

【 談 話 室 】

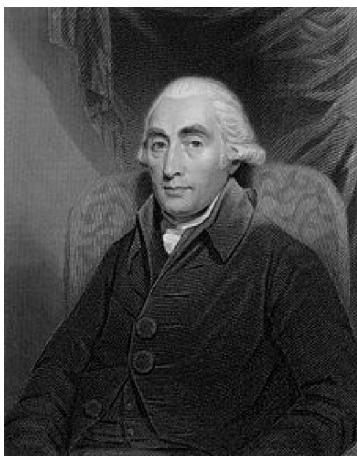
Joseph Black の業績

新聞、雑誌、テレビなど、最近のメディアに温暖化ガスとしての二酸化炭素の言葉が現われない日はありません。大気の中でも微量成分に過ぎない二酸化炭素が、窒素や酸素に先駆けて発見されたことは、極めて興味深い事実です。二酸化炭素を発見した科学者は Joseph Black (1728 ~ 1799) で、彼は化学と医学を目指してグラスゴー大学に学びました。そこで化学者 William Cullen (1710 ~ 1790) 教授に大きな影響を受けます。学生時代に早くも頭角を現わし、Cullen 教授の助手として研究室に出入りしました。Kelvin や Joule のことは教科書に詳しく書かれていますが、Black のことは殆んど知られていません。昨年 の第44 回討論会に来日された John Dymond 博士にお話を伺い、また帰国後にいろいろな資料を送って頂きましたので、初心者向けの読み物として以下に要約してみました。

Black が生まれたのは1728 年で、晩年の Newton が錬金術にのめり込んでいた頃です。Boyle の法則が発見されたのが1662 年、Charles の法則が見出されたのが1787 年頃ですから、彼が生まれたのは近代科学の夜明け前です。1751 年にエディンバラ大学に移って研究を続けますが、そこで纏めた論文が“Experiments upon Magnesia Alba, Quicklime, and some other Alkaline Substances” です。この論文はネット検索で Project Gutenberg から辿ることができます。原文はラテン語ですが、ここではエッセイ風に拡張された英語版で読むことができます。質量はポンドやオンス以外に医薬品の秤量に使われた grain (= 0.0648 g), scruple (= 20 grains = 1.296 g), 温度は °F 単位、述語のスペルが現在と多少違っていたりしますが、古い文

献がパソコンで読める時代になったことに感無量です。昔から胃の制酸剤、腸の蠕動運動を高める緩下剤として用いられてきたマグネシア (酸化マグネシウム) の性質を研究しようと取り上げましたが、次第に物理化学的研究へと移っていきます。彼は石灰石 CaCO_3 - CO_2 - 生石灰 CaO - H_2O - 消石灰 Ca(OH)_2 - CO_2 - 石灰石のサイクルを集中的に研究しました。炭酸カルシウムの加熱によって質量が減少し、同時に気体が発生することを観測します。この気体は CaCO_3 に酸を作用させた時に発生する気体と同じで、また生じた生石灰に酸を作用させても気体を発生しないことを確かめました。 CaCO_3 は難溶性で弱アルカリ性を示しますが、酸性の CO_2 を放出した酸化カルシウムは溶解度を増し、水溶液は強アルカリ性になることも観測しています。

当時は1703 年に Stahl が発表したフロギストン説が全盛の頃です。金属を加熱するとフロギストンを失って腐食金属 (錆) となり、フロギストンの豊富な炭素と錆を加熱すると金属に戻るとことが信じられていました。炭酸カルシウムの加熱によっても、フロギストンを吸収して酸化カルシウムになると考えられていました。しかし、加熱によって発生した気体を原形的に再吸収して元の炭酸カルシウムに戻るため、フロギストン説の破綻を意味しています。Black はこの研究において固体の質量変化を綿密に測定しました。そのため今日の形態を持った天秤を開発し、加熱による質量減少を正確に測定しています。それと信じられる天秤は Scotland National Museums に展示されています。当時としては最高の感度を持った天秤で、化学反応に精密天秤を使用した最初の実験例でしょう。この気体は CaCO_3



