アルミニウムセッケンの物理化学的研究 (第 9 報¹⁾) ステアリン酸
アルミニウム単分子膜の表面圧および水に対する蒸発比抵抗

中垣正幸, 舟崎紀昭, 西野 操

京都大学薬学部²⁾

Studies on the Physicochemical Properties of Aluminum Soaps. IX.¹⁾ Surface
Pressure and Specific Water Evaporation Resistance of
Monolayers of Aluminum Stearates

MASAYUKI NAKAGAKI, NORIAKI FUNASAKI and MISAO NISHINO

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyoto University²⁾

(Received March 28, 1970)

Surface pressure-area and specific water evaporation resistance-surface pressure curves were obtained for the monolayers of aluminum stearates of various composition. The pressure-area curves varied with time at which the monolayers were spread after the dissolution of aluminum stearates in benzene or chloroform. Both curves, however, became nearly constant and identical when they were measured two days after the dissolution. The mono- and 1.5- soaps were unstable liquid-condensed films, while the di- and 2.5- soaps were solid-condensed films. The stability of these monolayers decreased in the order of 2.5 > di > 1.5 > mono, following the decrease of hydrophobic character of these compounds from which monolayers were formed.

Specific evaporation resistance was measured as a function of surface pressure by the desiccant method. Specific resistance of monolayer of aluminum distearate, which was spread from either benzene or chloroform, was identical. Specific resistance of monolayer of the 1.5-soap was greater than the value calculated by mixture rule as a mixture of the monosoap and the disoap, while that of the 2.5-soap was smaller than that as a mixture of disoap and stearic acid. These deviations were explained on the basis of the intermolecular interaction.

緒 言

水面上に存在する単分子膜の蒸発抑制作用に関する研究は古くから行なわれている。Rideal³⁾ が始めて単分子膜の蒸発抑制作用を観測し、その後 Sebba と Briscoe⁴⁾ が表面圧に対する著るしい依存性を報告した。同じ頃 Langmuir と Schaefer⁵⁾ によって、単分子膜を透過する絶対速度を測定する簡単な方法が発表され、その方法を改良することにより、LaMer とその共同研究者⁶⁾ は単分子膜の蒸発抑制に関する実験法および理論を発展させたが、なお疑問の点も少なくない。⁷⁾

われわれは、今までに組成の異なるステアリン酸アルミニウムを合成し、⁸⁻¹⁰⁾ ベンゼン溶液の粘度、⁸⁻¹¹⁾ 誘電的

1) 第 20 回日本薬学大会で発表, 福岡, 1965 年 4 月. 第 8 報: 中垣正幸, 西野 操, 薬誌, **85**, 1061 (1965).

2) Location: Yoshida Shimoedachi-cho, Sakyo-ku, Kyoto.

3) E.K. Rideal, *J. Phys. Chem.*, **28**, 1244 (1924).

4) F. Sebba, H.V.A. Briscoe, *J. Chem. Soc.*, **1940**, 106.

5) I. Langmuir, V.J. Schaefer, *J. Franklin Inst.*, **235**, 119 (1943).

6) G. Barnes, V.K. LaMer, "Retardation of Evaporation by Monolayer," ed. by V.K. LaMer, Academic Press, New York, N.Y., 1962, p. 9.

7) M. Blank, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2793 (1964).

8) 中垣正幸, 西野 操, 薬誌, **82**, 821 (1962).

9) 中垣正幸, 西野 操, 薬誌, **83**, 185 (1963).

10) 中垣正幸, 西野 操, 薬誌, **83**, 1137 (1963).

11) 中垣正幸, 西野 操, 薬誌, **84**, 1162 (1964).

性質¹²⁾ および分散作用¹³⁾などを測定し、これらの物性とステアリン酸アルミニウムの組成、すなわちステアリン酸とアルミニウムのモル比 (St/Al 比) との関係について研究した。したがって、ステアリン酸アルミニウムの単分子膜が水の蒸発を抑制する作用があるならば、その蒸発比抵抗と St/Al 比との関係を求めることによって、これまでの研究をさらに発展させることができるものと期待される。一方、金属セッケンの蒸発抑制作用については、LaMer ら¹⁴⁾によって、ステアリン酸カルシウムはステアリン酸よりかなり大きな蒸発比抵抗を持つと報告されており、したがって、ステアリン酸アルミニウムもかなり大きな比抵抗を持つものと思われるので、以下に述べるような研究を行なった。なお St/Al 比が 1.5 と 2.5 のステアリン酸アルミニウムは、それぞれ mono-soap と disoap および disoap とステアリン酸の混合物であるといわれている¹⁹⁾が、ステアリン酸アルミニウム単分子膜を混合膜とみなして、その比抵抗について研究した例はないので、この点も検討した。

