総 説

活量の実測による界面活性剤 水溶液諸性質の研究*

佐々木 恒 孝

東京都立大学理学部化学教室 (東京都世田谷区深沢 2-1-1)**

Studies of the Properties of Aqueous Surfactant Solution by the Direct Measurement of Activity

Tsunetaka SASAKI

Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University (2-1-1, Fukazawa, Setagaya, Tokyo)***

序 論

界面活性剤の種々の作用の基礎となる特性は理論および応用の見地から重要であるにもかかわらず、未解決の問題が多い。たとえば (1) 界面活性剤水溶液の表面張力はしばしば数時間におよぶ変化を示すことが知られ、時間無限大における値を平衡値とする外そう式が示されているが^{1)~4)}、一方時間的な変化は不純物のためとする説もある^{5)~7)}。(2) 通常の臨界ミセル濃度 (cmc) 以下に premicelle があり、dimer が生成するともいわれており、cmc 以上に第 2, 第 3 の cmc などがあるとの報告もある^{8)~11)}。しかしそのような会合体が cmc 以下ではないという説もある^{12), 13)}。(3) cmc 以上で界面活性剤の活量¹⁴⁾、ミセル間濃度^{15)~17)} および表面張力¹⁴⁾が一定になるということがしばしば述べられているが、これと反対に表面張力^{5), 6)}やミセル間界面活性剤濃度^{18), 19)}は減少し平均活量^{6), 20)}は増大するという報告もある。(4) ミセル生成の機構については質量作用の法則^{6), 21), 22)}および相分離説^{14), 23)~25)}が対立しているが、両者を包含する説もある¹⁴⁾。(5) イオン性界面活性剤ミセルの対イオン結合度は硫酸ドデシルナトリウム (NaDS) などでは測定法のちがいにより著しくばらついていて信頼できる値が得られていない^{26)~28)}。(6) 大きな有機イオンの水溶液中での活量係数の計算式が提出されているが²⁹⁾実測値が大幅にこれから外れることが確かめられている¹¹⁾、そもそも界面活性剤の活量係数の濃度依存性の実測値の報

告は著者の知る限りでは皆無に近い¹¹⁾。(7) ギブス吸着等温式については 古来多くの実験的確認が行われている^{30)~34)}。しかし式中に含まれる吸着量、表面張力、および成分の活量のすべての実測によるギブス式の実証は試みられていない。

本論説では最もひろく研究されている界面活性剤の一つである NaDS をとりあげ、活量、吸着量、表面張力の実測を基礎として上に示した多くの問題点を検討し得られた結論や知見などについて述べる。

本稿は総説欄に掲載されているが内容的には著者自身の研究を中心とした論説であって、多くの人々の研究についての展望ではない点をはじめにおことわりしておく。

1 界面活性剤水溶液表面張力の 時間変化と平衡表面張力

市販の NaDS を水に溶かしたものの表面張力を測定すると二つの特長がみられる。一つは表面張力~濃度曲線に極小が現れること、もう一つは数分から数時間にわたる時間変化 (減少) がみられることである。この二つは共にその中に含まれる界面活性な不純物と関係があるが、濃度曲線にあらわれる極小は不純物除去によって完全に消失することが確認されている⁵⁾。しかし時間変化の方は精製により相当減少するが消失はしない。図-1 はその一例であり⁶⁵⁾、少なくとも表面張力-濃度曲線に極小の現れない純品についての結果である。時間変化は、Na・DS の適当な濃度で最大となり cmc をわずかに越えた所で消失する。このような時間変化が不純物除去で減少する点を重視する人達は、時間変化の原因を不純物に帰し^{5)~7)}多少とも変化が残る点を考慮する人達は、この変化を、界面活性剤本来の性質であると考えてい

* 主として日化第 27 回コロイドおよび界面化学討論会特別講演による。

** 現住所 東海大学理学部化学教室 (平塚市北金目 1117)

*** Present address, Faculty of Science, Tokai University (1117, Kitakaname, Hiratsuka)

図-1 NaDS 水溶液表面張力の時間変化

て、時間無限大の外そう値を平衡表面張力として求める次の諸式を提出している。

$$(\sigma_0 - \sigma)/(\sigma_0 - \sigma_\infty) = 1/(b/\sqrt{t} + 1) \quad (1)^{2)}$$

