

化学史に学ぶ”Chemistry”の魅力 III

元京都工芸繊維大学・産業技術総合研究所 飯塚泰雄

化学の魅力について『化学史』から学んだことを前々号から紙面を頂いて記している。この号においては、前号に引き続いて10年以上担当した定性分析化学実験に関連して『化学史』から Chemistry の魅力を見出したところについて述べたい。なお、話の中で紹介する山岡望著の『化学史傳』[22]は、最も感銘を受けた書物で、最初少しずつ読もうと読み始めたところ、著者の熱意に引き込まれ一挙に最後まで行きつき、化学研究の魅力を十二分に教わり、私のその後の研究・教育のバックボーンに反映されていることを申し添えたい。

2.3 定性分析と分光分析

2.3.1 ブンゼンバーナー

陽イオンの系統的分離における第4及び第5族のアルカリ土類、アルカリの両族金属イオンは、各イオンへの分離に続く確認操作において沈殿生成に難があり、加えて両族イオンともに化学的性質が類似した典型元素のイオンであるために、水分子等の配位による d-d 遷移による発色がなく、第

3族陽イオンまでの沈殿の色による確認程確信が持てない。結局、 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} 各イオンの検出確認は各イオンの違いがはっきり出てくる炎色反応に頼ることになる。

この炎色反応による確認は、ブンゼンバー



写真1 Heidelbergの旧市街に建つブンゼン像、背景の建物はBunsenが研究と教育を行っていた場所



Robert Wilhelm Bunsen
(1811-1899)

Professor in Marburg (1839), Breslau (1851), Heidelberg (1852).

Director des Chemischen Laboratoriums, Begründer der chemischen Analyse, entwickelte die Chromsaure Batterie und die Schmelzflusselektrolyse zur Herstellung von Magnesium, schuf zusammen mit Gustav Robert Kirihoff die Spectralanalyse und entdeckte Caesium und Rubidium (1860).

写真 2 ブンゼンの事績を記した銘板

バーナーで高温の無色炎が容易に実現できることが、前提となっている。今日、ブンゼンバーナーは、どの化学実験室にも装備しており、あまりにも便利で、使い慣れすぎていて、その有難みを忘れがちであるが、その名称が示すドイツの化学者、Robert Wilhelm Bunsen の発明である。

私は、2009年7月に金の国際会議がドイツ Heidelberg 大学で開催された際に、Heidelberg の旧市街で偶然ブンゼンの銅像と出会った (写真 1)。

像の前にブンゼンが Kirihoff とともにスペクトル分析学の分野を開くとともに Cs, Rb を見つけ出したことなどが記された銘板が置かれていた (写真 2)。写真 1 の後



写真 3 ブンゼンが使用した分光器とバーナー

ろの建物はブンゼンが研究と学生教育を実際に行っていた場所であることを現在はネッカー川の向岸に移設されている Heidelberg 大学の学生に教わった。像の立つ辺り一帯は旧 Heidelberg 大学の構内であつたらしく、近くに Heidelberg 大学ミュージアムがあり、入ってみると、ブンゼンが使用した分光器が自身発明のバーナーとともに展示してあつた (写真 3)。

山岡望先生の「化学史傳」という名著にブンゼンの事績について生き活きと書かれており、ブンゼンバーナーに始まる話の概要を以下に紹介したい[22]。ブンゼンが 1852 年にハイデルベル大学に着任して間もなく、街に石炭ガスの供給が開始され、これを機に 1885 年、多くの失敗を重ねた後、今日われわれの見るブンゼンバーナーが発明された。小型で、簡便で、ガス量を多くしても炎は散らず、少なくとも消えることはなく、逆流することもない。2000℃の高温も容易に作り出すことが出来、炎は無色である。

ブンゼンは発明したバーナーを用いて、種々の物質が強熱によって揮発し、無色炎に種々の色を与えることを調べ、これにより一種の鋭敏な分析手法とすることを企て

た。この時、一見同じように見える色合いを見分けるために、着色ガラスや有色溶液を透かして炎成分の一部をろ過除去することを思いつき、かなり良い成績を上げることが出来た。今日、私達が K の炎色確認を行うとき、青色のコバルトガラスを通して Na による発色を除去すると鮮やかな紫色を目にすることが出来るのは、ブンゼンに由来するのであろう。

