

化学史研究会編集

化学史研究

1983年 第1号

(第22号)

論文

長井長義をめぐって——帰国当初の研究業績と地位の変転——

.....安江政一 (1)

寄書

金属イオンの分析に用いられる合成有機試薬の歴史 (1825~1953)

.....本淨高治 (9)

解説

堀場信吉の業績と経歴.....水渡英二 (19)

教育シリーズ

近代原子論の発展——Daltonと原子論——.....村上嘉一 (33)

広場

現代化学史の生き証人としての玉蟲文一博士.....廣田鋼藏 (43)

会告

.....表表紙・裏表紙

内田老鶴圃

1983年3月

会 告

1983年度 年・総会のご案内

本年度の化学史研究会 年・総会を下記の要領で大阪大学理学部において開催します。

1. 会 期 1983年10月15日(土), 16日(日)
2. 会 場 大阪大学理学部 (大阪府豊中市待兼山町)
3. 日 程 (予 定)

第1日	一般講演	10:00~12:00
		13:00~15:00
	特別講演(交渉中)	15:00~17:00
	総 会	17:00~17:30
第2日	懇親会(大阪大学待兼会館)	18:00~20:00
	一般講演	10:00~12:00
		13:00~15:00
	適塾(大阪市東区)見学	16:00~17:00

(プログラム編成上時間帯に変更があり得ます)

4. 一般講演申込方法

○講演希望者はハガキに講演題目、氏名、所属機関名、講演希望時間(20+5分あるいは30+5分のいずれか)、連絡先(住所および電話番号)を記入して6月15日までに下記宛にお申し込み下さい。

○講演申込先

〒560 豊中市待兼山町1-1 大阪大学理学部 芝研究室 気付
化学史研究会年会準備委員会 電話 06(844)1151 内線4190

○講演は1人1件とします。

○講演申込者は後に準備委員会より送付する用紙に2000字以内の講演要旨を記入して7月20日までに準備委員会へお送り頂きます。

○講演時間および順序の調整はプログラム編成の都合上、準備委員会にお任せ願います。

1983年度 年会準備委員会 竹林松二

KAGAKUSHI

The Journal of the Japanese Society for the History of Chemistry

1983, No. 1 (No. 22)

Editor: Hazime KASIWAGI

On the Chemical Achievement of N. Nagai and the Vicissitude of his Academic Career	Masaiti YASUE (1)
History of Synthetic Organic Reagents for the Analysis of Metal Ions: 1825~1953	Takaharu HONJO (9)
Academic Achievement and Career of Dr. Shinkichi Horiba	Eiji SUI TO (19)
John Dalton and the Development of his Atomic Theory	Yoshikazu MURAKAMI (33)
Dr. Bunichi Tamamushi, as A Witness of the History of the Present Chemistry	Kozo HIROTA (43)

The Japanese Society for the History of Chemistry
C/O AICS Corp., Room 1007, Meguro Plaza, 2-10-45,
Kamiohsaki, Shinagawa-ku, Tokyo, Japan 141

〔論 文〕

長井長義をめぐって

——帰国当初の研究業績と地位の変転——

安 江 政 一

(新潟薬科大学名誉教授)

1. はじめに

『日本の化学百年史』は「ホフマンに学んだ長井が揺籃期のわが国の有機化学をリードしたことは、その後のわが国の有機化学の動向に重大な影響を及ぼすことになった」としている¹⁾。一方、『日本薬学会百年史』では「長井は薬学における天然物研究のすべての源になっている」とのべ、主な薬学系の学者は彼の指導を受けたように書いている²⁾。このようにわが国の二大会の長井に対する歴史的評価は高い。このほか長井に関する多くの公刊文書は、彼の高い見識と徳をたゞえるものばかりであるが、彼の生前を伝えるかくれたエピソードは必ずしも芳しくない。小竹の「桜井先生と長井先生」³⁾などは一面では「長井先生は日本に於ける有機化学の研究を確立した人、即ち真の意味での日本の有機化学の生みの親である事には寸毫の間違いはない」と持上げながら、文中では長井の悪評を数え上げている。このような文献と前記二大会の評価とは明らかに矛盾するので、この間の疑問を解明するためこの研究を始めた。

日本薬学会から発行されている『長井長義伝』⁴⁾は門下生の一人、金尾清造氏の執筆であって、信頼できる豊富な資料を使って書かれ、広く流布している。良書であるが、門下生による恩師の顕彰記としての一面もあるから、公正な歴史的評価は今後にまつ必要がある。今回は研究論文を主として考察する。

2. 長井のドイツにおける研究期間

『長井長義伝』の年譜によると、長井は始め漢学の教育を受け、長崎で蘭学を、ついで大学東校で1年医学を学び、明治3年(1870)第1回海外留学生を命ぜられ、翌4年、医学を学ぶためドイツに渡った。時に長井は27歳であった。

ドイツ語の知識もないまま渡独したので、結局1年間はドイツ語の学習に終った。この頃長井は「これでは国費の浪費になるから帰国したい」と文部省へ手紙を出し

たが、許可されなかった⁵⁾。翌年彼はベルリン大学に入学し、所定の基礎科目の講義を受けた後、明治7年(1874)から化学研究室に入って実習したが、本格的に研究に着手したのは翌明治8年(1875)、31才の時であった。官費留学の期間は満3年であって、十数人の第1回留学生は3年で帰国したが、長井は旧藩主から費用を借りてドイツに留まったのである。長井の在独13年のうち初期の3年は基礎的学習の時代であり、その後病気で2年余休養しているから、正味の研究期間は8年前後である。

3. ホフマン研究室の業績発表の様式

長井の行動にはホフマンを見習ったと思われる点が多いから、留学時代の研究室の様子的一端として研究発表の様式を調べた。論文に実験担当者の氏名を加えて共著とするか否かである。

ホフマン(A.W. Hofmann)はリービヒ(Justus Liebig)に学びその助手を勤めた後、1845年ロンドンの王立化学大学(Royal College of Chemistry)の教授となり、20年間英国の化学を指導し、1865年帰国してベルリン大学教授に就任し、逝去するまでその職にあった。この間、1868年にドイツ化学会を創立し、同時にドイツ化学会誌⁶⁾を創刊した。ベルリンにおけるホフマン関係の業績はこの会誌に発表されたから、これを調べることでその全貌を知ることができる。長井の師事したのはこの晩年のホフマンであった。

ドイツ化学会誌創刊から、逝去するまでの25年間に発表したホフマンの研究論文は150編に達するが、その中の共著論文は僅か9編で他はすべてホフマンの単著である。このほかホフマンは多くの研究者の追悼文を書いている。1ページ位のものから数十ページに及ぶ長いものもある。これらの発表には業績番号がついていない。前記150編には追悼文は含まれていない。

ホフマンの研究は基礎有機化学に属するもので、各種試薬を既知有機化合物に作用させて、その結果を分析す

るものであった。官能基の反応を探るものであったが、あらゆる場合を網羅するもののようにみえる。アニリンにクロロホルムとアルカリを作用させてイソニトリルを発見すると、次はアニリンをフェノールに置きかえてみるという具合である。この反応が有名なフェノールアルデヒド合成法の発見となった。ホフマン転位、ホフマン減成など有機化学教科書で馴染深い諸反応は、偶然の幸運で発見したのではなく、しらみつぶしの探索の網にかかったものといえる。

長井の研究を指導したのはホフマンではなく、助教授のチーマン (Ferd. Tiemann) であった。チーマンはホフマンの没後その後任になった人である。この後継者の発表の状況を調べると、ドイツ化学会誌第3巻 (1870) に始めて2編出るが、その後3年間の空白があって、第7巻 (1874) から発表が継続する。ホフマンと異なり、大部分が共著であるのに、ホフマンとの共著は1編も見当たらない。最初の2報はトリニトロトルエンとその酸化生成物のカルボン酸に関するものである。恐らく学位論文になったものであり、その後有給助手になったため業績に名が出なくなったものと思われる。というのは長井が学位を得てから2年半有給助手を勤めたが、その間に一つも業績がないからである。金尾によれば、ビベリジンに対するホフマン減成反応の研究に協力したとあるように⁷⁾、研究に従事していたことは確かである。

ホフマンが教授になったのは中年過ぎであり、長井が研究室に入った時は50才台も半ば過ぎていた。それ故ベルリン時代のホフマンの単著論文は有給助手によるものと見なし得る。

業績の中に講義実験 (Vorlesungsversuche) がある。1編の中の課題件数は2, 3件から十数件に及んでいる。一つの報告の末尾に長井ともう一人に謝辞をのべたものがあった。ホフマンは有機化学だけでなく、無機化学の講義もしていたことは長井の年譜でわかるが、この講義実験の内容は気体反応の法則を示すような大変厄介なものが大部分である。このような発表もすべてホフマンの単著で、協力者に謝辞をのべたものもほとんどない。同じ頃ドイツに留学した下山順一郎は5編の論文をドイツ薬学雑誌 (Archiv der Pharmazie) に発表しているが、すべて下山の単著である。

4. ホフマン研究室における長井の論文

長井在独中の業績は4編で、内3編はチーマンとの共著、残る1編が長井の単著である。これらを発表順に並べると次の1~4のようになる。(以下1から15までの論文のドイツ語による標題とその所在を注の末尾にま

めて記した)。

1. チーマン、長井、「コニフェリンに対する無水酢酸の作用と前者の2, 3の誘導体について」
2. チーマン、長井、「アルファホモワニリン酸、アルファホモプロトカテク酸およびその誘導体」
3. チーマン、長井、「カフェー酸とヒドロカフェー酸誘導体並びにカフェー酸の合成について」
4. 長井「ジアセチルアルファホモプロトカテク酸について」

以下各論文の内容について、当時ホフマン研究室から出されていた関連論文と比較してこれら論文の学問上の比重を考察する。

論文1には次の4種の新化合物が報告されている。(i) テトラアセチルコニフェリン、(ii) テトラアセチルグルコワニリン酸、(iii) アセチルワニリン酸、(iv) トリアセチルワニリンアセタール。研究の目的は配糖体中のグルコースはアセチル化によって4個のアセチル基を結合するテトラアセタートになることの証明にあった。グルコースの環構造はまだ知られていなかったから、4個しか入らないことは異常と思われるので証明が必要であった。この目的には物質 iii と iv は関係が薄い。

この報文において元素分析の結果を示しているのは物質 iv のみである。物質 iii ではこの化合物とアセチル化物との炭素水素の計算値が近いとして分析せず、融解点が大幅に変化したこと、アルカリで分解すると元のワニリン酸と酢酸になることから目的物質になっていたとしている。元素分析は省くべきではなく、その上で分解反応で念を押すべきであった。

i と ii では元素分析によって、アセチル基の4個入ったテトラアセタートであることがわかり、5個入ったペンタアセタートその他を除外することができたとしているが、分析値を示していない。この結果はアセチル数の測定によって支持されたと書いてあるが、これも実験データを載せていない。

ここで問題になっている物質 i と ii のテトラアセタートとペンタアセタートの炭素の含有率を計算してみると、ii では0.3%を少し越えるが、i では0.3%以内に入る。元素分析における許容誤差は±0.3%であって、アセチル基が4個も入るもののアセチル基の数を元素分析で測定するのは本来無理である。アセチル数の測定でも、アセチル基の少ない場合はよいが、4個と5個の差を証明するにはそれなりの実験データをつけて説明しなくては信用し難い。このようにこの2物質については実験値を伏せておいてできたと主張しているから疑問が残る。

論文2はオイゲールの構造研究の最終段階であって、炭素3個の側鎖にある二重結合の位置をきめるもので、アルファホモ酸を得たから見事にその目的を達している。ところが当時アクリル酸を酸化する時、少量ながら酢酸を生ずることがわかっていたため⁸⁾、折角の結果も役に立たず、結論は先に持越されてしまった。

論文3はワニリンにパーキン反応を施行して桂皮酸誘導体とし、この側鎖の不飽和結合を飽和させたり、脱メチル化、部分的メチル化などを行った研究である。

論文4の内容は論文1における物質ivと同格とみなすべきもので、フェノール酸をアセチル化したに止り、1編の内容としてはいかにも少い。

以上4編のうち2と3がかなり豊富な内容を持っている。当時ホフマン研究室ではどのようなものを発表していたかを調べ、その中からコニフェリンとオイゲノールに関係するものを拾い出すと、次の5から9までの5編がある。

5. チーマン、ハールマン「コニフェリンおよび香料ワニリンへの変換」
6. チーマン、ライマー「一新配糖体グルコワニリン酸について」
7. チーマン「コニフェリンにエムルシンを作用させるとき、グルコースを伴って生ずるコニフェリルアルコールについて」
8. チーマン「オイゲノールからワニリンとワニリン酸の生成並びにフェルラ酸の合成」
9. チーマン「コニフェリン系およびワニリン系の諸化合物について」

この一連の研究をみると、コニフェリンもオイゲノールも有用な香料ワニリンの製造につながっていることがわかる。そして上記の論文5, 6, 7, 8の題を見るだけでコニフェリンとオイゲノールの構造研究の主要部分が含まれていることがわかる。この4編にもれた化合物が9にまとめられ、その残りが長井との共著になっている。こうしてみると長井の論文は、構造研究の部分を含むとしても発展性の乏しい枝葉末節の部分に属するもので、単に少ないだけでなく質的にも高いものとは言えない。これは長井の素質とか努力如何によるのではなく、高名で整備された研究室では研究員は、建築における個々の煉瓦のように組織の中に組みこまれてテクニアンになり切るよう強いられることを示すものであろう。

5. 長井の帰国と休職のこと

長井はホフマン研究室で学位を得た後も帰国の意志は

なく有給助手になった。ホフマンは長井にドイツの婦人と結婚するようすすめていたが、長井をドイツ国内の研究のできる場所へ転出させる計画があったか否かわからない。有給助手である故に彼の名が研究論文に出ない間に40才になってしまった。この時日本から帰国の勧誘が来たのである。一部に長井がこのまま居残っておれば、輝かしい成功を納めたであろうと同情する向きもあるが、逆にテクニアンとして使い捨てにされ、完全に埋もれてしまう可能性も小さくはなかった。長井は年がゆきすぎていた。本格的研究に入ったのが30才、助手を40才まで勤めた。実験室の手仕事の中に閉じこもって指揮、経営の能力、新しい発想力など天分をすべて萎縮損耗してしまうところであった。帰国の勧誘は長井には絶好のチャンスであった。

長井は半官半民の大日本製薬会社の製薬長として明治17年(1884)5月、婚約者をドイツに残して帰国した。帰国すると直ちに約束外の東京大学医学部と同理学部二つの教授、および東京試験所⁹⁾(以後衛試と略記する)長という三つの重要な任務を背負うことになった。

明治18年(1885)、太政官制から内閣制度へ移行し、それに伴う学制の大改革があった¹⁰⁾。これは職制にも及んで教授は専任であることを要求され、嘱託または他業との兼務が許されなくなった。これによって長井の大学と衛試における地位が問題となり、「非職仰付」となった¹¹⁾。非職発令は長井が結婚のためドイツへ向って出発する直前のことであり、旅行中の翌年1月衛試所長は免職となった¹²⁾。文部省からの免職辞令は出なかったが、学制改革に伴って大学令が公布され、東京大学は帝国大学と改称され、五つの分科大学の総合体として再発足した¹³⁾。従来からの職員は新規の辞令を受けて引続き勤務したが、不在中の長井は発令されないまま、大学令発効の日を以て彼の大学における地位は、自然消滅となったのである。以上が記録によってたどった長井失脚の経緯である。小竹が否定した英独学派の闘争¹⁴⁾などは問題ではなかったのである。

6. エフェドリン構造解明

長井は帰国後1年余でエフェドリンの発見を口頭発表したが、そのまま放置している間に、ドイツで構造が解明されたと『日本の化学百年史』¹⁵⁾も『日本薬学会百年史』¹⁶⁾も述べている。前者には1889年と付記してあるから、ラーデンブルグ(A. Ladenburg)の報告¹⁴⁾を指すものと思われる。この報告にはたしかにブソイドエフェドリンの推定平面構造式がかいてあって、それが当たってい

るから光学異性体であるエフェドリンの構造もきまったようにみえる。しかしラ氏の報告を仔細に検討するとこの式は、まだ作業仮説の域を脱せず、構造解明などといえるものではないのである。彼の得た結果はプソイドエフェドリンの発見として、それだけでも立派なものである。アルカロイドの分子式を定め、それが新規の化合物であることを決定するのは、当時は熟練を要する困難な仕事であった。彼の得た結果は $C_{10}H_{15}NO$ なる分子式、1個の酸素はアルコール、1個の窒素はNメチルアミノ基で第二アミンであること、そのほか酸化によって安息香酸を、塩酸と封管中に熱してメチルアミンを得たに止まる。分子が小さいからこれだけの結果から可能な構造式は3個にしばられた。この可能なうち1個を作業仮説として、メチルアミンをとった分解物の残りの混合物中にベンジルアルコール、エチルベンジルアルコールおよびメチルアミンより炭素の多いアミンがあると推定し、それをメチルエチルアミンとした。ところがこの推定は、すぐ後の長井の実験で判明するように、すべて誤であった。ラ氏のいうメチルアミンより炭素の多いアミンとはメチルベンジルケトンと未反応のエフェドリンとの混合物であったと思われる。エフェドリンは揮発性なのである。こうしてラ氏が推定した分解産物はメチルアミンを除いてすべて抹消されることになり、構造解明とは程遠いことになってしまったのである。

長井はラーデンプルグと同様の実験をしてメチルアミンとメチルベンジルケトンを得た。後者を合成的に証明してエフェドリンの炭素骨格がノルマルプロピルベンゼンであることを決定して構造解明に一步前進した¹⁵⁾。以後長井研究室においてのみエフェドリンの構造が研究され、全合成を果たしたから、エフェドリンの構造は長井によって解明されたのであって、ドイツにおいて先に解明されたとはすることはできない。

7. ドイツ化学会誌上におけるペオノール研究の発表順序をめぐって

長井が帰国してから数年の間、彼が東京化学会、日本薬学会において発表したペオノールに関する研究は華々しいものであった。この国内発表だけ見ていると、ペオノールは長井の独壇場であるが、ドイツ化学会誌上における関連論文を発表順に並べると、次の10から16までの6編があって、国内とは様相がまるで違ってみえる。これらの内容を仔細に検討し、発表の時期を合わせ考えると、意外な事実が徐々に浮び上がってくる。

10. ウィル、「牡丹皮の一成分について」

11. 田原良純、「ペオノールの合成並びに芳香族ケトン

におけるパーキン反応の成立について」

12. 長井長義「ペオノールについて」

13. チーマン「ペオノールのフェニルヒドラゾンとケトキシムについて」

14. 長井長義「デヒドロジアセチルペオノールについて」

15. 田原良純「デヒドロジアセチルペオノールおよびデヒドロジアセチルレズアセトフェノンについて」

論文10の著者ウィル (W. Will) は長井の知友であり、リービヒの後任教授となった人である¹⁶⁾。ウィルは長井のためペオノールの研究における彼の先取権を確保するためにこの小論文を出した。この頃各種の漢薬が西欧へ送られていた。ウィルはこれを抽出して結晶をとり、長井が既に構造を決定したペオノールに一致したと報告した。これより2年おくらせて長井はペオノールについて報告しているが¹⁷⁾、まだ構造は決定できていなかったのである。

論文11は田原のドイツ留学中の第1報で、ペオノールの全合成である。このケトンについてパーキン反応の成立することをつけ加え内容を前進させて発表した。それにしても長井が目下研究中のはずのペオノールを、先廻りして合成、発表するとは唐突な印象を与える。この発表に約3ヶ月おくらせて長井とチーマンの論文12と13が同日受付として発表された。

長井の論文12であるが、全合成のすんだ化合物の構造研究など没になるのが普通であるが、チーマンは添書¹⁸⁾を付して採用した。この論文はペオノールの抽出、性質、アルカリ融解など常法に従って書いてあるが冗長である。それでもペオノールのケトン基の証明がしてないだけでなく、亜硫酸水素ナトリウムと付加物を作らないと書いてあった。この欠点を補うため、チーマンは長井の原稿を見てから実験して論文13を追加した。この論文はペオノールの構造が未知であるとの前提なしには誰も計画しないような単純な内容である。こうしてペオノールなる新化合物が発見され、長井とチーマンによって構造が決定されたという体裁をととのえたのである。田原の全合成については全く触れられていない。

論文14と15はペオノールを激しい条件でアセチル化する時生ずる構造未知化合物の研究である。これこそホフマンに学んだ長井にもっともふさわしい問題であるが、この2論文を見る限り、あっさりと田原にゆずってしまった。これはピロン環に閉環することが判明しないままであったから中途半端に終わったが、ずっと後になって長井と協力者が解決した。これらの論文から推察できる研

究者間のいきさつについては次節でのべる。

8. 長井の研究の行われた場所

既にのべたように、長井は明治17年5月に帰国して大学、衛試の要職についたが、同18年10月には休職となり、翌19年始め、外国旅行中に大学も衛試も共に地位を失ってしまった。大日本製薬会社には研究施設はなかったから、その後活発に発表した長井の研究は一体どこで行われたかという疑問がおこる。

長井休職の1ヶ月後、田原は所長心得に任ぜられた。まだ若すぎて所長になれなかったが、明治20年4月1日付で正式の所長になり、ここで名実共に衛試は田原の指揮下に入った。当時国内における研究発表では研究場所は記されていないが、ドイツ化学会誌には明記されていた。長井がドイツ化学会誌へ送ったすべての論文における研究場所は衛試になっているのである。長井は既に退任しているにも拘らず、彼の研究は田原とその部下によって行われていたわけである。なぜこのようなことになったであろうか。長井が外国旅行から帰った時、大学における彼の教授室はもはや無くなっていた。衛試では田原はまだ所長心得であって所長室は空いていた。長井は外国旅行から帰った時、元の自室へ入って田原以下に応待した。ここへ全所員が前所長に敬意を表しに来たのが前例となって長井所長の再生になったと思われる。研究発表について田原は心外に思いながら、温厚な彼の性格から拒否できないでいた。明治23年、田原は現職所長のまま、3年間のドイツ留学を命ぜられたので、これを機会に長井の不当な干渉を排除する決心をしたと思われる。そのことは福寿草の成分アドニンの発表¹⁹⁾から窺える。この論文は在独中の発表であるが、実験の場所は衛試となっているから、渡欧に先だって用意されていたデータを伏せておいて持出したものである。ペオノールの合成発表に際して座長をつとめていたチーマンは、この長井、田原の間を円満に収めるよう助言したと推測できる。間もなく両者は前述のように業績の分割発表をしたからである。論文14は日本で行なった部分、15はドイツへ渡ってから実験した部分であり、実験はすべて田原がやったものと思われる。

長井が後(明治42)に発表したエフェドリンとペオノールの研究に関する回顧によると²⁰⁾、この二つの研究は長井の所長就任と共に始まり、ペオノールは最初から田原が担当していたことがわかる。そして長井退任後はすべての研究は田原の指揮下にあった。ホフマンは有給助手の氏名を論文につけなかったから、長井は衛試で給与を受けている田原以下の職員の氏名を論文に記載する必

要を感じなかったであろう。彼は何のためらいも、やましきもなく単独で研究発表を続けていた。長井は不平不満を云わない人であった。また上層部に働きかけて自己の利益をはかる人でもなかった。その反面他人のすることは真正直に受け止め、相手が遠慮するとか、迷惑するなど想像さえできない人であった。田原がもし正式に所長になった時、はっきり申し入れをすれば、長井はあっさり受け入れたであろう。しかし長井は周囲の人々にとっては巨大な存在で、彼にはっきり物をいうわけにはいかなかったようである。

9. 薬学発足当時の長井の学問的寄与

長井は13年に及ぶドイツ留学という背景と堂々たる体格と貴族的な風貌の持主であり、帝国大学教授と日本薬学会々頭の要職を40年の長きにわたって勤めた。彼は政治的、社会的な動きのできる人ではなかったが、長すぎる要職の独占からは弊害が生ずる。例えば薬学の歴史において、彼の不利になるようなことは伏せられてひずみを生ずることである。以下『日本化学総覧』、『薬学雑誌』によって西欧薬学の導入期における彼の薬学研究への寄与を考察する。

薬学における天然物研究の源は『日本薬学会百年史』の記述と相違して長井ではない。それは明治維新後間もない頃西欧から来日した薬剤師たちであった。これらの人々は学識の高い学者であった。特にブリュッヘ(P.C. Plugge)とエイキマン(J.F. Eijkmann)の二人は帰国後ホローニンヘン(Groningen)とアムステルダム(Amsterdam)でそれぞれ大学教授を勤めた程の人である。エイキマンは食品分析や薬局方編集に協力したほか、日本産ケシ科植物を検索してモルヒネのないことを明らかにすると共にアルカロイドの抽出法、確認法、炭火による元素分析法を確立して新アルカロイド、ナンジニンを発見、新配糖体スコボリン、スキムミンを発見し、それらを酸で加水分解しアグリコンを分離して構造研究への第一歩をふみ出した²¹⁾。

