純物質と不純物を化学する

Ver.1.0.0

鹿島　長次

(2015.3)

目次

1. まえがき 3

森羅万象は全て混ざり物 3
NON-JAPA と HON-JAPA 4

2. 純と不純の境目 7

感度以下の存在は無 7
人工甘味料は砂糖の代用品 9
不純物の量に比例する種々の性質 11
糖度は甘さの目安に過ぎない指標 14
宇宙を形作る全原子数は無量大数 16
不純物の濃度が 1 涅槃寂静で絶対的な純粋 18

3. 神のみぞ知る純の限界 22

純と不純を調べる分析法 22
宝飾品のようなメートル原器 24
純水の作り方 29
最少検出限界は質量分析計で 32
僅か 170 個の分子に感じる雌の蚕蛾の魅力 35

4. 純な世界を目指して 38

温度で変わる空気中の水蒸気量 38
水の中の水素イオンと水酸イオン 42
水と油の中を右往左往する不純物 44
再結晶は純の世界への王道 47
クロマトグラフィーは純の世界への近道 49

5. 純物質の性質の足し算に必ずしもなりえない混合物の性質 51

性質を引き算にする緩衝溶液 51
貧者の黄金 53
0℃では凍らない海の水 54
水に加えても体積の増えない硫酸 58

6. 主役を務める不純物 61

麻薬と危険ドラッグ 61
ギネスブックが猛毒と認めたダイオキシン 63

食べ続けても安心な ADI 基準 67
色の不純物は即是空 70
金属原子の整然とした秩序を乱す不純物 73
不純物により変わる半導体素子の性能 76
身の回りで出続ける放射線 79
内と外からの放射線に曝されている身体 82
原爆と原発は一字違いの同じ仲間 85
甲状腺に蓄積し易いヨウ素の放射性同位元素 89

7. 種々の現れ方をする不純物の性質 91

食い合わせもある物質同士の間柄 91
目立ちたがり屋の性質を利用する分析 93
数に対する古代中国の思想の奥深さ 96

索引 99

1. まえがき

森羅万象は全て混ざり物

地球をはじめとして宇宙を構成している万物は非常に多くの分子やイオンの集合によってできているという考えを現代の自然科学では基礎にしています。集合する仕方が異なれば水と氷のように同じ分子が集合した物質でも非常に異なる性質を示しますから、分子の集合の仕方により物質はそれぞれ個性のある性質や機能を示します。しかも、この物質の性質や機能が組み合わされて、万物は複雑な性質や機能をかもし出しています。このように物質の、そして万物のもとになる分子やイオンは種々の原子が強い力で結び付いて形作られていますが、それらの原子の結び付きの違いにより異なる性質や機能を示す 5000 万種類以上の分子やイオンが現在までに調べられています。膨大な種類の分子やイオンを構成している原子は自然界にわずかに 90 種類しか存在していません。さらに、これらの原子は中性子と陽子と電子の 3 種の粒子が極めて大きなエネルギーで結び付けられてできています。これらの関係をまとめますと中性子と陽子と電子の 3 種の粒子が集合して地球上の万物が作り出されており、その 3 種の粒子の集合の仕方により万物の性質や機能が発現していると考えることができます。古く中国では、火と水と木と金と土の 5 種の物からできているという五行思想で森羅万象を考えていましたが、現代の自然科学の考え方は三行思想と表現することも出来るように思います。

当然、この 3 種の粒子の集合の仕方が変化すれば、原子やイオンが変りますからその性質が変化しますし、原子やイオンの集合の仕方が変化すれば分子の性質や機能が変化します。分子やイオンの集合の仕方が変化すれば物質の性質や機能が変化しますし、物質の性質や機能が変化すれば万物の組織や性質や機能も変化します。このような種々の段階の変化の中で、中性子と陽子と電子の 3 種の粒子の間の変化は非常に大きなエネルギーの変化を伴いますから極めて限られています。同じように陽子と中性子の集合の変化による原子の種類の変化も特定の場合に限られています。原子を結び付けている結合の組み替える変化を化学反応と呼んでいますが、その結合の強さは 50～150kcal/mol ですから、150℃程度の加熱あるいは紫外線の照射により化学反応が容易に進行します。この場合にも分子を構成する原子の種類も結合の仕方も変化しますから、物質が変化し万物の組織や機能も変化します。しかも、普遍的に地球上に存在する水や空気がこれらの種々の変化に時として関与しますから、地球上の万物は時を経ることにより次第に変化し、その組織や機能や性質を変化させてゆきます。さらに、分子が集合して形作られている物質も時間の経過や環境の変化により集合の仕方を変えてより安定な状態になりますから、物質の組織や機能も変化します。

水や蛋白質や脂質など約 5000 種類の物質が複雑に絡み合って細胞が形作られ、多くの細胞で構成されている五臓六腑など種々の器官の働きで人間は生き続けています。この人間が地球上ではただ一人で生きてゆけませんから、家族は身を寄せ合って暮らし、争い合

ったり援け合ったりしながら社会の中で生活をしています。さらに、種々の性格や能力を持った人間が 1.2 億人以上も集まって日本という国を形成していますが、大きさも人種も宗教も思想も経済状態も国力も違う 150 以上の国と地域で世界は成り立っています。

Non-Japa と Hon-Japa

国際基督教大学には外国人、日本人との間の混血児、変な日本人、日本育ちの日本人を意味する Non-Japa（ノンジャパ）、Han-Japa（半ジャパ）、Hen-Japa（変ジャパ）、Hon-Japa（本ジャパ）という冗談まじりの区分が存在するそうですが、その区分の基礎になるものは何なのでしょうか。Non-Japa と Hon-Japa は当人の国籍で明らかに区分できますし、Han-Japa は親の国籍で区分されると思われますが、全ての学生が常に国籍を明示して国際基督教大学に通学しているとは思えませんから、この区分の基礎になるものは国籍だけではないようです。Hen-Japa と Hon-Japa は明らかに国籍による区分ではありませんから、言語や生活習慣や性格や価値観の違いによるものと思われます。

大銀杏の丁髷を付け、腰に廻しを絞めて、古式に則って戦う相撲は文部科学省が日本の国技と認めています。当然、横綱を目指して土俵の上で日夜精進している多くの力士は文部科学省が考える代表的な日本人と思われますが、モンゴル共和国の国籍を持つ力士が現役横綱を務めています。第 64 代横綱の曙関はハワイ生まれのアメリカ人でしたが、1996 年に日本国籍を取得しましたから、彼の性格や習慣や価値観などが全く変わらないままに Non-Japa から Hon-Japa に代わってしまいました。近年の多くの横綱力士は Non-Japa ですが、平幕力士の多くは Hon-Japa ということになります。全力士の数と比較して Hon-Japa の力士数の割合は国籍に関する力士集団の日本人の純度に相当しますが、古くからの日本人の習慣と価値観を持つという日本人の定義に従えば、力士集団の日本人の純度はかなり高いものと思われます。

図 1-1 には著者のパスポートの一部を示しましたが、このパスポートを持つものは日本の国籍を持つ Hon-Japa であることを保証してくれます。日本の国内には約 1.2 億人の人間が住んでいますが、日本国籍を持つ Hon-Japa と Hen-Japa だけではなく多くの Non-Japa も含まれています。日本に住む総人口 1.2 億人に対する Hon-Japa と Hen-Japa の割合が日本人の純度を意味しますが、国内の日本人の純度は力士集団の日本人の純度

図1−1著者のパスポートの一部分

と比較してあまり差がないように思います。髪と瞳が黒く日本語を喋る人を日本人と定義すれば日本国内における日本人の純度も変化します。総力士数あるいは日本の総人口などの母体集団が同じであっても、定義する項目が異なればその純度は変化してしまいます。

人間の胃の中はかなり強い酸性に整えられていますから、炭酸カルシウムを多く含む水を飲むと酸の中和反応が起こり、酸性度は下がってしまいます。当然胃の機能が低下して多くの人は消化不良を起こしてしまいます。日本は火山国ですから、あまり炭酸カルシウムの溶け込んだ地下水が湧き出しておりませんが、石灰石を主体とした地殻に覆われているヨーロッパでは炭酸カルシウムを多量に含む地下水が各地に湧き出しています。ヨーロッパの旅行中に多くの日本人が消化不良を起こしますが、高い濃度で炭酸カルシウムの溶けた生水を飲んでしまったことがしばしば原因となっています。反対に、胃酸過多の症状を持つ人にとっては胃の機能を向上させる働きを持ちますから、炭酸カルシウムの多く溶けた水をクスリのように飲用します。また、多少炭酸カルシウムを含む水はお茶の味を引き立たせると云われて昔から日本でも珍重されています。このように炭酸カルシウムの濃度が飲み水の品質に大きく影響を与えていますから、水中に含まれる炭酸カルシウムの濃度（mg/L）を硬度として表しています。日本では水の硬度が 100 mg/L 以下を軟水、220 mg/L 以上を硬水として定義しています。著者は永年軟水に慣れ親しんできたこともあって、余り硬度の高い水を好みませんが、ヨーロッパの人は硬度が高く二酸化炭素を多く含む水をミネラルウォーターと呼んで珍重しています。ちなみに、泡が出るほどに二酸化炭素を含んでいる水を炭酸水（英語では Carbonated Water）と呼んでいます。

日本国内には水道法という法律が施行されており、上水道に供給する水の水質基準が詳細に規定されています。これにより、供給される水は種々の毒性物質や病原生物、異常な味や臭いから汚染されていないことが義務付けられていますが、その第 2 項には衛生上の措置として給水の残留塩素を遊離残留塩素として 0.1mg/L 以上保持するよう規定しています。当然供給元から近い末端と遠い末端では単体塩素の消費される量が異なりますから、必要量以上に単体塩素が注入され、残留することになります。このようにして残留した単体塩素は水道水の特異な悪臭の原因になるばかりでなく、大気中に拡散してゆきます。

酸素原子に 2 個の水素原子が結合した H_2O の分子式を持つ分子を水と呼んでいますが、硬水には水に 220 mg/L 以上の炭酸カルシウムを含んでいますから、水の純度は 99.978%以下と考えることができ、軟水は 99.99%以上の水の純度を持つと考えることができます。水道法による水質基準では水道水は日常生活に支障のない程度には純粋の水ですが、水の純度が 99.99999%以下ですから決して純粋の水ではありません。概念的には純度が 100%の物質を**純**物質といい、物質に含まれる純物質以外の成分を**不純**物といいます。硬水も軟水も水道水も 100%より低い純度の水ですから純物質ではなく、炭酸カルシウムや単体塩素が不純物として含まれていることになります。

中性子と陽子と電子の 3 種の粒子が複雑に集まって自然界も社会も全て出来上がっています。当然、3 種の粒子の性質を基に原子はそれぞれ種々の性質や特性を示します。多

くの原子で構成されている分子はそれぞれの原子の性質が影響しあって総合的に分子の性質を醸し出しています。さらに、種々の分子が集合して形作られる物質はそれぞれの分子の性質の総合した性質を示します。化学が種々の物質の性質を調べて日常生活に役立てることを目的とする学問ですから、化学者は 3 種の粒子や原子や分子の個々の性質を解明し、それらの性質の互いの影響の仕方などを調べてきました。原子や分子を純粋な形にして、その性質や特性を明らかにすることが化学の基本の手段・方法の一つとなりますし、それらの純粋な原子や分子が互いに影響する仕方を解析することが次なる化学の基本の手段・方法となります。

本書では**純**物質の概念を改めて考え直し、化学の基本的な手段・方法により得られている知識や過去の成果を基にして、純物質に対する**不純**物の影響の仕方を独善的に考えてゆこうと思います。日常生活を取り巻く種々の物質の純度と不純物の関わり方を考え、何か一つでも化学の研究や教育に役立つものが見つけ出せれば良いと思っております。また、物質の純度と不純物の関わりを考えることで日常生活を豊かにする助けになれば、本書はさらなる意義を持つことになると思われます。

2. 純と不純の境目

感度以下の存在は無

西欧では人間の感じる基本的な味覚は酸っぱい、甘い、苦い、塩っぱいの 4 味と考えられてきましたが、日本では酸っぱい、甘い、苦い、塩っぱいのほかに旨いの味が加わっています。これらの酸っぱい、甘い、苦い、塩っぱい、旨いの味覚を感じさせる味覚物質が水溶液となって口の中に入り、舌の味覚を感知する部分に接触したときに味覚として感じられます。水は全く味覚物質の性質を持っていませんから何の味も感じませんが、これらの種々の味覚を感じさせる物質は水によく溶けますから、水に溶け込んでいる味覚物質の濃度が高いほど、舌の上の味覚を感じる部分と接触する確率が高くなり、味を強く感じるようになります。しかし、舌の上の味覚を感じる部分の数には限界がありますから、味覚物質の濃度がある値より高くなっても、より強い味覚を感じなくなって飽和してしまいます。

コーヒー豆は大きくアラビカとロブスタとリベリカの 3 種に分類されるアフリカ原産のコーヒーノキの種子で、コーヒーの味に大きく影響するクロロゲン酸やカフェインのほかに発芽に必要な糖分や蛋白質や脂質を多く含んでいます。このコーヒー豆を高温で焙煎してもカフェインはあまり変性しませんが、クロロゲン酸は図 2-1 に示すキナ酸とカフェ酸に分解しますから苦味や酸味が強くなります。さらに高温で焙煎しますとメイラード反応と呼ばれる熱分解反応が進行して、含まれる糖分と蛋白質がコーヒー独特の匂い成分に分解します。焙煎によるこれらの分解生成物はコーヒーメラノイジンと総称され、コーヒーの香りのもとになる揮発性成分としては約 900 種類の化合物が調べられています。中でもダマセノン、ギ酸スルファニルメチルブチル、メチオナール、フリルメタンチオール、フラネオール、ソトロン、グアイアコール、ビニルグアイアコール、エチルグアイアコール、バニリン、ジメチルエチルピラジン、ジエチルメチルピラジンなどの図 2-1 に構造を

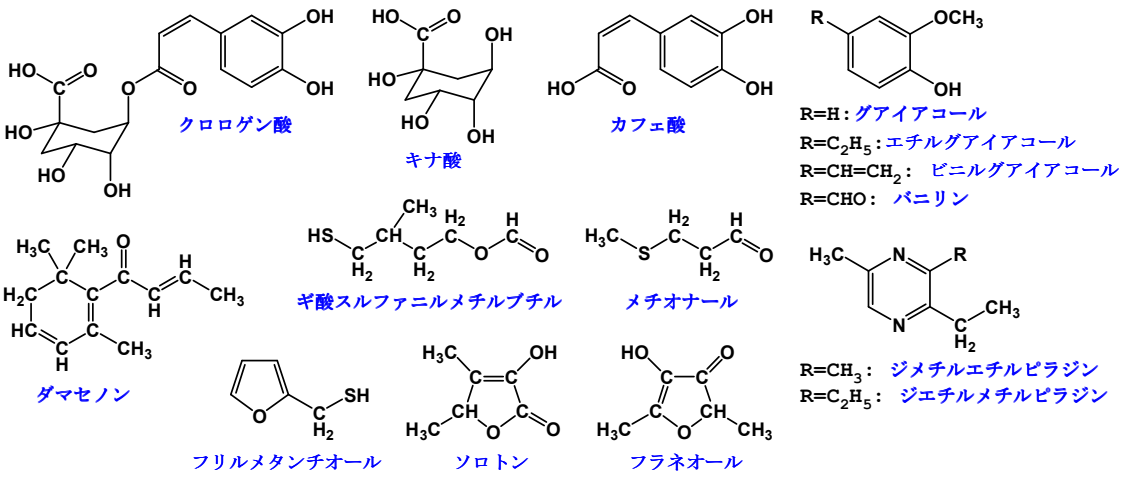


図2-1　コーヒーの香り成分

示した成分がコーヒーの香りを大きく特徴づけています。

砂糖を入れないブラックコーヒーは苦味ばかりでほとんど甘味を感じませんが、これに砂糖を加えますと苦味に甘味が加味されます。コーヒーの味にこだわるレストランや喫茶店では真っ白な砂糖ではなく若干褐色のコーヒーシュガーが用意されていますが、多くの食堂には真っ白な砂糖が 2g 入った袋入りの砂糖が用意されています。袋の中の全部の砂糖をコーヒーカップに入れますと多くの人が適度に甘く感じて満足しますが、甘い飲み物を好む人は 2 袋の砂糖を入れて甘いコーヒーを楽しみます。著者は若干甘過ぎるように感じますから、1 袋の約半分ほど入れてコーヒーを楽しみます。入れる砂糖の量をもっと減らして、苦味が強くわずかに甘味を感じるほどにしたコーヒーが食後の甘いデザートには適しています。

甘味調味料の主役を務める砂糖はブラジルやインドやキューバなどの温暖な地域で栽培されているサトウキビから主に製造されています。サトウキビはイネ科の植物で、茎の部分に多くの砂糖を含んでいますから、裁断した茎から絞り出した汁を濃縮して砂糖を取り出していますが、その汁の中には砂糖のほかにゴミや繊維やリグニンやミネラルなどの多くの不純物が含まれています。ろ過や吸着や再結晶などの多くの精製工程を重ねて不純物の少ない砂糖が作られていますが、これらの精製過程で甘味以外の風味や香りも取り除かれてしまいます。そのため不純物の量や結晶の大きさなどにより、図 2-2 に示すように不純物の多い黒砂糖（図 2-2 の 4）、不純物をほとんど含まない上白糖（図 2-2 の 1）やグラニュー糖（図 2-2 の 2）や氷砂糖（図 2-2 の 3）、製造過程で砂糖が一部炭化したザラメ（図 2-2 の 6）や三温糖（図 2-2 の 5）やコーヒーシュガーなど種々の砂糖が市販されています。

図２－２　市販の各種の砂糖

全く味のない水に砂糖を加えた砂糖水は甘く感じられますし、砂糖を減らせば減らすほど甘さが弱くなり、砂糖の量と甘さの間には比例関係がみられます。さらに水に加える砂糖を減らしてゆき砂糖の濃度を 0.61%（重量%）以下にしますと、もはや砂糖の甘味が平均的な人間には感じられ無くなると報告されています。この砂糖水の場合に砂糖は純粋の水に対して不純物に相当しますから、不純物の性質の強さはその含有量に比例することを意味しています。人間の感じる砂糖の最小濃度が砂糖に対する味覚の感度に相当し、含まれる砂糖がこれ以下の濃度では混在を感じられません。米国で販売されているケーキが一般的に甘さを強く感じさせますから、米国人は日本人よりも砂糖に対する味覚の感度が悪いのかもしれません。個人的にも、精神的にも、年齢的にも、民族的にも、季節的にも味

覚の感度には多少の違いがあります。言い換えれば、感度以下に混在する不純物は含まれていないことと同じ意味を持ちますから、不純物を含まない純粋な物質と考えることができます。**不純**と**純**の境目は絶対的ではありませんが、感度以下の存在は**無**を意味し、**純**はそこに含まれる全て不純物の存在が**無**の状態を意味します。

人工甘味料は砂糖の代用品

栄養として摂取した砂糖やでんぷんは酵素でブドウ糖に加水分解され、赤血球に結合した蛋白質に包み込まれ、脳や筋肉などのエネルギーを必要とする部位まで赤血球と共に移送されます。移送先でブドウ糖は酵素の働きで二酸化炭素まで酸化され活力となるエネルギーを供給します。このブドウ糖の移送と二酸化炭素までの酸化分解を制御するホルモンはインスリンと呼ばれる蛋白質で、健康な状態では脳や筋肉などの部位でエネルギーを必要とするときに、インスリンが分泌され、各部位の細胞までブドウ糖を必要に応じて移送します。インスリンの分泌異常の場合やインスリンが効果的に働かない場合や移送先でブドウ糖を細胞に受け渡すことが正常にできない場合には、血液中のブドウ糖の濃度が高くなり、移送先の部位でブドウ糖の不足が起こります。この疾患を糖尿病と呼び、各部位ではエネルギーが不足しますから、手先などに痺れを感じ、筋力が低下し、心臓の動きが不調になることもあります。また、脳にエネルギーが不足するために神経にも障害が起こりますから、眼の網膜症が発症することもあります。糖尿病患者の食事を改良するために、ブドウ糖を生成することなく甘味の味覚を与える砂糖の代用の物質が人工甘味料として用意されています。

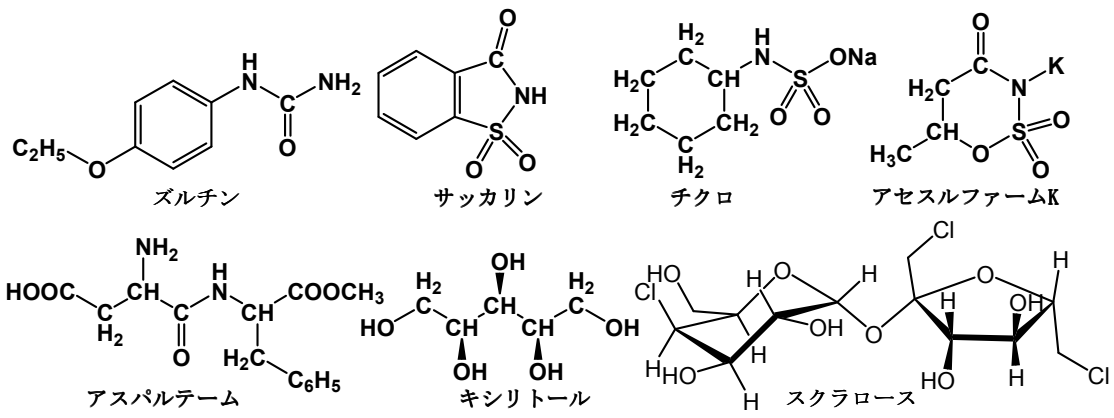


図2－3　人工甘味料の構造

第 2 次世界大戦直後の食糧難の時代に、日本国内では砂糖の供給が不足しましたが、そのときに甘味の味覚物質として、図 2-3 に示すような分子構造を持つズルチンとサッカリンが我が家の台所にも登場しました。ズルチンが大量に使用された時代もありましたが、肝臓障害や発癌の危険性があるために現在では使用禁止になってしまいました。サッカリンも発癌の危険性が仄めかされましたが、良く研究した結果人間に決定的な害毒を与えるものではないと結論付けられ、現在では人工甘味料として認可されています。

これらの薬品は甘味のほかに若干の苦味を伴いますので、その後種々の甘味の味覚物質が開発されました。チクロは砂糖に近い甘味を持ち、良く水に溶け、熱に安定なために、調理をしても甘味が変化しません。チクロは発癌性や催奇形性の疑いが持たれて日本と米国では使用が禁止されましたが、EU や中国では現在でも使用されているために、それらの地方からの食品の輸入において問題の発生することがあります。アスパルテームはアスパラギン酸とフェニルアラニンメチルエステルがペプチド結合した化合物で、体内ではほとんど代謝されずに排泄されてしまいますが、砂糖とは若干味わいが異なり、かなり加水分解しやすい欠点も持っています。フェニルケトン症を患う人にとってはフェニルアラニンを多く摂取することは良くありませんから、アスパルテームを多用することも良くありません。、アスパルテームの甘味の味覚部分がアスパラギン酸の部分と考えられ、種々改良の研究がなされました。その結果、フェニルアラニンメチルエステルの代わりに、アラニンの誘導体でも砂糖の 100 倍程度の甘味を示しすことが報告されています。

アセスルファム K はサッカリンと類似の部分構造を持つ人工甘味料で、若干苦味がありますが、耐熱性に優れています。キシリトールは糖質の一種ですが、水酸基以外に官能基を持たないため、微生物で醗酵しても酸性物質を代謝しません。甘味の強さはあまり優れていませんが、口の中に残っても歯を傷めることがありませんから、ガムなどには適した甘味料と考えられています。1970 年代のはじめに開発されたスクラロースはガラクトースの部分構造として結合した 8 つの水酸基の 3 つが塩素原子で置き換わった構造をしていますが、ガラクトースと異なりアミラーゼなどの消化酵素の影響を受けませんから、ほとんど人体に吸収できず栄養価のない極めて安定な甘味料です。砂糖の甘味を感じる最も希薄な水溶液の濃度は 0.61%ですが、スクラロースの甘味を感じる最小量は 0.0006%の水溶液ですから、甘味の効果が約 1000 倍強いと考えられます。濃度が高くなるとこの比率は若干低くなりますから、平均値としては 600 倍程度と考えられています。現在までにスクラロースは発癌性や毒性がほとんど確認されていませんから、安心して利用でき、しかもこのように強い甘味の性質を示しながら、その味わいは極めて砂糖に類似しています。

これらの人工甘味料は強い甘味の性質を示しますが、若干苦味や酸味などの味を伴うものもあり、砂糖とは異なる味わいを持っています。そのため少量の砂糖や果糖と併用して、味わい

表 2-1　甘味料の甘味の強さ

甘味料	甘味の強さ	
	重さ当たり	モル当たり
砂糖	1	1
ブドウ糖	0.74	1.4
果糖	1.73	3.3
ズルチン	250	475
サッカリン	400	748
アスパルテーム	180	209
チクロ	30	51
アセスルファム K	200	340
キシリトール	1.0	2.2
スクラロース	600	517

を砂糖に近いものに整えながらブドウ糖の生成を最小限にするように利用されています。糖尿病を患う人のためばかりでなく、栄養過多の人の健康食や肥満を気にする人のための美容食にも、人工甘味料が多く使われています。現在はサッカリンとアセスルファム K がその人工甘味料として多く使用されていますが、将来スクラロースが代表的な人工甘味料になるものと思われます。

このように近年開発された人工甘味料など種々の甘味料の甘味の強さと砂糖の甘味の強さを重量%濃度とモル%濃度により表 2-1 に比較しました。重量%濃度による比較は同じ重さの甘味料の甘さの比較ですから実生活において便利です。モル%濃度による比較は同じ分子数の甘味料の甘さの比較で、甘味料が接触ししたときに感じる味覚の強さ（感度）を示しています。甘味料の個々の性質により味覚を感じる部分との接触の仕方に違いがありますから、同じ数の同じような糖類が接触してもブドウ糖と果糖のように感じる感度は異なってしまいます。当然、感度以下に混在する物質は含まれていないことと同じ意味を持ちますから、個々の不純物の性質により同じ濃度を含んでいても、純粋な物質と考えられる場合もありますし、不純物が混在すると考えられる場合もあります。不純物の性質により**不純**と**純**の境目は異なり絶対的な濃度では表せません。

不純物の量に比例する種々の性質

古池に蛙が飛び込むとその部分の水が押しのけられますが、同時に押しのけられた水が周囲の水面を押し上げ、水面には凸凹の同心円状に水面の高低が生じます。水面より高い部分の水は周囲に流れ出しますから、高い部分の外側に高い部分が移動して波として伝搬してゆき、水面は元の状態に戻ります。この波の伝搬する速度の速い媒体では大きな円を描いて進みますが、速度の遅い媒体では小さな円を描いて進みます。ある線を境に波の伝播速度が遅くなる場合には図 2-4 に示すように、それぞれの描く円が小さくなりますから接戦を結んだ包絡線は曲がり、波の進行方向も曲がってしまいます。

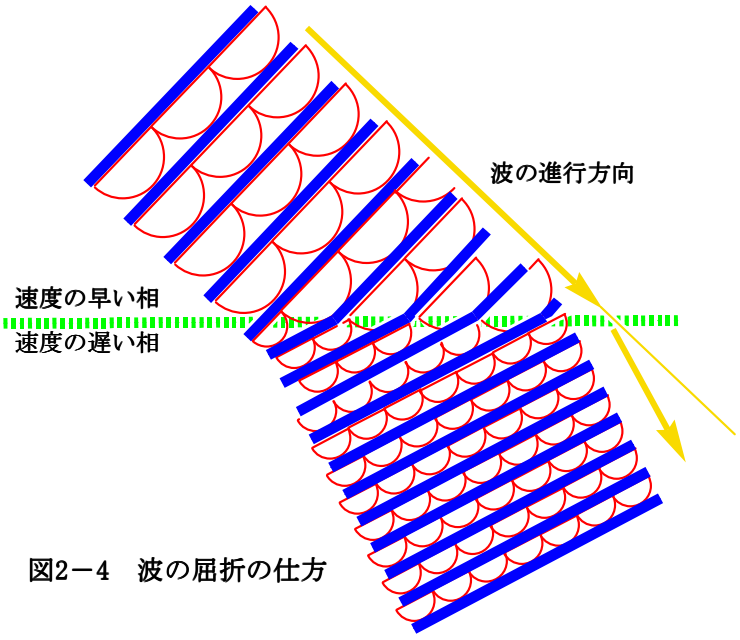


図2－4　波の屈折の仕方

Maxwell は磁場と電場の立体的な関係を論理的に合理化し、光が通過する物質の誘電率を ε、誘磁率を μ とするときに、光の

伝播する速さ c が式 2-1 のような関係を持っていることを示しています。これらの誘電率も誘磁率も真空中では定数ですから、光の速さも定数の 299792458m/s となり 1 秒間に地球の周りを約 7 周半走ると概算されます。しかし大きな誘電率と誘磁率を示す物質の中ではその速度は遅くなります。分子の密度が小さいために誘電率も誘磁率も小さな空気中から光が水面を通って密度が高い水の中に入る時には、式 2-1 に従い光の速度が遅くなりますから、図 2-4 のように水面で光の進行方向が曲がります。この現象を屈折といい、真空中に対する屈折の大きさを屈折率と呼んでいます。真空中の誘電率と誘磁率をそれぞれ ε_0 と μ_0、光が通過する物質の誘電率と誘磁率をそれぞれ ε と μ としますと、屈折率 n は式 2-2 のように電磁波がそれぞれの物質中を伝播する速度の比で表されます。ただし、物質中の光の伝播速度は v とします。この誘電率も誘磁率は物質の密度や温度により変化しますから、屈折率もこれらの影響を受けます。

$$c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon \cdot \mu}} \qquad \text{式 2－1}$$

$$n = \frac{c}{v} = \sqrt{\frac{\varepsilon\mu}{\varepsilon_0\mu_0}} \qquad \text{式 2－2}$$

光がその振幅に比較して非常に狭い隙間しか持たない縞目状の物質の中を通過するときには、縞目に対して振動面の平行な光はこの物質を通過できますが、縞目に対して直交した振動面を持つ光は縞目に衝突してしまい通過することができません。当然、偏光と呼ばれる一方向の振動面のみを持つ光波だけがこのような縞目を持つ物質を通過してきます。図 2-5の赤線のように光は規則的に変化する波の運動をしながらエネルギーを伝播してゆ

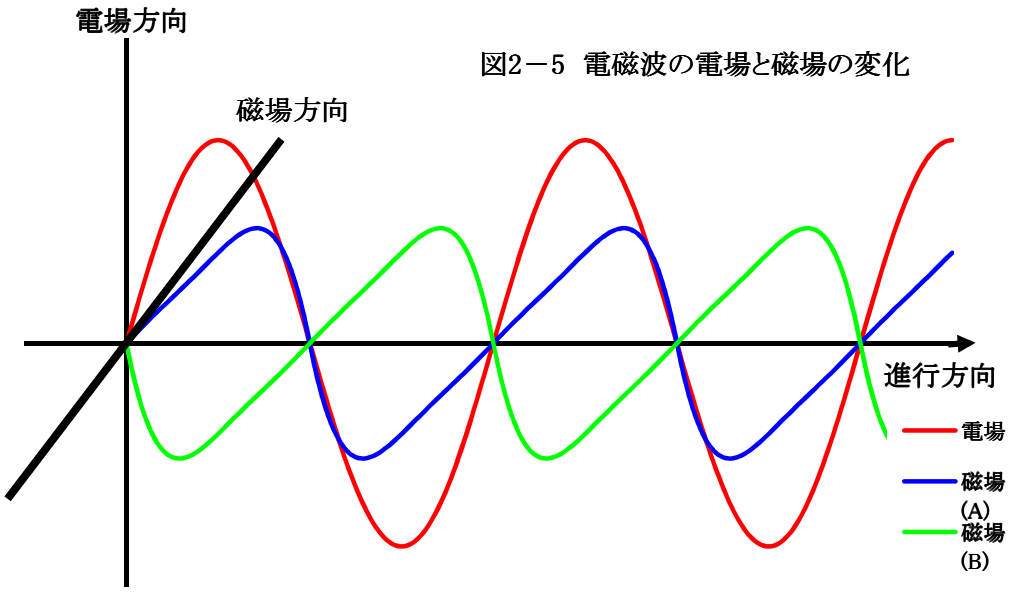
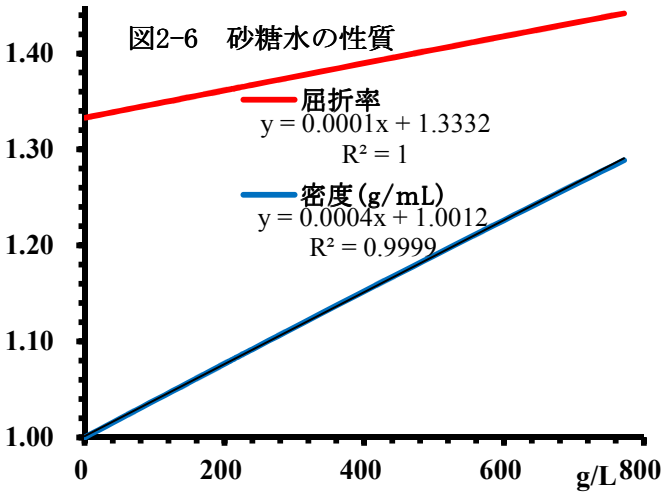


図2－5　電磁波の電場と磁場の変化

きますが、そのとき電場の変化に従って磁場が電磁誘導されます。ここで誘起される磁場の波の振動面は電場の波の振動面に直交し、周期は同期されています。しかし、光には正負の2種のスピン量子数があるために、電場の振動面に対して図2-5（A）のように左に直交した磁場を誘起する光と、図2-5（B）のように右に直交する光が同じ割合で混ざっています。そのため光束などのように光の波の集合した場合には電場が一方向に揃った偏光においても、磁場の振動面が左右互いに打ち消されて全体として磁場を示しません。

原子の内部では原子核の周囲に電荷を持った電子が動き回っていますから、原子もそれぞれ誘電率と誘磁率を示しますが、分子はそのような原子が様々な並び方で種々の組み合わせで集合しています。光は電場と磁場が周期的に変化する波の性質を持っており、大きな誘電率と誘磁率を示す物質の中ではその速度は遅くなりますが、分子の中の誘電率と誘磁率が異なりますから分子の中で光が屈折して曲がります。光には正負の 2 種のスピン量子数があるために、電場の振動面に対して左に直交した磁場を誘起する光と右に直交する光が同じ割合で混ざっており、電場の振動面が一方向に揃った偏光の場合にも、磁場の振動面が左右同じ割合で混ざっています。このような左右同じ割合で磁場の振動面を持つ偏光が分子内に対称性を持たない分子の中を通過するときには、磁場が左の振動面を持つ光と右の振動面を持つ光では誘起される誘電率にも誘磁率にも違いが生じます。そのために両方の光では屈折率に違いが生まれますから、偏光の電場の振動面が回転してしまいます。この現象を旋光といい、分子内に対称性を持たないために旋光を引き起こすこのような物質を光学活性物質と呼び、この光学活性物質の密度が高いほど大きな旋光能を示します。

物質を水に溶かしますと水溶液の重さは水の重さと溶かし込む物質の重さの和になりますから、水溶液の重さは溶かし込む物質の重さに比例します。また、水溶液中では水と物質の間に一定の相互作用が働きますから、水溶液の体積は物質の量に比例して変化します。物質の重さとその体積の割合が物質の密度(あるいは比重)を意味し、メートル法に基いて 4℃の水の密度を 1g/mL と標準化していますから、水溶液の密度も溶かし込む物質の重さに比例します。当然、砂糖を純粋の水に溶かすときには、砂糖の量が多くなるほど砂糖水の密度は変化します。実際報告されている砂糖水の濃度とその密度の関係を図 2-6 に赤色線で示しますが、極めて良い比例関係が認められます。



全ての物質が示すこれらの屈折率や密度や旋光度などの物理量はそれぞれ物質固有の値を示しますが、屈折率も旋光度も物質の密度に比例する物理的な性質ですから、これらの物理量にも加

成性が成り立ちます。実際、図 2-6 には砂糖水の濃度とその屈折率の関係を青色線で合わせて示しすように、砂糖水のこれらの物理量も濃度に比例します。

純粋の水に対して不純物となる砂糖の量が変化しますと、密度や屈折率や旋光度などの物理量の変化する関係があり、このように物理量が不純物の量に比例する傾向は種々の純粋な物質と不純物の多くの場合に認められます。しかも密度や屈折率が 0.001%(10ppm)の差を意味のある優位の値として測定できますから、0.001%の不純物の存在が検知できます。0.61%の感度をもつ甘さの味覚と比較しますと、密度や屈折率を用いた測定法の感度は約 500 倍と見積ることができます。同じ濃度の不純物を含んでいても測定法を変えますと、**純**と**不純**の境目も大きく変化します。

糖度は甘さの目安に過ぎない指標

水に溶け込んでいる砂糖の濃度が高いほど、舌の上の甘味を感じる部分と接触する確率が高くなり、甘味を強く感じるようになります。しかし、味覚の感度は個人的にも、精神的にも、年齢的にも、民族的にも、季節的にも多少の違いがあります。その上、砂糖の濃度がある値より低い時には甘味が感じられませんし、舌の上の甘味を感じる部分の数には限界がありますから、濃度が高くなってもより強い味覚を感じなくなって飽和してしまいます。味覚と比較して、密度や屈折率や旋光度は安定した高い感度を持っていますし、広い濃度領域にわたり砂糖水の濃度に対して高い比例関係が認められますから、砂糖の濃度を正確に定量的に測定することができます。

Brix は針金の伸び縮みやアルコールの濃度の測定など種々の測定法の研究をしましたが、その一環として砂糖水の甘さの測定法も研究し、砂糖水中の砂糖の重量%濃度を Brix 値と定義して砂糖の純度や砂糖水の甘さを表す指標としました。この定義により溶液 100g 中に 1g の砂糖が含まれる砂糖水は Brix 値 1%に相当しますし、250g の砂糖を 1L の水に溶かしますと Brix 値 20%の砂糖水を作ることができます。主に砂糖を取り扱う企業や研究機関では Brix 値を測定する糖度計に屈折計を改良し、得られる Brix 値を砂糖の純度や砂糖水の甘さを表す糖度として便利な指標にしました。

コーヒー豆は味に大きく影響するクロロゲン酸やカフェインのほかに発芽に必要な糖分や蛋白質や脂質を多く含んでいます。このコーヒー豆を高温で焙煎しますと、カフェインはあまり変性しませんが、クロロゲン酸はキナ酸とカフェ酸に分解しますから苦味や酸味が強くなります。さらに高温での焙煎による熱分解でコーヒーの香りのもとになる揮発性成分としては約 900 種類の化合物が生成してきます。コーヒーは純粋の水に多くの種類の苦味や香りの成分が不純物として含んでいますが、さらに砂糖を加えますと苦味や香りのほかに甘味も加味されます。このように水に 2 種類以上の物質が溶けた混合水溶液では、溶けている全ての物質と水の重さの総和が水溶液の重さに相当します。また、水が圧倒的に多く存在するために、それぞれの物質と水の間に独立に相互作用しますから、それぞれの物質の濃度に比例して水溶液の体積は変化します。言い換えれば、2 種類以上の物質が

溶けた混合水溶液の密度は、それぞれの物質に由来する密度の総和になり加成性が認められます。屈折率や旋光度が密度に依存する物理量ですから、これらの物理量も個々の濃度に比例し、全ての物質の物理量には加成性が成り立ちます。

屈折率をもとにした糖度計は極めて軽便な測定器で簡単に糖度を測定できますから、果物や野菜の汁を糖度計に入れて糖度を測ることに利用されるようになりました。この糖度は甘さを示す指標ですから、近年スーパーマッケットの青果物売り場などでは果物や野菜の甘みを示す値として表示するようになっています。しかし、屈折率の値をもとにしたこの糖度計は砂糖水中の砂糖の濃度を測定することに特化した測定器で、固有の屈折率を持つ他の物質が含まれる溶液の糖度測定に利用すると、それらの全ての成分の物理量の総和として測定されてしまいますから、この糖度計による砂糖の糖度の測定には本来適当ではありません。果物や野菜の汁には砂糖ばかりでなく果糖やブドウ糖などの種々の糖類、クエン酸や酒石酸などの酸類などが含まれていますから、この糖度計で測定した糖度の値には果糖やブドウ糖などの糖類のほかに酸類の影響が現れてくると思われます。さらに、熟しますと果物の糖類は発酵しますから一部エタノールに変化してゆきます。

