

化学史研究

KAGAKUSHI

The Journal of the Japanese Society for the History of Chemistry

Vol. 16 No. 1 1989

巻頭言	化学史と化学教育.....	柏木 肇 (1) ✓
寄書	シス・トランスの命名百周年に当たって.....	竹林松二 (4)
解説	古くて新しき問題——ガラスの構造について——.....	川井 雄 (11) ✓
特集	ラヴワジェ研究入門 第5回 ラヴワジェとカロリック説.....	島原健三 (20)
広場	古典的な錯塩の教材化——合成実験を中心として——日吉芳朗・中山正紀 (30)	
	夏のサロン 報告記.....	飯島 孝 (35)
紹介	H. G. Hummel, ワルター・レッペの遺産.....	大作 勝 (38)
	石田純郎『蘭学の系譜』・『江戸のオランダ医』.....	大野 誠 (46) ✓
雑報	化学史研究資料の海外からの入手法.....	森 正由 (3)
会報		(49)

EDITORIAL: History of Chemistry and Chemical Education

.....	Hazime KASIWAGI (1)
Centennial of the Designation "cis" and "trans".....	Matsuji TAKEBAYASHI (4)
On the Structure of Glass.....	Takeshi KAWAI (11)
New Light on Lavoisier: The Research of the Last Twenty Years	
5 Lavoisier and Caloric Theory.....	Kenzo SHIMAHARA (20)

FORUM (30)

ARTICLE REVIEW (38)

BOOK REVIEW..... (46)

NEWS (49)

化学史学会

会 告

1989年度化学史研究発表会講演募集

主催 化学史学会 協賛 日本化学会東海支部

日 時 1989年10月14日 (土), 15日 (日)

会 場 南山大学 (名古屋市昭和区)

シンポジウムテーマ ラヴワジェ「化学原論」200年

一般講演およびシンポジウムへの講演申込を下記の要領で募集します。

講演時間 30分

講演申込締め切り 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

講演要旨の締め切りは7月15日 (土) 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、期日までに上記にお送り下さい。化学史学会会誌「化学史研究」第16巻第3号に掲載します (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。

なお、10月14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。

問合せ ☎466 名古屋市昭和区山里町18 南山大学文学部 横山輝雄 ☎052(832)3111

または ☎275 千葉県習志野市津田沼2-17-1 千葉工業大学 化学史学会 山口達明 ☎0474(73)3075

化学史夏のサロン'89について

今年の『化学史学会夏期討論集会』(夏のサロン'89) は8月24日(木)14~18時に東洋大学で開催されます。「1930年代の日本の化学技術」を中心に据え、多彩なプログラムを計画しています。詳細は次号に発表しますので、今から予定に入れておいて下さい。

投稿先変更のお知らせ

1989年4月1日より『化学史研究』の原稿投稿先を、東京工業大学教育方法研究室より化学史学会事務局に変更致します。論文・寄書その他の原稿は、下記の学会事務局までお送り下さい。

新しい原稿投稿先: 〒133 東京小岩郵便局私書箱46号 化学史学会連絡事務局

『化学史研究』編集委員会

会誌等の落丁・乱丁について

本会の会誌などに落丁・乱丁がございましたら大和印刷 (住所は奥付にあります) へご返送下さい。返送料相当の切手とともにお取り代え致します。

バックナンバーの販売について

バックナンバーを会員特価 (送料とも1号1,500円) でお譲りしております。前号の総目次をご覧になって、綴じ込みの振替用紙でご送金いただければ、すぐ発送致します。

『原子論・分子論の原典』発刊のお知らせ

化学史学会創立10周年記念出版『原子論・分子論の原典』(全3巻) の第1巻 (3,600円, 全巻10,800円) がこの度刊行されました。第2巻以後も引き続いて刊行される予定です。会員の皆様方は会員特価 (全巻9,300円) で購入できます。『本誌』, 1988年, No. 3に綴じ込んである専用の振替用紙でお申し込み下さい。

〔巻頭言〕

化学史と化学教育

柏 木 肇*

化学教育に化学史を導入する試みには、種々のタイプがあるが、大雑把に言って次の2種に区分されると思われる。

1. 「論理的解明」 教科としての化学にとって重要であり根幹となる知識や事項の成立過程を、論理をつみ重ねることによって、理解を容易にする目的で化学史を採用する。

2. 「感性の転移」 過去の化学者の実験や思索を追体験させ、あるいは彼らが問題を着想し、種々の困難や矛盾を排除しながら研究を達成する過程で発揮した旺盛な好奇心、綿密な思索、注意深い観察力さらには不撓不屈の精神など化学者の資質や努力の跡を伝えるために、時にエピソードをまじえ、時に過去の化学の雰囲気伝える舞台を設定するなど、さまざまに演出し工夫をこらして、初学者の感性を刺激する。

初学者にとって、当初化学はさながら外界に屹立する巨大な知識の構造物である。常識が知的体験に乏しく、感性も未分化の状態にある彼らには、この構造物はいわば超越的で無縁な存在であって、未知の内部にふみこむすべを知らず、その意欲も湧いてこない。化学教育で化学史を採用するのは、このような初学者の事情を考慮して、彼らの常識を科学に転化させ、好奇心をよびさまし、想像力をかきたてて、彼らの感性を化学の世界に誘導する手段であるとみることができる。そしてこの手段が効果的に作動しない限り、彼らは化学を学習することに興味も示さなければ、その必然性を自覚することもない。

以上のような私見に基づいて、化学史の役割とみなされる冒頭の2項について、それぞれ若干の考察を試みたい。先ず「論理的解明」とは、化学

における重要な理論やその一部をなす法則あるいは実験法などを教授するに際し、それらが形成され確立するに至った過程を歴史的継起にしたがって分解し、それにある種の論理構造を与えるという手法である。そこでは先ず一連の現象を説明する比較的単純な理論を登場させる。そしてこれが素朴で適用範囲が狭く、また非合理的な理論であることを強調する。それゆえ初学者も、これが理論の名に値するには余りにも普遍性を欠き、その中には常識では納得しがたい多くの難点や矛盾を含んでいることを容易に悟ることができる。こうして彼らもこれらの欠点を克服し、不十分な点を補うような理論の出現が必至であることを予感する。このような心の準備ができたところで第二の理論を登場させる。理論の交替はさらに続けられて遂には授業の目標となっている理論に到達する。

そしてこの手順をふむ間に、個々の化学者が発見した法則や提示した理論相互の間に目ずから発展の論理が構成されてゆく。したがって初学者もこの発展の論理にそって推論を重ねてゆくならば、当該理論の形成過程ひいては理論そのものも容易に理解する。ここで注目すべきことは、化学理論の形成論理は歴史の中に見出しうることが前提されており、化学は要するに現代理論を基準にして過去のそれを評価し、その結果判定される種々の欠陥や弱点をとり除き克服して進歩するのであり、化学史はこの経過を記述するものだといまなされていることである。化学教育で期待される化学史の役割を保証しているのは、まさにこの点にある。

この種の化学史記述は、古代から現代に至るまでの化学の発展過程を叙述する、いわゆる通史の顕著な特徴である。それは化学教育で授業の参考に供される主要な史料であり、その片鱗は高校の化学の教科書にも含まれている。そしてこの種の

* 本会会長
連絡先：

通史が従来化学史の典型とみなされてきたのである。

けれども今や化学史は科学史の一斑として、歴史学に属する自立した学問を目指し、すでにある程度の実績を挙げつつある。化学史は大きな変革にみまわれ、在来型の通史化学史はもはや過去のものとなったのである。ここで変革の様相を記すゆとりはないが——この変革の動向を解説することは本誌の編集の重要な使命のひとつであるが、今後さらに努力する必要がある——新しい化学史では、過去の化学を考察する視点、したがって歴史感覚もこれまでの通史のそれとは著しく相違している。その成果は単に通史の記述を修正するに止まらないから、これを化学教育に応用することは困難でもあり、混乱を生むおそれさえある。

一方、今世紀後半における化学の変貌には目をみはるものがある。いずれの先進国においても化学者の大群は巨大なマンモス学会に組織され、ここから日々膨大な量の知識が生産されているだけでなく、隣接諸科学との関係ももはや学際的という形容では表現されないような複雑な様相を呈している。化学がもともと外界自然に対する人間の知的対応として生まれ培われた知識や手段の側面であったにもかかわらず、コンピューターの発達によって自然界には存在しないシミュレーションの世界をつくりつつある。それは化学の組織体系の変化を促し、これまでの化学にとって重要であった基礎概念も統廃合がすすみ、それらは、やがてはパスワードやその組合せに転化しないとも限らない。化学の教科書が変貌するのも近未来における時間の問題であろう。こうして化学教育の内容はこれらの操作に関する技術知あるいはノウ・ハウに転化し、そこに化学史をおさめる余地はいずれ消失するであろう。

かつては、化学の教科書の編者が化学史の著者を兼ねていた時代もあった。また教科書や講義録には、序論の部分は言うまでもなく、それぞれの話題解説の冒頭には化学史が記述されている例が少なくなかった。しかし今や化学の急激な変化と化学史の自立という動向が両々あいまって、化学史を導入して化学教育の成果を期するという道を

通じては、両者の関係を維持するみとおしはきわめて暗いものとなった。化学教育と化学史の蜜月はそろそろ終焉に近づいたのである。

以上主として最初に挙げた「論理的解明」について述べたが、次の「感性の転移」は化学教育の域を超えたところに問題を投げかけているように思われる。確かにこの方法を採用し、教師の才覚と努力次第で学ぶ者の興味を喚起し、その理解力が増進するのであれば、化学教育は大きな成果をおさめたことになる。けれども、この成功は学ぶ者の感性を生活者の基盤から化学の、あるいは一般に学問の世界に転移させた代償として購われた結果である。それは、現在学問を学びつつある青少年が、将来社会に出たときに会社人間となり、専門家の論理に埋没するという、長期的視野から見れば、教育の危険性を生む要因を孕んでいる。それゆえ、感性の転移が常に可逆的であり、必要に応じて自律的に生活者としてのみずみずしい感性を復元しうる能力を育てることが大切である。

新しい科学史（化学史を含めて）は、基本的にはそれぞれの時代や社会に息づいた科学を生活者の視点にたって記述する学問である。それゆえ科学史を理科教育からきり離し、教科として独立させるならば、社会の中で営まれる科学を生活者の基盤で考察するような人格を育てる一助となるであろうと期待することができる。この科学史とて学問としての自立を目指した初心を忘れるならば、知的硬直化に陥るであろうことは言うまでもない。

すでに述べたように化学教育と化学史とが互いに睦みあい、補完しあったのは、ふたたび還らない古きよき日々のできごとであった。両者の円満な復縁は、そのままでは絶望に近く、大勢から言えば、かつての関係からは曙光を見出すことはできない。けれども化学教育を歴史的に捉える試み（化学教育の歴史）も化学史の重要な領域であり、ここに化学教育と化学史の関係に新たな次元を見出すことができる。如何なる化学も歴史の刻印を受ける。しかし化学教育はそれ以上に社会からの影響を受けやすく、また社会に対して直接的な意味をもつ社会現象である。そこには大小さまざまな、多様な問題が横たわっている。

教育現場の内部にひそむ問題には、たとえば教科書で使用されている用語や概念とその意味は如何なる思想と関連があったか、教科書には教師が、初学者にとって理解しがたいとみなしているような原理に、如何なるモデルや比喩が使用されているか、それに如何なる意図がひそんでいるのか、さらに、この意図から教科書の如何なる性格や目標を読みとることかできるのか、化学教育に展示や講義実験が登場した理由、そのことと化学の哲学的基礎との関係が如何にとらえられているか、教科書には諸学派の見解が如何なる形で採用されているか、シラバスの経年変化と化学の進歩との関係、特に進歩の如何なる部分が重視されているか等々、問題探究の舞台を拡げれば、社会の変化

に応じて化学に対する視点が如何に変わったか、サイエンスとしての化学の認知とは如何なる現象か、またこれに伴って化学教育に対する社会からの要請は如何なる主張に重点がおかれるようになったか、化学教育の機関を設置するために運動したグループおよびその支持者の特徴は何か、その際彼らは何を主張し、如何なる人材を養おうと意図したか、実際に卒業生は社会の如何なる分野に進出したか等、問題は多彩に分布している。

化学教育の歴史は問題範囲が広く、豊かなもののりが約束される化学史の分野であるとともに、さまざまな行動を演ずる人間の姿態を理解することを通じて、教育の面でも大きな寄与を果たしうるであろう。

[雑 報]

化学史研究資料の海外からの入手法

化学史の研究では論文・雑誌などの原典のほか、伝記や全集などの資料の調査が不可欠であることはいうまでもない。しかし、国内の公立・大学・私立などの図書館や資料館・特殊文庫に所蔵されている資料を考えると、質量ともに十分とはいえない、利用者についての利用範囲・方法や手続きなどに多くの制限を設けている所もあるため、公開されているとはいえず、十分な活用が行えないのが現状である。

このため研究者自身による資料の収集が必要となるが、国内において洋古書を入手するためには数少ない洋古書取扱店の発行するカタログに頼るほかには手段がない。しかし、このカタログに掲載されている分にしても、商業ベースに見合う価格と品(稀覯本・珍書など)に重心が置かれているために、研究上必要な物は少なく、質量ともに満足いく状態ではない。

新刊洋書でも、一度 out of print や out of stock となってしまうと、増刷や新版カリプリント版が出版されるまでは、到底入手の見込みは立たない。このため私は資料の収集をする必要から、海外の古書店からカタログを直接取り寄せて、資料の購入を始めることにした。

7~8年前は米・英・仏など数ヶ国20店ほどから20~30通程度のカatalogを収集して利用していたが、最近では10数ヶ国400近くの古書店から、毎年400~500通の主として自然科学系の最新版カタログが送られて来るようになった。一通あたり約500~1200の資料が

載っており、年間には20万~60万件もの最新情報が得られることになった。しかし、実際にこれらの情報の活用については、個人としての購入限界があるために、殆どの資料が利用されずに眠っている。

記載されている資料は質量ともに豊富であるばかりか、国内では入手できないような物も多く、価格も国内の古書店に比べはるかに安価で済み、原価のほぼ1.6~1.8倍程度の経費であるため、研究費の節約となった。

数年前、ふとしたことから研究者の集まりでこの件を話したところ、未使用の情報について利用希望の問い合わせが寄せられた。これをきっかけとして、私が代表となり、資料を海外から共同購入する会を作ることになった。

研究者にとって安価にしかも豊富な研究資料が入手できるだけでなく、注文・納金・納税などの複雑な手間も一括して行うため、貴重な研究時間を減らすこともなくなり、大変喜ばれている。

当会においては、広く研究者に呼び掛け、まだ利用されていない多くの資料を活用したいと考え、会員を募集することになった。

当会への問い合わせは下記事務局に、住所氏名を記入し切手175円(消費税を含む)分を貼った返信用封筒を同封して、申し込んで下さい。

問い合わせ先:

国際教育科学研究センター事務局

代表者 森 正 由

(森 正由)

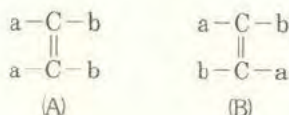
〔寄 書〕

シス・トランスの命名百周年に当たって

竹 林 松 二*

はじめに

エチレン系化合物 $abC=Cab$ (a, b は H または置換基) には置換基の空間配置の相違によって、2 種の幾何異性体 (A, B) の存在することが知られている。



1888年、ドイツの有機化学者バイヤー (Johann Friedrich Wilhelm Adolf von Baeyer, 1835-1917) は A の配置を「シス」型、B のそれを「トランス」型と名付けた。以来今年で 100 年になる。よってエチレン系化合物の幾何異性に関する提唱からシス・トランス命名までの経緯について、最初にとり上げられた代表例としてマレイン酸とフマル酸を中心に略述しようと思う。

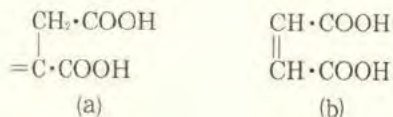
1. マレイン酸とフマル酸に関する初期の研究

マレイン酸とフマル酸のうち、天然に存在するのは後者であって、1832年ドイツの薬剤師ヴィンクラー (Ferdinand Ludwing Winckler, 1804年生まれ) はカラクサケマン (*Fumaria officinalis*) の液汁からこの物質を得て、フマル酸と名付けた¹⁾。

その後1834年、フランスのペルーズ (Théophile Jules Pelouze, 1807-1867) はリング酸 (融点100°C) に化学式 $C_4H_4O_4 \cdot H_2O$ を与え、これを176~

200°Cで加熱脱水した際に、レトルトの内壁に付着する液体物質 (直ちにプリズム状の結晶に変わる) とレトルトの底に生成する多量の結晶塊とを得て、前者を「マレイン酸」、後者を「パラマレイン酸」と呼んだ²⁾。この「マレイン酸」は実はマレイン酸の無水物であって、これより水的作用で生成する「含水マレイン酸」が現在のマレイン酸に当たる。「含水マレイン酸」の結晶は融点130°C、水にとけやすく、160°Cで水を失って「マレイン酸」になり、200°Cに熱すると「パラマレイン酸」に転化した。他方、「パラマレイン酸」(現、フマル酸) は融点が高く (封管中で280°C)、水にとけにくく、200°C以上に熱するとその一部が「マレイン酸」に変わった。しかも「含水マレイン酸」と「パラマレイン酸」の分析値はよい一致を示した^{3,4)}。これらの結果から彼は「含水マレイン酸」(今日のマレイン酸) と「パラマレイン酸」(フマル酸) が互いに異性体の関係にあることを指摘した。

当時、マレイン酸とフマル酸の化学構造は明らかでなかったが、1861年になってドイツのケクレ (Friedrich August Kekulé, 1829-1896) はマレイン酸もフマル酸も還元するとコハク酸に変わることを見出し、その後前者に化学式(a)を、後者に化学式(b)を与えた⁴⁾。

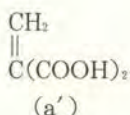


その後、リヒター (Victor von Richter, 1841-1891) はマレイン酸に対して化学式 (a') を提案したが⁵⁾、この式はケクレが指摘しているように、マレイン酸の化学的性質と矛盾するものであっ

1988年12月8日受理

* 大阪大学名誉教授
連絡先:

た.



2. エチレン系化合物の幾何異性に関するヴァント・ホッフの提案

1874年、オランダの化学者ヴァント・ホッフ(Jacobus Henricus van't Hoff, 1852-1911)は炭素原子に結合する原子または原子団の空間配置を考慮に入れて、炭素原子の四面体構造説を提唱し、四面体の頂点に相異なる4個の原子または原子団が付いているときは(不斉炭素原子を意味する)、互いに実物と鏡像の関係にある2種類の空間配列が存在することを認め、これによって乳酸やリンゴ酸などの光学異性に関する理論を展開したが⁶⁾、同じ論文で彼は四面体炭素原子の理論をエチレン系化合物に適用して、一般に幾何異性⁷⁾として知られるもう一つの異性現象が存在することを指摘した^{注1)}。

さきにヴァント・ホッフは炭素-炭素単結合を頂点を共有する2個の四面体で表したが、幾何異性の場合は結合の自由回転が妨げられている炭素-炭素二重結合によるものとみて、この二重結合を共通の稜ABで結合している2個の四面体で表現した(図1)。そして

「置換基 R_1 と R_2 が違い、 R_3 と R_4 も違う場合には(ただし、 R_1 と R_3 、 R_2 と R_4 が同じでもよい)、図1に示したように2種の図形が考えられる。これらの相違は R_1 と R_2 に対する R_3 と R_4 の相対的位置に起因するもので

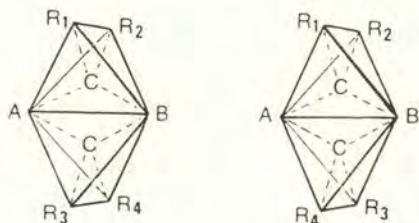


図1 四面体説によるエチレン系化合物の異性体

ある」

と述べて、2種の幾何異性体の存在し得ることを示した。すなわち、二重結合をなす炭素原子にそれぞれ少なくとも2個の相異なる置換基が付いているときは、常にこの異性現象が予想されると考えた。

その例としてヴァント・ホッフはマレイン酸とフマル酸をとりあげ、「この異性体に関するこれまでの説明はすべて誤っている。二価炭素の仮説もその一例である」と指摘して、

「この2種の酸はその二重結合をなす2個の炭素原子にそれぞれHとCOOHをもつ」

とした。その翌年、マレイン酸は熱によって容易に水を失って無水物になるが、フマル酸の場合にはその無水物が得られないことから、マレイン酸では2個のカルボキシル基が互いに近い位置にあるが、フマル酸では空間的に離れているものと考え、マレイン酸(1)とフマル酸(2)を図2のように表した⁸⁾。

ヴァント・ホッフはさらに、ブロモマレイン酸とイソブロモマレイン酸(現、ブロモフマル酸)、シトラコン酸(メチルマレイン酸)とメサコン酸(メチルフマル酸)などもマレイン酸とフマル酸の場合と同様な幾何異性の関係にあるものと推論した。

同年(1874)に、フランスの有機化学者ル・ベル(Joseph Achille Le Bel, 1847-1930)も別個に光学異性が生じる理由について不斉炭素原子による学説を発表した⁹⁾。その内容はヴァント・ホッフのそれと大体一致しているが、見解に多少の相違があった。ル・ベルの考えはパストゥール(Louis Pasteur, 1822-1895)の分子の不均整

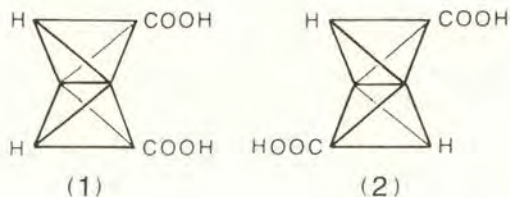


図2 マレイン酸(1)とフマル酸(2)

(dissymétrie) 概念から出発し、ヴァント・ホッフの考えはケクレの炭素四価説による構造論から出発しているといわれている。ル・ベルは必ずしも正四面体を考えず、ひずみが可能であるとしたが、ヴァント・ホッフは炭素原子の四面体説によってル・ベルが見過した二重結合や三重結合の本質にも言及して、炭素二重結合を含む化合物に幾何異性体の存在することを指摘したのであった。

このヴァント・ホッフの画期的な学説に対して反対意見の人々もいた¹⁰⁾。なかでも当時ライプツヒ大学にいたコルベ (Adolf Wilhelm Hermann Kolbe, 1818-1884) の批判は痛烈であった¹¹⁾。しかし、ドイツの化学者ヴィスリツェーヌス (Johannes Adolf Wislicenus, 1835-1902) はいち早くその真価を認め、それによって光学異性や幾何異性などの構造問題の解明に著しい進歩をもたらした。

