

大家の研究
の規型
の發達

のなるもローランは尙一步を進め分子を定義して化合物を生成するに使用せらるべき最小量なりとし、實驗的に鹽素、臭素、水素等に就きて之を説明せり、又氏は當量に定義を下して同一の元素が種々なる比例に於て他と反應するときは種々なる當量を持つものとなせり此ゲルハート及びローラン共同の偉大なる事業も當時は尙未だ世人に用ひられず、グメリンの化合量のみ廣く行はれたりしが千八百五十年代に至りウヰリアムソンの研究ありて始めて世に容れらるゝに至れり。

千八百四十九年ヴェルツは苛性加里を以てシヤン酸エーテルを分解しメチルアミン及びエチルアミンを得て其のアムモニアに類せるを認めたり、之より先きベルチエ

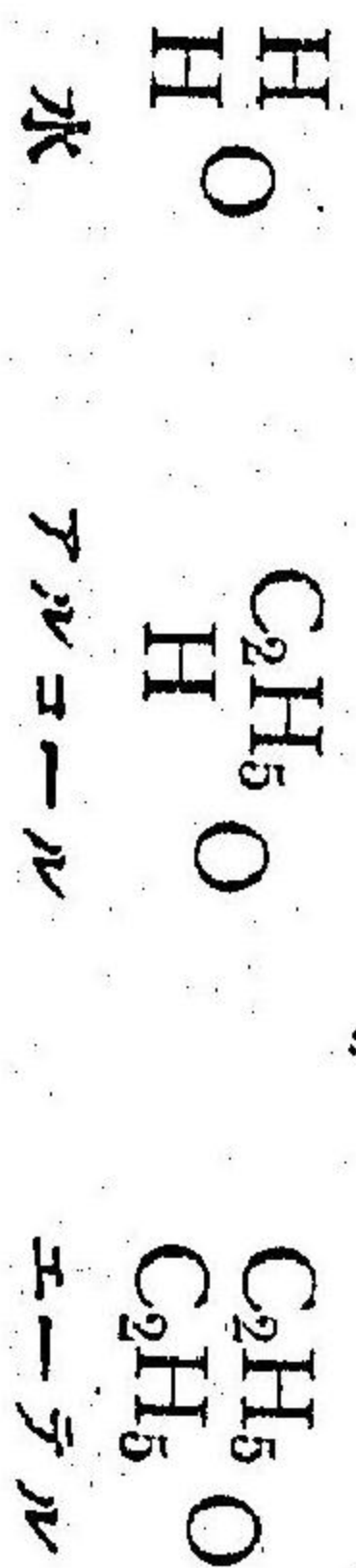
アムモニア型

リアスは有機含窒素鹽基中にはアムモニアが結合せることを述ベリービツヒはエーテルに類似するアミド化合物なりと言ヘリ、ヴェルツは其の何れに屬すべきかを惑ひたりしが遂に自らアムモニアの水素一原子をメチルにて置換せるものと考ふるの何利なるを認めたるが如し。

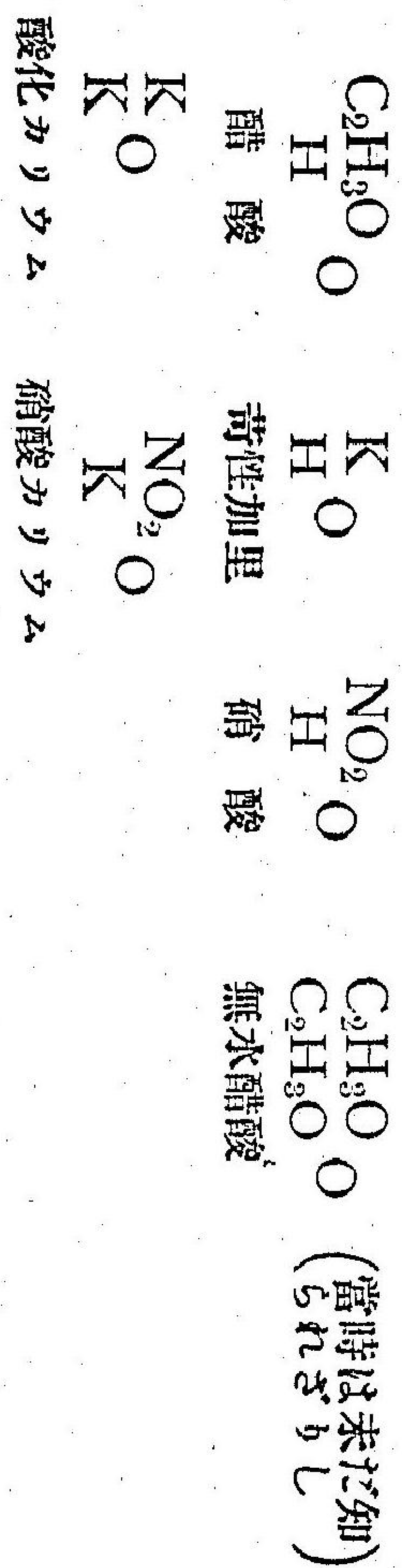
次でホフマンの有名なるアミン基に於ける實驗ありて氏はアンモニア及び鹽化アルキルより其生成する事實を認め、アムモニアの水素一原子がアルキルに依りて置換されたるものなることを主張し二エチル及び三エチルアミンの如きイミド及びニトリル基の構造はアムモニアに依らずんば之を説明すること能はずとなし此處

水型

に始めてアムモニア型なるもの創造せらるゝに至れり。千八百五十年ウ井リアムソンは沃化エチルと酒精加里とを作用せしめて意外のエーテルを得之を深く研究して遂に沃化メチルよりメチル、エチル、エーテル即ち混合エーテルを發見し之と同時にエーテル及びエチル、アルコールの分子量及び酸素の原子量等皆解決を見るに至り、リービッヒがアルコールを以てエーテルの水酸化物となせる説破れて其分子式確定され次でアルコールと硫酸との連続的反應亦ウ井リアムソンに依りて確定し此處に水型の創設を見るに至りたり。



ウ井リアムソンは水型の最も便なるを認むるや廣く此型を無機物及び有機物に應用し酸、ケトン及び其他の化合物と水を比較し最も奇麗なる實驗に依りて水型の事實を確め多くの化合物を廣く此型の中に蒐集せり。



ウ井リアムソンは自ら規型に就きて述べて曰く、水と比較して物體の合理式を定むる方法は其應用範域非常に宏く、吾人の考を簡單にする點に於て最も大なる効力あるべしと謂ふを憚からず。

と、氏は又水の型を無機物及び有機物に應用し合理式を定むる爲めに一層深く議論する處あり、二重型を作りて二鹽基を説明せむと企てたり、(ゲルハートのタイプ説に於て一緒に議論すべし)。

此規型説は單に合理式を定むる上に於て効績ありしに止まらず有機物の眞の分子重を定むる上に於て最も便ならしめ此等の型を利用してゲルハートは無水酸を發見し、ヴェルツは混合炭化水素ラヂカルを創設せり、此兩者は實に全有機界の分子式に就きて誤謬を訂正するに大なる効力ありしなり、尙後に説明する處あるべし。

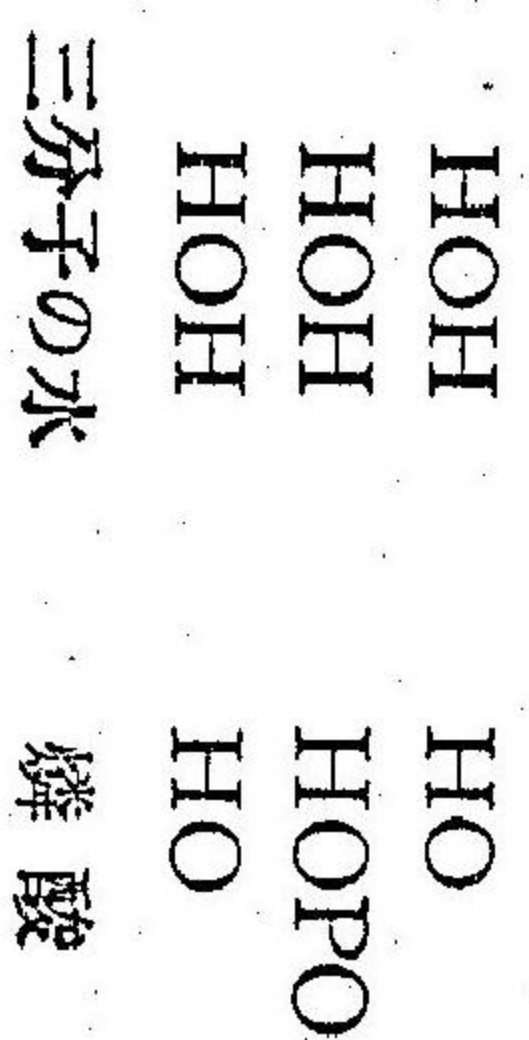
ゲルハートはヴェルツ、ホフマン及びウ井リアムソンの實驗的研究を統一し之に新意見を附して規型説を形成

ゲルハートの規型説

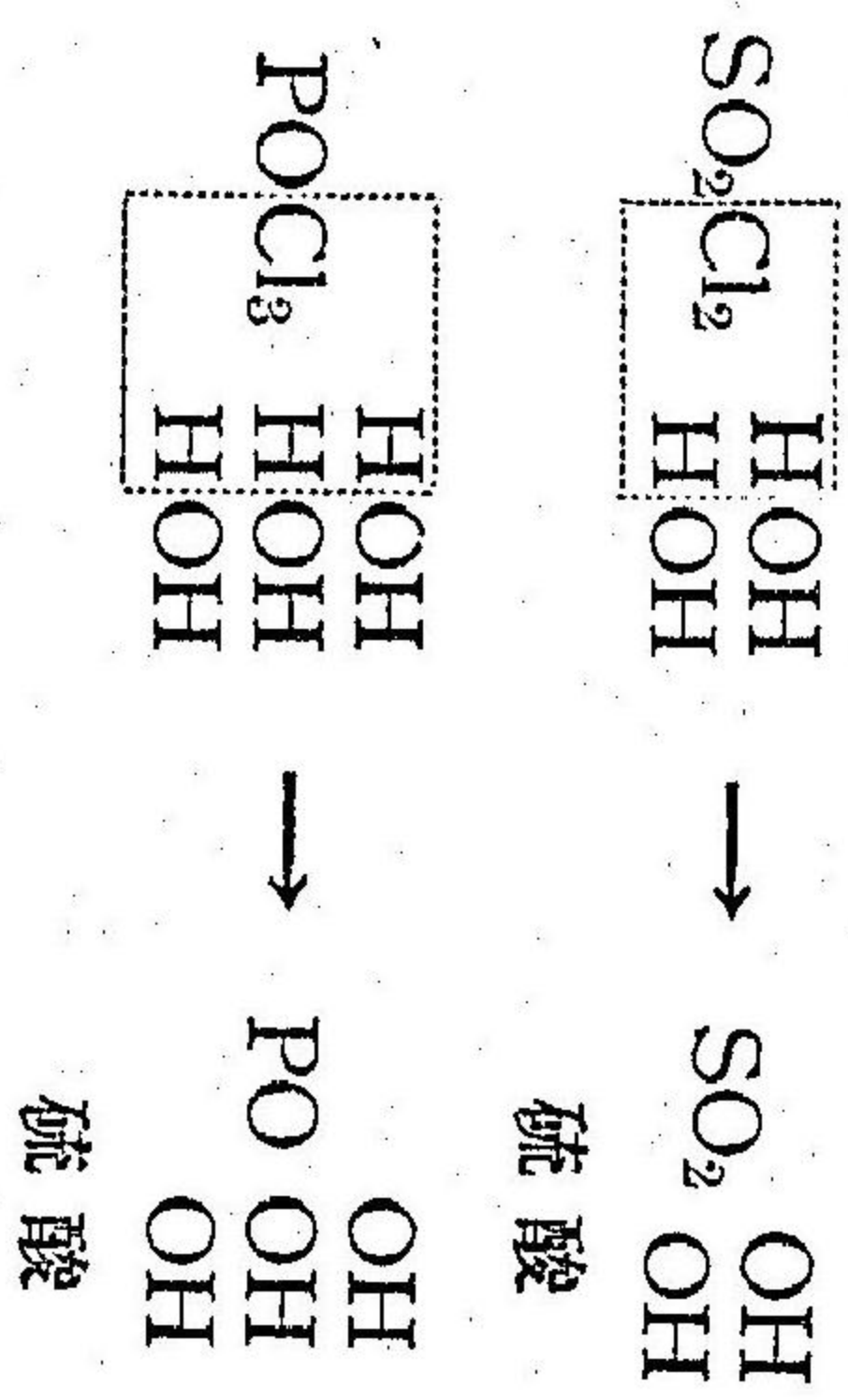
せり、氏は多くの含窒素有機物をアムモニア型に入れ含酸素有機物の一層多數を水の型に入れ之に水素鹽酸の型を加へて全有機物を盡く此等の型に依りて分類したり。

