

4. 斑の無い世界への努力

斑になる水と油

水や油などの液体媒体に物質を溶かす時に、溶け込む基質などの物質を溶質、溶かす液体媒体を溶媒、溶けて溶質と溶媒が均質に混合したものを溶液と呼んでいます。溶液は微視的には溶媒の分子の間に溶質の分子が均一な斑となって入り込んだ混合物です。溶液の中では溶媒は液状の媒体で系内では自由に移動でき、溶質の分子は溶媒の分子の間に混ざり込んでいますから、溶質の分子も溶媒の分子の動きに同調するように移動します。溶質が溶媒に溶けて溶液になるときは、溶質の分子も溶媒の分子も結合エネルギーの変化を伴う化学反応を全く起こしませんから、それぞれの分子が持つエンタルピーには変化 (ΔH) がありません。溶質同士と溶媒同士の分子間力が減少し、溶質と溶媒の間に新しい分子間力が生まれますから、系全体としてエンタルピーが変化します。同時に、溶質が溶媒の中に入り込んで拡散しますから、溶質と溶媒のエントロピー変化 (ΔS) が増大して安定化します。

気体定数を R 、頻度因子を χ 、絶対温度を T とするとき、Arrhenius は系 A から系 B への変化の速さ (速度定数) k_1 と活性化エネルギー Ea^1 の関係を式 4-1 に纏めました。また、逆反応の活性化エネルギー Ea^2 と反応速度定数 k_2 の関係も式 4-1 で表すことができます。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、その平衡定数 K はそれぞれの変化の速度定数の比で表すことができます。さらに、両系におけるそれぞれの活性化エネルギーの差が自由エネルギー変化 (ΔG) ですから、式 2-3 に代入すると両系のエンタルピー変化 (ΔH) とエントロピー変化 (ΔS) の間に式 4-2 のような関係を見ることができます。溶質を最大限溶かして溶質がそれ以上溶けなくなった溶液を飽和溶液と呼び、そのときの平衡定数 K の値は溶解度と呼ばれて溶質の溶け易さを意味する物質により固有の値を示します。

$$k_1 = \chi e^{-\frac{Ea^1}{RT}} \quad k_2 = \chi e^{-\frac{Ea^2}{RT}} \quad \text{式 4-1}$$

$$K = \frac{k_2}{k_1} = \chi e^{-\frac{Ea^2 - Ea^1}{RT}} = \chi e^{-\frac{\Delta G}{RT}} = \chi e^{-\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}} \quad \text{式 4-2}$$

この式からわかるように、溶液になるときに溶媒と溶質の分子間に働く種々の分子間力と溶質と溶媒の拡散によるエントロピー的な安定化とそのときの温度 (T) の 3 つの要素が溶質の溶解に大きく影響しますが、分子間力は溶質や溶媒の性質により変化します。分子間力は直接結合していない原子の間の電子の交換に由来する van der Waals 力やわずかに原子上に存在する電荷による静電的な引力などの相互作用ですから、電荷の偏りの大きい分子では大きな分子間力となります。炭素-水素結合は電荷の偏りが少ないために、炭化水素などの分子は弱い分子間力しか示しませんが、酸素原子や窒素原子を含む分子では結合の間で電子が大きく偏っていますから、比較的大きな分子間力を示します。特に、酸素原子や窒素原子の間で水素原子

が両原子に挟まるように相互作用する水素結合は分子間力として分子の間に大きな寄与を持っています。

分子間力の大きな溶質は分子間力による安定化が失われますからなかなか拡散してゆきませんが、分子間力の小さな溶質は容易に分子がバラバラになって拡散して行きます。また、分子間力の小さな溶媒の中に溶質分子が紛れ込んでも溶媒の分子間力の減少による大きな不安定化は起こりませんが、分子間力の大きな溶媒の中に溶質分子が紛れ込む時には溶媒の分子間力の大きな減少による大きな不安定化が起こります。このように、分子の間に働く分子間力の大きさは溶質と溶媒によりそれぞれ異なりますから、溶質と溶媒の間には相性の良し悪しを生じます。このことから、分子内に電荷の偏りの少ない油脂類が炭素－炭素結合や炭素－水素結合を多く持つ分子間力の小さな油脂類の溶媒の中に溶解易いと思われれます。

水は水素結合などの強い分子間力により、水分子が絡み合って一塊としての挙動をとると考えられますから、その3次元的な網目の中にほかの溶質が入り込むためには水素結合を切って入り込まなくてはなりません。3次元的な水素結合の網目を切れば、強い分子間力による安定化を犠牲にしなければなりませんから、エンタルピー変化 (ΔH) が増大してしまいます。3次元的な網目の中に溶質の分子が入り込むときに、水の水素結合の切断により不安定化しますが、アルコール類やカルボン酸類などの溶質は水に対して新しく水素結合することによりエネルギーの安定化が起こります。このため、水の水素結合による安定化をあまり犠牲にせず、エントロピーの増大による安定化が支配的になり、3次元的な網目の中に水素結合できるアルコール類などの溶質の分子は水の中に入り込むことができます。結果として水素結合しやすい酸素－水素結合、窒素－水素結合を持つ物質は水に溶解易い性質を示します。

ベンゼンやその部分構造を持つものも、炭素＝炭素2重結合、炭素≡炭素3重結合を持つ多くの液体の化合物も、多重結合を持たない炭化水素も全く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。このような溶質が水の中に入って水素結合を切ると系が不安定になってしまいますから、エントロピーの増大による安定化はあるものの、溶解度 K の値は小さくなり溶質が溶解難くなり、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。

グリシン ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$) の炭素に結合した水素原子の1つが種々の原子団 R で置き換わった構造をしていますから、蛋白質を構成する全てのアミノ酸は酸素原子や窒素原子を含み電子が大きく偏った共通の原子団 ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$) を部分構造として持っています。そのためこの共通の原子団は水に対する共通した溶解易さを示していますが、グリシンの水素原子の1つと置き換わった種々の大きさと構造を持つ炭化水素の原子団や酸素原子や窒素原子や硫黄原子などを含み電子の偏った原子団はそれぞれ異なる挙動を示しますから、水に対する溶解易さも大きく異なります。表 4-1 には種々のアミノ酸類が 100g の水に溶解る量を掲げました。古来、「水に油」あるいは「水と油」は本質的に違うためにどうしてもしっくり行かず、打ち解けることのできない関係を表してきました。この諺にもあるように水と油は昔から仲

が悪く仲違いして斑になって分離してしましますが、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 4-3 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。

表 4-1 アミノ酸類の水溶性(g/100g)

アミノ酸	R	溶解度
プロリン	$(CH_2)_3$	160.23
グリシン	H	24.99
アラニン	CH_3	16.65
バリン	$CH(CH_3)_2$	8.85
セリン	CH_2OH	5.02
ヒスチジン	$CH_2(C_3H_3N_2)$	4.19
イソロイシン	$CH_2CH(CH_3)_2$	4.12
メチオニン	$(CH_2)_2SCH_3$	3.38
フェニルアラニン	$CH_2C_6H_5$	2.97
ロイシン	$(CH_2)_3CH_3$	2.43
トリプトファン	$CH_2(C_8H_6N)$	1.14
グルタミン酸	$(CH_2)_2CO_2H$	0.86
アスパラギン酸	CH_2CO_2H	0.50
チロシン	$CH_2(C_6H_4)OH$	0.05

$$D = \frac{\Sigma[A]_{org}}{\Sigma[A]_{aq}} = \frac{V_{aq}}{V_{org}} \cdot \frac{\Sigma W_{org}}{\Sigma W_{aq}} \quad \text{式 4-3}$$

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性物質について表 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 $H(CH_2)_nCO_2H$ 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生しますから、石鹼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。

溶液は微視的には溶媒の分子の間に溶質の分子が均一に一定の規則を持った斑になって入り込んだ混合物ですから、巨視的には斑の無い均一の状態と考えることができます。溶液の中では溶媒は液状の媒体で系内では自由に移動でき、溶質の分子は溶媒の分子の間に均一の斑になって混ざり込んでいますから、溶質の分子も溶媒の分子の動きに同調するように移動します。出会いの反応の速度は基質の濃度の積に比例しますから、溶解度 K が大きいほど溶液中の基質の濃度が高くなり、出会いの反応は速やかに進行します。油と相性の良い基質は油の中で、水と相性の良い基質は水の中で反応が支障なく進行すると考えることができます。基質と溶媒の相性が出会いの反応の進行に大きく影響を与えます。

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) ₂ COOH	0.14
ブタン酸	H(CH ₂) ₃ COOH	0.58
吉草酸	H(CH ₂) ₄ COOH	2.2
ヘキサン酸	H(CH ₂) ₅ COOH	23
安息香酸	C ₆ H ₅ COOH	15