3. 幾何異性の実証

1887年、ヴィスリツェーヌスは “Ueber die räumliche Anordnung der Atome in organi-

schen Molekülen und ihre Bestimmung in geometrisch-isomeren ungesättigten Verbindungen” (有機分子における原子の空間配列ならびに幾何異性をなす不飽和化合物の空間配列の判定について) と題する論文を発表し¹²⁾、主としてマレイン酸およびフマル酸に対する付加反応や試薬による転位反応に基づいてヴァント・ホッフの学説に有力な実証を与えた。

3. 1 付加反応

1879-1880年、オデッサ大学のタナター (Sebastian Tanatar, 1849年生まれ) はフマル酸とマレイン酸にそれぞれ冷時において過マンガン酸カリウムの薄いアルカリ溶液を作用させると、前者からはジオキシフマル酸(d)が¹³⁾、後者からはトリオキシマレイン酸(c)が¹⁴⁾ 生成すると発表し、その反応をケクレの式 (a, b) を用いて、次式のように表した。

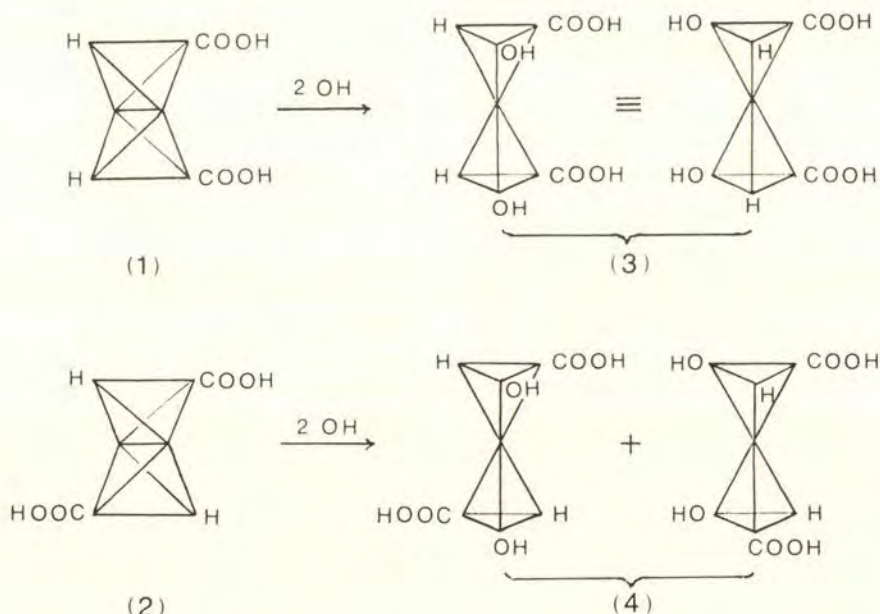
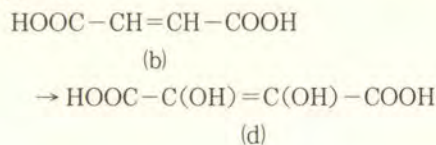
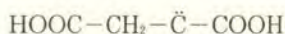


図3 マレイン酸およびフマル酸に対する過マンガン酸カリウム溶液の反応 (J. A. Wislicenus)



(a)



(c)

しかし、その後 (1880-1881) ボン大学のケクレとアンシュッツ (Richard Anschütz, 1852-1937) による再検討の結果、タナターのピオキシフマル酸(d)は実はブドウ酸 (*d*-酒石酸と *l*-酒石酸のラセミ体) (4)であり¹⁵⁾、またトリオキシマレイン酸(c)は光学的不活性なメソ酒石酸(3)である¹⁶⁾ことが確認された。

ヴィスリツェヌスはこの反応では2個のOH基が炭素二重結合の同じ側から付加する (シス付加と呼ばれる) ものと考え、ヴァント・ホッフの四面体説によって、これを図3のように表した^{17), 18)}。

なお、ヴィスリツェヌスは臭素の付加も同様にシス付加で進むと考えたが、1925年になってシカゴ大学のテリー (Ethel M. Terry) らはマレイン酸からは *dl*-ジブロモコハク酸が、フマル酸からは *meso*-ジブロモコハク酸が生成することを確認した¹⁸⁾。この結果は2個の臭素原子 (Br^+ と Br^-) が炭素二重結合に対して互いに反対の側か

ら付加する (トランス付加と呼ばれる) ことを示すものである。

3.2 転位反応

1879年、ボン大学のアンシュッツはアルコール溶液中、ヨウ素の存在でマレイン酸のメチルエステルを加熱すると定量的にフマル酸のメチルエステルに転位することを見出した¹⁹⁾。

同じ年にペトリ (Camille Petri) も熱時において水溶液中、臭素の作用でマレイン酸の一部がフマル酸に変わることを観察したが²⁰⁾、ヴィスリツェヌスは1887年この反応を検討して、反応液中にブロモフマル酸(6)とともに臭化水素が生成することを確認して、この転位反応を図4のように表した²¹⁾。すなわち、臭素の作用でマレイン酸からジブロモコハク酸(5)が生成すると、炭素二重結合が単結合に変わるので炭素-炭素結合の自由回転が可能になり、「最も好適な位置」で臭化水素の脱離が起こってブロモフマル酸(6)に変わるというのである²³⁾。

塩酸や臭化水素酸のようなハロゲン化水素酸も室温または熱時において、マレイン酸のフマル酸への転位を促すことが知られていたが²²⁾、ヴィスリツェヌスはこの場合も上記と同様に考えて図

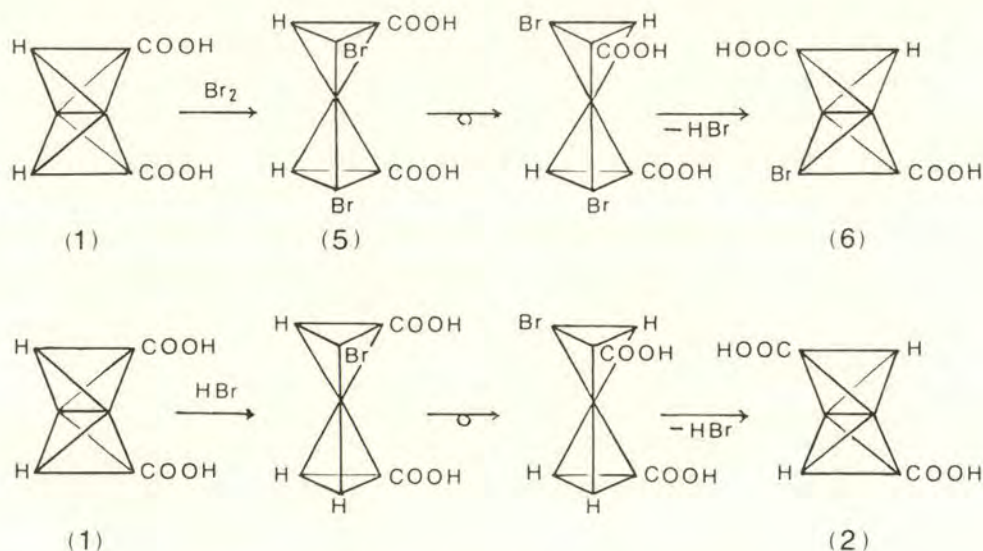
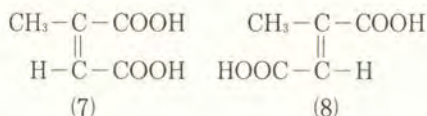


図4 マレイン酸のフマル酸への転移 (J. A. Wislicenus)

4のように示した。

さらに彼はシトラコン酸が臭化水素酸の作用でメサコン酸に転位することから、ヴァント・ホッフが予想したように、この2種の酸も互いに幾何異性の関係にあることを立証して前者に式(7)、後者に式(8)を与えた。



4. シス・トランスの命名

ヴィスリツェヌスは1887年の論文¹⁹⁾の中で、一般に $abC=Cab$ で表されるエチレン系化合物の幾何異性体を投影式(A, B)を用いて表し(図5), Aを面対称型, Bを軸対称型と名付けた。

翌1888年、ミュンヘン大学のバイヤーはベンゼンの構造に関する研究の過程で、テトラヒドロ・テレフタル酸から得られるヘキサヒドロ・テレフタル酸に2種の異性体(融点161-162℃のもの、融点300℃のもの)の存在することを認め、前者は後者よりも水に溶けやすく、しかも前者を臭化水素酸と加熱すると後者になることを見出した。この事実から彼はこの2種の異性体の立体配置がマレイン酸とフマル酸のそれと類似するものと考えて、前者(C)をマレイン酸型(Maleinoid), 後者(D)をフマル酸型(Fumaroid)と名付けた²³⁾(図6)。

しかし、さらに一般的に、2個の同一置換基が炭素二重結合または炭素環(平面構造とみなして)の同じ側に位置する場合を「シス」型(*cis*: ラテン語で「こちら」の意)、反対側に位置する場

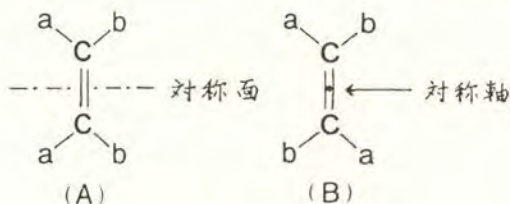


図5 エチレン系化合物 $abC=Cab$ の面対称型(A)を軸対称型(B) (J. A. Wislicenus)

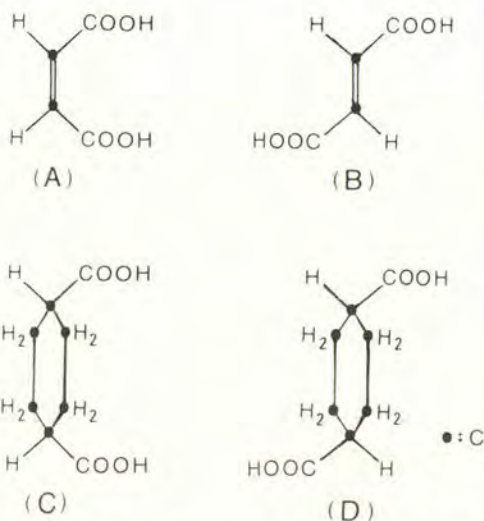


図6 ヘキサヒドロ・テレフタル酸のマレイン酸型(C)とフマル酸型(D) (A. von Baeyer)

合を「トランス」型(*trans*: ラテン語で「向こう」の意)と命名して表示した²³⁾。すなわち、この見解ではマレイン酸はシス型、フマル酸はトランス型であり、マレイン酸型のヘキサヒドロ・テレフタル酸(C)もシス型に属するので、バイヤーはこの酸(C)を「シス」-ヘキサヒドロ・テレフタル酸と呼んだ。

なお、ドイツの化学者ビクトル・マイヤー(Victor Meyer, 1848-1897)はゲッティンゲン大学でベンジル・ジオキシム $C_6H_5-C(=NOH)-C(=NOH)-C_6H_5$ の異性体に関する研究をつづけ、1888年アウエルス(Karl Friedrich von Auwers, 1863-1939)とともに「原子の幾何学的位置を考慮に入れた構造」を“*stereochemische Konstitution*”(立体化学構造)と呼ぶことを提案した²⁴⁾。これは「立体化学」という名称のはじまりであるといわれている。

おわりに

シス・トランス異性体の立体化学構造は20世紀になって双極子モーメントの測定やX線による構造解析などで一層明確になった。

これより先、チューリッヒ大学のハンチ(Arthur Hantzsch, 1857-1935)とヴェルナー(Alfred

Werner, 1866-1919) は1890年アルドオキシムのように炭素-窒素二重結合を有する化合物にもシス・トランス型に相当する幾何異性体 (シン型, アンチ型と呼ばれる) の存在することを指摘した。これはヴァント・ホッフによって提唱された炭素原子の立体化学を炭素以外の原子に拡張した最初の例とされている。

文献と注

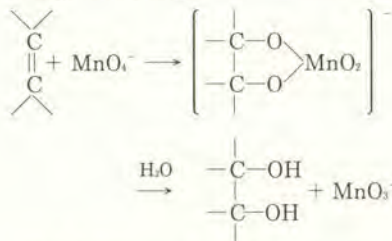
- 1) F. L. Winckler, *Ann.*, **4**, 230 (1832).
- 2) T. J. Pelouze, *Ann.*, **11**, 263 (1834).
- 3) J. Liebig, *Ann.*, **11**, 276 (1834). ドイツのリービヒもマレイン酸とパラマレイン酸 (フマル酸) が同一の化学組成であることを示した。
- 4) A. Kekulé, *Ann. Suppl.*, **1**, 129 (1861); *ibid.*, **2**, 85 (1862).
- 5) V. von Richter, *Z. Chem.*, **4**, 453 (1868).
- 6) J. H. van't Hoff, *Archives Néerlandaises des Sciences exactes et naturelles*, **9**, 445 (1874); 中崎昌雄訳・解説, 『化学の原典』, **11**, 有機立体化学, 東京大学出版会 (1975), p. 63; 中崎昌雄, 『分子のかたちと対称』, 南江堂 (1969), p. 226.
- 7) 幾何異性に関する綜説:
A. Ihide, *J. Chem. Educ.*, **36**, 330 (1959);
H. Gilman Ed., "Organic Chemistry", vol. 1, John Wiley, New York (1938), p. 367 など.
- 8) J. H. van't Hoff, "Brief on Bujs-Ballot", Utrecht (1875).
- 9) J. A. Le Bel, *Bull. Soc. Chim. France*, (2), **22**, 337 (1974); 中崎昌雄訳・解説, 『化学の原典』, **11**, 有機立体化学, 東京大学出版会 (1975), p. 77; 中崎昌雄, 『分子のかたちと対称』, 南江堂 (1969), p. 237.
- 10) O. B. Ramsay, "van't Hoff-Le Bel Centennial", *Am. Chem. Soc. Symposium Series*, **12** (1975), p. 55.
- 11) H. Kolbe, *J. Prakt. Chem.*, **15**, 473 (1877). この報文のなかでコルベは次のように述べている。「ユトレヒト獣医学校のヴァント・ホッフ博士という人は精密な化学の研究には何ら興味

がないようにみえる…」

- 12) J. Wislicenus, *Abhandlung der Königl. Sächs. Gesellschaft der Wissenschaft, Mathematisch-physikalische Klasse*, **14**, 1 (1887) [*Chem. Zentr.*, **1887**, 1005]. 以下 *Abhandl.* と略記.
- 13) S. Tanatar, *Ber.*, **12**, 2293 (1879).
- 14) Idem., *ibid.*, **13**, 1383 (1880).
- 15) A. Kekulé, R. Anschütz, *Ber.*, **13**, 2150 (1880).
- 16) Idem., *ibid.*, **14**, 713 (1881).
- 17) J. Wislicenus, *Abhandl.*, **14**, 35 (1887).
- 18) E. M. Terry, L. Eicherberger, *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 1067 (1925).
- 19) R. Anschütz, *Ber.*, **12**, 2281 (1879).
- 20) C. Petri, *Ann.*, **195**, 59 (1879).
- 21) J. Wislicenus, *Abhandl.*, **14**, 32 (1887).
- 22) R. Fitting, *Ann.*, **188**, 91 (1877).
C. Petri, *ibid.*, **195**, 59 (1879).
A. Kekulé, *ibid.*, **223**, 186 (1884).
- 23) A. Baeyer, *Ann.*, **245**, 137 (1888).
- 24) K. Auwers, V. Meyer, *Ber.*, **21**, 789 (1888).

注1) ヴァント・ホッフは同じ構造式をもつ分子で, その原子の空間配置の相違によって生じる異性現象を「幾何異性」と呼んだ。

注2) 重酸素を含む $\text{KMn}^{18}\text{O}_4$ の溶液を用いた実験では, 生成物の2個のOHに ^{18}O が含まれるので, 現在この反応の機構はまず MnO_4^- が $>\text{C}=\text{C}<$ に付加した後, 加水分解を受けるものと解されている。



[K. B. Wiberg, K. A. Saegbarth, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2822 (1957) 参照]

注3) ハロゲンによるこの転位反応の機構については, たとえば芝哲夫, 『立体化学』, 化学同人 (1985), p. 147参照。

Centennial of the Designation "*cis* and *trans*"

Matsuji TAKEBAYASHI

(Prof. Emer., Osaka University)

In 1834, T. J. Pelouze isolated two products, which he named "maleic acid" and "paramaleic acid". He isolated them by dry distillation of malic acid, and further pointed out that "hydrated maleic acid" (maleic acid) was isomeric with "paramaleic acid" (fumaric acid).

Later, in 1874, J. H. van't Hoff introduced the concept of the tetrahedral carbon atom to explain the optical isomerism of compounds containing asymmetric carbon atoms. Additionally, he applied his concept to ethylenic compounds, and predicted the existence of another type of isomerism, which is called geometrical isomerism.

Ethylenic linkage was represented by two tetrahedrons with one edge in common, carrying univalent groups R_1 , R_2 , R_3 , and R_4 at

the four points. van't Hoff presumed that isomers should be possible when R_1 differs from R_2 and R_3 differs from R_4 . He used the case of maleic and fumaric acids as his first example.

H. Kolbe and others opposed the van't Hoff theory. But J. Wislicenus made significant contributions to the new concept of geometrical isomerism, through application of van't Hoff's theoretical construction.

In 1888, A. von Baeyer gave names to a pair of geometrical isomers. He called one with similar groups on the same side of the double bond or carbon ring the *cis*-form, and the other the *trans*-form. Consequently, maleic acid belongs to the *cis*-form and fumaric acid to the *trans*-form.

新 入 会 員 紹 介

〔解 説〕

古くて新しき問題

——ガラスの構造について——

川 井 雄*

1. はじめに

物質の三態の一つである固体は、さらに結晶または結晶性固体と、非晶質固体（非晶質はアモルファスという呼び方が一般的なので、以下アモルファスということにする）に分類されよう。このうち前者は、外見上の美しさや規則性などにより早くから研究が行われて来て¹⁾、現在では細部に亙る解明がなされている。応用面でもいちじるしい進展が見られ、きわめて多方面に亙っていることは今更いうまでもない。それに対して後者は、現在なお理論的にも構造的にも未開拓の多い領域で、いぜんとして未知のまま残されているのが現状であろう。華々しく躍進している固体物理学の分野でも、アモルファス固体は隅においやられているくらいがあり、固体物理学の書物の中にはアモルファス固体に関する記述が見当たらないものさえあるくらいである。後述するガラスの微結晶説を唱えたランドル（J. J. Randall）らは、1930年の論文²⁾の冒頭の部分でつぎのように述べているのは興味深い。

X線解析の進歩によって結晶状態に関してはたくさんわかって来ているのに対して、ガラス状態（アモルファスグループに分類できよう）や液体状態の物質に関するわれわれの知識ははるかに不完全である。

この記述は半世紀以上経た今日でも、本質的にはほとんど変わっていないといえよう。これはひ

とえにアモルファス固体はX線を用いての解析が困難であり、他に適当な解析手段をもたないのが主な原因であろう。

しかしアモルファス固体を代表するガラスは人類が利用して以来5千年以上の歴史をもっている上に、きわめて身近な物質でもある。それに最近ではアモルファス固体にはアモルファス半導体、アモルファス合金などが新素材として登場し、これらは結晶に見られないすぐれた性質を多々具えている上に、製造技術も確立されつつあるので、このような物質は今後益々利用されていくものと思われる。ここでは、古い歴史をもつガラス³⁾の構造の歩みを中心に取り上げていきたいと思う。

2. ガラスの構造に関する二つの考え： 微結晶説と不規則網目構造説

(1) 微結晶説

ガラスの微結晶説はまず1921年にソ連のレベデフ（A. A. Lebedev）により提唱されたが⁴⁾、より詳細には前述のランドルらによって展開されていった^{5,6)}。ランドルはアメリカのGEの研究員であって、ガラスの試料に石英ガラスを用い、それと同時に同じ化学式で結晶から成る α -クリストバライトを用いて両者のX線回折を行い、回折パターンを比較している。それによると、 α -クリストバライトは4.33 Åのところ結晶特有の鋭い線模様が生じるのに対して、石英ガラスは同じ位置のところに強いバンド模様が現れている。ここでランドルらは α -クリストバライトの結晶の大きさをどんどん小さくしていったときのバンドを計算から求めて、 1.5×10^{-7} cmまで小さくすると、

1988年10月7日受理

* 明治学院東村山中学高等学校
連絡先:

実際の石英ガラスのバンドの形と似てくることを明らかにしている。このことからランドルらは石英ガラスは $1.5\sim 2.0\times 10^{-7}\text{cm}$ 程度の大きさの α -クリストバライトの微結晶から成っていると結論している。このような考えは石英ガラスだけでなく、 SiO_2 70%, B_2O_3 17%, それに少量の他の物質を含んでいる商用硬質ガラスについても、 SiO_2 の部分はクリストバライト結晶質の形がそのまま残っているとして同様な扱い方をしている。このことから、ランドルらは一般にガラスは大きさが $10^{-6}\sim 10^{-7}\text{cm}$ 程度の極端に小さな結晶から成っているという微結晶説 (crystalline theory) を唱えた。さらにこの考えを発展させてガラスだけでなく、一般にアモルファス固体は、微結晶の集合という結晶状態の特殊な場合にすぎないとの見解を示している。

ランドルらがこのようなガラスの微結晶説の根拠としたのはX線回折の結果だけでなく、(i) 密度、(ii) 融解、(iii) 電気伝導性 からも導き出している。

(i) の密度については、ランドルらはつぎのように述べている。

X線測定から、ガラスはクリストバライトの微結晶から成っていて、その(111)面は正常な粉末結晶の面よりも間隔が6.6%だけ大きいことが明らかになった。ここで α -クリストバライトは立方体であると仮定しよう。また結晶の大きさが減少すると、格子はあらゆる方向に等しく拡がっていくと仮定しよう。そのためガラス微結晶の立方体の面はクリストバライトのそれよりも6.6%だけ大きいはずである。したがって密度はクリストバライトよりも17.5%だけ小さくしなければならない。

この考えによるならば、クリストバライトの密度が2.35であるのに対し、石英ガラスの密度は約1.92になるはずであるが、実測値は2.20で、両者の間に大きな隔たりがある。これについては、ランドルらはクリストバライト格子が実はあらゆる方向に等しく伸びていないのか、それとも密度の大きい石英の微結晶が少量入り込んでいるためではないかと説明している。しかしこのような違

いは仮定が近似的なものであるため、あまり問題にならないとも述べている。それよりもガラス状態の物質の方が相当する結晶よりも密度が小さい点を強調している。ところがこの実測値と計算値との不一致がその後のガラスの微結晶説に対して疑問を投げかける大きな原因となったのである。

