

化学史研究会編集

化学史研究

1983年 第2号
(第23号)

奥野先生追悼号

奥野久輝葬送式辞	立花太郎
奥野久輝先生のご逝去を悼む	石森富二郎
奥野さんを悼む	山崎一雄
奥野久輝先生経歴・著書・論文・解説等目録	

研究回顧——重付加反応の研究をめぐる——
岩倉義男 (47)

寄書
 プルシアンブルーの源流をたずねる日吉芳朗 (56)

総説
 リービヒ研究の現状W. H. ブロック
訳・解説 板垣良一 (61)

教育シリーズ
 金属触媒作用についてのテーラーの活性中心説
川井 雄 (75)

紹介
 戸倉仁一郎著『化学のあけぼの—化学者カンニツァロの生涯—』
小塩玄也 (83)

会告 表表紙, (82)

会報 (60)

内田老鶴圃

1983年7月

会 告

☆ 1983年度 年会の特別講演について

本年度の年・総会は、すでに御案内申しあげておりますように、10月15日(土)・16日(日)の両日、大阪大学理学部(大阪府豊中市待兼町)で開催されます。かねて交渉中の特別講演および招待講演がつぎのように決定されました。

特別講演：仁田 勇氏「化学史周辺雑想」(10月15日)

招待講演：宗田 一氏「江戸後期の製薬技術」(10月16日)

☆ 年・総会当日の宿泊について

本年は大坂城築城400年にあたりますので、大阪では10月1日からいろいろな記念行事が予定されており、年・総会当日は宿泊施設がかなり混雑するものと予想されます。宿泊の手配はお早目になさって下さい。

☆ 会則の変更について

さきにお知らせいたしましたように、本年度の総会で会則の変更がはかられる予定です。新会則の原案は本誌1982年第3号 pp.120-123に掲載されておりますが、会員各位の御意見をもとにさらに修正を加えたいう、総会に提出したいと思っております。ぜひとも活発な御意見をお寄せください。直接事務局まで、または同封のアンケート用ハガキの余白を御利用いただいても結構です。

☆ 「研究会」から「学会」への移行について

本会は従来研究会として運営されてきましたが、世話人会では創立10周年を機に学会に移行するのが適当であるとの結論に達しました。この点につき、また学会に移行した場合の会の名称につき、御意見をお寄せください。

☆ 会誌の名称について

創立10周年を機に会誌の名称を変更してはどうかという意見がちらほら出ております。「化学史研究」という誌名の可否などについて、アンケートを御覧のうえ御意見をお寄せください。

☆ 会費の値上げについて

印刷費などの高騰のため、本年度まではなんとか持ちこたえて来ましたが、来年度は会費を年5,000円にせざるを得なくなりました。事情をお察しのうえ、御協力ください。

KAGAKUSHI

The Journal of the Japanese Society for the History of Chemistry

1983, No. 2 (No. 23)

Editor: Hazime KASIWAGI

Recollections of My Studies on Polyaddition Reaction	Yoshio IWAKURA (47)
Historical Study on the Origin of Prussian Blue	Yoshiro HIYOSHI (56)
Liebigiana: Old and New Perspectives W. H. Brock (Translation with Note by Ryoichi ITAGAKI)	(61)
Taylor's Theory of Active Centers on Catalytic Action of Metals	Takeshi KAWAI (75)
<hr/>	
Memorial Contributions for Prof. Hisateru OKUNO.....	(84)

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

研究回顧

—重付加反応の研究をめぐって—

岩倉義男

(成蹊大学名誉教授)

はじめに

筆者らが高分子生成反応を分類して、その中に重付加反応なるカテゴリーを加えることを提案したのは大戦後間もない昭和22年のことであった¹⁾。その後の世界の動向の中で同じ考え方に立って、同様の分類法をとって来たのはドイツ学派である。今日この分類法は一部では当然のごとく使用されているが、ほかでは Carothers 流の分類法²⁾が依然として使用されている。有機合成反応として縮合反応、付加反応および重合反応をその基本反応にとるのが筆者らの考え方で、その上に立ってこれらの反応の繰返しにより高分子を生成する場合、それぞれの高分子生成反応を重縮合反応、重付加反応および高重合反応と呼称しようというのである。従って重付加反応は分子間の付加反応の繰返しで分子間に共有結合をつくって高分子を生成するものであって、この際簡単な分子の副生はなく、水素（イオンまたはラジカル）移動を伴うだけであり、この点で重縮合反応と明らかに区別することができる。ただし両反応とも逐次反応である点では同じである。

筆者らは、今でいう分子設計の立場に立って重付加反応設計をしたわけではなく、最初に手がけたポリメチレンジイソシアナートを利用しての高分子生成反応を展開して行く段階で、Carothers の付加重合と縮重合の分類法²⁾に対し、重合の定義を Berzelius の原点にもどって概念づけ、前記の分類法をとるようになっていったのである。

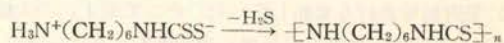
本稿では、筆者らの重付加反応の研究の跡を、当時の状況を回顧しつつ、まずその草創時代から入って見ていくことにする。

ジイソシアナートを用いる高分子合成のはじまり

筆者が東工大を卒業して、運よく東工大助手の職を得たのは昭和14年4月であった。その前年昭和13年には合

成繊維ナイロンが du Pont 社により工業化されていた。ナイロンの誕生は、確かに画期的な出来事であって、当時の世界に大きな衝動を与えたものであった。これを契機に、繊維素化学を中心にして進展していた高分子化学の研究分野に、新しい高分子合成化学の研究が米、独、英を中心に日本も加わって俄かに台頭し、急速に活気を呈していったのであるが、そこでは繊維素化学者の転進のほかにも新しく有機化学者の参加が当然行われていた。生理作用と化学構造の関係の究明を志して大学に残った筆者であったが、丁度高分子合成という新しい研究領域の展開期にも遭遇し、星野教授の要請もあって、結局高分子合成の途を歩むようになっていた。

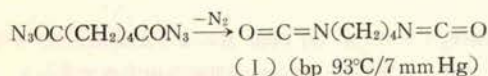
昭和14年早々、星野研究室では同級の中井周二君が、当時の中村東工大学長が入手したナイロン糸を塩酸分解して、その構成成分がヘキサメチレンジアミンとアジピン酸であることを確認していた。そんなこともあって、筆者は最初ナイロン66およびヘテロ原子を含むナイロンの合成などに専念していた。年も明け、昭和15年春、理化学研究所の恒例の研究発表会で、京大の小田研究室からポリチオ尿素の合成とその繊維化の発表があった。ヘキサメチレンジアミンと二硫化炭素からのジチオカルバミン酸塩より合成したポリチオ尿素を溶融紡糸すると合成繊維が得られるというものであった³⁾。



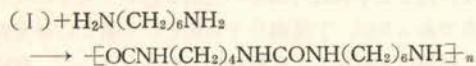
これより先、日本化学繊維研究所で合成一号なるポリビニルアルコールホルマール繊維の研究開発が、京大桜田教授、李升基博士らにより行われており、当時の日本の高分子研究者は新しい合成繊維を創り出そうとする意欲に燃えていた。

上述のような背景の中で、筆者らが星野先生指導の下に考え出したのがジイソシアナートを利用するポリ尿素合成であった。ポリチオ尿素に対抗してのポリ尿素合成ということでもあったが、星野先生にはエゼリンの合成研究以来、イソシアナートそのものが身近な化合物であ

ったのである。まずテトラメチレンジイソシアナート (I) を合成することに決めた。昭和15年(1940)5月の時点では文献に記載のない化合物であった(I)を Curtius 転位を利用して合成する計画で調べてみると、Curtius 自身が、(I)の一步手前のアジピン酸アジドまで合成していたのには驚くとともに一安心もしたものであった。ジアジドの分解をベンゼン中でゆっくり行い、真空蒸留により、淡黄色の、刺激臭のある液体を得たときは若かった筆者にはまずは大きな喜びであった。



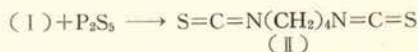
(I)のジオキサソラン溶液に等モルのヘキサメチレンジアミンのジオキサソラン溶液を加えると発熱しつつ烈しく反応し、白色の沈殿物を生成した。これが予期したポリ尿素であって、融点252~253°Cで、試験管中で加熱溶解し、溶融物にガラス棒をつけて引き伸ばすと長繊維が得られた。



これに力を得て、コルク酸やセバチン酸を原料とし、それらのジアジドのクルチウス分解により相当するヘキサおよびオクタメチレンジイソシアナートなどを合成した。そして各種のジアミンやジアミノ化合物との反応を行い、それぞれ相当するポリ尿素やポリ尿素型の高分子を合成した。一方昭和15年から16年にかけて、*Chemisches Zentralblatt* (引用文献としてはC.と略す)に記載された範囲内で外国特許を調べてみていて、ドイツのIG社と米のdu Pont社よりジイソシアナートを用いるポリ尿素合成の特許が出されていることを知った。

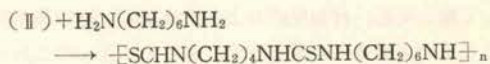
昭和16年春、金丸鏡、祖父江寛両教授により『高分子化学叢書』が企画され、基礎編第1巻『高分子生成論』では、星野敏雄教授も参加していた。そこで東工試の大橋、水谷両工学士と筆者とが執筆に協力することになった。この本は昭和17年5月修教社書院から出版され、391頁からなるもので、筆者はジイソシアナート及びジイソチオシアナート附加重合物についての一章を設けて解説した。この本は現在絶版になっているが、手許にあるものを見ると、原稿作製に一夏かけた昭和16年8~9月の時点の、わが国の高分子工業の実状もよくわかるように思う。その中で筆者の引用したIG特許としてIt.P. 367, 704 (C. 1940, I, 2556), F.P. 845, 917 (C. 1940, II, 1796)があり、du Pont特許としてF.P. 50, 489 (C. 1941, I, 1881)がある。

ついで筆者らは、ジイソシアナートの研究と平行して、同じく相隣二重結合をもつ二官能性化合物としてのポリメチレンジイソチオシアナートの研究を開始した。筆者らはモノイソチオシアナートの合成法に準じての合成法、すなわちまずはジイソシアナートと五硫化りんとの反応によりジイソチオシアナートを得る方法で、テトラメチレンジイソチオシアナート(II)を(I)より合成した。



次にはジアミンからのジチオカルバミン酸塩とクロロ炭酸エチルとの複分解により、ジイソチオシアナートを合成した。実験室的には後者の方が好収率を与え、便利であった。

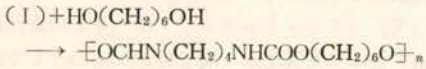
(II)とヘキサメチレンジアミンとをアニソールを溶媒として反応させると、はげしく反応して予期したポリチオ尿素を容易に合成することができた。これの溶融紡糸により、相当強力な繊維が得られた。



ポリウレタンの合成—ボルランの誕生

ポリ尿素やポリチオ尿素の合成などに成功した段階で、イソシアナートの化学反応性を考えて、当然のこととしてジイソシアナートとジオールとの反応という、もう一つの発想が生まれて来ていた。最初に筆者の選んだ組合せは、当時研究室で合成し易いという条件が優先して、(I)とヘキサジオールというものであった。またその時用いた溶剤は、たまたま研究室でよく使われていたアニソールであった。アニソールは星野研究室ではエゼリンの合成研究などで利用した溶剤であったのである。昭和15年6月某日のことであるが、ヘキサジオールのアニソール溶液に、当量の(I)のアニソール溶液を加え、180~200°Cで数時間、還流加熱が行われた。冷却すると繊維状の、結晶性ポリマーが析出した。熱アルコールで洗浄し、乾燥し、融点をはかった。PMT (Polymer Melting Temperature) 188~190°C。ぎ酸、フェノールに溶解するはかアニソールに溶解した。偶然に近い選択であったが、反応溶剤にアニソールを選んでいたのは大変幸運であったのである。ポリマーから溶融紡糸して得た繊維は引張り強度4~5 g/dを示した。ポリマーは溶融状態で熱および空気に対し全く安定であった。この点はナイロンより勝る性質として受け取れた。単純ではあるが創造の喜びを満喫した日日であった。この繊維に筆者ら

は、polyurethane から語源をとって、ポルラン(poluran)と命名した。



当時入手できるグリコールを用いて、各種のポリウレタンを合成したが、最初のポルラン以上の性能のものは出て来なかった。勿論これら一連の研究成果については、新しい高分子合成法の発見という立場で、それぞれ日本特許は出願していた。

前述したように、昭和16年にもなった時点ではフランスやイタリー特許として同一思考のポリマー合成法が、IG 社や du Pont 社から提出されていることがはっきりして来た。そして当然のことながら IG 社は日本にも特許出願していたのである。筆者らの大部分の特許は、かくして後に IG 特許の前に敗れ去る運命になっていった。

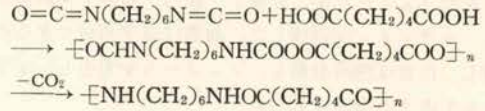
ポリウレタンに関する IG 特許は、前述の高分子生成論中の筆者の記述から拾うと、It.P. 374, 049 (C. 1940, II, 2099), 367, 704 (C. 1940, I, 2099) および Sw. P. 211, 291 (C. 1941, I, 2723) である。特にこのスイス特許には第二次大戦中ドイツで工業化したポリウレタン (Perlon U) 製造の基本部分が記載されていた。これは、ヘキサメチレンジイソシアナートとブタンジオールとをハロゲン化芳香族炭化水素中で加熱してポリウレタンを製造するものであり、得られたポリウレタンの PMT は 175~178°C としていた。(実際には PMT 183°C)。

戦後発表された P.B. Report, O. Bayer の報告⁹ および J.H. Saunders らの著書¹⁰ などから総合すると、Prof. Dr. Otto Bayer を主班とした IG の研究陣は、Carothers のナイロンに関する組織的なそして成功的な研究に刺激され、du Pont 社の研究や特許などに触れないような、新しいポリマーの合成研究には 1937(昭12)年に着手し、ジイソシアナートを用いての高分子合成法を見出し、この方法をジイソシアナート法とかジイソシアナート付加重合法またはポリウレタン重合法¹¹ などと呼称していたようである。

なお先の文献⁹によれば、さすがに du Pont 社は戦時中からジイソシアナートを用いてのポリウレタン合成の研究を展開しており、特許として U.S.P. 2, 284, 896, 2, 284, 637 (June 2, 1942) などがある。戦時中基礎的研究段階にとどまった du Pont 社は戦後になってからジイソシアナートを用いる工業を進展させたのである。

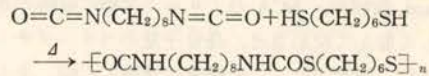
筆者らは、上記二社の特許を知るにおよんで、それまでの研究成果を昭和15年12月の理化学研究所学術講演会で取り急ぎ発表している。上記のポリ尿素やポリウレタ

ンの発表のほか、ヘキサメチレンジイソシアナートとアジピン酸との脱炭酸重縮合反応によるナイロン66合成の研究発表も行ってた。ジイソシアナートとジカルボン酸とを無溶剤またはクレゾール中で加熱反応させると、一次的には重付加反応をおこし、ついで脱炭酸してポリアミドを生成するものであった⁷。



このポリアミド合成法も特許出願していたが、これは日本で特許として認められるところとなった。

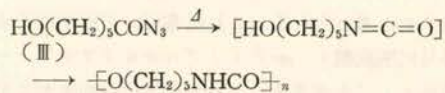
ポリウレタン合成研究と並行して、ポリチオウレタンの合成研究も行い、前記の理研の研究発表会で発表している。その中でオクタメチレンジイソシアナートとヘキサジチオールとの重付加反応で得られたポリチオウレタンは乳白色、透明性の、弾性と可撓性をもつ樹脂であった。素人眼には大変興味あるものに思えるものであった。



自己的重付加反応

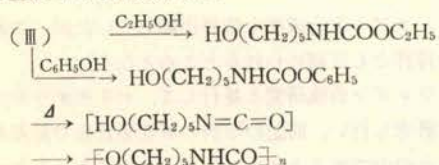
ジイソシアナートやジイソチオシアナートを用いてのポリマー合成は、典型的な付加反応の繰返しによるものであって、今日筆者らは重付加反応なる呼称をとっていることは前述のとおりである。しかし戦時中から戦後、新しい分類法の提唱までは Carothers 流の付加重合の一部と考え、付加重合の表現をとっていたが、本稿では理解し易さも考慮し、すべて重付加反応の呼称に統一して解説を進める事にした。

戦時中筆者は重縮合反応の分野でのナイロン66に対するナイロン6の関心に注目し、重付加反応の分野においても、自己的重付加反応による相当するポリウレタンを合成すれば、興味あるポリマーが得られるのではあるまいかと期待した。目標のポリマーはポリベンタメチレンウレタンであった。これを合成するには、ε-オキシカプロン酸アジド(III)からの方法が考えられた。

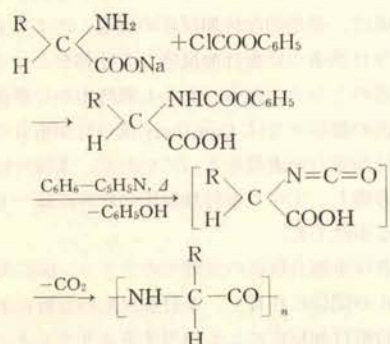


中間に生成する ω-オキシベンチルイソシアナートは分子内付加より分子間付加反応の繰返しが行先し、ポリウレタン生成の方が優先するであろうとの期待であった。結果は自己的重付加反応と表現し得るポリマー合成

反応が進行し、相当するポリウレタンを合成することができた。そこではホルランに匹敵するような合成繊維の夢ははかなくも破れたが、このポリウレタンは熱アルコールに可溶で、PMT 132~136°C、紡糸性良好で、長繊維を与えた⁹⁾。一方筆者は平行して自己的重縮合反応によるポリウレタンの合成も企画し、(Ⅲ)をエチルアルコールやフェノール中で分解し、相当するエチルおよびフェニルウレタンを合成した。前者は真空蒸留できるのに対し、後者は熱時分解し、フェノールを発生し、ポリマーを生成する事実を知った。



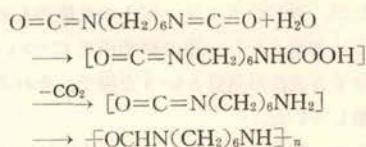
今でこそフェニルウレタンはイソシアナートジェネレーターとして熟知のものであるが、当時の筆者には、この現象は極めて印象深いものであった。戦後米国の Woodward 教授が、NCA のトルエン溶液に痕跡の水を触媒として加えて反応させ、高分子量のポリペプチドを合成した⁹⁾。筆者らは、この研究に挑戦した際、先のフェニルウレタンの特性を利用することにより、新しいポリペプチド合成法の確立に成功した¹⁰⁾。



自己的重付加反応のもう一つの研究として、ポリメチレンジイソシアナートと水との反応を検討した。ジイソシアナートと水との反応では、当然ジイソシアナートの一つのイソシアナートがまず水と反応し、カルバミン酸を生成すると考えられる。これは常温、常圧下で不安定で、容易に脱炭酸し、 ω -アミノアルキルイソシアナートを中間体として生成する。これが分子内付加をおこせば環状尿素になり、分子間付加の繰返しを行えばポリ尿素を生成することになる。

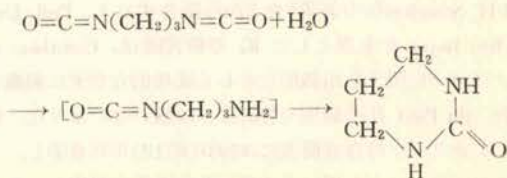
従って反応条件を選べば自己的重付加反応によりポリ尿素を好収率で生成できることになる。9員環生成の困

難性を考慮して、ヘキサメチレンジイソシアナートと水との反応を試みた。水を加えて一度煮沸し、放冷すると白色の沈殿物を生成する。これはポリヘキサメチレン尿素であって、ジアミンとジイソシアナートとの重付加反応で合成したポリ尿素と全く同じ性状のものとして得られていた¹¹⁾。



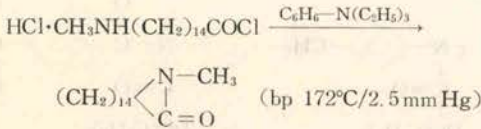
1953年出版の、ICI の化学者 R. Hill の書著 "Fibers From Synthetic Polymers" 中に筆者らの、その後の研究がジイソシアナートと水との反応でポリ尿素を生成する例として紹介され、同時に T. Lieser らのジカルボン酸ジアジドと水との反応によるポリ尿素合成も記述されている¹²⁾。これもジ酸アジドよりジイソシアナートを生成しての反応である。

上述のポリ尿素生成は、中間に生成したアミノアルキルイソシアナートが分子間付加反応の繰返しをおこした事を認めたものである。次にジイソシアナートと水との反応中間体の分子内環化付加反応の容易性を考慮に入れ、トリメチレンジイソシアナートと水との反応を多量のアセトン中で行った。アセトン溶液を濃縮すると結晶が析出し、融点 258~259°C の N,N'-トリメチレン尿素がほぼ定量的に得られた。この事実は先の反応機構をさらに強く支持するものであった¹³⁾。



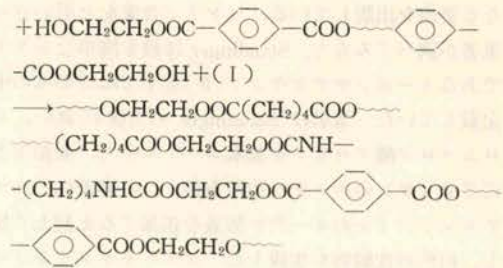
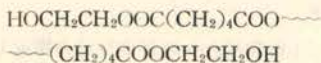
ついで大環状尿素化合物をジイソシアナートと水との反応で作ってみようという発想が生まれて来た。Ruzicka や Ziegler などの研究により、二官能性化合物の分子内環化反応は5, 6および7員環化は行われ易く、9, 10, 11員環化は難かしく、14, 15, 16員環化は再び容易になることが認められていた。また9員環化合物は樟脳臭を示し、15員環前後の環状化合物はジャ香臭を示すことも認められていた。この経験則によれば、15員環状尿素はジャ香臭を示すことが期待された。そこでドデカメチレンジイソシアナートを合成し、反応条件には当然高希釈法を採用して、ジイソシアナートと水とを大量のアセトン中で反応させた。予期した N,N'-ドデカメチレン尿素

は収率46%で得られたが、針状結晶、mp 202~204°Cでじゃ香臭どころか全く無臭であった。従来のじゃ香臭をもつ15員環化合物は環状ケトン、環状ラクトン、環状酸無水物などであって、これらと得られた環状尿素との大きな相違は水素結合を作り得る水素の有無である。なお14員および16員環状尿素も合成したが、融点192~194°Cおよび189~190°Cの針状結晶で、ともに無臭であった。水素結合の影響をより確かめるために15員環状アミドおよび環状ウレタンも合成したが同じく無臭であった。そこで筆者らは15員や16員 N,N'-ジメチル環状尿素の合成を試みたが、残念ながら成功しなかった。そこで16員 N-メチル環状アミドの合成を計画し、その合成に成功した。これは無色の液体として得られ、予想どおりじゃ香臭を示した¹⁹⁾。かくしてじゃ香臭とその化学構造の関係について一つの新しい知見を提供することができた。



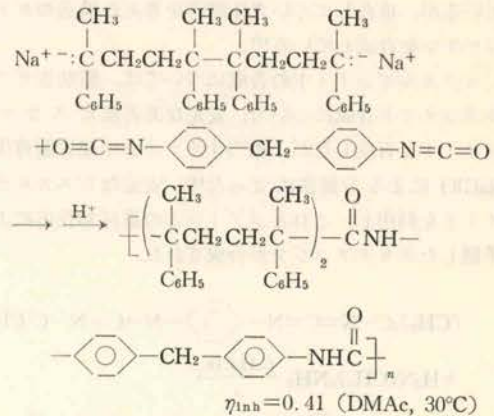
ポリウレタン弾性体の合成研究

昭和29年の頃、信州大の呉教授は、絹の生成機構研究会において、蚕の絹糸腺から吐き出される前の絹は結晶部分と非結晶部分からなっており、吐出の段階で延伸され、非晶部分も結晶化するという興味ある事実を発表され、高分子合成においても、この種のポリマーは合成できないだろうかという問題提起をされた事があった。この講演を聞いて筆者は、ジソシアナートを用いるブロック共重合体の合成を思い立っていた。両末端に水酸基をもつ低融点ブロックと高融点ブロックを作り、これらをジソシアナートとの重付加反応によりブロック共重合体を作ろうというものであった。試行錯誤的実験を経て、筆者らは分子量3,000ぐらいのポリエチレンアジベートジオール (mp 53~55°C) とポリエチレンテレフタレートジオール (mp 250~255°C) を作り、これらをニトロベンゼン中で(1)と反応させ、ブロック重付加体を合成した。高融点ブロックが15モル%含まれたブロック共重合体は引張り強度240 kg/cm²、伸度700%を示した。高融点ブロックが架橋効果を示した、線状の弾性体が、はからずも生成されていたのである¹⁹⁾。この研究は、du Pont社の弾性ポリウレタン繊維ライクラが公表される前から行っていたものであった。



新しいポリアミドの合成

アニオン重合の研究分野で、Szwarc教授により見出されたリビング重合が盛んに研究されていた時点において、リビングポリマーの活性アニオン末端は丁度グリニャー試薬と同じ反応性をもつことに着目し、リビングオリゴマーとしてα-メチル スチレン4量体ジアニオンを選び、これと芳香族ジソシアナートとの重付加反応を試み、結果として新しい型のポリアミドの合成に成功した¹⁹⁾。

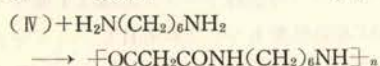
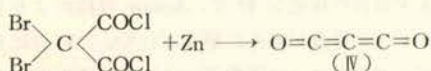


イオンの重付加反応の拡充研究

ジソシアナートやジソチオシアナートを用いる重付加反応は典型的なイオンの付加反応の繰返しでポリマーを生成するものである。この種のイオンの付加としてはほかにすぐケテンやカルボジイミドのそれが浮かんでくる。

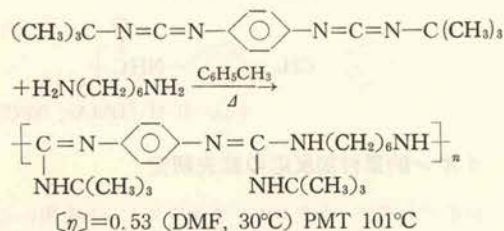
ジケテンやジカルボジイミドを合成し、それらを用いる重付加反応をとという発想をうけて、まずジケテンの研究に入った。戦後アメリカでは最も簡単なケテン(CH₂=C=O)に関する研究が随分盛んに行われた。筆者らの研究室でもケテンに関する研究の展開もはかっていた。ケテンについての研究の第一人者は Staudinger 教授であって、若き日の Staudinger は有機化学者で、ケテンの発見者として有名であり、1912年“Die Ketene”

なる著書を出版している。ジケテン合成を思い立った筆者が調べてみると、Staudinger は最も簡単なジケテンであるカーボンサブオキシド(IV)をすでにこの本の中に記載していた。筆者は Staudinger の方法に従い、ジプロムマロン酸クロリドを無水エーテル中で、亜鉛末と反応させ(IV)のエーテル溶液を得、この溶液にヘキサメチレンジアミンのエーテル溶液を添加すると烈しく反応し、白色の沈殿物を生成した。ポリヘキサメチレンマロンアミドの融点は235°Cで、僅かに分解をともなっていた¹⁷⁾。