単分子膜の蒸発比抵抗について研究する時には、その単分子膜の状態を知っておく必要がある。したがって単分子膜の表面圧-面積曲線を求めておかねばならない。ステアリン酸アルミニウムの表面圧-面積曲線はかなり複雑であることが知られている。たとえば、アルミニウムイオンを含む溶液上の脂肪酸単分子膜の挙動はアルミニウムセッケンの生成によって、説明されている¹⁵⁻¹⁸⁾が、セッケンの組成と単分子膜の性質との関係はカルシウムセッケンの場合のように簡単ではない。組成と単分子膜の性質の関係については、Ekwall と Brunn,¹⁹⁾ Roberts と Schulman²⁰⁾ および松浦ら²¹⁾によっていくぶん研究されている。しかし組成の明らかなアルミニウムセッケンを展開し、単分子膜の性質が St/Al 比によってどのように異なるかを知ることは重要なことでありながら、なお十分な研究が行なわれていない。

われわれはステアリン酸アルミニウム単分子膜の表面圧と膜の性質、とくに蒸発比抵抗との関係を明らかにすることを目的として本研究を行なった。

Fig. 1. Area-Time Curves of Aluminum Stearates at 18 dynes/cm

○: monosoap, ●: 1.5 soap, ⊙: disoap,
●: 2.5 soap, ⊙': disoap (chloroform)

Fig. 2. Surface Pressure-Area Curves of Alminum Stearates

○: monosoap, ●: 1.5 soap, ⊙: disoap, ●: 2.5 soap
-----: monopalmitate, - - - - -: 1.5 palmitate,
- - - - -: dipalmitate

- 12) 中垣正幸, 西野 操, 品川泰子, 薬誌, **85**, 1061 (1965).
- 13) 中垣正幸, 西野 操, 薬誌, **85**, 143 (1965).
- 14) R.J. Archer, V.K. LaMer, *J. Phys. Chem.*, **59**, 200 (1955).
- 15) G.A. Wolstenholme, J.H. Schulman, *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 475 (1950).
- 16) T. Sasaki, R. Matsuura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **24**, 274 (1951).
- 17) J.G. N. Thomas, J.H. Schulman, *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 1139 (1954).
- 18) T.A. Spink, J.V. Sanders, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1154 (1955).
- 19) P. Ekwall, H. Bruun, *Acta Chem. Scand.*, **9**, 1069 (1955).
- 20) T.S. McRoberts, J.H. Schulman, *Proc. Roy. Soc., A* **200**, 136 (1950).
- 21) K. Motomura, R. Matsuura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **25**, 285 (1962).

結 果

ステアリン酸アルミニウム単分子膜の表面圧-面積曲線

St/Al 比がほぼ 1.0, 1.5, 2.0 および 2.5 (以上 monosoap, 1.5 soap, disoap および 2.5 soap と呼ぶ) のステアリン酸アルミニウム (試料についての詳細は実験の部参照) を 0.1% ベンゼン溶液として溶解後, 単分子膜として展開するまでの日数 t をかえて, 表面圧-面積曲線 (F - A 曲線) の測定を行なった. ただし, A は炭化水素鎖 1 ケ当りの占有面積である. その結果, F - A 曲線は展開するまでの日数によって変化し, その様子は表面圧にはそれほど依存していないので, 代表として表面圧 18 dynes/cm における面積 A と日数 t との関係を Fig. 1 に示す. Fig. 1 より St/Al 比によらず溶解 2 日後には, 面積はほぼ一定となるので, 溶解 2 日後の F - A 曲線を Fig. 2 に示す. Fig. 1 と Fig. 2 より, disoap は固体膜をつくり, 一定表面圧での占有面積は溶解後展開するま

Fig. 3. Specific Evaporation Resistance-Surface Pressure Curve of Aluminum Distearate

○: benzene, ●: chloroform

Fig. 4. Specific Evaporation Resistance-Surface Pressure Curves of Aluminum Stearates

