化学史研究会編集

化学史研究

第2号

化学史研究の健やかな発展を望んで……仁田　勇（1）

論　文

量子化学への動きはじめについて……田辺振太郎（3）

久原躬弦のベックマン転移の研究……藤井清久（11）

斥力，空気，蒸気……吉田　忠（16）

―― ニュートン，ヘールズ，デザグリエ ――

William Higginsと原子論……肱岡義人（24）

原典翻訳

A. Avogadro: “物体の元素粒子の相対的質量と
それらの化合比の決定方法についての試論”……斎藤茂樹（40）

―― その解説と日本語訳 ――

紹介

Arnold Thackray, *John Dalton: Critical Assessments of His Life and Science*……藤井清久（51）

雑　報

第14回科学史国際会議（XIV CIHS）化学史分科会……（54）

化学史分科会の講演者と題目一覧

会　報

1974年8月

汲古書院

化学史研究の健やかな発展を望んで

仁　田　　勇

先頃，化学史を研究される有志の方々の尽力によって専門の雑誌「化学史研究」が創刊せられたことは，筆者のように化学史の研究を専門とするものでなく単に化学の研究と教育に従事してきたものにとっても大へん意義あることと感ぜられ，この際あらためて「化学史研究」の健やかな発展を念願するものである．

思うに化学の歴史は大へん古く，その内容も今日では大へん多種多様，多次元的なものとなっている．それでこれらの歴史を研究することはさらにこれに一層多くの次元を加えるものと考えられるから，研究題目のとりあげ方にももとり大へん多くの立場があるべきものと想像される．このような千種万様の研究が，この「化学史研究」の坩堝の中で互に有効に混じり合い，その中から人類の文化に貢献する精髄が貴重な光輝を放つことを期待したい．

化学史を研究される方々にとってもっとも大切なものは当然それに関係ある諸種の資料であろうが，その中でも諸種の記録資料，研究手記，各箇論文，諸専門の学会誌，自他による研究者の伝記などが重要であることは論をまたない。さらに化学史家は思わぬところから得難い文献を発掘される幸運にめぐまれることもあろう．ここで化学と物理などでは自然科学の分野はちがうが，筆者はこの辺の事情を，1973年刊行のすぐれた大著，「長岡半太郎伝」（藤岡由夫監修，板倉聖宣，木村東作，八木江里共著，朝日新聞社発行）の著作経緯から察することができる．この伝記は単に長岡半太郎個人の伝記にとどまらず，日本の近代化時代における物理学史の性格をも含んでいるところが異色である．これにつけて考えるのであるが，この物理学史の長岡時代に対応するすぐれた日本化学史があればどれ程ありがたいかということである．もとよりこの時代の日本化学史は，物理学史とちがい，一人の化学の巨人をめぐってというわけには行かないであろう．この点でも「化学史研究」が有効な貢献をなすことを念願したい．

ここで私事にわたって恐縮であるが，筆者の半世紀にわたる研究の流れは，顧みて大へん微力ながらX線結晶解析をわが国の化学に導入しその方法の一つとなすことに努めて来たことであるとあるいはいい得るかも知れない．このX線結晶解析をそもそも可能とさせたのは，1912年におけるドイツの理論物理学者 M. Laue の結晶によるX線の回折の発見であった．1962年はこの発見からちょうど50年目に当り，発見の行なわれた München に各国の結晶学者，物理学者，化学者，X線分光学者，生物学者，産業関係研究者などが集って，この発見を記念したのであったが，同時にこの発見に引き金を提供した，そして筆者にとってはその滞欧修業時代の指導者であった理論物理学者 P. P. Ewald

の編集にかかる「X線回折の50年」("Fifty Years of Xray Diffraction", A. Oostehoek, Utrecht, 1962) が刊行された．この書はⅠ．序篇，Ⅱ．発見当初，Ⅲ．回折と結晶解析，Ⅳ．生長する諸分野，Ⅴ．物故学者の追憶，Ⅵ．諸学派の地域的発展，Ⅶ．現存学者の個人的回顧の諸章からなっており，数十名の各国学者の寄稿によって作り出されたものである．編集者はこの書を後に来る世代のためにということに配慮したと書中にのべているが，この書は科学史家一般にとっても，化学史を専門とされる方々にとっても，各種の課題の核となるべきものを多く含んでいるように見える．ともあれこの書をよんでみるとき全巻にみなぎる人間性にはまことに心をうたれるものがある．

さてこの「X線回折の50年」からおもうのであるが，歴史の流れは大へん速く，今日はたちまち昨日となり，古い世代は知らぬ間に新しい世代にかわる．日本における最近の化学の歴史もまさにかくの如くであって，私たちの多くのすぐれた先輩も次から次へ，生きた貴重な歴史上の資料を胸に抱かれたまま，これが後世にのこされることなく，世を去って行かれる．このことは化学史を研究される方々にとっては如何程か残念なことであろう．何とかしてこのような先輩の回想をその生前において記録にとどめるよう努力することは，大へん大切なことではないであろうか．筆者もあの先生にこの事をたずねておけばよかった，この先生にあの事をきいておけばよかったと悔むことが再三ではなかった．もとより「X線回折の50年」の編集者 Ewald がいうように，個人の回想には主観の上の偏りが多かれ少なかれ存在するものである．これをあとになっていろいろな資料の検討から正しきに近いものとして歴史の流れの中にくみとることは後に来たる歴史家の大切な任務であろう．

以上，化学史の専門家ではない筆者が請われるままに所感の一端を記してその責をふさぐ次第である．

量子化学への動きはじめについて

田　辺　振　太　郎

1.　量子化学の概念と性格

現在において広く行われている「量子化学」なる語の通念としては，広く解すれば（というのは大略1950年代の頃からその範囲がかなり拡ってきているので），「量子力学にもとづく化学理論」をさすもののようであり，従って量子化学はそれの理論構築の基礎としての量子力学の成立を前提とするわけであり，また量子力学の応用ということによって特質づけられてもいるが，しかしそれが同時に化学の理論としては，その研究対象についてみれば，分子の構造，性質，挙動，などの解明を主題としており，従って分子を成立させている原子間力の問題が，すなわち化学結合の問題が，少なくともこの学科の形成の当初の時期においては，大略1940年代頃までは，中心的な地位を占めてきたのであり，量子化学なる語が広く行われるようになる前にはこの面が具体的に言い表わされて，「原子価の量子論」[1]などともよばれていた．量子化学なる語が書名に用いられたのは既に A. E. Haas: "Die Grundlagen der Quantenchemie," 1929 にその例をみるのではあるが，しかしこの語が拡まるのはも少し後のことである．他方，この頃に化学物理学なる語が A. Eucken の著書："Lehrbuch der chemischen Physik," 1930, で用いられ，1933年には "The Journal of Chemical Physics" 誌の創刊があったことは周知の通りである．この語は量子力学の形成を機縁として分子の問題を含めて従来は物理化学で扱われていた化学上の題材の全般に亘って物理学的なとり扱いを及ぼして化学物質の研究を物理学として遂行する学問を意味すると解され，その中心的な部分は今日に致って物性物理学の一分科へと発展してきている．この学科が分子の問題をその中の一領域として含む限りでは量子化学とその対象を同じくするわけであり，現に量子化学の形成はその初期においては主として物理学者の手で進められていて，量子力学にもとづく分子の理論的研究を化学の理論として受けとる状況がまだ熟していなかったこの時点では分子の研究を含む学科に対してこうした呼び方が行われたのも不自然ではなかった．しかし量子化学における理論構築の基本的方法の開発が一段落してその諸成果が化学者の間に広く行き亘りはじめ，化学研究の各方面へその活用が伸展していくにつれて化学の理論としての性格が次第に強く意識されてきて，この面に重心を移した呼び名としての量子化学なる語が定着して「原子価の量子論」なる語に代っていったようである．書名の例では H. Hellmann："Einführung in die Quantenchemie," 1937 は早い方であろう．邦書ではこの頃に小谷正雄著：「量子化学」(1939年) があるが，これには「原子価の理論」なる副題が添えられていた．範囲をもっと拡げて原子価の理論のほかに反応速度論，分子間力，その他の，化学において重要性をもつ，諸問題までをも含めて体系的な叙述を行って「量子力学の他の入門的な教科書にみられるよりも広い範囲の主題を含む」[2] ものとして「この点を標題に示した」[2] ということで「量子化学」なる書名が用いられた H. Eyring, J. Walter, G. E. Kimball の "Quantum Chemistry" は1944年の刊行であり，この書の普及は量子化学なる概念の定着を決定的なものとなしたように思われる．

次に量子化学の一般的な性格についてみるに，「量子力学が正しい限り，化学の諸問題は応用数学の問題である」[3] とまで云われているが，確かに量子化学においては原子核と電子とから成る複合系として与えられる多体問題を解くことが基本的な作業となってはいる．だがそれにしてもこれが単なる応用数学の開発だけのものではないということは云うまでもない．周知の通り，波動方程式の解を求めるという限りでは，孤立の水素原子以外はすべて近似解法としての数理の運用にまたねばならないが，それらの解法が同時に化学の理論としての量子化学の構成に与るのは，それらが単なる近似解法だけのものではなくて，そこで用いられる分子モデルが，一面では数理的な処理に好都合であると同時に，他面では分子形成における本質的なことども，例えば対称性の如き，を実際の分子と同じに保有し，副次的または非本質的なことどもを適宜に省略し，それによって近似解として採用された波動関数によって描き出される分子の描像が実際の分子の要領のよい素描となるように作られ，既に数

理的処理以前に化学上の認識の要請に応え得るように作られる，という点で化学の理論たり得る性格を賦与され，そしてそれらの近似解法において構成され導入される独自な諸概念が，例えば軌道関数とか共鳴混成とかの如きが，実在の分子の描像としての客観性と真実性とを獲得し得て，それによって分子の構造や性質や挙動に関して古典的な化学の中で経験的に得られた直観的かつ具象的な描像を批判的に受け継いで，それらをより一層洗練されたものにするのを助けて，分子についての認識を進めるのに寄与する故にほかならない．従って量子化学の方法の特質とみらるべきものは，分子を基本的な諸粒子から成る複合体として力学的なモデルで描き出し，それを化学の多方面からの知見に関係づけながら量子理論によって数量的に扱って実測で得られる数値と比較検討し得る結果を導く，という点にあり，従っていわゆる「もともとからの計算 (ab initio culculation)」に劣らず，むしろそれにもまして半経験的な方法による理論構築こそ量子化学の実質をなすものと云ってよいであろう．そしてこのような半経験的と云われる類の性格のやり方は前期量子論の時代から用いられてきた，というよりもその時代には専らこの種のやり方のみに頼るほかはなかった．

2. 量子化学の樹立とそれへの動きはじめ

原子価の理論の中で作られた「化学結合」なる概念は分子を成立させている原子間力の作動方式を言い表わすものとして，このものの本質の認識が量子力学によってはじめて達成されたことが量子化学の樹立への動きを駆動し実現させることとなったが，それはその一般的な前提としての量子力学の成立が 1924～'26 年の間になされており，それを化学の問題について具体的に運用するに当って不可欠な支柱としてのパウリの原理も原子分光学の研究に支えられてこの間（1925年）に得られていたので，その後をうけてのスピン関数によるそれの一般化された定式化（1927年）と Heitler-London による共有結合の理論（1927年）とによってなされたのであった．それは化学結合のある分子の最も簡単な典型としての二原子分子を中心として進められて共有結合の電子的機構の理論が急速に樹立された．この時期の数年間の経過における顕著な成果だけを拾ってみても，分子の電子状態をそれの構成原子の電子状態に関係づけることができ (F. Hund, 1926～'27年)，一電子近似の有効性が確認され (R. S. Mulliken, 1928～'29 年；G. Herzberg, 1929 年)，分子の電子状態の構造，従ってその分類，の群論による解析が行われ (W. Heisenberg, 1927年；E. Wigner, 1928年；R. de L. Kronig, 1929年)，原子軌道一次結合—分子軌道法 (LCAO—MO) の開発がなされ (F. Hund, 1928年；J. E. Lennard-Jones, 1929年；E. Hückel, 1931年；R. S. Mulliken, 1932年)；二重結合の非回転性とベンゼン核の安定性との説明が得られ (E. Hückel, 1931年)，Heitler-London の理論における方法の原子価結合法 (V. B) として一般化された発展が行われ (J. C. Slater, 1931年)，更に原子価力の方向性の説明も得られた (J. C. Slater, 1931年；L. Pauling, 1931年)，などの成果がみられるのであって，既に 1931～'32年頃までに化学結合の本質を電子論によって理解するための一般的な基礎が確立されたのであって，この時点で量子化学の樹立がとげられたとみることができる．

量子化学がこのように急速に樹立され得たのは既に量子力学の成立に先立って前期量子論の時代に分光学における理論の進展がこれと相呼応して益々充実しつつあった豊富な実測結果のデータを解析するのに十分なまでに達成されて原子や分子の構造や性状についての具体的な知識が豊富に開発され，それらの諸成果を一貫して理解させ得る一般的な理論的基礎としての量子論そのものにおける根本的な改造の機が熟してきていたこと，並びに化学結合に関して経験的に得られてきた諸知見を，定性的ながらも，この時代になってはじめて提供された原子構造に関する知識にもとづいて理解しようとする努力がなされて成果をあげてきていたこと，などによるものと解される．量子化学の樹立の当初においてそれに主要な寄与をなした人々の多くは既に前期量子論の時代に原子分光学，原子構造論，においても顕著な業績をあげていたのであった．そして量子化学の樹立へと向う動きはじめもこの前期量子論のもとでの分子の研究の中に跡づけることができる．

3. 前期量子論のもとでの分子研究の発足

1900年 3 月に出たプランクの量子仮説から 1924～'26 年における量子力学の成立に達するまでの四半世紀に亘る前期量子論の時代は，化学理論との関係からすると，この関係がはじめて登場する 1912～'13 年以降を以てそれ以前の時期と分つことができる．このうち，1912年は量子論による分子スペクトルの理論がはじめて N. J. Bjerrum（ビエルム）によって提出された年であり，1913年は云うまでもなく N. Bohr の原子スペクトルの理論が出た年であり，これらによって量子論による化学理論の構築の道がはじめて開かれたのであって，この N. Bjerrum の業績は前節で記した意味での量子化学へと向う動きはじめと評価し得る．原子スペクトルにおける現象面に現れた法則性の J. J. Balmer による発見に対応することが分子スペクトルにおいてもその翌年に[4] H. Deslandres によって発見されたが，その機構の説明を量子論で試みてその外貌から帯スペクトルとよばれていたものが分子のエネルギー変化によってもたらされるものであることを明らかにした N. J. Bjerrum の仕事は，線スペクトルを原子スペクトルと確認させた N. Bohr の理論と相呼応して，前期量子論時代の後半における分光学の旺盛な研究を触発させた重要な業績であった．

周知のように熱輻射の理論の中で誕生した量子論は1905年の A. Einstein の光量子説によって輻射場の量子論の先駆をなしたが，同時にそれは光電効果に支点を置いていたので化学物理学的な題材とも接触しており，とりわけ1907年にこの同じ Einstein の手による固体の比熱式の提出が現代的な物性物理学への始動を開くこととなり，これに触発されて引き続き 1911～'13 年にかけて多くの研究者が固体の比熱の理論的また実験的研究に活躍した．比熱理論の研究は，比熱式が原子の振動数を比熱なるマクロ物理学の量に関係づけているので，固体を組み立てている原子相互間の力というミクロ世界の物理量に関する情報を実測し得る手段を与えたという意味で，原子に関する具体的な知識の開発の上で大きな意義をもつものであった．そしてこの潮流の中から化学理論へ量子論を導入する端緒も得れているのであって，これに指導的な役割りを演じた研究者が W. Nernst であった．いわゆる熱定理を提出（1906年）した Nernst は比熱の温度による変化に強い関心を向け，低温における比熱測定の巧妙な方法を創案し(1910年)，液体水素の低温領域までをも含む広い温度範囲に亘る比熱の実測に多くの成果を挙げていたが，この中で気体，とりわけ多原子分子気体，の比熱の測定として Avogadro（の法則で律せられる）分子における比熱がとり上げられて，それを表現すべき比熱式で原子振動の振動数が扱われたことから分子の研究へ量子論を導入する機縁が与えられたのであった．そしてこの間にあって Nernst は比熱式に分子の回転の項を附加する必要をも指摘した（1911年）[5]

この時点での量子論においては量子化の手続きがその系にとって外部から条件づける仕方でエネルギーを直接に量子化するやり方をとっていた（これを系内の変数なる角運動量による作用量子化の方法にかえるのは1911年に A. Sommerfeld よって問題提起され，1915年の Wilson-Sommerfeld -石原の定式化によってである）が，しかもこのような量子化の仕方のもとで 1913 年の N. Bohr の原子構造論の中で言い表わされて，しかも前期量子論の時代を越えて今日に残る重要な概念の一つをなすものの認識としてのエネルギーの定常状態の存立の認識へと達し，そして固有状態の概念構成への道を開いたということはエネルギー量子を仮定したことと密接なつながりにあり，従って既に1911年の Nernst-Lindemann の比熱式を報じた論文中にこのエネルギー定常状態の存立の認識への接近がうかがわれる．その中で Nernst は，単原子分子気体の比熱においては分子回転の項を必要とせず，単に並進運動の3-自由度だけで比熱が構成されていると認定し，その理由として彼は，原子の大いさが甚だ小さく，回転頻数が甚だ大きく，従ってその大きな頻数で規定される 1 量子のエネルギーが甚だ大きな値になり，普通の実験の高温度の程度ではそのような高い回転状態への遷移は生じないからだ，となして一定の回転状態存の存立という形のもとでエネルギー一定の状態の存立を認定している[5]．彼はまた多原子分子の回転エネルギーは分子の構成原子が小さくて軽いほど小さくなるはずだとして，この点から水素分子の比熱に特別な興味をよせ，水素の分子熱の低温での実測値が小さいことを告げている．N. Bjerrum が量子論によって現代的な分子研究の発端を開いたのはこの Nernst の指導のもとにおいてであった．

4. Niels Janniksen Bjerrum と W. Nernst との出合い[6]

N. J. Bjerrum (1879—1958) は早くから数学に長じていたが，1898年にコペンハーゲン大学入学に際し A. Werner と錯塩研究を競っていた S. M. Jørgensen のいる化学科を選び，1902 年に化学教室の助手となり，Jørgensen と E. Petersen との指導下にクロム錯塩の無機化学的研究に入ったが，1905 年に W. Ostwald の指導下にあったライプチヒの物理化学研究所に 3 ヶ月間ほど遊学し，Bodenstein その他の学友を得た．このライプチヒ滞在中に KCl による塩橋を創案して報告している．1907年にはチューリヒに Werner を訪ねて，Recoura 塩の構造を Werner が $[Cr, aq_6][CrCl_2, aq_4][SO_4]_2$ としていたのに対してそれを $[CrCl_2, aq_5]SO_4$ となすべき旨を(i)電気伝導度，(ii)加水分解速度，(iii)光の消衰係数，の測定結果から主張してその賛同を得ている．1908年にクロムの塩基性塩の研究で学位を得ているが，クロム塩の研究は，鞣皮技術との関係もあって興味をよせ，後年再びとり上げている．1909年にはロンドンでの第七回国際応用化学会議でクロム塩の光の吸収の実験結果から強電解質の完全解離説を提唱した．1910年春

にコペンハーゲンに Nernst の来訪があった際に相識り，招かれて Carlsberg 基金によって妻子同伴でベルリンの Nernst の研究室に遊学した．以来1914年頃までの間が彼が化学物理学的な研究を行った期間で，その後は再び電解質溶液論の研究に戻り，クロム錯塩その他の塩類の研究も晩年に到るまで続けた．1914年以降は王立農科獣医科大学の化学教授であった．ヨットを愛好し，N. Bohr の親友で，Bohr を含む親友たち3人と共同購入したヨット「チタ号」では船長をやっていた[7]．彼の化学物理学関係の報文は 1911～'14 年の間にあって10通に及ぶが，主要なもの3通につき以下その要点を摘記する．

5. N. J. Bjerrum の分子科学上の研究[8]

(a) 気体の比熱について[9]．(1911年)．

固体の比熱についての Einstein の比熱式および Nernst-Lindemenn の比熱式を気体分子に適用し，分子が保有するエネルギーとして並進運動，回転，および分子内の原子の振動，なる3種のものが比熱において考慮さるべきものとなし，これら3様式の運動のうち，単原子分子では並進運動のみが，二原子分子では両原子を結ぶ連結線の周りの回転だけ除外されて並進運動と連結線に垂直な軸の周りの回転と連結線に沿う振動との三つが，非直線形の多原子分子では上記の諸様式の総てが，登場するとなし，古典統計力学により各自由度に対してエネギー等配分則が成り立つとなし，比熱式に含まれる振動子の振動数としては構成原子の振動数を当て，この振動数を Einstein の見解[10]に従ってその気体の発光—および吸収スペクトルの振動数に等置し，比熱式で算出した比熱の値を実測値と比較して，結論として，比熱とスペクトルとの比熱式を介して量子論から要求される相互依存関係が確認し得られたとなしている．その際に彼は各比熱式を $RT\cdot\varphi(\nu, T)$ の形にかいて振動数 ν を含む因子を分離し，多原子分子で幾つもの振動数 $\nu_1, \nu_2 \cdots$ を登場させる場合には $\varphi(\nu, T)=\varphi_1(\nu_1, T)+\varphi_2(\nu_2, T)+\cdots$ とした．物質としては $H_2, N_2, CO_2, H_2O, NH_3$，が採用されたが，このうち H_2 と N_2 とは赤外吸収帯がないので比熱の実測値に合うように定めた振動数を CO および O_2 の吸収帯と比較している．なお O_2 の吸収が弱いことから，分子の極性が強いほど赤外吸収も強いことを指摘している．また回転エネルギーを扱うに際し，遠心力効果によって原子間距離が拡げられることによるポテンシャル・エネルギー E_P と運動エネルギー E_K との比を検討し，エネルギー等配分則のもとでは $E_P/E_K=RT/(4\pi^2\nu^2Mr^2)$，但し M：分子量；r：原子間距離；で O_2 を例にとり $\nu=10^{14}$ に対して $E_P/E_K=0.00002$ を得て E_P を E_K に対して無視し得ることを確かめている．

(b) 気体の赤外吸収スペクトルについて[11]．(1912年)．

この報文で彼は赤外吸収帯の外貌の根源を振動回転帯として大略ながら解明し，帯スペクトルを分子スペクトルとして同定する認識を一段と具体化した．

赤外部の発光および吸収の帯スペクトルが帯電した分子または原子の振動によるとする P. Drude の所説[12]およびこれが Nernst 研究室においての実験的研究から肯定されたこと（F. A. Lindemann; A. Z. Magnus; N. J. Bjerrum ; W. Nernst)[13] に依拠し，帯電原子が振動数 ν_1 の線形振動をしているとき，この振動の線に垂直な軸の周りに頻数 ν_2 の回転があるときに出る輻射についての Rayleigh 卿の古典電磁気学的計算結果[14]を援用して，放射された光が $\nu_1+\nu_2$ と $\nu_1-\nu_2$ との二つの振動数のものに分割され，回転軸の，振動線の方向に対する，向配に従って一定の偏光状態をとり，それらが分子の向配の統計的な結果によって，実測される光は脱偏光された $\nu_1\pm\nu_2$ と ν_1 とが何れの方向にも同じ強度で出る，と推定されること，更に $\nu_1 \gg \nu_2$ であれば上記の3種の線が帯の微細構造として現われ，しかも回転の頻数は様々であり得ると予想されるから，$\nu_1\pm\nu_2$ のものは多数の線から成り，従ってスペクトルの全体の相貌としては比較的に強く出る ν_1 の線の両側に $\nu_1\pm\nu_2$ が或る程度の巾の中に拡散して帯状をなし，その帯の中の強度分布を，様々の頻数の回転が Maxwell の分布則に従っていることによって，帯の中央部が最強で両側に向って消えていくであろう，と推定した．すなわち今日の言葉で云えば，Q 枝が最強でその両側に R 枝と P 枝とが中高（なかだか）の強度分布を以て帯状を呈して対称的に現われる，と予想したわけである．そして彼はこの予想を H. Rubens と H. v. Wartenberg の HCl の実測[15]と照合して左右の拡散した帯（R と P）だけで中央に予想された強い線（Q）は現われていないことを確認し，上記の理論にはまだ不備な点が残っていることを認めている．

次に彼は CO_2 の赤外吸収が既にこの頃までに実測されて[16] 2·7μ，4·3μ，14·7μ の帯が確認されていたのに注目し，これらが原子の振動によるはずで，このことは CO_2 分子内の原子が帯電していること示すものであり，従ってこの分子には回転による赤外線の放出吸収が予期されるが，Rubens と v. Wartenberg が 23μ と 314μ との間には吸収を見出していないから CO_2 分子の回転の頻数は 10^{12} よりもずっと少い緩慢なものと推定すべきものとなし，CO_2 の化学組成からみてこの分子は HCl 分子よりも慣性能率が大きいであろうから回転が後者の

それよりも緩慢と推定し，こうして ν_2 が小さいことから CO_2 では吸収帯が全体として小巾（こはば）に出ると予測し，それが事実であることをつきとめている．進んで彼は帯の開き，いわゆる「ビエルムの分離」，が $\nu_1\pm\nu_2$ なる二つの成分の間の距離に等しいと仮定して強度解析してこの距離を見積り，これから回転頻数を推定して0.7～0.8 $\times 10^{12}$ を得て，これが吸収帯としては 400μ ほどになるから，さきの 314μ よりも長波長域にしかあり得ず，Rubens と v. Wartenberg の所見に一致する，と述べている．また彼は CO_2 の 2.7μ の帯で回転頻数 3.5$\times 10^{12}$ を得て，この値は速かな回転が行われている回転軸に垂直に向配している線形振動が出していると解している（この帯が実は結合振動があることがラマンスペクトルが用いられるようになってから確定された）．彼はまた水蒸気における吸収帯についても考察を試み，H原子が軽いことからみて 5～6μ に現われる吸収は回転と結合した単独の振動で大略説明し得るとなし，また水の遠赤外の帯は原子振動に帰し難いとしている（これらは今日からみても納得できる）．

次に彼は「Planck の輻射法則およびこの法則から導かれた，比熱に対しての，Einstein の式がエネルギーの量子化によるものとして説明さるべきか，或はまたエネルギーは連続的に変化するが，原子の運動方程式が変更されねばならないのか，は現在における物理学の最も興味ある問題の一つである．この問題の一つの解答へのささやかな寄与が上述の観点によって与えられるかも知れない」と述べた上で，原子の振動エネルギーも分子の回転エネルギーも共に不連続的に変化せねばならない，ということが Nernst によって示されている[5]ように量子仮説の必然的な一帰結ではあるが，しかしこの回転エネルギーに対しての量子仮説の正確な使用には，目下のところ，或る種のむずかしさがあり，それはこのエネルギーの量子的な分布が，すなわち（運動量座標の）相異る自由度についてのこの回転エネルギーの各割り当て分が量子化されているのか，或はまた回転の全エネルギーだけが量子化されているのか，が未知だからである；と述べている．続いて彼は回転の全エネルギーが量子化され，分子の重心を通る何れの回転軸の周りの慣性能率もすべて同じなとき回転頻数 ν に対して $J(2\pi\nu)^2/2=nh\nu$（J：慣性能率，h：Planck 常数，n：整数）から $\nu=nh/(2\pi^2 J)$ を得るから回転頻数は算術数列をなすのだ，として赤外帯の微細構造の外貌の説明を与え，これが諸家の実測結果とも一致していることを述べて実質的には Deslandres の法則の一部に触れながらもこの法則と対照させてはいない．

更に彼は H_2O の 10～20μ の帯の H. Rubens と E. Aschkinass の実測値[17]から帯の数列の公差 1.73×10^{12} を出して $\lambda=3\times10^{14}/\nu=3\times10^{14}/(n\times1.73\times10^{12})$ ととり，n を10から16まで変じて得た波長が実測値とよく一致したことを示し，この数値から H_2O 分子の慣性能率 $J=1.92\times10^{-40}$ を得，（現在の値は $J_x=0.996\times10^{-40}$, $J_y=1.908\times10^{-40}$）H_2O 分子と同じ質量の均質球がこれと同じ慣性能率を有するとしたときの球の半径が 0.4×10^{-8} となるので分子の大いさとして納得でき，これから回転エネルギーとして 1400 cal となるので，これが 3/2 RT に当る温度を求めると 200 °C となるが，実測は 110°C でなされており，上述の理論は大綱において妥当とみなせるが，ただ慣性能率は回転軸によって異なるとみる方がよく，スペクトルの外貌が鋭い線を示さないのもこれによる，としている．そして結論として彼は，原子からの光は鋭い線として出ているのであり，量子論からの要請は立証し得たとなし，回転エネルギーが小さな値のものであろうという比熱測定からの推定も肯定し得る，となしている．

(c) CO_2 分子の形態と分子内諸力の法則[18]．(1914年)．

この報文で Bjerrum は CO_2 の分子モデルを組んでそれに力学計算を施して赤外吸収帯のデータを用いて分子内の原子間力の諸特性を推定すると共に分子の形を決定することを試みている．

前報文(b)と本報文との間に1913年の Bohr の原子構造理論が出ていて，その影響がみられ，吸収帯が生ずる機構に対する知識も報文(b)のときに比してずっと詳しくなってきており，「最近の諸研究によれば赤外帯の大部分は帯電した原子ないし原子団の運動に原因するが，可視部および紫外部スペクトルは電子の振動による」と述べて実質的には電子状態間の遷移の存在を認めた上で更に「…赤外スペクトルの探査は帯電した原子の運動についてのデータだけしか知らせてくれないが，中性原子の振動も同じ法則で律せられていると予想さるべきである．」と述べ，CO_2 分子を考察するに当ってはそれの構成原子をすべて帯電していると前提して出発している．CO_2 の前報文(b)で扱われた三つの帯：2.7μ，4.3μ，14.7μ が原子の相異る振動に帰されることがそこで示されており，CO_2 は三原子分子として三つの内部自由度をもつから，ただ三つの帯だけが予想される，となして上記の帯の波長から分子内原子振動を規定する力学的パラメータ3箇を算定し得るとなし，それら三つの振動を出させるには CO_2 にどんな形とどんな原子間力の性質とが帰せられるべきか，という問題設定を行ったのである．彼はこの問題を解くに当り Rutherford の有核原子模型にも

