

第1章 化学の起源と発展

人間は自然の中に生まれ、自然の多くの現象を眺め、多くの物質を利用し、また火をコントロールすることを覚えて他の動物と異なる道を踏み出した。人類と自然との深いかわりの中から、自然現象の中にある法則を見だし、これを体系化する自然科学が生まれた。自然科学は自然の中に存在する物質とそれらの示す現象に関する学問であり、発展の頭初から物理学、化学、生物学、地学などいくつかの分野にわけられ、相互の関連のもとで築かれてきた。

化学は自然科学の中にあつて、特に物質の学問と考えられ、物質の構造や性質、それらの変化とエネルギーの関わりなどについて調べ、その中にある規則性を見出して法則を導入し、理論を組み立て、また体系を築き上げるものである。さらに得られた知識を基に、新しい有用な物質を作り出そうという学問である。ひいては人類の幸福と文明の向上に貢献し、すべての生物をはじめ地球の環境保全に深く寄与することが化学の大きな目標と考えることができる。

1-1 古代の化学と元素

人類の歴史に較べると科学の歴史ははるかに新しいもので、科学が“科学”として体系化されたのは16世紀の末頃であり、化学は天文学や物理学に次いで芽生えた。しかし、化学的現象の発見やその利用は古代エジプト文明において見ることができ、たとえば酒の製造、酒から酢への変換、焼物とその細葉、ガラスの製造、動・植物からの油脂や色素の抽出、染色、さらに金属鉱物からの金属の製錬など、多くのすぐれた技術が培われていた。化学(chemistry)の語源は、エジプトの肥沃な黒い土を意味するケム(chem)であると言われ¹⁾、化学のルーツは古代エジプトにあるといえる。

これらエジプトの技術はギリシャに伝えられた。古代ギリシャでは、宇宙のすべての物質は少数の基本的な物質(元素)からなると考えられていた。最初に出されたのは物質一元説であり、土(ヘシオドス²⁾)、水(タレス³⁾)、空気(アナクシメネス⁴⁾)、火(ヘラクレイトス⁵⁾)などが元素とされた。ついで、これらをまとめた四元素説(エンペドクレス⁶⁾)が出され、これらは互いに移り変わることはないと考えた。しかし、アリストテレス⁷⁾はさらに根源物質として第五元素を想定し、4つの元素はこの第五の元素を通して移り変わるとした。

東洋では、インドに地、水、風、火を元素とする四大説、これに空を加えた五大説(シャカ⁸⁾)、および中国では土、火、木、金、水を含む陰陽五行説などがあつた。

- 1) ケムまたはケマ(chema)は、化学がエジプトで発祥したためその語源になったといわれる。
- 2) Hesiodos(ギリシャの叙事詩人、B.C.700年頃)
- 3) Thales(ギリシャの賢人、B.C.600年頃) すべての事物は水から生じると説いた。
- 4) Anaximenes(ギリシャの哲学者、B.C.550年頃) 万物の根源は空気であるとした。
- 5) Herakleitos(ギリシャの哲学者、B.C.510年頃)
- 6) Empedokles(ギリシャの哲学者、B.C.460年頃) 地・水・火・風を万物の根源物質とした。
- 7) Aristoteles(ギリシャの哲学者、B.C.350年頃) 万物は、水・土・火・空気の4元素とエーテルで構成されるとした。
- 8) シャカ(インド仏教の開祖、B.C.566~486年)

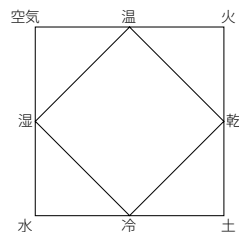


図 1-1 アリストテレスの4元素と4つの性質

1-2 中世の化学と錬金術

エジプトに起こり培われた化学的技術は、ギリシャの科学思想とともにアラビアの世界に移り、そこで元素の移り変わりを主張したアリストテレスの思想を理論的な拠り所として錬金術 (alchemy) が生まれた。錬金術はアラビアの化学 (al-kimia) を語源とし、鉛や水銀などの卑金属を金に変えようとする技術である。その後、12世紀頃に錬金術はヨーロッパに伝えられ、18世紀末まで多くの人々を熱中させ、数々の悲・喜劇を展開した。

