講座

界面化学 (基礎篇). I.

中 垣 正 幸

京都大学薬学部 (京都市左京区吉田近衛町)

Surface Chemistry (Fundamentals). I.

Masayuki NAKAGAKI

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyōto University (Sakyō-ku, Kyōto)

去る昭和 38 年 8 月 8 日から 10 日の 3 日間、日本油化学協会関西支部主催の夏期ゼミナールが鳥取県立大山観光会館にて行なわれ、参加者 40 余名とともに、Lloyd I. Osipow, "Surface Chemistry, Theory and Industrial Applications" (1962), Reinhold Publishing Corporation, p. 1~143 を読むことができた。ここにはその概要を 3 回に分けて掲載する。

1 界面現象

1.1 界面自由エネルギー

2 相系は二つの相の境界面を含んでいる。いま、これら 2 相を α および β とし、それらの間に界面相 S を考える。界面相 S の厚さは不明であるが、界面力の及ぶ範囲はすべて界面相 S に含まれると¹⁾、したがって相 α および β はそれぞれまったく均一であるとする。

この系全体の自由エネルギー F は^{注1)}、

$$F = F^\alpha + F^\beta + F^s \quad (1)$$

であるから、この系に微小な可逆変化が起こったときの自由エネルギーの変化 dF は、

$$dF = dF^\alpha + dF^\beta + dF^s \quad (2)$$

で与えられる。相 α と β は均一な相であるから、その自由エネルギー変化は熱力学でよく知られており、

$$\left. \begin{aligned} dF^\alpha &= -S^\alpha dT + V^\alpha dP^\alpha + \mu_1^\alpha dn_1^\alpha + \mu_2^\alpha dn_2^\alpha + \dots \\ dF^\beta &= -S^\beta dT + V^\beta dP^\beta + \mu_1^\beta dn_1^\beta + \mu_2^\beta dn_2^\beta + \dots \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

で与えられる。ただし S, T, V, P はそれぞれエントロピー、温度、容積、圧力であり、 μ_i, n_i は i 成分の化学ポテンシャルおよびモル数である。

界面相の自由エネルギー変化については、一定の温度、圧力、組成において表面積を微小量 dA だけ増すに要する仕事が含まれねばならない。この仕事は表面張力と呼ばれる張力 r に対してなされるのであるから $r dA$ に等しい。これを式 (3) と同様の式に加え、また界面相の容積は系全体の容積に比べて無視しうほど小さいので $V dP$ の項を省略すれば、次式が得られる。

$$dF^s = -S^s dT + r dA + \mu_1^s dn_1^s + \mu_2^s dn_2^s + \dots \quad (4)$$

したがって式 (3), (4) を加え合わせれば、式 (2) によって、

$$dF = -S dT + V^\alpha dP^\alpha + V^\beta dP^\beta + r dA + \sum \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum \mu_i^\beta dn_i^\beta + \sum \mu_i^s dn_i^s \quad (5)$$

が得られる。ただし $S = S^\alpha + S^\beta + S^s$ は系全体のエントロピーであり、 $\sum$ は各成分 i について加え合わせることを表わす。式 (5) にて温度、圧力、組成が一定のときは、

$$dF = r dA \quad (6)$$

または、

$$r = (\partial F / \partial A)_{T, P, n} = F_s \quad (7)$$

となる。表面張力 r は dyne/cm の単位を持つが、それは式 (7) によれば、単位面積当たりの界面自由エネルギー^{注2)} F_s に等しく、後者は erg/cm² の単位を持つ。 r と F_s は数値的には等しいから、両者をともに r で表わすのが普通である。

液体の表面張力は、特にことわらぬ場合は液体とその蒸気との間の界面張力であって、純粋液体についての測定値は、International Critical Tables, I, 103 および IV, 439, または Tables of Physical Constants, No. 700 (1942), または Landolt-Börnstein Tabellen などに掲げられているが、およその値を表-1 に示す。フッ化炭素液体が最も低い表面張力を有し、熔融金属が最も高い表面張力を有する。

1.2 表面張力に対する温度の影響

一般に自由エネルギーとエントロピーの関係は、

表-1 種々の液体の表面張力

液 体	表面張力 (dyne/cm)
水	72.6
フッ化炭素	8~15
炭化水素	18~30
極性有機化合物	22~50
界面活性剤水溶液	24~40
溶融ガラス	200~400
溶融金属	350~1,800