(ii) のガラスの融解に関しては、ランドルらはガラスを微結晶の集まりから成る凝集体と見なして、この凝集体の位置エネルギーが単結晶の位置エネルギーよりも大きいということをもとにして考えを進めている。このことから、凝集体の融解の潜熱は単結晶よりも小さく、そのため結晶に見られるような融点における一定温度範囲を示す時間が短いことの説明ができるとしている。

(iii) のガラスの電気伝導性については、それを調べると、たとえばソーダ石灰ガラスでは、電流は主として陽イオンであるナトリウムイオンによって運ばれている。これはいうまでもなく、ナトリウムイオンはイオン半径が小さく、電界によって移動し易いためであって、これはとりもなおさず、ランドルらによるとガラスが微結晶から成っていることに他ならないとしている。また焼鈍範囲で、ガラスの伝導度が温度上昇とともにいちじるしく増大するということと、微結晶のイオンが電界のもとで動き易いということからも微結晶説を全面に打ち出している根拠となっている。

(2) 不規則網目構造説

ガラスの微結晶説に対して、現在の不規則網目構造説に相当する考えを最初に示したのが、ノルウェーのサッカリアーセン (W. H. Zachariasen, 1906-1979) で、1932年にそれについての10ページ余りの短い論文⁷⁾を発表している。しかしここで述べていることはきわめて価値のあるもので、ガラスの構造に対して数々の重大な示唆を与えた内容のものである。これに入る前にサッカリアーセンのことについてふれてみたいと思う。

サッカリアーセンに関するくわしい記述は、「メロディはいつまでも鳴り響いている」という題でアメリカ、ケースウェ스턴 リザーヴ大学のクーパー (A. R. Cooper) によって行われて

いる⁸⁾。それによると、サッカリアーセンはオスロ大学で学び、1926年に理学修士を、1928年には若冠22歳で理学博士を修得している。これは当時でもオスロ大学で博士号を得た中では最年少とのことである。サッカリアーセンは博士課程を終えてからマンチェスターのブラッグ Jr. (Sir W. L. Bragg, 1890-1971) の研究室で一連の X 線研究を行っている。その後、1930年にアメリカへ渡り、シカゴ大学の助教授を経て教授になり、それ以来1979年に死去するまでアメリカで研究生活をつづけた人である。

さて、論文⁷⁾の最初の部分で、サッカリアーセンはランドルらのガラスの微結晶説に対して密度の不一致などの点から疑問を投げかけている。さらには、ガラスの力学的性質が広い温度範囲に互って結晶のそれと直接対比できるという事実から、ガラスの中の原子は結晶の場合と本質的に同じ力で結ばれているはずであるという見解を示し、ガラスも結晶と同様に拡がった三次元の網目構造を形成しているに違いないという考えに至っている。したがって、この点から原子間力の本質については、ガラスは液体や気体よりも結晶固体に近いことを示唆している。とはいっても、ガラスには結晶に見られない特有な構造をもっているということについて、サッカリアーセンはつぎのような重要な見解を述べている。

しかし X 線回折実験の結果から、ガラスの網目構造には結晶のような周期性も対称性もないことがわかった。そうかといって核間距離が、与えられた最小値よりも縮まらないという事実から、この網目構造は全く無秩序というのではない。このようなことから原子間距離はすべてが等しいという可能性はなさそうであって、実測した X 線回折パターンがこのことを直接明らかにしてくれている。

結晶構造の用語を用いるならば、ガラスの網目構造は無限の数の原子を含んだ無限に大きな単位胞によって特徴づけられているといえる⁹⁾。周期性がないために、二つの原子は構造的に同等ではない。一方塩化ナトリウムのような結晶格子では、ナトリウム原子¹⁰⁾は

すべて同等であり、塩素原子¹¹⁾も同様である。

網目構造で、周期性や対称性が存在するかしないかによって結晶であるか、あるいはガラスであるかが区別されることになる。

このことは、要約すれば、現在ガラスをはじめアモルファス固体の構造を特徴づけている短距離秩序と長距離無秩序の考えのいとぐちを正に示しているということができる。ただしこの論文⁷⁾からは、これを裏づけるのに必要な X 線回折に関する具体的な記述が見当たらない上に、このような研究がどこで行われたのかも明らかにされていない。推察するところによれば、この研究は主としてオスロ大学で行われたものと思われる。その理由としてサッカリアーセンはこの論文⁷⁾を発表する以前にもいろいろな無機化合物の結晶構造¹²⁾やそれに関連した内容の論文を発表していて、その数は35を下っていない。これらはいずれも X 線回折法を用いた研究であって、行った場所はオスロ大学であり、またここは地球化学者として有名なゴールドシュミット (V. M. Goldschmidt, 1888-1947) が地球化学の分野に X 線を用いて大規模な研究を行った場所でもある。サッカリアーセンもその協力者の1人¹³⁾であって、ゴールドシュミットからの影響は当然大きいと思われる。しかしそれ以外に考えられることとして、サッカリアーセンがこの論文⁷⁾を発表する前に前述したブラッグ Jr. のところで X 線回折の研究を行っているので、そこでの仕事も直接的にあるいは間接的に関連していると思われるが、詳細については不明である。

つぎによく知られているように、ガラスは結晶と異なり、はっきりした融点を示さない。このことについてサッカリアーセンは、これはガラスの原子配列が同等でないからで、そのため網目構造から原子1個を引き離すのに必要なエネルギーはそれぞれの原子によって異なり、したがって網目構造の破壊は連続的現象であるとの考えを明らかにしている。これは説得力に富んだものといえよう。

さらにサッカリアーセンのもう一つ重要な点は酸化物のガラス形成条件を明らかにしていること

で、ガラス形成の基本条件としてつぎのように述べている。

ガラス形成物質は、周期性を欠く拡がった三次元網目構造を形成することができるもので、そのときのエネルギー含量は相当する網目構造のエネルギー含量に匹敵した値をもつ。

このことをもとにして、サッカリアーセンは酸化物 A_mO_n がガラスを形成するためのつぎのような必要条件を明らかにした。① 1 個の酸素原子と結合している A 原子の数は多くて 2 個である。② A 原子を囲む酸素原子の数は小さくなければならない。③ 酸素多面体はたがいに頂点を共有し、稜や面を共有しない。④ それぞれの酸素多面体では少なくとも三つの頂点を共有しなければならない。

これらの条件からいろいろ考察した結果をまとめると、ガラスの形で存在できる酸化物は、 B_2O_3 、 SiO_2 、 GeO_2 、 P_2O_5 、 As_2O_5 、 P_2O_3 、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 、 V_2O_5 、 Sb_2O_3 、 Cb_2O_5 ¹⁴⁾、 Ta_2O_5 ということになることを示している。

このような単純酸化物を複合酸化物にまで拡張して規則を適用していき、つぎのような必要条件を明らかにしている。① 試料に酸素四面体または酸素三角形によって囲まれている陽イオンが高い割合で含まれている。② これらの四面体または三角形がたがいに頂点だけを共有している。③ いくつかの酸素原子がそのような二つの陽イオンとだけ結合していて、ほかの陽イオンとはそれ以上結合をつくっていない。

これらのことから結論されるガラス形成陽イオンとしては、 B^{3+} 、 P^{3+} 、 Si^{4+} 、 P^{5+} 、 Ge^{4+} をあげている他、多分 V^{5+} 、 Sb^{5+} 、 Cb^{5+} 、 Ta^{5+} もそれに属するとしている。また Al は Al_2O_3 単独ではガラスを形成することはないが、 Si^{4+} と同形置換するとガラス化できるので、 Al^{3+} も加えている。これらは今日のガラス形成剤 (network former または glass former) に他ならない、というよりも、このような考え方がサッカリアーセンによって最初に示されていることになる。

またサッカリアーセンは、この種の複合酸化物ガラスの化学組成を A_mB_nO という形で表してい

る。ここで m, n は酸素原子 1 個あたりの A 原子と B 原子の数を表していて、ふつうは整数にはならない。B はイオン半径が小さく高電荷を有するガラス形成陽イオンであって、酸素四面体または酸素三角形によって囲まれていると考えられる。n の値については約 0.5 のとき、ガラス形成にとってもっとも好都合であるとしている。

なおここで陽イオン A の役割は、酸化物の隙間に入ってそこを埋め、それと同時に原子価がつり合うようになっていることである。A としては当然イオン半径が大きく、電荷が小さいことが必要であって、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Pb^{2+} など主としてアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンをあげている。今日では A は網目修正イオン (network modifier) とよばれているものに相当する。

このようにサッカリアーセンの数々の知見によって、それまではっきりしなかったガラスの構造に対する考えがいちじるしく前進していったといえよう。しかしサッカリアーセンがガラスに関して書いたのはこの論文⁷⁾が唯一のもので、他には見当たらない。

サッカリアーセンの説に対して、2 年後にスウェーデンのヘッグ (G. Hägg) はつぎのような見解を述べて異論を唱えている¹⁵⁾。

もしも溶融物が強い力で結ばれた (たぶん多くの場合等極結合) 原子団を含んでいて、これらの原子団がとても大きいのか、あるいは不規則であるため、結晶格子へ直接付加しにくいならば、そのような溶融物は過冷却とガラス形成傾向を示すであろう。

すなわちヘッグはガラスを液体構造の観点から着目して、最終的には液体の冷却によって形成すると考えて、結晶構造から眺めたガラス形成傾向についてのサッカリアーセン説に反論している。これに対してサッカリアーセンはつぎのように述べてヘッグの反論をしりぞけている¹⁶⁾。

私は溶融状態の見地からガラスの構造を説明することを避けて、むしろ結晶状態と関連づけて説明を行って来たことは私の論文から明らかである。ガラスの構造に対する理論を、

同じようにわかっていない液体の構造の見地から紹介することは、本当の発展ではないというのが私の見解である。

これは科学を探究する上に大きな示唆を与える味わい深い言葉である。ヘッグの論文は1934年9月21日に受理され、1935年1月号に発表されているが、ヘッグの反論に対するサッカリアーセンの解答の論文は1935年1月15日に受理されるという早さである。

サッカリアーセンにつづいてMITのイーストマン物理学研究所のウォーレン (B. E. Warren, 1900-) ¹⁷⁾ はX線を用いてガラスの不規則網目構造をさらに具体化した。ウォーレンはその論文 ¹⁸⁾ のはじめの部分でつぎのように述べている。

ガラスはふつう過冷却液体とよばれている。またその名前から、ガラスには真の固体としての力学的性質の多くを有してはいるが、溶融物から固化するさいに鋭いかまたは明確な転移を経ないということによって、結晶形態の物質とは異なっているということが予想される。X線研究からガラスと液体は両方ともアモルファス形態の物質であるという点で類似していると結論できよう。しかしガラスでは、各原子ともかなり一定の距離で永久隣接原子を持っているのに対して、液体ではある原子のまわりの隣接原子は絶えず変化しているという点で両者の構造は異なっている。

まずウォーレンは同じSiO₂から成る石英ガラス、クリストバライト、商用乾燥シリカゲルの3種のX線回折パターンをとり、マイクロフォトメーターで記録して調べている。それによると、クリストバライトは結晶特有の数個のピークが見られるのに対し、石英ガラスの回折パターンは、アモルファスである商用乾燥シリカゲルのそれとよく似ていて、相違点は後者で小角散乱が見られるだけである。このことから石英ガラスの構造は、クリストバライトの微結晶から成っていると考えることには無理があり、いわゆるアモルファス構造と考えられるとしている。しかしウォーレンはただちにこのような結論を下すことを避けて慎重な考察を行っている。すなわち石英ガラス中には

クリストバライトの極端に小さな結晶を含んでいて、その結晶が小さすぎるため結晶特有のパターンを示さないのではないかという見方も考えようによってはありうるとしている。しかしこのことについてウォーレンは一つにはつぎのように述べてこのような考えをしりぞけている。

クリストバライトの単位胞の稜は約7.0 Åであるので、観測したピーク幅を説明するのに1個あるかないかぐらいの単位胞から成っているクリストバライト結晶を想定することは無理な気がする。微結晶の考えの本質は規則的な繰り返しであるので、結晶ということばの範囲をきわめて小さい原子の凝集にまで広げることは明らかに不自然であり、形式にこだわすぎるきらいがある。

さらに別の観点からつぎのようにも述べている。

ガラスは結晶と結晶との間に、ある種の結合の切れをもったクリストバライトの小さな結晶の凝集体なのだろうか。それとも結合の仕組みは切断や隙間がなく完全に連続的であるのだろうか。いいかえればガラスは手おけ一杯に満たされた透明水晶のようなものだろうか。それとも手おけ一杯に満たされた水のようなものだろうか。これはX線小角散乱を検討することによって解答がなされる。商用シリカゲルのパターンに見られる主要なピークはガラスのときのピークと大体同じである。しかしこのゲルに対してきわめて強くても小さな角度の散乱があるが、この散乱はガラスには全くない。小角散乱は試料の大規模な不均一性のためであって、シリカゲルの場合はたぶん、間に切断や隙間を有する不連続な粒子 (10~100 Å) の存在によるものであろう。

ガラスには小角散乱がないので、結合の仕組みは本質的に連続的でなければならない。クリストバライトを想定してすすめていくと、結合のしくみは微結晶パターンに従わない。なぜなら、もしかりに従うとしたならば、ピーク幅は観測した値と違うことになるからであ

る。

このようにウォーレンはガラスの微結晶説を否定している上に、構造的にいて結晶固体よりも極端に粘度の高い液体であるという考えを表に出しているのが特徴である。この点がサッカリアーセンの見解とやや異なる点であろう。そして液体との違いについては、アモルファス固体の原子配列が不規則な網目の中をきわめて強固に結合していることをあげている。

なおウォーレンはガラス構造を調べるX線回折の対象物質としては石英ガラスだけしか取り上げていないが、一般の商用ガラスに対しても石英ガラスと同じ考えを適用している。そしてウォーレンはガラス状態のいわゆるアモルファス構造に対して不規則網目構造 (random network)¹⁹⁾ という名称を与えている。これは今日広く用いられている名称である。

3. その後のアモルファス固体の構造研究の歩み

ガラスの構造について、1930年前後に、このような微結晶説と不規則網目構造説の二つの説が提出されたが、それ以降後者の考えの方が色々な点で有力視されるに至った。しかし有機高分子物質を別として、アモルファス固体の開発や研究はしばらくの間空白の時代がつづいた。せいぜい光伝導物質であるアモルファスセレンが電子写真の感光材料として1948年にゼロックス社で開発された程度である²⁰⁾。

ところが新素材開発の気運と相俟ってアモルファス固体の分野でもアモルファス合金とアモルファス半導体が開発されていった。前者は1960年にイギリスのデュエー (P. Duwez) らが金とケイ素の合金の熔融液体を急冷し、それがアモルファスであることを見出している²¹⁾。後者については、1968年にアメリカのECD (Energy Conversion Devices Inc.) の社長オブシンスキー (S. R. Ovshinsky) によるカルコゲナイドガラスのメモリスイッチ現象の発見²²⁾、ひきつづいて1975年にはイギリスのスペア (W. E. Spear) とルコンバ (P. G. Le Comber) により、グロー放電を用い

たアモルファスシリコンが作られ²³⁾、太陽電池などに広く利用されるようになった。

このようにガラス以外のアモルファス固体が実用化されるに伴い、その構造についても研究が盛んになって来た。その一つに、無機材質研究所の板東らが高分解能電子顕微鏡を用いて石英ガラスの構造を調べた研究がある²⁴⁾。それによると、SiO₂の暗視野像の中に鋭いコントラストをもった明るい小さな斑点が観測されている。これは石英ガラス中に約17Åの大きさの微結晶が存在していることを明らかにしたものと、ランドルやその他の微結晶モデル²⁵⁾を支持している。しかしこれに対して、それ以前にもやはり電子顕微鏡をもちいてアモルファス固体の構造を調べ、それが不規則網目構造モデルで説明できるとする解釈もいくつかあり²⁶⁾、まだ結論には至っていない。このように電子顕微鏡の明暗コントラストからはアモルファス固体が不規則網目構造なのかそれとも微結晶なのかはいぜん解明できないままである。

同様にX線回折法でも原子間距離はわかっても、アモルファス固体に見られる長距離無秩序の内容に関する情報は得られにくく、決定的な解答はまだ出ていない。ここにはX線回折法の限界があるとされている²⁷⁾。

現在、アモルファス固体の構造についてわかっている最大公約数は、短距離秩序と長距離無秩序である²⁸⁾。短距離とは数Å以内の範囲をいい、原子間距離、結合角、配位数などが構造要素として含まれている。この範囲ではアモルファス固体も結晶固体に近い原子配列をしていて、規則性を有している。一方長距離とは数Å～数十Åに互る範囲をいい、ここではアモルファス固体は結晶と違って規則性をもたないのが特徴であり、この領域が結晶とはっきり異なる点である。ただ無秩序または不規則といっても液体や気体の場合とは異なり、そこにはある程度の規則性を保持しているはずである²⁹⁾。そしてこの領域内で、微結晶部分があるのか、それとも全体が不規則網目構造なのかがいまなお議論の分かれているところである。

この点についてはウォーレンも指摘しているよ

うに¹⁸⁾、結晶という言葉をこのような微小領域にまで広げることに対してそれが果たして妥当かどうかについていろいろな考え方があると思う。また多結晶の粒径を限りなく小さくしていった数Å～数十Åになったとき、この物質が多結晶なのか非晶質なのかも判定がむずかしいところである³⁰⁾。

いずれにしろアモルファス固体の構造の細部については今日なお不明の点が多く残されている。ただサッカリアーセンの不規則網目構造説が大方支持されていることは確かであり、サッカリアーセンはガラスをはじめ非晶質固体の構造の解明に大きな影響を与えて来たことは間違いない³¹⁾。

ここで単純な考え方をすれば、結晶をつくる際に、融液や溶液をごくゆっくり冷やしていけば一般に大きな結晶が得られる。そして冷却速度を大きくしていくにつれて結晶は小さくなる。たとえばアモルファス合金の作成には冷却速度を $10^6 \sim 10^8 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{sec}$ まで高めた超急冷法が用いられている。これは小さな結晶の極限ともいえるべき微結晶が生じるという考え方もあるいはできないかも知れない。しかし一方ではアモルファス強磁性合金は、結晶粒界などがなく、均質等方性に富んでいるために、外部磁界によりきわめて容易に磁壁移動が起きる。そのためアモルファス強磁性合金の $\text{Fe}_3\text{Co}_{75}\text{Si}_{25}\text{O}_{16}$ などはパーマロイやセンダストを凌ぐ軟磁性特性を有していて、薄膜の形で磁気ヘッド材料としてすでに実用化されている。このような性質は、この種のアモルファス合金が連続的な不規則網目構造をとると考えた方が理解し易い。ただ、アモルファス固体にはガラス、アモルファス合金、アモルファス半導体などそれぞれ化学結合のしかたが異なっているので、一様に扱うことはできないともいえる。

アモルファス固体には、耐食性、機械的性質、電気的性質、磁氣的性質などで結晶にないすぐれた特性を有している反面、熱力学的にいつて準安定状態であるため、ガラスのように緩和時間が極端に長い物質は別として、早かれ遅かれ安定相である結晶へ移行していく。もちろんこれは時間だけでなく温度にも依存する³²⁾。結晶化はアモルファ

ス材料が今後さらに実用化されるにあたっての大きな問題点にもなっている。このようなことからアモルファス固体の細部にわたる構造の解明が待たれる次第である。

文 献 と 注

- 1) 結晶については、1669年にデンマークのステンセン (N. Stensen) による面角一定の法則が発見されている。また同じ年にベルテルセン (E. Berthelsen) は方解石の複屈折の現象を発見し、結晶の異方性の考えが示された。
- 2) J. T. Randall, H. P. Rooksby, B. S. Cooper, *Z. Krist.* **75**, 196 (1930).
- 3) アモルファスといわれている物質は、もちろんその他にもたくさん存在している。ゴム、プラスチック、天然や合成繊維などの高分子物質がそれで、その中にはアモルファス構造だけから成っているものもあれば、アモルファス部分と結晶部分とから成っているものもある。
- 4) 正確にはガラスとは、アモルファス物質で、しかもガラス転移を示す物質というのが、今日の一般の定義とされている。作花済夫著、『アモルファス』、10頁、共立出版 (1983)。
- 5) A. A. Lebedev, *Trans. Opt. Inst. Petrograd*, No. **10**, 2 (1921).
- 6) J. T. Randall, H. P. Rooksby, B. S. Cooper, *J. Soc. Glass Tech.*, **14**, 219 (1930).
- 7) W. H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3841 (1932).
- 8) A. R. Cooper, Jr., *J. Non-Cryst. Solids*, **49**, 1-17 (1982).
- 9) このような考えは、サッカリアーセンがガラスを無機高分子であることを強く意識したためであり、これはシュタウディンガー (H. Staudinger, 1881-1965) が1926年に高分子物質の存在を明らかにしたことも影響があったという説がある。関集三・千原秀昭・鈴木啓介著、『純物質の物性化学』、291頁、東京化学同人 (1967)。
- 10) これはいうまでもなくナトリウムイオンである。
- 11) 同様に塩化物イオンである。
- 12) サッカリアーセンが手がけた物質には、 BeO 、

- BeS, CdS, ZnS, ZnTe, CdTe, HgTe, 希土類金属の二三酸化物などがある。
- 13) V.M. Goldschmidt, T. Barth, D. Holmsen, G. Lunde, W. H. Zachariasen, *Norsk Vid. Akad.*, Oslo, No. 1 and 2, (1926).
 - 14) Cb (コロンビウム) は現在 Nb (ニオブ) と改名。
 - 15) G. Hägg, *J. Chem. Phys.*, **3**, 42 (1935).
 - 16) W. H. Zachariasen, *J. Chem. Phys.*, **3**, 162 (1935).
 - 17) ウォーレンはモーガン (J. Morgan) と共同で水の構造の X 線解析についての論文が有名。 *J. Chem. Phys.*, **6**, 666 (1938)。この原典についての解説やウォーレンの業績などについては、日本化学会編『化学の原典, II 期, 2, 電解質の溶液化学』, 173~193頁, 学会出版センター (1984) を参照のこと。
 - 18) B. E. Warren, *J. Appl. Phys.*, **8**, 645 (1937)。
 - 19) 連続網目構造ともいう。
 - 20) R. M. Schaffert, C. D. Oughton, *J. Opt. Soc. America*, **38**, 991 (1948)。
 - 21) P. Duwez, R. H. Willens, W. Klement, Jr., *J. Appl. Phys.*, **31**, 36 (1960)。
 - 22) S. R. Ovshinsky, *Rhys. Rev. Lett.*, **21**, 1450 (1968)。
 - 23) W.E. Spear, P.G. Le Comber, *Solid State Commun.*, **17**, 1193 (1975)。なおアモルファスシリコンが実用化される前の1964年にすでにルーマニアのグリゴロヴィチ (R. Grigorovici) らがアモルファスのシリコンとゲルマニウムを確認している。R. Grigorovici et al., *Proc. Int. Conf. Semiconductors* (Paris, 1964), Academic Press Inc., New York, p. 423 (1964)。
 - 24) Y. Bando, K. Ishizuka, *J. Non-Cryst. Solids*, **33**, 375 (1979)。
 - 25) 前述のランドルの論文以外に、微結晶説を提唱している論文の一つにつきのものがある。E. A. Porai-Koshits, *Glastech. Ber.*, **32**, 450 (1959)。
 - 26) P. Chaudhari et al., *Phys. Stat. Solidi (b)*, **51**, 801 (1972)。
W. Cochran, *Phys. Rev.*, **B 8**, 623 (1973)。
A. Howie, *J. Non-Cryst. Solids*, **31**, 41 (1978)。
 - 27) 作花済夫著、『アモルファス』, 90頁, 共立出版 (1983)。
 - 28) 短距離秩序, 長距離無秩序の代わりに, 短範囲秩序, 長範囲無秩序または短距離規則性, 長距離不規則性などいろいろな呼び方がある。
 - 29) 乱れ (random または disorder) と混とん (chaos) の区別については, ザイマン著, 米沢富美子・渡部三男訳, 『乱れの物理学』, 1頁, 丸善 につきのように記されている。
「“乱れ” とは, 単なる混とんではない。欠陥をもった不完全な秩序のことである。」
なお乱れの極限の混とんに対応する原子配列を行っているのが気体で, ファン・ヘルモント (van Helmont, 1577-1644) により命名された gas の語源は chaos から来ているといわれている。アイド著, 鎌谷親善・藤井清久・藤田千枝共訳『現代化学史 1』, 34頁, みすず書房 (1972)。
 - 30) 高橋清著, 『物質の構造』, 187頁, コロナ社 (1983)。
 - 31) サッカリアーセンが提唱したガラスの不規則網目構造説は今日でも完全に正しいという証明はされていないが, その後のアモルファス固体の構造論に大きな影響を与えたことは否めない事実である。ポーリング (L. Pauling, 1901-) はサッカリアーセンを称賛してつぎのように述べている。
「サッカリアーセンは20世紀で傑出した科学者の中に入れられるべき人であるという考えを私はもっている」 A. R. Cooper, Jr., *J. Non-Cryst. Solids*, **49**, 2 (1982)。
 - 32) 一般に結晶化温度 T_c がガラス転移温度 T_g よりずっと高いアモルファス固体は安定である。

On the Structure of Glass

Takeshi KAWAI

(Meiji Gakuin Higashimurayama Senior High School)

There are two theories about the structure of glass or other amorphous solid materials. One is the crystalline theory introduced by Lebedev and Randall et al. in the 1920s. The other is the random network theory introduced by Zachariasen and Warren in the 1930s. They all studied the structure of glass by means of X-ray diffraction. Zachariasen also showed glass forming cations and network modifying cations.

