

化学史研究会編集

化学史研究

第5号

研究会顧問 トロポノイド化学のおいたち……………野副鉄男 (1)

論文

ブトレロフ—西欧との接触……………柏木 肇 (12)

樋田竜太郎研究(2)—新簡易原子価論と電子対反発則……………塚原徳道 (29)

解説

物理化学の研究から見た日本化学の成長……………広田鋼蔵 (36)

寄書

第4号掲載論文によせて……………宗田 一 (44)

紹介

奥野久輝：『希ガスの発見と研究』(「化学の原典」第9巻) ……吉野諭吉 (47)

会報・雑報…………… (35)

1976年12月

汲古書院

共立出版

112 東京都文京区小日向4 / 振替東京1-57035

科学ブックス 34

科学の散歩道

博物館みて歩き

吉羽和夫著 B6・230頁・定価1090円

科学・技術と人間・生活の関わりようが、今日的課題として提起されている。そのための一つの手段として、生活の場から一寸離れて生活のありようを眺め、考え直してみる必要を認めたい。その場を科学・技術の博物館としてとらえ、ヨーロッパ・ソビエトでのいくつかの博物館での経験をもちに、国内の各分野の博物館の内容とそこの印象を紹介した。また巻末に全国の同系と思われる200余館の博物館ガイドをつけ、博物館めぐりが容易にできるようになっている。

主な内容 旅行で出会った博物館 / いろいろな科学・技術の博物館 / 科学の散歩 / 付科学技術の博物館案内

科学技術人名事典

I・アシモフ著 / 皆川義雄訳 B6・定価3700円

ギリシャ時代より現代に至るまでの科学・技術者1000人以上について、その生涯とその業績を興味深く紹介した。

科学史序説

橋本万平著 A5・定価1400円

自然科学史を理解させ、進んで自然科学史を研究してみたいという興味を起こさせることを目標に記述した。

化学用語の由来

都築洋次郎著 B6・定価2300円

化学および関連する領域などの物質の語源と、いろいろな事項をアルファベット順に配列し、これを平易に解説した。

日本化学会編

新実験化学講座

全21巻35冊

全く新たな構想のもとにあらゆる実験技術を体系化。今日と明日の化学に即応した斬新な内容を提示する実験指導書。

好評既刊

- 第1巻 基本操作 I, II ……(I)¥5,300 (II)¥4,500
- 第3巻 基礎技術2 磁気 ……¥6,000
- 第4巻 基礎技術3 光 I, II ……(I)¥4,200 (II)¥4,700
- 第5巻 基礎技術4 電気 ……¥5,400
- 第7巻 基礎技術6 核・放射線 I, II ……(I)¥4,000 (II)¥4,200
- 第9巻 分析化学 I ……¥5,500
- 第10巻 宇宙地球化学 ……¥5,300
- 第11巻 標識化合物 ……¥5,200
- 第12巻 有機金属化学 ……¥5,200
- 第15巻 酸化と還元 I-1, 2 ……(I) ¥5,900 (2) ¥5,800

物質の探究

—化学の現代化カリキュラム—

下沢 隆 編 / B5 / ¥4,500

原子価と分子構造

原書3版 E.カートメル 他著 / 久保昌二 訳 / A5 / ¥2,800

溶媒内の化学反応と平衡

藤永太郎・佐藤昌憲 訳 / A5 / ¥7,600

化学反応と電子の軌道

福井謙一 著 / A5 / ¥4,200

有機化合物構造式

インデックス 益子洋一郎 他著 / A5 / ¥4,300

合成化学シリーズ

未来化合物

—合成化学の進歩と未解決問題— 小田良平 著 / A5 / ¥4,000

M丸善 東京・日本橋 振替：東京7-5番

1977年度化学史研究会年・総会のご案内

化学史研究会の第5回年・総会を1977年11月初旬に武蔵大学において開催することが内定し、準備をはじめました。詳細については追って会誌ならびに会報でお知らせします。多数の方がなご講演発表をお待ちしておりますので、ご準備下さいますようお願い申し上げます。

『化学史研究』への投稿についてのご案内

研究会活動で中心となる会誌の刊行が遅れたことをお詫びしますとともに、現在の活動でもっとも大きな隘路となってきたのが会誌の原稿不足です。論文・寄書・紹介などについて、ふるってご投稿下さるようお願いいたします。また、研究会と会誌にたいするご意見もどしどしお寄せ下さい。

会費納入と会員勧誘について

ご納入頂いた会費は会誌に対応させて処理させて頂いています。会費未納の方はこの機会にご納入下さい。会員のご勧誘もあわせてお願いいたします。

会費は本年度の総会で印刷・製本費ならびに郵送費の値上がりのため、やむなく年間3,000円に改訂しました。会の財政事情についてご理解下さってご協力下さるようお願い申し上げます(改正した会則は本文28頁をご参照下さい)。

1976年12月 化学史研究会世話人会

日本化学会編
化学の原典
全12巻完結

教科書に一行で書かれている簡単自明な知識も、それを採りあてるのに、先人がいかに努力し、あるいは誤り、迷いつつ歩んだか。そのありのままの過程を学びとることから、多彩な示唆と教示を汲みとることができよう。近づきにくい“原典”を身近に引きよせて味読していただくことを願って、とくに「解説」に力を注いでいる。各巻、各論文の解説はそれぞれ個性にあふれ、それ単独でも見事に化学の原点を画き出している。

巻別構成 菊判・平均200頁・各巻1600円

- | | | | |
|------------|------------------|-------------|----------|
| 1 化学結合論 I | 編集=小島 穎男
東 健一 | 7 界面化学 | 編集=立花 太郎 |
| 2 化学結合論 II | 編集=小島 穎男
東 健一 | 8 元素の周期系 | 編集=奥野 久輝 |
| 3 構造化学 I | 編集=東 健一
朽津 耕三 | 9 希ガスの発見と研究 | 編集=奥野 久輝 |
| 4 構造化学 II | 編集=東 健一
朽津 耕三 | 10 有機化学構造論 | 編集=島村 修 |
| 5 反応速度論 | 編集=小島 穎男 | 11 有機立体化学 | 編集=畑 一夫 |
| 6 化学反応論 | 編集=田丸 謙二 | 12 有機電子説 | 編集=島村 修 |

東京大学出版会

113 東京都文京区本郷7-3-1 (東大構内) 振替東京6-59964 総目録呈

研 究 回 顧

トロポノイド化学のおいたち

野 副 鉄 男

(東北大学名誉教授)

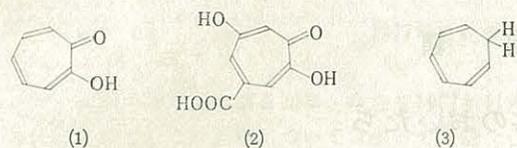
はじめに

構造のわかっている有機化合物を分類する際に、通常、鎖式(脂肪属)、炭素環式(脂環式)および複素環式の三大部門に分け、炭素環式化合物の中でも、ベンゼン核を含むものは特に芳香族化合物と呼ばれていることは周知のとおりである。ところが30年ほど前に、海外および日本における特殊な天然物の研究が一つの大きな契機となって、「非ベンゼン系芳香族」という有機化学における新しい一分野が偶然にも開けて、今日では一つの体系化された興味ある領域にまで広がって来た。ここでは私共のこの研究の回顧についてお話しするわけであるが、その前にこの研究とは全く別に、また殆んど同時に行われていた海外におけるこの方面の研究の始まりについて一寸触れておくことが必要と思われる。

海外における研究のおこり

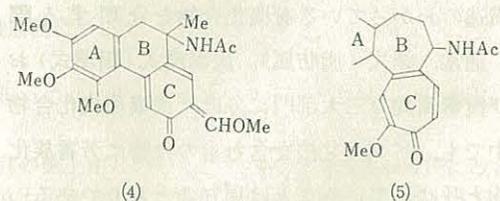
英国では、1929年 Fleming によってアオカビの代謝産物ペニシリンが発見され、驚くべき薬効が認められてからは、微生物の代謝生成物の研究が急に盛んになり、次々と新しい抗生物質が見出され、その薬作用が調べられるようになった。1932年に Raistrick らによって見出されたスチピタチン酸は大した効力は無かったが、 $C_8H_6O_3$ という非常に簡単な組成を持つ化合物で、この酸素5個のうちの2個はフェノールに似た酸性の水酸基、

2個はひとつのカルボキシル基に属し、残りの1個は不活性ではあるがカルボニル基であろうと考えられた。その後の研究でいろいろの化学性がわかったにも拘らず、適当な構造式をこの物質に与えることが出来ずに困っていた。当時の有機化学の研究法は非常に発達して、かなり複雑な天然物の構造も次々と解明され、また全合成もされるようになっていた。しかし、カルボキシル基を除くとわずか7個の炭素原子という、極めて簡単な組成のスチピタチン酸の構造が一向にわからないという点で注目を引いていた。1944年の終り頃、英国の有機化学界の巨頭 Robinson 卿を会長として開かれたペニシリンの国際会議の席上で、たまたまこのアオカビの代謝産物(スチピタチン酸)の構造問題が話題になった。当時、Robinson 教授のところ量子有機化学の講師をしていた Dewar は翌日の会議の席で、今迄知られていなかった新しい七員環状の芳香環(1)を考えることによって、スチピタチン酸の構造(2)が説明出来るとの意見を述べた。そして彼はこの新しい芳香核をトロポロンと呼ぶことを提案した。古くから目薬に用いられていたアトロピン(トロパン系アルカロイド)の組織的分解反応で得られたシクロヘプタトリエン C_7H_8 (3)がトロポリデンと呼ばれていたもので、Dewar はこれに水酸基の ol とケトンの one をつけて“tropolone”という名をつけたのである。彼はトロポロン環の合成を試みたがこれには成功しなかった。彼のトロポロン説が注目を引いたも



う一つの原因は、コルヒチンの構造問題である。コルヒチン ($C_{22}H_{25}O_6N$) は 3500年もの昔から古代エジプトなどで、痛風(その当時は王侯貴族の病として知られていた)や、リウマチの特効薬として珍重されていたイヌサフランの球根や種子から Geiger や Hesse (1883) によって取出されたアルカロイドである。その後、ドイツの有機化学の泰斗、Windaus (1924) らの多年の研究によって三環性の構造式(4)が与えられ、一般に信じられていた。このコルヒチンは Darwin (1875) や Pernice (1889) によって、植物細胞の分裂に特異的な影響をおよぼすことが指摘されたが、一般には注目されずにいた。ところが1934年に、Dustin らの詳細な研究により、この物質が動植物細胞の有糸核細胞分裂の中期過程に対して著しい作用のあることが確認されてから、急に生物学者の異常な関心をひくようになった。そしてこれが三倍体や四倍体をつくること、その他細胞学、遺伝学、育種学上に次々と多数の興味ある研究が発表されるに至った。このようなことから、無秩序にどんどん増殖するガン細胞をコルヒチンでおさえることができるかも知れないとの期待が持たれた。その内に、致死量すれすれのコルヒチンでマウスの肉腫が治ったという報告もみられた。コルヒチンは有毒で、臨床に用いることは出来ないが、その誘導体の中には抗ガン剤として役立つものもあるだろうとの期待のもとに、コルヒチンの分解反応の再検討を始めたのは英国の Cook である。Cook はロンドンの王立ガン研の化学部長をやっていた時(1933)、我国で山極、市川氏らによって見出された(1915)コルタルによる皮膚ガンの原因

が、タールの中の3,4-ベンゾピレンであることをつきとめた人である。1940年ごろ、彼は、Windaus のコルヒチン式(4)の第二の環(B環)の化学反応を調べている内に、この環は七員環かも知れぬと考えられる実験結果をみつけた。学会でこの話を聞いた Dewar は、コルヒチンのC環こそ疑わしいと直感的に感じて、この環につけてあった炭素原子をC環の中に入れてトロポンメチルエーテル構造を含む改良式(5)を提案した。これは彼がステ



ピタチン酸に対するトロポロン説を出して間もない時 (1945) であった。

この全く異ったタイプの二つの天然物に対する相次ぐトロポロン構造説が動機となって、欧州では1948年以降、いくつかの天然物が実際にトロポロン核を有していることが報せられるに至った。1930年頃、米国の農林試験所でニオイヒバの一種、Thuja plicata の心材の抗腐敗菌の成分として一種のフェノール性物質が報告されていた。スウェーデンの Erdtman (かつて Dewar や菅沢教授らと共に Robinson の研究室に居たことがある) は、この松柏類の心材の中から全部で3種の物質 ($C_{10}H_{12}O_2$) を取出して、 α 、 β および γ ツヤプリシンと命名し、これらはそれぞれトロポロン核(1)の3,4および5位にイソプロピル基を持つ化合物であると Nature 誌上に速報した(1948)。筆者らがヒノキチオール(6)および多くの誘導体のサンプルを持って台湾から内地に引揚げて来た時に、この実験に基づいた世界で最初のトロポロンの報告が出されていたわけである。

台湾におけるヒノキチオールの研究

東北大学を出て間もない1926年の夏、筆者は、やがて台北帝大が開設されるから今の内に、という恩師真島先生の勧めに応じて台湾に渡った。初めの一年は、東北大学の化学出の瀬辺さん(一年先輩)の後任として台湾専売局の試験室(樟脳油の研究)にいたが、翌年に加福博士が部長をしていた台湾総督府中央研究所に有機化学工業部が出来たのでそこに移った。ここでは台湾産の植物精油の成分研究が盛んに行われていたが、筆者が加福さんからいただいた研究テーマは阿里山ヒノキ油成分の再検討で、同じ室では市川さんがヒノキとよく似たベニヒ(紅檜)の油の研究をやっていた。この研究で筆者の興味をひいたのは、日本産と台湾産のヒノキ、それにベニヒの精油の成分がそれぞれ非常に異なっていること、特にこれらの精油の酸性の微量物質が木材腐敗に抵抗する働きがあると一般に考えられていたことである。成分的に両者があまりに異なることもあって、台湾産の(扁柏)は、ヒノキの一品種ではなく、別の種と考えられ、台湾ヒノキと命名されるに至った。日本のヒノキ油は淡黄色だが、台湾産の油は暗赤色である。平尾さんは台湾ヒノキ精油からヒノキチンと名付けた赤い色素 ($C_{30}H_{34}O_{10}$) を発見し、これがヒノキ材の美しい赤味の原因であると考えた。筆者は先ず、台湾ヒノキの油の中性成分の研究を行ったが、この精油の中に0.1%ぐらい含まれている酸性部に心ひかれた。しかし1929年には新設された台北帝大理学部には有機化学の講座が開かれ、筆者は兼務の加福教授のもとに助教授として赴任し、建物や設備、また加福さんの勧めで始めたサポニンなどの研究のために、ヒノキ油の研究は一時中断された。

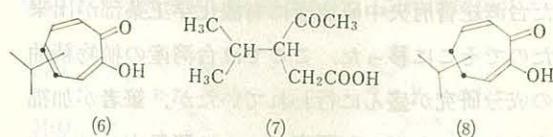
然し筆者はヒノキ油の酸性成分のことがどうし

でも忘れられず、1935年頃からまたこれに手をつけることになった。ヒノキ油はこの当時全く市販されていなかったのと、人に頼むとベニヒとまじっても困るので、自分で阿里山の営林署に行って木材をもらってきた。これを台北の中研でこぼば(木片)にして、水蒸気蒸溜で精油をとるのだから、充分の材料を入手するのはかなりの難事であった。とにかく微量の暗赤色の色素(ヒノキチン)を入手出来ている調べている内に、意外にもこれは $C_{30}H_{34}O_{10}$ でなく、鉄を含有する $C_{30}H_{33}O_6Fe$ のような化合物であることがわかった。アルカリと強く加熱して生じる褐色の沈澱を完全に除いてから、酸性にして得られたものは、 $C_{10}H_{12}O_2$ というごく簡単な組成のフェノール類に似た酸性の物質であった。このものは殆んどあらゆる金属と安定な分子内錯塩を与えるが、ヒノキチンは第二鉄錯塩であったのである。一般に未知物質の元素分析では、炭素、水素、窒素や硫黄などの含量を測定し、残りを酸素として分子式を出していること、鉄を含んだこのような化合物が天然物に含まれていようなどは考えられなかったので、さすが有機微量分析の達人の平尾さんも鉄を見逃したのである。筆者はこの特異な酸性物質をヒノキチオールと命名し、その性質についての簡単な報告を出したのは、真島先生の還暦記念の欧文日本化学会誌(1936)であった。

当時はキレートという言葉も未だ無かったが、このような中性の分子内錯塩を与えるという点では、ヒノキチオールはアセチルアセトンのような β -ジケトンと甚だよく似ていた。しかし自然界にこのような鉄を含んだ色素が存在しているのは全く例も無かったので、筆者はなんとかしてこの構造を決定したいと思った。この組成は甚だ簡単だが、全く変った性質を有するヒノキチオールの研究にとって充分な量を集めることは一苦勞であっ

た。その頃筆者の研究室には、東北大学の化学教室から桂重雄君が助手として、また医学部にはやはり東北大学医学部の桂重鴻教授が台大の医学部に赴任してこられた。桂教授は東北大では、熊谷教授のもとでカプリン酸 ($C_{10}H_{20}O_2$) を用いる結核の化学療法に取り組んでおられた。しかし日華事変の勃発によってその研究材料の入手がはなはだ困難になったので、なんとかして多量のカプリン酸、またはこれに似た脂肪酸が入手できないだろうかと筆者のところに相談にこられた。台湾ヒノキの酸性部にはヒノキチオールのほか、ロジン酸というテルペン系骨格をもった不飽和の脂肪酸 ($C_{10}H_{18}O_2$) が含まれている。筆者はこれを桂さんに差上げたが、特に所望されてわずかばかりのヒノキチオールを持っていかれた。桂さんはこの両者の化学療法剤としての作用に魅了されて10gから100g、遂には1kgのロジン酸と数十グラムのヒノキチオールを非常な熱意で要求された。そこで桂さんの熱意と研究の重要性に動かされて、筆者は高砂香料会社(当時の政策上から本社を台湾においていた)に相談して、その好意によって台湾ヒノキの古根株から多量のヒノキ油を採取してもらうことになった。そこで医薬研究用のロジン酸の「副産物」として、筆者にも10g以上のヒノキチオールを高砂香料から寄贈していただくことになり、桂君(桂教授とは親類関係は無い)と共に待望のヒノキチオールの本格的研究に取りかかったのは1939年であった。当時は未知の有機化合物の構造決定法としては、物理的性質を利用する記録式の装置などは全く存在していなかった。殆んど酸化分解などの化学的手法と元素分析とに頼るしかなかった。物理性としては、融点、沸点、比重、屈折率のほか、乾板に焼付けた非常に多数の線スペクトルを一々検微鏡で覗いてその

吸収を検査するUVスペクトルぐらいのものであった。いろいろ思いがけない苦心はあったが、ヒノキチオールの還元生成物 ($C_{10}H_{20}O_2$ の二価アルコール) の酸化分解の研究結果から、 $C_{10}H_{12}O_2$ のヒノキチオールはベンゼン核をもつフェノール性物質ではなく、不飽和七員環状の α -ジケトン型のイソプロピル同族体(6)と考えざるを得ないとの結論に到達した。しかしその当時、炭素七

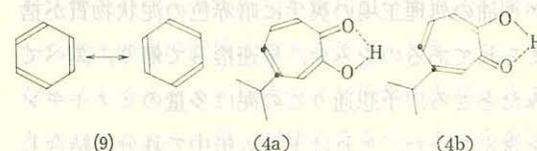


員環をもつ化合物は自然界にはもとより、合成的にも殆んど知られていなかった。筆者は更に詳細な検討の必要性を感じ、ヒノキチオール自体の酸化反応を試みた。強い酸化剤ではヒノキチオールは、炭酸ガス、アセトン、シュウ酸のほか、微量のイソ酪酸に分解してしまって構造研究の役にはたさない。部分還元しようとしてもすべての二重結合が消失して、二価、一価の飽和アルコール、ケトンや炭化水素の混合物になってしまう。中性に近い状態で過マンガン酸カリやクロム酸などでおだやかに処理すると、金属を含んだ化合物になる。その内にアルカリ性で過酸化水素で酸化を試みたところ、幸いにも好収率でヒノキチオールの炭素の大部分を含んだ $C_9H_{14}O_4$ の二塩基酸と $C_8H_{14}O_3$ の飽和のケト酸とが得られた。前者に関しては、当時全く構造不明のままであったが、後者は β -イソプロピルレブリン酸(7)であることが判明した。しかし、ここで困ったことは、 C_{10} のヒノキチオールの七員環内に存在すると考えた3個の二重結合が酸化でできた C_8 のケト酸には、全く入っていないことをどうしても説明できなかったことである。そこで筆者らは不本意乍ら一時的に、ヒノキチオールに2個の二重結合を有する

$C_{10}H_{14}O_2$ 式を与えた。この頃になると日華事変も深刻化して、内台間の往来も次第にむづかしくなり、それに共同研究者の桂君も高砂香料への就職が決って内地に帰ることになったので、この辺で新しい七員環化合物としてのヒノキチオールについて、内地の学会で発表しておこうと思い、1940年4月の日本薬学会の年会には $C_{10}H_{14}O_2$ に相当する(8)式を提出した。それ以来、桂君は内地にとどまり、筆者は台湾に戻ってしばらく、この研究を一人で続けることになった。

ところが、ヒノキチオールの分子式はどうしても $C_{10}H_{12}O_2$ であり、驚いたことには、このような不飽和度の極めて高い七員環化合物なのに、濃硫酸と加熱しても、また苛性カリと 300° に溶融しても全く安定であることがわかった。ヒノキチオールは、酸性と塩基性のいずれもそなえた両性物質であった。1941年の終りに日本が第二次世界大戦に仲間入りするに及んで、内台間の連絡船は米国の潜水艦にねらわれて次々と撃沈され、研究用の資材も非常に欠乏して来た。ところが戦時中に最後に台湾に入った海外の化学書の一つが、1940年に印刷された Pauling の「化学結合論」であった。筆者がヒノキチオールをどのような式にしたら良いかと迷っている時に、幸運にもこの著書にめぐり合ったのである。この書によって、筆者らは、はじめて化学結合の電子論的説明や、量子力学的共鳴に関する解釈などを知ることができた。量子力学の素養の全く無かった我々のような有機化学者にとって、波動方程式を用いた Hückel や Pauling の論文は全く縁の無いものであった。しかしこの数式抜き Pauling の共鳴説によって、2個の Kekulé 式間の共鳴(9)による安定化とか、芳香族の求電子置換反応の機構などをはじめ理解することができた。そこで筆者は、なんとかしてベンゼン核に対するこの考えをヒノキチオール

の安定性に应用できないかと考えた。そしてヒノキチオールの水酸基の水素原子が分子内水素結合として2個の酸素間を往復するのにもなって、二重結合の位置を取換えた(4a)と(4b)との共鳴



がヒノキチオールの芳香族性の原因であろうということを見つけた。ただひとつの困難は、前に述べた飽和ケトン(7)の生成であったが、この反応の本当の機構が明らかになったのは、筆者らが内地引上げ後、だいぶたってからの研究によるのである。

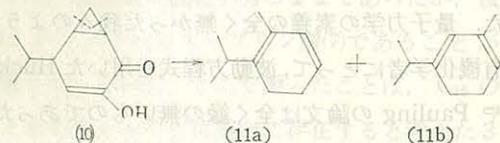
戦争の激化に伴って、このような基礎研究は困難となり、筆者は有機化学の学生達を動員して、南方原油の成分研究や潤滑油合成などの戦時研究に切り代えることになった。この頃、台大の化学科に有機第二講座が出来、台北高校から瀬辺さんがその教授として我々の仲間に加わった。戦争の末期のある日のこと、台北の町中になつかしいヒノキ油のにおいがみちていた。筆者は不思議に思って調べてみたところ、ガソリン代用としてヒノキ油を用いたが、エンジンが錆びついて困っているとのことであった。早速、このヒノキ油の入手源である台北郊外の高砂香料会社の工場に久しぶりに行ってみたところ、100ドラム近くのヒノキ油が並んでいるのにびっくりした。日本内地で航空燃料につくりかえるために松根油が集められたのと同様に、台湾では陸海軍燃料廠が中心となって、ヒノキの古根株から精油をとって選鉱油として使うために内地に送られるようになっていた。ところが内台間の連絡貨物船が殆んど撃沈されてしまったため、内地に送り出すことができなくなり、大部分がピネンであるこの油がガソリン代用

として試みられたというのである。そこで筆者は、そのためには金属と結合しやすいヒノキチオールをアルカリで除く必要があると話しておいた。その後再び高砂の工場を訪問したところ、ヒノキ油の処理工場の裏手に暗赤色の泥状物質が捨てられてあるのを見た。早速拾って帰り、調べてみたところ、予想通りこの泥は多量のヒノキチンを含んでいた。これはドラム缶中で鉄分と結合して出来ていたヒノキチンが、アルカリで洗った時に、中性油分に難溶となって沈澱したものであった。筆者がヒノキチオールの研究をしていた時には、10g程度の物質を入手するのに苦心したのに、あらゆる物質が欠乏し、このような研究も出来なくなった時に、こんなに多量のヒノキチンを目の前に見ようとは、全く皮肉なものをつくづく思った。

米軍飛行機による空襲もひどくなってきたので、筆者らの研究室は新竹州の景福というところの蜜柑山の中に、建築して疎開することになった。この実験室兼住宅が完成して、いよいよ明日から全員ここに移るというその日に、突然終戦となり、台湾は中国に復帰することが宣言された。戦況を殆んど知らずに、ひたすら疎開の準備に専念していた筆者らは、一時は全く驚いたが、幸いに疎開地には何らの事故も起らなかった。やがて台北帝大は、中国の国立台湾大学となった。これを接収に来た校長や院長らは、いずれも日本の帝大で学位をとった、日本語も達者で人間的にも良い人達であった。山の疎開地からの物品の持ち帰りには大変苦労したが、接収は極めて平穏に進行した。しかし大学主脳部は、台湾に長いこと滞在していた我々の内地引揚げだけはどうしても承認しなかった。従来通りの学究的雰囲気再現するように、それにはいくらかでも研究費は出すというのである。

それでも壊れた研究室や、備品、硝子器なども修理して、かなり立派な研究室が出来上るには一年もかかった。筆者らは、職のあてもない、母校を失った卒業生達のみを内地に帰すにしのびず、また終戦と同時に職を失った多くの台湾籍で有機化学教室や筆者の兼務していた熱帯医学研究所化学部の人々を、見捨てることも出来なかった。そこで大学主脳部と交渉した結果、筆者の台湾残留と引換えに、筆者らの研究室に関係のあった日本籍、および台湾籍の教官と技術員がすべて採用されることになり、有機化学教室と結核研究所(熱研化学部)を含めて30人以上の大所帯となった。

さて、研究的雰囲気といっても何を研究したらいいかといろいろ迷っているうちに思い出したのは、あの高砂工場の裏に積んであった赤い泥のことであった。そこで、ヒノキチオールの研究をしようと、同僚の瀬辺教授に相談した。当時、台北高校の教授をしていた瀬辺さんは、学徒動員で生徒もいなくなったので、ヒノキチオール——高砂香料が軍の依頼によって桂教授の結核の治療剤用に生産したロジン酸製造の副産物——を高砂香料より多量にもらいうけて、筆者らの研究の追試などをやった次第を詳しく話された。その研究の結果、大体において、筆者らの1940年当時の実験事実を再確認はしたが、次のような理由で、筆者らの(8)式の代りに双環(10)式を考えているということであった。(10)の骨格は従来インド産の植物精油



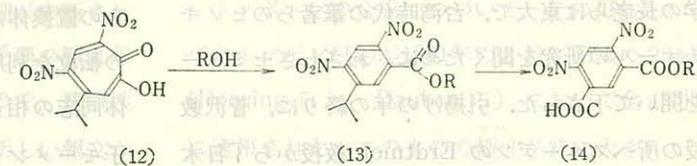
中にみられること、およびヒノキチオールのクレメンゼン還元生成物として、三員環が2つの異なった位置で開いたと考えられる(11a)と(11b)の混合物が生成したことである。当時の瀬辺さんの

更に重要な発見は、ヒノキチオールをハロゲンで処理したところ、1~3個のハロゲンを含む化合物が得られ、硝酸処理ではモノおよびジニトロ置換体を得られたことである。同氏はこれらの生成物は、(10)の2個の環のうちの不安定な三員環が開いてから反応して、ベンゼン環の誘導体となったものと考えた。これを聞いた筆者は、瀬辺さんの得た種々の置換体は、不飽和七員環のままの置換であろうと考えたが、瀬辺さんとも相談した結果、一緒にこの問題に取り組むことになった。

