

化学史研究

KAGAKUSHI

The Journal of the Japanese Society for the History of Chemistry

Vol. 17 No. 1 1990

50号発刊を迎えて

化学者による化学者のための化学史	立花太郎	(1)
50号までの足跡	柏木 豊	(3)
論 文 合成化学労働の初期形態について	岡本達明	(8)
教育シリーズ 酸と塩基	中原勝儀	(30)
広 場 1989年度総会に参加して	岡中浩朗	(50)
紹 介 「フランス便り」—国立植物園より	川島慶子	(51)
紹 介 筑葉之著『百万人の化学史』	林 良重	(53)
紹 介 鎌谷親善著『日本近代化学工業の成立』	芝 哲夫	(55)
資 料 最近のボイル研究 文献リスト	吉本秀之	(57)

History of Chemistry by Chemists for the Chemists	Taro TACHIBANA	(1)
The <i>Kagakushi</i> , Our Journal, Recollecting its Fifty Issues	Hazime KASIWAGI	(3)
Characteristics of Labor in the Synthetic Chemical Industry in Japan	Tatsuaki OKAMOTO	(8)
Acid and Base	Masayoshi NAKAHARA	(30)
FORUM		(50)
BOOK REVIEWS		(53)
BIBLIOGRAPHY: Recent Studies on Robert Boyle	Hideyuki YOSHIMOTO	(57)

会 告

第1回化学史懇話会

題 材：化学史学会編『原子論・分子論の原典』（ご持参のうえ自由にご参加下さい）
日 時：5月12日（土）午後2時より
場 所：東京大学先端技術研究センター 駒場キャンパス45号館1階会議室
（井の頭線 駒場東大前下車）
出 席 者：同書編集者・書評者

第1回化学史シンポジウム

主催 化学史学会 協賛 日本化学会

日 時：10月3日（水）～4日（木）
会 場：広島大学東千田町キャンパス
特 別 講 演：研究回顧 福井謙一氏（10月3日）、宗像英二氏（10月4日）
シンポジウムテーマ：①ノーベル賞成立と化学 ②日本近代化学工業の形成と特徴
講 演 時 間：30分
講演申込締切：5月31日（水）
講演申込方法：葉書に①講演題目、②講演者氏名・所属、③連絡先（電話番号共）、を記入して
下記宛にお送り下さい。
講演要旨締切：6月30日（土）
400字詰め原稿用紙4枚、送り先は下記、化学史学会会誌『化学史研究』第2号
に印刷致します。
参 加 登 録：日本化学会秋季年会の連合討論会の一つのため、秋季年会に登録されれば同時に
参加できます。
講演申込・要旨送付先：〒133 小岩郵便局私書箱46号 化学史学会

問 合 せ 先：〒275 千葉県習志野市津川沼2-17-1 千葉工業大学内 山口達明 氏付
化学史学会事務局（TEL-FAX 0474-78-0420）

[50号発刊を迎えて]

化学者による化学者のための化学史

立 花 太 郎*

化学史は、今や確実に、書き改められる機運にある。

これは本誌創刊号（1974）の巻頭に掲げられた柏木肇氏の論考「化学史, By Whom, For Whom」の書き出しの文章である。それから10余年を経て本誌はこの号で、めでたく50号を重ねるに至った。いま、あらためて同氏が提出した問題——化学史をどう書き改めるのか、という問題をその後の事の推移とともに化学研究者の立場から再考してみたいと思う。

1. 伝統的な化学史への死の宣告

問題の火種はアメリカの科学史家Thackrayが1966年にそれより2年前に刊行された二つの化学史書——Partingtonの『化学史第4巻』と Ihde の『現代化学史』(邦訳、鎌谷親善ほか)——の書評に寄せた論考の中にあった。同氏は上記の二著が労作であることは評価しつつも、近年の歴史学の潮流や成果を全く反映することなく、古くから化学者によって書き継がれてきた伝統的な化学史書の枠の中にあるもので、歴史書とは無縁のものであるとした。同氏はさらに語を継いで〈化学者による化学者のための化学史〉(histories of chemistry by chemists for chemists) が有効な機能をもっていた時代は、もはや過去のものとなり、もし化学史が生き残る道があるとすれば、それは統合された歴史全体の中の部分としてであろう」と述べ、「化学の内側にこもったままの陳腐な伝統的化学史は明らかに死すべきである」と断じた。

1990年3月6日受理
* お茶の水女子大学名誉教授
連絡先：

2. 化学史の革新

上記の評論が出てから4年後の1970年になってアメリカの化学史家Debusはアメリカ化学会の化学教育シンポジウムで、伝統的な化学史は化学教育に少なからぬ貢献をしてきたが科学史との間に深い溝ができていることを指摘し、今後はこの溝を埋める努力をすべきであると両陣営の歴史家に要望した。

イギリスの化学史家Russellは同氏の編著になる『化学史の最近の展開』(1985)の中で、Thackrayに批判された両著者のような化学者として化学史を叙述する chemist-historian と、歴史家として化学史を叙述する historian of chemistry とはそれぞれに固有の伝統とアプローチをもち、両者の融合によって始めて化学史への鋭い洞察が可能になると述べている。

このようにして Thackray によって一時はきびしく批判された伝統的な化学史と、新しい科学史としての化学史との関係は成熟した段階へと向かった。

3. 化学の自己喪失

それでは伝統的な化学史は Partington と Ihde に終わることなく、今後も書き継がれてゆくであろうか。最近の化学の存在感は必ずしも楽観を許さない。たとえば1985年12月3日のニューヨーク・タイムズの一隅に ‘Chemistry Is Losing Its Identity’ と題した論説が掲載されていた。その要旨は次のようである。

化学はいま自己存在を喪失しかけているようにみえる。ひと昔前なら化学者の仕事であったことを、いまでは物理学者や天文学者や生物学者もどんどん先取りしている。分析は物

理的に行われ、合成も量子力学の計算によつて計画されている。物質構造はX線回折の結果の数学的解析によつて決定される。1985年度のノーベル化学賞はその数学的業績が対象となつた。生命科学は化学の拡張分野として物理学に依存するところがますます増大している。化学の名がどうあれ、化学は人類に数年前にはだれも夢想しなかつたような報酬を約束する。それには化学の学生が一にも二にも数学を勉強するという投資が必要である。

これは化学を方法論の面から論じたものであるが、同じ論旨をある化学者は化学が他の諸科学の中に拡散してしまい学際的科学となつたと述べた。またある化学者は、化学とは何かという問い合わせる者をしてのことだと述べた。いずれにしても化学の存在が見えにくくなっていることをとらえた言葉である。

その一方で、あらゆる技術の物質的基礎としての化学の存在はますます鮮明になっている。

4. 化学者と化学史

化学と化学史における状況の変化によって、化学者が叙述する伝統的な形式の化学史そのものも、いま再考の局面を迎えているように思われる。そこで、あらためて化学者の側から<化学者による化学者のための化学史>とは何かを考えてみる。

化学者は化学書や論文を主題の歴史から書き起こすという伝統をもつてゐる。その意味では化学者はだれでも、歴史家ではないが歴史の書き手ではある。ただし化学者が過去に目の届く範囲（一次資料を読む範囲）はせいぜい100年が限度であ

る。このことは化学論文の引用文献をみれば明らかである。さらに化学者は常に価値判断の基準を現在に置いて過去をみている。

化学者が化学史の通史を叙述する場合にもこの制約は免れない。そこで化学者による通史の本領は現代史にあるということになろう。そして今世紀末を目前にひかえたいま、それはとりも直さず20世紀化学史となる。そしてそれは次のような特徴をもつてゐる。

(1) 19世紀以前の古典化学の諸概念と用語が現代物理学の言葉で意味づけられてゆく過程を20世紀化学の進歩とみる。この点で19世紀化学が経験論とスペキュレーションの間を揺れ動きながら進んだとの対照的である。

(2) 20世紀化学は学際的科学としての性格をもつ。そのため化学史の記述には、化学が学際的科学へと変容していった過程が跡づけられる。

(3) 20世紀化学はぼう大な文献の山を築いたが、その一方でそれから各種の情報をとり出す情報科学の手法も手に入れている。そこで“statistical historiography”が可能である。

ただし20世紀化学史の最大の特徴は化学が独自の思想を生みださなかつたこと、そしてその反面、あらゆる分野の基盤技術となつたことであろう。

化学者によるそれぞれの主題の歴史は常に書き継がれている。それは<化学者による化学者のための化学史>の一部であり、化学の一部でもある。そして *Chemical Abstracts* の項目番号20の中にその文献が収録されている。主題の歴史を書くことは、それを発表すると否とにかかわらず、化学者にとって自己の存在確認の最良の方法である。

〔50号発刊を迎えて〕

50号までの足跡

柏木 肇*

わが化学史学会の機関誌『化学史研究』は幾多の変遷を重ねながら、本号で第50号を数えるに至った。そこで創刊以来の編集委員のひとりとして50号に至る本誌の足跡をふりかえって、学会に新たに、あるいは途中から参加した会員の参考に供するとともに、本誌の将来を展望するときに、自ずから湧き出てくる感慨の一端にふれてみたい。

1. 化学史研究会の発足

わが学会の前身「化学史研究会」は1973年（昭和48）12月1日（土）、東京・上野の国立科学博物館で開催された1973年度年・総会を期して創設された。研究会はもともと日本科学史学会化学史分科会を発足させる目的で計画された。けれどもその衝にあたった世話入会は、ひとり日本科学史学会会員中の化学史関係者だけでなく、化学史を愛好し、それに関心を抱く人々にも、ひろく参加を呼びかける上で、どの学会からも独立した同好会として運営できる「化学史研究会」とする方が、わが国の化学史を発展させるのに有益であるとの判断に傾いた。こうして分科会の創設は総会を機に研究会の発足にきりかえられたのである。

本会の設立に至る経過、趣旨、会運営の基本方針などは、『化学史研究』創刊号の巻頭を飾った初代会長玉蟲文一先生の「創刊に際して」に詳しく述べられている（1974, No. 1, p. 1）。先生によれば、「化学史研究会は学会というほどのものではなく、むしろ同志の集まりというようなものと考え」られた。また、そこには「化学の教育にたずさわる多くの人々の化学史に対する関心を呼びさましたいと思う」という先生の期待と確信が

強く表明されている。このような先生の御意向は研究会の発足時ののみならず、現在の学会を支える上でも大きな役割を果たしている。

創刊号は設立年会で「発表された人々の論文または寄書を主体として編集された。」たまたま研究会が発足したのは、欧米における科学史の研究・教育の制度化が急速に昂まってゆく機運を背景として、研究成果が旧套を脱し、歴史記述の新しい方向についての展望が拓けつつある変革期に際会した。それゆえ本誌に掲載されるものは、論文や寄書から学会情報に至るまで、わが国における従来の化学史研究、とくに第2次大戦前からいわゆる戦後期までのそれとは明確に一線を画する規矩、態度——中でも修史法と収集すべき史料などの側面で——が求められた。こうして本会は同好会ではあったが、それには当初から化学史の新しい展開にも綿密周到に配慮する使命が課せられた。この使命を果たすために世話入会は、発足の1年後、編集委員会を設け、第3号の編集から論文や寄書に対して査読、審査を経て掲載の当否を判定する手続きを実行に移したから、『化学史研究』は決して同人誌ではなく、まさに学会に帰属する論文誌としての性格を具えることになったのである。

2. 雑誌の季刊制と「研究会」から「学会」への移行

化学史研究会の、このような性格が『化学史研究』の刊行状況や誌面の変遷にどのように表れているかを瞥見することにしよう。先ず年代の経過に伴う刊行回数の逐年変化を示すと第1表のようになる。

最初の2年間は、いずれも2回刊行されており、玉蟲先生が述べたような、年会で発表された講演を論文に仕上げて投稿するという原則に則した会

第1表 『化学史研究』の刊行回数

年	回数	年	回数
1974	2	1979	3
1975	2	1980	3
1976	1	1981	3
1977	1	1982	4
1978	2	1983—1989	4

員の意気ごみが表れている。ここに、講演は討論や批判により鍛え直されて、はじめて論文として雑誌に掲載されるという学会の慣行を踏襲した跡をみることができる。これに続く2年間(1976, 1977)の刊行は、ともに1回にとどまっているが、編集委員会における手持原稿(とくに論文)の不足ないし涸渇が原因である(「編集後記」, 1976, No. 5, p. 48)。このことは会の死命を制する重要な問題なので、別に一言したい。

1979—1981年には年3回刊行されており、世話人会の努力に呼応して論文投稿数が増勢に転じたことを示している。これは雑誌の季刊制(年4回刊行)を確保することが学会を維持するための最低限の要件であるといふ、とくに第2代会長奥野久輝先生の強い希望に大方の共鳴が結集しつつあった経過を物語っている。季刊制は1982年に実現したが、『化学史研究』のこの拡充は「化学史研究会」が「化学史学会」に移行、脱皮をとげる布石となった。こうして1984年10月成蹊大学で開催された第12回総会の席上「学会」への移行が宣言されたのである。

「研究会」最後の会長(第3代)として尽力した立花太郎先生が述べているように(1984, No. 4, 通巻No. 29, p. 125, この号から化学史学会編集となる), 組織の名称は変わっても会員が研究会発足時の初心を忘れず、たがいに「友好的な雰囲気を本会の持ち味として」活動してゆこうという志は、世話人会(学会では理事会)一同によつて確認された。

3. 論文について

雑誌の季刊制の実現、学会への移行のかなめは、質量ともに面目を一新するような論文の投稿が確保されることにある。したがって編集委員会の努

第2表 論文掲載誌の数

	号 数	刊 行 年	数
I	1—10	1974—1979	10
II	11—20	1979—1982	8
III	21—30	1982—1985	9
IV	31—40	1985—1987	8
V	41—50	1987—(1990)	3

力の大きな部分はこの点に注がれる。50号を積みあげる課程でこの努力が如何に実っているかは、論文を掲載している雑誌の数を示す第2表から判定される。表の中で目を惹くのは、Vにおいて論文掲載誌が激減していることである。1989年に至っては46号から49号までのすべてが論文を欠いている。この事実に対し、編集委員会は言うまでもなく、理事会も深刻な危機感のとりことなり、現在もこれから解放されていない。編集方針のどこかに重大な欠陥があるのか、その努力がマンネリズムに陥り、状況に即応する機敏なセンスに欠けるところがあるのか、年会で発表される研究が必ずしも論文として投稿されないのはなにゆえか、講演申込数も逐年減少する気配があり、研究者も徐々に固定化し、その裾野を広げる気運が生まれない。学会は全体として衰運の道を辿っているのではないか。問題点はいくらでも数え挙げができる。しかしこれら諸問題の根底には、化学史研究を阻害する構造障壁が学会の内外に存在しているのではないかと疑わせるものがある。

今や20世紀末に向かって、世界の政治・経済の体制、思想の各側面で、社会は大きな変革を迫られ激動の嵐に包まれている。わが国もこの潮流から身を翻して、ひとり超然たるを得ないとすれば、その知的推進力を發揮する方向にも大転換が求められるることは必至である。19世紀末における、ペシミズムあるいはニヒリズムの抬頭から時代を救済した大きな要因の一つは、科学の推進とそれにかけた人々の信仰であった。そして、ただの世紀末ではなく、千年が交替する節目を迎つつ至福の未来を待望する現在、20世紀的な科学信仰がもはや維持されないこと炳乎として明らかであると

すれば、科学の営みを人類の知的活動の中で如何に位置づけてゆくかという課題に対し、科学史あるいは化学史のとるべきスタンスとは、はたして如何なるものであるのか。問題はわれわれがかつて経験したことがない深刻さを帯びて横たわっている。わが学会もこの課題に正対したところで、如何にすれば実り豊かな探究の成果を摘みとることができるとかを考える時期に直面しているのではなかろうか。

4. 教育シリーズ

しかし、ここでは50号への足跡の回顧に戻らなければならない。1984年の年会には「化学史研究会10周年記念シンポジウム」が催されたが、その特集記事の中で、「化学史研究会10年の歩み」が同じように回顧されている（1985, No. 1, pp. 3-6）。そこには論文・寄書の動向が表示、考察され（表I, p. 5）、研究テーマとして将来に期すべき方向についての有益な示唆が含まれている。さらに1984年までの各年会のシンポジウム課題も表示され（表II, p. 6）、研究会が関心を寄せた対象が検討されているが、ここでその補遺として1985年以降のシンポジウムを一覧してみよう。

これを前記特集号の表IIとつないでみると、過去13回の年会で行われたシンポジウムのうち、実際に3回までが化学史と化学教育との関係にあてられていることがわかる。このことは、本会創設の重要な動機のひとつであり、創刊号における玉蟲先生の主張が会員の共感を呼び、本会の伝統を育

んだことと符節を合わせている。

本誌はこの伝統に沿い、さらに一步を進めて化学教育に資する論考の連載を企画した。すなわち「化学教育における化学史」という特集（教育シリーズ）である。教育シリーズは1981年の第16号（通巻）の趣旨説明に始まり、以来実に16回にわたって読切りの形で連載されている。ただ1986年の33号から89年の第47号までかなり長い休載期間があった。編集委員会では藤井清久氏を中心となって、高校の化学教科書に依拠して、化学史を教育に導入できる課題のプログラムを設定し、鋭意編集に力を注いできたが、回を重ねるうちに大方のテーマが消化されたこととあわせて、原稿の収集がここでも次第に困難になっている。

5. 特集「ラヴワジエ研究入門」

しかし、その本誌に新しい特集が始まった経緯にも注目しなければならない。1987年主として大野誠氏の発議により「ラヴワジエ研究入門」が新企画の連載特集として登場したことである。それはラヴワジエの『化学原論』出版200年にあたる1989年に照準を合わせた企画であり、第3表に示されている1989年の年会シンポジウムⅡに呼応する。『化学原論』の出版は、いわゆる「化学革命」のシンボルであり、その内容は近代化学の成立と発展を規定し、その出版年こそは近代化学の幕あけを告げた時であるとする見解が久しく化学史学界を支配してきた。それゆえ、主として比較的最近の欧米で進められてきたラヴワジエ研究を要約、紹介する形で、ラヴワジエ化学をある程度包括的に再検討するのが企画の趣旨であった。それは従来の「化学革命」論やラヴワジエ観に修正を迫る点で、教育シリーズの一環とみなすこともできる。

特集は1988年の第42号から89年の第49号まで7回連載されて現在に至っている。当初11回の連載が予定されたので、若干の追加がみこまれるとても、現在までにすでに予定の半ばを超えたことになる。したがって本特集にも近く終止符がうたれるから、教育シリーズを継続する一方で、新たに時宜に適った特集を企画する必要がある。この点でも会員諸氏の提言を期待する所以である。

第3表 年会シンポジウムの動向（続）

年会	開催年	シンポジウム課題（開催地）
13	1985	日本の化学、中国の化学（同志社大学）
14	1986	なぜ化学だったのか、化学へのモティヴェイション（日本大学商学部）
15	1987	化学史研究と化学教育（富山大学教育学部）
16	1988	近代化学と原子論、分子論（東京学芸大学）
17	1989	I. アレニウスをめぐって II. ラヴワジエ『化学原論』200年（南山大学）

第4表 「春の学校」一覧

回	開催年	主 題（開催地）	掲載記事の所在
1	1985	「近代原子論と化学」（南山大学）	通巻 No. 31, pp. 111-118
2	1986	「C. A. ラスル編『化学史最近の発展』（ロンドン, 1985）の分担報告」（南山大学）	No. 37, pp. 186-191
3	1987	「ラヴワジエ研究入門」（南山大学）	No. 41, pp. 186-187
4	1988	「近代イギリス科学をめぐって」および若干の「最近の研究から」（南山大学）	No. 45, pp. 191-195
5	1989	「化学の社会的次元」（東京電機大学）	No. 48, pp. 112-119
6	1990	「History of Science誌を読む」（東大先端科学技術研究センター）	—

6. 「春の学校」

ラヴワジエ特集の起源に関連して是非とも言及しなくてはならないのは、これが年会の研究発表会となるで重要な学会行事となった「春の学校」に由来するということである。

「春の学校」は年会とは別に「科学史および化学史研究の重要なテーマについて論じたり、最近の研究動向を紹介したりする場」(1984, No. 4, p. 163) として、1985年以降、毎年主として3月末に開催するという申し合わせで発足した。これまで催された「春の学校」を要約した第4表から明らかなように、ラヴワジエ特集は、第3回の「学校」にその端緒がある。6回の「春の学校」のうち、はじめの4回は横山輝雄氏、大野誠氏らの設定で南山大学（名古屋）で、第5回以後は古川安氏、中島秀人氏らの尽力で東京で開催された。

前半の「学校」では化学史に比較的密着した話題がとりあげられたが、後の3回は化学との関係を視野におさめながらも歴史事象を考察する際の、社会的、思想的原因を幅広く検討することに向けられている。

7. 「化学史サロン」

「春の学校」にややおくれたが、着実な歩みによって、これと双璧をなすに至ったのが「化学史サロン——夏の集い」である。故 永松一夫氏を中心として鎌谷親善氏、古川安氏、武藤伸氏が当初の世話人となって始まった企画である。「あまり形式にこだわらずに、化学史をめぐって知的会話を楽しむことを主な目的の一つにした」この「サロン」は、1985年以降、毎年8月に実施されるのが慣行となった。第5表に現在までの経過を示す。

第5表 「化学史サロン——夏の集い」

回	開催年	話 題（開催場所）	記事掲載箇所
1	1985	「江戸—明治の化学」、「国際科学史会議のトピックス」（東洋大学）	No. 31, 表紙見かえし
2	1986	「化学者 M. ポラニーの転向」、「幕末から明治への化学用語の成立」、「わが国化学工業の近代化」（東洋大学）	No. 38, pp. 41-43
3	1987	「鍊金術をめぐって」（成蹊大学）	No. 42, pp. 43-46
4	1988	「硫安復興の頃」、「石炭化学から石油化学」（東洋大学）	No. 46, pp. 35-37
5	1989	「1930年代わが国の化学技術——日本窒素肥料㈱を軸にして」（東洋大学）	No. 49, pp. 184-186

第5表をみるとわが国に話題の比重がおかれているものが多いことがわかる。とくに第4, 5両回のサロンは、これまで化学史学会の関心がややもすれば薄れがちであった領域にメスをいれ、化学技術、化学工業とこれにかかわった企業の成立とその意図、発展に至る実態を、企業史には表れない史料の記述や体験、踏査に基づいて解明する試みであった。学会に新風を吹きこんだ、この活動が今後にも継承され発展することが望まれる。理事の中でこの企画の中心となったのは、鎌谷親善氏、亀山哲也氏、飯島孝氏らである。

8. 各種資料

上記の2回の「化学史サロン」の報告は、化学技術の資料としても役立っている。技術資料はわが国化学技術のハード、ソフト両面における展開を明らかにするための不可欠なドキュメンテーションであり、その収集への学会の意識的な努力は「サロン」の開催に先んじて開始された。最初の記事は1982年の第18号に遡り、これまで6回掲載されている。

『化学史研究』に資料として継続的に掲載することが、いち早く定着したものに、武藤伸氏撰「化学史および周辺分野の新刊書」がある。毎年の新刊書の中から該当書を撰別し、それぞれの書名に簡単な書誌を加えて列記したもので、翌年刊行の雑誌に掲載されている。1980年の通巻第12号に始まり、現在まで11回掲載されている。

そのほか継続的編集の形をとってはいないが、各種の資料が隨時掲載されている。たとえば海外の学会の動向、文献の入手法、論文目録等があり、外国事情の紹介として役立っている。この点では中国における化学史研究の現状についての島尾永康氏の解説や、氏らの仲介によって実現した中国化学史家の講演や寄稿などは、中国見聞記の類とともに、中国の現状を理解するための有力な資料である。中国以外の国際交流でも、外国人研究者の寄稿が数篇数えられ、一応の基礎は築かれている。さらに学会は化学史先進国としての欧米の研

究にはかなり注意を払っている。「春の学校」などはこの方向での努力の表れであるが、重要な著作、論文についての紹介や書評などはさらに系統的に行い、充実、整備をはかる必要がある。

これらは、いわば情報の輸入に属する。それゆえ、学会や会員の研究成果を積極的に輸出して、彼我の情報交換における収支のバランスをはかるべきであろう。とくに本学会の立場から言えば、わが国の化学、化学技術・工業の歴史は、さらに研究を深めるだけでなく、これまで築きあげてきた成果の国際的な普及を促進し、具体化するプログラムを策定することがのぞまれる。

本誌の足跡を辿ってここまできながら、ついに記すのにふさわしい場所を見出せなかったものに本会創設10周年記念事業がある。本会の発展のために基金をお寄せ下さった玉蟲・立花両先生の御芳志に酬いる意味をこめて、この事業は糸余曲折を経て原典集『原子論・分子論の原典』編纂の企画に結実した。藤井清久氏を中心とする編集委員がこの事業を推進した経過は第41号(1987, No. 4, pp. 183-186)に説明されている。予定されている全3巻のうち、第1巻が昨1989年の4月ついに陽の目を見た。

藤井氏らの苦労を身近に見聞きし、また本誌の編集に携わる立場にあった者として、原典集、本誌ともども世におくるにあたって、如何に多数の方がこれに協力され、また今後も努力を傾けられるはずであるかと思うとき、この方々に対する感謝の念には筆舌に尽くしがたいものがある。

以上拙文の内容には不正確な点が多くあると思われるが、それらは第11, 18, 20, 26および45の各号に含まれている総目次を参照して正確を期したい。これらの目次は会員名簿(第13, 14, 28および40の各号に記載または添付)とともに、事務局の運営に尽粋されている山口達明氏の作成にかかるものであることを記して、氏への謝意としたい。

[論 文]

合成化学労働の初期形態について

岡 本 達 明*

はじめに

化学工業史の中で化学労働に関する研究は少なく、問題意識もまちまちである¹⁾。その原因としては研究の困難性があげられよう。この分野に関する文献は稀なので、化学労働について研究するには、フィールドワークが不可欠である。そして、フィールドワークには、少なくとも関係資料の入手ならびに調査に協力してくれる自由な労働者および技術者の集団が必要である。しかし、化学工業は長く技術秘密を慣行してきたので、その条件を満たすことは難しい。また、化学労働の研究には、化学技術についての一定の理解が前提とされることが、社会科学系の研究者にとって一つの垣根となってきた。さらに化学工業は多岐にわたるので、調査対象の特定が問題になる。しかしながら、化学労働の研究は、化学技術史研究の上からも化学工業の社会科学的研究の上からも、必要不可欠であるので、空白部分を埋める努力が大事であるし、企業側の協力も望まれる。可能なところから研究していくという立場に立てば、化学工業史上重要な役割を担った工場を選び、調査条件を満たす時代および対象区分を行い、フィールドワークを進めてみると一方法であろう。

日本窒素肥料（現チッソ）株式会社水俣工場は、日本の合成化学工業の草分け的な工場の一つである。また同工場の在る熊本県水俣市には、昭和以前から働いてきた労働者が多数在住している。そこで筆者は、戦前の水俣工場の合成化学の中で重要な位置を占めていたアンモニア合成（大正14年（1925）スタート）、酢酸合成（昭和7年（1932）

スタート），塩化ビニール（昭和16年（1941）スタート）の三つを選び、これらの工場で働いた労働者を主たる調査対象とし、少数の技術者をも調査対象に加え、蒐集し得た文献資料と合わせて、その技術と労働—工業化過程、生産工程と作業組織、労働環境、単位機器の操作方法、労働意慾を調べた²⁾。

本稿は、スペースの関係上筆者の調査の中から、アンモニア合成工場における合成塔操作、酢酸合成工場におけるアセトアルデヒド分溜器および酢酸合成器操作を取り上げ、合成化学労働の初期形態として報告する。