去る者は A 子さんでも日々に疎し

人も疎らな道では他人に構わず A 子さんも B 君も自分の歩調でサッサと歩けますが、人で混み合っているときには自分の歩調を保つことができず人の流れに合わせて歩きます。明治神宮の初詣や催し物が終わった時の出口の混雑のように幸せな気持ちの人の流れは遅くなりますから、A 子さんも B 君も歩調を極端に遅くしなければなりません。逆に、職場に入る時間が気になる通勤客で激しく混雑する通勤時間の新宿駅や東京駅では、焦る気持ちが反映して人の流れが非常に速く、必然的に自分の歩調よりも速く歩かなければなりませんから、外国からの旅行者などは若干の恐怖を感じると聞いたことがあります。動くことも自由にならないほど混む満員電車では、どんなに B 君が情熱を持っていたとしても、A 子さんと B 君の二人はそれぞれ周囲の数人とだけしか接触することができませんから恋愛物語の成成は難しくなります。同じように、基質 A と基質 B から基質 AB を生成する出会いの反応においても、周囲の環境により出会いの仕方に支障をきたしますから、基質の混合物に斑ができて出会いの反応の速さに大きく影響を与えます。

周囲の人混みの具合に相当する媒体物質の分子同士の間隔はアボガドロ数と 1mol の物質の体積から容易に見積もることができます。互いに相互作用のないと考えられる 1 気圧の理想

気体の体積が 0℃と 100℃で 22.4L と 30.6L と算出できますから、理想気体の分子間距離はそれぞれ 6.7nm ($6.7 \times 10^{-9} \text{m}$) と 7.4nm ($7.4 \times 10^{-9} \text{m}$) と見積もることができます。空気をはじめとする代表的な気体の密度から、それらの気体の分子間距離は表 4-3 の黄色枠に示すように理想気体の値と極めて近い値が見積もられます。このように多くの気体が分子間の相互作用のない理想気体に近似できると考えられますから、空気中などの気体中の環境は基質の出会いの仕方にほとんど支障がなく、基質の混合物には斑ができず、出会いの反応の速さにほとんど影響を与えないと考えることができます。

表 4-3 から明らかなように 1 g の水の体積は室温で約 1mL ですが、100℃まで加熱して完全に気化しますと約 1700 倍の体積の水蒸気に膨張します。気化した水は温度上昇と共に体積をさらに増大しますがその様子は図 4-1 (A) に示すとおりです。水を入れた容器を密閉して加熱すると、水が気化して膨張しますから内部の圧力が高くなり、

内部の水の温度は 100℃よりも高くなります。この高い圧力を利用すれば蒸気機関を動かすことも出来ませんが、容器の耐圧強度を越すと容器が壊れて爆発をすることもあります。

これに対して液体の 1mol の体積がその密度と分子量から算出できますから、表 4-3 の水色枠に代表的な液体の媒体の分子間距離を約 1nm ($1 \times 10^{-9} \text{m}$) と見積もりました。1 気圧のもとでの気体の分子間距離と比較して、代表的な液体の媒体の分子が互いにかなり近くに位置していますから、液体の媒体は必然的に基質の出会いの仕方に支障を与え、基質の混合物には斑ができて出会いの反応の速さにも影響を与えると考えられます。液状の水は温度が下がると共に次第に体積も小さくなり、4℃のときに 1 g の体積が 1mL まで小さくなります。さらに温度が下がりますと、若干体積を増しますが、図 4-1 (B) のように 0℃で体積を約 10%増加して固化します。水は地球上では極めてありふれた物質ですから、全ての液体がこのように複雑な体積の増減をするように思われますが、現在までに性質の知られているほとんど全ての物質は

表 4-3 種々の媒体の密度(g/mL)と分子間距離(nm)

物質	℃	密度	分子間距離
理想気体	0		6.68
	100		7.41
水蒸気	100	0.00060	7.37
空気	0	0.00129	6.68
窒素	0	0.00125	6.68
酸素	0	0.00143	6.68
メタン	0	0.00072	6.67
二酸化炭素	0	0.00200	6.64
ヘキサン	20	0.660	1.20
トルエン	20	0.867	1.12
ジエチルエーテル	0	0.736	1.10
酢酸エチル	20	0.900	1.09
四塩化炭素	20	1.595	1.09
ベンゼン	0	0.899	1.05
クロロホルム	20	1.489	1.02
アセトン	20	0.792	0.99
グリセリン	20	1.261	0.99
エタノール	20	0.791	0.92
エチレングリコール	20	1.432	0.83
メタノール	0	0.810	0.81
水	4	1.000	0.62

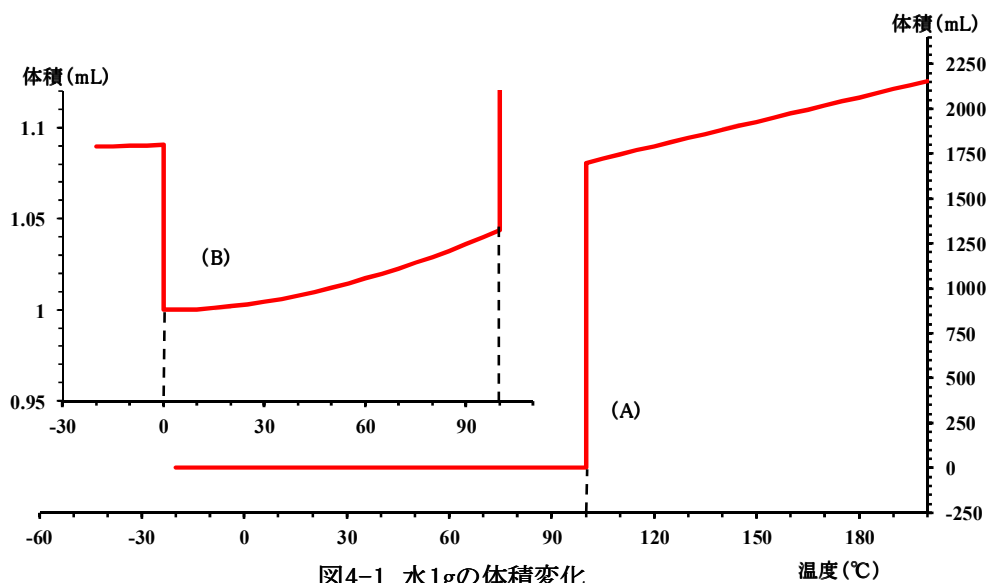


図4-1 水1gの体積変化

固体、液体、気体の3態を通して温度の上昇と共に体積が増加します。4°Cの水は最も小さな体積で密度がもっとも大きいために水の底に沈み、対流現象を起こさなくなってしまいます。また、氷は水よりも体積が大きく密度が小さいために、水面に浮かぶようになります。器に入っている水が冷やされると、次第に体積が小さくなりますが、4°Cからは体積が大きくなります。0°Cで表面から凍り始め、内部が体積の小さな液体の状態です。器に蓋をするように凍ります。さらに温度が下がりますと、内部の液体が約10%の体積の増加を伴って凍ります。しかし、既に氷の蓋が出来ていますから内部に非常な圧力がかかり、器を破壊してしまいます。

「大男総身に知恵が回りかね」といわれるように大きな身体の人は一一般的に動きが遅くどっしりと構え、小さな人はチョコマカと独楽鼠のように動き回りますが、式2-5を変形しますと分子の運動する速度 v_0 は絶対温度 T のときに分子の大きさを示す分子量 m の平方根に反比例する式4-4が導かれます。分子間相互作用のない理想気体と分子間距離が近似されますから、空気などの気体中では基質分子の運動の速度は式4-4を保ちつつ出会いの反応が進行します。水などの液体の媒体中でも基質の分子はこの速度で運動していますが、人混みの中でB君の動きが制限されるように、基質の分子が媒体の分子と衝突したり接近したりしますから、移動方向が変えられたり媒体との種々の相互作用を受けて平均移動速度 v は遅くなります。人で混み合っているときにはA子さんもB君も自分の歩調を保つことができず人の流れに合わせて歩きますが、媒体の分子も式4-4で表される速度 v_0 で運動しますから、媒体の移動に連れて基質も媒体の中を縦横に移動し、出会いの反応が進行します。基質の分子が媒体の分子と衝突したり接近したりして基質の出会いの仕方に支障を与え、基質の混合物には斑ができて出会いの反応の速さにも影響を与えると考えられます。

$$v_0 = \sqrt{\frac{3RT}{m}} = \sqrt{\frac{24943 \times T}{m}} \quad \text{式 4-4}$$

$$D = \frac{d^2}{\tau} = v_0 \lambda \quad \text{式 4-5}$$

拡散により物質が距離 d を移動するために要する時間を τ とするとき、拡散係数 D は式 4-5 の関係で表されますし、分子運動の速度 v_0 と分子同士の衝突までの距離 λ の関係も式 4-5 のように表すことができます。空気と水の拡散係数 D がそれぞれ約 $10^{-5} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ と $10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ と報告されていますから、それらの値を式 4-5 に代入しますと空気の塊は 1 時間に約 20cm、1 日でも約 90cm しか拡散しませんし、水では 1 時間に約 2mm、1 日でも約 1cm しか移動しません。対流や風など種々の影響のない無風で静穏の雨上がりには空気が拡散によってのみ移動しますから、沈丁花や梔子や木犀などの香りは周囲の限られた空間に漂い、近くを通り過ぎた時にその開花を改めて感じてほのぼのとしします。同じように、氷砂糖と青梅を焼酎の中に漬けた梅酒の瓶の中では、始めに氷砂糖が沈殿して溶けますが水の中の拡散速度は非常に遅いので、半年ほどは瓶の底で非常に濃い砂糖水のままになります。水や空気などの媒体の中に生まれた斑は拡散だけではなかなか消えずに長時間にわたり斑の残ることがわかります。