下山順一郎は製薬学科第1回卒業生でエイキマンと共に大学で日本産アコニット根(烏頭)を研究、ドイツへ留学してキナアルカロイドの分析法を研究してドイツ薬局方を修正する成果をあげて帰国し、アコニットアルカロイドのほか生薬から有効成分を抽出証明して、和漢薬の有効性を化学によって立証した²²⁾。田原良純は製薬学科第3回の卒業生であり、卒業後直ちに衛試に入り2年間エイキマンの指導を受けた。このあとへ長井が来てエフェドリンとペオノールの研究を始めたが、既にアルカロイドの抽出法、確認法、元素分析法などの前提条件と

なることが確立されていたのである。しかも長井の実験は田原とその部下が担当した。長井の初期研究に商陸の成分がある²³⁾。外部から持込まれた依頼試験であったが、長井は生薬の鑑定をしないで抽出したため、商陸ではなく牛皮消根であった²⁴⁾と後に判明する誤を犯した。彼はホフマンに学んだ基礎有機化学者であって天然物研究者ではなかった。彼はエイキマンと下山の開いた道を追随するほかなかったのである。

10. 長井の製薬学科復帰

田原が東京試験所（衛試と略記）への長井の干渉を排除したのは、前記論文14と15の発表の打合せをした時であろう。この2論文の受付年月日は1892年4月1日で明治25年であった。長井は19年に免職になったまま放置されていたのに、この25年になって突然丹羽藤吉郎による大学への復帰運動が起こった。一方大日本製薬会社²⁵⁾では「明治26年になって突如長井博士がその職を辞するという事態があった」としてトラブルのあったことをほのめかしているが、田原の申し入れを受けた長井が会社に研究所設置を強く申し入れて拒否されたのであろう。会社を退職することは長井の教授就任の必須条件であったから、会社は惜しみながら長井を大学へ送ったとみるべきところであった。

とにかく田原の帰国により長井はもはや有機化学の研究はできなくなるのである。丹羽の奔走にも拘らず教授の定員がなくて採用できなかったのも、やむを得ず講師として任用された。当時の講師は嘱託で助手より軽い身分であった。翌明治26年帝国大学令の改正で医学科の講座が増加したので長井教授が実現した¹³⁾。長井復帰の経緯は丹羽の回顧録に明記されている²⁶⁾。それによると明治26年になって医学科に教授の欠員を生じたから、それを利用したとしているが、大学令の改正で医学科の増員となり、長井就任後もなお3講座の教授が空席であった。元々製薬学科には長井、下山、丹波の3教授と丹羽助教授の4人がいた。行政改革で長井が削減されたのを大学令の改正で元に復したわけである。

大学における長井免職から「英独学閥争い」なる作り話が流れ出たのと同様に、丹羽が自分に約束されていた教授の地位を譲って長井を迎えたという「美談」が捏造され、未だに信じている人がある。事のおこりは慶松勝左衛門²⁷⁾が丹羽追悼文の中でのべたお世辞から出たものであるが、『長井長義伝』にも、前記小竹の論文³⁾にも引用され、その他かなり広く流布している。これも根拠のない「作り話」として早急に抹消するべきである²⁸⁾。

11. むすび

日本化学会、日本薬学会の長井評価には二つの誤がある。その一つはエフェドリンの構造解明は長井によって行なわれたにかかわらず、ラーデンプルグの論文を十分検討せず、これを以て解明としていることである。その二はわが国の天然物研究初期における内外の文献を十分調査しないで長井を過大評価していることである。

文献と注

- 1) 日本化学会、『日本の化学百年史』, 466, 東京化学同人 (1978); a, 487.
- 2) 日本薬学会、『日本薬学会百年史』, 325, 日本薬学会 (1982).
- 3) 小竹無二雄, 『化学史研究』, No. 4, 1 (1975).
- 4) 金尾清造, 『長井長義伝』, 日本薬学会 (1971).
- 5) 石橋長英, *Medical Pharmacy*, 5, No. 5, 「長井先生のことども」, 第一製薬株式会社.
- 6) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* この頃まで化学と薬学は同一のように扱われていたが、ホフマンは化学を薬学から完全に分離して純粋な化学会と化学会誌を創始した。この二つは国際的にももっとも権威あるものへと発展した.
- 7) 金尾清造, 『化学』, 16, 861 (1961). 該当のホフマンの論文は 'Einwirkung der Wärme auf die Ammoniumbasen' *Ber. Deut. chem. Ges.* 14, 659 (1881) である.
- 8) アクリル酸 $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ が過マンガン酸カリウムによって CH_3COOH に一部変化することは、現在の電子論によれば理解できるが、当時は上の結果のため二重結合の位置決定に利用できなかった.
- 9) 東京司薬場から始まって東京試験所、東京衛生試験所と名称を変更し、現在国立衛生試験所となっている.
- 10) 文部省, 『学制百年史』, 267, ぎょうせい (1976, 第11版).
- 11) 山科撫作, 『薬局』, 7(4), 8 (1956).
- 12) 『長井長義伝』(前出), 456, 「明治18年10月31日非職仰付候事(内務省); 明治19年1月19日非職内務省御用掛被免(内閣)」.
- 13) 東京大学医学部創立百年記念会, 『東京大学医学部百年史』, 162~164, 東京大学出版会 (1967).
- 14) A. Ladenburg, C. Oelschlägel. *Ber. der deutsch. chem. Ges.* 22, 1823~1827 (1889).
- 15) 長井長義『薬学雑誌』, 明治25年, 181, (1892).
- 16) 山岡望『化学史談Ⅱ, ギーセンの化学教室』, 162 内田老鶴圃 (1968).
- 17) 長井長義『薬学雑誌』, 明治21年, 289 (1888); 同年長井はベオノールをパラメトキシサリチル酸に導いて、ここで始めて構造が決定された(『同誌』, 495).
- 18) この時チャーマンはドイツ化学会誌の編集長であっ

て、11行に及ぶ注をつけたのである。「この内容は1886年(この年長井は結婚のため渡独した)5月24日ドイツ化学会で口頭発表した。その時持参した標品類を自分は見せてもらった。本件について日本で発表した論文は長井の門下生の一人田原が訳してくれた。またこの件についてはウイルの報告10がある」。

- 19) Y. Tahara, *Ber. Deutsch. chem. Gesel.* **24**, 2579 (1891).
- 20) 長井長義「麻黄の成分エフェドリンの合成に就て」, 明治42年7月(1909)『薬学雑誌』, **329**号, 739, これは研究論文ではなく講演の速記である。
- 21) 『日本化学総覧』, 第一集, **22**, 41, 日本化学研究会(1927)。
- 22) 下山順一郎, 『東京帝国大学医学部紀要』, **1**, 413 (1892); **3**, 73 (1893), (独文)。この中にはヤマジツ精油から駆虫成分チモールを, 沢明子, 鼠李子, ハブソウ実から緩下成分エモジンを証明し, 肉桂からシンナムアルデヒドその他生薬の苦味成分などについて報告した。
- 23) 長井長義, 『薬学雑誌』, 明治23年, 214 (1890)。
- 24) 本村康一, 『新注校定国訳本草綱目』, **5**, 499, 春陽堂(1979)。
- 25) 『大日本製薬八十年史』, **24**, 大日本製薬株式会社(1978)。
- 26) 丹羽藤吉郎, 『薬剤誌』, **301**号, **1**, 大正12年8月(1923)。
- 27) 慶松勝左衛門, 『薬剤誌』, **364**号, **124**, 昭和5年5月(1930)。
- 28) 明治26年の頃は大学における外国人教師を日本人に置きかえる作業が終る頃であった。下山の官費留学がきまると, 機を見るに早い丹波は, 学生の教育も丹羽一人にまかせて自費留学し, 下山と同時に教授になることができた。外国留学と学位の取得が教授の資格として必須であった。長井を迎えなければ製薬学科は下山, 丹波2教授と丹羽助教授の3人のまゝで放置されるところであった。

ドイツ化学会誌から引用した1~15の論文の題名とその所在(*Ber.*は注6にフルタイトルを示したドイツ化学会の雑誌)

1. Ferd. Tiemann, N. Nagai, 'Über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Coniferin und einige Derivate desselben', *Ber.*, **8**, 1140-1144 (1875).
2. Ferd. Tiemann, N. Nagai, 'Über Alphahomova-

nillinsäure und Alphahomoprotocatechusäure und Abkömmlinge derselben', *Ber.*, **10**, 201-213 (1877).

3. Ferd. Tiemann, N. Nagai, 'Über Abkömmlinge der Kaffeesäure und der hydrokaffeesäure, sowie die Synthese der Kaffeesäure', *Ber.*, **11**, 646-657 (1878).
4. N. Nagai, 'Über Diacetalphahomoprotocatechusäure' *Ber.*, **11**, 658 (1878).
5. Ferd. Tiemann, W. Haarmann, 'Über das Coniferin und seine Umwandlung in das aromatische Princip Vanille', *Ber.*, **7**, 608-623 (1874).
6. Ferd. Tiemann, C. Reimer, 'Über Zukervanillinsäure, ein neues Glucosid', *Ber.*, **8**, 515-518 (1875).
7. Ferd. Tiemann, 'Über Coniferylalkohol, das bei Einkwirkung von Emulsin auf Coniferin neben Traubenzucker entstehende Spaltungsproduct, sowie Äthyl- und Methylvanillin', *Ber.*, **8**, 1127-1136 (1875).
8. Ferd. Tiemann, 'Über eine Bildungsweise der Vanillinsäure und des Vanillins aus Eugenol, sowie über die Synthese der Ferulasäure', *Ber.*, **9**, 52-54 (1876).
9. Ferd. Tiemann, 'Über die Coniferyl- und Vanillinreihe angehörige Verbindungen', *Ber.*, **9**, 409-423 (1876).
10. W. Will, 'Notiz über einen Bestandtheil der Wurzel von Paeonia Moutan', *Ber.*, **19**, 1176-1177 (1886).
11. Y. Tahara, 'Über die Synthese des Paeonols und über das Gelingen der Perkin'schen Reaction bei aromatischen Ketonen', *Ber.*, **24**, 2459-2462 (1891).
12. N. Nagai, 'Über das Paeonol', *Ber.*, **24**, 2847-2853 (1891).
13. Ferd. Tiemann, 'Über das Phenylhydrazon und Ketoxim des Paeonols', *Ber.*, **24**, 2854-2855 (1891).
14. W.N. Nagai, 'Über das Dehydrodiacetylpaconol', *Ber.*, **25**, 1284-1291 (1892).
15. Y. Tahara, 'Über die Constitutionsfrage des Dehydrodiacetylpaconols und des Dehydrodiacetylresacatophenons', *Ber.*, **25**, 1292-1305 (1892).

On the Chemical Achievement of N. Nagai and the Vicissitude of his Academic Career

Masaiti YASUE

N. Nagai is generally believed to be the chief introducer of organic chemistry in Japan, as it had been molded in Europe. But he was no superior in the achievement to J.F. Eijkmann and Y. Shimoyama until the middle of Meiji era.

The organic chemistry should rather be considered to be first introduced by foreign pharmacists invited by Japanese government. Especially Eijkmann, a Dutch pharmaceutical chemist, played the most active part in establishing the research tradition many disciples, who worked in the service of pharmaceutical occupations in

Japan. Shimomiya and Y. Tahara were surpassing among them.

In the present article are discussed the relation between Nagai and Tahara from the aspect of their contribution to the growth of academic research and the real situation of Nagai vicissitudinary career. The latter story was turned out to be caused by the governmental policy in managing university and therefore should not be attributed to what is called the personal conflict between English and German schools assumed to be then dominant in the university.

〔雑 報〕

CHOC NEWS

本誌前号で、古川安氏が「アメリカの化学史研究—伝統と動向—」の中で紹介されているように、昨年アメリカ化学会に化学史センター (Center for History of Chemistry) が設立された。このたび、同センターのニュース (CHOC NEWS) 第1号を入手したので、その内容等をご参考までに紹介する。

本ニュースは、不定期に刊行される小冊子 (編集長 J.L. Sturchio) で、第1号は1982年10月刊、12ページである (第2号は1983年3月刊)。内容は、はじめに1976年 ACS 創立100周年を期してセンター設立の動きがはじまり、その後の経過として、ACS の前化学史部会長 J.H. Wotiz (南イリノイ大) および CHOC 理事長 A. Thackray (ペンシルバニア大) らの活動を説明している。

そのほか、化学史関係の情報が記載されているが、以下目次を列举するに留める。

・Center for History of Chemistry Created, ・CHOC Symposium at ACS Meeting in Kansas City, ・The

Center for History of Chemistry: A Chronology, ・Edgar Fahs Smith and the History of Chemistry, ・The Uses of the Chemical Past, ・Lewis Symposium in Las Vegas, ・Urey Papers at University of California, San Diego, ・Baekeland Papers at the National Museum of American History, ・Sidney M. Edelstein Collection Catalogue Available, ・Publications of Interest, ・Meetings.

CHOC NEWS を一読しての感想。ふりかえって我が化学史研究会は、今年はやくも創立10周年を迎えるが、昨年設立された CHOC との間に人的および経済的基盤の差を感じざるを得ない。因に、CHOC は5年間で250,000ドルの資金を捻出するそうである。さらに、本ニュースのような情報交換の場としての機能が我が『化学史研究』に不足しているのではないかと思われる。

(山口達明)

購読申し込み先

American Chemical Society,
E.F. Smith Hall 106,
University of Pennsylvania
215 South 34th Street, Philadelphia
PA 19104, USA.

〔寄 書〕

金属イオンの分析に用いられる合成有機試薬の歴史

(1825~1953)

本 淨 高 治

(金沢大学理学部)

金属イオンの分析試薬として有機化合物を用いた歴史をふり返ると、18世紀頃までは、定性分析試薬として、天然産の有機化合物を経験的に利用している。例えば、Plinius は、樫から得た没食子の水溶性の抽出物中にパピルス草の一片を浸し、続いてそのものを硫酸銅の水溶液に浸したとき、もしこの溶液中に不純物として硫酸鉄が含まれているならば、そのパピルスは黒色となると報告している⁴⁾。これは有機試薬（没食子酸）を用いるスポットテスト法の始まりである。16世紀と17世紀頃の科学者と哲学者の著書の中にも同じような分析化学的な基礎反応が記載されている。Plinius の報告は、それらより1600年ほど前に出ており、大変注目すべきことである。17世紀の中頃、Otto Tachenius は、没食子の水溶性抽出物と多数の金属塩溶液との反応について詳細に報告しているが⁵⁾、これは金属イオンと有機試薬との最初の系統的な報告である。19世紀になると有機化学が発達し、その合成有機化合物が次第にそれらに取って代わるようになるのである。

有機試薬とは、化学大辞典によれば、「無機試薬に対応する語で、狭義には検出もしくは定量しようとする目的物質と直接化学反応を営む有機化合物をさす。この場合対象となる分析試料は主として無機化合物である。広義には有機無機化学分析に使用される有機化合物をさす」と定義されている。

分析化学の分野では、一般に無機の陽イオンまたは陰イオンと反応する有機化合物のうちで化学量論的な関係が成立するものを総称して有機試薬と呼ぶが、その大部

分は金属イオンと反応して金属キレートを形成するキレート試薬に属する。配位子（分子またはイオン）の1分子が、金属イオンの配位座のうちの二つ以上を占める多座配位の場合に、すなわち有機試薬の同じ分子中の二座以上の配位子が中心金属イオンに結合してリング状になった錯体を、1920年 Morgan と Drew は金属アセチルアセトナト錯体の構造に関する研究からキレート (chelate) という言葉を初めて用いて説明し⁴⁾、その後この用語がよく用いられるようになった。キレートとはカニのハサミを意味するギリシャ語の $\chi\eta\lambda\acute{\alpha}\iota$ に由来しており、有機金属錯体の構造をカニが物をハサミでつかんだ形にたとえたものである。最初はリングそのものを指したが、その後金属キレートあるいはキレートの全構造を示すのに用いられている。

キレート（キレート化合物、金属キレート、金属キレート化合物）を形成する試薬はキレート試薬（キレート剤）と呼ばれている。これらは一般に水溶性キレート化合物を形成するものと、難溶性または有機溶媒に抽出されるキレート化合物を形成するものに大別できるが、前者は主として定性分析、容量分析（滴定試験、中和、酸化還元、吸着、金属などの指示薬）、比色分析（呈色試薬）に、後者は主として定性分析、重量分析（沈殿試薬）、比色分析（呈色試薬）、分離分析（溶媒抽出試薬）など多方面で利用されている。主要な合成有機試薬の金属イオン分析への応用の初期の頃（1825~1953）の歴史的なルーツを報文でたどり、表にまとめてみると次のようになる。

金属イオンの合成有機分析試薬（1825~1953）

試 薬	年 代	著 者	目 的	文 献
ルベアン酸（ジチオオキサミド）	1825	Wöhler	各種金属イオンと反応させ、着色沈殿が生成することを発見した。また鉄塩の異常な挙動を観察している。	5
	1926	Ray, Ray	アンモニアルカリ性でコバルトと褐色、ニッケ	6

試 薬	年 代	著 者	目 的	文 献
	1926	Ray, Ray	ルと青色、銅と黒色の沈殿を生ずることを利用したこれら金属イオンの検出とか、銅との反応を銅の比色分析に応用するなど有機分析試薬の現代的な利用法のルーツ的な研究となっている。	6
ジフェニルカルバジド(ジアニリノ尿素、ジフェニルカルボヒドラジド)	1857	Faraday	化学分析において、金属とは鋭敏な着色性錯体を形成する性質があることを示した。	7
	1900	Cazeneuve	各種金属イオン、特にクロム(VI)の検出に利用できることを示した。またクロムの錯体がベンゼンに抽出できることを発見しているが、これはキレート抽出の最初の報告である ⁹⁾ 。	8
キサントゲン酸カリウム	1864	Sievert	特に、銅とモリブデンの極めて有用な沈殿検出試薬になることを示した。	10
	1920	Compin	コバルト錯体のエーテル抽出の研究	11
モリン (3, 5, 7, 2', 4'-ペンタヒドロキシフラボン)	1867	Goppelsränder	アルミニウムとの反応生成物が強い緑色の蛍光を発することを発見し、アルミニウムの分析に応用した。金属錯体の蛍光を金属の分析に応用した最初の報告である。	12, 53
サリチル酸 (o-ヒドロキシ安息香酸)	1875	Weinske	鉄(III)の錯体の色が酸性とアルカリ性溶液中で変化することを発見し、それを滴定における酸-塩基指示薬として利用できることを示した。	13
	1876	Vogel	鉄(III)の検出剤として推奨している。	14
	1885	斎 藤	日本酒中のサリチル酸を塩化鉄との呈色反応を利用して定量した。我国最初の比色分析に関する論文である。	58
	1907	Gregory	鉄錯体の諸性質の研究	15
ジチゾン (ジフェニルチオカルバゾン)	1878	Fischer	ジフェニルホルカルバジドおよびジフェニルホルカルバゾンとして合成法を発表している。またその類似体も多数合成している。その際、これら有機化合物の諸性質を調べる目的で金属と反応させ、銀とは褐紫色、水銀(I, II)とは褐赤色、鉛とは赤色の錯体の形成を確認しているが分析は行っていない。またこれら錯体がクロロホルムに溶解することも認めている。亜鉛との赤色の呈色反応も確かめている。	16, 57
	1925	Fischer	各種金属、特に重金属との反応性を研究し、それら金属の沈殿による重量分析、呈色による比色分析などに応用できることを示唆している。E. Fischerがこの試薬を初めて合成し、約47年間の空白を経てH. Fischerにより初めて分析化学の分野に応用されたのである。この試薬に“Dithizon”と命名したのもH. Fischerである。ジチゾンと硫化水素族の金属イオンとの呈色錯体の形成、それらの二硫化炭素抽出、金属のハン点分析、すなわちスポットテスト、抽出比色法、抽出滴定による微量金属の定量などジチゾンの広範な応用に関する一連の重要な研究のルーツである。	17

試 薬	年 代	著 者	目 的	文 献
チオグリコール酸 (メルカプト酢酸)	1879	Andreasch	鉄塩はアンモニア溶液中で反応させると、強い赤色の錯体として検出できることを示した。	18
オキシシ (8-オキシ キノリン, 8-キノリ ノール)	1881	Bedall, Fischer	オキシシを初めて合成し、医薬などに用いられた。	19, 57
	1882	Skraup	オキシシの新合成法と、オキシシが各種金属と反応して着色性錯体を形成することを発見した。	20
	1926	Hahn	亜鉛、マグネシウム、アルミニウムを沈殿させ、それら金属イオンを重量分析できることを示した。また、この試薬を初めて“Oxine”と命名した。	21
	1927	Berg	オキシシによる金属の分離分析、重量分析、容量分析、比色分析、抽出比色法など広範な分析化学の分野への応用の一連の重要なルーツの研究である。	21
	1933	斯波, 後藤	オキシシ錯体の生成条件に関する系統的な研究を我国で初めて開始した。	58
ジエチルジチオカル バミン酸ナトリウム (クプラール)	1882	Freise	ジチオカルバミン酸塩を初めて合成した。	22
	1908	Delepine	モノアルキルあるいはジアルキルジチオカルバミン酸塩と銅、鉄イオンが着色沈殿を生成するので、これら金属イオンの検出に利用できることを示した。特に銅の検出試薬としての利用を推奨している。	23, 58
1-ニトロソ-2-ナフ トール (α -ニトロソ - β -ナフトール)	1884	Ilinski	各種ニトロソナフトールを合成し、それらの諸性質を調べた。特に、それらニトロソナフトールの異性体と塩化コバルトとの反応性を検討したとき、酸やアルカリ、酸化や還元に対し異常な安定性を持ち、塩素を含まぬ金属錯体が生成されることを発見し、コバルトに特異的な分析試薬としての利用へと研究が進むことになる。	24
	1885	Ilinski, Knove	コバルトの沈殿生成と、その沈殿の酸化物への灰化による重量分析を示唆した。またコバルトを定量的に沈殿させるためのニッケルとの分離条件を示した。金属イオンの定量分析に応用された最初の合成有機試薬である。その頃有機化学者は合成した有機化合物の諸性質を調べる目的で合成物を金属イオンと反応させ、何か異常な反応性がないかどうかを細心の注意を払って研究していたようであるが、コバルト錯体の異常性の発見はそのような観察結果から生まれたものである。	25
2,2'-ビピリジン(2, 2'-ビピリジル-2,2' -ジピリジル)	1888	Blau	合成法ならびに鉄(II)との特異的な赤色の呈色反応性を発見した。	26, 58
	1930	Hill	鉄(II)が比色分析できることを示した。	27
	1931	Feigl, Hamburg	鉄(II)のスポットテストに初めて応用した。	28
	1937	山 崎	各種金属錯体の吸収曲線を初めて測定した基礎的研究である。	57, 58
	1941	Moss <i>et al.</i>	鉄(II)の比色定量法を確立した。	58

試 薬	年 代	著 者	目 的	文 献
1,10-フェナントロリン (o-フェナントロリン)	1888	Blau	合成法ならびに鉄(II)との特異的な赤色の呈色反応性を発見した。	26, 57
	1931	Walden, Hammet, Chapman	鉄(II)錯体を酸化還元指示薬として初めて利用した。	29
	1887	Combes	アセチルアセトンとその各種金属錯体を合成し諸性質を調べた。そして水溶液中で鉄(III)が赤色の強い着色性を示すので、鉄の検出に利用できることを示唆している。	30
	1904	Pulsifer	鉄(III)錯体の着色性を調べ、チオシアン酸の鉄(III)錯体にくらべ感度ばかりでなく呈色も安定なのでFe(III)の定量分析に応用できることを示した。	31
	1914	Morgan, Moss	ある種のアセチルアセトン錯体が昇華性を示すことを初めて指摘した。	4
	1920	Morgan, Drew	金属アセチルアセトン錯体の構造に関する研究から、この特殊な型の分子内錯化合物を形容して“キレート”という用語を初めて用いて説明した。	4
ジフェニルカルバゾン	1888	Skinner, Ruhemann	各種金属塩との反応性を検討した。	32
チオ酢酸アンモニウム	1894	Schiff, Tarugi	金属の系統的な定性分析において、硫化水素にかかわる金属イオンの沈殿剤として研究した。	33
ジメチルグリオキシム	1905	Tschugaeff	ニッケルとの選択的な沈殿反応を発見しその重量分析への応用の研究を行った。	34
	1907	Brunck	ニッケル錯体としての実用的なニッケルの沈殿重量分析法を提案した。すなわちニッケルのジメチルグリオキシムの沈殿をそのまま一定重量になるまで乾燥して秤量し、ニッケルを定量している。その際、アンモニア性の酒石酸とクエン酸をニッケルの沈殿生成のとき用いて共存する鉄とアルミニウムをマスクしている。有機金属錯体そのものを秤量して間接的に金属を定量した最初の報告である。	35
クペロン (N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアンモニウム, パウディッシュ試薬)	1909	Baudisch	金属の重量分析試薬としての応用研究、特に銅と鉄の沈殿剤として初めて用いた。	36
	1917	Baudisch, Fürst	金属錯体の種々の有機溶媒への抽出研究	37
	1921	原 田	鉄錯体として沈殿する重量分析の研究を行う。	58
	1934	Meunier	金属錯体のクロロホルムへの定量的な抽出操作の研究を行った。	38
ジチオシュウ酸カリウム	1909	Jones, Tasker	ニッケルとコバルトの検出定量に利用できることを示した。	39
アリザリン (1,2-ジヒドロキシアントラキノン)	1915	Atack	金属錯体としてアルミニウムを定量できることを示した。	40
α -ベンゾイン オキシム	1923	Feigl	銅と緑色の難溶性沈殿を生ずることを見出し、以来銅に特異的な沈殿剤として利用されるようになった。	41
ロジゾン酸 (ジオキシジキノイル)	1926	Feigl	多数の金属イオンを着色錯体として検出できることを示した。	40

