

ヒルデブランドの一世紀——その1 生涯と業績

中西浩一郎

倉敷芸術科学大学産業科学技術学部

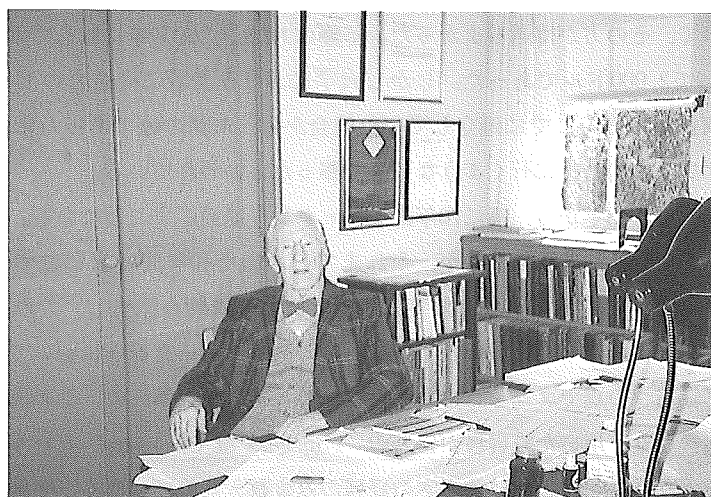
(1997年9月30日 受理)

はじめに

ヒルデブランド (Joel H. Hildebrand) 教授は長年にわたって米国カリフォルニア大学 (州立) バークレー校の化学教室において教育と研究にたずさわり、化学や化学工学の分野の研究者にとっては、溶液の化学において指導的役割を演じた人物として広く知られている。彼は1881年11月16日の生まれであるが、実に101年5ヶ月有余の長寿を全うし、1983年4月30日に逝去されている。私事にわたるが筆者は1963年9月から翌年11月まで同教授の研究室で post-doctoral (博士研究員) として研究に従事し、研究上ばかりでなくさまざまな面で教訓を得たうえ、1981年11月には同教授の百歳記念行事 (centennial convocation) にも出席する機会を得たので、すでにこれらのことについて何回か [1] ~ [3] 駄文を草しているが、今回、未公表の資料部分も含め全体を再構成してみた。このように筆者は同教授のある意味では教え子であるといつてよいが、本文の性格上敬称は以下すべて省略させていただく。

生 涯

Joel H. Hildebrand (写真1) は、1981年11月16日米国東海岸・ニュージャージー州の Camden



自宅書斎にて (1983年4月)

(フィラデルフィアの近郊になる)に生まれている。姓名からも予想されるように(著名なドイツの美術学者として Adolf von Hildebrand の名が挙げられる), 祖先はドイツのライン川上流地方の出である。彼ら一族は長寿の家系らしく, Hildebrand によると, 家族のすべてのメンバーが少なくとも83歳以上存命している。父親の Howard Onid Hildebrand は, この町で保険業を営んでいた。Joel の知的好奇心を刺激したのは祖父の集めたすぐれた文庫であり, 地学, 天文学, 数学そして化学に若くから強い興味を抱いていたようである。高校時代の化学教師(校長でもあった)はすぐに Joel に教えるものがなくなり, 化学実験室の鍵と実験指導書を渡し, 自由に実験や勉学ができるようにしたといわれている。若き日の Joel は nitric oxide ガスが N_2O_2 ではなく NO であることを示し, ハーバード大学の教授の著書の誤りを訂正した。Hildebrand が後年, 文学, 芸術, 音楽などの人文系分野の素養を深めるのに, この校長の影響が大きかったものと思われる。