無機物と有機物を比較して其關係を明かにせんとする考は已にラヂカル説に於て用ひられたる處なるも今や再び顯出して無機型を有機化合物の標本となすにエチル化合物用ひられ千八百四十六年ローランはアルコール及びエーテルを以て水のエチル誘導體なりと考へ後ウ井リアムソンに依りて明了に説明せられたり。





此等の編成に就きては單に理論に止まらず實驗的證明を根據とせるものにして其基礎甚だ強固なるものあり、今其置換法に依りて生成する式を圖にて示せば



ゲルハートは自ら有機一鹽基酸の無水酸を得て大に刺

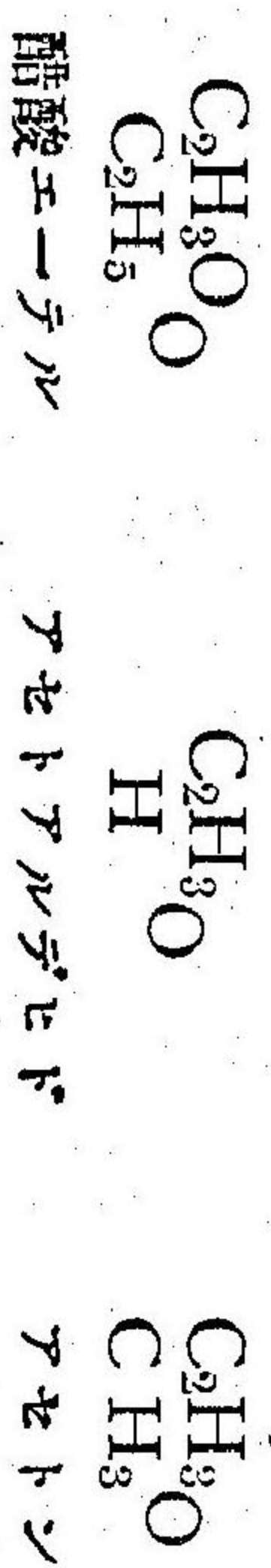
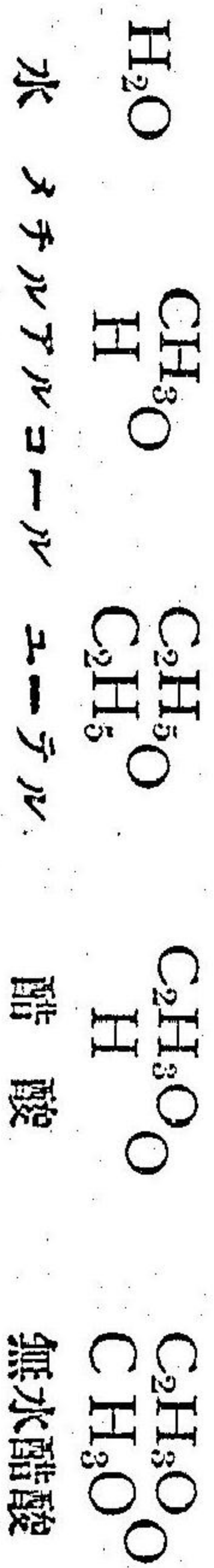
戟せらるゝ處あり、規型思想に關する堆積せる事業を集合して之を單一にせり、即ち氏は水、アムモニア、水素、鹽酸の型を取り之に諸家の實驗を合せて規型説を確實になし諸家の提出せし意見の如く擴張主義を取りて其根據を失ふ事なかりしは喜ぶべし。

是れより先きシール(Scheel)は同族列の組成に就きて均一なる類似あるを認め殊にアルコールに就きて研究しデウマ又酸に就ての研究を述べ次でコップ(Kopp)は最も明瞭に同族列化合物の化學的及び物理的類似に就きて説明したりしがゲルハートは此等の豫備的實驗を繰合して同族列を編成し(CH₂)_nの差異に依りて順次に之を排列せり、氏は又エチルアルコールと石炭酸とか其組

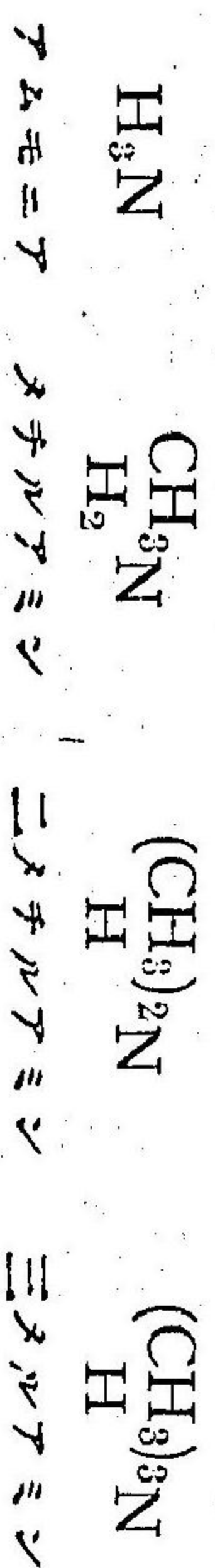
成 C_2H_6O 及び C_6H_6O より C_4 の差あり又プロピオン酸 $C_3H_5O_2$ と安息酸 $C_7H_6O_2$ とも C_4 の相違あるより是等を同級體 (Isologue) と稱して排列し化學的に全く類似性なきも其生成に於て相類する例へばアルコール C_2H_5O と醋酸 $C_2H_3O_2$ アミルアルコール $C_5H_{11}O$ と纈草酸 ($C_5H_{10}O_2$) との間の関係の如きものは皆異級體 (Acetologue) 中に編入して其間の區別を判明せり。

前記の如くゲルハートは此等の系統に屬するものを四つの型中の水素を殘基 (Residue) にて置換して得られたるものと考へウヰリアムソンが曾て説ける如くアルコール、酸單純并に混合エーテル、無水酸、ケトン、アルデヒド、鹽類を以て水のタイプ中の水素を置換せる誘導體なりとし

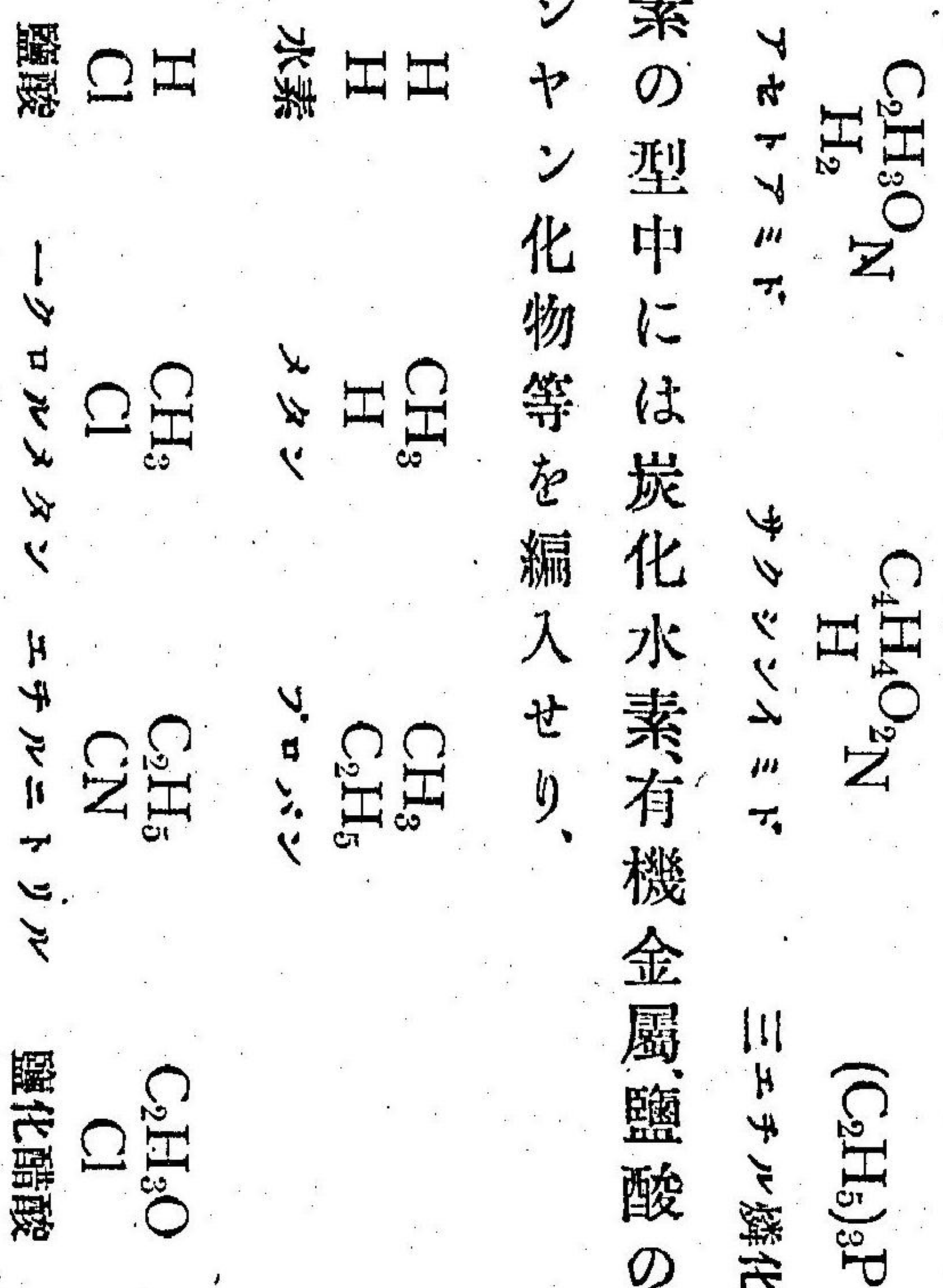
水の型に對して硫化水素を補助型となし硫化物、マアカピタン、チオ酸類等の酸素の代りに硫黄を含めるものを總べて此型に入れたり、此等の例を示せば