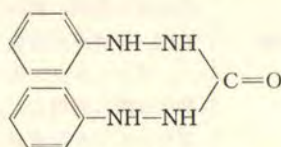
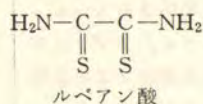
試 薬	年 代	著 者	目 的	文 献
<i>p</i> -ジメチルアミノ ベンザルロダニン (<i>p</i> -ジメチルアミノ ベンジリデンロダニ ン)	1928	Feigl	銀の検出に利用できることを示した。	40
サリチルアルドキシ ム (<i>o</i> -オキシベンズ アルデヒド)	1930	Ephraim	銅(II)の重量分析に応用できることを示した。また 多数の金属イオンと分子内錯体を生成することを 確認している。	42
ジビクリルアミン (ヘキサニトロジフ ェニルアミン, ヘキ シル)	1933	Paluetkov	カリウムの重量分析に応用できることを示した。	43
ネオクベロン (α -ニ トロソナフチルヒド ロキシルアミンアン モニウム)	1917	Baudisch, Fürst	一連の元素に対するクベロン錯体の抽出研究にお いて, クベロンとネオジムのキレートは有機溶媒 に溶けないが, ネオクベロンとネオジムのキレ ートは有機溶媒によく溶けることを示した。	9, 37
	1940	Baudisch, Holmes	鉄と銅の沈殿法を改良した。	44
アンミン化合物	1941	Bjerrum	各種金属アンミン錯体の錯形式に関する系統的な 研究を行い, それらの安定度定数を算出する一般 的な方法を開発した。この研究は溶液化学への発 展につながり, 錯体の関与する複雑な溶液内平衡 を定量的に解析できるようになった。	45
トリン (トロソ, ト ロノール)	1941	Kuznetsov	トリウムの呈色試薬として開発した。赤色の呈色 は安定である。	46
アミノポリカルボン 酸 (EDTA および類 縁化合物)	1945	Shwarzenbach <i>et al.</i>	アミノポリカルボン酸による金属錯体平衡の系統 的な研究を始めた。また金属の滴定剤としての利 用法の開発研究も進めている。	47
	1948	Shwarzenbach <i>et al.</i>	エリオクロムブラック T を指示薬としてエチレン ジアミン四酢酸ナトリウム (EDTA) により水の 硬度を滴定により求める方法を開発した。その後 EDTA および類縁化合物によるキレート滴定法は 急速に普及発展し, 多数の金属塩をこの方法で容 量分析できるようになった。この方法は1950年代 の前半に我国に紹介され, 広く応用されている。	47, 58
テノイルトリフルオ ロアセトン (トリフ ルオロテノイルアセ トン, 4,4,4-トリフ ルオロ-1-(2-チエニ ル)-1,3-ブタンジ オン, TTA)		Reid, Calvin	TTA を初めて合成し, ウラニウム, ネプツニウ ム, プルトニウムおよび核分裂生成物元素の溶媒 抽出分離に利用した。溶媒抽出法がウラニウム, 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, それらの溶媒抽出試薬として開発され たものである。	9, 48
テトラフェニルホウ 酸ナトリウム (ナト リウムテトラフェニ ルホウ素)	1949	Wittig	カリウムの重量分析試薬に利用できることを示し た。	49

試 薬	年 代	著 者	目 的	文 献
タンタロン (<i>N</i> -ベン ゾイル- <i>N</i> -フェニル ヒドロキシルアミ ン)	1950	Shome	各種金属塩の重量分析に利用できることを示した。	50
クプロイン (2, 2'-ピ キノリル)	1939	Breckenridge <i>et al.</i>	銅の比色試薬として初めて用いた。	51
	1953	Host, Gillis, Smith, Wilkins	銅(Ⅰ)の特異試薬になりうることを明らかにし“cu- proine”と命名した。	51
ネオクプロイン (2, 9 -ジメチル-1, 10-フ ェナントロリン)	1953	Host, Gillis, Smith, Wilkins	銅(Ⅰ)の特異試薬になりうることを明らかにし“ne- ocuproine”と命名した。1, 10-フェナントロリン の2, 9の位置にメチル基を導入すると金属イオン との錯体生成のとき、メチル基の立体効果(立体 障害)が現れ、反応に選択性と特異性が出ることを 明らかにした。	51

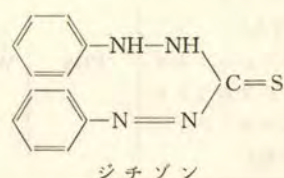
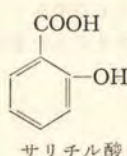
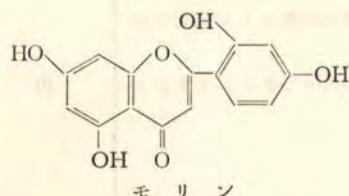
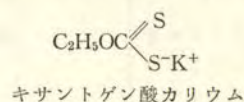
表から分かるように、有機試薬による金属イオンの沈殿反応にもとづく定性分析と重量分析が19世紀の主流をなしている。各々の合成有機試薬の初めての分析化学への応用研究がどれかを指摘することはむづかしい。というのは、合成有機化合物の金属イオンとの錯体形成能は、それらの有機化合物の諸性質を決める手段として長い間にわたり利用されていたからである。そして、その金属の分析試薬としての利用の可能性は、しばしばずっと後になって認識されたからである。例えば、ジチゾン¹⁾は1878年に合成されているが、亜鉛との呈色反応を観察しているものの、その化合物が分析化学の分野に導入されたのは1925年になってからである。また、オキシシン²⁾も1881年にすでに合成されているが、最初は医薬として用いられている。そのヨウ素誘導体がスモンの原因の整腸剤、キノホルムであることからそのルーツがうかがえる。

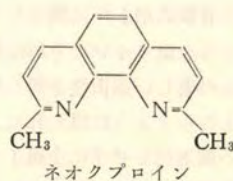
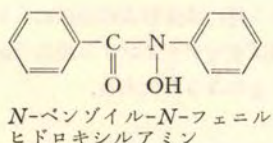
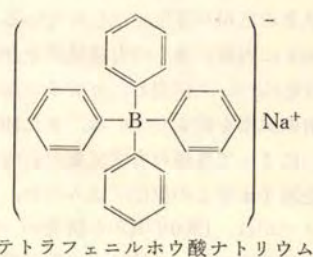
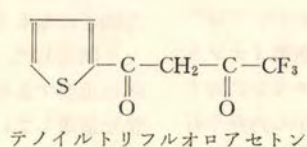
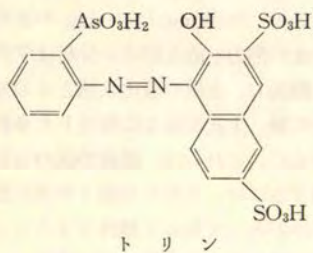
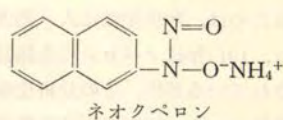
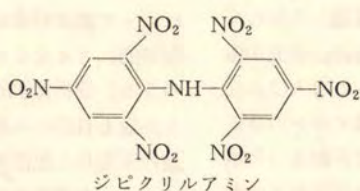
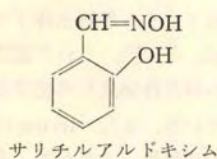
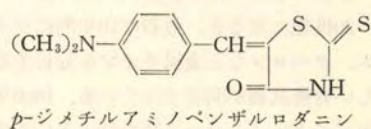
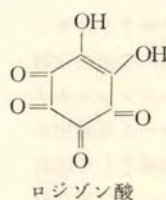
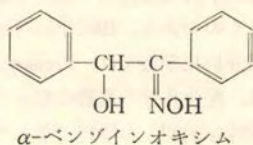
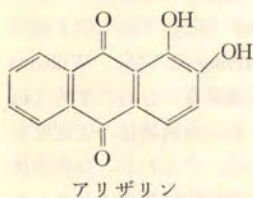
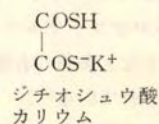
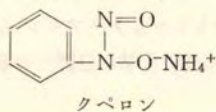
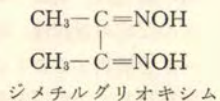
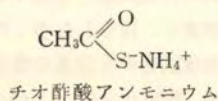
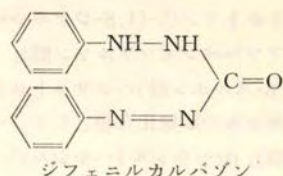
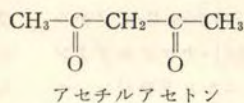
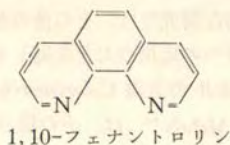
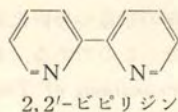
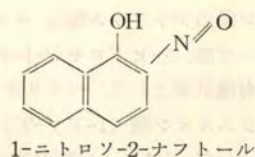
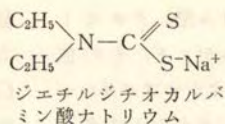
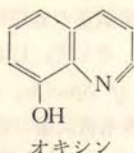
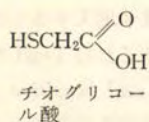
上表以外に、*N,N*-配位の有機試薬として、 α -ベンジルジオキシム、 α -フリルジオキシム、シクロヘキサンジオンジオキシム、バトフェナントロリン (4, 7-ジフェニル

ルフェナントロリン)、2, 2', 2''-テルピリジル、*S,N*-配位の有機試薬として、チオキシシン (8-メルカプトキノリン)、チオ尿素、*S,S*-配位の有機試薬として、ジチオール (トルエン-3, 4-ジチオール、4-メチル-1, 2-ジメルカプトベンゼン)、*S*を含むその他の試薬として、チオナリド、2-メルカプトベンゾチアゾール、チオサリチリデンエチレンジイミン、フェニルチオ尿素、*O,N*-配位の有機試薬として、アントラニル酸、キナルジン酸 (キノリン-2-カルボン酸)、キノリン-8-カルボン酸、 β -ニトロソ- α -ナフトール (2-ニトロソ-1-ナフトール)、2-ニトロソ-1-ナフトール-4-スルホン酸、ニトロソR塩 (1-ニトロソ-2-オキシ-3, 6-ナフタリンジスルホン酸のナトリウム塩)、ジコン (2-カルボキシ-2'-オキシ-5'-スルホホルムアジルベンゼン)、*O,O*-配位の有機試薬としてジベンゾイルメタン、アリザリンS (アリザリンの3の位置にスルホン基を導入したもののナトリウム塩)、フェニルフルオロン (2, 3, 7-トリヒドロキシ-9-フェニル-6-フルオロン)、チロン (1, 2-ジヒドロキシ-3, 5-ジスル



ジフェニルカルバジド





ホン酸のナトリウム塩), スルホサリチル酸, クロモトローブ酸, 2-ヒドロキシ-1-ナフトアルデヒド, その他有機試薬として, ペリリオン (8-オキシナフタリン-3,6-ジスルホン酸-(1-アゾ-2')-1',8'-ジオキシナフタリン-3',6'-ジスルホン酸の四ナトリウム塩), スチルバゾ, ネオトリン (2-(1,8-ジオキシ-3,6-ジスルホ-2-ナフチルアゾ)-ベンゼンアルソン酸), ペリ酸 (1-ナフチルアミン-8-スルホン酸)ヘキサニトロジフェニルヒドラジン, ヘキシルの類縁化合物としてジヘキシル (ヘキシルの重合物), α -ヘキシル (ヘキシルの一つのベンゼン核がナフタリン核), チオヘキシル, テトラニトロアクリドン, 2,4-ジニトロナフトサルタム, テトラフェノチアジン-5-ジオキソなど多種の有機試薬の分析化学の分野での研究が報告されている⁵⁹⁾.

上表の有機試薬の構造式は図の通りである。

20世紀になると, 最初の10年以内にジメチルグリオキシム, クベロンなど金属イオンを分析するための重要な新しい有機試薬が開発されている。1900年にジフェニルカルバジドによるクロム(VI)の抽出というキレート系抽出の最初の報文が現れているが⁶⁰⁾, キレート錯体として溶媒抽出操作により金属イオンを分離することへの応用が行われたのは, 20世紀には入り約20年ほど経過してからである。1917年にクベロンの金属錯体の溶媒抽出研究が報告されているが⁶¹⁾, その分析化学の分野への導入はかなり遅れている。1930年代は有機試薬の金属イオンの分析試薬としての応用の華々しい発展の幕あけが始まった頃で, 定性分析, 重量分析から容量分析, 比色分析への有機試薬の応用が芽生えはじめている。我国においては⁵⁸⁾ 1938年に内藤が多くの有機試薬を合成し, 無機イオンとの反応について研究し, ガレインなどアンチモンに対する有機試薬を提案している。また1940年頃から内藤や石橋らによって各種の有機試薬の合成が始められ, それらと金属イオンとの反応が試みられ, その後多くの人々に引きつがれ, 1960年頃から研究が一段と活発になっている。1941年には, 高津により我国最初の有機試薬に関する著書『金属分析の有機試剤』が出版されている⁵⁹⁾。

合成有機試薬による金属イオンの分析に関する最初の頃の研究は, それらの著しい選択性を明らかにし, 金属の分析に大変革をもたらすように思われた。すなわち, 複雑なわずらわしい前処理をせずに金属イオンを分析できると思われたからである。1940年頃から第二次大戦 (1939年9月1日~45年8月15日) にかけて配位化合物 (金属錯体, 金属キレート化合物) の化学が著しい発展をとげ, 溶液内での錯体形成の理解が深まり, 分析化学の分野に応用されるようになる。また, 抽出光度法の発

見と共に有機試薬の有用性がますます増大することになるのである。そして, 1949年に出版された Feigl の著書 *Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions*⁵²⁾ での有機試薬の官能基の重要性の指摘と, Schwarzenbach による金属錯体形成の化学平衡に関する精力的な研究⁵³⁾ は, その後の配位化学の原理の分析化学の分野への応用の大きな道しるべとなったのである。また Sandell の著書 *Colorimetric Determinations of Traces of Metals*⁵⁴⁾ は, その後の比色分析の発展の大きな原動力となっている。すなわち, 有機試薬の分析化学的応用の研究は, 初期の頃の経験的に有機試薬と金属イオンとの反応の選択性, 特異性を模索し, 得られた多くのデータを解析することによって有機試薬の官能基の重要性を発見してきた研究経過を経て, 配位化学にもとづく物理化学的な溶液内の化学平衡の解析とその応用にたどりつくのである。1952年に Oxford で開催された第1回国際分析化学会では, Freiser と Irving ならびに Williams は, 配位化学の基礎にたつて有機試薬の分析化学的な選択性を説明した^{55,56)}。そして, 特に金属錯体の安定度定数の知識の重要性を強調している。すなわち, 金属錯体の安定度に影響を与える因子を系統的に変化させることによって錯体形成が選択的になり, また最適条件下では特異的にさえなると述べている。その際, これら諸因子のうち, 分析化学的な見地からは立体効果を考慮することが最も目的にかなうと考えている。また, Irving は軌道の安定化と配位原子の塩基性の効果, すなわち, 金属イオンと有機試薬の配位原子との結合の電子構造も大きな因子になると述べている。Williams は Irving の研究とも関連し⁵⁶⁾, 錯体形成の熱力学的な関係が分析化学的には重要であることを指摘し, 金属の酸化状態とその変化を追求している。その後, 上記の論文に関連した多数の論文が報告されているが, それらは, 錯体形成の分析化学的な選択性を解明するには, それらの個々の系の配位化学的な研究の裏づけがあって初めて解決できることを示唆している。分析化学における有機試薬の研究は, 配位化学から得た錯体形成の知識にもとづき目的とする新しい有機試薬をデザインする現代の研究の流れへと歩み始めることになるのである。

文 献

- 1) C.S. Plinius, *Naturalis Historiae Libri*, (年号不明), Vol. 33, p. 45.
- 2) F. Szabadváry, *History of Analytical Chemistry*, Pergamon Press, Oxford (1966).
- 3) O. Tachenius, *Hippocrates Chymicus*, Venice (1666).

- 4) G.T. Morgan and H.D.V. Drew, *J. Chem. Soc.*, **117**, 1456 (1920); G.T. Morgan and H.W. Moss, *J. Chem. Soc.*, **105**, 189 (1914); 本浄高治, 島 茂樹, *Dojin News*, **1980**, 1.
- 5) F. Wöhler, *Poggendorff's Ann.*, **3**, 178 (1825).
- 6) P. Ray and R.M. Ray, *J. Indian Chem. Soc.*, **3**, 118 (1926).
- 7) M. Faraday, *Phil. Trans.*, **147**, 184 (1857).
- 8) P. Cazeneuve, *Compt. rend.*, **131**, 346 (1900).
- 9) 本浄高治, 『本誌』, **16**, 22 (1981).
- 10) M. Sievert, *Z. Ges. Naturw.*, **25**, 5 (1864).
- 11) L. Compin, *Ann. Chim. Anal. et Chim. Appl.*, **2**, 218 (1920).
- 12) F.J. Goppelsröder, *J. Prakt. Chem.*, **101**, 408 (1867).
- 13) H. Weiske, *J. Prakt. Chem.*, **120**, 157 (1875).
- 14) A. Vogel, *Chemiker Zeitung*, **1876**, 375.
- 15) A.W. Gregory, *Proc. Chem. Soc.*, **23**, 263 (1907).
- 16) E. Fischer, *Ann.*, **190**, 118 (1878); E. Fischer and E. Besthorn, *Ann.*, **212**, 316 (1881).
- 17) H. Fischer, *Wiss. Veröffentl. Siemens-Konzern*, **4**, 158 (1925); *Angew. Chem.*, **42**, 1025 (1929).
- 18) R. Andreasch, *Ber.*, **12**, 1391 (1879).
- 19) K. Bedall and O. Fischer, *Ber.*, **14**, 442 (1881).
- 20) Z.K. Skraup, *Monatsch. Chem.*, **3**, 536 (1882).
- 21) F.L. Hahn, *Z. Angew. Chem.*, **39**, 1198 (1926); R. Berg, *J. Prakt. Chem.*, **115**, 178 (1927).
- 22) B. Freise, *Ber.*, **15**, 568 (1882).
- 23) M. Delepine, *Compt. rend.*, **146**, 981 (1908).
- 24) M. Ilinski, *Ber.*, **17**, 2581 (1884).
- 25) M. Ilinski and C. v. Knove, *Ber.*, **18**, 699 (1885); *Z. Anal. Chem.*, **24**, 595 (1885).
- 26) F. Blau, *Ber.*, **21**, 1077 (1888).
- 27) R. Hill, *Proc. R. Soc.*, **B107**, 205 (1930).
- 28) F. Feigl and H. Hamburg, *Z. Analyst. Chem.*, **86**, 1 (1931).
- 29) W.I. Stephen, *Analyst*, **102**, 793 (1977). より引用.
- 30) A. Combes, *Compt. rend.*, **105**, 868 (1887).
- 31) H.P. Pulsifer, *J. Am. Chem. Soc.*, **26**, 967 (1904).
- 32) S. Skinner and S. Ruhemann, *J. Chem. Soc.*, **53**, 550 (1888).
- 33) R. Schiff and N. Tarugi, *Ber.*, **27**, 3437 (1894).
- 34) L.A. Tschugaeff, *Ber.*, **38**, 2520 (1905); *Z. Anorg. Chem.*, **46**, 144 (1905).
- 35) O. Brunck, *Z. Angew. Chem.*, **20**, 834 (1907).
- 36) O. Baudisch, *Chemiker Zeitung*, **33**, 1298 (1909).
- 37) O. Baudisch and R. Fürst, *Ber.*, **50**, 324 (1917).
- 38) P. Meunier, *Compt. rend.*, **199**, 1250 (1934).
- 39) H.O. Jones and H.S. Tasker, *J. Chem. Soc.*, **95**, 1904 (1909).
- 40) R. Belcher, "The Application of Chelate Compounds in Analytical Chemistry", 分析化学国際会議(京都), 『特別講演要旨集 (1972)』 p.13より引用.
- 41) F. Feigl, *Ber.*, **B56**, 2083 (1923).
- 42) F. Ephraim, *Ber.*, **63**, 1928 (1930); **B64**, 1210 1215, 2819 (1931); H.A. Flaschka and A.J. Barnard ed. *Chelates in Analytical Chemistry*, Marcel Dekker Inc., New York (1967), Vol.1, p.1.
- 43) N.C. Paluetkov, *Kali* (U.S.S.R.), **10**, 44 (1933).
- 44) O. Baudisch and S. Holmes, *Z. Analyst. Chem.*, **119**, 241 (1940).
- 45) J. Bjerrum, *Metal Ammine Formation in Aqueous Solution*, P. Haase and Son, Copenhagen (1941).
- 46) B.I. Kuznetsov, *Reports of Akademii* (U.S.S.R.) **31**, 895 (1941).
- 47) G. Schwarzenbach, E. Kampitsch and R. Steiner, *Helv. Chim. Acta*, **28**, 828 (1945); G. Schwarzenbach and G. Bilderman, *Ibid.*, **31**, 678 (1948).
- 48) J.C. Reid and M. Calvin, *At. Energy Comm. Rept.*, MDDC-1405 (1947); *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2948 (1950).
- 49) G. Wittig, *Ann.*, **563**, 118, 126 (1949).
- 50) S.C. Shome, *Analyst*, **75**, 27 (1950).
- 51) J.G. Breckenridge, R.W.J. Lewis and L.A. Quik, *Can. J. Research*, **17B**, 258 (1939); J. Hoste, J. Gillis and J. Eeckhout, *Anal. Chim. Acta*, **9**, 263 (1953); G.F. Smith and D.H. Wilkins, *Anal. Chem.*, **25**, 510 (1953).
- 52) F. Feigl, *Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions*, Academic, New York (1949).
- 53) G. Schwarzenbach, *Die Komplexbetragende Titration*, II, Ed. E. Enke, Stuttgart (1956), p.17.
- 54) E.B. Sandell, *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, (1950).
- 55) H. Freiser, *Analyst*, **74**, 830 (1952).
- 56) H. Irving and K.J.P. Williams, *Analyst*, **77**, 813 (1952).
- 57) *DLJIN News* に今村寿明氏によるジチゾン (No.9, 1978), 2,2'-ビピリジル, 1,10-フェナントロリン (No.13, 1979), オキシシン (No.16, 1980), ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム (No.19, 1981) のルーツの紹介がある.
- 58) 日本分析化学会編, 『日本分析化学史』, 東京化学同人, (1981).
- 59) 日本分析化学会編, 『有機試薬による分離分析法』下, 共立出版, (1959).

History of Synthetic Organic Reagents for the Analysis of Metal Ions

1825~1953

Takaharu HONJO

(Faculty of Science Kanazawa University)

The historical origin and events of synthetic organic reagents used for the analysis of metal ions during the period of 1825-1953 are reviewed.

Organic chelating reagents mentioned here are as follows: Rubeanic acid, Diphenylcarbazide, Potassium ethyl xanthate, Morin, Salicylic acid, Dithizone, Thio-glycollic acid, Oxine, Sodium diethyldithiocarbamate, 1-Nitroso-2-naphthol, 2,2'-Bipyridine, 1,10-Phenanthro-line, Acetylacetone, Diphenylcarbazone, Ammonium thioacetate, Dimethylglyoxime, Cupferron, Potassium di-thiooxalate, Alizarin, Rhodizonic acid, *p*-Dimethylamino-benzal rhodanine, Salicylaloxime, Hexanitrodiphenyla-mine, Neocupferron, Torin, Thenolytrifluoroacetone,

Tetraphenylboron, Tantarion, and Neocuproin.

Qualitative and gravimetric analyses on the basis of precipitation reaction of organic reagents with metal ions were the main current of analytical utility of organic reagents in the 19th century.

Quantitative and colorimetric analyses of metal ions with organic reagents appeared from the 1930's.

After 1940, the principles of coordination chemistry are extensively applied to the analysis of metal ions using chelating reagents and made possible the quantitative treatment of complicated equilibria involving metal che-late compounds in solution.