さて研究材料をつくるために、例の「赤い泥」を採取しようとして、教室の若い人々とリヤカーを引いて高砂香料の工場に行ってみたところ、ここは接収工場として中国兵が守っており、どうしても材料を渡してくれなかった。そこで筆者らは大学に戻って、研究材料としてこれを我々に手渡すようにとの大学校長からの依頼状を書いてもらった結果、赤い泥の全部を無事、大学に持ち帰ることができた。お陰で、終戦後間もない物質の欠乏時代にも拘らず、半年ぐらいかかったが、今迄に考えてみたことのないような程の多量のヒノキチオールを入手することが出来た。これは全くの幸運であると同時に、中国主脳部の絶大な理解の賜であった。このヒノキチオールのうちの数キロは、筆者らより先に内地に引揚げた桂教授に、医学的研究材料に用いるための餞別として差上げたが、不幸にして引揚げの途中、内地で運送中に誰かに引抜かれてしまった。台湾からの引揚げ者は砂糖を持ち帰るので、氷砂糖ぐらいに思われたのであろうが、折角の研究材料を失った桂教授の無念さは想像にあまりある。

研究材料も用意出来たので、筆者らは瀬辺教授のほか、日本および中国籍の助教(助手)や職員(技術員)の人々と一体となって、ヒノキチオー

ルの求電子置換反応を検討した。その結果、先の瀬辺さんが得ていた各種のハロゲンおよびニトロ化合物の大部分は、分析値、色、および金属錯塩の形成能などから考えて、筆者の予期したようにヒノキチオールの特異な不飽和七員環構造を保持したままの真の置換体であることがわかった。またヒノキチオールが橙色のアゾ色素類を与えることは、フェノール類と同様であるが、これらをアルコールや酢酸から再結晶しようとしたところ、黒紫色の化合物(ヒノプルプリン類)に変化してしまった。ヒノキチオールはこの他にも、ベンゼン系とは全く異なった、思いがけない化学性を示すことが多いのに、しばしば驚かされた。例えば、ジニトロヒノキチオール(12)を再結しようとしてメタノールやエタノールと加温したところ、溶けると同時に突然無色の中性物質に変わってしまった。これは七員環内の1個の炭素原子が、2個の隣合っている酸素原子を伴って環外に出て、安息香酸エステル(13: R=MeまたはEt)に変わってしまったのである。このようなことは従来全く例の無い反応である。ヒノキチオールはカルボニル基を有するにも拘らず、ケトン試薬とは全く働かないが、ジニトロヒノキチオールは(12)、アミンと反応して容易に1個の酸素が窒素原子で置換されることがわかった。そこでヒドラゾンを作ろうとして、(12)にフェニルヒドラジンを加えたところ、突然爆発してしまった。トリクロル置換体を与えることからヒノキチオールのイソプロピル基はベンゼン核のメタに相当する七員環の4位にあると考えられたが、これを一層確実にするために、封管中で(13)を濃硫酸と硝酸の混合物で酸化



して二塩基酸(14)を得た。これはジニトロイソフタル酸であろうと考えられたが、この時点で筆者らの内地引揚げが内定したので、これは台湾における筆者らの最後の実験となった。思いがけない転位反応によって、ヒノキチオールは従来全く例の無い不飽和七員環状のエノロン構造を持つ、新しい型の芳香族化合物であるとの確信をかためた。

台湾大学当局は初めのうちは、どうしても筆者らの帰国を承認してくれなかったが、東北大学の総長から台湾大学校長に、筆者が母校の野村先生の後任に選ばれたので、是非帰してほしいと、再三交渉したので、1948年になってようやく、内地引揚げを認めてくれた。

いよいよ帰国がきまると、原則として認められていなかった研究材料の持ち帰りのために、「日本に持って行って研究してもらうため」という証明書まで書いてくれた。約1週間程の基隆港における集中營での待期の後に、ヒノキチオールや誘導体などを持参した筆者らは、上海および青島経由で5月末に、佐世保港に上陸した。

東北大学における研究再開

この年の終り頃から、筆者は一緒に引揚げてきた北原君と仙台の人々と共に東北大学の化学教室で、また瀬辺さんは熊本大学の薬理学教室で、それぞれヒノキチオールの研究を再開することができた。何よりも幸いだったのは、引揚げて来たばかりの筆者を上げますために、真島先生をはじめ、小竹、仁田、赤堀の諸先輩は阪大で、また翌年始めには菅沢、落合、後藤教授ら薬学および農芸化学の長老らは東大で、台湾時代の筆者らのヒノキチオールの研究を聞くために、わざわざセミナーを開いて下さった。引揚げの年の終りに、菅沢教授の所へスエーデンの Erdtman 教授から「日本

でツヤプリンと同じらしい七員環の化合物を研究している人がいるらしいから調べてくれ」という手紙が来た。ヒノキチオールに対する筆者の(6)式は、1947~48の桂教授の医学論文の中に引用され、また(8)式は1940年の医学誌の他、1943年の薬学雑誌に筆者と桂君共著としてこの式が印刷されたが、海外には伝わらなかった。実は1941年頃には、筆者の考えは(8)式から(6)式に戻っていたのだが、これを知らない桂君が年会(1940)の後に独断で薬学会誌に投稿したのが印刷となった。基隆港口で撃沈されていた船の郵便袋の中から終戦後、汚れた自分の報文の別刷が出て配達されたので驚いたわけである。他方、筆者が研究材料として寄贈したヒノキチオールで行った飯沼氏の金属錯塩の研究は、ケミカルアブストラクトにのったので、Erdtman の目にとまったわけである。この手紙に同封してあった Nature の別刷によって、 β -ツヤプリンと筆者のヒノキチオールが同一構造であることを知り、海外でも同じことをやっていたのに驚いた。この速報が出版されたのは、奇しくも筆者らが引揚げのため、台北を出発したのと殆んど同じ時であった。この報文に Dewar のトロポロン説(1945)が引用してあった。しかし当時の日本には英国の戦争中および戦後の学会誌はまだ入っていないだったので、その内容は何のことやらわからなかった。

トロポロン化学としての展開

東北大学における筆者らの研究目標は、トロポロンやヒノキチオールその他のツヤプリン類の合成と、それらの置換体の構造決定とであった。これらの置換体はすべて新物質なので、安息香酸類への転位を利用しての既知物質への関係づけ、置換体同志の相互転換、および久保教授らによる双極子モーメントの測定などによった。この求電子置

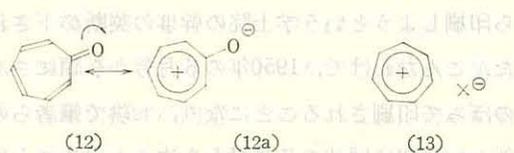
換によって、トロポロン類はベンゼン系に類似した点も多いが、全くこれと異なる点があることがわかった。

トロポロンやツヤプリン類の、合成はその簡単な構造にも拘らず、思ったより困難であった。それでも瀬戸、北原その他の協力者のお陰で1949年の秋には、トロポロンと考えられる物質(1)が合成され、続いて3種のツヤプリン類も合成された。以上の研究結果は、再編成後間もない日本化学学会年会(1949~50)で発表した。その後間もなく米国文化センターに到着した JACS の1950年5月号の速報で、Doering のトロポロン合成が報じられた。また半年位後に到着した JCS によって、同年6月には英国の2カ所(Cookら、Haworthら)でも、トロポロンの合成に成功したことがわかった。筆者は共同研究者らの研究を5つの報告(母体とツヤプリン類の合成、UVとIR、双極子モーメントおよび磁化率など)として投稿した。果して受理してくれるかどうかと待っていたところ、数カ月もたってから、これらの原稿が戻ってきた。レフェリーの意見としては、「大変興味があるが、引用した日本の文献は米国では見られないし、物理性による考察は速報に向かない」というのであった。それぞれを詳報とするか、または500字以内の1つの速報にまとめるのなら喜んで受理するとつけ足してあった。これを体裁の良い引きのばしと考える人もいたが、幸いにして筆者らの研究は、再開された Proc. Japan Acad. 誌に優先的に紹介されることになった。これにも戦後の非常時ならではのエピソードがある。それは、日本の学会はどこでもそうであるが、特に日本学士院の欧文誌は、戦時中から印刷が中断され多くの原稿がたまっていた。これを受理の順に印刷していたのでは長い期間がかかるので、速報性ということから考えて、むしろ最も新しい報文が

ら印刷しようという学士院の幹事の英断が下された。こんなわけで、1950年の6月号から順にさかのぼって印刷されることになり、お陰で筆者らの新しい研究は同誌の7月号から次々と出るようになった。ついで乍ら、前述の JACS への原稿が戻って来たのを残念に思った久保さん(名大)が、自分の担当した報文(5つの報文中の真中の1つ)を引抜いて Nature 誌に投稿したのが、翌年に掲載された。その寄書には、「英国と同様に日本でも、トロポロンが合成されたい」との編集者の註がついていた。これは合成に関する初めの2つの速報が無いので、誰がどんな方法で合成したのかわからないからである。オリジナリティーを貴ぶ如何にも英国らしさがみられる。

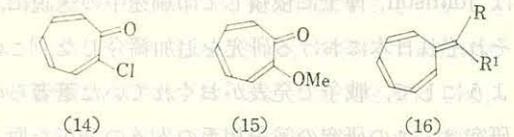
そのうちに、日本にも来るようになった英国の学会誌によって、1951年に英国化学会でトロポロンのシンポジウムが開かれたことがわかった。筆者はこんどは学会にはではなく、このシンポジウムの会長だった Cook に、台湾時代、および引揚げ後のヒノキチオールやトロポロンの研究についての20頁位の要約を書いて送った。彼は日本でここまで研究が進んでいるとは全く知らなかったが、これは全世界に知らせるべきだといって全文を Nature の特別寄稿として発表してくれた(1951)。また筆者らのことを菅沢さんから聞いた Erdtman は、このシンポジウムの席で、更に Todd 卿は Johnson 博士に依頼して印刷途中の総説に、それぞれ日本における研究を追加紹介した。このようにして、戦争で発表がおくれていた筆者らの研究は、この研究の競争相手の人々の公正な取り計らいで、世界に知られるようになった。

トロポロンの合成につづいて、その母体というべきトロポロン(12)が1951年の2月に米国の2カ所(Doeringらと、Daubenら)において全く同時に速報された。このものの極性が特に大きいこと



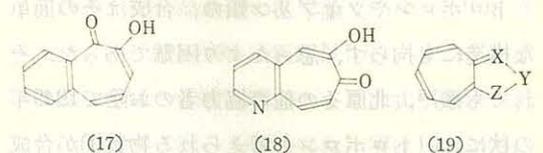
から、トロポロン(12)は(12a)のような6個のπ電子を含んだイオン構造の寄与を持つことが考えられ、これによって今迄有機化学者の注目を殆んど引かなかったHückelの予言、すなわち $4n+2$ 個の電子を持つ共役系の環は多少に拘らず、ベンゼン核同様の芳香族性を持つであろうというHückel則が、急に注目をひくようになった。そこでDoeringは古い文献をいろいろ調べてみたところ、Merling(1891)がトロピリデン(3)のジブロム付加体を加熱した時に、黄色の潮解性の臭素含有物質を得たという記録に興味を感じた。これを追試してみたところ、実はトロポロンの更に母体とみるべきトロピリウムイオン(13)の塩($C_7H_7^+ Br^-$)であることを確かめた(1954)。これはその後のIRやラマンスペクトルの研究から、七員環芳香族の母体にふさわしい平面七角形の構造を有することがわかった(1957)。

ついで、筆者らや海外の研究者によって、クロルトロポロン(14)や、トロポロンメチルエーテル(15)が、非常に容易に求核置換をすること、また時としては容易にベンゼン系へ転位することが判明した。このほか環外二重結合を有するヘプタフ



ルベン類(16)、ベンゼン核、ピリジン核、または種々の五員復素環などと縮環した新しい型の化合物(17~19など)が次々と合成され、トロポノイドの数は急に増加するに至った。トロポノイド化学の出現の動機となった天然トロポロン類の数は、

合成品と比べるとずっと少いが、それでも60種近くのもの知られ、コンヒチンの全合成は一時、有機化学の興味あるテーマとなった。



また筆者らは、(14)、(15)、(16)および(20)などのトロポノイドから出発する画期的なアズレン誘導体(21)や、各種の複素環と縮環した、様々の美しい色を持ったアズレン誘導体(22)などの新しい合成法を見出した。

先に述べたように、トロポロンの合成に関連して注目を引くに至ったHückel則を確かめる立場から、各国で種々の大きさの環を持つ芳香族化合物の合成が盛んとなり、三員環から三十員環程度までの非ベンゼン系芳香族化合物が次々と合成された。他方では、この法則に従わない反芳香族の化合物なども登場し、ここに非ベンゼン系芳香族の化学という新しい分野が開けて来た。しかし自然界にも存在し、かつ種々様々の異なった構造をもつ安定な化合物が多数存在する点において、七員環を持つトロポノイド、ヘプタフルベン、およびアズレン類は非ベンゼン系化合物のうちでも広い特別な位置を占めている。

現在は芳香族性の概念も段々変わってきて、トロポノイドは芳香族というより、一種の環状ポリエンに過ぎないと見る人もいる。しかし今述べたことから推定できるように、これは決して単なるポリエンではなく、少くともその環境によって芳香族性を示し易い潜在的芳香族ともい

化合物であるといえる。

おわりに

このような関係から、1970年には海外からの強い要望で、仙台市において日本化学会主催、IUPAC共催の非ベンゼン系芳香族化学に関する国際会議(ISNA)が開かれ、1974年にはLindau市において、ドイツ化学会主催でISNA-IIが催された。また1977年8月にはサンフランシスコで、米国化学会主催のISNA-IIIが開かれることが決定している。筆者は日本引揚げ当時に、このような特別の分野の研究には、有機化学者のみでは不十分であると考え、各地の大学の物理化学の権威者をお願いして共同研究に加わっていただいたが、この非ベンゼン系芳香族の化学は今でも有機化学、物理化学、量子化学の共同研究の場として、その特色が注目をひいている。

トロポノイド化学は既に相当広く且つ深く進展しているとはいうものの、よくみるとまだ未解決の問題が山積している。これは、特に基本的な簡単な構造の化合物の場合に、その感が深い。

トロポロン核はベンゼン核や複素芳香環縮環することによって、七員環部の特異な性質(芳香

族性)が著しく低下する。基本物質が盛んに研究されていた時代には、トロポロンの合成法は今のよう発達しておらず、ごく少量の材料で研究をすませたことがその著しい原因である。またトロポロンほど、その内外の環境に支配され易い化合物は他にあまりない。トロポノイドの性質は分子内の他の部分(側鎖や環)、反応の条件(溶媒、温度、濃度、および触媒その他の物質の有無)などによっても著しく影響されることが多い。また今までの研究は有機化学的な合成や反応が主体であり、物性に関しても、測定精度が充分でなかった時代の研究が多い。反応速度論的研究や反応機構に類する研究も少ないので、今後のこの方面に期待したい。これからがトロポノイド化学のほんとうの魅力が発揮される時と考へる。

この回顧を終るにあたり、筆者は多くの共同研究者の熱心な協力はもとより、先輩、国、および民間の各方面からの絶大な援助を受けたことは感謝に堪えない。特に終戦当時の中国系の人々、困難な時代における競争相手の温い取扱いなども身にしみるものがあった。この意味でも、トロポノイド領域の普及および拡充に対する筆者の責務の多いことを痛感する次第である。

ブトレロフ—西欧との接触

柏木 肇

(名古屋大学教養部)

ブトレロフ構造論の意義、特にケクレおよびクーパー理論との関連で、化学構造論の本質的な部分に関する優先権の帰属をめぐる問題は、当事者のみならず、その成立後約100年、科学史の課題としてもとりあげられて、論争が展開した⁽¹⁾。しかし概念や理論の提唱、事実や法則の発見、装置の発明など、その年代の先後を判定することによって、優先権を論じるのは、科学史研究の目的からいえば、あまり有意義な試みではない⁽²⁾。問題を追求する関心がその一点に集中するために、業績が達成され、進行する過程に現われるさまざまな状況や、そこに作用している要因への関心が後退し、しかも科学史では後者の諸側面とそれらの間の歴史的因果を解明することが重要だからである。

従来、無視かそれに近い処遇を受けてきた科学者の業績に、当然酬いられるべき優先権を証言する事実と思想を発見することは、その科学者像に新しい脚光をあて、場合によっては歴史の解釈に変更を迫ることがないとはいえない。けれども普通には、しかく認められるべき優先権が、何故同時代に埋没し、他の科学者に重大な影響を与えないままに、その帰趨が問題にされなかったかを知ることが重要である。他方、何らかの影響があったとすれば、少くとも彼の周囲の科学者に関する史料には、その痕跡が見出されるはずである。そこでこれらの史料が検証された場合、それにもかかわらず、何故に彼の業績や見解が学界の主流を占めるに至らなかったかという新しい問題が発生する。関連する時代、社会の科学を理解する鍵は、この問題の中にもひそんでいる。さらに当該科学者が自ら優先権を主張している場合に、それらを明らかにしている史料を確認しても、それは直ちには優先権を判定する証言とはならず、むしろ彼があえてそのような主張を行なっている事実に対応の根拠があるとして、この根拠を解明する必要がある。こうしてその主張は、結実したか否かを問わず、同時代の科学に対する新しい知見を提供する史料となることを重視すべきであろう。

ブトレロフの化学構造の理論は、この場合に相当する。ブトレロフ、ケクレ、クーパーのみならず、コルベやペ

ルトロラ19世紀後半の初期における理論建設者たちの思想の特徴や、これに基づく理論の意義、それへのアプローチの相違など、今や十分とまではいかないまでも、かなりの程度明らかにされつつある。それゆえ、これらの相違を超え、それらの間に単一の概念にかかわる優先権を議論することは、科学史における問題設定としてはもはや効果的ではない。

ここではブトレロフの化学構造の思想がどのような状況のもとで醸成されたかを明らかにしたいと思う。なぜならばこの過程が理解されるならば、いくつかの事実、たとえば後年何故に彼がこの思想について優先権を主張しなければならなかったかが説明されるであろう。それは同時に19世紀後半の有機化学理論がブトレロフその他の理論家に固有な思想の要因を含み、しかも総体としてはケクレ化学として認知されたこと、そしてここに合成されたケクレ化学の正体は、ケクレ自身が意図したものと異なる含蓄を孕みながら、有機化学における通常科学の様相を規定するに至ったいきさつをもの語るだろうからである。ただし以上は問題の設定に際する予備的な展望であって、ここでは上述したようなブトレロフ理論の醸成過程に、彼の西欧での体験が重要な役割を果たしていると思われるので、主としてその経過を述べるにとどめる。

1. 西欧化学との邂逅

ロシアでは、19世紀の中頃においても、文化の中心地はペテルスブルグであった。しかしこの窓口からもれてくる西欧科学は、内陸部はるかに奥深く位置を留めていたロシアの諸都市にはほとんど届かなかった。ブトレロフ(Aleksandr Mikhailovich Butlerov, 1828—1886)が学究生活にはいったのは、そのような都市の一つカザンにおいてであった。ロシア科学の伝統に、独自の評価にたえる特質がないではなかったが、そこに根を張った科学が西欧科学と角逐して成果をもたらす類のものでなかったことはいうまでもない。それゆえ、ロシアで近代科学を志した青年は、研究活動が行なわれている西欧の現地で科学の洗礼を受けなければならなかった。ブトレ

ロフとて、その例外ではない。したがって彼が西欧で見聞し体験したものが何であったか、近代化学の持続的な展開とほとんど無縁であったロシアの若い教授が、どのような視点から西欧化学を凝視し得たかを理解することが、化学構造論はいうまでもなく、彼の思想や行動について判断を下すときに、欠くことのできない前提となる。

ところでブトレロフは生涯に三度西欧に旅しており、いずれも学術出張としてカザンの大学から派遣された形をとっている。すなわち第一次、1857—8年、現地での西欧化学の最初の体験、留学的性格をもつ出張。第二次、1861年、化学構造論の講義発表を主な目的とした出張。第三次、1867—8年、化学構造の優先権を擁護するための外遊。これらの外国出張については、いずれも彼自身が記録したものがあり、ソビエト科学アカデミーが編集した『ブトレロフ著作集』⁽³⁾にすべて集録されている。ここでは、はじめに述べた課題を、主としてこの『著作集』に含まれている記録に基づいて考察する。ただし本論の趣旨から、ブトレロフの学問における自己形成が一応完成するまでの時期を対象とすることになるので、第三次出張は除外する⁽⁴⁾。これらの出張記録および紀行は『著作集』Ⅲに含まれており、次記のものである。

第一次出張：pp. 68—75。「外国出張報告」、『カザン大学紀要(ザベースキ)』, 3, 172—191 (1859); pp. 291—332。「西欧への旅」。

第二次出張：pp. 76—82。「1861年夏季の外国旅行とその成果」、『カザン大学紀要(物理学・数学および医学部門)』, 1862, 1—10⁽⁵⁾。

第三次出張：滞独中の体験記録はないが、出張命令を要請するために、カザン大学評議会に提出した請願書(1867年3月付け)は存在する。ただし『著作集』Ⅲには、「業績目録」(pp. 353—400)中に、請願書の表題が示されているが、その内容自体は掲載されていない：p. 364。「1867—1868年度外国出張に関する見解」、『カザン大学学報(イズベスチヤ)』, 3, 148—153(1867)。

なお帰途、フランスのニースからアルジェリアにわたったときの日誌風の航海記録がある：pp. 321—332。「ヨーロッパとアフリカの間の9日間」、『蟻：セントペテルスブルグ文芸選集』, 1875, pp. 183—217⁽⁶⁾。

ブトレロフが西欧化学の新知識を受入れ、それから決定的に重要な影響を受けたのは、ジニン(Nikolai Nikolaevich Zinin)との出会いにおいてであった。これが彼の外遊への希望に内面的な動機を与えているので、出張

記録を考察するに先立って、この出会うとその後の経過に触れておきたい。

彼がカザンの大学に入学したのは1844年、当初からクラウス(Karl Karlovich Klaus, Clausとも綴る)とジニンに接触したが、1848年の始めジニンはペテルスブルグの医学・外科学アカデミーの教授に招聘され、カザンを去ったので、彼の化学研究は主としてクラウスの指導のもとで行なわれた。ついで1852年始めにはクラウスもドルパット(DorpatまたはDerpt, 現在のタルトゥ Tartu)大学に転じたので、ブトレロフはカザン化学教室の責任を委ねられることになった。孤立無縁だったばかりでなく、化学への開眼もまだ訪れていなかった。クラウスの指導によって、植物精油成分について化学的研究を行なったが、それは、元素分析によって組成を確定することを目的とし、当時の西欧化学の理論とはいささかのかかわりもない仕事であった。とにかくこの研究でカザン大学に学位を請求したが、ある事情で論文は受理されなかったので、モスクワ大学を訪れ、1854年のはじめ頃そこで学位を取得した⁽⁷⁾。ブトレロフは直ちにはモスクワから帰任しなかったが、その間の事情は、ジニンの追悼記を書いたときに、彼自身が往時を回想した記録から探ってみよう。

「ペテルスブルグで忘れることのできない旧師 N. N. ジニンにぜひとも会いたいと念じて、モスクワからその地に向けて出発したことはいうまでもない。ここでも彼は若い学徒に囲まれて集団のかなめとなっていた。往年の若き化学者には、ベケトフ(N. N. Bekehtov), ジンシュコフ(L. N. Shishkov), エンゲルハルト(A. N. Engelhardt)その他がいた。……私がペテルスブルグに到着したとき、早速ニコライ・ニコラエヴィッチとかわした会話は東の間であったが、私の学問の進歩に転機を画するには十分だった。N. N. はローランとジェラルルの理論、特に出版されたばかりのローランの『化学の方法』およびジェラルルの『有機化学概論』第1巻⁽⁸⁾の意義について論じてくれた。これに補足して有機化合物において、水素が多様な性質を持つことの意味を指摘し、ジェラルルの体系に沿って授業を行なうように忠告してくれたのである。私は彼の訓えに忠実に従った。それは学問の道における私の進歩をうながし、1857—58年の在外生活によって、私が学修する立場から研究者へと完全に脱皮することができたのも、そのおかげであった。」⁽⁹⁾

ジニンの垂訓がブトレロフに深刻な影響を与えたことは確かであろう。しかし1854年早春おジニンとの邂逅から、外遊が実現するまで、彼が専ら西欧化学の新理論と

の緊張関係を身を委ねていたのでないことは注目する必要がある。その間のブトレロフの業績を通覧すると『カザン農学会報告』という雑誌への寄稿が圧倒的多数に上っており⁽¹⁰⁾、主として植物学、特に植物の育種、栽培、果樹園芸に関するものである。化学論文は植物精油についての続報とみられるもののほか、1, 2を数えるにすぎない。これらは、むしろ自然誌に化学の方法を導入した研究とみなすべきで、そこにも新理論が片鱗すら窺えないことは前に述べたとおりである。この時期だけでなく、およそ外遊以前のブトレロフの業績は、上記『農学会報告』のほかブラハヤバリの園芸学関係その他同種の雑誌に投稿され、自然誌的色彩がきわめて濃厚だった。そもそもカザンの卒業論文(1848)がすでにボルガ・ウラルのファウナにおける蝶類分布に関する研究で、当時の彼はクラウスやジンの指導にもかかわらず、動物学者としての評価を定めたのである⁽¹¹⁾。ほかに鉱物学関係の論文もあり、初期ブトレロフの業績目録の自然誌的多様さは、18世紀王立協会の『フィロソフィカル・トランザクションズ』のそれを彷彿させるものがある。

1854年10月、彼は自然学・数学学部で助教授に任ぜられたが、それは彼が単に化学の専門家として認められたからだけでなく、動物学および植物学における業績が評価されたからであった。そのことは当時のカザンの学問的伝統と深いかわりがある。すなわちカザンの大学はボルガ・ウラル地方のフローラやファウナ、鉱物資源の探検、開発を推進するというロシア科学に対する国家の要請によって組織された機関だったからである⁽¹²⁾。クラウスによるルテニウムの発見も、このような伝統のもとに行なわれた。彼がドルパットに転じたのは、おそらく郷里エストニアの自然の中で心ゆくまで自然誌研究にうちこむチャンスが与えられたと判断したからであろう。19世紀のロシアの化学は、ひとりカザンのみならず、モスクワ、キエフ、オデッサなど全土を通じて自然誌を中心としてその周辺に配置された科学であった。1830年代の末、最盛期のリービヒが指導していたギーセンの化学教室に学び、理論における形成と混乱、それ故にこそ、より包括的な理論を展望するエネルギーに充満し、また漸新で独自の応用領域を開拓しつつあった化学の洗礼を受けたジンは、カザンからペテルスブルグに栄転したとはいえ、首都の科学アカデミーの関心を、近代科学の建設に向けることはできなかった。単に自然誌的研究から近代科学への脱皮という過程の中に科学の理論的進歩を見出そうとする歴史では、この転換は描きつくされない。ロシアの社会に近代科学の物質的根拠にマッチする変化が萌し、科学の伝統にそれからの要請を受

けられる客観的条件が醸成することが必要であった。

さてブトレロフは1854年を頂点とし、それ以後は徐々にカザン農学会での活動から遠ざかり、化学に専心するようになる。1857年春、教授に昇進し(発令は1年後)、それに先立ち前年の10月には、所属する学部で外国出張の請願書を提出して、いよいよ外遊の意志を固めたからである⁽¹³⁾。彼が化学の研修のために、何時頃から留学の希望を抱いていたかは明らかではない。しかしジンの再会に先立って、彼に外遊を奨めたのは、早くから彼の才能を見抜いたロバチェフスキーであるといわれる⁽¹⁴⁾。

2. 第一次出張の旅

第一次「出張報告」の冒頭には、彼が大学評議会から受けとった出張命令書(コマンドィーフカ, komandirovka)に指示されている任務が述べられている。すなわちヨーロッパにおける化学研究の現状を理解し、著名な化学者の間に個人的知己を求める主旨のもとに、具体的には次の諸点に留意し、かつそれらを実行することであった。

1. 著名な化学教室を歴訪し、最近の研究の一般的方法の理解につとめること。
2. 高名な化学者の講義を聴講し、教授法を修得すること。
3. 化学、特に有機化学の諸理論について理解を深めるために、権威ある化学者と個人的に交流する機会を得ること。
4. カザン大学化学教室の研究機能推進のために、1857および8年の予算内で改良諸装置、標本類を発注すること。
5. 帰国後、出張報告を評議会に、また購入した諸物件に対する支出明細を大学本部に提出すること。