Today, the random network theory is accepted more generally than the crystalline theory. However, these theories cannot be detected in detailed form with the X-ray diffraction method or even with a high resolution electron microscope. What is generally accepted about the structure of amorphous solid materials is that their structure contains short range order and long range disorder.

「講演要旨」の書き方についての要望

編集委員会

学会のもっとも重要な事業の一つは、年会を開催し会員のために研究報告の機会を設けることである。報告にとって生命ともいうべきものは、その独創性であり、学会はこれによって化学史学の発展を期待しうからである。

研究の独創性は対象課題を考察する視点、使用した史料、史料から得られた知見、結果に対する解釈など、研究の各段階のすべて、またはいずれかに表れる。そしてこのような独創性は既往の研究成果と照合して、「講演要旨」に独創性を示すに当たっては、簡単ではあってもこの点を明記して自らの研究を位置づける必要がある。

「要旨」は以上のことを基本とし、ほかに下記、二三の点に留意して起承転結の形式を踏み、平易な表現で記述することが望まれる。

1. 表題は要旨の内容を的確に表現したものであること。
2. 要旨は導入部で研究の動機または意図を記述する。それには研究課題に関係がある一連の研究のなかでの位置づけやその意義を明らかにすることが求められる。
3. 要旨は報告に先だって書かれるものであるから、ある程度結論を予測する意味がふくまれるのはやむを得ない。けれども、それは単なる研究経過の記述でなく、まして研究対象の解説に止まるものではない。研究に一応の区切りをつけるような明確な結論が記述されている必要がある。
4. 表現は平易でわかりやすいことを旨とする。けれども会員の興味や関心は多岐にわたっているから、すべての聴衆にわかりやすく記述することは至難である。それゆえ、ある程度一般化した研究領域で、すでに公認され通用している術語を使用することはゆるされるであろう。

〔特集：ラヴワジエ研究入門〕

第5回 ラヴワジエとカロリック説

島 原 健 三*

はじめに

本シリーズ第5回はモリス (Robert J. Morris) の論文「ラヴワジエとカロリック¹⁾説」(‘Lavoisier and the Caloric Theory’, 以下「モリス論文」と記す²⁾)を紹介する。はじめに、この論文を選んだことの、筆者なりの背景を記しておきたい。

筆者はかねてから、通史における『化学原論』の扱い方に納得のいかぬものを感じていた。そのひとつにカロリック説の扱い方がある。周知のように、『化学原論』はカロリックの説明に始まり、いたるところにカロリックという語が出てくる。つまり、『化学原論』の内容にふかく立ちいらず、ごく表面を見ただけでも、カロリックがラヴワジエの化学体系の大きな構成要素、しかも全体のなかに入り組んだ構成要素であることは確からしいのである。そのような構造をもつ体系を切り刻んで、この部分は正しいと讃え、この部分は誤りであると貶すことに、どれほどの意味があるだろうか。そのようなことをすれば、かえって全体像を見失うことになりはしないか。筆者の納得のいかなさは、ひと口に言えば、このようなことになろう。

本稿で紹介するモリス論文は、詳しくは次節以降に述べるが、従来の平均通史的解釈とは異なっており、カロリックはラヴワジエの化学体系にとって不可欠なものであった、という立場に立って書かれている。筆者がこの論文を選んだのは、上記の疑問のかなりの部分に対する答が含まれているであろう、と考えたからである。

1. モリス論文の「緒言」と本稿の構成

モリスは論文の冒頭で、ラヴワジエのカロリック説は通常、「熱の本性に関する考え方の発展にとってはおそらく重要であるが、彼の化学とは無縁な、ほとんど関連のない」ものとして扱われている、とラヴワジエ研究の現状を述べている。そして、これに対して、しかし「ラヴワジエの著述を調べると、……彼の熱概念は彼の化学体系にとって、省略可能な付属物どころか、きわめて重要な部分をなしていること、とくに酸化理論において中心的な、不可欠な役割を果たしていること、が示唆される」と主張する。そして、この論文の目的を、「熱の本性と作用に関するラヴワジエの考え方、その考え方の起源、その発展、および、それと彼の化学との関連について一般的記述を行い、彼の革新性ととともに保守性を指摘することにある」、と記している。

モリス論文は全部で38頁、番号の付されていない12節で構成されている。この12節を筆者なりにまとめると、1)「緒言」、2)熱の本性と作用に関するラヴワジエの考え方の発展を、主として合計13編の手稿、論文および著書を通じてたどった7節、3)「ブラックの影響」、「過去から受けついだもの」および「改変されたもの」と題する3節、4)「要約と結論」、の4部に分けられよう。本稿では、第2部を中心にモリス論文を紹介する。

モリス論文で取りあげられているラヴワジエの著述13編のうち、数編は邦訳が発表されている。それらの数編については、邦訳を注で示すとともに、紹介をやや手短にする。一方、一部の著述については、原典、邦訳、または抄録³⁾を参考に、筆者なりの補足を若干加えた場合もある。しかし、

1988年12月10日受理

* 成蹊大学工学部工業化学科

連絡先：〒180 東京都武蔵野市吉祥寺北町 3-3-1

全体としてはモリス論文に忠実に、その流れを損なわないように、という方針を貫くつもりである。

2. 形成の時期、1766-77年

ラヴワジェがカロリック説を公式に発表したのは1777年である（次節）が、その前に書かれた、熱に関係のある著述として、モリスはつぎの2編の論文と4編の手稿を挙げている。以下、モリスが取りあげた著述には取りあげられた順に通し番号を付しておく。モリス論文にはないが、整理の便宜上である。

No. 1 論文、「水の氷への変化に関する実験」（『ロジェの雑誌』*Observation sur la Physique*）、1772年10月⁴⁾。前年の1771年9月に行った、大量の水に氷を加えるとき温度は両者の平均とはならず、氷が残っているかぎり氷の温度のままである、という現象（モリスはこれを「氷の定温度融解」、より一般的には「定温度現象」と表現している）を報告し、自分にはこの現象の説明は可能だが、それは近く完成予定の元素に関する論文において行う、と述べている。しかし、その論文は結局発表されなかった。

No. 2 論文、「金属灰中に固定された弾性流体の存在について」（『物理学と化学の小論文集』⁵⁾ (*Opuscles Physiques et Chymiques*, 第2部第5章, 1774年)。弾性流体（現在の「気体」にあたる）に関して、

あらゆる弾性流体は、固体または流体のしかるべき物体と、発火原質⁶⁾ ないしは純粹火の物質 (*matière du feu pur*) との結合の結果として生じたものであり、弾性状態の原因をなすものはこの結合である……

という短い記述がある。

No. 2 論文に述べられた、弾性流体の本性に関するラヴワジェの考え方の形成過程を追う手懸りを与える資料として、つぎの3編の手稿 (No. 3-5) が知られている。

No. 3 手稿（化学元素の本性に関するもの、1766年）。伝統的な四元素説、および、各元素は遊離および固定の2形態をとり得る、という説を受け入れたうえで、

水は膨脹のさいにある量の熱を獲得する。それは蒸気になる。水は空氣に溶解したのか、それとも火性流体に溶解したのか。空氣じたいも膨脹状態にある流体なのではなからうか。と設問し、もし水蒸気と空氣がともに「膨脹状態にある」流体であるならば、水蒸気は明らかに火物質によって生じたひとつの状態なのだから、空氣もまた火によって生じた状態にすぎないであろう、と自答している。

No. 4 手稿、「空氣の本性に関する試論」（1772年7月）。ラヴワジェはまず発泡を例にとる。発泡のさい、それまで固定状態にあった空氣が遊離するが、火物質も空氣とおなじく、固定状態においても遊離状態においても存在することができる。空氣も火も化学反応のさいに結合したり遊離したりするが、それは、生成物に含まれるこれらの元素（空氣または火）の量が反応物中の量にくらべて増加したか減少したか、に対応する。蒸発は冷却をとともうが、冷却は火物質の結合を意味するから、蒸気はすべて火物質が結合した、火性化合物である。水は蒸発の過程で火物質と結合し、凝縮の過程で火物質を遊離する。ラヴワジェは繰り返し、水蒸気と空氣の類似性を強調する。そして、われわれの空氣が完全になくなったならば、現在の空氣とは性質は似ているが水蒸気を成分とする別の空氣が生ずるであろう、と書く。モリスによれば、「ラヴワジェの議論の方向は明らかである。蒸気と空氣とが、物理的性質だけでなく生成の方式においても類似している、ということを示すことにあった。」

ラヴワジェはつぎに、多くの発泡が冷却をとともうことを指摘する。冷却は火物質の結合を意味するが、火物質が結合する相手として、遊離した空氣以外にあり得るだろうか。「固体中に固定されているときには……六百分の一しか占めていなかったこの流体が、このように著しい膨脹をなし得る……（ことを）どのように理解すればよいのか。」それは火物質が結合するからであり、ラヴワジェはこうして、空氣は単一な物質ではなく、火物質と特定の流体との化合物である、という結論を導きだす。

以上見てきたように、No. 3 手稿に現れた、空気も蒸気的一种である、という説が、No. 4 手稿では中心になっている。しかし、議論の内容は後者の方がはるかに具体的である。モリスは、No. 3 手稿では、「空気が蒸気であるとの提唱は、元素一般に関する理論的考察という文脈でなされている」が、No. 4 手稿では「ラヴワジェの関心は主として空気の化学的役割に向いている」、という。モリスはさらに両者の違いとして、前者では蒸発を火性流体への溶解過程と捉えているのに対し、後者では火物質との化学結合と見ていること、No. 4 では蒸発に対する説明が融解に対しても適用可能であることが示唆されていること、を挙げている。

No. 5 手稿、「空気の本性に関する試論」（表題はNo. 4と同じ、1773年4月）。すべての物質は結合している火の量に応じて固体、液体、気体の三態をとる、という一般論から始まり、No. 4 手稿の場合とおなじく水を例に引いて、空気も蒸気であるという説を展開する。ついで、No. 4 では大気がなくなった場合を想定したが、ここでは地球が太陽に近づき、または遠ざかった場合を考察する。大気を構成する蒸気の種類はそれがおかれた温度、つまり地球太陽間の距離によって変わるはずであり、現在の大気は、現在の地球がおかれた条件下で蒸気の状態をとるような蒸発性の流体にすぎない、というのである。

手稿の後半では、No. 4 手稿を敷衍して、空気は火性化合物であるから、空気が弾性状態になるときは火は吸収され、空気が固定されるときは火は遊離するはずであると述べ、この2つの現象は予言どおりおこるであろうと結んでいる。

モリスはNo. 4 およびNo. 5 手稿について、「ラヴワジェの理論は状態変化一般を説明するが、彼のおもな関心は蒸発にあり、自分の熱理論をもっぱら、空気の固定と遊離およびそれらの過程に付随する諸現象の説明、という唯一の目的に利用している。この理論のより一般的な問題への適用は偶発的なものに思われる」と述べている。

以上3編の、No. 2 論文の基礎をなす手稿のほかに、この時期には熱理論に関連のある手稿も

う1編残されている。

No. 6 手稿、「弾性について、および弾性流体の形成について」（1775年）。上記の議論を繰り返したのち、燃焼のさいには可燃物と空気の両方から火物質が供給されること、固定空気（現在の「二酸化炭素」）中で燃焼がおこらないのは、火物質がきわめて強く固定空気と結合しているからであること、が考察されている。

3. 公式発表、1777年

ラヴワジェの酸化理論が初めて公式に発表されたのは、1777年に科学アカデミーに提出された、つぎの2編の論文によってである。

No. 7 論文、「火物質と揮発性弾性流体との結合について、および空気状弾性流体の生成について」（1777年9月にフランス科学アカデミーに提出され、78年7月に口頭発表された。『アカデミー紀要』（*Mémoire de l'Académie Royale des Sciences*。以下、『紀要』と記す）77年版に掲載された。ただし、当時は『紀要』の発行は数年ずつ遅れており、この巻も刊行されたのは80年である）⁷⁾。論文は火物質に関するつぎの仮説で始まる。

私はこの論文およびこれに続く諸論文において、つぎのことを前提とする。すなわち、われわれの惑星はいたるところ、この惑星を構成するすべての物体に例外なく浸透している、きわめて軽い流体に囲まれていること。私が火性流体、火・熱・光物質と呼ぶであろうこの流体はあらゆる物体中で平衡になろうとするが、すべてに対して同じ容易さで浸透するわけではないこと。さらに、この流体はあるときは遊離の状態、あるときは固定され物体と結合した形で存在すること、である。（傍点は原文のイタリックに対応する。以下同様）

ラヴワジェは火の役割の説明に、ふたたび水との類比を用いる。水が溶液中の水のような遊離した形でも、物質の成分としての結合した形でも存在できるように、火も遊離と固定の両状態をとることができる。温度計に感知されるのは前者だけである。化学反応のさいに温度の上昇または下降

がおこれば、それは、火の状態が結合から遊離に、または遊離から結合に変化したことを意味する。蒸発のさいには冷却がおこるが、冷却は火物質の結合を意味するから、蒸気はすべて火物質がなんらかの流体と結合して生じたものである。ラヴワジェはさらに類比を重ね、「蒸気、および、一般に空気状物質は、火物質に溶解し火物質と結合した、しかるべき流体の化合物である」と結論する。蒸気と永久弾性流体のあいだに根本的な違いはなく、空気は現在おかれている温度よりも低い沸点をもつ物質の蒸気に過ぎないのである。

なお、この論文の末尾で、ラヴワジェは発泡について論じている。No. 4手稿とは逆に、発泡は温度上昇をとまなう場合が多いことを認めたとうえで、発泡においても蒸発の場合と同じく火物質の結合がおこるが、物質変化にとまって遊離する火の量の方が多いため、前者の効果がマスクされ、温度上昇の方が現れる、という論旨である。

No. 8論文「燃焼一般に関する覚書き」(1777年11月に口頭発表、79年12月に再度口頭発表された。『紀要』77年版に掲載、刊行は80年)⁸⁾。ラヴワジェは燃焼のさいつねに観察され、煅焼と呼吸のさいにも見られる現象、例えば「プリーストリ氏が脱フロギストン空気と名づけ、私がここで純粋空気と名づけようとする」特定の空気のなかでしかおこらない、などの4項目を列挙し⁹⁾たのち、これらの現象はシュタール(Georg Ernst Stahl, 1660-1734)のフロギストン説でも説明できるが、「逆の仮説」でも説明できる、と主張する。彼の提唱する「逆の仮説」とは、火は可燃物や金属ではなく、純粋空気(現在の「酸素」)に含まれている、というものである。

ラヴワジェの議論はつぎのように展開する。燃焼がおこる前、火物質はどこに存在するか、それは固体中ではあり得ず、弾性流体中でなければならない。火と結合した物質は「火物質に似た」新しい性質、つまり弾性を獲得するはずだからである。そして、弾性流体のうちで燃焼に不可欠なのは純粋空気であるから、これが問題の物質でなければならない。ラヴワジェは純粋空気を、溶媒である火/光物質⁷⁾と、基(base)をなしているあ

る物質とからなる、火性化合物と考える。基に対する親和力が、基と火物質との親和力よりも強い物質があれば、基は後者と結合して火が遊離する。これが燃焼や煅焼のさいにおこることなのである。モリスは、No. 7論文の「蒸気、および、一般に空気状物質は、火物質に溶解し火物質と結合した、しかるべき流体の化合物である」という結論を評して、「この主張は本質的にはさきの(No. 3-5)手稿と『小論文集』(No. 2論文)の繰り返しであるが、彼の熱理論と彼の化学とを、とくに酸化理論とを結びつける橋である」と述べているが、この「橋」の形はNo. 8論文において明瞭になる。上で見たように、ラヴワジェの熱理論は、純粋空気が火物質を含むことの理由づけを通して、彼の酸化理論と密接不可分に結びつくのである。

なお、モリスはこの時期までのラヴワジェの熱理論の特徴をつぎのようにまとめている。1) すべての状態変化を火物質の結合と遊離によって説明しているが、彼の関心の中心は、空気状流体はすべて蒸気にはかならないこと(つまり、どのような気体でも条件しだいでは液化しうること)、および、蒸発は火物質の結合に起因する化学過程であること、の証明にある。2) 定温度現象にまったく触れていない。

4. クロフォードとマジェラン

ラヴワジェの熱に関する実験の性格とそれを論文に記述する視点は、モリスによれば、1781年の半ば以降変化した。そのひとつは、定温度現象など、ブラックの潜熱と熱容量の概念の基礎となっている諸現象につよく着目するようになったことであり、他は、おそらくラプラスまたはモンジュ(Gaspard Monge, 1749-1818)の影響によるものであろう、彼の熱理論がいちじるしく物理学的色彩を帯びるようになったことである。本節では、前者と深いかわりのある、ブラックの熱理論のフランスへの移入が扱われている。

ブラック、および、より直接的にはブラックの弟子であり共同研究者でもあるアーヴィン(William Irvine, 1743-87)の理論を基礎にして書かれたクロフォード(Adair Crawford, 1748-

95)の『動物熱および可燃性物体の燃焼に関する実験と観察』¹⁰⁾は1779年にロンドンで出版され、マジェラン(Jean-Hyacinthe Magellan, 1722-90)による解説が1781年の5月と6月に『ロジェの雑誌』に発表された。

モリス論文に述べられたクロフォード理論の要点をさらに要約すれば、つぎのとおりである。

1) 任意の温度において物質が含む熱の全量はその物質の熱容量(マジェランの解説ではこの量は「比熱」とよばれている。以下、原則としてこの語を使う)に比例する。化学的な変換によって物質の比熱が減少または増加すると、それに応じた量の熱の発生または吸収がおこる¹¹⁾。

2) 呼吸、燃焼および煅焼のさい、大気空気は固定空気とフロギストン化空気(現在の「窒素」)とに変換する。大気空気の比熱は固定空気のそれよりもいちじるしく大きいから、比熱の減少の結果として熱が発生する。したがって、発生した熱は空気からもたらされたものである。

3) 物質がフロギストンを失うとき比熱の増加と熱の吸収がおこり、物質がフロギストンを獲得するとき比熱の減少と熱の発生がおこる。

4) 状態変化に対しても上述1)の原則が適用できる。例えば、融解潜熱は融解による比熱の増加、つまり固体と液体との比熱の差に対応する。もっとも、この対応関係は、クロフォードは示唆したにすぎず、明確に述べられたのはマジェランの解説においてであった。

モリスは以上のクロフォード理論をラヴワジェのそれと比較して、両者の同異を挙げている。共通点として挙げられているのは、燃焼と煅焼と呼吸とを同一現象と見ること、および、熱の泉源を空気と考えること、相反する点としては、フロギストンの扱い方、である。モリスはまた、クロフォード理論は、「ラヴワジェがそれまで無視してきた定温度現象にも説明を与えうる」、「より包括的で、……定量的、実験的データに裏打ちされた」理論であった、と指摘している。

5. 熱に関する共同研究、1781-83年

クロフォード理論は、物質に含まれる熱の量を

比熱から直接計算する方法を、すくなくとも理論的には提供した¹²⁾。さらに、この理論は燃焼熱の源泉を可燃物ではなく空気に求める点でラヴワジェの理論と一致するから、クロフォードが求めた比熱の値は、それが正確であればラヴワジェの理論に有力な実験的裏づけを与える可能性がある。モリスによれば、「この一事だけでも……(ラヴワジェがクロフォード理論)について詳しい検討を行う理由として充分であった。」

マジェランによるクロフォード理論の解説が発表されたのは1781年の5月と6月であったが、ラヴワジェはその年の11月にはエーテルの蒸発潜熱の実験を行い、12月にはマジェランが述べた方法で融解熱の計算を行っている。ついで、翌82年7月には氷熱量計を用いるラプラスとの共同研究が始まり、その成果はつぎのNo. 9論文として83年6月に発表されている。なお、この共同研究については、本シリーズ第3回に杉山滋郎氏の詳しい解説がある¹³⁾。

