

化学史研究

KAGAKUSHI

The Journal of the Japanese Society for the History of Chemistry

1987 No. 2

論文	Harries - Pickles ゴム構造論争 (II)	和田 武 (49)
寄書	物理化学のこの百年 (1887 ~ 1987) ——論文誌の変遷からの考察——	立花太郎 (61)
	フェーリング液とトレンス試薬.....	竹林松二 (73)
解説	常磁性緩和 ¹⁾ —— 核磁気共鳴への発展	川井 雄 (77)
紹介	中国煉丹術の冶金学的化学的成果 ——文献考証と模擬実験による研究——	島尾永康 (86)
	デービット・アボット編・竹内敬人監訳『世界科学者辞典2 化学者』	島原健三 (90)
資料	化学史および周辺分野の新刊書 (1986年)	編集部 (92)

The Harries - Pickles Controversy on the Theory of Molecular Structure of Rubber (II)	Takeshi WADA (49)
The Past 100 Years of Physical Chemistry (1887~1987) : A Consideration on the Bibliographic Transition of the Journals	Taro TACHIBANA (61)
Fehling's Solution and Tollens' Reagent	Matsuji TAKEBAYASHI (73)
From Paramagnetic Relaxation to the Detection of Nuclear Magnetic Resonance	Takeshi KAWAI (77)
REVIEW	(86)
BOOK REVIEW	(90)
LIST of NEW BOOKS (1986)	(92)

会 告

1987年化学史研究発表会

プログラム等の予告を裏表紙に掲載しましたので御覧下さい。会場案内や講演要旨は次号に掲載しますので奮って御参加下さい。この機会に次のように見学会を催しますので、これにも多数お出掛け下さい。

見学会について

富山は製薬については古い歴史があります。そこで今年の年会の前日10月2日(金)午後に次の施設の見学を計画しております。詳しくは次号にお知らせします。

- 売薬資料館
- 広 観 堂

『化学史サロン夏の集い'87』…………気軽に御参加下さい。

日 時 1987年8月27日(木)午後1時開場

会 場 成蹊大学12号館会議室(予定)
東京都武蔵野市吉祥寺北町・JR中央線吉祥寺駅下車

プログラム 13時30分～18時

- 1. 永松 一夫氏……………日本の鍊金術(仮題)
- 2. 小森田精子氏……………インドの鍊金術
- 3. 吉本 秀之氏……………17世紀ヨーロッパの鍊金術
(この間に、適宜にコーヒー・ブレイクを入れる)

懇親会 18時～

参加費 500円程度(懇親会 2,000円程度)

受付 当日会場にて

事務局より

最近、本会(小岩郵便局私書箱46号)宛の郵便物が、「私書箱使用停止」とのラベルが貼られて返送される事故が起こっています。これは小岩郵便局のミスで、再三抗議して注意するよう申し入れてあります。

新入会員ご紹介のお願い

本会では会員の増加を積極的に行っております。お知り合いの方で少しでも化学史に興味のある方がおられましたら、ぜひとも入会をお勧め下さいますようお願い申し上げます。

入会申込書・会則・案内などは下記事務所に御一報下されば、さっそくお送り致します。本誌に綴じ込んである振替用紙で直接申し込んで頂いても結構です。

〒133 小岩郵便局私書箱46号 化学史学会

TEL. 0474(73)3075

[論 文]

Harries-Pickles ゴム構造論争(II)

和 田 武*

4. Harries の反論と研究(1911~1914年)

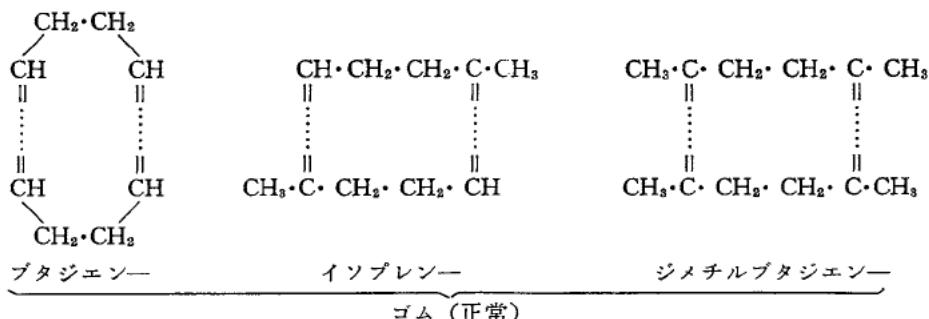
1910年以降、Pickles はゴム構造研究を行っていないが、会合体論を否定された Harries は再びこの問題に関わらざるを得なかった。Pickles 論文が発表された翌1911年、Harries はゴム合成を主題とする長大な論文を発表した⁵⁹⁾。そこでは、ブタジエン誘導体の合成とそれから冰酢酸やナトリウムを触媒とするゴム合成、さらにこれらの合成ゴムに対する種々の化学反応について報告されたが、その終章で「天然ゴムの構造についての若干の意見」⁶⁰⁾を6頁に亘って述べている。この中で彼はゴム構造に関して、まず会合体論を説明したのち、次のように述べている。

1907年(Danzig でのドイツ化学者総会でのゴムに関する講演の際)に、物理化学的測定を根拠とする式は、合成的方法による決定的証拠が示されない限り常に不確かなものであるとすでに私は指摘してきた。……(中略)……

しかしながら、事実は私にとって不利なものではないように思える。したがってこの論文では私は依然としてその議論において八員環説を用いてきた。もちろんゴムの分子には炭化水素環が含まれるが、その環員数はまだよく分っていない。下図のような式を用いることも可能である。

ここで点線はその中に存在する任意の数の基本単位、 $=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}=$, $\text{CH}_3\cdot\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}=$, $\text{CH}_3\cdot\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}\cdot\text{CH}_3$ を意味する。

さらに、それに加えてこれらの環の重合(会合)が起こっているか否かについてもまだ未確定の状態である。Pickles 氏は私の八員環説を簡単に批判し、代りにもっと大きい炭素環を考えた。その際、彼は、この環がゴム分子そのものの大きさを示しており、個々のゴムの種類の相違は構造単位 $\text{CH}_3\cdot\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}=$ の数に起因すると考えた。私が八員環以外に以前にもっていた彼と類似の考



1986年8月26日受理

* 大阪経済法科大学・教養部
連絡先:

えを放棄していないということに彼は言及しなかっただけのことである⁶¹⁾。

Harries は会合体構造論を取り下げるのをしなかったが、彼の確信が揺らぎ始めていたことがこの文章から窺える。基本分子がより大きい環である可能性を否定しなくなつただけでなく、会合の存在に対しても曖昧な表現に変わっており、Pickles の批判が彼を動搖させたことは明白である。しかし、なお一方で、Harries は Pickles が挙げた実験的証拠について反論を行っている。その中から、ゴムの臭素化物のコロイド性と会合体論間の矛盾についての Pickles の指摘に対する彼の反論をここに示す。

第三に、大きい分子量をもつ四臭化物は私の化学式と関係づけることができないと彼は考えた。この点では、四臭化物の分子の大きさはこれまでのところ異論の余地がないほど明確に確認されているわけではないが、純粋なものを得るのが非常に難しいので測定するのは容易なことではない。さらに、これは大きい分子への臭素の吸着化合物であると考えることができ、このことから、四臭化物が $C_{10}H_{16}Br_4$ より大きい分子量をもっているからと言って八員環式に対する断定的な異論を提出することはやはりできない。Pickles によって示された疑問について私自身は検討したが、それは私が以前に提案した化学式を廃棄してしまわなければならないほど重要なものであるとは思えない⁶²⁾。

この表現から窺えるように、Pickles の指摘にまともに答えるのを避け、問題点をそらそうとする意図がみられる。Pickles の他の指摘に対する Harries の反論にも類似の傾向がみられるが、これは彼が Pickles の批判を論破できるような実験結果を得ることができなかつたからであり、Pickles を軽視しようとする態度と裏腹にその明確な証拠に基づく論理的な批判から逃れるわけにはいかなかつた。すでに述べたように、当時の学界では会合体論は支持されていたけれども、Harries はその明確な証拠を得ようとしてさらに

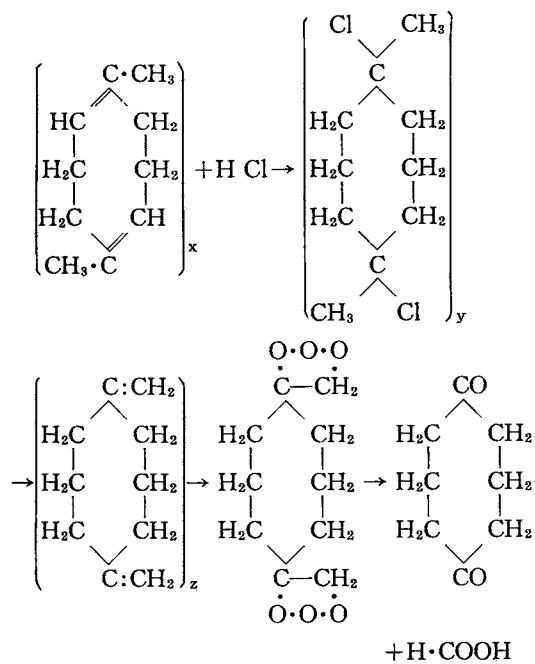
研究を進めて行った。

1913年になって Harries は二つのゴム構造に関する論文を発表した。その一つは、天然・合成ゴムに対するハロゲン化水素付加反応とその生成物の脱ハロゲン化水素反応、およびこれらの反応生成物に関する研究であった⁶³⁾。その中で、種々のゴムやグッタペルカが、すでに Weber⁶⁴⁾によって研究された塩化水素ばかりでなく、臭化水素や汎化水素も同様に $C_{10}H_{16}$ 当り 2 分子の付加反応を起こして白色固体の化合物を生成するとともに、これらの脱ハロゲン化水素生成物が元の化合物と同様にコロイド性を示すが同一化合物ではないことを発見し、これを二重結合の移動によって説明した。しかし、Pickles がゴムの臭素化に関して指摘したのと同様に、ハロゲン化水素付加反応の結果はゴム分子の会合力としての「部分原子価」の採用と矛盾するものであった。会合体論を破棄するわけにいかない Harries は「部分原子価」に代わる新たな概念を導入することによってこの矛盾を切り抜けようとしたが、その実体は次の文章に見られるようにきわめて曖昧なものであった。

すべてこれらの観察は、コロイド性のゴムに内在する特殊な力を示している。我々はクリスタロイドのばあいには、このような力に遭遇したことはない。私はこれを「コロイド副原子価 (Colloid-Nebenvalenz)」と名付けてたい。これらは、もしかすると大きな分子内部の多くの二重結合の積み重ねの中にその原因を有しているのかも知れない⁶⁴⁾。

1913年に Harries はもう一つの論文を発表している⁶⁵⁾。「正常ゴム類における八員環の証明について」というこの論文のタイトルが示しているように、Harries は八員環構造を裏づける決定的な実験的証拠を発見したと思ったようである。彼は前報で報告した塩化水素付加ゴムの脱塩化水素生成物のオゾニドを加水分解して、「シクロオクタジオノン」と彼が名付けた化合物を得たと思った。その反応は次のような過程で進むと考えられ、「シクロオクタジオノン」の生成はゴムの基本単位がジメチルシクロオクタジエンであることの証拠で

あるとされた⁶⁶⁾.

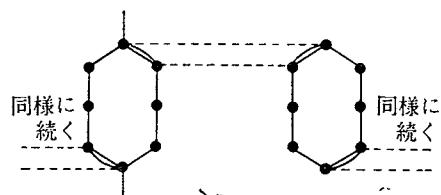


すなわち、1,5-ジメチルシクロオクタジエン(1.5)単位の塩化水素付加物からの脱塩化水素の際に二重結合の移動が起こるために、オゾン分解により「シクロオクタンジオン」が得られたと考えたのである。しかし、この反応過程を認めるばあい、塩化水素付加ゴムが二重結合をもたないにもかかわらずコロイド性を示すことを承認しなければならず、以下の引用文に示されるように、Thiele の「部分原子価」の存在を否定せざるを得なくなった。

この結果は八炭素環の確実な証拠を含むという点で注目に値するだけでなく、コロイド化学的観点からも一般的な重要性が存在する。これらのことと検討するために、もう一度実験の経過を追跡してみよう。

コロイドであるその素材は疑いもなく大きい分子量を有する。塩化水素ガスによってそのものからある化合物が生じ、それはなおかつコロイド的性質と高分子量を示す。再生の際に一部は再び正常ゴムになり、一部は類似の物理的性質を示す新しいゴムになる。オゾ

ンの作用によってやっと解重合が起り、ジオゾニド $C_{10}H_{16}O_6$ の混合物が得られる。私は、引用した私の論文の中ですでに、ゴムがその分子量を著しく変化することなしに塩化水素と結合することができるという事実が、炭素の原子価の見解に一致できないものであることを示した。Thiele にしたがって、二重結合の部分原子価によってシクロオクタジエン分子が重合してゴムになっているとすると、飽和した複合分子が生成しなければならない。本来、それはどんなハロゲン化水素酸とも、いずれにしても一つの二重結合当たり一つのハロゲン化水素酸とは結合しないはずなのである。

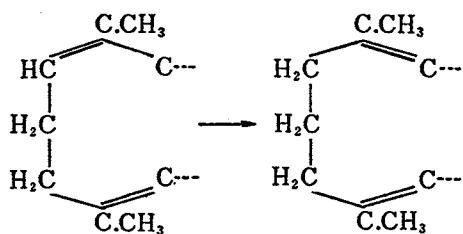


にもかかわらず、重合体がハロゲン化水素やハロゲンと化学式 $C_{10}H_{16}$ に対して、2個の不飽和基を有する炭化水素と同じように、その分子の大きさを変化させることなしに反応しているとすると、もしかするとそれは Werner によって思いがけない方法で非常に正確にその性質が研究された無機の複合化合物の結合力に相当するような複合分子の固有的の力に帰することができるかも知れない。この関連についてのさらに詳細な検討は後日行いたいと考えている⁶⁷⁾。

こうして Harries は、Pickles が指摘した飽和炭化水素のコロイドの存在を認めるに至ったが、物理的会合体の存在の考えは放棄せずに「部分原子価」に代わる別の結合力の存在を主張するようになった。

ところが、その半年後、Harries は「八員環化合物の証拠」と考えた「シクロオクタンジオン」が別の物質であったことを示す論文⁶⁸⁾を発表する

ことになる。その後の研究の結果、この物質はジアセチルプロパンであることが判明したのである。もし次式のように1.5-ジメチルシクロオクタジエン(1.5)の塩化水素付加物の脱塩化水素反応により1.5-ジメチルシクロオクタジエン(1.4)が生成すれば、ジアセチルプロパンが生成してもよいのであるが、そのばあいはマロンジアルデヒド、ホルミル酢酸、マロン酸の少なくともいずれかが生成しなければならないのに「どの化合物も検出できなかつた」⁶⁹⁾のである。



この結果、Harries は「ゴムの基本分子の炭素骨格」がどのくらいの大きさのものであるのか、8, 12, 16員環あるいはもっと大きい環であるのか、もまだ明確でない」⁷⁰⁾という見解を出さざるを得なくなつた。かくして、Harries の会合体論の基本をなす八員環構造も「部分原子価」も根拠の乏しいものになってしまった。

引き続いて発表された論文「ゴムとその類縁化合物の構造知見に対する貢献」⁷¹⁾は彼のゴム研究の総括であった。その冒頭で彼は次のように記している。

天然物質の多くの構造解明の歴史を調べてみると、樟脑、ピネン、トロピン、リモネンのような簡単なテルペソ類、種々の化学式で表される類似の化合物についても、やり遂げねばならないと思われるどんな問題もはじめのうちは解決されていないということがわかるであろう。後の研究によって最終的に確立された構造を最初の研究者がすでに見出していたというのは稀にしかないことである。

もうすでに考慮してきたことであるが、私が9年ほど前に天然ゴムに対して提案した構造式が誤っていることを今になって証明し、

別の式で置き換えたとしても、コロイド物質の研究の困難さのために本来いかなる弁明も必要としない。しかし、私はゴム分子の構造概念の変更を必要とする新しい研究結果の議論に入る前に、以前、私がシクロオクタジエン式を提出するに至り、これまでそれを固く守ってきた主要な理由についてもう一度簡単にまとめておきたい。それに対して別の立場から提出された異議⁷²⁾については、その実験的基礎があまりにも不完全であるようなので、しっかりした根拠に基づくものと認めるることはできない⁷³⁾。

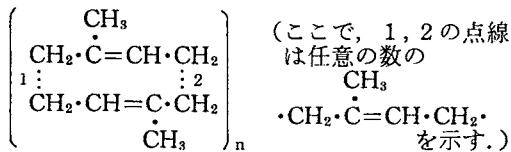
次いで、それまでの Harries のゴム構造研究のまとめが行われたのち、塩化水素付加天然ゴムの脱塩化水素反応によって得られた「再生物」とそのオゾン酸化に関する研究結果が詳細に述べられた。これらの結果はジメチルシクロオクタジエン会合体構造を支持するものではなかった。Harries はこれらの結果に基づいて次のような「推論」を行った。

天然ゴムは塩化水素の付加と再脱離によってゴム的性質をもつ別の炭化水素(再生物Ⅰ)に変化する。

この化合物は、そのオゾニドの分解の際に、シクロオクタジエン環のばあいには得られないような分解生成物を与える。冰酢酸中のゴムのオゾニドの分子量測定値はその分子に対し C₁₀H₁₆O₆ と表すべきことを示したが、信頼できないものと考えねばならない。その分子はもっと大きいはずで、そしてゴム分子が1.5-ジメチルシクロオクタジエンの重合体であるとする仮説は放棄されねばならない。このばあい、ゴムが環状の複合体からなり、残基 CH₃—C—CH₂—CH₂—CH= が規則的に繰り返されているということはまず確実である。Pickles が考えたように、その基本炭化水素が分子の大きさにおいてゴムそのものと一致しているのか、あるいは、私がジメチルシクロオクタジエンについて主張してきたように、その分子の大きさはもっと小さく、

多くの分子の会合によってゴムへの転換の際に重合が起こっているのかはまだ明確なままである⁷⁴⁾。

Harries はゴムの新しい構造式として



を示した⁷⁵⁾が、上述のごとく、単位分子の環の大きさについても、単位分子間の会合の存在についても曖昧な表現となっている。こうして、Harries は、Pickles の研究を認めないといいながらも、Pickles による批判に反論するために4年間ゴム構造論の再検討を行い、結局、意図に反して自らの研究を通じて八員環会合体論を廃棄せざるを得なくなつた。この論文の結語の中に彼の無念さが滲み出ている。

結 語

現在の研究結果を概観すると滅入るような気持を隠すことはできない。ゴムの本質の秘密に確實に明かりが射してはきたが、それにもかかわらずその分子構造に関する決定的な結論を得るには、多くの経験、精密な方法、最善の技術的手段、より多くの物質の利用を必要とする。今までとられてきた方法の上には何も探り出すものはない。確かに非常に僅かな慰めだけが残っている。すなわち、これまで優れた科学者たちが研究してきたが、蛋白質、にかわ、澱粉、セルロースなどのごとき天然物質が基本的に複雑な会合体に近いものであるということも少なくとも証明に成功していない。そこに現在の我々の能力の限界を明確に知る⁷⁶⁾。

Harries のゴム構造論研究はこの後行われることはなかった。1914年に第一次世界大戦が勃発すると、天然ゴムの輸入を絶たれ、生産地を持たないドイツは「何でもかでもゴムの代用になるものを発見しなければ、自国の電気工場も自動車も停止してしまう」という羽目に追い込まれた。（中略）化学者たちは狂気のようになって（合成ゴム

の）研究に没頭した。⁷⁷⁾ Harries もゴムの合成や再生に関する研究に打ち込んだ⁷⁸⁾。

終戦の1918年にドイツ工業大学の名誉教授となった Harries は翌年「天然ゴムと合成ゴムに関する研究」という著書を出した⁷⁹⁾。この著書の中に記されているゴム構造についての考え方は1914年の論文のばあいと基本的に変わってはいない。

以上に述べてきたことから明らかのように、Pickles によって会合体論批判と長鎖状分子論提唱がなされたために、Harries は1911年以降、より詳細なゴム構造研究を行うことになったが、その研究結果は彼自身の会合体論を否定するものであり、客観的に見れば Pickles の考えを支持するものであった。すなわち、Harries の研究は、彼の意図に反する結果を与えたが、Pickles の研究とともに長鎖状分子すなわち大きい分子の存在を示唆する上で重要な役割を果たしたと考えることができる。

5. 1916年の Pickles 論文

Pickles は1910年以降、Harries によって侮辱的な扱いをされたにもかかわらず、ずっと沈黙を保っていた。彼は1912年以降 George Spencer, Moulton社に所属してゴムの技術的研究に従事していたが、ゴム構造研究に関して「いつも強い関心をもって⁸⁰⁾」いた。また第二次大戦中は、英國ゴム工業協会連合の技術委員会のメンバーとして活躍した。

第一次大戦中の1916年、フランスのゴム化学者 André Dubosc によって「ゴムの構造」と題する論文が発表され⁸¹⁾、India Rubber Journal 誌にその英訳が掲載された⁸²⁾。それは研究論文ではなく、それまでに提出されたいくつかのゴム構造論を総説的に紹介、論評したもので、主に、Harries, Pickles, Barrow の構造論について述べられた。しかし、その目的にもかかわらず、この論文は全般的に不正確で不充分な内容のものであった。Harries の研究については1910年以降のものは紹介されておらず、Pickles の論文内容についても不正確な説明がなされていた。したがってこの論

文をここで詳細に検討する必要はない。Dubosc の結論は Harries と Barrow, とくに後者の構造論を高く評価し, Pickles に対して批判的なものであったことだけ明らかにしておこう。

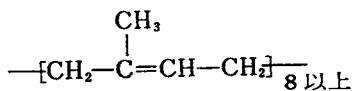
我々が注目すべきことは、それまで沈黙を保っていた Pickles が、 Dubosc 論文に対する反論を直ちに発表したことである⁸³⁾。おそらく Pickles は、1910年以後の Harries による一連の研究結果を踏まえて、長鎖状分子論に対する確信を一層深めていたにちがいない。彼自身の新たな研究は全く含まれていなかったけれども、簡潔ではあるが明快に Dubosc に対する反論を行うとともに、自らの長鎖状分子論に対する補足的説明も行った。

Pickles はまず、彼自身が「考へてもいい、表明したこともない見方をもっているかのよう⁸⁴⁾」に、 Dubosc によって述べられていることに驚きを表明し、原論文をきちんと調べるよう要望したのち、 Dubosc の「主な結論との意見の相違を示しておかねばならない⁸⁴⁾」と主張した。