I アンモニア合成工場における 合成塔操作

1. 輸入技術による工業化過程

① 実験装置からの工業化

近代合成化学工業の里程碑とされるアンモニア合成技術を、日本の化学各社が外国から競って導入したのは1920年代である。日本窒素肥料株式会社（以下日本窒素と略す）の野口遵は、大正10年（1921）イタリアに行き、カザレー（Luigi Casale）の1/4トンほどの実験装置を見て特許購入を決断、カザレー・アンモニア会社（以下C・A・Cという）と「カザレー式アンモニア合成法の特許実施権及びこれに関する一切の機器類購入の契約」を締結する。そして各社の先頭を切って、同年いち早く宮崎県延岡において工場（硫安年産12,500トン）の建設に着手し、大正12年9月に完成させる。運転開始に必要な技術者は、C・A・Cおよび機器製作会社より来日した。すなわち、日本窒素延岡工場は、カザレーの「真に貧弱な実用の程も危ぶまれる位」³⁾の実験装置から、パイロットプラントレベルの技術の蓄積を経ずにいき

なり工業化された、カザレー式世界初の工場であった。

そこで、まず輸入した機器類に問題が多発した。延岡工場の主要設備は、500馬力圧縮機2基（イタリア フィレンツデル、エピオーネル社製）、アンモニア日産7.5トン合成装置2基（イタリアアームストロング社製）であった。その圧縮機は、シリンダーがすぐ割れ、なっていなかったので、テスト運転（750気圧）に入るや否や、部品の破損取替え、メタルの焼損取替えを日夜連続施工しなければならなかつた。次に合成装置は合成塔のヒートコイルの切斷、循環機のパッキン破損等の事故が続出した。この事情は、本運転に入つても少しも変わらなかつた。その実態を、運転記録によつてもう少し詳しく見ておこう。

大正12年

- 10月 5～10日 本運転開始。操作基準なし。
合成塔ヒートコイル切斷、圧縮機不良、循環ポンプパッキン部よりガス漏洩等の事故続出
- 10月10～15日 製造中止、各装置機械の大補修に入る
- 10月15～20日 運転再開するも合成塔ヒートコイルが絶えず切斷
- 10月21～22日 各部補修を行う

といった有様で、11月9日に至り、昼勤8時間でアンモニア2,896リットルを製造することができた。このとき、来日指導中のカザレーはようやく、「自己の発明が機械装置の部分的問題さえ解決すれば必ず成功するものと信じた」という⁴⁾。750気圧という高圧は、当時日本では全く未経験であり、それに耐える機器や、パイプ・弁・計器を国産する技術はなかった。補修技術もまたゼロからスタートする以外になかったのである。

② 機械的諸問題未解決のまま行われた増・新設

日本窒素は、延岡工場が完成すると直ちに、ということは正常運転のめどが全く立たない間に、製造能力を倍加することを決し第2期拡張工事に着手し、大正14年1月完成させる。同社のある

幹部技術者は後年、「野口さんがああいう成績ですぐ増設されたのが不思議」と述べている⁵⁾。さらに大正13年12月には第1、第2期に倍する第3期拡張工事に着手、昭和2年5月これも完成する。僅か4年弱の間に延岡工場の製造能力は、4倍になったわけである。その背景には、機器類の故障に悩まされながらも、高利潤が見込まれたという事情があった。1期工場がスタートして何ヶ月目かに硫安ができたとき、そのコスト計算をしたらトン40円であったのに対し、石灰窒素からの硫安は90何円で、この頃硫安の市場価格は150円であった⁶⁾。そこで日本窒素は、朝鮮に水力発電を起こして、カザレー式アンモニア合成工場を大規模で建設することを企図する。折しもC・A・Cから「延岡でやつたのを順次に大きくしてイタリアでは20噸の自信を得た」⁷⁾といつてきただので、まず大正15年熊本県水俣工場において、1,500馬力圧縮機4基、アンモニア日産20トン合成装置5基の新工場の建設に着手し、同年末完成させる。延岡工場の増設工事においても、水俣アンモニア合成工場の新設においても、機器は従前同様全てC・A・Cより輸入された。

重要なことは、多くの機械的諸問題が未解決のまま、これらの増・新設が行われたことである。延岡工場の社史は、「昭和7年頃まではとにかく運転するという時代で、改造につぐ改造が必要であった」と述べている⁸⁾。この点を次項で、爆発事故という視点から改めて見ていくことにしよう。

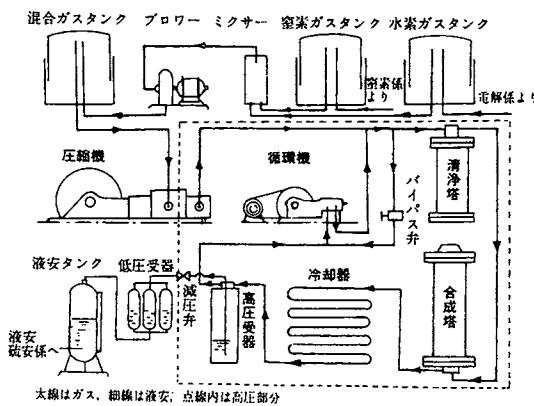
2. 安定期に至るまでの爆発事故

① 生産工程と作業組織

アンモニア合成工場のフローシートは第1図のとおりである。製造方式は連続式である。水俣工場における作業組織をみると、運転は、次の三つの3交替部署に分かれてなされていた（なおこの他に触媒製造、日勤、修理場などがあった）。

(a)計容器。原料の水素ガス（電解法で製造された）と窒素ガス（空気分離法で製造された）を3対1の比に混合し、ブロワーで混合ガスタンクに送る。

(b)圧縮機。混合ガスを圧縮機によって最高800気圧（延岡工場は750気圧）に圧縮する。



第1図 カザレー式アンモニア合成工場系統図

(c)合成塔。圧縮された高圧ガスを清浄塔を経て合成塔に入れ、反応温度とガス量を調節しながら、触媒によりアンモニアを合成する。生成したアンモニアガスは冷却器で液化し、減圧して硫安工場に送る。未反応ガスは循環機によりリサイクルさせ、圧縮機から来たガスといっしょに再び塔に供給する。

延岡工場においても水俣工場においても、圧縮機や合成塔の部署において高圧ガスが噴出し、爆発引火するという事故が頻発した。その状況は、日本窒素側も記録しているし、実際運転に当たった当時の技術者や組長らの証言からも確かめられた。

② 延岡工場における爆発事故

延岡工場では、大正12年10月7日、合成塔底部フランジ取除き作業中ガスが噴出し、3名が負傷うち1名は一眼を失った。同年11月10日合成塔ヒートコイル挿入部より猛烈な火炎を上げて燃え上がる大事故が発生し、悲愴な気持ちで作業員一同火炎と戦ったがむなしく、24時間後に鎮火した⁹⁾。これを初めとして、その後大小さまざまな爆発事故が起きたのである。大正12年に入社して延岡工場の運転を経験、のち水俣アンモニア合成工場で長く係員（職員）を勤めたある普通工業卒の技術者は、次のように述べている¹⁰⁾。

「(延岡工場は)そりゃボカン ボカン爆発しましたよ。一番大きな事故は循環機グランドが抜けちゃってね。最初大砲の弾の出るよ

うな爆発音がしました。何秒かおいて噴出したガスに火がついて2度目の爆発音がしました。ビューッと焰が出たです。その正面に配電盤がありました。フニャーと融けたですよ。圧縮機でも何でもみなごく微量はガスが洩れてる。次には部屋にある機械全部に火がついて、40メートルぐらい火の海になってしまった。そのときは、隣の工場の人間まで全部逃げた。合成塔も何べんも火を吹きました。火柱が巨大な火炎放射器のように上がる。それにものすごい音です。合成塔の中に上部のカバーからヒートコイルを入れにゃいかんのです。そこが吹っ飛ぶ。一番多かったのは圧縮機の事故です。6段シリンダーのごときは1晩か2晩しかもたんのです」

「配管系統の事故も多かったんです。アンモニア冷却クーラーのバンド部が何回も破れて、アンモニアガスが噴出して火の海になった。そんな事故でもたんびに工場の屋根は吹っ飛びましたよ。できたアンモニアは低圧に落として受器に入れるんですが、そこにレベルゲージがつけてあった。そのゲージグラスが頻繁に破裂した。アンモニアガスが噴出して辺りは真っ白になる。どうしたかというと、いっぱい息を吸い込んで呼吸を止めて飛び込んで行く。ガスマスクなんてないですからね。バルブを閉めている間に苦しくなるからバアーッと逃げて来る。次がバッと行く。次々飛び込んで行く」

「僕はまだかけ出しだったけど、技術者も爆弾三勇士と同じという時代でした。爆発事故のときは指導に来ていたイタリア人が一番に逃げた。恒安寮という独身寮から大学出も僕ら工業学校出も『おい、今日は死ぬかも分からんぞ』といって、毎朝水盃して出勤したものですよ。基幹工員には海軍の機関兵上がりを雇っていました。あんな恐ろしい所、百姓上がりじゃ勤まらんですよ。連中はなかなか鍛えられているし、非常に度胸がありました」

③ 水俣工場における爆発事故

水俣のアンモニア合成功場でも度々の事故を惹起し、苦難の道が続いた。例えば¹¹⁾、

「圧縮機の各部から突然ガスが噴出したり、各段配管の破裂、ガス引火、圧力計ブルドン管破裂、アンモニアゲージグラス破裂等々之等小事故さへもその都度耳をつんざく様な音響に続く引火で、安定した現在では想像も出来ぬ様な危険と不安が伴っていた」

「創業当時の大きな事故としては、昭和2年12月2号圧縮機のディスチャージバルブ操作の不注意から系統パイプバルブの破裂となり引き続き地下溝にこもったガスが引火爆発し一瞬にして屋根窓ガラスの殆ど全部を吹き飛ばして仕舞った。其の後昭和3年11月に4号圧縮機6段が前記程度の事故を起こした。其の他中小幾多の事故があり従業員は勿論町の人々迄まかり間違えば町も一瞬に吹き飛んで仕舞うと言う恐怖の念を懷いていた」

水俣では、職工に海軍機関兵上がりを雇うことはせず、既存工場の職工を選抜配置していた。その学歴は尋常または高等小学校卒であった。アンモニア合成功場の職工になるには、度胸と開き直りが必要だった。当時の組長は次のように述べている¹²⁾。

「初手は、爆発せんというわけにいかなかつた。一回爆発を経験してみないことには、運転する度胸はつきません。すさまじい炎と爆発音ですからな。ドーン！とやった瞬間、もう工場に居た人間は、全員逃げる。もう逃げにゃ、恐ろしゅうて居りきらんですよ。それから、火の出る所はどこじゃと見極めて、また走り込んで来て、系統バルブを閉める。バルブだけは、各所にしっかりつけてありました。それも一つだと、今度はバルブが故障したとき処置なしになるから、U字管をつけて必ず1ヶ所に二つずつバルブをつけてあつた。それが、合成功場の運転の仕方でした。そうして、爆発して火柱の立つ具合、バルブを閉めて炎の消えていく模様を経験積んでいく。運が悪くて炎の真正面に居れば生命の仕舞い、真正面に居なければ生命に差障はない

と、度胸つけにやいかんです。そう開き直らんと、合成功場の運転工は勤まらなかった。また水俣の合成功場で、怪我人は何人も出ましたが、死んだ者は居なかった」

日本窒素のアンモニア合成功場は、このような事故を頻発しながらも同社の技術陣と労働者、国内機械メーカーなどの文字どおり生命がけの努力の結果、最初のスタートから5~10年ほどの間に、ほぼ安定運転に到達することができた。野口遵は水俣で成功した機器を全て国産化し、朝鮮興南に巨大工場の建設を始める。水俣のアンモニア合成功場はそのためのテストプラントでもあった。高圧技術ゼロの地点から出発して僅か5~10年で、よくぞアンモニア合成技術を自家薬籠中のものにしたというべきであろう。こうして、カザレー式アンモニア合成技術は、日本窒素が新興コンツェルンとして発展していく礎石となったのである。

3. 合成塔操作

① 計器監視・弁操作労働の登場

ここまで、延岡工場についても必要な範囲でふれてきたが、以降水俣工場に限って論を進めることにしよう。すでに記したような機械的の欠陥を伴ってのスタートではあったが、カザレー式アンモニア合成功場における労働形態は、旧来の石灰窒素-变成硫安時代におけるそれと比較するとき、新しい時代の到来を告げるものであった。石灰窒素工場においては、原料および製品が固体であることも手伝って、その労働形態は肉体労働中心であった（この点については改めて論述したい）。アンモニア合成功場により、初めて非肉体労働である計器監視、弁操作労働が登場したのである。現場に椅子というものができた。作業着とはドロドロに汚れるものであったのが、着替えずに通勤できるようになった。暖房設備のない現場で、職工は冬場の寒気に悩まされるようになってしまった。労働形態の変化は、労働意識や職工像に変革をもたらした。例えば、石灰窒素工場においては製品は共同作業により製造され、職工は近郷近在の農村出身者が多かったので、農繁期になると欠勤者が出るのが慣行であった。アンモニア合成功場になると、職工一人一人の責務が明確になり、農繁期でも休

第1表 合成塔関係装置明細

名 称	台数	公 称 能 力	型式、寸法、仕様概略
バイパス弁	5		235×235×295mm, ニッケル鋼パイプ, 内径35, 外径75mm
清浄塔	5		内径380, 外径590×4,430mm, ニッケル鋼 伊アームストロング社製
合 成 塔	5	アンモニア 20t/d 圧力 850kg/cm ²	カザレー式, 内径510, 外径850mm×8.5m, 全高10m, ニッケル鋼, 常用500~800kg/cm ² , 500~550°C, 触媒0.6cm ³ , 空間速度11,000~15,000, ガス中のアンモニア濃度, 入口3~4%, 出口18~20%, 電熱150V×2,100A 伊アームストロング社製
高 壓 冷 却 器	5	上 部 810,000kcal/hr 下 部 30,000~40,000kcal/hr	二重管式, 内管(高圧ガス)内径18, 外径35mm, 外管(水)直径2in, 有効長5.5m, 7列×7段, ガス温 入口200~230°C 出口20~40°C シャワー式, パイプ内径18, 外径35mm, 有効長6m, 5列×6段
高 壓 受 器	5		内径380, 外径590×3,827mm, 内容積400l, 傾斜20° 伊アームストロング社製
低 壓 受 器	3組×5		内径390, 外径440mm×2.5m, 内容積各270l, 30~40kg/cm ² 伊レオナルドダヴィンチ社製

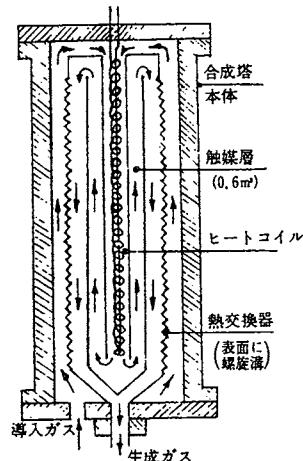
むことはできなくなった。

職工教育について見ておこう。同工場は秘密工場で、他係の者の立入りは許されなかった。最新鋭の輸入機器の構造や工程などを、職工に理解させようという考えは全くなかった。そこで技術教育は行われず、職工は配置された機器の運転さえできればいいとされた。スタートのときから約15年間アンモニア合成工場で働き、最後は副組長であったある職工は、「機器がどうなっているか係員に聞くこともはばかられた。15年間も働いて知っていることは僅か」¹³⁾と述べた。

② 合成塔操作

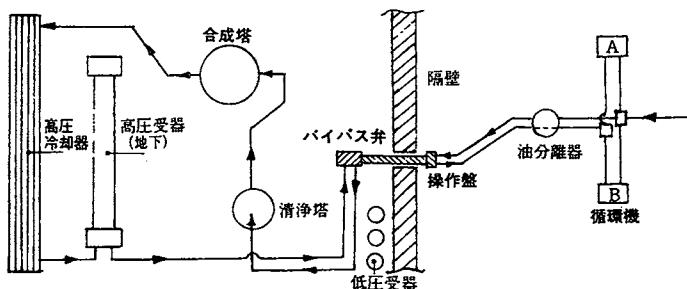
アンモニア合成工場の機器運転のうち、合成塔操作はもっとも熟練を要し、花形とされた。合成塔関係の主要設備の明細を第1表に、合成塔略図を第2図に示す。また合成塔は1基当たり2名/直(1日24時間を3交替で運転し、その1勤務を1直といった)で運転され、合成塔操作とできたアンモニアを硫安係に送る送液作業を1日交替で行った(のちに送液作業は連続して行うように改善され、運転は1名/直となった)。

合成塔操作とは、原料ガス量を弁操作によって



第2図 合成塔略図

調節し、塔内ガス温度を最適反応温度に維持することであった。圧力は合成塔では調節できない。合成塔機器配置図を第3図に示す。操作盤従って運転工の位置は、合成塔や高圧冷却器などの機器と運転工を隔てるコンクリートの厚い隔壁の外側にある。この隔壁は運転工を爆発の危険から守るために設けられたもので、合成塔室に入る通路が



第3図 合成塔機器配置図

ある（写真1-①）。操作盤には、原料ガス量を調節するバイパス弁（同②）、バイパス弁の開度を示す開度目盛板（同③）、圧縮機圧や塔内圧などを見る圧力計（同④、圧力計破損による人間の殺傷を防ぐため頭より高い位置にある）が取り付けられている。バイパス弁は、これを聞くとそのぶんガスは循環機に返り、塔内に入るガス量が減少し、塔内ガス温度は上昇する。閉じると逆である。かんじんの塔内ガス温度を示す温度計が、操作盤にないことに注意しよう。昭和初期には、高温高圧の塔内ガス温度を直接測定することは、不可能であった。そこで、合成されたアンモニアガスが塔から出て次に導かれる高圧冷却器の入口管に棒状寒暖計を石綿で巻いて取り付け（写真2）、そのパイプ外温を測定して塔内ガス温度の代用としたのである。この寒暖計の温度を「冷前温度」と称した。操作盤と高圧冷却器は5メートル以上離れていた。

塔内の合成反応条件を整理しておこう。合成反応は500～550°Cで行われるが、ガスは常温で合成塔に導入されるから、これを所定の温度まで加熱しなければならない。この熱源は大部分が合成における反応熱で、一部分が電熱による。アンモニア製造量は、触媒の活性、圧力、温度、原料ガス量および成分比などの諸条件により決定される。圧力によるアンモニア製造量の変化は、平均して圧力の1.5乗に比例している。原料ガス量の少ないときは圧縮機は2台、多いときは3台運転で、後者の場合は800気圧で運転された。また塔内圧力は、アンモニアの生成率すなわち原料ガスのリサイクル量によっても変動する。バイパス弁の開

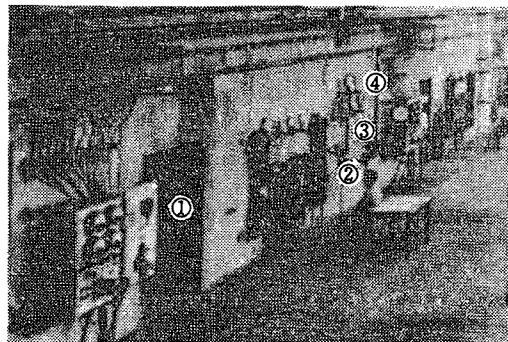


写真1 合成塔の操作盤

写真は興南工場のものであるが、水俣工場もほぼ同様であった。①合成塔室に行く通路、②バイパス弁、③バイパス弁の開度目盛板、④各種圧力計

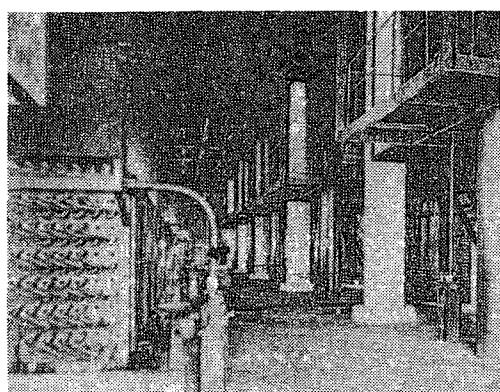


写真2 合成塔と冷前温度計

右側黒い塔が清浄塔、白い塔が合成塔（各5基）。左側は高圧冷却器。そのペンド管に棒状温度を石綿で巻いて取り付けてあるのが見える（矢印）。この頼りげもない温度計が、合成塔操作のいわば目であった。

度と温度との関係は極めて鋭敏で、開度 0.1(弁の 1 回転 = 360 度を 1 センチとし、36 度 = 1 ミリを開度 1 として開度目盛板に表示した。開度 0.1 とは弁を 3.6 度開閉すること) の変化により、弁操作後 1~3 分で塔内のガス温は 5~10°C、冷前ガス温は 2~5°C 上下する。温度、圧力などの急変、特に加熱はアンモニア合成の心臓といわれた触媒の活性を急激に低下させる¹⁴⁾。

以上のような操作条件の下では、操作に熟練を要したこと、操作の上手下手が直ちにアンモニア生産量に差をもたらしたことは、容易に看取し得よう。

第一に、冷前温度はその代用性に限界があった。塔内ガス温を正確に表示しないのみならず、ガス温の変化が肉厚の高圧パイプ(外径と内径の比 = 2 : 1)の外温に伝わるには時間差があった。このためバイパス弁の開度の調節およびその時機を少しでも誤まれば、塔内ガス温は急上下した。アンモニア生産量を上げるためにには、何より温度の上昇を防いで触媒を長持ちさせ(1925 年スタート当時の触媒の寿命は約 1 週間、敗戦前は約 2 ヶ月であった)、塔に供給するガス量を増やす必要があった。そこで運転工は係員から常に「温度を上げるな。バイパス弁を少しでも閉めろ」とやかましくいわれた。しかし、バイパス弁を少しでも閉めすぎれば、特に圧縮機 3 台運転の場合は、塔内ガス温は 20°C でも 30°C でもピューッと下がった。温度を何十度も下げれば、合成塔のヒートコイルの電気を入れて元の温度に戻すのに約 30 分を要した。その間アンモニアは一滴もできなかった。逆に圧縮機が 2 台運転から 3 台運転に切り替えられたときバイパス弁を閉め遅れれば、塔内ガス温は上昇し、ひどいときは高温により高圧冷却器の入口管がガタガタと震動した。

第二に、維持すべき最適温度は、圧力、原料ガスの成分比、触媒の活性などの諸条件の変化に伴い変動した。最適温度とは、バイパス弁をこれ以上閉めれば温度が下がり、開けば温度が上がるという一番いい所であり、運転工がその都度自分で見つけていかなければならなかつた。その最適温度を中心線にして操作温度が小さい波になるか大きい波になるか、バイパス弁操作でいえば開度が

小さいか大きいかが、操作の上手下手のメルクマールであった。当時のある運転工は次のように述べている¹⁵⁾。

「高圧冷却器まで冷前温度をいつから始終行ったり来たり 行ったり来たりして見に行き、最適温度を見つけたら、その温度ができるだけ維持して、1 度でも上がれば、すぐバイパス弁を閉め、逆に 1 度でも下がればすぐ開ける。うんと弁を開けて閉めてじゃ、調節に時間がかかるし、アンモニアもできない」

「作業日誌には開度 2.04 というふうに零コンマ 2 枝まで書いた。棒状寒暖計は 1°C 単位だった。寒暖計の水銀柱というのは、下がるときは、凹状になってから下がる。上がるとときは凸状になってから上がる。寒暖計だって、目盛を見て操作したんじゃない。その水銀柱の凹凸を見て操作した。そりや、操作と一緒にやってやった人間じゃないと、分からんですよ。合成の操作しどとったときから、もう 50 年たつけど、今でも温度を下げてハッとする夢を見る。身体の疲れたときなんか、特に見ます。後夜勤のときは、誰でも眠いですよ。わしは一睡もしたことない。瞬間的には、眠ったかもしかんです。でも、5 分も 10 分も居眠りしたことなら、合成操作はできんです」

弁開度を零コンマ 2 枝まで日誌に書いたということは、36/100 度刻みに弁を開閉したということである。そして合成塔操作の熟練とは、単に冷前温度の変化に対応して、「こうなればこうする」と素早く正しくこまめに弁操作をすることだけではなかった。「こうすればこうなる」と「先を読む」ことが重要であった。失敗する前に、いかに早くバイパス弁を開くか閉めるかがポイントであったのである¹⁶⁾。合成塔操作に熟練するには少なくとも 2、3 年を要した。

4. 労働意慾

筆者は、当時の運転工に仕事は面白かったかどうかを尋ね、その率直な答を記録した。

合成塔操作には、若い職工だけを配置し、その職工たちは「水俣工場では合成(アンモニア合成工場は合成係と呼ばれた)、合成では操作」とい

う誇りを持っていた。技術の差によるアンモニア生産量の差は、昇給額（年2回、1回当たり最高7銭、最低2銭）に多寡をもたらした。その結果、人より余計作ろうという競争になり、張り合いがあった。「操作の仕事はきつかったけど面白かったですよ。仕事が面白いか面白くないかは、仕事がきついか楽かじゃない。自分の力で仕事に差が出るかどうか」にあった。

職工たちが合成塔操作を習熟していくにつれ競争は過熱し、昇給査定の資料となる作業日誌のアンフェアな記入が行われた。その方法は、

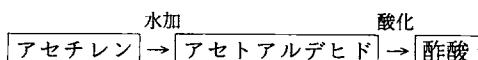
「バイパス弁の開度を日誌に書く前、わざと少しバイパス弁を閉める。温度が下がるまで少し時間がある。日誌を書いてしまうと同時に大急ぎで元に戻す。前の者の日誌を真に受けてやったことならおおごとです。アンモニアの出来高を記入するにもコツがある。液体アンモニアを受器に移すとき弁をわざとうんと開ける。そうすると未分離のガスながら勢いよく液体アンモニアが出る。ガスが液を押すから、レベルゲージは液面より上がってまた下がる。その一番上がった所を日誌につける。アンモニアがそれだけできたことになる」¹⁷⁾

というものであった。

II 酢酸合成工場（アセチレン→アセトアルデヒド→酢酸）におけるアセトアルデヒド分離器操作

1. 自社技術による工業化過程

カザレー式アンモニア合成の成功により、カーバイドから石灰窒素を製造する必要がなくなった日本窒素は、カーバイドーアセチレン有機合成化学の展開を企図する。野口遵はアメリカのセラニーズ社から酢酸人絹（アセテート）の技術導入を図るが失敗、合成酢酸から酢酸人絹に至る一連の自社技術の開発を命ずる。昭和初期の日本には、アセチレン系の有機合成化学はいまだ存在していなかった。本稿では、このうち日本窒素における合成酢酸の工業化過程を見ていく。合成酢酸の製造工程は次の3工程より成っている。



① 山田豊の研究とパイロットプラント

まず京都大学理学部出身の同社技術者山田豊（明治33年生）が、大正15年（1926）延岡工場において、アセチレンの水加実験およびアセトアルデヒドの酸化実験を開始する。日本合成株式会社も同年合成酢酸を作る実験を始め競争となる。山田はビーカーテストでアセトアルデヒドを作ることには成功するが、酸化工程で爆発の危険があることに気付く。しかし、野口遵から「なにをぐずぐずしているか。すぐ工業化しろ」といわれ、昭和3年（1928）水俣に、500kg／日のパイロットプラントを造る。

(a)そのアセトアルデヒド製造方式は過剰アセチレン法であった。すなわち、25%硫酸溶液に触媒として硫酸水銀を入れてアセチレンを吹き込み、温度を70~75°Cに保ち、生成したアセトアルデヒドをアセチレンと共に反応器の上部から取り出し、アセトアルデヒドを蒸溜した。回分式であった。触媒硫酸水銀は還元されて金属水銀になるので、酸化剤として硫酸第二鉄と二酸化マンガンを用いた。耐酸耐熱性が要求される反応器の材質にも苦労し、結局硅素鉄製（鋸物）とした。

(b)酸化塔（1~2m³）の設計は、火薬工場の造り方に準じ、爆発すれば上に飛ばして絶対横に飛ばさないよう鉄筋コンクリート防壁で囲い、鉄板のドアをつけ、外から操作するようにした。しかし、スタートして2時間ぐらいで爆発を起こした¹⁸⁾。

爆発の問題を解決しないうちに、社内事情から山田はベンベルグ担当になり、東京高等工業出身の橋本彦七（明治30年生、水俣にカザレー式アンモニア合成工場を建設したときの次席主任技術者）に研究をバトンタッチする。

