

ラヴォワジエと質量保存の原理

明治大学政治経済学部 吉田 晃

1 はじめに

ラヴォワジエの生まれたフランスでは質量保存則をラヴォワジエの法則と呼んでいる。しかし、この法則はラヴォワジエが発見したのではない。また実際に他に発見者がいる訳でもなく、誰かが証明した訳でもない。ここでは質量保存の原理と呼びたい。ではなぜラヴォワジエの名前が付いているのかというと、彼がこの原理を意識的に活用して化学の定量実験法を確立し、誤った燃焼理論を正すことができたからである。これは歴史上の大きな変革であり、よく化学革命と呼ばれる。ここでは、この原理と燃焼理論の確立との関係を歴史的に解き明かしていく。



1788年ダヴィッドによって描かれたラヴォワジエ夫妻(足下に描かれているガラスの丸形フラスコは、気体の質量測定に使われたものと考えられる。)

2 燃焼理論

燃焼現象は、おそらく人類が最も早くから目にしていた化学反応であろう。古代ギリシャ人は、火の元素(原子ではなく、どこまでも分割可能な物質)の存在を考え、燃焼の際に生じる炎や熱を説明した。アリストテレスは火の元素も取り入れた四元素説を提唱し、すべての物質の性質を説明しようとした。

下って16世紀には様々なパリエーションの理論が出された。パラケルススはアラビア科学の影響を受けて三元素説を唱え、火の元素ではなく硫黄の元素を燃焼のもととした。例えば、木が燃焼すると炎が出るが、これは硫黄の元素であるとし、煙は水銀の元素、後に残る灰は塩の元素であるとした。パラ

ケルススの影響を受けた17世紀の医化学者ベッヒャーは、水と3種の土、すなわちガラス状になる土(パラケルススの塩に相当)、燃える土(パラケルススの硫黄に相当)、水銀性の土(パラケルススの水銀に相当)を元素とした。ベッヒャーの弟子であったシュタールは、この2番目の燃える土をフロギストン(燃素)と命名した。シュタールによると、燃焼とは物体からフロギストンが空気中へ拡散して行く分解現象である。実際、硫黄、油、木、木炭などが燃えると、分解して煙や炎となって何かが外に飛び出しているように見え、見かけをうまく説明している。

しかし、このフロギストン説にはいくつかの難点があった。まず、密閉容器中ではなぜ燃焼が長続きしないのであろうか。この説明としては、密閉容器が遊離したフロギストンで充満してしまい、それ以上フロギストンが遊離できなくなるとされた。

もっと深刻な問題となるのは、金属灰の重量増加である。既に17世紀に、イギリスの化学者ボイルが錫と鉛の酸化の実験を行い、重量増加を示していた。この実験で、ボイルは錫や鉛をガラス容器に密閉して加熱を続けた後、ガラス容器を割って中身を取り出し、酸化された金属の重さを計ったのである。この時期は、まだフロギストン説が出される前であり、ボイルは火や炎の物質がガラス容器を通り抜けて金属と結合して重量が増加したと考えた。

元々、金属を高温で加熱する場合は「か焼」と呼ばれ、石灰を加熱して生石灰を得るのと同じ現象とされていた。しかしこの両者を区別し、金属の灰化は燃焼現象と同じとしたのはシュタールであった。実際、金属灰の場合は、フロギストンを多く含むとされた炭などを使って、元の金属に還元する事ができる。当時は定量という事がそれほど重視されておらず、定性的な実験で済まされる事が多く、金属灰の重量増加は例外として片付けられていた。

3 化学における重量変化

物質不滅の考えは、既に古代ギリシャにおいて原

子論者が表明しているが、「無から有は生じない」といった考えは漠然としていて、科学には応用できない。なぜなら物質に共通した不変の量が定義される必要が有るからである。商業などで古くから秤が使われてきたのは、少なくとも同じ種類の物質に関して、量を比較する1つの物差しになったからである。これを異なった種類の物質にも拡張すれば、質量ではなく重量保存の考えとなり、不完全ながら実際に応用したのは、ファン・ヘルモントである。彼は、17世紀中頃の有名な柳の生長の実験で、植木鉢の中の土の重量がほとんど変化していない事から、与え続けた水が柳に変化したと結論づけた。