$$(\sigma - \sigma_\infty)/(\sigma_0 - \sigma_\infty) = e^{-at} \quad (2)^{3)}$$

$$\sigma = \sigma_\infty + a/t + b/t^2 \quad (3)^{3)}$$

これらの式で σ_0 , σ , σ_∞ はそれぞれ時間 $t=0$, t , ∞ における表面張力値, a , b は定数である^{2), 3), 33)}。

Mysels は最近拡散の理論から計算して 99% 純度の

図-2 NaDS-DOH 混合水溶液からの NaDS の吸着

図-3 NaDS-DOH 混合水溶液からの DOH の吸着

NaDS は 15 sec で平衡表面張力の 0.08 dyne/cm までに接近することを示した⁷⁾。しかし、これは計算が主であって、表面張力がその値で一定に保たれたわけではない。これに対しデカノール (DOH) および NaDS の混合水溶液で、どちらか一方を ^3H で標識したものの水溶液放射能の測定から標識成分の吸着量をしらべてみると図-2、図-3 に示すように³⁶⁾ 主成分 NaDS の吸着量は時間と共に増加しているが、不純物成分と見られる DOH は初期の急増の後むしろ減少していく。このことは表面張力の時間的減少が DOH などの不純成分の吸着量の増大によるとする Mysels の説⁷⁾ を明らかに否定する実験的証拠である。更に図-1 の表面張力時間変化が cmc まで単調に増加しないこともこの変化が不純物にもとづくものでないことを示す。また後述のように $\sigma_\infty \sim c$ (濃度) 曲線の方が $\sigma_0 \sim c$ 曲線より実測に一致した吸着量 Γ を与えることも純界面活性剤水溶液が示す時間変化が活性剤固有のものであり σ_∞ が平衡表面張力値であることを示す。

以上は要するに“最後の決定は仮定や前提を含まない、ことごとくが実測に基づく確認によらなければならない”ことを示すものである。Mysels の主張が正しいとしても、その表面張力値を用いて計算したギブス式の吸着量が実測値と一致しないようでは承認できないし、それには一方に正確な吸着量および活量の実測値を必要とする。このどちらが欠けても何の結論も確認もえられないであろうし、今までそのような状態での議論がなされていたのである。

図-4 に示す NaDS 水溶液表面張力～濃度曲線は、このような理由から著者らがウィルヘルミー法を用いて $t=\infty$ に外そうして得られた表面張力を平衡値として示したものである³⁷⁾。図-4 に見られるように cmc で折点が見れるがそれは Mysels の示すゆるやかな屈曲⁹⁾ より遙かに鋭いものである。そして cmc 以上では 20 mmol/

図-4 NaDS 水溶液の表面張力

l あたりまで表面張力は一定であるがそれ以上では Mysels の結果と一致して徐々に 100 mmol/l 近くまで低下している。このことは cmc 以上で界面活性剤水溶液表面張力がしばしば一定であるという記載があること^{(14), (17)}と関連して後章で問題として取り上げる。

2 NaDS 水溶液の活量の直接測定

界面活性剤の活量に関係した測定については、浸透圧や⁽³⁸⁾透析や⁽²⁰⁾、蒸気圧の測定⁽³⁹⁾などが挙げられるがこれらは cmc の測定などに主として利用されており、活量または活量係数の測定はほとんどない^{(11), (40)}。イオン性界面活性剤の活量の直接測定には、界面活性剤イオンを含む電池の起電力の測定による方法が最も有望であると考えられるが、これも単なる起電力の測定のみに行っている。著者は、この点に着目して起電力測定から活量を求めることを試みた。

イオン性界面活性剤を含む電極または電池としては、Hg/HgDS のような Hg 電極や⁽⁴¹⁾、ニトロベンゼン中に可溶性の有機 DS 化合物を溶解した油相⁽⁴²⁾や陰イオンまたは陽イオン交換膜を隔離膜として用いた^{(28), (43)}

図-5 NaDS イオン濃度電池

や

calomel|DS⁻(a)|ion exchange membrane|DS⁻(a')|calomel のような濃度電池が用いられている (a, a' は活量)。しかし、Hg 電極や油相電池は、Hg⁺ の対イオンとしての影響や、油の可溶化のため cmc 以上での界面活性剤の活量の測定には適当でない。これに対して陰イオン交換膜中の陰イオンを DS⁻ イオンでおきかえたイオン交換膜濃度電池は有効に作動する。本研究では次に示す電池を図-5 のように組み立てて用いた⁽³⁷⁾。

Calomel electrode (sat)	KCl (sat)	NH ₄ NO ₃ (1 M)	NaDS (a _D)
	NaDS (a _{D,10})	NH ₄ NO ₃ (1 M)	KCl (sat) Calomel electrode (sat)

活量測定の詳細の記述は省略するが⁽³⁷⁾、この電池の起電力 E_D を測定すると

$$E_D = (RT/0.4343 F) \log(a_D/a_{D,10}) \quad (4)$$

から DS⁻ イオンの活量 a_D が計算される。ここに、 $a_{D,10}$ は 10 mmol/l NaDS 標準溶液の活量であって活量 a_D の NaDS 溶液の濃度 $c \rightarrow 0$ でその活量係数 $f_D = 1$ という条件から求められる⁽⁴⁴⁾。Na イオンの活量測定は陽イオン交換膜も利用できるが、ここでは市販の μ Na メーターを利用した。ただし通常の μ Na メーターは Na⁺ イオン濃度の測定を行っているのであって a_{Na} の測定には a_D の場合と同様な $c \rightarrow 0$ の $f_{Na} = 1$ の条件を用いて補正を行わなければならない⁽³⁷⁾。測定に用いた電池は次に示すようである。

μ Na electrode	NaDS (a _{Na})	NH ₄ NO ₃ (1 N)	KCl (sat)	Calomel electrode (sat)
--------------------	-------------------------	---------------------------------------	-----------	-------------------------

a_D , a_{Na} の測定結果およびこれから計算した平均活量 $a_{\pm} = (a_D \cdot a_{Na})^{1/2}$ および平均活量係数 $f_{\pm} = a_{\pm}/c$ を図-6, 7 に示した。

