

化学史研究

KAGAKUSHI

The Journal of the Japanese Society for the History of Chemistry

1988 No. 1

日本におけるバイオテクノロジーの源流.....	高橋 健 (1)
寄 書 アセチレンの水和反応——その発見と解明の経過——.....	竹林松二 (8)
教育シリーズ 酒石酸とシュウ酸の単離実験——その歴史的実験から——	日吉芳朗・中山政紀 (13)
解 説 分子軌道法への大型コンピュータの導入と有機化学方法論の 新しい展開.....	丹羽 淳 (21)
特 集 ラヴワジェ研究入門 特集をはじめるにあたって.....	(29)
第1回 伝統的なラヴワジェ像とその問題点.....	大野 誠 (30)
広 場 錬金術をめぐる偶想 「化学史サロン—夏の集いに'87」に参加して.....	川崎 勝 (43)
年・総会に参加して.....	野中靖臣 (46)
紹 介 CHOCの高分子化学資料.....	古川 安 (47)
渡辺啓・竹内敬人『読み切り 化学史』.....	小塩玄也 (49)

On the Origin of Biotechnology in Japan.....	Takeshi TAKAHASHI (1)
The Hydration of Acetylenes: A Historical Description of Its Discovery and Explanation.....	Matsuji TAKEBAYASHI (8)
Historical Experiments to Isolate Tartaric and Oxalic Acids	Yoshiro HIYOSHI and Masaki NAKAYAMA (13)
Recent Development of Methodology in Organic Chemistry: Molecular Orbital Calculations Couple with Digital Computers.....	Jun NIWA (21)
New Light on Lavoisier: The Research of Last Twenty Years An Interoduction to the Special Series.....	(29)
1. Tradiotional Views on Lavoisier and His Chemistry	Makoto OHNO (30)
FORUM.....	(43)
BOOK REVIEW.....	(47)

化学史学会

会 告

『化学史学会夏期討論集会』 (夏のサロン'88)

——近代化学工業の形成に向けて——

主 催 化学史学会

日 時 1988年8月26日 (金) 午後2時～6時

会 場 東洋大学浦水会館 (都営地下鉄三田線白山駅)

会 費 1,000円

内 容 1. 三井化学工業の始まり 松浦 保氏 (技術評論家)
2. 石炭化学から石油化学へ 村田富二郎氏 (岐阜経済大学)
3. 硫安復興の頃——日本水素を中心に—— 渡辺 徳二氏 (城西大学)

司 会 飯島 孝氏 (岐阜経済大学)

1988年度化学史研究発表会講演募集

主 催 化学史学会 協賛 日本化学会関東支部

日 時 10月15日 (土), 16日 (日)

会 場 東京学芸大学 (東京都小金井市)

シンポジウムテーマ 近代化学と原子論・分子論

一般講演およびシンポジウムへの講演申し込みを下記の要領で募集します。

講演時間 30分

講演申込締切 6月15日 (木)

講演希望者はハガキに一般講演かシンポジウムかを記し、講演題目、氏名、所属、連絡先 (住所および電話番号) を記入して下記にお送り下さい。

申込先 〒133 小岩郵便局私書箱46号 化学史学会

講演要旨の締切は、7月15日 (金) です。要旨原稿は400字づつ原稿用紙4枚 (図表とも) にお書きいただき、会誌にオフセット印刷します (刷り上がり1頁)。

参加登録費 会員・非会員とも1,500円で、当日会場で受け付けます。学生は無料です。

講演要旨集 (会誌『化学史研究』1988, No.3) は、会員には9月上旬に発送し、非会員には当日2,000円で頒布します。

なお、10月15日の講演終了後、化学史学会総会および懇親会を開催する予定です。

問合先 〒184 小金井市貫井北4-1-1 東京学芸大学教育学部 大沢 真澄 0423 (25) 2111
内線2650, 2660 または、〒275 千葉県習志野市津田沼2-17-1 千葉工業大学内 化学史
学会 山口 達明 0474 (73) 3075

日本におけるバイオテクノロジーの源流

高 橋 健*

緒 論

わが国のバイオテクノロジーは、特に物質生産の面で世界的に認められているが、このような発達を遂げたことについては「風土」を無視することはできないであろう。すなわち、高温多湿で微生物が豊富であり、しかも米が主食となったので、日本酒という技術的にかなり複雑な酒を生み、この製造のために全国に技術者が生まれ、さらに明治以降は、関連分野を含めてこれを科学的・技術的にサポートする研究・教育体制ができて、ワールドバイオテクノロジーが盛んになった。その上に新しい科学と技術が展開して現在に至っていると考える。

従って、バイオテクノロジーの源流は日本酒にあるが、本稿では日本酒および、それに続く2つの成果—抗生物質とアミノ酸について、その発展過程を述べたい。

1. 日本酒

どこの国にもその風土と伝統から生まれた酒があるが、わが国の酒はいろいろな点で他国の酒とは異なり、バイオテクノロジー的、バイオサイエンス的視点からみて興味のあるものを含んでいる。坂口謹一郎博士はその著書で、「世界の歴史をみても、古い文明は必ずうるわしい酒をもつ。すぐれた文化のみが、人間の感覚を洗練し、美化し、豊富にすることができるからである。それゆえに、すぐれた酒を持つ国民は進んだ文化の持主であるといっている」と述べている¹⁾。

もちろん、古い時代の日本の酒が今日のものと

同じであったわけではない。しかし、固体である蒸米を麴で徐々に糖化しながら、生じた糖を次々にアルコールに変えてゆく、いわゆる並行発酵は奈良時代に始まり、その後江戸時代には、すでに乳酸発酵を利用した雑菌混入防止法や、保存法としての「火入れ」等、かなり高度な技術が確立されていた。これらの技術がわが国独自のものであり、かつ世界の水準からみても高度なものであったことは、明治初年来日した外国人教師たちがあいついで日本酒の研究を始め、驚嘆をもってこの技術を海外に紹介したことからもわかる。第1表にそのいくつかを掲げたが、個々の内容については野白喜久雄氏の解説^{2), 3)}を参照されたい。ただ

第1表 明治初期における日本酒醸造法の欧米への紹介

1. Theodor Hoffman,
"Über die Bereitung von Schoju, Sake und Myrin", *Mittheilung der Deutschen Gesellschaft für Natur- und Völkerkunde Ostasiens*, Heft 6, 8-11 (1874).
2. Oskar Korschelt,
"Über Sake", *Ibid.*, Heft 16, 240-58 (1876).
3. R. W. Atkinson,
"Brewing in Japan", *Nature*, Sept. 12, 521-3 (1878).
4. R. W. Atkinson,
"The Chemistry of Sake Brewing", *Memoirs of Science Dept.*, Tokio Daigaku, No. 6, 1-73 (1881).
5. Y. Kozai (古在由直),
"Chemische und Biologische Untersuchungen über Sake Bereitung", *Centralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde u. Infektionskrankheiten, Zweite Abteilung* 6 (12), 385-405 (1900)

野白喜久雄：酒史研究 No. 1 (1980), No. 2 (1981)

1987年9月19日受理

* 東京農工大学名誉教授
連絡先：

注目すべきは、この時代、これらの研究において、農学系研究者よりもむしろ理工学系の教師として招聘されたアトキンソン (Robert William Atkinson, 1850-1929) や、工部大学校の出身者である高峰譲吉 (1854-1922) が先行していることで、これは酒が当時、わが国独自の生化学研究対象としてもっとも注目されていたことを意味する。すなわち、単に技術としてすぐれていたばかりでなく、科学として取り上げる価値を有していたと言える。

以下に、日本酒製造に関係のある事象のうち「麴」と「火落ち」について、現代の科学技術との関係に触れてみたい。

1.1. 麴

世界の酒は、ワインのように糖化を必要としない単発酵酒と、ビール、日本酒のような糖化を必要とする複発酵酒に分けられるが、糖化過程に微生物を用いるのはアジアにかぎられ、しかも、麴菌を用いるのはわが国だけで、他の国の「麴」は原料も微生物もわが国とは異なっている。その詳細は成書⁴⁾にゆずるが、これらの差は風土の違い、主として気候と主食ならびに主食の加工法の違いによる。

麴から最初にかびを分離したのは、明治9年(1876)、東京医学校のアールブルク (Herman Ahlburg) で、当時 *Eurotium oryzae* と名づけら

れた⁵⁾が、明治17年(1884)に *Aspergillus oryzae* と改められた⁶⁾。日本語では、黴種、茸菌種、糖化菌、麴黴菌などとよばれていたが、明治28年(1895)に麴菌の名に統一された⁷⁾。アールブルクは日本で病気のため客死したので、彼の分離した菌の行方は明らかでないが、のちにケルネル (Oskar Kellner, 1851-1911) がオランダのウェーマー (Carl Wehmer) に送った菌⁸⁾がアメリカに流れ、NRRL (Northern Utilization Research and Development Division) 477として麴菌の標準株になった。アメリカの分類学者はわが国の麴菌を *Aspergillus oryzae-flavus* として *Aspergillus flavus* と同一群にまとめた。

ところで、昭和36年(1961)にイギリスで、飼料中に発育した *Aspergillus flavus* が生成するアフラトキシン⁹⁾のために多数の七面鳥が死亡するという事故があったが、この物質は強力な遺伝毒性を有するため、麴菌を常食としているわが国にとって重大問題であった。しかしながら、醸造試験所の村上英也を中心とする研究者によって、わが国の *Aspergillus oryzae* は毒物を生産せず、また分類学的にも *Aspergillus flavus* と明確に区別できることが明らかにされた¹⁰⁾。

この麴かびが作る酵素はコルシュルト (Oskar Korschelt) によって初めて研究され(1976)て eurotin と命名され、その後アトキンソン (1881)、

第2表 高峰譲吉氏のタカジアスターゼ、アメリカ特許

1894	No. 525, 819	Preparing and Making Fermented Alcoholic Liquors
	No. 525, 820	Preparing and Making Taka-Koji
	No. 525, 821	Preparing and Making Moto
	No. 525, 822	Preparing and Making Taka-Moyashi
	No. 525, 823	Preparing and Making Diastatic Enzyme
	No. 525, 824	Taka-Koji Ferment and Process of Making the Same
	No. 525, 825	Alcoholic Ferment Mash
1895	No. 562, 103	Process of Converting Starchy Material into Sugar
	No. 991, 560	Enzyme
	No. 991, 561	Amylolytic Enzyme
1913	No. 1054, 324	Process for Producing Diastatic Product
	No. 1054, 626	Diastatic Product
1915	No. 1148, 938	Diastatic Product and the Process for Producing the Same
1923	No. 1391, 219	Enzyme Substance and the Process of Making the Same
	No. 1460, 736	Enzyme Substance and the Process of Making the Same

ケルネル (1884), 古在由直 (1900) 等の研究によって, その糖化力が強力であることが知られていたが, これから簡単な方法で酵素を抽出して世界最初の薬品酵素として用い, これを世界に広めた高峰譲吉の功績は大きい (第2表). タカジアスターゼの「タカ」はギリシャ語で「最高」を意味する TAKA でもある.¹¹⁾

高峰はアメリカでフスマ麴を用いるアルコール製造を計画したが, 麦芽業者の反対にあって失敗した. しかし, 彼はロンドンの工業化学会総会で, 「麦芽製造は耕作に広い土地を要し, 天候に左右されるが, 麴は狭い室で簡単に作れ, 安価で糖化力も強く, 保存性も高い」と, 今日バイオテクノロジーの有利性について主張されるのと同じことを述べている¹²⁾. 麴かびや麴から分離された酵素は数十種にのぼり, 近年わが国で発見されたりボヌクレアーゼ T₁, T₂¹³⁾, ヌクレアーゼ S₁¹⁴⁾ 等はいずれも今日の分子生物学研究に欠くことのできない重要な物質である. また, 麴菌のアミノアシラーゼは実用的なバイオリクターの第一号として¹⁵⁾, メチオニンの製造等に用いられている.

1.2 火落ち

酒の腐敗防止については, 文明～元和時代 (1467～1618) に書かれたといわれる奈良興福寺所蔵の「多聞院日記」に「酒煮之」とか「酒ニサセ樽ニ入」等の句が見られる. 微生物知識のないこの時代, パストゥール (Louis Pasteur, 1822-95) に先立つこと300年前に, 加熱によって酒の腐敗防止ができることを知っていたのである. この火落菌による腐敗を初めて研究したのはアトキンソンであった. そして, その後の多数の研究によって昭和30年 (1955) ごろまでには, 発育素の問題を残して, 他の微生物学的研究はほぼ終わった. 火落菌は日本酒や麴エキスを含まれる未知物質を必須栄養素とすることが知られていたが, 田村学造はこの物質を分離し構造を決定して「火落酸」と命名した¹⁶⁾. その数ヶ月後, メルクの研究員等は, 「火落ち」とは無関係に, ある種の乳酸菌の酢酸代替因子として「メバロン酸」を発表した¹⁷⁾が, メバロン酸と火落酸は同一物質であることがのちに明らかになった¹⁸⁾. 本物質がその後, 生

学一般において極めて重要な物質であることが明らかになったことは, よく知られているところである.

コレステロール生合成系も, メバロン酸の関与する代謝系の1つである. 遠藤章はこの系を用いてコレステロール生合成阻害剤を探索し, *Penicillium* (アオカビ属) と放射菌から画期的な新物質コンパクチン¹⁹⁾, モナコリン²⁰⁾を発見した. これらの物質は, 1985年に「コレステロール生合成研究」でノーベル賞を受賞したゴールドスタイン (Joseph L. Goldstein, 1940-) ブラウン (Michael S. Brown, 1941-) 等の研究の有力な武器として役立ったばかりでなく, 近々人間のコレステロール低下剤として実用に供される模様である. 遺伝性高コレステロール症の多いアメリカでは, 特に期待が大きいようである.

以上, 酒の腐敗防止から生化学上の重要物質が発見されたり, その知見から今度は有望な医薬品が発見されるという経過は, 探偵小説のごとく興味がつきない. それにしてもこれらの経過は, 「基礎」と「応用」を総合的に見る態度がいかに重要であるかを示している.

2. 抗生物質

日本酒製造がわが国の風土, 文化, そして技術が総合したものであったのに対し, 抗生物質の製造は, 微生物による物質生産が純粋な科学技術として今日のような広範な分野に発展するに至った第一歩をなすものである. 尚, 戦前, 戦中からあった, 工業用アルコール, アセトン・ブタノール, クエン酸等の生産は発酵生産が化学工業として大規模に行われるようになった点で重要である.

抗生物質を発見したのは外国人であったが, その後の急速な進歩には日本人の貢献が大きい. 当時ジベレリンやビタミン等の生理活性物質に興味をもっていた農学系化学者は, 医学者とは別の意味で強い興味をもち, 研究の対象とした. 第3表の国別の抗生物質発見数を見れば, この領域の研究におけるわが国の地位は明瞭である. 特に農業用抗生物質では, 農業専用のものを最初に製造して実用に供したのは日本であり, これは日本農

第3表 国別の抗生物質の発見数 (1984)

		主 な 起 源						
国		<i>Streptomyces</i> sp.	rare actinos	細 菌	真 菌	全微生物	植物・動物	合計
日 本		1480	121	285	365	2251	295	2546
米 国		840	196	205	292	1533	980	2513
ソ 連		310	61	48	46	465	88	553
イ ギ リ ス		71	13	65	231	380	133	513
西 ド イ ツ		182	11	38	45	276	193	469
ス イ ス		75	2	3	89	169	71	240
イ ン ド		65	19	34	21	139	110	249
フ ラ ン ス		68	2	27	37	134	41	175
イ タ リ ア		53	47	6	14	120	21	141
カ ナ ダ		12	1	16	50	79	20	99
ブ ラ ジ ル		28	2	1	2	33	57	90
東 ド イ ツ		50	2	—	5	57	2	59
チェコスロバキア		6	2	2	21	32	19	51
オーストラリア		1	—	3	8	12	37	49
ハンガリー		33	9	10	4	56	11	67
ポーランド		15	1	13	3	32	6	38
中 国		14	2	2	1	20	12	32
エジプト		26	1	1	3	31	2	33
スウェーデン		—	—	6	12	18	12	30
オランダ		9	—	2	6	17	3	20
ベルギー		8	2	2	6	16	4	20
ブルガリア		9	—	2	3	14	2	16
デンマーク		6	—	2	5	13	3	16
イスラエル		2	—	2	2	6	9	15
南アフリカ		—	—	6	5	11	3	14
そ の 他		26	2	21	52	101	104	205

大村智：『抗生物質研究の最先端』（1987）

業の集約性と、水銀剤、砒素剤使用を避ける必要性、ならびに安価に製品を提供できた発酵技術によるものであろう。なお、第4表に第1回（昭和19年）ペニシリン委員会のメンバーを掲げる。初期の進歩の詳細については成書²¹⁾を参照されたい。

抗生物質の研究は単に優秀な医薬品を世に送ることによって各種感染症の治療、予防に寄与し、また上述の農業用抗生物質を通して農業の生産向上に役立ったばかりでなく、農学、工学の諸分野にきわめて大きな影響を間接的に与えた。そのいくつかを取り上げてみよう。

まず、菌のスクリーニング法の確立が挙げられる。自然界に存在する無数の菌の中から人間の欲

第4表

昭和19年2月1日、第1回ペニシリン委員会が陸軍軍医学校の講堂で開かれた。

各分野の主な担当者は次の人々であった。

〔菌類分離、培養、検定〕 柴田桂太、奥貫一男（以上、岩田植物生理化学研究所）、坂口謹一郎、朝井勇宜、藪田貞治郎、住木諭介（以上、東京帝大農学部）、小南清（長尾研究所）、久保秀雄（名古屋帝大理学部）、大槻虎男（東京女高師）、田宮猛雄、相沢憲（以上、東京帝大医学部）、細谷省吾、梅沢浜夫（以上、伝染病研究所）。

〔合成〕 浅野三千三（伝染病研究所）、梅沢純夫（藤原工大—現、慶大工学部）。

角田房子『碧素・日本ペニシリン物語』（1978）

する特定の菌を分離する方法は、以前からエンリッチ法（多種多様な菌を含む試料を目的の菌に適切な培地に接種し、適切な条件で培養を繰り返すと目的の菌だけが増殖する、この原理を利用した菌の分離法）としてある程度開発されていたが、それを大きな技術として完成したのはストレプトマイシンの発見者であるワクスマン（Selman Abraham Waksman, 1888-1973）であり、そのノウハウは新物質発見の原点となった。また分離用試料の収集も、アメリカ戦略空軍がペニシリン生産菌分離のための土壌を世界中から集めたのに倣って、今日では民間会社が地球的規模で収集を行うようになり、このことは遺伝資源の流出として問題になっている。

多種多様の抗生物質が発見されたことは、微生物の多様性をあらためて認識させた。そして、この微生物の多様性への期待にもとづいてさらに新しい抗生物質のスクリーニングが行われ、第3表に見られるようなおびただしい数の物質の発見に至った。化学療法剤が選択毒性を基礎とするものであり、かつ、病原菌の薬剤耐性という現象がある限り、新抗生物質に対する需要は今後も無限に続くであろう。

抗生物質をつくり出す生物として現在知られているものには、放線菌とよばれる微生物群に属するものももっとも多い（第3表の第2行と第3行）が、抗生物質の研究が始まった当時は、この微生物群についての研究者はワクスマン以外には殆どおらず、土壌細菌としての機能さえも明確でなかった。抗生物質の研究の発展と並行して、その生産菌である放線菌についても詳細な研究が行われ、微生物学そのものの発展にも貢献した。

抗生物質の工業的規模での生産は培養装置の発達を促した。このために化学工学が導入され、培養工学、生物化学工学という新しい分野が生まれた。特に、100%無菌を要求する除菌設備に関する技術は、その後、原子力、エレクトロニクスの面に利用され、クリーンエンジニアリングの進歩に役立った。

抗生物質の生産力の向上のために菌株の改良が行われた。ペニシリンが発見された当時の生産力

は 1u/ml 程度であったが、現在では数万 u/ml に上昇している。これには培養方法の改良等もあずかっているが、菌株改良がいちばん大きなウェイトを占めている。菌株の改良は主として突然変異—紫外線やX線を照射したり、突然変異誘発剤にさらしたりして得られた多数の人工変異株のなかから生産力のすぐれたものを選ぶ方法によって行われた。ごく早い時期に行われた成功例として、有馬啓と小笠原長宏の研究を挙げておこう²³⁾。彼らはアメリカから分与された色素を出すペニシリン生産菌に紫外線を照射して、アメリカの研究者たちよりも早く、色素を出さない突然変異株を得、新たな設備投資を全くせずに、生産量を1.5～2.0倍に増加させた。

現在、ペニシリン、セファロsporin系物質の殆どは、1959年の英国のパチェラー（Ralph Batchelor）の研究²⁴⁾を基として、かびの作る母核に酵素的または化学合成的にいろいろな化合物を結合させたものである。ペニシリンの場合、その母核に当たる6-アミノペニシラン酸（6-APA）は1950年に村尾沢夫²⁵⁾により、また1953年に加藤嵩一²⁶⁾によりその存在が知られていたものである。すなわち、村尾はペニシリン生産の培養後期にその力価が下ることに注目し、生産菌自身の出す酵素アシラーゼがペニシリンGをペニシンなる物質に分解するのがその原因であることを明らかにしたが、このペニシンなるものが6-APAと同一物であり、パチェラーはこの分解の逆反応を利用して、各種の新合成ペニシリン製造法を開発した。また加藤は、ペニシリンの生物検定法による力価と沃度法によるそれとの間に差があることから、ペニシリンの母核の存在を推定したが、この母核なるものが6-APAであったと考えられている。

落合国太郎、秋葉朝一郎、三橋進等によるR-因子（薬剤耐性因子）の研究²⁷⁾は、プラスミドの具体的役割りを明らかにした早い時期の成果であり、のちの遺伝子組替え技術への足がかりを与えたものとして特筆に値しよう。

以上、抗生物質の研究と工業生産が及ぼした影響について、主として初期のわが国の成果を取り

上げたが、このほか、構造決定の手法とそれに関連する分析機器の急速な発展、抗生物質を研究の武器とすることによってもたらされた生化学、分子生物学の分野での大きな進歩も、見逃すことができない。

3. アミノ酸

アミノ酸、特にグルタミン酸の生産に関する研究は、戦前の池田菊苗による分解法から現在の発酵法に至るまで、すべてわが国の研究者によって行われた。コンブの旨味としてのグルタミン酸は1908年に池田菊苗^{(28), (29)}により、また鰹節エキスの成分がイノシン酸であることは1912年に小玉新太郎⁽³⁰⁾によって発見されたが、ともに理学系の研究者であったことは、さきの日本酒の場合と同様興味あるところである。農学系の鈴木梅太郎は「池田さんの仕事は自分の方でやるべき性質のものであるが、洒落ではないが、うまくやられた。グルタミン酸はなめたことがあるが、その塩はなめなかった」と述べている⁽³¹⁾。戦後、グルタミン酸の新しい製法として、化学合成法と発酵法の両者が検討され、一時は合成法が有利と考えられ、わが国でも工場が建設された。しかし、発酵法もこれと平行して熱心に研究され続けた。

1946年にアメリカで α -ケトグルタル酸（2-オキソグルタル酸）を多量に集積する細菌が発見⁽³²⁾されると、発酵法によるグルタミン酸の製造がにわかに現実性を帯びるようになった。グルタミン酸は α -ケトグルタル酸の還元のアミノ化によって生成するが、後者は元来TCA回路の一員であるので、生物によって消費はされても集積されることはない、当時考えられていたからである。グルタミン酸発酵の研究にたずさわった人々の大部分は当初、糖から α -ケトグルタル酸までの反応は酸化的であるのに対し、 α -ケトグルタル酸からグルタミン酸への反応は還元であるので、各々を分けて2段階の発酵を行うのが合理的であると考えていた。一方産業界では、この2段階方式では十分な収量を得ることは困難と考え、特に協和発酵の研究者たちは、この目的に適切な菌をスクリーニングすることによって、1段

階方式で大成功を収めた^{(33), (34)}。すなわち、寒天を加えた培地をペトリ皿に流しこんで固めた平板上に供試菌株のコロニーを発育させ、その平板上にグルタミン酸要求性乳酸菌を懸濁した軟寒天を流して固めたのち、全体を適当な温度に保つと、グルタミン酸生産菌のコロニーの上層部にだけ乳酸菌が発育する。これを指標として下層のコロニーから目的とする菌株をピックアップするという巧みな方法で、グルタミン酸を1段階で多量に生産する菌を得たのであった。これもスクリーニング法の勝利といえよう。かくして、現在では世界のグルタミン酸製造の殆どすべてが発酵法によっている。

グルタミン酸発酵生産の研究が進むにつれて、生化学、遺伝学の分野における知見が続々と導入され、微生物の性質、特に代謝を意図的に特定の方向に変えて目的の生産物を得ることができるようになった。これは代謝制御発酵という新しいジャンルを作り出すなど、画期的な発展を発酵工業にもたらした。これは、特定の生合成系を遮断された突然変異株は適当な栄養を与えるといろいろなアミノ酸を生成する⁽³⁴⁾ことを利用した技術である。実際、グルタミン酸生産菌を変異させると、アルギニン、シトルリン、オルニチン、プロリン、トリプトファン、フェニルアラニン、チロシン、リジン、イソロイシン、ヒスチジン、トレオニン、バリン、ロイシン、アラニン、ホモセリン等のアミノ酸を生産することが明らかになり、この結果世界のアミノ酸生産はすべてわが国の技術がリードすることになった。

核酸系物質の生産についても、ほぼ同様の発展経過が見られる。この両発酵により、わが国の発酵工業は世界のトップに躍り出たのである。

む す び

近年のバイオテクノロジーの発展には、大きく分けて2つの原因が考えられる。

第1は、近代科学技術による生産方式に対する地球的規模の反省である。すなわち、有限な化石エネルギーを用いて高温高圧下で、集中的に物を生産する合成化学は、エネルギー問題、公害問題

で重大な反省を要求されている。これに対し、バイオテクノロジーによる生産は、永久エネルギーである太陽を用い、常温常圧で事を進めようとするものであり、必然的に分散型の生産方式をとらざるを得ない。従ってバイオテクノロジーの進歩のためには、技術的(ハード)には工業技術の導入が必要であるが、思想的(ソフト)には農業の思想が必要なのではあるまいか。

第2は、生物の生育、生物による物質生産等の生物機構の合目的性が認識され始めたことと、隣接する科学技術の進歩によって生物機構の技術化が可能になりつつあることである。生物は古くから科学の対象ではあったが、その多様性と特殊性のため、生産技術の対象としてはいわゆる農学、農業のカテゴリーに留まっていた。しかし生化学、分子生物学とくにDNA学の進歩により、多様性の中にかくされていた統一性が明らかになり、この統一性に興味を有する人々が生物機構の技術化に取り組み始め、従来にない新しい方向からのアプローチが行われるようになって、ニューバイオテクノロジーが形成されてきたのである。

しかし、近年、その統一性を過大に評価し、その技術化に期待をかけすぎた人々の中には、生物のあまりの複雑さと人智の至らなさを知って、やや失望に陥っている向きもあるようである。もともと生物の特徴はその多様性、特殊性にある。従って、遺伝子組替え等の技術は重要ではあるが、遺憾ながら、これらの技術だけでは新しい物質が生産される可能性は少なく、プロセス革命にはなっても、プロダクト革命にはなり難いと思われる。今日の我々が知っている生物、特に微生物は、自然界に存在するそのほんの一部である。従って、適切な手法により、新しい物質の発見、新しい生化学的知見の獲得が、まだまだ可能なはずである。すなわち、オールドバイオテクノロジーの進歩があつてこそ、ニューバイオテクノロジーの発展があると考えられる。

文 献

- 1) 坂口謹一郎:「日本の酒」, p. 2, 岩波新書 (1964).