○: monosoap, ⊙: 1.5 soap, ⊖: disoap, ●: 2.5 soap,
●: stearic acid
La Mer's work
---: stearic acid (petroleum ether),
-----: nonadecanoic acid (benzene)

での時間とともに減少し, 2 日後にはほぼ一定となる. 一方, monosoap は逆に時間とともに占有面積が増加し, 不安定な液体凝縮膜である. 2.5 soap がもっとも経時変化が少なく安定な固体膜を形成する. なお Fig. 2 中の点線, 破線, および鎖線は Roberts と Schulman²⁰⁾ がパルミチン酸と Al *sec*-butoxide との混合比をかえて, ベンゼン中で反応させ, 生成した溶液を蒸留水上に展開した単分子膜についての測定値を示している. それぞれ対応する (脂肪酸 / Al) 比のものはよく似た F - A 曲線を示す. また後に述べるように単分子膜の蒸発抑制作用については展開溶媒の影響があることが知られており, Archer および LaMer¹⁴⁾ によれば, 展開溶媒の一部が単分子膜に残留することがあるといわれ, したがって揮発性の高い溶媒が望ましいと考えられる. ステアリン酸アルミニウムは石油エーテル, n -ヘキサンのようなあまりに無極性の溶媒には溶けにくい, ベンゼンのほかクロロホルムにも溶けることがわかった. クロロホルムを展開溶媒とした disoap の F - A 曲線は溶解後単分子膜として展開するまでの時間によって, 占有面積は増加する. この占有面積の経時変化も Fig. 1 に示したが, 溶解 2 日後ではベンゼンから展開されたものとほぼ一致する.

蒸発比抵抗

ステアリン酸アルミニウム単分子膜が水の蒸発を抑制する現象について研究した. まず蒸発比抵抗に対する展開溶媒の影響が考えられるので, F - A 曲線を測定するときに用いたクロロホルムとベンゼンを展開溶媒として, disoap について測定した結果を Fig. 3 に示した. どちらの溶媒を用いても同一の結果が得られたので, 以後はステアリン酸アルミニウムの溶媒としてよく用いられているベンゼンを使用した.

種々の St/Al 比のステアリン酸アルミニウムの単分子膜について, 比抵抗-表面圧曲線を測定した結果を Fig. 4 に示す. 同時に LaMer ら⁹⁾ が石油エーテルから展開したステアリン酸の蒸発比抵抗を鎖線で示した. われわれがベンゼンから展開したステアリン酸の値とはかなり異なるが, われわれと同様に測定されたノナデカン酸¹⁴⁾ の値 (点線) とはよく一致している. これはノナデカン酸の方が炭素数が 1 つ多いことと測定温度が高いこ

と(われわれは 18° , ノナデカン酸は 25°) との影響が相殺されたためであろう。ステアリン酸カルシウムはステアリン酸より大きな比抵抗を持つことが知られている¹⁴⁾ が, ステアリン酸アルミニウムでも Fig. 4 に見るように St/Al 比が

$$1.5 > 2.0 > 2.5 > \text{ステアリン酸} > 1$$

の順でモノソーブ以外のステアリン酸アルミニウムはステアリン酸よりも蒸発比抵抗が大きい。ただしモノソーブについては後に考察する。

混合試料の表面圧および蒸発比抵抗

つぎに混合試料についても表面圧および蒸発比抵抗の測定を行なった。まず合成によって得た 1.5 soap (以下合成試料と呼ぶ) の表面圧-面積曲線と, monosoap と disoap の 1:1 混合物 (以下混合試料と呼ぶ) の表面圧-面積曲線をベンゼンとクロロホルムを展開溶媒として測定して比較した結果, 混合試料と合成試料の間には大きな差異は認められなかった。また 2.5 soap についても, 合成試料と混合試料 (disoap とステアリン酸の 2:1 混合物) の表面圧-面積曲線を比較したが大きな差異は認められなかった。したがって $F-A$ 曲線については特記すべき差異は認められなかった。

つぎに表面圧 20 dynes/cm と 30 dynes/cm における蒸発比抵抗と St/Al 比あるいは disoap のモル分率との関係を Fig. 5 に示す。合成試料についての測定値を Fig. 4 より求めると Fig. 5 の白丸のようになる。さらに混合試料についても比抵抗を測定して, Fig. 5 の黒丸で表わした。これによれば混合試料の蒸発比抵抗は合成試料とほぼ一致することがわかる。

Fig. 5. Specific Evaporation Resistance-Mole Fraction Curves of Al Distearate or St/Al