とづいて CO_2 分子の力学模型として各原子を力の中心となる質点とみなし，C原子を頂点とする頂角 2θ の二等辺三角形の底の両端にO原子を配置した三質点系をとり，原子間力について相異る二つの仮定のもとに計算を試みてその結果を比較検討した．その第一の仮定は原子間力を3本の原子結合線すなわち三角形の各辺に沿うてはたらく中心力系とすることで，二つの力の常数 k_1(O-O間)，k_2(C-O間) と半頂角 θ とを定めるのであり，第二の仮定は C-O 間にのみ中心力があり，二つの酸素原子間に直接にはたらく力の代りに原子価角の変化を平衡方向へ復元させるようにはたらく抗屈曲変形力を用いて原子価力の Baeyer の張力説にみられるような化学的な側面に適合させることを試み，この仮定を原子価力系と名づけ，二つの力の常数 k_2 および k_θ (抗屈曲変形力) と θ とを定めるのである．これら両仮定とも計算に際しては振動をすべて微小振動として古典力学で基準振動の表式を作り，これに吸収帯の実測値を入れて三つのパラメータを算出した．その結果，力系の何れの仮定からも二つの解が，すなわち中心力系から解(Ⅰ)，(Ⅱ)；原子価力系から解(Ⅲ)，(Ⅳ)；都合四通りの解が得られ，それぞれの解を化学上の経験的諸知見と照合させて当否を検討した．

解(Ⅰ)は $k_1/k_2=3.87$ で O-O bond が O-C bond よりも4倍近くも強いということで受け容れ難く，解(Ⅱ)は $\theta=20.3°$ で二つのO原子が接近し過ぎていて採用し難く，結局中心力系の仮定は不結果と断定された．解(Ⅳ)も $\theta=20.4°$ で採用不可能であり，解(Ⅲ)は $\theta=67.5°$，$k_\theta=0.292\times10^6$ ダイン/cm，$k_2=3.58\times10^6$ ダイン/cm で C-O bond は原子間隔を変ずるよりも方向を変ずる方が容易でこの点は納得できるが，但しこの模型では三角形が平旦に伸びて底辺に平行な軸の周りの回転が早いと予想されるにかかわらず 20μ—300μ 間に吸収が見当らず，この点で解(Ⅲ)も不合格を確認しなければならないが，しかし CO_2 分子がこの長軸に垂直な方向に電気的極性を有さないなら遠赤外に回転帯を観測することは不可能なはずだが解(Ⅲ)ならばこの方向に極性があり，この点は有利である，と評定している．彼は更に考察を続けて，有機化学から炭素の原子価はすべて等価であるからO原子はC原子の両側に対角線的に配置されて CO_2 分子は直線形分子と予想さるべきこととなるが，この点を比熱の方からみると，直線形分子では回転エネルギーとしてRTなるべきところ実測値は 3/2 RT を示して二等辺三角形分子なる解(Ⅲ)を支持してはいるが，本計算で採用した原子価力系は有機化学が予想している原子価力に十分には対応し得ていない，となし，CO_2 が直線形から偏倚していることの説明としてはここで仮定した原子価力のほかに更に O-O 間に引力を仮定してこの引力と Baeyer の原子価角歪力との競り合いから理解し得るかも知れないが，それで分子の形を算出するのには更に新たな仮定の導入を要し，或はまた分子の回転の遠心力効果で屈曲形を説明し得るかも知れないが，その場合には原子振動の振動数が回転の頻数に無関係なことが理解し難くなる，と述べている．

次に彼は原子振動から出る赤外帯は前報文(b)の理論からは三重線構造が予想されるにもかかわらず，実測では鋭く出るはずの中央線（Q枝）が欠落していることの説明にも考察を試み，この問題を解決するのには発光スペクトルの探究が望ましいとしている．更に彼は分子の対称性とスペクトルとの関係をとり上げて実質的には観測される振動数の帰属決定に触れ，CO_2 の三つの帯への回転の影響は同じ一つの回転だけから生じたと予想すべきではなく，「発光している分子振動子は振動の一定の軸，すなわち同じ仕方で発光する対応の線形振動子の方向，を有し」ており，「CO_2 の二つの対称的な振動に対しては振動のこの軸が分子の対称軸と重なり，非対称的な振動に対してはこの軸は分子平面上で分子の上記の対称軸に垂直な軸である．二つの対称的な振動は同じ軸をもつから回転によって同じ仕方で影響されるはずだが，非対称的な振動にはこれとは別な性状を予想せねばならない．従って帯の構造の精密な測定があれば何れの帯が非対称的な振動に当るかを定め得るし，また分子が対称軸の周りの回転あるいは分子平面上でこの軸に垂直な線の周りの回転の何れでより速い回転をしているかを見出し得るであろう．」と云っている．そして 4.3μ と 14.7μ とにおける二重帯の両成分間の距りは大略同じ回転頻数（それぞれ 2.7×10^{11}，2.4×10^{11}）を与えるが 2.7μ の帯の構造はずっと大きな回転頻数（約 17×10^{11}）を与えるのでこの帯が非対称的振動に当り，分子は対称軸に垂直な軸の周りに最も高い回転頻数，従って最も小さい慣性能率をもつことになるが，前記の四つの解は何れもこの要求を満さず，ただ解(Ⅲ)のみは 2.7μ の帯が非対称的振動に当っているが，対称軸の周りの慣性能率はそれに直角な軸の周りのよりもずっと小さいので上の要求を満さない，と述べている．

この計算で微小振動が仮定されていたので振幅は分子の大いさに対して十分に小さくなければならないが，これについて彼は HCl を例にとって検討し，確からしいと判断される回転頻数から慣性能率 $J=0.54\times10^{-39}$ と算出し，H—Cl 間距離 $l=1.89\times10^{-8}$ と得て，(現在の値は $l=1.274\times10^{-8}$) 振動エネルギー E_v を1量子 $h\nu$ として振幅 $a=0.158\times10^{-8}(=0.083l)$，また $E_v=RT/N$ とすれば $a=0.041\times10^{-8}(=0.02l)$ となり，また解Ⅰ—Ⅳ では k から a を求めると何れも 10^{-10} のオーダーとなって微小振動の近似が一応成立していることを見とどけている．

以上の結論として彼は，計算の結果は決定的な結論に達し得ないのでなお不完全ではあるが通常の力学諸概念の限度を探査し得る一方途を指示している故に興味あるものと考えられ，もし今後に赤外スペクトルのより完全な研究で上記の如き考察と相容れない点が明らかになれば，分子の振動と回転とに結びついた輻射を説明するのに電子的な輻射の場合に N. Bohr によって最近になされたような革命的な直観に訴えねばなるまい，と結んでいる．

6. N. J. Bjerrum の功績

報文(a)が出た1911年は量子論においては作用量子の問題提起がなされ，この年の秋には Solvay 会議が開かれて量子論の基礎的諸問題が種々の角度から検討されていたときであり，また物質の量子論は光電効果にしても固体比熱にしても何れも物性物理学的性格のもので，化学へはまだ距離があったが，この時期に分子の研究に量子論を導入することが彼のこの研究によってはじめて試みられたのであり，この研究は後に量子化学へと発展する諸研究の先駆をなしたのである．この研究で彼は既に帯スペクトルの本質を分子スペクトルとして同定する認識の第一歩をふみ出しており，帯の解析が分子研究の有力な手段となることの端緒を開いたことは歴史的評価に値すると思う．

報文(b)では彼は，極めて簡略な理論に依拠してではあったが，スペクトルから読み取った振動数の帰属定め (assignment) という問題に対して大胆な第一歩をふみ出し，それによって帯スペクトルの外貌が生ずる機構を分子の振動回転遷移として説明して帯スペクトルを分子スペクトルとして同定し，分子分光学によって分子研究を進める最初の一般的基礎を開いたのであった．しかし彼のこの研究は線スペクトルの機構を量子論によって説明してそれを原子スペクトルとして同定させた N. Bohr の理論と対比してみると，両者が共にスペクトルの機構を量子論で説明したという同一性と共に，両者の間に機構の解明の達成の程度とその影響との上で大きな距りも認めなければならない．Bohrの理論では項分析の結果を表現する Balmer の公式が理論的に導出されて十全に定量的な理論となっているのに対し，Bjerrum においては Balmer の発見のすぐ後[4]で発見されている Deslandres の法則があったにもかかわらず，これが顧慮されずにしまい，この法則の理論的な導出は遙か後年の A. Kratzer の理論（1920年）にまたねばならなかった．彼が Deslandres の法則に触れなかった事情が何であったかは知る由もないが，この頃の分光学研究の一般的状況をみると，Balmer の業績が出た直後，この業績に触発されて，1886年から今世紀はじめにかけて線スペクトルの研究が盛んに進められ，探査される元素の種類が急速に拡げられると共に，分光にかける波長範囲を拡げて記録する研究も著しく進み，系列関係を表現すべき実験式も H. Kayser, C. Runge, J. R. Rydberg, W. Ritz などによって次々と提出され，1897～'98 年には Zeeman 効果も発見され，1908年には系列関係の最も一般化された法則としての Ritz の結合法則が樹立されるなど，概して線スペクトルの研究が分光学研究の主流となっていたかの観を呈している．その中にあって Deslandes の業績の後をうけての帯スペクトルの外貌の法則性の研究は G. D. Liveing と J. Dewar とが水素で行っているが (1888年)，更に精密な研究が H. Kayser と C. Runge によってシアン帯の精査として行われて (1889年) Deslandres の得た結果の正しさが認められ，引き続き J. S. Ames (1890年)，J. N. Thiele (1897～'99年) などによって検討されてから承認され，H. Kayser は Deslandres の結果を三つの命題に整理して Deslandres の法則とよんで彼の大著"Handbuch der Spectroscopie, Bd Ⅲ," (1905) の第8章で詳しく紹介したのであったが，この評価が物理化学者の間にまだ広く知れ亘っていなかったことも考えられなくもない．

Bjerrum のこの研究は後にハロゲン化水素などの二原子分子を中心に精しい研究に引継がれて，前期量子論の後半の時代に分子スペクトルは既に十全に理論的な解明が進められて量子力学による仕上げを待つばかりになったのであったが，その先駆に立ったものとして彼のこの研究は高く評価され得ると思う．

報文(c)は計算の結果は十分に満足し得るほどのものではなかったが，分子の形と分子内原子間力の性質の究明とを分光学上のデータによって遂行する最初の試みとして化学物理学史上に記録さるべき十分な価値があると思う．ただ解(Ⅲ)に関連して有機化学上の要請としての直線形分子の問題について述べている比熱による当否の判定は，この時点での比熱の実測値が振動項が消えるまでの十分な低温で得られた回転項だけのものでなかったので，誤った断定となっていて不運というほかはない．実は CO_2 が直線形分子であることを示す最初に得られた最も有力な根拠は彼の同門の A. Eucken によって行わ

れた比熱測定から得られたのであったが，このことが明らかとなる1926年までの諸家の行った CO_2 の原子振動の諸研究は何れも三角形分子の仮定のもとでなされていたことをみれば，彼の上記の誤断も致し方なかったことと思う．なお彼のこの研究で看過し得ないことの一つは，基準振動の帰属定めにおいて彼は実際には赤外吸収に出ない振動との結合振動なる 2.7 μ を単純な原振動であると速断していたことであり，これによって実在しない振動を模型に課してしまったわけである．これは彼が発光—吸収の機構として荷電の運動を仮定しはしたがそれをただ帯電振動子として抽象的に捉えたただけで，分子内の荷電の分布を分子の形に関係づけて分子の極性として具体的に捉えなかったばかりに，対称的振動の一つが対称直線形分子では赤外不活性となって赤外活性の振動との結合振動としてしか吸収の測定にかかってこないことを見落し，実質的には分子の形について当初から $\theta < \pi/2$ ときめ込んでいたのと同じになる．この点は振動数の帰属定めの手続きの複雑さについて彼がまだ十分な問題意識をもたなかったからではあろうが，その後の諸家の多くの努力を経て CO_2 の各振動数の帰属定めが決着をみたのが1928年のラマン効果発見以降であったことからみれば，これによって彼のこの仕事に対する評価が低められるものとはならないと思う．

大略以上の次第で，私としては N. J. Bjerrum のこれら一連の化学物理学的な業績に対して，後の時代の量子化学への先駆的な動きはじめとしての歴史的評価を惜み度くない．

本稿を草したこの機会に，文献調査に多大の御援助を寄せて下さった道家達将教授はじめ道家研究室の方々，および，永松一夫博士，黒田晴雄教授，井上博愛教授，小野満雄教授，辰野高司博士，奥田智子殿，吉田勝彦殿，滝波秀子殿，ならびに内容の一部について討論して下さった奥田典夫博士，に厚く御礼を申し上げます．

註および文献

(1) 例えば J. H. Van Vleck and A. Sherman: "The Quantum Theory of Valence," Rev. Mod. Phys. 7 (1935), 167; W. G. Penny: "The Quantum Theory of Valency,"(1935).

(2),(3) H. Eyring, J. Walter, G. E. Kimball: "Quantum Chemistry" (1944), Preface より．

(4) A. Sommerfeld: "Atombau und Spektrallinien,"(1924), S. 703 には Balmer と同年 (1885年) と出ているが，これは誤りである．

(5) W. Nernst: Z. Elektrochem., 17 (1911), 265.

(6) N. J. Bjerrum の伝記としては "Great Chemists" 中に E. A. Guggenheim の記したものがある．業績については N. Bohr, J. A. Christiansen, K. J. Pedersen 編の選集 "Niels Bjerrum, Selected Papers" (1949, Einar Munksgaard, Copenhagen) が英訳で刊行されている．

(7) S. ローゼンタール編，豊田利幸訳：「ニールス・ボーア」：15頁，26頁，および図版10.

(8) 本節で扱った報文はすべて(6)の選集中にある．

(9) "Über die spezifische Wärme der Gase." Z. Elektrochem., 17 (1911), 731—734.

(10) 文献を明示していないが，多分 Ann. Physik 22 (1907), S. 185—187 における叙述によるものであろう．

(11) "Über die ultraroten Absorptionsspektren der Gase." Nernst-Festschrift, Knapp, Halle, (1912), 90—98.

(12) P. Drude; Ann. Physik (4) 14 (1904), 677.

(13) F. A. Lindemann u. A. Magnus: Z. Elektrochem., 16 (1910) 269; W. Nernst u. F. A. Lindemann: Sitzber. preuss. Akad. Wiss. (1911), 495; N. J. Bjerrum: Z. Elektrochem. 17 (1911), 731, 18 (1912), 101.

(14) Lord Rayleigh: Phil. Mag. (5) 24 (1892), 410.

(15) H. Rubens u. H. v. Wartenberg: Verhandl. deut. physik. Ges. 13 (1911), 796.

(16),(17) H. Rubens u. E. Aschkinass: Wied. Ann. 64 (1898), 584; G. Hertz: Dissertation. Berlin (1911).

(18) "Über ultrarote Spektren. III. Die Konfiguration des CO_2-Moleküls und die Gesetze der intramolekularen Kräfte. Verhandl. deut. physik. Ges. 16 (1914), 737—753.

久原躬弦のベックマン転移の研究

藤　井　清　久
(東京工業大学工学部教育学研究室)

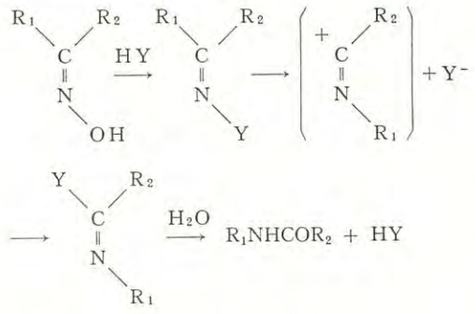
明治期の有機化学者久原躬弦については，いくつかの文献が彼の経歴，研究業績について明らかにしている．[1] 東京大学理学部化学科の第一回卒業生である久原は，東京大学准教授となり，東京化学会第一回会長を勤め，ついでアメリカのジョンズ・ホプキンズ大学の I. Remsen のもとに留学した後，東京大学教授，第一高等学校長，京都帝国大学教授，京都帝国大学理工科大学長，京都帝国大学総長を歴任した．明治期の化学者の大ていがそうであったように，久原も研究者であると同時に，科学行政家，教育者としての活動を強いられたわけであるが，久原の生涯で目立つのは，研究者としての活動が終生続いたことである．この点は，英国留学以後，目立った研究を残さなかった桜井錠二と比較すると，久原の研究者としての能力が優れていたことを物語るように思われる．もっとも，久原のアメリカ留学以後の論文の全てが，門下生と連名で発表されていので，論文がそのまま久原個人の能力を直接に表現しているとは断定できないが，近重真澄，小松茂など有力な化学者を育てた指導力は少なくとも評価しなければならないし，また人柄としても，行政家というよりも研究者タイプであったらしいことは，杉浦重剛の追悼談[2]からもうかがい知ることができる．その久原が最も力を注いだ研究と思われるベックマン転移の研究が，理工科大学長，京都帝大総長時代を通じて，そして，死の直前まで続いていることは，門下生の力と共に，久原の研究能力と情熱を示すものであろう．

久原の生涯にわたる研究は，フタルイミド関係，アミン関係，ベックマン転移の研究に大別されるのだが，このうち従来までの定説では，ベックマン転移の研究が業績として最も高く評価されている．しかし，久原のベックマン転移の研究について，そのいかなる内容が業績として考えられるのか，明らかにしている化学史書は皆無である．内容を検討することなしに，業績を評価することはできないはずなのだが，奇怪なことに従来の文献でその内容にまで言及しているものは何もない．そこでこの小論では，久原のベックマン転移の研究が，当時の世界レベルの研究と比較して，いかなる点に功罪があったかを明らかにする．

1. 研究の内容

久原のベックマン転移の研究は，明治40 (1907) 年より大正 8 (1919) 年の12年間にわたっておこなわれた．その研究結果は，『京都帝国大学理工科大学紀要』(Mem. Coll. Sci. Eng. Imp. Univ. Kyoto) および『京都帝国大学理科大学紀要』(Mem. Coll. Sci. Imp. Univ. Kyoto) に 9 編の報文[3]が英語で発表され，同じ内容の日本語の報文 4 編が東京化学会誌に発表された．

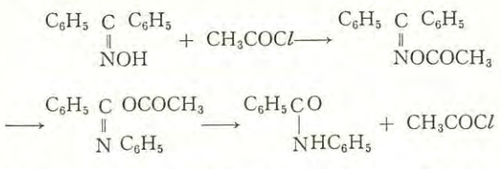
ベックマン転移というのは，1886 年に E. O. Beckmann が発見した反応であるが，彼はベンゾフェノンオキシムに五塩化リンを反応させて得られる塩化物を加水分解してベンズアニリドを得た．V. Meyer は，五塩化リンの他に，塩酸，臭化水素酸，ヨウ化水素酸，塩化アセチル，無水酢酸でも反応が進行することを見出した．このケトオキシムが酸の存在下で分子内の転移反応をおこない，加水分解によって酸アミドを生ずる反応がベックマン転移である．ちなみに，その反応機構は，現在つぎのように考えられている．



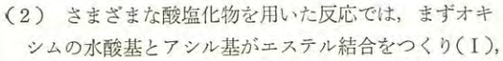
この反応の特長は，きわめて立体特異的であること，すなわち，オキシムの水酸基に対し trans に位置する原子団が転移することである．

そこで，9 編よりなる久原の研究を要約してみると，つぎの 8 項目に帰着するであろう．

(1) ジフェニルケトオキシムと塩化アセチルの反応速度を測定すると，この反応は一次の反応，すなわち単分子反応である．



（2） さまざまな酸塩化物を用いた反応では，まずオキシムの水酸基とアシル基がエステル結合をつくり(Ⅰ)，生じたアシロキシ基の脱離が反応の推進力となる（塩酸の場合は，塩をつくって転移反応をおこなう）．

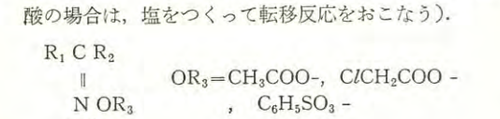


（Ⅰ）

その場合，反応の速さは酸の強さに比例する．

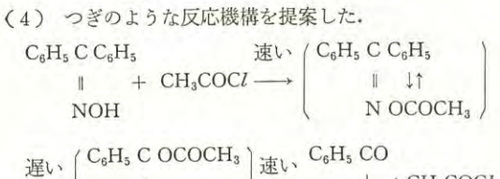
$CH_3COO- < ClCH_2COO- < C_6H_5SO_3-$

（3） アセチルジフェニルケトオキシムと塩酸は，等量が反応して転移反応が生ずる．



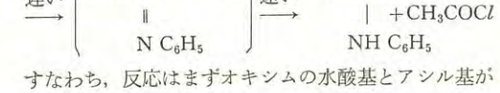
(Ⅱ)	(Ⅲ)	(Ⅳ)
1 mol	2 mol	0.716 mol
1	1	0.935
1	0.5	0.533

（4） つぎのような反応機構を提案した．

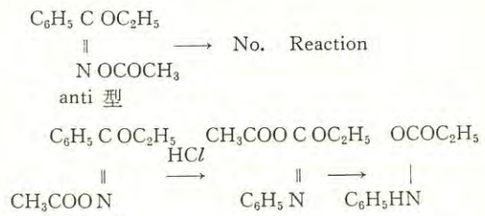


すなわち，反応はまずオキシムの水酸基とアシル基がエステル結合をつくり，生じたアシロキシ基の脱離が反応の推進力となって転移反応が生ずる．そのさい，アシロキシ基は cis に位置する空間的に近いフェニル基と位置を交換する．この段階が律速段階となって反応が進行する．

（5） cis 転移機構を証明するために，アセチルエチルベンズヒドロキサム酸の転移反応をおこなうと，syn 型は転移反応して，加水分解によりフェニルウレタンを生成するが，anti 型は転移反応をおこさない．

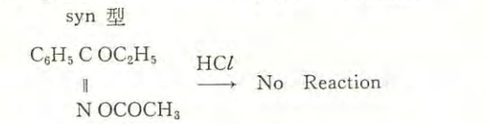


syn 型



anti 型

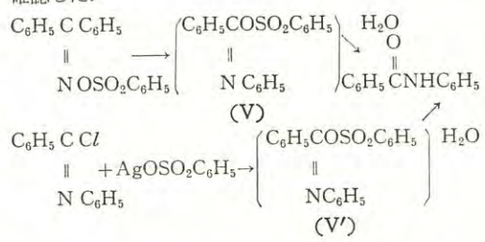
syn 型



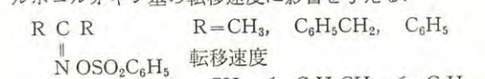
anti 型

（6） ジフェニルケトオキシムをベンゼンスルホン酸の存在下でベックマン転移をおこなわせる場合に生ずる中間体(V)の単離に成功した．

同時に，別の経路から，同一物質 (V′) を合成し，(V) と (V′)が同一であること，および両化合物が加水分解によってともにベンズアニリドを生ずることを確認した．



（7） オキシムの置換基Rの性質によって，ベンゼンスルホニルオキシ基の転移速度に影響を与える．



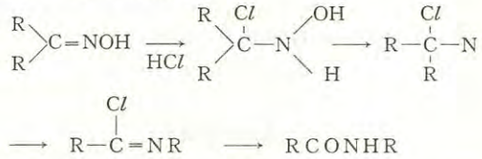
（8） 反応は熱によるのみならず，紫外線による光化学反応によっても生じる．

2. 国外における評価

ここでは，久原の研究に対して，国外の評価がどのようなものであったかを検討する．ベックマン転移に関する久原の論文は，先に述べたように『京都帝国大学理工科大学紀要』に英文で発表されたが，久原の没後，1926年に小松茂の編集によって，論文集 *Mitsuru Kuhara's On the Beckmann Rearrangement* (Imp. Univ. Kyoto) が改めて発行された．このモノグラフが久原の研究を広く世界に紹介するのに大きな役割を果したようである．1933年に，A. H. Blatt はベックマン転移に関する総説で，久原の研究を紹介し，当時提出された反応機構のうち最も重要なものの一つとして，久原の機構を評価した[4]．

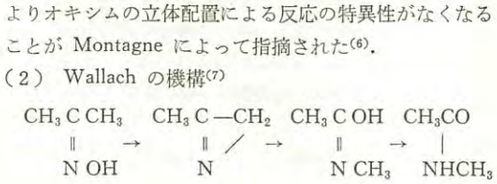
1886年に E. O. Beckmann がこの反応を発見して以来，その反応機構に関して，さまざまな提案があったが，Blatt によれば，その代表的なものにつぎのようなものがあった．

（1） Stieglitz の機構[5]



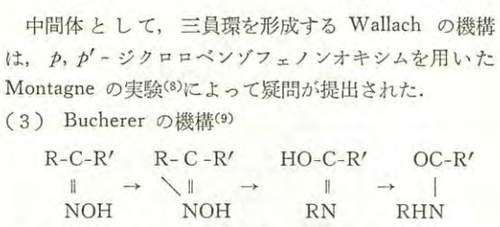
Stieglitz の機構によれば，オキシムは酸によって脱水反応を生じ，1価の窒素原子を中間として形成する．しかし，この機構に対しては，1価の窒素原子の形成によりオキシムの立体配置による反応の特異性がなくなることが Montagne によって指摘された[6]．

（2） Wallach の機構[7]



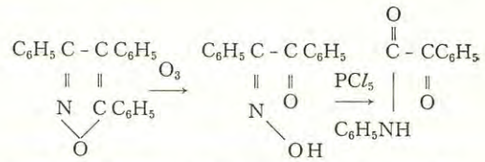
中間体として，三員環を形成する Wallach の機構は，*p*, *p*′-ジクロロベンゾフェノンオキシムを用いた Montagne の実験[8]によって疑問が提出された．

（3） Bucherer の機構[9]



部分原子価によって転移反応を説明する Bucherer の機構は，trans 転移機構をもっともよく説明できる最初の試みであった．

Blatt は久原の機構を上の三つの機構と共に紹介し，それを最も重要な提案の一つと評価した．なかんずく久原が中間体を単離したことはひじょうに重要な業績と認めたものの，久原の機構が trans 転移を説明し得ないこと，および塩酸を用いた場合の機構についての久原の説明がこじつけであることに対して批判した．Blatt が久原を批判したこの時点においては，ベックマン転移が trans 転移機構によって進行することは，Meisenheimer の研究によって明確になっているので，Blatt の批判は正当であった．1921年に Meisenheimer は 3, 4, 5- トリフェニルイソオキサゾールのオゾン分解によって得られる *β*- ベンジルモノオキシムの立体配置を決定し，その転移反応からベックマン転移における trans 転移機構を証明していた[10]．



結果的には久原が cis 転移機構を提案したことは誤りであったが，当時 cis 転移機構を支持していたのは久原だけではなかった．すなわち，1891年に，ケトオキシムの立体構造の研究で，Hantsch はオキシムの水酸基に空間的に最も近い基が，それと場所を交換すること，つまりベックマン転移における cis 転移機構を提案していた[11]．これに対して，Pfeiffer[12] や Bucherer[13] の trans 転移の示唆もなかったわけではないが，Hantsch の主張に対するとくに有力な反論も，1921年の Meisenheimer の証明にいたるまで見られなかったので，久原の提案はいわば当時の主流的傾向に沿ったものであった．

Blatt のつぎに久原の研究に注目したのは B. Jones であった[14]．1944年のベックマン転移に関する総説で，Jones は久原の研究およびそれを発展させた A. W. Chapman の研究をとりあげ，久原 - Chapman の研究がベックマン転移の機構を説明し得る最良のものであることを示した．Blatt の総説では，久原の機構が他のものと併列して述べられているが，Jones の総説では，久原および Chapmàn の研究が全面的に論じられている．Jones は，久原が中間体を単離したこと，オキシムの水酸基とエステルをつくるアシル基の酸性が強いときは，反応が自動的に進行し，しかも副生成物を生じないことを明らかにしたことを評価すると共に，オキシムのピクリン酸エステルを用いて久原の研究を発展させた Chapman の速度論的研究を述べている．

Blatt, Jones の他には，代表的な有機化学の教科書である *Structure and Mechanism in Organic Chemistry* (1953) において，C. K. Ingold はベックマン転移の機構として，Kuhara-Chapman の機構を全面的に採用している（しかしながら，Ingold はなぜかベックマン転移の trans 転移機構については，何も述べていない）．

また，*Organic Reaction*, vol. Ⅱでは，G. Donaruma & W. Z. Heldt が，ベックマン転移の項で，久原の研究を現代的な観点からとり上げている．

3. 久原の研究の意義

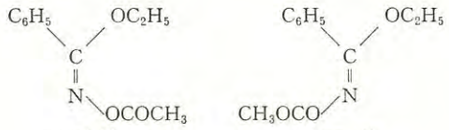
前節においては，久原の研究が当時の世界的レベルにおいて占めた位置と，それに対する国外の研究者の評価を明らかにしたが，この節では筆者自身の久原の評価を述べてみたい．

久原の最大の業績が，ベックマン転移における反応中間体を単離し，その構造を決定したことにあるのは，Blatt, Jones らの言をまたないであろう．反応機構の研究で，中間体を捕捉することは，最も決定的なことであるから，彼の速度論的な研究を加えて考えれば，久原の貢献は研究全体の半ばを上まっているといっても過言ではないだろう．しかしながら，久原が cis 転移機構を採用したことで，反応機構の研究としては，失敗に終ったというべきであろう．もし彼が trans 転移機構を明らかにしていれば，ベックマン転移の反応機構の解明に与えられる栄誉は，久原一人に帰したのである．それならば，久原が cis 転移機構を採用したのはいかなる理由によるのであろうか．久原の論文を検討してみると，彼が始めから cis 転移を予断していたような節もうかがえるが(これは Hantsch の説の影響であろう)，久原は cis 転移機構を単なる仮説として述べたわけではない．久原はそれなりに実験によって証明する努力を怠っていないし，自分としても cis 転移を主張する根拠をもっていると感じたにちがいない．それが，前述したアセチルエチルベンズヒドロキサム酸を用いた実験である．すなわち，この化合物の syn 型，つまりフェニル基とアシロキシ基が sis の位置にあるもの，では転移反応によってフェニルウレタンが生じ，その反対の anti 型では反応が生じないことを示した実験である．

この実験結果が完全であれば恐らく久原の説がもっと説得力をもったのかも知れないが，細かく実験を検討すると，その記述は定性的であり clear-cut なものとはいえない部分がある．この曖昧さが久原の説を弱めていることは否定できない．それゆえ，久原は cis 転移機構の証明に，もっとさまざまな化合物を用いて実験を重ねるべきであったのだが，とにかく，久原としては可能な限りの実験を行って得た結論であることはまちがいがない．いくらかの不明確さがあるにしても，一応久原の実験結果を信用するとすれば，cis 転移を認めざるを得ないはずである．だが結論として cis 転移が誤りであるとすれば，久原の実験は誤りであったか，あるいは実験結果の解釈がプロクラステスの寝台であったかを考えざるを得ないことになる．