- 2) 野白喜久雄: 酒史研究, No. 1. p. 120, (1980).
- 3) 野白喜久雄: 酒史研究, No. 2. p. 114, (1981).
- 4) 村上英也編:「麹学」, 日本醸造協会 (1986).
- 5) 松原新之助: 東京医事新誌 24, 12 (1878)
- 6) F. Cohn: *Jahresb. Schlesisch. Gesellsch. f. Vaterland. Cultur*, 61, 226-229, Breslau, (1884).
- 7) 矢木久太郎:「日本酒醸造法」, 博文館 (1895).
- 8) O. Kellner, 森要太郎, 長岡宗好: *Bull. Imp. Coll. Agr. Tokyo*, 5, 9 (1888); O. Kellner: *Chem. Zeitung* 14 (1895)
- 9) K. Sargeant, A. Sheridan and J. O'Kelly: *Nature*, 192, 1096 (1961).
- 10) 村上英也: 醸試報 143,5 (1971); 144, 62 (1972).
- 11) 三共㈱八十年史編集会:「三共八十年史」(1979).
- 12) 井上憲政: 栄養学雑誌, 17, 43 (1959).
- 13) K. Sato and F. Egami: *J. Biochem.*, 44, 753 (1957).
- 14) T. Ando: *Biochim. Biophys. Acta*, 114, 158 (1966).
- 15) I. Chibata *et al.*: *Bull. Agric. Biol. Chem. Soc. Japan*, 21, 300 (1957).
- 16) G. Tamura: *J. Gen. Appl. Microbiol.*, 2, 431 (1956).
- 17) H. R. Skeggs *et al.*: *J. Bacteriol.*, 72, 519 (1956).
- 18) G. Tamura and K. Folkers: *J. Org. Chem.*, 23, 772 (1958).
- 19) A. Endo *et al.*: *J. Antib.*, 29, 1346 (1976).
- 20) A. Endo: *J. Antib.*, 32, 852 (1979); 33, 334 (1980).
- 21) 「ペニシリンの歩み1946~1961」, 日本ペニシリン協会 (1961).
- 22) 角田房子:「碧素・日本ペニシリン物語」, 新潮社 (1978)

[以下12頁に続く]

[寄 書]

アセチレンの水和反応

—その発見と解明の経過—

竹 林 松 二*

はじめに

アセチレンおよびその同族体は水銀(Ⅱ)塩の存在で水を付加して、それぞれアセトアルデヒドおよびケトン類を生成する。この反応は発見者の名にちなんでクチェロフ反応と呼ばれ、アセトアルデヒドの生成については高校化学の教科書にも記載されている。

本稿では、水銀塩を触媒とするこの反応が見出された経緯と、この反応に関する解明の経過について略述する。

1. クチェロフ反応の発見

ペテルスブルク(現在のレニングラード)の林業試験所の化学者クチェロフ(Michael Grigorjewitsch Kutscheroff, 1850-1911)は、かねてから臭化ビニル($\text{CH}_2=\text{CHBr}$)の反応性に関心をもっていたが、特に臭化ビニルと湿った酢酸水銀(Ⅱ)との反応でアルデヒドが生成するというカザン大学のザイツェフ(Aleksandr Mikhaylovitsch Saytzeff, 1841-1910)の研究(1867)¹⁾に興味をひかれ、1881年検討の結果、この反応ではまず臭化ビニルからアセチレンが生成し、このアセチレンが副生した臭化水銀(Ⅱ)の存在で水を付加してアセトアルデヒドに変わるものと推定した²⁾。

当時、臭化ビニルからアルカリやアルコラートのほか酢酸カリウムや酢酸銀の作用でアセチレンが生成することは知られていたが、アセチレンの生成には二臭化エチレン($\text{BrCH}_2\text{-CH}_2\text{Br}$)を熱し

たアルコールカリに滴下する方法が一般的であった³⁾。そこで同年(1881)クチェロフは上の推定に基づいて、次の実験を行った⁴⁾。

彼は十分に精製したアセチレンを数個の1ℓフラスコに満たし、その各々に少量の水と臭化水銀(Ⅱ)を加えて封じた後、1個は室温で放置し、他は湯浴上で温めた。数日後フラスコの封を開くと、どのフラスコからもアルデヒド臭がした。内容物を蒸留し、留出物を調べたところ、アンモニア性硝酸銀溶液を還元して銀鏡をつくり、他方、留出液をエーテルで抽出して、これに乾いたアンモニアを通じて飽和させると、アルデヒド・アンモニア(現、 $\text{CH}_3\text{-CH(OH)NH}_2$)の結晶が析出した。

以上の実験結果から、クチェロフは生成物がアセトアルデヒドであることを確認した。

つづいて彼はアリレン($\text{C}_6\text{H}_7\text{-C-CH}$)を上と同様に処理して液体(沸点: 56°C)の生成物を得、この生成物が還元性を示さないこと、亜硫酸水素ナトリウムの濃溶液と反応して難溶性の付加物をつくり、その分析値がアセトンとの付加物 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot \text{NaHSO}_3$ (現、 $(\text{CH}_3)_2\text{C(OH)SO}_3\text{Na}$)に相当することなどから、アセトンの生成を確認した。しかもその収率はほとんど定量的であった⁴⁾。

さらに彼はバレリレン($\text{C}_8\text{H}_7\text{-C-CH}$)からも相当するケトンが得られることを見出し、これら一連の反応を次式のように表した⁵⁾。



2. クチェロフ反応の工業化

その後10年ほどして、電気炉内で石灰とコークスからカルシウム・カーバイドを工業的に製造する方法が開発された⁶⁾。それ以来、アセチレン

1987年12月21日受理

*大阪大学名誉教授
連絡先

は有機化学工業の原料として重要視されるようになった。

1898年, ドイツ, ハレ大学のエルトマン (Hugo Erdmann, 1862-1934) とケトナー (Paul Köthner) は硫酸水銀 (II) の希硫酸溶液 (実際には濃硫酸90mℓを水210mℓに溶かした溶液に酸化水銀 (II) 20gを加えてつくる) を加熱しつつ, これにアセチレン (カーバイド法で生成) を通じてアセトアルデヒドを連続的に製する方法を発表した⁹⁾。当初は95%のカーバイド125gから5%アセトアルデヒドの水溶液80mℓが得られた。この方法は現在の工業的製法と本質的に一致するものであった。

第一次世界大戦以降, アセトアルデヒドの需要の急激な増加に伴って, 多くの工業的改良法が特許化されたが¹⁰⁾, それは第一に生成したアセトアルデヒドが酸性の触媒溶液から追い出しにくいために, 溶液内でアセトアルデヒドの縮合物が生成すること, 第二には反応中に水銀触媒が還元されて不活性になること, などを克服するために提案されたものであった。

たとえば, グリースハイム・エレクトロン化学工場のグリュンシュタイン (Nathan Grünstein) は酸化水銀を濃い硫酸にとかした溶液を50℃以下に保って, これにアセチレンを通じる方法を提案し, アセトアルデヒドを溶液から追い出す方法として減圧蒸留法, 食塩のような無害な塩類を添加する方法などを挙げている。

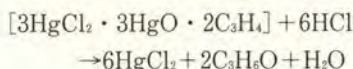
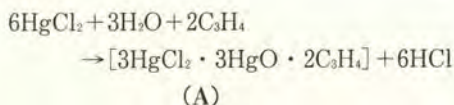
これに対して, 電気化学工業組合 (Consortium für Elektrochemische Industrie) では酸化水銀を6%程度の希硫酸にとかした熱い溶液を用いる方法を特許とした。

3. クチェロフ反応の解明

3.1 アセチレンと水銀塩との化合物

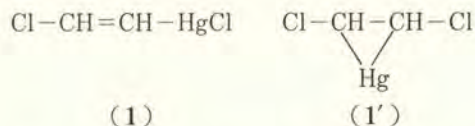
最初, クチェロフはアセチレンの水和反応の途中で白色の有機水銀化合物が沈殿することを認め, これを反応の中間体と考えた。

1884年, 彼はアリレン (C_2H_4) と塩化水銀 (II) の水溶液との反応でアセトンが生成する際に生じた沈殿に化学式 A を与えた⁸⁾。

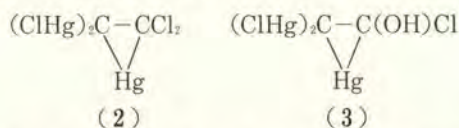


その後, 多くの研究者によって, アセチレンの水和反応の際に生成する沈殿物の組成について検討が加えられたが, その結果はさまざまであった。次に二三の例を挙げる。

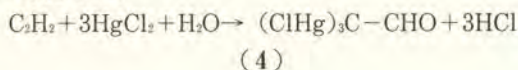
1898年, イタリア, 公衆衛生研究所のビジネリ (P. Biginelli) はアセチレンと塩化水銀 (II) の塩酸酸性溶液との反応で, 白色難溶性の結晶 (融点129-130℃) を得て, これをアセチレンと塩化水銀の付加物とみなし化学式 (1) を与えた⁹⁾。[後年, オックスフォード, ジーザス大学のチャップマン (David Leonard Chapman, 1869-1958) らはこの付加物の構造を1か1'のいずれかであらうと述べている¹⁰⁾。]

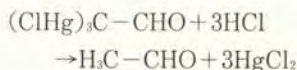


ところが, 1899年, ミュンヘン科学アカデミーのホフマン (Karl A. Hofmann) は食塩を含む塩化水銀 (II) の水溶液にアセチレンを通じて得られる白色の沈殿物に式 (2) を提唱し¹¹⁾, その一部は水の作用で (3) に変わるとした。

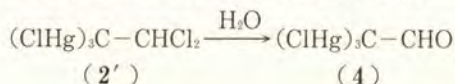


他方, キール大学のビルツ (Johann Heinrich Biltz, 1865-1943) らは, 1904年塩化水銀 (II) の水溶液中にアセチレンの作用で生成する沈殿物はトリス (クロロ水銀) アセトアルデヒド (4) であるとし¹²⁾, その構造をこの物質が塩素水の作用でクロラル (Cl_3C-CHO) を生成することから確認した。





彼らはホフマンの提唱に反対して、食塩の存在では2ではなく、2'に相当する中間体が生成し、これが加水分解を受けて4に変わると主張した。



同年、ホフマンも塩化水銀(II)の水溶液からは4が生成することを認めたが、食塩が存在する場合には化合物(2)が主要生成物であると述べている¹³⁾。

イギリス王立海軍大学のブレイム(John Samuel Stafford Brame)は1905年、上記の反応を検討して、次のように論じた¹⁴⁾。

「塩化水銀(II)の水溶液または淡い酸性溶液を用いた場合には、まずアセチレンとの付加物 $\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{HgCl}$ (1) が生成することは間違いないであろう。この付加物を水と熱すると、アセトアルデヒドや塩化水銀(II)とともに少量のトリス(クロロ水銀)アセトアルデヒド(4)が生成する。…それでこの物質(4)が果たしてアセトアルデヒド生成の中間体であるか、それともアセトアルデヒドからの二次的生成物であるか、それを確かめることが今後の課題である」と。

なお、ヴェルツブルク大学のハース(J. Haas)らはI価およびII価の水銀を含む不溶性の生成物(5)を報告している¹⁵⁾。

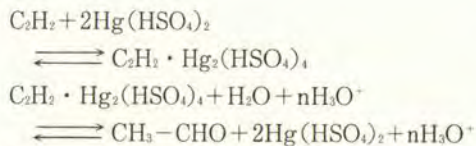


以上の実験結果から、水銀(II)塩の存在におけるアセチレンの水和反応では、副反応を伴って反応条件によって種々の組成からなる水に難溶性の有機水銀化合物が生成するものと思われる。

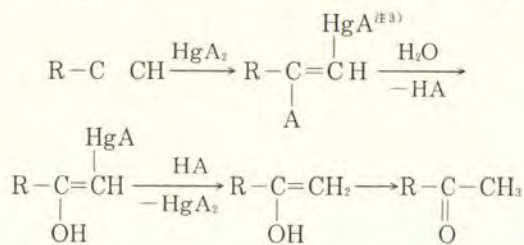
3.2 反応の機構

1937年、カリフォルニア工科大学のルーカス(Howard J. Lucas, 1885-1963)らは硫酸水銀(II)の硫酸酸性溶液を用いて、アセチレンの水和反応の速度論的研究を行い、反応の初期においては、この反応がアセチレンの濃度について一次、水銀塩 $\text{Hg}(\text{HSO}_4)_2$ ⁽¹⁶⁾ の濃度については二次に従

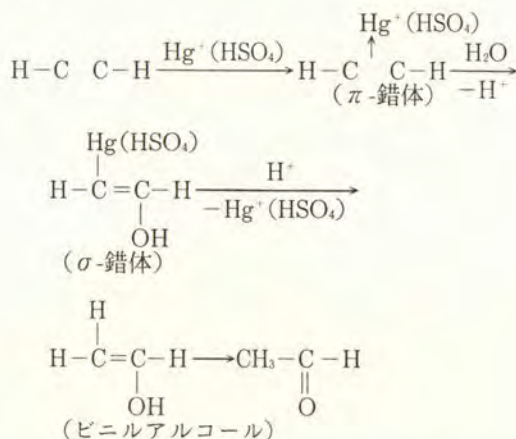
うことを示した¹⁶⁾。この結果に基づいて彼らは錯体 $\text{C}_2\text{H}_2\text{Hg}_2(\text{HSO}_4)_4$ を中間体とする機構を想定した。



これより先、アメリカ、ノートルダム大学のニューランド(Julius Arthur Nieuwland, 1878-1936)らは水銀塩 HgA_2 (Aは HSO_4^- , $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{FB}_3)^-$, RCOO^- など) の存在におけるアセチレンまたはアルキル・アセチレンと水、アルコール、カルボン酸などの付加反応について研究し、1936年アルキル・アセチレンの水和反応の機構を次式のように提案した¹⁷⁾。この機構ではアルキル・アセチレンと水銀塩の付加錯体の生成を前提としている。



その後、分子軌道法の導入によってアセチレンの水和反応の過程は現在次式のように表されている¹⁸⁾。



すなわち、第一段階でアセチレンの三重結合のπ電子に水銀イオンが付加したπ-錯体が生成し、

水との反応で σ -錯体 (中間体) になり, さらに酸の作用で不安定なビニルアルコール (エノール) を経てアセトアルデヒドに変わるものと解される.

おわりに

以上クチェロフによるアセチレンの水和反応の発見からその機構の解明まで, その経過をごく大まかに述べたが, この反応一つをとっても, これに関与した多くの化学者の慧眼と努力がうかがえる.

文 献 と 注

- 1) A. Saytzeff and Glinsky, *Zeitschr. für Chemie*, **1867**, 675.
- 2) M. Kutscheroff, *Ber.*, **14**, 1532 (1881).
- 3) M. Miasnikoff, *Ann. Chem. Pharm.*, **118**, 330 (1861); V. Sawitsch, *ibid.*, **119**, 182 (1861).
- 4) M. Kutscheroff, *Ber.*, **14**, 1540 (1881).
- 5) T. L. Willson, U. S. Patent (1893); *Idem.*, *J. Soc. Chem. Ind.*, **15**, 103 (1896); H. Moissan, *Compt. Rend.*, **118**, 501 (1894).
- 6) H. Erdmann and P. Köthner, *Z. Anorg. Chem.*, **18**, 48 (1898).
- 7) J. A. Nieuwland and R. R. Vogt, "The Chemistry of Acetylene", Reinhold Publishing Corp., New York (1945); 辻 雄次 訳, "アセチレンの化学", 北隆館, 東京 (1950), p. 163.
- 8) M. Kutscheroff, *Ber.*, **17**, 13 (1884).
- 9) P. Biginelli, *Ann. di Farmacoterap. e*

Chim., **1898**, 16; *Idem.*, *Chem. Zentr.*, **69**, 925 (1898).

- 10) D. L. Chapman and W. J. Jenkins, *J. Chem. Soc.*, **115**, 847 (1919).
 - 11) K. A. Hofmann, *Ber.*, **32**, 870 (1899).
 - 12) H. Biltz and O. Mumm., *Ber.*, **37**, 4417 (1904); H. Biltz, *ibid.*, **38**, 133 (1905).
 - 13) K. A. Hofmann, *Ber.*, **37**, 4459 (1904).
 - 14) J. S. S. Brame, *J. Chem. Soc.*, **87**, 427 (1905).
 - 15) W. Manchot and J. Haas, *Ann.*, **399**, 123 (1913).
 - 16) R. H. Frieman, E. R. Kennedy and H. J. Lucas, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 722 (1937).
 - 17) G. F. Hennion, R. R. Vogt and J. A. Nieuwland, *J. Org. Chem.*, **1**, 159 (1936).
 - 18) J. D. Roberts and M. C. Caserio, "Basic Principles of Organic Chemistry", Benjamin Inc., New York (1964), p. 218.
- 注1) 後年, クチェロフはカドミウム, 亜鉛, マグネシウムなどの塩化物または臭化物を用いて, アルキルアセチレンの水和反応を試みたが, これらの金属塩の触媒効果は水銀塩のそれに比べて遥かに低いものであった.
[M. G. Kutscheroff, *Ber.*, **42**, 2759 (1909).]
- 注2) 硫酸水銀 (II) の硫酸酸性溶液中では SO_4^{2-} よりも HSO_4^- が優位を占めるので, $\text{Hg}(\text{HSO}_4)_2$ の関与が主となる.
- 注3) $\text{R}-\text{C} \equiv \text{CH}$ では R (アルキル基) の電子供与性によって三重結合が $\text{R}-\overset{\delta+}{\text{C}} \equiv \overset{\delta-}{\text{CH}}$ のように分極しているので, 水銀イオンは δ^- に分極している炭素原子に付加しやすくなる.

The Hydration of Acetylenes : A Historical Description of Its Discovery and Explanation

Matsuji TAKEBAYASHI

(Prof. Emer. , Osaka University)

In 1881, M. G. Kutscheroff found out the formation of acetaldehyde by the hydration of acetylene with an aqueous solution of mercuric bromide. He also obtained acetone from allylene in a similar manner.

In 1898, H. Erdmann and P. Köthner published a continuous preparation method of acetaldehyde by passing acetylene into a hot dilute solution of sulfuric acid in the presence of mercuric sulfate as a catalyst. Then this method was applied to the industrial preparation of acetaldehyde.

Many investigations were carried out to the chemical composition of intermediates, precipitated during the course of reaction. However, the

results were inconsistent.

In 1937, H. J. Lucas and co-workers showed that the initial rate of this reaction was proportional to the acetylene concentration and to the square of the mercuric bisulfate concentration. This suggested that the acid-catalyzed hydration of a complex $C_2H_2Hg_2(HSO_4)_4$ might be involved. At that time, J. A. Nieuwland and co-workers proposed another mechanism, which contains organomercury compounds as intermediates in this reaction.

The hydration of acetylene has been regarded to proceed via vinyl alcohol, which rearranges immediately to the carbonyl compound.