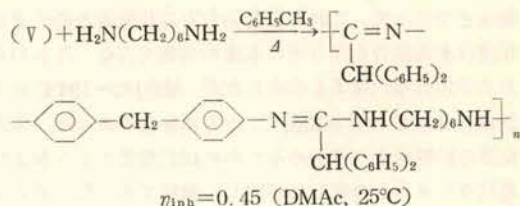
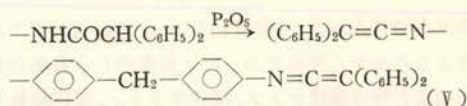
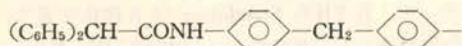
(IV)は重合し易い化合物であるので、合成したものは直ちに使用しなければならなかった。ジケテンの研究については、その後 A.T. Blomquist らによっても行われているが、重合しにくい立体障害を考えた構造のケト型ジケテンを合成している¹⁸⁾。

ビスカルボジイミドの合成については、脂肪族ビスカルボジイミド合成について、安定な芳香族ビスカルボジイミドを合成したが、相当するビスチオ尿素誘導体のNaClOによる分解法によった¹⁹⁾。安定なビスカルボジイミドを利用し、これとジアミンとの重付加反応により予期したポリグアニジンが合成された。

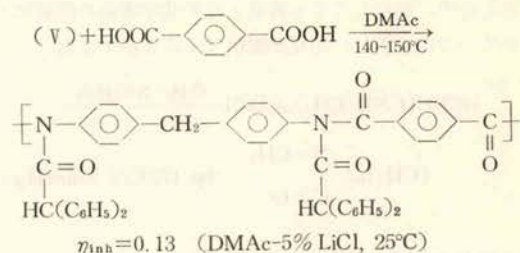


得られたポリグアニジンは塩基性のポリマーで、塩酸と反応してポリグアニジン塩を作り、水に溶け、高分子電解質の構造と粘度とを示した。

なおこの研究は、その延長としてビスケテンイミンの合成およびその重付加反応へと進展した。ビスケテンイミン(V)は相当するジアミンのN,N'-ジフェニルアセタミドをP₂O₅で脱水する方法により合成した。まず(V)とジアミンとの重付加反応では新しいポリアミジンが合成された²⁰⁾。



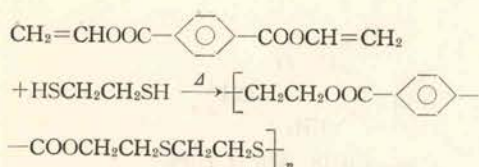
ついで(V)とジカルボン酸との反応では重付加反応について、転位反応を伴ったポリ(N-アシルアミド)の合成が確認された²¹⁾。得られたポリマーは低粘度であった。



ラジカルの重付加反応の研究

付加反応にはイオンの付加反応のほかにはラジカルの付加反応がある。その典型的なものに酸素効果またはペルオキシド効果で知られるオレフィン二重結合に対するメルカプタンの付加反応がある。このラジカルの付加反応を二官能性化合物に拡張すれば、ラジカルの付加の繰返しが行われ、ポリマーが合成されることになる。この考え方の研究は、実際にはC.S. Marvel 教授によりすでに行われていたが²²⁾、筆者の研究室でも、重付加反応の体系づけをも考えて、この方面の研究も行っていった。その代表的ものはジビニルエステルとジメルカプタンとをアゾビスイソプロピロニトリルなどをラジカルイニシエーターとして用い、加熱するものであった。酢酸ビニルとジカルボン酸とのエステル交換反応でジビニルエステルを合成したが、テレフタル酸と酢酸ビニルとの反応で収率は悪いがジビニルテレフタレートが合成された。これと等モルのエチレンジメルカプタンの反応を、アゾビスイソプロピロニトリルを触媒量に加え、窒素ガスで内部置換した封管中で80°Cで加熱して行った。生成したポリマーはPMT 135°Cで、良好な溶融紡糸性を示し、ラジカルの重付加反応によっても十分高分子量のポリマーが合成されることを知った²³⁾。

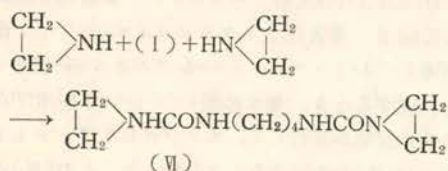
かくして筆者は、不飽和結合への付向反応の繰返しに



よる重付加反応は、イオンの重付加反応(自的イオンの重付加反応も含め)とラジカルの重付加反応とに分類すべきであるとの立場をとるようになっていった。

開環重付加反応の研究

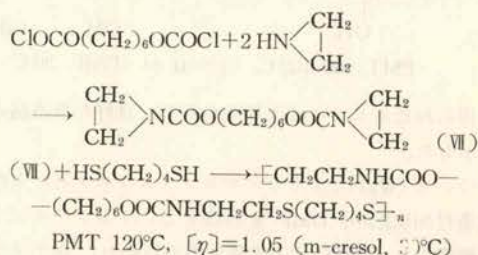
第二次世界大戦中の昭和18年早春の事であるが、ビスエチレン尿素(Ⅵ)が優秀な、万能接着剤としての機能をもつ化合物であることを、わが国に提出されたIG特許²⁴⁾より知った。(Ⅵ)がジイソシアナートとアジリジン(エチレンイミン)との付加反応生成物であることも手伝って、その時点で星野研究室には(Ⅵ)の製造研究が戦時研究として委託されることになった。この事もあって、その年夏の、筆者への召集令は即日帰郷という結果に結びつき、筆者は東工大での研究生活を続けることができた。(Ⅰ)とアジリジンとの付加反応をアセトン中で行うと、テトラメチレンビスエチレン尿素(Ⅶ)が合成される。融点124°C、白色、結晶性化合物であった。



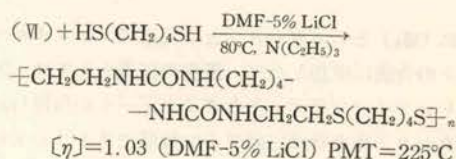
木材接着の場合には、(Ⅶ)を木材接着面に細粉として均一に塗布し、圧縮しつつ、130°Cで3時間加熱する。放冷後引張り強度を調べると木部破断といって接着面で剥離するのではなく、木材の方が切断していた²⁵⁾。この接着剤は、木材だけでなく、ガラスや金属などもよく接着する性能をもっていた。戦後この接着剤について、木材接着の場合、セルロースと(Ⅶ)との化学反応による接着の可能性もありと考えるようになり、この種の接着剤に反応性接着剤なる命名を提案したりした²⁶⁾。

反応性接着剤なる考え方を有機化学的に実証し、さらにはその考え方からより積極的に新しい高分子生成法を開拓して行こうとする意図の下に、(Ⅶ)の開環付加反応性を研究していった。(Ⅶ)とジメチルホルムアミドとの開環付加反応の繰返しで、相当する高分子量ポリマーを後述するように合成することはできたが、そこに行くまでには時間がかかり、むしろこの考え方から類推された同類の化合物、ビスエチレンウレタン(Ⅷ)を合成し、これ

を利用するポリマー合成の方が早々と成功していた。ビスクロロギ酸エステルとエチレンイミンとの縮合反応でビス-N,N'-エチレンウレタン(Ⅷ)が合成され、これとジメチルホルムアミドとの反応をジメチルホルムアミド(DMF)中、トリエチルアミンを触媒として行くと、高粘度のポリウレタンスルフィドが得られた²⁷⁾。これはまさに開環付加反応の繰返しにより、線状の、高分子量のポリマーが生成することを実証したものであった。

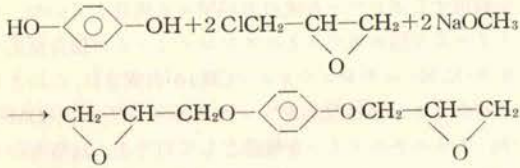


(Ⅶ)とジメチルホルムアミドとの開環重付加反応は、生成ポリマーが難溶性で、適当な溶媒がなく苦勞していたが、Nomex(芳香族ナイロン)の溶剤で有名になった、DMFに5% LiClを加えた混合溶媒の出現により、溶解性の問題を一気に解決して、線状で、高粘度のポリウレタンスルフィドの合成に成功した²⁸⁾。



かくして筆者らは、反応性接着剤の接着機構を解明しようとする目的もあって始めた開環付加反応の繰返しによる高分子生成反応に多大の興味をもつようになり、この種の反応に特に開環重付加反応と名付け、開環重付加反応の拡充に一層努力することになっていった。

エチレンイミノ基からの類推により、当然エポキシ基の開環付加反応性に着目し、ビスエポキシ化合物を用いる開環重付加反応の開発が進められていった。ビスエポキシ化合物としては、まずヒドロキノンとエピクロロヒドリンとの縮合反応で得られるビスグリシジルエーテル(Ⅸ) (高融点と低融点の異性体あり)が取り上げられた。エポキシ化合物に対しては第一モノアミンは2官能性化合物として反応するので、(Ⅸ_b) (高融点物)とアニリンとの反応がキシレン-DMF溶媒中反応温度137°Cで20時間行われた。予期した開環付加反応の繰返しが順滑に行われ、水酸基を側鎖にもつポリエーテルアミンが合成された²⁹⁾。



(VII_b) (mp 118-119°C), (VII₁) (mp 90-91°C)

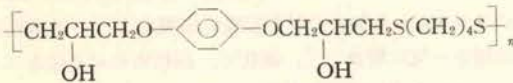
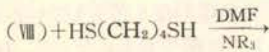
(VII_b) + H₂N-C₆H₅



PMT 159-162°C, $[\eta]=0.44$ (DMF, 30°C)

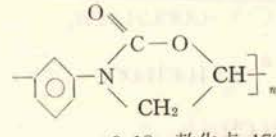
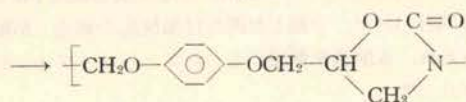
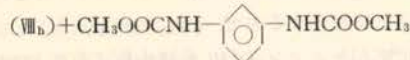
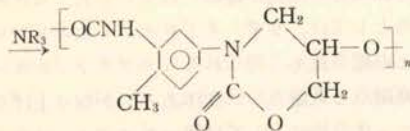
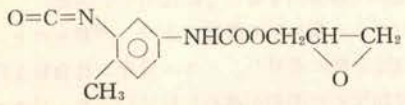
得られたポリマーは塩基性をもち、良好な熔融糸性を示した。

ついで (VII_b) とテトラメチレンジメルカプタンとの開環重付加反応が、DMF を溶媒とし、トリブチルアミンを触媒とし、100°C で1時間加熱で行われ、相当するポリエーテルスルフィドが合成された³⁰⁾。



PMT 103-110°C, $[\eta]=0.66$ (DMF, 30°C)

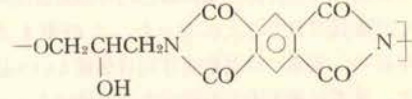
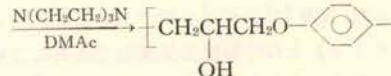
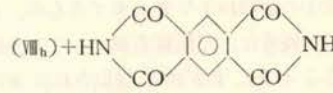
次に (VII_b) とビスウレタンとの反応で、ポリオキサゾリドンの合成に成功した³¹⁾。研究の経過としては、2,4-トリレンジイソシアナートとグリンドールから得られるモノウレタン化合物は三級アミン触媒でテトラヒドロオキサジノン環を含むポリウレタンを生成した。この事実から筆者らは、N-アリアルウレタンとエポキシドとの付加反応を試み、オキサゾリドンの新しい合成法を開発することになった³²⁾。ついでこの反応を二官能に拡張したというわけである。ただしこの方法では高粘度のポリ



$\eta_{inh}=0.18$, 軟化点 170°C

マーは得られなかった。

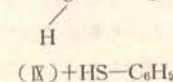
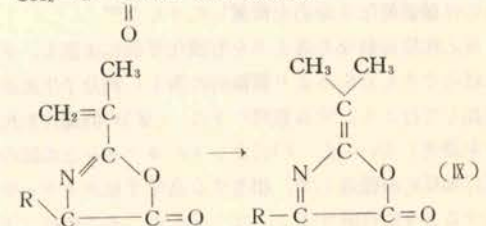
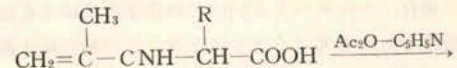
さらに (VII_b) とピロメリットイミドとの反応では、開環重付加反応が行われて、相当するポリイミドが生成した。ここでも高粘度の、有用なポリイミドの開発にはつながらなかった³³⁾。

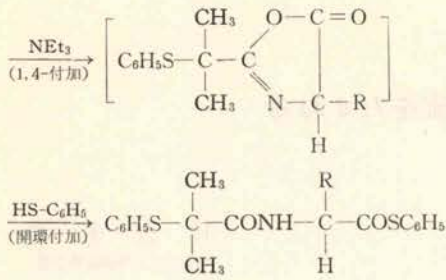


$\eta_{inh}=0.19$ (ClCH₂COOH, 30°C)

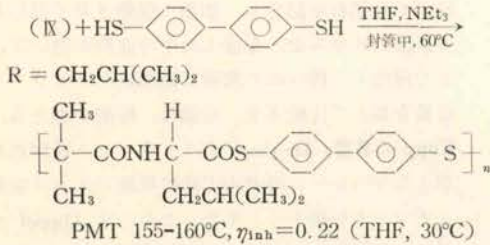
新しい型の重付加反応の研究

反応性高分子や反応性ビニルモノマーの研究を展開している段階で、筆者らはメタクリロイル- α -アミノ酸を脱水閉環して2-イソプロベニル-4-アルキル-5-オキサゾロンを合成するとき、無水酢酸-ピリジンで脱水閉環すると異性化反応が進行して、イソプロピリデンシエドオキサゾロン (IX) を生成することを知った。この (IX) の化学の研究を進めたところ、これは有機化学的にも、高分子化学的にも興味ある化学反応を行うことが見出された。例えば (IX) とチオフェノールをトリエチルアミンを触媒として反応させると、1,4-付加と開環付加反応とがおこって、(IX) 1 対チオフェノール 2 の新しい付加生成物が得られていた。





そこで、(K)とジメルカプタンとの二官能の反応に拡張したところ、1,4-付加反応と開環付加反応の繰返しが行われ、相当する新しいポリマーが合成された³⁴⁾。これは全く新しい型の重付加反応といえるものであった。



以上重付加反応の研究の草創期を歴史的に回顧しながら、筆者らが、この分野を開拓して行った経緯について述べ、さらにはその後の筆者らの重付加反応における研究展開を合成化学的に解説した。そして本稿を終えるに当たって筆者は、現在の心境においても高分子生成反応の一つの分野として重付加反応の存在意義を確信するとともに、そこにはイオンの重付加反応、ラジカルの重付加反応および開環重付加反応の三つの興味ある研究分野が存在することを特記しておきたいと思う。

(昭和58年5月31日稿了)

引用文献

- 1) T. Hoshino, Y. Iwakura, *Proceedings of the Japan Academy*, **23**, 9 (1947).
- 2) W.H. Carothers, *Chemical Reviews*, **8**, 353 (1931).
- 3) 目代 涉, 小田良平ら, 『理研彙報』, **19**, 1466 (1940).
- 4) O. Bayer, *Angew. Chem.*, **A59**, 257 (1947).
- 5) J.H. Saunders, K.C. Frisch, *Polyurethanes Chemistry and Technology*, Part 1. Chemistry, Interscience Publ. (1962).
- 6) 岩倉義男, 『合成樹脂工業叢書』, 6巻, 「ポリウ

- レタン樹脂工業』, 123-235頁 (1949).
- 岩倉義男, 『化学と工業』, **1**, 93 (1948).
- 7) 星野敏雄, 岩倉義男, 『合成繊維研究』, 第1巻第1冊, 407頁 (1944), 高分子化学協会.
- 8) 岩倉義男, 『合成繊維研究』, 第2巻第2冊, 65頁 (1944), 高分子化学協会.
- 9) R.B. Woodward, C.H. Schramm, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1551 (1947).
- 10) 岩倉義男, 石塚由雄ら, 『高分子化学』, **11**, 526 (1954).
- 11) 岩倉義男, 文献 7) 424頁 (1944).
- 12) T. Lieser, H. Gehlen, *Ann.*, **556**, 127 (1944).
- 13) 岩倉義男, 『高分子化学』, **4**, 94 (1947).
- 14) Y. Iwakura, K. Uno, *J. Org. Chem.*, **25**, 1227 (1960).
- 15) Y. Iwakura, Y. Taneda, S. Uchida, *J. Appl. Polymer Sci.*, **5**, 108 (1961).
- 16) Y. Iwakura, F. Toda, H. Katsuki, H. Watanabe, *J. Polymer Sci.*, **B6**, 329 (1968).
- 17) 岩倉義男, 『高分子化学』, **8**, 314 (1951).
- 18) A.T. Blomquist, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2021 (1957).
- 19) Y. Iwakura, R. Tsuzuki, K. Noguchi, *Makromol. Chem.*, **98**, 21 (1966); Y. Iwakura, K. Noguchi, *J. Polymer Sci.*, **7**, 801 (1969).
- 20) K. Kurita, Y. Kusayama, Y. Iwakura, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, **15**, 2163 (1977).
- 21) K. Kurita, H. Sakata, Y. Iwakura, *ibid.*, **16**, 667 (1978).
- 22) C.S. Marvel, R.R. Chambers, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 993 (1948), (以下13報まであり).
- 23) 青木治郎, 東京工大博士論文 (1961).
- 24) I.G. 日特155262, 『昭和18年特許公告』, 4265.
- 25) 岩倉義男, 『高分子化学』, **3**, 68 (1946).
- 26) 岩倉義男, 『接着-理論と応用』, 176-195頁(分担)(高分子学会編).
- 27) Y. Iwakura, M. Sakamoto, *J. Polymer Sci.*, **47**, 277 (1960).
- 28) Y. Iwakura, M. Sakamoto, M. Yoneyama, *ibid.*, **A1**, **4**, 159 (1966).
- 29) 岩倉義男, 松崎和弘, 『高分子化学』, **17**, 703 (1960).
- 30) Y. Iwakura, H. Okada, S. Yoshida, *Makromol. Chem.*, **98**, 7 (1966).
- 31) Y. Iwakura, S. Izawa, F. Hayano, *J. Polymer Sci.*, **A1**, **4**, 751 (1966).
- 32) Y. Iwakura, S. Izawa, *J. Org. Chem.*, **29**, 379 (1964).
- 33) Y. Iwakura, F. Hayano, *J. Polymer Sci.*, **A1**, **7**, 597 (1969).
- 34) Y. Iwakura, F. Toda, Y. Torii, R. Sekii, *ibid.*, **6**, 1377 (1968).

プルシアンブルーの源流をたずねる

日吉芳朗

(石川県立門前高等学校)

1. はじめに

化学史上の実験を再現しながら化学を学習する「化学史でたどる化学実験」のカリキュラム¹⁾を作成するなかで、現在のシアン化合物の研究の源流とみられるプルシアンブルーにとくに興味をもった。それは現在刊行されているいくつかの著書や論文をみると、その発見の記述はまちまちで多くのくい違い点がみられることや、当初は赤い牛の血液からつくられていたこの青い顔料が19世紀から20世紀の今日にいたるまでなお多くの問題を提起しつつその解明に努力がはらわれているからで、これらの観点から本物質を化学教育の立場から取り扱った試み^{2,4)}についてはすでに報告した。しかしその後の検討で、発見時における問題点や疑問点がさらに明確になったので、さきの報告を追加補足する意味をも含めてそれを以下に述べる。

2. プルシアンブルーの発見時における問題点

プルシアンブルーの発見に関して、その問題点のいくつかはすでに指摘しておいた³⁾が、ここではそれらの点をさらに詳細に検討してみる。

まずその原典と考えられるプルシアンブルーの製法を公にした Woodward の論文⁵⁾の英訳⁶⁾およびその脚注と、現在なお世界的に最も権威のある化学史書の一つとされている Kopp の著書⁷⁾よりその要点を引用する。

Woodward の論文: Diesbach がコチニール* のレーキを、この物質の煮出汁にミョウバンと硫酸鉄をまぜ、炭酸アルカリを加えてつくろうとした。その日たまたま炭酸アルカリがなかったので、同僚の Dippel から借りたものを用いたら、赤のかわりに青い染料ができた。そのアルカリは Dippel が動物油を蒸留するのに数回用いたものであった。これより Dippel はより容易な方法に

よって、炭酸アルカリに同じ特質を与え、同じ効果をつくり出す方法を見出した。1710年にベルリンの学会誌で公にされたが、その製法は秘密にされた(以上は英訳論文の脚注による)。その製法は酒石と硝石を混合し、加熱、爆発させて得られる炭酸カリウムを、乾燥した牛の血液と焼いて、水で浸出し、得られた溶液に硫酸鉄とミョウバン溶液を加えて沈殿させ、煮沸後、塩酸を加える。

Kopp の著書: Diesbach がミョウバンと硫酸鉄を加えたコチニールのせんじ汁に炭酸アルカリを加えてレーキを得ようとした。このとき Dippel が動物油を精製するため数回蒸留に使ったカリを用いたところ、期待した赤い染料のかわりに青い染料が得られた。Dippel はこれを観察し、この異変は用いられたアルカリによると考えた。彼は動物油を血液からつくっていたので、その生成のしかたから考え、アルカリと血液を焼いて、硫酸鉄溶液で沈殿させる方法を見出した。1710年にプルシアンブルーは *Die Miscellanea Berolinensia* 誌上に発表されたが、その発見者と製法は秘密にされた。その後、1724年に Woodward が *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* で公にした。すなわち炭酸カリウムを乾燥した牛の血液と焼いて、浸出し、得られた溶液に硫酸鉄とミョウバン溶液を加えて沈殿させ、塩酸を加える。

これより上の二つの記述は基本的には一致していると考えられる。そこで近年の書の記述部分の中から、くい違いなどがみられる点(詳細については文献を参照していただきたい)をあげ、上の2書をもとに考察してみる。

まず発見または発表された年代に1704年^{8,11,13,15)}と1710年^{9,10,12)}(文獻14)では1709年)の二つがあることである。ところが上記の2書には、少なくとも発見年代と思われる1704年という数字がみあたらず、筆者も現在のところ、この根拠については明確にできていない。

* 16世紀にヨーロッパにもちこまれたメキシコ原産の虫で、エンジ虫の一種である。サボテンの葉に生育し、その雌虫の体内に赤色色素が含まれている。

1710年というのはプルシアンブルーが雑誌で公にされた年だから、これを発見年代とする見方はできる。

発見者はいずれも Diesbach となっているが、J.C. Dippel¹⁶⁾ (1672, 3—1734) が大きな役割をはたしていることは否定できそうにない。偶然とはいえアルカリを貸し与えたのは Dippel であるし、その後の検討は実質的には Dippel におおっているようで、Woodward が公にした方法は基本的には彼の考案によるのではないと思われる。なお文献¹⁴⁾によると問題のアルカリは商人から得たとなっているが、この記述の根拠も不明である。

この発見のきっかけとなったコチニール染料と Dippel の動物油については、ふれている書^{9, 10, 12)} もあれば、まったくふれていない書^{8, 11, 13, 14, 15)} もある。またふれている書¹²⁾にしても、一部文献⁶⁾にもとづいて記述しているにもかかわらず、そこに記されているような方法で、生の牛の血液を用いてではプルシアンブルーは生成してこない。

プルシアンブルーが発見された地がドイツで、それから10数年後に、なぜ突然、イギリスでしかもラテン語^{5, 17)}でその製法だけが公表されたかを考えると、すでに指摘しておいた³⁾ ように、Woodward が実験研究を行い^{10, 12, 15)}、発表したとは認めがたい。文献⁶⁾のタイトルには「Woodward へのドイツからの通信」とある。

これらをまとめると、なお調査の余地はあるが、その発見の概要は以下のように推測される。

ベルリンの染料業者の Diesbach が赤色のコチニール染料をつくらうとしていて、たまたま同室で研究していた Dippel から借りたアルカリを使用したところ、青色染料が得られた。Dippel はかつてそのアルカリで動物油を処理したことがあり、しかもそれが動物の血液からつくられていたことを思い出した。これよりその青色染料の生成原因をつきとめ、前述のような乾燥した血液を用いる方法を発見した。そしてこの染料は1710年に *Miscell. Berolinensia* に発表され、販売されたが、その発見者と製法は秘密にされた。その後、1724年にイギリスの Woodward がその製法をドイツより入手し、ラテン語で *Phil. Trans.* に発表した。

このようにプルシアンブルーは250年以上も前に、現在の製造反応とはまったく別な、しかも偶然の過程で発見された物質であり、当初、製法なども秘密にされたこともあって、不明確な部分が多いことも、現在の混乱した記述の原因とも考えられる。しかしこの物質がその後のシアン化学の原点にあることを考えるなら、決してなおざりにしてよいものとは思われない。

3. コチニール染料と Dippel の動物油

以下において、プルシアンブルーの発見のきっかけを与えたコチニール染料と Dippel の動物油について行った実験と考察について記す。

コチニール染料：文献^{6, 7)}にもとづき、コチニールの煮出汁にミョウバン^{*1)}と硫酸鉄(II)溶液をまぜ、炭酸カリウム溶液を加えると、紫色沈殿が得られ、赤色のレーキを生じない。しかし、これに塩酸を加えると橙赤色の溶液が得られ、これを水浴上で蒸発乾固すると黒色物質が残る。これは酸性では橙赤色、アルカリ性では紫赤色を呈し、布には染めつくが、染料としての価値は不明である。このコチニール染料については、1731年に G.E. Stahl (1660—1734) が報告した⁷⁾とするものや、P.J. Macquer (1718—1784) が Stahl から聞いた⁶⁾ というものなどがあり、とくにこの年だと Macquer はまだ13歳で若すぎるようにも思える。また実験方法についてもどれだけ真実味があるのか疑問が残る。

しかし、ともかくコチニール、硫酸鉄(II)、炭酸カリウム、塩酸が使われたとするなら、なぜプルシアンブルーが生成したかを考えてみる必要がある。すでに文献³⁾で指摘しておいたように、Woodward が公にしたプルシアンブルーの製法というのは、現今の窒素検出法と本質的にかかわることがなく、また硫酸鉄(II)と塩酸を用いるところはシアン化物イオン(CN⁻)の検出法にほかならない。とするなら、発見時に使用された炭酸カリウムにはシアン化カリウムが混在していたことが推測される。

そこでコチニールのレーキをつくるさい、炭酸カリウムに微量のシアン化カリウムを混ぜたものを用いたところ、溶液の橙赤色をほとんどかくしてしまうほどのプルシアンブルーが生成してきた。したがって問題はどのようにして炭酸カリウムにシアン化カリウムが混入してきたかということになり、ここに Dippel の動物油が登場することになる。

Dippel の動物油：粉末にした牛の乾燥血³⁾ 10g を大型試験管(直径2 cm)にとり、導管をつけ、その先端を氷水で冷却した受器の試験管に入れておく。こうして通常の方法で乾留を行うと、きわめて強い異臭をもった煙とともに、やがて赤褐色のにごった液体が一部黒色油状物をとめない留出してくる。収量は3—5 mlである。一昼夜放置しておく透明になり、強い異臭とともにシアン化物イオンを含んでいる^{*2)}。この液体に沸騰石を入れ、

*1) ミョウバンを加えなくとも、とくに色の変化はない。

*2) 硫酸鉄(II)溶液を加え、煮沸し、塩酸を加えるとプルシアンブルーを生ずる。

蒸留して沸点が120°C以下の部分を集める。無色のややにごった液体が2—3 ml得られ、これも一昼夜放置しておくくと透明になるが、沸点からみて種々の物質の混合物で、異臭のあることやシアン化物イオンを含むことは蒸留前と同様である。しかし空気にふれるとすみやかに褐色に変わってくる。