注 1) この場合の自由エネルギーは Gibbs 自由エネルギーであるから普通は G で表わされるが、ここではテキストに従って F のままにしておく。

注 2) 表面という言葉と界面という言葉は特に必要な場合のほかは区別せずに用いることにする。

$$-S = (\partial F / \partial T)_{P, A, n} \quad (8)$$

であるから、純粋液体について、単位面積当たりの界面エントロピー S_s は、

$$-S_s = d\gamma/dT \quad (9)$$

で与えられ、また単位面積当たりの界面全エネルギー E_s は、

$$E_s = F_s + TS_s \quad (10)$$

または、

$$E_s = \gamma - T d\gamma/dT \quad (11)$$

で与えられる。つぎに述べるように表面張力は温度の上昇によって減少するから、界面全エネルギーは純粋液体では界面自由エネルギーよりも大きい。また界面比熱 C_s は、

$$C_s = dE_s/dT \quad (12)$$

で与えられる。

液体の表面積を増大させるに要する仕事は、分子を液体内部から表面へ持ちきたすに要する仕事にほかならず、したがってこの分子を取りまく分子からの引力に対してなされる仕事が表面張力であり、表面張力は分子間引力を表わす量と考えられる。温度が上昇すると分子の熱運動の運動エネルギーが増大するために分子間引力が一部分打ち消されたような結果になり表面張力は低下する。温度がさらに上昇して臨界温度 T_c に達すれば、表面張力はゼロになる。このような考えで提出された Eotvos³¹⁾ の式は、その後 Ramsay と Shields³²⁾ によって補正項 (-6°) を加えられ、次式のようにになった。

$$\gamma(M/\rho)^{2/3} = k(T_c - T - 6) \quad (13)$$

M は分子量、 ρ は液体の密度、 M/ρ は分子容であって $\gamma(M/\rho)^{2/3}$ は分子表面自由エネルギーと呼ばれる。Eotvos 定数と呼ばれる k の値は炭化水素では 2.1 erg/deg であるが、アルコールでは 0.95~1.5、有機酸では 0.90~1.7 であって炭素数が 5 まで増すにつれて減少する。また水の k の値は 0°C で 0.87、 140°C で 1.21 である。 k の値が 2.1 よりも小さいのは液体分子間の会合によるのであると長い間信じられてきたが、Adam³³⁾ はこの考えに反対している。その他の実験式としては、表面張力と温度の直線関係を示す式 (b は定数)、

$$\gamma = \gamma_0(1 - bT) \quad (14)$$

または McLeod⁴⁾ の実験式、

$$\gamma/(\rho_L - \rho_V)^{1/2} = C \quad (15)$$

などが用いられる。ただし ρ_L , ρ_V は液体および蒸気の密度であり、 C は定数である。McLeod の式は有機液体には広い温度範囲で成立するが、液状金属では成り立たない。

1.3 パラコール

有機液体の分子容はその化学構造に依存するものであるから、分子容の温度依存性を消去できれば、分子容は化学構造の決定に利用できるはずである。Sugden³⁴⁾ はこの目的に McLeod の式 (15) を用い、次式によって

パラコール P を定義した。

$$P = \gamma^{1/4} M / (\rho_L - \rho_V) \quad (16)$$

P は温度に無関係に一定である。Quayle³⁵⁾ の総説参照。

1.4 表面張力に対する圧力の影響

高圧下においては表面張力は減少する。ある液体では 150 気圧において表面張力が 50% 減少した。

1.5 表面の曲率の影響

液面が曲面である場合には、表面張力のために液面の内外に圧力差 ΔP を生ずる。液面の曲率半径を r_1 , r_2 とすれば、 ΔP は Young-Laplace の式、

$$\Delta P = \gamma(1/r_1 + 1/r_2) \quad (17)$$

で与えられる。球面では $r_1 = r_2$ であるから、

$$\Delta P = 2\gamma/r \quad (18)$$

となる。平面では $r = \infty$ であるから $\Delta P = 0$ となる。

このような圧力差のために、凸面上の蒸気圧 p は平面上の蒸気圧 p_0 よりも大きく、凹面上の蒸気圧は p_0 よりも小さくなる。これらの圧力差を Δp とすれば、

$$RT \ln(1 + \Delta p/p) = 2\gamma M/r \rho \quad (19)$$

が成り立つ。ただし、凸面では $r > 0$, $\Delta p > 0$, 凹面では $r < 0$, $\Delta p < 0$ である。たとえば水では $r = 10^{-4}$ cm のとき $\Delta p/p = 0.1\%$, $r = 10^{-6}$ cm では $\Delta p/p = 11\%$ となる。清浄な水蒸気は凝縮しにくい、核が存在すれば容易に水滴を生ずるのはこのためである。

