



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	化学反応と物質構造の問題
Author(s)	岩崎, 允胤
Citation	北海道大學文學部紀要, 19(1), 71-93
Issue Date	1971-03-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/33347
Type	departmental bulletin paper
File Information	19(1)_PL71-93.pdf



化学反応と物質構造の問題

岩 崎 允 胤

化学反応と物質構造の問題

岩 崎 允 胤

第一節 ドルトンの原子説

化学反応の問題が物質の構造の問題と結びついており、前者の解明が後者の研究なしにはおこなわれえないことを、われわれはドルトンにおける近代化学の成立において、明瞭なたちで知ることができる。エンゲルスが、化学における新紀元は原子論からはじまるとし、したがって、ラヴォアジエではなくドルトンが新化学の父であるとしている⁽¹⁾のは、まさにその通りであって、このことは、物質の構造として化学反応の基礎にある原子の確認が、科学としての化学の成立と発展にとって最も原理的なものであることを指摘しているものにほかならない。

物質が原子と呼ばれる非常に小さい不可分な部分から成るといふ思想は、すでに古代ギリシヤにおいて、レウキッポス、デモクリトス、エピクロスによって主張されており、この思想は近世になって、ガッセンディによって哲学的に再生させられたばかりでなく、その考え方はガレイリ、ニュートン、さらにボイルらの科学者によっても受けいれられた。ドルトンがこのような思想的系譜を継承していることは、ドルトン自身の著作によっても知ることができる⁽²⁾。科学を哲学から、とくに唯物論哲学から切り離そうとする人々は、執拗にこのことを否定して、ドルトンの原子説と古代以来の原子説とを峻別しようとしているが、いわれがない。

ドルトンにおいて新しい化学の基礎が据えられたのは、かれが、一

方このような思想的系譜のうえにたちながら、他方、ラヴォアジエによる物質の現実的な実験的極限としての質的な元素概念を足場としながら、⁽³⁾化学反応の物質的基礎として質的に多様な原子を規定してこれを原子量という量的側面から捉え、この理論から、実験的に確かめられうる場所の諸法則を導くことに成功したということにある。ドルトンは決して、定比例の定律、倍数比例の定律などの諸法則から出発して原子概念に到達したのではない。われわれはゴルンシュタインの次の見解に賛成である。「実際に始めて科学的な原子説の研讃を行ったのはドルトンであった。1808年、ドルトンはその著書『新化学大系』において現代原子説の基礎をあたえた。ドルトン以前には何人も、原子説が物質の組成、化学的反應に説明を与える程、この思想を高い段階に発展させることはできなかった。ドルトンは原子説を化学現象の研究に首尾一貫して適用することによって定比例と倍数比例の定律とを樹立した。この見地からかれは簡単に、一目のもとに一連の化学的事実を説明した。」「ドルトンの理論の偉大な歴史的意義は、かれが科学および哲学史上はじめて、自然において質を異にする原子の存在を論定したことである。ドルトンが、あらゆる化学的元素の原子は他の元素と質的に異なると考えたからこそ、かれの説は、あらゆる原子に一樣な質をあたえそれらを単に量的に異ったものと考えたところの古代の哲学者の原子仮説と異なり、それを有益なものになしえたのである。」⁽⁴⁾この質的に多様な原子の概念を、ドルトンは、ラヴォアジエの元素概念を揚棄することによって形成したのである。⁽⁵⁾このような原子概念を確立し、これを原子量というその量的側面から基本的に特徴づけることによって、かれは、化学的变化を定量的に研究し説明するための基礎を与えた。それゆえに、ドルトンは化学の父と呼ばれる。

ドルトンの原子説は、次の三点に要約することができる。

1. すべての物質は無限可分的なものではなく、分割はかならずその極限に達する。この極限の微粒子を、古来の用語にならって、原子(atom)と名付ける。

2. 原子には種々の種類がある。すなわち、元素ごとに固有の原子がある。同じ元素の原子は、その性質が同じであり、その質量を等しくしている。異なる元素の原子は、その性質が異なっており、その質量を等しくしない。

3. 化合物は、その成分元素の原子があつまってできた複合原子から成り立っている。そして、或る一種類の化合物を作る場合、その成分元素の原子の数はつねに一定であつて、しかもその数はつねにきわめて簡単な整数である。(要約以上)

ところで、周知のように、定比例の法則は、化学反応に参与する物質の質量の割合、いかえれば、所与の化合物の成分元素の質量比が一定であることを述べたものであつて、プールのストによって1799年にこのような一般的な形式で与えられた。ドルトンによれば、今述べたように、或る化合物を作る成分元素の原子数はつねに一定であり、同じ元素の原子はすべて質量を同じくするのであつて、このことから、この定律は説明される。倍数比例の法則は、1802年にドルトン自身によって発見されたもので、或る元素(A)が他の元素(B)と化合して二種以上の相異なる化合物をつくる時には、前者の同一質量にたいして化合する後者の質量は、それらの化合物のあいだで簡単な整数比をなすことを述べている。たとえば、窒素と酸素との結合の場合には、前者の同一質量にたいする後者の質量が、次のように1:2:3:4:5の比をなすのに応じて、5種類の異なる化合物が生ずる。