表 4-3 の黄色枠の中に示したように、多くの気体の分子の間隔は 0°C 、1 気圧で約 6.68nm ですから、基質 A と基質 B の混合気体でも分子間距離は 6.68nm と考えることができます。空気とメタンの 6:1 の混合気体では、酸素とメタンの分子の平均間隔は約 47nm と見積もることができますから、この間隔を式 4-5 に代入して拡散速度を見積もりますと、火花を飛ばして点火してから 2.2×10^{-10} 秒 (0.22ns) 後に酸素とメタンの分子が衝突して燃焼反応を開始すると考えられます。これに対して 1mol ずつの基質 A と基質 B を溶かした 1L の水溶液では両基質と水の総量が約 58mol/L になりますから、両基質の間の平均間隔は表 4-3 の青色枠の値を基に約 58nm と見積もることができ、 3.4×10^{-6} 秒 (3.4 μs) 後に反応が開始すると見積もられます。当然溶液の濃度が小さくなれば気質の間隔が大きくなりますから反応は遅くなります。このように多くの物質の拡散係数は空気中では約 $10^{-5} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ 、水中では $10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ と報告されていますから、式 4-5 に代入しますと基質 A と基質 B が衝突して反応し基質 AB を生成する同一の反応が水中では空気中の 10000 倍も遅く進行すると考えられます。

大きな身体の B 君は人ごみの中では大いに身動きが阻害されますし、遊園地では小さな子供を連れた家族連れが手を繋いで道を塞いでいますから、B 君が A 子さんに近付き難くなります。空気や水などの媒体 (拡散媒) 中で物質 (拡散質) が拡散する場合には、さらに拡散係数 D は式 4-6 のように拡散質の分子の半径を r とするとき拡散媒の粘性率 (粘度) η_0 との関係も明らかにされています。拡散媒の粘性率 η_0 は気体と液体で大きな違いがあり、同じ液体でも炭化水素類やアセトンに比べて水は約 2 倍の粘度を示しています。粘性率は温度により大きく変化しますので、種々の温度における値が報告されていますが、表 4-4 では室温付近の粘性率だけを纏めて掲げておきました。同じ拡散媒では同じ粘性率を示しますが、拡散質により分子の半径が異なるために拡散係数がそれらの組み合わせにより異なってきますから、表 4-5 には幅を持って拡散係数 D をまとめました。

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 r} = \frac{1.380 \times 10^{-23} T}{6\pi\eta_0 r} \quad \text{式 4-6}$$

蜂蜜や流動パラフィンのようにドロツとした液体は大きな粘性率を持っていますから式 4-6 の関係を考えますと拡散係数が小さくなり、短時間の内には常に均一性を保つことができせんから、出会いの反応が独立した小さな部分

表 4-4 種々の物質の粘性率 η_0 (mPa·s)

物質	℃	粘性率 η_0	物質	℃	粘性率 η_0
水蒸気	30	0.01001	ベンゼン	30	0.564
メタン	27	0.01117	水	30	0.7974
二酸化炭素	27	0.01491	四塩化炭素	30	0.84
窒素	27	0.01787	エチレングリコール	30	13.2
空気	27	0.01857	サラダ油	24	65
酸素	27	0.02077	流動パラフィン	20	200
エタノール	25	0.1084	蜂蜜	24	1300
アセトン	30	0.293	グリセリン	20	1500
ヘキサン	20	0.31	ケチャップ	24	1800
酢酸エチル	20	0.447	マヨネーズ	23	8000
トルエン	30	0.522	加熱シリンダー油	20	25000

で個々に進行し、反応が非常に遅くなり斑が大きく増幅することがわかります。1mol ずつの基質 A と基質 B を溶かした水溶液では両基質と水の総量が約 58mol/L になりますから、分子の間の平均間隔を式 4-5 に代入して 3.4×10^{-6} 秒 ($3.4 \mu\text{s}$) 後に反応が開始すると先に見積もりました。これに対して粘性率の高い拡散媒に溶かした 1mol ずつの基質 A と基質 B の溶液の出会いの反応では、分子間が同じ平均間隔でも拡散速度が遅くなりますから、反応開始時間も終了時間も遅くなります。粘性率が水の 100 倍のときには反応は 100 倍遅くなり、反応開始時間は 3.4×10^{-4} 秒 (34ms) 後に反応が開始すると見積もられます。

表 4-5 種々の拡散媒の拡散係数

拡散媒	係数 ($10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
酢酸エチル	2.2~3.2
四塩化炭素	1.5~2.4
トルエン	1.7~2.9
シクロヘキサン	1.5~1.9
アセトン	2.6~4.1
ヘプタン	3.2~3.4
ベンゼン	1.3~2.1
メタノール	1.4~2.3
水	0.1~2.0
空気	780~1700

蛍が光る機構を真似した化学発光により火のない所に灯りを点す種々の反応が実用化されています。中でも、シュウ酸から導かれる物質に過酸化水素を反応させて生成するジオキセタン環化合物は環歪みのエネルギーを効率よく放出します。図 4-2 に示すように、シュウ酸を活性化した反応性の高いシュウ酸ジフェニルと過酸化水素を塩基触媒で反応させますと、ジオキセタン環を持つジオキセタンジオンが速やかに生成しますが、非常に不安定で即座に 2 分子の二酸化炭素に分解します。この反応系に蛍光現象を示すローダミン B が感光物質として存在すれば、環の開裂により

発生する環歪みのエネルギーをローダミン B が吸収して励起状態になりますが、517nm と 555nm の可視光線のエネルギーを放出して基底状態に戻りますから、反応系が赤色に輝きます。ここで、ジオキセタンジオンを発光中間体とする系に用いられる感光物質には、ローダミン B ばかりでなく蛍光現象を示すジフェニルアントラセンやテトラセンなどの種々の芳香族化合物が用いられ、発光する光の色調を変化させることができます。

この反応系を商品化しているサイリウムやルミカライトなどの多くの化学発光体では、過酸化水素溶液の入っている小さなガラス容器をシュウ酸ジフェニルと感光物質の混合溶液の中に浮かせた 2 重構造の容器を用いています。商品化されたこれらの化学発光体では、2 重構造容器の内部にあるガラス容器を破壊して全ての溶液を良く振りますと、2 種の溶液が攪拌されジオキセタン環の生成する出会いの反応が始まります。しかし、この出会いの反応は通常の水溶液では非常に速く進行しますから、ローダミン B の存在で短時間だけ明るく光を発しますが発光現象は持続しません。そのため反応系に粘性率の高い媒体を用いて出会いの反応系に斑のできるようにして、その発光の速さを遅らせる工夫がなされ、長時間にわたり発光現象が持続できるようになりました。

ローダミン B を感光物質に用いた実際の化学発光体の反応開始前(A)、反応開始 1 分後(B)、反応開始 10 分後(C) 反

応開始 1 時間後(D)および反応開始 3 時間後(E)の発光の状況変化を図 4-3 の横方向に示しておきます。この図からわかるように反応前には暗くて全く識別できなかった発光体が反応開始とともに白く見えるほどに明るく発光し、時間とともに次第に発光量が減少しますが、10cm ほど離れた所の新聞が 3 時間経過したときにもまだ明瞭に読めます。このように数時間に渡り持続的にかなりの光量を発生しますから、爆発し易い炭鉱の坑内やスキューバダイビングなどの電気も

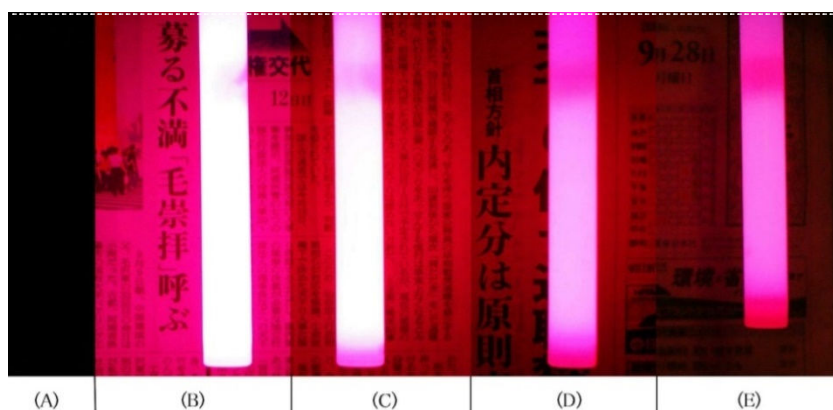
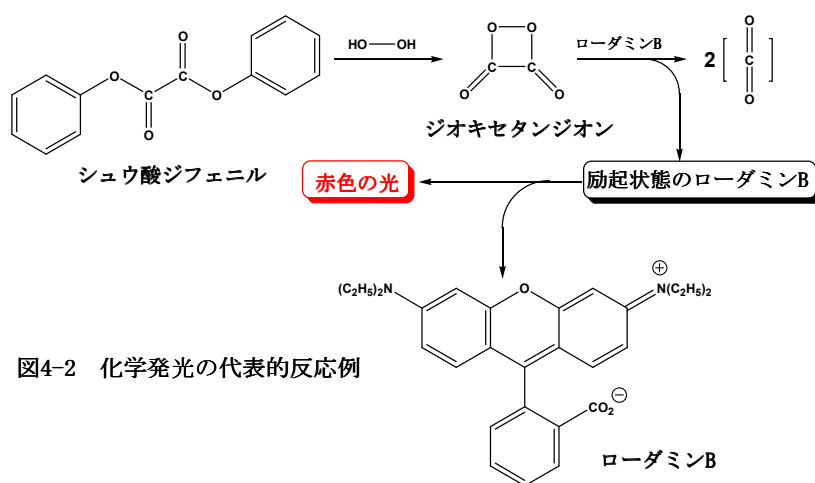


