

# 界面での配向分子概念の形成に対する W.B.HardyとW.D.Harkinsの寄与

永 平 幸 雄

## 1) はじめに

1916年、I.Langmuirは、“固体および液体の構造と基本的性質、第1部固体”<sup>1)</sup>を、1917年には“第2部液体”<sup>2)</sup>を発表した。これらの論文は、固体および液体表面における配向単分子膜の吸着を示し、広く界面現象を分子のレベルから説明する基礎を作ったもので、界面化学の出発点とも言える論文となった。

従来、このLangmuirによる界面における配向単分子膜概念の成立に至る過程は、Rayleigh卿による水面上の油膜の厚さの測定、A.Pockelsによる表面天秤の発明から1917年のLangmuirの論文へとする研究の流れでとらえられてきた<sup>3-4)</sup>。

しかし、著者はHardyからHarkinsへとつながる、二液界面での配向分子概念の成立という別の研究の流れも存在したことをこの論文で明らかにしたい。Langmuirの1917年の論文“第2部液体”より半年早く、シカゴ大学のW.D.Harkinsは“二つの液体が接近するとき表面の引力でなされる仕事とそれに関連する溶解度および液体表面の構造”<sup>5)</sup>を発表した。Langmuirが水面上の単分子膜で研究し、Harkinsが2液界面での配向分子を問題にしているという違いはあったが、同じく界面での配向分子概念を作り上げたものである。

しかも、HardyからHarkinsへの研究の流れを詳細に検討するなかで、界面での分子配向概念の成立には、界面での現象の研究の進展だけでなく、1897年のJ.J.Thomsonによる電子の発見にともなう原子の構造の解明、分子間力の本質の解明の研究が非常に重要な役割を果たし、極性基概念の出現が大きな役割を担ったことが明らかになった。従って、1916-17年の界面化学の成立期において、従来の水面上の単分子膜→Langmuirという図式だけでなく、Hardy→

界面での配向分子概念の形成に対するW.B.HardyとW.D.Harkinsの寄与（永平）

Harkinsによる二液界面での研究の流れおよび電子の発見にともなう原子・分子間力の明確化、特に極性基概念がそれら両方の研究の流れを促進せしめたのである。本稿では、Hardyの1911-13年の2編の論文およびW.D.Harkinsによる1917年の2編の論文の分析を中心として、そのことを明らかにしたい。

## 2) 水面上の油膜の研究

水面上の油膜について初めて本格的な研究をおこなったのはRayleigh卿である<sup>6)</sup>。Rayleighは1879年、水道の蛇口からでる水の噴流に対する電気の影響を調べている中で、石鹼に含まれているごく微量の不溶性物質が水の噴流に影響を及ぼし、水の表面張力に大きな影響を与えることを見つけた<sup>7)</sup>。この不溶性物質の問題をさらに深く追求したのは1890年であった。この年、Rayleighは水面上の汚れに関する5つの論文を発表し<sup>8)</sup>、そこで次のような重要な指摘を行った。

まず、微量の油の存在が水の表面張力を変化させることを指摘した。水面に樟脳片を落とすと、その樟脳片は活発な運動をするが、そこへ微量の油滴を滴下すると直ちに樟脳の運動は停止する。その樟脳運動を停止せしめるに必要な最低量の油量はどれだけかを測定した。その結果は、きわめて微量であった。そのことについてRayleighは、“非常に少量であるために、普通の実験条件下では測定手段に感知されそうにないぐらいであるが、分子の大きさを決定することに強い関心がある場合には、この問題は非常に価値ある研究テーマであるように思える”<sup>9)</sup>と述べている。

次にRayleighは、これまで実験で使われてきた液体表面は実際にはすでに不溶性物質で汚染されており、きれいな水面を作る装置を作成すべきであることを指摘した。Rayleighは、容器に水をいれ、その水面に一方向から風を送り、水面上の汚れを容器の片側に集めてきれいな水表面を作る装置を作った。

Rayleighのこれらの指摘に対する反応はすぐさま表れた。ドイツの一主婦であったA.Pockels嬢は、Rayleighの論文を読んで、Rayleighに手紙を送り、彼女の作ったきれいな水表面を作る装置とそれによる実験結果をRayleighに伝えた<sup>10)</sup>。Rayleighは、その手紙に書かれた実験結果と装置の重要な意義を

界面での配向分子概念の形成に対するW.B.HardyとW.D.Harkinsの寄与（永平）

認め、Pockelsからの手紙が*Nature*に掲載されるよう尽力し、その手紙は1891年の*Nature*<sup>11)</sup>に公表された。

Pockelsは表面天秤を作った。長方形で底の浅い容器を水であふれそうになるほど満たし、その水表面を仕切り棒を動かすことによって水面上の汚れを一方に集める。仕切り棒を使うというこの簡単な工夫が、Rayleighの送風による方法と比べて、格段の表面浄化能力ときれいな水面の広さを固定するという実験条件の定量的な設定をもたらした。こうして作られたきれいな表面にきれいな円盤を浸し、その円盤を持ち上げて水から離れる直前の力をアームの付いた天秤で測るのである。この装置により、滴下する油量を一定にして、仕切り棒を動かすことで、水表面の油量と表面張力の関係の定量的な測定が可能となった。Pockelsのこの装置は、後にLangmuirによって改良され、Langmuir-Adamの表面圧計として水面上の不溶性単分子膜の研究にとって不可欠な装置となった。

Pockelsはこの表面天秤を使って重要な現象を発見した。微量の油を滴下した水表面は、仕切り棒を移動させて表面積を減じていき、水表面の油による相対的汚染度があがると、最初水と同じ表面張力を示すが、やがて急に表面張力が減少し、次にまた緩やかな減少になる。Pockelsは“水表面は二つの明白に区別された状態をとる。その一つ、普通状態では、仕切りの移動は表面張力になんの影響も与えない。もう一つ、異常状態では仕切りの移動は表面張力を変える”<sup>12)</sup>と述べている。