Hildebrand は1899年にペンシルバニア大学に入学したが, 当時まだ未発達であった化学に専攻を限ることなく, 教養学部で化学と物理を併せ学ぶほか, 歴史, 文学, 数学などを広く学ぶようにしたのは賢明な選択であったといえる。1906年に学位(Ph D, ちなみにそのタイトルは“The Determination of Anions in the Electrolytic Way”(陰イオンの電解的方法による定量)である)を得たのち, 博士研究員としてドイツに留学し, 当時の新しい物理化学の息吹を感じ取ったが, 特にベルリンでは van't Hoff と Nernst に学んでいる。1907年秋彼は帰国してペンシルバニア大学の講師に任命され, 物理化学の講義と実験を担当したが, 週18時間の講義で年俸1,000ドル, 3年後は1,200ドルであった。以後6年間その教職についていたが, 最初に研究指導した学生が後年エール大学教授となった H. Harned (電気化学者)である。

1913年, G. N. Lewis の招きを受けて Hildebrand はカリフォルニア大学バークレー校に移った。化学熱力学の古典的な名著の著者である Lewis は, バークレーに新しい物理化学のグループを育てようとしていた。当時 Hildebrand は米国 NBS (現在の国立理工研究所 NIST) からの招きも受けていて, その方が待遇もよかった。年俸は NBS 3,500ドルに対してカリフォルニア大学助教授として2,000ドルであった。しかし大学における教育こそ自分の天職と考えた彼は, アメリカ東海岸の当時すでに確立していた社会から, 未開の地であった米国西海岸カリフォルニアへアフリカの密林に行くような覚悟で移ったといわれている。

結局 Hildebrand は1913年から, 実に70年間をバークレーで過ごすことになる。1952年には70歳となり, “いわゆる定年退職”するが, それまでのおよそ40年間教育にたずさわリ, 特に Chemistry 1A という, 日本流にいうと教養部の化学入門の講義を担当し, この講義を聴講した学生数は4万人にのぼったといわれている。この講義はバークレーにおいて伝説的な存在であった。それは二つの点でユニークであったといわれている。第一に, この講義は当時の他の同類のそれと異なり, 用いた教科書が自著の “Principles of Chemistry” という題名であることからわかるように, 化学における事実の羅列のみを教えるのではなく, それらを量的に減らしたうえで, 原理の理解に重点を置いたものであったこと, 第二の点として, 化学入門の講

義が、研究の第一線に立つ化学者によって行われたことである。この伝統は、その後も引き継がれ、例えば、筆者が Hildebrand の研究室に滞在していた1963～1964年には、当時ノーベル化学賞を受賞したばかりの Calvin 教授（光合成の研究で著名）が担当していた。

さて1952年の70歳での定年退官は彼自身にいわせると pseudo-retirement であり、以後の30年間は米国内からはもとより英国（特に Oxford 大学）や日本からの博士研究員の協力を得て、現役時代以上に質、量ともすぐれた業績を上げた。

研究面での業績の代表的なものを紹介すると、まず、第一に正則溶液論の確立を挙げることができる。周知のように統計熱力学の立場からは Guggenheim らによる格子模型を使った strictly regular solution の理論が提出されているが、Hildebrand はもっと現実的立場から、すなわち、ヨウ素などの固体の溶解度のデータを整理する際に見られる規則性などから出発して同様の正則溶液論を展開し、広く実用に耐える方法として溶解度パラメーター(solubility parameter SP と略することがある)を用いた理論を提唱した。SP の概念はまた気体の溶解度の整理にも役立っている。さらに Trouton の規則を改良し、一定蒸気体積への蒸発エントロピーが一定であることを指摘した Hildebrand rule の妥当性もよく知られている。上記ヨウ素は Hildebrand と切っても切れない関係にあるといえる。すでに1909年に彼は「ヨウ素溶液の色について」と題する論文をアメリカ化学会誌 (J. Am. Chem. Soc.) に発表しているがヨウ素が種々の溶媒中で示す色彩と変化は長年にわたって彼を魅惑しつづけたものらしく1948年になって弟子の Benesi と共にヨウ素のベンゼンなどの芳香族炭化水素中のスペクトルが紫外線領域で著しく強い吸収を示すことを見出した。この発見はその後のいわゆる電荷移動錯体に関する研究を飛躍的に発展させる契機となった。一方、ゼラチンゾル中へのゼラチン球の分散によって機械的に液相の動径分布関数を求めた実験(シミュレーション)は、1936年に Morrell の協力の下に行われたもので、現在の計算機実験を先取りしたバイオニ的な研究である。晩年の20年間には液相中の輸送現象、例えば粘性係数、拡散係数などの一般論の建設にも力を注いだ。