1.6 凝集仕事と粘着仕事

Harkins³⁷⁾ は凝集仕事を、断面積 1 cm^2 の液柱を引き離すに要する仕事として定義した。凝集仕事を W_c , 液体の表面張力を γ_A とすれば、

$$W_c = 2\gamma_A \quad (19)$$

である。また互に混じらぬ液体 A, B の表面張力を γ_A , γ_B , AB 間の界面張力を γ_{AB} とするとき、この界面において A と B を引き離すに要する単位面積当たりの仕事は粘着仕事 W_a と呼ばれ、

$$W_a = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad (20)$$

で与えられる。

1.7 溶液の表面張力

二成分混合物の表面張力について、加成分則を仮定すれば³⁸⁾、第 1 成分のモル分率を X として、

$$\gamma = \gamma_1 X + \gamma_2 (1 - X) \quad (21)$$

となる。溶液の蒸気圧が組成に対して直線的な二成分系では、式 (21) が成り立つこともあるが、一般には、図-1、図-2、図-3 に示すように正または負の偏差を示す。一般に混合熱が大きな正の値のときには、偏差は正であって、溶液の表面張力は式 (21) から期待される値よりも大きい。

界面活性剤は水の表面張力を著しく低下させ、その他の有機化合物は水の表面張力を少し低下させる。無機電解質は水の表面張力を（希薄溶液では）わずかに上昇させ、上昇の程度は $\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$ および $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ の順であって Hofmeister 順列に一致する。

溶液では、新しく作られた表面の表面張力は平衡状態における値とは異なり、かつ時間が経つにつれて平衡値に近づく。このような表面の老化 (surface aging) は動

的表面張力 (dynamic surface tension) の測定によって研究される¹²⁾。

1.8 Gibbs 吸着式^{13),14)}

平衡状態において自由エネルギーの変分 dF はゼロに等しい。このことから、温度、圧力、面積の一定なる平衡状態では、各成分の化学ポテンシャルはいずれの相においても等しいことが式 (5) によって証明されるから、その値を μ_i として、平衡状態では、

$$\mu_i^g = \mu_i^l = \mu_i^s = \mu_i \quad (22)$$

となる。一方界面自由エネルギー F^s は、

$$F^s = \gamma A + n_1^s \mu_1^s + n_2^s \mu_2^s + \quad (23)$$

で与えられ、その変分は、

$$dF^s = \gamma dA + A d\gamma + \sum n_i^s d\mu_i^s + \sum \mu_i^s dn_i^s \quad (24)$$

となるから、これを式 (4) と比較すれば、一定温度では、

$$A d\gamma + \sum n_i^s d\mu_i^s = 0 \quad (25)$$

となる。したがって、

$$\Gamma_1 = n_1^s / A, \quad \Gamma_2 = n_2^s / A, \quad (26)$$

とおけば、式 (22) を参照して、

$$d\gamma + \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 = 0 \quad (27)$$

が得られる。

式 (26) で定義された Γ_1, Γ_2 は各成分の単位面積当たりの表面過剰濃度であるが、その値は界面相と液相との境界面をどこにおくかによって異なる。普通は溶媒 1 の表面過剰量がゼロになるようにするので、 $\Gamma_1 = 0$ とすれば¹⁵⁾ 二成分系では式 (27) から、

$$\Gamma_2 = -(\partial \gamma / \partial \mu_2)_T \quad (28)$$

が得られる。また化学ポテンシャルは a_i を活動度として、

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (29)$$

注 3) Γ_1 をゼロとしたときの Γ_2 を $\Gamma_2^{(1)}$ と記すことがある。

で与えられるので、式 (28) は、

$$\Gamma_a = -(1/RT)(\partial\gamma/\partial \ln a_2)_T \quad (30)$$

と書き直される。希薄溶液では活動度を濃度 c でおき代えるから、

$$\Gamma_a = -(1/RT)(\partial\gamma/\partial \ln c)_T \quad (31)$$

が得られる。

2 表面張力の測定法

表面張力の測定法の詳細は他の文献^{(3), (8), (15), (16)}に見られるから、ここには概要のみを記す。

2.1 毛管上昇法

液体に半径 r の毛細管（断面は円形とする）をひたすときに、液体が管内を上昇した高さを h 、液体と蒸気の密度の差を $\Delta\rho$ 、重力の加速度を g とすれば、表面張力は、

$$\gamma = grh \Delta\rho / 2 \cos \theta \quad (32)$$

によって与えられる。ただし液体が毛細管壁をぬらす場合は接触角 $\theta < 90^\circ$, $\cos \theta > 0$, $h > 0$ で液体は毛細管内を上昇し、ぬらさぬ場合は $\theta > 90^\circ$, $\cos \theta < 0$, $h < 0$ で液体は、毛細管内では押し下げられる。液体が管壁を完全にぬらす場合は $\theta = 0$, $\cos \theta = 1$ である。実験の精度を上げる方法およびそれに必要な補正係数は Richards と Carver⁽¹⁷⁾ および Harkins と Brown⁽¹⁸⁾ により論ぜられている。

2.2 最大ホウ圧法

液体中に半径 r なる管をひたして気体を送るときには、気ホウが半球形のときに圧力は極大値、

$$P_1 + P = gh\Delta\rho + 2\gamma/r \quad (33)$$

に達する。ただし $P_1 = gh\Delta\rho$ における h は液面から管端までの深さである。実験法の詳細および補正項は Sugden^{(19), (20)} により与えられている。

