

◆原子論の誕生と確立◆

(第1章関連事項)

《古代原子論》

現代に生きるわれわれは、原子の存在を全く自明のこととして受け入れている。しかし（概念としての原子が議論されたことは過去にもあったが）人間が原子の実在を確信し、その存在を証明したのはたかだか1世紀ほど前のことである。

近代化学のルーツは古代ギリシャの哲学者が論じた古代原子論にあるとあってよい。代表的な古代原子論者デモクリトスの考え方は、ローマ時代の詩人レクレティウスの長い詩『自然について』から間接的に知ることができる。デモクリトスは抽象的な原子を考えていたのではなかった。デモクリトスの原子は、はっきりした形と、その形に応じた働きをもっていた。つまり彼の原子のイメージは今の分子の概念、すなわち一定の大きさ、形と機能をもつ粒子に近いものである。オリーブオイルやぶどう酒の「原子」は丸くてのどに引っかからない一方、にがよもぎの「原子」はギザギザでのどにひっかかると考えた。

現代的な分子構造論によると、分子の形と機能との間にはきわめて密接な関係があることがよく知られている。デモクリトスの思想は、実験で証明されていたわけではないが、近代化学を先取りしていた面があるといえる。

《ドルトンの原子論》

しかし古代から中世の長い期間、原子論は「アリストテレスの自然観に反する異端思想である」というレッテルを貼られていた。近世に入ってアリストテレスの権威が衰え始めると、多くの思想家がさまざまな原子論的思想を展開した。デカルト、ライプニッツ、ニュートンなどが抱いていた物質像は、多少とも原子論的なものであった。

19世紀を迎える頃には、思想としての原子論は十分に成熟していた。ドルトンは、化学反応における原子の役割を念頭においた原子論を展開した。ドルトンの原子論は以下のように要約される。

- ①元素を構成する究極の粒子は「原子」である。ある元素の原子はすべて等しい。
- ②同種の元素の原子の質量はすべて等しく、異なる元素の原子とは質量が異なる。
- ③化学反応にかかわるのは原子全体であってその一部ではない。化合物を作るのも原子全体であり、かつその割合（種類と数）は化合物ごとに決まっている。

彼の原子論は、主としてすでに確立していた質量保存則、定比例の法則と、自ら確立した倍数比例の法則に基づいていた。

デモクリトスによれば原子はそれ自体が物質のミニアチュアであるから、物質の種類だけ原子の種類があることになる。それに対してドルトンの原子は基本的には物質の構成要素であり、多くの物質が限られた種類の原子の組合せで作られる。すなわち、原子の種類には限りがある。ドルトンの原子論は、原子と原子とがつながって物質を作ることを前提としている。この点がデモクリトスとドルトンの説の大きな違いであり、ドルトンが提案した原子が化学的原子と呼ばれるのはこのためである。

《Energetik 対 Atomistik》

ドルトンの原子論は注目されたものの、それがただちに全面的に受け入れられたわけではなかった。同時代のイギリスの一部の化学者の努力にもかかわらず、原子論に否定的な科学者は少なくなかった。原子の存在を証明することも当時は不可能であり、原子論は仮説としてしか認められなかった。実際、イギリスの科学には根強い実証主義的な伝統があり、仮説に対する不信があった。たとえば 19 世紀のイギリス化学を代表するデイヴィーやファラデーは、原子論に対して懐疑的であった。彼らは「仮説は必要ない」という立場であった。

このように原子論が実証されない状態が続いている間に、19 世紀末から熱力学が急速に発展した。原子論は実用価値とはさしあたり無関係な理論だが、熱力学は熱機関の効率というきわめて実用的な問題から生じた学問だった。

オストワルトやマッハは、物理法則は原子論ではなく、エネルギーを扱う理論に基づくべきであるというエネルギー論 (Energetik) を主張して、ボルツマンたちの原子論者 (Atomistik) と激しく対立した。

《ブラウンとアインシュタイン》

原子の存在の実験的証明に向けて大きく前進したのはペランの沈降平衡の実験である。彼の成功は、ブラウンとアインシュタインの二人の先達が道を開いてくれたおかげといってよい。

1827 年、ブラウンは水に花粉を浮かべて顕微鏡で観察したところ、花粉の中の微粒子がまるで生き物のように、でたらめな運動をしている現象を発見した。これがよく知られるようになったブラウン運動 (Brownian motion) である (図)。これを見て、花粉の中に小さな生命が隠れているのではないかと考えた人もいた。

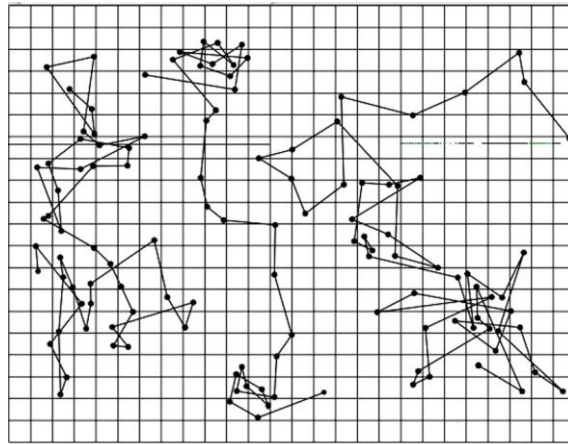


図1 ブラウン運動

はじめは花粉の運動は生命現象ではないかと考えられたが、適当な大きさであれば無機物の微粒子でもブラウン運動を示すので、それが生命とは無関係とわかった。19世紀末までには、ブラウン運動の原因は、どうやら水分子が（方向や速度に関して）でたらめに微粒子に衝突するためであるということも明らかになってきた。

ブラウン運動に興味をもったアインシュタインはブラウン運動を理論的に解析した。アインシュタインによれば、ブラウン運動による粒子の変位 D は式(1)で表される。

$$D = (RT/N)(1/6 \pi \alpha \eta) \quad (1)$$

ここで R は気体定数、 T は絶対温度、 N はアヴォガドロ定数、 α は微粒子の半径、 η は溶液の粘性を表す値である。 D 、 α 、 η は実験的に決められる数だから、この式とブラウン運動の結果からアヴォガドロ定数が決定できる。

《ペランの実験》

ペランはカンポージという植物樹脂から得られる、直径が 10^5 から 10^6 cm程度の粒子のコロイド溶液のブラウン運動を観察した。粒子の沈降は力学で扱える。沈澱しようという傾向（沈降）は重力に支配されているから容易に見積り可能であり、ブラウン運動による変位も式(1)から見積り可能である。彼によると、一定の時間後には、沈降とブラウン運動が平衡状態（図2）に達する。沈降平衡の状態に達した後、いろいろな場所での樹脂粒子の数を数え、その結果からアヴォガドロ定数を求めた。

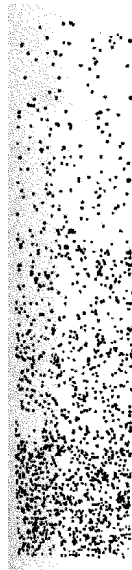


図2 沈降平衡

沈降の条件を変えても，得られたアボガドロ数はほぼ一定の値 ($6.5\sim 7.2\times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) であった．また沈降平衡とは異なる方法から求めたアボガドロ数ともよく一致した．その例を表1に示す．

表1 ペランが異なる方法で求めたアボガドロ数

ペラン，『原子』，岩波文庫，p.335からの抜粋．

観測された現象	得られた数値 ($N/10^{23}$)
気体の粘性率 (ファン・デル・ワールスの式)	6.2
ブラウン運動：粒子の分布	6.83
放射能：発生するヘリウム	6.4
放射能：失われるラジウム	7.1
放射能：放射されるエネルギー	6.0

アボガドロ数，すなわち「1 mol の物質に含まれる粒子の数」という概念は，原子論を前提にして初めて意味をもつ．原理的に全く異なる方法を用いてアヴォガドロ定数を求めて，それがいずれも実験誤差程度の範囲で一致するということは，その基本的な考え方，すなわち物質は原子・分子からできているという考え方が妥当であることを意味する．こうして原子論・分子論は実験的にも確認され，オストワルトやマッハのような頑固な反対者も原子論を認めるようになった．

《ついに原子を見た》

ペランは原子の直接観測に成功したわけではなかった．ペランを含めて当時の化学者が示せたことは，原子論を仮定すれば，さまざまな方法で見積もられたアヴォガドロ定数が常に一定の値をと

ることであった。いわば論理の整合性によって、間接的に原子論を証明した。

現代化学の枠の中でも、この考え方は依然として重要である。というのも、原子の大きさの粒子を肉眼で、あるいはその延長というべき光学顕微鏡で観察することは原理的に不可能だからである。可視光線による直接観測が可能なのは、可視光線の波長程度の大きさの物体までである。可視光線の波長は $4000\sim 8000\times 10^8\text{ cm}$ で、原子の大きさの 1000 倍程度であるから、原子・分子の直接観察は不可能である。電子顕微鏡、あるいは走査型トンネル顕微鏡 (STM) などの新しい観測手段による原子の観測は、われわれが目で花や月を見るのとはいくぶん意味が違っている。しかし論理をたどっていくと、われわれは原子の像をほとんど直接観測しているといっただろう (図3)。

