

物質間の愛憎

——親和力の概念形成——

柘 宜 田 久 男

酸素は、いろいろな物質とよく化合して酸化物となるが、窒素は、そう簡単には化合しない。このため、酸素は活性であるが、窒素は不活性であるといわれる。窒素よりもネオンなどは、もっと不活性で、他のものとは全く化合しない。このように、ある物質が他のものとよく化合するかどうか、活性であるかどうかを表すのに親和力という概念が用いられるようになった。一般に、酸素は親和力が大きく、窒素は親和力が小さいといえる。しかし、これをもっと具体的に、いろいろな物質について順位をつけたり、数値で比較できるようにするため、古くから、いろいろな提案がなされてきた。その歴史的な過程をたどると、物質に対する理解が、どのよう^{1~4)}に進んできたかが知られる。

西欧における事情

すでに紀元前、ギリシャの Empedocles (B. C. 490~435) は世界の根原物質は、地、水、空気、火の四元素であるとし、これらが結合したり、分離することによって、いろいろな物質が生じたり、森羅万象が起こると考えた。この場合、結合する力を愛 (philotes)、分離する力を憎しみ (neikos) と呼んだ。これは物質界の現象は、人間社会のできごとと相通じるものがあると考えたためである。

さらに、Aristoteles (B. C. 384~322) も四元素説を唱へ、この四元素のうち、何が、どれだけ結合するかによって、いろいろな物質ができるとした。この説によれば、鉛や水銀のような安価な金属でも、その中の元素の

割合を人為的に変えれば、金に変換できることになる。このようなして錬金術 (alchemy) が生まれ、中世を通じてヨーロッパに広まった。しかし、それは誤った元素観に基づくものであり、社会的にも弊害を生じるようになったので、17世紀には全く衰微してしまった。

この錬金術が、まだ全盛を極めていた13世紀中ごろ、ドイツの Albertus Magnus (1193~1280) は、物質間に結合を生じる傾向の大小を示すむに親和力 (affinitas) という概念を始めて導入した。これが、のちに化学親和力 (chemical affinity) として論議を呼ぶことになる。



第1図 A. Magnus⁵⁾

ルネッサンス時代を経て17世紀に入ると、G. Galilei (1564~1642) をはじめ多くの傑出した科学者が輩出し、近代科学の基礎が着々と確立されていった。その中であって、J. R. Glauber (1604~1670), R. Boyle (1627~1691), I. Newton (1642~1727) などは、この化学親和力にも関心をもった。Newton は、物質中の微粒子間に働く力を化学親和力であると考え、それは万有引力と異なって必ずしも粒子間の距離の2乗に反比例しないと示した。しかし、その本性については明らかにできなかった。それは、約200

年後、今世紀になって原子の構造が解明されるまでは、深いなぞに包まれたままであった。

物質の内部における構造や作用力を究明することは、物体間の相互作用を調べることに比べて遥かに困難な問題である。17世紀のころは、親和力の本性を解明するには、実際手段が、まだ十分でなかった。そこで、フランスの E. F. Geoffroy (1672~1731) は物質間の反応の難易に基づいて、1718年、物質間の親和関係を示す表をつくった。

第1表 Geoffroy による物質間の親和関係⁶⁾

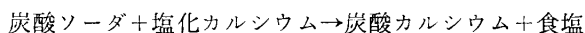
↪	⊖	⊕	⊖	▽	⊖	⊖	SM	△	♀	♁	♀	☾	♂	♁	▽
⊖	♂	♂	♂	♂	♂	♂	⊖	⊖	☾	♂	♁	♁	♂	♂	▽
⊖	♁	♀	⊖	⊕	⊕	⊕	♂	☾	♀	PC	♀	♁	♁	♀	⊖
▽	♀	♁	⊖	⊖	⊖	⊖	♀	♁							
SM	☾	♀	▽		♁	♁	♁	♀							
	♀	☾	♂		♁		☾	♁							
			♀				♁	♁							
			☾				♀								
	⊖						⊖								

