

実験ノート —15—

分析化学史

生産技術史研究室

何事でもそうであるが、或る一つの學問、技術の進歩発展の跡をたどる時、それが他の學問、工業その他の文化と極めて深い相互關係の中にあつて、他から促進されまた他をうながしつつ進んで來ていることを知るのである。今化学分析の歴史を見る時にも、とくに化学史との關係において、その進歩、役割に興味深いものがある。それで化学史を背景としてその流れにそつて分析術の歴史を見て行くのが適切と考える。

化学の發端が古代エジプト文化の中に見出されるということはいふ迄もないところであるが、その後いわゆる錬金術時代に入り、化学の目的がいちじるしく利欲的なものに結びつき、神秘化されて、且ての古代の自由な學問としての芽生えを失つてしまつた。それは單に化学がその目標を誤つたというだけでなく、その物質觀の上にも深く喰つていたので——金屬は卑しいものから貴いものに變化し得るとの考え、例えば錫、着鉛についてもそれが久しく鉛の一種と考えられ、その内着鉛がもつとも銀に變りつつある状態であると思われていた等——物理學その他が近代科學としての新しいスタートを切つてからも、化学は容易に錬金術の夢から完全に離脱できなかつたのである。この時代にあつて近代的化学の先驅者というべきはボイルの法則で有名な Robert Boyle (1627~1691) で彼ははじめて元素に對してはつきりした定義を與え、元素は如何なる方法をもつても最早分解することのできない物質の成分であるとした。この彼の考えは錬金術の物質觀に終止符をうつものであり、同時にここに分析というものの意義が新しく浮出てきたのである。もちろん分析の意義は Boyle 達によつて認識されたのであるが、また同時に分析が彼らの見解を實證し、化学の健全な發展に不可欠の原動力であつたことはいふ迄もない。

さてその當時の分析術はどんなものであつたらうか。分析なる語を作つて今日のような意味を與えたのは、Boyle だといわれているが、もちろんそれ以前に分析術がなかつたわけではない。有名な Archimedes がアルキメデスの原理を發見するについては、彼が王様から金の冠が、純金でできているか否か、冠を損ずることなく確めよとの難問を解くために考え出したこととしていい傳え



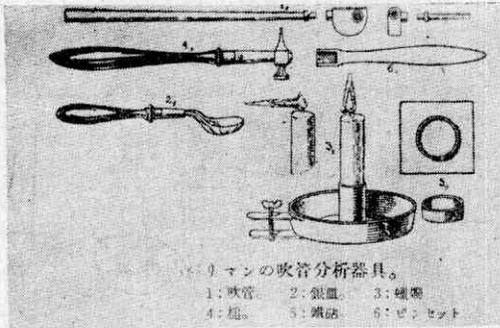
第 1 圖 ボイル
(1627~1691)



第 2 圖 ラヴォアジエ
(1743~1794)

られている。このように物質の識別法としての分析術が實用的方面において、すなわち鑛山冶金關係にまず行われはじめていたことは理解できる。それには長い錬金術時代に堆積された化学知識がとにかく役立つたということはいふ迄もない。とくに化学的操作については、蒸溜昇華・煨燒・濾過等を知つており、ガラス器具も若干はあり、バーナではなくローソクの火であつたが、かなり細かい實驗も行つていた。しかし方法はすべて今日に比較しては迂遠であり、不確實であつたことは致し方がない。この時代の定性分析は主として乾式法で、木炭で還元して金屬にするやり方であつた。しかしまたリトマス試験紙や、硝酸銀による Cl^- の檢出、タンニン酸による鐵イオンの檢出、硫化水素による鉛その他の檢出、あるいは石灰による SO_4^{2-} の檢出というようなことが次々と發見され行われつつあつた。乾式分析法は Cronstedt (1722~1765) によつて可成組織的なものに迄完成された。彼は改良された吹管を用いて試料の小片を木炭片につけ、更に酸劑を用いて、すなわち今日の硼砂球反應、燐鹽反應を行い、鉛、銀、銅、鐵、コバルト、マンガン等を識別した。また臭その他のを觀察することによつて、硫黃、砒素、アンチモン等の檢出も行つた。しかし分析術の面からいつて劃期的な發見は Bergman (1735~1784) の濕式分析法である。乾式分析法では何といつても少量の不純物の檢出は困難であり、その精度は濕式法に遠くおよばない。まず試料の溶解には酸(鹽酸、硫酸、硝酸)が用いられたが、酸に不溶性な物質、とくに珪酸鹽類にはアルカリ熔融によつて破壞溶解する方法(現在の珪酸鹽類の分析法と同じ)が彼によつてはじめてられた。彼はこれらの溶液から石灰は炭酸ガスにより、硫酸根は鹽化バリウムを使い、あるいはアルカリ性にして弱鹽基を水酸化物にして落す等、沈澱法によりほとんど今日の定性分析に近い方法を作り上げた。

一方ガス分析は Priestley (1733~1804) および Cavendish (1731~1810) によつて基礎づけられた。Priestley は水銀を用いたガス捕集器を使つて酸化窒素、鹽化水素亞硫酸ガス、アンモニア、酸素、其の他のガスを發見し