図4-3 化学発光の時間経過

火も使えないような究極的な条件でも、ローソクや懐中電灯の代わりに光を供給することができます。

液体の攪拌、対流は比重の違いから

明治神宮の初詣や催し物が終わった時の出口の混雑のように幸せな気持ちの人の流れは遅くなりますから、A 子さんも B 君も歩調を極端に遅くしなければなりません。逆に、職場に入る時間が気になる通勤客で激しく混雑する通勤時間帯の新宿駅や東京駅では、焦る気持ちが反映して人の流れが非常に速く、必然的に自分の歩調よりも速く歩かなければなりませんから、外国からの旅行者などは若干の恐怖を感じると聞いたことがあります。このように周囲が早く動き回る環境では、基質 A や基質 B の動きが速くなりますから、常に均一性を保つことができ、基質 AB を生成する出会いの反応が非常に速くなり斑が小さくなることが考えられます。前節で見てきたように、空気と水の拡散係数 D がそれぞれ約 $10^{-5}\text{m}^2\text{s}^{-1}$ と $10^{-9}\text{m}^2\text{s}^{-1}$ と報告されていますから、それらの値を式 4-5 に代入しますと空気の塊は 1 時間に約 20cm、1 日でも約 90cm しか拡散しませんし、水では 1 時間に約 2mm、1 日でも約 1cm しか移動しません。水や空気などの媒体の中に生まれた斑は拡散だけではなかなか消えずに長時間にわたり斑の残ることがわかります。まして流動パラフィンや蜂蜜のような高い粘性率の媒体は拡散係数が小さく、基質 A も基質 B も動きが遅くなりますから、短時間の内には均一性を保つことができず基質 AB を生成する出会いの反応が非常に遅くなり斑が大きく増幅することがわかりました。

細かく挽いた深煎りのコーヒーに高い圧力をかけて一気に抽出しますと非常に風味豊かで濃厚なエスプレッソコーヒーになります。このドロツとしたエスプレッソコーヒーに牛乳を混ぜたものはカフェ・ラッテと呼ばれていますが、粘性が高い茶色のコーヒーで満たしたカップの中に白色の牛乳をゆっくり注ぎますと、図 4-4 の写真のように表面に牛乳の白色の斑ができます。ドロツとした高い粘性率のコーヒーは拡散係数が小さく、拡散だけでは斑はなかなか消えずに長時間にわたり残ります。この斑で渦巻きや花などを描くラテ・アートを楽しむ絵心のある人たちが居ますが、この斑模様のラテ・アートは掻き混ぜてカフェ・ラッテを味わうまでのうたかたの芸術です。周囲のコーヒーが早く動き回るように掻き回しますと、コーヒーの中にできた牛乳の斑が速く動きますから斑が小さくなって均一なカフェ・ラッテになります。このように外力が加わって周囲の媒体の早く動き回る環境が作られれば、基質 A や基質 B の動きも速くなりますから、常に均一性を保つ



図4-4 コーヒーの表面の斑

ことができ、基質 AB を生成する出会いの反応が非常に速くなり斑が小さくなることが考えられます。

物質は構成する分子が持つ運動エネルギーと、分子同士の間で相互に働く分子間力と、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、固体や液体や気体の状態に集合しています。固体では分子やイオンがもはやほとんど動き回ることができず整然と固定されていますが、液体では分子やイオンの自由に動き回れる範囲が物質の中だけに限られ、気体では分子やイオンが広い空間を自由に動き回れます。物質の分子は温度に対して比例関係を持つ式 4-4 で表される速度で運動していますから、図 4-1 に示した水の体積の温度に対する変化からも分かるように、気体も液体も温度の上昇に伴い分子が運動エネルギーを得て元気に動き回り体積が膨張します。結果として密度が小さくなり同じ体積の中にある分子の数が減って軽くなります。

斑の無い様な気体や液体の一部が温められますと温度の斑ができ、局所的に体積が膨張して密度に斑が生まれます。密度が小さく相対的に軽い斑は地球から離れるように浮き上がり、相対的に重い他の部分が穴埋めするように沈み込んでいきます。結果として温められた部分では上向きに流れ、周囲では下向きに流れができて対流と呼ばれる渦となります。熱エネルギーが外力となって自然に起こる掻き回しの現象です。真夏の強い日差しに照らされた地表に接する空気は温められて軽くなりますから、上空 10000m 以上の冷たい空気の中に地上の湿度の高い空気が上昇気流となって昇り、大きな斑となって入道雲に発達します。同時に地表では周囲から比較的重い空気が流れ込んできて大きな空気の対流になり、さらに入道雲が発達します。

現代の都会生活ではあまり用いられなくなってきましたが、木炭や薪を直接燃やす竈や七輪や薪ストーブでは、火床の下に付いた通風口の開閉で火力を調節します。火床で木炭や薪を燃やしますと内部が局所的に温められますから、火の周りの空気が軽くなり上向きに流れ始め通風口から新しい空気が流れ込む対流が起こります。通風口を開ければ空気の対流により含まれている酸素も対流しますから、熱した木炭や薪などの燃料に新鮮な酸素が供給されて衝突がより速まり火勢が上がりますが、閉じると対流が抑えられ、空気中の酸素の供給も遮断されるために火勢が衰え鎮火します。鍛冶屋さんの使う炉は大量に空気を送り込むためのふいごが付設されていますから、燃料と酸素との出会いの反応が非常に速くなり、非常に高い温度まで火勢を挙げることができ、鋼を成型したり鍛造することができます。このように空気の対流により含まれている酸素の供給も新たに起こりますから、燃焼などの酸素分子との反応は活性化されます。逆に、空気の対流を止めて酸素の供給が完全に遮断されれば燃え盛る木炭や薪も簡単に消火することができます。また、地球の引力と遠心力が釣り合っていますから、人工衛星の船内では全ての物質に重さがありません。そのため船内でローソクに点火して局所的に空気を温めても重さに差が生まれませんから対流が全く起こらず、温度の斑が生まれるだけで空気が自然に掻き回されることもなく、ローソクは間もなく消えてしまいます。

空気などの気体が単なる媒体の場合には基質と気体の間の相互作用が小さいために、ふいごを吹くように外力が加わって気体の媒体の早く動き回る環境が作られても、基質 A や基質 B

の動きはほとんど速くなりませんから、基質 AB を生成する出会いの反応の速さにもほとんど影響がありません。人で混み合っているときには A 子さんも B 君も自分の歩調を保つことができず人の流れに合わせてゆっくりと歩きますが、近傍にある水などの液体の媒体の分子が衝突したり接近したりするために基質 A や基質 B の平均移動速度が大きく影響されますから、基質 AB を生成する出会いの反応の速さや斑のでき方などに大きく影響を与えます。図 4-1 に示した水の体積の温度に対する変化からも分かるように、液体の体積変化は気体ほどではありませんが、液体も温度の上昇に伴い分子が運動エネルギーを得て元気に動き回り体積が膨張しますから、斑の無い様な液体の一部が温められますと対流が起こり自然に掻き回されます。液状の媒体はわずかな対流でも出会いの反応の速さや斑のでき方などに大きく影響を与えます。さらに激しく温められますと、局所的に液体は気化して体積を大きく膨張させ、軽くなって泡となって浮き上がろうとします。この状態を沸騰と呼んでその泡に連れて周囲の液体も上向きの激しい流れを作ります。液体の媒体がこのような沸騰の状態になれば極めて早く動き回る環境が生まれ、基質 A や基質 B の動きが速くなりますから、非常に均一性が高くなり、基質 AB を生成する出会いの反応が非常に速くなり斑が小さくなることが考えられます。

熱エネルギーが外力となって液状の媒体に温度の斑ができれば、対流が起こり自然に掻き回しの現象が起こりますが、媒体の動きに釣られて基質 A や基質 B の動きが速くなります。さらに媒体が沸騰しますと、気化した媒体が大きく膨張して上向きに激しく上昇しますから、激しく掻き回されて基質 AB を生成する出会いの反応が非常に速くなります。扇風機で空気を掻き回したり、ラテ・アートが描かれたコーヒーをスプーンで掻き回すように、人力や動力で掻き回しますと媒体が動きますから、釣られて基質 A や基質 B の動きが速くなり、非常に均一性が高くなり、基質 AB を生成する出会いの反応が非常に速くなり斑が小さくなります。液状の媒体を良く掻き回すことは斑を減らして均一にする簡便で効率的な方法です。