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

その表では、16種の物質について、それぞれによく親和する物質を、その強さの順に示してある。例えば、金属に対しては、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸の順となる。この順序は、現在の知識からすると最初の二つが逆転するだけである。その表は、のちに T. O. Bergman (1735~1784) によって拡充され、18世紀を通じて広く用いられた。いろいろな物質は独特な化学記号で示されている。金、銀はそれぞれ太陽、月で表されている。これは、

すでに古代エジプトで用いられていた。また、アンチモンは王冠で表されているが、これはその結晶表面に星状の模様が現れることに関係しているものと思われる。

他方、1777年、ドイツの C. F. Wenzel (1740~1793) は物質間の親和力を、それらの反応の速さから表現しようと試みた。その結果、金属と酸との反応は、酸の濃度に比例することが明らかになった。また、1799年、フランスの C. L. Berthollet (1748~1822) は親和力には反応物質の量または濃度が関係することを見出した。例えば、実験室では、次の反応



が起るが、食塩の多い湖岸では逆に反応が進んで炭酸ソーダを折出する。

この結果、Berthollet は次のように提言した。「物質の化学反応性は、その親和力と物質の量に依存している。」この提言によれば、反応の速さから直接に親和力を求めることはできない。(質量も同時に関係するので)しかし、これは、反応の速さは関係物質の濃度に応じて変化することを見出したもので、いわゆる「質量作用の法則」を予見するものであった。

彼は、さらに反応物質の量によって生成物質の組成が変化すると発表した。これは化合物の組成は一定していることを示す「定比例の法則」に反することになり、この法則の提言者であった J. L. Proust (1754~1826) と8年もの間論争し、終に敗北した。しかし、二人の間は常に友好的であったという。

そのうち、1842年、ドイツの H. Rose (1795~1864) も物質の量が反応速度に影響することを示した。彼は祖父、父とともに三代にわたる著名な化学者一族に属し、ニオブ(現在、超伝導合金の原料として重要)などの元素を発見した。さらに、1850年、ドイツの L. F. Wilhelmy (1812~1864) や1862年、フランスの M. Berthelot (1827~1907) らによっても物質の量または濃度が反応速度に関係することが確立された。

これらの成果は、やがて1869年、ノルウェーの C. M. Guldberg とその義弟 P. Waage (1833~1900) によって「質量作用の法則」として、まとめ

られた。この法則は、物質の反応を考えるのに、今もなお欠かせないものである。この法則は数式で表現され、その速度定数によって反応の遅速が示される。彼等は、最初この定数が親和力を比較する尺度となると考え、これを親和係数と名づけた。しかし、反応速度は触媒などの影響を受けて変化するので、速度定数を親和力と結びつけることは無理であった。

こうした流れとは別に1807年、イギリスの H. Davy (1778~1829) は親和力を物質の電気的な性質と関連づけようとした。また、1810年、スエーデンの J. J. Berzelius (1779~1848) は、すべての化合物は電気的に陽性な元素と陰性な元素からなるとする電氣的両性説または二元説を提唱した。そして酸素を最も陰性な元素、カリウムを最も陽性な元素として、その間に多くの元素を配列した。この説は、ダイヤモンドやエチレンなどでは炭素原子が互いに結合している事実を説明できず、不首尾に終わった。しかし、二元説はイギリスの M. Faraday (1791~1867) によるイオンの概念 (1833) やスエーデンの S. A. Arrhenius (1859~1927) による電離説 (1883) の先駆をなしたものとみられる。今から見ても、親和力には電気的な側面のあることは事実である。

第2表 電気親和力 (ボルト)