これらの糖類と酸類とエタノールと食塩のそれぞれ 2 種の濃度の水溶液について、報告されている屈折率の値を表 2-2 に掲げておきます。糖度が屈折率の値をもとに算出されていますから、これらの物質の 2 種の濃度溶液の屈折率から糖度を見積もり表 2-2 に併せて掲げました。ここに掲げた 3 種の糖類の屈折率は偶然にも極めて近い値を示していますから、糖度計でこれらの 3 種の糖類の濃度は測定できます。しかし、表 2-1 に掲げたように砂糖と果糖とブドウ糖の甘味の味覚の感度が異なりますから、表 2-2 に合わせて掲げたように同じ糖度でも味覚で感じられる実質的な甘さには差があります。

また、酸類やエタノールや食塩などの水溶液も屈折率を示しますから、屈折率をもとにした糖度計で当然糖度は 0 ではありません。しかし、甘さ感度を示

表 2-2　糖類の糖度と屈折率と甘さ

物質名	g/L	屈折率	糖度	甘さ感度	実質甘さ
砂糖	10	1.3344	1.0	1.00	1.0
	100	1.3473	10.2		10.2
果糖	10	1.3344	1.0	1.75	1.8
	100	1.3471	10.1		17.7
ぶどう糖	10	1.3344	1.0	0.74	0.7
	100	1.3471	10.0		7.4
エタノール	10	1.3335	0.4	0.00	0.0
	100	1.3391	4.4		0.0
クエン酸	10	1.3343	0.9	0.00	0.0
	100	1.3456	9.0		0.0
酒石酸 Na	10	1.3346	1.1	0.00	0.0
	100	1.3487	11.2		0.0
食塩	10	1.3347	1.2	0.00	0.0
	100	1.3494	11.7		0.0

しませんから実質の甘さを感じないと思われます。果汁に含まれる糖類の成分比がそれぞれ果物の種類により異なり、クエン酸や酒石酸などの酸類が含まれますし、収穫後の時間の経過による果汁中の糖類の発酵によりエタノールが生成しますから、同じ糖度の果物でもぶどうや、リンゴやみかんなどの果物の種類やその新鮮さの違いにより、感じる実質の甘さが異なってくると思われます。

酸類やエタノールは甘さを感じませんが屈折率では糖度を示します。これに対して果糖やブドウ糖は糖度計でも味覚でも甘さを示します。これらの糖類や酸類やエタノールなどは糖度を測定するときに妨害物質として働きますから、青果売り場に表示されている糖度の値は果物の甘さをしめす目安に過ぎません。種々の測定法で不純物の存在を測定するとき、他の不純物の妨害物質としての働きも異なりますから、他の不純物の存在で**純**と**不純**の境目が揺らぎます。

宇宙を形作る全原子数は無量大数

錬金術に量的な考え方が取り入れられて化学という学問に進化した 19 世紀の初めに、水素や炭の燃焼や塩素と水素の反応などの気体の関与する反応から、Gay-Lussac は「気体の反応物と生成物の体積の比は、簡単な整数比で表される」という化学の基本となる法則を見出しました。さらに、Avogadro は原子量や分子量の概念に基いて「気体の種類に関わらず同じ体積中には同じ数の気体分子が含まれる」という仮説を唱えました。その後、Loschmidt が水に不溶な乳香と呼ばれる樹脂の一定の大きさの細粒を水に懸濁して、その浮力と重力の平衡状態から 0℃、1 気圧の $1cm^3$ の体積中に含まれる気体分子の数を 2.6869×10^{19} 個と見積もりました。

物質の分子量の数字に g（グラム）をつけた質量に含まれる物質量を 1mol（モル）として当初は定義されましたが、現在では、**モルは 12g の ^{12}C（質量数 12 の炭素原子）の中に存在する原子の数と等しい数の原子や分子の物質量**と定義されています。このモルの概念は日常生活に適応した物質量ですし、化学反応を理解する上で極めて便利なため、Loschmidt 数として見積もられた 0℃、1 気圧の $1cm^3$ の体積中に含まれる気体分子の数から、1mol の物質に含まれる分子の数に換算して Avogadro 定数と呼ばれる物理定数にしました。その後、種々の測定法により精度が向上して、現在では国際的な科学技術データ委員会で Avogadro 定数は $6.022\ 141\ 29\times\ 10^{23}mol^{-1}$ と決定されています。水蒸気 22.4L や水 18.0g や砂糖 342.3g や食塩 58.5g は 1mol に相当しますから、それぞれ $6.02x10^{23}$ 個の分子を含んでいることを意味します。

この Avogadro 定数のように大きな数字に対して中国と西欧ではかなり異なる考え方を持っているようです。西欧では 1000 の 1000 倍は Million（10^6）という単位で表していますが、この Million は、ラテン語で 1000 を意味する「mille」の末尾が「one」と語形変化した「millione」が語源とされていたようで 1000 の 1000 倍と考えられていたのではないでしょうか。その Million の 1000 倍は 1000 を 2 回 1000 倍するという意味でラテン語の 2 を意味

表 2-3　中国と西欧の数字の違い

中国の数		西欧の数	メートル法接頭語	
万	10^4			
	10^6	Million	メガ(mega)	ギリシャ語の大きい
億	10^8			
	10^9	Billion	ギガ(giga)	ギリシャ語の巨人
兆	10^{12}	Trillion	テラ(tera)	ギリシャ語の怪物
	10^{15}	Quadrillion	ペタ(peta)	ギリシャ語の 5
京(けい)	10^{16}			
	10^{18}	Quintillion	エクサ(exa)	ギリシャ語の 6
垓(がい)	10^{20}			
	10^{21}	Sextillion	ゼタ(zetta)	イタリア語の 7
秭(じょ)	10^{24}	Septillion	ヨタ(yotta)	イタリア語の 8
	10^{27}	Octillion		
穣(じょう)	10^{28}			
	10^{30}	Nonillion		
溝(こう)	10^{32}			
	10^{33}	Decillion		
澗(かん)	10^{36}	Undecillion		
	10^{39}	Duodecillion		
正(せい)	10^{40}			
	10^{42}	Tredecillion		
載(さい)	10^{44}			
	10^{45}	Quattuordecillion		
極(きょく)	10^{48}	Quindecillion		
	10^{51}	Sexdecillion		
恒河沙(ごうがしゃ)	10^{52}			
	10^{54}	Sepyendecillion		
阿僧祇(あそうぎ)	10^{56}			
	10^{57}	Octodecillion		
那由他(なゆた)	10^{60}	Novemdecillion		
	10^{63}	Viginttllion		
不可思議(ふかしぎ)	10^{64}			
無量大数(むりょうたいすう)	10^{68}			

する Bi を付けた Billion（10^9）という単位で表しています。さらにその 1000 倍、そのまた 1000 倍というように数字が大きくなるにつれて、ラテン語の 3 回、4 回、5 回…を意味する Tri、Quadri、Quinti…を付けて Trillion（10^{12}）、Quadrillion（10^{15}）、Quintillion（10^{18}）の単位としています。このような数の様式は指数関数ですから、無限に大きな数も表すことができますが、その数は無名数で哲学的な意味を持ちません。表 2-3 には 10^{63} までの大きな数を掲げましたが、その接頭語となるラテン語の数詞を赤字で示しておきました。メートル法も西欧の文化を基礎に制定されたものですから、表現は異なりますがその数の様式は極めて類似しています。

これに対して中国は全ての物事に文字を作り、それに個々に意味を持たせてゆく文化を持っていますから、十、百、千、万に続いて万の 10000 倍を億に、億の 10000 倍を兆というように個々の単位が作られています。この中国の数の様式では 4 桁ごとに単位を作らなければなりませんから、無限に大きな数を表すことはできませんが、意味のある文字を当て嵌めることができます。10^{64} は考えることができないほど大きな数ですから不可思議という単位が作られ、10^{68} ではもはや数えることができないほど大きな数ですから無量大数という単位が作られました。

Avogadro 定数は著者にとって想像を絶する大きな数字で実感を持つことができませんので、手元にある理科年表を繰りましたところ、地球の体積と地球の質量がそれぞれ 10.8×10^{23}L と 59.74×10^{23}kg と比較的近い数字で表されていました。80 日で世界一周ができるか否か賭け事になった時代とは違い、ジェット旅客機の進歩で地球が小さく感じられるようになった現代といっても、1 日 24 時間では 1 周の旅ができないほど地球は大きいと思いますから、Avogadro 定数が如何に大きな数か想像できます。

水素が 86%以上を占める太陽系の元素組成とその構成元素の原子量から求めた太陽系を構成する全原子の平均原子量が 1.45 ですから、この平均原子量と太陽系の質量から太陽系を構成する全ての原子が 1.37×10^{33}mol と算出されます。さらに Avogadro 定数を考慮しますと、太陽系を構成する全ての原子の数は 8.27×10^{56} 個と計算されます。さらに、地球からは太陽ような星の存在が約 2×10^{11} 個確認されていますから、1.7 無量大数（1.7×10^{68}）個の原子が地球で確認しうる全宇宙に存在していると概算できます。最小単位とも思える原子が種々様々に集合してできた物質で我々を取り巻く全宇宙は構成されていますが、それらの構成する全原子数が無量大数ですから、無量大数より大きな数は現実的にも哲学的にも意味のないものと仏教哲学では考えられたようで用意されていません。数は無限と思われますが古代中国の思想では有限のようで、その外にあるものは意味を持たないようです。

不純物の濃度が 1 涅槃寂静で絶対的な純粋

我々にとって充分に大きな地球の表面の 70.8%は海で覆われていますから、海の水も Avogadro 定数に近い 13.5×10^{23}g と見積もられています。100g の水に不純物 1 分子が溶け込んだときには、地球上の全海水に対して約 0.4mol の不純物を流し込んだ時の不純物の濃度

に相当します。分子量 342.3 の砂糖の場合には、123g の砂糖を地球上の全海水に溶かした濃度と見積もれますので、その重量%濃度は $9.1x10^{-21}$%となります。このように小さな値も日常生活ではほとんど出会うことがなくあまり馴染がありません。

割合を表す数も表 2-4 に纏めておきましたが、西欧と中国では思想的、哲学的に大いに異なります。西欧では分数で表すことが多く、最もよく使われている%（per cent）は日本語では百分率といい 100 を意味する cent と対するを意味する per に由来していますから、分母を 100 とした時の分子の値で表します。例えば、本体価格 100 円の商品の消費税 8%は 8 円になります。また、‰（permil）は 1000 に対する割合ですから、0.1%が 1‰に相当しま

表 2-4　中国と西欧の割合の違い

中国の数字		西欧の数字	メートル法接頭語	
分(ぶ)	10^{-1}		デシ(deci)	ラテン語の 0.1
厘(釐)(りん)	10^{-2}	percent(%)	センチ(centi)	ラテン語の 100
毛(毫)(もう)	10^{-3}	permil(‰)	ミリ(milli)	ラテン語の 1000
糸(絲)(し)	10^{-4}			
忽(こつ)	10^{-5}			
微(び)	10^{-6}	ppm, part per million	マイクロ(micro)	ギリシャ語の小さい
繊(せん)	10^{-7}			
沙(しゃ)	10^{-8}			
塵(じん)	10^{-9}	ppb, part per billion	ナノ(nano)	ギリシャ語の小人
埃(あい)	10^{-10}			
渺(びょう)	10^{-11}			
漠(ばく)	10^{-12}	ppt, part per trillion	ピコ(pico)	イタリア語の小さい
模糊(もこ)	10^{-13}			
逡巡(しゅんじゅん)	10^{-14}			
須臾(しゅゆ)	10^{-15}	ppq, part per quadrillion	フェムト(femto)	デンマーク語の 15
瞬息(しゅんそく)	10^{-16}			
弾指(だんし)	10^{-17}			
刹那(せつな)	10^{-18}	part per quintillion	アト(atto)	デンマーク語の 18
六徳(りっとく)	10^{-19}			
虚空(こくう)	10^{-20}			
清浄(しょうじょう)	10^{-21}	part per Sextillion	ゼプト(zepto)	ギリシャ語の 7
阿頼耶(あらや)	10^{-22}			
阿摩羅(あまら)	10^{-23}			
涅槃寂静（ねはんじゃくじょう）	10^{-24}	part per Septillion	ヨクト(yocto)	ギリシャ語の 8

す。さらに小さな割合を意味する ppm や ppb や ppt はそれぞれ part per million や part per billion や part per trillion の頭文字をとったもので分母を 10^6 や 10^9 や 10^{12} とする時の分子の値を意味します。あまり実用的ではありませんが、この様式に従えば水 100g 中に 1 分子の砂糖を溶かした砂糖水の濃度は 91part per Septillion と表現することになります。西欧ではこのように意味を持たない無名数に対する割合で表していますから、無限に小さな数も表すことが出来ますが、全く哲学的意味を持たない無名数です。

これに対して、大きな数を表す数の様式と同じように中国の割合を表す数の様式は個々に意味を持った文字が用意されています。0.1 は 1 個の物を分けるという意味で 1 分、1%は 1 厘、0.001 は羽毛のように軽いという意味から 1 毛で表しています。しかし江戸時代に割という単位が分と混同して使われるようになり、現代の日本では 0.1、0.01、0.001、0.0001 をそれぞれ割、分、厘、毛と使われています。そのため、2001~2012 年までシアトルマリナーズで活躍したイチローは 7858 打数 2533 安打で打率が本来は 3 分 2 厘 2 毛 3 糸ですが、3 割 2 分 2 厘 3 毛と報道されています。表 2-4 に示すように中国の数の様式ではさらに種々の単位が割合に対して用意されていますので、1 分子の物質は Avogadro 定数の逆数となりますから、1.66 涅槃寂静（1.66×10^{-24}）mol と表されます。また、水 100g 中に 1 分子の砂糖を溶かした砂糖水の濃度は 91 涅槃寂静と表されます。この涅槃寂静は煩悩のない悟りの世界がなにもなく静かで安らぎの世界を意味する仏教の言葉です。地球上の物質はすべて分子で構成される物質でできていますし、その物質に対する 1 個の分子の割合がほぼ 1 涅槃寂静ですから、不純物が全く含まれない絶対的な純粋と考えることができます。これより小さな割合は**純**と**不純**の境目のない絶対的な**純**ですから、もはや純粋な物質と不純物の割合自体が意味を失い現実的に無用で、中国の数の様式で涅槃寂静より小さな割合の単位の用意されていないことが肯けます。

海水には非常に多くの物質が溶け込んでいますが、海水中のそれらの主な成分の元素組成を見ますと表 2-5 のに示すように重量%濃度で塩素イオンが 1.898%、ナトリウムイオンが 1.056%となり大部分を占めています。輸入困難になり社会問題になったセリウムやサマリウムなどの希土類元素は海水中に 0.5~0.7ppt 含まれていますし、極めて希少で高価な銀や金や白金もそれぞれ 2ppt と 0.02ppt と 0.05ppt 含まれています。この濃度を中国の数の様式で表現しますと、海水中の銀と金と白金の濃度はそれぞれ 2 漠と 2 逡巡と 5 逡巡と表すことができます。意外なことに海水中にはウランが 3.2ppb も含まれていますから、1t の海水から水を除く処理しますと約 35kg の食塩類が残りますが、その中には 3.2mg のウランが含まれており、43.2Bq の放射能を出すと計算できます。

現在の測定機器の精度と感度ではこれらの元素の

表 2-5　海水中の主なイオン

イオン	重量%	mol/t
Na^+	1.056	459.4
Mg^{2+}	0.127	52.5
Ca^{2+}	0.040	10.0
K^+	0.038	9.7
Cl^-	1.898	535.4
SO_4^{2-}	0.265	27.6
CO_3^{2-}	0.014	2.3

測定限界濃度が 0.01ppt（10^{-14}）程度ですが技術の進歩で多少の向上は期待できるものと思います。しかし、測定限界濃度を 10^{-20} 以下にすることは現実的に不可能と思われますので、中国で古くから考えられていたように 10^{-20} に対して何もないという意味の虚空、10^{-21} に対して清く不純物のないという意味の清浄という単位で表わすことが肯けます。中国の数の様式は哲学的に**純**と**不純**の境目を加味して考えられているようですが、銀と金の濃度が 2 漠と 2 逡巡のように大小の比較を分かり難くします。このような海水の例でもわかるように、種々の物質が種々の濃度で不純物として含まれていますから、その濃度を表すためには意味を持った単位を用いることは不適切な単位になる場合もあります。そのため、不純物の濃度を表す単位として中国の数の様式は一般には用いられず、単位に意味を持たない西欧の数の様式の%や‰や ppm や ppb が不純物の濃度を表す単位に用いられています。

3. 神のみぞ知る純の限界

純と不純を調べる分析法

不純物の存在を調べることが**純**を考える上で極めて大切であり、不純物の量を調べることが**不純**を考える基本になると思います。物質の組成を調べることを分析と呼び、その目的に応じて多くの分析法が開発されていますが、それらの分析法は得られる結果から定性分析と定量分析の 2 つに大別されます。定量分析は含まれる物質の存在量の情報を正確に与える分析で、比較法と外挿法があります。比較法は調べたい試料と同じ性質を示すように標準試料を調製して、その標準試料を調整するために用いた物質の量から、調べたい試料中の物質の存在量を求める方法です。この比較法は性質が同じか否かを比較する方法ですから、測定条件による影響が少なく比較的正確にしかも簡単に判定することができますが、同じ性質を示す標準試料を分析のたびごとに調製しなければなりません。

支点に吊るした 2 つの皿に載せた物の重さが等しい時に釣り合う天秤は、重さを量るもっとも原始的な分析器です。当然、一方の皿に載せた分銅が信頼性の高いものならば、他方の皿に載せた物の重さが正確に量れますが、信頼性のない不正確な分銅を用いれば量れる物の重さも疑わしいものになります。標準試料の材料となる純粋の物質と重さや体積を測る秤や枡が必要になります。例えば、海水と同じ塩辛さの食塩水を作り、水に溶かし込んだ食塩の量から海水に含まれる食塩の濃度が求められます。この時、海水と食塩水の塩辛さを交互に調べますから、測定の環境や測定者の個人差などの影響をほとんど受けず同じ条件で比較できます。

外挿法は物質の存在量と性質の強弱の間の関係を明らかにし、調べたい試料の性質の強さをこの関係に当て嵌めて試料中の物質の存在量を求める方法です。物質の存在量と性質の強弱の間の関係が梃子の原理や万有引力の法則や理想気体の状態方程式などのように方程式として表される公理や定理であれば、試料の示す性質の強さを方程式に代入するだけで存在量が算出できます。関係が公理や定理でなくても、物質の存在量と性質の強弱の間に近似できるような方程式が見いだせれば、その方程式に性質の強さを代入して存在量を算出できます。さらに、方程式で表すことのできない極めて複雑な関係の場合でも、その関係が検量線と呼ばれるグラフに表現できれば、その検量線に性質の強さを当て嵌めて存在量を求めることができます。

砂糖水に溶け込んでいる砂糖の濃度が高いほど、砂糖が舌の上の味覚を感じる部分と接触する確率が高くなりますから、甘味を強く感じるようになります。そのため全く味のない水に砂糖を加えた砂糖水は甘く感じられますし、砂糖を減らせば減らすほど甘さが弱くなり、砂糖の量と甘さの間には比例関係が感じられます。しかし、舌の上の味覚を感じる部分の数には限界がありますから、砂糖の濃度がある値より高くなっても、より強い甘味を感じなくなって飽和してしまいます。逆に、砂糖の濃度が 0.61％（重量％）以下では、もはや砂糖の甘味が平均的な人間には感じられなくなります。ある濃度範囲ではこの甘味

を感じる味覚の性質と砂糖の濃度の間の関係には濃度が 2 倍になれば甘味も 2 倍に感じられる簡単な比例関係にありますが、この濃度範囲以上では飽和してしまいほとんど甘味に変化がなくなりますし、濃度範囲以下では甘味が 0 になりますから濃度も 0 になってしまいます。このように外挿法が適用できる濃度範囲をダイナミックレンジと呼び、高い感度を持つ分析法は小さな濃度の領域までこの範囲が拡がっていますし、汎用性が高く利用しやすい分析法は広い濃度範囲を持っています。

砂糖は食べ物に甘味を付ける調味料ですが、甘味を感じないほどの少量の砂糖を加えて料理の味を引き立たせる隠し味は永年にわたり修行した料理人の技です。逆に同じ量の砂糖で味付けした食べ物に少量の食塩を加味しますと甘さが引き立ちますから、スイカに少量の食塩を振り掛けますと甘さが強調され美味しく食べられます。この隠し味の技は砂糖の濃度と甘味の味覚の間の比例関係が食塩などにより僅かに揺らぐ味覚の特性を利用したものと思われます。外挿法による定量分析でも、物質の存在量と性質の強弱の間の関係に揺らぎや誤差が含まれますと、性質の強さから算出される存在量の値にも揺らぎや誤差が含まれてきます。このような揺らぎや誤差が小さいほど得られる分析の結果は真の値に近いものになりますから、定量分析では揺らぎや誤差を含まない度合を精度と呼んでいます。

相関係数は 2 種類の変数の間の関係を統計学的に表す指標ですが、物質の存在量と性質の強弱の間の関係を近似できるような方程式や検量線の相関係数が高いほど関係をよく表していますから、揺らぎや誤差が少なく信用できます。当然このように相関係数の高い方程式や検量線をもとにした分析値は高い精度を示します。精度が高いほど分析により得られる物質の存在量は真の値に近く、信用できる値と考えられます。

純と**不純**を考える上でも、不純物の存在の有無を調べることは極めて大切なことで、物質の存在の有無を調べることを目的とする分析を定性分析と呼んでいます。定量分析が物質の存在量を調べるための分析ですが、定性分析は存在の有無を調べるための分析ですから、必ずしも正確な存在量の情報を与える分析法ではありません。当然、定性分析にとってダイナミックレンジや精度はあまり重要ではありませんが、感度の高いことは重要になります。砂糖は食べ物に甘い味を付ける調味料ですから、甘いか甘くないかが砂糖を加える最も大切な意味になります。甘味を感じる味覚は砂糖の存在の有無をかなり正確に判断できますが、甘味が 2 倍か 3 倍か判断することは容易ではありません。同じように、酸っぱいか酸っぱくないか酸味を感じる味覚で判断することは容易にできますが、どの程度に酸味が強いか判断することは困難です。酸味を簡単に調べる方法としてリトマス試験紙が開発されていますが、この試験紙は液の酸性か否かが判定できる定性分析法で酸の強さは全く測定できません。このように、定性分析は存在の有無の情報のみを与える分析法ですから、非常に高い感度を持って極めて微量の物質の存在を調べられる特徴を持つものと、操作の点でも測定にかかる時間や経費の点でも簡単に情報を与える簡便なものがあります。

このように物質の組成を調べる種々の分析法にはそれぞれ特色があります。Ｘ線写真で胸部を撮影することはあまり差し支えがありませんが、患者の命を奪ってまで患部

の診断をすることは許されませんし、絵の具の成分を調べるために古墳の壁画を削り落とすことも許されません。太陽の元素組成を調べるためといえども直接太陽に測定器を持ち込むことはできません。20 年以上の時間を要する検査で癌の検診をしたのでは、疾患が見つかるころには患者の容体はすでに変化していることでしょう。全ての 100 円のリンゴに対して測定費用 10000 円で糖度を測定したのでは商売になりません。ダイナミックレンジや精度や感度や操作性などは分析法の特色を示す重要な要素ですが、同時に時間的、経済的、倫理的、社会的、試料採取上などの多くの制約も重要な分析の要素になります。

宝飾品のようなメートル原器

文明が紀元前 2000 年ごろに世界各地に発祥して以来、重さや長さや体積を量ることが日常生活の中に大きな役割を果たすようになってきました。石高の百万石は加賀前田家の藩の実力を表す尺度でしたし、人間一人の生活に要する最小限の面積が 1 丈四方（約 4 畳半）ということから、僧侶は方丈に暮らすと考えられていました。中国に倣って日本では古くから貨幣として穴のあいた青銅貨を用いてきましたが、安土桃山時代以降にインフレが進みあまりにも貨幣価値が小さく、商品の売買に沢山の青銅貨を用意しなければなりませんでした。そのため一貫文と呼んで穴に紐などを通して 1000 枚単位でまとめる習慣が生まれましたが、次第にその重さが 1 貫という重さの単位に変化してゆきました。因みに 1950 年代に体重 48 貫と豪語する大起という四股名の大きな相撲取りがおりました。現代社会においても、肉や魚や野菜は 100g の重さを基準にして売買されていますし、食パンは重さ 1 斤（340g）を単位として売っています。牛乳や清涼飲料水は 1L の容器に入れて販売していますし、土地に対する固定資産税は標準的な土地 $1m^2$ 当たりの「正常な価格」として国が定期的に評価する公示価格を基準にして算定されています。

このように重さや長さや面積や体積が基準になって日常生活のあらゆることが動いていますし、砲丸投げやマラソンや重量挙げなどのオリンピックの競技種目が長さや重さや時間を競っていますから、当然これらの物理量を正確に量ることが全世界的に必要になります。不純物の量を調べる分析は**純**と**不純**を考える基本ですが、その分析法も重さと長さと体積と時間を正確に量ることが基本になっています。

日常生活の中で最も基準になっている重さは物質が万有引力などにより地球に引き付けられる重力と呼ばれる力の大きさで、Newton が考えた力学では物質が個々に持つ質量と重力加速度の積で表されます。この重力加速度は人間の日常の生活空間程度の近い距離では幸い無視しうる小さな差しかありません。古くから重さの測定は図 3-1 に示すようにある一点に支えられた 2 つの皿に載せた物の重力が等しい時に釣り合う天秤が用いられてきましたので、物理学的な概念の質量と日常生活に密接に関係する重さの概念が長年にわたり混同されてきました。この重さを量る原始的な方法の天秤では、一方の皿に載せた分銅の質量が信頼性の高いものならば、他方の皿に載せた物の質量が正確に量れますが、信頼

性のない不正確な分銅を用いれば量れる物の質量も疑わしいものになります。このもっとも原始的な天秤に梃子の原理を組み込み台秤や竿秤など種々の秤が用いられるようになってきましたが、この改良された秤でも信頼性の高い分銅が質量の基準になっています。

図3-1　重量測定の原点は天秤

長さを量ることは身体の大きさを物指しにすることから始まったと思われ、足の爪先から踵までの長さに由来する 1Foot や 10Feet などの単位が米国や英国では使用されています。海の深さを測るときに現在でも漁師や釣り人などの間で用いられる 1 尋（ひろ、語源はひろげ?）は人が両手を左右へ広げた時の指先から指先までの長さに相当する単位ですし、競馬の優勝馬と 2 着の馬の差は 1 馬身とか半馬身と表現していました。このように物差しを用いて長さを測る方法は比較法による定量分析ですから、その物指しは信頼性が高く正確でなければなりません。その上、面積は縦と横の長さを測れば求められますし、体積は 3 方向の長さを測れば求められますから、長さは日常生活に最も密接に関わる重要な物理量です。ガリバーの足の長さを 1Foot とすると、小人の国の生活に適した長さの単位ではありませんから種々の問題が持ち上がることでしょう。

織田信長や武田信玄や北条早雲などの戦国大名は、長さと体積と貨幣の基準を決めて、不満の残らないように農民から地租を徴収して強力な軍隊を維持し、それぞれの領国を統治していたようです。天下統一をした豊臣秀吉は平均的な身長をもとに長さ 191cm を 1 間とし、1 回の食事で食べる米の量をもとに当時京都で用いられていた 1 升を体積の基準に全国的に統一して、耕作面積と米の正確な収穫量を把握する太閤検地を行いました。このような領国の統治の傾向はヨーロッパでも見られ、ナポレオン 1 世のヨーロッパ大陸制覇を切っ掛けにした通商や交易の国際化に伴いスペインからロシアまで多くの国が割拠していたヨーロッパ大陸に統一的な度量衡の基準としてメートル法が生まれてきました。

太閤検地の時代の日本では多くの人が同じような体付きをし、米を食べ似たような生活習慣を持っていましたから、度量衡も身長に合わせて長さを決め、1 回に食べる米の量から体積を決めました。しかし、北ヨーロッパと南ヨーロッパでは人種が大きく異なり平均身長にも大きな差があります。農業で生活する気候の温暖な地域と狩猟や牧畜で生活する地域では主食の食べ物も異なり生活習慣が当然異なりますから、度量衡の基準となるものも統一することが困難になります。そのため、メートル法では重さと長さの基準に水と地球の大きさを採用しました。しかし、実際の地球の大きさを測ることは容易ではありませんから、子午線上の北極から赤道までの長さを 10000km と定義し、1000cm^3 を 1L としてその体積の水の質量を 1kg と定義しました。

人間の住む地球上には-30℃にもおよぶ寒冷地から 50℃以上に気温の上がる地域まであ

りますが、物指しや分銅の材料となる種々の固体物質は温度によって伸び縮みします。その伸び縮みの変化は線膨張率を α とすると、長さ L の物質が温度 dt だけ変化するときにその物質の伸び縮みの大きさ dL が式 3-1 に示すような関係で表されます。表 3-1 には物指しに利用されている物質の 20℃における線膨張率 α を掲げておきますが、プラスティックの物指しの材料となるポリメタクリル酸メチルの線膨張率は $80x10^{-6}/K$ ですから、気温が 10℃上がりなりますと長さが 0.08%狂ってしまい、長さ 1m の物がこの物指しでは約 1mm 短く測定されてしまいます。大工さんの使うステンレスの曲尺でも、気温が 20℃変化しますと 0.03%伸び縮みしますから、1m では 0.3mm の狂いを生じます。

$$dL=\alpha Ldt \qquad \text{式 3-1}$$

表 3-1　物指しや分銅の材料の物性

物質名	線膨張率 $x10^{-6}/K$	Vickers 硬度 MPa	引張強度 MPa	Brinell 硬度 MPa
ポリスチレン	34～210		41～117	159～234
ポリメタクリ酸メチル	80		28～41	62～103
木材	3～6		45～66	165～211
鉄	11.8	608		490
ニッケル	13.4	638		700
クロム	4.9	1060		1120
銅	16.5	369		874
亜鉛	30.2			412
金	14.2	216	120	25
白金	8.8	549	125～240	392
イリジウム	6.4	1760		1670
白金ーイリジウム合金	8.7		380～620	130～190

また、固体物質に力を加えますと変形しますが、応力を加えた時の固体物質の変形の概略を図 3-2 の応力-ひずみ線図に図示しました。青色線で示す弾性領域では力を加えて変形した物質からその力を取り除けばゴムのように弾性と呼ばれる性質を持って復元します。しかし、降伏点と呼ばれる限界を超えてさらに力を加えますと赤色線で示すように弾性の性質が失われて、もはや復元できない塑性と呼ばれる性質を示して変形してゆき、最終的には破断点に達して破壊されます。外からの力により折れたり曲がったりしたのでは、比較法により長さを測る物指しが再現性のある正確な基準にはなりません。測定方法が異なりますから数値は異なりますが、Vickers 硬度と引張強度はいずれも物質が最終的に破断す

るまでに要する応力の大きさを表すものですし、Brinell 硬度は塑性領域で加えられる応力に対する変形の大きさを表す指標です。物指しや分銅の材料の Vickers 硬度と引張強度と Brinell 硬度を表 3-1 に合わせて掲げておきます。

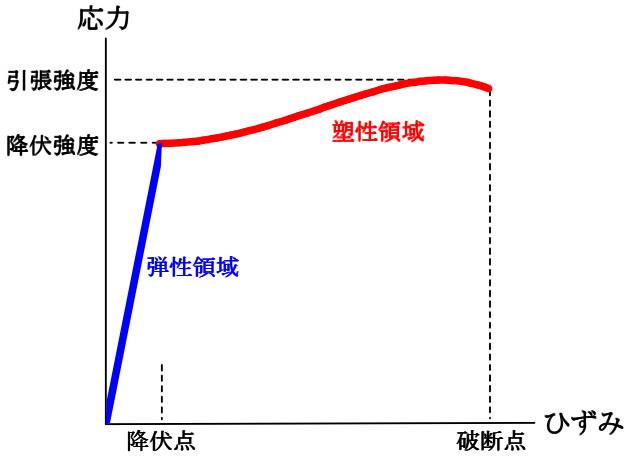


図3-2　応力-ひずみ線図

地球は水と酸素と窒素で被われていますが、酸素は多くの物と反応して酸化物を生成しますし、水は多くの物質を酸化するばかりでなく溶かして浸食しながら変性させます。鉄は地球上に多量に存在し、最も日常生活に密着した金属ですが、酸素や水で比較的酸化されやすい性質を持っています。純粋の鉄が酸化されますとその質量は 1.43 倍に増量します。銅や銀は比較的酸化され難い金属ですが、硫化水素や強い酸化剤と反応して質量の増量や変性を起こします。金は地球上に存在する最も酸化され難い金属ですから、酸素や水など多くの物質に対して全く反応も変性もしません。同じように白金やイリジウムも酸素や水などによっては全く反応も変性もしません。

メートル法の定義に基いた物指しと分銅はヨーロッパの社会の基準になる物指しであり分銅ですから、常に再現性を持って同じ長さと同じ質量を示し、しかも、使用中に壊れたり変形するようでは取り扱いが困難になってしまいます。メートル法を採用するにあたり、長期間にわたり環境に左右されることなく誤差が小さく正確で最も基準になる 1m の物指しと 1kg の分銅をそれぞれメートル原器とキログラム原器としてパリに用意しました。このメートル原器とキログラム原器は温度による伸び縮みなどの変形、光や酸素や水などによる酸化や風化などの変性、取り扱う上での破損などが起こりにくい材質でなければなりません。しかも、再現性のある製法で均質な素材でなければなりませんから、生物由来の材質は不適当です。

地球の表面の約 70%は海で占められており、地球を被っている空気中にも多くの水蒸気が含まれています。水は多くの物質に対して高い親和性を持っていますから、湿度が高くなりますと物質は水蒸気を吸着して重くなりますし、湿度が低くなりますと乾燥して軽くなります。また、多くの物質は水や空気などにより酸化されて変質してゆく傾向にありますが、その化学変化においても質量と体積の変化を伴います。さらに、太陽光には紫外線が含まれていますが、この紫外線は炭素-炭素結合を切断するに十分な高いエネルギーを持っていますから、ポリメタクリル酸メチルのようなプラスティック材料は長時間にわたり太陽光に晒しますと風化してしまいます。このような物質の傾向を考慮しますと、メートル原器とキログラム原器は貴金属と呼ばれる金や白金などの金属に限られてしまいます。

竹や鋼は広い弾性領域を持っていますので外力による変形から復元しますが、純度の高い貴金属の金や白金は表3-1に併せて示したようにVickers硬度と引張強度とBrinell硬度が比較的小さく、柔らかすぎて少しの力でも変形したり、傷がつきやすい性質を持っています。同じ貴金属に属するイリジウムは酸化に対する抵抗力が最も強い金属で熱した王水にもなかなか溶けませんが、Vickers 硬度と Brinell 硬度が大きいために加工し難く純粋な形での使用は困難です。表 3-2 に示すような物性を持つ白金とイリジウムを 90：10 の割合で混ぜた合金は耐食性と耐久性が高く加工も容易なために、万年筆のペン先や義歯などの最先端技術の分野では有用性の高い素材で、指輪などの宝飾品にも広く用いられています。この白金-イリジウム合金（90：10）は化学的変質も機械的変形も起こり難い材質ですから、この優れた材質で1879年にパリの国際度量衡局にメートル原器とキログラム原器が作られました。その後、このメートル原器とキログラム原器の複製品を作り世界各国の度量衡の基準にしました。日本に運ばれたメートル原器とキログラム原器の複製品は現在もつくば市の産業技術総合研究所に保管されています。

表 3-2　Pt-Ir (90:10) 合金の性質

融点	1800℃
密度	21.56 gcm^{-3}
熱伝導度	31 $Wm^{-1}K^{-1}$
電気抵抗	$2.5x10^{-7}$ Ωm
熱膨張率	$8.7x10^{-6}$ K^{-1}
Brinell硬度	130～190 MPa
引張強度	380～620 MPa

このように0℃におけるメートル原器の長さを基準にしてきましたが、白金とイリジウムを絶対的に純粋な状態まで生成することはできませんから、各国のメートル原器には極僅かですが誤差が含まれます。科学技術の発達とともにこの国際的なメートル原器の誤差が最先端の研究に影響を与えるようになりましたので、1960年の国際度量衡総会でメートル原器を長さの基準とすることをやめ、1983年の総会で真空中を299792458分の1秒の時間の間に光の到達する距離を基準の1mとするように改正しました。239万光年の彼方にあるアンドロメダ銀河からも光は299792458m/sの速さで飛来してきますから、これにより地球上だけでなくメートル原器のない月面でも宇宙のかなたでもメートル法で長さや面積や体積を測定できるようになりました。

天秤は支点を挟んで支えた 2 つの皿に載せた物質と分銅の持つそれぞれの重力の釣合いを利用して物質の質量を量る比較法による分析機器ですが、操作の煩雑さや分銅の損傷などの不便を避けるために、分銅の重力の代わりにばねなどの弾性体の復元力や磁石の力などを利用した秤が考案されてきました。電磁石の磁力と電流量の間には比例関係ありますから、分銅の重力の代わりに電磁石に電流を流して生じる磁力を用い、物質の重力と比較して質量を量る電子天秤が近年広く普及しました。重力は質量と重力加速度の積に相当しますが磁力は重力加速度には影響されません。物質が変わるわけではありませんから月面に持って行ってもその質量は変わりませんが、月面の重力加速度は地球の重力加速度の16.7%に過ぎませんから、地球から月面に持ち込んだ電子天秤では1kgの分銅は167gと秤量されます。

地球上の重力加速度の大きさは地球上と月面ほどには違いませんが、重力加速度が地質構造や地球の自転の影響を受けますから、地域的に若干異なります。例えば北海道帯広、埼玉県川越、福岡県福岡、沖縄県那覇の重力加速度はそれぞれ 9.8041812、9.7984491, 9.7861454, 9.7909596m/s^{2}ですから、帯広の重力は沖縄の重力より約0.14%大きくなります。科学的技術の進歩により磁力をわずかに変化させる微弱の電流変化を測定できるようになり、精度と感度の高い電子天秤まで作られてきました。その結果実際に天秤に分銅を使うことは極めて稀になりましたが、測定に際して重力加速度の補正をしなければなりません。幸い重力加速度は天秤の左右のように近い距離ではほとんど変化しませんから、重力の比較による感度の高い天秤と正確な分銅を用いた測定法が最も信頼性の高い質量の測定法と未だに考えられています。そのため、1879 年にパリの国際度量衡局に設置されたキログラム原器が重さの基準として国際的に現在も使われています。

純水の作り方

誕生以来 33 億年間にわたり生物は地球上の 70.8%を占める海中だけに棲息していましたから、生物の身体の約 70%は海水のような成分の水で構成されています。その後生物が約 5 億年前から徐々に上陸するようになっても、その生物の身体の組織はあまり変化しませんでしたから、人間をはじめ陸上に棲息する生物も海水のような成分の水が約 70%を占めています。そのため、人間の生活にとって水は欠くことのできない物質で、日常生活においても水は常に密接に関わっています。例えば、日常的な著者の家の夕暮から就寝までを考えますと、調理に 20L、食事の後片付けに 10L、洗濯に 50L、入浴に 120L、トイレの水洗に 20L ほどの水を使用していると見積もることができます。

重さや長さや面積や体積などの度量衡の基準は日常生活のあらゆることに密接に関わりますから、メートル法の長さの基準を地球の周囲を 4 分した子午線上の北極から赤道までの長さを 10000km と定義し、重さの基準を 1000cm^{3}が 1L としてその体積の水の質量を 1kg と定義しました。この重さの定義から、体積 1cm^{3}の重さで表される密度あるいは比重は水の場合に 1g/cm^3 になり、全ての物質の密度あるいは比重の基準になります。例えば、大気の圧力 1 気圧は 1013hPa ですが、この大気圧は水を 1013cm の高さまで持ち上げる力に相当します。