窒素の質量:酸素の質量		化合物
14	: 1×8	亜酸化窒素 (N ₂ O)
14	: 2×8	酸化窒素 (NO)
14	: 3×8	三酸化窒素 (N ₂ O ₃)
14	: 4×8	過酸化窒素 (NO ₂)
14	: 5×8	五酸化窒素 (N ₂ O ₅)

ところで、かれの原子説によれば、或る化合物をつくる成分元素の原子数はつねにきわめて簡単な整数であり、同じ元素の原子はすべて

質量を等しくするのであって、このことから、この定律は説明される。ドルトンはみずから原子量（原子の質量、ただし、相対量として）の測定をおこない、その原子説からみちびかれるところのこれらの諸法則の実験的検証をおこなっている。今日からみればその値に誤差があるとはいえ、この原子量の測定の意味は大きい。

ドルトンにおいて、質的に異なる原子を特徴づける基本的性質として原子量があげられている。すなわち、原子の質的な相違が量的な側面から表現されているのである。自然において、質と量とは緊密に結びついており、したがって、質的なものの量的な表現と、量的なものにおける質の理解とが、科学において重要なことであり、これによって定性的研究が定量的な研究と結びつくのである。ドルトンは、原子量を原子の基本的性質として把握することによって、質的に異なる元素のあいだの化学反応の量的な関係を導き、以後、化学反応の量的分析を、実験と結びつけて、おこなうための基礎をきづいた⁽⁶⁾。さらに注意すべきことは、かれが原子説によって物質の構造から明らかにしたところの諸法則が、自然における質と量との統一を示していることである。すなわち、定比例の法則が、質的に区別されているもののあいだでおこる特定の相互作用の量的関係を示すとすれば、倍数比例の法則は、同種の元素と結合する他種の元素の数的な比によって化合物の区別が生じるとすることによって、その相互作用の量的関係の区別によって質的な区別がひきおこされることを示している。しかも、その相互作用の量的関係とその区別が簡単な整数であらわされるということは、自然の秩序性を示すものにほかならない。

注

- (1) エンゲルス『自然弁証法』第二冊、菅原仰、寺沢恒信訳、P. 158.
- (2) 原光雄「ドルトンの原子概念の起源について」『自然弁証法の研究』1946年、pp. 232ff.
- (3) ドルトンの原子概念とラヴォアジエの元素概念との関係については、原光雄「近代化学成立の方法論的基礎」同上書 pp. 147ff を参照。
- (4) ゴルンシュタイン『自然科学概念』大野勤、早川二郎訳、1935年、pp 196,

197. ゴルンシュタインはしかし、同じ頁で、ドルトンの原子説を、科学的研究の「作業仮説」、化学的研究の「必要の要具」であるかのように描いている。かれの原子説は、われわれの見解によれば、「作業仮説」でも「要具」でもなく、物質構造の反映である。

(5) 原光雄、本節注(3)の論文を参照。

(6) エンゲルスは言う、「化学では、とくにドルトンによる原子量の発見のおかげで、秩序と、いったん獲得された成果の相対的な安定性と、未征服の領域にたいする組織的な、ほとんど計画的とさえいえるその攻撃——それは要塞にたいする規則ただしい包囲攻撃とも比肩しうるほどである——とが見出される」『自然弁証法』第一冊、前掲訳、p. 136.

第二節 アヴォガドロの分子説

ドルトンによれば、化合物は二種以上の元素の原子の結合——複合原子——から成り立っているが、かれは複合原子についてはあまり述べていない。しかし、複合原子はのちに単体または化合物の分子と呼ばれるものであって、化学的物質の固有な性質をあらわしている。もちろん、分子というときには、一個の原子だけから成るものも含まれることはいうまでもない。要するに、分子は、一個の原子または複合原子（同一種の原子から成る場合と、異種の原子から成る場合とがある）であって、化学的物質の固有な性質をあらわしている。分子は原子に分解することができるが、そのときは、分子のもっていた固有な性質は失われる。すなわち、分子は化学的性質をもつ物質の最小単位⁽¹⁾である。そこで、アヴォガドロによる分子概念の導入意義は、化学において、決定的なほど大きいのである。

ところで、アヴォガドロの分子説が提唱される（1811年）に先立ってゲー・リュサックによる気体反応の法則の発見がある。これは、アヴォガドロの分子説の導出をみちびくにいたったものである。ゲー・リュサックは、酸素と水素とが化合して水になる場合、前者の容積

100にたいし後者は容積ほとんど 200をもって化合することを見出しさらに他の多くの気体の反応について実験してみた結果、次の法則があるのを発見した。すなわち、同温、同圧という条件のもとで、数種の気体のあいだで化学反応がおこなわれる場合には、それらの気体の容積はつねに簡単な整数比であらわされ、もしその生成物が気体であるならば、その容積もさきの気体の容積にたいしつねに簡単な整数比をなしている、というのである。