Harries のジメチルシクロオクタジエンの会合体構造論については、 Pickles が以前に指摘していくつかの根拠に加えて、新たに低分子有機化合物の知識からも否定されるとして次のように述べている。ジメチルシクロオクタジエンの化学式で「表される化合物の性質はこれまでのテルペン化合物の知識からかなり正確に予測することができ、それらはゴムがもっている性質のようなものではない。」⁸⁴⁾

次いで Pickles は長鎖状分子論について補足的な説明を加えるとともに、 Harries が1914年に到達した結論について評価を行った。

私は、天然ゴムが少なくとも8個のこれらの単位を含む、つまり少なくとも32個以上の炭素原子からなる環状分子であると考えた。



しかし、私は単位を限定した数にきめつけることはしなかった。私は C_6H_8 複合体の単

位数は種々のゴムで異なると述べた。しかし、それはゴムの複雑さを説明するのに十分なほど大きいものであるはずである。そこで、この化合物の式を表すのに最も単純なやり方は

$$(-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n$$

である。

この問題に関する私の論文の発表後まもなく、 Harries はどちらかというと私の理論を受け入れる傾向を示した。1914年⁷¹⁾に彼は8炭素環を取り下げ、 C_6H_8 グループが何回も繰り返してできる大きい環状式、つまり私自身の式でそれを置き換えた。

Dubosque はこの事実について何も述べていない。 Harries は現在では天然ゴムは最少限5個の C_6H_8 単位を含むという意見であり、 彼はこの単位数に限界があるという言質を与えることを積極的に行ってはいない⁸⁴⁾。

このように、彼はゴム分子の大きさを具体的に示すことをしなかったが、かなりの大きさであると考えていたことは確かである。また、 Harries の研究が長鎖状分子論にとって有利な結果をもたらしたことに自信を深めていた。

Barrow のゴム構造論に対しては、立体化学の知見に基づいて「単純ならせん構造」は問題外であると明確に否定した。 Pickles の論理は常に有機化学における正確な知識と理解に基づいたものであった。 Dubosc の「異論」に答える中でゴム分子の形状に関して彼の推論を次のように記している。

環そのものは以前に示したやり方で相互に結合した32個の炭素原子からなるとしよう。そのような大きさの環では、それらの炭素原子が一つの平面上にあるであろうなどとは誰も全く言っていない。そのようなことは6個以上の炭素原子からなるどんな環でも起こるかどうか疑わしい。環の炭素原子同士を結合している想像線は間違いなく曲りくねったものであり、この重要な事実がゴムの特性を説明するものかも知れない。なぜなら、それらの分子は単に物理的なもつれによって相互に

フェルト地のようになるか、マット編みのようになるからである⁸⁵⁾。

Pickles が高分子の非晶性構造のほぼ正確な概念を推定していたことはこの文章から理解できる。最後に、彼の結論を次のように述べている。

結論として、大半の証拠や価値のある意見はゴムの大きい環状式に強く味方していると確実に言えるものと私は思っている。これが我々の現在の立場である。しかし、いつの日か、新たな発見がその不正確さを証明するかも知れない。その時それは前進することになるであろう⁸⁵⁾。

Pickles が彼自身の構造論に自信を示しながらも、その理論もいつかは修正され、発展すると述べているのは注目すべきことである。科学理論が絶対的なものでないという本質に気付いていたことは、彼が真に科学的な研究者であることを示しており、Harries が Pickles や彼の理論に対して示した傲慢で非科学的な態度とは対照的である。

6. ゴム構造論争に対する学界での評価の動向

すでに述べたように、Pickles のゴム構造研究論文が発表されてまもない1910年代初期においては、Harries の会合体論は、学界で圧倒的支持を得ていたようである。しかし、1911年から1914年にかけて発表された Harries の研究結果が、客観的に全体として会合体論にとって不利なものであったことから、その後の学界でのゴム構造論に対する評価は明らかに変化していった。

第一次大戦直前の1913、1914年に刊行されたゴムの専門書としてイギリスの B. D. Porritt⁸⁶⁾ と H. Brown⁸⁷⁾ の著書があるが、それらのゴム構造に関する記述から彼らの評価を知ることができる。North British Rubber Chemistry 社の Chief Chemist であった B. D. Porritt は Harries と Pickles の構造論を詳細に比較検討した。その結果、「Pickles の構造はジメチルシクロオクタジエン式の主要な難点から免れており、Harries によってジメチルシクロオクタジエン式に代わるもの

として受け入れられているかのように思える。⁸⁸⁾」と述べながらも、「それにもかかわらず、ごく最近のこの問題についての研究結果は八員環説にとって非常に有利なものである。⁸⁸⁾」と判断している。その背景に、コロイド状態理論と部分原子価理論の影響が依然として根強く存在したことは明らかである。

一方、翌年 Harold Brown はイソプレンから生成したゴム状物質について、「こうして得られた生成物の構造に関して限定した結論を出すのは不可能である。したがって、現時点では、この問題に関する多くの有用な知識が蓄積されつつあるが、ゴム構造については疑問なままである。⁸⁹⁾」としている。Brown は当時、Imperial Institute の科学技術部門の技術部長であったことが彼の著書に記されているが、同研究所に在籍していた Pickles との関係については不明である。また、彼は著書の中で Pickles については何も述べていないが、その理由も不明である。しかし、それまでの多くの化学者たちと異なり、Harries の構造論に対して積極的支持を表明しない研究者が現れたことは確かである。

Pickles の長鎖状分子論を支持する意見がおそらく初めて 1916 年 5 月 17 日に Edinburgh で開催された化学工業協会の会議での B. D. W. Luff の講演において表明された⁹⁰⁾。この講演はゴムの合成研究の展開に関するものであるが、その中で Pickles の研究について触れ、ゴム構造に関わって次のように述べている。

イソプレンのゴムへの重合が検討されたが、彼の見解は観察事実にきわめて忠実なものである。C₆H₈ 単位間の結合は化学的結合であると考えられ、これらの単位の任意の数からなる鎖は末端同士が結合して環状をなしている。この概念は今までに提案された多くの概念の中で最も単純なもので、Harries やその他の人々によって論争されてきたが、それは不必要に曖昧な性質の分子会合の仮定を含んでいないので、いざれ承認されることになるであろう⁹¹⁾。

1914年までになされた Harries の研究を踏まえれば、このような評価が表れてくる客観的条件がすでに生じていたことは確かであろう。

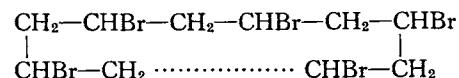
これまでの高分子化学史研究において、 Staudinger 以前に高分子物質の構造に関して会合体論を否定し、化学的結合に基づく長鎖状分子論を支持する見解を表明した科学者は Pickles 以外に明らかにされていない。 Luff は1910年代にそのような見解を示した数少ない研究者の一人であろう。

さらに、1920年に北アイルランドの Queen University of Belfast の化学教授 Alfred W. Stewart はもっと明確に会合体論批判と長鎖状分子論支持の意見を表明した⁹²⁾。おそらく Staudinger の最初の高分子仮説の論文が発表される前に執筆されたと思われるこの有機化学の教科書中に Stewart はゴムに関する章を設け、ゴムの構造や合成について当時の論争点を中心に詳細に論評した。ゴム構造に関して Harries と Pickles の主張を紹介したのち、長鎖状分子論を次のように評価している。

この主張は、 Harries の仮説で述べられていることより、確かに化学者には無理なく考えられるものである。そして、これは Островысленский(オストロミスレン斯基)の研究によって支持されていると考えられる⁹³⁾。さらに、 И. И. Островысленскийの研究について次のように紹介している。

Островысленский は臭化ビニルの重合によって caouprene bromide と名付けた物質を得た。(中略) Harries のブタジエンゴムの

臭化物は caouprene bromide と同一もしくは同質(異性体)である。 Островысленский は Harries の八員環仮説を受け入れず、 caouprene bromide は次のような構造であるとみなしている。

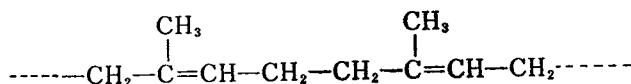
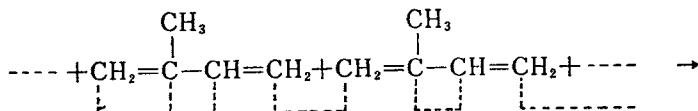


この式で点線は未知数の $-\text{CH}_2-\text{CHBr}-$ 単位を表している。 caouprene bromide もブタジエンゴムの臭化物も亜鉛末で処理すると、明らかに同じゴム、ブタジエンゴムを生成する⁹⁴⁾。

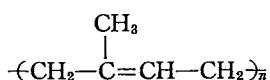
このように、 Stewart は、 Pickles の長鎖状分子論がロシアの研究者 Островысленский によって1915年の論文⁹⁵⁾で支持されていることを明らかにした。すなわち、1910年代に Luff 以外に長鎖状分子論の支持者がいたのである。しかも、それは Pickles が示した実験的証拠以外に新しい角度からの証拠を伴ったものであり、加えて、イギリス以外の国の研究者によって支持を得ていたという点でも注目すべきことである。

また、イギリスの Andrew H. King も1917年に発表した総説⁹⁶⁾において、会合体構造論に対する否定的な立場をとっている。それまでのゴム構造研究を踏まえ、さらに Thiele の部分原子価理論を用いて、ゴムの生成反応(重合)と構造について次のような考え方を示した。

この理論(註: Thiele の部分原子価理論)によれば、かなり多数のイソプレインが相互



に結合してゴムを生成することがわかる。その結果、その式は



と表すことができる。

この n は40以下の数値である⁹⁷⁾。

つまり、King はゴムの構造を化学的結合からなる長鎖状分子と考えるとともに、重合反応を純粹に化学的過程として把握した。彼はゴム分子中のイソプレン単位数を40以下に限定したが、これはおそらく P. Bary によるゴムの分子量推定値⁹⁸⁾に基づいていると思われる。

一方、ドイツとフランスの研究者によって出版された1910年代後半のゴム専門書として Harries の著書⁹⁹⁾と Dubosc と A. Luttringer の共著書¹⁰⁰⁾がある。すでに述べたように、Harries は彼の著書の中で、ゴム構造問題については1914年の論文と同じ立場を主張した。

Dubosc と Luttringer も、前章で述べた Dubosc の1916年の論文と同趣旨のゴム構造論についての評価を行った¹⁰⁰⁾。また、当時の化学者たちの見方に関しては、Harries のジメチルシクロオクタジエン分子の会合体構造論は「ドイツとロシアの化学者によって受け入れられているが、Weber や Pickles ら、イギリスの化学者によって反対されている。イギリス化学者はゴム複合体を C_6H_8 または $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ 単位が化学的に結合した長い開鎖であるとみなしている。¹⁰⁰⁾」と述べ、イギリスでは会合体論に対する批判があったことを認めている。「ロシアの化学者」については、С. В. Лебедев (レベデフ) が彼のゴム研究の初期 (1911年) に発表したブタジエン重合に関する論文の中で、ブタジエン重合体の構造を Harries の考えに基づいてシクロオクタジエン分子の会合体であると述べたことから、Dubosc らは Harries を支持しているものと考えたのであろう。しかし、Лебедев は 1913年の論文では、各種ジェン化合物の重合体の構造を長鎖状分子として考えており、Остромысленский の研究も考慮すれば、ロシア化学者は

むしろ長鎖状分子論の立場に立っていたと考えるべきであろう。また、Dubosc らの文章中、「長い開鎖」となっているのは「長い環状鎖」の誤りであろう。ともかく、Dubosc らのゴム構造論についての認識は、「大多数の化学者たちは Harries 式を支持し、それはほぼ世界的に受け入れられている¹⁰¹⁾」というものであった。

以上述べてきたことから判断できるように、1910年代後半にはゴムの長鎖状分子論を支持する意見は、世界的に主流であったとは言えないけれども、少なくともイギリスやロシアの研究者の中に存在したことは確かである。しかも、長鎖状分子構造は天然ゴムだけでなく、イソプレンやブタジエンなど共役ジェン誘導体の重合物、これらの化合物のハロゲン化物とハロゲン化水素付加物やその脱ハロゲン化水素化物、さらに Остромысленский によって論じられた臭化ビニル重合体など、多種類の高分子化合物に適用された内容をもっており、かつそれらの化合物が相互連関的に把えられていたことを考慮すると、明確な指摘がまだなされなかつたけれども、有機コロイド化合物一般を長鎖状分子、さらに高分子として把握するための知識状況が生まれてきつつあったと見るべきであろう。その知識の基本部分は Pickles-Harries 論争と二人の研究を中心に形成されていったことは、これまで論じてきたことから明らかであろう。

7. Pickles-Harries 論争と Staudinger の高分子論

最後に、Hermann Staudinger の高分子論とゴム構造論争の関連について明らかにし、高分子論が誕生する上でゴム構造論争が果たした役割について論じる。

1920年に Staudinger は彼の高分子研究の出発点となった重要な論文「重合について」を発表し、その中で高分子論を展開した¹⁰²⁾。この論文はその当時の多くの重合反応に関する研究論文の検討結果に基づいて重合反応と重合生成物の構造を体系化しようとする試みであった。彼の考え方

の基本は、重合反応と重合生成物の構造における副次的原子価に基づく会合の存在を否定し、「主原子価」に基づく化学結合力によって理解しようとするもので、Pickles のゴム構造論の考え方と同一であった。その考えに基づいて重合生成物には低分子環状化合物と長鎖状高分子化合物があるとして、パラホルムアルデヒド（ポリオキシメチレン）などの種々の重合生成物や天然ゴムが長い直鎖状構造をもつと考えた。これらは「数百の分子」が一体化した大きい分子であると推定された。また、高分子量の重合生成物を与える不飽和化合物を列挙するとともに開環重合により環状化合物から高分子量化合物が生成することを示した。このように、Staudinger の高分子論は高分子化合物という一つの物質階層の存在を示唆し、それらの構造と生成反応の基本的特徴を示したものであり、高分子論の発表後、Staudinger はドイツ化学界の主流であった会合体論者との論争を行いながら、それを実証して行ったのである。

1920年以降の高分子論争の経緯と、高分子論が確立、受容されてゆく過程についての歴史的検討は近年になって盛んに行われてきたが、Staudinger 高分子論の誕生とそれまでの高分子研究との関連についての検討は不十分であった。それゆえに、Staudinger と同時代の著名な高分子化学者、Herman Mark が1976年の回想的な論文で述べているように、Staudinger は長鎖状分子の考えを「直観的に提案した」¹⁰³⁾ というような理解が今日でも広範に存在しているように思える。しかし、Staudinger の考えはそれまでのゴム構造論研究、とりわけ Harries-Pickles の論争、より得られた結論からの帰納的拡張推理によって導かれたものであることは間違いないであろう。

すでに述べてきたように、1914年頃までなされたゴム構造研究結果は客観的に長鎖状分子論に有利なものであり、1910年代後半にはイギリスやロシアで長鎖状分子論を支持する研究者も出現していた。さらに、長鎖状分子論は天然ゴムばかりでなく、種々の合成ゴムおよびそれらのハロゲン化物、ハロゲン化水素付加物等の種々の誘導体、臭

化ビニル重合体など、多くの化合物に適用しうるものとして理解される状況も生じていた。したがって、一つの物質階層としての高分子化合物の存在を予測しうる客観的条件はゴム構造研究の中に生じつつあったと言えるだろう。

Staudinger とゴム構造研究との直接的な関連についてはすでに古川が指摘しているように¹⁰⁴⁾、1911年に発表されたイソプレンの重合についての論文の中で Staudinger は Harries のゴム会合体論を全く批判なしに引用しているが、1917年の講演において会合体論を否定し、「Pickles の研究に関連して、ゴム生成の際にイソプレン分子がその両末端、つまり1,4-位で相互に結合して、数百のイソプレン分子が顕微鏡で観察できるくらいの大きさでゴムのコロイド性を示すような大きなゴム分子を形成するものと考え」たと述べている。ところが、すでに 3. で述べたように、Staudinger は Pickles の長鎖状分子論について、その発表直後から知っていたと考えられるのである。1911年に支持しなかった長鎖状分子論を1917年には積極的に受け入れたということから、Staudinger は Pickles の主張を単純に継承したのではなく、Pickles の批判を受けた Harries のその後の研究成果等も踏まえて長鎖状分子論の正当性を認識するようになり、それを継承・発展させたものと推論することができる。

Staudinger の高分子論とゴム構造論争との密接な関係について最近まで十分な認識がなされなかつたのは、Staudinger 自身がゴム構造論研究についてほとんど触れてこなかつたためであろう。1917年の講演を除けば、彼の著書や論文ではゴムの長鎖状分子論の基本的な考え方やその実験的証拠については全く述べられていない。彼自身の「研究回顧」⁴⁶⁾の中では Pickles の名前もゴムの長鎖状分子論も一言も触れられていない。彼の論文中では Pickles に関する引用がきわめて簡単であったことはすでに述べた通りである。高分子存在に対して彼自身が発見した確固たる実験的証拠をもたなかつた1920年当時、ゴム構造論争の中から見出されてきた会合体論否定を示すいくつかの

証拠、例えばゴムのハロゲン化やハロゲン化水素付加による生成物のコロイド性保持、ハロゲン化水素付加物から脱ハロゲン化水素反応によるゴムの再生など、まだ定性的なものではあったが高分子論を提案する上で重要な根拠になっていたはずであるにもかかわらず、述べられていないのである。この意識的とも思えるやり方は、自らの高分子論の「独創性」を強調するためなのか、あるいは Harries のばあいにも感じられるのであるが、当時の社会情勢を反映してドイツ人 (Staudinger) のイギリス人 (Pickles) に対する民族感情がそうさせたのか、その理由は現時点では不明であるが、今後検討を要する課題であろう。

いずれにせよ、Staudinger 高分子論は、Harries-Pickles 論争を軸に発展した 1910 年代のゴム構造論研究の土台の上に発展的に築き上げられたものであり、高分子論誕生にとって Harries-Pickles 論争が果たした役割はきわめて大きいものがあったと言えよう。

訂正とお詫び

前報「Harries-Pickles ゴム構造論争（I）」（化学史研究、1987. No.1 pp. 16—28）中、p. 21右欄の27行目「第一次大戦中」、31~32行目「Clowyn 賞」とあるのは、それぞれ「第二次大戦中」、「Colwyn 賞」の誤りにつき、訂正し、お詫び致します。

注と文献

- 59) C. Harries, 'Über Kohlenwasserstoffe der Butadienreihe und über einige aus ihnen darstellbare künstliche Kautschukarten', *Ann.*, **383** (1911), 157-227.
- 60) 文献 59) p. 222-227.
- 61) 文献 59) p. 225-226.
- 62) 文献 59) p. 227.
- 63) C. Harries, 'Über die Hydrohalogenide der künstlichen und natürlichen Kautschukarten und die daraus regenerierbaren kautschukähnlichen Stoffe', *Ber.*, **46** (1913), 733-743.
- 64) 文献 63) p. 735.
- 65) C. Harries, 'Über den Nachweis des Achtkohlenstoff-Rings in den normalen Kautschukarten', *Ber.*, **46** (1913), 2590-2595.
- 66) 文献 65) p. 2591.
- 67) 文献 65) p. 2592.
- 68) C. Harries, 'Über Diacetyl-propan (1,5-Heptan-
- dion) aus Kautschuk', *Ber.*, **47** (1914), 784-791.
- 69) 文献 68) p. 786.
- 70) 文献 68) p. 786-787.
- 71) C. Harries, 'Beiträge zur Kenntnis der Konstitution des Kautschuks und verwandter Verbindungen', *Ann.*, **406** (1914), 173-226.
- 72) Pickles が行った Harries の会合体構造論に対する批判のこと。
- 73) 文献 71) p. 173-174.
- 74) 文献 71) p. 197-198.
- 75) 文献 71) p. 199.
- 76) 文献 71) p. 199-200.
- 77) アントン・ツィシュカ著、橋本八男訳、『ゴム二百年史』（大鵬出版、昭和17年）p. 93-94。
- 78) 大戦中に Harries が発表した論文は、「ゴムの加硫と加硫ゴムからのゴム再生の可能性に関する研究、第1報」「同第2報」(*Ber.*, **49**(1916)1196, 1390)である。また、Harries も研究していた「メチルゴム」（ジメチルブタジエン重合体）の工業的合成が BASF 社によってなされ、大戦末期には日産10トンに及んだが、その性能はあまり良くなかった。(K. Memmeler, *The Science of Rubber*, (New York, Reinhold Publishing Co., 1934), p. 245, など。)
- 79) C. Harries, *Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten*. (Berlin, J. Springer, 1919)
- 80) S. S. Pickles, 'The Chemical Constitution of the Rubber Molecule', *Transaction of the Institution of the Rubber Industry*, **27** (1951), 148-165, (注 41) 参照) 中の p. 148 に述べられている。
- 81) A. Dubosc, 'La Structure du Caoutchouc', *Caoutchouc et la Guttapercha*, **13** (1916) : 8806-8810.
- 82) 文献 81) の英訳。A. Dubosque, 'The Structure of Caoutchouc', *India Rubber J.*, **51** (1916), 575-578.
- 83) S. S. Pickles, 'The Structure of Caoutchouc', *India Rubber J.*, **51** (1916) : 641-642.
- 84) 文献 83) p. 641.
- 85) 文献 83) p. 642.
- 86) B. D. Porritt, *Chemistry of Rubber*, (London, Gurney & Jackson, 1913)
- 87) Harold Brown, *Rubber, Its Sources, Cultivation, and Preparation*, (London, John Murray, 1914)
- 88) 文献 86) p. 29.
- 89) 文献 87) p. 84.
- 90) B. D. W. Luff, 'Some Aspects of the Synthesis of Caoutchouc', *J. Soc. Chem. Ind.*, **35** (1916), 983-986. なお、この全文が *India-Rubber J.*, **52** (1916), 563-565. に転載された。
- 91) 文献 90) p. 984.