No. 9論文、「熱に関する覚書き」(ラヴワジェとラプラスの共著。1783年6月にラプラスによって口頭発表された。『紀要』80年版に掲載、印刷は84年)¹⁴⁾。まず、氷の融解熱を利用する新しい熱量計の原理が説明され、この装置を用いた、いくつかの比熱といくつかの反応熱の詳しい測定経過と測定値が示される。ついで、それらの測定値からクロフォード理論にしたがって絶対零度を求める¹⁵⁾が、それぞれの測定値から算出された値は互いに一致しない。彼らは、この不一致の原因が測定誤差にある可能性も否定できないとしながらも、比熱の値がクロフォードの考えのように温度に無関係ではなく、温度依存性があるためではないかと考えた。

しかし、彼らはクロフォードの仕事のすべてを否定したわけではなく、自説の擁護のためにクロフォードのデータや理論を利用している。例えば、クロフォードが決定した純粋空気の比熱の値を過大であるとしながらも、「もしこの実験が正確であるならば、純粋空气中に存在する遊離状態の熱はあらゆる熱現象を生ぜしめるに充分以上のものであることを、容易に理解せしめるであろう」と

述べていること、動物熱がからだのすべての箇所で同一であることの理由づけにクロフォードの説明を(謝辞ぬきで)利用していること、などがそれである。

ラヴワジェの熱理論のその後の発展にとって重要な、力の平衡の概念は、この論文に現れる。その内容と意義は次節で説明するが、モリスによれば、ラヴワジェはこの概念を「クロフォード仮説を検証する実験研究の初期段階のあいだに発展させた」のであった。

6. 1785年とフロギストンに関する 覚書き

この節では2編の論文が紹介されている。いずれもNo. 9論文に現れた力の平衡の概念を考察の中心に据えた論文である。モリスは、「1783年の共同覚書き(No. 9論文)以来、彼の視点は化学的であるとともにいちじるしく物理学的になった。分子間力に対する彼の関心と、この概念を用いた説明とが、結合し遊離する化学成分として作用する火、という古い観点に重なり合っている」と分析している。

No. 10論文、「酸原質(principe oxygine)とそれが結合しうる各種物質の親和力に関する覚書き」(1783年12月にアカデミーに提出、85年3月口頭発表、『紀要』82年版に掲載、印刷は85年)。冒頭、力の平衡の概念の概要が示される。すなわち、物質粒子にはつねに、それらを引き離そうとする火性流体の力と、互いに引き寄せようとする引力ないし親和力との、2つの力が作用しており、粒子間距離はこの2力の平衡によって定まる。温度が上昇して物質間により多くの火物質がはいりこめば、粒子間距離が増加して親和力は減少する。したがって、親和力の大きさは温度によって変わるから、特定の親和力表は特定の温度においてのみ正しい⁴⁵⁾。ラヴワジェは、対立する力の平衡という考えを利用すれば親和力の計算が可能になる、とし、自分とラプラス氏は自分たちの熱理論のこの側面が、化学を厳密に数学的な基盤のうえに置くためのキーを与えるであろうことを信じている、という趣旨を述べている。

No. 11論文、「フロギストン考」(1785年6月と7月に口頭発表、『紀要』83年版に掲載、印刷は86年)。この論文は、「1777年に発表した燃焼と煅焼についての理論を発展せしめるために」という副題がついていることから明らかなように、No. 8論文の続編というべきものである。ラヴワジェは最初のパラグラフで、つぎのように書く。

私はひとつの単純な原理からすべての現象を説明した。すなわち、純粋空気ないし生命空気は、それに固有で基の形をなしている、私が酸原質と命名した原質と、火・熱物質とから構成されている、という原理である。この原理がひとたび受け入れられると、化学上の主要な問題点は雲散霧消し、すべての現象はおどろくべき単純さをもって説明されるようになる。

論文の前半は、さまざまなフロギストン理論の批判に当てられている。その数例を挙げれば、1) 多くの人がフロギストンと同一視している火物質は感知できる重量をもたないから、化学変化にともなう重量変化をフロギストンの出入りで説明することは不可能である。2) 金属が金属灰と火物質との化合物であるならば、遊離の火物質を大量に含んでいる水蒸気は金属灰を金属に変えられるはずであるが、そのような現象は見られない。3) 上述2)の前提が正しければ、金属は金属灰よりも多量の火を含むはずであるが、「クロフォード氏の実験も、ヴィルケ(Johan Karl Wilcke, 1732-96)氏のそれも、ラ・プラス(La Place, ラプラスのこと)氏のそれも、私自身のそれも、反対の結果を示している。」

論文の後半では、フロギストン理論にかわる自説が示される。この論文における、粒子間の力の平衡にもとづく物質の粒子モデルは、No. 10論文におけるそれよりも具体的かつ精緻になっている。ラヴワジェは、物質は加熱すると膨脹し冷却すると収縮する、という周知の観察をもとに、物質粒子は互いに接触しておらず、その空隙は熱物質で充たされている、というモデルを提出する。物質の固体性は、「あらゆる物質を支配する自然界の一般法則」にしたがう粒子間相互引力によって定

まる。物質粒子には、この相互引力とそれを助ける大気の圧力、および、火物質のもつ膨脹力、の2つの力がはたらいており、両方の力がどこで釣り合うかによって、その物質が気、液、固のいずれの状態をとるかが決まってくる。ラヴワジエはこのモデルを使って、比熱（下記の1）と反応熱（2～4）を説明する。モリスはこれを2頁あまりにわたって紹介しているが、重複もみられるので、要点だけを箇条書きに記しておく¹⁶⁾。

1) 物質の比熱は、物質内部の空隙の体積、つまり熱物質がはいれる物理的容量と、粒子間引力の膨脹に対する抵抗性との組合わせ、によって定まる。液体は対応する固体よりも多くの空隙を有するから、比熱が大きい。気体のそれはさらに大きいはずである。

2) 反応のさいに気体が固体に変わると、粒子間の空隙の一部が失われて熱流体が遊離する。燃焼や煅焼のさいには、ふつうこの現象がおこる。変化する空気が多いほど、反応の速度が大きいほど、温度の上昇は大きい。可燃物も生命空気も空気状であり、燃焼の生成物がすべて固体であり、反応が瞬間的におこる、という3条件が揃った場合、温度の上昇は最高になる。

3) 生成物も空気状物質である、炭素の燃焼のような場合の熱の発生の原因は、生成物の体積が反応物である生命空気のそれよりも小さいことと、反応前には熱流体が充たしていた空隙を炭素粒子が占めるようになることに求められる。

4) 水に濃礬酸（現在の「濃硫酸」）を混合すると、熱が遊離し、同時に体積が減少する。酸の添加を続けると、熱の遊離はしだいに減少し、ついに停止するが、体積の減少の程度もこれにともなってしだいに少なくなり、ついには観察されなくなる。

モリスはこの時期におけるクロフォードの影響を、つぎのようにまとめている。ラヴワジエはクロフォードの術語を踏襲しており、また、比熱は物質中の遊離状態にある熱流体の相対量を示す、というクロフォード理論の前提を原理的には受け入れ、この考え方に立って多様な熱現象を説明した。しかし、比熱によってはすべての熱現象は

説明できず、とくに定量的な面でそうであるという点で、クロフォード理論に疑問を感じていた。例えば、絶対零度を求める試みが成功しなかったこと（No. 9論文）、ラプラスと共同で測定した空気の比熱の値がクロフォードのそれよりはるかに小さく¹⁷⁾、燃焼のさいに遊離する熱の量を説明するには不十分な値であったこと、などがそれである。

7. 『化学原論』、1789年

ラヴワジエが、ルムリ（Nicolas Lemery, 1645-1715）などの伝統的教科書の誤りを正すために、新しい教科書の執筆の必要を感じるようになったのは1778-80年のことであり、その構想を立てはじめたのは80-81年であったといわれている¹⁸⁾。完成したのがつぎの著書であった。

No. 12著書、『化学原論』¹⁹⁾第1部の最初の数章について、モリスは、ラヴワジエは「1773年4月の手稿（No. 5手稿）、1777年と1778年の覚書き（No. 7論文とNo. 8論文のことか）、および1785年のフロギストンに関する試論（No. 11論文）の後半で提出した考えを、おおむねその順序でたどっている」という。そして、第5章までの概要を記しているが、原著または邦訳を参照しないと判りにくい書きぶりなので、筆者なりの補足を加えて紹介することにする。

第1章では、物質粒子に作用する力の平衡の概念、それによる物質の三態の説明、といった彼の熱理論の概要が示される。とくに、蒸発についての考察が、実験データもまじえていて、詳しい。なお、本書では、従来の、火物質、等、の名称にかわって、カロリク、が使われている。

第2章では、大気空気はおかれている条件のゆえに、物質の三態のひとつである蒸気の状態をたまたまとっているにすぎない、というNo. 5手稿以来の、あるいはNo. 3手稿までさかのぼることができるかもしれない持論が開陳され、「われわれの大気は、われわれが経験する通常の温度と圧力とにおいて……蒸気の状態で存在しうるあらゆる流体の化合物である」²⁰⁾という結論がみちびかれる。

第3章では、大気空気を呼吸に適する部分と適さない部分に分離する、水銀の煅焼と鉄線の燃焼の実験が示される。第4章では、前章で分離された2成分を酸素および窒素と命名する理由が示される。そして、以上をいわば前提として、第5章以下、各種物質の燃焼と酸の生成とが、「酸素ガスの(酸素とカロリックへの)分解」という観点から説明されるのである²¹⁾。

各章にはきわめて具体的な題がついており、本の構成を知るうえで参考になると思われるので、モリス論文には掲げてないが、訳出しておく。第1章、カロリックの結合について、および空気状弾性流体の形成について。第2章、地球大気形成と組成に対する一般的見解。第3章、大気空気の分析—呼吸に適するものと呼吸に適さぬものとの2成分への分解。第4章、大気空気の各構成部分の命名。第5章、硫黄、磷および木炭による酸素ガスの分解について、および酸一般の形成について。

なお、本書に述べられている熱理論はそれ以前のものと完全に同一ではなく、細部ではいくつかの修正がなされているが、ここではその説明は省略する。

8. 『化学論文集』

ラヴワジェは8巻からなる論文集を計画し、1893年に(ラヴワジェ夫人によると92年に)執筆を開始したが、94年、彼の死によって中断した。未完の原稿は死後出版された。

No. 13著書、『化学論文集』(*Mémoires de Chimie*. 1805年刊, 1803年またはそれ以前の刊行という説もある。全2巻)第1巻は「カロリックまたは熱原質に関する、その効果に関する、その測定に関する、および液体と流体の形成に関する一般的見解」と題されている。400頁にわたる大部であるが、その内容は『化学原論』の最初の2章を拡大し、詳細にしたもの、ということができる。記載されている実験データも、新しいもので1785年、多くは83年またはそれ以前に実施されたものである。

理論的な面では、従来の理論に修正が加えられ

た点がいくつかあるが、その最大のものは、モリスによれば、カロリックの結合様式についてであるという。従来は、カロリックの存在状態として結合と遊離の2状態を考えていたが、ここではそれに加えて、両者の中間の状態も考えている。結合状態にあるカロリックとは、他の化学元素の場合とおなじく親和力の法則に従い、その結合を化学的に分解しなければ除去できないものである。遊離状態にあるカロリックとは、水蒸気中におけるそのように弾性を示し、比熱変化の理論に従い、冷却によって除去できるものである。そして、中間的な状態にあるカロリックとは、例えば熔融物中のそのように、上のような意味での結合はしていないが、体積変化に対する寄与も少なく、したがって、部分的に結合して弾性の一部を失っていると考えられるものを指すのであった。

9. モリス論文の結論

以上、モリス論文をほぼ忠実にたどりつつ、ラヴワジェにおけるカロリック説の形成と発展の過程をたどってきた。最後に、モリス論文の結論を紹介して、本稿のむすびとしたい。

ラヴワジェは、熱の原質であると同時に流動性・弾性の原質でもあるカロリックを導入することによって、膨脹と収縮、状態変化、化学変化を促進する要因としての熱の役割、化学変化とくに燃焼と呼吸における温度変化など、きわめて多数の熱現象を、単一の理論によって説明することに成功した。しかし、彼の主たる関心は、カロリックと気体とくに酸素ガスとの関係、より具体的には、気体とくに酸素ガスがその状態ゆえに本質的に大量のカロリックを含んでいることの証明、にあった。彼はもち論、それ以外にも多くの事象に言及し、多くの実験研究を行っている。しかし、関心の周辺にある事象の場合には、いったん実験結果が得られると、それが理論的帰結を支持するものであれ相反するものであれ、彼の関心はすぐさま遠のいた。彼はまた、あらゆる熱現象を体系的に扱った著作を残していないが、この事実も彼の関心の方向を示している。

ラヴワジェの熱理論は、初めカロリックを化学的

な立場から扱っていたものが、1783年以降は力の平衡を重視するようになるなど、重大な変更はなされたが、理論の構造全体については長期間にわたってほとんど不変であった。その熱理論に立って燃焼を議論するさいにも、熱物質についての考察→空気は蒸気であることの説明→燃焼と煅焼の説明、というパターンが、1773年のNo. 5手稿から晩年の著作である『化学原論』(No. 12), 『化学論文集』(No. 13) にいたるまで、一貫して踏襲されている。ラヴワジエが20年余にわたって同じ順序で論旨を展開したということも、彼が自分の熱理論に付した力点を示すものといえよう。

以上がモリス論文の筆者なりの要約であるが、モリスはこの論文をつぎのように結んでいる。「フロギストン説がきわめて手ぎわよく説明したもっとも明瞭な現象は、燃焼のさいの火の遊離であった。ラヴワジエがフロギストン説を化学から追放するためには、……この主要な現象を説明しなければならなかった。カロリック説はそれをなすことができた。カロリック説はその過程において酸素がいかにして結合するかということを説明し得たがゆえに、その概念はすぐれて強固なものとなった。カロリック説はじじつ、ラヴワジエが新しい化学を構築するうえでの礎石だったのである。」

文献と注

- 1) 「カロリック」と記されることが多い。しかし、音訳はできるだけ原音に近く、という本シリーズの趣旨にしたがって、本稿ではcaloriqueを「カロリック」と訳した。
- 2) *Brit. Jour. Hist. Sci.*, 6 (1972), pp. 1-38.
- 3) Denis I. Duveen, Herbert S. Klickstein, *A Bibliography of the Works of Antoine Laurent Lavoisier, 1743-1794* (London: Wm. Dawson & Sons, Ltd. and E. Well, 1954).
- 4) 原題、掲載誌の巻、号、頁、などは、紙数のついでで省略する。詳しくはモリス論文を参照していただきたい。
- 5) 本シリーズ第1回の大野誠氏の訳(『本誌』, 1988, 34頁)によった。第3回の杉山滋郎氏(注12)は『物理学・化学小論集』と訳してお

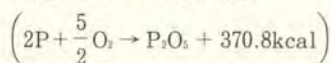
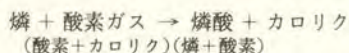
られる。

- 6) モリス論文には、ラヴワジエが熱物質を指すのに使った用語が一括して示されている(2頁, 注5)。以下、その一部を、モリスの訳語、(モリス論文に訳されている場合は、ラヴワジエの原語)、筆者の訳語、の順に記しておく。No. 5手稿と『小論文集』では、phlogiston (phlogistique) フロギストン, inflammable principle (principe inflammable) 発火原質。フロギストンを否定したのは、igneous fluid (fluide igné) 火性流体, fire matter (matière du feu) 火物質, heat matter 熱物質, principle of heat 熱原質, matter of fire or heat (matière du feu ou de la lumière) 火/光物質, matter of fire, heat, and light (matière du feu, de la chaleur et de la lumière) 火・熱・光物質。
- 7) 寺田元一氏の訳がある。「火物質の揮発性流体との結合ならびに空気状弾性流体の形成について」, 村上陽一郎編, 『近代熱学論集』(朝日出版社, 1988), 9-21頁。
- 8) 武藤伸氏の訳がある。「一般に燃焼を論ず」, 『本誌』, No. 4 (1975), 29-33頁。
- 9) モリスは具体例は記していないが、ここにはその1例として、ラヴワジエが挙げている4項目中の第2項目を記しておいた。他の3項目はつぎのとおりである。1) 火/光物質(注6)を発散する。3) 燃焼の結果純粹空気は破壊され、破壊された空気の重量分だけ燃焼した物質の重量が増加する。4) 燃焼した物質に重量を増加させた物質が加わって酸を生成する。ラヴワジエは、以上の4項目中1)-3)は煅焼にも共通であるとし、また、呼吸と燃焼と煅焼のあいだの類似性については続報で触れるとしている。このあたりの要約において、モリス論文は多少不正確である。
- 10) 高田紀代志氏の抄訳がある。「動物熱と可燃物の燃焼についての実験と考察」, 前掲『近代熱学論集』⁷⁾, 67-86頁。
- 11) クロフォードの議論は、比熱は温度に無関係であることを前提としている。したがって、物質の含む熱の絶対量 q は比熱 c と絶対零度からの温度 T との積、現代流の記号法でいえば、 $q = cT$, となる。いま、化学的な変換によって

物質 A から物質 B になるとき、比熱が減少すれば ($c_A > c_B$), $\Delta q = q_A - q_B = c_A T - c_B T = (c_A - c_B) T > 0$ であって、 Δq だけの熱が発生する。熱の発生量 Δq が比熱の差 ($c_A - c_B$) に比例することはいうまでもない。

- 12) 杉山滋郎, 「ラヴワジェとラプラスの共同研究」, 『本誌』, 1988, 74-75頁。
- 13) 寺田元一氏の訳がある, 「研究報告熱について」, 前掲『近代熱学論集』⁷⁾, 23-63頁。
- 14) 絶対零度の求め方はつぎのとおりである。注11から, $\Delta q = (c_A - c_B) T$ 。ゆえに, $q_A / \Delta q = c_A / (c_A - c_B)$, $T = q_A / c_A = \Delta q / (c_A - c_B)$ 。すなわち, 変化前後の系の比熱および変化にともなう発熱量 (状態変化ならば潜熱) から, 絶対零度を求めることができる。No. 9 論文の第3節では, 具体的な定数を入れた式が誘導されている。寺田元一訳, 前掲論文¹³⁾, 44-45頁。
- 15) ラヴワジェはこの論文で, 各種元素と酸原質との親和力表を提出している。
- 16) これらの説明は, ラヴワジェとしてはニュートン主義的色彩が強いものである。モリスは, その根底にある「力の平衡の概念」をラヴワジェがとるにいたった経緯は詳しく述べているが, それをこのようなスペキュレーションに展開するに至った理由についてはほとんど触れていない。この点に関して, 詳しい説明があってしかるべきであったと考えられる。

- 17) その値は No. 11 論文には報告されていない。初めて発表されるのは『化学論文集』(No. 13 著書)においてであるが, 測定は1784年2月になされた (モリス論文, 20頁, 注83)。
- 18) Duveen と Klickstein による。前掲書³⁾, pp. 154-155。
- 19) *Traité Élémentaire de Chimie, Présenté dans un Ordre Nouveau et d'après les Découvertes Modernes*, 2 Tomes (Paris: Couchet, 1789). 邦訳は, 田中豊助, 原田紀子訳, 『化学のはじめ』(内田老鶴圃, 1973), および, 柴田和子訳, 「化学原論」, 坂本賢三編, 『ラヴワジェ』(朝日出版社, 1988) 収載。
- 20) *Traité*¹⁹⁾, p. 31.
- 21) ラヴワジェは, 酸素ガスは酸素とカロリックからなっている, と考える。第5章で述べられている燃焼反応を, 現在の化学反応式の流儀で表すと,



酸素と燐の間の親和力が酸素とカロリックの間の親和力よりも強ければ, 上の反応がおこる (No. 8 論文)。なお, 当時は P_2O_5 のような酸無水物を酸と称していた。

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

5 Lavoisier and Caloric Theory

Kenzo SHIMAHARA

(Faculty of Engineering, Seikei University)

This article deals with a review of Robert J. Morris's paper entitled "Lavoisier and the Caloric Theory" (*Brit. Jour. Hist. Sci.*, 6 (1972), 1-38).

In his paper, Morris describes the origin of Lavoisier's ideas on the nature and action of heat, their development, and their relations to his chemical system, based on the detailed examination of Lavoisier's writings including

four manuscripts, seven papers, and two books.

Morris points out that the caloric theory of Lavoisier has commonly received scant attention in the historical treatment of his chemical theories; however, it is not merely a milestone in the development of physics of heat, but forms an essential part of his chemical system and plays a central, necessary role in his oxidation theory in particular.

