

水面上の油の薄膜

アーヴィング・ラングミュア

理學博士 仁科 芳雄 譯

下の講演を翻譯するのに字句に拘泥しないで
大體の筋を述べる事に致します。

この放送によりまして、日本の皆さんの御歡待に對する御禮を申述べます事は私の大變欣快に存ずる處で御座います。私はまだ日本に僅か數日間滞在したばかりで御座いますが、其間に御目にかかつた方々からは皆んな友誼と親愛の籠つた御歡迎を受けました。これで私はきつと日本國民に對する末永き友愛の情と、日本國民の顯著なる業績並に文化に對する禮讃の心を抱いてアメリカへのお土産に持つて歸るだらうと思ひます。

今晚は私が多年興味を以て研究して居ります、物の表面の物理的並に化學的性質に關する問題に就いて御話致します。皆さん御存知の様に水に少しばかりのシャボン溶液を溶かすると、それで水の表面の性質は非常に変るものであります。何よりも目に著くのはあの虹色をした綺麗な大きいシャボン玉が出来る事です。どうしてこんな變化が起きるか、それを研究する事によりまして、面白い且つ不思議な化學作用が物の表面で行はれるといふ事が判り、又分子の大

さとか形とかを求める手だてにもなるのであります。

只今申しましたシャボンの水に及ぼす影響を明にするために、誰にでも家出来る實驗をやつて見ませう。それは水呑のコップを二つ探つて其一方にはきれいな水を入れ他方にはシャボンを溶かした水を溶かします。そして左右の手の指を一本宛各々のコップに入れて引き上げて見ますと、清水に浸した指からは大きい滴がポタリ／＼と落ちるに引きかへまして、シャボン水に入れた指からは小さな滴が澤山續いて落ちます。清水に入れた指の先には大きな滴がブラ下つて居りませう。これには地球の重力が働いてそれを引つ張り落さうとして居りますが中々落ちません。指を傳つて流れる水がだん／＼集つて滴が十分大きくなつて後初めて指を離れて落ちます。こんなに水の重みを支へて落ちない様にするのは何かと云ひますと、それは其表面に作用して居る表面張力と呼ばれる力でありまして、恰度薄い膜を作つて其中に水を入れ、それを指にブラ下げたといふ様な形になつて居るのであります。それで前に申しました様にシャボン水の滴が小さいといふ事は、此表面に働く

(一三六二)

OIL FILMS ON WATER

Irving Langmuir

It gives me great pleasure to be able, through this radio talk, to express to the Japanese people my appreciation of their hospitality. The friendliness and sympathy with which I have been received by all those I have met in the few days that I have been here, make me feel sure that I shall carry home with me a lasting affection for the Japanese people and an admiration for their remarkable attainments and culture.

I shall speak to you of some simple scientific phenomena that have interested me for years and which have contributed to our knowledge of the chemical and physical properties of surfaces.

Everyone is familiar with the striking changes brought about in the character of a surface of water by the presence of a little soap in the water. The ease with which bubbles can be formed is greatly increased. This can be seen by the formation of soap suds, but particularly by the possibility of blowing large soap bubbles with their fine iridescent colors.

Let us try to analyze the reasons that such a profound effect in altering the character of a water surface is produced by soap and other substances. By so doing we shall arrive at a better understanding of some of the most interesting and puzzling phenomena of surface chemistry. We shall see also that we may even devise a method of measuring the sizes and shapes of molecules.

A very simple experiment will help to make us more familiar with some of these effects produced by soap in water. You can all perform these experiments with apparatus available in your homes. Take two ordinary glasses such as you use for drinking water. Fill one with clean water and fill the other with soapy water having enough soap to make good suds. Dip a finger of one hand into the clean water and a finger of the other hand into the soapy water. Raise both fingers out of the glasses and watch the drops of water that drip off of the wet fingers. You will observe that from the finger that is wet with clean water a few large drops fall, while from the finger wet with soapy water there is a rapid succession of very small drops.