新 入 会 員

〔解 説〕

堀場 信吉の業績と経歴

水 渡 英 二

(京都大学名誉教授)

堀場信吉は明治19年(1886)11月29日京都で生まれ、京都で育ち、京都府立二中、三高、京大を卒業し、長らく京都大学に勤め停年退官後、同志社大学工学部長、京都市立音楽短期大学学長、浪速大学(現大阪府立大学)学長を勤めた。それらの公職を退いた後は、長男が創業した株式会社堀場製作所の顧問として、科学機械製作会社の育成に努めると共に国際ロータリー 365 区のカバーを務める(1959)など、よきロータリアンとして、自ら読書や著述に余生を送っていたが、昭和43年(1968)2月16日に京都大学付属病院にて死去した。享年81才であった。大学卒業後1年の軍隊生活と5年間の欧州留学、そして晩年浪速大学長として4年間の界で過したことを除くと、殆んど京都で過した純粋な京都人であった。最初に経歴に簡単にふれる。

専門は物理化学であり、大正時代に主体であった熱力学から脱皮して、反応速度の研究を始めた。その研究分野は甚だ広く、光化学、コロイド化学、触媒化学、量子化学、核化学、高圧化学などに及んでいる。昭和の初めから『物理化学の進歩』を発刊し、業績は主としてこれに発表した。堀場の方針として自ら手を下した研究のみに自己の名を出し、指導したものでも多くは弟子の名のみで発表されるのが常であった。したがって業績目録は両者に基づいて構成するのが妥当であるが、ここには前者のみを記載する。

業績の解説は次の順による。

- (1) 溶液論、蒸気圧測定など
- (2) 反応速度
 - (a) 光化学反応
 - (b) 反応速度の熱解析
 - (c) 気相系均一反応
- (3) 吸着と触媒化学
 - (a) 吸着現象
 - (b) 触媒反応
- (4) コロイド化学
 - (a) コロイドに対する光の作用
 - (b) 光によるコロイドの生成

- (c) 還元法によるコロイドの生成
- (d) ゼルの浸透圧
- (e) ゼルの電気運動ポテンシャル
- (f) 界面の接触角
- (g) 金属オルガノ・ゼル

- (5) 量子化学
- (6) 核化学
- (7) 高圧化学

なお、(1)については堀場自身の論文、(2)以下については主として『物理化学の進歩』誌上に発表された論文を転載した。(指導したものを含む)。

堀場の性格は甚だ積極的であり、先端的研究をして我が国の学界に新しい分野をきり開いた。また、温情的であり、多くの若い学生がその訓育、指導を受けた。国際人であったが、第二次大戦中は愛国の情に燃え、終戦時には、科学者として国に報いることの足らなかったことをなげいた。戦後間もなく京大を停年退官、京都大学名誉教授の称号を受けたが、同志社大学工学部長として同学部の創設、浪速大学長として同大学の発展、さらに京都市立音楽短期大学長として同短大の創設や発展に尽した。なお、日本学士院会員に選定され、文化功労者として顕彰された。このように堀場は実に幅の広い学者であった。

堀場は偉大な学者であったが学者ぶらず庶民的であり、多くの方々に親しまれた。また、実に趣味豊かで和風と洋風の両面の趣味を具えていた。晩年は悟りきった人として、いろいろのものを書き残している。とくに病になっても口述して書き続けた『生命を科学する』には、科学者らしく、新しい科学原理に基づいて生命、したがって死についての考察がなされている。これの一部を、その他として最後に述べる。(人名すべて敬称略)

1. 経 歴

1.1 幼小の頃から大学入学まで

堀場信吉の幼少の頃から大学入学までは、堀場自身が書いた小伝があるので、それをここに引用する。



写真1 第三高等学校時代（明治35年）

先ず、この小伝を書いた目的として、

「死んだとき、私自身はどうでもよいが、人が私の小伝を必要とするかも知れよう。たちまち学士院でも必要になる。ところが不幸にして私の弟子が学士院におらぬ。私のために弔詞を読む人の苦勞を思って私自身小伝をしたためておく。」

と記し、以下の本文に続いている。

「私はあの角倉了以の作った高瀬川——鷗外の小説「高瀬舟」でも有名——のほとりに生まれた。家は東本願寺の寺侍として代々東本願寺に勤めていた。したがって住居は東本願寺の下（しも）の方にあったが、御維新のとき、いわゆる鉄砲焼きで家が焼け、高瀬川の家を祖父が買い求めたものである。御所につとめていた人の家であった。

父は今の京都一中（今では洛北高校）の前身の出身で京都府立第一中学校第1回卒業生ということになっている。名は種次郎といい、善良そのものの人格者であった。祖父から、種次郎は善知識である、と聞いたことがあった。

その当時の中学校はなかなか程度が高く、英語などはマスレーの文集を読んでいたようである。理学も英語の書物を用いていた。父は卒業後東京の大学南校に行きたかったが、祖父が東京留学を許さなかったので府庁に勤めた。恩給年限でやめて上（かみ）の方の燃糸会社にかわったが、乞われて東本願寺に勤めるようになった。

母は「うの」といい、京で指物を営んでいた三輪家（彦根の人）より嫁した。なかなかの賢夫人であった。

私が子供の頃の高瀬川の水は実に美しく洗面をしている人があったぐらいである。昼頃になると伏見から、いわゆる高瀬舟に荷物をのせて、ホイホイと掛声かけながら引いてのぼるのがきわめて印象的であった。

さて私は明治19年11月29日に生まれた。私と二つ年上の姉ふみ子と二人姉妹である。

小学校は近くの菊浜尋常小学校へ行った。クラスで一番であるのがあたり前だと思っていた。

小学校を卒業して下京の高等小学校の分校（長寺）にしばらく通って第三高等小学校ができて（六波羅）そこに3年までいた。金田という校長、岡本清造という先生は今も印象に残っている。岡本先生はスパルタ式の教育であった。ここでも首席であった。この第三高等小学校はその後廃校になった。赤壁賦を父に下書きしてもらって、立派に書いて表装して学校に出したこともあるが、どこへ行ってしまったのだろうか。

当時、中学へは高等小学校の2年から行けた。私は年末生まれなので年の関係で3年を経て中学へ進んだ。中学は今の中が一つだけで、一中の分校（今の京都府庁の裏にあった）で1年過した。ちょうどその時二中ができた。松原より下に住んでいるものは二中に行くことが決められた。二中へは私は2年として入学した。3年4年の組も同じく一中から移ったが、5年はなく、それで私は二中の第3回卒業生となった。

二中の校長は有名な中山再次郎先生である。教頭は山本良吉先生といい、校長の賢明な方針のもとに、二中最初の数年間はまったく山本教頭の思うままにやらせた。山本先生が三高の先生に転出後（後に大学の学生監になった）、中山先生は中山流の自由教育を行なって二中の特色を発揮した。山本先生はまったくのスパルタ式で厳格そのものの教育であった。あまりの厳格さに私たちは困ってストライキをやろうかと話し合ったこともあるが、威圧されて実行できなかった。

その当時の二中は実に立派な先生が集められた。私らは後に三高にはいってから二中の先生はえらい人びとがいたのだなあと、つくづく思ったことである。北清事変の際、出征する先生への送別の辞を述べたこと、日露戦争の宣戦の勸語を山本先生から聞いたことは最も印象に残ることである。旅順の陥落、日露講和の年に卒業した。4月卒業して、三高の入学試験は7月であったと思う。

三高は二部理科を志望した。自分は天文学をやろうと思ったからで、それは夏の夜の星の美にあこがれてであった。三高へ入学した時はうれしかった。入学は小林松助君が1番で私が2番であった。二部へ入学していろいろ聞いてみると、天文学では毎日計算ばかりしているのだとのこと。しかして数学の方は自分は上手でない。同窓の園正造氏は私らの解らぬ問題をスラスラと解く。一方、化学の講義で高橋教授が面白い話や実験をしてくれた。そこで大学では化学をやろうということに決めた。

大学は東京か京都かと考えた末、夏休みに東京の下宿で1か月暮してみた。友だちもなく面白くないのでやはり京都の大学に決めた。

京都大学では毎年大学記念日に学内開放があった。その時、化学教室を見た。大きい水槽の中で機械がグルグル回っていて面白そうだった。それで物理化学の教室、大幸勇吉先生の許で研究しようと思った。(以下略)

1.2 年 譜

- 明治19年11月 京都市下京区東高瀬正面上ルにて誕生
- 〃 37年3月 京都府立京都第二中学校卒業
- 〃 40年3月 第三高等学校卒業
- 〃 43年7月 京都帝国大学理工科大学純正化学科卒業
- 〃 44年8月 住友電線製造所入社
- 大正元年12月 京都帝国大学理工科大学講師
- 〃 2年4月 同助教授
- 〃 7~13年 欧米留学
- 〃 13年3月 京都帝国大学教授
- 〃 13年11月 理学博士
- 昭和4年12月 同志社教会、堀牧師より受洗
- 〃 12年5月 化学反応速度熱解析により帝国学士院恩賜賞受賞
- 〃 14年8月 東京工業大学教授(兼任)
- 〃 14年9月 京都帝国大学理学部長
- 〃 17年9月 京都帝国大学化学研究所長
- 〃 22年11月 京都大学名誉教授
- 〃 24年10月 日本学士院会員
- 〃 24年10月 同志社大学工学部長
- 〃 27年6月 京都市立音楽短期大学学長
- 〃 27年11月 浪速大学長
- 〃 28年1月 株式会社堀場製作所顧問
- 〃 34~35年 国際ロータリー第365区ガバナー
- 〃 41年11月 文化功勞者
- 〃 43年2月 京都大学付属病院にて逝去
(勲二等瑞宝章)

2. 業績目録

2.1 堀場信吉の論文(共著を含む)

堀場信吉の名の入った学術論文を次に列挙する。

- 1) On the Equilibrium in the System: Water, Ethylalcohol and Ethylether, *Memoirs of the College of Science and Engineering, Kyoto Imperial University*, (京都帝国大学理工科大学紀要(英文)), **3**, 63~78 (1911).
- 2) Determination of Very Weak Aids and Bases by means of Electrolytic Conductivity Measurements, *Memoirs of the College of Sciences, Kyoto Imperial University*, (京都帝国大学理学部紀要), **1**, 35~48 (1914-1915).
- 3) On the Equilibrium in the System: Water, Phenol and Benzene, *ibid.*, **1**, 49~55 (1914-1915).
- 4) On the Equilibrium of a System of Three Components where two Liquids Phases co-exist, *ibid.*, **1**, 269~275 (1914-1915).
- 5) On Chemical Resistance, *ibid.*, **1**, 277~286 (1914-1915).
- 6) Studies of Solution, I: The Change of Molecular Solution Volumes in Solutions, *ibid.*, **2**, 1~43 (1916-1917).
- 7) Studies of Solution, II: A Conception of Osmotic Pressure, *ibid.*, **2**, 45~57 (1916-1917).
- 8) Relation between the Solubilities of Solutes and their Molecular Volumes, *Trans. Farad. Soc.*, **15**, 178~185 (1920).
- 9) Determination of Vapour Pressure of Metallic Arsenic, *Z. physik. Chem.*, **105**, 295 (1923).
- 10) 塩素および水素の光化学結合について(第1報)(市川禎治共著)『物理化学の進歩』, **1**, 145~170 (1927).
- 11) 特殊の膠質系に対してワイゲルト効果の拡張(第1報)(今堂健雄共著), 『同誌』, **1**, 171~185 (1927).
- 12) 簡単なる石英または硝子製圧力指示計について『同誌』, **1**, 269~273 (1927).
- 13) 塩化ナトリウム並びに塩化カリウムの蒸気圧測定(馬場日出男共著), 『同誌』, **1**, 458~466 (1925-1927); *Bull. Chem. Soc., Japan*, **3**, 11, (1928).
- 14) 三沃化砒素の蒸気圧測定(井上亮平共著), 『物理化学の進歩』, **2**, 6~10 (1928).
- 15) 還元ニッケルの存在における一酸化炭素の分解

- (予報) (李泰圭共著)『同誌』, 2, 11~19 (1928); *Bull. Chem. Soc., Japan*, 3, 18 (1927).
- 16) 特殊の膠質系に対するワイゲルト効果の拡張 (第1報補遺) (今堂健雄共著), 『同誌』, 2, 20~22 (1928).
 - 17) 光による膠質の生成 (第1報) 銀膠質の生成 (陳之霖共著), 『同誌』, 2, 49~64 (1928).
 - 18) 光による膠質の生成 (第2報) 銅膠質の生成 (石井新次郎共著), 『同誌』, 2, 118~131 (1928).
 - 19) 或種の膠質の滲透圧に及ぼす光の影響 (予報) (馬場日出男共著), 『同誌』, 3, 1~15 (1929).
 - 20) 或種の膠質の滲透圧に及ぼす光の影響 (第1報) (馬場日出男共著), 『同誌』, 4, 37~53 (1930).
 - 21) アルカリ溶液における酸化銅電極に対する Becquerel 効果について (第1報) (速水永夫共著), 『同誌』, 4, 55~71 (1930).
 - 22) 還元ニッケルの存在における一酸化炭素の分解 (第1報) (李泰圭共著), 『同誌』, 4, 73~132 (1930).
 - 23) Taylor's Theory of Active Centers and the Kinetics of Heterogeneous Gaseous Reactions (with T. Ri), *Rev. Trav.*, 51, 641~647 (1931).
 - 24) 简单なる硝子製カロリメーターの性能について (佐藤一雄共著)『物理化学の進歩』, 6, 16~46 (1932).
 - 25) 简单なる硝子製カロリメーターによる化学反応の熱解析 (第1報) (馬場日出男共著)『同誌』, 6, 47~61 (1932).
 - 26) A Study of the Enzyme Action by the Thermal Analysis of Reaction Velocity (I), The Action of Saccharase (with T. Kosaki), *Proc. Imp. Acad.*, (帝国学士院紀要), 11, 232~234 (1935).
 - 27) Thermal Analysis of Reaction Velocity, *Rev. Phys. Chem., Japan*, 11, 439~451 (1937).
 - 28) On Explosive Reaction of Gases I. Thermal Explosion of Oxyhydrogen Gas at Low Pressure (with R. Goto), *Proc. Imp. Acad.*, 16, 218~222 (1940).

2.2 学術誌『物理化学の進歩』—The Review of Physical Chemistry of Japan

前掲、堀場論文のうち、邦語で書かれたものは、すべて、彼自身が創刊した『物理化学の進歩』に掲載されている。彼が創刊号 (第1巻, 第1輯, 1926) に執筆した巻頭言には、発刊の趣旨について、大略次のように述べられている。「すなわち物理化学の「純理」, 「応用」両面における重要性を鑑み、その各領域における進歩の趨

勢を把握することは緊急な課題である。しかるに学術の進歩の急激なる現代において、その把握を研究者個人の努力に委ねることは至難であるから、斯学に寄与した論文について、比較的詳細で、従来の抄録の域を脱した紹介記事を集め、掲載して学界に裨益せんとする次第である」けれども第2輯の刊行にあたり、「第1輯が多量の賞讃を博したことにより「本輯より原報 (original works) をも載せる」ことになった。

第1巻大正15年(1926)~昭和2年(1927)から第9巻(1935)までは京都帝国大学物理化学研究室編輯として年3輯(第1巻のみ4輯)が発行され、編輯の責任者は市川禎治(1巻~4巻)引続き城野和郎(5巻~9巻)が当った。第7巻(1933)より原報には4~5頁の英文アブストラクトが添付され、図表が英文となり国外での読者に便利になった。第8巻(1934)以後は、それまでのA 5版を改めB 5版となり、年6輯刊行され、原報(英文アブストラクト)紹介の他に抄録と物理化学文献集が加えられた。第10巻(1936)から物理化学研究室内に創立された日本物理化学研究会が編輯することになり、編輯主幹に堀場信吉、編輯幹事は田村幹雄が当った。第11巻(1937)より原報が欧文となり、英文の「吾国に於ける物理化学研究の抄録」(Abstracts of the Physico-Chemical Literature in Japan)が付加され、我国の物理化学関係の論文全部の抄録を各著者より送付を求め載せることになった。なお、国内版は従来通り年6回刊行し、新しく海外版 The Review of Physical Chemistry of Japan, with Complete Abstracts of the Physico-Chemical Literature in Japan を年3回刊行し、海外の物理化学研究者に送り、我国の物理化学研究の国際的紹介に努めた。(500部印刷)なお、この海外版は第11巻から第16巻(1942)まで続いた。第13巻(1939)より編輯主幹は堀場信吉(京都)と鯉島夷三郎(東京)の2名で、編輯幹事は外山修が当った。第16巻(1942)より編輯幹事は水波英二に代ったが、支那事变が拡大するにつれ国粹的風潮が学界にもおしよせたので、第16巻(1942)より原報をもとの日本語として2頁の欧文アブストラクトを付することになった。第2次世界大戦に突入し用紙は配給制度となったが、この学術誌の発刊は続けられ、昭和20年1月(1945)には第19巻第1輯として高圧特輯号が出版され、同年5月に第2, 3輯合併号が、9月には第4, 5輯合併号を刊行して終戦を迎えた。そして第20巻(1946)を堀場信吉還暦記念号 (Dedicated to Prof. Shinkichi Horiba in Celebration of His 60th Birthday) として再び英文にて原報23編が昭和22年9月(1947)に刊行された。第21巻(1951)からは The Review of Physical Chemistry of Japan として京

大の婦山亮編集のもとに原報(英文)が出版され、その死去により大杉治郎が編集を引き継いだ。第50巻は記念号 Modern Aspects of Physical Chemistry at High Pressure (1980) として出版された。勿論英文であり、大杉の緒言に続いて現在の世界の高压化学における第一線研究者の論文16編(1~273頁)が集められ、付録として第1巻から第50巻までの論文リスト及び著者と物質のindexが付されている。『物理化学の進歩』(The Review of Physical Chemistry)の論文誌としての発刊は、これで一応終止符がうたれたが、本誌は創刊以来半世紀にわたり、我国唯一の物理化学専門学術誌としての権威と力量を保持するとともに、堀場研究室で遂行された研究の成果は、ほとんど本誌に掲載され、同研究室、同門、後継者の機関誌としての使命を全うしたのである。このことは創刊以来の各巻、各輯(集)に掲載された論文の表題と著者名を一瞥すれば明らかである。

2.3 著書と総説

1) 接触々媒作用の理論

化学講演集(京大化学研究所) 2, 49~64 (1931)

2) 中性子と化学(萩原篤太郎と共著)

化学綜報(学術研究会議編纂, 岩波書店)
1, 25~66 (昭和16年, 1941)

3) 気体爆発反応研究の発展(後藤廉平と共著)

化学綜報 1, 67~100 (昭和16年, 1941)

『化学綜報』は学術研究会議化学部会において我国の化学の各部門の連絡及び振興の方法に関して審議された項目に基づき、化学各方面における最近の情勢と進歩とをそれぞれの専門家が総合的に記述し、我国の化学研究者に広汎な資料を提供するため、岩波書店から出版することになったものである。その編纂委員会は、片山正夫(東大, 理事)を委員長として学術研究会議化学部員及び適当な専門家約20名で組織され、委員幹事には玉虫文一(武蔵高校, 理事)が当られ、当時我国における一流の化学者が参画している。毎号数項目の総合報告が採録され、年4回以上発行された。その第1輯(昭和16年4月, 1941)には、この堀場信吉の上記2つの総説と共に、千谷利三(阪大 理博)の「非放射性同位元素の化学」、赤堀二郎(阪大 理博)の「生化学的触媒反応」が載せられた。この化学綜報は Chemical Reviews の本邦版であったが、長く続かなかったことは残念である。

4) 我国に於ける触媒作用の研究・第一輯(昭和2~9年)(B 5, 1~726頁)

日本学術振興会

学術部第13小委員会編纂

岩波書店, 昭和11年(1936) 4月発刊

5) 我国に於ける触媒作用の研究・第二輯(昭和9~12年)(B 5, 1~397頁)

日本学術振興会

学術部第13小委員会編纂

岩波書店, 昭和16年(1941) 12月発刊

日本学術振興会の第5常置委員会(化学関係)の一員であった堀場信吉は、触媒問題の重要性をとえ、その首唱により第13小委員会が設置された。小委員会はその仕事の一つとして、我国における触媒関係の文献抄録の編輯が企てられ、堀場がこの事業を担当する責任者となった。資料は主として日本化学研究会発行の日本化学総覧であった。

第1輯の序言は第13小委員会委員長であった池田菊苗が、第2輯の序言は同じく同委員長片山正夫が書き、編輯後記には堀場信吉が自ら執筆し、発刊の由来から堀場研究室において行われた精力的な編輯の経過について説明している。

6) 『触媒作用の理論』(堀場信吉著)

触媒化学講座 第1巻(A 5, 1~468頁)

尚覽堂, 昭和13年(1938) 3月発刊

当時我国の化学工業として注目された、空中窒素固定、硫酸、硝酸の製造、メタノールの合成、あるいは石炭液化などは触媒が基となっているもので触媒に対する一般の関心が高かった。触媒化学講座の発刊が計画され、その監修者として堀場信吉(京大 理博)、喜多源逸(京大 工博)、久保田勉之助(東大 理博)、松井元太郎(東工大 工博)の4名が当ることになった。昭和13年3月(1938)より昭和15年8月(1940)に亘り全7巻が尚覽堂から刊行された。それには堀場信吉『触媒作用の理論』(第1巻)、久保田勉之助『有機化学に於ける触媒反応』、内田俊一『触媒反応に於ける工学的諸問題』(第2巻)、松井元太郎『硫酸製造法』、渡辺卓郎『アセチレン熱導体』、桑田勉『有機酸化製品』(第3巻)、柴田勝太郎『アンモニア合成、メタノール合成、フォルマリン合成』、佐々木一雄『アンモニア酸化法』(第4巻)、藤村建次『合成石油』、吉村倫之助『水性瓦斯反応』熊谷直記『硬化油』(第5巻)、三井啓策『石炭液化』、山口昌三『タール水素添加』(第6巻)であり、それに坂口謹一郎、植村定治郎『酵素』(第7巻)が加えられた。なお、第2巻と第7巻は修教社書院が発行した。

以上の触媒化学講座の第1巻には、堀場研究室で行われた吸着や触媒に関する実験は勿論のこと、当時世界の最先端の理論と実験が分担執筆により集録記述されており、ユニークな著書として触媒関係者に歓迎された。その序言の中で堀場信吉は触媒理論に関する展望とその応

用への抱負を次のように述べている。

「触媒の応用は近代化学工業の発展の歴史に於いて一つの驚異と称すべきものである。而もその発展は触媒の理論とは殆んど無関係に寧ろ経験的事実によって進歩を遂げたものであって触媒の応用が示した輝かしい成果に引かえその理論の進歩は永い間実に遅々たるものであった。それは触媒作用の神秘を解くことは一般化学反応そのものの秘密の解決を必要としたので深遠なる学理の発達を待たねばならなかったによるものである。幸にも最近数年触媒学も漸く発達の上途にのぼり触媒理論としてやや系統化し得る様になったと思われる。本触媒講座の出版の企あるや吾人の研究室にその理論の部を執筆の依頼があった。本書はその時始めて早急に筆を執ったものであって極めて不完全なものである事を免れない。只上述の如く触媒の理論の進歩は最近のことにかかり欧米に於ても本書の如きやや広き範囲に亘って触媒学を説述したる成書は無いと思う。これが不完全なるを顧みず敢えて触媒化学講座の第一巻とした所以である。若し本書が触媒の応用の実際に携わる方に触媒理論の現時進歩を示しその応用に何等かの指示を与える事が出来たならば執筆者の非常の幸である。又理論の研究者は相共に研究に精進して理論を基として新しき触媒化学の発展を期待し得る時期の早く来らん事と希うものである。」

2.4 講演、講話

堀場は各種学会や機関で学術講演を行っているが、文献に残っているもののみを以下に記す。

1) 光化学作用と生命

昭和2年(1927)4月27日

於大阪懐徳堂

『物理化学の進歩』, 1, 395~409 (1927)

2) 化学原子価に就て

大正13年(1924)

於京都学芸会 講演会

『同誌』, 1, 565~579 (1927)

3) ベルテローの熱化学より現代の熱化学へ

M. Berthelot (1827~1907) 生誕百年記念講演会

昭和2年(1927)

『同誌』, 4, 付1~11 (1930)

4) 接触触媒作用の理論に就いて

昭和4年(1929)11月

京都大学化学研究所京都講演会

『同誌』, 4, 付12~32 (1930)

5) 化学総論

昭和4年(1929)5月24日

日本中等教育理化学協会大阪支部講演会

『同誌』, 4, 付33~52 (1930)

6) 化学研究所の紹介 付膠質化学に就いて

昭和6年(1931)4月14日

住友関係諸会社の京大化研見学団に講演

『同誌』, 5, 付5~12 (1931)

