオンとして脱出するのである。此の第二の纖維からの電流の彈動的蹶起は斯くの如くして第一纖維上の σ の尺度となるのである。

(3) 吸着 Cs 原子と W 間の吸着力及其の原因

W 表面が Cs 原子を保持する力の大きさは次の事實より大體想像される。即ち 1000°K に於ける W 表面からの Cs の蒸發速度は、室温に於ける金屬 Cs 表面からの夫れの蒸發速度より大でないと云ふことである。此の事は W 纖維が Cs 原子を保持する所の力は、金屬 Cs 原子同志が相互に凝集せんとする力よりも、三倍も大きいと云ふ事を意味するのである。*

吸着 Cs 原子とその下の W 表面との間に働く所の斯かる大なる力は、W 表面に Cs 原子が衝突した時に、其の電子を失ふ様になると云ふ事實からも期待される所のものである。何んとなれば正電荷 Cs イオンは電導性 W 表面に負荷を感應せしめ、それは Cs イオンと $e^2/4x^2$ に等しい引力 (Image force) を及ぼすからである。茲に x は表面からイオン迄の距離である。此の Image force は W 纖維の Cs を保持する所の強き力を説明するのに丁度都合のよい大きさである。

(4) 金屬表面上の電離に関する理論と其の驗證

余は既に W 纖維が Cs 原子をイオンに變へる所の其の顯著なる能力は、Cs の電離壓が W からの電子の蒸發熱より小であると云ふ事實に依る事を指摘した。此の理論に對する其他の支持は Cs 以外の他の金屬及 W 以外の他の纖維を使用する事に依つて得られるのであつて、次の諸事實が之を物語るのである。即ち 4.6 volt よりも小なる電離壓を有する K 及び Rb は、其

* W 表面上の Cs の蒸發熱を L_1 、金屬 Cs 表面からのそれを L_2 とすれば Trouton の法則によりて $L_1/T_1 = L_2/T_2$ である。故に $L_1/1000 = L_2/300$ 即ち $L_1/L_2 > 3$ である。故に W と Cs 間の力は Cs 同志間のそれより 3 倍以上も大である。又之は Boltzmann の法則により直接蒸發速度を求めて、此の關係を引き出す事も出来る。

等の原子が熱せる W 表面に衝突した時に正イオンを形成するが 5.1 volt の電離壓を有する Na は可測の正電流も與へないのである。Li も亦然りである。曩に Th 被覆 W 繊維を使用するとそれからの電子蒸發熱は 4.6 volt から 3.1 volt に下げる事が出来る事を見た。故にそれは Cs の電離壓よりも低いのである。此の事實と一致して、吾人は完全に Th 原子で被はれたる W 表面に於ては、Cs と雖も容易にイオンを形成しない事を發見したのである。されど反對に W 表面に吸着酸素原子の膜を作ると W からの電子放出は非常に減少して、その蒸發熱は 5.6 volt にまで上昇するのである。故にかゝる膜を有する繊維は Na 及 Li の原子さへも正イオンにする事が出来るかと考へられるが、實驗的にも之を確め得たのである。

(5) 吸着飽和値に就て

余は既に屢々完全一原子膜に就て述べた。若し吾人が嚴格な平面上の吸着に就て考へるならば次の事實は明かとなつて來るのである。即ち原子と分子とは容易に壓縮出來ないから、表面上にて單一層中に群り得る所の原子の數に一定の限界があると云ふ事である。若し σ_1 を此の極大値とし、 σ を實際に或時間に於て表面上に存する原子數とせば、 σ/σ_1 なる比即ち θ は吸着された表面の部分を示すものである。純 W 上の Cs 原子による實驗によると、W に吸着され得る原子の數は、繊維の溫度を下げて Cs 蒸氣の壓力を上げる事に依て、一つの極めて明確な上限界に達するのである。吾人は極大値 σ_1 は 1cm^2 に就き 3.53×10^{14} 原子であると云ふ事を發見した。而して之は丁度 W 結晶の表面の單位面積に對する W 原子の數の $1/4$ に等しいのである。此の事は Cs 原子の直徑は W 原子の夫れの丁度二倍であると云ふ事實と一致する所のものである。

若しも W 繊維の溫度が飽和 Cs 蒸氣を含む容器の溫度よりも約 10° 小であるならば、 σ_1 以上に於て急に増加する所の σ の値を得る事が出来るのである。然しながら實驗に依れば第二層に凝結せる Cs 原子は、純粹な Cs 表面からそれが蒸發するよりも六倍も早く蒸發するのである。^{*} 故に Cs の原子層が漸次出来るに従つて、W 及び Cs の性質の間に徐々なる遷移があるだらうと想像する事は明かに不當である。故に第一層の形成に依つて引き起されたる變化は W 及 Cs 表面間に於ける凡ての變化よりも大である事が解る。