Consider now one of the large drops that hangs from the finger which has been dipped in clean water. Gravity certainly exerts a downward force tending to pull the drop off, and yet the drop can hang for a long time, in fact, until it grows to a relatively large size by the water flowing down from the sides of the wet finger. The force that counterbalances the force of gravity in this case and makes it possible for a drop to hang is a force which is localized at the surface of the water. It is known as surface tension. The water surface acts as a kind of skin under

表面張力が清水のものより小さい爲めに少しの水しか支へ得ないといふ事でありませう。それではナゼ表面張力が小さくなるかと云ひますと、溶けたシャボンの分子が表面に集つてお互に押し除け様とする爲めであるといふ事を、往年ウィラード・ギブスが證明しました。

次に表面現象を更に明にする第二の簡単な實驗をして見ませう。先づ寫眞の現像皿に水を盛つてそれに滑石とか硫黄とかの細かい粉を振り蒔いて置きます。別に細い針金又は木の繊維を取り、其尖端に水に溶けないオリヅ油の様なものを一寸針の頭程付けます。これを現像皿の水面に觸れますと油は大變な勢で水の表面に擴がつて行く事が粉の動くのでよく見えます。此時に使ふ油の量を極く少しにしますと油の膜は只水面の一部分だけを覆つて止ります。そしてそれを一方の隅に口で吹寄せ其面積を測る事が出来ます。こんなに油が極く少いと其膜は最早擴がらないで、一定の面積を保つて水の表面に止つて居る處から見ても、之は水の表面張力には何の影響をも與へない事が判ります。前に申したシャボン水の様に表面張力の弱まるのは、溶けた分子が表面に集つて互に押し除け様とする程多量にある場合に限ります。そこでこんなに油の少い場合に出来た膜は、油の分子が只一重の層をして規則正しく水面上に浮んだものであるといふ事を説明しませう。

それを示すには油の極く少量で而も其量の正確に判つたものを採ります。例へばオリヅ油百分ノ一ミリグラムとしませう。そんなに僅かの油を直接測り取る事は困難でありますが、そ

れには油を溶かせ而かもすぐ水から蒸發して後には油以外に何も残さない様な物質を採り、油の極く濃度の少い且つ濃度の正確に判つた溶液を作ります。此溶液を一定量測り取りますと其中にある油の量は極めて僅で而かも正確に知れて居りますから、これを水の上に浮べて後蒸發させれば後には一定微量の油だけが水面上に残つて擴がります。此方法でやつて見ますと百分ノ一ミリグラムのオリヅ油が水の上で約百平方センチメートルの面積に擴がります。百分ノ一ミリグラムのオリヅ油の有つ容積はタツタ十萬分ノ一立方センチメートルであります。これだけの容積のものが百平方厘の面積に擴がつたのですから、其膜の厚さは一センチメートルの一千萬分ノ一であつて、これはオリヅ油の一個の分子の長さと同じです。即ち水面上の油の膜は分子一重の層である事が知れます。これで油の分子の長さを測る一つの簡単な方法を得た譯でありまして、實際やつて見ますと油の種類によつて膜の厚さが色々違ひます。これは分子の長さが夫れ々異なるといふ事を示すものであります。

それでは油が水面上に擴がるといふのは何う云ふわけでありませうか。尤も妙なもので油によつては水面上に擴がらないものもあります。例へば精製した礦物性の油、あのニュージールの様なものは水に浮べても粒々となるだけで少しも擴がりません。こんなに擴がるものと擴がらないものとありますが、それは其油を構成して居る分子の構造が直接これを左右するものであります。それを説明して見ませう。

tension which holds the water inside of the drop just as if the water were contained in a sack.

From the fact that only small drops can be formed with soapy water, we must conclude that the surface tension of soapy water is much less than that of pure water.