そこで再び久原の実験を検討してみると，久原の用いたアセチルエチルベンズヒドロキサム酸は，Werner が1892年に合成し，構造を決定した方法[15]に従って得たものである．

syn 型と anti 型との融点が，それぞれ 38—39° と 57° であることから示されるように，anti 型，つまり trans オキシムの方が，syn 型，つまり cis オキシムに比べて

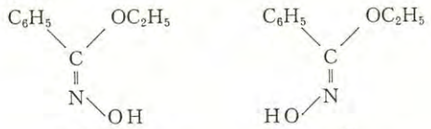


anti 型
m. p. 57°
(VI)

syn 型
m. p. 38-39°
(VII)

安定と考えられるのである．そして久原は，融点の低い化合物(VII)からは反応生成物が得られ，融点の高い化合物(VI)は反応しないことから，cis 転移を結論したのである．

しかしながら，ごく最近の双極子モーメントの測定の結果から，Werner の決定した立体配置は逆であることが指摘され[16]，1970 年にX線分析によってそれが確認された[17]．その結果によると，エチルベンズヒドロキサム酸の立体構造は，Werner の結果とは逆に，融点の低い化合物が anti 型で，融点の高い化合物が syn 型である．したがって，当然ながらこれらのアセチル誘導体の場合も，融点の低い化合物が anti 型で trans オキシムである．



anti 型
m. p. 54.5—55°

syn 型
m. p. 68.5—69°

そうだとすると，久原が反応生成物を得た化合物は anti 型の trans オキシムであったのだから，彼の実験結果は trans 転移機構と矛盾するものではないことが結論される．つまり，久原の実験は誤りではなく正しかったのであり，誤っていたのは Werner の実験および解釈であったのである．これが歴史の皮肉であり，もし Werner の実験が誤っていなければ，久原は Meisenheimer に先じて trans 転移に気づいたであろうし，その結果，ベックマン転移の反応機構を解明した化学者として，有機化学史上に名を残したはずなのである．

4. むすび

ベックマン転移の反応機構を完全に明らかにするまでにはいたらなかったが，久原の研究が同時代の世界の化学者に比して，遜色のないものであったことは誰の目にも明らかであろう．中でも，反応中間体の単離は，久原の大きな業績である．久原が trans 機構に気づかなかったことは，Werner の論文を信用したことに由来するもので，むしろ時代的な限界ともいうべきものであり，決して久原の研究をおとしめるものではない．明治から現代にいたる日本人化学者の中で，世界的なレベルという点から考えて，理論有機化学の分野で久原の研究に匹敵するものはそう多くはないであろう．ましてや，明治期においては，久原の研究が群を抜いた第一流のものということは間違いがない．しかるに，これまで与えられてきた久原の化学史上の位置は必ずしも高いものとはいえない．その原因をたどってみるに，久原の門下生たちが，師の研究の価値をそれほどよく認識していなかったのではないかと想像される．このことは，久原の伝記を書いた福井松雄，鹿島孝三がいずれも久原門下であるにもかかわらず，その伝記の中で久原のベックマン転移の研究に，他の研究に比してとくに高い地位を与えていないこと，および，久原の後を継いで「ベックマン転移第10報」を書いた小松茂が論文の中で，「久原教授は，1907年に京都理工科大学紀要にこの問題に関する第1報を発表した．その後，1918年にいたるまで，共同研究者と共に9報の論文を発表したが，この問題はまだ満足のいくように解決されていない．」[18]とやや否定的なニュアンスの総括をしていることから裏づけられるであろう．問題の全容がまだ明らかでない時点において，ある研究の価値を評価するのは至難のわざにちがいないから，門下生が久原の研究の本質を判断できなかったのは当然であろう．しかしながら問題は，門下生たちの態度がそのまま化学史上の評価に固定されていることである．

最後につけ加えておくべきことは，久原のベックマン転移の研究において，テーマの選定が久原独自のものであったかどうか，つまり，彼が留学して師事した Remsen の影響があったのかどうかという点である．久原が留学時代に発表した論文はフタルイミド関係のものが多い．したがって，留学時代に当時発見されたベックマン転移に関心を持ったことは当然考えられるが，Remsen からその反応機構の研究について示唆を受けたという何らの証拠もないし，Remsen 自身がベックマン転移について研究し論文を発表していることもないようである．ベックマン転移に関する久原の研究が晩年におけるものであり，また，1906年に松井元興と連名で発表したハロゲンイミドエステルよりアミンを生成する研究[19]が，実際上ベックマン転移の研究であったことを考えれば，このテーマが久原自身によって徐々に指向されてきたものであるとみなすのが自然である．優れた研究だから，外国人教師の示唆によるものだと考えることは，外国人の研究ならば何でも優れたものと思う心情と通じるものがある．

文　献

(1) 福井松雄，「理学博士久原躬弦先生の伝」，東京化学会誌，第40帙，大正8年．鹿島孝三，「久原躬弦先生」，化学，16，No. 2，138 (昭和36年)．
京都化学学士会，「久原先生の追懐」，会報第6号，大正9年．

(2) 杉浦重剛，「久原先生の思ひ出」，京都化学学士会報第6号．

(3) Mitsuru Kuhara & Tadaka Kainosho, "On Beckmann's Rearrangement I", *Mem. Coll. Sci. Eng. Kyoto*, 1, 254 (1907). with Yoshinori Todo, "II", ibid., 2, 387 (1910). with Teppei Okada, "III", *Mem. Coll. Sci. Imp. Univ. Kyoto*, 1, 1 (1914). With Kanoichiro Suitsu, "IV", *ibid.*, 1, 25 (1914). with Kaoru Matsumiya and Naohiko Matsunami, "V", *ibid.*, 1, 105 (1914). with Hikohei Watanabe, "VI", *ibid.*, 1, 349 (1916). with Fusao Ishikawa, "VII", *ibid.*, 1, 355 (1916). with Naomichi Agatsuma and Kiukichi Araki, "VIII", *ibid.*, 3, 1 (1917). with Kôzô Kashima, "IX", *ibid.*, 4, 69 (1919).

(4) A. H. Blatt, *Chem. Rev.*, 12, 215 (1933).

(5) Stieglitz, *Am. Chem. J.*, 18, 751 (1896).

(6) Montagne, *Ber.*, 43, 2014 (1910).

(7) Wallach, *Ann.*, 346, 272 (1906).

(8) Montagne, *Rec. trav. chim*, 25, 376 (1906).

(9) Bucherer, *Lehrbuch der Farbenchemie*, 202 (1914).

(10) Meisenheimer, *Ber.*, 54, 3206 (1921).

(11) Hantsch, *Ber.*, 24, 13, 51 (1891).

(12) Pfeiffer, *Z. physik. Chem.*, 48, 62 (1904).

(13) Bucherer, *ibid.*, 202 (1914).

(14) B. Jones, *Chem. Rev.*, 35, 335 (1944).

(15) A. Werner, *Ber.*, 25, 27 (1892).

(16) O. Exner, V. Jehlička and A. Reiser, *Coll. Czech. Comm.*, 24, 3207 (1959).

(17) I. K. Larsen, O. Exner, *Chem. Commun.*, 1970, 254.

(18) Shigeru Komatsu, "On Beckman's Rearrangement X", *Mem. Coll. Sci. Imp. Univ. Kyoto*, 7, 145 (1923).

(19) M. Kuhara and M. Matsui, *Mem. Coll. Sci. Eng. Imp. Univ. Kyoto*, 1, 114 (1904).

斥力，空気，蒸気

——ニュートン，ヘールズ，デザグリエ——

吉　田　　忠
（東北大学文学部日本文化研究施設）

ニュートンが『光学』に於て示した構想を起点として，18世紀英国化学と実験科学が展開されたことは，近年の研究により明かにされて来ている[1]．この構想は一連の疑問（Queries）という形で提起されたが，これはその後のニュートニアン達にとっては，言わば研究プログラムとして受け入れられたのであった．これらの疑問，就中疑問31[2]に於てニュートンが描いたプログラムは，粒子間には引力とともに斥力（repulsive force）が働き，この粒子間力により種々の化学現象を説明しようと言うものであった．スコーフィールドはニュートンのこの立場を動的粒子論（dynamic corpuscularity）と呼んだが[3]本稿では，その動的粒子論中の斥力に特に注目して，これがニュートン自然哲学の枠組の中でどのような経緯を経て展開されていったか，を跡付けてみたい．

ニュートンは疑問31でこの斥力を数学とのアナロジーから導入している．即ち彼は，「代数学に於て正の量が消滅し終る処から負の量が始まる様に，力学に於ては吸引力の終る処から斥力が継いで起る筈である」と述べる[4]．無論斥力は彼の著書の本来の目的であった光学と無縁ではなく，光線の反射及び廻折と結び付けられている．しかし，化学或いは物質理論（matter theory）の観点から注目すべきは，斥力の存在が空気及び蒸気の発生から推論されていることである．そして斥力と空気の弾性及び蒸発の問題とのこの関係こそ，以後の斥力に関わる論攷の中心テーマとなったのであった．この点で重要と思われるので，些か長いが疑問31に於ける彼の考えを以下に引くことにする．

上のこと〔斥力の存在〕はまた空気及び蒸気の発生からも推論せられる様に思われる．微粒子が熱又は醗酵によって物体から振り離されるときには，それ等が物体の引力の到達範囲を脱するや否や，大い力で物体から及び相互に遠ざかり，互に遠距離を保ち，時には密な物体の態の時に占めた空間の百万倍以上の空間を占める程にもなるのである．この莫大な凝縮及び膨脹は，空気の微粒子がばねの様で枝を持って居ると仮想しても，輪の様に円く巻いて居ると仮想しても，その他斥力以外の如何なる方法を以てしても，解し難い様に思われる．流体の微粒子は余り強く凝聚して居らず，且つ液体を流動状態に保つところのかの動揺を最も起され易い様な小ささであるから，最も容易に分離せられて蒸気となる．即ちそれは化学者の所謂揮発性であって，僅かの熱によって稀薄になり，冷却によって凝結する．しかし更に粗大であり従って動揺を起されにくい微粒子，又は強い引力で凝縮して居る微粒子は更に強い熱がなくては，或いは多分醗酵がなくては分離せられない．これは化学者が安定な固体と呼ぶ物体であって，これが醗酵によって稀薄にせられると真の永久空気となるのである．即ち接触したときに最も強く凝聚するこれ等の微粒子は最も大きい力を以て相互に引き離され，寄せ集めることが最も困難なのである[5]．

ここでニュートンは，安定な固体や比較的不安定な液体の引力状態にあった粒子が，熱又は醗酵によって動揺させられて「振り離され（shaken off）」，空気又は蒸気となって斥力状態に転化させられることを指摘している．しかもこれとは逆向きの斥力状態から引力状態への転化も可能であった．上引では，揮発性物質が蒸気（斥力状態）にさせられた後，冷却により凝結（引力状態）させられることが述べられている．又疑問30では，「濃密物体は醗酵によって稀薄にせられて，種々の空気となり，この空気は醗酵によって，或る場合にはそれによらずして，濃密物体に復帰する」と説いているから[6]，引力状態—斥力状態間の相互への転化は固体にもあてはまると彼が考えていたとしてもよかろう．

それ故ここではインプリシットではあるが，引力状態—斥力状態間の相互転化がすべての物質に認められることが示唆されて居り，物質の同質性・連続性が主張されていると言えよう．もっともそこには，粒子の大きさ，従ってそれにともなう粒子間力の差異はある．即ち一方では，揮発性の流体の微粒子は粒子間力が弱く，これら粒子が互に引き合っている時は液体をなし，互に反撥し合っている時は蒸気となる．他方微粒子が比較的大きく，従って粒子間力も強いが，強い引力で凝集している場合，これは固体（fix'd）であり，同様に強く反撥し合っている場合には，「真の永久空気」である．勿論この場合粒子間力が強いから，比較的容易な流体に比べれば，引力状態から斥力状態へ，或いはその逆，の転化はより困難であろう．とは言え先の疑問30で述べられているように，この転化が起り得ることには疑問の余地はなかった．従って，転化の難易の差はあるとは言え，これはすべての物質に普遍的に認められるものと，ニュートンにあっては考えられていたのである．

その後のニュートニアン達が上記のようなニュートンの斥力概念に余り関心を向けず，これを再び取り上げたのはヘールズ（Stephen Hales, 1677—1761）であったことが指摘されている[7]．周知の通り，彼はこれをその著『植物静力学』（*Vegetable Staticks*, London, 1727）の特に第6章「種々の化学・静力学的実験による空気を分析する試みの見本」（A specimen of an attempt to analyse the Air by a great variety of chymico-statical Experiments）に於て為した．疑問31の斥力概念を背景に，彼は物体を熱したり（蒸溜），混合（醗酵）したりして，「どれだけ空気が生ずるか，即ちどれだけが固定（fix'd）状態から弾性状態にもたらされるか」，そして「この過程で吸収された，即ち反撥し合う弾性状態から固定状態に変じた空気の量」を測定する装置を設けて一連の実験を行なったのであった[8]．これらの実験が後の所謂空気化学への道を開いたことは有名な事実であるが，ここでは斥力の問題にのみ絞って考えたい．

ところでヘールズは，上記のニュートンの斥力概念が妥当なことの証拠を彼の実験より提示し得ると確信していた．即ち彼は疑問30, 31の該当部分を引用した後，「それが真実だということに就ての明かな証明を，我々は次の実験から得る」と述べている[9]．こうして彼は疑問31の枠組を引き継いで，斥力の存在が「自然のバランスの維持」[10]に欠くべからざるものであるという認識を表明したのであった．

もし物質のすべての部分に強い引力だけが与えられているすれば，自然全体は直ちに一つの不活性の凝結した塊となるであろう．それ故，引力物質のこの巨大な集塊を活発にし活気を与える為に絶対に必要なのは，到る所でこれに強く反撥する弾性粒子を適当な割合で混ぜ合すことであろう．そしてこれら強く反撥し合う弾性粒子こそ，互いに引き合う粒子との間の絶え間のない作用を通じて，物質界全体に活気を与えるであろう．そしてこれら弾性粒子は，強い引力物質により弾性状態から固定状態へと絶えず大いに減少させられているから，これらの粒子が固定状態にある物質から解き放たれるや，その弾性状態を取り戻すという性質が，これらの粒子に与えられていることが必要であった[11]．

では疑問31の枠組にのっとって行ったこれらの実験，即ち空気の発生と固定，をヘールズはどう説明したろうか．蒸溜又は醗酵による空気の発生に就ては，先の『光学』疑問の他に，ニュートンの『酸の性質について』（*De natura acidorum* 1692）を引用しながら，物質の構成粒子が動揺させられて斥力状態になり，弾性空気が生ずると説いている[12]．他方「他の粒子の強い引力により，反撥し合う弾性状態から固定状態への変化，これを私〔ヘールズ〕は吸収（absorbing）と呼ぶ」[13]の過程に就てはどうか．醗酵と熱による弾性空気の固定のこのメカニズムの解明を，彼は硫黄による空気の吸収の実験について行っている．「硫黄の塊は空気を吸収しない」から，固定状態にある普通の硫黄は弾性空気（elastick air）を吸収しない．しかしこれを粉末にして醗酵させると，このことにより「極く細かい微粒子になり，その引力はその大きさが減じるに応じて増大し，弾性空気を活発に吸収」し，これを固定する．そして「空気中に飛び出す硫黄粒子は，その引力により空気の弾性を壊す．何故なら，この実験に於て，燃焼する硫黄が空気の弾性を大いに損うからである．そしてこれは炎と上昇する煙気（fume）により行われる．」つまり熱が互に凝集し合っている硫黄の構成粒子を動揺させ，硫黄を極小（*ad minima*）に分解して，それにより硫黄粒子が空中に蒸気又は煙気となって飛び出す．この硫黄の微粒子が空気の粒子に混じると，前者が後者を引きつけて空気を固定するというのであった[14]．更に空気の固定にともなわれる熱も，「斥力をもった弾性空気と強い引力をもった硫黄との間の激しく振動する作用と反作用（action and reaction）」に起因すると説かれた[15]．

ところが此処に新たな問題が生じた．この説明によると，この空気の固定化の過程で，硫黄粒子は斥力を示さないからである．もともとニュートンにあっては，既に見た如く，すべて物質は斥力状態になり得た．ただ「真の永久空気」程その斥力が強くない場合もあるというだけの違いである．ヘールズが疑問30を引いて言うように，「火と醗酵により空気が非常に多くの種類の濃密物体から生ずることがこれらの実験から事実見出されているから，これの物体が，粒子の大きさ，密度の差，弾性状態へとそれらの粒子が投げ出される時の力の大きさ，これらに応じて種々の程度の弾性をもつということはあ

り得る」からであった．それ故空気自身の斥力も，言わば連続的な大きさの斥力をもった粒子より成るのであった．「そして空気が，最も弾性に富み反撥し合う粒子から，より不活発で弱い他の粒子に至るまで，無限の程度を示す粒子より成ると考えるのは理に適っていよう」とある通りである[16]．ところが上に見たように，硫黄粒子は蒸気になってもあくまで空気粒子を引きつけて，斥力を示さない．此処に於て，ニュートンが認めた斥力の普遍性が破られることなったのである[17]

以上の如く，空気が弾性状態から固定されて非弾性状態へ，そしてその逆に，転化し得ることを，ヘールズは実験により示した．従って「弾性は空気粒子の本質的で不変の性質ではなく，空気粒子は空気中に多くある硫黄粒子の強い引力により，弾性から固定状態に容易に変えられる」[18]から，彼の言葉を用いるならば，空気には「両棲類的な両面の性質（amphibious property）」[19]があるのであった．それ故このことは，疑問31のニュートンの推測を裏付けるものであったし，その意味で斥力の存在を証明したものであった．従って，すべての物質が引力状態と斥力状態の相互に転化し得るという，言わば物質の同質性，連続性へのニュートンの洞察は，少なくとも空気については問題なく，むしろその妥当性を補強したと言える．ところが反面，硫黄蒸気の粒子が空気粒子を強く引きつけて，これを固定するという実験例から，斥力の普遍性，つまりこの物質の同質性が破られることになったのであった．勿論ニュートンに倣って，硫黄蒸気の粒子に斥力を与えれば，原理的にはこの斥力の普遍性が保持されよう．つまり，硫黄蒸気の粒子が，自らの粒子同士は互いに反撥し合い，それと同時に空気の粒子を引きつけるという様に考える訳である．とは言え，このことは他方，引力状態と斥力状態の相互の転化（つまりこれら両状態を一つの粒子が同時に示すことはない）という疑問31に明かに述べられた引力状態と斥力状態の二分法（dichotomy）と抵触することになる．それ故この点が新たな問題点となって，ニュートニアン達に提起されることとなった．

疑問31の枠組からは逸れるが，一つの粒子が引力及び斥力を同時に示すという，まさに上記の解決は，デザグリエ（Jean Théophile Desaguliers, 1683—1744）によって提出された．とは言え，彼が直ちにこの解決に到達し得た訳ではない．そこで，彼が *Philosophical Transactions* に発表した一連の論文を手掛りに，その経緯を辿ることが以下の問題となる．

デザグリエは，ヘールズの著書『植物静力学』が公刊されて間もなく，その書評を同誌に発表した[20]．そこで彼は，ニュートンを「機械術に長けた手と数学的頭脳（a mechanical hand and a mathematical head）」を兼備した比類なき人物と讃え，ヘールズをニュートニアンとして「注意深く行い忠実に記述した実験から明かに導き出されること以外には何も主張しなかった」と評価している．そしてニュートンが疑問31で唱えた動的粒子論の枠組には，次のように述べて何の疑いもはさんでいない．即ちニュートンは「仮説を作ること避けたから，彼が確信していた真実の幾つかを，慎重にも疑問という形をとってのみ提出したのであった．」それ故ヘールズは，「疑問に述べられた幾つかの真実を証明し，これに対するすべての疑いを過去のものとした．というのも，これらの疑問は幾人かの優秀な哲学者達には信じられていたが，アイザック卿がそれに基づいてそれらの疑問を構築した事実と実験の数々に通暁せぬ一段劣った輩により異議を唱えられていたからである．」このように，『光学』疑問の枠組に疑いをかけるのは，「一段劣った」（an inferior class）連中として受けとめられ，疑問31の構想はデザグリエにより堅持されていたのである．

ところで，デザグリエが斥力概念の適用を初めて発表したのは，蒸発の問題に関してであった[21]．彼はこの論文で，先ず蒸気の上昇のメカニズムに関する三説について検討を加えている．即ちそれらは，火の粒子の附着[22]，水粒子の表面積の増加と重量の減少[23]，稀薄な空気で中空が満された水の微粒子の球泡，をそれぞれ考えることによる蒸発現象の説明であった．彼はこれら三説を否定するのであるが，特に「普通最もよく受け入れられた」第三説，即ち，日光の働きにより水の微粒子の中空が非常に稀薄な空気で満された球泡になるから，周囲の空気より軽くなって上昇するという説，に対しては，三つの疑問（Queries）を提出してこれに反論している[24]．そして「雲を形成する蒸気の凝縮と稀薄化は，空気の凝縮と稀薄化とは別の原理に依っているに違いない」という見解に到った．つまり彼は，蒸気の上昇の原因は，空気や火の粒子の所為ではなく，蒸気（この場合水蒸気）を構成する粒子そのものの中に求められねばならぬという結論に達したのであった．

そこで彼は物質を三種に分類する．即ち，固体，弾性流体，非弾性流体（unelastic fluids）である．「すべての流体の粒子は反撥力（repellent force）をもつ．」だが「弾性流体はその圧縮度に比例した密度をもつ」が，他方「水銀，水，その他の液体のような非弾性流体は実験により圧縮出来ないことが判明している．」そして註解（scholium）として，「粒子の反撥力を増大させることにより，非弾性或いは圧縮不可能な流体は弾性状態になり，固体，少くともその大部分が弾性流体になり得る．そしてその逆，反撥力を減少させることにより，弾性流体は非弾性流体もしくは固体に還元され得る」ことを挙げている[25]．非弾性流体である水もこのように斥力状態になり得るのであるから，水蒸気の上昇も次のように説明された．「さてもし水粒子が湯気や蒸気（steam and vapour）に変じると，互いに強く反撥し合い，又それ以上に空気を反撥する．蒸気と真空部分より成るこれらの塊は，想像上のものにすぎない気泡概念に訴えなくても，その熱の程度に依る自らの密度に応じた種々の密度の空気中を上昇するのである．」[26] ここでデザグリエは物質を三種に分類するものの，先のヘールズとは異なって，斥力の普遍性，すべての物質に引力状態—斥力状態の転化が可能であることを見事に指摘している[27]．従ってデザグリエは，ヘールズよりもこの点でニュートンの疑問31の推測により近い立場にあったように見える．しかし実際は，ヘールズが残した難点，硫黄の蒸気を構成する粒子が強い引力を発揮して空気を固定するという点，には何ら触れていない．それ故ニュートン的物質の同質性，連続性は保持されたものの，この点の解決が未だ残されたままであった．

デザグリエが再び斥力の問題を取り上げたのは，10年後の1739年のことであるが，それも弾性の原因に就ての論文に於てであった[28]．そしてこの論文に於て，先のヘールズが実験により指摘した硫黄による空気の固定という問題に解決こそ与えはしなかったが，これに初めて言及したのであった．さて，彼は先ず引力と斥力が第一原理であって，他の人々の如く弾性が第一原理ではないことを指摘している．「それ故哲学者達は弾性を引力，或いは斥力，或いはその両者から導き出そうと努めて来た．」そして，「互に強く反撥し合っている同じ粒子が，非常に強く他の粒子を引きつけるだろうことが観察されている．……ヘールズ博士はこれを多くの方法により，彼の植物静力学と血液静力学で証明した．空気の弾性は全くその粒子の斥力に依るものと思われる」と付け加えている[29]．無論疑問31の構想はこれを認めている．「空気は多くの固体へと凝結され，そこでは全く弾性を欠くようになりうる．……そしてついには火又は或る特別の醗酵により，これは又完全に弾性状態に戻る．これが，ある物体は空気を吸収し，他の物体は空気を発生させ，そして同じ物体が時には空気を吸収し，又時には発生させるというヘールズ博士の言葉の意味である．」[30] 既述の如く，彼はヘールズの硫黄による固定空気の実験結果に言及する．「流体を混合すると，これが直ちに固体に凝結することは，化学により教示されている．硫黄のマッチを燃やすと，硫黄の臭気からも判る通り，硫黄の発散気が遠距離まで互に反撥される．ところで，これらの粒子は互に反撥し合うが，空気を強く引きつける．」[31]

しかし実は，ヘールズが残したこの問題点に，彼はこの論文では直接答えることはしなかった．とは言え，磁石とのアナロジーを導入することにより，空気以外の物質の弾性を説明することで，この問題への彼なりの解決に一歩踏み出したと言える．即ち，物質の粒子には磁石のように両極があって，これら粒子の同極同士の斥力と異極同士の引力とにより弾性が説明し得るとしたのである．つまり，今各粒子が両極をもち，両極を結んだ各粒子の軸が粒子同士の接点を結んだ直線と直交するように各粒子が並んでいるとすると，これに歪み加えても，その場合各粒子の同極同士がより近距離になって反撥し合い，異極同士は遠ざかるが引き合うから，もとの形に戻ろうとする．それ故これが弾性であると結論したのであった[32]．確かにここでは，空気の弾性が磁石まがいの粒子の引力—斥力によって説明されてはいない．しかしヘールズによって提出された問題への解決，即ち同一粒子が同時に引力と斥力をもち得るということ，への示唆を与えたという点で，一歩前進であったと言えよう[33]．

三年後の1742年に発表した「電気と蒸気の上昇に関する若干の推測」と題する論文で，彼はこれらの問題を電気と関係づけることで新局面を開いたのであった[34]．彼はグレイ（Stephen Gray, 1666/7—1736）の実験のあとを受けて，それまでに電気の実験にたずさわって来ていた[35]．更に1734年には，有名なデュ・フェ（C. F. Du Fay, 1698—1739）のガラス電気と樹脂電気の二種の電気の発見が *Philosophical Transactions* に発表されて，英国に伝えられた[36]．従って此頃迄には彼の主な関心は電気の研究にあったと考えられる．さてこの論文で彼は先ず以下の論述の「準備」として，デュ・フェの発見を次のように紹介する．

> デュ・フェ氏の二種の電気についての主張は，観察と実験により真実であることが分っている．即ちその主張とは，ガラス電気を与えられた物体は互に反撥するとともに，樹脂電気をもった物体を牽引し，逆に，樹脂電気を与えられた物体は互に反撥するが，ガラス電気をもった物体を牽引するということである．同博士は純粋空気（pure air）が絶えず電気的状態，しかもガラス電気的状態にある電気的物体であると考えている[37]．

それでは，これら二種の電気により，ヘールズ以来難

点であった硫黄による空気の固定はどう説明されたか．彼によると，硫黄の蒸気の粒子は樹脂電気に帯電され，空気の粒子はガラス電気的に帯電されているとすれば，硫黄の粒子同士，又空気の粒子同士は，共に同種の電気より成るから，夫々互に反撥し合い斥力が働くが，他方，硫黄粒子と空気粒子は異種の電気より成るから，これらは引き合う．そしてこれらが結合して固定空気となる訳であるが，この結合による合成粒子は全体として非電気的であるから斥力を失う，というのであった．

ヘールズ博士の『植物静力学』で彼の実験の幾つかが示すところによると，硫黄の蒸気との混合により空気が吸収され，その弾性を失う．その結果ガラス管の4クオート(quart)の空気が3クオートに減少する．この現象は硫黄と空気の異なった電気により説明されないだろうか．硫黄の発散気(effluvia)は，電気的であるから，互に反撥し合う．空気の粒子も電気的であるから，同様に反撥し合う．しかし，空気はガラス電気的であり，硫黄は樹脂電気的であるから，空気の粒子は硫黄の粒子を牽引し，これらの粒子から合成された粒子塊は，非電気的となって，その斥力を失う[38]．

このように彼は，弾性空気が固定化されるメカニズムを二種の電気により解明するのに成功したのであった．同様にこれは蒸気の発生をも説明し得た．即ち，水粒子が，水面を吹き流れる電気的な空気粒子に向って飛び出し，これに接触すると帯電する．このように帯電した粒子は，弾性空気の粒子を反撥するのみならず，同種の電気に帯電した他の粒子も反撥し，空気のようにこれらの蒸気は弾性流体になる，というのであった．

さて蒸気の上昇というこの現象は，次のように電気に依っているのではなかろうか．水の表面上を吹き流れる空気は電気的であり，気候が暖ければ暖かいだけそうなる．ところで水の微粒子が帯電した管に向って跳躍するのと丁度同じように，ずっと比重の大きい空気の粒子に向ってこれら水の極く細かい微粒子は跳躍し，それらに附着するのではあるまいか．すると運動している空気は水の粒子をともなって，水の粒子を電気的にするや否やこれらを追いやり，これらは互に反撥し，又空気の粒子に対しても反撥する[39]．

ヘールズにより提起された硫黄による空気の固定という問題は，二種の電気という概念を適用することにより解決された．既に述べたように，難点は，硫黄蒸気の粒子が蒸気であるが故に互に反撥し合う筈であるのに，空気の弾性粒子を強く引き付けてこれを固定するというところにあった．これに対しデザグリエは，空気をガラス電気に，硫黄粒子を樹脂電気に帯電していると比定して，硫黄蒸気の粒子が互に斥力を及ぼすと同時に，空気粒子に対し引力を働かせるとして，これに理論的背景を与えることに成功したのであった．従ってデザグリエは，疑問30，31でニュートンが推測した，すべての物質は引力状態—斥力状態の相互転化の可能性をもつという点，即ち統一的な物質像を損うことはなかった．しかし既に示唆したように，上の説明は，引力状態と斥力状態という二分法（即ち，両者は相互に転化し得るが，同一粒子については同時に両現象を現わさない——一方が終って初めて他方が現われる）という疑問31の枠組からは逸れることになったのである．このことはまた，粒子間の現象は引力と斥力という動的粒子論のみではすべてが説明がつかず，電気的引力と斥力の導入・適用によるその解明という新局面を開くことにもなった[40]．そしてこれはまさにこの転換期にあったデザグリエによって為され，フランクリン(Benjamin Franklin, 1706—1790)等に引き継がれてその後の電気学の隆盛となったのであった．

（註）

（1） I. B. Cohen, *Franklin and Newton* (Philadelphia, 1966, lst ed., 1956); R. E. Schofield, *Mechanism and Materialism* (Princeton, 1970); A. Thackray, *Atoms and Powers* (Cambridge, Mass., 1970)．本稿はこれら三書の記述に負う所が多い．

（2） 周知の通り，疑問の数は版を追うごとに増えた．疑問31として現在知られるものは，初版（1704）にはなく，ラテン語版（1706）に付加され，第二版（1717）で例のエーテルに関する8ケの疑問（17—24）が挿入された為に，疑問31となったものである．cf. Thackray, *op. cit.*, pp. 22—23.