[7 頁より続く]

-
- | | |
|---|---|
| 23) 有馬啓, 小笠原長宏: <i>J. Antib.</i> , IV, 281 (1950). | 池田菊苗伝」(1984) 非賣品. |
| 24) F. R. Batchelor <i>et al.</i> : <i>Nature</i> , 183 , 257 (1959). | 30) 小玉新太郎: 『東京化学会誌』, 34 , 751 (1912). |
| 25) K. Sakaguchi, S. Murao: <i>J. Agr. Chem. Soc. Japan</i> , 23 , 411 (1950). | 31) 追憶会編: 「池田菊苗博士追憶録」, p. 38 (1956) 非賣品. |
| 26) K. Kato: <i>J. Antib.</i> , A6 , 130 (1953). | 32) L. B. Lockwood and F. H. Stodola: <i>J. Biol. Chem.</i> , 164 , 81 (1946). |
| 27) 落合国太郎, 織家実: 日本医事新報 No. 1837, 25 (昭34) | 33) S. Kinoshita <i>et al.</i> : International Symposium on Enzyme Chemistry. Tokyo. 1957 |
| 28) 池田菊苗: 『東京化学会誌』, 30 , 820 (1908). | 34) S. Kinoshita <i>et al.</i> : <i>J. Gen. Appl. Microbiol.</i> , 4 , 128 (1958). |
| 29) 広田綱蔵: 「旨味の発見とその背景—漱石の知友・ | |

〔教育シリーズ〕

酒石酸とシュウ酸の単離実験

——その歴史的実験から——

日吉芳朗*・中山政紀**

1. はじめに

本誌の1982年の第4号¹⁾に“教育シリーズ”の一つとして「有機酸の研究とシェーレのとりくみ」をとりあげていただいたが、それをまとめているうちにいくつかの項で再現実験に不備があることに気づいた。その中には酒石酸とシュウ酸の単離実験が含まれていたものの、酒石の入手が困難であったことや、C. W. Scheele (シェーレ, 1742-1786) が植物からシュウ酸を得た方法がはっきりしなかったため、具体的に検討することができなかった。

しかし1983年5月に、山梨県東八代郡御坂町へ足をのばし、県立ワインセンターの職員の方や、ワイン醸造を営んでおられる方々にお会いすることができ、そのときみごとな酒石の結晶(図1)をいただくとともに、翌年1月に酒石1.3kgを郵送していただいたことで、酒石酸の単離実験の検討が可能となった。

一方シュウ酸の方は、できる限りの文献調査を行ったにもかかわらず、詳細が不明のままに時がたってしまった。しかし1982年9月に共立出版から『科学と実験』の別冊²⁾に天然物の単離実験について書くようにとのおさそいがあったのを機会に、Scheeleの行った実験ではないが、『舎密開宗』³⁾の中に記されている『合衆舎密』によれば」とある方法で行ってみることにした。

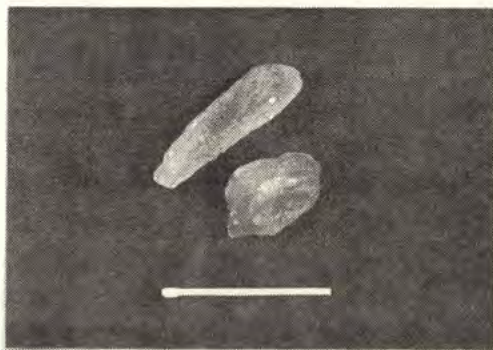


図1 酒石(荻野敏氏の御好意による)

これらの実験を検討しつつ、関連文献を調べているうちに、この両物質が化学の研究にはたしてきた役割がいかに大きかったかを再認識せざるをえなかった。そうした意味もあって、以下に単離実験とともにこれらの物質が研究されてきた過程にも触れることにする。

2. 酒石と酒石酸

2.1 酒石と酒石酸研究の歩み^{4), 5)}

酒石の存在はブドウ酒製造におけるブドウ酒かすとしてかなり古くから知られていたが、酒石 tartar の名が使われるようになったのは、800年代⁶⁾とも1200年代⁷⁾ともいわれる。しかしそのような時代においては、この語は必ずしも化学的に同一物質をさすものではなかったという。イアトロ化学の祖とされるP. A. Paracelsus (パラケルスス, 1493-1541) は、酒石の生成を彼の病理論の一つにすえている。それは、放置しておいたブドウ酒から酒石が沈殿してくるように、多くの病気は体内につくられた病的なおり⁸⁾に原因があると

1987年8月17日受理

* 石川県立輪島高等学校

** 石川県立宇出津高等学校

連絡先: 日吉芳朗 (〒920-01 石川県輪島市) 11)

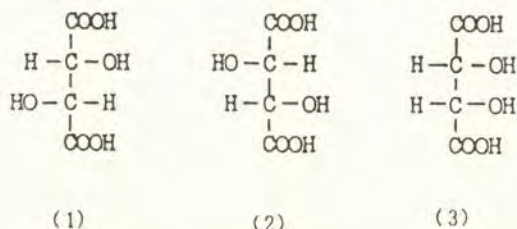
するものである。また錬金術から近代化学への橋わたしをした人物として、またガスの語をはじめて用いたことで著名な J. B. van Helmont (ファン・ヘルモント, 1579-1644) は、酒樽中の酒石の生成について正確な記述を与えるとともに、酒石は食物中に含まれておらず、いわゆるボウコウ結石の原因ではないことを明らかにした。

酒石の主成分は酒石酸水素カリウムであるが、1631年に Paracelsus の流れをくむ H. Mynsicht (ミンジヒト, 1603-1638) が硫化アンチモンを炭酸カリウムと焼いてつくった *crocus metallorum absinthiacus* なるものを酒石と煮沸することにより吐酒石 (酒石酸アンチモニルカリウム) を得たが、1648年に J. R. Glauber (グラウバー, 1604-1670) は酒石と酸化アンチモンよりこれをつくった。これは現在の製法の原形であり、この物質は長らく去痰薬や吐剤として使用された。

1672年にフランスの西海岸にある La Rochelle (ラロッシュェル) に住む E. Seignette (セニエット, 1632-1698) は、偶然ロッシュェル塩 (酒石酸ナトリウムカリウム) を得た。この物質もまた薬剤として緩下および利尿薬に、また現在はフェーリング溶液の調製などに用いられている。1764年に A. S. Marggraf (マルクグラフ, 1709-1782) は、酒石にカリウムが含まれていることを示した。彼は酒石を沸騰水に溶かし、これに炭酸カルシウムを加え、沈殿をろ過してろ液に硝酸を加えて硝酸カリウムを得ており⁸⁾、Scheele の酒石酸の単離は、この研究から重要なヒントを得ていたはずである。

Scheele が酒石酸を得たのは1769年とも70年ともいわれているが、それ以後の酒石酸の研究は化学の発展に寄与することは多大であった⁹⁾。1822年の C. Kestner (ケストナー, 1803-1870) のブドウ酸 (DL-酒石酸) の発見は、1830年に酒石酸とブドウ酸が同一組成をもつことを認めた J. J. Berzelius (ベルセリウス, 1779-1848) に同分異性の考えを提出させた。1838年に J. B. Biot (ビオ, 1774-1862) は酒石酸 (L-(+)-酒石酸) は右旋性、ブドウ酸は光学不活性であることを示したが、この現象と結晶形との関係を否定した

E. Mitscherlich (ミッチェルリッヒ, 1794-1863) の実験に疑念をいだいた L. Pasteur (パストール, 1822-1895) は、1848-53年に、ブドウ酸の光学分割に成功し D-(-)-酒石酸を発見するとともに、メソ酒石酸をも得た¹⁰⁾。



L-(+)-酒石酸 D-(-)-酒石酸 メソ酒石酸

そして1874年に J. H. van't Hoff (ファン・ホフ, 1852-1911) と J. A. Le Bel (ル・ベル, 1847-1930) はそれぞれ独立に炭素の四面体説を提唱し、これらの異性現象を説明するとともに、有機立体化学の基本的な概念を確立した。また1951年に J. M. Bijvoet (バイフット) らによって行われた X 線解析による有機分子の絶対構造の決定に用いられたのは、酒石酸ナトリウムルビジウムという酒石酸の塩であったことは注目される。

2.2 酒石酸と Scheele

Scheele の酒石から酒石酸の単離であるが、筆者が手元においている T. Beddoes (ベッドーズ, 1760-1808)¹¹⁾ と S. F. Hermbstädt (ヘルムシュテット, 1758-1833)¹²⁾ が編集した二つの Scheele の論文集のいずれにも収録されていない。この研究は Scheele の研究活動の成果が論文として発表された最初のものといわれ、その後の数多くの有機酸の単離に重要な意味をもつことを考えれば不思議に思われる。しかもさきに述べたように、まず発見の年代が1769年¹³⁾と70年¹⁴⁾というように本によって異なっている。別の文献¹⁵⁾は Scheele の手紙やノートなどから1768年以前にこの実験が行われていたことを示唆している。

ところで Scheele の友人であり、いち早く Scheele の才能を認めた人として、のちにルンド

大学の教授となった A. J. Retzius (レチウス, 1742–1821)¹⁶⁾ がいるが、彼は Scheele の酒石酸の研究に深くかかわっていたことが文献16, 17) から明らかである。文献17) によると1768年に Scheele はストックホルムの薬局で、Retzius とともに酒石酸についての研究を行っていたという。そして1770年に酒石酸の単離の論文が Retzius によって *Kongl. Svensk Vetenskaps Akademiens Handlingar*, 31 (1770): 207. に発表されたが、その栄誉はすべて Scheele に与えたとある¹⁸⁾。これにより論文の著者名が Retzius であったために Scheele の論文集に収録されなかったとする見方ができる。また通常は論文発表の年をもって発見年とするが、すでに前年に研究が完了していたことを報告の中に記していたか、受理日が記されていたとすれば、それが1769年になっていたことも考えられる。

以上のような問題点を含みつつも、Scheele が酒石から酒石酸を単離した基本的な方法は多くの著書などから知ることができる。その中のいくつかについて列挙する。

文献11) はレモン汁からのクエン酸の結晶化の論文を含んでいるが、その中で、「酒石酸を精製酒石から得たときと同じ方法を用いた」¹⁹⁾とあり、以下にその方法を記している。

文献3) には、酒石酸の項に以下のような記述²⁰⁾がある。

酒石クリーム(精製酒石)を沸湯に溶かし、炭酸カルキを加える。発泡がやめば沈殿を生ずる。これが酒石酸カルキである。これを水洗して希硫酸を注ぐと硫酸カルキは沈み、酒石酸は分かれて上澄みに含まれる。上澄みを蒸発して冷やすと、端正な結晶を生ずる。

注 これはシェーレの方法である。カルキ1分を酒石粉末4分に加えれば発泡は止まる。酒石2ポンドから生ずる酒石酸カルキは、硫酸8オンスまたは10オンスで分解し、酸の結晶11オンスが得られるという。

文献5) には、「酒石酸カルシウムを沈殿させ、これを硫酸で分解させることにより、粗製酒石から酒石酸溶液を調製した」¹⁸⁾とある。

なおここで彼が用いた手法は、それ以後、動植

物汁から有機酸をとりだす一般的な方法として使われた¹⁾。

2.3 酒石酸の単離実験

以上のような記述をもとにして、以下のような実験を行った。

実験 (1) 酒石20g に水400~500ml を加え、かきまぜながら煮沸する。酒石がほぼ溶けたら活性炭を少量加え、再度煮沸後、あついうちに吸引ろ過する。すみやかにろ過しないと結晶が析出するため、できるだけ大きなブフナーろうとを使用するとよい。ろ液を放置しておくで精製された酒石が析出してくるので吸引ろ過し、冷水で洗浄する。収量15~16g。

(2) 精製した酒石10g に水200~250ml を加え、かきまぜながら煮沸して溶かし、これに沈降炭酸カルシウムを少量ずつ泡が出なくなるまで加える。2.2~2.3g 見当であるが、添加のさいは加熱を続け、冷やさないように注意する。酒石酸はカルシウム塩となって沈殿するので、あついうちに吸引ろ過する。

(3) この沈殿に、使用した沈降炭酸カルシウムと同量の硫酸を含む10% 硫酸を加え、2~3分間煮沸する。冷却後、沈殿してきた硫酸カルシウムを吸引ろ過し、ろ液を水浴上ではぼ蒸発乾固する。これには酒石酸と溶け込んでいた硫酸カルシウムが含まれている。

(4) 残渣を冷水10ml に溶かし、不溶の硫酸カルシウムをろ過して除く。必要ならろ液に活性炭を少量加えて煮沸後、再度ろ過して、ろ液を冷蔵庫中に放置しておくで酒石酸の結晶が析出してく



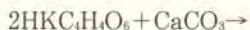
図2 酒石からとりだした酒石酸

る(図2). 収量2.5~2.8g.

酒石はブドウ酒製造のさい樽の底にたまる沈殿物で、しばらくすの中にも含まれているが、ブドウ酒を放置しておくとき冬期になれば析出してくることがあるという。しかしそれでは商品としては都合が悪いので、あらかじめ強冷して析出させ、それをとり除いてから出荷するとのことである。筆者が実験に用いた酒石は強冷によって得たもので、はじめは白色だったが、放置しておく間に次第に褐色をおびてきた。これを(1)のように処理すると純白のきれいな結晶が得られる。精製酒石、すなわち酒石英、あるいは酒石クリームはこれをさしている。なめてみるとかすかにすっぱい味がある。(2)で熱しる過するのは、酒石酸カルシウムは温度が高くなると溶解度が減少するためである²¹⁾。

(2)~(4)により得た酒石酸を単一の結晶にするのは難しい。それは酒石酸が大変水に溶けやすいことや、結晶化を妨げるといわれる硫酸カルシウムを完全に除くことが困難なためと思われる。文献3)には「一度に多量に製造すれば、見事な無色透明の六面柱状結晶となり、少量に製造すれば、端正な結晶になりにくい」²²⁾とある。しかし硫酸を少量加えると大きな結晶が得られるとの記述²³⁾もあり、今後の検討課題にしている。

酒石の主成分はすでに述べた酒石酸水素カリウムで、炭酸カルシウムとの反応は次式で示される。



そのため酒石酸の半量が中性カリウム塩となって水に溶けて溶液中に残る。そこでろ液に塩化カルシウム(使用した炭酸カルシウムの1.1倍量)を加えて酒石酸カルシウムとして沈殿させ、以後は(3)~(4)と同じ方法で酒石酸として得ることができる。さきの文献3)の引用にみられるように、Scheeleは2ポンド(24オンス)の酒石から11オンスの酒石酸を得ている。その収量からみても半量の酒石酸が溶液中に残っていることに気づかなかったのかと思うが、原論文をみるのができないのではっきりしない。

しかし文献24)にはScheeleは酒石および酒石

酸のカルシウム塩、中性カリウム塩、ナトリウムカリウム塩を区別し、さらに酒石酸溶液に炭酸カリウムを加えたり、中性カリウム塩溶液に硝酸を加えて酒石を得たとある。なお酒石と中性カリウム塩との関係を定量実験により明確にしたのはH. Cavendish(キャベンディッシュ, 1731-1810)で、ここで彼はすでに倍数比例の法則の例証に先鞭をつけるとともに、酒石酸が2価の酸であることの認識にもほぼ達していた²⁵⁾。

3. シュウ酸

3.1 シュウ酸研究の歩みとScheeleの研究

文献4)にはM. Ettmüller(エットミュラー, 1644? - 1683)がアルコールを硝酸と蒸留して、シュウ酸の結晶を得た²⁶⁾とあり、B. G. Sage(サージュ, 1740? - 1824)もまた1785年にこの実験を記した²⁷⁾という。一方Scheeleは1776年にショ糖を硝酸と加熱してシュウ酸をつくっており、この実験をもって人工的に有機植物成分をつくった最初の例であるとする評価²⁸⁾もあるので、この問題はさらに検討の必要がありそうである。

自然界にあるシュウ酸は、長い間、酒石酸のそれと同一であると考えられていた¹³⁾。J. C. Wiegand(ヴィークレープ, 1732-1800)はカタバミ *Oxalis corniculata* に含まれている酸について詳細な研究を行い、1769年にこの酸はこれまでに知られていない酸であるとし、その後これをアルコールに硝酸を作用させて得られる酸とは別の酸であると考えた。また1773年にFr. P. Savary(サヴァリ, ? - ?)はカタバミ中にはある酸のカリウム塩が存在することを認めたが、酸そのものを単離できなかった。しかし彼はシュウ酸エチルをつくっている。

Scheeleはダイオウ(大黃) *Rheum palmatum* の中に含まれている塩を調べているうちに、その塩はレモン中に含まれている酸のカルシウム塩と同じものだとしたが、1770年頃になって、その酸はリン酸であると考え直し、さらにその後、それはカタバミから得られる酸のカルシウム塩だと考えたものの、酸そのものを単離できなかった。しかし1776年になって、水酸化バリウムや炭酸鉛を

用いて不純な酸としてとりだすことができた。そして1784年に、純粋なシュウ酸を、フェロシアン化カリウムで沈殿させ、硫酸で遊離させて得たとする記述²⁹⁾があるが、筆者にはこの意味が理解できない。また同じ年にこの酸は、彼が1776年にショ糖と硝酸からつくった酸と同じものであることを認識した。

シュウ酸はこのようにカタバミやダイオウなどの植物に含まれている酸として研究されたが、カタバミはたしかにかんでみるとすっぱい味がする。しかしダイオウはすっぱくない。ダイオウは古来、生薬として下剤や苦味薬として使われており、良質のものはかむとジャリジャリと音がするという。これはシュウ酸カルシウムで、きわめて水に溶けにくく、酸のもとになる水素が2つともカルシウムで置換されているので、すっぱくないのである。またこのような音に対して砂鳴³⁰⁾という語がある。ただ良質のダイオウを入手するのは難しく、手元にあるのはかんでも音がしない。一方、スイバ(スカンボ) *Rumex Acetosa* がすっぱいのはカタバミと同様にシュウ酸水素カリウムを含むためである³¹⁾。

3.2 シュウ酸塩の単離実験

Scheele による1776年の実験の詳細が不明のため、文献3)にある以下の記述³²⁾に基づきシュウ酸水素カリウムを得た。

『合葉舎密』によれば、カタバミ、またはリュメキス・アセトサ(酸模 [= スイバ] の1種 注 シュウカイドウも利用できる)の発芽後2, 3カ月のものを刈り、つき砕いて絞り、青汁を採って卵白をかき混ぜて煮ると、含有される澱粉は卵白に和して分離する。これを清潔な布で濾過し、磁製皿に入れて砂皿にのせ、蜜の濃さに煮つめ、冷所に静置して結晶させる。残液はまた煮て結晶を採る。これを数度行って得られる結晶を蒸留水に溶かし、煮て、清潔な結晶とし、無膠紙上で乾かす。

またシュウ酸については、「脣酸は高価である。これは製造に多量の硝酸を費やすためである。カステレイン氏は、糖1オンス、硝酸7オンスを

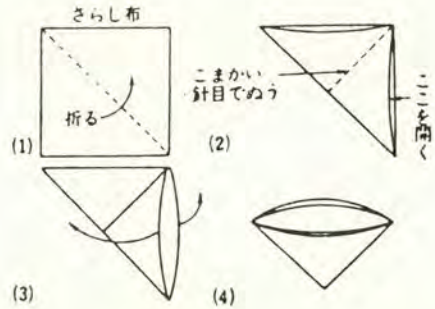


図3 布袋のつくり方

もって、脣酸3銭10グレーン半を得たと記している³³⁾とある。

実験 (1) カタバミの葉100gを、すり鉢の中ですりこぎを用いて、どろどろになるまですりつぶす。この泥状物を布を二重にした袋(図3)に入れて、できたら万力などにはさんで搾ると茶褐色の液体約30mlが得られる。

(2) 搾り汁に卵白約40mlを加え、かきまぜながら数分間煮沸する。このさい泡だちが激しいので大きめの容器を使うことである。冷却後、(1)の袋を再度用いて搾るか、吸引ろ過すると赤褐色の透明な溶液が得られる。

(3) ろ液を水浴上で濃縮してろ過するが、煮つめすぎると粘性のためろ過が困難になるので注意する。冷蔵庫中に放置しておくとなばなばした物質とともにシュウ酸水素カリウムの結晶が析出してくる。

カタバミは、筆者らが子供のときにままとなどに使ったなじみ深い草であるが、現在の生徒達にはこの植物を知らない者が多い。前述したその学名は、シュウ酸の英名である oxalic acid と通じている。1回の実験に100gの葉を用いたが、かなりの量になり、また日照りが続く年は枯れが早く、よい葉を入手し難い。茎でもよいが、すりつぶすのに手間がかかる。なおビニール袋に入れてしっかり封をし、冷蔵庫中に入れておくと1~2週間は保存できる。ただこうしておくことによるシュウ酸の量の変化は不明である。

このカタバミをすりつぶすのに乳鉢よりはすり鉢の方が適当で、ジュースャーを使っても結果に差

はないようである。しかしすり鉢の方がある意味で教育的かと思う。すりあがったカタバミはどろどろしていて扱いにくい。木のへらですくうとすり鉢からきれいにとれる。ろ過はろ紙を用いるよりは木綿の布の方がよい。また卵白が少なすぎると凝固が不十分となるので注意せねばならない。この卵白による操作は、古くからアクとりとして料理に利用されているが、カタバミの汁からシュウ酸塩を単離するのに応用したのは、A. Sala (サラ, 1576? - 1637) と思われる³⁴⁾。このようにして析出させた結晶は、多くの場合ねばねばした物質の中にとりこまれており、きれいにとりだすことは困難である。文献³²⁾の記述から予想されるような結晶を得ることは難しく、その収量をはかるのも容易でない。

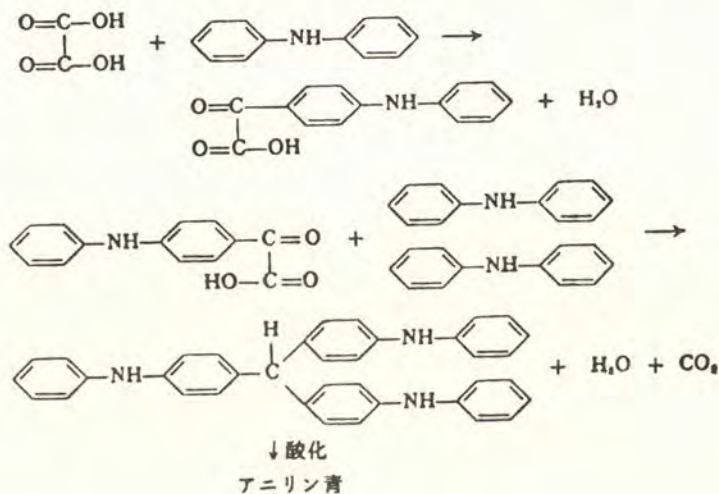
しかしこの結晶がシュウ酸の塩であることは、少量の結晶(ねばねばした物質を伴っていてもかまわない)をジフェニルアミンとリン酸とともに加熱し、エタノールを加えて一夜放置しておくとき、青紫色を呈することからわかる。そしてこの色は時間がたつとともに鮮やかになって行く。これはトリフェニルメタン系色素の1種であるアニリン青を生ずるため、シュウ酸の確認に利用される反応である³⁵⁾。なおこのさい結晶の存在を認めにくいときでも、ねばねばした物質について上記の試験を行うとほとんどの場合きれいに呈色する。

一方、Scheele によるショ糖を硝酸と加熱してシュウ酸をつくる実験は、演示実験または生徒実験として用いることができるが、詳細は文献¹⁾を参照していただきたい。

4. おわりに

ここで記した二つの酸の単離実験や研究の過程をも含めて、これら有機酸を化学教育的な見地からながめてみると、まず Scheele が研究した有機酸にはその後の化学研究に重要な意味をもつようになったものが多くみられることがわかる。例えば、ここでの酒石酸やシュウ酸がそうであるし、安息香酸や尿酸などもその例であろう。そのため人類の歴史の中でこれらの物質の存在が認識され、単離、そして研究されて行く過程は教育的にも示唆されるところが多く、現代人にとっても大変有意義と思われる。とくに中・高校生においては、研究のはじまりであるこれら物質の単離実験は、歴史的な背景を説明したあとで行わせれば、関心の度合いも違うところがある。

また酒石などは珍しく、尿酸の原料であったニシキヘビの尿石³⁶⁾などとともに示し、これらを手にするのに苦労した体験談などは、生徒の興味をそそるようで、実験室とは別に、屋外での一種の実験というか、探索行動の必要性和面白さを与えることができそうである。カタバミなどはありふ



れているが、これはまた逆に道端にある植物にそんなに化学研究にとって重要な物質が含まれていたのかと思わせることになる。

これらの物質の単離実験は、筆者にとっては化学史をひもといっているうちに行きあたり、手がけたものであるが、それにこだわらなくとも、天然物から純物質をとりだす例としても使うことができる。また酒石酸の場合は、ブドウ酒の産地なら郷土の素材を生かした教材としても用いることができるだろう。しかし、ここに化学史が加われば何倍も面白く、楽しくなることは否定できないであろう。またこうした物質を構造論の立場からながめてみると、これらが生合成される過程にも興味がわいてくる。

謝 辞

本研究をするにあたり金沢大学阪上正信名誉教授には終始御指導をいただいた。また東京学芸大学教育学部大沢真澄教授、同二宮修治先生には、文献に関して多くの御教示をいただくとともに、そのコピーにあたり大変なお手数をおかけしたし、東京理科大学都築洋次郎名誉教授は、酒石酸の構造に関して貴重な御教示を与えられた。酒石の入手にあたっては、山梨県ワインセンター荻野敏氏、ニュー山梨ワイン醸造K. K. 斉藤清洋氏の御好意にあずかり、石原亘氏と伊藤てつ子氏は両氏の紹介に労をとられた。これらの方々に深く感謝の意を表する。

なお本研究の一部は、1984年度化学史学会年会³⁷⁾および1985年日本化学学会第51秋季年会³⁸⁾で講演したものである。

文献と注

- 1) 日吉芳朗, 「有機酸の研究とシェーレのとりくみ」, 『本誌』, 1982, 145-153頁。
- 2) 塩田三千夫, 山崎昶編, 『科学と実験 (別冊) - 誰にでもできる化学実験 -』 (共立出版, 1983), 138-139頁。
- 3) 宇田川榕菴著, 田中実校注, 『舎密開宗』 (講談社, 1975)。
- 4) J.R. Partington, *A History of Chemistry*,

- Vol. II (Macmillan and Co. Ltd., 1961).
- 5) J.R. Partington, *A History of Chemistry*, Vol. III (Macmillan and Co. Ltd., 1962).
- 6) 『第七改正日本薬局方第1部解説書』 (広川書店, 1961), C-780頁。
- 7) 文献4), p. 138.
- 8) G. Bugge, *Das Buch der grossen Chemiker I* (Verlag Chemie, 1929), p. 282.
- 9) 日本化学会編, 『化学の原典11 (有機立体化学)』 (東京大学出版会, 1975), 175-221頁。
- 10) 酒石酸の立体構造の表示に関して、この構造式(1), (2)をD-(+)-酒石酸, L-(-)-酒石酸としている書もある。この興味ある問題については、たとえば以下の書に明快な説明がある。
 - a) O. Ramsay, *Stereochemistry* (Heyden and Son Ltd., 1981), pp. 122-128.
 - b) 中崎昌雄, 『立体化学 I - 対称を中心に -』 (東京化学同人, 1975), 68-70頁。
- 11) T. Beddoes, *The Chemical Essays of Charles-William Scheele*, 1786 (Dawsons of Pall Mall, 1966).
- 12) S.F. Hermbstädt, *Carl Wilhelm Scheele, Sämtliche Physische und Chemische Werke* (Heinrich August Rottman, 1793).
- 13) E. Thorpe, *History of Chemistry* (Watts and Co., 1924), p. 124.
- 14) J.R. Partington, *A Short History of Chemistry*, 3ed., (Macmillan and Co. Ltd., 1957), p. 109.
- 15) G. Urdang, *The Apothecary Chemist Carl Wilhelm Scheele* (American Institute of the History of Pharmacy, 1942), p. 38, 65.
- 16) 文献5), p. 200.
- 17) E. Thorpe, *Essays in Historical Chemistry* (Macmillan and Co., 1923), p. 66.
- 18) 文献5), pp. 231-232.
- 19) 文献11), p. 361.
- 20) 文献3), 424-425頁。
- 21) 文献5), p. 312.
- 22) 文献3), 426頁。
- 23) 下山順一郎, 『日本薬局方注解』 (梅渙書院, 1898), 57頁。
- 24) G. Schwedt, 'Auf dem Weg von der Alchemie zur wissenschaftlichen Chemie: Carl Wilhelm Scheele 1742-1786', *Chemie für Labor u. Betrieb (CLB)*, 37 (1986): 216-222.