- 92) Alfred W. Stewart, *Recent Advances in Organic Chemistry* (London, Longmans, Green and Co., 1920)
- 93) 文献 92) p. 111.
- 94) 文献 92) p. 115.
- 95) I.I. Ostromisslenski (Островысленский), 'Constitution of Caoutchouc', *J. Russ. Phys.-Chem. Soc.*, (*Журнал Русского Физико-Химического Общества: Химия*), 47 (1915), 1932-1937.
'Constitution of Polymerized Vinyl Bromide and Caoutchouc', *J. Russ. Phys.-Chem. Soc.*, 44 (1912), 204-244.
当時のロシアにおけるゴム化学は、Ostromisslenski, Lebedeff, Kondakoff 等の研究を中心に相当、高度なレベルをもっていた。その科学史的検討については別の機会に行う予定であるが、ここでは Stewart による引用内容を中心に紹介しておく。
- 96) Andrew H. King, 'Synthetic Rubber', *India Rubber J.*, 54 (1917), 287-291.
- 97) 文献 96) p. 288.
- 98) P. Bary はゴムの加硫において硫黄原子はゴム分子の両末端に付加すると仮定して、ゴムと反応した硫黄の量から $(C_{10}H_{16})_7 \cdot S_2$ に相当するとして約18の値を得ている。これに基づき、King はゴム分子の C_6H_8 単位数を40以下と考えたのである。*(Compt. rend.*, 154 (1912), 1159-1160)
- 99) A. Dubosc and A. Luttringer (translated by E. D. Lewis), *Rubber; Its Production, Chemistry and Synthesis* (London, Charles Griffin & Co. Ltd., 1918)
- 100) 文献 99) p. 210.
- 101) 文献 99) p. 213.
- 102) Hermann Staudinger, 'Über Polymerisation', *Ber.*, 53 (1920), 1073-1085.
- 103) Herman Mark, 'Polymer Chemistry: The Past 100 Years', *Chemical and Engineering News*, April 6 (1976), 176-189 の p. 180.
- 104) 文献 10) p. 44-49.
- 105) Hermann Staudinger und Helmut W. Klever, 'Über die Darstellung von Isopren aus Terpenkohlenwasserstoffen', *Ber.*, 44 (1911), 2212-2215.
- 106) Hermann Staudinger, *Wissenschaftliche Werke*, Bd. 1: *Arbeiten über Isopren, Kautschuk und Balata* (1969) : 22-39.

The Harries-Pickles Controversy on the Theory of Molecular Structure of Rubber (II)

Takeshi WADA

(Osaka University of Economics and Law)

The controversy concerning the theory of structure of rubber molecules between Carl Dietrich Harries and Samuel Shrowder Pickles in the early part of this century is examined in this paper. Also discussed here are the development of study on molecular structure of rubber by Harries from 1911 to 1914, the paper reported by Pickles in 1916, the estimation by chemists in those days for both the rubber structure theories, and the relation between the controversy and Staudinger's macromolecular theory.

Harries, whose aggregate theory had been criticised by Pickles, conducted research to

gain new evidence for his theory after 1911. However, contrary to his expectation he had to abandon his theory based on the results of his experiments. In 1916 Pickles, replying to Dubosc, gave supplementary explanations for his long chain molecule theory. On the basis of the development of study on rubber structure in the early 1910s Pickles' theory came to be supported by some chemists in England and in Russia shortly after.

It is inferred from the investigation results that the Harries-Pickles controversy played the most important role in the emergence of Staudinger's macromolecular theory.

〔寄 書〕

物理化学のこの百年 (1887~1987)

—論文誌の変遷からの考察—

立 花 太 郎*

1. はしがき

物理化学の最初の論文誌がドイツのライプチヒにおいて創刊されたのは1887年2月15のことであった。爾来100年の歳月が経過したが、物理化学の通史はまだ書かれていない。もしそれが書かれたとするなら、どういう筋立てになるのであろうか。

物理学史において量子力学の形成史が一つの大主題になっているように、もともと古典物理学の世界のなかで誕生した物理化学が、やがてその基礎を現代物理学に置きかえてゆく過程は現代化学の成立とも関連する物理化学通史の核心をなすものであろう。

これまで、それぞれの国内の物理化学の歴史については化学者による紹介、まれには化学史家の研究例もある。たとえばアメリカの場合、物理学が現代化してゆくとともに、同じ時代の物理化学者の間に二つの異なる反応が現れ、それがアメリカの物理化学史を形成していった経緯が最近研究された(後述)。

しかしながら各国内の事情をつらぬく物理化学史の全体としての流れはまだ十分捉えられていない。こころみに物理化学の各誌を創刊号から現在まで概観してゆくと、一つの特徴に気づく。それは誌名や副題、編集政策などがたびたび変更していることである。それらの書誌的事項の変更とそのときの編集者の説明は明らかに当時のこの学問

の内外のさまざまな状況の変化を反映しているはずであり、その変遷の記録はそのまま、この100年の物理化学のあゆみを刻んでいるともいえよう。

そこでこの変遷の跡をたどり、その原因や背景を調査してその歴史的意味を考察することは通史構成への一つのアプローチと考えられる。その一つの試みとして、まず歴史の前半を代表するドイツの雑誌と、後半を代表するアメリカの雑誌に限定して、その変遷をたどり、両者をあわせて全体的に考察した結果をここに記述したいと思う。

2. 最初の物理化学の雑誌

物理化学の最初の雑誌 *Zeitschrift für Physikalische Chemie*『物理化学雑誌』がドイツのオストヴァルト(Wilh. Ostwald, 1853—1932)とオランダのファント・ホフ(J.H. van't Hoff, 1852—1911)の共同編集によって創刊された1887年当時、すでにこの分野で著名な業績をあげていた研究者がヨーロッパの各地に存在していた。そして彼等の多くがこの雑誌の編集協力者に名をつらねていた(図1、参照)。たとえばドイツとオランダ以外にもフランスのベルトゥロ(M. Berthelot, 1827—1907)、ルシャトリエ(H. Le Chatelier, 1850—1936)、ラウール(F.M. Raoult, 1830—1901)、イギリスのラムゼー(W. Ramsay, 1852—1916)、ロシアのメンデレエフ(D. Mendelejew, 1834—1907)、ノルウェーのグルベリー(C.M. Guldberg, 1836—1902)とウォーゲ(P. Waage, 1833—1900)などである。このように新雑誌は歴史上最初の学際的科学の雑誌であったと同時に最初の国際的雑誌として誕生した¹⁾。

1987年2月16日受理

* 城西大学理学部

連絡先:

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE
STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN FREIBURG, TH. CARNELLEY IN DUNDEE,
H. LE CHATELIER IN PARIS, C. M. GULDBERG UND P. WAAGE IN CHRISTIANIA,
A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN, O. LEHMANN IN AACHEN,
D. MENDELJEJEW UND N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG,
LOTHAR MEYER IN TÜBINGEN, VICTOR MEYER IN GÜTTINGEN,
L. F. NILSON UND O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN INNSBRUCK,
W. RAMSAY IN BRISTOL, F. M. RAOUULT IN GRENOBLE, R. SCHIFF IN MODENA,
W. SPRING IN LÜTTICH, J. THOMSEN IN KOPENHAGEN, T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF
PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU AMSTERDAM.

ERSTER BAND

MIT DEM BILDNIS VON R. BUNSEN
69 TEXT-FIGUREN UND 5 TAFELN.

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1887.

図1 最初の物理化学雑誌の扉

新雑誌の基本名には副題、 *Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre*（化学量論および親和力論）が添えてある。これが当時の物理化学の二大主題であったことを示しているが、現在の言葉でいえば、“物性論とエネルギー論”となるであろう。さらに読み解けば、これは“物質と力”という古来からの自然科学の二大基礎概念に対応してい

る。この副題は物理化学にはそういう総論的性格があったことを示している。

オストヴァルトは雑誌の発刊以前に化学の総論を目指したテキスト *Lehrbuch der allgemeinen Chemie* (1885) を発表している。それは従来化学の各分野で得られた事実や法則を物理学の原理に沿って前記の副題および化学エネルギーの三つ

の部門のなかにふりわけ、化学全体の体系化を意図したものであった。これらのことを考え合わせると、物理化学は物理学と化学の間の境界に位置を占める科学という意味のほかに化学の総論であるという意味合いを、少なくともオストヴァルトはもっていたと思われる。組織家としての彼の性格から考えれば、それはむしろ当然であろう。

オストヴァルトが新雑誌の創刊にあたって述べた言葉²⁾は物理化学の究極の目標についてであったが、彼はそれを自らの言葉の代わりにデュ・ボア・レーモン (Du Bois-Reymond, 1818—96) の言葉をかりて述べた。それはレーモンが1882年のライプニッツ記念集会において行った講演の一部であった。このことの意味はいまあらためて再考に値すると思われる。

3. デュ・ボア・レーモンの予告

オストヴァルトが引用しているレーモンの講演の一部を次に抄訳する（意訳もほどこしてある）。

現代化学に対して物理化学は未来の化学といえるであろう。……化学は科学ではあるが、カント³⁾ (I. Kant, 1724—1804) のいうように科学は数理的な力学にまで進みつつある自然認識であるという意味では、化学はまだ科学とはいえない……化学を（原子の）力学に変換する方途は構造化学の一層の拡大と平行して、物理化学の研究分野を広く熱心に開拓することである。その分野は次のようなものである。結晶学の数学的、物理的、光学的分野、物質光学（屈折、散乱、自然旋光および磁気旋光）、熱化学（力学的氣体論および解離論を含む）、電気化学（物質の構成について電気化学的二元論がなお存在している）、拡散論（吸収や溶解と関連）など、これらのすべてと、なおその他の多くの問題が、鍊金術師のいう“偉大な仕事”的成功を考える前に、できるだけ分子的過程の完全な描像と結びつけられなければならない。

オストヴァルトがこのような引用を行ったことは物理化学の将来を分子論とみたからではなかろ

うか。レーモンは以前に「自然認識——一層詳しく述べれば、自然科学的認識、もしくは理論的自然科学という手段による、またその意味において物質界の認識——とは、物質界における諸変化を、時間には依存しない原子の中心力によって生ずる運動にまで還元すること、換言すれば、自然現象を原子の力学に解消してしまうことである」⁴⁾と述べたことがある。それは原子論的自然観にほかならない。オストヴァルトが新雑誌創刊にあたってレーモンの言辞を引用したことは、この時点では彼が原子論者であったといえる。

化学史の上で、当時のオストヴァルトはファント・ホップ、ならびにアレンヌス (S. Arrhenius, 1859—1927) とともにイオニスト (Ionists イオン説主唱者)といわれている⁵⁾。イオニストは原子論者にほかならない。オストヴァルトが原子論者を脱してエネルギー論者 (Energetiker) になったのは田中実⁶⁾によれば1890年以降のことであった。

それにしても史上最初の物理化学の雑誌の創刊号にレーモンの原子論的化学観が引用されたことは、たとえそれが彼の信奉する機械論的唯物論からの発言であったにせよ、現在の物理化学の状況からみると、それは一つの予告になっていたよう見える。

4. 各国における物理化学の雑誌の創刊と変遷

オストヴァルトとファント・ホップの雑誌は国際雑誌であったにもかかわらず、ドイツ語だけが使用された。他国語で書かれた論文もドイツ語に翻訳されて掲載された。このことと、新雑誌の成功に刺戟されて、19世紀の終り頃から20世紀の初めにかけて、アメリカ、フランス、イギリスにおいて自国語による物理化学の専門誌があいついで発刊された。ドイツではさらに電気化学の雑誌が創刊された。

これらの各誌は今日まで継続刊行されているが、いずれもその誌名や副題に種々の変更があった。この変遷を通して物理化学の歴史の流れを捉えるために、まず以下に、歴史の最も古い5誌

を選んで、その書誌的事項の変遷を整理してお
く⁶⁾。

a) ***Zeitschrift für Physikalische Chemie***

ドイツ 略記名 *Z. Phys. Chem.*

1887年 *Zeitschrift für Physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre* 創刊 Leipzig, 1 (1887)—136 (1928).

1928年 同誌, Abt. A. 137 (1928)—191 (1943).

分野: 化学熱力学, 動力学, 電気化学, 物性論 (Eigenschaftslehre).

同誌, Abt. B. 1 (1928)—53 (1943).

分野: 反応の素過程, 物質の構造.

1943年 A, B を合併, 192 (1943)—.

1944年 11月に 194 卷で休刊.

1950年 *Zeitschrift für Physikalische Chemie* (Leipzig 東独) 195 (1950)—.

1954年 *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge* (Frankfurt 西独) 1 (1954)—.

b) ***Zeitschrift für Elektrochemie*** ドイツ

略記名 *Z. Elektrochem.*

1894年 *Zeitschrift für Elektrotechnik und Elektrochemie* 創刊 Halle, 1 (1894)—.

1895年 *Zeitschrift für Elektrochemie*, 2 (1895)—9 (1903).

1904年 *Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie*, 10 (1904)—.

1945年 51卷まで発刊して休刊.

1948年 52卷から再刊 Weinheim.

1951年 *Zeitschrift für Elektrochemie*, 55 (1951)—66 (1962).

1963年 *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, 67 (1963)—.

c) ***Journal of Physical Chemistry*** アメ

リカ 略記号 *J. Phys. Chem.*

1896年 *Journal of Physical Chemistry* 創刊 Washington, 1 (1896)—50 (1946).

1937年 *Colloid Symposium Annual* 1 (1923)—13 (1936) を吸収.

1947年 *Journal of Physical and Colloid Chemistry* 51 (1947)—55 (1951).

1952年 *Journal of Physical Chemistry* 56 (1952)—.

参考: ***Journal of Chemical Physics*** 1 (1933)—.

d) ***Journal de Chimie Physique*** フラン
ス 略記名 *J. Chim. Phys.*

1903年 *Journal de Chimie Physique, Electrochimie, Thermochimie, Radiochimie, Mécanique chimique, Stoechiométrie* 創刊 Paris, 1 (1903)—27 (1930).

1931年 *Journal de Chimie Physique et Revue Générale des Colloides* 28 (1931)—33 (1936).

(*Revue Générale des Colloides* 1 (1923)—8 (1930) を吸収).

1937年 *Journal de Chimie Physique* 34 (1937)—35 (1938).

1939年 *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique* 36 (1939)—.

e) ***Transactions of the Faraday Society***
イギリス 略記名 *Trans. Faraday Soc.*

1905年 *Transactions of the Faraday Society* 創刊 London, 1 (1905)—67 (1971).

創刊当時の表紙の誌名の下に“電気化学, 電気冶金学, 化学物理学(chemical physics), 金属組織学, および関連主題の研究の促進のために”という標語が掲げられている.

1947年 本誌より *General Discussions* (1907—) が別冊となる.

1972年 *Journal of the Chemical Society: Faraday Transactions I. A Journal of Physical Chemistry; Faraday Transactions II. A Journal of Chemical Physics.*

1986年 副題変更 *I. Physical Chemistry in Condensed Phases. II. Molecular and Chemical Physics.*

以上の 5 誌が創刊された19世紀末から今世紀の初めにかけて、電気化学が物理化学の重要な部門

であったことが、この資料からもはっきり読みとれる。イオニスト以後に現れてこの百年史の前期を代表する物理化学者 ネルンスト (W. Nernst, 1864—1941) は電気化学の研究から出発した後、プランク (M. Planck, 1858—1947)・アインシュタイン (A. Einstein, 1879—1955) の量子論の重大性に最初に気づいた化学者であった。ネルンストの研究室からの重要文献はしばしば *Z. Elektrochem.* に発表された。

5. “ドイツ誌”の改革

各誌とも創刊以後、年間ページ数は順調に増加してゆき、物理化学研究が発展していくことを示している。そして1928年になって *Z. Phys. Chem.* がAとBの2部門に分割された。この時点で物理化学に新たな事態が発生したことがあがわれる。これは次のフント⁹⁾ (F. Hund, 1896—) の言葉がよく事情を伝えているように思われる。

「1926年の春以来、シェレーディンガ方程式によって、簡単な課題を解くために便利で、かつ物理学者が当時もっていた数学的知識に適合した方法が与えられていた。この状況が1927年頃に量子力学の応用の洪水と実用的な計算法の開発の機を熟させた。」

物理化学の世界もこの“洪水”に見舞われていた。新しい物理化学がそのなかから生まれつつあった。それがどのようなものであったかは、*Z. Phys. Chem. B* の発刊の辞⁸⁾のなかに次のように示されている。

本誌が扱ってきた境界領域の研究は化学者の物理化学と物理学者の物理化学の2部門の雑誌に分割せざるを得ないほど発展してきた。

ただし化学熱力学、化学動力学の一般的応用、電気化学などの分野については、状況はそれほど切迫していない。

問題は今日最も活発に動きつつある分野、すなわち、原子構造、分子の形成、光化学的または熱化学的变化にともなうスペクトル変化とその分子内過程などの研究分野である……

これらの研究には物理学者と化学者の密接な協力のみが研究のエネルギーを有効にするのである。……

かくしてB部門創刊号の巻頭を飾ったのは、化学反応論の歴史的文献として名高いM. ポラニイ (M. Polanyi, 1891—1976) の「希薄炎について」の4編の報文⁹⁾ であった。

6. アメリカにおける物理化学の事情

“ドイツ誌”の1928年の改革に相当する事態がアメリカで生じたのは、それよりおくれて1933年においてであった。新たに *Journal of Chemical Physics* が発刊されたのがそれにあたる。その場合、既存の *Journal of Physical Chemistry* は改革されなかった。この経緯はサーヴォス (J.W. Servos) の最近の論文¹⁰⁾ 「アメリカにおける物理化学、1890—1933：起源、成長、および定義」のなかに書かれている。以下にこの資料によって問題の事情をたどってみよう。

“ドイツ誌”について歴史の古いアメリカの物理化学雑誌、*Journal of Physical Chemistry* はオストヴァルトのもとに留学したバンクロフト (W.D. Bancroft, 1867—1953) が1896年に私財を投じて創刊した雑誌である。彼は物理化学の発展に対して独自の構想を持ち、それをコネル大学 (Cornell Univ.) における研究と、この雑誌の編集政策を通して漸次実現してゆくのである。

バンクロフトはオストヴァルトの意志をついで物理化学を化学の総論と位置づけると同時に、化学は自然科学全体の中心の座を占める学問と考えた。このため物理化学は化学の周辺のあらゆる分野の進歩に貢献しなければならないとしたのである。彼自身も相律の合金学への応用やコロイド化学の多方面への応用を研究したが、それもこのような意図からでたことであった。こうして総論をつくりながら彼は化学の領域の拡大を図ったのである。

今世紀の10年代頃、コロイド化学の原理の広い適用性や生体物質のコロイド性が多くの化学者に注目されてきた時期がある。バンクロフトはこの

化学の将来性に期待を寄せ、その論文のための特別の便宜を自分の雑誌に提供した。バンクロフトがコロイド化学の定性的であいまいな性格にもかかわらず、これを特別重要視したのは、彼には化学を物理学のような精確科学 (exact science) とは別個の科学とする信念があったからである。

バンクロフトと対照的な考え方によってアメリカの物理化学を指導した、いま一人の化学者はA.A.ノイス (A.A. Noyes, 1866—1936) であった。彼もまたオストヴァルトのもとに留学し、帰国してからはマサチューセッツ工科大学 (MIT), そのあとカリフォルニア工科大学 (Cal-Tech) で研究と後進の指導にあたった。

ノイスは物理化学を物理学と化学の境界にある一つの新しい専門分野と見なした。そして1910年代以降の物理学の新しい動向に刺戟されて、伝統的な化学の枠内で解決不可能な問題も精密な測定と数学的な解析を武器とする物理学の方法によって打開の道を見いだせるであろうと期待した。そのためには物理化学者は化学者であると同時に物理学者でなければならないと確信した。それが彼の指導精神であった。

ノイス自身はみずからその線に沿って研究の先頭に立つには、すでに年齢的に制約されていたが、彼の指導のもとにアメリカの代表的物理化学者が育った。たとえば、クラウス (C.A. Kraus, 1875—1967), トルマン (R.C. Tolman, 1881—1948), ディキンソン (R.G. Dickinson, 1894—1945), ポーリング (L. Pauling, 1901—) である。

バンクロフトがコロイド化学に化学の将来の夢を託したのに対して、ノイスはX線結晶学の方法が新しい物理化学を開拓するであろうと期待した。ノイスがポーリングの学位論文のテーマとしてそれを示唆¹¹⁾したことが彼のその後の構造化学における栄光への道につながることになる。因みに言えば、界面化学で有名なラングミュアもX線結晶学の成果に強い示唆を得た一人である。

アメリカの物理化学の建設の最大の功労者はポーリングとルイス (G.N. Lewis, 1875—1946) であるといわれているが¹⁰⁾、ルイスはノイスの長年

の友人であった。彼等の背後にノイスがいたのである。

物理化学の基礎となっている物理学自体が転換期を迎つつあった1920年代になって物理化学者の集団は二つにわかれた。それは19世紀の巨視的世界の物理学の枠のなかで、コロイド化学によって物理化学を広く浅く開拓してゆこうとするバンクロフトとその共鳴者からなる集団と、新しい微視的世界の物理学の方法をいわゆる化学の問題に適用して物理化学を狭く深く掘り下げてゆこうとするノイスの流れを汲む MIT と Cal-Tech の集団であった。

のことと、アメリカの経済事情も手伝って *J. Phys. Chem.* は購読者数が頭打ちとなり、一時財政危機に見舞われたことがあったが、バンクロフトの努力により「化学財團」からの助成金が得られ、その危機を乗り切ることができた。しかしバンクロフトと見解を異にする集団からの論文投稿はなかった。

第二次大戦以前にアメリカでノーベル賞を受賞した3人の化学者、リチャーズ (T.W. Richards, 1868—1928, 原子量の精密測定), ラングミュア (I. Langmuir, 1881—1957, 界面化学), ューリー (H.C. Urey, 1893—1981, 水素の同位体の発見) はいずれも物理化学者であったが、彼等の業績の主要のものはアメリカ化学会誌に発表されており、*J. Phys. Chem.* はその掲載誌とはならなかった。

1930年代に近づくと事態は一段と深刻になった。物理学者や物理化学者による化学理論や分光学や回折学による分子構造の研究論文が増加してきた。それらは明らかに伝統的な物理の問題でもなければ、伝統的な化学の問題でもなかったが、物理の雑誌やアメリカ化学会誌がそのような論文を扱った。バンクロフトがこの事態に対して彼の雑誌に何らかの措置も講じなかつたのは、彼の保守的な主張によるものであった。

この結果、新しい物理化学雑誌の刊行を望む声が高まってきたので、ポーリング、ユーリー、テイラー (H. Taylor, 1890—1974) らが肝入りと

なって新雑誌刊行計画を「化学財団」に提案し、援助を要望した。

「化学財団」が考えた案は物理の論文誌を出版しているアメリカ物理学協会（AIP）がバンクロフトから *J. Phys. Chem.* の出版権を譲り受け、これを改革して援助しようとするものであった。しかしそれはバンクロフトによって拒否された。彼はこの計画が化学を“物理化”するものと解釈していたからであった。

「化学財団」の最終決定はバンクロフトには苛酷なものであった。彼の雑誌への助成金は新雑誌のそれへ振りかえられてしまったからである。バンクロフトはついに *J. Phys. Chem.* の出版権をアメリカ化学会へ譲り、1910年以来の編集長の地位を退いた。そして新雑誌 *Journal of Chemical Physics* が1933年1月に AIP から創刊された。