② 橋本彦七の研究と工業化

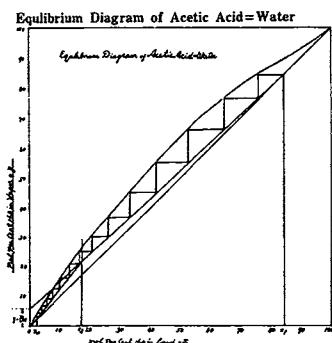
(a)橋本は苦心の末、まずアセトアルデヒドの製造を母液循環法に改めて連続式にする。橋本が連続化を工業化の条件としたことは、連続と原料ガスのリサイクルを根本思想としたカザレー

の影響があったと見られる。その製法の骨子は次のとおりである。まず水加反応器は気泡塔であり、アセチレンの吸収をよくするため攪拌機およびポンプ攪拌を併用した。触媒は酸化水銀を使った。硫酸溶液の濃度は15~17%，反応温度は55°Cで、生成したアセトアルデヒド(1.5~2.0%)を含む硫酸母液はポンプで分溜器に送られる。分溜器内部には蛇管が設けてある。その表面に母液を薄いフィルム状で流すと共に、蛇管内に蒸気を吹き込んで加熱してアセトアルデヒドを急速分離し、さらに精溜塔で精溜する。分溜後の母液はポンプで水加反応器に戻し循環使用する。触媒酸化水銀の還元防止には、山田の研究を踏襲して二酸化マンガンを用いた。但し硫酸第二鉄は使用しなかった。また、水加反応器と分溜器は硬鉛(アンチモン10%，水俣工

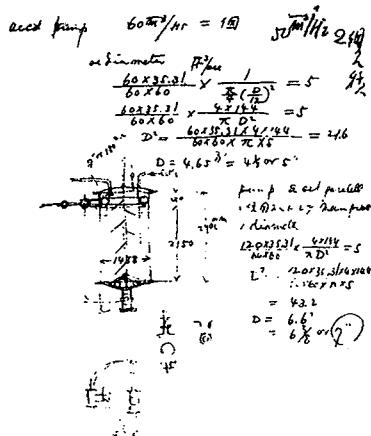
場工作係鉛工清水末次郎が研究して製作に成功)製、精溜塔はステンレス(一部硬鉛)製であった。硬鉛を使えば機器の大型化が可能で、水加反応器は直径1.5メートル高さ約3メートルのものを作った。

(b)一方、アセトアルデヒド酸化塔は、アセトアルデヒドを仕込み、酢酸マンガンを触媒として酸素を下部から吹き込み、酸化反応を進行させるのだが、どうしても爆発を防止することができず、これ以上爆発すれば研究を中止するという事態に追い込まれる。しかし遂に、塔上部の気相を窒素で置換することにより、爆発を抑えることに成功する。この酸化工程だけは、連続式にすることできず、回分式であった。

(c)さらにかくして開発した自社技術を工業化するには、単位機器をいかなる理論に基づいて



第4図 橋本設計ノート



第5図 橋本設計ノート、アセチレン水加反応器の設計

アセトアルデヒド容器材料耐酸試験結果		
K.C. I	wt. %	0.115%
Krupp 834	wt. %	0.115%
Aeroflex 832	wt. %	0.316%
Lead	wt. %	2.063%
Hard Lead	wt. %	0

第6図 橋本設計ノート

アセトアルデヒド容器材料耐酸試験結果

$$\begin{aligned}
 & \text{Assumptions:} \\
 & \quad (\text{Liquid Volume} = 3.5 \text{ m}^3) \\
 & \quad (\text{dia. D : length L} = 1:1.5) \\
 & \frac{\pi D^2 L}{4} = 3.5 \\
 & \frac{\pi D^2}{4} \cdot 1.5 D = 3.5 \\
 & \frac{3\pi D^3}{4} = 3.5 \\
 & D^3 = \frac{3.5 \times 4}{3\pi} \\
 & D = 1.436 \text{ m} \\
 & L = 1.436 \times 1.5 = 2.150 \text{ m}
 \end{aligned}$$

第2表 水俣工場アセトアルデヒドおよび酢酸生産量

年 製品	昭7	昭8	昭9	昭10	昭11	昭12	昭13
アセトアルデヒド	3月1期 259t／年	8月2期 1,269	10月3期 2,583	9月4期 3,575	4,934	9月5期 6,160	7,269
酢 酸	484t／年	1,859	3,436	4,510	6,208	7,457	9,429
年 製品	昭14	昭15	昭16	昭17	昭18	昭19	昭20
アセトアルデヒド	9,001	9,161	8,700	8,480	7,470	7,196	2,314
酢 酸	10,688	10,464	9,509	9,312	9,017	7,427	1,286

どのように設計するかが大問題であった。橋本は、

Lewis; Principles of Chemical Engineering (1923)

Badger; Elements of Chemical Engineering (1931)

Perry; Chemical Engineer's Handbook (1934) を唯一の教科書にしてその設計を行った¹⁹⁾。

幸い橋本の設計ノートが残存しているので、その一部を図4, 5, 6に示す。周知のように Lewis, Badger, Perry らの著作は、石油精製を中心に行ってきたアメリカの化学工学の現場の技術を集め大成した実用書である。そのアメリカのユニットオペレーション理論に基づく新しい化学工学が日本に導入されたのは昭和10年以降であり、橋本の設計は、それよりも約5年も早い画期的なものであった。橋本の最初のアセトアルデヒド3.5トン／日の酢酸工場が建設稼働したのは昭和7年であり、主要機器は全て水俣工場工作係で自家製作された。戦前の水俣工場では、このように機器の設計図も配管図も化学屋が書き、それを見て機械屋が機器を作り工場を造った。橋本の設計ノートには難しい式ではなく、試験結果による熱収支、物質収支が算出され、総括伝熱係数は仮定して熱計算している。精密な計算でなくとも、それなりの根拠でそれぞれの機器の大きさを決めたとみられる²⁰⁾。かくして作られた単位機器はテスト製品でもあった。「工場を造ってみる。悪ければ直す。またやってみる。それが当然」というのが、アセチレン有機合成化学創出期の工業化のありよ

うであった。

橋本の酢酸工場は、大成功を収める。昭和9年には、すでに昭和3年に合成酢酸の製造を開始していた日本合成と日本窒素の間で、国内外市場を分割独占する協定が成立する。水俣の酢酸工場は増設に次ぐ増設を重ね（同じ装置をセットで増設する方法を取り、1期、2期…と称し、5期工場まで造られた。能力はアセトアルデヒド1~4期5トン／日、5期10トン／日であった）、興南工場の赤字も水俣の酢酸でまかなうといわれるほどの高収益を上げる。戦前の水俣のアセトアルデヒドおよび酢酸製造量を第2表に示す。こうして橋本の酢酸工場により、初めて戦前の水俣工場におけるアセチレン有機合成化学の展開は可能となったのである。

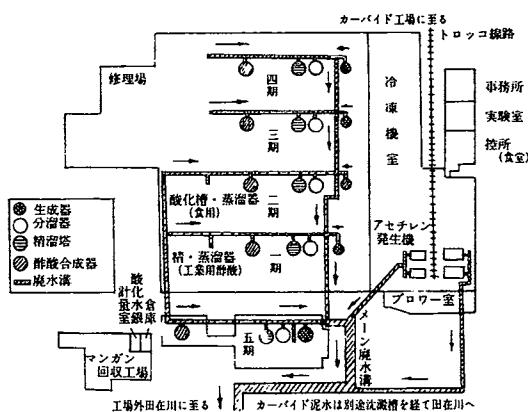
2. 毒・劇物暴露にさらされていたアセトアルデヒド製造現場

① 生産工程と作業組織

酢酸工場は、前述した製造工程のとおりアセチレン製造現場、アセトアルデヒド製造現場、酢酸製造現場の三つから成っていた。酢酸工場のレイアウトを第7図に示す。このうちアセトアルデヒド製造現場のフローシートは第8図のとおりで、その運転は、(1)生成器(水加反応器)、(2)分溜器(精溜塔運転とセット)の二つの3交替部署に分かれてなされた。運転定員は直当たり生成器1名、分溜器2名(正と副)、分析工1名であった。

② 毒・劇物暴露

橋本が設計した分溜器は熱量が、精溜塔は段数が不足していた。精溜塔は最初7段であったもの



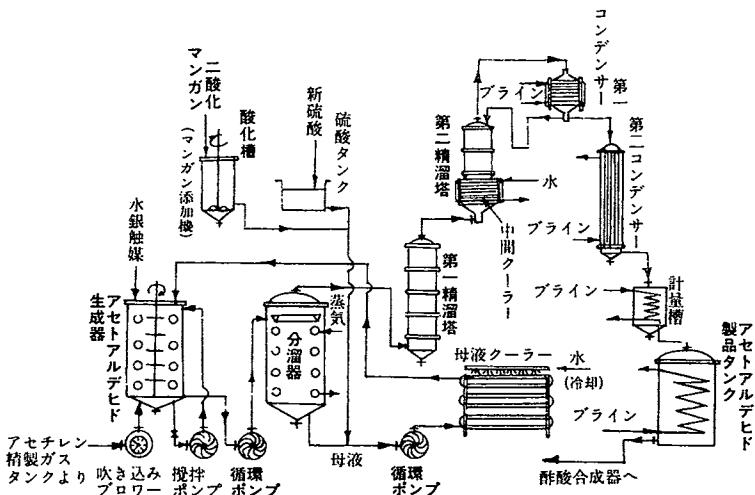
第7図 酢酸工場レイアウトおよび廃水溝略図

を12段、17段と逐次増やしていく、最終的に21段にしてやっと精溜可能になった。触媒の還元を防ぐ酸化槽は運転がうまくいかず、硬鉛製の母液循環ポンプは故障が続出、これらの機器から母液が噴出した。昭和9年に造られた3期工場に至って改造は一段落したとみられるが、機械的な問題点が全て解決されたわけではなかった。また、いくつかの技術的欠陥が残った。その一は母液が劣化し廃棄入れ替えを要したことである。その二は触媒の酸化水銀の還元が防げず、機器の至る所に金属水銀が溜まり、その回収を余儀なくされたことである。このためアセトアルデヒド製造現場の運転工は1期、2期工場の改造期にあってはもちろ

ん、3期工場以降も深刻な毒・劇物暴露に直面した。以下その状況を見ていこう。

(a)酸化槽。酸化槽は内容積2m³弱のタンクで、コニカル部に有孔板をはめ、上部から小塊状の二酸化マンガンを投入し、下部からヘッド圧で母液を入れ二酸化マンガンの層を通して酸化するというものであった。ところが、100°C近い熱硫酸液である母液（分溜器で110°C内外まで加熱）が泡となってデッキ一杯吹き出した。また二酸化マンガンが有孔板に詰まり母液が上がってきて来ないようになり、人間が鉄棒で中を突いてやる作業が必要になった。その際作業者は、酸化槽からもうもうと立ち昇る硫酸ガス、アセトアルデヒドガス、水銀ガスなどを吸わざるを得なかったのである。その悪臭と刺激性は堪え難かった。これらのガスのため酸化槽の真上のスレート屋根はボロボロになり、金属水銀が付着してキラキラ光っていた。運転工は酸化槽に二酸化マンガンを投入するときは、その粉末を吸った。

(b)母液の劣化と入れ替え。母液循環方式による連続運転は、分溜残物の増加などにより母液が劣化し、母液の総入れ替えおよび部分入れ替えを必要としたので、しばしば中断された。その頻度は、1期工場のときは直1回以上であった。各機器のコニカル部の下にはみなコック



第8図 アセトアルデヒド製造工程図

がつけてあり、そのコックを開けて中の母液を廃水溝に捨てたが、その度に熱母液が粉霧状になつて飛び散り、身体にかかるのを防ぐすべはなかつた。

(c)金属水銀の回収。さらに運転を困難にしたのは、酸化槽の存在にもかかわらず触媒の酸化水銀が金属水銀に還元され、生成器、酸化槽、分溜器、精溜塔など機器の至る所に溜まつてくることであつた。酸化水銀は原則として1時間毎に500グラム(ニューム缶に入れてあつた)、1直4キログラム生成器に投入された。この他に追加投入されることもあつた。1期工場のとき、母液入れ替えとは別に生成器、分溜器の下部コックから、10時間に1回不純物を石油缶に抜き取る作業を行つたが、石油缶が水銀で合金されてピカピカになり1直ともたなかつた。機器の中で一番金属水銀が溜まるのは、精溜塔プレートであり、3期以降の安定運転期でも、少なくとも月1回運転を停止し、水銀回収作業をする必要があつた。作業者は命綱をつけて高さ約10メートルの精溜塔に入り、21段のプレートを1枚ずつチェーンブロックで吊り上げ、プレート上に溜まつている金属水銀を「ジャーッ」とバケツに取るのである。金属水銀は回収作業などの間に、人間に付着し機器の周囲に四散した。回収作業をしてきて食事をするとき髪の毛をちょっとさわると、弁当箱の中に水銀がパラパラ落ちた。現場の作業日誌を書く机の板の隙間には金属水銀がビッシリ詰まり、インク壺の箱の中にもいっぱい入っていた。機器の下部デッキの上には金属水銀の細粒が散らばつてゐた。それを素手で集めて、注射器状の採集器に採るのは、日勤の少年工たちの仕事だった。廃水溝には、金属水銀がギラギラ光つてゐた。「わしらは、金属水銀に埋まつて仕事してきたようなもんです」というのが、当時の運転工の述懐であつた。

(d)アセトアルデヒドおよびクロトンアルデヒド曝露。また、精溜塔のプレートは石綿のパッキンではめてあり、そのパッキンにアセトアルデヒドがしみこんでいるため、作業の際手をや

られて、アセトアルデヒド製造現場の運転工はみな赤黒い手をしてゐた。精溜塔のドレンは常時廃水溝に流されていたが、クロトンアルデヒドを含んでゐるので、ものすごい悪臭がし、そのドレンをフラスコに汲んでおいて、インキン持ちを呼んで来ると、刺激で飛び上がりインキンは一ぺんに治つた。

(e)機器の破損。硬鉛製の機器は、金属水銀により硬鉛がアマルガムになって破損した。頻度が高くまた深刻だったのは循環ポンプとパイプの故障である。

「内側から腐蝕されて、最初は小さい針の先みたいな穴から吹き出す。それが、あとから大きな穴になって、2メーターも3メーターも硫酸母液がビューッと飛ぶ。夜勤のとき、懐中電灯で見て回るでしょう。小さい穴からプーー吹いとるのは、ちょっと分からんですよ。それで顔なんかやられる。大きな穴になつたら、もうわしたちは、頭から熱硫酸をあびるようなふうですよ。ああいう酸を循環させる機械装置の損傷、故障による運転者の苦勞というやつは、アンモニア合成功場なんかに勤めておった人には、てんで想像もできんですよ。硫酸工場もポンプ使うけど、容量が小さいし、数も少ない。酢酸の1期工場は、30トン/Hのやつを、6台も据えとつたどうが。『合成は極楽、酢酸は地獄』といわれた」²¹⁾

そこで2期工場からポンプの材質を硅素鉄に変更、故障は少なくなったもののパッキンの破損が防げなかつた。その結果、1期工場においては作業着はたつた1日で洗濯すると網の目みたいに穴だらけとなり、湿疹が身体中にできた。しかし、作業着は支給されなかつたので、作業着を買う金のなくなった運転工たちは、ひどい人になればパンツ1枚、襪1枚で仕事をした。3期工場でも1週間もたてば作業着はボロボロになり、穴が開いて破れてベレンベレン垂れ下がっているのを着て作業している姿は、「勧進(乞食)も勧進、本当の勧進」であった。他方、金属水銀でやられた分溜器の硬鉛製蛇管や精溜

塔下部の硬鉛部などを修理する溶接工は、多量の水銀蒸気を吸入したのである。

(f) 毒・劇物曝露の要約。以上を要約すれば、アセトアルデヒド製造現場の運転にあっては、運転工は不可避的に熱硫酸液（硫酸濃度15～17%の希硫酸液ではあったが）と蒸気、アセトアルデヒド液と蒸気、クロトンアルデヒド蒸気、酸化水銀の粉末、二酸化マンガンの粉末、水銀とその蒸気などの曝露にさらされたのである。のちに明らかにされた、触媒酸化水銀の還元工程で必然的に有機水銀が生成されるという知見によって、有機水銀の曝露もつけ加えるべきであろう。

これらの毒・劇物に対する情報²²⁾が技術者から運転工に与えられることは、ほとんどなかった。当時のある日勤工は、「水銀の恐ろしさ、毒性なんて誰も知らなかった」と述べた。掌に載せておける時間を競うなど、金属水銀は、職工たちの遊び道具ですらあったのである。アセトアルデヒド製造現場の運転状態を調査して、筆者は、「よくぞ生きて会社をやめられた」という述懐を何人もの運転工から聞いた。母液サンプルを取り、ピペットという目盛のついたガラス管に口で吸い取ってフラスコに移し、着色法でアセトアルデヒド濃度などを分析する業務に従事した分析工は、事実若くして次々胸をやられて死んでいったのである。1期酢酸工場のある職工は、採用試験のとき係長の橋本彦七から、「酢酸工場は非常に危険な工場だ。爆発したり生命が危ないぞ。死んでもいいか」と聞かれ、「はい、よろしくうございます。私は命をはめてやります」と答え、押し寄せた大勢の応募者の中から採用されたという。その職工は次のように述べた²³⁾。

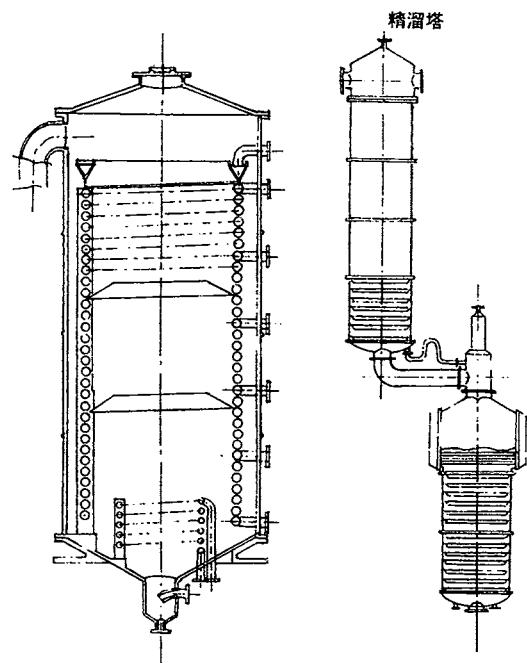
「設備そのものが、ガスを吸わんように病気をせんようにということは実際できないわけなんです。死ぬ危険があるということは、第一条件で会社がいうとるんですからな。また労働者の方から、自分たちが苦労するから改善してくれということはいえんかった。恐らく誰一人いえんかったろうと思います。当時

そういうことは絶対考えられなかった」

(g) 廃水。アセトアルデヒド製造工程における廃水は、廃棄された母液、機器の故障により流出した母液、精溜塔ドレンなどが主なものである。各機器の下か傍には必ず廃水溝が切られており、廃水は集められて工場の外を流れている小川に入り、そこから海に行った。廃水の毒性や危険性については、まして問題にされなかつた。「悪い物は溝に流し込め。汚い物は溝に掃き込め」というのが運転原則であり、それが当然視された。

3. アセトアルデヒド分溜器操作

第8図のフローシートに戻る。分溜器で蒸気により母液から追い出されたアセトアルデヒドは、精溜塔に入るのだが、精溜塔はアセトアルデヒドと水の蒸気圧の平衡曲線を作図して設計されており、低沸分のアセトアルデヒドは塔頂で100%となり、高沸分の水は塔底で100%となって分離される。塔頂温度を20.8°C(アセトアルデヒド沸点=20.2°C)にすると、アセトアルデヒド液はガスと



第9図 アセトアルデヒド分溜器

第10図 アセトアルデヒド精溜塔

なってコンデンサーに入り、冷却されて再び液化し製品タンクに溜められる。液化したアセトアルデヒドの一部は塔頂に還流される。分溜器図と精溜塔図を第9図と第10図に示す。

アセトアルデヒド分溜器操作とは、精溜塔の還流弁と分溜器の蒸気弁を操作して、精溜塔の塔頂温度を20.8°Cに保つことであった。操作盤の位置はデッキ2階、分溜器（直径約1.2メートル、高さ2.5メートル）の前方約30センチにあり、後方約1メートルぐらいの所に酸化槽がある。操作盤には、メーターが3段に分けて取り付けられている。

- 上段 蒸気のメイン圧と5段ある分溜器蛇管の各段蒸気圧を見る圧力計
- 中段 精溜塔の上、中、下段の温度を見る遠隔測定温度計
- 下段 精溜塔圧と分溜器圧を見るU字管式圧力計

操作盤のすぐ前に分溜器の各段蒸気弁が、2メートルぐらい離れて精溜塔の還流弁がある。還流弁を開ければ還流量は増え、閉じれば逆である。運転工はまず還流弁を操作して大筋の調節を行う。還流液が多いと塔頂温度が下がり、精溜塔のプレートに還流液が余計溜まるので、精溜塔圧と分溜器圧が上がる。計器を見て還流液量を適量にする。還流弁はいったん調節すれば常時は扱わない。次に分溜器の各段蒸気弁で微調整をしていく。蒸気量を増やせば塔頂温度は上がり、減らせば逆である。分溜器操作の困難性は次の3点にあった。

第一に、塔頂温度を20.8°Cに保たなければならなかった。もし、塔頂温度が所定温度以上になれば、硫酸が製品に混じるため異常反応が起き、パラアルデヒド、メタアルデヒドが生成され、アセトアルデヒド酸化工程での爆発の一因となった。このため所定温度以上に温度を上げることは、特に厳禁された。また所定温度以下になれば、たちまち生産量が減少した。

第二に、操作盤の遠隔測定温度計は、ゼロコマン1桁の精度で温度を測定することはできず、全く役に立たなかった。そこで運転工は、精溜塔の上、中、下段に別にさしてある温度計を見に行かなければならなかった。約10メートルの垂直タラッ

プを、登り降りしてある。塔頂温度いかんでは即座に還流弁を開けて温度を下げる必要があるので、塔頂と操作盤の間には伝声管が設けられていた。いったん温度を下げてしまうと、いっぺんに蒸気量を増やすことは危険で、徐々に蒸気量を上げプレートの液を追い出していく手順をふむので、もとの温度にするのに2時間ぐらいかかった。

第三に、蒸気量が不足し、蒸気のメイン圧がしおちゅう変動した。このためせっかく調節しても常に蒸気弁を扱っていなければならなかった。また5段ある蛇管の表面を流れ落ちて来る母液は、上段ほど温度が低いため、下段の蒸気弁を余計開けた方が効率が良いなどのコツが必要とされた。

以上の操作条件の下では、操作は熟練を要し、操作の上手下手によりアセトアルデヒドの生産量は左右されたのである。ある運転工は次のように述べた²⁴⁾。

「弁を大きく扱うのは、狂ってしまったとき。ほんのちょっと開け閉めするチョッショッショッの運転が一番上手。そのときは、温度も小さな波でいく。大きな変動があって、大きく弁を動かしたときは、また次第に小さく開け閉めするように仕向けていく。しおちゅう計器や温度を見て小まめにやる。8時間ずっと緊張したらにゃいかん。居眠りは絶対できん。どうしても眠いときは、副と交替していっとき眠る。そのために2人居るんですから。そりや、失敗したこと何回かあったけど、私は20.8°Cでピシャッと運転したという自信があります。プラスはゼロ、マイナスも20°Cなんて下げたことはなかった。20°Cなんかにしたら、液がプレートに溜まってしまって、操作が困難になる。還液量を考えながら、塔の下温、中温、上温となだらかに温度が下がっていくようとする。塔の下温がこのくらいだから、上温がどのくらいになるか見当がつく。毎日そればかりやっていると、先が読めるようになります。弁をこれだけ開けたから、10分先、15分先は温度がどういう状態になると分かる。それがカンであり熟練です。温度が上がった、さあ閉めろ、といったやり方じゃ

だめです。その場その場でやると、かえって運転しにくい」

先のアンモニア合成塔操作において考察したことと対比すれば、熟練の内容はほとんど同一であるといえる。やはり、「先を読む」ことの重要性が強調されていることに注意しよう。

なお、アセトアルデヒド分溜器操作には、この他に酸化槽への二酸化マンガンの投入（石油缶に約20kgずつスコップで入れ、1直に400～500kg 2階まで担ぎ上げる。副の仕事）、母液硫酸濃度の管理（新硫酸を鉛タンクに受け入れ、生成器に入れる）、生成器運転工に対する母液循環量の指示などの仕事があった。分溜器操作は、アセトアルデヒド製造の要であった。

4. 労働意慾

この点の調査結果は、アンモニア合成塔操作と全く同一のパターンを示した。酢酸工場が稼働した昭和7年（1932）といえば、昭和恐慌のさ中であり、町には失業者があふれ、工場の職工に採用されることは極めて困難であった。水俣工場の職工になれば嫁御は選り取り見取りとさえいわれた。仕事が面白いかどうかは、第一に社会的評価と相關していた。第二に、技倆の差による生産量の差→昇給額の差→人に負けるかという競争関係の成立→仕事の張り合い、面白さに至るという図式は、いまから考えるとゾッとするような作業環境にあっても、やはり貫かれたのである。次の証言を引用しておこう²⁵⁾。

「私たちの頃は人間が機械に使われるということが、絶対なかった。人間が機械を使つとった。装置が粗雑だったから、精密な機械なんて、全然ないし、人間がコントロールしてやらなくては、どうしようもなかつた。故障すれば、処置は自分で切り回してやつた。私は仕事が自然と面白くなつた。温度がこうなると予測してそのとおりいけば嬉しいし、液が新しくて製品がうんとできても嬉しい。会社に出勤するときも、『今日は、自分の思ったとおりいくだろか、いかんだろか』て思いながら行った。それと、人間関係が一番大事だった。好かん人間と組めば苦痛

だもんなあ。おかげで、私はそういうことはなかった」

さらに、競争関係が激化し、昇給査定の資料となる作業日誌のアンフェアな記入が行われたことも、アンモニア合成塔操作と同一であった。その方法は、

「一番多かったのは、交替前に、塔頂温が上がるようとする瀬戸際まで還流弁をわざとしほって、また元に戻しておく。精溜塔内のアセトアルデヒドは、全部コンデンサーに行って出来高が増える。その代わり、次交替した者は、いくらやってもいっときはアルデヒドは出ませんよ。ほとんどみんなやったんじゃないですか。中にはひどいのになると、時計をいじる奴が居った。交替のとき10分遅らせておけば、その10分の間にできた製品は、自分の日誌に計上していい。あの者が気付いて時計を直して文句いってもわしゃ知らんというわけですよ。それで、喧嘩になることもあった」²⁶⁾

というものであった。

III 酢酸合成功場（アセチレン→アセトアルデヒド→酢酸）における酢酸合成功器操作

1. 恒常的爆発にさらされていた酢酸製造現場

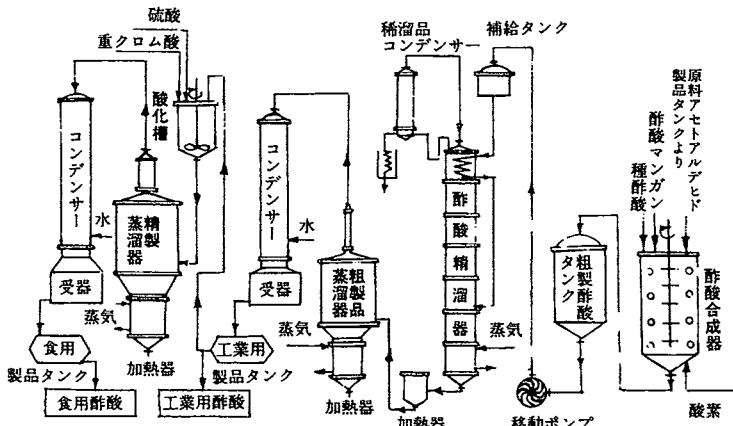
① 生産工程と作業組織

酢酸製造現場のフローシートは第11図のとおりで、ここは次の二つの3交替部署に分かれていた。他に製品瓶詰め（日勤）があった。

(1)合成器。あらかじめ種酢酸を入れた酢酸合成功器にアセトアルデヒドを仕込み、酢酸マンガンを触媒として一定の窒素圧の下に酸素を吹き込んで酸化すると、酢酸になる。

(2)蒸溜器。合成功器でできた粗酢酸を、まず精溜塔で低沸点物質を除き、次に蒸溜器で高沸点物質を残し、工業用酢酸にする。更にこれを酸化して再蒸溜すると、食用酢酸になる。