Hildebrand は1970年代までは博士研究員を持っていた研究をつづけていたと思われるが、その後も死の直前まで旧著 “Regular and Related Solution” の改訂を進めており、1983年4月中旬、筆者が私邸を訪問したときも書斎の机の上にはこれに関連する資料、原稿の類が置かれていた。しかしその直後1983年4月30日に逝去された。共通の知人の Martin Redlich (著名な化学熱力学者 O. Redlich の子息)によると natural death とのことで文字通りの大往生であった。

学問的業績

以下の各小節では Hildebrand の主要な業績について順次紹介していきたい。なおこれらの業績に対して、彼はアメリカ化学会最高の賞である Priestley Metal を1962年に授けられたのを始めとして多数の賞を得ているが後記の彼のフィロソフィから、これらを羅列することは避けた

1. ヨウ素溶液の色と溶解度

前記のように種々の溶媒に溶解したヨウ素の色の多様性に早くから Hildebrand は魅せられていた。周知のように、ヨウ素は飽和炭化水素や四塩化炭素などの無極性溶媒中では、その固体や蒸気と同様に紫色を呈するが、ベンゼン中では赤色、アルコール中では茶褐色、水にはほとんど溶けないが、淡く黄褐色となる。すでに1910年に彼は“Über die Farbe von Jodlösungen”という論文（前述の1909年の論文と同一内容）を発表しているが、1920年にはヨウ素の紫色溶液では Raoult の法則（理想溶液）からのずれが規則的であるのに対して、そのベンゼンなど芳香族炭化水素溶液では異常が生じることを見いだしている。色の差異はヨウ素とベンゼンの強い相互作用を示唆していたのである。

この観察はその後、長い時間をかけて、多くの方向へと発展していった。最も重要なものは恐らく二つあって、一つは正則溶液論の体系化であり、他は電荷移動相互作用とそれによる分子錯体の化学という新しい研究分野の開拓であろう。

まず第一の点については、正則溶液論の体系化において、固体ヨウ素の溶解度の問題が重要な役割を果たした。表1には、ヨウ素の種々の溶媒への25℃における溶解度の値が示されている。これらのすべての溶媒中で、ヨウ素は紫色の溶液となる。最下行に Ideal とあるのは、ヨウ素がその溶媒に溶けて理想溶液を形成すると考えたとき（すなわち活量係数がつねに1のとき）に示すはずの溶解度の値である。 δ_1 は Hildebrand が提唱した溶解度パラメータの各溶媒に対する値である。彼の理論によると溶解度は

$$\ln \frac{(x_2)_{ideal}}{x_2} = \frac{V_2 \phi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2}{RT} \quad (1)$$

という式で与えられるはずである。ここで $(x_2)_{ideal}$ は（モル分率で表した）理想溶解度で、25℃ならば0.258と計算される。 x_2 と V_2 はヨウ素の溶解度と分子容、 ϕ は体積分率、 δ_2 はヨウ素の溶解度パラメータ、 R は気体定数、 T は温度である。もし式(1)が正しいとすると、溶解度から逆算したヨウ素に対する溶解度パラメータの値 δ_2 は、すべての溶媒との組み合わせに対し

表1 溶解度から決定したヨウ素の溶解度パラメータ

溶媒	溶解度 x_2 [mol%]	$\frac{(x_2)_{ideal}}{x_2}$	δ_1	δ_2
$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	0.0185	1400	5.7	14.2
$n\text{-C}_8\text{H}_{18}$	0.456	56.6	7.3	13.7
SiCl_4	0.499	51.8	7.6	13.9
CCl_4	1.147	22.5	8.6	14.2
1,1- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	1.537	16.9	9.1	14.4
1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	2.20	11.7	9.8	14.9
CHCl_3	2.28	11.3	9.3	14.3
CS_2	5.46	4.73	9.9	14.1
CH_3Br	6.16	4.19	10.5	14.1
Ideal	25.8	1	—	—