化学反応によって、ある元素から他の元素への変換は起こらないことは今日では誰でも知っている。したがって、錬金術師たちの金を創り出そうという試みはことごとく失敗に終わった。しかし、彼らの金を作り出そうとする熱意と努力は、酸・塩基をはじめ、多くの化合物や種々の金属の性質を明らかにし、また実験に用いるフラスコ、ピーカーあるいは“るつぼ”など、現在もお利用されている器具や装置を数多く発明した。今日の化学実験の基礎を築いた彼らの功績は極めて大きい。

1-3 近世の化学と科学的思考の芽生え

暗黒の錬金術を抜け出し、近代化学の門を開いたのはボイル⁹⁾であった。ボイルは、ベーコン¹⁰⁾が17世紀頭初に提唱した経験的、実証的哲学を化学の領域に取り入れ、「真の科学は観察と実験に基礎をおいた帰納的手法に依らねばならない」と主張した。彼は自らも実験を重ねて

「**気体の圧力と体積は反比例する**」

ことを見いだした。これがボイルの法則であり、1662年のことであった。

法則の導入 自然科学の大きな目的である法則は次のようにして導かれる。

- 1) 自然界に起こる現象を観察する、また実験を積み重ねて多くの事実を知る。
- 2) これらの事実に共通する事柄を抽出し記述する。この記述が法則である。このような方法を帰納的方法という。さらに新しい事実がこの法則に一致したとき、法則は実証されたといい、一段と信頼性が高くなり、真理に近づく。

現象を説明するため、ある仮定を設けて仮説を組み立てる。この仮説が実験により実証されたとき法則となる。このような方法は演繹的方法といわれる。

質量保存の法則 ラボアジェ¹¹⁾は化学の領域に天秤をもち込み

「**化学反応の前後で質量が変わらない**」

ことを見いだした。これが質量保存の法則 (1774年) である。

当時、物が燃えるという現象の説明に燃素説¹²⁾があった。すなわち燃えやすい物質の中には燃素 (フロジストン) が含まれていて、燃焼によりこれが逸散するというものである。燃素の実体はもちろん不明であった。

燃えるもの → 燃素 (フロジストン) + 灰

たとえば、ローソクが燃えて小さくなり、やがてなくなることは事実である。一見、燃素説はこの事実を都合よく説明しているようであるが、この変化の過程で空気中の酸素が消費され、水蒸気と二酸化炭素が放出されていることを見落していたことになる。ラボアジェは変化に関わるすべての物質を閉じ込めたままにしておく、変化に関係する物質の質量の総和は変わらないことを実験的に確かめた (図 1-2)。この結果は燃焼に関する燃素説に終止符を打つとともに

「**物質の本質である“全く変化しないもの”は物質の質量である**」

ことを明らかにした。

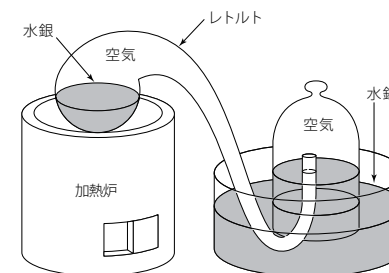


図 1-2 ラボアジェの水銀の酸化の実験
 $2\text{Hg} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{HgO}$

11) A.L. Lavoisier (フランスの化学者、1743～1794年) 最初は法律を学ぶが地質調査にも興味を持つ。自宅の実験室で多くの化学実験を行う。燃焼に関するフロジストン説を否定するとともに、質量保存の法則を明らかにした。