以上はサーヴォスによるアメリカの内情である。これは科学が転換期に直面したときの研究者集団のなかに現れる分裂、動搖の一例であろう。

7. 化学物理雑誌の誕生

新雑誌の創刊号には編集長ユーリーの次のような発刊の辞が掲載された。

この雑誌は化学と物理学の最近の発展から自然に生まれたもので、これによって二つの科学の間には完全に橋が架けられた。これまでの教育過程や所属する団体の関係で物理学者と目されている人もいまでは伝統的な意味での化学の問題を研究しているし、同じ理由で化学者と目されている人も物理学とみなされる分野の仕事をしている。これらの人たちは教育や所属とは関係なく両方の科学の知識を身につけており、両方の科学の側からもその仕事は賞讃されているのである。彼等の用いている方法の大部分は古典化学のそれではなく、その分野は物理学の伝統的な分野でもない。……原子や分子や素粒子の研究のための新しい、そして有効な実験的、理論的方法が物理学上の諸発見から開発されてきた。放射能の発見は原子の構造に大きく貢献した；数

理物理学は溶液の本性、反応の動力学、熱力学の統計的解釈のような多くの化学的問題に寄与した；全く新しい実験方法の発見と発展は以前には到達不可能な知識を詳細にまで理解可能にした；そして特に重要なことには量子論と結びついた実験的、理論的な仕事が化学と物理の知識に奥深く貢献したのである。そのうえ、最近の物理と化学の歴史は物理の問題に対してと同様に化学の問題に対しても数学の精確な論理を適用することの有効性を教えてくれている。

ドイツの *Z. Phys. Chem.* のB部門と *J. Chem. Phys.* の発刊は物理化学が確実に新しい発展段階に入ったことを示している。その時期は両誌の発刊された1930年前後である。

第二次世界大戦後のノーベル化学賞を受けたアメリカの物理化学者の主要な業績は、*J. Chem. Phys.* によく発表されている。この事実はこの雑誌の発刊の意義の深かったことを証明している。

化学物理（chemical physics）という言葉は以前に『Faraday 誌』の表紙の標語のなかに使われていたが、*J. Chem. Phys.* におけるそれは、この雑誌の発刊の経緯から明かなように、量子力学、統計力学、原子物理学の基礎のもとに発展した新しい物理化学の別名である。それは構造化学、量子化学などの新分野を開拓しただけでなく、定性的なコロイド化学にも DLVO の理論¹³⁾ やミセル形成の理論を導入する契機をつくった。化学物理によって分子間力の理解も大きく進んだからである。

バンクロフトは物理化学の新しい研究対象を多数発掘したが、彼の演じた否定的役割は理論の軽視と20世紀物理学の革新的意義の無理解に由来していたといえる¹²⁾。

8. 1930年代

新しい物理化学としての化学物理の研究は1930年代に早くもテキストにまとめられた。表1はそのリストであるが、これはこの分野の進歩の急速だったことを示している。これらの著書はいまも

表 1 1933年以降の10年間に刊行された新しい物理化学に関係深いテキスト。※は翻訳書のあるもの。

- 1933 *Slater, J.C. and Frank, N.H., *Introduction to Theoretical Physics*.
- 1934 *Hückel, W., *Theoretische Grundlagen der Organischen Chemie*.
日本化学会編, 『波動力学と化学』(岩波).
- 1935 *Pauling, L. and Wilson, E.B., *Introduction to Quantum Mechanics*.
*Born, M., *Moderne Physik*.
- 1936 Fowler, R.H., *Statistical Mechanics*.
仁田 勇, 『分子構造論』(岩波).
- 1938 『量子物理学講座』(共立).
- 1939 *Pauling, L., *The Nature of the Chemical Bond*.
Fowler, R.H. and Guggenheim, E.A., *Statistical Thermodynamics*.
*Slater, J.C., *Introduction to Chemical Physics*.
- 1940 Mayer, J.E. and Mayer, M.G., *Statistical Mechanics*.
Seitz, F., *Modern Theory of Solids*.
*Mott, N.F. and Gurney, R.W., *Electronic Processes in Ionic Crystals*.
水島三一郎, 『量子化学』(岩波).
- 1941 *Eyring, H., Glasston, S. and Laidler, K., *The Theory of Rate Processes*.
- 1944 *Herzberg, G., *Atomic Spectra and Atomic Structure*.
*Eyring, H., Walter, J., and Kimball, G.E., *Quantum Chemistry*.

なお古典的名著の名を残しているが、またそれ以前の熱力学を主体とした伝統的な物理化学の教科書を現代化するのに貴重な参考書の役割を果たした。

物理化学史を構成するのに、<1930年代>というコンセプトを導入し、この年代の動向をさらに各国の化学史について調査することが有意義であろう。参考のために表1に和書¹⁴⁾を加えた。その中の『波動力学と化学』に「M. Born, (1889—1970) の如きは、両者(物理学と化学)の相違を單に化学者が伝統的に有する chemisches Gefühl のみに帰して居る」という紹介があり、この紹介

表 2 分子の名を誌名にもつ雑誌

このリストは文部省監修『学術雑誌総合目録』(文献6) および1987年度外国雑誌型録(丸善)から引用した。ただし必ずしも該当雑誌を網羅していない。

発刊年	誌名(発行国)
1957	<i>Journal of Molecular Spectroscopy</i> (アメリカ)
1958	<i>Molecular Physics</i> (イギリス)
1959	<i>Journal of Molecular Biology</i> (イギリス)
1965	<i>Molecular Pharmacology</i> (アメリカ)
1966	<i>Molecular Crystals</i> (イギリス)
1967	<i>Journal of Molecular Structure</i> (オランダ) <i>Moleculiarnaia Biologii</i> (ソ連) <i>Molecular Biology, Biochemistry, and Biophysics</i> (アメリカ) <i>Molecular and General Genetics</i> (西ドイツ)
1969	<i>Molecular Photochemistry</i> (アメリカ)
1970	<i>Journal of Molecular and Cellular Cardiology</i> (イギリス)
1971	<i>Journal of Molecular Evolution</i> (西ドイツ) <i>Molecular Evolution</i> (オランダ)
1973	<i>Molecular and Cellular Biochemistry</i> (オランダ)
1974	<i>Molecular and Cellular Endocrinology</i> (オランダ)
1975	<i>Journal of Molecular Catalysis</i> (スイス) <i>Journal of Molecular Medicine</i> (オランダ)
1979	<i>Molecular Immunology</i> (イギリス)
1981	<i>Molecular and Cellular Biology</i> (アメリカ)
1982	<i>Molecular Biology and Medicine</i> (イギリス)
1983	<i>Journal of Molecular Graphics</i> (イギリス) <i>Molecular Biology and Evolution</i> (アメリカ) <i>Journal of Molecular Liquids</i> (オランダ) <i>Journal of Molecular Science</i> (中国)
1985	<i>Journal of Molecular and Cellular Immunology</i> (西ドイツ) <i>Journal of Molecular Electronics</i> (イギリス)
1986	<i>Molecular Brain Research</i> (オランダ) <i>Molecular Toxicology</i> (アメリカ)

が行われたこと自体も当時の日本の化学界のある Gefühl を伝えている。

9. 分子科学

第二次大戦後、論文誌の世界には(1)英語論文の

進出（ドイツ語論文の後退），(2)狭い領域の専門誌の発刊，(3)各分野の速報誌の発刊などの新たな現象が起つた。それらとは別に，1950年代の後半以降に目立つた現象は誌名に「分子」の名に入った雑誌のあいつぐ発刊である。表2にそれを年代順に示す。

いうまでもなく、これは分子レベルでの理論と精密な実験技術の進歩の結果である。化学自体が分子レベルの科学であるが、新たに興った分子科学は次の三つの視点において従来の化学と異なつた認識をしめす。(1)分子自体の一層精密な認識。典型的な分子現象としての分子スペクトルの研究がその例である。表2でこの分野の雑誌が最も早く発刊されたことがわかる。(2)分子集合体としての凝相(condensed state)の認識。有機固体あるいは分子結晶、液晶、分子液体などが典型的な対象である。(3)生物を一種の“分子機械”とみる分子生物学的認識。これは有名なワトソン (J. D. Watson, 1928-)・クリック (F.H.C. Crick, 1916-) のDNAの二重らせん構造の業績に起源をもつ。表2の雑誌の過半数を生物・医学系で占めているのは分子生物学の導入のインパクトの大きさをよく示している。

有機化学は分子科学そのもののように見えるが、有機化学の対象は決して分子ではなく、反応である。分子自体を対象とした最初の科学は高分子化学であった。高分子という概念が確立されたのも1930年頃である。その後にタンパク質分子の高次構造研究がつづくが、それが分子生物学へ、あるいは生体機能関連化学へつながってゆく。

原子・電子系としての分子（量子化学の成立）および統計力学の対象となる鎖状高分子（高分子物理化学の成立）、この二つの概念が定着し、その研究領域が形成された<1930年代>に広義の分子科学が準備されていたのである¹⁰⁾。

10. 物理化学と化学物理

各種の分子科学の雑誌の発刊とならんで、もう一つ目立つた現象が物理化学の雑誌に現れつつある。それはchemical physics（化学物理）といふ

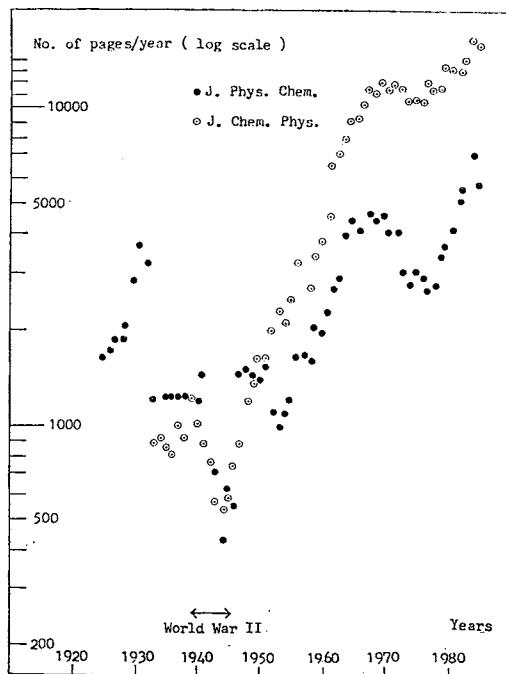


図2 J. Phys. Chem. と J. Chem. Phys. の年間ページ数の経年変化

言葉の比重が、以下のように増加してきたという傾向である。

1. J. Phys. Chem. と J. Chem. Phys. の年間ページ数を比較すると、図2の示すように1950年を境にして後者が前者を凌駕している。
2. 速報誌の流行に沿って化学物理にもレターベルト Chemical Physics Letters が1967年にオランダで発刊され、現在では週刊誌として発行されている。
3. 化学物理の新しい国際誌として Chemical Physics が1973年にオランダで発刊された。
4. 西ドイツの Z. Phys. Chem., Neue Folge は1979年以来、その誌名に英語で International Journal of Research in Physical Chemistry and Chemical Physics の副題をつけている。
5. J. Phys. Chem. の投稿規定には1982年以来、“本誌は physical chemists および chemical physicists に興味ある新しい、独創的な実験的ならびに理論的な基礎研究の報告のためのものであ

る”と書かれている。

6. イギリスの “Faraday 誌” は1972年以來, 物理化学と化学物理の二部門に分かれて発刊されている。

これらは化学物理の名称が物理化学と並んで前面的に出てきたということを示している。

それでは物理化学と化学物理の分野の違いはどうなのかを見るために *J. Phys. Chem.* と *J. Chem. Phys.* における論文の分類のためにあげている分野別の項目を列記して比較してみよう(1986年度の資料)。

1) *J. Phys. Chem.* の場合

分光学と構造, レーザー化学, 分子動力学およびエネルギー移動; 表面科学, クラスター, ミセルおよび界面; 統計力学および熱力学; 化学動力学; 凝相および巨大分子; 一般物理化学

2) *J. Chem. Phys.* の場合

分光学および光散乱; 分子レベルの相互作用, 反応, 散乱, 光化学; 量子化学, 電子的構造および分子構造の理論; 統計力学および熱力学; 高分子, 表面, 一般化学物理.

この比較をみる限り, 両誌の扱う範囲にはほとんど差がない。しかし *J. Chem. Phys.* の方は創刊以来, 編集方針は(表紙の青色も)一貫して変わらないのに対して, *J. Phys. Chem.* の方はそれが(表紙の色も)大いに変わって近年前者に急速に接近してきた傾向がある。

イギリスの *Faraday 誌*の場合, これを物理化学と化学物理の二部門に分けたのは全く単なる雑誌製作費の問題であって, 本来両誌は一つのものであると, 両誌の編集者ヤング¹⁶⁾(D. Young)がわざわざことわっている。ここで両誌の扱う範囲を比較してみよう。

1) *Faraday Transactions I: A Journal of Physical Chemistry in Condensed Phases*

コロイド・界面化学, 表面科学, 物理吸着およびクロマトグラフ科学, 化学吸着および不均一触媒, ゼオライト・イオン交換現象, 電子過程および電気化学過程, 液体と溶液——実験および理論, 固体状態の化学——ミクロな構造と動力学,

凝相反応, 巨大分子の物理化学, 生物物理化学, 放射線化学。

2) *Faraday Transactions II: A Journal of Molecular and Chemical Physics*

気相反応動力学——実験および理論, 分子線動力学および分光学, 光化学および光合成, エネルギー転換および緩和現象, レーザー誘起化学, 分子・分子集合体および気相分子複合体の分光学, 分子構造の量子論, 気体分子および複合体の統計力学, 凝相の統計力学および量子論, 計算機化学——分子動力学。

この分類は一見して, その源流が1928年の「ドイツ誌」のAとBの分類にあることがわかる。

このように雑誌の書誌的事項の変遷を中心に見てくると, 物理化学のこの100年の歴史は表3のように図式化できるであろう。この最後の段階において, かつてのバンクロフトとノイスの路線の相違は実質的には解消してしまった。これは化学

表3 物理化学の発展段階

「イオニスト」による物理化学雑誌の発刊(1887)

↓

熱力学的達成の段階(1920年頃)

↓

化学物理形成の段階(1930年代)

(量子化学, 高分子物理化学の成立)

→ 分子科学の派生(1950年代)

↓

物理化学・化学物理一体化の段階(1980年代)

物理の分野の研究方法が伝統的な物理化学の研究対象に適用されるようになったからである。たとえば最近進歩の著しい固体表面の研究はその一つの例といえるであろう。このような傾向を促進させたのは計算機を始めとしてレーザーや各種の分光測定装置などの実験技術の革新的な進歩に負っていることはいうまでもない。

11. おわりに

物理化学と化学物理の一体化は, 最近の物理化学/化学物理の論文誌の引用頻度(1983年度)の

統計的分析によても確認されている¹⁷⁾。それによれば、*J. Phys. Chem.* と *J. Chem. Phys.*との相互引用度はきわめて大きく、両者は一つの雑誌集団に属すると見られる。その集団のなかで最も引用された頻度の高い順に誌名をあげると、*J. Chem. Phys.* > *J. Phys. Chem.* > *Chem. Phys. Lett.* である。他の物理化学誌はこの後に続く。

このような趨勢自体が物理化学100年史の帰結にほかならない。

“物質と力”を主題に掲げて出発した物理化学は、やがてこれを“構造と力”にかえて展開してきた。それを“運動と力”に転化してゆくのが今後の課題になるのではなかろうか。あたかもそれを暗示するかのように、1986年度のノーベル化学賞は分子動力学の研究者に与えられた。

文献と注

- 1) R.S. Root-Bernstein, ‘The Ionists: Founding Physical Chemistry, 1872-1890’. Dissertation, Princeton Univ., 1980.
- 2) Wilh. Ostwald, *Z. Phys. Chem.*, **1**, 1-4 (1887).
- 3) 哲学者カントは自然科学のなかで数学の適用を受ける程度の高い学問ほど本来の学問であるとした。そして当時の化学の原理は経験的なものであって数学が適用されていないために、カントは化学を一種の技術論とした。カント「自然科学の形而上学的原理」(1786).『カント全集』(理想社)に翻訳がある。
- 4) デュ・ボア・レーモン, 『自然認識の限界について。宇宙の七つの謎』坂田篤男訳 岩波文庫。
- 5) 田中実, 『科学史研究』, 1967 (No. 82), 49-56.
- 6) 文部省学術国際局監修, 『学術雑誌総合目録, 自然科学欧文編』から調査することができる。
- 7) F. フント, 『量子論の歴史』(山崎和夫訳), 講談社, (1978), p. 206.
- 8) Z. *Phys. Chem.*, “Zur Einführung”, B 1, 1-2 (1928).
- 9) 第1報は日本化学会編『化学の原典』, 6, 化学反応論に翻訳されている。
- 10) J.W. Servos, ‘Physical Chemistry in America, 1890-1933, Origins, Growth, and Definition’, Dissertation, Johns Hopkins Univ., 1979.
- 11) L. Pauling, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **16**, 1-14 (1965).
- 12) 热力学レベルの研究が一段落した1920年頃、物理化学者は新たな問題を模索していた。バンクロフトは“現象”に、ノイスは“方法”にそれを求めたのである。物理的方法の導入が化学に革新をもたらすというのがラヴォアジエの「化学革命」以来、化学史の一つのパターンとなっている。
- 13) Derjaguin-Landau (1941) と Verwey-Overbeek (1948) による疎水コロイドの安定性の理論の略称。
- 14) 和書の中に統計力学の著書があげてないが、あえて加えるなら片山正夫『分子熱力学総論』(1947, 河出書房) ではなかろうか。小著ながら量子力学、統計力学、熱力学の精髓を語って美事である。因みに海外で分子熱力学の語が現れたのは、H. Knox, *Molecular Thermodynamics* (1971) が最初かもしれない。
- 15) 1932年以後、物理学者の興味は原子核に移った。そして核化学もまた30年代に誕生した。
- 16) D. Young, *Chem. Brit.*, 1985, 1015-1017.
- 17) E. Garfield, *Current Contents*, 1986, No. 1, 3-10; No. 2, 3-10; No. 3, 3-10.

The Past 100 Years of Physical Chemistry (1887-1987)

A Consideration on the Bibliographic Transition of the Journals

Taro TACHIBANA

(Josai University)

The first journal of physical chemistry, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* was founded by Ostwald and van't Hoff in 1887. Ostwald cited, in the editorial preface, an address (1882) given by Du Bois-Reymond, who stated his view that chemistry in the future should be reduced to the mechanics of atoms.

In 1928, the *Zeitschrift* split into two parts; Part A covering the energetic studies and Part B, molecular or structural studies. In 1933, the *Journal of Chemical Physics* was published in America. About this time, both quantum chemistry and polymer chemistry symbolizing the modern chemistry were established. Thus Reymond's notice was realized a half century after his address.

After the 1930s, the interest of physical

chemists was turned to the micro level from the macro level. After the first half of the 1950s, the journals with a word "molecular" added in the title have been published in succession, showing the evolution of molecular sciences. These sciences have their origin in the development of the chemical physics and polymer chemistry in the 1930s. In this sense it may be significant that the current concept of the "1930s" is introduced in the history of chemistry.

In the 1980s physical chemistry and chemical physics became too close to each other to have their own journals separately. The unification of the two fields is a consequence of the development of physical chemistry in the course of the past 100 years.

〔寄 書〕

フェーリング液とトレンス試薬

竹林松二*

はじめに

19世紀はじめの十数年間には、種々の新しい有機化合物が単離された。糖類が見出されたのもこの時期である。定比例の法則で著名なフランスのブルースト (Joseph Louis Proust, 1754—1826) は1799年から1808年にかけて植物の糖質汁について研究し、それらに含まれる3種の糖、ブドウ糖、果糖およびショ糖を確認した。そしてブドウの果汁に含まれるブドウ糖と、ローヴィッツ (Johann Tobias Lowitz, 1757—1804) が1792年にハチ蜜の中から発見した糖とが同一物質であることを証明した。

他方、ペテルスブルクの薬剤士キルヒホフ (Constantin Gottlieb Sigismund Kirchhoff, 1764—1833) は1811年、デンプンを希硫酸とともに加熱するとブドウ糖が生成することを見出した。

本稿では、ブドウ糖や果糖のような還元性を示す糖（還元糖）の検出や定量に応く用いられるフェーリング液やアルデヒドおよび還元糖の検出に使用されるトレンス試薬（アンモニア性硝酸銀溶液）について、それらが考案されるに至った経緯を中心に述べる。

フェーリング以前の糖の検出と定量¹⁾

1815年、当時パリに滞在して公立中学校で化学の教師をしていたドイツの化学者フォーゲル (Heinrich August Vogel, 1778—1867) は「糖

による塩類および金属酸化物の分解に関する研究」と題する論文を発表し²⁾、酢酸銅の水溶液をブドウ糖、ハチ蜜、乳糖などとともに煮沸すると酢酸銅が分解して赤色ないし褐色の沈殿が生成することを見出した。そしてこの沈殿は酸化銅(I)（当時は Kupferprotoxyd と呼ばれた）であって、金属銅でないことを示すとともに、その色調は煮沸時間によって影響を受け、また高温では酢酸や二酸化炭素も生成することを観察した。さらに彼は酢酸銅の代りに硫酸銅を用いると金属銅も生成するが、硝酸銅では全然影響のないことを認めた。

ミュンヘン大学のブフナー (Johann Andreas Buchner, 1783—1852) も上と同様な結果を確認したが、生成する沈殿については糖も反応中分解して分解物の一部が銅と結合したものであろうと述べている³⁾。

それ以来、この問題は化学者の関心をひいたが⁴⁾、1841年になってトロマー (Carl August Trommer, 1806—1879) は硫酸銅の水溶液をアルカリ性にするとさらに効果的であることを認め、これによってブドウ糖をショ糖やデキストリンと区別することに成功した⁵⁾。すなわち、これら試料の水溶液に硫酸銅の10%溶液と水酸化カリウムの15%溶液を数滴ずつ加えて煮沸するのである。ブドウ糖の場合は酸化銅(I)が直ちに析出し、この方法で10万倍に薄めた溶液からもブドウ糖が検出された。これに対して、ショ糖やデキストリンの場合では過剰の水酸化カリウムの存在でも酸化銅(I)の生成は認められなかった。この事実からトロマーの方法は還元糖検出法の最も基礎的なものとみなされている。

次に糖の定量については、当時ラボアジエ

1986年12月10日受理

* 大阪大学名誉教授
連絡先

(Antoine Laurent Lavoisier, 1743—1794) の発酵による方法とビオ (Jean Baptiste Biot, 1774—1862) の旋光度による方法が採られていた。しかし、両法とも不満足なものであった。それは前者では糖の発酵による二酸化炭素の発生が完結するまでに長時間かかる上に、副産物の影響で生成する二酸化炭素の量が定量的でなく、後者では旋光度に影響を与えるような異物を含まない透明な溶液でないと旋光度の測定が不正確になるからである。このような次第で、糖の正確な定量法は業界でも切実な要望だったので、1838年、フランスの工業奨励協会 (Société d'encouragement pour l'industrie nationale) はこの要望にこたえ得る化学者に3,000 フランの賞金を出すことにした。