RayleighとPockelsのこれらの研究は分子の大きさという点で注目を受けた。W.Thomsonは1891年、自らの一般向け講演の講演録を集めた本の第2版を出版したが<sup>13)</sup>、そのうちの一節“毛管引力”（1886年の王立研究所で行われた金曜夜の講義の講義録）の参考資料としてRayleighの1890年の論文“水面上の樟脳運動を抑えるのに必要な油量の測定”<sup>14)</sup>を早速、全文転載し、W.Thomsonが他の方法で見積った分子の大きさとRayleighの水面上の油膜の厚さの見積りを比較している。

RayleighはPockelsが示した表面張力—表面の汚れの曲線の形に興味をもち、1892年の論文で、表面張力が厚さとともにどう変化するかをヤング・ラプラス

界面での配向分子概念の形成に対するW.B.HardyとW.D.Harkinsの寄与（永平）

の理論をもとに計算したが、計算による曲線と実験で得られた曲線は異なっていた<sup>15)</sup>。

その後しばらく、Rayleighはこの問題に触れなかったが、1899年、水面上の油膜が単分子膜であることを初めて示唆する論文を発表する<sup>16)</sup>。1890年の段階では、送風による表面の清浄化であったため、あまりきれいな水表面ではなかったが、Pockelsの表面天秤によりこの点が改良された。そして滴下する油量もエーテル等の揮発性溶媒に溶かしてから水面に展開することによって正確に測れるようになった。その結果、水面上の油膜の厚さと表面張力の関係が正確に得られるようになったのである。

1899年の論文で、Rayleighは“表面張力が低下し始める点は、[樟脳点に相応するオリブ油の膜の厚さの] 約半分の $1.0\text{m}\mu$ となる。さてこの数字は気体分子の推定上の直径に適当な倍数を掛けたものにすぎない。おそらくほぼ油分子による直径程度であろう。この現象は物質を連続的なものと見なすプラスのような理論の範囲をはるかに越えたものである。説明には分子の直接的な考察が必要となることは明白である”<sup>17)</sup>と述べ、分子を直接考察する必要性を強調する。Rayleighは、油分子の間に働く力がどの地点で働き始めるかが表面張力が急激に変化する地点を決めると考え、“もし油分子が気体理論の凸凹のない剛体球のようにふるまえば、油分子が密に詰め込まれるまでなんの力も働かないであろう”<sup>18)</sup>と述べ、油分子を剛体球と仮定すれば、“表面張力の最初の低下は単分子層の厚さをもつ完全な層に対応し、油分子の直径は約 $1.0\text{m}\mu$ となる”<sup>18)</sup>と記述している。

この水面上の単分子膜の研究はその後、あまり注目を受けなかったが、フランスの科学者、H.Devaux, A.Marcelinに引き継がれ、実験方法等での改良が行われ、1917年になってLangmuirによって大きく取り上げられ、脚光を浴びることになる。Langmuirは、“著者がはじめてこの[油が水面上にひろがる]注目すべき現象に興味をひかれたのは“水面上の油膜の最小の厚さ”に関するA.Marcelinの論文を読んだことによる”<sup>19)</sup>と述べ、単分子膜研究にはいる契機を述べている。

以上述べたようなRayleigh-Pockels-H.Devaux-A.Marcelin-Langmuir

界面での配向分子概念の形成に対するW.B.HardyとW.D.Harkinsの寄与(永平)

に至る水面上の単分子膜の研究の流れとは別に、Hardy-Harkinsによる2液界面での研究の流れも存在した。そのことを次に述べる。

### 3) 界面での分子配向を示唆したW.B.Hardy

William Bate Hardy (1864-1934) はイギリスのErdingtonに生まれた生物学者、コロイド化学者である。1884年ケンブリッジ大学のGonville and Caius カレッジに学び、その後一生をこの大学で活動する。チューターとなった後、1913年には生理学の講師となる<sup>20)</sup>。

最初Hardyは、動物の白血球や遊走性細胞の形態学等の研究をしていたが、やがて生細胞の顕微鏡標本を作る際の固定化、染色の機構に興味をもち始め、コロイド・表面化学の研究にはいる。1900年には、Schulze-Hardyの規則と呼ばれるコロイドの安定におけるイオンの効果を示した論文を発表している<sup>21)</sup>。

Hardyは生物学的な現象に興味を抱いていたが、現象の解明にはむしろ物理学的、化学的な考え方を基礎に置いていた。B.Harrowは、“Hardyは物理化学を大いに発展させた生物学者であった”<sup>22)</sup>、と記している。

界面における分子配向に関する研究は1911-1913年に集中しているが、その期間の5編の論文<sup>23-27)</sup>のうちで重要な意味をもつのは1912年の“複数液体表面の張力と液体膜の力学的安定性”<sup>25)</sup>と1913年の“界面張力に対する化学組成の影響”<sup>26)</sup>である。

1912年の論文で、Hardyは初めて界面での分子配向を示唆した。液体Bの表面に液体Aを広げると、それらの複数表面の張力Tは

$$T = T_A + T_{AB}$$

となる。ここで $T_A$ は液体Aの表面張力、 $T_{AB}$ は液体Aと液体Bの界面張力である。液体Aの厚さが、A分子の作用圏あるいはA分子とB分子の間の作用範囲より大きくなると、Tは一定になる。そのような考えのもとにHardyは分子の作用圏の値を実験的に得ようとした。

複数表面の張力が膜の厚さとともに変化する関係式から分子作用圏の大きさを引き出すという初期の目的は達成されなかったが、Hardyは、水面上にいく

つかの種類の油を滴下してみると、水面上に広がりやすい油とそうでない油に大別されることを見いだした。“ $2\text{ m}\mu$ 以下の厚さの膜が表面に広がり、水の表面張力を低下する物質を‘活性’物質”<sup>28)</sup>とすると、活性の度合から次の2つのグループに分かれた。ハズ油、ひまし油、オリーブ油は「活性」グループで、ベンゼン、シメン油、重油は「相対的に不活性」なグループに属した。そして、さらに2つのグループは、その表面張力、粘性等の物理的性質とはなんの関係も示さず、化学的不安定さとのみ関係しているとHardyは理解した。