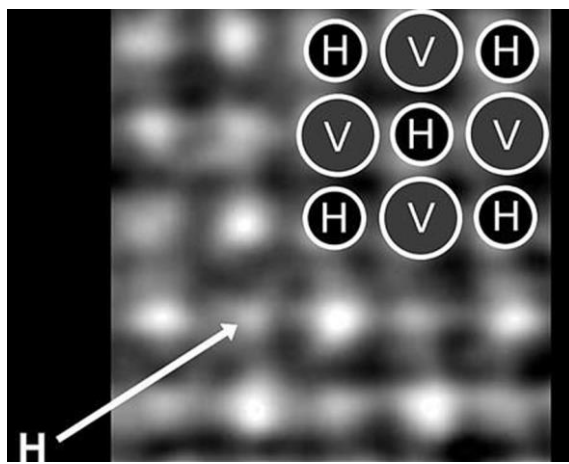


図3 水素化バナジウムの電子顕微鏡写真

◆元素発見の歴史◆

(第2章関連事項)

《元素の発見》

古代から中世にかけて、哲学者や錬金術師 (alchemist) たちはアリストテレスの四元素説を信奉しており、彼らにとっての元素は火、空気、水、土の4種類に限られていた。中世の錬金術師は、卑金属から金を生み出すという目的を果たすための活動を通じて、およそ11種類の元素(金、銀、水銀、銅、鉛、スズ、鉄の金属元素と炭素、硫黄の非金属元素)を発見した。ただし、彼らは今日の意味での元素の概念をもっていたわけではなかった。

17世紀に入って大きな進歩があった。1669年にリンを発見したブラントは錬金術師が化学者となっていく時代に生きた人である。同じ頃ボイルは「これ以上単純な物質に分解できない物質の構成要素を元素 (element) とする」と定義した。

18世紀は「気体の世紀」と呼ばれる。キャベンシシュは水素 (1766年) を、ラザフォードは窒素 (1772年) を、シェーレは塩素 (1774年) を、プリーストリーは酸素 (1774年) を発見した。

19世紀に入ってデイヴィーは金属塩の電気分解(融解電解)の手法を用いてカリウム、ナトリウム(ともに1807年)をはじめとする一連のアルカリ金属、アルカリ土類を発見した。こうして元素のリストに次々と新顔が加えられていくに伴って、化学者は次の二つの問題に直面することになった。

①元素の数には限りがあるのか。

②性質がたがいに似た元素も、異なる元素もあるが、それは偶然なのだろうか。

問題①の解決は20世紀を待たなくてはならなかったが、問題②への挑戦は1825年頃から始まった。1826年に臭素が発見されたとき、デベライナーはこの元素はすでに知られていた塩素、ヨウ素と性質が似ており、いわばトリオを作ることに気づいた。このようなトリオは他にも考えられたので、彼は三つ組元素 (triad) の説を提案した。しかし、トリオを作る元素は知られていた元素の一部にすぎなかったため、デベライナーの提案は大きな支持を得られなかった。

表2 デベライナーの三つ組元素

リチウム	カルシウム	塩素	硫黄	マンガン
ナトリウム	ストロンチウム	臭素	セレン	クロム
カリウム	バリウム	ヨウ素	テルル	鉄

ブンセンとキルヒホフによる分光分析の手法の導入・開発は、元素の発見にとって画期的な出来事であり、彼らはセシウム（1860年）とルビジウム（1861年）を発見した。多くの化学者がこの新手法を武器にして、「元素狩り」に取り組んだ結果、元素のリストは急速に長くなった。この段階で元素の整理の新しい試みがいくつか提案されたが、必ずしも広く受け入れられたわけではなかった。

《メンデレーエフの周期表》

1869年にメンデレーエフと、それとは独立にマイヤーが提案した説は、以前のものと違って説得力があった。メンデレーエフ説のポイントは以下の2点にある。

- ①元素のリストは必ずしも完成されたものではなく、未発見の元素がある。
- ②元素の性質には周期性があるから、未発見元素の性質も予測可能である。

メンデレーエフは、他の化学者がしたように元素をその原子量の順に並べたが、性質の周期性との対応がうまくいかない場合があった。彼は原子量より性質の周期性を重視した。当時は化学者によって異なる原子量が与えられていたので、メンデレーエフが原子価を重視したのは賢明だった。図4にメンデレーエフが1871年に発表した周期表を示す。

Reihen	Gruppe I. — R ⁰	Gruppe II. — R ⁰	Gruppe III. — R ⁰	Gruppe IV. RH ⁴ R ⁰	Gruppe V. RH ³ R ⁰	Gruppe VI. RH ³ R ⁰	Gruppe VII. RH R ⁰	Gruppe VIII. — R ⁰
1	II=1							
2	Li=7	Be=9,4	B=11	C=12	N=14	O=16	F=19	
3	Na=23	Mg=24	Al=27,3	Si=28	P=31	S=32	Cl=35,5	
4	K=39	Ca=40	—=44	Ti=48	V=51	Cr=52	Mn=55	Fe=56, Co=59, Ni=59, Cu=63.
5	(Cu=63)	Zn=65	—=68	—=72	As=75	Se=78	Br=80	
6	Rb=85	Sr=87	?Yt=88	Zr=90	Nb=94	Mo=96	—=100	Ru=104, Rh=104, Pd=106, Ag=108
7	(Ag=108)	Cd=112	In=113	Sn=118	Sb=122	Te=125	J=127	
8	Cs=133	Ba=137	?Di=138	?Co=140	—	—	—	— — — —
9	(—)	—	—	—	—	—	—	— — — —
10	—	—	?Er=178	?La=180	Ta=182	W=184	—	Os=195, Ir=197, Pt=198, Au=199.
11	(Au=199)	Hg=200	Tl=204	Pb=207	Bi=208	—	—	— — — —
12	—	—	—	Th=231	—	U=240	—	— — — —

図4 メンデレーエフの周期表

1871年版.

メンデレーエフの説も初めは注目されなかった。しかしボアボードランが発見したガリウム（1875年）の性質が、メンデレーエフがその存在と性質を予測した元素エカアルミニウムに一致することが明らかになって、メンデレーエフの周期表が注目されるようになった。さらにウインクラー

が発見したゲルマニウム (1886 年) は、メンデレーエフが予言したエカケイ素の性質にほとんど一致した (表 3) . こうしてメンデレーエフやマイヤーの説の意義が認められるようになった.

表3 メンデレーエフの予測した未知元素の性質と発見された元素の性質

	エカアルミニウム Ea	ガリウム Ga	エカケイ素 Es	ゲルマニウム Ge
原子量	68	69.9	72	72.6
密度	5.9	5.93	5.5	5.47
融点 (°C)	低い	30.1	-	-
原子価	-	-	4	4
比熱	-	-	4.7	4.703
酸化物の式	Ea ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃	Es ₂ O ₃	GeO ₂

《メンデレーエフ以後の問題》

1894 年にラムゼーとレイリー卿によって発見されたアルゴンは、その性質がすでに知られていた元素のどれとも似ていなかった。アルゴンを周期表のどの位置に入れるべきかという難問は、反応性に乏しいアルゴンを反応性が高くもともと電気陰性のハロゲン元素 (塩素) と、反応性が高くもともと電気陽性のアルカリ金属 (カリウム) の間に入れることによって解決された。さらに周期律の原則から、アルゴンだけが単独で存在することはありません、必ず仲間があるべきだった。この原則を手がかりに、一連の希ガスが発見された。

もう一つの問題は増え続ける元素の数と、それらの周期表の中での場所だった。たとえば放射性元素の壊変によって数多くの新元素が生まれたが、それらの新元素は、ある元素と原子番号 (すなわち陽子数) は等しいが質量数が異なる。この問題はソディ (1912 年) , トムソン (1913 年) が導入した同位体の概念で説明された。これらの同位体は周期表で一つの場所を占めるだけだから周期表にたくさんの場を用意する必要はないことがわかった。ただし、同位体の存在が実験的に証明されたのは 1919 年である。

そして同位体以前に別の難問があった。すでに 19 世紀後半から 20 世紀初めにかけて次々に発見されていた、性質がきわめて似た多数の新元素の扱いの問題である。性質があまりにも似ているため、異なる元素なのか同一なのかの判定も、従来の化学的方法では困難な場合が出てきた。

この難問を解決したのはモーズリーである。彼が 1913 年に提案したモーズリーの法則によると、原子の示す固有 X 線スペクトルの波長 λ と原子核の電荷 Z (すなわち原子番号) との間には

$$1/\lambda = c(Z-s)^2 \quad (2)$$

という関係がある。ここで c は光速, s はリュドベリ定数を含む定数である。モーズリーの法則に

よって、元素は原子番号によって整理されるようになったので、自然界にはどれだけの種類の元素があるか、また周期表のどの位置に収まるべきかが確定した。それだけではなくモーズリーの法則は、原子番号が単なる元素の背番号ではなく、原子核に含まれる陽子の数であることを明らかにして、物質の構造の理解におおいに貢献した。

◆化学結合理論の発展◆

(第3章関連事項)

《化学親和力》


化学結合は原子と原子のつながりであるから、原子の存在が認められていない時代には、今日の意味での化学結合の概念はなかった。しかしそういう時代でも化学反応の原因というべきものが考察されており、これは一種の化学結合理論ともいえた。

18世紀の化学者たちが信奉した親和力説 (affinity theory) は、今日の化学結合論の遠い祖先ともいえよう。親和力説の元になる考えは「似たものどうしが引き合う」という常識的な考えだった。ジョフロアは、16種類の物質の親和力の大きさ比較した表を作り (図5)、反応の結果を予測した。

↪	⊕	⊕	▽	⊕	⊕	SM	♁	♂	♂	♀	☾	♂	♁	▽
⊕	♂	♁	♁	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	☾	♂	♁	♁	♂	▽
⊕	♁	♀	⊕	⊕	⊕	⊕	♂	☾	♀	PC	♀	♂	♂	⊕
▽	♀	♂	⊕	⊕	⊕	⊕	♀	♂						
SM	☾	♂	▽	♁		♁	♂	♀						
	♂	☾	♂	♁			☾	♂						
			♀				♁	♁						
			☾				♂							
	⊕						⊕							