均一に見える斑を作る界面活性剤

溶液になるときに溶媒と溶質の分子間に働く種々の分子間力と溶質と溶媒の拡散によるエントロピー的な安定化とそのときの温度 (T) の 3 つの要素が溶質の溶解に大きく影響します。溶媒の水素結合などの強い分子間力を切って溶質が入り込まなくてはなりませんから安定化を犠牲にしなければなりません、溶質と溶媒の間に新しい水素結合による安定化で穴埋めできれば溶質が溶媒の中に入り込んで溶液になります。しかし、溶質と溶媒の間に水素結合などによる新たな安定化ができれば系全体が不安定になりますから、溶質を入れても溶解できず溶媒中に溶質の斑が残ってしまいます。分子内に電荷の偏りの少ない油脂類は電荷の偏りが少ない分子間力の小さな油脂類の溶媒の中に溶け易いと思われます。分子の間に働く分子間力の大きさは溶質と溶媒によりそれぞれ異なりますから、溶質と溶媒の間にはこのように相性の良し悪しを生じます。

ごま油や菜種油や牛脂や豚脂などの食用油脂、人間の身体に関係の深いコレステロールなどの精油成分、世界各地の地中から採掘される石油とそれから製造されるガソリンや軽油や灯

油や重油などの石油製品は日常生活に関係の深い代表的な油脂で、炭化水素が分子の大きな部分を占め、構成する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。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。水と相性の良い性質を親水性、相性の悪い性質を親油性と呼び、親水性の物質は油と相性が悪く水の中では斑を作り、親油性の物質は油と相性が良いので斑なく油の中に溶け込んで均一な溶液になります。

親水性の部分構造と親油性の部分構造を同一の分子の中に持つ物質は界面活性剤と呼び、水の中に混ぜ込んでも油の中に混ぜ込んでも部分的にしか相性が合いませんから複雑な挙動をとります。界面活性剤を多量の水の中に混ぜ込んでも集合せずほとんど組織を作りませんが、界面活性剤の濃度が高くなりますと、親水性の部分が水と手を繋ぐように外側に並んで膜を作ります。

膜の外側が親水性を示し水と馴染み深く安定化しますし、膜の内側に油と馴染み深い親油性の部分が並びます。界面活性剤の親水性と親油性の部分それぞれ黒円とクネクネ線で模式化しますと、図 4-5 に示すように界面活性剤は一重膜の袋(I)を作ります。大きな水のかいの中に出来た 1 重膜のこの袋はあたかも親油性の物質で内側を塗装されたフラスコのような小さな油の別世界として独立した

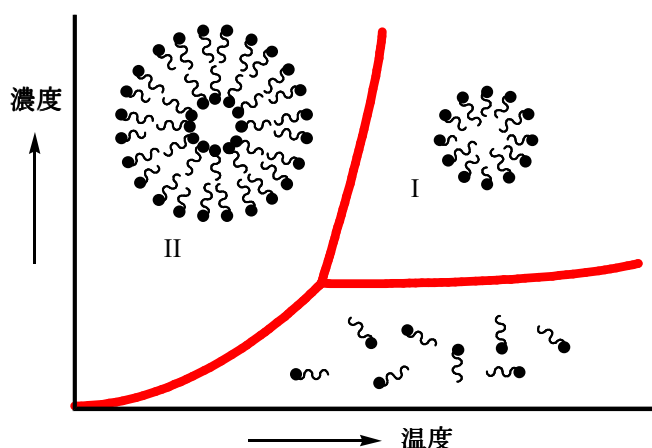


図4-5 界面活性剤の濃度と膜の性状

斑になります。比較的に低い温度においては分子間力が分子の運動エネルギーに優るようになり、界面活性剤の集合がさらに進みますから、図 4-5 から分かるように背中合わせの 2 重膜 (II) の袋を作り両面とも水と馴染み深い膜になります。

3 次元の網目状に絡まった構造の水の中に入り込むことの出来ない油などの親油性の物質は水に溶け難く水の中では小突き回されて居心地が悪いので、親水性の部分が水と手を繋ぐように外側に並んで 1 重膜の袋の中に逃げ込んで安定な状態になります。水に溶け難い油が 1 重膜に囲まれた小さな油滴となって水の中に点在するようになりますので、界面活性剤は巨視的に見れば油を水に溶け込ませてしまう働きをします。このような現象を乳化と呼び、微視的に見れば水の中にできた油の斑ですが、巨視的には相性の悪い水と油が斑なく均一な混ざり合った状態です。水に溶け難い物質は水の中では居心地が悪くこのような油の世界に逃げ込む性質がありますから、この親油性の袋は水に溶け難い物質の格好の反応の場になると思われます。また、背中合わせの 2 重膜の袋が大きな水のかいの中に出来ると、あたかもフラスコのような小さな水の別世界を作り上げ、水の中の水の斑となります。

脂肪を水酸化ナトリウム水溶液と煮た後に冷やしますと、固まってくる脂肪酸のナトリウム塩は石鹼と呼ばれて最も古くから用いられている界面活性剤です。原料の脂肪とし

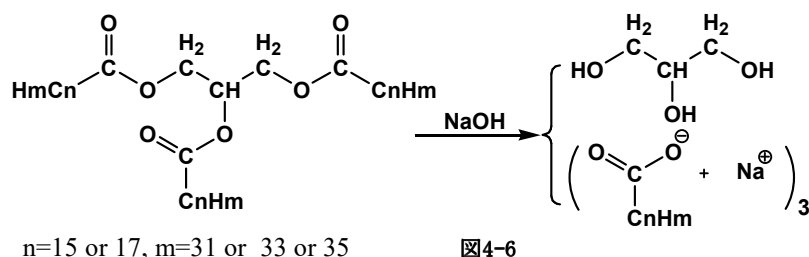


図4-6

ては、やし油や大豆油などの植物油あるいは鯨油や魚油などの動物油脂が用いられています。これらの脂肪は主に16個または18個の炭素原子を含む脂肪酸のグリセリンエステルですから、図4-6に示すように水酸化ナトリウムと反応して脂肪酸のナトリウム塩とグリセリンに加水分解します。脂肪酸のナトリウム塩は炭素原子15個ないし17個の長い鎖状の炭化水素部分とカルボン酸ナトリウム塩の部分で構成されています。長い鎖状の炭化水素部分は水と相性の悪い部分構造であり、カルボン酸ナトリウム塩の部分は水の中でカルボン酸陰イオンとナトリウム陽イオンに解離しますから、それぞれイオンとして水と相性の良い部分構造となります。水の中で石鹼は外側にカルボン酸イオンの部分構造を、内側に炭化水素部分を並べた1重膜の袋を作ります。油はこの袋の中に逃げ込んで安定化しますから、巨視的に見れば水の中に斑となって浮遊する油を石鹼で包み込んで水溶液のように均一化します。

人間が汗などで分泌した油は身体や衣服の汚れのもとになりますから、石鹼などの界面活性剤を用いてこの油を水に溶かして洗い落としてきました。石鹼を用いた洗濯などで油分を乳化して水で洗い流すときに、下水中ではナトリウム塩が中和されて脂肪酸に戻りますが、脂肪酸は廃水中に棲息する多くの微生物により容易に分解されてしまいますから、多少生物化学的酸素要求量（BOD）の値が高くなる程度で比較的に環境にやさしい界面活性剤と考えられます。また、幼児が食べてしまうなどの事故により、石鹼が誤って体内に入ってしまう場合でも、胃の中は強い酸性の状態にありますから、中和されて脂肪酸になってしまいます。人間は胃の中で種々の脂肪を消化して脂肪酸とグリセリンに分解していますから、新たに脂肪酸が体内に生成することには全く不都合がありません。結局石鹼の主成分の脂肪酸のナトリウム塩は体内に入っても若干胃の中の酸性度が変化するのみで顕著な毒性は示しません。

逆に、親水性の部分が水と手を繋ぐように内側に並んで膜を作りますと、膜の内側が親水性を示し水と馴染み深く安定化しますし、膜の外側が油と馴染み深い親油性になります。このような1重膜の袋が大量の油の中に出来ると、あたかも親水性の物質で内側を塗装されたフラスコのような小さな水の別世界が生まれることになります。卵黄の中にはレシチンが含まれていますが、このレシチンは図4-7に示すように直鎖の炭素数11～17の炭化水素鎖Rを持つ脂肪酸の部分構造と陽イオン性のコリン部分を持つリン酸陰イオンをグリセリンでエステル結合した構造を持っています。脂肪酸部分は水に溶解しにくい性質を示し、コリンやリン酸エステルの部分は陽イオンと陰イオンを両方持った両性イオンの構造を持ち水に溶解しやすい性質を示しますから、レシチンは天然に用意された食用の界面活性剤と考えることができます。この場合、

微視的に見れば油の中にできた水の斑ですが、巨視的には相性の悪い水を油に斑なく均一な状態に溶け込ませてしまいます。

室温に温めた 1 個分の卵黄、5mL のお酢、塩、砂糖、胡椒を泡立て器でよく掻き混ぜますと、お酢に塩や砂糖が均一に溶けた溶液を包むようにレシチンが 1 重膜を作り、脂肪酸部分の炭化水素鎖が外側に並