Hardyは、水面上のきれいな重油のレンズの形を観察し、レンズの端がレンズの下へ潜り込んでいることを見いだす。この観測結果から、Hardyは純粋な重油と水の界面で、重油と水が互いに反発しあうのではないかと推測する。このことが起こる理由としてHardyは、次のように分子の外部の力場の非対称性にもとづく界面での分子配向を提起する。

“物質の微粒子説は、全ての物質的な力の由来を、二つの正反対の型の力の中心からの引力あるいは反発力とする。これまで考察されてきたこれらの中心のすべての系は非対称的な迷い出た場をもっている。等電位表面は系の周りに同心核のように配置されることはないであろう。この原子系の複合体である一つの分子の迷いでた電磁場が非対称的であれば、物質の密に詰まった状態である液体および個体の表面層は、表面に垂直な軸に対する“迷いでた電磁場”の軸の配向という点で、内部と違っているにちがいない。そして純物質の表面に、乱雑な状態ではなく、すべての分子が同方向に並んだ皮膚を形作っているに違いない。その結果、表面に分極が生じ、二つの異なる液体の表面は、その表面の符号に応じて互いに引き合うか反発しあうかする。”<sup>29)</sup>

ここで初めて、Hardyは純物質の表面において分子が配向していることを示唆した。その実験的な根拠は、純粋な重油と水との間の“反発”であり、理論的な根拠として持ち出したのはJ.J.Thomsonの物質の微粒子説による“迷い出た電磁場”の非対称性であった。

翌年の1913年の論文では、化学的組成と油の広がりの問題をさらに追求した。液体Aおよび液体Bをそれぞれ二つの部分に分割し、新しい表面を作る。そし

界面での配向分子概念の形成に対するW.B.HardyとW.D.Harkinsの寄与(永平)

て、液体Aの新しい表面と液体Bの新しい表面を接触させ、液体Aと液体Bの界面を作る。このときの単位面積当りの仕事量を $2 T_{AB}'$  とおくと、

$$T_{AB} = T_A + T_B - 2 T_{AB}'$$

という式が得られる。この式はA.Dupreによって与えられ<sup>30)</sup>、Rayleigh卿がさらに検討を加えた式であるが<sup>31)</sup>、Hardyはこの式の $T_{AB}'$  にA分子とB分子の間の力を関係させて考え、それに注目した。

先の論文では $T = T_A + T_{AB}$ の測定、すなわち水面上の油膜の張力の測定であったが、 $T_{AB}'$  と化学組成の関係をより明確にするために、今度はAとBの二液体の界面の張力、 $T_{AB}$ を測定した。 $T_{AB} = T_A + T_B - 2 T_{AB}'$  の式から $T_{AB}'$  が得られ、液体AとBの間に働く相互作用がより明確になるのである。Hardyは液体Bを水にして、さまざまな液体との間での界面張力から、さまざまな液体で $T_{AB}'$  の数値を得た。

それらの表から、飽和炭化水素、芳香族炭化水素、脂肪酸、アルコール等の同じ化学組成をもった物質の $T_{AB}'$  は互いによく似ていたことをHardyは見いだした。たとえばオクタン、シクロヘキサン、C油の $T_{AB}'$  がそれぞれ20.80, 21.63, 21.46であるに対して、カプリル酸、オレイン酸、リチノール酸の $T_{AB}'$  はそれぞれ46.45, 44.73, 46.76であった。このことからHardyはこの数値について“注目すべき点は、界面張力( $T_{AB}$ )が液体Aの化学組成におおよそ従うにすぎないのに、 $T_{AB}'$  の値はぴったりと従う点であろう。言い換えれば、単位面積の液体の自由表面を、単位面積の水の自由表面に接触させたとき、エネルギーの損失、すなわち分子間力によってなされる仕事は、前者の液体の化学組成によって決定されるということである”<sup>32)</sup>と述べ、化学組成と $T_{AB}'$  の相応関係を指摘する。

一方、液体Aの分子の体積を $V_A$ とすると、その表面積は $V_A^{2/3}$ となる。この数値を $T_{AB}'$  にかけて値 $T_{AB}' \cdot V_A^{2/3}$ をさまざまな物質と比較しても、なんらの規則性ももたない値を示す。 $T_{AB}'$  が化合物の類似性にしたがうが、 $T_{AB}' \cdot V_A^{2/3}$ が従わないということは、水と他の液体が界面を作るときの仕事量が、同数の分子が占める面積当りの数字ではなく、界面の単位面積当りの

数字で、化学組成にしたがっているのである。Hardyはこの結果の解釈に苦しむ。界面での水と他の液体の分子がそれぞれ1対1で反応し、かつ分子を球形と考えるならば、当然 $T_{AB}' \cdot V_A^{2/3}$ が化学組成にしたがって類似の数字をもつはずであった。しかし、この結果は重要であった。このことは分子の形と分子の界面での配向を明白に示す実験データであった。後で述べるように、W.D.Harkinsがこの疑問を解決する。

以上見たように、Hardyは“界面における分子配向”を示唆したが、その実験的根拠は弱く、つねに“J.J.Thomsonの微粒子理論に基づき、迷い出た電磁場が非対称的であれば”という仮定のもとにあった。しかし、この仮定は重要な意味をもっていた。その当時、依拠した表面張力の理論はヤング・ラプラスの理論であり、その場合、粒子間の引力ないし斥力は重力や電気力のように等方的で遠距離に働く未知の、原子そのものに内在する力であった。しかし、J.J.Thomsonの電子の発見は原子が電気的な構造物であることを示し、原子間、従って分子間に働く力が電気的な力であることを示し始めた時代であった。Hardyはこの新しい成長しつつある原子構造理論をいち早く取り入れ、ヤング・ラプラス理論の前提となっていた粒子間引力の等方性を“迷い出た電磁場”という概念を使って崩し、二液界面での分子配向を初めて示唆したのである。