〔広 場〕

古典的な錯塩の教材化

—合成実験を中心として—

日 吉 芳 朗*・中 山 政 紀**

1. はじめに

化学史上の諸実験を主に中・高校生を対象に教材化する中で、「錯塩の化学」の1章をもうけた。そしてとくに1980年以降、おもにA. Werner (ウェルナー, 1866-1919) 以前の研究史の中から、化学教育上有用と考えられる錯塩の合成実験を中心に検討を加えてきた¹⁾。そこでは内容の理解の面からやや問題はあがあるが、錯塩の立体構造を考えるさいに避けることができないことから、光学異性体の分割実験をも取り入れた。またその間に生まれてきたいくつかの題材、たとえば試験管レベルで錯イオンなどの生成をその色から追跡することをもあわせて追求してみた。

2. 合成実験を選択するにあたって

生徒の興味を化学に向ける1つの方法に化学物質の色とそれらの変化を用いることはしばしば指摘されてきたが、筆者も歴史上の再現実験の中で、染料、顔料、錯塩をこの目的に利用してきたし、それなりの効果をあげてきた。ところでクラブ活動などで錯塩を合成させてみると、はじめの2-3個にはかなりの熱意をもってやった生徒も、5-6個となると放棄してしまう現象がよくみられた。そこで美しいだけでは生徒の興味と熱意を持続させるのがむずかしいのではないかと考え、そこに

1つの意義を与えた「虹の七色」に相当する錯塩^{2,3)}を合成させてみた。これにはほとんどの生徒が7個をすべて手にするまで落伍することなくがんばったことにヒントを得て、化学史上の実験における錯塩の合成も、できるだけ意義のあるものを選んだ方がより教育的だと考えるようになった。

そこで錯塩がはじめてつくられた頃の記録⁴⁾から、(1)発見年代が比較的早くなじみ深いもの、(2)発見者の名前がつけられているもの、(3)色より命名されたもの から中・高校生でも取り扱えと判断した錯塩を選んだ。ただこれらの中にはすでに教材として利用されているものもあるが、歴史上著名な錯塩という見地から、新たな意味をもたせるために本カリキュラムに組み入れたものもある。

(1)については、歴史上最初の錯塩の記録は何かなれば異論もあるようだが、錯イオンの最初の記録は1597年のA. Libavius (リバウィウス, 1540?-1616) によるテトラアンミン銅(II)イオン $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ だといわれ、このイオンは高校の化学でも大変なじみ深い。これに続くものとして1704年にベルリン在住の染料業者のDiesbach (ディースバッハ) により偶然発見されたプルシアンブルー $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_4$ がある。このプルシアンブルーから1752年にP. J. Macquer (マケ, 1718-1784) が黄血塩 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ をつくり、またこれに対比される赤血塩 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ は70年後の1822年にLeopold Gmelin (レオポルド・グメリン, 1788-1853) により得られた。一方錯塩塩化学の中で重要な地位

1988年11月14日受理

* 石川県立輪島高等学校 ** 石川県立宇出津高等学校

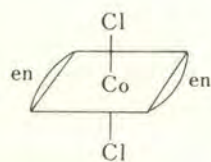
連絡先:

(日吉)

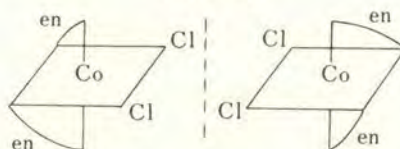
を占めるコバルト錯塩では、1798年に B. M. Tassaert (タサエール) によって認められたヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)イオン $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ が最初で、この発見を契機として19世紀に入ると、比較的安定な白金やコバルトの錯塩が少しずつながら合成されてゆくのである⁵⁾。

(2)については、錯塩がつくられるようになった初期の時代に、発見者の名を冠したものが多数みられる。たとえば、Vauquelin (ボクラン) 塩、Zeise (ツァイゼ) 塩、Magnus (マグヌス) 塩、Peyron (ペイロン) 塩、Erdmann (エルドマン) 塩などで、ここでは文献4)に原論文の英訳がみられる Zeise⁽²¹⁾ 塩 $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1827年) と Magnus⁽²²⁾ 塩 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ (1828年) を取り上げた。両塩とも白金錯塩のため、原料の入手には価格上問題はあるが、それがために生徒の興味をひきつけるには格好の教材となる。また化学構造上からも興味ある問題を提供してくれるので、化学の理論的な面に関心をもつ生徒には、レベルに応じて解説するのもよいだろう。

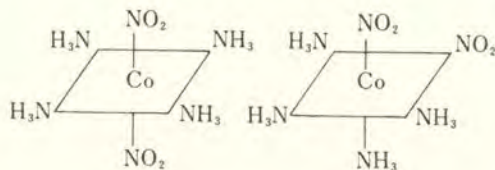
(3)については、錯塩の構造が明確でなかった時代に、色によって分類され、命名されたものも少なくない。たとえば黄色のルテオ塩 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (1851年)、赤紫色のブルプレオ塩 $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ (1851年)、赤色のロゼオ塩 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ (1857年) などである。また同じ組成をもちながら色を異にする錯塩に対して、緑色のものをプラセオ塩 $\text{trans}-[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$ 、紫色のものをビオレオ塩 $\text{cis}-[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$ とよび (1889年)、さらにほぼ同じ黄色でありながら溶解度などを異にするためクロセオ塩 $\text{trans}-[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ 、フラボ塩 $\text{cis}-[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ とよび区別した (1894年) ものなどがある。現在ではこれらの錯塩の立体構造も明らかにされ、こうした名称でよぶ必要もなくなった。しかしこのような錯塩の合成は、19世紀において美しい塩を手にしつつもその構造が不明のため苦悩していた化学者たちをしのぶことができるし、また高校での錯塩の化学の導入部分としても適当



プラセオ塩



ビオレオ塩



クロセオ塩

フラボ塩

図1 $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$ と $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]^+$ の立体構造

と思われる。

3. 合成と解説

ここで取り上げた錯塩の合成法は、とくにことわらない限り日本化学会編『新実験化学講座8(無機化合物の合成Ⅲ)』⁶⁾の記述によった。そして白金錯塩を除き、生徒実験としてそれぞれ100例以上を経験したもので、高校生が行うのにとくに困難なものはない。しかしその規模は、主原料が5-10gになるように調整しておいた。

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ は、授業時間内に生徒実験として行わせることができる。ただし後者においては空気酸化では時間がかかるので30%過酸化水素水を用いる。赤血塩は、現在、黄血塩を過マンガン酸カリウムで酸化して得ることが多いが、Gmelinがはじめてこの錯塩を得たときは塩素を用いていた。しかしGmelinの方法のままでは安定した結果が得られないので、生徒実験や演示実験として行う場合は、一部を改良する必要がある。詳細は文献7)を参照していた

注1) W. C. Zeise (1789-1847)

注2) H. G. Magnus (1802-1870)

だきたい。

Zeise 塩は、文献 8, 9) にある方法のままでは、エチレンを溶液に通さねばならず、高校で行うのは困難である。そこで文献 9) をもとにしてエチレンを満たした三角フラスコ中で、塩化スズ (II) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を触媒とし、塩化白金 (II) 酸カリウム $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ の塩酸溶液をマグネチックスターラーでかきまぜた。時間がかかり収率も低い、きれいな結晶を得ることができる¹⁰⁾。発見時の方法¹²⁾は、塩化白金 (IV) PtCl_4 をエタノールとともに還流させるもので、エチレンを使っていないところが興味深い。この場合もきれいな結晶を得ることができる。Magnus 塩は、文献 13) にある方法で容易に得られる。短時間で行えるため、筆者は毎年演示実験を行うことにしている。しかし発見時の方法¹⁴⁾では、原料の塩化白金 (II) PtCl_2 が塩酸に溶解せず、再現するにはいたっていない。なお Zeise 塩は、不飽和炭化水素を配位子としてもつ最初の錯塩であり、有機金属化合物としても最初のものである。また Magnus 塩は無限多核錯塩で、近年、異方性半導体や光電導体として注目されているという。

ルテオ塩、プルブレオ塩、ロゼオ塩の合成は容易である。なおルテオ塩はコバルト錯塩としてはたいへん早い時期の 1822 年に Leopold Gmelin によりシュウ酸塩として得られていたことに注意すべきである。ブラセオ塩とビオレオ塩は、当初、 $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ の合成を意図したが、ブラセオ塩であるそのトランス体を得るさい、濃硫酸溶液に濃塩酸を加えるところなどがあり¹⁵⁾、生徒実験になじまないと判断した。クロセオ塩とフラボ塩もとくに問題ないが、フラボ塩の原料となる $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ は 30–50g のスケールでつくっておくと便利である。

4. 光学異性体の分割

ここではトリス (エチレンジアミン) コバルト (III) イオン $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ を含む溶液に (+) 酒石酸バリウムを加えて 2 つのジアステレオマーを生成させ、両者の溶解度差を利用して分離したあと、分割剤を除去して 2 つの光学異性体を取り出す実

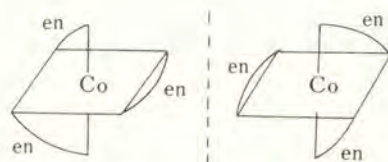


図 2 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ の立体構造

験を取り上げた¹⁶⁾。本実験は操作上からはほとんど問題がないので、高校でも理振法で偏光計の設置が認められているし、世界的に著名な無機化学の教科書にもくわしく説明されている実験でもあるため¹⁷⁾、一度行ってみる価値はあると考える。なお本錯塩は、錯塩としてはじめて X 線解析により絶対構造が決定されたものであることに注意したい¹⁸⁾。

なお Werner による最初の光学異性体の分割の再現実験は、文献 19) にみられる。また最初に自然分晶により分割された錯塩は、トリス (オキサラト) コバルト (III) 酸カリウム $\text{K}_3[\text{Co}(\text{ox})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ といわれるが^{20, 21)}、それが分割されてくる条件を特定するのがむずかしく、現在のところ教材化にはいたっていない。

5. その他の諸問題

黄血塩や赤血塩から、これと同じ組成をもつ他の遷移金属の合成を思いつかせる。たとえば赤血塩について周期表第 4 周期のものについてみれば、バナジウム、クロム、マンガン、コバルトはたしかに存在するという²²⁾。とくにコバルト錯塩については、Gmelin が赤血塩と同年に発見したものであり、その合成は容易である^{7, 23)}。クロムとマンガン錯塩の合成法も文献 24) にみられるが、マンガン錯塩の場合、教材としてみれば文献 25) にある方法がより適当である。しかしいずれの場合もそれらの原料である酢酸クロム (III) $\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ や炭酸マンガン (II) MnCO_3 は、市販のものではうまくいかず、クロムミョウバン $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ²⁶⁾ や塩化マンガン (II) $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ²⁷⁾ からつくることである。しかし両錯塩とも実験技術上のむずかしさもあり、生徒実験とし

て適当とはいいがたい。なおバナジウムはかつてはその存在が認められていたが、現在の知見によれば、その組成は $K_3[V(CN)_6]$ ではなく、 $K_4[V(CN)_7] \cdot 2H_2O$ が正しいという²⁸⁾。

Zeise 塩の現代版ともみられるフェロセン $Fe(C_5H_5)_2$ (1951年) は、現在、種々の合成法が知られているが、筆者は比較的古い方法による高校での教材化を行った。詳細は文献29)を参照していただきたい。

試験管レベルでの錯イオンなどの生成の確認実験の例をいくつかあげると、Libavius は塩化アンモニウムを含んだ石灰水に真ちゅうを入れて放置しておいたところ、溶液の色が藍色になるのを観察したという³⁰⁾ ($[Cu(NH_3)_4]^{2+}$)。Tassaert は塩化コバルト $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ や硝酸コバルト $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ の溶液に過剰のアンモニア水を加えたところ、いったん生じた沈殿が溶けて、溶液が褐色をおびたマホガニ色を呈したという³¹⁾ ($[Co(NH_3)_6]^{3+}$)。プルシアンブルーは、発見過程^{32, 33)}を重視するなら、従来の鉄(III)イオンを含む溶液に黄血塩溶液を加えるよりは、シアン化カリウム溶液に硫酸鉄(II)溶液を加え、煮沸後、塩酸を加えることである。なお硫酸鉄(II)溶液に過剰のシアン化カリウム溶液を加える反応は、黄血塩の合成反応でもある³⁴⁾。またプルシアンブルーに水酸化カリウム溶液を加えると容易に溶けて褐色沈殿 $Fe(OH)_3$ とともに黄色溶液が得られるが、これはヘキサシアノ鉄(II)酸イオン $[Fe(CN)_6]^{4-}$ の生成を意味している³⁵⁾。

6. おわりに

クラブ活動などでこれらの錯塩を合成させるにさきだち、筆者は実験操作のなれをもちかねて硫酸銅を合成させることにしている。この物質は中・高校生にもたいへんなじみ深いうに、歴史的にも礬類の1種の胆礬として古くから知られ、17世紀の初めに A. Sala (サーラ, 1576-1637) らにより合成された意義ある物質である³⁶⁾。そしてその構造を考えれば、錯塩とよんでもさしつかえなく、通常 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ と表示されているが、むしろ $[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$ とした方がよいとい

われる³⁷⁾。その合成法は、銅粉に希硫酸を加えておき、これに濃硝酸を作用させるもので³⁸⁾、二酸化窒素が発生するため換気にさえ注意すれば問題なく、時間も短時間で済むため、筆者は10年以上にわたって授業でも行わせている³⁹⁾。

また錯塩にはここで取り上げたもののほかに、多くの異性現象などがみられる。たとえば文献40, 41)にそれらの例が多数記されているので、これらの合成や性質を調べる実験をも教材化できれば興味深いと思われる。

謝 辞

これら教材化をなすにあたり金沢大学阪上正信名誉教授、立教大学理学部中原勝儼教授、東京学芸大学教育学部大沢真澄教授から多大な御指導と御協力をいただいた。以上の諸先生方に深く感謝の意を表する。

なお本稿の基本的な部分は1982年度化学史学会年会で講演したものである¹⁾。

文 献 と 注

- 1) 日吉芳朗, 「古典的な錯塩の合成—生徒実験と演示実験—」, 『本誌』, 1982 (No. 3), xiii頁。
- 2) 中原勝儼, 「無機化合物の色と構造」, 『化学教育』, 14(1966), 262-278, 266頁。
- 3) 小島義博, 柴田村治, 「錯塩の合成—虹の七色をつくる—」, 『科学の実験』, 25 (1974), 717-720頁。
- 4) G. B. Kauffman, *Classics in Coordination Chemistry*, Part 2 (Dover Publ. Inc., 1976), pp. 1-6.
- 5) 新村陽一, 『配位立体化学, 改訂版』(培風館, 1981), 3頁。
- 6) 日本化学会編, 『新実験化学講座8 (無機化合物の合成Ⅲ)』(丸善, 1977)。
- 7) 日吉芳朗, 中辻慎一, 「赤血塩の発見をめぐる」, 『本誌』, 1988, 112-118, 113-114頁。
- 8) J. Chatt, M. L. Searle, *Inorg. Synth.*, 5 (1957), 210-215, pp. 211-212.
- 9) P. B. Chock, J. Halpern, F. E. Paulik, *Inorg. Synth.*, 14 (1973), 90-92, pp. 90-91.
- 10) Zeise 塩の合成: 文献11)にあるようにエタノー

- ルと濃硫酸の混合物を160-170°Cに加熱して発生させたエチレンを、水上置換で300mlの三角フラスコに捕集する。このフラスコに手早く塩化白金(Ⅱ)酸カリウム1gを5mol/l塩酸10mlに溶かした溶液(すべて溶けない)を注ぎ、さらに塩化スズ(Ⅱ)10mgを加える。しっかりゴム栓をして、室温でマグネチックスターラーを用いておだやかに48時間かきまぜる。1日8-10時間として5-6日間が必要である。20-30時間すると溶液の色は暗赤色から黄色に変わってくる。この溶液を40-45°Cの水浴上で加温後、ろ過して、冷蔵庫中に放置しておくで橙黄色の結晶が析出してくる。吸引ろ過し、少量の水で洗浄後、風乾する。収量0.43g。
- 11) 赤堀四郎, 木村健二郎監修, 『増訂化学実験事典』(講談社, 1973), 568-569頁。
 - 12) W. C. Zeise, *Ann. Phys.*, **21** (1831), 497-541; 文献4), 21-37, pp. 22-23.
 - 13) 文献6), 1348-1349頁。
 - 14) H. G. Magnus, *Ann. Phys.*, **14** (1828), 239-242; 文献4), 12-16, p. 15.
 - 15) 文献6), 1232頁。
 - 16) 文献6), 1207-1209頁。
 - 17) C. F. Bell, K. A. K. Lott 著, 奥野久輝, 他訳, 『無機化学, 第3版』(東京化学同人, 1972), 204-206頁。
 - 18) Y. Saito, K. Nakatsu, M. Shiro, H. Kuroya, *Acta Crystal.*, **8** (1955), 729; *Bull. Chem. Soc. Japan*, **30** (1957), 795; 日本化学会編, 『八面体の配位立体化学(化学総説No. 13)』(東京大学出版会, 1976), 57, 68頁。
 - 19) G. B. Kauffman, E. V. Lindley, Jr., "A Classic in Coordination Chemistry-A resolution experiment for the inorganic laboratory-", *J. Chem. Educ.*, **51** (1974), pp. 424-425.
 - 20) F. M. Jaeger, W. Thomas, *Rec. Trav. Chim.*, **38** (1919), 249; 文献18), 49-50頁。
 - 21) 新村陽一, 『無機化学ノート-拡がる錯体の領域-』(化学同人, 1982), 131-132頁。
 - 22) 『化学大辞典』(共立出版, 1963), (8)253-254, 257頁。
 - 23) 文献6), 1288-1289頁。
 - 24) 文献6), 1145-1146, 1176-1177頁。
 - 25) D. M. Adams, J. B. Raynor 著, 垣花秀武, 他訳, 『実験無機化学』(広川書店, 1966), 66頁。
 - 26) 柴田村治, 中原昭次編, 『金属錯体の合成と配位子の反応性(化学の領域増刊90号)』(南江堂, 1970), 37頁。
 - 27) 日本化学会編, 『新実験化学講座8(無機化合物の合成Ⅱ)』(丸善, 1977), 861頁。
 - 28) R. L. R. Towns, R. A. Levenson, "The Structure of the Seven-Coordinate Cyano Complex of Vanadium (Ⅲ)", *J. Amer. Chem. Soc.*, **94** (1972), pp. 4345-4346.
 - 29) 日吉芳朗, 中山政紀, 「高校でのフェロセンの合成」, 『化学と教育』, **36** (1988), 196-197頁。
 - 30) G. B. Kauffman, *Inorganic Coordination Compounds* (Heyden, 1981), p. 57.
 - 31) B. M. Tassaert, *Ann. Chim.*, **28** (1798), 92; 文献30), pp. 58-59.
 - 32) 日吉芳朗, 「プルシアンブルーをきずなにした諸実験-化学史と化学教育-」, 『化学教育』, **23** (1975), 491-495, 493頁。
 - 33) 日吉芳朗, 「プルシアンブルーの源流をたずねる」, 『本誌』, **1983**, 56-60, 57頁。
 - 34) 中原勝儼, 「フェロシアン化カリウム ($K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$)」, 『化学教育』, **16** (1968), 53-57, 56頁。
 - 35) 千谷利三, 『新版無機化学』(産業図書, 1959), 1212頁。
 - 36) H. M. Leicester 著, 大沼正則監訳, 『化学と人間の歴史』(朝倉書店, 1981), 109頁。
 - 37) 新村陽一, 『無機化学各論』(朝倉書店, 1973), 9頁。
 - 38) 文献35), 153頁。
 - 39) 硫酸銅の合成: 銅粉(150メッシュ)5gに25%硫酸35mlを加え, これに濃硝酸12mlをかきまぜながら少量ずつ加える。激しい反応が起こり二酸化窒素を発生するので注意する。加え終わっても銅粉が残っていたら加熱して溶かす。この溶液をあついうちにろ過し, 放置しておくで, 青色の結晶が析出してくる。上澄液を流し出し, 少量の冷水で洗浄後, 風乾する。収量12.6g。精製するときは水から再結晶する。
 - 40) 文献17), 211-212頁。
 - 41) 原田 馨, 日高人才, 『立体化学』(大日本図書, 1986), 59-62頁。

〔広 場〕

夏のサロン 報告記

飯 島 孝*

1988年8月26日、東洋大学で開催された夏のサロンでは渡辺徳二先生（城西大学）と村田宮二郎先生（岐阜経済大学）のお二人を講師にお招きし、以下のようなお話をうかがいました。技術資料として御活用いただければ幸いです。

渡辺徳次氏の講演「硫安復興の頃」のレジメを次に記します。

(1) 敗戦後の政治的社会的背景の中の化学肥料工業の復興

(2) 戦後日本産業の不均等的発展の中で企業は、どこに活路を求めたか

1. 小規模企業の切り捨て

2. 原料転換

3. 市場転換のための製品転換

4. 化学工業内部での技術に課せられた課題と関連部門の対応

産業構造転換の過程での異種部門技術への変化の相互依存の果たした役割（不均等的発展の与える課題と解決→波及の問題＝ダイナミズム）

(3) 日本水素工業(株)の場合

1. 限界的企業の立場（市場規模と生産力水準）

2. コップース式微粉炭ガス化技術への着眼と行動（常磐炭鉱との関係）

3. アメリカの技術とヨーロッパの技術の違い（コップース技術工業化過程での技術指導の型）

4. 日本の石炭資本の商業資本的性格（一般炭の供給と市場）

5. 日本水素(株)の経営陣と資本の性格

以上のお話の中から、幾つかを拾い、補足すると、つぎようになります。

1. 化学工業が、時代の問題を工業化し、他産業部門にいかに関与を与えるかという視点が大事である。

2. 戦後の社会的混乱の恐れ＝食料問題の解決のため、肥料増産が閣議の議題。政策的には、公定価格制度＝価格差補給金制度－限界企業も参加させ、工場別個別価格を算出し、公定価格との価格差を公団が補給金で払う。日本水素の場合、硫安8円/kgの補給金。鉄鋼資材の配分は、肥料工業の方が鉄鋼業より多かった。硫安肥料製造組合＝カルテル設けられる。そこには硫安復興会議（経営者と労働者の参加）、技術委員会－情報交換…他社の知人が出来、意見交換、技術発展に役立つ。

3. 農業の経営規模をそのままに、生産力を上げるには多肥料。しかし、1949年には硫安市場飽和、硫酸、アンモニア、カーバイド基礎原料部門を持たない限界企業は切り捨てられる。東洋合成（「日窒」技術者主体）もその例、生産管理闘争には農林省の役人も陰で支援。1951年（朝鮮戦争開始）途上国へ輸出、コスト切り下げのための合理化、重油転換・製品転換＝尿素・設備規模の拡大＝100～200t/d→500～1000t/d。日本瓦斯化学工業→原料、水性ガスを採用。東洋高压がファインケミストリーの尿素を量産の肥料に、そのため各地の農業試験所が動員される。アンモニア含有量、硫安21%尿素45%。輸送費節約、東南アジア市場拡大。

4. 肥料市場の飽和は企業経営を多角化した。

a. プラスチックに進出、雑貨工業＝家内工業を変貌。b. カーバイド、アンモニアを合成繊維の

昭和63年10月16日受理

* 岐阜経済大学

連絡先:

原料にすることで、繊維産業の体質が変わる。すなわち、利益は、原料を輸入加工することで、生産過程より流通過程で得ようとしていたが、この時から生産過程で得ようになる。商業資本から産業資本に向かう。繊維産業→高分子産業へ、さらに原料部門に遡及、R & Dの重視、技術開発のモメント、産業部門の不均等発展を促す。

5. 日本水素は「日曹」の系列、1937年設立、1939年、新ウーデ法アンモニア合成、水素フィアグ法コークス完全ガス化炉を採用。戦中に日本水素の株を取得、日野原節三社長になる（後に昭電社長→昭電疑獄に係わる）。渡辺氏、1947年入社、原料課長。その頃、常磐炭のボタ山の低品位炭を利用する計画で、コッパース法微粉炭ガスを導入。ドイツ炭とCaやSiの成分が違いため、炉に融着、操業不能、しかしドイツ技術者は炉の中に入って2年かけ手直した。アメリカのエンジニアリング会社はそういうことはしない。常磐炭は、一般炭で、東京に近いので、市場に敏感、日本水素は原料炭の契約をしていなかったため、コッパースの技術で操業しうようになつたら、炭の価格が1,000円から3,000円になり、経営が成り立たなくなった。技術が原料を支配した例である。

