ISSN 0386-9512

化学史研究会編集

化学史研究

第16号

互変異性に関する概念の発展……竹林松二（1）

論　文

造幣局硫酸製造所における事業の展開
—明治8～18年—……鎌谷親善（8）

寄　書

無機化合物の有機溶媒への抽出の歴史 1842—1941 …本浄高治（22）

教育シリーズ

シリーズ「化学教育における化学史」を始めるに当って
……林　良重（28）

原子量と原子構造—プラウトの仮説の誕生・没落・復活
……藤井清久（29）

雑　報

独自の風格を備えた化学史の大著
—山岡先生の『化学史傳』に関する私的考察—廖　正衡（39）

ブラウン運動の発見を巡って
—教育に対する化学史の有用性—……廣田鋼蔵（42）

書　評

モーリス・クロスランド著『ゲイ・リュサック—科学者とブルジョワ』(1978)の紹介……榊　友彦（44）

資　料

化学史及び周辺分野の新刊書(1980)……（48）

会　報……（51）

1981年7月

内田老鶴圃新社

1981年度　年・総会のご案内

会誌第15号でお知らせしました今年度の年・総会は，準備委員の先生方の御尽力でプログラム編成も終りました。詳細なプログラムや講演要旨などは，9月刊行の年会特集号でお知らせしますが，以下に要旨を掲載しておきます。多数の御参加をお待ちしています。

日　時　1981年10月17日(土)・18日(日)
会　場　17日：せとうち苑（広島市東区光町2－3－8）
　　18日：広島大学理学部（広島市中区東千田町1－1）

第1日（10月17日　9時45分から）
○開会挨拶・一般講演……9：45～11：50
シンポジウム：19世紀中葉における科学・社会・思想――化学を中心として
……13：00～17：00
東京工大　藤井清久，名古屋大　柏木　肇，名古屋大　河原林泰雄，
同志社大　松尾幸季
○総　　会……17：00～18：00
○懇 親 会（せとうち苑）……18：30～20：30

第2日（10月18日　9時30分から）
○課題講演：化学と諸科学――学問の分化と統合化……9：30～11：00
1．総合科学部の目指す研究・教育　　広島大　武 森 重 樹
2．学際的研究者としてのピアジェー　　広島大　山本多喜司
○特別講演……13：00～14：00
たたら製鉄の歴史について　　広島大　潮 見　浩
○一般講演……11：00～11：50；14：10～17：30

KAGAKUSHI
The Journal of the Japanese Society for the History of Chemistry
No. 16 / 1981
Editor ：Hazime KASIWAGI

Growth of the Concept of Tautomerism……Matsuji TAKEBAYASHI (1)
The Enterprise of the Sulfuric Acid Plant of the Imperial Mint: 1875—1885
……Chikayoshi KAMATANI (8)
Solvent Extraction History of Inorganic Compounds 1842～1941
……Takaharu HONJO (22)
Atomic Weights and Atomic Structures
—The Rise, Fall and Revival of Prout's Hypothesis—
……Kiyohisa FUJII (29)
A Great Book of Unrivaled Character
—Personal Views on Professor Yamaoka's *Kagakushi-den*
(The Biographical History of Chemistry)… LIAO Theng-Heng (39)
On the Discovery of Brownian Movement
—Usefulness of History of Chemistry to Education—
……Kozo HIROTA (42)

The Japanese Society for the History of Chemistry
C/O UCHIDA ROKAKUHO PUBLISHING CO., LTD.
1-2-1, Kudan-kita, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan 102

互変異性に関する概念の発展

竹 林 松 二
（近 畿 大 学）

19世紀の後半，有機合成の進歩に伴い，1860年代から1870年代にわたって一つの化合物で2種の化学構造によって示されるような性質をもつものが見出された．そのうち最も関心がもたれた化合物はアセト酢酸エステルである．

アセト酢酸エステル

アセト酢酸エチルは1863年 Geuther[1] によって最初に合成された．彼ははじめ酢酸には酸素原子と直結する2個の水素原子があって，それらはアルカリ金属と置換し得るという見解のもとで，酢酸ナトリウムを金属ナトリウムと熱したが，予想された反応（次式）は認められなかった．

$$C_2H_2, C_2O_2\begin{cases}HO\\NaO\end{cases} + Na = H + C_2H_2, C_2O_2\begin{cases}NaO\\NaO\end{cases}$$

（ただし C=6, H=1, O=8）

そこで酢酸エチルに金属ナトリウムを作用させて酢酸エチルのナトリウム塩を得ようと試みた．反応は水素の発生を伴って進行し無色の結晶性物質が生成したが，その組成は $C_{12}H_6O_6Na$（1，現在の $C_6H_9O_3Na$）であった．

$$\left.\begin{matrix}C_2H_2, C_2O_2\\C_2H_2, C_2O_2\end{matrix}\right\} NaO, HO, C_4H_4 \quad (1)$$

彼はこの生成物を Dimethylencarbonäthylenäthernatron と名付けた．そしてこの反応の進行にはエチルアルコールの混在が必要であることを知った．彼はこの結晶性物質（1）とヨウ化メチルやヨウ化エチルとの反応で，それぞれメチルおよびエチル誘導体（2，3）を得，また塩化水素の作用で1に相当する遊離のエステル（4）を取り出した．これが現在のアセト酢酸エチル（$C_6H_{10}O_3$）である．このエステルにアルカリを作用させるとふたたび1が生成する．Geuther はこのエステルを Dimethylencarbonsäureäthylenäther または “Diacetsäureäther” と呼んで次式（4）を与えた．

$$\left.\begin{matrix}C_2H_2, C_2O_2\\C_2H_2, C_2O_2\end{matrix}\right\} HO, HO, C_4H_4 \quad (4)$$

（bp: 175～179°C）

この式はこのエステルが活性な水酸基を有し，不飽和性

$$\left.\begin{matrix}C_2H_2, C_2O_2\\C_2H_2, C_2O_2\end{matrix}\right\} HO, C_2H_2 \quad (2)$$

Dimethylencarbonmethylenäther
（bp: 183°C）
（現在の $C_6H_9(CH_3)O_3$）

$$\left.\begin{matrix}C_2H_2, C_2O_2\\C_2H_2, C_2O_2\end{matrix}\right\} HO, C_4H_4 \quad (3)$$

Dimethylencarbonäthylenäther
（bp: 195～196°C）
（現在の $C_6H_9(C_2H_5)O_3$）

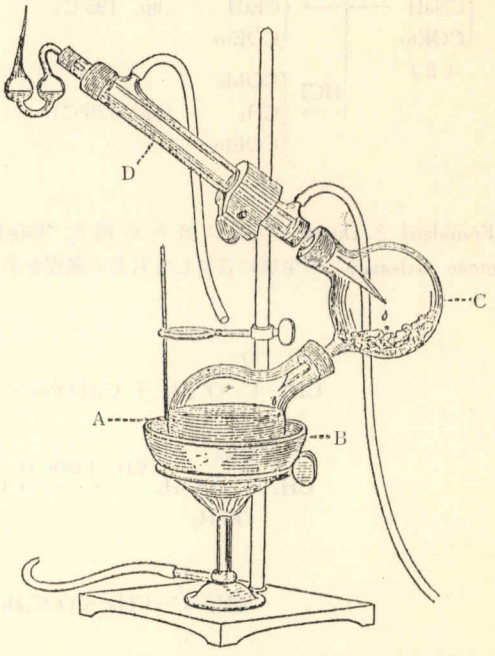


図1 アセト酢酸エステルの合成装置
（Frankland と Duppa, 1866）
A：酢酸エチルを入れたフラスコ
B：油溶（80～130°C）
C：ナトリウムの細片を入れた受器
D：リービッヒ冷却器

を示すことを強調するものである．

つづいて Frankland と Duppa[2] も図1に示した装置を用いて上と同様に酢酸エチルに金属ナトリウムを作用させてナトリウム化合物（5, Ethylic sodacetone carbonate と命名）を得，この化合物から Geuther のエステルと同じ沸点（176°C）のエステル（6）をとり出した（1886）．

しかし，このエステルもそのアルキル誘導体も，ともに希アルカリの作用でケトン類（アセトンおよびその同族体）を与えることから，このエステルはケトンの構造をもつものとして化学式（6）を与え，“Ethylic acetone carbonate” と呼んだ．

$$4\begin{Bmatrix}CH_3\\COEto\end{Bmatrix} + Na_2 = 2\begin{Bmatrix}COMe\\CNaH\\COEto\end{Bmatrix} + 2\,EtHo + H_2$$

（5）

$$\begin{Bmatrix}COMe\\CNaH\\COEto\end{Bmatrix}\ (5)\ \longrightarrow\ \begin{cases}\xrightarrow{MeI}\begin{Bmatrix}COMe\\CMeH\\COEto\end{Bmatrix} & (bp:\ 184°C)\\ \xrightarrow{EtI}\begin{Bmatrix}COMe\\CEtH\\COEto\end{Bmatrix} & (bp:\ 195°C)\\ \xrightarrow{HCl}\begin{Bmatrix}COMe\\CH_2\\COEto\end{Bmatrix} & (bp:\ 176°C)\end{cases}$$

（6）

Frankland と Duppa はさらに彼らの得た “Ethylic acetone carbonate” の生成に言及して右上の過程を示した．*

$$^{*}\ 2\begin{Bmatrix}CH_3\\COEto\end{Bmatrix} + Na_2 = 2''\begin{Bmatrix}CO\\CNaH\end{Bmatrix} + 2\,EtHo + H_2$$

$$\begin{Bmatrix}CH_3\\COEto\end{Bmatrix} + ''\begin{Bmatrix}CO\\CNaH\end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix}CH_3\\CO\\CNaH\\COEto\end{Bmatrix}\ \text{or}\ \begin{Bmatrix}COMe\\CNaH\\COEto\end{Bmatrix}$$

（注：″ は二重結合を表わす）

その後このエステルの生成過程について多くの研究が行なわれた．たとえば Kolbe[3] は次の反応式を提出し（1867），

$$\begin{matrix}CH_3\\CO\cdot O\cdot C_2H_5\end{matrix} + \begin{matrix}CHNa_2\\CO\cdot O\cdot C_2H_5\end{matrix} = NaO\cdot C_2H_5 + \begin{matrix}CH_3\\CO\\CHNa\\CO\cdot O\cdot C_2H_5\end{matrix}$$

J. Wislicenus[4] も「アセト酢酸エステルの合成について」と題する論文のなかで，Geuther のエステルと Frankland–Duppa のエステルについて比較検討し，アセト酢酸エステルの生成を次式のように説明した（1877）．

$$2\begin{matrix}CH_3\\CO\cdot O\cdot C_2H_5\end{matrix} + C_2H_5\cdot ONa = 2\,C_2H_5\cdot OH + \begin{matrix}CH_3\\CO\\CHNa\\CO\cdot O\cdot C_2H_5\end{matrix}$$

そして1905年になって Claisen[5] によってこの反応の機構が明らかにされた．それによれば，まず酢酸エチル中に微量に混在するエチルアルコールがナトリウムと作用してエチラートをつくり，これが酢酸エチルと作用して反応は進行する．その大要は次式のように表わされる．

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OC_2H_5 + C_2H_5ONa \xleftarrow{Na}$$

$$\downarrow$$

$$CH_3-\overset{ONa}{\overset{|}{C}}(OC_2H_5)-OC_2H_5 \xrightarrow{CH_3-COOC_2H_5} CH_3-\overset{ONa}{\overset{|}{C}}=CH-COOC_2H_5 + 2\,C_2H_5OH$$

$$\downarrow HCl$$

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-COOC_2H_5 \rightleftharpoons CH_3-\overset{OH}{\overset{|}{C}}=CH-COOC_2H_5\ (Claisen)$$

ジアゾアミノ化合物，ニトロソフェノール類

これよりさき，1874年 Griess[6] はフェニルジアゾニウム塩とブロモアニリンから生成するジアゾアミノ化合物（7）とブロモフェニルジアゾニウム塩とアニリンから生成する化合物（8）とが同一の化学的性質を示すことを見出した．

$$C_6H_5N_2^+ + BrC_6H_4NH_2 \longrightarrow C_6H_5-N=N-\underset{H}{N}-C_6H_4Br$$

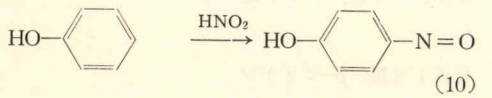
（7）

$$BrC_6H_4N_2^+ + C_6H_5NH_2 \longrightarrow BrC_6H_4{-}N{=}N{-}\underset{H}{N}{-}C_6H_5 \quad (8)$$

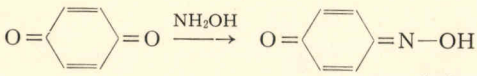
同様な事実は他のジアゾニウム塩の反応においても認められるので，生成するジアゾアミノ化合物に対して（7）と（8）に共通する構造として（9）式を想定した．

$$C_6H_4{=}\underset{H}{N}{=}\underset{H}{N}{=}\underset{H}{N}{=}C_6H_3Br \quad (9)$$

その後 Goldschmidt[7] もニトロソフェノール類の構造について同様な問題を提起した（1884）．ニトロソフェノール(10)はフェノールに亜硝酸を作用させて得られるが，彼はその化学的性質が *p*-ベンゾキノンとヒドロキシルアミンとの反応で生成するベンゾキノンモノオキシム(11)の性質と一致することを認め，同一物質であろうと考えた．

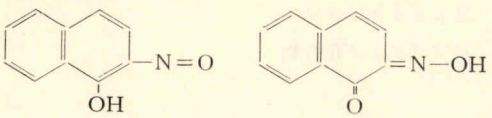


(10)



(11)

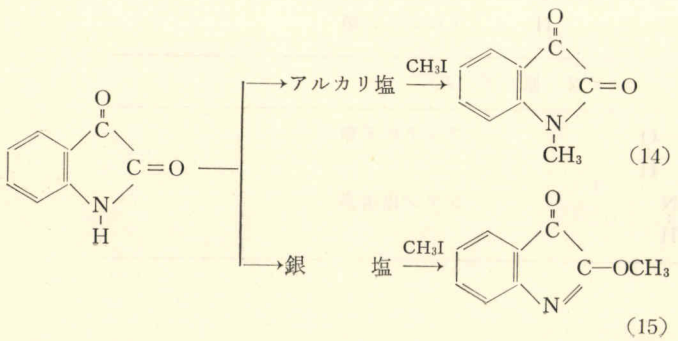
同様に，ニトロソナフトール(12)とナフトキノンモノオキシム(13)も同一の性質を示すことを見出したが構造の決定には至らなかった．



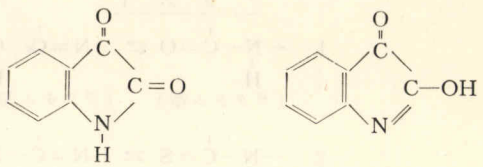
(12)　(13)

Baeyer の Pseudomerie

1882年 Baeyer と Oekonomides[8] はイサチンから2種の異性体，N-メチルイサチン(14)とO-メチルイサチン(15)が生成することを見出した．



これに対して Baeyer は “Pseudomerie” の概念を導入して説明した．すなわちイサチンには(14)と(15)の母体である(16)と(17)の構造があって，



(16)　(17)

両者の間の相互転換が考えられるが，実験的に(17)が単離されないのは，(17)が(16)よりもはるかに不安定なためであろうと解釈した．

Laar の Tautomerie（互変異性）

1885年 Laar[9] はアセト酢酸エステル，イサチン，ジアゾアミノ化合物をはじめ，ニトロソフェノールとベンゾキノンモノオキシムの同一性，ニトロソナフトールとナフトキノンモノオキシムの同一性など多くの事実を検討して，これらの化合物には水素原子の移動による2種の化学構造があって，それらが平衡をなして存在することを指摘した．彼はこの現象を “Tautomerie” と名付けた．*tauto* はギリシャ語の「同一」に由来する．そして翌1886年「結合の転換に関する仮説」と題して3原子系から2原子系にわたって互変異性の分類を発表した．次ページの表1にその概略を示す．

なお，表1のクラス2，1．のタイプはエノール型とケト型の平衡を示すものであるが，その命名は Brühl[10] によるものである（1894）．

表1 互変異性 (Laar, 1886 による)

3 原 子 系

	クラス 1	例
1.	$-\underset{\underset{H}{|}}{N}-\overset{|}{C}=O \rightleftarrows -N=\overset{|}{C}-\underset{\underset{H}{|}}{O}$ (ラクタム型) (ラクチム型)	アミド, イミド化合物 シアヌール酸 (アセトアントラニルアミドを含む)
2.	$-\underset{\underset{H}{|}}{N}-\overset{|}{C}=S \rightleftarrows -N=\overset{|}{C}-\underset{\underset{H}{|}}{S}$	チオアミド化合物
3.	$-\underset{\underset{H}{|}}{N}-\overset{|}{C}=N- \rightleftarrows -N=\overset{|}{C}-\underset{\underset{H}{|}}{N}-$	アミジン, メラミン
4.	$\underset{\underset{H}{|}}{S}-\overset{|}{C}=O \rightleftarrows S=\overset{|}{C}-\underset{\underset{H}{|}}{O}$	チオ酸類
	クラス 2	
1.	$\underset{\underset{H}{|}}{O}-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}- \rightleftarrows O=\overset{|}{C}-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{|}{C}}-$	フェノール類, ケトン類
2.	$-\underset{\underset{H}{|}}{N}-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}- \rightleftarrows -N=\overset{|}{C}-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{|}{C}}-$	ケチミン類, *p*-ピリドン
	クラス 3	
	$-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{|}{C}}-C=\overset{|}{C}- \rightleftarrows -\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{|}{C}}-$	不飽和炭化水素
	クラス 4	
1.	$\underset{\underset{H}{|}}{O}-N=N- \rightleftarrows O=N-\underset{\underset{H}{|}}{N}-$	ジアゾベンズヒドラート, ニトロソアニリン
2.	$-\underset{\underset{H}{|}}{N}-N=N- \rightleftarrows -N=N-\underset{\underset{H}{|}}{N}-$	ジアゾアミノ化合物
	クラス 5	
1.	$\underset{\underset{H}{|}}{O}-N=\overset{|}{C}- \rightleftarrows O=N-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{|}{C}}-$	オキシム類, ニトロソ化合物
2.	$-\underset{\underset{H}{|}}{N}-N=\overset{|}{C}- \rightleftarrows -N=N-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{|}{C}}-$	ヒドラジン, アゾ化合物
	クラス 6	
	$-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{|}{C}}-N=\overset{|}{C}- \rightleftarrows -\overset{|}{C}=N-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{|}{C}}-$	アルキル化ケチミン類, アルジミン類

2 原 子 系

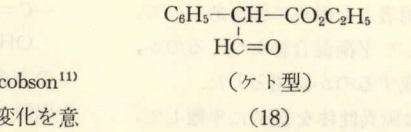
$-\underset{\underset{H}{|}}{C}=O \rightleftarrows -\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\cdot\cdot}{C}}-O$	アルデヒド類
$\underset{\underset{H}{|}}{C}\equiv N \rightleftarrows \underset{\underset{H}{|}}{\overset{\cdot\cdot}{C}}=N$	シアン化水素

Jacobson の Desmotropie

Laar の提唱した "Tautomerie" に対して Jacobson[11] は，このような互変異性変化は構造の連続的な変化を意味するから "Desmotropie"（*desmos* は「ひも」，「結合」，*tripein* は「変わる」の意）という用語のほうがより適切であるとした（1887）．Knorr も彼の論文に "Desmotropie" を用いている．これに対して Hantzsch と Herrmann[12] は，Tautomerie は互変異性体が純粋の構造形で単離されない場合，Desmotropie は互変異性体の一方または両方が単離される場合として，両方の用語の使用を認めた．しかし "Desmotropie" は時代とともに使用されなくなった．

ケト・エノール互変異性

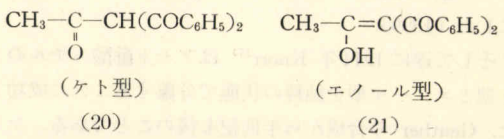
その後ケト・エノール互変異性に関する実例が続々見出されるようになった．たとえば W. Wislicenus[13] はホルミルフェニル酢酸エチルについて２種の異性体を単離した（1896）．



（ケト型）　（18）　（エノール型）　（19）

一方の(18)は塩化鉄（Ⅲ）に対して反応を示さない固体（mp: 70℃），他方の(19)は塩化鉄（Ⅲ）の作用で呈色する液体（bp: 135～145℃/15-25 mm Hg）であって，固体のものは放置すると液体の異性体に変わる．

同じ頃 Claisen[14] も 1,3-ジケトン類を研究して，ジベンゾイルアセトンのケト型とエノール型を単離した（1896）．



（ケト型）　（20）　（エノール型）　（21）

この両者はともに固体であって，(20)は mp: 107～110℃，希炭酸ナトリウム溶液には溶けないが，アルカリの作用で(21)に変わる．他方(21)は mp: 80～85℃，酸性を示し，塩化鉄(Ⅲ)反応は陽性，50%アルコールと熱す

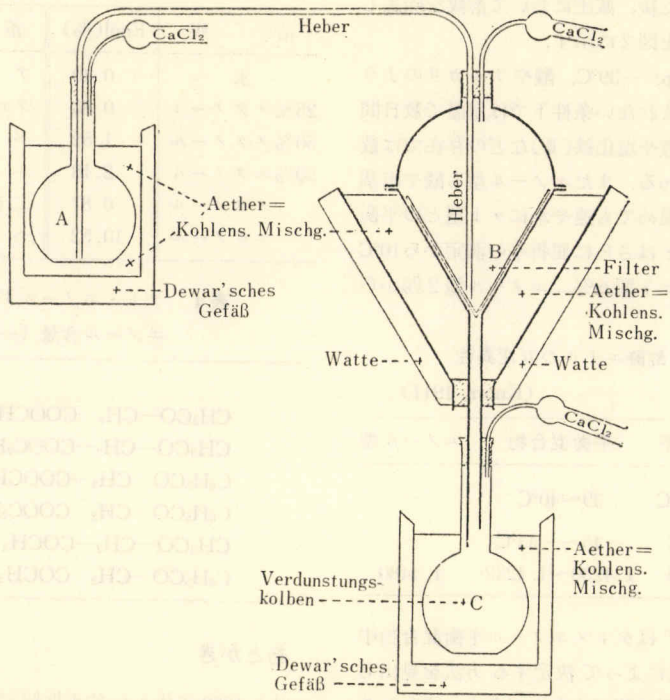


図２　アセト酢酸エチルのエノール型の分離装置（−78℃）(Knorr, 1911)

A: アセト酢酸エチルのナトリウム化合物の石油エーテル懸濁液に塩化水素を作用させる．

B: Aの内容をサイフォンで導いてろ過する．

C: アセト酢酸エチルのエノール型を含む溶液を減圧にして溶媒を蒸発させる．

ると(20)になる．しかし，両者とも融点に幅があるので，Claisen はこの両者が果して平衡混合物をつくるのか，それとも共融混合物を形成するのか疑問とした．

20年後 Dieckmann[15] は両異性体を純粋に単離して，ケト型（20, mp: 150°C）はアルカリの作用でエノール型（21, mp: 85°C）に，エノール型は酸の作用でケト型に移行することを確認した．

他方 W. Wislicenus[16] は塩化鉄（Ⅲ）による呈色反応の結果から，アセト酢酸エチル，ホルミルフェニル酢酸エチルおよびそれらと構造の類似する化合物についてエノール型の割合いが溶媒によって変化することを明らかにした（1899）．

そして遂に 1911年 Knorr[17] はアセト酢酸エチルのケト型とエノール型を純粋の状態で分離することに成功した．Geuther の合成から半世紀も後のことである．ケト型はこのエステルを石油エーテルまたはヘキサンに溶かした濃溶液をドライアイス・エーテルの混合物を用いて−78°Cに冷却すると結晶となって得られた．またエノール型は同じ温度で，このエステルのナトリウム化合物の石油エーテル懸濁液に一定量の乾いた塩化水素を通じ，生成する食塩をろ過した後，減圧において溶媒を除去して得られた．その装置を図2に示す．

得られたケト型は mp: −39°C，酸やアルカリのような平衡促進剤が全く含まれない条件下では室温で数日間安定に保たれるが，塩酸や塩化鉄(Ⅲ)などの存在では数秒間で平衡混合物に変わる．またエノール型も酸や塩基に対して敏感であって温めても速やかにケト型との平衡混合物を与える．Knorr はさらに屈折率の測定から10°Cにおける平衡混合物はケト型98%，エノール型２%からなるとみなした．

表2　アセト酢酸エチルの互変異性
(Knorr, 1911)

	ケト型	平衡混合物	エノール型
bp (2 mm Hg)	40〜41°C	39〜40°C	—
mp	−39°C	−45〜−43°C	—
n_D^{10}	1.4225	1.4230〜1.4232	1.4480

同じ年に K. Meyer[18] はケト・エノール平衡混合物中のエノールの量を滴定によって決定する方法を見出した．この方法は次の原理に基づくものである．すなわちエノール型は瞬間的に臭素を付加して α-ブロモケトンになる．この化合物はヨウ化水素酸からヨウ素を遊離するから，ヨードメトリーでその量を滴定すれば，エノールの含量が求められる．

$$-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=CH- \xrightarrow{Br_2} -\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{Br}{|}}{CH}- \xrightarrow{2HI} -\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2- + I_2$$

この方法によってアセト酢酸エチルのナトリウム化合物を塩酸で処理した直後のアセト酢酸エチルは−10°Cにおいて84%がエノール型として存在するが，同じ温度で放置するとエノール型7.7%，ケト型92.3%の平衡混合物になることが認められた．この割合いは温度および溶媒の極性によっても影響される（表3）．また Meyer は他のケト・エノール平衡混合物のエノール含量をも測定した（表4）．

このような事実から Lowry[19] はケト・エノール互変異性のような現象はプロトン H^+ の移動であるとして“Prototropy”という用語で表現している（1923）．

その後 Meyer ら[20]はガラスのアルカリを避けるために石英の容器を用いてアセト酢酸エステルやアセチルアセトンの減圧分留（2 mm Hg）を行ない，エノール型（先に留出）とケト型が蒸留で分けられることを示した（1920-1921）．

表3　アセト酢酸エチルのエノール含量の溶媒による影響（18°C）(Meyer, 1911)

溶媒	Enol(%)	溶媒	Enol(%)
水	0.40	アセトン	7.3
25%メタノール	0.83	クロロホルム	8.2
50%メタノール	1.52	ベンゼン	16.2
50%エタノール	2.18	エーテル	27.1
メタノール	6.87	二硫化炭素	32.4
エタノール	10.52	ヘキサン	46.4

表4　ケト・エノール平衡混合物中のエノール含量（−7°C）(Meyer, 1911)

	Enol(%)
$CH_3CO-CH_2-COOCH_3$	4.8
$CH_3CO-CH_2-COOC_2H_5$	7.7
$C_6H_5CO-CH_2-COOCH_3$	16.7
$C_6H_5CO-CH_2-COOC_2H_5$	29.2
$CH_3CO-CH_2-COCH_3$	80.4
$C_6H_5CO-CH_2-COCH_3$	98.0

あとがき

以上 1860年代から約半世紀にわたって研究されたケト・エノール互変異性を中心とする概念の発展についてその概略を述べた．挿入した付図は当時の実験装置をしのぶ「よすが」とした．

先年，文部省科学研究費による特定研究（科学教育）

「大学初年級化学教育における新しい実験内容の研究」（班長：玉蟲文一教授）に参加した際に，総合的実験課題の一例としてヨードメトリーを有機化合物の分析，反応および平衡の問題に結びつけて検討したことがある[21]．その一連のテーマのうち「アセト酢酸エステルのケト・エノール平衡におけるエノール型の定量」は本学化学科2年次学生の有機化学実験において合成実験に加えて実施しているが，K. Meyer の実験法を1962年 Ward が改良した方法によっている[22]．溶媒による影響も実測させて学生の検討課題にしている．

〔本稿は昭和55年4月3日，日本化学会第41春季年会における講演に基づいて若干補筆したものである。〕

文　献

1) A. Geuther, *Jahresber.*, **1863**, 323.
2) E. Frankland and B. F. Duppa, *J. Chem. Soc.*, **19**, 395 (1866); *Ann.*, **138**, 204 (1866).
3) A. W. H. Kolbe, *Z. Chem.*, **1867**, 636.
4) J. Wislicenus, *Ann.*, **186**, 161 (1877).
5) L. Claisen, *Ber.*, **38**, 709 (1905).
6) P. Griess, *Ber.*, **7**, 1618 (1874).
7) H. Goldschmidt, *Ber.*, **17**, 213 (1884).
8) A. v. Baeyer and S. Oekonomides, *Ber.*, **15**, 2093 (1882); **16**, 2193 (1883).
9) C. Laar, *Ber.*, **18**, 648 (1885); **19**, 730 (1886).
10) J. W. Brühl, *J. prakt. Chem.*, **50**, **119** (1894).
11) O. Baither, *Ber.*, **20**, 1732 (1887), 脚注.
12) A. Hantzsch and F. Herrmann, *Ber.*, **20**, 2801 (1887).
13) W. Wislicenus, *Ann.*, **291**, 147, 160, 176 (1896).
14) L. Claisen, *Ann.*, **291**, 25 (1896).
15) W. Dieckmann, *Ber.*, **49**, 2213 (1916).
16) W. Wislicenus, *Ber.*, **32**, 2839 (1899).
17) L. Knorr, O. Rothe, and H. Averbeck, *Ber.*, **44**, 1138 (1911).
18) K. H. Meyer, *Ann.*, **380**, 212 (1911); K. H. Meyer and P. Koppelmeier, *Ber.*, **44**, 2718(1911).
19) T. M. Lowry, *J. Chem. Soc.*, **123**, 828 (1923).
20) K. H. Meyer and V. Schoeller, *Ber.*, **53**, 1410 (1920); K. H. Meyer and H. Hopff, *Ber.*, **54**, 579 (1921).
21) 竹林，『化学教育』，**18**, 293 (1970).
22) C. H. Ward, *J. Chem. Educ.*, **39**, 95 (1962); K. L. Lockwood, *ibid.*, **42**, 481 (1965).

Growth of the Concept of Tautomerism

Matsuji TAKEBAYASHI (Faculty of Science and Technology, Kinki University)

This review includes the following items, through which the growth of the concept of tautomerism has been described centering around keto-enol isomerides. Acetacetic ester. Diazoamino compounds and nitrosophenols. "Pseudomerism" by Baeyer. "Tautomerism" by Laar. "Desmotropy" by Jacobson. Keto-enol tautomerism.