図-6 を見ると、 a_{Na} , a_D いずれも濃度 c と共に cmc まで増大し、cmc で折点を示し、それ以上で a_{Na} は更に増大するが a_D は減少する。これは cmc 以上での DS⁻ イオンのミセル化と、ミセルに一部結合する Na⁺

図-6 Na⁺ および DS⁻ イオンの活量

図-7 NaDS の平均活量および平均活量係数

イオンの挙動を反映するものである。図-7 においては、 $a_{\pm}$ は cmc 以下で NaDS の濃度と共に増大し $f_{\pm}$ は減少を示すが、cmc 以上では $f_{\pm}$ は急に減少する一方、 $a_{\pm}$ はわずかに増大する。cmc 以上ではしばしば $a_{\pm}$ はミセル生成とともに一定になるといわれるが¹⁴⁾、実測の結果は NaDS などでは一定ではない。このゆるやかな増大は後述のように cmc 以上での水溶液表面張力のゆるやかな減少を説明するものである。活量係数については図-7 からして $1 \times 10^{-3} \text{ mol/l} < c < \text{cmc}$ で

$$\log f_{\pm} = -(0.033 \log c + 0.240) \quad (c; \text{mol/l}) \quad (5)$$

$$\text{cmc} < c < 80 \times 10^{-3} \text{ mol/l} \quad \text{で}$$

$$\log f_{\pm} = -(0.930 \log c + 2.125) \quad (c; \text{mol/l}) \quad (6)$$

が成立する。

ここで意外なことは cmc での $f_{\pm}$ の実測値として 0.68 という小さな値が得られたことで、これは Debye-Hückel の理論でイオンの直径 $A_{\pm}$ を考慮した式⁴⁵⁾

$$-\log f_{\pm} = 0.506 \sqrt{c} / (1 + 0.328 A_{\pm} \sqrt{c}) \quad (7)$$

で $A_{\pm} = 7 \text{ \AA}$ として得られる値 $f_{\pm} = 0.92$ より遥かに小さい^{34), 51)}。このような理論値と実測値の大きな相違については目下の所適切な説明はないが、枠に張った界面活性剤水溶液薄膜の表面積を変化させる際の表面張力の変化(ギブス弾性⁴⁶⁾)を巧みに利用した活量係数の実測¹¹⁾によると、セチルトリメチルアンモニウムブロミドは cmc 近くの水溶液でやはり $f_{\pm} = 0.7$ という式(7)よりの計算より遥かに小さな $f_{\pm}$ 値を得ているので、このような小さな $f_{\pm}$ 値は少なくとも、イオン性界面活性剤ではその妥当性が考えられる。cmc 以下での $f_{\pm}$ の異常に小さいことについては界面活性剤イオンの低会合物またはいわゆるプレミセル生成が考えられ、これについては Mukerjee^{10), 47)} その他の記載があるが、脂肪酸塩では分子中の炭素数 4 以上のものがすでに会合を示すともいわれている⁴⁸⁾。これらについてはいろいろ議論のあることであろうが⁴⁹⁾、少なくとも活量係数の計算に用いる実験式は界面活性剤イオンのような対称性を著しく欠いたイオンについては単なるイオンふんい気の補正のみによる活量係数の理論式⁴⁵⁾に問題があることが注意される。

3 ギブス吸着等温式の実測値のみによる確認

ギブス吸着等温式は一般の形は

$$-d\sigma = RT \sum_i \Gamma_i d \ln a_i \quad (8)$$

のように書かれる。ここで σ は溶液の表面張力、 Γ_i 、 a_i は i 成分の吸着量および活量である。1-1 電解質では式(8)は

$$\Gamma = -\frac{d\sigma}{2RTd \ln a_{\pm}} = -\frac{d\sigma}{2RTd \ln f_{\pm}c} \quad (9)$$

となる。ところで従来、(9) の実験的確認がいろいろ行われてきたが^{30)~34)}、それらはいずれも Γ 、 σ の直接測定はしているが $a_{\pm}$ に関しては $f_{\pm}$ を Debye-Hückel 式⁴⁵⁾で計算するか $f_{\pm} = 1$ と仮定している⁵⁰⁾。しかし本研究のように $a_{\pm}$ まで直接測定すると σ 、 Γ 、 $a_{\pm}$ すべての実測からギブス式の確認ができる。ここで σ は図-4 に示したが Γ の測定はトリチウム標識 NaDS を用いて精度の高い実測を行った⁵¹⁾。これらの値による式(8)の確認は次のように行われる。即ち式(8)より

$$\Gamma = -\frac{0.4343 d\sigma/d \log c}{RT(d \log a_{Na}/d \log c + d \log a_D/d \log c)} \quad (10)$$

$$= -\frac{0.4343 d\sigma/d \log c}{2RTd \log a_{\pm}/d \log c} \quad (10a)$$

式(10)、(10a)によれば $d \log a_{Na}/d \log c$ 、 $d \log a_D/d \log c$ 、または、 $d \log a_{\pm}/d \log c$ と $d\sigma/d \log c$ を図-4、6, 7 の曲線への切線から求めると Γ が計算できる。図-8 はこのようにして求められた $\Gamma \sim c$ のプロット(○印)である。また図-8 で実線はラジオトレーサー法による Γ の実測値である。この図を見ると、ごく低濃度をのぞいて実測値と計算値の一致は良好である。