筆者は文献^{18,19,20)}などからこの液体を Dippelの動物油か、あるいはこれに近いものと考えている。しかし後述するような理由から、なお断定しかねる面もある。文献16)によると Dippel は、はじめこの動物油を雄ジカの血液からつくったが、その後、骨やあらゆる動物質からつくったとある。筆者も鹿角や、中華料理店でスープをつくるのによく煮出して油をとり除いた²⁰⁾ブタの骨を乾留して、同様の液体を得たが、乾燥血にくらべて収率は悪い。

ところで Dippel の動物油の精製に炭酸カリウムを用いた理由であるが、これはかつて薬剤として使われており、急性や慢性の神経病、すなわち痙攣、舞蹈病、神経痛、リウマチ、痛風などに内服または外用された²¹⁾という。そこでシアン化物イオンを除去するために炭酸カリウムとともに蒸留したのではないかと考え、Dippel の動物油1 mlに炭酸カリウム1 gを加えたところ、発泡して、かなりの量が溶けてしまった。そのまま蒸留すると、多量のアンモニアが発生し、しかも留出てきた液体には相変わらずシアン化物イオンが存在するのである。一方残った炭酸カリウム中にもたしかにシアン化物イオンが含まれており、当時アルカリは貴重なものであったから、これを再利用したことは推測される。

しかしこれではシアン化物イオンの除去の目的は達成されない。しかもその後の実験で、Dippel の動物油を夏期なら4—5日間、冬期なら2—4週間密栓をして放置しておいても、シアン化物イオンが検出されなくなる。そしていったん検出されなくなったものは、加熱しても再びシアン化物イオンは生成してこない。そうならアルカリと蒸留する必要もなく、また空気にふれることで褐色になったものを精製するだけなら、アルカリを加えず再蒸留するだけですむのである。

そこで Dippel の動物油を放置しておくくとシアン化物イオンが検出されなくなることに関して、かつて薬剤で鎮咳去たん薬として用いられていたキョウニン水(杏仁水)²²⁾を思い出した。これは当初ベンズアルデヒドとシアン化水素を含むが、放置しておく間に両者は結合し、ベンズアルデヒドシアンヒドリンとなり無毒化される。このことから Dippel の動物油の成分を調べると、文献^{19,20,21,23)}によれば揮発性のアンモニウム塩、ベンゼンの

同族体、アミン類、それにピリジン、ルチジン、コリジン、バルボリン、ピロールのような複素環式化合物などの混合物ということで、シアン化物イオンが化学結合に入る可能性は考え難い。しかし、たとえばピリジンの水溶液に微量のシアン化カリウムを溶かしたのからは、もはやシアン化物イオンは検出されないし、シアン化カリウムが多くても、放置しておくくと次第にシアン化物イオンが消失していくことが認められる。現在のところ、筆者にはこの意味を説明できないので、今後の研究課題としている。

ところで江戸時代に出版された日本の医薬学の古典にジッペル油の記述がある。このうちの文献24)によると、「鹿角を乾留すると鹿角油が得られ、これは鹿角臭油とアルカリ塩液と揮発性塩の混合物で、これをシケイガラスで鹿角臭油とアルカリ塩液に分ける。そしてこの鹿角臭油を木炭と蒸留するとジッペル油が、アルカリ塩液を炭酸カリウムと蒸留すると鹿角精油が得られる」とある。とするなら問題の炭酸カリウムはジッペル油の精製のためではなく、ここでいう精油を得るのに使われたものとも考えられる。しかし実験をしてみると、使う試料が10 g程度の少量のためもあつてか、臭油と塩液は区別し難く、臭油と思われるものを除いた部分は黒褐色油状物で、これに炭酸カリウムを加えて蒸留したものから、炭酸カリウムを回収しそれを再利用することは無理と思われる。

そうしたことを考えたり、いくつかの著書などを調べているうちに、いったい Dippel の動物油とは何なのかと改めて考えてみたくもなる。その発見は1700年に Dippel によりなされたようだが、動物油の薬剤としての起源はさらに古く、1670年頃にイギリスの J. Goddard (1617—1674) が痛風の特効薬として特許をとった Goddard の滴剤ではないかと考えられる。この滴剤については文献25)に次の記述がみられる。「人骨あるいは頭蓋骨をよく乾燥し、くだいてレトルトに入れて蒸留すると、粘液、糖、油および揮発性塩が得られる。これを土中に埋めて3ヶ月間おき、さらに弱い火の上に2週間おいたあと油分を分離して貯える」。ここで蒸留以後の操作はシアン化物イオンを除去するためであろうか。同様に薬剤としてのジッペル油は、1822年刊の文献²⁴⁾には「軽くて清らかな澄んでいて香のしみとおる油」とあり、たしかに活性炭を用いて得たものは異臭というよりは澄んだ香がする。このことは異臭をもつ物質だけが木炭に吸着されたのであろうか。

ピリジンなどの発見者として著名な T. Anderson (1819—1874) は、1848年の論文²⁰⁾中に「鹿角油を水と

蒸留して分離し、多数回精留して純粋にした油の揮発性の部分は、昔、薬剤であった Dippel の動物油を構成していた」と記述している。また Liebig や Wöhler らがたずさわり、後に Fehling が編集した化学辞典¹⁹⁾の1871年版には、「動物油は動物成分、とくに骨(以前は鹿角)、肉、血液などを乾留することによって得られる青味がかった黒色、流動性、不透明の強い不快臭の油で、さまざまな物質の混合物である。精留をくりかえすと、まず揮発性成分が得られ、それは揮発性動物油または Dippel の動物油として知られている」とある。また1870年に Weber²¹⁾も、Dippel の動物油の製法として Anderson とほぼ同じ方法を述べている。

一方、近年の著書を見ると、Dippel の動物油の成分としてピロールなどをあげている書²²⁾もあるが、揮発しやすい部分ということを考えれば、主成分とはいいがたく、これらを成分とするのは動物油や骨油とよばれるものであって、Dippel の動物油ではないのではないかと考える。それにしても、また文献24)のような記述もあり混乱するが、文献16)には Dippel が、現在彼の名を冠してよばれている動物油を得たときの論文が引用されている。彼の学位論文で、ラテン語で書かれているらしく、ドイツ語訳もあるようだが、現在のところ入手できていない。

ともかくこれまでの実験や考察から、炭酸カリウムにシアン化カリウムを付与したのは動物油中のシアン化物イオンであったことは確かなようである。しかしこの動物油の精製にいかなる目的で炭酸カリウムが使われたのかがはっきりしないのであって、これがまたプルシアンブルーの源流をさぐる意味では重要な問題点の一つではないかと考える。

4. 終わりに

化学史上の実験を化学教材として生かす試み²⁰⁾の中で、偶然ともいえる機会²¹⁾に目についたプルシアンブルーについての調査が、数々の問題を提起してくれることになった。発見時の真相はなお不明確のままであるが、日常それほど気にとめることのない絵の具の青にこのような秘密が隠されていたことは筆者にとっても驚きであったし、この研究過程を生徒に話して聞かせたときの彼らの目の輝きは印象的で、教科書とはまた別の化学の面白さを感じてくれたようである。これはまたプルシアンブルーに限らず、おそらく他の物質の研究史においてもみられることで、本稿はその一例を提供したにすぎないのだろう。それとともに近年出版されている簡単な著作の記述をうのみにすることの問題性をあらためて認識

するとともに、たとえその全体を生徒に示さなくとも、教師のバックグラウンドとしての過去の研究史の調査の必要性を痛感した。

また以上の記述の中にもみられるように、化学史は化学の研究的な面にも一つの視点を与えてくれるように思われ、教育的な面からとともに、化学史をこのような方向からも検討してゆきたいと考えている。

謝 辞

本研究をなすにあたり多大な御指導と激励をいただいた金沢大学理学部阪上正信教授と故山岡望先生には深く感謝の意を表します。また文献収集などに御協力いただいた大沢真澄、宗田 一、林 良重、青木允夫、市場泰男、養輪真澄、巻出義紘、中西 孝、安田信吾、大島武史、高野嘉雄、矢田章人、崖 彰辰の諸先生方に謝意を表します。

なお、この研究の一部は、第4回(1976年)および第7回(1979年)化学史研究会と日本理科教育学会北陸支部研究会(1981年)で講演したものである。

文 献

- 1) 日吉芳朗、『化学教育』, **22**, 255 (1974).
- 2) 日吉芳朗, 阪上正信, 米田昭二郎, 『第11回東レ理科教育賞受賞作品集』, 12 (1980).
- 3) 日吉芳朗, 『化学教育』, **23**, 491 (1975).
- 4) 日吉芳朗, 『日本理化学協会研究紀要』, **10**, 68 (1978).
- 5) J. Woodward, *Phil. Trans.*, **33**, 15 (1724).
- 6) J. Woodward, *Phil. Trans.*, (abridged), **7**, 4 (1809).
- 7) H. Kopp, *Geschichte der Chemie*, Bd. 4, Braunschweig (1844).
- 8) 坐隠子, 『現代化学』, **No. 50**, 62 (1975).
- 9) 田沢康夫, 『化学の領域』, **13**, 738 (1959).
- 10) 植村琢, 後藤泰一, 『化学発達史』, 修教社書院(1943).
- 11) 永海佐一郎, 『化学の発達史及び私の体験』, 内田老鶴圃(1941).
- 12) A. Sutcliffe, A.P.D. Sutcliffe 著, 市場泰男訳, 『エピソード科学史 I (化学編)』, 社会思想社(1971). 原著の出版は(1962).
- 13) J.R. Partington, *A History of Chemistry*, Vol. 3, Macmillan and Co. Ltd. (1962).
- 14) F. Szabadváry, English translation by G. Svehla. *History of Analytical Chemistry*, Pergamon Press (1966). 原著の出版は(1960).
- 15) J.W. Mellor, *Modern Inorganic Chemistry*, Longmans Green and Co. (1925).
- 16) J.R. Partington, *A History of Chemistry*, Vol. 2, Macmillan and Co. Ltd. (1961).

- 17) 日吉芳朗, 『科学の実験』, **29**, 952 (1978).
- 18) C.W. Scheele, *The Discovery of Oxygen*, Part 2, Alembic Club Reprints, No. 8, Oliver and Boyd (1923).
- 19) H. v. Fehling, *Neues Handwörterbuch der Chemie*, Braunschweig (1871).
- 20) T. Anderson, *Trans. Roy. Soc.*, **16**, 463 (1844-9).
- 21) Weber, *Arch. Heilk.*, **11**, 544 (1870).
- 22) 『第7改正日本薬局方第1部解説書』, 広川書店 (1961).
- 23) C.R. Noller, *Textbook of Organic Chemistry*, 2 ed., W.B. Saunders Company (1958).
- 24) 宇田川榛齋訳述, 宇田川裕庵校補, 『遠西医方名物考』2巻, 須原屋伊八 (1822).
- 25) チャールス・エイチ・ラウォール著, 日野巖, 久保寺十四夫訳, 『世界薬学史』, 厚生閣書店(1932). 原著の出版は (1926).
- 26) 日吉芳朗, 『化学教育』, **30**, 207 (1982)

Historical Study on the Origin of Prussian Blue

Yoshiro HIYOSHI

(Monzen Senior High School)

Prussian blue has historically been considered to be the source of research works on cyanic compounds. As to its discovery there are many discrepancies found in the books published at present. This paper shows the points of the discrepancies and the author's experimental study to clarify the problems.

Since Prussian blue was discovered unexpectedly on

the way to prepare cochineal dye, main studies are made experimentally and documentally on Dippel's animal oil used in this preparation and considered to be one of the important origins of Prussian blue.

The process presented here may be also significant from the view point of chemical education.

〔会報〕

奥野会長の急逝にともない、6月11日に「会長選考委員会」が開催され、次期会長候補に立花太郎先生が内定しました。但し、今回は奥野前会長の残留任期を引き継ぐ形ですので、任期は本年10月より1年間です。立花先生の会長就任は、総会で正式に決定されます。

本会元委員であった故野村昭之助上智大学教授の御家族より、野村教授の蔵書約500冊が本会に寄贈されました。蔵書の内約150冊は本会で管理いたしますが、残りは適当な図書館に移管するなどの処置をとる予定です。つきましては、野村蔵書を広く会員に公開いたしますので、閲覧御希望の方は、下記まで御連絡下さい。

東京工業大学教育学研究室

藤井清久

電話 03-726-1111(内)2254

〔総説〕

リービヒ研究の現状

W. H. ブロック

板垣良一訳・解説

ここに板垣良一氏が訳出した論文は、ウィリアム・Hブロック博士が『ヒストリ・オヴ・サイエンス』誌に寄稿した総説「リービヒ研究の今昔*」を底本としている。しかし、もともとこの論文は博士がわが化学史研究会の要請を快諾されて、論文の初稿を編集委員会に送付されたものである。その際、いずれ推敲の後に『ヒストリ・オヴ・サイエンス』誌に印刷されるが、翻訳もしくは英文抄録ならば貴誌に掲載しても結構である旨の添書をいただいた。それゆえ早速訳文を作製、印刷に付せばよかったのであるが、荏苒日を空しうして今日に至り、掲載が著しく遅延したことはまことに遺憾であり、その責は偏に私、柏木にある。博士および会員諸氏に深くお詫びする次第である。板垣氏は博士の申越しの趣旨にしたがい、訳文を簡略に構成されたが、末尾の文献については、必要に応じて注釈を加えつつ、全文を採録するようにお願いした。論文を送付され、本誌への掲載をおいとめいただいたブロック博士に謝意を表する。

柏木 肇

〔解説〕

著者ブロック (William H. Brock) はイギリスにおけるもっとも活動的な科学史家のひとりである。現在、レスタ (Leicester) 大学において、ヴィクトリア期研究センター (Victorian Studies Centre) の所長 (Director)、科学史の専門講師 (senior lecturer)。1978—79年には英国科学史学会 (British Society for the History of Science) の会長。錬金術・化学史学会の機関誌 *Ambix* については '67年から編集に携わり、'68年以来編集主幹 (Honorary editor)。『プラウト (Prout) の化学的経歴』でレスタ大学から学位取得 (1966)。編著書には、『原子論論争』 (*The Atomic Debates*) (Leicester, 1967)、『H. E. アームストロングと科学の教授』 (*H. E. Armstrong and the teaching of science 1880—1930*) (Cambridge, 1973) がある。多数の論文があるが、主な研究対象は19世紀科学、科学教育であり、また本総説から明らかなように、リービヒおよびそれと関連するドイツ科学に対しても関心を寄せている。イギリスの科学教育との関係から明治期日本の科学教育にも注目している。たとえば工部大学校における工学教育について考察した「日本との関連、19世紀末における東京、ロンドンおよびグラスゴウの工学」がある。'The Japanese Connexion: Engineering in Tokyo, London, and Glasgow at the End of the Nineteenth Century. Presidential Address, 1980', *British Journal for*

the History of Science, 14 (1980), 227—243.

リービヒ (Justus von Liebig, 1803—1873) についての研究の現状を通視した彼の論考をここに翻訳し、化学史研究への一助としたい。リービヒといえば、リービヒ冷却管、カリ球、或いは、数多くの化学者を育てたギーセン大学の実験室等が思いおこされる。しかし、19世紀ドイツ科学の巨人ともいえるリービヒについての研究は、日本のみならず、世界的レベルにおいても驚くほど少ない。本論文は、この理由をさぐりつつ、リービヒ研究の新しい方向をうちだすものである。リービヒ研究は、化学という既成の学問分野の中だけではなく、経済学、社会学、農学、医学などの広い視野から行われる必要がある。その際、当時の時代状況をふまえて、化学という学問の自立の過程に注意してゆけば、必ずやリービヒのもつ新しい側面をえがきだすことができよう。本論文ではあまり言及されなかったが、ドイツの産業革命、なかでもドイツの化学工業とリービヒとの関連、或いは、エネルギー保存則成立においてリービヒのはたした役割など、興味をそそる問題は尽きることがない。

○邦語のリービヒ文献 (抄)

リービヒ著「諸力の関係と当量」、崎川範行訳編『エネルギー理論の成立』(創元科学叢書、1951) 所収。『化学

* 'Libigiana: Old and New Perspectives', *History of Science*, 19 (1981), 201—218.

通信』(Chemische Briefe) (初版1844年)の第5版第30
信の訳。

リービヒ著、三沢嶺郎訳「農業における理論と実際について」、『農業技術研究所資料H』, 1 (1951)。

リービヒ著、柏木肇訳『化学通信(1), (2)』(岩波文庫, 1952-57)。Chemische Briefe, 第1-16信の訳。

リービヒ著、吉田武彦訳『農耕と歴史、国民経済と農業』(農林技術出版社, 1976)、『農学と生理学への化学の応用』(Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie) (1840)の序論の2つの章の訳。

園上閑夫『唯物論形成の化学史的背景、リービヒ論考』(白東書館, 1949)。

飯沼二郎「ユストゥス・フォン・リービヒの輪作経営論」、『農業経済研究』, 22 (1950)。

田中実『化学者リービヒ』(岩波新書, 1951)。フォルハルト(J. Volhard)の『リービヒ伝』に依拠。

三沢嶺郎「リービヒの思想とその農業経営史上における意義」、『農業技術研究所資料H』, 2 (c, 1951)。

山岡望『ギーゼンの化学教室』(『化学史談』第2巻) (内田老鶴圃新社, 1953)、『リービヒ・ウェーラー往復書簡』(同, 第7, 8巻) (同社, 1966)。山岡の他の著作にもリービヒへの言及は数多い。

シェンチンガー著、藤田五郎訳『アニリン』(法政大学出版局, 1953; 新版1971)。これはフィクションではあるが、時代の雰囲気をうまく伝えている。

植村琢「Justus Liebig 1803-1873」、『化学と工業』, 21 (1968), 642-6, 801-4。

平泉貞吉「ギーゼンをたづねて、リービヒ記念博物館」、『香料』, 88 (1968)。

吉田武彦「リービヒのみた日本農業」、『化学と生物』, 14 (1976)。

椎名重明『農学の思想—マルクスとリービヒ』(東大出版会, 1976)。リービヒの農学思想への誤解をただす研究書。

柏木肇「日本における近代化学の成立、西欧の化学—19世紀化学の思想」、『科学の実験』, 29 (1978)。

成定薫・安原義仁「英国における科学の制度化—ギーゼン留学とロイヤル・カレッジ・オブ・ケミストリーの設立—」、『大学論集』, 6 (1978)。

山岡望「リービヒと私」、『化学史研究』, 8 (1978)。

リービヒ研究の現状

化学はラテン語とドイツ語を使ってわけのわからぬことを言っている。しかし、リービヒが語りだすと化学は力をもった言葉になる——グリム (Jacob Grimm)⁹⁾。

まず、「リービヒは19世紀化学の発展の立役者であった」の言葉に示されるようなリービヒ像を検討してみよう。現代のリービヒ研究者オットー・ゾンターク (Otto Sonntag) は次のように述べている。「[リービヒは] 当時のドイツ科学における事実上の代表者として位置づけられるようになった。……リービヒが古今を問わず、依然として最も広く研究されている化学者であることは間違いない。」¹⁰⁾ また、パーティントン (J. R. Partington) も大冊『化学の歴史』(A history of chemistry) の中では次のように語る。

リービヒは激しい気性の持主で、きびしい論争を数多く経験したが、悪意をもたず、そのうちに相手と和解しあった。また、もしそうでない時も、彼が間違っていたことはほとんどなかった。彼は腹藏なく批判を行ったが、(批評家がほとんどそうであるように) 批判が彼自身に向けられることを嫌った。彼は何事によらず、それから教訓をひき出すことを好み、ある考えをとりあげては、それを普及することに極めて真剣で熱心だった。……彼は通例、率直に自分の誤りを認め、それを訂正して学ぶのが常であった。彼は善良で親切であり、当時の最も偉大な化学者であることは明らかだったが、いわれなき虚栄心に悩むこともなかった¹¹⁾。

リービヒに対するこのような評価はいかにももっともであるかに見える。しかし、リービヒが科学史上それほど重要ならば、以下に述べるように、リービヒ研究がこれほど少ない事態はどのように説明できるのだろうか？ 実際に、『アイシス累積文献目録』(Isis cumulative bibliography), ウェルカム (Wellcome) 研究所の『医学史著作目録』(Current work in the history of medicine), アメリカ厚生省の年報『医学史文献目録』(Bibliography of the history of medicine), カルロ・パオローニ (Carlo Paoloni) の『リービヒ著作文献目録』(Bibliographie)¹²⁾ 等の標準的な書誌にざっと目を通してみよう。例えば、『アイシス累積文献目録』(1913-1965) では、ニュートンでは400項目以上、ダーウィンでは300項目以上、リービヒと同じ分野で比べれば、ベルセリウスでは56項目、ファラデーでは95項目、これらに対してリービヒにはわずか40項目 (1年あたり1項目にも満たない) が挙がっているにすぎない。1973年のリービヒ百回忌でさえほとんど注目をあびなかった¹³⁾。このことは、19世紀当時のリービヒの名声からみても、或いは、リービヒ関係資料の豊富さからみても首肯できないことである。

さて、当時のリービヒの名声は、1874年のA.W. ホーフ

マン (A.W. Hofmann) のファラデー講義に顕著である。この偉大な発見者の多方面にわたる天性とその豊かな業績を目のあたりにすると、秩序とか選択とかいう感覚に迷いが生じてしまう。それゆえ、リービヒの多様な遺産の中で、この機会に詳説すべきものと、全く時間がないために省かねばならないものとをどのように区別したらよいかわからない。しかしながら、私が真底から確信していることを率直に吐露することを許していただけるならば、人類の未来の世代に対する今世紀の寄与において、リービヒはファラデーに匹敵するただひとりの名前であり人物であるというのが最も適切であろう⁸。

イギリスの科学史家が19世紀を必ずしも「ファラデーの世紀」としない理由は別にしても、19世紀を「ダーウィンの世紀」と呼ぶのがふさわしいだろうか？ 「リービヒの世紀」と呼んではどうであろうか？

つぎに、印刷された出版物(パーオローニによれば少なくとも769)や未公開の手稿など、リービヒの研究については、19世紀の他の科学者一ただし、サー・ジョージ・エアリ (Sir George Airy) を除く⁹よりも資料が多いことは確かである。イギリスの専門科学史家は化学を専攻し、化学史家であった人が多く、われわれは誰でも資料の泥沼にあえいで汲汲たる状況であることを考えると、リービヒ文献の圧倒的な豊富さはやはり、厄介な問題である。リービヒ関係の資料が多くドイツにあり、ドイツ文字で書かれていることはイギリスの歴史家には多少の弁明になるとしても、ドイツの学者でさえリービヒ研究にたずさわることが少ないのはどうしてであろうか？¹⁰

いうまでもなく、研究においては量より質が重要であり、事実、特定の方面における研究は少なからず行われてきた¹¹。しかるに、今までのリービヒ研究には、リービヒの英雄的名声、ならびにリービヒ思想の外国への移植を主題とするものが目につくだけなのである。

以下において、リービヒ研究の新しい方向をいくつか示してみよう。フレデリック・ハウムズ (Frederic L. Holmes), ロバート・カーゴン (Robert H. Kargon), ヴァンス・ホール (Vance M. D. Hall), マーガレット・ペリング (Margaret Pelling), マーガレット・ロジター (Margaret Rossiter), バーナード・ガスティン (Bernard H. Gustin) などの研究がそれである。まず、フレデリック・ハウムズはリービヒの『動物化学』(Animal Chemistry)の複製版 (1964)¹²に116頁にも及ぶ序説を書き、生理化学の誕生においてリービヒが果たした役割を論じ、生化学の展開についても言及した¹³。また、ハウムズは『科学者人名辞典』(Dictionary of scientific

biography, DSB)の「リービヒ」の項で、リービヒとデュマ (J.B.A. Dumas) の率いるフランス学派との対立を扱った¹⁴ (リービヒやドイツの有機化学を著しく過小評価しているカプア (Satish C. Kapoor) の如き研究者もいる¹⁵)。さらに、ハウムズは『ベルナルと動物化学』(Bernard and animal chemistry, 1974)¹⁶において、動物化学におけるベルナル、リービヒ、デュマらの関連について新しいパースペクティヴを示した。たとえば、リービヒが述べた「元素や化合物の化学的性質の知識から、実験室反応で、生きている有機体内の諸物質の挙動を予言」(DSB, 346) できるであろうという1840年代における展望に対して、ベルナルが強い不満もっていたことが明らかにされている。この不満はまた、リービヒとミュルダー (G.J. Mulder) との間の喧しい論争の根本原因でもあった¹⁷。

リービヒと動物化学、医学、公衆衛生学、農業化学との関連については、最近、カーゴン、ペリング、ロジターらが研究している。ロバート・カーゴンは『ヴィクトリア期マンチェスタの科学』(Science in Victorian Manchester, 1977)¹⁸において、リービヒの許で学んだ人物がマンチェスタ地域に多く、一例えば、L. プレイフェア (Lyon Playfair), J. H. ギルバート (J. H. Gilbert), A. スミス (Angus Smith), J. アラン (James Allan), E. シュンク (Edward Schunk) など、リービヒが彼らに対し「新しい工業時代を握る鍵、新時代への努力における強力な武器」(p. 102) を化学に見いだすよう鼓吹したことを論じている。さらに、カーゴンはマンチェスタの科学的営為のタイプを、アマチュア (amateur)、愛好家 (devotee)、公職科学者 (civic scientist) および大学研究者 (academic) に分類した上で、リービヒの弟子達が「ヴィッセンシャフト (Wissenschaft, ドイツの学問理念) と国家への奉仕というドイツの信条と、実利主義と個人の努力への関心というイギリス的思考を結びつけ」(p. 107) た公職科学者となり、マンチェスタの深刻な公衆衛生問題に直面し、リービヒの化学病理学ないし病因論を応用する機会を得て、それによって自らの職業的地位の向上を果たしたと論じた。たとえ、化学だけでは公衆衛生を改善できなかったにしても、リービヒという名やリービヒ流の説明はヴィクトリア中期のマンチェスタその他の新興都市における科学の再編に役立つというわけである。

もっとも、ゾンタークが示したように、リービヒは1830年および40年代には、化学の物質的精神的効用という利点を強調していたが、50年代からは次第に、効用が唯一の目標ではないとの主張を強めるに至った。「科学

の実際的な有用性は直接的でもなければ即効的でもなく、また明確には予言可能でもないことが認識されないとすれば、それは満足されることない期待を抱いたり、〔したがって〕科学の究極的な効用に疑いをさしはさむことになるから、科学の進行を損うだけであろう。』¹⁷⁾

ゾンタークのこの結論は、リービヒが1863年にイギリス実利主義の旗手としてのF. ベイコンを非難する際の動機でもあった。リービヒはいささか誇張して「効用は技芸 (art) [すなわち技術] の目標である。つまり、技芸は目的を追求し、事物を求める。科学の目標はもっぱら真理の探究である。すなわち、科学は説明を模索する。』¹⁸⁾ と言う。この点でリービヒは、17世紀の自然哲学者にとってベイコンが注視すべき人物であったように、「ベイコンに目を向けている」¹⁹⁾ ことがわかる。結局のところ、カーゴンが言うように、イギリスにおけるリービヒの弟子達は彼の異なる伝言をふたつながら具現したのである。つまり、「公職科学者」という第一の波は、効用という言葉の唱えさえすれば当然保護を受けることができると考えた。その後、制度の中で「大学研究者」として働いた第二の波は純粋科学という表現を利用したのである。