地球の大部分を覆っている水は良く知られているように、水温がはるかに下がれば地球は凍り付いて液体がなくなりますし、大きく超えれば液体のない砂漠のようになります。しかも、水の状態の変化には大きなエネルギーの移動を要しますから、気温がこの温度範囲を外れることはなく、地球の気候は温暖で、生物にとって極めて適した環境となっています。このように水の状態の変化する温度は地球上の気候ばかりでなく日常生活に密接に関わりますから、Celsius が定義した水の凝固点と沸点をそれぞれ 0℃と 100℃とする温度の基準がメートル法に採用されました。さらに、熱量の単位として 0℃の水 1kg が 100℃に到達するまでに要する熱量を 100kcal と規定しました。また、この熱量の定義から、1g の物

質を 1℃上昇させるに要する熱量で表される比熱は水の場合に 1cal/g･K になり、全ての物質の比熱の基準になります。熱量を表すこの cal という単位は温度の単位℃と直接関連していますから、温度の変動や熱量を把握しやすい日常生活に非常に密接に関わった単位でした。しかし、この熱量の単位 cal は熱エネルギーの量を意味するものでしたから、他の各種のエネルギーの単位に統一することが好ましく、1948 年の国際度量衡総会で cal はできるだけ使用しないように決議されました。

このように水が日常生活に非常に密接に関わっていますから、種々の物理量の単位に水の性質が基準に用いられています。しかし、水は多くの物質を良く溶かす性質も持っており、不純物を含む水は水の本来の性質に不純物の性質が加味されますから、その利用の目的により種々の純粋な水を調製しています。

料理用や飲料用の純粋な水は味があってはなりませんから、塩味や酸味のもとになる食塩や酸を取り除かなければなりません。水中に含まれる炭酸カルシウムの濃度（ppm または mg/L）を硬度として表し、日本では水の硬度が 100ppm 以下を軟水、220ppm 以上を硬水として定義しています。石鹸に多く含まれているオレイン酸のナトリウム塩は水 1L に対して 100g ほど溶けますが、オレイン酸のカルシウム塩は 0.4g しか溶けませんから、硬水中では多量に含まれる炭酸カルシウムと石鹸が反応して沈殿してしまい、油を洗い流す洗剤として役に立ちません。石鹸を軟水の中で使用するときには問題なく油を洗い落としますから、軟水は洗濯用には純粋な水と考えられます。しかし、多少なりとも塵や埃の混ざった水で IC 回路などの高度に精密さを要求するものを洗浄しても、反対に汚染するばかりですから、直径 10^{-9}m 以上の大きさの塵や埃の含まれない洗浄液でなければなりません。水の中に種々のイオンが不純物として含まれていたのでは、金属イオンの研究をすることができませんから、脱イオン水でなければ純粋の水と考えることはできませんし、微生物を取り扱う製薬や醸造の分野ではイオンの汚染には比較的寛容ですが、微生物の混在は許されません。

無害な微生物の助けを借りて腐敗物を分解したり、多くの微生物を殺菌することにより腐敗した水を清浄にしています。水道では殺菌のために塩素を水に加えていますし、プールなどの閉鎖系の水では近年オゾン殺菌が用いられています。濁った水から固形物を取り除くためにはろ過の方法がとられています。土や砂や小石を積み重ねた層で水をろ過しますと固形物のない澄んだ水が得られますが、さらに強力に物質を吸着する性質を持つ木炭の層を加えますと、水に溶けている少量の色や匂いなどの不純物も除去できます。種々の陽イオンを水素イオンに交換する働きを持った陽イオン交換樹脂と、種々の陰イオンを水酸イオンに交換する陰イオン交換樹脂を併用することにより脱イオン水が調製されていますが、この方法ではイオンを取り除くことはできますが、微生物や腐敗物はあまり取り除くことができません。

酵母は生命を維持するためにアルコール醗酵して糖類をエタノールに変えますが、酵母により生産されたエタノールの濃度がある一定の限界を超しますと、酵母の生命の維持を

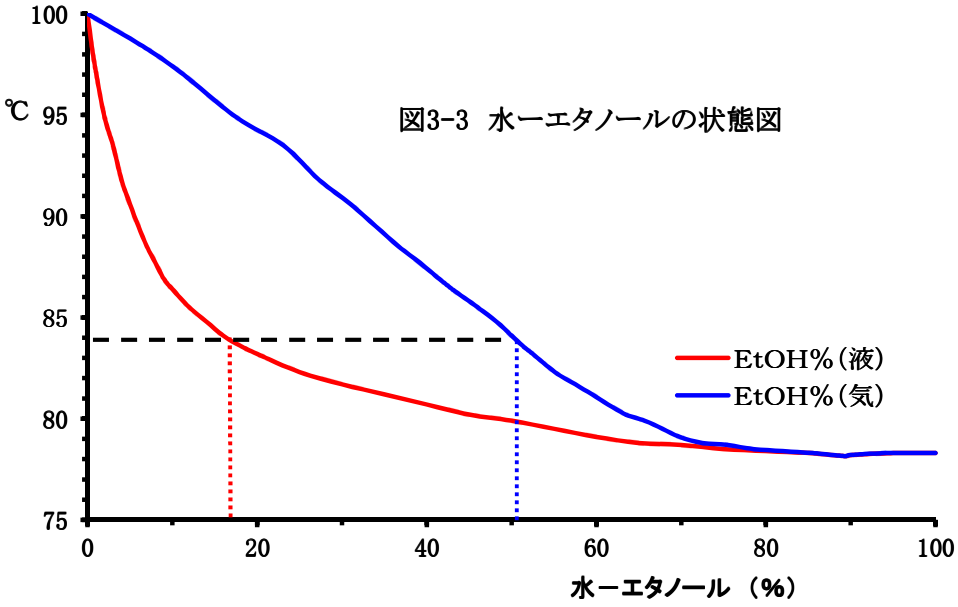


図3-3 水ーエタノールの状態図

危うくする毒物として働くようになりエタノール濃度は上がりません。お酒をこよなく愛する人の中にはエタノール濃度の高いお酒を好む人が多いように思えます。そのため、昔からエタノールの濃度を上げるために蒸留の手段がとられてきました。水よりもエタノールの沸点が低いため、エタノールの水溶液は図 3-3 の状態図に示すようにエタノールが先に留出してきます。例えば 16%のエタノール濃度の水溶液は 84.1℃で沸騰しますが、その温度で気化する気体のエタノールと水の割合は 50.0：50.0 ですから、蒸留してくる気体を冷やして液化するとその蒸留液は 50.0%のエタノールを含んでいます。結果として始めに留出してくる蒸留液はエタノール濃度を約 3 倍に高くすることができますが、残留液のエタノールの濃度は次第に低くなって沸点は高くなります。このように混合物を蒸留しますと沸点の低い物質が先に留出し、沸点の高い物質は残留してきます。不純物を含む水を図 3-4 に示すような装置で蒸留しますと、エタノールのように沸点の低い不純物が前留分として先に留出し、その後不純物の少ない水が蒸留水として留出してきますが、水の沸点が微生物にとっては非常に高温ですから死滅して殺菌されます。最後にイオンなどの沸点の高い不純物が塵や埃とともに残ります。

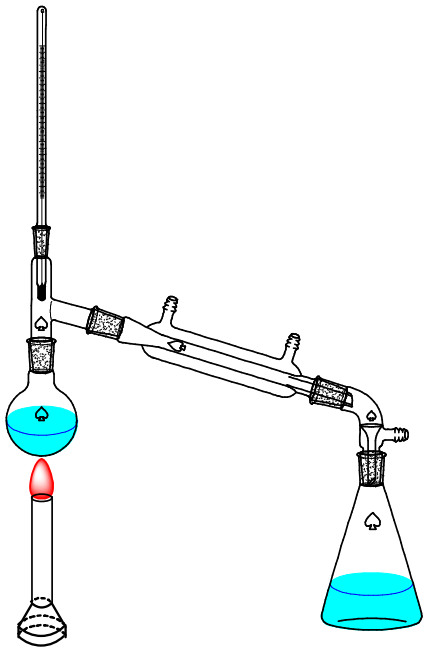


図3-4 水の蒸留装置の略図

精度の高い物理量の単位の基準にするためには不純物の影響を持たない純粋の水を調製しなけれ

ばなりませんから、この目的に対してろ過法も吸着法もイオン交換法も蒸留法も水を十分に純粋にする方法ではありません。蒸留法を主体として、全ての方法を併用して塵や埃や生体由来の物質やイオンを取り除いて純粋にします。蒸留法は古くから用いられてきた水を生成する方法ですが、水を高温に加熱しますから、蒸留装置に用いられている材質が一部溶け出してきて蒸留水の不純物となります。水や空気の存在で金属は酸化して金属イオンに変化して水に溶けだしますから、純度の高い蒸留水を製造する装置の材質としては多くの金属は不適当です。ソーダ石灰ガラスは比較的低温で成型や加工ができるために、古くから科学実験などに用いられる極めて優れた材質で、その成分は主に酸化ケイ素（SiO_2）と酸化ナトリウム（Na_2O）と酸化カルシウム（CaO）です。酸化ナトリウム（Na_2O）を 13～17%含むこのソーダ石灰ガラスが改良されて、耐熱性の高いホウケイ酸ガラスが近年主に用いられるようになりましたが、その成分は酸化ケイ素（SiO_2）80%、酸化ホウ素（B_2O_3）13%、酸化ナトリウム（Na_2O）4%、酸化アルミニウム（Al_2O_3）3%です。この改良によりナトリウムイオンの含有量は減少しましたが、ナトリウムイオンが極めて水に良く溶けて塩基性を示しますから、精度の高い物理量の単位の基準にする純粋の水の調製においては問題が残ります。そのため、軟化温度が極めて高く成型や加工の困難を伴いますが、ナトリウムイオンなどを全く含まない石英で蒸留装置を作成して蒸留水を調製します。

空気は酸素と窒素のほかに少量のアルゴンや二酸化炭素で構成されていますが、地球上のあらゆるところに存在していますから、空気のない環境を作ることは不可能です。水を加熱して気化し水蒸気として移動させて冷却液化して水にする蒸留法では、液化に際して空気が溶け込みますから、水の新たな不純物となります。窒素は水ばかりでなく多くの物質とほとんど相互作用をしませんが、水に溶けた酸素は水の中の物質を酸化しますし、二酸化炭素は水と反応して炭酸を生成しますから水の酸性度を変化させます。

このようにして水の使用目的により影響を示す不純物の種類も量も異なりますから、純粋の水を調製する方法も異なります。精度の高い物理量の単位の基準となる水の純度は単位の信頼性に影響を与えますから、極めて不純物が少なく純度の高い純粋な水でなければなりません。水は地球表面の 70.8%を覆っている最も普遍的に存在する液体で、日常生活でも大量に消費していますが、この馴染み深い水を限りなく不純物の少ない純粋な水にすることは極めて難しいようです。

最少検出限界は質量分析計で

多くの原子で構成されている分子はそれぞれの原子の性質が影響しあって総合的に分子の性質を醸し出していますし、種々の分子が集合して形作られる物質はそれぞれの分子の性質の総合した性質を示します。化学が種々の物質の性質を調べて日常生活に役立てることを目的とする学問ですから、化学者は原子や分子の個々の性質を解明し、それらの性質の互いの影響の仕方などを調べてきました。原子や分子を純粋な形にして、その性質や特性を明らかにすることが化学の基本の手段や方法の一つとなりますし、それらの純粋な

原子や分子が互いに影響する仕方を解析することが次なる化学の基本の手段や方法となります。そのため、物質に含まれる分子の種類と成分比を知ることは極めて基本的な化学の手段であり、多くの方法が考案されてきました。

全ての物質はそれぞれ固有の波長の光を吸収しますが、Lambert と Beer は吸収の前後の光の強さをそれぞれ I_0 と I とするとき、この吸収の前後の光の強度変化と物質の濃度 c の間に式 3-2 の関係を見出しました。この時 l は光の透過する距離を意味し、分子吸光係数 ε は吸収のし易さを表し、物質により固有の値を持っています。この比例関係式は光の透過する濃度範囲では極めて高い相関性を示しますから、広い波長領域で吸収の前後の光の強度変化から成分濃度を測定することができます。一般に、光の吸収は光が透過する距離に比例しますから、分子吸光係数（L/mol･cm）は 1mol/L の溶液を 1cm の距離だけ通過してくるときに透過してくる光の強さの割合で表し、物質を透明な媒体の中に溶かして測定します。

$$\log\frac{I}{I_0} = -\varepsilon \cdot c \cdot l \qquad \text{式 3-2}$$

表 3-3 には紫外線から赤外線の波長領域における水の光吸収の極大吸収波長とその分子吸光係数をまとめました。この表からも明らかなように、可視光線領域に近い 760nm の極大吸収における水の分子吸光係数 ε が 0.0005 L/mol･cm ですから透過する距離の短い場合には無色透明に見えますが、大量の水を透過する間には水が 760nm 近傍の赤色の光を視覚で感じられるほどに吸収します。摩周湖のように高い透明度の水の深みでは、底から反射してくる光が水の中を長い距離にわたり通過するために赤色の光が吸収され、その補色に相当する青色に見えます。1cm の透過距離で測定する通常の吸光度分析では、溶液濃度が 2×10^{-5}mol/L 以上でなければ有意の値を得られませんが、水が青色に見えるように光の透過距離を長くすることにより感度の向上が図れます。

表 3-3　水の極大吸収波長と ε

	波長(nm)	ε (L/mol･cm)
紫外線	139	1698
近赤外線	760	0.0005
近赤外線	970	0.0083
近赤外線	1190	0.019
近赤外線	1450	0.47
近赤外線	1940	2.0
赤外線	2660	
赤外線	2730	
赤外線	2740	
赤外線	3590	
赤外線	6270	
赤外線	8490	

赤外線領域の波長の光と物質の量の間でも式 3-2 の関係は成り立ちますが、赤外線が周囲の温度変化による影響を受けやすいために、吸収の前後の光の強度変化から成分の種類は分析できますが、成分濃度を高い精度で測定することはできません。2009 年に日本が打ち上げた温室効果ガス観測技術衛星（いぶき）は、二酸化炭素やメタンの赤外線吸収の強さを上空より測定し、地球上の温室効果ガ

スの存在分布を調べています。

物質が固有の波長の光を吸収する吸光現象とは反対に、物質を加熱しますと吸収した熱エネルギーを固有の波長の光として放出する発光現象が観測されます。味噌汁を吹きこぼしますと、味噌汁に含まれている食塩がガスレンジの炎で加熱されて橙色の光を発します。この現象は熱エネルギーによる発光現象ですが、非常に身近に観察できる神秘的で魅力的な化学反応ですから、炎色反応と呼ばれて小学校の理科でも取り上げられています。眼で見て存在を調べる炎色反応は熱エネルギーによる発光現象を利用する最も根源的な方法ですが、可視光線を発光する元素がリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、銅などの限られた種類でしか利用できません。しかし、写真フィルムや光電子増倍管やフォトダイオードなどを用いて可視光線ばかりでなく紫外線の光も検出しますと、ほとんどすべての金属元素の成分比を測定することができます。この発光現象は高い温度で安定した状態で加熱するほど感度と精度の高い分析が可能になりますから、電気放電や誘導結合プラズマ（ICP）による加熱法を用いた発光分光分析法が開発されています。アルゴンを用いた誘導結合プラズマでは 7000℃まで高温に加熱することができますから、このプラズマを用いた ICP 発光分光分析器では多くの元素の成分比が 10^{-7}mol/L（約 10ppb）以下の感度で高い精度で測定できます。この分光器を用いますと、比較的容易に発光する 254nm の紫外線により水銀を成分比 0.1ppb(10^{-8}%)まで正確に分析できますし、発光現象を起こし難いホウ素やリンなどの非金属元素も分析が可能です。

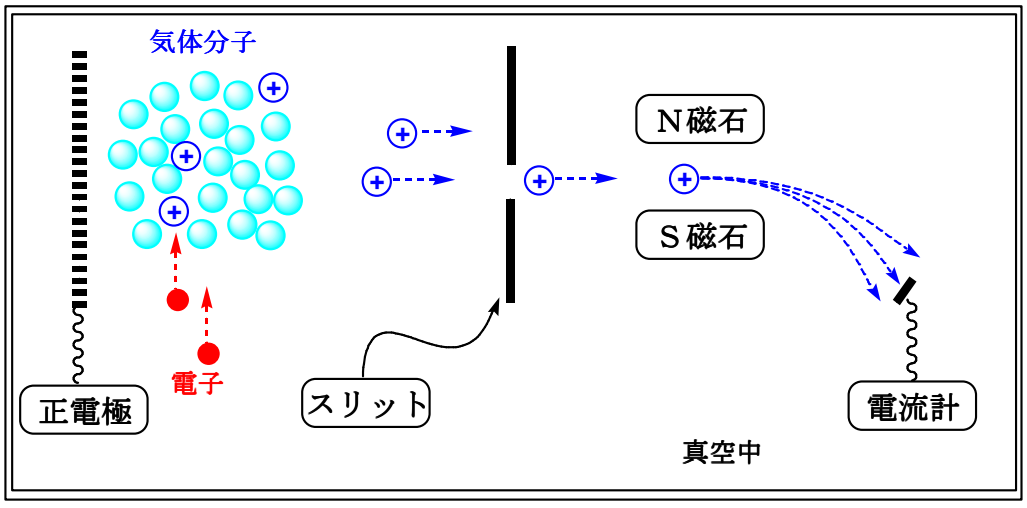


図3-5　質量分析計の模式図

電荷を持った物質は静電引力により電極に引き付けられる性質を持っていますから、プラスティック板を髪の毛に擦りますと、両者が反対の電荷を帯電して髪の毛を逆立つように引き付けます。この静電引力を利用した質量分析計は図 3-5 に示すような構造を持った分析機器で原子量や分子量を測定できます。この模式図で水色の円で示したような気体分子に赤色の電子を衝突させますと、その勢いで分子内から別の電子が弾き出されますから

分子は正に帯電した陽イオンになります。空気などの障害物の全くない真空な空間では、生じた陽イオンは静電斥力により図の右側の正の電極から遠ざかるように走り出しますが、その途中に小さな穴の開いたスリットに衝突して大部分の陽イオンは止まります。穴を通り抜けた少数の陽イオンは磁場の中に突入して行きますが、Fleming の左手の法則により陽イオンの進行方向は曲げられます。慣性の働きの違いにより質量の大きなイオンは曲がり難く小さなイオンは容易に曲がり、ある重さのイオンだけが検出器に入りますから、検出器に入った陽イオンの数に比例した電流量として検出されます。この電子イオン化法による磁場偏向型質量分析計を原型として、イオン化法やイオンの分離法が種々改良されて、必要な試料量が約 10^{-15}g で非常に高い精度と感度で陽イオンの原子量や分子量を測定できるようになりました。

僅か 170 個の分子に感じる雌の蚕蛾の魅力

花や果物の香りも鼬の最後っ屁も大気中にわずかに含まれる気体状の物質ですが、その匂いを感じた時に動物は蜜の存在を知りあるいは危険を察知します。人間は他の動物に比べて優れた視覚を持っていますし、際立った天敵や対処できない害毒もあまりありませんから嗅覚がかなり退化していますが、嗅覚により得られる情報が思考や行動を主に支配している動物もいます。犬の嗅覚は平均して人間の 1000～10000 倍程度と考えられていますが、特別な物質に対しては人間の 10^8 倍まで感知できるようです。人間の嗅覚は空気中の 1ppm 以下の匂い物質まで感知できますが、犬の嗅覚はさらにその 10^3～10^8 倍ですから空気中に含まれる 10^{-7}～10^{-12}%の物質まで感じられるようです。第 2 章で調べたように 1mol の物質に含まれる分子の数は 6.022 141 29× 10^{23}mol^{-1} と Avogadro 定数で決定されていますから、室温 1 気圧においては 1L の瓶の中に入っている空気の分子の数は約 10^{22} 個です。10^{-7}～10^{-12}%の物質まで感じられる犬の嗅覚は 1L の空気の中に約 10^8 個の匂い物質の分子があれば犬は匂いを認識できると算出できます。

毎朝の散歩の折、わが愛犬は性フェロモンと道標フェロモンを認識するために鼻を地面に擦り付けながら、近くのお気に入りの公園にまで連れて行ってくれます。そこには近隣

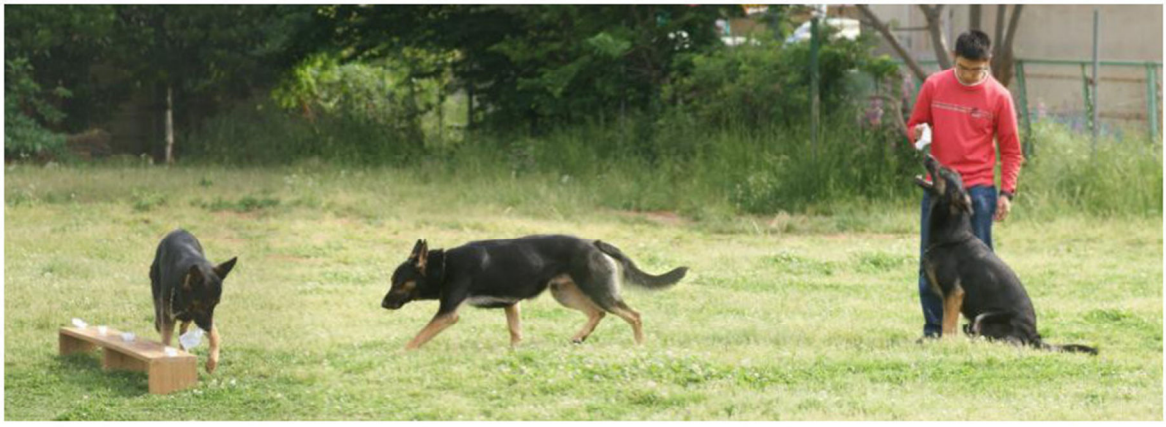


図３－６　警察犬クリスの匂い嗅ぎ分け訓練

に住む多くの犬が遊びに来ますが、それらの中にクリスという名のシェパードの警察犬が調教を兼ねてしばしば遊びに来ます。遊んでいる多くの犬を気にしながら長い時間伏せの姿勢で待機したり、等間隔に立てた数本の旗の間を縫うように駆け抜ける訓練をします。図 3-6 の写真のように 5 つの入れ物にそれぞれちり紙を 1 枚ずつ入れて並べておき、その中の 1 枚にかすかに匂いを付けておきます。同じ匂いを嗅がせてから入れ物のそばに行かせて匂い付けしたちり紙を探す訓練をしています。犬の嗅覚は格段に高い感度を持っていますから、人間には全く真似のできない犬の特技のようです。

1961 年に Butenandt は 15000 匹以上の蚕蛾からボンビコールとボンビカールを少量ずつ取り出すことに成功し、それぞれ図 3-7 に示す炭素 16 個からなるアルコール類とアルデヒド類の分子構造を持つことを明らかにしました。ボンビコールは雌の蛾が放出しますと雄の蛾が触角で感知し、配偶者を探して交尾するような行動を触発する性フェロモンですし、ボンビカールはその行動を抑制する性フェロモンです。ボンビコールと性質の類似したヘキサデカノール（$C_{16}H_{33}OH$）の飽和蒸気圧は 25℃において大気圧に対して 2ppm に過ぎないと外挿できますから、このボンビコールを皿に 1 滴入れてそよ風の吹く庭において置きますと、皿の付近でもボンビコールの空気中の濃度は約 2ppm と考えられます。分子量 238 のボンビコールは気温 25℃のとき分子の運動平均速度 177m/s で四方に拡散してゆきます。さらに、このように極めて低い濃度のボンビコールが拡散してゆくとき、数 km 離れたところにいる雄の蚕蛾が触覚で感知して集まってくることを Butenandt は実験で証明しました。皿の近くで空気中に 2ppm しか存在しないボンビコールが半径数 km の円内に拡散するのですから、雄の蚕蛾の触角に接触する分子の数は極めて少ないものと思われます。実際、約 170 個のボンビコールの分子が接触すると雄の蚕蛾は感知し、配偶者を探して交尾するための行動をとると Butenandt が見積っています。

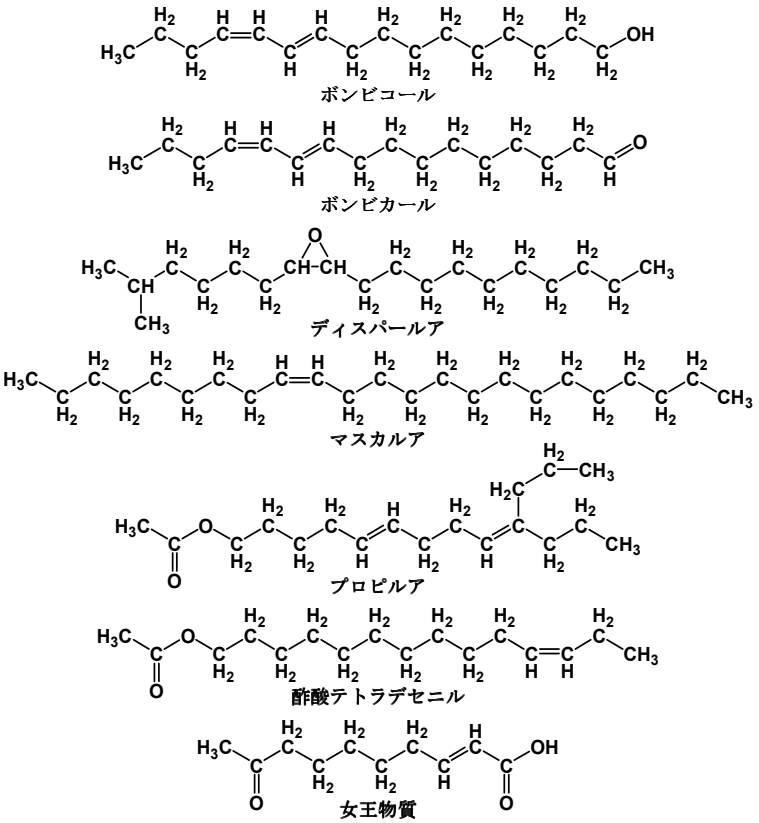


図3-7　昆虫の性フェロモン

この蚕蛾の性フェロモンの発明に触発されて多く研究者が種々の昆虫の性フェロモンを研究し、図 3-7 に示すような種々の性フェロモンを明らかにし、誘惑するという意味のルア（lure）を接尾語とする名前を付けました。ディスパールアは大量発生により森林を食い荒らしてしまうマイマイ蛾の性フェロモンですし、マスカルアはイエバエの性フェロモンです。綿花を食い散らすためにワタの栽培に大きな被害をもたらすワタアカミムシの性フェロモンはプロピルアと呼ばれています。酢酸テトラデセニルは野菜や果物や草花の葉を食い荒らすハスモンヨトウの性フェロモンと明らかにされました。さらに、女王物質と呼ばれるものは働蜂を集めて群れを作るために女王蜂が出すフェロモンですが、同時に働蜂の生殖能力を抑えるホルモンの働きもします。

78%の窒素と 21%の酸素と少量のネオンとアルゴンと二酸化炭素と一酸化炭素と水蒸気で構成されている空気に対して、花や果物の香りや鼬の最後っ屁やフェロモンは不純物と考えることができます。蚕蛾は昆虫ですから嗅覚ではなく触覚で空気中の気体物質を感知していますが、蚕蛾の触角は 10^{-13}〜10^{-18}%まで感じられますから、犬の鋭敏な嗅覚の感度と比較しても 10^{6} 倍ほど鋭敏な感度を持っています。因みに、質量分析計はこのような気体の物質を測定する最も感度の高い測定機器ですがその測定に必要な不純物の分子の数は約 10^{6} 個ですから、人間が開発した最先端の測定機器は犬よりは少し鋭敏で蚕蛾よりはかなり劣っていることになります。

4. 純な世界を目指して

温度で変わる空気中の水蒸気量

物質を構成している分子同士の間で相互に働く分子間力と、分子が持つ運動エネルギーの大きさの大小と、秩序を持って分子の集合するために要するエントロピーの 3 種のエネルギーが釣り合って、物質の固体と液体と気体の 3 つの状態（3 態）が決まってきます。液体の状態では物質の中を分子は自由に動き回っていますが、エネルギーが供給されますと温度が上昇し運動エネルギーが大きくなりますから、分子が動き易くなり流動性が上がって粘性が下がってきます。エネルギーの供給が増しますと部分的に液体状態の分子が分子間力のしがらみから解放されて気体状態に変化します。エネルギーの供給を増しますと、供給されたエネルギーは状態変化に費やされて、ますます多くの分子が気体となってゆき全ての分子が気化しますが、この間に温度が一定に保たれます。外部からのエネルギーの供給がない時には分子の運動エネルギーと分子間力の総和が一定に保たれますから、液体から気体になって飛び出してゆく分子の数と気体から液体に戻る分子の数は等しくなり液体と気体の間は平衡状態になります。

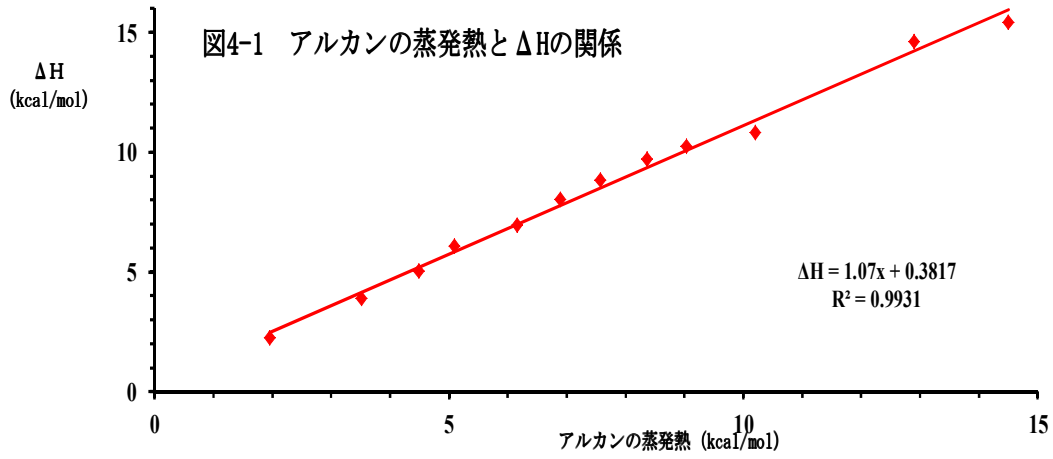
ある系が持つエネルギーの総和を自由エネルギー（G）、その系を構成する個々の分子の持つエネルギーの総和をエンタルピー（H）と呼び、構成する分子が秩序を持って集合するために要するエネルギーはエントロピー（S）と呼んでいます。絶対温度 T で系 A から系 B への変化とその逆方向の変化が相互に進行する可逆変化では、両系の間の自由エネルギーの変化（ΔG）と両系のエンタルピーの変化（ΔH）とエントロピーの変化（ΔS）の間には式 4-1 のような関係が認められますが、平衡状態においてその平衡定数 K はそれぞれの反応速度定数の比で表すことができますから、式 4-2 のような関係を導くことが出来ます。エントロピー変化を含めて温度に影響されない項を C にまとめますと、指数関数の式 4-2 は温度を変数とする対数関数の式 4-3 に書き換えることができます。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad \text{式 4-1}$$

$$K = \frac{k_{B\to A}}{k_{A\to B}} = \chi e^{-\frac{\Delta G}{RT}} = \chi e^{-\frac{\Delta H - T\Delta S}{RT}} = \chi e^{-\frac{\Delta H}{RT}+\frac{\Delta S}{R}} \qquad \text{式 4-2}$$

$$\log K = \frac{1}{log_e 10}\left(-\frac{\Delta H}{RT}+\frac{\Delta S}{R}\right) + \log\chi = -0.052234\frac{\Delta H}{T} + C \qquad \text{式 4-3}$$

平衡の関係にある 2 つの系の間には式 4-3 で表される関係が成り立ちますから、熱力学法則やエントロピーなどの熱力学の重要な概念を築いた Clausius は液体と平衡状態にある気体の圧力 P を式 4-4 にまとめました。ただし T はその時の絶対温度、C はエントロピー変化を含めて温度変化に無関係な物質固有の値です。この式のエンタルピー変化 ΔH は固体や液体や気体などの相変化に伴う相転移熱ですから、液体から気体への状態変化に要する蒸発熱に相当します。実際、多くの飽和炭化水素に関する一定の蒸気圧を示す温度



の実験値から式 4-4 により求めた ΔH と蒸発熱の実験値の間に図 4-1 のような対応関係がみられます。両値の比が 1.07 であり相関係数が 0.9931 ですから、この関係は実験値としてかなりよく対応していると思われます。

$$\log P = -0.052234\frac{\Delta H}{T} + C \qquad \text{式 4-4}$$

分子の持つ運動エネルギーは温度に比例しますが、分子量が大きな時にはたとえ温度が高くなってもゆっくりした速度で運動し、分子量の小さな分子は低温においても非常に早く運動します。軽くて小さい分子は低い温度でも分子間力により束縛されるよりも早く動き回りますから、分子の間隔が大きくなり液体や気体になり易い性質を示します。逆に、大きな分子量の分子の動きは鈍くなりますから、分子間力に負けてしまい、固体状態を取りやすくなります。分子を構成する原子の種類や数が異なりますから、分子の分子量が異なり、運動エネルギーも異なります。また、分子の形や電荷の偏りなどが異なりますから、分子間力も分子によって異なります。そのために、式 4-4 の ΔH も C も物質によって固有の値を持ちます。

自由に動き回る気体の分子が壁に衝突するとき、壁が質量を持った分子から受ける力を圧力といいますが、この圧力は分子の数が少なければ小さく、分子の数が多ければ受ける力も大きくなります。また、2 種類以上の気体分子が動き回っている時には、それぞれの気体が壁に衝突して圧力を与えますから、それぞれの気体が持つ圧力の和に等しい圧力を壁は受けることになります。相互作用をしない気体物質 A と B の挙動は式 4-5 に示す理想気体の状態方程式でそれぞれ良く近似されますが、この 2 種の気体の物質を同じ容器の中に混ぜ合わせる時には、当然温度も体積も等しくなりますから、その物質の成分比（モル比）は式 4-6 で表されます。ここで容器の受ける圧力はそれぞれの圧力の和に等しくなり、個々の P_a と P_b は気体の物質 A と B 由来の圧力で分圧と呼んでいますが、物質の成分比はこれらの分圧の比に等しくなります。

$$n_a = \frac{P_a V_a}{RT_a} \qquad n_b = \frac{P_b V_b}{RT_b} \qquad \text{式 4-5}$$

$$\frac{n_a}{n_b} = \frac{P_a V_a}{RT_a} \cdot \frac{RT_b}{P_b V_b} = \frac{P_a}{P_b} \qquad \text{式 4-6}$$

例えば、地球の表面での大気圧は 1013hPa（101300Pa、1 気圧）ですが、その大気は主に窒素と酸素の 4:1 のモル比の混合物で、ほかに少量のアルゴンが含まれていますから、それらの気体は室温付近ではそれぞれ約 790hPa と 213hPa と 9hPa の分圧を持っています。これらの気体物質は室温よりはるかに低い温度の沸点を持っており、室温では液体として存在しませんから、多少の温度の変化に関係なく気体の成分比と分圧の比の間の関係は保たれます。空気中の分圧の上限となる飽和蒸気圧 P は式 4-4 の関係で表され、水の場合の ΔH と C はそれぞれ 9.91 kcal/mol と 2.10cal/mol・K ですから、温度 T の上昇と共に大気圧に対する飽和蒸気圧の割合は図 4-2 の水色線のように変化します。この水色線は上限を示すものですから、図 4-2 の水色領域で示すように各温度において水蒸気の分圧は常に水色線より小さくなければなりません。砂漠においても太平洋上においても 20℃における水の飽和蒸気圧が 2340Pa ですから、大気圧 101300Pa に対する空気中の水蒸気の分圧の割合は 2.3%以上には上がりません。水蒸気の分圧がこの飽和蒸気圧に近ければもはや水はあまり蒸発しませんが、水の飽和蒸気圧よりも非常に小さければ水は容易に蒸発して水蒸気になります。そのため、洗濯物の乾き方や喉の渇き具合など体感できる空気中の水の分圧が空気中の真の水蒸気の分圧（e_w）の水の飽和蒸気圧(E_w)に対する比率に密接に関係しますから、これを式 4-7 のように相対湿度（RH）と定義して気象庁では時々刻々測定しています。

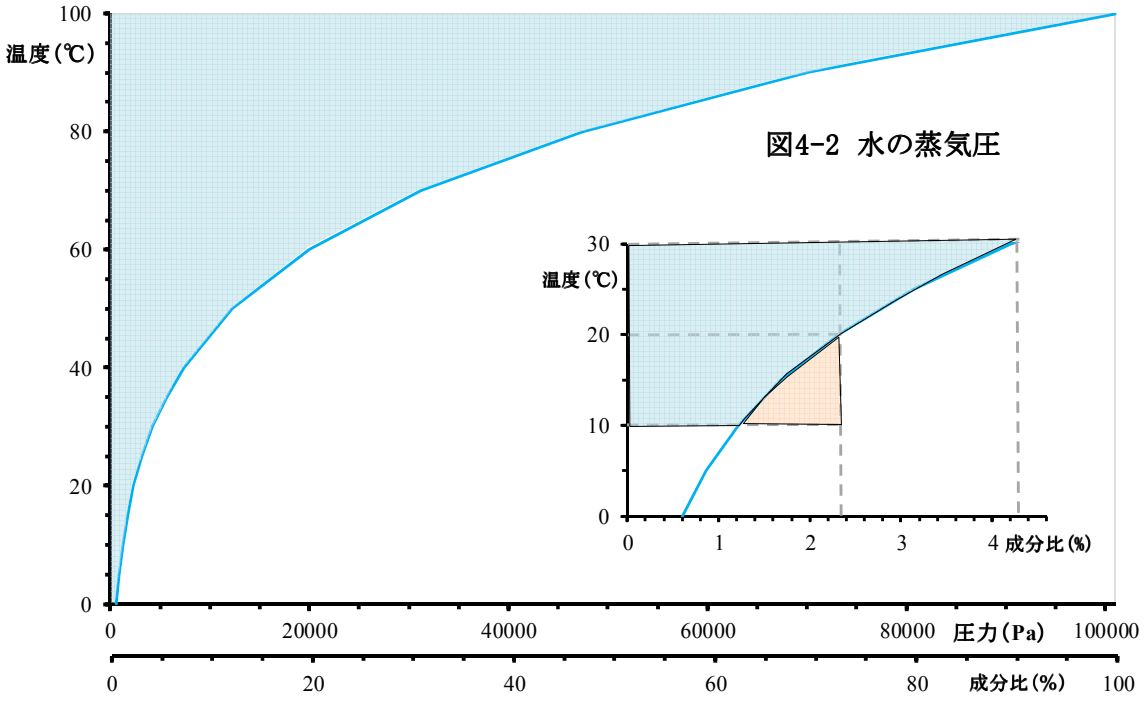


図4-2 水の蒸気圧

$$RH = \frac{e_w}{E_w} \times 100$$ 式 4-7

大気圧が 1013hPa の時に気温が 10℃、20℃、30℃と上昇しますと大気圧に対する水の飽和蒸気圧の割合はそれぞれ 1.2%、2.3%、4.2%と大きくなります。もし、大気圧 1013hPa 気温 20℃のときに、空気中の水の分圧の割合が 2.3%であれば湿度は 100%ですが、気温が 30℃に上がりますと水の飽和蒸気圧も大きくなりますから、水蒸気の分圧が同じ 2.3%でも湿度は 55.2%まで下がります。逆に、気温が 10℃まで下がりますと水の飽和蒸気圧が小さくなりますから、湿度は 100%に保たれますがそれでも図 4-2 に淡赤色で示したように 1.1%の水蒸気がもはや気体では存在できずに液化して水になります。その結果、霧となって空中に浮遊したり、葉の上や窓ガラスに結露したりします。