2.3 滴重法

垂直な管の先端から徐々に滴下する液滴の重量または容積を測定する方法は、液体の表面張力または液-液界面張力の測定にしばしば用いられる。しかし、管端の液滴は大きくなるにつれてしだいにくびれを生じ、ついには大きい滴と小さい滴（肉眼では見えないこともある）の2滴に分かれ、しかも管端にはかなりの量の液体が残留するので、表面張力と滴の重量 W との間には簡単な理論式は得られない。管の半径を r とするとき、

$$\gamma = FW/r \quad (34)$$

なる式における補正項 F の値は Harkins と Brown⁽¹⁸⁾ により与えられている。

2.4 Wilhelmy のスライド法

薄い白板またはスライドを天ビンの一方の腕につけて液にひたし⁽²¹⁾、徐々に引き上げてスライドがまさに液面から離れようとするときの全重量 W_{total} を測定すれば、接触角がゼロのときには、スライドの重量を

W_{slide} として、

$$W_{\text{total}} = W_{\text{slide}} + 2(w+t)r \quad (35)$$

である。 w および t はスライドの幅と厚さである。これから表面張力 γ が求まる。

2.5 リング法

針金のリングを液面から引き離すに要する力を測定する方法で、表面張力および界面張力の迅速、正確な測定法として広く用いられている。リングは液体によって完全にぬらされる必要がある。リングの半径を R として、

$$W_{\text{total}} = W_{\text{ring}} + 4\pi R\gamma \quad (36)$$

なる式が用いられるが、Harkins と Jordan⁽²²⁾ はこの式は正しくないとして補正係数を示した^{(22), (23)}。

2.5 静滴法

静置した液滴やアワの形から表面張力を求める方法で表面張力の徐々なる変化や溶融金属の表面張力の測定にも用いられる。sessile drop 法は平面上の液滴の形から求める方法で、直径が十分大きい液滴の厚さ h は、

$$h^2 = 2\gamma/g\Delta\rho \quad (37)$$

で与えられる。詳細は Porte⁽²⁴⁾ や Bashforth と Adams⁽²⁵⁾ の論文を参照のこと。pendent drop 法は管端に懸垂する液滴の形による方法で、 r は Bashforth と Adams の表を用いて求められる^{(25)~(27)}。

2.6 動的方法

円形でない口から噴出する液柱では、表面張力が液柱の形を円柱形に補正しようとするが、この補正運動のゆきすぎのために、液柱は一方向から見ると太くなったり細くなったりして見える。その波長 λ を測定すれば、流速 f 、液柱の断面が円形になったときの半径 r を用いて Rayleigh⁽²⁸⁾ の理論により、

$$\gamma = (k^2 \rho / \pi^2 r) (f/\lambda)^2 \quad (38)$$

から動的表面張力 γ が求められる。この方法は Addison⁽²⁹⁾ により検討された。また、Addison と Elliott⁽³⁰⁾ の方法も用いられる。動的方法是表面張力の急激な変化の研究に用いられる。

3 固体による気体の物理吸着

ある物質の原子または分子が他の物質の表面に付着する現象を吸着と呼び、吸着された物質は界面に濃縮される。表面の分子は相の内部の分子に比べて隣接分子の数が半数だけであるので、分子引力が余まっている。この余分の引力が表面張力の原因と考えられるので、吸着によりこの余分の引力が満足されると表面張力は低下する。したがって、吸着は常に表面張力の低下を伴う。

固体による気体の吸着は van der Waals 力のような比較的弱い力によって起こることが多い。これを物理吸着という。物理吸着のエネルギーは気体の液化の場合とほぼ同程度であり、また物理吸着は迅速に起こり、かつ可逆的である。これに対して、金属の表面における酸化

物の生成のように、強い化学的な引力が作用する場合は活性化吸着または化学吸着と呼ばれる。化学吸着には活性化エネルギーを要し、吸着熱は化学反応熱と同程度の大きさであり、また化学吸着はしばしば不可逆である。

固体による気体の物理吸着は、触媒の表面積の測定、ガスクロマトグラフィー、気体の精製、乾燥、サビ止めなどに応用される。

3.1 Gibbs の吸着等温式

Gibbs の吸着等温式はすでに式 (30) に示したが、この式はつぎのようにも書き直される。

$$\Gamma = -(a/RT)(\partial \gamma / \partial a)_T \quad (39)$$

この式が固体上の気体の吸着にも用いられることを最初に示したのは Bangham^{31)~33)} である。気体の圧力が低い場合には活動度 a は気体の圧力 p でおき換えられる。また、固体 1g に吸着された気体の容積を v 、気体のモル容積を V 、固体 1g の表面積を Σ とすれば、 $\Gamma = v/V\Sigma$ であるから、式 (39) は次式になる。

$$v/V = -(p\Sigma/RT)(\partial \gamma / \partial p)_T \quad (40)$$

この式を積分し、清浄な固体および吸着された気体の膜を有する固体の表面張力を γ_s , γ_{sf} とすれば、

$$\gamma_s - \gamma_{sf} = (RT/V\Sigma) \int_0^p (v/p) dp \quad (41)$$

となる。固体の表面張力を直接測定することはできないが、吸着による固体の表面積力の低下はこの式によって求められる。たとえば anatase の表面自由エネルギーは水、窒素、 n -ブタン、 n -ヘプタンの飽和蒸気中ではそれぞれ 190, 56, 43, 46 erg/cm² だけ低下する³⁴⁾。