これに応募したのがフランスの新人バレスウィル (Charles Louis Barreswil, 1817—1870) である。彼は硫酸銅の水溶液をアルカリ性にすると生成する青白色の沈殿が酒石酸カリウムの溶液に溶解することを応用して、1844年硫酸銅の水溶液に酒石酸カリウムのアルカリ溶液を加えてアルカリ性銅液をつくり、これを用いる容量分析法を提出した⁶⁾。この定量法はまず既知濃度のブドウ糖の水溶液によって、このアルカリ性銅液の標準液をつくり、その一定量を煮沸しつつ、これに試料の糖液を滴下してゆき、標準液の深青色が消失する点を終点とするものである。

その後1849年、シュヴァルツ (Heinrich Schwarz, 1824—1890) はデンプンの定量に当たって、まずデンプンを希硫酸で加水分解してブドウ糖に変え、生成したブドウ糖の量をバレスウィルの方法で測定した⁷⁾。この際、彼はバレスウィルのアルカリ性銅液を次のように調製した。

硫酸銅の結晶50 g を水100ml に溶かし、これに酒石酸カリウム50 g、炭酸ナトリウム20 g、水酸化カリウム40 g の混合物を水200ml に溶かした溶液を加え、沪過した後、水で薄めて全容積を $\frac{1}{2}l$ にするのである。

しかし、バレスウィルのアルカリ性銅液は熱時における安定性に問題があって、その適用範囲が限られていた。

フェーリング液

その頃、糖尿中の糖の定量に苦心していたシュツットガルト工科大学のフェーリング (Hermann von Fehling, 1812—1883) はバレスウィルの提案に基づいて、成分比を変えてアルカリ性銅液を検討し、1848年熱時にも安定なアルカリ性銅液 (フェーリング液) を調製した。同年彼はその成果を医学雑誌 (*Archiv für physiologische Heilkunde*) に発表したが、彼の調製したアルカリ性銅液は工業的にも糖の定量に応用できることから、翌1849年、その詳細を化学・薬学年報 (*Annalen der Chemie und Pharmacie*) に公表した⁸⁾。

フェーリングの方法は彼のアルカリ性銅液を下記のように調製し、この溶液と糖との反応で生成する酸化銅(I)の量を重量法で求め、その値から糖の定量を行うものである。

(a) フェーリング液の調製

硫酸銅の結晶40 g を水160 g に溶かし、他方酒石酸カリウム160 g を比重1.12の水酸化ナトリウムの水溶液 (11%に当たる) 700 g に溶かした溶液をつくる。このアルカリ性溶液に硫酸銅の溶液を徐々に加え、さらに水で薄めて全容積を1154ml にするのである。

(b) 糖の定量

まず一定量の試料糖液を10~20倍の水で薄める。他方フェーリング液もその10mlを水40mlで希釈する。次にこのアルカリ性銅液を煮沸しつつ、これに上記の糖液を徐々に加える。ここに析出した酸化銅(I)をフェーリングは最初沪別乾燥後秤量したが、正確を期するために彼はさらに硝酸で酸化して酸化銅(II)に変えて、その量を測定した。

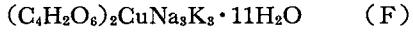
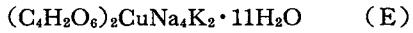
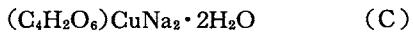
その後、彼はこの方法で1モルのヘキソース (ブドウ糖、果糖など) は約5モルの銅(II)塩を還元することを確認した⁹⁾。

フェーリング液は酸化銅(I)の生成によって糖液1mlに含まれるブドウ糖の0.01mg までも検出でき、また定量もブドウ糖、果糖などのヘキソースでは定量的に進むが、その溶液は長時間の保存に適しなかった。それで、その後硫酸銅の水溶液

と酒石酸カリウムのアルカリ溶液を別々に保存し、使用の直前に両液を混合する方法がとられるようになった。

現在調製されるフェーリング液には酒石酸カリウム ($C_4H_4O_6K_2 \cdot 1/2H_2O$) の代りに酒石酸ナトリウム・カリウムすなわちロシェル塩 ($C_4H_4O_6NaK \cdot 4H_2O$) が用いられている。これは1879年ミュンヘン工業学校のソックスレー (Franz von Soxhlet, 1849—1926) によって改良されたものである¹⁰⁾。

ところで、フェーリング液中で銅(II)イオンはどのような状態で溶けているのであろうか。1899年、ブルンハイマー (Fr. Bullnheimer) はアルカリ溶液中、水酸化銅(II)(A)と酒石酸のアルカリ塩(B)との反応生成物を調べ、AとBの1:1生成物(C)は熱時で不安定であるが、1:2生成物(D~F)はその溶液を煮沸しても分解しないことを確かめた。



この事実から彼は、フェーリング液では過剰の酒石酸塩が加えられているので、ロシェル塩を用いた場合には、EまたはFのような二酒石酸銅(II)錯体の状態で溶けているであろうと結論した¹¹⁾。

しかし、酒石酸銅(II)錯体の組成や化学構造については、なお推定の状態にある¹²⁾。

トレンス試薬

1881年、ゲッチンゲン大学農芸化学科のトレンス (Bernhard Christian Gottfried Tollens, 1841—1918) はアルデヒドとフェーリング液との反応を検討し、アセトアルデヒドのような脂肪族アルデヒド、特にクロラールは直ちに反応して酸化銅(I)を生成するが、ベンズアルデヒドやサルチルアルデヒドのような芳香族アルデヒドでは、この反応が陰性を示すことを認めた¹³⁾。そこでアンモニア性硝酸銀溶液とアルデヒド類との反応を試

み、ベンズアルデヒドも陽性を示すが、この銀液に一定量のアルカリを加えると、銀液の感度が増大することを見出した。

翌1882年、彼はアルデヒドに対して広く適用し得る検出試薬として、アルカリを加えたアンモニア性硝酸銀溶液（トレンス試薬）を調製した¹⁴⁾。

硝酸銀3gを比重0.923のアンモニア水(20.8%に当たる)30gに溶かし、他方、水酸化ナトリウム3gを水30gに溶かした溶液をつくる。この両液を混合して2~3日静置した後使用に供するのである。

この試薬は極めて鋭敏で、この溶液にアルデヒドを含む試料の2, 3滴を加えて放置すれば、試験管の内壁に銀鏡を生ずるか、または黒色の銀を沈殿する。この方法でトレンスは1/1,000,000に希釈したアルデヒドも検出した。同様に、1~5ミクログラムの糖の検出にも用いられる。

しかし、メチルエチルケトン、ジエチルケトンなどのケトン類やエチレングリコール、グリセリンなどのアルコール類も熱時においてトレンス試薬と反応して銀鏡反応を示すことがわかった。玉川大学の宮田はアルカリを含まないアンモニア性硝酸銀溶液とアルカリを添加したアンモニア性硝酸銀溶液の反応性を比較検討して、アルデヒドや還元糖の検出にはアルカリ無添加のものを用いるべきであると提案している¹⁵⁾。

おわりに

以上、フェーリング液とトレンス試薬について、それらがどのような経緯で考案されるに至ったかを中心に記したが、平素何気なく使用するこれらの試剤も、それをつくった考案者の着想と努力に注目したいと思う。

本稿の起草に当たって、フェーリング液中の酒石酸銅錯体については立教大学の中原勝儀氏から、またトレンス試薬の反応性については玉川大学の小塩玄也氏から、それぞれ有益なご助言をいただいた。両氏に対して深く感謝の意を表する。

文 献 と 注

- 1) B. Herstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **32**, 779 (1910).
- 2) Vogel, *Schweigger's Journal für Chemie und Physik*, **13**, 162 (1815).
- 3) J.A. Buchner, *Ibid.*, **14**, 224 (1815).
- 4) Busch, *Ann. Chem. Pharm.*, **4**, 57 (1832).
- 5) E. Mitscherlich による報告, *Ibid.*, **39**, 360 (1841).
- 6) E. Peligot による抄録, *Journal de Pharmacie et de Chimie*, [3] **6**, 301 (1844).
この抄録の終りに審査員のペリゴーはパレスヴィルの方法の適用範囲には制限があるが、そのアイディアに対して賞金の 1/3 の 1000 フランを贈るよう勧告したと記されている。

- 7) H. Schwarz, *Ann. Chem. Pharm.*, **70**, 54 (1849).
- 8) H. Fehling, *Ibid.*, **72**, 106 (1849).
- 9) H. Fehling, *Ibid.*, **106**, 75 (1858).
- 10) F. Soxhlet, *Z. Anal. Chem.*, **18**, 348 (1879); *J. prakt. Chem.*, **21**, 227 (1879).
- 11) F. Bullnheimer and E. Seitz, *Ber.*, **32**, 2347 (1899).
- 12) 黒谷寿雄, 『化学教育』, **18**, 226 (1970).
この報文中に酒石酸銅(II)錯体について、赤外吸収スペクトルや電位差滴定の研究から得られた推定構造が紹介されている。
- 13) B. Tollens, *Ber.*, **14**, 1950 (1881).
- 14) B. Tollens, *Ber.*, **15**, 1635 (1882).
- 15) 宮田 明, 『玉川大学農学部研究報告』, **15**, 60 (1975).

Fehling's Solution and Tollens' Reagent

Matsuji TAKEBAYASHI

(Prof. Emer., Osaka University)

In this paper, the circumstances of the discoveries of Fehling's solution and Tollens' reagent have been chiefly described.

In 1815, H. A. Vogel showed that the reddish precipitate which formed on boiling copper acetate solution with glucose and honey was cuprous oxide. In 1841, C. A. Trommer suggested that in making a copper sulfate solution alkaline, it became a valuable reagent for the detection of reducing sugars such as glucose.

In 1844, C.L. Barreswil submitted his solution for the estimation of sugars. He added a solution of potassium tartrate to prevent the decomposition of the alkaline copper sulfate solution on heating, and proposed a volumetric method. However, its practicability was not

satisfactory. In 1848, H. Fehling prepared a stable alkaline copper sulfate solution according to Barreswil's proposal, and established the method of estimation of sugars by weighing cuprous oxide produced.

In 1881, on the other hand, B. Tollens recognized that the Fehling's solution was reduced by aliphatic aldehydes, but not reduced by aromatic aldehydes. Then, he investigated the reaction of ammoniac silver nitrate solution on aldehydes, and found that the sensitivity of the silver solution was increased by the addition of an alkaline solution. In the next year, he prepared an alkaline ammoniac silver nitrate solution for the detection of aldehydes and reducing sugars.

〔解 説〕

常磁性緩和¹⁾——核磁気共鳴への発展

川 井 雄*

1. はじめに

分光学の中に磁気共鳴法とよばれる分野があり、その中でも原子核の常磁性種に関する情報が得られる核磁気共鳴(NMR)と、電子の常磁性種に関する情報が得られる電子スピノン共鳴(ESR)がとりわけ重要である²⁾。これらが、こんにち、化学はもちろん、物理学、生物学、生化学、医学などの分野にいかに広く利用されているかは今更いうまでもないであろう。

ここでは主として核磁気共鳴だけを重点的に取り上げて、これがどのようにして発見され、また発展していったかを辿ってみたいと思う。

2. ホルターらによる常磁性緩和の研究と核磁気共鳴の否定的結果

核磁気共鳴を生み出すきっかけとなったのは、常磁性緩和の理論および現象からである。この常磁性緩和の研究に最初にとりかかったのは、オランダの実験物理学の大家であるホルター(C. J. Gorter, 1907—)³⁾とその一派である。研究は、1930年代から行われ、手がけた試料物質は鉄塩をはじめ、遷移金属の塩類50種近くに及んでいる。これらの中には、数種のガドリニウム塩や、Dy₂(SO₄)₃·8H₂O, TiCs(SO₄)₂·12H₂Oなど身近でない物質も含まれている。

ホルターらが常磁性緩和を調べるきっかけとなったのは、デバイ(P. Debye, 1884—1966)⁴⁾らが発見した誘電緩和⁵⁾の、磁性に対する類推からであった。このことについてホルターはつぎのよ

うに述べている⁶⁾。

誘電体を高周波電場内に置くときに生ずる有名な誘電損失の現象は、二つの全く異なる原因によるものであるに違いない。一つは、誘電体そのものが、ある程度の電気伝導度を有する可能性があり、もう一つは、多くの誘電体内で生ずる永久電気双極子がエネルギー散逸をもたらすことである。一定の静電場またはゆっくりと振動する電場内では、これらの双極子は電気分極に寄与するためにみずから配向を行うが、きわめて高い周波数域ではこの寄与は消失する。低周波域と周波数のきわめて高い領域の間の遷移領域では、電場と誘電ベクトルとの間には位相差が存在する。このことは、エネルギーが誘電体内で失われて、熱に変換することを意味している。これらの誘電損失は、実験的にはマルシュ(J. Malsch), デバイ, ヴィーン(R. Wien)により⁷⁾, 理論的にはデバイ⁸⁾によって研究が行われて来た。

当研究の目的は、磁気双極子を有する常磁性物質を交流磁場にさらすときに、それらの物質にも類似した現象が生ずるかどうかを調べることである。

そこで1936年にホルター⁶⁾は、アルミニウムイオン Al³⁺で希釈した数種の常磁性塩(Fe-明パン, Ti-明パン, Cr-明パン, V-明パン, Gd₂(SO₄)₃·8H₂Oなど)について 10MHz~21MHz の範囲の周波数, 5.3Oe~8.0Oe の範囲の高周波磁場の振幅を用いて、エネルギー吸収に伴う試料の温度上昇などの測定を行った。じっさいに常磁性塩では温度上昇が見られ、それをもとに磁場と磁化との間の位相差が求められ、常磁性緩和の観測に成功

1986年8月1日受理

* 明治学院東村山中学高等学校
連絡先

した。なおここでの一連の測定は、いろいろな擾乱現象を取り除くために、液化窒素または液化水素の温度で行っている。

ホルターは、このように数々の常磁性塩の高周波磁場での磁場と磁化との間の位相差などを調べた結果、同じ1936年に核磁気共鳴を予測してつぎのように述べている⁹⁾。

強磁場 H_c にさらされた核スピンは、その磁場に関して多数の異なった配向を占めるようになるであろう。それぞれの配向は固有のエネルギー準位に相当し、準位の数は $2i+1$ であり、エネルギー間隔は $\mu H_c/i$ である。ここで μ は核の磁気モーメントを表し、 i は $h/2\pi$ を単位とした力学的モーメント¹⁰⁾ である。

このような考察をもとに、ホルターは周波数 ν を 20MHz、定磁場 H_c を最大 14000Oe で、高純度の LiF と AlK(SO₄)₂·12H₂O を用いて、液化水素温度で共鳴吸収の観測を試みたが、結果は否定的だった⁹⁾。

くだって1942年にもホルターらは、試料にそれぞれ粉末状の LiCl と KF を用いて、⁷Li と ¹⁹F の検出を試みた¹¹⁾。周波数は約 3.7MHz で定磁場に垂直に印加した。定磁場の大きさは具体的には記されていないが、LiCl に対しては 10,000Oe 以上であった。LiCl については、液化ヘリウムおよび液化水素の温度で、KF については液化水素温度で観測を行った。方法は周波数を変えて共鳴周波数付近での磁化率の“ジャンプ”，すなわち異常分散を検出することであったが、これも予期に反して否定的結果に終わった。

失敗の原因としては、ホルターも述べているように¹¹⁾、用いた試料である LiCl, KF 自体のスピノ格子緩和時間¹²⁾が長すぎて、容易に飽和に達したことと、その後わかったことであるが¹³⁾、極低温で測定したために緩和時間の長さに一層拍車をかけたためである。それに当時は、100MHz 以上の周波数の電波を発振することは、技術的に困難であったし、研究の後半は戦時中であったため、電波に対するいろいろな規制があったと思わ

れる¹⁴⁾。

ホルターは、これら一連の研究結果を、第二次大戦直後の1947年に1冊の本にまとめて世に出した¹⁵⁾。その序文にも記されているように、この本のほとんどの記事は、“飢餓の冬”として知られている1944～1945年の厳しい冬の間に書かれたものである。そのころは、オランダの大部分はドイツ軍の占領下におかれていたため、極寒の冬にもかかわらず暖房用の燃料入手することは困難で、しかもほとんどの研究室では電気やガスの供給が途絶えていた時代であった。ホルターらにあっても、1940年以降はこのような悪条件か、あるいはそれに近い条件であったため、残念ながら実験的研究のほとんどが中断せざるをえない状態に陥ってしまったようである。そのため核磁気共鳴の観測も成功しないで不完全な形で終わったこともホルターにとっては不幸だったといえよう。

3. 核磁気共鳴の観測に至るまで

ホルターは、1937年9月に、ニューヨークのコロンビア大学にあるラービ (I. I. Rabi, 1898—) の研究室を訪ね、そのときラービに対して日下行っている研究、すなわち「振動磁場を重畠した定磁場内に固体試料を置き、その試料の温度上昇を観測することによって、核のモーメントの測定を試みている」という内容の話をした¹⁶⁾。ラービはこれに心を動かし、大いに関心を高めて早速研究にとりかかった。その結果早くも1938年に分子線共鳴法が誕生した¹⁷⁾。この方法を用いて⁶Li, ⁷Li, ¹⁹F の核磁気モーメントの測定が行われた。装置は、それぞれ対になった A, B, C 3つの磁石から成っている。たがいに逆向きに置かれた不均一磁石 A, B の間に均一磁石 C が置かれていて、磁石

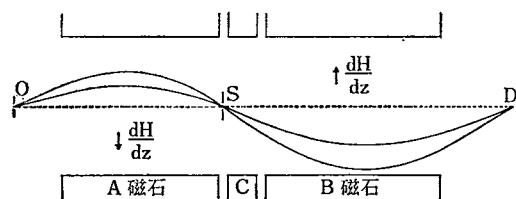


図1 ラービらが用いた分子線共鳴装置

Cのところには共鳴を起こす高周波源が設置されている。試料から出た分子線は、対になった磁石の隙間を通るが、そのさい高周波コイルとの間で共鳴が起こると、検出器にはシグナルが検出されなくなることから、逆に共鳴を知るという方法をとっている。

この分子共鳴法は、当時としては大変すぐれた方法ではあったが、気体試料に限られていたことと、装置が複雑であったことのために、大きな発展を見ることはなかった。

凝縮相については、1945年にザヴォイスキー(E. J. Zavoisky, 1907—)により、133MHzの周波数を用いて、 CuCl_2 の Cu^{2+} が 47.6Oe のところに吸収最大点を見出し、その結果からランデの g 因子、 $g = 2$ という値を得ている¹⁸⁾。つづいて1946年には、ザヴォイスキーは、マイクロ波を用いて CuCl_2 などの常磁性塩を約 1,000Oe の磁場中で、電子スピントンの共鳴を観測している¹⁹⁾。これは電子スピントン共鳴の最初の観測として記念すべきことではあるが、核磁気共鳴への発展という本解説の主題からはずれるので、詳しい紹介は省略する。

4. パーセル一派による核磁気共鳴の観測とそれに関与した研究内容

核磁気共鳴の観測に最初に成功したのは、いずれも1945のことである。一つはハーヴァード大学のパーセル(E. M. Purcell, 1912—)一派と¹⁸⁾、もう一つはスタンフォード大学のブロッホ(F. Bloch, 1905—1983)一派²⁰⁾によって、それぞれ独立に行われた。ここでは、この二つについてややくわしく述べていきたいと思う。

パーセル一派¹⁸⁾は、プロトンを含んだ試料として固体パラフィンについて、7,100Oe の磁場で、29.8MHz の周波数のところに、プロトン共鳴吸収のシグナルの観測について成功を収めた。またそれから求めたプロトンの磁気モーメントの値は、2.75核磁子で、この値は、ラービラが分子線から得た2.7896核磁子¹⁶⁾と満足のいく一致を見たとの報告がされている。このことに関連して、パ

ーセルらは核磁気共鳴法の将来の可能性についてつぎのように述べている¹⁸⁾。

この方法は感度と精度の両面ですぐれていけることができる。とくに検波技術の改良によって感度を数百倍に増大させることも可能と思われる。またこの方法は、きわめて分布度の高い核の磁気モーメント(厳密には磁気回転比)の正確な測定に応用できそうである。さらにこの方法は、スピントン-格子結合についての興味ある問題点を調べる方法も提供してくれる。

パーセル一派が核磁気共鳴に成功してからまもなく、1948年にブルムバーゲン(N. Bloembergen, 1920—)、パーセル、パウンドにより、「核磁気共鳴吸収における緩和効果」と題したきわめて価値の高い34ページにも及ぶ長論文が発表された²¹⁾。その中には一連の炭化水素、水、その他数種の極性液体についてのスピントン-格子緩和時間 T_1 の測定をはじめ、数々の報告がなされているので、これらの中の一部を紹介したいと思う。

まずスピントン-格子緩和時間 T_1 については、実はブルムバーゲンらがこの論文²¹⁾ではじめて定義している。すなわち $I=1/2$ をもつ核スピントンは、静磁場 H_0 を印加することによって、二つのゼーマン準位に分かれるが、これと T_1 との関連をつぎのように述べている。

二つの準位を取り扱う必要から、 $I=1/2$ について考えよう。 n は二つのうちの過剰数を表すとしよう。 $n = N_{+1/2} - N_{-1/2}$ で、 n_0 は格子温度における熱平衡²²⁾に相当する n の値であるとする。高周波磁場がなければ、スピントン系がその周囲と熱平衡に到達しようとする傾向は

$$dn/dt = \left(\frac{1}{T_1} \right) (n_0 - n)$$

という形の式で表される。この式の特性時間 T_1 をスピントン-格子緩和時間とよんでいる。

高周波磁場が存在しているときは、この式に新たな項を加える必要がある。それは

$$dn/dt = \left(\frac{1}{T_1} \right) (n_0 - n) - 2n W_{1/2 \rightarrow -1/2}^{23}$$

で、 $dn/dt = 0$ になるか、または

$$n/n_0 = \left[1 + \frac{1}{2} \gamma^2 H_1^2 T_1 g(\nu) \right]^{-1}$$

になると定常状態に到達する。

量 T_2^* を用いて $g(\nu)$ の最大値を示そう。ただし T_2^* はつきのように定義される。

$$T_2^* = \frac{1}{2} g(\nu)_{\max}$$

したがって高周波磁場が存在しているときは、定常状態の磁化率の最大値は、その正規の値と比較して “飽和因子” $[1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2^*]^{-1}$ ²⁴⁾ の分だけ減少することになる。 T_2^* そのものが H_1 に依存する可能性を否定するものではない。

つぎにパーセルらの実験装置について概要を述べよう。そのもともと主要な部分は高周波ブリッジであって、これを用いて核の磁気共鳴吸収を検出している。原理はコイルに試料を入れたときのインダクタンス変化をもとにしている。試料による共鳴吸収のシグナルがあると、ブリッジのバランスがくずれて、シグナルは受信器を通じてオシロスコープ上に検出されることになる。