- 25) 文献5), pp. 311-312.
26) 文献4), p. 300.
27) 文献5), p. 98.
28) 文献15), p. 39.
29) C.C. Gillispie, *Dictionary of Scientific Biography*, Vol. XII (Charles Scribner's Sons, 1975), p. 148.
30) 刈米達夫, 『最新生薬学』(広川書店, 1953), 102頁.
31) 刈米達夫, 木村雄四郎, 『第三増訂邦産薬用植物—成分及薬効—』(日本薬報社, 1933), 320頁.
32) 文献3), 441頁.
33) 文献3), 407頁.
34) 文献4), p. 279.
35) 石館守三, 『微量定性分析』(南山堂, 1949), 393-394頁.
36) 阪上正信, 米田昭二郎, 日吉芳朗, 『たのしい化学実験—化学史でたどる—』(講談社, 1984), 154-158頁.
37) 日吉芳朗, 「有機酸とシェーレのとりくみ—とくに酒石酸とシュウ酸—」, 『本誌』, 1984 (No. 3), 45頁.
38) 日吉芳朗, 「酒石と海草を教材とした化学史的理科教育」, 『日本化学会第51秋季年会講演予稿集』, 1985, 586頁.

Historical Experiments to Isolate Tartaric and Oxalic Acids

Yoshiro HIYOSHI and Masaki NAKAYAMA

(Wazima Senior High School, Ushitsu Senior High School)

The renowned Swedish chemist Carl Wilhelm Scheele (1742-1786) was successful in isolating various organic acids from natural products, and he made detailed studies of their properties and functions.

We have reproduced his experiment of isolating tartaric acid by using tartar taken from Yamanashi Prefecture, and succeeded in extracting tartaric acid in very fine crystals. Unfortunately Scheele's writing on his isolation experiment of oxalic acid has not yet been available, and our experiment was conducted by using a different method which is described

in Japan's first text on chemistry, "Seimi Kaiso". Oxalic acid was successfully isolated from sorrel as a trace amount of potassium oxalate in viscous residue.

These studies have raised questions about Scheele's papers and experiments, and some of them to date remain unanswered. Both tartaric and oxalic acids have played an important role in the advancement of chemistry and we con-

sider their isolation experiments based on the historical processes to be very useful in the study and teaching of chemistry.

〔解 説〕

分子軌道法への大型コンピュータの導入と 有機化学方法論の新しい展開

丹 羽 淳*

有機化学が化学の一分野として独立して以来すでに一世紀半以上の歴史を経てきた。その進歩を方法論的に見るとき、有機化学はそれぞれの段階において独自の方法論を開拓し展開してきた。それは大きく分けて、古典有機化学構造論、有機電子説という体系として結実することとなったが、有機電子説の方法論的限界も初期の頃から語られてきた。一方、量子力学が化学の指導原理であると言われて以来既に久しく、理論の分野では化学に適用できる近似理論の開発が進められ、その一つとして現在の分子軌道法というかたちで定着することとなったが、比較的最近までは実験有機化学者にはどちらかと言えば無縁のものと考えられてきた。しかし、電子計算機のめざましい進歩と共に分子軌道法は有機化学者にも身近なものとなった。有機化学者にもまた、分子軌道法の言葉で構造や反応を考え、解釈できる素養や能力を身につけることが必然のこととして要請されるようになった。過去半世紀にわたって有機化学者の指導的方法論とされてきた有機電子説の時代は終りを告げつつある。筆者は、この小文において、筆者のほぼ30年にわたる化学の教育と有機化学研究の私的な体験を通して、日頃考え続けてきた有機化学の方法論的展開について簡単なスケッチを試みたいと思う。

古典有機化学構造論から有機電子説へ

古典有機化学構造論は、反応によって物質の

‘構造’¹⁾は一義的に認識できるという思想を基盤としており、それを出発点として異性体の存在の認識を試金石として自らの理論を検証してきた。

1860年代の中頃までには、構造異性の問題を解決することによって、理論の有効性を実証した構造理論は、幾何異性体や光学異性体の存在と互変異性の現象を解決することによって古典的完成を見ることとなった。光学異性体の存在は、旋光性という光学現象から発見され、有機化学構造論の中に立体的概念を定着させることとなったが、立体概念の形成自体は、19世紀の後半世紀にわたって蓄積されてきた構造理論の思想と方法論の展開の方向線上の課題でもあった²⁾。

一方、互変異性の現象は構造理論の思想そのものに対する挑戦という側面を持っていた。ある種の化合物は反応の条件や反応試薬の種類に依存して、その構造が二重性をもって表されねばならないということは構造理論の存立の基盤を問う本質的な課題であったが、それらは動的な平衡として存在するという‘動的異性’ (dynamic isomerism) の概念³⁾の導入によって、有機化学構造論は本来の思想的基盤の上にたってその危機を克服し、‘動的な’構造論へと展開することとなった。

この‘動的な’という意味は、ある種の化合物は試薬の種類や外的環境の変化に依存して異なった構造をとりうるという、いわば、‘外的な’⁴⁾認識にとどまることを指しているだけではない。初期の頃発見された互変異性体の互変という現象は、ゆるく結合した動きやすい原子の存在と、移動しうる二重結合の存在を経験的に認めることを要請しており、特に、後者の過程は結合様式の変化を

1987年9月19日受理

* 名古屋大学教養部化学教室

連絡先：464-01名古屋市千種区不老町

必然的に含んでいるが、これは構造の外的変化を表現する構造式という表式を通して、‘内的な’¹⁴⁾ 構造の探求へと化学者の眼を向けさせる重要な契機ともなった。この互変異性という概念は、有機電子説成立に欠くことのできないとされる Lewis (ルイス) の報文「原子と分子」¹⁵⁾ の冒頭において、Lewis 自身の前論文「原子価と互変異性」の引用から始まっていることにも示されるように、やがて、20世紀の30年代以降実り豊かな方法論的展開を示すこととなった有機電子説の思想的土壌を準備するという側面ももっていた⁶⁾。

有機電子説の歴史的役割

有機化学における電子論の概念は、1930年頃までには Fry (フライ), Stieglitz (スティーグリッツ), Lucas (ルーカス), Lapworth (ラブワース), Sidgwick (シジュウイック) らの有機化学者の手を経て蓄積されてきたが、1930年代の始めに Robinson (ロビンソン), Ingold (インゴールド) らによって初期の体系化が行われた¹⁷⁾。この電子説の方法論は Lewis の電子対共有の仮説と静電的相互作用の概念を基礎として、分子の静的、動的挙動を電子的な効果によって解釈しようとする立場に立つ。さらに、経験的な電気陰性度や分極などの概念と結び付いて、分子内における電荷の偏り(電子分布)をその基本的な概念として、有機反応(特に極性反応)の過程の解釈に極めて効果的に用いられてきた。しかしながら、反応の過程といっても、それは必ずしも反応が実際にそのような筋道で進行するという意味で使われてきたわけではない。反応の原系と生成系の分子の構造式を基にして反応の中間体ないしは遷移状態の‘構造’を推定して、なんとかして反応の経路を筋道たてて解釈し、それまで蓄積されてきた膨大かつ錯雑とした個々の有機反応を反応の機構別に分類して体系化しうる根拠をうること、あるいは、そこから得られた知見に基づいて化合物合成のための指針をうることを主要な性格としていた。その意味では、有機電子説といわれる体系も、古典有機化学構造論が物質の真の分子構造の探求を目的としたのではなく、‘構造’という概念を

通じておびたしい有機化合物の分類根拠(taxonomy)¹⁸⁾を提出し、同時に、分子内のある特定部分の化学結合から普遍性のある固有の性質を抽象できるという認識に到達し、構造式という表式を通して、有機反応を分類するという機能を果たしてきたことと通じる点がある。

有機電子説は、有機化学者の経験と直観に訴えやすく、ひろく有機化学者の間に受け入れられることとなった。さらに、Arrhenius (アレニウス) の活性化エネルギー、Eyring (アイリング) の絶対反応速度論や Pauling (ポーリング) の軌道の混成、共鳴理論など量子化学の成果を取り入れつつ(有機共鳴電子説とも呼ばれる)、いわゆる有機反応機構といわれる分野を形成し、その過程で、反応試薬や反応のタイプについて多くの有用な概念を生み出してきた。例えば、古典有機化学構造論以来、伝統的に培われてきた実験有機化学者の化学的直観により生み出された反応中間体や遷移状態の‘構造’は、分子軌道法による反応性理論の展開に際しても幾つかの有用なモデルを提供することとなった。かくして、有機電子説は、仮説法あるいは仮説演繹法(abduction)¹⁹⁾と呼ばれるべき有機化学者の思考方法と結びついて、現在に至るまで実験有機化学者の指導的方法論となってきた。しかし、有機電子説の方法論本来の限界から、反応の機構についての論証に欠け、ややもすれば、単なる推測やドグマに陥りかねない危険性も持っていた。また、Pauling の共鳴理論そのものの誤った評価²⁰⁾や適用もみられた。さらに、電子説では、もともと齒の立たない問題も数多く蓄積されていった。今後なお、有機電子説が実用的な思考手段ないしは説明手段として使われていくとしても、その適用に当たっては分子軌道法の概念に照らし合わせて検証する配慮が必要である。

このように有機電子説は明確な理論的基礎を欠いた経験的なものであるため、量子力学に基づいた理論によって全面的に再構築されるべく運命づけられていると言わざるをえない。したがって、有機電子説は有機化学の方法論の側面からみると、歴史的に過渡的段階の役割をになった経験論の体系であると位置づけられるべきである。この

点は、古典有機化学構造論が構造式という表式を創出することによって、自己完結的な体系をつくりあげたのとは本質的に異なる。その理由は、本来、原子、分子の挙動を支配する原理である量子力学が化学の問題を現実的に取り扱えるほどに成熟していなかった歴史的段階に、なんとかして反応の機構を解釈し記述するため、基本的には古典的な概念の枠内で自己の言葉をつくりつつ思考体系を模索してきた点にある。最近、有機反応機構の分野が停滞気味だといわれる少なくとも一つの理由は有機電子説の基盤そのものの限界にある。

有機化学と分子軌道法の進歩

Schrödinger (シュレディンガー) の波動力学の誕生 (1926年) の翌年、Heitler (ハイトラー) と London (ロンドン) が、現在では原子価結合法と呼ばれている方法によって、はじめて H_2 分子について共有結合の物理的概念の説明に成功したが、その同じ年に、Hund (フント) によって、分子内の電子は原子核と他の電子によって作られる平均の場の中を運動する (独立粒子近似あるいは1電子近似) という分子軌道法の立場が明確に述べられた。さらに続いて、Hartree (ハートレー) (1928年) と Fock (フォック) (1930年) によって、原子内電子の 'つじつまのあう場' (self-consistent field, SCF)¹¹⁾ の概念が定式化された。その後、Mulliken (マリケン)、Hückel (ヒュッケル) らによって初期の分子軌道法が発展させられ (分子軌道法という言葉は Mulliken によって初めて導入された)。その後、Roothaan (ルサーン) らの手を経て、1960年頃までには現在の Hartree-Fock-Roothaan 法 (HFR 法) というかたちで現在の分子軌道法の基礎が据えられた。

特に有機化学に関連が深い分野でいえば、1931年、Hückel が有機共役化合物の反応性に対する鋭い洞察に基づいて、いわゆる π -電子の Hückel 近似法を考案し、分子軌道法の有機化学への適用の第一歩を進めることとなった。Hückel 法は、定性的ではあるが、多くの有機共役系の反応性を説明することに成功し、その後の半経験的な分子軌道法の出発点となった。Hückel 法は、

分子軌道法の本質的特徴を掴んだ極めて優れた近似であったが、その反面、有機化学の対象の複雑さに比して、その理論の粗さのゆえに分子軌道法の方法論の有用性について実験有機化学者の側からの期待と信頼は直ちには生まれてこなかった。

その後、半世紀近くのあいだに、全価電子を考慮にいれた拡張 Hückel 法、さらに近似を進めた CNDO, INDO, MINDO 法などのような多くの半経験的分子軌道法 (Semiempirical SCF MO)¹²⁾ の積みかさねを経て、現在、分子軌道法というかたちで、独立粒子近似あるいは1電子近似が有機化学の定性的理論の構成と定量的計算の基礎として定着してくることとなったが、それを可能にした背景には、分子軌道法の方法論の進歩と並行して、計算手段としての電子計算機の驚異的な発達がある。かつては、ごくわずかの量子化学者が手回しの計算機で数カ月を要した計算も、今では素人でもごく簡単な入力データさえ入れれば、1秒もかからないで計算機が自動的にやってくれるようになった。現在では、有機化学者が必要とするかなり複雑な分子系についてもかなりの精度で計算できるようになった。同時に、量子化学のすぐれた教科書も多く書かれるようになり、これまで基礎的素養と訓練に乏しかった有機化学者も比較的容易に量子化学の概念や方法に慣れ親しむことができるようになった。

経験は、漸次、理論によって置き換えられることを求めており、分子軌道法の発展の途も例外ではない。分子軌道法も、半経験的分子軌道法から非経験的分子軌道法 (ab initio MO)¹³⁾ へと道を譲ってきた。非経験的分子軌道法で用いられる最も単純な形は、HFR 法に基づくものであるが、これをもとにした ab initio 法は、現在いくつかのすぐれた電子計算機用プログラムとして実用化されており、実験有機化学者でも日常的に研究室において簡単に使用できるようになっている。さらに、 π -電子の Hückel 法*や半経験的分子軌道法は言うに及ばず、ab initio 法のパソコン用のプログラム**も開発されており、ごく簡単な分子の単純計算ならば、多少の時間さえいとわなければ、自宅においても計算できるようにさえ

なった。

かつて、有機電子説が電子密度や混成軌道、共鳴理論などの概念を取り入れて、自らの方法論を豊かにしてきたように、分子軌道法の諸概念、例えば、局在、非局在軌道、結合性、反結合性軌道、軌道の直交性、軌道の対称性、軌道の位相、軌道の相互作用などの概念は、今や、有機化学者の共通の言葉となった。

1929年、Dirac（ディラック）は、『化学に必要な基礎的物理法則は完全にわかっている。困難は、ただ、これらの法則を厳密に適用すると複雑すぎて解ける望みのない方程式にいきついてしまうことにある。したがって、量子力学を応用するための実用的な近似方法を発展させ、過度の計算を行うことなしに、複雑な原子集合体の主だった性質を説明できるようになることがのぞましい。』¹³⁾と述べたが、『約半世紀を経て、分子軌道法はDiracのこの言葉を実現することとなった。』¹⁴⁾現在では、原子価結合法にしても分子軌道法にしても、理論としての優劣はないことが明らかにされているが、主として、その実用性のゆえに分子軌道法が主流を占めることとなった。

一方に於いて、有機化学の進歩も実験装置としての測定機器の進歩ときりはなすことはできない。有機化学の理論化を目指す側からは、その理論的基礎を常に物理学に求めており、実験有機化学者もまた赤外、紫外等をはじめとして、核磁気共鳴などにいたる物理的測定手段が開発されると、常にいち早く取り入れて自己のものとし、自らの領域を拡張し、内容を豊かにするのに役立ててきた。その側面から見れば、大型コンピュータによる分子軌道法の計算もまた、いまや実験手段の一部とさえ見なされるようになった¹⁵⁾。実験有機化学者が、実験の遂行や結果の解釈に各種の測定機器を駆使しているように、今では、ただ実験結果を解釈するだけにとどまらず、実験を立案実行する際にも実験室において分子軌道法の計算を行うことが日常となった。そこでは、必要に応じて研究対象に対する化学的なイメージに基づいて有効なモデルを設定し、試行錯誤的に計算を行いつつ自己の思考を練り上げるためにも利用されている。

有機化学関係、特に反応機構に関する研究報文では、かつて有機反応機構がはなやかであったころの有機電子説による解釈は急速に影を潜め、分子軌道法の言葉による解釈におきかわりつつある。

しかし、大型コンピュータが実験手段の一部である云々といっても、測定機器の導入と有機化学との関係とは本質的に異なる。大型コンピュータという‘装置’を媒介として、有機化学者は、その理論的基礎を分子軌道法にもとめることができるようになり、これまで理論的根拠に欠けていた有機電子説の方法論の根底的な見直しを迫られることとなった。1952年の福井謙一の‘フロンティア電子理論’（あるいはフロンティア軌道理論）および1965年のWoodward（ウッドワード）とHoffman（ホフマン）による‘立体選択則’の成果は、有機化学者に有機電子説が量子力学に基礎をおいた分子軌道法によって再構築されるべき時がきたことを決定的に印象づけることとなった。すでに、おもに有機化学の関係する分野で、分子軌道法に基づいて書かれた教科書や解説は、筆者の手元にある和書だけでも10指に余る。以前に、電子説に基づいて書かれた有機反応機構の解説は分子軌道法の概念に基づいて再構成されつつあり¹⁶⁾、なかでも、有機反応を解釈する際における軌道概念の重要性を特に強調して、『有機電子論に代わって有機軌道論とも呼ぶべき体系も夢ではないだろう¹⁷⁾』と主張され始めているだけでなく、『有機軌道論が有機電子論に代わる今後の有機化学の指導理念となることは疑う余地のないところであろう^{17,18)}』との評価の声さえ聞かれる。

また、化学の理論としての分子軌道法の将来に関しては、『分子軌道法の概念が永久に生き残るであろうという予想は、独立粒子模型あるいは1粒子近似というものがあるが自然を理解しようという人間の思考能力、思考形式の基本であり、限界であることに基いている。ただ、化学現象の定量的な理解を望めば二つの電子のあいだの相関を考慮することがどうしても必要である¹⁹⁾。』とされている。すなわち、HFR法は閉殻分子の基底状態に関してはほぼ満足すべきレベルに到達しているが、縮重状態、励起状態などを記述するには不

十分であり、反応の中間過程や遷移状態を正しく記述できるように、電子相関を考慮した理論²⁰⁾の開発に量子化学者がしのぎを削っている。

最近の『化学と工業』誌の「化学の将来を模索する小委員会報告書」²¹⁾の有機反応化学の項に、『実際に必要な、ある程度複雑な有機反応化学に関して、有機化学者は依然として有機電子論の時代と比較して、特に著しく進んだ予言ができるようになったとはいえないのが実情なのである』(下点 筆者)と述べられている。

有機電子論の時代は去ったことは評価しつつも、なお、現実的な面で、分子軌道法の有機化学への有用性については、やや悲観的な見方が述べられている。しかし、研究の過程で生まれる独創的な化学的イメージを有効にモデル化し、研究を見通しの良いものとするためにも分子軌道法に習熟することは不可欠であろう。さらに、スーパーコンピュータの開発を初めとするコンピュータ関係のめざましい進歩は予想を絶するものがあることを考えると、分子軌道法は、有機化学の方法論として研究のみならず教育面においても避けて通るわけには行かなくなった。明らかに有機化学は、大型コンピュータとの結び付きにより、分子軌道法という理論的基礎を得て、方法論的にあたらしい歴史的段階に到達している。

1950年代の中頃に、筆者が心をときめかしながらなお実感的には遠い未来を夢みるような思いで読んだ東、馬場著の『量子有機化学』の序の一節、「戦後急速に発展した分子軌道法の理論によって、有機化学の問題に新たな光明がなげかけられるようになった。いまや有機化学は偉大な転換の時代に接近しつつある。すなわち、有機化学は単に記憶を主とした経験的な化学より、量子力学を基礎とする一つの美しい理論体系に変貌せんとする過程にあるものと思われる。かつて、19世紀後半に物理化学が誕生したとき、いちはやく熱力学を理解したものは率先して多くの業績を挙げ得たのであった・・・」²²⁾との言葉が懐かしく思い起こされる。

この小文において、筆者は、視点を有機電子論の方法論的骨組みに限定し、現在、有機化学者に

よって日常的に使われている分子軌道法の立場に立って考察してきた。しかし、基本的には有機化学の古典的「構造」概念の枠内で形成されてきた有機電子論の独自の体系の歴史的評価を、単に、やや長すぎた過渡期としてだけ捉えるとすれば、それは一面的のそしりをまめかれないであろう。すべての経験則がそうであるように、有機電子論も、また、その豊かな遺産とともに、それ自身が抱え込んできた矛盾を熟成させつつ、理論的な問題解決を次代に送りとどけてきた。

この小文は、全面的な有機電子論の歴史的位置づけと評価を目指したものではない²³⁾。筆者は、以前に互変異性の概念の形成について調べたとき以来、自分自身の歴史認識として古典有機化学構造論から有機電子論への流れのなかでの有機電子論の歴史的な位置づけを明らかにする必要を感じ続けてきた。いまは、筆者の個人的事情から、それを正面から取り扱う史料準備と時間的余裕に欠けている。

註と文献

読者の便宜のため、必要と思われる最少限の註と、関連する文献を、それもなるべく手近に参照できると思われるものに限って、掲げる。

- 1) ここでいう「構造」とは、現代の分子構造論という分子構造ではなく、古典有機化学構造論における構造概念を意味する。簡単には、分子内における原子の結合順序と結合様式と考えていただいても支障はない。なお、この節について詳しくは、例えば、柏木肇「構造理論の展開と有機化学 I」、『化学』(化学同人社) 1956, 314頁; 「同上 II」, 『化学』1957, 46頁; 日本化学会編『化学の原典10 有機化学構造論』(東京大学出版会, 1975), 解説(柏木肇) 157-264頁, 参照。(現在は、学会出版センターより出版, 以下同様)。
- 2) 立体概念の形成における炭素の正四面体モデルの提出には、それぞれ独立に、Pasteur, Le Belの流れと、Wislicenus, van't Hoffの流れとがあった。前者は、Pasteurの左、右旋性酒石酸結晶分割の考えを引き継いで、分子の旋光性を説明するために正四面体モデルを着想したが、後者の着想は置換基をもつ異性体の数の考察に

- に基づいており、直接的に Kekulé の構造論に立脚していた。日本化学会編『化学の原典11 有機立体化学』（東京大学出版会、1975）、63-90 頁および解説（中崎昌雄）、175-221頁 参照。
- 3) 互変異性という言葉は、Laar の 'tautomerism' の訳語として定着しているが、彼は互変異性の現象を、Kekulé の「振動説」を形式的に引き継いで、白熱光のスペクトルを生ずる振動と対比される分子内の現象ととらえていた。これに対し、T. M. Lowry は二つの異性体分子が平衡状態で存在するという「動的異性」の思想を導入することによって互変異性の正しい解釈を提出した。丹羽淳、'「互変異性」概念の形成—T. M. Lowry の思想を中心として—' 名古屋大学教養部紀要 B 第19輯, p. 21-31 (1975) 参照。
- 4) ここで言う「外的」とは、構造式によって表される「構造」の変化を指す。それに対して、「内的」とは「構造」の変化に必然的に伴う原子間の結合状態の変化、さらにはそれを引き起こす分子の内部的な要因に化学者の眼を向けさせる契機となったことを指す。
- 5) 日本化学会編『化学の原典12 有機電子説』（東京大学出版会、1975）解説（竹林松二）1頁；G. N. Lewis, 'The Atom and the Molecule,' *J. Am. Chem. Soc.* 38, 762 (1916); 'Valence and Tautomerism,' *J. Am. Chem. Soc.* 35, 1448 (1913).
- 6) 有機電子説の初期における重要な概念の一つである「トウトメリー」の語を提出したのは、T. M. Lowry その人であった。上掲文献3 参照 (T. M. Lowry, *J. Chem. Soc.* 123, 822 (1923); *Nature*, 114, 376 (1926), および Ingold, 'Structure and Mechanism in Organic Chemistry', Cornell Univ. Press, New York (1953)).
- 7) 上掲文献5 および Ingold の著書参照。
- 8) 上掲文献1 解説（柏木肇）参照。
- 9) 例えば、竹内均、上山春平著、『第三世代の学問』（中公新書 1977）；P. B. メタヴォー, S. A. ハウトスミット、桜井邦昭編、『発見から創造へ』、地人選書24（地人書館 1987）参照：骨子は、Result（個別）の観察から出発し、ある Rule（大前提）を踏まえて Case（小前提）を推測する思考方法。よく例としてあげられるのは、ウェゲナーの「大陸移動説」や、メンデレーフの「周期律の発見」など。有機電子説に当てはめれば、Result（結果）から出発して Rule（電子説の基本仮定）に基づいて Case（反応の筋道）を推測するのに当たろう。
- 10) 1950年代始めのソビエトにおける「Pauling の共鳴理論批判論争」は、不毛に終わり、結局、化学に何の実りももたらさなかった。
- 11) 自己無撞着場ともいう。例えば、米沢貞次郎、永田親義、加藤博史、今村詮、諸熊奎治著、三訂『量子化学入門』（上）（化学同人、1983）18頁、290頁 参照：ごく簡単にいえば、二つ以上の電子から成る系では電子間の反発があるので波動関数は複雑になるが、各電子に一つずつ波動関数を割り当て、全体の波動関数をその積で書くと便利である。このように各電子に割り当てる波動関数を1電子波動関数といい、軌道ともいわれる。そのモデルを独立粒子近似あるいは1電子近似という。変分法に基づいて、二つ以上の電子をもった原子（あるいは分子でも）において、最初に仮定した1電子関数を出発点として繰り返し計算を行って最小のエネルギーと最良の1電子波動関数を求める方法をSCF法という。
- 12) 上掲著書（上）第6章 近似をすすめた分子軌道法—半経験的SCF法、317頁参照：分子の電子状態を求めるための計算には、種々の原子積分や分子積分のような膨大な積分の計算が必要となる。半経験的分子軌道法では、少ない労力で実験と良く一致した結果が得られるように、積分の大部分を無視し、残った積分は種々の実験値を基にして評価するので、半経験的（semiempirical）と呼ばれる。CNDO（complete neglect of differential overlap）、INDO（intermediate neglect of differential overlap）、MINDO（modified INDO）。
- 13) 上掲著書（下）第7章 分子の電子状態の計算法—Ab initio法、373頁参照：半経験的SCF法では、分子積分は実験値そのものや、計算結果が実験と合うような経験的パラメータを使っていたため、一般性や理論の根拠に欠けるおそれがある。それで経験的パラメータを使わず、