3.2 Langmuir の式

Langmuir^{35), 36)} は吸着層が単分子膜を成すと仮定し、吸着平衡においては吸着速度と脱着速度が等しいと考えて、吸着等温式を理論的に導いた。

$$S_1/A = k_1 p / (1 + k_1 p) \quad (42)$$

ただし S_1 は固体表面の単分子膜により覆われている面積であり、固体の全表面積を A とすれば、 S_1/A はしばしば θ で表わされる。また吸着量を v 、飽和吸着量を v_m とすれば、

$$S_1/A = \theta = v/v_m \quad (43)$$

である。また吸着および脱着の速度定数を k_a , k_d とし a_1 , b_1 を定数、 E_1 を吸着熱として、

$$\left. \begin{aligned} k_a &= a_1 \\ k_d &= b_1 e^{-E_1/RT} \end{aligned} \right\} \quad (44)$$

とすると、

$$k_1 = k_a/k_d = (a_1/b_1) e^{E_1/RT} \quad (45)$$

である注⁴⁾。

3.3 吸着等温線の型

吸着は一般に吸着等温線によって表わされるが、物理

図-4

吸着では単分子吸着、多分子吸着および毛管凝縮の三つの現象があるために、吸着等温線の解析は複雑である。Brunauer, Deming, Deming, Teller³⁷⁾ は物理吸着の吸着等温線を図-4 に示す 5 種類に分類した。I は単分子吸着の場合で、Langmuir 型と呼ばれる。ある種の木炭やシリカゲルへの酸素、窒素などの低温吸着や化学吸着の場合にみられる。II は sigmoid 型または S 型とよばれ最もしばしばみられる形で、 p/p_0 が約 0.1 以下では単分子吸着、0.1~0.4 で多分子層吸着、0.4 以上では毛管凝縮に相当する。IV は $p/p_0 \approx 1$ 付近以外は II と同じで、孔の容積が限られている場合である。III, V は第 1 層の吸着力が小さい場合であって、石墨および木炭に対する水蒸気の吸着がそれぞれ III, V に相当する^{38), 39)}。

3.4 BET 吸着説

Brunauer, Emmett, Teller⁴⁰⁾ の多分子吸着説は BET 吸着説と呼ばれる。これは Langmuir の理論を多分子層にまで拡張したものであって、式 (45) と同様の式を i 分子層についても考え、 (a_i/b_i) は i が 1 より大きいときには (a/b) に等しく、また E_i は気体の液化熱 E_L に等しいと考えて、したがって第 2 層以上の吸着は液化と同様と考え、

注 4) Osipow のテキストの k_1 , k_2 を式 (44) では k_a , k_d とした。式 (42), (45) の k_1 は第 1 層の意味で添字 1 を付した (3.4) 参照。

$$k_i = k_d/k_a = (a/b)e^{E_L/RT} \quad (46)$$

$$c = k_i/k_i = (ba_1/b_1a)e^{(E_1 - E_L)/RT} \quad (47)$$

を用いて、BET 吸着式はつぎようになる。

$$v = v_m c p / \{ (p_0 - p) [1 + (c-1)(p/p_0)] \} \quad (48)$$

この式の定数 c については、 $(ba_1/b_1a) \approx 1$ と考えられる。また飽和蒸気圧 p_0 は、 $p_0 \approx (b/a)e^{-E_L/RT}$ で近似されるから、

$$c \approx k_1 p_0 \quad (49)$$

と考えることもできる。

式 (48) はまたつぎのように書き直される。

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} \frac{p}{p_0} \quad (50)$$

したがって $p/v(p_0 - p)$ を縦軸にとり、 p/p_0 を横軸にとれば直線関係が得られ、これから c と v_m が得られる。 v_m は単分子吸着の飽和吸着量であるから、1分子の占める面積が知れていれば、これから固体の表面積が求められる。分子の断面積は表-2のとおりであり⁴¹⁾、特に窒素の -195.8°C における $16.2 \text{ \AA}^2$ が最もしばしば用いられる。