↪ Esprits acides. ♁ Terre absorbante. ♁ Cuivre. ♁ Soufre mineral. [Principe.
 ⊕ Acide du sel marin. SM Substances metalliques. ♂ Fer. ♁ Principe huileux ou Soufre
 ♂ Acide nitreux. ♀ Mercure. ♂ Plomb. ♁ Esprit de vinaigre.
 ⊕ Acide vitriolique. ♂ Regule d'Antimoine. ♁ Etain. ♁ Eau.
 ⊕ Sel alcali fixe. ♂ Or. ♁ Zinc. ♁ Sel. [dents
 ⊕ Sel alcali volatil. ☾ Argent. ♁ Pierre Calaminaire. ♁ Esprit de vin et Esprits ar-

図5 ジョフロアの親和力表

錬金術的な記号は、それぞれの物質を表す記号は錬金術に由来する。たとえば、 は金、

 は銀、 は塩酸を表す。

19世紀半ばになると、化学親和力を定量的に見積もる試みがなされるようになった。トムセンやベルトローは、化学反応にともなう発熱量を化学親和力の尺度と考えたが、この考えは自発的な吸熱反応を説明できない。反応熱と化学反応との関係は熱力学によって初めて明らかにされた。

《電気化学的二元論》

19世紀初めにデイヴィー、ベルセーリウスらが唱えた電気化学的二元論 (electrochemical dualism)

は最初の本格的な化学結合理論である。その理論によると、各元素は異なる割合で正負いずれかの電荷を帯び、この電荷の静電引力による結びつきが物質生成、つまり化学結合の原動力であった。たとえば金属は陽性、酸素は陰性で、両者が化合してできた酸化物はいくぶん陽性で、やや陰性な水と反応して水酸化物を作る。デイヴィーはアルカリ金属酸化物の電気分解に成功したことで、理論を実証したと考えた。

しかし、ほどなく不都合な例も見出された。電気化学的二元論によれば、水素原子は陽性、塩素原子は陰性である。一方、酸性物質の酢酸 CH_3COOH のメチル基水素原子を塩素原子で置換したトリクロロ酢酸 CCl_3COOH は、水素とは反対電荷をもつ塩素で置換されたから塩基性を示すはずであった。しかし実際は、トリクロロ酢酸は酢酸よりも強い酸である。電気化学的二元論は少なくとも有機化合物の性質を完全には説明できないことが明らかになってきた。

《原子価説》

19 世紀後半には有機化学が急速に発展し、多くの有機化合物が合成、分析された。これらの多くの化合物の中にはよく似た化学的、物理的性質を共通にもつものがあった。これらはいくつかの原子からなる「基」というべきものを共通にもっていた。たとえばベンゾイル基 $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}$ を含む数種の化合物が知られていた (表 4)。この基が、無機物における原子に対応する有機物の構成単位であると考えられるようになってきた。

表4 ベンゾイル基をもつ化合物の例

$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}\cdot\text{H}$	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO})$	ベンズアルデヒド
$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}\cdot\text{OH}$	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})$	安息香酸
$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}\cdot\text{Cl}$	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl})$	塩化ベンゾイル

これらをふまえて、有機化学には電気化学的二元論に代わる、より一般的な理論である原子価説 (valence theory) がケクレとクーパーによって独立に提案された。ケクレによれば炭素は 4 親和力単位 (現在の用語でいえば原子価 (valence) 4) をもち、これを用いて 1 親和力単位の水素 4 個と結合する (CH_4 となる)。あるいは 2 親和力単位の酸素 2 個と結合する (CO_2 となる) と考えた。彼によると、炭素原子がその 4 親和力単位のうちの 1 個を使って別の炭素原子と結合し、その別の炭素原子はまた別の炭素原子と結合できる。こうして炭素原子の鎖という、有機化学を支える根本原理が提案された。

原子価説は今日われわれが使っている化学結合の概念と本質的に同じである。しかし 19 世紀においては、なぜある 2 個の原子が結合を作るのに、なぜ他の 2 個の原子が結合を作らないか、という問いに答えることはできなかった。

《配位結合》

しかしやがて、原子価説では説明できない分子の存在が問題になってきた。ルテオ塩 $\text{CoCl}_3 \cdot (\text{NH}_3)_6$ は図 6(a)に示すようなすこぶる奇妙な構造が与えられていた。ウェルナーはコバルトなどの原子は、ケクレやクーパーが考えていた原子価（ウェルナーはこれを主原子価と呼んだ）の他に副原子価をもつと提案した。ルテオ塩のコバルトイオンは、主原子価（3 価）で 3 個の塩化物イオンと、副原子価（6 価）で 6 分子のアンモニアと結合して、コバルトイオンが中心の正八面体を作ると考えた（図 6b）。ルテオ塩で、コバルトは中心イオンあるいはホスト (host)，アンモニアは配位子 (ligand) あるいはゲスト (guest) と呼ばれた。

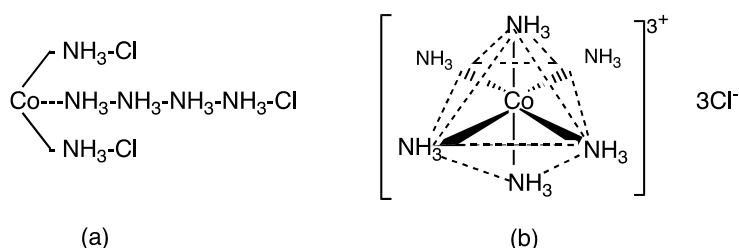
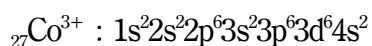


図6 ルテオ塩の構造に関する二つの考え

(a) 当時の説の一つ，(b) ウェルナーの説。

副原子価の本性はシジウィックによって明らかにされた。彼は共有結合において、共有される電子対が一方の原子から供給される場合を配位結合と呼んだ。シジウィックによれば、アンモニアの窒素原子とプロトンの間に配位結合が生じてアンモニウムイオン NH_4^+ となり、これが塩化物イオン Cl^- とイオン結合する。単純に Co^{3+} の電子配置を



と考えると、どのように 6 分子のアンモニアと配位結合するかが見えてこない。しかし、2 個の 3d 軌道、4s 軌道、3 個の 4p 軌道が混成して 6 個の d^2sp^3 混成軌道を作る。これを用いて 6 分子のアンモニアと配位結合すれば、ヘキサアンミンコバルト (III) 錯イオンが生じる (図 7)。

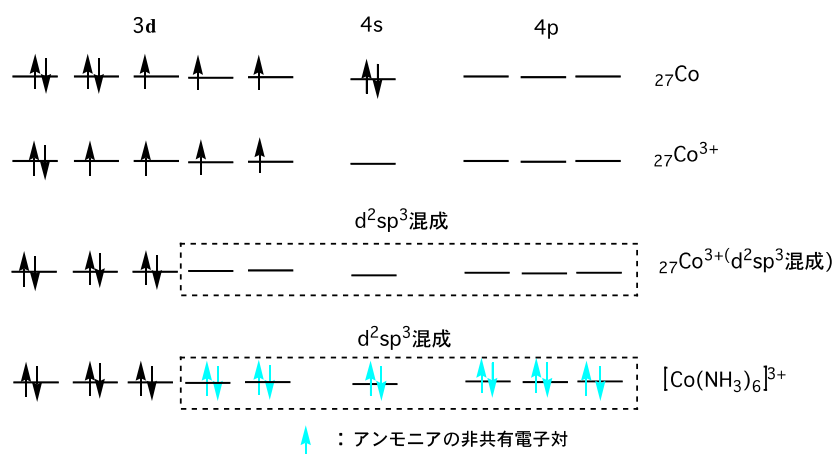


図7 ヘキサアンミンコバルト (III) イオンでのコバルトの電子配置

《イオン結合》

20世紀になって原子構造についての理解が深まり、その原子構造理論に基づいて化学結合理論も発展した。コッセルは希ガス元素が安定なのは、その最外殻が閉殻構造を取るためと考え、それを他の原子にもあてはめた。すなわち、原子はその電子数の過不足に従って電子の授受によって近くの希ガス原子と同じ電子配置（同数の電子）をもつ陰イオンまたは陽イオンになり、これらの陰陽両イオンの静電引力が結合力であると結論した。

この頃すでに食塩の結晶のX線結晶解析がなされていて、ナトリウムイオン、塩化物イオンの実在が証明されており、コッセルの理論はイオン結晶をよく説明できた。しかし水素分子や有機化合物での結合は説明できず、コッセル理論にも限界があった。

《共有結合》

1916年頃から、アメリカのルイスとラングミュアは独立に、コッセルの考えを無極性の分子にまで適用してコッセルの理論を拡張した。彼らは原子の最外殻電子の数が希ガスのそれ（2または8）に満たない場合、2個の原子の間で電子を共有することによって希ガスと同じ電子配置をもてば分子が安定し結合が生じるという、共有結合（covalent bond）の概念を提案した。

この説がさらに拡張され、希ガスの最外殻8電子は立方体の8個の頂点に位置している一方、他の原子ではそのいくつかが空席になっていて、電子対の共有による結合の生成に際しては、立方体の稜または面の共有が起こるとされた（図8）。これを八隅（オクテット）説（octet theory）という。