2.3.2 キルヒホッフとの共同研究

このことを同じ大学の物理学教授であったキルヒホッフに話したところ、キルヒホッフはそれならその炎のスペクトルを見たほうがはっきりわかるだろうと教えた。これがきっかけとなって二人はスペクトルの共同研究に従事するようになった。

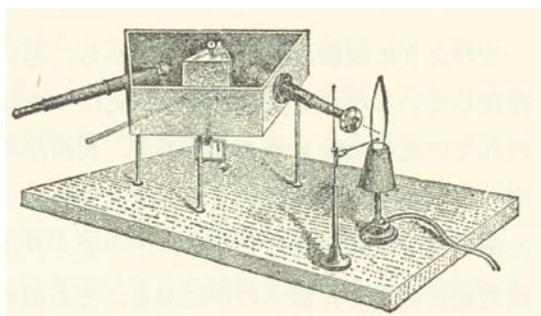


図 3 分光器 (第 1 号) プリズムとこれに二本の使い古しの望遠鏡を添え、一つを対物用、一つを対眼用にあて、全体をタバコの空き箱の中におさめたもの。[22]より

ブンゼンとキルヒホッフは先ずスペクトル観測を容易にするために図 3 に示す分光器を作った。主要部はプリズム一つだけで、これに二本の使い古しの望遠鏡を添え、一つを対物用、一つを対眼用にあて、全体をタバコの空き箱の中におさめたものが最初の分光器であった。構造的に写真 3 に写る器

械と同じであつたらう。極めて簡単素朴な機械であるが、1mg の何十何百万分の一の微量でも鮮やかに検出できる超高感度性能を持つ。

この分光器を用いて彼らは種々の金属についてスペクトルを調べた。ある一つの金属について、その塩化物、臭化物、ヨウ化物、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩などを使ってみたり、ブンゼンバーナー、ガス灯等バーナーの種類や燃焼するガスの種類を変えたりして調べたところ、いずれの場合もスペクトルは金属の種類が決まれば変わらないことを確かめた。また、金属の中で最も著しいスペクトルを生ずるのは Na, K, Li などのアルカリ金属、Ca, Sr, Ba などのアルカリ土類金属であることもわかり、これ等から始めて彼らは多くの重要な金属のスペクトルの観測を行った。その結果、それぞれの金属は独自のスペクトルを生ずること、複数の金属が混合していても各金属のスペクトルはお互い影響することなく、各々特有のスペクトルを示すことを認めた。

即ち、スペクトル分析はあらゆる化学分析法の中で最も簡便で鋭敏な手法であると言える。分析者はただ検品の微量を白金線の先に付けてブンゼンバーナーの無色炎の中に入れ、分光器を通してその炎を覗きさえすればよい。

彼らは最も鋭敏なスペクトルを与える Na について、次のような方法で分析の鋭敏さを測っている。塩素酸ナトリウムの 3mg を多量の乳糖によく混ぜて、これを分光器から最も離れた実験室の隅にもって行って、一気に吹き飛ばす (恐らく燃やしたのであろう)。分光器のところに戻ると間もなく炎が黄色に光り、望遠鏡をのぞき込むと Na の

輝線が現れ、約十分間持続した。実験室の容積 60m^3 に NaClO_3 塩の 3mg が均一に拡散したとすると、空気 1cc 中に塩が $0.02\mu\text{g}$ 含まれていることになり、1秒間にブンゼンバーナーの無色炎中を通過する空気量を 50cc すると、その中に含まれる塩の量は $1\mu\text{g}$ となり、これだけで充分検出できることを確認した。

この鋭敏さを利用することにより、当時 Li は極めて珍しい元素と思われていたが、それは大西洋中の海水にも岸に打ち上げられる海藻中にも含まれ、更には花崗岩や花崗岩地域に生育した樹木や、その果実にも含まれていることを見出した。