（3） Schofield, *op. cit.*, p. 12. 動的粒子論なる訳語は柏木肇氏のそれに依る．同氏，「展望：化学史」『科学史研究』No. 106（1973年夏）52頁．

（4） 阿部良夫，堀伸夫訳，『光学』（東京，岩波文庫，1940）351頁．斥力に就ての言及はこれが初めてではない．『プリンキピア』第二篇，命題23，定理18でこれに触れている．河辺六男訳，『自然哲学の数学的諸原理』（東京，世界の名著26，1972）323頁—325頁．

（5） 以上『光学』351頁—352頁．

（6） 同書，333頁．疑問30及び31で述べられたこれら物質の「転変」は，既に1675年のオルデンブルグ宛書簡に述べられ，又後に『プリンキピア』第三篇（前掲訳書，546頁）で述べられた，絶えず物質を循環させる者（a perpetual circulatory worker）としての自然という彼の観念と無縁ではないのではなかろうか．cf. D. Kublin, "Newton and the Circular Cosmos: Providence and the Mechanical Philosophy, "*Journal of the History of Ideas*, vol. 28 (1956) pp. 325—346.

（7） Schofield, *op. cit.*, p. 74; cf. Thackray, *op. cit.*, p. 117.

（8） *Vegetable Staticks* (London, 1727) p. 159 (p. 91)．筆者の利用した東北大理学部生物教室蔵本は，Schofield や Cohen (pp. 266—279) らが利用した版とは pagenation が違うように思われるので，知られる限り Schofield の書を参考にして括孤の中に示した．

（9） *Ibid.*, pp. 165—166 & 208 (pp. 94—95 & 119).

（10） Schofield (p. 75) の言葉である．

（11） *Vegetable Staticks*, pp. 313—314 (p. 178).

（12） *Ibid.*, p. 291 (pp. 165—166)．なお『酸の性質について』は，John Harris, *Lexicon Technicum* (London, 1704—1710) の序文に載せられ，ヘールズもこれを利用している．これは又次の書に転載されている．I. B. Cohen (ed.), *Isaac Newton's Papers & Letters on Natural Philosophy and related Documents* (Cambridge, Mass., 1958) pp. 256—258. 彼は，発生したのが「真の空気」（弾性空気）であることを実験で確認している．*Ibid.*, pp. 182—183 (pp. 105—106).

（13） *Ibid.*, p. 159.

（14） 以上 *Ibid.*, pp. 297—302 (pp. 169—172).

（15） *Ibid.*, p. 283 (p. 161). Schofield (p. 77) も指摘するように，ヘールズはここで Lemery や Homberg のように硫黄に内在する熱の特別な物体を考えている訳ではない．

（16） *Ibid.*, p. 312 (p. 178).

（17） Schofield (p. 77) は，ヘールズがここに弾性で斥力状態の空気と引力を示す固体との二分法を導入したと述べている．但し，硫黄と空気の例から，この二分法が直に論理的に導出される訳ではない．例えば斥力状態に転化し得る物質の存在の可能性が，実験手段の巧拙に関わっているから，この二分法は，硫黄という非弾性的な，斥力を示さぬ物質と，弾性になり得る空気，という典型例に依拠したものである．

（18） *Vegetable Staticks*, p. 315 (p. 179).

（19） *Ibid.*, Preface, p. V.

（20） "An Account of a Book entitled Vegetable Staticks…," *Philosophical Transactions*, abridged edition, vol. 7 (1809) pp. 188—191 & 203. (No. 398, vol. 34, 1727, pp. 264—291 and No. 399, vol. 35, 1727, pp. 323—331)．筆者は abridged edition しか利用出来なかったので，本稿の頁数はすべてこれによる．但し括孤内は，同縮小版より知られること，及び Schofield の書の文献表により適宜補ったものである．

（21） Schofield (p. 82) は，デザグリエが，イタリヤ人 Rizzetti による『光学』批判の書を実験により反論した論文に於て，引力—斥力概念を初めて強調したと述べているが，しかし同論文は実験の結果の記述が主で，斥力概念の適用には特に見るべきものはない．Cf. "Optical Experiments made in the beginning of August 1728, … occasioned by Signior Rizzetti's Opticks," *Phil. Trans.*, vol. 7, pp. 292—304. (No. 406, vol. 35, 1727/8, pp. 596—629)．従って斥力概念の適用は，次の論文に於て初めて十分に為されたと言ってよかろう．"An Attempt to solve the Phenomena of the Rise of Vapours, the Formation of Clouds, and the Descent of Rain," *Ibid.*, pp. 323—331. (No. 407, vol. 36, 1729, pp. 6—21).

（22） *Ibid.*, pp. 323—324. これはデザグリエによると，オランダのニーウェンテイト (Bernardus Niewentyt, 1654—1718) らによって唱えられた，火の粒子が太陽光線から放たれて水の粒子に附着し，粒子塊を構成するが，これは空気よりも比重が軽いから上昇し，又火の粒子がこれから離れることにより雨となって降下するという説があった．これに対しては，化学的操作で火の粒子の附着により重量を増したと思われる物体がそうなったのは，空気粒子の所為にすぎないことをヘールズが証明したという事実を指摘して，火の粒子の存在を否定し，更に降雨の原因に就てのニーウェンテイトの矛盾をついてこれに反論している．ヘールズが火の特別な物体を否定していることは既に見た通りである．註（15）参照．

（23） *Ibid.*, p. 325. この第二説は，水は空気より重いが，一たん上昇させられるとその容積が減少し表

面積が増すから，個々の粒子の重量は減少し，従って抵抗も減って容易に水蒸気の粒子は落下しないというのであった．これを彼は，確かに落下を妨げるが，同時に水蒸気の上昇も妨げる筈であるとして否定している．

(24) *Ibid.*, pp. 325—327. これらの疑問の第一は，太陽光線は水面に同密度で作用を及ぼしている筈なのに，どうして普通空気よりも軽い気泡が生ずるのか．第二は，たとえ周囲の密な空気より稀薄な空気が生じたとしても，周囲の空気はより密度が高く冷いのだから，どうしてそれによりこれらの気泡が圧縮されて嵩が減じ，重くならないのか．第三は，雲がこれら稀薄な空気の充満した水蒸気の気泡で成っていたとしても，周囲の空気が稀薄になっても雲気が膨脹せず，また凝縮しても後者が凝縮しないのは何故か．もしこの凝縮と稀薄化が雲気に起るなら，日常観察とは違っていつも雲気は同一高度を保ち，降雨は起らないだろう，というものであった．

(25) 以上 *Ibid.*, p. 327.

(26) *Ibid.*, p. 329. ここで「想像上のものにすぎない気泡」が上の第三説を指すことは言うまでもなかろう．

(27) 但し先の引用文で「固体，少くともその大部分が弾性流体になり得る」と述べているから，若干の留保条件が付けられている．

(28) "Some Thoughts and Conjectures concerning the Cause of Elasticity," *Phil. Trans.*, vol. 8 (1809), pp. 340—346. (No. 454, vol. 41, 1739, pp. 175—185).

(29) *Ibid.*, p. 340.

(30) *Ibid.*, p. 342.

(31) *Ibid.*, p. 341.

(32) *Ibid.*, pp. 342—343. Cf. Schofield, *op. cit.*, pp. 83—84.

(33) Schofield (p. 84) は，デザグリエがこの特殊な粒子を先の物質の同質性（但しその意味は我々の意味とは若干異なる）と関係づけていないと述べている．しかし物質が引力状態—斥力状態の相互に転化し得るという点での物質の同質性は，上にみたように保持されていると言ってよい．確かに空気の弾性がこの両極をもった特殊な粒子で説明されていないから，不十分ではある．が，この両極をもった粒子という概念は，次に見る，同一粒子が同時に引力と斥力を示し得ることの電気説による説明への言わば露払い的役割を果したと考えられる．従って問題はむしろ，疑問31の引力状態と斥力状態の二分法がこれにより破られることになったという点にあったと考えるべきであろう．

(34) "Some Conjectures concerning Electricity, and the Rise of Vapours," *Phil. Trans.*, vol. 8, pp. 584—586. (No. 464, vol. 42, 1742, pp. 140 ff.). Cf. Schofield, *op. cit.*, pp. 86—87.

(35) デザグリエの電気研究及び実験とそのフランクリンへの影響は Cohen の書に詳しい．Cohen, *op. cit.*, pp. 243—261.

(36) "On Electricity," *Phil. Trans.* vol. 7, pp. 638—642. (No. 431, vol. 38, 1734, pp. 258ff.). この発見は前年の1733年に為された．

(37) "Some Conjectures concerning Electricity, and the Rise of Vapours," *Phil. Trans.*, vol. 8, p. 584. これには三つの理由が挙げられている．第一は，空気粒子同士が接触せずに互に反撥し合うこと．第二は，空気が乾燥していると，ガラス管を摩擦，或いは暖めれば，発散気を放出するが，これを空気がガラス管に戻そうとし，そこで振動が生じて，これが電気を持続すること．第三は，羽毛をガラス管により帯電させると，乾燥した空気中で電気を保ち，他方，空気が湿っていると，非電気体である湿気の粒子が羽毛により牽引され，間もなくこの電気を失うこと，以上の三点である．

(38) *Ibid.*, p. 585.

(39) *Ibid.*

(40) Schofield (p. 87) は，ヘールズの弾性空気の粒子が電気をもたらされることにより，動的粒子論と関係づけられないままに終ったと述べているが，むしろ動的粒子論と電気的引力と斥力の妥協点を見つけるべく最終的には努めていたのではなかろうか．というのも，筆者未見なので詳しくは解らないが，Schofield によると (pp. 85—86)，デザグリエが一連の論文に増補を加えて出版した *A Course of Experimental Philosophy*, 2 vols. (1734—1744) の第二巻 (1744) で，蒸気の上昇に関する1729年の論文に補訂して，粒子の周りに斥力—引力—斥力の同心球（従って引力状態と斥力状態の二分法という疑問31の枠組に戻っている）を考えていたと言われる．Schofield (p. 85, footnote 25) も言うように，これ (1744) が，先の蒸気の発生に就ての論文 (1729) と，電気説によるその説明 (1742) をはさんで記されて事態を「複雑化」しているところをみると，力学的粒子間力と電気的粒子間力との間に何らかの調和をはからんとしていたのではなかろうかと思われる．それ故，むしろ疑問31の枠組の一面である物質の統一像を保持し得た一方，他の一面である引力状態—斥力状態の二分法と齟齬を生ずる結果に終ったというのが事の真相であろう．従ってそこには，疑問31に発する動的粒子論と新しい電気説との相互作用が見られるのである．

［附記］ 迂闊にも，Eri Yagi, "Stephen Hales' work in chemistry; A Newtonian influence on 18 th century chemistry," *Japanese Studies in the History of Science*, vol. 5 (1966), pp. 75—86 を成稿後知った．本稿の論点には大きな変化を必要としないと思われるが，ニュートンのヘールズへの影響を明確に論じた文献として追加したい．

William Higgins と原子論

肱　岡　義　人
（東京大学大学院科学史課程）

1. はじめに

現在一般に，近代的原子論の基礎は19世紀初頭にイギリスの科学者 John Dalton が確立した，と考えられている．しかし，多数の人が， Dalton の原子論とほぼ同様の内容をもつ原子論が，既に18世紀末にアイルランド出身の化学者 William Higgins によって提唱されていた，と主張している． Higgins は 1789 年に Kirwan の*Essay on Phlogiston* (1787) に反論する詳細な論文 *Comparative View of the Phlogistic and Antiphlogistic Theories*[1]（以後 *Com. Vie.* と略記する.）を出版した．彼は原子論を叔父 Bryan Higgins から受けつぎ，彼自身の手により発展させていたが，Com. Vie. において自分の原子論を自明なものとみなして，フロジストン攻撃の武器として使用した．従って，彼はそこでは，原子論を体系的に，又実証的に述べようとはしなかった． Dalton が彼の原子論を展開する前は，この著書が Higgins の原子論の唯一の表明であっただけでなく，Dalton の *New System of Chemical Philosophy* (1809) の出版以後も，Higgins は Dalton を彼の理論の剽窃者と呼んで非難することに精力を費し，彼自身の理論を発展させようとは努力しなかった．

当時化学の分野で学習者から研究者へ変貌しつつあった青年化学者 Higgins にとって，最大の関心事は化学の諸現象を統一的に説明する理論の獲得であった．過去100年近く化学を支配していたフロジストン説は，諸々の気体とそれらの挙動についての発見によってとどめをさされようとしていた．彼は Bryan の原子論と Lavoisier の元素概念の洗礼を受けることによって，フロジストン説を克服した．しかし彼はフロジストン説の克服の後，化学的原子論が化学の発展のために不可欠の最大の実り多き思想的根源となることに気づかなかった．その結果，彼は時代に先んじながらも，化学的原子論を過去に向って適用し，自分のあいまいな表現に含まれる多くの天才的含蓄を発展させる努力を怠った．同時代人が彼の原子論を無視したのは当然であった．

Dalton は知ってか知らずしてか， Higgins を全く無視して彼の理論を展開し，偉大な栄誉をかちとった．そこから近代的原子論の創始者として，Higgins と Dalton のどちらを認めるかの議論が起ったが，現代の評価は *Dictionary of National Biography* のそれぞれについての記載頁数（Dalton : 6.5 頁，Higgins : 0.3頁）に象徴されている．このいわゆる Dalton-Higgins 問題は Wheeler と Partington（以後 W&P と略記する.）の Com. Vie. についての徹底的な研究書[2]によって終止符が打たれるべきであった．しかし彼らは結論にちゅうちょした．

問題は Higgins の言うように Dalton が Higgins の剽窃者であったかどうかということではない．彼らがそれぞれ主張する理論内容がいかなるものであり，それらがどのように異なり，その相異が近代的原子論の確立にどのような意義を与えるものであるかを確定することである．彼らはその主張する内容によって評価されなければならない．

筆者は，Dalton-Higgins 問題についての Davy 以来の論説と Higgins の *Com. Vie.* を検討し， Higgins の発見と創造にかかわる化学的原子論の内容を確定した．次いで古代ギリシャから近代的原子論の確立に至る化学的元素概念と原子論の流れを検討することによって，Higgins と Dalton の理論の特徴を明らかにし，彼らに正当な評価を与えた．

2. Higgins の生涯[3]

Higgins 一族はアイルランド土着のゴール人であり，14 世紀に既に遊歴詩人として有名であった． 17 世紀 Cromwell の手によるアイルランドの土地収奪によって吟遊詩人の存在基盤であるゴールの氏族社会が完全に崩壊したため，Higgins 一族は医家となって生計を維持した．William の祖父，父とも医者であったらしい．

William は 1762 年あるいは 1763 年にアイルランド西北の地 Colloney, Co. Sligo に生まれた． 少年時代の学校生活については明らかではない．当時のアイルランドでは，カソリック教徒は迫害されており，学校教育を受けることができなかった[4]．William は少年の頃叔父 Bryan にひきとられたと言われている． Bryan は当時，ライデン大学で M. D. をとった後，ロンドンで化学者として生活していた[5]．William は Bryan から化学教育を受け，彼のために実験を行なうまでになった[6]．1784 年頃（21 歳）には既にフロジストン説を捨てている[7]．1785年の夏から秋にかけて，イギリス中を鉱物の調査のために旅行し，幾つかの工場を見学した．

1786年 2 月オクスフォードの Magdalem Hall に入学し，翌年 Pembroke College に移った．当時このような移動は普通であった．William が入学したとき，Austin が化学の教授であった．Higgins は Com. Vie. で何度か彼を引用している．William がまだ Bryan のもとにいた1785年 5 月，彼は硝酸の還元によるアンモニアの生成を観察したがBryan はこの発見をとりあわなかった． 2 週間後 Brocklesly に誘われて，Royal Society の会長であった Sir J. Banks の家で幾人かの科学者に，当時まだ珍らしかったアンモニアを上のように調整して持っていき提示した．その年12月に Caulett と知り合った．彼は Higgins の発見に興味を持ち，二人は共同研究を始めた．しかしこの研究は Higgins が大学に入学するためロンドンを去ることとなり中止され， Higgins がのちに嘆いたように，Caulett の早死により永遠に再開されなかった．オクスフォードで Higgins からアンモニア合成法の発見を聞かされた Austin はそれに興味を持ち，Caulett の後任としてロンドンに転出してからもそれについての研究を続けたらしく，1787 年春に Higgins にアンモニアの調整方法の詳細を問い合わせた．翌年 Higgins はロンドンで Austin からアンモニアが水素と窒素からなることを聞いた[8]．この組成分析値を使って Dalton が後に窒素と水素の相対原子量の値を決定した．

Higgins は大学で教授の実験助手をしていたと自分で言っているが[9]，そこで多数の実験を行なった．1788年半ば頃，理由は知られていないが，学位をとらずにオクスフォードを去り，Bryan の下に戻った．オクスフォードでの実験をもとに，1789 年に Com. Vie. を，1791 年にその第 2 版を出版した．当時としてはかなり部数である合計 1000 部売れたという[10]．これには論文 "An Analysis of the Human Calculus with Observation on its Origin" が付録として掲載されている．この論文は1787年に Royal Society に提出され，1788 年の春の会合で読まれたものであった．

Higgins はフロジストン説者の叔父 Bryan と対立し，1792年生地アイルランドに去った．アイルランドの首府ダブリンに新設された Apothecaries' Hall の化学薬品室の担当者募集に応募し採用された．そこで化学薬品や医薬品の分析と調整に携わった．報酬は年 200 ポンドであったが，勤務時間は 7 時から20時までという長時間であった．1795年 6 月 Hall の財政悪化のため化学薬品室は閉鎖をよぎなくされ，Higgins は解雇された．

しかし彼はこの年はじめ既に乞われて，民間機関と思われるアイルランド・リンネル委員会（Irish Linen Board）に 100 年ポンドの報酬で化学者として採用されていた．面白いことには，この採用にあたって Kirwan の推奨が大きく作用したらしい．彼はそこでリンネル処理にとり組んだが，主要な関心は漂白にあった[11]．塩素ガスのかわりに漂白粉（塩素酸カルシウム），ポタシュ（炭酸カリウム）のかわりに carcerous hepar（硫化カルシウム）の採用を提案した．Higgins は漂白粉については労働者の健康の維持や生地のいたみ防止がされ，硫化カルシウムについては燃料の節約と膨大な量のポタシュの輸入が不要になるという長所を述べている．彼の提案は受けいれられ，リンネル工業界に莫大な利益をもたらした．しかしここでも Higgins は組織の縮小のため1822年解雇された．アイルランドでは，この後イギリスからの輸入によって衰退していった木綿工業に替って，リンネル製造業は家内工業から機械制工業へ転換することで隆盛の時期にはいっていった．

Higgins は Apothecaries' Hall を解雇され，Linen Board に採用された年，後 Royal Dublin Society に発展した Dublin Society に鉱物標本管理者及び化学者として採用されていた．はじめは協会が最近購入した有名な Leskean の鉱物標本の管理者として，またもや Kirwan の推薦によって採用されたのだが，協会は Higgins の"優れた化学の熟練"を考慮して，染料や他の薬品についての実験室を設置したのである．協会はそれによって化学が技術に役立ち得ると考えたのである[12]．この協会の財政はアイルランド政府によって維持されていたが，1800年のアイルランド議会への嘆願書につぎのような語が記されている．"協会は既に実験と講義のできる偉大な能力を持った教授を有し，その実験や講義によって製造者達は最近の最も決定的で急速な進歩を享受し得るのである．"

Higgins の報酬は，はじめは年100ポンドであったが，Linen Board と異なって昇給し，1800年には300ポンドとなっていた．講義の聴講料も彼の収入となった．彼は死亡のときかなりの金持となっていた．彼はここで恒常的な分析業務も担当した．彼の行なった講義の細目には原子論という一項目はなく，原子論を体系化したり発展させた形跡は認められない[13]．しかし 1814 年 Higgins

は Dalton に対し原子論の先取権を主張する論文 *Expriments and Observation on the Atomic Theory and Electrical Phenomina*（以後 *Atomic Theory* と略記する.）を出版した．その他にも同じような主題で幾つかの論文を発表した[14]．彼はこの他にも隕石について2つの論文を書いている[15]．1806年に Davy などの推薦により Fellow に選挙されていた Higgins は1817年に正式に Royal Society of London に加入した．彼は1825年4月末か5月初めに死亡した．

Higgins はいわゆる変人であったと言われている．性急な気性が色々なトラブルを起した．又彼の講義は受講者に感銘を与えるものではなかったらしい．

3. 現在までの論争

W&P によると，Dalton との関連で Higgins にはじめて言及したのは Davy である．Davy は1810年と11年に Higgins の属していた Royal Dublin Society で講義を行なっている．W&P は Davy はこの時はじめて Higgins から直接 Higgins の原子論を聞いたのだと言っている[16]．しかし Meyer は彼の著書の中で“1809年にデーヴィは，ヒギンスが既に1789年に化学的事実の説明に原子論を使っているので，原子論考案の優先権はヒギンスに属すると考えた．”と述べている[17]．W&P は Meyer のこの叙述を知りながらも無視している．Davy はダブリンを訪れる前に Higgins を Royal Society の Fellow に推薦している．1810年以前に Davy が Higgins を知っていたとすると，Higgins は1792年に Davy が14歳の時にイギリスを去っているので，Davy が直接 Com. Vie. を読んで Higgins の原子論を知ったと考えるのが妥当であろう．Com. Vie. は Higgins によると1,000部も売れており，書評も多数書かれているので[18]，当時の化学者が Com. Vie. を読んでいないと考えるのは異常である．事実，ヘンリの法則の発見者で Dalton の友人である W. Henry も Com. Vie. を *Epitome of Chemistry* (1801) で引用しているという[19]．もっとも，後に驚くべきほど正確な原子量を決定した Berzelius は，Davy から Higgins が原子論を確立したことを聞くまでは，Higgins を知らないでいた[20]．Davy はおそらく Dalton の原子論が公けになる前に Com. Vie. を読んでいて，Dalton の原子論を聞いた当初は，その原子論は既に Higgins が述べている，と考えた．しかし彼は Higgins の死後1826年に，Royal Society の会長として Dalton を近代的原子論の創始者として表彰したのである．

これに対し，Dalton が *New System of Chemical Philosophy* (1808) で原子論を展開する前に，T. Thomson は自分の *System of Chemistry* (3rd ed. 1807) に Dalton の原子論を紹介した上，*Encyclopedia Britanica* の原子論の項に，Dalton が原子論の提唱者であると記載した．White[21] や Atkinson[22] は，Higgins が同時代人には良く知られていたのに，後世彼の名が消えてしまったのは，この Thomson のせいであると非難した．Atkinson によると Higgins はアメリカでも良く知られていた．

1814年に Thomson に反対して，J. Nash は Com. Vie. の記載頁を指摘して，Higgins に“原子論の発見”を帰した[23]．Higgins 自身も1814年から19年の間に，Atomic Theory などで Com. Vie. の内容と意図を説明しつつ，彼こそ原子論の確立者であると主張した[14]．Dalton はこれらの主張に対し沈黙を守り，代って Thomson が Dalton を擁護した[24]．

Gaultier de Glaubry は Higgins の *Atomic Theory* の書評で，Higgins が原子論の発見者であることは疑いもないと述べた[25]．

W. Henry の息子で Dalton の伝記を書いた W. C. Henry は Com. Vie. を詳細に検討し，Higgins は原子量を皆等しいと考えたと結論した．又 Dalton は *New System of Chemical Philosophy* の出版数年後にはじめて父 Henry から Com. Vie. を借りて読んだ，としている[25]．Dalton が Com. Vie. を前もって読んでいたという証拠はまだあげられていないが，彼は読んでいたに違いないという主張も幾つかある[26]．

Kopp は *Geschite der Chemie* において，原子論が化学結合の生成だけにではなく，重量関係についても適用されてはじめて原子論が化学において重要な理論となったと述べ，Higgins がその適用をはじめて行なった化学者であるとした[27]．又 W&P によると，Kopp は他所でも Higgins について述べ，硫黄及び窒素の酸化物の分子を構成している原子の数は，それぞれの重量組成と，それぞれの原子量が酸素の原子量と等しいと考えることによって導かれ，水の場合には，重量組成を知っていながら，構造式を HO としたのだから，Higgins は水素と酸素の原子量を等しいとは考えなかった，とした[28]．

20世紀に入って，Higgins が原子量を皆等しいとしたと，Roscoe は主張した[29]が，Meldrum はそうではないとスズの酸化物の例を指摘した[30]．

J. H. White は1929年の論文[21]で Higgins を高く評価して，彼が Dalton に先行した幾つかの点をつぎのように数えあげた．

(1) 幾つかの究極粒子（原子）が結合して分子をつくる．その分子は火と結合している(Dalton の熱雰囲気に相当)．

(2) 硫黄及び窒素の種々の酸化物分子の構成原子数を提示することにより，倍数比例の法則を例示している．

(3) 水の分子は水素と酸素各1個の原子からなり，水素と酸素は容量比2対1で反応して水を形成する．これは気体反応の法則の例示であり，又各々の気体中に含まれている粒子数が等しいことになるので，アヴォガードロの法則を示唆している．

(4) 原子をアルファベットで，分子はそれらの文字を直線でつないで示し，原子間の結合力の大きさを数値であらわしている．

(5) 硫化水素分子の構成原子数は，水素5，硫黄9である．

これに対し，Dalton の業績は相対原子量のリストを提出しただけであるとする．White は Higgins の原子量についての考えには言及していない．

1949年 Atkinson は White とほぼ同様の評価を与え，さらに次の点をつけ加えた[22]．

(1) Higgins の究極粒子はそれぞれ個有の重量をもち，酸素は水素の8倍の重量をもつ．

(2) Higgins は，化学反応は分子を構成する原子間の結合力が外部の原子とこの構成原子の間の結合力より弱いときに起ると考え，具体的に例をあげて反応機構を Higgins が論じている．

一方，Partington は Higgins について多数の論文を書き，“The Origins of the Atomic Theory”の中でもかなりの紙面をさいているにもかかわらず，Higgins に異常に低い評価しか与えていない[31]．彼の主な論点は，Higgins と Dalton の原子量についての見解の相異である．即ち，Dalton の原子論の鍵は，原子には個有の重量があり，それらの相対重量は実験によって決定することができるというところにあるとした．これに対して Higgins は，原子量についてただ硫黄と酸素，窒素と酸素の2件についてのみ言及し，しかもこれらを皆等しいとした．更に Partington は Higgins の主張は全て Bryan の原子論に含まれているとまで極言した．

F. Soddy は“The Story of Atomic Energy”の中で，原子論の確立のために Dalton が Higgins の理論の上につけ加えたのは，ただ次の一点であると主張した[32]．即ち，原子の重量を考慮すると，あいまいで思弁的な概念を，実験で試され得るすぐれたしかも正確な概念に置きかえることができることを示したことである．

Paneth は，周期律が発見されてから後は，原子量の重要性があまりにも強調され．これがおそらく Dalton が近代的原子論の創始者として高く位置づけられ，Higgins が無視されている理由の一つであろう，と主張した[33]．さらに，Higgins の著書は稀少で，彼が全ての原子の重量が等しいとしたのに対し，Dalton が各々の元素は特有の原子量を持つことを発見した最初の人であるという考えを Partington が流布して後世の人に信じこませてしまった，と主張した．Peneth は上の Soddy の論文を“まさに正当である”と評価し，もし化学的原子論を特定の人名で呼ぶのなら，Dalton の理論と呼ぶのではなく，少くとも Higgins-Dalton 理論と呼ぶべきであると主張した．

Soddy と Partington の間に Nature 誌上で，この問題について論争が行なわれた[34]．その論争は実り豊かではなかったが，Parttington は，まもなく Wheeleer が詳細な研究を報告するのでそれを待とうと鉾を収めた．

ところが，1952年の Wheeler の結論は White からさらに一歩進んだものだった[35]．待徴的な点は次の通りであった．

(1) 同容量で水素ガスは酸素ガスの$\frac{1}{2}$の数の粒子を含む．窒素と酸素は同数の粒子を含む．

(2) 酸素原子は水素原子の6.5倍の重量をもつ．硫黄と酸素の原子量は等しい．

(3) 硫化水素分子は硫黄と水素原子からなり，その原子数の比は2対1である．

つづけて彼は Higgins の業績を次のように要約した．

(1) 原子記号に近代的な記号をはじめて使った．

(2) 分子の組成決定にはじめて原子論を使った．

(3) 最単純性の原理をはじめて使った．

(4) アヴォガードロの法則の萌芽があった．

(5) 倍数比例の法則を示唆した．

そして Wheeler は，Paneth と同様に，この理論を Higgins-Dalton 理論と呼ぶべきと，結論した．

Partington も一時はこの見解を全面的に受けいれた[36]．そして原子量に関してさえ，Higgins は全て等しいとは考えなかったと断言した．

しかしながら，まことに奇妙なことに，彼ら二人の手になる包括的な Higgins 研究において，彼らは後退した[2]．Com. Vie. を徹底的に検討した上で，1952年の Wheeler の結論を否定する根拠を見出していないにもかかわらず，彼らは，Higgins は水素と酸素の原子量を異なるとは考えず，従って異種原子の原子量は全て等しいと考えた，ということを間接的に言明し，Higgins に次のような消極的な評価をしか与えなかっ

た．

"Higgins は化学理論の歴史において名誉ある地位を占めるが，Dalton とは同じ高さには並ばない．"

最近になって，Thacklay が Higgins に触れながら新しく Dalton を評価しなおしている[37]．18世紀には原子量が異なるという見解は，Higgins のようなニュートン派化学者達に広く抱かれていた．従って Dalton の独創性はそのような見解を提出したことにあるのではなく，原子量の計算方法を提案したところにあるのだと，Thacklay は主張している．

このように，Higgins を高く評価する者も，低く評価する者も，事実関係については微妙な差こそあれ，殆んど一致している．しかしただ一つ，Higgins が異種原子の原子量を一般に異なるとしたか，あるいは全て等しいとしたかということについては，論者達の見解は分れている．この事実認識の相異と，近代的原子論としての要件の認識の相異とが，Higgins と Dalton の評価の相異となって現われている．

4. Higgins の原子論

4. 1. Bryan と Higgins の元素と原子

叔父 Bryan はフロジストン論者であった．彼の元素は，他のフロジストン論者と同じくスコラ的4元素を基礎とした土・水・酸・アルカリ・空気・フロジストン・光の7つであった．フロジストンは無重力であり，火はフロジストンと光の化合物であった，これらの元素は微細，弾性，不可視，非交換，非破壊非分解の性質を持つ実体であると Bryan は考えていた[38]．