〔論　文〕

造幣局硫酸製造所における事業の展開

——明治８～18年——

鎌谷親善
（東洋大学）

はじめに

日本における鉛室法硫酸製造工業の受容に関して，造幣局硫酸製造所を対象にして２回にわたり検討を加えた[1~2]．その受容の過程は次のように要約できる．貨幣制度の改革に着手した明治新政府は，明治元年４月に洋式機械を用いた「新貨鋳造ノ儀」を決め，造幣寮にその業務を担当させた．そのさい造幣事業に必要とする硫酸の製造も計画し，久世喜弘，中島謙吉らの日本人技師とともにお雇い外人で機械頭取ウォートルス（T. J. Waters）の手で具体化をはからせた．明治３年11月にイギリスに発注していた硫酸製造用機械類が到着した．造幣寮敷地の一角を建設用地に，翌12月に起工，１年以上の歳月をかけて明治５年２月に竣工し，操業を開始した．これは日産能力を冠して「400ポンド硫酸室」とよばれたものである．

造幣寮内の需要を充足することを目的としていたことが，この「400ポンド硫酸室」の規模を規定していた．製造をはじめると，寮内の需要すら満たせなかった．すでに，鉱山業その他の国内需要のすべてを充足できる大工場を建設すべきで，これに関連して外人技師の雇用が必要なこと，さらに日本人技師を養成すべきだということが，この硫酸室の建設過程で議論されていた．

明治４年２月，帰国後に硫酸製造事業に携わる豊原百太郎，山口武等を「造幣学」習得のためにイギリスに派遣することを決めた．その翌３月，造幣首長キンドル（T. W. Kinder）の立案した硫酸製造工場の建設と操業を指導できる外人技師雇用の件が裁可を得た．日本政府が業務を委託していた東洋銀行に再度要請するほど難行したのち，明治５年４月９日（1872年５月15日）に造幣寮硫酸局頭取としてフィンチ（R. Finch）と雇用契約を結び，日本到着にともない，かれは同年５月25日（1872年６月30日）付で雇い入れられたのである[3]．

新たに建設される硫酸製造工場は，さらに規模を拡張して日産能力５トンとなった．これは400ポンド硫酸室の北東の隣接地に明治５年の６月に着工，翌６年３月27日から操業をはじめ，同年５月１日に落成式をあげている．「５トン硫酸製造所」とよぶことにしたい．この功績でフィンチの希望していた昇給は実現した．

造幣事業が軌道にのるなかで，日本人首脳陣とお雇い外人との間に生まれてきていた軋轢は「造幣寮更革」運動をひき起こし，フィンチは厳しい評価をうけ，明治８年１月31日付でキンドルほか８名とともに解雇された．フィンチの後任は，前年６月にイギリスから帰国したばかりの豊原百太郎である．寮務全般にわたる改革，さらには事業の整理なども実施し，造幣寮はその創立期の名称であった造幣局と，明治10年１月に改称された．

硫酸製造所は日本人の手で経営がはじまるとともに，造幣局内部からの要請のほか，国内外の需要などに対処して設備の増強や関連薬品の製造に進出するなど，事業の多角化を進めていく．そして硫酸製造所はこれらの製造する薬品を通して近代工業の勧奨・発展に一定の役割を演じるとともに，さらには民間企業の創立や印刷局の製薬事業の開始にあたり，工部省や内務省が設けた官営模範工場と同様の役割が期待されているし，その技術を人材とともに送り出している．このとき造幣事業の付属施設として発足し，拡張していった硫酸製造所は，造幣局事業が総合工業化する過程で，それ自身も事業を多角化して独立の曹達製造所さえも創出している．と同時に，硫酸・曹達両製造所は化学工業の諸分野で「官営模範工場」としての性格をもつ事業に変質していくのであった．

この展開がみられていた明治13年11月，明治新政府は官営工場の払下げ方針を「工場払下ゲ概則」の公布で明らかにする一方，造幣事業などを官営として続行することを決めた．そのさい，造幣事業に付随した硫酸・曹達両製造所は本来の事業から分離する方向で処理されていき，明治18年５月15日にはその事業活動を中止した．そして同年11月25日付で大日本製薬に貸与された．ここに硫酸・曹達両製造所は造幣局を離れ，造幣局自身は造幣

という本来の業務に専念するようになる．

本稿ではフィンチの解雇された後をうけ，豊原百太郎が責任者となって「一切ノ事外国人ノ手ヲ藉ラス」[4]という状態になった明治８年から，事業活動を停止した明治18年に至るまでの約10年間を対象に検討していきたい[5]．そのさい，造幣寮という名称の時期も含まれるが，とくに必要のない限り造幣局とよぶ．

I

造幣局５トン硫酸製造所が操業をはじめると，「今ハ上品出来シ其量モ当寮現用ニ余ルナリ」[6]と，製品の品質とともに，造幣寮の需要を充足しても余剰のある生産量をあげることで，設立当初の目的を達成したことを示していた．そして「世人此酸ノ用方ヲ更ニヨク理解セバ之ヲ望ム者必ズ増シ殊ニ此品日本ニテ製スルヲ知ラバ欧羅巴ヨリ輸入スルヲ要セザラン」[7]と，輸入防遏が実現できることも指摘している．

だが，硫酸の需要が予想したほどに生まれないことから，操業開始後１年あまりで大量の在庫をかかえ込み，「有余ノ硫酸多量アリ皇国ニテハ其購求甚タ不適ナルヲ見ル加之尋常新業ヲ疑フノ念ヲ破断セサルヘカラス」[8]と，その経営の悩みを表明せざるを得なかった．そして需要を拡大させるには「皇国ノ如キ備給ノ廉ナル地ニ手広ク製作ノ業ヲ発揮スルノ挙百方千策ヲ以テ勧進スヘキナリ」[9]と，硫酸を消費する産業を創出する努力をも促さざるを得なくなったのである．

製造される硫酸の分析試験を実施したガウランド(W. Gowland)は，製品の純度が高く，不純物も少なく「商用硫酸ヲ委セルノ工業上ニ於テハ此硫酸ヲ用テ適切ナリ」[10]と，高い評価を与えている．ここでの商用硫酸は強硫酸あるいは精製硫酸（比重1.84）とよばれるものである．それは鉛室で製造される鉛室硫酸（比重1.60）を(鉛盤)蒸発所にある蒸発鉛皿で濃縮して鳶色硫酸（比重1.72）とし，ついで精製所（煮詰所）に送り，ガラス製レトルトで濃縮・精製することで得られたものである[11]．

以上で見られるように，「造幣寮更革」運動でフィンチを手厳しく批判し，解雇させるに至る背景には，品位の高い硫酸を製出できる技術を習得したことに加えて，製品に余剰があり，操業を一時中止しても局内需要がすぐに急迫する懸念もない[12]という安心感があったことは見逃せない．

その時期は硫酸製造所の運営において，操業を開始して僅か１年半，フィンチ解雇のときまで入れても２年間という短い期間を経過したときで，この間に技術・経営の両面から近代工業に宿命的な問題が発生している．フィンチの解雇が決定した明治７年末には「鉛製ノ凝結器(コンデンゾルス)ハ大破」[13]しており，翌８年春には修理せねばならなかった．激しい作用を伴う化学薬品を扱うさいには，保守が緊要な課題となることを早くも示していたのである．

硫酸製造所の運営は市場によって決定的な制約をうけていた．操業を開始した年の「造幣寮事務報告第２号(自明治５年６月27日至明治６年７月31日)」は，「買求スル者僅々タリ故ニ姑ク製酸ノ業ヲ輟メ従前製スル所ノ稀硫酸ヲ精製シテ濃厚トナス事トセリ」[14]と報告している．すなわち，５トン硫酸製造所建設に先だち予想したほどに需要が振わないので，操業を停止して在庫調整を実施していることを示す．他方，精製の設備能力に比べて鉛室による稀硫酸製造能力が過大であることをも意味する（すでに指摘しておいたように市販品を含めて需要のあったのは，当初にあっては精製硫酸のみである．５トン硫酸製造所は日産能力５トンで計画されたという以上に，個別の鉛室や精製竈など個々の装置についての詳しい能力や図面などの史料は残されていない）．

この５トン硫酸製造所においては各工程は連続化されていない．鉛室そのものでさえ操業は断続的であって，連続操業を不可欠の前提とするような装置でなかったことは，上に述べた状況への対応を容易にさせたことはいうまでもない．しかし，このような事態の解消には販売努力を最優先の課題とせねばならなかった．

明治６年になると造幣局は販売のために積極的な努力をはじめ，５月５日に硫酸売捌規則を定めている[15]．輸入に依存していたとき１ポンド当り８～15銭であった価格に対し，この規則によると造幣局渡しの価格は容器代を含めて１ポンド８銭（１トン以上のさいは５銭５厘）に設定している．同じく明治６年の８月に輸出を清国開港場向けに試みるという造幣局の願いを大蔵省は諒承し，10月にはその硫酸の無税通関の願い出を，「試験之為メ輸出スル義ニ付今回ニ限リ」として認めている[16]．

お雇い外人の指導下にあった造幣局硫酸製造所で発生した問題は，かれらを解雇した後は日本人の手で解決をはからねばならなかったことは言うまでもない．そのさい上にあげた技術的・経営的な問題は重圧になっていたといえよう．明治７年後半から過剰在庫をかかえて「局中ニ貯蔵セル硫酸ノ大量ナリ」として，しばらくは鉛室作業を中止し，専ら精製にあたっている[17]．鉛製凝結器の修理にさいしては，「向後再破ノ無キ為メニ格段ノ用意ヲ設ケタリ且又今一個ニ属スル支柱ヲモ堅固ニナシタリ」[18]と，改善策をほどこしている．

明治８年前季，つまりフィンチを解雇した直後の硫酸製造所（局）の状況に関しては，「局中ノ職工漸次硫酸ノ

精製及ビ取扱ノ事務ニ練達セリ」[19]と，操業技術の向上を強調し，それによって製造に要する「費用モ亦随テ減省セリ」[20]と，工場運営に対する自信のほどを示している．

硫酸の製造費用に関しては，5トン硫酸製造所が稼働をはじめた後の明治7年1月には1ポンド当り5銭9厘（含容器代），生産量の多い翌2月には4銭8厘となっている[21]．すでに決めていた販売価格は十分に採算に合うものといえる．

硫酸製造所にある鉛室硫酸を最終製品に精製することに努めると同時に，販売量の伸張をはかっていった．明治8年の3月，精製硫酸の販売価格を大阪渡しで容器代（5厘）を入れて1ポンド5銭3厘，1トン以上のさいは4銭3厘と，大幅に値下げしている[22]．このさい，価格を従来のように「資本金ノ利分ヲ原価ニ合計スルガ如キモ一切之ヲ除去シ」[23]，興業費の利息を含まない製造原価から算定している．このことはまた製造費がさらに低減していたことを推測させる．

販売促進のための努力は，明治8年3月には上のような販売価格の切下げとともに，全国に硫酸売捌人を置くことや新聞広告を出すことでも試みていた[24]．清国市場に対する輸出も，この年の6月に「前年ノ例ニ準シ無税通関之義御差許相成度」[25]，と伺を提出し，これが認められている．

以上のようにして「内地諸製造業ヲ振興シ併セテ海外輸出之道ヲ拡張スル」[26]ために硫酸販売価格の引き下げ等の措置は，硫酸製造所がいまや経営・技術の両面から自立化をはかりはじめるとともに，関連諸工業の勧奨・振興をはかるようになってきたことで，政府の管掌する模範工場へと性格を変えていったことを明示するものといえよう．この措置により「果然需要増加シ供給不足ヲ生スルニ至レリ」[27]という状況を生むのである．

Ⅱ

明治8年になって日本人の手で本格的に開始された努力は，需要を喚起し，販売量の伸張をもたらした．この過程で，まず多量に貯蔵していた鉛室硫酸を精製することで，需要に応じていったが，設備能力の不均衡が明らかになってきた．すなわち，鉛室の製造能力に比べて精製部門の設備能力は過小であった．

明治8年度にはいると精製所の拡張を計画し，実行に移した．それは20個の精製竈をもつ精製所1室の新設であって，明治9年6月14日に竣工をみている[28]．この設備は「其模様等従来ノモノト異ナラス」[29]というものの，「少シク更正ヲ加ヘ改良セシカ故ニ鉛管ノ損破ヲ減シ薪ノ費消モ亦減少セリ」[29]というように，生産費の低減とともに耐久性の向上がはかられていた．当然のことながら，受容した技術を改良して実態にあわせ，消化を進めて工業としての確立をはかっていったのである．

内外の硫酸需要は引き続き好調で，とくに清国市場における販売は硫酸売捌人が造幣局の定めた価格以下で輸出する状態もみられ，造幣局の直接輸出に影響があらわれた．そこで造幣局（寮）は明治9年6月に硫酸を「一般商人へ払下クルコトトシ且ツ之ヲ輸出セントスルニハ当寮之証明アルニアラサレハ通関セシメサルコト」という伺を大蔵省に提出し，同年8月には海外輸出硫酸規則を公布し[30]，輸出を秩序あるものとしている．

多量の鉛室硫酸の在庫も，この明治9年はじめには「皆精製シテ殆ント売却シ尽ク」し，5月24日からは「再ヒ鉛室ノ工業ヲ始メタリ」，と報告している[31]．鉛室作業の再開にともない，職工数はそれまで僅か7名であったのが，新設の精製所が操業したことも加わり増員して，同9年6月末までに20名となっている[32]．

需要がなおも旺盛であったことから，2回目の設備拡張を計画し，明治10年5月15日に裁許を得た[33]．すなわち，それは「三十個ノ精製竈ト二個ノ大蒸発器（鉛製）」からなる精製所1室の増設で，工事は同年中に終了をみている．この時期にはまた精製竈16個からなる精製所1室を，既存建物の改造で増強している[34]．

以上の結果，明治11年ごろの硫酸製造所は，フィンチ在任中に比べて精製竈数は86と，ほぼ4倍になり，精製設備能力は大幅に向上している（**第1表**）．そしてこの明治11年ごろの強硫酸の生産高は年間1,500トンに達したとされている[35]．残念ながら，この間における各種の硫酸に関する製造量の推移を明らかにする史料は見当たらない．

この生産量を増加させたのは，需要の拡張にともなう販売量の伸びである．当時の生産は需要に応じての生産であったと推定される．国内の一般市場（造幣局外需要）をみると，とくに明治11年後半になると，精製硫酸を中心にした市場は，製藍，製紙，漂白粉製造などの事業が大阪近辺を中心に活発化したのにともない，鳶色硫酸に対する需要が発生し，変化と拡張をみせはじめた．翌明治12年になると，鉛室硫酸が製藍業者を対象に販売されはじめている[36]．明治10～12年度には精製硫酸の国内一般市場に対する販売量は30万ポンドから40万ポンドを越すまでになったのである（後出の**第5表**参照）．

明治10年度における強硫酸の全販売量が240万ポンド（約1,000トン）前後にまで達したことは，すでに述べた生産能力の拡張を促し，その設備を十分に活用させていった．しかし，当時最大の市場は清国であり，それに比

第1表　硫酸製造所主要設備の変遷

時期	創業期	増	減	事業停止期
（明治）	（6年）	（10年前）	（10年後）	（18年）
本場				
鉛室	2		1	3
焚硫炉	10		4	14
蒸気鑵	1			1
鉛製蒸発器（皿）	6	2	4	12
聚縮塔（筒）	2			2
烟突	1			1
硫酸精製所（煮詰所）				
室数	1	3	−1	3
竈数	20	66	−30	56
蒸気機関（12馬力）			1	1

注．『造幣局長年報書』，各号，「第1回内国勧業博覧会出品解説」，73〜73頁，『造幣局沿革誌附属（参考書）』；甲賀宜政：「大阪地方硫酸製造ノ小歴史」，『東京化学会誌』，第11帙，39〜48頁；「明治17年12月31日統計取調書」，『統計材料原稿』，造幣局蔵を参照して作成．

第2表　硫酸製造所主要設備の規模と個数

出典	『内国勧業博覧会出品解説』	『造幣局沿革誌附属』	甲賀論文
本場 広さ	16間	287尺2寸	—
本場 深さ	22間6尺	212尺8寸5分	—
鉛室 長さ	96尺	96尺	96尺
鉛室 広さ	20尺	22尺5寸	20尺
鉛室 高さ	22尺5寸	20尺	23尺
焚硫炉（個数）	10	10	12
硫酸精製所の精製室			—
創立期 広さ	3間2尺5寸	第1室 広さ39尺	
創立期 深さ	16間	第1室 深さ16尺8寸	
創立期 釜数	20	第1室 釜数 16	
増設分 第1室 広さ	4間	第2室 広さ49尺1寸	
増設分 第1室 深さ	8間3尺	第2室 深さ22尺6寸	
増設分 第1室 釜数	—	第2室 釜数 20	
増設分 第2室 深さ	3間半	第3室 広さ55尺7寸	
増設分 第2室 広さ	13間	第3室 深さ25尺	
増設分 第2室 釜数	—	第3室 釜数 20	
		第4室 広さ75尺1寸	
		第4室 深さ25尺	
		第4室 釜数 30	

注．建物や装置の規模，個数などについては出典による差違がある．出典は前表に同じ．

べると国内の一般市場は狭隘であった．この清国で硫酸は「旧沓銀中ニ含有スル些少ノ金分ヲ分析採取」するために専ら使用されていた．そのために旧沓銀の量が減少してきて，硫酸の需要は1〜2年で激減しないものの，永続するとはいえず，縮減が予想されたのである[37]．

明治10年度前に至るまで実施した設備拡張は，それが一段落したところで市場が後退したのでは，過剰設備をかかえこむ結果となる．5トン硫酸製造所の操業初期にみられた状況の再来を意味するにほかならない．

造幣局では需要動向を考慮しつつ，硫酸の局内消費をいっそう拡張するための施策としてソーダ類の製造を計画した．この炭酸曹達製造所を創設する件は，明治11年8月に聞き届けられた[37]．（詳細は後述）

ところが，硫酸の最大市場である清国に関する予想は大きく狂い，明治11年度はもとより翌12年度を通して輸出量は維持されたばかりか，国内においても前年度を上回る需要が発生した．明治12年度に造幣局は「該酸ヲ需要スルノ工業続々興起シ且盛大ニ赴クヲ徴スルニ足レリ」[38]とさえ，予測を修正したのである．そして硫酸製造所は明治13年後半から設備の増強を計画した．これは従来の拡張と異なり，鉛室硫酸および鳶色硫酸の製造を強化する措置が中心となっている．しかも，既存設備についても大掛りな修理を並行して実施している．

明治13年6月11日，鉛室1個，それにともなう焚硫炉の新設を，既存設備すべての修繕とあわせて陳請し，許可を得た[39]．新しい鉛室は明治13年度にはいると直ちに着工し，同年度末の14年6月までに竣工をみている[40]．

この結果，原料ガスは第1室から第2室へ送り，聚縮塔を経て煙突に逃散させていた方法を改め，2室に別けて送り，ついで未反応ガスを合わせて第3室にいれて反応を進め，聚縮塔に送るように操業方法を改めている[41]．

翌明治14年になると，8月25日に鉛製蒸発器4個およびソーダ事業で必要とする鳶色硫酸溜の新築伺を提出した．裁可を得て着工し，翌15年6月末に竣工させている[42]．この工事に関しては「鳶色硫酸製造ニ用ユル蒸発鑵ハ従来鉛室二個ニ付八個ヲ設置セシニ今又鉛室一個ヲ加造セシヲ以テ蒸発鑵モ亦四個ヲ増加セサレハ其効用ヲ見ス而テ鳶色硫酸ハ専ラ曹達製造所ノ材料ノ為ニ製造スル所ニシテ従来ノ製法ニテハ供給需用相償ハス且蒸発鑵ハ鉛製ニシテ破損ノ虞ナキ能ハス」[43]と，説明している．

このようにして明治13・14両年度を通して実施した設備の増設および全面修理により，設備能力は増大するとともに，全工程にわたり，しかも需要面からも考慮を加えて，均衡がとれた配置にしたといえよう．さらに，この明治14年度には「白金器ヲ用ヒテ硫酸ノ精製ヲ試験セシニ好結果ヲ得」[44]ている．しかし，この白金製蒸留器は装置容量が小さくて多量生産に適当でないうえ，硫酸に含まれていた不純物の硫酸第二鉄が結晶となって蒸留器のサイフォン部分を閉塞しやすかったので，これ以上

の実験は試みていないし，実用化は当然のことながら見送っていた[45]．ともあれ，この時期は設備の増設・更新の最盛期である．

明治11年から開始した設備の増強過程のなかで，その着手したときに予想していた清国市場に対する輸出減退が現実化する（後出の**第5・6表**参照）．明治14年には松方正義が大蔵卿に就任して本格的な紙幣整理にのりだし，デフレ政策を採用したことが，この輸出ばかりか，国内でも産業の不振を招き，市場を閉塞させていく．

造幣局においても，旧金銀貨幣の精製業務が一段落を画してきたうえ，精製分析所では丹バン母液から硫酸の回収をはじめるとともに，旧幕時代の一分銀の精製法を改良したこととが相まって，硫酸の局内需要を大きく減少させていった[46]．曹達製造所の建設は遅れたし，操業をはじめても設備が不完全であり，予想した硫酸需要を生み出さなかった（後述）．

硫酸製造所はその増設工事を完了した僅か半年後の明治16年1月，造幣局内部はもとより国内外の需要減退のため，その従業員を35名から22名へと，13名を減員している[47]．そしてこの16年の7月にはソーダ製造事業のうちで需要の多い苛性ソーダの製造場を増設するために，遊休設備となってきた硫酸精製所の第4室1棟を撤去してしまうのである[48]．

Ⅲ

5トン硫酸製造所が稼働をはじめると，関連する化学薬品を製造しはじめた．最初の製品は硝酸で，造幣局の自家用としてで，明治6年のことである[49]．自家製の鳶色硫酸とイギリスから購入したチリ硝石を原料に，通常硝酸（比重約1.42），それを強熱で蒸留した再留硝酸（比重約1.39）をつくっており[50]，明治13年ごろからは精製硝酸も製造するようになった．局外への販売は，通常・再留硝酸ともに明治8年から，精製硝酸は明治13年からである．輸出もまたこの明治13年度から開始している[51]．

塩酸については，硝酸についで早くから製造したと思われるが，製造開始期を明らかにする記録は見当たらない．明治8年度の年報書では通常塩酸および再留塩酸の販売を報告しており，精製塩酸は遅れて明治13年度から販売している[52]．

硫酸製造所では，以上のほかに硫酸第一鉄，硫酸亜鉛，アンモニア水，硫酸アンモニア，硫酸ソーダなどを製造し，販売している．しかし，硫酸の製造を最大の課題にしていたためか，関連する化学製品に関する記録は乏しいし，史料がほとんど欠けているのは残念である．

硫酸の製造を近代化学工業の移植という視点から把えるならば，関連化学薬品，なかでもソーダ類の製造は化学工業の基礎をつくるための措置ともいわれた．すなわち，明治6年ウィーンで開催された万国博覧会に政府の万国博覧会御用掛として参加したワグネル（G. Wagner）は，「硫酸ノ主用ハ『曹胃母塩類』ヲ産出スル」ことで，硫酸・ソーダ類が「実業化学ノ基礎タルモノニシテ是等ノ物品ヲ有セズンバ何レノ国ニ於テモ化学工業ヲ設立シ得可カラス」といわれており，そのさい「硫酸及ヒ『曹胃母塩類』ノ估価低廉ナルヲ以テ他ノ化学工業ノ繁栄ヲ致スノ大本」であると，帰国報告書に記している[53]．これが刊行された明治8年には日本でソーダ製造事業計画が具体化をはじめている．

大蔵省印刷局では明治8年2月に局内需要を自給するために，ソーダの製造を企画し，岸本一郎が調査に着手した．同年11月にはこれにも関与した工部省の宇都宮三郎はフィラデルフィア万国博覧会に派遣され，そのときセメント製造法とともにソーダ製造事業に関する調査を命じられている．宇都宮は翌9年9月に帰国したが，印刷局における計画はそれ以上に具体的な進行をみなかったし，岸本自身は不幸にも明治11年3月に病のために逝去した[54]．

ソーダ製造事業を創出すべきだという見解は，ワグネルにより繰り返し提唱され，なかでも明治10年8～10月に開催された第1回内国勧業博覧会の報告書で，かれは「硫酸工場ニ相副ヘ」てソーダ製造場を設けることは「最モ切要トスル所ナリ」と主張している．そして造幣局硫酸製造所が需要のないままに過剰能力をもて余しているから，大阪にソーダ製造場を起こすのが適当だと述べたばかりか，「第二ノ工場ヲ設立スルニ至ラハ須ク東京ニ於テ諳母尼亜製法ト称スル手段ニ依リ一工場ヲ開クベシ」とまで言及していたのである[55]．

造幣局はこのような見解を考慮しつつ，その硫酸製造所に隣接してソーダ製造工場を建設することを企画し，明治11年8月に大蔵卿に建議した．これをうけて8月27日に大蔵卿は太政大臣につぎの伺を提出し，同月29日に聞き届けられた[56]．

炭酸曹達製造所設立之儀伺

造幣局製造硫酸之義従来清国へ致輸出候処年々輸出高盛大ニ相成随テ製造之装置ヲ増シ現今ニテハ一ケ年殆ト壱千五百噸余ノ高ヲ製出シ得ヘキ義ニ有之候抑清国ニ於テ斯ク俄ニ硫酸ノ求需ヲ増加セシハ専ラ彼国固有之舊杳銀中ニ含有スル些少ノ金分ヲ分析採取スル為メ致使用候儀ニテ既ニ三ケ年間余モ連綿此事業ニ従事致居候付当今ニ至リテハ右杳銀ノ高モ次第ニ減少イタシ

候理勢ニ付此後一両年間ハ硫酸輸出高ニ非常ノ減却モ有之間布候得共到底永続之目的ハ難相立且又御国内ニ於ケル硫酸消費高ハ追々増加致候得共元来其高極メテ少量ニテ一ケ年間僅ニ一二百噸内外ヲ出テス仮令将来工業ノ改進ニ因テ次第ニ多量ヲ要スヘキトモ現今製出高ノ半ニモ至リ申間布ニ付先ツ其余ハ不用ニ属シ候儀ト被相考候依テ熟々省議相尽シ候処炭酸曹達ノ義ハ製作工業上最モ急需品ノ一ニシテ従来海外ヨリ輸入而已之レ仰キ候品柄ニ有之近年内国製紙場及玻璃其他種々ノ製造所等於テ求需ノ高漸々増加可致景況ニ候処其製造ニ於ケル職トシテ多量ノ硫酸ヲ使用シ傍ラ夥多ノ塩酸ヲ副産シ大ニ内国製作工業ノ便益ヲ開キ候事業ニ付炭酸曹達製造所ヲ右硫酸製造所接近ノ地ニ創設致シ候得ハ啻ニ製出硫酸渋滞ノ患ヲ除キ候而已ナラス頗ル御国益ノ一端ニモ可相成義ト存候間此際曹達製造所ヲ建設シ右製造事務ニ致着手度尤興業費拾万円営業費一ケ月八千五百九拾五円ヲ要シ候概計ニ有之候得共右経費ノ金額一時ニ致支出候義ニモ無之ニ付此処ニ於テハ右費額ノ内幾分歟先ツ当省定額金ノ内ヨリ支辨致置追テ臨時御出方之儀委細可相伺心得ニ有之候間至急何分之御裁可有之度此段相伺候也

明治十一年八月廿七日

大蔵卿大隈重信

太政大臣三条実美殿

伺之趣聞届候事

明治十一年八月廿九日

その趣旨は，硫酸製造所の設備能力が大きいにもかかわらず，硫酸輸出の将来性は乏しく，国内消費も十分とはいえないとき，硫酸の消化を増加すると同時に国内需要の伸びてきたソーダ類の輸入防遏をはかるために炭酸曹達製造所を創設したい，というのである．

建設は硫酸製造に隣りあう北側用地が予定された．この炭酸曹達製造所ではソーダ灰，結晶炭酸ソーダ，重炭酸ソーダ，苛性ソーダ，塩酸，それに過リン酸石灰などの製造を計画している[57]．つまり，硫酸の消費策を主要な契機にして企画がはじまるものの，製造所の具体化にあたってはソーダ類，塩酸などを含めた製造を実施することで，日本における近代化学工業の基礎を確実なものとして創出することを目指していたといえよう．同時に，硫酸製造所設立の趣旨とは異なり，化学工業における官営模範工場の建設でもあったと見なせる．それもあってか，建設途上の明治13年10月９日，実態にあわせて曹達製造所と改称された[58]（以下とくに必要でない限り曹達製造所とよぶ）．

直ちに建設用地の確保，各製(造)場の図面作成，必要資材の調達を開始し，明治12年７月に着工した．当初計画では工期１ヵ年であったのが，遅れて明治13年12月に建物が竣工をみている[59]．

明治14年２月１日からソーダの製造試験をはじめた．しかし硫酸塩（硫酸曹達）製造竈や塩酸ガス導管などを修理せねばならなくなり，そのために食塩と硫酸のかわりに硫酸製造所が副生して在庫のあった酸性硫酸ソーダを原料に，これと食塩をもって硫酸ソーダをつくり，粗製曹達（黒灰），曹達塩（炭酸ソーダ），結晶曹達の製造を開始した．ここに日本ではじめてルブラン法によるソーダ灰などの工業的製造が成功したのである．装置の完成が遅れていた苛性ソーダと重炭酸ソーダに関しても，明治14年度中に製造あるいは試験製造がはじまった．そして各工程について習熟を重ね，作業工程の標準化が試みられていったのである[61]．

懸案であった硫酸曹達製場の装置を改造し，能力の不足する硫酸曹達製場を増設する工事は，明治16年３月に終了した[62]．これらと並行し，食塩と鳶色硫酸から硫酸ソーダの製造試験を２カ月にわたって実施し，明治16年１月26日には成功裡に終えた[63]．以上のような努力で，全工程を通して設備を改良・増設することで整合した製造体系をつくりあげねばならなかったのである．

明治16年３月末に「硫酸曹達ノ業ヲ始メ翌四月粗製曹達浸濾場等順次ニ工業ニ着手シ五月重炭酸曹達并苛性曹達ノ工業ヲ始メ」[64]るに至った．ここに食塩と硫酸を原料にして各種ソーダ類を製造する，いわゆるルブラン法の全製造工程が日本ではじめて実現をみたのである[65]．