2.3.3 Cs, Rb の発見と星の成分の化学分析

既知元素のスペクトル中に見いだせないスペクトルを示すものがあれば、それは新元素によるものと認定することが出来る。未知元素についてブンゼンとキルヒホッフは、Na, K に類する第四のアルカリ金属の存在を予想し、その金属のスペクトルについても 1859 年に予言していた。予言通り、1860 年第四のアルカリ金属を Heidelberg からほど遠からぬ西方、温泉保養地のバート・デュルクハイム (*Bad Dürkheim*) に湧く鉱泉から発見した。四十トンの鉱泉から十七グラムの第四のアルカリ金属の塩化物を取り出し、このものは青空のような二本の輝線を示したことから“蒼天”のラテン語 *caesius* を取って **Cesium** と名付けられた。後年塩化物の電気分解によって金属セシウムを作り出し、その化学的性質が Li, Na, K と同じで、なお一層激烈であることを確かめている。

更に、翌年 1861 年には、ザクセン州産のレピドライト (**Lepidolite** リチア雲母 $\text{KLi}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$) という Li を 7% 程含む鉱石から赤の二筋すぐれて美しく鮮明な輝線を示す成分を見出した。この成分は、赤、黄、緑の辺りにスペクトル輝線を示したが、既知元素では見られない輝線であったことから“暗赤色”を意味する古語 *ribidus* を取って **Rubidium** と名付けられた。

ブンゼンとキルヒホッフの二人によるスペクトル分析の共同研究を語る際、図 4 に示す **Joseph von Fraunhofer** が太陽スペクトル中に見出し、その番号を付けた暗線の原因について、それらが太陽大気中の化学成分によることを見出した業績を忘れてはならないであろう。

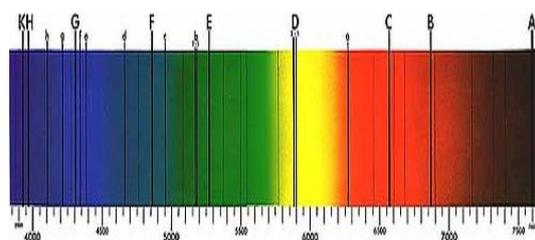


図 4 太陽光の可視光スペクトル中に暗線として観測される Fraunhofer 線、[23]より

彼らは、『ある物質がある波長の光線波を発散し得るものとするならば、この物質に色々の波長を有する一層強力な連続スペクトルの光を送るとき、その中から自己固有の波長の光線のみを吸収することが出来る』と考察し、このことを実験的に証明した。黒線の位置は、Na, K, Ca, Mg 等の輝線スペクトルの位置と一致し、**Fraunhofer** が数えた七百本以上の黒線の位置から、太陽大気中にこれらに加えて約

三十種以上の化学元素を見出している。

現在天文学における太陽研究は、フラウンホーファー線の観測によっており、太陽大気中の各元素の温度、運動、大気中の磁場の向きや強さなど様々なことが調べられ、また遠くの宇宙から届く星の光のスペクトルや黒線からその星を構成する化学成分の分析が行われており、これは彼らの研究成果を引き継ぐものであろう[24]。

おわりに

キュリー夫人は、発見した Ra 新元素について当時の化学者の認知を得るために、その後四年の歳月と超人的な労力を費やしてウラン原鉱石ピッチブレンドの残滓 1 トンから 0.1g の RaCl_2 を単離し、原子量 225 の値を得たことを前号に述べた。

山岡望の「化学史傳」に原子量と周期律に関わるエピソードが載っている[22]。

1866年3月1日、ロンドンの化学会で、イギリスの青年化学者ジョン・ニューランズは以下の発表を行った。彼は、当時知られていた六十二種の元素について、まず水素を1番とし、以下その原子量の順に従って、第二番から五十六番までの各番号を与えた。二つの元素が殆ど同じ原子量を持っている場合はそれらに同じ番号を与えた。