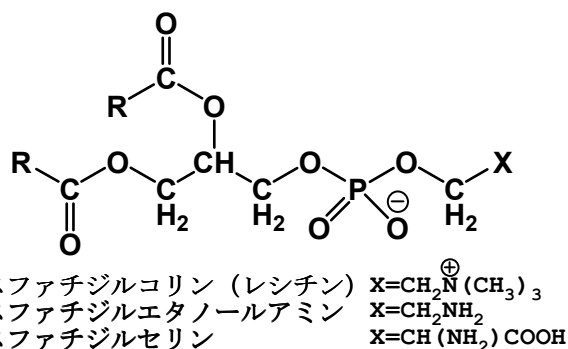


図4-7 代表的なリン脂質

びます。サラダ油を数滴加えてちょっともったりするまでよくかき混ぜますと、レシチンの膜に包まれた小さなお酢の溶液が油の中に浮かぶように混ざります。さらに、よく掻き混ぜながら少しずつサラダ油を加えてゆき、150mL のサラダ油を加え終わる頃には、かなり硬いクリーム状に固まってきます。最後に砂糖や塩で味を調えて、約 160 g の手作りマヨネーズの完成です。本来、お酢は斑となってサラダ油から分離しますが、卵黄に含まれるレシチンの界面活性剤の働きにより、巨視的に見ると斑の無い均一な状態に乳化することにより、油にお酢や塩や砂糖の味付けを可能にしています。

比較的到低い温度においては界面活性剤の集合がさらに進みますから、図 4-5 から分かるように背中合わせの 2 重膜 (II) の袋を作り両面とも水と馴染み深い膜になります。このような背中合わせの 2 重膜の袋が大きな水の塊の中に出来ると、あたかもフラスコのような小さな水の別世界を作り上げ、水の中の水の斑となります。この 2 重膜で出来た小さな袋の中では、基質の量がさほど大量でなくとも基質の濃度が高くなりますから、出会いの反応が早く進行します。この 2 重膜は水などの小さな分子やイオンをゆっくりと通しますが、分子の大きさがある程度大きな物質は通過することが出来ません。この 2 重膜の袋の内側と外側の水に溶けた基質の濃度の合計が違う場合には、2 つの水溶液の濃度が等しくなるように水が膜を通過して移動しますから、袋の中の溶質の濃度は袋の外側の水に溶けている溶質の濃度により調節されることになり、この現象を浸透圧と呼んでいます。

地球上の生物は図 4-7 に掲げたリン脂質が界面活性剤として働き、広大な海の中に出来た 1 重膜の袋はあたかもフラスコのような小さな油の別世界として独立した斑になりますから、親油性の基質がその中に集合して生物を構成する種々の物質が作られてゆきました。さらに、細胞膜と呼ばれる 2 重膜で囲まれた小さな袋のなかで、基質の量がさほど大量でなくとも基質の濃度が高くなり出会いの反応が早く進行しました。生命活動に必要な物質や組織を作る化学反応が早い反応速度で進行し、地球の誕生から約 700000000 年という短期間に生物の出現に至ったと思われます。その後もこのような細胞膜の中で生命の進化や活動を維持する種々の化学反応が行われきましたから、現在のほとんどすべての生物の組織は細胞膜に包まれています。

このように界面活性なリン脂質の 2 重膜に包まれた細胞で人間をはじめとする全ての生物は構成されていますから、体内に約 70% の水を含んでいるにもかかわらず、溶けて無くなることもなく風呂に入ったり海で泳いだりすることができます。細胞膜が界面活性剤の 2 重膜で

きていますから、浸透圧の現象は腎臓などの器官を正常に機能させていますし、日常生活の中でも広く見られます。「青菜に塩」を振りかければ菜の表面の水分が濃い食塩水になりますから青菜の細胞内の水分を浸透圧で吸い出します。青梅を塩漬けにしたり日干しにしたりして梅干しが作られてきましたが、この操作は2重膜の細胞膜を通して水が移動する浸透圧の現象を利用したもので、結果として梅の実は皺だらけに萎んでしまいます。味噌漬けでも粕漬けでも糠漬けでも野菜や魚の旨味成分はそのままに水分だけが吸い出されますし、同時にナトリウムや塩素や水素などのイオンが逆方向に染み込みますから、旨味を濃縮し適度に味付けができます。

貧者の黄金

物質は構成する分子が持つ運動エネルギーと、分子同士の間で相互に働く分子間力と、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、固体や液体や気体の状態に集合しています。気体では広い空間を、液体では物質の中だけに範囲が限られますが分子やイオンが自由に動き回れますから、時間とともに斑が無くなって均一になります。しかし、固体では分子同士の間で働く分子間力が相対的に非常に大きいために、分子やイオンがもはやほとんど動き回ることができず整然と固定されていますから簡単には斑が無くなることはありません。

「水と油」は本質的に性質が違う液状の媒体で、水と似ている物質は油にあまり溶けませんが水に良く溶けますし、油と似ている物質は水にあまり溶けませんが油に良く溶けます。身の回りにある膨大な種類の物質は概ね油の仲良しと水の仲良しに分けることができます。ほとんど動き回ることができず整然と固定された固体であっても多くの物質は水や油に溶けて溶液になりますから、液状の溶媒の分子の間に物質の分子やイオンが混ざり込み斑が無く均一な状態になります。

地球上に存在する約70種類の中で約60種類の金属は、水に対して水素を発生しながら酸化反応が進行して酸化物などに変化しますから水は金属を溶かす溶媒として適していませんし、油は金属を全く溶かしませんから、簡単には斑がなく均一な状態になりません。現在までに約50種類の液状物質が溶媒として汎用されていますが、その中で液状のアンモニアと水銀が金属を変化させることなく溶かす溶媒として知られています。

1気圧の下ではアンモニアは沸点が -33°C ですから、ドライアイスなどの寒剤により冷却しますと無色透明の水のような液体に液化します。この液状のアンモニアは -33°C 以下の低温の下あるいは5気圧以上の高圧の下でしか利用できない特殊な溶媒で、水のように大きな分子間力で相互作用をしていますが、水とは異なりほとんど酸化する性質を持たないために、非常に酸化され易いカリウムやナトリウムなどの金属をも酸化することなく容易に溶かし込みます。液状のアンモニアは冷却にはドライアイスや液体窒素などの寒剤を必要としますし、留去に伴い大量の有毒なアンモニアガスが発生しますが、室温に放置するだけで容易に留去濃縮ができ

ます。著者も 1960 年代にこの液状のアンモニアを溶媒に用いた反応の研究をしたことがありますが、液状のアンモニアを溶媒に用いるときには取り扱い上の特別な注意を必要とします。

水と油は昔から仲違いしていましたから、水と似ている物質は油と仲が悪く、水と似ている物質は油との仲良しです。「似たもの夫婦」という言葉がありますが、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。

この水と油の関係のように、水とも油とも仲の悪い金属は金属とは仲良く混ざり合い合金と呼ばれる混合物になります。水銀は融点が -38.87°C を持つ常温で液状の唯一の金属ですから、あらゆる金属が水銀を溶媒とする溶液を作りますが、水銀の合金を特にアマルガムと呼んでいます。このアマルガムは一般的な溶液のように液状になることが多く、溶媒の水銀は沸点が 356.7°C ですから熱して留去すれば元の金属が残ります。

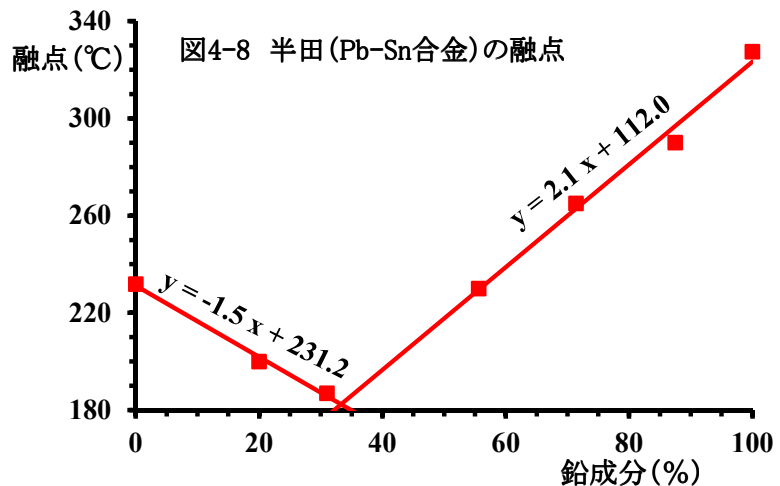
金は地球上の存在量が少なく、錆び難く永遠に輝きを保つ金属で、装飾品としての魅力を持っているために、古くから貴金属としての価値により権力の象徴や貨幣の基準になってきました。2019 年における代表的な金属の取引価格を表 4-6 に掲げましたが、太古の昔から他の金属に比較して非常に高価で取引され、廉価に入手する方法が古くから求められてきました。南米アマゾン流域やアフリカ大陸中央部では、非常に高価な金のわずかに含まれている砂礫を比較的廉価な水銀と混ぜて金だけを水銀に溶かし込み、金の溶け込んだアマルガムを取り出し、煮詰めて水銀を除き、粗末な道具で簡便に金を精製しています。しかし、水銀は水俣病の原因にもなった猛毒な物質ですから、この金の精製に用いた水銀の拡散は環境汚染の観点から大きな問題になっています。

常温で液状の金属は水銀しか存在しませんが、 63.5°C のカリウムや 97.5°C のナトリウムや 231.9°C の錫や 327.4°C の鉛など比較的低温の融点を示す金属は多く知られていますから、2 種以上の金属を融点以上の温