実施した増改築工事については，「其宜シキヲ得テ当所各部工場ノ課程ニ過不及ナカラシメ復タ収縮石塔ヲ改良セシヨリ硫酸食塩ノ二品ニテ執業シ一時ニ多量ノ塩酸瓦斯ヲ游離スルモ前年ノ如ク竈口ヨリ噴出満場白煙トナルノ憂ヲ去ル而已ナラス揚発スル所ノ塩酸瓦斯ハ悉ク収縮シテ販売或ハ製造ノ用に供スルノ好結果ヲ得タリ」[66]と，全工程における装置・設備が均衡のとれた生産体系として技術的に完成したことを示している．

曹達製造所も硫酸製造所と同様，需要に対応した設備体系をつくらねばならない．すでに明治14年度，副生塩酸について「多量ノ残余アリ而テ民間未タ塩酸ヲ消靡スルノ工業興ラス有用品ヲシテ空シク廃棄ニ属セシムルノ憾ナキ能ハス然ルニ輓近漂白粉ヲ輸入スルモノ多ク該品ハ塩酸ヲ以テ製造ノ材料トナス」[67]ことから，漂白粉製場の新設を稟請し，許されて明治16年前半に建物を完成させた．内部装置の完成を待たずに製造試験に着手した[68]ものの，成功をみずに放棄してしまう．その意味では，

第3表　硫酸製造所の収支

	支出 興業費	支出 営業費	収入
	円 銭 厘		
明治5年	52,813 52 9		明治7年8月1日～8年6月30日
6年	56,704 55 6		円 銭 厘
7年	25,907 62 9		5,821 99 8
8年1～6月	6,122 44 0		
8年度	4,908 92 6	円 銭 厘 23,209 60 6	
9年度		52,618 74 3	133,790 38 5
10年度		67,810 19 5	122,666 62 7
11年度		75,960 32 1	197,087 26 6
12年度		88,627 32 2	144,551 09 8
13年度		73,780 03 1	
14年度		64,970 35 7	190,234 13 8
15年度		26,710 78 5	
16年度		32,661 67 2	50,089 68 2
17年度		24,135 52 7	32,867 88 2
18年7～10月		11,734 97 6	1,405 51 5
		(41,206 13 8)	(17,675 77 8)
	円 銭 厘	円 銭 厘	円 銭 厘
合計	146,557 08 0	519,009 92 9	908,903 40 4
		(584,481 09 1)	(925,173 66 7)
	円 銭 厘	円 銭 厘	
	665,467 00 9	(694,938 17 1)	
	円 銭 厘	円 銭 厘	
差引	243,436 39 5	(230,235 49 6)	

注. (1) 支出および収入合計は『公文録』(大蔵省，明治18年11月)による．
(2) 支出の( )内，収入の各年度，合計および差引の( )内は『年報附録書類(自明治7年8月至同18年6月)』および『統計材料原稿』より算出．
(3) 収入の明治18年7～10月については後者より求めたものを該当項目に入れ，逆に( )は後者記載のものを記入し，全体の統一をはかった．明治13～15年度の各年度ごとの収入は記録を欠く．
(4) 明治18年7～10月の出典による差については，貸下げのさいの清算で生じたものと推定される．

第4表　曹達製造所の収支

	支出 興業費	支出 営業費	収入
	円 銭 厘		
明治11年度	49,988 99 0	円 銭 厘	
12年度	46,933 12 5		
13年度	3,063 22 9	19,427 06 8	創業より明治15年度まで
14年度		30,126 14 1	円 銭 厘
15年度		24,408 49 1	7,319 29 1
16年度		18,030 41 7	5,259 20 6
17年度		12,208 89 3	5,434 20 6
18年7～10月		36 96 5	295 74 9
		(2,283 67 6)	(5,604 92 7)
	円 銭 厘	円 銭 厘	円 銭 厘
合計	99,985 34 4	104,237 97 5	18,308 45 2
		(106,484 68 6)	(23,617 63 0)
	円 銭 厘	円 銭 厘	
	204,223 31 9	(206,470 03 0)	
	円 銭 厘	円 銭 厘	
差引	△185,914 86 7	(182,852 40 0)	

注. (1) 造幣局硫酸・曹達両製造所合算した損益は57,521円52銭8厘(44,320円62銭9厘)の黒字である．
(2) 出典は硫酸製造所に同じ．

この曹達製造所は重要製品を欠いたルブラン法工場であった．

曹達製造所の製品で最大の需要があったのは苛性ソーダと重炭酸ソーダである．炭酸ソーダの需要が伸びないことから，重点をこれら苛性ソーダと重炭酸ソーダの製造に移し，両製場を明治17年1月に増設した[69]．この苛性曹達製場はすでに述べたように遊休化した硫酸精製所の1棟を撤去して建設したのであるが，さらに倉庫を改造して苛性曹達製場をもう1棟建設している．技術的にも苛性ソーダを粗製ソーダ(黒灰)の浸濾液および炭酸ソーダの結晶母液とから製造するようになった．それにともない，需要のなかったソーダ灰の製造は明治17年4月に中止している[70]．

造幣局において硫酸製造所の設立ではじまる化学薬品製造の事業は，曹達製造所を加えることにより，日本における近代化学工業の基礎を築いたといえよう(厳密には近代無機化学工業というべきで，本論の対象にしなかったタール事業を加えるならば，この表現はさらに適切となるが)．これら両製造所の創設には多額の興業費を支出せねばならなかったが，需要に即応した生産体系をつくりあげていくことで，民間に貸与されるときには両事業をあわせ，十分な収益をあげていた(**第3・4表参照**)．

利用できる史料が限定されているが，硫酸製造所は，製品の性質も含め，日本唯一の製造者であったことから，早い時期の明治10年に収益をもたらす事業となってきている．むしろ，明治16～17年という時期になると，後に述べるように競争企業の出現などもあって収益性は低下している．曹達製造所の収支は赤字であったものの，最後の年には黒字となっている．このことから，造幣局の硫酸・曹達両製造所の活動は高く評価できよう．

硫酸・曹達両製造所は以上のような展開の過程を経るなかで，当然のことながら独立性を強めていくのであった．この結果，硫酸製造所設立のさいにみられた造幣事業の付属事業としての性格から離脱し，工部省や内務省が設けた官営工場に相当する「模範工場」に転換したと

いってよかろう．日本における近代化学工業がこの特異な性格をもつ官営模範工場に端を発していることは，近代工業の移植が検討されるさいに十分に留意されるべきであろう．

Ⅳ

硫酸製造所が硫酸を中心とする化学薬品を廉価で供給したことは，造幣局内の事業に利益をあたえたのはもとよりのこと，当時の官営事業に加えて勃興をはじめた近代的な製藍事業や製紙事業，それに漂白粉製造業などに多くの影響をあたえたといえる[71]．そのさい，化学工業用原料の提供者としての勧奨的性格は，硫酸製造所が模範工場としての役割を担うことを示すものといえよう．

硫酸に対する国内需要の伸張に加えて清国市場へ輸出も増加していったことで，硫酸製造所に倣う民間企業の設立を促したのである．大阪在住の光村弥兵衛が中心になって企画した「硫酸製造会社」は，日本で最初の硫酸製造を目的とする民間企業として，明治12年5月に資本金10万円で設立された．同社は大阪川口硫酸製造とよばれただけではなく，そのように自称もしている．

硫酸製造の発起人たちは会社設立にあたり，明治12年4月30日付で大阪府知事に「硫酸製造会社設立願」[72]を提出した．それは政府が西欧に倣って工業の振興をはかる施策をとっており，造幣局硫酸製造所が官営模範工場の役割を演じていることを前提にして，硫酸の国内需要が喚起され，清国市場が開拓され，さらに局内で曹達製造所創設を計画して消費の増加がはかられるとき，硫酸の供給不足を招くので，民間事業として会社を創立したいと言うのである．

同12年5月1日付で，発起人たちはまた大蔵卿あてに「奉願上候書付」[73]を差し出し，造幣局の技術指導を求めた．上記の会社設立の趣旨を要約して述べたのにつづき，硫酸という「凡百ノ製造工業等ニ欠クベカラザル資材」を充分に供給し，「国家有益ノ事業ヲ振作奨励イタシ度」と，その事業が国家的利害を考慮して計画したものであることを強調した．このような性格をもつ事業であることから失敗は許されないので，予め十二分に製造法を調査研究して万全を期したい．そこで「造幣御局ニテハ多年該酸御製造相成リ随テ実験上ノ御練熟モ被為在候儀ト奉恐察候ニ依リ御同局ニ就キ右製造ニ係ル一切ノ要件委敷御質問仕度甚以テ恐懼ノ至リニ候得共右ノ儀特別之御詮議ヲ以テ御許允被成下其筋ヘ可然御達方被成下度候」と願い出ている．

この願い出に対する大蔵省や造幣局の対応は明らかでないし，大阪府知事あての設立願に添付してあった製造方法書も見当たらない．造幣局硫酸製造所側からみると，業務を担当していた豊原百太郎は工場が建設中の明治12年12月10日に，入江惟政はそれより早く同年9月19日に，それぞれ願い出て退職している[74]．そして硫酸製造は明治13年4月から硫酸の製造を開始するが，その月に開催された株主総会で，豊原は同社の頭取兼教師に選出され，入江は技術方に就任している．しかも職工総数24名のうち6名は造幣局硫酸製造所に勤務していた経験者が占めていた[75]．

以上のような事情は，硫酸製造が造幣局硫酸製造所の技術に依拠していたことを十分に首肯させるものといえよう．造幣局は後に述べるように，清国市場への硫酸輸出が困難な状態に陥ったさいにも硫酸製造に配慮をあたえている．

このような技術の移転としては，印刷局が硫酸製造事業に進出するさいにも参考にしたことでもみられるが[76]，より明確な形をとるのは政府の官営工場払下げの方針のもとで，硫酸・曹達両製造所が民間企業に貸与されたときであろう．

内務省の手厚い保護をうけて創立された「半官半民」の製薬会社である大日本製薬[77]は，明治18年2月に造幣局硫酸・曹達両製造所の貸与を出願した[78]．これは同年3月に聞き届けられ，同年11月25日に貸し渡される[79]．しかし，僅か2カ月余り後の明治19年2月に新設された硫曹製造に転貸されていく[80]．これらの事情を詳細に示す史料は見当たらないものの，工部省や内務省が所管する多くの官営事業の処理過程とはかなり異質の性格を感じさせるのである．

硫曹製造は明治22年11月に硫酸製造と合併し，貸与されていた旧硫酸・曹達両製造所は硫酸製造の川崎分工場となり，引き続き稼働した[81]．この意味で硫曹製造，そして硫酸製造は，造幣局硫酸・曹達両製造所の直系の継承者であるといわねばならない．

Ⅴ

造幣局における化学工場としての硫酸製造所はもとより曹達製造所の運営において最大の悩みの一つは，工場の保守ないし安全な操業の維持にあったといえよう．すでに指摘したように，5トン硫酸製造所では操業をはじめて僅かに1年を経過した後の明治7年末，「凝結器」が破損する事故を起こしている[82]．明治11年度には「数多ノ損所ヲ悉ク修繕ヲ加ヘ」[83]なければならなかったし，さらに「今一ノ精製所ノ損所ハ此後ノ都合ニ依リ速カニ修覆ヲナスベシ」という状況にあった[83]．

明治12年度になると，「当工業所ノ全部漸次ニ毀損シ

就中鉛室ノ如キハ剝落腐蝕危険ノ恐レ有ルヲ以テ之ヲ改造」しなければならないし，「其他全部ヲ修繕」するよう求めている[84]．明治13年6月11日付の陳請は許可され[85]，鉛室，焚硫炉，聚縮塔を中心にした修理工事は2カ年間にわたるものであった[86]．そのために製造量は減少し，需要との関連があるとはいえ，製造活動が軌道にのるのは明治14年度においてである．

再三にわたり発生した破損の状況や修理内容について詳しく伝える史料は少ない．明治15年2月に発足した「造幣学研究会」に対して同年12月に営繕課が提出した質問文書[87]は，その一端をうかがわせる．

> 夫レ硫酸ノ劇薬ナル能ク人ノ知ル所ナリ当硫酸所ノ如キモ特ニ注意シ十中八九ハ適ス可キ鉛ヲ以テ構造シ就中其患トスル煮詰場ナリ該室四側煉化石ヲ以テ築造シ高サ十九尺ニ至リテ梁ヲ架シ屋ヲ覆フモ悉皆木材也故ニ焚詰ニ臨ミ熱度ト酸気ニテ木材悉トク浸蝕ヲ受ケ終ニ固有ノ精力ヲ失ヒ往々危険ノ恐アリ今爰ニ実際ノ一例ヲ掲ケン第三号煮詰場ノ如キ明治九年八月ノ建設ニ係ルモ同十一年七月ニ至リ前陳浸蝕ノ為メ梁ノ中央ヨリ折レ損シ幸ニ大事ニ至ラス尚又昨十四年七月工業中同様落チ損シヨリ玻璃壜数個破壊硫酸モ亦随テ流出シ其他ノ木材不残精力ヲ保サルヲ以テ悉皆取換ヘ其損耗実ニ勘トセス右前後トモ僅二三年ノ期堪ユル能ハス抑モ此煮詰ノ工業タルヤ一室ノ中冷カナル空気ノ入ルヲ防クカ為メ四側密閉シ沸騰熱度凡百三四十度ニ至リ其時間モ亦十六七時間ニシテ漸ク止マリ其時間中蒸騰スル酸熱一室ノ内ニ充満シ煉化石ノ堪ユルモ木材ノ適スル能ハスヤ終ニ浸蝕ノ為メ前陳数度ノ大事ニ至ル実ニ患トスル所ナリ今又爰ニ第四号煮詰場ノ如キ已ニ危ク相見ヘ屋根木材悉皆取替ノ運ニ至ル…[88]

鉛室や焚硫炉を収容する本場についての史料は欠くが，事情はほぼ同様と推察される．

営繕課は硫酸の浸蝕に対してとった措置に関して，その煮詰所（精製所）の「四隅及屋上ニ細キ煙突状ヲ設ケ（鉛径一尺斗屋上三尺斗ヲ突抜キ雨露ヲ防クニ笠形ヲ設）其蒸騰スル酸熱ヲシテ散ジシメ尚木材ノ中主トスル梁ニハ薄キ鉛板ヲ巻キヲク（該鉛板ハ冷熱ニヨリ伸縮スルナリ故ニ聊カノ間隙ヲ付シ置クナリ）然ルトキハ自ラ酸気ハ蒸昇シ木材モ亦浸蝕ヲ除キ自然年月ノ久シキニ堪ユルノ理ナリ果シテ然ラハ其失費ヲ省クコトモ亦多シ」と，述べていた[89]．そして，これが適切かどうかを造幣学研究会に集まる技術者に尋ねたのである．この結果を知る記録はないが，保守作業がいかに困難な問題であったかをうかがわせる．

最大の関連事業として創出された曹達製造所においては，建設から操業・保守に至るまでのすべてが日本人技師の手によるだけに，処理すべき問題は硫酸製造所におけるよりもはるかに多かった．これまたすでに指摘したように，ルブラン法による全工程の建設にあたって，建物・装置に整合性を与えるという基本的な事項を実現するのに予想以上の経費を必要としたうえ，修理などで全工程の一貫操業までには着工してから4カ年近い年月がかかっている[90]．この事業で欠かせない漂白粉製造に関しても，建物・設備を設けた[91]ものの，操業にまで至っていないことは，上に述べた全工程の移植とあわせ，当時の日本における技術水準を示す典型な事例といってよい．

ルブラン法の実施において最大の障害となることが予想されたのは，副生塩化水素ガスや曹達滓滓[92]と当時よんでいた黒灰浸出残渣の処理方式であろう．副生塩化水素に関してみれば，曹達製造所の建設当初において最も困難を強いられたのはこれの収縮塔，吸収瓶，貯蔵槽で，操業をはじめてからもこの工程の諸設備が不完全で，直ぐに手直しせねばならなかった．明治14年5月に改造が終った後でも，食塩と硫酸から直接に硫酸ソーダの製造を試みて大量の塩化水素ガスを漏らすなど，副生塩化水素ガスの漏出防止にはつねに悩まされ続けている[92]．全工程の増改築工事を終えた明治16年3月以降は，「改良其効ヲ得塩酸瓦斯ノ噴出殆ント無キカ如クニシテ絶テ執業ノ困難ヲ覚ヘズ」[93]という状況になっている．

曹達滓滓については，当初には「構内河岸に堆積しておいたが，火気の為め分解し硫化物の臭気を発し附近住民から苦情が出た．加之漸次甚しく熱を発し遂には赤熱せんとする状態であったから水を注いで一時を之を押えた」[94]．そして明治14年5月30日からは川口水上署の検査をうけて天保山沖へ投棄している．

以上のように曹達製造所では，全工程にわたって設備の完備と副生物の処理が課題であったといえよう．そして硫酸製造所とあわせ，無機化学工業が創出とともに生成する激しい化学薬品に対処し，工業としての形成に向けての努力を強要されていたのである．

VI

硫酸製造所が近代化学工業の移植において大きな問題としたもう1つは，需給関係についてである．創出当初から的確に需要に対応して事業を運営することに悩まされている．需要との関連を配慮しながら設備規模を決めていくものの，最初の400ポンド硫酸室は過小設備であった．つぎの5トン硫酸製造所は過大なものとなったこ

第5表　造幣局における硫酸販売高　（単位：1,000ポンド）

	強硫酸					鹿色硫酸		稀硫酸	
	輸出	国内販売			合計				
		内清国	内局内	内局外			内局内		内局内
明治8年度	352	352	384		736				
9年度	1,221	959	602		1,823				
10年度	1,676	1,193	748	429	319	2,424			
11年度	1,856	1,596	535	219	316	2,390	145		
12年度	1,831	1,679	583	134	449	2,414	133	92	
13年度	506	506	561	327	234	1,067	195	15	
14年度	963	963	676	98	577	1,638	155	74	1	1
15年度	326	326	390	99	291	716	283	233	48	34
16年度	—	—	1,018	117	901	1,018	227	218	44	11
17年度	—	—	876	155	720	876	49	—	30	—

注.(1) 清国向け輸出は明治16年5月より中止（甲賀論文）.
(2) 明治16年度の局外販売高901千ポンドのうち，印刷局向けは596千ポンド.
(3) 硫酸製造所は明治18年5月15日に操業中止.
(4) 生産量については『造幣局百年史，資料編』，427～428頁を参照.
(5) 出典は『造幣局長年報書』，各号；甲賀宜政：「大阪地方，硫酸製造ノ小歴史」，『東京化学会誌』，第11帙.

とで，遊休化を招いている．そこで需要の開拓に最大の努力を払わざるを得なくなったのである．

需要を拡大させ，操業を軌道にのせることで，明治9～10年には精製部門の能力を拡大させたのである．ところが，この増強された設備を稼動しはじめた直後の明治11年には，最大の市場となっていた清国需要の後退が予測され，そのために設備が遊休化する危険性を回避する措置として，明治11年8月に建議する曹達製造所創設を計画したことは，すでに述べておいたとおりである．

当時最大の市場である清国の需要に関して，この造幣局の悲観的な見通しに対し，将来ともに大きな需要を期待するばかりか，国内での消費も拡大して硫酸需給が逼迫すると予想することで，民間企業としての硫酸製造の設立が計画されている．豊原百太郎等が造幣局を去ってこの民間企業に参加した一因には，このときの硫酸に関する需給見通しがあったのではなかろうか．

明治11年度はもとよりのこと，翌12年度を通して清国市場の需要は衰えなかった（**第5表**参照）．国内における需要もまた硫酸を消費する関連工業の勃興で拡大の一途をたどっている．この状況は工場建設途上にあった硫酸製造にとっては，明るい材料といわねばならない．

造幣局はその予想と異なり内外の需要がひき続き堅調に推移し，とくに国内需要の拡張，それに曹達製造所の建設工事が進捗したこともあって，明治12年度末には鉛室の増設を含めた設備の拡張計画を実行に移した．ところが，予想と現実の齟齬は，内部においては曹達製造所の工事が遅延したうえ，予定どおりに硫酸と食塩からのソーダ製造を開始できない事態を招いた．他方，国内において物価の高騰がつづき，ついで松方財政によるデフレ政策によって，勃興をはじめた近代工業の衰退は著しく，明治15年春には不況は深刻化していく．

第6表　硫酸輸出

A．上海における硫酸輸入量

	千斤	トン
明治10年	525.4	(315)
11年	1,102.2	(661)
12年	1,499.9	(900)
13年	1,121.7	(673)
14年	1,591.6	(955)
合計	5,840.8	(3,504)

B．造幣局の硫酸海外輸出量

	千ポンド	トン
明治10年	1,663	(754)
11年	1,521	(690)
12年	1,978	(897)
13年	1,107	(502)
14年	680	(308)
合計	6,949	(3,152)

注.(1) Aは上海総領事よりの報告，造幣局蔵.
(2) Bは甲賀宜政の論文より算出.『造幣局長年報書』を基準にした前出表と数値に差異があるが，甲賀論文の数字をそのまま用いた.
(3) カッコ内は換算した数値である.

最大の市場であった清国においては，ヨーロッパ，とくにドイツの製品との競争が激化してくるのであった．日本が上海に輸出しはじめた頃は1ポンド当り10セントを超えていた[95]．それが明治13年ごろなると，造幣局の硫酸は上海を舞台にしてイギリスやドイツの硫酸と1ポンド当り6セント前後で争うようになる[96]．明治15年に

は上海の市価は5セントぐらいまで低落していくし，日本の輸出量は減少していった[97]（**第5・6表**参照）．

この明治15年には上海に清国の国内需要を満たす規模の硫酸製造所が建設され，操業を開始したといわれ，さらに芝罘にも同規模工場の建設が計画中であると，上海総領事から造幣局長あてに報告がはいっている[98]．しかし，この報告は清国自身で製造するさいは原料イオウを日本に求めるであろうから，従来どおりの輸出ができるだろうと楽観的な見通しを述べていた．ともかく，明治15年には一つの転機に立たされていたのである．

当時の状況の一端は，翌16年7月10日付で硫酸製造が大阪府知事を介して大蔵卿松方正義に提出した「歎願書」[99]からもうかがえる．その主旨は「造幣局御製造硫酸之義ハ同局内分析用及炭酸曹達御製造ノ資材ニ止メラレ内外販売之義ハ当社へ御委嘱被成下度」というのであるが，その背景にあったのは清国市場におけるいちだんと激化した競争である．すなわち，明治15年末以来需要の減少してきた清国市場において「支那地方ノ需要ノ如キモ日耳曼ヨリ近年多ク輸入シ来リ価格非常ノ廉価ヲ以テ販売セリ蓋シ同国製ノ硫酸ハ元ト硫化砿ヨリ採取スル処ノモノニシテ其原価頗ル低廉ニ当リ常ニ我製品ト競争ヲ試ムルニ至リ勢ヒ双方其価ヲ低下スルコトトナリ終ニ目今ニ在リテハ仮令我ヨリ輸出スルモ当初ノ予算ノ如キ計算ヲ得ル能ハス実ニ如何トモスル能ハサルノ場合ニ御座候」というのである．

ここには国内資源である廉価なイオウを用いても，硫化砿を原料にした硫酸との競争が困難であるということ，それにグラバー塔やゲーリュサク塔を欠くなどの立ち遅れた技術水準にあったことが，さらに大きな要因となって作用していたといえよう．つまり，技術的格差を距離的な利便さで埋めきれなくなってきていたのである．

造幣局硫酸製造所においては，この激しい競争のなかで，明治16年5月に清国向け輸出を中止している[100]．他方，硫酸製造のこの歎願書は，同年8月14日に大蔵卿によって「上申之趣難聞届候事」として，拒否された[101]．ところが，この間の同年7月19日，造幣局は大蔵卿からの問い合せについて審議し，このまま放置しておいては破産の惨状を招くので，「試ノ為メ自今1ケ年ノ間当局硫酸ノ支那輸出ヲ廃シ当分該会社ヲシテ其衝ニ当ラシム」るのがよい旨，上申している[102]．実際にはこの方向で処理されたようで，以降造幣局は清国へ輸出しなくなった[103]．硫酸製造はこのような援助も得ることで苦境を切り抜け，景気の回復のなかで明治17年以降は生産・販売ともに増加していく[104]．

造幣局硫酸製造所は国際市場，とくに清国からは，そこでの競争の激化，さらに硫酸製造の歎願書を実質的に容れることで撤退してしまう．しかし，操業開始とともに確保した国内市場は外国との競争もなく維持し続けたのである．

ところが，曹達製造所にとっては，国内市場でヨーロッパ製品と争わねばならなかった．明治14年11月からソーダ灰，結晶ソーダなどの販売を開始するが，「需用者カ備貯スル所ノ外国品未タ尽キサルト目今外国品ノ廉価ナル」[105]うえ，「重炭酸曹達並ニ苛性曹達ノ両品ヲ慣用シ曹達塩ノ如キハ僅々洋紙製造所ノ外之ヲ用フル者甚タ稀ナリ」ということを，製品が販売不振である理由としてあげていた[105]．同じ状態は翌年度も続き，そのさいにも明治15年から「外国輸入ノ曹達類価額非常ニ低廉」[106]であるとしていた．国内需要が限られていたうえ，このような輸入品からの圧力のため，ソーダ灰の製造からは，明治17年4月に撤退してしまうのである．

国内需要の多い苛性ソーダと重炭酸ソーダに関しては，すでに述べたように設備の増強をはかり，なかでもこの明治16年度において「我国苛性曹達ノ需要ハ税関ノ報告ニ拠レバ無慮百五拾万磅ニ上ホリ而テ当製造場ノ産出ハ其三ノ一ニ過キサルベシ」[107]として，苛性ソーダの製造設備をさらに増強していくのである．

硫酸・曹達両製造所は明治18年5月15日に操業を停止するが，創業以来の設備の変遷をみると，その対象とする市場は異なれ，いずれも需要動向によって決定的に規定されていた．ということは，西欧技術の移植は具体な工場設備を需要に適応させ，経済的に存続可能な状態にすることで実現するといえよう．これがいかに困難であるかは，10年間の歴史が示している．さらには，厳しい国際競争に直面することで，技術面で新たな改革を要請されはじめていた．しかし，この課題に本格的に対応する前に，民間企業に貸与されてしまうのである．

本稿の作成にあたり，造幣局の崎山宣義氏ならびに塩川幸男氏から賜わった懇切なご教示や資料閲覧のご便宜などに対し，厚く感謝申しあげます．

注

1) 鎌谷親善：「日本における硫酸工業のはじまり」，『本誌』，第1号（1974年3月），11頁．
2) 鎌谷親善：「フィンチの雇入れをめぐって」，『本誌』，第3号（1975年8月），11頁．
3) フィンチの契約・雇入れの日付については注(2)で検討したが，造幣局所蔵の当時の契約文書により，ここに記すように訂正しておく．フィンチの契約書（訳稿写し）については鎌谷親善：「明治期における化学技術—硫酸とソーダの製造(上)」，

『科学の実験』，第30巻，第６号(1979年６月)，79頁参照.

4) 甲賀宜政：「大阪地方硫酸製造ノ小歴史」，『東京化学会誌』，第11帙（明治23年），40頁.

5) 造幣局の年度および刊行するいわゆる『年報書』について，ここで簡単に留意点をあげておく.

造幣局では首長キンドルの在任中は，『日本国造幣寮首長第１号年報書』を明治５年11月に刊行する．副題に「1872年第７月31日前１週年日本明治５年壬申６月26日前」と記されているように，年度は西暦に準拠して８月１日から翌年７月31日までとなっていたのである．以下つぎのような題で刊行される.

『皇国造幣寮首長報告，1873年７月31日以前１週年間』

『皇国造幣寮首長第３周年報告書，1874年７月31日以前１週年間』

『日本大阪皇国造幣寮首長第４回報告書，1875年第１月31日以前半週年間』

つまり，４回刊行された『年報書』は表題名さえ確定していなかった．そして最後の４回目はお雇い外人の解雇をひかえ，不規則なものとなる.

日本人の経営に移ると，最初は

『皇国造幣寮造幣権頭年報書，明治８年６月30日西洋1875年６月30日以前半週年間』

と，当時の日本が慣用していた年度，つまり７月１日から翌年６月30日に至る期間にあわせるため，半年間の報告書が年報書の名で刊行されている．以下つぎのようである.

『皇国造幣寮造幣権頭第２年報書，明治９年６月30日西洋1876年６月30日前１週年間』

『皇国造幣局長第３年報告，明治10年６月30日西洋1877年６月30日前１週年間』

『造幣局長第４年報書，自明治10年７月至明治11年６月』

とつづき，『造幣局長第○年報書』という表題が定着するとともに，年度も７月１日から翌年６月30日となる（正確には最初の頁に記されているもので，『第２年報書』では「自明治８年８月16日至明治９年６月30日１周年」とあるように，単純には言えない).

年度については，明治19年４月より，４月から翌年３月までの期間となるので，『造幣局長第12年報書』での年度は過渡期として，明治18年７月から19年３月までとなる．したがって本稿の対象とする時期の年度は，ほとんどが７月１日から６月30日までの期間である。

以下においては，キンドル在任中のものは『造幣寮首長年報書』と，それ以降のものは『造幣局長年報書』と，一般には略記し，それぞれの発行号数(カッコ内に年度)を付けることで区別したい.

6) 『造幣寮首長年報書』，第２号（1872年度），13丁.

7) 同上.

8) 『造幣寮首長年報書』，第３号（1873年度），16丁.

9) 同上.

10) 同上書，41丁.

11) 甲賀，前掲論文，41頁.

12) 『法規分類大全，貨幣一』，59頁．フィンチ解雇の理由.

13) 『造幣局長年報書』，第１号（明治８年１～６月），17頁．この「鉛製の凝結器」は甲賀論文にある「聚縮筒」と推定されるが，その材料の記載がないので確定できない.

14) 造幣局『事務報告並考課状（自明治四年六月至同七年七月)』，大阪市立大学図書館蔵，150丁.

15) 『造幣局60年史』，造幣局（昭和６年），153頁．鎌谷，前掲論文(１)を参照.

16) 造幣局『沿革書類目録』．造幣局蔵．造幣局所蔵の資料については『造幣局百年史，資料編』，造幣局（昭和49年），197～221頁の文献紹介を参照されたい.

17) 『造幣局長年報書』，第２号(明治８年度)，13～14頁.

18) 同上書，第１号，39頁.

19) 同上書，第１号，16頁.