一方でデカルトは、重さというものは変化しうると主張し、不変な物質の本質は「広がり」であるとした。これに対してニュートンは不変な量としての物質質量、すなわち質量を定義し、18世紀になってヨーロッパ大陸の化学においても、彼の考えが浸透し始めた。

こうした状況の中で、金属灰の重量増加をいかに説明するかという点で、化学者の間で論争が激しくなってきたのである。例えば、ギートン・ド・モルヴォーというフランスの化学者は、フロギストンは大気よりも軽い(比重が小さい)からだとした。すなわち、フロギストンは水に浮くコルクのようなもので、水中ではこのコルクに結びつけられた金属は軽くなっているが、コルクが外れれば金属は相対的により重くなるという訳である。

当時極端な意見として、フロギストンの質量を負と考えれば説明が可能であると主張する者もいた。しかし、こうした主張は科学アカデミー会員のような専門家からは、無視された。

4 気体化学の発展

17世紀はじめに、ファン・ヘルモントによりガス(気体)という言葉が作られたが、そのきっかけは、空気とは異なる「気体」の存在に気がついたからであった。当時はまだ空気は不活性なものと思われ、空気と異なったものはいわゆる気体ではなく蒸気、すなわち本来は液体であるが一時的に蒸気となったものと考えられていた。

気体採取の方法である水上置換法は、18世紀の始め頃、イギリスのヘールズによって始められたとされるが、それ以前には装置が存在していなかった

という事ではなく、ヘールズにとって気体を集める必要が生じたという事である。空気と異なる気体を最初に発見したのはスコットランドのブラックであった。彼は石灰やマグネシア・アルバ(炭酸マグネシウム)を強熱(か焼)して生石灰や酸化マグネシウムに変化させる際、気体が発生して重量が減少する事を見いだした。彼はこの結果を1755年に発表し、得られた気体(二酸化炭素)を「固定空気」と呼んだ。固定と言ったのは、石灰のような固体に吸収・固定されていたからで、結合とはとらえていなかったようである。「空気」の言葉を使ったのは、ファン・ヘルモントのガスという言葉が広まっていなかったからである。

その10年後、イギリスのキャヴェンディッシュが、錫、鉄、亜鉛等に希硫酸を注ぐ事により得られる気体、すなわち水素を「可燃空気」と呼び、他のメタンガスのような燃える気体と区別をした。

1743年生まれ、ラヴォワジエは、弱冠24歳にしてフランス科学アカデミーの化学分野での会員に選ばれた。その頃は燃焼に関して人々の関心が高く、科学アカデミーの会員達も凹面鏡や巨大な凸レンズを使って太陽光を集めて燃焼実験を行ったりした。特に話題となったのは、ダイヤモンドが燃えるという事が確認された事である。ラヴォワジエも会員として燃焼の実験に参加しただけでなく、独自にも実験を行った。1772年、燐と硫黄をガラス鐘の中で燃焼させた時、隙間から空気が入る音を確認し、かつ燃焼生成物の重量増加を見いだした。これをきっかけに、彼は翌年から計画的に燃焼の研究に取り組み、その結果を『物理・化学小論』として1774年に出版した。この著作で彼は、(1)燃焼において、重量増加は例外ではなく、一般的事実である事、(2)燃焼の際、空気の一部が吸収され、これが重量増加の原因である事を示した。ここではまだフロギストンを否定はせず、フロギストンと空気の一部とが入れ替わるとした。問題は、その空気の一部とは何なのかであるが、彼は誤って「固定空気」ではないかと考えてしまい、混乱が生じてしまった。

そのラヴォワジエが求めていた酸素は1773年にスウェーデンのシェーレにより発見され、「火の空気」と命名されていたが、出版されたのが1777年と遅かったため、他の化学者に影響を与えなかった。一方でイギリスのプリーストリーは、1774年8月、

赤色酸化水銀に凸レンズで集めた太陽光を当てる事により酸素を得、「脱フロギストン空気」と名付けた。燃焼を支えるのは、遊離してくるフロギストンをどんどん吸収してくれるからと考えたからである。