又アムモニアの型中にはアミン、アミド及びイミド、酸、燐化水素、砒化水素等を入れて一團となし

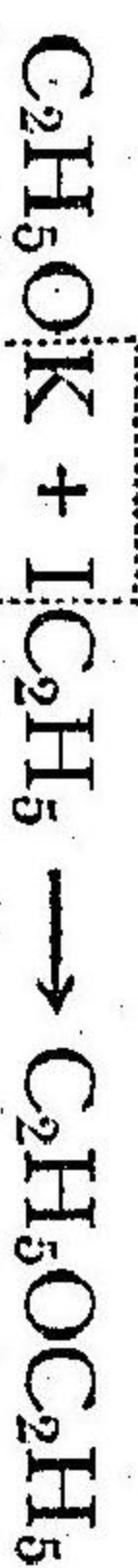


水素の型中には炭化水素有機金属、鹽酸の型中には鹽化物シヤン化物等を編入せり、

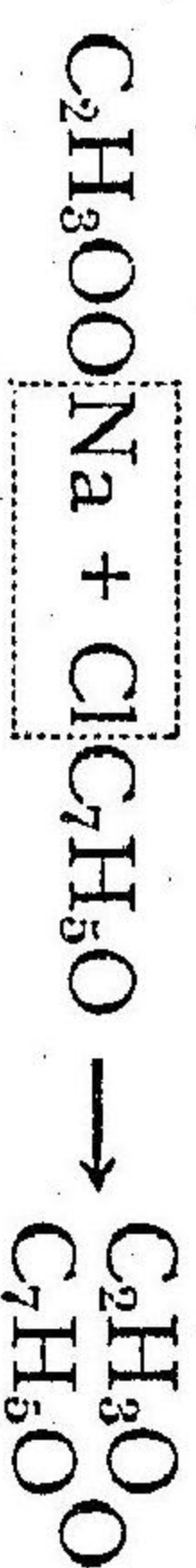


就中無水酸はウ井リアムソンに依りタイプ説より豫言せられたるものにしてゲルハートは最初其存在を否認せしが後自ら實驗して之を得其反應のエーテル生成に

類せるを見て之を水の型中に入れたり、今氏の實驗を掲ぐれば



次で無水混合酸をも製し得たり



鹽化ベンゾイル

故にゲルハートは單に式か類似せるの故を以て之を分類したるに非らずして反應の類似より之を分ち充分なる根據を有せり、氏は又無機物も并せて表に掲げ

水素型 金属、ガス元素

鹽酸型

鹽化物

水型

鹽基 酸素無機酸

アムモニア型 三水化金屬

此規型説は實にデウマの規型説及びリービツヒのラジカル説の融合したるものより誕生したるものにして此等の説の一部を容れて一元説を確實にせるものなり例へば有機物が一定の標本によりて生成するは舊規型説の已に主張せし處にして有機物に於ける原子團か同様に生成せる無機物と比較し得るは已にラヂカル説に於て述たるが如し然れども此原子團が遊離の状態に於て存在し能はずして化合物に於て一の元素の代りに存在し得ること及び此原子團の一部が他に依りて置換され

ゲルハートの化學性觀

得ることは實に新規型説の賜なりと謂はざるを得ず此點に就きては后コルベ及びフランクランドの説ありて最も明瞭となれり、

デウマの規型説は型と化學性との間の關係に就きて何等の主張せし處なかりしがゲルハートは組成と化學性との間の關係を説明するにベルチェリアスの電氣化學性を用ひ、水の規型に於て水素を置換する元素又は原子團の電氣化學性に依りて生成物の性質を異にし H_2O の一ツのHを陽電性の元素Kに於て置換すれば鹽基 NO_2H を生じ陰電性 NO_2^- にて置換すれば NO_2OH なる硝酸を得べしと説き中性の原子團 C_2H_5 にて置換したる生成物 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ は中性なりと説けり、

此タイプ説に對しては當時の批評甚だ區々なりしか青年化學者は皆之を以て研究を裨益する事甚だ大なりとせり、リービッヒは氏の最初の有機化學分類に就きて激しく攻撃せしも然も研究に便なるべきを稱し、コルベは之を以て式を以て遊戯を爲すに過ぎずと評して自ら誘導體を其原體と連結して實際の團體を編成し、オドリング及びヴユルツは氏の説を簡單にする處ありたり、要するに組成なる意味は此表明法に依りて大に恐慌を來たせるものと謂はざるを得ず。

千八百五十八年ゲルハート死して混合型なるもの想像され有機物を二三の型に分類して其關係を明了ならしめむとし、ケキユルはウ井リアムソンの考に依りて重型

ケキユル
タイプ
説

(Condensed type)を用ひて之を説明せむとせり、アムモニア、及び水の水素を置換して得たるが如き當時構合體と稱せし者は他の型より之を區別する爲に混合型なる他の型に依りて之を説明するの要ありとなし説明して曰く所謂構合體とは他の化合物と異りたる組成を有するものにあらざして同様に水素をラヂカルに依りて置換せるものと認め得べし、而して其生成及び飽和能に關しても他の化合物と同一の法則を満足すと今二三の例を擧ぐれば

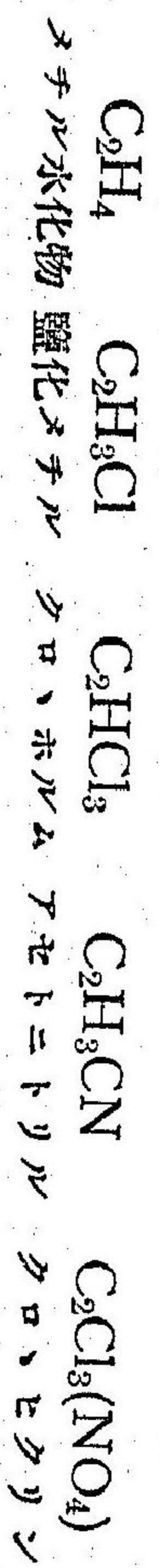


ベンゼンスルホン酸 水素と水との混合型



カルバミン酸 アムモニウムと水の混合型

ケキユルは此型を想像せしと此時に此主義を一層高尙なる方面に擴張せむと欲し氏はフアルミン酸水銀の研究よりメチル及び他の多くの化合物は C_2H_4 なる當量式を有する沼氣のタイプに屬するもの多しとなし次の化合物の間の關係を説明せり。



故に千八百五十八年氏はメタンを以て母體と見る時は多くの化合物を容易に説明し得べしとなせり、之實に規

型説か漸次構造説に變遷したる起因にして後に論ずる處あるべし。

ヘルマン・コルベ (Hermann Korbe) が化學に貢獻せる大なる勢力は主として實驗的證明にして殊に理論化學に深厚なる影響を與へたり、氏は又教授としてリービッヒと伯仲し最も良好なる成績を得、組織的能力の深きライプチッヒの實驗場に大なる功勞ありたり。

氏は自己の實驗より再びヘルチェリアスの媾合説を復活せしめ之にラヂカルの變性及び置換性を許して氏が發見せる三クロル醋酸及び三クロ、メチルスルホン酸の組成を與へて、





酸と二つのラヂカルが如何に結合せるかは未だ知られざりしも此研究はカルボキシル及びスルホン酸の現今の説明を與へたる萌芽にしてコルベの深き研究及びフランクランドの實驗は之に蕾を添加したるものと謂はざるを得ず、アルキルのニトリルより脂肪酸の成生に於ける華美なる研究にはメチル、エチル等が醋酸及び其高級酸に含まるゝを慥めたるあり、又コルベは脂肪酸の酸類の電解に依りて同一なる結論に到着し醋酸及び纈草酸よりメチル及びブチルを電極に生成するは此豫想を層一層確實ならしむるものなりと主張して自らラヂカルを得たりと信じたりしが是はカルボキシル酸の組

成を定むる上に何等の裨益をも與へざりき、此誤謬を抱けるに拘はらず氏は是等の酸の眞正なる構造を定むるに熱中せり、氏は當時與へられたる有機酸の組成に關して満足する能はざりしも尙之を放棄せず之に大なる改良を加へて眞實に近き理論を發表し益々此説を發展するに務めたり、氏は千八百四十八年化學辭典に於て述べて曰く、

有機酸は炭素の二重當量 C_2 と結合せる水素、メチル、エチル等のラヂカルの酸素化合物なり、

と、而して尙之に其理由を附せり、醋酸はカコヂル化合物と全然同様に組成せられたる原子團を有す、氏はカコヂルを説明して砒素が二個のメチルと媾合せるものなり

とし始めて適當なる解決を見るに至れり、醋酸は所謂アセチル ($C_2H_3O_2$) を有しカコヂルに於ける二ツのメチルラヂカルに準ず。

斯くの如き早き時代に於てコルベは醋酸がアセチルを有する事を説き酸素は最終の炭素と結合しメチルは唯此附随物たりと主張したるは轉たベルチェリアスの媾合説を追想せしむ、氏は舊ラヂカル説を採りて之に事實を繰合せしめ以て漸次議論の立脚地を固め、次でフランクランドがアルコールラヂカル及び有機金屬化合物の研究を爲すや、益々氏の議論に進歩を來たしたり、氏はフランクランドの事業を賞讃して曰く

媾合體が結合する方法に就きて余の説明缺乏せ

るは媾合せるラヂカルの想像に於ける一大缺點と謂はざるを得ず云々、此事に就きて注意せしは全くフランクランドの賜物にして媾合なる考は種々なる元素が一定の飽和能を有するものとして承認し之を變更することを要す、

と、噫何ぞ夫れコルベの學事に忠實なる豈ベルチリアスが何處までも保守主義を取りたるとよき對象ならずとせむや、氏は直ちにフランクランドの説を容れ漸次媾合體の意義を變更して之に改良を加へ千八百五十五年一つの意見を提出して無水酸は炭酸の誘導體にして醋酸は CO_2 中の一ツの酸素をメチル CH_3 にて置換せるものなりと説明し酸は無水酸と水が二元説的に結合せるも

コルベの
炭酸誘導
體

のとなせり、
酸が炭酸の置換體なりとの意見は有機金屬に關する見解より漸次展開してフランクランドがカコヂル酸は砒酸の酸素を置換せしものなりとせしよりコルベは遂に他の有機化合物の組成を解釋するに至れり、即ち氏は多くの有機體を以て炭酸及び硫酸の誘導體となすに至れり、其要旨を引用すれば。

有機化合物は總べて無機物の誘導體にして置換法に依りて得らるゝもの少からず

と、氏は多くの例を有機界より取りて之を説明せり、アルコール、カルボキシル酸、ケトン、アルデヒドは $(C_2O_2)_O_2$ なる炭酸より誘導し得べく、其水化物は $C_2O_2(OH)_2$ より得らる、

多鹽基性カルボキシル酸は炭酸の水化物の二若しくは三分子より同様にして得らる、同様に磷酸砒酸アミン、アミド化合物及び有機金屬化合物も簡単に無機化合物より得られ、ゲルハートの規型説と同様に全然異なりたる方面より觀察し得べしとなし、尙進みて當時知られたる化合物又測定し知られざる化合物をも併せ議論せり、例へばアルコールとカルボキシル酸との間の關係を説明して新アルコールの存在すべきを豫測し、第二種及び第三種のアルコールを豫言して之を得る方法を提出し、有機化學始まつて以來の美妙なる續繹的議論を試み終にフリーデルが千八百六十二年に第二種のプロピルアルコールを發見せるあり、又ブトレローが千八百六十四年

に第三種のブチルアルコールを發見せるありて氏の豫言空しからざるを得たり。有機界に於ける氏の主要なる研究は乳酸を以てオキシ、プロピオン酸他を以てアミド、プロピオン酸となしグリコル酸及びグリコ、ルの差別をオキシ及びアミド醋酸に歸し又サリシル酸をオキシ安息香酸、ベンザミン酸をアミド安息香酸に區別せしが如き遂によくケキユル及びヴェルツが空しく終りたる實驗を完成し又林檎酸及び酒赤 酸が琥珀酸に變ずる理由を説明して二酸の區別を明了にし、トウリンを研究して之が人工的方法を教へ又アスパラギンとアスパート酸との區別を正確に證明し僅かに千八百五十七年より六十三年に至る數