図-8 NaDS 水溶液表面吸着量

このようにしてギブス式の最も直接的な確認ができたわけであるが、これに関連して二、三付記することがある。その一つは前章でのべた界面活性剤水溶液表面張力の時間変化についてである。Mysels 一派の主張するように⁷⁾、もしも変化自身が NaDS より界面活性な不純物(DOH)によるもので NaDS 自身は σ に時間変化がないものとするれば式(1)、(2)、(3)で $t=0$ での σ 値(σ_0)が真の平衡値ということになるが、 $\sigma_0 \sim c$ 関係から計算した Γ 値は図-8 に点線で示すように実測値と合わない。このことは充分純粋な界面活性剤は NaDS 程度の

低分子量のものでも水溶液表面張力に時間変化を示し、十分に時間が経過した後の定常な表面張力値が平衡値であることの実験的証拠と考えられる。不純物の存在はこの時間変化を更に増大することはいうまでもない。更に付記することは式(4)で a_D が計算できるためには図-5で用いる半透膜が完全に DS^- イオンのみについて透過性を示すことが要求される。もしも Na^+ イオンも多少透過性を示す場合には、式(4)の右辺に $\lambda < 1$ なる係数が入ることになり、結果的には式(10)、(10a)の右辺にも λ の因子が入ってくるため Γ の計算値は図-8に示すより減少し、 Γ の実測値と一致しなくなる。このことから $\lambda=1$ 即ち、イオン交換膜が完全に DS^- イオンのみに透過性を示すことが確かめられる。 Na^+ イオンのような小イオンとちがい DS^- イオンのような大きなイオンの透過性を調べるには他に確認の手段がないので、その意味でもこの確認は重要である。

4 cmc 以上での NaDS 水溶液表面張力

図-1 に示すように NaDS 水溶液の表面張力は cmc 以上 20 mmol/l まで一定で、それ以上で濃度とともに徐々に減少する。この減少は Mysels ら⁶⁾も指摘しているが一方ミセル生成を相分離として考えると表面張力は一定であるともいわれている¹⁴⁾し、また text book にもそのような図が示されている⁵²⁾。それで cmc 以上での表面張力低下が果たして理論的にも期待できるかが問題となる。

Mysels はこの表面張力低下を計算するために質量作用の法則や活量係数が cmc 以上で一定なことなどを仮定し、コンピューターを用いた複雑な計算を行ったが⁶⁾、本測定の結果によるとこのような仮定や前提を一切必要としないで表面張力の変化が計算できる。即ち式(9)を cmc 以上で積分すると、 Γ は cmc 以上で 20 mmol/l あたりまで濃度に無関係に一定なことが確かめられているので³⁶⁾、cmc 以上での表面張力は

$$\sigma = \sigma_s - \frac{2RT}{0.4343} \cdot \Gamma_s (\log a_{\pm} - a_{\pm s}) \quad (11)$$

図-9 cmc 以上の NaDS 水溶液表面張力

で表される。ここで σ_s , Γ_s , $a_{\pm s}$ は $c=8 \times 10^{-3}$ mol/l での σ , Γ , $a_{\pm}$ 値である。図-7 に示す cmc 以上での $a_{\pm} \sim c$ の関係を用いて式(11)から cmc 以上での表面張力の計算を行った結果を図-9 に示した。図-9 で○印は計算値、実線は測定値である。両者の一致は良好であり cmc 以上での $a_{\pm}$ のわずかながらの上昇が表面張力の減少に対応することが確かめられる。

5 ミセル生成の機構および対イオン結合度

すでに述べたように、ミセル生成の機構については質量作用説、相分離説が挙げられ^{6), 14), 21)~25)}、両者を包含する説¹⁴⁾、相分離を不合理とする説^{20), 53)}もあり統一した見解はえられていない。ミセルに結合する対イオンの割合(対イオン結合度)についても同様で表-1 に示すように種々の測定法による測定値は $r=0.46 \sim 0.86$ にわたりばらついた値が NaDS について報告されている。これらのちがいはいずれも測定法のちがいと、計算に必要な仮定または近似によるものであって、このようなミセル生成の機構も対イオン結合度も cmc 以上での Na^+ , DS^- イオンの活量の測定によってきわめて直接的な解答が与えられる。

表-1 NaDS ミセルの対イオン結合度

対イオン結合度 (r)	測定法	文献
0.86	EMF(a_{Na})	26
0.85	Light scattering	54
0.84	EMF(a_{Na})	15, 41
0.82	Mass action law	22
0.82	Equil. dialysis	55
0.80	Osmotic coef.	56
0.78	EMF(a_{Na})	57
0.75	Mass action law	6, 58
0.74	Osmotic coef.	56
0.73	EMF(a_{Na} , a_D)	本測定
0.72	Electrophoresis	59
0.63	EMF(E_{Na} , E_D)	28
0.50	Zeta-potential	27
0.46	Mass action law	60

* 詳細は E.W. Anacker, "Cationic Surfactants". p. 272 (1970), edited by E. Jungermann, Marcel Dekker Inc. New York. を参照されたい。