20) 同上，

21) 小松原久治：「造幣局における酸及びアルカリ工業」，『造幣局研究報告』，第３号（昭和５年），52頁.

22) 造幣局『年報附録書類（自明治７年８月至明治18年６月)』，大阪市立大学図書館蔵，18～19丁.

23) 同上.

24) 同上.

25) 造幣局『沿革書類目録』.

26) 同上.

27) 同上.

28) 『造幣局長年報書』，第２号，14頁および同書，第３号（明治９年度），18頁.

29) 『造幣局長年報書』，第２号，14頁.

30) 造幣局『沿革書類目録』.

31) 『造幣局長年報書』，第２号，14頁.

32) 同上書，16頁.

33) 『造幣局長年報書』，第３号，18頁；同書，第４号(明治10年度)，13頁.

34) 『造幣局沿革志附属(参考書)』，造幣局蔵．ここに記載されている各設備の項目を『統計材料原稿』，造幣局蔵などと照合．また第１表をも参照.

35) 『公文録』（大蔵省，明治12年）；『太政類典』第３編，第35巻（明治11年８月），ともに国立公文書館蔵，および『造幣局60年史』；178頁，それに後出の注(56)を参照のこと.

36) 『造幣局長年報書』，第５号（明治11年度），27頁；同書，第６号（明治12年度），34頁.

37) 注(35)に同じ.

38) 『造幣局長年報書』，第６号，31頁.

39) 造幣局『沿革書類目録』；『造幣局長年報書』，第６号，35頁.

40) 『造幣局長年報書』，第７号（明治13年度），32頁.

41) 甲賀，前掲論文，42頁.

42) 造幣局『沿革書類目録』；造幣局『年報附録書類』，

122丁，および『造幣局長年報書』，第8号（明治14年度），38頁.

43) 造幣局『年報付録書類』，121～122丁.

44) 『造幣局長年報書』，第8号，37頁.

45) 甲賀，前掲論文，43～44頁.

46) 『造幣局長年報書』，第8号，30～32頁.

47) 『造幣局長年報書』，第9号（明治15年度），48頁.「硫酸製造所年報書（明治15年度）」，『造幣事務書類提要』，大阪市立大学図書館蔵.

48) 『造幣局長年報書』，第10号（明治16年度），52頁，および「硫酸製造所年報書（明治16年7～12月半周年間）」，『造幣事務書類提要』.

49) 『造幣寮首長年報書』，第2号，13丁.

50) 「第1回内国勧業博覧会出品解説」，『明治前期産業発達史資料，第7集(1)』，明治文献資料刊行会（昭和37年），75頁.

51) 『造幣局長年報書』，第2号，16頁；同書，第7号，32頁.

52) 同上.

53) 土屋喬雄編：『ワグネル維新産業建設論策集成』，北隆館（昭和19年），172～4頁.

54) これらの経過の概略は，鎌谷親善：「明治期における化学技術—硫酸とソーダの製造（上・下）」，『科学の実験』，第30巻，第6・7号（1979年6・7月）を参照.

55) ワグネル：「明治10年内国勧業博覧会報告書」，『明治前期産業発達史資料，第8集(1)』，1～3頁. 土屋編，前掲書，391～392頁に収録.

56) 『公文録』（大蔵省，明治11年），および『太政類典』第38編，第35巻（明治11年8月）. なお『造幣局60年史』，178頁参照.『造幣局60年史』に収録されているのは，造幣局長石丸安世が大蔵卿大隈重信にあてたもので「建議」となっている. その日付は明治11年8月29日であるが，『造幣局百年史，資料編』，29頁では明治11年8月28日と訂正している.

上掲の『公文録』と『太政類典』には本文に転載した大蔵卿大隈重信が太政大臣三条実美にあてた「炭酸曹達製造所設立之儀伺」が収録されていて，その日付は明治11年8月27日，これについて「伺之趣聞届候事」とあるのが明治11年8月29日である. これらの史料の信頼性が高いことから，大隈が伺書を提出する前に石丸の建議があるのが順序で，後者の日付は再検討が必要かと思われる.

57) 小松原，前掲論文，55～56頁.

58) 『造幣局60年史』，180頁.

59) 小松原，前提論文，56頁；『造幣局長年報書』，第6号，35～36頁；同書，第7号，33頁.

60) 『造幣局長年報書』，第7号，33～34頁. なお，硫酸塩製場は明治15年1月16日に硫酸曹達製場と改名される. 造幣局『沿革書類目録』.

61) 小松原，前掲論文，58～59頁.

62) 『造幣局長年報書』，第8号，38頁.

63) 小松原，前掲論文，59頁.

64) 『造幣局長年報書』，第9号，61頁.

65) 以上のソーダ灰製造およびルブラン法の全工程の日本における受容過程は，印刷局の事業を含めて理解に混乱がある. 詳細は別に論じるとして，『印刷局沿革録』(明治20年版，同36年版)，さらに『印刷工場年報書』などを比較検討すると，印刷局のソーダ類の製造は，明治13年12月からは試験的な段階のもので，工業化は早くても翌14年7～12月であるし，規模も小さい.

66) 『造幣局長年報書』，第9号，62頁.

67) 造幣局『年報附録書類』，125丁.

68) 『造幣局長年報書』，第9号，58頁.

69) 『造幣局長年報書』，第9号，62～63頁；同書，第10号，52頁.

70) 『造幣局長年報書』，第10号，49～50頁.

71) 『造幣局長年報書』，第5号，27頁；同書，第6号，34頁. ここにあげられている需要先との関係を具体的に明らかにする史料は少ない. この調査は今後の課題である.

72) 『硫酸製造会社設立関係書綴』，大阪市立大学図書館蔵. これは伊牟田敏充：「明治前期の会社機構に関する一考察—硫酸製造会社の事例—」，『経済学雑誌』，第59巻，第1号（昭和43年3月），のち伊牟田：『明治期株式会社分析序説』，法政大学出版局（1976年），140頁に収録.

73) 同上文書.

74) 豊原百太郎および入江惟政の履歴書（いずれも造幣局蔵）による.

75) 庄司務：『日本曹達工業史』，曹達晒粉同業会（昭和6年），52頁.

硫酸製造はこれらをも含めて造幣局硫酸製造所の援助を受けるものの，対抗者としての活動を展開することで造幣局硫酸製造所の事業を圧迫していく.『造幣局長年報書』，第9号，48頁を参照.

76) 『日本曹達工業史』，58頁.

しかし，造幣局や印刷局などを含め，この事実を裏づける史料は見当たらない.

77) 『大日本製薬六十年史』，大日本製薬（昭和32年），19～24頁.

78) 『公文録』（大蔵省，明治18年），および『造幣局沿革志付属』.

79) 同上および『造幣局長年報書』，第12号(明治18年度)，38頁.

80) 『造幣局長年報書』，第12号，38頁.

81) 『硫酸製造会社設立関係書綴』.

82) 『造幣局長年報書』，第1号，17頁.

83) 同上書，第5号，28頁.

34) 同上書，第6号，35頁.

85) 造幣局『沿革書類目録』.

86) 『造幣局長年報書』，第7号，32頁；同書，第8号，38頁.

87) 『造幣学研究会議事録』，造幣局蔵.

88) ここに述べられている明治14年7月の事故の記録は見当たらないが，それより早い同年5月18日に発生した事故をつぎのように報告している. その日付は明治14年5月19日付で，硫酸製造所が大野

造幣局副長に提出したものである.『局中伺回議』, 造幣局蔵.

〔1〕昨十八日午后七時頃本所第三号精製場工業中俄然梁屋根致崩落シ候尤怪我人等ハ無之候此段御届仕候也

〔2〕一, 玻璃壜　拾五個
一, 同彎管　拾弐個
一, 鳶色硫酸　凡四千磅
右ハ昨十八日夕当所第三号精製場工業中俄然梁屋根崩落候際致損失候間此段御届仕候也

89) 『造幣学研究会議事録』.

90) 支出のところでは興業費も予算内であるが, 建築費の支出が必要となった硫酸曹達製場のために約1万円が計上されている. 造幣局『年報附録書類』, 192丁.

操業までの経過は『造幣局長年報書』, 第6号, 35頁; 同書, 第7号, 33頁などを参照のこと.

91) 漂白粉製場新築費予算（明治15年度）は1,750円である. 造幣局『年報附録書類』, 192丁.

92) 小松原, 前掲論文, 59頁.

92) 同上.

曹達製造所の操業初期における事例として, 大阪衛戍本部よりの問い合せに対する造幣局からの明治14年9月11日付の回答(写し)をあげておこう.

当局曹達製造所別則第七番兵出務ノ者携帯ノ銃器（鉄製ノ部）非常ニ酸化ヲ生シ交代ノ都度能ク掃拭シ置クモ僅カ一時間ノ立番中悉ク酸化シ其原因判然難致候得共同所煙突ヨリ揚出スル煙気風位ノ方向ニ依テ散布シ前顕ノ次第ニ及フモノト御思考相成就テハ右等煙気ニ触ルルトキハ人身健康上有害ノモノニ無之哉云々御問合ノ趣領承右ハ御察ノ如ク銕器ノ酸化スルハ全該製造所内硫酸塩製場ヨリ揚発スル所ノ塩酸瓦斯空気中ニ散布スルニ原因スルコトト被存候又該気ニ触レ人身健康上有害否ノ義ハ何分御確答ハ致シ兼候得共現場工業ニ従事候モノ先ツ今日迄ハ別段被害ノ徴候モ相見エ不申候尤番兵出務中ハ該工業場近傍ヘハ可成徘徊不致候様御示シ置相成度此段及御回答候也

93) 『造幣局長年報書』, 第9号, 57頁.

94) 小松原, 前掲論文, 59頁.

95) 『日本曹達工業史』, 54頁. また注(97)の文書も参照.

96) 『造幣局百年史』, 造幣局(昭和51年), 116～117頁参照.

97) 上海総領事より造幣局長あての文書（明治15年7月5日付）によるもので, 『諸向来状』, 造幣局蔵.

98) 同上.

99) 『硫酸製造会社設立関係書綴』.

100) 甲賀, 上掲論文, 付表の注.

101) 『硫酸製造会社設立関係書綴』.

102) 造幣局『沿革書類目録』.

103) 「硫酸製造所年報書（明治16年7～12月半周年間)」, 『造幣事務書類提要』.

104) 『日本曹達工業史』, 56～57頁.

105) 『造幣局長年報書』, 第8号, 40頁.

106) 同上書, 第9号, 60頁.

107) 同上書, 第10号, 52頁.

The Enterprise of the Sulfuric Acid Plant of the Imperial Mint : 1875-1885

Chikayoshi KAMATANI (Toyo University)

Modern sulfuric acid industry in Japan started its development with the operation of a plant (400 pounds per day) constructed by Japanese engineers in 1871. As this plant was too small in size to meet domestic needs, a larger plant (5 tons per day) was newly installed under the guidance of R. Finch, a foreign employee.

Through the operation of this newly installed plant, various kinds of inorganic chemicals were manufactured, thus modern chemical industry in Japan starting its real development. Finch, having fulfilled the function, was relieved of his post in January 1875.

After that year, the sulfuric acid plant extended its business to include the manufacture of various kinds of acid and salt, enlarging its facilities in order to meat increasing domestic needs. In 1880, a soda plant started operation, where soda ash, caustic soda and others were manufactured through the Leblanc process.

Both of these plants were established in the Mint, as government-controlled factories. Their ten-year operations, from 1875 when Finch was relieved of his post, to 1885 when the both plants were left to private hands, laid the foundation of the development of modern inorganic chemical industry in Japan.

〔寄　書〕

無機化合物の有機溶媒への抽出の歴史
1842–1941

本　浄　高　治
(金沢大学理学部)

溶媒抽出法は紀元前2000年古代エジプトの頃から香油，動植物油脂，染料，医薬品，石油の採取法並びに精製法として広く利用されている．二相分離のための分液漏斗は1800年頃 Berzelius が自らガラスを吹いて発明したと言われている[1]．その後抽出装置の改良がなされ，1879年には Soxhlet による食物分析に重要な Soxhlet 抽出器の発明[2]，1903年 Kutscher と Stendel による水より軽い有機溶媒を用いるときの連続液-液抽出器の創案となる．1937年 Wehrli による水より重い有機溶媒を用いるときの連続液-液抽出器への改良[3]も行われた．

昔から特別な化学的力が働いていない溶液中では“類は類を溶かす”という諺が物質の溶解度を知る一つの目安として用いられていた．そのことが“有機化合物は有機溶媒によく溶けるが無機化合物は有機溶媒に溶けにくい”という思想にもつながり，無機化合物の有機溶媒抽出に関する研究は有機化合物の抽出と比べて実質的に100年以上の遅れをとることになる．その初期の頃(1842～1941年)の歴史的発展の経過を報文で辿り，表にまとめてみると次のようになる．

無機化合物の有機溶媒抽出　1842～1941

年代	著　者	目　　的	文献
1842	Péligot	硝酸ウラニルの硝酸水溶液からのジエチルエーテルへの溶解と抽出の発見，イオン会合抽出の最初の報告である．	4)
1867	Skey	各種金属チオシアン酸塩と塩化物のエーテルへの溶解性と抽出挙動を観察し金属の相互分離を提案したのであるが，彼のアイディアに注目した人は誰もなく1892年の Rothe の研究まで待たねばならなかった．	5)
1872	Berthelot, Jungfleish	溶媒抽出における分配現象に関する最初の定量的な基礎的研究で，溶質濃度の比は一定でその全濃度には無関係であるという“分配律”を初めて提出した．	6)
1877	Morrell	コバルトのチオシアン酸塩のアミルアルコールへの抽出	7)
1891	Nernst	熱力学的な観点から初めて分配法則（分配律）を確立した．すなわち一つの溶質がほとんど互いに混じらない二つの溶媒に分配される場合，その溶質の分子量が両相で同じなら，特定の温度における二相間の溶質の濃度比は平衡状態では一定となる．また抽出過程に関与する化学種を溶媒抽出法により定量的に決定できることを示した．	8)
1892	Rothe	Fe(Ⅲ) が濃い塩酸溶液から塩化物としてエチルエーテルに抽出できることを発見し，大量の Fe(Ⅲ) を多くの共存元素からエーテル中へ抽出分離できることを示した．	9)
1900	Cazeneuve	クロムの1,5-ジフェニルカルバジド錯体のベンゼン溶液への抽出の発見，キレート（多座配位子錯体）抽出の最初の報告である．	10)
1902	Morse	水銀のハロゲン化物の水と有機溶媒間の分配比を定量的に求め，溶媒抽出法を金属錯体の安定度定数の測定に応用した．	11)
1917	Baudisch, Fürst	一連の元素に対するクペロン(N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンのアンモニウム塩）錯体の抽出研究，クペロンとネオジムのキレートは有機溶媒に溶けないが，ネオクペロン(N-ニトロソナフトールヒドロキシルアミンのアンモニウム塩）とネオジムのキレートは有機溶媒によく溶けることを示した．	12)

1920	Born	気体の球状イオンの溶媒和エネルギーに関する Born の式を提案し，その後多数の金属錯体の“酸性度”を算定するのに応用した．	13)
1923	Fajans	静電結合と共有結合との相関性は関与しているイオンと基の分極性を使って考察できることを示した．	14)
1924	Swift	塩化ガリウムの抽出研究	15)
1924	Feigl, Lederer	1,5-ジフェニルカルバジド錯体と1,5-ジフェニルカルバゾン錯体の抽出研究	16)
1925	Fischer	ジチゾン（1,5-ジフェニル-3-チオカルバゾン）の合成と各種金属の抽出比色法への応用を行い，多数の金属元素のジチゾンによる定量的な抽出と分析ができることを示した画期的な研究で，その後の発展に大きな影響を与えた．	17)
1926	Bjerrum	イオン会合錯体が存在することを予見した．	18)
1929	Houber, Fischer	$HFeCl_4 \cdot 2(C_2H_5)_2O$ なる組成の化合物を塩化鉄，塩酸およびエチルエーテルの混合物から分離した．後になってこの錯体は4～5分子の水を含有し[20]，その水は $\{(H_3O^+ \cdot 4H_2O)FeCl_4^-\}$ の形でプロトンと化学結合していると考えられている[21]．	19)
1933	Fischer	ジチゾン錯体の抽出機構を解明し，金属元素の分配は，金属，試薬および水素イオンの各濃度に依存することを明らかにした．	22)
1933	Fuoss, Kraus	イオン会合錯体の生成平衡を理論的に裏づけて発展させた．	23)
1933	Sidgwick, Lowry	Werner の配位説と Lewis の電子説の両面から配位化合物と呼ばれている金属錯体（キレート化合物）の幾何学的立体構造を解釈した．	24)
1934	和田，石井	金属ハロゲン化物のエーテルへの抽出に関する研究，希元素を含む元素の系統的分析法において，塩化物-エーテル系，臭化物-エーテル系における各元素の抽出率の差を利用して元素の分離に応用した．我国最初の溶媒抽出に関する報告である．この研究で，Ga は塩化物-塩酸-エーテル系では100% 抽出されるが，臭化物-HBr-エーテル系では全く抽出されず，一方 In はその逆で塩化物-塩酸-エーテル系では全然抽出されないが臭化物-HBr-エーテル系で100%抽出されるという興味ある現象を見出している．研究は3年間継続されている．	25)
1934	Haddock	ジチゾンによる Bi(Ⅲ) のクロロホルムへの抽出分離と定量に関する研究	26)
1936	Dodson, Forney, Swift	Fe(Ⅲ) の塩酸溶液からのエチルエーテル抽出はイソプロピルエーテルを使用してもできることを示した．	27)
1937	Fischer, Leopoldi	ピリジンとクロロホルムによる $Cd(Py)_2(SCN)_2$ 錯体としての Cd の Ag, Hg, Cu との抽出分離	28)
1937	Fischer, Dietz, Jübermann	希土類元素の溶媒抽出に関する研究	29)
1937	Thompson, Beamish, Scott	Os(Ⅷ) のアルカリ水溶液からの四塩化炭素中へのエフェドリンによる抽出検出	30)
1938	Anderson, Yost	四酸化オスミウムの四塩化炭素と水との間の分配に関する研究，その後 OsO_4 は有機相中で $(OsO_4)_4$ に重合していることが明らかとなった[32]．	31)
1938	Grahame, Seaborg	放射化学的手法を用い塩化ガリウムのエチルエーテルと 6M HCl との間の分配係数が 10^{-12}～2×10^{-3} M の塩化ガリウムの濃度範囲で5%内でほぼ一定となることを見出した．また $(NH_4)_2Co(SCN)_2$ のアミルアルコールと水との間の分配係数も 10^{-12}～10^{-5} M の範囲内で同様に一定になることを確かめている．	33)
1939	Klein, Vorhes	キサントゲン酸カリウムによる As(Ⅲ) の抽出滴定に関する研究	34)
1939	Sandell, Perlich	ジチゾンによる Co(Ⅱ) の四塩化炭素への抽出分離に関する研究	35)
1940	Meinke	Po の塩化物の 6M HCl から TBP（三ブチルリン酸）-ジブチルエーテル（1:4）への抽出分離に関する研究	36)
1940	Pauling	金属錯体の結合生成に関与する軌道は結合の強さばかりでなくその錯体の立体	37)

		配置にも影響することを示した.	
1941	Kolthoff, Sandell	金属錯体の抽出の定量的な研究，亜鉛のジチゾンによる抽出に関する定量的な記述を最初に行い，分配比を試薬濃度と水素イオン濃度の関数として表す簡単な式を導いた.	38)

表から分かるように，1842年に Péligot がウランの硝酸塩をエーテルに抽出したこと[4]がこの種の研究の始まりと言われている．一般に溶媒抽出はイオン会合系抽出とキレート系抽出に大別されるのであるが[39]，これはイオン会合系抽出の世界最初の報告である（図1）．

また1900年の Cazeneuve がクロムを1,5-ジフェニルカルバジド錯体としてベンゼンに抽出したこと[10]はキレート系抽出の世界最初の報告である（図2）．1934年の和田と石井による金属ハロゲン化物のエーテル抽出が日本における溶媒抽出研究の草分けとなっている．

初期の頃は抽出の原因についてよく分からず，またそのような現象とかウランに興味を持った化学者はいなかった．無機化合物の有機溶媒への抽出に関する発展の足どりはかなり遅かったのであるが，第二次世界大戦（1939年9月1日～45年8月15日）後，アメリカで溶媒抽出法がウラン，プルトニウムなど核エネルギー工業に必要な超純物質を得るための最もすぐれた手段であることが認識され，大きな発展をとげることになる．

すなわち核工業とか分析化学の諸問題と結びついて，多くの無機分析化学者が既知の抽出現象の解明と未知の抽出系の発見を目ざし，溶液中で何が起こっているのか，どのような化学種が生成され抽出されているのか，抽出種の構造や抽出反応エネルギーはどのようなものかなどの解明に積極的に取り組むようになる．Péligot による硝酸ウラニルのエーテル抽出の発見が約100年後原子エネルギー開発計画において息を吹き返し，日本と世界の歴史を大きく変えることになるのである．1942年から現在に至る無機化合物の溶媒抽出研究の華々しい発展[40]の歴史の幕が切って落とされたのである．

図1はウランに関する総合論文であるがp. 7～8にピッチブレンドから得た硝酸ウラニルをエーテルと接触させ抽出分離したのち過剰のエーテルを湯浴で蒸発除去し非常に純粋なウランを得ることができたと記述してある．

Cette méthode est fondée, d'une part, sur la séparation facile de l'azotate à l'état cristallisé, d'autre part sur la solubilité de ce sel dans l'éther sulfurique.

On traite par l'acide azotique ordinaire la pechblende réduite en poudre, après en avoir séparé, au moyen de lavages à l'eau et de décantations répétées, les parties les plus légères qui sont argileuses. (p. 7)

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES SUR L'URANIUM;

PAR M. EUG. PÉLIGOT.

(Mémoire présenté à l'Académie des Sciences, le 16 mai 1842.)

Les chimistes qui ont fait connaître les propriétés de l'urane, ont admis que la préparation de ce métal est simple et facile. Ils ont donné plusieurs méthodes pour le dégager de ses différentes combinaisons.

Ainsi Klaproth et Buchholz, en soumettant à une haute température un mélange d'oxyde d'urane et de charbon, ont obtenu une masse dure, cassante, cristalline, douée d'une assez grande combustibilité; cette substance était, selon ces chimistes, l'urane métallique.

M. Arfwedson a réduit par l'hydrogène le même oxyde d'urane, et, afin de constater que le corps combustible qui résulte de cette opération est bien le métal qu'il cherchait à préparer, et non pas un de ses oxydes, il a soumis au même gaz réductif un composé dans lequel l'absence de l'oxygène semble être évidente, le chlorure double de potassium et d'urane; après qu'on a dissous par l'eau le chlorure de potassium mélangé avec le résidu de la réduction, il reste des cristaux octaédriques à facettes brillantes comme celles du fer oligiste ; ces cristaux fournissent par la trituration une poudre semblable, par sa couleur brune, au produit de la réduction de l'oxyde par l'hydrogène. M. Arf-

図1　イオン会合系抽出に関する最初の報文
{E. Péligot, Ann. Chim. Phys., (3) **5**, 5～47 (1842).}[4]

……, à large ouverture, qui contient de l'éther sulfurique; ils se dissolvent immédiatement, et la liqueur jaune éthérée fournit, par son évaporation spontanée à l'air libre, de l'azotate d'urane qu'on obtient très-pur, après que les cristaux qui se forment ont été redissous une dernière fois dans l'eau chaude; cette dernière liqueur fournit des cristaux jaunes d'une régularité, d'une transparence et d'un volume remarquables, …… (p. 8) ……

すなわち，固体の硝酸ウラニル六水和物をジエチルエ

(346)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur la diphénylcarbazide comme réactif très sensible de quelques composés métalliques.* Note de M. **P. Cazeneuve**, présentée par M. Armand Gautier.

« La diphénylcarbazide, ainsi que je l'ai indiqué dans une Note précédente (1), se transforme en diphénylcarbazone en perdant 2 atomes d'hydrogène sous l'influence de certains oxydes et sels métalliques. Dans cette réaction, la diphénylcarbazone formée reste combinée aux métaux en donnant des laques colorées.

» Les sels de cuivre et de mercure, les persels de fer en particulier, agissent à froid au sein de l'eau et forment des dérivés cuivreux, mercureux et ferrugineux d'une intensité colorante considérable, permettant de déceler ces métaux dans des solutions au $\frac{1}{100000}$.

» La diphénylcarbazide, utilisable comme réactif, doit être blanche et pure. On l'obtient ainsi en la faisant cristalliser dans l'acide acétique concentré, ou mieux l'acétone, et séchant à 60°.

» On dissout dans la benzine à froid la diphénylcarbazide, d'ailleurs peu soluble dans ce dissolvant; c'est le réactif à employer. Il suffit d'agiter avec cette solution benzénique les solutions très diluées de cuivre, de mercure et de ferricum pour obtenir les colorations spécifiques. Ces solutions doivent être neutres ou faiblement acides.

» Si la concentration de ces solutions métalliques est au millième ou davantage, une addition alcoolique de diphénylcarbazide est la façon la plus simple de faire la réaction.

» Les sels de cuivre développent rapidement une belle couleur violette qui passe dans la benzine et résiste à l'agitation avec une solution de ferrocyanure de potassium. Les sels de mercure donnent une teinte bleu pensée; les sels de ferricum, une coloration fleur de pêcher devenant couleur feuille morte par agitation avec le ferrocyanure.

» Les solutions au $\frac{1}{100000}$ sont très nettement décelables, alors qu'elles échappent aux réactifs ordinaires de ces métaux.

» Ces colorations sont détruites par les acides minéraux et les acides organiques en excès.

» Les antres sels métalliques ne donnent pas ces réactions. Les sels d'or

(1) *Comptes rendus*, juin 1900.

図2　キレート系抽出に関する最初の報文
{P. Cazeneuve, C. r. Acad. Sci., **131**, 346～347 (1900).}[10]

ーテルで処理すると，二つの液相，水相と有機相が生成し，ウランが両相間に分配される．これはとりもなおさず溶媒抽出現象と呼ばれているものである．硝酸ウラニル二水和物とか無水ウランではこのような現象を示さないので，硝酸ウラニルの有機溶媒への溶解は若干の水が存在するときのみ可能となる．100年後には，同じ条件下で多くの他の金属イオンが抽出されずウランの抽出分離と精製にすぐれた方法であることが分かり注目をあびるようになるのである[41]．

ウランという元素は1789年 Klaproth が Saxony 地方産のピッチブレンドから発見したもので，この鉱物中の新元素に1781年 Herschel によって発見された新惑星 Uranus（天王星）にちなんで命名した．Klaproth は天然産の黄色酸化物を炭素で還元して黒色の金属性物質を得て，これをウランの金属だと考えた．その後約50年間それを疑う人は誰もいなかったのであるが，1841年 Péligot が無水四塩化ウランを金属カリウムで還元し，金属ウランの単離にはじめて成功し，Klaproth が得たものはウラ

ンの酸化物 UO_2 であることを示した．したがって Péligot こそ近代ウラン化学のパイオニアーと考えられる．

図2は 1,5-ジフェニルカルバジドと Cu, Hg, Fe, Cr との着色沈殿生成による各金属イオンの検出と，それら金属錯体のベンゼンへの抽出性を検討した短い論文である．p. 346には Cu, Hg, Fe の水溶液中での強い着色性沈殿生成により各金属イオンは希釈10万分の1溶液中から検出できること(?)，またベンゼンを加えてかき混ぜると有機相が美しく着色してくること(?)が記述されている．p. 347には

La diphénylcarbazide permet, en outre, de déceler le chrome à l'état d'acide chromique dans les solutions au millionième et plus étendues encore, cela d'une façon remarquable et très nette, qui ne prête à aucune confusion possible avec les trois métaux précédents. Il suffit d'acidifier les solutions aqueuses d'acide chromique ou de chromate avec de l'acide chlorhydrique; on ajoute de la diphénylcarbazide en poudre en excès et l'on agite: une couleur violette magnifique se développe; elle est due sans doute à la formation d'un composé organométallique chromé de nature basique. Sa grande stabilité en présence d'un excès d'acides, même minéraux, la rend tout à fait caractéristique.

Aucun métal ne donne cette réaction. La couleur n'est pas enlevée à l'eau par la benzine; mais elle passe dans l'alcool amylique.

La réaction classique de l'acide perchromique est bien moins sensible.