に強く固定された気体という意味で“fixed air”と名付けられました。今日でいう二酸化炭素です。後にBlackはこの気体が石炭の燃焼、醗酵や動物の呼吸に付随した気体と同一で、大気中にも存在するであろうと予測しています。

密閉容器中でローソクを燃やすと炎はやがて消えますが、残存気体から二酸化炭素を吸収しても、まだ不燃性の気体が残ることを見出します。Blackはその気体の性質を研究するよう学生のDaniel Rutherfordに命じますが、Rutherfordは動物の生命を断つ性質を示す窒素ガスの存在を1772年に発見するに至ります。さらに酸素はPriestley(1774年)、アルゴンはRayleigh卿(1894年)など、英国勢の活躍によってギリシャ時代から四元素の一つとされていた空気が、いろいろな単体や化合物気体の混合物であることが次第に明らかにされました。

1756年から10年間、彼はグラスゴー大学の教授として本格的に熱の研究を始めます。その成果は後に移ったエディンバラ大学での化学の講義で述べられ、ノートは没後に友人のJohn Robison(1803)が出版しました。その一部はWilliam Francis Magie, *A Source Book in Physics* (New York: McGraw-Hill, 1935)として纏められているそうです。Blackは温度の異なる二物体を接触させ、熱平衡に達した後の温度を詳しく測定しました。温度の変化量は物体の種類や質量に依存する事実から、今日使っている比熱容量の正しい定義を行いました。次に発見したのが潜熱現象で、水を加熱して32°Fに達して水に変わり始めると、いくら熱量を供給し続けても氷が共存する限り温度は一定に保たれるという事実です。熱量と温度が全く異なる概念であることを、これほど明確に示す実験事実は無いでしょう。その逆の過程も観測しており、また水を水に変えるのに必要な熱量が流動性の増大の原因と考えました。この余剰熱量は二酸化炭素と同様、水に“固定”されており、氷になる際に吐き出されるとの対比を考えたかも知れません。2相共存中は温度計の読みが変わらないので、状態変化に必要な熱量を如何にして測定すべきかが課題となりました。

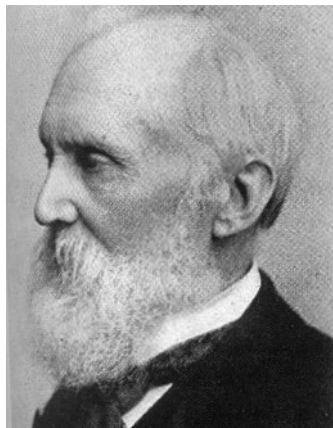
1761年の冬に、用意した実験が行われました。47°Fの室温に32°Fの氷と水を別々に入れた2つの容器を用意します。30分後に一方の水は40°Fに上昇しますが、他方の氷が融け終わって40°Fになるには10時間30分掛かりました。この実験結果から、Blackは氷を融解させるに必要な余分の熱は、水の温度を140°Fだけ上昇させるに要する熱量に等しいと計算し、“隠れた”を意味するギリシャ語LatetからLatent heatと名付けました。更に天秤を使った定量実験から、氷の融解潜熱を330 kJ kg⁻¹と決定しましたが、現在の値336 kJ kg⁻¹に近い値です。勿論、Jouleが生まれたのはBlackより90年ほど後ですから、当時の単

位をJに変換しています。さらに同一の加熱炉を使い、水を沸点まで加熱するに要する時間と、全ての水を水蒸気に変えるに要する時間との比較から蒸発潜熱を1890 kJ kg⁻¹と決定しました。2年後には蒸留に使う冷却器を用いて水蒸気から水への凝縮潜熱を測定し、ほぼ同じ値を得ています。従って蒸発と凝縮は可逆的な過程であろうと結論しています。実に簡単な装置を使って潜熱を測定したものと驚きの一言です。これらの研究は全く仮設に拠らず、実験的に求められたもので、彼は仮説や理論を立てることは時間の無駄と考えていたようです。