ミセル生成の機構を質量作用の法則に従って説明すると^{21), 22)},

のように表される。この式は p 個の DS^- イオンと q 個の Na^+ イオンから $-(p-q)$ の荷電のミセルが生成することを示す。平衡の条件は従って

$$a_M / (a_D^p \cdot a_{Na}^q) = \text{const} \quad (12)$$

となる。ただし a_M はミセルの活量である。

これに対してミセル生成を相分離説の立場から考えると^{23)~25)},

となり、平衡条件は、

$$\text{荷電相分離の場合} \quad a_{Na}^q a_D^p = \text{const} \quad p \neq q \quad (13)$$

$$\text{中性相分離の場合} \quad a_{Na} a_D = \text{const} \quad p = q \quad (14)$$

のように表される。

式 (12), (13), (14) をまとめて書くと次のように表される。

$$\left. \begin{aligned} \log a_D + r \log a_{Na} &\approx \text{const.} & (\text{質量作用説}) \\ \log a_D + r \log a_{Na} &= \text{const.} & \\ r &\neq 1 & (\text{荷電相分離説}) \\ r &= 1 & (\text{中性相分離説}) \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

ただし $r = q/p$ は対イオン結合度

従って $\log a_D \sim \log a_{Na}$ のプロットをすれば、ミセル生成の機構も、対イオン結合度も一挙に決定できるわけである。図-10 はそのプロットである。図に明かなように a_{Na} と a_D は直線関係を示し、

$$\log a_D + r \log a_{Na} = \text{const.} \quad (16)$$

$$r = 0.73, \text{const} = -3.94$$

が得られる。従って NaDS のミセル生成の機構は式 (15) と比較して荷電相分離説が最も妥当であり、対イオン固定度 $r = 0.73$ が cmc 以上 $8 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ あたりまで成立することが確かめられる。この対イオン結合度も表-1 に記載してあるが、表中の他の値に比べて特別な仮定や近似を含まない点信頼度の高いものである。また式 (16) より明かなように cmc 以上で一定になるのは $a_D^p a_{Na}^q$ であって $p \neq q$ であるから $a_{\pm} = (a_D \cdot a_{Na})^{1/2}$ が図-7 に示すように cmc 以上で一定とならないのはむしろ当然のことである。従って、Mysels らのいう“相分離説では $a_{\pm}$ が一定なはずである”という表現²⁰⁾ も妥当でない。 $a_{\pm}$ が一定でないことは式 (15) から明かなようにミセル生成が中性相分離説で説明できないことを示すのみである。ただし式 (16) の示す荷電相分離説に関して残された問題点は荷電をもった（電気的に中性でない）相が分離することが可能であるかということ、もちろん巨視的には考えられないことである。おそらくはミセルのようなマイクロ相分離の場合に限ってそのような可能性が考えられるのではないかと思

図-10 $\log a_D \sim \log a_{Na}$ プロット

われる。pseudophase separation などという用語も用いられる^{14), 25)}。これらは更に検討されるべき問題であるが、現象的には少なくとも式 (16) の成立は事実であり、ミセル生成もこのことに基づいて議論されるべきである。

更に式 (16) に関連して注意すべきことがある。それはイオン性界面活性剤の cmc は対イオンを共通にもつ無機塩の添加とともに減少し

$$\log c_M = -k \log(c_M + c_S) - m \quad (17)$$

なる関係が成立することが知られている^{21), 22), 61)}。ここに c_M は cmc を意味し c_S は添加塩に基づく対イオン濃度を表し、 k, m は定数である。もしも式 (17) で c_M を a_D に、 $c_M + c_S$ を a_{Na} に k を r におきかえると式 (16) が得られる。このことは式 (17) が単に cmc における界面活性剤イオン c_M と対イオン濃度 $c_M + c_S$ の関係をあらわすのみならず、cmc 以上でのミセル間の両イオン濃度（正確には活量）の関係をあらわし、 k が対イオン結合度を示すことを意味する。事実、式 (17) の m 値は NaDS については $3.89^{21)}, 3.508^{61)}$ で、式 (16) の $-\text{const} = 3.94$ に近く、 k 値は $0.88^{21)}, 0.679^{61)}$ で、式 (16) の $r = 0.73$ はその中間にある。

通常の cmc 以上に第 2, 第 3 の cmc の存在がしばしば指摘されているが^{11), 49)} NaDS のミセル間イオンの活量に関する限り少なくとも $80 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ までの所ではそのような現象は認められない。

6 ミセル間イオン濃度

cmc 以上のイオン性界面活性剤のミセル間濃度については、界面活性剤イオンが全濃度の増加とともに減少することが理論的には予言されているが^{2), 18), 19)}、実測値についての報告は見当たらない。実際の計算においてはミセル間イオン濃度はむしろ一定として計算されている^{15) ~ 17)}。一方、本測定が得られた知見としては、cmc 以上のイオン性界面活性剤水溶液は全体として電気的に中性であり、ミセルについてはカチオンがアニオンの 73% しかないことから考えるとミセル間では Na^+ が DS^- イオンより過剰にあることが考えられるが、更に図-6 に示すように cmc 以上で NaDS 全濃度の増大とともに a_{Na} は増し、 a_D が減少することからして、おそらく対イオン濃度 c_{Na} も cmc 以上で増し、界面活性剤イオン濃度 c_D は減少することが期待される。ところで、この c_{Na}, c_D は次のようにして計算することができる。