フラン
ク
の飽和
元素の
主義の
根本

年間に此大業を成し其他の年月に於ても大に活動せしが殊にシヤン酸よりマロン酸の成生、ニトロメタンの發見、サリシル及びパラオキシ安息香酸に於ける研究は最も著明なる實驗の二三なりとす。氏は實にベルチエリアスの所謂化學者にして當時の規型説の如き人工を以て満足せる人の意見を排斥し常に有機化合物の構造に心掛け世の褒貶を顧みざりしは最も氏の爲めに喜ぶべし。氏がコルベの實驗に於て種々の觀察を下しコルベの意見を改良せること前記の如し、氏は千八百五十二年倫敦化學會に於て演べて曰く、炭素、砒素、硫黃等の元素がラヂカルと結合するは各元素及びラヂカルを生成する元素

の性質に歸す、當時の媾合體なるラヂカルは之を媾合する化合物と何等の關係なきものと思惟せられたるは根本的誤謬なり、有機金屬化合物の實驗に依るに元素は原子價を有すべきものなりと、此原子價なる考へは遠く倍数比例の法則より已に明了なるものにして各化合に於ける段階は實に原子價の變遷を示すものと謂はざるを得ず、例へば燐が三ケ又は五ケの鹽素と化合することは已に昔時の發見なり、然れども燐及び其他の元素が一價よりも高き原子價を有す即ち種々なる飽和能を有すとの説明は未だ曾て知られざりし處にして、當時未だ飽和能の何物たるを明了に解するものなく且、原子量及び當量なる意味の判然たる區別なかりしなり、當量に關し

ては有機化合物の水素を鹽素酸素にて置換せらるゝ事知られ千八百三十四年デウマは水素一原子を以て鹽素一原子及び酸素半原子により置換せられ得べきものとなし之を以て其當量となせり、金屬の置換能なる考へは多鹽基酸發見に依りて益々明了となり、リービッヒはアンチモニー原子を以て水素三原子に相當しカリウム一原子を以て水素一原子に相當するものとなせり、是等の發見ありしにも拘はらず當量なる考は判然たる定義なく千八百四十年代に於ては原子量と當量との區別全然滅亡せり。

原子價なる主義を説明する爲めには簡單なる無機化合物外に有機の複雑なる化合物大に引證せられ倍数比例

に依りて明了となれる無機界の簡單なる關係も有機界に適用さるゝに至れり。

氏以前に以てブンゼンは曾てカコヂル化合物に就きて深く研究し次でコルベは二メチル砒素かカコヂルの組成なるを實驗したることあり、氏は再びカコヂルに就きて研究し更に錫エチル化合物を實驗して媾合體の不合理なるを最も明瞭に説破せり、氏の所説の概要を記すれば

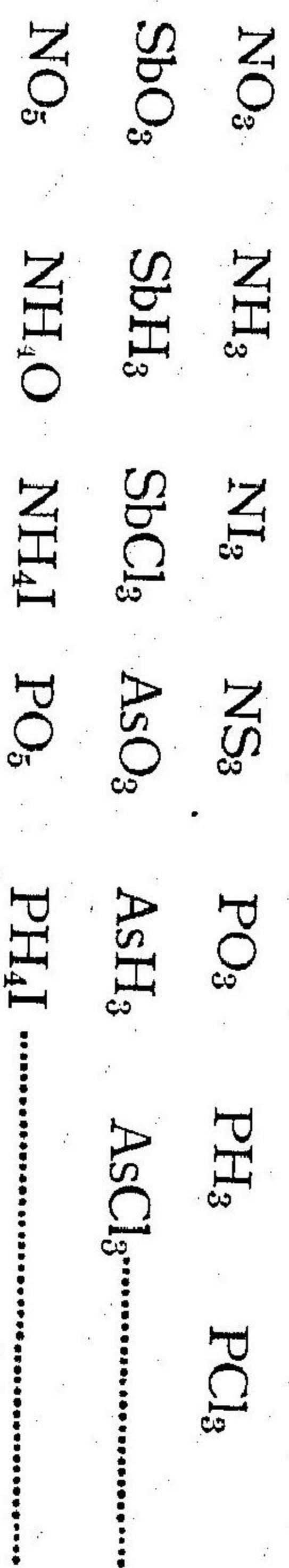
媾合體説より見れば酸素と化合する化合能はラヂカルと媾合する時に於ても變化することなかるべし、故に錫エチル (SnC_2H_5 $\text{C}=\text{O}$) は錫が二個の酸素と化合するを以て二個のエチルと化合すべきに其然らざるは

奇なり、又二個のメチルと媾合してカコヂルを作る砒素は二つの酸化物を作る然るに此假定に依るときは亞砒酸が容易に砒酸に酸化さるゝに反して亞砒酸に相當するカコヂル酸は如何にするも酸化する能はざる現象を如何にして説明し得るか是實に假定を否認せざるべからざる所以なり。

氏は此現象を説明せむがために所謂媾合物を以て無機物の誘導體なりとし酸化物中の酸素を炭化水素ラヂカルに依りて置換せるものとなせり、又錫エチル酸化物は二酸化錫の一當量の酸素をエチルにて置換せるもの、酸化カコヂルは亞砒酸の酸素二當量を二メチルにて置換せるものなり、氏は此説を擴張して有機及び無機化合物

に就きて存在する種々の法則を其成分たる元素の根本的性質に歸せり、氏の所論を引用すれば

今無機物の分子式を見るに單に表面のみを観察するも其構造に一般の類似あるを見るべし、窒素、燐、アムチ、モニ―砒素の化合物は是等の元素が他の元素の三原子又は五原子を含む化合物を作らむとする傾向あるを示し、是等の比例より明かに其飽和力を證し得べし



斯かる類似の原子團に就きて全く假定を置かざるも明かに是等の元素の化合能は同類の原子に依りて飽

和さるゝを見る是實に此等の化合物に通ずる法則なり。

斯の如くにして或制限の下に變化する一定の飽和能が各元素の原子に就き存在すること明かなり、氏は此基礎に依りて尙研究を續け所謂構成なるものを以て飽和能の直接の結果なりとし最も喜ぶべき解釋を得るに至りしは其後に於る化學の進歩に大なる効果ありたり、尙後に詳しく論ずる處あるべし、此發見は多くの學者に依りて多くの原子價を與へしむるに至りしが又之を悞せるもの少からず、然れども幸にして此説は最も除々なる進行を取りオッドリング (Odling) が其著書「酸及び鹽基の構造」に於て論評せるを見れば明かにして氏は尙未だ規型

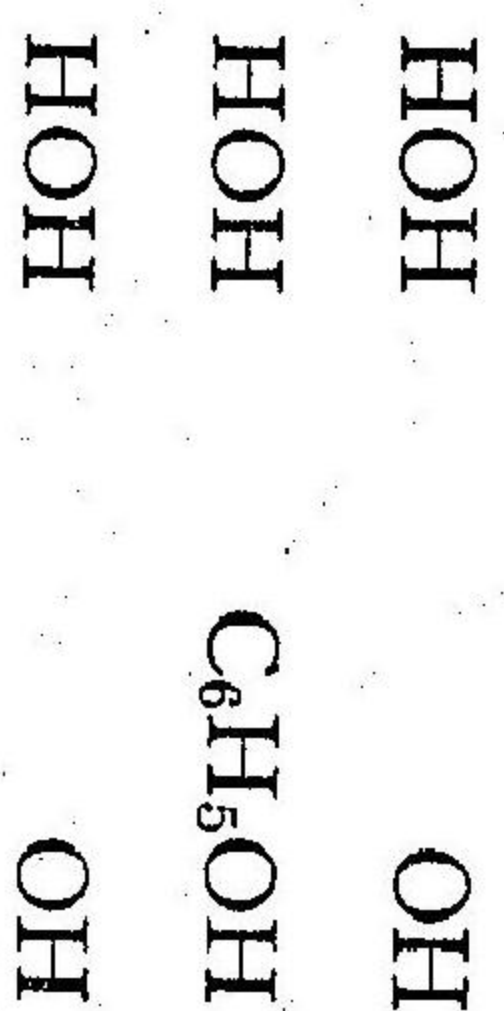
オツドリ
ソグの所
説

説の信行者なりしなり。
氏はダルトンの當量式を以て不可なりとなし水を H_2O
鹽酸を HCl にて顯はすは不合理を惹起すと説きアムモ
ニアが鹽酸に比して三倍の水素を含み化合及び分解に
於て常に NH_3 なる式を與へ従つて酸素 O は十六となす
べきを説き水蒸氣一分子は鹽酸一分子の二倍の水素を
含むと結論し、尙 O を十六と取るに就きて多く類例を引
き鹽酸より過鹽素酸に至る各段階の含酸素酸を取りて
之を比較し且水を H_2O を取れば如何なる反應に於ても
其二倍以上を取らざるべからざることを説明し且つア
ムモニア、水の水素を置換せる物體を掲げて水の分子式
 H_2O を確定せり原子重及び當量の差別判然たらざりし

炭素の原
子價

ものありしが氏に至りて多くの根據に依り判明するこ
とを得たり、氏は規型説を主張し時々誤解して複雑なる
議論を爲せしもウヰリアムソンに依りて判然たるを得
たり、氏は又フランクランド原子價の代りに置換價なる
語を用ひて多鹽基酸を重水規型より説明し又鐵錫等の
置換價を表はすに Fe'' Fe''' Sn' Sn'' 等の記號法を始めたり。
有機物の研究中最も主要なる問題はアルコールラヂカ
ル中の炭素の原子價發見なり、此原子價は一酸化炭素、二
酸化炭素の如き簡單なる化合物より定められずして却
りて複雑なる有機ラヂカルの解決に依りて確定せられ
たり、此問題に關する研究中殊に記載すべきはウヰリ
アムソン指導の下にケイ(Kay)氏が爲せる研究にして、ク

ロ、ホルムにナトリウムエチラートを作用せしむる時生ずる三鹽基性蟻酸エーテルを三ケのエチルアルコール誘導體として考へ各アルコールの水素をクロ、ホルムの三鹽基性ラヂカル CH_2 にて置換せるものなりとせり、此實驗と平行してベルテローのグリセリンに於ける研究あり、氏はヴェルツの助言に依り $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}=\text{O})$ を想像して之を三鹽基性となし三ケの水の規型より三ケの水素を置換せるものとなせり



其後ヴェルツは有名なる實驗を爲して二鹽基性アルコール

ル即ちグリコルを發見せり故に當時疑問のラヂカルには $(\text{CH})^{\text{III}}$ $(\text{C}_6\text{H}_5)^{\text{III}}$ 及び $(\text{C}_6\text{H}_4)^{\text{III}}$ ありてゲルハート及びヴェルツは之を説明してエチレンはエチルの水素を一個除きたるものなるが故に二價、 C_6H_5 はプロピルの水素二個を除きたるものなれば三價なりと謂へり、然れども是等のラヂカルを完全に説明したるものあるを見ず即ち飽和能を炭素より議論せしことなかりき

千八百五十八年ケキェルは他の元素に就きて遠き以前より知られたる事實(窒素及び其類例に就きて)を炭素にも應用して炭素を四價元素なりと結論せり今氏の所説を引用すれば

炭素化合物中最も簡單なる CH_4 , CH_3Cl , CCl_4 , CHCl_3 ,

COCl_2 , CO_2 , CS_2 , 及び CNH 等に就きて見るに多くの例に依りて炭素は一價元素四原子又は二價元素二原子と化合せるを見る故に炭素一原子と化合する元素の價の和は常に四價なり故に吾人は炭素を四價と爲すべし。