(6) 吸着力による吸着原子の分極と其の影響

典型的な吸着現象に於ては表面が吸着原子を保持する力は、吸着原子相互間に働くそれよりも一般に非常に大きいのである。今若しそうでないとすれば、吸着膜が出来ると云ふよりも、むしろ、結晶核が出来る場合である。此の下層表面からの強い力によつて吸着原子は分極するのである。而して若しもそれ等原子がすべて同一種のものであれば、彼等は同一定向性双極子となり、夫等は彼等の間の距離の四乗に逆比例する力で互に反撥するのである。此の双極子の力は吸着に直接作用する力よりも大なる距離にまで作用を及ぼするものである。斯かる斥力は吸着膜の状態式を理想瓦斯の夫れから可成り違背せしむるやうに働くのである。

(7) 吸着 Cs 双極子の能率の計算

(a) 原子蒸發速度 ν_a の測定により W 上の吸着 Cs 原子に特有なる此の強い電氣力は斥力として特別に強いものである。幸に此の Cs 膜を以て、實驗的に之等の力の測定に必要な

^{*} 之は Cs 原子間に強き斥力が働いてゐる事による。之によつても吸着 Cs 原子は電離して正イオンとなつて吸着してゐることが解る。

るすべての数値を得る事が可能である。

能率 M の双極子として働く所の二つの吸着原子間の力 f は次式に依り與へられる。

$$f = \frac{3}{2} \frac{M^2}{r^4} \dots \dots \dots (24)$$

茲に r は原子間の距離である。

吾人は既に方程式 (11) に依て與へらるる理想瓦斯法則は吸着瓦斯間に力がない場合に相當すると云ふ事を見たのである。故に双極子の影響は此の理想瓦斯法則から違背せしむるやうに働らくのであつて、その違背は次式の Clausius Virial で計算出来るのである。

$$F = \sigma kT + \frac{1}{4} \sigma \Sigma (rf) \dots \dots \dots (25)$$

茲に Σ は彼等の中の或一つのものに、力を及ぼす所の凡ての吸着原子に就て取るのである。吾人は固体表面上の吸着膜の機械力 F を直接測る事は出来ない。然しながら此の熱力学函数を應用するためには、それは不必要である。何となれば吾人は方程式 (25) と方程式 (1) とを結合して F を消去する事が出来るからである。同様に原則として方程式 (24) と方程式 (25) とから f を消去する事も出来る。斯くて W 表面からの Cs 原子の蒸發速度 ν_a を σ , T 及び M の函数として表はす事が出来る。* 實際に於て W 上の Cs に対する之等の量間の關係を與へる一定の方程式を誘導する事が可能であつた。

之は W 表面からの Cs 原子の蒸發速度 ν_a の測定に依り、 M を σ 及 T の函数として決定する事が出来ると云ふ事を示すのである。

(b) 電子蒸發速度 ν_e の測定により 表面上の吸着 Cs 原子は所謂電氣二重層を作るのであつて、その層を横ぎつて電位差 v が存在する譯である。此の電位差は所謂接觸電位と云ふものであつて、之は次式に依り双極能率と結びつけられるのである。

$$v = 2\pi\sigma M \dots \dots \dots (26)$$

尚電子の蒸發速度 ν_w はボルツマン方程式に依り接觸電位 v に結びつけられるのである。

$$\frac{\nu_w}{\nu_a} = e^{-ve/kT} \dots \dots \dots (27)$$

茲に ν_w は純 W からの電子の蒸發速度である。

吸着膜で被はれたる W 纖維の電子放出を測定する事に依り、實驗的に得られる ν_e の値から、吾人は v を決定する事が出来る。又 σ が解つてゐるのであるから M を σ と T との函数として計算する事も出来る。

(c) 正 Cs イオンの蒸發速度 ν_p の測定により 双極能率 M と表面からの正 Cs イオンの蒸發速度 ν_p 間の熱力學的關係を、 σ と T との函数として表はすことも出来るのである。⁽¹⁾

(d) 以上三方法によりて得られる M の一致と其の意義 Taylor 博士及余は ν_a , ν_e 及 ν_p の測定をなして斯かる値から M を σ 及 T の函数として計算する事が出来た。實驗に依れば此の三つの全く相異せる方法に依り得られたる M の値は、纖維が少くとも半分以上 Cs 原子で覆はれた時には、相互に一致するのである。

此の一致は方程式 (24) に依つて與へられる双極力のみが、 W 表面上の吸着 Cs 原子間に働く唯一の力であることを示すのである。而して又、Cs 量が $\theta=0.5$ に到る迄増加する時、Cs 膜