プリーストリーは、同年10月にパリを訪れ、ラヴォワジエ家の晩餐でこの「脱フロギストン空気」に付いて語った。プリーストリーの回想によれば、この発見は皆を驚かせたという事である。ラヴォワジエは、早速11月に凸レンズを使って酸化水銀の還元を試みたが、実験に成功するのは、翌年の2月末であった。そこでやっとこの「脱フロギストン空気」が自分の求めていた物である事を確認し、「純粋な空気」または「すぐれて呼吸可能な空気」と呼んだ。そして、この「純粋な空気」の性質を調べる実験を繰り返し、大気の約5分の1を占めている事を示した。1777年になって、「酸素」と命名したが、実は酸素と結合して酸となる例としては炭酸、硫酸、硝酸、リン酸の4つしか示す事ができなかったのである。「脱フロギストン空気」の名称を拒否した事からも分かるように、ラヴォワジエはこの頃にはフロギストン説に対して懐疑的になっていた。

5 水の合成と分解

1783年の夏、キャヴェンディッシュにより、水の合成が行われた。それまでは「可燃空気」(水素)が燃焼して何が生じるのかが分からなかった。酸素が発見された後、酸素と水素とを混合して燃焼(爆発)させても、水上置換法を使っている限り、生成物を捕まえられない。ラヴォワジエに至っては、酸素と化合したら酸ができるはずだという先入観から、指示薬(花の汁)を水槽に混ぜて、生成物を確認しようとした。それに対してキャヴェンディッシュは、水上置換法での水の代わりに水銀を使う事により、ガラス管の内側に水滴の生成を確認することができたのである。彼は更に、酸素と水素の気体が一定の比で化合する事も確認したが、これまで通り水を元素(単体)と考えていたので、フロギストンと水とが結合したものが水素であるとした。

一方でラヴォワジエは、キャヴェンディッシュによる水の合成実験を知ったあと、水の分解実験に取り組んだ。これは、炉の火の中に鉄の銃身を少し傾斜させて通し、銃身の高くなった方から内部に少しずつ水滴をたらすという方法である。高温により水

が分解して生じた酸素は銃身の鉄と化合し、水素の方は水上置換で収集される。更に大掛かりな気体計量装置を作って定量的に水の合成実験を行い、気体体積比では水素対酸素が約2対1、重量比では約15対85になる事を見いだした。

6 定量実験法と質量保存の考え

ラヴォワジエは、1768年から1769年始めにかけて行った一連の実験で、水が土に変化するという当時の説に対して反論を行った。その実験で、水をガラス容器に入れて100日間加熱を続けると、確かに土のような不溶性の物質が水中に生じてくる事を見いだした。しかし、天秤で水と容器の重量をそれぞれ精密に計ることにより、実はこの土はガラス容器の内壁から溶け出したものである事を示した。この実験の基本に有るのは質量保存の原理であり、以後ずっとこの原理はラヴォワジエの研究の指針となっている。この原理の考えがあったからこそ、彼は天秤による正確な質量の測定にこだわったのである。この考えは、この時ラヴォワジエが思いついたのではなく、当時の科学アカデミーにおいて、数学者、物理学者を中心に数量化という風潮があったと思われる。

フロギストン説については、ラヴォワジエは1783年、「フロギストンに関する考察」という論文を発表し、これまでの気体化学に関する一連の実験結果に基づいてこの説を批判し、フロギストンの存在を仮定しなくても燃焼現象をすべて説明できると主張した。すなわち、天秤で正確に質量を計ると、燃焼後の酸化物の総質量は、燃焼前の可燃物と酸素の合計質量にちょうど一致するので、フロギストンの関与する余地はなくなるというのである。1784年から1785年に行われた水の合成と分解の実験は、まさにこの質量保存の原理がそのまま生かされた定量実験であったと言える。

これをきっかけにラヴォワジエの燃焼理論に同調する化学者が少しずつ現れた。この新しい考えに基づいて共同で行われた成果の一つが、1787年出版の『化学命名法』である。しかしこの著作を見て驚かされるのは、質量を持たない元素として光と熱(カロリック)が挙げられている事である。ラヴォワジエによると、気体酸素は、元素としての酸素とカロリックとが結びついたものであり、温度上昇により

い、フランス革命の際にはメートル法が採用され、ラヴォワジエの望んでいた10進法が基本になった。ラヴォワジエもメートル法制定のため、一定の体積の純粋な水の質量を正確に天秤で測定し、質量の単位の確立のために働いた。しかしながら、メートル法が確立する前に、惜しくもラヴォワジエはギロチンで命を奪われてしまったのである。