また、ゾンタークは科学と宗教との関係を論じたリービヒの諸文献を集め、リービヒにとって「目的論的な見解こそが……すべてに共通する巨大な基盤である」²⁰⁾ と結論した。他方、グレゴリ (Frederick Gregory) が洞察しているように、政治的、社会的理由から、科学は宗教や観念論に対する武器であると表現したモーレシヨット (Moleschott)、ビュヒナー (Büchner) その他のドイツの唯物論者達は、リービヒの「体制」内的見解を好まなかった。²¹⁾ このことは、リービヒが軽視されてきたことの一つの理由になっているのかも知れない。また、ヴァンス・ホールは、植物ならびに動物という有機体について動力学的 (dynamic) な性質を強調するリービヒの見解に注目して、「彼の見解には曖昧な部分もあるが、生きている有機体は本質的に無機界と同じような力と因果の法則が適用される動力学的な系であるという観念が明確に表れている」²²⁾ と述べている。リービヒ自身は、生きている有機体を動力学的に考えることが新しい独自の視点であると思ったようであるが、ホールが史料によって示したところでは、それは生理学の大家ヨハネス・ミュラー (Johannes Müller) の所説* (*生命ある有機体では原理的には独自の生命力が現象を支配しつつも、機械的な因果関係も十分に認められるというもの) に近く、それに負うところが大きかった。もっとも、ミュラーの「自然哲学」(Naturphilosophie) に基礎をおく形而上学はリービヒの嫌悪するところだった。反面、目

的論者としてのリービヒは、ルートヴィヒ (Ludwig)、ヘルムホルツ (Helmholtz)、フィルヒョ (Virchow)、デュボア・レイモン (Du Bois-Reymond) からミュラーの門下の強い還元主義的傾向をうけ入れることもできなかった。ホールは、リービヒが生氣論と還元主義との板ばさみの中で進退きわまり態度を決しかねたことを、リービヒ軽視の理由の一つと考えている。つまり、リービヒの敵対者、批判者のみならず、忠実な弟子達、ホイッグ主義的の化学史家にとっても、彼が還元主義という「勝者の側」を支持しなかったことが彼にくみし得ない理由となるのである。また、ゾンタークが論じているように、「宗教を科学によってすべて置き換えてしまうという彼の同時代人のいく人かが貫徹した態度はリービヒのところではなかったかも知れないが、〔通俗的著作のなかでは〕科学に対して一層無理な要求を掲げて、却って知らず知らずこの方向に傾いていった」²³⁾ のは皮肉である。このような緊張状態こそは、現代の科学史家がリービヒを興味ある対象とみなすべき論点であろう。

病気を動力学的な化学過程とみなし、これに道徳的判断を加えなかったリービヒ疾病論の顕著な「世俗化」(secularization) への傾向は、マーガレット・ベリングの研究に指摘されている。彼女はオクスフォード大学の学士論文 (1971) で、リービヒと公衆衛生運動をテーマとし、それを敷衍した著作『コレラ、熱病およびイングランド医学1825-1865』(*Cholera, fever and English medicine, 1825-1865*)²⁴⁾ を出版した。この著作のはば3分の1は、病気を無機物毒性によって促進される不健全化の化学過程とみなすリービヒの疾病モデルの批判的検討にあてられている。このモデルは瘴気論衛生学者 (miasmatic sanitarians) の見解に適合していた。すなわち、病気は生きていた伝染病原体によって広がるのではなく、「発酵、腐敗、壊変を〔こうむる〕……有機分子に特徴的な変化の様式」(p. 120) によって広まるのであった。リービヒがイギリスの公衆衛生論争に極めて深くかかわったことは、弟子達や雑誌『ザ・ランセット』(*The Lancet*) を通じてエドウィン・チャドウィック (Edwin Chadwick) らのイギリスの医事衛生学者達と密接な関係にあったこと、また、コレラの本性についての論争の間に、リービヒがアナロジーを使う理論の採用に影響を与えたことなどから明らかにされている。これらについてはまだ決定的な研究がなされていない。ミュンヘン所在の手稿の研究を通じて、リービヒが行ったロンドンの下水処理のプランなどに関する考察も今後期待される課題である。

公衆衛生についてのカーゴンやベリングの研究は、こ

れまで少数の農業史家の注目するところにとどまっていたが、イギリスの農耕作業に対するリービヒの影響を再検討する必要があることを示している²⁵¹。例えばカーゴンは、ウィリアム・バクランド (William Buckland) が発見した糞化石、すなわち化石化したグアノの財政的な意義を指摘した宰相ピール宛てのリービヒの注目すべき書簡 (1843年3月14日) を引用して、イギリスの農学者や政治家に対する提言の時期と1846年の穀物法廃止の時期との符節の一致に着目している²⁶¹。

マーガレット・ロジターのアメリア研究では²⁷¹、都市植民者の「開拓者経済」的アプローチによる土壌の疲弊に苦しんでいたアメリカで、リービヒの農業プログラムがどのように定着したかが論じられている。アメリカには、イギリスのローズ (Laws)、フランスのブサンゴ (Boussingault) のような富裕地主実験家がおらず、いきおいリービヒの弟子たちは農場主や政治家から庇護を求めざるをえなかったが、彼らは直ちには庇護者の期待にそうことができなかった。そこでホーズフォード (Horsford) のように農芸化学を断念して、工業化学に転じ、そこで事業をおこす人々もあらわれた。農芸化学の研究が農事試験場で制度化されたのは、やっと1880年代になってからであった²⁸¹。またロジターは、アメリカではリービヒの思想が独占的傾向をもったこと、彼の体系に対する学問上の挑戦がほとんどなかったことを示した。しかし、ヴァンス・ホールが最近強調したことでもあるが、イギリスではこれと対照的に、農業に関するリービヒの見解は激しい論争をまきおこしたことはいうまでもない²⁹¹。ホールは、リービヒおよびその批判者たちの私信、講演、論文、パンフレットおよび彼の武器であった『アンナーレン』などをもとに (特に後続諸版における変更に留意しつつ)、イギリスの当事者に対するリービヒの諸見解に関して体系的な図式化を試みている。

カーゴン、ベリングおよびロジターらの研究はすべて、リービヒ学説の外国における普及と応用、いわゆる「文化転移」(transculturation) に関するものである。イギリスの社会を背景としてこのプロセスを理解するための出発点となるのは、ヴァンクミュラー (Wankmüller) が収集したギーセン実験室のクラス名簿³⁰¹、モレル (J.B. Morrell)³¹¹、ロバツ (Gerrylynn K. Roberts)³²¹らの論文である。これらは、実験室のリーダーとしてのリービヒの成功の必要かつ十分な条件を検討し、ホーフマンの指導とイギリスの伝統的自発主義 (voluntarism) のもとにおけるロイヤル・カレッジ・オブ・ケミストリの設立がギーセン体制のロンドンへの移植の成否をかけた試金石であったことを述べている³³¹。

さらに、公刊、未公刊のドイツ史料を駆使して作成されたバーナード・ガスティンの研究があるが、きわめて注目すべき成果である。ガスティンの論文はリービヒの初期の経歴と彼の弟子たちがかかわった産業との関連を論じたものであるが³⁴¹、その目的とするところは、「18世紀の末頃からはぼドイツ化学会が創設された1867年までのドイツにおける職業としての化学の成長と分化および社会組織化を解明する」(p. 3) ことであった。ガスティンは伝統的な歴史記述の観点 (ヒストリオグラフィ) を断固として拒否する。すなわち、19世紀末から20世紀初めにかけての化学におけるドイツの主導権の起源を、もっぱら学術研究への政府投資、大学間の競争、国家政策、或いは、リービヒの「発明」にかかる実験の訓練などに求める立場であり、「このようなヒストリオグラフィの方向は、重要な要因として若干の真理を含むが」とガスティンは次のように論じている。

この方向ではドイツ化学の実験室訓練の制度化過程におけるリービヒの革新性と彼が果たした役割および化学の保護育成においてドイツの諸領邦が演じた役割などを著しく歪曲することになる。19世紀における化学の開花は、断じて、リービヒの無類の才能や領邦の支持、或いは、両者の結合の単純な結果ではなく、本質的にはすでにリービヒ誕生以前に萌していた諸発展の結果であった (p. 24)。

このことは革新という事実が、イギリス同様ドイツにおいても、政府の施策とは全く無縁な状況の中で個人的企てによって生じたことを意味する³⁵¹。18世紀のドイツ諸大学における化学的ポストへの任用件数について長大なリストを掲げたフーフバウアー (Hufbauer) の見解に反して³⁶¹、「化学は学問的には傍系に属し、大学、実務を問わず、医学、鉱業、経済学等他の関心事に従属もしくは付随して存在していた」と論じてガスティンは次のように結論している。

たとえ、一つの自律的な学科としての化学の制度化、すなわち劣勢の地位にあった哲学部におけるその学科の成立は18世紀末にすでに保証される気配を見せてはいたが、この段階は、逆説的ではあるが、化学の訓練に対する明白な必要ないし需要の出現と時を同じくして初めて到来し得たのである (p. 50)。

ガスティンが一番のオリジナリティを発揮しているのはまさにこの点である。すなわち、実地の訓練を要求した階層のうち彼が要とみなしているのは薬剤師 (apothecaries) だからである。彼らは、1840年末頃のイギリスの化学者や薬種商 (druggist) 同様、すでに薬学の学問的内容を進歩させ、業者の社会的地位を高めることに関心を

抱いていたのである。

クレリン (John Crellin) も同様に未刊行の著作の中で³⁷⁾、化学者の養成と実験設備の創設に対する薬学の重要性を認めてはいるが、ガスティンは、化学史家が(特にドイツを背景にして論ずる際に)これまで薬学の重要性を無視してきたという、まさに問題の核心を衝いたのである。これこそリービヒの生い立ちと関心とがくりこまれた要因である。

18世紀の大部分を通じて、製薬業者 (pharmacist) は学問的職業のうちで最も低い社会的地位にあった。というのは、彼らの「修業」が学校教育ないし大学の修了証明によってではなく、年季奉公を経て獲得されたからである。18世紀も終りになると、医者による薬剤師の管理が強化され、旧式の薬局方を更新しようとする運動がおこり、ラヴォアジエの化学革命の趣旨を採用する必要から、製薬業者の訓練をより効果的に促進する方途如何という問題が提起され、マルクグラフ (Marggraf)、ヴィークレブ (Wiegleb)、トロムスドルフ (Trommsdorf) らは彼らの仕事場の一角に訓練の場を設けた。製薬業者養成のためのこれら私設訓練所はその後ますます多く大学町に設けられ(そこでは講師の獲得も容易であった)、各領邦の財政援助は得られなかったが、徐々に政府の承認をとりつけることになったのである³⁸⁾。

ここで想起されるのは、リービヒの父親(化学によって糊口する塗料・顔料の製造業者)が、薬剤師がより高い社会的地位にあることから、ある製薬業者(私設訓練所の設備はなかった)のところへ息子を徒弟に出したことである。リービヒは爆発事故を起こして親方の家を壊してしまったために解雇され、1820年、カストナー(K. W.G. Kastner)の許で化学実験を学ぶためにボン大学に送られ、翌年にはカストナーに随ってエアランゲン大学に転じた。後年リービヒはカストナーに酷評を下しているが、カストナーが今後の研究に取りあげられるべき人物であることは、リービヒの両親宛の手紙やガスティン、クレツ (Otto Krätz)、レーヴ (Reinhold Löw)³⁹⁾らの議論から明らかである。カストナーはつとに製造工業に対する化学の重要性を唱導し、重要な雑誌『全自然学文庫』(Archiv für die gesamte Naturlehre)の編者であった。リービヒはなにかにつけてカストナーの庇護を仰いでおり、彼がけなしたほどカストナーは「愚鈍な」分析家でも、取り憑かれた「自然哲学者」でもなかった。実際、カストナーはリービヒを相手にエアランゲンで私設の薬剤製造学校を開設することを望んでいたようである。また彼が、ヘッセン-ダルムシュタット大公にリービヒのパリ留学の旅費を捻出させたのもリービヒ

に対する好意に発した努力である。

その結果、周知のとおり、リービヒは1824年にギーゼン大学の員外教授に任用された。任用の条件については、1928年に出版されたドイツ語史料があるが⁴⁰⁾、一般にはあまり知られていない。リービヒは政府から薬化学を教えるという特別の責任を委ねられた。それゆえ、私設訓練所というカストナーの構想は、ひとつには政府の暗黙の承認および収入に対するリービヒの必死の要求のために、カストナーが望んだエアランゲンではなく、ギーゼンに実現したとあってよいだろう。モレルやガスティンが示したように、リービヒの名声が増し、彼の陳情や辞職を盾の脅しに屈して、政府は1833年までにリービヒの私設訓練所を「国家によって財源が賄われる、大学の公式、公共の機関」(Gustin, p. 99)として正式に認めた。W. グレゴリが入学したのは正にこの施設であったが、彼はこれが「18世紀の最後の四半世紀以来存在し、トロムスドルフの経営によって経済的に実現可能であり、科学的に健全な制度であることが立証された組織形態をリービヒが意識的に模倣した」⁴¹⁾ことに気がつかなかった(或いは、おそらく祖国スコットランドのモデルを目標としていたためにあえて関心を払わなかったかの何れかである)。ロイヤル・カレッジ・オブ・ケミストリ(RCC)について研究したロバツ博士⁴²⁾には失礼であるが、ガードナー (Gardner) やバロック (Bullock) らはおそらくギーゼン実験室のこのような起源に気づいており、これを彼らの実験化学の教習所のモデルにしたのではないだろうか?

製薬業者は常に化学薬品製造業と密接な連携を保っていた。すなわち、ドイツ諸領邦が化学の教授と研究とに積極的な財政援助を行い始める以前に、製薬業者は私的な教授によって収入を増加させるのみならず、「工業的」企業家として活動する強力な動機をもっていたのである。例えば、リービヒはすでに1823年、パリ滞在中に、フランスの染料会社に対して、自分の作った緑色染料を売り込み、その原料の供給者である父親がドイツの代理人として活動できる有利な条件を与えるように説得している⁴³⁾。リービヒは後には純粋な科学研究を主張するものの、彼が化学における商業上、工業上の利点を個人的に利用していたことは今後の大きな研究課題である⁴⁴⁾。それは、ガスティンやクレリンが製薬業者を、歴史的に「共同体の中での重要な技術的人材」として強調した趣旨と同巧の課題である。この点でトロムスドルフのところの303人の薬学「卒業生」のうち少なくとも40人が著名な工業家になったことは⁴⁵⁾、しばし熟考する価値がある。

リービヒが教師として初期の成功をおさめたのは薬化学においてであったが、奇妙にも、彼が名声を博したのはそのためではない(ファラデーに宛てた手紙で、イギリスを薬剤師や製薬業者の国と誤解していることから、リービヒは自分の成功が実務者の起源に求められることを覆い隠そうとした、と言えるかもしれない)。ヴァンクミュラーがあげたリストをみると、外国人学生が分析化学や有機化学を学んだのに対して、薬学を学んだのはドイツ人学生だけであることがわかる。すなわち、ブロック、ジェイムズ・ブレイク (James Blake)、ファウンズ (Fownes)、ベンジャミン・ポール (Benjamin Paul)、ステンハウス (Stenhouse) などの、やがては薬学、製薬業、病院化学 (hospital chemistry) に従事したイギリス人留学生たちでさえ、リービヒに就いて化学を学んだのであって、薬学ではなかった。

筆者が簡略に他のところで述べたように⁴⁶⁾、リービヒとホーフマンが指導した1846年の国際合弁組織は、硫酸キニーネ製造の際のキニジンの廃棄物中に量不明のキニーネが残存するというリービヒの発見から利益をあげることを企てた。リービヒが当該の精製過程を公表する数日前、すでにブロック (ロバツ博士が明らかにしたように、RCC の設立に深くかかわった人物) がその特許をえていたことが判明した。イギリスの医学関係のジャーナリズムの間にはかなり批判的な議論が展開し、イギリス-ドイツ共同謀議の嫌疑ありと、これを問題にする言辭がとびかった。ギーセン大学総長をも巻き込んだこの共謀のかなり驚くべき真相はリービヒ-ホーフマン往復書簡に明らかであるが、まだ完全には転写、翻訳されていない⁴⁷⁾。

モレルやガスティンが実証したように、ドイツの公刊史料から(特に出版されたリービヒ書簡集から)⁴⁸⁾ さえも、多くの事実が発掘できるとすれば、ほとんど未開拓の膨大なリービヒ文書の中にどれほど興味をそそる事実や重要な論点が隠されているか想像を超えるものがある。控え目にみても、ギーセンのリービヒ博物館協会には約1500点⁴⁹⁾、ミュンヘンのバイエルン国立図書館には6000通以上の書簡がある⁵⁰⁾。後者のコレクションは「リービヒギアーナ」(Liebigiana) と標示されており、リービヒの孫ユストゥス・カリエール (Justus Carrière) が忍耐強く集めたものである。1909年、フォルハルトが大冊のリービヒ伝を書いた時、一部の史料としてこのリービヒギアーナを使用したと言う⁵¹⁾。

ギーセンやミュンヘンには次のような人物との書簡がまだ未開拓のままうずもれている。工業家たち、クレムレンニング (Carl Clemm-Lenning) (80, 数字は確認され

た書簡の数)、ゴリュブ-ブザネ (E. F. V. Gorup-Besanez) (39)、ヘンネベルク (W. Henneberg) (11)、クルマン (F. Kuhlmann) (36)、マクドナルド (J. R. Mc Donald) (52)、マルクヴァルト (L. C. Marquart) (26)、ゼル (K. Sell) (20)、メルク (E. Merck) (11): 著名なイギリス人、バ克蘭ド (W. Buckland) (11)、小詩人で衛生学者のボナー (Charles Boner) (7)、ドーベニ (C. Daubeny) (41)、グレアム (T. Graham) (15)、ヘンリ (W. C. Henry)⁵²⁾ (11)、ロースン (H. Lawson) (13)、メキィ (J. C. Mechi) (18)、クラム (Walter Crum) (26)。クラムの娘マーガレットは、1852年にW. トムソン (W. Thomson, Kelvin) と結婚する以前に、既婚のリービヒに想いを寄せていたようである: アルバート公のサークル、たとえば、ベッカー (Ernst Becker) (11)、サー・ジェイムズ・クラーク (Sir James Clark) (15): 主として英語圏内のリービヒの弟子たちでは、ブライス (Blyth) (20)、ブロディ (Brodie) (4)、ジョーンズ (Bens Jones) (9)、ファウンズ (Fownes) (5)、フラン克蘭ド (Frankland) (8)、グラッドストーン (Gladstone) (7)、グレゴリ (Gregory) (49)、ホッジス (Hodges) (10)、ホーズフォード (Horsford) (14)、プレイフェア (Playfair) (41)、スタウイア (W. S. Squire) (12)、ステンハウス (Stenhouse) (14)、トムスン (R. D. Thomson) (12)、ホーフマン (Hofmann) (57): 出版業者、ファレントラップ (F. Varrentrapp) (36)、彼はリービヒのかつての弟子で、ビューグ (Vieweg) (59) の経営に加わった。ウォールトン (T. Walton) (57)、ヴィンター (C. F. Winter) (40): スペインの翻訳家トルレス (Ramon Torres) (21): 同時代のフランス人やドイツ人からの書簡も啓発されるところが大きい。たとえば、ブランシュ (R. Blanchet) (30)、ブフ (H. Buff) (118)、フレミ (E. Fremy) (7)、フレゼーニウス (Fresenius) (9)、ゲイリュサック (Gay-Lussac) (18)、ジェラルド (Gerhardt) (24)、クナプ (F. L. Knapp) (41)、コルベ (Kolbe) (39)、マグヌス (G. Magnus) (29)、ミュルダー (G. T. Mulder) (21)、ペルーズ (J. Pelouze)⁵³⁾ (116)、ペテンコーファー (M. Pettenkofer) (64)、レテンバヒャー (J. Redtenbacher) (19)、フォークト (K. Vogt) (44)、コップ (Kopp) (303)。コップの手紙が『アンナレーン』⁵⁴⁾ 編集の際に廃棄された主題について解明するにたてになることは疑いが無い。最後になるが重要なことは、外国の製造業者からリービヒに宛てた手紙が実に膨大なことである。それらは、ビール、肥料、グアノ、鏡の銀めっき、食品化学によって提案された新しいインスタント食品 (convenience food) などへの助言や是認を求めたものである⁵⁵⁾。

これらの豊富な史料を開拓、研究するには多くの時間と労力が必要であろう。けれどもこれらの残存史料は、リービヒの生涯や彼を化学に関心を抱いた各種グループのヨーロッパにおける中核とみなしてきた科学史家のリービヒ解釈に対しても新しい光明を投ずる⁵⁶⁾。つまり、これらの文書の研究によってヨーロッパ全体の化学工業の発展を新しい見取図のもとに再構成することができるはずである⁵⁷⁾。例えばボルシャイト (Borscheid) は、「バーデン政府は農業への化学の応用を助成することによって、工業化されたイングランドの状況と競合しつつ、農夫や農業労働者が革命に狂奔するのを阻止しようとした。ギーゼン型の実験室を後援し、肥料から、食料、コールドール生成物へと工業の多様化をはかったのはこの政治的決定のゆえであった。すなわち、専門的な訓練をうけた化学者の数が増大するにしたがって、彼らは次第に農産加工業や大学にポストをえることができなくなり、いきおい外国や自らが考案した新しい工業に職を求めることになったからである」⁵⁸⁾と述べている。

こうして開けゆく「新しい展望」は化学史家と経済史家を緊密に結びつけるにとどまらない。それは、ヴィクトリア期において、化学、農業、生化学、公衆衛生、科学教育および不可避免的に要請される研究活動の制度化など、事態の新展開に対して、はたしてリービヒの寄与は、その才幹、衝動または野心を発揮することによって直接的に行われたのか、それとも、その方法論的資産体系の適用を通じて間接的に作用したのか、の問題を一挙に解決へと導くであろう。

文 献

- 1) J. グリム『ドイツ語大辞典』(Jacob Grimm, *Deutsches Wörterbuch*) (1854) 縮小版 (1890; repr. Hildesheim, 1966) viii, 336-7; C. ハーブリーヒ「ユストゥス・リービヒ, 100回忌によせて」(Christa Habrich, 'Justus Liebig zum 100. Todestag'), *Münchener medizinische Wochenschrift*, **115**(1973), 791-4. p. 793から引用。
- 2) O. ゾンターク「宗教と科学, リービヒの思想」(Otto Sonntag, 'Religion and science in the thought of Liebig'), *Ambix*, **24** (1977), 159-69. p. 159.
- 3) J. R. パーティントン『化学の歴史』(J. R. Partington, *A history of chemistry*), iv (London, 1964), 300.
- 4) C. パーオローニ『ユストゥス・フォン・リービヒ, 印刷史料総目録』(Carlo Paoloni, *Justus von Liebig, Eine Bibliographie Sämtlicher Veröffentlichungen*) (Heidelberg, 1968; 第2版準備中), 筆者の書評参照, *Ambix*, **17** (1970), 130-2.
- 5) ミュンヘンでリービギアーナ (Liebigiana) の小さな展示会があり、『ギーゼン大学新聞』(*Gießener Universitätsblätter*) 第6号 (1973年4月) はリービヒ特別号。内容は筆者の論評を見よ, *Ambix*, **21** (1974), 88-89. 他の記念出版物には有名なマルクス主義的伝記がある, イレーネ・シュトルーベ『ユストゥス・フォン・リービヒ』(Irene Strube, *Justus von Liebig*) (Leipzig, 1973). また、彼女の「リービヒと産業革命」('Liebig and the industrial revolution' (in German)), *NTM (Schriftenreihe für Geschichte der Naturwissenschaften, Technik und Medizin)* (Leipzig), **11** (1974), 106-14を参照せよ。通俗書では、ハーブリーヒ(注. 1); W. H. ブロック「ユストゥス・フォン・リービヒ」(W. H. Brock, 'Justus von Liebig'), *M. & B. Laboratory bulletin*, **10**(6, 1973), 72-75. W. H. ブロック「リービヒはジャンティ(息)から白金を購入」(W. H. Brock, 'Liebig buys platinum from Janety the younger'), *Platinum metals review*, **17** (1973), 102-4; J. W. フォン・スプロンセン「ユストゥス・フォン・リービヒ, 化学の天才」(J. W. von Spronsen, 'Justus von Liebig. Chemisch Genius' (in Dutch)), *Spiegel Historiae*, **8** (1973), 220-7, リービヒ博物館所蔵図版を含む; F. クレーンケ「リービヒ, その生涯, 人となりおよび業績」(Fritz Kröhnke, 'Leben, Wesen und Wirken Liebig's'), *Justus Liebig's Annalen*, Heft 4 (1973), 547-52.
- 6) A. W. ホーフマン「第3ファラデー講義, 実験化学および哲学的化学におけるリービヒのライフワーク」(A. W. Hofmann, Third Faraday Lecture, 'The lifework of Liebig in experimental and philosophical chemistry: with allusions to his influence on the development of the collateral sciences and the useful arts'), *Journal of the Chemical Society*, **28** (1875), 1065-1140. この講義は *Chemical Society Faraday Lectures 1869-1928* (London, 1928) に復刻されている。ホーフマンの追悼記は英雄を讃える色彩が強い。フィッシャー (N. W. Fisher) 博士 (アバディーン) は、目下19世紀化学における英雄と英雄崇拝の役割について研究している。
- 7) エアリのハーストモンシュー (Herstmonceux) 手稿(13)や他のコレクションの簡単な記事は, L. P. ウィリアムズの総説「19世紀前半の物理科学, 問題と史料」(L. P. Williams, 'The physical sciences in