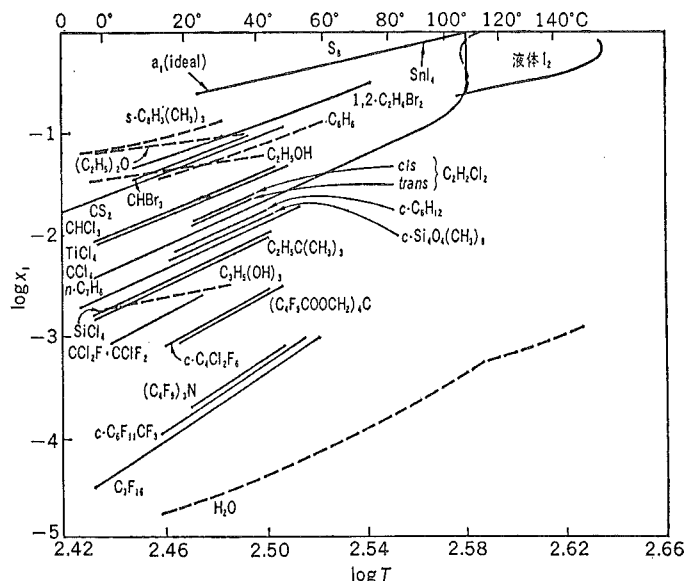


図1 ヨウ素分子の種々の溶媒への溶解度における規則性 (I) 温度依存性

て同一とならねばならない。表より明らかなように、 δ_2 の値は平均14.1に近く、ほとんどが0.2以内の誤差におさまっている。溶解度に600倍程の差があるにもかかわらず、このような規則性が成り立つことは驚くべきことである。Hildebrandはこのような規則性に対して正則 (regular) という名前を与えたのである。しかしヨウ素との相互作用が分散力のみではなく、もっと複雑な分子間力が働くときには、この規則性は破れる。図1は、ヨウ素の溶解度の温度依存性を両対数プロットで示したものであるが、すべての場合直線関係が得られるものの、“正則な” 溶媒とでは勾配はほぼ一定で、直線は平行線群を形成する (実線)。ところが、ベンゼン、エタノールなど (点線) では勾配が異なるため、他と交差する事態が生じる。そしてそのような溶媒は、すべてのヨウ素の色を赤や褐色にかえるものばかりである。

Hildebrandは、このような溶解度の規則性と特異性の整理方法に関する改良を長年にわたって続けてきた。その経過と結果は、彼の名著というべき“Solubility of Nonelectrolytes”に詳しく述べられている。この著書は、1924年の初版以来、1936, 1950年と改訂され、最後の版のみ R. L. Scott との共著となっている。溶解度に関する最も権威のある文献として、広い分野の研究者に読まれていることは、周知の通りである。

さらにもっと臨場感にあふれたというべきドキュメントは、Science 誌上に発表された“Order from Chaos”と題する総合報告 [4] であって、溶解度データの整理方法の改良プロセスとともに、Hildebrandの研究のフィロソフィを知るうえでも、是非一読されることをお奨めしたい。

2. 溶解度パラメータ理論

さて、ヨウ素の色と溶解度の問題は Hildebrand 流の正則溶液論 (regular solution theory), す

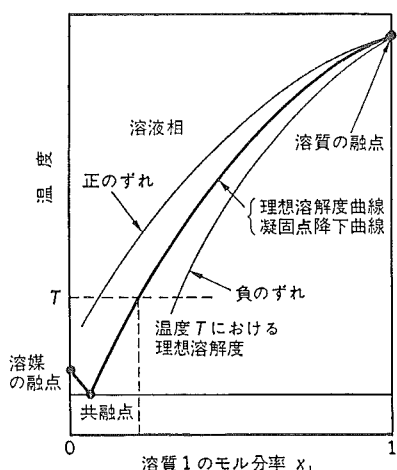


図2 固定溶解度と理想溶液からのずれとの関係

なわち溶解度パラメータ (solubility parameter theory) 理論へと発展した。ここで Hildebrand 流と断ったのは、Rushbrooke-Guggenheim 流の“厳密に正則な (strictly regular) 溶液”の取り扱いが統計熱力学における格子模型にもとづいて展開されていて、これと区別するためである。