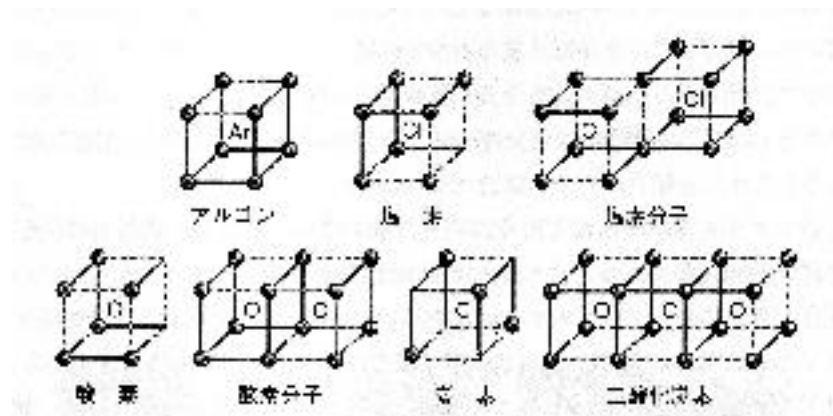


図8 ルイス・ラングミュアの八隅説

共有結合の理論によって、たとえば水素分子を作る結合の形式は理解できるようになった。しかし、なぜ水素原子は原子のままではなく、共有結合して分子になるのか、という根本の問題は未解決のままであった。

◆分子概念の確立と発展◆

(第4章関連事項)

《ドルトンの分子》

今日のわれわれにとっては、原子と分子とを区別するのは自明のことである。しかし、原子と分子とをきちんと区別して定義するまでには紆余曲折があった。ドルトンの原子論には、異なる種類の原子が結合してできる分子の概念はあったが(図9)、よく知られていた酸素、水素、窒素などが二原子分子であるという認識はなかった。ドルトンは「自然はより簡単な秩序を好む」と考えて、水素や酸素などは、(今日の言葉でいえば)単原子分子であると仮定した。すなわちドルトンにとって水は H_2O でなく HO であった。図9はドルトンの考えた原子と(今日でいう)分子のモデルである。

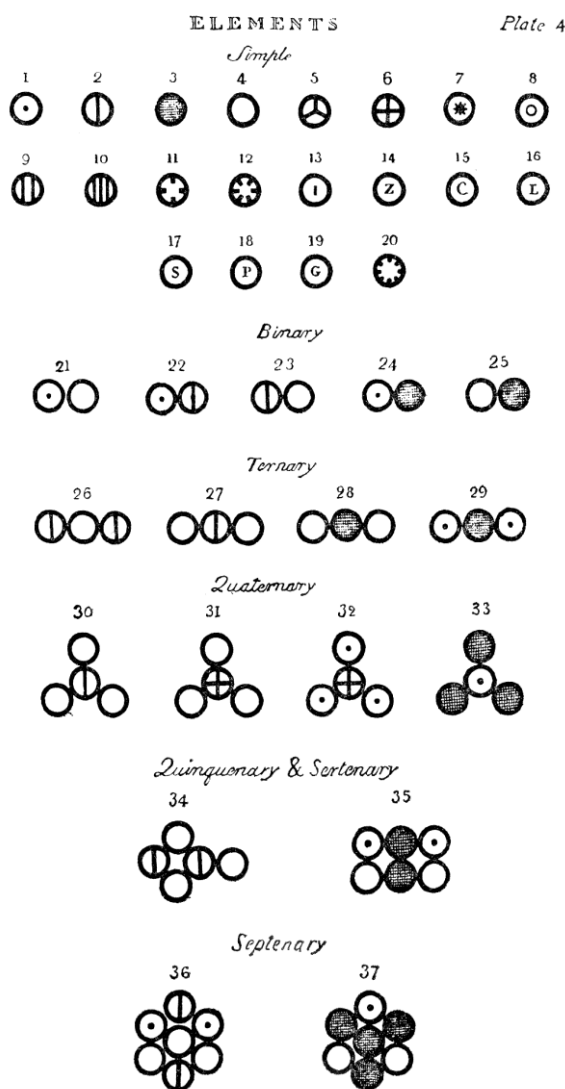


図9 ドルトンの原子・分子の表

ドルトンの原子論の弱点の一つは、ゲー・リュサックの気体反応の法則 (Gay-Lussac's law) が説明できなかったことである。これは原子論がなかなか認められなかった原因でもある。

《アヴォガドロの仮説》

アヴォガドロは、酸素や水素などの気体は単原子分子ではなく二原子分子であり、さらに「同温、同圧で同体積のすべての気体は、同一粒子数を含む」と提案し、この考えを用いると気体反応の法則が説明できることを示した。この提案は初めアヴォガドロの仮説と呼ばれたが、現在ではアヴォガドロの法則 (Avogadro's law) と呼ばれる。

当時は原子量と今日の分子量の区別がつかなかったため、たとえば炭素の原子量を 6 とする学派と 12 とする学派が対立していた。アヴォガドロの仮説は原子量を一義的に決定することを可能にするものであった。しかし、この仮説も長い間受け入れられなかった。

原子量の国際的統一の問題を議論するために、ケクレは 1858 年に第 1 回化学国際会議を主催した。この場でカニッツァーはアヴォガドロの仮説の意義を紹介し、以後アヴォガドロの仮説は次第に認められ、化学の中での分子の役割が確立した。

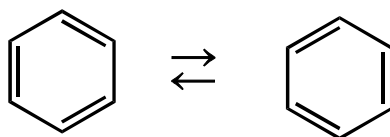
《ベンゼンの発見とその構造》

1809 年頃からロンドンでは鯨油などを熱分解して生じるガスを用いる街路照明が普及してきた。ところがガスから分離してくる油状物質が輸送や燃焼の妨げとなるのに困った業者はファラデーに依頼してこの問題を解決しようとした。ファラデーはこの油の沸点が 86 °C、組成式が C_2H であることを確かめ、これを水素のビカルビュレット (bicarburet of hydrogen) と名づけた (1825 年)。

ファラデー自身は研究の中心を電磁気学に移したため、ベンゼンの研究には深入りしなかった。1833 年、ミチェーリヒはよく知られていた化合物である安息香酸とファラデーの化合物との関連を発見し、これにベンジン (benzin) という名をつけた。その後、染料工業の勃興とともにベンゼンの重要性が認識され、活発な研究の対象となった。だが、当初はベンゼンの分子式を満足するような構造が見出されなかった。

1864 年にケクレが現行のケクレ構造式を提案した。ケクレの独創性は炭素原子が鎖状につらなるだけではなく、環状にもつらなるという考えをベンゼンに適用した点にある。また、それ以前に原子価の概念が固まっていたこと、具体的には炭素原子が 4 価であることが知られていたのも助けになった。最終的には、ベンゼンの 1 置換体はつねに 1 種類だけであるのに対して、2 置換体は 3 種類の異性体 (オルト・メタ・パラ) が生じることをケクレ構造の根拠とした。

しかしベンゼンは、ケクレ構造から予想される化学的性質を示さなかった。このためケクレは、ベンゼンは二重結合と単結合の位置が入れ替わった二つの分子の間を速い速度で振動、すなわち二つの構造が素速く交換しており (図 10)、そのために平均化されるのでベンゼンの二重結合はエチレンの二重結合は異なると説明した。



振動(速い交換)

図10 ケクレの説明

《量子力学的解釈》

1929年にポーリングはハイトラーとロンドンによる水素分子の共有結合の理論を発展させて、共有結合が量子力学的共鳴に基づくという共鳴理論を提案した。ポーリングは複数の構造に対応する波動関数の共鳴により、ベンゼンの安定性を説明した。ケクレの振動説ではベンゼンの安定性は二つのケクレ構造の間の速い振動、つまり一種の化学平衡で説明されたが、共鳴理論では二つのケクレ構造はあくまで仮想的な構造であり、真の構造はそれらの共鳴混成体であるとした(図11)。



図11 ポーリングの説明

分子軌道法によれば、ベンゼンに対応する鎖式化合物 1,3,5-ヘキサトリエンより、環状構造をとるほうが安定である。ベンゼンの6個のp軌道から6個の分子軌道ができる(図12)。エネルギーの低い3個の分子軌道(結合性軌道, bonding orbital)に6個の π 電子が入る。上の2個はエネルギーが等しい(縮重, degenerate)。これに対して1,3,5-ヘキサトリエンではエネルギーの縮重は起こらない。隣りあった分子軌道の位相が一致すれば安定化に貢献する。鎖式構造に比べて環式構造のほうが軌道の位相が一致するケースが多いから環式構造のほうが安定である。定性的議論ではあるが、このように環式構造の安定性が説明される。