量子力学の原理のみに基づいて分子の電子状態を計算する方向, *ab initio* (はじめからという意味) 法の開発が行われた。それを可能にしたのは、電子計算機の高速化に負うところが大きい。

ab initio 法で電子数300余りのポルフィリン金属錯体の電子状態の計算も行われている。また、*ab initio* 法の信頼度 (実測値との差) は、比較的簡単な分子の平衡構造について、電子相関を考慮した精度の高い計算をすると、結合距離で $\pm 0.003 \text{ \AA}$, 結合角で $\pm 1^\circ$ 程度と言われている。また、筆者がエネルギー勾配法を用いて、3-21 G (*) という基底関数系で構造最適化計算した一例だけをあげると、硫黄の入った 6-thiabicyclo [3. 1. 0] hexane について、結合距離で $0.01 \text{ \AA}$, 結合角や面角で 0.5° 以内の精度で電子線回折による実測値が再現されるという結果を得ている。

* 例えば、筆者の大学では、教養課程の理科系学生の化学実験で、パソコン (NEC PC-9801 F) を用いて、 π -電子 Hückel 法を実習させている。講義だけで終わるのでなく、実際にパソコンをいじって計算をやってみることによって、分子軌道のイメージが視覚的にも体験できる効果は大きいと思われる (プログラムは、本教室 加藤重樹博士作製 (現東京大学教養学部))

** 北浦和夫博士 (大阪市立大学理工学部) よりの私信。

- 14) 藤永茂著、『分子軌道法』(岩波書店 1980), 1頁
参照: P. A. M. Dirac, *Proc., Roy. Soc. (London)*, A123, 714 (1929).
- 15) 藤永茂, 「非経験的計算の可能性と限界」, 日本化学会編『化学総説』No. 10 (1976), 264-272頁。'ここに分子構造, 分子定数の測定装置があると想像していただきたい。磁気共鳴, X線回折, 電子線回折, 各種の分光装置, 質量分析器 ESCA, ... と同じように考えればよい。この装置を用いれば, 結合距離, 結合角がほぼ1-5%の精度で求められる。大した精度ではないが, この装置には, 他の実験装置にはない利点, 長

所がある。まず試料を入手する費用が不要で, 精製の必要もない。再現性は始めから保証されている。急激な反応による爆発などの危険が皆無である...。

- 16) 例えば, 井本稔, 仲矢忠雄著, 『有機反応 (上), (下)』(東京化学同人 1982)。
- 17) 藤本博, 山辺信一, 稲垣都士著, 『有機反応と軌道概念』(化学同人, 1986); 稲垣都士 「有機軌道論」, 『化学』, 41巻, 11号, 711-716頁 (1986) 以下の連載。
- 18) 村田一郎, 『科学新聞』1986, 7月11日号。
- 19) 上掲著書 14) 第15章 今後の展望, 414頁
- 20) 上掲著書 文献11), 511頁, 第8章4. 励起状態の定量的な理論。HFR法は, *ab initio* 法の出発点であると同時に最もよく使われる近似法であるが, 電子間の運動は平均の場として考慮されているだけで, 電子運動の相関は取り入れられていないと言われる。そのため, 電子相関を取り入れた近似理論の開発がすすめられている。HFR法でも分子のエネルギーの99%に近い値を再現できる。しかし, ふつうの分子のエネルギーは数百 kcal mol^{-1} のオーダーであるから, 1%でも数 kcal に当たる。一方, 化学反応のエネルギーは数 kcal mol^{-1} から数十 kcal mol^{-1} のオーダーであるから, その1%程度が問題となる。HFR近似で得られるエネルギーと真のエネルギー (実験値) との差は相関エネルギーと呼ばれている。現在, 簡単な分子については, その相関エネルギーの98%までが再現されるようになっている。
- 21) 日本化学会『化学と工業』40巻, 第6号, 23頁 (1987)。
- 22) 東健一, 馬場宏明著, 『量子有機化学』(朝倉書店, 1956)。
- 23) 最近, 有機電子説の歴史的評価についての論文が公表されている; 徳元琴代, 「R. Robinson による有機電子論の歴史的役割について」, 『科学史研究』(岩波書店), 26巻 II, 65-75頁 (1987)。

Recent Development of Methodology in Organic Chemistry : Molecular Orbital Calculations Couple with Digital Computers

Jun NIWA

(The College of General Education, Nagoya University)

Through what are now considered to be historical experiments, two very important methods in organic chemistry have been developed. They are : The Classic Organic Structure Theory and the Electronic Theory.

Although the latter, up to date, has been regarded as a guiding principle to interpret the mechanism of organic reactions, it admittedly has been flawed since its inception.

In recent three decades, however, quantum chemistry has made great progress, not only in

qualitatives, but also in quantitatives. Organic chemists have also begun to analyse organic reactions by using the methods of quantum chemistry. These developments have occurred by feeding data for molecular orbital calculations into computers.

A new historical stage has come in the field of organic chemistry. It can be safely said that organic chemists must extensively reconstruct the Electronic Theory on the basis of the molecular orbital method.

[前頁より続く]

最後に、人名などの日本語表記について一言したい。今回の特集の主人公である Lavoisier に関しては、実に様々な日本語表記がある。たとえば、高校の化学の教科書あたりでは「ラボアジェ」と綴られるが、論文・著作の中では「ラヴォワジェ」であったり「ラヴォアジェ」であったりもする。本特集では、本誌の編集委員も参加して決定した『化学と教育』誌（日本化学会編）掲載の表記（第34巻第4号（1986）317頁）を採用して「ラヴ

ワジェ」で統一することにした。こうすることにしたのは、あくまで特集としての形式を整えるための選択であり、他に意図はない。ほかにも統一を図ることが出てこようが、それも本特集に限った措置であることをあらかじめ、ご了承ください。

（「特集」編集担当：

大野 誠，古川 安，柏木 肇）

特集をはじめるにあたって

来年は、化学史に関心を寄せる者にとって見過ごすことのできない、一つの節目にあたる。ラヴワジェ (Antoine Laurent Lavoisier, 1743-1794) の『化学原論』(Traité Élémentaire de Chimie, 1789年) が出版されてから、ちょうど200周年目を迎えるからである。(因みに、1989年は「名誉革命」(1688-89年)の300周年、「フランス革命」(1789年)の200周年にあたる。) 200周年ということ自体に何か特別な意味があるわけではないが、100年に一度という希少な機会を利用して、当のラヴワジェにちなんだ企画を行うことは意義のあることと思われる。

記念行事として何を行うかについては、昨年のニュートンの場合のように(『プリンキピア』(1687年)出版300周年)シンポジウムの開催などいろいろと考えられるが、日本の科学史研究の現状を考慮に入れると、ラヴワジェに関する最近の研究成果をできるかぎりわかりやすい形で紹介・解説することがまず第一に必要であると思われる。

幸いなことに、昨年の「春の学校」では「Lavoisier 研究入門——最近20年間の研究成果の概観——」と題する研究会が行われ、多くの人たちの協力によりラヴワジェに関する最近の研究成果が報告されている。この報告を活用して、『化学原論』出版200周年を記念する行事を行おう、と企画したのがこの特集である。

この特集は、次のような方針で臨むことにした。

- (1) 本特集の目的は、ラヴワジェに関する最近の研究の紹介・解説を第一義とする。ただし、各執筆者が独自の見解を述べることを妨げるわけではない。
- (2) 取り上げる研究は、ラヴワジェに直接関係するものに限定せず、前提・背景・影響などを論じたものも含めるようにする。
- (3) 本誌で毎号1～2編を掲載してゆく。掲載順は、年代順であることが望ましいが、様々

な事情から厳密にそれを行うことは難しいので、大雑把にA群、B群に分け、A群を先行させる。各群内では順番をつけず、完成した原稿から掲載する。

取り上げる内容とその執筆者は、現在のところ、次のように予定している(一部に変更があるかもしれない)。

第1回 「伝統的なラヴワジェ像とその問題点」

(名大大学院) 大野 誠

第2回 「ラヴワジェ研究：文献案内、1963-1985」 同 上

<A群> 「シュタール主義の化学」

(東大大学院) 川崎 勝

「ラヴワジェとラプラスの共同研究」

(筑波大) 杉山 滋郎

「ラヴワジェのカロリック説」

(成蹊大) 島原 健三

「ラヴワジェの酸理論」

(丹羽高) 鶴田 治之

「ラヴワジェの単体表」

(和光大) 内田 正夫

<B群> 「ラヴワジェの生理化学研究」

(岡山大) 柴田 和子

「ラヴワジェの地質学研究」

(東大大学院) 八耳 俊文

「ラヴワジェ化学のエディンバラでの普及」 (南山大) 柏木 肇

「化学革命」論

(東工大) 藤井 清久

なお、いまのところ担当者は未定であるが、「燃焼実験」、「フランス科学の伝統」なども取り上げる予定である。また、この特集掲載中に公表された新しい研究成果についても、適宜、追加して行くつもりである。

[以下左の頁に続く]

特集：ラヴワジエ研究入門

第1回 伝統的なラヴワジエ像とその問題点

大 野 誠*

はじめに

本特集では、ここ20年ぐらいの間に公表されたラヴワジエに関する〈新しい〉研究を見て行くわけであるが、予告しておいた連載記事の表題から看取していただけるように、取り上げる内容が広範囲に及ぶため、何の予備知識もないと、それぞれの研究の意図や意義を十分理解できない場合が出てくるかもしれない。このため、特集をはじめるにあたって本稿では、特集全体にとっての共通の出発点を設定することにしたい。

設定すべき「出発点」として最も手近にあるのは、言うまでもなく、現在われわれが抱いているラヴワジエ像である。しかしこの像は、ラヴワジエ研究に通じているかどうかでかなり違ったものとなる。そこで、ここではまず、こんな場面を思い浮かべることにしよう。

初学者がラヴワジエについて何かを調べるとする。この人が最初にすることは、書店なり図書館へ行き、日本語で書かれた化学史の通史的な著作を探すことであろう。調べようとする内容にもよるが、ラヴワジエだけを取り扱った部厚い洋書にいきなり飛びつくということはまずあるまい。そしてこの人は、書棚で間違いなく次のような著作のうちのいずれかを見つけるにちがいない。久保昌二著『化学史—化学理論発展の歴史的背景』¹⁾、原 光雄著『化学を築いた人々』²⁾、田中 実著『原子論の誕生・追放・復活』³⁾、A. J. アイド著『現代化学史』第1巻「基礎理論の時代」⁴⁾、H. M. レスター著『化学と人間の歴史』⁵⁾。この

人が初学者というにふさわしく、物事の判断に慎重を期する人物ならば、手に取ってみる著作の数は、一冊ではなく複数であろう。

以上、架空の場面とことわった上で話を進めてきたが、実際にも十分ありうる光景である。もちろん、特に図書館であれば書棚には別の化学史関係の本も並んでいるだろう。それらに価値がないというつもりは毛頭ないし、先に挙げた著作とて、筆者が何らかの特定の意図の下で選定したものではなく、著作や著者の知名度、入手の容易さ（久保の著作は現在絶版だが、大抵の図書館には備えられている）を考慮して選んだだけのことである。つまり、特に化学史に専門的な知識を持っていないとも行き着く著作なのである。いずれにせよ、これらの著作が我国で現在、広範な影響力を持っていることは否定できないと思われる。したがって、初学者がはじめて何らかのラヴワジエ像を描くとすれば、これらの著作を通じてという可能性が極めて高いと言える。

ところで、これらの著作には明確な一つの共通点がある。それは著作の執筆時期である。一番新しいものでも1960年代前半であり、ほとんどは1950年代に書かれたものを基礎としている。この点のみを考慮すると、これらの著作で論じられているラヴワジエ像は「古い」と形容したくなるが、我国では1970年代以降になっても、これらに代わるべき「新しい」化学史の通史が登場しなかったこともあって、現在でもなお影響力を保ち続けている。そのため、ここではこのラヴワジエ像を「伝統的」と特徴づけておくことにする。初学者が最も採用しやすいこのラヴワジエ理解こそ、本特集の出発点として最適なものと思われる。最近20年間の研究成果は、伝統的なラヴワジエ像に

1988年1月27日受理

*名古屋大学文学部大学院西洋史博士課程

連絡先：

1-1

どのような修正を迫っているのでしょうか。本特集が終わったとき、この問いに対する解答は必ずから明らかとなっているはずである。

以下ではまず、伝統的なラヴワジエ像を描写する。具体的には、先に示した5冊の著作の叙述内容を手掛かりとして、「典型的」なラヴワジエ像を構成してみる。次に、この伝統的なラヴワジエ像に対して、筆者なりの率直な疑問をぶつけてみたい。一連の疑問のうち、かなりの部分に対しては本特集で何らかの解答が示されることになるだろうが、幾つかについては今後の研究に俟たねばならないかもしれない。仮にそうであったとしても、一つの問題提起として無駄ではあるまい。

1. 伝統的なラヴワジエ像

最初に、ラヴワジエの業績がどのように位置付けられるのかについて、先に示した著者のうちから何人かの見解を見ておくことにしよう。具体的な叙述の根幹を成す認識として重要なものであるから、少し長くなるが該当箇所をそのまま引用しておきたい。

〈田中〉 ラヴワジエの業績の第一は、物質の燃焼は、それにふくまれているフロギストンが離脱することではなく、空気中の酸素ガスが物質と結合することだということを明らかにした点にある。つまり、燃焼の理論が、まったくひっくりかえされたのであるから、そのことをフランスのある化学者が「化学革命」と名づけた。…しかし化学革命のほんとうの意義はその先にあった。ラヴワジエは燃焼の理論から出発して、「元素」の概念を確立した。「元素」はもはや想像の産物ではなくて、つかまえ、重量をはかり、変化の過程のゆくえを追跡できるものとなった。⁶⁾

〈原〉 ラヴワジエは、燃焼現象の化学的本性を追究することによって、フロギストンの非現実性をあばきだし、アリストテレス以来の非科学的な単体仮説(=元素仮説)をうちたおして、はじめて現代化学的な単体仮説を確立したのであった。彼以後、化学は面目を一新したので、

ラヴワジエの業績はしばしば化学革命とよばれている。⁷⁾

〈久保〉…ラヴワジエによって燃素[フロギストン]説の迷夢からめざめた化学は定性的な学問の領域を抜け出して、はじめて厳密で定量的な近代科学として確立された。⁸⁾

…この革命[化学革命]の意義は第一に元素の概念を確立したことである。重力によって押し上げられるという唯一の不可思議な仮想的物質である燃素、理論的要求があるごとに随時新しい性質を付与され、しかもだれの目にも止まったことのない燃素、これが化学から追放され、燃焼の化学的見解は逆転した。以前には化学組成という問題はきわめて混乱の状態におかれた。…燃素説化学の時代には両者[単体、化合物]は判然と使い分けられるべき術語ではなかったのである。質量という基盤が与えられて始めて元素という概念が確立される。ラヴワジエの表は化学元素表として最初のものであった。

第二に物質不滅の法則と元素の概念の確立によって、定量分析の究極の意義が判然とし、化学方程式が可能となった。このきわめて便利な化学変化の表現法はラヴワジエによって案出されたもので、ただちに、彼はこれを使って問題を解いていった。⁹⁾

以上の引用に共通している認識を摘出しておこう。まとめると、次の二つになる。

(1) ラヴワジエが燃焼現象の研究によりフロギストン[phlogiston]を追放し、酸素の結合による新しい燃焼理論を打ちたてて「化学革命」を成し遂げたこと。

(2) 「化学革命」の意義は、アリストテレス以来の非科学的な元素説を打ち倒して定量的な元素概念を確立したことにより、それにより化学も近代化されたこと。

ここで当然問題となるのは、(1)と(2)を結ぶ論理が何かである。すなわち、燃焼理論の変換がどうして新しい元素概念を導いたのか。これに対する上記の筆者たちの解答は、多分、質量保存則の化学反応への適用ということにあるだろう。ラヴワジエ

が燃焼研究によりフロギストンを追放したのは、この法則を用いたからであったし、またこの法則はあらゆる化学変化に適用できるからである。つまり、この法則の意義が認識できたおかげで、「元素はもはや想像の産物ではなく、つかまえ、重量をはかり、変化の過程のゆくえを追跡できるもの」(田中)となり、化学が「定量的な近代化学として確立された」(久保)というわけであろう。

残りの著者たちのうちレスターは、ラヴワジェ以前の17世紀に「真の化学革命」があったという独自の見解を示している(後述)が、この点を除けば、5人の著者はいずれも基本的には今見たような認識に立っている。そしてこれを基礎として、概ね、次のような項目で話を組み立てている。(1) 燃焼研究の意義と先行例、(2) フロギストン説の起源・内容・18世紀後半における位置、(3) ラヴワジェによる酸素説の提起とその経緯、(4) 「化学革命」の成果たる『化学原論』の内容紹介、(5) フランス革命との関係。本稿でも、この順に各項目の概要を見ておくことにしよう。

(1) 燃焼研究の意義と先行例

「化学革命」=燃焼理論の転換と見做されるために、燃焼現象を研究する意義が、たとえば、次のように語られることになる。

＜田中＞ 燃焼は物質の変化の中でも、一番はっきりとしたものである。化学の研究が学問上の仕事として、とりあげられるようになって燃焼とは何かということが、一番大きな問題になったのは当然である。¹⁰⁾

＜原＞ 燃焼現象は、古代以来、人びとが日常生活のなかで体験するいちばん目立つ化学変化であるため、元素仮説の形成においていつも重要な役割を演じてきた。四元素仮説の「火」はいわずもがな、三元素仮説の硫黄や、燃素仮説の燃素も、「火」が名前を変えて登場したものにすぎなかった。したがって、2000年来の非科学的な元素仮説を打ち破るためには、燃焼現象の本性の究明こそが、必須の前提条件だったのである。¹¹⁾

こうして、なぜ燃焼現象の研究が「化学革命」の突破口となりえたのかといえ、この現象が化学変化の中でも「一番はっきりとしたもの」だからであった。そうであるなら古代以来、燃焼現象についてはさまざまな説が提起されていたはずだが、普通その詳細は省かれ、ラヴワジェに直接関わりそうな先行研究の幾つかの例が述べられることになる。たとえば、燃焼に空気が必要なことは、レイ (Jean Rey, 1582 (3)-1645?), ボイル (Robert Boyle, 1627-1691), メイヨー (John Mayow, 1641-1679), フック (Robert Hooke, 1635-1703) によって示され、金属をカ焼するとその重量が増えることは、レイ、ボイルなどによって見出されていた。しかし、これらは当時注目されず、フロギストンによる説明が一般に受け入れられるようになった。

(2) フロギストン説

フロギストンは、ラヴワジェが関与する文脈のなかでは「不可思議な仮想的物質」(久保)と言われたり「不可解な」(アイド)¹²⁾と形容されたりするが、しかし、この説自体の意義については、次のように論じられる。

＜久保＞ 物が燃えるということは化学者の注意を引いたはなはだ重要な現象であった。これに対して燃素説は系統立った最初の広範な仮説であって、根本の考えに重大な誤りがあったけれども、多くの知識を総合して体系づけ、さらにほかの研究を刺激した点において、まったく近代的な理論体系であった。その代表的な建設者はシュタールである。¹³⁾

＜レスター＞ シュタールは燃焼現象の化学的側面にたいへん興味をもった。この分野では、フロギストン説は当時知られていた事実をたいへんうまく説明するものであった。今日、酸化・還元反応として考察されるような事実は、すべてこの理論にまとめられていた。もっとも、フロギストンによる説明は私たちの説明とは基本的にさかさまであった。私たちが酸素という物質がとらえられたと考える場合、シュタールの見かたではフロギストンという物質が放出され

るのである。どちらの場合でも、ひとつの物質から他の物質へあるものが移動するという点では同じ考えである。もっぱらこの移動という概念によって、フロギストン説はたいへん有用となり、それによって非常に多くの事実を包括することができた。したがって、フロギストン説は化学における最初の偉大な統一的理論であった。¹⁴⁾

〈田中〉 フロギストン説は燃焼と金属灰化とが本質的には同一だという、あとから見ての結果からいえば正しい前提の上に立っていた。また金属と金属灰との関係は、まちがってはいても、ちょうど逆の関係で考えられていた。このため、フロギストン説はたくさんの化学的事実を説明することができたし、化学的発見の手引きになることさえできた。¹⁵⁾

フロギストンは燃焼だけでなく、あらゆる化学変化の説明に使われていた。燃焼が架空ではなく実際に存在している酸素と物質との化合であることをはっきりさせることは、化学全体の改革である。¹⁶⁾

このようにフロギストン説は「燃焼だけでなく、あらゆる化学変化の説明に使われていた」ため、「最初の偉大な統一的理論」と見做されるべきものであった。

この説の起源については、普通、ベッヒャー(Johann Joachim Becher, 1635-1682)が『地下の自然に精通した化学実験室の記録』(*Actorum Laboratorii Chymici Monacensis, Seu Physicae Subterraneae Libri Duo*, 1667)で考えた「油性の土=テラ・ピングイス」に由来するとされるが、それを拡張して一つの統一的な理論にまで仕上げたのは、彼の弟子のシュタール(Georg Ernst Stahl, 1660-1734)である。

この説の受容については、アイドのように「フロギストン説は、マルクグラフ、ポット、…のようなドイツ人化学者や、ベリマンやシェーレのようなスウェーデン化学者によってただちに受け入れられた。フランス人とイギリス人は、フロギストン説についてはるかに気まぐれな態度をとった。

少数の化学者、とくにフリードリヒ・ホフマンとヘルマン・ブールハーヴェは、その説のさまざまな部分に批判的であった」¹⁷⁾とする見解もあるが、レスターのように「シュタールの理論は、すぐにはすべての化学者に受け入れられなかった。当時もっとも影響力のあったヘルマン・ブールハーヴェは講義においても、また1732年に出版された有名な教科書『化学の基礎』においても、それに言及しなかった」¹⁸⁾という見方もあり、必ずしも意見が一致していないが、いずれにせよ、この説は「18世紀の中ごろから後半期へかけて、ヨーロッパ化学界を支配した」¹⁹⁾ということらしい。

しかし、「18世紀後半の化学思想は混乱の極にあった。莫大な量の化学的事実が知られ、その量は増加するばかりなのに、フロギストン説はそれについていくことができなかった。たいていの化学者たちは、物質が原子からできており、原子は固有の性質をもつと確信していたが、だれもがシュタールの説を自分なりに解釈して化学反応を説明しようとしていた」²⁰⁾。たとえば、金属を空気中で熱する(カ焼する)と、重量が増加することはすでに知られていたが、「このような事実について、フロギストン論者の反応はさまざまであった。大勢としては、天秤の使用にもとづくいかなる事実をも些細なものとして軽視する傾向があった。ある者はフロギストンが「軽さ」(levity)あるいは「負の重量」(negative weight)をもつとした。したがってフロギストンの発散は、残留物の重量を増加させるのであった。他の者は重量と比重を混同した。…さらに他の人たちは、カ焼中の金属はフロギストンを発散させている一方、火から重量を取得し、その結果得られる重量はフロギストンが逃げるときに失う重量よりも多いと主張して、その仮説に修正をくわえた。この理論上の混乱した状態こそは、ラヴワジェが科学研究を開始したときに直面したものである」²¹⁾。