「出張報告」は、ついで旅程の概要を記した後、研究、視察の内容を次の3点に要約、記述したもので構成されている。

1. 実験室
2. 講義
3. 化学者との個人的接触

旅程は、主として「出張報告」の記述に従い、若干の部分「西欧への旅」によって補うと、ほぼ次のようなものである。

1857年7月—カザン出発。ペテルスブルグより海路シュテッテン(Stettin, 現在ポーランド領 Szczecin)に到着、ベルリンで2週間滞在。

同年8月末—ヴィースバーデンに2週間逗留。

同年9月中旬—ボンに10日間滞在、その間 GDNA 第

33年会に出席、会議終了後コブレンツを経てハイデルベルクに到着4日間宿泊。チューリッヒ、ベルリン、サン・ゴタール峠を経て、

同年10月始め—イタリアに出国ミラノに到着。同年10、11月—以来2ヶ月近くイタリア各地を周遊。すなわちミラノからヴェネツィアを訪問、ついでベローナ、ポローニャ、パドヴァ、フィレンツェ、ピサを経てイタリア内陸部を横断、リグリア海側リボルノに出る。それより海路チビタ・ペッキア入港、ローマにはいる。ナポリに暫時滞在し、周辺を観光。

同年12月1日—ナポリを出発、同年12月3日—海路マルセイユに到着。

同年12月7日—パリ到着。フランスでは翌年5月始めまで約5ヶ月間滞在。その間、1858年3月末から4月始めまで—イギリス訪問、約10日間ロンドンに滞在。

同年5月始め—パリを辞し、マインツ、ヴィースバーデン経由、

同年5月中旬—ふたたびハイデルベルクを訪れ約10日間滞在。

同年5月下旬—カールスルーエ、シュトゥットガルトを経てミュンヘンに到着、逗留。そこよりハイデルベルク、フランクフルト a. M. を廻り、ギーセンおよびマールブルクを訪問。

同年6月20日—カッセルを経てゲッティンゲン滞した後ベルリン帰着、10日間滞在。

同年7月始め—なお12日間の旅程でライプツィヒ、ドレスデン、プラハを巡り、ベルリンに戻り帰国準備。

同年7月20日—ベルリン出発シュテッテンへ。そこより海路ペテルスブルクに向け帰途につく。

1858年8月—カザンに帰着。

この旅程の中で、彼の在外研究活動の頂点はパリに滞在した5ヶ月間にあったから、そこに到着するまでに周遊したドイツ、スイスおよびイタリアでの体験は、少くとも留学の本来の目的からすれば二義的であった。しかしパリで吸収した西欧化学の知見と、そこでの化学者集団との交流によって、彼の化学者としての見識は一新し、帰途のドイツ、特にハイデルベルクへの再訪に際しては、化学の現状、中でも有機化学理論に対して洗練された批判的眼を向けることができ、視察の意味には往路とは格段の相違があった。

シュテッテンからベルリンに到着したブトレロフにと

って、異国での体験は新鮮であった。ベルリンではミッテルリッヒ(Eilhard Mitscherlich)と私講師のゾンネンシャイン(Franz Sonnenschein)の実験室を訪れ、ここではじめて有機元素分析の燃焼過程がガスによって行なわれているのを実見した。燃焼方法はまだ一定していなかったが、ベルリン以外のドイツの各地やイギリス、スイスだけでなく、場所によってはイタリアでもこの方法が採用されていた。彼が見聞した中でもっともすぐれていたのは、パリのウールツ(Adolphe Wurtz)の研究室の装置であったが、いずれにせよ、ロシアの現実のたちおくれを思い知らされたのである。ヴィースバーデンに滞在している間に、フレゼニウス(Remigius Fresenius)の実験室を訪れ、体系的な分析化学教育が実施されている状況を詳しく視察した⁽¹⁵⁾。分析化学では、ほかにコブレンツのモール(Friedrich Mohr)のところで定量分析の操作法を見学し、それに必要な器具若干を入手した。

ドイツで彼をもっとも強く惹きつけたのはハイデルベルクの実験室であった。往路はイタリアに旅して不在だった主人公のブンゼン(Robert Wilhelm Bunsen)に会うことができなかったが、ブンゼンが考案、自作した物理化学の領域にかかわる器具や装置の数々は彼の関心を強く唆った。10年以上も昔、ブンゼンが多年カゴディルの研究をすすめていた間に調製した多数の有機ヒ素化合物の標本は、今やケクレ(August Kekulé)の実験室に陳列されていた⁽¹⁶⁾。スイスでは、ベルンでシッフ(Hugo Josef Schiff)、生理学者ヴァレンティン(Gabr. Gust. Valentin)らと知合った。彼がイタリアでもっともすぐれた実験室であるとみなしていたトリノのピリア(Raphael Piria)の研究室は、ピエモンテ一帯が旅程からはずされていたので、訪問は止むなく割愛された。そこでこれにつぐ場所と期待していたミラノでは、キオッポ(Luigi Chiozza)にもフラポリ(Agostino Frapolli)にも会うことができなかったが、フラポリとはパリで親しく交流することになる。さらにナポリではカンニッツァロ(Stanislao Cannizzaro)との面識をのぞんだが、たまたま彼がピエモンテのアレッサンドリアに移って不在だったので目的を果たさなかった。

ブトレロフが出張中、多くの化学者と接触し、その知己を得るという観点からいえば、ボンで開催されたドイツ自然科学者・医師協会(die Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte, GDNA)の第33年会への出席は、きわめて重要な意義があった。彼がここで会ったとして名を記している化学者は次のとおりである：シュレッター(Anton Schrötter)、シュロスベルガー(Julius

Schlossberger), バウムハウエル (E. H. von Baumhauer), クールマン (Frédéric Kuhlmann), モール, ベッチャー (Rudolf Böttger), フレゼニウス, ヴェルツィン (Carl Weltzien), シュトレンク (Johann August Streng), ケクレ, バイヤー (Adolf Baeyer), フィリプッチ (Francesco Filipuzzi), シュコフ⁽¹⁷⁾.

ブトレロフは2度目の外国出張にも、ふたたびGDNAの年会に出席しているが、そのことはこの協会が19世紀ドイツの科学においてきわめて重要な意義を有していたことを推定させる。すなわちGDNAはドイツ連邦のみならず、全ドイツ語圏を包括する単一の科学共同体で、創立(1820—2)以来、著名な自然科学者は個別科学の学会の成立をみるまで、すべて積極的にこの年会に関与したのである。その創設は、ロマン主義のもとで科学の形而上学的根源を追求するドイツ自然哲学を精神的な支柱として、群小の学会の統一を目指した科学者運動の成果であった。しかし第7年会(ベルリン, 1828)から、自然科学部門8(化学を含む)、医学部門3合計11の分科会が設置され、学会の主要な活動は、それらの機能に移された。ブトレロフが参加した当時のGDNAの年会では、ドイツ科学の専門分化がさらに進行し、個別科学がもはや自然哲学に対する妥協を顧慮する必要がなくなった時期である⁽¹⁸⁾。

ブトレロフの第一次出張、特にパリまでの旅程では、上述したように各地の実験室とすぐれた設備の見学、視察が重視されたことは確かであるが、それは彼にとっては同時に休息、慰安の旅でもあった。ヴィースバーデンに滞在した2週間も、その大部分は近郊の温泉地シュヴァルバッハ(Schwalbach)に憩うたのであり、イタリア各地の歴訪は観光のために企てられたともいえる。それらのことは手記「西欧への旅」から理解することができる。休息はさらに思索を誘う。異国での体験は単に新鮮であっただけではない。そこには彼の思考を刺戟するさまざまなモチーフが横たわっている。——国民性や、個人と全体の要求の葛藤をどのように処理するかについての異民族固有の慣習に、彼我の相違からくる異邦人としての複雑な感概を味わう。そこで民族の進歩という概念に想到したとき、民族的な偏見におちいらずに、この進歩を自分の実践の中にどのように具現してゆくかについて、あれこれと思ひ惑う。ドイツ到着後間もないシュヴァルバッハでの想いであった⁽¹⁹⁾。

3. ウェルツの研究室, パリ化学会

5ヶ月間にわたるパリ滞在は、全旅程中でのハイライトであった。そこでは長老格ソルボンヌのデュマ(Jean

Baptiste Dumas)を始めとして、フランス科学を代表する錚錚たるメンバーと接触することができたが、特に彼が恩顧を蒙ったのはウェルツであった。高名な指導者の

「知遇を得て、無償、破格の条件で実験することを許された。ここでの私の仕事は約2ヶ月続いた。ヨーロメチレンに関する私の研究はここで着手され、現在なお継続されている。この研究成果をウェルツとデュマを介して科学学士院に提出することができたことを私は光榮に思っている。」⁽²⁰⁾

学士院報告*Comptes rendus hebdomadaires des seances de l'académie des sciences*に掲載された論文には、1861年有名な構造論論文を発表するまで追求し続けた主題が含まれており、理論形成の発端における彼の思想が示されている点で重要な意義がある。

ブトレロフは「出張報告」に、この論文の抜刷を添えて外遊の成果を飾ることができたが、パリにおける彼の活動は研究の遂行にとどまらなかった。滞在中、彼は精力的に多数の科学者の講義を聴講したのである。パリ到着の3日後、1857年12月10日に、早くもバラール(Antoine Balard)の講義に出席したのを皮きりに、翌1858年3月18日のドゥヴィユ(Henri Sainte-Claire Deville)の講義で終止符をうつまで、聴講回数は僅か3ヶ月足らずの間に、実に50回に及んだ⁽²¹⁾。

彼はウェルツを始め、Conservatoire des arts et métiersではブサンゴ(Jean Baptiste Boussingault)とペリゴ(Eugène Melchior Peligot)の、ソルボンヌではドゥヴィユとバラールのほか、物理学者のルニョー(Henri Victor Regnault)の講義を聴いた。バラールの講義は主として非金属単体に関する無機化学で、講義実験も含まれ大いに興味を惹かれた。バラールは別にCollège de Franceで有機化学を講じていたが、彼の概論はブトレロフにとっては甚だ陳腐であった。バラールからは有機化合物の元素分析の講義も聴いたが、そのほかには彼はほとんど有機化学の講義に出ていない。実際に研究に従事し、理論の最前線の動向をみきわめようとしていた彼は、入門的な講義から有機化学の手ほどきを受ける必要はなかった。そこで彼が求めたのは、元素分析の際の効率的な燃焼装置その他諸種の分析器具、研究実験用の、いわば近代化された設備を検分し、その操作に習熟することであった。それゆえ、講義では化学より隣接領域の物理学に身をいれた。

熱学、特に気体の熱的性質に関連するルニョーの講義には5回出席し、ドゥヴィユ、ベックレル(Alexandre-Edmond Becquerel)、ペリゴらの金属物性の講義を加

えると、物理学の聴講回数は全体の2/3にも達した。注目されるのは、血液生理学に関するクロード・ベルナル(Claude Bernard)の講義に出たことで、「漸新で独自の工夫のもとに行なわれた実験と観察の解釈」に惹かれたと書いている。しかし彼が講義に寄せた大きな関心事は、その内容だけでなく制度でもあった。教授は講義にかける負担が軽減され(週3~4時間)、研究余力を温存できるので講義の質を向上させようとして、その準備にかなりの時間を割いたとしても、研究に致命的な打撃が与えられないですむという研究—教育の両立を保証する仕組みであった。さらに講義時間の縮小からくる内容の希薄さは、科学の各領域で一定の範囲を区切り、一定期間中に自由に開講できる特論で補われ、この形式が当該科学の最前線の内容についての授業も、必要に応じて実施できるという特徴をそなえていることに感心する。ここにはヨーロッパで科学の職業化の条件が成熟しつつあった状況を体験した後進国からの留学生が、講義の制度と研究の物理的条件を輸入する必要性を、熱心に説得している姿をみることが出来る。

ブトレロフに対して、これらの講義にもまして研究に裨益し理論の研鑽に刺戟を与えたのは、パリの多くの化学者、特に若い世代の同学との交流であった。ブトレロフの語るところによると、École de Médecineのウェルツの研究室には、イギリスのシンプソン(Maxwell Simpson)、スコットランドのクーパー(Archibald Scott Couper)、ウィーンのリーベン(Adolf Lieben)、ミラノのフラボリ、パリの若い化学者フリーデル(Charles Friedel)およびジュネーヴのペロ(Adolphe Perrot)らが出た。シンプソンを別格とすれば、皆20~30歳代初期の青年であった。

ブトレロフがフランスを訪れた頃、フランス特にパリの化学界は、ローラン—ジェラルの理論を継承しつつあったが、その活動にも画期的な変革が萌していた。その年の8月パリ化学会が創設されたのである⁽²²⁾。各研究室を横断する化学者集団が、結成間もない若々しい活動を展開しているさなかのパリにとびこんだブトレロフが、強烈な感銘を反響しながら、「出張報告」の中で化学会の状況とその意義に言及していることは言うまでもない。

「パリ化学会は、最近の報道によると、大へん規模が大きくなり、デュマを会長にいただき、会員の中には、たとえばウェルツ、パスツール、ベルトロ等多数の著名な化学者を擁しているが、当時、漸く創設されたばかりであった。その頃既に会員であり、ノルウェイの学者ロージグ(Anton Rosing)と一緒にソルボンヌのデュマの実験室で研究していたL. N. シュ

コフは、私を会員に推挙する提案を行なった。会員となり、私は新たに多くの知友を得ることができた。会員には既に挙げた人々のほか、リッシュ(Alfred Riche)、ド・クレルモン(Philippe de Clermont)、ジラル(Aimé Girard)、私と同国人で鉱山学校(Gornoe uchilishche)の教師ベック(W. W. BekあるいはBeck)その他の若い化学者がいた⁽²³⁾。学会は最初アルノードン(Giovanni Arnaudon)ついでロージグが議長となって、毎週定例会を招集した。フランス国内たると外国のものであると問わず、さまざまな知識、発見、新しい思想、理論の解釈などが報告され、これらが席上批判的な評価を受け、あるいは弁駁される、会の活動はこのように行なわれた。相互の間での意見の交換、見解の一般化、そこに多様な見解が生ずることの認識など、裨益するところが大きく、この例会はきわめて有意義であった。実状、このようなものであってみれば、化学会は近代科学の歴史に重要な地歩を築くこと必至であるし、若い学者、特に外国の学者にもたらされる便宜には、測りしれないものがある。学会の急速な成長、きわめて短時日の間に獲得した権威は、当初3名の発起人が抱いた見解が⁽²⁴⁾、内面的な要求にこたえ、多大の共感を呼び起こした結果である。

現在、化学会が発行している雑誌『化学集報、純正化学部門』(*Répertoire de chimie, section de chimie pure*)第1巻の中でウェルツは次のように述べている⁽²⁵⁾。「学会の傾向はすっかり変わった」(規模の増大のみならず)、「最初は単なる学修の場にすぎなかったが、今やますます尊敬すべき地位を獲得するに至った。現在の化学会の任務は、フランスおよび外国の化学者を単一学会に結集させることである。……学会は、学問の上で如何に高い地位を占めている化学者であろうと、例外なくすべての化学者に呼びかけている。かけだしの初学者にも、すでに自立を遂げた学者にも、一様に責任を負っている。学会は単一の学派すなわち科学の進歩を目指す学派たらんことを意図している」⁽²⁶⁾。

パリ化学会での体験に関するブトレロフの記述は、フランスの化学史家ジャック(J. Jacques)によってその事実関係が明らかにされている⁽²⁷⁾。ジャックは*Bulletin de la Société chimique de France*に公表されていない学会議事録の手稿を調査して、ブトレロフの記述を追認し、化学構造論の成立という点からクーパーとブトレロフとの間にどのような交渉があったかを示唆する議事録とそれに基づく推測を述べているので、ここに要約し

て紹介する。

ブトレロフの化学会入会は、1857年12月22日シシュコフの推薦より万場一致で承認された。クーパーとシンブソンは、その2週間後リーベンの紹介で明るく1858年1月5日の例会で入会が認められている。議事録によると、ブトレロフは毎週の例会にはほとんど出席し、きわめて活発な会員として活動した形跡がある。彼が最終的にパリを辞去したのは、1858年5月初旬であるが、その間3月末から4月始めにかけて彼の発言が途絶えており、4月7日の例会にふたたび姿を現わし、イギリスにおける石鹼の製造に関する講演を行なっていることから、ジャックはブトレロフのロンドン訪問がこの間に行なわれたと推定している⁽⁴⁸⁾。

創設後間もないパリ化学会が化学理論の追求に如何に熱心であったかを示す証拠として、ジャックは議事録から次の記事をひいている。

1857年8月13日例会

座長シシュコフ氏。例会は理論的諸問題を検討するための企画を作成することに決定。

1857年12月29日例会

リーベン氏、溶解理論の概要。

1858年1月13日例会

コーディナ氏 (Fratelli Codina?), 新原子論について。ロージグ氏、注目し値しない議論を提出したとして、コーディナ氏を非難。

1858年1月20日例会

リーベン氏、根の理論、その歴史と解釈について。シシュコフ氏、同上話題をひきつぎ、より広い範囲にわたって説明。リーベン氏、ふたたび発言。シシュコフ氏が述べた主題について言及。

ブトレロフ自身が「出張報告」で述べているように、上記の抜萃は例会でも若い外国の化学者がイニシアティブをとり活発に発言していることを示す。クーパーやブトレロフが理論的見解を開陳したのも、ひき続く例会の席上で、議論が有機化学理論の検討に集中していた流れの中においてであった。クーパーは1858年2月3日の例会で、ベンゼンに関する研究を報告したが、次のようなエントリーがあるのは、6月23日付けの議事録である。

クーパー氏は、新化学理論を学会員に紹介した(V. C. R.)⁽⁴⁹⁾。この問題はさらに後日検討の予定。

これは、いうまでもなくクーパー理論公開の発端であるが、ブトレロフはすでにパリを去った後であり、その時点においてはこれに関知していない。ブトレロフ構造論に関する議事録は2月17日付けのものである。

VII (エントリー番号)。ブトレロフ氏、学会員に

対し物質の構造一般について報告(詳細は『学士院報告』Comptes rendusを見よ)。

VIII. ロージグ氏、上記のすぐれた報告を行なったブトレロフ氏に感謝、学会総員の名において、彼が今後も研究を継続し、理論の段階を昇め、より有意義のものに仕上げることを切望した。

IX. フラポリ氏の意見。

X. ロージグ氏、ブトレロフ氏報告の論題に関連し、塩化ベンゾイルについて彼およびシシュコフ氏が行なった最近の研究を発表した。

ジャックは議事録中エントリーVIIに述べられているC. r. 論文を探索したが見当らなかったため、それに相当する報告の存否を確認した。その結果、彼が指摘しているのは、ブトレロフがカザンに帰って数ヶ月後、1858年2月13日付けで書きあげた「A. S. クーパーの新化学理論についての所見」と題する論文の次の一節である。

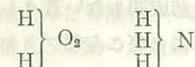
「私が次のようなことを述べてから既におよそ9ヶ月経過した。

.....

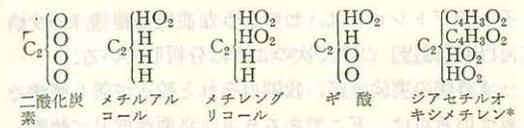
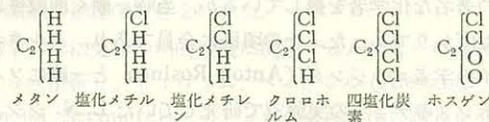
以上の内容は印刷に付されなかったが、私が所属する榮与に浴したパリ化学会の多数の会員は、その内容を知らされていたはずである。」⁽⁵⁰⁾

そこでジャックは次のように推理する。引用文中9ヶ月以前とあるのが、1858年2月17日のパリ化学会例会を意味するのは確実である。ブトレロフはこの例会での報告をC. r. その他どの雑誌にも、独立した論文として発表しなかった。しかしクーパー理論の詳細な論文に接するに及び、これを上記論文中で論評した機会に、はじめて化学会例会での講演内容を明らかにしたのである。

ブトレロフが2月17日の例会で発表した見解は上記引用中の点線部分に相当するが、ほぼ次のような内容のものである。それは根の本性を問題にするところから始まる。すなわち根とは一連の反応を通じてその構造(constitution)を保持するもので、たとえば



などの型分子は、その元素または原子集団で置換して多様な物質を与えるが、根はこれらの反応を通じて存続するHO₂、NH₂に相当する。この見解によれば、次の諸化合物は同じ分子構造(molecular structure)を有する型に属する。



* 各式に相当する化合物の名称は原文には記されていない。メチレンジオキソールはブトレロフが合成しようとしたものであるが、遊離の状態では存在し得ない。最後の式に相当する化合物は、彼によって合成されたが式は $\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4 \\ | \\ \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4 \\ | \\ \text{H} \end{matrix}$ の誤りである。ただしO=8, C=6。

これらの式に表現される思想が、ウエルツの研究室で遂行されていたブトレロフのメチレン誘導体の研究の理論的基礎となっていることは明らかである。「出張報告」中、「ウエルツおよびジュマを介して科学学士院に提出することができた」と述べている(p. 16参照)論文は「ヨ一化メチレンに関する研究」と題するものであるが、論文の末尾ウエルツへの謝辞に先立って次のように述べられている。

「ヨ一化メチレン C₂H₂ に2原子性の根(diatomic radical)が存在することは、当量の炭素(C₂)を含む一連の単純な根の存在が確認されたことになる。これらの根は次のとおり:

- 1原子性メチル C₂H₃
- 2原子性メチレン C₂H₂
- 3原子性ホルミル C₂H

これらの根のみならず、さらに複雑な根においても、水素当量が脱離するに従って、塩基性(basicity)が増大することは明らかである。」⁽⁵¹⁾

ここには複合根の原子価という概念が述べられており、ケクレの1857年論文「いわゆる接合化合物および多原子性の根の理論について」⁽⁵²⁾の影響を受けている跡がある。こうして複合根の原子価の概念は、構造論の出発点として最大共通項であったが、ブトレロフがメチレン誘導体の化学分析に基づいて、この概念を確認したことは、ケクレが一見きわめて複雑な接合化合物から議論をひき出したのに較べれば、端的に問題の核心に迫り得たといえるであろう。それは彼のケクレ理論に対する関心の深さと、この概念に対する彼の評価の重さを示している。

既に述べたように、ジャックは1858年末に執筆されたブトレロフのクーパー批判論文を引用し、前者が表示した一連の化合物の式が後者の完成論文にみられるものと一致するとみなした。⁽⁵³⁾ ウエルツの研究室において、またパリ化学会の例会で、若い化学者の間にさかんな見解の交換が行なわれ、その雰囲気の中で同じ課題を抱えた

ブトレロフとクーパーとの間に、何らかの学問的な接触があり、これを議事録から推定することができる。したがって上記の引用文はクーパーがブトレロフから大きな影響を受けたと判断する状況証拠となると考えたからであった。ジャックはクーパーのブトレロフに対する影響については、否定的な見解に傾いている。

なおブトレロフは、一連の化合物の分子構造を表現した上記の式が、既に雷酸銀の構造に関する論文の中で、化合物を体系化するためにケクレによって用いられた式と類似することを認め、さらにケクレとバイヤーによって、これらの式がジュマの機械型と同一の意味を持つと主張されていることを評価する。⁽⁵⁴⁾ それは、これらの化学式が一連の化学反応を通じて、化合物が相互に誘導される関係を示唆しており、自らの思想とも合致するからである。こうして、ブトレロフが構造論に至る思想形成の過程で、理論家としてのケクレから大いに啓発され、彼に並々ならぬ畏敬の念を抱いたことを推定することができる。

4. ドイツでの見聞

パリを去ったブトレロフが、再訪のドイツで最初に足を向けたのはハイデルベルクであった。ついでカールスルーエに赴き、ヴェルツィンの実験室を見学した。「それは未完成ではあったが、数あるドイツの実験室でも、居心地のよい、小粋な場所であった。」ミュンヒェンでは新装成ったリービッヒの壮大な実験室を視察したが、惜しむらくは、研究が活発に行なわれておらず、往年リービッヒが主宰したギーゼンの研究活動は、偲ぶよすがもない。

ミュンヒェンでのより大きな収穫は、ペッテンコーフェル(Max Pettenkofer)と知り、その研究室を訪問したことであった。彼の実験室は設備がよく、換気装置までつけられていた。ペッテンコーフェルは木材からガスを採取する大規模な装置を完成し⁽⁵⁵⁾、小型のガス製造工場を自ら設計、建設した。ブトレロフはこの工場がミュンヒェンの鉄道敷設のために、ガスを供給している模様を視察した。さらにペッテンコーフェルからダルムシュタットのガス工場の管理人宛の紹介状を貰い、それをも具さに見学し、この工場が最上質の石炭ガスより明るい木ガスをダルムシュタット全市に供給しているという説明に讚歎する。木ガスが副産物として木タールのほか多量の酢酸が得られるだけでなく、石炭ガスにはつきもの、なかなか除去しにくい硫化水素を含んでいないという特徴を有することを知った⁽⁵⁶⁾。

ブトレロフは、一旦ベルリンに戻るまで、マールブル

クのホルベ (Hermann Kolbe) の実験室を瞥見、ついで今やウィル (Heinrich Will) の主管に委ねられているギーゼンの実験室を訪れた。彼はここが化学者にとって必見の史蹟であるという感慨を抱いて立寄ったのである。ゲッティンゲンでは特にヴェーラー (Friedrich Wöhler) とリンプリヒト (Heinrich Limpricht) の実験室での活発な研究活動に目を留め、ベルリンで小休止の後、ライプツィヒのエルドマン (Otto Linné Erdmann) の実験室を視察、ここでも特に有機分析装置とその操作の実際に注目した。ブラハではロッホレーダー (Friedrich Rochleder) の実験室、またドレスデンの近傍に、専用のガス製造工場を有する実験室を見学した。ブトレロフはパリやドイツの各地で多数の実験室を見学し、それらがガスをひき、すぐれた設備を有し研究を効率化している様を見て、ロシアの大学に比べ、圧倒的な優位を誇っていることを認めないわけにはいかなかった。

当時のロシアの状況は、ブトレロフがジニンの追悼記の中で述べていることから察知することができる。ジニンのもとで、はじめて化学の研鑽に励んだ1840年代中頃のカザンの化学教室について、彼は次のように回想している。

「午前中は、昼食時まで自分の研究や学生たちの世話にかまけていたので、ニコライ・ニコラエヴィッチはその間に有機分析を行うことはできなかった。そのために、時たま昼食後の時間を割くことがあった。そんなときには、彼は午前中に小使に炉と石炭の仕度をととのえさせておき、少し早目に昼食に出かけ、午後三時にはもう燃焼にかかっていた。それは当時“白い”実験室と呼ばれる専用の部屋で行なわれた(*普通の実験室はいわゆる“黒い”実験室で行なわれる)。ガスを使用することができる今の(*1880年現在)幸運な学生には、燃えさかる火に、注意しながら石炭を少しずつくべてゆくような悠暢ではあるが、きつい労働がどんなものか、想像することもできないであろう。コートを纏わず、顔を赤くほてらせた彼は、化学書か雑誌の類を手にしなが、座って仕事をしていた。そうした午後ひとときは、分析の進行を見守りながら、思うさま、彼の活き活きした魅惑的な話に耳をかたむけ、まったくくつろいだ時間を過したものである。」⁽³⁷⁾

ブトレロフが第一次「出張報告」を書いたのは、爾来15年に近い。その間、実験室の状況は少しも好転していない、カザンの化学教室は、彼の弟子マルコニコフ (Vladimir Vasilevich Markovnikov) が、それから少し経た後に見たときも、ジニンのそれとほとんど変わっていないからである⁽³⁸⁾。

そこでブトレロフは、このような彼我の相違について、「出張報告」の中で次のように分析している。

「外国の実験室が、我国のそれと較べて著しくすぐれている点は、どこであろうと、必要に応じて装置、器具、材料などを調達することができ、しかもこれらの物件に一時に多額の資金を投入する必要がないことである。化学実験を希望する者の数は相当多く、ひとりひとりの研究者がかなりの高額を負担することも事実であるが、資金は常に潤沢に用意されている。たとえばパリでは月額50ないし100フラン、フレゼニウスの実験室では年額160フラン納入される。こうして外国の実験室の経費は、こちらより、一般に比較にならないほど高額であり、しかも化学者にとって不可欠な物件は、大部分はるかに低廉である。これに加えて、我国で化学の実験的研究を推進するのに不利な条件は、運搬に多大の時間がかかるからかなりの備蓄量をいつも保有しておく必要があるということである。我国の事情では、研究希望者から相当額を徴集し、それを当てにすることなど論外である。一方、大学の研究室を管理した数年にわたる私の経験によれば、その金額とて限りあり、とても現代科学の趨勢に追随することはできない。そこで、この際強く指摘しておきたいことは、予算を年額300ないし400ルーブルに増額することであり、そうすれば実験の主要経費を十分に賄うに足りるからである。」⁽³⁹⁾