ところで、ドルトンによれば、元素間の化合の場合に原子数はつねに簡単な整数比をなすのであるから、もし気体の化合のさいにその容積がつねに簡単な整数比をなすとすれば、もしかすると、すべての気体は同じ容積中に同数の原子を含んでいるのかもしれない。ゲー・リュサックはそのような仮説をたててみたが、そこには矛盾が含まれていることがドルトンによって指摘された。というのは、もしこの仮説が正しいとすれば、たとえば、酸素 1 容積と水素 2 容積とから水蒸気 2 容積が生じるさいに、酸素 1 容積中に 1 原子が含まれているとすれば、水素 2 容積中には 2 原子が含まれ、つくられた水蒸気 2 容積中にも 2 複原子が含まれていなければならない。すると、水蒸気の 1 複原子は水素 1 原子と酸素半原子とから複合されていなければならないことになり、これは、原子が不可分なものであるという原理に矛盾するからである。この矛盾を解決するために提唱されたのがアヴォガドロの仮説である。

アヴォガドロは、すべての気体は同じ容積中に同数の分子を含んでいる、と考えた。そうすれば、さきの例では、酸素 1 容積中に 1 分子、水素 2 容積中に 2 分子が含まれ、その化合の結果、水蒸気 2 容積中には 2 分子が含まれることになり、水蒸気の 1 分子は水素 1 分子と酸素半分子とから成ることになるが、分子は分割されうるのである。ところで、この仮説によれば、すべての気体は同じ容積中に同数の分子を含むとされるがゆえに、それらの気体の分子の相対的な質量を容易にうることができる。じっさいに最も軽い気体である水素の 1 原子の

質量を1とすれば、水素分子は2原子からなるがゆえに、その分子量は2になり、これを基準として他の気体の分子量が測定されることになったのである。

アヴォガドロの仮説は、原子だけを考えて分子を考えなかったためにドルトンの原子説に含まれていた不備な点を補強したばかりでなく、物質の基本的構造として、原子のほかにそのうえに分子というレベルの微粒子が存在することを主張した点で、きわめて重要な達成であったが、不幸にして学界では久しく顧られず、約半世紀たったのちにカニツァーロ(1858年)によってはじめてその意義が再発見され、⁽²⁾それによって化学はめざましい発展をとげることになった。他方、この気体の分子説は、クラウジウス、マックスウェル、ボルツマンらの気体分子運動論へと発展した。さらに、ここでとくに注意しておきたいのは、気体分子運動論によって統計力学的な熱力学が樹立されるにあたり、ボルツマンを代表とするアトミスティックと、オストワルトを代表とするエネルギーゲティックとの間にはげしい論争がおこなわれたことである。オストワルトらが、原子分子の存在をみとめず、すべての自然現象をエネルギーの一元に還元して説明しようとしたのになし、ボルツマンらは、物質は多数の独立的な粒子的要素から成るものであり、これがエネルギーの担い手であるという原子論的(広義の)見地を貫いた。気体分子運動論による熱力学の樹立はアトミステックの勝利を示すものにほかならない。

アヴォガドロの仮説によって定まるアヴォガドロ数(標準状態における1モルの気体中に含まれる分子数)は今日実験的に正確に算出されており(6.031×10^{23})、この仮説は今なおしばしば「仮説」と呼ばれているが、すでに仮説ではなく、科学的に確定している法則(定律)と呼ぶべきである。

なお、次の点を指摘しておかなければならない。今日の段階では、分子概念は固体や液体にたいしては無条件に用いるわけにはいかない。たとえば、NaClのようなイオン結晶においては、構成単位としての分子は

考えられない。NaとCl という原子の周期的な結合があるだけである。ダイヤモンドのような共有結合結晶や金属の場合にも同様である。分子という構成単位を形成するのは、砂糖のようないわゆる分子結晶の場合である。

注

- (1) アヴォガドロは分子という言葉はまだ使わず、ドルトンが複合原子Compound atomと言ったのにたいしかれは integral atomと呼んでいたとのことである。
- (2) カンツァーロは、アヴォガドロの仮説にもとづいて分子を組立てている諸原子の数をきめる方法を示し、その後化学は飛躍的に発展することとなった。

第三節 元素の周期系

今日われわれに知られている元素の過半数はすでに前世紀の半ば頃には発見されてきており、それらの多数の元素をどのように分類整理すべきかという問題が生じた。この問題について原理的な解決の仕方を示し、元素の周期系を具体的に与えたのはメンデレーエフである(1869年)。かれによれば、おのおのの元素をその原子量の順序に配列すれば、化学的性質の類似した元素(同一の族にぞくする)が一定の周期をもってあらわれるというのである。科学史上特筆すべきことは、その周期系のなかにあった種々の空隙について、メンデレーエフは、それが未知の元素の発見されたさいに占めるべき場所を示していると考え、将来発見されるべき元素の原子量や化学的性質を予言し、しかも、この予言が、その後、そのような元素の実験的な発見によって確かめられたということである。⁽¹⁾この点について、エンゲルスも「メンデレーエフは、未知の遊星、海王星の軌道の計算におけるルヴェリエの業績〈海王星の存在の予言……筆者〉とも堂々と比肩しう科学⁽²⁾的業績をなしとげた」と評している。