こうして、いよいよラヴワジェが登場することになる。

(3) ラヴワジェによる酸素説の提起

ラヴワジェは「すでに研究生活のはじめから精密な科学的測定が重要なことを理解していた」²²⁾。

たとえば、天秤の使用である。この当時の人も天秤の重要性については気づいていたが、「彼はそれよりずっと先へ進んでいた。というのも、その頃の多くの人は定量的測定をおもに鉱物分析に用いたのだが、彼はそれを自然の基本法則を示すのに用いたからである。彼はおもに化学分野の研究をしたけれども、その研究方法は基本的には物理学者の方法であった」²³⁾。

天秤使用の意義は、初期の重要な研究であるペリカン（ガラス製の蒸留容器）を用いた実験にも見事に示されていた。この実験は、「水と土との相互変換という昔からみとめられてきた信念を検証する」目的でなされたもので、ラヴワジエは水を入れたペリカンに100日間加熱し続けた後、水そのものは変化していないことを定量的な測定より明らかにした。「これによって元素の相互変換という古代の考えは最終的に取り除かれた」²⁴⁾。こうして、ラヴワジエは初期の研究から古代の元素論に戦いを挑んでいたのであった。

これ以降のラヴワジエの研究については、燃焼研究を軸として語られることになる。その際、第一に問題としなくてはならないのは、ラヴワジエがどうして燃焼現象に関心を抱くようになったかであるが、これについては、レスターのみが明確に次のような答えを用意している。

若い頃、ラヴワジエは都市の街路照明の問題を徹底的に研究した。あらゆる面からこの問題を考察しているうちに、ランプ内での燃料の燃焼に注目した。おそらく燃焼についてのかれの興味はこうにして呼び起こされ、その研究を生涯続けることになったのである。²⁵⁾

ラヴワジエの研究がどのように進展したのかについては、5冊の著書の中では最も詳しいと思われるアイドの著書をもとにして、次のように年代誌風にまとめた。 (下線は筆者による)

1772年「ダイヤモンドの実験」(マケやカデと共同して)

- ・陶製のパイプにダイヤモンドを封入して加熱したが、検出できるほどの重量損失なし

⇒ダイヤモンドの破壊は空気中でのみおこる。

- ・チルンハウゼン型レンズを用いるダイヤモンドの熱分解

⇒ダイヤモンドの破壊は燃焼の形態をとり、その生成物として固定空気(CO₂)を生じる。

1772年秋 リンとイオウの燃焼

11月1日付でアカデミーへ付託された封印ノート(1773年5月5日に口頭発表)

- ・リンとイオウは燃焼によってその重量が増える。

⇒この重量増加は、燃焼中に固定され、それらの蒸気と結合する空気の莫大な量から生じる。

このようなことは、燃焼とカ焼によって重量増加する物質すべてについて、当然生じているだろう。

1773(2?)年2月20日付のノート(固定空気と普通空気に関する意見、およびその性質を決めるための実験計画)

「この研究は物理学と化学の面で革命をおこすのではないかと、私には思われた。…物質と結合をおこなう空気、あるいは物質から遊離される空気に関するわれわれの知識を他の得られた知識と結びつけ、一つの理論をつくるために、私は新しい安全な方法ですべてを繰り返すよう計画した。」

1774年1月『物理学と化学の小論文集』(*Opus-cules physiques et chymiques*) 出版

- ・ブラックの固定空気についての実験の追試
- ・木炭による鉛丹(Pb₃O₄)の還元、スズと鉛がカ焼中に空気を吸収すること。

- ・木炭による鉛丹の還元で生成した気体は、動物の呼吸や燃焼を支持せず。

⇒燃焼とカ焼にともなう重量増加は、空気の一部との結合による。

ただし、この空気の成分はブラックの固定空気、燃焼は生石灰と固定空気とが結合するときの現象にいくらか似ている。

11月 水銀灰の加熱実験←きっかけは、1ヶ月前に渡仏したプリーストリから聞いた実験か、ロジェの雑誌に掲載されたベイヤンの論文。

1775年3月のノート→水銀灰の加熱で遊離した気体は固定空気ではなく、普通空気に類似

5月 「カ焼中に金属と結合し、その重量を増加させる原質の性質についての報告」(ロジェの雑誌に掲載、1778年に発刊された『アカデミー紀要』(*Mémoires de l'Académie*)に掲載された「復活祭論文」の原論文)

金属と可燃性物質はカ焼と燃焼により固定空気ではなく普通空気と結合

1776～7年 8編の論文→燃焼についての見解が明確になる。

第1報 すべての酸は空気の最も純粋な部分の一部を含む。

「リンに関する論文」 リンは燃焼後に重量が2.5倍になり、増加分は吸収された空気の重量に相当すること、残った空気(=「毒気」)に「非常に呼吸に適する」空気を加えると、普通空気ができた。

「動物の呼吸に関する論文」 空気は呼吸よりもカ焼ではるかに多くの容積が減少、呼吸後の空気は石灰水を白濁させたが、カ焼後の空気ではそうならず。

⇒「非常に呼吸に適する」空気は肺の中に吸収されて固定空気置き換えられる。

「ロウソクの燃焼に関する論文」 ロウソクを閉じた空間で燃やすと短時間で消える原因を調査。

⇒「非常に呼吸に適する」空気が燃焼を支持。

1777年9月5日付の「酸類の性質を扱った論文」 酸素(*oxygène*)という用語が初めて使われる。

⇒「酸形成者」を意味、すなわち、酸の性質は酸素の存在に起因する。

1782～84年 呼吸に関する実験(ラプラスとの共

同研究)

・氷熱量計の開発

・呼吸の際に放出される熱量と、炭素の燃焼熱との比較。

⇒呼吸は燃焼の一形態。

1783年11月「水の本性についての論文」(ラプラスとの共同研究)

水が化合物であることを分解と合成の両方の実験から検証²⁶⁾

以上のような経過をたどって、ラヴワジェは酸素説を仕上げていくとともに、ついに1783年にはアカデミーへ「フロギストンに関する考察」と題する報告を提出し、フロギストン説に対する公然たる批判を開始した。この結果、「1785年ごろにはフランスの[化学者の]ほとんど全部がフロギストン説を捨てて、彼の学説のもとに集まった」。スコットランドのブラック(Joseph Black, 1728-1799)も「まっ先に新理論の信奉者になった」。1789年に『化学原論』が出版されるに及び、ラヴワジェの「新しい学説は確固不拔のものとなり、ここに化学革命は完成した」²⁷⁾のであった。

(4)『化学原論』の内容

化学における『プリンキピア』と形容されたり、「化学の歴史においてその重要性はどんなに評価してもしすぎることはなく」²⁸⁾、また「近代的で、今日においても読んで理解することができる」²⁹⁾と評される『化学原論』の内容については、各著者ともそれぞれ何らかの形で必ずといってよいほど言及しているが、その際はほぼ共通して取り上げている事項は、(A)元素表、(B)質量保存則の適用、である。

(A) 元素表

この表は、「真の化学元素表の最初のもの」³⁰⁾と考えられ、ラヴワジェがこの著作で述べている元素の実験的な定義(元素=化学分析の最終点に位置する物質)とセットで論じられることが多い。そして、表に掲げられている幾つかの元素に対して考察が加えられる。たとえば、このような具合にである。

ラヴワジェは化学現象を驚くほどよく理解し

ていたが、彼もやはり時代の子であり、同時代の人びとの考えと完全に縁を切ることはできなかった。たとえば、粒子論がはじめて導入されたときは熱が運動の一形態であるという考えが優勢であったが、いまでは熱や光は物質であるという考えに道を譲っていた。…ラヴワジエもそう考えたので、元素表の最初に光と熱を置き、後者を「カロリック」と呼んだ。この名はラヴワジエが古くさいフロギストンという名を避けたためとはいえ、実際のところ、カロリックはフロギストンの性質のいくつかを備えていた。こうして彼は、酸素ガスを酸素元素とカロリックとの化合物であり、この気体が金属と結合するとカロリックが放出され、反応熱となってあらわれると信じたのである。熱の物質説と酸の酸素説とはラヴワジエの化学体系における最も重要な誤りであった。これらの誤りが次の19世紀のかなり先まで化学者にいろいろな困難を与えることになった。

…カロリックに続く元素は正しく、酸性および塩基性酸化物の本性についてのすぐれた洞察力が示されている。ラヴワジエはポタシュ $[K_2O]$ やソーダといった固定アルカリを、おそらく未知の元素からなる化合物であろうとさえ認識していたのである。³¹⁾

別の著者は、酸素および未分解酸について、それぞれこう記している。

＜酸素について＞ 3番目にもっとも重要な元素である酸素があげられている。これはまことに当然であった。先に燃素がすべての化学変化にとり基本的なものであるとして、あらゆる説明がなされた。この遺産を酸素が受け継いだ。それゆえ元素は酸素との関係によって分類されることになった。

＜未分解酸について＞ ホウ酸を未知の元素、ホウ酸基の酸化物と考えてひとつの席を与えたのはある程度正しかった。しかし同様に海酸およびフッ酸をも未知の基の酸化物と考えたことは、おおいに後世に混乱を残した。…一般に酸素が酸の特長的成分であるとする

この誤まった考えは最初から問題を引き起こした。³²⁾

(B) 質量保存則

これについては、この概念が既にラヴワジエよりも前の時代に使われていたこと（たとえば、ブラックやロモノソフなどによって）を指摘しておいた上で、こう論じられる。「ラヴワジエははじめて有効な形でこの概念を述べ、それがどのようにに化学に応用できるかを示した」。彼は、ブドウ酒の発酵に関する節の中でこの概念を述べていたが、そこで、ブドウ汁＝炭酸＋アルコールという式を示し、「今日の化学方程式のはしりといえるものを書くことができた」³³⁾ のであった。

なお、『化学原論』後のラヴワジエの研究に関しては、次のように手短かに述べられて終わることが多い。「ラヴワジエは有機物の分析に関しても開拓者であった。かれはまた呼吸と燃焼の類似に気づき、動物体における酸化速度を決定するため定量的実験を行なった。これは生理化学の始めである」³⁴⁾ とか、若いセガン（Arman Séguin, 1765-1835）とともに行った動物熱の研究は「今日の栄養学の基礎を築いた19世紀末のドイツのフォイト…の研究のもとになった」³⁵⁾ とかいった具合にである。

(5) フランス革命との関係

近代的な化学の出発点であり「化学革命」の成果と考えられる『化学原論』が出版された年、つまり1789年は、言うまでもなく、フランス革命が勃発した年でもある。また、よく知られているようにラヴワジエの最期は、革命政府の断頭台の上であった。こうしたことからであろうか、ラヴワジエの化学とフランス革命との関連が述べられることがある。たとえば、久保はラヴワジエの生涯を紹介した後、こう記している。

フランス革命は新興の中産階級が経済的および社会的実力を蓄積した結果、一挙に封建的遺風を絶滅し、社会の各方面からこれをぬぐいさった最も顕著な運動であった。歴史家はこの時より近世史を起算する。ちょうどほぼこれと時を同じくして近代化学が確立された。これは、決して単なる偶然ではな

い。³⁶⁾

だが、久保はこう指摘するだけで、「単なる偶然ではない」何らかの必然性あるいは繋がりがあったことを具体的に論じているわけではない。あるいは、アイドは「科学とフランス革命」という見出しの一節を設け、ラヴワジェの社会的な貢献や彼の最期の日についてのエピソードを記しているが、ラヴワジェの化学とフランス革命との関係についてははっきりとしたことを述べていない。³⁷⁾

一方、この点について踏み込んだ見解を示している人もいる。原は、ラヴワジェの社会的地位に注目しつつ、まず、次のように指摘する。

1768年以後のラヴワジェは、徴税請負人としての仕事に多くの活動時間を捧げた。後世の我々はラヴワジェの化学者としての面だけを重視しているため、彼は化学的な仕事ばかりをしていたように誤解しやすい。だが実は、彼の生涯の活動時間の大部分は、化学とは無関係な金儲け仕事に向けられ、化学的研究はいわばその余暇におこなわれたものだったのである。³⁸⁾

そしてラヴワジェ伝の著者の一人であるエイクロイドが「…ラヴワジェは徴税請負人としての収入がなくても、同僚科学者の大多数よりもはるかに金持ちであった。彼の性質のなかには我利我利と呼んでもよいような点が若干あったことを想起する…」云々と述べていることを紹介した後、原はこう記している。

このようにラヴワジェには、少くく非良心的な手段を用いても我利をはかるところがあった。あとで述べるように、学問上でも、酸素の発見や水の合成実験の優先権問題にたいして、同じような非良心的態度をとった。ラヴワジェという人物のなかには、まれにみる科学的天才と、卑劣なブルジョアの俗物根性が、仲よく同居していたのである。³⁹⁾

原によると、「ラヴワジェは貴族の階級に属してはいたが、新興成金の貴族にすぎなかったので、気分的にも経済的地位においても、大ブルジョアの部類だった」⁴⁰⁾と見做され、彼のブルジョア性は、たとえば酸素の発見や水の合成実験の優先権

といった学問上の問題にも表れているのであった。フランス革命はブルジョア革命と規定されるのが普通であるので、こうして、ラヴワジェの「ブルジョア性」という概念を介して「化学革命」とフランス革命はそれなりの関連性を持つことになるというわけである。

2. 伝統的なラヴワジェ像の検討

以上のようなラヴワジェ像を前にしてまず第一に気が付くことは、個々の史実解釈もさることながら、歴史叙述の態度そのものに重大な欠陥が含まれているという点であろう。これは、伝統的なラヴワジェ像の著者達が暗黙のうちに採用している〈現在主義〉presentismの必然的な帰結だといえる。ここでいう〈現在主義〉とは、現代の立場（たとえば、現代の科学理論）から歴史的な事象を裁こうとする立場のことを指し、歴史上の学説に対して安易に「正しい」とか「誤っている」とかいった評価を下したがる叙述の態度や、現代に受け継がれているものには高い評価を与える一方で、歴史の一時期には大いに隆盛を極めたが現代には存在しないものを酷評するといった姿勢となって表れる。たとえば、フロギストンを「不可思議な」とか「不可解な」とか形容する一方で、ラヴワジェが『化学原論』の元素表からソーダなどの当時の未分解物質を省いたことを「すぐれた洞察力」と評価しているのがその具体的な例である。

歴史研究にとってこの立場が全く不適切なのは、歴史的な事象に対するわれわれの理解が少しも深まらないという点にある。たとえば、「正誤」の「判定」について言えば、現代の科学理論を判断基準とする以上、その結果は既に明らかなのである。すなわち、現代に受け継がれているものが「正しく」、そうでないものが「誤り」である。したがって〈現在主義〉者は、あとはただ個別的な事例にあたってみただけでよい。しかしたとえば、フロギストン説を「不可解な」「誤った」学説と評価することによって、われわれは一体何を理解したことになるのか。「不可解」で「誤った」フロギストン説を信奉することができたラヴワジェ

以前の人々の「愚かさ」に気が付けばよいのか、そもそも、このような「判定」を下すことにどれほどの意味があるのであろうか。

歴史研究にどのような価値を見出すかは、それぞれの人によって違っているであろう。しかしどのような立場を採るにせよ、およそ「歴史研究」と銘打つ以上、＜現在主義＞に陥らぬように努めるべきであろう。たとえ、現代の価値観を過去に持ち込まないということが究極的には不可能であるにしても、である。現代まで生き残っているか否かに関わらず、ある歴史上の時点でかなりの影響力をもっていたものに対しては、なぜ、それがそうであり得たのかを当時の文脈に沿って明らかにすることが、歴史研究にとっての不可欠な基礎作業といえる。

以上のことを踏まえて具体的に検討すべき点を考えてみよう。まず第一に必要なことは、伝統的なラヴワジエ像においては否定的な扱いを受けていたものの意義を問い直してみることである。たとえば、

(Q1) 「ラヴワジエの化学体系における最も重大な誤り」とされるカロリック説と酸の酸素説はラヴワジエ自身の体系の中で、また同時代人にとってどのような意義を持つものであったか？とりわけ、ラヴワジエの化学体系のなかで重要な位置を占めるとされる酸素説について言えば、伝統的なラヴワジエ像は燃焼現象との関連でしかこれに注目していないが、そもそも「酸素」という用語が「酸の形成者」という意味から造られたことを考えれば、ラヴワジエの酸理論がどのようなものかを是非とも明らかにしなくてはならない。また、これに対する同時代人の対応も見しておく必要がある。

(Q2) (Q1)と同様にして、フロギストン説についても新たな光が投げられねばならないが、その際には次のようなことが検討されねばならないだろう。

(A) 伝統的なラヴワジエ像では、フロギストンを「空想の産物」とか「不可解な」とか非難する一方で、「最初の偉大な統一的理論」と評価している。後者の評価のみに気をとら

れると、バターフィールドが述べた「近代の科学史家たちはおおむねフロギストン説に好意的であろうとつとめてきた」⁽⁴¹⁾という見解を真に受けたいくなるが、しかしフロギストン説が化学における「最初の偉大な統一的理論」ということは、実証された見解なのであろうか？たとえば、フロギストン説は本当に「あらゆる化学変化の説明に使われていた」のか？本当に「最初」の「統一的」な理論だったのか？

(B) 既に見てきたように、フロギストン説の受容の様子については伝統的な立場の解釈においても見解が異なっている。この説はシュタールが提起してからすぐに広まったのか否か？さらにフロギストン説が「18世紀の中ごろから後半期へかけてヨーロッパ化学界を支配」するようになったのは、何か特別の契機があったためか？また、支配したのは、シュタールが唱えたそのままの形のフロギストン説であったのか？

(C) 「ラヴワジエが科学研究を開始したときに」フロギストン説が、「混乱した状態」にあったという認識は、妥当なものか？

ここで述べた観点を敷衍して言えば、伝統的なラヴワジエ像において否定的に論じられていたアリストテレス派の四元素説やパラケルスス派の三原質説についても、フロギストン説と同様の再評価が必要となろう。このことは、ラヴワジエ＝近代的な元素概念の確立者という伝統的な解釈の是非を検討する際にも不可欠な作業である。

次に、上述のこととは逆の発想も必要であろう。すなわち、伝統的なラヴワジエ像では高い評価を受けていたものの根拠を洗い直してみることである。たとえば、

(Q3) 「真の化学元素表の最初のもの」といわれる『化学原論』中の元素表(＝単体表)はどのような考え方に基づいて作られたのか？『化学原論』自体が「近代的で、今日においても読んで理解することができる」と評されるため、この表もあるいは「近代的な」まなざしで理解されてはいないだろうか？いずれにせよ、この

表はよく引用される割にはほとんど分析されることがないので、俎上にのせねばなるまい。

さらに質量保存則についても検討の余地はある。たとえば高校の教科書あたりに記載されているように、これが「ラヴワジェによって発見された」などという理解に今さら反論を加える必要はないにしても、これが実際にどのような使われ方をしていたのかは明らかにしておかねばならない。たとえば、伝統的なラヴワジェ像が暗黙のうちに仮定しているように、

(Q4) 質量保存則は、新しい元素を発見するために使われていたのか？

以上のことよりもさらに根本的な問題がある。現在でも通用する理論であるため、伝統的なラヴワジェ像では燃焼の酸素説だけを詳しく叙述しているが、

(Q5) ラヴワジェの研究の中心を燃焼現象と見做すことは妥当か？

ここでは紹介しておくだけに止めざるを得ないが、この問題を考える際には、ラヴワジェ自身が死の直前に獄中で執筆した未完成の遺稿中の自己評価が一つの手掛かりになるであろう。原の紹介によれば、それは次のようなものである。

酸化と燃焼についてのすべての理論。金属ならびに可燃性物質による空気の分析と分解。酸性化についての理論。多数の酸、特に植物性の酸についての、より正確な知識。植物性および動物性物質の組成についての基本的な概念。セガンが私と共同してつくった呼吸の理論。⁴²⁾

伝統的なラヴワジェ像に潜む〈現在主義〉は、歴史上の概念や学説に対する評価だけではなく、理論の確立の場面にも表れている。それは具体的には〈決定実験主義〉とでも呼んでよさそうな理解の仕方に見られる。この理解によると、たとえば、ラヴワジェの「ペリカンの実験」はこれのみで、数千年来の「元素の相互変換」理論を一挙に打倒するし、逆にラヴワジェの燃焼理論は比較的少数の「決定的な」実験によって確立するといっているのである。しかし、こうしたことは実際に起こり得ることであろうか。理論は実験事実の前には

それほどにも脆いものなのであろうか。むしろこの理解は、理論と実験事実との間の実際にあった関係から得られたものではなく、「そうあるはずだ」「そうあるべきだ」という論理の結果に過ぎないのではないか。つまり、ある実験が「決定的」と考えられるのは、あくまで今日の立場から見てのことであって、当時実際にそうであったか否かは歴史的な検証が必要なのではないか。

理論と実験事実との一般的な関係については、最近、科学哲学の方面でさまざまに議論されているのでそれを参考にさせていただくほかないが、歴史研究の観点から見て重要なことは、〈決定実験主義〉が採られた結果として、どのような歴史的な事象が無視ないしは切り捨てられたのかを考えてみることである。結論を急いで言えば、その事象とは、新理論が登場する以前の旧理論の変質過程や、新理論の受容過程そのものであると思われる。たとえば前者の例としては、ラヴワジェ以前の元素説を想定してよいだろう。フロギストンという概念が新たに必要になったことに端的に表れているように、「古代以来の元素説」がそのままの形で18世紀に存在しえたとは考えられないからである。

また、後者の例としてラヴワジェ理論の受容過程を見てみることにすると、史実は既に見た久保の叙述とは異なり、ラヴワジェの体系はすぐに受け入れられたわけではなかった。あるいは別の言い方をすれば、彼の体系が広く受け入れられるようになるには「決定実験の事実」が伝播する際の(想定される)タイムラグよりもはるかに多くの時間を必要としたし、ヨーロッパ各国でもかなりの差があった。また、「広く受け入れられる」といっても、多くの場合何らかの(時にはかなり重大な)修正を被っていたかもしれないのである。これは一体何を意味しているのだろうか。

これまでに何の明確な内容指定もせずラヴワジェの「理論」だとか「体系」だとか記してきたが、実はこれがくせ者なのである。しかしだからと言って、その具体的な内容が何かを現代科学の立場から、つまり〈現在主義〉的にあらかじめ決めてはなるまい。では、どうするのか、いうまで

もなく、当時の文脈によって、したがって受容過程を考慮しながら明らかにしていくのである。こうして受容過程の研究は、ある理論が異なった環境に置かれたときの対応の様子を見るためだけではなく、その理論自体を当時の文脈に則して理解するためにも重要な意義をもっているのである。

このように検討してみると、「化学革命」= 燃烧理論の転換という伝統的な図式が余りにも＜現在主義＞的であることは、もはや明らかであろう。すなわち、伝統的な解釈において、燃烧の酸素説が「革命」の中心と考えられるのは、これがラヴワジエ化学の他の構成要素（たとえば、カロリック説や酸性酸素説）とは違って現代にも受け継がれる側面をもっているからに過ぎず、当時の文脈との関連において「革命」が考察されているわけではないからである。このため、もっと根本的なところから問題を立ててみる必要がある。たとえば、

(Q6) 「化学革命」は果たして存在したか？そしてそもそも「化学革命」とは何か？

「化学革命」を「近代化学の成立」と同義とするなら、レスターの次のような見解の当否も併せて検討されねばならない。

…17世紀には真の化学革命が起こった。それは実際には、実験科学全体のいっそう大きな革命の一部であった。古い神秘的な教説がうちすてられ、原子概念がしっかりと樹立され、実験室が科学において新しく重要な地位を占めるようになり、化学者自身は相互に助け合う緊密な団体に結集した。人びとは科学の進歩と可能性に気づき始めた。「化学革命」という語はふつう18世紀末におけるラヴワジエとその仲間たちの業績をさすが、その道を準備したのは17世紀に起こった化学の完全な変貌であった。⁴³⁾

つまり、化学は17世紀の「科学革命」で既に近代科学の仲間入りをしていたというわけである。こう指摘しているものの、レスター自身は、相変わらずラヴワジエの新しい燃烧理論によって近代化学が建設されたと考えている。それはともかくとしても、この認識は、化学の近代化は17世紀の

「科学革命」よりも1世紀近く後に生じたというバタフィールドの「遅れた科学革命」⁴⁴⁾ という考え方とは相容れない。この点はどう考えればよいのだろうか。

「革命」という認識は、それが誰のどのような業績を指標にしようとも、過去とのある種の断絶を意味するだろう。その際この認識の基礎となるのは、「革命」前後の状況である。したがって、ラヴワジエ以前の化学をどのように把握するかによって、「化学革命」の理解も相当異なってくることになる。それゆえ、特に18世紀化学に対する幅広い関心はラヴワジエ研究にとって不可欠である。

またこの時、それぞれの社会において化学の在り方が異なっていることも考慮しておかなければならないであろう。一般的な傾向として伝統的な解釈は、化学が一枚岩的にいつでも、どこでも同じであることを暗黙の前提としているが、たとえばシュタール化学の受容の様子から看取できるように、この前提は十分に疑い得るからである。

この点に関連して言えば、ラヴワジエに対する理解をさらに深めるためには、彼の活動舞台であったフランス科学の伝統にもっと目を向けてみなくてはなるまい。伝統的なラヴワジエ像は＜決定実験主義＞を採っているため、科学上の問題に社会が何らかの影響を及ぼすことはない想定し、当時のフランス科学について何かを言及するにしても、それは彼の生涯を略述するときぐらいに限られている。しかし、この想定が正しいという保証はどこにもない。むしろその逆のことを見出す方がやさしいかもしれない。たとえば、レスターによれば、ラヴワジエが燃烧研究に着手したきっかけは街路照明にあった。街路照明自体が治安対策等の社会問題と密接に関係していたことを想像すれば、ラヴワジエの燃烧研究は当時のパリの社会と無関係ではあり得なかったことになる。前節では割愛したが、アイドが簡単に紹介しているラヴワジエの社会的な活動を考えてみるだけでも、彼の科学研究と当時のフランス社会との繋がりはかなりのものであったと予想できる。

その場合特に重要なのは、パリの科学アカデミー

であろう。ロンドンのロイヤル・ソサエティーと異なり、「上から」組織されたこのアカデミーは、少数のエリート集団であったが、さまざまな形で政府の要請に沿った研究を行っていた。したがって、次のような問いは十分に意味のあるものと思われる。

(Q7) アカデミー会員としてラヴワジェは一体どのような活動をし、その活動は彼の科学研究とどのような関係にあったのか?