合成功器の定員は、合成功器操作1基当たり2人（正と副）、分析1人、窒素および酸素コンプレッサー



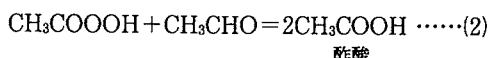
第11図 酢酸製造工程図

2人（いずれも直当たり）であった。1~4期の場合、合成器の大きさは、直径約1.5メートル、高さ約8メートルで、外径約4メートル、内径約3メートル高さ約12メートルのコンクリート防壁の中に入っている。防壁の先端は建屋の屋根の上に出ており、円錐形のトタン屋根をかぶせてある。防壁の上部（タラップがある）と下部の2ヶ所に鉄扉をつけ、作業者はそこから中に入る。原料アセトアルデヒドを酸化して酢酸を得るのに約12時間をする。

② 恒常的爆発

工業生産に移ると、実験段階で成功した窒素加圧方式では、酢酸合成器の爆発を抑えることはできなかった。爆発は酸化反応の始期と終期に起きた。爆発の原因は遂に解明されず、概ね次のように考えられていた²⁷⁾。

- 「酢酸ノ合成ニ際シテ起ル爆発ニ付イテハ種々ノ説ガアルガ一例ヲ挙ゲレバ次ノ如シ
- イ 反応ノ始メニ過酸化物ガ多量ニ存在シ急激ニ分解発熱シ、冷却ガ間ニ合ワナイタメニ起ル
- ロ 反応ノ終リニ近ズキ「アセトアルデヒド」ガ少ナクナッタ時爆発ヲ起スコトモアル。此レハ



トイフ合成反応ノ進行中(1)ノ反応ガ進ムニツレ「アセトアルデヒド」ノ濃度ガ減少シ(2)ノ反応ガ之ニ伴ワナイタメデアルト云ワレテイル。

此様ナ爆発防止策ハ種々研究サレテイルガ酸素ノ量ヲ反応ニ合ワシ、過剰ノ酸素ヲ導入シナイコトデアル」

爆発は、

「昭和7、8、9、10……14年ぐらいまではほとんど毎日のようにやった。1日に2回やるときもあった。頻度はだんだん減ったけど、戦後もずっとありました」²⁸⁾、「不思議にある組ばかりあんまり爆発やるもんだから、組長以下全員八幡さんにお祓いに行った」²⁹⁾

それでも橋本式合成器は、戦後の昭和33年まで改造なしで運転された。

「酢酸の人はいやというほど爆発を経験」、「爆発といえば酢酸、酢酸といえば爆発といった有難くない印象がいまもって工場の大部分の人にある」

とスタートしてから25年たった、昭和32年の水俣工場新聞は述べる。

爆発は巨大な花火に似ていた。最初の研究者山田豊が考えたように、上に飛ばして絶対横に飛ばさない仕組みであった。合成器の上部には、アルミニウム板のセフティが設けてあり、爆発すると鉄で切ったようにナットで締め付けてある鍔だけ残った。ひどいときは合成器の上部カバーが割れ

たり飛んだりすることもあった。爆発の度に、風圧でストレート葺きの酢酸工場の屋根は周囲20メートルぐらい吹飛び、引火したアセトアルデヒド液や酢酸液が火の雨となって、破れた屋根の間から工場内に降り注いだ。

「火の海になるのは範囲が広い。合成器の者は爆発やった瞬間パッと逃げる。それだけを訓練し、それだけを考えて操作しよう。でも逃げのびずに火にかかるて怪我しとる。」³⁰⁾

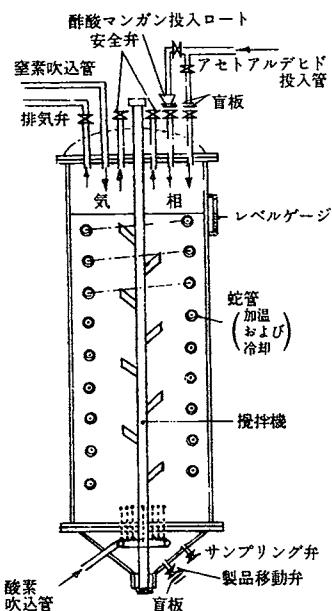
「火が遠くへパーっといく。逃げたい奴はそこまで逃げて行って火傷する。わしは爆発したら爆発したで合成器の操作台から動かなかつた。花火の真下が一番安全じゃもん。10ペんが10ペんというわけじゃないけどな。合成器に引き込んだパイプから火が逆流して、目の前の操作盤の所にパッと火が来ることがあつてな。そういうときも、うろたえれば怪我をする。大平というのは2人で合成器のデッキに上がっているとき爆発にあつた。爆風で下のコンクリートに叩きつけられて死んだ。もう1人はパイプにひっかかってぶら下がつとつた。梯子掛けて降ろした」³¹⁾

火は酢酸合成器から約10メートルぐらいしか離れていないアセトアルデヒド製造現場まで及ぶことがあり、アセチレンブロワーに火がついたこと也有つた。

「爆発やれば、消火班が消火銃持って駆けつける。消火銃が何十本で空になる。足らずに他の係にまで借りに走つことがある。消火銃なしには、酢酸の製造はできなかつた」³²⁾

昭和12年には、5期酢酸工場を増設した際、操業を急いだ指示ミスからアセチレンが洩れ、アセチレン製造現場で死亡1名、重軽傷20数名という爆発事故も起きた。酢酸製造現場ではないが、このとき瀕死の重傷を負い九死に一生を得た職工（当時責任者）の述懐を引用しておく³³⁾。

「昔の（合成）化学工場は避けられないことが多かった。避けられれば避けた方がいいですけど、怖いからといって、逃げ回るわけにいかない。逃げるとかえってやられます。



第12図 酢酸合成器

私は、満州事変に行って、ずいぶん危険な目におうきました。衛生兵でしたから、沢山の負傷兵を運んだし、死者も見てきた。戦場では、逃げることはできないし、逃げるとかえってやられよつた。化学工場も、爆発するぞと前もって分かつとれば逃げますけど、逃げても仕方がない。兵隊といっしょ、戦争といっしょ、私は、長い間そう思つて勤めてきました」

③ 毒・劇物曝露

酢酸合成器の運転は、すでに述べたように回式であった。従つて運転工はまた、運転の準備時にアセトアルデヒドガス、終了後に濃厚酢酸液とガスの曝露にさらされた³⁴⁾。合成器の構造図を第12図に示す。

〈運転準備〉とは、合成器にアセトアルデヒドと触媒を仕込むことである。アセトアルデヒドの仕込み作業は、投入管の盲板を外し、鐘を合図に製品タンクから一定量の送液を行い、終わったら投入管に再び盲板をナットで締め付ける。送液の間作業者は退避するが、盲板をする際、投入管から白い煙となつてもうもうと出るアセトアルデヒ

ドガスを必然的に吸ったのである。

また<反応が終了>すると、今度は合成器の下部の製品移動管の盲板を外してパイプを取り付け、合成器の中の酢酸を製品タンクに送る作業を行う。

「このとき酢酸ガスを吸うし、酢酸が手にかかる。目から涙が出るし、手は火傷ですよ。水ぶくれになって、そのあとで大きな皮が1皮ワッとむける。かかったとみたら、近くの廃水溝にすぐ手を突込みよった。素手でやらんと、手袋としたらかえって危ない。一番嫌な作業は、合成器の攪拌機の受台が、金属では熱を持つから、ケヤキの木で作ってあったんです。25回やるとそれで取り替えるといかん。合成器の下部カバーを外して、4人で傾かないようにソーッと降ろす。中には、ヘドロ状の25回分の酢酸マンガンが溜まっている。そのときの酢酸のくささですね。顔をそむけてやるけど、もうガスを吸わんとしようがない。カバーを外したら、受台のすれ具合を下から見る。スタスタ酢酸の水滴が落ちてきますよ。運悪くそれが眼に入ったときが痛い。火傷です。目医者行きです。みんな1週間ぐらい眼帯はめとった。取り出した酢酸マンガンは、廃水溝にじかに捨てました」³⁵⁾

酢酸製造現場には、合成器のみならず精・蒸溜器から洩れる酢酸ガスが常時充满し、

「よその係の者は酢酸工場の中を通り抜けきらんかった。そのくらいの悪臭です。酢酸工場の者はもう鼻が馬鹿になっとった。だか

ら働くことができた」³⁶⁾

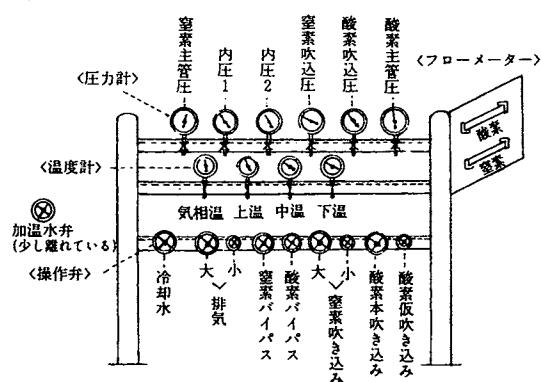
酢酸は身体の中にしみ込み、それが汗といっしょに出てくるので、町ですれ違っても「あ、この人は酢酸の人間」と分かった。

2. 酢酸合成器操作

酢酸合成器操作とは、酸化反応の進行に合わせて、窒素および酸素の吹込量をコントロールすることであった。合成器操作盤を第13図に、操作状況を写真3に示す。操作盤は1台1台の合成器の防壁の前にある。操作盤の上段に、各種圧力計および合成器の気相温と液温を見る遠隔測定温度計が付いている。内圧計が二つあるのは、内圧は爆発との関係で重要であるのに、ゲージが狂う場合が多かったためである。遠隔測定温度計は、アセトアルデヒド精溜塔のように正確でなくてもよかつたので使用にたえた。操作盤の下段には各種弁が付いている。冷却水弁、排気弁（大小）、バイパス弁（窒素および酸素）、窒素吹込弁（大小）、酸素吹込弁（大小）である。また操作盤の横に酸素および窒素のフローメーターが、少し離れて加温水弁がある。

操作は次の手順で行う。

(a) スタート。合成器の中には加温、冷却両用の蛇管が入っている（第12図）。原料仕込みが終



第13図 酢酸合成器操作盤

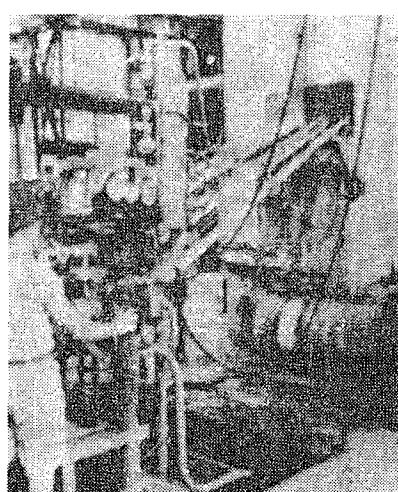


写真3 コンクリート防壁の前の合成器操作盤

写真は昭和30年頃のものであるが、戦前とほとんど変わっていない

わると、100°C近い加温水を加温水弁を開けて蛇管に通す。窒素を合成器上部の気相に吹き込み、酸素吹込弁（小）を開け合成器の下部に酸素の仮吹込みを始める。分析工が下の扉を開けて中に入り、サンプリン弁から仕込液を取って反応開始を確認すると、酸素吹込弁（大）を開け本吹込みを開始する。反応熱で急激に温度が上昇するので加温水を冷却水に切り替える。温度の上昇を見ながら酸素の吹込量を加減する。20分ぐらいで液温は一定になる。ここまでを「スタート」と称した。

(b)酸化反応。スタート後の酸化反応は、約12時間なだらかに進行する。温度の変化はなく、操作は酸素と窒素のメーン圧と合成器の内圧の変動（いずれもほとんど変動しない）を監視し、それに合わせて吹込量を調節するのみで足りる。反応が終期に近づくにつれ、反応熱がなくなり液温が低下し、酸素が吸収されずに内圧が上がってくる。そこで酸素吹込量を徐々に落としていく。

(c)反応終了。分析工が頻繁にアセトアルデヒド量の分析を行い、ゼロになったとき反応終了とみなす。スタート時と反応終了時は、爆発の危険があるので、職工の責任者と係員が立ち会った。しかし、これは多分に形式的なものであった。

以上のような操作条件の下では、爆発の危険に対して酸素吹込弁の開閉を慎重に行うことなどが要求されたものの、操作に特別熟練が必要というほどのものではなかった。また、1バッジ当たり出来る製品の量もほとんど一定で、運転工の技倆により左右されることもなかった。

3. 労働意慾

酢酸工場では酢酸合成器操作が一番の花形とされ、もっとも気のきいた人間が配置された。コンクリート防壁の前の操作は殺風景だった。操作盤には100燭光の電灯がつけてあったが、あとは半闇で建屋の隙間から風や雪が吹き込んだ。冬はみな厚着をし、椅子の下の方をゴムホースに蒸気を通して巻いて、ボロ着物をかぶって坐っていた。最初と最後の爆発の恐怖を別にすれば、長い反応

時間の間、運転工はさして動かない計器を見ながら退屈に苦しんだ。合成器操作で一番きついことは眠いことであった。正・副二人の定員なので、運転工は夜勤のときも交替で睡眠を取ることができた。二人の運転工の証言を引用しておく。

「仕事が面白いとかなんとかじゃない。それが仕事だから。お仕事だから。酢酸では『合成器に来れば一等賞じゃ』ていいよった。坐っとってお仕事をする。8時間坐っとって。退屈だの、あきがくるの、そんなこといいなるもんかな」³⁷⁾

「作業内容が単純だからマンネリ化してしまう。わしは惰性で仕事してきた。自分の創造力が生かされる仕事じゃないと、面白くないですよ。面白くなかったけど、肉体労働じゃないし、のんびりできた。そのため副業の方の農業を頑張ることができた。きついが面白いという仕事をするより、わが家で百姓できた方がいい、という考えやったです」³⁸⁾

水俣工場の職工は多く近郷の農村出身の半農半工であり、半工で求められない生き甲斐は、半農で代償されたのである。なお、酢酸工場の職工の学歴は、各製造現場ともほとんど高等小学校卒であった。また、機器の構造や工程などのハード面はもちろん、職工の教育が全く行われなかつことは、アンモニア合成工場と同一であった。一般職工に要求されたのは、まず3交替の運転工が勤まるることであり、その要件は計器を見て弁の操作ができるにあった。それが無理な者は日勤雑役に回された。

ま と め

以上において、アンモニア合成工場と酢酸合成工場の技術と労働について述べてきた。これら初期合成化学工場の技術と労働の特徴として、次の2点をあげることができる。すなわち、

第一に、工業化には非常な困難が伴ったので、とにかく製品を作り出せば成功とされたこと。その結果として、事故や爆発が頻発すると共に、労働者は深刻な毒・劇物の曝露にさらされたことである。

第二に、はじめて計器監視、弁操作労働が登場し、支配的な労働形態となつたこと。機器の運転は人間の制御によつたこと。労働者の教育は全く行われず、配置された機器の運転さえできればいいとされたことである。

まず、第一点についてみよう。新しい合成化学物質の工業化は、日本窒素のアンモニア合成と酢酸合成の例でみると、巨額の利潤を生み出した。合成化学により化学工業は大量生産工業に変わつた。新しい化学合成物質に対する資本の要求は非常なものがあり、競争は熾烈だつた。その工業化には多くの技術的な難問がクリアされねばならぬ、自社技術の開発による工業化の場合は、新しい化学工学のマスターが必要であった。そこで、試行錯誤のもと、とにもかくにも製品を作り出すことが至上命題となり、工場の中で労働者がいかなる作業環境で働くことになるかは顧慮されず、まして工場廃棄物の有害性は論外とされた。合成化学工場は、それ以前の化学工場に比し極めて高い危険性を持っていた。化学反応は高温や高圧の下で進行させられることが多いし、爆発性を持つ場合もある。また、原料や触媒、製品や廃水が毒・劇物であつたりもする。アンモニア合成工場や酢酸合成工場で働いた労働者は、文字どおり怪我や病気や死を覚悟して働いたのである。そこでは機器は高価で労働者の生命は安かった。折からの昭和恐慌で、それでも就職希望者が殺到した。以上から導かれる結論は、有用物製造のいわば絶対性である。現象形態は変わっても、この原則は人間の技術の本質であるかのように、今日まで貫かれている。この意味で、初期の合成化学工場を調査することは、現在の技術の原形を明らかにすることであった。

次に第二点について考察しよう。合成化学工場によりその主たる労働形態は、非肉体労働である計器監視、弁操作労働に変わつた。労働者から見れば、物を合成する新しい工場は、とんでもない怪物であり暴れ馬だった。労働者の仕事は怪物の制御だった。機器が人間を使うのではなく、人間が暴れ馬である機器を運転した。その実態は、運転する機器や操作条件によりさまざまであったが、

熟練を要する場合が多かった。それは従来、技能とかカンやコツという言葉で呼ばれてきたが、その内容は正確に理解されてこなかったきらいがある。労働者の熟練は二つの異なるものの集成であった。その一つは反応や蒸溜などの単位操作の状況変化や機械的異常に対応するもので、「こうなればこうする」という判断である。もう一つは条件インプットによる単位操作の時間的変化に対応するもので、「こうすればこうなる」という判断である。それが「先を読む」ということであった。筆者は調査の結果、人間による制御は相当高度なレベルまで可能であるという感想を持った。

仕事が面白かったかどうかは、仕事がきついか楽かではなく、自分の腕がふるえるかどうか、賃金に差を生じ競争関係になるか否かが、答を分けた。このことは、労働の喜びにとって、少なくとも能動的な主体性、創造性といったものが不可欠であることを示している。化学反応が複雑化し、物理的な諸条件が高度化し、機器が大型化するというその後の発展過程で、人間主体の運転が否定されていったことは、周知の事実である。自動制御——人間労働ミニマム化が進化の一方向的道筋だった。しかし、全く別の道を発展させる可能性は、皆無だったのであろうか。もっとも、機器の運転を労働者に委ねながら、技術教育は全く行われなかつたのだから、勝負は最初から決まっていたのかも知れない。技術の殿堂に立ち入ることを許されたのは技術者だけであり、技術者と労働者は二極分解を遂げた。このことは、戦前の合成化学工場における身分制の技術的基礎でもあった。

文 献 と 訳

1) 次の著作と論文を参照

L.F. Haber, *The Chemical Industry during the Nineteenth Century* (Oxford University Press, London, 1958); 水野五郎訳、『近代化学工業の研究』(北海道大学図書刊行会, 1977).

L.F. Haber, *The Chemical Industry 1900～1930*, (1971); 佐藤正弥、北村美都穂訳『世界巨大化学企業形成史』(日本評論社, 1984).

飯島 孝『日本の化学技術』(工業調査会, 1981).

山本 潔「化学労働に関する一考察(1)(2)(3)」、『社

- 会科学研究』36, (1~2), (1984); 40 (1988).
- 服部良子「19世紀イギリス化学工業における労働者の状態」『大阪市立大学生活科学部紀要』35, (1987).
- Haber の著作は労働者、労働条件および労働関係の論述をふくむ。飯島は化学技術の生産工程はすなわち労働過程ととらえる。山本は企業調査と文献により装置工業における産業労働研究の進展を、服部は文献により ICI 社の労働政策の形成と展開を解明することを、それぞれ目的にしている。
- 2) 調査を行ったのは主に昭和54年から59年であり、技術と労働についての調査対象者数はアンモニア合成工場 職工10人、技術者1人、酢酸合成工場 職工25人、技術者2人、塩ビ工場 職工5人、技術者1人である。以下論稿中の「」内に記した引用については、文献から引いたものは文献名を、調査証言によるものは主要なもののみ証言者名、生年、証言年月を記す。
 - 3) 日本窒素肥料株式会社『事業大観』(1937), 458頁
 - 4) 旭化成工業株式会社『薬品部30年史』(1954), 83~87, 339頁
 - 5) 北村忠義 339~340頁『同上書』
 - 6) 同340~341頁
 - 7) 同341頁
 - 8) 同351頁
 - 9) 同84~85, 87頁
 - 10) 太田恒雄, 明治36年生, 昭和54年3月証言
アンモニアガスは粘膜、眼、呼吸器、皮膚などに對し刺激性が強く、空気中の含有量1万分の1以上は有害、5百分の1以上では危険である。
 - 11) 水俣工場『葦火・日本窒素の歩み』(1950)
 - 12) 古田要吉, 明治30年生, 昭和57年3月証言
 - 13) 宮島健一, 明治37年生, 昭和59年6月証言
 - 14) 水俣工場「合成工場標準操作法」(1949). なおアンモニア合成工場の標準操作法はこのときはじめて作成された。
 - 15) 櫛本吉三, 大正5年生, 昭和54年12月証言
 - 16) 宮島健一, 明治37年生, 昭和59年6月証言
 - 17) 同上
 - 18) 山田 豊, 明治33年生, 昭和54年4月証言
 - 19) 中村 清(清志), 大正2年生, 昭和59年10月証言.
昭和10年(1935)に明治専門学校の応用化学科を卒業して水俣工場に赴任した中村は、「この3冊を目の前に置いて、何頁を開けと、塾みたいにして橋本から教わった」という。
 - 20) 飯島 孝, 「産業史にみる化学工学」『化学工業』50 (13) (1986), 192.
 - 21) 丁 通明, 明治43年生, 昭和54年5月証言.
 - 22) アセトアルデヒドは液が皮膚にふれると最初赤変、次に白変し、やがてひび割れを起こす。その蒸氣は眼、鼻、のど、呼吸道を刺激する。クロトンアルデヒドなど他のアルデヒドを含むアセトアルデヒドは特に刺激性強。またアセトアルデヒドは眼に有害で重症の腐食を起こす。1日8時間作業に対する大気中の最大許容濃度は200ppm.
 - 二酸化マンガンはその粉塵を吸入、嚥下すれば、パーキンソンヌムスを起こす。許容濃度 8mg/m³. 水銀は1日8時間作業における最大許容濃度は空気中 HgO, 1mg/m³. 常温において液状の水銀は、許容濃度の50~100倍の水銀蒸気を出している。また床などにこぼれた水銀は、細滴となつて塵埃中にまざって空気中に浮遊することもある。
 - 23) 21)に同じ
 - 24) 三井辰雄, 大正5年生, 昭和59年11月証言
 - 25) 同上
 - 26) 小形寅彦, 明治43年生, 昭和59年12月証言
 - 27) 日本窒素水俣工場, 「酢酸工場安全教育要綱」(昭和21年)
 - 28) 26) に同じ
 - 29) 山田清市, 大正3年生, 昭和48年10月証言
 - 30) 同上
 - 31) 佐々木正好, 明治45年生, 昭和54年2月証言
 - 32) 尾上武夫, 大正13年生, 昭和59年11月証言
 - 33) 26) に同じ
 - 34) 酢酸は濃厚蒸氣を吸入すると、上気道、肺組織を害する。1日8時間作業における空気中の最大許容濃度は 5ppm. 濃厚液にふれると組織を破壊され重い火傷となる。眼に入ると危険で失明に至ることがある。
 - 35) 白坂 進, 大正5年生, 昭和59年11月証言
 - 36) 32) に同じ
 - 37) 斎木吉孝, 大正1年生, 昭和59年11月証言
 - 38) 35) に同じ

本稿はチッソ株式会社により与えられた1988年12月~1990年2月の東京大学社会科学研究所山本潔研究室における研修期間中に作成されたもので

ある。なお、筆者の全調査について興味を持たれた方は、岡本達明、松崎次夫編『聞書水俣民衆史』第4巻「合成化学工場と職工」草風館刊（東京都

千代田区飯田橋4-4-5 Tel. 03-262-1601, 1990）を参照されたい。本稿の表・図・写真も草風館の諒解を得て同書から転載した。

Characteristics of Labor in the Synthetic Chemical Industry in Japan

Tatsuaki OKAMOTO

The author has analyzed some of the characteristics of labor in Japanese synthetic chemical industry of the 1920s and the 1930s by interviewing workers who worked for factories of ammonia and acetic acid production at Nippon Chisso Company. These features may be summed up as follows:

First, the workers were forced to produce synthetic chemicals as much as possible by their own trial-and-error method, since the products generated tremendous profits. Transplanted from Italy, the industry was then still in its infancy. Many accidents and explosions attacked the workers. They exposed themselves to severe toxic substances, which caused many victims. The Company staff had neither concern about the labor environment nor the poison of waste matters as by-pro-

ducts in the factories.

Secondly, by that time the labor style had changed drastically from physical labor to no-physical labor. It was composed of watching instruments as well as operating valves. Workers were asked to operate them skillfully. They succeeded in controlling the reactors well to a high level. Workers were demanded to have two different kinds of skill: one was to react to the unusual behaviors of chemical reactions and machines; another was to react to the usual changes with time in chemical reactions.

Workers' feelings of satisfaction depended largely on how well they could operate instruments such as meters and how much they got wage accordingly.