村田富次郎氏の講演「石炭化学から石油化学」のレジメをつぎに記します。

この表題で何を話したらよいのか、まだ迷っています。表題から外れるかもしれませんが、わたしの周辺に起こった幾つかの時代の流れを、取り上げてみるのはいかがでしょうか。「戦中から戦後にかけての、一技術者の目に映った社会」とでもしましょう。わたしの会社が三池の石炭山に基礎を置き、特殊な条件がない限り、平和時には成立しない石炭液化という仕事をしてきたわけですから、話は石炭や石油を、資源として、どう考えたかになるでしょう。結果として、与えられた表題とそう変わらないのかもしれませんが、それに囚われたくないということです。石油化学工業の始まりも話の中に含まれますが、会社ができてからの部分は松浦先生の持ち分になるので、その以前のところまでです。

わたしは1937年に横浜高工の応用化学科を卒業

して、約1年、三井鉱山の目黒研究所で、ガスの脱硫を研究し、1938年から42年夏まで兵役に服務しました。そこで従事した主要な仕事は、火薬の製造と、毒ガスの研究でした。1942年に復員して、大牟田の石油合成工場に配属されました。勤務は触媒を製造し、廃触媒からCoおよびThO₂を回収する工場現場です。触媒工場といっても、工員200名を使用する大工場です。

敗戦前数か月はほとんど正常運転をしていませんが、敗戦は、運転停止を決定付けました。ここから再建計画の悪戦苦闘が始まるわけです。ガス製造工場を東洋高压の原料供給工場に転換する。問題がなかったわけではありませんが、これは比較的簡単に実行できました。しかしこれでは、会社自体の再建にはなりません。この策動の一貫として、わたしも東京の本店に呼び出され、その前半は、官庁や銀行などとの折衝にとんで歩きました。その後半は、レッドパージの余波を受けて、厳しい冷や飯生活でした。この冷や飯生活の中で、石炭化学その他の調査活動に、意識的に飛び込んだわけです。この時代の勉強が、わたしにとって、現在の仕事の基礎を造ったと言えるでしょう。

講演を補足すると、つぎようになります。

1. 石炭を石油にするには、石炭と石油の成分中の水素の割合を忘れたがちであり、これがコストに響く。褐炭の液化の場合は、液化油に占めるコストは、石炭の原料が3%水素20%である。褐炭は酸素が多いために水素を多く消費する。しかし、いま液化試験を行っているれき青炭は酸素が少なくても、水素を褐炭と同じ位使っている。もう一つ大事なことは、カロリー当たりの、石炭、石油、天然ガスのコストを比較すると、石炭-6~15、石油-0.04~2.0、天然ガス-0.001~3.0で示される。小さい方の数字は産地の取得費である。産地を考慮しないと石炭を石油にする経済性が不明になる。

2. 化学工業は、コンビナートの姿をとり、20世紀の資本主義を代表する産業である。電子工業がいまもてはやされているが、そうではない。電子工業は、物質内の核外電子を静的な状態のまま利用するのに対し、化学工業は核外電子の動的な

変化＝核外電子間結合の再編成の利用である。動
的な利用法の方が技術が多様であり、研究成果や
投資効果も大きく、資本主義の体制へのインパクト
も著しい。詳しくは『化学工業概論』（日本評論
社）、『技術とは何だろうか』（アグネ）。

3. 村田氏の入社した1937年の三井は、雇用関
係にしても、「使用人に採用する」という辞令が
示すように、三井様の使用人であり、生涯身分、
生活は保障された。定年の時、3万円の退職金が出
て、借家が30軒持てる勘定であった。工員は違っ
たが…。

当時の三井は、産業資本の段階でなく、商業資
本であり、本店が支配した。8社がその直営、91
社が傍系会社であり、三井物産が製品の販売ばかり
か、機材の発注まで取り仕切っていた。ちなみに、
三井物産の英名はMitui companyである。

4. 三井石油化学工業が出来た頃、村田氏の直
接の上司の三池合成の中島昇が石油化学進出に積
極的であった。しかし、当時はまだ、石炭＝フィッ

シャー法の企業化を計り、1953年に中島氏は三井
化学の石田社長とドイツに向かう途中、村田氏の
フィッシャー法の否定的評価の報告書を読み、こ
の技術の導入を断念。それに代わるものを探して
いた時、低圧法エチレン重合のチグラーの実験を
みて、不見転に導入を決める。

その頃、石油化学計画で一番進んでいたのは、
「日曹」であった。通産は業界の懇談会を開いて
いた。三井も文献で勉強していた。

三井石油化学工業の建設にしても、十分の準備
を整えていたわけではない。今日来る予定であっ
た松浦氏や谷水氏にしても、現場の経験のない研
究畑出身であった。松浦氏は人柄のせいもあり、
失敗を全員で受け取る姿勢で、彼の装置が一番初
めに稼働した。

なお、松浦 保氏は、交通事故に遭われ、お話
を伺うことができなかったが、三井石油化学の二
つの技術系譜－錯体触媒によるポリマー－と気液
混合の反応について話をされる予定であった。

会費振り込みのお願い

昨年12月に89年分会費の振り込みを、はがきにてお願い申し上げましたが、3月末現在まだかなりの方が未納とな
っております。このままですと会誌発行年4回行うことが不可能になりかねませんので、本号の宛名シールに未納ス
タンプのおありになる方は是非とも振り込みをお願い申し上げます。

新入会員ご紹介のお願い

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

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

〒133 小岩郵便局私書箱46号 化学史学会

TEL. 0474 (73) 3075

[紹介]

H.G. Hummel, ワルター・レッペ (Walter Reppe, 1892-1969) の遺産, *Chemische Berichte*, 117(3), I-XXI (1984).

私が初めてレッペに興味を持ったのは大学3年の頃だから、もう20年以上も前になる。ちょうど高度成長時代のまっただ中で、各地に石油化学プラントが建設され、稼働を始めようとしていた。時代は、古いプラントも原料転換(石炭→石油)を終えた後であろう。私はPBレポートとして既にアメリカから発表されていたレッペ化学の反応の美しさ、合理性に目を輝かせたものだった。レッペ反応は、今日工業的にはすでに忘れ去られたかのように見えるが(石油ショックの時期に一瞬だが振り返られようとしたけれども……)、将来再び陽の目を見るかも知れない(加藤、『化学と工業』, 41, 16(1988))。化学としてはしかし、現代においてもなお生き続けている。これらの反応はそれらが発見され、開発され、発展された時代が余りにも特殊な環境下にあったためか、一般的によく知られていない。数年前レッペについての解説が書かれ、日本化学会での講演発表^{*}の機会にこれに目を通し、若干の解説を加えたのでここに紹介する。私はこのレッペ反応を思い出すため、ドイツ滞在中(1980-1982)何度かルートウィクスハーフェン(Ludwigshafen)を訪れた。

はじめにレッペ反応の言葉の起こりとレッペの履歴が述べられている。

「1945年年初アメリカ軍がI.G. 染料会社のルートウィクスハーフェン(マンハイム近く)工場を占領した時、これに随行した科学者らは、非常に広範囲に亙った研究材料を手にした。それらはアセチレンと低級オレフィン類及び一酸化炭素との加圧下の接触反応によって得た物であった。この新しい反応の研究者が、ワルター・レッペ教授



W. Reppe

であった。彼の名前は当時I.G. 染料会社の内部を除けば全く知られておらず、アメリカ人が自分達の好みによって残した“レッペ化学”という言葉によって、やっと知られるようになった。」

「ワルター ユリウス レッペ (Walter Julius Reppe) は、1892年7月29日チューリングン(Thüringen)のアイゼナッハ(Eisenach)近くの小さな村ゲーリングン(Görlingen)で教師の息子として生まれた。アポルダ(Apolda)とワイマール(Weimar)の実科ギムナジウムに通った後、1911年数学、物理学および化学の教師になるためイェナ(Jena)大学に入学した。研究をさらに進めるため1912年ミュンヘン(München)大学に移った。ここで彼はイェナから持ち続けていた化学に全力を捧げるという考えを強めた。第一次世界大戦から帰還後、クルト ハンス マイヤー教授の下で博士論文の研究¹⁾を準備し、1920年の終わりにミュンヘン大学で学位を得た。」

1921年から1957年迄、ルートウィクスハーフェンのバーディッシュエアニリンおよびゾーダ会社(BASF)に化学者として勤務。中央研究所で研

^{*} 日本化学会第56春年会, 2XIE40, 1-4-4.1987, 上智大(東京)。

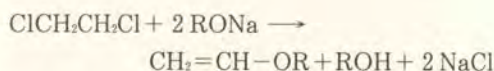
究後（1923年）、インジゴ製造部門の研究開発と製造上の課題に着手。1934年溶媒と合成樹脂・合成繊維についての研究の為の特別研究室を設立し、1937年ルートウィクスハーフェン中央研究所長。1952年 BASF の新設（再建）（旧社名 I.G. 染料会社）に際し、重役。退職後（1957年）、1966年迄 BASF の監査委員。1969年7月27日ハイデルベルク（Heidelberg）にて死去。

今日レッペ化学は以下の題目でまとめられているので、これによって紹介する。

ビニル化反応
エチニル化反応
カルボニル化反応
環状オリゴマー化

ビニル化反応

当時ビニルエーテルは、アルカリアルコラートによるハロゲン化エチレンの置換反応によって得られる事が知られていた。



アセチレンを出発点とするビニル化反応は以下のようにして発見された。

「塩化ビニルからも同じことが起こり得るだろうか？ オートクレープ中でのアルカリアルコラートによる塩化ビニルの置換反応に際し、ビニルエーテルの副産物として常に少量のアセチレンが生じ

る。しかしもしオートクレープの内容を反応の終結後もなお一定期間反応温度で放置すると、アセチレンの量は極少量となりビニルエーテルの収量はさらに大となるという事実が明らかになった。彼はここでアセチレンとアルコールの間で後続反応が起こると結論した。したがってアセチレン自身はアルカリの存在下でアルコールと反応し、ビニルエーテルになるにちがいない。」

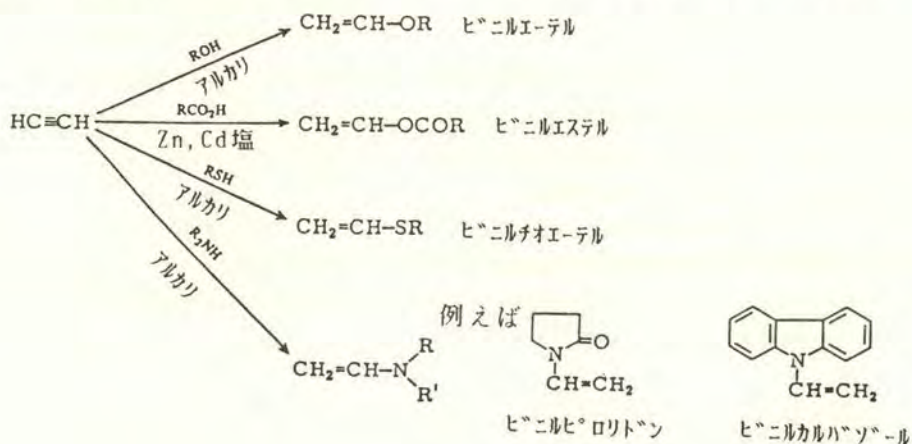
さて圧縮されたアセチレンは容易に爆発したり、デトネーション（Detonation）を起こして分解する事が以前から知られていた。圧縮アセチレンの爆発は、1.5 気圧を超えてこれの保存を禁止するという当局の命令のよりどころになっていたという。したがって多くの州（地方）では、アセチレンの圧縮に關した仕事は禁止されていた。

「これらの悪条件下でも、レッペは加圧下のアセチレンとの反応を詳細に研究する事をあきらめなかった。物理学者及び技術者との協同研究により、彼はアセチレンとアセチレンを含む気体混合物の高圧下での取り扱いを研究した。どのような場合に導入したアセチレンの分解が迅速に危険なく制御できるかという条件を探究した。」

アルコールに加えてカルボン酸、メルカプタン、ピロリドン、カルバゾール等の窒素を含む化合物がビニル化された（下図）。

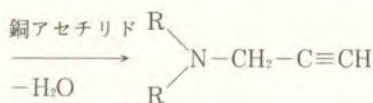
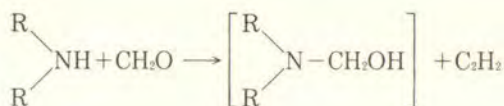
エチニル化反応

高圧下のアセチレンの安全な処理によって、レッ



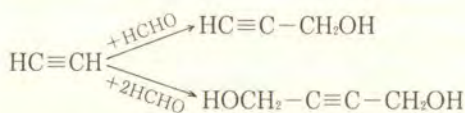
べはさらに将来性をはらんだ反応の可能性を開拓した。彼は協同研究者と共に1936年から数年間、新しい反応と新しい生産物の予想以上に豊富な収穫をとり入れた。

「アルデヒドとアセチレンの直接の反応では、長い間何の成果も得られなかった。レッペはしかしこの魅力ある考えを放棄せず、まずアルデヒドのアセチレン付加化合物にパートナーとしてアミンを作用させた。彼は重金属アセチリドがこの“エチニル化”にとって有効な触媒作用を持つ事を発見した。」



ジアルキルアミノプロピン

重金属アセチリド、主に銅アセチリドにはしたがってアセチレンの水素原子を活性化させる能力があり、まもなくホルムアルデヒド自身はアセチレンとの反応でプロパルギルアルコール及びブチンジオール(1,4)に縮合するという成功を収めた。」



「ワルター レッペは広く計画された開発研究と工業的な高圧ビニル化により、プロパルギルアルコールとブチンジオールの大規模な工業的生産の展開に成功した。1940年-1942年間にルートウィクスハーフェンでは年産30,000トンの“ブナゴム(Buna-Kautschuk)”の設備が建設され、これにはブチンジオール→ブタンジオール→ブタジエン(3段階処理)を経て得られるブタジエンが用いられた。30%ホルムアルデヒド水溶液と高圧アセチレンの転換反応は、5気圧、100℃、内径1.5m、高さ18mの8本の反応塔中で行われた。これら

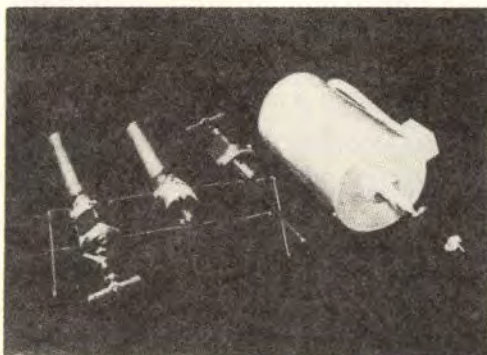


図1 250ml 振動オートクレーブと付属加熱用マン
トルヒーター⁵⁾



図2 ブチンジオール工場 ルートウィクスハーフェ
ン⁵⁾

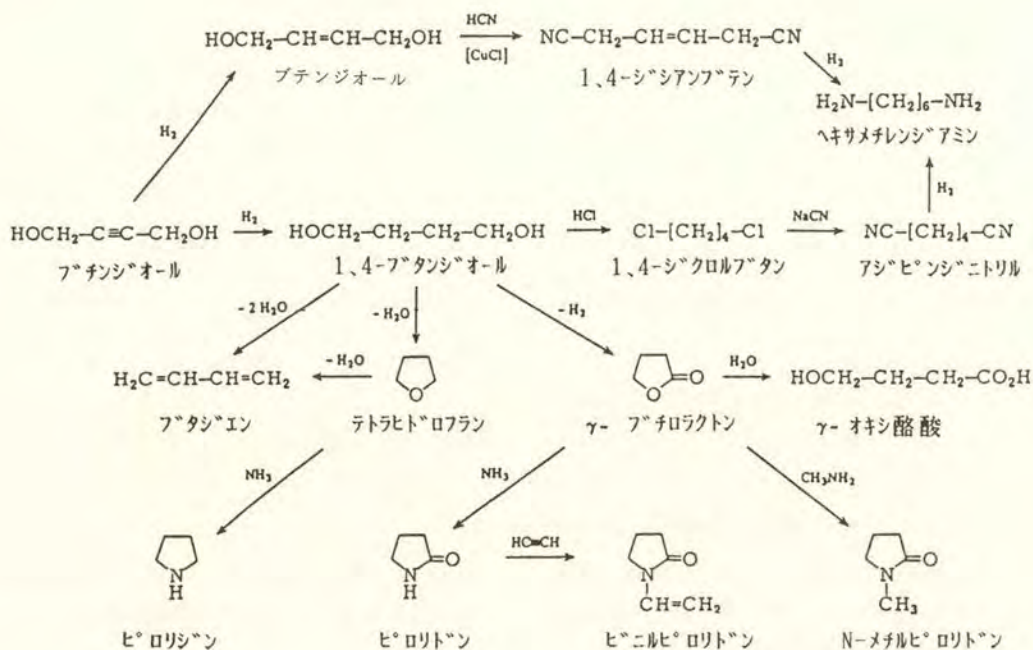
の大きな反応塔の全てには25立方メートルのキーゼルゲルパッキング上に分散させた2,000kgの銅アセチリドが充填されていた。(図1)」

4段階に対し、3段階で進む新しいブタジエン合成法は注目すべき経済的利点を持っていた。多量のエネルギーを消費するアセチレンのエネルギー需要を大きく減少させた。すなわちブタジエンの炭素部分の半分は、ホルムアルデヒドから由来し、これはエネルギー的に好都合な水性ガスプロセスから得ていた。アセチレンを原料にしたブタジエンの生産は、化学技術史上非常に重要な役割を果たした(図2)(『化学と工業』, 41, A157(1988))。

ホルムアルデヒドのエチニル化は大きな意味を持った。ブチンジオールはルートウィクスハーフェンでは莫大な数の興味あるこれに続く生産物の出

発物質となった。その大部分はレップの研究によって最初に工業化されたものである。これらは以下のようにまとめられる。

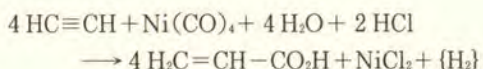
工業的に有用なブチンジオールの後続化合物



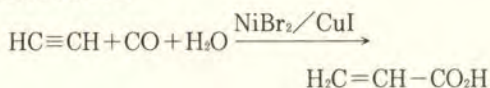
カルボニル化

カルシウムカーバイドの生産に際し、大量の一酸化炭素が副生する。

「レップはまずニッケルカルボニルを一酸化炭素供給源として、一酸化炭素とアセチレンの反応を研究した。塩酸溶液中での反応では、アクリル酸が生じた。」



ついでレップはこのカルボニル化反応を接触的に取り扱った。

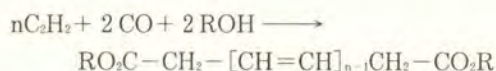


「レップはすぐにカルボニル化は、一酸化炭素とアセチレンの転換だけに限定された反応ではない事に気付いた。むしろ二重結合を持った化合物、

ヒドロキシ-またはエーテル基を持った化合物も一酸化炭素と反応する事が分かった。第三の反応パートナーとしては、容易にプロトンを離す、例えば水とかアルコール、カルボン酸、メルカプタン、アミン等の化合物が重要である。触媒としてカルボニルと鉄族のカルボニル水素とを結び付けるものが要求された。なかんずく鉄族のカルボニルと反応媒中での触媒の溶解度を高めるようなリガンドとの錯体に興味を持たれ、工業的にも重要である事が証明された。そこでレップはアセチレンと一酸化炭素とアルコールからアクリル酸エステルへの反応に対し臭化アルキルの存在下、トリフェニルホスフィンと臭化ニッケルの錯体から成る触媒を開発した。これはさらに続く副反応を抑止できた。」

さらなる例は、テレマリゼーション (Telemerisation) による種々の鎖長の α, ω-ポリエンジカルボン酸エステルを得るのにアセチレン、一酸

化炭素、及びアルコールを転換する際、ニッケル触媒とニトリロトリ酢酸またはエチレンジアミン四酢酸をリガンドとして合成するという後のレッペの仕事で証明された。

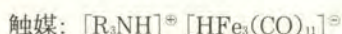
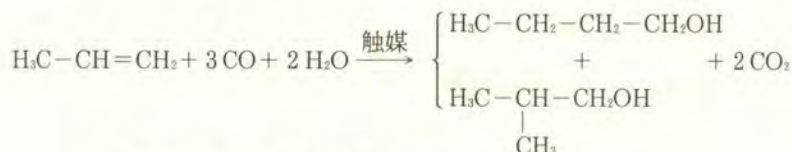


レッペはリガンドと触媒として有効な金属の“修飾”原理を次々と変化させたため、カルボニル化反応の可能性は著しく広がった。

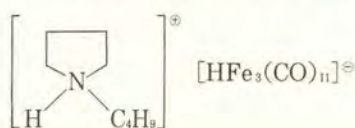
「アクリル酸とそのエステルの合成に加えてプロピオン酸の生成がエチレン、一酸化炭素及び水から、酢酸がメタノールと一酸化炭素から触媒と

してカルボニル化金属を用い、ハロゲンなканずくヨード化合物を反応活性剤として用いるという大きな工業的意味を獲得した。アクリル酸エステルとプロピオン酸のビニルエステルは長い間、人造材料化学、特に分散剤の入手にとって重要な単量体であった。」

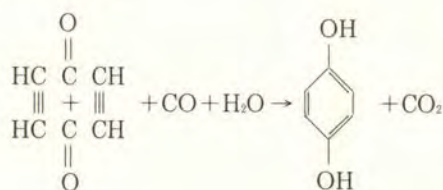
カルボニル水素との研究は、全く新しいカルボニル化の方法をもたらした。低級オレフィンへの鉄カルボニル水素アルカリ水溶液の作用に際し—古典的なカルボニル化に相当するように—炭素数が増加したカルボン酸を生じず、同族のアルコールが、たとえばエチレンからはプロパノールが、プロピレンからは *n*-と *i*-ブタノールが得られる。



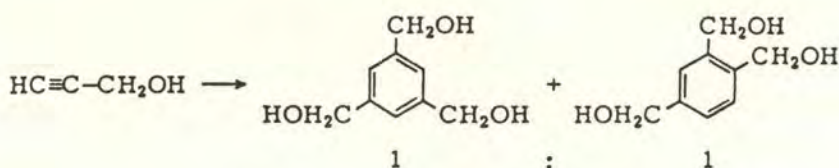
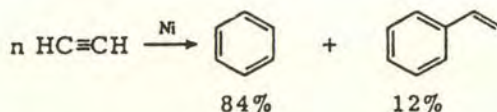
「ここでもまたレッペはこの新しい反応を接触的に遂げる事に成功した。その際、活性で長い期間に亘って能率のよい触媒の開発に特別の努力が払われた。触媒の安定化の影響はアミンが支配しており、ここでは鉄カルボニル水素と *N*-ブチルピロリジンの錯体が適切であるとされた。