固体の孔の大きさが小さい場合には、BET 等温式をさらに一般化した次式が用いられる。

表-2 分子の断面積⁴¹⁾

気 体	固化気体の密度	温 度 ($^\circ\text{C}$)	断面積 ($\text{\AA}^2$)	液化気体の密度	温 度 ($^\circ\text{C}$)	断面積 ($\text{\AA}^2$)
N ₂	1.126	-253	13.8	0.751 0.808	-183 -195.8	17.0 16.2
O ₂	1.426	-253	12.1	1.14	-183	14.1
A	1.65	-233	12.8	1.374	-183	14.4
CO	—	-253	13.7	0.763	-183	16.8
CO ₂	1.565	- 80	14.1	1.179	- 56.6	17.0
CH ₄	—	-253	15.0	0.392	-140	18.1
n-C ₄ H ₁₀	—	—	32.0	0.601	0	32.1
NH ₃	—	- 80	11.7	0.688	- 36	12.9

$$v = \frac{v_m c (p/p_0)}{1 - (p/p_0)} \cdot \frac{1 - (n+1)(p/p_0)^n + n(p/p_0)^{n+1}}{1 + (c-1)(p/p_0) - c(p/p_0)^{n+1}} \quad (51)$$

ただし、 n は孔の中に生じうる分子層の最大数である⁴¹⁾。この式は $n=1$ とすれば Langmuir の式、 $n=\infty$ とすれば BET の式に一致する。

BET 式の最も重要な応用は固体の表面積の測定であって、その結果は他の方法による値と一致する^{42)~49)}。また BET 理論の検討も多くの人によってなされており^{50)~58)}、実験方法も詳述されている^{59), 60)}。

3.5 Harkins-Jura の方法

Harkins と Jura は粉体の表面積を定める二つの方法——絶対法と相対法——を展開した^{42), 53)}。絶対法は実験法がむづかしく、かつ多孔性粒子には用いられないが、BET 法や相対法を検定するのに用いられる (3.6 参照)。

Harkins-Jura の相対法は、液体または固体面上の凝縮膜については、表面圧 π と 1 分子当たりの面積 σ の関係は直線的であって、 a, b を定数として、

$$\pi = b - a\sigma \quad (52)$$

で表わされることに基づくものである。表面圧 π は、吸着膜のない表面とある表面の表面張力を τ, τ_f として、

$$\pi = \tau - \tau_f \quad (53)$$

である。式 (52) を用いて Gibbs の吸着式を積分すると、

$$\log(p/p_0) = B - A/v^2 \quad (54)$$

が得られる。固体の表面積 Σ は、

$$\Sigma = kA^{1/2} \quad (55)$$

で与えられるから、 k の値があらかじめ知られている (たとえば Harkins-Jura の絶対法によって) ときには、 $\log(p/p_0)$ と $(1/v^2)$ の直線関係を実験的に求めることによって、その固体の表面積 Σ が求められる。

3.6 Harkins-Jura の絶対法

この方法は結晶性粉体の浸セキ熱を非常に精密な熱量計で測定して、これから表面積を求めようとするものである。粉体を飽和蒸気に触れさせておくと、平衡状態においては粉体の表面は液体の薄膜で覆われた状態になる。つぎにこの粉体をこの液体中に浸して浸セキ熱 Q を測定すれば、粉体の外部表面積 Σ' はこの液体の表面全エネルギーを E_s として、

$$\Sigma' = Q/E_s \quad (56)$$

によって求められる。粉体粒子が多孔性のときにはその表面積 Σ は外部表面積 Σ' よりもはるかに大きいからこの方法では Σ は求められない。しかし粉体が結晶性で孔がない場合には Σ' は Σ にほぼ等しいと考えられ蒸気の吸着量から吸着膜の厚さを求めて Σ' を補正すれば、正確な Σ の値が求められる。液体として水を用いる場合には、測定された浸セキ熱 $Q(\text{cal/g})$ を erg/g に換算してのち水の表面全エネルギー $E_s = 118.5 \text{ erg/cm}^2$ で除すれば表面積 $\Sigma'(\text{cm}^2/\text{g})$ が求められる。

3.7 吸着膜の状態式³⁴⁾

液体上の不溶性単分子膜には、気体膜、液体膨張膜、液体中間膜、液体凝縮膜、固体膜の 5 相が知られているが、固体上の吸着膜についてもこれらの各相に対応する状態を考えることができる。固体上の吸着膜については、式 (41) によって表面圧 $\pi (= \tau_s - \tau_{sf})$ を求め、また吸着量から 1 分子当たりの面積 σ を求めて $\pi-\sigma$ 曲線を描くことができる。