しかし、Hardyは古いラプラス理論の中の遠距離力という概念からは抜け出せなかった。Hardyの考えた界面での分子配向は数十層にもわたる分子が配向しあっているというイメージであった。表面張力の研究、特に石鹼膜の研究は分子の作用圏という概念にその根拠を与え、 $50\mu$ というもっともらしい数字を与えていた。Hardyはこの分子の作用圏の概念にとらわれていたが、実験的には界面でのエネルギー量 $T_{AB}'$ と化学組成の関係を指摘した点では、化学結合と同じ種類の化学的な力、分子が接触することによって生じる特異的な力を考える一歩手前まで来ていたといえることができる。

#### 4) 極性基概念を使って二液界面における分子配向を明確化したW.D. Harkins

William Draper Harkins (1873-1951) はアメリカ、ペンシルバニアに生



界面での配向分子概念の形成に対するW.B.HardyとW.D.Harkinsの寄与（永平）

まれた物理化学者である。1907年、スタンフォード大学でPh. Dを受け、1912年以降、シカゴ大学で研究活動を行った。初期の研究では製錬所の煙によるヒ素汚染の研究があり、後には原子核の構造と反応に関する研究も行っているが、Harkinsの研究の中心は表面化学に関するものであった<sup>33)</sup>。1909年HarkinsはKarlsruhe工科大学のFritz Haberのもとへ留学したとき、Harberのもとで表面張力の正確な測定法の開発を始めた。

1917年Harkinsは界面化学において重要な論文を二つ発表した。それぞれ、“二つの液体が接近するとき表面の引力でなされる仕事とそれに関連する溶解度、および液体表面の構造”<sup>34)</sup>、“液体表面でのエネルギー関係、溶解度、乳化、分子の結合、界面張力に対する酸と塩基の効果”<sup>35)</sup>という長い題目をもった論文である。両方の論文とも1917年の*J. Am. Chem. Soc.* に掲載された論文で、受理日も同じ1916年12月27日である。

Harkinsはこれらの論文でHardyの二液界面での分子配向の考え方に注目し、さらにそれを発展させた。HarkinsはHardyについて次のように述べている。

“原子構造の最近の理論、すなわち原子がプラスの電荷をもつ核とその周りの大きく離れたマイナス電子系からなるという理論をもとにすると、次のことが推測される。すべての分子に‘迷い出た電磁場’があり、概してこれらの‘迷い出た電磁場’は、分子中で相対的に大きな体積を占める原子の付近でより明白になると期待される。表面での極性配置に関するこの考えは、次にあげる引用文で見られるように、Hardyに起こったように思える。しかし一見したところHardy自身が自分で書いたこの記述の重要性を認識していなかったことは、彼の論文を読んだ人にわかることであろう。膜と界面における彼の仕事は全体として古い考えに完全にかぶれていたの、彼自身の頭に入ってきた新しい考えを使えなかったようである”<sup>36)</sup>

HarkinsはHardyが取り上げた二つの液体の表面が接近して行う仕事量 $T_{AB}'$ をHardyと同じ、水に対するさまざまな液体で、より正確な測定法で測定し、その表を作り上げた。その $T_{AB}'$ の値と、液体の溶解度を比較しながら界面における分子配向を論じた。

まず、Harkinsは“二つの液体が互いに接近するときの自由エネルギーの減

界面での配向分子概念の形成に対するW.B.HardyとW.D.Harkinsの寄与(永平)

少値(なされた仕事)は表面の間の引力のある尺度を示す<sup>37)</sup>ものと仮定し、二つの液体の間の溶解関係を解釈した。例として、オクタンが水に溶けない問題を取り上げた。 $T_{\text{オクタン}} = 43.6 \text{ erg}$ 、 $T_{\text{WATER}} = 145.6 \text{ erg}$ 、 $T_{\text{オクタン} \cdot \text{WATER}} = 45.96 \text{ erg}$ であり、従ってオクタン同士の引力とオクタン・水間の引力にそれほどの違いがない。それにもかかわらずオクタンが水に溶けないのは水同士の引き合う引力の方が水・オクタン間の引力よりもはるかに大きいからであるとHarkinsは解釈する。

しかし $T_{AB}'$ で溶解関係を理解できない事例も出てくる。Harkinsは、“オクチルアルコールの水に対する引力はメチルアルコールの引力とほとんど同じくらい大きい”<sup>38)</sup>が、“オクチルアルコールが[メチルアルコールと違って]はるかに不溶性であるという事実は、 $[T_{AB}']$ のデータからはわからない”<sup>38)</sup>と述べ、次に極性基の存在と分子の形を考察していく必要性を指摘していく。

メタンやエタンのような炭化水素に水素の代わりに-OH、-COOH、-CHO、-CN、-CONH<sub>2</sub>のような極性基を置換すると水に対する溶解度は非常に大きくなり、しかもその溶解度はそれらの極性基をもつ炭化水素グループの $T_{AB}'$ と比例関係にある。このようなことからHarkinsは“極性基の導入は、炭化水素鎖が短いとき、炭化水素を水に溶けるようにする原因となると述べることにより一般化できる”<sup>39)</sup>ことを指摘する。Harkinsは、アルコールを例にあげ、鎖長が長くなっても $T_{AB}'$ はほとんど変わらないのに、鎖長が4炭素以上になると急激に溶解度が減少するのは、“極性基を含む炭素鎖が水と接したときの自由エネルギーの減少は極性基によるものであり、鎖の長さとともに起こる溶解度の減少は極性基によるものではなく、長い鎖を水中に引きずり込むことの困難さによるものである”<sup>39)</sup>という解釈を下す。

そしてそのような事実からHarkinsは、二液界面において“活性基は水の方向に動き、実際に水と接するようになる”<sup>39)</sup>と述べ、界面における分子配向の存在を指摘する。