* (25)式に(24)式を代入して F を M , σ , T の函数となし、之を Gibbs 式と結合して F を消去する際 $dF/(dm_a) = \sigma kT$ なる變形したる Gibbs 式を使用する。尙ほ Chem. Rev., 13, 178—179(1933)参照

の電氣的及熱力學的性質に現れる變化は、之によりてのみ充分に理解し得る事を示すものである。同様な理論を W 上の Th 膜に應用する事が出来るのである。而して電子の蒸發速度から Th の中性原子の蒸發速度を計算する事も出来た。¹⁶⁾

(8) Th 被覆及酸素被覆 W 鍍條による Cs の吸着

Taylor 博士及び余は最近豫め Th 原子で種々の程度に覆はれたる W 表面に就き、Cs の吸着の研究をなしたのである。此の結果は非常に面白い。即ち最初に吸着された Cs 原子は Th 原子間に吸着されるのであるが、漸次 Cs が加はるに従つて夫等は Th 原子の上に吸着される様になるのである。此の場合 Cs と Th 原子は Cs 原子相互間に働く力よりも異る力で相互に反撥するのである。Cs は上述の方法に依つても吸着されるが故に純 W 上に於けるが如く一定の限界値 σ_1 はもはや存在しないのである。

吾人は Cs が吸着される前に既知数の酸素原子を W 表面に吸着せしめたるものに就ても實驗を始めた。此の場合酸素原子は負双極子として働くが故に、Cs の正双極子に引力を及ぼすのである。故に各酸素原子の周りには Cs 原子の群を作る傾向が現はれるのである。此の現象は W 上の Cs のみの場合よりも更に複雑であるが、吾人に吸着現象を充分に理解させるためにはより更に効果的であらう。此の酸素原子に依つて W 上に保持されてゐる Cs 膜は、真空管に用ひられる電子源の最も効果的なものとされてゐる。Kingdon 博士は數百個の斯かる高真空ラヂオ受信管を製作したのであるがその陰極は僅か 900°K の温度に於ても 1cm² に就き 0.2 Amp. 或は夫れ以上の電子を放出するものであつた。斯かる陰極は長生命のものであるが、受信管の陰極を熱するのに交流が用ひられる今日では、斯かる管球に就き其の商業的發展が保證されるほど充分なる需要があるとは思はれない。

然しながら此の表面上に吸着されたる Cs 原子からの電子放出の研究は、現今廣く工業的に用ひられる高效果光電管の發展に偉大なる貢獻をなしたのである。

[IX] 結 論

吸着現象に關する吾人の研究の此の綜説に於て、余は二次元現象の全く新しい世界に就て、吾々は取扱はなければならぬと云ふ事を示すために努力した。吾人はすべての場合に於て、その二次元現象が三次元の世界に於けるすべての化學現象よりも、より簡單であるとは期待出来ないのである。然しながら余は此の分野に於ける知識が、多くの重要な科學的及工業的發見を誘導するであらうと云ふ余の信條を、諸君に披瀝し得たと云ふ事を信するのである。

(1935, 5, 23, 物理化學研究室にて)

文 獻

- | | |
|---|--|
| <ol style="list-style-type: none"> 1) Rayleigh, Proc. Roy. Soc. [A], 47, 364 (1890);
ibid. 48, 127 (1890). 2) Devaux Proc.-verd. Soc. Phys. Nat. Bordeaux, 19
Nov., 3 Dec. (1903); Ann. Rep. Smithsonian
Inst. 261 (1913). Marcelin, J. Physique, 1, 19
(1914). 3) Harkins W. D. and Feldman A., J. Am. Chem.
Soc., 44, 2665 (1922). 4) Langmuir, I., J. Am. Chem. Soc., 39, 1848
(1917); Proc. Nat. Acad. Sci., 3, 251 (1917).
石井, 本誌, 2, (紹) 277 (昭3). 5) 6) 同上 7) Adam, N. K., Physics and Chemistry of Surfaces,
Clarendon Press (1930). 8) Langmuir, I., J. Chem. Phys., 1, 756 (1933). | <ol style="list-style-type: none"> 9) 5) 參 照 10) Blodgett, K. B., J. Am. Chem. Soc., 56, 495
(1934). 11) Blodgett, K. B., ibid. 12) Langmuir, I., Trans. Farad. Soc., 15, 62 (1923);
Gen. Elec. Rev., 24, 1025 (1921). 13) Langmuir, I., Science, 57, 58 (1923);
Langmuir, I. and Kingdon, K. H., Proc. Roy.
Soc. [A], 107, 61 (1925). 14) Langmuir, I., J. Am. Chem. Soc., 54, 2798
(1932);
Taylor, J. B. and Langmuir, I., Phys. Rev.,
44, 423 (1933). 15) Langmuir, I., Chem. Rev., 13, 180—181 (1933). 16) Langmuir, I., J. Frank. Inst., 217, 543 (1934). |
|---|--|