共鳴検出には発振周波数を29MHzに固定して、外部磁場を変える方法をとり、小振幅の30Hzの交流を用いた磁場変調法を行っている。付属回路の主要構成は、高周波増幅部、検波部に加えてロ

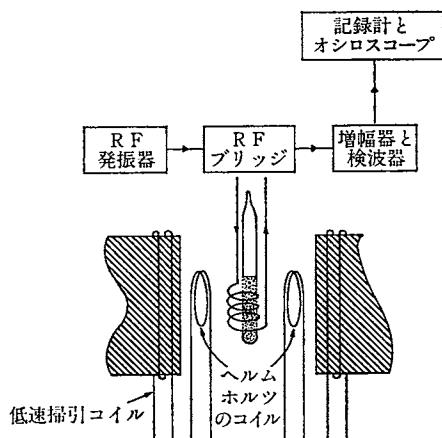


図2 パーセルらの用いた実験装置の概略図²⁵⁾

表1 2, 3の液体試料のプロトンに対する T_1 の値。温度20°C, 周波数29MHz, 磁場の強さ7,050Oe²⁷⁾

	T_1 (秒)
蒸留水	2.3 ± 0.5
石油エーテル	3.0 ± 0.5
0.002N-硫酸銅水溶液	0.75 ± 0.2

表2 種々の液体(炭化水素、極性液体)のプロトンに対する T_1 の値、温度20°C、周波数29MHz

	粘度 η (センチボアズ)	T_1 (秒)
炭化水素:		
石油エーテル	0.48	3.5
リグロイン	0.79	1.7
ケロシン	1.55	0.7
軽油	42	0.075
重油	260	0.013
鉱油	240	0.007
極性液体:		
ジエチルエーテル	0.25	3.8
水	1.02	2.3(直接法による)
エタノール	1.2	2.2
酢酸	1.2	2.4
硫酸	25	0.7
グリセリン	1,000	0.023

ックインアンプ(位相敏感検波器)などから成っている。

共鳴観測から得られるもっとも重要な情報の一つに緩和時間があるので、それについて述べることにする。スピニ-格子緩和時間 T_1 を、まず直接法²⁶⁾を用いて2, 3の試料について測定を行った。その結果を表1に示した。

それに対して、飽和曲線法²⁸⁾を用いて、炭化水素、極性液体などいろいろな液体のプロトンの緩和時間 T_1 を同じく、温度20°C、周波数29MHzで行った結果を表2に示した。参考のために粘度も示してある。

つぎに、粘度 η とスピニ-格子緩和時間 T_1 の関係を調べているが、試料としては、水-グリセリン混合液系を用いている。室温、29MHzで η と T_1 を対数目盛のグラフで表すと、図3のよう直線になる。

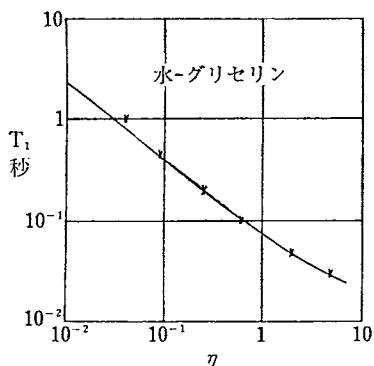


図3 水—グリセリン溶液のプロトン緩和時間、29MHzで測定

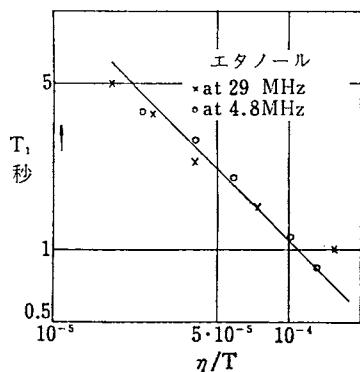


図4 エタノールのプロトン緩和時間、
29MHzと4.8MHzで測定

この他、温度を変えての T_1 の変化をも調べている。用いた試料はエタノールとグリセリンで、29MHzと4.8MHzの二つの周波数と、+60°C~-35°Cの温度範囲にわたって測定を行っている。ここでは、ケース(A)として、 $\tau_c \ll 1/\omega_0^{29}$ 、ケース(B)として $\tau_c \gg 1/\omega_0$ の二つに分けている。ただし ω_0 は角周波数、 τ_c は局所プラウン運動と深いかかわりをもったもので、デバイ理論から導き出された相関時間である。ケース(A)は粘度の増加とともに T_1 が減少する領域であり、ケース(B)は粘度が増加すると、逆に T_1 が増加する領域である。横軸に η/T (T は絶対温度) の、縦軸に T_1 のいずれも対数目盛をとて両試料について図示したのが、それぞれ図4と図5である。エタノールに対しては、あらゆる粘度(温度)範囲にわたってケース(A)があてはまるが、グリセリン

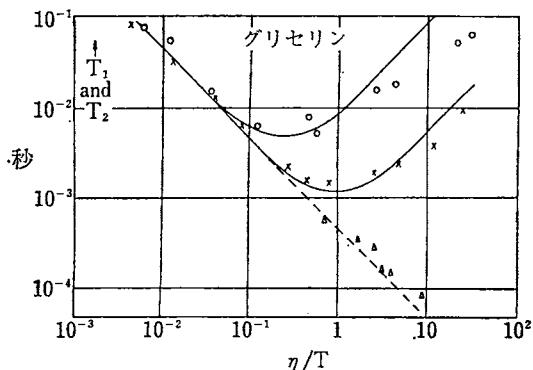


図5 グリセリンの、緩和時間 T_1 と線幅パラメーター T_2 を、絶対温度に対する粘度の比についてプロットしたもの

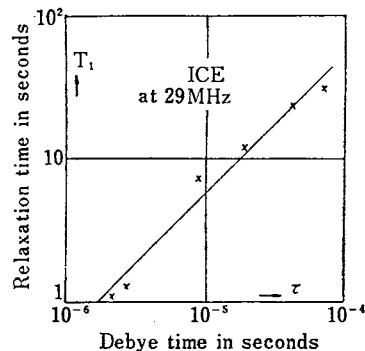


図6 氷のプロトン緩和時間と、誘電分散資料から求めたデバイ緩和時間に対してプロットしたもの。
29MHzで測定。

では、図5のように(A)の領域と(B)の領域とに分かれる。(A)から(B)への遷移領域では、 τ_c は最小値 $\tau_{c\min} = 1/2\pi\nu_0$ をとる。(A)の領域では、 $T_1 = T_2$ という結果が得られている。なお両試料とも周波数に対する影響は見られなかった。

同じような考え方を、固体ではあるが、ある程度回転自由度をもっている氷にまで拡大していった。29MHzの周波数で、-2°C~-40°Cの温度範囲にわたって、 T_1 と T_2 を求めた。 T_1 については、図6のように誘電分散資料から得られた τ_c と対数目盛で直線関係になる。

この他に、液体の ^{19}F と ^7Li の核共鳴も見出して、結果はプロトン共鳴と類似していることも明らかにしている。

スピノースピン緩和時間 T_2 と線幅との関係についても調査を行っていて、ここでは局所磁場が平均化されるために、線幅がせばまることについてもふれている³⁰⁾。

5. プロッホー派による核磁気共鳴の観測とその内容

同じ1945年にプロッホーらは核誘導現象を調べる目的から、磁気共鳴を観測した^{20, 31)}。プロトンを含んだ試料として水を用いている。1826Oe²⁷⁾ の磁場で、7.76MHz の周波数のところにプロトン共鳴吸収がオシログラフのスクリーン上に観測されている³²⁾。

用いた実験装置²⁰⁾は誘導法とよばれるもので、 z 方向に印加した定磁場 H_0 （電磁石を使用）内に送信コイルを置き、その中に試料を入れた受信コイルが置かれている。両コイルはたがいに直角で、しかも外部磁場にも直交している。前者を x 方向、後者を y 方向とし、送信コイルは高周波磁場 H_1 が印加されると、受信コイルには χ'' に比例した誘導電圧が発生する。

装置に対しては、出力部分の高度な安定性と、漏れなどのノイズと、シグナルとが十分区別できるように設計されていて、たとえば S/N 比を大きくとるために、バンド幅をせまくしたヘテロダイン検波法が用いられている。

水のプロトンシグナルの写真記録などから、緩

和時間は数秒程度であることを明らかにしている。しかしこの値は、水の中に不純物として常磁性種の酸素が溶解しているのが原因となって、純水よりも緩和時間がかなり短いのではないかとの疑問をプロッホーらは投げかけた。そこで、水試料を 10^{-4} Torr 程度の酸素分圧で真空蒸留した試料を用いたところ、緩和時間が15秒程度になったことを報告している。しかしそれでもなお、水の中にはかなりの量の不純物、たとえばガラス壁などに付着していた物質が溶け込んでいる恐れがあるという危惧の念を取り去っていない。

つぎに氷の緩和時間を求め、その吸収シグナルがほとんど観測されない点から、緩和時間がきわめて長いことを明らかにしている。固体の緩和時間は、液体のそれよりも十分長いことが予想されるが、固体パラフィンの緩和時間がわずか $1/100$ 秒程度であることは予想外であり、この原因には、思いもよらない多量の不純物が含まれている他は説明がつきかねるとしている。

実験の最後の組として、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ の濃厚水溶液を取り扱って、その緩和時間が 10^{-4} 秒～ 10^{-5} 秒という値を得ているが、このことは常磁性イオン種が存在することによって、緩和時間が短くなったことを明らかにしている。

なおこれらの他にプロッホーらは、プロトンに対する磁気回転比を求めている。周波数 $\nu = 7.765 \times 10^6$ (Hz)、共鳴磁場 $H^* = 1826$ (Oe) から、磁気回転比 γ は

$$\gamma = 2\pi \times \frac{7.765 \times 10^6}{1826} = 2.674 \times 10^4$$

となり、この値は、ラービーの分子線によって得られた値³⁴⁾ $\gamma = 2.665 \times 10^4$ とは $\frac{1}{4}\%$ 以内の誤差範囲で一致を見ているが、これはむしろ偶然であると述べている。その理由として、プロッホーらの磁場測定の精度は 1% 程度に過ぎないからであるという見解をとっている。

6. 核磁気共鳴のその後の発展

核磁気共鳴の観測が行われて以来、その後の発展は急速に進んでいった。まず1949年にナイト

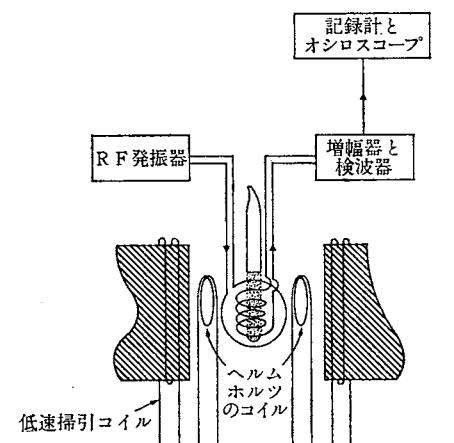


図7 ブロッホーらが用いた実験装置の概略図³³⁾

(W. D. Knight, 1919—) によるナイト・シフトの発見がある³⁵⁾。ナイトは Li, Na, Al, Cu, Ga の 5 種の金属について核磁気共鳴の周波数が、それらの相当する化合物である塩の周波数よりも、いずれも數十分の 1 %だけ高周波数の方へシフト³⁴⁾していることを明らかにした。これは、伝導電子である s 電子のもつ常磁性のために生ずるシフトによるもので、このナイト・シフトからフェルミ面近くの s 電子についての情報が得られるようになった。

しかし、それまでの核磁気共鳴の応用は原子核の性質に関する情報や、粘性と緩和時間の関係など、もっぱら物理の分野に、それも物性面への応用に限られていて、化学者の興味を惹くものでは必ずしもなかった。化学への応用が今日のように広まるきっかけとなったのは、プロクター (W. D. Proctor, 1920—) ら、およびディキンソン (W. D. Dickinson, 1922—) らによる化学シフトの発見³⁷⁾と、高分解能核磁気共鳴の発明^{38, 39)}である。

化学シフトは、原子核のまわりの電子が外部磁場と相互作用し、分子内に反磁性磁場が誘起されるために生ずるのが原因であって、同一核種においても結合状態によってこの反磁性磁場が異なるという性質にもとづいている。

ナイト・シフトの大きさは試料により、0.001 %～1.5 %であるのに対して、化学シフトの大きさはずっと小さく、たとえばプロトンでは ppm のオーダーであって、一般には共鳴線の幅より小さい。そのために化学シフトを検出するには、どうしても高分解能装置⁴⁰⁾が不可欠になってくる。この両者のおかげでもって、化学の分野で核磁気共鳴は、有機化合物の構造決定、構造解析、同定などに広く使われるようになった。

7. おわりに

最初に核磁気共鳴を観測したバーセル一派とブロッホー派は、どちらも多くは常温で、しかも身近な物質を用いて、主としてプロトンの核磁気モーメントと緩和時間を測定した。成功に導いた大きな原因是、それらの物質の緩和時間が適当な長

さであったことによる。ここではこれら二つのグループの研究について力点を置いて紹介して来たが、当時は真空管の時代であって、必然的に装置は大規模になり、それに多量の電力が消費され、寿命も短く、故障や回路のノイズも多い上、外部磁場の不均一性などいろいろな点で苦労があったことと思う。それがエレクトロニクスの急速な発展をはじめ、さまざまな要因⁴¹⁾のおかげで、核磁気共鳴装置の性能がきわめてよくなり、こんにちのように化学に広く応用されて隆盛を見るに至った。しかしこのように進展して来たことについてはバーセルらやブロッホーらさえも夢想だにしなかつたに違いない。ホルターは著書¹⁵⁾の序論でつぎのようにさえ述べている。

常磁性緩和は現代物理学においては重要な題目ではない。しかしながら、それはこんにちなお解決、未解決の数多い興味ある問題を含んでいて、断熱消磁とか常磁性理論や結晶状態の理論、それに誘電緩和とも密接に関連している。この分野の研究では、これまでに約 100 の論文が現れたが、それら発表されたものの多くは、一時的な性格しかもっていなかつたか、あるいは観測についてもある一つの特定な系列についてしか結果は得られなかつた。（中略）私はこの研究により、同時代の科学者にとってこの新しいが、やや専門化された分野に入ることが、もっと容易になるであろうと思う。

バーセルとブロッホーは、ともに 1952 年に「核磁気共鳴吸収の方法による原子核の磁気モーメントの測定」という内容で、ノーベル物理学賞受賞の栄誉をかち得ている⁴²⁾。もちろんこの 2 人の受賞は当然のことであるが、先駆をなしたホルターも、その基礎をきずいた点で功績があるのでなかろうか。

最後に、核磁気共鳴はもともとは物理学の理論あるいは現象から出発したものであるが、その後化学の分野に入って、化学の発展に大きく寄与した例の一つである。これは最近の化学の傾向ならびに特徴といえるかもしれない。

文 献 と 注

- 1) 常磁性体に振動磁場 $H(t)$ を印加すると、単位体積あたりの磁化 $M(t)$ に位相の遅れが生じる現象。それに対する磁化率は複素磁化率 χ^* で示され、 $\chi^* = \chi' - i\chi''$ である。実数部の χ' は分散を表し、高周波磁化率とよばれ、虚数部の χ'' は試料によるエネルギーの吸収を決定する量であって、磁気共鳴吸収と深いかかわりがある。常磁性緩和にはスピ-格子緩和と、スピ-スピ-緩和とがあり、前者はスピ系のエネルギーがスピ系以外の系（格子系という）へ移動することによるものであり、その相互作用の大きさの尺度として、スピ-格子緩和時間 T_1 で表される量がある。後者はスピ系相互のエネルギー移動によるものであり、同様にしてスピ-スピ-緩和時間 T_2 で表される量があつて、吸収線の線幅を与える。
- 2) これらの他に核四重極共鳴、強磁性共鳴、反強磁性共鳴などがある。
- 3) ホルターの「ホ」は正確には「ホ」ではなく、オランダ語の *g* の音はのどの奥の方を摩擦して息を吐き出す音で、ドイツ語の *ch* の濁音に相当する。語尾の *er* も正式には「エル」と発音されるが、実際には語尾の *r* は弱くしかきこえないので本稿ではホルテルではなく、ホルターと記すことにした。ホルターらのこれら一連の研究は、ハーレム (Haarlem) 研究所、レイデン (Leiden) 大学、フロニンゲン (Groningen) 大学、アムステルダム (Amsterdam) 大学などで行われた。なお、Leiden, Groningen の語尾の *n* は会話ではサイレントになる。
- 4) Debye はオランダ語では Debije と綴られる。
- 5) 誘電体に振動電場 $E(t)$ を印加すると、電気変位 $D(t)$ に位相の遅れが生じる現象。それに対する誘電率は複素誘電率で示され、 $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ である。 ϵ' は高周波誘電率であり、 ϵ'' は誘電体内部で熱として失われるエネルギーに比例する量である。
- 6) C.J. Gorter, *Physica*, **3**, 503 (1936).
- 7) J. Malsch, *Phys. Z.*, **33**, 19 (1932); *Ann. Physik*, **12**, 865 (1935). P. Debije, *Phys. Z.*, **35**, 101 (1934). R. Wien, *ibid.*, **37**, 155 (1936).
- 8) P. Debije, *Polare Molekeln*, Leipzig (1929).
- 9) C.J. Gorter, *Physica*, **3**, 995 (1936).
- 10) スピ-量子数のこと。ふつうは I で表される。
- 11) C.J. Gorter, L.J.F. Broer, *Physica*, **9**, 591 (1942).
- 12) 原文 11) では「スピ-格子緩和時間が長すぎる」という表現ではなく、「核スピ-と格子との相互作用が小さすぎる」と記されている。
- 13) E.M. Purcell, H.C. Torrey, and R.V. Pound, *Phys. Rev.*, **69**, 37 (1946).
- 14) 山崎 順著、『核磁気共鳴分光法』、p. 46、共立出版 (1984).
- 15) C.J. Gorter, *Paramagnetic Relaxation*, Elsevier, Amsterdam-New York (1947).
- 16) I.I. Rabi, J.R. Zacharias, S. Millman, and P. Kusch, *Phys. Rev.*, **53**, 318 (1938).
- 17) I.I. Rabi, S. Millman, P. Kusch, and J.R. Zacharias, *ibid.*, **55**, 526 (1939).
- 一方ラービーの成功を知ったホルターら¹¹⁾は、この分子線共鳴法に対して「驚くべき (marvelous) 技術」ということばを用いた上、自分達も今までと多少違ったやり方で研究を続ける気持ちになったことを述べている。
- 18) E.J. Zavoisky, *J. Phys. U.S.S.R.*, **9**, 211, 245, 447 (1945).
- 19) E.J. Zavoisky, *ibid.*, **10**, 197 (1946).
- 20) F. Bloch, W.W. Hansen, and M. Packard, *Phys. Rev.*, **70**, 474 (1946).
- 21) N. Bloembergen, E.M. Purcell, and R.V. Pound, *ibid.*, **73**, 679 (1948).
- 22) $I=1/2$ の核に、静磁場 H_0 を印加すると、磁場に平行なスピ-と反平行なスピ-の二つのエネルギー準位に分かれ、前者の方がエネルギーは小さい。両準位の分布はボルツマン分布にしたがっている。このような状態を熱平衡状態といふ。低準位の過剰数の割合は、 10^4 Oe 程度の静磁場のもとでは、 $\sim 10^{-5}$ 程度である。 n_0 は近似的に $n_0 = N\gamma h H_0 / 2kT$ であつて、ここで N は $I=1/2$ の核の総数、 γ は磁気回転比、 k はボルツマン定数、 T は格子温度である。電磁波の吸収があるときの n は $n = N\gamma h H_0 / 2kT_s$ で、 T_s はスピ-温度である。このとき $T_s > T$ で、スピ-系は電磁波のエネルギーを吸収してあたためられたことになる。そのエネルギーが格子の方へ移動するので、格子のことを熱貯蔵器 (heat reservoir) ともいう。飽和状態では $n=0$ で、 $T_s=\infty$ となり、高準位状態の分布数が過剰になると、 $n<0$ となり、 $T_s < 0$ の負温度状態になる。
- 23) $W_{1/2 \rightarrow -1/2}$ は低準位の $m=1/2$ から高準位の $m=-1/2$ への遷移確率を表している。
- 24) $[1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_1^*]^{-1}$ の γ は磁気回転比、 H_1 は高周波磁場を表す。
- 25) 原論文の図は複雑なので、L.M. Jackman 著、清水博訳『核磁気共鳴』、p. 51、東京化学同人(1964)より引用。
- 26) H_1 を十分大きくしてスピ-系を飽和させ、つぎに H_1 を急に小さくして強度回復速度をオシロスコープ上で観測する。この原理は強度回復が式 $(1 - e^{-t/T_1})$ にもとづいている。この方法は T_1 の値が秒単位のときに適用できる。結果の解釈が簡単な上、あいまいさがないという利点がある。
- 27) 原論文では磁場の単位に gauss が記載されている

- が、正確には gauss は磁束密度の単位であって、磁場の単位は Oe である。しかし CGS 単位系では gauss と Oe とは等しいので、直接 Oe になおして示した。なおプロトンについては、29MHz の周波数に対する共鳴磁場は 7050Oe であるので、以下共鳴磁場についての記載は省略した。
- 28) 変調法で $\partial\chi''/\partial H_0$ の値から間接的に T_1 を得ている。この方法は適用範囲が広い反面解析が複雑になる。
- 29) τ_c はデバイ特性時間または相関時間であって、極性液体の誘電分散に関するデバイ理論をそのまま適用したもので、水については半径 $a=1.5 \times 10^{-8}$ cm の球を想定して
- $$\tau_c = \frac{4\pi\eta a^3}{3kT}$$
- を用いた。η は20°Cでの粘度定数が0.01ボアズである。この式から水の相関時間 τ_c は $\tau_c=0.35 \times 10^{-11}$ 秒で、この値から水に対して求めた T_1 の理論値は 3.4 秒である。
- 30) これはいうまでもなく、運動による尖鋭化 (motional narrowing) である。
- 31) F. Bloch, W.W. Hansen, and M. Packard, *Phys. Rev.*, **69**, 680 (1946).
- 32) 磁場掃引には 60Hz を用いた。
- 33) L.M. Jackman 著、清水博訳『核磁気共鳴』、p. 52 東京化学同人 (1964)、より引用
- 34) J.M.B. Kellogg, I.I. Rabi, N.F. Ramsey Jr., and

- J.R. Zacharias, *Phys. Rev.*, **56**, 728 (1939).
- 35) W.D. Knight, *Phys. Rev.*, **76**, 1259 (1949).
- 36) すなわち低磁場側へシフトする。
- 37) W.G. Proctor, F.C. Yu, *Phys. Rev.*, **77**, 717 (1950). W.C. Dickinson, *ibid.*, **81**, 717 (1951)。プロクターらは常磁性核種として ^{19}F を用い、ディキンソンは ^1H , ^7Li , ^{11}B , ^{19}F , ^{23}Na , ^{27}Al , ^{31}P について手広く行った。
- 38) 高分解能核磁気共鳴については、アーノルドらがエタノールの CH_3 , CH_2 , OH についてピークが三つに、しかも面積比がそれぞれ 3:2:1 に分かれているのを観測したのがはじまりである。J.T. Arnold, S.S. Dharmatti, and M. Packard, *J. Chem. Phys.*, **19**, 507 (1951)。
- 39) ディキンソンら³⁵⁾が、化学シフトの発見に用いたのは高分解能装置ではなく、二つの全く同じ高周波ブリッジ回路を使用していた。
- 40) 高分解能装置では、吸収線幅を化学シフトより小さくしなければならないので、外部磁場が高度に均一であることが要求される。試料も一般に溶液の形で使用される。
- 41) とりわけ高真空技術の開発や、超電導を利用した強磁場の発生などがあげられる。
- 42) 一方ラービはそれよりもはやい1944年に「共鳴法による原子核の磁気モーメントの測定」によりノーベル物理学賞を受賞している。

From Paramagnetic Relaxation to the Detection of Nuclear Magnetic Resonance

Takeshi KAWAI

(Meiji Gakuin Higashimurayama Senior High School)

Nuclear magnetic resonance (NMR) originated from the investigation of paramagnetic relaxation by C.J. Gorter et al. They studied the magnetic susceptibilities of many kinds of paramagnetic salts at various frequencies. In 1936 C. J. Gorter predicted nuclear magnetic resonance. The spin-lattice relaxation times of the specimens that they used in experiments were so long that they showed negative results.