Hildebrand の“正則”の概念は、理想溶液、すなわち Raoult の法則からの正のずれを取り扱っている。表1に示されている種々の“正則な”溶媒へのヨウ素の溶解度は、理想溶解度より小さい。これは、図2に示すように、理想溶液からの正のずれによって溶解度が減少するからである。負のずれを示すのはまれであるが、一例として DMSO (ジメチルスルフォキシド) を挙げることができる。

このように、正のずれを示す系では溶媒和や分子会合は見られず、溶媒中の分子の混合は事実上ランダムである。これはその溶媒が理想混合のエントロピーを有していることを意味する。一方エネルギーから見ると、各分子はそれぞれ固有の凝集エネルギー密度 (具体的には単位体積あたりの蒸発エネルギー) を有している。分散相互作用のみを考えればよい無極性 (および弱い有極性) 分子については、異種分子間相互作用は同種のその幾何平均で表せるといふ Berthelot 則が成り立つと考えてよい。そうすると混合による内部エネルギー変化は必ず正の値でなければならない、そのため理想溶液からの正のずれのみが期待できる。

このような考えのもとに、次のような一般的な議論が可能となる。いま分散力のみで相互作用する二種の分子1と2があって、その分子容をそれぞれ V_1 と V_2 とし、それらの混合による体積変化が無視でき、分子の分布や配向がランダムと見なせるような状況で混合するとき、生じた液体混合物のモル当たりの凝集エネルギー E_{12} は次のように書くことができる。

$$-E_{12} = \frac{c_{11}V_1^2x_1^2 + 2c_{12}V_1V_2x_1x_2 + c_{22}V_2^2x_2^2}{x_1V_1 + x_2V_2} \quad (2)$$

ただし x はモル分率である。ここで純成分については、成分1について書くと

$$-E_{11} = c_{11}V_1, \quad c_{11} = -E_{11}/V_1 \quad (3)$$

などとなる。凝集エネルギーは蒸発エネルギーにほぼ等しいので

$$c = \Delta E^{vap} / V \quad (4)$$

と置くことができる。このように c は単位体積当たりの凝集エネルギーであるので凝集エネルギー密度 (cohesive energy density) とよばれている。

いま体積分率 ϕ を導入し、式(2), (3)より混合の内部エネルギー変化 $\Delta U^M (= E_{12} - x_1 E_1 - x_2 E_2)$ を求めると、

$$\Delta U^M = (x_1 V_1 + x_2 V_2)(\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1 \phi_2 \quad (5)$$

ただし、

$$\delta = c^{1/2} = \left(\frac{\Delta E^{vap}}{V} \right)^{1/2} \quad (6)$$

となる。式(6)において定義された量が溶解度パラメータに他ならない。なお、注意すべきことは、式(5)を誘導する際に式(6)中の c_{12} を

$$c_{12} = (c_{11} c_{22})^{1/2} \quad (7)$$

と仮定して消去していることであり、London の分散力の式より近似的に得られるものである。この形は、分子間ポテンシャルにエネルギー・パラメータの組み合わせ則として用いられる Berthelot 則と事実上同一である。

正則溶液では理想混合のエントロピーを仮定するので、自由エネルギーと活量係数の計算は、上記の ΔU^M の導出をもって事実上完結する。そして溶解度パラメータ理論による活量係数 γ は次式で与えられる。

$$RT \ln \gamma_2 = V_2 \phi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (8)$$

これは式(1)と同等であり、溶解度パラメータ理論は、分散相互作用のみが働く無極性分子の混合物においてみられる理想溶液からの正のずれを両成分の δ の差で与え、従って相互の溶解性は δ の差が小さいほど大であることを示している。このことは、多くの分子性溶液の熱力学量や、溶解度の実測値について実験的に確かめられていることである。