吸着膜が二次元の理想気体とみなされるときには、

$$\pi\sigma = kT \quad (57)$$

なる状態式が用いられるが、 σ が十分には大きくない場合には、 σ_0 を定数として、

$$\pi(\sigma - \sigma_0) = kT \quad (58)$$

なる式が用いられる。凝縮膜に対しては、状態式 (52) が成り立つ。水面上の液体膨張膜に対しては、

$$\pi = c + \frac{\sigma}{a} + \frac{b}{a} \ln \sigma \quad (59)$$

液体中間膜に対しては、

図-5

$$\pi = c + \frac{1}{b} \ln(b\sigma + a) \quad (60)$$

が用いられるが、これらは固体面上の吸着膜に対しても用いられる。これらの相の間の転移が第二次相変化の場合には、 π - σ 曲線に折れ目を生じ、したがって v - p 曲線 (吸着量-圧力曲線) にもこれに対応する折れ目を生ずるが、相変化が第一次の場合には、 π - σ 曲線には水平部分を生じ、したがって v - p 曲線には図-5 の例のように垂直部分を生じ、吸着量が不連続的に増す部分では吸着膜に第一次相変化が起こっていると考えられる。

(昭和 38 年 10 月 31 日受理)

文 献

- 1) R. Eotvos, *Wied. Ann.*, **27**, 456 (1886)
- 2) W. Ramsay, J. Shields, *J. Chem. Soc.*, **1893**, 1089.
- 3) N.K. Adam, "The Physics and Chemistry of Surfaces" (1941), Oxford University Press, London
- 4) D.B. McLeod, *Trans. Faraday Soc.*, **19**, 38 (1923)
- 5) F.B. Garner, S. Sugden, *J. Chem. Soc.*, **1929**, 1298
- 6) O.R. Quayle, *Chem. Revs.*, **53**, 439 (1953)
- 7) W.D. Harkins, V.C. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.*, **43**, 36 (1921)
- 8) J.J. Bikerman, "Surface Chemistry: Theory and Applications" (1958), Academic Press, New York
- 9) J.W. Belton, *Trans. Faraday Soc.*, **31**, 1642 (1935)
- 10) P. Rehbindler, *Z. physik. Chem.*, **121**, 103 (1926).
- 11) L. Sabinina, L. Terpugov, *Z. physik. Chem.*, **A 173**, 237 (1935)
- 12) R. Defay, J.R. Hommelen, *J. Colloid Sci.*, **13**, 553 (1958)
- 13) J.W. Gibbs, "Collected Works", Vol. I (1948) Yale University Press, New Haven
- 14) S. Glasstone, "Thermodynamics for Chemists" (1947), D. Van Nostrand Company, New York
- 15) W.D. Harkins, "The Physical Chemistry of Surface Films" (1952), Reinhold Publishing Corp., New York
- 16) A.W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces" (1960), Interscience Publishers, New York
- 17) T.W. Richards, E.K. Carver, *J. Am. Chem. Soc.*, **43**, 827 (1921)
- 18) W.D. Harkins, F.E. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **41**, 499 (1919)
- 19) S. Sugden, *J. Chem. Soc.*, **1922**, 858
- 20) S. Sugden, *J. Chem. Soc.*, **1924**, 27
- 21) L. Wilhelmy, *Ann. Physik*, **119**, 117 (1863)
- 22) W.D. Harkins, H.F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.*,

- 52**, 1751 (1930)
- 23) H.W. Fox, C.H. Chrisman, *J. Phys. Chem.*, **56**, 284 (1952)
- 24) A.W. Porter, *Phil. Mag.*, **15**, 163 (1933)
- 25) F. Bashforth, J.C. Adams, "An Attempt to Test the Theories of Capillary Action" (1883), University Press, Cambridge
- 26) J.M. Andreas, E.A. Hauser, W.B. Tucker, *J. Phys. Chem.*, **42**, 1001 (1938)
- 27) D.O. Niederhauser, F.E. Bartell, "Report of Progress—Fundamental Research on the Occurrence and Recovery of Petroleum" (1950), The Lord Baltimore Press, Baltimore
- 28) L. Rayleigh, *Proc. Roy. Soc.*, **29**, 71 (1879)
- 29) C.C. Addison, *Phil. Mag.*, **36**, 73 (1945)
- 30) C.C. Addison, T.A. Elliot, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 2789
- 31) D.H. Bangham, *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 805 (1937)
- 32) D.H. Bangham, R.I. Razouk, *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 1463 (1937)
- 33) D.H. Bangham, R.I. Razouk, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 166**, 572 (1938)
- 34) W.D. Harkins, "The Physical Chemistry of Surface Films" (1952), Reinhold Publishing Corp., New York
- 35) I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361 (1918)
- 36) I. Langmuir, *J. Chem. Soc.*, **1940**, 511
- 37) S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1723 (1940)
- 38) W.D. Harkins, G. Jura, E.H. Loeser, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 554 (1946)
- 39) A.S. Coolidge, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 708 (1927)
- 40) S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938)
- 41) P.H. Emmett, in "Catalysis" edited by P.H. Emmett, Vol. 1, p. 31 (1954), Reinhold Publishing Corp., New York
- 42) W.D. Harkins, G. Jura, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 919 (1944)
- 43) R.B. Anderson, P.H. Emmett, *J. Appl. Phys.*, **19**, 367 (1948)
- 44) P.H. Emmett, in "Advances in Colloid Sciences", Vol. 1, p. 1 (1942), Interscience Publishers Inc., New York
- 45) P.H. Emmett, T.W. De Witt, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **13**, 28 (1941)
- 46) T.N. Rhodin, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5691 (1950); *ibid.*, **72**, 4343 (1950)
- 47) T.N. Rhodin, *J. Phys. Chem.*, **57**, 143 (1953)
- 48) P.B. Elkin, C.G. Shull, L.C. Roess, *Ind. Eng. Chem.*, **37**, 327 (1945)
- 49) H.A. Smith, J.F. Fuzek, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 229 (1946)
- 50) A.B.D. Cassie, *Trans. Faraday Soc.*, **41**, 450 (1945)
- 51) D.H. Everett, *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 453 (1950)
- 52) G.D. Halsey, "Advances in Catalysis" edited by W.G. Frankenburg, V.I. Komarewsky, E.K. Rideal, Vol. 4, p. 259 (1952), Academic Press, Inc., New York
- 53) W.D. Harkins, G. Jura, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1366 (1944)
- 54) T.L. Hill, *J. Chem. Phys.*, **14**, 263 (1946)