It was proved by Willard Gibbs many years ago that the lowering of surface tension of a liquid by an added substance, such as soap, is due to an accumulation of molecules of the dissolved substance into the surface layer. In our experiment the molecules of soap, by crowding into the surface, push against one another and thus counteract the surface tension.

We can learn much more about such phenomena by some simple experiments in which we place upon a water surface known amounts of oily substances that do not dissolve in the water. This is most conveniently done by taking a photographic tray filled with clean water. Just on to the surface of the water a trace of powdered talc or sulfur so that motions of the water surface can be easily seen. Now take a fine wire or splinter of wood and by touching the tip of it to the surface of some olive oil we put onto the wire a minute drop of oil of a size a good deal smaller than the head of a pin. If this is then brought into contact with the surface of the water in the tray, it will be seen by the motions of the talc particles that the oil spreads quite violently over the surface of the water. However, if the amount of oil is sufficiently small, the oil only covers a part of the water surface. By blowing gently against the water in the tray, all the oil film can be blown towards one end of the tray and it is seen to cover only a definite area which can be easily measured. Since this oil film doesn't tend to spread over the uncovered part of the water, it evidently has no effect in lowering the surface tension. In other words, unless the amount of oil added to the surface is enough to crowd the molecules of oil against one another, the oil has no effect on the surface tension. I shall show you that the oil film obtained by adding just enough oil to cover the surface consists of a single layer of oil molecules.

By making up a very dilute solution of oil of known strength in some liquid which evaporates from the water without leaving a residue, and by measuring out a definite volume of this solution, it is possible to put on the water surface a very small, but accurately known amount of oil. We find thus that 1/100th of a milligram of olive oil will cover about 100 square centimeters of water.

The volume of 1/100th of a milligram of oil is only 1/100,000th of a cubic centimeter. When this is spread out over an area of 100 square centimeters, it forms a film having a thickness of only 1/10,000,000th of a centimeter. This, then gives us a measure of the size of the molecules of olive oil. In experiments of this kind, with different

純粹なパラフィン油の分子は水素の原子と炭素の原子ばかりから出来て居ります。斯様な所謂炭化水素だけから出来て居る物質は水に溶けず又水面上にも擴がりません。次に蠟燭はステアリン酸と申す牛肉の脂から取った物質から出来て居りますが、化學者の研究によりますと其分子は十七個の炭素原子が蔓になつて繋がつて居つて、其各の炭素原子は結合出来る限り多くの水素原子と食つ付いて居るものであります。そして此長い炭化水素の蔓の端にカルボキシル群と呼ばれるものが付いて居ります。それは炭素原子一個、酸素原子二個、水素原子一個から成る一群で、化學の記號で表はすと COOH と書かれるものであります。

次に御存知のヴィネガーソースを作る醋酸でありますが、其分子は極く短い炭化水素の蔓とこれに食つ付いたカルボキシル群とから出来て居ります。此醋酸はよく水に溶けます。其水に溶けるといふは一體どう云ふ事かと云ひますと、其有つて居るカルボキシル群が水と食つ付き易い性質を有つて居りますから、水の分子が其周囲を取り巻いて、その爲めに醋酸の分子が水の分子の間に挟まれて了ふと云ふ事なのであります。

所で前に申しました様に、ステアリン酸はカルボキシル群を有つては居りますが水に溶けません。これはなぜかと云ひますと、炭素原子十七個もある様な長い蔓の炭化水素から出来て居りますから、其端の唯一個のカルボキシル群を水の分子が取り巻いた位では、分子の全體が水の間にはいつて了ふといふ形にはならな

いからであります。それでは極めて微量のステアリン酸が水面上に置かれた時、どうしたらカルボキシル群の水と食つ付く性質を満足させる事が出来るかと申しますと、それには其分子が只一重の層をして水面上に擴がり、一つ一つの分子のカルボキシル群が下向きになつて頭を水の中に突つ込んで、長い炭化水素の尻尾は水

電氣學會に於ける博士の名譽員推薦式



面上に直立する様になり、而してお互の分子が密接して水面を覆ふ様になれば好い譯であります。これが即ち水面上に擴がり盡した膜の有様であります。でありますから水面上に擴がる油は其一部分だけが水に溶ける性質を有ち、大部分溶けない様な分子から出来て居る筈であります。實際の場合を調べて見ると皆さう云ふ風に

(一三六四)

kinds of oil, we find that some oils give much thicker films than others.