さらに科学アカデミーに関連して言えば、ラヴワジェが行った共同研究にも注目しなくてはならない。彼は生涯を通じて、ラプラス(Pierre Simon de Laplace, 1749-1827)をはじめ何人もの人と共同研究を行っていたが、「化学革命」の主人公としてわれわれはどうしてもラヴワジェ個人にのみ目が行き、彼の共同研究者を脇に置きがちだが、当時の文脈において共同研究が持っていた意味・役割を明らかにする必要がある。とりわけ、反フロギストン説としてラヴワジェの理論が普及され、フロギストン論者たちとの間で論争が生じたときに、この共同研究の経験やバリの科学アカデミーでの活動実績はどのような影響を与えたであろうか。

最後に、フランス革命とラヴワジェ化学との関係についてであるが、この問題については、ラヴワジェの社会的な活動がもっと明らかにされない限り、確定的なことは何も論じられないであろう。原が指摘しているラヴワジェのブルジョア性について言えば、この概念が歴史概念かどうかはまず問題とされねばならない。

文献と注

- 1) 久保 昌二、『化学史——化学理論発展の歴史的背景』(白水社, 1959)。
- 2) 原 光雄、『化学を築いた人々』(中央公論社, 1973)。なお、この版は1954年出版の同名の著書を増補改訂したものである。
- 3) 田中 実、『原子論の誕生・追放・復活』(新日本出版社, 1977)。この著作は、1949年に三一書房から出版された同著者の『原子論の誕生・追放・復活——原子と化学』がもとになっている。

(著者のまえがきによると、旧著の第三部「化学と近代社会史」を省いた以外、内容は、実質上、旧著と変わらないとのこと。)

- 4) A. J. アイド著、(鎌谷 親善、藤井 清久、藤田 千枝共訳)、『現代化学史』、第1巻「基礎理論の時代」、(みすず書房, 1972)。原著作である *The Development of Modern Chemistry* は1964年に出版された。
- 5) H. M. レスター著、(大沼 正則監訳、脇岡 義人、内田 正夫訳)、『化学と人間の歴史』、(朝倉書店, 1981)。原著作の *The Historical Background of Chemistry* は1956年に出版。
- 6) 田中 実、前掲書、145-146頁。なお、引用に際しては、本特集における形式上の統一を計るために人名、用語などの表記を改めたところがある。以下もすべて同様。
- 7) 原 光雄、前掲書、58頁。
- 8) 久保 昌二、前掲書、40頁。
- 9) 同 上、44-45頁。
- 10) 田中 実、前掲書、127頁。
- 11) 原 光雄、前掲書、69頁。
- 12) A. J. アイド、前掲書、89頁。
- 13) 久保 昌二、前掲書、23頁。
- 14) H. M. レスター、前掲書、131-132頁。
- 15) 田中 実、前掲書、131頁。
- 16) 同 上、140頁。
- 17) A. J. アイド、前掲書、31頁。
- 18) H. M. レスター、前掲書、132頁。
- 19) 原 光雄、前掲書、45頁。
- 20) H. M. レスター、前掲書、147頁。
- 21) A. J. アイド、前掲書、60頁。
- 22) H. M. レスター、前掲書、148頁。
- 23) 同 上、同頁。
- 24) 同 上、149頁。
- 25) 同 上、同頁。
- 26) A. J. アイド、前掲書、62-75頁。
- 27) 久保 昌二、前掲書、44頁。
- 28) H. M. レスター、前掲書、157頁。
- 29) A. J. アイド、前掲書、82頁。
- 30) H. M. レスター、前掲書、155頁。
- 31) 同 上、155-156頁。
- 32) 久保 昌二、前掲書、46-48頁。
- 33) H. M. レスター、前掲書、157頁。
- 34) 久保 昌二、前掲書、48頁。

- 35) H. M. レスター, 前掲書, 157-158頁.
36) 久保 昌二, 前掲書, 41頁.
37) A. J. アイド, 前掲書, 83-88頁.
38) 原 光雄, 前掲書, 61頁.
39) 同 上, 62頁.
40) 同 上, 64-65頁.
41) H. バターフィールド著, (渡辺 正雄訳), 『近代科学の誕生』, 下巻, (講談社学術文庫, 1978), 125頁.
42) 原 光雄, 前掲書, 81頁.
43) H. M. レスター, 前掲書, 126頁.
44) H. バターフィールド, 前掲書, 115頁.

New Light on Lavoisier: The Research of the Last Twenty Years

1 Traditional Views on Lavoisier and His Chemistry

Makoto OHNO (Nagoya University)

In commemoration of the two hundredth anniversary of the publication of Lavoisier's *Traité Élémentaire de Chimie* (1789), *Kagaku-shi* will present a series of essay reviews of recent studies of Lavoisier and his chemistry in each forth coming issue.

As an introduction to this special program, I have surveyed five popular textbooks on the history of chemistry published in Japan and overseas before 1965, to illustrate typical, traditional accounts of Lavoisier.

These textbooks usually reconstruct the Lavoisier story on the following order: (1) the importance of the combustion study in chemistry; (2) the origin and development of the phlogiston theory, and its influence on the late eighteenth century; (3) the emergence of Lavoisier and his "crucial" experiments on combustion; (4) his *Traité* as a monument of the Chemical Revolution; (5) his social life as a

tax collector of the *ancien régime* and fate during the French Revolution. It is commonly claimed that Lavoisier's greatest achievement lay in his oxygen theory of combustion which overthrew the "mysterious" theory of phlogiston. Replacing "unscientific" theories of elements since Aristotle, this new theory further led him to establish the modern quantitative concept of elements, which in turn laid the foundation of Chemical Revolution.

The present article has posed questions to such a traditional account and pointed out its problems. These problems stem largely from its Whiggish interpretation which judges historical events solely from the modern point of view. It is essential for a critical historical research to see Lavoisier's work and activities in the light of his own time, as we will see some of the examples in the forthcoming essay review of this series.

〔広 場〕

錬金術をめぐる偶想

「化学史サロン—夏の集い'87」に参加して

川 崎 勝*

'87年8月27日午後、成蹊大学の一角で恒例の——とはいっても、報告者にとっては初参加であったが——「化学史サロン—夏の集い」が催された。今回の共通のテーマは「錬金術」であり、武藤先生の司会の下、三名の方々——その一人は、報告者の先輩でおられる吉本秀之氏であった——が、それぞれ異なった地域・時代を対象にして独自の観点から発表をなされた。

最初は、永松一夫先生が「日本の錬金術に関して」との題のもと、いくつかの実例からいわゆる錬金術の受容が、それを支える社会の価値観によって定まることをまず強調され、その後、独自の主張を展開なされた。今、手許に永松先生御自身による発表の要旨があるので、以下それをそのまま引用させていただきたい。

“平安朝の薬”2種を紹介した。これらを現代の眼でみると、実効のないものが、当時は珍重されていて、化学的操作（とその製品）の価値は、その時代の社会感覚で決まることがわかる。

錬金術をこのように理解すると、現代の化学工業でも似た状態のあることが指摘できる。

わが国の食塩の生産は、1960年代に新たに登場したイオン交換膜法が、塩田その他を駆逐して、ほぼ10年で100%置きかわった。イオン交換膜法は極めてスマートな方法ではあ

るが、海外の塩田法と比較すると、国際的な価格競争力はなく、塩の専売法という社会制度によって支えられているものである。

また、ウランの同位体を、イオン交換樹脂を用いて分離する技術は、誠にユニークなものであるにも拘らず、国に認知させ（公文書に数文字をつけ加えさせ）るのに数年を要した上、未だに広い社会的な認知を得る情勢には至っていない。

新しい技術を世に出すことに係わった、自分自身の経験をかえりみると、各々の節目で多くのエピソードが思い出されるが、それらは時とともに失われる一方で、特に工業界に身を置く方々には、個人的な記録を自ら残しておくことに努めるべきだと感じられる。

以上のような内容の発表が、多数のスライドを用いてなされ、また最後に述べられた「自分史のすすめ」という主張も、御自身の体験を踏まえているため大変説得的であった。ただ、少し欲をいわせてもらえるならば、「化学的操作（とその製品）の価値は、その時代の社会感覚で決まる」と述べられた際に、もう少し具体的に操作と製品の受容のされ方と社会の関係について突っこんだ分析をしていただけるとありがたかった。というのも、報告者自身、主張内容そのものには両手を挙げて賛成なのであるが、もし、われわれが過去の物質操作（殊に「錬金術的」と称されるような、われわれにとって未知で不可解なものの場合）を理解しようと欲するならば、まず手掛かりとなるのはそれが当時の社会においてどのような位置を占め、なぜ受容されたのかを具体的に調べていく

1988年3月8日受理

* 東京大学大学院
連絡先：

ことであると思うからである。

第二の発表は、小森田精子先生による「インドの錬金術」であったが、この発表は内容的に前半と後半に分かれていた。前半は、インド錬金術の概略ということで、まず、その歴史・目的・方法・内容に触れられた後、中心概念である Rasayana (長生術)、タントラの錬金術・タミールの錬金術、中国・オリエントとの関係について順に説明なされた。報告者にとって初耳の話ばかりであり、大変興味深く聴かせていただいたが、正直いって基本概念を何とか理解しようとする中で精一杯だったことを付け加えておかなければならない。

後半では、前半の内容を前提として、具体的にタントラの錬金術書の一つである Rudrayamalantra の Rasarnavakalpa の分析をなされた。まず、タントラの錬金術の11世紀の書と推定される同書の概要と位置づけを述べられた後、主な内容を簡単に紹介された。そして、同書で用いられる主要な概念、物質およびその操作について比較の詳細な説明を加えられた。私は、基本知識を欠いていたため、完全に内容を理解できたとは到底いえないが、それでも、小森田先生の発表が同書の精緻な読解の成果の上に成立していることは十分に看取できた。

なお、別の機会に小森田先生に直接お伺いしたところ、本発表の結論は次のようになるだろうとのことであった。

インド錬金術は

- 1) タントリズムと結びついて生まれ、アユールヴェーター医学の鉱物薬学の分野にその影響を残し、現在に至っている。
- 2) 長生術の色彩が濃い。
- 3) 物質変成と生命の維持とが並行してとり扱われている。つまり、錬金術におけるエリキサおよびその結果生成された貴金属(ほとんどは金)は長生薬として(治療薬という意味も含めて)用いられるのが最終目的であった。したがってエリキサの変成能は長生薬としての薬効を確かめる尺度とされた。

4) 中国、アレクサンドリア、アラビアの錬金術との相互交流は十分考えられるが、今のところ確証は得られていない。

なお、以上のうち、鉱物薬学との関連および3)の観点は、これまでほとんど指摘されたことがないそうである。以上の簡単な報告からも、おわかりいただけると思うが、小森田先生の発表は、十分まとまった内容を持った、独自の研究成果に基づくものであった。これを、どちらかといえば私的色彩の強い今回の集いでの口頭発表だけに終わらせることなく、論文の形でどこかに是非発表していただけたらと願うのは、報告者の個人的意見のみではないと思う。

最後の発表は、吉本秀之氏による「17世紀のヨーロッパ錬金術」であった。吉本氏の発表は、しばしば話題にのぼる「ニュートンは錬金術師か否か」という問いのあり方に対する歴史研究上の不毛性の指摘から始まった。これは、錬金術と化学という二分法をあらかじめ前提とした上で、ある事象がどちらに分類されるかを論じたとしても、われわれの錬金術理解に益するところはほとんどなく、むしろ、われわれが考えるべきことは、そもそも錬金術とはどのような営為であったのかということである、という指摘であると報告者には受け取られた。例えば、もし物体種の相互転換の可能性を認めたか否かという表面的な基準のみで、ある者が錬金術師か否かを判定するのならば、17世紀の物質理論に関与した自然哲学者たちは、当時復興しつつあった原子論に与したか、アリストテレス派の四元素説に忠実であったか、あるいは、さらに別の立場をとったか、という点にかかわらず、ほぼ全員が、錬金術師であることになってしまうだろう。われわれが探究すべきなのは、むしろ、どのような歴史的背景のもとで彼らが物体種の相互転換の可能性を信じたのかという点である。

さらに、16・17世紀のヨーロッパにおいて、錬金術は、決して物質理論に限定されない、極めて複雑な一つの運動であったということが出来る。例えば、魂の浄化、そしてそのアレゴリーとしての卑金属から貴金属への転換といった秘教的側

面を、錬金術は確かに併せもっていた。

このことを踏まえられた上で、吉本氏の話は、一応話題を物質理論としての錬金術に限定され、特にそれと原子論の関係、およびそこから生じる問題点へと進んでいった。例えば、物が変化していく中で何が不変であるのか、あるいは不変なものをどのようなものとして考えるのか、といったことが当時の人々の問題関心だったのである。

その後、話題はさらに具体化され、最近の研究成果に基づかれて、ペイコン、デカルト、ニュートンといった人々の物質理論とその特徴が順に述べられていった。なお、今回の発表では、吉本氏自身の考えは、それほど明示的には述べられなかったが、その点に関しては、最近平凡社から刊行された『ニュートン自然哲学の系譜』に収められた「ニュートンの物質理論」と培風館から近刊の『講座科学史』に収められる予定のデカルトの物質理論に関する論考を御参照いただければ幸である。

以下、吉本氏の発表に関連して、報告者が錬金術に関して考えたことを少し述べさせていただきたい。「錬金術」という語は、歴史上存在したあらゆる物質探究の営みのなかから、いわゆる近代化学と目される部分を除外した残りの活動全てに対して用いられることが多い。例えば、今回の集いで、日本の「錬金術」、インドの「錬金術」という表現が用いられたのも、この用法によるものであろう。私は、この用法そのものに反対するつもりはないが、問題にしたいのは、この用法の背後に、近代化学に特権的地位を与え、それ以外の活動には「錬金術」というレッテルを貼ればそれで事足りりとするような傾向がしばしば潜んでいることである。このような観点に立てば、吉本氏が指摘されたような、ある者が錬金術師か化学者かという不毛な問いかけが重要なものとなるのも自然なことであろう。

しかし、最近の欧米の錬金術そのものを研究対象とした仕事の成果を踏まえるならば、われわれは、もはや、錬金術を欲ぼけした人間によるたわけた試みと見做す必要もなければ、近代化学のあ

る部分を準備したもの（この観点でも、錬金術は近代化学の成立に貢献したとされるからこそ評価されているのであって、決して、その内容が立ち入って考察されている訳ではないことに注意）とだけ考える必要もないだろう。われわれが考察すべきなのは、錬金術はどのような歴史的背景のもとに成立しえたのか、それは何を問題とし解決しようとしたのか、またそれは何を社会にもたらしたのか、要するに錬金術そのものである。

それにしても、欧米の研究成果を目の当たりにしたとき、最も痛感させられるのは、日本と欧米の錬金術に対する関心の程度の差である。客観的に眺めてみても、欧米の方が錬金術に対する関心は強力で持続的であるように思える。例えば、イギリスの有力な化学史研究誌 *Ambix* の発行団体は「錬金術史および化学史学会」とはっきり錬金術の歴史を研究することを謳っている。そして、何よりも最近の錬金術研究の量の違いが、日本の錬金術に対する関心の欠如という事実を明らかにしている。これは、最近の日本における近代化学の歴史に対する関心の高まりという事実と対照させたときに、一層歴然としたものになる。この違いは、おそらく、欧米では錬金術を可能ならしめた伝統を多少なりとも受け継いでいるのに対し、日本では、近代化学の摂取には曲がりなりにも成功したとはいえ、錬金術の伝統とは全く無縁であったことによるのであろう。しかし、翻って考えてみれば、近代日本の歴史は、自分とは未知の伝統の摂取に努めてきた歴史でもあり、また今回の小森田先生の発表は、われわれにとって全く未知の伝統であっても、地道に研究すれば満足のいく成果を挙げられることを示しているように思える。日本からも、本格的な錬金術研究の成果が挙がることを願ってやまない。

最後に、報告の順序としては逆になったが、各発表の後には活発な討論が行われ、そしてその後の短い休息をはさんで次の発表が行われたことを申し添えておく。また、発表とその後の懇親会を通じて30名強の参加者であったが、終始和やかな雰囲気の中で集いは進行していった。これは、と

りわけ、会場の準備その他を一手に引き受けられた島原先生および成蹊大学の関係者の方、そして司会を務められた武藤先生の御尽力によるところ

が非常に大きい。ここに記して、感謝の意を表する次第である。

化学史研究 KAGAKUSHI
1988, pp. 46 ~ 47

〔広 場〕

年・総会に参加して

野 中 靖 臣*

1987年度化学史学会研究発表会および化学史学会年次総会（以後、それぞれ発表会および総会と略する）は去る10月3日（土）、4日（日）の両日、富山大学教育学部において行われた。富山大学教育学部は他の幾つかの学部と共に富山市の西郊、神通川を渡った所にあり、なお田園の趣を残した一角を占めている。会場としては教育実践研究指導センターという教育学部ならではの施設にある視聴覚教室が用意され、静かな中にも熱気に満ちた発表、討論がなされた。

第1日目には2件の一般講演と「化学史研究と化学教育」という題目でのシンポジウム（発表6件）が、第2日目には8件の一般講演が行われた。それらは藤崎先生（新潟大）の紅一点を含め、大学院生から名誉教授の方にわたる広い範囲の発表者による、理論化学から医学・薬学の分野にわたるバラエティーに富んだものであった。それらの内容については既に本誌¹⁾に報じられており、重複を避けるために割愛する。

さらに、第1日目と第2日目とにそれぞれ1件ずつの特別講演が行われた。第1日目の特別講演は富山医科薬科大学の難波恒雄先生による「本草の中の化学」というものであった。「本草」という言葉はよく聞き、よく用いられる語であるが、その言葉はいつ頃から（もちろん中国で）用いら

れたか、またそれはどんな性格をもつかという点は興味深い。御講演では、本草という学問は前漢の末頃（BC. 1~2C）から興った極めて古い伝統をもつものであり、本草には神仙と医薬の二面性をもつものであることが古い文献を引用して明らかにされた。そこには「不老延寿輕身」という我々人類のもつ永遠の課題が含まれるという御指摘には深い感銘を覚えた。医薬という面では薬物の製法、評価に多くの近代的意味を含むものがある事も驚きであった。

第2日目には、中国長春東北師範大学教授の廖正衡（Liao Zhengheng）先生による、「化学方法の発展を論ず」という特別講演が行われた。先生は化学史の発展に較べて、化学の研究に欠くべからざる道具である化学方法についての歴史的研究が未だ少ないことに注目され、その発展過程に関する研究をなされてきた。先生によれば化学方法を歴史的に見ると、1) 思弁的方法 2) 準実験的方法 3) 経験的方法 4) 理論的方法 5) 総合的方法という五段階の発展を経過してきたということである。その詳細は講演要旨²⁾に譲るが、今日の化学研究の対象は日増しに抽象化、複雑化し、単一の方法では化学発展の要求を満たしきれなくなったという御指摘はややもすると自分の殻に閉じ籠もりがちな我々に大いなる警鐘をならしていただいたものと思われる。

第1日目の講演に続いて総会が開かれた。そこでは会務および事業報告、会計報告がなされた後、

1988年3月3日受理

* 福岡女学院短期大学

連絡先：〒816 福岡市南区日佐3-42-1（勤務先）

議題として 1) 事業計画案の件 2) 1988年度予算案の件 3) 次期年・総会会場の件等が提案され、承認された。議題 3) では来年度の年総会は秋に藤井清久氏(東京工業大学・本学会理事)のお世話で、東京工業大学で行われることが承認された。

総会に続いて富山大学教育学部会議室において懇親会が行われた。特別講演をお願いした難波恒雄先生、廖正衡先生をはじめ、多くの方の出席により、笑顔の絶えぬ、和やかな歓談に北陸の秋の一夜を過ごした。最後になりましたが、特別講

演をしていただいた難波恒雄、廖正衡両先生、およびその特別講演において座長をしていただきました山崎高應(富山医科薬科大学教授)先生に感謝申し上げます。さらに、発表会および総会の企画、運営や懇親会でのお世話をいただいた富山大学の林良重先生および関係者の皆様に参加者の一人として心から御礼申し上げます。

文 献

- 1) 『本誌』1987. 131-145頁.
- 2) 『本誌』1987. 128-129頁.

〔紹介〕

CHOC の高分子化学史資料

Peter J. T. Morris, *Polymer Pioneers : A Popular History of the Science and Technology of Large Molecules*. (Center for History of Chemistry, Publication 5) 88 pp. Philadelphia, U. S. A. : Center for History of Chemistry, 1986. \$7.50.

Eric Elliott, *Polymers & People : An Informal History*. (Center for History of Chemistry, Publication 6) 32pp. Philadelphia, U. S. A. : Center for History of Chemistry, 1986. \$3.00.