エンゲルスがメンデレーエフの周期系に与えている意義は、とくに、

たとえメンデレーエフは意識していなかったにせよ、量質転化の自然法則がそのうちに見事反映されているということである。すなわちエンゲルスは、元素の化学的性質が「原子量という量によって制約されていること」⁽³⁾を指摘している。しかし、このことは、質が量に還元されることを意味しない。化学元素が質的な区別をもつものであることは、ラヴォアジエやドルトンによってすでに確定されていることである。メンデレーエフが明らかにしたのは、質的に区別された諸元素のあいだでも、化学的性質の類似性によって「族」が区別され、同じ「族」のなかに入る元素は、もし諸元素を原子量という量の順序によって配列すれば、一定の周期をもって出会うということである。

メンデレーエフは原子量によって原子を配列したが、その後、原子構造についての認識が深まった結果、周期系は原子番号の順序に配列する方が理論的に正しいことが次のようにしてわかった。すなわち、原子核をとりまく外殻電子はどのような仕方で配置されるかという、それは、パウリの禁則（多数の電子を含む系において、二個以上の電子が同時に同一の量子数をもつことはありえない）からくる次の二つの条件を満足するような仕方決定される。すなわち、(1)全体としてのエネルギー含量が最小でなければならない、(2)主量子数 n という電子殻に収容される電子の総数は $2n^2$ をこえることができない、という条件である。外殻電子は、この条件を満足するように内側から順次に電子殻を充填してゆき、最も外殻の電子殻には、許容されうる範囲内の個数（ ≥ 1 ）の電子が介在することになる。この最も外側の殻にある電子は、一般に与えられた原子の化学的性質を支配するので、原子価電子と呼ばれる⁽⁴⁾。それゆえ、元素の化学的性質の周期性は、原子価電子数の周期性に帰せられ、したがって、元素の周期系は、外殻電子数の、原子価電子数にかんする、周期系にほかならない。しかるに、正規状態における元素の外殻電子数はその元素の原子番号（原子核におけるプロトンの数）にひとしい。元素の周期性が、原子番号の順序による元素の配列において表現されることになるのはこのためであ

る。それゆえ、メンデレーエフが原子量の順序によって配列した周期系は、今日では、原子番号の順序による配列に改められている。もっとも、それによって、配列の順序がじっさいにかわるのは、ただ4ヶ所⁽⁵⁾のみである。

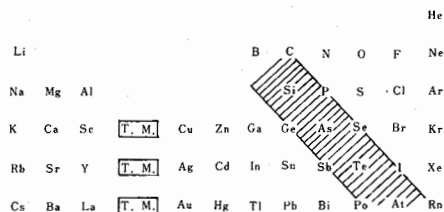
しかし、外殻電子の配列をきめる量子数には、主量子数 n のほかに、副量子数 l 、磁気量子数 m 、スピン量子数 s とがあり、外殻量子数の増大にともなう、すなわち、大周期となる第Ⅳ周期以降において、最も外殻にある電子数は、簡単に、電子番号の順序に増大してゆくというわけにはゆかない。というのは、さきにあげた二条件によって嚴重に支配されるために、かえって、電子充填の反転ということがおこるからである。大周期にみられる主列、三組元素、副列の区別も、この二条件のもとで、数的に明確に規定される。ここではこうした点の詳細な説明には立ち入らないが、そのことをも考慮にいれたうえでも、結局のところ、元素の科学的性質に周期性があるということは、外殻電子の配列状態が電子の総数すなわち原子番号（プロトンの数）の増加にともなう周期的に変化することにもとづく、ということができるのである。

このようにして、メンデレーエフが周期系構成の基準とした原子量という量的徴表は、今日では、原子番号という徴表によって改められることになったが、エンゲルスが指摘したあの量質転化の原則の妥当性は基本的には何らかわっていないばかりか、諸元素の質的な相違とその周期性は、パウリの禁則の支配のもとに、諸元素ごとに固有な外殻電子のもつ数量的な関係（正規状態における）——主量子数、副量子数、副量子数、磁気量子数、スピン量子数——によって詳細に明確に規定されていることがわかる。われわれはここに量質転化の法則の見事な貫徹をみるのである。