What is the cause of the spreading of an oil on water? It is a striking fact that some oils do not spread at all; for example, when a drop of a highly refined mineral oil, such as Nujol, is placed on the surface of water, it remains as a globe and does not cause any movement of the particles of talc on the water's surface.

The chemical composition of the oils is directly related to their tendency to spread. A pure paraffin oil consists of molecules that are built up wholly of hydrogen and carbon. Such hydrocarbon substances are insoluble in water. Ordinary candles are made from a wax-like substance called stearic acid which is made from beef fat. Chemists have long known that molecules of this substance consist of a chain of 17 carbon atoms, each of which has combined with the maximum number of hydrogen atoms that it can hold. At the end of this hydrocarbon chain there is a group of 4 atoms which is called a carboxyl group and is represented by the formula COOH , where C is carbon and H stand for atoms of hydrogen and oxygen.

Acetic acid is the acid which makes vinegar sour. It contains molecules having a very short hydrocarbon chain and a carboxyl group. This acid is very soluble in water, and this solubility must be attributed to the presence of the carboxyl group. This means clearly that the carboxyl group has an affinity for water, that is, it tends to surround itself with water molecules as it does when it goes into solution with water.

Now stearic acid is not soluble in water in spite of the fact that its molecules contain the carboxyl group. Evidently such a large hydrocarbon group as that containing 17 carbon atoms cannot be dragged into contact with water by a single carboxyl group. If, however, a limited amount of stearic acid is brought into contact with the surface of the water, the tendency of the carboxyl group to surround itself with the water can be satisfied if the molecules spread as a single layer over the surface, each molecule being oriented on the surface so that its active end, or head, which contains the carboxyl group is turned down and buried in the water, while the long hydrocarbon chains or tails stand erect and in contact with one another so as to form a film over the surface of the water. From this point of view an oily substance spreads on water whenever a part of the surface of the molecule tends to dissolve in water, while the larger part of the molecular surface is insoluble in water. Examination of a large number of different substances shows that this is actually a criterion for the spreading of substances on water.

Since the molecules of stearic acid in a surface film on water stand erect on the surface, the thickness of the film measures the length of the molecule. It is convenient to measure such

なつて居ります。

こんなにステアリン酸の分子は水面上に直立して浮ぶものでありますから、膜の厚さは取りも直さず其分子の長さを表はして居ります。普通分子などの様な小さいものの寸法を測る単位には一センチメートルの一億分の一を用ひまして、これをオングストロームと名付けて居ります。今申しました方法で、水面上の膜の厚さからステアリン酸の分子の長さを求めますと、廿四オングストロームであります。

所で此實驗では分子の長さだけでなく、其横斷面積も求める事が出来ます。それはミリカン其他の人々の研究によりまして一つの分子の重さが判つて居りますから、例へば百分の一ミリグラムの中には幾個の分子があるかと云ふ事が知れます。でありますから百分の一ミリグラムのステアリン酸が水面上に擴がつた時の面積を測り、これを其の中にある分子の數で割れば直立して居る一個の分子の横斷面積が出て参ります。今分子が圓筒形であると假定しますと、ステアリン酸の分子の横の直徑が約五オングストロームと出ます。即ち此分子の縦の長さは横の約五倍であります。