- the first half of the nineteenth century: Problems and sources'), *History of science*, **1** (1962), 1-15.
- 8) デヒェント (Hertha von Dechend) が出版したリービヒや同時代の人々の書簡の抜粋からなるアンソロジー (1953) は, 史料に関する完璧な知識を駆使して編さんされているが, 伝記的研研に拡張されなかったのは遺憾である. H. フォン・デヒェント『ユストゥス・フォン・リービヒ, 彼自身および同時代の証言』(H. von Dechend, *Justus von Liebig in eigenen Zeugnissen und solchen seiner Zeitgenossen*) (2nd ed., Weinheim, 1963). 因みに, 17頁の反対側の人目を引く肖像画はヴェーラー (Wöhler) ではなく, 建築家クレンツェ (Leo von Klenze 1784-1864) である. バイアー (Baeyer) 株式会社のホイザー (Emil Heuser) 博士は, リービヒの生涯と業績を研究中である, と筆者宛通報を寄せている (1978年6月19日の手紙). 注目すべきことは, 再建されたギーゼンのルートヴィヒ大学が(1950年以来) ユストゥス・リービヒ大学と改名され (今でも昔と同じ商品名で市販されているリービヒの肉エキス同様), リービヒの名がたえずドイツ民衆にさらされていることである. また, リービヒは特に山岡望 (1892-1978) の健筆から日本人の関心をひいてきた. 全9巻から成る山岡の『化学史談』(*Gleanings in the History of Chemistry*) (内田老鶴圃新社, 東京, 1951-70) は『ギーゼンの化学教室』(*The chemical laboratory at Giessen*) (1952), 『リービヒ・ヴェーラー往復書簡』(1966)(ヴェーラーとホーフマン編集の『リービヒ・ヴェーラー書簡集』の日本語訳)を含む. 山岡の門人, 柏木肇は(園上閑夫の筆名で)『唯物論形成の化学史的背景, リービヒ論考』(*The chemical background to the formation of materialism in Germany, an essay on Liebig's ideas*) (京都, 1949), リービヒ『化学通信』2巻 (東京, 1952) 等を出版した. 上記の情報に対し, 『化学史研究』(*Kagakushi, The Journal of the Japanese Society for the History of Chemistry*) の編集主幹, 柏木教授に謝意を表する.
- 9) T. O. リプマン「リービヒの生氣論への対応」(Timothy O. Lipman, 'The response to Liebig's vitalism'), *Bulletin of the history of medicine*, **40** (1966), 511-24. T. O. リプマン「リービヒの生理学思想における生氣論と還元主義」(T. O. Lipman, 'Vitalism, and reductionism in Liebig's physiological thought'), *Isis*, **58** (1967), 167-85; W. H. ブロック「リービヒ実験室の出納簿」(W. H. Brock, 'Liebig's laboratory account'), *Ambix*, **19** (1972), 47-58; O. ゾンターク「リービヒ, フランシス・ベーコンと科学の効用について」(O. Sonntag, 'Liebig on Francis Bacon and the utility of science'), *Annals of science*, **31** (1974), 373-86. O. ゾンターク「宗教と科学」(注. 2); E. グラース「リービヒ・ミュルダー論争, 生理化学の方法論において」(E. Glas, 'The Liebig-Mulder controversy. On the methodology of physiological chemistry'), *Janus*, **63** (1976), 27-46. E. グラース「生理学の出現における方法論」(E. Glas, 'Methodology in the emergence of physiological chemistry'), *Studies in the history and philosophy of science*, **9** (1978), 291-312 (注. 15も参照のこと); O. P. クレツ「歴史的实验 (1850), ユストゥス・フォン・リービヒ, 泡立つ五月酒 (シャンパン) の製法」(Otto P. Krätz, 'Historische Experimente (1850). Justus von Liebig: Bereitung von moussirendem Maiwein'), *Chemie Experiment und Didaktik*, **1** (1975), 247-50. O. P. クレツ「歴史的实验 (1856年頃), ユストゥス・フォン・リービヒ, セレン, リン, 炭素, 炭水素についての实验講義」(O. P. Krätz, 'Historische Experimente (um 1856). Justus von Liebig: Experimental-Vorlesungen über Selen, Phosphor, Kohlenstoff und Kohlenwasserstoffe'), *ibid.*, **2** (1976), 71-76. O. P. クレツ「歴史的实验 (1858), ユストゥス・フォン・リービヒとベーク博士, ガラスの銀メッキにおける鏡の色とフランス婦人の实验の染め工合」(O. P. Krätz, 'Historische Experimente (1858). Justus von Liebig und Dr. Beeg: Die Farbe der Spiegel und der Teint der Französinversuche zur Versilberung von Glas'), *ibid.*, **2** (1976), 401-6; D. トットケ「鏡工業へのリービヒの寄与と鏡工場の水銀に対する医者への闘い」(Dietrich Tutzke, 'Liebig's Beiträge zur Spiegelindustrie und der Kampf der Ärzte gegen Hydrargyrose in den Spiegel-fabriken'), *NTM*, **14** (1977), 92-98; Z. セケフアルヴィー・ナジ「ハンガリー化学へのユストゥス・フォン・リービヒの影響」(Z. Szökefalvi-Nagy, 'Justus von Liebig's Einfluß auf die Chemie Ungarns'), *ibid.*, **16** (1979), 118-20. リービヒの生理化学では, V. M. D. ホール「リービヒの生理化学における力, 或いは力能の役割」(V. M. D. Hall, 'The role of force or power in Liebig's physiological chem-

- istry'), *Medical history*, **24** (1980), 20-59, V.M. D. ホール「力とエネルギー保存との相互関係の原理の展開における生理学者 W. B. カーペンタ(1813-1855)の寄与」(V.M.D. Hall, 'The contribution of the physiologist, William Benjamin Carpenter (1813-1855), to the development of the principles of the correlation of force and the conservation of energy'), *ibid.*, **23** (1979), 129-55. 児童向けリービヒの紹介書には, L. カスラン, A. H. ストーン『リービヒ, 化学の巨匠』(Louis Kuslan and A. Harris Stone, *Liebig the master chemist*) (Englewood Cliffs, N. Jersey, 1969).
- 10) F. L. ホウムズ「J. リービヒ『動物化学』への序論」(Frederic L. Holmes, Introduction to J. Liebig, *Animal Chemistry*, trans. W. Gregory, with notes and corrections by Gregory and John W. Webster, facsimile of Cambridge, Mass. ed. of 1842) (New York, 1964).
- 11) W. H. ブロック「W. プラウトの化学的経歴」(W. H. Brock, 'The chemical career of William Prout') (unpub. Ph.D. thesis, Leicester, 1966); N. G. コウリ「動物化学クラブ, 王立協会の補助学会」(N.G. Coley, 'The Animal Chemistry Club: Assistant society to the Royal Society'), *Notes and records of the Royal Society*, **22** (1967), 173-85, N. G. コウリ「動物化学者と尿石」(N.G. Coley, 'Animal Chemists and urinary stone'), *Ambix*, **18** (1971), 69-93, N. G. コウリ「H. ベンスージョーンズ, 医学博士, 王立協会会員 (1813-1873)」(N.G. Coley, 'Henry Bence-Jones, M.D., F.R.S. (1813-1873)'), *Notes and records of the Royal Society*, **28** (1973), 31-56, N. G. コウリ『動物化学から生化学へ』(N. G. Coley, *From animal chemistry to biochemistry*) (Amersham, Bucks., 1973); E. メンデルスン『熱と生命, 動物熱理論の展開』(E. Mendelsohn, *Heat and life: The development of the theory of animal heat*) (Cambridge, Mass., 1964); M. タイク「近代生化学の歴史的基礎について」(M. Teich, 'On the historical foundations of modern biochemistry'), *Clio medica*, **1** (1968), 41-57, M. タイク「“柔組織”から“細胞骨格”へ, 生命物質の化学的構成における概念の展開」タイク, ヤング編『科学史の変貌するパースペクティブ』所収 (M. Teich, 'From 'enchyme' to 'cytoskeleton'. The development of ideas on the chemical organization of living matter' in M. Teich and R. Young (eds.), *Changing perspectives in the history of science*) (London, 1973), 439-71; M. フローキン『生化学の歴史』(M. Florkin, *A history of biochemistry*) 4 vols. (Section VI, vols. 30-33 of *Comprehensive Biochemistry*) (Amsterdam, 1972-77); D. M. ニーダム『肉の機械, 歴史的展開における筋肉収縮の生化学』(Dorothy M. Needham, *Machina carnis. The biochemistry of muscular contraction in its historical development*) (Cambridge, 1972); アルコール発酵に関するリービヒについては, J. S. フルートン『分子と生命』(J.S. Fruton, *Molecules and life*) (New York, London, Sydney, Toronto, 1972); D. C. グドマン「化学と動物界」(D.C. Goodman, 'Chemistry and the two organic kingdoms of nature'), *Medical history*, **16** (1972), 113-30; R. コウラ「生化学の歴史 (R. Kohler, 'History of biochemistry'), *Journal of the history of biology*, **8** (1975), 175-318. 道家達将「リービヒとパストールの論争」(T. Doke, "The controversy between Liebig and Pasteur"), *Japanese studies in the history of science*, **6** (1967), 87-95, はあまり価値がない。
- 12) 項目「リービヒ」, *Dictionary of scientific biography*, **8** (1973), 329-50. ホウムズの研究は, 19世紀中期の有機化学における分類の問題に関する N. G. フィッシャーの3論文と併読すると良い。N. G. フィッシャー「ケクレ以前の有機化学」(N. G. Fisher 'Organic chemistry before Kekule'), *Ambix*, **20** (1973), 106-21, 209-33, **21** (1974), 29-52. また、『ドイツの偉人』(*Die Großen Deutschen*) iii (Berlin, 1935-6; repr. 1956), pp. 313-26 のウルスター (Carl Wurster) によるリービヒについてのすぐれた論考を参照。
- 13) 例えば, S. C. カプア「デュマと有機分類」(S. C. Kapoor, 'Dumas and organic classification'), *Ambix*, **16** (1969), 1-65. この書に見られるある種の傾向は会話を交わしたときにはもっと顕著だった。カプアは冗漫になりがちなところもあったが, 1970年代初めに芸術の分野に転進した。それは化学史学界にとっては一大損失である。
- 14) F. L. ホウムズ『クロード・ベルナルと動物化学』(F.L. Holmes, *Claude Bernard and animal chemistry*) (Cambridge, 1974). この著作は, リービヒ『動物化学』への序論(注.10), 項目「リービヒ

- ヒ」(注.12)とをあわせて、ベルナルの実験室ノートに詳細な分析を加えたものである。
- 15) E. グラス『歴史的関連における化学と生理学』(E. Glas, *Chemistry and physiology in their historical relations*) (Delft, 1979). これはグラス「リービヒ-ミュルター論争」(注.9)の拡張である。グラスの哲学的アプローチへの批判は、ホール「力の役割」(注.9)。
- 16) R. H. カーゴン『ヴィクトリア期マンチェスターの科学』(R.H. Kargon, *Science in Victorian Manchester, Enterprise and expertise*) (Manchester, 1977), 特に101-16, 117-45. 興味深い論点については, M. ニーヴ『タイムズ・リタラリ・サプリメント』(日刊誌)1978年7月21日, (M. Neve, *Times literary supplement*, 21 July 1978), 819.
- 17) ゾンターク「リービヒ, フランシス・ベイコンについて」(注.9), 382-3.
- 18) J. v. リービヒ『演説論文集』ゲオルク・リービヒ, モーリツ・カリエール編(J. von Liebig, *Reden und Abhandlungen*, eds., G. Liebig and M. Carrière) (Leipzig and Heidelberg, 1874; repr. Wiesbaden, 1965), 266.
- 19) 'Bacon-faced' (ベイコンに面をつきあわせている)はもともとヘンリ・スタップ (Henry Stubbe) の用語, 侮蔑的なニュアンスがあり, チャールズ・ウェブスタ (Charles Webster) が借用した表現である。 *History of science*, 6 (1967), 117参照。
- 20) ゾンターク, *op. cit.* (注.2), 167.
- 21) F. グレゴリ『19世紀ドイツにおける科学的唯物論』(F. Gregory, *Scientific materialism in nineteenth century Germany*) (Dordrecht, 1977).
- 22) ホール「力の役割」(注.9), 22. ホールは本説の初稿に目を通した。
- 23) ゾンターク, *op. cit.* (注.2), 167.
- 24) M. ベリング『コレラ, 熱病とイギリス医学1825-1865』(Margaret Pelling, *Cholera, fever and English medicine 1825-1865*) (Oxford, 1978), 特に4章, 113-45. また, C. マイヤー-ハープリヒ「ユストッス・フォン・リービヒのある疾病理論」(C. Meyer-Habrich, 'Eine Krankheitstheorie Justus von Liebig'), *Fortschritte der Medizin*, 96 (1978), 2044. 医事統計学者ファー (William Farr) がリービヒを利用したことについては, J. M. アイラ『ヴィクトリア期の社会医学. ウィリアム・ファーの概念と方法』(John M. Eyler, *Victorian social medicine. The ideas and methods of William Farr*) (Baltimore and London, 1979).
- 25) F. R. モウルトン『リービヒとリービヒ以後. 農業化学における進歩の世紀』(F.R. Moulton, *Liebig and after Liebig. A century of progress in agricultural chemistry*) (Washington, D.C., 1942) は不十分な点はあるものの, 現在でも依然として標準的な史料である。ヨーロッパにおける農業化学発展の社会的, 知識的文脈をさぐる興味ある論考としては, W. クローン, W. シェーフター「農業化学の起源と構造」G. ルメース他編『科学の諸分野の出現についてのパースペクティヴ』所収 (Wolfgang Krohn and Wolf Schäfer, 'The origins and structure of agricultural chemistry', in Gerard Lemaine et al. (eds.), *Perspectives on the emergence of scientific disciplines*) (Mouton, The Hague and Paris; Aldine, Chicago, 1976), 27-52. 彼らの研究結果は, 「リービヒは, 人間の必要や利益 (つまり市民的なもの) が明らかに化学の主要分野を構成している合目的科学 (finalized science) にたずさわったのである」というカーゴンの見解を補完している。イギリスの農芸化学という分野の問題は, オープン・ユニヴァーシティの科学史グループの「指標 (indicators)」計画に含まれ, 現在公刊準備中である。
- サー・E. J. ラスル「ロサムステドとその実験農場」(Sir E. John Russel, 'Rothamsted and its experimental station'), *Agricultural history*, 16 (1942), 161-83, 標準的な『大ブリテンの農業科学史, 1620-1954』(*A history of agricultural science in Great Britain 1620-1954*) (London, 1966), 特に3-4章; R. P. アウリエ「鉱物理論」(R.P. Aulie, 'The mineral theory'), *Agricultural history*, 48 (1974), 369-82; E. ヴェルテ「鉱物肥料の意義と最近百年の肥料工業」(E. Welte, 'Die Bedeutung der mineralischen Düngung, und die Düngemittelindustrie in den letzten 100 Jahren'), *Technikgeschichte*, 35 (1968), 37-55. レディング (Reading) 大学名誉教授タイラー (Cyril Tyler) が行ったテア (C.W.A. Thaer 1818-1906) についての研究が, リービヒの農業についての言及の出版を見るに至らなかったのは惜しいことであった。
- 26) カーゴン『ヴィクトリア期マンチェスターの科学』(注.16), 104-5. T. W. リード『ライアン・ブレイフェアの回想録と書簡』(T. Wemyss Reid, *Memoirs and correspondence of Lyon Playfair*) (London,

- 1899), 69-70.
- 27) M. ロジター「ユストゥス・リービヒとアメリカ人, 科学の移行の一研究, 1840-1880」(M. Rossiter, 'Justus Liebig and the Americans. A study in the transit of science 1840-1880'), (Ph.D. thesis, University of Yale, 1971) は、『農業科学の出現, ユストゥス・リービヒとアメリカ人, 1840-1880』(*The emergence of agricultural science, Justus Liebig and the Americans, 1840-1880*) (New Haven and London, 1975) として出版された。これは一部, ホーズフォード (E.N. Horsford) のギーセン経験に基づいている。それについてはまた, S. リズニク「一アメリカ化学者のヨーロッパ教育と19世紀アメリカにおけるその影響, E. N. ホーズフォード」(S. Reznik, 'The European education of an American chemist and its influence in 19th century America: Eben Norton Horsford'), *Technology and culture*, 11 (1970), 366-88.
- 28) C. E. ロウズンバーク『他に神は存在しないのか, 科学とアメリカの社会思想について』(Charles E. Rosenberg, *No other Gods: On science and American social thought*) (Baltimore, 1976).
- 29) V.M.D. ホール「ユストゥス・リービヒとイギリスにおける農芸化学, 1840-1880年頃」(V.M.D. Hall, 'Justus Liebig and agricultural chemistry in Britain, c. 1840-1880') (1980年5月24日, イギリス科学史学会に提出された未刊行論文). 筆者はホール博士のサマリーと集会上での筆者のノートとに依拠した。ホール「力の役割」(注. 9) 参照.
- 30) A. ヴァンクミュラー「ギーセンのリービヒに学んだ薬学, 化学の外国人学生」(A. Wankmüller, 'Ausländische Studierende der Pharmacie und Chemie bei Liebig in Gießen'), *Deutsche Apotheker-Zeitung*, 107(1967), 463-6. これはまた *Tübinger Apothekengeschichtliche Abhandlungen*, Heft 15 (Stuttgart, 1967) として抜き刷りになっている.
- 31) J.B. モレル「化学者の養成所, リービヒとトマス・トムソンの研究教育施設」(J.B. Morrel, 'The chemist breeders: The research schools of Liebig and Thomas Thomson'), *Ambix*, 19 (1972), 1-46. また, フェラー (W.V. Farrar) のオーソドックスながら興味ある寄稿, 「科学とドイツの大学システム」M. P. クロスランド『近代ヨーロッパにおける科学の出現』所収 ('Science and the German university system', in M.P. Crosland (ed.), *The emergence of science in modern Europe*) (London and Basingstoke, 1975), 161-79; ラスル (C.A. Russell) によるオープン・ユニヴァーシティ・フィルム「実験技術の発展」. このフィルムはギーセン博物館で撮影された, T.V. 番組 1, *The Nature of Chemistry*, S304 (S351). ロンドン科学博物館のアンダーソン (Robert Anderson) 博士は, リービヒ博物館協会では, その機構を刷新し, 歴史家がコレクションを利用しやすくすることを計画中である, という情報を伝えてくれた.
- 32) G. K. ロバツ「ロイヤル・カレッジ・オブ・ケミストリの設立, ヴィクトリア初期の化学の社会的背景の研究」(G.K. Roberts, 'The establishment of the Royal College of Chemistry: An investigation of the social context of early-Victorian chemistry'), *Historical studies in the physical sciences*, 7(1976), 437-85. この論文のもとになった学位論文「RCC (1845-1853), ヴィクトリア初期のイギリス化学の社会史」('The Royal College of Chemistry (1845-1853): A social history of chemistry in early-Victorian England') (unpub. Ph.D. thesis, Johns Hopkins University, 1973) は, プロソポグラフィ* (prosopography *母集団に属する各メンバーについて集団的伝記を構成し, 彼らおよびその集団の社会的背景, 関心事, イデオロギーなどを探究する手法) による証拠を理解するための参考資料として必要である. また, リービヒがイギリスに与えた影響についての一般に普及している見解では, J. ベントリ「王立鉱山専門学校の化学部門, A.W. ホーフマンの下でのその起源と発展」(J. Bentley, 'The chemical department of the Royal School of Mines: Its origins and development under A.W. Hofmann'), *Ambix*, 17 (1970), 153-81.
- 33) J.B. モレル「個人主義と1830年の英国科学の構造」(J.B. Morrel, 'Individualism and the structure of British science in 1830'), *Historical studies in the physical sciences*, 3 (1971), 183-204.
- 34) B. H. ガスティン「ドイツの化学的職業の出現, 1790-1867」(Bernard H. Gustin, 'The emergence of the German chemical profession, 1790-1867') (unpub. Ph.D. thesis, University of Chicago, Department of Sociology, 1975). シカゴ大学はユニヴァーシティ・マイクロフィルム計画に登録していないが, セロックスコピーは大学を通じて注文できる. ガスティン博士が筆者宛にコピーを送って下さ

- ったこと、ならびに本総説への引用を許可されたことに深謝する。彼は科学社会学をはなれ、実業界にはいったが、「私の後半生にリービヒの伝記を書きたい」由である(1978年12月16日の手紙)。学位論文の作成に発揮した力量を活かして、この企てが実現することを期待する。
- 35) モレル「化学者の養成所」(注.31)。W.H. ブロック「庇護の形態のスペクトルの様相」ターナー編『19世紀における科学の庇護』所収(W.H. Brock, 'The spectrum of patronage' in G. L'E. Turner (ed.), *The patronage of Science in the nineteenth century*) (Leyden, 1976), 173-206,
- 36) K. G. フーフパウアー「ドイツの化学共同体の形成(1700-1795)」(Karl G. Hufbauer, 'The formation of the German chemical community (1700-1795)') (unpub. Ph.D. thesis, University of California, Berkeley, 1970)。この論文の概要は「化学に対する社会の支持, 18世紀ドイツのその変化の様相と理由」('Social support for chemistry. Germany during the eighteenth century: How and why did it change?'), *Historical studies in the physical sciences*, 3 (1971), 205-31.
- 37) J.K. クレリン「医学と薬学による英国化学の発展, 1700-1850」(John K. Crellin, 'The development of chemistry in Britain through medicine and pharmacy, 1700-1850') (unpub. Ph.D. thesis, University of London, 1969)。ガスティン同様、残念ながらクレリンも別の職歴(医学と医学史)があった関係から、その価値ある研究をより公然と発表できなかったと思われる。
- 38) ガスティンはこの箇所をポール(Dieter Pohl)の重要な論文に依拠している。D. ポール「1779年から1873年にわたるドイツの薬学私設訓練所の歴史によせて」(Dieter Pohl, 'Zur Geschichte der pharmazeutischen Privatinsti-tute in Deutschland von 1779 bis 1873') (unpub. Ph.D. thesis, University of Marburg, 1972)。
- 39) O. クレッツ、項目「カストナー」『新ドイツ人名事典』(Otto Krätz, 'Kastner', *Neue Deutsche Biographie*, NDB) II (Berlin, 1977), 324, O. クレッツ「会社誕生期における化学者」E. シュマウデラー編『化学者と時代の変遷』所収(O. Krätz, 'Die Chemiker in den Gründerjahren', in E. Schmauderer (ed.), *Der Chemiker im Wandel der Zeiten*) (Verlag Chemie, Weinheim, 1973), 259-84, 特に262-4;
- R. レーヴ『ラヴォアジエとリービヒの間の植物化学』(R. Löw, *Pflanzenchemie zwischen Lavoisier und Liebig*) (Donau-Verlag, Straubing and Munich, 1977), 特に329-32。NDBの第12巻ではおそらくリービヒに対する新しいアプローチが示されるであろう。その刊行が興味深くまたれる。
- 40) E. ベルル編『新発掘史料によるユストゥス・リービヒの書簡』(Ernst Berl (ed.), *Briefe von Justus Liebig nach neuen Funden*) (Gießen, 1928)。ガスティンはこの史料を手際よく使っている。
- 41) ガスティン, *op. cit.* (注.34), 69-100。W. グレゴリ『アバディーン伯爵への手紙』(W. Gregory, *Letter to the……Earl of Aberdeen*) (London, 1842)とモレル「化学の養成所」(注.31)の議論参照。
- 42) ロバツ, *op. cit.* (注.32)。
- 43) ガスティン, *op. cit.* (注.34), 87。これはベルル『リービヒの手紙』に依っている。
- 44) 筆者の「リービヒ-ホーフマン書簡」『第12回国際科学史学会報告, モスクワ, 1971年』('The Liebig-Hofmann correspondence', *Proceedings of XII International Congress of the History of Science, Moscow 1971*) (Moscow, 1974), 7, 145-50参照。
- 45) B. H. ガスティン「錬金術・化学史学会での講演」(B.H. Gustin, Lecture to the Society for History of Alchemy and Chemistry), 31 May 1975。
- 46) ブロック「リービヒ-ホーフマン書簡」(注.44)。ロバツ論文(注.32)。
- 47) 筆者は1981年のうちにこの書簡の編集を完成するつもりである。
- 48) 最近クライネルト編集のものが加わった。A. クライネルト編『ユストゥス・フォン・リービヒ「男爵閣下」, ゲオルク・フォン・コッタへの手紙とアウグスブルガー・アルゲマイネ・ツァイトゥングへの無署名の寄稿』(Andreas Kleinert (ed.), *Justus von Liebig 'Hochwohlgeborner Freyherr'. Die Briefe an Georg von Cotta und die anonymen Beiträge zur Augsburger Allgemeinen Zeitung*) (Bionomica Verlag, Mannheim, 1979)。キーン(R. Keen)の講演「フリードリヒ・ヴェーラーの化学的交際」(錬金術・化学史学会での講演, 1978年5月6日)('Friedrich Wöhler's chemical contacts') (a lecture to the Society for History of Alchemy and Chemistry, 6 May 1978)は公刊書簡集で考察しうる範囲で論じている。R. キーン「フリードリヒ・ヴェーラー

- (1800-1882)の生涯と業績」(R. Keen, 'The life and work of Friedrich Wöhler (1800-1882)') (unpub. Ph.D. thesis, University of London, 1976) 参照。キーン博士が、ヴェーラーのリービヒおよびベルセーリウスとの関係を分析し、成果を出版することを期待する。
- 49) H. シュタイル「ギーゼンのリービヒ博物館の古文書文庫収蔵史料目録」(Hans Steil, 'Katalog des Archivbestandes des Liebig-Museums in Gießen'), *Gießener Universitätsblätter* (注. 5), 90-108.
- 50) タイプによるカタログ「リービギアーナ」は161頁に及び、次のような部門にわかれる。伝記(1-34), 評論(35-40), 論文や講演等の草稿(41-55), 発表されたパンフレット(56), リービヒの発信書簡(57) リービヒへの着信書簡(58), 雑信(59)。
- 51) J. フォルハルト『ユストゥス・フォン・リービヒ』(Jacob Vollhard, *Justus von Liebig*) 2 vols., (Leipzig, 1909). カリエールはベルセーリウス-リービヒ書簡集を刊行した。パーオローニの『リービヒ文献目録』(注. 4) 参照。
- 52) ウィリアム・チャールズ・ヘンリについては, W. V. ファラー, K. R. ファラー, E. L. スコットのすぐれた研究「マンチェスターのヘンリ家の人々」(W. V. Farrar, K. R. Farrar, E. L. Scott, 'The Henrys of Manchester. Part 6'), *Ambix*, **24** (1977), 1-26.
- 53) リービヒ-ベルーズ書簡は, M. P. クロスランド『ゲイ-リュサック, 科学者, 市民』(M. P. Crosland, *Gay-Lussac, scientist and bourgeois*) (London, 1978) (書評; 榊友彦『化学史研究』**16** (1981), 44-7) で活用されている。
- 54) まず検討すべきものは, J. P. フィリップス「リービヒとコルベ, 批判的編集者達」(J. P. Phillips, 'Liebig and Kolbe, critical editors'), *Chymia*, **11** (1966), 89-97. H. ハルフ『ドイツの化学専門雑誌の発展』(Horst Harff, *Die Entwicklung der deutschen chemischen Fachzeitschrift*) (Berlin, 1914) は筆者まだ未見。さらにW. メルツァー「19世紀ドイツ語圏の化学辞典の歴史」(Wolfgang Melzer, 'Geschichte der deutschsprachigen chemischen Wörterbücher im 19. Jahrhundert') (Dissertation, Universität Hamburg, 1971) に留意。
- 55) 筆者の知る限りにおいて, インスタント食品工業の草創期におけるリービヒの影響は今まで調べられていない。J. C. ドラモンド, A. ウィルブラハム『英国人の食物』(J. C. Drummond and Anne Wilbraham, *The Englishman's Food*) (2nd ed., London, 1957) 参照。
- 56) 19世紀の化学共同体の国際関係はマイネル(Christoph Meinel) 博士の最近の研究課題である。(ギーゼンより美しい) ライヴェルのマールブルク大学におけるマイネルの化学史上の主要な研究は, 過度にギーゼンに集中した科学史家の関心を冷却させる点で効果的であった。C. マイネル『19世紀初頭以来のマールブルク大学における化学』(C. Meinel, *Die Chemie an der Universität Marburg seit Beginn des 19. Jahrhunderts*) (N.G. Elwert Verlag, Marburg, 1978). 化学に関心を抱いたグループについては, ロバツ「RCCの設立」(注. 32); W. H. ブロック「グメリンの名を不朽にする学会, キャヴェンディッシュ学会, 1846-1872」(W. H. Brock, 'The society for the perpetuation of Gmelin: The Cavendish Society, 1846-1872'), *Annals of science*, **35** (1978), 599-617; R. バド「ロンドン化学会の起源とその草創期」(Robert Bud, 'The origins and early years of the Chemical Society of London') (unpub. Ph.D. thesis, University of Pennsylvania, 1980).
- 57) 化学の制度化における最近のドイツの学問状況の概観については, R. フォン・ギズツキ「19世紀ドイツの科学, 国家および産業」(Rainald von Gizycki, 'Science, state and industry in 19th-century Germany'), *Minerva*, **14** (1976-77), 268-74.
- 58) P. ホルシャイト『バーデンにおける自然科学, 国家, 産業, 1848-1914』(Peter Borscheid, *Naturwissenschaft, Staat und Industrie in Baden, 1848-1914*) (Stuttgart, 1976). この著作は重要で英訳が望まれる。これは最初, 1974年にハイデルベルク大学の学位論文として提出されたもので, 内容をさらに明確に示した次のような表題が付されている。
「自然科学の発展と科学・技術革命, 実験主導科学の成立と産業の展開との関連について, 1848-1913, バーデンの実例」('Entwicklung der Naturwissenschaften und wissenschaftlich-technische Revolution. Zu den Beziehungen zwischen praxisnaher Ausbildung und industrieller Entwicklung von 1848 bis 1913, gezeigt am Beispiel von Baden'). R. P. ムルタウフ『ネプチューンの贈物, 食塩の歴史』(R. P. Multhaupt, *Neptune's gift. A history of common salt*) (Baltimore and London, 1978) に示された食塩の歴史の, 社会的, 政治的, 産業的, 化学的関連と比較せよ。