アメリカの化学史センター (Center for History of Chemistry, 略称 CHOC, ペンシルヴェニア大学) では、1982年の設立以来、アメリカ高分子化学に関する一次史料の所在調査とその保存・収集、生存研究者とのオーラル・インタビューなどを行う「ポリマー・プロジェクト」(Polymer Project)を進めている。本誌でもすでに紹介されているように、CHOC はアメリカ化学会とペンシルヴェニア大学との合併事業として発足した組織であるが、財政的には民間や財団や篤志家からの寄付金に支えられている部分が多い。ポリマー・プロジェクトも、デュポン、エクソン、ダウ、ジェネラル・エレクトリックといった大手民

間企業や、NEH や NSF などの財団からの資金援助を受けて進められている。ここに紹介する2冊の高分子化学史に関するブックレットは、プロジェクト活動の一端を表すものであり、学術的な報告というよりは、むしろ内外の研究機関・スポンサー・化学史研究者に対する公報的な意図のもとに出版されたものと見なすことができる。両書の性格は異なるが、共に高分子化学・高分子化学工業の発展の歴史を一般読者向けに平易に解説した小冊子である。とはいえ、とりわけモーリスの *Polymer Pioneers* (ポリマーの開拓者たち) は通俗的啓蒙書と違って、最近の歴史研究の諸成果を消化しているという点で、一定の学問的水準を維持した一読に値する紹介書である。

モーリスは、1982年にオックスフォード大学でドイツのIG社の合成ゴム開発史に関する学位論文(“The Development of Acetylene Chemistry and Synthetic Rubber by I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, 1926-1945”)を書いて博士号を取得し、CHOCのスタッフに加わったイギリス人の若手化学史家である。*Polymer Pioneers* は、題名のとおり、高分子化学・高分子化学工業の歴史に関わる重要な研究者の伝記と研究業績の解説から成り立っている。巻頭には18頁の概論がある。以下に19世紀後半から20世紀中葉までの研究活動をテーマ別に6区分し、それぞれの冒頭にその領域での業績年表を掲げ、各テーマから2名ずつ、計12名の人物を取り上げてい

る。テーマ別にその内訳を見ると、「前史」では初期の重合研究者ベルトウロ (Pierre E. M. Berthelot, 1827-1907) とセルロイドの発明者ハイアット (John W. Hyatt, 1837-1920), 「ゴムと樹脂」ではベークライトの発明者ベークランド (Leo H. Baekeland, 1863-1944) とゴムの長鎖状構造の初期の主張者ピクルス (Samuel S. Pickles, 1878-1962), 「高分子論争」では高分子説の提唱者シュタウディンガー (Hermann Staudinger, 1881-1965) とそのライバルのマルク (Herman F. Mark, 1895-), 「合成高分子化学」ではナイロンの発明者カラーザース (Wallace H. Carothers, 1896-1937) とアメリカ高分子化学の重鎮マーヴェル (Carl S. Marvel, 1894-), 「ポリマーの物理化学」ではクーン (Werner Kuhn, 1899-1963) とフローリー (Paul J. Flory, 1910-1985), そして最後の「立体規則性ポリマー」では2人のノーベル賞受賞者チーグラー (Karl Ziegler, 1898-1973) とナッタ (Giulio Natta, 1903-1979) である。マイヤー (Murt O. H. Meyer, 1883-1952), スヴェドベリー (The Svedberg, 1884-1971), シュルツ (Guenter V. Schulz, 1905-), ケルン (Werner Kern, 1906-1985) といった科学者もなぜ同等に取り上げられなかったかという疑問も残るが、紙面の制限や本書の性格などから考えてやむを得ないのかもしれない。解説は簡潔ながら (1名につき2-3頁), 手際よくまとめられている。豊富な写真が挿入されているが、その中には著者が直接関係者に当たって探し出したと思われる未公刊のものも含まれている (例えばピクルスの実験室, 32歳のクーンのポートレート)。巻末のビブリオグラフィー (4頁) には最近までの二次文献がよく網羅されている。全体として、取り立ててオリジナルな解釈は含まれていないが、評者がこれまでに見てきた高分子化学史に関するこの種の概説書の中では、最も読みやすくかつ信頼できるものの一冊である。

CHOC では、1986年10月末から11月にかけて「ポリマーと人々」(Polymers & People) と題する高分子化学史・高分子化学工業史の展示会を開催した。2冊目のブックレットは、この時の展示物

(写真・解説) を本の形にまとめたものである (展示会の模様は *CHOC News*, vol. 4, no. 2, 1986, pp. 1, 9-13 でも報告されている)。解説を担当したエリオットはペンシルヴェニア大学科学史科学社会学科博士課程の院生であり、CHOC のメンバーとしても活躍している。ここで扱われているテーマは、初期の高分子研究、アメリカにおける戦時下の研究、ポリマー製品の商業化、現代生活と高分子との関わりなど幅広い。一昨年の秋に CHOC を訪れた折に評者もこの展示を見る機会を得たが、期待に反してそれほど珍しい歴史的展示物はなかった。歴史家の立場からすれば、展示会のオープニングで行われた、ベイリー (William J. Bailey), ベイカー (William O. Baker), マルク, プライス (Charles C. Price) ら、アメリカ高分子化学史の生き証人によるシンポジウムの講演集を合わせて掲載したならば、より充実したものになったと思う。いずれにせよ本書は、プロジェクト活動の一端を知るうえで役に立つであろう。

これら2書の刊行は、ポリマー・プロジェクトのいわば序論といったところであろう。高分子化学史・高分子化学工業史に関する一次史料の所在調査もかなり進み、それをまとめたガイドブックも近い将来、刊行されると聞く。生化学史・分子生物学史の分野ですすでに出ている一次史料ガイドブック (David Bearman and John T. Edsall, eds., *Archival Sources for the History of Biochemistry and Molecular Biology: A Reference Guide and Report*. Philadelphia, U. S. A. : The American Philosophical Society. Distributed by University Microfilms International, Ann Arbor, Michigan, U. S. A. 1980) に匹敵するものができるだろうと評者は期待している。

CHOC ではさらに化学者や遺族に働きかけて、一次史料の収集・整理・保管の作業も行っている。最近では、アメリカの高分子化学者として初めてノーベル賞を受賞し先年没したフローリーの大量の研究ノート、講義ノート、手稿、手紙類 (15箱分) が夫人により CHOC の本拠たるスミス記念

コレクション（ペンシルヴェニア大学中央図書館内）に寄贈され、「フローリー文書」（Paul J. Flory Papers）としてすでに研究者に公開されている（CHOC News, vol. 4, no.1, 1986, pp. 1, 10参照）。米国のこうしたプロジェクト活動を見るにつけ、高分子化学史はおろか科学史全般にわたって国内の未公開一次史料を組織的に調査し、それを責任をもって保管・整理・公開する専門機関をもたないわが国の現状を嘆かわしく思う。歴史の当事者としての科学者が世を去っても、彼らの残した身の史料は、第三者が何らかの組織的な受け入れ対策をとらない限り、次々に散逸したり廃棄されてしまうばかりである。公刊一次史料（印刷された論文や著書など）の吟味だけで済ませる科学史研究の時代は既に去り、こうした未公開のマニュスクリプト類をも十分検討した歴史研究が本流になりつつある現在、CHOCの地味ではあるが化学史研究者にとってかけがえのない仕事は、今後の日本の科学史活動のあり方にも重要な示唆を与えているように思う。

ここに紹介した2書は、CHOCがこれまでに発行した第5冊目、第6冊目の出版物であるが、参考までに高分子化学史以外のもので現在までに刊行されているCHOCのブックレットを以下に紹介しておく。これらはCHOC（Center for His-

tory of Chemistry, Edgar Fahs Smith Hall, South 34th Street, Philadelphia, PA 19104-6310, U. S. A.）に直接注文することにより購入できる。

Publication 1

David J. Rhees, *Joseph Priestley : Enlightened Chemist* (1983). \$3.00.

Publication 2

John A. Heitmann and David J. Rhees, *Scaling Up : Science, Engineering, and the American Chemical Industry* (1984). \$3.00.

Publication 3

George D. Tselos, ed., *A Preliminary Guide to Archives and Manuscript Collections in the History of Chemistry* (1984). (品切れ)

Publication 4

Jeffrey L. Sturchio, ed., *Corporate History and the Chemical Industries : A Source Guide* (1985). \$3.00.

Publication 5

George D. Tselos and Colleen Wickey, eds., *A Guide to Archives and Manuscript Collections in the History of Chemistry and Chemical Technology* (1987). \$7.50.

(Publication 3の改訂増補版)

(古川 安)

[紹介]

渡辺啓・竹内敬人 著『読み切り 化学史』
東京書籍, 1987年, A5判, 275頁, ¥2,800

高度技術をリードする今日の化学を、その成立に遡ってより深く理解すべく、化学教育、特に高校化学の参考のために書かれた化学史である。

著者、渡辺（物理化学）、竹内（有機化学、化学史）は共に化学教育に関心深く、多くの教科書、研究書の著述・翻訳がある。化学史にも夙に関心を寄せ、特に竹内は『世界科学者事典・化学者』（島原『本誌』1987, 90頁参照）の監訳者、『化学の基本六法則』（岩波ジュニアブックス）などの著者として知られている。

本書は東京書籍の月刊誌『高校通信・化学』に

連載したものを纏めた由で、その内容は高校化学関係者には既に相当広く知られているようである。内容構成は次のとおりである。

I. 化学の誕生

1 錬金術の歴史, 2 ボイルの法則, 3 フロギストン説と質量保存の法則, 4 気体化学, 5 化学の基本法則とドルトンの原子説, 6 原子から分子へアボガドロの分子説の確立, 7 原子量の決定と当量, 8 原子量の基準の歴史。

II. 物理化学の成立

1 酸・塩基の当量概念の成立, 2 電離説の成立, 3 酸・塩基理論の発展, 4 指示薬の歴史, 5 pHの歴史, 6 酸化還元概念の確立, 7 熱の本性について, 8 熱化学とヘスの法則, 9 質量作用（平衡）の法則, 10 コロイド化学の成立, 11 理想気体

と実在気体, 12化学反応速度研究の発展, 13原子の太陽系モデルの成立, 14エネルギー量子とボーアの原子模型, 15化学結合の考え方, 16放射性元素と同位体の発見.

III. 無機化学の歩み

1 ハロゲンの発見, 2 希ガスの発見, 3 アルカリ金属の発見, 4 アルカリ工業の発展, 5 空中窒素の固定, 6 硫酸製造法の発展, 7 電池の発見, 8 実用電池の発展, 9 鉄の歴史, 10 非鉄金属の歴史.

IV. 有機化学の歩み

1 有機化学の誕生, 2 有機化合物の構造, 3 ベンゼンの発見, 4 アニリン染料の誕生, 5 高分子の発見とミセル説, 6 プラスチックの歴史, 7 人造繊維の発展, 8 ナイロンの発見.

少数の長い項目を除き殆どの項目が5頁で, 連載記事を活かして読み切りとした事が窺われ, 42項目の豊富な事例史集となっている. 項目間に関連があるのは当然で, これを深追いすれば通史となってしまうところ, ほどよく切り上げている. ただし, 単に通史を区切った形で, 続けて読んだ方がよくわかる部分のあるのも当然であろう. 相互参照については改善の余地がある.

基礎化学の全領域をまづもってよく網羅し, 解り易く魅力的にまとめている. 学習の参考に, 授業の準備に, これだけの材料を揃えるために渉猟すべき書籍・資料は夥しい数にのぼる筈で, 化学, 化学教育関係者にとって座右の書としての利用価値は絶大なものがあろう. ただ, 難を言えば, 周期律, 結晶構造, 触媒化学などの項目はあって良い筈である. また無機化学が, その理論的側面をI, II部に託し得ることもあって実用的工業的話題が豊富なのに対して, 有機化学は後半の高分子化学を除いては, 構造理論に偏っているきらいがある. 天然有機化合物の研究史, 石炭・石油化学工業, 食品・栄養・生化学などの項目がはしくなって来る. 紙数の都合で相当数の項目を割愛した由で, これを思い合わせると, 叙述, 組版に工夫を加え, さらに多少値が張っても, より網羅的でありたかったとも思われる.

既往の書の中でやや似たものとして, 奥野, 久

保, 都築, 白井『化学の発明発見』大日本図書, 1958があげられよう. 両者を比べると, 同書が著者の化学史的関心を中心として, 現代化学を一応理解した者のために書かれた感じがやや強いのに対して, 本書は読者に語りかける姿勢がより多く感じられ, 往時のデータや図版が多いなど, より具体的で, 化学を理解させる化学史であることがわかる. また, 筆者の10年前のささやかな試み『化学史による 新基礎化学』開成出版1978(『本誌』No.11 p27参照)において力の及ばなかった諸点が美事に充足されている多くの例に接し得るのは幸いである.

今までつながっていなかった点, お留守になっていた領域について首肯納得し得た項目がいくつかあり, 理解の喜びを味わうと共に, 化学教育における化学史の効用について今更のように認識を新たにしたことである. 今後, 学生に化学史的な参考書を紹介する際, 最初の一冊としては本書をあげることになるであろう.

さて, 最も本質的な関心は, 盛られている史実は正確か, そのヒストリオグラフィは正当であるか, という点であろう. しかし, これに完全に答えることは至難である. 前者については, 一次史料から最近の研究まで, 著者以上の夥しい調査が必要である. 後者については, 化学教育のための化学史がいかなるヒストリオグラフィに基づくべきかは, 化学教育に化学史をどう適用するか, その考え方によって極端に変わり得るのであり, その辺は未整理の状態であると言えよう.

史実, 事実の誤りや不適切な説明から, 用語の誤りやミスプリントに至るまで, 気のついた問題点は相当数にのぼる. 中には筆者の思い過ごしもあるだろうが, わかって読む者は兎も角, 初学者には僅かの事が躓きとなるのであって, 本書のような場合は特に重要である. 二三例をあげるならば, すでに10年余前に話題となり, 訂正された(広田『本誌』No16, P42参照)ブラウンが花粉の運動するのを観察した, とする誤りがそのままになっている. また, オリジナルなルクランシェ電池の記載が全くなく, ルクランシェがマンガン乾電池を発明したことになっている. なお,

W. トムソン (ケルビン卿) のものとして掲げられている肖像は紛れもない J. J. トムソンのものである。

本書の化学史記述は大筋において化学者のものであり、したがって伝統的解釈によるものと言えよう。これは本書の限界であると言い得ようが、反面、教科書の化学史になれた読者が異和感なく親しめる所以でもある。評価の分かれる所であろう。その中にあって、例えば倍数比例の法則の発見についてはドルトン、ウラストン、ベルセリウスの三者をあげて多面的に柔軟に記述され、原子、原子量についてはドルトンにやや甘いものの、その後の当量との葛藤とその收拾が充分述べられている。その他全体として、詳細なだけに、あまりに簡略な教科書化学史から短絡的に形成される誤った常識を大幅に訂正してくれることは確かである。指示葉の“発見者”としてのボイルのところでは、真の発見者を厳密に特定するのとは別の“実際上の発見者”の基準にふれられているのも興味深い。フロギストン説ははじめ今日の化学と異なる旧説を殊更否定的に扱うようなことが殆どないのも好感がもてる。結局は現代の化学を教える化学教育にあっても、苟くも歴史に触れる以上は、旧説を紹介する際には可及的その時代におけるその意義と妥当性において述べるべきである。そのよ

うな認識は、歴史上の旧説と相通ずる先入観念を抱いていることの多い生徒に対して説得的な教育をなし得る教師の必須な資質でなければならない。

おしなべて本書は、化学史を化学教育に適用するべく、どんな立場から見てもあまり無理のない最大公約数的な限度を充たすものであり、今後この分野における好個の叩き台となり得るものと思われる。

読み切りを統合する意味で索引と年表は特に重要であるが、若干の不備が感じられ、一層の充実が望まれる。各頁上端の見出しとしては I ~ IV 部の表題よりむしろ小項目の方が必要で、左頁上には是非ほしいところである。座右の手引書としての役割からすると、読者の入手しやすいものを中心として、参考書の紹介は是非ほしいし、同様な意味から、人名については、少なくとも人名索引にはフルネームの原綴がほしいところである。

最後に、本書の出版と前後して、『化学と教育』Vol.34, No. 4 ~ Vol.37, No. 1 に連載された講座“化学史・常識のウソ”の一翼を担ったことは筆者にとって大きな啓発となり、この一文を草する上の視点を与えられ、且つ苦吟を強いられることになった事を特に附記したい。

(小塩玄也)

雑 報

海外学会短信 (1987年秋-1988年夏)

- ・ボスコヴィチ没後200年記念シンポジウム (イタリア)
Bicentennial Commemoration of R. Boscovich, 1987年9月15-18日、於ミラノ、Osservatorio Astronomico di Brera 主催。
- ・アメリカ科学史学会・技術史学会合同年会 (アメリカ)
HSS/SHOT Annual Meeting, 1987年10月29日-11月1日、於ノースキャロライナ州レイライ (30日に「ロバート・ボイルと彼の遺産」、1日に「化学技術史の新方向」と題するシンポジウムがあった)。
- ・中西部科学史ジュントー (アメリカ)
Midwest Junto for History of Science, 1988年3月18-20日、於ノートルダム大学。
- ・ボスコヴィチ・シンポジウム (イタリア)
Boscovich in Rome, 1725-1779 : His Scientific

Life and Works, 1988年4月、於ローマ、Istituto della Enciclopedia Italiana 主催。

- ・パストゥール研究所の歴史に関する国際コロキウム (フランス) International Colloquium on the History of Pasteur Institute, 1988年6月7-10日、於パリ、Institut Pasteur 主催。
- ・ラテン・アメリカ科学史技術史会議 (ブラジル)
The Second Latin American Congress of the History of Science and Technology, 1988年6月30日-7月4日、於サンパウロ。
- ・イギリス科学史学会・アメリカ科学史学会合同会議 (イギリス)
BSHS-HSS Anglo-American Conference, 1988年7月11-15日、於マンチェスター (12日に「化学革命」「第一次大戦期の化学」と題するシンポジウムがある)。

(Y. F.)

編 集 後 記

1988年第1号をお届けする、今号では久しぶりに教育シリーズを掲載した。日吉・中山両氏の原稿は内容的にも前に掲載された日吉氏による教育シリーズと関係が深いので、両氏にお願いして若干書き直して頂いた。これからは適当な原稿があれば教育シリーズは継続してゆきたいと考えている。

新しいシリーズとして今号からラボワジェ研究入門が始まった。その趣旨や内容は、大野氏の解説されたとおりである。御愛読をお願いする。

今夏も『化学史サロン…夏の集い'88』が開催される。今年は化学技術研究所の亀山哲也氏のお世話で、表紙裏の会告欄に掲載したとおり、化学工業技術を中心としたものになった。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、今年の年会は東京学芸大学（小金井市）で開催されることに変更された。大沢教授にはいろいろお世話になるが、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(株)
協和純薬(株)
(株)研成社
三共(株)
三共出版(株)
塩野義製薬(株)
白鳥製薬(株)
武田科学振興財団
田辺製薬(株)有機化学研究所
東レリサーチセンター
(株)培風館
肥料科学研究所

各種問合わせ先

○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) 内田老鶴圃

化学史研究 1988年第1号（通巻42号）

1988年3月30日発行

KAGAKUSHI 1988, No. 1. [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 KASHIWAGI
千葉県習志野市津田沼 2-17-1 千葉工業大学内
c/o Tatsuaki YAMAGUCHI, Chiba Institute of
Technology, Narashino, Chiba 275, Japan
Phone 0474 (73) 3075

印刷 (株)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) (株)内田老鶴圃

〒112 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 塩 玄 也 武 藤 伸

島 原 健 三 山 口 達 明

『化学史研究』投稿規定 (1985年12月7日改訂)

化学史学会編集委員会

1. 投稿資格 著者のうち少なくとも一人は本会会員であること。但し、編集委員会が認めた場合あるいは依頼した原稿についてはこの限りではない。

2. 投稿期日 本誌は年4回(原則として3月、6月、9月、12月)発行するので、余裕をみて投稿すること。但し、査読を要するものは、さらに最低1ヶ月の査読期間を見込むこと。

3. 原稿区分 つぎのいずれかを著者が選択して指定すること。但し、編集委員会が変更することがある。

——論文・寄書・総説・解説・原典翻訳・紹介・資料・雑報・広場・討論——

なお、新しい知見をまとめ一定の結論に導いたものを論文、断片的ではあるが新しい知見を含むものを寄書と区分する。

4. 原稿の審査 論文・寄書については編集委員会あるいはその依頼する者が査読を行い、その結果によって編集委員会が採否を決定する。その他のものについても訂正を求める場合がある。

5. 校正 著者校正を一回行う。そのための原稿の写しは著者の手許に保管しておくこと。それに基づいて再校以降を編集委員会が行うので、校正刷はなるべく速やかに返送すること。

6. 別刷 掲載された論文などの別刷を希望する場合は、著者校正の際に必要な部数を申し込み、別に定める料金を支払うこと。

7. 著作権および転載 掲載された記事等の著作権は本会に所属するが、編集委員会の承認を得れば他に転載することができる。

8. 投稿方法 原本およびその写し一通を別に定める投稿先に書留便にて郵送する。

なお投稿先は変更される場合があるので、最近号の会告に注意すること。

執筆要項

1. 原稿はなるべく400字詰原稿用紙を用い、完全原稿とする。水性のインクやHより硬い鉛筆はなるべく避けること。

2. 投稿原稿の第1枚目に、①投稿区分、②題名、③著者名、④所属、および⑤校正等送付先(電話番号)を記すこと。

3. 論文・寄書・総説・解説には、欧文で題名、著者名、所属および要旨を別紙添付すること。欧文要旨は約200語(ダブルスペースでタイプ用紙1枚程度)とし、なるべくタイプする。

4. 論文は400字詰原稿用紙40枚をもって一応の限度とする。

5. 原稿は横書き、現代かなづかいによる。

6. 読点はコンマ(,)、句点はピリオド(.)を用い、文中の引用は「」の中に入れる。

7. 元号その他西暦以外の紀年法によるときは、必要に

応じて()内に西暦年をそえる。

8. 外国人名や地名は、次のいずれかの方法に統一する。(a)原綴を用いる場合は初出の個所に()内にカタカナによる表示をつける。(b)カタカナを用いる場合は、初出の個所に()内にその原綴またはローマ字転写を示す。(c)よく知られたものについてはこの限りではない。

9. 欧語は、タイプまたは活字体で記すこと。

10. 引用文が長いときは、行を改め本文より2字下げて記す。

11. 図および構造式などはそのまま製版できるように墨または黒インクで白紙上に仕上げ、それぞれ挿入個所(必要に応じて大きさも)を赤字で原稿の右側に指定すること。なお、粗書き原稿で希望する場合には本会でトレースさせ、別途代金を請求する場合がある。

12. 写真等はなるべく原本を添付し、返却希望の場合はその旨を明記すること。

13. 単行本および雑誌名は、和漢語の場合には『』の中に入れ、欧語の場合にはイタリック体(下線を付す)を用いて表す。

14. 論文の題名は、和漢語の場合には「」の中に、欧語の場合には「」の中に入れること。

15. 単行本などの中の特定の章または節の題名、および編纂物等に含まれる文書名も、和漢語の場合には「」に入れ、欧語の場合には「」に入れる。

16. 文献と注は通し番号1), 2)……を用い、本文中の相当個所に肩つきで番号を示し、本文の最後に一括して記すこと。

17. イタリック体は下線_____, ゴチック体は波線~~~~~を付け、それぞれ赤字で原稿中に指定する。

18. 引用文献の書き方は、以下に示す事例に準ずる。

例

〈論文〉

1) 仁田 勇, 「化学史周辺雑感」, 『本誌』, 1983, 123-126頁。

2) 辻本満丸, 「姥鯨肝油中の新炭化水素について」, 『日本化学会誌』(以下『日化』と略す), 55 (1934), 702。

3) Wallace H. Carothers, 'Polymerization', *Chemical Reviews* (以下 *Chem. Rev.* と略す), 8 (1931): 353-426, p. 355。

〈書籍〉

4) 日本化学会編, 『日本の化学百年史——化学と化学工業のあゆみ』(東京化学同人, 1978), 580-597頁。

5) Arnold Thackray, *Atoms and Powers: An Essay on Newtonian Matter-Theory and the Development of Chemistry* (Cambridge, Mass.: Harvard University Press, 1970), pp. 14-18。

投稿先 〒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『化学史研究』編集委員会

化学構造式—書き方と読み方—

丸田銓二郎著 A 5・176・定価1,900円

本書は化学の言葉である『構造式』を理解する手助けとして著わされた入門参考書である。まず初めに構造式の仕組み、すなわち約束ごとを平易に説明し十分理解してもらう。そのうえで教科書によく出てくる化合物、日常生活に関係深い物質の構造式をとりあげ、一つ一つ馴れ親しみながら、書き方・読み方や構造式の持つ情報を読み取る力を自然に身につけてもらう。これから化学を学ぶ方、どうも構造式が苦手だという方はぜひご一読下さい。

【目次】 I 編 構造式を理解するための基礎知識 II 編 基礎的な化合物の構造式
III 編 応用的な構造式

ライフサイエンスの有機化学

東京薬科大学 樹林千尋／秋葉光雄 共著 A 5 W・190頁・定価2,600円

生体物質のうち重要な化合物群、すなわち炭水化物、タンパク質、脂質、核酸の4群をとりあげ有機化学の観点から解説した。内容は基礎事項を重視し、一般基礎化学を習得した学生であれば一読できるよう努めた。また各章末に演習問題やライフサイエンスにおける最新の話題を取り上げ、学習の発展をはかった。有機化学から生化学への橋渡しがスムーズにいく好テキスト。

最新成果を取り入れ増補改訂版完成!!

ガスクロマトグラフィ入門 薬学・医学・ 農学への応用 (増補改訂版)

岐阜薬科大学 河合聰著 A 5・166頁・定価2,300円



三共出版

〒101 千代田区神田神保町3-2

TEL 03・264・5711 振替 東京1-1065

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 A 5 判 432頁 定価6600円 (〒300円)

明治、大正、昭和と激動する時代を背景に教育一筋に生涯をかけた旧制第六高等学校教授山岡望の生きざまを克明正確に描いた伝記。山岡教授と同時代に生きた旧制高校の体験者はもちろん、現代の大学、高校において教職にある人たち、そして次代の教育に関心をもたれる方々にはぜひ本書の一読をおすすめする。

【内容主目】 I. 序章 II. 操山のふもと III. 東京の28年 IV. 化学史家山岡とゴルドン敬仰 V. 第一回化学教育賞受賞講演 VI. NHK全国放送「教える」 付録 山岡望年譜「著作一覧」等。

物理のあしおと 奥田 毅著 A5判・364頁・定価2800円(〒300円)

世界医療史

—魔法医学から科学的医学へ—

E. H. アッカークネヒト著
井上清恒・田中満智子共訳

■ A 5 判・336頁・定価3800円

科学史入門

—史料へのアプローチ—

D. ナイト著
柏木肇・柏木三重編著

■ A 5 判・742頁・定価12000円

内田老鶴圃

〒112 東京都文京区大塚3-34-3

☎(03)945-6781 FAX(03)945-6782