日常生活の中では空気中の水蒸気量にほとんど無関係なことも多くありますが、大きな影響を与えることもあります。インフルエンザウイルスは湿度の低い冬に猛威をふるいますが、春めいて湿度が高くなると流行は収まります。湿度の高い日本では漆器が古くから広く便利に用いられてきましたが、著者の生活したカナダでは湿度の低い期間が非常に長く、漆器のお椀はひび割れてしまい保守することが極めて困難でした。逆に海苔や煎餅は湿気ると品質が極端に下がりますし、食塩は空気中の水蒸気を吸収する潮解と呼ばれる変化により次第に食塩水になります。多くの金属は式 4-8 のように水と反応して水素を発生しながら酸化されてゆきますが、空気中の微量の水蒸気とでも多量の発熱を伴い反応しますから、ナトリウムやカリウムなどの極めて酸化されやすい金属は空気中に長時間放置しますと発火します。

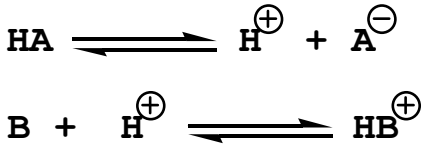
$$2Na + 2H_2O \longrightarrow 2NaOH + H_2$$
$$2K + 2H_2O \longrightarrow 2KOH + H_2$$

式4-8　金属と水の反応

空気中の窒素と酸素とアルゴンの間の分圧の比は温度によりほとんど変化しませんが、地球表面の 70.8%を被っている多量の水の飽和蒸気圧が温度により変化しますから、当然空気中の水の分圧も温度により変化します。東京地方では、冬になると山を越えてきた乾燥した北西風が吹き下ろしますから湿度が非常に低くなり連日連夜乾燥注意報が出されますし、梅雨入りとともに気温の高い太平洋で水蒸気を充分に含んだ空気が南風に乗って吹き出してきますから湿度が極めて高くなります。季節により、昼夜により気温が大きく変動しますから、空気中の実効の水蒸気量を意味する湿度もそれに連れて大きく変化します。湿度の低いことが不都合な場合には、お湯を沸かしたり加湿器を用いて湿度を保ちます。しかし、酸化され易い金属の場合ばかりでなく海苔や煎餅の場合でも水蒸気は不純物として空気中から取り除かなければなりませんが、至る所にある水や氷と空気中の水蒸気は平衡状態にありますから、すぐに補給されるために取り除くことが極めて困難です。空気中の水蒸気を取り除くためには、水や氷のほかに呼吸をしたり汗を掻いたりする人間からも隔離しなければなりません。水蒸気のない純な世界に近づくことは至難の業です。

水の中の水素イオンと水酸イオン

人間は甘い、塩辛い、酸っぱい、旨い、苦いの 5 種の味で食事を楽しんでいますが、この中で酸っぱい味は酸性の強さを感じる味覚です。この酸性の概念とそれに相反する塩基性の概念は物質の重要な化学的性質の一つで、多くの化学反応を支配する要素です。デンマークの化学者の Brønsted は水素の陽イオンを出す性質を酸性、水素の陽イオンを受け取る性質を塩基性と定義しています。この定義によれば酸性物質（HA）は水素陽イオン（H^+）と共役塩基（A^-）に解離する物質ですし、塩基性物質（B）は水素陽イオン（H^+）と結ばれて共役酸（HB^+）となる物質ですから、式 4-9 のような一般式で表すことができます。さらに、酸性の強弱は水素陽イオンの量の多少に比例するものと考えることが出来ます。



式4-9　酸･塩基の一般式

酸性物質（HA）は水素陽イオン（H^+）を解離するとともに共役塩基（A^-）と総称される物質が残りますから、この酸性物質の反応は結ばれていた A 子さんと B 君の間の悲しい別れの反応です。ここで生じた共役塩基は水素陽イオンを受け取ってもとの酸性物質に戻る塩基の性質を持っており、この共役塩基の反応は A 子さんと B 君が結ばれるような出合いの反応です。この酸性物質の系における別れの反応と出会いの反応は互いに逆反応ですから、酸性物質から水素陽イオンの解離する反応と水素陽イオンを受け取って酸性物質を形成する反応の反応速度定数をそれぞれ－k_a および k_b とするときに、酸性物質の減少する速度 v は式 4-10 で表すことができます。さらに、平衡状態においては反応の速度を 0 と考えることができますから、酸性物質の反応を表す式 4-10 から式 4-11 を導くことができます。

$$v = -k_a[HA] + k_b[H^+]\cdot[A^-] \qquad \text{式 4-10}$$

$$K_{HA} = \frac{k_a}{k_b} = \frac{[H^+]\cdot[A^-]}{[HA]} \qquad \text{式 4-11}$$

$$[H^+] = K_{HA}\frac{[HA]}{[A^-]} \qquad \text{式 4-12}$$

$$p\mathrm{K}_a = -\log(K_{HA}) \qquad \text{式 4-13}$$

$$p\mathrm{H} = -\log([H^+]) \qquad \text{式 4-14}$$

ここで導かれた解離定数 K_{HA} は酸性物質の解離反応の平衡定数を意味し、式 4-11 は水素陽イオンの濃度を表す式 4-12 に変形することができます。多くの酸性物質の中には塩酸のように極めて大きな解離定数を持つものと酢酸のように極めて小さな解離定数を持つものが有りますから、便宜的に式 4-13 のように *p*Ka を定義して酸の強さを表す尺度にして

います。また、酸性の強さのもとになる水素陽イオン濃度も極めて大きな値から極めて小さな値まで変化しますから、便宜的に式 4-14 のように *p*H を定義して酸性の強さあるいは酸っぱさを表す尺度にしています。このように種々の酸性物質により水素陽イオンの解離し易さが異なりますから、酸の強さが大きく異なり、塩酸と酢酸がそれぞれ *p*Ka - 7.00 と *p*Ka4.75 を示すように *p*Ka の値が小さいほど強い酸の性質を示します。

塩酸や酢酸と同じように水も式 4-15 に示すように非常にわずかながら水素陽イオン（H^+）を解離する弱い酸性物質の性質を示します。水の分子量 17.956 と 25℃における比重 0.99703g/mL から算出される水の濃度［H_2O］55.53mol/L を式 4-11 に代入した水のイオン積 K_w を式 4-16 のように定義しています。水のイオン積は電気伝導度から容易に求められますので、室温付近における水のイオン積 K_w の値を *p*Ka 値とともに表 4-1 に掲げておきます。

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad pK_a: 15.7$$

式4-15　水の解離平衡

$$K_W = [H^+] \cdot [OH^-] = Ka \times [H_2O] \qquad \text{式 4-16}$$

水の pKa は表に示すように温度が低くなりますと多少大きくなりますが、室温では 15.74 ですから、純粋の水の中にも水素イオン（H^+）と水酸イオン（OH^-）が含まれます。不純物のようなこの水素イオンや水酸イオンは表 4-1 に示すように水の分子数に対してそれぞれ約 10^{-17} の割合で含まれます。このようにわずかに両イオンを含む純粋の水に、水素陽イオンを多く含む塩酸と水酸イオンを多く含む水酸化ナトリウム水溶液を等量加えても、食塩が生成するのみで、水素イオンや水酸イオンと水の分子との割合は変化しません。

表 4-1　水のイオン積と pKa

温度(℃)	-logKw	pKa	濃度
0	14.9435	16.69	$1.0x10^{-17}$
5	14.7338	16.48	$1.7x10^{-17}$
10	14.5346	16.28	$2.6x10^{-17}$
15	14.3463	16.09	$4.0x10^{-17}$
20	14.1669	15.91	$6.1x10^{-17}$
24	14.0000	15.74	$9.0x10^{-17}$
25	13.9965	15.74	$9.1x10^{-17}$
30	13.8330	15.58	$1.3x10^{-16}$
35	13.6801	15.42	$1.9x10^{-16}$
40	13.5384	15.28	$2.6x10^{-16}$
45	13.3960	15.14	$3.6x10^{-16}$
50	13.2617	15.00	$5.0x10^{-16}$
55	13.1369	14.88	$6.6x10^{-16}$
60	13.0171	14.76	$8.8x10^{-16}$

逆に、純粋にする精製操作を限りなく繰り返して水素イオンや水酸イオンを取り除いても、式 4-15 の平衡が左に偏り新たに水から両イオンが生成してしまいますから、水は水素イオンと水酸イオンを常に不純物のように含んでおり、水分子だけで構成される純水を作り出すことは不可能です。塩酸や酢酸のような酸性物質は水酸イオンと反応して塩基性を中和しますから、加えた量の酸性物質に相当する水酸イオンが水の中から減少しますが、Ka の値が約 $10^{-15.74}$ の式 4-11 の

平衡式が成り立ちますから、水酸イオンの濃度は 0 にはなりません。塩酸は塩素イオンと水素イオンが水に溶け込んだ物質ですし、水酸化ナトリウムは水に溶けてナトリウムイオンと水酸イオンに分かれますから、水素イオンも水酸イオンも水固有の物質ではなく独立した物質と思われます。しかし、水素イオンと水酸イオンは水から切り離すことができませんから水の不純物とは考え難く、水が持つ本来の姿の一部と考えなければなりません。何を持って**純**な世界とするかあるいは**不純**物とするかその定義は難しいものです。

水と油の中を右往左往する不純物

茹でたての蕎麦を美味しく食べるように蕎麦づゆは醤油や味醂で味付けしてありますから、旨味豊かな出汁を充分に効かせていますが、塩味が強すぎてそのまま飲むことには適しません。そのためそばを食べた後に、蕎麦湯と呼ばれる蕎麦の茹で汁で薄めて蕎麦づゆを味わう習慣が残っています。近年普及したつけ麺でも同じようにつけ汁が味濃く調えられていますから、食後につけ汁を飲めるようにスープを加えて味を薄めるサービスをしてくれます。塩味の濃いものに塩味のないものを加えれば塩味が薄くなるように、希釈すればその溶液の中の不純物の総量は変化しませんが濃度が低くなります。

ご飯を炊くときには精米した米を水で研ぎますが、初めの研ぎ汁は米に付着した埃や塵のほかに細かい糠が洗い出されますからかなり白濁します。白濁した研ぎ汁に含まれる埃や糠などの不純物は大部分流し出してしまいますが、不純物を含む研ぎ汁の一部分がお米とともに残ります。新たに水を加えて再度研ぎますと、残った研ぎ汁を水で薄めますから研ぎ汁の濁りは減りますが不十分です。2 回目の研ぎ汁も流し出しますと、お米とともに残る不純物は一部分の一部分になります。通常は研ぎ汁が澄むまで水を替えながら 3～4 回繰り返し研ぎますから、埃や糠などの不純物は一部分の 3～4 乗まで少なくなります。1 回研ぐごとに 90%の不純物が研ぎ汁とともに取り除かれるとするならば、4 回繰り返し研ぎますと用いる水は約 4 倍になりますが、1000 倍の水で希釈したことになりますから、お米に残る埃や糠などの不純物は 0.01%しか残らないと見積もることができます。

毎日の米の炊飯の折に行う米研ぎの操作でもわかるように、希釈すればその溶液の中の不純物の濃度が低くなります。希釈液を一部取り再度希釈しますと、**不純**物と**純**物質の割合は指数関数的に変化して**不純**物は極めて少なくなりますから、**不純**物の含まれる物質を**純**粋の物質で繰り返し希釈する方法は**純**な世界に近づく一つの方法と思われます。この希釈により**不純**物を減らす方法は不純物を含まない**純**な物質で希釈して不純物の相対的な濃度を低くするものですから、純物質と不純物が均一に混ざり合えば如何なる系にも適用できる方法です。

性格の相容れない仲の悪い人の間柄を**水と油の関係**と例えてきたように、水の中に入り込んでも馴染むことができず、油滴になったり 2 層に分離してしまう物質を油と呼んでいます。このような油は化学的に見ますと炭化水素が分子の大きな部分を占めており原子上にほとんど電荷を持っていませんから、それらの分子全体もほとんど電荷の偏りを持って

いません。当然、このような電荷の偏りのない分子は水分子の電荷を持った部分に引き付けられることも反発することもありません。水は分子の間に働く分子間力の他に約6kcal/mol と見積もられている水素結合により、沢山のくの字型に曲がった水分子が互いに強く引き付け合い、3 次元の網目状に絡まった構造の一塊として挙動すると考えられます。

分子が水素結合により引き付け合い一塊になっている水の中に、引き付け合うこともない余所者の分子が割り込もうとしても、エントロピーの増大による安定化はあるものの、水素結合を切らねばなりませんから水素結合によるエネルギーの安定化を犠牲にしなければなりません。水と水素結合を作らない物質の分子は水の水素結合の網目の中に入り込んでも、その水素結合を切ってしまうだけで不安定になってしまいます。仲良しの仲間は一緒になって遊びますが、仲良しでない人とは遊ぶこともなく仲間はずれにします。水も電荷を持ったイオンや電荷の偏りを持ち水素結合しやすい分子とは仲良く溶け合いますが、電荷の偏りを持たない分子は仲間になることができませんから、水が小突き回すように阻害します。

結合上に電荷の偏りの少ない油の分子は水素結合をすることが出来ませんし、イオンに解離することも極めて困難ですから、水の中に入っても水素結合を切って不安定になってしまい、馴染むことが出来ず溶けることが出来ません。水の網目状の水素結合の切断が最小になるように水から遊離して、仕方なく最も表面積の小さな球状の油滴となるかあるいは 2 層に分離してしまいます。例えば、油の多く入ったラーメンの汁は油が上に浮いて 2 層に分かれます。また、フレンチドレッシングソースは塩と胡椒とお酢とサラダ油を混ぜただけのものですから、サラダに掛ける寸前に良く掻き混ぜなければ直ぐに 2 層に分離してしまいます。

純物質と不純物が均一に混ざり合えば、不純物を含まない**純**な物質で希釈すると**不純**物を減らすことが出来ますが、水と油のような混ざり合わない 2 種の**純**な物質で希釈する場合には、**不純**物の性質により水と油の何れの物質とより仲良く均一になり易いか異なりますから若干系が複雑になります。酸素－水素結合、窒素－水素結合を持つために水と水素結合しやすい物質やイオン結合性の物質は水とよく馴染みますから、油に溶けるよりむしろ水に溶け易い性質を示します。反対に炭化水素が分子の大きな部分を占める物質は電荷の偏りを持ちませんから、水の中に入り込んでも水の水素結合を切断するために馴染むことができずに、水から小突き回されるように阻害され、油の中に逃げ込んできます。油の中ではエンタルピー的には弱い安定化しか起こりませんが、溶質の油の中への拡散によるエントロピー的な安定化がありますから、油とは別段喧嘩することもなく仲良くでき、水に溶けるよりむしろ油に溶け易い性質を示します。

例えば柑橘系の果物の香り成分などは油によく溶けますからレモンオイルとして黄色の溶液になります。カレー粉はウコンの仲間のターメリックという植物の黄色い色素でカレー独特の色を作っていますが、その黄色の色素クルクミンはあまり水に溶けませんが、油には良く溶けます。そのためカレーライスの後のお皿を水で洗っても簡単には黄色の色

素を洗い落とすことが出来ません。特に、ポリエチレンなどのプラスティックは液体ではありませんが電荷の偏りを持たない油の仲間ですから、プラスティックの器に着いたカレーの黄色い汚れは容易に洗い落とすことができません。また、トマトの赤い色素リコピンも水よりは油と仲良しですから、グーラッシュズッペのようにトマトの入ったスープにはリコピンで着色した赤い油が浮いてきます。

水と油は昔から仲違いしていましたから、水と仲の良い物質は油と仲が悪く、水と仲の悪い物質は油との仲良しです。仲が良ければ互いに混ざり合って仲間を作るように溶け込んでいきますが、仲が悪ければ 2 層に分かれてゆきます。社会の関係も水と油の関係も同じ仲良し同士ですが、この仲良し同士の関係を利用しますと、混合した多くの物質を油の仲間と水の仲良しに分けることができますから、この性質を利用した図 4-3 に示す分液ロートなどの装置や道具を用いて抽出という操作により、製薬工業や化学の実験室では物質の単離や精製をしています。物質 A と水と油が平衡の状態に達した時、水と油に対する物質 A の仲の良さを式 4-17 のように定義した分配比 D で表します。ただし、V_{org} と V_{aq} は油と水の体積を、W_{org} と W_{aq} はその中にそれぞれ溶けている物質 A の重量を表していますから、[A]org と[A]aq は物質 A のそれぞれ油と水の溶液の濃度を意味します。水に溶け易い物質はこの分配比が 1 より小さく、カレー粉の黄色の色素クルクミンやトマトの赤い色素リコピンなどの油に溶けやすい物質は 1 より大きな分配比を示します。

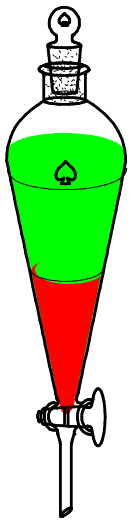


図4－3　分液ロートの略図

$$D = \frac{\Sigma[A]_{org}}{\Sigma[A]_{aq}} = \frac{V_{aq}}{V_{org}} \cdot \frac{\Sigma W_{org}}{\Sigma W_{aq}} \qquad \text{式 4-17}$$

最も油の性質を示すベンゼンと水の間の 25℃における分配比を代表的な酸の物質について表 4-2 に掲げましたが、塩酸は分子の中に炭化水素部分を持ちませんから、極めて小さな分配比を示します。一般式 $H(CH_2)nCOOH$ のカルボン酸では n に比例して分子の中の炭化水素部分の占める割合が大きくなりますから、油(ベンゼン)と仲が良くなり分配比は指数関数的に大きくなります。例えば、お酢の成分の酢酸の分配比は 0.024 ですから、水と同じ体積

表 4-2　代表的な酸の水-ベンゼン間の分配比

物質名	分子式	分配比
塩酸	HCl	0.00092
ギ酸	HCOOH	0.0035
酢酸	$H(CH_2)COOH$	0.024
プロピオン酸	$H(CH_2)_2COOH$	0.14
ブタン酸	$H(CH_2)_3COOH$	0.58
吉草酸	$H(CH_2)_4COOH$	2.2
ヘキサン酸	$H(CH_2)_5COOH$	23
安息香酸	C_6H_5COOH	15

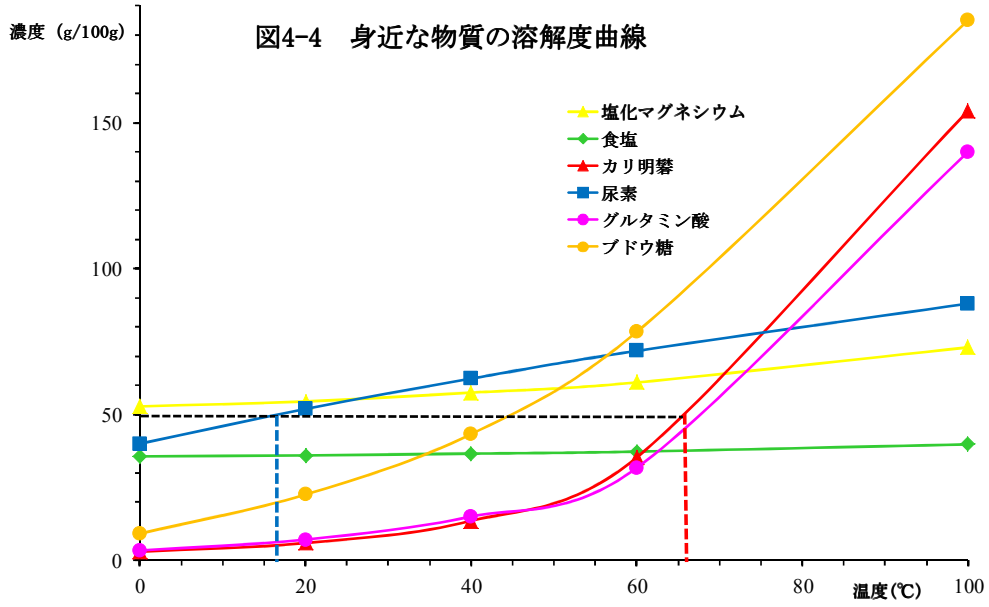
のベンゼンで抽出しますと 2.3%しかベンゼンには溶け出してきませんが、ブタン酸とヘキサン酸では水に溶け難くなりますからそれぞれ 37%と 96%までベンゼンにより抽出されます。水に対して 5 倍の体積のベンゼンで抽出しますと、74.4%のブタン酸がベンゼンに移動しますが、同じ体積のベンゼンで繰り返し 5 回抽出しますと、繰り返し希釈する方法と同じように、使用するベンゼンの総量が同じでもブタン酸の抽出量が 89.8%まで増加します。ブタン酸の臭いにはほとんど刺激性はありませんが、強烈にウンチ臭くなります。著者が研究でブタン酸を取り扱った日の帰り道に満員電車に乗りましたところ、
周囲の乗客が妙な顔をして場所を開けてくれました。また別の機会に、満員電車の中で乗り合わせた乗客からブタン酸の独特の匂いを嗅ぎ取った時には、その人の顔をまじまじと見てしまいました。ブタン酸は分配比が 0.58 ですから水にも油にも高い親和性を持っており、この物質を取り扱いますとその気体が皮膚や衣服に付着してしまいます。この付着したブタン酸は徐々に気体となって極めて不愉快なウンチ臭を発散しますから、石鹸を使って身体や衣服を何度も何度もよく洗わないと満員電車の乗客に不審を抱かせ敬遠されてしまいます。

分配比が非常に大きな不純物は油の性質を持つ液体で抽出すれば容易に取り除くことができますし、反対に水で抽出すれば非常に小さな不純物は容易に取り除くことができます。さらに繰り返し抽出しますと**不純**物を取り除く効果が指数関数的に向上しますから、**純**な世界に多少は近づけるかもしれません。

再結晶は**純**の世界への王道

溶質が溶媒に溶ける現象は溶ける前後における純粋な溶質と溶媒の系と溶液の系との間の平衡の変化ですから､溶質の溶け易さを意味する溶解度 K は式 4-2 に示す関係にあり、エンタルピー変化（ΔH）は溶液になるときに溶媒と溶質の分子の間に働く種々の分子間力の変化ですし、エントロピー変化（ΔS）は溶質と溶媒の拡散による変化です。ここでエントロピー変化は溶液の温度に関係しませんが、エンタルピー変化はそのときの温度（T）に反比例するように溶解に大きく影響します。図 4-4 に掲げた代表的な物質において全て溶解度が温度の上昇とともに増大しますが、溶質により分子間力の影響の仕方が異なりますから、その温度に対する溶解度の変化は溶質により個々に異なります。例えば、水に対する食塩の溶解度（図 4-4、緑色線）は温度の上昇によりほとんど増大しませんが、旨み成分のグルタミン酸（図 4-4、紫色線）や甘味成分のブドウ糖（図 4-4、褐色線）では 100℃の温度変化の間に 20 倍以上の増大が認められます。ブドウ糖と同じように温度（T）が高くなれば砂糖の溶解度も大きくなりますから、ホットコーヒーに砂糖を入れても簡単に溶けてくれますが、アイスコーヒーに砂糖を溶かすことが難しいためにしばしば液状のシロップを用意します。

このような物質による溶解度の差を利用しますと**純**の世界に近づくことができます。例えば、50g の尿素と 50g のカリ明礬の混合物に水 100g を加えて 70℃以上に温めますと、2



種の物質は完全に溶けて水溶液になります。この水溶液を徐々に冷やしてゆきますと、図 4-4 赤色線のような溶解度曲線を持ったカリ明礬は約 66℃以下の温度（赤色点線）になりますともはや 50g 以上溶かすことができませんから結晶として析出してきます。水溶液を 20℃まで冷やしたときには、図 4-4 の青色線のような溶解度曲線を持った尿素は未だ全く析出しませんが、44g のカリ明礬が純粋な形で結晶として析出してきます。このように温度の上下に伴う溶解度の変化が個々の物質により異なる性質を利用した再結晶法は不純物を取り除く簡便な方法です。

海水中には多くのイオンが溶け込んでいますが、中でも表 2-5 に示すようにナトリウムイオンとマグネシウムイオンとカリウムイオンとカルシウムイオンの 4 種の陽イオンと塩素イオンと硫酸イオンと炭酸イオンの 3 種の陰イオンが主に含まれていますから、生成する塩類はこれらのイオンを組み合わせた 12 種類と考えられます。このように種々のイオンを含む海水を濃縮してゆきますと、12 種類の塩類の溶解度の低い順に結晶として析出してきます。表 4-3 には海水を濃縮するときの温度に近い 80℃におけるこれらの塩類の溶解度を掲げましたが、炭酸塩と硫酸塩は塩化物と比較して相対的に溶解度が低く、特に炭酸カルシウムと炭酸マグネシウムの溶解度が小さいので、海水の濃縮の初期の段階で炭酸イオンは液中から取り除かれ、次いで硫酸カルシウムと硫酸マグネシウムの溶解度が低いために硫酸イオンも液中から取り除かれます。

浅い池に海水を導き入れて太陽熱により水を蒸発させる塩田法や、風通しの良い場所で海草や小枝に海水を掛けて水を蒸発させる藻塩法や枝条架法により、海水を初期濃縮しますと炭酸イオンと硫酸イオンとカルシウムイオンが取り除かれ、マグネシウムイオンが半減します。表 4-3 からも明らかなように塩化カリウムや塩化マグネシウムと比較すると食塩

の溶解度が小さいために、この初期濃縮した海水を本来の海水の約 7%まで煮詰めますと
食塩が析出してきます。さらに海水を約 0.5%まで煮詰めてゆきますと海水に含まれる大部分のナトリウムイオンと塩素イオンが食塩として析出し続け、最後に塩化カリウムと塩化マグネシウムを多く含むにがりが水溶液として残ります。古来から海水を 2 段階に分けて濃縮するこのような方法により、海水に含まれる種々のイオンの中から、溶解度の違いを利用して硫酸塩や炭酸塩を取り除いて、不純物の少ない食塩を製塩するとともに、塩化マグネシウムを多く含むにがりを残留物として分け取りました。

表 4-3　主な塩類の溶解度(mol/kg、80℃)

物質名	分子式	溶解度
塩化カルシウム	$CaCl_2$	13.245
炭酸カリウム	K_2CO_3	10.130
塩化マグネシウム	$MgCl_2$	6.950
塩化カリウム	KCl	6.881
食塩	NaCl	6.490
硫酸マグネシウム	$MgSO_4$	4.640
炭酸ナトリウム	Na_2CO_3	4.142
硫酸ナトリウム	Na_2SO_4	3.077
硫酸カリウム	K_2CO_3	1.228
硫酸カルシウム	$CaSO_4$	0.017
炭酸マグネシウム	$MgCO_3$	0.000
炭酸カルシウム	$CaCO_3$	0.000

この再結晶法は水ばかりでなくエタノールやベンゼンやヘキサンなどあらゆる溶媒を用いることができ、その溶液の温度を上下させるだけで極めて簡便に分離精製する方法です。製塩法でも明らかなように大規模な物質の分離精製から、1mg 以下の極めて少量の物質の精製にも適用できますし、使用する溶媒を繰り返し使用することの可能な場合が多く経済的で、広く重化学工業や製薬業や精密化学工業においても適用しうる分離精製法です。しかも結晶は不純物が紛れ込むことなく物質分子が整然と並ぶときに成長するものですから、物質による溶解度の差を利用した再結晶法は古くから用いられてきた純の世界に近づく王道と考えられます。

クロマトグラフィーは純の世界への近道

東京都豊島区巣鴨のとげぬき地蔵尊に続く門前街は老人の好みに合わせた商品を多く取り揃えた商店が並んでいますし、渋谷区原宿の竹下通りは若者向けの派手な服飾や装身具を扱う店舗が連なっています。老人は張り切って買い物をしますが、若者には全く興味がわきませんから、老人と若者では巣鴨地蔵通り商店街を通り抜けてとげぬき地蔵尊に着くまでの時間に差が生じます。また、流行の先端をゆく派手な服飾や装身具に興味のある若い女性は商品を手に取ってみたりしながらゆっくりと歩きますが、多くの男性は流行にさほど関心がありませんから原宿竹下通りを短時間に通り抜けてしまいます。巣鴨地蔵通り商店街に取り揃えた老人の好みの商品も、竹下通りを飾り付けている服飾や装身具も通行人の心と大なり小なり相互作用してその歩みを遅くしています。このように通過過程で生じるわずかな相互作用の差に

より、通過時間に差の生じる現象を原理とした物質の分離精製方法をクロマトグラフィーと呼んでいます。

図 4-5 には物質の分離精製に用いられるクロマトグラフィーの原理を示す模式図を掲げましたが、赤色の小さな分子 A と青色の若干大きな分子 B が狭い通路を通過するときに、通路が狭ければ分子 B は通り難くなり通過に時間がかかります。分子 A と B が通路の内面を覆っている X に対して異なる相互作用をするときにも、その相互作用の小さな分子 A が先行して通路を通り抜けます。実用のクロマトグラフィーには通過する分子の形や溶解度や沸点や吸着性など種々の性質に基づく相互作用の違いが利用されています。また、利用目的や分離精度や分離する物質量や物質の状態や通路の物質などにより種々のクロマトグラフィーが考案されています。このようにクロマトグラフィーを利用して物質の構成成分を分離精製しますと、成分が濃縮されその性質が強調されますから、物質に含まれる成分の種類と成分比を調べる上で誤差を小さくして精度と感度を高くすることができます。

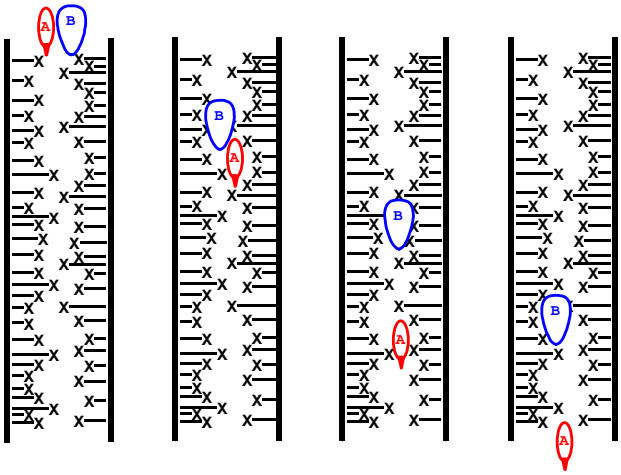


図4-5　クロマトグラフィーの模式図

吸光分析も発光分析も質量分析も不純物の成分の種類と量を高い精度と感度で調べる方法として優れていますが、調べたい試料を精製し濃縮すればその分析法の感度を向上させることができます。その上、分析する上で邪魔となる物質を取り除くことができますから、精度の向上も可能になります。試料の成分を変性することなく容易に分離精製し濃縮する方法として抽出法や希釈法や再結晶法やクロマトグラフィーが広く用いられていますが、種々の分離法や精製法の中でクロマトグラフィーは**純**な世界に近づくことのできる最も汎用性が高く優れた近道と思われます。このように、多くの分離法や精製法により**純**な世界に多少近付くことができるようになりましたが、絶対的に**純**な世界は未だはるか彼方にあるようです。

5.　純物質の性質の足し算に必ずしもなりえない混合物の性質

性質を引き算にする緩衝溶液

砂糖と食塩で味を付ければ両者の味が合わさって甘辛く、酢と砂糖を合わせた二杯酢は甘酢の味がしますし、酢と醤油と砂糖を合わせた三杯酢は二杯酢に塩味と旨味が加わり、酢のものに味の深みが加わります。このように純物質を混ぜ合わせると、多くの場合にそれらの性質が足し合わされます。しかし、混合物の性質が構成する物質の性質を常に足し合わされたものとは限らず、時として物質の性質が差し引かれる場合もあり、また新たに別の性質が現れる場合もあります。

第 4 章で見たように純粋の水は一部解離して水素陽イオンと水酸イオンが同じ濃度で常に存在しますが、表 4-1 に掲げたように-logKw が約 14 ですから *p*H は 7 となります。塩化水素(HCl)の水溶液を塩酸といいますがその解離定数 K_{HCl} が 10^7 で水素陽イオンと塩素イオンに解離しますから、水素陽イオンの濃度は水よりも大きくなります。塩酸は非常に大きな解離定数を持っており、ほとんど完全に解離していますから、0.00001mol/L の濃度の塩酸は *p*H5 を示します。この希塩酸から 10 倍あるいは 100 倍へ濃度を濃くして酸性の強さを大きくしますと *p*H は 4 あるいは 3 へ下がります。酸性の強さあるいは酸っぱさを表す尺度の *p*H と塩酸の濃度の間に図 5-1 の赤線のような関係が式 4-12 と式 4-14 により算出されます。塩酸に限らず、このように全ての酸性物質は濃度の上昇に伴い *p*H は小さくなる傾向にあります。

お酢とレモン汁にはそれぞれ酢酸とクエン酸が含まれていますから、かなり酸味の強い食べ物です。砂糖と食塩で味を付ければ両者の味が合わさって甘辛くなりますから、この

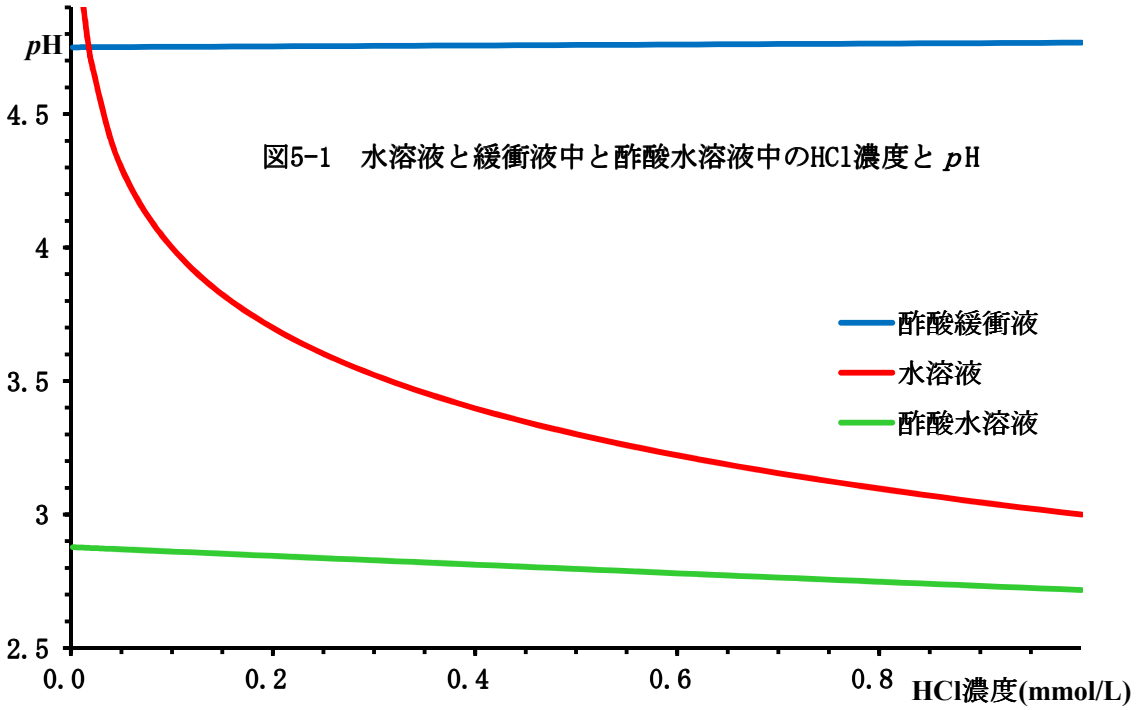


図5-1　水溶液と緩衝液中と酢酸水溶液中のHCl濃度と *p*H

酸っぱい食べ物 2 種を併せて味付けすれば両者の酸味が合わさって酸味が強くなると思われましたが、実際には両者の酸味が打ち消すように働き酸味が円やかになりました。このことから、解離定数の異なる 2 種の酸性物質の溶液ではその濃度と *p*H の間には、混合物の性質が構成する物質の性質の足し合わされたものではなく複雑な関係があるようです。

2 種の酸性物質 HA_1 と HA_2 がそれぞれ解離定数 *p*Ka[1] と *p*Ka[2] を持っているときに、式 4-12 はそれぞれ式 5-1 と式 5-2 のようになります。これら 2 種の酸溶液を均一に混合しますと溶液は一様になり水素イオン濃度は等しくなってしまいますから、式 5-3 のように等式で結ぶことができ、さらに式 5-4 に変形することが出来ます。

$$[H^+] = K_{HA_1}\frac{[HA_1]}{[A_1^-]} \qquad \text{式 5-1}$$

$$[H^+] = K_{HA_2}\frac{[HA_2]}{[A_2^-]} \qquad \text{式 5-2}$$

$$[H^+] = K_{HA_1}\frac{[HA_1]}{[A_1^-]} = K_{HA_2}\frac{[HA_2]}{[A_2^-]} \qquad \text{式 5-3}$$

$$\frac{[A_1^-]}{[HA_1]} = \frac{K_{HA_1}}{K_{HA_2}}\frac{[A_2^-]}{[HA_2]} \qquad \text{式 5-4}$$

式 5-5 に示すように塩酸の *p*Ka は - 7 ですから式 5-1 より 0.1 mol/L の塩酸に含まれる HCl の 99.5%が水素陽イオンと塩素イオンに解離し *p*H1.00 の酸性を示すと計算されます。同様に、酢酸の *p*Ka は 4.75 ですから式 5-2 より 0.1 mol/L の酢酸水溶液に含まれる酢酸の 1.32%が水素陽イオンと酢酸イオンに解離し *p*H2.88 の酸性を示すと計算されます。この酢酸水溶液に塩酸を少量ずつ加えますと、両酸性溶液は均一に混ざり合いますから、式 5-4 の関係に従い図 5-1 の緑色線で示すように次第に *p*H が小さくなるように変化します。しかし、両酸性物質の水素陽イオンの濃度の足し算にはならず、赤色線と比較してあたかも引き算あるいは平均になるようにその変化は小さくなっています。さらに HCl の濃度を 0.1 mol/L まで上げますと、あたかも酢酸の影響がなくなったように、0.1 mol/L の塩酸と同じ *p*H が 1.00 まで小さくなって酸性が強くなります。その時、両酸性物質の混合溶液に含まれる HCl と酢酸のそれぞれ 99.999999%と 0.018%が対応する陰イオンと水素陽イオンに解離します。両酸性物質を混合することにより *p*Ka の小さな塩酸は解離が進みますが、*p*Ka の大きな酢酸は解離が抑えられます。このように強酸の解離が進み弱酸が解離を抑えられて遊離する傾向は、純粋の塩酸の濃度と *p*H の間に不純物の酢酸が影響を与えていることを示しています。

酸性物質の酢酸を塩基性物質の水酸化ナトリウムで中和しますと、式 5-5 で示すよう

$$\mathrm{HCl} \rightleftharpoons \mathrm{H^+} \quad \mathrm{Cl^-} \qquad pK_a\text{: -7.0}$$

$$\mathrm{CH_3COOH} \rightleftharpoons \mathrm{H^+} \quad \mathrm{CH_3COO^-} \qquad pK_a\text{: 4.75}$$

$$\mathrm{CH_3COOH} \quad \mathrm{NaOH} \longrightarrow \mathrm{Na^+} \quad \mathrm{CH_3COO^-} \quad \mathrm{H_2O}$$

図5−5　水の解離平衡

に酢酸ナトリウムが塩として生成しますが、水に良く溶けて酢酸イオンとナトリウムイオンに解離します。この酢酸ナトリウム溶液に塩酸を加えますと溶液中に塩素イオンがナトリウムイオンと対になり、水素陽イオンにより酢酸イオンから酢酸を遊離してきます。この塩酸を加える反応における酢酸と酢酸イオンと水素イオンの濃度の間には式 4-11 及び式 4-12 が適用されますから、*p*H が次第に小さくなるように変化します。0.1 mol/L の酢酸水溶液 1L に 0.05 mol の水酸化ナトリウムを加えますと、酢酸の濃度と酢酸イオンの濃度が等しくなり、酢酸の *p*Ka が 4.75 ですから *p*H も 4.75 になります。この *p*H4.75 の酢酸-酢酸ナトリウム水溶液に少量の塩酸を加えますと、水素陽イオンが増加しますから、さらに酢酸イオンは中和されて少量の酢酸が生成します。例えば、0.0001 mol の塩酸を加えますと酢酸と酢酸ナトリウムの濃度はそれぞれ 0.0501 mol/L と 0.0499 mol/L になり、式 4-12 に代入しますと水素陽イオン濃度が 1.775×10^{-5} mol/L となり *p*H4.7517 と計算されますから、*p*H は 4.75 のままで実質的な変化が認められません。同様に少量の塩酸を加えた時の変化を図 5-1 の青色線で表しましたが、この程度の塩酸の量の変化では *p*H は 4.75 のまま全く変化しないことがわかります。酢酸とその塩の酢酸ナトリウムを含む水溶液に若干量の酸性物質が新たに加わっても、また若干量の塩基性物質が加わっても、その溶液の *p*H が変化しません。