7) 田丸節郎博士訳ハバード博士講演集

「国家と学術の研究」に就て(紹介)

『同誌』, 5, 付13~15 (1931)

8) 金属「オルガノゾル」に就て

昭和7年(1932)4月

日本微毒学会総会での特別講演

『同誌』, 6, 付23~28 (1932)

(小田切瑞穂と連名)

3. 業績の解説

3.1 溶液論、蒸気圧測定など

堀場信吉の講座の前任である大幸勇吉は平衡系における相律(phase rule)を得意の一としたので、その指導により三成分系の多相平衡の研究を行った。卒業論文は、よく知られた三成分混合溶液である水-エチルアルコール-エチルエーテル系の平衡に関して、Ostwald Sprenger ビクノメーターによる比重、Pulfrich 屈折計による屈折率、Ostwald 粘度計による比粘度を25°Cで測定し、正三角形座標による一定値曲線を描いた。これら曲線から系の平衡状態の分析や臨界点の決定がなされた。(文献1, 1911 (2.1節, 以下同) 次に水-フェノール-ベンゼン系について25°Cにおける各混合比を求め、正三角形座標による平衡図を描いた。更に、二液が共存する三成分系について数式的取扱いを展開し、平衡曲線(equilibrium curve)や結合曲線(conjugate curve)に対する式を導いたが、これには数学教室の園の助言を受けている。(文献4, 1914~15)

溶液系の相律の実験から、堀場自身は溶液のもつ種々の性質の一般理論に興味をもち、溶液の研究(Studies of solution I, II)と題して長文の論文(文献6, 7, 1916~17)を発表した。そのIでは、溶液における溶質と溶媒の分子溶液容(molecular solution volume)及びその変化が溶液のもつ種々の性質と関係するとした。そして溶液内での溶質と溶媒の分子溶液容の決定法を提出し、それによって蔗糖、塩化カリ、塩化ナトリウム、塩化アンモニウム、塩化リシウムの水溶液のそれを各温度で求めた。それらと浸透圧やTammannの溶液内部力とを比較

し、また溶解度と関係あることを指摘した。そのⅡでは、この立場から溶液の浸透圧の概念をより詳細に論じた。

分子容と溶質の溶解度との関係が塩化メチレンやクロホルムなど16種の簡単な有機化合物について検され、有機化合物の有する特殊の基と関係あることが解った。これは Langmuir の得た表面張力に関する結論と一致するものである。この論文は彼のヨーロッパ留学中に出されたもので、英国のファラディ協会の副会長 V.W. Porter により1919年12月の例会に提出された(文献 8, 1920)。

また、留学中の論文として、金属砒素の蒸気圧の測定がドイツの物理化学誌に発表されている(文献 9, 1923)。なお、帰朝後の研究の一部として、蒸気圧の実験を続け、塩化カリ、塩化ナトリウム(文献13, 1925~8)、三沃化砒素(文献14, 1928)、樟脳(吉本晴一、窪川真男(1928~29)などの蒸気圧や、種々の濃厚水溶液の蒸気圧(古谷登、横田(久米)泰三, 1926~1937)の測定、また水溶液中の不揮発性物質の飽和(久米泰三, 1938)など、さらに固体非電解質の溶解度(根岸良二, 1940)や固体ベンゼンの無極性液体への溶解度(根岸良二, 1941)の測定が行われた。

3.2 反応速度

3.2.1 光化学反応

W. Nernst が反応系に導入した化学抵抗 (chemical resistance) の概念 (Theoretische Chemie, 7, 705(1913)) を酸素と水素とより水の生成する反応に展開した。(文献 5, 1914~15) その後ヨーロッパ留学中に Nernst の熱力学第三法則を学んだが、帰国後の研究としては反応速度の測定実験を行った。

先ず主力は光化学反応に注がれ、気相における水素と塩素の光による塩化水素への結合反応(文献10, 1926~27, 市川禎治, 1930)、塩化銀に対する光作用、すなわち Weigert 効果に関する研究(文献11, 1926~27, 今堂健雄, 1928後述)、光による銀膠質の生成(文献17, 1928) 同じく光による銅膠質の生成(文献18, 1928) 及び膠質滲透圧に対する光の影響(文献19, 20, 1928) などであった。これら独自の研究が学界の認めるところとなり、昭和5年(1930)には日本化学会から「均一系、不均一系、並びに膠質系に於ける光化学反応の研究数例」に対して、桜井褒賞(物理化学賞)を授与された。その後、この伝統を継承した門下の研究にはアンモニアの光分解反応(志田正二, 1939)、水素と塩素との光化学結合反応(田村幹雄, 1934)、メタンの光による塩素化反応(田村幹雄, 1941)などがある。

3.2.2 反応速度の熱解析

化学反応速度の測定手段として、当時までは主として化学分析や反応系の光学的な色や屈折率、旋光度などの変化の測定が用いられていたが、堀場は反応熱による温度変化を測定することを創案し、「化学反応速度の熱解析」(Thermal analysis of chemical reaction velocity)と名づけた。この方法は反応の極く短い時間的变化とくに反応初期の反応機構の解析に有効である。

気相反応に対しては巧妙な装置を造り、水素と塩素の光化学結合(前出文献10, 1926~27)に応用し、よい結果を得た。その後、この反応が連鎖反応であることが実証され(田村幹雄, 1937)、さらに一酸化炭素と塩素からのフォスゲンの光合成(田村幹雄, 1933)および水素と塩素との光化学連鎖反応の研究(田村幹雄, 1935)に応用し、反応機構が究明された。また、水素と塩素との爆発反応(城野和二郎, 1935)に利用し、分枝連鎖機構を明らかにし、後に Budde 効果の熱解析による自由原子再結合反応の機構(志田正二, 1942)やラジカルの結合反応の機構(大杉治郎, 1947)などの究明が行われた。

その方法は液相反応に対して行われ、簡単なカロリメーターを用いることにより偉力を発揮した(文献24)。過酸化水素の光分解反応(文献25)、クロム酸の有機酸による還元光反応(中西良雄, 1935)、硫化物の酸化反応(松山秀雄, 1938)について研究され、反応次数などが決定された。その後の応用例には、サッカラーゼやインベルターゼの作用(文献26, 神崎武和, 1935, 1938)無機酵素と呼ばれる白金ゾルによる過酸化水素分解(水渡英二, 1936, 1939, 1941, 1935, 1938)における、微不均一反応系の解析のほか、白金ゾルによるメチルやエチル・パーオキシサイドの有機過酸化物の分解(長谷川繁夫, 1944, 1946)がある。なお、高温に利用される硝子製カロリメーターも試作された(近藤礼一, 水渡英二, 1941)。

これら多彩な成果を生む基礎となった独創的研究方法による気相、液相両者での反応機構の究明に対して、昭和12年(1937)帝国学士院から恩賜賞が授与された(文献27, 1937)。

3.2.3 気相系均一反応

留学から帰国した時期には、気相系反応に興味を持ち、反応速度は簡単な石英または硝子製圧力計、通称フェーダー・マノメーターを用いて測定された(文献12)。気相系均一反応に関するその後の研究例には、酸化窒素と酸素との反応(後藤廉平, 1931)、アンモニアと塩化水素との反応(岡山義雄, 1933)、アンモニアと二酸化炭

素との反応 (吉田武子, 1936), アセトアルデヒドの酸化反応 (八木三郎, 1944) などがある。

次に燃焼反応に興味を持ち、塩素、臭素、酸素及び水素の燃焼焔の発光スペクトルの分析から反応機構を求め、高振動状態において水分子の生成を発見した (北川徹三, 1934, 1936, 1938, 1939)。これは北川徹三が当時平塚にあった海軍火薬廠に入廠後に、夜間に大砲を発射したときに現われる好ましからざる赤い焔の消焔法に発展した。焔の伝播速度の測定も行なれた。(後藤廉平, 鈴木松一, 1942)。第二次大戦に入るや燃焼反応は航空燃料の使用に際する重要課題となったので、種々の方法で研究が進められた。航空燃料のアンチノック性の研究 (山北逸郎, 1944, 1945), アセチレンや脂肪油に対する高周波放電 (井街仁, 1944) などに関する研究はその一例である。

ついでこれらの研究は爆発反応に拡張され、それらには一酸化炭素と酸素と爆発 (城野和三郎, 1941) や酸水素の爆発 (後藤廉平, 1938, 木俣昌次, 青木宣正, 後藤廉平, 1941, 早川晃雄, 後藤廉平, 1941, 後藤廉平, 浦久保喜兵衛, 1942, 後藤廉平, 1942) の研究がある。なお後藤廉平は気体爆発反応の不均一性及び爆発限界条件の理論的考察により日本化学会桜井褒賞 (1944) を受けている。爆発反応は Semenov 提案の連鎖機構で説明されるが、熱中性子によるウラン分裂も連鎖機構に従うものであり、それが原子爆弾を生むことになった。堀場がいちはやくこれに関心を持ち核化学反応の研究に先鞭をつけたことは後述する。

また、アセトアルデヒドの酸化反応を例として行われた冷焔を伴う爆発反応の研究がある (八木三郎, 1945)。

3.3 吸着と触媒化学

以上のように、均一系反応の酸化反応、燃焼反応、爆発反応などに関する研究と共に、不均一系の触媒反応、すなわち接触々媒作用や吸着現象に対しても多くの研究を行った。

3.3.1 吸着現象

主として触媒作用と関連して速度論的研究と共に熱力学的考察を行ったものには、触媒用還元銅による水素の吸着 (北川徹三, 1932) に始まり、還元ニッケルや被毒還元ニッケルの水素、重水素、窒素及びエチレンの吸着 (飯島俊一郎, 1933, 1934, 1938, 1939, 1940), 還元ニッケルのメタンの活性化吸着 (窪川真男, 1938), 還元鉄への二酸化炭酸の化学的吸着 (北川公夫, 1934, 1936, 1937, 1938, 1939, 1940) などがある。また、低速電子衝撃による吸着気体の脱離 (石川義興, 1942, 1943) を白金板上に吸着した水素について測定し、これが衝撃電

子のエネルギーから吸着状態が分子状であること、および吸着水分子の層の厚さや吸着素域を決定した。この研究は吸着状態を直接に測定したもので、その結果は北大堀内研究室の理論と対立した。当時は甚だ困難な実験であったが、現在のオージェ電子分光による吸着状態の研究の先駆といえる。

3.3.2 触媒反応

これは還元ニッケルの存在における一酸化炭素の分解 (文献15, 1928; 22, 1930, 李泰圭, 1931) に始まり、珪酸ゲルを担体としたニッケル触媒による一酸化炭素の分解 (李泰圭, 永光源太郎, 1935), 還元ニッケルによるメタンの分解 (窪川真男, 1938), 低温におけるニッケル触媒によるエチレンの水素添加 (外山修, 1935, 1937), ニッケル触媒によるプロピレンの水素添加 (外山修, 1940), ニッケル触媒によるイソ・ブチレンの水素添加 (堀山亮, 1941) などの研究があり、吸着と共にニッケル触媒の作用を種々の反応について追究した。また、白金表面におけるメタンの分解 (窪川真男, 1932, 1934, 1937), 鉄触媒によるアンモニアの分解 (堀山亮, 1939, 1940, 瀬谷克己, 1939), 水素による酸化銅還元, 酸化銅上での水素と酸素との反応やメタノールの分解 (長谷川繁夫, 1943, 1944, 1945) など金属触媒反応のほか、石英表面における一酸化炭素の高温酸化 (近藤幸雄, 外山修, 1939), 酸化亜鉛・酸化クロム混合触媒によるメタノール分解 (田村幹雄, 志田正二, 1942) などの研究もある。なお、カーバイドよりの炭化水素合成 (根岸良二, 1941, 1942), 高級アルコールの合成機構 (根岸良二, 1944) が検討された。

さらに触媒の被毒現象として、白金線上の酸素水素反応に対する一酸化炭素やグリーズ蒸気の毒作用について検討された (小野宗三郎, 1943)。液相における接触触媒作用と考えられるコロイド状の白金による過酸化水素の分解反応については3.2.2. で述べたが、この反応に対して一酸化炭素による一時的被毒と金属イオンによる永久被毒が研究された (水渡英二, 1944)。また、被毒現象から触媒の活性中心のエネルギー分布が算出された (窪川真男, 1937)。

また、水素原子と水酸基との結合から固体塩の触媒活性が比較され (田村幹雄, 志田正二, 1946), また金属原子の磁気能率とその触媒能との関係が論じられた (北川徹三, 1937)。

戦後、外山修などの大阪府立大学における触媒研究に引き継がれた。

3.3.3 電極反応など

その他、酸化銅電極のアルカリ溶液における Becquerel

効果を研究し(文献, 21, 1930, 速水永夫, 1931, 1935 1937), 銅管の水道管への応用が検討された。また, 鉛蓄電池の容量(窪川真男, 1940), 硝子の酸への溶解反応(土橋正二, 1943)や2-塩素 1,3-ブタジエンの重合反応(重名潔, 1944)などの研究もある。

3.4. コロイド化学

分散系コロイドの生成や性質に始まり, その応用として膠質医薬や船底塗料などの研究を行った。

3.4.1 コロイドに対する光の作用

当時, ライプツヒの Weigert (1919) は光塩化物(photo-chloride)並びにコロジオン膜に染めた色素に偏光を照射すると特殊な光学的性質を呈すること(Wegiart 効果)を見出していたが, 堀場はこれを一般コロイド系に拡張し, ダイクロイズム(dichroism)の吸光係数やその時間変化などについて詳しい実験を行った。用いたコロイド系は, 銀-ゼラチン系, 水銀-ゼラチン系(文献 11, 1927, 14, 1928), 塩化銀-ゼラチン系(今堂健雄, 1928), ヨウ化水銀-ゼラチン系(吉田武子, 1930)である。

3.4.2 光によるコロイドの生成

引き続き光によるコロイド生成の研究を行った。硝酸銀のゼラチン系に光を照射すると, 液の色は淡黄色より赤橙色に変化するが, この際のコロイド生成反応を Donnan 比色計と銀イオンの濃淡電池により, また, 生成した銀コロイド粒子の大きさの変化を限外顕微鏡で追跡した(文献17, 1928)。塩化又は臭化第一銅溶液に保護コロイドとして少量のゼラチンや寒天を加え, 煮沸すると黄色の CuOH ゾルとなり, それは酸により乳白色の CuCl 又は CuBr ゾルと変わり, その照射により青色から紫黒色の Cu ゾルになる。この反応機構を究明し, 銅写真法に応用した(文献18, 1928)。また白金薄膜の写真作用が研究され(小野宗三郎, 1937), その後, 光による硝酸銀溶液より Ag ゾルの生成反応が詳しく研究され, 写真化学の基礎的諸問題の解明に貢献した(八木三郎, 1940)。

3.4.3 還元法によるコロイドの生成

光による生成とともに, 一般還元法により Cu ゾル(真紅色), 空気酸化による CuO ゾル(緑~褐色)の生成, 並びにその性質を研究し, 銅粒子の大きさとして限外顕微鏡より約 $80\text{m}\mu$, Stokes 式より約 $65\text{m}\mu$ を得た(石井新次郎, 1928)。また, von Weimarn の膠質生成理論に従って CuCl ゾルや CuBr ゾルを生成し, これらゾルの乳光出現時期とその強さに関する観察を4ヶ月以上に亘り行い, 安定なゾルの生成条件を確立した(石井新次郎, 1929)。この理論で有名な P.D. von Weimarn はモスコウ大学教授としてコロイド部門で活躍していた

が, ロシア革命のとき日本に亡命し, 京大の大幸研究室, 特に大阪工業試験所外人膠質化学研究室で実験し, 上海にわたり亡くなった人である。

また Se ゾル生成に関して詳しく研究がある(重名潔, 1946)。

戦後, 水渡英二ら化学研究所における微粉体の生成など粉体化学とくに微粉体の生成に関する物理化学的研究や微結晶の生成やその結晶学的研究に発展した。さらに電子顕微鏡学の応用としてコロイド物質の直接観察が行われ, コロイド形態学が系統化され, フタロシアニン類の分子の直接観察に発展し世界の注目を浴びた。

3.4.4 ゾルの渗透圧など

種々のゾル(Au , Ag , As_2 , S_8 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, C , プルシアン青)の浸透圧が光の照射により著しく増加し, 遮光後は減少することを見出し, この経過を Sørensen 透過圧測定装置と電気伝導測定装置により測定した(文献, 19 1929, 20, 1930)。これにはコンゴレッドに関する詳細な研究もある(平田文夫, 1929)。これらは金属ヒドロゾルの光泳動(photophoresis)の検討を行ったものであるが, 光による Brown 運動に起因するとも考えられた(梶山亮, 1932)。また, コロジオン膜を透過する塩化カリ溶液の浸透圧の測定が行われた(田村明雄, 1931)。

3.4.5 ゾルの電気運動ポテンシャル

電気運動ポテンシャルすなわち ζ -電位に関する研究も行われ, 硝子-水系の ζ -電位に対する各種電解質の影響を正確に測定された(古谷登, 1929)。当時, 京大農学部では志方益三が留学より帰り, 館 勇とともにポーログラフの研究を行っており, 堀場はこれらと交流した。一方, 化学研究所志方研究室では高周波電流による樺太ツンドラの脱水が試みられ, その理論的研究は上田静夫による U-効果の提唱に発展し, 戦時中の潜水艦探知, 戦後の魚群探知に利用された。

3.4.6 界面の接触角など

固体-液体間の接触角は顔料などの粉体分散と関連して重要であるが, その簡便敏速な測定法が考察された(後藤廉平, 1933)。戦後, この研究は後藤廉平などの化学研究所における界面化学とくに固相界面物質の赤外スペクトルやラマン・スペクトルによる確認などに発展した。

3.4.7 金属オルガノゾル

従来の方法に比較して濃厚で安定性のよい金属-有機物ゾルの製造法が発見され特許を取った(堀場信吉, 小田切瑞穂, 1931)。分散質として Au , Ag , Pt , Fe , Pd , Ca , Hg など, 分散剤としては油脂(ヒマシ油, オリーブ油, 肝油), ラノリン, ワセリン, 有機酸, アルコール,

アルデヒド、炭化水素などがある。特に膠質医薬として水銀-ラノリン（水銀軟膏）が市販され、金-大風子油がらい病の治療に用いられた。これが基となり京大医学部に附属皮膚病特別研究施設が設置された。

また、金属オルガノゾルは船底塗料の実用化のもとになり、とくに無水銀船底塗料（CuO オルガノゾル）研究の中間工場を高槻の化学研究所堀場研究室に設け、実用化し多くの船舶に塗った（下元貞雄）。

後に、それらに関する基礎研究として、オレイン酸カドミウム・ゲルの生成、特性、構造、とくに透電恒数の測定を行った（山北逸郎，1940）。また、金や銀のオルガノゾルについても詳しく研究された（山北逸郎，1943，1946）。

なお、親水コロイドの一つとして、澱粉の超音波による破壊を詳しく研究され（小野宗三郎，1940），この超音波装置は種々のコロイド実験にも大いに役立った。さらに、この研究は小野宗三郎らの大阪府立大農学部における食品のコロイド学的研究や酵素反応に関する研究に発展した。

3.5 量子化学

欧州留学から帰朝後、堀場は統計力学の講義を行ったが、これはおそらく日本中で最初であった。その後、暫くして量子力学が現われ、その発展と共に、化学反応の量子力学的研究にも先鞭をつけた。とくに反応性に対する有機置換基の影響に関する研究（李泰圭，1943，李泰圭，高山秀雄，1945）や化学結合の量子力学的計算（李泰圭，室山西夫，1944）が行われた。これは李泰圭が Princeton 高級研究所より帰朝直後のことであり、同氏は戦後に Seoul 大学に帰り、その後米 Utah 大学教授として Eyring と共に研究した。

堀場は日本学士院会員として在任中、日本人として初めてのノーベル化学賞（1981年度）を受賞した京都大学の福井謙一が学士院賞を受けた際にその業績の意義に対し深い理解を示したと聞いている。

3.6 核化学

1938年ウランの核分裂の事実が報ぜられ、その機構が気相爆発反応に関して発展した Semenov（ソ連）の提案の連鎖理論によるものであったので、前述の如き気相爆発反応の研究を行っていた堀場の著しく注目するところとなった。

先ず、物理教室の荒勝文策と共同で、ウラン核分裂に際しての熱中性子の吸収を測定し、連鎖係数を 2.6 と算出したが（荻原篤太郎，1939），この値は戦後明らかにされた欧米の実験値と一致していた。また、中性子を用いて種々の化学反応とくに過酸化水素の分解反応を行っ

た（荻原篤太郎，水渡英二，1940）。一方、教室では熱拡散を用いてネオン22とネオン24を分離する高い塔が作られた。

平塚の海軍火薬廠においてウラン爆弾について講演したが、当時は夢物語のまま大東亜戦争に突入した。戦時には航空燃料等と共に U-235 分離についても軍に協力した。

3.7 高圧化学

気体の高圧実験装置すなわち、そのころ日本で最初の1000気圧の気体圧縮機を完成し、先ず尿素合成に関する研究（久米泰三，東原五郎，梅村耕造，1942）に利用した。次に第二次世界大戦中に撃墜したアメリカ空軍機内にあった電気絶縁物質である高圧ポリエチレンを作るべくエチレンの高圧重合を行った（久米泰三，1946）。

更に大戦中の困難な状態のもとに学術振興会の援助で5000気圧の超高圧装置を作り、各種ガスの性質を求め、これは『物理化学の進歩』高圧特輯号として発表された（堀山亮，1945）。これらの高圧化学の実験は、堀場の後任者堀山亮、続いて大杉治郎に引継がれ、益々発展すると共に、戦後の我国の高圧科学研究の拠点となった。

4. 研究と教育活動

4.1 京都帝国大学卒業直後の頃

明治43年（1901）7月、京都帝国大学理工科大学純正化学科卒業し、1年間大学院に在学の後、住友電線製造所に入社した。入社の際に次のようなエピソードがある。当時帝大卒業のときの成績の最優秀の者には銀時計が授与される制度があった。住友電線製造所の帝大出身者の初任給は、普通40円のところ、銀時計組には45円と5円の差があった。堀場は銀時計組でなかったので入社後に成績のいかんにより差をつけるのはよいが、入社時から5円の差別をつけるのはけしからんと思い、住友の総理事の鈴木馬左也のもとに談判に行った。鈴木は住友を日本の大住友にしたいだけの人物だけあって、堀場は上手に説得された。堀場は一生を通じて会った人でこの鈴木をもっとも優れた人物であったと述べているが、入社早々に総理事に談判する気概は彼の一面をよく表わしている。

約1年にして入隊し、さらに1年後除隊と同時に住友を退職して京都大学に戻り、大幸勇吉教授の許で講師、助教授となった。

4.2 欧州留学

欧州留学は大正7年（1918）から同13年まで足かけ7ヶ年の長きに亘った。その間オランダ Amsterdam 大学の Smits、イギリス Liverpool 大学の McLewis、ドイツ

Leipzig 大学の Weigert らに師事して、当時の物理化学の新しい分野であった反応速度論や光化学の実験と理論を学んだ。また、Max Planck の量子論や、W. Nernst の熱力学第三法則が確立されて、成長期にはいった物理学や物理化学の諸大家に接し研鑽した。留学中の研究として、溶質の溶解度と分子容の関係（文献8）や金属砒素の蒸気圧の測定（文献9）などがある。

前述の如く住友の総理事鈴木と親しくなったので、留学にも住友からの援助があった。当時住友が一番困った問題は新居浜四坂島の煙害問題で、その補償に多大の出費があった。煙害除去法として、池田菊苗（東大教授）は、 SO_2 に H_2S を通じ硫黄を沈殿することを考えた。堀場は、 SO_2 は化学資源であるから硫黄にもどすのではなくアンモニアを反応させるとよいと考えた。丁度その時、第一次世界大戦中で敵国特許の侵害が意に介されなかったで、欧州より四坂島へ電報を打ち、この反応の敵国特許を使うよう政府に申し入れさせた。なお、戦争が終って、住友など多くの会社が集まり東洋窒素シンジケートを作り、アンモニア合成を行うことになった。この問題を研究してみないかとの鈴木馬左也の要請に対し、自分は勉強を続けたいからとことわり Haber の研究室に長く居た田丸節郎（後、東工大教授）を推薦した。彼自身は住友奨学資金からは5万円の支給を受け、内2万5千円を留学費として留保し、年額5千円づつ5年間留学を延長し、残り半分で研究室を建てることにした。従って物理化学第二研究室は留学中に建ったが、その奥にあった新館は帰国後に国費で建てられた。この二つの研究室は長く門下生の研究に大いに役立った（現在、そ

の一部が工学部石油化学教室の奥に残っている。）

4.3 京都帝国大学理学部の物理化学教室

長らく欧州に留学して新進の学者として帰国後直ちに、すなわち昭和13年（1924）3月に京都帝国大学教授に任ぜられ、同11月に理学博士の学位を受けた。なお、初めは分析化学講座の担当であったが、3年後大正15年12月に大幸勇吉のあとをついで物理化学（化学第一講座）の担任となった。