—○—: synthetic material (Found),
—●—: mixed material (Found),
-----: calcd. from equation (2),
----: calcd. from equation (1)

考 察

ステアリン酸アルミニウム単分子膜の表面圧

ステアリン酸アルミニウム単分子膜は Fig. 1 に見るように, ベンゼン溶液を調製してのち単分子膜として展開するまでの時間によって変化し, 溶液調製 2 日後にほぼ一定となることがわかった。われわれは先に disoap のベンゼン溶液中における固有粘度が溶液調製後しだいに減少し, 2 日後にほぼ一定となることを見出し,¹¹⁾ このような固有粘度の減少は, アルミニウムセッケンが溶液中で配位結合によって形成している高分子鎖が切断されることによって説明されるとした。¹¹⁾ したがって, Fig. 1 に見られる単分子膜の溶解後展開するまでの時間による変化はステアリン酸アルミニウムのベンゼン溶液中における溶解状態の変化によるものであり, 高分子鎖の切断にともない単分子膜はより密に充てんした構造をとるために占有面積が減少するものである。

Fig. 1 と 2 よりステアリン酸アルミニウム単分子膜の安定度は $2.5 \text{ soap} > \text{disoap} > 1.5 \text{ soap} > \text{monosoap}$ の順で 2.5 soap がもっとも安定であることがわかった。Monosoap がもっとも経時変化が大きく, かつ水面に拡がりにくい, 2.5 soap はもっとも経時変化が少ないのは, St/Al 比が小さいほど親油性が小さいためにベンゼンに溶解しにくく, St/Al 比が大きいほど親油性が大きく溶解しやすいためであろう。これに関連して, われわれは先にステアリン酸アルミニウムのベンゼン溶液の誘電的性質の測定より, monosoap はベンゼン溶液中で球状会合体をつくることを報告した¹²⁾ が, このような球状会合体は水面上を拡がりにくいので monosoap は他のステアリン酸アルミニウムにくらべて, 占有面積が小さいのである。Disoap をクロロホルムに溶解した場合には, 単分子膜として展開するまでの時間が長くなるとともに面積が増大するのは, クロロホルムがベンゼンにくらべてより poor な溶媒であるためにステアリン酸アルミニウムはその高分子鎖が凝集した状態で溶解し, 溶解 2 日後ぐらいの間に徐々に高分子鎖が拡がり, これにつれて占有面積が増大する。

Fig. 2 において, Roberts ら²⁰⁾ のパルミチン酸アルミニウムのうち, dipalmitate は約 60 dynes/cm でこわれ

ると述べているが、彼らの試料では *sec*-butoxide 基が残っていた可能性も考えられる。²²⁾ 松浦ら²¹⁾は aluminum distearate は約 15 dynes/cm で膜がこわれると報告している。われわれの結果では約 40 dynes/cm で膜がこわれており、したがってこれら両文献の中間ぐらいの安定度の単分子膜が得られている。

合成試料と混合試料との比較

われわれは先にステアリン酸アルミニウムの赤外線吸収スペクトルおよび粉末 X 線回折の測定結果から、固体状態において、1.5 soap は monosoap と disoap との混合物であること、また 2.5 soap は disoap とステアリン酸との混合物であることを報告した。¹⁰⁾ しかしステアリン酸アルミニウムのベンゼン溶液の構造粘性を測定し、速度勾配無限大に外挿した還元粘度から得られた固有粘度 $[\eta]$ についての研究によれば、1.5 soap と 2.5 soap (合成試料) はそれぞれ混合試料の $[\eta]$ より小さいことを明らかにした。¹¹⁾ このように固体状態とベンゼン溶液中とでは結論が異なっているので、この点を単分子膜法によって検討した。その結果、表面圧-面積曲線においても比抵抗-表面圧曲線においても、合成試料と混合試料との間には特記すべき差がなかった。したがって、ステアリン酸アルミニウム単分子膜の状態はベンゼン溶液中よりも固体状態に近いことになる。すなわち、溶液の粘度を論ずるときには、配位結合によって生ずる高分子鎖の長さが主要な役割りを演ずるが、固体および単分子膜の性質を論ずるときには、この点はあまり重要ではなく、分子間の凝集力などがより重要な役割りを演じていると結論できる。