12) シュタール (G.E. Stahl, ドイツの医学者・化学者、1660～1734年) が唱えたもので、約1世紀の間支持されていた。

9) R. Boyle (イギリスの化学者・物理学者、1627～1691年) 貴族の出身でスイス、イタリアで学ぶ。実験や観察に基づいて化学理論を立てることを説き、化学実験の基本となる方法を確立した。

10) F. Bacon (イギリスの哲学者、1561～1626年) 経験的方法を重視する帰納法を提唱した。

- 13) J.L. Proust (フランスの化学者, 1754 ~ 1826年) 病院薬剤師を経て, マドリードの王立実験所で多数の化合物の分析を行う。

定比例の法則 プルースト¹³⁾ は多くの実験結果から

「化合物を構成する元素の質量の比は常に一定である」

ということを見いだした。当時, 「化合物を構成する元素の物質の比は一定ではなく, ある範囲にある」とするベルトレーの考えと対立したが, プルーストの説が定比例の法則として認められた (1799年)。

1-4 ドルトンの原子説

ドルトン¹⁴⁾ は 1808 年に出版した著書の中で原子に対する 1 つの考えを展開し, 当時発見されていた質量保存の法則, 定比例の法則をうまく説明した。その要点は次のようである。

- 1) すべての物質は原子という分割することのできない粒子からなる。
- 2) 原子は新たにつくことも, こわすこともできない。
- 3) 各元素はそれぞれ固有の原子からなり, 同一元素の原子はすべて同じである。
- 4) 物質はそれを構成する元素の原子が整数個結合した複合原子からなる。

ドルトンは複合原子内の原子の数を決める手段を知らなかったが, 独自の元素記号 (図 1-3) を考案し, その結合に関して次のような仮説をたてた。

- i) 2 つの元素から 1 種の化合物ができるとき, 最も可能性の大きいのは 1 つずつの原子からなる 2 原子の化合物である。
- ii) 同じ元素からなる化合物が 2 種類あるときは, 2 原子化合物と 3 原子化合物である。

この仮説に対し, ドルトンは自ら多くの実験を重ねて

「2 種の元素が結合して 2 種またはそれ以上の化合物をつくるとき, 一方の元素の一定量と化合する他の元素の量は互いに簡単な整数比をなす」

という**倍数比例の法則**をみつけ, 自らの原子説を支持した。



ドルトン

- 14) J. Dalton (イギリスの化学者, 1766 ~ 1844年) 貧農の出身で, 小学校のみであとは独学する。

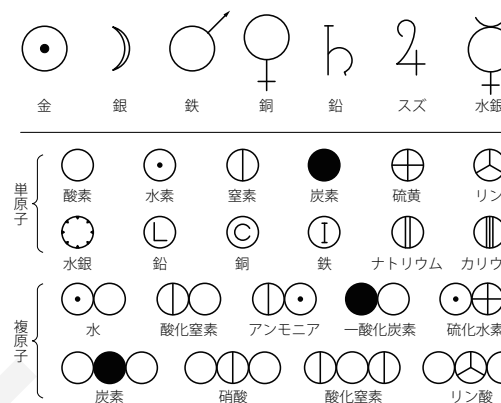


図 1-3 古代の元素記号と (上) とドルトンの元素記号

ドルトンの原子説はラオアジェの元素認定について, 長い期間続いた元素の相互変換の考え, およびその考えに基礎をおいた錬金術に終止符を打った。すなわち

「物質の本質は元素であり, 元素は固有のしかも不変の粒子である原子からなる」

としたのである。

1-5 分子説

ゲイ・ルサック¹⁵⁾ は気体反応の実験結果から

「気体どうしが反応するときそれら気体の体積は簡単な整数比をなす」

ことを見いだした。これが気体反応の法則 (1808年) である。さらに彼はドルトンの原子説と合せて考察し, すべての気体は同体積中に同数の原子を含むと考えた。しかし, この考えを実験事実にあてはめると重大な矛盾に直面した。例えば, 酸素と水素とから水 (水蒸気) ができる反応についてみると, 酸素原子を 2 つに分割しなければならない (図 1-4)。