[教育シリーズ]

酸と塩基

中原 勝儀*

はじめに

酸と塩基はいずれも化学においてきわめて重要な概念であるが、酸や塩基そのものはかなり古くから知られているのにもかかわらず、その概念が明確になったのはそれ程古いことではない。しかも初期の頃の概念と、現代化学での認識とは全く違ったものとなっていて、現在ではきわめて、包括的、統一的なものとなっているのである。さらに「酸と塩基」と、「酸化と還元」とは、表面的には何の関係もないものと見られていたが、究極的には一つに結びついてくる考え方まで出てくるのである。ここではこれらの概念の変遷のあとを辿ってみることにするが、これはいわば化学に対する認識の深まりの歴史であるともいえよう。

1. 古典的概念—酸、塩基の名稱の成立

現在の考え方からすれば酸や塩基というべきものでかなりの数が古くから知られてはいたが、酸^{注1)}(英 acid, 独 Säure, 仏 acide) や塩基(英 base, 独 Base, 仏 base) という語や概念が普通に使われるようになるのは17世紀から18世紀のことである。

酸として最も古く知っていたのは、発酵しうぎた酒や酢のような植物性の酸である。真珠を酢に溶かしてのんだというクレオパトラの物語や、道をふさいでいた岩を酢で溶かして通ったとい

ハンニバル (Hannibal, 247-183BC, カルタゴ) のアルプス越えの物語にも酢は出てくるし、ローマ時代の兵士はつかれた時にうすめた酢をのんでつかれをいやしたといっているし、聖書にもイエスに酢をのませようとする話が出てくる。古代中国や朝鮮でも酢の話は出てくるし、日本では、酸として梅酢を多く使ったという記録が残されている。たとえば東大寺盧舍那仏の水銀アマルガムによる金メッキには、梅酢数百樽を用いて処理している。

もちろんその頃酸という概念があったわけではない。しかし酢を意味するラテン語は acetum, ギリシャ語は oxos であって、これから酸っぱいを意味するラテン語 acidus, ギリシャ語 oxys が出てきているのであり、これから英語の acid, フランス語の acide となるのであるから、やはり酢が酸の出発点であるといえよう。この頃の酢の性質のうち特性としては、酸っぱい液体であり、ソーダや白堊を溶かす、などということが知られている。

鍊金術時代になると、酢のような植物性の酸の他に鉱物性の酸がすでに記録されている。明礬を蒸留して得られるビトリオール^{注2)}油は、ジーベル^{注3)}(Geber) の書に出てくるが、これは後にビトリオール酸とよばれるもので、今でいう硫酸のことである。さらに同じ頃には、硝石と綠礬あるいは明礬とを蒸留することで、ビトリオール油とはたやすく反応しない銅や銀をも溶かす能力のある液体として「強い水」(aqua fortis) が得られ

1990年1月8日受理

* 立教大学理学部

連絡先: 〒171 豊島区西池袋3丁目(勤務先)

注1) 日本語としての酸がはじめて用いられたのは、青地林宗の「氣海觀瀾」(1827), 宇田川榕菴の「植學啓原」(1835) の頃のようである。塩基は、榕菴はまだ抜塞斯といっている。

注2) ビトリオール vitriol は明礬や綠礬、皓礬などの礬類すなわち硫酸塩鉱物のことである。

注3) 8世紀の鍊金術師として知られる伝説的な人物。アラビア名ジャービル・イブン・ハイヤーン (Jābir ibn Ḥaiyān)

ている。これはボイル (Robert Boyle, 1627-91, イギリス) の時代になって硝石酸精 acid spirit of nitre とよばれたもので硝酸のことである。またそれと同時に硝砂 (塩化アンモニウムのこと) あるいは塩を aqua fortis 中で蒸留して aqua regia とよばれるさらに強力な(金まで溶かす)酸が得られている。これが王水である。その後17世紀に入ってから、塩とビトロール油とから塩の精 spirit of salt がつくられたが、これは後に muriatic acid (海酸) とよばれたもので、塩酸のことである。

これらが酸としてもっている性質や概念は、17世紀の頃まではすっかり固まっていて、次のような性質をもっているものを酸というようになっていた。

第一に、酸とは酸っぱい味をもち、植物色素の色を変える(当時使われていたのは薑の花のしづり汁やリトマス苔で、それぞれ紫色と青色が酸で赤くなる)ものである。また無機酸は濃いときには腐食性があるが、うすめればその作用はなくなる。

第二に、酸はアルカリや白堊(炭酸カルシウムが主成分)を溶かして気体を発生する。

第三に、酸は金属を溶かす。たとえば oil of vitriol や muriatic acid は鉄を溶かすし、aqua fortis は銅、水銀、銀を溶かし、aqua regia は金を溶かす。

アルカリ (alkali) という語は、アラビア語の灰を意味する al-qaliy (al は冠詞) からきている。エジプトの鍊金術がアラビアを経由してヨーロッパにつたえられたときにもたらされた語である。アルカリはソーダとカリのことで、ソーダはいまいえば炭酸ナトリウム(十水和物がいわゆる洗濯ソーダ)、カリは炭酸カリウムのことである。ソーダはエジプトの鹹湖の沈積物としてきわめて古くから知られていたもので、後には海草を焼いた灰からもつくれられ、洗濯(油を処理して石けんをつくっていた)やガラス製造原料に使われていた。カリは陸上植物を焼いた灰を水で浸出した液からとり出されていた(中世にはブドウ酒製造の際に得られる酒石を焼いてつくっていた)。これ

らのアルカリに酸を注ぐと泡が出ることをアルカリ性といっていた。

一方、石灰石や白堊(いずれも炭酸カルシウム)を焼いて生石灰をつくることは古くから知られており、生石灰に水を加えると消石灰ができる。生石灰は人間の皮膚をおかして火傷のようなあとをつくり、その性質を苛性といっていた。ソーダを石灰で苛性化することは古代から知られており、アルカリを消石灰と反応させた上澄液はやはり苛性があり、酸の性質を打消すはたらきがある。そのため生石灰を含めて苛性のあるものを苛性アルカリ、ソーダやカリを温和アルカリとよんでいた。

先に挙げた酸は17世紀の終り頃からすでに酸としての名稱が用いられてはいたが、かなり雑多な名称であった。ラボアジエ (Antoine Laurent Lavoisier, 1743-94, フランス) らの「化学命名法」¹⁾は、化学組成に基づいた合理的で系統的な命名法としてはじめてのものであり、現在の国際的な命名法の出発点ともなったものであって、ここでは現在用いられているような硫酸、硝酸、塩酸などとして統一されている。

酸に対しての塩基という語および概念は、ルウェル (Guillaume François Rouelle, 1703-70, フランス) の論文²⁾ 中に出てくるのがはじめてである。すなわちこの中で彼は、酸と結合して固体の塩をつくるものを塩基 (base) と定義している。中性塩として知られていたものは、古くは食塩と硝石のようなものに過ぎなかつたのが、その頃までに酸とアルカリや土類(石灰、苦土、亜鉛華など)、金属などとの反応によって数多くの塩が得られることに注目したのである。そこで彼は塩のもととなるものという意味で塩基とよんでそれを一まとめにする概念を提案したのである。したがって出発点としての塩基は、アルカリ、酸に溶ける金属、金属酸化物をまとめたものであり、酸と対立するものである。

2. 近世化学での酸と塩基

18世紀の後半になると、酸-塩基の概念はかなりはっきりしたものとなっていたし、植物性の固体の酸、すなわち酒石酸(1770年)、安息香酸

(1775), 尿酸 (1776), 乳酸 (1780), シュウ酸 (1783), クエン酸 (1784), リンゴ酸 (1786) など,さらにはリン酸, ヒ酸などの無機酸も発見され, その数は著しく多くなっていた。定量的な化学研究の手法を確立して, 近代化学の基礎を築いたラボアジェは, 当然のことのようにこれら的一群の物質の特性にも目をつけることとなった。彼が燃素説 (フロギストン説) を打破して, 酸素の存在を確立したことはよく知られているが, この元素の名前を oxygène-酸素としたのも実は酸の素であるということからきたのである。彼は酸成分, アルカリ成分の分解などによって生ずる気体の研究から酸素を確立したのであるが, それをさらに一步進めて, 酸の性質をもつたために酸素が必要である, すなわち酸素こそ酸の素である, と考えるにいたった。

この考え方の方は多くの人によって支持されたが, 更にこれを発展させたベルセーリウス (Jöns Jacob Berzelius, 1779-1848, スウェーデン) は, “酸とは, 酸となることのできる非金属元素, たとえば窒素, 硫黄, リンなどと酸素との化合物であり, 塩基とは金属元素と酸素との化合物である。”

といっている (ここでは溶媒である水は一切考えられていない)。これは一つの元素が酸性の原因である, ということの考え方のはじめである。

しかしこのような一面的な考え方には当然反論もでてくる。たとえばベルトレー (Claude Louis Berthollet, 1748-1822, フランス) は, 硫化水素は水に溶け, リトマスを赤変させ, 石けんを分解し, アルカリと反応する。したがって酸素を含んでいない硫化水素も酸の性質をもっている, そして酸の酸素説に反対した(1798年)。またゲーリュサック (Joseph Louis Gay-Lussac, 1778-1850, フランス) とテナール (Louis Jacques Thenard, 1777-1857, フランス) は, 塩酸が塩素と水素との化合物であることを確かめ (1809年), デゾルム (Charles Bernard Desormes, 1777-1862, フランス) とクレマン (Nicolas Clement, 1779-1842, フランス) は水素とヨウ素とからヨウ化水素を合成している (1813年)。そしてついには

1814年ゲーリュサックは³⁾,

“酸素のあるかないかが問題ではなく, 酸とはアルカリ性を中和する物質, 同じくアルカリは酸性を中和する物質であって, 酸性は酸素を含むから生ずるのではない。”

として, 酸を二つのグループに分けた。

(1) これまで酸とよばれていたもの, すなわち酸素を含んでいるもので, 硫酸, 亜硫酸, 炭酸など (実は酸化物, つまりそれぞれの酸の成分こそ酸そのものであると考えていた)。

(2) 水素と他の元素との化合物, 塩化水素酸, ヨウ化水素酸, 硫化水素酸など。

つまり(1)のグループは酸素が酸の原因であり, (2)のグループはそれぞれ塩素, ヨウ素, 硫黄などが酸の原因である, というのである。これはラボアジェの一つの元素 (酸素) が酸の原因であるとしたものに対し, 酸の多元素説である。奇妙なことに, ここでもまだ溶媒の水は考えられていないし, 酸素酸と水素酸の区別をしながら水素は出て来ない。

1816年デービー (Humphry Davy, 1778-1829, イギリス) は, 硝酸が水素, 窒素, 酸素から成る化合物であることを明らかにして,

“酸の中の水素は塩の金属と同じ役割を演じている”。

とした。これが酸の水素説の端緒である。

一方ベルセーリウスは⁴⁾ 1826年ゲーリュサックの酸素酸と水素酸の二つに対し, 塩には酸素酸の塩と水素酸の塩との二種類があり, これらの生成には, 酸と塩基の組合せによっては, 水が生じる場合と生じない場合があることを明らかにした。すなわち, たとえば酸が三酸化硫黄 SO₃, 塩基が酸化カルシウム CaO のように, 酸も塩基も酸化物のような場合なら水を生ずることなく塩である硫酸カルシウムを生ずる。しかし水素化物の酸である塩化水素と, 酸化物の塩基, 酸化カルシウムとあれば, 塩である塩化カルシウムと水とを生ずるのである。

水の重要性が注目されると, 水に溶けて硫酸を生ずる三酸化硫黄は酸ではないことになる。三酸化硫黄は酸無水物であって, これが水に溶けて酸

になるのである。この頃には、酸は水素の化合物であることが一般に認められはじめていた。そして1854年、ローラン (Auguste Laurent, 1807-53, フランス) は、すべての酸を水素の塩と見なし、塩と酸とは味と揮発性が違うだけであり、酸の水素が金属で置換されて塩となると、酸の特性がすべてなくなることから、酸の酸性は水素にある⁵⁾、とした。これが酸の水素説のはじめであって、

“酸とは金属で置換できる水素を含む物質である。”

となる。酸の水素説が確立すると、塩の定義も明らかになってくる。

“塩とは酸の水素を金属で置換したものである。”

そしてこれから逆に塩基の本質も明らかになってくる。先にルウェルは、アルカリ、土類、金属を塩基としたが、これらは整理されて、

“塩基とは酸を中和して塩と水とを生ずるものである。”

となった。したがって酸を HA とすれば、これを中和して塩 MA と水とをつくるものすなわち塩基は、M₂O ないしは MOH である(ソーダやカリのようなアルカリは除かれている)。しかも M₂O は MOH の無水物であるから、酸無水物と同じく塩基無水物も除けば、

“塩基とは酸根と置換できる OH をもつ物質である。”

ということになる^{注4)}。

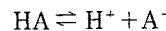
このようにして19世紀のなかば頃までには酸は H、塩基は OH を用いて定義されるようになっていたが、1887年のアーネニウス (Svante August Arrhenius, 1859-1927, スウェーデン) の電離説によってさらに発展することになる。電離説からすれば、当然のように、

“酸とは水溶液中で水素イオン H⁺ をあたえ

注 4) この定義ではアンモニアが塩基に入らないことになるが、水溶液中では NH₄OH を生成するものと考え、例外として塩基とされた(実際に水溶液中でも NH₄OH は実在せず、この考え方方は誤りである)。

る物質であり、塩基とは水溶液中で水酸化物イオン OH⁻ をあたえる物質である。”

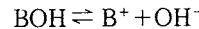
となる。この定義は、二十世紀に入ってからでもかなり長い間、無機化学の教科書には多く採用されていたものである⁶⁾。この定義ないしは概念による、水溶液中の酸-塩基の取扱いには何の不都合なこともなかったし、しかもこの考え方を基にして大きな発展がもたらされたからである。すなわち1888年にオストワルト (Friedrich Wilhelm Ostwald, 1853-1932, ドイツ) は、電解質の解離平衡に質量作用の法則を適用して有名な希釈律を発表したが、これには酸-塩基の場合も含まれており、はじめて酸の強弱が議論され、定量的な取扱いが可能になったのである。これによって多くのいわゆる弱酸、弱塩基の強さが考えられ、たとえば酢酸のような弱酸 HA は、水溶液中では



のように解離し、その強さは解離平衡の平衡定数

$$K(\text{HA}) = [\text{H}^+] [\text{A}^-] / [\text{HA}]$$

によってきまり、また弱塩基は、



のような解離をし、その強さはこの解離の平衡定数

$$K(\text{BOH}) = [\text{B}^+] [\text{OH}^-] / [\text{BOH}]$$

の値によってきまる。すなわち酸の強さは [H⁺] の値、つまり水素イオンの濃度が高ければ高い程強く、塩基は [OH⁻] の値、つまり水酸化物イオンの濃度が高ければ高い程、塩基性が強いということになる。

このようになると、水素イオン濃度 [H⁺]、水酸化物イオン濃度 [OH⁻] が注目され、特に水のイオン積、すなわち

$$K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-]$$

が注目されるようになるのも当然である。水のイオン積はアーネニウス (1887年) やオストワルト (1893年)、コールラウシュ (Friedrich Wilhelm Georg Kohlrausch, 1840-1910, ドイツ) ら多くの人によって各種の方法で測定され、ほぼ K_w = 10⁻¹⁴ mol²·l⁻² であることがわかつてきただ。このことから純粋な水、すなわち中性の水ではわずかに



と自己電離しており、水素イオン濃度 $[H^+]$ と水酸化物イオン濃度 $[OH^-]$ が相等しく、それぞれ $10^{-7} \text{ mol} \cdot l^{-1}$ であることになる。したがって $[H^+] > [OH^-]$ の状態で酸性、 $[H^+] < [OH^-]$ でアルカリ性ということになり、酸性であるかどうかは、 $[H^+] > 10^{-7}$ が目安になることになる。酸塩基指示薬については20世紀に入ってから詳細な研究が行われたし、水素イオン濃度の一定の値を得るための緩衝溶液がつくられたが、セーレンセン (Søren Peter Lauritz Sørensen, 1868-1939, デンマーク) は pH の概念を導入し、これが広く用いられるようになった。pH は $-\log[H^+]$ をあらわす記号であり、 $[H^+] = 10^{-7}$ であれば、pH = $-\log[H^+] = 7$ であるから、pH = 7 であることは中性ということで、7 以下では酸性、7 以上ではアルカリ性であることになる。この考え方は便利で、きわめて広く用いられることになった。またこの頃水溶液においてプロトンは単独の水素の原子核としてではなくて、水和したオキソニウムイオン H_3O^+ として存在していることが認められてきている。

3. 新しい概念

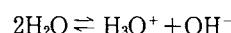
1923年というのは、酸と塩基の歴史にとってまことに記念すべき年となった。というのは、酸-塩基についてのはじめともいえる統一的な定義が二つも提案されたからである。この年イギリスのローリー (Thomas Martin Lowry, 1874-1936) とデンマークのブレンステッド (Johannes Nicolaus Brønsted, 1879-1947) とが、それぞれ独立に発表した定義は、いまにいたるまでブレンステッド-ローリーの定義として知られているし、同じ年、全く別にアメリカのルイス (Gilbert Newton Lewis, 1875-1946) の発表した定義は、ルイスの定義としてよく知られている概念である。これらの概念が出てくる背景には、化学結合における電子のはたす役割に対する注目、化学研究における溶媒系の増加、酸-塩基に対する観察事実の集積がある。

3.1 溶媒系の増加

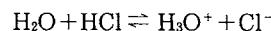
19世紀の頃までの無機化学反応は、溶液反応と

いえば水溶液の場合がほとんどであった。しかし有機反応では有機溶媒が多く使われていたし、無機反応でも19世紀の終り頃には水以外の溶媒の例が増加してきている。となればこれに伴い水以外の溶媒系での酸-塩基が問題になってくるのは当然である。たとえばハンチ (Arthur Hantzsch, 1857-1935, ドイツ) は、水、メタノール、ジメチルエーテルなどが純硫酸中で塩基の作用をすることを明らかにした⁷⁾。またフォリン (O. Folin, アメリカ) らはベンゼン、トルエン、クロロホルム、四塩化炭素などのような有機溶媒中で、塩基としてたとえばナトリウムエトキシド Na (OC_2H_5) を用い、フェノールフタレインを指示薬として多くの酸の滴定をしている⁸⁾。しかも彼らは水中では滴定できないような弱酸でも、これらの有機溶媒中では充分な結果が得られることを示している。つまりここではもはやアレーニウス流の水溶液は問題にしなくなっているのである。

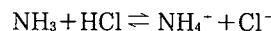
このような中で特に注目すべきものは、1905年のフランクリン (E. C. Franklin, 1862-1937, アメリカ) の研究である⁹⁾。彼はプロトンのあいてが酸素である水を酸素系とするならば、いわば窒素系である液体アンモニア^{注5)}を溶媒系として取り上げている。彼は水での酸-塩基がオキソニウムイオンと水酸化物イオンであることとの類似性から、液体アンモニア中の酸-塩基を定義している。すなわち



であって、塩化水素を水に溶かすと酸性を示すが、液体アンモニアに溶かして塩化アンモニウムを生成するのも実は同種の反応なのである。



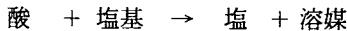
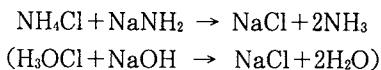
(塩化オキソニウム)



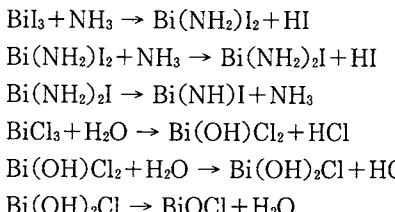
(塩化アンモニウム)

注5) アンモニアは常温では気体であるが、冷却することで比較的簡単に液化することができる（沸点 -33.35°C ）。液体アンモニア略して液安は無色のさらさらした液体で、水によく似ており、多くの物質をよく溶かす。

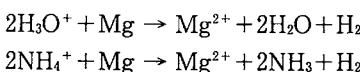
この NH_4Cl の液体アンモニア溶液は、フェノールフタレインを無色にする(つまり酸性)が、液体アンモニアの自己解離による陰イオン、アミドイオン NH_2^- の塩であるナトリウムアミド NaNH_2 の液体アンモニア溶液は、逆に赤変させる(つまりアルカリ性)。両溶液を混合すると、



のように反応する。 NH_4Cl のように液体アンモニア中で酸の作用をするものをアンモノ酸、 NaNH_2 のように塩基の作用をするものをアンモノ塩基といっている。重金属の塩には液体アンモニア中でアンモノ塩基になるものがあるが、これは次のような反応によるものであって、水溶液中の加水分解と同じであることからアンモノリシス(加安分解)とよばれている。



またそれぞれの酸溶液に金属を加えてやると水素を発生する。



これらの酸の性質はオキソニウムイオンとアンモニウムイオンのいずれもプロトンによるものであることがわかる。したがって溶媒系によって酸ができるのだという概念は、プロトンのないような溶媒にも適用できるかどうかが問題になる。このようなときに登場するのがブレンステッドとローリーおよびルイスである。

3.2 ブレンステッド・ローリーの酸塩基

ローリーは、これまでの酸、塩基がすべて水溶液の中のことであったのに、水溶液以外の場合にもすべてに通用する定義を提案した¹⁰⁾。この定義は、彼のかいた教科書¹¹⁾の文章を引用すると、次のようにになっている。

“アレーニウスの酸、塩基の定義は、水溶液

にのみ適用できるものであるが、最近ではたとえば非水溶媒の窒素塩基を含むような場合にも拡張されている。すなわち原子構造の電子理論によって、現在では、「酸とは水素の原子核すなわちプロトンを放出する物質、塩基とはそれをうけとる物質である。」

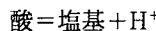
と定義されている。”

ブレンステッドの定義¹²⁾も同じである。しかしブレンステッドはその後もこの考え方を発展させ、多くの研究を発表しているので、彼の名前の方が多く用いられている。彼は、

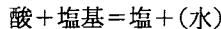
“酸は、塩基と水素イオンとの結合によって生成する。”

という表現にまとめている。

彼らの考え方をまとめてみると



であって、アレーニウスの考え方、



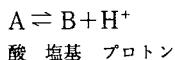
とは全く違った概念である。この定義にしたがえば、水溶液、液体アンモニア溶液だけでなく、すべてのプロトン溶媒において酸と塩基を考えることができ、しかもこれまでのアレーニウスの酸はすべて酸として取り扱うことができる。すなわち酸については、これまでの概念をより広く一般的に拡張した、といえる。しかし塩基については、これまでの概念を変えてしまったともいえる。つまり塩基については、ルウェル以来の、“酸を固定して塩をつくる基”という概念がなくなってしまっているのである。このことについての、ブレンステッド・ローリーの酸-塩基に対する反論はその後も多く見られる。

ブレンステッドとローリーの提案にしたがえば、たとえば HCl , CH_3COOH , H_2SO_4 , HNO_3 など、これまで水溶液中で酸としてきたものは、水溶液だけではなく、液体アンモニアやその他プロトンの関係してくる溶媒中でならすべて H^+ を放出することができるので、やはり酸である。水やアンモニアは、 H^+ を出して OH^- や NH_2^- となるから酸であるが、また H^+ をとりいれて H_3O^+ や NH_4^+ となるので塩基でもある。しかしさらに重

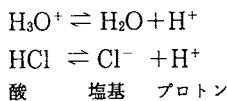
要なことは、 NH_4^+ 、 H_3O^+ 、 HCO_3^- 、 HSO_4^- 、 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 、 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ などが酸に入り得ることである。アンモニウムイオンやオキソニアムイオンなどのようなイオンであっても、プロトンを放出するものは酸であることになる。またアルミニウム塩や鉄(Ⅲ)塩水溶液が酸性を示す^{注6)}ことは、水溶液中に存在する $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 、 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ が、たとえば



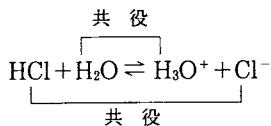
のようにプロトンを放出するので酸である、とするので合理的である。すなわち酸と塩基との間にはつねに、



の関係が成り立つことがわかる。たとえば



のようである^{注7)}。これまでの塩基に対する考えが変わっているのがわかる。すなわち塩基はつねに酸と組になっているのである。もちろん逆にいえば酸も塩基と組になっているのであって、このような関係を共役酸、共役塩基といっている。たとえば



では H_3O^+ と H_2O 、 HCl と Cl^- が共役な酸と塩基である。プロトンを出す傾向が強いものが強酸であるから、強酸の共役塩基は弱塩基であり、弱酸の共役塩基は強い塩基である。また同じく強塩基の共役酸は弱酸であり、弱塩基の共役酸は強酸である。

このようにブレンステッド-ローリーの定義は、

注6) たとえば過塩素酸鉄(Ⅲ)六水和物 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (実際には $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$)の水溶液はpH 1程度の強酸性である。

注7) 実際にはこれら二つの式をまとめてみると、 $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ であって、普通に取り扱う平衡式となる。

水溶液ばかりではなく、その他のプロトンの関係する溶液ではつねに適用できるし、酸性、塩基性の強弱が、プロトンの親和力の大小であらわすことができて便利である。このため広く化学者に使われるようになり、この定義にしたがう酸-塩基をブレンステッド酸、ブレンステッド塩基とよぶようになった。またこの酸は溶媒中で解離してプロトンを出すのでプロトン酸ともいっている。

3.3 ルイスの定義

現代化学での化学結合論は、量子力学の発展によって築かれたものであるが、その原子価概念の進歩に大きな貢献をした一人がルイスである。彼は1923年、アメリカ化学会の叢書の一つとして出版された“原子価結合と原子、分子の構造”¹³⁾の中で、化学結合を電子対結合の概念によって説明しているが、さらにこれを酸塩基にも適用している。すなわちこの本の終りに近い第12章で、酸塩基についても言及している。彼はまず、これまでの酸-塩基の概念を次のようにまとめている。すなわち、われわれは溶媒として水を用いることになれていて、データは大部分が水溶液中で得られるものであるから、

“酸あるいは塩基を、その水溶液が、純水によって供給されるよりも、それぞれ水素イオン濃度あるいは水酸化物イオン濃度が高い物質である”。

と定義することが多い、とした。そして水素は2電子、その他の元素の原子は8電子がとりまく、いわゆる彼のオクテット理論を用い、各種の物質からの水素イオンと水酸化物イオンの解離について考え、前記の考え方を批判し、

“水素はわれわれの用いるほとんどの電解質溶媒の成分であるから、酸あるいは塩基の定義を、水素イオンをあたえるか、またはとりこむ物質、とすることは、これまでに用いてきた定義よりはより一般的であるが、普遍的であるとはいえない。”

といっている。ここに出てくる定義は、まさにブレンステッド-ローリーの定義であるが、ルイスはブレンステッドらとは独立に考え、しかもこれを批判し、さらに広い定義を考えているのである。

から、ルイスの方が先を見ていたともいえよう。そして前記の文章にひきつづき、これまでとは違う定義として、任意の溶媒中での酸-塩基の定義は、次のようにしてもよい、といっている。

“酸とは、その溶媒の陽イオンをあたえる物質、あるいはその溶媒の陰イオンと結合する物質である。塩基は、その溶媒の陰イオンをあたえる物質、あるいは陽イオンと結合する物質である。”

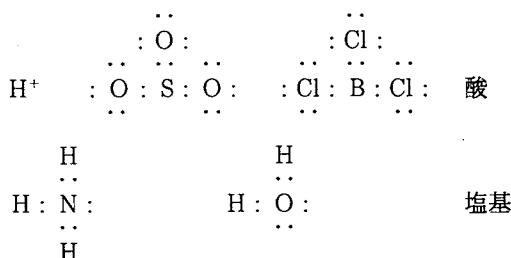
これはまた、まさにこの後に出てくるゲルマンの定義であって、ルイスの卓見というべきであろう。これによって水だけではなく、広く多くの溶媒中の酸塩基について解決することができる。しかし彼はこれでも満足することなく、更に一般的な溶媒に無関係な定義を提供するのである。

「このきわめて幅広い定義でも、完全に満足するものではない。われわれは、酸性あるいは塩基性を有する物質を、特別な溶媒を考慮しないで考えたい。」として次のように言っている。

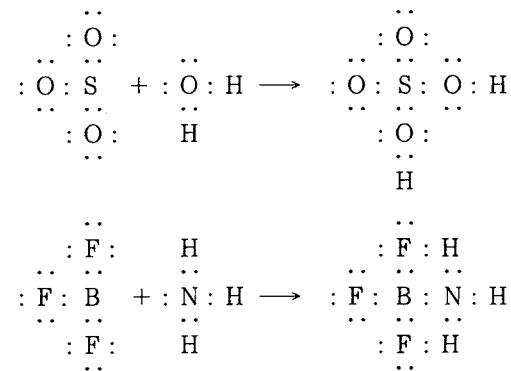
“塩基性物質とは、非共有電子対をもっていて、その非共有電子対が他の原子の安定な電子グループを完成するのに用いることができるようなものであり、酸性物質とは、それ自身の原子の一つの安定な電子グループを完成するのに、他の分子から一つの非共有電子対を用いることのできるものである。いいかえれば、塩基性物質は、化学結合に対して一つの電子対を供給し、酸性物質は、このような電子対を受けいれる。”

この意味からいえば、オニウムをつくるために用いることのできる電子対をもつ物質は塩基であり、一方水素イオン、亜ヨウ素酸イオン、二酸化ケイ素、三酸化硫黄、三塩化ホウ素のような物質は、水素イオンでは電子対を一つ受け入れて安定な電子グループ(2電子)をつくり、その他では一つあるいはそれ以上の電子対を受け入れて安定な電子グループ(8電子)をつくるから酸である、といっている。ここにあげられている例は、彼の著書の前段の部分で例として取り上げられたもので、二酸化ケイ素などの巨大分子構造を考慮に入れてのものであろう。これらをわかりやすい例で、彼

の点であらわすいわゆるドット式(ルイス式とよばれることがある)では次のようになる。



H_2O や NH_3 がローンペアで H^+ を付加させ、オニウムイオンをつくることから塩基であり、 SO_3 や BF_3 が次のように反応することからいって酸であることになる。



この考え方は、一面すぐれた進んだ考え方だといえよう。しかし発表後しばらくはそれ程広く受け入れられなかつた。ルイスが進みすぎていたのかも知れない。これはその後シジウィック(Nevil Vincent Sidgwick, 1873-1952, イギリス)の配位結合の理論¹⁴⁾をへて、ルーダー(W.F. Luder, アメリカ)がルイス酸-ルイス塩基の使用をすすめてようやく広く知られるようになったのである¹⁵⁾。