酢酸-酢酸ナトリウム系に限らず、比較的 *p*K の大きな酸性物質と対応する塩の溶液の *p*H は若干量の酸性物質や塩基性物質の新たな添加による影響をほとんど受けませんから、緩衝溶液と呼んでいます。この緩衝溶液の系は酸性の強さを一定にする効果を持っていますから、多くの化学反応で利用されているばかりでなく生体内でも広く機能しています。重曹(炭酸水素ナトリウム)などの塩基性物質や柑橘類果物やお酢を含む食物などの酸性物質を食べても、緩衝溶液の系になっている胃の中は酸性の強さが変化しませんから、消化機能が健全に維持されます。このように緩衝溶液は、**純**粋の塩酸の濃度と *p*H の関係に**不純**物の弱酸とその塩が影響を与えて、酸性の強さを一定に維持することを示しています。逆に**純**粋な緩衝溶液の系に若干量の酸や塩基を**不純**物として加わえても、全く**不純**物の性質を消し去ってしまい**純**粋な緩衝溶液の性質を保ちます。

貧者の黄金

金と銀は地球上の存在量が少なく、錆び難く永遠に輝きを保つ金属で、装飾品としての魅力を持っているために、古くから貴重品として権力の象徴や貨幣の基準になってきましたから、オリンピックで上位 3 位までの優秀な成績を挙げた人に金メダル、銀メダル、銅メダルを賞しています。また、地球上に存在する約 70 種類の金属は赤色の銅と黄金色の金を除いてすべて銀白色を呈しています。2014 年における代表的な金属の取引価格を表 5-1 に掲げましたが、これらの金属

表 5-1　金属の価格(2014 年)

金属	価格（¥/kg）
金	4716000
銀	73900
銅	770
鉄	70
亜鉛	282
アルミニウム	284

の持つ優れた特性ばかりでなく貴金属としての価値により、金が他の金属と比較して圧倒的に高価で取引されていますから、黄金色の金属を廉価に入手する方法が古くから求められ、錬金術の主な命題でした。

図5-2　青銅の10円と真鍮の5円硬貨

銀色をした多くの金属を赤色の銅に加えて合金を作りますと、加えた金属の銀色が銅の赤色に足し合わされますから、銅の割合が高い時には赤色が残っていますが、割合が低くなるとともに次第に銀色の合金になってゆきます。たとえば、図 5-2 に示すように青銅製の 10 円硬貨は銅 95%と亜鉛 3.5%と錫 1.5%の合金ですが、銅の含有量が多いために銅の赤い色を呈しています。しかし、赤色の銅に銀色の亜鉛を多量に加えて熔融しますと真鍮（Brass）あるいは黄銅と呼ばれる黄色の合金になり、銅と亜鉛の本来の色合いは残っていません。特に、銅(80%未満)と亜鉛(5~20%)の真鍮は金に似た黄金色をしていますから装飾品としても価値を持っていますが、表 5-1 の亜鉛と銅の価格から考えて金の 0.2%の材料費しか要しません。そのため「貧者の黄金」と呼ばれて、まさに金を生む錬金術師の極意であったと思われます。

このように紛い物のような悪い印象を与えていますが、真鍮は極めて優れた性質を示すために日常生活の中に広く用いられています。亜鉛の割合が高くなるほど色が薄くなり硬さが増しますが、真鍮は展延性が高いために種々の切削加工が容易で微細な金属部品に加工されています。薄くて細い管やすり合わせの良い継ぎ手などに加工できますから、トランペットやホルンやサキソフォンやトロンボーンやチューバなどの金管楽器やシンバルなどの打楽器まで真鍮で作られています。そのためにスポーツの応援やパレードの行進に活躍する金管楽器で主に編成された楽団をブラスバンドと呼んでいます。また、銅を多く含んでいますから、高い電導度を示すために電気部品に広く用いられていますが、45%以上の亜鉛を含みますと脆くなり実用的に利用できなくなります。ちなみに図 5-2 に示す 5 円硬貨は銅 60～70%と亜鉛 40～30%の組成の真鍮でできています。

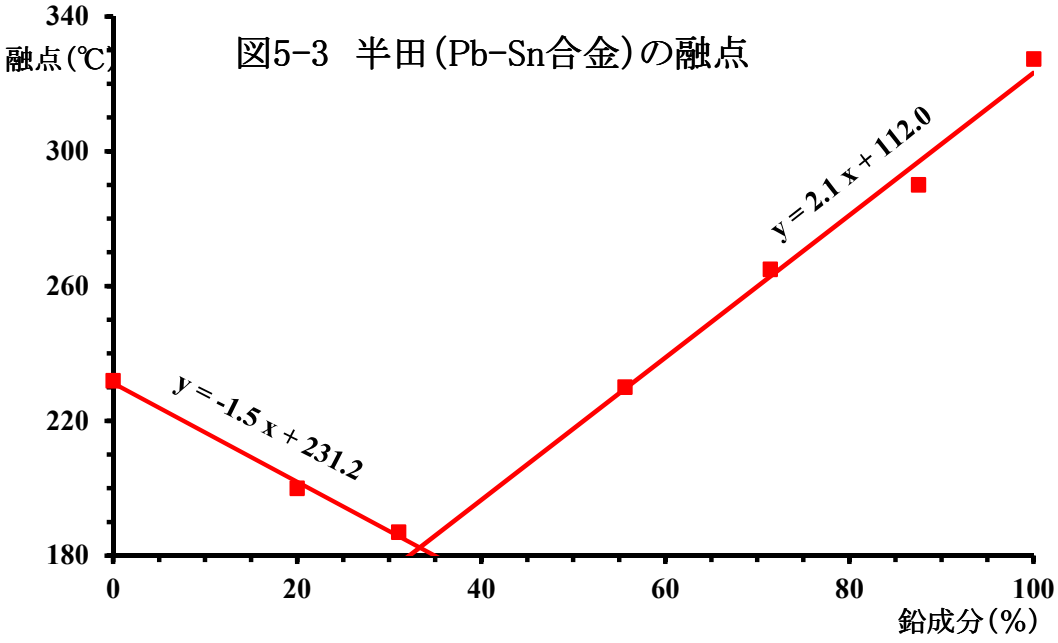
多くの場合に**不純**物の性質は基となる物質の性質に足し合わされて、混合物の性質が醸し出されますが、時として引き算や掛け算になって特異に影響することがあります。

0℃では凍らない海の水

曲がった胡瓜と同じように、大きさが不揃いの胡瓜も箱に少量しか収納できませんから、産地から都市部の店頭まで輸送する時に当然輸送費が嵩み、店頭価格が割高になってしまい、産地での商品価値を低くしなければ販売競争を勝ち抜けません。最も小さなヘリウム分子から絹の繊維の蛋白質など非常に大きな分子まで分子の大きさは千差万別ですから、これらの分子が混ざり合うときには当然胡瓜のように分子の大きさが不揃いになり、分子の間の距離も大きくなります。分子間力は距離に反比例しますから、2 種類以上の分子が

混ざり合う時には分子間力に大きな影響を与え、結果として沸点や融点にも影響を及ぼします。

原子半径の異なる 2 種の金属が合金として混ざり合うと、大きさの不揃いな胡瓜を箱へ入れるようになりますから、両原子とも球形をしていますが原子の間に隙間ができてしまい原子間距離が大きくなります。金属原子の間に働く分子間力が当然小さくなり相対的に運動エネルギーが大きくなりますから、合金にすることにより融点が低くなると思います。例えば錫原子は原子半径 0.1405nm の球形をしていますし、それよりも多くの陽子と電子を持つ鉛原子は錫原子より若干大きな原子半径 0.1705nm の球形をしています。錫の中に少量の鉛を含む合金では、整然と規則的に並ぶ錫原子の間に大きな鉛原子が挟み込まれますから、金属原子間の距離が大きくなってしまいます。このとき鉛原子の割合が大きくなればなるほど平均的な金属原子間の距離は大きくなりますから、分子間力が小さくなりその合金の融点は低くなります。鉛の中に少量の錫を含む合金でも、整然と規則的に並ぶ鉛原子の間に紛れ込んだ小さな錫原子の周囲に隙間ができますから、同様に分子間力が小さくなりその合金の融点も低くなります。錫と鉛から作られるハンダ（半田）と呼ばれる合金の融点は図 5-3 に示すようにその混合の割合により直線的に変化します。錫も鉛も純粋な金属としては比較的低い 232℃と 328℃の融点を持っていますから、図に示すようにハンダが非常に低い融点を示します。この低融点の性質のためにハンダコテなどの小さな熱源で銅線や電子部品などを熔接することができ極めて便利ですから、古くから電化製品の製作に用いられてきました。



金属や合金には分子の概念を適用することができませんが、ハンダの融点とその成分の割合の間に見られる直線的な比例関係は大きさの異なる 2 種類の分子が混ざり合う場合に

も期待されます。砂糖のような物質の水溶液においても、水の分子の間に異なる大きさの砂糖の分子が紛れ込みますと、水の分子は整然と規則的に並ぶことが難しくなりますから、分子間力が小さくなり 0℃では氷になることができず融点(凝固点)が降下します。このとき砂糖の分子の数が多ければ多いほど水の分子は規則的になることが困難になりますから融点が低くなります。同じ現象によりウイスキーや焼酎などのエタノールのオンザロックも 0℃より温度が下がりますからグラスの外側に霜の凍り付くこともあります。水よりもはるかに高い融点を持つ砂糖でも、はるかに低い融点を持つエタノールでも、水に溶けた水溶液の融点は 0℃より低くなります。このような現象は**純**な物質の中に**不純**物を溶かし込むときに観測されますので、凝固点降下と呼び、物質を溶かすことによる融点(凝固点)の変化の大きさ（ΔT）は式 5-6 に示すような関係で纏められています。ただし、溶かしている水などの溶媒の重量を w^2、溶かし込む物質の重量と分子量をそれぞれ w^1 と M、とするときに比例定数 K_f を凝固点降下度と呼んでいます。なお、濃度のあまり高くない溶液においてはこの凝固点降下度は、水などのような溶媒に固有の値を示し砂糖やエタノールのように溶かし込んだ物質の性質には全く影響されません。

$$\Delta T = K_f \frac{1000w^1}{Mw^2} \qquad \Delta T = K_b \frac{1000w^1}{Mw^2} \qquad \text{式 5-6}$$

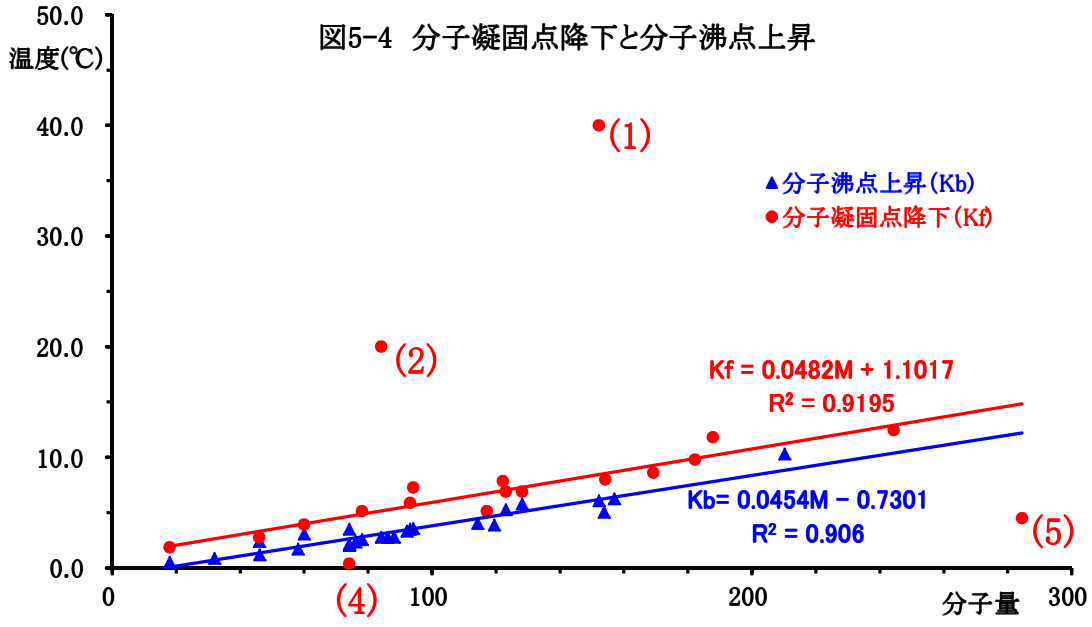
表 5-2　各種溶媒の沸点上昇度と凝固点降下

溶媒	分子量	沸点（℃）	K_b	凝固点（℃）	K_f
水	18.02	100.0	0.52	0.0	1.86
メタノール	32.04	65.0	0.88		
エタノール	46.07	78.3	1.20		
アセトン	58.08	56.5	1.73		
蟻酸	46.02	100.6	2.40	8.6	2.77
ベンゼン	78.11	80.2	2.57	5.5	5.12
酢酸エチル	88.10	77.1	2.79		
酢酸	60.05	118.1	3.07	16.7	3.90
クロロホルム	119.50	61.2	3.88		
ニトロベンゼン	123.11	210.9	5.27	5.7	6.90
ナフタリン	128.16	218.0	5.80	80.2	6.90
樟脳	152.23	209.0	6.09	178.0	40.00

また、砂糖のような物質の水溶液においても、分子間力よりも分子の運動エネルギーが大きくなると分子の間に働く分子間力のしがらみから開放されて、溶媒分子が自由な世界に飛び出してゆきます。しかし、異質の分子が溶媒の分子に混じって動き回っていますか

ら、溶媒分子がしがらみから開放されて飛び出す機会が減ってしまい、溶媒は気化し難くなり沸点の上昇をもたらします。この場合にも溶け込んでいる物質の量に比例して溶媒の沸点が上昇しますから、この現象を沸点上昇と呼んでいます。濃度のあまり高くない溶液においては、物質を溶かすことによる沸点の上昇（ΔT）は式 5-6 に示すように凝固点降下の関係式と類似し、沸点上昇度と呼ばれる比例定数 K_b も溶媒に固有の値を示します。参考のために表 5-2 には代表的な溶媒の凝固点降下度（K_f）と沸点上昇度（K_b）との値をまとめておきます。沸点と分子量の間に相関関係が認められますが、異質の物質が混ざり込むときに現れる沸点上昇においても分子量の大小が影響を与えると思われます。代表的な 25 種の溶媒について分子量と沸点上昇度（K_b）の関係をグラフにした図 5-4 から、相関係数 0.906 の相関性を持つ直線的な比例関係のわずかにあることが伺えます。液体の状態では物質の中を分子が自由に動き回りますから、分子の形は沸点にあまり大きく反映しませんが、固体の状態では分子が整然と規則的に並びますから、分子の形が並び易さに大きく影響を与え融点に大きな違いが現れます。分子の大きさは平均的には分子量に比例しますから、分子間力もおおよそ分子量に比例し、さらに融点に影響を与えます。液体の中に異質の分子が混ざり込んだ溶液の場合にも、分子の大きさが分子の並び方に影響を与えますから、凝固点降下度も分子量に比例すると思われます。代表的な 20 種の溶媒の分子量と凝固点降下度(K_f)の関係を図 5-4 のグラフに描きますと、わずか 5 例を除けば相関係数 0.9195 の直線となり、非常に小さな比例定数を持つ直線的な比例関係が見えてきます。しかし、樟脳（図 5-4 の物質 **1**）、シクロヘキサン（図 5-4 の物質 **2**）、ジヒドロジシクロペンタジエノン、t－ブチルアルコール（図 5-4 の物質 **4**）、ステアリン酸（図 5-4 の物質 **5**）の 5 種

図5-4　分子凝固点降下と分子沸点上昇



類の物質は例外的に相関性が認められません。前者の3種は環状で中空の構造の分子で分子量に比較して大きな形をしていますが、特に図 5-5 に示すジヒドロジシクロペンタジエノンの凝固点降下度(K_f)は 92.0℃で非常に大きな値を示しています。t－ブチルアルコールは小さく原子が緻密に固まった丸い形の分子であり、ステアリン酸は非常に長い形の分子ですから、分子量から期待される平均的な分子の大きさからは外れているのではないかと思われます。このことから種々の溶媒の凝固点降下度(K_f)はその分子の大きさに影響されている物と思われます。

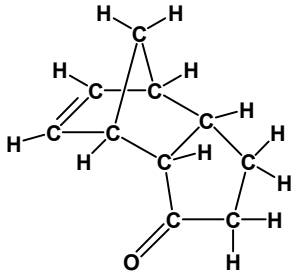


図5-5
ジヒドロジシクロペンダジエノンの構造

海の水には多くの塩類が溶けていますから、凝固点降下の現象が起こります。結果として長期間にわたり気温が氷点下になる北極や南極に近い海でも海水はほとんど凍ることはありません。この現象を利用して氷に塩を混ぜますと塩により氷の表面で凝固点降下がおこり、急激に氷が融けますから混合物の温度が下がります。氷と塩の混ぜ方を工夫しますと－15℃程度まで冷やすことが出来ますから、砂糖を加えて甘くした牛乳と卵をこの方法で冷やしながら攪拌しますと、アイスクリームを作ることが出来ます。また、式 5-6 における比例定数の凝固点降下度(K_f)あるいは沸点上昇度(K_b)があらかじめ求められている場合には、溶液の融点 (凝固点)または沸点とその濃度からその物質の分子量を実験的に求めることができます。

このような凝固点降下や沸点上昇の現象は**純**な物質の中に**不純**物を溶かし込むときに観測され、物質を溶かすことによる融点（凝固点）の変化の大きさ（ΔT）は式 5-6 に示すような関係で纏められていますから、極少量の不純物でも物性に大きな影響を与えます。その上、この現象は不純物の性質に関係なく単にその量にのみ影響されますから、混合物の性質が必ずしも**純**物質と**不純**物の性質の足し算にはならないことを示しています。

水に加えても体積の増えない硫酸

電気炊飯器では芯もお焦げもないご飯が全自動で炊き上がりますが、時々お焦げの混じったご飯が懐かしくなり土鍋で炊飯することがあります。1合(180mL)のお米に1合(180mL)の水を加えて強火で煮立つまで加熱し、その後、蓋をして 10 分ほど弱火で加熱し続けますとわずかにお焦げの混じった美味しいご飯に炊き上がります。その時 1 合のお米と水ですから 2 合（360mL）になるはずですが、米粒の間の隙間に液体の水が入り込んでしまいますから、両者の体積の和にはならずお米に水を入れた体積は 290mL に過ぎません。手間を掛けずに簡単に炊飯できるように設計された炊飯器では、お米の量に対応するように予め水の目減りを考慮した目盛りが付けられていますから、目盛りまで水を入れてスイッチを入れれば約 1 時間後には無難なご飯が炊き上がります。このように粒子の大きさの異なる物質を混ぜ合わますと隙間に入り込んでしまい体積の減少する現象を細密充填といいます。

この細密充填の現象は嵩の大きさの異なる分子が混合するときにも起こります。硫酸は水の分子量の約 5 倍の分子量をもっていますから、水よりはかなり大きな分子と思われます。100g の水に濃硫酸を加えますと、図 5-6 の赤色点線のように加えた濃硫酸の体積と 100g の水の体積の和になると思われますが、細密充填の現象により調製された希硫酸の体積は図 5-6 の赤色実線のように小さくなります。一般に、希硫酸などの溶液の濃度を表す単位は一定の重量の溶液中に含まれる物質の重量を示す重量%（g/100g）などのほかに、一定体積当たりの物質の重さで示す g/L や mol/L（モル濃度）などが用いられています。200g（2.04mol）の濃硫酸の体積は 113mL ですから 100g の水に加えますと、図 5-6 の青色矢印で示すように水と硫酸の体積は 213mL と計算されますが、実際に得られる希硫酸の体積は 194mL に過ぎず、約 9%の体積の縮小となります。含まれる硫酸の量は変化しませんが体積が小さくなりますから、実際に得られる希硫酸のモル濃度は水と硫酸の体積の加算値で計算される 9.58mol/L より大きな 10.52mol/L になります。

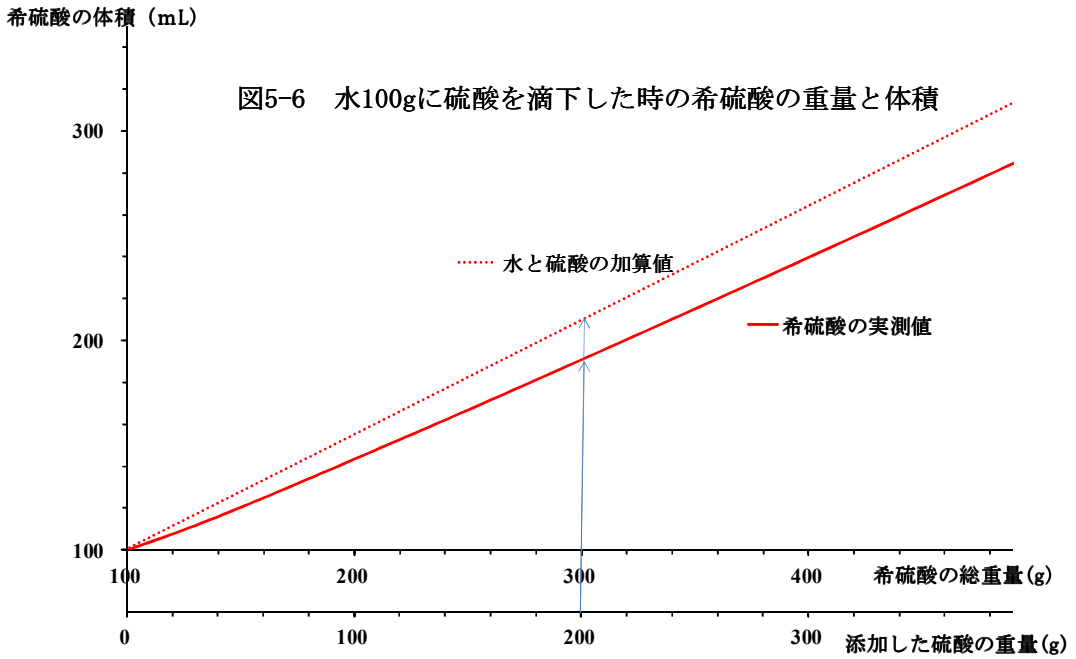


図5-6　水100gに硫酸を滴下した時の希硫酸の重量と体積

肉や魚の切り身を入れる中型の発泡スチレンのお皿の重さは宇治の平等院が刻まれた 10 円硬貨や 5.6L の空気に相当します。このように同じ重さでも物質により体積が極端に異なりますから、目で見る感覚と手に持った時の感覚に違いが生まれます。そのため一定体積の物質の重さは比重と呼ばれ、日常生活にも密接に関連する重要な性質の一つになっています。古代ギリシャの物理学者 Archimedes（Ἀρχιμήδης）は物体が水の中に沈む時に押しのけられる水の重量だけ物体が軽くなることを見出し、神殿に奉納された王冠の金の純度を調べたと伝えられています。この原理に基づいた比重計を用いますと物質と水の比重が容易に比較できますから、水の比重を基準にした g/mL の単位で比重が表されます。図 5-6 には希硫酸の濃度とその比重の関係を示しましたが、比較のために硫

酸と水の体積の加算値に基いて仮想的に算出した比重も掲げました。この図からも明らかなように硫酸の濃度変化に応じて比重の値は比較的良い比例関係を持って大きく変化しますし、簡単な構造の比重計により容易に硫酸の比重が測定できますから、希硫酸の濃度を容易に測ることができます。

式 5-7 に示す鉛蓄電池は希硫酸中で二酸化鉛（PbO_2）と金属鉛（Pb）から硫酸鉛（$PbSO_4$）が生ずる反応を用いた可逆的に充電と放電の可能な電池で、短時間での大電流の放電も、長時間の緩やかな放電にも比較的安定した性能を保ち、長期間にわたり性能の劣化が少ない堅牢な電池です。この鉛蓄電池は金属鉛から電子を放出する 2 価鉛イオンへの酸化反応と二酸化鉛と硫酸から電子を受け取る 2 価鉛イオン（Pb^{2+}）への還元反応が同時に進行し、その際に移動する電子を電流として利用する変化と考えることが出来ます。

$$2H_2SO_4 + PbO_2 + Pb \underset{\text{充電}}{\overset{\text{放電}}{\rightleftharpoons}} 2PbSO_4 + 2H_2O \qquad \text{式 5-7}$$

$$Pb \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2e^-$$

$$4H^+ + PbO_2 + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$$

ここで酸化剤の二酸化鉛も還元剤の金属鉛も生成する硫酸鉛も希硫酸に溶け難い固体ですから容易に接触しませんが、両者を図 5-7 の模式図のように電線で接続しますと酸化・還元反応が進行します。鉛蓄電池ではこの酸化剤と還元剤の酸化還元電位の差に相当する約 2V の起電力を持って電流が電線を流れます。この系に逆方向の電流を流しますと電子が反対方向に強制的に移動しますから、硫酸鉛から金属鉛と二酸化鉛と硫酸を生ずる逆反応が進行して鉛蓄電池は充電されます。式 5-7 からも明らかなように、充分に充電されて多量の電気を蓄えている状態では希硫酸溶液の硫酸濃度が高くなりますし、放電が続き蓄電量が低くなりますと硫酸の濃度も低くなります。そのため自動車の修理工場やガソリンスタンドではしばしば比重計で電池内の希硫酸溶液の比重を測定して、車載の鉛蓄電池の充電状態を点検します。

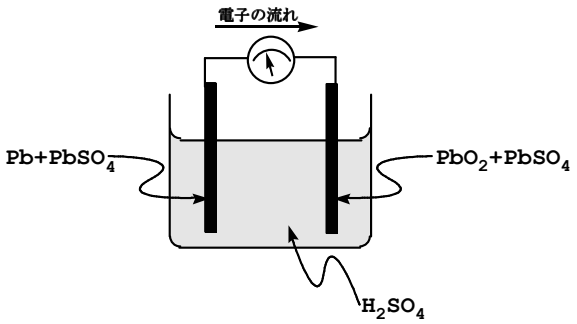


図5-7　鉛蓄電池

純な物質の中に粒子の大きさの異なる不純物を混ぜ込むときにこのような細密充填の現象が観測され、水の中に加えるお米のような固体と液体の場合ばかりでなく、硫酸を希釈して希硫酸を調製するような液体と液体が混ざり合う場合や、砂利と砂のように本質的な性質が同じでも粒子の大きさの異なる固体と固体が混ざり合う場合にも観測されます。この現象は不純物の性質に関係なく単に物質の大きさにのみ影響されますから、混合物の体積が必ずしも純物質と不純物の体積の足し算にはならないことを示しています。

6. 主役を務める不純物

麻薬と危険ドラッグ

エンケファリンは哺乳動物が体内で生合成する図 6-1 のように 5 つのアミノ酸がアミド結合で結ばれた 2 種の物質で、動物が疲労した折や厳冬時の冬眠の折に眠りを促す催眠作用を持っています。このエンケファリンはアミノ酸の窒素原子のほかにフェノール性の水酸基とベンゼン環を立体的に一定の相対位置を保った構造を持っており、体内にある受容体に入り込み窒素原子や水酸基やベンゼン環が受容体の感応する部分に近付きますと眠りが促されます。睡眠を必要とする時にはエンケファリンの供給が続けられますが、夜が明けあるいは春が近付いて睡眠が充たされますとその供給は止まります。エンケファリンは体内で容易に分解され易いアミド結合で結ばれた物質ですから、動物は睡眠から目覚めて活動を開始します。このエンケファリンの窒素原子とフェノール性の水酸基とベンゼン環の立体的に相対位置を含めて類似の分子構造を有する物質であれば、多くの哺乳動物の受容体に誤って取り込まれて催眠作用を示します。

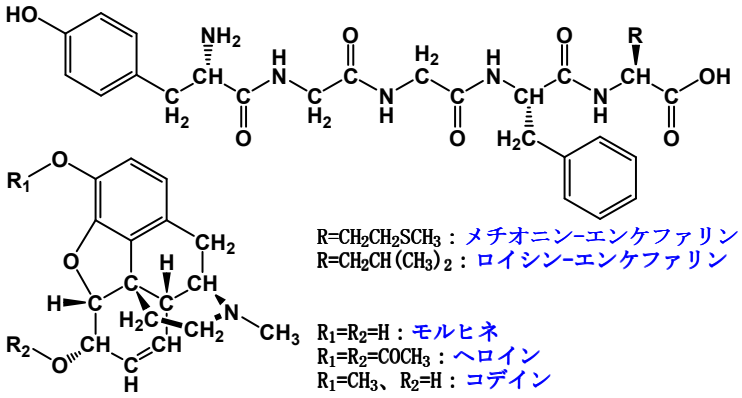


図6-1　エンケファリンと麻薬の構造

イランやアフガニスタンやタイやラオスやミャンマーなどで栽培されている鬼芥子の果実に傷を付けますと、モルヒネやコデインを含む乳液が分泌してきます。このモルヒネとコデインは図 6-1 に示すようにエンケファリンとは全く異なる分子構造を持っていますが、窒素原子とフェノール性の水酸基とベンゼン環の立体的な相対位置と分子の大きさが類似しているために受容体の中に誤って入り込みエンケファリンの約 70 倍の催眠作用を示します。そのため古くから麻薬として用いられてきましたが、特に 19 世紀には政情混乱を目的として利用されアヘン戦争に発展しました。その後国際的にモルヒネやコデインは麻薬として管理されるようになりましたが、逆に密造と密売の組織ができ闇市場では 2010 年にはアヘン 1kg 当たり約 $ 170 で取引されるようになりました。

麻薬は催眠作用により刺激を感じなくなる働きをしますから、熱した金属板の上にマウスを載せてその動きで判断するなど種々の催眠作用の強さを調べる検査方法があります。このようにして麻薬の催眠作用の強さを調べることが出来ますが、検体動物にもそれぞれ個体差がありますから、検査結果にばらつきが出て検査結果の信頼性が低くなってしまい

ます。そのため一般にラットやマウスなどの複数の検体動物に検査する薬物を服用させたときに、その 50%の検体動物が催眠作用のような薬効を示す薬物の最小量を検体動物の体重 1kg 当たりに換算して、50%有効量（ED_{50}）として薬物の薬効の強さを表す指標としています。マウスへの皮下投与においてモルヒネ塩酸塩の ED_{50} は 0.005～0.006g/kg と報告されており、エンケファリンと異なり受容体の中に入ったモルヒネが分解し難いために薬物依存症の副作用を示します。保存性や製剤性などの向上のために改良されたジアセチルモルヒネはヘロインと呼ばれ、ED_{50} が 0.0054g/kg と催眠性や麻酔性を保っていますが薬物依存症も残ります。

エンケファリンやモルヒネに関連して分子構造と催眠作用の間の関係が明らかになってきましたので、窒素原子とフェノール性の水酸基とベンゼン環の立体的な相対位置と分子の大きさが類似した分子構造を持つフェンタニルが 1960 年に発明され、モルヒネと同じような薬理作用でその鎮痛作用はモルヒネの約 200 倍（ED_{50} が 0.00003g/kg）にも達することが明らかになりました。このフェンタニルはモルヒネの約 400 倍の強さの急性毒性を示していますが、現在医療現場では癌性疼痛に対して点滴静脈内投与する場合は、1 日にフェンタニル 0.1～0.3mg から開始し、患者の症状に応じて適宜増量するように処方されています。

さらに、フェンタニルと類似の構造を持ち、フェンタニルの約 6000 倍の強い薬理作用を示すα-メチルフェンタニルが 1979 年に発明されました。強力な麻酔薬や鎮痛薬としての有用性の研究中に、このα-メチルフェンタニルは麻薬などの薬物を扱う闇市場にチャイナホワイトと呼ばれて出回り、そのあまりに強い薬理作用によりモルヒネ中毒に似た事故が全米で続きましたが、遺体内からは全くモルヒネの服用が認められない不審死でした。それらの事故がα-メチルフェンタニルと因果関係が認められたために、1981 年に危険な薬物として規制されるようになりました。しかし、このような危険な薬物は世界中の闇市場で取り扱われ続け、日本でも脱法ハーブとして密かに広まり各種の事故につながりました。この脱法ハーブという呼び名があたかも合法的な薬物のような印象を与えていたために、2014 年に警視庁と厚生労働省は危険ドラッグあるいは危険ハーブと改称して取り締まりを強めました。

このα-メチルフェンタニルは正確な ED_{50} を公表されていませんが、フェンタニルの 6000 倍、モルヒネの 1200000 倍、エンケファリンの 74000000 倍の強さの催眠作用を持つと考えられています。モルヒネの ED_{50} が 0.005～0.006g/kg と報告されておりますから、α-メチルフェンタニルの ED_{50} が 0.000000005g/kg（5ng/kg）と見積もることが出来ます。通常の人間の体重を 60kg と仮定すれば、0.0000003g（300ng）のα-メチルフェンタニルが不純物として体内に入りますと、人間の機能や性質を失い麻酔状態に陥ってしまいます。$5x10^{-10}$%（5ppt）と極めて少量の**不純**物が**純**な物質に影響して性質を変えてしまいます。

ギネスブックが猛毒と認めたダイオキシン

検査する薬物をラットやマウスなどの複数の検体動物に服用させたときに、その 50%の検体動物が薬物の薬効を示す最小量を検体動物の体重 1kg 当たりに換算した値を 50%有効量（ED_{50}）として、一般に薬物の薬効の強さを表す指標にしています。催眠作用や解熱作用など種々の薬効の中で、生物にとって最も本質的で重要な薬効は死を招くことですから、短期間に死をもたらす毒性の ED_{50} を特に 50%致死量（LD_{50}）として急性毒性を表す指標にしています。この致死量を示す急性毒性の LD_{50} も当然ラットやマウスなどの検体動物に服用させたときに、50%の確立で死ぬ最小量を検体動物の体重 1kg 当たりに換算した値で表しています。例えば、人間にとって必要不可欠な食塩の LD_{50} は 3.75g/kg ですから、検体動物と同類の哺乳動物である人間の平均体重を 60kg と仮定すれば、食塩の急性毒性による致死量は約 230g と概算できます。ナメクジに食塩を振りかければ殺すことが出来るといわれていますが、人間でも手のひらいっぱいの食塩を食べれば短期間に死に至ることを意味しています。

人間は食塩に限らず多くの食べ物や調味料などの物質を摂取して、生命活動を維持していますから、それらの代表的な物質の LD_{50} を表 6-1 に纏めました。塩化マグネシウムは豆腐を固めるために用いられる物質で、食塩と同じように金属の塩化物ですが、LD_{50} が 0.18 g/kg ですから食塩の約 20 倍も強い毒性を示します。お酢やヨーグルトや柑橘系の果物に含まれる酢酸や乳酸やクエン酸は、口にする機会の多いカルボン酸ですが LD_{50} が 1～4 g/kg ですし、純粋な形で口にすることはほとんどありませんから日常生活で毒物とは考えられません。砂糖は LD_{50} が 15 g/kg ですから平均的な人間の致死量は約 1000g と見積もられ、急性毒性を示すことは現実的にありえませんが、甘いものを好み頻繁に砂糖を体内に摂取していますと長期間には糖尿病などの成人病を発症します。このような長期間の間に身体に影響を徐々に示す慢性毒性は LD_{50} では表すことが出来ません。

洗濯用や台所用の洗剤や石鹸や洗髪剤は水と油の仲を取り持つ働きをする界面活性を示す物質で直接服用することはほとんどありませんが、台所用洗剤は食物とともに誤って口にすることがありますから毒性を示すものであってはなりません。表 6-1 に掲げた 3 種の界面活性剤の中でドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムは体内に入っても分解や消化をすることが出来ず毒性を示します。これに対してステアリン酸ナトリウムや砂糖ステアリン酸エステルは体内に入っても消化することが出来、消化生成物は砂糖やステアリン酸ですから、体内に吸収されて栄養にこそなれ毒にはなりません。

植物を加熱しますと多くの成分が分解したり互いに反応して、水とともに煙となって空気中に拡散します。このように発生した燻煙成分には種々多様な物質が含まれていますが、中でも含有量の大きな成分を表 6-1 に掲げました。これらの成分はいずれも適度の毒性を示すために虫や微生物が嫌いますから、これらの燻煙成分で覆うように燻製しますと鮭やハムやベーコンなどの食物は腐敗し難く長期にわたり保存できるようになります。燻製は「毒を以て毒を制する」ことにより食物を長期保存する古来の知恵です。

表 6－1　食べ物の急性毒性を示す LD50(g/kg)

化学物質	分子式	LD_{50}	備考
エタノール	C_2H_5OH	10.30	アルコール類
砂糖	$C_6H_{11}O_6$-$C_6H_{11}O_5$	15.00	糖類、調味料
ブドウ糖	$C_6H_{12}O_6$	35.00	糖類
果糖	$C_6H_{12}O_6$	15.00	糖類
ステアリン酸ナトリウム	$C_{17}H_{35}CO_2Na$	17.00	界面活性剤
ドデシルベンゼンスルホン酸塩	$C_{12}H_{25}$-$C_6H_5SO_3Na$	1.5	界面活性剤
砂糖ステアリン酸エステル	$C_{17}H_{35}CO_2C_6H_{10}O_5$-$C_6H_{11}O_5$	20.00	界面活性剤
食塩	NaCl	3.75	調味料
炭酸水素ナトリウム	$NaHCO_3$	4.20	重曹
塩化マグネシウム	$MgCl_2・6H_2O$	0.18	にがり
酢酸（お酢の酸味）	CH_3CO_2H	3.53	カルボン酸類
乳酸（ヨーグルトの酸味）	$CH_3CH(OH)CO_2H$	3.70	カルボン酸類
クエン酸（柑橘類の酸味）	$HO_2CC(OH)(CH_2CO_2H)_2$	0.98	カルボン酸類
グルタミン酸ナトリウム	$HO_2C(CH_2)_2CH(NH_2)CO_2Na$	16.20	アミノ酸類
フルフラール	C_4H_3O-CHO	2.30	燻煙成分
フェノール	C_6H_5-OH	0.53	燻煙成分
グアイヤコーール	CH_3O-C_6H_4-OH	0.90	燻煙成分
メントール（薄荷）	$C_{10}H_{20}O$	2.00	香辛料、医薬品
バニリン（バニラの匂い）	$C_8H_8O_3$	3.00	香辛料、医薬品
カプサイシン（唐辛子の辛味）	$C_{18}H_{27}NO_3$	0.08	香辛料、医薬品
カフェイン	$C_{12}H_9N_4O_2$-$C_5H_{11}O_4$	0.20	香辛料、医薬品
アスピリン	$CH_3CO_2C_6H_4CO_2H$	1.75	香辛料、医薬品
ネオスティグミンブロミド	$C_{12}H_{19}BrN_2O_2$	0.00016	筋無力症治療薬
青酸カリウム	KCN	0.01	
アコニチン	$C_{34}H_{47}NO_{11}$	0.0004	トリカブトの毒
テトロドトキシン	$C_{11}H_{17}N_3O_8$	0.00001	ふぐ毒
サリン	$C_4H_{10}FO_2P$	0.00001	オーム真理教事件
パラチオン（女性）	$C_{10}H_{14}NO_5PS$	0.0036	殺虫剤、殺ダニ剤
パラチオン（男性）		0.013	
亜ヒ酸	As_2O_3	0.006	石見銀山
ダイオキシン	$C_{12}H_4Cl_4O_2$	0.0000006	ギネスブック認定
ボツリヌス菌毒素	$C_{6760}H_{10447}N_{1743}O_{2010}S_{22}$	0.0000003	食中毒を起こす好塩菌