定義により

$$a_{Na} = f_{Na} c_{Na}, \quad a_D = f_D c_D \quad (18)$$

ただし f_{Na}, f_D は Na^+, DS^- の活量係数で

$$f_{\pm}^2 = f_{Na} f_D$$

また

$$a_{\pm} = f_{\pm} c_{\pm} \quad (19)$$

ここで

$$c_{\pm} = c_{Na} \cdot c_D \quad (20)$$

更に,

$$c_{Na} = (c - c_D)(1 - r) + c_D \quad (21)$$

が成立する。

さて、この式 (19), (20), (21) から c_{Na} , c_D を求めるのであるが、これらの式には更に $c_{\pm}$, $f_{\pm}$ の 2 つの未知数があるから更にもう一つの関係式が必要である。それで唯一つだけ仮定をおく、それは cmc 以下で実験的に確認された式 (5) が、 c をミセル間濃度とすれば cmc 以上でも成立すると考えるのである。即ち、cmc 以下の $c = c_{Na} = c_D$ を cmc 以上で $c^2 = c_{Na} \cdot c_D = c_{\pm}^2$ と考え、式 (5) で c を $c_{\pm}$ で置きかえると、

$$\log f_{\pm} = -(0.033 \log c_{\pm} + 0.240) \quad (22)$$

がえられる。それで、式 (19)~(22) と $r=0.73$ とから

$$c_D = -0.185 + 0.685 \times [0.0729 c^2 + 2.92 \times 10^{0.496 + 2.068 \log a_{\pm}}]^{1/2} \quad (23)$$

として c_D を cmc 以上の c と $a_{\pm}$ から求めることができる。 c_D が求められると、式 (21) から c_{Na} を算出することができる。図-11 に c_D , c_{Na} および式 (20) から求めた $c_{\pm}$ を示した。

図-11 ミセル間 Na^+ イオン, DS^- イオン濃度, $c_{\pm}$ および $c_{gel\ filtr.}$

図-11 で明かなように界面活性剤濃度の増大とともに c_{Na} は増加し、 c_D は減少することがはっきり認められる。これに対し $c_{\pm}$ はわずかに増大するがほとんど一定である。

ここで注意されるのは、前にも述べたようにミセル濃度はしばしば表現されるような $c - c_M$ ^{(15), (16)} ではなくて $c - c_D$ であり、NaDS などでは図-11 にみられるように $c_D < c_M$ でしかも c_D は c とともに減少することである。従来は、 c_D の測定の方法がないためやむなく $c - c_M$ を以てミセル中の界面活性イオン濃度としたのがある

うが、それは正しくない。 $c - c_D$ を計算に用いた論文もあるが⁽⁵⁷⁾、取り扱いが完全でない。またミセル間の界面活性剤濃度についても界面活性イオン濃度 c_D は対イオン濃度 c_{Na} と等しくないから、どちらを用いたらよいかが問題として残される。これがまたやっかいな問題である。

図-11 に示した $c_{\pm}$ は、ある意味ではこのようなミセル間濃度とも考えられるが、これは c_{Na} と c_D の相乗平均であり、同様にして相加平均を考えることもでき、またミセルが中性になるように適当に Na^+ イオンを補って考えるならばミセル間濃度は c_D ということになるが、これらはいずれも単なる便宜的な考えにすぎない。ミセル間濃度は正確には電気的中性でない c_{Na} と c_D とであるが、cmc 以上の界面活性剤水溶液中で、便宜的手段でなしに実際にミセルとして行動する電気的中性部分と、電気的中性なミセル間界面活性剤イオン部分を実験的に識別するには、何らかの方法でミセルの部分を、ミセル間溶液部分に対して移動させ、移動する部分の濃度の測定をする必要がある。この目的にはゲルろ過法が有効に利用される。測定の詳細は省略するが⁽⁶²⁾、この方法では大粒子(ミセル)が電気的中性の条件でろ過層を先行し、ミセル間イオンがおくれて進むから、この先行する部分の濃度の測定から電気的中性として進むミセル濃度、従ってそれからミセル間イオン濃度が求められる。このようにして測定した結果は図-11 に□印で示すように $(c_{Na} \cdot c_D)^{1/2}$ よりも $(c_{Na} + c_D)/2$ に近い値である。

7 cmc 以上での浸透圧係数

Brady らによると浸透圧係数 g と濃度 c との積 gc を c に対してプロットすると cmc で折れた 2 本の直線が得られ、その傾斜、 $d(gc)/dc = \beta$ は各界面活性剤に固有なものであることが報告されている⁽⁶³⁾。Gibbs-Duhem 関係式を用いるとこの量 β は次のように表される。

$$\beta = \frac{d(gc)}{dc} = \frac{d \ln a_{\pm}}{d \ln c} = 1 + \frac{d \log f_{\pm}}{d \log c} \quad (24)$$

式 (6) と式 (24) からして cmc 以上で NaDS に対し、 $\beta=0.07$ がえられる。NaDS についての β は他に比較のデータがないが、ドデシルスルホン酸の $\beta=0.06$ が分子構造的にも数値的にも近いものとして比較される⁽⁶⁴⁾。