3. 電荷移動錯体の化学

ヨウ素の色から出発したもう一つの展開は、いわゆる電荷移動錯体の発見である。Hildebrand は前節でも述べたように、第二次世界大戦の終了直後、共同研究者の Benesi と共にこの問題について画期的な研究を行っている。いうまでもなく、ヨウ素の色の変化は、その可視領域の電子スペクトルの変化と対応している。しかし彼らは誰も見たことのなかった紫外部のスペクトルをベンゼン中のヨウ素について測定した。意外にも、そこには可視部におけるよりはるかに強い、そして紫色溶液では見られない吸収帯を見いだしたのである。Hildebrand は直ちに、この発見の重要性を認識し、結果の理論的解析を量子化学者の Mulliken に依頼した。この共同作業を出発点として、電荷移動錯体の化学は急速な発展を見せ、Mulliken は後にこの業績によってノーベル化学賞を受賞している。図3は、この歴史的なスペクトル図を示したものである。

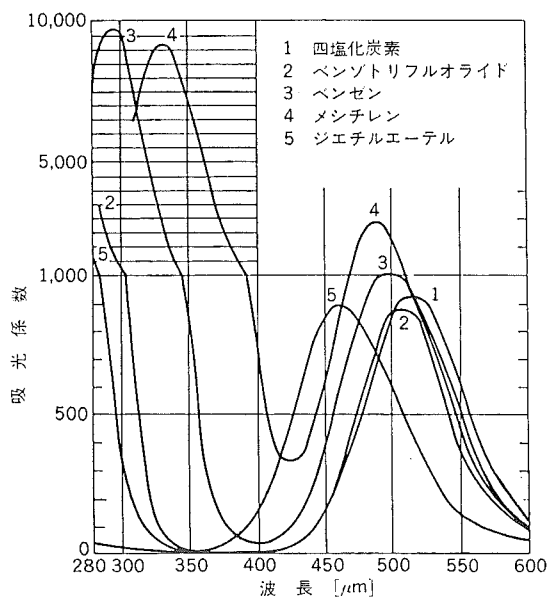


図3 ヨウ素溶液の可視および紫外スペクトル

4. 液体の構造

現在液体や溶液の構造や熱力学的性質と分子間相互作用との関連を調べるのに、いわゆる計算機実験（分子シミュレーションともいう）が有力な手段となっている。計算機実験の一手法としてモンテ・カルロ（MC）法がよく使われるが、事実上、これを先取りする研究はすでに1934年に Morrell と Hildebrand によって行われている。彼らは一部を着色し、硬化させた球状のゼラチンゲルをゼラチン溶液の中に入れ、機械的に振とうさせ、ゲル球のランダムな分布状態を実現させた。この状態を三方から撮影し、着色球から各球への動径距離を写真上で読みとり、プロットした。図4は、それぞれ低温および高温での状態に相当する条件で求めた、ゼラチン球の動径分布関数である。低温の場合は、その当時知られていた、X線散乱による液体水銀の動径分布関数とよく一致しており、温度が上昇すると動径分布関数のピークが広くかつ低くなり、第二ピークがあいまいとなるのは現実の系と同じ傾向である。ゼラチンゲル球に作用する引力は事実上ゼロであるから、これは一種の剛体球モデルと見てよい。このように剛体球と変わらないモデルが現実の流体の動径分布関数を少なくとも定性的によく表しうることがわかるが、1950年代の後半になって、コンピュータの発達はこの種の模型実験を計算機上の実験でおきかえることを可能とした。計算機実験のもう一つの手法である分子動力学（MD）法の創始者である B. J. Alder がカリフォルニア大学のローレンス放射線研究施設（リバーモア）研究員で、長年にわたり Hildebrand の理論上のコンサルタントをつとめたという事実もうなずけることである。