ナトリウム	マグネシウム	アルミニウム	マンガン	亜鉛	カドミウム
2.58	1.4	1.28	1.06	0.74	0.38
2.714	2.363	1.662	1.18	0.763	0.463
鉄 (Ⅱ)	タリウム (Ⅰ)	ニッケル (Ⅱ)	コバルト (Ⅱ)	鉛 (Ⅱ)	スズ (Ⅱ)
0.33	0.30	0.22	0.22	0.17	0.16
0.4402	0.336	0.250	0.277	0.126	0.136
水素	銀 (Ⅰ)	水銀 (Ⅱ)	パラジウム (Ⅱ)	白金 (Ⅱ)	金 (Ⅲ)
0	0.78	0.79	0.82	0.94	1.10
0	0.799	0.788	0.987	1.2	1.498
塩素	臭素	ヨウ素			
1.31	0.94	0.52			
1.360	1.065	0.536			

注 下段の値は最近のもの：化学便覧，丸善 (1975)。

水素の前後で符号は異なるが省略した。

19世紀末、オランダの J. H. van't Hoff (1852~1911) が引用した各元素の電気親和力(ボルト)は表に示したような値である。⁷⁾これは、2種の元素から成る化合物を電気分解する場合に、外部から適用する最低の電圧すなわち分解電圧から求めた値である。これは、それぞれの元素から成る電極を用いてつくった電池の起電力から、現在正確な値が求められている。この値を各元素の下段に示した。上下の値は、かなりよく一致している。

19世紀には、すでに述べた M. Berthelot やデンマークの H. P. J. J. Thomsen (1826~1909) は、物質間の反応にともなって熱の出入のあることを開拓的に研究した。そして、どんな化学変化も最大の発熱をするように進行するとし、この発熱量をもって物質間の親和力の尺度とみなした。しかし、化学変化によっては吸熱をともなる場合もあるから、彼等の考えは不都合であり、否定されることになった。

19世紀末になると、熱力学が盛んになり、物質の熱的性質が徹底的に研究され、物質観が飛躍的に進歩した。それによると、物質のもっているエネルギーは、仕事に変換できる部分(自由エネルギー)と変換できない部分(束縛エネルギー)とから成っている。自然に起こる反応は常に自由エネルギーの減少する方向に進行する。吸熱をともなる反応でも、自由エネルギーが減少すれば起こるのである。この場合は、物質のもっているエネルギーは吸熱によって増加するが、それ以上に束縛エネルギーが増加して、結局自由エネルギーが減少することになる。

このような熱力学の結論に基づいて、1833年、前述の van't Hoff は自由エネルギーの減少をもって親和力の尺度とした。⁸⁾その値は化学平衡における平衡定数や可逆電池の起電力を測定して求められる。

以上のように定義された親和力は二物質間に化合物をつくる傾向の大小を熱力学的に数量化したものである。それは原子間の結合に全く触れていない。しかし、今世紀になって量子力学が完成され、原子の構造が明らかになったので、親和力は原子の電子分布やエネルギー準位に基づいて詳細

に論議されることになった。このため化学親和力は化学結合へと飛躍的に発展したものとみられる。

わが国における事情

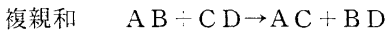
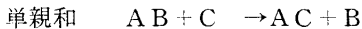
古来、わが国は思想、技術などの面において中国の強い影響を受けてきた。中国では、すでに紀元前、陰陽説や五行説が存在していた⁹⁾。陰陽説は、陰と陽の相反する気によってあらゆる事象を説明した。他方、五行説は、自然界の五つの要素として、木、火、土、金、水を考え、これによって自然現象を解釈した。さらに、人間社会の吉凶禍福や相性なども説明した。