ステアリン酸アルミニウム単分子膜の蒸発比抵抗

混合膜の蒸発比抵抗について、LaMer ら⁶⁾の混合則として、

$$\log r_{12} = x_1 \log r_1 + x_2 \log r_2 \quad (1)$$

また、Langmuir ら⁵⁾の混合則として、

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{x_1}{r_1} + \frac{x_2}{r_2} \quad (2)$$

が知られている。ただし r_{12} は混合膜の比抵抗、 r_1 と r_2 は純粋の成分 1 と 2 の比抵抗、 x_1 と x_2 は混合膜中の成分 1 と 2 のモル分率である。すでに述べたように 1.5 soap と 2.5 soap は固体状態では、それぞれ monosoap と disoap の混合物および disoap とステアリン酸の混合物といわれている。単分子膜の状態でも合成試料と混合試料とはほとんど同一の測定値を与えたので、式 (1) または (2) を用いて、蒸発比抵抗の値を混合膜と仮定して計算した。その結果を Fig. 5 に点線および破線で示して、測定値 (実線) と比較した。

まず 2.5 soap では混合則から計算された比抵抗より実測値の方がやや小さい。また Fig. 2 の $F-A$ 曲線については、2.5 soap の方が disoap よりも占有面積が大きい。これは disoap の分子間相互作用がステアリン酸の添加によって弱まるために、これにともなって炭化水素鎖 1 ケあたりの占有面積は増大し、蒸発比抵抗は混合則から期待されるよりも小さくなるのである。

つぎに 1.5 soap の測定値は混合則から期待される値より明らかに大きい。式 (1) あるいは (2) で表わされる混合則にしたがうのは親水基の同一なる同族体の混合物のみであり、⁶⁾ 親水基間に強い相互作用のあるものでは、比抵抗は計算値より大きくなるのがステアリン酸とオクタデカノールの混合膜について知られている。⁶⁾ したがって、1.5 soap の比抵抗が混合則から期待されるよりも著しく大きいのは monosoap と disoap の間に強い相互作用があるためである。表面圧-面積曲線についても、Fig. 2 に示したように monosoap は占有面積が小さく、水面に十分に拡がらないが、1.5 soap では monosoap と disoap の強い相互作用によって安定な単分子膜を生じ、水面上によく拡がるようになっている。このような安定な単分子膜が形成されるために、蒸発比抵抗が大きくなるのであって、1.5 soap がすべてのステアリン酸アルミニウムの中ではもっとも大きな蒸発比抵抗を示している。溶液の増粘作用や分散作用については、disoap がもっとも大きな効果を示したが、単分子膜の蒸発抑制作用については 1.5 soap がもっとも有効である。

22) Al iso-propoxide から合成したステアリン酸アルミニウムについて、そのような可能性が示唆されている。中垣正幸, 西野 操, 薬誌, 82, 821 (1962)。

実 験 の 部

試料 ステアリン酸アルミニウムはエタノールから再結晶したステアリン酸と塩化アルミニウムとを用いて、水中複分解法によって合成した試料のうち、St/Al 比が 2.51, 1.98, 1.51 および 1.05 のものを用いた。Table I に合成の際に用いた水酸化カリウムの過剰量、得られた試料の組成および融点を示す。これらのステアリン酸アルミニウムの合成法、精製法および組成と性質については先に報告した。¹⁰⁾

TABLE I. Condition of Preparation and Properties of Aluminum Stearates

Sample	Excess KOH (%)	St/Al	mp (°C)
VI-1-0	2	2.51	113—123
IV-3-1	2	1.98	(115)—179
V-3-1	100	1.51	161—171.5
V-6-1	200	1.05	166—176

水 水槽の水は金属製の蒸留器で蒸留してのち、イオン交換樹脂を通した水をガラス製のウイドマーの精留塔を有する蒸留器で 2 回蒸留したものを用いた。

有機溶媒 展開溶媒として用いたベンゼンとクロロホルムは市販品特級をベンゼンは線状ナトリウム、クロロホルムは塩化カルシウムでそれぞれ十分脱水した後、ウイドマーの精留塔を付けた蒸留器で 2 回蒸留した。このようにして精製した溶媒は水面上に掛けて圧縮しても表面圧を示さない。

溶液の調製 単分子膜として展開するためのステアリン酸アルミニウム溶液は塩化カルシウム管を付けて湿気をシャ断し、溶媒の沸点で 1.5 時間還流させつつ、かくはん溶解したものを 37° の空気恒温槽中に保存した。濃度は常に 0.1% とした。特に記さぬかぎり溶解 2 日後のものを用いた。