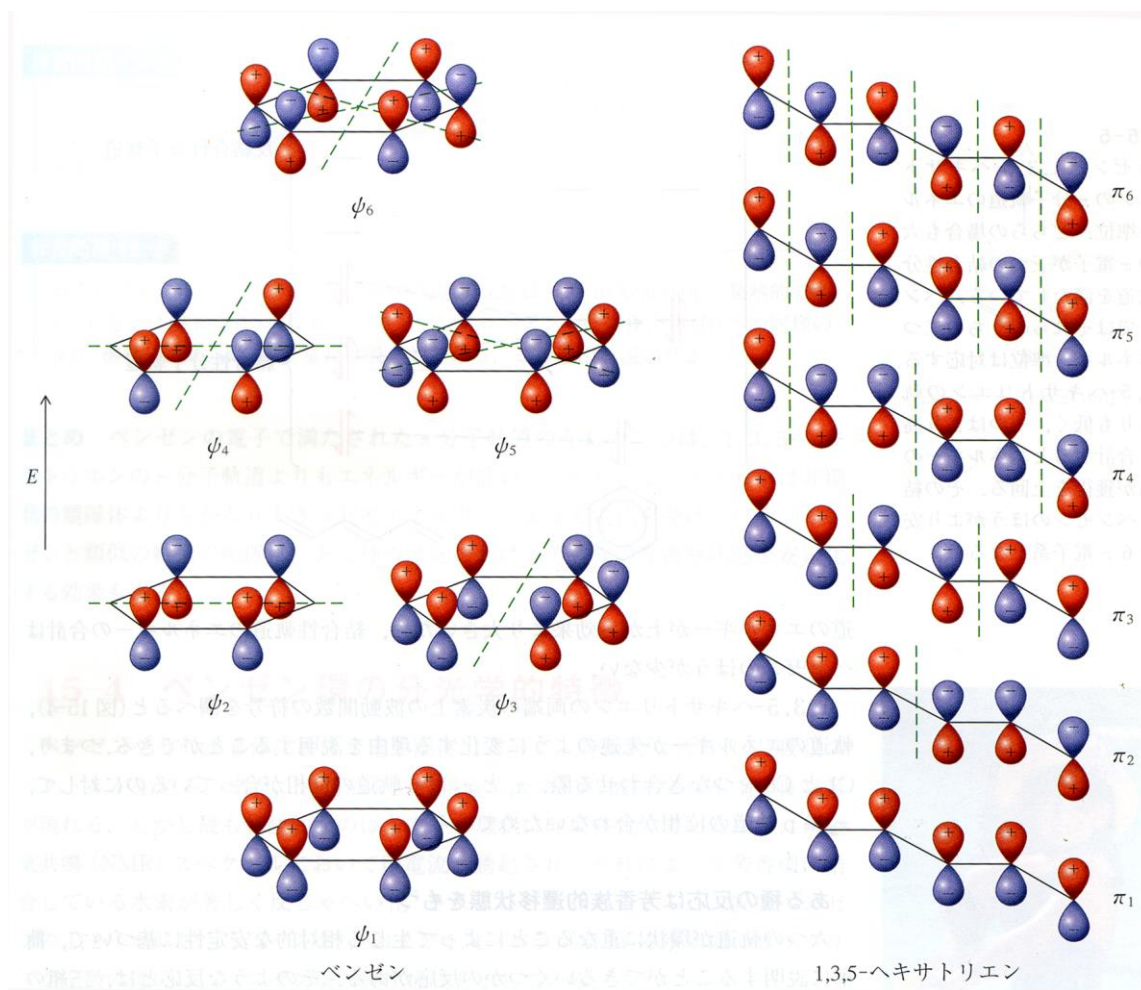


図12 ベンゼンと1,3,5-ヘキサトリエンの分子軌道

《ベンゼンの構造異性体》

ベンゼンは理論的にも興味のある化合物なので、ケクレ以外にも多くの化学者が構造を提案した。分子式が C_6H_6 なので鎖式構造はありえないが、さまざまな環式構造が提案された (図 13)。図 13(a) はクラウスが、(b) はデュワーが提案した構造である。(c) はラーデンプルグが提案したが、プリズムの形をしているのでプリズマンと命名された。これらの構造は一見非現実的に見えるが、その後(b) はそれ自身が、(c) はその誘導体が合成された。これらの構造は化学者の単なる夢ではなかった。

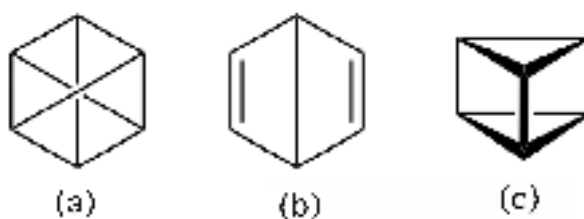


図13 ベンゼンの構造異性体

◆気体の世紀◆

(第5章関連事項)

《ボイルの法則まで》

気体の多様性が注目されるようになったのは、比較的最近の18世紀末のことである。それまではアリストテレスの説に従って、4元素の一つである空気だけが気体であると考えられていた。17世紀初めに活躍したファン・ヘルモン트는木炭やアルコールが燃焼したときに生じる気体を森のガスと呼んだ。これは今日の二酸化炭素であるが、アリストテレスの説に逆らって、空気以外の気体を認識した最初の人物である。また、気体の体積が圧力（気圧）によって変動することはトリチェリやパスカルらによって確認された。

1661年にはボイルの研究が発表された。ボイルは一端を閉じたガラス管に空気を閉じこめ、水銀柱で圧力をかけると体積が減少することを観察した。この場合は1 atm以上の圧力下の気体の体積が求められる。彼はまた当時最高の技術を用いて真空ポンプ（図14）を自作していたので、1 atm以下の圧力では空気の体積が膨張することを観測できた。こうして広い範囲の圧力下での実験から、ボイルは気体の体積と圧力の関係を調べ、結果をボイルの法則にまとめた。ただしボイルは、気体そのものへはそれほど関心はなく、アリストテレス説を打破する理論の構築を目的としていた。

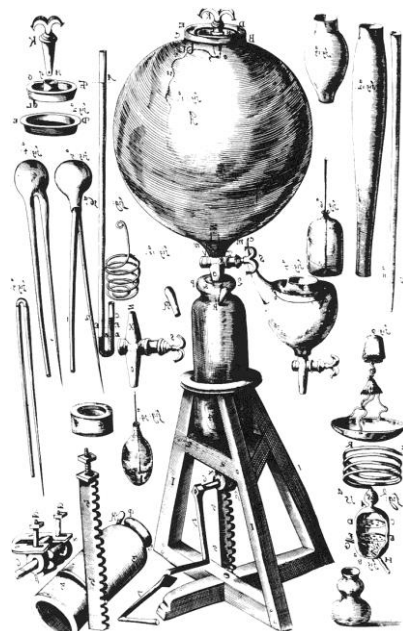


図14 ボイルが用いた実験装置

“The Sceptical Chemist”（『懐疑的化学者』，R. Boyle 著（1661））より。

《気体の世紀》

気体の体積と圧力との関係は確かめられたが、気体の体積と温度の関係に関心が高まったのはボイルの時代から1世紀以上も経った18世紀末のことだった。その頃、熱気球が大きな話題となっていたので(図15)、気体の体積と温度との関係は重要課題であった。このような背景があり、1787年にシャルルが気体の体積と温度との関係を見出し(論文としては発表しなかった)、1802年にゲー・リュサックがこの関係を論文として発表した。このためシャルルの法則は、シャルル=ゲー・リュサックの法則、あるいは単にゲー・リュサックの法則とも呼ばれる。



図15 気球に乗るゲー・リュサックとビオ (public domain)

彼らが気体の体積と温度との関係に関心をもったのは、二人とも気球乗りだったためである。シャルルは1783年に水素を詰めた気球でコンコルド広場を埋め尽くした大観衆の前で飛行したし、ゲー・リュサックは1804年に友人で科学者のビオとともに熱気球(空気を熱する)で4000mの高度まで上昇し、高空での空気の組成などを研究した。彼らは現代の宇宙飛行士のさきがけともいえるだろう。

ヘイルズは1727年の著作の中で気体の捕集法の一つである水上置換法を発表したが、これは気体の分離精製のための有力な手段として今日まで使われている。この助けもあって、18世紀には多くの新しい気体元素が発見されたため、この世紀は「気体の世紀」とも呼ばれた。

気体元素の発見の歴史には、二つのピークがある(表5)。一つはこの「気体の世紀」であり、

もう一つは一連の希ガスが発見された 19 世紀末である。

表5 気体元素発見の歴史

気体元素	発見年	発見者
水素	1766	キャベンディッシュ
窒素	1772	ラザフォード
塩素	1774	シェーレ
酸素	1774	プリーストリー
アルゴン	1894	ラムゼーとレイリー卿
ヘリウム	1895	ラムゼー, クレーヴェ
クリプトン	1898	ラムゼーとトラヴァース
ネオン	1898	ラムゼーとトラヴァース
キセノン	1898	ラムゼーとトラヴァース

◆今も昔も変わらない蒸留◆

(第6章関連事項)

《蒸留の基本》

蒸留は、液体によって沸点が異なることを利用した物質の精製法であり、化学の誕生以前から現在まで、基本原理は変わらないまま用いられてきたという点で、他の精製法とは違った重みをもつ。また、実験室で行われる小規模の蒸留も、工業的な規模で行われる蒸留も、すべて同じ原理に基づいているのも特徴である。

蒸留は古代の錬金術師がすでに発明していたが、中世から近世にかけて装置は次第に改良され、ブランデーやウイスキーなどの蒸留酒や硫酸などの化学薬品の製造に用いられた。

蒸留装置は基本的には以下に示す四つのパーツからなる。このうち、②は最も単純な形の蒸留装置(図16)には組み込まれていない。

- ① 蒸留されるべき試料の容器とそれを加熱するための熱源
- ② 蒸留塔 (fractionating column)
- ③ 冷却器 (コンデンサー, condenser)
- ④ 受器