- 55) J. Frenkel, "Kinetic Theory of Liquids" (1946), Oxford University Press, Oxford
 56) R.B. Anderson, W.K. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1727 (1948)
 57) A.G. Keenan, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3947 (1948)
 58) M.A. Cook, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2925 (1948)
 59) W.V. Loebeinstein, V.R. Deitz, *J. Chem. Phys.*, **15**, 687 (1947)
 60) W.E. Barr, V.J. Anhorn, "Scientific and Industrial Glass Blowing and Laboratory Techniques", p. 267 (1949), Instrument Publishing Co., Pittsburgh, Pa.

部 会 欄

JIS 界 面 活 性 剤 用 語 (案)

JIS K 3211-1963

この規格は当協会界面活性剤部会で作成した原案を JIS 専門委員会で昭和 37 年 11 月以降数回審議を続け決定したもので、各語にその読み方および意味を付して、不日公布される予定である。ここでは、その用語と対応英語を抜すいして紹介する。

(界面活性剤部会)

この中には文部省制定の化学用語と異なるものがある。

用 語	対応英語	可 溶 化	solubilization
アスファルトはく離防止剤	asphalt antistripping agent	可 溶 化 剤	solubilizing agent
油 焼 け	discoloring by oiling	カリ石けん	potash soap
アルカリ度	alkalinity	カルボキシメチルセルロース (CMC)	carboxymethylcellulose
アルコール不溶性分	alcohol insoluble matter	還元アルコール	higher alcohol prepared by reduction
あ わ	bubble, foam	乾 性 油	drying oil
あわコンクリート	aerated concrete	緩 染 剤	retarding agent
色 止 め	color fixing	機械練石けん	milled soap
陰イオン界面活性剤, アニオン界面活性剤	anionic surface active agent	絹 鳴 り 剤	silk scrooping agent
浮き石けん	floating soap	気 ほ う	bubble
衛生加工剤	sanitary finishing agent	起ほう安定剤	foam stabilizer
液状石けん	liquid soap	起 ほ う 剤	foaming agent
液状洗剤	liquid detergent	起ほう力増進剤	lather booster
HLB	hydrophilic-lipophilic balance	起 毛 助 剤	raising agent
エマルション	emulsion	吸 着	adsorption
塩 析	salting out	吸着膜, 吸着層	adsorption film, adsorption layer
押 出 機	plodder	給油剤, オイリング剤	oiling agent
織物仕上剤	textile finishing agent	凝固浴添加剤	coagulating bath additive
カーディング油	carding oil	凝 集 剤	flocculant
カードソーブ	curd soap	極圧添加剤	extreme pressure agent
解 こ う	deflocculation	キ レ ー ト 剤	chelating agent
海水用石けん	marine soap	均 染 剤	leveldyeing agent
界 面 活 性	surface activity	金属活性低下剤	metal deactivator
界 面 活 性 剤	surface active agent, surfactant	金 属 石 け ん	metallic soap, metal soap
界 面 現 象	surface phenomenon, interfacial phenomenon	金 属 封 鎖 剤	sequestering agent
界面自由エネルギー	surface free energy	金属腐食性	corrosion behavior
界 面 張 力	interfacial tension	空気連行剤, AE 剤	air-entraining agent
界面電気現象	electrocapillarity	クーリングプレス	cooling press
界面動電位	electrokinetic potential	クラッチャー	crutcher
過 脂 肪 剤	superfatting agent	クラフト点	Krafft point
型 打 機	stamping machine	ク レ ン ザ ー	cleanser
家庭用洗剤	household detergent		