水槽 薄くパラフィン塗布したメタクリル樹脂製の水槽 (60×20×1 cm) と可動仕切を空気恒温槽中に納め、外からギアで回転して可動仕切を動かし、圧縮操作を行なった。

表面圧の測定 表面圧は Wilhelmy 法によって測定した。つり板 (18.15×18.15×0.25 mm) は発煙硝酸によって洗浄し、蒸留水で洗った後ねじり秤につるした。ねじり秤は島津製作所製 T-NR 型を改造して鏡を取付けたものを用い、つり板の上下動をランプスケールによって拡大した。単分子膜は Agla のマイクロメーター・シユリンジ (精度±0.0002°C) から拡げ、圧縮して表面圧-面積曲線を求めた。高压では表面圧の経時変化があったので、圧縮後 2.5 分に表面圧を読取った。ただし蒸発比抵抗の測定を行なう時には、Archer, LaMer¹⁴⁾ に準じ、表面圧 3—4 dynes/cm に拡げ、膜の汚染を少なくするように努めた。測定温度は 18° に保った。

蒸発比抵抗の測定 蒸発比抵抗の測定は LaMer^{6,14)} の方法に準じた。すなわち、水面上に保持された乾燥剤の吸湿速度を重量法によって求め、これから蒸発比抵抗を計算した。Fig. 6 は装置の断面図であって、B, P, L, D を順次積み重ねて測定を行なう。測定時には支持台 P (20×23×1.4 cm) を水槽 B 上にのせ、その上にリング L をのせて、乾燥箱 D を支持台 P の孔 H にはめこむ。乾燥箱 D は円筒状 (半径 5 cm) で下面に防水綿布 M を張り、その中に乾燥剤として塩化リチウムを充てんする。水面 S から乾燥箱の下面 M までの距離は特に記さぬかぎり 2 mm としたが、この距離を種々変える必要のあるときには、リング L として 1 mm から 5 mm まで 5 種のリングを用いた。なお水面の高さは水槽内においてガラス棒 R, R' の先端と同じになるように、蒸発によって失われた水を補充することによって一定に保った。蒸発速度を決定するためには、乾燥箱 D に乾燥剤を満たし (ゴム栓 G の部分より満たす)、ふた C で密閉して秤量してのち、ふたを除いて支持台 P の上におき、5 分後ふたをして秤量する。蒸発速度はくりかえし測定し、一定値となるまで続けた。このようにして単分子膜のある時とない時の重量増加速

Fig. 6. Cross Section of Apparatus for Measuring Evaporation Rate of Water

Fig. 7. Specific Evaporation Resistance-Surface Pressure Curves of Cetyl Alcohol

○: this work (18°)
●: LaMer's work (25°) ●: LaMer's work (15.5°)

度を測定し, (3) 式より蒸発比抵抗 r を求めた.

$$r = A (W_w - W_d) \left[\left(\frac{t}{m} \right)_f - \left(\frac{t}{m} \right)_w \right] \quad (3)$$

ここで A は乾燥剤の下面の面積であり, W_w と W_d は水および乾燥剤に対する水蒸気の平衡濃度を空気 1 ml 中の水蒸気の g 数であらわしたものである. m は t 秒間に吸収された水の重量 (g) で添字 f および w はそれぞれ水面上に膜がある時とない時を示す. 式 (3) の $A (W_w - W_d)$ は実験的に Fig. 6 のリング L の厚さを変えることによって, 水面から乾燥剤の下面までの距離 h の関数として (m/t) を測定し, h と (t/m) との関係を表わす直線の傾きから式 (4) によって計算した.

$$h = [DA (W_w - W_d)/(m/t)] + \text{const} \quad (4)$$

ここで D は水蒸気の拡散定数であり, International Critical Tables より式 (5) によって計算した.

$$D = \frac{0.220}{P} \left(\frac{T}{273} \right)^{1.75} \quad (5)$$

ここで P は気圧単位で表わした大気圧である.

我々の求めた蒸発比抵抗の信頼性を検討するために, セチルアルコールについて, 我々の測定値 (実線) と文献値 (点線) を比較すると Fig. 7 のようになる. 我々の求めた比抵抗は 18° のもので, Barnes と LaMer⁶⁾ の求めた 15.5° と 25° の比抵抗値の間にあるので, 満足すべき結果と考えられる.