- 15) J.L. Gay-Lussac (フランスの物理学者, 1778 ~ 1850年) パリのエコール・ポリテクニクに学び, 1808年にソルボンヌ大学の物理学教授となる。

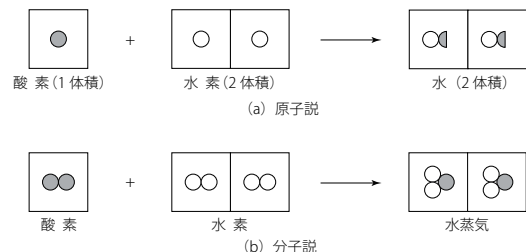


図 1-4 原子説, 分子説による水の生成

表 1-2 19 世紀末までの新元素の発見

1789 (ラボアジェ)	表 1-1 参照	(33)
1790 ~ 1799	U, Zr, Sr, Ti, Y, Be, Cr, Te	(8)
1800 ~ 1809	Na, K, Nb, Rh, Pd, Ce, Ta, Os, Tr	(9)
1810 ~ 1819	Li, Se, Cd, I	(4)
1820 ~ 1829	Br, Th	(2)
1830 ~ 1839	V, La	(2)
1840 ~ 1849	Ru, Tb, Er	(3)
1850 ~ 1859		(0)
1860 ~ 1869	Rb, In, Cs, Tl	(4)
1870 ~ 1879	Sc, Ga, Sm, Ho, Tm, Yb	(6)
1880 ~ 1889	Ge, Pr, Nd, Gd, Dy	(5)
1890 ~ 1899	He, Ne, Ar, Kr, Xe, Po, Ra, Ac	(8)

16) A. Avogadro (イタリアの化学者・物理学者, 1776 ~ 1856 年) 最初法律を学ぶが後に独学で数学, 物理学を学ぶ。

アボガドロ¹⁶⁾ はそこで, ドルトンの複合原子に注目して,

「酸素も水素もともに 2 つの原子が結びついた形で存在している」

と考え, これを分子と呼んだ。これが分子説 (1811 年) である。分子説によれば上述の水の生成について原子を分割する必要がなくなる。

アボガドロは分子説に基づいて, ゲイ・ルサックの考えを修正し

「すべての気体は同温・同圧・同体積中に同数の分子を含む」

とし, この考えを基に多くの気体の分子量を求めた。

アリストテレスが水, 空気, 火, 土の四大元素とこれらをつなぐ第五の元素の存在を唱え, これを拠り所とした錬金術が化学的技術に貢献してきた。以来 2000 年をへて, ラボアジェは質量保存の法則の発見により物質の本質で変化しないものは質量であることを認めた。また当時までに知られていた基本的と考えられる物質 33 種を元素と認定した (表 1-1)。

またドルトンは原子説により, 原子の不変性を唱え, 錬金術の考えを否定した。19 世紀には, この考えを基に化学は新しい発展をすることになり, その成果は新元素の発見にもみられる (表 1-2)。

表 1-1 ラボアジェの認定した元素 (1789 年)

金属元素
Sb, As, Bi, Co, Cu, Fe, Mn, Hg, Mo, Ni, Au, Pt, Ag, Sn, Pb, W, Zn
非金属, 酸の成分
O, N, H, S, P, C
塩酸根 (Cl), フッ酸根 (F), ホウ酸根 (B)
酸化物を誤って元素としたもの
チョーク (CaO), マグネシア (MgO), バリタ (BaO), アルミナ (Al ₂ O ₃), シリカ (SiO ₂)
全く誤りであるもの
光素 (lumière), 熱素 (calorique)