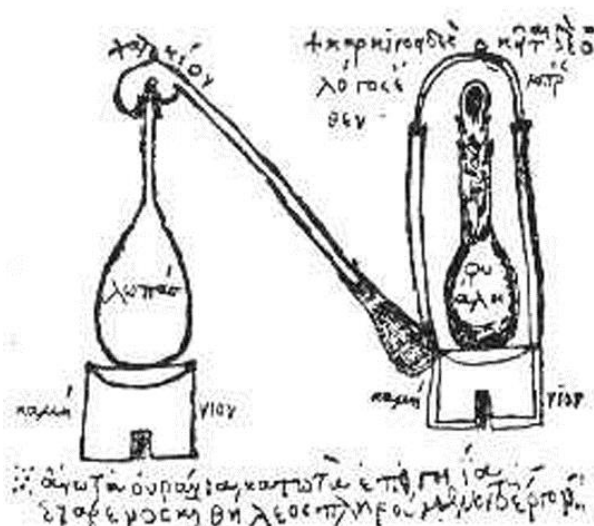


図16 中世の錬金術師が用いた蒸留装置

①, ②, ④が確認できる。

《石油化学工業に欠かせない分留》

蒸留による分離・精製は、組成が一方に大幅に偏っているか、あるいは沸点に著しい差がある場

合には効率よく行われるが、そうでない場合は十分に分離できない。沸点にある程度の差があっても、得られる留分はラウールの法則（第7章）に従った割合の混合物となり、完全には分離できない。ただし、低沸点留分の割合がもとの試料での割合より高くはなる。

原理的には、蒸留の操作を繰り返せば、低沸点成分の割合が次第に高まって、必要な純度が得られるはずである。しかし実際には蒸留を繰り返すのは効率が悪いので、分留カラム（fractionating column）を用いて、その中で蒸留を反復させる分留（fractional distillation）が用いられている。実験室で用いる分留カラムはガラス製の簡単なものだが、化学工業で用いる分留カラムは蒸留塔と呼ばれ、巨大な、文字通り「塔」の規模をもものが多い。

原油またはその処理物を蒸留して沸点の低いものから順に分離していく石油の精製は、近代石油化学工業の基礎である。用いられる蒸留塔は直径数メートル、高さ数十メートルにも達する（図17）。

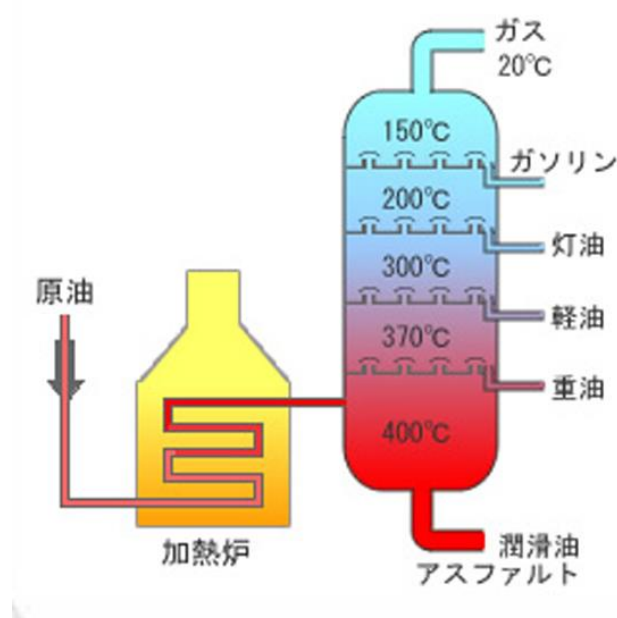


図17 石油の蒸留塔

《減圧蒸留》

熱分解が起こりやすい有機化合物の場合、減圧下で蒸留すると、減圧の度合いに応じて沸点が下がり、熱分解の危険が減少する。この手法を減圧蒸留、または真空蒸留（vacuum distillation）という。

蒸留装置を減圧するために用いられる真空ポンプは、必要な真空度に応じて選ばれる。実験室で用いられる最も簡単な真空ポンプは、水などの流体を利用してベンチュリ効果によって減圧状態を作り出す、いわゆるアスピレーター（aspirator）である。

蒸留にはこのほかにもさまざまな方法があり、試料の性質と目的によって使い分けられている。

◆気体でもなく液体でもない超臨界状態◆

(第6章関連事項)

《超臨界流体》

状態図で、気体と液体の境界にある曲線、蒸気圧曲線を高温、高圧側にたどっていくと、ある点で曲線が途切れていて、それよりも高温・高圧の状態は気体とも液体ともつかない臨界点 (critical point) に達する (図18)。臨界点以上の温度・圧力にある物質は超臨界状態にあり、その状態にある物質を超臨界流体 (supercritical fluid) という。

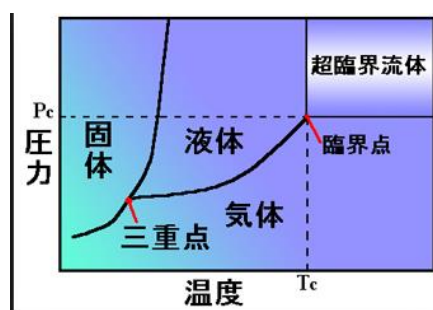


図18 超臨界状態

超臨界流体は気体の拡散性と液体の溶解性をもつので、さまざまな用途がある。超臨界流体としてよく使用される物質は、水と二酸化炭素である。超臨界状態にある水は酸化力がきわめて高いので、腐食しにくい金属や合金をも腐食する。分解されにくく処理が厄介なセルロース、ダイオキシン、PCBなどの環境汚染物質を分解する働きをもつといわれている。

二酸化炭素は臨界点が $31.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $7.4 \times 10^6\text{ Pa}$ であり、常温に近い温度で圧力を加えれば超臨界状態になる。超臨界流体の二酸化炭素は、さまざまな物質をよく溶解する。目的物を溶解した後、流体を臨界点以下にすると、二酸化炭素は気化し、後に溶質のみが残る。気化した二酸化炭素は回収して再利用される。

重金属・強酸などの触媒や、可燃性・毒性のある溶媒を用いる反応を超臨界流体技術に置き換えることで、環境への負荷を減らす効果が期待される。

《超臨界状態の水と二酸化炭素》

図 18 からわかるように、水を超臨界状態にするには高温・高圧が必要である。しかし二酸化炭素は、常温に近い温度で圧力を加えて容易に超臨界状態にすることができる。図 19 は超臨界状態にある水分子の模式図である。水分子は一様に分布しているのではなく、分子がぎっしり詰まった

領域と、分子がばらばらに分布している領域からなる。実際には分子が激しく動き回りながら密に詰まったり、ばらばらな状態になったりする変化を繰り返す。要するに超臨界状態は、気体の性質と液体の性質の両方をもつ特殊な状態である。

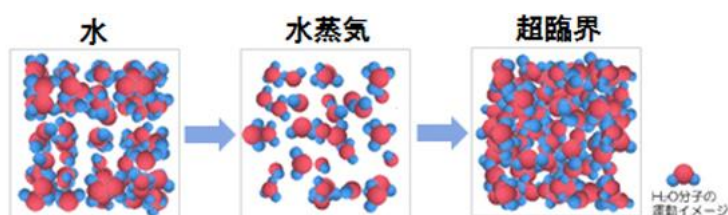


図19 水の超臨界状態のモデル図

温度や圧力を調整した超臨界状態の CO_2 を用いると、適当に前処理されたコーヒー豆からカフェインを効率よく抽出できる。圧力を下げれば CO_2 は気体に、カフェインは固体になるので分離することも容易である。実際には前処理としてコーヒー豆を蒸気で膨潤させて水分量を調整し、 $150\sim 180\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $120\sim 180\text{ atm}$ という条件が用いられる。

◆テレビでもおなじみの液晶の歴史◆

(第8章関連事項)

《液晶とは》

固体は一定の融点をもつ。すなわち、融け始めてから融け終わるまで一定の温度を示す。これに対して、アモルファス物質の融点は幅が広く、融け始めてから融け終わるまでに温度はだらだらと変化する。また、最終的に融ける前に「遷移温度」と呼ばれる一定の温度を通過し、その際に濁った液相になる固体もある。この液相は流動性や表面張力をもつから確かに液体である。だが、分子はこの液相内である程度の秩序を保っているため、光学的性質などではむしろ結晶に似ている。こういう物質を液晶 (liquid crystal) と呼ぶ。液晶となる分子には共通した構造があり、ベンゼン環のような平面構造部分をもっているものが多い。図 20 に液晶を作る化合物の例を示す。液晶はたとえば時計やテレビのディスプレイなど、広い範囲で実用化されている。

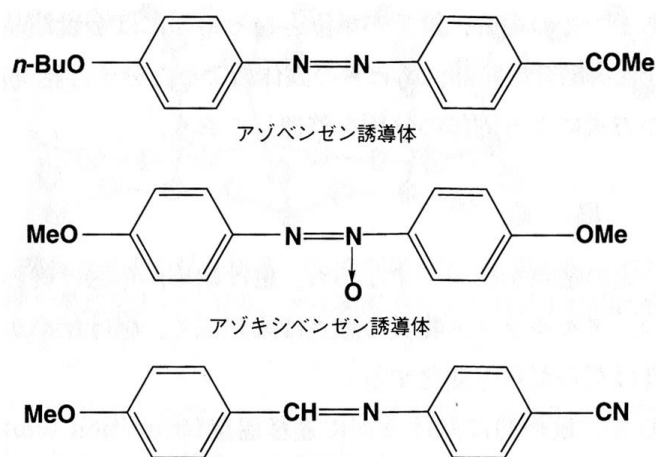


図20 液晶を作る化合物の例

《以外に古い液晶の歴史》

液晶は、身の回りで盛んに使われるようになったのは比較的最近だが、その歴史は意外に古い。ライニツァーは 1888 年に安息香酸コレステリル (図 21) が 2 度融解することを観測し、その原理の解明をレーマンに委託した。レーマンは、液体でありながら複屈折や異方性という性質をもつ物質を、流れる結晶 (flowing crystal) と名づけた。これが液晶の事始めである。