此觀察は實にフランクランドが窒素磷砒素アンチモニに就きて原子價を定めたること全く同一論法にして且コルベ及びフランクランドが曾て之を稱へたる所なるを以て此觀察を以て其名譽をケキェル一人に歸すべからず。雖も氏の此功は實に此問題解決に與りて力ありたるものと謂はざるを得ず。氏獨特の事業としては此原子價より生ずる二つ以上の炭素が如何にして結合す

構造説の
起源

るかとの疑問にして氏は遂に原子の連鎖説を提出せり。原子價説顯はれて以來其影響は化學界に大なる貢獻ありて今日に至るまで常に構造に於ける議論に用ふる問題となれり。原子連結説は多くの學者が飽和能力説より起るべき必然の問題なりとして研究し各元素の飽和能力なる思想は現今に至るまでの夥多なる重要な疑問を解決するに最も要用なる方法となれり。有機物を數種の簡單なる規型に容れたる規型説はフランクランドの原子價説に依りて漸く其重量を減じ、今や僅かに一ヶ二ヶ三ヶ四ヶ元素の水化物として規型を示すに過ぎざるに至れり。フランクランドの此飽和能力なる思想より出でたる結果

は實に左の如し

成分たる原子は互に一ケ若しくは其以上の親和力を以て結合し、其原子價は各原子の性質に依りて異なり、個々の親和力は此結果として消滅すべきなりと、是ケキユルが最初に述べたる推論にして、次で千八百五十八年クーパー(Cooper)の研究ありて遂に構造説の起源を成生せり、氏は炭素の原子價を四價となして炭素原子數個を含める化合物に就き説明して曰く

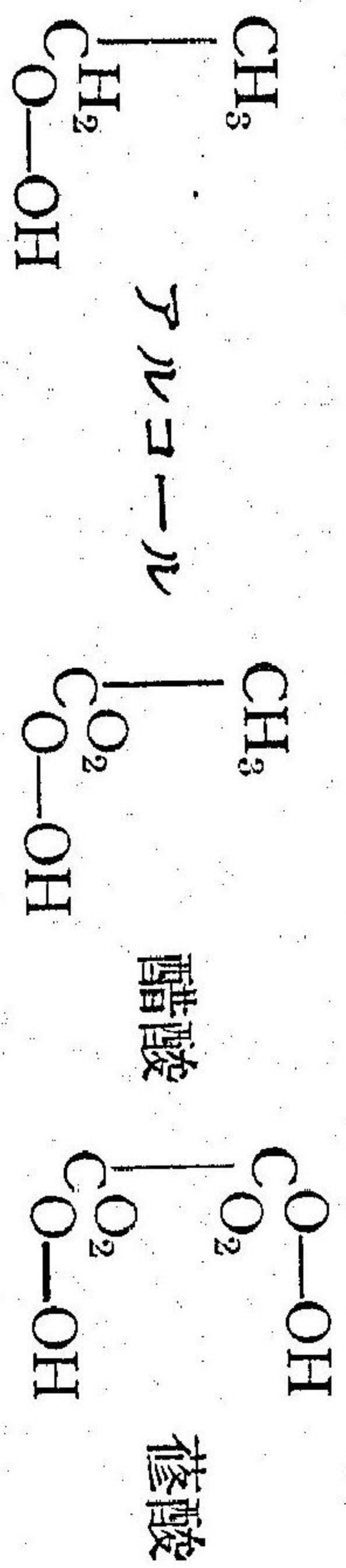
數個の炭素原子を含める化合物にありては、少くとも他の元素の原子は炭素原子によりて結合され、炭素原子も亦互に其原子價の一部を以て結合せざるべからず、

ケキユルの構造式

二個の炭素原子が最も簡単に上述の如く結合する場合は炭素一原子の原子價の一つが他の一價と互に結合する時にして、最も事實に近き場合なり、二個の炭素を抱有するときは各炭素の原子價が各四價なるを以て、他の元素と化合する親和力は六價なりと、故に此點に於て炭素原子は互に結合し其結果として少くとも一價の原子價を失ふの假定を有す此假定の下にケキユルはn個の炭素原子存在する時は其飽和能は $4n+2$ なりとし、尙進みてベンゼン及びナブタレンの構造式をも決定せむと企て現今の式を與へ次で二重結合の場合をも想像し、又他の高き原子價を有する原子と結合する場合は其全部又は其一部と化合することを説明し、

クーパー

氏の著書原子の連鎖に於て詳説せり、
 クーパーは單獨に數多の炭素原子が互に結合する事を
 想像し、ゲルハートの規型説が一々の理論となすに足ら
 ざるを憾み、進みて生成原子より根本的組成の解釋を成
 さんと企て、微分子の親加度(Gradverwandschaft)を考へて化
 合物の生成を説明せむとせり、氏は炭素一原子の最高度
 を四となし一般にフランクランドの變化する飽和能を
 承認して炭素原子相互の結合を考へたために親和度の一
 部を失ふものとなせり、氏は之を發表するに捧を用ひ構
 造式(吾人の考ふると同様の)を形成せり、今當時の構造式
 を掲ぐれば



斯くの如くケキェル及びクーパーは最も精確に構造式
 を議論せり、之實に六年前にフランクランドが原子價な
 るものを産出せしより發達せしものにして此説は尙ケ
 キェル外にブトルロー(Butlerow)及びエルレンマイエル
 (Erlenmeyer)が盛に應用して益々其根據を堅固ならしめ
 たり。

當時の原
子量と當
量

元素の原子價を制定する前に於て原子重を最も明確な
 らしむるを要す、就中高き原子價を有する元素にありて

は原子重と當量との區別を最も明確ならしむるの要あり、然れども化合物の分子式を記載するに多くの化學者はグメリンの當量を用ひて顧みざりしは習慣の然らしむる處なりと雖も化學發達に大なる遺憾を與へたるものと謂はざるを得ず、此當量を用ふる間は原子の真正なる原子價を得ること困難にして、例へばC及びSに對してコルへの式は C_2S_2 なり、之に反して水素ハロゲン元素窒素等に對しては當量と原子量と同一なりしなり、クーパーの如きと雖も尙炭素に十二なる原子重を與へて、酸素に對し八なる當量を保存せり、ゲルハートが此混亂を訂正せむと企て、最も力を盡したるは明かなるも然も氏尙完全なる理論を形成すること能はざりしなり、即ち氏

カンニツ
ァロー

は二價金屬の原子重をも併せて一價元素の如くなして其原子重を半減せり、然るに幸にして、千八百五十八年伊國化學者カンニツァロー(Cannizzaro)は此缺點を指摘して之を訂正し、原子重制定に於ける新光明を放ちたり、例へば原子重測定に於ける蒸氣比重の方法は現今に至るまで廣く用いられたる方法なり、又比重の測定數が如何程まで信任し得べきものなるかを説明してゲルハートの原子重を論評せり。

カンニツァロの原子重測定ありて以來、原子價益々明瞭となり、ケキユル、ブトレロー、エルレンマイエル等相續て研究せり、ブトレローは構造式を定義して曰く、構造式は分子中に於ける原子相互の連鎖の方法を表示する式に

して、空間中に於ける原子の位置を想像する所説を拒絶し、化合物の性質を以て其成分の性質及び分量に歸するものとなし、殊に構造に重きを置き、唯一の意味を有するものとなせり、又ゲルハートが同一化合物に對して種々なる分子式を與ふるを排斥して、一ツの化合物は唯一個の式を有すべきものとなせり、尙氏は構造式を定むるに規型説を排して自ら原子價に依り多くの實驗を爲して一定の元素が同一の化合量を有し、他の元素は之に應じて種々に變化するものと爲せり、此所説は大に當時の議論を惹起し、原子價の一定せると不定なるとの爭論一時沸然たりき。

原子價の創設者たるフランクランドは、千八百六十年頃

原子價に
對する議
論

原子價は或る場合に於て變化し得るものなりと説き、ゲルハートは千八百五十六年に於て已に窒素の三價又は五價を許しヴェルツ、ウ井リアムソン、及びクーパーも亦フランクランドの説に加擔して窒素のみならず、他の類似の元素に就きても其殊性として原子價の變化するを認め次でコルベも同一の見解を有せしが氏は或る元素に就きては特性として一定せる原子價あるも他の多くの元素は變化する原子價を有すと假定して倍數比例の法則に他の説明を與へたり。

此意見によれば各元素は最大の飽和能を有し、不飽和の状態にある原子も共に存在し得べき結論に達す、コルベ已に千八百五十四年に於て此意見を發表せり、千八百六

ケキユル
の原子價
不變説

年代の始めに於て構造論大に行はれ、原子價に對する見解も種々なる方面より議論され、エルレンマイエルは多くの論文を提出して原子價の最大値を承認して之を表はすに原子價點(Affinitätpunkten)を以てせり、此記號法を用ひて氏は飽和體及び不飽和體を區別し、フラン克蘭ドの説を確定せり、然るに之と同時代に於てケキユルは、元素の原子價は原子の根本的性質にして其原子重の如く變化し得べからざるものなりと説きし爲めにヴユルツとの間に議論を惹起したり、氏は此意見を慥むる爲めに、一の假定を置きて反對の場合を説明せむと試み、最も多くの批難を招きたり、今一二の例を引きて氏の所説を説明せむに、窒素及び之に類似す

る元素は三價、硫黄、酸素は二價、ハロゲンは一價として作用す、然るに之より高き價を有する化合物あるを以て他の原子價を認めざるべからず、斯る化合物を説明するために氏は化合物中に於て其化合する状態に根本的區別あるを認めざるべからずとなし、前記の原子價を以て化合するものは之を他の原子價を以て化合するものに比し一層密接なる構造を有するものと考へ之を原子化合物、他を分子化合物と稱せり、例へば鹽化アムモニウムはアムモニア及び鹽酸なる兩原子化合物が原子價以外の力に依りて結合し、又五鹽化燐は三鹽化燐なる原子化合物と鹽素とが結合して、分子化合物を成生するものなることを説明して、窒素及び燐の五價なる原子價を否認し、

此化合法を表はすために、氏は二元説的分子式を取りて、



の如く表明し原子價の變化を絶對的に批難せり、是に於てか氏は兩化合物が同一の原子法則を満足するに拘はらず斯くの如き區別を生ずる根據如何と質義を受けたるを以て、氏は之に答ふる爲めに化合物を熱する時に分解するものを分子化合物となし分解せずして五斯に變じ得るものを原子化合物となすと説きたり、然れども此人工的區別は漸く混亂を招きたるに止まらず間もなく説明し得べからざる事實に遭遇せり。

若し原子價を以て不變なりとせば如何にして有機アムモニウム鹽基スルフォアン、スルフォオキシド、過鹽素酸及

ケキユル
説の滅亡

び其他の化合物の構造を説明するか、是實にケキユル説に於ける致命傷にして多くの此説に膠着せる化學者をして遂に其説を放棄するの已むを得ざるに至らしめたり。

他の一大難問を二個の三フェニル、フォスフィン、オキシドの發見となす、其化合物の一に於ては少なくとも燐を五價と見ざれば到底之を説明すること能はず、尙最後の致命傷は實に五弗化燐の瓦斯發見にして此發見と共にケキユルの説は已に滅亡せるものと言はざるを得ず、斯くの如くにして原子價は化合物に依りて變化あることを世に承認せられたるも獨り炭素原子が有機物に於て常に四價なる事はポプッフ (Populff) ショルレンメール