一方 William は Lavoisier の元素概念をそのまま受けとめた．いうまでもなく Lavoisier の元素概念は，単体とは化学分析で実際に達し得る限界の物質で，現在の知識ではこれ以上再分化できないもの，であった．そして彼は土類を元素としているが，土類は間もなく単体として数えられないことが予想される，と考えている．

Higgins が Lavoisier の元素と元素概念を受けいれていたことは，次の Com. Vie. の一節を見るだけで十分肯けよう．

"今まで純粋な石灰・粘土・珪土・重土・苦土を分解することはできなかったが，我々はそれらを，化合物ではないかと疑っている．……しかし，我々がそれらを構成元素に分解できるまでは，それらを単体と考えねばならず，……．硫黄・リン・フロジストン化空気（phlogistcated air，窒素）・諸金属は土類と同じく単体であろう．" (Com. Vie., p. 32)

Lavoisier の *Traité de Chimie* が出版されたのは Higgins が Com. Vie. を記述した翌年の1789年であるので，Higgins は Lavoisier のこの著書をまだ見ていない．Higgins がいつ，どのようにして Lavoisier の元素概念を知ったのかということは興味ある問題であるが，まだ検討されていない．しかし，Higgins が自ら1784年にはフロジストン説を捨てていたと言っている[39]ので，Lavoisier が自分の元素概念を確立した非常に早い時期に，Higgins は Lavoisier の元素概念を知って受けいれている．

原子概念については，Bryan は Newton に強く影響された化学者で，フロジストン論者でありながら原子論者であった．彼の主張する原子（atom）は次のようなものであった．

(1) 固い球である，
(2) 原子は，原子間距離と原子の極性に規定される力によって互いに引きつけ合う．その力は距離の n 乗に逆比例する．
(3) 火は物体にしみ込み，原子相互の反発力を形成する．
(4) 気体は固体や液体に火がしみこんでつくられる．
(5) 気体の粒子は火にかこまれていて，原子の結合が起きるとき，この火のふんい気が破れる．

しかし，これらの原子の性質や重量についての見解は審らかではない[38]．

William はこの叔父の原子概念を受けつぎ，Com. Vie. の中で次のように述べている．

"フロジストン化空気のどの1つの究極粒子（ultimate particle）も脱フロジストン空気（depglogistcated air，酸素）の2つと結合しているのに違いない；そしてこれらの分子（molicules）は火と結合して硝石空気（nitrous air，一酸化窒素）をつくる[40]．……どの分子も，脱フロジストン空気の火のふんい気と大きさだけが等しい火のふんい気でかこまれているとすると，……." (Com. Vie., p. 14)

"硫黄と脱フロジストン空気の究極粒子は，固体物質（solid matter）の等量を含む." (Com. Vie., p. 36)

"揮発性硫酸（volatile vitriolic acid）の分子は脱フロジストン空気の火のふんい気と同じ大きさの火のふんい気でかこまれている．あるいは少くとも，同じくらい離れている." (Com. Vie., p. 81)

すなわち，彼は原子を究極粒子と呼び，おそらく球[41]である原子核のような固体物質で，それが火のふんい気によってかこまれているとする．原子は互いに火のふんい気の大きさだけ離れていて，この火はつぎのように，性質ではなく物質である．

"火は化学的に物体と結合している．……それ故，火は物質であり，性質ではない."(Com. Vie., p. 175)

又つぎのようにも言う．

"軽可燃気（light inflammable air，水素）と脱フロジストン空気の比重の相異は主に，究極粒子の大きさによると考えざるを得ない." (Com. Vie., p. 37)

Higgins は Com. Vie. に Kirwan の気体の比重の表をのせ，このデータを Com. Vie. の中で計算に使っている．そして気体の比重の相異を，気体を構成している分子及び原子の大きさに帰属させている．なぜならどの原子を構成している固体物質も等質であるので，原子は，又気体は，原子(核)の大きさの大きいほど重いからである[42]．従って，Higgins は異種原子の重量は一般に異ると考えていたが，異種原子間の本質的相異は主として大きさにあるとしていたと言えよう．原子量に関しては4.3節で詳細に検討する．

このほかに原子の特性として，電気的な力があることがつぎのように一言だけ述べられている．

"その分解は単純な電気的引力によっているので，……." (Com. Vie., p. 277)

4. 2. 元素および原子記号

Bryan が元素の原子を円や点で示したのに対し，Higgins は元素及び原子の表記法に関し重要な発明を行なった．彼は我々が現在使用している記号と本質的に等しい記号を創りだした．Bryan は原子記号を2,3の例でしか示していず，しかも同じ記号を異る元素の原子に対応させている．彼の場合にはまだ各元素に対応した記号にはなっていない．

Higgins は彼が扱かった大部分の元素に対して記号を与え，その原子にも同じ記号を使用した．彼は元素名の頭文字をもってその元素の記号とした．この表記法の明白な有効性を，彼は到るところで具体例をもって示している．この表記法による原子の明白なイメージ化と使用の便利さとは，Bryan の点・円や，つぎに示す Dalton の図形記号によって達成されない．

Dalton と Higgins の元素記号

Dalton	Higgins
⊙ Hydrogen	I Inflammable air
◐ Nitrogen	P Phlogistcated air
○ Oxygen	D Dephlogistcated air
⊕ Sulphur	S Sulphur
ⓘ Iron	I Iron
ⓒ Copper	C Copper
⊛ Mercury	M Mercury
	B Basis of marine acid air

Higgins は分子については，それを構成する原子を直線でつないで示した．例えばつぎの通りである．

水 ： I—D，　硫酸 ： $S<^{D}_{d}$

構造式を示す必要のないときには，分子を1文字で示すこともあった．水（water）に対しA，揮発性硫酸（volatile vitriolic acid）に対しVを与えた．Dalton の記号では，分子の表記は原子の表記よりもなおいっそう煩雑になることは明白である．

4. 3. 原子量

原子論は Com. Vie. 全編をおおっていて，原子量に関する記述も数多くはないが，全編に点在している．ここでは Com. Vie. での記述の順に従って論述する．

まず水について述べている．

"ラヴォアジエ氏の意見では，100部の水は87の脱フロジストン空気と13の軽可燃気を含み，その割合はおよそ7対1である．プリーストリ博士のそれらの気体の重量についての推定によれば，その割合はたかだか5対1である．しかしながら種々の事情がこれらの気体の比重を変化させるであろうから，気体が非常に純粋のときには，その割合は6対1であると言うのが真に近いと思われる．容量では2対1が正確な割合であろう." (Com. Vie., pp. 2～3)

他所でも，"少なくとも6対1である." (Com. Vie., p. 149) と述べているので，Higgins が水の重量組成を熟知していたのは確かである．水分子の構成原子数についてはつぎのように言う．

"2立方インチの軽可燃気は凝縮するのにただ1の脱

フロジストン空気を必要とするので，それらは同数の粒子を含んでいて，比重の相異は主として究極粒子の大きさによると考えざるを得ない；もしそうでないとすると，軽可燃気の究極粒子は飽和するためには，脱フロジストン空気の2か3，あるいはもっと多くを要すると考えねばならない．もしそうであれば，硫酸や硝石酸 (nitrous acid)〔訳者注：nitrous acid は亜硝酸であるが，Higgins はこれで種々の窒素酸化物を代表させている．〕のときと同じく，水を中間状態で得ることになるが，それはあり得ないように思われる；なぜなら，それらの気体をどんな割合で混合しても，どんな条件下で結合させても，結果はいつも同じだからである．同じことが水の分解についても観察される．従って，水は脱フロジストン空気のただ1つの粒子と，軽可燃気の1つの究極粒子が結合して作られた分子から成り，その分子はどちらの成分元素の第3番目の粒子と結合することはできない，と結論して間違いはないであろう．" (Com. Vie., p. 37)

ここで明らかなように，酸素と水素の化合物はただ1種しか存在しないのだから，各々1個の原子によって水分子が構成されるとする．このやり方は，Dalton の場合と同じく，最単純性の原理 (law of greatest simplicity) の適用である．この最単純性の原理は，「オツカムのカミソリ」として知られるもので，"不要の存在者を不換紙幣のように，むやみに濫発することなく，説明原理はできるだけ切りつめるべし．" というものである．Galilei が，"自然はより少ない努力でなしとげることを，多くの努力でなしとげるようなことはしない．" とか，Leibniz が，"天文学では常にもっとも単純な体系が選びとられる．" と言うとき，彼らはこの原理を表明しているのである[43]．イギリスでは，F. Bacon が *Novum Organnum* で仮説から原理に昇格させ，J. Willkinson も，"自然は簡単でやさしい方法で十分できることをするのに，めんどうでむづかし方法を決して用いない．" と言っている．この原理は学界では一般に認められていたと考えて良いだろう[44]．Bryan もこの原理を適用して，二元化合物の分子は成分元素の各1個の原子から成るとした．

酸素と水素の相対原子量についての記載はこれだけである．このことから Atkinson 等は，Higgins は明らかに酸素と水素の相対原子量が著しく異なることを知っていたと断言する．つまり，水が酸素と水素からなり，組成の重量比が6対1であり，それぞれの原子各1個から水分子ができているとすると，当然それらの原子の重量比は6対1となる．あるいは，水素ガスと同容量の酸素ガス中には，前者の2倍の数の原子が含まれており，前述の Kirwan の表からそれぞれの気体の比重は2.61と34であるので，水素と酸素の原子量の比は，$2.61 : \frac{34}{2} = 1 : 6.5$ となる．

しかし，Partington と Wheeler は一度は上のように考えたが，後この推定を否定した[38][45]．その根拠は，当時の一人の化学者が Dalton と同様に，水の分子式を HO としながらも，水素と酸素の相対原子量を導くことができなかったということだけにあった．その化学者ができなかったから，Higgins もできなかったというのであれば，同様に Dalton もできなかった筈である．従って，W & P によるこの凡庸な一化学者の発見は，Higgins が水素と酸素の原子量を異なるとは考えなかったということの証明とはなっていない．

Higgins にとって容易に演繹されえた水素と酸素の相対原子量を，Higgins がなぜここで導いて記さなかったのかということは大きな問題である．この問題は本節の末尾で解決されるであろう．

窒素と酸素の原子量については，Higgins に好意的な人達も，Higgins は等しいとしたとしている[46]．はたしてそうであろうか．Higgins はつぎのように言っている．

"硝石空気が脱フロジストン空気とフロジストン化空気からなり，その割合が前者2，後者1であるということは一般に認められており，又それは正しい．……フロジストン化空気のどの1つの究極粒子も脱フロジストン空気の2つと結合しているに違いない；そしてこれらの分子は，火と結合して硝石空気をつくる．さてもしこれらのどの分子も，脱フロジストン空気の火のふんい気と大きさだけが等しい火のふんい気でかこまれているとすると，100立方インチの硝石空気は98.35グレインの重さになるべきである；ところがカーワンによると，その重量はたった37グレインである．かくて我々は正しい結論に導かれよう．硝石空気の重力粒子は，同温度で脱フロジストン空気の究極粒子に比べて，互いに3倍の距離にあり，その火のふんい気は当然大きさが比例しているにちがいない．" (Com. Vie., pp. 14～15)

Higgins はここで，硝石空気の組成は，酸素が2部で窒素が1部であり，従って硝石空気の分子は酸素原子2個と窒素原子1個からなっているとする．Higgins がこの組成を容量で考えていたのか，重量で考えていたのか

が重要な問題である．なぜならもし，Partington が言うように，Higgins が重量組成を語っているのなら，上の論理展開はつぎに示すように，酸素と窒素の原子量が等しいことを Higgins が前提としていたことを示しているからである．

(1) 硝石空気は重量で脱フロジストン空気2部と，フロジストン化空気1部からなる．
(2) 脱フロジストン空気とフロジストン化空気の原子量は等しい．
(3) 従って，硝石空気の分子は，脱フロジストン空気2個とフロジストン化空気1個の原子からなる．

Partington は，Higgins がこの論理展開で，硝石空気や後述の硝石分子の構成原子数を決定したとする．しかしながら彼は前に見たように，水の場合には Higgins はこの論理展開ができなかったと主張している．この論理展開を水の場合にあてはめるとつぎのように整理されよう．

(1) 水は重量で脱フロジストン空気6部と，軽可燃気1部からなる．
(2) 脱フロジストン空気の原子量は軽可燃気の原子量の6倍である．
(3) 従って，水の分子は，脱フロジストン空気1個と軽可燃気1個の原子からなる．

実際には Higgins は上の(3)の結論を最単純性の原理から導いていた．従って彼は(1)と(3)を前提とすることができたのであるから，この三段論法を使って(2)を，即ち酸素の原子量が水素の原子量の6倍であることを容易に結論できたはずである．Higgins が硝石空気の場合にはこの三段論法が可能で，水の場合に不可能であったとする Partington や W& P の論法は論理的矛盾を呈している．それは，Higgins が原子量を全て等しいとみなしていたということを立証するための御都合主義的な論理展開であると言わざるを得ない．

さて，上に引用した Con. Vie., pp. 14～15 の文章で Higgins は硝石空気の組成を重量でではなく，容量で考えていたことを示そう．Kirwan の表から，100立方インチの酸素ガスの重量は34グレイン，窒素ガスは30グレインであるので，もし200立方インチの酸素と100立方インチの窒素から100立方インチの硝石空気ができるとすると，生成した硝石空気の100立方インチの重量は98グレイン（2×34グレイン＋30グレイン）になるはずである．ところが Kirwan の表では37グレインである．従って生成した硝石空気の容積は，はじめに仮定した100立方インチの3倍[47]である．組成を重量で考えていたらこのような計算はできないから，Higgins がここで容量組成を考えていたことは明白である．

ところが，Com. Vie. には重量組成を示しているように見えるつぎのような記述もある．

"私の考えでは，最も純粋な硝石酸 (nitrous acid) はフロジストン化空気1に対し，脱フロジストン空気5を含んでいる．カーワンによると，硝石空気はフロジストン化空気1に対し，脱フロジストン空気2を含んでいる[48]．ラヴォアジエによると，100グレインの硝石空気は32グレインのフロジストン化空気と68グレインの脱フロジストン空気を含んでいる．私自身は前者の哲学者の意見と同意見である．更に私はつぎのように考える．フロジストン化空気のどの第1の粒子も，脱フロジストン空気の2つの粒子と結合し，これらの分子は1つの共通な火のふんい気でかこまれている．" (Com. Vie., pp. 132～133)

"ラヴォアジエ氏によると，100グレインの硝石酸は脱フロジストン空気を$79\frac{1}{2}$，フロジストン化空気を$20\frac{1}{2}$含んでいる．これは完全には4対1ではない．しかし彼の諸実験はこれと矛盾している；なぜなら，彼が硝石酸を分解するためにどんなやり方をとっても，脱フロジストン空気のフロジストン化空気に対する割合は，およそ5対1であるように思われるからである．" (Com. Vie., p. 83)

上の2つの Com. Vie., の引用は，どちらも Lavoisier の重量組成を引き合いにだしていて，Higgins も重量組成で考えていたように見える．しかし後者の引用文中に記されている "Lavoisier の矛盾する実験" の結果が Com. Vie., につぎのように引用されていて，硝石酸の5対1という組成は容量組成であることを示している．

"ラヴォアジエ氏は，……945グレインの硝石酸をとり，……これに1104グレインの水銀を加えた．水銀の全量が溶解し，彼は273,234立方インチのフロジストン化空気を得た．その後彼は水銀塩を赤熱にさらすことによって287,742立方インチの脱フロジストン空気を得た．同時に水銀が再生した．……ラヴォアジエ氏はつぎのように結論した．生成した諸気体の重量が945グレインの硝石の精に含まれている

真の酸の重量である．”(Com. Vie., p. 143)

“得られた硝石空気の量は273, 234立方インチで101, 09グレインであり，脱フロジストン空気は287, 743立方インチで97, 83グレインであった．この純粋な硝石空気は91, 78立方インチのフロジストン化空気と，182, 156立方インチの脱フロジストン空気を含む．この脱フロジストン空気にカルクから放出された量を加えると469, 898立方インチになり，それから14, 512立方インチをさしひく〔訳者注：はじめに生成した脱フロジストン空気287, 742立方インチは硝石空気273, 234立方インチより14, 512立方インチだけ多い．これは実験誤差であると考えている．〕と，フロジストン空気1に対し，脱フロジストン空気5となる．これは完全な硝石酸の正確な割合である．”(Com. Vie., p. 155)

更につぎの Com. Vie. の引用は，窒素酸化物の重量組成の値と分子の構成原子数が異なっていることを示す．

“私の（Higgins）考えでは，100 グレインの純粋な硝石はつぎのものを含む．

苛性アルカリ　　——57グレイン
脱フロジストン空気——27
フロジストン化空気——6
水　——　　——10
合　計　100　”
(Com. Vie., p. 107)

“硝石空気のどの究極分子も，最も一般には脱フロジストン空気の究極粒子4個とフロジストン化空気1個とを含み，それらはアルカリと水によってこのように凝縮してつつまれており，……．”(Com. Vie., p. 123)

これらの記述はどれも，Higgins が窒素酸化物分子の構成原子数を決定する際，重量組成ではなく容量組成を使ったことを示している．それでは彼は重量組成についてはどんな考えを持っていたのだろうか．ひき合いにだされた Lavoisier の重量組成値はどんな意義をもっていたのだろうか．

Higgins が最単純性の原理の信奉者であることは既に述べた．彼はこの原理を化合物の組成割合にも適用したのである．しかもこの組成が容量組成であっても重量組成であっても最単純性の原理がなりたつ，即ち，組成を整数によってあらわすことができると考えた．その証拠は随所にあるが，たとえばつぎのようなものである．

“100部の水は87の脱フロジストン空気と13の軽可燃気を含み，その割合はおよそ7対1である（実際は6.7）．……容量では2対1が正確な割合であろう．”(Com. Vie., pp. 2～3)

“100グレインの硝石酸は脱フロジストン空気を$79^1/_2$，フロジストン化空気を$20^1/_2$含んでいる．これは完全には4対1ではない．”(Com. Vie., p. 83)

このように Higgins は化合物の組成を簡単な整数関係にわざわざ言いかえている．硝石空気の組成として Kirwan は脱フロジストン空気とフロジストン化空気及びフロジストンをあげ，前2者の割合が重量で2対1としているが，Higgins が Com. Vie., p. 132 で硝石空気の組成として Lavoisier の重量組成をとらずに，Kirwan のこの組成をフロジストンを無視してあえてとったのは，それが簡単な整数関係にあったからである．Higgins にとって重要であったのは，容量組成と重量組成とが本質的に一致するものなのか，あるいは不一致するものなのかというような両者の間の関係ではなく，組成の簡単な整数関係であった．だから Higgins は Com. Vie., p. 155 の例のように，容量データと重量データを同時に示しながらも，重量データを簡単な整数関係に変換できなかったときには，重量データを無視したのである．

重量データの不都合は，それが整数関係に変換できたときにも生じた．硝石酸分子の構成原子数をつぎに述べるように，脱フロジストン空気原子5個，フロジストン化空気原子1個とするためには，Lavoisier の硝石酸の4対1という（重量）組成は使えず，Lavoisier の他の実験結果である5対1という（容量）組成が必要であった．Higgins は重量組成と容量組成とが必ずしも一致しないことを知りながらも，その間の本質的な連関を追求しなかったため，重量組成と容量組成との不一致をおかしいと感じて，“Lavoisier は矛盾している．”と述べたのである．

Higgins が化合物の重量組成と容量組成との間の不一致を認識したところに止まらずに，その不一致を追求したとすると，必ずや元素が原子の重量によって区別しうるということに，言いかえると，元素という質を本質的に規定する原子量という概念に到達したはずである．もっともこの Com. Vie. の段階では不可能であった．なぜなら，Com. Vie., p. 123 の例から計算すると，窒素の原子量は酸素を16とすると14.3となるが，Com. Vie., pp. 143, 155 の例からは17.5あるいは19.9となって，あまりにもくい違うからである．このような結果から窒素と酸素の相対原子量を決定することは無意味であった．窒素と酸素の相対原子量を決定するためには，化学の操作と分析の精度が未だ十分ではなかった．

さて，硝石空気の2対1，硝石酸の5対1という容量組成から，Higgins はどのようにしてそれぞれの分子の構成原子数を決定したのであろうか．Wheeler は，Higgins がアヴォガードロの法則——同容量の酸素ガスと窒素ガスは同数の粒子を含む——を発見し，それをここに適用したのだと言っている．しかし，Wheeler の言う通りだとすると，Higgins が，酸素ガスは同容量の水素ガスの2倍，又硝石空気の3倍の数の粒子を含むと考えていることの説明がつかない．水の場合も硝石空気の場合も，その容量組成の割合はいずれも2対1であるのに，Higgins はその分子の構成原子数は，前者では1個づつであり，後者では2個と1個であるとしている．

Higgins が硝石空気分子の構成原子数を決定したのは，水や後述の硫黄酸化物のときと同じく，最単純性の原理によった．彼は酸化数の最小の窒素酸化物を“不完全な硝石空気（imperfect nitrous air)”(Com. Vie., p. 172）と呼び，この分子は酸素・窒素各1個の原子からなるとした．従って二番目に酸素含有量の少ない硝石空気分子は酸素2，窒素1個の原子を持つことになった．この結果，偶然にも同容量の酸素と窒素ガスは同数の粒子を含み，窒素酸化物の容量組成と分子の原子組成が一致することとなった．純粋な硝石酸の組成は脱フロジストン空気5容量，フロジストン化空気1容量であったので，硝石酸分子は脱フロジストン5，フロジストン化空気1個の原子を持ち，硝石空気との間に2つの酸化数の異なる窒素酸化物を位置づけることができた．それらは酸化次数の低い方から，1つは赤色硝石空気（red nitrous vapor）又は赤色硝石酸であり，もう1つは麦色硝石酸（straw-coloured nitrous acid）であった．

このように Higgins は，窒素酸化物の場合には，最単純性の原理と容量組成の分析値を使って分子の構成原子数を決定した．重量組成については，それを直接分子の原子組成に結びつけずに，重量組成を一度簡単な整数関係に置き換える作業を間に入れたため，Higgins は容量組成を使った時と異なって，重量組成と分子の原子組成を対応させることに失敗した．もし酸素と窒素の原子量の比が，酸素と水素やつぎに述べる酸素と硫黄の時と同じく整数であったなら，重量組成と原子組成との対応が可能であり，相対原子量を決定することができたはずである．従って，Higgins が酸素と窒素の相対原子量について述べていないということは，彼がこの場合には酸素と窒素の量を等しいとすることができなかったことを示しているのである．

硫黄と酸素の原子量については，Higgins は等しいとしている．

“カーワン氏によると，100 グレインの硫黄は揮発性硫酸に変るのに，143 グレインの脱フロジストン空気を要する；しかし完全な硫酸になるためには，もっと多くを要する．高濃度の硫酸は水を除いて，2部の脱フロジストン空気と1の硫黄を含む．143 グレインの脱フロジストン空気は41の水を含み，……；それ故100グレインの硫黄は揮発性硫酸をつくるのに，水を考慮して100か102の脱フロジストン空気の真の重量を要する；そして揮発性硫酸の比重は殆んど脱フロジストン空気の2倍なので，硫黄と脱フロジストン空気の究極粒子は等量の固体物質を含む；なぜなら脱フロジストン空気は，揮発性硫酸をつくるためにはちょうど必要な割合で硫黄と結合し，その時かなりの収縮をこうむらないからである．かくてつぎのように結論できるだろう．硫黄の1つの究極粒子は脱フロジストン空気のただ1つの究極粒子と強く結合しており；完全な硫酸においては，硫黄のどの1つの粒子もそれを飽和するのに十分な量である脱フロジストン空気の2つと結合している．”(Com. Vie., p. 36～37)

この論理はつぎのようになっている．

(1) 揮発性硫酸は酸素と硫黄の同重量からなる．
(2) これは最低次の酸化物なので最単純性の原理から，揮発性硫酸分子は酸素，硫黄各1個の原子からなる．
(3) 従って酸素と硫黄の原子量は等しい．

硫黄は固体であるので，窒素や水素のときと異なって，容量による分析はできなかった．しかし偶然にも硫黄の原子量は酸素のおよそ整数倍であったので，重量組成を若干変更することによって（102グレイン⟶100グレイン），最単純性の原理が適用でき，重量組成と分子の構成原子数とを対応づけることができた．その結果酸素と

硫黄の原子量が等しいと結論された．

原子量に関する最後の記述は金属酸化物の例にみられる．つぎに示す例について Meldrum はスズの原子量についての記述だと指摘しているが，Partington はそれは単に倍数比例の例示であると否定した．

> “諸金属は，飽和されるまで種々の割合で酸素と結合しよう．もし100グレインのある金属が，脱フロジストン空気の15グレインとだけ結合できるとすると，その金属は脱フロジストン空気の5グレインを10グレインのときよりも，又10グレインを15グレインのときよりも強い力で引きつけて保持するだろう．
> 完全な溶液状態で，脱フロジストン空気15グレインと5 1/2の力〔訳者注：Higgins の与えた原子間結合力の相対値〕で結合する100グレインのスズを考えてみよう．鉄が脱フロジストン空気を7の力で引きつけるとし，脱フロジストン空気の7 1/2グレインの附加によってこの力が6に減ずるとし，スズの脱フロジストン空気への引力が脱フロジストン空気を7 1/2失うことにより増加するとしよう．この場合鉄はスズを金属状態で沈澱させえない．それはスズよりも強い引力を脱フロジストン空気に対し持っているのだが，……．”（Com. Vie.，p. 275）

Higgins は分子の構成原子数を決定するとき，常に最単純性の原理を適用しているのだから，ここでもそれが適用されていると考えてよいだろう．ここではスズの最低次の酸化物の組成は，スズ100グレインに対し酸素7.5グレインである．最単純性原理によって，この分子はスズと酸素各1個の原子からなっている．従ってスズと酸素の原子量が等しくないことは明らかである．この数値から計算するとスズの原子量は現在の値118.7に対して213と約2倍の値を与える．

更に上の引用文中で，Higgins は諸金属が色々の割合で酸素と結合できるとして，ある金属100グレインが酸素5グレインと結合する場合を想定している．この数値がスズのときの7.5グレインと異なることは，諸金属の原子量が酸素とはもちろん互いにも異なると Higgins が考えていたことを示唆している．

本節では，原子量について Higgins が Com. Vie. の中でふれた全ての例について検討した．これらの例における Higgins の記述は，つぎのようにまとめられる説明によって一貫して矛盾なく説明された．即ち，Higgins は化合物の容量・重量・原子組成に対し最単純性の原理を一貫して適用した．この内，容量組成と原子組成とについては最単純性の原理が普遍的に適用され，容量組成と原子組成を対応づけることができた．重量組成については，普遍的にはそれらの間の整数関係を導くことはできなかった．しかし硫黄酸化物の場合にはみごとに硫黄と酸素の原子量が等しいことになった，Higgins は一般に原子量を異なるとしていたから，このことは驚くべきことで特記に値した．しかし他の場合には，原子量が等しくはならず特徴的な関係も見出せず，原子量について記述する必要が認められなかった．このために彼は，原子の重量に原子の本質的規定をみることに失敗した．彼の原子の本質的規定は，原子量にではなく，主として原子の大きさにあった．この Higgins の原子の本質的規定についての結論は Higgins の原子概念についてみた4.1節の結論と一致する．

4. 4.　反 応 論

原子間の結合力とそれに基づく反応機作は Higgins の原子論の1つの特徴であって，Bryan も Dalton も論じていない．Higgins の結合力はおそらく Bryan の結合力と同じ概念であり，電気的な力と原子の大きさに基づくものであったと思われる．Higgins は特定の2原子について，お互いを引きつける力を数値で示した．恣意的にではあったが，その値によって化学結合や分解がうまく説明できるように決定した．たとえば彼はつぎのように考えた．今 a という力で結合している2原子に第3番目の原子が接近したとする．第3番目の原子の2つの原子との結合力を b と c とする．もし a が b や c より小さければ反応が起るというわけである．Higgins はこの時3つの原子が全て結合状態にあるような遷移状態まで考えた．このことは，Higgins がまさに原子の実在を信じ，あらゆる化学現象の背後に，各元素に特有な原子の性質による原子配列の変化のあることを深く認識していたことを示すものである．ただし，この反応機作についての考察は未だ実証的基盤を持たず，他者への影響という点で Higgins の原子論を補強するものではなかった．

Proust の提唱にかかわる定比例の法則を Higgins が発見したとは Higgins 以外の誰も主張はしていないが，White が Higgins について，“various definite propotion” という語を使用しているので，Higgins と定比例の法則の関係を検討しておこう．

Lavoisier やその他の当時の化学者は，一般に化合物の組成は一定であるという概念を承認し，彼らの研究の

前提としていた．しかしこれに対し Berthollet が化合物の組成は連続をなすというテーゼをだし，Proust がそれに対するアンチテーゼとして定比例の法則を定式化した．Higgins はもちろんこの法則を自明の理としていた．ある化合物の重量組成が一定でないとすると，実験のたび毎に，又実験者の相異によって使用された試料が同一ではなくなり，それらの実験結果から整合的関係を導きだすことはできなくなる．しかし Proust 以外の化学者がこの法則の発見者であるということはできないのである．

Higgins がアヴォガードロの法則を示唆したと Wheeler などが主張しているが，この点はどうであろうか．Higgins は酸素ガス1容量と同数の粒子を含む種々の気体の容量をつぎのように決定した．

> 水素2容量（Com. Vie.，p. 37），窒素1容量（Com. Vie.，p. 15），一酸化窒素3容量（Com. Vie.，p. 15），二酸化硫黄1容量（Cm. Vie.，pp. 37，81）

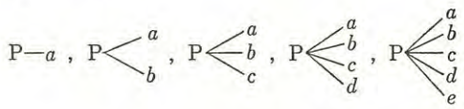
これらに，“同容量同数の粒子”というアヴォガードロの法則を認めるわけにはいかない．“ある容量中の粒子数”という発想の延長上に，かならずしもアヴォガードロの法則があるわけではない．アヴォガードロの法則を決して承認しなかったあの Dalton でさえ，この同じ発想をもち，*New System of Chemical Philosophy* で“当時の多くの人と同様私は，……与えられた容量の酸素ガスは同容量の水素とちょうど同数の粒子を含み，……と考えていた”(49) と記しているのである．

気体反応の法則を Higgins が見いだしていたということについて，肯定・否定の両論がある．4.3節で見たように Higgins は，水の生成における水素と酸素の容量比，窒素の種々の酸化物の生成における窒素と酸素および生成物の容量比，更に二酸化硫黄の生成における酸素と生成物の容量比に，最単純性の原理がなりたつと考え，それらの容量比を簡単な整数であらわした．この思想は，Com. Vie. にあらわれた全ての事例を貫いている．従って，彼が気体の関与する化学反応において，それらの容量の間に簡単な整数関係があることを認識し，この関係が普遍的で必然的で且つ本質的であることを知っていたと言える．