彼がドイツで聴講した化学者は、ベルリンでミッチェルリヒ、ローゼ (Heinrich Rose)、ゲッティンゲンではヴェーラーとリンプリヒト、ハイデルベルクではブンゼンとケクレ、ミュンヘンのリービヒなどであった。これらのうちブトレロフが特に注目したのは、リービヒとケクレの講義である。いずれも、1858年5月のことであった。シアン化合物についてと題するリービヒ講義に2度出席したが、大きな講堂はほぼ満員の盛況、学生だけでなく、部外者も多数聴講していた。

「万人が一致して認める彼の講義の特徴は、何といっても自らそなわった大家の風格である。だが残念なことには、今のリービヒは科学の進歩には、十分な注意を払っていない。かつて名声をかち得ていた舞台から退いた今としては、彼の講義の内容に、そのことが反映しているとしても、止むを得ないと言わなければならない。」⁽⁴⁰⁾

それにひきかえ、彼と同年のケクレに対する注目には、はるかに切実なものがあつた。ハイデルベルクを執拗に訪れているのも、主としてケクレに対する関心からであろう。ブトレロフはここで若い世代に属する化学者

たちから熱意溢れる歓待を受けた。

「ケクレは時時代の化学を代表し、理論化学の研鑽に励んでいるドイツの化学者の間で、花形的存在だったが、彼と親交を結んだことは、私にとって望むところでもあれば格別有意義でもあつた。」⁽⁴¹⁾

いうまでもなくハイデルベルクの化学教室はブンゼンの指導の下にあつたが、30年代から40年代にかけてのコディル化合物に関する研究を閉じた彼の関心は、とみに有機化学から離れていった。そこで1856年1月から1858年秋まで私講師であつたケクレが若い化学者の中心となり、有機化学では、事実上、指導的役割を果たしていた。エールト (Edvard Immanuel Hjelt) がバイルシュタイン (Friedrich Konrad Beilstein または Feodor Feodorovich B.) の追悼記の中で述べているところによると、この頃のブンゼンの教室はかつてのギーゼンの化学教室さながら、遠近各地から将来の利器が集まり、きわめて活況を呈していたという。それらの化学者としてエールトが挙げているのは、

ロスコー (Henry E. Roscoe)、L. マイヤー (Lothar Meyer)、ランドルト (Hans Landolt)、ペバル (Leopold von Pebal)、バイルシュタイン、リーベン、パイヤー、フォルハルト (Jacob Volhard)、パヴェシ (Angelo Pavesi) 等⁽⁴²⁾。

ツァイゼル (Simon Zeisel) は、これらのほかマッティエーセン (Augustus Matthiessen)、シュトローラー (P. H. Storer) を加えている⁽⁴³⁾。ただしブトレロフがハイデルベルクを訪れたときには、少くともバイルシュタインとリーベンは既にそこにはいない。当時バイルシュタインは、ゲッティンゲンのヴェーラーのもとにあつたはずであるが、そこを訪問したブトレロフの記述には、彼の名が挙がっていない。リーベンは既に述べたように、パリ化学会で密接に交流した間柄である。同じくパリでもともに活発に活動した仲のシシュコフも、ブトレロフに先んじてハイデルベルクを訪れ、ケクレと友誼を結んでいた⁽⁴⁴⁾。

エールトは若い化学者の集団をハイデルベルクのエリート・グループと呼び、彼らとの親交は研究室を離れた学外にも及んだと述べている。ケクレはこの集団に君臨していた。青年化学者たちはケクレに新時代の象徴——ジェラルド理論を知悉し、「その深部において理論を変革しようとする新理念の使徒の姿を見た。」その表現を「がらくたの化学式 (Formelkram)」として、型の理論に一顧も与えようとしないブンゼン」とは対照的であつた⁽⁴⁵⁾。ブトレロフが訪れた当時のケクレは、有名な構造理論の論文を仕上げた二ヶ月、彼自身の確信とそ

の理論の説得力は、「エリート・グループ」の間にいっそうの信頼をかち得ていたに違いない。ケクレを聴講したブトレロフの第一印象も頭脳明哲と書きこまれている。彼が「出張報告」の中で述べているケクレとの出会いが、以上のような状況のもとで行なわれたとすれば、そのことは、19世紀有機化学の主座がリービヒ以後おそらくケクレに委ねられたのではないかという予想、いいかえれば有機化学構造論をかなめとするケクレ化学の絶大な影響力、あるいはその後におけるケクレ集団の形式ともいべき推移を占う徴候と見られないであろうか。

ここで注目すべきことは、エールトもツァイゼルもハイデルベルク・グループの中にエルレンマイヤー (Emil Erlemeyer) の名を挙げていないことである。彼は早く1855年ハイデルベルクを訪れ、ケクレにはおくれたが、1857年5月には私講師になっており、1858年秋ケクレがベルギーのガン (Ghent) に移ってからは、ハイデルベルクの有機化学を代表した化学者である⁽⁴⁶⁾。上述のエルレンマイヤー無視は、彼とケクレまたはそのグループとの間に何らかの確執があつたことを示すのであろうか。それともしばしば類例が見られるように、二人の伝記作家が無意識のうちにケクレ学派の雰囲気を受容し、執筆していたことを証明しているのであろうか。いずれにせよ、少くともエルレンマイヤーには、後に述べるようにブトレロフ構造論に傾斜する過程で異常に成長したケクレに対する心理的葛藤が (p. 24)、この時すでに芽生えていたかもしれない。ブトレロフとエルレンマイヤーとの交友関係は、この機会に始まったと思われるが、その後ロシアの化学、さらには有機化学構造論の展開の様相にも著しい影響を及ぼすことになる。

5. 1861年の夏

帰国後ブトレロフは精力的な研究生生活にはいった。ここでは、既に述べたように、メチレン誘導体の実験的研究が軸となり、構造論思想がひそかな醗酵を遂げつつあつた。外遊前に熱中したカザン農学会への関与は、もはや影をひそめた。

その間、彼は再遊の実現に執念を燃やし続けていた。すでに第一次「出張報告」の末尾にも、学者が、異常な速度で進歩しつつある西欧の科学の中に身をおき自己形成をはかることがきわめて重要であるとして、再度の出張を期待していることが明らかにされている⁽⁴⁷⁾。1861年の夏、執拗な請願がくりかえされた後、第二次出張が実現した。今回の報告書は、第一次のそれとは異なり、在外中の行動に関する日付など、具体的な事項は記録され

ておらず、そこでの体験に基づく、西欧科学、特にドイツの化学の考察が主題となっている。

もう一つの主題は、第一次「報告」から一貫して流れている心情で、カザンの化学教室の実状に照らし、近代的な実験室とその整備が依然として焦眉の急であることを認めた主張である。その中で、彼が特に注目すべきこととして言及しているのは、首都の砲兵学校 (Artilleriskoe uchilishche) に建設が認められ完成も間近に迫った新実験室についてである。それは彼にとって「これまで視察することができたあらゆる実験室のうちで、もっとも広大、優秀な施設で、それに切実な関心を唆られないわけにはいかなかった。」その建設の衝に当たり、内部設備に責任を持ったのは、バリでの同学シニョコフであった。それゆえ、実験室の建築計画とその実施については、いずれ彼の報告が公表されるだろうとしながらも、政府がカザンではなくベテルスブルグを選び、そこに莫大な投資を行なったことに対しては、羨望の念を禁じ得なかったのである⁽⁴⁸⁾。その他「西欧の実験室については、まだ言い残したことがある」として、ベルリンの Technisches Institut の新進パイヤーの研究室、ブンゼンのスペクトル分析の装置、小じんまりとはしているが、研究の便宜のために万全の配慮がゆき届いているガンのケクレの研究室など若干が記述されている。

ドイツを中心とするヨーロッパ化学の現状分析では、第一次出張の場合と異なり、これから本格的な化学の研究をめざす留学生としてではなく、化学理論の最前線で諸学者の研究を評価し、それに自らの見解を対置させるゆとりを持った、批判的な観察者として現われる。それはシュパイエルで開催された GDNA の第36年会の化学部会で、構造論に関する講演を行なった後 (1851年9月19日)⁽⁴⁹⁾、しばしば催されたインフォーマルミーティングの席上で味わった感想から始まる。彼の講演は必ずしも好評を博したわけではなかった。彼が抱いたであろう焦燥感、ドイツ人化学者の尊大な振舞いによっていっそうかきたてられる。ドイツの学会に出席するたびに不快感に誘われるのは、彼らが何かといえれば自分たちの民族的優越感を露骨に示す癖ももたらさない傾向で、さすがの彼もそれを看過するわけにはいかなかった。

「ここでよく耳にするのは、冗談ではなく、たとえば次のような、‘われわれはただの自然科学者ではなく、ドイツの自然科学者である’とか‘われわれはドイツ科学を研究しているのだ’といった類の言葉である。こういうことを口にする人々は、いったいその言葉の中にどんな意味をこめようとしているのだろう。心ならずも、訝しみ、疑惑の念を抑えることができな

い。」挙句の果ては、単なる自然法則など存在せず、あるのはドイツの自然法則だけだといって強弁するつもりなのだろうか。「これほど思いあがった民族意識がドイツのためにも良くないことは言うまでもない。外国人それぞれの国民性を理解する妨げになる、そうした感情がドイツ人の民族意識だけでなく、ヘッセン、ハンブルグ等々の、もっとまとまりにくい偏狭な郷土意識を育てるだけだからである。」⁽⁵⁰⁾ これに関連して、ブトレロフは化学者のひとりひとりが、自分の科学に対してどのような態度をとっているか、その状況を観察するのに強い関心を寄せる。彼が見るところでは、現代化学は間断なく集積する事実の前に、理論の進歩が追従できず、これらを統一的に解釈することができないという両者のアンバランスによって特徴づけられている。「のみならず、これらの事実は旧式で慣れ親しんだ理論の枠に閉じこめられていては、おさまりがつかないから、皆が調和のとれた統一的な体系に合流しうるために、ローランやジェラルルのような人物が待望されているのである。」それゆえ、化学は今や古い理論と訣別すべき過渡期にある。化学者は自分の理論とそれを表現する独自の方法を、次々と作り出してゆく恣意的な態度から脱却しなければならない。ブトレロフは同じく GDNA の化学部会で発表されたケクレの講演を引用し⁽⁵¹⁾、この恣意性の実例として、化学者ごとに異なった合理式を使用している状況を挙げる。彼の非難は、本来、理論とは明確なものであり、始めのうちこそ、種々の側面が断片的に表われて定式化を阻むが、事実が集積するに従って、それらの断片は必ず取束されるはずだという確信に支えられている⁽⁵²⁾。

しかしブトレロフが理論の現状に過渡期の様相を見た1861年当時、ケクレが有名が構造論論文を完成してからすでに3年半の日が経過している。このことは、ケクレ論文が現代、一般に有機化学古典理論の基礎とみなされているにもかかわらず、同時代の評価はそれとは異なっていたことを示している。現代の評価は、この理論の核心に、炭素の原子価とそれらの原子相互の結合をみとめる見解に起因している。それゆえ科学史としては、ケクレ論文の理論的評価とは別に、構造論が如何にしてケクレ・パラダイムとして定着するに至ったかについて、学界内部の集団行動を支配した状況、個々の化学者の心理的な動機を考察することが重要である。なおブトレロフが引用したケクレの講演は、構造論の著者自身が自ら展開した論旨に対する評価が不徹底であったことを示している⁽⁵³⁾。こうしてブトレロフは、「出張報告」の中で、化学理論

が低迷している現状の分析に、さらに詳細な検討を加える。ここで彼はこの問題に深くかかわる当事者でありながら、なおドイツ人化学者の思考に対して、外国人としての第三者的な冷静さで臨もうとする。その際彼の関心をもっとも強くひきつけるのは、コルベとケクレの対立である⁽⁵⁴⁾。ケクレのみならず多数の化学者を相手にして、コルベが執拗に論争を挑んだことは有名であるが、従来の評価は、あたかも多数者原理に従うかのように、常にコルベを異端者扱いし、その論争を概して不毛であるとみなしてきた⁽⁵⁵⁾。それに対してブトレロフの眼に映じた両者対立のイメージは、いささか異なっている。彼によれば、コルベは

「最初、保守主義の旗に導かれてデビューしたが、現代明らかにされている諸事実の持つ意味をも不精不精理解しようとし、部分的にはあるが、一元論の主張から導かれた真理を承認せざるを得なかった。コルベは一つの立場に固執しながら、ローランやジェラルルの後継者たちが偏執に陥いるのを妨げたのである。それゆえ、科学は彼の素晴らしい発見に対してだけでなく、化学分子の構造を根こそぎ否定する試みに反対したことにも感謝しなければならない。実際、現在では化合物内部における元素の原子⁽⁵⁶⁾の化学的関係を推論し得る可能性を証拠だてる事実に出会うことも絶無ではない。それにもかかわらず、一元論の後継者はこの見解が妥当しように思われる如何なる場合にも、断固それを適用するわけにはいかないと言明するのである。」

彼らはジェラルルに従って「化学式は反応を表現するにすぎない」というのに対し、コルベは「合理式は物質の構造を表わすとともに、それがあれこれの変化を営む様式を規定する」と述べる。こうして両陣営は、互いとともに天を戴かずとして張合っているが、それぞれに次のような問題を抱えており、実際は彼ら自身が考えているほど、見解に開きがあるわけではない。

すなわち一元論者についていえば、「彼らはあれこれの無益な仮説によって惹き起こされた混迷を一掃し、科学に対し少からず貢献したが、今や過去のものとなった思想の影響から脱却することができないでいる。」ブトレロフは、ジェラルルとウィリアムソンの思想を発展させ、炭素原子価論と炭素原子の相互結合の概念に基づいて、有機化学の領域を設定したケクレの業績を評価するのにやぶさかではない。けれども、たとえば彼が主張する混合型の概念は、型の理論の旧套にとらわれたものであり、容認し得ないところであった⁽⁵⁶⁾。それに対し、コルベは「機械的構造を云々することなど、よもや念頭に

おかず、むしろ原子の化学的関係を理解するに止まり、自らは、一元論思想のもとで探究された事実を公平に判断することなく、二元論による思考の慣習から離脱することを肯じないのである。」「コルベとケクレとの関係は、まさしくこのようなものである。」⁽⁵⁷⁾

こうしてブトレロフは、両者を比較して、それらに共通な基本的概念、すなわち科学の実験的研究の進展に根ざしている部分を取り出すならば、事態の解決への曙光を見出すことができるとみる。その思想とは「原子価の概念、より適切に表現するならば、原子の親和力の量と本性および私が化学構造と呼ぶところの概念」にほかならない。しかも彼のみるところでは、発表された論文や意見の交換から判断すると、多くの研究者の間で両方の見解が合一する徴候が現実存在する。けれどもブトレロフは、化学者たちが偏執から和解への道を迎へる一方で、彼らが、そのために努力した調停者に対して感謝の念を抱いていないことに注意を喚起せざるを得ない。彼は調停者の役割を、「エルレンマイヤーおよび彼がハイデルベルグで発行している *Zeitschrift für Chemie und Pharmacie*」に帰しているが⁽⁵⁸⁾、構造論の創始者としての自負からすれば、この役割の中でもっとも重要な部分を担っているのは彼自身にほかならない。ここに彼の屈折した心理をみることが出来る。一方彼のシュパイエル講演の芳しからざる評価は、彼の自負が、エルレンマイヤーごく少数を除き、圧倒的に多くのドイツ人化学者の優越感を刺戟した結果でもあろう。構造論の論文全体に流れている基調が、この推理を肯定しているように思われるが、彼の講演にもっとも敏感に反応したのは、おそらくケクレだったであろう。それは、たとえばシュパイエルの GDNA 年会の前年、カールスルーエで開かれた有名な国際化学者会議の中で果たした役割からすれば、ケクレは若冠にして今や学界の主流の中で、きわめて大きな影響力を行使しつつあったと想像されるからである⁽⁵⁹⁾。こうしてブトレロフの講演はうとんじられた。もともと第三者としての冷静な立場で事態を凝視しようとしたブトレロフであったにもかかわらず、その心理に複雑な影をおとした主流派の動向は、1860年以後にかけ構造論の受容過程が純粋にアカデミズムの理想の中に抑制された学問上の論争が関連する現象ではなく、それが必然的に生み出すことになった科学者の政略的挙動を背景として考察すべきことを示唆しているように思われる。

ブトレロフは「報告」をしめ括るに際して、化学構造論が決して新奇な理論ではなく、現代化学の知見から当然帰結される観点であるとし⁽⁶⁰⁾、既にカザンでは自明の共有財として講義にも導入されている事実と言及す

る⁽⁶¹⁾。したがってこの理論に対し、誰も独創性を主張すべきでないことを警告する。それにもかかわらず、彼自身が暫く後に構造論の創始者としての優先権を主張するに至ったのも、ドイツ人化学者が制圧した学界の屈折した状況と無縁ではない。

第二次「出張報告」の末尾には、エルレンマイヤーの理論との関係がつけ加えられている。1862年彼は「化学の理論について」と題する論文の中で、自ら、「構造化学」(Strukturchemie)と命名した理論を発表した。ブトレロフは、この理論に、現代化学の現実に基づく結論を冷静に考量、洞察したエルレンマイヤーの独自性を認めるが、彼の理論が自分の構造理論と酷似し、したがってその発表がシュバイエルの会議の後、しかも「数次にわたるわれわれの会見と会話を経て」行なわれたのであるから、自分の「思想が彼に先行していると主張する権利がある」と述べる⁽⁶²⁾。この記述は彼の優先権擁護の伏線ともとれるが、両者の間には何らの確執も生じなかった。むしろこの思想的同調は、彼らの間にきわめて親密な友情を育てるのに役立ったのである。エルレンマイヤーも何時の日からか、ケクレ学派に対してブトレロフにまさる疎外感を抱きはじめていたのである。年月の経過はこの感情をますますつらせ、收拾のつかないものに仕上げてゆく。1864年7月9日、ハイデルベルクからカザンに宛てられた手紙にはケクレ、ウエルツらの理論に言及した次のような一節がある。

「これら諸氏の最近の論文をお読みにになると、無意識のうちに私たちの見解をなぞっていると言いたくなるでしょう。私たちふたり(あなたと私)が他の化学者に対して、どんな態度をとったらよいか、そのことをぜひともあなたにははっきりお伝えしたいと思う。私たちや他のすべての化学者の立場を理解しているのは、この世でただふたり、私たちだけだと申し上げたい。……大ていの型の論者はコルベを少しも理解していない。コルベは型の論者をまったく理解しようとしません。ケクレは自分のことがよくわかっていない、コルベも理解しなければ、私たちをも理解していません。ウエルツだって同じようなものです。」

挙句の果てに、エルレンマイヤーはドルパットの大学に地位を得て静謐にひたりたいとさえ願望する。8月4日ブトレロフはエルレンマイヤーに返事をしたためている。

「私たちと他の化学者たちの関係についてあなたが言われたこと、まったく同感です。ウエルツやケクレには、私たちの言うことがまったく理解できないようです。」

しかしブトレロフは、ウエルツには理論を借取しようとするつもりはないとして、エルレンマイヤーをとりなすが、ケクレには仮借ない批判を浴びせる。彼は

「とても気位が高いから、私たちの意見を受けいれるわけにはいかないし、それに、現象を考察する仕方」や態度からいっても、他人の意見に耳をかす気遣いは先ずないでしょう。」

続いて彼は自分たちに同調する化学者として、門下のマルコフニコフをはじめエルレンマイヤーに紹介している⁽⁶³⁾。

補注

- (1) 構造論をめぐる優先権論争についてはたとえば、C.A. Russell, *The History of Valency*, Leicester, 1971, pp. 146—52. 構造論の成立と意義、その影響などについて多数の論文を発表しているブトレロフ研究の第一人者は、ソビエトの化学史家ブイコフである。その代表的著作は『古典化学構造論史』G. V. Bykov, *Istoriya klassicheskoi teorii khimicheskogo stroeniya*, Moskva, 1960, 特に第3章。ほかに新著『有機化学の歴史』*Istoriya organicheskoi khimii*, Moskva, 1976 がある。
- (2) David Knight, *Sources for the History of Science, 1660—1914*, Cambridge, 1975, pp. 20—2.
- (3) Akademiya Nauk SSSR, A. M. Butlerov Sochineniya. 科学アカデミーに設けられた‘A. M. ブトレロフの学問的遺産の研究ならびに業績出版に関する委員会’(幹事はブイコフ)が編集したもので、次のように構成されている。
 - I. 化学に関する理論的実験的研究, 639 p. 1953.
 - II. 『有機化学研究序説』, 624 p. 1953.
 - III. 化学の普及, 化学史, 文献批判その他の業績および紀行, 429 p. 1958.
- (4) 第三次出張は1864—6年の間に、3分冊として刊行された『有機化学教科書』(『著作集』II)のドイツ語訳の出版に際し、出版社との連絡も兼ねて行なわれた。ドイツ語版『教科書』の発行自体、ブトレロフが化学構造の思想に対する自らの優先権を主張しつつ、ドイツを中心とする西歐学界に自説を普及させるためであった。そのことはドイツ語版に追加され、1866年10月27日付けとして書かれている「後記」に明らかにされている。それによれば、化学構造の原理は、1861年の講演発表以後、「教育ならびに学問的研究を通じ、ついで、まる2年前本書の第1分冊を発行することによって、筆者が確定したものである。それにもかかわらず、ここ2年間外国の化学文献には、多かれ少かれこれと同じ原理に従っている論文がひきもきらないありさまである。ついには最近まったくこの原理に基づいたH. L. ブッフの著書**がドイツで出版されるに至った。これらは、すべて、化学構造の原理が科学における事実の進歩の必然的結果であるとみなされる確かな証左である」(『著作集』p. 462)。なお異性体アルコールからの生成に基づいて炭化水素の異性体構造を論じた論文(1867)にも、これと同じ趣旨の主張が述べられている(『著作集』I, p. 193)。

* *Lehrbuch der organischen Chemie zur Einführung in das specielle Studium derselben*, Leipzig, Verlag von Quandt & Händel, 1868.

** Heinrich Buff, *Grundlehren der theoretischen Chemie und Beziehungen zwischen den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Körper*, Erlangen, 1866.

- (5) 第一次および第二次出張の記録として本文に記したものの原題を示せば、次のとおりである。a. “Otchet o puteshenstvii za granitsue”. b. “Puteshenstvie po zapadnoi Evrope”. 「シュテッテン到着」と「思索と回想」の2篇からなる手稿(『著作集』III, p. 350の注)。c. “Poedzka za granitsu, letom 1861 goda, i ee rezultaty”.
- (6) 原題はそれぞれ:a. “Predstavlenie o poedzke za granitsu v 1867—1868 gg”. b. “Devyat dnei mezdu Evropoi i Afrikoi”.
- (7) 論文は「クラウスの *Pulgenium micranthum* の精油について」と題し、『ベテルスブルグ科学学士院紀要』に発表された(1854年)。P. m. はロシア南部の草原に自生する、芳香植物で、クラウスの自然誌研究の対象となった。ブトレロフの学位取得にまつわる事情については、たとえばブイコフの『ブトレロフ伝』を参照。A. M. Butlerov, *Ocherk zjizni i deyatelnosti*, Moskva, 1961, pp. 23—6.
- (8) Auguste Laurent, *Methode de chimie*, Paris, 1854. およびCharles Gerhardt, *Traite de chimie organique*, t. 1, Paris, 1853, 全4巻, 1853—6.
- (8) ブトレロフはジニンの同門ポロージン(Aleksandr Porfirevich Borodin)とともにジニンの追悼記を書いているが、これには露文のもの(a)と独文のもの(b)とがある。ジニンのベテルスブルグ在任期間(1848—1859)のことは、主としてポロージンが執筆しているが、本文中の引用は(a)からのものである(『著作集』III, p. 101)。(b)にはポロージンが書いた類似の記事(p. 2898)はあるが、これに関するブトレロフの回想は含まれていない。a. 『ロシア物理学・化学会誌』, 化学部門 12, 215—251 (1880), 『著作集』III, pp. 92—116. b. *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 14, 2887—2908 (1881).
- (10) カザン農学会は‘Kazanskoe ekonomicheskoe obshche, stvo’の意識。ブトレロフがこの学会の『報告』(*Zapiski*)に投稿した論文数は21篇。その大半は1854年に集中している、『ブトレロフ著作集』III, pp. 355—6. なおカザン農学会は1839年に始まり、初期にはカザンの数学者ロバチェフスキー(Nikolai Ivanovich Lobachevskii), ついで1850年代にはブトレロフの同窓キッタリイ(Modest Yakovlevich Kittary)が指導的な役割を果たした。ブイコフ, 『ブトレロフ伝』, p. 30.
- (11) ブトレロフの死後、カザンの動物学者メルニコフ(N.M. Melnikov)は、彼の蝶類の収集が、変種、外来種を除いて1133種に達し、当時のカザン県ファウナについて、重要な知見を加えたものであると評価した。ゼリンスキー, 『ブトレロフ伝』, N. D. Zelinskii (with M. M. Azarinoi), *Verikii Russkii khimik*, A. M. Butlerov (1928—1886), Moskva, 1949, p. 24.
- (12) ゼリンスキー, 前掲書(11), pp. 20, 31—2.
- (13) ブイコフ, 『ブトレロフ伝』, p. 33.
- (14) ゼリンスキー, 前掲書, p. 34.
- (15) ブトレロフは次のようなフレゼニウスの忠告を、分析化学教育の要諦と心得、これをノートに書きこんだ。すなわち学生に対しては操作法の習熟に重きをおき、彼らに独自の観察能力が養われるようにつとめるべきであり、理論の負担を極力軽減し、それによって学生を過重な負担から解放して教育の成果を確保することが重要だという趣旨である。『ブトレロフ著作集』III, p. 336, 注1.
- (16) 詳細は、山岡望『化学史談 III, ブンゼンの88年』, 東京, 1954年を参照のこと。
- (17) ブトレロフ自身はGDNAのボン大会では講演せず、彼に同行した助手のグラークヘ(Grakhe)が視那皮の化学的研究について発表したことが記されている。その他の講演につい

ても若干言及しているが、これらより「化学者との個人的接触の方が有意義であった。」『著作集』III, p. 73. ブトレロフの交友記に登場する多くの科学者についての小伝や関連事項は、その大部分が次の著書に記述されている。山岡望, 『化学史談別冊, 総索引と増補』, 東京, 1970年, pp. 1—193. 本書には先行する『化学史談』本巻, 全8巻に含まれる内容の分類索引が掲載されており、各事項の内容の相互関係を理解するのに便利である。

- (18) GDNAの歴史は、19—20世紀初期のドイツ化学およびその制度におけるイデオロギーの変遷を反映している。たとえば: Frank R. Pfetsch, *Zur Entwicklung der Wissenschaftspolitik in Deutschland*, Berlin, 1974, pp. 252—313; 山岡望, 前掲書 p. 175.
- (19) 手記「西欧の旅」中の「思索と回想」, 8月29日付。『著作集』III, p. 293. 紀行文としての評価: ブイコフ, 『ブトレロフ伝』, pp. 34—36.
- (20) 『著作集』III, p. 69.
- (21) ソビエト科学学士院資料室には出張旅行に際して書かれたブトレロフ手記若干の MSS が保管されており、そのひとつに「パリにおける講義の覚書」がある。これにはパリのほかドイツ各地での聴講記録も含まれており、『著作集』IIIにその抜萃が掲載されている。pp. 336—8.
- (22) パリ化学会は、はじめ外国人を含む小さな化学者のクラブとして発足し、1857年8月18日に政府によって公認され、この名称を名乗ることになった。発足時会員は12名、フランス人5名、イタリヤ人3名、ノルウェイ、ロシア、ポルトガルおよびコロンビア人各1名から構成されていた。ロシア人はシユコフ, J. Jacques et G. V. Bykov, “Nouveaux matériaux concernant l’histoire de la Société Chimique de Paris”, *Bull. soc. chim. France*, 1959, 1205—1210, p. 12 05.
- (23) 主としてデュマおよびウエルツの研究室に属し、パリ化学会で活発に交流して、ブトレロフとも親しい間柄にあったとみられる青年化学者(多くは外国人)たちが、研究に従事していた課題は、彼らが1858年前後、*Comptes rendus* に報告した論文の若干を摘記すれば、自ら明らかであろう。次記はその一部であるが、その他を含めると2—3倍に達すると思われる。