(Schorlemmer) ヘンリー (L. Henry) ローゼ (Röse) 等の化学者の
試みし多くの實驗に依りて證明せられたり、然れども硫
黄及び窒素原子が如何なる原子價を有するかは未だ決
定せられず、クリュゲル (Krüger) 及びマッセン (Maassen) の
反對ありて分明ならず、然れども、ヒドロキシル、アミンの
誘導體などに至りては、必ず、窒素原子の原子價に變化あ
るものと認めざるを得ず、次でロッセン (Lossen) ヘックマ
ン (Beckmann) ベーレンド (Behrend) 等の研究ありて、多くの
問題を解決するを得たり。
斯くの如く構造論と化学性質とは當時の研究問題なり
しが、次で構造論と物理學的性質との關係知らるゝに及
び原子重と物理及び化学的性質との關係明瞭となるに

構造論と
有機化学

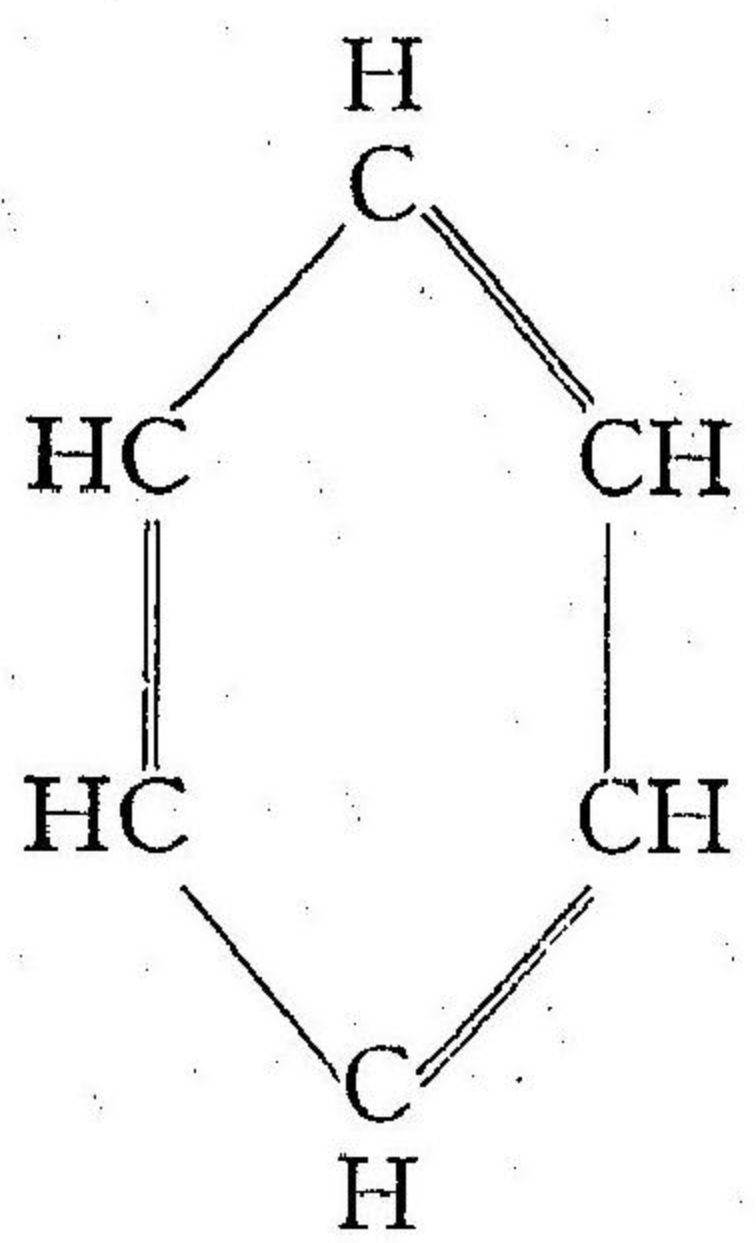
至れり。
連鎖に依りて構造を説明せむとする方法は化学研究の
問題を最も簡單ならしめ、多くの化学者皆此方法に依り
て原子價より都合好く原子を排列して其構造を解釋せ
むと、試み、主として炭素化合物の構造に注目せり、斯くの
如くにして、有機物は最も精密に驗査せられ、生成分解及
び性質に應ずる構造式を理論的假定に合せしめむとし
構造式に依りて其性質を知らるゝに至れり、然れども構
造式が現今の構造式に至るまでには多くの變遷ありて
著明なる化学者も屢々誤解を爲せしは科學發達史に於
て常に見る處たり、ケキユル曾て炭素原子が一ツの原子
より他の原子に迂りて化合の状態を變ずることを説き

たるあり、又ナクエ及びペーエルが炭素原子に鈎を附して他の原子を捕ふるに利用せしめたるありて半ば構造式を繪畫に類せしめし事ありしが、幸にしてブトレロー、コルベの反對論ありて漸次に變遷するを得たり。構造式は原子排列の智識を以て目的とせしが豫想の如く其効果を收むる能はざりしも、尙ほ實用的價值少からず、千八百六十年後に於ける有機化學の發達は實に構造式講究の賜物にして、化合物の分解生成の新法、物質間の關係、多數の有機物構造皆之に依らざるはなし、殊にケキユルの芳香族説の如きは寧ろ驚歎すべきものありとなす。當時に於て最も困難なる問題は、不飽和體の構造式なりき、コルベ、クーパー、ヴェルツ等已にエチレン、アクリン酸

不飽和體の構造式

アセチレンに就きて炭素原子の二價を承認すべしと説けるあり、ケキユルは炭素原子の二價及び四價中何れを撰ぶべきかに就きて徨ひしが、遂に炭素原子が互に二價又は三價の親和力を費して一層密接に結合せるものとなしたり、然も氏は不飽和酸の實驗に依りて其飽和酸に比して他原子と化合する遊離親和力を有する事を認めたるを以て、一ツの間隙を想像して之を説明せり、是實に二價原子の存在を認むるものなるも、然も氏は原子價は一定せるものと主張せしが故に近年に至るまで氏の説を變更せずして傳へられたりき、フッチヒは不飽和酸を研究して炭素の二價元素存在すべき事を説きたるも未だ完全に説明せられたるものと云ふべからず。

ケキユルの構造説は有機化學に於て無上の勝利を博し、ベンゼンを以て芳香族の根本となせるは實に氏に始まる、氏はベンゼンに



なる構造式を與へ、多くの實驗に依りて之を試験し、次で氏の門弟等切りに此構造式を基礎として水素の置換體を作りて其イソメルの數を計算して其實驗と合一せるを説き吾人が今日採用しつゝあるものを確證せり、氏が

此華美なる事業は啻にベンゼン屬にのみに止まらず、ナプタレン、アントラセン、フェナンツラセン、プリュオレイン、其他有機重要化合物構造式の發見は一にケキユルに歸すと云ふも敢て過言と爲さず。然れどもベンゼンに對する構造説は獨りケキユルの式のみならずしてラデンブルヒ (Ladenburg) の三稜式あり、クラウス (Claus) の對角線式あり、殊に後者はケキユル式よりも一層正確なるものとして提出せられ、此問題は尙今日に至るも大なる疑問に屬す、然れども其後バイエルの研究ありて前二式の不當なるを説きたりしがクラウスも亦論文を提出してバイエルの説も自己の式と同一なりと稱し遂に今日に至りしなり。

斯くの始くベンゼンに對する議論止まざりしと雖も總べての化學者多くケキユルの六角形を用ひて有機界を探究する唯一の杖となし、次でピリディン、クキノリン及び其誘導體の發見ありて益々ケキユル式を證しケルネル(Kornet)始めてピリディンに現時普通に用ふる式を與へ之より同族に於ける誘導體の研究新光明を得るに至れり。

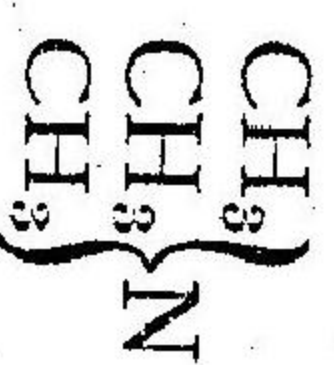
ベンゼン式の發見以來其功績は單に前記の化合物に止まらず、フルフラン、チオフィン、ピロル等皆四個の炭素を抱有せる結鎖體なること明白となれり、グイクトルマイエルの著明なるチオフィン及び其誘導體の發見ありて芳香族の類似せる點を指摘し、芳香族の意味を一層精密

異性體研究

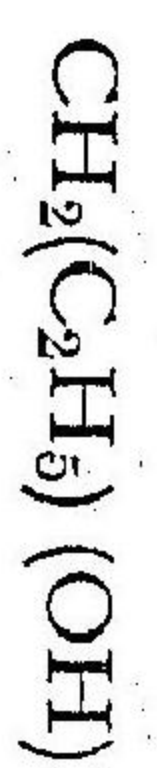
になし、之に定義を與へて硝酸、硫酸、臭素酸の鹽化物(三鹽化アルミニウム)の存在に於てに對する反應より有機物を分類し得と言へり、氏は六個の炭素原子が結鎖を爲せる時に其種類を芳香族に入る、を以て有利なりとせるが如し。

有機物のイソメリズムと化學構造との關係が有機界の發達に功ありしことは前に述べしがイソメルを發見して有機物の構造を論ぜむとするは今日に至るまで有機化學の主なる研究問題なりしなり、ベンゼンの構造式知られざりし以前に於て已に同分異性體の構造は單にラヂカル中原子排列の差異にありと考へられ、三メチルアミンとプロピルアミンとの差異二エチルオキシドとメ

チル、プロピル、オキシドとの區別并に第一種 (Primary) 第二種 (Secondary) 第三種 (Tertiary) のアルコール及び酸共に豫言せられたりしが



プロピルアミン ニスチルアミン ニエチルオキシド エチルエチルオキシド



ニスチルカルビノル

エチルカルビノル

芳香族の研究以來漸次同分異性體知らるゝに至れり、故にケキユルは自己の與へたるベンゼン核を用ひて其水素置換體に於ける同分異性體の研究を續け、位置の同分異性體を創設し、此方面より多くの同分異性體を區劃せ

むと企てたり、バイエルはメジチレン及び其誘導體たるイソフタル酸を研究し、グレーベはナフタレンとフタル酸を講究し、ラデンプルヒはテレフタル酸を検査し、是等の實驗より所謂オルト、メタ、パラの化合物が存在する事を結論するに至りたるは最も快事なり、然れども當時誤謬なきにしもあらず、例へばク井ノンに與へたる當時の式が大に混雜を起さしめたるは能く世人の知る處たり。ベンゼン誘導體の研究は最も復雜なるピリヂン、ク井ノリン等の鹽基を判明ならしめ、ピリヂン、カルボキシル酸の同分異性體及び其誘導體等已に理論的に豫言せらるゝあり、又同様にチオフィン及びピロル、インドル及び其誘導體に就きても同様の研究を得たるは實に構造式に向

て感謝せざるを得ざらしむ。

然れども式を以て物質を表明する點に於ては幾分か遺憾なき能はず、例へば同一の化合物の性質を異りたる方面より觀察するときには二種の式を得るが如きは屢々見る處にして、アセト醋酸エステルの如きは其好適例なり、即ち此は一方より見ればオキシクロトン酸エステルと見るを得、又フログリシン三オキシベンゼンなるも或る反應より見れば三カルビノル化合物の如くに見ゆ、是等の問題は多くの化學者が種々なる説を提出して議論ありし問題たりしなり、其他イサチン、オキシインドル、カルボスチリル、及びシヤンアミド等は二様の説明を有し同一物質に二種の化學式を與ふるの已むを得ざるに至れ