Purcell, Torrey, and Pound of Harvard University and Bloch, Hansen, and Packard of Stanford University, both in 1945, independently succeeded in detecting nuclear magnetic resonance. In 1949 Knight discovered the Knight shift. Chemical shifts were discovered in 1950, and high resolution NMR was invented in 1951. NMR has been widely applied in many fields of chemistry since then.

〔紹 介〕

中国煉丹術の冶金学的化学的成果——
文献考証と模擬実験による研究

(原論文) 趙匡華, 張惠珍(北京大学)
「中国古代煉丹術中諸藥金藥銀の考証
与模擬試験研究」

中国の近代化学の先駆者であり、永年にわたって清華大学の化学教授、のちにその副学長をもつとめた張子高教授の生誕百周年記念会議が、1986年9月24日午前、清華大学で盛大におこなわれ、筆者も招かれて参列したが、その午後、記念化学学術報告会と化学史学術討論会が催された。

ここに紹介しようとする趙匡華教授(北京大学)らの論文は、長文なので化学史討論会では要約が発表された。全文はいずれ適當な学術誌に掲載されることと思われる。趙匡華教授は、文献と模擬実験の結合を重視する恩師張子高の教えを忠実に守って、中国煉丹術研究を推進している最も注目すべき学者である。

筆者は北京大学を訪れて、趙教授が難解な古文献を解説し、これを模擬実験して得た人造の金、銀である鎌石金(Cu-Zn合金)、白錫銀(Sn-Ag合金)、白錫銀(Sn-Ag-Hg合金)、胆礎砂子銀(Cu-Hg合金)、丹陽銀(Cu-As合金)、伏砒(As単体)などを見せていただき、深い感銘を受けた。

以下の紹介では、われわれ日本の化学史家には馴染みのうすい中国煉丹術文献を、できるだけ擧げることにした。引用頻度の高いものは、その重要性を示していることになろう。引用文の内容や模擬実験の詳細は、紙幅の関係で省略せざるをえなかった。

薬金と薬銀 中国、インド、ギリシア、アラビア、西欧諸国の鍊金術は、ある種の神薬(哲学者の石)の点化作用で、卑金属を黄金か白銀に変えることを目的としていた。中国ではこれを黃白術といった。黄は黄金、白は白銀である。方士たち

(鍊金術者たち)が薬剤を用いて点化して造った人造黄金、人造白銀を薬金、薬銀という。

中国の黃白術は中国煉丹術の一部分であり、もともと薬金、薬銀は神丹大薬と同じく、服用して長生不死を追求するためのものであった。方士の一部が富の追求のために、黃白術に熱中するようになったのは、後のことである。

不死の薬の探求は戦国時代に始まり、北方の燕、齊、南方の楚のいずれにもあり、秦始皇の統一とともに一層盛んになった。煉丹活動の最古の確かな記載は、『史記・孝武本紀』の李少君に関するものである。

しかしまもなく、天然の黄金の服用から、薬金の服用へと変っていった。理由の一つは黄金の入手難であり、今一つは生理的に不可能だからである。そしてついに薬金こそ天然金に勝るという主張が現れた。(葛洪、『抱朴子内篇・黃白』)。富の追求の欲望がこれを促進した。

二千年にわたる中国煉丹術は、不死の薬の探求では失敗したが、黃白術は全くの徒労だったわけではなく、各種の黄金色の薬金と、銀白色の薬銀は正に創りだされた。冶金学的化学的成果であるこれらの薬金、薬銀の化学組成と製法を探ることは、中国科学技術史の重要な課題であるが、これまで満足できる報告はまだ出ていない。これにかんがみて趙匡華教授は、この数年来、文献考証と模擬実験を結びつけて、中国黃白術の精華の再現に努めてこられたのである。

薬金、薬銀の名称 現存する道教の大叢書である『明・正統道藏』で言及される薬金、薬銀は多いが、系統的に述べたものはきわめて少ない。比較的整っているのが、唐、『鉛汞甲庚至宝集成』中に、『本草金石論』から抄録したとしている次の薬金である。

雄黃金、雌黃金、曾青金、硫黃金、土中金、生鐵金、鎌石金、砂子金、土綠砂子金、金母砂子金、白錫金、黒鉛金、朱砂金、熟鐵金、生銅金。

薬銀としては、隋、蘇元明、『宝藏論』に次のものが挙げられている。

真水銀銀、白錫銀、曾青銀、土綠銀、丹陽銀、

生鉄銀，生銅銀，硫黃銀，砒霜銀，雄黃銀，雌黃銀，鎰石銀，山澤銀，草砂銀，母砂銀，黒鉛銀。

趙教授によれば、『本草金石論』は『宝藏論』の別名であろうという。

命名の原則は二通りある。一つは点化剤によって命名するもの、たとえば雄黃金、雄黃銀などである。今一つは、点化される金属基体によって命名するもの、たとえば黒鉛金、生鉄金、白錫金などである。以下、趙教授の研究成果を紹介しよう。

1) 雄黃金、雌黃金

雄黃 (As_2S_2) と雌黃 (As_2S_3) は、中国黃白術が最も古くから利用し、後世最も普及した点化剤である。この二つは組成が近いので、これで点化した薬金は砒素合金であり、 $\text{As} < 10\%$ のものが黃金色となる。

西漢、淮南王劉安、『淮南鴻烈解』に、丹陽(銅)を雄黃で点化した記述があり、東漢末、狐剛子、『五金訣』には、三黃（先述の二黃と硫黃）を用いて五金を薬金にする記述がある。葛洪、『抱朴子内篇・黃白』、陶弘景、『名医別錄』、蘇元明、『宝藏論』にも同様な記事がある。

模擬実験は、『宝藏論』についておこなった。草灰 (K_2CO_3) と雄黃から K_2AsO_4 を作り、これで銅を点化して「金」となした。橙黄色の Cu-As 合金である。

2) 鎰石金

雄黃金に次いで重要な薬金である。鎰石とは銅と亜鉛の黃金色合金である。もともと鎰石は、黃銅鉱、黃鐵鉱などの黃金色の鉱石を指した。したがって人工鎰石といったのを略して鎰石、鎰銅と称するようになった。黄銅ともいうが、その初出は、西漢、東方朔、『神異記』である。

北魏以後、ペルシアから鎰銅が輸入され、製造技術もそれとともに伝わった。鎰銅の信頼すべき最古の記載は、南朝梁代、宗慤、『荊楚歲時記』である。唐代では、冠服の等級の標示としては、銀と銅の間にあった。

中国では炉甘石（主成分は ZnCO_3 ）を用いて鎰石を作った。この製法の最古の記載は、五代末

か宋初の「日華子点庚法」で、これは宋、『諸家神品丹法』に収録されている。

これについて模擬実験し、黃金色の Cu-Zn 合金の大小の円珠を得た。化学分析では、Zn は 19.5%。鉱石の代りに ZnCO_3 を用いた場合は、Zn は 30.7% に達した。

3. 白錫金

趙教授はこれを 14 世紀ヨーロッパで流行した金色の彩色金 (mosaic gold, SnS_2) であると判断した。中国ではすでに、東漢、狐剛子、『五金訣』に「雌黃よく錫を変ず」とある。唐、孫思邈、『太清丹經要訣』の「伏雌雄二黃用法」を模擬実験して、黃金色の鱗片状結晶を得、X 線分析で SnS_2 であることを確認した。この反応では、As 単体も生じた。

北宋、『靈砂大丹秘訣』にも賀(錫)を庚(黄金)にする記載がある。この模擬実験によても黃金色の SnS_2 を得た。南宋、陳元觀、『事林廣記』の「煅煉奇術」では、点化剤に礦砂と砒霜 (As_2O_3) を加えるという進歩を示している。

4) 曾青金 (石綠金, 石胆金, 砂子金, 土綠砂子金) と曾青銀 (石綠銀, 胆礬銀)

曾青、石綠、土綠は、孔雀石か塩基性炭酸銅鉱物である。石胆は天然の胆礬、砂子は薬金の形状が砂粒であることをいう。銅鉱物が鉄器と接触すると、鉄器表面に赤い金属銅が生じる反応は、すでに『神農本草經』や、西漢、劉安、『淮南萬畢術』にも述べられている。唐末、五代には、天然の胆水から小規模な銅の生産がおこなわれ、産物は「鐵銅」「胆銅」とよばれた。北宋徽宗年間に大規模生産に入った。

方士たちは、鉄と入れ換えて生じる銅を、銅鉱物が鉄を点化して銅となしたと誤認し、「紅銀」とよんでいた。鉄釜で胆水を煮るとき、水銀を入れて、釜の表面に生じた銅が水銀に溶けて、鉄の表面を露出させ、点化作用がたえず進行するようにした。生成物は銀白色もしくはやや赤味を帯びた Cu-Hg 合金である。これが胆礬銀、石綠銀である。

文献としては、『鉛汞甲庚至宝集成』、唐、金

陵子,『龍虎還丹訣』,『九転靈砂大丹資聖玄經』,『真元妙道要略』があり,最後の二つが,Cu-Hg合金が黃金色を呈したことを指摘している点に趙教授は注目している。

模擬実験は,『龍虎還丹訣』の「結石胆砂子法」についておこない,砂粒状の銀白色のCu-Hg合金の表面が,黃金色に染まっていくのを確かめた。砂粒状であるから,粒の間に FeSO_4 が含まれ,銀白色合金を酸から取り出すと,空気中で黃色に変色する。このように, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ で被われたCu-Hg合金が,曾青金,胆礬金であるとしている。

5. 黒鉛金

煉丹家が神丹を作るとき,金銀を点化するのに用いた金属は,水銀に次いで鉛であった。鉛の重要さを,『周易參同契』は「陰陽之始,玄含黃芽,五金之主,北方河車」と記している。ここに「玄」「河車」はいずれも鉛であり、「黃芽」は焙焼して生じる黃色の黃丹(PbO)である。煉丹家はこれを金精と考えた。これはさらに橙赤色の鉛丹(Pb_3O_4)になる。これも金の精華と考えられた。最古の黒鉛金は黃丹だったであろう。

黒鉛金についての現存最古の記録は,西漢末か東漢初の『黃帝九鼎神丹經』にある。陳国符教授(天津大学)によると,その文中の「玄黃」とはHgとPbのそれぞれの酸化物であり,これをフイゴで吹いて強熱すると,HgOは分解するので,生じた「黃金」は,まちがいなく PbO 粉末であろうという。そこで模擬実験によって,玄黃が PbO だけであって,HgOを含まないこと,これをフイゴで強熱したものは PbO と Pb_3O_4 の混合物であることを確かめた。また『抱朴子内篇・黃白』の「務成子法」によっても PbO を作った。

6) 丹陽銀(砒霜銀,雄黃銀,雌黃銀)

晋漢時代の丹陽郡は,現在の南京,鎮江以南の丹陽,句容一帯をいう。西漢時代より善銅の産地として有名である。そこで丹陽は赤銅の別名となつた。したがって丹陽銀とは,Asが10%以上の銀白色のCu-As合金のことである。文献には,隋,蘇元明,『宝藏論』,唐,『軒轅黃帝水經藥法』,

『龍虎還丹訣』,元,『庚道集』などがある。

模擬実験は,『宝藏論』の「点銅成銀」と,『黃帝水經藥法』の「信石点茆方」をおこなつた。茆は赤銅の隠語である。生成物は銀白色のCu-As合金で,Asは15.9%であった。砒霜銀,雄黃銀の化学組成も同じである。

7) 白錫銀

錫を基体とする薬銀である。錫は軟らかく,溶融しやすいので,薬銀とするには硬くしなければならない。

唐,杜佑,『通典』のSn-Ag合金が,最古の白錫銀であろう。Sn-Hg合金も一種の白錫銀である。この文献には,晋隋,『太極真人九転還丹要訣』,蘇元明,『太清石壁記』,『黃帝九鼎神丹經訣』がある。『重修政和經史證類備用本草』では,Sn-Ag-Hg合金を「銀膏」という。虫歯の治療に現在に至るまで使われている。模擬実験で作ってみると,軟らかくて手でちぎることができた。

『庚道集』の「煅玉環砒法」は,Sn-As-Cu三元合金の製法である。これも白錫銀の一種である。模擬実験は,『庚道集』と『太清石壁記』についておこなつた。

8) 黒鉛銀と水銀銀

鉛鉱と銀鉱は通常共生しているので,冶煉して最初にできる粗銀には鉛が含まれ,粗鉛には銀が含まれている。

黒鉛銀の最古の丹方は,東晋,『神仙養生秘術』にあり,その生成物はPb-Hg合金である。

葛洪,『抱朴子内篇・黃白』の黒鉛銀は,銀白色のPb-Sn合金で,これを「鐵」という。模擬実験によると,PbとSnの比が,1:0.5と1:1.9の間では鐵は銀白色となる。

『鉛汞甲庚至宝集成』,『參同契五相類』,『真元妙道要略』にもPb-Hg合金の製法があり,薬銀として普遍的だったことがわかる。

宋,蘇頌,『圖經本草』と『玄霜掌上錄』にある鉛霜(醋酸鉛)の製法では,まずPb-Hg合金を作っているので,当時,鉛霜,鉛粉の工作坊でもこの合金の作り方はよく知られていたのであろう。

模擬実験では,Pb-Hg合金の表面のHgは30%

で、中心は 9 % だった。この種の薬銀を水銀銀といふこともできよう。

9) 鍮石銀

鍮銅を点化して作った銀白色の合金である。最古の丹方は、唐『紅鉛入黒鉛訣』で、生成物は Cu-Zn-Hg-Sn, もしくは、Cu-Zn-Hg-Pb の四元合金である。

『庚道集』の「擦鍮石如銀法」は、鍮石上に水銀メッキするもので、Cu-Hg 層の形成を模擬実験で確認した。宋『諸家神品丹法』には、Cu-Zn-As の三元合金の記述がある。

10) 生銅銀

この名称は『宝蔵論』にしかなく、その製法によると生成物は、Cu-Pb 合金なので銀白色でなく、したがって薬銀とはいえない。銅を銀に混入して Cu-Ag 合金を作る方法は、『天工開物』や『本草綱目』にあるが、「生銅（未加工の銅）銀」という名称は無理であろう。

『漢書・地理志』によると、四川省の朱提山は銀を産出したとある。しかし、現代の調査では、同地は銅とニッケルは出だが、銀は産出しない。そこで朱提山の銀とは、銅ニッケル鉱から直接煉成したニッケル白銅 (Cu-Ni 合金) ではなかつたか、という大胆な推断を下した人がいる。このような白銅なら、生銅銀と命名するのは、きわめて妥当であろう。

東晋、常瓊、『華陽國志』は、雲南、螳螂県が白銅を産するとのべている。これもニッケル白銅である。白銅という語は、すでに 3 世紀の辞書、『廣雅』に出てくるが、つねに Cu-Ni 合金を指すとは限らない。

孫思邈、『太清丹經要訣』の「素真用兌添白銅法」の「素真」とは、白銅に錫を加えて作った銀白色の合金である。もしこの場合の白銅が Cu-As 合金ならば、素真是 Cu-As-Sn 合金であり、上述の白錫銀の一種になる。またもしこの白銅が Cu-Ni 合金ならば、素真是 Cu-Ni-Sn 合金であるから、これも生銅銀といってよいことになる。

11) 生鉄金と生鉄銀

生鉄金という名称は、『宝蔵論』以外にはほとんどなく、沈括、『夢溪筆談』や、元、『庚道集』にも鉄を金に変える製法に言及しているが、いずれも合理的説明がつけられない。

生鉄銀については、『太古土兌經』に「点銀方」があるが、Pb, Sn, Fe は合金となりにくく、三者の固溶体であろう。

12) 丹砂金と朱砂銀

いずれも HgS で点化した生成物である。中国煉丹術の最古の記事は、李少君が丹砂を金に変えたことであった。その後歴代の煉丹術書にもこのような記載は多いが、具体的な内容となると皆無にひとしく、現代化学からいえば荒唐無稽である。

『抱朴子内篇・黃白』には、漢、『三十六水法』に記述されている礬石水、丹砂水、曾青水、雄黃水で、水銀を煮て金と成すという記事があるが、微量の Hg イオンと As イオンを含む、硫酸銅と硝酸カリウム溶液が水銀を凝固させて、黃金色を呈することはありえない。

『鉛汞甲庚至宝集成』や『庚道集』は、黃白術の専門書であり、点庚方（庚は黃金のこと）があるが、これも現代化学で反応を推測することはできない。今後の研究にまつ他はない。

朱砂銀の名称は、『宝蔵論』にはまだ現れず、『丹房鑑原』には記されている。『庚道集』と『天工開物』の製法では、朱砂銀とは Pb-Hg 合金である。

最後に、趙教授はニーダム博士が、*Science and Civilisation in China, Vol. V, Pt. 2 (1974)* で中国煉丹術の薬金と薬銀について記してはいるが、文献の典拠を示していないのみならず、模擬実験による検証を全くおこなっていないので、推測にすぎないとして、自分たちの得た結果と異なる点が多いと述べ、自己の検証結果とニーダム博士の推測との比較表を示している。（表略）

（島尾永康）

〔紹 介〕

デービッド・アボット編、竹内敬人監訳『世界科学者事典2 化学者』、原書房、東京、1986、B5版269頁、9500円

本書は David Abbott (General editor), *The Biographic Dictionary of Scientist: Chemists* (London, Frederick Muller Ltd., 1983) の日本語版である。原著は *Biologists*, 本書, *Mathematicians, Astronomers, Physicists, Engineers and inventors* の6巻でシリーズになっているが、日本語版ではこのほか、『総索引』が別巻として刊行される由である。日本語で書かれた、手頃な大きさの科学者伝記事典が入手できるようになったことをまず喜びたい。

原著には、見出し項目として 181 人が挙げられている。その選び方は、国籍別ではイギリス人が約30%でもっと多く(つぎはドイツ人の21%)、生年別では20世紀および19世紀後半生まれの人が24および43%を占めていることからもわかるように、地域的にはイギリス、時間的には近、現代に重点がおかされている。現存者が38人選ばれているのに対し、1700年以前に生まれた人ではシャーテル、ボイル、グラウバーの3人が収録されているにすぎない。また、20世紀生まれの人は、業績評価のむつかしさもあってだろう、多くはノーベル賞受賞者から選ばれているが、非受賞者で収録されている人は9人のうち7人までがイギリス人であって、ここにも編者のイギリス中心主義が見てとれる。

日本語版では、上の 181 人のほかに、見出し項目としてジオーク、モアッサン、福井謙一、志方益三の4人が追加されている(監訳者の「あとがき」にはなぜか志方の追加には触れられていない)。また、他の人名項目中に、今村詮、加藤博史、喜多源逸、児玉信次郎、鮫島実三郎、柴田雄次、鈴木梅太郎、永田親義、新宮春男、藤本博、諸熊奎治、米沢貞次郎についての記述が挿入され

ているが、妥当な人選といえるか、どうか。「あとがき」によれば、「機会をみて……日本人化学者を大幅に補いたい」由であるが、そのさいには、選び方を根本方針から検討する必要があろう。

つぎに、専門領域が2分野以上にわたる人や境界領域の研究者をどの巻に割りふるか、という問題だが、本シリーズでも統一的な方針は見いだしかねているように見える。たとえば、ファラデー やキャヴェンディッシュの場合は同一人物が2つの巻に収録され、化学的な業績は『化学者』、物理学的な業績は『物理学者』の巻に述べられている(このような場合は該当項にその旨の注記がぜひ必要だが、日本語版では落ちている箇所がある)のに対し、ヘルズやパストゥールの場合は『生物学者』の巻だけに収録されている。現代の分子生物学者も、ある人は『化学者』、他の人は『生物学者』に収録されており、分類の基準は定かではない。『化学者』の巻を手許においただけでは、それらの人についての情報が得られないだけではなく、他の巻に収録されているかどうかさえ知ることができないわけである。ひと工夫あってしかるべきであろう。

本文の記述には、各項目平均1頁(日本語で約1800字)強という、たっぷりした分量が与えられている。経歴の記載は、生没の年月日と場所、学歴、職歴、研究歴のほか、軍歴にも触れており、とくに師弟、共同研究者関係が詳しい。業績の説明はたんなる年代順の羅列にとどまらず、研究の契機にもある程度触れている。また、たとえばペーパクロマトグラフィーの説明を半頁を割いて図入りで行うなど、事項の解説にも力を入れている。これは、200項あまりに及ぶ巻末の「用語解説」とともに、とくに編者のおもな読者と想定している初心者に対しては、親切な配慮といえよう。業績の記述はほぼ化学上のそれにかぎられ、たとえばポラニーやソディにみられるような社会科学関係の研究には、わずかしか触れられていない。伝記事典という面からは、やや物足りない。