L'éclat et la pureté de ces réactions les rendront certainement précieuses dans les recherches spéciales toxicologiques ou autres. (p. 347)

すなわちクロムがジフェニルカルバジドと反応することを発見したこと，希釈100万分の1溶液中からもクロムを検出できること，また Cu, Hg, Fe が反応すると考えていたのは実はそれら金属中に含まれていた不純物のクロムの仕業であったこと，クロムはクロム酸イオンとしてジフェニルカーバジドと反応しクロム錯体を生成し，紫色を示しベンゼンに抽出されることなどが記述されている．

文　献

1) J. J. Berzelius, *Lehrbuch der Chemie*. (*Chemische Operationen und Geräthschaften*) Dresden-Leipzig, **10** (1841); F. Szabadvary, *History of Analytical Chemisry* (London, New York, 1966).
2) F. Soxhlet, J. Szombathy, *Dinglers Polytech. J.*, **232**, 461 (1879).
3) S. Wehrli, *Helv. Chim. Acta*, **20**, 927 (1937).
4) E. Péligot, *Ann. Chim. Phys.*, (3) **5**, 5 (1842).
5) W. Skey, *Chem. News*, **16**, 201 (1867).
6) M. Berthelot and J. Jungfleish, *Ann. Chim. Phys.*, **26**, 396 (1872).
7) T. T. Morrell, *Z. Anal. Chem.*, **16**, 251 (1877).
8) W. Nernst, *Z. Physik. Chem.*, **8**, 110 (1891).
9) J. W. Rothe, *Mitt. Kgl. Tech. Versuchsanstalt, Berlin*, **10**, 132 (1892); *Stahl u. Eisen*, **12**, 1052 (1892).
10) P. Cazeneuve, *C. r. Acad. Sci.*, **131**, 346 (1900).
11) H. Morse, *Z. Physik. Chem.* (*Leiprig*), **41**, 709 (1902).
12) O. Baudisch and R. Fürst, *Ber.*, **50**, 324 (1917).
13) M. Born, *Z. Physik*, **1**, 45 (1920).
14) K. Fajans, *Naturwissenschaften*, **11**, 165 (1923).
15) E. H. Swift, *J. Am. Chem. Soc.*, **46**, 2375(1924).
16) F. Feigl and F.L. Lederer, *Monatsh.*, **45**, 116 (1924).
17) H. Fischer, *Wiss. Veröffentl. Siemens-Werke*, **4**, 158 (1925).
18) N. Bjerrum, *Kgl. Danske Selskab.*, **7**, No. 9 (1926).
19) J. Houber and W. Fischer, *J. Prakt. Chem.*, **123**, 86 (1929).
20) R. J. Myers, D. E. Metzler and E. H. Swift, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3767 (1950).
21) A. H. Laurene, D. E. Campbell, S. E. Campbell, S. E. Wibeley and H. M. Clark, *J. Phys. Chem.*, **60**, 901 (1956).
22) H. Fischer, *Angew. Chem.*, **46**, 442 (1933).
23) R. M. Fuoss and C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 21 (1933).
24) N. V. Sidgwick, *J. Chem. Soc.*, **123**, 725 (1933); T. M. Lowry, *J. Soc. Chem. Ind.*, **42**, 316(1933).
25) I. Wada and R. Ishii, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo*, **24**, 135 (1934).
26) L. A. Haddock, *Analyst*, **59**, 163 (1934).
27) R. W. Dodson, G. J. Forney and E. H. Swift, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 2573 (1936).
28) H. Fischer and G. Leopoldi, *Mikrochim. Acta*, **1**, 30 (1937).
29) W. Fischer, W. Dietz and O. Jübermann, *Natur-*

wissenschaften, **25**, 348 (1937).
30) S. O. Thompson, F. E. Beamish and M. Scott, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **9**, 420 (1937).
31) L. H. Anderson and D. M. Yost, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1823 (1938).
32) R. D. Sauerbrunn and E. B. Sandell, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4170 (1953).
33) D. C. Grahame and G. T. Seaborg, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 2524 (1938).
34) A. K. Klein and F. A. Vorhes, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, **22**, 121 (1939).
35) E. B. Sandell and R. W. Perlich, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **11**, 309 (1939).
36) W. W. Meinke, *U. S. Atom. Energy Comm. Rept.*, AECD-2738 (1940).
37) L. Pauling, *Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1940.
38) I. M. Kolthoff and E. B. Sandell, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1906 (1941).
39) 本浄高治，「溶媒抽出」，日本化学会編，『改訂版化学便覧』，基礎編13章14節，p.1639 (1975).
40) 本浄高治，『本誌』，第11号，32 (1979).
41) J.I. Hoffman, *J. Acad. Washington Sciences*, **38**, 323 (1948).

Solvent Extraction History of Inorganic Compounds 1842–1941

Takaharu HONJO (Faculty of Science, Kanazawa University)

The solvent extraction history of inorganic compounds during the period 1842–1941 is reviewed in the ion-association extraction and chelate extraction systems. The former origin is the paper of E. Péligot, *Ann. Chim. Phys.*, (3) **5**, 5 (1842), which describes the extraction of uranium nitrate with diethyl ether, and the latter origin is the paper of P. Cazeneuve, *C. r. Acad. Sci.*, **131**, 346 (1900), which describes the extraction of chromium with diphenylcarbazide in benzene.

シリーズ「化学教育における化学史」を始めるに当たって

林　良重
(富山大学教育学部)

1. 化学の教授法

化学の教授法を便宜的に分類すれば，次の二つの型に分けられる．その一つは，「伝達法」とも呼ぶべきものである．この方法は，生徒に対してもっぱら化学の事実と結果を伝えようとするものであり，それらが確認され，あるいは結論されるに至った経路という点に対しては，特に多くの考慮を用いない仕方である．

他の一つの方法は，「啓発的（発見的）」ともよばれるものである．この方法は，事実や結論を示すことよりは，むしろそれらが発見され，導かれる経路，いいかえれば科学の方法を理解させることに主眼をおく方法である．

伝達式方法と啓発式方法とは化学の教授法としては対照的なものであって，いずれにも長所と短所とがある．

一般的見地からいえば，伝達的方法と啓発的方法は生徒の年齢，教授すべき問題の性質，その他の条件に応じて適当な調和において併用さるべきものと考えられる．

2. 化学教育における歴史的方法

化学教育において，歴史的方法を導入することの意義については原則的に，おそらく何人も疑いをもたないであろう．しかし，化学教育に歴史的方法を取り入れることは，必ずしも化学史そのものを扱うことを意味するものではない．その方法は実際にいろいろな形をとりうるものである．それは化学者の仕事を伝記的に，あるいは神話的に扱うこともあろうし，また化学の歴史を概括的に扱う場合もあろう．あるいはまたある特定の問題の発展の経路を跡づけるような方法もとりうるであろう．一般的にみて，どんな化学上の事実を教授する場合においても，何らかの形において多少の歴史的要素を含まないということは実際にありえぬことである．

化学教育において歴史的方法をとり入れること自体についてあまり問題はないが，どんな形にこれを適用すれば効果的であるかという点に問題があると思われる．

化学史的方法を適用してその効果を期待するためには，教師自らがまず化学史に対して深い興味と素養をもつことが必要である．

われわれが歴史的方法を実施する上において困難を感ずるのは適当な資料をうるということである．ドイツでは有名なオストワルド古典叢書があり，イギリスではアレンビック・クラブ翻刻があるが，わが国ではまだ代表的な化学古典の翻刻あるいは翻訳が十分ではない．

3. シリーズの目的

本シリーズの目的は，主として中・高等学校の教師，および教員志望の学生に，中学校理科第一分野（特に化学），高等学校「理科Ⅰ，Ⅱ」，「化学」の中に登場する化学上の重要な概念・原理・法則の歴史的理解を深めるための参考資料を提供することにある．これによって，本シリーズは，中学校第一分野，高校「理科Ⅰ」（化学分野），「化学」の指導，および「理科Ⅱ」における「化学の歴史的事例」についての指導にも役立つことが大であると思われる．

本シリーズにおいては，化学上の原理・法則などがどのような過程を経て発見され発展して来たかを，科学の方法とも関連させて解説することを主眼とする．この場合，原著・原論文をなるべく重視し，原典の重要な部分は，できる限りその原文または信頼できる訳文を引用し，主題に関する研究論文があれば，これまでの研究成果についても，可能な限り言及する．

本シリーズが中・高等学校の化学教育に少しでも役立てば企画者，執筆者の喜びこれに過ぎるものはない．

〔教育シリーズ〕

原子量と原子構造

——プラウトの仮説の誕生・没落・復活——

藤井清久
(東京工業大学教育学研究室)

1. 原子量と当量[1)]

この小論で扱う主題は,「プラウトの仮説」の誕生・没落・復活についてであるが,本論に入る前に,当時における原子量あるいは当量についての概念を,簡単に概括しておくことは,必要でもあり,有用でもあるだろう.

化学における重量測定の重要性は,ラヴォアジエ化学の成功によって化学者にはっきりと認識され,ラヴォアジエの死後,定量分析についての技術は着実に進歩した.化合物をつくる構成元素の重量比についての関心は,定量分析の技術が向上するにともなって,しだいに高まっていったと想像することは自然であろう.定量分析技術の進歩にとくに重要な貢献をしたのは,ドイツではクラプロート(M. H. Klaproth, 1743—1817),フランスではヴォクラン(L. N. Vauquelin, 1763—1829),イギリスではウラストン(W. H. Wollaston, 1766—1828)であったといわれている.化合物の組成についてのベルトレ(C. L. Berthollet, 1748—1822)とプルスト(J. L. Proust, 1754—1826)との論争,すなわち,化合物の組成比は,可変的であるか,一定であるかについての8年にわたる論争は,組成比についての高まりつつある関心の一つの頂点を示すものであろう.

元素の究極粒子に重量を付与する考えを提出したのは,原子論の提唱者ドールトン(J. Dalton, 1766—1844)であった.ドールトンは,個々の原子の重量を測定することは明白に不可能であるから,原子量を推定するさいには,水素原子の重量を基準とする相対的な体系を考えた.そうすると,他の元素の原子量は,水素原子と同数の原子の重量を比較するか,化合物中の化合量を見出すかの方法で,決定することができた.ドールトンは,後者の方法を採用したが,このことには,やっかいな問題があった.それは,化合物中の元素の化合重量比から,原子量を決定するためには,正確な化学式を知っていることが,必要であった.しかし逆に,化学式を決定するためには,正確な原子量を知ることが必要であった.つまり,原子量と化学式との決定には,一方が他方の必要条件となっていた.これは明らかにジレンマであった.ドールトンはこのジレンマを,つぎのような「最単純性の規則」とよばれている原則を,先験的に仮定することで切り抜けた.

すなわち,その規則とは,化合することのできる二つの物質 A, B があるとき,化合の仕方は,もっとも簡単な AB(生成物が一種類である場合)から始まって,AB_2, A_2B, AB_3, A_3B……という順序になっているというのであった.この規則を適用して,ドールトンは,たとえば,水を酸素と水素との二元化合物(HO)とみなして,水素の原子量を1としたときの酸素の原子量を7と定めた.同様にして,アンモニアを水素と窒素との二元化合物(NH)と考え,窒素の原子量を5と決定した.このようにして,ドールトンは,いくつかの元素の原子量を求めることができた.

ドールトンに続いて,原子量を求めることに全精力を注いだのは,スウェーデンの化学者ベルセーリウス(J. J. Berzelius, 1779—1848)であった.ベルセーリウスは,ドールトンの原子論の価値をいち早く認めたが,ドールトンの新体系はきわめて不正確であると感じた.ベルセーリウスもまた,ドールトンが仮定した規則に類似するいくつかの規則を仮定し,原子量を定めた.ベルセーリウスは,原子量の基準として,酸素を100とした.酸素が基準元素として選ばれたのは,酸素がほとんどの元素と安定な酸化物をつくること,さらに,酸化物はほとんどの場合正確に分析できるからであった.ついでながら,原子量の決定に関心をもった多くの化学者は,基準元素として酸素を採用したが,その値はまちまちで,ベルセーリウスは100であったが,トムソンは1,ウラストンは10であった.

ベルセーリウスは,各種元素の原子量を決定するのにあたり,簡単な単体や気体化合物については,ゲー・リュサック(J. L. Gay-Lussac, 1778—1850)の気体反応の

法則が成立するとみなして化学式を推定した．たとえば，水，塩化水素，アンモニアのような化合物は，それを構成する気体元素の比が，2：1，1：1，1：3であることから，それらの化学式は（ベルセーリウスの表記法で）H^2O, HCl, NH^3 となった．

無機化合物についても，ベルセーリウスは，かなり任意な経験的規則をつくりあげて，化学式を定めた．たとえば，AとBとの二物体が化合するときは，A+B, 2A+3B, A+2B, A+4B のような割合で化合する（A+3B のような例は存在しない）と仮定した．また，酸化物の場合は，化学式は R+O, および 2R+3O であるが，イオウや鉄の酸化物のときは，R+2O, R+3O のような既知の酸化物（FeO^2, FeO^3）のほかに，より低次の未知の酸化物も存在すると想定した．

ベルセーリウスは，このような任意の規則（それもさまざまな修正を順次に加えた）に基づいた化学式を用いて，1814年にいくつかの原子量値を発表し，1818年には最初の原子量表を報告することができた．さらにベルセーリウスは，その後発表されたデュロン-プティの法則，およびミッチェルリヒの同形律にしたがって，1826年にかれの原子量表を大幅に改訂した．このようにして，ベルセーリウスは，1826年に，現在化学者が用いている原子量と，ほとんど異なるところのない原子量表をつくりあげた．

ドールトンやベルセーリウスが化学式を定めたさいの規則は，まったく恣意的なものであったから，このようなあいまいな化学式に基づいて決定された原子量に，信頼をおくことができないと考えた化学者がいたこともまた当然であった．また，眼に見えない原子のような形而上学的物体を仮定することに異論を唱えた化学者も，当然ながら原子量を用いなかった．このような化学者たちは，「原子量」のかわりに「当量」を用いた．

そもそも当量の概念は，酸と塩基との化合比の研究より生まれたものであった．1766年にイギリスの化学者カヴェンディシュ（H. Cavendish, 1731—1810）は，ある酸の一定量を中和するのに必要なさまざまな塩基の量を，当量とよんだ．ドイツの化学者リヒター（J. B. Richter, 1762—1807）は，いくつかの酸 1,000 部を中和するために必要な異なった塩基の量を測定した．また，ドイツの化学者フィッシャー（E. G. Fischer, 1754—1831）は，リヒターの数多くの表をまとめて，硫酸 1,000 部に換算した酸と塩基との当量表をつくった．

「当量」という用語を，化学者の間に広めることに貢献したのはウラストンであった．ウラストンは，1814年に，基準元素として酸素を10と固定し，酸素の10と化合するさまざまな元素の重量を求め，これを「当量」とよんだ．ある元素は，この当量の一つ以上をもっていたが，異なる当量はつねに簡単な比をなしていた．ウラストンにとって当量は，単純性の規則のような仮説を必要としない，事実に基づいた数値であったから，化学者にとってきわめて有用なものと思われた．

デーヴィ（H. Davy, 1778—1829）もまた，「原子量」という用語を用いなかった化学者の一人であった．物質の統一性を信じていたデーヴィにとって，多種多様な原子が存在するドールトンの原子論を認めることができなかった．デーヴィは，かれの同時代人の多くと同様に，ドールトンの理論の基本原理は，定比例・倍数比例の法則にあるとみなした．デーヴィは，水素を1と定めた基準を用いて，ウラストンが「当量」とよんだものを「割合」（proportion）とよんだ[2]．

ウラストンの「当量」は，形而上学的な究極粒子の存在や，単純性の規則のような仮定を前提としていない点で，多くの化学者にとって受け入れやすいものであったということができる．それゆえ，1840年以降は，化学者が当量を用いる場合の方が，原子量を採用する場合よりも多かった．イギリスにおいては，ウラストンの当量が，1860年代まで支配的に用いられたし，ドイツにおいては，一時ベルセーリウスの体系が用いられたが，グメーリン（L. Gmelin, 1788—1853）が当量概念を採用したことによって，「当量」は支配的になった．フランスでも，ウラストンの体系，ないしは，ウラストンの体系とは炭素の当量が半分である点が異なるだけの，デュマ（J. B. A. Dumas, 1800—1884）の当量が支配的に用いられた．

原子量と当量をめぐるこの混乱は，原子と分子の区別がはっきりと確立されていなかったことが，主要な原因の一つであるが，この混乱が一応鎮まるのは，イタリアの化学者カニッツァーロ（S. Cannizzaro, 1826—1910）が1860年のカルルスルーエ会議において，アヴォガードロの仮説を復活させて解明した後であった．プラウトが提出した仮説の誕生，没落，復活には，原子量と当量をめぐる化学者の不一致が，何らかの形でたえず背景となっていることに注目する必要がある．

2. プラウトの仮説[3]の誕生

さまざまな元素の原子量が，整数にきわめて近いこと，いいかえれば，水素の原子量を1とすれば，水素の原子量の整数倍にひじょうに近いことに，はじめて気がついたのは，イギリスの医者で化学者でもあったウィリアム・プラウト（William Prout, 1785—1850）であった[4]．

プラウトは，エディンバラ大学で医学を学び，卒業後

ロンドンで開業し，そこに化学の実験室を開設して，化学の研究を続けた．プラウトの研究の範囲は，生体物質である尿素，尿酸についての分析や合成の研究，消化作用や栄養物の代謝についての研究，感覚についての研究などに及んでいる．

さてプラウトは，1815年に「気体状態における物体の比重とその原子量との関係について」という論文，および，1816年に前記論文の誤りを訂正する論文を，トマス・トムソン（Thomas Thomson, 1773—1852）が編集する化学雑誌『学術年報』（*Annals of Philosophy*）に匿名で発表した．この雑誌は，19世紀初期におけるもっとも重要な化学雑誌のひとつで，ドールトンの原子論を世に広める意味をもっていた．プラウトの論文がこの雑誌に掲載されたことは，プラウトがドールトンの原子論の支持者の一人であったことを示している．

A．プラウトの第一論文

プラウトは，1815年の第一論文において，14種の元素，17種の酸化物，8種の水素化物，24種の金属元素について，水素を1としたときの比重，（一体積の）水素を1としたときの原子量[5]，酸素を10としたときの原子量，空気を1としたときの比重，同実験値などを比較した表を示した．その表の一部を，下に掲げた．この表に基づいて，プラウトはつぎのような考察を下した．

元素名	水素を1としたときの比重	水素を1としたときの原子量	酸素を10としたときの原子量
水素	1	1	1.25
炭素	6	6	7.5
窒素	14	14	17.5
リン	14	14	17.5
酸素	16	8	10
イオウ	16	16	20
ナトリウム	24	24	30
鉄	28	28	35
塩素	36	36	45
バリウム	70	70	87.5

1. 水素を1としたときの，元素の数値すべては，4で割ることができる．例外は，炭素，窒素，バリウムであり，これらは2で割ることができる．それゆえ，これらの数値は，1すなわち水素よりも，もっと大きい数値を〔基準にとれば〕，修正されるように思われる．この別な数値とは，16すなわち酸素であろうか？そして，あらゆる物体は，これらふたつの元素から構成されているのであろうか？

2. 酸素は，2体積すなわち4原子の割合で，化合にあずかるとは思われない[6]．

プラウトは，明らかに数の魔力にとりつかれているようにみえる．プラウトは，そうすることによって，元素の原子量がすべてある数値で割りきれるならば，酸素を基準にとったかもしれない．この段階では，まだ水素が始源物質であると断定してはいない．「あらゆる物体は，水素と酸素の両方から構成されている」のかもしれなかった．プラウトが，水素を始源物質であると確定させたのは，1816年の第二論文においてであった．プラウトのこのようなあいまいな態度は，1814年ごろに書かれた講義のための草稿にも見ることができる．この草稿のなかで，プラウトは，明らかに水素と酸素とを同列において考えていた[7]．プラウトが酸素に与えた役割の重要性は，1834年の著作においても，いぜんとして残っていた．

> 酸素は，おそらく，もっとも重要ではないにしても，この世におけるもっとも重要な物質のひとつであると考えることは，正しいであろう．酸素は，化合しやすい性質をもっているので，たえずあらゆる事物に作用をおよぼし，変化を与えている[8]．

なお酸素にかんしては，「2体積が4原子に相当する」とプラウトが述べていることから考えて，一体積中に存在するあらゆる元素の粒子数が等しいとすれば（後述），酸素の一粒子（分子）は2原子より成ると，プラウトはみなしていたと推測できる．

B　プラウトの第二論文

1816年にプラウトが発表した第二論文は，第一論文の誤りを訂正する短い論文である．それにもかかわらず，内容はきわめて重要であった．プラウトは，「水素の2体積を1とする」代わりに，「水素の1体積を1とする」と訂正した後で，本論の主題となっている，化学史上きわめて重要な仮説を，つけ加えた．

> 水素の体積を原子に等しいと考えることには利点がある．なぜならば，この場合，大ていの，もしくはおそらくすべての，元素物体の比重（水素を1とする）は，それらの原子の重量に正確に一致するか，ないしは，何倍かになるからである．それに反し，もし酸素の体積を単位にとると，酸素を除いたほとんどの元素物体の原子の重量は，水素にかんする比重の2倍の重量になるであろう．水素の体積が原子に等しいという仮定から，気体状態にある物体の比重（水素もしくは空気との）は，ウラストン博士の当量尺[9]から，比較的たやすく求めることができる．

われわれが試みに提出した見解が正しいとするな

らば，古代人の「第一質料〔第一素材〕」(プローテー・ヒューレー πρώτη ὕλη) が水素において実現したと考えてもほぼよいであろう．つまり，ついでにいえば，この見解は，まったく新しいというわけではないのである．もしかりに，そのことが実際に事実であると考え，さらに気体状態にある物体の比重が，一体積に凝縮した体積数を表すと考えるならば，もしくはいいかえるならば，このことはほぼ認めてよいことだが，そこに含まれる第一質料の一体積における絶対的な重量数と考えるならば，重量における倍量は，つねに体積における倍量を表すし，また逆に，体積における倍量は重量における倍量を表すにちがいない．かくして，気体状態にあるあらゆる物体の比重，すなわち絶対的重量は，第一質料の比重，すなわち絶対的重量の倍量であるにちがいない．なんとなれば，互いに化合する気体状態の物体すべての化合は，その体積が関係するからである[10]．

プラウトは，「水素の体積を原子に等しいと考えることには利点がある」と述べている．このプラウトの言葉には，いささか注釈が必要であろう．この時代において，化学反応にあずかる元素や化合物の関係は，ふたつの観点から眺めることが可能であった．そのひとつは，重量における定比例・倍数比例の法則であり，他方は，体積の比例関係についての気体反応の法則であった．ベルセーリウスは，元素が重量において定比例・倍数比例の法則に従って化合することと，体積において気体反応の法則に従って化合することとは，同等であるとみなした．

それゆえ，原子の理論と体積の理論との間には，一方が個体の形式で物体を表示し，他方が気体の形式で物体を表示するだけの相違しかない．一方の理論で「原子」とよぶものは，他方の理論で「体積」とよぶことは明らかである[11]．

しかしながら，原子論（ベルセーリウスは「粒子論」とよんだ）と体積論とが同等であるためには，もうひとつの前提が必要であった．それは，気体元素の場合，同温・同圧下で，等しい体積は同数の原子を含むという仮定であった．この前提がなければ，両理論は同等にならないことを，ベルセーリウスは注意した[12]．同体積・同数原子の仮定が成立するとすれば，気体元素の密度の比は，原子量の比と同じになる．しかしながらベルセーリウスは，この仮定を気体状態の元素以外にまで拡張することに反対した．

プラウトが「体積を原子に等しい」と述べたとき，ベルセーリウスの「体積論」が下敷きになっていることは明白であろう．ただプラウトは，ベルセーリウスが気体状態の元素に限定した仮定を，気体状態にない元素まで拡大したのであった．つまり，プラウトは，気体状態にある元素だけではなく，常温では気体状態にない元素の，水素にたいする比重が，原子量に正確に一致する（酸素の場合は2倍になる）ことを論証することによって，実は，ベルセーリウスの「同体積・同数原子」の仮定がより一般的に成立することを示そうとしたのである[13]．したがって，プラウトの論文の本来の目的は，元素および化合物の体積と原子量（粒子の重量）との関係であって，いわゆる「プラウトの仮説」は，その副産物として生まれたと考えられる．

ともあれ，プラウトの第二論文から，プラウト自身がはっきりと定式化しているのではないが，つぎのような重要なふたつの仮説が生まれた．

1. すべての元素の原子量は，第一質料である水素の原子量の整数倍である．したがって，水素の原子量を1とすれば，あらゆる元素の原子量は整数である．
2. 元素はすべて，第一質料（始源物質）である水素から構成されている．すなわち，元素は，本質的に共通なものからできている．

プラウトは，ドールトンの原子論の支持者ではあったが，プラウトの第二仮説は，ドールトンの原子論とは，根本的に異なっていた．ドールトンの原子は，多様であり，質的にもまったく異なっていた．それゆえ，プラウトが「原子」という用語を用いているとしても，プラウトとドールトンの原子論とでは，大きな差異がある．したがって，プラウトにとって，ドールトンの原子論は，ある時プラウトが医科大学における講義で述べたように，「約束上の一手段として，多くの目的にきわめて便宜であるが，自然を表現するものではない[14]」のであった[15]．（ついでにつけ加えれば，プラウトの第二仮説は，ドールトンの原子論にたいする懐疑の根拠のひとつとなった）．

ここで，プラウトが第二仮説を思いついたのは，どんな理由であったかを考えてみることは，きわめて興味深いことであろう．問題の理由は，プラウトが学生時代に書いたレポートのなかに見出すことができる[16]．エディンバラ大学の医学生であったプラウトは，ジェームズ・ハリス（J. Harris, 1709—1780）なる哲学者の書いた『哲学的準備』(*Philosophical Arrangement*) という書物に親しんだ．ハリスは，ギリシア哲学，とくにアリストテレス哲学の研究者であった．ハリスは，その著作の

なかで，ギリシア哲学にしたがって，質料についてつぎのように定義していた．

> 質料とは，実体のなかの元素的構成要素で，そのなかのどこにも「共通」して存在し，見分けることができない．

この定義によれば，質料はただ一種類であったが，さまざまな状態（すなわち形相）で存在するか，あるいは，少なくとも存在するはずであった．ハリスは，アリストテレスの『自然学』の注釈者である，紀元4世紀の折衷主義哲学者テミスティオス（Themistios）にしたがって，「基体」（ト・ヒューポケイメノン *το ὑποκείμενον*）とよばれた質料の第一状態（形相）を，「実際に存在するものの基礎となる実体」と定義した．質料のこの状態は，「多くの事物に成る能力」を欠くものと考えられた．質料の第二状態は，テミスティオスの「第一質料（素材）」（プローテー・ヒューレー）であって，それは「実際に何かの事物に成る以前に，多くの事物に成る能力をもつ質料（素材）」と定義された．質料の第三状態は，「自然物体」であって，延長と固さをもって形象化された「第一質料」であった．

プラウトは，「感覚力」について書いた学生時代のレポートのなかで，このハリスの定義を引用していた．プラウトが，自分の第二仮説をつくるさいに思い出したのは，学生時代のレポートに書いた，この「第一質料」であったにちがいない．第一質料である水素は，まさに「多くの事物に成る能力をもつ質料（素材）」であった．

そのことと同時に，プラウトが水素を第一質料と考える原因となった，別な事情もあった．それは，当時の有名なイギリスの化学者デーヴィが，イオウ，リン，その他いくつかの金属元素を溶融して電気火花を通じると，水素が発生することから，これらの元素のなかに水素が存在することを述べていたことであった[17]．デーヴィの見解によって，水素が第一質料であるとみなすプラウトの確信は，ますます強められたことであろう．

科学者は，自分の実験結果を解釈して，新しい理論を創り出すさいに，哲学思想や，他の科学者の意見などに影響を受けることがよくあるが，プラウトの場合も，科学者の下す解釈が，身につけた素養によって，いかに影響を受けるかということを示すよい例であろう．

3. プラウトの仮説の没落

当時，プラウトの仮設を，はじめて熱心に支持したのは，イギリスのグラスゴー大学化学教授トマス・トムソンであった．トムソンは，1825年に『化学の第一原理を確立する試み』（*An Attempt to establish the First Principles of Chemistry*）という教科書を書いた．この教科書は，好評を博し，フランス語にも翻訳された．トムソンは，酸素を1として，さまざまな元素の原子量を求め，その結果，プラウトの仮説を支持してつぎのように書いた．

> 水素はもっとも軽い物体であり，その原子量は0.125である．
>
> 他の単体すべての原子量は，0.25＝水素2原子の整数倍である．したがって，各単体の原子量を示す値は，整数であるか，もしくは，0.25，0.5，0.75のいずれかの小数で終る値である[18]．

トムソンは，このように述べて，塩素＝4.5，炭素＝0.75，リン＝1.5等の原子量を示した．トムソンの意見に，激しい攻撃を浴びせたのは，ベルセーリウスであった．かれは，原子量を正確に決定することには定評があった．かれの化学実験は注意深く，しかも念入りで，自分の実験結果に満足するまで，何度も実験を繰り返すことで知られていた．ベルセーリウスは，トムソンが発表した原子量が，まったく不正確であることを，激しく非難してつぎのように述べた．

> この著作〔トムソンの著作〕は，科学に何ら益することのない，めったにお目にかかれない著作である．このなかで述べられている実験は，基本的な実験でさえも，書斎の机の上でなされたもののように思われる．著者にたいして，今日の人々がなし得る最大の礼儀は，この著作が世に現れたことを忘れてしまうことである[19]．

このような最大の侮辱を受けて，トムソンも黙ってはいなかった．トムソンは，ただちに反撃にうつり，自分の原子量決定は，まちがいなくグラスゴー大学の化学実験室で行われたものであり，きわめて信頼に足るものであることを強調した．そして最後に，ベルセーリウスのトムソンにたいする批判は，悪意から出発したものであるから，相手にするつもりはない，と切り返した[20]．

そこで当時の化学者は，ベルセーリウスの原子量とトムソンの原子量とのどちらが正しいのか，判断を迫られる破目になった．一般的にいって，ヨーロッパ大陸の化学者はベルセーリウスの原子量を，イギリスの化学者はトムソンの原子量を認める傾向にあった．

だが，この分裂状態に結末をつけたのは，イギリスの化学者で，ロンドン大学ユニヴァーシティ・カレッジ化学教授のターナー（E. Turner, 1796—1837）であった．かれは，プラウトの仮説と，それにたいするベルセーリウスの批判に関心を抱き，ベルセーリウスとトムソンでは値が異なっているいくつかの重要な元素について，そ

の原子量を正確に定める作業に着手した．その結果，イギリスで用いられているトムソンの原子量は不正確であること，それゆえ，プラウトの仮説は，実験結果に合わないので支持できないことを，1832年にイギリス科学振興協会の席上で発表した[21]．このターナーの研究によって，トムソンが『化学の第一原理』のなかで築いた体系は，完全に崩壊してしまった．

もっとも，ターナーがプラウトの仮説について疑問を提出する1年前の1831年に，プラウト自身も，水素がすべての元素の基本であるという考えを，いくらか修正する意見を発表していた．プラウトは，オクスフォード大学化学教授ドーブニー（C. Daubeny, 1795—1867）に宛てた手紙のなかで，つぎのように書いていた．

> しかし，最小の物体として知られている水素原子は，酸素等と化合する場合，さらに分割されることが多いのです．ですから，水素よりも小さい物体が存在すると考えてもおかしくありません（しかしながら，その物体は，水素より大きい物体とも，水素とも，同様な関係をもっているのです）．他の物体は，実際のところ中間的な水素の倍数ではなく，この物体の倍数なのかもしれません[22]．

プラウトは，1834年に出版した著作『化学，気象学，および消化の機能』のなかでも，水素より小さいこの物体の概念について，さらに論じ，それらは熱のような不可秤量体に性質が類似しているかもしれないと示唆した[23]．

4. プラウトの仮説の復活

ターナーの論証にもかかわらず，プラウトの仮説の魅力は衰えず，その後も真剣な関心を寄せる化学者がつぎつぎに現れた．フランスの重要な化学者デュマもその一人であった．デュマは1804年ごろからプラウトの仮説について研究をはじめた．デュマはフランスの化学者スタース（J. S. Stas, 1813—1891）とともに，炭素の原子量を注意深く再測定した．かれらは，ダイヤモンド，人工および天然黒鉛を，酸素中で，燃焼させ，生じた二酸化炭素の重量から，炭素の原子量が正確にC＝12.000（O＝16）であることを証明した．デュマは，さらに，水を注意深く分析し，酸素の原子量が正確にO＝16.000（H＝1）であることも報告した．その結果，デュマは普通の元素の原子量がプラウトの仮説にしたがうことを信じた[24]．デュマとスタースの実験は，プラウトの仮説についての関心を，新たにかき立てた．