り、然るにバイエルは其一方を他方に對して安定なるものもとして議論するの正當なるを説き、不安定なる方にプソイド型なる名稱を附したり。

後ラールは此問題を精査して互變異性(Tautomerism)なる名稱を附しシヤン酸に就きて氏の意見を發表せり、即ち有名なる互變(Oscillation)説にして兩式を有する異性體が同時に共存すと説けり、斯くの如くトートメリズムの現象は炭素、窒素、酸素の水素に對する結合の變化なるを以てヴァイクトル、マイエルは此現象を互變異性(Desmotropism)と稱するが適切なりと言へり。

以上述べたる問題は同一物質に對して二様の式が存在する事にして、同一の式を有して異性なる物質に就きて

立體化學の起源

も大に議論ありたり、ヴィスリセナス (Wislicenus) は構造式同一なるも醗酵乳酸及びパラ乳酸の如き異性體あるを主張し構造の式のみにては此現象を説明するに不充分なるに至れり、クロトン酸とイソクロトン酸、フマル酸とマレイン酸、メザコン酸とチトラコン酸の如きも之と同類にして、ヴィスリセナスは此現象を幾何學的同分異性體 (Geometrical isomerism) と稱し、ミカエル (Michael) は最も深く此問題を研究せり。ヴィスリセナスはファントホフ及びレーベルの想像せる理論に依りて此問題を解決せむと試み、同分異性體の光學的活性を假定して原子の廻轉より今日吾人が見る處の説を取れり、原子の幾何學的排置の相違より生ずる

有機化合物の構造式に於ける進歩

同分異性體説は當時まで注意せられざる同分異性體の關係を明瞭ならしめ、ヴィクトルマイエルはベンヂルニオキシムの同分異性體より二つの炭素が互に一つの親和力に依りて結合し二原子共に任意に廻轉し得るものと想像せざるべからずと説き、電氣化學的思考をも之に加へて議論せしが其効果は實に偉大なりとす。其他近時に至り窒素の立體異性體に就きて二説あれども未だ何れも不充分と見るの外なし。有機化合物の組成構造を定むるに要用なる智識の發見は實に簡單なる組成を有するものより複雑なる化合物の製法にあり。ウォレルが元素より尿素の生成を實驗せし以來遠からずして此種類の研究を爲せるもの甚だ多

合成法

く従つて合成的論究法は漸く起れり、此方法ありて始めて多くの有機化合物の構造正確となれり、例へば醋酸の組成はシヤン化メチル及びナトリウム、メチルより生成することより明白となり、又炭化水素の構造も其アルキル、ハライドと亜鉛又はナトリウムとより成生する事の發見に依りて證明せられ、ケトンも酸のクロリド及び亜鉛アルキルより製造し得らるゝを見て其構造判明し、オキシ酸の組成もアルデヒド又はケトンとヒドロシヤン酸より又は石炭酸の鹽と炭酸より生成すること分明して始めて明了なるを得たり、殊にアセト醋酸又はマロン酸エステル、ナトリウム誘導體を用ひて如何に多くの秩序的反應及び新化合物の發見されたるを見ば思ひ半

縮合法

ばに過ぐるものあらむ、前記の如く合成的方法は有機化學の全體を通じて應用され其價值如何に偉大なるかは世人の熟知する處にして所謂縮合法及合成法は此方面に於て可なり大なる功績あり、バイエル曾て此縮合なる意味を説明して反應に於て類似せるも又は類似せざるも分子が水を除きて炭素原子互に結合するときは之を縮合と稱せり、此縮合反應の例甚だ多きも吾人の目的に對して記載すべき限りにあらず、吾人は進みて縮合が如何に飽和體と不飽和體との間隙に一新橋を架したるかを見むと欲す。ペルキンは脂肪酸とアルデヒドの縮合を企て、有名なる反應を提出し、不飽和酸の分子式を説明するに供資し、

其他バイエル及び其門弟ケキユル、フイッチヒ、ラデン
 プルヒ、ヴィクトル、マイエル殆んど當時の化學者皆此方
 向に研究を續け炭素に富みたる化合物は多くは縮合に
 依りて炭酸、水アムモニアより成生するを明白となれり、
 其他植物性酸類の大多數も亦縮合法に依りて合成され、
 有機化學は茲に全く其根據を完成せり、例へば炭酸より
 蓚酸を作り、エチレンより琥珀酸を製し、琥珀酸よりマレ
 イン酸及び酒石酸を導き、アセトンより枸橼酸を得、アセ
 トンは元素より之を製し得べく、其他ベンゼンより安息
 酸、ベンザルデヒドより肉桂酸の製法發見等ありて主要
 なる酸は全く根本的に其構造を説明し得るを得たり、之
 と同時に植物性染料も人工的に製産せらるゝに至り、就

轉移法及
び分解法

中アリザリン、プアプリン及び藍靛の組成判明したるは
 工業界に重大なる變遷を促し糖類アルカロイドの研究
 も漸く端緒を開き殊に前者は殆んど完成に近づきアル
 カロイド亦萌芽を出したるの觀あり、フッシアの研究が
 葡萄糖の人工製法を胚胎しラデンプルヒのコニンに於
 ける實驗等は著明なるものなり。

合成法と平行して有機化學に要用なる反應即ち轉移法
 (Transformation) 及び分解法に依りて化合物の性質を講究
 する方法も亦世人の注意を惹くに至り炭素と化合する
 元素の排列に與つて力ありたり、殊に化合物を分類する
 反應知られ、五鹽化磷、醋酸無水酸及び沃素酸を用ひて水
 酸基の存否及び其状態の試験法行はるゝを得たり、又ニ

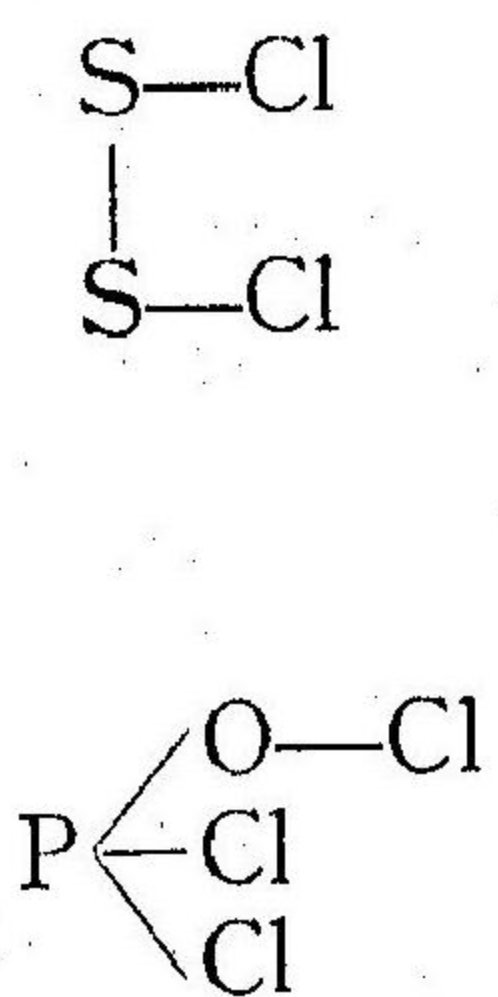
無機化學
の趨勢

トロ化合物を還元してアミド化合物を作り、酸化に依りてオキシ誘導體の發見、シヤン化合物のカルボキシル酸に變化する反應炭化水素の酸に變化する等總べて標本的反應變化は明かに説明されたり、其他ヒドロキシルアミン又はフェニルヒドラヂンを用ひてカルボニル團の試験法マイエル、フイッシアに依りて説明せられ、化合物のラヂカル原子團及び其排列を議論するに要用なる現時の反應は漸く發明せられたり。

有機化學が非常なる速度を以て進歩せしに拘はらず、無機化學に於ける發達は之に比すべくもあらず、千八百五十四年オッドリングはフランクリンドの考へを取りて多くの元素の酸化物に於ける原子價を應用し規型説を

も之に適用して之に説明を加へし、后數多の化學者有機化學に於ける連鎖の關係を無機化學にも利用せむと試み無機物を分類し元素の原子價より之を元素族に分ちたり、又飽和能に於ける類似を用ひて同一族に於ける元素に關係を附し幾分か無機化學を秩序的に整理せり、フランクリンド已に窒素、磷、砒素、アムチモニーに於ける原子價の三價若しくは五價なる點より是等元素間に關係を與へ珪素、ウォルフラム、チルコニウム等は四價元素なるを以て之を炭素と排置し、硼素は以前珪素と同一族の如く思惟されしも其三價元素なること發見せらるゝに及びて之を他の元素列に入れたるが如き是等の事業は遂にメンデレーフの週期律を成立せしむるに至れり。

無機物の構造を有機物に於けるが如く成分間の關係を調査して決定することなく簡單なる化合物にありては其價値を認めず殊に原子價の不變を假定して人工的に勝手なる解釋を附したり故に時として無機物の性質が其構造式に適はざるを見るは其然るべき處にして例へば鹽化硫黄は其二個の硫黄中一個は他に對して異りたる性質を有するに拘はらず之に次式を與へ



又オキシ鹽化磷に前記の式を與へ而も其式に於けるが如く酸素の一原子が他の二原子に對して相違せる性質

あるや否やを試験することなかりしなり、ヴェルツは多くの酸素原子を含める構造式を説明するに酸素が互に結合せるものなりとし無水過沃素酸の如きは兩端に沃素二原子を置き之を七原子の酸素にて結合せり然れども此原子價不變の假定は漸次衰退して稍構造式を實驗的に制定するに至りしと雖も尙現時複雑なる化合物に至りては有機物の發達せるに反して構造式の知られたるもの少なく未定の問題少なからず。

然れども以前に於て未だ曾て研究されたることなき有力なる實驗も少なからず、ロスコーのヴァナデンに於けるマリグナック (Marignac) のニオブ及びタンタルに於ける將又チムメルマン (Zimmermann) クリユッス (Krüss) 及び

フォルテン (Froden) のウラン、金、ウォルフラムに於ける研究ありて始めて是等の稀金屬の性質判明するに至り次でタリウム、インヂウム、カリウム、スカンジウム、ゲルマニウム等の元素発見ありて無機化學も漸く整頓するに至れり、元素の性質の研究原子重の精査等は漸次に今日の無機化學を形成し殊に物理學的研究の結果此方面より元素間の關係を探らむとし又一方原子重の方面より元素の性質を観察せむとして今日の無機化學は昔日に比し大なる進歩を成すに至れり。

プラウト曾て總べての元素の原子重は水素原子重の整数倍なりとの假定を提出せし以來元素と原子重との關係を發見せむとして終始化學者を苦しめたるが化學的

元素の週
期律

類似の元素が殆むと相等しき原子重を有し又原子重に一定數の差異あるを發見するや益々是等の意見を盛ならしめ是等の規則を制定せむとして數十年間常に學者の注目を引きたり、ド・ベライネル (Döbereiner) グメリン、ヘッテンコーフェル (Pettenkofer) デウマ、クレメン (Klemen) オドリング等の學者は皆此問題に就きて研究せしが原子重と元素の性質との間の關係を發見したるは晩近の事業にして之に依り秩序的排列を爲すことを得たり。

千八百六十四年ニユーランド (Newland) 及びローター、メル (Lothar Meyer) は共に單獨に原子重に従ひて元素を排列し、表面の觀察に依りては元素は互に類似せる性質を有するもの甚だ少きが如きも原子重に於て或る一定の