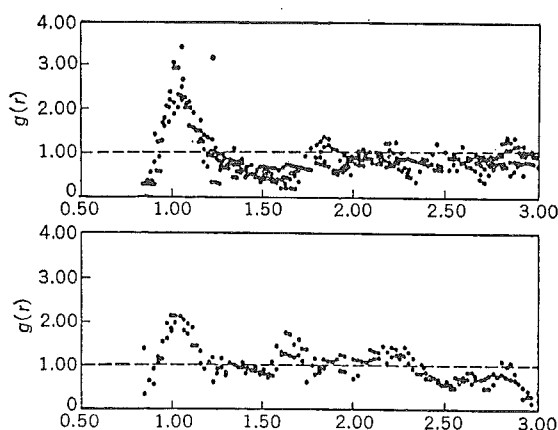


図4 ゼラチン・ゲル球の分散から得られた動径分布関数 $g(r)$
(上は低温, 下は高温に対応する。)

5. 蒸発エントロピー (Hildebrand rule)

Hildebrand の研究のフィロソフィでは、複雑な実験事実単純で統一的な解釈を与えることが、化学者にとって大切であることを強調している。ここで説明している彼の研究業績の多くは、そういったフィロソフィにもとづく成果であるが、彼の数多くの業績のうち、“rule” (規則) と名付けられているのが一つある。それは蒸発エントロピーに関する Hildebrand rule である。よく知られているように、蒸発熱は分子の大きさなどの違いによって大差があるが、それを沸点 (絶対温度目盛で表す) で除したものの、すなわち、沸点における蒸発エントロピーは無極性液体に関するかぎりほぼ一定となる。Trouton の規則として知られるこの一定性は、しかし詳細に見ると必ずしも完全ではない。1915年に Hildebrand が“正常”な液体では室温またはそれ以下で考える限り、一定圧力ではなく、一定の体積の気体への蒸発について比較したとき、蒸発エントロピーの一定性はもっとよくなることを指摘した。もちろん、“正常”ではない液体については、例えば水素結合性や高度に極性の大きい液体では蒸発エントロピーは大きくなるといった、これら rule からのずれは残るが、これには液体中の分子間相互作用にもとづいてさらに立ち入った検討が必要である。

6. 気体の溶解度

固体の溶解度と平行して、Hildebrand の興味を引いたのは、気体溶解度のデータの統一的整理である。この研究には日本人研究者とのかかわりが深い。まず堀内寿郎 (元北海道大学学長) の先駆的な実験研究は、その研究の初期に Hildebrand の注目したところである。その後小島陽之助 (元北海道大学理学部) らが重要なデータを蓄積した。

Hildebrand は固体の場合と同じく、いくつかの溶解度データの整理方法を検討しているが、それについて特に詳細に書かれた著書として、“Regular Solution” と “Regular and Related

Solutions” がある。

気体の溶解度に関連してよく引用されるのは、彼の深海遊泳でのヘリウムの使用の提案である。ダイバーは潜水中高い水圧を受けることになり、従って血液中への呼吸ガスの溶解度が増加する。1920年代には Hildebrand はダイバー用のボンベ中の気体のうち、窒素の分をヘリウムでおきかえることを提案した。それはヘリウムが窒素よりずっと溶解度が小さい上、拡散速度も早いことに着目したからである。これによって、ダイバーの潜水能と安全性が著しく改善された。