さらにHardyが解釈に苦しんだ界面での分子配向を証拠づけるもう一つの結果が取り上げられる。

“どの種類の化合物に対しても、 $T_{AB}'$ の値は實際上単位面積当たり一定で

あるが、いわゆる分子表面(=  $V^{2/3}$ )に対しては一定とならないことは明白である。ブチルアルコール、オクチルアルコールでは、分子表面の値はそれぞれ1999エルグ、2916エルグとなる。この事実はHardyが最初に注目したものである。我々の仮説の観点からは簡単に説明できる。分子がその活性基を水に向けて配向していれば、いろいろなアルコールの単位面積当りの分子数は、少なくとも鎖が直鎖であれば、同じになるであろう。一方、'分子表面'は、分子の長さが増せば、分子体積も増えるので、長さとともに増大するであろう。'分子表面'という言葉は、今、考察中の現象との関連ではなんの意味ももたない。分子が球形である場合以外、どういう時でもおそらくなんの役にも立たないであろう”<sup>39)</sup>

さてこのようにして、HarkinsはHardyの $T_{AB}$ 'と化学組成の関連を示す実験結果に関する研究を深めていったのであるが、Hardyが分子配向を分子の“迷い出た電磁場”の非対称性をもとに論じたのに対して、Harkinsは実験結果を“極性基”概念を基本にして議論を進めていった。Harkinsはこれらの論文で“極性(あるいは活性)基”という言葉をなんの引用文献もないままに使用しているため、この“極性基”概念がどこから生成してきたかは不明であるが、この当時、1897年のJ.J.Thomsonによる電子の発見以後、原子構造論の急激な発展、それと連動する形での原子価論への関心の高まりと展開がなされていた<sup>40)</sup>。そうした原子価理論の発展の中で、G.N.Lewisは1913年“原子価と互変異性”<sup>41)</sup>と題する論文の中で、極性物質と無極性物質の性質をあげ、それまでの無機物質と有機物質は便宜的な分類にすぎず、極性、無極性の区別が液体の物理的性質を理解する上で重要な分類の仕方であることを指摘した。そして“ある一つの分子に極性の部分と非極性の部分が存在することは理解できることである”<sup>42)</sup>とも述べている。この当時、P.Debye<sup>43)</sup>やJ.J.Thomson<sup>44)</sup>も分子内の分極を理論的に扱っている。

Harkinsはこの当時シカゴ大学におり、G.N.Lewisはカリフォルニア大学パークレー校で仕事をしていた。その他Langmuirをはじめとして原子価理論は、ヨーロッパが第一次大戦の影響下にあったということもあってか、アメリカで非常に活発な展開を見せていた。また後で述べるようにHarkinsはこの仕事で

界面での配向分子概念の形成に対するW.B.HardyとW.D.Harkinsの寄与(永平)

Langmuirと競合関係にあり、学会で顔を合わせており、“極性基(活性基)”概念は自然とHarkinsの研究に反映できる状況にあったのかもしれない。しかし、Hardyの“迷い出た電磁場”とHarkinsの“極性基”の間には大きな違いがあった。Hardyは重力のような遠距離力が元素の種類に関係なく非特異的に働くものとして“迷い出た電磁場”を考えていたのに対して、Harkinsの“極性基”は化学結合のように“極性基”同士が接触し合う隣の分子同士で働く“化学力”であった。

Harkinsが2液界面での分子配向を扱ったのに対して、Langmuirは、“固体および液体の構造と基本的な性質 第2部液体”<sup>45)</sup>で、Rayleighの水面上の単分子膜の実験を発展させる。LangmuirはRayleighの示唆した単分子膜の存在を前提としておく。ただ、Rayleighは分子を剛体球と仮定したが、Langmuirは、分子には形があり、活性基は水の中に溶けようとし、炭化水素鎖は水から離れようとする傾向をもつとした。その結果、水面上のステアリン酸はCOOHの様な活性基を水の方に向け、直鎖状炭化水素部分は水面状に直立していると考えた。このように考えると鎖長を長くしても飽和脂肪酸1分子当りの断面積は変わらないが、膜の厚さは鎖長とともに大きくなることになる。実験の結果はその仮定を支持するものであった。

Harkinsが“極性基”という言葉を使用したのに対し、Langmuirは“活性基”という言葉を使用した。Langmuirは原子を結合して分子ができるときの力はまた分子間を結合させる力にもなり、その間に本質的な差異はないものと考えた。従って“活性基”とは原子間の結合からもれ出た“迷い出た電磁場”、化学的にはA.Wernerの“二次原子価”やF.K.J.Thieleの“部分原子価”を指している。しかし、重力のような“物理力”ではなく化学結合で働くような近接力、“化学力”として把握していた点はHarkinsと同じである。

LangmuirがHardyからどれだけの影響を受けていたかについては興味深いところであるが、Langmuirの1917年の論文でHardyについて述べているのは1箇所のみで、

“Hardyは、多くの油について水面上のひろがりやを研究し、純粋な飽和炭化水素はひろがらないことを見いだした。”<sup>46)</sup>と短く引用しているが、Hardyによる

界面での配向分子概念の形成に対するW.B.HardyとW.D.Harkinsの寄与(永平)

$T_{AB}$  と化学組成の関係については触れていない。

Langmuir の論文“固体および液体の構造と基本的な性質”の“第1部固体”<sup>47)</sup>は1916年9月5日の受理だが、“第2部液体”<sup>48)</sup>は1917年5月23日の受理で、両方とも*J.Am.Chem.Soc.*に掲載されたものである。他方、Harkinsの二つの論文も同じ*J.Am.Chem.Soc.*に掲載されたもので受理日は1916年12月27日である。従って、気固界面での界面現象を扱ったものとしてはHarkinsの論文よりLangmuirの論文の方が3カ月早い。液体界面の問題を扱ったものとしては、Harkinsの二つの論文のほうがLangmuirの“第2部液体”の論文より約6カ月早く受理されたことになる。ここでHarkinsとLangmuirの間に競争が生じた。