1-6 現代の化学

原子に関する重要な発見が 19 世紀末頃から 20 世紀初頭にかけて相次いでなされ, 原子はドルトンの考えたような分割することのできない究極の粒子ではなく, いくつかの素粒子¹⁷⁾ からなっていることがわかってきた。またキュリー夫妻¹⁸⁾ によりラジウムが発見され, それは放射線を放出して他の元素に変わることが明らかになった。このようにしてドルトンの原子説, および元素の不変説は否定され, 錬金術師の夢であった元素の変換についての確かな証拠が与えられた。

現代の化学は元素の本質のみならず, 多くの物質の性質や構造を明らかにし, また有用な物質を数多く作り出し, 文明の発展に大きく貢献してきた。

17) 物質を構成する基本的な粒子で, 1930 年前半には陽子, 中性子, 電子, 光子などが見出され, 現在までに存在が確認されたものは 200 種類以上にも達している。

18) P. Curie (フランスの物理学者, 1859 ~ 1906 年) ソルボンヌ大学を卒業し, マリー・キュリーと共同でポロニウムとラジウムの発見によりマリーとともに 1903 年にノーベル物理学賞を受賞。

M. Curie (ポーランド生まれの物理学者, P. Curie の妻, 1867 ~ 1934 年) ポーランドで家庭教師をしながら数学と物理学を独学。その後ソルボンヌ大学でピエールと知り合い結婚。ポロニウムとラジウムの放射能の研究で 1903 年にノーベル物理学賞, 1911 年にノーベル化学賞を受賞。

章末問題

- 1) 自然科学における法則はどのような過程で確立されるか、例をあげて説明せよ。
- 2) 化学の基本法則を例をあげて説明せよ。
- 3) ドルトンの原子説の化学に対する意義について解説せよ。
- 4) 錬金術の化学への寄与について述べよ。

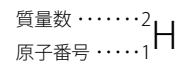
第2章 原子核と元素の起源

原子は、正に荷電した原子核と、負に荷電した電子から構成されている。原子核の質量に比べると電子の質量は圧倒的に小さく、質量のほとんどは原子核の質量であることになる。この原子核は、どのようにしてできているのであろうか。また、原子核の中には自然に崩壊していくもの、核分裂を起こしてエネルギーを放出するものもある。このような原子核の性質をどのように我々は利用しているのであろうか。

2-1 原子核と同位元素

水素原子の質量を1とした時、他の元素の質量はほぼ整数で表される。例えば、炭素は約12、窒素は約14、酸素では約16となる。また、原子核のもつ正電荷の大きさも水素の原子核のその整数倍となっている。しかしこの電荷の比と質量の比は、水素原子以外は一致しない。これらの事実と元素の質量がほぼその原子核の重さに等しいことを考え合わせると、原子核は、正に荷電した粒子（陽子）と、陽子とほぼ同じ質量をもち電荷的には中性な粒子（中性子という）とがそれぞれ整数個集まって構成されていると考えられる。また、前章で述べたように、元素としての性質は電子の数で決まっている。このことは、原子核の持つ正電荷の大きさで決まっているとも言える。すなわち、元素の化学的性質を決定しているのは陽子の数であり、**原子番号**に等しい。また、質量（原子量）を決定しているのは、陽子と中性子の合計である。この数を**質量数**という。また、質量数が違っていても陽子の数（原子番号）が同じであれば化学的には同じ性質を示す。この原子番号が等しく質量数の異なる原子のことを**同位元素**（同位体）という。

このような原子核の質量を正確に測定することができるのは磁場を利用した「質量分析器」と呼ばれる装置である。この装置によって水素や酸素は単一の物質ではなく、数種の質量の異なる原子の混ざった物であることがわかった。例えば、天然に存在する水素は、質量数1の軽い水素と質量数2の重い水素（重水素と呼ばれている）¹⁾の混合物であり、その存在比は、約10000:1.5である。また、炭素や酸素などの元素も質量数の異なる原子の混合物である。それらを区別するため次のように質量数を元素記号の左上に、原子番号を左下に書く。



さて、原子の質量を表すには、その1個の質量をkg単位で表すこ

1) 軽水素と区別するために重水素には元素記号としてDを用いることが多い。