しかし、元素の周期系は、以上に述べた点で量質転換の法則の貫徹を示しているばかりか、次の点でもはなはだ興味ある事柄を示してい

る。すなわち、金属元素と非金属元素の質的区別と連関という点でも、元素の周期系は、原子量ないし原子番号とは別の量的微表にかんして、量と質との相互関係を与えている。

多くの元素について、まず、原子価電子数の少ない元素と多い元素と⁽⁶⁾を比べてみると、原子価電子数の少ないものほどフェルミ・エネルギーが低く、金属的である。また、原子価電子数の等しい元素のあいだでは、原子容 (atomic volume) の大きいものほどフェルミ・エネルギーが低く、金属的である。そこで、金属的なもの、あるいは非金属的なもののあいだでも、フェルミ・エネルギーの差が大きいほど異質的であるといえる。さらに、フェルミ・エネルギーが低いものから高いものへ、つまり、金属的なものから非金属的なものへと移行するさいの中間的なものがあり、これは、セミメタルと呼ばれる。このように、フェルミ・エネルギーという量によってみると、金属と非金属という質的区別が漸次的移行を介しての区別であることがわかる。しかも、フェルミ・エネルギーは、原子価電子数によって、規定されるとともに、原子容によって規定されている。——ところで、以上のことを周期系によってみると、次のようになる。まず、同じ行を左 (アルカリ属) から右 (ハロゲン属) に向うにつれて、原子価電子数は多くなり、エネルギー的に、金属結合は不利に、非金属結合が有利になる。たとえば、Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl をならべてみると、原子価電子数の多い方が非金属的である。次に、同じ列にある原子価電子数の等しい元素を上から下にとってゆくにつれて元素の原子容が大きくなるので、金属結合が有利となり、非金属結合は不利になる。たとえば、C, Si,



周期律表上の金属と非金属元素の分布図

Ge, Sn,あるいは N, P, As, Sb をとってみると、重い方が金属的になっている。このような行と列とでの関係を総合してみると、周期系を斜に、しかし全体としてやや右寄りに、左上から右下にかけて、セミメタル、すなわちB(ボロン), C(カーボン), Si(シリコン), Ge(ゲルマニウム), As(砒素), Se(セレン), Sb(アンチモン), Te(テルル)などが連なり、この中間者によって金属的な元素と非金属的な元素とが分けられていることがわかる。また、金属的な元素あるいは非金属的な元素についても、より金属的あるいはより非金属的という区別がみられる。このように、原子番号(原子核内のプロトン数)という可付番的な順序によって元素を質的に区別されたものとして配列するところの周期系が、フェルミ・エネルギーという量の漸次的な変化をとおして、金属と非金属という元素の質的な区別と、さらにそれらのあいだの漸次的な移行の関係を示しているのは興味ぶかい。われわれはここにも量質転化の法則⁽⁷⁾の表現をみることができるのである。

注

- (1) 最近の報道によれば、第104番目の超ウラン元素の化学的性質が、周期律表のうえで予想されていたように、他の超ウラン元素(第89番から103番まで、アチニウム族とよばれる)とはいちじるしく異なり、第72番目のハフニウムと同質であることが実験的に明らかになったとのことである。もしその実験の結果が正しければ、周期系はこのような超ウラン元素の系列にも当てはまるということがいえるわけである。
- (2) エンゲルス『自然弁証法』第一冊、前掲訳、p.72
- (3) 同上書、p.71
- (4) ただし、原子は原子価電子の個数にひとしいだけの原子価を示すとはかぎらない。化学反応は原子価電子の安定度と関係がある。
- (5) このように配列の順序に変更がおこるのは、原子番号を等しくし化学的性質を同じくする元素でもその含むニュートロン数には相違があり(このような元素を同位元素と呼ぶ)、したがって、原子番号による配列の順序と原子量(同位元素の頻度を考慮した平均原子量)による配列の順序とが反対になることがありうるからである。
- (6) たくさんの電子からなる気体では、それらの電子は、速度空間上での排他性のために、最も低い運動エネルギーから次々と高いエネルギーをとる。そのとりうる最も高い運動エネルギーをフェルミ・エネルギーという。そこで平均エ

エネルギーはフェルミ・エネルギーの真分数値として示される。電子数が一定ならば、原子容の小さいものほど、平均電子エネルギーは高く、原子容の大きいものほど、電子エネルギーは低くなる。また、電子数が増えれば平均電子エネルギーは高くなり、電子数が減れば電子エネルギーは低くなる。ところで、電子エネルギーが高くなることは、電子が「自由電子」の状態に近くなり、金属結合エネルギーを弱めることであり、金属結合という結合の仕方を不利にする。反対に、電子エネルギーが低くなることはこの結合の仕方を有利にする。

(7) 宮原将平監修『金属結晶の物理』1968年, pp. 146-153 を参照。

第四節 有機化合物の分子構造

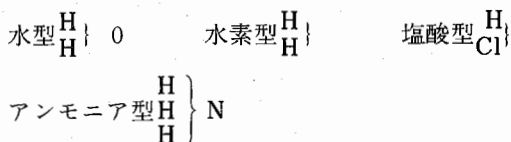
自然科学はその対象とする物質の固有の運動法則を研究するものであるが、そのためには、対象とする物質の実体的構造を究明することが不可欠である。このことは化学の場合にも同様である。いやしくも化学反応の現象的記述におわらずその法則性を把握しようとするからには、その反応をおこなう物質の構造を明らかにしなければならない。このことを非常によく物語っているのは、前世紀における、いわゆる⁽¹⁾立体化学の成立にいたる、有機化合物の分子構造の究明の歴史である。