Harkinsは二つの論文のうち後の方の論文の冒頭にLangmuirとの競合を意識して1ページにわたる長い注をつけている。そこで“Irving Langmuirがこのシンポで提出した論文の要約は、我々が進めてきた見解のいくつかと幾分似ていた。この理由により、我々が収集したデータをすぐに公表することが最良であると考えた。”<sup>49)</sup>と述べている。

他方、Langmuirも“第2部液体”の論文の最初に長い注をつけ、Harkinsより早く配向分子の考え方を示したことを強調している。Langmuirは“表面張力とそれに関連する現象に決定的に重要な要因となる液体の表面および内部における基分子の配向の基本的な考えは、1916年の6、7月にほとんど現在の形で私の心に浮かんだ。”<sup>50)</sup>と記している。そしてそれを1916年9月のアメリカ化学会のニューヨーク集会で発表し、その短い要約を*Met.Chem.Eng.*<sup>51)</sup>に掲載した。Langmuirは、“このとき以後、W.D.Harkins教授が基本的に類似した表面張力現象の理論を発展させつつあることを知った。”<sup>52)</sup>しかしHarkinsの論文には、“*Met.Chem.Eng.*での私の一般的な結果の発表について言及していない。”<sup>52)</sup>ので、Langmuirは、“第2部液体”の論文に*Met.Chem.Eng.*の要約から引用することが必要と考え、その抜粋を約1ページにわたって記し、優先性を主張している。

確かに、*Met.Chem.Eng.*には、分子における活性基(極性基)の存在、溶解度との関連、分子の形の考察といった基本となる部分の考え方は、示されて

界面での配向分子概念の形成に対するW.B.HardyとW.D.Harkinsの寄与（永平）

いるが、そこには二液界面での $T_{AB}$ 'のデータは出されていないし、それに基づいた理論の展開もない。従って、二液界面での研究ではHarkinsが先行したものだと言える。

HarkinsとLangmuirは先の基本となる概念は同一であるが、それを証明する実験的接近方法が異なっている、すなわちHarkinsは二液界面で、Langmuirは水面上の油膜で同じ結論に達したと見ることができる。

## 5) LangmuirとHarkinsの理論のその後の扱われ方

LangmuirとHarkinsの論文の発表後、LangmuirおよびHarkinsの研究の関係がどのように扱われたかを、1917年以降のコロイドおよび界面化学の教科書類でみてみよう。

E.Edserは、1922年のコロイド化学の報告集において“Langmuir [注として“Langmuirによる解釈に類似した表面張力の解釈がHarkinsにより独立に与えられた”が付けられている]は、表面張力を生み出す分子力が化学反応を生み出す力と本質的に異なるものではないと仮定した。”<sup>53)</sup>と述べている。

H.Freundlichの1923年の1123ページに及ぶ大部な*Kapillarchemie*第3版<sup>54)</sup>でも、HarkinsとLangmuirは同列に扱われている。その要約版である1925年の*Elements of Colloid Chemistry*では、次のように述べられている。

“LangmuirとHarkinsが示したように、この種の実験は分子の形に関して広範囲に及ぶ結論を引きださしめた。そのような推論は根拠の薄弱なもののように見えるが、多くの証拠が絶えず増え続けており、それらは先の考察が我々の目を開かせたように分子が一定の形をもつことを示唆している。”<sup>55)</sup>

R.S.WillowsとE.Hatschekの1923年の*Surface Tension and Surface Energy*では、“近年、表面張力の新しい理論が、原子の電子構造を基礎にして発展してきた。この分野での先覚者は、物理学の側ではDebyeとThomson、化学者の側ではHardy、Langmuir、Harkinsである”<sup>56)</sup>と述べている。

1931年S.G.Hedgeは*Colloids*という教科書でLangmuir-Harkins Theory<sup>57)</sup>というタイトルで両方の仕事をそれぞれ紹介した上で、界面における分子配向を

説明している。

以上見られるごとく、LangmuirとHarkinsは、概ね“独立に研究し全く異なった理由付けの方法によって……理論に到達した”<sup>57)</sup>と捉えられている。

## 6) 結語

(1) Hardyは二液界面で重要な実験結果を導き出した。Hardyは界面を形成するのに必要な仕事 $T_{AB}'$ と液体の化学組成の関連を見だし、たとえば $T_{AB}'$ が、COOHをもつまぎまな脂肪酸について、すなわち同一化学種で変わらないことを発見したのである。さらに、 $T_{AB}'$ は飽和炭化水素のような“化学反応性”の低い物質で小さく、カルボン酸、エステルのような“化学反応性”の高い物質で大きいことを見つけ出した。また同一化学種について $T_{AB}'$ がほぼ同じ値をとるのに、 $T_{AB}' \times V^{2/3}$ という分子表面積あたりの値はばらばらな値をとることに注目した。これらの実験結果はすでに、2液界面における分子配向に対する明解な証拠を提出しており、事実、Harkinsは、表面張力のデータ数とその値の精密さではHardyの実験データよりまさった値に基づいているとはいえ、基本的にはHardyと同じ実験結果によって2液界面における分子配向を示したのである。

(2) Hardyは、自らの実験結果を理論的に解明するために、1897年のJ.J. Thomsonの電子の発見以来、急激な発展過程にあった原子構造理論を基礎においた。HardyはJ.J. Thomsonの微粒子理論を引用し、“外部あるいは迷い出た電磁場”は非対称的であり、物質の表面においては内部とは異なる分子配向にあることを初めて示唆した。

しかしHardyは古いラプラス理論の分子概念にとらわれており、分子を球形と考え、分子間に働く力を分子直径の数倍以上にも及ぶ比較的長距離で働く力を考えていた。このことは1911-13年の段階では当然な結果のように思える。極性基、活性基という考え方が生じるのは、1913年以降、Lewis、DebyeやJ.J. Thomsonによってであり、このころは原子モデルが次々とあらわれ、それに基づく化学結合理論の成長の急激な流れのなかにあったのである。

しかし、こうした原子理論の変革期のただなかにあってHardyが、未だ形成

界面での配向分子概念の形成に対するW.B.HardyとW.D.Harkinsの寄与(永平)