期を經過する時は其次に位する元素は最初の元素に酷似し化學的及び物理的性質に於て殆んど同一なる現象を見る事を發見し斯かる元素を一つの自然族に編入し其間に位する元素と週期なる名稱の下に區別せり斯くの如き原子重より元素を分類し其間の性質に酷似する點多きを見るは寧ろ驚くべき現象にして今日の無機化學に於ける智識を以てするも奇怪なる現象と言はざるを得ず。

千八百六十九年以來此觀察は大に其範圍を擴張しメンデレーフ及びメエルは非常に精細なる實驗に依りて原子重を測定し全く此説を完成せり、メンデレーフは當時の原子重を以て元素を區別せむとするは大胆に過ぐる

ものとなし終に深く之を探究して總べての酷似せる即ち自然族に屬すべき元素の原子重は規則正しき週期を作ることを發見して各元素を此方法に依りて蒐集せり然れども此蒐集法は一時的にして原子重も未だ不精密の數少からざりしなり、然れども研究の根本的思想は已に充分發達し元素は一方より見れば自然族にして他方より見れば期を以て排列せり而して元素の性質は總べて原子重の週期的函數にして多くの實驗に依り證明せられたり。

此排列法は最も要用なる推定を下さしめ週期律の法則に依りて不定の原子重を證明するに便なるしめたり、例へば元素の當量知らるゝ、あらば其性質及び自然族に於

ける位置より原子重を推定し得べくべリ、ウム及びインヂウムの如きは其一例なり又同一元素に對して異りたる原子重の與へらるゝあらば之を以て撰擇に借し得らるべし、モリブデン、アンチモニ、セシウムの如きは此方法に依りて其原子重を訂正せられたるものなり。他の方面に於ても週期律の應用せらるゝあり即ち週期律中に存在する間隙を滿つるには推定せらるべき原子重の元素を發見せざるべからずメンデレーフは是等の元素の存在原子重を豫言するのみならず其性質及び化學性をも豫想せり然るに其豫言空しからずしてガリウム、スカンヂウム及びゲルマニウムの發見あり且其性質豫言に適合したるは益々週期律を確證するものと謂つ

べし。

斯くの如き現象ある理由は何處に存在すべきかは未だ全く知られざる問題にして元素生成の境遇等しき場合を想像して議論せるあるも確實なる議論未だなし。プラウストの假定が精密なる實驗に依りて拒絶さるゝに拘はらず他の方面より或は此週期律の事實より再顯せざるなきか、クルックスは晩年イットリウムの螢光スペクトルより元素はプロテイル (Protyle) なる原體の凝縮せるものなりとの説を提出せり、近時ラヂウムよりヘリウムの成生するは最も奇なる現象にして吾人の大に研究すべき問題は重大なりと謂はざるを得ず。

物理化學
的研究

原子重と元素の物理學的性質との關係知らるゝや益々

物理と化學との關係を説明せむとして此方面に於ける研究漸く其歩を進めたり、千八百四十年頃コップ(H. KOPP)は化學構造式と其物理學的性質との關係を解決せむとして熱心に其研究を續けたるが、此方面に於ける歴史は吾人の目的とする處にあらざるを以て之を省略すべきも物理學的研究法は漸次進歩して遂に物理化學なる一ツの分科を成生するに至れり。

分子重に於ける測定法例へば蒸氣の比重方法は最も大なる貢獻あり、従つて元素の原子價も之より發見せられたるもの少からず、例へばウァルフラム、ヴァナヂン、ベリリウム、トリウム、ゲルマニウム、アルミニウム等皆此例を脱せず、又分子重と凝固點及び溶液の蒸氣壓との關係知

られ、ラウム、コッペの此發見は聽て分子重測定に用ひらるゝに至り、又比熱より原子重の計算、鹽類の電解より當量の測定等大に一般化學に貢獻せり。

此後に於ける化學の進歩は頗る多方面に涉りて極めて複雑なるが故に茲に擱筆し更に余が著書化學親和論に於て理論化學の發達を述べむと欲す。

明治三十三年七月廿五日印刷
明治三十三年七月十三日發行

發兌所

東京市神田區裏神保町六番地
高岡書店
東京市神田區裏神保町三番地
東京堂書店

大阪市備後町
吉岡平助
名古屋市本町
川瀬代助
東京市日本橋區通三
林平次郎



化學沿革史

著作者 藤井郷三
發行者 東京市神田區裏神保町六番地 高岡安太郎
印刷所 東京市京橋區日吉町十番地 近藤商店
印刷者 東京市京橋區日吉町十番地 中村彌助

化學沿革史終

一元説の勝利より近時に至る

特別大賣店

大阪市南本町	同 淡路町	同 南本町座摩前	京都市寺町通	新瀉縣長岡町	岐阜市泉町	長野市大門町	青森弘前市	福井市佐佳枝中町	廣島市鹽屋町	福岡縣久留米市	同 博多中島町	熊本市新町	鹿兒島市中町	同 松山通中町	名古屋市横三藏町
三宅莊藏	盛文館	杉本書店	若林書店	覺張書店	郁文堂	西澤喜太郎	今泉書店	品川太右衛門	積善館支店	菊竹金文堂	積善館支店	長崎次郎	吉田幸兵衛	久永金藏	梶田勘助
神田區裏神保町	同 小川町	同 表神保町	同 表神保町	同 錦町	同 雉子町	同 美土代町四丁目	同 日本橋區大傳馬町	同 本石町	京橋區銀座四丁目	京橋區鎗屋町	同 南傳馬町	同 弓町	本鄉區元富士町	牛込區神樂町	全國各書籍雜誌店
上田屋書店	大野書店	中西末吉屋	辻本末吉	勉強堂	岡崎屋	高岡支店	文林堂	寶文館	東海堂	北隆館合資會社	目黒甚七	松島孫吉	日本文堂	盛文堂	

近藤清池
理學士
藤次郎
池田清
共著

物理學計算法解說

全二冊

定價 金四拾錢
郵稅 金四錢
各冊 金四錢

池田清
理學士
近藤次郎
共著

化學計算法解說

全一冊

定價 金四拾錢
郵稅 金四錢

池田清
理學士

化學理論解說

全一冊

定價 金四拾錢
郵稅 金四錢

理學士
藤井鄉三著

物理學公式 全一冊

正金
十二錢
郵稅
四錢

理學士
藤井鄉三著

化學方程式 全一冊

正金
十二錢
郵稅
四錢

理學士
藤井鄉三著

理學反應問題
化學詳解 全一冊

正金
十四錢
郵稅
六錢

理學士
池田清著

化學計算法講義 全菊一冊判

並製正金
十八錢
上製正金
一圓
郵稅金十錢

理學士
藤井鄉三著

化學沿革史 全菊一冊判

並製正金
十六錢
上製正金
十八錢
郵稅金十錢

理學士
池田良田
清平 共著

三角法講義 全菊一冊判

並製正金
十五錢
上製正金
十七錢
郵稅金八錢

長谷川吉次郎著 各一冊定價金三十錢
最近幾何學詳解 全四冊
直線形ノ部圓形部ノ面積ノ部比例ノ部

長谷川吉次郎著 定價金三十錢
數學解方原則講義 全一冊
平面ノ部

落合直文校註 各一冊定價金二十錢
增田于信校註
和歌三代集 全三冊

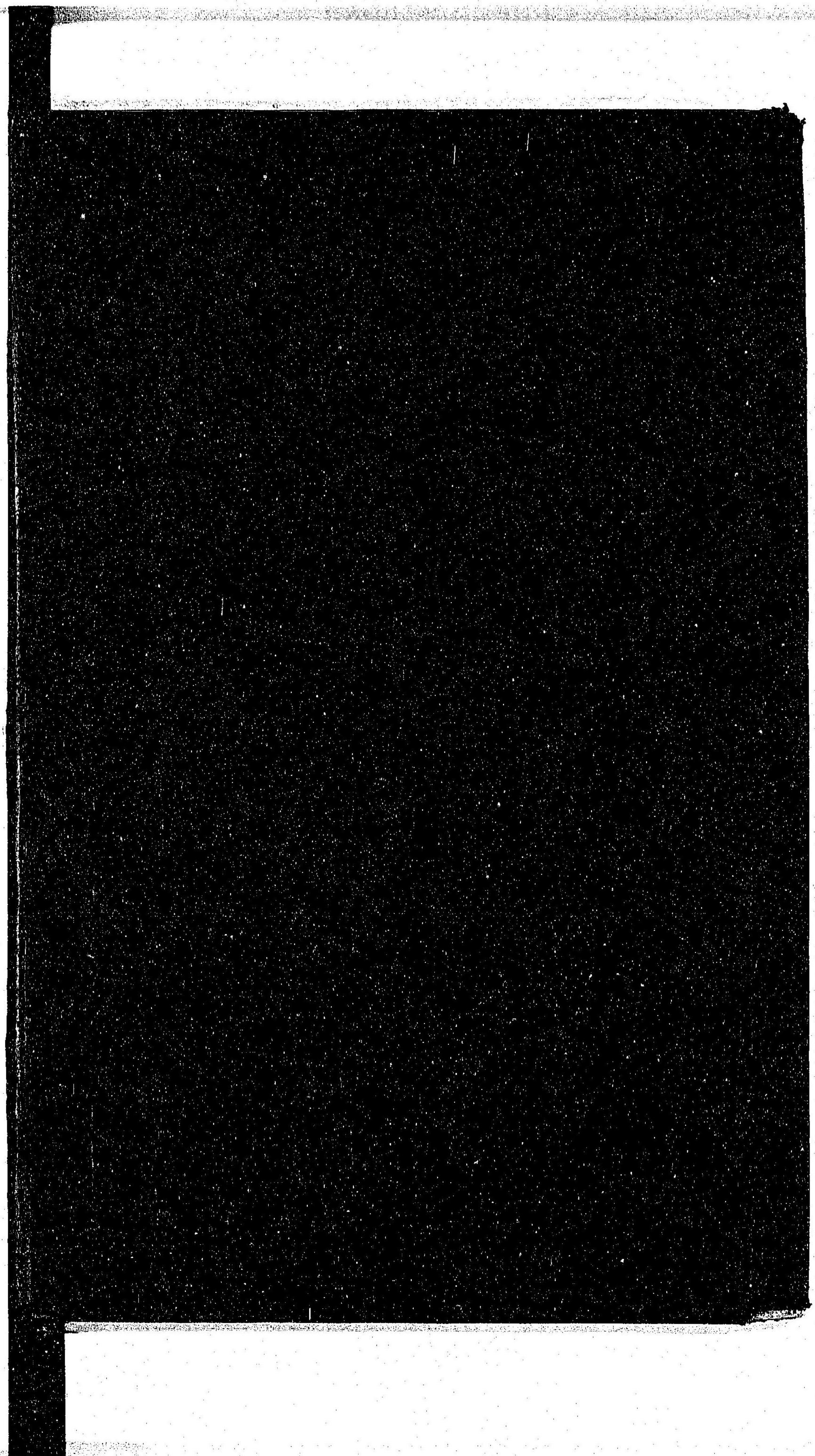
山口造酒脚註 定價金四十錢
關露香著
ユイゴ
氏原著 **レミゼラブル** 全一冊

關露香著 各一冊定價金二十錢
英語綴り發音解 全一冊
英語正詞と誤詞解 全一冊

養田春堯編 各一冊定價金二十錢
新撰薩摩琵琶歌集 全一冊
古今名家琵琶歌集 全一冊

津島松溪編 定價金二十五錢
薩摩征露新曲 全一冊
附新撰古今名歌

東亞言語學研究會譯述 定價金三十錢
ハマートン氏傑作
セイ、クエスト
オフ、ハッピネス **幸福論** 全一冊



47

91

Ⓜ

055802-000-4

47-91

化学沿革史

藤井 郷三 / 著

M38

CAJ-0032