倍数比例の法則について，W & P は，Higgins が暗黙のうちに主張していると言う．その例示は Higgins の表現を使うとつぎのように示される．

硫黄の酸化物：S—D，　$S<^{D}_{d}$

窒素の酸化物：



原子と質量を必ず結びつけて考える今日の思考法では，上の表現は倍数比例の法則そのものであると思いやすい．しかし Higgins の原子概念は違っていた．原子論を Com. Vie. の中で展開していって固められた彼の原子概念は，本質的に空間的広がりを持ったものであり，重量はそれに附随するものでしかなかった．上の例は，そのような空間的広がりを持った原子が幾つづつ結合し合っているかということを，まず第1に示すものである．この微視構造は巨視的には容量として把握されるものである．もちろん同一元素の原子は同じ固体物質と火のふんい気をもつのであるから，同重量であり，その結果として倍数比例の法則がなりたつのである．W & P が倍数比例の法則に関して Higgins を評価した内容は，彼らは認識はしていなかったが，上述のような意味を持っているのである．

上のような気体の諸法則について，Higgins をそれらの発見者とみなすか否かということに，論者達の見解が異なっているのは，Higgins の言明についての解釈の相異の他に，ある人に法則の発見者とか提唱者としての栄誉を与えるに必要な条件についての認識の相異もあるからである．科学の法則の発見者としての栄誉を担うためには，幾つかの個別的な自然の運動の観察によって，その運動の中から，必然的で本質的な連関を抽出し，その連関を普遍的であると認識するだけでは足りないのである．彼はその運動における連関を，必然的で普遍的で且つ本質的であると認識し，その連関を定式化し，その根拠と共に示さなければならない．

Higgins の原子論に含まれる多数の天才的な洞察は，上でみたように色々の段階に止まっていた．気体反応の法則は定式化の直前まできていた．彼は，倍数比例の法則と原子量の相異は普遍的であると考えたが，本質的であるとは認識できなかった．この点が，HIggins の原子論の Dalton の原子論との決定的な違いであった．

5.　Higgins の歴史における位置

Higgins は Lavoisier の元素と Bryan の原子とを組

み合せた．Higgins の歴史的位置を探るために，彼の原子論の母体となった2つの思想の流れをたどろう．

古代ギリシャにおいて Thalēs は種々の物質に変化する宇宙の根本物質として“水”を唱えた．Empedklēs は不生不滅の4元素—土・水・空気・火—が愛と憎の相反する力によって色々な割合に結合し分離するということによって自然の現象を説明した．これは化学的元素の最初の形態であった．Aristotelēs はこの4元素が根元的な第1物質からなることを言い，後世の錬金術の元素転換の思想的基盤を与えた．時代は下って，16世紀 Paracelsus は動・植・鉱物界は原初的な単一物質である原質—塩・水銀・硫黄—からなるとした．しかしまだ化学技術の未発達が，物質の真の単一物質への還元を不可能にしていた．1780年代 Lavoisier は Paracelsus と同一の元素概念と操作的方法によって33の物質を元素として規定した．その中には，光や熱及び土類のように現在元素として認められていないものも含まれていたが，それらは当時問題とされていた主要な自然現象を説明するのには障害とはならなかった．ここにようやく化学者は，化学的に原初的で単一な物質を得ることができたのである．

一方原子論も又古代ギリシャに始まる．Leukippos, Demokritos は質として同一で，分割不可能な微粒子—原子—の運動によって自然を説明した．Epikouros はこれに重さの性質を加えて，運動の必然性に偶然性をつけ加えた．17世紀前半，Gassend はこの Epikouros の原子論を復活させた．Boyle はパラケルスス派の3原質やスコラ派の4元素を批判し，元素の存在を疑いつつ彼の粒子論を展開した[50]．彼の粒子論には Descarte の影響が強く，普遍物質からなる色々の大きさと形を持つ微粒子が，たとえば鉤穴式に機械的に結合して粒子（corpuscle）をつくるという階層的粒子論であった．Newton はこれらの粒子論者の影響をうけ，引力と反発力を持った原子論を唱え，同時代及び後世に多大の影響を与えた．しかし彼の原子でさえ，形・大きさが本質的属性であり，原子の間の相異は重量や質量によっては本質的に規定されなかった．しかしながら同時に，古代ギリシャ以来，全ての原子の重量を等しいと主張した原子論者はいなかったことに注目しなければならない．

この Newton の影響の下に，化学者 Bryan は，当時分析が到達していた単一物質としての7元素に，Newton の原子論を組み合わせ，諸々の化学現象を理解しようとした．しかし，この理論も元素概念と粒子概念の両方を合わせ持っていたパラケルスス派や Boyl の理論と同様に，元素説と原子論という2つの思想を組み合わせることによって，思想の優位性をつくりだすことはできなかった．そのためには，Lavoisier によって真の化学的元素が規定されなければならなかった．

Lavoisier が元素概念と酸素燃焼理論をつくりあげた1780年代の半ばに，1人の青年化学者 William Higgins が生まれた．彼は正規の教育を受けていず，化学者であった叔父に育てられた．その叔父はフロジストン説者であると同時に原子論者であった．ようやく叔父の視野から逃れでようとしていた彼の下に，大陸から偉大な化学の新思想がもたらされた．それは Lavoisier の元素概念と反フロジストン説であった．イギリスにおいてもフロジストン説は破綻しつつあり，Higgins は容易に Lavoisier の思想を受けいれた．そして化学的元素に物理的実体である原子を対応させるという叔父 Bryan の方法論にならって，彼は Lavoisier の元素に Bryan の原子を組み合わせた．

当時の化学界にはまだ，Richter の当量も，Proust の定比例の法則も，もちろん Dalton の倍数比例の法則もなかった．しかし Higgins が Lavoisier の元素と Bryan の原子を組み合わせたとき，彼の眼前に真の化学の世界が生き生きと浮び上ってきたのであった．彼にはあらゆる化学現象が明々白々となった．彼の理論によってあらゆる化学反応が説明可能であるように思われた．Lavoisier によって攻撃された Kirwan のフロジストン説は，又 Higgins にとっても絶好の攻撃目標となった．その攻撃の中で，彼の理論は展開され発展した．定比例の法則は自明であり，最単純性の原理は気体の容量についてよく適合し，気体反応の法則が十分認識された．倍数比例の法則も結果的に得られた．

これらの法則についての認識は，異なる元素の原子の重量は一般に異なるという見解と共に，Higgins の原子論の体系を形づくるものであった．しかし，彼はそれらの関係を定式化することができなかったため，彼はそれらの法則の発見者となることはできなかった．Higgins は，Lavoisier の各元素が，それぞれに個有で，空間的広がりを持った分割不可能な微粒子からなるということの普遍性と必然性と本質性を認識した．そしてこの認識を Com. Vie. 全編で論ずることによって定式化したのである．この定式化は，それまでの化学が近代的な化学に生まれ変わるために，重要な意義を持つものであった．しかし Higgins は当初，自らの理論の意義を認めることはできず，Dalton の原子論が世に受けいれられるようになってからはじめて，自分の原子論の重要性に気づいたのだった．

Higgins が Com. Vie. の発刊の後に原子論を発展させた形跡は認められていない．彼が彼の理論の重要性に気づいた1810年代に，もし彼が原子論を発展させようと意図したとしても，それはおそらく不可能であったろう．彼は既に老いており，青年時代に抱いた多数の理論的予見も，既に他の人達によって定式化されていた．ただ結合力と反応機作の問題だけが残されていたが，これらは研究を再開したとしても解決さるべくもなかった．

Higgins が Com. Vie. の発刊の後原子論を発展させていないのはなぜであろうか．彼の原子論に対する科学者の積極的な同意や批判がなかったことなどによって，Higgins が自らの原子論の重要性に気づかなかったことも1つの理由であろうが，もっと根源的な原因があるように思われる．Higgins は Com. Vie. に大学で多数の実験を行なったと記している．当時彼は，自分が関心を持つ主題について，自由な研究ができる立場にいた．しかし Bryan と対立して彼の下を去ってからは，職業化学者として，自由な研究が制限された．アイルランド時代の初期の数年間は特にそうであった．その後は，アイルランドの唯一の近代工業で経済的に重要であった繊維工業が必要とする化学の研究に従事した．その研究が，工業のための化学，即ち応用化学であっただけでなく，その研究で取り扱う化学薬品は気体ではなかった．研究の対象が気体ではなかったということは，原子論を発展させることにとっては致命的な限定となった．種々の気体の発見とその法則の発見の最後の段階で，Higgins は舞台から退かねばならなかった．そして彼は終生気体を扱うことはなかったようである．

更に彼は，イギリスを去ることによって，啓発的な集団から離脱した．アイルランドで Kirwan と親密な接触があったが，彼は既に過去の化学者であった．Higgins がアイルランドで新しい化学者集団を結成しようともしなかった．彼がアイルランドで他の化学者と協力し合うことがなかったのは，幾分かは彼の人柄のせいにあったと思われる．

Higgins が Bryan の下に育ち，彼の原子論と元素概念の下で，Lavoisitr の新しい元素概念と反フロジストン説を青年時代に知ったという状況が Higgins を天才にした．しかし示された天才が彼を Bryan からアイルランドへ去らせる原因となり，その結果後世に影響を与えるべき理論の発展が阻害された．

Lavoisier の近代的元素に対応して個有の原子がその実体として存在することを提唱した Higgins の業績の上に，Dalton は，各元素の間の原子の相異が重量にあることを，その相対値と共に示したのである．Higgins と Dalton の業績は，古代ギリシャから近代に続いていた原子論と元素説の流れの統一であった[51]．この統一によってはじめて，物質の質が量によって把握されたのである．即ち，自然の事物の質的相異が量的相異に基いていて，自然の事物の質の変化が，諸原子間の相互交換に基づくことが明らかとなった．

この統一は William Higgins と John Dalton の2人の手によってなされたのである．もし Higgins が存在しなかったとしても，Dalton は同じ業績を達成したであろう．しかしこのことは，もし Dalton が存在しなかったとしても，他の化学者が Dalton の代りに同じ仕事を果たしたであろうということと同義である．

現在まで，Higgins に対する不当な評価に抗議して，多数の論者が Higgins に好意的に論じてきた．しかし彼らは，Higgins の原子論の内容把握に失敗し，Higgins はここで言及した全ての法則を発見したが，ただ表現があいまいなだけであったと主張している．一方 Higgins を誹謗する人の中には，彼は化学の理論の発展にはなにもつけ加えず，ただ叔父 Bryan のひき写しを行なったに過ぎないと論じている．DNS に記載されているような2人についての現代の評価には，人種的偏見さえ加わっているように思われる．

6. おわりに

私はこの論文で，Higgins について今まで論じられていない次の点を新しく指摘し主張した．

1. Higgins の原子論は，Lavoisier の元素に Bryan の原子論を組み合わせてつくられた．
2. Higgins が一般に異種元素の原子量を等しいとはしなかったとする根拠は次の通りである．
   (1) 原子論の歴史で原子量を全て等しいとした者はいない．
   (2) 彼は，酸素と水素についてはもちろん，その他にも酸素と窒素，諸金属と酸素，スズと酸素，おそらくスズと他金属の原子量が異なることを知っていた．
3. 彼は原子論を形成するための主要な原理として，最単純性の原理を一貫して使った．それは容量を扱うときうまく適合した．固体については，硫黄のとき重量でも適用でき，硫黄と酸素の原子量が等しいことを導いた．
4. 彼の原子の本質的規定は，原子の重量の相異によるのではなく，主として原子の大きさの相異によった．
5. 彼が気体についての諸法則の発見者であると言うこ

とはできない．

6. 近代的原子論は，元素という質を，原子の相対重量で規定することによって成立したのだが，この規定は2段階で——① Lavoisier 元素に個有の原子を対応させ，②それらの原子を重量で区別して——なされ，Higgins が前段階を，Dalton が後段階を受け持った．

7. 彼の偉大な達成と，又その限界は，彼のおかれていた歴史的条件と，彼の生活していた社会的・個人的環境に規定されていた．

謝 辞

この研究をまとめるきっかけをつくって下さった渡辺正雄先生と，Boyle その他について教示下さった大沼正則先生に感謝致します．とりわけ私の読みにくい原稿に目を通し，表現上の多くの不備を指摘し修正下さった鎌谷親善先生にお礼を申し上げます．又 Higgins の著書を共に精読しながら多数の示唆を与えてくれた松尾幸季氏に感謝します．

文 献 と 注

(1) William Higgins, *Comparative View of the Phlogistic and Antiphlogistic Theories* (London, first ed. 1789, 2nd ed. 1791).

(2) T. S. Wheeler and J. R. Partington, *The Life and Work of William Higgins*(Pergamon, 1960). これには Higgins の2つの著書，文献 (1) (2nd ed.) と *Experiments and Observation on the Atomic Theory and Electrical Phenomina*(London, 1814) が掲載されていて利用した．

(3) この節の記述はかなりの部分を Wheeler と Partington による文献(2)に負った．

(4) 別枝達夫，"アイルランド"．『イギリス史』(山川出版，1973)，第8章．

(5) F. W. Gibbs, "Bryan Higgins and his Circle". *Science, Technology and Economic Growth in the Eighteenth Century* (Methuen, 1972), pp. 195～207.

(6) W. Higgins, *Com. Vie.*, p. 249.

(7) *ibid.*, p. XI.

(8) *ibid.*, pp. 76, 309.

(9) *ibid.*, p. 164.

(10) W. Higgins, *Experimemts and Observation on the Atomic Theory*, p. 10.

(11) W. Higgins, *Essay on Bleaching* (1799).

(12) D. Crowley, *J. Roy. Inst. Chem.*, 82 pp. 12～13 (1958).

(13) W. Higgins, *A Syllabus of a Course of Chemistry for the year 1802* (1801).

(14) W. Higgins, *Phil. Mag.*, 48, pp. 363～371, pp. 408, 417 (1816); 49, pp. 241～250 (1817); 51, pp. 81～91, pp. 161～173 (1818); 53, pp. 401～410 (1819).

(15) W. Higgins, *Phil. Mag.*, 38, pp. 262～267 (1811); 51, pp. 355～358 (1818),

(16) Wheeler and Partington, *op. cit.*, p. 131.

(17) E. von Meyer, *Geshichte der Chemie* (Veit, 1895), S. 169.

(18) Wheeler and Partington, *op. cit.*, p. 61.

(19) *ibid.*, p. 119.

(20) *Atomic Theory* p. 173 に Berzelius の *Ann. Phil.* (1813) に載せられた論文が引用されている．

(21) J. H. White, *Sci. Prog.*, 24, pp. 300～306 (1929).

(22) E. R. Atkinson, *J. Chem. Edu.*, 17, pp. 3～11 (1940).

(23) J. Nash, *Phil. Mag.*, 43, pp. 54～57 (1814). しかしこの論文は，文章の調子と内容が *Atomic Theory*のと似ているように思われるので，Higgins 自身が書いた可能性がある．

(24) Wheeler and Partington, *op. cit.*, p. 133.

(25) *ibid.*, 134.

(26) たとえば White は文献 (21) で，"Dalton が良く利用したマンチエスターの Portico newsroom and library に Higgins の本があったに違いないから，Dalton は Com. Vie. を読んでいたと思う．" と述べている．

(27) H. Kopp, *Geschichte der Chemie* (Vieweg, 1843～1847), 2, SS. 387～388 (1844).

(28) Wheeler and Partington, *op. cit.*, p. 137.

(29) Roscoe and Schorlemmer, *Treatise on Chemistry*, 1, p. 35 (1920).

(30) Wheeler and Partington, *op. cit.*, p. 142.

(31) J. R. Partington, *Annals of Science*, 4, pp. 272～276 (1939). この他にも，*Endeavour*, 7, pp. 54～56 (1948); *A Short History of Chemistry* (Macmillan, 1960), pp. 166～167 などでも，近代的原子論の成立にふれている．

(32) F. Soddy, *Engineering*, 1947, pp. 361～364.

(33) F. A. Paneth, *Chemistry and Beyond* (John Wiley, 1962), pp. 34～35. この論文は *Advancement of Science*, 8, (1952) に載ったものである．

(34) Partington, *Natvre*, 167, pp. 120～121 (1951); 167, pp. 735～736 (1951).
Soddy, *Nature*, 167, pp. 734～735 (1951).

(35) Wheeler, *Endeavour*, 11, pp. 47～52 (1952).

(36) Partington, *Nature*, 176, pp. 8～9 (1955).

(37) A. W. Thackray, *Isis*, 57, pp. 35～54 (1966).

(38) Partington, *A History of Chemistry* (Macmillan, 1962), III, p. 747.

(39) W. Higgins, *Com. Vie.*, p. XI.

(40) Higgins は種々の窒素酸化物分子の構成を間違えた．どの場合にも窒素原子が1個少ない．文献 (2), p. 90 を参照せよ．

(41) Atomic Theory, p. 13 に，"異なった物体の粒子の直径は等しくなく，粒子の重量は大きさに比例する．" とある．

(42) *Phil. Mag.*, 49, p. 245 (1817) に "全ての重量のある物質の究極粒子の比重は等しく，究極粒子の大きさ，即ち直径だけが異なる．" とある．又 Atomic Theory, p. 146 に，"窒素の究極粒子は酸素のそれより大きく，そしてもちろん重い．" とある．これは硝石空気の組成が Com. Vie. で考えていたのが誤っていたことが分り，正しく適合するように原子量を変更したものだが，もちろんという基本的なところは変っていないと考えて良いだろう．

(43) 山下正男，"オッカムのかみそり"．『現代科学思想事典』(講談社，1971)，p. 83.

(44) S. Mason, *A History of the Sciences*, 矢島祐利他訳，『科学の歴史』(岩波., 1971). p. 206,

(45) Wheeler and Partington, *op. cit.*, p. 131.

(46) Higgins に好意的に論じた Kopp. Atkinson, White, Soddy, Paneth, Wheeler のうち，Higgins が窒素と酸素の原子量を等しいとした，と言明しているのは Kopp と Paneth だけであるが，White と Soddy は原子量については言及していない．Atkinson は酸素と水素については Higgins は原子量を異なるとしたと述べていながら，Higgins が明白に原子量が等しいとした酸素と硫黄の原子量についても言及していないので，今問題としている酸素と窒素の場合も Higgins が等しいとしたと考えているように思われる．Wheeler は，この問題については結論を避けている．

(47) 98グレイン÷37グレイン＝3, Higgins が距離を3倍とするのは$\sqrt{3}$倍の誤りである．

(48) R. Kirwan, *An Essay on Phlogiston* (London, 2nd. ed. 1789, リプリント版, 1968), p. 78 に，"硝石基について言うと，その重量の $^1/_3$ はフロジストン化空気であり，$^2/_3$ は脱フロジストン空気……であり，…．……フロジストンが飽和した硝石基は硝石空気をつくる．100グレインの硝石基は，約22のフロジストンをとる．"と記されている．この場合は重量組成となっている．

(49) Dalton, *New System of Chemical Philosophy* (London, 1808), Part I, p. 188.

(50) M. Boas, *Robert Boyle and Seventeenth-Century Chemistry* (Cambridge Univ. Press, 1958), pp. 95～96 及び大沼正則，「『懐疑的化学者』とロバートボイル」，『東京経済大学人文自然科学論集』，1962年，第1号，pp. 1～25.

(51) 原光雄，『科学史研究』 1, p. 77 (1941); 『化学を築いた人々』(中央公論社，1973)，p. 105 で Higgins にほぼ正しく言及しているが，彼が原子量概念を持たなかったというのは言葉が足りず正しくない．Higgins は原子の本質的規定としての原子量概念を持たなかったのである．

原典翻訳

A. Avogadro：“物体の元素粒子の相対的質量とそれらの化合比の決定方法についての試論”

——その解説と日本語訳——

斎藤　茂樹
（茨城県立土浦第二高等学校）

解説

アメデオ・アヴォガードロ（Amedeo Avogadro, 1776～1856）はイタリアのトリーノに生まれた．彼は法律家として身をたてたが，24歳（1800年）のときに物理学と数学の研究を始め，1811年には，「物体の元素粒子の相対的質量とそれらの化合比の決定方法についての試論」という題名の論文を発表した．彼はその中で“この仮説は，実際は，ドールトンの体系とゲー・リュサク氏によって明らかにされた事実との間にわれわれが見出した関係によって明確な新しい方法を与えられたドールトンの体系にすぎない．”とのべているように，その論文はジョゼフ・ルイ・ゲー・リュサク（Joseph Louis Gay-Lussac, 1778～1850）の気体反応の法則とジョン・ドールトン（John Dalton, 1766～1844）の原子論に基づいたものである．彼はその中で，気体反応の法則をよりどころとして次の仮説を最初に示している．

まず，いかなる気体においても，等温等圧で一定体積中の粒子の数は変わらないということを仮定すると，(1)等温等圧において，その気体を構成している粒子の質量の比はその気体の密度の比に等しくなり，(2)化合物中の粒子の相対的な数は，その化合物を構成する気体の体積比に等しくなるということを具体的な例をあげて説明した．

次に，(1)酸素ガス，水素ガスのような単体の粒子は一定数の元素粒子よりなること，(2)反応にあずかる$^1/_2$粒子（半粒子），$^1/_4$粒子（四半粒子）等々に分裂すると考えると，気体反応の法則を満足するような結果が得られることを明らかにした．

さらに，アヴォガードロは，ドールトンの原子論を彼の仮説に基づいて考察して修正した．例えば，ドールトンは，水が粒子対粒子の結合によってつくられていると仮定して，酸素粒子と水素粒子の質量の比は7$^1/_2$対1，（ドールトンの決定した値では6対1）になるとした．このことはアヴォガードロの仮説に従えば次のようになる．すなわち，空気の密度を1とした場合には，酸素粒子と水素粒子の密度の比は 1.10359 対 0.07321，すなわち15対1になる．一方酸素と水素とが結合する際の体積比から，水は酸素1粒子と水素2粒子とが結合していることになる．水素粒子の質量を1とした場合には，水の粒子の質量は$15+1\times2=17$になり，この粒子が2つに分裂したとすると，その粒子の質量は8$^1/_2$，もっと正確には8.537になる．この値は水蒸気の密度0.625を水素の密度0.07321で割っても得られるとしている．

このようにして，彼は気体化合物の組成，その粒子の大きさおよび水蒸気の密度が酸素の密度より小さいこと等をその物質が生成する際の容積関係と彼の提出した仮説に基づいて決定して，理論的考察から出発したドールトンの原子論と実験事実に基づいたゲー－リュサクの気体反応の法則を調和させた．

彼は同様にして，アンモニアをはじめ，窒素，イオウ，リン，炭素等の酸化物や，塩化水素の生成の反応についても説明した．また，水銀，鉄等の化合物や塩の生成についても吟味を重ね，さらにイオウや塩素の粒子の大きさについての計量的考察も試みている．

イタリア人のスタニズラオ・カニッツァーロ（Stanislao Cannizzaro, 1826～1910）は，1858年に，論文「ジェノヴァ王立大学における化学哲学教程の概要」(Sunto di un Corso di Filosofia Chimia fatto nella Reale Universita di Genova）の中でマール・アントアーヌ・オーギスタン・ゴーダン（Marc Antoine Augustin Gaudin, 1804～1880）以後はじめて，アヴォガードロの論文の意義を正しく認識し，応用するにいたってはじめて化学者の間で広く認められるようになった．

彼の論文が正しい推論に基づいた仮説であるにもかかわらず，一般に認められなかった理由を要約すると次のようになる[1]．

(1) 論文中に化学者を納得させる実験データーが不足していた．

(2) 有機化学への関心が増大し，この分野では，基説は別として，結果を得るのに多くの理論は必要としなかった．

(3) 分析化学においては，当量の概念だけで十分であった．

(4) イエーンス・ヤコブ・ベルセーリウス（Jöns Jacob Berzelius, 1779～1848）の電気化学二元論に基づく物質観に矛盾すると考えられた．

(5) ドールトンがゲー・リュサクの気体反応の法則を否定した．

(6) はっきりしない用語，複雑な数学が用いられ，論文が難解であった．

しかし今日「アヴォガードロの法則」と呼ばれるこの仮説は，種々の研究から分子の概念も明らかになった現在では，化学における基本法則の1つとして分子論の基礎となっている．

以下の訳の原論文は『物理学雑誌』，第73巻，58～76頁（Journal de physique, lxxiii, 58—76）に掲載されたものである[2]．

アヴォガードロの著作

(1) Essai d' une manière de déterminer les masses relatives des molécules élémentaires des corps et les proportions selon lesquelles elles entrent dans ces combinaisons : J. de phys., 1811, lxxiii, 58—76; Opere Scelte, 1911, 1, 27 (Italian tr.); ACR, iv; Ostwald's Klassiker, viii; 科学の歴史, 228—238.

(2) Sur les masses relatives des molécules des corps simples: J. de phys., 1814, lxxviii, 131—56; Opere Scelte, 1911, 123—59.

(3) Mémoire sur la manière de ramener les composés organique aux lois ordinaires des proportions determinées : Mem. R. Accad. Trino, 1821, xxvi, 440—506.

(4) Sur la nécessité de distinguer les molécules intégrantes de corps de leurs équivalentes chimiques dans la determination de leurs volumes atomiques: Arch. Sci. Phys. Nat., 1849, xi, 285—98; Opere Scelte, 257.

(5) Fisica de' Corpi Ponderabili, ossia Trattato della constituzione generale de' Corpi, 4 vols., Turin, 1837—41.

アヴォガードロに関する著作

(1) BLOKH, M. A. [Lorenzo Romano Avogadro di Quaregna. On the occasion of the 150th anniversary of his birth. (In Russian)] *Priroda*, 1927, no. 3, 202—5, bibliogr.

(2) COPLEY, George Novello. The law of Avogadro Gerhardt (?) and “Van der Waals' forces”. *Sch. Sci. Rev.*, 1939, 21: 869.

(3) DERENZINI, Tullio. Le forze molecolari secondo Ottaviano Fabrizio Mossotti. A proposito di una lettera di Amedeo Avogadro. *Physis*, 1964, 6 : 229—36.

(4) FRERI, Maria. Some comments on an unpublished manuscript of Amedeo Avogadro. *Proc. 10th Int. Cong. Hist. Sci.* (Ithaca, 1962), (2), p. 875—7. Paris: Hermann, 1964.

(5) GIUA, Michele. Amedeo Avogadro. *Endeavour*, 1949, 8: 62—4.

(6) GIUA, Michele. L'apport italien à l'étude des molécules et des macromolecules après Avogadro. *Cah. Hist. Mond.*, 1963, 7: 485—501.

(7) GRAEBE, C. Der Entwicklungsgang der Avogadroschen Theorie. *J. Prakt. Chem.*, 87 : (2), 141—208.

(8) GRAMONT, Armand de, et al. Adresse de l' Acad émie des Sciences de l' Institut de France à l'Accademia Nazionale dei XL à Rome en commémoration du centenaire de la mort d'Amedeo Avogadro, le 6 juin 1956. 3 p. Paris: Institut de France, Académie des Sciences, 1956.

(9) HINSHELWOOD, Cyril N. ; PAULING, Linus. Amedeo Avogadro. *Science*, 1956, 124:708—13.

(10) IHDE, Aaron J. Editorially speaking. *J. Chem. Educ.*, 1961, 38: 483.
Deals in part with Cannizzaro's use of Avogadro's hypothesis.

(11) LE CHATELIER, Henry, ed. Molécules, atomes et notations chimiques. Mémoires de Gay-Lussac, Avogadro, Ampère, Dumas, Gaudin, Gerhardt. 116 p., 1 pl. (Les Classiques de la Science, 4) Paris: Armand Colin, 1913.

(12) MELDRUM, Andrew Norman. Avogadro and Dalton. The standing in chemistry of their hypotheses. 113 p. Edinburgh: James Thinn, 1906.

(13) PARTINGTON, J. R. Amedeo Avogadro (1776—1856). *Nature*, 1956, 178: 8—9.

(14) TANAKA, Minoru. Ein Beitrag zur Geschichte der Atomistik. 2. Uber die Gründe der Verspätung der Anerkennung der Avogadroschen Hypothese. *Jap. Stud. Hist. Soi.*, 1963, no. 2, 127—35.

文献と注

(1) A. J. Ihde, 鎌谷親善, 藤井清久, 藤田千枝共訳「アイド現代化学史」, みすず書房, 1972., p. 124—125; J. R. Partington, "A History of Chemistry", London, 1964, Vol. IV, p. 217.

(2) この訳は「古典を読む会」でのゼミナールをもとにしてまとめたものである.