最初の講義は、「物質運動論と物理化学」であったが、他学部の教授も聴講した。主たる講義の「物理化学」は長い間、理学部化学科学生と工学部工業化学科学生などの必修科目であった。講義は早口で、学生はノートを取り難い方であったが、彼の講義ノートは美しい字で書かれていた。後、昭和14年より東京工業大学教授を兼任し、また多くの大学で講義するなど学生の教育に尽くした。

堀場教授の人となりを慕い、論文学生は常に化学教室で一番多く、研究員も化学研究所の堀場研究室を併せ50名を超す黄金時代が数年続いた。また、門下生のうち大学教授となった者は40人を超え、学長も数人出ており、実業界においても多くの優秀な人材を育てた。堀場個人およびその指導のもとに発表された学術論文は前述のように200編に達している。

第二次世界大戦に突入するや愛国心に燃える堀場は、過去の研究業績と優秀な門下生を動員して化学でもって国に報いんとした。触媒反応や爆発反応の業績を基にした航空機燃料に関する基礎研究を行った。「必ず化学は神風を生む」を念願していたが、終戦の日、当時長野県

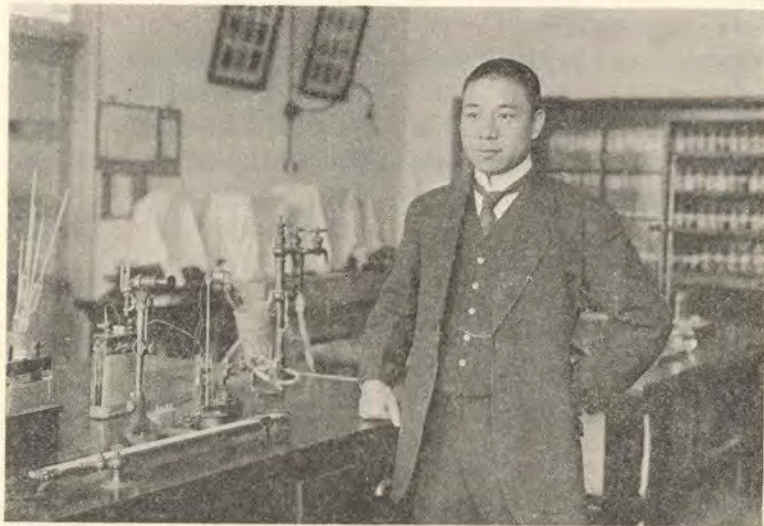


写真2 実験室にて（大正5年）

に疎開していた呂号製作所に出発する予定を急遽取り止め、教室の一隅で全教室員と共に終戦の玉音放送を聞く身となり流れ落ちる涙は止めるべくもなき堀場であった。直ちに理学部教授、化学研究所所長（後述）などすべての公職に辞表を出したが、いかに自らの信念に対する意志が強かったかが解る。教授としての辞表は理学部長のあずかる処となり、昭和22年の11月29日（誕生日）満60才で停年退官とともに京都大学名誉教授になった。その間、昭和14年（1939）9月より理学部長を勤め、種々京都大学の教育行政に携わった。

4.4 化学研究所

大正4年（1915）8月に、京都帝国大学理科大学附属化学特別研究所が、第一次世界大戦の勃発により輸入が途絶したサルバルサンの製造法を研究するために、吉田二本松町に設置された。大正15年になりサルバルサン類製造組織の拡張と毒物に関する研究拡張の予算要求が第51議会に出され、かねて化学に関する総合研究機関の設立が計画されていたので、大正15年10月に上記の化学特別研究所を移管し、「化学に関する特殊事項の学理及びその応用」の研究を目的とする化学研究所の官制が公布された。堀場は、その設立に熱意を注ぎ、初代所員9名のひとりであった。

しかし、当時化学研究所には国費経常経費は非常に少なく、別途収入金支弁にたよっていた。すなわち各研究室は特許の実施あるいは試作製品の払下げによる収入によって人件費並びに物件費を捻出しなければならなかった。したがって、物理化学で一番収入の得やすいコロイド関係の研究開発を行うことにした。オルガノゾルを応用したコロイド医薬を作り（前述）、年間約1万円ほどの収入があった。コロイド関係の基礎研究も行ったが、化学研究所では応用研究に力を入れ、無水銀船底塗料を開発し、そのために中間試験工場を建設した。

昭和17年（1942）9月に喜多源逸（工学部教授）の後を受けて化学研究所第3代所長となり、理工農医各学部の化学関係の応用研究の推進に努力した。そのため化研事務部を高槻市にある研究所に移し、しばしば高槻に来所し講話を行った。ときに第二次世界大戦が熾烈をきわめ遂に終戦を迎えると共に所長を近藤金助（農学部教授）に譲った。

なお、戦後昭和21年5月に公布された国立学校法設置法により化学研究所は京都大学に付置され、堀場研究室の研究は後藤廉平、水渡英二の担当部門となった。

4.5 日本物理化学研究会

昭和11年（1936）秋に東京の藤井栄三郎（化学工業関係の実業家、高峰譲二の弟）から郵送されてきた3,000

円を基金として藤井賞を作り、毎年3月に行われた堀場研究室発表討論会の席上、その年の最優秀の研究に対しこの賞を与えた。それを受けた者は東京渋谷に在住の藤井氏に謝礼に赴くことになっていたが、第2回藤井賞を受けた水渡英二が礼に行った際、藤井は堀場教授に自由に使うようにと金30,000円の小切手を彼に渡した。堀場は大いに感激し、早速、帝国学士院長桜井錠二の許に走り、その他、東大の片山正夫、恩師の京大名誉教授大幸勇吉、京大総長松井元興（元理学部分析学教授）などと語り、広く日本全国に於ける物理化学の振興のため、堀場研究室関係の物理化学研究会を全国的な日本物理化学研究会として創立することになった。この基金には前記藤井の30,000円に堀場の特許実施収益金の全額15,000円を付加した。その創立総会を昭和12年3月3日に京都ホテルで全国各地から関係者130名余り列席して行われた。先ず堀場は常務理事として創立の経過ならびに研究会の趣旨について説明し、その内でこの学会が単に研究発表する学会でなくして会全体が進んで研究を行う使命があることを強調し、当時化学工業界で最も関心を持たれていた触媒反応及び高圧化学の研究に対する注意を喚起した。それに続いて、松井会長、桜井顧問（渡英途上で出席した）、藤井顧問らが挨拶したが、その夜の盛大な晩餐会には、陸海軍人、京都商工会議所理事、報道人はもとより全国各地から集まった学者代表などがテーブルスピーチを行った。

なお、前に述べた学術誌『物理化学の進歩』の発刊は本会に引継がれ、その後本会は全国的に物理化学の研究費補助や藤井特別賞の授与など顕著な活動を展開し、現在に及んでいる。（創立総会などの速記は同誌11巻154頁にある）。

4.6 学協会への貢献

自ら日本物理化学研究会を創立し、広く我国の物理化学の学会や工業界に貢献したのみでなく、一般学協会の幹事、評議員を努めるのみでなく次のように会長や名誉会員として尽力した。

昭和22年（1947）4月より社団法人日本化学会の工業化学会との合併前の旧日本化学会の最後の会長に選ばれ、昭和37年に名誉会員に推された。また、社団法人日本分析化学会の名誉会員であり、また近畿化学工業会のために大いに尽した。

4.7 日本学士院会員

「化学反応速度の熱解析」の研究によって、昭和12年（1937）に帝国学士院から恩賜賞を受賞したことは前に述べた。帝国学士院は、戦後日本学士院に名を変えたが、昭和24年（1949）に日本学士院会員に選定された。

その後、東京上野にある日本学士院の毎月の例会に出席し、よく後輩の論文を紹介した。昭和43年に逝去するや、日本学士院長の柴田雄次（元東大理学部化学学科教授）は自筆の弔辞を寄せられ、また同年5月の総会では日本学士院会員の武居三吉（元京大農学部農芸化学学科教授）による追悼文が読まれた（日本学士院紀要、26巻2号）。

4.8 同志社大学工学部の創設

新島襄による同志社大学の創立は古いが、彼はとくに理工学に関心を寄せ明治23年（1890）にはハリス理化学館を竣工させた。終戦後の教育制度の改革に当り、同志社は工業専門学校を廃し、新学制による大学工学部を設置することになり、昭和24年（1949）に電気学科、機械学科、工業化学科の3学科をもつ工学部が発足した。その昇格に顧問の鳥養利三郎（元京大総長）、西原俊夫（元京大工学部教授）と共に協力し、創設期の工学部長を3ヶ年間努め、大学院博士課程をもつ工学部の基礎を固めた。その後も同志社理事会の会友として、同学の充実発展に尽力した。

同志社との関係は古く、昭和4年（1929）の初めに愛する令息を失い、大きな心の痛手を受けたとき、新島精神リバイバル運動の推進者であった同志社教会の堀貞一牧師より洗礼を受け、入信した。昭和43年（1968）の本葬は、遺言により同志社栄光館にて音楽葬で行われた。

4.9 浪速大学（大阪府立大学）学長

昭和27年（1952）11月に、浪速大学の初代学長の喜多源逸の後を受けて第二代学長に就任した。浪速大学は現大阪府立大学の前身であるが、開学以来日が浅く、大学の管理運営について複雑多岐にわたる諸問題が山積しており、とくに教育学部を廃止して、経済学部を創設するという異常に困難な事業に直面しなければならなかった。同大学がその後、大阪府立大学と名称を変え順調な発展をみたことは、教育行政家としても彼が卓越した手腕をそなえた人物であったことを示している。

4.10 京都市立音楽短期大学長

後述する如く、堀場は趣味豊かでヨーロッパ留学に際して、専門の化学の研鑽に努める傍ら、音楽全般に亘る該博な智識と豊富な感覚を体得した。京大オーケストラの顧問としてその発展に尽すと共に、自らよくヴァイオリンを奏し晩年を楽しんだ。

昭和27年（1952）京都市立音楽短期大学（現京都市立芸術大学に統合）の開設されるや初代学長に就任した。

4.11 文化功労者としての顕彰

昭和41年（1966）11月4日に、長年に亘る学術研究や

教育の業績によって文化功労者として顕彰された。丁度その11月29日に満80歳の誕生日を迎えた年である。翌年は各方面が主催する記念講演会や祝賀会が開かれた。

5. その他

5.1 講演、講話

2.4 に列記したもののほかに一般人の啓蒙のために行った多くの講演がある。例えば昭和9年（1934）6月に京都大学民衆講座の講師として大阪市中之島公会堂にて「科学と研究」と題して講演した。その内容は、研究とは何か、研究の価値、現代日本の化学研究成果、欧州大戦における学術研究の実用化、科学研究所振興立国策と続き、学術研究の重要性を説いた。

国を憂うること切なるものあり、第二次世界大戦に突入するや、昭和19年1月に化学研究所長として年頭講話を化研高槻講堂に一同を集め切々と報国の重要なことを訴えた。

5.2 随想

戦争の終りから戦後にかけて、かなり多くの随想を書いている。昭和20年（1945）に「爆音観録」「習字」「焼かれたる大大阪」「疎開京都」、戦後に「飄々乎」「京都へ帰る」「学長を辞す」「顔」「トロイメライの思い出」「科学の限らない進歩」「貴い時間」「物と心と安心」などの短文がある。また、京都新聞（昭和33、34年）に「生と死」「化学作用の速さ」などが載せられ、京都化学学会会報（第46号、昭和35年）には「真理より生まれ真理に帰る」と題する寄稿がある。

5.3 遺稿『生命を科学する』

晩年には生命に興味をいだき、物理化学者の立場から長篇の論文を書いた。その項目のみを次に記す。本編は序説に始まり、物質、その構成要素、宇宙、原子はどうしてできたか、地球の歴史、酵素、醗酵と呼吸、進化、生物におけるエネルギーの利用、光の同化作用、細胞とその分裂、遺伝、核酸遺伝の化学、生命の起源、超自然科学の真理、自然科学的生命観の18章よりなっている。後編は、物と心、永遠の生命——新進化論、人間、死、信仰の第5章まで書いた。この論文は病を得て京大病院入院後、死の間際まで口述を続けたが、論文は夫人の清書のもとに『生命を科学する——堀場信吉先生遺稿集』として、昭和45年（1970）に遺稿刊行会（非売品）により刊行された。

5.4 詩、書、画

堀場信吉は趣味豊かであり、イニシャルのS.H.をもじって「四保」または「紫峰」と号され、多くの書や画を書かれた。また、日本画をよくし、書と共に美しい日

本画を残された。日本的な東洋趣味に生きると共に、音楽をたのしみ、自ら研究室の歌などを作詞した。

そしの次の句が辞世となり、

天与生命奈衰朽 泡沫人間一夢中

真理探求何日到 我魂只待渺蒼空

なお、エスペラント語に興味をもち

Mia preĝo.

*Nia Dio de la
absoluta dimencio,
la vero de Universo,
estas ĉiam kun ni.*

S. Horiba.

(絶対次元の我らの神よ、宇宙の真理は常に我らと共に)

と宇宙真理を説く詩が絶筆となった。

以上、堀場信吉の業績と人となりの一端を紹介するに当たり参考にした文献を記しておく。

- a) The Sexagint, being a collection of papers dedicated to Prof. Yukichi Osaka by his pupils in celebration of his sixtieth birthday, *Kyoto Kagaku Gakushi-Kai, Kyoto* (1927).
- b) 『物理化学の進歩』日本物理化学研究会, 1巻〜19巻, 大正15〜昭和20年(1926〜1945).
- c) The Review of Physical Chemistry of Japan dedicated to Prof. Shinkichi Horiba in celebration of his sixtieth birthday, *The Physico-Chemical Society of Japan, Vol. 20* (1946).
- d) 『生命を科学する——堀場先生遺稿集——』, 堀場信吉先生遺稿刊行会, 昭和45年(1970).
- e) 『京都帝国大学史』, 京都帝国大学, 昭和18年(1943).
- f) 『京都大学七十年史』, 京都大学, 昭和42年(1967).
- g) 『同志社大学百年史』, 同志社大学, 昭和54年(1979).
- h) 『日本の化学百年史』, 日本化学会, 昭和52年(1977).

なお、記述に誤りないかを案じ堀場先生の高弟の城野和三郎先生(元大阪女子大学長, 理博), 後藤康平先生(元京大化学研究所長, 理博)と長男の堀場雅夫博士(堀場製作所会長, 京大理学部物理学教室出身, 医博)並びに夫人堀場弘子様に読んでいただき, 文中の写真は夫人からお借りした。これらの方々にお礼します。

住 所 変 更

近代原子論の発展

—Dalton と原子論—

村上 嘉一

(愛媛大学教育学部附属教育実践研究指導センター)

1. はじめに

自然科学は、個人でなく、複数の人間の思考と実験の累積を経て、歴史的に造られたものである。それゆえ、現代の科学を人間の歩みとして理解するためには、それが成立するまでの過程を研究する必要がある。科学史の研究は、科学上の知見がいかなる過程・思想・実験などを経て現在のような結論に定着したかを理解し、さらにどのような発展をとげるかを推測する上でも大変意義深い。

自然科学上の概念・法則などは、それらの発見・発展の過程を見ると、理科教育上興味ある事例が多い。近年では、理科の教科書にも、それらの事例についての記述をしばしば見かけられるようになり、教育の場で、科学を人間の歴史的な歩みの成果として理解させようとする試みは、好ましい傾向と考えられる。

ところで、理科教科書などに紹介されている科学史上の事例のひとつに、Daltonに始まる近代原子論について述べたものがある。その記述内容を見ると、例えば「19世紀のはじめ、イギリスのドルトン¹⁾は、化学変化のときにみられる事実を説明するために、元素の最小のつぶを考え、それを原子と名づけた」のように、Daltonは化学上の事実(質量保存、定比例、倍数比例などの法則)を説明するために原子論を考えついたとする記述をしばしば見かける。

このような歴史のとらえ方は、後述するように、Daltonの原子説を最初に一般へ紹介した Thomas Thomson の著書に始まるといわれる。一方で、George Wilson (1845年)や、Henry E. Roscoe と Arthur Harden (1896年)らに始まって、現在までの科学史家の研究成果は、そのような見解を支持していない。

そこで、近代原子論の起りについて、教科書などの記述内容を科学的に再考するために、Daltonなどの著書や論文から要点を抜粋して紹介することとした。

2. 究極粒子の相対重量

Daltonの原子論の核とされる「究極粒子の相対重量」は、1803年10月21日に英国の Literary and Philosophical Society of Manchester の会合の席で始めて発表され、1805年に、その会報 (*Manchester Memoirs*) に印刷されたものである。その論文は「水やその他の液体による気体の吸収について」(On the Absorption of Gases by Water and other Liquids)²⁾ という表題となっている。この論文で、液体による気体の吸収現象は力学的な混合であると論じたのち、最終の第8節で、究極粒子の数と重量を考えるようになったいきさつを述べている。そして、計算方法の説明をしないで、いきなり「究極粒子の相対重量表」を提示している。Daltonの原子論の由来を知るために重要であるので全文を訳出する。

8. 気体の溶解に関する力学的仮説に付随する最大の難点は、異種の気体では異なった法則が観察されることである。なぜ、水はどの気体も同量受け入れないのか。この問題を熟考してきた。それで、私自身十分に満足していないが、それは気体の究極粒子の数と重量によるであろうと思われる。最も軽くて簡単な粒子は最も吸収されにくく、複雑で重い粒子ほどよく吸収されるからである。物体を構成する究極粒子の相対重量を探究することは、私の知る限りにおいて、全く新しい問題である。最近、私はこの研究でかなりの成功を収めている。その原理をこの論文に収めることはできないが、私の実験で確かめられると思われる結果を添えるにとどめよう³⁾。

気体とその他の物体の究極粒子の相対重量表⁴⁾

Hydrogen (水素)	1
Azot (窒素)	4.2
Carbone (炭素)	4.3
Ammonia (アンモニア)	5.2
Oxygen (酸素)	5.5

Water (水).....	6.5
Phosphorus (磷).....	7.2
Phosphuretted hydrogen (磷化水素).....	8.2
Nitrous gas (一酸化窒素).....	9.3
Ether (エーテル).....	9.6
Gaseous oxide of carbone (一酸化炭素).....	9.8
Nitrous oxide(亜酸化窒素).....	13.7
Sulphur (硫黄).....	14.4
Nitric acid (二酸化窒素).....	15.2
Sulphuretted hydrogen(硫化水素).....	15.4
Carbonic acid(二酸化炭素).....	15.3
Alcohol (アルコール).....	15.1
Sulphureous acid (亜硫酸).....	19.9
Sulphuric acid (硫酸).....	25.4
Carburetted hydrogen from stg. water (メタン)...	6.3
Olefiant gas (エチレン).....	5.3

ところで、前述の「水はどの気体も同量受け入れない」ことは、なぜ「気体の溶解に関する力学的仮説」に対する最大の難点であったのであろうか。この点は前記の引用文(第8節)のみからは読みとれないが、Dalton が自ら持っていた気体の溶解に関する理論の中に答えを探ることができる。すなわち、第8節より前に「水などの液体による気体の吸収の理論」(‘Theory of the Absorption of Gases by Water, &c.’)⁹⁾と題して、その概要を次のように述べている。

① 圧力によって水などの液体に入り込んでいる気体は液体と化学的に結合しているのではなく、液体と力学的に混合している。

② 水と混合している気体は、水中にあっても外にある時と同様に、同種の気体間においてのみ反発力(repulsive power)を保持し、介在する水は、この点に関して、単なる真空と同様で、なんらの影響も与えない。

③ 水中にある気体は、水面をおしている同種の気体の圧力によってのみ水中に保持され、共存する他の気体は、この点に関して影響を与えない。

④ 水がそれと同量の炭酸ガス(二酸化炭素)を吸収したとき、その気体は水を全く圧しないで、あたかも容器中に水がないかの如く容器を圧する。

これらの記述から明らかなように、水は溶解している気体に関して、力学的に「単なる真空」と同様であるとDalton は考えていたのである。水の気体に対する働きがこのようなものであるなら、水に吸収される気体の量が気体の種類によって異なるという事実を、水との関係において説明するには「難点」である。ここに至って、

Dalton が具体的にどのような思考過程を経て、「究極粒子の数と重量」について考えついたのかは、この論文からは読みとれない。水に気体が同じ粒子数だけ溶解しても、単位粒子の重量に差があれば、重量の大きい方が見かけ上で多量に溶解したと結論できることから、気体を構成する究極粒子の相対重量の考え方が生まれたのであろうか。

ところで、ここで疑問が残る。それでは、Dalton はなにゆえに「水やその他の液体による気体の吸収について」実験し、どのようにして、前述の「究極粒子の相対重量」を求めたのであろうか。以下これらの点について考察を進める。

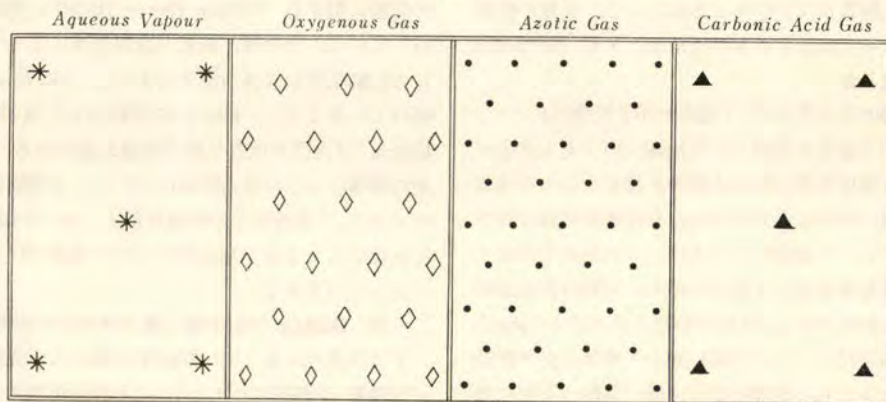
(1) 「水やその他の液体による気体の吸収について」への過程

Dalton は気象の研究を通して、大気が密度の異なる気体から成り立っているにもかかわらず均一となって存在することに問題を感じていた⁹⁾。当時これに対する有力な説明は、大気はその成分気体が化学的親和力によって、ゆるい化学結合をしているとする見解であった。この説によると、例えば、大気中の水蒸気は空気と結合した状態で存在し、水が蒸発するのは空気と水の間の化学結合作用に起因するとしたのであった⁷⁾。

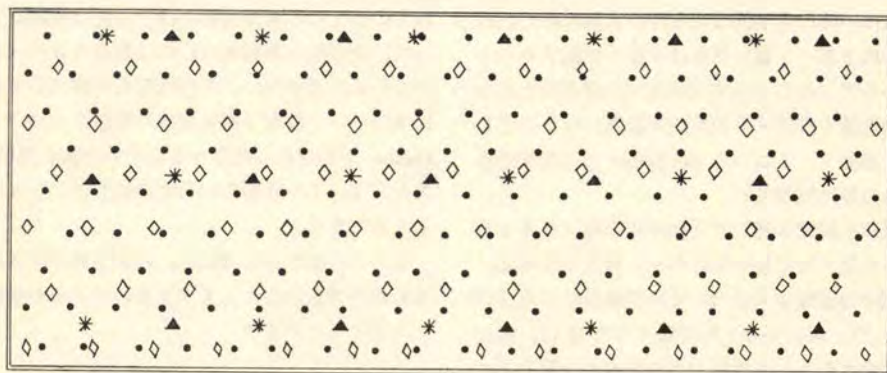
Dalton の著書によると⁹⁾、Berthollet はこの化学的親和力に二つの程度があるとした。その一つは強力なもので、物体の粒子を接近させ、熱を放出するような場合をいい、これを結合と呼んだ。例えば、酸素ガスと一酸化窒素ガス(Nitrous gas)を反応させると、熱を放出し、体積が減少し、性質の異なった物質になることがこれに当る。他方は親和力の弱いもので、前者の場合のような変化を生じない。これは溶液(solution)とか溶解(dissolution)と呼ばれた。例えば、酸素と窒素を適量混ぜると、大気と同様の空気となり、それぞれの気体の性質は保持されている。このような場合が後者であり、水が水蒸気となって大気中に蒸発する現象を、水と空気間の化学的親和力により「空気が水を溶かす」と呼んだのである。

Dalton は自著 *Meteorological Observations and Essays* (1793)において、このような大気の化学結合説に反対し「…水蒸気は、それ自体、常に一気体として存在し、拡散している…」⁹⁾としたのである。その証拠として、空気を希薄にしても通常時と同量の水蒸気を取りこむことをあげ、同じ量の水蒸気が一定空間中にある1個の空気粒子と結びついたり、1,000個の空気粒子と結びつくのだとすれば驚くべきことだとし、さらに、真空にしても、水が空間に「溶ける」ことをあげて大気の化学結合説に反対している¹⁰⁾。

SIMPLE ATMOSPHERES.



COMPOUND ATMOSPHERES.