すでにゲー・リュサックは、異なる化学的性質をもつ酢酸と繊維素とが同じ組成比をもつことを知り、この化学的性格の相異は原子の配列構造の違いによるものであらうという考えをもっていたが、有機化合物の分子構造の問題を積極的にとりあげる端緒を開いたのは、1824年のいわゆる異性体の発見である。すなわち、ゲー・リュ・サックのもとで雷酸銀の分析をおこなっていたリービッヒの研究と、ベルツェリウスのもとでシアン化銀の分析をおこなっていたウェーラーの研究とは、両化合物が、その化学的性質の相違にもかかわらず、元素の量的組成をほぼ同じくしていることを示した。この結果にたいする見解は二つに分かれ、ゲー・リュサックは、両化合物は元素間の結合の仕方において異なっているであらうと考えたが、ベルツェリウスはリービッヒの分析の方に誤まりがあるのであらうと考えた。その後、ファ

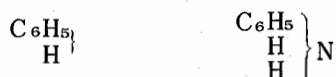
ラデーらによって、その他にも組成が同じで性質の違う化合物が見出され、ベルツェリウスも自分の追試によって事実を確かめたうえで、同じ原子数の元素から成っているがその結合の仕方の異なる物質の存在をみとめ、これに異性体 (Isomerie) という命名を与えた。

その後1832年に、リービッヒとウェーラーは、苦扁桃油にかんする論文を発表し、苦扁桃油、安息香酸など一連の化合物には、 $C_{14}H_{10}O_2$ という共通な原子団が存在し、それは、これらの化合物の相互転化にさいし不変のまま存続することをつきとめ、これをベンゾイル基と名付けた。すなわち、ベンゾイル基が酸素1原子と結合すると無水安息香酸となり、酸素1原子、水素1原子と結合すると結晶安息香酸となり、水素2原子と結合すると苦扁桃油となるだけである。しかも、注意すべきことは、同じ水素原子でも、基にぞくするかぞくしないかによって化合分子のなかでの働きが基本的に異なることが明らかになったという点である。

ところで、その他の有機化合物の場合にも、このような化学的変化にさいし不変のまま保存される基が見出されるであろうということが予想され、また多数見出された。この基の見解は有機化合物の分子構造の解明に向かって基本的に重要な一步をきざんだものではあったが、不変のまま保存される基という考え方は、これを絶対化すれば形の上学的なものになるのであって、それだけでは自然に合致しなくなる側面ももつものであり、じじつ、多様な反応の現象をあらわすには欠陥があることが分かってきた。しかし、化学者たちは、ここで構造論的に基の考えを改善しその不変性と可変性とを明らかにしてゆく方向をとらず、化学反応における多様な量的関係を経験的に記述してゆく方向をとる。「置換」の理論 (デューマ)、「核」の理論 (ローラン)、「型」の理論 (デューマ)、「残余」の理論 (ジェラルル) など、みな、このような方向において提出されたものである。そしてそれらの総結ともいえるものが、1853年にジェラルルの提唱した新しい「型」の理論である。それによれば、有機化合物は次の四つの型に分類される。



この型においてどれかの水素原子を他の原子または原子群で置換することによって、あらゆる有機化合物が作られるというのである。たとえば、ベンゾール C_6H_6 、アニリン $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ は、それぞれ、



として、水素型、アンモニア型とされる。しかし、この理論は有機化合物についてごく外面的な分類を与えたものにすぎず、こういう四つの型自身、今日では、分類としても意味がない。たしかに左図に示すように、アンモニア型としての表現(上)と価標を作つて



の表現(下)とを比べてみると、前者は後者の一步手前に来ているようにもみえる。しかし、化合物分子内での原子間の空間的結合関係をあらわす価標(bond)を導入するためには、たんに現象記述的な科学観をぬけ出して、対象の物質構造の認識を課題として掲げるところの唯物論的な



科学観に立たなければならない。しかし、ジェラールには限界がある。

というのは、かれには、分子の構造的な認識にたいする不可知論と、これに結びついた現象記述主義があるからである。かれによれば、分子の原子の秩序は「化学反応によって相対的な仕方だけで知ることができる」のであり、基はせいぜい「関係の意味において」のみ考えられるものにすぎず、化学式もたんに反応を記述する関係式であつて「原子の配列を表わすものではない。」

このような記述主義は、炭素の原子価が4であり、炭素の原子は相互に接して並び、非常に長い鎖をつくりうするというすぐれた見解を提出したケキュレにおいてもみられる。かれによれば、たいていの化合物の化学式は、どのような反応を表現しようとするかという目的性の如何に応じて、いろいろの形で書かれるのであり、「どんないみにお