A. アヴォガードロ："物体の元素粒子の相対的質量とそれらの化合比の決定方法についての試論"

I

ゲー・リュサク氏は興味深い論文（アルクィエ学会論集，第II巻）のなかで，次のことを明らかにした．すなわち，気体はそれらの間で非常に簡単な体積比に従って常に結合し，また，生じた化合物が気体であれば，その体積も同様にその成分気体の体積と非常に簡単な比にあるということである．しかし，化合物のなかの物質の量的割合は結合している粒子（molécule）(1) の相対的な数とその際に生じた化合粒子（molécule composée）(2) の相対的な数のみに依存しているように思える．それゆえに，気体物質の体積とそれらをつくっている単体粒子（molécule simple）あるいは化合粒子の数の間にも非常に簡単な比が成り立つということを認めなければならない．この点に関して，ただちに生ずる，しかもただ1つ認め得るように思われる仮説は，いかなる気体においても全体粒子（molécule intégrante）(3) の数は等体積中では常に等しいか，あるいはその体積に常に比例するという仮定である．実際，一定体積中の粒子の数は，気体の種類によって変わるということを仮定すると，粒子間の距離を支配する法則が，あらゆる場合に，いまのべたばかりの事実によって，われわれが体積と粒子数の間に認めざるを得ないものと同じ簡単な比を与え得るということを認めることはほとんど不可能だろう．反対に次のようなことは理解しやすい．すなわち，気体の粒子は相互のそれらの引力が互におよばないような離れた距離にあるので，熱素に対する粒子の種々の引力は，大小の熱素の量を粒子のまわりに凝結するだけに限られていて，この流体からつくられている大気（atomosphère）は，あるものに対しては特に広がりをもっているということはなく，それゆえに，粒子間の距離は変らない，あるいはいいかえると，一定体積中に含まれている粒子の数は異ならないであろう．実のところドールトン氏は，この点に関して全く反対の仮説，すなわち，ある気体物体の粒子に対する熱素の量は常に同じで，熱素に対する引力が大きいか小さいかによって，粒子のまわりの熱素の濃縮度の大小を生じるだけであり，そのために，粒子自身間の距離が変えられるだけにすぎないという仮説を提出した．しかし，熱素に対する粒子のこの引力がどのように作用するかわからないので，先験的にどちらかの仮説をより優先的なものとして決定することはできない．われわれが提出したばかりの仮説が，他の方法では説明されないように思われる気体化合物のこの簡単な体積比に基づくものでないならば，未知の法則によって，熱素の量と粒子間の距離が変えられるという折衷的な仮説の方がむしろとり入れられるであろう．

この仮説から，気体の状態で得られる物体の粒子の相対的質量と，化合物中の粒子の相対的な数を非常に容易に決定する方法が得られることがわかる．なぜならば，粒子の質量の比は等温等圧のもとにおける種々の気体の密度の比に等しく，また1つの化合物中の粒子の相対的な数は，その化合物を構成する気体の体積比から直接与えられるからである．たとえば，空気の密度を1とした場合，酸素ガスと水素ガスの密度はそれぞれ1.10359および0.07321という値で表わされ，従って，2つの値の比は2つの気体の等体積の質量の比を示すので，この比はわれわれの仮説にしたがえば2つの気体の粒子の質量の比を表わすだろう．そこで，酸素粒子の質量は水素粒子の質量の約15倍になるであろう．あるいはもっと正確にいえば，2つの気体の質量の比は15.074対1になるであろう．同様に，窒素粒子と水素粒子の質量の比は，0.96913 対 0.07321，すなわち13対1，あるいはもっと正確には13.238対1になるであろう．一方，水をつくる際の水素と酸素の体積比は2対1になることがわかっているから，水は酸素1粒子毎に2粒子の水素が結合してできているということになる．同様に，アンモニア，亜酸化窒素，硝石ガス，硝酸(4)を構成する元素（élément）についてゲーリュサク氏が明らかにした体積比によると，アンモニアは窒素1粒子と水素3粒子との結合から，亜酸化窒素は窒素2粒子と酸素1粒子との結合から，硝酸は窒素1粒子と酸素2粒子との結合から，それぞれ生ずることになるであろう．

II

次に，化合物体（corp composé）に関しては，われわれの仮説を認めることに反対する考えがあるように思われる．2つあるいはそれ以上の元素粒子（molécule élémentaire）(5) からなる粒子の質量は，これら元素粒子の質量の和に等しくならなければならないし，またとくに化合物において，ある物体の1つの粒子が他の物体の2つあるいはそれ以上の他の物体の粒子と結合する場合に，化合粒子の数は，最初の物体の粒子の数と同じはずであると考えられる．そうだとすれば，われわれの仮説では，ある気体が2倍あるいはそれ以上の体積の他の気体と結合するとき，生成する化合物が気体であれば，最初の気体の体積に等しい体積だけをしめるはずである．しかるに，実際は一般的にいってこうはならない．例えばゲー・リュサク氏が明らかにしたように，気体状の水の体積は，その成分の酸素の体積の2倍である．あるいは，同じことではあるが，それは酸素のかわりに水素ではその体積に等しい．しかしながら，この種の事実をわれわれの仮説に従って説明する方法が，きわめて自然に見出される．すなわち，ある単体の気体，つまり互に影響をおよぼしあわないような距離にある単体の気体の構成粒子（molécule constituante）(6) は，ただ1つの元素粒子よりなるものではなく，引力により1つに結合している一定の数の粒子からなっているということ，そして，他の物質の粒子が前者と結合して，化合粒子をつくる場合，その際に生じるはずの全体粒子は2つあるいはそれ以上の部分，すなわち全体粒子に分かれていて，それらは，第一の物質の構成粒子を形成している元素粒子の数の $^1/_2$，$^1/_4$ 等々と，〔第一の物質の〕粒子全体と結合するべき他の物質の構成粒子の数の $^1/_2$，$^1/_4$ 等々とが結合している，あるいは同じことになるが，この第二の物質の $^1/_2$ 粒子，$^1/_4$ 粒子等々の数に等しい数で結合しているので，その結果，化合物の全体粒子の数はこの分裂がおこらなかった場合の2倍，4倍等々になり，また生成気体の体積を満足させるのに必要なものになるということを仮定することである．*

* このようにして例えば水の化合粒子は酸素 $^1/_2$ 粒子1個と水素1粒子1個，あるいは同じことであるが水素 $^1/_2$ 粒子2個からなるであろう．

もっともよく知られている種々の気体化合物を見ると，すでに水の場合で示したように，他方の1容あるいはそれ以上の体積と結合する一方の成分の体積に比較して，〔化合物の〕体積が倍加する例のみを見出す．同様に，アンモニアガスの体積は，知られているように，その成分となっている窒素の体積の2倍である．ゲー・リュサク氏はまた，亜酸化窒素の体積がその成分となっている窒素の体積に等しく，それゆえに酸素の体積の2倍に等しいことを明らかにした．最後に，等体積の酸素と窒素を含む硝石ガスの体積は，2つの成分の体積の和，すなわち，それぞれの気体の体積の2倍に等しい．それゆえに，すべての場合において粒子は2つに分裂しているはずである．しかし，他の場合には分裂が4つ，8つ等々に行なわれることもある．化合粒子のこのような分裂の可能性は，先験的にさえ推測できるであろう．なぜなら，分裂が行なわれていないとすると，かなりの数の粒子からなるいくつかの物質から構成されている物体の全体粒子は，簡単な物体の粒子に比較して余分の質量を持つことになるであろう．それゆえに，自然界はそれらを簡単な物体の粒子にもどすなんらかの手段を持っているということ，そしてその事実がわれわれにこの手段の存在を示してきたということが考えられるであろう．かつまた，他の観察から，いくつかの場合に，このような分裂を認めなければならないように思われる．なぜなら，これを認めないならば，硝石ガスが生成する際に生じているように，2つの気体物体が収縮しないで等しい体積で実際の結合がおこっているということを，どのようにして理解することができるのであろうか．2つの気体のおのおのの粒子の相互の引力が働かない距離に粒子を置くと，各気体の粒子間に新しい引力が生じるということは考えられない．しかし，分裂を仮定すると，実際に結合によって，異なった2つの粒子が1つの粒子に減少するということ，また各化合粒子が同じ性質の2つの粒子に分裂しないならば，1つの気体の全体積の収縮が行なわれるだろうということがわかる．気体が結合する際に体積が減少するのは，それらの元素粒子が近づくことを示すものではないとゲー・リュサク氏は事実に基づいてよく理解していた．結合の際の粒子の分裂を考察することによって，われわれはどのようにしてこの2つのことが互に独立して行なわれるかを説明できるのである．

III

ドールトン氏は化合物中の粒子の相対的な数に関して，彼にとって最も自然であると考えられる独自の仮定をして，簡単な物体の粒子の質量の間の比を決定しようとした．われわれの仮説が証明されたものとして考えると，彼の結果を正確なデーターに基づいて証明し，あるいは修正することができる．特に，この物理学者が全く考えていなかった粒子の分裂に一部分は依存している気体化合物の体積から，化合粒子の大きさを出すことができる．

このようにして，ドールトンは水が粒子対粒子の結合

によって酸素と水素からつくられていると仮定した.*

*以下において私はトムソンの『化学の体系』の中にのべられているドールトンの考えについての説明を利用する.

このことから，この2つの成分の重量比に従えば，酸素粒子の質量と水素粒子の質量の比は約 $7\frac{1}{2}$ 対1であり，あるいはドールトンの値に従うと6対1になるであろう．われわれの仮説に従えば，前にのべたように，この比は2倍の大きさ，つまり15対1になる．水の粒子に関しては，その粒子が2つに分裂しないならば，水素の質量を1として，水の質量は約15＋2＝17，で表わされるはずであるが，この分裂のためにその値は半分の $8\frac{1}{2}$ もっと正確には8.537に減る．この値はまた，ゲー・リュサクによって求められた水蒸気の密度0.625を，水素の密度0.0732で割っても直接得られる．この質量は，水の組成の値が異なっていたためにドールトンが水に与えた7とは異なっている．従って，彼が酸素粒子の質量を誤り，粒子の分裂を考慮しなかったという2つの誤りがお互に相殺しているから，この点ではドールトンの値はおおよそ正しい．

ドールトンは，硝石ガスでは酸素と窒素とが粒子対粒子で結合していると仮定している．われわれの仮説に従っても明らかにその通りであると考えられた．このようにして，ドールトンが異なった酸素の質量の値から出発せず，しかも彼が硝石ガス中の元素の重量を正確に等しくとったならば，水素の質量を1として，われわれと同じ窒素粒子の質量を見出したであろう．しかし，彼は酸素粒子の質量をわれわれの値の半分より小さい値であるとみなしたので，窒素粒子の質量もわれわれの半分より小さい値，すなわち，13の代りに5に等しいものとみなさざるを得なかった．硝石ガス自身の粒子に関しては，ドールトンが分裂を考慮しなかったことが，さらに彼の結果をわれわれの結果に近づけている．彼はその値を6＋5＝11とした．一方われわれの場合にはその値は約 $\frac{15+13}{2}=14$，あるいはもっと正確には $\frac{15,074+13,238}{2}=14,156$ になり，また，この値はゲー・リュサクによると硝石ガスの密度1.03636を水素の密度0.07321で割っても得られる．さらにドールトンは，事実がわれわれに示してくれたのと同じ方法で，亜酸化窒素と硝酸を構成している粒子の相対的な数を決定し，亜酸化窒素については，前と同じ事情のためにその粒子の大きさについてえられた結果を修正した．彼はそれを $6+2\times5=16$ とした．一方，この値はわれわれによれば $\frac{15,074+2\times13,238}{2}=20,775$ であり，またゲー・リュサクによって求められた亜酸化窒素の密度1.52092を水素の密度で割っても得られる．

アンモニアに関しては，その組成中の粒子の相対的な数に関するドールトンの仮定は，われわれの仮説によれば完全に誤りである．彼はここで窒素と水素とが粒子対粒子で結合していると仮定している．一方，われわれは窒素1粒子と水素3粒子とが結合していることをすでに知っている．彼によると，アンモニアの粒子は5＋1＝6であり，われわれによると，その値は $\frac{13+3}{2}=8$，もっと正確には8.119になるはずである．また，その値はアンモニアガスの密度から直接求めることもできる．ドールトンが彼の計算には入れなかった粒子の分裂ということが，彼の他の仮定より生じる誤りをここでも部分的にではあるが修正している．

すでにのべたすべての化合物は，1つの成分の1つの粒子が他の成分の1つあるいはそれ以上の粒子と結合して生じたものである．亜硝酸は前に述べた2つの物質の別の結合方法をわれわれに示している．その場合に粒子数の間の比の両方の項が，ともに1ではない．実際，この点に関してゲー・リュサクの実験から，この酸は酸素1体積と硝石ガス3体積よりなり，あるいは同じことであるが窒素3体積と酸素5体積より形成されているということになる（アルクィユ学会論集，第II巻）．そのことから，われわれの仮説に従えば，すべてのあり得る分裂を考慮しなければ，その粒子は窒素3粒子と酸素5粒子とが結合していることになるであろう．しかし，それを酸素1粒子が硝石ガス3粒子，すなわちそれぞれの粒子が酸素 $\frac{1}{2}$ 粒子と窒素 $\frac{1}{2}$ 粒子より構成されている，つまりそのことが亜硝酸ガスの粒子のなかに入り込むいくつかの酸素粒子の分裂を言外に含んでいる粒子と結合した結果の形は前述のもっとも簡単な形で表わされる．それ以上の分裂がないとすると水素の質量を1とした場合に亜硝酸ガスの最終的な粒子の質量は57,542となるであろう．空気の密度を1とした場合には，亜硝酸ガスの密度は4.21267となるであろう．しかし，少なくとももう1度2つに分裂する，それゆえ，密度が半分に減少するということはあり得るが，この密度の決定は実験によらなければならない．

IV

さらにわれわれがあげることのできる2，3の他の化合物を観察すると，われわれの仮説から化合物の粒子の相対的な質量とその数について，少なくとも推測的な知識を得ることができ，またそれをドールトンの仮定と比較することができる．

ゲー・リュサク氏の明らかにしたところによれば，最近の化学者の研究が明らかにしたように無水硫酸は重さにしてイオウ100と酸素138よりなっているということ，またカーワンが決定したように空気のそれを1とした場合に亜硫酸ガスの密度は2.265であるということを仮定すると，さらに，ゲー・リュサクの実験の結果として，硫酸が2体積の亜硫酸ガスと1体積の酸素からなっていることを認めれば，亜硫酸の体積はその中に含まれている酸素の体積にほぼ等しい．そして算出の基礎が同じであれば正確に等しいであろう．カーワンの測定を正しいと仮定し，硫酸の分析におけるすべての誤りをなくせば，われわれは亜硫酸が重さにしてイオウ100に対して酸素95.02を含み，それゆえ硫酸中の酸素は138の代りに $95.02+\frac{95.02}{2}=142.53$ であることがわかる．反対に硫酸の分析を正しいものと仮定すると，亜硫酸はイオウ100に対して酸素92を含み，その比重は2,265の代りに2,30314でなければならないことになる．

亜硫酸ガスの密度が新しい実験によって確証されるかあるいは修正されるまでは，よくよく考えるとわれわれが採用するにいたるのは最初の仮定のように思われる．すなわち，硫酸の組成を決める際に，硫酸の基(radical)[7]の量を増大させるか，あるいは同じことになるが酸素の量を減少させるような誤差の原因があるにちがいないからである．その値は，生成した無水硫酸の量から導き出された．

ところで，通常イオウは水素を含んでいるということはほとんど確実であると思われる．したがって，この水素は操作の際に水に変わるはずであるが，この水素の重さがその基の実際の重さに加えられている．私は，それゆえ亜硫酸がイオウ，あるいはもっと正確に言えば硫酸基100に対して酸素92の代りに95.02[8]から構成されていると仮定するであろう.*

*これはオキシ海酸（acide oxi-muriatique）ならびにイオンとリンに関する新しい実験が含まれているデーヴィ氏の論文をみる以前に書いたものである．彼はそこで亜硫酸の密度をきめ，その値が2.0967にすぎないことを見出しており，この値は私がここでのべた考えに1つの新しい支持を与えている．われわれはこの密度を用いると，亜硫酸の場合に重さにしてイオウ100に対して酸素111，硫酸では酸素138の代りに167を含むことになる．しかし，デーヴィによって求められたこの亜硫酸ガスの密度は多分小さすぎるであろう．

さて，硫酸基の粒子の質量を決定するためには，亜硫酸を形成する際に気体状と考えられるこの基と酸素とがどんな体積比で結合するかを知らなければならないだろう．すでに論じられた他の化合物では，一般に体積が2倍になるか，粒子が2つに分裂しているかであったが，それらを類比させると，われわれは，同じようにして，イオウガスの体積は亜硫酸の体積の半分であり，それゆえその成分となっている酸素の体積の半分であるという仮定を導くことができる．

この仮定によると，イオウガスと酸素との密度の比は100対 $\frac{95.02}{2}$，すなわち47.51に等しいであろう．これから空気の密度を1とした場合には，イオウの気体密度2.323が得られる．われわれの仮説によると，粒子の質量はその粒子の気体の密度と同じ比で与えられるから，硫酸基の粒子と水素粒子の質量の比は2.323対0.07321，すなわち31.73対1になるであろう．すでにのべた通り，これらの粒子の1つは酸素2粒子と結合して亜硫酸を形成し（粒子の分裂を考慮せず），さらにもう1つの酸素粒子と結合して硫酸をつくるだろう．従って，その成分の粒子の相対的な数に関して，亜硫酸は硝酸に類似しているが，硫酸は窒素化合物と少しも類似はないであろう．亜硫酸の粒子は分裂を考慮すると，$\frac{31.73+2\times15.074}{2}$ すなわち30.94に等しく，この値は亜硫酸ガスの密度2.265を水素ガスの密度で割っても直接得られるだろう．硫酸の粒子に関しては，この粒子が形成される際にさらに分裂がおこるかどうかわからないので，この粒子の質量をまだ決定することはできない.*

*デーヴィ氏は彼の上掲の論文で，亜硫酸と硫酸において酸素とその基の粒子の相対的な数に関して同じ仮定をたてた．しかし亜硫酸ガスの密度をはじめに決定すると，硫酸基の密度は1.9862であり，その粒子の質量は水素粒子の質量を1とした場合には27.13となることがわかる．デーヴィはまた同様な計算からこの値が約半分の大きさの13.7であるとした．なぜならば，彼は水に関するドールトンの仮説に従って，酸素粒子の質量がわれわれの約半分の大きさであると仮定しているからである．

彼は実験による硫化水素ガスの密度1.0645（カーワンの値と少し異なる）からほとんど同じ硫酸基の質量すなわち13.4を見出している．また，この硫化水素の気体が（明らかにイオウと結合している等体積の水素ガスを含む）が水素1粒子とイオウ1粒子からなると彼は仮定している．われわれはイオウ粒子の大きさを

約2倍であるとみなすので，この気体はこの基1粒子と少なくとも水素2粒子の結合からなり，その体積は他の多くの場合と同様に気体状の基の体積の2倍であると仮定せねばならない．私は少なくとも硫酸基1粒子は水素2粒子と結合していると主張する．なぜなら，この物質に関する既知の実験が明らかにしているように，通常のイオウがすでに水素を含んでいるならば，その量もそこに加えられねばならない．例えば通常のイオウが硫酸基1粒子と水素1粒子よりなるとすれば，硫化水素はこの基1粒子に対して水素3粒子を含むことになるであろう．このことは硫化水素と亜硫酸ガス両者の密度を正確に知ってさえいれば，その比較から決定され得るであろう．例えばデーヴィによって求められた硫化水素ガスの比重を正しいものとし，また水素2粒子だけを含んでいるものとし，さらに水素を1とした場合には，硫酸基の粒子の質量は 27.08 という値になるであろう．これに対して，硫化水素が水素3粒子からなるとすれば，上記の 27.08 という値はそれゆえその基1粒子と水素1粒子の和であるからこの基の質量は 26.08 に減るだろう．正しいとされた亜硫酸ガスの密度からこれらの結果のどちらの値が正しいかが確認されれば，それによってこれらの仮説のうちどちらが正しいかを立証するであろう．しかし，この点で従来の決定法から何かある結論を引き出すには，これらの密度についてまだ充分に一致する成果を得ていない．

ドールトンは，硫酸が酸素2粒子と1つの基からなり，亜硫酸は酸素1粒子と1つの基とから構成されていると仮定した．ゲー・リュサクの結果によると，一定量の基と結合するこの2つの酸中の酸素の量はそれぞれ1対$1\frac{1}{2}$になっているから，ドールメンの2つの仮定はお互いに両立しない．ドールトンはそのうえ粒子の決定の際に，硫酸の組成について誤った値から出発しており，その上彼が与えた硫酸基の質量15と彼が求めた酸素粒子の質量との比が，われわれの仮定によって求められたこの2つの物質の質量比に近いということは単なる偶然にすぎない．

リンはイオウと多くの類似点をもっているので，リン酸はその基[9]の1つに対し酸素3粒子から，亜リン酸はその基1つに対して酸素2粒子のみから構成されていると仮定しなければならないと思われる．この仮定によってリン酸基の粒子の質量を近似的に決定することができる．ローゼは硫酸に対して用いたのと同様の方法により，リン酸はリン100重量に対して酸素約115重量を含むことを発見した．リンがイオウと同様に水素を含むと仮定すると，その中にもう少し多くの酸素が含まれなければならない．亜硫酸ガスの比重から硫酸の場合におこったとおおよそ同じ割合で酸素を増やすことができ，その中の酸素の量は120に等しくすることができる．したがってわれわれの仮説から水素の質量を1とした場合には，リン酸基の粒子の質量は約38になるということが見出される．ドールトンは，亜硫酸と硫酸に対するのと同様の仮説を亜リン酸とリン酸にもあてはめているが，彼はこれらの酸の元素の重量について異なった値から出発したので，彼が得たリン粒子の値は，イオウ粒子に対してわれわれがこの2つの粒子の間に得たのと同じ比さえももっていない，それで彼は水素の質量を1として，リンの質量を8と決定した．*

＊デーヴィ氏は亜リン酸とリン酸中の酸素粒子と基の粒子の数に対してわれわれと同じ仮定を用いた，彼はさらに常に酸素粒子の大きさをわれわれのほぼ半分の大きさにとったので，リン粒子に対して16.5という値を見出している．この値は酸素粒子からのわれわれの計算では38の代りに約33になるであろう．この差の原因はデーヴィが彼の実験に基づいて，リン酸中の酸素含量をリン25に対して34部，すなわち100に対して136とし，一方われわれはそれを120と仮定したからであり，今後の実験によって，この点が明らかにされるだろう．

さて，自然界において，イオウやリンよりはるかに大きな役割を果たしている物質，すなわち炭素粒子の質量についてどんな推測をすることができるかを調べてみよう．炭酸[10]の体積はその中に含まれている酸素ガスの体積に等しいということは明らかである．したがって，炭酸の他の一方の元素をつくる炭素は気体状であると考えて，この種のいくつかの化合物にみられるように，粒子が2つに分裂して炭素の体積が2倍になると認めると，炭素の体積はそれが結合する酸素の体積の半分であり，それゆえ，炭酸は炭素1粒子と酸素2粒子との結合から生じ，またこれまでにのべたわれわれの仮定に従えば，炭酸は亜硫酸と亜リン酸に類似しているということを仮定しなければならないだろう．この場合に，酸素と炭素の重量比から空気の密度を1とした場合に炭素の気体密度は0.832となり，その粒子の質量は水素粒子のそれを1とした場合には11.36となるであろうということがわかる．しかしながら，この仮定には1つの難点がある．すなわち硫酸基やリン酸基の場合に見られるようにもっとも高い温度においても炭素の集合体が固体であり得るのは粒子の質量が著しく大きいためであると解釈する傾向が一般的であるのに，この仮定にもとづくと炭素の粒子の質量は窒素粒子や酸素粒子の質量より小さい値が与えられることになる．炭酸が形成される際に粒子が4つあるいは8つにさえも分裂すると仮定するとこの難点をとり除くことができる．というのは，それによって炭素粒子は，今ちょうど決定した大きさの2倍あるいは4倍の大きさになるであろうから．しかしこの組成は他のいかなる酸のそれにも類似しておらず，さらに，既知の例によると気体の状態をとるかどうかは粒子の大きさだけによるものではなく．物質のまだ知られていない性質にも依存しているように思われる．このようにして，亜硫酸は固体の硫酸基の粒子にほとんど等しいほどかなり大きな粒子にもかかわらず，大気中の常圧常温で気体であることがわかる．酸化海酸ガス (acide muriatique oxigéné)[11]はもっと大きな密度をもっているので当然より大きな粒子の質量をもっている．われわれがのちにみるように，水銀は非常に大きな粒子をもっているはずであるが，粒子がかなり小さい鉄よりも非常に低い温度で気体である．このようにして，われわれは炭酸がいま説明した方法で結合しており，それゆえ，硝酸，亜硫酸，亜リン酸に類似していて，炭素の粒子の質量が11.36という値であるとみなしてもさしつかえない．

ドールトンは炭酸の組成に関してわれわれと同じ仮定をして，そこから炭素の粒子の質量に4.4を与えた．この値と彼の求めた酸素粒子の質量との比はわれわれの求めた酸素粒子の質量15と炭素粒子の質量11.36との比にほとんど等しい．

炭素粒子とこの物質の気体に対して前にのべた質量と密度を仮定すると，酸化炭素ガス[12]はゲー・リュサクの実験にしたがえば，等体積の炭素ガスと酸素ガスよりなり，その体積は成分の体積の和に等しいであろう．それゆえ，酸化炭素は炭素と酸素とが粒子対粒子で結合し，その際に，2つに分裂がおこなわれるだろう．

これは硝石ガスの場合と全く類似している．炭酸粒子の質量は$\frac{11.36+2\times15.074}{2}=20.75=\frac{1.5196}{0.07321}$，また酸化炭素ガスの質量は$\frac{11.36+15.074}{2}=13.22=\frac{0.96782}{0.07321}$であろう．

V

非金属の単体物質 (substance simple) のなかでわれわれがのべなければならない物質がまだ一つ残っている．この物質は普通の状態では気体なので，われわれの原理からはその粒子の質量については何の疑問も残っていない．しかし，ゲー・リュサクとテナールの二人の化学者はこれまでの定説に基づいてこの粒子の質量を説明しようとしたが，これに関するデーヴィ氏の最近の実験やゲー・リュサク，テナール両氏のそれ以前の実験さえもが，われわれにこれらの定説を否定させる．この物質は，これまで酸化海酸 (acide muriatique oxigéné) あるいはオキシ海酸 (acide oxi-muriatique)[11]という名前で知られていた物質である．実際，現在のわれわれの知識では，われわれはこの物質をまだ分解されていないものと，また，海酸 (acide muriatique)[13]をこの物質と水素との化合物であるとしかみなすことができない．それゆえわれわれがこの2つの物質に化合物に関するわれわれの原理を適用するのは，この理論に従うことによってである．

オキシ海酸の密度はゲー・リュサク，テナール両氏によると，大気の密度を1とした場合には2.470である．この値とビオ，アラゴー両氏の決定した水素ガスの密度を用い，水素を1とした場合には，その粒子の質量は33.74になる．デーヴィによると，100イギリス立方フース[14]の体積のオキシ海酸ガスの重量は74.5グレン[15]である．一方彼によるとそれと等体積の水素ガスの重量は2.27グレンである．このことから，この物質の粒子の質量は$\frac{74.5}{2.27}=32.82$となるであろう．この2つの値はデーヴィ氏自身が他の考察からこの物質に与えた質量，すなわち32.9ときわめてわずかしか異なっていない．ゲー・リュサク，テナールの実験と同様デーヴィの実験からも，海酸ガスは等体積のオキシ海酸ガスと水素ガスとの結合によってつくられ，その体積はそれらの体積の和に等しいということになる．このことはわれわれの仮説によると，海酸はこれら2つの物質が粒子対粒子で結合し，その際にすでに多くの例で見たように粒子が二つに分裂していることを意味する．したがって，海酸ガスの密度は前に与えたオキシ海酸ガスの密度から求めると1.272になるはずである．しかし，それはビオ，ゲー・リュサク両氏の実験によると1.278になる．もしわれわれが後者の値を正しいものとすると，オキシ海酸ガスの密度は2.483で，その粒子の質量は33.91であるはずである．もしわれわれがこの値を用いれば，海酸粒子の質量は$\frac{34.91}{2}=17.45=\frac{1.278}{0.07321}$になるであろう．デーヴィによって求められた海酸ガスの比重の値に従うと，この気体100立方フースの体積の重量は39グレンである．そしてオキシ海酸粒子の質量に対しては33.36，海酸粒子の質量に対しては，17.18というほんのわずかしか異ならない値が与えられるだろう．

VI

今度はわれわれの仮説をいくつかの金属物質にあてはめてみよう．ゲー・リュサク氏は，フルクロアとテナールによると最小限の酸化水銀 (oxide de mercure au minimum)[16] はそれがつくられる際に重量100の水銀が4.16の酸素を必要とし，この物質は亜酸化窒素に似ていると仮定している．つまり，水銀が気体であると仮定して，それがその$^1/_2$体積の酸素ガスと結合していることになるとしている．これはわれわれの仮説では，酸素の1粒子が水銀の2粒子と結合しているということである．この場合，水銀ガスと酸素ガスの密度の比は100対8.32になるはずで，このことから空気の密度を1とした場合には，水銀の密度は13.25になり，それによって水銀粒子の質量は水素粒子の質量を1とした場合には181になるであろう．この仮定に従うと，2倍の酸素を含んでいる最大限の酸化水銀 (oxide de mercure au maximum)[17] は酸素と水銀が粒子対粒子の結合によってつくられているはずである．しかしいくつかの理由から，後者の場合に当るのが最小限の酸化物で，最大限の酸化物では，水銀1粒子が酸素2粒子に結合していると考えることができる．そこで水銀ガスの密度とその粒子の質量は前の仮説によるものの2倍，すなわち前者が$26^1/_2$，後者が362になるであろう．私はこの点において他の金属，特に鉄の例からひきだされる類推によって支持を得ている．アサンフラッツによって注意深く論じられている種々の化学者の実験から，鉄のもつともよく知られている2つの酸化物，すなわち黒色酸化物と赤色酸化物は，鉄100の重量に対して酸素が前者には31.8，後者には約45の割合で結合しているということになる．これら2つのうち後者の酸素の量は，前者の酸素の量のほとんど1.5倍ということがわかる．それゆえ，前者の酸化物中では1粒子の鉄が2粒子の酸素と結合し，後者の酸化物中では3粒子の酸素と結合しているということを仮定するのが自然であることがわかる．これが正しいならば，またわれわれが黒色酸化物に対して与えた割合をより正しいとみなすならば，赤色酸化物の割合は鉄100に対して47.7で，これはブルーストが直接発見した割合100対48に非常に近いであろう．この場合，鉄1粒子の質量と酸素1粒子の質量の比は100対15.9となるであろう．これから鉄粒子の質量は水素を1とした場合には，約94になる．このことから鉄100に対して酸素15.9を含む別の鉄の酸化物があるものと思われる．これまでに知られている実験では，酸素の割合はもっと大きいのだが，この酸化物はあの白色の鉄酸化物であろう．

さて，その一方が他方の2倍の酸素を含んでいる前にのべた2つの水銀酸化物は，この白色の鉄酸化物と黒色の鉄酸化物に似ているはずであるが，一方赤色酸化物は水銀には類似がないと思われる．

他の金属にもたいていは同じように2つの酸化物があり，それらのなかの酸素の量は1対2である．そしてそれらの元素の重量比から，同じ方法でそれらの粒子の質量を決定することができる．私は，例えば，鉛の粒子には206，銀の粒子には198，銅の粒子には123等の値を見出している．*

＊私はここでカリウム粒子について少しつけ加えたい．デーヴィはカリ (potasse) がカリウムと酸素とが粒子対粒子で結合してつくられていると仮定し，この物質と結合している酸素の重量からカリウム粒子の質量を40.5と決定した．またこの仮定で，彼は酸素粒子の質量を7.5とした．前と同じように，この最後の粒子の質量を約2倍にし，さらにデーヴィの仮定に従うと，カリウム粒子の質量も2倍の大きさ，すなわち約81になるであろう．しかしカリはカリウム1粒子と酸素2粒子とが結合しているかも知れない．この場合にカリウムをさらに2倍の大きさ，すなわち162にしなければならない．またそれは2粒子のカリウムと1粒子の酸素とが結合していることがあるかも知れない．（なぜならば他の金属からの類推はここでは十分に確実な手引とはなり得ないからである．）この場合，カリウム粒子の質量は40.51にもどされるだろう．