人間が猿から進化するより以前にすでに酒は珍重される食物だったようで、その後人間が進化し文明を開花させる過程で酒にまつわる文化が広く生まれてきました。その酒の主成分のエタノールは LD_{50} が 10.3g/kg ですから、平均体重 60kg の人間は 600g のエタノールを服用すると死に至ります。一般に蒸留酒はほぼ 50%の濃度の水溶液ですから、ウイスキーやブランディーなどの LD_{50} は約 1L（通常の 1 瓶程度）と換算することが出来ます。幸い、人間はエタノールを代謝して解毒する機構を持っていますから長時間で飲用、服用する場合には許容量が多くなりますが、多量の酒を一気に飲むことは極めて危険なことです。このように日常生活で口にする食物でもそれぞれ毒性を持っていますから、暴飲暴食や偏食は当然多くの毒物を短時間に服用することになり、必ずしも健康に良いとは思えません。

百薬の長といわれるお酒でも飲み方によっては死を招くほどの毒物としても作用するように、多くの物質は薬効と毒性の両方の性質を示します。このように両方の性質を示すときに、その ED_{50} に対する LD_{50} が医薬品の安全性を示す尺度として、治療係数（安全域）が式 6-1 で表されます。この治療係数が 10 以上の医薬品は誤って 10 倍量服用しても死に至らないのですから安全性が高いと判断されますし、3 以下では服用に際して危険が伴うと考えられます。例えば、風邪薬として最も広く処方されているアスピリンの解熱作用の ED_{50} が 0.016g/kg に対して LD_{50} は 1.75g/kg ですから、治療係数が 109 と算出され非常に安全性の高い医薬品と考えることができます。前節で述べたモルヒネ塩酸塩は ED_{50} が 0.005～0.006g/kg に対して LD_{50} は 0.456g/kg ですから、この式に代入しますとモルヒネ塩酸塩の治療係数は 76 と算出され、医薬品の過剰摂取などの誤用に対して比較的安全な物質と思われます。ネオスティグミンブロミドは筋無力症の治療薬として用いられていますが、LD_{50} が 0.00016g/kg ですからかなり毒性の強い物質で、1996 年にロシアのウラジオストックで韓国領事がこの医薬品で毒殺される事件が発生しました。

$$\text{治療係数} = \frac{LD_{50}}{ED_{50}} \qquad \text{式 6-1}$$

さらに。表 6-1 には日常生活に密接に関わってきた代表的な毒性物質もその急性毒性を示す LD_{50} を併せて掲げました。中でも古くから日本では石見銀山とトリカブトの毒とフグの毒が毒物の代表と考えられてきました。島根県の石見銀山は 16 世紀に多量の銀を産出した鉱山として知られており、近年その遺跡が世界遺産に認定されましたが、同じ石見国(島根県)の産物であった亜ヒ酸がこの名を騙るように石見銀山として江戸時代に流通しました。亜ヒ酸は LD_{50} が 0.008g/kg と報告されており、しかも全く味も香りもありませんから、鋭い味覚と嗅覚を持つネズミなどの動物でもその混入に気付くことなく食べてしまう猛毒で、明治時代以降はネコイラズの名で呼ばれる殺鼠剤として利用されました。

トリカブトは林や小川の畔などの日蔭の湿地に育ち、８月下旬に図 6-2 のように鶏冠に似た形の美しい青紫色の花を付けますが、その根は烏頭と呼ばれて漢方薬に用いられてきました。一年の無病息災を念じて正月にはお屠蘇を飲んで祝いますが、この屠蘇には代表的な漢方薬の赤朮（あかおけら）、桂心（けいしん）、防風（ぼうふう）、菝葜（さると

りいばら）、蜀椒（ふさはじかみ）、桔梗、大黄（だいおう）、小豆とともに烏頭（うず）が処方されています。また、トリカブトの根は附子（ぶす）とも呼ばれて毒薬として用いられていたようで、附子という演題の狂言では、太郎冠者と次郎冠者に砂糖の入った桶を附子が入っているとの偽りを言い残して主人が外出しますが、留守中に太郎冠者と次郎冠者がすべて砂糖を舐め尽してしまう話になっています。このように毒にも薬にもなるトリカブトの根にはアコニチンが含まれており、その急性毒性の強さは LD_{50} が 0.0004g/kg ですから、植物由来の毒物としてはかなり強い毒性を示します。

図6−2　トリカブトの花

フグは最も美味しい魚として珍重されていますが、内臓に猛毒のテトロドトキシンを含んでいます。このテトロドトキシンは表 6-1 にも掲げましたように LD_{50} が 0.00001g/kg でトリカブトの毒の約 40 倍の強さの毒ですから、平均体重 60kg の日本人は耳掻き 1 杯ほどの量の 0.6mg 食べると死に至ると考えられます。このように強い毒性を持っており、鉄砲の弾のようにフグの毒に当たると必ず死に至ることから、フグを鉄砲に例えてフグのちり鍋は鉄（砲）ちり（鍋）、フグの刺身は鉄刺しと洒落て粋がっています。

人間の身体は非常に多くの機能が錯綜するように関係した複雑な組織ですから、それらの複雑な組織の中のある一つの機能でも阻害する物質は生命活動を停止させる毒物として働きます。トリカブトの毒のアコニチンやフグの毒のテトロドトキシンは神経の伝達に異常をもたらしますが、最もよく知られた毒物の青酸カリ（シアン化カリウム）は体内で分解して発生するシアン化水素が呼吸を阻害します。殺虫剤の効果を持つ農薬のパラチオンは人間の生殖器官に作用するために、男性に比べて女性に対して約 4 倍も強く毒性を示します。

世界一の記録や性質を「ガイドライン」と呼ばれる基準に従い認定しているギネスブックには、ダイオキシン（正式名 2,3,7,8-テトラクロロベンゾダイオキシン）が最も致死性の高い化学物質として収集されています。その LD_{50} は 0.0000006g/kg ですから、LD_{50} が 0.01g/kg の青酸カリと比較すると 150000 倍、フグの毒の 10 倍の毒性を示すと見積もることができます。さらにギネスブックには認定されていませんが、毎年の食中毒死の原因になるボツリヌス菌と呼ばれる好塩菌の分泌する毒素の LD_{50} が 0.0000003g/kg ですから、今まで知られている物質の中で最も強い毒性の物質と思われます。通常の人間の体重を 60kg と仮定すれば、0.036mg のボツリヌス菌の毒素が不純物として体内に入りますと、食中毒を起こして人間の機能や性質を失い死に至ってしまいます。極めて少量の**不純**物が人間という**純**な物質に影響して完全にその性質を変えてしまいます。

食べ続けても安心な ADI 基準

人間は種々の機能が複雑に錯綜する組織ですから、多くの物質を代謝して体外に排出したり、分解して別の物質に変性します。当然、このような対応には時間を要しますから、短時間では毒性を示す物質も、長時間の間には毒性を軽減し、身体への影響を小さくします。前節でみてきたように食塩の LD_{50} は 3.75g/kg ですから平均体重 60kg の人間は約 230g の食塩を短期間に食べると急性毒性により死に至りますが、長期間では人間にとって必要不可欠でこそあれ、身体のあらゆる機能に対して直接的に毒になることはほとんどありません。また、酒の主成分のエタノールは LD_{50} が 10.3g/kg ですから、人間は 600g のエタノールを服用すると死に至りますが、幸い人間はエタノールを代謝して解毒する機構を持っていますから長時間で飲用、服用する場合には、お酒は百薬の長といわれるように種々の薬効を示します。

人間の身体の対応はその機能により要する時間が異なりますから、急性毒性を表す 50%致死量（LD_{50}）のような指標で示すことが慢性毒性に対しては困難です。そのために体重 1kg の哺乳類が毎日服用し続けても全く健康に影響を与えない最大量（mg/kg/Day）を慢性毒性の強さの指標にしています。現実には安全係数と個人差を考慮して、実験で求めた最大量を 100 で割った値を一日摂取許容量（ADI）として用いています。

前節で掲げたダイオキシンの急性毒性は青酸カリと比較すると 150000 倍でしたが、1960 年に始まったベトナム戦争で散布された枯葉剤中に含まれていたダイオキシンにより散布地域での奇形出産・発育異常の増加が認められたために、表 6-2 に掲げたようにその ADI は青酸カリと比較すると 50000000 倍に見積もられました。また、殺虫剤として使用されるパラチオンは女性に対する毒性に補正された値になっています。1970 年代に殺虫剤として用いられていたディルドリンは慢性毒性が非常に強いために現在では農薬として用いられていません。このような毒物や農薬を継続的に口にすることは通常はありませんが、農業従事者は農作物の殺虫や殺菌のために継続的に毒性の強い農薬を取り扱わなけ

表 6-2　生活に関係深い物質の ADI（mg/kg/day）

物質名	ADI	用途
ダイオキシン	0.000000001	毒物
青酸カリウム	0.05	毒物
ディルドリン	0.0001	殺虫剤
パラチオン	0.005	殺虫剤
食用赤色２号	0.5	食用着色料
食用黄色４号	7.5	食用着色料
亜硫酸	0.7	脱酸素剤
ソルビン酸	25	抗菌剤
アスパルテーム	40	人工甘味料
アセスルファムＫ	15	人工甘味料
スクラロース	15	人工甘味料
サッカリンナトリウム	5	人工甘味料
水銀	0.00057	毒物

ればなりませんから、農薬の ADI に留意しなければなりません。

本来食物は自然の賜物に限られていましたが、文明の進歩とともに食物の保存のために酸化防止剤や腐敗防止剤を、また食欲を満足させるために食用着色料や人工香料や人工甘味料を加えるようになりました。このような食品添加物は常に多くの人の口に入る可能性がありますから、表 6-2 にはそのような数例の食品添加物の ADI を掲げました。血糖値の高い人は糖尿病の危険がありますから、砂糖の摂取を抑えなければなりません。種々の人工甘味料は血糖値をあげることなく甘味を感じさせる物質ですから、血糖値の高い人にとっては必要な調味料で、日常生活の飲食において継続的に口にします。当然、慢性毒性にも留意しなければなりませんが、表 6-2 に掲げた人工甘味料はおおむね安全な物質と考えられます。

成人は 1 日に尿や便などで約 1.5L の水を排泄し、約 1L の水を皮膚や肺から蒸発させていますから、合計 2.5L の水を毎日補給しなければ体内の水分量が減少して脱水症などを発症し、生命を維持することが出来ません。さらに、洗面や入浴の他に食べ物や食器や衣類を清潔にするための生活用水を必要とします。そのために、現代では蛇口を開くだけで水が常時利用できるような水道が完備されるようになっていますが、水は大量にしかも欠くことのできない極めて大切な物質で、水の無いところには人間の生活は成り立ちません。このように人間は食用や飲料用ばかりでなく、入浴や洗濯や清掃などあらゆることに水を必要としていますから、人口の急増に連れて東京の生活用水の量も急激な増加をたどり、2008 年の 1 年間には、東京都水道局は $1.58 \times 10^9 m^3$ の水を配水しました。

食用や飲料用の水はたとえ低濃度でも微生物や化学物質を含みますと長期間には健康に大きな影響を与えますし、洗濯や清掃に用いる生活用水は色や臭いや濁りがあってはなりませんから、日本各地で住民の健康や生活環境や水源の水質を考慮してその土地に適した水質基準がそれぞれ定められています。東京都は表 6-3 に掲げた水質基準より不純物の少ない水を水道に供給するように定めています。この水質基準には生活用水としての種々の要素に基いた 51 項目の項目が含まれていますので、品質に関係した項目を表 6-3 の水色の枠に、水の硬度や毒性や健康に影響を与える物質に関係した項目を赤色の枠に、オゾンホール問題などの環境問題に関係する項目を黄色の枠に、浄化前の原水に含まれやすい工業用溶媒や洗剤などに関係する項目を緑色の枠に、そして水の浄化の過程で副生する物質に関係する項目を灰色の枠にそれぞれ大別しました。

界面活性剤として油を水で洗い落とすために非常に役立つカルボン酸のナトリウム塩（石鹸）は水に溶け易くよく解離しますが、対応するカルシウム塩は余り高い溶解度を示しません。例えば、石鹸に多く含まれているオレイン酸のナトリウム塩は水 1L に対して 100g ほど溶けますが、オレイン酸のカルシウム塩は 0.4g しか溶けません。カルシウムやマグネシウムのイオン濃度の低い軟水の中で石鹸を使用するときには問題なく油を洗い落としますが、硬水中では石鹸は脂肪酸のカルシウム塩になり沈殿してしまいますから、界面活性剤としての働きを示すことができず、油を洗い流す洗剤として役に立ちません。その

ために洗濯や清掃に用いる生活用の水道水は軟水でなければなりませんから、水の硬度を示すカルシウムとマグネシウムのイオン濃度が 300 mg/L 以下になるよう表 6-3 の赤色の枠に定められています。また、表 6-2 に掲げたように青酸カリ（シアン化カリウム）の ADI（0.05 mg/kg/day）をもとにしますと、平均体重 60kg の人間が許容されるシアンイオンは 1.4mg 以下と概算されますから、1 日に摂取する 2.5L の水道水に含まれるシアンイオンは 0.56mg/L 以下でなければなりません。そのため、種々の条件で利用する種々の利用者に供給する水道水の水質基準は安全係数と個人差を考慮して、シアンイオンが 0.01mg/L に規定されています。

表 6-3　東京都の水道の水質基準（mg/L）

水質項目	基準値	水質項目	基準値	水質項目	基準値
濁度	2 度以下	鉛	0.01	ジブロモクロロメタン	0.1
蒸発残留物	500	ヒ素	0.01	総トリハロメタン	0.1
pH	5.8-8.6	6 価クロム	0.05	ブロモジクロロメタン	0.03
味	異常なし	シアンイオン	0.01	1,4-ジオキサン	0.05
色	5 度以下	フッ素	0.8	ベンゼン	0.01
臭気	異常なし	ホウ素	1	陰イオン界面活性剤	0.2
ジェオスミン	0.00001	亜鉛	1	非イオン界面活性剤	0.02
2-メチルイソボルネオール	0.00001	アルミニウム	0.2	ナトリウム	200
フェノール類	0.005	鉄	0.3	クロロホルム	0.06
一般細菌	100	銅	1	ブロモホルム	0.09
大腸菌群	検出なし	マンガン	0.05	ホルムアルデヒド	0.08
亜硝酸性窒素	0.04	カルシウム,マグネシウム	300	塩素イオン	200
硝酸性窒素	10	四塩化炭素	0.002	クロロ酢酸	0.02
全有機炭素量	3	1,2-ジクロロエチレン	0.04	ジクロロ酢酸	0.04
カドミウム	0.003	ジクロロメタン	0.02	トリクロロ酢酸	0.2
水銀	0.0005	テトラクロロエチレン	0.01	塩素酸	0.6
セレン	0.01	トリクロロエチレン	0.01	臭素酸	0.01

石炭と石灰石と水を原料とするアセチレンからアセトアルデヒドや塩化ビニルなどを生成する反応が工業原料に乏しい日本で脚光を浴び、1950 年代に熊本県水俣市の新日本窒素肥料などで工業化されましたが、工場廃液中に含まれていた微量の水銀化合物により周囲の住民が水銀中毒に侵されました。この中毒事件は極めて悲惨な後遺症を伴いますから水俣病として大きな公害問題に発展しましたが、1972 年には世界保健機関（WHO）は水銀の ADI を 0.0007mg/kg/day と暫定的に決めました。さらに、表 6-2 に掲げたように 2003 年

にはその ADI の値を 0.00057 mg/kg/day に変更して注意を喚起しました。平均体重 60kg の人間が毎日許容される水銀は 0.034mg 以下と概算されますから、1 日に 2.5L を摂取する水道水に含まれる水銀は 0.014mg/L 以下でなければなりません。種々の条件で利用する種々の利用者に供給する水道水の水質基準は安全係数と個人差を考慮して水銀が 0.0005mg/L に規定されています。この極めて希薄な水銀の濃度は現在用いられている発光分光分析などの最先端の分析法でもほぼ測定の限界にあります。この水質基準値は水銀の重さが水の 20 億分の 1 以下でなければならないことを意味しており、現在の世界の人口が約 70 億人ですから全世界に 4 人以上居てはならない極めて危険なテロリストのように、水銀の毒性は考えられています。

極めて少量の**不純**物が人間という**純**な物質に影響して完全にその性質を変えてしまいます。**純**な物質に大きな影響を与える**不純**物が水のように日常生活に密接に関わる物質に含まれる場合には、非常に大きな安全係数と個人差を考慮した一日摂取許容量（ADI）で定められる**不純**物の量は限りなく少なくなります。

色の不純物は即是空

小豆やうずら豆をゆっくりと煮込んでよく濾し、水飴で甘味を付け、色々の色付けをすれば美味しそうな和菓子になります。桃の花を思い出すような虎屋の練り切り、透き通るように赤い駿河屋の紅羊羹、餡の色を引き立たせる言問の草団子。伝統に裏打ちされた色使いが餅と餡で出来た和菓子に独特の味わいを感じさせています。夏の盛りに海辺の葦簀張りの中で食べるかき氷は、口の中に色が残りそうな赤や緑のどぎつい色のシロップでなければ似合いません。弁当の中のご飯を染めるほどに濃い黄色の沢庵や限りなく赤い紅生姜が多くの人に好まれています。上品に見せる和菓子の色も、氷を引き立たせるシロップの色も、漬物の赤色や黄色の色も全て食紅と呼ばれる化学物質が使われています。

食紅も本来はアントシアニン系のくちなしの実やサフランの花や赤紫蘇の葉などの色素を使っていましたが、透明感のある色調にすることが難しくしかも高価で収穫時期が限られます。そのため近年は化学者が合成した合成着色料を用いるようになり、非常に鮮やかにかつ多様に食物を着色できるようになっています。表 6-4 には現在使用の許可されている合成着色料の色調や主な使い道のほかに、急性毒性の尺度となる LD_{50} と危険性が懸念される慢性毒性の指標となる ADI についても掲げておきました。食塩などのように大量に食べる物質でなく、10000～150000 倍にうすめて使用することを考え合わせれば、表 6-4 に挙げた合成着色料がほとんど急性毒性を持っていない物質と考えることが出来ます。しかし、これらの着色料は発がん性や染色体異常やアレルギー性を示すことが懸念されており、長期間にわたり食べ続けますと、これらの慢性毒性が現れる危険性を持っていることが ADI の値からも覗えます。

1950 年代には沢庵を美味しく見せるためにオーラミンと呼ばれる着色料で黄色に染めていましたが、急性毒性の指標となる LD_{50} の値が 0.480g/kg であり発がん性も報告された

表 6-4　合成着色料の色調と用途と毒性

名称	色調	主要用途	毒性症状	LD_{50} g/kg	ADI mg/kg/day
食用青色 1 号		漬物、菓子	発がん性	<2	
食用青色 2 号		和菓子、冷菓		<2.5	2.5
食用黄色 4 号		塩干加工品、漬物	染色体異常	12.8	1.25
食用黄色 5 号		塩干加工品、菓子	発がん性、アレルギー性	2	
食用緑色 3 号		飲料水、菓子		<2	
食用赤色 2 号		飲料水、冷菓、菓子	発がん性	<10	1.5
食用赤色 3 号		加工肉、塩干加工品	染色体異常、発がん性	1.9	1.25
食用赤色 40 号		飲料水、冷菓、菓子			
食用赤色 102 号		塩干加工品、漬物	アレルギー性、	8.0	0.75
食用赤色 104 号		塩干加工品、煎餅	発がん性	2.1	
食用赤色 105 号		塩干加工品	発がん性	6.5	
食用赤色 106 号		加工肉、塩干加工品	発がん性	<20	

ことから、厚生労働省は食品添加物などの規格基準を定めて行政指導をするようになり、オーラミンの使用が禁止されました。合成着色料に関しては 12 種類の色素を食用に許可し、これら以外の着色料の使用を制限しましたが、1969 年と 1971 年にこの食品添加物などの規格基準を改正して着色料を使用できる食品を制限しました。その後、食用紫色 1 号は使用禁止になりましたので、現在、11 種類の合成着色料の使用が許可されています。これらの着色料はカルボン酸やスルホン酸のナトリウム塩のため何れも非常に水に良く溶けますから、シロップや飲料水への使用には適していますが、和菓子や蒲鉾などの固形物を着色するには適しません。そのため、これらの着色料をアルミニウム塩として水に対する溶解度を下げ、固形物の着色に用いています。

図 6-3 に挙げたこれらの合成着色料の構造式からも分かるように、食用赤色 2 号などは窒素=窒素 2 重結合を持つアゾ化合物、食用青色 1 号などはベンゼン環の 2 重結合が互いに共役したトリフェニルメタン系の化合物、トリフェニルメタン系の 2 つのベンゼン環が酸素原子で結ばれたキサンテン系の食用赤色 3 号などの化合物、藍染めの色素インジゴの基本構造を持つ食用青色 2 号の 4 種類の化合物群に大別されます。これらの全ての合成着色料は多くの 2 重結合を持ち、共鳴したπ結合が非局在化していますから、リコピンやカロチンと同じようにπ結合の結合エネルギーが小さく、長波長の光を吸収します。

物質や溶液の色の濃さは式 3-2 で表される Lambert と Beer の関係式に従いますが、この式の ε は全ての光の波長において物質によりそれぞれ固有の値を持っています。一般に、可視光線の吸収後の光の強さ I が吸収前の光の強さ I_0 に対して 99%以下であればその物質の色が認識できます。合成着色料をはじめとする多くの染料や色素の ε はその色調となる

波長領域で 40000～50000 L/mol･cm の大きな値を持っていますから、約 10^{-7}mol/L の濃度以上であれば色を認識できると考えられます。図 6-3 で示すような合成着色料は約 500 の分子量を持っていますから、色の識別できる濃度限界は 0.05mg/L と換算できます。この限界濃度は LD_{50} よりはるかに小さな値を持っていますし、着色した食べ物を毎日大量に食べることが考えられませんから、食用の合成着色料は有害とは考えられません。人間は身体の活力や構成素材となる物質の不足を補うように味覚や嗅覚や視覚を刺激して、本能的に食欲を促しています。食欲の増進のためには視覚を刺激することは極めて重要で、食事を楽しくする役割を演じています。合成着色料を識別限界に近い希薄な濃度に調えた和菓子は上品な甘さを連想させますし、かき氷を引き立たせるどぎついシロップの色や、漬物の赤色や黄色の際立った色は識別限界よりは濃い濃度に合成着色料を調えています。

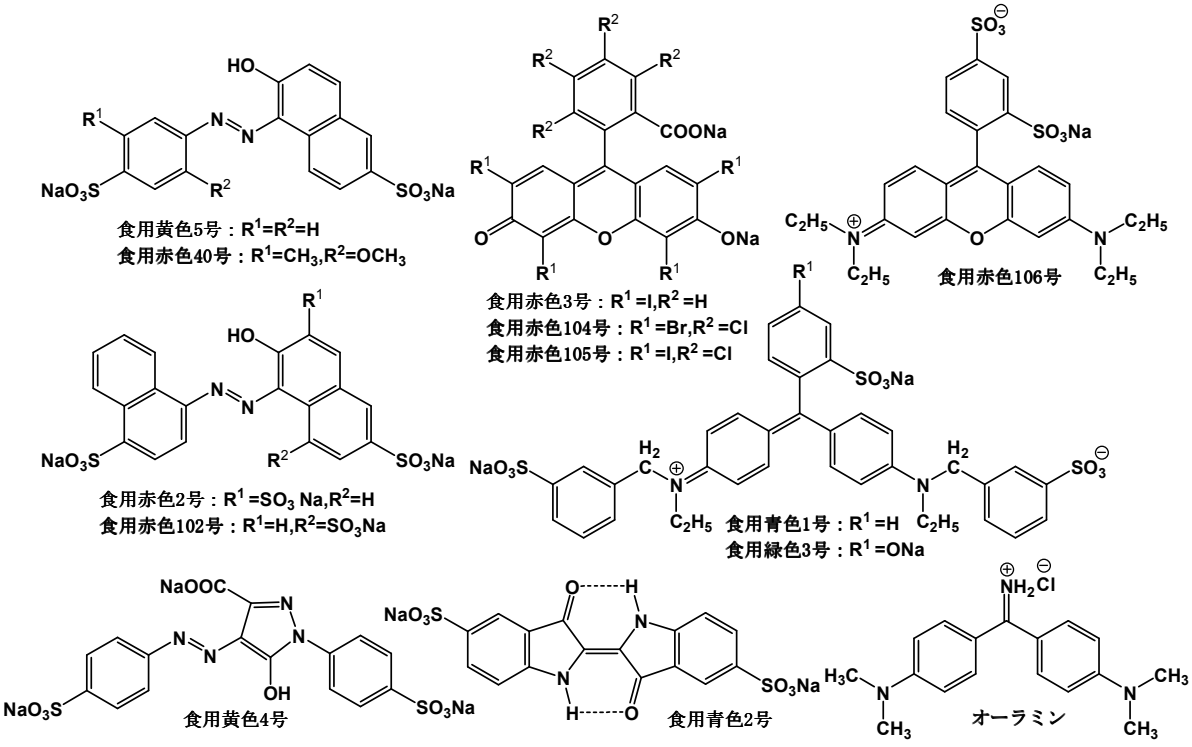


図6－3　合成着色料の構造

色の識別できる濃度限界は 0.05mg/L と換算できますから、たとえ僅か 10ppb(10^{-6}%)の**不純**物といえども大きなεを持つものであれば、無色の**純**物質が着色してしまいます。著者が卒業研究に明け暮れていたある日、2 種の試薬をフラスコの中で熱したところ、色が鮮やかに変化しましたので、喜び勇んで反応を停止させて生成物の分離精製をしました。この反応で生成した物質は合成着色料のように大きなεの値を持っていましたから、極めて少量の色鮮やかな生成物のほかには原料の 2 種の試薬が回収されただけでした。まさに色即是空という一節を身に染みて化学の実験で体験しましたが、「観自在菩薩行深般若波羅蜜多時、照見五蘊皆空、度一切苦厄。」で始まる般若心経は仏教の最も基本思想を表したものですから、もっと深い内容を説いているのでしょう。

金属原子の整然とした秩序を乱す不純物

金属原子は 1 個では不安定ですから、他の金属原子に接近し電子を出し合って結合を形成します。2 個の金属原子の結合した分子に隣接する 3 番目の金属原子が接近するとき、2 個の原子を結び付けている電子が 3 番目の金属原子の原子核とも相互作用しますから、新たに結合を形成します。さらに、4 個でも 5 個でも金属原子が集合すれば、電子をそれぞれ出し合って結合を形成しますが、金属原子が集合して 3 次元的に整然と並んだ固体において全ての原子が相互作用して、それらの結合に関与する電子をみなで共有するように集合体を構成する全ての原子が互いに結合し、1 個の分子のようなものを作り上げます。このように金属元素が集合して相互作用するときに、原子が互いに引き付け合う結合を金属結合と呼んでいます。このような金属原子の塊で共有されている電子は個々の原子に帰属されませんから、自由電子と呼ばれ極めて流動的に動き回ることが出来ます。

金属原子の塊の先端に外部から電子を入れ込みますと、入った電子はその原子の塊の中を自由に動き回ることができ、容易に金属の塊の末端にも電子が移動します。この末端で電子を外部に放出すれば、電子が先端で入り金属の塊の中を通って末端から出てゆき、結果として金属の塊の中を電流が流れたことになります。金属原子が緻密に整列していれば自由電子は何の抵抗もなく移動できますが、原子の間に隙間があれば移動できる道が狭まりますから電子は移動し難くなります。太い水道管は大量の水を流すことができ、細い水道管は少ししか水を流すことができません。同じように物質の太さとその流れ易さにより、物質の中を流れる電流の量が変化します。そのため断面積 $1cm^2$ の物質を 1cm の長さにわたり電流が流れる時に生じる電気抵抗で電導性を表していますので、種々の金属や合金の電気抵抗率を表 6-5 に掲げておきます。表から明らかなように金や銀や銅のような貴金属類は最も電気抵抗率が小さく、アルミニウムやマグネシウムなどの軽金属類がこれに続きます。若干非金属性を示す鉛やビスマスなどはかなり電気抵抗が大きくなり、低い電導性を示します。けい素やゲルマニウムなどのように金属結合性よりも共有結合性の優った結合で原子が結び付けられている場合には、結合に関与する電子が原子の塊の中にあまり共有されていませんから低い電導性しか示しません。

分子は分子間に働く分子間力と分子の持つ運動エネルギーが釣り合って物質を構成していますが、温度が高くなると運動エネルギーが大きくなり分子は自由に動き回れるようになりますから、物質は液体や気体の状態に変化します。逆に低温では運動エネルギーが小さくなり相対的に分子間力が支配的になりますから、分子が緻密に整列した固体の状態になります。金属原子も運動エネルギーを持っていますから、温度が高くなりますと金属を構成する原子はムズムズと蠢き小さな隙間ができますし、温度が低くなれば動きが小さくなりますから原子が緻密に整列します。結果として、金属原子の塊で共有されている電

表 6-5　種々の金属や合金の電気抵抗率(ρ)と温度係数(α)

金属	成分	ρ x 10^6(Ωcm)	α
マグネシウム	Mg	4.31	0.00390
アルミニウム	Al	2.74	0.00435
金	Au	2.31	0.00397
銀	Ag	1.63	0.00407
銅	Cu	1.73	0.00429
白金	Pt	11	0.00387
水銀	Hg	94.7	0.00099
亜鉛	Zn	5.92	0.00416
クロム	Cr	2.6	
タングステン	W	5	0.00464
鉄	Fe	10	0.00621
コバルト	Co	9.71	0.00658
ニッケル	Ni	11.8	0.00634
錫	Sn	11.3	0.00447
アンチモン	Sb	39	0.00473
ビスマス	Bi	114	0.00446
鉛	Pb	20.7	0.00421
ケイ素	Si	100000	
ゲルマニウム	Ge	89000	
燐青銅	Cu(96%)、Sn(3.7%)、P(0.3%)	4	0.00350
黄銅	Cu(70%)、Zn(30%)	6	0.00170
コンスタンタン	Cu(55%)、Ni(45%)	49	0.00001
ニクロム	Ni(80%)、Cr(20%)	100	0.00002
鋼	Fe(99%)、C(1%)	20.6	0.00400
けい素鋼	Fe(95.5%)、Si(4.5%)	62.5	0.00075
ステンレス 430	Fe(82%)、Cr(18%)	60	
ステンレス 301	Fe(74%)、Cr(18%)、Ni(8%)	72	

子の動きやすさが温度により変化しますから、温度による金属の電気抵抗の変化が室温付近では式 6-2 に示すような 1 次関数で近似でき、t℃における電気抵抗率 ρ_t は 0℃における電気抵抗率 ρ_0 と温度係数 α から算出することができます。ここで温度係数 α は 0℃と 100℃における電気抵抗率をそれぞれ ρ_0 と ρ_{100} とするときに式 6-3 で定義され、表 6-5 に併せて掲げておきます。

$$\rho_t = \rho_0(1+\alpha t) \qquad \text{式 6-2}$$

$$\alpha = \frac{\rho_{100} - \rho_0}{100 \cdot \rho_0} \qquad \text{式 6-3}$$

金属原子が緻密に整列しているほど金属原子の塊で共有されている自由電子の動きが容易になり電気抵抗は小さくなりますから、金や銀や銅などの貴金属は容易に純粋にすることが出来るため小さな電気抵抗を示します。鉄とクロムの金属原子が均一に混ざり合った合金のステンレス 430 の電気抵抗は純粋なそれぞれの金属の電気抵抗より大きくなっています。同じ大きさの原子が集合した純粋な金属でも温度が上昇して原子間に隙間ができれば電気抵抗が大きくなりますが、大きさの異なる原子が均一に混ざり合った合金では原子が緻密に整列できませんから、隣接した異なる原子の周囲に隙間が生まれステンレス 430 のように電気抵抗が大きくなります。ニッケルと銅の金属原子が均一に混ざり合った合金のコンスタンタンの電気抵抗も純粋なニッケルと銅のそれぞれの金属の電気抵抗より大きくなっています。種々の成分比のニッケルと銅の合金についてそれぞれ電気抵抗の値が報告されていますので、ニッケルの成分比と電気抵抗の関係曲線を図 6-4 に示します。

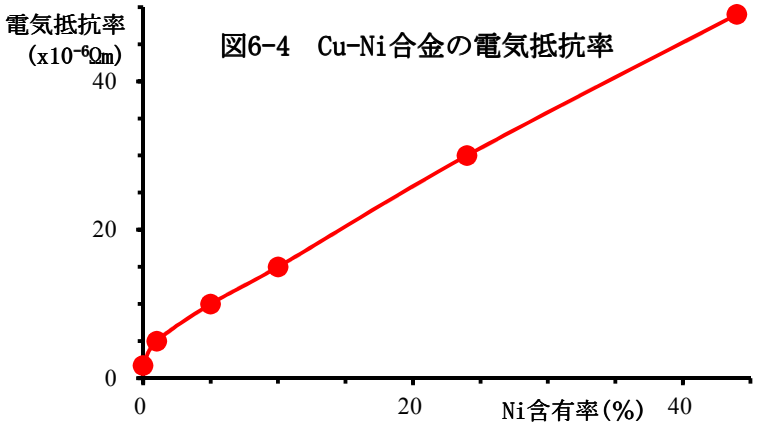


図6-4　Cu-Ni合金の電気抵抗率

逆に、純粋の金属に他の原子が不純物として混ざり、原子の配列が乱れて原子間に隙間ができますと、温度が上昇してもそれらの隙間を原子はムズムズと蠢きますから、原子間の平均的な緻密さが温度によりあまり影響されず、合金の電気抵抗はほとんど変化しません。ニッケルと銅の合金のコンスタンタンの電気抵抗は極めて小さな温度係数を示しており、電気抵抗が温度の変化によりほとんど変化しませんから、物質の形状の変化を電気抵抗で測定するひずみ計や標準の電気抵抗などに広く用いられています。

Ohm の法則によれば、式 6-4 に示すように電流量 I は電圧 V に比例し電気抵抗 R に反比例しますから、式 6-5 のように発熱量 W は電流量 I と電気抵抗 R に比例します。温度係数の大きな金属では温度の上昇とともに電気抵抗が大きくなりますから、温度の上昇とともに金属の通電効率が低下してしまいます。ニッケル原子とクロム原子からなるニクロムは比較的大きな電気抵抗ながら小さな温度係数を持つ合金ですから、高温まで温度上昇しても通電による効率も発熱量も変化しません。大きな電気抵抗を持つこのニクロムを電線として用いますと、通電により高温まで温度上昇しますが、温度係数が極めて小さいために温度変化に関わりなく安定した電流が流れますから、安定な発熱量を維持する電熱線に適しています。

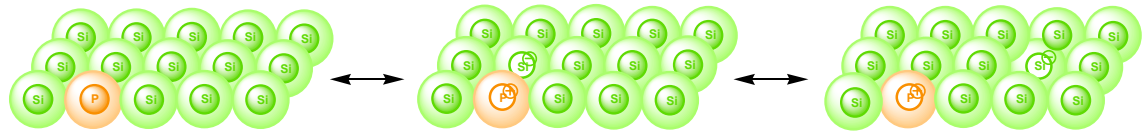
$$I = \frac{V}{R} \qquad \text{式 } 6-4$$

$$W = \frac{V^2}{R} = I^2R \qquad \text{式 } 6-5$$

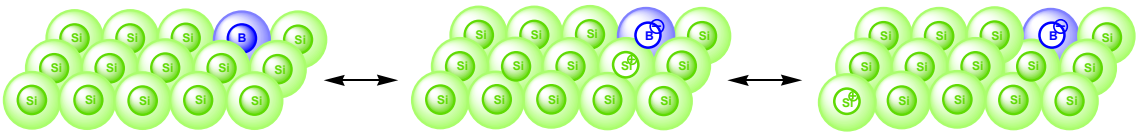
発電所から電力消費地の都会までの大電力の送電に伴い発熱を伴う大きな電力の損失を生じますが、式 6-5 からも明らかなように送電の折の大きな電気抵抗はこの損失を大きくします。純粋な金属では金属原子が緻密に整列し金属原子の塊で共有されている自由電子の動きが容易ですから電気抵抗が小さくなりますが、他の金属原子などの不純物が混ざりこみますと、整列した原子の間に隙間ができてしまい電気抵抗を大きくします。電線の金属に含まれるわずかな不純物が送電の折の大きな電力の損失に繋がります。**純**粋な物質に含まれるわずかな**不純**物が大きな影響を与えます。

不純物により変わる半導体素子の性能

周期律表の 14 族に属する炭素がダイヤモンドを形作るように、14 族に属するけい素やゲルマニウムも同じく共有結合性が大きいために表 6-5 に掲げたように電導性をほとんど示さず半導体の性質を示す結晶を作ります。14 族に属する炭素とけい素とゲルマニウムを比較して分かるように、周期律表の上段にある元素ほど共有結合性が大きくなり、電導性が小さくなる傾向が見られます。けい素やゲルマニウムは最外殻に 4 個の電子を持っていますが、15 族に属する窒素やりんや砒素は最外殻に 5 個の電子を持っています。14 族の原子が規則正しく整列している金属結晶の中に少量の 15 族の原子が不純物として混ざりますと、その部分だけに電子が過剰のままで集合した構造を保ちます。しかし、集合した構造の中で過剰になった電子は極めて流動的に他の原子へ移動して過剰部分を解消しますから、15 族の原子は 4 個の電子を持つことになり陽イオンとなります。全体として、図 6-5（A）に示すように、不純物として含まれる 15 族の原子は陽イオンになり集合した構造の中で固定されていますが、集合した構造の中に陽イオンの数と同数の電子が点在して自由に動き回ります。このように 15 族原子が不純物として含まれ、電子が過剰になっている



（A） n 型半導体



（B） p 型半導体

図6-5　半導体物質の模式図

14 族原子の集合した物質を n 型半導体と呼んでいます。

他方、13 族に属するホウ素やアルミニウムやガリウムは最外殻に 3 個しか電子を持っていません。最外殻に 4 個の電子を持つ 14 族の原子が規則正しく整列している結晶の中に少量の 13 族の原子が不純物として混ざりますと、その部分だけに電子が不足したままで集合した構造を保ちます。しかし、不足した部分に他の原子から電子が移動して不足部分を補充しますから、13 族の原子は 4 個の電子を持つことになり陰イオンとなります。同時に電子を供給した 14 族の原子は電子が不足しますから、陽イオンになります。このように電子の不足した原子を正孔と呼んでいますが、次々に電子が自由に移動してゆきますから正孔も次々に移動してゆきます。全体として図 6-5（B）に示すように、不純物として含まれる 13 族の原子は陰イオンになり集合した構造の中で固定されていますが、集合した構造の中に陰イオンの数と同数の正孔が点在します。このように 13 族原子が不純物として含まれ、電子が不足して正孔が点在している 14 族原子の集合した物質を p 型半導体と呼んでいます。13 族原子の陰イオンと等しい数の正孔により電気的に常に釣り合っていますから、p 型半導体の末端で正孔が電子を受け取って消滅しますと、別の所で電子を放出して正孔が作られます。結果として、正孔が電子を運ぶように p 型半導体の中を電流が流れます。

集合した構造の中で電子は極めて流動的に他の原子へ移動して過不足部分を解消しますから、n 型半導体では 15 族原子が 4 個の電子を持つことになり陽イオンとなり、同時に過剰の電子は集合した 14 族原子の塊の中を自由に動き回ります。他方、p 型半導体では 13 族原子が 4 個の電子を持つことになり陰イオンとなり、同時に電子を供給した 14 族の原子は電子が不足しますから陽イオンになり正孔として動き回ります。このとき、n 型半導体の 15 族原子も p 型半導体の 13 族原子も 14 族原子が相互作用しながら集合した構造の中に取り込まれていますから、自由に動くことができずそれぞれ正電荷と負電荷を持って固定されています。

このように過剰な電子を持つ n 型半導体と正孔を持つ p 型半導体を図 6-6 の模式図に示すように滑らかに接合しますと、当然接合界面を越えて n 型半導体部分から p 型半導体部分へ電子が移動できるようになり、p 型半導体部分で正孔の部分へ電子が移動して電荷を中和します。接合により界面を越えて電子が移動してしまいましたから、n 型半導体の部分では移動のできない 15 族原子の陽イオンが残り、p 型半導体の部分では移動のできない 13 族原子の陰イオンが残ります。結果として、界面を挟んで n 型半導体側の接合部分は正に帯電し、p 型半導体側の接合部分は負に帯電します。

n 型半導体部分に負の電極を p 型半導体部分に正の電極を付けて n 型半導体部分から電子を流しますと、接合界面を挟んで生じている電位差を中和するように 2 種の半導体の中を電子が移動して、p 型半導体に付けた電極から電子が流れ出ますから両電極間に電流が流れます。逆に、n 型半導体部分に正の電極を p 型半導体部分に負の電極を付けて電子を p 型半導体部分から n 型半導体部分へ流そうとしても、接合界面を挟んで n 型半導体側が正になるような電位差がありますから、電流は極めて流れ難くなっています。このように n