参考文献

- エドアール・グリモー『ラボアジエ 1743-1794』(内田老鶴圃1995)
 ラヴワジエ『化学原論』柴田訳(朝日出版社 1988)
 Guerlac, Henry : *Lavoisier - The Crucial Year.* (Cornell University Press 1961)
Œuvres de Lavoisier. (Johnson Reprint 1965) Vol. 1, 2.
 Dauma, Maurice : *Lavoisier théoricien et expérimentateur.* (Presses universitaires de France 1955)
Il y a 200 ans Lavoisier. Actes de colloques janvier 1995. (Technique et documentation)
 Partington, J.R. : *A History of Chemistry.* (St. Martin's Press 1961-1964) Vol. 2, 3.

第9回化学史研修会のご案内

| | |
|--------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 日時 | 2012年8月25日(土) 13:15 ~ 17:00 |
| 会場 | 〒152-8550 東京都目黒区大岡山2丁目12-1 東京工業大学大岡山西9号館2階 コラボレーション・ルーム |
| プログラム | 「マリール・キュリーと放射能発見」(仮題) 川島慶子(名古屋工業大学大学院准教授) 「日本への原発の導入」(仮題) 山崎正勝(東京工業大学名誉教授) |
| 主催 | 化学史学会 http://kagakushi.org/ |
| 後援(予定) | (社)日本化学会, 日本基礎化学教育学会, 日本理化学協会, 東京都理化教育研究会, (財)日本私学教育研究所 |
| | 参加申込 |
| 申込方法 | 葉書・ファックス・e-mailのいずれかにて、氏名・所属・連絡先を明記の上、下記にお申し込み下さい。 |
| 申込先 | 〒352-8523 埼玉県新座市北野1-2-25 立教新座中学校高等学校 渡部智博宛 TEL 048-471-6631 FAX 048-473-0455 e-mail twatanab@nhss.rikkyo.ne.jp |
| 締切 | 2012年7月13日(金)まで |
| 資料代 | 1,000円 |
| その他 | 申し込みを受け付け次第、資料代をお支払い頂く振り込み用紙と受講証をお送り致します。また、受講後、修了証を発行します。 |

カロリックが増加して体積は増えるが、質量は変わらないというものであった。

最後に、ラヴォワジエは質量保存の原理を、単に反応の前後で総質量が変化しないという消極的な原理ではなく、積極的なものに変えたと言う事ができる。すなわち、これを方程式と考え、反応前の全物質の質量の合計と反応後の全生成物の質量の合計とを等号で結ぶ事により、この方程式の中の質量の未知数が1つだけであったら計算で答えを出すことができるという事である。彼は実際にこの方法を有機化合物の分析に応用し、収集が困難な気体の質量を直接測定する代わりに逆算することにより、定量分析を完成したのである。

7 結語・・・定量実験のハードル

実際に有機化合物などの分析を行うと、生じてくる二酸化炭素の気体や水(あるいは水蒸気)を捕集して、その質量を天秤で正確に測定しなくてはならない。しかし、当時はゴム管というものが無かったので、気体をすべて捕集するというのは大変困難であった。ラヴォワジエはどうしたかと言うと、粘土と油を混ぜたもので管同士をつなぎ、その周りに膀胱の皮や糸を巻き付けて、気体が漏れないように工夫したのである。

計量に関しては、1780年代にラヴォワジエは、現在の化学天秤の原型とも言える天秤を職人に作らせた。これはかなり精密な天秤であり、針の揺れを見るためのレンズまで付いており、ガラスケースに納められている。しかしながら、有機化合物の定量分析に関しては、天秤の精度以前の技術的問題が解決されていなかった。

更に定量実験の際のハンディとなったと考えられるのは、単位の問題である。国によって単位の基準が異なるという問題以前に、例えば英米で使われる長さの単位に関して、インチ、フィート、ヤードの間の関係が10進法に従っていないのと同様に、フランスにおいても10進法になっていなかったのである。当然、天秤に使用される分銅同士の質量も10進法に従って異なるわけではないので、定量分析の測定結果は換算し直さないと、データ同士の比較ができない。余りに面倒なので、ラヴォワジエはわざわざ職人に、一番大きな重さの単位の1/10、1/100に相当する分銅を作らせたくらいである。幸