度に加熱すれば一方の金属が熔融し、他の金属を溶かし合金を作ります。液状に溶けた合金を冷やしますと、金属元素が混ざり合った合金になりますが、2 種の金属の原子とも球形をしています。原子半径が異なるため、原子の間に隙間ができて斑にな

表 4-6 金属の価格(2019 年)

金属	価格 (¥/kg)
金	4630000
銀	55300
銅	770
鉄	86
亜鉛	370
アルミニウム	252
水銀	4114



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斑となって挟み込まれますから、金属原子間に斑ができて平均原子間距離が大きくなります。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て斑になりますから、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 4-8 に示すようにその混合の割合により直線的に変化し、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、古くから銅製の鍋釜やブリキ製のバケツや電化製品の製作に用いられてきました。

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。2019 年における代表的な金属の取引価格を表 4-6 に掲げましたが、これらの金属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。

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 4-9 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%



図4-9 青銅の10円と真鍮の5円硬貨

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 4-6 の亜鉛と銅の価格から考えて金の 0.015%の材料費しか要しません。ちなみに図 4-9 に示す重さ 3.7g の 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から、表 4-6 に掲げた金属の価格を基にしますと、5 円硬貨の原材料は 2.33 円に過ぎませんが、同じ黄金色の金で同じ形の硬貨を作りますと原材料だけで約 40000 円必要とします。そのため真鍮は「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主に金管楽器で編成された楽団を真鍮で構成された楽団を意味するブラスバンド (Brass band) 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。

固体表面の反応を速める斑な音波

表4-3の黄色枠で示した気体に対して青色枠で示した液体の密度が約1000倍であるように気体と液体の密度は大きく異なります。そのため、水平面を境に空気と水が住处を異にするように気体と液体はほとんど互いに混ざり合いませんので、気体や液体の媒体の中だけに限られたそれぞれの範囲を分子やイオンは自由に動き回れます。固体の物質は分子同士の間には働く分子間力が相対的に非常に大きいために、分子やイオンはもはやほとんど動き回ることができず整然と固定されています。2種類の分子が互いに自由に動き回るときに効率よく分子の衝突が起こりますから、気体の物質同士あるいは物質の溶液の場合には2種類の分子が衝突して進行する出会いの反応は容易に進行します。固体は分子が整然と並んでいて、互いの分子の間には相対的に大きな分子間力が働いて安定化していますから、その配列を崩す程には分子は動きません。一方の分子が固体の状態で自由に動けない場合には衝突は物質の固体表面でしか起こりませんから、出会いの反応は極めて進行し難くなります。

一辺が10cmと1cmと1mmの立方体は体積がそれぞれ1Lと1mLと1mm³ですから、その体積比は1000000:1000:1と算出されますし、表面積がそれぞれ600cm²と6cm²と0.06cm²と算出されます。一辺1cmの立方体を1000個集めても、一辺1mmの立方体を1000000個集めても体積の合計は1Lですが、表面積の合計はそれぞれ6000cm²と60000cm²と小さな立方体の集合した時の方が表面積は10倍大きくなります。この例からも分かるように大きな塊の固体物質を粉砕して微細粒にすれば表面積は格段に大きくなりますから、基質Aの大きな塊を気体あるいは液体の基質Bの中に入れてもほとんど両基質の衝突が起こりませんから出会いの反応はほとんど進行しませんが、基質Aを微細粒に粉砕して基質Bの中に入れますと両基質の衝突が起こり易くなり出会いの反応が進行するようになります。

木炭や石炭のような全く揮発性のない固体燃料は、表面でしか酸素と衝突できませんから、大きな塊の石炭は表面積が小さいために、実質的にあまり燃えやすくありません。粉にした石炭は表面積が格段に大きくなりますから、酸素との衝突の確率が高くなり、非常に燃えやすくなります。採炭中の炭鉱の構内では埃のように細かい石炭が舞い上がっていますから、空気との衝突の確率が極めて高くなり、火花などによる着火で瞬間的に粉塵が燃焼する炭鉱爆発の危

陰が常にあります。小麦粉や砂糖のように比較的燃え難い物質でも、埃のように細かい粒子が空中に舞い上がりますと、時として粉塵爆発の事故を起こします。

自動車や飛行機はエンジンの中でガソリンを燃やして、その時発生する爆発力で動いていますが、液体の燃料を流し込んだだけでは液体の表面積が小さいために燃え難くエンストしてしまいます。自動車が高速道路の真ん中でエンストしたり、就航中の飛行機が上空でエンストすれば悲劇的な事故に繋がりますから、エンジン内にガソリンを霧状の液体として噴射して空気と混合させ、燃料と空気をよく衝突させる目的で気化器（キャブレター）や燃料噴射装置が用意されています。

音波は空気中を伝搬する疎密波で波の密な部分が当たると耳の鼓膜を押しますし、疎な部分が当たれば引っ張りますから、その周期に対応するように鼓膜を振動させて音を立てます。このような疎密波は分子が自由に動き回れる液体や気体の媒体に生じる斑が伝搬する縦波で、固定した物体に当たりますとその表面の圧力が増減します。近年、20～50kHzの高周波数の疎密波を水の中に発生させる技術が実用化し、装飾品やメガネなどの洗浄に用いられるようになりました。微細粒に粉碎した基質 A を含む基質 B の溶液をフラスコに入れて、この超音波洗浄器に浸しますと高周波数の疎密波がフラスコの壁を通して基質 B の溶液に伝搬して固体の基質 A に当たります。疎密波の密な部分により基質 B が基質 A に激突して反応し、その直後に波の疎な部分により基質 A から生成物が剥離されますが、この基質の激突と生成物の剥離が毎秒 20000 回以上も起こりますから両基質の出会いの反応が促進すると報告されています。

空気のない所でも煙が立つ

固体の物質の中では分子の間に相対的に大きな分子間力が働いて安定化していますから、分子やイオンはもはやほとんど動き回ることができず整然と固定されています。2 種類の分子が互いに自由に動き回るときには効率よく分子の衝突が起き、出会いの反応が容易に進行しますが、固体は分子が整然と並んでいてその配列を崩す程には分子は動きませんから、分子の衝突は互いの物質の固体表面でしか起こらず、出会いの反応はほとんど進行しません。その上、強い分子間力で結び付けられて固定されていますから、気体や液体の物質と異なり固体物質の分子は多少の外力を加えても攪拌や対流がおこらず、基質や媒体もほとんど動きません。気体や液体は固体のような硬い小さな分子が弱い相互作用で集合したのですが、固体も分子間力にまさる外力で微細に粉碎し、砕けてできた微細粒子は粒子同士でほとんど相互作用しません。

液体が霧状の微細な粒になりますと粒同士の相互作用が小さくなるために気体の中に自由に浮遊して気体のような挙動を摂りますが、固体も微細粒子になると外力が加わる時には自由に動き回る液体の挙動を示すようになります。さらに、粉塵などの粒子径が $0.025\text{mm}(2.5 \times 10^{-6}\text{m})$ 以下の微小粒子状物質は PM2.5 と呼ばれて、気体の中に自由に浮遊して気体のような挙動を摂ります。固体の岩石が微細に粉碎された砂は万有引力や風や水流などの外力で容易に移動します。万有引力の働きで器の中の砂は底に開けた小さな穴から水が漏れるように落ちてゆきますから、上にあった砂の斑が下に移動して新たに斑ができます。この斑の変

化を利用して図 4-10 に掲げたような砂時計が作られて、昔から時を計られてきました。日本海からの強い風に吹きあげられた砂が集まって、海流や波で生まれた砂の斑が大きく変形して、海岸線 16km にわたり幅 2.4km、高さ 90m の鳥取大砂丘を形作っています。黄砂は中国西北部の黄河上流域の乾燥した地域で上昇気流により巻き上げられた 0.05mm 以下の微細な砂が偏西風を媒体にして東に移動し、日本の空を曇天のように覆い砂を降らせる春特有の気象現象です。

日本のうるち米のような短粒種のお米は多少ベトベトして米粒同士の間相互作用が大きなご飯になり、軽く握るだけで簡単にお握りになりますが、インディカ米のような長粒種のお米では簡単にはおにぎりになりません。逆に長粒種のお米はパエリアやピラフが簡単にパラパラになりますが、短粒種のお米で炒飯をパラパラに美味しく作るのはかなり難しく、油や卵で米粒を覆って相互作用を小さくする方法が工夫されています。このように大きな塊を微細粒子に粉砕したり、粒子通しの相互作用を極力抑えれば、固体と云えども外力に対して液体のような挙動を示すようになり、固体物質の斑が小さくなって均一の状態に近付きます。