1842年と1843年に，ジュネーヴ大学の化学教授マリニャク（J. C. G. de Marignac, 1817—1894）は，塩素，臭素，ヨウ素，窒素，銀，カリウムについて原子量を求めた．その結果，マリニャクは，塩素にかんするかぎり，プラウトが採用した基準は2倍の大きさであることを示した．しかし，他の元素は，プラウトの仮説に反していないので，すべての元素の原子量は，水素の原子量の半分の整数倍であると考えれば，プラウトの仮説は正しい，とマリニャクは考えた[25]．

さきにデュマとともに炭素の原子量を決定したスタースは，1860年に，窒素，塩素，イオウ，カリウム，ナトリウム，銀について，それらの化合物を重量分析した結果，原子量を正確に求めた．得られた原子量はCl＝35.46，K＝39.13，Na＝23.05，N＝14.04などであった．スタースは，これらの原子量が正確に整数でないことから，「物質を統御する諸法則を決定する場合は，実験によってそれをなすことを固守するかぎり，プラウトの法則は，まぎれもない幻想であると考えなければならないし，地球上の不可分解物体〔元素〕は，相互の重量に単純な関係をもっていない別種の実体とみなさなければならない」と結論した[26]．

このスタースの議論にたいして，マリニャクはただちに論評を加えた[27]．マニリャクは，まったく異なる多数の化合物の分析に基礎を置いた，いくつかのはっきりと別個な方法によって得られた原子量でないかぎり，その精度には信用がおけないこと，およびある物質の原子量を測定する場合，それが真の原子量かどうか確信がもてないこと（溶融した液体状の銀には，多少の酸素が混入しているが，銀が固化したとき，酸素が完全になくなっているかどうかだれも確認していない），および，これらに類した実験誤差はいくらでもあり得るのだから，測定値とプラウトの仮説で要求される数値との差は，実験方法の不完全さによって説明されるかもしれないと論じた．

さらにマリニャクは，スタースの数値とプラウトの数値とは，きわめて近いのだから，この事実はたんなる偶然とは考えられないことを主張した．マリニャクは，絶対に正しいと思われた法則も，精密に測定してみると，理論値と測定値とがわずかに異なる場合の例としてゲー・リュサックの法則をあげた．そして，ゲー・リュサックの法則も，実際上の観点から自然法則を表現すると考えられているのだから，プラウトの法則もそのようにみなされるべきだと述べた．

興味深いことに，マリニャクは，理論値と測定値とが一致しない原因について，つぎのように想像力を働かせた．すなわち，化学原子の重量が，それを構成する始源原子の重量の総計に，正確に等しくならないのは，始源

物質から化学原子を創りあげる未知の原因（われわれのよく知っている物理・化学的作用因とは，おそらく異なるもの）が，引力の法則に従って，始源原子を結合させるさいの仕方なのではないか，と．1860年における，マリニャクのこの予想は，『アレンビック・クラブ・リプリント・プラウトの仮説』の編者が指摘しているように[28]，「質量欠損」ないし「パッキングフラクション」の概念を，先取りしていたと，いえなくもなかった．

スタースの場合のように，元素の原子量を精密に測定して，プラウトの仮説の妥当性を検証しようとした研究とは別に，元素の原子量の間に，ある規則性を見出し，元素を分類しようと試みる研究も，とくに1850年代より盛んになった[29]．このような元素の分類を試みた化学者は，初期におけるデーベライナー（J. W. Döbereiner, 1780〜1849）の三つ組元素についての研究（1816〜17）をはじめとして，グメーリン，ペッテンコーファー，デュマ，グラッドストン，オドリングなどかなり多数の化学者がいたが，かれらの多くは，原子量が偶然の値ではなく，元素間に横たわる何らかの規則性を暗黙のうちに前提として考えていたという点で，プラウトの信念を受け継いでいたということができる．

たとえば，グメーリンは，1827年の三つ組元素の研究のなかで，プラウトの仮説を自然法則と考え，原子量の数的関係は「元素の内的実体」と関連している，という仮定をたてた[30]．

またデュマは，1857年から1859年に発表した論文で，ふたたびプラウトの仮説について述べた．デュマの意見によると，さまざまな元素は，水素1単位の整数倍の原子量をもつ元素の組，水素0.5単位，および，水素0.25単位の整数倍の値をもつ組，の三つに分類することができた．したがって，このような修正を加えるならば，プラウトの原理は完全に成り立つと，デュマは信じた[31]．

その他，きわめて興味深い例として，デンマークで生まれ，アメリカに渡ってアイオワ大学化学教授となったヒンリックス（G. Hinrichs）の例をあげることができる．ヒンリックスは，1866—67年にかけて発表した論文のなかで，原子のスペクトル線に基づいて元素を分類する方法を考案した．ヒンリックスは，神が元素を整数の原子量をもつように創ったと確信していた．かれは，塩素の原子量35.5を説明するために，½Hを基本単位として，これを全元素の原子量の基本となる原物質と考えた[32]．

なお，元素の間の規則性を見出し，元素を分類しようとするこれらの人々の試みは，やがてメンデレーエフによる元素の周期律の発見へと発展していった．

ヒンリックスが用いた原子スペクトル線は，別な面でも，プラウトの仮説に新しい展開をもたらしていった．それは，イギリスの天文学者ロッキアー（N. Lockyer, 1836—1920）の研究であった．ロッキアーは，1879年に太陽光線のスペクトルの研究に基づいて，元素の生成についての仮説を発表した．ロッキアーは，太陽光線スペクトルのなかに，太陽に存在するいくつかの元素が示すスペクトル線以外に，まったく説明のできないスペクトル線を観察した．ロッキアーは，その変則的なスペクトル線を説明するために，太陽における高温のような極限的な条件下では，元素はさらに分解するという仮説を提出した．そしてさらに，元素は実のところすべて複合体であり，通常の条件下では安定であるという仮説もつけ加えた[33]．

ロッキアーの理論を受け継いで，発展させたのは，放電管を用いた陰極線の研究で知られているイギリスの化学者クルックス（W. Crookes, 1832—1919）であった．1880年代におけるクルックスの研究は，陰極線を希土類元素に照射して得られるルミネセンス・スペクトルの解明についてであった．クルックスは，イットリウムのルミネセンス・スペクトルに基づいて，イットリウムは単一な元素ではなく，いくつかの構成要素の混合物であることを結論した．かれは，他の希土類元素のスペクトルを調べた結果，いよいよこの結論に確信をもった．元素がもっと下位の元素物体から構成されているかもしれないことを示唆するこの実験結果は，ロッキアーの元素解離仮説とも一致していた．

このような事実に基づいて，クルックスは，元素が「始源物質（プロタイル）」から，しだいに進化してゆく，元素進化論を提出した．それによれば，

> 原子の始源的な創成にさいしては，時間と空間とのなかで作用する，エネルギーのふたつの形態の活動があるものと想定される．すなわち，前者の形態のエネルギーは，温度の継続的な降下にともなって一様に作用し，後者の形態のエネルギーは，減小と増大の周期的循環性をもっていて，本質的には電気のエネルギーと関連している．この創造力の中心は，空間を動きまわって，最終的には，合体して化学元素として知られる集合体になるところの，種子すなわち下位原子をまき散らした．この創成段階において，新生粒子は，あらゆる方向にさまざまな速度で振動し，比較的速く運動している粒子は，遅い粒子を間断なく追い越し，比較的ゆっくり運動している粒子は，速い粒子の進行を妨げるであろう．かくして，空間のさまざまな部分に集合体が形成されるであろう．各集合体の構成要素は，原子量を支配

するそれらのエネルギー形態が，当該の集合体をつくる成分の大きさの平均値に適合しない場合，外に向ってほうり出されて，もっとそれにふさわしい他の集合体を見つけるであろう．かくするうちに，安定な状態に到達し，一定の原子量をもつ，現在みられる一連の化学元素が出現するであろう．原子量が一定であるのは，各々が平均値にひじょうに近い，きわめて多数の下位原子，すなわち，メタ元素の平均重量であることによるためである[34]．

このようにして，クルックスにとって，元素とよばれるものは，その元素の「メタ元素」の集合体なのであった．また，元素の原子量は，平均値を中心にしてある範囲内にある，いくつかのメタ元素の原子量の平均なのであった．

クルックスのメタ元素の概念は，プラウトの始源物質とも，またある意味では，後の同位体の概念とも共通性をもっていた．したがって，クルックスがプラウトの仮説の正当性を信じたことも当然であった．かれは多くの元素の原子量がプラウトの仮説が要請する数値に，きわめて近いとしても，わずかながらはずれていることを，このメタ元素の存在によって説明することができた[35]．

5. むすび

プラウトの仮説に，新たな光が投げかけられたのは，20世紀に入って発展した放射能と原子構造とに関する研究によってであった．

20世紀はじめに盛んとなった放射性元素の研究から，化学者たちは，放射性元素がα線，β線などを放出して，他の元素に変化することを知った．また，いく人かの化学者は，異なった原料から得られた鉛の原子量は，異なる値であることを報告した．この時期に化学者は，特定の元素の原子は，すべて等しいという考えに疑問をもちはじめた．イギリスの化学者ソディ(F. Soddy, 1877—1956）は，ウラン鉱から得た鉛は206の原子量をもち，トリウム鉱から得た鉛は 208 の原子量をもつであろうと予測した．ソディは，周期表で明らかに同じ場所を占めるが，異なった起源をもつ放射性元素を「同位体」という名前でよんだ[36]．

放射能の研究とは別に，物質の電気的特性を調べる研究も進んでいた．放電管のなかに気体を入れ，高い電圧をかけると，陰極線（電子）と，カナール線と命名された気体のイオンが生じた．カナール線は，磁場によって曲げられることから，気体イオンの質量と電荷との比を決定することができた．イギリスの化学者アストン（F. W. Aston, 1877—1945）は，この原理を利用して，イオンの質量を測定する「質量分析器」を考案した．

アストンは，イギリスの化学者ラムジ（W. Ramsay, 1852—1916）が発見した気体元素ネオンを質量分析器に入れてみた．ラムジは，ネオンの原子量を20.2であると報告していたが，ネオンを質量分析器にかけてみると，20と22の質量を示す2本の線が現れ，20.2のところには線が現れなかった．こうして，ネオン気体は，90%が質量20，10%が質量22のふたつの同位体の混合物であることが証明された．アストンは，その他の元素についても，質量分析器を用いて研究し，イオウの三つの同位体(32, 33, 34)，塩素のふたつの同位体（35, 37），ケイ素の三つの同位体（28, 29, 30）の存在についても証明した[37]．このようにして，同位体の概念は，放射性元素以外の安定な元素にまで拡大された．

原子の質量を測定する手段として，白熱した気体と蒸気の光学スペクトルもまた役立つことが証明された．アメリカの化学者ジオーク（W. F. Giauque, 1895—　）とジョンソン(S. W. Johnson）は，光学スペクトルを用いて，酸素が16，17，18の質量をもつ三つの同位体からなることを証明した．水素についても，アメリカの化学者ユーリ(H. C. Urey, 1893—1981)，マーフィ(G. M. Murphy)，ブリックウェッド(F. G. Brickwedde)が，光学スペクトルを用いて，共同研究した結果，水素の同位体「重水素」を発見した[38]．

このような元素の同位体の研究から，元素はいくつかの同位体の混合物であることがはっきりした．このことが，元素の原子量を整数にしない原因であった．そうなると，元素の同位体の質量は，どれも整数なのであるから，プラウトの仮説は，結局のところ，正しいもののように思えた．

だが，話はこれで終ったわけではない．元素の質量を，きわめて正確に測定してみると，やはりいずれもわずかながら整数からはずれていることが分った．このことは，プラウトの仮説の正しさに，疑いをさしはさませるようにみえた．

この疑問を解決するために，質量の電磁気的概念からの説明もなされた．すなわち，原子量の整数からのずれを，原子を構成する帯電した電子や陽子がつくる電磁場を起因とする質量によって説明する方法であった[39]．電磁質量の概念を用いる説明方法は，この概念にたいする関心が衰退するとともに，当然ながら，支持を失ってしまった．しかしながら，原子量が正確に整数にならない原因は，1905年にアインシュタインが，特殊相対性理論のなかで示していた，質量とエネルギーの等価性から，説明することができた．つまり，アインシュタインの理

論によれば，水素から他の元素がつくりあげられるさいには，結合にさいしてエネルギーが発生し，そのエネルギーの発生に質量が消費されるのであった．結局のところ，プラウトがはじめに述べたような仮説は，元素同志を結び合わせるために必要なものを欠いた，たんなる倍数和でしかなかったのである．

注と文献

1) 原子量と当量をめぐる問題は，化学史上の古典的問題であるから，参考文献はきわめて多い．代表的な参考文献だけを列挙する．アイド『現代化学史』第1巻，鎌谷親善・藤井清久・藤田千枝訳，みすず書房，1972; J. R. Partington, *A History of Chemistry*, Vol. 3, Macmillan & Co., 1962, Vol. 4, 1964; D. M. Knight, *Atoms and Elements*, Hutchinson & Co., 1967; A. J. Rocke, "Atoms and Equivalents: The Early Development of the Chemical Atomic Theory", *Historical Studies in the Physical Sciences*, **9**, 225—263 (1978). 原典資料集としては，つぎのものがある．D. M. Knight (ed.), *Classical Scientific Papers-Chemistry-*, Mills & Boon, 1968; *Foundations of the Atomic Theory, Papers and Extracts by J. Dalton, W. H. Wollaston, T. Thomson*, Alembic Club Reprints, No. 2, 1961; *Foundations of the Molecular Theory, Papers and Extracts by J. Dalton, J. L. Gay-Lussac, A. Avogadro*, Alembic Club Reprints, No. 4, 1961. 〔「アレンビック・クラブ・リプリント」についての紹介は，柏木肇「アレンビック・クラブ・リプリント（ACR）の目録」，『化学史研究』，第9号，40—41 (1979)〕; 大野陽朗監修『近代科学の源流—物理学篇1』，北海道大学図書刊行会，1974; A. E. E. マッケンジー『科学者のなしとげたこと』(2)，増田幸夫・高橋毅ほか訳，共立出版，昭和49年．

2) ロック (A. J. Rocke) は，前掲論文(1)のなかで，ドールトンの「原子量」，ウラストンの「当量」，デーヴィの「割合」は，三者とも，化合量の最小単位を仮定していること，化合物に任意の化学式を仮定していることで，本質的には大きな差異がなかったことを指摘している．歴史的に見れば，わずかの差異に，各人がこだわった点に興味がある．

3) 「プラウトの仮説」についての参考文献にはつぎのようなものがある．S. Glasstone, "William Prout (1785-1850)", *Journal of Chemical Education*, **24**, Oct., 478-481 (1947); O. T. Benfey, "Prout's Hypothesis", *ibid.*, **29**, Feb., 78-81 (1952); R. Siegfried, "The Chemical Basis for Prout's Hypothesis", *ibid.*, **33**, No. 6, 263-266 (1956); W. H. Brock, "Studies in the History of Prout's Hypothesis", Part I, *Annals of Science*, **25**, No. 1, 49-80 (1969); Part II, **25**, No. 2, 127-137(1969); D. F. Larder, "Prout's Hypothesis: A Reconsideration", *Centaurus*, **15**, No. 1, 44-50 (1970); D. M. Knight, *The Transcendental Part of Chemistry*, Dawson, 1978〔紹介，大野誠『本誌』第11号，42 (1979)〕. 原典資料集としてはつぎのものがある．D. M. Knight (ed.), *Classical Scientific Papers—Chemistry, 2nd Series—*, Mills & Boon, 1970; *Prout's Hypothesis, Papers by W. Prout, J. S. Stas, C. Marignac*, Alembic Club Reprints, No. 20, 1932.

4) プラウトの第一仮説とほぼ同じ内容を，ドイツの化学者マイネッケ (J. L. G. Meinecke, 1781-1823) が，1816年に発表した．J. R. Partington, *op. cit.* Vol. 4, pp. 224-225.

5) 原論文では「2体積の水素を1としたときの原子量」となっているが，1816年の第二論文で「(1体積の)水素を1としたときの原子量」に訂正された．

6) "On the Relation between the Specific Gravities of Bodies in their Gaseous State and the Weights of their Atoms", *Annals of Philosophy*, **6**, No. 5, 330 (1815); D. M. Knight (ed.), *op. cit. 2nd Ser.* p. 26.

7) W. H. Brock, *op. cit.* Part II, p. 128.

8) W. Prout, *Chemistry, Meteorology and the Function of Digestion*, William Pickering, 1834, p. 110.

9) 1813年にウラストンが考案した，化学当量を求めるための「計算尺」(換算表)．W.H. Wollaston, "A Synoptic Scale of Chemical Equivalents", *Philosophical Transactions*, **104**, 1-23 (1814).

10) "Correction of a Mistake in the Relation between the Specific Gravities of Bodies in their Gaseous State and the Weights of Atoms", *Annals of Philosophy*, **7**, 111-113 (1816); D. M. Knight (ed.), *op. cit. 2nd Ser.* p. 29.

11) J. J. Berzelius, "Essay on the Cause of Chemical Proportions, and on some Circumstances relating to them: together with a short and easy Method of Expressing them", *Annals of Philosophy*, **2**, 450 (1813); D. M. Knight (ed.), *op. cit.* p. 58.

12) J. J. Berzelius, *Essai sur la Théorie des Proportions Chimiques et sur l'Influence Chimique de l'Électricité*, 1819, (revised translation of *Lärbok i Kemien*, Vol. Ⅲ, 1818), Johnson Reprint, 1972. p. 52.

13) プラウトは，「同温・同圧下で，完全に気体状態にあるあらゆる物体は，同数の反発的な粒子を含む」という仮説を，アヴォガードロ以前に気がついていたと述べた．W. H. Prout, *op. cit.* p. 76.

14) C. Daubeny, *An Introduction to the Atomic Theory*, John Murray, 1831, p. 62.

15) プラウトとドールトンとの関係については，つぎの論文がある．W. H. Brock, "Dalton versus Prout: The Problem of Prout's Hypothesis", D. S. L. Cardwell (ed.), *John Dalton & the Progress of Science*, Manchester University Press, 1968, pp. 240-258.

16) W.H. Brock, *Ann. Sci.*, **25**, 49—80 (1969) にこのレポートが復刻されている．

17) H. Davy, *Elements of Chemical Philosophy*, 1840;

Collected Work,s Vol. 4, Johnson Reprint, 1972, p. 358.

18) T. Thomson, *An Attempt to establish the First Principles of Chemistry*, Vol. 2, London, 1825, p. 457; D. M. Knight (ed.), *op. cit. 2nd Ser.* p. 30.

19) J. J. Berzelius, "Attack on Dr. Thomson's 'Attempt to establish the First Principles of Chemistry by Experiment'", *Philosophical Magazine*, 2nd Series, **5**, 451 (1829); D. M. Knight (ed.), *op. cit. 2nd. Ser.* p. 48.

20) T. Thomson, "Reply to Berzelius's Attack on Dr. Thomson's 'Attempt to establish the First Principles of Chemistry by Experiment'", *Phil. Mag.*, **5**, 217-23 (1829); D. M. Knight (ed.), *op. cit. 2nd Ser.* pp.51-57.

21) E. Turner, "On Some Atomic Weights", *Phil. Mag.*, 3rd Series, **1**, 109-12 (1832). D. M. Knight (ed.), *op. cit. 2nd Ser.* pp. 58-61.

22) C. Daubeny, *op. cit.* pp. 129-30; D. M, Knight (ed.), *op. cit. 2nd Ser.* pp. 62-63.

23) W. Prout, *op. cit.* p. 152.

24) J. R. Partington, *op. cit.* Vol. 4, pp. 230-232. アイド『前掲書』(1), 第1巻, p. 158.

25) J. R. Partington, *op. cit.* Vol. 4, p. 875.

26) J. S. Stas, "Researches on the Mutual Relations on Atomic Weights", 1860; Alembic Club Reprints, *Prout's Hypothesis*, pp. 41-47.

27) C. M[arignac], "Commentary on the Foregoing Paper, 'Researches on the Mutural Relations on Atomic Weights, by J. S. Stas'", 1860; Alembic Club Reprints, *Prout's Hypothesis*, pp. 48-58.

28) Alembic Club Reprints, *Prout's Hypothesis*, p. 22.

29) 元素を分類しようとする研究についてのすぐれた参考文献にはつぎのようなものがある. J. W. フォン・スプロンセン『周期系の歴史』(上, 下), 島原健三訳, 三共出版, 昭和53年.

30) スプロンセン『前掲書』(29), 上, p. 74.

31) アイド『前掲書』(1), 第1巻, p. 159; スプロンセン『前掲書』(29), (上), p. 92.

32) スプロンセン『前掲書』(29), (上), pp. 125-135.

33) J. N. Lockyer, "Discussion of the Working Hypothesis that the so-called Elements are Compound Bodies", *Nature*, Jan., 197-201, 225-230 (1879); D. M. Knight (ed.), *op. cit. 2nd Ser.* 379-389. ロッキアーの仮説についての参考文献には, つぎのものがある. W. H. Brock, "Lockyer and the Chemists: The First Dissociation Hypothesis", *Ambix*, **16**, No. 1 & 2, 81-99 (1969).

34) W. Crookes, "Electricity in Transitu: From Plenum to Vacuum", *Chemical News*, **63**, 114 (1891).

35) W. Crookes, "Elements and Meta-Elements", *Journal of Chemical Society*, **53**, 498-9 (1888). クルックスの元素概念についての参考文献には, つぎのものがある. R. K. DeKosky, "Spectroscopy and Elements in the Late Nineteenth Century: The Work of Sir William Crookes", *The British Journal for the History of Science*, **6**, No. 24, 400-423 (1973).

36) アイド『前掲書』(1), 第3巻, p. 493.

37) アイド『前掲書』(1), 第3巻, pp. 495-496.

38) アイド『前掲書』(1), 第3巻, p. 497.

39) 原子量の整数からのずれを, 電磁質量の概念, あるいは相対論を用いて説明する問題については, つぎの参考文献が詳しい. D. M. Siegel, "Classical-Electromagnetic and Relativistic Approaches to the Problem of Nonintegral Atomic Masses", *Historical Studies in Physical Sciences*, **9**, 323-360 (1978).

Atomic Weights and Atomic Structures

——The Rise, Fall and Revival of Prout's Hypothesis——

Kiyohisa FUJII (Tokyo Institute of Technology, Department of Science Education)

In 1816, when W. Prout concluded, by observing the specific gravities of elementary gases and gaseous bodies that do not at ordinary temperature exist in gaseous state, that the specific gravities of most elementary substances would almost coincide with atomic weights, his main purpose seemed to suggest Berzelius' "same volume- same number of atoms" hypothesis could be extended to more general cases. Prout thus stated on the basis of Berzelius' volume theory, "There is an advantage in considering the volume of hydrogen equal to the atom."

It seems that Prout's hypothesis on the unity of matter came from the Aristotelian concept of matter, which he had found in his student days in James Harris' philosophical work.

His hypothesis was supported first by T. Thomson, and then by such chemists as Dumas, Marignac, etc. But there were also many objections against it. This paper reviewed the history of the acceptions and rejections to Prout's hypothesis.

〔雑　報〕

独自の風格を備えた化学史の大著

——山岡先生の『化学史傳』に関する私的考察——

廖　正衡
（中国　吉林師範大学）

日本の傑出した化学史家である山岡　望先生は，中国化学界と化学史学界に於ても，盛名を馳せている学者である．化学史の領域に関するその数多くの著作，例えば『化学史傳』，『化学史筆』，『化学史談』，『化学史塵』および『化学史窓』等は，中国の読者の熟知する所であり，我々東北師範大学の図書館や化学系の資料室に限ってみても，上記の著作が大切に収められ，多くの学生が自由に閲覧し，かれらの研究の参考に供せられている．このことは明らかに，中国の化学及び化学史領域に於ける研究を推進するについて，また日中文化交流及び日中友好事業を促進するについて，ともに重要かつ積極的な貢献を為している．

山岡　望先生の化学史の専門書の中で，中国に流布すること最も久しく，また，最も深い影響を与えた著作は，先生の処女作—『化学史傳』であり，この書は，正に独自の風格を備えた化学史の大著といえよう．筆者は，最も早く，50年代にこの著作を手にした者である．それは，日本で，昭和2年2月5日に，東京の「合名会社裳華房」から発行されたもので，この版本こそ，『化学史傳』最古の版本であると筆者は推定している．この版本は，現在も，我々の大学の図書館に珍蔵されており，なかなかに得難い貴重書といえよう．この版本が図書館に登記された時を調べてみると，1931年5月4日と判明した．このことは，山岡先生の『化学史傳』が遅くとも，約半世紀—50年前既に中国に伝播しており，中国の読者に影響を与え続けてきたことを明示しているのである。しかも現在，我々の大学の図書館は，日本の内田老鶴圃新社から新たに出版された『化学史傳』（脚注版）をも所蔵しており，学生達の閲覧に供している．これこそ正に，中国の学者が，山岡先生のこの代表作をいかに重要視しているかを如実に物語っているといえよう．

筆者は，山岡先生の『化学史傳』を読み終えてのち，この著作が有している独特の構造体系，充実した豊富な内容，また洗練されていて躍動感のある文章に，深く魅了された．筆者の日本語の能力が不十分であり，この書の神髄を，まだ完璧に理解し吸収することはできていないものの，長年の間，いつも手近に置いて，教授や研究の際，随時，調べものや参考の為に備えている．かように，この書は，筆者の仕事の上で，協力を惜しまない良き師，良き友の如き存在となっている．

山岡先生のこの著作は，一般化学史の書物が具備していない特性を有し，内容から形式に至るまで多くの独自性が見出され，山岡先生の博覧多識と，謹厳な学問態度，精緻のうえにもなお精緻を求める科学的態度と作風が余す所なくうかがえるのである．そうした点は総て，化学及び化学史の研究者が参考とするに十分値するものなのである．ここでは，筆者個人の浅薄な理解にもとづくにすぎないのではあるが，この科学の大著に関する私の見解をいささか述べてみたいと思う。筆者は，この著作は，以下の数点の特性を有すると考える．

(1)「史」と「傳」の結合

一般に化学史の書籍は，化学の発展の歴史を叙述する過程に於て，大概は，併せて化学者の事蹟を分散させて紹介するか，或いは化学者の履歴の大略をほんの申し訳程度に言及するだけで済ましてしまい，化学者達が，化学の発見に従事し，また，新理論を構築していく困難な仕事に於て，いかなる思想や感情を抱き，いかなる方法を模索したかという具体的描写に乏しい為に，読者は，化学の発展の歴史過程に関して，新鮮で深遠な理解にまで到達し難いのである．そうした種類の他に，専ら化学者の平生の研究活動の顛末を叙述した書物もあるが，その場合は，化学者の伝記は省略されている．こうした著作も，無論，化学史の研究にとって，甚だ必要なものではあるが，もしその次元のみに止まっているならば，化学発展の歴史の全貌に対して，幾らかでも，体系的かつ整合的な理解を深めるのは困難であろう．

山岡先生の『化学史傳』こそ，一般の化学史書の結構や体系を独創的に打破している．即ち，いわゆる「史」と「傳」を巧妙に結合させ，独自の風格を備えた正に『化学史傳』という名にふさわしい著作が完成されているのである．この書は，化学の発展の歴史を体系的かつ

総合的に叙述し，それを基盤とした上で，化学発展の各段階に於て代表的人物である化学者の活動について，重点的に紹介している．例えば，「化学の新生」の段階に於ては「ロバート・ボイルの生涯と事業」(19頁，脚注版による．以下同じ)を重点的に紹介し，「化学の革命」と「物質観の革新」の段階に於ては，「ラヴォアジエーの他の事業」(74頁)を，「最近の有機化学」に於ては，「フィッシャーの生涯」(419頁)を，おのおの重点的に紹介している．

以上の如き，従来の体裁を打破した化学史の著作の構造体系は，化学発展の歴史の端緒と進展を明確に表現しているのみならず，化学者達の創造的活動を実に生き生きと展開しているのである．著作のこうした体系は、明らかに，読者が化学者の人間像を通じて化学の歴史を理解するのに有益であるのみならず，化学の歴史を通じて化学者を知るのにも役立ち，両分野に通じることで化学の全貌への理解を深め，いわば一石二鳥の目的を達している．この点こそ，山岡先生の『化学史傳』の極めて傑出した長所であり，化学史の研究者が，研究に際して或いはまた，化学史の書籍を編集し著作するに際して，欠くべからざる素晴らしい精髄である．

(2) 「史」と「論」の結合

優秀な化学史の著作は，化学の歴史上の事実を正確かつ客観的に紹介すべきであるばかりでなく，更に重要なことは，その中で重大な科学的発見や科学の理論形成の各々に対して，総合的，歴史的分析と評価を十分為すべきであり，それによって読者が，有益な経験と教訓を吸収し，当面の教授や研究を導くのに便利でなければならないと，筆者は考える．こうした点に於ても，山岡先生の『化学史傳』は，きわめて出色である．例えば，書中，原子分子学説の形成を叙述する過程に於て，この学説を理論化学の基礎確立に於ける重大な寄与と評価している(79頁)ばかりでなく，Daltonの成果と補うべき点について総合的に分析している．即ち，彼の業績を原子理論の構築と倍数比例の定律の発見等に於て成された偉大な貢献(98頁)と評価する一方で，彼が，分子仮説を承認することを頑なに拒否したことに現れている欠点を指摘している(92頁)．また，Avogadroについても，彼を消極的な学者と評価する(95頁)，等等．要するに，「人に完璧な人無く，金に純金なし」なのであり，これは，化学者とその活動を総合的に認識し評価するよう読者を啓発している点で，非常に有益である．これはまた，人々が化学史及び総ての科学史を研究する際の重要な原則である．