この五行説は、一見するとギリシヤの四元素説とよく類似している。しかし、五行説のいう五つの要素は根原物質として考えられたものでなく、事象の説明に観念的に用いられたものである。このため、ギリシヤの四元素説の否定は、もっと合理的な元素説へと発展したのに反して、五行説は神秘的な性格を強くし、自然科学とはかけ離れた方向に進展していった。18世紀末から19世紀はじめにかけて、わが国では洋学の重要さが一般に認識されるようになり、前野良沢・杉田玄白による「解体新書」(1774)、大槻玄沢による「蘭学事始」(1783)、杉田玄白による「蘭学事始」(1815)などの書物が相次いで出版された。化学の分野では宇田川榕菴による「舎密開宗」(1837)が刊行された¹⁰⁾。舎密はセイミと読み、化学を意味している。また、開宗は宗教臭のある用語であるが、開講または講議と解せられる。このような奇妙な用語を使用したのは、当時勢力の強かった漢学者達に対する気兼ねからとみられている。この舎密開宗の原本はイギリスのW. Henry (1775~1836)のAn Epitome of Chemistry (1801)のオランダ本である¹¹⁾。

その巻一の第一章は化学親和力となっている。この概念が化学の基礎として重要であることを物語っている。その冒頭に次のように述べている。「天地間異類ノ万物各々親和ノ力徳ヲ具ヘザルモノナン。シカレドモ、ソノ彼トコレトヲ扱バズ、甲ト乙トニカカワラズ、コトゴトク親和スルニア

ラズ。タトエバ、油ノ水ニオケル、コウ(水銀)ノ水ニオケルガゴトシ。」

さらに、物質が互いによく親和する、すなわち、よくなじむ場合を混合親和と選択親和に分類している。これらは、現在の混合と化合に対応する。さらに、選択親和は単親和と複親和に分けられている。これらは、現在の置換と複分解に対応する。その相違は、次のように示される。



この結果からAC間の親和力はAB間の親和力よりも強いことがわかる。化学の妙味は、このような親和力の強弱を巧みに利用して、有用な物質をつくることにある。これは、昔も今も変わらない。

舎密開宗にやや遅れて出版されたものに「舎密局必携」(1862)¹²⁾がある。これは、わが国における写真術の元祖ともみられる上野彦馬の手になるものである。ここでも次のような記述がある。「異類ノ万物各ソノ性ヲ求メテ相親和ス。ケダシ究理家ノイワニル天然ノメカニカニシテ、異類ノ物質相親和スルトキハ、全ク異性ノ一物トナル。」この中で究理家とは物理学者のことである。

この書物では、さらに電気消極体と電気積極体の記述である。これらは、現在の陰性元素と陽性元素に対応している。「積極(陽性)ノタメニ分離サルルモノハ消極体ニシテ−ノ符号ヲ用ヒ、消極(陰極)ノタメニ分離サルルモノハ積極体ニシテ+ノ符号を用ユ。」とある。

こうして最も陰性なものを酸素とし、最も陽性なものをカリウムとして、各元素を順序に配列している。これは、前述の Berzelius の配列によるものであろう。このころには、フッ素の存在は知られていたが、まだ遊離されていなかった。このフッ素は酸素の次に位置づけられている。現在では、フッ素が最も陰性な元素とされているので、酸素とフッ素の順位は逆にしなければならない。

明治になると、太田雄寧による「新式化学」(1877)¹³⁾が出版された。彼は米国留学から帰国したのち、当時の代表的な化学書を参考にして、この

書物を著述したのである。その中に引力の種別として次のような記述がある。「引カヲ分ケテ三種トナス。スナワチ第一種ハ物体ノ間ニ生ズル引カニシテ、コレヲ重力ト名ヅク。第二種ハ分子ヲ集合スルトコロノ引カニシテ、同質分子ノ間ニ生ズルヲ凝集力ト名ヅケ、異質分子ノ間ニ生ズルヲ粘着カト名ヅク。第三種ノ引カハ原子ノ間ニ生ズルモノニシテ、コレヲ化合引カスナワチ親和力ト名ヅク。」