〔教育シリーズ〕

金属触媒作用についてのテラーの活性中心説

川井 雄

(明治学院東村山中学高等学校)

1. はじめに

触媒は、こんにちでは化学工業のほとんど総ての反応過程で用いられているといつてよい。むしろ触媒を用いていない化学工業を探すことの方が難しくなっている位である。とりわけ第2次大戦後に隆盛を極めた石油化学工業では、触媒が非常に重要な役割をしていて、触媒なしでは石油化学工業の誕生はなかったであろう。また触媒は重化学工業だけでなく、ファインケミストリーなどの分野でも独自の働きをしていて間、接的ながらも生活・文化の向上に対する貢献度は大きい。さらに最近では省エネルギーや公害防止などにも触媒は一役を買っている。

このように触媒は重要な物質であるが、反面けって目立った存在ではなく、いわゆる縁の下の力持ちの存在といえるかも知れない。そのため中学校や高等学校の化学教育の中にももっと積極的に触媒の重要性を取り入れて生徒に関心を持たせる必要があるのではなからうか。

触媒現象を歴史的に眺めるならば、発酵などを除けば古くは1781年にバルマンティエ(Parmentier)の無機酸によるデンプンの糖化¹⁾、1792年にシェール(C.W. Scheele)の同じく無機酸による酢酸とエタノールからの酢酸エチルの生成²⁾などがある。

一方触媒の工業への利用はそれよりもむしろ古く、1746年にスコットランドに最初の鉛室硫酸製造法の工場が建設されている³⁾。降って1868年にはディーコン(Deacon)により、塩化銅(Ⅱ)を触媒に用いて塩化水素を空気酸化して塩素を作る方法が見出されている^{4,5)}。

金属触媒の作用についても、古くは1816年にデーヴィー(H. Davy)は石炭ガス、メタン、オレフィンなどの可燃性ガスと空気の混合気体が加熱した白金線に触れると燃焼することを見出している^{1,4,6)}。また金属触媒を用いた工業としては、1875年にヴィンクラー(C.W. Winkler)らが白金を用いた接触硫酸の製造法を開発し⁶⁾、つづいて1897年ごろから数年来にわたってサバチエ(P. Sabatier)がニッケルを用いてエチレン、ベンゼ

ンなどの水素化の研究を行い^{6,7)}、これをもとにして硬化油の製造が20世紀になって各国で工業化されるようになった⁸⁾。サバチエの研究こそはテラーの活性中心説のいとぐちとなったもので、このことについては後述すつもりである。

それよりも触媒化学史上、否、化学史上のクライマックスとなる出来事は何といてもハーバー(F. Haber)らによる高圧下での窒素と水素とから、鉄を主触媒に、酸化アルミニウムと酸化カリウムを助触媒とするアンモニア合成法が挙げられよう。このハーバー法の成功によりアンモニアが大量にしかも安価に得られ、その多くが窒素肥料の原料になって食糧増産に役立ち、人類を飢えから救った功績は大きい。

このような歴史をたどりつつ、触媒は化学工業などに広範囲に利用されていながら、その作用機構をはじめとする理論的内容についてはいまなお不明な点が多く、いざんとして経験的・試行錯誤的要素が大きいことは否めない。もちろんここ数年来電子分光法などの機器による研究法が開発され、同時に技術的にも 10^{-10} Torr以下の超高真空が可能になって触媒の理論的解明も大きく前進してきてはいるが、まだ神秘的ベールに包まれている点も多々残されている。その理由としては一般に触媒反応、とりわけ不均一系触媒反応に見られる再現性のなさや、動的過程の追跡の困難さなどがあげられよう。再現性がない大きな原因の一つは、反応が起きている部分は固体触媒の表面だけであって、しかもその表面が均一でなく、規則正しい結晶構造とは著しくかけ離れた不完全構造ないしは欠陥構造をもっていることによるためである。したがって触媒の作用機構の研究には触媒表面に関する研究も沢山あり、これから述べるテラーの活性中心説⁹⁾もその一つである。

2. テラー以前の触媒表面についての考察

触媒の作用機構について歴史的に述べるならば、1842年にシュヴァイガー(Schweigger)が白金の触媒作用に

についてその表面に活性点が存在していることを述べている¹⁰⁾。一方触媒表面を重視する考えがすでに1834年にファラデー (M. Faraday) によってなされていた。それによると、触媒反応は反応物質が吸着された触媒表面で行われている¹⁰⁾というもので、これが吸着説のはじまりというべきものであろう。

触媒表面の考えはその後1907年になってボーデンシュタイン (Bodenstein) とフィンク (Fink) により受けつがれていった。ボーデンシュタインらの理論は速度論的研究に基づいたもので、白金触媒を用いての $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ の反応を調べた。それによると白金の表面は吸着した三酸化硫黄によってほとんど完全に被われていて、その反応速度は白金表面に吸着した気体の層を通りぬける反応気体の拡散速度によって決まるという拡散説を提出した¹¹⁾。

続いてラングミュア (I. Langmuir) は、触媒表面はある数の基本的空間を含んだ領域から成っていて、その空間には何も吸着されていない部分もあったり、吸着原子または吸着分子で被われている部分もあって、触媒の活性度は表面層における原子配列のしかたと原子間隔によって決まると考えた。そこでラングミュアは表面が吸着気体でほとんど完全に被われているとの仮定のもとで理論と実験を展開していった。それによると吸着された気体は多分子層ではなく、単分子層から成っていて、単分子吸着された分子間で反応が起こるとの説を提出した¹²⁾。それに用いた実験例としてはボーデンシュタインらと同じ白金触媒を用いた二酸化硫黄と酸素であって、それらの結合についての速度論に関して納得のいく説明を与えたほか、石英 (ガラス) 表面上での一酸化炭素と酸素との結合についてもラングミュアは同じように考えて、ガラス表面は一酸化炭素でほぼ完全に被われているという想定をした。

それにたいして一例としてテラーのグループの一人であるベントン (Benton) は石英ガラスの表面上での一酸化炭素の吸着量は、その石英ガラスを微細な粉末にまで粉碎したとき、すなわち表面積が極めて大きいときでさえも室温では極めて少なく、しかも吸着された一酸化炭素で表面が完全に被われているという仮定のもとに予想していた値よりも遙かに少ないということを実験で確かめた。このことからラングミュアの、表面が均一で、単分子気体で全体が被われているという説を変更する必要にせまられていた。

3. テラーの活性中心説

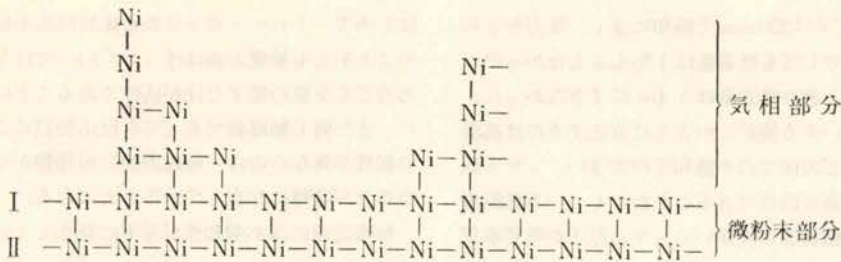
ラングミュアの単分子層吸着説に代わるものとして登場したのがテラーの活性中心説である。テラーによ

るならば、触媒表面は一様に活性なのではなく、不均一でごく一部だけが活性であるという説を 'A Theory of the Catalytic Surface' (H. S. Taylor, *Proc. Roy. Soc., London*, A. 108, 105 (1925)) という題の論文にして提出した。テラーがこのような活性中心¹³⁾の考えに至ったのは、活性な触媒は熱処理によっても被毒にたいしても極めて敏感に働いて触媒活性が急激に低下したり消失したりすることによるものであった。すなわち熱処理によって触媒物質には半融 (シントリング) が生じそれが原因で活性部分が消失するためであり、またほんの微量の触媒毒によって触媒活性が失活するのは、触媒表面のごく一部に存在する活性部分に触媒毒が優先的に吸着されるためであるとした。これに関連して吸着による微分吸着熱の変化、すなわち吸着量が増すにつれて微分吸着熱の値が減少することをテラーは指摘した。

テラーの活性中心説の研究対象となった触媒物質はまず金属ニッケルについてであった。その理由として前述したようにニッケル触媒は水素添加反応にたいして活性をもつことが1897年サバチエ (P. Sabatier) により確証され、続いて工業化は1907年にイギリスのジョセフ・クロスフィールズ・オヴ・ウォーリングトン (Joseph Crossfields of Warrington) で硬化油製造工場が建設された。そこで、ニッケルを触媒に用いた水素添加反応による油脂の硬化を工業的に成功させたことからニッケル触媒についての関心が高まったためである。上記の論文を発表する数年前にテラーはイギリスのランカシア (Lancashire) で活性中心に関する講演を行った。その講演はその工場長であるアームストロング (E. F. Armstrong) 博士をはじめ出席した人々に深い感銘を与え、同博士から早く投稿し、発表するように奨められたのが上記の論文である¹⁴⁾。

さて、この論文でテラーは触媒に用いられる金属ニッケルの原子配列について次のように述べている。

水素添加用ニッケル触媒のX線による研究から、これらの触媒物質は低温還元法によって製造したときでさえも結晶物質からなるある一定の格子構造をもっていることがわかった。したがって触媒の微粉末は部分的には金属の結晶に見られるような規則正しい原子配列をしているはずである。おだやかに熱処理した試料でさえも、それによって著しい半融が生じてそのため生成物の触媒活性がすみやかに消失することから、完全に規則正しい原子配列が達成されるはずはなく、また大部分結晶状になった微粉末の表面上のところどころには結晶の過程がまだ完全でない原子群が存在していることを示すものである。



第1図 ニッケル微粉末表面の断面図

そのような考えからテラーは、微粉末状ニッケル酸化物を還元してつくった触媒活性のニッケル表面の一部を上図に示した。(第1図)

この図からテラーは原子の配列に飽和度という概念を用いて表面の不均一性を指摘し、それに基づいて触媒活性を説明した。それによると

微粉末部分の第II層に存在するニッケル原子は他の6個のニッケル原子によって囲まれている¹⁵⁾。表面層に存在するニッケル原子は気相方向以外のあらゆる方向に存在する最近接のニッケル原子によって囲まれている¹⁶⁾。原子のこの規則正しい配列によって課せられた束縛または飽和度は、微粉末部分(IとII)から遠ざかって表面に突出した金属原子の方へ、すなわち外側の方へと向かうにつれて小さくなっていく。したがって上に図示した最上部のニッケル原子は、それに付加しているのはすぐ下のニッケル原子だけであるので、一つの束縛しか受けていない¹⁷⁾、さらに微粉末結晶の稜に存在する原子は表面部分の原子よりも飽和度が1個だけ少ないことに注目してよいであろう¹⁸⁾。頂点に存在する原子は、表面上の原子よりも飽和度が2個だけ少なく、また稜に存在する原子よりも1個だけ少ない¹⁹⁾。そのようなわけで微粉末の表面は、隣接する金属原子によって異なる種々の飽和度をもった原子からなっているとみてよい。すなわちその変化の度合いは、内部原子よりも飽和度が1だけ少ない原子から飽和度が1である1個だけの束縛によって固体表面に固定されている原子にまでわたっている。一番外側のこれらの原子が気体状の金属原子と異なっているのはこの束縛によってだけである。

そこでテラーは、ニッケル触媒の活性中心はその表面上に存在する飽和度の小さいニッケル原子で、とくに表面に突出した部分のニッケル原子は活性度が大きいということと、この飽和度の違いにより活性度も異なるという新しい見解を示した。この考えはニッケルだけでなく、他の金属触媒にも拡張して一般化することができ

う。それで次にテラーは接触酸化のときに用いられる白金網や銀網についても触媒活性の原因を調べた。それによるとその原因となるものは、針金表面が壊変することにより、それらの金属の正規の結晶格子からかけ離れた不飽和度の大きい金属原子が生成するためであるとした。しかもその生成物は不飽和度が大きいため数分子の反応物質を吸着する能力をもっていて、これがとりもなおさず触媒活性のもとになるとした。このことについてテラーは、ラングミュアが提案したようなそれらの原子間距離の変化によるものではないことをあらためて指摘した。

またテラーは触媒活性をもつ金属原子の構造が正規の結晶構造からどのくらい離れているかということについて次のように述べている。

ゆるく結合している金属原子は正規の結晶格子を形成している金属原子よりも運動の自由度が大きく、そのため熱の影響にたいしても敏感である。このことから当然それらの金属原子は揮発性も熱伝導度も大きいはずである。隣接する原子によるそれらの金属原子のもつさまざまな飽和度は、異なった吸着気体種にたいする表面の飽和容量がいろいろ違った値であることを説明できるであろう。

これに関連してテラーはプリンストンのピーズ(Pease)の資料²⁰⁾をもとに次のように述べている。

銅の表面を實際上飽和するには一酸化炭素も水素も比較的低圧で達成できるが、飽和時に吸着された一酸化炭素の量は飽和時に吸着された水素の量よりも遙かに多い。このことはその実験のもとでは表面原子のより多くの部分が一酸化炭素を吸着できることを意味している。この表面の着想は温度をいろいろ変えたときのニッケルによる水素の吸着に関するゴージャー(Gauger)とテラーの資料²¹⁾とも一致する。例えばわれわれはニッケルの与えられた試料でもって25°Cでは75mmの圧力で水素は飽和に達した。またこの温度で圧力を更に10倍にふやしても吸着量は8.7ccであって1%も増加しないことがわか

った。350°Cでは250 mmで飽和に達し、圧力をさらに3倍にふやしても吸着量は1%もふえなかった。しかもこのときの吸着量は5.4 ccにすぎなかった。吸着量にたいする値がこのように変化するのは高温であるほど表面での不飽和度の大きいニッケル原子だけが水素と結合できることを示し、一方低温であるほど飽和度の大きいニッケル原子が吸着水素を保持できることを示している。

ここで述べている前半の部分では、気体の種類により吸着量が違うのは触媒物質のもつ活性中心のいろいろな質の違いを表している。またあとの部分ではいまでもなく、高温での水素吸着は化学吸着を、低温での水素吸着は物理吸着を意味している。

さらにテラーは、前述したように活性中心の考えに導く一因となった触媒毒の現象について次のように述べている。

触媒毒がくつきやすい場所は、触媒原子の表面の飽和度の小さい個所である。触媒毒の量が増加するにつれてそれによって被われた表面原子の数は多くなる。ピーズによって見出されたようにごく微量の一酸化炭素の毒作用が銅上でのエチレンの水素化を抑制するので——一酸化炭素の量は吸着水素にたいする表面の容量よりずっと小さいので——触媒原子の表面の飽和度の変化も表面原子の触媒容量の変化をとまなうという結論をわれわれは下さなければならない。

このことは被毒とは触媒毒が触媒の活性中心部分に優先的に吸着されることを意味しているが、ここでの一酸化炭素の例のように触媒毒にはごく微量でも著しい毒作用があるのは吸着される活性中心部分は、触媒表面全体に一樣に存在しているのではなく、ごく一部にしか存在していないということをふたたび示唆している。また触媒にたいするこのような容量の変化はテラーが活性中心説を発表する前の1922年にすでにヴァヴォン(Vavon)とユーズン(Huson)によって実験的に明らかにされていた²²⁾。すなわち二人は触媒にコロイド状の白金を用いてプロピルケトン²³⁾の水素添加が、ある量の二硫化炭素を加えることによって反応が抑制されることを示した。しかしこの触媒毒である二硫化炭素は同じ量ではいぜんとしてピペロナル²⁴⁾とニトロベンゼンの水素添加反応には毒作用が認められなかった。ところがさらにある量の二硫化炭素を加えるとピペロナルの水素添加のさいの白金のもつ触媒作用は抑えられるが、ニトロベンゼンの水素添加の触媒活性にたいしてはいぜんとして有効であることがわかった。さいごに多量の二硫化炭素を加えて

はじめてニトロベンゼンの水素添加反応が停止した。このことから触媒表面はけっして均一ではなく、そのうちごく少数の原子だけが活性であることにはかならない。また同じ触媒毒であっても反応物質によって毒作用の程度が異なるのは、触媒表面に何種類かの活性の異なる部分が同時に存在していることになる。

触媒表面には不飽和性が現実存在しているということについてテラーはガーナー(Garner)とブレンチ(Blench)の実験例²⁴⁾をあげてつぎのように述べている。

二人は木炭上の酸素の吸着熱に関する資料について明らかにしたもので、それによると低温度高吸着のときの吸着熱が60 kcal²⁵⁾から高温低吸着のときの220 kcalという驚くべき大きい値に至るまでの値の違いを得ている。後者の値がいかに大きいかは、固体の炭素から気体の二酸化炭素への燃焼熱がわずか94 kcal~97 kcalであることを思い起こせばただちにわかるはずである。したがってこの場合の吸着熱は固体物質の燃焼熱の2倍より大きい値を示している。しかしこのような大きな値も触媒表面の理論を考えるならば当然納得のいく値である。すなわち本体となるバルクの物質とはほとんど完全に異なる微粉末物質ではその表面に存在する原子は同じ物質の気体原子と極めて類似したものであるということを手で指摘した。そのように遊離した炭素原子への酸素の吸着は、気体の炭素から気体の二酸化炭素への変換の方が、固体の炭素から気体の二酸化炭素への変換よりもずっと類似しているはずである。なお気体の炭素と酸素との結合のときに発生する熱は約380 kcalという異常に大きい値である。ガーナーとブレンチの得た値は、その理論から予測されるように、気体の酸化過程と固体の酸化過程の値の間である。

この考えでは吸着熱の違いは表面での炭素原子の配列が規則的であるか否かによるものであって、とくに220 kcalという大きな吸着熱を示すときの炭素は、気体の炭素原子のときと類似したものであると述べているが、これは固体炭素の表面(一般に固体の表面)は一種の欠陥構造からなっていて、結合がゆるんだ遊離に近い状態の、すなわちダングリング(dangling)ボンドの状態の炭素原子が存在していることを意味している。

4. その後の発展

テラーの活性中心説はその後いろいろな段階をへて発展していき、触媒機構の理論的解明に大きく貢献した。まず1929年にシュヴァブ(G. M. Schwab)は活性中

心個所は、テラーが述べた原子の不飽和性よりももっと具体的な形で、結晶の稜や尖端の部分にあるとする界面吸着説を提出した²⁶⁾。これはその後寛原らにより、金属触媒の活性中心は転位の末端であったり、あるいは点欠陥であったりして、広く一般に表面に存在する格子欠陥の部分であることが、銅線を用いたエタノールの脱水素反応や、ニッケル線を用いたエタノール分解反応、パラオルト水素交換反応などから明らかにされた^{27, 28, 29)}。

さらにファーンズワース(H.E. Farnsworth)らによるニッケル触媒を用いたエチレンの水素化反応の活性化については、焼きなまし後の試料に比較してアルゴンイオン衝撃した試料は活性が40~100倍にふえていることを述べているが^{30, 31)}、このことは当然後者の試料では格子欠陥がたくさん生成して、それが高活性の原因になったのにはかならない。

一方ではテラーが活性中心の論文を発表したのと同じ年の1925年にラネー(M. Raney)によりニッケル-けい素合金を、1927年にはニッケル-アルミニウム合金をいづれも水酸化ナトリウム溶液で処理して得た高活性のニッケル触媒、いわゆるラネー型触媒が作られた。このラネー型触媒の活性の原因は微細な結晶格子の高度の分散によるもので、この微細な結晶格子こそは格子不整度の高い活性金属から成っていることがX線回折により明らかになった^{32, 33)}。このこともテラーの活性中心説を支持する有力な根拠になっている。

一方テラーの活性中心説に対立する代表的なものとしてバランディン(A.A. Balandin)が唱えた多重子説³⁴⁾がある。これによると反応物質の原子間距離と結合角と、金属の表面原子の幾何学的配列とがフィットしたとき、この金属は触媒活性を有するというもので、一般に数個の触媒原子が一つのグループとなって触媒活性を与えることから多重子説と名づけられている。多重子説ではシクロヘキサンの脱水素化によりベンゼンが生成する反応で面心立方格子の金属や六方最密格子の金属で、ある特定の原子半径を有するものだけが触媒活性をもつことに対しては都合よく説明がつくが、大部分の触媒反応に対しては説明がつかない。

その他ラングミュアの表面均一説をもとにして、テラー説にたいする反論も少数ではあったが幾つか存在した³⁵⁾。しかしテラーの活性中心説は時代とともにその妥当性を明らかにしていった。その一つに助触媒の添加効果がある。それは触媒物質にある種の不純物である助触媒を加えると、触媒物質の原子配列が乱れてそのため格子欠陥濃度が増すことが考えられる。さらにそれにより触媒物質の微粒子が分散し、その結果安定化が行われ

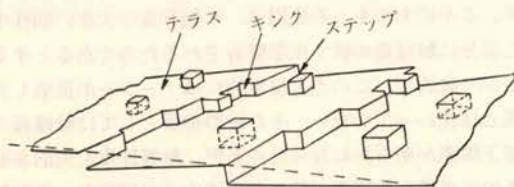
る。これは触媒物質の活性表面積の増加を意味し、それによる新たな活性点が現れることになる^{36, 37)}。これはテラーの表面原子の不飽和度が増したり、あるいは不飽和度の大きい表面原子の数が増すという考えと形こそ異なっているが、本質的には異なっていない。

被毒作用に対しても、これは前述したようにテラーが活性中心説を提唱したいとぐちとなったところであるが、こんにちでもこの原因は、不飽和度の大きい活性中心部分に触媒毒が強く化学吸着されるためであるとするのが一般的で、この点も根本的にはテラーが提唱した説とは変わっていない。その後の進展としては触媒毒の電子構造が明らかになった点³⁸⁾、触媒作用を失活させるのに必要な触媒毒の量から活性中心の割合を、また触媒毒や反応物質の種類を変えた実験から活性中心の質を調べることができるようになったことであろう。とくに後者は、ある種の触媒毒を加えておいて、不必要な副反応を抑えて触媒の選択率を向上させるという応用面での大きな意義もっている。

半融に対するその後の研究でも、活性中心部分はエネルギーが大きいため、熱処理によってやはりそこから優先的に半融が生じて、それによって失活することがわかっている。たとえば触媒試料を焼鈍すれば触媒活性は急激に低下するが、これは焼鈍によって半融が生じ、活性中心となっていた種々の格子欠陥の消失を示している³⁹⁾。こんにちでも半融による触媒活性の低下または消失は重要な問題であって、担体を用いたり、助触媒を加えたり、あるいは反応熱を系外に取り除いて触媒物質の温度上昇を防ぐなどさまざまな工夫をして半融の防止につとめている。

次に触媒活性についての情報手段としてLEED(低速電子線回折法)による触媒表面構造の研究をあげることができる。このLEEDは1923年にドゥ・ブローイ(L. de Broglie)による電子の波動性の予言から4年後の1927年にデイヴィソン(Davission)とジャーマー(Germer)がニッケルの単結晶に低速電子線をあてて回折現象を見出し、電子の波動性を実験的に証明した⁴⁰⁾ので有名である。しかしそれから暫くは、真空度や表面の清浄度の問題などから、研究方法はもっぱら高速度(数十keV~百keV)の電子線回折による方法が多く用いられるようになり、しかも対象となったものは気体を主とした分子構造の決定がほとんどであった。それがここ10年以上前から、超高真空や表面の清浄化の技術が向上して、再び低速電子線回折法が実用化されるようになり、LEEDという名の電子分光法⁴¹⁾の一つとして固体表面の研究に不可欠なものになってきた。こゝを月いてソモルジアイ

(G.A. Somorjai) らは白金触媒による H_2-D_2 交換反応を調べて表面の不完全部分、とくにステップのある(111)面が活性中心であることを示した^{42,43}。一般的にいて触媒表面のテラス、キック、ステップの部分が吸着力も触媒活性も大であることがいろいろな水素化反応、水素分解などで確かめられている⁴⁴。



第2図 固体表面の模式図(慶伊富長編著『触媒化学』東京化学同人, p. 136 による)

テラーの活性中心説を裏づけるもう一つの有力な手がかりを提供するものとして、ブダール (M. Boudart) によって提唱された構造敏感反応 (structure sensitive reaction) がある⁴⁵。これは種々の粒径の小さい金属触媒を用いたときの一連の水素化分解反応、脱水素環化、異性化⁴⁶などにたいして見られるもので、触媒活性が表面積や粒径の違いによって極めて敏感に変化し、とくに粒径が小さくなる程その活性⁴⁷が著しく増大するというものである。これは粒径が小さくなるにつれて結晶の稜や頂点に存在する原子の割合が多くなり⁴⁸、これらはテラー説によるならば不飽和度の大きい原子であるので、触媒活性が大きいことが裏づけられることになる。

5. おわりに

テラーが活性中心説について書いたこの論文⁹は6ページ半の短いものではあるが、そこには以上述べたように、触媒の作用機構について表面を主とした極めて重要かつ示唆に富んだ内容を含んでいる。ニッケルの微粉末結晶表面上での結合の不飽和性の考えに至った背景としては1912~1913年にX線回折法による結晶構造の解析がブラッグ父子 (W. H. Bragg と W. L. Bragg) によって行われ、それ以来この方法が急速にひろまっていった事実を見逃すことはできない。反面、当時は転位などの欠陥構造については明らかになっていなかったため、テラーは活性中心がそのような欠陥構造部分に由来しているという観点にはまだ至っていなかった。しかし表面原子の不飽和度の考えは欠陥構造の考えの先駆をなすものとして注目してよいであろう。転位などの存在が明らかになったのは1930年代に入ってからで⁴⁹、そのころから固体物理学の知見が増加し、活性点がそれらと密接な

関係があることが次第に明らかになっていった。さらに電子顕微鏡が発明されて、それを用いて転位などを直接観察することもできるようになった。こんにちでは前述したようにさまざまな方法によって金属触媒の活性に関する情報が多数得られるようになってきた。その結果テラーの活性中心説は本質において正しいことが証明され、骨子はいまなお生きてることがわかった。

思えばテラーの説が提唱されたのはいまから約60年前で、当時は超高真空技術はもとより確立されておらず、しかも使用される機器もX線による回折法に限られていた時代であった。それにX線回折法はバルクの結晶構造はわかっても表面についての情報を得ることができないという難点がある。そのような環境条件のもとにあつてこの説が提出されたことは、それがいかに卓越したものであつたかをうかがい知ることができよう。

また活性化エネルギーという観点からも、活性中心部分は結合エネルギーについては正規の結晶とくらべて数 kcal の差がある。この値は結合エネルギーから見れば大した違いではないが、活性化エネルギーにこれだけの差があれば反応速度も $10^3 \sim 10^4$ 倍も違ってくるということからもうなずかれる⁵⁰。

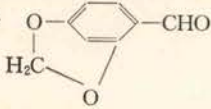
これらのほか、不均一系触媒の作用機構についてその活性原因が電子構造、とくにd特性と密接な関係があることが帯理論などから明らかになってきたが、この点についてはテラーの説とは直接関係がないので割愛することにした。同時に不均一系触媒の中には酸化物触媒、酸・塩基触媒などがあるが、これらの作用機構は金属触媒のそれとは異なるのでまた別の考えが必要になってくる。

文献と注

- 1) 広田鋼蔵, 「触媒化学の発展史(その一)」, 『表面』 **16**, 222 (1978).
- 2) 『同誌』, 220.
- 3) 『同誌』, 226.
- 4) A. Mittasch, E. Theis, *Von Davy und Döbereiner bis Deacon, ein halbes Jahrhundert Grenzflächen Katalyse*, Verlag Chemie (1932).
- 5) 田丸謙二編, 『反応速度と触媒』, 125, 技報堂, 昭和48年.
- 6) 浅岡忠知, 『応用触媒化学』, 6, 三共出版, 昭和42年.
- 7) 浅岡忠知, 『上掲書』, 4.
- 8) 広田鋼蔵, 「触媒化学の発展史(その二)」, 『表面』 **16**, 366 (1978).
- 9) 本文にも紹介したが, H.S. Taylor, *Rroc. Roy. Soc., London, Ser. A*, **108**, 105 (1925).