3.4 ゲルマンの定義

先にあげておいたが、フランクリンはアンモノ酸、アンモノ塩基のように酸-塩基反応が何も水中だけに限られたものではないことを示したが、他のプロトン性溶媒も数多く知られるようになり、さらにプロトンを含まない溶媒も1940年頃までには数多く使われるようになっていた。たと

表 1

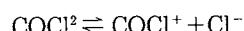
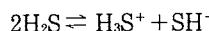
	融点 (°C)	沸点 (°C)	電導度(mho·cm ⁻¹) (°C)		融点 (°C)	沸点 (°C)	電導度(mho·cm ⁻¹) (°C)
H ₂ O	0	100	6×10 ⁻⁸ (25)	COCl ₂	-128	8.2	7×10 ⁻⁹ (25)
H ₂ S	-85.5	-60.4	3.7×10 ⁻¹¹ (-78.3)	SOCl ₂	-104.5	75.7	1×10 ⁻⁸ (20)
NH ₃	-77.8	-33.35	5×10 ⁻⁹ (沸点)	SeOCl ₂	10.9	176	2×10 ⁻⁵ (25)
HCN	-13.35	25.0	5×10 ⁻⁷ (0)	I ₂	113.6	183	1.7×10 ⁻⁴ (140)
HF	-85.1	19.5	1.4×10 ⁻⁵ (-15)	BrF ₃	8.8	127.6	8×10 ⁻³ (25)
HNO ₃	-41.1	86.0	8.9×10 ⁻³ (0)	IF ₅	8	97	1.5×10 ⁻⁵ (25)
SO ₂	-75.5	-10.02	4×10 ⁻⁸ (沸点)	AsF ₃	-8.5	63	2.8×10 ⁻⁵ (25)
N ₂ O ₄	-11.2	21.15	1.3×10 ⁻¹² (17)	AsCl ₃	-18	130.2	1.4×10 ⁻⁷ (0)
NOCl	-61.5	-6.5	2.9×10 ⁻⁶ (20)				

えば表 1 のようである。これらのすべての非水溶媒中の酸-塩基についても当然のことながら考えられるようになった。

これにはゲルマンの定義とか溶媒系による定義とかいわれているものがよく知られ、広く使われるようになった¹⁶⁾。ゲルマン(A. F. O. Germann, アメリカ)は塩化カルボニル COCl₂ 中での化学を研究していて、次のような酸-塩基の定義をした(1926年)。

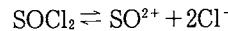
“酸とは溶媒に溶けてその溶媒の陽イオンを生ずる物質であり、塩基とは溶媒に溶けてその溶媒の陰イオンを生ずる物質である。”

この定義はまさにルイスが満足できない定義としたものである。しかしそのルイスの定義はあまり認められておらず、ゲルマンの方が後の1926年であるにもかかわらず認められ、またこの頃に多くの溶媒系が知られ、用いられたことによって広く世にも受け入れられたのである。表中の非水溶媒の電導性は、たとえば次のような自己解離が僅かに見られるからである。

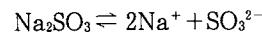


これらの中での酸-塩基性は、たとえば液体二酸化硫黄中では、SOCl₂, SO [SbCl₆]₂などのチオニ

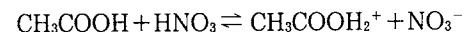
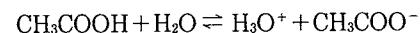
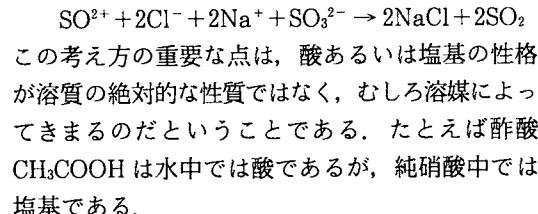
ル化合物は



のように SO²⁺ を生ずるので酸であり、Na₂SO₃などの亜硫酸塩が塩基である。



したがってこれらの間では次のような中和が起こることになる。



SO₂ 中でのチオニル化合物はスルフィト酸、亜硫酸塩はスルフィト塩基のようによばれていた¹⁷⁾が、その他の場合も含めて一般的に溶媒の陽イオンを生ずるものを溶媒酸 solvo-acid、溶媒の陰イオンを生ずるものを溶媒塩基 solvo-base という。

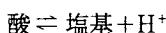
この考え方はきわめて広く適用できることや、きわめて現実的でよく適合することから広く受け入れられ、現在にいたるまでブレンステッド-ローリーの酸-塩基とともによく知られることになった。

3.5 ルックス-フルットの定義

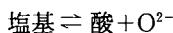
20世紀に入ってからは、酸-塩基にはつねに溶媒が関与してきていて、19世紀のはじめのベルセリウスの水を生じない酸性酸化物と塩基性酸化物

の中和の考え方はすっかり忘れられていた。しかし乾式反応が研究されなかったわけではなく、特にセラミックス工業、冶金工業などの高温における酸化物を主体とした無水系での化学反応が多く研究されるようになって、ベルセーリウス流の考え方が復活するのである。1939年ルックス(H. Lux, ドイツ)は、「融解液中での酸-塩基」と題する論文¹⁸⁾中で、

“水溶液中での酸-塩基の定義は、よく知られているように、

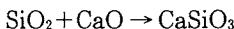


であるが、酸化物融解液中ではこれに対応する書き方は、

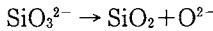
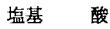
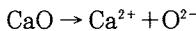


である。”

といっている。これはその後1947年ルイスとウサノビッチの定義(後出)を批判して、ルックスの定義が有用であることを主張した北欧の化学者フルッド(H. Flood)の論文¹⁹⁾によって知られるようになったので、ルックス-フルッドの定義として知られる。たとえばベルセーリウスの酸-塩基反応では、



である。このとき二酸化ケイ素と酸化カルシウムはそれぞれ



であるから先の式が導かれることになる。すなわち酸は酸化物イオン受容体であり、塩基は酸化物イオン供与体である、としたのである。つまり塩基のCaOは、酸のSiO₂にO²⁻を供与してSiO₃²⁻をつくることになる。このときの酸-塩基はそれぞれ水と反応すると、いわゆるブレンステッド-ローリーの酸-塩基となることから、ちょうど逆の関係になることがわかる(H₂O=2H⁺+O²⁻)。溶媒を全く考えないということでは、ブレンステッド-ローリーの定義と全く違ったものであるが、前記の意味では、ブレンステッド-ローリーの定義の延長であるともいえる。

3.6 ウサノビッチの定義

酸-塩基の概念についての歴史的な流れは、できるだけ統一的に、また広く適用できるもの、という方向に向かってきいたが、1939年、最も極端な考え方ともいべきものが提出された。ソ連のウサノビッチ(M. Usanovich)の提案した定義²⁰⁾は、ルイスの定義をさらにすすめて、酸-塩基といっても酸化-還元といっても、所詮は物質を構成している粒子間の電子のやりとりにすぎないのだ、と割り切ってしまったのである。すなわち

“酸は、陽イオンをあたえるか、陰イオンと結合することのできる物質であり、塩基は、陰イオンをあたえるか、陽イオンと結合できる物質である。”

としたが、これはゲルマンの定義(というよりはルイスの定義)を完全に一般化したものである。そしてさらに酸化還元反応は酸塩基現象の特別な場合であるとして、

“酸は、電子や陰イオンと結合するものであり、塩基は酸に電子をあたえるものである。”

とした。彼のあげた例は、たとえば次のようにあって、これまであげられた定義に対して最も広いものだということがわかるであろう。

酸	+	塩基	→	塩
SO ₃		Na ₂ O		Na ₂ SO ₄
Sb ₂ S ₅		3(NH ₄) ₂ S		2(NH ₄) ₃ Sb ₂ S ₅
Fe(CN) ₃		3KCN		K ₃ Fe(CN) ₆
CH ₃ I		(CH ₃) ₃ N		(CH ₃) ₄ NI
Cl ₂		2Na		2NaCl

SO₃はO²⁻と結合し、Sb₂S₅、Fe(CN)₃はS²⁻、CN⁻と結合するので酸であり、CH₃IはCH₃⁺をあたえるし、Cl₂は2Naから電子をとるので酸である。この考え方は、その他の考え方とくらべて、より一般的であり、実験事実についていえば、より広くカバーできるが、それだけまた反論も出てくる。多くの矛盾も指摘され、反対もあったが、まとめていえばいくらなんでも酸化還元反応を酸塩基反応の特別な場合とするのは正当だとは思えない、ということであろう。

ルイスの酸-塩基の概念は、提案されて(1923

年) しばらくは取り上げられもしなかったし、それ程広く用いられたわけではない。しかし考え方の妥当性からいっても当然のことであるが、次第に認められ、広く受け入れられるようになっていくのである。ルイスはウェルナー (Alfred Werner, 1866-1919, スイス) の配位理論をとりあげ、原子価と配位数の関係を明らかにし、配位結合を彼の電子論によって説明しているが、ルイスは8の電子群 (いわゆるラングミュア (Irving Langmuir, 1881-1957, アメリカ) のオクテット) を強調しすぎたきらいがある。そのためオクテットの理論としてしか知られず、炭素を含めて第二周期元素の結合しか説明することができなかった。しかしシジウィック¹⁴⁾は、ルイスの化学結合における電子論を発展させて、オクテットに限ることなく、すべての場合に適用できる有効原子番号^{注8)}則の概念に達したが、これがルイスの電子論が広く受け入れられるきっかけになったといえよう。そしてシジウィックはこのとき、金属錯体中の中心原子に電子対を供給して配位するものをドナー (donor, 供与体), 電子対を供給されて結合する中心原子の方をアクセプター (acceptor, 受容体) と名付けている。すなわち水素イオンおよび多くの金属イオン (H^+ , Cr^{3+} , Co^{3+} , Fe^{2+} , Pt^{4+} など) はすべて不完全電子殻を有するわけであるからアクセプターとなり得るし (酸である), 陰イオンはすべて非共有電子対をもつていて、これによって配位できるし、オニウム化合物をつくることのできる水やアンモニアなどはすべて電子対で配位できるのでドナーとなり得る (塩基である)。このように配位結合の概念が明らかにされ、これ以来ドナーとアクセプターの語が普通に用いられるようになり、酸と塩基に結びつけられたのは重要なことである。

CO_2 , SO_3 , BF_3 などは、実質的にも酸としての性質を示すし、ルイス酸であるが、ブレンステッド

注8) 化合物中での一つの原子が形式的に有する電子の数、いわば化合物中のその原子の原子番号。それがその周期の貴ガスの電子配置になるととき安定な化合物となるというのが有効原子番号則。

ドーローリーの酸には入らない。ルイスは通常の酸を一级酸とよび、これらの酸を二级酸とよんだが、これをそのまま酸とよぶのに抵抗があつたらしく、種々の提案があった。たとえばコルトフ (Izaak Maurits Kolthoff, 1894-, アメリカ) はこれらを普通の酸に対してプロト酸 proto-acid とよぶことを提案した²¹⁾。これに対しビエルム (Jannik Bjerrum, デンマーク) は、proton acid (水素酸) とまぎらわしいし、反塩基 antibase (酸ではないが、塩基を中和するのであるからこのようによぶのは合理的であるといっている) という名稱の方がよいと主張し、これによってルイスの定義とブレンステッド-ドーローリーの定義の欠陥がおぎなえるとした²²⁾。すなわち、

“塩基はプロトン受容体あるいは電子対供与体であり、反塩基は塩基の受容体あるいは電子対の受容体であり、酸はプロトン供与体である。”

とした。しかし、これがブレンステッド-ドーローリーの概念の欠陥を補って統一したものだといえる程のものではないだろうし、かえって混乱しそうであり、内容的にいって新味のあるものだとはいえない。

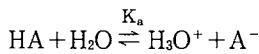
ここでこれまでに出てきた概念の比較をしてみる。まずブレンステッド-ドーローリーの酸-塩基は H^+ を中心としたものであり、ルックスの酸-塩基は O^{2-} を中心としたものであるから、ちょうどその裏返しであり、ゲルマンの酸-塩基は H^+ だけではなく、溶媒陽イオンに広げて一般化したもの、ルイスは溶媒とは限らず、すべての場合が含められるように電子対を中心としたもの、ウサノビッチはそれをさらに広げて電子を中心としたものである。これらについては多くの批判が加えられ、現在にいたっているが、何といっても化学では水溶液中での酸-塩基反応が多く取り扱われることや、酸強度の取り扱いがたやすいことなどから、ブレンステッド-ドーローリーの酸-塩基がごく普通に使われている。また実際の無機化合物あるいは金属イオンの関係してくる領域では事実上そのほとんどが錯体すなわち配位結合を含む化合物であることから、ルイスの概念をごく

一般的に用いる必要がある。というのが現状であろう。

4. 酸塩基の強さ

4.1 ハメットの酸度関数

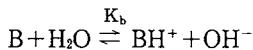
酸がどのようなものであるかということと同時に、どの酸がどの程度に強いかということを考えられるのも当然である。水溶液中での水素イオン濃度の高低が、酸性の強弱の目安になるのは当然で、先にもあげたセーレンセンの提案したpHが広く用いられている。pHは、指示薬を用いる方法、電位差を測定する方法が確立されていて、多くのデータが得られている。しかしpHはその溶液自体の酸性の程度を示すものであって、溶質の濃度によって変わってくるものであり、酸そのものの強弱を示すものではない。そのため酸の強弱を見るためには酸解離定数を用いる。酸をHAであらわすと、



$$K_a = \frac{[H_3O^+] [A^-]}{[HA]}$$

のような平衡が成り立つ。ただし〔 〕は濃度(本来は活量を用いる)を示し、Aは共役塩基で、溶媒の水の濃度は反応によって事実上変化がないということで K_a に含めてある。このとき K_a は物質によってきまる定数なので、酸の強度の比較をすることができ、酸解離定数といっている。 K_a はかなり広い範囲の値をとるので、 $-\log K_a = pK_a$ として、 pK_a であらわすことが多く、これを酸解離指数といっている。すなわち先の式からわかるように K_a の値が大きければ大きい程、 pK_a の値が小さければ小さい程強い、といえる。

同じようにして、塩基Bでは、



$$pK_b = -\log K_b = -\log \frac{[BH^+] [OH^-]}{[B]}$$

の pK_b の値が小さければ小さい程塩基は強い、ということになる。Bは BH^+ の共役塩基である

表2 酸の pK_a (25°C)

HNO_3	-1.32	CH_3COOH	4.76
H_2CrO_4	0.74	H_2S	7.02
$H_2C_2O_4$	1.25	$HClO$	7.54
H_2SO_3	1.76	HCN	9.32
H_3PO_4	2.15	NH_4^+	9.25
H_3AsO_4	2.19	$B(OH)_3$	9.23
HNO_2	3.14	H_2O	15.74
HF	3.17		

から、 BH^+ の K_a を考えれば $K_a \cdot K_b = K_w$ (K_w は水のイオン積)である。したがって $K_a = K_w / K_b$ であるから、塩基の強さも、酸の強さであらわすことができる。おもな酸の pK_a 値(多塩基酸では pK_1 値)は表2のとおりである。 $HClO_4$, H_2SO_4 , $HClO_3$, HCl , HBr , HI などはきわめて強い酸で、 K_a の値を直接測定することができないので、間接的に推定されている。その一つの値として、たとえば HCl , HBr , HI の pK_a 値はそれぞれ-7, -9, -10であるとされている。このように多くの酸についてのデータの集積は進んでいるが、

$$\begin{aligned} pK_a &= \log \frac{[AH^+]}{[A]} - \log [H^+] \\ &= \log \frac{[AH^+]}{[A]} + pH \end{aligned}$$

であるから、塩基Aがあまりにも強い(つまり AH^+ がきわめて弱い酸)と[A]が小さくなり、 pK_a が測定できないし、またAがあまりにも弱いと(つまり AH^+ がきわめて強い酸であると), $[AH^+]$ の値が小さくなり、正確に測定できなくなる。それを解決したのがハメット(Louis Planck Hammett, 1894-, アメリカ)の酸度関数である²³⁾(1932年)。

ハメットは適当な pK_a 値をもつ指示薬を用い、二種の酸の混合溶液によってハメットの酸度関数すなわち H_0 を求める工夫をした。ここに

$$h_0 = a_{H^+} \times \gamma_A / \gamma_{AH^+}$$

であって、 $H_0 = -\log h_0$ である。ただし a_{H^+} は水素イオンの活量、 γ_A と γ_{AH^+} はそれぞれAと AH^+ の活量係数である。したがって希薄溶液で

表3 $-H_0$ の値 (25°C)

100 %	H ₂ SO ₄	11.94
78.6%	HClO ₄	10.31
100 %	HNO ₃	6.3
46.6%	H ₃ PO ₄	1.18
9M	CCl ₃ COOH	1.18

表4 $-H_0$ の値

HF	11.03	HSO ₃ Cl	13.80
H ₂ SO ₄	11.94	HSO ₃ F	~15
H ₂ S ₂ O ₇	14.44	HSO ₃ CF ₃	14.5

表5 超酸の H_0^{25}

超酸	ルイス酸	$-H_5$
HSO ₃ F	SbF ₅	18.94
HSO ₃ F	TaF ₅	16.7
HSO ₃ F	SbF ₅ , SO ₃	19.35
HSO ₃ CF ₃	SbF ₅	18
HSO ₃ CF ₃	TaF ₅	16.5

は $\gamma_A = \gamma_{AH^+} = 1$ となり、また $a_{H^+} = [H^+]$ であるから H_0 は pH と同じ値になる。 H_0 は簡単な式の誘導によって、

$$H_0 = pK_a + \log \frac{[A]}{[AH^+]}$$

となるから、 H_0 は、溶媒が塩基にプロトンをあたえる能力を示す尺度であるといえる。すなわち $-H_0$ の値が高ければ高い程強い酸である、といえる。表3にいくつかの酸の $-H_0$ の値を示した。

このようにして pK_a 値が測れないような強い酸のスケールがきまったが、さらに強い酸たとえばアルカンのような化合物でさえ塩基となるような強い酸が開発された²⁴⁾。このような強酸性溶媒で、一般に濃硫酸よりも $-H_0$ の高いようなものを超酸 (super acid) といっている。

たとえば純フルオロ硫酸 HSO₃F の $-H_0$ は約15であるが、これにルイス酸の五フッ化アンチモン SbF₅ の約10mol%を加えると $-H_0$ は約19になる。これは

$2HSO_3F + SbF_5 \rightleftharpoons H_2SO_3F^+ + SbF_5(SO_3F)^-$ のような平衡が成立して、酸性度をますものと考え

えられている。このような酸を俗に“魔法の酸” (magic acid) というのも無理はない。

二つの酸または塩基の比較をするのに、イオン解離した電解質の分率をモル濃度0から1まであつめる、すなわちオストワルトの希釈律の積分 S をとることも提案されている²⁵⁾。このようにすると強酸または強塩基は1で、きわめて弱い酸または塩基では0に近くなる。たとえば水溶液中では $S_{HCl} = 1$, $S_{CH_3COOH} = 8.4 \times 10^{-3}$ でその強度が比較できる。また弱酸 A と B ではその強さの比 S_A/S_B は $\sqrt{K_A/K_B}$ とほとんど同じになる。

4.2 酸-塩基のかたさとやわらかさ

プロトン移動による酸-塩基平衡については、pH, pK_a , H_0 により酸-塩基強度をあらわすことができた。しかしプロトン移動の関与して来ない場合も考えなくてはならない。これには当然ルイスの酸-塩基を基礎として考えることになる。一般に電子対受容体の金属イオンはルイス酸であり、電子対供与体の配位子はルイス塩基であって、両者により錯体を生成する。したがって反応するそれらの間の酸塩基強度が錯体の生成されやすさに關係してくる筈であり、その生成されやすさは錯体の安定度定数であらわされる。

多くの金属イオンを二つのグループに分類するという考え方ばかり古くからあったが、1958年アーランド (S. Ahrlund, イギリス) らは、金属錯体の安定度から、金属をクラス(a), クラス(b) の二つのグループにわけた²⁶⁾。これは酸である金属イオンに対し、塩基である配位子のうちの直接結合する原子すなわち配位原子に注目して、錯体をつくる安定度の順序によって次のような二つに分類するのである。

$$\begin{array}{ll} \text{クラス(a)} & \left\{ \begin{array}{l} N \gg P > As > Sb \\ O \gg S > Se > Te \\ F > Cl > Br > I \end{array} \right. \\ \text{クラス(b)} & \left\{ \begin{array}{l} N \ll P > As > Sb \\ O \ll S \sim Se \sim Te \\ F < Cl < Br < I \end{array} \right. \end{array}$$

同じように、シュバルツェンバッハ (G. Schwarzenbach, スイス) はクラス A とクラス B に分類している²⁸⁾が、これはそれ程大きな違いはなく、

現在では同じように使われている。これに対し1963年ピアソン(R. G. Pearson, アメリカ)²⁹⁾は金属に限らず、非金属でもクラス(a)のような性質を示すものを一まとめにして、かたい酸(hard acid), クラス(b)のような性質をもつものをやわらかい酸(soft acid)とよび、かたい酸と反応しやすい配位子(たとえば配位原子がN, O, Fなど)をかたい塩基(hard base), やわらかい酸と反応しやすい配位子(たとえば配位原子がP, S, Iなど)をやわらかい塩基(soft base)とよんだ。この酸塩基のかたいとやわらかいという概念は、分類されたものの性格を感覚的ではあるが具体的にあらわしていて、わかりやすいので広く使われるようになった。この概念は、Hard and Soft Acids and Basesの頭文字をとってHSABとよばれる。

かたい酸は、大きさが小さく、電荷密度が高く、分極しにくいが、やわらかい酸は、大きさが大きく、電荷密度が低く、分極しやすい。またかたい塩基は、電気陰性度が高く、分極しにくく、還元されにくいが、やわらかい塩基は、酸化されやすく分極しやすい。これらはいわば融通性の少ない、剛体球イオンのような変形しにくいものをかたいといい、大きくて電子雲が変形しやすい、ということをやわらかい、といったのである。

かたいおよびやわらかい酸-塩基については、“かたさ”と“やわらかさ”的ようにその程度を定量化する試みがいくつかなされているが³⁰⁾、まだ充分に一般化されてはいない。また理論的にも量子力学的摂動法を用いてかたさ、やわらかさの尺度も計算されている³¹⁾。しかしきわめて実用性の高い便利な規則としてHSAB則が知られている。すなわち

“かたい酸はかたい塩基と反応しやすく、やわらかい酸はやわらかい塩基と反応しやすい。”というのである。この規則はきわめて多くの化学反応型を定性的に記述することができる。

5. 酸化と還元

5.1 酸素の授受

ウサノビッチのように酸塩基を電子移動で考え

るようになるということは、必然的に酸化還元の概念と結びつくことになる。ここですこし酸化還元について考えておくことにしよう。

酸化-還元の現象についてはかなり古くから知られていたが、実際に酸化という語が用いられるようになったのは、酸素の名稱を提唱したラボアジエ以後であることはいうまでもない。ラボアジエが酸をつくる素ということから、酸素という名稱を定めたとはよく知られているが、その酸素という名稱から酸化という語が出てきたわけで³²⁾、それ以前には酸化という語は全く見られない。その意味では、酸化-還元の歴史はラボアジエにはじまるといってよい。

フロギストン説全盛時代ではあったが、空気の組成と燃焼の現象についての一連の研究から、シェーレ(Karl Wilhelm Scheele, 1742-86, スウェーデン)は1773年火氣、それと独立にプリーストリ(Joseph Priestley, 1733-1804, イギリス)は1775年脱フロギストン空気を発見したが、これらは実は酸素であった。同じような研究をしていたラボアジエはさらに実験をすすめて、1777年、空気は燃焼を支持する気体と、支持しない別の気体との二つから成り立ち、それらが元素単体であることを明らかにし、1779年燃焼を支持する気体に酸素という名稱をつけることを提案した。さらにラボアジエは、金属の表面にさびを生ずることや、動物の呼吸で炭酸ガスを放出することなどが酸素と化合する現象であることを明らかにして、このような酸素が他の物質と化合する現象を酸化といったのである。

一方、これとは逆に金属酸化物などの鉱石を石炭やコークスと熱して、金属を単体の形で取り出す反応は、金属をとりもどすという意味で、古くから還元とよばれていたが、ラボアジエは、これを酸化物から酸素をひきぬくという意味で、酸化の逆反応であると定義したのである。ここに酸化-還元の意味がはじめて明らかにされることとなつた。

このような酸素の付加および除去による酸化-還元の定義は、合理的で、事実をよく説明したので、フロギストン説による多くの反論をおさえて

徐々に受け入れられ、19世紀に入るとさらに広い意味で使われるようになった。すなわち当時発見されていたハロゲンや硫黄などが金属と反応するのを、たとえば塩素化とか臭素化、硫化などといっていたが、これらの反応も酸化の一種であるとして塩素による酸化、臭素による酸化などというようになり、これらの反応を一まとめにした名稱があった方が便利である、として酸化という語が広く使われるようになったのである。またその頃、非金属の水素化物や有機化合物などで、酸化作用をもつものと反応させると水素がひきぬかれるのに、還元作用をもつものと反応させると水素が付加する場合のあることから、物質からの水素の除去を酸化に、水素の添加を還元に含めるようになっていた。そして19世紀の終り頃までには、これらをまとめて、酸化とは酸素を代表とする陰性元素、還元とは水素を代表とする陽性元素との結合であるという考え方になってきていた。

5.2 原子価の正負と電子

他方、1800年ボルタ (Alessandro Volta, 1745-1827, イタリア) の電池、1836年ダニエル (John Frederic Daniell, 1790-1845, イギリス) の電池がつくられ、1833年にはファラデー (Michael Faraday, 1791-1867, イギリス) により電気分解の法則が明らかにされ、電気化学の新しい分野が開拓されたが、ここから電気陽性と電気陰性の概念が出てきて、ベルセーリウスの二元論が受け入れられてくる。そして電解質溶液の導電性がイオンによることが明らかになることによって (ストーニー (George Johnstone Stoney, 1826-1911, イギリス) による電気素量の発見が1874年、ネルンスト (Hermann Walter Nernst, 1864-1941, ドイツ) の式は1889年)、フランクランド (Edward Frankland, 1825-99, イギリス) の提出した概念の原子価 (1852年) にも正と負のあることが考えられるようになった。そのため酸素や水素だけではなく陽性成分になるものは正の原子価がふえるし、陰性成分になるものは負の原子価がふえることから、原子価の変化が酸化還元と結びついていった。トムソン (Joseph John Thomson, 1856-1940, イギリス) による電子の

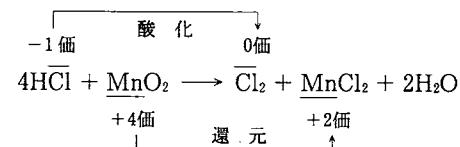
発見は1897年であるが、これが原子価に結びつくのは、アベック (Richard Abegg, 1869-1910, ドイツ) の正常原子価と逆原子価の概念がはじめである³³⁾。彼は周期表における原子価の規則として1904年に次のような規則を発表している。すなわち、陽性元素が正電荷で、陰性元素が負電荷で結合する場合を正常原子価とし、それらと逆の場合を逆原子価というとき、正常原子価および逆原子価の最高値の絶対値の和はつねに8となる、というのである。これを周期表の各族についてみると次のようである。

族	I	II	III	IV	V	VI	VII
正常原子価	1	2	3	±4	-3	-2	-1
逆原子価	(-7)	(-6)	(-5)	±4	5	6	7
絶対値の和	8	8	8	8	8	8	8

のことから正の原子価が原子中にゆるく結合している電子の個数をあらわし、負の原子価は、その原子がそれだけの個数の電子を強くひきつけることができるのだという考え方がでてくる。この考えは20世紀のはじめ頃には広く受け入れられ、定着したが、原子価を用いての酸化還元の定義も普通になっていた。すなわち