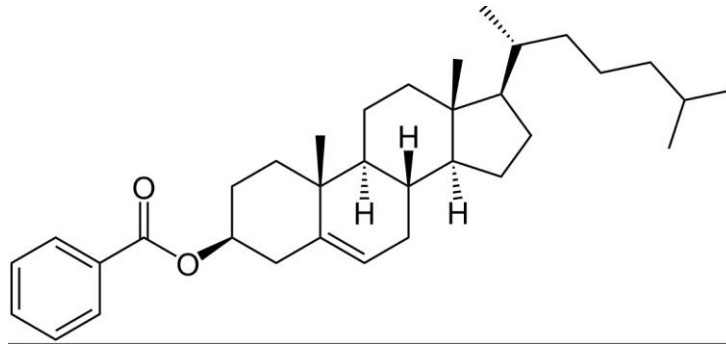


図21 安息香酸コレステリル

液晶にはさまざまな種類があり、分類の方法にもいろいろあるが、フリーデルがその基本を作った。①一次元的秩序，すなわち層状構造をもつスメクチック (smectic) 液晶，②構成分子が一定の配向をもつが三次元的な配向をもたない，むしろ液体に近い流動性をもつネマチック (nematic) 液晶，③棒状の分子が幾重にも重なる層状の構造をもつコレステリック液晶などがある。図 22 にスメクチック液晶とネマチック液晶と固体，液体の構造的関係を示す。固体結晶では秩序は三次元的であるが，スメクチック液晶では二次元的，ネマチック液晶では一次元的であるといつてよい。

なお，市販の液晶ディスプレイや液晶温度計に用いられているのはネマチック液晶である。

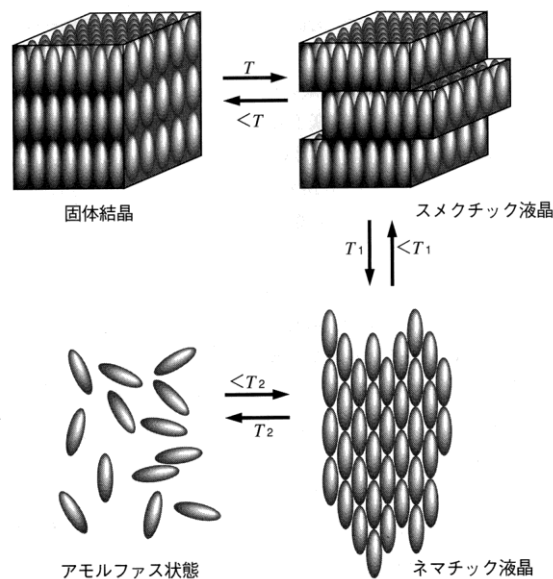


図22 液晶の中の秩序

◆世界を変えたハーバーボッシュ法◆

(第10章関連事項)

《窒素の重要性》

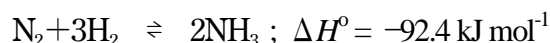
18世紀にラザフォードによって発見された窒素は、燃焼や生命活動を支えない不活発な元素であることは、当初から認識されていた。しかし19世紀に入ると、窒素が肥料の最も重要な要素であることがわかってきた。一方、「人口は(制限されなければ)幾何級数的に増加するが、生活資源(食物など)は算術級数的にしか増加しない」という主張を盛り込んだマルサスの『人口論』は、1798年に匿名で、1802年には実名で発表され、大きな議論を巻き起こした。避けられない人口の急激な増加に対応するため、食料の増産、したがって肥料の増産が必要になった。

クルックスは1898年に「肥料として使うことのできる窒素資源はチリ硝石だけであり、これは毎年破局的な勢いで減少している。したがって、十分に肥料を与えて収穫率を高めるには、空気中の窒素を化合物として固定し、肥料として用いなければならない」と主張した。電弧法による空中窒素の固定が最初に工業化されたのは、1905年、巨大なダムで安価な電力の供給が可能となったノルウェーであった。電弧法でNOを経て得られるNO₂を水に吸収させて硝酸とし、これを石灰石CaCO₃と反応させて硝酸カルシウムCa(NO₃)₂とした。硝酸カルシウムは、ノルウェー硝石として市販された。

電弧法による工業的規模での空気中の窒素の固定は、19世紀を通して多く試みられたが成功しなかった。膨大な電力が必要なことと、生成した一酸化窒素NOが分解しやすいことがその理由であった。

《世界を変えたハーバー・ボッシュ法》

19世紀当時から、根粒バクテリアは常温で空気中の窒素を固定することが知られていた。これをヒントに、適当な触媒を用いることにより低温で窒素を固定する方法の可能性が検討されていた。1884年、ルシャトリエは平衡移動の法則を提案した。その原理に従えば、次の平衡は高压、低温条件で右に移動し、アンモニアが高収率で得られるはずである。



しかし、ルシャトリエ自身も実際に実験を試みたが成功しなかった。その後1908年に、ネルンストが500~600℃、100~200 atmにおいてオスミウムを触媒として反応させることにより、高収率でアンモニアが得られることを明らかにした。

一方、1905年にハーバーは化学平衡に関する熱力学的研究から、アンモニアの合成が工業的に可

能であることを理論的に明らかにし、バーディッシュ社と技師ボッシュもこれに協力し、高温・高圧に耐える反応容器の開発に邁進した。ボッシュは触媒の開発を進め、多孔質の鉄がアンモニア合成のよい触媒となることを発見した。鉄触媒を用いると 500 °C, 200 atm で 18 容量%のアンモニアが得られた。バーディッシュ社は年産 900 トンのアンモニアを製造できるようになり、1913 年からアンモニアの工業的生産を開始した (図 23) 。

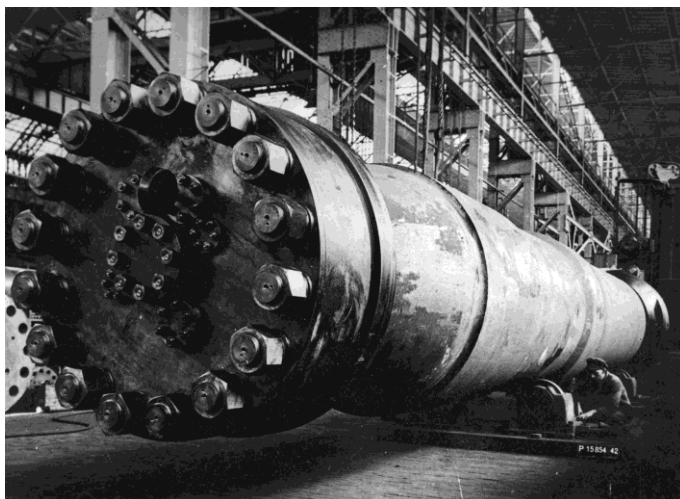


図23 高圧反応装置

BASF Corporate Archives, Ludwigshafen/Rhein 提供

ドイツはそれまで肥料や火薬の原料をチリ硝石などに依存していたが、ハーバー・ボッシュ法の成功によって外国への依存という問題が解消した。これに力を得た当時のドイツ皇帝ウイルヘルムは、イギリスとの開戦を決意したと伝えられている。第一次世界大戦末期の 1918 年には、ドイツでのアンモニア生産量は年間で 20 万トンに達していた。

その後、多くの改良がなされたが、今日でも鉄を主体とした触媒上で水素と窒素を 400~600 °C, 200~1000 atm の超臨界流体状態で直接反応させている。反応条件に関しては開発された当時のものと大差はないことがわかる。

◆意外に新しい酸と塩基の歴史◆

(第12章関連事項)

《古代から近代まで》

今日のわれわれにとっては、酸と塩基は化学実験室の薬品棚に常備されている、最もありふれた化学薬品である。しかし、酸と塩基が自由に使えるようになったのは、実は近年になってからである。

錬金術師たちが知っていた酸は不純な酢酸などであり、塩基は植物の灰から得られる炭酸カリウムなどであった。強塩基の別名アルカリ (alkali) はもともと植物の灰を意味するアラビア語に由来する。中世になってアラビアの錬金術師たちは、塩酸や硝酸などのいわゆる鉱酸や強塩基の製法を開発し、利用した。

《酸と塩基の化学の始まり》

近代化学がいつ始まったかについては議論もあるだろうが、ボイルが『懐疑的な化学者』を発表した1661年が一つの区切りになるのは確かである。ボイルは、その著書でアリストテレス的な物質観(四元素説)を否定し、何が元素であるかは実験で決めるべきだと主張した。

このころから酸と塩基に関する基礎的な研究も始まった。酸は酸っぽい性質をもつ物質、アルカリはそれをうち消しあるいは中和する物質として理解されていた。ボイルは酸と塩基の問題にも関心をもち、早くからリトマスゴケなどの植物の絞り汁を指示薬として用いていた。

当初は、ある物質が酸であるために酸素が不可欠と考えられていた。実際、酸素の名称はギリシヤ語で「酸っぽいものを作るもの」に由来する。だが19世紀半ば、デービーは塩酸には酸素が含まれていないことから、酸素が酸に不可欠な要素であるという考え方を否定した。

酸・塩基の本性は19世紀末になってようやく定量的に理解されるようになった。1884年にアレニウスは「酸・塩基、塩などは水溶液中で電離して成分のイオンに分かれている」という「電離説」を唱えた。電離説によると、これらの物質は電解質 (electrolyte) と呼ばれる。電解質のあるものはほぼ完全に電離する強電解質と、部分的にしか電離しない弱電解質に二分される。第12章で述べたように、電離説を出発点として、酸・塩基理論は急速に発展した。