アセチレンと鉄カルボニル水素との反応は他の方法でも行われた。アルカリ溶液中では、ヒドロキノンが生じる。



アセチレンの環状オリゴマー化



「ここに輪郭を挙げたように、実り多い研究の年月は嵐なしには過ぎなかった。ブルクハウゼン (Burghausen) 近くのゲンドルフ (Gendorf) 工場で、彼はひどく戦災を受けた中央研究所の人々と研究材料を、又ルートウィクスハーフェンの技術者達をどこに疎開させるかという難事を経験した。これらの騒々しい崩壊の数ヶ月においてもワルター・レッペは絶望しなかった。彼はこのような困難な時代においても自分の仕事、研究を遂行しなければならない事を知っていた。彼自身は当時非常に辛い日々を送っていた。約2ヶ年に亘って彼はアメリカ占領軍によって抑留された。方々の抑留施設の中での生活事情の困難さにもかかわらず、彼は自分の研究をアメリカで続けるようにという説得を拒み続けた。彼は自分の仕事を再びルートウィクスハーフェンで着手できるのを待ち望んだ。彼は自分の研究のさらなる遂行と研究活動の完成、その工業への応用には彼との協同研究者—基礎研究室の化学者から応用研究工場における管理の仕事をする迄の従順なスタッフと一緒である時にのみ、大きな科学的および技術的ポテンシャルを発揮できる事を、戦争による破壊にもルートウィクスハーフェン工場の占領時代の妨害にもかかわらず、知っていた。」

研究者であり、発明者であり、技術者であるということをしてただ一人の人間の中に融合している人は非常に希である。レッペはだがこれに当てはまる。彼は偉大な研究者であり、新しい世界を開き、アイディアに溢れた発見者であり、自分の研究を工業に移行する事を理解していた。彼は自分の仕事によって今日に於いてもなお有効な科学と化学的技術にインパルスを与えた。

解説の終わりには、レッペが受けた数多くの栄誉と多くの論文、解説、特許がまとめられている。ここでは原論文、原著者の内で特に重要と思われるものを挙げた。

謝 辞

この文章を紹介するにあたって、大阪大学産業科学研究所花房昭静教授、鹿児島大学教養部今村寿明助教授にはレッペ化学、レッペ教授について大変有益な

「お話」および「資料」を教えていただいた。また長崎大学薬学部中辻慎一博士には、シクロオクタテトラエンについての文献を教えていただいた。ここに厚く感謝します。

論文目録 (抜粋)

- 1921 (1) K. H. Meyer und W. Reppe, Über die Reduktionsstufen der Diarylsalpetersäure, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **54**, 327 (1921).
- 1948 (2) W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager und T. Toepel, Cyclisierende Polymerisation von Acetylen, I. Über Cyclo-octatetraen, *Liebigs Ann. Chem.*, **560**, 1 (1948).
- (3) W. Reppe, O. Schlichting und H. Meister, Cyclisierende Polymerisation von Acetylen, II. Über die Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{10}$, $C_{12}H_{12}$ und Azulene, *Liebigs Ann. Chem.*, **560**, 93 (1948).
- (4) W. Reppe und W. J. Schweckendiek, Cyclisierende Polymerisation von Acetylen, III. Benzol, Benzolderivate und hydroaromatische Verbindungen, *Liebigs Ann. Chem.*, **560**, 104 (1948).
- 1951 (5) W. Reppe, *Chemie und Technik der Acetylen-Druck-Reaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim 1951.
- 1952 (6) W. Reppe, *Chemie und Technik der Acetylen-Druck-Reaktionen*, 2. erweiterte Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1952.
- 1953 (7) W. Reppe, Carbonylierung, I. Über die Umsetzung von Acetylen mit Kohlenoxyd und Verbindungen mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen. Synthesen α -, β -ungesättigter Carbonsäuren und ihrer Derivate, *Liebigs Ann. Chem.* **582**, 1 (1953).
- (8) W. Reppe und H. Kroeper, Carbonylierung, II. Carbonsäure und ihre Derivate aus olefinischen Verbindungen und Kohlenoxyd, *Liebigs Ann.*

- Chem.* 582, 38 (1953).
- (9) W. Reppe, H. Kröper, N. v. Kutepow und H. J. Pistor, Carbonylierung, III. Umsetzung von Alkoholen und offenen Äthern mit Kohlenoxyd zu Carbonsäuren, *Liebigs Ann. Chem.* 582, 72 (1953).
- (10) W. Reppe, H. Kröper, H. J. Pistor und O. Weissbarth, Carbonylierung, IV. Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasser auf cyclische Äther, *Liebigs Ann. Chem.* 582, 87 (1953).
- (11) W. Reppe und Mitarbeiter, Carbonylierung, V. Zur Kenntnis der Metallcarbonyle und Metallcarbonylwasserstoffe, *Liebigs Ann. Chem.* 582, 116 (1953).
- (12) W. Reppe und H. Vetter, Carbonylierung, VI. Synthesen mit Metallcarbonylwasserstoffen, *Liebigs Ann. Chem.* 582, 133 (1953).
- 1955 (13) W. Reppe und Mitarbeiter, Äthinylierung, I - VI, *Liebigs Ann. Chem.* 596, 1, 4, 6, 12, 25, 38, 80, 158 (1955).
- 1956 (14) W. Reppe und Mitarbeiter, Vinylisierung, *Liebigs Ann. Chem.* 601, 81 (1956).
- 1969 (15) W. Reppe, N. v. Kutepow und A. Magin, Cyclisierung acetylenischer Verbindungen, *Angew. Chem.* 81, 717 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8, 727 (1969).
- (1) 学位論文
 (2-4, 15) 環状オリゴマー化
 (5, 6) 化学工業
 (7-12) カルボニル化
 (13) エチニル化
 (14) ビニル化
- 大作 勝 (広島大学理学部化学教室)

住所変更

[紹介]

石田純郎編著『蘭学の背景』, 思文閣出版, 京都, 1988, A5 版341頁+索引x頁, 3800円。石田純郎著『江戸のオランダ医』, 三省堂, 東京, 1988, B6 版232頁+索引6頁, 1500円。

蘭学という学問が、「西洋近代科学」の窓口として、我が国の歴史上で見過ごすことのできない役割を演じてきたことは、今更述べる必要もないほど、よく知られたことであるし、日本における西洋文化の受容という観点からこの学問に関わる個別的な研究も既に数多く発表されてきている。しかし、これまでの蘭学史研究についていえば、大変重要な事柄をなおざりにしてきたように思われる。この点に関して、たとえば吉田忠氏は蘭学史研究の現状を振り返るなかで、こう指摘しておられる。

「従来の蘭学研究は、ともすれば日本側のコンテキストのみで分析されてきたきらいがあるが、今後はオランダ側のそれも勘案した研究が強く奨励されよう。」(吉田忠「展望：蘭学史」, 『科学史研究』, No. 150 (1984): 73-80中の76頁)

つまり、西洋科学の「受け入れ側」である日本に対しては、たとえば蘭学者の系譜や個々の蘭書などについて研究が蓄積しているものの、肝心の「輸入元」であるオランダについては研究がほとんどなされていないのである。この状況は、歴史認識の上で大変大きな誤解を生む可能性を孕んでいる。たとえば、もし蘭学＝西洋科学一般と理解されるなら、それはここで述べた誤解の一つにあたる。出島を通じてのオランダ科学にしか接することができなかった江戸時代の蘭学者ならいざ知らず、今日の西洋科学史研究者は、同時代のヨーロッパのなかでもそれぞれの社会ごとに性格の異なる科学が営まれていたことを知っている。したがって、このことを敷衍して考えれば、日本に持ち込まれた科学は、決して西洋科学一般ではなく、

オランダという、西洋のなかの特定の社会で営まれていた特殊な科学であったと予想できる。ではこの「特殊性」とは一体いかなるものであろうか。この大問題に真正面から取り組み、確かな成果を示されたのが、ここで取り上げる石田さんの二著である。

まず、著者である石田さんについて手短かに紹介しておこう。石田さんは、ある病院の小児神経科部長を勤められており、「てんかん学の分野で成果を残されている、れっきとしたお医者である。したがって、職業という面だけにこだわって考えれば、「アマチュア」の科学史研究者ということになるが、こと石田さんの場合、職業から類推される「アマチュア」性はその研究成果を規定していない。むしろ逆に、われわれが驚かされ、敬服せざるをえないのは、「蘭学の背景」を解き明かそうとされる石田さんの並々ならぬ意気込みと熱意のほどである。実に、石田さんはここ17年間に10回以上にもわたってオランダでの史料調査を積み重ねてこられたのであった。因みに、この研究活動の結果、石田さんはライデン大学医学部医学史教室の客分的な存在となられ、日蘭医学交流史の研究はこの教室の主要な研究テーマの一つとなったらしい。

無論、上記の二著が重要なのは、研究への情熱が感じられるという点にあるわけではなく、まさにその成果の中身であるし、さらにとりわけ注目すべきなのはそれを可能とした研究手法である。

蘭学の背景を解明する際に石田さんが最も力を注がれたと思われる研究対象は、日本の蘭学者に直接の影響を与えた来日オランダ医たちであった。そして石田さんはこれらの人々に対して徹底的な履歴調査を実施された。すなわち、最近の欧米の第一線の科学史研究者が盛んに採用するようになってきているプロソポグラフィ（「集团的伝記研究法」と考えてよいもので、これについては、D. M. ナイト原著、柏木肇・美重編著『科学史入門——史料へのアプローチ』, (内田老鶴圃, 昭和59年), 50-51頁を参照されたい)の手法と同様のものを来日オランダ医に適用されたのであった。もっとも、筆者に洩らされた話によると、石田さ

ん自身は、歴史研究の分野でこうした方法が唱道されていたことをご存知ではなかったようで、これとは独立に、医学の分野で使われている「疫学的方法」方法を応用されたとのことであった。

それはともかくとしても、その結果は、誠に驚くべきものであった。というのも、19世紀に来日した、ボーイドン以下の14名のオランダ医のうち、なんと10名までがウトレヒト陸軍軍医学校の出身者であったからである。この顕著な傾向性は、当然のことながら、われわれの関心をウトレヒト陸軍軍医学校へと向けさせることになる。一体、この学校はオランダの医師養成機関のなかでどのような位置を占めていたのであろうか。石田さんの調査によれば、オランダの医師養成機関には幾つかのものがあリ、ランクの高い順に分類すれば、次の4つであった。1) 大学、2) アテネア、3) 軍医学校、4) クリニカルスクール。そして大まかな傾向としていえば、1) と2) は「理論」を、4) は「実地」を重視していた。3) の軍医学校は、いわばこの中間にあり、「理論」と「実地」のバランスのとれた医師の養成を目的としていたのであった。このことは、蘭学の背景として、大変重い意味を含んでいる。歴史研究に「もしも……」という仮定は禁じられているが、敢えてこの禁を破ってみると、来日オランダ医たちが「もしも」ウトレヒト軍医学校ではなく、大学あるいはクリニカルスクールの出身者であったなら、蘭学者たちの「西洋科学」の受けとめ方は随分異なったものになったのではないか。

石田さんは、以上の点に止まらず、さらにウトレヒト軍医学校のその後の変転の様子も追跡され、この軍医学校の存在自体が、オランダ史のなかの一コマに過ぎなかったことを示されている。こうして、来日オランダ医たちが我が国にもたらした科学は、西洋近代科学一般であるどころか、極めて「特殊な」、こういって悪ければ極めて個性的な性格を帯びたものであることが明らかとなった。この意味からも、石田さんの研究は、蘭学史研究を新たな次元へと導く貴重な成果と言える。

ところで、石田さんのこの研究に対しては高い評価を惜しまない一方、率直なところ、気になる点もあった。石田さんは、人物や制度などの社会

的背景に対しては鋭いメスを入れられているにもかかわらず、こと歴史上の学説に対しては「現在主義」（この語については、拙稿、『本誌』、1988、p. 37を参照されたい）の立場で解釈されているところがある。本論から見れば枝葉末節なところであるが、たとえば、医学の近代化の文脈のなかで、ブラウン学説を取り上げ、これを「反動的な誤った」学説と評しておられるのが、その典型的な例である（『蘭学の背景』、60頁）。この学説は、確かに現代の眼からみれば、「治療の発達に悪影響を及ぼした」と見做されるかもしれないが、石田さん自身が書いておられるように、この学説は18世紀後半に（特にイギリスでは）「多くの支持者を医学者の中に得」たものであった。いわば、ちょうど化学史におけるフロギストン説のようなものである。フロギストン説の場合と同様、われわれは、これを悪玉として片付けるのではなく、なぜこの学説が一世を風靡したのかを問題とすべきだろう。来日オランダ医に示されたのと同様の眼差しを、歴史上の学説にも期待したい。

最後に、もう一つ残念な点があったことを書き添えておきたい。それは、『蘭学の背景』の巻末に文献目録が示されていないことである。『江戸のオランダ医』の方は、一般の読者を対象としているので、止むを得ないにしても、立派な研究書である『蘭学の背景』の方には是非とも文献目録を掲載していただきたかった。それは、なにも研究書としての体裁を整えるため、という理由からではない。蘭学史研究の画期を成す書であるがゆえに、後進の研究者への道案内として必要だと思うからである。

ともかく、大変に意義深い研究成果が出版された。蘭学史研究者のみならず、日本と西洋の科学史に関心を持つ人々が熟読されることを望みたい。

＜付記＞ この原稿は、1988年7月2日に南山大学（名古屋）で開催された「『江戸のオランダ医』の著者石田純郎さんを迎えて」と題する研究会（在名の若手西洋史研究者グループが主催）での筆者の報告をもとにしたものである。石田さんの研究は、参加者の多くにとって大変よい刺激となったことを併せて記しておきたい。

（大野 誠）

編 集 後 記

1989年の第1号をお届けする。表紙を御覧になって少しスタイルが変わったことに気づかれたと思う。新年度から巻号制を採用することにしたのである。本誌所載の論文を文献として引用するとき、所在を表示するのに年数だけでは不便だとの声があり、かねてから理事会および編集委員会で検討していたが、最近では定期的に季刊で年4回発行のペースがほぼ守られるようになったので、今年から取りあえず巻数を入れることにした。表紙のデザインそのものの変更も考えてよいと思うが、仮に実行するとしてもそれは切りのよい来年度から行うことにして、それまでに皆様のご意見を頂戴したいと思っている。積極的に事務局へ案をお寄せいただきたい。

会告にあるとおり、今年度の年会と総会は名古屋市の南山大学で開催される。活気ある会合になることを期待しているので、是非多数の方々に参加していただきたい。恒例になった夏のサロンも計画されているので、これまたよろしく願います。

(武藤)

賛助会員名簿 (50音順)

勝田化工(株)
協和純薬(株)
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(78)0420 (FAX. 兼用),
0474(73)3075 (留守番兼用)

○投稿先 → 『化学史研究』編集委員会

〒133 小岩郵便局私書箱46号 化学史学会

○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

編 集 委 員

(委員長) 柏 木 肇

飯 島 孝	井 山 弘 幸
藤 井 清 久	亀 山 哲 也
古 川 安	川 崎 勝
小 塩 玄 也	武 藤 伸
島 原 健 三	吉 本 秀 之

化学史研究 第16巻 第1号(通巻46号)

1989年3月31日発行

KAGAKUSHI Vol. 16, No. 1. (1989)

[定価 2,000円]

編集・発行 © 化学史学会 (JSHC)

The Japanese Society for the History of Chemistry
編集代表者 柏木 肇

President & Editor in Chief: Hazime KASIWAGI
千葉県習志野市津田沼2-17-1 千葉工業大学内
c/o 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) FAX. 03(963)8260

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.

5

化学史学会の沿革と現況

1989年1月現在

欧文名	The Japanese Society for the History of Chemistry (JSHC) 日本学術会議登録学術研究団体, 化学関係学協会連合協議会加盟
創立経緯	1973年12月, 同好の士が集まり, 同好会的に化学史研究会として発足, 1984年10月化学史学会と改称した。
目的	会員相互の協力により化学史研究の発展と研究成果の普及・啓蒙を目的とする。
会則	1973年制定, 1984年10月現行に改訂
会員数	一般会員約500名 学生会員約10名 外国人会員1名 賛助会員13社
歴代会長	初代(1974-1980) 玉蟲文一, 二代(1980-1983) 奥野久輝, 三代(1983-1984) 立花太郎
役員	会長 柏木 肇(名古屋大学名誉教授) 副会長 鎌谷親善(東洋大学教授)
理事(12名)	飯島 孝, 大沢真澄, 亀山哲也, 小塩玄也, 島原健三, 中原勝儼, 林 良重, 藤井清久, 古川安, 武藤伸, 山口達明, 吉野諭吉
監事(2名)	立花太郎, 瀬田田久男
評議員(21名)	(北海道) 藤本昌利, (東北) 新井萬之助, 吉田 忠, (北陸) 井山弘幸, 日吉芳朗, (関東) 紫藤貞昭, 廣田鋼蔵, (中部) 大野 誠, 河原林泰雄, 横山輝雄, (関西) 岡崎信一, 木下圭三, 阪上正信, 芝 哲夫, 島尾永康, 竹林松二, 松尾幸季, (中国・四国) 鬼頭秀一, 成定 薫, (九州) 坂口正男, 野中靖臣
会誌	『化学史研究』(欧文名 KAGAKUSHI) 年4号刊行 各号平均48頁 編集委員長 柏木肇 内 容 原著論文, 寄書, 解説, 文献紹介, 広場など 投稿規定は適宜会誌に掲載

学術研究集会および事業

	総会 年1回開催(10月)
	化学史研究発表会 年1回主催(10月)
	春の学校(3月), 夏の化学史サロン(8月)主催
	外国人研究者特別講演会(適宜開催)
	原子論分子論の原典集刊行中
	日本の科学古典の復刻・翻刻計画中
入会方法	各号巻末とじ込みの振替用紙に所定事項を記入のうえ入会金(1,000円)と年会費(5,000円)を送金する。
事務局所在地(入会等の問い合わせ先)	習志野市津田沼2-17-1 千葉工業大学内(山口達明気付) 電話(0474)73-3075(直通)
郵便物送付先	〒133 小岩郵便局私書箱46号

[会 報]

理事会報告

- 1987年第6回理事会 1987年10月2日(金), 17時より, 富山市高志会館会議室, 出席者9名.
報 告 各担当理事より所管事項の報告があった.
議 事 1. 総会次第に関する件 承認. 2. 春の学校は化学史学会後援, 化学史サロンは化学史学会主催とする件 承認.
- 1987年第7回理事会 1987年12月12日(土), 16時より 成蹊大学11号館, 出席者11名.
報 告 各担当理事より所管事項の報告があった.
議 事 1. 新入会希望者の件 承認. 2. 1988年度年総会, 春の学校, 夏のサロン開催の件 承認.
- 1988年第1回理事会 1988年1月16日(土), 14時半より 東洋大学浦水会館, 出席者11名.
報 告 各担当理事より所管事項の報告があった.
議 事 1. 年総会会場を東工大から東京学芸大に変更する件 承認. 2. 新理事の選定の件 検討. 3. シンポジウム, 特別講演のテーマの件 検討.
- 1988年第2回理事会 1988年3月12日(土), 15時より 東洋大学浦水会館, 出席者10名.
報 告 各担当理事より所管事項の報告があった.
議 事 1. 年会を東京学芸大において10月15, 16日, 評議員会を10月14日に開催する件, 参加登録費を1,500円にする件 承認. 2. 夏のサロンを8月26日, 東洋大学で開催する件 承認.
- 1988年第3回理事会 1988年5月21日(土), 15時より 東洋大学2号館会議室, 出席者10名.
報 告 各担当理事より所管事項の報告があった.
議 事 1. 年・総会のシンポジウムテーマを「近代科学と原子論・分子論」とし, 特別講演を江本義理, 井口洋夫両先生にお願いする件 承認. 2. 日本の科学書復刻の件 承認. 3. 来年の年・総会の会場に関し 検討.
- 1988年第4回理事会 1988年6月25日(土), 15時より 東洋大学2号館会議室, 出席者9名.
報 告 各担当理事より所管事項の報告があった.
議 事 1. 年・総会の詳細スケジュール 承認.
- 1988年第5回理事会 1988年7月16日(土), 15時より 東洋大学2号館会議室, 出席者9名.
報 告 各担当理事より所管事項の報告があった.
議 事 特になし
- 1988年第6回理事会 1988年9月17日(土), 15時より

東洋大学1号館会議室, 出席者7名.

- 報 告 各担当理事より所管事項の報告があった.
議 事 1. 本年の評議員会の議題を「若手研究者ならびに新顔の発表を促すためには」とする件 承認. 2. 来年の年・総会を名古屋, 春の学校を東京で開催する件 検討.
- 1988年第7回理事会 1988年10月14日(金), 15時より 東洋大学2号館会議室, 出席者11名.
報 告 各担当理事より所管事項の報告があった.
議 事 1. 総目次作成の件ならびにバックナンバーの販売促進の件 承認. 2. 次期役員2名補充の件 承認. 3. 来年の年・総会を南山大学, 春の学校を東京電機大でそれぞれ開催する件 承認.
- 1988年第8回理事会 1988年12月10日(土), 15時より 東洋大学2号館会議室, 出席者13名.
報 告 各担当理事より所管事項の報告があった.
議 事 1. 次期役員名簿ならびに沿革作成の件 承認. 2. 北陸ブロックの評議員追加の件 承認.

編集委員会報告

- 1988年第4回編集委員会 1988年6月25日(土), 東洋大学2号館3階第2会議室, 出席者6名.
次の事項について報告および審議を行った.
1) 投稿原稿の審査結果の報告と処置, 2) 新規投稿原稿(2編)の審査依頼, 3) 第3号(44号)掲載原稿の選定.
- 1988年第5回編集委員会 1988年7月16日(土), 東洋大学2号館3階会議室, 出席者6名.
次の事項について報告および審議を行った.
1) 投稿原稿の審査結果の報告と処置, 2) 新規投稿原稿(1編)の処置, 3) 第3号(44号)掲載原稿の最終決定, 4) 第4号(45号)の編集方針.
- 1988年第6回編集委員会 1988年9月17日(土), 東洋大学1号館会議室, 出席者5名.
次の事項について報告および審議を行った.
1) 投稿原稿の審査結果の報告と処置, 2) 新規投稿原稿(1編)の審査依頼, 3) 第4号(45号)掲載原稿の選定.
- 1988年第7回編集委員会 1988年12月10日(土), 東洋大学2号館3階会議室, 出席者6名.
次の事項について報告および審議を行った.
1) 投稿原稿の審査結果の報告と処置, 2) 新規投稿原稿(3編)の審査依頼, 3) 第4号(45号)掲載原稿の最終決定, 4) 1989年第1号(46号)の編集方針.