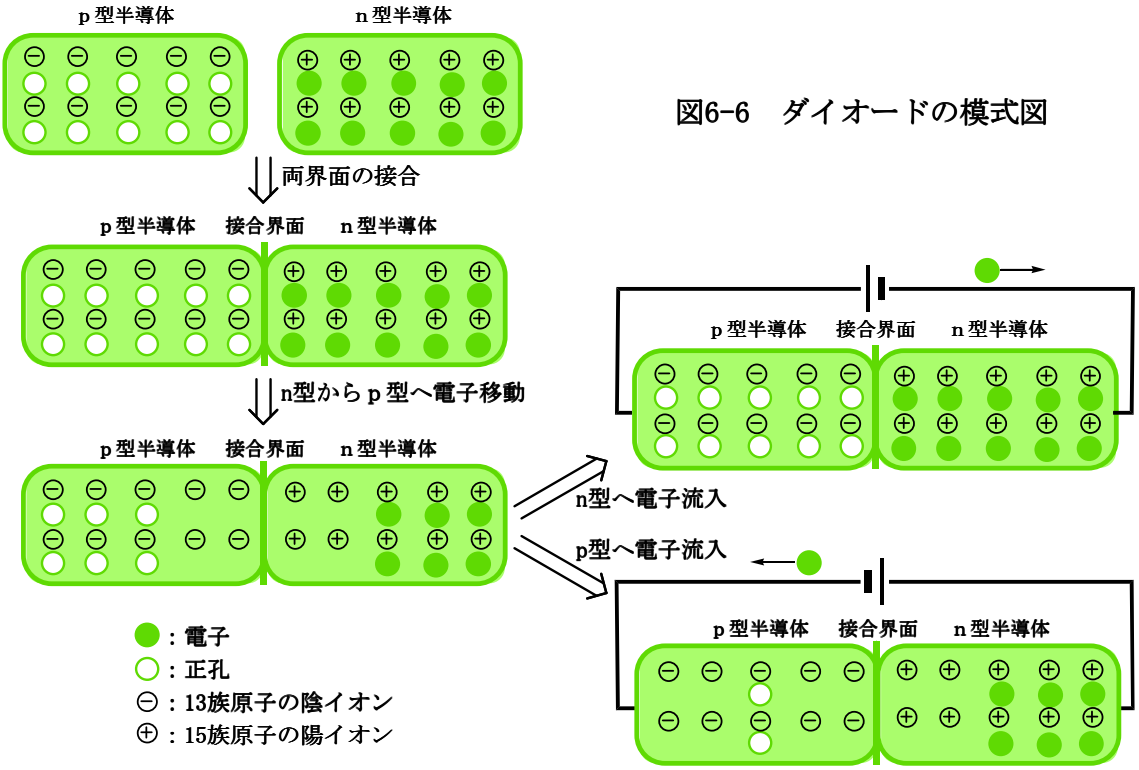


図6-6　ダイオードの模式図

型半導体と p 型半導体を接合した物質では、n 型半導体部分から p 型半導体部分へは電流が流れますが、反対方向には流れませんから、電流を一方向にしか流さない整流作用を示します。常に n 型半導体に付けた電極は陰極に、p 型半導体に付けた電極は陽極になりますから、2 つ（Di）の電極（Electrode）を持つものという意味でダイオード（Diode）と呼ばれて、広く電化製品を制御する心臓部に用いられています。

これらの半導体物質は不純物が含まれていると規則正しく整列した結晶構造をとることができず電気抵抗が大きくなりますから、通電して半導体の性質を利用するためには不純物が 10ppt（$1x10^{-9}$%）以下の極めて高い純度が要求されます。けい素は地殻中の岩石などの中に満遍なく多量（27.7%）に含まれる元素ですから極めて安価に原料の供給ができますが、高い純度まで精錬するためには高い技術と大量のエネルギーを要します。そのために原油価格の高騰と足並みを揃えるように半導体の素材となる金属けい素の価格も高騰します。例えば、2005 年 6 月からの 3 年間に原油の価格が約 2 倍に跳ね上がりましたが、金属けい素もこの間に 2 倍以上高騰して、2008 年 6 月には 1 t 当たり$170 の価格で取引されている極めて高価な物質となっています。

動作や機能を制御する電化製品の心臓部に広く用いられいるダイオードやトランジスターの素材は 14 族元素のケイ素やゲルマニウムですが、原子同士が大きな共有結合性の結合で結びついており、通電して半導体の性質を利用するためには不純物が 10ppt（$1x10^{-9}$%）以下の極めて高い純度が要求されます。これらのダイオードやトランジスターは 15 族元素をわずかに不純物として含む n 型半導体と、13 族元素をわずかに不純物として含む p 型半

導体を組み合わせて構成されています。このように純粋なケイ素やゲルマニウムに含まれる不純物が 13 族元素か 15 族元素かそれ以外の元素かにより、半導体素子の性能を大きく左右します。あたかも**純**粋な金属の中に含まれる極めて少量の**不純**物が主役を演じているようです。

身の回りで出続ける放射線

地球上の全ての物質を構成している原子は原子核と電子で構成されていますが、原子核が正の電荷を持つ陽子と電荷を持たない中性子の強く引き付け合った塊となって中心に座り、負の電荷を持った電子が正の電荷を持つ陽子に静電引力で繋ぎ止められ、原子核の周囲を包み込むように動き回っています。陽子も中性子も電子も独立した微粒子ですからその数の組み合わせの異なる原子が無限に考えられますが、原子の中では陽子と電子は同数に存在し電荷を打ち消し合って原子自体は電荷を帯びていません。原子の性質は原子核の周囲に広く分布する電子の数に主として依存していますが、特に最も外側の軌道の形で原子の形と大きさがきまり、その最外殻電子の数と元素の性質の間に相関関係が見られます。そのため等しい数の陽子を持つ原子は中性子の数に関わらず同じ性質を示しますので元素と呼ばれています。中性子が陽子と同数か少し多く含まれている原子の存在が確認されており、同じ元素の中で中性子の数の異なる原子を互いに同位元素と呼んでいます。

物理学者や化学者は陽子数の異なる原子にそれぞれアルファベットの 1～2 文字の記号を割り当て、陽子と中性子の総数に相当する質量数をその記号の左に上付きの数字で示して同位元素まで表すようにしています。たとえば、天然に存在する水素原子の多くは陽子と電子が 1 つずつで中性子を含んでいませんから、^{1}H と表すことができます。また、海水の中にイオンの形で多く溶け込んでいる塩素には原子量 34.96885268 の ^{35}Cl と 36.96590259 の ^{37}Cl の 2 種の同位元素がそれぞれ 75.77%と 24.23%の割合で含まれています。これら塩素の同位元素は陽子と電子をそれぞれ 17 個ずつ含んでいますから、全く同じような性質を示しています。そのため、塩素の原子量は 2 種の同位元素の加重平均値で示すことが適当で、35.4527 と大きな端数を示しています。

電荷を打ち消すために陽子と電子の数は等しくなりますが、中性子の数の異なる同位元素の存在は無限に考えられます。しかし、原子核の中では中性子と陽子の間に働く引力のほかに電荷を持つ陽子同士の斥力も働きますから、陽子の数が 84 以上の元素では不安定で、如何なる環境でも放射線を出しながら一定の寿命を持って徐々に壊れてゆきます。また、原子核の中で陽子と中性子を結び付けている力が相対的に弱くなるため、自然界に安定に存在する元素の陽子と中性子の数の割合は図 6-7 に示すように 1～1.5 の範囲で一定しており、陽子に対して中性子の割合が極端に大きな同位元素も小さな同位元素も不安定で放射線を出しながら分解します。さらに陽子数が 93 以上の全ての元素は極めて寿命が短く、例えどこかで生成したとしても、きわめて短い年月で全て消滅してしまいます。このことから地球上で性質を知ることの出来る元素は 90 種類に限られています。

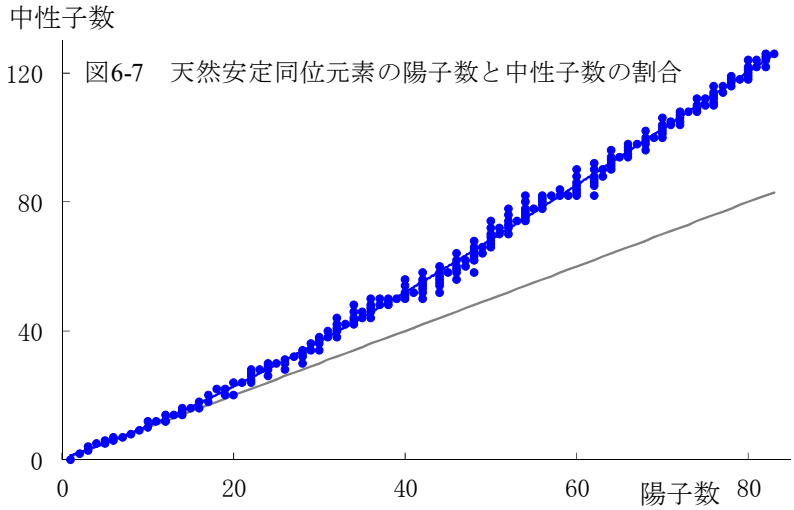


図6-7　天然安定同位元素の陽子数と中性子数の割合

二人の性格のずれや些細な生活習慣の違いから生じる不平や不満が少しずつ積もり積もって精神的に不安定になり、二人を結び付け続けることができなくなるときに A 子さんと B 君の間に悲しい別れが訪れます。原子核の中で陽子と中性子を結び付けている力が相対的に弱くなるために、原子核が不安定になって分解するときの原子核 A の別れの反応は原子核 A が多ければどんどんと変化してゆき、少なければ変化する量も少なくなりますが、原子核 A 以外の物質は関与しません。物質中の原子核 A の濃度を[A]、比例定数を反応速度定数 k としますと、原子核 A の別れの反応の速度 v は式 6-6 に示す時間 t に関する微分式で表されます。この式は別れの反応の速度が原子核 A の濃度のみに比例し、生成する種々の原子核の濃度には関係しないことを意味しています。

$$v = \frac{d[A]}{dt} = -k\,[A] \qquad \text{式 6-6}$$

自動車の走る場合でも別れの反応の場合でも走行距離などの変化量は速度を時間で積分することにより求めることができますから、別れの反応の速度式 6-6 を時間 t で積分することにより変化量が式 6-7 のように表されます。ただし、反応が始まる直前の原子核 A の濃度を $[A_0]$、時間 t を経過した後の原子核 A の濃度を[A]とします。式 6-7 が変化量と時間 t の間の 1 次の比例関係を表していますから、反応速度定数 k を比例定数から容易に求めることができます。反応の速さはこの反応速度定数 k で比較することができますが、感覚的に捉え難いために、しばしば式 6-7 に $[A]=0.5 \times [A_0]$ を代入した式 6-8 により、変化が半分進行するために要する時間 τ (半減期)で比較します。

$$\ln\frac{[A]}{[A_0]} = 2.3026 \times \log\frac{[A]}{[A_0]} = -k_A t \qquad \text{式 6-7}$$

$$\tau = \ln(0.5) \times \left(-\frac{1}{k_A}\right) = \frac{0.6931}{k_A} \qquad \text{式 6-8}$$

陽子と中性子が非常に大きなエネルギーで結びついているために、通常の生活環境の温度変化にはほとんど無関係に原子核は式 6-7 に従った単純な別れの反応で分解してゆきます。不安定な原子核は半減期の間に半減しその崩壊した原子核の数に対応した放射線を出しますが、分解する変化は半減期の 10 倍の時間では半分になる変化を 10 回繰り返すことになり、不安定な原子核は $(0.5)^{10}$ まで減少しますから、その時間内の分解量は $1-(0.5)^{10}$ となります。これらの値を計算しますと不安定な原子核は約 0.1%しか残らないことになり、その原子核が 99.9%まで壊れてしまう原子核の寿命に相当します。大きな陽子数の元素や陽子数に比べて多くの中性子を持つ同位元素には、比較的安定なものから極端に不安定なものまでありますから、変化の速さを半減期で表して原子核の安定性とその崩壊した原子核の数に対応して出す放射線の強さを比較しています。表 6-6 には緑色で色分けした身近に存在する天然放射性同位元素のほかに、原子爆弾や原子力発電に関係する ^{235}U 由来の放射性同位元素を赤色で、^{238}U の核反応由来の放射性同位元素を黄色で色分けしてそれらの半減期を抜粋して掲げました。

表 6-6　U の核反応由来と天然の放射性元素

核種	半減期	核種	半減期
^{3}H	12.46y	^{131}I	8.06d
^{14}C	5570y	^{139}I	2.7s
^{40}K	1.2×10^{9}y	^{133}Xe	5.27d
^{87}Kr	78m	^{134}Cs	2.3y
^{92}Kr	3.0s	^{137}Cs	30y
^{90}Sr	28y	^{141}Ba	18m
^{95}Y	10.5m	^{147}Pm	2.6y
^{93}Zr	9.5×10^{5}y	^{235}U	7.13×10^{8}y
^{99}Tc	2.12×10^{5}y	^{238}U	4.51×10^{9}y
^{129}I	1.72×10^{7}y	^{239}Pu	24360y

高電圧の電極を中央に置く管に封入したアルゴンなどの不活性ガスが放射線により電離する現象を利用した Geiger-Müller 計数管（GM 計数管）により放射線の数を容易に計測できますから、物質が 1 秒間に出す放射線の数をベクレル(Bq)という単位で表します。崩壊する原子核の個数や放射能の強さは式 6-7 のように物質の量に比例しますから、液体や溶液の放射能の強さは Bq/L で、金属など物質の塊のときは Bq/g あるいは Bq/mol で表されます。1mol の物質に含まれる原子の数が Avogadro 定数の $6.022\ 141\ 29\times 10^{23}mol^{-1}$ とするモルの概念に従えば、1mol の不安定な原子核は半減期の時間で 0.5mol 分解して、0.5mol に相当する数 3.011×10^{23} 個の放射線を出すと考えることが出来ます。たとえば、半減期 4.51×10^{9} 年の ^{238}U は 2.94×10^{6}Bq/mol あるいは 1.23×10^{4}Bq/g の放射線を、また半減期 12.46 年の ^{3}H は 1.06×10^{15}Bq/mol あるいは 3.54×10^{14}Bq/g の放射線を出していると算出されます。このように放射能の強さが半減期に反比例するように変化しますから、^{3}H のように半減期の短い放射性同位元素は多くの放射線を出しますが短時間に消滅してしまいますし、^{238}U のように長い半減期の放射性同位元素は比較的少しながら極めて長時間にわたり放射線を出し続けます。放射壊変をする不安定な原子核には太く短い一生も細く長い一生もあります。

天然に存在するカリウムには $1.2x10^9$ 年の半減期を持つ放射性同位元素 ^{40}K が 0.0119%含まれていますから、原子量 39.0983 のカリウムは 33.6Bq/g の放射線を常に発しています。焚火をしたときに残る木灰（Ash）中の水に溶ける成分を鍋（Pot）で煮詰めて作っていたために英語では Potassium と呼ばれるカリウムは、植物の根の発育に多量に必要なために、作物を栽培する上で窒素やリン酸とともに与えるべき主要な肥料です。カリ肥料には木灰と塩化カリウムと硫酸カリウムが主に用いられていますが、塩化カリウムと硫酸カリウム中のカリウムの含有量はそれぞれ 52%と 45%ですから、その放射能の強さはそれぞれ $1.75x10^4$Bq/kg と $1.51x10^4$Bq/kg と計算されます。

不純物として 0.0119%の放射性同位元素 ^{40}K を含んだカリウムが海水の中には 0.038%含まれていますから、1t の海水は放射性同位元素 ^{40}K を 0.046g 含んでおり、$1.3x10^4$Bq の放射線を常に出しています。1t は 1000000g ですから、海水に含まれる放射性同位元素 ^{40}K の重量濃度は 46ppb と換算されますが、その放射線量は $1.3x10^4$Bq と大きな値として計測できます。海岸に近い地域では海水中のカリウムが染み込んでいますから、比較的放射能の高い地域と考えられます。

種々の岩石の中で花崗岩には比較的高い 4.53%の濃度でカリウムが含まれていますので、1t の花崗岩は放射性同位元素 ^{40}K を 5.4g 含んでおり、$1.5x10^6$Bq の放射線を常に出しています。この花崗岩が神戸市の御影地区から切り出されて御影石と呼ばれて多くの神社仏閣や城郭の重要な石材に使われてきましたが、神戸の北に横たわる六甲山はすべて花崗岩でできています。文部科学省が発表する放射能モニタリング情報によりますと、著者の住むさいたま市は富士山や浅間山の噴火に由来する火山性の土砂が堆積した土地ですから、福島原子力発電所の事故後の 2012 年 1 月の環境放射能の月平均値は 0.053μSv/h でしたが、神戸市の同じ時期の月平均値が 0.068μSv/h で、花崗岩の露頭の影響を受けているために神戸市が比較的放射能の高い土地と考えられます。

このように地域により強弱の差がありますが、地球上の到る所であらゆる物質から常に放射線が観測されます。測定時間を 1 秒より延長することは可能ですから、純粋の物質に含まれる 1ppb($1x10^{-7}$ %)以下の量の不純物の ^{40}K が出す放射線でも測定することができますが、^3H や ^{14}C や ^{40}K などの自然環境に広く存在する放射性同位元素に由来する放射線も同時に測定されてしまいますから、これらの環境放射線が測定値の誤差として不純物の ^{40}K の検出を妨害してしまいます。

内と外からの放射線に曝されている身体

紫外線や可視光線や赤外線などの太陽光と呼ばれる電磁波と共に、太陽からは宇宙線と呼ばれる電子や陽子や中性子などの多くの粒子が飛んできます。中性子は電荷を持たない小さな粒子ですから、地球の持つ地磁気の影響も原子核の周囲を囲んでいる電子の影響も全く受けずに直進して原子核に衝突します。主に窒素ガスからなる大気が地球を取り巻いていますから、中性子 7 個を持つ窒素の原子核（^{14}N）が式 6-9 に示すように宇宙線の中性

子（^{1}n）と衝突して、質量の同じような ^{1}H や ^{3}H などの粒子を玉突きの玉のように ^{14}N の原子核から弾き飛ばします。結果として陽子の数が 1 個少ない ^{14}C や ^{12}C などの炭素の同位元素が取り残されます。ここで、^{14}N に 1 個の中性子が取り込まれますから合計 8 個の中性子がこの核分裂反応系に関与することになりますが、破片として中性子を放出しませんから、連鎖反応は起こりません。太陽は地球が誕生する以前から現在に至るまで高い温度で燃え続けており、太陽光と共に常に一定量の中性子を宇宙線として地球にも送り続けています。しかも地球の周囲を大気となって窒素ガスが取り巻いていますから、^{14}N の中性子による核分裂反応が定常的に起こり、一定の量の ^{3}H と ^{14}C が定常的に生成し続けます。

$$^{14}N + {}^{1}n \longrightarrow \begin{cases} {}^{1}H + {}^{14}C \\ {}^{3}H + {}^{12}C \end{cases}$$

式6-9　宇宙線と空気の反応

自然界では水素は中性子を持たない ^{1}H が、炭素は中性子を 6 個持つ ^{12}C がそれぞれ同位元素の大部分を占めています。しかし、水素には ^{1}H のほかに中性子を 1 個持った重水素（デューテリウム、^{2}H）と 2 個持った三重水素（トリチウム、^{3}H）の 2 種類が存在しますし、炭素には ^{12}C のほかに中性子 7 個を持つ ^{13}C と中性子 8 個を持つ ^{14}C の 2 種類の同位元素が存在します。表 6-6 に掲げたように、水素の 3 種類の同位元素のうちで ^{3}H は陽子に対する中性子の割合が大きいために不安定で放射線を出しながら半減期 12.46 年で分解して ^{3}He に変化してしまいます。^{3}H と同じように陽子に対する中性子の割合が大きいために、^{14}C も不安定ですから半減期 5570 年で放射線を出しながら ^{14}N に変化します。このように ^{3}H と ^{14}C は太陽からの宇宙線により一定の速度で定常的に生成し、一定の半減期で分解し減少してゆきますから長い年月の間に平衡状態に達します。地球の上空と地上の間を水と二酸化炭素は循環して常時交換をしていますから、地球上のあらゆるところで水と二酸化炭素中の ^{3}H の同位元素比 $1x10^{-16}$%と ^{14}C の同位元素比 $1.2x10^{-10}$%を一定にそれぞれ保ちます。このように平衡に達した水の出す放射能の強さは ^{3}H により $5.90x10^{-5}$Bq/g ($2.12x10^{-3}$Bq/mol) ですし、二酸化炭素に含まれる ^{14}C による放射能の強さは $6.48x10^{-2}$Bq/g (2.85Bq/mol)と計算されます。

生きている植物は大気中の二酸化炭素と地中の水を吸収してブドウ糖を光合成し、さらにこのブドウ糖をでんぷんやセルロースなどに変化させて植物の根や幹や葉や花を形作っています。そのため生物の組織は主に水素と炭素を主体とする物質で構成されていますが、これらの組織は新陳代謝をしていますから、大気中の二酸化炭素や雨水と同じ同位元素比で ^{3}H と ^{14}C が含まれています。さらに、地中に含まれるカリウムなどのミネラルは根から吸収して植物の組織の中に取り込まれています。草食動物はこれらの植物を食べていますし、肉食動物はこの草食動物を食べていますから、全ての生物はみな大気中の二酸化炭素や雨水と同じ同位元素比の ^{3}H と ^{14}C を含む蛋白質や脂肪で構成されていますし、地中に含まれるカリウムと同じ同位元素比の ^{40}K を含んでいます。表 6-7 には人間の身体を構成している主な元素の組成を掲げましたが、人間も生物の一種にすぎませんから含まれる水素

と炭素とカリウムは同じ同位元素比の ^{3}H と ^{14}C と ^{40}K を含んでいます。

水素と炭素とカリウムの放射同位元素比と半減期から算出される天然放射能の強さと人体の元素組成から、人間の体内で常に発せられ続けている放射線量を表 6-7 に併せて掲げました。人間の平均体重を 60kg とすれば、一人の人間が体内から出す放射線量は $1.0x10^{4}$Bq/man と概算できます。さらに、前節で述べたようにカリウムは地球上のあらゆるところに万遍なく分布していますが、不純物として放射性同位元素 ^{40}K を含んでいますから、太古の昔から地球上の到る所で弱い放射線を出し続けています。4.5 億年前までは生物は海中に棲息していましたから、海水中に含まれる ^{40}K により $1.3x10^{4}$Bq/t の放射線に常に曝されていました。人間に限らずこのように地球上に棲息するあらゆる生物は身体の内からも外からも発する弱い放射線に常に曝されて進化してきましたから、放射線に対する防御機構が生体組織中に用意されています。

表 6-7　人体の元素組成と放射能の強さ

元素	天然放射能 Bq/Kg	元素組成 %	体内放射能 Bq/Kg
O		64.60	0
C	238	18.10	43.08
H	1.06	9.98	0.11
N		3.10	0
Ca		1.96	0
P		1.08	0
Cl		0.45	0
K	33600	0.37	124.32
S		0.25	0
Na		0.11	0
Mg		0.04	0

このように地球上に棲息するあらゆる生物は新陳代謝により一定の弱い放射線を出し続けていますが、これらの生物が死に新陳代謝が止まりますと、生物の身体を構成する水素と炭素はこの生物の遺骸には新たに補給されなくなりますから、^{3}H と ^{14}C はそれぞれ 12.46 年と 5570 年の半減期で減少してゆきます。法隆寺の金堂に使われている檜の材木に含まれる ^{3}H の同位元素比を調べても ^{3}H の寿命を過ぎていますから何も情報を得られませんが、^{14}C の同位元素比を調べれば大気中の割合より若干少なくなっています。同じようにツタンカーメンやマンモスの死んだ年代も推測することが出来ますから、古生物学や考古学などの研究対象になる数万年間を調べる化学時計にすることが出来ます。

水素と酸素でできている水は上空から雨になって地上に降り、山を流れ下って海に注ぎ、海で蒸発して雲になり、再び雨になって地上に還ります。この間に上空で生成した ^{3}H も常に取り込まれますから、雨に含まれる ^{3}H の割合は一定しています。しかし、雨が地面に吸い込まれて地下水となり、長い年月をかけて移動する場合には短時間の水の循環から切り離されます。当然、水に含まれる ^{3}H が新たに補給されなくなりますから、12.39 年の時間経過とともに半減してしまいます。井戸から汲み上げた水に含まれる ^{3}H の同位元素比を測定すれば、その水が何年間地下に留まっていたか逆算できますから、地下水の移動の様子を時間的に調べる化学時計にすることが出来ます。また、降り積もった雪が氷となって固

まったままになる場合にも水の循環から取り残されますから、^{3}H の同位元素比の減少変化を用いる化学時計によりその氷が凍結した時間が逆算できます。

しかし降り積もった雪が結晶化した南極の氷やカナディアンロッキーの大氷河の氷は極めて長時間の間にゆっくりと移動していますから、その移動速度と比較して短い半減期を持つ ^{3}H はあまり良い精度の化学時計にすることが出来ませんが、積雪の折に空気中から取り込まれた二酸化炭素の ^{14}C が南極の氷やカナディアンロッキーの大氷河の氷の年代測定に良い精度の化学時計として働きます。地球の表面の約 70%は多くのカリウムを含む海の水で覆われていますから、万物を構成する物質には水素と炭素とカリウムの原子が多くの場合に満遍なく含まれています。そのため含まれている ^{3}H と ^{14}C と ^{40}K の同位元素比をそれぞれ調べることが万物の変化を追跡する化学時計になりますが、それらの半減期が大きく異なりますから、万物の変化の速さにより時計に用いる同位元素は異なってきます。

太陽からの宇宙線による不安定な原子核の生成反応とその原子核の分解反応による平衡状態にある ^{3}H と ^{14}C の同位元素比はそれぞれ $1x10^{-16}$%（1 刹那、1 part per quintillion）と $1.2x10^{-10}$%（1.2 漠、1.2ppt）ですから、**純**粋の ^{1}H と ^{12}C に対して**不純**物のこれらの同位元素は極めてわずかな量に過ぎませんが、十分に測定可能な放射能として検出できます。このように極めて少量の放射線量でも比較的正確に測定できますから、他の多くの測定法に比較して極めて高い精度と感度で**不純**物の存在を確認でき、その変化から考古学的あるいは地質学的に地球上の変化を調べる化学時計にも利用できます。逆にある程度の弱い放射線に生物の身体は常に曝されて進化してきましたから、放射線に対する防御機構が生体組織中に用意されており、$1.0x10^{4}Bq$ 程度の大きな数字で表される放射線でも無視しうる値と考えることが出来ます。

原爆と原発は一字違いの同じ仲間

A 子さんと B 君はそれぞれ広い東京にわびしく暮らしていましたが、二人は仕事の都合で同じ電車に乗るようになり毎日の出会いが始まりました。いつの日からか B 君は A 子さんに惹かれるようになりました。B 君の情熱が通じて、ついに二人は幸せな恋人として結ばれることになりました。この恋愛物語を振り返ってみると、A 子さんも B 君もわびしい生活をしていたためかなり精神的に不安定で恋人の欲しい状態にありました。また、偶然に二人が度々出会う機会に恵まれました。さらに、B 君の情熱的なエネルギーが A 子さんの心を動かし二人が幸せに結ばれて D 坊が生まれました。

万物の変化における出会いの反応もこの恋愛物語と極めてよく似ています。A 子さんと B 君が電車の中で出会ったように、式 6-10 に示すように基質 A に対して基質 B の関与する出会いの反応においては互いに衝突する機会が多いほど反応が速やかに進行します。こ

$$A + B \longrightarrow nB + D \quad \text{出会いの反応}$$

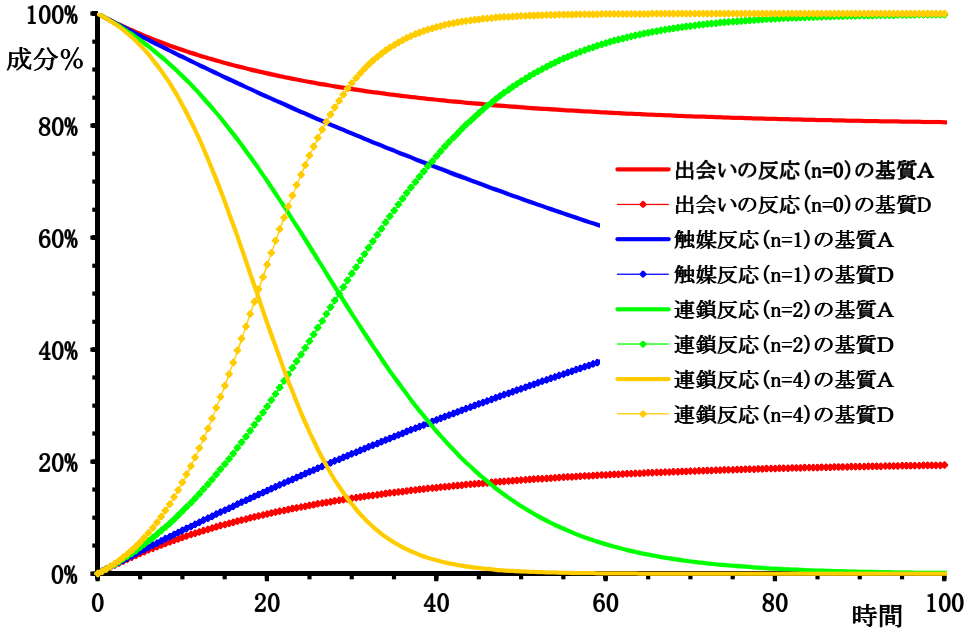
式6-10　2種の基本的な反応

の 2 種の基質がそれぞれ多ければ多いほど、その衝突する機会は多くなります。ある体積の中の基質の量を濃度と呼んでいますが、出会いの反応の速度はそれぞれ基質の濃度の積に比例します。自動車の走る速度でも出会いの反応の速度でも、速度は一瞬（dt）の間の変化量の大きさですから、速度は変化量を時間で微分する式で表されます。基質 A と基質 B の濃度をそれぞれ[A]と[B]とし、比例定数を反応速度定数 k_{AB} としますと、このような出会いの反応の速度 V_A は式 6-11 に示す微分式で表されます。この式は基質 A と基質 B のそれぞれの濃度にのみ比例し、結果として生じる基質 D の濃度には関係しないことを意味しています。

$$v_A = \frac{d[A]}{dt} = -k_{AB}[A][B] \qquad \text{式 6-11}$$

式 6-10 に示す反応において、基質 B（n=0）が生成しない単純な出会いの反応では、反応の進行と共に次第に基質 B が減少しますから、式 6-11 の速度で基質 D が生成します。関与する基質 B と同量の基質 B（n=1）が生成する場合には、反応の進行に関わらず基質 B の濃度が変化しませんから、基質 B は触媒として働き基質 A と基質 B の出会いの反応による基質 D の生成が加速されます。さらに、このような出会いの反応に関与する基質 B よりも多くの基質 B（n>1）が生成する場合には、反応の進行に伴い基質 B の濃度が増加しますから、反応が鼠算式に加速しますので連鎖反応と呼ばれています。反応が始まる直前の基質 A に対する基質 B の濃度を 20%とするとき、単純な出会いの反応（n=0）を赤色線で、触媒反応（n=1）を青色線で、連鎖反応（n=2 と n=4）の基質 A と基質 D の時間変化をそれぞれ緑色線と黄色線で図 6-8 にまとめました。これらの時間変化の曲線から分かるように、

図6-8 連鎖反応の時間変化

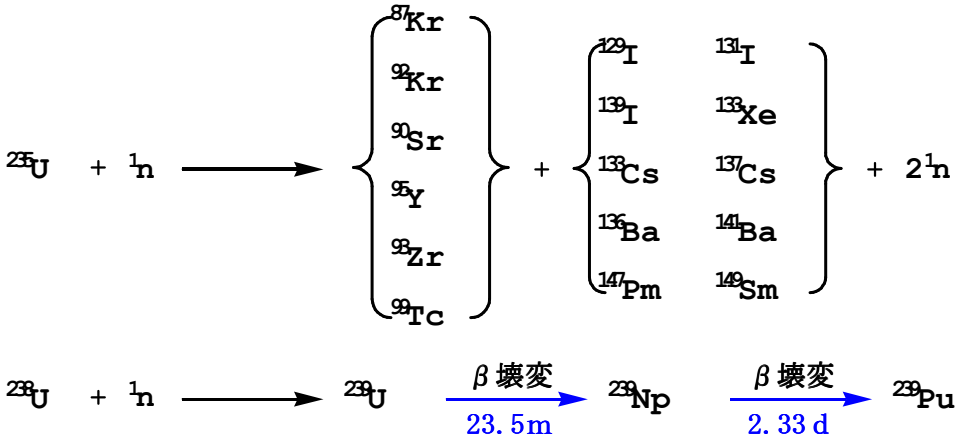


反応の初期には基質 B の濃度があまり高くありませんから、連鎖反応（n>1）の基質 A と基質 D の変化も小さく誘導期と呼ばれています。しかし、基質 B が臨界点と呼ばれる一定の濃度に達しますと、爆発的に反応の速度が増加して急速に反応が完結してしまいます。

静電的斥力に打ち勝って強く結び付き陽子と中性子が原子核を構成していますが、陽子の数が 84 以上の元素では静電的斥力が強くなり、陽子と中性子を結び付ける力が相対的に弱くなりますから、原子核は不安定になり徐々に壊れてゆきます。また、自然界に存在する元素の陽子と中性子の数の割合は 1～1.5 の範囲に限られており、陽子に対して中性子の割合がこの範囲から大きく外れた同位元素も不安定で壊れてしまいます。このように陽子と中性子の数が適当でない原子核は分解して安定な原子核に変化して行きます。また、中性子のような粒子が原子核に衝突するときには、その衝撃により原子核の不安定要素を一気に発散するように核分裂し、原子核は大きなエネルギーの発散を伴い多くの破片に壊れます。

この核分裂により発散する破片の中に中性子を含まない（n=0）時には、1 個の中性子が衝突して壊れる原子核は 1 個に過ぎない単純な出会いの反応ですから、大量の中性子が衝突しない限り多くの原子核の核分裂は起こりません。しかし、この破片の中に複数の中性子が含まれる時には、式 6-10 の n>1 に相当しますから、1 個の中性子が原子核に衝突すると複数の中性子が破片となり、さらにこの複数の中性子により複数の原子核が核分裂を引き起こすことになり、鼠算式に反応が加速する連鎖反応になります。結局、不安定な原子核を持つ原子がすべて核分裂するまで連鎖的に続きますから、膨大なエネルギーを放出することになります。このような不安定な原子核を持つ原子を爆弾に詰めて、中性子を発生させる誘発装置を付ければ原子爆弾の完成です。

1945 年 8 月に広島に投下された原子爆弾は質量数 235 のウラン（^{235}U）に中性子発生装置を付けたものでした。この爆弾で使用された ^{235}U は式 6-12 に示すように中性子の衝突により ^{87}Kr、^{92}Kr、^{90}Sr、^{95}Y、^{93}Zr、^{99}Tc などの質量数 80～100 の元素と ^{129}I、^{131}I、^{139}I、^{133}Xe、^{134}Cs、^{137}Cs、^{141}Ba、^{147}Pm などの質量数 125～150 の元素に 2 分しますが、同時に半端な破片として 2～3 個の中性子も生じます。この 2～3 個の中性子が近くに存在する ^{235}U とさら



式6-12　ウランと中性子との反応

なる核分裂を引き起こしますから、爆弾の中に装填された全ての ^{235}U が連鎖的に一瞬にして核分裂し、大きなエネルギーの発散を伴い多くの破片の元素を飛散させながら爆発します。

陽子を 92 個含んでいますから ^{238}U の原子核も不安定ですが、この ^{238}U に中性子が衝突しても核分裂することなくその原子核に飲み込まれてしまい、式 6-12 に示すように不安定な ^{239}U に変化します。しかしこのウランの同位元素は極めて不安定で、2 度の分解が続けて進行して比較的長い半減期 24360 年を持つ質量数 239 のプルトニウム(^{239}Pu)を生成します。この一連の反応では、超ウラン元素と呼ばれるウランよりも陽子数の大きなネプツニウム(^{239}Np)や ^{239}Pu などの元素が人工的に生成してきますが、破片として中性子を二次的に放出することもなく外部から衝突した中性子を飲み込んでしまいから、連鎖的な反応が起こりません。天然に産するウランの ^{235}U と ^{238}U が競争的な出会いの反応により中性子と衝突しても、^{235}U の天然存在量は極めて少量で ^{238}U が大部分を占めていますから、外部からの中性子をすべて ^{238}U が飲み込んでしまい ^{235}U の核分裂はほとんど進行しません。そのため原子爆弾を作るためには ^{235}U を多く含むウランを調製しなければなりません。しかし、これらの同位元素は化学的にほとんど同じ性質を持っており、同位元素の分離や濃縮には高い分離技術を要します。

単純な出会いの反応で ^{235}U と中性子が衝突すれば核分裂しますが、同時に半端な破片として 2～3 個の中性子が生じ、この中性子が近くに存在する ^{235}U に衝突して連鎖的な出会いの反応を引き起こして膨大なエネルギーの発散を伴い爆発します。^{235}U と中性子の衝突により 2 次的に生じる中性子を他の物質に飲み込ませてしまえば、連鎖的な出会いの反応が起こりませんから、膨大なエネルギーの発散も爆発も起こりません。他の物質を用いて 2 次的に生じる中性子を飲み込み n=1 になるように調節ができれば、爆発を抑えながら膨大なエネルギーを定常的に発生させる触媒反応にできますから、大電力の発電が可能になります。天然存在比の高い ^{1}H、^{10}B、^{23}Na、^{24}Mg、^{27}Al、^{28}Si、^{35}Cl、などの元素は効率的に中性子を飲み込む性質を持っていますが、中でも ^{1}H を多く含む水は利用し易い物質ですから原子力発電の中性子の調節に用いられています。チェルノブイリの原子力発電所では、液状の水と黒鉛を用いて中性子を飲み込む量の調節をしていましたが、温度が上がりすぎて水が水蒸気になってしまい、中性子の調節ができなくなって原子爆弾のように爆発してしまいました。福島の原子力発電所では水蒸気を用いて中性子の調節をしていましたが、水蒸気の発生用の水の供給が地震により止まってしまい、原子炉の調節機能が停止して爆発寸前の危険な状態まで陥りました。

このように原子爆弾でも原子力発電所でも、^{235}U と中性子の衝突により起こる核分裂反応で発生する莫大な熱エネルギーを利用していますが、同時に表 6-6 に掲げるような多くの不安定な原子核を持つ元素を生じます。定常運転時の原子力発電所ではこのような不安定な原子核を持つ物質は反応容器の中に閉じ込められて安全な状態に保管されていますが、事故が起こりますと原子爆弾と同じように核分裂による多くの破片の元素が撒き散らされます。

不安定な元素の寿命が半減期の 10 倍程度ですから、半減期の短い破片の元素は短時間に消滅してしまいます。^{93}Zr や ^{99}Tc や ^{147}Pm の性質は人間の身体を構成している元素の性質と似ていませんから、ほとんど体内に取り込まれることがありません。