いても構造，すなわち当該化合物における諸原子の配置を表現するものではない⁽³⁾」のである。

化合物とその反応を原子構造から説明しようとしないうような研究の仕方にたいし，唯物論的に基本的な批判を加えたのはブトレロフである。かれは，化学反応によって認識しうる化学的構造と，物理学的研究を媒介として認識しうる機械的構造とを区別し，後者の追究を推進すべきこと，つまり，化学的諸現象を原子論的構造の把握にもとづいて説明すべきことを主張した。——その後，ケキュレのおこなったベンゼンおよび芳香族化合物の構造的な研究は構造化学の発展のうえで基本的な意義をもつものであるが，これは，かれがブトレロフの方法をしだいに認め，それを具体化することによって達成されたものといえるであろう。

これに先立って生化学者パストゥールは，光学的異性と結晶学的異性との対応関係に着目し，有機化合物分子のもつ或る幾何学的構造を構想したが，この構想は，ウィスリツェヌスによってひきつがれた。⁽⁴⁾かれは次のように書いている，「分子の化学的性質は，これを構成する諸原子の種類と，それらの相互の結合の序列，すなわち分子の化学構造によって規定されることは，現在一般に認められている確信である。本来このことに劣らず正しいと思われるのは次の仮定である。すなわち，化学構造上は同一の分子が，幾何学的配置の相違によって——これはまず分子の大きさおよび形の変化を起すことができるし，それは何れにもまして，物理的性質の変化を顕著ならしめる——物理的挙動と化学的挙動との境界にある諸性質，たとえば溶解度，結晶形，結晶水結合等々にも，なんらかの差異を起すことができる。」ウィスリツェヌスの提出したこの問題を解決したのは，ファン・ト・ホッフとル・ベルとである。それは1874年で，リービッヒの基の理論の提出から40年余が経っている。ここに，有機化合物が炭素原子を中心に立体構造をなしており，この構造は異性体の数や構造を定めるばかりではなく，化学的反應をも表現しうるものであるということが明らかになり，久し

きにわたる化学構造論は立体化学の成立によって結実したのである。

以上の歴史的過程の回顧は、他のすべての自然科学と同様に、化学もまた、対象の物質的構造を明らかにするという課題を担っていることを示している。たしかに、不可知論的な記述主義でも、われわれの認識がなお対象の現象的側面の記述と整理の段階にあるときにはそれなりの成果をもたらすこともあるけれども、さきのジェラルの型の理論のように、せいぜいのところ現象的な外面的な分類を提示することでおわる。ブトレロフの方法論はその点を批判したところに意義がある。立体化学の成立にいたる歴史は唯物論的方法の正しさを物語っている。

注

- (1) 本節の所論については、田中実「化学の古典的基礎」『近代化学史』科学史大系XI、1954年に負っている。
- (2) 同上書、pp.71, 93-4 より借用。
- (3) 同上書、p.110 より借用。
- (4) ミッチェルリッヒの結晶同型の理論(1819)はその先駆である。
- (5) 田中実、前掲書、P.160

第五節 化学反応とその速度

化学は化学反応の研究をおこなうにあたって、たんに現象的な関係の記述をめざすものではなく、反応の過程の基礎による実体的な構造からこの過程を解明することを目的としている。われわれは次に、前世紀以来の反応速度論の歴史を簡単にふりかえってこのことを考えてみたい。

反応速度と温度との関係をはじめてとりあげたのはファン・ト・ホッフであるが、かれの仕事は手をつけたという段階にとどまっており、これを受けついで一般的な関係式を導いたのはアレニウスである。かれはこの関係式を物理的に意味づけるために次のような考えをたてた。

化学反応がおこるためには、反応物質はまず一定のエネルギーによって活性化されなければならない。すなわち、一定のエネルギーをうけることによって反応物質のなかに活性化された分子が生じなければならない。ひとたび活性化された物質は自動的に生成物質に転化してゆく。それゆえ、温度の上昇によって反応速度がいちじるしく増大するということは、温度の上昇によって活性分子の数がいちじるしく増加するということにほかならない。アレニウスのこの考えは仮定ではあったが、化学反応の速度の分子論的理解を試みたものとして注目されるばかりでなく、その後の反応速度論が、活性化物質と活性化エネルギーの問題をめぐる発展した点でも重要な着想であった。つづいてボーデンシュタインは活性化エネルギーの数値を計算し、また、反応速度定数⁽¹⁾ (k) を活性化エネルギー (q) と温度 (T) との関数とする関係式⁽²⁾ (アレニウスの式と言われる) を導いた。その後、ルイスは、化学反応が多数の分子の衝突によっておこる現象であるという見解を提出し、さらに、アイリングとスターンは、アレニウスの式を、熱力学的な分子運動論によって裏付けた。