明治の初期を過ぎて、わが国の教育体制が整いはじめたとき、久原躬弦（1855～1919）は織田顕次郎とともに米国の I. Remsen (1864～1927) の著書を翻訳して、「小化学書」という教科書（1888）を公にした¹⁴⁾。久原は、当時、第一高等学校の教諭であったが、のちに同校校長、京大理工科大学長、京大総長などを歴任した。奇しくも、宇田川榕菴と同じく津山の出身であった。

この小化学書には、次のような記述がある。「重力トハタダ物体ヲシテ相互ニ吸引セシムルノ力ナリト答フヨリホカナケレバナリ。サレバ、物体化合ノ原因モモノ理ト同ジク化学的引カトイフノホカナシ。実ニ吾人が知得スルハ全ク結果ニホカナラズ。故ニ吾人ハ単ニコノ結果ヲ生ズルモノコレアリトシテ、タダコレニ附スルニ名称ヲモッテセンノミ。」

この時代には、まだ化学親和力の概念が不明確であったので、強いてこれに立ち入ることを避けたように思われる。しかし、他方では熱力学の研究が盛んになりつつあり、やがて自由エネルギーを化学親和力の尺度とすることになって、長年の論議に一応の終止符が打たれた。

このようにして、化学は熱力学の原理を取り入れて、目ざましい躍進をとげていった。わが国では、この気運に呼応して大幸勇吉（1867～1950）の「物理化学」、片山正夫（1877～1961）の『化学本論』、石川総雄（1889～1956）の「無機化学」などの名著が、相次いで出版された。特に、片山^{15)～17)}や石川の著書では、化学親和力を熱力学の立場から懇切に解説して、物質に対する理解を深めた。また、大幸、片山、石川は、それぞれ京都、東京、仙台において多数の後進を育成し、わが国における化学の発展に大いに貢

献した。

この時代には、他方では量子力学が急速に発展し、化学の理論体系は古典的な熱力学と近代的な量子力学の二本柱に支えられることになった。前者は物質を原子・分子の集団として取り扱うが、後者は原子・分子そのものを問題とする。こうして親和力は原子・分子の問題として新しく展開していった。

文 献

- 1) S. Glasstone, *Text-Book of Physical Chemistry*, D. van Nostrand Co., Inc. (1940).
- 2) W. M. Clark, *Topics in Physical Chemistry*, The Williams and Wilkins Co. (1952).
- 3) 北岡 馨, 古典理論化学の基礎, 裳華房 (1937)。
- 4) 坂口正男, 科学史研究, 67号 (1963); 83号 (1967)。
- 5) C. A. Reichen, *Geschichte der Chemie*, Editions Recontre and Erik Nische International (1963).
- 6) G. Bugge, *Das Buch der Grossen Chemiker I*, Verlag Chemie (1929).
- 7) J. H. van't Hoff, *Lectures on Theoretical and Physical Chemistry*, translated by R. A. Lehfeldt, Edward Arnold (1899).
- 8) W. C. McC Lewis, *A System of Physical Chemistry*, Longmans, Green and Co. (1924).
- 9) 藪内 清, 科学史から見た中国文明, 日本放送出版協会 (1982)。
- 10) 宇田川榕菴, 舎密開宗, 青黎閣 (1837~1846)。
- 11) 田中 実, 坂口正男, 道家達将, 菊池俊彦, 舎密開宗研究, 講談社 (1975)
- 12) 上野彦馬, 舎密局必携, 文溯堂 (1862)。
- 13) 太田雄寧, 新式化学, 英蘭堂 (1877)。
- 14) 久原躬弦, 織田頭次郎訳, レムゼン: 小化学書, 敬業社 (1888)。
- 15) 大幸勇吉, 物理化学, 富山房 (1911)。
- 16) 片山正夫, 化学本論, 内田老鶴圃 (1915)。
- 17) 石川総雄, 無機化学, 共立社 (1931)。