7. フッ素の化学

Hildebrand の比較的初期の共同研究者に、J. H. Simons と G. H. Cady がいる。Hildebrand の研究室では、主としてこの二人がフッ素化合物に関する先駆的な研究を進めていた。この内 Cady は、後にワシントン州立大学（シアトル）で無機フッ素化学の研究を展開した。一方、Simons は、Hildebrand の下で1920年代前半にフッ化水素の PVT 関係の異常性と分子会合との関連を調べる研究を行ったが、後にいわゆる電解フッ素化反応の創始者として知られるようになり、フッ素化合物製品で知られる Minnesota Mine and Manufacturing (3 M) 社の技術者として活躍した。電解フッ素化反応はフッ化水素に種々の有機化合物を溶かして電気分解を行い、電極反応によって、通常の方法では合成の困難なフッ素化合物を得る方法である。私事にわたるが、筆者が Hildebrand の研究室で溶解気体の拡散に用いた溶媒 Perfluorotributylamine ($n\text{-C}_4\text{F}_9$)₃N は溶解度パラメータの値の小さい典型的な液体であるが、この貴重な試料を Hildebrand は 3 M 社から供給を受けていた。Hildebrand のフッ素化合物への興味は会合性（フッ化水素の場合）と弱い分散相互作用（ δ が小さい、フルオロカーボンの場合）とにあったと思われるが、彼がフッ素化学のバイオニアの一人であったことは、それほど広くは知られていない。

8. 輸送現象の一般論

晩年の Hildebrand は、流体の輸送的性質により深い興味を抱くようになった。筆者が Hildebrand の研究室で仕事を始めたときも、当初の予定とは異なり、溶解度ではなく、拡散の実験を行うように奨められた。種々の溶媒中に溶解した気体の拡散係数の測定は何人かの研究員によって引き継がれた他、Hildebrand 自身は液体の粘性のデータの整理（ただし彼は粘性よりむしろ、その逆数である流動度 (fluidity) を好んで用いていたが）を行っている。これらの成果は、1977年に出版された彼の最後の著作 “Viscosity & Diffusivity, A Predictive Treatment” にまとめられている。

ここで筆者自身の Hildebrand 研究室での実験について便乗して紹介させていただく。同研究室では50年代の終わり頃から液体中に溶解した気体分子の拡散係数を測定する装置を開発していた。それは毛細管セル法と呼ばれ、原理的には隔膜法といわれる方法と同一のものである。実験の詳細はここでは省略するが、実験上の工夫と努力の結果として、25℃における若干の気

体の二種の溶媒、すなわち四塩化炭素と $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{N}$ 中での拡散係数のデータを得ることができた。問題はその解釈であるが、Hildebrand は拡散係数を D 、その分子の分子直径（球と見立てたときの）を σ とすると、積 $D\sigma^2$ は溶媒を決めると一定となるが例外があつてヘリウム、水素、重水素などのいわゆる量子気体では大きい値となり、これは室温で発現する一種の量子効果であるとの解釈を示し、その同意を周辺研究者に求めて盛んにやり取りをしていた。私としては彼がすでに論文の草稿を作っていて、Table 中のブランクをうずめようと待ち構えているのにデータを供給する役割を担わされて大忙しという始末であつた。彼の量子解釈はその時は納得したつもりであつたが今は多少疑問を感じている。今ならシミュレーションで検証できるであろうか。いずれにしてもこれが Hildebrand 84歳のときの話である。 (未完)

引用文献

- 1) 中西浩一郎, 一世紀をつらぬいた大化学者 Hildebrand, 化学, 37, 518~520 (1982)
- 2) 中西浩一郎, Hildebrand とパークレーの化学工学者たち, 分離技術, 13, 237~241 (1983)
- 3) 中西浩一郎, Hildebrand の正則溶液論とその化学工学熱力学への応用, 化学工学, 51, 768~773 (1987)
- 4) "Order from Chaos. The theory of regular solutions is a result of giving to ordinary human effort a direction and purpose", *Science*, 150, 441~450 (1965). (Joseph Priestley Award Address, Dickinson College.)

One Century of Hildebrand

Koichiro NAKANISHI

Department of Chemical Technology,

College of Science and Industrial Technology,

Kurashiki University of Science and the Arts,

2640 Nishinoura, Tsurajima-cho, Kurashiki-shi, Okayama 712, Japan

(Received September 30, 1997)

Professor Joel H. Hildebrand, University California, Berkeley, enjoyed his long life from November 16, 1881 to April 30, 1983. He had been a leading chemist for more than 70 years in the field of physical chemistry, particularly of physical chemistry of liquids and solutions. In this article, a short history of his life, introduction to his scientific works and some other aspects of his carrier are described.