む す び

以上 NaDS 水溶液の種々の性質で、従来測定されていないもの、または種々の仮定の下での近似値のみしか知られていないものでも界面活性剤構成イオンの活量の直接測定によるとほとんどどの仮定も近似も必要とせず信頼度の高い値が得られ明らかな結論がえられる。活量の測定一つがこのように多くの問題を解決できること

は、理論的には当然であろうが、著者自身にはむしろ意外であった。それにつけても活量の測定（計算ではない）が熱力学的にきわめて重要であるにもかかわらず、界面活性剤について従来ほとんどなされていないのは残念なことであり、この方面からの問題の ATTACK が切望される。

(昭和 50 年 2 月 7 日受理)

文 献

- 1) S. Ross, *J. Phys. Chem.*, **49**, 377 (1945)
- 2) H. Lange, *Proc. 3rd Int. Congr. Surface Active Substances*, **1**, 279 (1960)
- 3) M. Nakamura, T. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 3667 (1970)
- 4) A.W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces" p. 31 (1967), Interscience Publishers, New York.
- 5) A.P. Brady, *J. Phys. Chem.*, **53**, 56 (1949)
- 6) H. Elworthy, K.J. Mysels, *J. Colloid Interfac. Sci.*, **21**, 331 (1966)
- 7) K.J. Mysels, *J. Colloid Interfac. Sci.*, **43**, 577 (1973)
- 8) P. Ekwall, *Proc. 4th Int. Congr. Surface Active Substances*, **2 B**, 651 (1964)
- 9) D. Eagland, F. Franks, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 2468 (1965)
- 10) P. Mukerjee, *J. Phys. Chem.*, **69**, 2821 (1965)
- 11) A.I. Rusanov, V.V. Krotov, *Proc. 6th Int. Congr. Surface Active Substances*, **2, Part 2**, 795 (1973); P. Ekwall, H. Eikrem, P. Stenius, *Acta Chemica Scand.*, **21** 1639 (1967)
- 12) F. van Voorst Vader, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 110 (1961)
- 13) G.D. Parfit, A.L. Smith, *J. Phys. Chem.*, **66**, 942 (1962)
- 14) K. Shinoda, E. Hutchinson, *J. Phys. Chem.*, **66**, 577 (1962); F.M. Fowkes, *ibid.*, **66**, 1843 (1962)
- 15) C. Botré, V.L. Crescenzi, A. Mele, *J. Phys. Chem.*, **63**, 650 (1959)
- 16) K.J. Mysels, *J. Colloid Sci.*, **10**, 507 (1955)
- 17) A.W. Adamson, *loc. cit.*, p. 75.
- 18) P.H. Elworthy, A.T. Florence, C.B. Macfarlane, "Solubilization by surface-active agents" p. 49, 50 (1968), Chapman and Hall Ltd., London.
- 19) R.C. Murray, *General Discussion of Faraday Soc.*, January, 206 (1935)
- 20) K.J. Mysels, P. Mukerjee, Abu-Hamdiyyah, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1943 (1963)
- 21) E. Matijević, B.A. Pethica, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 587 (1958)
- 22) J.N. Phillips, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 561 (1955)
- 23) G. Stainsby, A.E. Alexander, *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 527 (1950)
- 24) K. Shinoda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **26**, 101 (1953)
- 25) K. Shinoda, *Proc. 4th Int. Congr. Surface Active Substances*, **2**, 527 (1964)
- 26) M.E. Feinstein, H.L. Rosano, *J. Colloid Interfac. Sci.*, **24**, 73 (1967)
- 27) D. Stigter, *J. Colloid Interfac. Sci.*, **23**, 379 (1967)
- 28) K. Shirahama, *Kolloid-Z. Z. Polymere*, **250**, 620 (1972)
- 29) J. Kielland, *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 1675 (1937)
- 30) F.G. Donnan, J.T. Barker, *Proc. Roy. Soc.*, (London) **A 55**, 557 (1911)
- 31) J.W. McBain, R.C. Swain, *Proc. Roy. Soc.*, **A 154**, 608 (1936)
- 32) G. Aniansson, *J. Phys. Colloid Chem.*, **55**, 1286 (1951)
- 33) G. Nilsson, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1135 (1957)
- 34) M. Muramatsu, K. Tajima, M. Iwahashi, K. Nukina, *J. Colloid Interfac. Sci.*, **43**, 499 (1973)
- 35) A. Boutaric, P. Berthier, *J. Chim. Phys.*, **36**, 1 (1939)
- 36) K. Tajima, M. Muramatsu, T. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 2471 (1969)
- 37) T. Sasaki, H. Hattori, J. Sasaki, K. Nukina, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 5 月号掲載予定
- 38) L. Hess, L.A. Surany, *Z. Physik. Chem.*, (Leipzig) **A 184**, 32 (1939)
- 39) H. Huff, J.W. McBain, A.P. Brady, *J. Phys. Colloid Chem.*, **55**, 311 (1951); A. Kitahara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **31**, 288 (1958)
- 40) P. Ekwall, H. Eikren, P. Stenius, *Acta Chem. Scand.*, **21**, 1639 (1967)
- 41) C. Botré, V. Crescenzi, A.M. Liquori, *Proc. 3rd Int. Congr. Surface Active Substances*, **A II 3**, Nr 49, 302 (1960)
- 42) C. Gavach, *Proc. 5th Int. Congr. Surface Active Substances*, **2**, 859 (1968)
- 43) C. Botré, D.G. Hall, R.V. Scowen, *Kolloid-Z. Z. Polymere*, **250**, 900 (1972)
- 44) R.A. Robinson, R.H. Stokes, "Electrolyte Solutions" p. 190, (1959) 2nd ed., Butterworths Scientific Pub., London.
- 45) R.A. Robinson, R.H. Stokes, "Electrolyte Solutions" p. 229
- 46) M. van den Tempel, J. Lucassen, E.H. Lucassen-Reynders, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1798 (1965)
- 47) P. Mukerjee, *Advan. Colloid Interface Sci.*, **1**, 241 (1967)
- 48) P. Stenius, C.H. Zilliacus, *Acta Chem. Scand.*, **25**, 2232 (1971); I. Danielsson, P. Stenius, *J. Colloid Sci.*, **37**, 264 (1971)
- 49) P. Ekwall, I. Danielsson, P. Stenius, "Surface Chemistry and Colloids", Phys. Chem. Series one Vol. 7, edited by M. Kerker, p. 97 Butterworths, London
- 50) S.N. Flengas, E. Rideal, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 339 (1959)
- 51) K. Tajima, M. Muramatsu, T. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 1991 (1970)
- 52) A.W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces" 2nd. ed. p. 75 (1967). Interscience Publisher, New York
- 53) P. Ekwall, I. Danielsson, P. Stenius, *loc. cit.*, p. 100
- 54) J.N. Phillips, K.J. Mysels, *J. Phys. Chem.*, **59**, 325 (1955)
- 55) M.L. Fishman, E.R. Eirich, *J. Phys. Chem.*, **75**, 3135 (1971)
- 56) H. Huff, J.W. McBain, A.P. Brady, *J. Phys. Colloid Chem.*, **55**, 311 (1951)
- 57) L. Shedlovsky, W. Jacobs, M.B. Epstein, *J. Phys. Chem.*, **67**, 2075 (1963)
- 58) I. Satake, T. Tahara, R. Matuura, *Bull. Chem.*