Maxwell Simpson: “Note concernant l’action du brôme sur l’iodure d’aldéhyde”, *Comptes rendus*, 46, 467—9 (1855); “On the action of acids on glycol”, *Roy. Soc. Proc.* 9, 725—8 (1857—9). A. S. Couper: a. “Recherches sur la benzine”, *C. r.*, 45, 230—2 (1857); b. “Sur une nouvelle théorie chimique”, *C. r.*, 46, 1157—60 (1858); c. “Recherches sur l’acide salicylique”, *C. r.*, 46, 11 07—10 (1858). Adolf Lieben: “Recherches relatives a l’action du chlore sur l’alcool”, *C. r.*, 44, 1345—7 (1857); “Recherches concernant l’action du chlorure sur l’alcool gazeux”, *Ann. chim. phys.*, 52, 318—26 (1858). Agostino Frapoli et Ad. Wurtz: “Transformation de l’aldéhyde en acétal”, *C. r.*, 47, 418—21 (1858). Charles Friedel: “Note sur la constitution des acétones”, *C. r.*, 45, 1013—6 (1857); Ch. Friedel et Ad. Wurtz: “Recherches sur l’acide lactique”, *C. r.*, 52, 1067—71 (1861). Adolphe Perrot: “Action de l’étincelle électrique sur la vapeur d’eau et sur la vapeur d’alcool”, *C. r.*, 46, 180—1 (1858); “Note sur un composé isomère du bromure de propylène bromé”, *C. r.*, 47, 350—1 (1858). Alfred Riche: “Recherches sur l’action du courant électrique sur le chlore, le brome et l’iode en presence de l’eau”, *C. r.*, 46, 348—52 (1858). Anton Rosing:

- “Recherches sur l'acide pyrogallique”, *C. r.*, 44, 1149—53 (1857). Léon N. Schischkoff: “Sur la constitution de l'acide fulminique et une nouvelle série de corps dérivés de l'acide acétique”, *Ann. chim. phys.*, 49, 310—38 (1857): “Note sur le nitroforme”, *C. r.*, 45, 144—6 (1857): “Note sur un nouveau anilide de l'acide salicylique”, *C. r.*, 45, 272—3 (1857). L. N. Schischkoff et A. Rosing: “Quelques essais dans la série nitroacétique”, *C. r.*, 45, 273—90 (1857): “Note sur l'action du perchlorure de phosphore sur le chlorure de benzoile”, *C. r.*, 46, 367—70 (1858). Philippe de Clermont: “Memoire sur les éthers phosphoriques”, *Ann. chim. phys.*, 44, 330—6 (1855). Aimé Girard: “Note sur l'identité des acides nitrohématique et picramique”, *C. r.*, 42, 59—61 (1856). Giovanni Arnaudon: 主として *Nuovo Cimento* に投稿, ただし “Recherches sur un nouvel acide extrait du bois de taigu du Paraguay”, *C. r.*, 46, 1152—6 (1858) etc.
- (24) リーベンの伝記を書いたツァイゼルによると, バリにはすでに若い化学者たちのインフォーマルなグループが存在しており, そこにデュマの研究室に属していた。ロージング, シュコフおよびリーベンが加入し, この3名のイニシアティブによって, バリ化学会の基礎がつけられたとある (Simon Zeisel, “Adolf Lieben”, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft (Ber.)*, 49, 835—888 (1916), p. 839)。したがってブトレロフは「3名の発起人」の名を挙げていないが, 彼らに該当するのは, 上記3人の外国人化学者であると思われる。またブトレロフはド・クレルモンから1858年7月24日付けの手紙を受取っているが, それには「あなたは化学会の設立者のひとりだから……」とある (J. Jacques et G. V. Bykov, *op. cit.*, p. 1207) が, この設立者という言葉には, 文字どおりの意味はない。ブトレロフが「出張報告」の中で, 定例会の議長を最初につとめたのはアルノードンであると述べているように, バリ化学会の初代会長はこの人物である。上記ド・クレルモンの手紙によると, その日付当時の議長はジラルドであり, その他ブトレロフ在バリ当時の外国人化学者の多くは四散し, バリジャンだけが旧懐をあたためているとある。さらにブトレロフの記述によれば, 「報告」執筆時点での会長はデュマとなっているから, 以上総合した限りでは, バリ化学会の会長は, アルノードン—シュコフ—ジラルド—デュマの順に交替していると推定される。デュマは何時入会したか不明であるが, ウェルツの入会は漸く1858年5月29日の例会においてである (J. Jacques, “Boutlerov, Couper et la Société chimique de Paris”, *Bull. soc. chim.*, 1953, 528—530, p. 530)。ブトレロフが引用している化学会に対するウェルツの評価を読みあわせると, 化学会は設立の当初から初期の運営を, デュマやウェルツのような大家に委ねたように想像されるが, 事実はそうではない。初期の若い外国人化学者の集団が注目すべき活動を展開し, その実績を証明するや, 大家が化学会に関与しはじめ, 以後徐々に指導的な役割を果たすに至り, その「権威が高められた」のである。ここには無名の科学者から権威へという科学者の組織化のパターンに関するひとつの典型的な事例を見ることができ, 後で述べるようにバリ化学会は化学における先進的な理論の構成を目標とした, 新しい世代に属する化学者たちの組織であった。
- (25) これには署名がないから, はたしてウェルツが執筆したのか否かについて, 真偽は判然としないという。いずれにせよ, この文章は, そのあとに記述された化学会の規約とともに, 『化学集報』の第1巻と同時に印刷, 頒布されたものであるが, この雑誌のバックナンバー中には見出されないのが普通である (Jacques et Bykov, *op. cit.*, p. 1206 の脚注)。
- (26) 『著作集』Ⅲ, p. 74。
- (27) J. Jacques, *op. cit.* (24)。ジャックの論文は『著作集』Ⅲ, p. 338—9 (注) およびブイコフの『古典化学構造論史』(1), p. 48 にも引用されている。
- (28) ブトレロフは, この間にロンドンに赴き, Royal College of Chemistry に Hofmann (August Wilhelm Hofmann) を, University College にウィリアムソン (William Williamson) を訪れた。Hofmann の実験室では有機元素分析と高圧反応の装置および後者では多数の研究者と会い, すぐれた研究成果に注目したと述べているが, 日付けは記載されていない (旅程, p. 15 参照)。『著作集』Ⅲ, p. 70。
- (29) V. C. R. (C. r. を参照せよ) とあるのは, クーパーが例会で報告するに先立ち, 学士院のデュマに提出した覚書 (完成論文を予定したノート) に関連しており, ケクレのクーパー批判もこの学士院報告に基づいている (クーパー氏の新化学理論の覚書に関する A. ケクレ氏の論評, *C. r.*, 47, 378 (1858))。新化学理論とベンゼンの研究に関するクーパーの報告は, いずれも注 (23) クーパーの項参照。
- (30) “Bemerkungen über A. S. Couper's neue chemische Theorie”, *Ann. Chem. Pharm.*, 110, 51—66 (1859): ロジャ語訳, 『著作集』Ⅰ, pp. 37—45, 引用は pp. 38—9。なおブトレロフが読んだクーパーの詳論は *Ann. chim. phys.*, [3] 53, 469—489 (1858)。
- (31) “Recherches sur l'iodure de méthylène”, *C. r.*, 46, 595—6 (1858)。化合物の元素分析データを含む詳細な報告は, *Ann. chim. phys.*, [3] 53, 313—321 (1858); ロジャ語訳, 『著作集』Ⅰ, pp. 32—6, 引用は p. 36。
- (32) “Ueber die s. g. gepaarten Verbindungen und die Theorie der mehratomigen Radicale”, *Ann. Chem. Pharm.*, 104, 129—150 (1857)。日本化学会編, 『化学の原典』10, 東京, 1976, pp. 95, 232。
- (33) ブイコフは両者が表示した化学式の間で一致している部分を指摘している。『古典化学構造論史』, 前掲簡短 (27)。
- (34) 雷酸銀の構造に関するケクレの論文: *Ann. Chem. Pharm.*, 101, 200—213 (1857)。その続報, *ibid.*, 105, 279—286 (1858)。デュマの機械型との関連が述べられているのは後者である。ただしブトレロフが構造と機械型との関係を引用している論文は, Kekulé und Baeyer, *ibid.*, 107, 257 (1858) である, なお『化学の原典』10, pp. 228—230 を参照。
- (35) 木ガスに関するベッテンコーフェルの研究には次のものがある: “Ueber den Unterschied Zwischen Luftheizung und Ofenheizung in ihrer Einwirkung auf die Zusammensetzung der Luft der Beheizten Räume”, *Dingler Polytechn. Journ.*, 119, 282—290 (1851); Ueber die wichtigsten Grundsätze der Bereitung und Benützung des Holzleucht-gases”, *Erdm. Journ. Prak. Chem.*, 71, 385—393 (1857)。
- (36) ブトレロフはアカデミックな研究だけでなく, それと密接に結びつく化学工業にも徐々に関心を持ちはじめ, ロンドンで製紙, 石炭製造工場を見学し, フランクフルト a. M. 近傍でも同社の工場を視察している。化学工業に対する彼の関心については, 『著作集』Ⅲ, p. 336, 注 4。
- (37) 「ジニン追悼記」, 『著作集』Ⅲ, p. 97 (9)。Ber. の記述は, 引用したものより形式的である (p. 2892)。
- (38) ゼリンスキー, 『ブトレロフ伝』, p. 53。ゼリンスキーが引用しているのは, マルコフニコフのブトレロフ追悼記である。「A. M. ブトレロフの生涯と業績, 回想と特色」, 『ロシア物理学・化学会誌』, 1887。
- (39) 『著作集』Ⅲ, p. 71—2。同上マルコフニコフの追想に

- よれば, 当時のカザンの教室の子算は 200 ルーブル。したがってブトレロフは子算のほぼ倍増を希望していることになる。ゼリンスキー, 前掲書, p. 54。
- (40) 『著作集』Ⅲ, p. 72。リービヒの聴講は1858年5月27および29日。ブトレロフはベンゼンの講義には4回出席し (5月17, 18, 19および20日), その一般的印象として次のように述べている。「話し方にとり繕ったところがない, かなり単調ではあるが, 当意即妙まことに的を射た話術。化学と物理学にまたがった領域の事実と, それらについての深遠な意見には, たいへん興味が惹かれた。」(「バリにおける講義の覚書」(注21), 『著作集』Ⅲ, pp. 337—8)。
- (41) 『著作集』Ⅲ, p. 73。当時ケクレはすでに構造論の論文 *Ann. Chem. Pharm.*, 106, 129—159 (1858) (『化学の原典』10, pp. 95—124) を脱稿していたが, ハイデルベルク滞在中に記した「覚書」によると, ブトレロフは, この論文に盛られたケクレの思想については, 伝聞しなかったから, 機会がなかったか不明であるが, 印象を述べていない。その一歩手前の「接合化合物と多原子性根の理論」の1857年論文 (32) に基づいて, 実在する化合物, 型, 根などの関係について, あれこれ思索をめぐらしていた形跡が窺われるにとどまる。『著作集』Ⅲ, p. 338, 注 6。
- (42) Edv. Hjelt, “Friedrich Konrad Beilstein”, *Ber.*, 40, 5041—78 (1907), pp. 5043—4。なおエールトは冒頭でロシアの化学者として, バイリシュタインのほか, メンデルレーフ (Dmitrii Ivanovich Mendeleev), メンシュトキン (Nikolai Aleksandrovich Menshutkin), マルコフニコフらを挙げており, ブトレロフの名をおとしている。
- (43) S. Zeisel, *op. cit.* (24), pp. 837—8。
- (44) ブイコフ, 『ケクレ伝』: *Avugst Kekule Oherk zjizni i deyatelnosti*, Moskva, 1964, p. 32。
- (45) Edv. Hjelt, *op. cit.* (42), p. 5044。
- (46) M. Conrad, “Emil Erlenmeyer”, *Ber.*, 43, 3645—3664 (1910), p. 3647。コンラートはバイヤーやブトレロフとともに, エルレンマイヤーがケクレ初期の聴講者であったと述べている。エルレンマイヤーとブトレロフの友誼は, GDNA の1861年年会以来急速に親密の度を加えたことは確かであるが, 最初の出会がブトレロフの1858年のハイデルベルク訪問に際してであったことは間違いない。ただし彼は第一次「出張報告」の中の交友録にはエルレンマイヤーの名を挙げていない。両者の間に結ばれた絆から, ロジャの留学生は頻々とハイデルベルクを訪れ, エルレンマイヤーの好意に頼るようになった。ロシア政府はその恩顧に酬いるために, 1865年彼にセントアンナ勲章を授贈した。
- (47) 『著作集』Ⅲ, pp. 74—5。
- (48) 『著作集』Ⅲ, pp. 76—7。
- (49) この講演に対応するものが, ブトレロフの構造論として知られる有名な論文である: “Einiges über die chemische Struktur der Körper”, *Zeitschrift für Chemie und Pharmacie*, 4, 549—560 (1861)。論文には別にロシア語で書かれたものがあり, 1862年の『カザン大学紀要』に掲載されたが, その末尾には「1861年7月, フェサン(Fécamp)にて」とある。これについてブイコフらは, エルレンマイヤーがフランスのセース河口近傍の小都市 (フェサン) に滞在中執筆したと推定している。このことは, その頃ブトレロフはまだカザンにあり, あらかじめエルレンマイヤーに論文 (多分ロシア語で書かれたもの) を送り, それを後者がシュバイエルの会議に先立って翻訳を完了したことを意味すると思われる。ブイコフらが検討の対象にとりあげているブトレロフ宛てエルレンマイヤーの手紙 (1862年5月4日ハイデルベルク発) の真意には, 不明の余地が残されている。G. V. Bykov and L. M. Bekassova, *Physis*, 8, 185—198 (1966), p. 187。
- (50) 『著作集』Ⅲ, p. 78。
- (51) ケクレの講演は9月21日。対応する論文: “Ueber einige organische Säuren”, *Zeitschrift für Chemie und Pharmacie*, 4, 613—623 (1861)。これは種々の二塩酸の反応に関する論述であるが, ケクレは論文の中で合理式 (rationelle Formeln) の使用を極力抑制した。それは「ほとんどすべての化学者が合理式を自己流に表現し, しかも問題の酸類を単純明快に表現しようとする合理式が欠けているからである。」以上の理由で止むを得ないといいつながら, 実験式の使用までに後退したケクレの態度は, ブトレロフから見れば, 他の化学者同様, 非難されるべきであったろう。
- (52) 以上の見解は, 実験事実と理論の不調和を説く, 構造論論文冒頭の主旨とも一致する。『化学の原典』10, pp. 143—4 参照。
- (53) ブトレロフはヨーロッパの指導的な化学者を, いくつかのカテゴリーに分類し, 彼らを, 区分された集団特性に基づいて分析しているが, これらのカテゴリーに帰属させて論じることのできない, 独自の道を歩む化学者として, コルベとベルトロを挙げており, 『著作集』Ⅲ, pp. 79—81。
- (54) Edv. Hjelt, *Geschichte der Organischen Chemie von ältester Zeit bis zur Gegenwart*, Braunschweig, 1916, p. 288。
- (55) 「元素の原子」は “elementarnye pai” 直訳すれば “shares of elements”。ブトレロフは『有機化学教科書』(4) の序章「基礎概念」の中でこれを次のように説明している。「元素が化合物分子にはいるときの量少量, これを share すなわち物質の化学原子と名づける。」(『著作集』Ⅲ, p. 24), それゆえ, この概念は原子を量論的単位をみなした伝統を刻印している。
- (56) 混合型概念 (ケクレのいわゆる「接合化合物および多原子性の根の理論」の論文, 注32) に対するブトレロフの非難は, おそらくコルベの見解に同調した結果であろう。H. Kolbe, *Ann. Chem. Pharm.*, 113, 293—332 (1860), p. 294。
- (57) ブトレロフがコルベとケクレの対立を緩和させ結局は両者がともに分子内原子の化学的関係を問題にしているにはほかならぬと主張する趣旨は, ブトレロフ—マルコフニコフ, いわばカザン学派の基本的な視点のひとつとなる。たとえばブトレロフの次記論文の始めの部分: “Über die verschiedenen Erklärungsweisen einiger Fälle von Isomerie”, *Zeitschrift für Chemie und Pharmacie*, 6, 500—534 (1863)。
- (58) *Zeitschrift* については, ブイコフとシェプトノヴァ (Z. I. Sheptunova) の研究がある: 「ドイツの『化学雑誌』(1858—1871) とロシアの化学者」, 『自然科学・技術史研究所報告』 *Trudy instituta istorii estestvoznaniya i tekhniki*, 30, 97—110 (1960)。
- (59) ブイコフ, 『ケクレ伝』(44), pp. 82—113。
- (60) 同様な趣旨は構造論論文の最後の部分にも述べられている。すなわち「ここで新しい理論を提出しようとするつもりは毛頭ない, むしろすでに多数の化学者のものになっている思想を表現しようと考えただけである」(『化学の原典』10, p. 153)。この言葉は「出張報告」に述べられている「この際無用な謙遜を棄てるならば」という一行と関連させると, 構造論に対する化学者の理解を得て, それを普及させるためのレトリックであろう。
- (61) それには, 1860年当時カザンの学生としてブトレロフの講義を聞いたマルコフニコフの証言がある。『有機化学教科書』の下敷となったのは, 当時の一連の講義である。ブイコフ, 『ケクレ伝』, p. 154。
- (62) エルレンマイヤーの理論は次の論文に含まれている:

“Über die Theorie der Chemie”, *Zeitschrift für Chemie und Pharmacie*, 5, 18 (1862), M. Conrad, *op. cit.* (46), pp. 3651, 3660 参照.
(63) G. V. Bykov, “La correspondance des chimistes étrangers avec A. M. Boutrelov”, *Archives intern. d'*

Hist. des Sciences, 14, 85-97 (1961), pp. 91-2. この際交換されたエルレンマイヤーとブトロフの手紙の全文は、別に記録されている: G. V. Bykov et L. M. Bekassova, *op. cit.* (49), 191-4.

化学史研究会会則 (1976年11月6日一部改正)

1. 本会を化学史研究会と呼び、会員相互の協力によって、化学史研究をすすめることを目的とする。
2. 化学史に関心をもつ者、その研究をおこなおうとする者は会員になることができる。会員は個人会員、団体会員、賛助会員とする。
3. 本会には会長1名をおき、ほかに世話人会、編集委員会、事務局をもって運営する。
4. 本会は年一回総会を開き、運営方針及び会長、世話人、編集委員、事務局責任者を選出する。
5. 本会は次の事業をおこなう。
 - (1) 少くとも年1回会誌『化学史研究』を刊行する。
 - (2) 適時研究会をひらき、会員相互の親睦と研究の交流をはかる。研究会は地方で開催することもある。
 - (3) その他
6. 会員は研究会に出席し、研究報告をおこない、雑誌『化学史研究』に投稿することができる。本会に入会しようとする者は入会金を前納する。会員は会費を納入し、会誌『化学史研究』を受取る。入会金および会費はつぎの通りとする。

	入会金	年会費
個人会員	1,000円	3,000円
団体会員	—	5,000
賛助会員(1口)	—	10,000

『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黒インクで仕上げ、挿入箇所を指定すること。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。
7. 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。
8. 本誌に掲載された論文は、編集委員会の承諾によって、他に転載することができる。

樋田竜太郎研究 (2)

新簡易原子価論と電子対反発則

塚原 徳道

(東京都立島山工業高校)

である。

1. 日本化学会編、基礎化学シリーズの1冊に『無機化学の基礎⁽¹⁾』がある。1974年に改版され、そのなかに「簡単な分子の形の推定」と題する一項がある。

“分子の形は分子をつくっている原子間にどのような力がはたらくかに密接に関係しており、それを正しく理解するには、いくつかの仮定の下にたった複雑な計算と、それにもとづく入念な考察が必要である。しかし単に分子の幾何学的形を知るためだけならば、簡単な静電的考察によっても推定が可能である。その方法は「簡易原子価論」とよばれ……(中略)……(その)基礎になる原理はつぎのように表現できるだろう。

「結合対も孤立対も空間的配置において、相互の反発が最小になるような方向をとろうとする傾向がある。また二重結合(π 結合)の存在は分子のだいたいの形を大きく変えることはない」⁽²⁾。

ここに紹介されている「簡易原子価論」は1939年に発表された樋田の「新簡易原子価論」とほぼ同じ原理にもとづいている。この記述は改版前の同書にはみられないことから、何らかの意味でこの説が見なおされていることをものがたっていると考えられる。そこで多くの無機化学書にあたった結果、この説は「電子対反発則」として支持されていることがわかった。

筆者はすでに樋田竜太郎研究(1)「新簡易原子価論をめぐって⁽³⁾」で、樋田のこの学説がいかに生まれ、どのような結末をむかえたかを跡づけるなかで、彼の思索と方法および当時の原子価論の状況とのかかわりを探った。この小論では、より具体的に彼の論文を紹介し、当時の原子価論、とくに Pauling への批判と Sidgwick, Powell の立体化学論との関連をさぐり、その後の電子対反発則の発展を跡づけるなかで樋田説の再評価を試みたい。

2.

はじめに、樋田の「新簡易原子価論」の概要を、1940年の日本化学会第62年会討論会要旨⁽⁴⁾にもとづいて要約、紹介する(各項の終りの番号は同討論会要旨の番号

(i) 此論文の主眼は、無機及び有機化合物並びに錯塩を通じて、その結合を一元的に取扱う事のできる簡単な原子価論を立てようとするにある。——①

(2) 共有結合と配位結合とに本質的な差異はない。イオン結合は配位結合の特殊な場合である。したがって、すべての結合は配位結合として取扱える。——②③④⑤<配位原子価論>。

(3) 原子価と Bonds の数とは無関係である。配位原子の数すなわち配位数と Bonds の数と一致する。Bond の方向は同一元素について一定ではなく、それを定めるものは配位数である。——⑥⑦⑧⑨。

(4) 典型元素(亜族 a の元素)を中心とする化合物はその周期表の族の番号と等しい正電荷を有するイオンを中心とし、その周囲に配位原子を配位させればよい。中心イオンは完全に球対称をもち、配位原子はその周囲に対称的に結合する。従って配位数が2, 3, 4, 6であればその形は直線形、正三角形、正四面体、正八面体となる。——⑩⑪⑫<対称配位の原理>

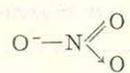
(5) ローソベア電子は配位原子1個と同等とみなす。ローソベア電子を配位したものは一見異常なる外形を示すようにみえるが、上の対称配位の原理を適用するとこの外形もまた当然の帰結である。——⑬⑭⑮⑯<ローソベア電子の重視>

(6) 遷移元素(亜族 b の元素)の化合物中2, 3, 6の配位原子を有するものは(4)と同じになる。4個の配位原子をもつものはその中心イオンの遷移殻すなわち d 殻が不飽和ならば正方形、飽和もしくは空虚ならば、正四面体となる。——⑰⑱⑲

(7) 有機化合物の構造および形は、 C^{4+} を中心とし、 H^- , R^- , X^- などを対称配位すれば得られる。炭素には4配位以上の化合物はない。二重結合を有する場合は σ 結合のみを考えて分子の形を推定できる。——⑳㉑㉒㉓㉔㉕

3.

樋田のこの原子価論はどんな問題意識から生まれたのか。当時の原子価論では、古典的な原子価、分子の形、化学結合の種類などの関係が混沌としていた。例えば硝酸



イオンでは左のように三種の結合で説明されていたが、X線結晶解析ではこの三個の酸素原子は等価であることが示されていた。このことは“共鳴”仮説でうまく説明されていたが、樋田は共鳴に一体どんな物理的意義があるか、疑問を提している。また、水の分子構造についても Pauling は酸素の結合方向の角度は p_x , p_y の方向、つまり直角とみなしていた。

こうした状況に対して、樋田は化学結合を配位結合に一元化し分子の形を視点に加え量子力学の成果を援用した原子価論を創り出そうと企てたのである⁽⁶⁾。

彼は実際上の過程はどうであろうと、思考上次の如く仮定することが有効であることを指摘した。それは中心イオンに配位原子が接近し、配位原子のローンペア電子が中心イオンの波動函数を満足すべき電場に入り、中心イオンと配位原子の共同支配下におかれると考えることであった。これは Pauling の方法と異なる。Pauling はその化合物中での中心原子を考える代りに、その原子を取りだしてその周囲の力場を考えたが、樋田は中心イオンをとりだしその周囲の力場を扱った。

その結果、もうひとつの大きな相違が生じた。それは中心イオンを希ガス型または擬希ガス型のイオンとするために、価電子中ですでに spin の中和している電子の扱いに関するものである。

“Pauling は spin の中和した電子を爾後の共有結合の力場に参加させなかった。換言すれば未だ spin の中和していない電子のみについて考えたのである。彼の手法が CH_4 までは成功したが、 NH_3 や H_2O には不便であるのは之がためであると考えられる。Pauling は之の修正のためにH間の反発を採用した。……著者が NH_3 においても一旦5価として N^{5+} まで電離させた後、spin pair を 3H^- と共に N^{5+} に配位させる方法を取ったのは、単に取扱いの形式に随ったのではなく、此操作によって spin の中和した電子をも爾後の結合に参加させることにある。上の一見迂遠に思える操作は自動的に lone pair の影響を考慮に入れたと同等の結果となるのである。”⁽⁶⁾

イオン周囲の力場はどう考えるか。

“中心イオンの周囲に配位結合するに要する波動函数をとってその示す電子密度分布の対称を考えるだけで足りる。ここでとるべき函数の数は配位子の数と電子対の数の和に等しい。”⁽⁷⁾

配位原子と孤立電子対はどう配位するか。ここで錯塩における配位方向の常識、すなわち対称配位の原理を用いる。

水の場合を例にとろう。 O^{6-} の周囲に spin の中和していない4電子を想像してその波動函数を考える。それは正四面体の各頂点をむく。予測された $\angle\text{HOH} = 109^\circ$ であるが、実測値は $104^\circ 40'$ である。樋田は次のようにいう。

“理論値からの乖離は(孤立)電子対と H^- を対等とする事に起因する理論の不備に基いている。”⁽⁸⁾

これらの問題について、1940年札幌で行われた日本化学会の討論会で、東健一、小谷正雄らとの間に質疑がかわされている。

東は、アンモニア、水にメタン同様の四面体的軌道函数を使うには、四面体的軌道函数がこれらのすべての場合において、他のいずれの函数より Eigenwert が小さいという証明を前提とする必要のあることを指摘し、小谷も、Cでは s^2p^2 から sp^3 に励起するエネルギーは小さいが、N、Oでは s^2p^3 , s^2p^4 から樋田のいう t^4 , t^4 (t は四面体軌道) に励起するエネルギーはもっと大きくなることを指摘した。これに対して樋田はこう答えている。

“C ground state では $1s^2 2s^2 2p^2$ であります。

Pauling は CH_4 に対しては $1s^2 2s 2p^3$ のように $2s^2$ の spin を開いて sp^3 hybridization によって CH_4 を tetrahedron にしました。しかるに NH_3 においては $1s^2 2s^2, 2p^3$ の $2s^2$ をそのままにしておいて $2p$ のみで結合させて NH_3 としました。 CH_4 の場合と併せ考えると $2s^2$ の電子が NH_3 の NH の結合に影響がないとは考えられません。Pauling は hydrogen like wave function を考えたのみで perturbation を入れていない。 $2s^2$ 電子の影響を考慮に入れる便法として私は N^{5+} に 3H^- と lone pair electrons の合計4配位子を配位させるのであって、perturbation を考慮に入れるための便法に過ぎません。”⁽⁹⁾

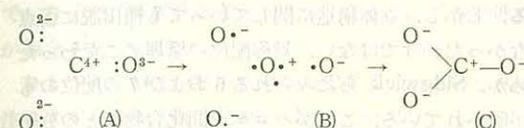
この推論が、かなり正鵠を射ていたことは1940年当時の量子化学書と現在のそれとを比べてみれば明らかである。例えば、1940年に出版された水島三郎著『量子化学⁽¹⁰⁾』は、1959年に改稿出版⁽¹¹⁾されているので、こうした比較検討の際に便利であるが、そのなかでの水の分子構造に関する理論的検討をみると、その扱い方の変化は明らかである⁽¹²⁾。

4.