デーヴィがカリの塩化物もカリウム1粒子と酸1粒子とからつくられているとみなし，この塩の組成からオキシ海酸粒子に対して32.9という値を出しているのは，カリウム粒子にこの後者の値を仮定したことに基づいている．この塩がカリウム1粒子と酸1粒子からつくられていると仮定し，しかもカリウム粒子が異った質量をもっているとすれば，塩化物中の粒子に他の相対数を考えなければならないであろう．というのは，われわれの仮定とオキシ海酸ガスの密度とから，この気体の粒子の質量は32.9としてほぼ正しいからである．カリウム粒子を81とすると，硫化カリウムの重量比に基づいて，またこの化合物が粒子対粒子で結合しているということを認めると，イオウ粒子の質量は，デーヴィがこの考察から発見した$13^1/_2$ではなくて，約27になるであろう．そしてこのことは，この結果とわれわれの計算によって亜硫酸ガスから得られた結果の間に，デーヴィの計算においても存在している一致をもたらすであろう．

VII

さらにわれわれの原理をいくつかの塩化合物に適用してみよう．このことは，この化合物の理論における重要な点を研究する機会をわれわれに与えるだろう．ゲー・リュサク氏はアンモニアの中性炭酸塩，フッ化ホウ酸塩および塩酸塩が，それらの相当する酸とアンモニアガスとが等体積で結合しているものであることを明らかにした．われわれは炭酸塩についての考察だけにとどめよう．われわれの仮説では，この塩は炭酸1粒子とアンモニア1粒子とが結合しているであろう．すなわち，われわれの前の値に従い，すべての分裂を別にすれば，この塩は炭素1粒子，酸素2粒子，窒素1粒子と水素3粒子からなり，この塩の粒子の質量は57.75になるであろう．しかし，すでに成分の中で生じていた2分裂を認めるとすると，この粒子の質量は28.87に減じる．酸とアルカリとが結合する際に分裂が新たにおこったとすると，粒子はさらにこの値の半分になるであろう．

ゲー・リュサク氏は気体のアルカリと酸とが結合して中性塩をつくる際にそれらが一般に等体積で結合するかも知れないと考えた．このことはわれわれの仮説では，すべての中性塩は酸とアルカリとが粒子対粒子で結合してつくられているということになるであろう．しかしいくつかの考察から，この原理をすべてにおいて一般に認めることには反対があるように思われる．酸性，アルカリ性，中性が示す現象についてのもっとも適切な概念は，この問題についての論文（物理学雑誌・第64巻）のなかで私がのべたものであるように思われる．この概念によると，すべての物質はお互に対して酸あるいはアルカリの役割をする1つの系列 (série) をそれらの間でつくっている．これは，物質が互に接触する際に生じる正あるいは負の電気を支配しているのと同じ系列である．私は物体がこの階段 (échelle) のなかでそれぞれの位置におかれている性質を酸度 (oxigénécite) という言葉で表わし，そのなかで，他に対して酸の役割をするものを頂点におく．この階段には，そのまわりにわれわれが中性とよぶ物質がおかれている点があって，物質がそこに入って自らの性質を示すことが可能な場合にはその上に完全に酸であるもの，その下にアルカリが位置する．最後に，化合物質はこの階段において酸度の程度とこれらの成分物質の重量比に従って，それらを構成している物質間の中間に位置をしめる．その結果ある中性の物質は，2つの物質，すなわち酸とアルカリとが一定の割合で結合して生じる（先に引用した論文を見よ）．*

＊デーヴィが酸素の性質に似ているものとして考えているオキシ海酸の性質は，この観点からすれば何ら特別のものではない．この物質が非常に大きな酸度をもっているということだけが示されている．酸化物であると仮定されているアルカリの性質はこの概念に基づいて非常によく説明され得るということを，私はすでに前の論文でのべた．

化合物中に生じる簡単な比，特にその際に中性の物質を生じる場合の観察から，中性の状態を知るより正確な方法がここに導かれる．結合している2つの物体の酸度は，それらの粒子の質量とつぎのような関係，すなわちこれらの粒子が簡単な比である一定数結合することから，中性の度合 (degré) に相当し，また，酸度一般について仮定したように，成分の重量比と酸度の度合だけに依存するある一定の度合の酸度を生ずるにちがいないような関係をもつということは仮定され得ない．従って，中性に対応する酸度の度合は，たとえそれが多少とも一定段階に近づいたとしても，完全に固定していないこと，および，酸あるいはアルカリの性質を付与されているとすれば，化合物はそのうえ酸あるいはアルカリの性質を示すのに適した集合になっているとしても，この状態は酸性あるいはアルカリ性がこれより生じるはずの一方の成分の余分の質量が引力によって引きとめている反対の性質の元素との結合によってこれらの性質を示すことが妨げられているかどうかにかかっていることをわれわれは認めざるを得ない．このようにして保持された余分の質量は，結合する粒子数の間に，ある一定の簡単な比を完成するために必要なものであろう．このようにして粒子が結合できるいくつかの簡単な数の比の中で，中性を示すものは1つであり，前にのべた酸度の一定点に化合物がもっとも近づく比がこれである．それゆえに，この比に従って形成されている化合物において，成分元素のあるものが他の成分の1つの粒子を追い出すか，あるいはもう1つの粒子と結合すると，化合物はさらにこの一定点から遠ざかるであろう．そのまわりにいわばいくつかの中性化合物の酸度が変動しているこの最後の点は，あらゆる割合で，あるいは任意の粒子数によって表わされる比に従って互に結合することができる2つの物質の結合において，中性の状態を与える点である．化合物体が中性であるかどうかを考察するこの方法は，この点に関してラプラス氏が提出し，またアユイ氏が彼の『物理学原論』でのべた概念と，前に引用した論文でのべた理論とを一致させることは明らかである．

この理論によると，もしそれぞれ結合し合っている2

つの酸と2つのアルカリの酸度が極端に異ならないならば，また，同様に一方の酸の粒子の質量がアルカリに対して他の酸がこの点でそのアルカリに対してとる比と異ならないならば，中性になる粒子の数の比は2つの化合物で同じであり得ることは明らかである．しかし反対の場合は，この比は異なるはずであり，その結果，ある場合は炭酸や他のいくつかの酸において，他方ではアンモニアにおいてみられる等体積の結合，すなわち粒子対粒子の結合の代りに，中性の状態を示す1対2等々の別の簡単な比が存在するであろう．それにもかかわらずこれらの比の間に常に存在する単純さは，粒子の質量と成分の酸度の度合に関して他から得られている知識と相まって，ある与えられた例において生じ得る簡単な比の単純さが何であるか推量させる，あるいは少なくとも想像させることがしばしばあるであろう．しかし，この理論的判断を確証し，あるいは改めることが実験の仕事である．

Ⅷ

この論文を読むと，われわれは一般的原理から出発し，ドールトンは個々の考察にのみ従っているといえ，われわれの個々の結果とドールトンの結果との間に多くの一致点があることが一般に知られるであろう．この一致は，実際はドールトンの体系とゲー・リュサク氏によって明らかにされた一般的な事実との間にわれわれが見出した関係によって明確な新しい方法を与えられたドールトンの体系にすぎないわれわれの仮説に有利であることを示す．ドールトンの体系は化合物は一般に一定の比で生じるということを仮定している．そして．このことは化学者にとってもっとも安定な最も興味ある化合物について，実験が明らかにしていることである．おそらくせまい範囲に限られている粒子の分裂にもかかわらず，非常に大きな数で表わされる比から生じる粒子の法外な大きさのために気体のうちにおこり得る結合は，この種の結合だけであるとおもわれる．われわれの予想では，固体と液体において粒子の接近は，全体粒子の間で元素粒子と同じ程度の距離しか可能ではないが，もっと複雑な比や，あらゆる割合での化合物さえも生じさせることができる．しかし，この化合物はわれわれがとりあつかってきた化合物といわばちがった形のものであろう．そして，この区別は化合物に関するベルトレ氏の考えと定比例の理論とを結びつけるのに役立つことができる．

訳　者　注

(1) “molécule” は現代用語における原子，あるいは分子のいずれかをさしている．これを「粒子」と訳す．
(2) “molécule composée” は構成粒子，あるいは全体粒子などを一般的にさしている．これを「化合粒子」と訳す．
(3) “molécule intégrante” は分子一般をさすが，多くの場合化合物の分子をさす．これを「全体粒子」と訳す．
(4) 二酸化窒素をさしている．
(5) “molécule élémentaire” は原子をさしている．これを「元素粒子」と訳す．
(6) “molécule constituante” は酸素ガス，水素ガスのような単体の分子をさしている．これを「構成粒子」と訳す．
(7) イオウ元素にあたる．
(8) 原文では92.02となっているが，これは誤植であろう．
(9) リン元素にあたる．
(10) 二酸化炭素にあたる．
(11) 塩素にあたる．
(12) 一酸化炭素にあたる．
(13) 塩酸にあたる．
(14) 旧尺度；1ブース＝0.027m
(15) 旧尺度；1グレン＝$^1/_{20}$グラム
(16) 酸化第一水銀にあたる．
(17) 酸化第二水銀にあたる．

紹　　介

Arnold Thackray, *John Dalton : Critical Assessments of His Life and Science*, Harvard University Press, 1972, 190 pp.

本書は，*Atom and Power* (1970) で知られている化学史家 A. Thackray が，これまでの Dalton 研究を批判的に総括し，かつ新しい資料と最近の Dalton 研究の成果を踏まえて自己の見解を表明した新しい Dalton 研究の書である．Manchester Literary and Philosophical Society に保存されていた Dalton の資料は，1940年の空襲により戦塵に帰したが（実験ノートの一部は，Roscoe and Harden, *A New View of the Origin of Dalton's Atomic Theory* (1896) に収録されている），Thackray は残存の文書，すなわち1807年の Edinburgh Lecture ノート，クウェーカー文書，および73通にわたる書簡などを駆使して，Dalton 研究に新たな水準をもたらしている．本書の内容は，Dalton の社会的思想的背景，Dalton 研究史の批判的総括，産業革命期の科学者としての Dalton の生涯，Dalton の原子論成立の過程，および資料よりなっている．

Dalton がいかなる思考経路を経て原子論に到達したかについては，さまざまな諸説が提出されていて，これまで科学思想史上でもっとも不分明な問題の一つとされていたが，Thackray は Dalton 研究史自体を歴史的な批判的対象にすることによって，問題をあざやかに浮彫りにすることに成功している，そこで，まずかれの Dalton 研究史の批判的総括を要約してみよう．

Dalton の原子論成立過程を初めて歴史的に考察したのは Thomas Thomson で，かれは *The History of Chemistry* (1831) において「Dalton の原子論は，生油気（エチレン）と炭素化水素（メタン）の研究から生れた」と結論した．しかしこの記事は，事実を細かく検討した結果に基くものではなく，Thomson の想像を交えた結論であることは，Thomson の別の記事では原子論の起源を酸化窒素の研究に帰していることから証明される．Thomson 説に批判的な見解を表明したのは George Wilson であり，かれは Dalton の論文を実際に細かく検討した結果，水に対する気体の溶解度に差が生じることの原因についてたてた仮説を証明しようとしたことが，Dalton を原子論に導いたと述べた（1845年）．しかし，Wilson の見解は広く認められることなくすぐに忘れられてしまった．当時，Dalton についての資料を所有していたのは，かれの友人の W. C. Henry であったが，Henry は資料をよく検討することなく Dalton の伝記を書き，その中で Wilson の結論を無視して Thomson 説を採用した．この Henry の伝記に基いて，R. A. Smith, Henry Lonsdale, C. A. Wurtz および von Meyer などが Dalton の伝記を執筆したために，Thomson 説がいつとはなしに定着してしまった．しかしながら，Dalton の伝記を新たに書くにあたって，未使用の資料が Manchester Society に保存されていることを知った H. Roscoe は，新たな資料を用いて Dalton を研究し，1896年に Harden の協力を得て *A New View of the Origin of Dalton's Atomic Theory* を出版し，それにおいて「Dalton は純粋に物理学的な考察から，異なる種類の原子は異なる重量をもつという概念に到達し，そこから，化学結合がさまざまな数の一定重量の原子間で生じることをただちに想定した．そして，Dalton はこのことを実験の結果から確めることに成功した．……そして，Dalton が倍数比例の法則を発見したのは，異なる重量をもつ原子の存在という理論による．」と述べた．このことは，Thomson の描いた Dalton 像を帰納的化学者像とすれば，Roscoe らはここで仮説演繹的化学者像へとそれを転換したことを意味した．しかし Roscoe らの主張は，1874年にすでにかれらが述べていた主張を，新たに発見した実験ノートを援用することで補強することを策したものであり，そのため原子論が構築されていく過程の Dalton の思想を全く無視していた．20世紀において，Dalton の原子論の起源について新たな関心を寄せたのは化学史家の A. N. Meldrum であり，かれは Thomson 説が全く根拠のないことを知っていたが，同時に Roscoe らの見解にも満足できなかったので，1803年の酸化窒素に関する Dalton の実験ノートに言及し，それを基にして再び帰納的化学者像を復活させた（1909—1911年）．だが，1914年に未整理の資料が大量に発見されるにおよんで，Meldrum の用いた資料が不十分であることが明らかになったが，これらの資料は1940年の空襲によって焼失した．資料の喪失にもかかわらず，現代の化学史家による研究は Dalton 研究に大きな成果をもたらした．まず口火を切

ったのは Nash の論文 (1956年) であり，かれはそれにおいて「原子論は，さまざまな気体の水に対する溶解度の差を説明しようとした研究の直接的結果から生れた」ことを結論した．これは1845年の Wilson の結論への回帰であった．Nash の研究は正当なものであるが，かれの立場は，Dalton の原子論が1804年の夏における一連の出来事，すなわち混合気体の分圧の法則の定式化，炭化水素における実験の成功，Thomas Thomson の訪問の結果生れたとする点で，それ以前の化学史家の研究と同じ水準にある．原子論成立の決定的契機を見出すというこの方法は，Henry Gerlac にも踏襲され，かれは Richter の当量表を決定的要因と考えた (1961年)．

以上が Thackray による Dalton 研究史の総括であるが，既存の諸説に対するかれの批判は，それらが Dalton を時代的な背景を背負った人間としてみないで，生得的に化学者であるとみなしていること，および，特別な契機によって原子論が誕生したと考えていることにある．それに対して，Thackray は Dalton の原子論思想は漸進的に進歩したとする立場から，未検討の資料，化学史家の最近の業績を用いてつぎのように自説を展開している．

Dalton の原子論については，まずそれにまつわるいくつかの神話が指摘されなければならない．その一つは，異なる重量の粒子からさまざまな化合物が構成されていることに気づいた最初の科学者が Dalton であるという神話である．この神話は，Dalton が不可分な原子をあらゆる場合に主張していると，付随して過度に強調される．ここではっきり理解しなければならないことは，異なる究極粒子は異なる重量をもつということはすでに知られていたことであり，Dalton を提唱者とするものではないということ，および，Dalton は atom という語を現代的な意味での原子という意味に必ずしも用いているのではなく，「ある性質を有する最小の単位」というほどの意味で用いているということである．したがって Dalton の最大の業績は，原子量の新たな体系を創始したことではなくて，化学結合についての有用な規則を確立したこと，および，相対的な粒子重量の有効性を認識したことである．この前提に立てば，Dalton の思想的発展は漸進的な性格をもち，したがって，従来の説が採用している Dalton の原子論成立に果した決定的な出来事，例えば1804年の Dalton の沼気ガスの研究，酸化窒素についての実験，Henry の法則の発見，Thomas Thomson の訪問，Richter の当量表の発表などは，すべて歴史を歪めるものであることが明瞭になる．

前述の前提に立てば，Dalton の原子論成立過程は，以下のものであることが分る，まず Dalton は，そもそも化学を専門とした教師ではなかった．そのことは，かれが Kendal 校から New College に転任した折の肩書が，「数学および自然哲学教授」であったことからも察知される．そのことは，初期における Dalton の興味の対象が，数学と気象学であったことを物語っている．それゆえ，Dalton の最初の著作は，5年間にわたる気象観測の結果をまとめた *The Meteological Observations and Essays* (1793) であった．気象学の研究は，大気中の水蒸気の状態，および，雨の理論に対する興味を Dalton に喚起した．Dalton はこの時点では，水粒子に働く化学的親和力による相互作用を否定し，「蒸気の蒸発と凝縮は，化学的親和力の作用によるものではなく，水蒸気は流体それ自体 (*sui generis*) として空気流体の中に拡散している」と主張していた．いいかえれば，水の蒸気圧は一定温度において一定であり，Newton 的な粒子間力の作用は見られないとしていた．Dalton の思考に存在するこの視覚的な性格は，1793年から1808年まで，つねに継続してかれの概念の中に存在する．大気中に水蒸気が独立の状態で存在することから，Dalton の分圧の法則が導かれるが，かれはこの法則を1793年の *Meteological Observation* において述べた．その後 Dalton は 1799年から1800年にわたり，水蒸気と熱に関する三篇の論文を発表した．

1801年に Dalton は，水蒸気の理論を拡張して混合気体に関する重要な論文を発表し，それにおいて「弾性流体AとBが混合するとき，粒子間には反発力が働かない．それゆえ，ある粒子の圧力あるいはその全重量は，他の粒子のそれとは独立である」ことを述べた．ついで1802年に，Dalton は大気中のさまざまな気体の量を定める実験に着手し，この実験は水に対する気体の溶解度の考察へと Dalton を導いた．この年の11月に Manchester Society で発表した論文では，「炭酸ガスが水に溶解するのは，化学親和力によるものではなく，表面上の気圧の圧力によって，水の孔にそれが押しこまれる」ためであるという機械的な概念が主張された．Dalton の考えを知った Henry は，かねてから分圧の法則に反対していたので，水に対する気体の親和力を証明するために実験をおこない，12月に気体の溶解度に関する Henry の法則を発見した．Henry の法則が自分の仮説に支持を与えるものであることを理解した Dalton は，1803年の1月から3月にかけて気体の溶解度の実験に没頭したが，4月にはそれを放棄して熱の研究に着手した．7月に休暇をとった Dalton は London を訪問し，

Royal Institution で講義をすることを約束し，8月に Manchester にもどり，気体の溶解度の研究を再開した．ここで Dalton は気体の溶解度を機械的に仮説では説明し得ないことに気がついた．10月に Manchester Society で発表した論文では，機械的仮説の難点が述べられていると共に，粒子重量表が始めて公にされた．一方，9月から10月にかけての酸化窒素の実験の結果，Dalton は元素AとBが反応するとき，重要な要因は相互の引力ではなくて，原子Bの反発力であること，また，ふつうの場合はAとBが1対1で結合し，2種類の化合物が生じる場合はABおよび AB_2 であることを示すのに成功したが，かれはこの結果に大きな重要性を与えなかった．その代りに，Dalton はこの仮説を説明するために炭化水素の結合比に関する実験に着手した．12月から1月にかけて，Dalton は酸化窒素についての実験結果のみを携して，Royal Institution の講義のために London におもむいた．講義は主として熱と混合気体の問題に集中し，原子論についてはあまり深く述べられなかった．

1804年の春には Thomson の *System of Chemistvy* の第2版が出版され，それにおいて Thomson は Dalton の混合気体理論を批判し，Dalton はそれに反論した．Dalton は 1804年8月24日に化合規則を炭化水素に適用することに成功した．したがって，8月26日に Henry 宅で Dalton と Thomson が会見した時，話題は主に混合気体についてであったが，Dalton の化学結合についての着想およびその実験的成果も話し合われたにちがいない．けれども，数年後に原子論が有名になったとき，Thomson は混合気体についての話題を忘れてしまっていた．Thomson との出会いも Dalton の方針に何ら変更をもたらすものではなく，かれはその年の秋に再び熱に関する実験にとりかかり，2篇の論文を Manchester Society で発表した，1805年の春，Dalton は Manchester において，Royal Institution におけるのと同様な講義をおこなった．最近その内容が知られるようになったこの講義では，前者におけるものと重要な相違が見られる．この講義では，混合気体における結合規則の基礎をなす1：1の結合を仮定する理由が気体の炭化水素について述べられ，また，水に対する気体の溶解も述べられているが，1803年の論文とは異なって，粒子重量については直接的に言及されていない．したがって，結合規則および粒子重量に関する Dalton の着想が体系化されるのは，後の Edinburgh Lecture にいたる2年間である．大気の平衡と溶解現象を説明する混合気体の第1理論では，熱素は反発力をもっていないことを仮定しなければならないが，1805年に Dalton は，熱素について巧妙なメカニズムを発見し，このぎごちない仮説をとり除くことに成功した．異なる究極粒子が異なる大きさをもつという第2理論は，すでに1805年に着想を得ていたものの，1805年の9月に Dalton は水素を基準として2度目の粒子の直径表をつくった，粒子の大きさおよび重量は，かれの重量研究に新たな刺激を与えたとはいえ，Dalton はそれを公表することに熱心ではなかった．Dalton が倍数比例の法則を示す実例を得ることに熱意をみせ，粒子重量については関心が薄かった理由は，はっきりした定比例，および倍数比例の法則が確立され，反応量に関する情報が整わない限り，粒子重量の研究が化学上の有用性をもたなかったためである．1805年の後年および1806年における Dalton については，多くの事は知られていない．1805年の書簡では，講義と著書の準備にかかっていることが述べられている．1803年3月の Manchester Society における論文，4月の *Nicholson's Jovrnal* の論文は，気体状態，および粒子の大きさに関係した熱の実験と思索に Dalton が耽っていたことを示している．1806年の夏から秋にかけては，粒子重量の研究を金属および塩にまで拡張することに忙殺されていた．1807年の2月，Dalton は Mamchester Society で硫酸の組成と性質に関する論文を発表し，3月には Edinburgh の講義で初めてかれの "new system of chemical philosaphy" を公表した．

以上が Thackray の述べる Dalton における原子論成立過程であるが，これによって，原子論の成立が Dalton の気象学と混合気体への関心から生れて，漸進的に発展したことが明快に示されている．Thackray が，Dalton を生得的な化学者として描く従来の化学史家を批判する場合，Dalton の思考が化学者のそれではなく，数学者的な機械論から出発していることを強調する視点と共に，さらに重要なのは，Dalton の背景となる社会的思想的な歴史状況の解明に強い関心があるゆえと思われる．時代背景，思想環境を明らかにしながら，Thackray は Dalton を職業化が定着しつつある時代の職業的科学者として，自立心，進取の精神，技術への関心，自然的知識への信頼など産業革命期に典型的な科学者として，そしてクウェーカー教徒の教師として描きだす．産業革命の中心地 Manchester は，人口の増大により雇用の機会が増大した職学的科学者の発生の地であり，また，これらの専門的な科学者のつくる集団としての British Association for the Advancement of Science，および Manchester Society が Dalton の経歴において

占める重要性が指摘される．そして，蒸気エンジン，ガス燈への Dalton の関心，および炭酸水製造への Henry の関心が，原子論成立への技術を媒介とした社会的影響として，またクウェーカーにおける科学教育の重視とクウェーカー教徒 Dalton の教育者としての生活との関連，およびクウェーカー教徒科学者 Elihu Robinson, John Gough と Dalton の人的な結びつきの重要性などについて，Thackray によって深い洞察が加えられている．

最新の研究成果と新資料を用いて Dalton 研究に新たな地平を切り開いた本書にして，著者がいうように Dalton を完全に描いたものでないとすれば，今後における Dalton 研究の新たな展開が期待できるといえよう．

（藤井清久）

第14回科学史国際会議 (XIV CIHS) 化学史分科会

XIV CIHS は8月19～24日，日本都市センター（東京），8月26～27日，京都国際会議ホール（京都）で，開催されます．

化学史分科会（第四分科会）の日程は下記の通りです．

8月19日（月）午後　論文発表（6編）
8月22日（木）午前・午後　シンポジウム
8月23日（金）午前　論文発表（6編）
　　午後　論文発表（7編）
8月24日（土）午前　論文発表（7編）

論文発表者のうち外国人は10名，内訳はソ連5，イギリス2，アメリカ1，ポーランド1，チェコスロバキア1で，ややさびしい感があります．同時通訳などの便宜はありませんが，運営上最善をつくすつもりです．

シンポジウムは CIHS の分科会としては多分最初の試みです．

シンポジウム No. 5「化学上の重要発見における国際間の競争と協力」の趣旨は，優先権が問題視されるような発見について，単なる優先権の帰属を越えて文化や伝統を異にする諸国の科学的活動のかかわりあいを歴史的に意味づけ，それを通して科学の国際関係のあるべき姿をさぐる機会としたいということです．問題提起としては田中実の「化学構造論について」があり，ソ連の Figurovsky 教授にも交渉中です．

シンポジウム No. 6「化学理論の古典的段階から現代的段階への移行をどのように理解するか」の趣旨は，何が現代化学であるかを歴史的に問いなおそうとすることで，化学結合，化学親和力，化学構造など化学の基本的理論が19世紀末から今世紀へかけて変革された過程の分析を通して，現代化学の特徴にせまることが期待されます．玉虫文一氏による「化学親和力について」の問題提起があり，外国人の発表をただいま交渉中です．

（田中実記）

第14回科学史国際会議化学史分科会の講演者と題目

すでに創刊号でご案内しました上記の会議のうち，化学史分科会その他の化学史関係の発表者の題目はつぎのとおりです．（発表者アルファベット順）

BYKOV, G. V. (USSR) :	Works on Stereochemistry in Russia.
DÔKE, Tatsumasa (Japan) :	A Pioneer Scientist in the Early 19th Century Feudalistic Japan.
DUNCAN, Alistair (Great Britain) :	Laws of Chenical Affinity in the Late Eighteenth Century.
EARLES, Melvin (Great Britain) :	Henry Pemberton and the Reformed Pharmacopoeia Londinensis.
FIGUROVSKY, A. (USSR) :	Science and Industry in Development of Chemistry.
FUJISAKI, Chiyoko, (Japan) :	The Influence of Parson's Magneton Theory on the Formation of Lewis' Valency Theory.
GORMAN, Mel (United States) :	Role of John Fryer in the Transmission of Western Science into Nineteenth Century China.
HIGASI, Keniti (Japan) :	Four Representative Japanese Chemists.
HIJIOKA, Yoshito (Japan) :	William Higgins and the Atomic Theory.

HUBICKI, Włodzimierz (Poland) :	The Mystery of Alexander Seton, the Cosmopolite.
KAMATANI, Chikayoshi (Japan) :	The Origin of Modern Industry and Technologists in the Early Meiji Period—A Case of Sulphuric Acid Industry.
KASIWAGI, Hazime (Japan) :	Some Marked Characters of Hermann Kolbe's Concept on the Chemical Constitution.
MATSUO, Yukitoshi (Japan) :	Henry Cavendish and the Phlogiston Theory with Reference to the Nature of Heat.
MITSUI, Sumio (Japan) :	The Establishment of Atomistic Method of Teaching in Chemistry in Japan.
MUROGA, Teruko (Japan) :	A Study of the Origin of the Amber from Japan.
NAGIEV, M. F. (USSR) :	Origin and Development of Systems Investigations in Chemistry and Chemical Technology.
NOVOTNY, Vladimi'r (Czechoslovakia) :	Development of the Conceptions on the Structure of Benzene to 1872.
ÔNUMA, Masanori (Japan) :	Carl Schorlemmer's Chemistry and his View of the History of Chemistry.
SHAMIN, A. N. (USSR) :	Coordinated Study of Development of Marginal Sciences (Biological and Bioorganic Chemisry).
SHIMAO, Eikoh (Japan) :	The Establishment of the Chemical Nomenclature in Japan and China.
STRADINS, J. P. (USSR) :	Historical Development and Change of Theories in Respect to Electric Conductivity of Solutions.
SUGAWARA, Kunika (Japan) :	The Introdution of the Ionic Theory into Iapan.
SUZUKI, Shigeaki (Japan) :	Isolation of Anti Beriberi Substances from Rice Polishings by Some Investigators: An Early History of Vitaminology of 1910's in Japan.
TAMAMUSHI, Bun-ichi (Japan) :	The Role of Dulong-Petit's Law in the Development of Modern Chemistry.
TANAKA, Minoru (Japan) :	Dr. Yuji Shibata, Founder of Coordination, Spectro-and Geochemistry in Japan.
YAMASHITA, Aiko (Japan) :	The Historical Researches on Natusal Products in Japan.

「化学史研究」投稿規定

1. 会員は本誌に投稿することができる.
2. 投稿原稿はつぎのいずれかを著者が指定するものとする. ただし, 編集委員会で変更することもある.
   ——論文・寄書・原典翻訳・紹介・広場——
3. 原稿はすべて400字詰原稿用紙を用い, 完全原稿とする. 水溶性のインクや鉛筆は使用しないこと.
   原稿については, あらかじめ写しを作成し, 手許に保管しておくこと.
4. 論文は40枚をもって, 寄書は15枚をもって, 一応の限度とする.
   原稿は横書き, 新仮名づかいによる.
   図はそのまま製版できるように墨または黒インクで仕上げ, 挿入個所を指定すること.
   文献と注は通し番号(1), (2), ……を用いて, 本文の最後に一括してまとめること.
   論文・寄書などには, 著者の所属機関名および題名の英訳と著者名のローマ字書きを添えること.
5. 投稿先：東京都文京区白山（〒112）東洋大学経営学部　鎌谷親善気付「化学史研究」編集委員会.
6. 掲載された論文などは, 抜刷を希望する著者には30部を実費で配布する.
7. 本誌に掲載された文書は, 編集委員会の承認によって, 他に転載することができる.

≪会　報≫

化学史研究会　第2回世話人会（1974年3月23日）

第1回世話人会の検討結果をもとにして, 下記の件が決定された。

（1） 1974年度度の化学史研究会の年・総会については, 具体化に世話人があたることにした.

（2） 研究会の活動を活発にするために, 雑誌論文の抄録, 論文・著書の紹介その他を促すこととした.

また, 会員からの積極的なご寄稿をお寄せ下さることを期待している.

（3） 会員獲得のために積極的に, 宣伝活動することにし, 関係学協会の協力を求めることにした.

化学史研究会　第3回世話人会（1974年6月10日）

（1） 1974年度の化学史研究会の年・総会については, 立教大学名誉教授奥野久輝先生のご協力をえて, 11月9日に立教大学で開催することに決定した.

詳細については, 別掲の「会告」を参照下さい.

また, 会員には別途ご案内します.

（2） 創刊号の内容について検討し, 今後の改善策を検討した, とくに第3号以下については, さらに具体的に検討することにした. 各号のはじめには随想を諸先生方にご依頼して掲載することにした.

【編集後記】

『化学史研究』第2号をお届けします.

大阪大学名誉教授仁田勇先生から巻頭言の玉稿を頂きましたことを, まず厚くお礼申しあげます. 本号ですでにご投稿を頂きました論文, その他をすべて掲載できました, 重ねて, 多数のご寄稿と積極的な会運営へのご参加下さるようお願いします. なお, 投稿にあたっては, 投稿規定ご参照のうえお願いします。

創刊号については, 少なくない誤植があり皆様方にご迷惑をおかけしましたことをお詫びします. 今後このようなことがないよう努めたいと思っています. （K）