《酸・塩基の工業的生産のはしり》

近代に入ると、人口の増加と生活水準の向上が顕著になり、たとえば石けんやガラスの製造、繊維の漂白などに必要な酸・塩基の需要が急増した。17世紀半ばにオランダを中心に仕事をしたドイツのグラウバーは、種々の酸・塩基、さらには種々の化学装置を製造販売した、化学工業家のはしりであった(図24)。彼は硫酸ナトリウムをグラウバー塩と名づけ、医薬として販売し、巨利を得

たことでも知られている。

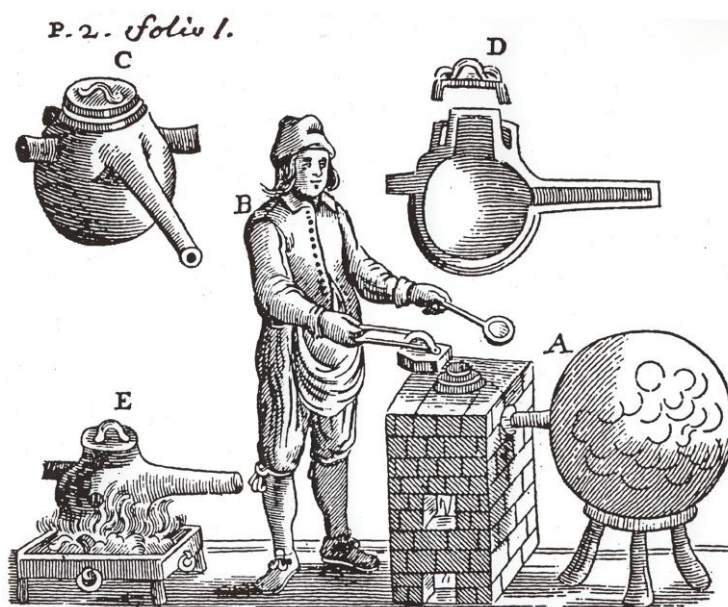
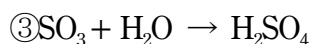
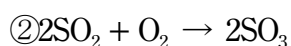
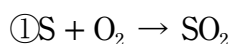


図24 緑ばん ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) を焼いて硫酸を製造するグラウバーの装置

『新しい哲学の炉』 (グラウバー著) より。

《錬金術時代の遺産》

硫酸についての知識は、錬金術時代からの遺産があった。硫黄を酸化して硫酸を得る反応は、化学式を見る限りすこぶる簡単である。硫酸は硫黄と酸素という、ありふれた原料の反応によって三段階で合成できるように見える。



実際には反応①と反応③が容易に起こるのに対して、反応②はきわめて起こりにくい。硫酸製造の鍵はこの反応をスムーズに進められるか否かにかかっている。

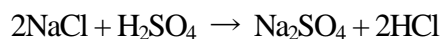
18世紀半ばにはガラス容器中で硫黄を硝石(硝酸カリウム)で酸化して硫酸を得る方法がかなりの規模で実施された。続いて鉛が硫酸に侵されないことが知られるようになり、18世紀半ばから鉛室法による硫酸の製造が始まった。20世紀に入ってから接触法が硫酸製造の主流となり、今日に至っている。

《一方、アルカリは》

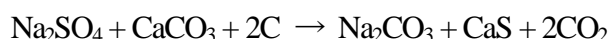
アルカリは主として植物の灰から得られたが、乱伐による原料の不足(木材饑饉と呼ばれた)が次第に問題になってきた。この問題に伴い、特に用途が広い炭酸ナトリウムの安定した供給が強く

望まれるようになった。

原料となる塩化ナトリウムと硫酸の反応で硫酸ナトリウム（グラウバー塩）が得られることはすでに知られていた。

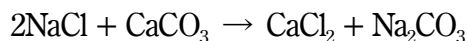


18世紀末、ルブランは硫酸ナトリウムに炭酸カルシウムとコークスを加えて加熱することによって炭酸ナトリウムを得た（ルブラン法）。



この方法はほぼ1世紀の間広く利用されたが、化学工業による環境汚染の問題を初めて生み出した方法でもあった。第1段階で大量の塩化水素（塩酸）が、第2段階で硫化カルシウムが発生した。放置された硫化カルシウムは次第に分解して硫化水素を発生したから問題は深刻だった。

それらの問題を解決したのが1860年代にソルベイが開発し、1870年代に工業化されたソルベイ法である。この方法の原料は塩化ナトリウムと炭酸カルシウムであり、どちらも自然界に豊富に得られるため安価である。両者が反応すれば一段階で炭酸ナトリウムが得られるはずである。



しかし炭酸ナトリウムは水に難溶であるため、むしろ逆反応のほうが起こりやすく、この反応は起こらない。ソルベイ法では、塩化ナトリウムをアンモニア、二酸化炭素と反応させて炭酸水素ナトリウムを作り、それを塩化アンモニウムに導くのが鍵である。



これを熱分解して目的の炭酸ナトリウムが得られる。



第1段階で発生する塩化アンモニウムを分解して得られるアンモニアや、第2段階で生じる二酸化炭素は主反応（第1段階）に再利用されるので、原理的には廃棄すべき副産物はない。このため、現在では工業的に作られる（天然産の炭酸ナトリウムもかなり産出されている）炭酸ナトリウムのすべてがソルベイ法によっている。

◆酸化還元の概念の確立◆

(第13章関連事項)

《酸素発見以前》

大気が大量の酸素を含むため、物質と酸素との化合、すなわち酸化は自然界に起こる化学反応の中で最も普遍的なものである。燃焼、あるいは錆びるといった過程は、古代からよく知られていた。しかし、酸化の本性が理解されるまでには長い道のりがあった。古代、中世を通じて燃焼は最も目につく反応であったから、それを説明する「哲学」が必要であった。それがエンペドクレスが唱えアリストテレスが継承した四元素説と、その変形ともいえるべき、パラケルススらが唱えた三原質説である。しかし、これらの説は燃焼の本質について説明することはできなかった。

17世紀の化学者たちは、燃焼に空気に関与していることには気づいていたが、その役割を理解するには至らなかった。近代化学の父といわれるボイルも、金属を空気中で加熱するとその質量が増加することを知っていたが、その原因はガラスすら通り抜けるほど小さい火の微粒子が吸収されたのだろうと推論していた。

《フロギストン説》

錬金術時代から近世初期にかけて支配的な思想となったフロギストン説は、ベッヒャーが初めて唱え、これをシュタールが仕上げた。シュタールによると、物質は三つの成分「ガラス質の土」、「水銀質の土」、「油性の土」からなっており、可燃物は油性の土に富んでいた。燃焼はこの油性の土の放出過程であり、後に油性の土がフロギストン (phlogiston) という名前に置き換えられた。木材などを燃焼すると生じる煙などはフロギストン説を実証しているように見えた。

しかし、金属の燃焼(カ焼)の場合は、燃焼の結果生じる金属酸化物の質量はもとの金属よりも重かった。これを説明するためには、フロギストンは場合によっては負の質量をもつと考えざるをえなかった。これはフロギストン説の大きな弱点となるはずであったが、当時の科学者は化学変化に伴う質量の増減にあまり注意を払わなかった。

《酸素の発見以後》

1774年、プリーストリーは酸化水銀(IV)を加熱して、水に不溶の気体を得た(図25)。この気体の中でハツカネズミは普通の空気の中よりも長生きし、またロウソクは激しく燃えた。フロギストン説の信奉者だった彼は、この気体はフロギストンを欠いているために、可燃物は勢いよくフロギストンを放出して燃焼すると考え、この気体を「脱フロギストン空気」と名づけた。彼はまさしく酸素を発見したのだが、燃焼におけるその役割を理解するには至らなかった。

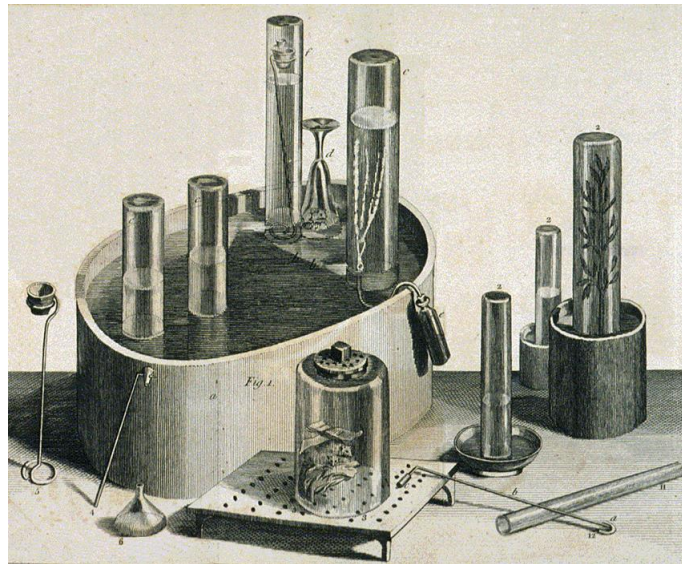


図25 プリーストリーが気体の実験に用いた装置

これに対してラヴォアジエは、当時としては可能な限り精密な実験を行いフロギストン説を否定し、燃焼における酸素の役割を正しく理解し、「酸化とは、可燃物と酸素との化合であって、フロギストンの放出ではない」という新しい燃焼理論を提案した。現在の酸化還元理論もこのラヴォアジエの燃焼理論の発展といえる。酸素より後に発見された水素、電子の役割が付け加えられていく過程で、酸化還元理論は完成されていった。