過程にあるJ.J.Thomsonの原子モデルに基づき、“迷い出た電磁場”の空間的非対称性から界面における分子配向を示唆したことは、理論の発展における過度の形態を示して興味深い。

(3) わずか2、3年であるが、Harkinsに至って、分子間力に関する理論的状況が大きく変わった。J.J.ThomsonやLewisらが、原子モデルから導きだした極性物質、無極性物質という概念が、Hardyの実験結果を正しく解釈する理論的基盤を作った。ある分子には永続的な電気双極子があり、それらの分子間には、分子が接するほどの近距離で引力が働くことが明らかとなった。つまり分子間力の具体的事例が明らかとなったのである。

そうした理論的発展を背景としてHarkinsはHardyの研究をさらに発展させ、 $T_{AB}$ を液体の溶解度と関連させることによって2液界面での分子配向、分子に形があることの証拠をあげた。Hardyがラプラスの理論に基づき、星間に重力が働くように分子間に未知の遠距離力が働くと考えていたのに対し、極性基相互の結合力を使って実験結果を解釈しなおしたのである。

(4) Hardyの仕事を進展させたHarkinsの研究は1917年のLangmuirの仕事と競合した。しかし彼らはそれぞれの仕事を、2液界面での実験、水面上の単分子膜での研究という別々の道を通して、界面での分子配向の概念に到達したものと考えることができる。その後しばらくは、コロイドおよび表面化学の教科書では、Langmuir-Harkins Theoryとして扱われていた。ただし、Langmuirは1916年の論文で気固界面での界面現象をも扱っており、界面化学の基礎の構築の点では、Harkinsに比べて幅広い現象を視野にいれた研究を行ったといえる。

## 注と文献

- 1) I.Langmuir: "The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids.Part I.Solids." *J. Am. Chem. Soc.*, 38 (1916) 2221-2295, 立花太郎訳『化学の原典7、界面化学』(日本化学会編、東京大学出版会、1975) 1-86頁
- 2) I.Langmuir: "The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids.Part II.Liquids." *J. Am. Chem. Soc.*, 39 (1917) 1848-1906, 福田清成訳『化学の原典7、界面化学』(日本化学会編、東京大学出版会、1975) 87-158頁



- 3) C.H.Giles and S.D.Forrester: "The Origins of the Surface Film Balance", *Chem.Ind.*, (1971) 43-53, 福田清成、中原弘雄訳『表面』10 (1972) 113-27。彼らは他にも界面化学の黎明期を扱った論文を4編発表している。*Chem.Ind.*, (1969) 1616-24, (1970) 80-87, (1971) 1314-21, (1972) 318-24, 福田清成ほか訳『表面』9 (1971) 634-44, 762-70, 11 (1973) 432-42, 12 (1974) 117-27
- 4) J.R.Partington: *A History of Chemistry* Vol.3 (1962) p.743 では「水面上の油膜が単分子膜であることを示したRayleigh 卿とA.Pockels 嬢による観察に続いて、Langmuirは、その結果を確証させる「膜圧天秤」を作った」と述べ、Hardyについては全く記していない。A.J.Ihde: *The Development of Modern Chemistry* (1964) Harpper & Row 鎌谷親善ほか訳 『現代化学史3、電子の世紀』(1977) みすず書房 p. 557では「この仮定を初めて発表したのは、Langmuirであり、また他に独立にケンブリッジ大学のWilliam Hardyもこの仮定をおし進めた」と述べるにとどまっている。
- 5) W.D.Harkins, F.E.Brown and E.C.H.Davies: "The Structure of the Surfaces of Liquids, and Solubility as Related to the Work done by the Attraction of two Liquid Surfaces as they Approach each other", *J. Am. Chem. Soc.*, 39 (1917) 354-64
- 6) 永平幸雄 「単分子膜研究の前史—表面天秤以前のRayleighによる表面の汚れの研究」『故金沢尚淑博士追悼論文集 総合科学の諸問題』(大阪経済法科大学出版部、1987) 69-89
- 7) Lord Rayleigh: "The Influence of Electricity on Colliding Water Drops", *Proc. Roy. Soc.*, 28 (1879) 406-09
- 8)
  - (a) Lord Rayleigh: "On the Tension of Recently Formed Liquid Surfaces", *Proc. Roy. Soc.*, 47 (1890) 281-87
  - (b) Lord Rayleigh: "Measurements of the Amount of Oil Necessary in order to Check the Motions of Camphor upon Water", *Proc. Roy. Soc.*, 47 (1890) 364-67
  - (c) Lord Rayleigh: "Foam", *Proc. Roy. Soc.*, 13 (1890) 85-97
  - (d) Lord Rayleigh: "On the Superficial Viscosity of Water", *Proc. Roy. Soc.*, 48 (1890) 127-40
  - (e) Lord Rayleigh: "On the Tension of Water Surfaces, Clean and Contaminated, Investigated by the Method of Ripples", *Phil. Mag.*, 30 (1890) 386-400
- 9) 文献(8b) p.364
- 10) 文献(3)