他に，錬金術師に対する評価と，Daltonに対する評価の問題は，同一には論じられず，それは，相反する状況であるが，一般の化学史の書物は，往々にして，錬金術師の，化学の発展段階に於ける積極的役割に対して過小評価している．然しながら山岡先生の『化学史傳』では，比較的妥当な評価が為されているといえよう．錬金術師は，その多くが，利に惑わされた人物であるが(9頁)，中には，少ないながらも自然の原理を探求しようとした学者が存した(9頁)と指摘している．彼らの指導理論と方法は，全く不適当ではあるが，結果的には，大量の実験を行い，それによって人類に，いささかなりとも貴重な遺産を残すことができた．後人はこの遺産を継承するよう努めなければならない．山岡先生は，書中フランシス・ベーコンが引用した『イソップ物語』を再度引用され，つまり「ぶどう園で金を発掘」する物語についてであるが，この問題を非常によく説明し得ている(10頁)．筆者は，授業中，この一節を講述したが，学生達は，極めて興味を抱いたようで，それによって，学生達が錬金術師の仕事に対して，おのずと比較的総合的な認識を持てるよう導くことができた．

(3) 「史」と「料」の結合

理想的な化学史の著作というものは，客観的に化学の歴史上の事実を叙述し，化学者及びその活動を総合的に評価すべきのみならず，充実した豊富な科学資料を備えているべきだと，筆者は考えている．これは，歴史過程を叙述している中で言及した人や事項に対して，必要な注釈や説明を附加すべきであって，それによって，深く研究しようという志のある読者が，更に進んだ学習や探索を為すよう便宜を計るということである．即ち，歴史の叙述と資料の注釈との結合，いわば「史」と「料」の結合を為すべきだということなのである．この面に於ても山岡先生の『化学史傳』の「脚注版」は，非常に優れた規範を樹立したのである．

山岡先生は，『化学史傳』の一頁毎に，その頁中の深い理解を要する問題に対して，それぞれ，必要で詳細な注釈説明をなされ，それには，博学，豊富で完璧な独自の特色が備わっている．例えば，知識面に於ては，万象を網羅し，量質ともに多彩であり，哲学領域の注釈(例えば，Roger Bacon と Francis Bacon 両哲学者に対する注釈，19頁)もあり，天文学領域(例えば，ウェーラーとリービッヒ二人の友情を比喩した双子座，196頁)，地理学領域(例えば北部イングランド生まれのダルトンが主として活動したマンチェスターには John Dalton Street と命名された街路があり，公園にはその記念像が建立さ

れていることなど，96頁），文学領域（例えば「星の話」196頁，「インドの童話」192頁），実験器具や設備の領域（例えば分光器，258頁），物理学者について（例えばニュートンと化学に関して，253頁），また，一般の西洋化学史の書中，いつもなおざりにされがちな化学者への注釈（例えば，Lomonossow，74頁；Butlerow，205頁；Zinin 206頁）等々に対する言及もあり，きわめて多彩である．従ってそれらは，読者の閲読にきわめて便利であり，知識を増大させ関心のレベルをあげるばかりでなく，その中から山岡先生の博覧多読と，注意深く，厳しく真摯な研究精神を習得するに到るのである．

この外に，脚注が提供する文献参考資料も全く完璧と言い得るのである．例えば「錬金術の史料」に関してフランス語，ドイツ語，英語，日本語等数ケ国の文献資料が提供されており，年代的観点から見ても，19世紀のもの，20世紀の30年代，30年代から60年に至る資料（13頁）が挙げられている．「周期律に関する新発表」に対しては，20世紀50年代以後の *Journal of Chemical Education* 誌上の文章ばかりでなく，何と20篇もの資料を収集列記しており，深く研究しようとする読者に，多大な助言を提供している．

要するに『化学史傳』は，「史伝結合」「史論結合」「史料結合」といった独自な風格を備えた科学の大著であるばかりでなく，化学史領域に関する「百科全書」的参考書であり，それによって，当然のことながら，中国の読者の賞讃を獲得したのである．先頃，筆者は，我々の大学の化学系教学方法教研究室主任陳跃庭副教授と無機化学教研究室主任趙士良副教授を訪れたが，両者とも山岡先生の『化学史傳』は，極めて傑出した化学史の著作であると語った．彼らの研究にとっても，この書はこれまでに多大の有益な援助を与えてくれたのである．

山岡先生のかように代表的な化学史の専門書について，遺憾ながら，中国に於てまだ翻訳されて一層広範な中国の読者の閲覧に供することが実現されていない．従って筆者は，我々の大学の数名の先生方と相談したのであるが，時間の許す範囲内で，我々は力を合わせて，共に翻訳を行い，『化学史傳』を中国語で完成させようということになったのである．当然，それは極めて困難な仕事であり，特に我々の日本語の水準は高くないので，恐らく短期間内に実現は無理であろうが，我々の願望は強烈であり，為に遅かれ早かれ必ずやこの仕事を完成させるであろう．第一段階としての段取りは，以下の如くである．

1. まず翻訳をするか，或いは短文を作成して，中国化学界と化学史学界に対して，山岡先生の平生の事蹟と化学史研究方面の業績を少しでも紹介し，中国の読者に，この日本の傑出した化学史家をもっとよく理解させる．

2. 翻訳をする意志のある先生方に，『化学史傳』の共同翻訳に参加するよう再度，請うて，分業的に協力してもらい，できるだけ早く，中国語に翻訳して中国の読者に紹介する．現今，我々の大学の各教師の大半は，重要かつ困難な仕事を抱えているため，いつ翻訳を完成できるか今の段階では定めかねている．しかし，条件が許しさえすれば，我々は，できるだけ早く仕事にかかるつもりである．我々は，山岡先生の著作を中国に紹介する初めての翻訳者になりたいと望んでいる．というのは，その翻訳が，我が国の化学と化学史の研究を促進し，早期に我が国の近代化事業を実現し，中日文化交流及び中日友好事業を推進するについて，極めて重要な意味を持っているからである．我々は，この為にこそ，自分たちの微力を，捧げたいと願っている！

上掲「独自の風格を備えた化学史の大著」（「一部独具風格的化学史巨著」）は，故山岡望氏の『化学史伝』に対する中国の吉林師範大学教授廖正衡(Liao Theng-Heng)氏の論評（原文は中国語）である．廖教授は本研究会ともゆかりの深い山岡氏とその筆業に年来私淑していた関係から，氏を追慕記念するために，本文を旧制第六高校同窓会事務局の石井寿子氏に託された．

編集委員会では，本文により，廖教授その他の中国の学者に，山岡氏を通じて化学史研究を推進しようとする機運があり，これが，日中文化交流と中国の近代化事業への熱意と結合されていることを理解し，その史料としての価値と論評の趣旨をあわせて，著者の了解を得た上で，これを掲載することにした．

翻訳については石井氏がお茶の水女子大学理学部の中西正城教授にはかられ，その結果，訳文は同大学文学部の近藤光男教授の監修のもとに，人文科学研究科で中国文学を専攻しておられる黒田真美子氏をわずらわして作成されることになった．本文を提供された石井氏および訳文の作成に御尽力下さった方々に対し心から謝意を表する次第である．

編集委員会

〔雑　報〕

ブラウン運動の発見を巡って

——教育に対する化学史の有用性——

廣田鋼蔵
（大阪大学名誉教授）

本会の1980年会で，“化学史教材と化学教育”が主テーマとなり，活発な討論が行われた．これに触発されて，最近筆者が経験した事柄を紹介したい．取り上げるテーマは，知る人には今さらの感があろうが，教育に対する化学史の有用性を示す好例と思われるから．

つい最近まで，多くの高校・大学用教科書にブラウン運動は，その昔 R. Brown が水中に浸された**花粉の運動**を顕微鏡観察して発見した，と書いてある．だが，これは厳密には誤りで，**花粉中に含まれた微粒子の運動**を云々，と書くのが正しい．お恥ずかしいことに，実は筆者もこの誤りを犯した一人である．とはいえ，ブラウン運動が認められる位に小さい花粉が本当にあるのか，と以前から気になっていた．それなのに詳しく検討まではしなかった．原著が古く（*Phil. Mag.*, **4**, 161 (1828)），入手しにくい上，専門外の花粉が対象というのが理由だった．幸い玉蟲文一氏のご教示で，通説を誤りだとする Layton[1] の論文を知った．これを読み，原著の表題の前半：

“1827年6月・7月・8月に植物花粉中に含まれる粒子について行われた顕微鏡観察の簡単な記述”

に気付くだけで失敗が避けられた，と判った．そこで後進への“老爺心”から，せめて信頼度の高い事典類の訂正を期待する，との意見を恐る恐る公表した[2]．

これと独立に，間もなく板倉氏[3] や小塩氏[4] の著書が出版され，同様に通説の誤りが指摘された．特に前書には，一民間教育者がブラウン運動を見ようと10年以上も努力した事実が紹介されている．その間に公刊された岩波氏の著書[5] により年来の夢がさめたとのこと．この悲劇はわが国の超一流の方々や文才ある物理学者らの編著書にある誤った記載の責任とし，板倉氏は誤りの起源にまで調査されている．何れにしても，解説や教科書の執筆者に孫引きの恐ろしさを戒めた好例といえよう．

だが化学界では，今や本現象の解説[6] に，この点が注意され出した．その上，最新の『世界大百科事典』（平凡社，1979）や『理化学辞典』（岩波書店，1981）にも，正しい説明が採用されるに至った．こうして投稿当時に筆者の抱いた気がかりも解消した．そこでその後気付いたブラウン運動発見の関連事項を，この機会にしるしたい．

わが国の物理学界における誤りの経過は，板倉氏の著書に詳しく追及されている．だが，化学界には触れられてないので，まずこの点を述べる．海外における誤った記載の存在は，Layton の論文が Textbook errors の一例として挙げた点から，明らかである．確かに，手許にある Alexander の大著[7] を調べると，ブラウンが aqueous pollen suspension（水中への花粉懸濁液）を用いた云々となっている．さきに筆者は，*Encyclopaedia Britannica* には，1963年版ですでに正しく，詳しい記載がある．それなのに，それを土台とする『ブリタニカ国際百科事典』（1974）には，改悪されて記述されたと書いた．実は後書では，Alexander の記述を信頼し，わざわざその訳を採用していることが，その後の調査で判った．

さてわが国の権威ある物理化学の教科書（片山氏『化学本論』，大幸氏『物理化学』）にも誤りが採用されている．特にコロイド学の権威鮫島実三郎氏の著書[8] は通説を裏付けたかも知れない．というのは，ブラウン運動を分子運動によるとする実験的証明を行ったのは，J. Perrin（1908）であるが，鮫島氏は彼の研究室でその証明を追試したからである．その成果は長岡半太郎氏に捧げられている[9]．板倉氏によれば，1910年に行った長岡氏の講演筆記こそ，わが国で初めて花粉の運動という表現をした学者であるから，これは奇縁である．

つぎに一体いつ頃から，こんな誤りが生じたか，今まで判った点を述べよう．初めてこの運動の正確な理論を提出した Einstein の論文[10] は，発見史などに触れていない．また本理論を実験的に検討した上述の Perrin は，その成果を名著 *Les Atomes* にまとめている．その1925年版の邦訳[11] には，“水の中に投げこまれた小粒子を顕微鏡下に云々”というのが，ブラウンの発見とし，花粉云々は出てこない．なお1930年頃まで教科書として有名な Nernst: *Theoretische Chemie* 1921年版 p. 223においても，Perrin の記載と同じである．他方 *Encyc.*

Brit. 1926年版においても，前二著と全く同様である．

以上の事実から，1930年代までは，花粉の運動説は少数派だったと思われる．それがどうして多数派となったか．この誤りを訂正する意味で，その後 *Encyc. Brit.* は R. Brown の項に彼の発見を詳しく記載するに至ったのかも知れない．この種の史的追跡は今後のテーマとして残されている．

以上述べた問題は現象の説明に入る，いわばつまである．したがって枝葉な点をあげつろう者として，筆者なども批判されるかもしれない．だが，前述のように悲劇が生じたし，また同種類の迷惑がいくつか生じたはずだから，化学教育の立場からは，取り上げに値するテーマと信ずる．また，似た過ちを犯さないよう私共への戒告ともなろう．

要するに化学史研究の成果は，学説史の検討や化学と社会・政治などとの関連解明に限らず，化学教育にも有用なのである．

終りに恩師を始め多くの学界の大先輩方を取上げ論じた失礼をお詫びする．

注

1) D. Layton, *J. Chem. Educ.*, **40**, 367 (1965).
2) 広田，『化学と工業』, **30**, 840 (1977).
3) 板倉聖宣，『思い違いの科学史』, 最終章(1978)，朝日新聞社.
4) 小塩玄也，『化学史による新基礎化学』, 132頁(1978) 開成出版KK.
5) 岩波洋造，『植物の SEX』(1973)，講談社.
6) たとえば，大森賢三，『化学教育』, **26**, 160(1978)；玉蟲文一，『同誌』, **28**, 413 (1980).
7) J. E. Alexander & P. Johnson, *Colloid Science*, p. 2 (1949), Oxford Press. 800頁以上，約A 5 版.
8) 鮫島実三郎，『膠質学』訂正版，p. 306-316 (1938) など.
9) J. Sameshima, *Nagaoka Anniversary Volume*（長岡博士記念論文集）203～213 (1925). 本項につき，立花太郎氏の御教示を得た.
10) A. Einstein, *Ann. der Physik*, 〔4〕**17**, 549 (1905).
11) ペラン著（玉蟲訳），『原子』（初版1913年）. 邦訳は1925年版.

1981年度会費の納入についてのお願い

1981年度の会費 4,000円をお納め下さい。すでに多数の方から御納入頂いておりますが，未納の方はこの機会にお願いします（振替用紙を同封しておきましたので）。

日本化学会春季年会　化学史部門への参加のお勧め

日本化学会では1981年度より春季年会のプログラムを再編し，化学教育・化学史の部門を設けました。はじめての試みもあって，とくに化学史部門への講演申込み件数は少なく，せっかくのチャンスが十分に活用されたとはいえませんでした。多数の方がたの参加をお勧めします。

1982年度春季年会の会場は日本大学文理学部，会期は1982年4月1日(木)～4月4日(日)までです。参加費についても今年度からは化学教育部門と同様に割安になるよう交渉中であり，一般講演時間も15分となる予定です。『化学と工業』を参照されて，ふるって御参加下さい。

〔書　評〕

モーリス・クロスランド著
『ゲイ・リュサック——科学者とブルジョワ』(1978) の紹介
——近代市民社会の成立と職業的化学者の誕生——

榊　　友彦
(名古屋大学教養部)

Maurice Crosland, *Gay-Lussac, Scientist and Bourgeois*, pp. xvi+333, Cambridge Univ. Press, 1978

本書はジョゼフ・ルイ・ゲイ・リュサック[1] (Joseph Louis Gay-Lussac, 1778-1850) の生誕200年を機会として刊行されたもので，Kent 大学の科学史教授である著者が長い年月をかけた広範な調査研究を結実させた労作である．叙述の基調は，近代市民社会の成立と職業的化学者の誕生の密接な関連の探究にあり，それがフランスとゲイ・リュサックの場合について綿密に実証されている，というのが筆者なりの要約であるが，以下主にこの観点から本書の紹介を試みたい．

本文は11章より成るが，そのタイトルを若干の意訳を混えて次に掲げる．

1. 田舎町の少年パリに上る．
2. アルキュイユ (Arcueil)[2] における修業
3. 個人的感化と法則の探究
4. 協力と対抗
5. 体積的アプローチ
6. 科学的研究
7. 教授，アカデミー会員，学術誌編集者
8. 政府と産業のために尽力する科学者
9. 新しいテクニックの工夫とその普及
10. 政治の場におけるブルジョワ科学者
11. 後世に遺したもの

このほか冒頭に長文の序があり，また最終章に続いて10通の書信とリービッヒ (J. F. von Liebig, 1803-73) のスピーチ[3]，延800に達する引用文献，200を超える参考文献のリストを集録している．

ところで，わが国にその伝記が翻訳その他の著作を通じて紹介され広範囲の読者を得ているフランスの化学者といえば，まずラヴォアジェ (A. L. Lavoisier, 1743-94)，そしてパストゥール (L. Pasteur, 1822-95)，ついでキュリー夫人 (Marie Curie, 1867-1934) であろう．この3人の化学者が活躍した時期を見ればわかるように，19世紀の前半が空白となっている．この時期を代表するフランスの化学者を求めるならば，ゲイ・リュサックを措いてほかにはない．もとより彼の生涯は上に挙げた3人ほどには劇的なものでなく，一般の関心を惹くことは少ないであろうが．

しかし科学史家や化学者はゲイ・リュサックに関心を抱くべきいくつかの理由を持っている．第一に近代化学の建設期にあって基本的諸法則の発見者であったこと．第二に科学の専門教育を受け化学を研究し教授することを主要な生計の手段とする職業的化学者の最初の世代に属すること．第三に研究生活に画然とした区切りがあり，前半は基礎的方面に後半は応用的方面に向けられ，いずれにおいても顕著な業績を残していること．第四にその時代のフランスが波乱に満ちた歴史の舞台であったこと．

まずゲイ・リュサックの生きた時代を振返ってみよう．当時の西欧世界はフランスを軸として旋回しており，その中心舞台では大革命の勃発 (1789) による10世紀以来のカペー王朝の倒壊，ナポレオン帝政期を経て王政復古 (1815)，そして7月革命 ('30) によるルイ・フィリップの登場，さらに2月革命 ('48) によるその挂冠，と右から左へそして左から右へと激動が繰返された．しかしフランス大革命は大局的にはブルジョワ革命であったのであり，それを受け入れることのできなかった者は左右を問わず失敗しあるいは疎外されていった．たとえばナポレオン失脚後に復帰しながら“何ひとつ忘れず，しかも何ひとつ学ばなかった”正統王朝主義者達の政権は失政を重ねて倒れ，その辺の事情を心得ていた傍系のルイ・フィリップは比較的長期間安定な玉座を保持し得たのである．本書は序文の終りにゲイ・リュサックの経歴と主な業績を同時代のフランスの出来事と並記した年表を掲げていることからも窺われるように，彼の生

涯をその時代の潮流のなかに置いて考察を進め，さきに挙げた4つの事項が彼の天才を節点として互いに結び合わされていることを明らかにしている．

大革命によって収入半減の憂目を見た田舎町の中流家庭の少年が，同じ大革命の所産である実力主義時代の幕明けに幸いされ，上京して革命政府の創設した学校で科学の専門教育を受け，有力な先達に見出されてその庇護のもとに才能を伸ばし，職業的化学者として成功を収め，遂には収入の面で中流の上のクラスに到達する．この間，École Polytechnique（理工科専門学校）を卒業後直ちに入学（1800）した École des Ponts et Chaussées（土木工学専門学校）時代の年額900フランの給費からはじめて，30年以降の4～5万フランに及ぶ定職からの年収を克明に追跡した結果がグラフとして示されている（10章）．しかもこの間のパリにおける生計費の変動が10%以内であったという考証を引用する綿密さである．*Bourgeois*（ブルジョワ）というサブタイトルはこのような条件のもとにゲイ・リュサックが身につけた意識を表わしており，“彼をその知的，社会的，国家的文脈のなかに置くことに努め，このことを書名によって示した”ものであり，“文字通りに受け取られるべきで何等非難の意を含んでいるわけではない”（序文）．

年収が高水準に達する30年以降はまさにRoi Bourgeois（町人王）のルイ・フィリップの治世と重なっているが，この金権時代はバルザックの“la Comédie humaine”（人間喜劇）の連作に活写されている．序文の年表がその代表作の“le Père Goriot”（ゴリオ爺さん，'34）の発表を記録するのも“社会的文脈”に関連してのことである．ついでにいえば，同じ年に発表された同一シリーズの作品“la Recherche de l'absolu”（絶対の探求）は，化学に熱中しダイアモンドの人造の夢に憑かれて財産を蕩尽するフランドルの貴族を描いたもので，ラヴォアジェの名やヴォルタの電池なども登場するが，主人公バルタザールの振舞いは錬金術師のそれにほかならず，建設期にあった近代化学が当時の一般社会にどのようなイメージを与えていたかを窺わせる点で興味深い．

書名のもうひとつの副題である *Scientist* としてのゲイ・リュサックの生涯を掘り下げることは，いうまでもなく本書の主要部分を占めている．通常シャルル（J. A. C. Charles, 1746-1823）の名を冠して呼ばれる気体の熱膨張率に関する法則が実質的にはゲイ・リュサックによって樹立されたことはよく知られているが，この研究が彼の処女論文（'02）の内容であったことは注目に値いする．Crosland 教授はこれを同一主題を扱い同年に発表された J. ドルトンの報告と比較して，ゲイ・リュサックが既に科学者として如何に“professional”であったかを論証している（2章）．また彼より僅か11日遅れて生まれた H. ディヴィとの英仏海峡をはさんでの競争関係は有名であるが，数々の同一テーマに関して通常問題にされる“どちらに発見の先取権があるか”というのは皮相的な見かたであるとし，“相互にどのように影響し合ったか”という観点から両者の研究の発展経緯を詳細に跡づけ，研究態度や性格上の相異を明らかにする（4章）．この点については本書に対する *Ambix* 誌の批評[4]から次の文章を引用するのが適当であろう．“W. オストヴァルトは偉大な科学者をマイヤー，ファラディ，ヘルムホルツの classicists とディヴィ，リービッヒ，ジェラールの romantists の2つの型に分類したが，本書によればゲイ・リュサックは前者に属するという印象を与えられる”．

「オキシ海酸は炭素によって分解されない．このことを本報告で述べた他の事実と併せて考えるならば，この気体は単体なりと思料してよいであろう．この気体の諸性質を上記仮説は良く説明し得る．しかしながら我々としてはこの仮説の妥当性をこれ以上主張するつもりはない．オキシ海酸を化合物と見做せばなお一層良く説明されるように思えるからである」．これは'09年のゲイ・リュサックの論文の一節である．ディヴィはこの論文を検討し，追試を行って報告された事実をすべて確認しオキシ海酸が酸素を含まぬことを結論づけ，翌10年これが元素であるとして chlorine と命名した．本書はこのような例をいくつか挙げてゲイ・リュサックの基本的な考え方を分析し，そこにベルトレ（C.L. Berthollet, 1748-1822）の強い影響を見るとともに，当時のフランスの科学者の一部に見られた一切の推測を排除する実証主義的傾向を指摘している（4章）．いうまでもなくオーギュスト・コント（Auguste Comte）が実証主義哲学[5]を提唱するのはこれよりかなり後のことである．

著者はゲイ・リュサックの方法論を考察して，“科学者が研究方法について有益なことを述べたとしても彼自身がそれを実行したとは限らない．……科学者が（論文にまとめる段階で）振返って自分の仕事を合理化するとき，彼がやったと書くことを実際には行わなかったことが多い”と指摘している．“ゲイ・リュサックは「法則は数多くの事実の観察から必然的に導かれる」というが，発見の文脈と正当化の文脈とは区別しなければならない”として，彼の発見のプロセスは現代でいう仮説的演繹法であって，彼自身の言葉が示唆する帰納法ではないことを論証する（3章）．たとえば気体反応の法則の発見（'08年）の経緯にしても，水の組成に関するフン

ボルト (F. H. A. von Humboldt) との共同研究 ('05年) 及びフッ化ホウ素とアンモニアとの化合体積比 ('08年) の2例だけで他の気体反応についても同様ではないかという推定を下すのに充分であったであろうし，この推理を確かめるべく広般な実験を行ったのが真相であろう．しかし報告をまとめる段階では広般で多様な実験的証拠から不可避的に簡単な体積比の結論が導かれたように述べることとなる．

ゲイ・リュサックの実験的アプローチは同時代の化学者とは趣きを異にして，個々の事象そのもので終らずにそれらの間の関係の解明を主目的とするものであり，究極において事象間の関係は定量的なものでなければならないから，実験データは再現性をもつ信頼するに足りるものである必要があった．彼のデータの正確さは常に卓越しており，重要な基本法則の発見の確実な基礎となった．ゲイ・リュサックの研究方法のもう一つの重要な特徴は体積的アプローチというべきものであり，著者はこの方法の選択の背後に，物質の基本的性質としてその“拡がり”を最重視するデカルト以来の認識論の底流を見ており，その意義を長所と短所を含めて分析している (5章)．体積的アプローチを化学分析に適用すれば当然容量分析の開発につながることになる．簡単な操作で正確な結果を得るためのゲイ・リュサックの考案による容量分析法は実用上特に製造工業における原料及び製品の分析の要請に応えるものであった (9章)．本書の p.212 でゲイ・リュサックの工夫に成るビュレットや用途に応じた種々のタイプのピペットの図を見ることができる．これらはすべて現行の器具の祖型をなすものであり，19世紀を通じて広く使用された．

さて実証主義的傾向を帯びていたゲイ・リュサックが当時最大の仮説であった原子説に対して慎重な態度を保持したことは当然といえよう．このことに関して19世紀初期における原子説の状況についての著者の描写は巧妙に要点をついている．即ち“数人がジクソウパズルの組立てを競っており，各人それぞれ不可欠の断片を欠くというハンディキャップを負っている．状況はかくの如くで，ドルトンは原子 (及び当量) を持っているが分子を持たず，また体積も蒸気密度も欠いている．ゲイ・リュサックは体積と蒸気密度及び当量を持つが，原子と分子は持たない．アヴォガドロは原子と分子の概念 (明瞭なものではなかったが) を持ち，ゲイ・リュサックに従って結合体積を持ったが蒸気密度を欠いている．ベルセリウスはドルトンとゲイ・リュサックの双方に依って正しい原子像に一段と迫り得た．後になってジェラール (C. F. Gerhardt, 1816-56) が，そして遂にはカニザーロが，すべての断片を手にして組立てに成功した．これらの断片は以前から利用可能であったが，当時は相互の関係の上でそれぞれの断片のもつ価値を認識し得る1人の人物の手に集まらなかったのである．このこみ入った物語では単独のヒーローは存在せず，軽重さまざまの登場人物があり，そのなかでゲイ・リュサックは体積と蒸気密度という2つの重要な要素を貢献することにより主要な役割を演じた．”

基礎的研究における数々の輝かしい成果の達成はゲイ・リュサックを若くしてアカデミーの中心人物とし，ソルボンヌの理学部教授 ('10年)，そして母校の École Polytechnique 教授 ('11年) などへの就任を実現させた．そして当時のフランスの代表的化学者として国際的名声を得るに至り，Annales de chimie et de physique の編集責任者 ('16年以降) となってこの雑誌を成功させた (7章)．

王政復古後は彼の主要な関心は次第に応用方面に移って行った．もともとゲイ・リュサックは「基礎と応用との間に固定した境界線など存在しない」というベルトレの科学観の継承者であり，国家の要請に応える仕事を果すことは大革命以来のフランス科学の伝統に添うことでもあった．そして家族の生活水準を向上させたいという個人的動機も見逃せない．技術上のコンサルタント役は彼の有能さと相俟って大学教授としての俸給を遙かに上回る収入をもたらした．具体的な仕事としては，現在なお使用されている酒類のアルコール含有量を正確に表わすゲイ・リュサック度の考案 ('22年)，ステアリン酸ローソクの製造特許 ('25年)，鉛室硫酸製造の際の NO_2 の回収法に関する研究 ('30年代) そしてゲイ・リュサック塔の発明 ('42年)，変ったところで“建物の避雷方法の指針”の執筆 ('23年) などもあり，前述の実用的な分析法の考案も加えて応用方面における貢献も多大であった．これらの仕事は造幣局や火薬廠などの政府機関や化学工業界特にサン・ゴーバン (Saint-Gaubin) 社の要請に基づいてなされたものが多く，その経緯は8章に詳説されている．この方面における成功は彼に社会的名声をもたらし，代議士に選ばれ ('31年) さらに貴族院議員に列せられる ('39年) のに有効であったであろう．政治の場に置かれたゲイ・リュサックについては10章で考察されている．

そのほか，家族について (1, 11章)，ゲイ・リュサック在学当時の École Polytechnique の教科内容 (1章)，教授としての講義内容 (7, 11章)，火薬廠の実験室に若きリービッヒを迎えて以来の彼との交渉 (5, 6, 11章)，アルキュイユ学派の成立 (2章) など興味ある話題が本

書の到るところに見られるが，いずれも徹底した資料調査の上に立って望み得る限りの正確さを以て叙述されている．序文によれば，“この調査は長年月そして広範囲に亘っており，ゲイ・リュサックの後裔を訪ねてパリから地方へ，散在する資料を求めてフランス国内のみならず，英，独，米，スウェーデンにまで足を伸ばす必要があった．必要な文献の置かれた環境はさまざまで，空調の効いた米国の図書館からフランスの転用された礼拝堂，公証人役場からかつてはポンパドゥール夫人[6]が所有していた城館，といった具合である．史的価値のある資料の所有者が外国人学者の探訪を受けて，それまで雨と鼠の害にさらしたままであった書類を大切に保存するようになったことはこの調査の生んだ益効のひとつである”．わが国においては近代市民社会の成立も職業的化学者の誕生も包括して西欧文明の導入として行われたが，幕末から明治期にかけて西欧科学技術の受入れ過程の解明に努めるわが国の科学史家も同種の労苦と喜びを味わっておられるのではなかろうか．

謝　辞

終りに本稿の執筆を勧められ，原書の長期間の貸与，*Ambix* 誌の書評の教示など種々の便宜とともに有益な示唆を与えられた柏木肇教授に深謝の意を表したい．

注　1）ゲイ・リュサックの生涯と業績については故植村琢博士の紹介がある．『化学と工業』，**21**, 1427,（昭43，日本化学会）

なお，生誕200年記念コロキウムについては『本誌』，第10号（1979），4を参照．

2）アルキュイユはパリの南郊の町で，ベルトレとラプラース（P. S. Laplace, 1749-1827）はここにそれぞれ研究設備を整えた別荘を構えた．ゲイ・リュサックは'01年ベルトレの私的助手となった．2人の先達から受けた感化は深く，そして長く持続した．

3）1867年4月パリを訪れたリービッヒがフランス化学会による招宴に臨んで行ったスピーチ．ゲイ・リュサックとテナール（L. J. Thénard, 1777-1857）に対する敬慕と感謝の念をこめて思い出を語っている．これの英文の全訳が *J. Chem. Educ.*, **15**（1938），256-7に掲載されている．

4）*Ambix*, **26**（1979），228

5）『本誌』，第7号（1978），9-19，に藤井清久氏の論考がある．

6）Mme. de Pompadour, ルイ15世の嬖妾．「20年にわたり王とフランスとヨーロッパとに君臨した」といわれる．

〔編集後記〕

第16号がやっと出来ました．今まで内田老鶴圃新社の御好意に甘えていた雑誌製作の諸業務を全部編集委員会で行うようになった最初の号です．不慣れもあって発行がかなり遅れたことをお詫びします．