本文献についてはつぎの訳文がある。田丸謙二訳, 「触媒表面の理論」, 『化学の原典, 6, 化学反応論』, 161-167, 学会出版センター (1976)。

なおテーラー (Hugh Scott Taylor, 1890-1974) はイギリスのセントヘレンズに生まれ, ストックホルム, ハンノーヴァーに学んだのち, 1914年に渡米, 1922年にプリンストン大学教授, 主著 *Catalysis in Theory and Practice*. (1926), (E.K. Rideal と共著), 岩波理化学辞典, 増訂版より。

- 10) 浅岡忠知, 『前掲書』, 5.
- 11) M. Bodenstein, C.F. Fink, *Z. phys. Chem.*, **60**, 1 (1907).
- 12) I. Langmuir, *Trans. Farad. Soc.*, **17**, 617(1921).
- 13) 論文9)には活性中心に相当する active centre という語は一度も使われていない。
- 14) 『触媒』, **13**, No. 6, 222 (1971) に H.S. テーラーにより随筆の形で書かれている。
- 15) 飽和度は 6 で, 完全に飽和した状態,
- 16) 飽和度は 5.
- 17) 飽和度は 1.
- 18) 飽和度は 4.
- 19) 飽和度は 3.
- 20) R.N. Pease, *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 1196, 2235 (1923).
- 21) Gauger, H.S. Taylor, *ibid.*, **45**, 920 (1923).
- 22) Vavon, Huson, *Compt. Rend.*, **175**, 277(1922).
- 23) ピペロナルル 
- 24) Garner, Blench, *J. Chem. Soc.*, **125**, 1288 (1924).
- 25) テーラーの原論文には/molが記されていないが, もちろん 60kcal/mol である。以下同様。なお原論文ではいずれも単位は cal で記されているので, kcal になおした。
- 26) G. M. Schwab, *Z. phys. Chem.*, **A144**, 243 (1929), **B 5**, 1, 406 (1929).
- 27) 荻原, 岸本ら, 『触媒』, No. 4, 332, 334 (1962).
- 28) I. Uhara et al., *J. Phys. Chem.*, **66**, 1374 (1962).
- 29) I. Uhara et al., *ibid.*, **66**, 2691 (1962).
- 30) R.K. Sherburne, H.H. Farnsworth, *J. Chem. Phys.*, **19**, 387 (1951).
- 31) H.E. Farnsworth, R.F. Woodcock, *Adv. in Catal.*, **9**, 123 (1957).
- 32) 久保松照夫, 小松信一郎, 『ラネー触媒』, 共立出版 (1971)。
- 33) J. Yasumura, S. Abe, *Nature*, **207**, 1192 (1965).
- 34) A. A. Balandin, *Z. phys. Chem.*, **B2**, 289

(1929); *ibid.*, **B3**, 167 (1929).

- 35) たとえば E.B. Maxted, *Advance in Catalysis*, **3**, 129, Academic Press, New York.
- 36) W.K. Hall, P.H. Emmett, *J. Phys. Chem.*, **62**, 816 (1958).
- 37) 金高純一, 森彰一郎, 『日本化学会誌』, **1974**, 646.
- 38) 触媒毒物質にはいずれもその中心元素が非共有電子対を有している。また触媒毒のはたらきをする金属イオンは d 軌道の全部が電子で満たされているか, 少なくとも各 d 軌道が 1 個ずつの電子で占められているという共通性がある。
- 39) J. Tuul, H.E. Farnsworth, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2247 (1961).
- 40) C. Davisson, L.H. Germer, *Phys. Rev.*, **30**, 707 (1927).
- 41) 電子分光法とは電磁波や電子線などのエネルギーを用いて, 放出される光電子のもつ運動エネルギーを解析して情報を得る方法をいうものであって, LEED は電子線による回折像から情報を得るので厳密な意味での電子分光法ではない。
- 42) B. Lang, R.W. Joyner, G.A. Somorjai, *Surf. Sci.*, **30**, 454 (1972).
- 43) このような表面構造に関する知見は LEED ばかりでなく, FIM (電界イオン顕微鏡) などからも得られる。
- 44) G.A. Somorjai et al., *J. Chem. Phys.*, **67**, 5324 (1977).
- 45) M. Boudart, *Adv. Catal.*, **20**, 153 (1969).
この他に注文の多い反応 (demanding reaction) という呼び方もある。J.W.E. Coenen, R.Z.C. van Meerten, H.T. Rijnten, *Proc. 5th Int. Congr. Catal.*, 1972, p. 671 (1973).
- 46) これらの反応はいずれも C—C 結合の切断を伴っている。
- 47) たとえば D. J. C. Yates, J. H. Sinfelt, *J. Catal.*, **8**, 348 (1967).
J. L. Carter et al., *J. Phys. Chem.*, **70**, 2257 (1966).
M. Boudart et al., *J. Catal.*, **11**, 35 (1968).
- 48) R. van Hardeveld, F. Hartog, *Surf. Sci.*, **15**, 189 (1969).
- 49) たとえば刃状転位についてはつぎの 3 人によって独立に解明された。
G. I. Taylor, *Proc. Roy. Soc.*, **A145**, 362 (1934).
E. Orowan, *Z. Physik*, **89**, 604, 634 (1934).
M. Polanyi, *ibid.*, **89**, 660 (1934).
- 50) 田丸謙二編, 『反応速度と触媒』, 126, 技報堂, 昭和48年。

Taylor's Theory of Active Centers on Catalytic Action of Metals

Takeshi KAWAI

Meiji Gakuin Higashi-murayama Senior High School

There are two approaches to the mechanism of a heterogeneous catalytic action, i.e., studies of reaction velocity and studies of catalytic surface. In the latter method, I. Langmuir proposed that a uniform catalytic surface was covered with reaction gases forming a monolayer. On the other hand, H.S. Taylor had a view that only a part of the surface was active, and the active sites consisted of highly unsaturated atoms, particularly outermost ones. This is what we call "Taylor's theory of active centers". He first explained this with a granule surface of activated nickel, since the lattice structure of a crystalline material had been

shown with X-ray diffraction. This hypothesis was based on a fact that a catalyst was deactivated with only a very small amount of poison and by heat treatment, whereby marked sintering occurred.

At present, some findings about the surface of a metallic catalyst can be obtained in terms of LEED, FIM, etc. It is found with them that active centers of a metallic catalyst are kinks, steps, and terraces as well as lattice defects and ends of dislocations. Structure-sensitive reactions demonstrated that highly unsaturated atoms, e.g., edges and corners, on the catalytic surface are active sites.

会 告

本会々長奥野久輝先生は昭和58年5月7日日本医科大学付属病院において肺水腫のため急逝されました。本会は謹んで哀悼の意を表します。

なお御葬儀は5月28日東京都豊島区西池袋立教学院諸聖徒礼拝堂において執行され、本会を代表して立花太郎氏が弔辞を献げました。

化学史研究会

〔紹介〕

戸倉仁一郎著『化学のあけぼの——化学者カンニツァロの生涯——』

共立科学ブックス 60. 1982, 共立出版

極めて興味深い、実に面白い読み物である。医学を遁して化学を志し、一方祖国の窮状を憂えてその独立と統一に身を投じ、二つながら成功を取めたこの幸せな熱血漢の一代記を、著者は豊富な資料を駆使して広い視野から巧妙な筆致でまとめている。

物語りはシチリア島からナポリに向かう船上の19歳のカンニツァロに始まるが、話は真直ぐには進まない。故郷シチリア島の自然や生活に始まり、教育の実状が語られ、兄や姉を奪った疫病とその研究に移り、コッホが登場する。行く先々の土地の風物と歴史、会う人々、関連する学者達の人となりや語られ、業績が紹介され、19世紀化学の姿が浮彫りにされる。そしてその間にミニョンや椿姫、ハイネやパイロンが点描されるといった具合である。著者の思いは何時しか主人公と重なって、「青春の南欧遍歴」の雰囲気には読者を引き込んで行く。

著者は大戦中30歳ごろカンニツァロの人となりを知り、以来定年近くまで想を暖めてこの書をまとめたという。そのカンニツァロへの傾倒ぶりと、化学はもとより文学美術音楽に至る豊かな教養のほど偲ばれる。こういうわけで、人名索引には各界の人物が実に170名並んでいる。巻頭に「あらすじ」と登場人物の紹介があるあたりは職責長篇小説並みである。その他事項索引、註、参考書目録なども至れり尽くせりである。

今まで、通史の一部や化学者列伝中の一人としては兎も角、カンニツァロその人のみの伝記は無かったと思われる。本書も伝記としては、著者自身もいうように、脱線が多すぎるといえよう。しかし、これもカンニツァロを理解するには時代の背景が必要であるとの主旨で敢えてなされたのであって、カンニツァロの伝記を中心とした19世紀化学史の読み物として成功したものといえる。生き活きとした人物像を中心とする化学史三部作を著された山岡望先生は、カンニツァロについては「伝」の中に3頁ほど書かれたものの、カルルスルーエ会議については、これを重要な興味ある話題とされながらも、遂に割愛されたままとなった。本書はよくその欠を補うものといえる。

本書によって今までカンニツァロ反応とアボガドロ仮

説の復活とだけ見ていたカンニツァロの全体像に初めて接し、また今まで北側から眺めて来た19世紀ヨーロッパ化学史を南側から見直したとの感が深い。また、イタリアの独立・統一の物語りは少年の日に読んだ「クオレ」を懐かしく思い出させずにはおかない。これらの感懐はあながち筆者だけのものではないと思われる。

こうはいても、本書が単に文学的な人物伝でないことは勿論である。化学そのものについても具体的な記述を豊富に含んでいる。有機化学では、いくつかの主題についての興味ある事例史や化学史教材が見られる。

古代紫、その構造と合成、人造染料モープ。

柳の効用、サリシンからアスピリンへ。

アミノ基と亜硝酸の反応、ジアゾニウム塩、アゾ染料、あかね草の栽培、アリザリンの構造、合成、染色。

酒石酸のラセミ体分割。

ベルリン青から青酸、シアン酸、尿素、メラミン等、苦扁桃とベンズアルデヒド、カンニツァロ反応とその応用。

などがそれである。

目玉であるアボガドロ仮説の再発見とカルルスルーエ会議については第九章半ば以降全巻の三分の一を費やしている。ドルトン、アボガドロにまで遡って諸説の変遷を述べ、これまた多くの挿話を交えて、三日間の会議の経過、質疑応答の様子までを描いている。カルルスルーエへの途上、カンニツァロがハイデルベルクにブンゼンを訪ねて自説を説き、ブンゼンもこれに好意を示したというのは他書にみられない興味ある挿話である。

カンニツァロの生涯、カルルスルーエ会議ともに手許の数冊の書籍の間には若干の差異がみられる。その点本書はイタリア語の原典に基づいていることから見ても、信頼し得ると思われる。D. S. B. 中のレスターの記述とも、力点や叙述形式のちがいが比較し難い点はあるが、一・二の人名の他は目立った喰いちがいはないようである。

読了の翌日、「面白い本だよ」と提示した時、数名の卒論学生たちが一向に興味を示さず、カンニツァロの名さえ殆ど知らなかったことは筆者にとっていささかショックであった。しかし今日アボガドロは初めから法則として教えられ、カンニツァロ反応もまた有機化学の中でそれほどの比重をもたないとする、これも当然かも知れない。この事態はかえって本書の必要性と効用とを雄弁に立証するものといえるであろう。

(小塩玄也)



奥野久輝先生（1972年3月）

奥野久輝葬送式弔辞

（立教学院諸聖徒礼拝堂，1983・5・28）

奥野先生、奥野さん

昭和58年5月7日、さわやかな風の中で緑の若葉がかすかに揺らぐその朝、あなたはこの地上を去って一人帰らぬ旅に立ってゆかれました。取り残された私には、あなたが恨めしくもあり、羨ましくもあります。

思えば、ときには山の小屋で、ときには海辺の宿で、あなたと語りあった年月は、もう三十年にもなります。そして昨夏の、いつもの常連の友人との八つ岳山麓への旅は、私がこの世に生きる限り、あなたとのさいごの旅になってしまいました。

あの旅の宿での夕食後の雑談で、月落烏啼霜满天、という私たちの世代にはお馴染みの唐の詩のことに話題が及んだとき、月が落ちて烏が啼くのはおかしいから、あれはやはり月が烏啼山という山の彼方に落ちて霜気が天

に満つるという説の方が自然だ、とってこの話に打ち興じていた、あなたの姿がいまもなつかしく思い出されます。

この三十年、屈託もなくこんな雑談をくりかえしてきましたが、そのなかで、あなたはよく恩師の山岡望先生のこと、柴田雄次先生のことを私たちに語ってくれました。あなたの両先生への敬慕の情には並々ならぬものがありました。あなたの化学史研究への傾倒は両先生の感化からきているものと察せられます。

あなたは近年、「江戸の化学者」に興味を寄せ、その事蹟をたずねて各地の図書館や墓地を巡り歩いておられました。どこぞで何を見つけたとっては、私たちに話をされるときの、あなたの嬉しそうな顔がいまも目に浮かびます。

こうした資料探しを兼ねて、今年の春は京都にゆくので常連の友人と集まろうではないかと言い出したのはあなたでした。後藤良造さんは、あなたの提案どおり、さるお寺に席をとってくれました。そして、この会合を私

たちはどんなに楽しみにしていたことか。この冬、あなたが病に倒れてからも、出かけてこられるのではないかと一縷の望みをつないでいたのです。

この春の4月1日、あなたの不在のまま、後藤さん、久保田尚志さん、島村修さんと私の四人が集まり、精進料理に箸をつけながら、例よっての四方山話に時を過ごしました。私たちは、奥野さんは強いからきっと直るよと、こちらも強気のことを言って淋しさをまぎらわせていたのです。

その折、後藤さんが、これはいま京都大学の図書館に一つしか残っていないと思われる一冊の本のコピーを見せてくれました。それは明治期の化学者として有名な久原躬弦先生がペンネームを使って書かれたフィクション『化学者の夢』という珍書でした。これは奥野さんの喜びそうな本だ、このコピーを送って奥野さんを慰めようということになりました。

連休明けの5月の初め、後藤さんはコピーを持って上京の予定を立てていましたが、その矢先の悲報でした。

しかし後藤さんは上京してきました。5月9日、私は後藤さんと一緒に練馬のお宅に伺いました。

御霊前に坐して、思い出話をしていたとき、後藤さんは頭上の壁にかかっている奥野先生の奥様の写真を見つけました。“あっ奥様の写真が”といわれましたので、私もすぐにそれに気づいて顔をあげてみますと、先に亡くなられた奥様がやさしく私たちの方を見ておられるではありませんか。

“奥野さんは奥様の所へ行かれたのだ。”ふとそんな思いが私の心をかすめました。

同じことを後藤さんも考えていたのでしょうか、ちょっと間をおいて、“わたしもいつか奥野さんに会える、そう信じている。そう思うと先が楽しいな”といわれましたが、私も“そんな気が自分もする”といったのでした。

お宅を辞しての帰り道、後藤さんはまたいうのです、“わたしは奥野さんに会うのが楽しみだ、あなたはさいごに残る”と。“いやだね、残るなんて、私も早く奥野さんに会いに行きたいよ”，と冗談のような、そうでないような言葉を交わしつつ、夕方の喧騒の戻りかけてきた練馬の細い商店街を歩く私たちの足どりは、心なしか往きにくらべて、いくらか軽くなったような気がしてきていたのでした。

奥野先生

化学史研究会代表として、このような個人的な、あまりにも個人的な弔辞を申し上げていいものかどうか、ともかく、かけがえのない年来の友人を失った私にはこう

するほかはなかったのです。

あなたの遺志を継いで、悲しみに耐えながらも、私たちは化学史研究会の再建に力をつくすことを誓います。どうぞ見守っていて下さい。御冥福を祈ります。

昭和58年5月28日

化学史研究会代表

立花太郎

奥野久輝先生のご逝去を悼む

奥野久輝先生が亡くなられた。

昨年12月心筋梗塞で入院、治療されて今年2月には退院され、お元気になられると思っておりましたが5月5日入院され7日朝に逝去された。

先生の飾らないゆったりとした御様子、長い沈黙、自然に溢れてくるような講演がまず思われます。

幼少の頃は生家周辺の山野で遊んでおられたこと、まだ着物で小学校に通っていたこと、和歌山市内に移転されて町に來たと感じられたこと等をおりにふれてうかがいました。そして、六高で山岡望先生の化学の講義を受けたこと—ときおり化学者の伝記・逸話をまじえて情熱をもって話され、学生の心をゆさぶる不思議な雰囲気があったこと、化学の知識を教えるのみでなく何か教育の本質がひそんでいたこと等—を話されました。話し終わられた後には暫くの沈黙があり、「それでは」といわれて御自分の研究室にかえられたことが多かったようです。

東京帝国大学理学部化学科に進まれ、鮫島実三郎先生の講義で簡略ではあったがはじめて筋道のたった化学史を聴かれたとのこと。柴田雄次先生のもとで金属錯塩に関する卒業研究をされて1930年に卒業され、その春創設された北海道帝国大学理学部化学科に勤務されました。その後12年余の間、北大で分光分析・温泉の化学的研究をされました。この間、またそれにひきつづいて、新しい研究分野の解説等をされています：「ヘリウムと地質年代の問題(1935)」、「岩石及び鉱物中における化学元素の分布原理」(1938)、「F. Paneth 講演—化学元素の自然体系—」(1943)、「G. Hevesy 講演—地球化学—」(1943)。

1942年技術院に入られ、この頃から身を入れて化学史の勉強をされはじめたとうかがっています。「舎密から化学へ」(『科学文化』82~87頁、昭和18年)が化学史に関する先生の最初の論文ではないかと思われませんが、入手しておりません。最近、技術院に移られて東京にこれからの先生の活動を知りました：当時、田中実、平田

寛、稲沼瑞穂の諸先生とそのほかの科学史を研究する人達と識り合われ、有志で科学史のセミナーをされており、また、日本科学史学会の創立と『科学史大辞典』刊行の企画に参加され、前者は桑木或雄先生を会長として発足したが、『科学史大辞典』は大きな計画であり戦災によって原稿などが失われて実現しなかったとのこと。

その後、理化学研究所嘱託、東海大学教授等を経て、1949年理学部創立のため立教大学に招聘されました。新制大学としての発足であり、また立教大学では唯一の理科系学部の設立であり、教育・研究の体制づくりと施設設備の充実に大変努力され、この頃は大学の研究室に泊り込みの日々も多かったとのこと。「化学科では研究能力のある学生を育てて社会に送り出すことを目標としよう。卒業生のすべてが将来研究に従事するというわけではないが、化学の研究は物事を正確に観察し、正しい目標を定め、困難にうちかって研究することであり、このような能力を育てることはあらゆる職業においても必要であろう」という理念をもたれて化学科を築かれました。しかし、このような教育の目的・意義等を直接話されることはむしろ極めてまれでした。

化学科では、無機化学、放射化学、化学史、化学基礎論等の講義を担当されました。大変に熱意をもって化学史の講義をされました。時代の背景、化学者の人となり、そして関連する化学の基本を併せて話され、大化学者も親しく身近に感ずるというものでした。化学基礎論は低学年になされた講義で、アボガドロ数、同位体など化学の基本に化学史を織り込んで話されていました。先生の教育を受けた卒業生は多数になり、現在はそれぞれの分野で活躍しています。その一人は、卒業後20年近くを経て、「大学で学んだ化学の多くを忘れてしまったが、化学基礎論で学んだことが化学として残っている」と述懐していました。化学科ではまた放射化学研究室を主宰され、放射性汚染の除去、放射性ルテニウムの挙動、ルテニウム等白金族元素に関する研究を推進されました。そして1972年立教大学を御定年で退職されました。その後も数年、立教大学・上智大学で化学史の講義を担当され、また1975年よりは明星大学教授として主として理工学部大学院生を教育されました。そして、1979年に、「私学における化学教育への貢献と化学教育・化学史の著作、編集」に対して日本化学会化学教育賞を受賞されました。

日本化学会、日本分析化学会、化学史研究会等の学会で、運営および学会刊行物の編集にも大変な活躍をされておりますが、これに関連して、我が国の化学者の中に多くの尊敬すべき知友を発見したことは幸せであったと

先生御自身が記されています。

御趣味では、写真、囲碁はそれぞれ大変にすぐれておられました。かなり以前のことですが、戸隠神社に研究室で遊びにいったとき、小さな白い花—おそらく二輪草だったと思います—をいくつも探しては本当に丁寧に長いこと写真を撮っておられました。また立教大学構内にあるユリの木の花をみたいと言われ、大木の上の方から二つ三つをとってさし上げた所、大変に喜ばれました。先生はひとり静かに自然をこのまわっていたように拝察しております。最近では俳句をたのしまれ、また気軽に外国旅行をされて古い文化の跡を訪ねておられました。

近年は、我が国への近代化学の移入について研究され、資料を一つ一つ集めておられました。これらの資料は先生の書斎の壁をうめつくすように整理して並べられています。他方キューリー夫人の実験ノートの一部の写を入手されて大変喜ばれ、我が国に現在するキューリー夫人調製のラジウム標準を探しておられました。

丘陵の多い長崎でいろいろ資料を集めて元気で歩かれ、長崎大学図書館で明治初期に発行されていた外人教師達の同人誌を見つけられたのは昨年10月のことでした。何らかの構想をもって研究を進められておられたと推察しております。

老眼鏡拭く静けさの夜のながさ 爛柯

今なお、先生が書齋で勉強されているような気がしております。

長い間御指導戴いた先生を失い、大変さびしく思っております。先生の御遺徳をしのび、謹んで御冥福をお祈り申し上げます。

立教大学理学部

石 森 達二郎

奥野さんを悼む

山 崎 一 雄

奥野さんがなくなられた。年賀状に入院していると書いてあったので、お見舞状を差し上げたら、三月には、退院して静養している、五月の柴田先生の弟子の会には出席したいとお葉書を頂いた。その後抜刷を送ったお礼状を頂いて間も無く、入院され逝去された。痛惜の極みである。

昭和8年私が大学を卒業した時には、奥野さんは北海道大学の太秦教授の研究室におられたから、はじめてお目にかかったのは戦後だと思ふ。戦時中は技術院に勤務され、*Inorganic Syntheses* の第1巻を翻訳されたこと

は知っていたが、直接お話をするようになったのは、化学会が編集した『実験化学講座』の打合せの会が最初であった。その後毎年5月の柴田雄次先生門弟の会、日本化学会の百年史の編集会議などで顔を合わせるが多くなった。

奥野さんは田中實さんと大学の同級生であって、お二人の思想的な立場はちがっていたが、ともに化学史の分野ですぐれた業績を残された。化学会の百年史の編集委員会でも、奥野さんは田中さんの原稿のおくれを弁護されていたように感じた。

奥野さんは日本化学会の『化学の原典』第1期12巻の編集に委員長として当たられた。この第1期の刊行の辞は達意の名文だと思うが、これが奥野さんの化学史への考え方を表現しているのではないだろうか。

奥野さんは俳句をつくり、碁を好まれたとのことであるが、その面でのおつきあいは私には無く、東京と名古屋と離れていることもあって、それほど度々会う機会があったわけではない。しかし奥野さんが坐隠子のペンネームで『現代化学』に連載されていた化学史の話に時々私が意見を述べたりしたので、その都度手紙を頂いた。今手許に、希土類の研究者アウエル・フォン・ウェルスバッハのことを書かれた時、私の出した手紙に対するかなり長い御返事がある。読み返してみても寂莫の感一入である。

昨年秋長崎で錯塩化学討論会があった時、少し蘭学のことを調べたいから会の後に残って旅行すると言っておられたが、おそらくそれに着手しない中に病気で倒れたのではないだろうか。御冥福を祈る。

奥野久輝先生経歴・著書・論文・解説等目録

経 歴

- 1907(明40)・1・30 和歌山県海草郡三田村に生まる
- 1927 第六高等学校卒業
- 1930 東京帝国大学理学部化学科卒業
- 1930 北海道帝国大学理学部化学科副手
- 1931 同大学助手
- 1934 同大学講師
- 1938 同大学助教授、従六位
- 1942 理学博士(東京帝国大学)
- 1942 技術院参技官
- 1945 高等官三等、正四位
- 1945 財団法人理化学研究所嘱託、理研稀元素工業株式会社嘱託
- 1945 川口研究所主任研究員
- 1948 東海大学教授
- 1949 立教大学教授、以来化学科長・理学研究科化学専攻主任・理学部長・理学研究科委員長・図書館委員などをつとめる
- 1962 ストックホルムにおける国際錯塩化学会議に文部省および立教大学より出張を命ぜらる(6月—9月)
- 1972 立教大学定年退職
- 1972 立教大学名誉教授
- 1975 明星大学教授
- 1979 日本化学会より化学教育賞を受く
- 1983.5.7 日本医科大学付属病院(東京都千駄木)において肺水腫のため死去

学会における経歴

- 1962 財団法人日本化学会副会長(1962, 1963年度)
- 他に関東支部長(1960年度)、評議員会議長(1961年度)、学会賞審査委員会委員長(1963年度)、

- 日本化学会誌編集委員会委員長（1964, 1965年度）などをつとめ、この間とくに、多くの学会
 刊行物編集に参画する
- 1969 財団法人日本分析化学会会長（1969年度）
 他に分析化学編集委員会委員長（1956, 1957年度）、関東支部長（1966年度）などをつとめ、
 この間とくに、多くの学会刊行物編集に参画する
- 1970 日本分析化学会名誉会員
- 1981 化学史研究会会長

著書（*は共著）

- 『化学実験学Ⅰ・Ⅱ 分析化学Ⅱ』*（水の分析） 河出書房, 1942
- 『無機化学全書 ハロゲン篇』* 丸善出版, 1946
- 『キュリー夫人』 弘文堂, 1950
- 『無機化学全書 ウラン篇』* 丸善出版, 1953
- 『大学の化学』* 東京教学社, 1953
- 『実験化学講座9 無機化合物の合成と精製』* 丸善出版, 1957
- 『実験化学講座13 トレーサー技術』*（「トレーサー研究史」を執筆） // 1957
- 『化学の発見, 発明』* 大日本図書, 1958
- 『新しい化学Ⅳ 無機化学』* 共立出版, 1963
- 『初等化学講座 化学の歴史』* 朝倉書店, 1965
- 『化学の小径』 学生社, 1969
- 『化学の原典8 元素の周期系』* 東京大学出版会, 1975
- 『化学の原典9 希ガスの発見と研究』* 東京大学出版会, 1976
- 『化学者の日誌』* 学生社, 1978
- 『日本の化学百年史』*（「日本の化学会百年の歩」と「化学及び化学工業年表」を執筆）
 東京化学同人, 1978
- 『江戸の化学』 玉川大学出版部, 1980