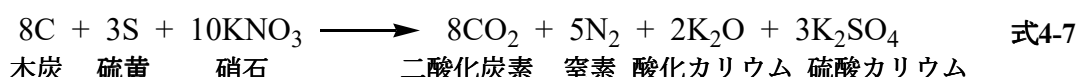
「火のない所に煙は立たず」といわれるように燃料と酸素と高温の 3 つの要素が揃ったときに煙を上げて火が燃え上がりますが、7 世紀の中国で発明された黒色火薬は「空気のない所でも煙が立つ」技術です。火を熾すことは人類以外の動物には真似のできない極めて難しい知識と技術で、人類が霊長類と自称して差別してきた文明の根幹をなすものと思われませんが、燃焼のための 3 要素の揃わない条件でも燃焼を可能にしましたから、この発明は 3 大発明と称されるものでした。黒色火薬は黒色の木炭の粉と黄色の硫黄の粉と白色の硝石をそれぞれ約 15% と 20% と 65% の割合でよく混ぜ、水を加えて良く練り、大きさを揃えた細粒に成型して乾燥したもので、木炭の色が強く影響しますから黒色の名がついた良く燃える丸薬です。

原料の木炭は木材を変形することなく高温で乾燥させて、木材の主成分セルロース ($C_6H_{10}O_5$)_n の水素原子と酸素原子まで水分として分子内から完全に留去したものですから、木材の組織の形を保ちつつ炭素原子だけが残って微細な孔だらけになった炭素単体です。そのため、木炭は身の回りにある物質の中で最も表面積の大きな固体物質です。空気中で木炭は燃えて二酸化炭素に変化しますが、その発火点はウバメガシなどから作られる備長炭で代表される白炭が約 300℃、広く用いられている檜などから作られる黒炭が約 250℃と木材の木目や硬さが異なりますから同じ木炭でも発火点にも引火点にも温度幅があります。硫黄は発火点 232℃の黄色の固体で火山の周辺に広く存在し、引火点が 160℃と低いためにマッチに用いられています。硝石は日本や欧州では鶏や家畜の排泄物を発酵熟成して製造していましたが、エジプトや中国やインドなどの乾燥した地域では鉱物として地中から若干産出しています。硝石の主成分は硝酸カリウムで強力な酸化剤ですから、空気の代役として働く水溶性の物質です。



図4-10 砂時計

空気中で木炭は燃えて二酸化炭素に変化しますが、黒色火薬の燃焼においても多量の二酸化炭素が生成しますから、木炭はあきらかに燃料として働いています。また、酸素と結合した硫酸の原子団に変化しますから硫黄も燃料として働いていると思われます。燃料の木炭も硫黄も全く水には溶けず硝石は水に良く溶けますので、硝石の水溶液で木炭と硫黄の粉末が斑なく均一に混ざるように良く練り乾燥しますと、多孔質の木炭の孔の中に酸化剤の硝石が斑なく入り込み付着しますから、燃料と酸化剤が表面で接するように燃焼条件の2つの要素が整います。同時に引火点の低い硫黄粉末の表面にも斑なく酸化剤の硝石が付着します。この黒色火薬は湿



った状態や室温では自然に燃え出すことはありませんが、乾燥した状態で火花や炎を近づけますと、始めに硫黄が硝石と反応して発火し、硝石の付着した木炭に引火して煙を出しながら瞬時に爆発的に燃焼します。点火しますと黒色火薬は式 4-7 に示すような反応により燃焼して、二酸化炭素と窒素ガスを放出しながら酸化カリウムと硫酸カリウムを生成します。燃料の木炭と硫黄を含む黒色火薬に点火しますと、燃焼の3要素がすべて満足されますから、空気あるいは酸素の代わりに硝石が働いて燃焼したと考えることができます。

式 4-7 に炭素と硫黄とカリウムと窒素と酸素の原子量を代入しますと、100g の黒色火薬は燃焼反応により、29.3g の二酸化炭素と 11.7g の窒素ガスを発生します。原料の木炭も硫黄も硝石も全く揮発性を示さない固体物質ですから、黒色火薬も揮発性を示さない固体物質で、成分比の違いや細粒への成型の仕方により多少異なりますが黒色火薬の密度は約 1g/mL 程度と見積もることができます。つまり 100g の黒色火薬の体積は 100mL に過ぎませんが、燃焼によって高温に熱せられた気体温度が 500℃と仮定しますと、発生した二酸化炭素と窒素の気体の総体積は約 68.6L と見積もることができ、燃焼前の黒色火薬に対して体積が約 690 倍に瞬時に膨張すると考えられます。火縄銃などの初期の鉄砲は鉄の筒の底にこの黒色火薬を詰め、球状の鉄砲玉で蓋をする構造になっていましたが、黒色火薬に点火しますと瞬間的に燃焼し、発生する気体が燃焼熱で高温に温められ大きな体積に急激に膨張しますから、蓋となっていた鉄砲玉は高速で遠方に吹き飛んでゆきます。また、岩盤に小さな穴を穿ってこの黒色火薬を詰めてからよく蓋をし、点火しますと穴の中に大量の気体が発生しますから、内部の圧力が瞬時のうちに極めて高くなり、約 7t/cm² の力が岩盤を押して打ち砕きます。このように酸素ばかりでなく硝石のような酸化剤と呼ばれる物質と燃料と高温の3つの要素が揃ったときに燃焼すると言い換えることができ、「**空気のない所でも煙が立つ**」ことになります。

小麦の胚芽部分や表皮部分にはグルテンと呼ばれる粘り気の強い蛋白質を含んでいますから、そのグルテンの含有量が多めの強力粉に水を加えてよく練りますと、長いグルテンの蛋白質の鎖が絡み粘り気の強い網目構造が成長します。この網目構造に糊化したでんぷんが絡みつきますから、搗き立ての餅のように粘性が高く肌理の細かい強力粉の塊が作られます。この強力粉の塊の中に酵母を混ぜ込みますと、酵母は生命を維持するために醗酵し、同時に排気ガ

スとして二酸化炭素を発生します。しかし、発生した二酸化炭素はグルテンの網目とべとべとした糊状のでんぷんでできた組織の中から逃げることができませんから、強力粉の塊の中に多数の泡の斑が成長します。この泡だらけの強力粉の塊を高温で焼けば、温度の上昇と共に二酸化炭素は膨張しますから、泡は大きく膨らみ乾燥して固まりパンとなります。

酵母と麦芽と少量の食塩を 300 g の強力粉に加えて 195g の水でよく混ぜながら練ります。水以外の材料はいずれも自由に動き回れない固体ですから、水分が斑なく均一に行き渡るようによく練り上げることがパンを焼くときの秘訣の一つです。練り上げた強力粉の塊を 40℃の生暖かい環境の中に 2 時間ほど寝かし、途中で 1 度掻き回しますと、図 4-11 に示すように塊は泡だらけのものに変化します。この泡だらけの塊の形を整えてからまた、さらに 1 時間ほど酵母に働いてもらい、二酸化炭素を強力粉の塊の中に溜め込みます。最後に 250℃に暖めた竈か天火の中で、20 分ほど焼きますとフランスパンが出来上がります。結局、フランスパンは強力粉を固めて二酸化炭素で膨らまして焼き固めたものです。



図 4-11 酵母の出す二酸化炭素で膨れたフランスパン (1:醗酵前の強力粉の塊、2:二酸化炭素で膨れた強力粉の塊、3:焼きあがったフランスパン)

ダデ科のそばの実を引いた蕎麦粉は粘り気の強いグルテンを少ししか含んでいませんから、水分が少なければ繋がり難く長い麺が打てませんし、多ければ柔らかすぎて刻んでも麺なりません。一般的には蕎麦は蕎麦粉や小麦粉などの粉 100g に対しての水約 42g を加えてよく混ぜよく練った塊を細く麺に打ちますが、パン生地と異なり蕎麦生地は水分の割合が少ないために、容易には水分が斑なく均一に行き渡りません。そのため、粉に水を少しずつ加え、湿った塊を指でほぐすようにて粉全体に水分が斑なく行き渡るように細かく砕きながらよく混ぜます。その後に固まりになるように練り固め麺棒で徐々に薄く延ばしてから、細く刻みます。このように材料の粉は自由に動き回れない固体ですから、細かく砕き掻き回して水分が斑なく均一に行き渡るようにした後に、均一になるようによく練り上げることが蕎麦打ちの秘訣の一つで、修行を積んだ職人でないとボロボロとして長い麺に打つことすら困難な場合があります。因みに著者が蕎麦打ちに挑戦しました時に、長さ 5mm ほどの蕎麦粒(?)になってしまい、同じ成分でありながら長い蕎麦とは全く味も口当たりも異なる不味い食べ物でした。

物質は構成する分子が持つ運動エネルギーと、分子同士の間で相互に働く分子間力と、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、固体や液体や気体の状態に集合しています。気体では広い空間を、液体では物質の中だけに範囲が限られますが分子やイオンが自由に動き回れますから、時間とともに斑が無くなって均一になります。固体は分子が整然と並んでいて、互いの分子の間には相対的に大きな分子間力が働いて

安定化していますから、その配列を崩す程には分子は動きません。2種類の分子が互いに自由に動き回るときに効率よく分子の衝突が起こりますから、気体の物質同士あるいは物質の溶液の場合には2種類の分子が衝突して進行する出会いの反応は容易に進行します。分子が固体の状態では自由に動けない場合には分子の衝突が物質の固体表面でしか起こりませんから、出会いの反応は極めて進行し難くなります。大きな塊を微細粒子に粉砕したり、粒子同士の相互作用を極力抑えれば、固体と云えどもわずかな外力に対して液体のような挙動を示すようになり、固体物質の斑が小さくなって均一の状態に近付き、2種類の分子が衝突して進行する出会いの反応は容易に進行します。