Blackは、蒸気機関に関するJames Watt(1736~1819)の研究を支援したことで有名です。Wattは家庭の事情で機械職人として働くことを考え、ロンドンの化学器具製造会社で1年間修行に励みました。1757年に国富論で有名なAdam Smith教授の計らいで、グラスゴー大学構内で実験器具製造・修理店を開業します。ここでニューコメン型蒸気機関と出会い、供給熱量の1%程度しか動力に変換されていないことを知ります。より効率の高い蒸気機関を開発するため、供給熱量と得られる力の関係を研究し始めるのです。Smith教授と共にWattのバトロンとなったBlack教授はWattの熱意を見抜き、持てる熱的知識を全て伝授します。そして効率の高いワット型蒸気機関の開発に成功し、産業革命の幕明けを迎えただけでなく、仕事率を表すWという単位まで確立します。

オーストリア造幣局では収集家向けの純銀製ターレスコインを毎年発行しています。昨年のEurope 2008コイン(360 mm径、20.08 kg重)の裏面にはヨーロッパ文化を確立した立役者達の顔が彫り込まれていますが、Martin Luther, Antonio Vivaldiなどと共にJames Wattもその中に含まれています。正に産業革命はグラスゴーから始まったのです。BlackとWattの交際は終生に亘って続けられ、遣り取りした手紙はPartners in Science: Letters of James Watt and Joseph Black, Harvard University Press(1969)として刊行されています。518頁と言いますから、如何に親密な関係であったかを物語っています。科学と技術とが見事に融合した実例を与えています。





このような基礎的、応用的知識はグラスゴー大学で集積され、更なる発展はWilliam Thomson (1824~1907)によって成されます。絶対温度目盛の提唱(24歳)、Jouleとの共同研究によるJoule-Thomson効果の発見、第二法則の確立などは教科書に詳しく書かれています。Thomsonは多彩な科学者で、大西洋横断の電信海底ケーブル敷設の大事業に成功し、王立協会会長、グラスゴー大学学長などを歴任します。ナイトの称号を得た際、多感な学生時代を過ごしたグラスゴー大学の側を流れるケルビン川に因んでSir Kelvinを名乗ります。晩年、Baronの称号を得てLord Kelvinと呼ばれるようになりました。金属のような低抵抗体の電気抵抗を正確に測定するケルビン型ダブルブリッジの開発でも知られています。数学にも長けていた教授は、後世にケルビン問題とよばれることになる問題を提起したことでも有名です。それは「等体積のしゃぼん玉を詰めて空間分割するとき、どんな並べ方をすればシャボン膜の面積が最小になるか?」というのです。答えは正五角12面体と14面体を含む包接水和物の構造に見出されました(Weair, ダブリンのトリニティ・カレッジ, 1994年)。

話を元に戻して、Blackの成果は近代化学の父と言われるAntoine-Laurent de Lavoisier (1743~1794)に高く評価されていたことが判ります。世界最初の熱量計と言われるものは、正にBlackが見出した氷の潜熱現象を利用した装置で、氷で囲った中に別の氷で囲った試料室を設け、溶け出した内部氷の質量を測って試料の発熱総量を決定す

る方法です。Lavoisierが動物の呼吸に伴う熱量と二酸化炭素量の測定から、呼吸が極めて緩やかな酸化反応であると結論したのも、この装置があればこそでした。今日では内部氷の体積変化を測定するよう設計することにより、吸熱過程をも測定対象とするカロリメーターとなったことはご承知の通りです。またLavoisierが大型精密天秤を使って、化学反応前後での質量保存則を証明するのに使った「酵母による蔗糖のアルコール発酵」の実験では、当然のことながら発生する二酸化炭素の収集と正確な秤量も忘れませんでした。このように考えると、近代化学の黎明期にあってBlackが成し遂げた研究成果を再評価する必要を強く感じさせます。少なくとも拙著の熱力学教科書を改訂する機会があれば、近代化学の祖父とでも言うべき彼の業績の引用を重ねて、先駆的化学者への礼を尽くしたいと考えております。

最後になりましたが、いろいろご教示頂いたグラスゴー大学John Dymond博士に深く感謝致します。[校正時追記] 関先生がご著書「分子集合の世界：なにわ塾叢書1995」の中で「Blackこそ近代化学の父と呼ぶべきでしょう」という意味のことを述べられているのを読み、心強く思いました。

(阪大名誉教授 菅 宏)