ところで、以上の研究によれば、反応速度が活性化エネルギーあるいはエンタルピーの増分に依存することは分かるが、その実体的意味はまだ不明のままである。アイリングはそこで、水素分子が結合して水素になる反応 ($H + H \rightarrow H_2$) における活性化エネルギーを、活性化複合体 (activated complex) についての量子力学的計算によって導いた。このようにして、アレニウスが仮説として導入した活性化エネルギーは、活性化複合体という物質構造から計算されたことになり、これによって以後、反応速度論の量子力学的研究の基礎がおかれたのである。

以上のような反応速度論の発展の回顧によって明らかであるように、化学反応速度の理論は、たんに実験式とつきあわされる一般的な関係式の導出を目的とするのではなく、一般的な関係式を、反応の過程の基礎によこたわる物質の構造的な認識から説明することを課題とし

ている。これによって、反応の過程についての本質的——量子力学的——な解明が可能となるのである。

注

- (1) a を変化する物質の最初の濃度とし、 t 時間後に x だけ変化して濃度が $a - x$ に減少したとすれば、その時刻における反応速度は、

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)$$

で与えられる。この k を反応速度定数という。

- (2) $k = Ce^{\frac{-q}{RT}}$ (C は或る定数)

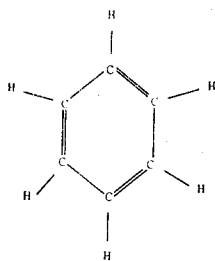
第六節 共鳴理論の問題

化合物分子の結合状態にかんしてポーリングらによって展開された共鳴理論は50年代の始めソ連で激しい批判的となったことがあるので、この理論の問題に触れておこう。その批判によると、共鳴理論は、化学理論の領域にあらわれた「物理的」観念論であり、プラグマティズムとマツハ主義の落し子である。構造の共鳴という概念も、それを基礎として導入された諸概念も虚構である。共鳴理論は、方法論的に誤った基礎にたっているがゆえに、化学構造の学説の将来の発展にたいして桎梏となる。共鳴理論を徹底して用いると、本質的には、なんらの説明も存在しないところに、みせかけの「科学的」説明をつくりあげることになる。——当時ソ連では、大略以上のような全面的な否定の態度がとられたのであるが、この清算主義的な態度にたいして、今日ではそれは誤りであったという反省がおこなわれている。

そもそも共鳴理論とはどういうものであろうか。ベンゼンを例としてとりあげよう。周知のように、炭素原子の原子価は4であり、ベンゼンは従来図1のような二重結合によって考えられていた。

ところで、水素原子二つを塩素原子でおきかえたディクロールベンゼンのうちで、塩素原子が隣り合っているオートディクロールベンゼ

図 1



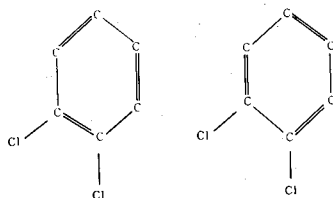
ンについてみるに、上のような表現の仕方によると、それには図 2 のように二種類のものがあることになる。しかし、じっさいにはオートディクロールベンゼンは一種類しか存在しない。

それゆえ、この二通りの構造は疑わしいものといわなければならない。そこで、ポーリングは、これにただちに量子力学的解釈を施し、二つのヴァーチュアル（仮想的）

な状態が共鳴して安定な状態となっている—— $\phi_1 + \phi_2 = \phi$ ——とみる。

つまり、あとに図示した二つの構造が重疊してじっさいの分子構造を

図 2



なしている、とするのである。さらに、この見地によれば、ハロゲン化水素、水、 NH_3 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ などの化合物分子について、共有結

合、イオン結合、遷移構造（共有結合、イオン結合のいずれでもなくその中間ともいふべき状態）の共鳴も考えられ、それぞれの結合状態の全体の状態にたいする寄与（パーセントであらわす）が算出されるのである。

共鳴理論の弱点は、前世紀においてブトレロフの示したような実体的構造の解明の方向をそれがめざしていないところにあるといえよう。とくにそのことは、今述べたような全体の状態にたいするおのおのの状態の寄与の割合如何が、何ら実体的な構造から導かれることなく、実験をまっしてはじめて与えられるにとどまり、この点で一種のパラメーター理論にすぎないというところに見られる。共鳴理論で吸おうとした問題は、その後ますます分子軌道論によって扱われるようになってきており、最近では電子計算機の使用によってこの方向の研究が進んでいる。し

かし、対象の複雑さのため分子軌道論では解決されえない場合もあり、このような場合には、共鳴理論も一定の有効さをもっている。共鳴理論にたいしては、とくにその提出された当時においては、つまり分子軌道法の計算のまだ十分に進んでいなかった当時においては、より深い認識への暫定的なステップとしての意味があったといえるであろう。

注

- (1) 全ソ科学アカデミー有機化学研究所委員会によって起算された文書「化学構造論の現状」(1951)『化学の領域』1952, 8月号に訳載。
- (2) いくつかの原子が分子をつくっているとき、原子にぞくする電子がはじめから分子全体を動きうると考えて、軌道計算をすすめてゆくのが、分子軌道法である。