当時の原子価論の状況と樋田の理論とのかかわりを見るために、もう少し具体的な問題で検討してみよう。従

来説明の困難であった低級酸素酸の問題、とくに CO_3^{2-} をとりあげる。⁽¹³⁾

樋田は、 C^{4+} を中心イオンとして O^{2-} を個これに配位させる。対称配位の原理に従い、



“炭酸イオンの立体構造は正三角形板状となり、そのCとOとの結合方向は互に 120° の角度を含む事となる。此構造はX線による結晶解析等によって知られる事実と全く一致している。”⁽¹⁴⁾

中心の炭素からの Bonds の数は3本で、従来の原子価のように4本ではない。従って、正三角形板状構造と4本の Bonds を両立させる理論上の困難はない。しかし、trigonal carbon の三電子の軌道はどう説明するか。樋田はここで Pauling の理論を援用する。

Pauling は1931年の論文⁽¹⁵⁾ のなかで平面上に 120° の角をなす等価な結合の式を提出している。

“ $s-p$ の量子化を変えない原子は、互いに 90° の角をなす三つの等価な結合をつくる。もし量子化が変わるとすれば、三つの強い結合が正四面体角をもつことになる。この正四面体角をこえた結合角の増加は、結合力の著しい減少を伴わない。こうして平面上に 120° の角をもつ三つの等価な結合は、次式で示される。

$$\left. \begin{array}{l} \psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} s + \sqrt{\frac{2}{3}} p_x \\ \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} s - \frac{1}{\sqrt{6}} p_x + \frac{1}{\sqrt{2}} p_y \\ \psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} s - \frac{1}{\sqrt{6}} p_x - \frac{1}{\sqrt{2}} p_y \end{array} \right\}$$

これらは正四面体結合の2,000からわずかにちいさい1,991の強さをもつ。こうしてある場合には結合角が $109^\circ 28'$ より大きくなることが予測できる。方解石における炭酸イオンや硝酸ナトリウムにおける硝酸イオンはX線解析の結果、平面構造をもつことが示されている。これらのイオンでは酸素は互いに 2.25\AA しか離れていない(イオン結晶での酸素イオン間の最小距離は 2.5\AA である)。反発力は大きくなり結合角は増す。しかし、酸素原子の反発も 120° 近くでは余り効果がない。 120° よりすこしちいさい 118° で平衡になる。”⁽¹⁶⁾

こうして CO_3^{2-} も NO_3^- も NH_3 と同じくピラミッド構造を与えている。

これに対して樋田はこう批判する。

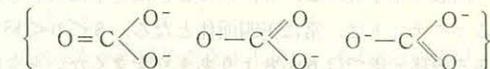
“Pauling は trigonal eigenfunctions の作られ得

る事を示したにも拘らず、その理論が元来原子と原子との接近から化合物を構成せしめる homopolar method に基礎を置いている為、炭素原子という立場から離脱し得ず、tetrahedral bond eigenfunctions に執着して trigonal carbon にもそれを適用”⁽¹⁷⁾ してしまったと。

この批判はさておき、樋田の論文では Pauling の導いた上記の式が援用され、理論が補強される。彼は次のような均質な trigonal eigenfunctions⁽¹⁸⁾ を誘導している。

$$\left. \begin{array}{l} \psi_{110} = \frac{1}{\sqrt{3}} (s + p_x - p_y) \\ \psi_{011} = \frac{1}{\sqrt{3}} (s + p_y - p_z) \\ \psi_{101} = \frac{1}{\sqrt{3}} (s + p_z - p_x) \end{array} \right\}$$

1933年、Pauling は共鳴理論を炭酸イオンに適用して、次の三つの共鳴構造があると示した。⁽¹⁹⁾



樋田はこの共鳴についても疑問を提出したことは既に述べたが、“共鳴現象を借りるまでもなく容易に trigonal carbon を説明し得る”⁽²⁰⁾ と自説の優位を述べ、あわせてこの共鳴仮説が従来の原子価=Bonds の数とする理論からの当然の帰結であることを指摘している。

5.

樋田が日化英文誌上に、新簡易原子価論を発表した翌年、1940年、イギリスの Sidgwick と Powell は「Stereochemical type and Valency groups」⁽²¹⁾ と題する論文を発表した。その要旨を紹介してみよう。

“分子中の原子の空間における相対的位置の実験的決定法は、X線回折などの多くの方法で行われている。……理論的にも、電子構造と共有結合の方向性との関連について大きな進歩があった。”⁽²²⁾

計算で到達した結論には、二つの欠点がある。その第1は分子物理学の現状を反映して、いくつかの可能な電子配置の間のエネルギーの差や同じ電子構造をもつ異なった立体構造のエネルギーの差が小さい時、それらを計算によって決定できないことである。第2の弱点は化学者にある。物理学者にわかっていても、化学結合が s , p , d のどれであるかを述べないで、化学者にとって親しみのあるいくつかの性質から立体化学的タイプを知ること満足している。

“それ故に、多原子価原子の立体化学について、実験

的な証拠を選び出し電子構造の最も簡単な表現である原子価殻とそこに含まれる共有電子の数も関連づける試みを行うことは意義あることである。”⁽²³⁾ 彼らはそれまでに蓄積された分子構造についての知見を整理して次の如く結論する。

“多原子価原子の共有原子価の空間配置は5~10°のちがいはあるが、限られたタイプを形成する。そのタイプと中心原子の原子価、非共有電子対、共有電子数と関連づけることができる。実験結果は次のことを示す。

I; 原子価電子が8より少ない時、共有原子価2の場合は直線形、3価のときは120°の等角をもつ平面構造となる。

II; 完全なオクテットであれば、正四面体か平面構造をとる。共有原子価が4価より小さい時は常に三角形のOH₂、三角錐のNH₃のように正四面体から誘導される。

内殻の電子数が2, 8, 18のときは完全に共有されるオクテットは、常に正四面体となる。8 < n < 18である遷移元素ではnが8よりあまり大きくないときは正四面体、18に近いときは平面であるが、この傾向はオーバーラップする。

III; すくなくとも2電子が非共有電子である10原子価電子の場合、I₃のような2共有原子価のときは直線型である。4共有原子価のときは平面か、ゆがんだ正四面体である。

IV; 4共有原子価、12電子のものは平面形である。

V; 5価の共有原子価のものは三方両錐形となる。

VI; 6共有原子価では、理論的に三角プリズム形、三角逆プリズム形、正八面体の三つのタイプがある。実験的には常に正八面体のものが見だされる。

VII; 7共有原子価のものは、正八面体と三角プリズム形から誘導される二つのタイプがある。

VIII; 8共有原子価ではK₄[Mo(CN)₈]の正12面体が唯一のものである。

完全とはいえないが、ほとんどすべての構造で非共有、共有のいずれを問わず、4電子では直線形、6電子では平面对称形、8電子では正四面体か平面構造に、10電子では三方両錐形、12電子では正八面体構造をもつといえる。”⁽²⁴⁾

Sidgwick と Powell の論文は、樋田の研究に言及していない。原子価電子数と立体構造との関連、とくに孤立電子対の立体構造への寄与に関する発見として、その後の多くの論文は、このSidgwickらの論文を引用している。

6.

樋田の論文が単に分子の立体構造だけでなく、より包括的な原子価論を展開していることは先にみたとおりである。しかし、立体構造に関していっても樋田説に弱点がなかったわけではない。対称配位の原理にこだわったためか、Sidgwickらにみられる5および7の配位のものがかかれていた。これがハロゲン間化合物などの分子の立体構造の異常性を解明するために重要な役割を果たしたことを思えば、このことは樋田説の大きな欠点であった。けれども、非共有電子対の分子の立体構造への寄与についての樋田の所説は、たしかにSidgwickらに先んじていたことは明らかである。

Sidgwickらの論は、実験事実を原子価殻電子数に関連づけ統一的な実験則を確立したのに対し、樋田説は電子価論の統一を試みるなかで、原子価、結合数=配位数、対称配位の原理、分子の立体構造を関連づけたものである。そのなかで、10電子5配位、あるいは7配位は対称配位ができないことから除かれてしまったのではないと思われる。当時の立体構造に関する実験の集積は莫大のものであったことは、Sidgwickらの論文のBibliography⁽²⁵⁾をみても明らかである。5配位のもの、例えばPF₅の三方両錐形の構造は、1937年にBrauneとPinnowにより電子線回折で、LinkeとRohrmanにより双極子能によって実証されている。そろそろ外国文献が入手しにくくなったとはいえ、まだ樋田の目に触れる機会があったのではなからうか。また、もし目に触れる機会がなかったとしても、5配位について理論的に考えれば三角両錐形が考えられるはずである。

“空間を等分し得る数、即ち2, 3, 4, 6, 8 (5と7とは不能)を配位子の数とする分子又はイオンの立体構造を考えてみよう”⁽²⁶⁾と書いたとき、彼に5配位を考える余地が失われてしまったのか、そのことはもうひとつ6配位についても正八面体のみをあげていることと関連している。Sidgwickらは三角プリズム形、逆三角プリズム形の可能性を考えているが(正八面体は逆プリズム形の特殊型)、樋田はざばり正八面体をいうのみである。ここにも対称配位の原理が貫徹しているように思われる。PF₅など、ごく普通の化合物とも考えられるが、何故考慮されなかったのか。疑問のこのところである。

7.

最近、わが国で訳されたアメリカのPimentelとSpratleyの共著『化学結合—その量子論的理解』⁽²⁷⁾

は、化学結合を分子軌道法の立場で統一的にみることを試みながら、過去の多くの試みを整理し体系づけている点からみてユニークな著書である。

その第6章「分子の立体構造と双極子モーメント」⁽²⁸⁾で、分子の立体構造を考えるモデルとして、二つの理論が紹介されている。

ひとつは、結合が原子軌道からできているという点に注目するモデル「軌道混成」、もうひとつは

“その軌道がどこから生じてきたかを問題にしないで、各原子の近くにある原子価電子の対の数だけに注目するもので、結合力の電子対表示と似ている。このやり方は「電子反発力」モデルという。”⁽²⁹⁾

この第2のモデルが、Sidgwick, Powell, さらにLinnett, Gillespie, Nyholmらによって発展してきた「原子価電子反発説」(The Valency-Shell Electron Pair Repulsion Theory; VSEPR theory)である。この説をGillespie, Nyholmの総説論文で紹介してみよう。この総説は、1957年発表された「Inorganic Stereochemistry」⁽³⁰⁾である。

“過去数年の間に、無機分子の形をきめる要素について、より正しい理解に導く理論化学の進歩があった。これらの発展は立体化学についてのいくつかのアプローチを結びつけることを試みると同時に、周期表の全元素にそれを適用していった。この統一からひきだされた最も重要な結論は、電子対の反発についての簡単な定性的なSidgwick-Powellの理論が、すべての無機化合物の実際の立体化学に大きな価値をもつということである。”⁽³¹⁾

立体化学に対する原子価軌道法の適用は、初期にはσ結合のみが考えられたが、のちにSidgwickらによって非結合電子対と同等の重要性を与えられ、それらの間の反発を最小限にするように対称的に配位することが推定され、分子の実際の形により近似を与えることになった。配位子場理論は、中心の金属原子のまわりの陰イオンや双極子として想定される配位子の配列が、非共有電子にどう影響されるかを考え、さらに共有結合の影響も考慮されている。これらの理論は密接に関係している。この論文ではこれらの理論を総合してみよう。

“電子対反発の簡単な理論が量子力学から正当化され、孤立電子対と結合電子対の間の反発力の間の差を認めたとき、無機分子の立体化学の満足すべき理論がひきだされた。”⁽³²⁾

水分子についていえば、1953年から1956年にかけて、Ellison, Shull, Duncan, Pople, Boys, Reevesらによって分子軌道法による詳細な理論的検討が行われてい

る。それらの研究をまとめてLinnettは次の如くいう。“O²⁻の最も確からしい配置では4個の電子対が電子の相関のため相互に正四面体の頂点に配列しているだろう。いま、二つの陽子をこの系に入れた場合、電子雲にひずみが生じなければ、陽子は互いに109°1/2の角をして結合するだろう。”⁽³³⁾

しかし、電子雲にひずみが生じないことはない。正四面体配列からの角分布は修正され結合軌道は近づき孤立電子対の軌道は遠ざかる。この系の軌道は、sp³混成軌道ではなく中心原子の混成軌道を用いてうまく表わせる。

“すなわち、結合軌道をうまく表わすには混成軌道の中のp軌道の重みを増せばよく、また孤立電子対軌道には混成軌道にs軌道をよけいに含ませればよいだろう。これはPopel(1953)がEllisonとShullの分子軌道を結合軌道と孤立電子対軌道へ変換したさいに見つけたものである。”⁽³⁴⁾ こうした量子力学の理論的裏づけを得て、Gillespieらは結論する。

“分子のなかの原子の立体化学は、その原子価殻中の電子対の数に依存している。電子対に3つのタイプを区別することは便利である。

- ①非共有、つまり孤立電子対;
 - ②σ結合電子対;
 - ③π結合電子対;
- がそれである。いずれの原子でも原子価の一般的な配列は、孤立電子対とσ結合電子対が可能な限り離れて存在するように配列するという事実によって決定される。第一近似ではπ結合は無視することができる。分子の形についてのより詳しい正確な記述は、
- ①孤立電子対は結合電子対よりも他の電子対を反発する;
 - ②二重結合は単結合よりも他の電子対を反発する;
 - ③結合電子対間の反発は、配位子の電気陰性度の程度による;
- といえよう。”⁽³⁵⁾

8.

以上、紹介した電子対反発則は、Sidgwickらの説を量子力学的な検討をへて発展させたものであることは明らかである。

分子の立体構造に対する孤立電子対の寄与、対称的な配位、二重結合におけるσ結合の重視など、この理論の骨格は、いずれも前にみた樋田説にみられるものである。さらに水分子での正四面体角からの乖離の理論的解

明はまさに“（孤立）電子対と H^- を対等とする事に起因する理論の不備に基いている”⁽⁸⁶⁾ことを明らかにしている。

Pimentel は、これらの諸説を評して次のようにいう。

“この二つの方式（軌道混成法と電子対反発説）の相対的短所についてはしばしば論争されているが、実はこれらにはあまり指摘されていない一般的類似性がある。電子間反発の説では $2s$ と $2p$ の軌道はまったく同等であるというまちがった仮定をしている。……一方軌道混成の説ではおそらく s と p の軌道の間のエネルギーの差を強調しすぎており、したがって混成を過少評価する傾向がある。しかし、どちらの見方をとっても結合をつくるときに s と p の、性格が「まざる」という概念を使っている。もし、 H_2O における結合電子がその大部分の時間をどこですごすかわかっていたとしたら、またその分布状態を酸素原子の軌道をもとにした級数展開法で記述したとすれば、その展開式は確実に $2p$ 軌道を主として含んだものとなり、わずかに $2s$ 軌道の寄与がはいったものになるだろう。電子間反発の説と軌道混成の説では、この寄与の割合についての推定が違っているだけである。”⁽⁸⁷⁾

ここで先に述べた日本化学会札幌討論会のやりとりを思い出してみよう。そこには、すでにこの論議を彷彿とさせる討議の展開があるではないか。しかも、その当時はまだ軌道混成による水分子の姿も描かれていなかったことを思えば、樋田の論の先駆性は高く評価してよいのではあるまいか。彼の説は見方をかえれば、理論的には軌道混成の考えを含んで展開されていたものといえるのだから。

Pimentel の言をさらに聞こう。

“しかし、注意しなければならないもっと重要な点は、このきわめて単純な理論のどちらを使っても多数の分子の結合や分子構造を関係づけることができるという点である。ある多原子分子の中のただ一つの結合角であっても（あらかじめ実験結果を知らずに）それを数度以内の誤差で予測しようとするれば詳しい量子力学的な計算をやらなければならないであろう。この程度の正確さの予測は、もし実験データに付随している誤差の範囲内で応用するものならば、電子反発のモデルでも軌道混成のモデルでもだいたい達成できるものである。”⁽⁸⁸⁾

まさに、この単純な理論というところに、樋田の「う簡易原子価論」の価値があったのである。樋田が Pauling の共鳴仮説を批判したときにいった“未知の構造を推定し或は決定せんとする演繹的有用性を欠くのは

科学理論としての共鳴仮説の根本的弱点である”⁽⁸⁹⁾は、逆に自分の「簡易原子価論」が未知の構造を推定し或は決定せんとする演繹的有用性をもつ科学理論としての優位を説くものであったのであろうか。あらかじめ実験結果は知らずとも、分子の形を推定できるところに、樋田説の威力であったといえるだろう。

9.

Gillespie らによる電子対反発則の拡張と理論的検討は、現在もひきつづき行われている。そして、Sidgwick らに先立つ樋田の理論も、その先駆的業績としてようやく認められつつある。

1973年出版された Bailar の大著『Comprehensive Inorganic Chemistry Vol. 1』⁽⁴⁰⁾には、次のように記されている。

“樋田と Sidgwick-Powell によって各々独立にはじめて公表された電子対反発則は、Gillespie と Nyholm によってより大きく前進し広くうけいれられている”⁽⁴¹⁾と。

この小論は、新村陽一著『配位立体化学』⁽⁴²⁾に教えられたことが多い。また、大阪市立大学黒谷寿夫教授にご教示を得た。記して感謝の意を表する次第である。

引用文献

- (1) 齊藤一夫、柴田村治、『無機化学の基礎』、大日本図書、(1974)。
- (2) 同上、p. 56~59。
- (3) 塚原徳道、「新簡易原子価論をめぐって—樋田竜太郎研究(1)」、『化学史研究』1, p. 23~30, (1974)。
- (4) 『日化』, 62, 1124~1135, (1941)。
- (5) 樋田竜太郎、「新簡易原子価論」、『日化』, 60, 245~256, 583~594, (1939)。
- (6) 同上、248。
- (7) 同上、248。
- (8) 同上、249。
- (9) 前掲(4), 1130~1131。
- (10) 水島三一郎、『量子化学』、岩波、(1940)。
- (11) 水島三一郎、長倉三郎、『改稿量子化学』、岩波、(1959)。
- (12) 前掲(10), p. 86。前掲(10), p. 105~108。
- (13) 前掲(5), 587~589。
- (14) 同上、587。
- (15) L. Pauling, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1367~1400 (1931)。
- (16) 同上、1381~1382。
- (17) 前掲(5), 588。
- (18) 前掲(5), 588。
- (19) 関、千原、桐上訳、ポーリング『一般化学(原著第3版)上』、岩波(1974)には1931年とある。
- (20) 前掲(5), 589。
- (21) N. V. Sidgwick, N. M. Powell, *Proc. Roy. Soc.*, A, 176, 153~180, (1940)。
- (22) 同上、154。
- (23), (24) 同上、153。

- (25) 同上、165~173。
- (26) 前掲(5), 250。
- (27) 千原秀昭、大西俊一訳、G.P. Pimental, R.D. Spratley, 『化学結合その量子的理解』、東京化学同人(1974)。
- (28) 同上、339。
- (29) 同上、147。
- (30) R. J. Gillespie, R. S. Nyholm, *Quart. Rev.*, 11, 339~380 (1957)。
- (31), (32) 同上、339。
- (33), (34) 藤代亮一、木村昂訳、J. W. Lennett, 『量子化学序論—波力学と化学結合』、東京化学同人(1962), p.

- 164。
- (35) 前掲(30), 380。
- (36) 前掲(8)。
- (37) 前掲(27), 162~163。
- (38) 同上、163。
- (39) 樋田竜太郎、『化学外論上』、共立出版、p. 212, (1942)。
- (40) J. C. Bailar, etc., “Comprehensive Inorganic Chemistry Vol. 1”, Pergamon Press, (1973)。
- (41) 同上、p. 229。
- (42) 新村陽一、『配位立体化学』、培風館、(1972)。

《会報》

1975年化学史研究会総会(1975年11月16日)

上智大学3号館521教室で開催され、つぎの事項を審議決定した。

1. 決算・予算の承認。
 2. 今期世話人の決定。
 3. 会則の一部変更を決定。
 4. 1976年年総会を奈良女大にて開催することを承認。
- (詳細については、会報 No. 2 にて報告)

化学史研究会1976年度第1回世話人会

(1976年4月17日)

上智大学7号館第3会議室にて開催され、つぎの事項

《雑報》

化学史研究 月例会

化学史に関する月例会を東京在住の会員有志により東大教養学部で毎月第1土曜日に開催しております。これまでの経過と今後の予定(本年度分)をお知らせしますので、都合のつく方はふるってご参加下さい。詳しいことは世話人までお尋ね合せ下さい。

- 会場 東大教養学部(駒場)第8本館3階310
- 月例会世話人 塩川久男(電0423-21-9930), 松尾幸季(電0427-46-4041), 脇岡義人(電0424-84-6113)

○ 月例会の経過と予定

1. 1976年7月10日 脇岡義人: J. ドルトン研究の動向

を審議した。

1. 郵便料金の大幅値上げ、会誌『化学史研究』の印刷製本費の値上げ等の諸経費の増大に伴い、会費を1,000円値上げして年会費3,000円とすることを決定し、来る総会において承認を求めることにした。
2. 賛助会員を勧誘するための案内書について、内容を検討した。
3. 会の名称および『化学史研究』の英文名を定める必要性が論議され、会員から適当な名称を募ることとした。『化学史研究』の英文名については、必ずしも直訳である必要がないことが承認された。
4. 会誌 No. 5, 会報 No. 2 の内容について検討した。
5. 『化工誌』の連載記事「日本における近代化学のあけぼの」について、今後の計画が報告された(会報 No. 3 参照)。

2. 8月7日 鷗木昌博: 19世紀末における溶媒和電子について
 3. 9月4日 松尾幸季: C. H. プラグデン再考
 4. 10月2日 塚原徳道: 明治初期のお雇外人について
 5. 11月13日 田村保子: ファラデーと点原子
 6. 12月4日 松尾幸季: A. セガンーラヴォアジエの共同研究者—
 7. 1977年1月8日 斎藤茂樹: A. M. ゴーダンの分子論
 8. 2月5日 田中実: 化学における原子論史—ドルトンまで—
 9. 3月5日 鎌谷親善: 日本における近代化学技術について
- 以降の予定は会誌あるいは会報でお知らせします。

物理化学の研究から見た日本化学の成長

広田 鋼 蔵

(千葉工業大学)

明治維新以来、政治経済などの分野と同じく、我国の化学も急速に成長を遂げ今日に至った。しかし世界化学史に残る程の優れた寄与による化学界への登場となると、やっと1930年代になって実現した。維新以後は長らく海外の成果輸入に忙殺されたから当然ではある、その間の経過は、既に『日本科学技術史大系』(1972)などに詳しく紹介されている。これに対し筆者はその間の新事実の発掘よりも、我国の化学研究の成長経過を欧米の状況と比較検討しつつ、その成長過程の流れを解明したい。しかしこの計画遂行には、許される紙数と筆者の専攻分野という制限がある。そこで化学全般を対象とするのは避け、著名な物理化学者の研究を中心として遂行する。その結果認められた流れが化学全般にまで拡張できるとの予想を抱いているからである。この試みが妥当か否かに対して御批判を賜われれば幸いである。

1. 問題の提起

現在、物理化学は化学の三分野の一つの座を占めているが、化学界に正式に登場したのは世紀末と新しい。その少し前から、この分野に包括される研究もあったが、この頃から J. H. van't Hoff (1852~1911), Wi. Ostwald (1853~1932), S. Arrhenius (1859~1927) に代表される開拓者が現われ、1887年には新分野の専門雑誌 *Zeitschrift für physikalische Chemie* が前二者を編集者として創刊され⁽¹⁾、欧米ではきわめて学者の関心を集めた。この点は第1号の序文から推定される。

1887年といえば、当時の日本は明治維新から20年経過している。すでに東京大学理学部は化学専攻の理学士を1877年から、工部大学校は応用化学専攻の工学士を1879年からそれぞれ卒業させていた。しかし絶対数は少いから、日本化学会(1878年創立)は僅か28人の会員で出発した程であった。このことは我国化学の水準の低さを想像させるが、その頃の社会状況(2年後の1889年に帝国憲法の発布、その翌年帝国議会開設)や、経済状況(特許条令施行が1889年、国際メートル条約加盟が1885年)からも容易に覗がわれよう。水準の低さを量的に示せば、その前後の5年間(1885~1889)に『日本(東京)

化学会誌』に掲載された年平均論文数が11.8篇で、前述の物理化学専門誌に1887年のみでも51篇の論文が掲載されたことから推定される。また日本化学会の会員数も百人にみならず、1887年のドイツ化学会のそれに比べて三十分の一に達していない(表1参照)。

表1 日本とドイツの化学の会員数比較

(旧) 日本化学会 (年度) (会員数)		ドイツ化学会 (1887年) (種類) (会員数)	
1878年	28人	名誉会員	14人
1887	96	終身会員	95
1920	911	正会員	2,734
1930	1,414	特別会員	444
1940	2,025	計	3,283人

勿論、前述の会員数も掲載論文数も年と共に増加していくことはよく知られている。しかしこれらの傾向では物理化学の研究の発展は知り得ない。その後創刊された『工業化学雑誌』(1898)や既刊の『薬学雑誌』(1881)にも掲載される論文もあるし、問題なのはその質にあり、量にないからである。この観点から、著名な物理化学者の研究を主に対象として、その内容追跡から1930年頃までを時代の下限として検討したい。この下限の設定は我国の研究が1920年代後半を転換期として大きく変化を遂げたこと、特にその水準向上が著しく、学問的国際交流がようやく活発となって、我国の化学の成長を論ずるといふ本稿の目的達成がもはや困難となったからである。

2. 物理化学の輸入期

前述の *Z. f. physik. Chem.* が創刊された頃には、すでに W. Gibbs (1839~1903) や J. H. van't Hoff が熱力学を化学に導入して質量作用の法則を厳密に証明し、不均一平衡をも論じて相律を導いていた。また1884年には反応速度学の古典 *Études de dynamique Chimique* が van't Hoff により発刊された。また1885年に van't Hoff の提出した希薄溶液の理論は Arrhenius と Ostwald が発展中の電解質溶液と関連され、新研究が拡大しつつあった。したがって従来は比熱などの化学

量論的研究が中心だった、この分野はすでに活気を帯びていた。こんな状況は当時の科学界にどの様に映ったかは医学者である E. du Bois-Reymond (1818~1896) が1882年6月29日のプロンヤ学士院の例会で行った演説⁽²⁾の一句から推察できる。それはつぎの如くである。

“Im Gegensatz zur modernen Chemie kann man die physikalische Chemie die Chemie der Zukunft nennen”. …… (近代化学に対して、私共は物理化学を未来の化学と呼んでよかろう)。

これは *Z. f. physik. Chemie* の第1巻第1頁に Wi. Ostwald が引用したものであるが、du Bois-Reymond は単なる生理学者にとどまらず、『自然認識の限界』を始めとし科学史を含む多くの著作によって19世紀の思想史に名を残している。この彼が新生の領域を“未来の化学”と呼んだのは、単なる御世辞ではない。この点は上句に続いて彼が……“I weiss nicht, ob es ein Staunenswerteres Erzeugnis des menschlichen Geistes giebt als die **Strukturchemie**” (人間精神の産物中で、私は構造化学ほど驚歎すべきものを知らない)。……と述べ、現在の構造化学の隆盛を予想する様にも解せられるからである(ゴチック体は筆者付記)。

欧米でこの様に期待された物理化学が、どんなに大きな反響を日本の化学界に及ぼしたかは、日本化学界⁽³⁾の先達者の桜井鋳二(1858~1939)の指導方向に示されている。この点に言及するに当り明らかにしておきたいのは、彼が英国留学中の師 A. Williamson の感化を受けて、原子論者となっていたことである⁽⁴⁾。彼は1885年の日本化学会会長演説で、つぎの如く原子の存在のみか、その運動の意義まで強調している。

“抑モ化学ナルモノハ原子ノ運動ニ因テ生スル諸般ノ変化ヲ審ニスル學問ナレハ其真理ヲ究ムル甚タ難クシテ高等数学ヲ用ユルニ非サレハ迎モ蘊奥ニ達スルヲ得ス”

当時の欧州ではエネルギー論者 Wi. Ostwald がその後原子論を仮説として排撃しだしたことを思うと、これは興味がある。(Lübeck での Boltzmann との有名な論争は1895年)そしてさらに桜井は続けている。

“是ニ由テ之ヲ観レハ化学純近ノ進歩実ニ驚クヘキト雖モ之レ皆ナ化学静止学上ノ進歩ニ外ナラサルナリ、化学運動学ナルモノハ今ニ未開の学科ト言ヒテ然ルヘキカ如シ、而シテ此学科ノ進歩セサル中ハ化学一般ノ進歩迎モ覺東ナキナリ……”。

上文中の化学静止学は平衡論、化学運動学は反応速度学と解せられるから、後者の重要性を指摘していると云えよう。またこの新分野の研究に“高等数学”が必要と

し、東京大学では化学科目に微積分と高等物理学の二科を加えたのは、このためと述べている。しかし、桜井の云う高等数学とは初等微分方程式の解法位までを指したと認められる。というのは新しい物理化学を勉強に、イギリスから Leipzig の Ostwald の下に留学(1893~94)した F. G. Donnan (1870~1956)が、後年の会長演説で⁽⁵⁾、つぎの如く回想しているからである。

“To many of the excellent professors of chemistry, the solution of an equation was a somewhat mysterious operation and a dx/dy a thing which by all the rules of algebra should be simplified by cancelling out the d's” (多数の優秀な化学の教授にとって、方程式の解法は少々神秘的な操作であり、また dx/dy は全ての代数の規則により、d を消去して単純化される筈の事柄であった。)とのべている点から推定される。

以上は1890年代に電解質の解離定数や pH の算出などで2次方程式が必要になったり、1次や2次の反応速度式に直面した当時の化学者がいかに驚いたかの状況を示している。それは1930年代の量子化学の発展期に、それについていけなかった物理化学者が味った、また現在ならば電子計算機のプログラムを理解できない化学者が味う気持と似ているかも知れない。