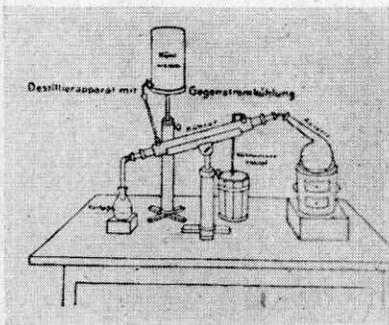
第 3 圖

た。Cavendish は空氣の組成を決定し、空氣から得た窒素が化學的に得た窒素よりも重いことに気づいた。*) 彼は炭酸ガスを苛性アルカリに、酸素を硫肝(硫黄と炭酸ソーダを熔融したもの)に吸収させ、又水素を現在のように酸素と混合爆發させて水にすることも知っていた。

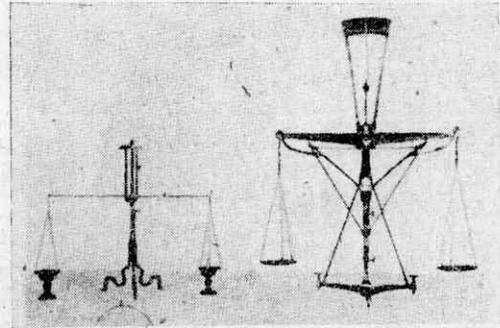
さてここに化學の進歩の途上乘切らねばならない一つの問題があつた。それは燃焼に關するフロジストン説でこれが當時の化學界を支配していた。これは一つの假説に過ぎなかつたにもかかわらず深く人々の考えをとらえていて容易にこれから脱することができなかつた。これを打破つて燃焼は酸素との反應であることを證明し、正しい物質觀に人々を引戻したのは Lavoisier (1743~1794) であることは周知の通りである。彼が他の人々と異つた點は定量的に研究したという點である。彼は最初錫について行い、さらに水銀その他についても行つたが密閉容器中で燃焼する時には重量の變化はなく、終つて容器を開放する時錫自體の變化による重量増加に等しい重量の變化を測定して、これが空氣中の酸素との結合にもとづく變化であることを明かにした。この化學の定量化は化學史上特筆すべき事件である。

いわゆる定量分析は Lavoisier にはじまるといわれているが、それ以前にもすでに行われはじめていた。例えば硝酸銀を用い鹽素イオンを鹽化銀の沈澱を作つて秤量する等。ただしこの頃の分析値は可成正確な値から違つているものも少くなかつた。その後 Klaproth (1743~1817) 等によつて大いに技術的に改良された。しかし Lavoisier の化學の定量的研究の提唱は定量分析法の確

* アルゴンをふくむから



第 5 圖
リービッヒの蒸溜装置

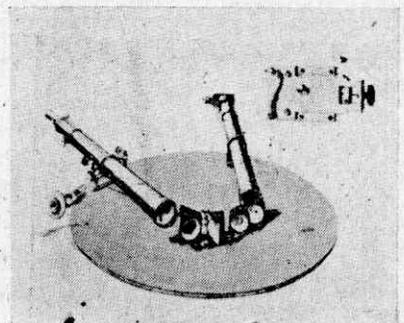


第 4 圖 ベルツェリウスの用いた天秤

立をうながし、水とか炭酸ガス、アンモニア、その他多くの化合物の組成が明かにされるとともに、引續いて Proust (1754~1826) の定比例の定律 Dalton (1766~1844) の原子説、倍数比例の定律, Berzelius の原子量測定, Gay-Lussac (1778~1850) の氣體反應の定律等の原子, 化學反應の基礎概念, 基礎法則の発見を見たのである。定量分析の基礎は Gay-Lussac によるところが多い。又有機化合物の元素分析は主として Liebig (1803~1873) によつて確立された。

さて以上はいわゆる化學分析であるが、これに對して物理分析というべき物質の物理的性質による分析法が発達し、化學分析の果し得なかつた新しい面にその威力を發揮した。その一つは分光分析である。1814年に Fraunhofer (1824~1887) が太陽光線中の暗線を認めたことにはじまり、Bunsen (1811~1899) Kirchhoff によりその意義が明確にされ、焰の輝線スペクトルによりリチウムとストロンチウムを區別したのをはじめ、多くの光素の発見に大きな役割を果したのである。定量的測定は困難であるにしても、極めて微量をその儘検出できる點において化學の發展に新しい力を與えたものである。

最後に分析は最近の化學工業において極めて重要な役割を占めるに至つた。それは一つにこれら物理分析法の發展によるもので、從來の化學分析の複雑の操作をはぶきメーターの讀によつて結果を知ることが可能でありさらには反應操作を自動的に調節するといつた方向に向つて發展性をもつているからである。事實化學工業の發展の上にこれはなかなか大きな問題であり、定性定量分析の確立が化學の飛躍の進歩をうながしたようにまた分析技術の發展はこの面において化學工業の大きな推進力となることが豫想されるのである。(今岡 稔)



第 6 圖
ブンゼン・キルヒホフの分光器