- 11) A.Pockels: "Surface Tension", *Nature*, 43 (1891) 437-39
- 12) 文献 (11) p.438
- 13) W.Thomson: *Popular Lectures and Addresses, Vol.I Constitution of Matter* 2nd.ed. (London, Macmillian, 1891)
- 14) 文献 (8b)
- 15) Lord Rayleigh: "On the Theory of Surface Forces III-Effect on Slight Contaminations", *Phil.Mag.*, 33, (1892) 468-71 p.468
- 16) Lord Rayleigh: "Investigations in Capillarity: -The Size of Drops.-The Liberation of Gas from Supersaturated Solutions.-Colliding Jets.-The Tension of Contaminated Water-Surfaces." *Phil.Mag.*, 48, (1899) 321-37
- 17) 文献 (16) p.335
- 18) 文献 (16) p.337
- 19) 文献 (2) p.1858
- 20)
  - (a) Benjamin Harrow: "Obituary Notice, William Bate Hardy(1864-1933)", *Biochem.J.*, 28 (1934) 1149-52
  - (b) E.K.Rideal: "In Memoriam, Sir William Bate Hardy, F.R.S., 1864-1964", *Trans.Faraday Soc.*, 60 (1964) 1861-87
- 21) W.B.Hardy: "A Preliminary Investigation of the Conditions which determine the Stability of Irreversible Hydrosols." *Proc.Roy.Soc.*, A 66 (1899-1900) 110-25
- 22) 文献 (20a) p.1149
- 23) W.B.Hardy and H.W.Harvey: "Note on the Surface Electric Charges of Living Cells", *Proc.Roy.Soc.*, B 84 (1911) 217-26
- 24) W.B.Hardy: "The General Theory of Colloidal Solutions" *Proc.Roy.Soc.*, A 86 (1912) 601-10
- 25) W.B.Hardy: "The Tension of Composite Fluid Surfaces and the Mechanical Stability of Films of Fluid", *Proc.Roy.Soc.*, A 86 (1912) 610-35
- 26) W.B.Hardy: "The Influence of Chemical Constitution upon Interfacial Tension", *Proc.Roy.Soc.*, A 88 (1913) 303-13
- 27) W.B.Hardy: "The Tension of Composite Fluid Surfaces.-No.II.", *Proc.Roy.Soc.*, A 88 (1913) 313-33
- 28) 文献 (25) p.633
- 29) 文献 (25) p.634
- 30) A.Dupre: *Theorie Mechanique de la Chaleur*, (Gauthier-Villars, 1869)
- 31) Lord Rayleigh: "On the Theory of Surface Forces", *Phil.Mag.*, 30, (1890)

285-98, 456-75

- 32) 文献 (26) p.310
- 33) G.B.Kauffman: "William Draper Harkins (1873-1951) A Controversial and Neglected American Physical Chemist", *J.Chem.Edu.*, 62 (1985) 758-61
- 34) 文献 (5)
- 35) W.D.Harkins, E.C.H.Davies and G.L.Clark: "The Orientation of Molecules in the Surfaces of Liquids, the Energy Relations at Surfaces, Solubility, Adsorption, and the Effect of Acids and Bases on Interfacial Tension", *J.Am.Chem.Soc.*, 39 (1917) 541-96
- 36) 文献 (35) p.543
- 37) 文献 (5) p.361
- 38) 文献 (5) pp.360-1
- 39) 文献 (5) p.361-2
- 40) A.N.Strages: *Electrons and Valence, Deveropment of the Theory, 1900-1925*, (Texas A & M University Press, 1982) には電子の発見と化学結合の理論の発展の経緯が詳述されている。
- 41) G.N.Lewis: "Valence and Tautomerism", *J.Am.Chem.Soc.*, 35 (1913) 1448-55
- 42) 文献 (41) p.1450
- 43) P.Debye: "Einige Resultate einer kinetischen Theorie der Isolatoren", *Physik.Zeits.*, 13 (1912) 97-100
- 44) J.J.Thomson: "The Forces between Atoms and Chemical Affinity", *Phil.Mag.*, 27 (1914) 757-89
- 45) 文献 (2)
- 46) 文献 (2) 邦訳p.103
- 47) 文献 (1)
- 48) 文献 (2)
- 49) 文献 (35) p.541
- 50) 文献 (2) 邦訳pp. 153-4
- 51) I.Langmuir: "The Constitution of Liquids with Especial Reference to Surface Tension Phenomena", *Met.Chem.Eng.*, 15 (1916) pp.468-70, p.469
- 52) 文献 (2) 邦訳pp. 153-4
- 53) E.Edser: "Molecular Attraction and the Physical Properties of Liquids", *Report on Colloid Chemistry and its General and Industrial Applications*, 4th. ed., (H.M.Staff.Off., 1922) p.49
- 54) H.Freundlich: *Kapillarchemie*, 3rd.ed., (Leipzig, Akademische Verlags-

界面での配向分子概念の形成に対するW.B.HardyとW.D.Harkinsの寄与 (永平)

gesellschaft, 1923)

55) H.Freundlich: *The Elements of Colloid Chemistry*, tr.by George Barger (Methuen, 1925) p.91

56) R.S.Willows and E.Hatschek: *Surface Tension and Surface Energy and their Influence on Chemical Phenomena*, (London, Churchill, 1923) p.15

57) E.S.Hedge: *Colloids* (London, Edward Arnold, 1931) p.138

## Résumé

I.Langmuir received Nobel Prize in Chemistry at 1932 “for his discoveries and investigations in surface chemistry” of which the most important papers are “the Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. Part 1. Solids” at 1916 and “Part 2. Liquids” at 1917. But there were researches on the surface tension at the interface of two liquids competing the Langmuir’s paper at 1917. Those researches by W.B.Hardy and W.D.Harkins is analyzed here, mainly based on Hardy’s two papers (1911–13) and Harkins’s two papers (1916).

Hardy obtained the results from his experiments as to the oil films on the water surface that the one oil spread over the surface, the other oil did not spread at all. From that results, Hardy advanced his research to the measurements of the surface tension at the interface between the various liquids and water. And he found that the work of adhesion has constant value at the same chemical species of liquid and it increased according to the degree of the chemical reactivity. Discussing these results, Hardy suggested that the surface of a pure substance has a skin of oriented molecules because the molecule has the stray field which may be unsymmetrical from the corpuscular theory of matter of J.J.Thomson. But Hardy had the old concepts of molecular attraction.

The development of the research on the atomic structure revealed the existence of the polar and nonpolar substances and their properties.

界面での配向分子概念の形成に対するW.B.HardyとW.D.Harkinsの寄与 (永平)

W.D.Harkins explained the experimental results obtained by Hardy, based on those polar and nonpolar group of the chemical substances, and showed the view that the molecules orientated at the interface of two liquids. Harkins' theory was the same with the Langmuir's theory, but their approach to the theory was different.