“酸化とは、反応にあずかる物質中のある元素の正の原子価を増すか、または負の原子価を減することである。また還元とは、反応にあずかる物質中のある元素の正の原子価を減ずるか、または負の原子価を増すことである。”

ということになる。たとえば



である。この考え方、特に原子価数 (valence number) という語はよく使われていたが、電気分解における陽極での酸化、陰極での還元という考え方方が明らかにされ、水溶液中での酸化還元の基礎理論が確立され、1925年から1930年頃にかけて多くの議論が積み重ねられて、酸化還元に対する

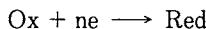
る次のような定義が一般的に広く認められはじめた。すなわち、

“一つの元素が電子を失うとき酸化されたといい、一つの元素が電子を得たとき還元されたという。”

ということになる。

5.3 酸化還元電位

一つの系から他の系への化学変化が起こるか起こらないかは、熱力学的には、その系の自由エネルギー変化によって判定することができ、反応系から生成系への自由エネルギー変化が負の値をとるときに反応が進むことがわかっている。ヘルンストは1889年、酸化還元対



について、その電極電位 E は、

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{P_0}$$

であることをしめた (P は溶液の浸透圧、 P_0 は電溶圧) が、自由エネルギー変化 ΔG は、

$$\Delta G = -nFE$$

であるから、 E の値が負の値をとるとき酸化反応が、正の値をとるとき還元反応が起こることになる。つまりいろいろな化学種について酸化還元電位が測定されれば、各種の酸化還元反応がどのように進むかがわかるわけである。これらのデータをはじめて多く揃えたのはラチマー (W. M. Latimer, アメリカ) であるが³⁴⁾、それ以後も主として無機系の化学種について正確な値が揃えられてきている。

このようになると、酸化還元電位の高低で酸化還元反応すなわち電子移動 (electron transfer) が起こることですべてが説明できるように見えた。電極電位が実際に測定できない有機化合物でも、基本的な物質の標準生成自由エネルギーの値から標準酸化還元電位を計算することができ、その値から酸化剤か還元剤かも判定することができる。しかしできたとしても、それらの有機化合物の反応が、すべていわゆる酸化還元反応だというわけではないし、ルイス流の電子対結合ということからいっても、電子の移動ということが考え

られないことから不都合である。

5.4 酸化数と酸化状態

原子価数による取扱いの不都合さは、正と逆とが考えられる前からあったが、正と逆と区別されても、その区別のはっきりしないものが多くあり、混乱することが多かった。たとえば HNO_3 中の N は原子価 +5 であるが結合数は 3 であり、 NH_4^+ では原子価 -3 であるが結合数は 4 である。 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 中では Co は +3 であるのに結合数は 6 である。もともと原子価とは原子量を当量で割った結合比であったのを混同してしまったための誤りからきたものである (現在は原子価結合の意味に使われるのが普通である)。

このような状況で、1940年頃からきわめて広く一般的に使われるようになったのが酸化数 (oxidation number) と酸化状態 (oxidation state) という語である。つまりイオン結合性であろうと共有結合性であろうと、原子間に結合があるときは、結合に関与する電子はどちらかに移動している、すなわち電子移動 (electron transfer) があるのでと考えてしまい (仮定のものであってよい)、化合物中の各原子に仮に電子を割り当ててしまうのである。それでもともとの単一原子のものと電子数とくらべて電子数が減少しているか (どの程度に酸化されているか)、増加しているか (還元されているか) をあらわそうとするものである。これをその原子の酸化状態といい、そのときの電荷数を酸化数ということにしたのである。そのためにはその電子の割り当て方が問題になるわけであるが、これには次のような方式が一般的であり、現在でも用いられている。

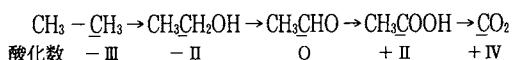
1. イオン性物質中の単原子イオンの酸化数はその電荷数に等しい。
2. 単体中の原子の酸化数はゼロである。
3. 既知構造の共有結合性化合物では、各原子の酸化数は、共有電子対をその共有原子のうち電気陰性度の大きいものの方へ全部割り当ててしまったときに各原子に残る電荷に等しい。同一元素の二つの原子によって共有される電子対は両者の間に等分する。
4. 構造が未知の化合物中のある元素の酸化数

は、その化合物中の他の元素に既知の酸化数を割り当てて計算する。

1と2はこれまでの考え方と矛盾しないが、最も重要なのは3の規則である。3は電子の割り当て方を電気陰性度を基準にして機械的に計算してしまうので、つねに混乱をきたすことはない（実際の電子状態はどうあろうとも）。たとえば H_2O ではHよりOの方が電気陰性度が大であるから、たとえHとOとの間が共有結合であったとしても、Oの方へいく分かは電子対がたよっていて、Oは実質的に負となっているであろうし、Hはいく分かは正となっているであろうということを反映している。このようにしてみると当然酸化数の変化が酸化還元に結びつけられる。

“ある原子の酸化状態が高められるような変化、すなわち酸化数の増大が酸化であり、ある原子の酸化状態が低められるような変化、すなわち酸化数の減少が還元である。”

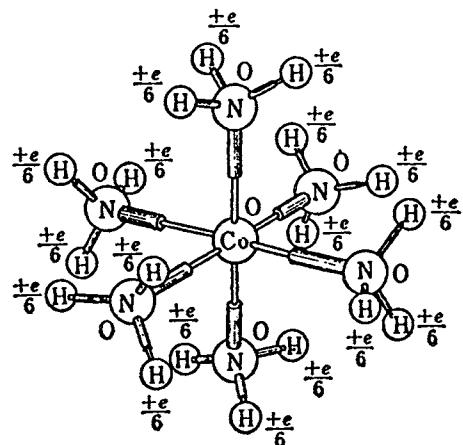
酸化還元反応を取り扱うのにきわめて便利であり、特に無機化合物では、一つの元素がいろいろな酸化状態をとり得るので、化合物の分類にも都合よく、広く用いられるようになった。有機化合物でも、電子吸引基による原子間の電子のかたよりを考えて同じように酸化還元を説明することができる。たとえば次のようになる。



ただこれには、たとえば CH_3CHO でのCの酸化数がゼロだというのはやはりおかしいし、通常のいわゆる酸化還元を含まない有機化学反応でも酸化還元反応になってしまふし、それ程無理をしなくても、電気陰性な元素との反応を酸化、その逆を還元反応とする方がよいという考え方もある。

酸化数は便利なので、きわめて広く用いられるようになり、ごく一般的に使われている。しかし酸化数あるいは酸化状態は現実をどの程度に反映しているのであろうか。ポーリング（Linus Carl Pauling, 1901-, アメリカ）は1948年，“電気中性の原理”³⁶⁾としてよく知られている考え方を発表している。

“分子や結晶中の電子構造は、各原子の電



図

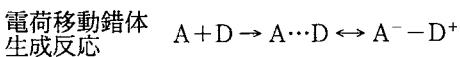
荷がゼロに近くなるようになっている。”というのである。たとえば $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 錯体における電荷の分布は、上図のようになるはずである、というのである。彼は導体球の表面分布からこのように推定したのであるが、実際にもX線構造解析に際しての電子密度分布の実測から確かめられている³⁷⁾。すなわち斎藤らは、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$ の各原子における電子密度分布の精密測定を行ったのであるが、その結果によれば、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ のCoを中心とする半径1.22 Å (Coの共有結合半径) の範囲内の電子数は 26.3 ± 0.3 個であり、 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ のCoでは 26.8 ± 0.3 個であった。コバルトの原子番号は27であるから、それぞれの酸化数は+0.7と+0.2であることになる。つまり中心原子のコバルトの電荷はむしろゼロに近く、酸化数の+IIIとは一致しない。中心原子の正味の電荷は配位子からの電子の流れ込みによって中和されているのである。しかしあまり多くの負電荷が中心原子にあつまると、電子の反発で不安定になるからある限界があるはずである。これは KMnO_4 のような高酸化数化合物でも、あるいは異常酸化数といわれるような低酸化数化合物の場合でも同じである。たとえば $\text{Li}[\text{Ti}(\text{bpy})_3]$ ($\text{bpy} = \text{ビビリジン}, \langle \text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4 \rangle$) 中では、Tiは酸化数-Iであるが、実際に負の電荷をとり得るとは考えられない。

すなわち酸化数はあくまでも形式的なものであつて、実際の酸化状態をあらわしているものではない。たとえば $\text{Co}-\text{NH}_3$ 結合では、この配位結合における電子対は、電気陰性度の高い N に割り当てるによつて Co の形式的電荷は $3+$ すなわち酸化数 $+III$ とするのである。

6. 酸-塩基と酸化-還元

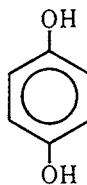
6.1 電荷移動錯体

p-ベンゾキノンを還元するか、ヒドロキノンを酸化すると、反応の途中でベンゾキノンとヒドロキノンの 1:1 分子化合物の黒緑色物質キンヒドロンができることが古くから知られていたが、これに対してはじめて理論的な説明をあたえたのはマリケン (Robert Sanderson Mulliken, 1896-1986, アメリカ) である³⁸⁾。このような分子化合物が生成するときには電荷が一方の分子から他方の分子へ移りやすくなっている、すなわち電子供与体 D と電子受容体 A との間にきわめて弱い相互作用によって $A \cdots D$ という状態を生じているのであるが、この状態は可視光程度のエネルギーを吸収すると D から A へ電子が 1 個移って $A^- - D^+$ という状態になる、とした。すなわち発色の原因是 D から A への電荷 (電子) の移動がおこることであると考え、この光吸収を電荷移動吸収とよび、 $A \cdots D$ 分子化合物を電荷移動錯体とよんだ。その後もこの種の電荷移動錯体は多く存在することが明らかにされている。電荷移動吸収はこのような分子化合物だけではなく、金属錯体において中心金属原子と配位原子との間でも見出されている。このときの電荷移動錯体の生成反応は、まさに酸塩基反応と、酸化還元反応の中間に位置するものといえよう。

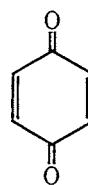


6.2 求核試薬と求電子試薬

インゴルド (Christopher Kelk Ingold, 1893-1970, イギリス) は、反応試薬を求核性と求電子性の二つに分類した³⁹⁾。電子を他の原子核にあた



ヒドロキノン



ベンゾキノン

えるか、他の原子核と共有したりする試薬が求核試薬で、他の分子やイオンに属していた電子をうばうか、共有するような試薬を求電子試薬としたのである。たとえば求核試薬は、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, Na^+ , Sn^{2+} , SO_2 , S^{2-} , CN^- , OH^- , NH_3 , $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ などであり、求電子試薬は、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, O_3 , SO_5^{2-} , Cl_2 , HOCl , HNO_3 , H_3O^+ , AlCl_3 , Be^{2+} , Co^{3+} などである。これを見るとただちにわかるように、求核試薬は還元剤と塩基を含み、求電子試薬は酸化剤と酸である。この分類は、彼の置換基効果の分類と相まって有機化合物での構造と反応機構の研究に大いに役立ったのであるが、インゴルドはさらにその考えを進めて、ルイス塩基が求核試薬で、ルイス酸が求電子試薬と同じ意味をもつとしている。これはまさにウサノビッチの概念に通ずるものである。

はじめ酸や塩基は、ある特別な一群の物質であると考えられたが、その性質を精密に規定していくと、むしろその範囲が広がり、物質全体の分類にまで使われるにいたった。酸化剤と還元剤も同じことである。しかもその規定の出発点は違っていたのが、これらの間の共通点からその間の区別を除こうとする概念まで出てきている。たしかに酸塩基反応と酸化還元反応には明確な区別をすることができないものも多い。

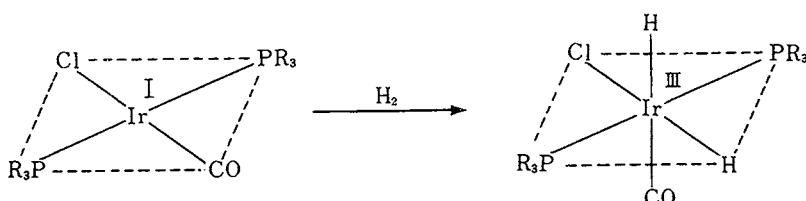
アミンを過酸化水素で処理すると N-オキシドを生ずることはよく知られている。たとえばピリジンではピリジン-N-オキシド $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{O}$ が得られる。このとき生成する N-O 結合は N より O への配位結合であることは明らかである。すなわちピリジンがルイス塩基で、O 原子がルイス酸である。しかしこの反応は酸化反応であるといつ

てもよいことは確かである。またオキサド反応⁹⁾として知られる酸化的付加反応では、中心原子の酸化が行われると同時に配位による酸塩基反応が行われている。化学反応では、反応の前後で原子の組合せ、結合のあり方に変化が起こっている。この反応機構を詳しく検討すると、つねに電子状態の変化が起こっていることがわかる。このことからいって酸塩基反応と酸化還元反応の境界がなくなってきたようになるものもあるいは当然であるかも知れない。

文 献

- 1) A. Lavoisier, L. B. G. de Morveau, C. L. Berthollet, A. F. de Fourcroy, *Méthode de Nomenclature chimique* (1787).
- 2) G. F. Rouelle, *Mem. Acad.*, 1754, 572.
- 3) Gay-Lussac, *Ann. de chim.*, 91, 8 (1814).
- 4) J. J. Berzelius, *Ann. chim. phys.*, 32, 62 (1826).
- 5) A. Laurent, *Méthode chimique*, p. 242 (1854).
- 6) 多くあるが、たとえば Holleman, Cooper, *A Textbook of Inorganic Chemistry*, 6ed. p. 101 (1921).
- 7) A. Hantzsch, *Z. phys. Chem.*, 61, 257 (1908).
- 8) O. Folin, F. F. Flanders, *J. Am. Chem. Soc.*, 34, 774 (1912).
- 9) E. C. Franklin, *Ibid.*, 27, 820 (1905).
- 10) T. M. Lowry, *Chem. Ind.*, 42, 43 (1923).
- 11) T. M. Lowry, *Inorganic chemistry*, 2nd. ed., p. 219 (1931).
- 12) T. N. Brønsted, *Rec. trav. chim. Pays-Bas.*, 42, 718 (1923).
- 13) G. N. Lewis, *Valence and the structure of atoms and molecules*, Chemical Catalog Company, Inc., 1923.
- 14) N. V. Sidgwick, *The electronic theory of Valency*, Oxford University Press, New York, 1927.
- 15) W. F. Luder, *Chem. Revs.*, 27, 547 (1940); W. F. Luder, S. Zuffani, *The electronic theory of acids and bases*, John Wiley & Sons, Inc. 1946.
- 16) A. F. O. Germann, *J. Am. Chem. Soc.*, 48, 1154 (1926).
- 17) G. Jander, *Z. phys. Chem.*, A178, 57 (1936).
- 18) H. Lux, *Z. Elektrochem.*, 45, 303 (1939).
- 19) H. Flood., J. Förland, *Acta chem. Scand.*, 1, 592 (1947).
- 20) M. Usanowich, *J. Gen. Chem. U. S. S. R.*, 9, 182 (1939).
- 21) I. M. Kolthoff, *J. phys. chem.*, 48, 51 (1944).
- 22) J. Bjerrum, *Acta chem. Scand.*, 1, 528 (1947).
- 23) L. P. Hammett, A. J. Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 2721 (1932).
- 24) R. J. Gillespie, T. E. Peal, *Ibid.*, 93, 5083

注9) oxidative addition reaction 酸化的付加反応から生じた語で、oxad reaction という。配位的に不飽和な錯体に付加して、配位座を飽和させると同時に中心原子の酸化数が増大する反応で、たとえば原子価電子の配置が d^8 で平面型 4 配位錯体にさらに配位子が付加して八面体型 6 配位になる反応がよく知られている。たとえば Ir^{I} の Vaska の錯体 $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$ などに対する H_2 , O_2 , N_2 その他などのオキサド反応は次のようにある。



中心原子 Ir^{I} に H_2 が H^- となって配位して Ir^{III} 錯体をつくったのであり、 Ir^{I} を H_2 が酸化したことになる。すなわち Ir^{I} 錯体はルイス酸であり、還元剤である。

- (1971).
- 25) M. Siskin, *Ibid.* **100**, 1838 (1978); J. Grondin, R. Sagnes, *Bull. Soc. chim. France*, **1976**, 1779.
- 26) L. S. Levitt, H. F. Widing, *Chem. Ind.*, **1974**, 781,
- 27) S. Ahrlund, J. Chatt, N. R. Davis, *Quart. Rev.*, **12**, 265 (1958).
- 28) G. Schwarzenbach, *Experientia Suppl.*, **5**, 162 (1956).
- 29) R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3533 (1963).
- 30) たとえば J. O. Edwards, *Ibid.*, **76**, 1540 (1954). R. S. Drago, B. B. Wayland, *Ibid.*, **87**, 3571 (1965). R. S. Drago, R. A. Kabler, *Inorg. Chem.*, **11**, 3146 (1972). R. G. Pearson, *Ibid.*, **11**, 3146 (1972).
- 31) G. Klopman, R. F. Hudson, *Theor. Chim. Acta*, **8**, 165 (1967).
- 32) A. Lavoisier, *Traité élémentaire de chimie*, pp. 65-66 (1789).
- 33) R. Abegg, *Z. anorg. Chem.*, **39**, 343 (1904).
- 34) W. M. Latimer, *The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions*, Prentice-Hall, New York (1938).
- 35) C. A. Vanderwerf, A. W. Davidson, H. H. Sisler, *J. Chem. Educ.*, **22**, 400 (1945).
- 36) L. Pauling, *The Nature of Chemical Bond*, 3rd. ed., pp. 172-174, Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y. (1960).
- 37) M. Iwata, Y. Saito, *Acta Cryst.*, **B29**, 822 (1973).
- 38) R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 811 (1952).
- 39) C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, 1120 (1930).

さらに調べたい人のために:

- 田中元治著,『酸と塩基』, 豊華房 (1971).
- 岩波講座,『現代化学』9,『酸塩基と酸化還元』(1979).
- 田部浩三, 野依良治著,『超強酸・超強塩基』, 講談社サイエンティフィク (1980).
- 守永健一著『酸化と還元』, 豊華房 (1972).
- 曽根興三著,『酸化と還元』, 培風館 (1978).
- W. F. Luder, S. Zuffani, *The Electronic Theory of Acids and Bases*, 2nd. ed, Dover Pub. (1961).
- H. L. Finston, A. C. Rychtman, *A New View of Current Acid-Base Theories*, John-Wiley & Sons (1981).
- (日本語訳は, 藤永太一郎監訳,『酸-塩基の理論』, 化学同人 (1985).

Acid and Base

Masayoshi NAKAHARA

(Department of Chemistry, Faculty of Science
Rikkyo University)

The historical background to the concepts of acid-base, the water theory, the proton theory, the theory of solvent systems, the electronic theory and the positive-negative theory, is traced. The proton theory(Brønsted-Lowry definition) and the electronic theory

(Lewis definition) are most important concepts in the present time. But there are many discussions on the relations between their concepts of acid-base and oxidation-reduction, and there are some questions what must be resolved.

[広 場]

1989年度年総会に参加して

田 中 浩 朗*

1989年10月14日および15日の両日、名古屋の南山大学において化学史学会の年総会が開かれた。その簡単な報告と感想を、この学会の年総会に初めて参加した者として以下に書き留めておく。

今回の年総会は偶然2つのハプニングに見舞われ、遠くから参加する者を少し心配させた。1つは、名古屋のホテルがどこも一杯で予約が取れなかつたことである。これはおそらく、その頃名古屋で開催中であったデザイン博覧会のためと思われる。私は現地に着いてから何とかホテルを確保できたが、なかなか予約できないで焦った人は少なくなかつたであろう。もう1つは、14日早朝に発生したかなり大きい地震である。そのため新幹線のダイヤはかなり乱れ、名古屋に着くのが少し遅れた。とはいいうものの、両日とも穏やかな晴天に恵まれ、閑静な南山大学のキャンパスの中で気持ちよく2日間を過ごすことができた。

第1日目は、まず3件の一般講演があり、次にシンポジウム「アレニウスをめぐって」（講演4件）が行われた。私はその途中から参加したのだが、「アレニウスと生命宇宙起源説」（横山輝雄氏）および「アレニウスとノーベル賞」（成定薰氏）に関する講演は、アレニウスのあまり知られていない側面に光を当てていて興味深かった。

続いて、国際基督教大学の渡辺正雄氏による特別講演「近代科学とキリスト教」が行われた。このテーマは、会場校であった南山大学にとって特にふさわしいものだったと言えよう。キリスト教と近代科学の深いつながり、特にキリスト教の自然観と近代科学の関係が、スライドを使いつつ

わかり易く解説された。近代科学を営む上でキリスト教的自然観が必要であることを強調した渡辺氏に対して聴衆の1人（実は私なのであるが）から次のような質問があった。日本人はキリスト教の伝統を持たないため本当の科学はできないと言うのか。日本人が本当の科学をするためにはキリスト教的自然観を身に付けるべきだと言うのか。会場ではこの問題をめぐって議論が起つたが、時間的制約のために残念ながら討論は中途半端に終わった。しかし、その時の議論は私にとって、キリスト教と科学の関係をさらに考えてみるよいきっかけになつたし、他の聴衆にとってもいろいろと考えさせられるものがあつたに違いない。

第2日目もまた3件の一般講演があり、次に神戸市外国語大学の川島昭夫氏による特別講演「イギリス重商主義と植物園」が行われた。今まで科学史では扱われることが少なかった植民地主義と科学の関係の指摘は、大変刺激的であった。

昼休みを挟んで午後は、シンポジウム「ラヴェジ『化学原論』200年」（講演5件）が行われた。時折白熱した論議が見られたが、私のような化学史の素人にもわかつた印象深い議論は、外国人名のカタカナ表記をめぐるものであった。この問題は、いくら議論しても決着が付きそうにない。

総会は、第1日目の特別講演の後に開かれた。各種報告があったあと、いくつかの議題が提出されたが、その中には、会計年度を暦年にしたらどうか、年総会を春に移したらどうか、などという提案があった。

総会の後は恒例の懇親会である。名古屋大学生協食堂で行われた。私はさらに、何人かの会員の人たちと二次会に行き、楽しい晩を過ごすことができた。その時もキリスト教論議に花が咲いたことが今でも思い出される。

1989年12月9日受理

* 東大院

連絡先：

[広 場]

「フランス便り」——国立植物園より

川 島 慶 子*

「お父さん、後世が貴方のかたきをとってくれるでしょう」という娘の予言は今、現実のものとなり、ラマルクの像は進化論のもう一人の父の像として、パリの植物園 (Jardin des Plantes, 元の王立植物園) の中にある。その植物園の入口近くにあるシュブルール館 (Pavillon Chevreul) の3階 (日本式の4階) に最近引っ越してきたのが、科学史の中央センターであるアレクサンドル・コイレ・センター (Centre Alexandre Koyré) である。道をへだてた向かいにパリ6大学であるピエール・キュリー、マリー・キュリー校を望み、緑に囲まれた静かな環境の中の白壁の建物で、いかめしさは全くない。ピサの斜塔ならぬ斜階段を上がってゆくと白い扉があり、そこを開けると、世界中の科学史の情報の詰まっている部屋が並ぶ。壁にところ狭しと貼られたポスターは、内外の科学史関係の大・小学会、講演会等のポスターで、国境が地続きのヨーロッパではどんな小さな学会でも大抵国際学会となるという面白さがある。雑誌室には思想史、文化史も含めた数々の雑誌の最新号が揃い、DSBも利用できるようになっている。ただし古い雑誌、本は次に述べる同植物園内の自然誌博物館 (Muséum National d'Histoire Naturelle) の図書館に納められている。

この図書館は国立で、身分証明書を見せれば誰にでも図書カードを作ってくれ、ゆったりした勉強室と図書目録室で資料を捜して勉強できるようになっている。一応学生街の、ジュシュー (Jussieu) 駅近くにあり、一步外に出ると若者でにぎわっているのだが、図書館はきわめて静かで



日本館祭にて

ゆったりしており、心静かに本が読める。これは当たり前の様で実はとてもむずかしい事なのである。というのも近年パリでは学生数の急増に大学側が対応しきれず、教室でも席がないという授業もあり、パンテオン (Panthéon) のそばにある聖ジュヌヴィエヴの図書館 (Ste Geneviève), ソルボンヌの図書館 (Sorbonne) 等は席取りが大変で、図書館に来たものの、席がなくて地面に坐って本を読む、という事態もしばしば起こる。かの国立図書館 (Bibliothèque Nationale) の恐ろしいのは言うまでもない。ここは席がないと中に入ってくれず、午後には順番待ちの人々が入口付近にたむろしており、大学者風の立派な紳士がその間に待合室でクロワッサンをかじっていたり、という光景も珍しくない。とにかく大きな図書館は午前中を狙わないと失敗があるので要注意なのである。

要注意といえば日本人に一番困るのがトイレで、ジュヌヴィエヴでも国立図書館でもトイレは勉強室の外にあり、一旦図書カードを持って出たり、あるいは外出届を出してからでないとトイレに行っ

1990年3月23日受理

* 東京大学大学院科学史科学基礎論課程
アレクサンドル・コイレ・センター留学中

たり電話をかけたり（この二つは大抵同じ場所にある）できない。ポスター、工芸、美術関係の図書館として有名なサンス館（Hôtel de Sens）のフォルネー図書館（Forney）などはルネサンス様式の建物で美しいのだが、何とトイレは外にあり、冬などいちいちコートを出してもらって外に出るという手間がかかる。その点自然誌博物館内のこの図書館は中にトイレ、電話室、洋服かけがあり、その点でも安心して勉強できるのである。

科学史家にとってのこの図書館のもう一つのメリットは、コイレ・センター以外の本がここで利用でき、今昔の自然科学の史料が豊かにそろっているという事である。以前はコイレ・センターは独立の図書館を持っていたが、今は合併したおかげで利用できる本の数も増え、システムもより合理化された。

本を読むのに疲れたらふらりと外に出てみるとよい。気候のいい時は植物園を散歩して日本ではお目にかかれないと花々や鳥達にあいさつし、あふれる緑の中で森林浴ができる。あるいはキュヴィエ通り（Cuvier）、リンネ通り（Linné）、ジョフロア通り（Geoffroy）といった科学史でおなじみの人々の名のついた通りをそぞろ歩きし、その辺のカフェでたっぷりとポム・フリ（フランス風フレイドポテト）のついたソーセージやステーキとフ

ランスパン、カフェ・オレといった食事をするのもよい。このあたりは学生街なので値段も安く、観光客等の姿もほとんどない。裸のパリに触れるのには最適の場所なのである。

カフェ・オレをゆっくりと飲みながらガラス越しにリンネ通りをながめるともなくなるがめる。自然誌博物館で繰り広げられたドラマに思いをはせると不思議な気分になってくる。さきほどのラマルクとキュヴィエとの確執。ここがまだ王立植物園だった頃ルウェル（Rouelle）の公開授業に集まつた人々——若き日のラヴワジエ（Lavoisier）、ディドロ（Diderot）、ルソー（Rousseau）、そして飢えたように知を求め、それを解放の手段と信じた多くの貴婦人達。あの頃と変わらず、やはりパリは人々を惹きつけ、世界中の老いも若きものがこの町を通りすぎてゆく。

「フランスがフランスを超えて存在する」とパリを詩ったのは高村光太郎。澄んだ灰色の瞳を輝かせ、長い金髪をひつめにしたマリア・スクウォードフスカ（後のキュリー夫人）も、遠い北国を想いつつこの通りを通ったろうか。と、そんな事を考えているといつしか日が暮れる。家路を急ぐ人、芝居へと向かう人、夜のパリも魅力的だが、今回は図書館の閉まるこの辺で植物園からさようなら。

[雑 報]

「日中における科学技術発展の比較」シンポジウム

1991年8月1日から4日まで、中華人民共和国大連市において、標記のシンポジウムが開催されます。終了後、北京、西安、蘇州、上海を巡る約10日間の excursion が予定されています。first circular は5月上旬にできるとのことです。ご希望の方は、小生がお取り次ぎいたしますので、下記まで葉書でご請求下さい。