今号から「教育シリーズ」が始まりました。一応，化学史を化学教育の場に生かすための正確な資料として活用していただくのが主目的ですが，必ずしも実際の教材として採用されている事項だけにとどまらず，もっと広く化学史全般に眼を向けることも必要だと思います．今号の論考はその意味で取り上げました．次号には川井雄氏による「質量作用の法則にかんするグルベルグとヴォーゲの研究」を掲載しますので，御期待下さい．また，読者諸賢から忌憚のない御意見や，このシリーズで取り上げるべきテーマ，適当と思われる執筆者などの御提案をいただければ有難いと思います．

編集を実際に担当してみて心細いのは原稿の少ないことです．特に原著論文が足りないのです．海外からの投稿も増えて来ている折から，またぜひ季刊を実現したいと思っておりますので，会員の皆様の活発な御投稿を切にお願いする次第です．

〔資　料〕

化学史及び周辺分野の新刊書（1980）

山主敏子	世界の伝記11（キュリー夫人伝）	B 6・285	1,500	ぎょうせい
瀬川昌男	世界の伝記22（ダーウィン）	B 6・298	1,500	ぎょうせい
漆原智良	世界の伝記33（野口英世）	B 6・304	1,500	ぎょうせい
大野進	世界の伝記34（ノーベル）	B 6・312	1,500	ぎょうせい
R.W.クラーク＝小林三二	エジソンの生涯	B 6・302	1,500	東京図書
青木靖三	ガリレイの道（平凡社選書68）	B 6・291	1,700	平凡社
崎川範行	キュリー夫人の生涯	B 6・176	1,300	東京図書
E.シャルガフ＝村上陽一郎	ヘラクレイトスの火(岩波現代選書ＮＳ)	B 6・290	1,700	岩波書店
伴忠康	高松凌雲と適塾	A 5・146	2,300	春秋社
木本至	医の時代　高松凌雲の生涯	B 6・317	1,300	マルジュ社
川崎巳三郎	関寛斎（新日本新書）	B40・209	560	新日本出版社
松井巻之助	回想の朝永振一郎	B 6・413	2,200	みすず書房
北篤	正伝・野口英世	B 6・300	1,800	翠楊社
松本順・長与専斎	松本順自伝・長与専斎自伝（東洋文庫）	B40・232	1,300	平凡社
赤木和夫	蘭学の時代（中公新書）	B40・237	460	中央公論社
伊藤信隆	科学教育思想史	A 5・270	2,500	共立出版
R.S.ウェストホール＝渡辺・小川	近代科学の形成	B 6・258	2,200	みすず書房
碓井益雄	文化史の中の科学	B 6・361	2,500	創流社
北沢・今村・松尾	蘭学者伝記資料（蘭学資料叢書４）	A 5・１冊	8,000	青史社
杉田玄白＝浜久雄	蘭学事始（教育社新書現代語訳54）	B40・261	700	教育社
H.ズッカーマン＝金子務	科学エリート	A 5・496	5,000	玉川大出版部
ダンネマン＝安田徳太郎	大自然科学史　別巻	B 6・406	2,500	三省堂
平田寛	ガリレオの椅子	B 6・238	1,400	恒和出版
福島要一	科学者と変革の精神（三省堂選書78）	B 6・219	950	三省堂
J.ブロノフスキー＝道家・岡	人間の進歩	B 6・396	2,400	文化放送開発センター出版部
村上陽一郎編	科学史の哲学（知の革命史１）	A 5・222	1,900	朝倉書店
村上陽一郎編	生命思想の系譜（知の革命史４）	A 5・201	1,900	朝倉書店
村上陽一郎	日本人と近代科学	B 6・239	1,500	新曜社
Z.メドヴェジェフ＝熊井譲治	ソ連における科学と政治	B 6・286	2,500	みすず書房
K.メンデルスゾーン＝常石敬一	科学と西洋の世界制覇	B 6・286	2,200	みすず書房
湯浅光朝	日本の科学技術100年史上（自然選書）	B 6・258	1,300	中央公論社
上野益三・矢部一郎	江戸科学古典叢書24(植物啓原・植物学)	A 5・413	5,500	恒和出版
宗田一	江戸科学古典叢書25（水銀系薬物製法）	A 5・387	5,800	恒和出版
宗田一	江戸科学古典叢書26（三法方典）	A 5・591	6,500	恒和出版
宗田一	江戸科学古典叢書27(蘭療方・蘭療薬解)	A 5・447	6,000	恒和出版
上野益三	江戸科学古典叢書28（桃洞遺筆）	A 5・448	6,000	恒和出版

宗田一	江戸科学古典叢書29(内服同功・済生備考)	A 5・422	6,000	恒和出版
宗田一	江戸科学古典叢書30(究理堂備用方府他)	A 5・355	5,800	恒和出版
菊地俊彦	江戸科学古典叢書31(紅毛雑話・蘭畹摘芳)	A 5・441	5,900	恒和出版
宗田一	江戸科学古典叢書32(六物新志ほか)	A 5・449	5,900	恒和出版
大矢真一	江戸科学古典叢書33(天文図解)	A 5・468	5,900	恒和出版
柴谷篤弘・太田竜	自然観の革命	B 6・302	1,800	現代書館
矢野道雄	インド天文学・数学集（科学の名著1）	B 6・517	4,800	朝日出版
藪内清	中国天文学・数学集（科学の名著2）	B 6・469	4,800	朝日出版
伊東俊太郎	ロジャーベイコン（科学の名著3）	B 6・494	4,800	朝日出版
アルダッファ＝武隈良一	アラビアの数学（サイエンス選書）	B 6・142	1,200	サイエンス社
大矢真一	和算以前（中公新書）	B40・205	420	中央公論社
中村幸四郎	近世数学の歴史	A 5・276	3,700	日本評論社
矢野健太郎	すばらしい数学者たち（新潮文庫）	A 6・258	240	新潮社
山下純一	数学発見ものがたり	B 6・136	900	東京図書
I．ラカトシュ＝佐々木力	数学的発見の論理	A 5・229	2,000	共立出版
R．L．ワイルダー＝好田順治	数学の文化人類学	B 6・298	2,000	海鳴社
E．フッサール＝田島節夫ほか	幾何学の起源	B 6・420	1,800	青土社
中村誠太郎・小沼通二	ノーベル賞講演物理学3（1915—22）	A 5・215	2,000	講談社
中村誠太郎・小沼通二	ノーベル賞講演物理学8（1956—8）	A 5・206	2,000	講談社
中村誠太郎・小沼通二	ノーベル賞講演物理学11（1968—72）	A 5・274	2,000	講談社
広重徹・西尾成子	相対論の形成（広重徹科学史論文集1）	A 5・368	4,500	みすず書房
J．シュワルツ・M．マクギネス＝田中三彦	アインシュタイン(For Beginners Series)	A 5・174	950	現代書館
奥野久輝	江戸の化学（玉川選書121）	B 6・224	950	玉川大出版部
水島三一郎	私の化学（自然観の歩み）	B 6・234	1,300	講談社
M．ファラデー＝田中豊助	電気実験上・下（古典化学シリーズ10）	A 5・310+351	3,200+3,800	内田老鶴圃新社
日下実男	宇宙観史（東海科学選書）	B 6・188	1,200	東海大出版会
岡田芳朗	南部絵暦（ものと人間の文化史42）	B 6・270	1,600	法政大出版局
藪内清	歴史はいつ始まったか（中公新書）	B40・223	440	中央公論社
山田慶児	授時暦の道（中国中世の科学と国家）	B 6・338	2,500	みすず書房
渡辺敏夫	暦のすべて（カルチャーブックス35）	B 5・227	980	雄山閣
白井光太郎	日本博物学年表	A 5・213	3,500	科学書院
F．H．ポーチュガル・J．S．コーエン＝杉野義信他	DNA の一世紀1・2（岩波現代選書 NS）	B 6・327+249	1,800+1,500	岩波書店
J．D．ワトソン＝江上・中村	二重らせん（DNA の構造を発見した科学者の記録）	B 6・261	1,400	パシフィカ
宇田川榕菴＝矢部一郎	植学啓原　複刻と訳と注	B 5・329	24,000	講談社
近藤浩文	木の名・草の名（カラーブックス）	A 6・151	500	保育社
中村浩	植物名の由来（東書選書55）	B 6・253	980	東京書籍
浅田宗伯・白土竜峯	医家伝記資料上・下	A 5・2冊	@8,000	青史社
京都府医師会	京都の医学史	A 5・1529	18,000	思文閣
京都府医師会	京都の医学史資料編	A 5・590	12,000	思文閣

P. クトムビア＝幡井・坂本	古代インド医学	A 5・322	6,500	出版科学総合研
中川 米造・星 新一	手当ての航跡（医学史講義）	B 6・225	960	朝日出版
中野 操	錦絵医学民俗志	A 3・209	68,000	金原出版
服部 敏良	奈良時代医学の研究	A 5・366	4,800	科学書院
服部 敏良	平安時代医学の研究	A 5・382	4,800	科学書院
富士川 游	富士川游著作集 1（東洋医学・医学史）	A 5・439	5,500	思文閣
松木 明知	青森県の医史	A 5・188	2,000	津軽書房
山田 重正	典医の歴史	A 5・544	4,800	思文閣
A. S. ライオンズ・J. R. ペトルセリ＝小川鼎三	図説医学の歴史	B 4・615	35,000	学研
大塚 敬節・矢数 道明	近世漢法医学書集成	B 6・8冊	@6,000	名著出版
大塚 敬節・矢数 道明	近世漢法医学書集成	B 6・12冊	@7,300	名著出版
緒方 正清	日本婦人科学史	B 5・2冊	9,800	科学書院
緒方 正清	日本産科学史	B 5・2冊	48,000	科学書院
中原 泉 ほか	Manners and Customs of Dentistry in Ukiyoe（英訳版）	A 4・156	20,000	医歯薬出版
谷津 三雄	歯学史料図鑑	A 4・536	23,000	医歯薬出版
汲田 克夫	近代保健思想史序説	A 5・223	1,400	医療図書
厚生省公衆衛生局	検疫制度百年史	A 5・647	4,700	ぎょうせい
三浦 豊彦	労働と健康の歴史 3（労働科学叢書56）	A 5・313	4,500	労働科学研
三浦 三郎	くすりの民俗学（江戸時代川柳にみる）	B 6・278	1,600	健友館
岩崎 灌園	本草図譜第 1 帙，2 帙	B 5・17冊＋16冊	@88,000	同朋舎
森 立之	神農本草経・神農本草経攷異	B 5・24丁	8,000	有明書房
吉井 始子編	食物本草本大成	A 5・12冊	85,000	臨川書店
岩城 正夫	原始人の技術にいどむ（国民文庫）	A 6・196	350	大月書店
T. I. ウィリアムズ＝山田慶児	技術の歴史11　20世紀 I	B 5・263	7,800	筑摩書房
D. ディクソン＝田窪雅文	オルターナティブ・テクノロジー	B 6・282	1,300	時事通信社
利岡 靖	科学千夜一夜（JM 生産技術ブックス 1）	B 6・267	1,300	ジャパンマシニスト社
R. スタイン＝白井尚之	図説大発明の歴史	A 4・255	4,800	小学館
D. S. ランデス＝石坂・富岡	西ヨーロッパ工業史 1（1750—1968）	A 5・452	4,800	みすず書房
李 海珠	韓国工業化の歴史的展開	A 5・262	3,000	税務経理協会
富山 和子	水の文化史	B 6・246	1,200	文芸春秋
田中 圭一	佐渡金山（歴史新書日本史103）	B40・270	600	教育社
加藤 邦興	化学の技術史	A 5・239	2,900	オーム社
三井 弘三	昭和陶業史余聞	B 6・278	1,500	中部経済新聞社
潘 吉星＝佐藤 武敏	中国製紙技術史	A 5・474	8,800	平凡社
吉井 始子	翻刻江戸時代料理本集成 5～9	A 5・5冊	5,500～6,000	臨川書店
大橋 博	明治中期産業運動資料　農事調査	B 5・18冊	12,500～32,000	日本経済評論
原口 虎雄	明治中期産業運動資料　農事調査	B 5・684	20,000	日本経済評論
正田 健一郎	明治中期産業運動資料 実業団運動資料等	B 5・1冊	12,500	日本経済評論

正田健一郎	明治中期産業運動資料 茶業会報告・農事会報告	B5・1冊	12,500	日本経済評論
正田健一郎	明治中期産業運動資料 地方実業大会資料	B5・4冊	12,500～20,000	日本経済評論
小泉袈裟勝	枡（ものと人間の文化史36）	B6・314	1,600	法政大出版局
山田竜雄ほか	日本農書全集2，4，10，22，25，32	A5・400内外	3,500～4,500	農山漁村文化協会
中村洋吉	獣医学史	B5・298	3,900	養賢堂

会　報

1681～82年度の会長と世話人が下記のように決定いたしましたのでお知らせいたします．

会長	奥野久輝
東北ブロック	新井萬之助，吉田　忠
関東ブロック	阿部裕子，板垣良一，井山弘幸，大井手幸夫，大沼正則，鎌谷親善，亀山哲也，小塩玄也，立花太郎，中原勝儼，野村昭之助，藤井清久，増田幸夫，武藤伸，山口達明，吉野諭吉
北陸ブロック	阪上正信，林　良重
中部ブロック	柏木　肇，河原林泰雄，山崎一雄
近畿ブロック	岡崎信一，芝　哲夫，島尾永康，竹林松二，松尾幸季
中国・四国ブロック	彌宜田久男，成定　薫
九州ブロック	坂口正男

なお，北海道ブロックおよび九州ブロック（欠員分）については，目下，交渉中です．

総務委員会および編集委員会の構成は次のとおりです．

総務委員会	阿部裕子，板垣良一，鎌谷親善，立花太郎*，中原勝儼，林　良重，吉野諭吉
編集委員会	井山弘幸，大井手幸夫，大沼正則，柏木肇*，鎌谷親善，亀山哲也，小塩玄也，藤井清久，武藤　伸，山口達明

（* は委員長）

今年度より内田老鶴圃新社内の化学史研究会事務局の業務を縮小いたしますので，本会に関するお問合せは下記にお願いいたします．

東京都文京区大塚2-1-1
お茶の水女子大学人間文化研究科
阿部裕子気付　化学史研究会総務委員会

ただし，新入会申込み，会費納入，住所変更は，従来どおり内田老鶴圃新社内化学史研究会宛てにお願いします。また，本誌への投稿は下記にお願いいたします．

東京都文京区白山5-28-20　東洋大学経営学部
鎌谷親善気付　化学史研究会編集委員会

『化学史研究』投稿規定（1981年4月18日改正）

本誌に投稿するときは以下の規定による．

1. 投稿原稿に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・総説・解説・原典翻訳・紹介・資料・雑報・広場——
2. 原稿はすべての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Hより硬い鉛筆は使用しないこと．原稿については，原本とその写しの各一通を提出すること．他にあらかじめ写しを作成し，手許に保管しておき，校正はこの写しを用いて著者校正とする，
3. 投稿原稿には原稿第1枚目に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．また論文・寄書・総説などには，欧文要旨（ダブルスペースでタイプ用紙1枚程度，約200語）をつけること．
4. 論文は40枚をもって，一応の限度とする．他の投稿原稿もこれに準ずる．
5. 原稿は横書き，現代仮名づかいによる．
6. 句点はコンマ（，），終止点はピリオド（．）を用い，文中の引用は「　」の中に入れること．
7. 欧語は，タイプまはた活字体で記すこと．
8. 外国人名や外国地名は，次のように表記する．A．原綴を用いる場合は初出の個所に（　）内にカタカナによる表示をつける．B．カタカナを用いる場合は，初出の個所に（　）内にその原綴またはローマ字転写を示す．C．よく知られたものはこの限りではない．
9. 元号その他西暦以外の記年法によるときは，必要に応じて（　）に西暦年をそえる．
10. 単行本および雑誌の題名は，和漢語の場合には『　』の中に入れ，欧語の場合にはイタリック体（原稿では該当する部分に下線をつけて指定）を用いてあらわすこと．
11. 論文の題名は，和漢語の場合には「　」の中に欧語の場合には“　”の中に入れること．
12. 単行本または論文中の特定の章または節の題名，および諸種の編纂物中に含まれる文書名は，和漢語の場合には「　」の中に入れ，欧語の場合には“　”の中に入れること．
13. 引用文が長いときは，行を改め本文より2字下げて記入すること．
14. 図はそのまま製版できるように墨または黒インクで仕上げ，挿入個所を指定すること．
15. 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．
16. 投稿先　〒112 東京都文京区白山5-28-20 東洋大学経営学部鎌谷親善気付『化学史研究』編集委員会．
17. 掲載された論文などは，抜刷を希望する著者には必要部数を実費で配布する．
18. 本誌に掲載された論文などは，編集委員会の承諾によって，他に転載することができる．

山岡 望　著作の化学史

化学史塵　『化学史伝』を総論『化学史談』を特論とすれば本書は各論ともいえる。これにより化学史三部作が完成。前記の著作に漏れたさまざまの史記を拾い集めたもの。　¥ 4,800

化学史伝（脚註版）　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余の写真挿図を配す。¥5,300

化学史談（全8巻・別冊1）

I	ペーター・グリースの生涯	¥ 1,500
II	ギーセンの化学教室	¥ 2,000
III	ブンゼンの88年	¥ 1,500
IV	ブンゼンの88夜	¥ 2,000
V	ベンゼン祭	¥ 1,500
VI	化学者の旅行日記	¥ 1,500
VII, VIII	リービッヒ～ウェーラー往復書簡	¥ 2,000 ¥ 2,500
別冊	総索引と増補	¥ 3,500

化学史窓 －ヨーロッパ旅行のアルバム－
続化学史窓 －リービッヒのアルバム－
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点を選び解説。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彼の生涯と業績をまとめた。　各¥ 2,500

化学史および学校化学に関する25編を集録　**化学史筆**　¥ 3,800

旧制六高75周年記念出版
35星霜にわたる化学教室の思い出を集録　**六稜史筆**　¥ 3,500

内田老鶴圃新社／ 好評発売中

古典化学シリーズ 10　田中豊助監修

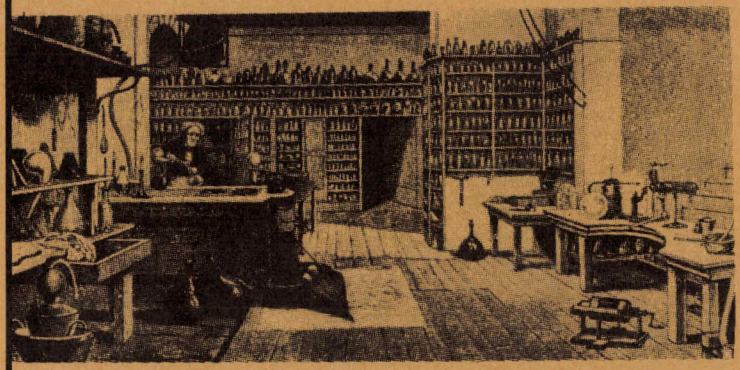
電気実験（上）（下）

ファラデー　矢島祐利・稲沼瑞穂共訳

陽極，陰極，イオンの名を生み
生涯を実験に終始したファラデー!!

（上）　電磁誘導と電気化学の誕生を描く
A5／312頁／3200円

（下）　電気分解の法則が確立される
A5／356頁／3800円



王立研究所におけるファラデー

呈図書目録 **内田老鶴圃新社**　東京都千代田区九段北1-2-1　TEL(265)3636・振替東京3-6371

化学の原典 | 日本化学会編

第II期　1981年刊行予定　〈全6巻〉

1 錯体化学　山崎一雄編
2 化学熱力学　妹尾　学編
3 電解質の溶液化学　大滝仁志編
4 光化学　徳丸克己編
5 分析化学　藤原鎮男編
6 地球化学　藤原鎮男編

第I期〈全12巻〉完結　重版出来

翻訳について再度完璧を期し，誤植をなくし，若干の解説を付加．

7 界面化学

立花太郎編
菊判・170頁・2400円

現代の界面化学はLangmuirにはじまる．その出発点となった記念すべき論文「固体および液体の構造と基本的な性質」を完訳し，単分子層の概念を確立して新しい二次元相の世界を発見するに至るまでの過程をたどる．

8 元素の周期系

奥野久輝編
菊判・240頁・2400円

元素の周期系は，いわば聖書のごとくひとつの偉大な書である．それを読む人の態度，能力に応じて様々な知識と教訓を汲みとることができるからである．その意味で周期系の研究はまだ終っていない．本書では周期系の根本理念に重点をおいて，Mendeleev，Meyer，Thomsenなどの論文11編を収録し，周期系の成立の過程からより深い意義をひきだされることを期待して解説を付した．

1 化学結合論 I　小島穎男・東　健一編　1600円
2 化学結合論 II　小島穎男・東　健一編　1600円
3 構造化学 I　東　健一・朽津耕三編　1600円
4 構造化学 II　東　健一・朽津耕三編　1600円
5 反応速度論　小島穎男編　1600円
6 化学反応論　田丸謙二編　1600円
9 希ガスの発見と研究　奥野久輝編　1600円
10 有機化学構造論　島村　修編　1600円
11 有機立体化学　畑　一夫編　1600円
12 有機電子説　島村　修編　1600円

学会出版センター　113 東京都文京区本郷6−2−10　電話03(814)2001

化学史研究　第16号　1981年7月31日発行
編集・発行　©化学史研究会　編集代表者　柏木　肇
〒102 東京都千代田区九段北1-2-1 (株)内田老鶴圃新社内
振替口座・東京8-175468　電話03(265)3636

発売　(株)内田老鶴圃新社　電話03(262)2889
印刷　K.K. 大和印刷
本会入会ならびに本誌購入の申込みは
東京都千代田区九段北1-2-1(株)内田老鶴圃新社内　化学史研究会

本誌の刊行にあたり野村学芸財団からの助成を受けました。

おわび

「化学史研究」15号11ページに文献(18～22)のもれがありましたことをお詫びいたします。

正しいものを今号にはさみこみましたので差しかえをお願い申上げます

編集委員会

ham, *Science and Civilization in China*, Vol. 5 part 2, Cambridge University Press, Cambridge, 1974, p. 282 ff. Heavy metals in small quantities probably substituted for mineral deficiencies, killed intestinal parasites, gave a mild pleasant fever. They were also used for embalming.

4. Ho Ping-Yü and J. Needham, "Elixir Poisoning in Medieval China", *Janus*, **48**, 221-251 (1959).
5. Ho Peng Yoke, Beda Lim and Francis Morsingh, "Elxir Plants", in S. Nakayama and N. Sivin, editors, *Chinese Science: Explorations of an Ancient Tradition*, MIT Press, Cambridge, Mass., pp. 153, 189.
6. cf. also Bernard E. Read, *Chinese Medicinal Plants from the Pen Ts'ao Kang Mu*, Peking, 1936, p. 563.
7. J. Needham, *Science and Civilization in China*, Vol. 5, part 3, Cambridge University Press, Cambridge, 1976, pp. 167, 171.
8. Ho Ping-Yü, unpublished summary and partial translation of the *Hsüan Chieh Lu*, East Asian History of Science Library, Cambridge. I am indebted to the Ho Ping-Yü for drawing my attention to this document and to Joseph Needham for making it available to me. Ho ends his summary by mentioning a "passing remark" in the text that sulfur dries up mercury! Most of the translation appears in refr. 4, p.241.
9. T. Benfey, *Chemistry*, **47**(7), 2 (July/August 1974).
10. An analogous protective stratagem has recently been proposed to avoid the deleterious effect of environmental lead. If Vitamin C is taken in, it would chelate with and bind any lead taken into the body, thus preventing its deposition elsewhere. cf. Norman Cousins, *Anatomy of an Illness*, W.W. Norton and Co., New York and London, 1979, pp. 141-2.
11. T. Benfey, *Chemistry*, **47**(11), 3 (December 1974).
12. R.H. Holm, *Endeavour*, **34**(121) 38-42 (Jan. 1975); cf. also A.L. Lehninger, *Biochemistry*, Second Edition, Worth Publishers Inc., New York, 1975, p. 488.
13. W.L. Masterton and E.J. Slowinski, *Chemical Principles*, W.B. Saunders Co., Philadelphia, Pa., 1973 p. 438.
14. G.D. Fasman, Editor, *Handbook of Biochemistry and Molecular Biology*, 3rd Edition, *Proteins*, Vol. Ⅱ, CRC Press, Cleveland, Ohio 1976 p. 279.
15. A. Gilman, F.S. Philips, R.P. Allen, E.S. Koelle, *J. Pharmacol. Exp. Therap. Supplement*, **87**(4), 85-101 (Aug. 1946).
16. A. Gilman, R.P. Allen, F.S. Philips, E. St. John, *J. Clin. Invest.*, **25**(4), 549-556 (July 1946).
17. A.F. Scott—private communication—to whom I am indebted for drawing my attention to BAL as an analog to ferredoxin; C.R. Noller, *Organic Chemistry*, 3rd Edition, W.B. Saunders Co., Philadelphia, Pa., 1965, p. 826.
18. C.F. Adams, *Nutritive Value of American Foods*, United States Department of Agriculture, Agricultural Research Service, Washington D.C., 1975, p. 157; J.Y.P. Chen, *Amer. J. Chinese Medicine*, **1**(2), 227 (1973). Adams estimates oxalic acid in spinach as 0.4 to 1.0 g/100 g spinach (*ibid* p. 284)
19. L. Goldwater, *Mercury: A History of Quicksilver*, York Press, Baltimore, Md., 1972, p. 169.
20. L. Goldwater, *op. cit.*, p. 168, 268.
21. H.E. Ganther, C. Goudie, M.L. Sunde, M.J. Kopecky, P. Wagner, S-H Oh, W.G. Hockstra, *Science*, **175**, 1122-24 (March 10, 1972). See also *New Scientist*, Feb. 6, 1975, p. 303.
22. L. Goldwater, *op. cit.*, p. 178.

Chinese Characters

a.	孟 詵	Meng Shen	Nak. 155
b.	波 菜	Po-ts'ai	〃 189
c.	本草綱目	Pen-ts'ao kang mu	〃 216
d.	菠 薐	Po-ling	〃 190
e.	嘉祐本草	Chia-yu pen-ts'ao	〃 155
f.	孫思邈	Sun Ssu-Mo	〃 216
g.	食療本草	Shih Liao pen-ts'ao	ms. g
h.	李時珍	Li Shih-chen	Nak. 216
i.	食性本草	Shih Hsing pen-ts'ao	ms. i
j.	陣士良	Chhen Shih Liang	ms. j
k.	紇干泉	Hokan Chi	Need. p. 167 No. 11
l.	玄解録	Hsüan Chieh Lu	〃 p. 168 No. 8

Nak.: Nakayama and Sivin(ref. 5)

Need. : Needham vol. 5 part 3 (ref. 7)

ms. : attached list of pharmacopoeias

List of Chinese Pharmacopoeias

T'ang Pên-Ts'ao	唐本草	蘇恭	唐 660 A.D.	Chang-An
Ch'ien Chin Shih Chih	千金食治	孫思邈	ca. +625	Hua-Yuan
Shih Liao Pen Ts'ao	食療本草 g)	孟詵	ca. +670	Suchou(Honan)
Pen Ts'ao Shih Yi	本草拾遺	陳藏器	ca. +725	〃
Ssu Sheng Pen Ts'ao	四聲本草	蕭炳	between +600 and+900	〃
Shan Fan Pen Ts'ao	冊繁本草	楊操之	ca. +775	Sanchou
Shih Hsing Pen Ts'ao	食性本草 i)	陳士良 j)	+10th. cent.	Suchou(Honan)
Hai Yao Pen Ts'ao	海藥本草	李珣	920	〃
Shu Pen Ts'ao	蜀本草	韓寶昇	蜀925−950 A.D.	四川
K'ai-Pao Pen Ts'ao	開寶本草	馬志	宋970 A.D.	開封
Chia-Yu Pen Ts'ao	嘉祐本草	掌禹錫	+1057	〃

セオドア・ベンフィ(Otto Theodor Benfey)紹介

中 山 茂

テッド・ベンフィはこれまでたびたび日本に来て滞在しているから，その名を知る人は少なくなかろう．1979年にも，長男が日本人女性と結婚して日本で英訳の仕事をしており初孫が生まれたからその顔を見にくるといって，夫妻でやってきて夏じゅう滞在していた．

1925年生まれのドイツ系ユダヤ人．少年の頃ヒトラーに追われてドイツを脱出，家族離散した数奇な運命ばなしを聞かされたことがある．戦時中イギリスで大学教育を受け，戦後アメリカにわたって家族と再会する．有機化学で学位をとり，専門は有機反応機構とか．

彼がどうして日本や中国に関心を示すにいたったかについてはまだ聞いていない．ただ1954年から最近ノース・カロライナ州のギルフォード・カレッジに移るまで，長く中西部のアーラム Earlham カレッジで教えていたが，そこが中西部リベラル・カレッジ群の日本研究センターとなっていて，そこで日本への関心も生まれ，長男も日本語の専門家となったものと思われる．

彼がどれほど日本語や中国語をこなせるかは，別にテストしてみたことはないからわからないた．ただ，長男やまわりの助けを借りてボツボツというところではないかと推測する．いつか彼から「我々のように科学史にも東洋学にもアマチュアでも何かこれから一生できる仕事のテーマはないか？」と相談を受けたことがある．「それはやはり東洋の科学史古典に材料をとって，あんたの化学の素養を生かした archeological chemistry の線だろう」というのが私の返事．ここに掲げた論文もその線に沿ったものと考えることができる．

中国の錬丹術で不老不死の仙薬を呑んでかえって水銀中毒になった皇帝は多くいる．その解毒剤としてほうれん草が使われてきた．その解毒作用の効果について，今日の水銀公害と関連づけながら論じているところは，テーマとしてははなはだおもしろい．細かい毒物学的評価は私にはできないから，誰かに聞いてみたいところだ．

そういえば，彼を一度フグ料理屋にさそったことがある．毒物学的関心を大いにそそられた彼だが，フグちりは食べてもフグさしの方はとうとう手が出なかった．その選択に毒物学的根拠があるのかないのか，今度会ったら聞いてみたい．

彼の名がもっとも知られているのは，雑誌 *Chemistry* の編者としてである．アーラムからギルフォードに移ってこの仕事はやめたらしいが，目についたことでこんな事件があった．

アメリカ天文学会が占星術弾劾の決議をしたのに対し，ベンフィはそれは少し大人気なすぎるのではないかとエディトリアルで批評した．それに対して科学解説家として有名なアシモフが同誌でベンフィに反論を書き，誌上でしばらく占星術論争がつづいた．この事件が示すように，ベンフィは一筋縄の科学啓蒙家ではない．