分担執筆

- 『無機化学ハンドブック』 技報堂, 1960
- 『化学大辞典』 共立出版, 1960~1963
- 『世界百科大辞典』 平凡社, 1964~1968

訳書（*は共訳）

- 『機器による化学分析』*（Wilard 他著） 丸善, 1953
- 『ケムス化学—実験の科学—』*（CHEMS 委員会編） 共立出版, 1965
- 『ベル・ロット無機化学』*（Bell, Lott 著） 東京化学同人, 1965
- 『核化学』（Harvey 著） 東京化学同人, 1968
- 『核化学入門』（Carswell 著） 丸善, 1970
- 『ギャレット化学 上・下』*（Garrett 他著） 東京化学同人, 1971
- 『無機反応機構』（Basolo, Pearson 著） 東京化学同人, 1971

編集

- 『実験化学講座』（編集常務委員） 丸善, 1954~1959
- 『化学大辞典』（編集委員） 共立出版, 1960~1963
- 『分析化学便覧』（編集委員） 丸善, 1961

4. 『実験化学講座(続)』(編集常務委員) 丸善, 1964~1966
5. 『基礎分析化学講座』(編集委員長) 共立出版, 1995~1967
6. 『化学分析—機器の活用—(Strouts 他著) I, II, III, IV』(編集委員長) 丸善, 1965
7. 『無機・分析実験室ハンドブック』(共編) 東京化学同人, 1965
8. 『分析ライブラリー』(編集委員長) 東京化学同人, 1966
9. 『化学の原典』(編集委員長) 東京大学出版会, 1970~1976
10. 『分析化学大系』(編集委員会実行委員長) 丸善, 1975~
11. 『日本の化学百年史』(編集委員長) 東京化学同人, 1978
12. 『日本分析化学史』(編集委員長) 東京化学同人, 1981

論文

1. Observation on the Absorption Spectra of the Rare Earths. (with Y. Uzumasa)
Bull. Chem. Soc. Jpn., **6**, 147 (1931)
2. 3. 分光化学分析研究(第一・二報) 新装置による溶液定性分光
分析(其一・二)(太秦と共著), 『日化』, **54**, 631 (1933); **55**, 622 (1934)
4. 同上(第三報) 塩類溶液の定量分光分析(太秦と共著), 『日化』, **56**, 1174 (1935)
5. 種々の金属ロダン化合物の吸収スペクトルに就て(第一報)(太秦, 土居と共著),
『日化』, **59**, 655 (1938)
6. 温泉の化学的研究(第一報) 北海道登別温泉(其一)(碓山, 太秦と共著),
『日化』, **59**, 853 (1938)
7. 同上(第二報) 同上(其二), 『日化』, **60**, 685 (1939)
8. 同上(第三報) 温泉中の弗素含量に就て(其一), 『日化』, **62**, 234 (1941)
9. 同上(第四報) 温泉中のマグネシウムの定量に就て, 『日化』, **62**, 239 (1941)
10. 同上(第六報) 北海道洞爺湖温泉, 『日化』, **62**, 1151 (1941)
11. 同上(第七報) 温泉の弗素含量(其二)及び弗素比色用 Foster法の改良. 『日化』, **62**, 1154 (1941)
12. 同上(第八報) 弗素の存在に於けるロダン法による鉄の比色定量法に関する知見.
『日化』, **62**, 1158 (1941)
13. 同上(第九報) 弗素の一新比色定量法. 『日化』, **63**, 23 (1942)
14. 同上(第十報) 温泉の弗素含量(其三)及び二三淡水の弗素含量. 『日化』, **63**, 8 (1942)
15. Studies on Fluorine in the Mineral Spring.
Journal of the Faculty of Science, Hokkaido Imperial University, Series III, **3**, 94 (1942)
16. イオン交換樹脂によるアルカリ金属の分離(本田, 石森と共著). 『分析化学』, **2**, 428 (1953)
17. イオン交換樹脂によるタングステンとレニウムの分離(本田, 石森と共著). 『同誌』, **4**, 386 (1955)
18. EIT 電子管を使用した G-M 管計数装置の試作(住吉と共著). 『同誌』, **4**, 578 (1955)
19. Semimicrosynthesis of Carboxy- ^{14}C -Glycollic Acid and -Acetic Acid (with Okuni, Hagitani).
Annual Report of the Research Committee on the Application of
Artificial Radioactive Isotope in Japan, **3**, 31 (1956)
20. On the Ion-exchange of Uranium (with Ishimori). *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **29**, 78 (1956)
21. Isotope Effect of Boron in the Thermal Decomposition of the Boron Trifluoride-Calcium Fluoride
Compound (with Matsuura). *ibid.*, **31**, 999 (1958)
22. 硫化水素によるルテニウムの沈殿と比色(山寺, 岩島と共著). 『分析化学』, **8**, 750 (1959)
23. ペントナイトおよび沈降剤の併用による水溶液中の ^{144}Ce の除去(有野と共著).
Radioisotope, **9**, 1 (1960)
24. 液体イオン交換体に対する数種陰イオンの交換平衡(山寺, 石森, 岩島と共著).
『分析化学』, **9**, 963 (1960)

25. ルテニウム(III)-EDTA 錯体の合成 (向田, 石森と共著). 『日化』, **86**, 598 (1965)
26. The Electrodeposition of Ruthenium from Ruthenium(III) and Ruthenium(IV) Solutions and a Fission Products Solution (with Kobayashi, Yamatera). *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38**, 1911 (1965)
27. ペンタハロゲンニトロシルルテニウム(III)酸ニカリウムと ^{15}N 置換体の赤外吸収スペクトル (三木, 石森, 山寺と共著). 『日化』, **87**, 703 (1966)
28. The Effects of Outer Sphere Cations and Halide Ions on Infrared Spectra of Pentahalogenonitrosylruthenium (III) Complexes (with Miki, Ishimori, Yamatera). *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42**, 3007 (1969)
29. New Red-pentamminenitrosylcobalt(III) Complexes (with Miki, Ishimori). *ibid.*, **42**, 3050 (1969)
30. The Cation-exchange Separation of Nitrosylruthenium(III) from Ruthenium (III and IV) and Its Radiochemical Applications (with Miki, Ishimori). *ibid.*, **43**, 782 (1970)
31. Chloropentakis(trichlorostannato)ruthenate(II) (with Ishimori, Mizumachi, Ihochi). *ibid.*, **44**, 415 (1971)
32. Infrared Spectra of Pentacyanonitrosylmanganese (^{14}NO and ^{15}NO) Complexes (with Miki, Kubo, Mizumachi, Ishimori). *ibid.*, **44**, 1024 (1971)
33. Infrared Spectra of Some Transition-metal (Fe, Co, Ru and Ir) Nitrosyl (^{14}NO and ^{15}NO) Complexes (with Miki, Mizumachi, Ishimori). *ibid.*, **46**, 3772 (1973)
34. Infrared Spectra of Nitrosylplatinum (^{14}NO and ^{15}NO) Complexes (with Miki, Mizumachi, Ishimori). *ibid.*, **47**, 656 (1974)

化学史・化学教育に関する論文と解説

- ヘリウムと地質年代の問題 『北海道化学協会誌』 No.3, 11~19 (昭10, 7月)
- 岩石及び鉱物中に於ける化学元素の分布原理 『同誌』, No.14, 57~71 (昭13, 4月)
- 河川の化学 『同誌』, No.27, 27~41 (昭16, 8月)
- 純粋金属 『同誌』, No.30, 40~53 (昭17, 4月)
- 高純度の金属 I, II 『科学日本』, 36~44, 44~50 (昭17)
- 海水中の金 『同誌』, 67~79 (昭17, 7月)
- F. Paneth 講演「化学元素の自然体系」 『科学文化』 47~67 (昭18, 1月)
- 倉密から化学へ 『同誌』, 82~87 (昭18)
- G. Hevesy 講演「地球化学」
- (1) 地球の年齢 『科学日本』, 52~60 (昭18, 6月)
- (2) 火成岩の組成 『同誌』, 4~12 (同, 7月)
- (3) 隕石の意義 『同誌』, 10~14 (同, 8月)
- (4) 地球及び太陽系の組成 『同誌』, 16~22 (同, 9月)
- アメリカの化学会 『科学知識』, **27**, 17~20 (昭22, 2月および3月)
- 放射性レーザー研究の素地 『基礎科学』, 743~750 (1951, 4月)
- 超プルトニウム元素の化学 『化学と工業』, **5**, 374~381 (1952)
- 分析化学の先駆者—Johann Gadolin— 『分析化学』, **1**, 133 (1952)
- McMillan と Seaborg 『化学の領域』, **6**, 172 (1952)
- ファント・ホッフ生誕百年 『同誌』, **6**, 499 (1952)
- Sir William Ramsay 生誕百年—その前半生— 『同誌』, **6**, 570 (1952)
- エミル・フィッシャー生誕百年—19世紀有機化学の一面— 『同誌』, **6**, 646 (1952)
- アンリー・モワッサン生誕百年—実験化学の華— 『同誌』, **6**, 758 (1952)
- 川本幸民について 『化学と工業』, **6**, 403 (1953)
- 化学および化学工業年譜 (1868~1953) 『同誌』, **6**, 560 (1953)

Chemiker Kalender

- 『化学の領域』, 7, 59, 133, 205, 278, 360, 424, 494, 548, 606, 661, 729, 802 (1953)
- メートル法の発祥と国際度量衡局の業績 H. Morean, 奥野訳 『同誌』, 7, 431~444, 521~547 (1953)
- 連鎖反応のはなし 『中学コース』, 8月 (1954)
- 櫻井錠二先生の講演 『化学と工業』, 7, 481 (1954)
- 新しい元素名 『学鏡』, 32~33 (1955, 8月)
- 原子炉とはどんなものか 『立教』, No.1, 20~24 (1956, 7月)
- J. J. Thomson の自叙伝 『化学の領域』, 10, 621, 717, 801 (1956)
- 水の秘密 『高校時代』, 156~159 (1957, 3月)
- Robert Bunsen 『化学と工業』, 10, 250 (1957)
- 電子の発見 (J. J. Thomson の自叙伝から) 『化学の領域』, 11, 305, 375, 467 (1957)
- 化学および化学工業年譜 『化学と工業』, 11, 1103 (1958)
- Svante Arrhenius (生誕百年) (H. von Euler 著) 『同誌』, 12, 612 (1959)
- テクネシウムとプロメチウム (G. E. Boyd 著) 『化学の領域』, 13, 465 (1959)
- アスタチンとフランシウム (E. K. Hyde 著) 『同誌』, 13, 566 (1959)
- ネプツニウムとプルトニウム (J. C. Hindman 著) 『同誌』, 13, 613 (1959)
- アメリカシウムとキュリウム (T. K. Keenan 著) 『同誌』, 13, 717 (1959)
- バークリウムとカリフォルニウム (B. B. Cunningham 著) 『同誌』, 13, 794 (1959)
- 超カリフォルニウム元素 (G. T. Seaborg 著) 『同誌』, 13, 870 (1959)
- 新しい人工元素 『工業レアメタル』, No.32 (1964)
- 新しい元素 『科学の実験』, 15, 493 (1964)
- 大学化学教育に関する日米会議 (玉虫他と共著), — (一般問題) を担当— 『化学教育』, 13, 233 (1965)
- 化学史ものがたり—不活性気体の発見— 『科学の実験』, 16, 346, 454, 570 (1965)
- 化学史ものがたり—放射性元素の発見— 『同誌』, 16, 656, 746, 860, 972 (1965)
- 化学史ものがたり—見失われた元素— 『同誌』, 16, 1056 (1965)
- 化学史ものがたり—超ウラン元素の発見— 『同誌』, 16, 1134 (1965)
- 化学史ものがたり—ハロゲン元素— 『同誌』, 17, 60, 193 (1966)
- ケムス化学各論について 『化学教育』, 14, 14 (1966)
- 錯塩化学入門—歴史と展望 (中原勝儼と共著) 『同誌』, 14, 259 (1966)
- 放射能分析の歴史 『分析化学』, 16, 1090, 1395; 17, 253, 790 (1968)
- 故 オットー・ハーン 『化学と工業』, 21, 1325 (1968)
- 化学史とともに 『立教』, 52, 1969年3月
- ブラウトの仮説をめぐって 『現代化学』, 1971, 5月号27, 6月号44, 7月号20頁
- Titius-Bode の法則 『同誌』, 9月号30頁, 10月号16頁, 11月号47頁
- シャーロック・ホームズと化学 『立教』, 64, 1972年3月
- 希土類元素の探求 『現代化学』, 1972, 1月号27頁, 2月号37頁, 3月号50頁
4月号27頁, 5月号26頁, 6月号37頁, 7月号
- X線の発見と Röntgen 『同誌』, 1972, 8月号
- X線の研究—Röntgen 以後— 『同誌』, 1972, 9月号
- X線回折の舞台—ミュンヘン大学— 『同誌』, 1972, 10月号
- 結晶におけるX線の回折 『同誌』, 1972, 11月号
- 結晶構造の解析と Bragg 父子 『同誌』, 1972, 12月号
- 化学史—講義はじめの一時間— 『化学』, 27, 561 (1972)
- 日本におけるX線結晶解析のはじまり 『現代化学』, 1973, 1月号59頁
- X線分光学—ヘーモズリーの登場とマンチェスター大学— 『同誌』, 1973, 2月号30頁

- 特性 X 線の発見と研究 『現代化学』, 1973, 3月号27頁
- Darwin の家系 『同誌』, 1973, 4月号34頁
- 特性 X 線と原子番号 『同誌』, 1973, 5月号38頁, 6月号37頁
- 原子内の電子の数—原子構造(1)— 『同誌』, 1973, 7月号22頁
- 原子核とその電荷—原子構造(2)— 『同誌』, 1973, 8月号42頁
- 原子番号と周期系 『同誌』, 1973, 9月号
- 原子番号と未発見元素—“ニッポニウムの発見”— 『同誌』, 1973, 10月号58頁
- 元素の定義 『同誌』, 1973, 11月号32頁, 12月号
- 希土類元素の数—希土類元素の探求(8)— 『同誌』, 1974, 1月号27頁
- Niels Bohr と化学 『同誌』, 1974, 2月号30頁
- ハフニウムの発見—希土類元素の探求(9)— 『同誌』, 1974, 3月号52頁
- セルチウムかハフニウムか?—希土類元素の探求(10)— 『同誌』, 1974, 4月号51頁
- ハフニウム—ジルコニウム 『同誌』, 1974, 5月号35頁
- “イリニウム”の発見—希土類元素の探求(11)— 『同誌』, 1974, 6月号32頁
- Sealed Paper—フローレンチウム— 『同誌』, 1974, 7月号51頁
- 61番元素は存在するか—希土類元素の探求(13)— 『同誌』, 1974, 8月号33頁
- 探求の行き詰まりと新しい局面—希土類元素の探求(14)— 『同誌』, 1974, 9月号21頁
- 核分裂—希土類元素の探求(15)— 『同誌』, 1974, 10月号47頁
- 61番元素の確定—希土類元素の探求(16)— 『同誌』, 1974, 12月号39頁
- アルゴンの発見 『化学教育』, 22, 142 (1974)
- 太陽中のヘリウム発見 『同誌』, 22, 227 (1974)
- 地上のヘリウム発見 『同誌』, 22, 309 (1974)
- ネオン, クリプトン, キセノンの発見 『同誌』, 22, 412 (1974)
- Ramsay の生涯 『同誌』, 22, 515 (1974); 23, 86, 255 (1975)
- 近代化学建設期の4人の化学者—Cavendish, Scheele, Priestley, Lavoisier— 『同誌』, 23, 70 (1975)
- プロメチウムの研究発見史の終わり—希土類元素の探求(完)— 『現代化学』, 1975, 1月号52頁
- Gmelin 家の人びと 『同誌』, 1975, 4月号46頁, 5月号62頁
- Leopold Gmelin 『同誌』, 1975, 6月号52頁
- グメリンのハンドブーフ 『同誌』, 1975, 7月号46頁
- Beilstein —その前半生— 『同誌』, 1975, 8月号40頁
- Beilstein —ロシアの化学— 『同誌』, 1975, 9月号52頁, 10月号38頁; 1976, 1月号48頁
- コールターールとアニリン 『同誌』, 1975, 12月号36頁
- Frederick Soddy 『Isotope News』, 3月, 4月, 5月, 6月, 7月 (1975)
- Beilstein とそのハンドブーフ 『現代化学』, 1976, 3月号39頁
- 人類文明発祥の地を訪ねる—メソポタミアの歴史— 『同誌』, 1976, 6月号51頁
- 人類文明発祥の地を訪ねる 『同誌』, 1976, 7月号31頁
- 真空放電 『同誌』, 1976, 9月号44頁
- Crookes とタリウム 『同誌』, 1976, 10月号36頁
- ラジオメーター 『同誌』, 1976, 12月号56頁
- シンチレーション 『放射線と産業』, 2, 14 (1976)
- ガイガー計数管のはじめ 『同誌』, 3, 32 (1976); 4, 22 (1976); 5, 20 (1977)
- 真空の研究 『現代化学』, 1977, 1月号60頁
- 真空放電と Radiant Matter 『同誌』, 1977, 2月号60頁
- Crookes の希土類元素研究とその元素観 『同誌』, 1977, 3月号64頁
- 希土類から放射能へ 『同誌』, 1977, 4月号61頁

- Crookes あれこれ
 化学教科書に憶う
 配位説の導入のころ
 Rutherford と α 粒子
 α 線と W. H. Bragg
 W. H. Bragg
 W. H. Bragg と Royal Institution
 Aston, Francis William (その1)
 山岡望先生をしのんで
 山岡望先生を悼む
 山岡望先生をしのぶ
 山岡望先生をしのぶ
 化学と化学史
 二人の化学者における研究と教育
 Aston と陽極線分析
 ネオンの同位体, F. W. Aston (3)
 忘れられた科学者
 質量分光器とアイソトープ
 アストンと原子量, F. W. Aston (5)
 印象に残る化学者 柴田雄次先生
 印象に残る化学者 片山正失先生
 化学における発明発見の特集によせて
 放射性アイソトープの発見と研究
 化学教育における化学史のあり方
 前会長玉蟲文一先生を悼む
- 『現代化学』, 1977, 5月号58頁
 『科学の実験』, 28, 437 (1977)
 『化学教育』, 25, 175 (1977)
 『放射線と産業』, 6, 30 (1977)
 『同誌』, 8, 42 (1978)
 『同誌』, 9, 30 (1978)
 『同誌』, 10, 42 (1978)
 『同誌』, 11, 32 (1978)
 『化学と工業』, 31, 70 (1978)
 『化学史研究』, 8, 19 (1978)
 『現代科学 (岩波講座)』 (1978)
 『現代化学』, 1978, 10月
 『現代科学 (岩波講座)』 (1979)
 『科学教育研究』, 3, 95 (1979)
 『放射線と産業』, 12, 34 (1979)
 『同誌』, 13, 36 (1979)
 『同誌』, 14, 37 (1979)
 『同誌』, 15, 38 (1980)
 『同誌』, 16, 39 (1980)
 『月刊高校通信』 (1980)
 『月刊高校通信』 (1980)
 『化学教育』, 28, 393 (1980)
 『化学史研究』, 12, 1 (1980)
 『化学教育』, 30, 5 (1982)
 『化学史研究』, 1982, 176

〔編集後記〕

暑中お見舞を申し上げつつ、今年の第2号をお届けする。1983年度の会費によるものとしては第1号である。岩倉先生からいただいた原稿は、戦時研究の第一線の状況を生々しく伝えて迫力があり、巻頭を飾るにふさわしく、先生には厚く御礼申し上げます。しかしそれに続くべきオリジナル論文が欠けたのは誠に残念であった。10月に年会もあることゆえ、そこでの発表などをぜひ論文にまとめて奮って投稿していただきたい。

今号では再び会長の追悼号を組む悲しい仕事を引き受けねばならなかった。立教大学の中原先生にお願いして、石森先生(立教大学での奥野先生の後継者)から追悼文、奥野先生の経歴・著書・業績などの一覧表、お写

真をいただいた。両先生に心から感謝する。

敬愛する先達を二人まで失い、限り無い悲しみを抱いてブラームスのドイツ・レクイエムを聴いている。

Selig sind die Toten, die in dem Herrn sterben, von nun an. Ja, der Geist spricht, daß sie ruhen von ihrer Arbeit; denn ihre Werke folgen ihnen nach. (Offenbarung 14, 13)

奥野先生の御冥福を心からお祈り申し上げます。

初めての試みとして、本会および本誌に対する会員諸賢の忌憚のない御意見をうかがいたく、アンケートを実施することにした。皆様の積極的な御協力をお願いする。(武藤 伸)

アンケート

世話人会では会員の皆さんの御協力を得て会の運営ならびに会誌の充実・刷新をしていきたいと考えております。お手数ですが同封のハガキでご回答下さい。アンケート項目のうち1～3は、特にご意見を頂きたいことですのでハガキ表面に○あるいは番号などをご記入下さい。その他の項目につきましては、限られたスペースですのでご意見のある項目だけでも番号明記のうえ裏面を使ってご自由にお書き下さい。記名無記名いずれでも結構ですが、年齢・職業についてはご記入のうえ折り返しご投函頂ければ好都合です。8月末ごろには集計し、総会議事に役立てたいと考えております。

1. 世話人会では、本会の会名を含めて会則の改訂について検討中であります。そこで、本会の名称を「研究会」から「学会」と変更することについてどうお考えでしょうか。

(i) 賛成 (ii) 反対 (iii) その他の意見があればお書き下さい。

また、(i)の場合具体的な名称案があればお知らせ下さい。

2. 本誌誌名について、日本科学史学会発行の『科学史研究』とまぎらわしいとの意見があります。これについてはいかがでしょうか。

(i) いまのままでよい (ii) 変えた方がよい(具体案があったらご記入下さい)

3. 「教育シリーズ」は、第16号よりはじめた編集委員会の企画ですが、これまでに掲載したのは次のとおりです。

① 原子量と原子構造——ブラウトの仮説の誕生・没落・復活——

② 質量作用の法則に関するグルベルグとヴォーゲの研究

③ 反応速度の認識と反応速度論の形成——ヴィルヘルムを中心として——

④ M. Faraday: 講演者たちへのアドバイス (訳)

⑤ 化学史文献——その種類と利用法について——

⑥ 有機酸研究とシェーレの取組み

⑦ 近代原子論の発展——Daltonと原子論——

⑧ 金属触媒作用についての Taylor の活性中心説

これらのうち、

3-1 教材としてとくに役立つもの

3-2 平易でよく理解できたものの番号(①～⑧)を列挙して下さい。

3-3 全般的にみて本シリーズの印象はいかがでしょうか。一言お書き下さい。

3-4 今後とり上げてほしいテーマをお書き下さい。

4. 本会会則改訂案(本誌1982年第3号参照)について

5. 年1回の年総会だけでよいかどうか

6. 前項以外にどのような行事を行ったらよいか

7. 本誌の「論文」などの投稿方法・規定などについて

8. その他の記事について

9. 今後どのような記事を企画したらよいか

10. 本誌の体裁、発行方法などについてのご意見をお聞かせ下さい

立花太郎先生のエッセイ化学論

化学を創って

ゆく道すじ

70余年前に活躍したオストワルド・ツァイ・池田菊苗を結ぶ運命的なドラマとは？ 化学の形成における人間的要素―その人なりの流儀や性格、人との出会い―を清々しく見つめられる著者が綴った深渾な化学論と化学者群像、ついに成る：四六判・定価一三〇〇円

異色対話集

(聞き手) 半谷高久(東京都立大学)
加藤 迪(NHK)

水とつきあう

人間誕生以来、最も緊密につきあってきた水について、どれだけのことを知っているか：四六判・定価一三〇〇円

- 水依存系の地球生物：野田春彦(電通大)
- 民族の知恵と水利用：石毛直道(民族学博物館)
- 文明発生のインバクトと水：鈴木秀夫(東大)
- 水利権のソフトテクノロジ：岡本雅美(岩大)
- びわ湖の生態とその深遠さ：手塚泰彦(京大)
- 水処理の果たす役割：左含正雄(東理大)
- 経済社会と水との深い係わり：力石定一(法大)
- 水災害とのつきあい方：高橋 裕(東大)

化学は未来を拓く

21世紀への新しい化学と工業をめざして

化学増刊 100号記念号

化学同人編集部 編/B5・予価3500円

遠くない新世紀に向けて、化学は何がテーマになるのか。本書で展開された最前線の総説などの中に、明日の化学を創造してゆくヒントが見出せるだろう。とくに化学史に興味のある方には、日本の化学を世界に上げられた諸先生によるライフワーク誕生～発展の経緯、また新製品開発にまつわる秘話の数々など、絶対に見のがせない話が満載されている。〈化学増刊号総目次付〉

●好評発売中

化学と私

ノーベル賞科学者 福井謙一

山邊時雄 編

ノーベル賞にいたる道は厳しくて遠い。世界最高のアカデミックメダルに輝いた化学者が歩んだ道、独創性をはぐくんだ環境とは……

四六判・定価一三〇〇円

地球・水・思う

半谷高久 著

水と都市社会を中心に展開される著者独特の地球論、文明論、科学技術論がまとめられている評論集

四六判・定価一三〇〇円

化学者

榎田龍太郎の意見

榎田 敦・榎田 劭 編

「今日までつつま込む視点」で戦後いち早く公害・資源・原子力の問題に発言。ロングセラーの名著

四六判・定価一三〇〇円

化学同人

科学史上、主要テーマの解説書!!

自然科学の歴史

—物質とエネルギー—

日本大学教授 紫藤貞昭著

A5 P200 ¥1,800 千250

本書は科学を動かしてきた人間に視線を集め、その原点を探り、研究のプロセスを見つめることを中心課題として執筆されている。したがって史実をもれなく羅列する自然科学の通史というよりは、科学史上の主要テーマについて「事例の研究」としての立場から科学の見方、考え方を重視して追跡してある。

大学の一般教育課程にむくように図、写真を豊富に取り入れ、主な科学者18人のプロフィールを適宜挿入し、読者の理解を深めるように努めてある。

主要目次

- | | | | |
|----------------|-----------------|--------------------|-----------------|
| 1. 科学史とヒューマニズム | 2. オリент世界点描 | 3. 古代オリントの物質と技術 | 4. ギリシャ初期の自然思想 |
| 5. 錬金術とその周辺 | 6. 元素説と原子説 | 7. 近代科学成立の構図 | 8. 真空と原子 |
| 9. フロジストンの酸素 | 10. 道具、仕事、エネルギー | 11. 電気エネルギーと物質 | 12. 物質の合成と元素の分類 |
| 13. 空気の追跡とアルゴン | 14. 放射性物質 | 15. 原子核エネルギーと元素の転換 | 付・科学技術史年表 |
- 索引 人名、事項

好評既刊書

服飾美学	板倉 壽郎著	¥1,800
一般教育 生物学の視点	奥田 光郎 編著 岡本 正介	¥1,700
モーデュ 昆虫生理学入門	高橋 正三訳	¥2,300
入門 数学	塩崎 敬蔵 共著 五十嵐正夫	¥1,300
入門統計学	古川 善晴 共著 氏家 勝己	¥1,600
入門行列および 行列式 付・演習	塩崎 敬蔵 共著 五十嵐正夫	¥1,500
食品化学 食品成分の特性と変化	五十嵐 脩著	¥1,800
食品化学入門	五十嵐 脩著	¥1,600

弘学出版

川崎市多摩区南生田6-16-2
〒214 電話(044)977-6438番
振替・横浜9-6944番

化学史研究 1983年 第2号(通巻第23号) 1983年7月30日発行

編集・発行 ©化学史研究会 編集代表者 柏木 肇
〒141 東京都品川区上大崎2-10-45 目黒プラザ1007
アイシーエス(株) 気付 TEL. 03(449)7051

発売(書店扱い) 株式会社 内田老鶴園
〒102 東京都千代田区九段北1-2-1 TEL. 03(262)2889
印刷 株式会社 大和印刷
〒173 東京都板橋区栄町25-16 TEL. 03(963)8011(代)