同じ事をオリヅ油でやりますと縦横略々等しく出ます。又ヒマシ油でやつて見ますと縦が却つて短く横の約三分の一となります。即ち此分子は圓板狀で平たく水面上に浮んで居る事が判ります。これ等の形は夫れ／＼の油の化學成分から得られる推論とよく一致して居ります。例へばヒマシ油が平たくなつて水に浮ぶのは、一つの分子が九つのカルボキシル群を有つて居

るといふ事から、其各々が水の分子に引つ張り込まれてさうなるので、當然推定される事であります。

是等の水面上の膜の他の特性を調べて見ますと、それ等は平面的の液體、固體又は瓦斯體として作用するといふ事が判ります。即ちこれ等の分子は水面上をば自由自在に運動しても、其面から離れて立體的の運動は出来ないものであります。

水面上の油の膜の研究の意義は、恐らくそれが分子の建築構造を明にするといふ事でありませう。今斯様な膜に覆はれた水の中にきれいなガラスの一片を入れて引き上げると、ガラスの表面に油の分子の一重の膜が附着します。此分子膜はガラスの表面の滑りを非常によくします。即ちこれは潤滑材として作用するものであります。ですからあの摩擦を防ぐ機械油などの潤滑作用がどんなものであるかといふ事も、此水面上に規則正しく並んだ油の分子膜の研究から大分よく判る様になりました。

又固體の表面に於きまして同じ様な事があります。表面に只一重の層をして並んで居る分子又は原子は、其固體の表面の物理的並に化學的性質を著しく變へるものであります。従つて此膜の研究によつて例へばよく判らなかつた觸媒作用が判つて來たり、又ラヂオに使ふ真空管のタンゲステンのフィラメントは、其表面をトリウム原子の一重の層で覆ふと、放射する電子の量が非常に増えるといふ事が判つたりなどして、實用の方面にも利用せられて居ります。

(十一月八日東京放送局より放送)

small distances in terms of an appropriate unit. The chemist has chosen the Angstrom unit which is 1/100,000,000 of a centimeter.

Experiments in which we find the area of the film produced by a given amount of stearic acid show that the thickness of the film and therefore the length of the stearic acid molecule is 24 Angstrom units.

From the work of Millikan and others, it is known how much every molecule weighs, so that when we place on a water surface, say 1/100th of a milligram of stearic acid, we know how many molecules we have added. If we measure the area covered by the monomolecular film and divide this by the number of molecules, we get the area occupied by each molecule and this gives us then the cross section of the hydrocarbon tails that stand erect on the surface. If we assume that the molecule is roughly cylindrical in shape, the measurements with stearic acid films show that diameter of this cylinder is about 5 Angstrom units. Thus the length of the molecule is about 5 times its diameter.

Similar measurements with olive oil show that in this case the length and diameter of the molecule are about equal. The molecules of castor oil in a film on water have a length only about 1/3 of their diameter, so that they are roughly of the form of disks lying flat on the surface. All of these different shapes are in full accord with the chemical composition of these oils. The castor oil molecules are pulled down flat on the surface because each molecule has nine active groups which attach themselves to the water.

Studies of other characteristics of these films on water show that they behave like 2 dimensional liquids, solids or even gases. The molecules can often move freely over the surface, but cannot move out of the surface.

Perhaps the chief significance of these studies of oil films on water is that they make us familiar with molecular architecture. By dipping a clean glass surface into water covered by a monomolecular oil film and then withdrawing the glass, the oil film may be transferred to the glass surface. This monomolecular film is sufficient to have an enormous effect on the slipperiness of the surface. In other words, it acts as a lubricant. Much light has been thrown on the nature of lubrication by study of these layers of oriented molecules.

Films consisting of single layers of atoms and molecules on solid bodies have been found to have a profound effect on the chemical and physical properties of these surfaces. In many cases this knowledge has helped to clear up the puzzling chemical phenomena of catalysts. It has also received practical application in radio tubes by providing electrodes which emit an enormously increased supply of electrons because of the presence of a single layer of thorium atoms. (JOAK Broadcast on November 8, 1934)