- Soc. Japan*, **42**, 319 (1969)
- 59) D. Stigter, K.J. Mysels, *J. Phys. Chem.*, **59**, 45 (1955)
- 60) M.L. Corrin, *J. Colloid Sci.*, **3**, 333 (1948)
- 61) R.J. Williams, J.N. Phillips, K.J. Mysels, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 728 (1955)
- 62) 安岡見佐子, 鈴木 等, 佐々木恒孝, 日化第 27 回コロイドおよび界面化学討論会講演要旨集 p. 35 (1974) 於秋田大学
- 63) A.P. Brady, D.J. Salley, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 914 (1948)
- 64) A.P. Brady, *J. Phys. Colloid Chem.*, **53**, 56 (1949)
- 65) 佐々木第 13 回油化学討論会, 油化学研究発表会講演予稿集 p. 37 (1949) 於大阪

書 評

食 品 調 味 の 知 識

太 田 静 行 著

A 5 判 298 ページ
幸 書 房 発 行
定 価 1,400 円

本書は、著者が大学奉職以前に味の素株式会社において各種のスープやサラダドレッシングなどの食品開発に実際に携わり、特に調味の面で原則的なものを模索して参考とした資料や経験を、大学における食品加工に関連するテキストとしてまとめられたものであるが、栄養士、関係技術者および主婦にとっても参考となるであろうと思われる。油化学関係者には、「食品調味」という言葉が一見なじみの薄いものを感じられる。しかし、霜降肉、まぐろのとり、しゅんの魚あるいは食品の有臭成分等は、食品の風味という点でよきにつけ、あしきにつけ油脂と重要な意味をもち食用油脂関係者とは深いつながりをもっている。

内容は、I 食品の味とは II 味の種類 III しおから味 IV 酸味 V 甘味 VI 苦味 VII うま味 VIII 辛味、渋味、えぐ味など IX アミノ酸およびペプチドの味 X 味覚の諸現象 XI 味覚 XII 油の味 XIII 種々の食品中の呈味成分 XIV 食物の温度 XV 味と年令 XVI 音と味覚 XVII 調味料 XVIII 香辛料 XIX 食品調味の具体例 XX 味覚検査——味と嗜好の測り方の 20 の章より構成され XII 章では、1. 食用油脂の触感、2. 油脂を構成する成分と油の味、3. 食用油のにおい、4. 油の“重い”，“軽い”，5. 五味に及ぼす油の影響、6. 食品の味と油について説明がなされている。しかし、油の味は不明な点が多く今後の課題として残されていることが示されている。少し気になったところは、ページによって食塩および酢酸のいき(関)値が異なっていた点である。

我々(油化学関係者に限定しない)の食物に対する関係は、機械の燃料に対する関係だけではなく、おおげさに言えば人生における楽しみの一つとしての関係があり、その点に関しても面白い本である。

(山崎 恵：農林省食品総合研究所)