W.C. Henry, *Memoirs of the Life and Scientific Researches of John Dalton*¹³⁾ より

そこで、Dalton はこの「空気が水を溶かす」という化学的親和力説によらず、他の方法で蒸発の現象を説明しようとして発表したのが「混合気体の理論」(1801年)であった¹¹⁾。これによると「AとBの2種の気体があって混合されたとき、Aの粒子とBの粒子の間では反発はなく、同種の粒子のみ反発する。従って、1粒子に作用する圧力はそれと同種の粒子によってのみ生じる」¹²⁾とし、気体は相互に反発する粒子から成り立っているとすする Newton の気体に関する見解を発展させたのである。この当時 Dalton が発表した大気粒子モデルの図(上図)¹³⁾を見ると、酸素・窒素・水蒸気・炭酸ガス(二酸化炭素)などの大気中の気体の諸粒子は相互に独立したものとして描かれ、大気の化学結合説に反対した Dalton の見解をうかがうことができる。

この混合気体の理論は発表されると、国の内外に広く伝えられたが、Berthollet, Thomas Thomson, William Henry…らの著名な科学者達はこれに反論した¹⁴⁾。そこ

で、当然のことながら、Dalton はその後に続くいくつかの論文で自分の理論を支持する実験的事実を提示することとなったのである。

当時、化学的親和力の考え方で説明されていたのは、大気の構成・気体の拡散・水の大気への「溶解」の現象などであり、これに反証すれば、Dalton にとって自説の正しさを主張する根拠となったはずである。そこで、1802年11月に発表された論文「大気を構成する諸気体の割合の実験的研究」¹⁵⁾では、①大気中の各成分気体の圧力、②大気一定体積中に含まれる各気体の相対重量、③地上の異なった高さにおけるこれらの成分気体の割合などを決定する問題を取りあげた。

Dalton は「……大気が一つの化合物であると考え人達にとっては、これら三つの問題は一つとなり、私の仮説に賛成する人々には、これらの問題は本質的に区別されるものである…」¹⁶⁾と述べたのち、一定体積の大気からある成分の気体を除き、残った気体の圧力と体積が

ら成分気体の分圧を求めたのである¹⁷⁾。Dalton は上問の②、③にも解答を用意することによって、大気が化学的親和力によって結合したものであるとする Berthollet らの説に反論した。

さらに、1803年1月には、「気体の相互拡散性について」¹⁸⁾と題する論文を発表し、Priestley の「もし比重が大きく異なる気体を攪拌による混合が起きないように十分に注意して同一容器に入れるなら、分離状態を続けるであろう…」¹⁹⁾という見解をとり上げ、この正否を決定することは大変重要であると述べたのち、実験方法を説明している。それによると、2個の小型ガラスびん (phial) をパイプ (長さ10インチ、内径1/20インチなど) で連結して垂直にセットし、上部のびんに軽い気体、下部に重い気体を入れて静置した。そして、これらの気体に水素と炭酸ガス、一酸化炭素と酸素、…などを用いた。結果は、双方の気体の間に化学的な親和性の有無にかかわらず、重い気体は上部へ、軽い気体は下部へ拡散することを確認している²⁰⁾。そして「すでに述べた諸事実を総合すると、私の理論を支持する決定的な証拠になると思われる…」²¹⁾と結論し、ここでも Berthollet らの化学的親和力に関する見解に反対した。

これらの気体の研究を通して「1802年の残った4ヶ月は炭酸ガス・空気・その他の気体の水に対する溶解度、石灰水や空気中の炭酸ガスについての実験などに専念することとなり」²²⁾、水がとりこむ炭酸ガスの量は、水面上の混合気体中に含まれる炭酸ガスの密度に比例することを見つけている²³⁾。

他方で、当初は Dalton の混合気体の理論に反対した William Henry は、水に対する気体の溶解の研究によって「水に吸収される気体の重量は、水の表面にかかるその気体による圧力に正比例して増加する」²⁴⁾といういわゆる Henry の気体溶解の法則を発見した。この事実は気体の溶解が力学的な効果によることを示すものである。水に吸収される気体は水の表面にかかる同種の気体の圧力によって水中に保持されるのなら「溶液は溶媒と溶質の間の化学的親和力によって生じる」²⁵⁾とした Berthollet らの有力な見解を否定することができる。これこそ Dalton が期待していたものであり、Henry はここにおよんで、Dalton に対し、「…あなたの理論は今までのどれよりも混合気体の相互の関係、特に水と気体の間のそれを説明するのに都合よく適用できます」²⁶⁾と述べ、Dalton の混合気体の理論を支持するようになったのである。

その結果、Dalton の最初の原子量表が発表された1803年の論文で「吸収される気体の量の決定にあたって、私

は1803年の *Philosophical Transactions* に発表されたこの問題に関する William Henry 氏の先行実験の結果を持っていた。その後、相互の情報交換によって、…お互いの実験結果をほぼ一致させるようになった」²⁷⁾と述べているように、Henry の実験による支持を得て、Dalton は自己の混合気体の理論に適合する「水やその他の液体による気体の吸収について」の理論を発表したのである。「究極粒子の相対重量表」はこの論文にあり、それはこのような一連の流れの中に位置づけられるものであったのである。

(2) Dalton の化学観と最大単純性の規則

すでに述べたように、1803年の論文に「究極粒子の相対重量表」は掲載されているが、その計算方法は示されていない。それは Dalton の著書 *A New System of Chemical Philosophy* 第1巻、第1部 (1808) 年に記されている。この本の内容のほとんどは物理的なものであって、化学的な事柄については最後の6ページに収められているに過ぎない。その物理的内容の中でも、圧倒的に多いページ数を「混合気体の理論」にあてており、Dalton が物理から化学へと自己の理論を発展させるにあたって、この理論をいかに重視したかをうかがい知ることができる。

この本の第3章に Dalton の化学観が記され、相対重量の求め方を知ることでもできるので、その概要を訳出してみることにする²⁸⁾。

化合について

…大気中の諸粒子の数を調べようとの試みは、宇宙における星の数を考えてみようとするに似ていて当惑してしまう。しかしながら、どれかの気体を、ある体積とることによって、問題を極限し分割を極小とすれば、粒子の数はかならず有限となる。ちょうど宇宙の一定空間中の恒星と惑星の数が無限であり得ないのと同様である。

化学分析と合成は、諸粒子を他から分離したり、再び集めたりする以上に先へ進みえない。化学的な操作の到達できる範囲内で、物質を創造したり、減したりすることはできない。水素の粒子を減したり、創造したりできるなら、太陽系に新しい惑星を加えたり、すでに存在するものを消失させたりすることも試みられようだろう。

われわれが生じさせるすべての変化は、凝集あるいは結合状態にある粒子を分離したり、離れていた粒子を集めることだけである。

すべての化学的研究において、化合物を構成する

諸単体の相対重量を確定することは、重要な課題であると考えられてきた。物質の塊の相対重量から、物質の究極粒子、すなわち、原子の相対重量を導き出せたであろうし、そのことから、いろいろな化合物中の原子の数と重さがわかり、将来の研究を導き、援助し、さらには実験の結果を補正することにもなるであろうが、残念なことに研究はそこまで進んでいない。この研究の一つの大きな目的は、単体および化合物の究極粒子の相対重量、ある化合物の1粒子を構成する諸原子の数、さらに、より複雑な化合物の粒子の形成に入りこんでくる簡単な化合物の粒子の数を確定することは有用であり重要でもあることを示すことにある。

さて、上記のような物質観と化学変化の概念を持っていた Dalton は、究極粒子の相対重量を決定することになるが、それを求めるためには、その化合物1粒子を構成する原子の数と種類、その物質を構成する元素の重量比を知らねばならない。後者については、1例を水にとると、Dalton は Lavoisier などの分析値を知っていた³⁰⁾。問題は化合物1粒子中の原子の数である。それは推定するしかなかったのである。その推定法こそ「最大単純性の規則」(The Rule of Greatest Simplicity)と呼ばれるもので、その概要は下記のようなものであった³⁰⁾。

結合しようとする傾向にある A, B の2物質があるとき、もっとも簡単なものから始まって、次のような順序で結合が起こりうる。すなわち、

- A 1 原子 + B 1 原子 = C 1 粒子, 2 元
 A 1 原子 + B 2 原子 = D 1 粒子, 3 元
 A 2 原子 + B 1 原子 = E 1 粒子, 3 元
 A 1 原子 + B 3 原子 = F 1 粒子, 4 元
 A 3 原子 + B 1 原子 = G 1 粒子, 4 元

化合に関するわれわれの研究全体の指針として、次のような一般的な規則を用いることができよう。

第1 二つの物質から、ただ1種の結合しか得られないときは、何か矛盾することがない限り、それは2元化合物と仮定すべきである。

第2 2種の結合が観察されるなら、それは2元化合物と3元化合物と仮定すべきである。

第3 3種の結合が得られたとき、一つは2元化合物で、他の二つは3元化合物とみなしてよいであろう。

第4 4種の結合が観察されたとき、一つは2元、二つは3元、一つは4元化合物などとみなすべきである。

.....

すでに確定されている化学的事実に、これらの規則を適用することにより、次のような結論を導きうる。第1, 水は水素と酸素の2元化合物であって、二つの元素の原子の相対重量は、ほぼ1:7である。第2, アンモニアは水素と窒素の2元化合物で、二つの原子の相対重量は、ほぼ1:5である...

この規則を応用して、重量分析値から「相対重量」を算出したわけである。Dalton の講演ノートによると³¹⁾、水は合成や分析によっても他の化合物が見あたらないので、1:1の化合物(2元)としたと述べている。Dalton の用いた記号によれば水素を●で、酸素を○で表しているから、上述のように2元化合物なら水の結合様式は●○となる。当時知られていた Lavoisier らによる水の分析値は、重量比にして水素15%、酸素85%となっている。一方で Gay-Lussac や Humboldt らのそれは12.6%と87.4%であったから³²⁾、水素原子の重量を1とすると、酸素原子の相対重量は前者の値をもとにすると5.7、後者なら6.9となる。前出の1803年の「相対重量表」では

		相対重量		相対重量
1. 水	素 ●○	1	11. ストロントライト	●○ 46
2. 窒	素 ●○	5	12. 重 晶 石	●○ 68
3. 炭	素 ●○	5	13. 鉄	●○ 38
4. 酸	素 ●○	7	14. 亜 鉛	●○ 56
5. 燐	●○	9	15. 銅	●○ 56
6. 硫	黄 ●○	13	16. 鉛	●○ 95
7. マグネシウム	●○	20	17. 銀	●○ 100
8. 石 灰	●○	23	18. 白 金	●○ 100
9. ソ ー ダ	●○	28	19. 金	●○ 140
10. ポ タ シ ュ	●○	42	20. 水 銀	●○ 167

2 元	水		8
	アンモニア		6
	オレフィンガス (エチレン)		6
3 元	硝酸 (二酸化窒素)		19
	炭酸 (二酸化炭酸)		19
	炭化水素 (メタン)		7
4	硫酸		34

酸素を 5.5 としているから、前者の値を参考にしたものと思われる。Dalton は水が 3 元化合物である可能性についても触れ、現代流に書くと H_2O または HO_2 で表される結合様式を想定し、この場合は酸素の相対重量は 14 または $3\frac{1}{2}$ となるとしている³³⁾。

なお、同書には 20 種の元素の究極粒子と、それらの化合物粒子をモデルで示し、それらの相対重量を記している。その図から抜粋して概要を示そう (上図)³⁴⁾。

さて、ここで問題が一つ残る。Dalton はどのように考えて、この「最大単純性の規則」へ到達したのであろうか。彼は直接そのことを述べていない。Dalton は Newton の自然哲学の信奉者であったことは周知の事実で、講演ノートに Newton の著書からの抜粋も見られるほどである³⁵⁾。それゆえに、先の「混合気体の理論」が Newton の気体を構成する粒子に関する見解から発展したものであったように、ここでも Newton の自然観が Dalton を導く指針となつてであろうと考えうるのである。Dalton は「…自然法則の中に観察されるものは規則性と単純性である」³⁶⁾ とか「…化合に関する法則は単純であることが観察されている」³⁷⁾ とも述べていて、これらの見解は自然の調和と単純性を主張した Newton の自然観と一致する³⁸⁾。また、化学結合における原子の結合様式に関して、以下のような見解を述べている³⁹⁾。

A 元素が B 元素に対して親和性があるとき、A 原子の周辺にある多くの B 原子を捕そくすると考えるのは、力学的に見て当然である。そして、それらの B 原子間の反発力に対して、A 原子がそれらの B 原子を引く力の方が強ければ…、それらの B 原子は A 原子に接触可能となる。2 個の B 原子に 1 個の A 原子が対応するとき、B 原子間に反発を生じ、この場合は A 原子をはさんで直径の両端に B 原子がつく。A 原子 1 個に対して B 原子 3 個のときは、B 原子間の反発力が増加し、B 原子は 120° ずつ離れる。…こ

のように考えると、次のことが明らかとなる。原子間の引き合う力や反発する力の関係する限りにおいて、自然のなりゆきとして、まず第 1 に 2 元化合物を生じるにちがいない。

すでに述べたように「混合気体中において、粒子間の反発力は同種の粒子間にもみ働く…」という Dalton の混合気体理論は、Newton の気体に関する見解から発展したものであった。ここに、その理論が Dalton の「究極粒子の相対重量」を求める方法の基礎にもなったことを知るのである。

3. Dalton の原子論の形成過程

Dalton がどのような過程を経て原子論に到達したかについては諸説がある⁴⁰⁾。しかし、Dalton の気象学と大気を構成する気体の研究に端を発したとする見解は、現在すでに、科学史研究家の間で確立されたものとなっている⁴¹⁾。それにもかかわらず、定比例や倍数比例の法則を説明するために Dalton が原子論を考えついたとする見解は理科の教科書などにしばしば見られる現状である。それゆえに、それらの相異なる見解の発端となった二つの説をふり返ってみることとする。

まず、化学的起源説とでも呼びうるものは、Thomas Thomson に始まるといわれている。Thomson は 1804 年に Dalton に会ったとき、Dalton が自分の考えた原子論について語ったという内容を Thomson が自著 *History of Chemistry* に発表したものである⁴²⁾。

Dalton 氏が私に語ったところによると、原子論を始めて考えついたのは、炭化水素ガス (carburetted hydrogen gas: メタン) とオレフィンガス (olefiant gas: エチレン) の研究をしていた時であったとのことである。それらのガスの成分は、当時まだ充分にわかっておらず Dalton 氏によって完全に調べら

れたのであった。彼の実験によって、これらの気体の成分は水素と炭素のみであることが明らかにされ、さらに進んで、もし両方に含まれている炭素を同一量とすると、メタンはエチレンの正確に2倍だけの水素を含むことを、彼は発見したのであった。これによって、彼はこれらの成分の比を数で表すことに決め、エチレンガスを炭素1原子と水素1原子、メタンガスを炭素1原子と水素2原子より成る化合物と考えた。このような考えは、炭素酸化物(carbonic oxide)、水、アンモニアなどに応用され、酸素や窒素などの原子量を表す数値が、その当時の化学の最良の分析実験から導かれたのであった。

Dalton によると、メタンガスの実験をしたのは1804年となっている⁴³⁾。ところがメタンガス粒子の相対重量は、1803年の「究極粒子の相対重量表」にある。この時間的な矛盾をどう説明すればよいであろうか。もっとも、この表のある論文は発表後に印刷されるまで2年(1805年)近くかかっているの、その間に挿入することも可能であったかも知れない⁴⁴⁾。

さて、前記の Thomson の説に対して、George Wilson は Dalton の残した文献を研究した結果をまとめ、Dalton の没した翌年(1845年)に「Dalton の生涯と諸発見」⁴⁵⁾と題する論文を発表している。それによれば、Dalton の原子論は Thomson のいう化学上の事実を説明するために考えられたのではなく、純粹に物理学的な探究(a purely physical inquiry)を経てなされたものであることを主張している⁴⁶⁾。

その後、Henry E. Roscoe と Arthur Harden は Literary and Philosophical Society of Manchester 所蔵の Dalton の実験ノート、日記、講演ノートなどを詳しく調査した結果、1896年に *A New View of the Origin of Dalton's Atomic Theory* と題する著作を公表した。この論文には貴重な資料が集録されており、特に Dalton が1810年の初めころ、ロンドンの Royal Institution で行った20回の講演のうち、最後の6回分の記録がある。それらの講演題目は、第15・16回は「熱について」、第17・18・19・20回は「化学元素」となっている。これらのうち、第17回は Dalton 自身が自分の原子論の形成過程を語っているもので、Roscoe と Harden の説の根拠となったものである。Dalton の原子論について理解するために重要であるので訳出する⁴⁷⁾。

講演 17 化学元素

化学元素とそれらの結合の問題について、これから行われる数回の講演は、多くの人々に目新しく、また重要であるとも考えられるであろうから、これから詳しく述べようとしているものもろの結論へと私を導いた経験と思考の筋道について、簡単に歴史的なスケッチをしておくことは適当であろう。

私は長い間、気象観測をし、大気の構成と性質について思索することに慣れていたもので、複合大気つまり2種かそれ以上の気体の混合物が明らかに均一な塊となって、すべての力学的な関係において、1種類の気体からできている大気(simple atmosphere)と同様にふるまうことをしばしば不思議に思ったり、驚きもした。

Newton は Principia の第2巻、第23命題で、気体は微小の粒子、すなわち、物質を構成する原子から成り、それらの粒子間の距離が減ずるほど、斥力が増加することを明らかにした。最近の諸発見によると、大気は比重の異なる3・4種類の気体を含むことが確認されているので、Newton もそうであったように、この命題をどう適用すればよいか分からなかった。大気の複合性を発見した Priestley 博士も同様であり、一番重い酸素が大気の底部を、窒素が上部にあって、はっきりした層を形成しないことを理由づけできなかった。

ヨーロッパ大陸の化学者達、フランス人であるが、この難問を解決したと思っている人もいる。その解決は化学的親和力(chemical affinity)であった。ある種の気体が他の気体に溶けこみ、この化合物が水を溶解し、そのために蒸発や降雨などが起こるとしたのであった。空気が水を溶解するという見解はずっと以前には有力であり、従って当然のことながら、ある気体が他の気体を溶解するという考えを受け入れやすかったのであった。この考えは、ある気体を他の気体と混ぜたとき、化学結合(chemical union)をしたという決定的な証拠がないために反対された。これに対する解答は、この場合は親和力が非常に弱く、他のほとんどの結合時に観察されるような熱の放出(energetic cast)を伴うものではないとのことであった⁴⁸⁾。

この見解は、現在まで、ヨーロッパにおけるほとんどの化学々派の有力な学説となっていることを付け加えておこう。

大気に関するこの化学的理論を、斥力を持った原子または粒子に関する Newton の学説に和解また

は適応させるため、紙上で大気を構成する諸粒子を結びつける仕事を始めた。私は水の1粒子と酸素や窒素の1原子をとり一緒にし、そのまわりに図に示すように⁴⁹⁾、熱雰囲気(atmosphere of heat)をつけた。この操作をくり返したが、水の粒子は大気のはんの小部分であるため、すぐに水の粒子が使い果たされてしまうことを知った。つぎに、私は酸素の原子と窒素の原子を1対1に結びつけたが、今回は酸素が不足した。そこで、残った窒素の粒子を混合物の中に投じて、どうしたら全体を平衡状態にできるか考え始めた。

水・酸素・窒素による3重化合物(tripple compound)は、その重さのために最下部にあらうとし、酸素と窒素の2重化合物は中間位置となり、窒素は最上部で遊泳することになった。そこで、重い粒子の翼をのばすことによって、つまり、まわりにもっと熱をつけることによって、この欠点を改善し、容器中のどの位置にでも浮くことができるようにした。このように変化させることにより、あいにく混合気体全体を窒素ガスと同じ比重としてしまった。この状況は全く耐えられないもので、結局、大気が化学的な構成になっているという仮説を現象に合わないものとして放棄せざるを得なかった。

一つの代りの考えが残った。すなわち、水・酸素・窒素の各粒子を熱で囲み、それらが単一で存在するか、混合の状態であるかを問わず、それぞれの粒子が反発の中心になるようにした。この仮説も同様にいくつかの困難な点があった。なぜなら、まだ酸素は最下部にあり、窒素がその次に来て、水蒸気が最上部に浮かぶからであった。

1801年のこと、私はこれらの困難をすべて除くことのできる仮説を考えついた。

この考えによれば、ある種類の原子は同種の原子のみ反発し、異種の原子を反発しないという仮定であった。この仮説は、気体に比重の違いがあっても、いずれかの1気体が他の気体に拡散することを最も効果的に説明でき、どんな気体の混合物の場合でも Newton の定理に完全に適合した。混合気体中の両気体、または、すべての気体の各原子は、近くにある同種の粒子に対してのみ斥力の中心となり、他種の原子は無視された。すべての気体は大気の圧力や、それらの気体に対するどのような圧力にも対抗するようになった。

この仮説は大変うまく適用できそうであったとはいえ、少々ありそうにない特色を持っていた。

それは気体の種類だけの異なった種類の斥力と、さらにどの場合にも熱は斥力ではないと仮定せねばならなかったもので不自然であった。その上に、*Manchester Memoirs* に発表した一連の実験から、ある気体が他の気体へ拡散するのはゆっくりした過程であり、かなりの力(effort)を要する仕事であるらしく思えたからであった。

この問題を再考した結果、気体を構成する粒子の大きさのちがいを考えていなかったことに気がついた。この気体の大きさは熱雰囲気に囲まれた硬い粒子を意味する。例えば、もし一定体積の酸素と窒素が同数の粒子を含まないのなら、酸素粒子と窒素粒子の大きさはかならず異なることになる。そして、もし粒子の大きさが異なるなら、斥力は熱であると仮定すれば、大きさの異なる粒子で押し合うことにより、平衡は成立しないことになる。

この考えは1805年に考えついたものである。間もなく、諸気体の粒子の大きさは異なるにちがいないことを見つけた。なぜなら、1体積の窒素と1体積の酸素が結合すると、ほぼ2体積の一酸化窒素(nitrous gas)を生じ、これらの2体積中の一酸化窒素の粒子数は、1体積の酸素と窒素に含まれていた粒子数より多いことはあり得ないからであった⁵⁰⁾。

このように、すべて気体が異なれば、それらの粒子の大きさが異なることを思いついたため、よく知られている熱による斥力以外に、どのような斥力も導入することなく、気体の拡散について理由づけできるようになった。

これが、気体の混合物の構成に関する私の現在の見解である。

温度や圧力が同様である条件のもとで、気体の諸粒子の大きさが異なるという考えが確立されたので、原子の相対的な重さ・大きさと合せて、一定体積中の原子の相対的な数を決定することが研究上の対象となった。これが気体の結合やそれらの結合に入りこむ原子の探究へと道を開いたのであった。それらの詳細な点については、今後もっと詳しく述べられよう。気体以外の物体、すなわち、液体や固体は気体と結合するゆえに研究された。このようなわけで、どの化学結合にも入りこむ、すべての化学元素の原質(chemical elementary principles)の重さと数の決定へと一連の研究がなされたのであった。(以下省略)。

謝 辞

本稿をまとめるにあたり、Dalton などの論文を提供して下さった愛媛大学教育学部河瀬計明教授、御教示をいただいた同学部高根貞夫教授に厚く感謝申し上げます。

文 献 と 註

- 1) 井出耕一郎ほか, 「中学校理科 1 分野」, 56年度用, 学校図書株式会社, p. 41.
このほかにも, Dalton が化学上の法則を説明するために原子説を考え出したとする記述を理科の教科書類でしばしば見かける。
- 2) Dalton, J., 'On the Absorption of Gases by Water and other Liquids', *Manchester Memoirs*, [2], 1, 1805, pp. 271-287.
大野陽朗監修, 『近代科学の源流——物理学編』, 北大図書刊行会, 1974, pp. 240-244 に Dalton の上記論文の部分訳がある。
- 3) 同上, p. 286.
- 4) 同上, p. 287. この表で nitric acid とは相対重量値から判断して二酸化窒素 (NO_2) である。
- 5) 同上, p. 283.
- 6) H. Roscoe and A. Harden, *A New View of the Origin of Dalton's Atomic Theory*, Macmillan and Co., 1896, p. 13.
- 7) A.N. Meldrum, 'The Development of the Atomic Theory: (4) Dalton's Physical Atomic Theory', *Manchester Memoirs*, 55, No. 5, 1911, p. 4.
- 8) J. Dalton, *A New System of Chemical Philosophy*, Vol. 1, Part 1, William Dawson & Sons Ltd., pp. 165-166.
ファクシミリによって1000部だけ復刻されたものである。Dalton のこの著書の部分訳は, 湯川秀樹, 井上健編: 『世界の名著 65 現代の科学 1』, 中央公論社, 昭和48年, pp. 116-160 にもある。
- 9) A. Thackray, *John Dalton: Critical Assessment of his Life and Science*, Harvard University Press, 1972, p. 68.
- 10) Dalton, 前掲(8), p. 153.
- 11) 同上, p. 153.
- 12) D. S. L. Cardwell, (ed.) *John Dalton and Progress of Science*, Manchester University Press, 1968, p. 228.
- 13) W.C. Henry, *Memoirs of the Life and Scientific Researches of John Dalton*, Harrison & Sons, 1854, p. 251 にある図を引用した。同様の図は Arnold Thackray, *Atoms and Powers*, 1970, p. 270 にもある。この図は1802年に *Manchester Memoirs* に発表されている。
- 14) Dalton, 前掲(8), p. 157. この3名の科学者のみでなく Murray や Gough の名前も記されている。
- 15) J. Dalton, 'Experimental Enquiry into the Proportion of the Several Gases or Elastic Fluids, constituting the Atmosphere', *Manchester Memoirs*, [2], 1, 1805, pp. 244-258.
- 16) 同上, p. 245.
- 17) 同上, pp. 246-254 大気から酸素をとり除くと体積が $\frac{1}{6}$ 減ずる。その残った気体は大気圧と同様で水銀柱30インチを示す。これから酸素の分圧を6インチとした。窒素, 水蒸気, 炭酸ガスについても求めている。
- 18) J. Dalton, 'On the Tendency of Elastic Fluids to Diffusion through each other', *Manchester Memoirs*, [2], 1, 1805, pp. 259-270.
- 19) 同上, p. 260.
- 20) 同上, pp. 260-269 化学反応を起こす気体(酸素と一酸化窒素)と, そうでない気体(水素と二酸化炭素)などをそれぞれ上部と下部の小型びんに入れて拡散を比較している。
- 21) 同上, p. 270.
- 22) Roscoe, 前掲(6), p. 55.
- 23) Dalton, 前掲(8), p. 182.
- 24) 同上, p. 182.
- 25) A.N. Meldrum, 'The Development of the Atomic Theory: (1) Berthollet's Doctrine of Variable Proportions', *Manchester Memoirs*, 54, No. 7, 1910, p. 4.
- 26) Meldrum, 前掲(7), p. 7.
- 27) Dalton, 前掲(2), p. 279.
- 28) Dalton, 前掲(8), pp. 211-213.
- 29) 同上, p. 273.
- 30) 同上, pp. 213-214.
- 31) Roscoe, 前掲(6), p. 113.
- 32) Dalton, 前掲(8), p. 275.
- 33) 同上, pp. 274-276.
- 34) 同上, p. 219 原図では, 7元化合物まで示している。ここでは1部省略した。
- 35) Roscoe, 前掲(6), pp. 123-125.
- 36) Dalton, 前掲(8), p. 131.
- 37) 同上, p. 223.
- 38) Sir Issac Newton, *Opticks*, Dover Publication, Inc., 1952, p. 376, p. 397.
- 39) A.N. Meldrum, 'The Development of the Atomic Theory: (5) Dalton's Chemical Theory', *Manchester Memoirs*, 55, No. 6, 1911, p. 9.
- 40) 大沼正則, 「ドールトンの化学的原子論の起源」, 『科学史研究』, 第43号, 1957年7月—9月, pp. 39-41.
氏は L.K. Nash の論文 'The Origin of Dalton's Chemical Atomic Theory', *Isis*, 47, 1956, pp. 101-116 を要約し紹介している。この中で, ドールトンはいつどのようにして彼の原子論に到達したかについて, 従来の T. Thomson, W.C. Henry, Roscoe-Harden, Meldrum 等の諸説について説明したのち「ドールトンは, 水への気体の溶解性の理論から1803年9月6日に原子量表を発表し化学的原子論に到着し…」と述べている。
広重徹, 「近代原子論の起源—A.W. Thackray の

論文」,『物理学史研究』, 4, 物理学史研究刊行会, 1968, pp. 71-79.