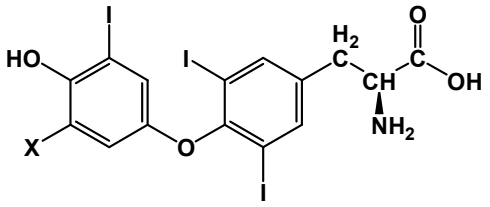
人間の体内ではカルシウムの化合物が骨を形成していますし、ナトリウムイオンとカリウムイオンによるイオン濃度の拮抗で細胞内の圧力均衡や神経伝達を司っていますから、表 6-8 に示す 4 種の金属イオンがミネラルとして人間の体内に主に含まれています。原子爆弾や原子力発電所で利用される ^{235}U の核分裂反応で生じる ^{90}Sr と ^{134}Cs と ^{137}Cs はストロンチウムとセシウムの放射性同位元素ですが、周期律表上でストロンチウムはカルシウムの下に、セシウムはカリウムの下に位置する元素ですから、それぞれ互いに類似した化学的挙動を示します。人体にとって極めて重要な役割を果たしているカルシウムやカリウムの摂取が不足しますと、本来全く体内に含まれていないストロンチウムやセシウムが代用品として骨や細胞などの中に摂取されてしまいます。原子爆弾や原子力発電の事故で拡散した ^{90}Sr や ^{134}Cs や ^{137}Cs はストロンチウムやセシウムの放射性同位元素ですから、カルシウムやカリウムの代用品として摂取され体内に留まれば内部被爆し、発癌などの放射線障害を引き起こす危険性を持っています。この危険を除外するためにはカルシウムやカリウムを充分に摂取することが肝要になります。ストロンチウムやセシウムは化学的に非常に類似した性質を示すためにそれぞれ純粋なカルシウムやカリウムの不純物として代用品の働きをします。

表 6-8　体内のミネラル

元素	成分比(%)
Ca	1.96
K	0.37
Na	0.11
Mg	0.04
Al	Trace
Si	Trace
Fe	Trace

甲状腺に蓄積し易いヨウ素の放射性同位元素

人間の頸の前面にある甲状腺はチロキシンとトリヨードサイロニンの 2 種の甲状腺ホルモンを分泌し、全身の細胞に作用してその代謝を促す働きをしていますから、成長期にある青少年にとっては特に重要な内分泌器官です。この 2 種の甲状腺ホルモンは図 6-9 に示すような構造のアミノ酸で海草などの食物や飲料水などから摂取したヨウ素と必須アミノ酸のチロシンから常に体内で生合成されています。そのためヨウ素は甲状腺に偏在し易く人間にとって少量ながら欠くことのできない極めて重要な元素です。その天然に存在するヨウ素の同位元素は安定な ^{127}I に限られていますから、通常は甲状腺ホルモンに含まれるヨウ素も ^{127}I に限られていますが、124～139 の質量数を持つ不安定な 15 種類の放射性同位元素が知られており、^{127}I と全く同じようなヨウ素の性質や化学的挙動を示します。



X=H：トリヨードサイロニン
X=I：チロキシン

図6-9　甲状腺ホルモンの構造

1986 年のチェルノブイリ原子力発電所の事故では、ウランの核分裂反応で発生する ^{131}I が発電所の周囲ばかりでなく欧州各地に拡散しましたし、2011 年の福島原子力発電所の事故では事故後間もなく、^{131}I が東日本一帯に拡散し東京都の水道水にも微量ながら検出されました。^{131}I も半減期 8.06 日でβ線を発しながら分解するヨウ素の放射性同位元素で、人間などの生物に対しても ^{127}I と全く同じような元素の性質や化学的挙動を示します。拡散した ^{131}I は食物や飲料水とともに人体内に取り込まれ、甲状腺ホルモンの中に凝縮されます。極少量といえども甲状腺に凝集した ^{131}I から発せられるβ線により甲状腺が損傷を受けますから、発がん率が飛躍的に増大します。特に成長期にある幼児や青少年は甲状腺の活動が活発ですから甲状腺に多くの ^{131}I が蓄積され易く、成長を司る器官が放射線障害を引き起こし悲惨な結果をもたらす極めて憂慮すべき事態になります。

全ての生物の組織は日々新陳代謝を繰り返して次第に成長したり更新したりしますが、甲状腺ホルモンも新陳代謝しますから、新しく摂取吸収されたヨウ素によりこのホルモンが生成され、全身の組織の新陳代謝を促した後に排泄されます。結果として新しいヨウ素を吸収して古いヨウ素を排泄する新陳代謝が繰り返されます。放射性同位元素を含まないヨウ化カリウムを主成分とするヨウ素剤を服用しますと、必要以上に ^{127}I が体内に吸収され、体内に取り込まれている放射性同位元素の ^{131}I は希釈され、過剰の ^{127}I とともに体外に排出されます。ヨウ素剤は比較的副作用の少ない医薬品ですから、福島第 1 原子力発電所の事故の後に ^{131}I の放射障害の危険が憂慮された地域で、体内に吸収された ^{131}I を身体の外に排出するために多く服用されました。因みに、2011 年 3 月 14 日以降には放射性物質の重大な漏洩や ^{131}I による放射線障害の報告が幸いないままに、半減期の 10 倍以上の時間が経過しましたから、現在では飛散した ^{131}I はすでに消滅してしまっていると考えられます。

原子爆弾や原子力発電で発生する ^{131}I はヨウ素の人為的な不純物ですが、放射能を持っているために発癌などの放射線障害を引き起こす危険性を持っています。^{131}I を含まない天然存在のヨウ素を大量に服用して ^{131}I による障害を抑えるこのこの方法は、純粋な物質で希釈して不純物の影響を取り除く希釈法です。

7. 種々の現れ方をする不純物の性質

食い合わせもある物質同士の間柄

地球をはじめとする宇宙を構成している万物は非常に多くの原子や分子やイオンの集合によってできているという考えを現代の自然科学では基礎にしています。集合する仕方が異なれば水と氷のように同じ分子が集合した物質でも非常に異なる性質を示しますから、分子の集合の仕方により物質はそれぞれ個性のある性質や機能を示します。しかも、この物質の性質や機能が組み合わされて、万物は複雑な性質や機能をかもし出しています。水や蛋白質や脂質など約 5000 種類の物質が複雑に絡み合って細胞が形作られ、多くの細胞で構成されている五臓六腑など種々の器官の働きで人間は生き続けています。このように物質の、そして万物のもとになる分子やイオンは種々の原子が強い力で結び付いて形作られていますが、それらの原子の結び付きの違いにより異なる性質や機能を示す 5000 万種類以上の分子やイオンが現在までに調べられています。

これらの分子やイオンの集合の仕方が変化すれば物質の性質や機能が変化しますし、物質の性質や機能が変化すれば万物の組織や性質や機能も変化します。このような種々の段階の変化の中で、原子を結び付けている結合の組み替える変化を化学反応と呼んでいますが、その結合の強さは 50～150kcal/mol ですから、150℃程度の加熱あるいは紫外線の照射により化学反応が容易に進行します。この場合にも分子を構成する原子の種類も結合の仕方も変化しますから、物質が変化し万物の組織や機能も変化します。しかも、分子が集合して形作られている物質も時間の経過や環境の変化により集合の仕方を変えてより安定な状態になりますから、物質の組織や機能も変化します。

春秋戦国時代の中国では万物が 4 つの独立した元素とそれらを繋ぐ中心の元素でできているとする五行思想が考えられていました。人間の身体は五臓六腑が働いて機能し、穀物は五穀からなり、一年は春夏秋冬と土用で季節が巡り、動物は龍と孔雀と虎と武と麒麟の五獣（五龍）で象徴されました。地上のすべての色が青と朱〔赤〕と白と黒と黄の 5 色の組み合わせでできていると考えられ、青春、白秋、朱夏、玄冬、青龍、白虎、麒麟（黄麟）などのように現在でも多くの習慣や言葉が残っています。著者が利用しているプリンターは黒と黄とシアンとマゼンダの 4 色のインクを用いていますが、シアンとマゼンダはそれぞれ青と赤に相当し、これらに加えてインクを用いず紙の白地を利用してあらゆる色を合成して印刷しています。2000 年前に五行思想で考えられていた青と朱〔赤〕と白と黒と黄の 5 色の中で、最も明るい白色から最も暗い黒色まで白と黒が明るさの基本ですから、色の基本は残りの青と赤と黄の 3 原色となり、奇しくもプリンターの基本となるインクの色と全く同じです。この 3 原色のインクの混ぜる割合を変化させることによりあらゆる色が合成されており、すべてのインクを混ぜますと黒になってしまいます。3 色の顕著な性質を持つインクを混ぜ合わせてその性質を足し合わせ、すべての色を調合しています。

甘い砂糖は水に溶けてもその分子の構造が変化しませんが、塩辛い食塩は水に溶けると

ナトリウムイオンと塩素イオンに解離して水に溶けます。お酢は酢酸の水溶液ですが、その酢酸の一部が酢酸イオンとともに水素陽イオンに解離して酸味を齎しています。砂糖と食塩で味を付ければ両者の味が合わさって甘辛く、お酢と砂糖を合わせた二杯酢は甘酢の味がしますし、お酢と醤油と砂糖を合わせた三杯酢は二杯酢に塩味と旨味が加わり、酢のものに味の深みが加わります。このように**純**物質は色や味などそれぞれ固有の性質を持っていますが、多くの場合にそれらを混ぜ合わせて**不純**な状態にしますと、混ぜた物は両者のそれぞれの性質を足し合わせた性質を示します。

多くの辛味の香辛料がありますが、餃子には唐辛子から作られるラー油が、おでんには辛子が、寿司や刺身にはわさびが、ハンバーグやシチューには胡椒が、鰻の蒲焼には山椒が特に好まれています。逆に、梅干しや西瓜はお腹を冷やすために脂っこい鰻や天麩羅の消化を妨げますから、昔から鰻と梅干しや天麩羅と西瓜は食い合わせといわれて一緒に食べない習慣があります。食べ物や香辛料の強い個性は互いに味や香りを引き立てることもありますが、逆に打ち壊すこともあります。固有の性質を持っている**純**物質を混ぜ合わせて**不純**な状態にしますと、混ぜた物が両者のそれぞれの性質の足し合わされた性質ではなく別の性質を示したり、それぞれの性質の引き算になって表れる場合があります。

近年食事の趣向が和食から洋食にかなり移行しましたので、洋野菜の代表ともいうべき胡瓜の需要が高まりました。産地から大量の胡瓜が箱に収納されて消費地へ輸送されていますが、比較的真直ぐな胡瓜は一つの箱に沢山収納できますから輸送費を低く抑えられます。本来、胡瓜は曲がったり大きさが大小不揃いになって育つものですが、曲がった胡瓜や大きさの不揃いな胡瓜は箱に少量しか収納できませんから、産地から都市部の店頭まで輸送する時に輸送費が嵩み、店頭価格が割高になってしまい、産地での商品価値を低くしなければ販売競争を勝ち抜けません。品種改良や技術改良により、胡瓜の形状を揃えて細密充填することにより隙間を小さくして輸送効率を向上させています。

手間を掛けずに簡単に炊飯できるように設計された電気炊飯器では、お米の量に対応するように予め水の目減りを考慮した目盛りが付けられていますから、目盛りまで水を入れてスイッチを入れれば約 1 時間後には全自動で芯もお焦げもない無難なご飯が炊き上がります。しかし時々お焦げの混じったご飯が懐かしくなり、土鍋で炊飯するときには 1 合（180mL）のお米に 1 合（180mL）の水を加えて強火で煮立つまで加熱し、その後、蓋をして 10 分ほど弱火で加熱し続けますとわずかにお焦げの混じった美味しいご飯に炊き上がります。その時 1 合のお米と水ですから 2 合（360mL）になるはずですが、米粒の間の隙間に液体の水が入り込んでしまいますから、両者の体積の和にはならずお米に水を入れた体積は 290mL に過ぎません。このように粒子の大きさの異なる物質を混ぜ合わますと、隙間に入り込んでしまい体積が減少する細密充填の現象は、嵩の大きさの異なる分子が混合するときにも起こります。硫酸は水の分子量の約 5 倍の分子量をもっていますから、水よりはかなり大きな分子と思われます。200g の濃硫酸の体積は 113mL ですから 100g の水に加えますと、水と硫酸の体積の和は 213mL と計算されますが、実際に得られる希硫酸の

体積は 194mL に過ぎず、約 9%の体積の縮小となります。この細密充填の現象は不純物の性質に関係なく単に物質の嵩の大きさにのみ影響されますから、混合物の体積が必ずしも純物質と不純物の体積の足し算にはならないことを示しています。

最も小さなヘリウム分子から絹の蛋白質など非常に大きな分子まで分子の大きさは千差万別ですから、これらの分子が混ざり合うときには分子の大きさが不揃いになり、分子の間の距離も異なります。分子の間に働く分子間力は分子間距離に反比例しますから、2 種類以上の分子が混ざり合う時には分子間力に大きな影響を与え、結果として沸点や融点にも影響を及ぼします。砂糖のような物質の水溶液では、水の分子の間に異なる大きさの分子が紛れ込み、水の分子は整然と規則的に並ぶことが難しくなりますから、分子間力が小さくなり 0℃では氷になることができず融点(凝固点)が降下します。このとき砂糖の分子の数が多ければ多いほど水の分子は規則的になることが困難になりますから融点が低くなります。また、砂糖のような物質の水溶液では、砂糖の分子が水の分子に混じって動き回っていますから、しがらみから開放されて水分子の飛び出す機会が減ってしまい、水は気化し難くなり沸点の上昇をもたらします。このように不純物の性質には関わりなく、溶かし込む不純物の量によりな純粋な物質の性質が変化する現象も観測されます。

お酢とレモン汁にはそれぞれ酢酸とクエン酸が含まれていますからかなり酸味の強い食べ物ですが、この酸っぱい食べ物 2 種を合わせますと両者の酸味が合わさっても強くはならず、両者の酸味が打ち消すように働き酸味が円やかになります。このような酸性の (酸っぱい)物質は水素陽イオンと対応する陰イオンに解離しますから、2 種の酸性物質を混合しますと両者の水素陽イオンが互いに合わさって相互作用をしてしまい、個々の酸性の強さに影響を与えてしまいます。この相互作用が最も効率的に働く緩衝溶液の系では若干量の酸性物質や塩基性物質の新たな添加による影響をほとんど受けません。緩衝溶液の系になっている胃の中は酸性の強さが変化しませんから、消化機能が健全に維持されます。純粋な緩衝溶液の系に若干量の酸や塩基を不純物として加わえても、全く不純物の性質を消し去ってしまい純粋な緩衝溶液の性質を保ちます。

目立ちたがり屋の性質を利用する分析

通常の塩ラーメンは合わせて約 500g の麺と具とスープと塩で美味しく味が調えられていますが、これにわずか 1g のラー油を入れますと劇的に香りと辛味が加わり美味しさが増します。色や香りや味などそれぞれ固有の性質を持ったラーメンとラー油が混ぜ合わされたときに、それぞれの性質の足し合わされた性質が現れたに過ぎませんが、ラーメンにはほとんど辛味もごま油の香りもありませんから、少量でもラー油の極めて顕著な香りと辛味の性質が強く表れたものと思われます。純物質が混ぜ合わされて不純な状態になったときにはそれぞれの性質を足し合わせた性質が現れますが、純物質にはない性質を顕著に持つ不純物が混ざり合わされた場合には、極めて少量でもその性質が目立ちます。

モルヒネ中毒に似た薬理作用があまりに強いために全米で不審死が続きましたが、それ

らの事故との因果関係が認められたために、α-メチルフェンタニルが 1981 年に危険な薬物として規制されるようになりました。この危険な薬物は世界中の闇市場で取り扱われ続け、日本でも脱法ハーブとして密かに広まり各種の事故につながりました。α-メチルフェンタニルの薬理効果 ED_{50} は 0.000000005g/kg（5ng/kg）と見積もることが出来ますから、人間の平均体重を 60kg と仮定すれば、0.0000003g（300ng）のα-メチルフェンタニルが不純物として体内に入りますと、人間の機能や性質を失い麻酔状態に陥ってしまいます。

毎年の食中毒死の原因になるボツリヌス菌と呼ばれる好塩菌の分泌する毒素は、致死量 LD_{50} が 0.0000003g/kg で今まで知られている物質の中で最も強い毒性の物質と思われますから、0.018mg のボツリヌス菌の毒素が不純物として体内に入りますと、食中毒を起こして人間の機能や性質を失い死に至ってしまいます。人間の身体は非常に複雑な機能を持つ組織ですから、極めて少量でもα-メチルフェンタニルやボツリヌス菌の毒素のように顕著な性質を持つ**不純**物が**純**な物質に影響して性質を変えてしまいます。

金属原子が集合して 3 次元的に整然と並んだ固体においては、結合に関与する電子をみなで共有するようにそれらの集合体を構成する全ての原子が相互作用して互いに結合し、1 個の分子のようなものを作り上げます。このような金属原子の塊で共有されている電子は個々の原子に帰属されず、極めて流動的に動き回ることが出来ますから、その一端から電子を流しますと速やかに末端まで移動して電流が流れます。この**純**粋な金属に他の金属原子などの**不純**物が混ざり込みますと、細密充填できなくなり整列した原子の間に隙間ができてしまい電子の移動に支障をきたしますから電導度が小さくなります。

ケイ素やゲルマニウムなどの 14 族元素の金属は原子同士が大きな共有結合性の結合で結びついており、少しの電子しか自由に動き回ることが出来ず小さな電導度を示します。14 族元素の金属に通電するためには不純物が 10ppt（$1x10^{-9}$%）以下の極めて高い純度が要求されますが、この 14 族元素の金属が 13 族元素あるいは 15 族元素をわずかに不純物として含みますと、一方方向のみに電流が流れる半導体の性質を示します。それらの種々の半導体を組み合わせたダイオードやトランジスターは動作や機能を制御する電化製品の心臓部に広く用いられます。このように純粋なケイ素やゲルマニウムに含まれる不純物が 13 族元素か 15 族元素かそれ以外の元素かにより、半導体素子の性能を大きく左右します。純粋な金属は原子が緻密に整列しているために電導度が大きくなりますが、他の金属原子などの不純物が混ざりこみますと整列した原子の間に隙間ができてしまい電導度は小さくなります。このように**純**粋な金属に含まれるわずかな**不純**物がその電導度に大きな影響を与えますが、特に 14 族元素の**純**粋な金属では、中に含まれる極めて少量の**不純**物があたかも主役を演じているようです。

天然に存在する水素と炭素とカリウムの元素には放射性同位元素の ^{3}H と ^{14}C と ^{40}K がそれぞれ $1x10^{-16}$%と 1.2x10^{-10}%と 0.0119%の同位元素比で含まれています。さらに、原子爆弾や原子力発電所では、^{235}U と中性子の衝突により起こる核分裂反応で発生する莫大な熱エネルギーを利用していますが、同時に多くの放射性同位元素を生じます。中でも ^{90}Sr、

^{131}I、^{134}Cs、^{137}Cs などは人間の身体に影響を与えやすい放射性同位元素で、1986 年のチェルノブイリ原子力発電所の事故や 2011 年の福島原子力発電所の事故で広く拡散してしまいました。非常に波長の短い電磁波のγ線は少量でも検出し易い性質の放射線ですから、このように日常の生活環境に存在する放射性同位元素が不純物として含まれるときにはその性質が極めて顕著に表れます。

γ線より波長の長い可視光線の場合には、色の識別できる濃度限界は 0.05mg/L と換算できますから、たとえわずか 10ppb(10^{-6}%)の**不純**物といえども無色の**純**物質が着色してしまいます。著者が卒業研究に明け暮れていたある日、2 種の試薬をフラスコの中で熱したところ、色が鮮やかに変化しましたので、喜び勇んで反応を停止させて生成物の分離精製をしました。この反応で生成した物質は合成着色料のように濃い色を持っていましたから、極めて少量の色鮮やかな生成物のほかには原料の 2 種の試薬が回収されただけでした。まさに色即是空という般若心経の一節を身に染みて化学の実験で体験しましたが、「観自在菩薩行深般若波羅蜜多時、照見五蘊皆空、度一切苦厄。」で始まる般若心経は仏教の最も基本思想を表したものですから、もっと深い内容を説いているのでしょう。

純物質が混ぜ合わされて**不純**な状態になったときにはそれぞれの性質を足し合わせた性質が現れますから、不純物の性質を調べれば不純物の存在の有無や量を調べることができます。全く味のない水に砂糖を加えた砂糖水は甘く感じられますし、砂糖を減らせば減らすほど甘さが弱くなります。さらに水に加える砂糖を減らしてゆき砂糖の濃度を 0.61%（重量%）以下にしますと、もはや砂糖の甘味が平均的な人間には感じられ無くなると報告されています。人間の感じる砂糖の最小濃度が砂糖に対する味覚の感度に相当し、含まれる砂糖がこれ以下の濃度では混在を感じられません。言い換えれば、感度以下に混在する不純物は含まれていないことと同じ意味を持ちますから、不純物を含まない純粋な物質と考えることができます。感度以下の存在は**無**を意味し、絶対的ではありませんが**純**はそこに含まれる全て不純物の存在が**無**の状態を意味します。

十人十色と言われるように物質はそれぞれ種々の性質を持っていますから、現れ難い性質もありますが、極めて顕著な性質もあります。現れ難い性質を持った不純物は多量に含まれていても感じられませんから無に等しくなりますが、顕著な性質を持つ目立ちたがり屋の不純物は極めて少量でも存在が認められます。お米を水で繰り返し研ぐように、不純物を希釈すれば取り除くことができ、不純物の性質を弱めることができますから、この反対の濃縮の操作をすれば不純物の性質を顕著にすることが出来ます。また、不純物の性質の大小を電気信号に変換できれば、電気信号の正確な増幅が可能ですから、不純物の存在や量の測定が高い精度と感度で可能になります。著者が色即是空を悟ったほどに物質の示す色の性質は非常に顕著ですし、デジタルカメラのように光を電気信号に変換することができますから、この色の性質は高い精度と感度を持つ吸光分析や発光分析に広く応用されています。

質量分析計は磁場の中での原子や分子から生じるイオンの運動の違いを電気信号に変

換して不純物の存在と量と分子量を測定する機器で、極めて多くの情報を与えますから、ドーピング検査などに利用されています。また、放射線は人間にとって有害ですが、非常に少量でも顕著な性質で電気信号に変換できますから、放射分析や放射化分析に応用され極めて少量の不純物の存在や量の測定に用いられています。

α-メチルフェンタニルやボツリヌス菌の毒素のように生体に対して示す顕著な性質を利用して物質の存在や量を測定することも可能です。ボンビコールは雌の蛾が放出しますと雄の蛾が触角で感知し、配偶者を探して交尾するような行動を触発する性フェロモンですし、ボンビカールはその行動を抑制する性フェロモンです。このボンビコールが拡散してゆくとき、数 km 離れたところにいる雄の蚕蛾が触覚で感知して集まってくる実験から、雄の蚕蛾は約 170 個の分子に接触すると雌の蚕蛾の存在を感知し、配偶者を探して交尾するための行動をとると見積られています。しかし、身長の高い人や体重の重い人がいるように生体にはそれぞれ個性がありますから、顕著な性質の現れる強弱にも個性があり、不純物の存在と量の正確な測定ができません。また、微生物や昆虫や小動物は測定例を増やすことにより個性を平均化することが出来ますが、生物には環境に対する適応性が備わっていますから測定に困難を伴います。

数に対する古代中国の思想の奥深さ

Gay-Lussac が「気体同士の反応で、反応物と生成物の体積の間の比は、簡単な整数比で表される」ことを見出し、Avogadro が「気体の種類に関わらず同じ体積中には同じ数の気体分子が含まれる」という仮説を唱えました。この化学の基本となる法則に基いて Loschmidt が 0℃、1 気圧の 1cm^3 の体積中に含まれる気体分子の数を 2.6869×10^{19} 個と見積もりましたが、mol（モル）が物質の分子量の数字に g（グラム）をつけた質量に含まれる物質量と定義した原子量や分子量の概念の導入により、1mol の物質に含まれる分子の数を Avogadro 定数と定義しました。この定義によれば、水蒸気 22.4L や水 18.0g や砂糖 342.3g や食塩 58.5g は 1mol に相当しますから、それぞれ Avogadro 定数の分子を含んでいることを意味します。種々の測定法により精度が向上して、現在では国際的な科学技術データ委員会で Avogadro 定数は 6.022 141 29× 10^{23}mol^{-1} と決定されています。1 個の分子は Avogadro 定数の逆数に相当しますから $1.66\text{x}10^{-24}$mol となり、1L の水に不純物が 1 分子含まれた水溶液の濃度は $1.66\text{x}10^{-24}$mol/L と計算されます。この濃度以下の水溶液では 1L の水の中に 1 分子の不純物も含まれない絶対的な純粋の水になり、その濃度は 0 mol/L になってしまいますから、不純物の濃度の 10^{-24} mol/L は絶対的な**純**と**不純**の境目と考えられます。

Clark らの研究によれば太陽系の天体の構成元素の 86%以上が水素で占められ、その原子量から太陽系を構成する全原子の平均原子量は 1.45 と求められます。この平均原子量と太陽系の天体の全質量から太陽系を構成する全ての原子が $1.37\text{x}10^{33}$mol と算出されます。さらに Avgadro 定数を考慮しますと、太陽系を構成する全原子数が $8.27\text{x}10^{56}$ 個と計算されますが、Hubble 宇宙望遠鏡などにより太陽系のような星の存在が約 $2\text{x}10^{11}$ 個地球から確

認されていますから、地球から確認しうる全宇宙に存在している原子の数は $1.7x10^{68}$ 個と概算できます。

この Avogadro 定数のように大きな数字に対して中国と西欧ではかなり異なる考え方を持っているようです。西欧では 1000 の 1000 倍は Million（10^6）という単位で表していますが、さらに 1000 倍する回数で大きな数字を指数関数のように表していますから、無限に大きな数も表すことができますが、その数は無名数で哲学的な意味を持ちません。逆に 1 よりも小さな正の数は分数で表します。最もよく使われている%（per cent）は日本語では百分率といい、分母を 100 とした時の分子の値で表しています。同じように ppm や ppb や ppt は分母をそれぞれ 10^6 や 10^9 や 10^{12} とするときの分子の値で表しています。大きな数が哲学的な意味を持たない無限の無名数ですから、小さな数も哲学的な意味を持たない無名数です。

これに対して中国は全ての物事に文字を作り、それに個々に意味を持たせてゆく文化を持っていますから、十、百、千、万に続いて 10000 倍ごとに個々の単位が作られています。この中国の数の様式では 4 桁ごとに単位を作らなければなりませんから、無限に大きな数を表すことはできませんが、単位に対して哲学的な意味のある文字を当て嵌めることができます。10^{64} は考えることができないほど大きな数ですから不可思議という単位が当て嵌められ、10^{68} ではもはや数えることができないほど大きな数ですから無量大数という単位が作られました。1 よりも小さな正の数も 0.1 倍ごとに単位が用意され、個々に哲学的な意味を持った文字を当て嵌めていますから、無限に小さな数を表すことはできません。0.1 は 1 個の物を分けるという意味で 1 分、0.001 は羽毛のように軽い存在という意味から 1 毛、10^{-24} は煩悩のない悟りの世界がなにもなく静かで安らぎの世界を意味する仏教の言葉の涅槃寂静という単位で表しています。このように全ての数の単位に個々に哲学的な意味を持った文字が用意されていますが、10^{68} より大きな数や 10^{-24} より小さな数の単位は用意されていません。文明の発祥から現代にいたるまで、西欧の哲学では無限と思われている数が中国の哲学では有限のようで、その外にあるものは意味を持たないと考えられています。

Gay-Lussac や Avogadro や Newton や Einstein など多くの科学者により物質を構成する分子や原子から、全宇宙を構成する宇宙や太陽系や地球まで微視的にも巨視的にも研究されてきました。その結果、自然に対する知見も思想も哲学も格段の発展を遂げ、現在では、物質の性質を示す最小単位が原子や分子であり、それらが種々様々に集合して我々を取り巻く全宇宙を構成していると考えられています。明らかにされた Avogadro 定数から 1 個の分子は $1.66x10^{-24}$mol に相当し、1L の純物質に 1 分子の不純物が含まれる時その濃度は $1.66x10^{-24}$mol/L と計算され、中国の数の様式では 1.66 涅槃寂静と表されます。この濃度以下では 1L の純物質中に 1 分子も含まれない絶対的な純粋となり、その濃度は 0 mol/L になってしまいますから、不純物の濃度の 10^{-24} mol/L は絶対的な**純**と**不純**の境目と考えられます。また、人間が認識しうる全宇宙を構成している全原子数が $1.7x10^{68}$ 個ですから中国の数の様式では 1.7 無量大数と表されます。

古代中国では数は有限で最小の数と最大の数がそれぞれ1涅槃寂静と1無量大数であり、これらの数を超すものは意味を持たないと考えられていましたが、mol の概念に基いて物質の最小単位が分子や原子と考える現代の化学では、10^{-24} より小さな数も 10^{68} より大きな数も、確認できない現実的にも哲学的にも意味のないものです。古代中国の数の概念と現代の化学で基本となる原子や分子の概念における数の限界が奇しくも一致しています。

本書では人間の生活の中で深く関わっている**純**と**不純**に関して化学の知識を織り交ぜながら独善的に見てきましたが、基本的な概念や物質の性質への影響などを少しでも深く知ることにより、何か一つでも化学の研究や教育に役立つものが見つけ出せれば良いと思っております。また、逆に**純**と**不純**に関する多くの化学的な技術や知識が快適な日常生活を生み出す助けになれば、本書はさらなる意義を持つことになると思われます。本書が**純**と**不純**に関する基礎知識を深める上で貢献できればよいと思っています。

索引

あ

アスパラギン酸 10
アスパルテーム 10
アセスルファム K 10, 11
アゾ化合物 71
圧力 38, 39
Avogadro 16
Avogadro 定数 16, 18, 20, 35, 81, 96, 97
アミノ酸 64
アミラーゼ 10
アラニン 10
Archimedes 59
アルコール類 36
アルデヒド類 36
アレルギー性 70
アントシアニン 70

い

ED_{50} 62, 63, 65, 94
イオン 3, 20, 30, 31, 32, 35, 42, 43, 45, 48, 49, 53, 69, 77, 79, 91, 95
イオン結合 45
一日摂取許容量 67, 70
陰イオン交換樹脂 30
インク 91
インジゴ 71
インスリン 9

う

烏頭 65
宇宙線 82, 83, 85
ウンチ臭 47
運動エネルギー 38, 39, 55, 56

え

ADI 67, 68, 69, 70, 71
液体状態 38
エステル 10, 64
エタノール 31
n 型半導体 77
LD_{50} 63, 64, 65, 66, 67, 70, 71, 72, 94
塩基性 42
エンケファリン 61, 62
炎色反応 34
エンタルピー 38, 45, 47
エントロピー 38, 45, 47

お

王水 28
黄銅 54, 74
応力 26
応力-ひずみ線図 26
Ohm 75
温室効果ガス 33
温室効果ガス観測技術衛星 33
温度係数 74, 75

か

Geiger 81
外挿法 22, 23
界面活性剤 63, 64, 68, 69
解離 42, 43, 45, 51, 52, 53, 68, 92, 93
解離定数 42, 51
化学時計 84, 85
拡散 5
核分裂 81, 87, 88, 89, 94
核分裂反応系 83
加水分解 9, 10

加成性.....14, 15
果糖 10
曲尺 26
カフェイン.....7, 14, 64
カプサイシン.....64
ガラクトース.....10
還元剤.....60
還元反応 60
緩衝溶液 51, 53, 93
感度 .. 7, 8, 11, 14, 15, 20, 23, 24, 29, 33, 34, 35, 36, 37, 50, 85, 95
官能基.....10

き

気化 38
貴金属.....27, 28, 54, 73, 75
キサンテン.....71
希釈 44, 45, 47, 50, 60, 90, 95
キシリトール.....10
気体状態 38
揮発性.....7, 14
嗅覚 35, 36, 37
吸光現象 34
吸収 71
急性毒性 62, 63, 64, 65, 66, 67, 70
吸着 27, 30, 32, 50
凝固点.....29, 56
凝固点降下.....56, 57, 58
凝固点降下度.....56, 57, 58
共役塩基 42
共役酸.....42
極大吸収波長.....33
キログラム原器 27, 28, 29
金属結合 73

く

屈折 12, 13
屈折率 12, 13, 14, 15, 16
くの字型..... 45
Clausius 38
クロマトグラフィー 49, 50
クロロゲン酸 7, 14
燻製..... 63

け

けい素 73, 74, 76, 78
Gay-Lussac 16
解熱作用..... 63, 65
ゲルマニウム 73, 74, 76, 78, 94
原子... 3, 5, 10, 13, 16, 18, 32, 34, 39, 44, 58, 61, 71, 73, 75, 76, 77, 78, 79, 85, 91, 95, 98
原子核 13, 73, 79, 80, 81, 82, 85, 87, 88
原子間距離..... 55
原子爆弾..... 81, 87, 88, 89, 90, 94
原子半径..... 55
原子力発電..... 81, 82, 88, 89, 90, 94
元素18, 20, 24, 34, 73, 76, 78, 79, 81, 83, 84, 87, 88, 89, 90, 91
検量線 22, 23

こ

光学活性物質 13
合金..... 55
硬水..... 5, 30, 68
合成着色料..... 70, 71, 72, 95
光電子増倍管 34
硬度..... 5, 30
降伏点 26
酵母..... 30
コーヒー..... 7
五行思想..... 3, 91
虚空..... 19, 21
誤差..... 23, 27, 28, 50, 82

固体状態 39
コデイン 61
コンスタンタン 74, 75

さ

最外殻電子 79
再結晶法 48, 49, 50
最小単位 18, 97, 98
細密充填 58, 59, 60, 92, 94
催眠作用 61, 62, 63
竿秤 25
酢酸 37, 42, 43, 46, 51, 52, 53, 56, 63, 64, 69, 92, 93
さしすせそ 7
サッカリン 9, 10, 11
砂糖 8, 9, 10, 22, 95
酸化 5, 9, 27, 28, 32, 41, 52, 83
酸化剤 60
酸化防止剤 68
酸性 . 5, 10, 23, 32, 42, 43, 51, 52, 53, 69, 93
3 態 38
残留塩素 5

し

GM 計数管 81
視覚 35
色即是空 72, 95
質量 16, 18, 24, 25, 27, 28, 29, 39, 50, 79, 83, 89, 96
質量数 87, 88
質量分析計 32, 34, 37
脂肪酸 68
自由エネルギー 38
重水素 83
自由電子 73
重力 16, 24, 28
重力加速度 24, 28, 29
受容体 61, 62
純水 29, 43
純度 4, 5, 6, 14, 28, 32, 59, 78, 94
状態方程式 39
蒸発熱 38
蒸留 31, 32
蒸留水 31, 32
触媒 86
触媒反応 86, 88
食品添加物 68, 71
食用着色料 67, 68
触覚 36, 37, 96
人工甘味料 9, 10, 11, 67, 68
人工香料 68
浸食 27
真鍮 54
新陳代謝 83
振動面 12, 13
振幅 12

す

水酸基 10
水質基準 5, 68, 69, 70
水素結合 45
水素原子 79
水素陽イオン 42, 43
スクラロース 10, 11
ステンレス 26, 74, 75

せ

製塩 49
生活用水 68
正孔 77
静電引力 34, 79
精度 16, 20, 23, 24, 29, 31, 32, 33, 34, 35, 50, 85, 95, 96
青銅 24, 54, 74

整流作用 78
精錬 78
石鹸 30, 68
絶対温度 38
Celsius 29
全原子数 18, 96, 97
旋光 13
旋光度 13, 14, 15
染色体異常 70
線膨張率 26

そ

相関係数 23, 39, 57
相互作用 13, 14, 32, 39, 49, 50, 73, 77, 93, 94
操作性 24
相対湿度 40
相転移熱 38
測定機器 37
速度 36, 39
塑性 26
塑性領域 27

た

ダイオード 78, 94
ダイオキシン 64, 66, 67
太閤検地 25
ダイナミックレンジ 23, 24
台秤 25
ダイヤモンド 76
炭化水素 44, 45
炭酸塩 48, 49
炭酸カルシウム 5
弾性 26, 28
弾性領域 26, 28
蛋白質 3, 7, 9, 14, 54, 83, 91, 93

ち

蓄電池 60
致死量 62, 63, 67, 94
抽出 46, 47, 50
抽出量 47
中性子 3, 5, 81, 82, 83, 87, 88, 94
潮解 41
治療係数 65

つ

通過時間 50

て

出会いの反応 42, 80, 86, 87, 88
定性分析 22, 23
定量分析 22, 23, 25
梃子の原理 22, 25
テトロドトキシン 64, 66
電荷 44, 45
電荷の偏り 44, 46
添加物 71
電気抵抗 73, 74
電気抵抗率 73, 74
電子 3, 5, 55, 82
電子天秤 28
電磁波 82
電導性 73, 76
天秤 22, 24, 28, 29
でんぷん 9

と

同位元素 79, 81, 83, 84, 85, 87, 88, 89, 90, 94
透過距離 33
糖質 10
糖度 14, 15, 16, 24
糖尿病 9, 11
糖類 30

トランジスター 78, 94
トリカブト 64, 65, 66
トリフェニルメタン 71
度量衡 25, 29

な

鉛蓄電池 60
軟水 5, 30, 68

に

にがり 49, 64
ニクロム 74, 75
乳酸 64
Newton 24, 97

ね

熱量 29, 75
涅槃寂静 18, 19, 20, 97, 98
粘性 38
年代測定 85

の

濃度 80, 86

は

破断点 26
発がん性 70
白金-イリジウム合金 28
醗酵 10, 30
発光現象 34
発光分光分析法 34
バニリン 7
半減期 80, 81, 84, 85, 88, 89
ハンダ 55
反応速度定数 38, 42, 80, 86

ひ

*p*H 43, 51, 52, 53, 69
p 型半導体 77
*p*Ka 42
比較法 22, 25, 26, 28
非局在化 71
比重 13, 29, 43, 59, 60
左手の法則 35
Vickers 硬度 26, 28
引張強度 26, 28
比熱 30
ピラジン 7
Billion 17, 18

ふ

フェニルアラニン 10
フェノール 64
フェロモン 35, 36, 37, 96
フォトダイオード 34
フォトン 13
不可思議 17, 18, 97
沸点 29, 31, 40, 50, 55, 56, 57, 93
沸点上昇 57
沸点上昇度 57
Butenandt 36
ブドウ糖 9, 11, 47, 64
腐敗防止剤 68
Brix 14
Brinell 硬度 26, 27, 28
フルフラール 64
Fleming 35
Brønsted 42
分圧 39, 40, 41
分液ロート 46
分子 3, 35, 37, 38, 39, 91
分子間力 38, 39, 45, 47, 54, 55, 56, 57, 73, 93
分子吸光係数 33
分子構造 36
分子量 36, 39, 56, 57, 58

分銅 22, 24, 26, 27, 28, 29
分配比.....46, 47

へ

平衡状態 16, 38, 41, 83, 85
平衡定数.....38
Beer.....33, 71
ペプチド結合 10
ヘロイン 62
偏光 12, 13

ほ

妨害物質 16
放射壊変 81
放射性同位元素 81, 82, 89, 94
放射能.....82
宝飾品.....24, 28
飽和蒸気圧.....36, 40, 41
飽和炭化水素 38
補色 33
ポリメタクリル酸メチル.....26, 27
ボンビコール.....36, 96

ま

Maxwell 11
慢性毒性 63, 67, 68, 70

み

三重水素 83
味覚7, 8, 9, 10, 11, 14, 15, 16, 22, 23, 42, 65, 72, 95
密度 12, 13, 14, 15, 28, 29
水俣病.....69
Müller 81
Million.....16, 17, 97

む

無名数.....18, 20, 97
無量大数..... 16, 17, 18, 97, 98

め

メイラード反応..... 7
メートル原器 24, 27, 28
メートル法..... 13, 17, 18, 19, 25, 27, 28, 29

も

木炭..... 30
物差し 25
モル..... 10, 11, 16, 39, 40, 62, 81, 96
モル濃度..... 59
モルヒネ..... 61, 62, 65

や

薬物依存症..... 62

ゆ

誘磁率 11, 12, 13
融点..... 55, 57, 58, 93
誘電率 11, 12, 13
誘導期 87
誘導結合プラズマ 34
遊離..... 5, 45, 52, 53

よ

陽イオン..... 42, 43
陽イオン交換樹脂 30
溶液..... 33, 45, 47, 56, 57, 58
溶解度 47, 68
溶解度曲線..... 48
陽子..... 3, 5, 81, 82, 83, 87, 88
溶質..... 47
溶媒..... 47, 56, 57

ら

Lambert..... 33, 71

り

リトマス試験紙 23
硫酸 48, 49, 58, 59, 60, 67, 92
硫酸塩.....48, 49
臨界点.....87

れ

連鎖反応 83, 86, 87

ろ

Loschmidt 16, 96

わ

別れの反応..... 42, 80, 81