英国で1876~1881年と5ヶ年も留学し、ビクトリア王朝文化に心酔した桜井が何故ドイツが中心の新興化学に注目したのであろうか。これについてはその声のレコードに基づく水島三一郎のエッセイにゆずる⁽⁶⁾。London で A. W. Williamson の下で有機化学を学んだ彼は、帰国の翌年(1882)に日本人として初めて化学の教授となった。そして有機化学を講ずると共に物理化学的研究を行った。その中で“溶質の分子量決定のための Beckmann の沸点上昇法の改良”(1892)は有名ならば、邦人による最初の世界的研究とも云われている。

この様な桜井門下からやがて相ついで物理化学の研究者が育ったのは不思議でない。それに言及する前に海外の学者との年齢の比較を行うのは無意味であるまい。前述の様に、桜井は Wi. Ostwald, van't Hoff より少し若く、Arrhenius より少し年長である。したがって桜井の弟子は Ostwald らの弟子と当然ながら同年輩であったが、研究を推進するには大きな不利があった。研究費、研究設備、さらに大きな不利は討議すべき相手の少ない環境であった。この点が自然科学の分野において将来学界の指導者たるべき人が特に海外留学の経験を要求された理由といわれる⁽⁷⁾。しかしこうして留学した人の心理を森鷗外の随想『妄想』⁽⁸⁾から推定してみるのも興

味があろう。彼(1862~1922)は医学者として1881~4年ドイツに留学し、多くの論文を発表し、ドイツ人学者と公開論争する程活躍した。彼は“この自然科学を育てる雰囲気のある便利な国を跡に見て、夢の故郷(日本)へ旅立った”当時を、約20年後の1911年に、つぎの如く回想している。

“自然科学の分科の上では、自分は結論文を持って帰るのではない、将来発展すべき萌芽をも持ってある積りである。併し帰って行く故郷では、その萌芽を育てる雰囲気が無い、少くも「まだ」無い。その萌芽も徒らに枯れてしまひはすまいかと気遣はれる。そして自分は fatalistisch (宿命論的) な鈍い、陰気な感じに襲はれた。”

しかし別の部分で、またつぎの如く述べている。

“自分は日本人を、さう絶望しなくてはならない程、無能な種族とは思わないから、敢て「まだ」という。自分は日本で結んだ学術の果実を欧羅巴へ輸出する時、もいつか来るだろうと、其時から思っていたのである。”

英国留学中に“同学の英人学生を啞然たらしめ”た程⁽⁹⁾の素晴らしい成績をあげた桜井は、帰国後しばらくして研究をやめ、学術と教育管理者としての道を選ぶ。この種の例は何も桜井に限らない。明治期における後進国日本の学者に課せられた使命だったと云える。彼に続く化学者も類似の運命を辿らざるを得なかった。昭和期に至るまで、その頃の日本は自国の経済力の範囲で科学と技術の向上をはかる政策を採っていた。また最近の後進国の如く、国外からの経済援助による研究や教育設備の拡充強化の例はほとんどなかった。実際に我が国が外債募集という形で海外に経済援助を求めたのは、きわめて緊急事態に直面した場合に限られていた⁽¹⁰⁾。したがって科学技術の向上のため、生絲や陶器などの輸出で得た資金で必要な研究資材を購入していた。研究環境とはえば、『妄想』に述べられた如く、Forschung 自体が理解されないので訳語としての研究すらまだ固定していない状況であった。しかも科学の中心から遠い極東の地にあって、桜井は自らの研究を推進しつつ、後輩を育成していた。その苦勞は大変であったろう。

以上の状況は、以下に述べる代表的物理化学者も、多かれ少なかれ、経験しなければならなかったといえる。

3. 池田菊苗と大幸勇吉の場合

桜井鏡二のすすめにより物理化学をいち早く専攻した化学者に、池田菊苗(1864~1936)と大幸勇吉(1867~1950)の二人がある。彼らは東京帝大をそれぞれ1889年

と1892年に卒業し、1898年に相携えてドイツに留学し、物理化学の本場で研究を開始した。それは世紀の転換期にあっている。また偶然かも知れないが、兩人とも反応速度学の研究に従事した。

留学前、池田はすでに物理化学に関する論文を数篇発表している。その中に膨張計を用いて加水分解の速度を測定する方法⁽¹¹⁾がある。それまで相転移の研究に応用されていた膨張計を速度学的研究に利用したという独創性以外に、簡単さのため、高分子重合反応の研究に戦後広く使用された点に本研究は注目に値する。その他、池田の業績として桜井の提案になる沸点上昇測定法の完成を忘れてならない。この様に日本で一応の物理化学の研究法を会得できる程、国内の研究態勢が整えられていた。

池田は Ostwald の研究室で G. Bredig に協力して白金ゾルによる過酸化水素の接触の分解を速度的に研究した。その結果、白金ゾルは微量で触媒活性を有し、また各種の物質により毒作用を蒙るなどの酵素類似の性質を有することが発見された。こうして生じた“無機酵素”なる概念を、彼は邦文でも紹介し⁽¹²⁾、日本の学界に影響を及ぼした。このため、彼は日本におけるコロイド化学と触媒化学の開拓者と認められている。

帰国後、池田は直ちに教授に任ぜられ(1901)、研究を開始する。成果の内理想溶液なる概念の提唱は優れたものとされるが、未完成に終わった⁽¹³⁾。池田は教育活動を含めて広い分野に活動したが、物理化学的研究としては上記に止まる。或いは諦めの心持を抱いていたのかも知れない。やがて“味の素”の創製に専心し、1901~1923年に亘る東京帝大教授の後半を主にこれに熱中する。その頃、彼の師 Wi. Ostwald も(1905年以来)化学の研究から離れ、Leipzig で色彩論や哲学にふけっていた。退官した池田も再び旧師を尋ねて渡欧し、7年に亘り滞在した⁽¹⁴⁾。化学者として珍らしい彼の性格は研究指導を通じて我が国の物理化学に一つの流れを残した。分子篩の作製を1930年頃目指した後任者の鮫島実三郎(1891~1973)の研究にその蔭がみられる⁽¹⁵⁾。

大幸も留学前に何篇かの研究を発表後、渡独して池田と同じ Bredig の指導を受けた⁽¹⁶⁾。その成果は葡萄糖の倍旋光として邦文でも発表されている(1901)。酸塩基触媒反応と現在命名される本反応の研究は水酸基イオンの触媒作用を示した古典的実例の一つとなっている。ついで大幸は Berlin の W. Nernst の研究室に入り、A. Coehn に協力して酸素過電圧の金属による順位を決定した(1903)。すでに水素過電圧の金属順位はその頃知られていたが、彼らにより両順位が異なることが初めて示された。この研究はその後長く引用された(年号のみの

業績は、その多くが『日本科学技術史大系(第13巻)』などに引用されているので、原論文の引用は省略した。以下しばしばこの方式採用)。

帰国後の翌年(1903)に大幸は京都帝大の理工科大学⁽¹⁷⁾の教授に任ぜられ、物理化学講座を担当した。以後1926年の停年退官まで研究指導に当たった。研究の重点は水および塩類の多相系平衡の決定にあった。今日から云えば、この種の研究は魅力に乏しい。しかしその頃 Berlin 大学に移った van't Hoff が Stassfurt の塩堆積層生成の相的研究を行っていた。そしてその広範囲な成果を1909年に *Zur Bildung der Oceanischen Salzablagerungen* によって公表した直後だと考えると、それは必ずしも不思議ではない。数十篇に亘る大幸一門の成果は、理学的より工業学的価値が高いとみられる。

以上の如く、海外で反応速度学の研究に従事した池田と大幸は共に、帰国後は門下の指導に重点をおき、また訳書と著書により、広く化学教育の水準向上に貢献した。それは明治期の我が国のどの学者も果たした役割であるが、注意すべきは、兩人が共にエネルギー論者の Wi.

Ostwald の感化を受けている点である。池田に関しては上述したが、大幸も同様である点は1908年に刊行の著書『物理化学』に示されている。本書はA4版、本文657頁の当時としては珍らしい横組みを採用しているが、原子・分子については仮説として化学現象を説明するオストワルドに近い方針が採用されている⁽¹⁸⁾。この傾向は我が国の教育界に今次大戦後まで蔭を残している。

研究評価の見地から興味があるのは、兩人が論文提出により理博の学位を得た点である。我が国の学位授与は1888年から、表2の長井らに対して初まった。以来1901年まで化学関係の理博受領者は計7人に達するが、何れも推薦という形式によった。その中には実質上の教授 E. Divers の存在により教授昇任が果せなかった堺和為昌や吉田彦六郎の如く、その後に教授に任ぜられた人もある。これに対し、兩人の場合には海外留学後、まもなく教授に任ぜられると共に学位を受けているのが特徴的である。この頃から理学界で研究の重要性が認められたと云えよう。

表2 本稿に関係する著名な化学者の履歴

姓名	学位取得年月日	大 学 卒業年	教授就任年	海外留学期間
長井長義(1846~1929)	1888. 5. 7◎	—	東大(薬) 1887	1871~84
松井直二(1857~1911)	1888. 6. 7◎	—	東大(理) 1881 後に東大(農)	1875~80
桜井鏡二(1858~1939)	1888. 6. 7◎	—	東大(理) 1882	1876~81
久原野弦(1855~1919)	1889. 8. 24◎	1877	京大(理) 1884 後に京大(理)	1879~81
吉田彦六郎()	1889. 8. 24◎	1880	京大(理工)1898	
堺和為昌(1856~1914)	1894. 4. 9◎	1881	東大(理) 1899	1896~98
織田顕次郎()	1901. 1. 6◎	1879	京大(理工)1898	
池田菊苗(1864~1936)	1902. 2. 27	1889	東大(理) 1901	1899~01
近重真澄(1870~1941)	1902. 2. 27	1894	京大(理) 1908	1905~08
大幸勇吉(1867~1950)	1903. 2. 23	1892	京大(理) 1903	1899~02
小川正孝(1866~1930)	1910. 4. 20	1889	東北大(理) 1911	1904~06
真島利行(1874~1960)	1910. 4. 20	1899	東北大(理) 1911	1907~11
片山正夫(1877~1961)	1910. 4. 20	1900	東北大(理) 1909 後に東大(理)	1905~08
松原行一(1873~1955)	1913. 2. 13◎	1896	東大(理) 1909	1903~06
小松茂(1883~1947)	1915. 7. 3	1907	京大(理) 1920	1916~20
田丸節郎(1879~1944)	1915. 8. 8	1904	東工大(工) 1926	1908~17
柴田雄次(1882~)	1917. 7. 16	1907	東大(理) 1919	1910~13
堀場信吉(1886~1968)	1924. 11. 7	1910	京大(理) 1924	1918~24
鮫島実三郎(1891~1973)	1925. 4. 11	1914	東北大(理) 1922 後に東大(理)	1918~21
久保田勉之助(1885~1962)	1925. 7. 14	1910	東大(理) 1934	1919~21
野津竜三郎(1892~1964)	1926. 4. 17	1916	京大(理) 1929	1925~29
石川総雄(1889~1956)	1927. 11. 7	1914	東北大(理) 1924	1919~22
水島三一郎(1899~)	1930. 8. 5	1923	東大(理) 1938	1929~31
仁田勇(1899~)	1930.	1923	阪大(理) 1934	1928~29

(注) (a) 学位取得年月日のつぎの◎印は推薦学位の場合

(b) 本例の一は外国大学卒業を示す

(c) 学位取得年月日は、能勢岩吉編『日本博士録』(1956)による

4. 片山正夫と田丸節郎の場合

池田と大幸が帰国した時期は物理化学が一つの変換期に当たっていた。1890年代に栄えた電気化学は花盛りを過ぎ、熱力学による化学平衡の検討や反応速度機作の研究へと移りつつあった。これに対応し1894年に組織されたドイツ電気化学会が1902年にドイツ応用物理化学ペンゼン協会と改称され、会誌の *Zeitschrift für Elektrochemie* の内容にも同様の傾向が現われてきた。他方、1890年代に電解質溶液論で有名となった W. Nernst (1864—1941) は1906年に熱力学第三法則の原型たる熱定理を発表し、また電解質還元などの電気化学的研究で知られた F. Haber (1868—1934) も熱力学を修得し、すでに *Thermodynamik der Technischen Gasreaktion* (1905) を出版していた。

池田と大幸より約10年おくれで1900年に東京帝大を卒業した片山正夫 (1877—1960) も、物理化学の研究のために同じくドイツ文化圏に留学した。1905年のことである。

片山はまず Zürich T. H. (Technische Hochschule) の R. Lorenz 研究室に入り、固態電池の起電力の精密測定を行った。当時は未解決の起電力理論の検討の目的である。その結果、従来の起電力算出に用いた Helmholtz の自由エネルギーより Gibbs のそれを用いるのが正当との結論に到達した(1908)。現在では自明となった、この結論は、Haber の支持と Lorenz の高い評価を受けたという⁽⁴⁹⁾。

ついで片山は Berlin 大学の Nernst 研究室に移り、M. Bodenstein (1871—1941) の指導で気相平衡の測定に着手した。決定した $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4$ と $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$ の平衡定数 (1909) は、何れも当時の数少ない同種の値で信頼されるものであった。なお前の反応の研究では、系の性質上から石英製のブルドン型圧力計が創案されたが、これは最近まで利用されている。

帰国後、片山は新設の東北帝大(理)に教授として赴任し(1909)、桜井錠二の後任として東京帝大に1920年に移るまで、物理化学の研究を指導した。その間に表面張力と密度との関係を与える Eötvös 式を広い温度範囲について適合するように修正することに成功した(1916)。この頃から片山は反応学に関するより物性学に興味を移し、東大においても気体粘度(千谷利三)や気体の溶解度(堀内寿郎)のテーマを門下に与えている。後述する水島三一郎(1899—)の電波の液体における異常分散の研究も、同じ方向のものと思われる。

しかし彼について記すべきもう一点は、欧米では化

学常識となっていた熱力学の普及である。これはA4版数百頁の『化学本論』(1915)によって世に示された。また本書では前述の大幸の著書と異なり、著者の原子論者としての立場が明快に打出されている⁽⁵⁰⁾。本書が桜井錠二に捧げられているのも、故なしと云えない。なお、“本書は我が化学界における近來の好著である”との池田の批評が残っている⁽⁵¹⁾。その後大幸の著書もネルンストの熱定理を追加するなど増補された。こうして物理化学は洋書によらないで、大学卒業までは一まず修得できる様になった。

片山と同じく気体の化学平衡の研究で欧米に知られる化学者に田丸節郎(1879—1944)がある。彼は1904年に東京帝大を卒業し、1908年に渡欧し、Karlsruhe T. H. の Haber 研究室に学んだ。その翌年夏にはアンモニア合成反応の中間試験が成功するという時期だったので⁽⁵²⁾、Haber は合成反応の精確な平衡定数の知識を必要としていた。これにより最適触媒の選定、反応装置の設計が支配されるからである。この重要な仕事を委任された田丸は、以後 Haber の研究室が Dahlem (現在 Berlin の一部)に移っても、その平衡値の決定を続けた。その成果はハーバー法の工業化(1913年9月)の後に詳しく発表されている⁽⁵³⁾。

第1次大戦勃発のため、田丸は6ケ年に亘るドイツ留学を閉じ、米国を経て1917年に帰国した。そして設立中だった(旧)理化学研究所の研究員として、建設に参画した。同所が当時として最尖端の設備を具えた研究機関として、以後の我国の研究所の設立計画に大きな影響を与えたのは、彼に負うところが多いといわれる。その後、田丸は化学系の会社において、さらに東京工大の教授として、今日でいう工業物理化学の研究と応用に専心した⁽⁵⁴⁾。

この様に海外で優れた成果をあげた片山と田丸は、それぞれ1910年と1915年に“論文博士”を受けている。そして田丸の教授就任はおくれるが(1926)、片山の教授就任は前述の如くその前年である。これに対し同僚となった有機化学の真島利行(1874—1962)と無機化学の小川正孝(1866—1930)も就任は1911年とおくれるが、同年同日の1910年4月20日に共に“論文博士”を受けている⁽⁵⁵⁾。この偶然とは思えない一致の理由は何であれ、教授就任に留学と共に学位が必要という状況が、日本の化学界にも生じた云えよう。尚、真島は1907—1911年の間、小川は1904—1906年の間、欧州に留学しているから、留学経験が教授就任の条件たるのは依然として変りはない。

5. 1920~30年代における研究者の場合

第1次大戦の開始(1914)以後も、我国の物理化学の教育は池田・大幸・片山の三人によって指導されたといえる。しかし物理化学的研究となると、だんだんに変化が生じ出した。それまで我国の研究者は量のみならず質も向上したのが一因であるが、無機及び有機化学に分類される研究者のみならず、工業化学専攻の研究者にも優れた物理化学的研究の例がみられるからである。

具体例に入る前に、この頃に生じた我国の研究方向の変化を説明する必要がある。第一はそれまでのドイツ・辺倒の留学先が変更され、異なる研究方式が導入されたと推察される点である。第二は大戦がもたらした我国の化学工業の急成長が応用的物理化学の研究を促した点である。第三に大戦が純正的物理化学の研究をも、直接的に、また化学工業界の要望に応じて間接的に促した点もあげねばならない。後の二つの事情は我国の化学の研究一般を量的に向上させたのは申すまでもない。純正化学における発展は1926—30年の日化誌の平均論文数が年間76篇に達し、1885—89年間(前述)の11.8篇、十年前の1916—20年の平均33.2篇に比して増加した点から明らかである。しかし欧米の発表論文数に比べれば僅かであった。1928年4月に行われた日本化学会創立五十年記念祝賀会における桜井錠二の講演中に、この点が後輩に対する励ましとも嘆きともとれる言葉として表われている⁽⁵⁶⁾。これに対し研究の質はどうであろうか。この点を検討する目的で、ふたたび代表的物理化学の研究を対象に取上げる。その前に研究方針の変化から述べよう。

大幸門下として1910年に京都帝大を卒業した堀場信吉(1886—1968)が海外留学した時は1918年であったので、英米への留学を命ぜられた⁽⁵⁷⁾。しかし休戦となつたので、オランダ・ドイツにも赴き5年後の1924年に帰国し、直ちに母校の教授に昇進、同年に学位を受けた。以後の彼の研究分野は極めて広い。“化学反応の熱解析法”(1926)という純正化学として優れた成果もあるが、コロイド化学や固体触媒という地味な分野の研究に主として取り組み、第二次大戦後に至っている。この事実は学界へ応援を求める関西工業界の働きかけも影響している。

関東地区で工業界の要望に応じた代表的物理化学者は亀山直人(1890—1963)を挙げるべきであろう。彼は1913年に東京帝大(工)を卒業し、当時の工学者としては異例の研究に専心した。工料系の教授ほどの帝大でも外国文献の紹介や教育に秀れていても“研究者としての要素の少い”頃であったからである⁽⁵⁸⁾。この批判は表3の応用化学系教授の履歴に示される。すなわち丁度亀山が卒

業の頃の教授は推薦による博士取得が通例であった。

この様な環境にあって、亀山にはさらに研究の困難があった。当時の日本の理学者が紹介するドイツ流の熱力学ではなく米国流のそれを学修する必要があったからである。G. N. Lewis (1875—1946) の名著 *Thermodynamics* (1923) に代表される米国式熱力学はドイツ式のとは、同一量に対し、時には記号や符号を異にする。しかし彼はこれをも学修し、自ら CaC_2 や CaCN_2 に関する熱力学データを定めるに成功し、それらの製造条件を検討したり、鉛蓄電池・氷晶石・人造黒鉛についても熱力学データを定め工業界に寄与した⁽⁵⁹⁾。したがって彼の留学先がドイツでなく London の Donnan (前出) 研究室であったのも不思議でない、そして亀山は帰国後に東大教授に任ぜられてからも、工業物理化学の分野において広範な研究を展開し、今次の大戦後に至るまでそれを続けた。この点は京大(工)に移った喜多源逸(1883—1952)と、専攻こそ異なれ、共通点が認められる⁽⁶⁰⁾。

純正化学における優れて物理化学的研究として、まず柴田雄次(1882—)の金属錯塩の均一触媒作用の発見(1920)が挙げられる⁽⁶¹⁾。彼は東京帝大(理)卒業後(1907)、1910—13年に亘り海外留学し、A. Werner の下で最新の錯塩化学の研究に従事した。帰国後1917年に理博を受け、1919年に教授に任ぜられ、上述の発見は翌年に兄の柴田圭太と連名で発表された。以後これは約20年に亘り継続され、今次大戦中に中止された。その間、触媒化学の専門家に左程注意されなかった。所が1959年にドイツで Höchst-Wacker 法が工業的に成功して以来、金属錯体を用いる研究が触媒学界の流行の一つとなった。この点を考えると、柴田の発見は半世紀も早すぎたといえよう。これを我国の工業触媒学者が気付かなかつたのは化学工業学界が何と云っても未熟であったばかりでなく、理学界との関連が薄かったためであろう。

同様な事実は小林久平(1875—1954)の酸性白土の石油改質能の発見にもみられる⁽⁶²⁾。彼は東京帝大(工)を1900年卒業したが、その頃、蒲原粘土の酸性を発見し、1911年にはその接触作用も報告している。しかし本格的な研究は早大(理工)の教授になってからの1920年頃である。以来発表された論文はほとんどが邦文だが、海外の注目をひき、1930年代には“アメリカからさかんに別刷の請求があった”という⁽⁶³⁾。その頃には米国でも類似の研究が始まり、石油化学工業に利用され出していた。そしてそれが今日の合成ゼオライト触媒使用の起源をなしている。これも当時の工業化学界の水準の低さが研究に反映した例といえよう⁽⁶⁴⁾。

1920年代後半の独創的な物理化学的研究といえば、ま

表 3 応用化学関係の著名な化学者の履歴

姓名	学位取得年月日	大学卒業年	教授就任年	海外留学期
高松 豊吉 (1852~1937)	1888. 6. 7◎	1878	東大(工) 1884	1879~87
河喜多 能達 (1853~1925)	1899. 3. 27◎	1881	京大(工) 1897	1895~97
鈴木 梅太郎 (1874~1943)	1901. 8. 28×	1896	東大(農) 1907	1900~06
井上 仁吉 (1868~1947)	1907. 8. 1◎	1896	東大(工) 1908 後に東北大(工)	1903~05
鴨居 武 (1864~1960)	1910. 11. 24◎	1894	東大(工) 1905	1903~05
西川 虎吉 (1868~1948)	1911. 7. 25◎	1893	九大(工) 1911	1896~98
中沢 岩太 (1837~1943)	1912. 6. 1◎	1879	東大(工) 1887 後に京大(理工)	1883~87
丸沢 常哉 (1883~1957)	1971. 11. 12	1907	九大(工) 1917 後に阪大(工)	1911~14
喜多 源逸 (1883~1952)	1919. 6. 12	1906	京大(工) 1921	1917~19
小林 久平 (1875~1954)	1920. 5. 26	1902	早大(理工) 1918	1907~08
亀山 直人 (1890~1963)	1922. 11. 28	1913	東大(工) 1925	1922~25
厚木 勝基 (1889~1954)	1923. 12. 3	1911	東大(工) 1921	1917~

注 ◎印は推薦博士, ×印農博, これ以外は全て工博

ず1925年に発表された水島三一郎(1899~)の“数種の物質による電波の吸収に就て”と題する研究であろう⁽³²⁾。これにより1913年に P. Debye が提案した極性分子の存在が初めて実験的に証明されたが、これは海外に大きな反響をもたらした。また、その頃にX線回折法により炭素の四面体型結合を否定する提案が海外で発表されたが、仁田勇(1899~)はこれは必ずしも妥当でないと述べたが⁽³³⁾、これはやがて正しいことが判った⁽³⁴⁾。

ここで本節に言及した研究者の学位論文受領の日付を調べてみると、表2と3の下半に示すように、前節の場合と異なる傾向を見出す。研究開始の遅れた小林の場合を除けば、学位は教授就任直後か以前、しかも亀山、水島、仁田の場合にはさらに以前の留学中に与えられているからである。この事実は我国で一応すぐれた研究の完了が可能となったことを意味している。それと共に明治期の理想とされた「末は博士か大臣か」の一方の価値が低下したのも事実であるが、

6. まとめとあとがき

上述した如く、我国に物理化学は導入されて以来、段々と成長を遂げ、1920年代後半に至って教育研究環境が向上し、研究においては独創的な成果が国産化するに至った。この頃に至り、我国の化学は桜井錠二を初めとする明治期の学者が実現に努力し、海外が夢みた状態の時期に近づいたといえる。後述するように、化学全般に対しても同様な状態への接近は結論できる。ということは、1930年代からは我国の研究のみを摘出して独自の流れを論ずるのは不可能となったことを意味する。そこでこれまでの総括的意見をのべ本稿を終る。

まず1920年代後半を我国化学全般に亘る重要な転換期とする根拠をあげる。第一は輸入一辺倒だった研究成果が若干輸出可能な状況を示す日化欧文誌の発刊(1926)；第二は化学の先進国でのみ可能とする自国の全研究成果を検索できる抄録誌の日本化学総覧の出版(1927)；第三は多数の若い研究者に便利な横書きの、この年代に大多数の化学系学会誌での採用(『日化』誌は1926年から)。これらが相互に無関係でない点は筆者がすでに指摘した如くで⁽³⁴⁾。何れにしても我国の化学全般がこの頃に量と共に質的に向上した指標といえよう。

つぎに指摘すべき事実は、東京大学理学部と工部大学校という異なる芽から成長した我国の化学が、この転換期に至っても平行的な流れだった点である。これは1928年の記念会講演(前出)で桜井の歎きとして表明されている⁽³⁵⁾。欧米の如く理科系と工科系の化学者が共通の学会を持つという彼の希望は、戦後の1948年1月19日になって実現した。こうして1898年に日本化学会から独立した工業化学会が50年後に再び合同して現在の状況となった。

最後に付記したいのは、この転換期が我国の対外政策の転換を迫られる数年前にあたる点である〔満州事変(1931年9月16日)、五・一五事件(1932年5月15日)]。両方の時期の関連を論ずるのは興味があるが、本稿の目的外なので省略し、ただつぎの点をしるすに止める。

まずこの頃の化学教育水準の指標として邦語教科書の出版状況をのべると、大学入学までは一応揃っていた。しかし大学生用となると、物理化学では、現在でも改訂されて使用される鮫島実三郎著『物理化学実験法』(1927)が追加されて一応揃った。これに対し他の分野では

不完全で、分析化学という基本的分野でも洋書を教科書とせざるを得なかった。つぎに化学工業の水準に言及すれば、アンモニア法ソーダの如く技術導入を拒否されたため、国産化の研究を行い、苦闘の末、1920年代には成功した例もある⁽³⁶⁾。その反面、航空機生産に必要な金属アルミニウム工業は未完成で、その国産化には1934年の住友化学の成功の年まで待たねばならない状況であった。したがって1941年の今次大戦への突入は技術的にみても無謀だったといえる。その前々年に日本化学界の最高指導者だった桜井錠二はこの世を去った。

終りに、本稿の性格から日頃から尊敬する恩師、諸先生・諸先輩に対して、全て敬称を省略した失礼を深く御詫び致すと共に、本稿に対し有益な御批判と御指示を頂いた編集諸兄に対し厚く御礼申し上げる。

註と文献

- (1) 我国の化学史には Arrhenius も本誌の編集者の一人としている例が多いが、これは誤り。
- (2) Wi. Ostwald, *Z. physik. Chem.*, 1, 1 (1887), 創刊の辞。
- (3) 『日本化学会雑誌(日化)』6, 20~22 (1885)。正式には1921年まで『東京化学会雑誌(東化)』である。以下同様。
- (4) 藤井清久, 『化学史研究』, No. 4, 5 (1975); 藤村淳: 『二十世紀科学の源流(NHK ブックス)』, 1968, 第3章。
- (5) F. G. Donnan, *J. Chem. Soc.* 1938, 575。
- (6) S. Mizushima, "A History of Physical Chemistry in Japan", *Ann. Rev. of Phys. Chem.*, 23, 1 (1972)。
- (7) その頃の留学の必要と、それを中心とする争い、また留学生の抱負まで次書に興味深く記されている。唐沢富太郎: 『貢進生』, 1974 (ぎょうせい)。
- (8) 『妄想』の存在は和田野基訳, 『カール・ポッシュ』, 1964 (文陽社)の序文により知った。原文は『森岡外集(一)』1967, 筑摩書房版, 『現代日本文学全集』12, 84。
- (9) 柴田雄次, 『桜井錠二伝』, 『化学』, 16, 366 (1961)。
- (10) 1897年の恐慌, 1905年の日露戦争と1923年後の大震災後の三回。
- (11) 池田菊苗, 『日化』, 20, 471 (1899)。
- (12) 池田菊苗, *Z. physik. Chem.*, 31, 1 (1901)。Bredig と共著。
- (13) 池田菊苗, 『東大理科大学紀要』, 25, 1 (1908)。
- (14) 柴田雄次, 『池田菊苗伝』, 『化学』, 16, 583 (1961)。
- (15) 田丸謙二, 『鮫島実三郎追悼文』, 『化学と工業』, 26, No. 6 (1973)。
- (16) 堀場信吉, 『大幸勇吉伝』, 『科学』, 21, 47 (1951)。
- (17) 1887年新設の京都帝大には理工科大学が設置され、その後、理科と工部の両大学に分けられた。
- (18) 前年(1907)に出版された『物理化学講義』の改訂版である。横組みのため読み易くなったが、認識論的に云って不当の点があるとの池田の書評(『日化』, 28, 1218 (1907)がある)。
- (19) 千谷利三, 『片山正夫伝』, 『化学』, 17, 510 (1962); 自伝, 『化学の領域』4 (1950)。
- (20) 初版序文に“全く仮説なきは寧ろ「玉の杯底なき心地」がする、と述べ、片山の原子分子に対する考え方を示してい