氏はここで Thackray の論文の概要を説明し, 「…Dalton の思想の発展は gradual な内的過程であったとみるべきである. したがって, 特定の事件に決定的な意味をもたせて, 原子論誕生の年月を決めようとする試みは, 必然的に失敗せざるを得ない」と述べている.

井山弘幸, 「John Dalton と倍数比例の法則—その発見をめぐる—」, 『化学史研究』, 第17号, 1981年9月, pp. 24-32.

Dalton と倍数比例の法則の関係を詳しく論考している. 氏はこの中で「誤解を恐れずに言えば, Dalton は倍数比例の法則の発見者ではないことが分かるだろう」とし, 従来, 一般に信じられていたこの法則の発見者としての Dalton について否定的見解を述べている.

- 41) H. Guerlac, 'The Background to Dalton's Atomic Theory', *John Dalton & the Progress of Science*, Manchester University Press, 1968, p. 84.

- 42) Roscoe, 前掲 (6), pp. 4-5.

- 43) Dalton, 前掲 (8), p. 445.

- 44) H. Roscoe, 'Some Remarks on Dalton's First Table of Atomic Weights', *Manchester Memoirs*, 25, 1876, p. 269.

- 45) G. Wilson, 'The Life and Discoveries of Dalton', *British Quarterly Review*, 1, 1845.

- 46) 同上, p. 177.

- 47) Roscoe, 前掲 (6), pp. 13-18. また, 原光雄, 「Dalton の原子概念の起源について(I)」, 『科学』, 11, 1941, pp. 268-271 において, この「講演I」が和訳され, 解説されている.

- 48) Dalton, 前掲 (8), p. 165.

- 49) 図は示されていない.

- 50) 現代流に書くと, $N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$ となる. Dalton には2原子分子という考えはなかった. 1体積中の粒子が2体積に入り込むことから, 窒素か酸素の1体積に含まれていた粒子の数は, 一酸化窒素の1体積に含まれる粒子数と同じでないと考えたのであった.

John Dalton and the Development of his Atomic Theory

Yoshikazu MURAKAMI

The Center for Practical Studies of Education, Faculty of Education, Ehime University

Many science textbooks published in Japan state that Dalton's atomic theory was elaborated to give a reasonable interpretation of the laws of constant and multiple proportions. However, according to the studies by some historians of science, the germ of his atomic theory occurred to him who was interested in meteorology and the behavior of gases of the atmosphere. The theory of the atmosphere prevailing in those days used to regard a compound nature of the atmosphere as due to chemical affinity between the gases of the atmosphere. Dalton rejected this theory, and proposed an alternative

one called the theory of mixed gases. This theory of mixed gases was rejected by several eminent scientists at that time. Thus, it was for the purpose of proving this theory that Dalton made his experiments on the proportion of gases of the atmosphere, the diffusion of gases through each other, and the absorption of gases by water and other liquids. The results of these experiments supported his theory of mixed gases. This led him to formulate the first table of the relative weights of the ultimate particles of gases and other bodies.

〔広 場〕



旧王宮橋上より復旧なった
ウンテル・デル・リンデン
の遠望

現代化学史の 生き証人としての玉蟲文一博士

廣 田 鋼 蔵

(大阪大学名誉教授・日大大学院講師)

1. は し が き

玉蟲文一博士の業績リストを載せた追悼号、本誌21号が発行された。実は、これに筆者も寄稿を一時考えたがご遠慮した。博士は、中学・高校・大学を通しての大先輩、しかも同じ片山正夫先生門下として、何かと存じ上げていた。だが、化学史関係のお付き合いは日が浅く、本誌にふさわしいテーマが、即座に思いつかないからだった。

ところが、こうして全業績を拝見すると、是非今や、書きたい思いが湧いてきた。それは現代化学史の生き証人としての博士の面影である。『科学』などの編集者としてわが国の各分野の科学者との接触、またご専門のコロイド・界面化学関係での外国学者との接触、これらの記録は現代科学史への貴重な資料となろう。特に1927～29年のベルリン中心のドイツご留学のご記録は、現代化学の土台を築いたワイマール共和国後期を対象とするだけに意義があり、これを本稿の主題としたい。

この時期のベルリンは、インフレも収まり、敗戦の傷跡もやや癒えて科学ばかりか、音楽・演劇・建築・文学など、各種の文化が短期間ながら繁栄した特殊の事情があった。これらの状態に関しては、博士の『一化学者の回想』(1978, 中央公論社)に紹介されている。さらにその後、『思想』(1981) 10月号p. 139-150の「1920年代現代思想の源流」と題する特集号の一章に、当時のベルリンを中心として、詳しくまとめられている。これを、ある人から「ベルリンを描いた点で鷗外以来の傑作と賞められた」と博士が喜んでいられた。だが、業績リストに見当らない。こんな事情も考えて、その題名を次章に借用し、貴重なご体験に、筆者なりの管見を加え、当時の同市の状況をまず考察する。

なお、この機会に博士の同市への郷愁の深さを感じた事実を紹介する。私事になるが、1981年5月ベルリンを起点として東独観光の後、お宅へ訪問した折、色々と東

独各地の思い出を話して頂いた。これも本稿執筆の一因でもある。カットはその際、お見せした写真の一つ。

2. 「ワイマール末期(1927-29)のベルリン」

化学史研究の読者諸兄には蛇足となるが、1920年代の物理学・化学ではガリレイ・ニュートン期に匹敵する科学革命が、急速に進行中で、プランク・アインシュタイン・ハーバー・ネルンストを擁するベルリンが、その中心地だった。その中頃に誕生・発展した量子力学・波動力学は、化学にも大影響を及ぼした。その結果、それまでのエネルギー型指導型の化学は、アトミスティック指導型に向きを転じ、現代に至った。詳細は略するが、このような科学革命と共に、新しい方向へと各種の文化が変貌しつつあった。

満二年間、同地に滞在した博士が、以上の事情を客観的に記録されたのが表題の作品で、ベルリンの地理的概観に始まり、科学・音楽・演劇などを説明し、エピローグで終わる。その中で最も多くページを割いてあるのは、博士の愛好された音楽関係である。1927～28年度のベルリンフィルの十回の全公演(フルトヴェングラ指揮)を聴き、その全プログラムを所持していただける、とのこと。その他多くの各種音楽会で、私共がレコードできく著名音楽家の演奏も聞かれた。なお、あるクワルテット演奏会では毎度のように、前方席にアインシュタイン夫妻を見かけた、という。これこそ短かかりしワイマール文化最盛期の雰囲気的一端をうかがわす記録である。

さて、紹介は略すが、同地に音楽以外の文芸・科学の華が一時咲き乱れた状況も記されている。そしてエピローグで、新物理学の勃興が「芸術における新即物主義の展開と無関係ではなからう」と結んでいる。それにはシュレディンガーの講演「科学は時代の流行か」(1932)の中の「科学もまた、その時代や環境と無縁のものではない」という一節を傍証に引用していただける。同じ指摘を、博士は『回想』p. 71でも行っているが、「今はそれ

に立ち入って考察する余裕はない」と結んでいられる。恐らくそれは、引用に止めたゲイ (Peter Gay) の著書¹⁾の内容であろう。そこで本書と、また当時の科学の発展状況を描いたメンデルスゾーン (K. Mendelssohn) の著書²⁾をも参照し、ワルマル文化の栄えた原因を、博士に代って解釈する。

その原因を一言にしていえば、第一次世界大戦の敗北と帝政崩壊であった。これによりドイツでは過去のあらゆる権威が消滅し、平時ならば、抑圧される青年の独創的思想が、自由に発揮可能となった。共和国憲法が制定されたワイマルは、ゲーテとシラーゆかりの地であり、芸術と科学とが軍備小国のドイツ共和国で開花したのも、宜なりと云える。実際、新物理学の創造が同国内で、若いハイゼンベルグ (1901—1976)、ディラック (1902—), パウリ (1900—1958) やシュレーディンガー (1887—1961) らの20〜30才台の人々により推進された事実は、前述の状況を示している。この点は、技術との関連で発達した19世紀から今世紀へかけての、ドイツ帝国の化学の発展と性格を異にする。むしろ、それは、中世の神学の抑圧をはねのけた文芸復興期に芸術と共に科学が興隆した事実と類似の原因が感じられよう。

つぎに、同じく過去の権威消失のため、帝政ドイツ期には主流に成りにくかった集団が登場し、彼らが新文化の新しい手になった事情があげられる。ユダヤ系の人々がその好例である。戦前からの居住者に加え、ベルリンを安住の地として彼らも来住したので、新文化への寄与は一段と大きくなった。

だが、ゲイが“息子の反逆”と呼んだワイマル文化は、やがて“父親の報復”により、はかなく消える。1933年1月にナチズム政権成立。これが、報復の第一歩となったのは申すまでもない。その数年間の千歳一遇の好期に、玉蟲博士は数少ない日本人として巡り合われたことになる。

3. フロインドリッヒに関する憶い出

ベルリンで師事されたフロインドリッヒに関し、博士は数多くものされている。だが化学史的観点から、是非お尋ねしようと思いつつ機会を失した事項がある。というのは1933年に、有名な彼の吸着式に関し、この式の最初の提案者は彼でなく、すでに多数の人々があると寄書で認められている³⁾。そこで博士は本式をエクスポネンシャル吸着式、または Ostwald-Freundlich のそれと呼ぶことを提案された。だが、不思議なことに、この提案は我国でも普及せず、そのためか、博士編の岩波版『理化学辞典 (第3版)』(1971)にも、本式は「Freundlich が

最初に実験的に導びいた」と書いてある。彼の原報には多数の系に本式が成立することを証明してあるが⁴⁾、それ以前の研究に比べ、果してこれが最初といえるか否か、筆者はまだ検討していない。どなたかの詳しいご検討が期待されよう。

も一つフロインドリッヒについては、筆者は書くべき責任がある。この機会にそれを果させて頂く。実は、2〜3年前、ある小冊子⁵⁾にボラニイ (M. Polanyi) の小伝を書いた。その折、ハーバー研究所に招聘されたボラニイは、同所で評判が高かったとし、つぎのように書いた。

「やがて副所長のフロインドリッヒをしのぐ実力者と認められた」

この拙著の別刷を博士にお送りしたところ、早速クレイム付きのご返書を頂いた。ご指摘通り、これは反応分野に興味が高かった筆者の書き誤りで、何らかの機会に公式に訂正しようと考えていた。その意図で、引用文の前に、「反応理論については」の句を挿入し、お詫びさせて頂く。

4. ボラニイに対する博士の関心

『回想』中に、博士はボラニイに2、3回言及されたが、関心は当時それ程高くなかった、と拝察される。勿論、その後のアイリング (H. Eyring) との反応理論に関する研究⁶⁾、これを発端とする堀内寿郎や Evans との研究、そして後半生の人文科学分野での活躍は注目された。実際にも晩年の博士は、彼の思想を勉強する意図があられた。これを証明する資料がこれも業績リストに落ちた『図書』(1979) No. 356の巻頭言である。「読書会によって学ぶ」と題する、この小論説の中に、彼の論文の小ゼミを始めた、とある。そこでその後これについてうかがったところ、数回で中止されたとのこと。博士のボラニイ論を知り得ないのは心残りである。最近彼への関心が生れた気運だけに、

つぎに私事に関連し恐縮だが、まだ彼に関して書くべきことがある。筆者は彼の反応理論を堀内博士の下で研究した関係で、彼の性格思想についても多少聞きかじっていたが、研究に関し一つの疑問を抱いた。博士の『回想』p. 55〜56により、それが解けたことを紹介したい。

今次世界大戦直前の1935年に発表された、あれほど有名となったアイリングの絶対反応速度理論は、前述のボラニイとの共同研究⁶⁾に端を発している。だが、戦後になりモンテカルロ法理論などの結果から批判され、一時は死んだとさえ見做された。だが、この数年来、本理論は再認識され始め、今や甦生した。この点から本理論の

成長過程の史的調査は意味が生じてきた。となると、上述の共同研究の主体と成る反応系のポテンシャル曲面のいわゆる半経験的算出は、何時どこで着想されたかは興味あるテーマとなろう。

アイリング自身の語るところによると、初めベルリン大学でボーデンシュタインの下で実験的研究を予定した彼は、出張不在のためボラニイの下に留学、テーマを貰った。予期しない内容だったが、鉱山学や機械学を修めた彼は計算が達者だったので、苦勞なしに量子力学的計算をやりとげた。そして活性状態の原子論の意味づけを初めて行い得た。という⁷⁾。では、ボラニイはこのテーマをどうやって思いついたのか。これが『回想』に物語られている、と思う。

1927年秋、プランクの後任としてベルリン大学にシュレディンガーが教授として着任した。そして彼の助手としてロンドンも赴任してきた。彼は同年にハイトラーと水素の共有結合理論を発表し有名となっていたので、ハーバー・コロキウムに招待講演を頼まれた。その際、彼は上述の論文とこれの発展とみられる素反応理論を話した⁸⁾。これにハーバー所長を始め列席者一同は大変に感動した、とのこと。当然いつもの如く、激しい討論があって、ボラニイも討論に参加したはず。ロンドンは活性状態の算出を定性的ながら言及したと思われるから、これもボラニイは胸中に刻んでいたことだろう。他方すでに同僚のボンフェッファー(K.F. Bonhoeffer)によるオルト・パラ水素変換反応とか、大塚明郎博士との自らの希薄焰反応とかの基本反応データが、理論的解明される日を待っていた。そこに都合よくアイリングが現われたとみられる。上述の講演は1928年春というから、玉蟲博士によれば、絶対反応速度理論誕生の原点は、この頃に遡ることになる。

つぎにボラニイに言及したついでに、2章で省略した事項を述べる。それはハンガリー生れユダヤ系市民として、彼も戦後ベルリンに來任した点である¹⁰⁾。これと同経歴のユダヤ系物理学者には、原水爆関係のテラー(E. Teller)その他があり、何れもナチス政権樹立後、さらに英米両国に亡命している。これは偶然の一致ではない。第一次世界大戦前、ハンガリーでは彼らはユダヤ系ドイツ人として上層階級を占める人が多かった⁹⁾。それだけに戦後に同国が独立し、民族意識が高揚すると、彼らは排斥されるに至った。そこで知り合いをたどり、

彼らはベルリンへ移住した者が多かった。ボラニイは戦時中、軍医として服務しながらアインシュタインの指導をあおいだというから、彼のベルリン移住は当然であつたろう。

5. あとがき

化学史研究における玉蟲博士の全足跡を、筆者は未だ極めるには至っていない。ために、その一部の紹介となつてしまったが、はからずも博士は、八十余才のご老年になつても、依然新知識の吸収に努力されたことを知り、改めて敬服した次第である。

以上、感銘を受けた事項を記るし、生前のご教示に対し深く感謝し、ここに追悼の文を終る。ご冥福を祈る。

注

- 1) ビーター・ゲイ、『ワイマール文化』(河津十三男訳)みすず書房(1970)。
- 2) K. メンデルスゾーン、『ネルンストの世界』(藤井かよ、昭彦共訳、岩波書店(1976))。彼はベルリンに生れ育ち、亡命少し前まで、同市で暮した。
- 3) 『科学』3, 413 (1933), 「フロインドリッヒ吸着式の名称について」。これは次著に早速引用された。鮫島実三郎、『膠質学, 上巻』, 裳華房(1934)。
- 4) H. Freundlich, *Zeits. f. physik. Chem.*, **57**, 385 (1907)。
- 5) 廣田鋼蔵、『高校通信, 東書化学』, 12月号, p. 6, 東京書籍(1980)。ベルリン時代については、大塚博士のご教示も受けた。
- 6) H. Eyring, M. Polanyi, *Zeits. f. physik. Chem.*, **B12**, 279 (1931); H. Eyring, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 2537 (1931)。
- 7) これは1978年10月、ユタ大学で、筆者がアイリング博士から直接聞いた。
- 8) F. London, *Probleme der modernen Physik (Sommerfeld Festschrift.)* (1928) 中の一章(p. 104)。
- 9) たとえば次著参照: 矢田俊隆、『ハンガリー・チェコスロヴァキア現代史』, 山川出版社(1978)。
- 10) M. ボラニイに関する追記: 最近人文科学関係者が、彼の思想への興味から、彼の伝記を書いている。ただし、ベストセラーとなったP.E. ドラッカー『傍観者の時代』(1979, 邦訳, ダイアモンド社)中の一章の記載は、大変に誤りとの指摘がある。(栗本慎一郎、『思想』, No. 681 岩波書店(1981))。

〔雑 報〕 1983年ヨーロッパ化学史の旅

ACS の化学史部会長(前) J.H. Wotiz(南イリノイ大教授)をコーディネイターとして表記のツアーが企画されている。期間は、6月14日より8月9日まで、ヨーロッパ各国を乗用車で移動しながら博物館などを見学し、講義を聴くものです。日程は、6/14-18 フランス(バスツール研など)、6/19-20 スイス(ジュネーブ科学史博物館)、6/21-22 イタリア(ボルタ博物館など)、6/23 アルプス、6/24-25 ミュンヘン(ドイツ博物館)、6/26-28 チェコ(Pribram)、6/29-7/11 ドレスデン、ライプツヒヒ、ゲッツチンゲン、ギーゼン、ハイデルベルグ、ヴィスバーデン、7/12-18 ゲント、アムステルダム、7/19-8/6 グ

ラスゴー、エジンバラ、St. アンドリュース、マンチェスター、ベッドフォード、ケンブリッジ、オックスフォード、ロンドン、カンタベリ、8/7-9 パリで解散となる。

部分参加も可能で、費用は8週間(全行程) \$3,300, 6週間 \$2,700, 4週間 \$1,950, 2週間 \$1,050である。

申込先:

Dr. J.H. Wotiz, Professor
Dept. of Chem. & Biochemistry,
Southern Illinois University,
Carbondale, IL, 62901 USA.

Tel. 618-453-5721.

詳しい Itinerary と申込用紙は当方にもあります。

山口達明 (03-397-2348)

〔編集後記〕

○大変遅くなりましたが本年の第1号をお届けします。今年は、1973年12月に本会が発足してからちょうど10年目にあたります。そのため、記念事業などが世話人会で計画されています。本誌についても今年の第4号を創立10周年特集号とすることを企画中であります。これを機会に本誌もより一層魅力あるものに脱皮しなければならないと考慮しておりますが、会員の皆様にも忌憚のないご意見ご感想を編集委員会宛(東洋大学鎌谷研究室気付)にお寄せ下さい。匿名でも結構です。

○本会会長奥野久輝先生が、昨年末病に倒れられ、同先生より会長辞任のお申し出がございました。世話人一同協議の結果、とりあえず今年秋の総会時まで立花太郎先生に会長代行をお願いすることになりました。なお、奥野先生には、その後順調に回復され、現在、ご自宅でご静養中とのことです。

○本年の年総会は、10月15、16日、大阪大学にて行なわ

れます。中心となってお世話下さるのは、竹林松二、芝哲夫の両先生です。はじめにも述べましたように今年は創立10周年ですので、両先生の御尽力のもとに会員の皆様の御協力をいただき、是非とも本年総会を成功させ、今後の本会の発展の足がかりとしたいものです。研究発表申込は6月15日までです。期日がせまっておりますが、どうか奮って講演申込みして下さい。

○会告にもある通り、このたび会の事務局が東京目黒にあるAICS社内に置かれることとなりました。これまで適当な拠点がなかったため会の運営に多大な支障を来しておりましたが、今後は、本誌の発行、投稿原稿の処理などに関しまして会員の皆様にご迷惑をおかけすることも少なくなると思われます。

これまでお世話いただきました内田老鶴圃には長い間ご迷惑をおかけしました。ここに厚く御礼申しあげます。なお、内田老鶴圃には本誌の発売元としてひきつづきご協力頂くことになっております。(山口達明)

会 告

☆事務局の移転について

1983年度より化学史研究会事務局が(株)内田老鶴園から下記に移転いたします。

〒141 東京都品川区上大崎2-10-45 目黒プラザ1007

アイシーエス(株) (TEL. 03(449)7051) 気付 化学史研究会

振替 東京 8-175468

☆事務の簡素化についてのお願い

事務局の移転にともない事務の簡素化をはかりたいと思いますので、下記の件について皆様方のご了解とご協力をお願い申し上げます。

1. 会費は前納制ですので、年度最後の会誌発送の際に次年度(今回は1983年度)の会費を請求しますので、できるだけ早くご送金下さい。
1. これまで、会費納入時に事務局より領収書をお送りしてましたが、今後は領収書は送りません。郵便局が発行する受領証をもって領収書に代替させていただきます。受領証は大切に保存して下さい。
1. 会費の滞納があった場合も、退会の申し出がないかぎり会誌は送付されます。万一、退会される場合は、その旨ご連絡のうえ、未納会費を清算して頂きます。

☆会員増加に御協力を!

会員の皆様のお知りあいの方で化学史に興味のある方がおられましたら、是非ともご紹介下さい。

入会の申込みは、上記事務局あてにお願いします。

☆別刷代改訂について

印刷代等の高騰のため別刷代を次号(1983年第2号)より下記のように改訂させていただきますので御協力下さい。

本文頁数	5頁まで	6~10頁	11頁以上
30部まで	6,000円	7,000円	8,000円
10部増すごとに追加料金	1,500円	2,000円	2,500円

ただし、100部以上については、個別に原価計算のうえ割引きます。