〒180 東京都武蔵野市吉祥寺北町3-3-1

成蹊大学工学部

島 原 健 三

〔紹介〕

筏 英之著『百万人の化学史－「原子」神話から実体へ－』アグネ承風社, 1989, A5版240頁+索引10頁, 2920円

その任にあらずと思いつつも、書評の御依頼をついお受けするはめになってしまった。この拙文は書評というより、読後感—それも化学史に興味を持っている化学教師の読後感として笑読されたい。

著者は、まえがきで次のように述べている。

「化学の建設は、どこから始まり、どの様な経過をたどり、積み上げられ、今日の姿にまでなったのであろうか？現在、我々の地球上には、大規模な汚染が進行しており、一つの重要な転換期を迎えていることは周知の事実であろう。この問題の源を理解するには、化学の長い流れを知らなければならない。この知識から、我々は未来の道を探すことができる。化学の進歩に大きく寄与した人は、苦難に負けないで、忍耐強く努力した上に、正しい道を歩もうと慎み深かった。読者の皆様は、これらの偉大なマエストロの人間愛を読み取り、絶望した時でも、くじけず、彼等を見習い、一步一歩着実に歩んでいただきたい。」

このまえがきからもわかるように、著者はこの本を編むにあたって、「化学の長い流れ」を縦糸に、「偉大なマエストロの人間愛」を横糸としている。次に目次を紹介しよう。

第1章 人間社会と道具、第2章 古代ギリシャで誕生した原子論、第3章 アラビア半島へ移った化学、第4章 中世の化学—鍊金術、第5章 実用学問としての化学の進歩、第6章 数理科学の誕生—初期理論科学のあけばの、第7章 鍊金術からの脱却—最初の偉大な化学者、第8章 燃焼の実体の化学的開明の時代の到来、第9章 近代的手法採用の時代の到来、第10章 巫の時代に生きた化学者、第11章 化学結合の本質に迫る法則の発見、第12章 電気現象への化学反応への応用、第13章 原子論にもとづいた新しい理論、第14章 有機化学—新しい化学の領域のはじまり、

第15章 カールスルーエ国際会議、第16章 元素の配列表における周期性の発見、第17章 未知の元素への挑戦と発見、第18章 周期表には現れなかった元素の発見、第19章 熱力学と化学結合との出会い、第20章 原子構造と分子構造解明へのチャレンジ、第21章 物理化学から出発し、生物学者となったパストゥール、第22章 現代物理化学のはじまり、第23章 化学結合の新しい解析、第24章 化学薬品を作る製造の流れ

著者の専門は、工業物理化学、資源および環境化学、および、科学技術と人間社会の関係を研究されている由であるが、本書は、1. 化学とは人間のどのような知的営みであるのか、2. 化学技術は人間の社会とどのような関わりをもってきたかの2点を中心に、歴史的な具体例を通しての基本的な理解と学際的な洞察を読者にある程度得させることを目標としているように思える。

筆者は、大学での理科教育法の中に科学史を加味して講義しているが、科学史の内容としては、次の点を考慮に入れている。

1. 自分が精通している特定の時代、特定のテーマに限定しない。
2. 通史をさけ、いくつかの適切な主題を選ぶ。
3. 科学哲学だけにとらわれない。
4. ホイッグ史観を踏襲しない。
5. 二次、三次資料のみに依存しない。
6. 多面的な関連において各時代の科学ないし科学史上の人物をとらえる。

7. 西洋と非西洋との比較という視点に立って科学史をみる。

本書は、以上の視点からも、学生にとって、適切な教科書・参考書・指定図書となるであろう。

また、高校の教師のように、一通りの化学史の知識と、化学の知識のある人にとっては、授業の資料として役に立つと思われる。特に化学者の仕事やエピソードが丹念に集めてあるので、「どこかで読んだが、資料を探すには時間が足りない」ようなことを手軽に調べるには重宝であろう。エピソードも授業で話すには役立つと思われる。

著者は、まえがきの中で、「化学の流れの知識から、我々は未来の道を探すことができる」と述

べているが、この「化学の流れ」とは何を指しているのであろうか？

筆者の読後感としては、著者は化学の歴史を概括的に扱うという立場に立っているように思われる。

また、著者は、まえがきの中で、「諸者の皆様は、これらの偉大なマエストロの人間愛を読み取り、絶望した時でも、くじけず、彼等を見習い、一步一步着実に歩んでいただきたい」と、あたかも学生に対して教訓をたれるように述べているが、この「偉大なマエストロ」とは誰たちであろうか？

筆者の推測では、本書の表紙に載せてある写真の主たち、パストゥール、キュリー夫人、アヴォガドロ、ドルトンではなかろうかと思われる。

あるいは、かなりの紙数を費やしているブリーストリ、ラボアジエ、ドルトン、ファラデー、リービッヒ、メンデレーエフ、オストワルド、パストゥールたちのことであろうか？

いずれにしても、化学者の仕事を伝記的に、あるいは挿話的に扱うという立場を著者はとっていると考えられる。

著者は、はじめにの中で「わが国では、これまで化学史に関する多くの本が書かれてきた。また、化学史の翻訳も多くなされてきた。本書はこれら諸先輩の努力のおかげで、出来上がったものである。諸先輩の努力に敬意を表し、厚く御礼申し上げる」として、「おわり」の後に、化学史全般にわたる参考書（基礎化学に関する本、化学工業に関する本、辞書類）を列挙するとともに多くの章の末尾に参考文献と参考書とを列記し、読者のために適切な便宜を与えている。

本書は、古代から現代に至るまでの化学の発展過程を叙述した、いわゆる通史であり、化学教育で授業の参考に供される史料でもある。

本誌第16巻第1号（1989）において、柏木肇氏が指摘しているように、化学教育に化学史を導入する試みには、次の2種がある。

1. 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、論理を積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. 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majestic、時に過去の化学の雰囲気を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。

本書は、化学教育における化学史の役割とみなされる上記の2項にほぼ適合していると思われる。

しかし、どちらかといえば、1より2の方にウェイトがかかっており、「化学の流れ」が、元素発見の歴史、酸・塩基理論の歴史、酸化・還元の歴史、電気化学の歴史など理論の流れ、問題の発展の経路を跡づけるような方法において不十分なようと思われる。

また、『百万人の化学史』というタイトルから筆者はボグデンの名著『百万人の数学』を連想したが、本書は一般の人々を対象とするには、あまりアピールしないのではないかと思う。しかし、一応の化学史の知識のある読者には役に立つと思われる。

化学史は、化学を専攻した者が副次的に研究・教育できる学問であるかに安易に考えられていることが少なくないが、専門が工業物理化学、資源および環境化学、および、科学技術と人間社会の関係を研究という著者が、適切な修練を経て、化学史の適格な研究者、教育者として本書を世に出したことに対し、深く敬意を表したい。

終わりに、些細なことであるが、いくつかのミスを指摘しておく。

頁40 7.2 気体の物理化学のはじまりの上から4行目の（Fookeの法則）のFはHの誤植。

人名の表記については

ラボアジエよりラヴォアジエ、
キャベンティッシュよりキャヴェンディッシュ
デーヴィーよりデーヴィ
ドルトンよりドールトン
とするのが妥当ではないだろうか。

（林 良重）

〔紹 介〕

鎌谷親善著

『日本近代化学工業の成立』、朝倉書店、
1989年9月25日発行、A5版、538頁、定価
8,755円。

日本の化学工業史は本書によって貴重な金字塔を得た。日本における近代化学工業の出発を扱った史書は少なくないが、本書はそれら従来の書と類を異にしているといえる。その特徴の第一は、本書では近代化学工業の原点に立ちかえって、膨大な一次資料を直接涉獵し、著者の独特の史眼で以て分析して、随所にそれを活用した点である。著者の本書執筆に対する際立った態度は従来の成書からの未消化の引用を極度に警戒して、納得の行くまで一次資料に当たった上で、伝統的な通説を再吟味して、新しい歴史像の提示を試みようとしている。

次に著者は自然科学を専門としない人文科学、社会学、経済学などの分野の人々をも意識して、このような科学史や技術史を通して歴史や社会を考察する場合の一つの拠点を提供しようと意図して執筆している。したがって単なる専門の化学技術史の記録に終わらず、幕末期から明治中期に至る間の世界的背景の中での日本の置かれた状況を深く認識しつつ、近代化学工業の成立過程を社会史的に浮き彫りにしようとした努力の跡が至るところに読みとれる。

しかし一次資料にあくまで忠実であろうとする本書の姿勢の故に、自然学者以外の読者にとってはあるいは叙述が繁雑で専門的に過ぎ、理解困難に陥る憂いもなきにしもあらずと著者自身もおそれている。それにもかかわらず、わが国の科学技術が世界の政治経済機構の中で新たな位置づけが問われている昨今の時勢の中にあって、その科学技術の重要な部分を占める化学工業の進むべき方向を求めるに当たって、本書のような視点に立って展開された歴史書により、まずその立脚点を顧みて、その基盤と体質を理解することこそ誠に重要な意義を持つと思われる。その意味で本書はま

た時宜を得た出版でもあるといえる。

本書の内容は次のような章から成り立っている。

1. 幕末期における化学と工業
2. 硫酸工業の創始——造幣寮における二つの硫酸工場——
3. ソーダ工業の創始——造幣局、印刷局、御料局——
4. 民間企業の創立——酸・アルカリ製造企業——
5. 人造肥料製造業

終章 日本近代化学工業の成立にみる特徴

この章立てを追ってもわかるように、日本における近代化学工業は無機化学工業の導入を以て始まった。すなわち19世紀後半の西欧における鉛室法硫酸、ルブラン法ソーダ、晒粉、過磷酸石灰の製造を基軸とした無機化学工業の移植・定着を見ることによって日本の近代化学工業の成立過程の解明が可能であろうとする著者の見解によって、まず本書の骨格が成り立っている。その肉付けに当たっては、従来のわが国の工業史が往々にして西欧中心主義の視点から離脱せず、日本が西欧技術に追いつく過程の歴史に重点が置かれていた嫌いがあるのに対して、本書は常にその時点での社会状況の下で受容されて行ったわが国化学工業の生の姿と性格を無前提に掘り下げることから始められている。

第1章において、著者は酸・アルカリの概念から説き起こし、幕末時代のわが国の西欧化学工業の理解が追求されている。すなわち酸・アルカリを軸にしてわが国化学史探究の新しい視点を著者はここに提供したともいえる。

第2章は著者が最も得意とし、また長年月をかけてその調査に精力を注いできた造幣寮の膨大な資料を縦横に駆使して、その厳密な分析をもとに、至る処で通説を打破して、硫酸製造によるわが国近代化学工業の創始の実態を克明に叙述している。したがってこの章は本書の圧巻であって、長く日本の化学工業成立史の研究に他では代え難い貢献を果たすものと思われる。

第3章では造幣寮での硫酸製造から、造幣局、

印刷局でのソーダ製造へと移行する発展期におけるわが国の西欧化学工業受容の実情が興味深く紹介される。特にわが国のソーダ工業史における史料調査が不十分であった点が指摘され、これを再検討して貴重な事実が発掘されて行く。その中でたとえば印刷局における岸本一郎、今井巖、西川虎之介のソーダ製造に果たした役割の再認識、印刷局のルブラン法ソーダ製造事業での先駆的業績の評価など、随所で眼が洗われる思いがする。

日本の近代化学工業の成立期は官営時代から民営時代への移行の時期に重なるので、第3章から第4章にわたっては、化学技術の内容とは別に、造幣局、印刷局、御料局からいかにして民間企業が巣立ち、発展していくかの社会的過程が詳細に叙述されている。それによって、日本の近代工業成立の一つの典型を把握することができる。本書が技術のための技術史を越えて、技術の社会史を標榜された所以でもあり、またそのことが本書に奥行きの深さを与えている理由でもある。

第5章では一転して人造肥料製造工業を主題と

して取り上げ、わが国における肥料工業の誕生からその発展、さらにそれにまつわる農政に至るまで紹介されていて、現在の化学工業への関連と系譜を想起させて興味は尽きない。

終章では本書全編にわたる時代背景のまとめと共に、著者は技術と人材、原料と市場、技術的特徴、化学工業の規模といった独特的の視点から近代化学工業の日本における成立の特徴を追求する筆を休めない。

最後に巻末に載せられた88頁にわたる注と文献、それに続く20頁の付表はそれ自身、貴重な一次資料を記録保存されたもので、本書の性格と価値を一層高めるものである。

以上述べたように、本書はすべて原資料の探索から始まって、史実の再吟味に基づいて構築された堅牢な構成の化学工業史であって、わが国科学史界に現れた本格的史書として、長く化学工業史研究の原点としての地位を占めるに違いないと信じる。

(芝 哲夫)

(p. 59 より続く)

- (3) 藤井清久「粒子論哲学からニュートン原子論へ——キリスト教的原子論の系譜」化学史学会編『原子論・分子論の原典1』(学会出版センター、1989)、5-32。
- (4) ロバート・ボイル(吉本秀之訳)「原子論哲学について」並びに『個別的質の歴史』、化学史学会編『原子論・分子論の原典1』(学会出版センター、1989)、33-35, 47-65。
- (5) 吉本秀之「ボイルとデカルト」『科学史科学哲学』No. 3(1983), 1-16.
- (6) 吉本秀之「ロバート・ボイルにおける科学と

宗教の関係(I), (II)』『科学史研究』No. 152 (1984), 193-200; No. 153 (1985), 10-17.

- (7) 吉本秀之「ロバート・ボイルの質の理論: 一次性質—二次性質の区別の分析」『化学史研究』1986, 97-113.

(補記: 以上のリストは完全なものであることを作製者は主張しない。もし洩れているものがあれば、編集部までお知らせ頂ければ幸いに存じます。)

作製者: 吉本秀之

[資料]

最近のボイル研究：文献リスト

(前書) 編集部では、最新の研究文献情報を文献リストの形で順次(不定期に)お届けすることになった。初回はロバート・ボイル。

以下の文献リストは、*ISIS* の *Cumulative Bibliography* が現在(1990年3月末)の所、1975年まであることに鑑み、原則として1975年以降のものに限った。主たる情報源は *ISIS*, *Critical Bibliography* の1975年版から1988年版までであるが、作製者の判断により *Critical Bibliography* の Index の ‘Boyle’ の項にとられていないものも採用した。それは、標題にボイルの名を挙げていない著作・論文でも、ボイルの思想や研究活動を理解するには欠かせない事柄を含んでいるものがあるからである。

なお、邦語文献は別立てにした。

Agassi, J., “Who discovered Boyle’s Law ?”, *Stud. Hist. Phil. Sci.*, 8 (1977), 189-250.

———, “Robert Boyle’s Anonymous Writings”, *ISIS*, 68 (1977), 284-287.

Alexander, Peter, “Boyle and Locke on Primary and Secondary Qualities”, *Ratio*, 16 (1974), 51-74.

———, “Curley on Locke and Boyle”, *Philosophical Review*, 83 (1974), 229-237.

———, *Ideas, Qualities and Corpuscles: Locke and Boyle on the External World*. Cambridge, 1985.

Beck, Daniel A., *Miracle and the mechanical philosophy: The theology of Robert Boyle in its historical context*. PhD dissertation, Univ. of Notre Dame, 1986.

Bolton, Martha Brandt, *The distinction between primary and secondary qualities: A philosophical and historical study*. PhD dissertation, Univ. of Michigan, 1973.

———, “The Origins of Locke’s Doctrine of

Primary and Secondary Qualities”, *Philosophical Quarterly*, 26 (1976), 305-316.

Bowen, Mary E. C., “This great automaton, the world”: *The mechanical philosophy of Robert Boyle*, F. R. S. PhD dissertation, Columbia Univ., 1976.

Boyle, Robert, *Opere, A cura di Clelia Pighetti*. Turin, 1977.

———, *Física, química y filosofía mecánica. Introducción, traducción y notas de Carlos Soñis Santos*. Madrid, 1985.

Buchanan, P. D., J. F. Gibson & Marie Boas Hall, “Experimental History of Science: Boyle’s Colour Changes”, *Ambix*, 25 (1978), 208-210.

Burns, D. Thorburn, “Robert Boyle(1627-1691): A foundation stone of analytical chemistry in the British Isles. Part I: Life and Thought. Part II: Literary Style ; specific contributions to the principles and practice of analytical chemical science”, *Anal. Proc.*, 9 (1982), 224-233, 288-295.

Büttner, Johannes, “Die physikalische und chemische Untersuchung von Blut im Robert Boyles “Memoirs for natural history of human blood”, *Medizinhist. J.*, 22 (1987), 185-196.

Bylebyl, Jerome J., “Boyle and Harvey on the valves in the veins”, *Bull. Hist. Med.*, 56 (1982), 351-367.

Christie, J. R. R. and J. V. Golinski, “The Spreading of the Word: New Directions in the Historiography of Chemistry, 1600-1800”, *History of Science*, 20 (1982), 235-266.

Crino, Anna Maria, “An unpublished letter on the theme of religion from Count Lorenzo Magalotti to the Honourable Robert Boyle in 1672”, *J. Warburg Courtauld Inst.*, 45 (1982), 271-278.

Debus, A. G., *The Chemical Philosophy*. 2 Vols. New York, 1977.

- , "Thomas Sherley's Philosophical Essay (1672): Helmertian mechanism as the basis of a new philosophy", *Ambix*, 27 (1980), 124-135.
- Dobbs, B. J. T., *The Foundations of Newton's Alchemy: or The Hunting of the Greene Lyon*. Cambridge, 1975.
- Drumin, William Arthur, *The Corpuscular Philosophy of Robert Boyle: Its establishment and verification*. PhD dissertation, Columbia Univ, 1973.
- Eamon, William, "New Light on Robert Boyle and the Discovery of Colour Indicators", *Ambix*, 27 (1980), 204-209.
- Golinski, Jan V., "Robert Boyle: Scepticism and authority in 17th-century chemical discourse", in Andrew E. Benjamin et al., eds., *The figural and the literal: Problems of language in the history of science and philosophy, 1630-1800* (Manchester, 1986), 58-82.
- Green, William J. "Models and Metaphysics in the Chemical Theories of Boyle and Newton", *Journal of Chemical Education*, 55 (1978), 434-436.
- Grilli, Mario, "Robert Boyle: Contributi alla fisica del Calore", *Physis*, 24 (1982), 489-517.
- Hall, Marie Boas, "Boyle's Method of Work: Promoting His Corpuscular Philosophy", *N. & R.*, 41 (1987), 111-143.
- Hall, Roland, "Antedatings from the 1660s", *Notes and Queries*, 219 (1974), 96-101.
- Hannaway, Owen, *The Chemists and the Word*. Baltimore, 1975.
- Harré, Rom, *Great Scientific Experiments*. Oxford, 1983.
- Hawthorne, Robert M. Jr., "Boyle's/Hooke's/Towneley and Power's/Mariotte's Law", *Journal of Chemical Education*, 56 (1979), 741-742.
- Heyd, Michael, "The Reaction to Enthusiasm in the Seventeenth Century: Toward an Integrative Approach", *Journal of Modern History*, 53 (1981), 258-280.
- Hutchison, Keith, "What Happened to Occult Qualities in the Scientific Revolution", *ISIS*, 73 (1982), 233-253.
- Jacob, James Randall, "The New England Company, the Royal Society and the Indians", *Social Studies of Science*, 5 (1975), 450-455.
- , *Robert Boyle and the English Revolution*. New York, 1977.
- , "Boyle's Circle in the Protectorate: Revelation, Politics, and the Millenium", *JHI*, 38 (1977), 131-140.
- , "Boyle's Atomism and the Restoration Assault on Pagan Naturalism", *Social Studies of Science*, 8 (1978), 211-233.
- Kaplan, Barbara Beigun, *The Medical Writings of Robert Boyle: Medical Philosophy in mid-seventeenth century England*. PhD dissertation, Univ. of Maryland, 1979.
- , "Greatrakes the stroker: The interpretation of his contemporaries", *ISIS*, 73 (1982), 178-185.
- Kargon, Robert H., "The testimony of nature: Boyle, Hooke, and experimental philosophy", *Albion*, 3 (1971), 72-81.
- Keele, Kenneth D., "The Sydenham-Boyle theory of morbific particles", *Med. Hist.*, 18 (1974), 240-248.
- Klaaren, Eugene M., *Religious Origins of Modern Science: Belief in Creation in Seventeenth-Century Thought*. Grand Rapids, Miss., 1977.
- Kronemeyer, Ronald Jay, *Matter and Meaning: Dualism in the thought of Robert Boyle, Isaac Newton, and John Ray*. PhD dissertation, Kent State Univ., 1978.
- Lennox, James G., "Robert Boyle's Defense of Teleological Inference in Experimental Science", *ISIS*, 74 (1983), 38-52.

- MCCann, Edwin, "Lockean mechanism. Appendix: Was Boyle an occasionalist?", in A. J. Holland, ed., *Philosophy, its history and historiography* (Dordrecht, 1985), 209-231.
- MacIntosh, J. J., "Perception and Imagination in Descartes, Boyle, and Hooke", *Can. J. Phil.*, 13 (1983), 327-352.
- Maddison, R. E. W., "The life of Robert Boyle: Addenda", *Ann. Sci.*, 45 (1988), 193-195.
- , "The portraiture of Robert Boyle: Addenda", *Ann. Sci.*, 45 (1988), 196-198.
- Markley, Robert, "Robert Boyle on language: Some Considerations touching the style of the Holy Scriptures", *Stud. 18th-Cent. Cult.*, 14 (1985), 159-171.
- Milton, John, *The influence of the nominalist movement on the thought of Bacon, Boyle, and Locke*. PhD thesis, Univ. of London, Imperial College, 1982.
- Oster, Malcolm R., "The Beaume of Divinity: Animal suffering in the early thought of Robert Boyle", *BJHS*, 22 (1989), 151-180.
- Pacchi, Arriago, *Cartesio in Inghilterra: Da More a Boyle*. Rome, 1973.
- Palmer, David, "Boyle's Corpuscular Hypothesis and Locke's Primary-Secondary Quality Distinction", *Philosophical Studies*, 29 (1976), 181-189.
- Pighetti, Clelia, *Robert Boyle e la scienza virtuosa*. Ferrara, 1974.
- , *Boyle: La vita, il pensiero, le opere*. Milan, 1978.
- , "L'opera pneumatica di Robert Boyle", *Cult. Scu.*, 20 (1981), 244-251.
- Renaldo, J. J. "Bacon's Empiricism, Boyle's Science, and the Jesuit Response in Italy", *JHI*, 37 (1976), 689-695.
- Sargent, Rose-Mary, "Robert Boyle's Baconian Inheritance: A Response to Laudan's Cartesian Thesis", *Stud. Hist. Phil. Sci.*, 17 (1986), 469-486.
- , *Robert Boyle and the experimental ideal*. PhD dissertation, Univ. of Notre Dame, 1987.
- Shapin, Steven, "Pump and Circumstance: Robert Boyle's Literary Technology", *Social Studies of Science*, 14 (1984), 481-520.
- Shapin, Steven and Simon Schaffer, *Leviathan and the Air-Pump; Hobbes, Boyle, and the Experimental Life*. Princeton, 1985.
- Shapiro, Barbara and Robert G. Frank, Jr., *English Scientific Virtuosi in the 16th and 17th Centuries*. Los Angeles, 1979.
- Steneck, Nicholas, "Greatrakes the stroker: The interpretation of historians", *ISIS*, 73 (1982), 161-177.
- Stewart, M. A., ed. with intro., *Selected Philosophical Papers of Robert Boyle*. New York, 1979.
- Walton, Michel T., "Boyle and Newton on the Transmutation of Water and Air, from the Root of Helmont's Tree", *Ambix*, 27 (1980), 11-18.
- Webster, Charles, *The Great Instauration; science, medicine and reform 1626-1660*. London, 1975.
- Yakira, Elkhanan, "Boyle et Spinoza", *Archives de Philosophie* (Paris), 51 (1988), 107-124.

(邦語文献)

- (1) 伊東俊太郎・村上陽一郎編, 赤平清蔵・吉本秀之解説, 赤平清蔵訳『科学の名著第Ⅱ期ボイル』朝日出版, 1989. これは伊東俊太郎「ボイル以前とボイル」; 村上陽一郎「化学の位置」; 赤平清蔵「ロバート・ボイル『形相と質の起源』と粒子哲学の形成」; 吉本秀之「ロバート・ボイル, 人と仕事」; ロバート・ボイル(赤平清蔵訳)『形相と質の起源』, よりなる。
- (2) 内田正夫「ロバート・ボイルにおける元素転換と成分粒子の概念」『和光大学人文学部紀要』18号(1983), 115-127.

(以下 p. 56 に続く)

編 集 後 記

本誌もいよいよ今号で通算第50号を迎えることができた。記念号とまでは行かなかったが、前会長と現会長からそれぞれ寄稿していただいた。また、論文と教育シリーズに力作を載せることができたので、60ページにおよぶ堂々とした号になった。お忙しい中を執筆してくださった各先生方に厚く感謝申し上げる。

先号から本誌の表紙の右肩に従前からある ISSN 番号のほかに CODEN 番号が付いたことに気づかれただろうか。これは本誌に掲載された論考が *Chemical Abstracts* 誌に収録されることになったのに伴う処置である。同時に国内でも『化学抄報』に収録されることになったが、同誌ではタイトルページがそのまま複写されて掲載されるので、今後本誌でも論文・寄書など欧文要旨を必要とする原稿では、文頭に邦語による要旨を付けていただくのが良いのではないかと思う。投稿規定も近くこの方向で改訂される予定であるから、お含み置きいただきたい。(武藤)

訂正

Vol. 16 (1989), p. 186. 右段上から 4 行目

CH_3HgCl を CH_3HgCl に訂正

各種問合せ先

○入会その他 → 化学史学会連絡事務局

郵便：〒133 東京小岩郵便局私書箱46号
 振替口座：東京 8-175468
 電話：0474(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)内田老鶴園

編 集 委 員

(委員長) 柏木 肇	
飯島 孝	井山 弘幸
藤井 清久	吉川 安
龜山 哲也	川崎 勝
小塙 玄也	武藤 伸
島原 健三	吉本 秀之

賛助会員名簿 (50音順)

(株)内田老鶴園
 勝田化工(株)
 協和純薬(株)
 三共(株)
 三共出版(株)
 山陽化工(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
 日本ユニカ一(株)
 (株)培風館
 肥料科学研究所
 理研ビニル工業(株)

化学史研究 第17巻 第1号(通巻50号)

1990年4月30日発行

KAGAKUSHI Vol. 17, No. 1. (1990)

[定価 2,060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)内田老鶴園

〒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.

『化学史研究』投稿規程 (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 つきのいずれかを著者が選択して指定すること。但し、編集委員会で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書き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。水性のインクや墨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. 読点はコシマ（、）、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「」に入れること。

16. 文献と注は通し番号1), 2)……を用い、本文中の相当箇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、以下に示す実例に準ずる。

例

〈論文〉

1) 仁田勇、「化学史周辺雑感」、『本誌』、1993、123-126頁。

2) 達本満丸、「姥鮫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 守133 東京都小石川郵便局私書箱46号

化学史学会連絡事務局

『化学史研究』編集委員会

会 告

1990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

日 時：11月17日(土)～18日(日)

会 場：千葉工業大学(千葉県習志野市津田沼 総武線津田沼駅下車)

シンポジウムテーマ：日本の化学・工業の曙と歩み

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

講演申込締切：6月15日(金)

講演希望者は葉書に一般講演かシンポジウムかの区別、講演題目、所属、連絡先
(住所および電話番号)を明記して送り下さい。

講演要旨締切：7月16日(月)

原稿は400字詰め原稿用紙4枚(図・表とも)にお書きいただき、会誌に印刷致
します(刷り上がり1ページ)。

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。

講演要旨集：会誌『化学史研究』Vol. 17, No. 3に掲載します。化学史学会会員には9月に
発送します。会員以外の方には当日1,500円で頒布致します。

なお、11月17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。

講演申込先：〒133 小岩郵便局私書箱46号 化学史学会

問 合 せ 先：〒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(TEL 0474-73-3075)