元素全体の数と番号の数が一致していないのは、そういう組み合わせが六組あったからである。こうした場合、ある元素から数えて第八番目に来る元素が初めの元素と同じような性質を表すことを見出し、ニューランズは、「これ、恰も音階におけるオクターブの関係と同じ如くであり、この事実を”オクターブの法則”」と呼んだ。ニュ

ーランズは更に、これをわかりやすくするために全体の元素を七段八行の合計五十六枠の一つの表にまとめた。

原子量はその元素の化学的性質を決定すると考えられていた当時からすると、ニューランズの発表は原子量を直接に用いないで、元素に付した番号で化学的性質を論じ、そればかりでなく全体の元素を一つも余すところなく極めて簡単な一つの系統にまとめた点においても当時の状況よりもはるかに進んでいた。

しかし、彼がロンドンの学会の席上でこの発見を報告した時、格別の注意をひかなかっただけならまだしも、誰かから、

“君、原子量の順番に元素を並べて面白い法則が成り立つのなら、若し元素を名前のアルファベット順に並べたらどんな法則が発見されるかね？”との質問でもコメントでもなく、発表を揶揄する発言があり、会場に冷笑が起こった。ニューランズは失意の中に演壇を降り、更に発表を会誌上に印刷することも、「本会会誌には理論のみに終始する論文は掲載しない慣例になっている」との理由で拒絶された。その後、ニューランズがその研究を進めた形跡はない。

メンデレーエフの“元素の性質とその原子量の関係”と題する論文がセント・ペテルス大学で発表されたのは、その3年後の1869年3月6日のことであり、“オクターブの法則”の価値が認識され、王立学会からニューランズに“Davy medal”が贈られたのは1887年のことであった。

現在、高校の化学授業で使われている教科書を開いて見た。まず見開きに完璧に仕上げられた周期表が目に入る。テキスト本

文の元素の周期表の項目には、「元素を原子番号の順に並べた表」、「原型をメンデレーエフらが作った」、「メンデレーエフは元素を原子量の順に並べた」との簡潔な説明が付されているだけである。私は高校時代、化学を勉強した際、「完成された学問」であるとの印象を受け、ほとんど魅力を感じなかった。一つには、確立したことのみに伝える教科書から化学の魅力をくみ出すことが出来なかったからであろう。

「元素を原子番号の順に並べた表」から始まる表現では、化学を最初に学ぶ生徒は、原子番号が付された元素が先にあって、原子量はそれに付随したものという受け止め方になるのではなかろうか？

元素、原子量、原子番号、周期表と集約していくケミストの努力と、水素の輝線スペクトル、プランクのエネルギー量子、ボーアの水素原子模型、Schrödinger 波動方程式による水素原子の電子構造解明、元素の電子配置と繋がる物理学者の物質世界探求の結果が寸分たがわず見事な一致を見ることがほど深く我々を魅了することはなかろう。元素をその相対的重量の順番に並べ、番号を割りふったことが原子番号の始まりであることは化学史的には最も重要なことである。

高校の化学教科書は見方を変えれば化学史そのものである。記載されている一つ一つの事実にまつわるこの上ないドラマを伝える副読本を与えれば、面白いと思った生徒は教えずとも自主的に読むであろう。

地球温暖化、エネルギー源、資源枯渇の次の時代、“ケミストリー”に課せられる役目を担う人材を育成のためにも、化学史を通じてケミストリーの魅力を伝えること

は大切と私は常々思っている。

引用文献

[22] 山岡望 化学史傳 脚注版 東京内田老鶴圃新社 昭和 54 年 4 月 10 日 p.239-305 及び p.315-319.

[23] Wikipedia フラウンホーファー線 <https://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%83%95%E3%83%A9%E3%82%A6%E3%83%B3%E3%83%9B%E3%83%BC%E3%83%95%E3%82%A1%E3%83%BC%E7%B7%9A> (2017 年 11 月 29 日閲覧)

[24] 渡部 潤一 フラウンホーファー線とは www.jikkyo.co.jp/contents/download/9992656660 (2017 年 12 月 8 日閲覧)

(E-mail : iizuka-fujino@nifty.com)