訳文は、数人による分担翻訳のためであろう、項目によって文体に硬軟があるものの、総じて平明で読みやすい。原著の誤りを正し、不備を補い、また読みやすくするために表現を変えるなど、多大の努力が払われている。ただ、必要以上に意訳しすぎている箇所もないではない。たとえば、「… famous for his work on the co-ordination compounds (complexes) of the transition metal.」を「錯体化学の研究が有名。」(ナイホルムの項)と訳したのは、簡略化がすぎはしまいか。また、「… Kuhn continued to carry out research on carbohydrates, studying alkaloid glycosides such as those that occur in tomatoes, potatoes and other plants of the genus *Solanum*.」を「……クーンは炭化水素の研究を継続し、トマトやジャガイモなどナス科植物に含まれているアルカロイド配糖体の研究した。」としたのは、どこまでが誤植でどこからが意識的改変か定かでないが、意味が変わりすぎているように思われる。このほかにも、誤植や誤訳ではないかと思われる箇所が散見されるのは、訳出に上記のような苦心のあとが見えるだけに、いっそう残念である。

項目の配列には2つ問題がある。ひとつは、数箇所で複数の人物を同一項目に収めたため、ウィルキンソンがフィッシャーのつぎに並ぶなど、五十音順に乱れが生じている点である。同様な配列の乱れは原著にも見られるが、原著では前者に対しても項目を設け、Wilkinson を引けば「See Fischer, Ernst Otto」と出てくるような配慮が払われている。この種の配慮は日本語版でも必要であろう。もうひとつは、人名の音訳から生じる問題である。本書では、たとえば Carothers をカラザーズと音訳しているため、これをカロザース(『岩波西洋人名辞典』および『科学史技術史事典』)と覚えている読者は引き損なう可能性がある。これはどのような方針で音訳しても起こることではあるが、日本語版にわざわざ設けた「欧文人名一覧」に頁数を、より親切には音訳名もつけて索引に変えておけば、ある程度防げたのではあるまいか。

索引が詳細なことは原著のセールスポイントのひとつであり、約2000の項目が選ばれている。日本語版の索引にもほぼ同数が収録されいるが、項目は原著と同じではなく、独自の選び方がされている。この方針にはそれなりの利点があり、たとえば、原著にはない「ナポレオン」を引くと、ベルトレはナポレオンに化学を教え、エジプト遠征に同行したが、ブルーストはナポレオンのスペイン進攻のさいに実験室を襲されたこと、ルニヨーの父はロシア遠征に従軍して戦死したこと、ミッチャエルリッヒとデュマはナポレオンの失脚を見て初志を変え、科学の勉強を始めたこと、など、原著ではすぐには得られない情報をただちに得ることができる(ただし、索引に挙げられている6つの項のうちの p.169 には該当する記事が見つからない)。しかし、本文中の項目語の拾い方は、たとえば原著の「antibiotics」を引くと、Hodgkin, Robinson, Syngle, Woodward の4人の名が出てくるのに対し、日本語版の「抗生物質」からはブレーローク関係の記事しか得られないことにも見られるように、入念さに関しては原著に分があるようだ。再版のさいには、拾いなおしをしていただきたいものである。

以上見てきたように、日本語版は原著の忠実な翻訳ではなく、かなりの修飾がほどこされている。この傾向は全体の構成についてもいえ、原著が Contents (5行)—Acknowledgments (15行)—Historical introduction (6頁)—A-Z biographic entries (147頁)—Glossary (17頁)—Index (35頁) から成っているのに対し、日本語版は、監修者序文 (2頁) — 化学の歴史 (7頁) — 目次 (2頁) — 凡例 (2頁) — 事典本文 (202頁) — 用語解説 (20頁) — 欧文人名一覧 (3頁) — 一人名索引 (5頁) — 一事項索引 (12頁) — あとがき (3頁) と、だいぶ尾錠が加わっている。このうち、本文の項目を並べて頁数を添えただけの(しかも項目が2つ落ちている)「目次」は、なくもがなであろう。「欧文人名一覧」は、上述のように、手を加えて「欧文人名索引」にした方が有効だったと思われる。

冒頭に、本シリーズの刊行を喜びたい、と述べた。しかし、この種の事典は索引が充実し相互引用が完備して、はじめて持てる力を十全に發揮で

きるのである。とするならば、目下のところ、喜びも中くらいなり、といわざるを得ないようだ。
(島原健三)

〔資 料〕

化学史および周辺分野の新刊書(1986)

編・著者	書名	版・ページ数	定価(円)	出版 社
五十嵐 金三郎 編	浅田宗伯書簡集	A 5・334	12,000	汲 古 書 院
田 中 健 夫	島井宗室	B 6・239	1,500	吉 川 弘 文 館
大町 桂月・猪狩 央山	杉浦重剛先生	A 5・816	10,000	思 文 閣 出 版
片 桐 一 男	杉田玄白	B 6・412	1,900	吉 川 弘 文 館
石 山 滋 夫	評伝 高島秋帆	B 6・396	2,500	葦 書 房
高 橋 義 雄	万象録(高橋篠庵日記) 1, 2	A 5・454+333	@7,500	思 文 閣 出 版
城 福 勇	平賀源内	B 6・233	1,400	吉 川 弘 文 館
村 田 希 久	栄養学とともに	B 6・290	1,800	化 学 同 人
R.P. ファインマン	ご冗談でしよう、ファインマンさん 1, 2	B 6・306+273	@1,800	岩 波 書 店
A.E. シテクリ	ガリレオの生涯	B 6・410	1,500	東 京 図 書
アンナ・リワノワ	ランダウの素顔	B 6・230	1,500	//
アレク・ニスペット	コンラート・ローレンツ	B 6・264	1,500	//
エレーナ・G・ボンネル	サハロフ博士と共に ボンネル夫人回想録	B 6・366	2,200	読 売 新 聞 社
ロバート・クラーク	エコロジーへのはるかな旅 学際科学の創始者エレン・スワロー	B 6・326	1,800	ダイヤモンド社
ノーウッド・ ラッセル・ハンソン	科学的発見のパターン(学術文庫744)	A 6・417	980	講 談 社
メアリ・B・ヘッセ	科学・モデル・アナロジー	B 6・200	1,900	培 風 館
//	ヘッセ 知の革命と再構成	B 6・365	2,800	サイエンス社
エリッヒ・ヤンツ	自己組織化する宇宙	B 6・658	3,200	工 作 舎
イムレ・ラカトシュ	方法の擁護	B 6・482	3,900	新 曜 社
ラリ・ロー・ダン	科学は合理的に進歩する	B 6・366	2,800	サイエンス社
マイケル・ボラニー	創造的想像力	B 6・116	1,100	ハ 一 ベ ス ト 社
B.C. ファン・ フラーーセン	科学的世界像	B 6・419	3,800	紀伊国屋書店
大沼 正則	科学史を考える 科学全書22	B 6・231	1,200	大月書店
島尾 永康	科学の現代史(1850年から1950年まで)	B 6・216	1,300	創元社
竹重 達人	自然科学物語	A 5・204	1,900	共立出版
村上 陽一郎	「科学的」って何だろう	B 6・200	1,200	ダイヤモンド社
ブライアン・ イーズリー	魔女狩り対新哲学 クリティリオン叢書	A 5・397	3,900	平 凡 社

ショスリン・ ゴドウイン他	キルヒヤーの世界図鑑	A 5 · 311	2,900	工 作 舎
実学資料研究会	実学史研究3	A 5 · 292	4,800	思 文 閣 出 版
鈴木 善 次	隨想・科学のイメージ モナド・ブックス45	B 6 · 96	500	海 鳴 社
日外アソシエーツ	科学賞事典 本編	A 5 · 992	12,500	日外アソシエーツ
"	" 索引	A 5 · 645	12,500	"
吉 羽 和 夫	知的散索のたのしみ 江戸期の科学者と鍛冶技術	B 6 · 201	1,600	共 立 出 版
ジョゼフ・ニードム	科学の前哨 第二次大戦下の中国の科学者たち	A 5 · 236	3,800	平 凡 社
アレン・G・デブス	ルネサンスの自然観 ライブラリー科学史7	B 6 · 268	2,300	サイエンス社
都 築 洋 次 郎	科学・技術人名事典	B 5 · 583	12,000	北 樹 出 版
デービッド・アボット編	世界科学者事典2, 4	B 5 · 269+298	@9,500	原 書 房
H. J. モザンズ	科学史における女性	A 5 · 288	3,800	柏 書 房
ロバート・ E・フィーニー	フィーニー先生南極へ行く 北大選書17	B 6 · 214	1,500	北大図書刊行会
日外アソシエーツ	現代日本科学技術者大事典1~4	A 5 · 4 冊	96,000	日外アソシエーツ
共 立 出 版	数学の歴史9	A 5 · 256	4,500	共 立 出 版
黒 田 孝 郎	文明における数学	A 5 · 283	2,800	三 省 堂
近藤 基吉・井関 清志	近代数学 下	A 5 · 420	6,800	日 本 評 論 社
イー・ヤー・デップマン	算数の文化史	A 5 · 342	3,500	現 代 工 学 社
仲 田 紀 夫	万里の長城で数学しよう 数学のドレミファ	B 6 · 195	1,300	黎 明 書 房
竹 内 外 史	ゲーデル	B 40 · 192	1,600	日 本 評 論 社
加 藤 明 史	エピグラム数学史	B 6 · 143	1,500	現 代 数 学 社
山 崎 岐 男	レントゲンの生涯 X線発見の栄光と影	A 5 · 186	1,000	富 士 書 院
スティーブン・ ワインバーグ	電子と原子核の発見	A 5 · 246	2,800	日 経 サイエンス
ローリ・M・プラウン	素粒子物理学の誕生	A 5 · 246	2,900	講 談 社
竹本喜一・金岡喜久子	化学語源ものがたり	B 40 · 341	1,200	化 学 同 人
ジョン・ドールトン	化学の新体系 古典化学シリーズ7	A 5 · 555	8,800	内 田 老 鶴 圖
日本化学会編	化学の原典 第Ⅱ期4	A 5 · 245	3,800	学会出版センター
渡 辺 敏 夫	近世日本天文学史 上	A 5 · 450	8,500	恒 星 社 厚 生 閣
シェームズ・コーネル	天文学と文明の起源	B 6 · 349	2,800	白 揚 社
上 野 益 三	日本博物学史	A 5 · 753	9,800	平 凡 社
ブリニウス	ブリニウスの博物誌1~3	B 5 · 3 冊	45,000	雄 山 閣
渋 沢 龍 彦	私のブリニウス	B 6 · 273	2,200	青 土 社
西 丸 震 哉	山の博物誌 中公文庫	A 6 · 289	380	中 央 公 論 社
高 橋 喜 平	雪国博物誌 クロスロード選書	B 6 · 214	1,400	クロスロード
F. エワルド編	バイオ 思想・歴史・権力	A 5 · 213	1,800	新 評 論
J. von リービヒ	動物化学 古典化学シリーズ11	A 5 · 314	5,800	内 田 老 鶴 圖
阿 知 波 五 郎	阿知波五郎論文集 上	A 5 · 429	6,000	思 文 閣 出 版
	下	A 5 · 378	7,000	"
藤 野 恒 三 郎	医学の歩みと私 なにわ塾叢書23	B 40 · 187	600	ブレーンセンター

古川 明	切手が語る医学のあゆみ	B 5 · 565	9,800	医歯薬出版
シンガー, アンダウド	医学の歴史 2, 3, 4	A 5	@3,600	朝倉書店
立川 昭二	明治医事往来	B 6 · 408	1,500	新潮社
ルイス・トマス	歴史から学ぶ医学	B 6 · 253	2,000	思索社
長谷川 古	医薬品 産業の昭和社会史 1	B 6 · 232	1,500	日本経済評論社
日本エネルギー経済研	戦後エネルギー産業史	A 5 · 390	5,300	東洋経済新報社
城阪 俊吉	科学技術史の裏通り	B 6 · 241	1,300	日刊工業新聞社
斎藤 優	技術移転の国際政治経済学	B 6 · 204	1,400	東洋経済新報社
ソ連科学アカデミー	世界技術史 太古から産業革命まで	A 5 · 545	8,500	大月書店
レイトン・F・スミス	テクノウォー戦略 技術移転の衝撃波	B 6 · 233	1,300	日刊工業新聞社
石井 威望	日本新世紀 技術文明の流れを読む	A 6 · 272	360	新潮社
共塚 政義	家康と自動車	B 6 · 184	1,200	エフエ一出版
小山田 了三	民俗資料の技術史 江戸時代までの資料の発掘とその技術史的研究	A 5 · 337	5,000	東京電機大出版局
北川 隆吉他	ME時代の基礎知識	A 5 · 278	4,800	中央法規出版
田原 総一郎	独創人間ここにあり	A 6 · 297	360	新潮社
中岡 哲郎他	近代日本の技術と技術政策	A 5 · 247	3,800	国際連合大学
中山 茂編	日本の技術力 朝日選書297	B 6 · 257	950	朝日新聞社
永原慶二他編	講座: 日本技術の社会史 別巻1, 2	A 5 · 284+270	@2,900	日本評論社
林 武	技術と社会	A 5 · 276	4,000	国際連合大学
文化としての先端技術を考える会編	文化としての先端技術 下	B 6 · 258	1,600	日本放送出版協会
山崎俊雄編	日本の産業遺産	A 5 · 527	8,500	玉川大学出版部
若杉隆平	技術革新と研究開発の経済分析	A 5 · 207	4,500	東洋経済新報社
ジョン・ハーヴェー	中世の職人 1, 2	A 5 · 238+294	@2,800	原書房
坂本正明	アメリカの科学技術最前線	B 6 · 219	1,000	朝日新聞社
ジェームズ・カービル	工学を創った天才たち ケイブックス53	B 6 · 272	1,600	工業調査会
森谷正規	技術開発の昭和史	B 6 · 241	1,600	東洋経済新報社
トム・ケンプ	非ヨーロッパ世界工業化史論	A 5 · 290	3,000	ありえず書房
小葉田淳	日本鉱山史の研究 続	A 5 · 598	10,000	岩波書店
田中圭一	佐渡銀山の史的研究	A 5 · 714	15,000	刀水書房
窪田蔵郎	鉄の民俗史	B 6 · 222	1,800	雄山閣
岡部彰	石油 産業の昭和社会史 3	B 6 · 278	1,500	日本経済評論社
小沢勝之	デュポン経営史	B 6 · 328	2,800	日本評論社
加来祥男	ドイツ化学工業史序説	A 5 · 368	5,300	ミネルヴァ書房
天野雅敏	阿波藍経済史研究	A 5 · 373	6,500	吉川弘文館
山口幸夫	20世紀理科年表 岩波ジュニア新書109	B 40 · 211	580	岩波書店

新 入 会 員

住 所 變 更

編集後記

1987年第2号をお届けする。今号の和田論文では第2次世界大戦前後のゴム構造論争の状況が取り扱われているが、そのころの物理化学の中でのコロイドの地位と高分子化学の発展は興味が深い。そして立花論文で明らかにされた物理化学専門誌の動向と読み合わせると、一層興味をそそられる。

今年も『化学史サロン…夏の集い'87』が開催される。その要項は表紙裏の会告欄に掲載したとおりだが、今回は話題を練金術に絞ってみた。多数の方々の御参加と活発な御討論を期待している。また、今年の年会は予定どおり10月3・4日に富山で開催される。林教授をはじめ富山・石川方面の多数の方々が万全の準備をして下さっている。これも今号の会告欄で案内されているので、ぜひ大勢出席していただきたい。

(武藤)

賛助会員名簿(50音順)

勝田化工
協和純薬
㈱研成社
三共㈱
三共出版㈱
塩野義製薬㈱
白鳥製薬㈱
武田科学振興財団
田辺製薬㈱有機化学研究所
東レリサーチセンター
㈱培風館
肥料科学研究所
各種問合せ先
○入会その他→化学史学会連絡事務局

郵便：〒133 東京小岩郵便局私書箱46号
振替口座：東京 8-175468
電話：0474 (73) 3075 (直通)

○投稿先→『化学史研究』編集委員会
〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1
東京工業大学工学部教育方法研究室 藤井清久 気付
○別刷・広告取扱い→大和印刷(奥付参照)
○定期購読・バックナンバー→(書店経由)内田老鶴園

化学史研究 1987年第2号(通巻39号)
1987年6月30日発行

KAGAKUSHI 1987, No. 2. [定価 2,000円]

編集・発行 ©化学史学会 (JSHC)

The Japanese Society for the History of Chemistry
編集代表者 柏木 肇
President & Editor in Chief: Hazime KASIWAGI
千葉県習志野市津田沼2-17-1 千葉工業大学内
c/o T. YAMAGUCHI, Chiba Institute of Technology, Narashino, Chiba 275, Japan
Phone 0474 (73) 3075

印刷 ㈱大和印刷

〒173 東京都板橋区栄町25-16
TEL 03 (963) 8011 (代)

発売 (書店扱い) ㈱内田老鶴園
〒112 東京都文京区大塚3-34-3
TEL 03 (945) 6781 (代)

Overseas Distributor: Maruzen Co., Ltd.
P.O. Box 5050, Tokyo International, 100-31 Japan.
Phone 03 (272) 7211; Telex, J-26517.

編集委員

(委員長) 柏木 肇	
井山弘幸	藤井清久
亀山哲也	古川安
小塙玄也	武藤伸
島原健三	山口達明

1987年化学史研究発表会プログラム予告

主催 化学史学会 共催 日本化学会近畿支部

日 時 1987年10月3日(土), 4日(日)

会 場 富山大学教育学部附属教育実践研究センター視聴覚教室(富山市五福3190)

〔交通〕富山駅より富岡ゆき市電またはバスにて大学前下車、所要時間約20分

第一日(10月3日)

一般講演 9時30分より

1. 19世紀のオランダの化学・薬学の学統——幕末の蘭書・オランダ医の学統を探る
(三菱水島病院) ○石田純郎, ハルム・ボイケルス

2. 蘭文『格致問答』6冊(合付図)と本屋の責任
(愛知学院大) 千野光芳

特別講演1 10時30分より

- 本草の中の化学
(富山医薬大) 難波恒雄

シンポジウム 13時より

テーマ 化学史研究と化学教育

1. 高校理科からみた舎密開宗の実験
(富山・富山一高) 戸田一郎

2. 化学史上の諸実験と化学教育
(石川・門前高) 日吉芳朗

3. 理科教育において化学史の活用を妨げるものは何か
(福井大) 高橋哲郎

4. 非国教徒学校における化学教育
(東工大) 藤井清久

5. 19世紀前半イギリスの科学教育運動
(柏木 肇)

6. 19世紀アメリカの化学教育に対するドイツの影響
(河原林泰雄)

総会 17時より

懇親会 18時より 富山大学教育学部会議室

第二日(10月4日)

一般講演 9時より

3. 古パート・ボイル『懷疑的な化学者』の第二版(1680年)について
(千葉・習志野高) 赤平清蔵

4. ピーター・ショウとシュタール化学のイギリスへの導入
(東大院) 川崎 勝

5. Chymistとは何か——London Tradesman(1747)より
(名大院) 太野 誠

特別講演2 10時30分より

- 化学方法の発展を論ず
(中国・東北師範大) 廖 正衡

一般講演 13時より

6. 宇田川裕菴と温泉化学
(金沢大) 本淨高治

7. 元京都帝國大学理工科大学教授織田頭次郎について
(大阪産大) ○木下圭三, 田中和男

8. アセチレンの水和反応——その発見と解明の検討
(竹林松二)

9. Staudingerの科学活動と政治的真髄
(横浜商大) 吉川 実

10. 分子軌道法の発見(1925-1926)
(新潟大) 藤崎千代子

参加費 会員・非会員とも1,000円(当目受付), 学生無料

講演予稿集(『化学史研究』1987, No. 3)は、会員には9月初旬に発送します。非会員には当日頒布いたしますが、事前に、あるいは予稿集のみご希望の方はお近くの書店経由で内田老舗面にお申し込み下さい。

問合先 〒930 富山市五福3190 富山大学教育学部

林 良重 電話 0764(41)1271 内線 420, 562

または、〒275 習志野市津田沼2-17-1 千葉工業大学内

化学史学会 電話 0474(73)3075

科学史入門

—史料へのアプローチ—

本書の構成 本書は第1章から終章まで、原著の翻訳に編者が注釈を加えて構成した全8章と編者の付記および索引からなっている。原著はわが国とは文化的背景の異なるイギリスの学者が執筆したもので、彼我の常識の相違などから、われわれには直ちに理解しえない部分がきわめて多い。それゆえ注釈では、これらの点について解説するとともに、原著に記載されている、あるいは記載もれの重要な史料および原著出版後に刊行された新しい文献を適宜選択し、これらの意義と書誌を略説した。

終章の後に添えた編者の付記「科学史および関連領域の雑誌」は、本文の補いとして、科学史学の創設をめざした伝統ある雑誌、著者を育てたイギリス科学史学の推移として、イギリスで発刊された雑誌について解説し、さらに現在刊行されている主要な雑誌に簡単な書誌を添え、読者の便宜に資するように配慮した。索引は人名・図書索引を綿密に構成し、史料、文献およびその著(訳、編)者を種々の角度から検索しうるように工夫し、これに事項索引を配して検索の方全を期したものである。

【内容主目】 第1章 科学史 第2章 科学史書 第3章 マニユスクライブト
(M.S. 手稿、手書き史料) 第4章 雑誌(ジャーナル等) 第5章 科学書 第
6章 非科学書 第7章 残存物件 終章 付記 科学史および関連領域の雑誌
索引(人名・書名索引 事項・地名索引)

||||||| 古典化学シリーズ |||||

最新刊

ボイル著

3. 懐疑の化学者

岡中豊助・原田紀子共訳

定価5800円

1. ベルトルト著 錬金術の起源

岡中・牧野共訳

(改訂版) 定価4800円

4. ラボアジエ著 化学のはじめ

岡中・原田共訳

(増補訂正版) 定価4500円

5. ラボアジエ著 物理と化学

岡中・原田・牧野共訳

定価2500円

6. ラボアジエ著
田中・原田・牧野共訳

化学命名法

定価4200円

7. ドルトン著
田中・相原田共訳

化学の新体系

定価8800円

9. メシデレー著
田中・福渡共訳

化学の原論

定価(上)3200円・(下)3800円

10. フララデー著
矢島・稻沼共訳

電気実験

定価(上)3200円・(下)3800円

11. リービヒ著
田中・大原共訳

動物化学

定価5800円

12. ホックフーカント著
田中・石橋・原田共訳

立体化学・火について

定価3500円

山岡望伝

～ある旧制高校
教師の生涯～

山岡望伝編集委員会編 A5・432頁

定価 6600円(税300円)

化学教育をとおして多くの若人に感銘を与えた、全生涯を教育と化学史の著作に捧げた旧制第六高等学校の名教授山岡望の86年を克明に描き、その人間的魅力を浮き彫りにした。

化学史筆

化学史伝(脚註版)

五三〇〇円
四八〇〇円
三八〇〇円

化学史談(全9冊)

一八〇〇〇円
一八〇〇〇円
一八〇〇〇円

既刊 好評の史書

〒112 東京都文京区大塚3-34-3

内田老鶴園

03(945)6781 振替東京3-6371