る。しかも興味あるのは、その訂正第9版(1926)においても、p. 24に“化学に關した主な仮説は次の通りである”として、原子・分子・Avogadro 説・電子・イオンをあげている事実である。

- (21) 池田菊苗, 『日化』36, 407 (1917)。
 - (22) アンモニア合成法の歴史については、広田鋼藏『触媒』, 13, 227 (1971) および A. Mittasch, "Geschichte der Ammoniaksynthese", 1951, (Verlag Chemie) を見よ。
 - (23) S. Tamaru, F. Haber et al., *Z. Elektrochem.*, 21, 89, 191, 206, 228 (1916)。
 - (24) 佐藤一雄, 『田丸節郎伝』, 『化学』, 19, 132 (1964)。
 - (25) 能勢岩吉, 『日本博士録』, 1956 (教育行政研究会)。
 - (26) 日本化学会編, 『日本化学会創立五十周年記念講演集』, 6頁 (1928)。
 - (27) 堀野和三郎, 『堀場信吉追悼文』, 『化学』23, 524 (1968)。
 - (28) 牧島象二, 『亀山直人伝』, 『化学』19, 60 (1964), cf. 児玉信次郎, 『喜多源逸伝』, 『化学』17, 578 (1962)。
 - (29) 田中実, 『日本の化学と柴田雄次』, 1975 (大日本図書)。
 - (30) 小林久平追悼号, 『早大応化会報』, 21, 6 (1955); (b) 同号, p. 11。
 - (31) この頃の化学工業界の研究に対する評価は、1916年までの『工化誌』の目次で、原報と抄録とが同等に取扱われていた事実にもうかがわれる。
 - (32) S. Mizushima, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1, 47, 115, 143, 163 (1926); 『化学史研究』No. 3 (1975)。ただし構造化学なる術語が彼自身の創作とする序文の部分は引用文献(2)に *Strukturchemie* として出現している。彼の思いがよいである。
 - (33) I. Nitta, *ibid.*, 1, 62 (1926); 仁田勇, 『流れの中に』, 1973 (東京化学同人)。
 - (34) 広田鋼藏, 『化学と工業』26, 714 (1973)。
 - (35) 柴田雄次, 『日本化学工業史』, 1943 (栗田書店); 『西川虎吉博士追悼録』, 1951 (同博士記念出版会)。
- <注記> 旧原稿では脚注(18)の後に、“この傾向は我国の教育界で戦後まで支配的となった”と続いた。これに対し、
- 1°) 例えば三井澄雄の論文『化学史研究』, No. 1 (1974) では、1960年には中等教育界で原子論は市民権を得、すでに仮説ではなくなったと主張されている。その根拠とされる教科書を十分に参照する機会はないが、結論には同意できない。何となれば、特定の化学教育者の考え方の発展を、書中の教材の配列順序から推論したに過ぎぬからである。現に今次大戦後の新制高校教科書の一つ、白井俊明, 『化学』改訂版, 1960 (実教出版社)の中に、ドルトン……“このようにして原子の考えによって定比例の法則は説明することができた”とある。もしも原子論が仮説でないのなら、自動的に理解できる定比例の法則(A)や倍数比例の法則(B)は教科書から追放して差支えない。特にAがペルトライド化合物なる一連の固体物質には成立しないことが知られるに至った現状では、実際にも最近のある教科書にはAもBも記載されていない。例えば、今堀和友他, 『化学I』, 1975 (大原出版社)の如きは、原子・分子を自明として初めから使用している。しかし柴田雄次『化学I』, 1973 (大日本図書)の如く、白井と同じく、まずAの紹介を行い、原子・分子の考えの合理性を説明する順序をとる教科書も存在する。これが現状である。
 - 2°) レフェリー氏は大幸の『物理化学』がオストワルドの方針で書かれているとの筆者の主張に対し、本書の前身たる『物理化学講義』ですでに原子論を仮説としていないと注意した。残念ながら筆者は同書に接する機会がないので、『物理化学』の記載に基づき御返答する。(46頁へ続く)

第4号掲載論文によせて

宗田 一

(大阪大学医学部医学概論)

1. 文部官僚と学派と

小竹無二雄先生の「桜井先生と長井先生」の御論考中の明治18年長井長義の東大退官問題は、大正3年の伝染病研究所移管をめぐる北里柴三郎派と大学派のいわゆる衝突問題とともに、明治期科学界における人間関係を考えると話題として、当時からとかくのうわさをまいたものだった。

しかし、伝研移管は名目上では行政改革上の問題であるように、長井の退官も行政上のそれで、ともに文部官僚側の動きを無視することはできない。

伝研移管問題については近時、安芸基雄氏の詳論⁽¹⁾があり、また古くは田中祐吉の同時代史的論著⁽²⁾がある。

後者はそれを官学と私学、なかんづく北里柴三郎と青山胤通ら大学派との衝突史の一環としてとらえているが、前者は当時の状況を考察して伝研はその歴史的要請を果してようやく新しい使命に脱皮すべき時期に直面していた、つまり単純な内面的必然の方向を指向していた、と解すべきだが、問題を大きくしたのは日本の近代化が最初の学問技術の導入に成功しながら、主体たるべき人間の内面的革新による真の近代的脱皮を果し得なかったためであった、とする。

ちなみに、移管の直接の当事者である文部大臣一木喜徳郎は後年この問題を回顧して、“文部省では別段整理する仕事も無いが、出来るだけ経費を節減することとし、其の代り教育系統に属すべき各種の機関を文部省に集めることとし、内務省所管の伝染病研究所、農商務省所管の水産講習所を……文部省に所管換を行い、前者は大学の医科の後者は同じく農科に附属にせんとした⁽³⁾”。といているのは官僚の立前論としての見解であり、同様の趣旨は議會等での公式答弁としてくりかえし述べられている。

一方、長井の退官も立前上、大学教授の兼務の廃止という行政措置が直接の原因だったとみられる。

これには小竹先生が紹介しておられない資料として、丹羽藤吉郎の遺稿『薬学沿革秘史』⁽⁴⁾があり、次のように書かれている。

“その当時即ち明治20年前後の日本は庶政総て贅華刷新の時代で種々制度の改革が行なわれ、特に文部省には彼の有名な森有礼氏が大臣として就任されており、人も知る如く頗る剛愎な独裁的の人物であって、文部省内の革制には随分思い切った仕事もされた人であるが、既に大学では総て兼務とか嘱託とかいう職制を廃し大学教授は必ず専務でなければならないということに改めたので、長井氏が用務を済まして帰朝された時には既に大学の方の兼務が解かれており、全く大日本製薬会社の専属となってしまわれた”。

森有礼が初代の文部大臣に就任したのは明治18年12月で、太政官を廃して新官制の内閣組織が成立した時点であるが、その前17年5月に参事院議官となり、内務省勤務を命ぜられ、かつ文部省御用掛を兼任したから、大学教授の専務制は文部省御用掛の職務においてなされたものであろう。

長井が渡独前の18年10月19日に文部省から、次いで10月31日に内務省から夫々非職を仰せつけられたのは、大学教授と内務省衛生局東京試験所所長の職を解かれたことを意味する。これ以後、長井が大学に復帰する25年10月までは長井を帰国させる主目的であった、半官半民の大日本製薬会社技師長としての職務を専任し、わが国初の近代製薬工業の育成に当たったのである。

なお、長井の大学復帰について同じく丹羽藤吉郎は次のようないっている。

“ところで当時長井氏の名声というものは実に噴々たるもので、このことを聞き込んだ大学の各科では是非とも自分の科に引入れたいというので運動が始まり、特に理科や農科の方面では猛烈な運動が強行され、全く長井氏はあちらからもこちらからも引張り風であった。こんな勢いで運動されていることを知った自分は若し長井氏を他科に占領されるようなことがあっては第一わが薬学将来のために一大事であると思つて、大学の総長を初め朝夕各方面へ猛運動をしてご本人の長井氏とも屢々懇談を重ね、ようやくして薬学科に引留めることを得たような次第で、特にこの運動については当時専門学務局長であった浜尾新君、大学総長の

加藤弘之君、医学部部長代理の大沢謙二君及び前記柴田承桂君らがこの丹羽に味方して彼これと非常に骨折ってくれたものである。このようにして長井氏の引張り運動は実に自分が今日までに嘗て来た苦心中の苦なるものがあつた”。

2. 下村孝太郎と須田勝三郎

中村馨氏の論文「同志社波理須理化学学校」には同校薬学科のことは名称しか出てこないが、この薬学科は当時ようやく発足した私立京都薬学校(京都薬科大学の前身)よりもさらに程度の高いものを目標としていた点で、実働期間こそ短かったが、わが国私学の薬学教育史上注目されるべきものである⁽⁵⁾。

この薬学科には東大出身の2名が招聘された。その一人は小野瓢郎、もう一人は須田勝三郎である。

小野はこの理学校の創設功労者の一人であり教頭の下村孝太郎の妹婿で、明治26年東大薬学科卒(第9期生)である。

下村孝太郎は熊本藩士下村五平の長男として文久3年(1863)9月26日生れ、12歳で熊本洋学校に学び、同校が廃校になって明治9年に同校生徒を京都の同志社英学校に引取ることになった際、約40名の合流者の一人として同志社英学校に転校、12年第一期卒業生15名中の一人となった。

下村は卒業とともに岸和田の時習社の英語教師となったが、同社の廃校によって郷里に帰り、熊本で私立英学校を設立したが、経営不振で廃校、15年新島のすすめで再上洛して同志社英学校で物理、化学、数学を担当、18年渡米しマサチューセッツ州ウォレスターポリテクニクに入学、BSの学位を得、ついでジョンズホプキンス大学大学院で化学を研究中、募金のため再渡米の新島襄と協力して募金活動を行ない、ハリスの寄金提供の意志をうけ急遽帰国、波理須理科学学校設立の具体化を新島と推進したが、新島はその完成をみることなく23年1月大磯で客死している。ちなみに、新島の亡骸を京都まで運んだ柩のかつぎ棒が建設中の理科学学校校舎(現同志社理化学館)の階段手すりに埋め込まれたという。

下村は同校薬学科の発足に当たり京都府薬剤師会や私立京都薬学校と連繫をはかったが、薬学科創設で京都薬学校からかなりの人数が波理須の方に移り、のち同科廃止時若干名が京都薬学校へ移ったとされる。

下村は28年6月退職した。そのいきさつは自伝に“余ハ化学教育ノ事業ヲ以テ終身ノ事業ト心得、此校ノ発達ニ尽瘁センガ五年経過スルニ至リ、寄附行為ノ実施上同志社理事ト意見合ハズ遂ニ職ヲ辞セリ。茲ニ於テ本来ノ

志望ニ大頓挫ヲ来シ大ニ考慮スベキ境遇ニ陥リ、余ノ如キ内地ニ於テノ学歴貧弱ナル者ニハ到底満足ナル位置ヲ得ルコトノ見込ナシト考へ、化学工業界ニ身ヲ投ジ新事業ヲ創立セント企テタリ”。と記しているように、ハリス基金の運用をめぐる同志社内部の意見対立問題に端を発している。しかし外部に対してはこの点は伏せられていて、同年10月発行の『薬業雑誌』58号の記事には次のように書かれている。

“京都同志社波理須理科学学校、同校の教頭兼教授下村孝太郎君は一身上已むを得ざる事情の爲め此程現職を辞されたれども君と理科学学校は極めて親密の關係あることなれば此度とても決して同校と關係を絶たれたるに非らず当分顧問の名義にて一週に一二回位は登校して校務を視察し又同校にても百事君と協議の上校運の隆盛を計らるる由”。

下村は大正年工学博士となり、大阪舎密工業株式会社(大正14年大阪瓦斯に合併)の取締役・技師長となっており、大阪瓦斯や日本染料の創設に参画し実業界で活躍したが、前記の自伝のような日本の正規の官学教育を受けていないための閉ざされた前途への感慨は下村だけに限らなかったことはいうまでもあるまい。

須田勝三郎は文久2年(1862)京都生れの土族の出で明治12年7月に東大製薬学科通学生課程(2年間—のちの別科)を卒業したいわゆる別課第2期生で、丹波敬三の下で修学、のち東京司薬場(東京衛生試験所の前身)に勤務、12年8月試薬師(のちの内務技手)となった。同所では田原良純、ユーキマン、長井長義らの指導を受けている。

25年同志社ハリス理科学学校薬学科に奉職、同校廃止後30年大阪薬品試験会社、ついで31年10月第二高等学校医学部薬学科(のち仙台医学専門学校—東北大学医学部の前身)の教授として41年10月まで在職、私立大阪薬学校(のち大阪薬学専門学校—大阪大学薬学部の前身)へ転職し一生を薬学教育にささげた。

ちなみに、須田はハリス理科学学校時代に簡便炭酸定量器を考案している。炭酸定量器はベッテンコーフェル定量器に種々欠点があるため、ガイスレル、シュナイデル、ロールベック等の改良型が出ているが高価であったので、実習用の廉価なものとして須田が考案したものであった⁽⁶⁾。

3. 『化学読本』と『化学新書』

藤井清久氏の論文『明治前期における原子論』中に標題の原書やそれらの関係についてふれておられるので一言しておきた。

川本幸民訳の『化学読本』が『舎密読本』の改題本⁽⁷⁾だとか、『化学新書』の増訂本⁽⁸⁾だといわれてから久しい。

『化学読本』の序文(陸軍少佐木村信卿)によって、原書はオランダの化学者 J. W. Gunning の *Leerboek der Scheikunde* の第2版(1864—1865)であることは明らかである。ところが、『舎密読本』は坪井信良が明治9年に記した幸民の「著述目録」によってボーメン氏九冊と原著者を記しているから全く別のものであることがわたる。

一方、『化学新書』は現存する稿本から、ドイツの J. A. Stöckhardt: *Die Schule der Chemie* を J. W. Gunning が蘭訳した *De Scheikunde van het onbewerkte en bewerkte rijk, 1850* が原書で、幸民は文久元年(1861)にこの書の第3版(1855)を入手して前年に訳したものを増訳し、それを欄外にかき加えた。だから、『化学新書』も『化学読本』とは別の原書によったものである。

幸民には別に『化学書』と名付けた訳書があったことが前述の「著述目録」から知れる。これも Gunning の書を原書とし、初版を訳し第2版を補訳挿入したものという。これこそ『化学読本』の増訂前の稿本であろう。この『化学書』を幸民とその子の清一が無機篇を、従兄弟の坪井信良が有機篇を増訂して全21冊の大部のもの

し、陸軍文庫蔵版となって幸民の歿後明治7年から刊行されたのであった⁽⁹⁾。

注

- (1) 安芸基雄, 「大正年の所謂『伝研移管問題』について」, 『日本医学雑誌』, 13, 3~4, 14, 2, , 42~43.
- (2) 田中祐吉, 『学問上に於ける大学派と北里派の衝突史』, 雄文社出版部刊, 大正7.
- (3) 一木喜徳郎, 『一木先生回顧録』, p. 65~66, 一木先生追悼会刊, 昭29.
- (4) 丹羽藤吉郎の口述を日本薬事協会の大津氏が筆記, 未公開のまま保存していたものを昭和31年生誕百年を機とし公開したもの, 『薬事日報』No. 2140~2159, 昭31. 4. 3~5. 15 所収.
- (5) 同校薬学科については, 高橋真太郎: 「統・古い書類から」, 『薬事日報』, No. 3953~3955, 昭 42. 9. 12~9. 16 に詳しい. なお同校の名称については同校の薬学生募集広告に同志社波里須理科学学校とあり, 『薬業雑誌』の記事もこの名称を使用しており, 高橋もこれを採用している. 理化科理科かは再考察の要があろう.
- (6) 『薬業雑誌』58号, 明治28年10月刊に図入りで紹介されており, その使用法は同誌12号にある.
- (7) 富成喜馬平, 『日本科学史要』, p. 155; 矢島祐利, 『蘭学資料研究会報告』, No. 19.
- (8) 志賀富士男, 『科学史研究』, No. 2.
- (9) 拙稿, 「川本幸民の理化学書」, 『蘭研報』No. 248, 1971. ちなみに, この拙稿で“化学の呼称の問題”をとりあげているが, これは『科学史研究』II, 10, No. 98, p. 65 (1971) の拙稿<わが国における“化学”の呼称>の補訂である.

(43頁の続き) またこの問題の判定には, AとBの原子論(説)との関連づけの形式から議論した^{1°)}の方式を採用する. 『物理化学』の改訂の増補版(1917)においては, 第1章でAとBを紹介し, 第3章では原子説によりAを説明し, Bを推論できるとしている. すなわち原子・分子を実在とまで認めていたとはいえない. しかも p. 622~4 に分子の実

在を示す有名な Perrin の実験(1908)を紹介しながら, その結果と分子説との関連を言及していない. この点からも, 大幸にはオストワルドの影響が残っているといえよう.

以上の1°)と2°)を考慮し, 本文の如く, “この傾向は我国の教育界に今次大戦後まで蔭を残している”と書き直した. また以上に関連し, 注(20)の内容を補った.

【紹介】

希ガスの発見と研究 [『化学の原典』第9巻]

(東大出版会刊, 1976年)

吉野 諭 吉

(東京大学教養学部)

本書の内容は次のような合計22篇の原典の邦訳とその解説から成っている。

I アルゴンの発見	2 篇
II ヘリウムの発見	8 篇
III アルゴンおよびヘリウムの研究	3 篇
IV ネオン, クリプトン, キセノンの発見	5 篇
V 希ガス化合物	4 篇

全体の編集及び大部分の訳出と解説は奥野久輝博士が担当し, Vの希ガス化合物の部分は水町邦彦教授が分担している。

前世紀の末葉, Lord Rayleigh が“大気窒素”と“化学窒素”との間に, わずか0.5%の密度差がつきまとう事実に着目し, William Ramsay と協力して, その原因を追求し, ついに大気中にアルゴンを発見した顛末は科学的研究の模範例として, 教科書等にもよく引用されている. 筆者自身も, 一再ならず希ガス発見の歴史を筆に託して紹介したことがあるが, 今回奥野博士の綿密な校証を経て訳出された原典を通読してみると, 受売りの知識の不正確さに内心じくじたるものを覚えざるを得ない. たとえば, ヘリウムは, その名の如く, 太陽の紅炎のスペクトル中に黄色線, D₃ を与える元素として, つとに天文学者 Lockyer が命名したように伝えられている. しかし, 奥野氏によれば, そのような事実を確実に裏づける“原典”は見当らず, ヘリウムの元素としての地位が確定されたのは, Ramsay らによって, “地上のヘリウム”が単離確認された時点にあるとされている.

前世紀末における希ガス元素群の発見は, 20世紀とともに始まった原子構造, 同位体, 放射能, 化学結合などの根元的な物質概念の基盤になったことはいままでもない. 今回の“希ガスの発見と研究”の原典の中にも, すでにそのような重要概念の萌芽を認めることができる.

しかし, あらためて希ガス発見史を通読して感ずることは, これほどドラマティックなストーリーは他に類例がないのではないかということである. 怠けもの(Ar), 太陽の元素(He), あたらしきもの(Ne), 隠れたもの

(Kr), 異邦人(Xe), こうして元素名の由来を並べるだけでも登場人物に不足はない. “ラムゼー家の人々”とでも題して劇詩が書けそうである.

それはさておき, 希ガスの発見と研究の歴史から, 細心の注意, 綿密な実験技術, とらわれない想像力, 確かな論理, あくなき追求等々, 教育者も研究者もそれぞれの立場でさまざまな教訓を汲み取ることができよう.

今回筆者が考えさせられたことの一つは, 化学の方法ともいべき問題であった. 希ガス発見の端緒となった大気窒素の密度差に気付いたのは高名な物理学者 Lord Rayleigh である. Rayleigh は多年にわたる大気研究の実績から, 密度の食い違いの原因は大気の方ではなく, むしろ化学窒素の方を問題視していたようである. 公表された謎の解明に協力を申し出た Ramsay は化学者であり, 大気の方に目をつけ, 高温マグネシウムによる窒素固定法を武器として, その分別にこだわったのである. Rayleigh 自身も古い Cavendish の電弧法を起用して大気の主成分を除去し続け, 両者ともに大気中の新成分元素アルゴンの単離確認に到達する(1894).

アルゴンは化学的に不活性なため, 決め手となる測定は密度, 発光スペクトル, 定圧定容比熱($\gamma=C_p/C_v$)など専ら物理的特性に関するものであった. それだけに, 希ガス発見の困難な第一ラウンドが, 物理学者と化学者の協力態勢で遂行されたことはきわめて有効であったろうと思われる.

アルゴンの発見とその性質の研究が一段落する頃から Rayleigh の名前はしだいに消え, 第二ラウンド(ヘリウムの発見)以後は Ramsay 一門の独壇場の感を呈する. Rayleigh が, それ以上に希ガスの探索に関係がなくなったのは, 年齢(Ramsay より10年年長である)やチャンスのためかとも考えられるが, その辺のところは物理学者と化学者の考え方や習性の違う点がひそんでいるのではあるまいか. 物理学者にとってはある特異な現象の原因や理由が解明できれば, その類型的な問題はあまり魅力のあるものではない. 太陽の紅炎の中の黄色スペクトル線により未知の新元素の存在が認知されれば, その実体が地上で単離されても, 物理学者には当然

の帰結と映るのかもしれない。十数年前(1962), 希ガスの化合物がはじめて合成されたときも、その意義の受けとめ方は物理学者と化学者とでかなり違っていたようである。物理学者の考え方を認識論的とすれば、化学者のそれは実体論的といえるかもしれない。

Ramsay は、アルゴンを発見した翌年 (1895), 含ウラン鉱物クレープ石中に吸蔵されている気体からヘリウムを発見し、太陽中の幻の元素を正に地上のものとして掌中に収めることができた。引き続き、余勢を駆って、大気中からクリプトン、ネオン、キセノンの3元素を相次いで発見し、放射能元素ラドンを除いて、周期系0族が完成される。この周期系への確信こそは化学者 Ramsay にとって、不断の導き手であったにちがいない。

元素発見史を繙いてみると、新元素の確認とその単体の単離の時期が一致せず、はなはだしいときには、「元素の発見」後、何年もたってはじめて単体が得られた例が少なくない(セシウムやウランなど)、これに反し、希ガスの場合、新元素の確認と単離の時期が一致して

いる。これは、希ガスが不活性で、単体何れの他の化学形をとりにくいことに関係があるろう。しかし、発光スペクトル分析という物理的手段に訴えながら、不断に実体の分離と純化を押しすすめて行った Ramsay らの研究方法はすぐれて化学的であったといえないであろうか。

希ガス元素の不活性が確認されるまで、Ramsayらは当時として考えられる限りの化合力試験を試みている。すべて否定的な結果に終わった実験はふつうの研究では“negative work”として日の目を見ないのであるが、“ヘリウムおよびアルゴンの不活性を示す諸実験”という論文が学会誌に掲載されているのも興味がある(原典11)。

1962年になって、キセノン化合物が比較的かんたんに作られた事実を地下の Ramsay はいかに聞いたことであろう。それにしても、Ramsay 以後、半世紀以上も希ガスの不活性がまかり通っていたのである。解説者奥野博士はいみじくも次のように警告しておられる。「希ガスの“閉殻構造”を信じた化学者の頭は、いつしか“閉殻”状態になっていた。おそろしいことである」と。

年会が一番盛況だったそうです。講演数や参加者が多いことは、必ずしもその研究会の水準の高さに比例するものではありませんが、少なくとも化学史研究会の水準が高まってゆくことの可能性が示されたとはいうことができそうです。このことの正否は今後、本誌に良い論文が掲載されるかどうかによって判定されるでしょう。

何が良い論文であるかということとは難しい問題ですが、一応、実証的に密度が高いもの、資料的に価値のあるもの、新しい発見のあるもの、歴史感覚に鋭いものなどが考えられます。このような論文は、研究条件の整っている大学の研究者、専門の研究者によってのみ可能になるとは限りません。これまでの投稿者は、大学関係者が多いようですが、実験設備を必要とする化学の研究とは異り、化学史の研究はある程度の時間と経済力と歴史への関心があれば、誰にでも可能なはずで、そういう意味で、広く会員の皆様の御投稿をお待ちしています。

最後になりましたが、本会誌の刊行に関して財団法人野村学芸財団から助成金の交付を賜りましたことを御報告し、感謝申し上げる次第です。

(F&K)

〔編集後記〕

会誌5号をお届けいたします。巻頭に東北大学名誉教授野副鉄男先生の玉稿を掲載できましたことを感謝申し上げます。

まず本号の発行がきわめて遅れたこととお詫びいたします。この根本原因は、原稿の不足にありました。しかし皮肉なことに、最終的に集った原稿量は制限頁数を超過して、本号に全部の原稿を掲載することができなくなりました。次号まわしになった著者の方にはまことに申し訳なく、ただお許しを乞う次第です。

そうはいっても、原稿が慢性的に不足していることには変わりありません。手持ちの原稿がいくらかあるといった状態が常にないと、会誌を円滑に発行することは困難なようです。本年度の年会は講演者数も多く盛大でしたので、発表された方は完成原稿にして御投稿下さるようお願い致します。

本年は、物理学史、生物学史、化学史の各分野にわたって、夫々の研究会が年会やシンポジウムを開催しました。その全部に出席した人の話によりますと、化学史の

山岡望 著作の化学史

化学史伝 (脚注版) 化学史談 全8巻・別冊1巻

脚注欄に独立記事として史論、年表、解説、挿話、小伝、随想および100余の写真挿図を配してある。化学史伝を親とすれば化学史談はその子等である。史伝があつて史談が生まれた。史伝は化学の略史：代表的人物の伝記を中心にした歴史である。したがって史談はもっと詳述されたものといえる。

六稜史筆 ¥ 3,500

旧制六高75周年記念出版

新刊 化学史筆 ¥ 3,800

化学史および学校化学に関する25編を集録

化学史窓 -ヨーロッパ旅行のアルバム- ¥ 2,500

続化学史窓 -リービッヒのアルバム- ¥ 2,500

40年ぶりに欧州諸国を旅行して写した風物の中から化学史に関する250点を選んで解説。続いてリービッヒの思い出をたどる目的で再度渡欧してリービッヒの生涯と業績をまとめた。両書いずれも貴重な資料の画帖である。

- I ペーター・グリースの生涯 ¥ 1,000
- II ギーセンの化学教室 ¥ 1,500
- III ブンゼンの88年 ¥ 1,000
- IV ブンゼンの88夜 ¥ 1,000
- V ベンゼン祭 ¥ 1,000
- VI 化学者の旅行日記 ¥ 1,000
- VII, VIII リービッヒ〜往復書簡 ¥ 1,500
- ウェーラー ¥ 1,500
- 別冊 索引と増補 ¥ 2,000

古典化学シリーズ 全12巻 田中豊助監訳

- 1 ベルトウロ=錬金術の起源 ¥ 1,800
- 2 シュタール=フロギストン 未刊
- 3 ボイル=化学者はまどう 未刊
- 4 ラボアジエ=化学のはじめ ¥ 2,300
- 5 ラボアジエ=物理と化学 ¥ 2,500
- 6 ラボアジエ=化学命名法 -11月発行- ¥ 4,200
- 7 ドルトン=化学の新体系 未刊
- 8 ベルセーリウス=化学の教科書 未刊
- 9 メンデレーフ=化学の原理 近刊
- 10 ファラデー=電気実験 近刊
- 11 リービッヒ=動物化学 未刊
- 12 ファン・ト・ホッフ=立体化学 未刊

医学史概説 井上清恒著 ¥ 2,200

西洋美術史 井上自助著 ¥ 2,000

実験物理の歴史 奥田 毅著 ¥ 3,200

ギリシア倫理学史 -倫理学成立史- 0. デイトリッヒ著 橋本隼男訳 上・下各 ¥ 3,800



詳細目録 進呈

内田老鶴圃新社 東京都千代田区九段北1-2-1 T F L (265)3636・振替東京3-6371