

石鹼の結晶には α -型、 β -型以外に δ -型、 ω -型結晶も発見されている⁽¹⁾。

ω -型⁽²⁾ は β -型を約 70°C に加熱するか、あるいは市販石鹼を 70°C 以上に加熱してから急冷すると部分的に生成するが、これに捏和、圧延、型打のような機械的な処理を施すと δ -型あるいは β -型に変化する。一般に脂肪総量の多い石鹼は β -型生成に好条件であり、水分含有率の多い核石鹼のようなものは δ -型生成に都合が良いが、実際には市販石鹼としては溶解性が良く、泡立ちも良好な β -型結晶の方が適しているので、石鹼製造工場では製造工程中に出来るだけ β -型が多く生成するような条件が選ばれている⁽³⁾。

表-71 脂肪酸塩の融点

脂肪酸塩	ナトリウム石鹼	カリウム石鹼
カプロン酸 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$	225~235	218~228
カプリル酸 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$	222~230	200~210
パルミチン酸 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$	258~267	247~250
ステアリン酸 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{COOH}$	255~272	255~260
オレイン酸 $\text{C}_{17}\text{H}_{33}-\text{COOH}$	230~235	215~225

純粋で無水の石鹼は正しい融点を与えるが⁽⁴⁾、石鹼の分解温度がこれに極めて近いので真正の融点の測定は必ずしも容易ではなく、かつ通常石鹼では水和脂肪酸塩となっているので真の融点を与えない。なお A. S. C. Lawrence⁽⁵⁾ によると石鹼は加熱すると常識的な熔融前にゲル状に融解する。

乾燥した石鹼には吸湿性があり、湿潤した石鹼は大気の湿度と平衡になるまで水分を蒸発する。純粋なステア



カプリル酸ナトリウム



パルミチン酸ナトリウム



ステアリン酸ナトリウム

図-116 ナトリウム石鹼の結晶

(1) R. H. Ferguson; I. E. C. 1943 35 1005

(2) Procter and Gamble; U. S. P. 2295594, 1941

(3) Procter and Gamble; D. B. P. 972779, 1952

Unilever; D. A. S. 1047972, 1955; 1167472, 1961

Lever Brothers Co.; U. S. P. 2970116, 1957

(4) N. N. Godbole und K. A. Joshi; Allgem. Öl-und Fett-Zeitg. 1930 27 77

(5) Kolloid-Zeit. 1950 5 12

リン酸石鹼では空気中の比湿度が 50% 以上で初めて吸湿する。包装した粉末石鹼では吸湿によって激しく発熱して自然発火することも知られているが、これはもちろん物理的な吸湿のみが原因ではなく、水和、加水分解、酸化その他の化学反応の進行も関係があると見られる⁽¹⁾。石鹼の吸湿はその組成にも影響を受け、たとえば、L. A. Klepikow および W. P. Litwinenko⁽²⁾ は脂肪酸 80%、水分 13~14% の組成を有する化粧石鹼を半年間貯蔵すると重量減は僅かに 3.5% であるが、脂肪酸 72% の化粧石鹼では 10% も減量する。また脂肪酸 80% の化粧石鹼の方は 3 時間中に 7.85%、24 時間後には 29.4% の水分を吸収するのに対し、脂肪酸 72% の化粧石鹼は同条件でそれぞれ 34.7%、17.6% である。なお、石鹼の吸湿含水性は脂肪酸石鹼自身による以外に塩析成分の電解質 (NaCl 等)、残留甘水 (グリセリン) 等も影響する。

石鹼は貯蔵条件によって水分が蒸発して乾燥するが、水分の 3/4 は比較的蒸発しやすいが、残部の 1/4 は蒸発が困難であり、その間に核組成の変化が起こる。乾燥石鹼を貯蔵している間に、特に梅雨期等に石鹼以外に塩析に用いた食塩や残存アルカリ、グリセリン等によって表面に小滴粒を生ずることがある。これを発汗 (Sweeting) といい、湿度変化のある密閉空間で空気の流動しない所に置いた時に生ずる。これは乾燥すると後に食塩、ソーダ等の白色物を残し、この中には脂肪酸ナトリウムが存在していることが知られている。

従来水ガラスを配合した棒石鹼などの表面に長期間中に微細な羽毛状の軽い結晶が生じ、その長さが約 1cm に達することがしばしば認められるが、これを風化 (Efflorescence) といい、石鹼中のアルカリあるいは水ガラスが発汗、乾燥を繰り返して生成したものと考えられていたが、最近 K. V. Stoesser⁽³⁾ は水ガラスを配合しない石鹼やこれを含有する石鹼などの多数の試料について分析して、この羽毛状結晶は実際的にはほとんど無水のオレイン酸ナトリウム石鹼よりなることを明らかにした。これの生成は原料油脂として、長鎖状飽和脂肪酸のみよりなるものを用いても、その中にわずかに含有されているオレイン酸あるいはその他の不飽和脂肪酸 (リノール酸) がナトリウム石鹼となり、長期間中に石鹼表面を被覆している珪酸のコロイド皮膜、珪酸塩、金属水酸化物、乾燥飽和脂肪酸石鹼層を透過して表面でオレイン酸ナトリウムの結晶が生長したもので、X-線の研究結果ではオレイン酸ナトリウムの ω -型の単結晶あるいは結晶束より出来ており、一般に脂肪量が多

(1) E. J. Better; Ind. Chemist. 1939 15 361

(2) Öl und Fett-Ind. USSR, 1956 22 17; Fette, Seifen, Anstrichmittel. 1959 61 302

(3) Fette, Seifen, Anstrichmittel. 1960 62 826