

4. 空気と水と光に導かれる無常の変化

電荷を持つ微粒子からなる原子には電荷なし

中性子と陽子が結び付いて原子核をなし、その原子核と電子が集合して原子やイオンを構成し、原子やイオンの集合により分子が出来上がっています。さらに、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から、中性子と陽子と電子の3種の粒子の集合の仕方の変化により万物を構成する物質の性質や機能は変化すると考えられます。このような種々の段階の集合の仕方の変化の中で、原子やイオンの間の変化は物質の性質を最も大きく左右するものですから、本章ではその変化の仕方を調べてみましょう。

万物を構成する物質は約90種の元素で構成されていますが、それらの元素は電子と中性子と陽子の3種の粒子が組み合わされて出来ています。質量の小さな電子は 9.1×10^{-31} kgで負電荷を帯びていますが、その電子の1839倍の質量を持つ中性子は電気的に中性で、電子の1836倍の質量を持つ陽子は正電荷を帯びています。原子の中心には質量の大きな陽子と中性子が緊密に強く結び付いて原子核を構成していますが、その周囲に陽子の正電荷を打ち消すように同じ数の軽い電子が分布しています。太陽とその周囲を惑星が周回している太陽系と、このような重くて小さな原子核と大きな領域に点在する軽い電子の関係の間に多くの類似する点があることに着目して Bohr は原子の構造を説明しました。そこで、比較のためにそれらの半径や質量や形状を表 4-1 に掲げておきます。太陽系では太陽の半径に対して約6400倍の半径の空間に、太陽の質量に比べて0.1~0.00002%程度の質量を持つ8個の惑星が同一平面の軌道上を周回していますが、酸素原子では原子核の半径に対して約16000倍の半径の球状の空間に0.028%の質量を持つ軽い電子が8個分布しています。太陽系と同じように、原子は質量の重い中性子と陽子が原子核となって中心に座り、原子核の正電荷を打ち消すようにその周囲に陽子と同じ数の軽い電子が広く分布しています。

太陽系では太陽と惑星の間には万有引力が働いて惑星は太陽に結び付けられていますから、太陽系の天体の運動は Newton の力学で合理的に説明できます。これに対して、Bohr は原子核の持つ正電荷と電子の持つ負電荷の間に働く静電的な引力で原子核に電子が結び付けられている原子模

表 2-1 太陽系と酸素原子の比較

		太陽系	酸素原子
半径	中心部 (m)	7.0×10^8	1.0×10^{-14}
	外側部 (m)	4.5×10^{12}	1.6×10^{-10}
	中心部と外側部の比	6400	16000
質量	中心部 (kg)	2.0×10^{30}	3.3×10^{-26}
	外側部 (kg)	2.7×10^{27}	9.1×10^{-30}
	中心部と外側部の比	0.0014	0.00028
外側部の軌道の形状		円盤状	球状
中心部と外側部の間の力		万有引力	静電引力

型を考えました。Coulomb によれば距離 r_{ij} 離れて電荷 Q_i と Q_j を持つ i と j の 2 個の粒子間に働く静電的なエネルギー E_{ij} は誘電率を ϵ とするときに式 4-1 で示すことができますから、Bohr の原子模型で周回している電子は原子核に近いほど強く結び付けられて安定化します。しかし、原子は非常に小さくその中に存在する電子は極めて高速で運動していますから、Newton や Coulomb の確立した古典力学では合理的に解釈することができず、Schrödinger や Einstein によって確立された量子力学により合理的に説明されました。

$$E_{ij} = -\frac{Q_i Q_j}{4\pi\epsilon r_{ij}} \quad \text{式 4-1}$$

この量子力学による原子模型によれば、駄菓子屋で売っている変玉のように層状に重なった領域に電子が入り、しかも最も外側の領域(最外殻)には 1~8 個の電子が入りますが、8 個入ったときに最も安定な状態になります。これらの電子の中で最も外側の領域(最外殻)に分布する電子は静電引力が弱いために、小さなエネルギーの変化により容易に放出したり受け入れたりします。原子核を構成する陽子の数よりも周囲に分布する電子が多くなれば、全体が負電荷を帯び陰イオンになります。逆に、電子が陽子の数よりも少なくなれば、陽イオンになり全体として正電荷を帯びます。そのため、最外殻に入っている電子の数により陽イオンあるいは陰イオンへのなり易さが異なりますから、最外殻電子の数と元素の性質の間に強い相関性が見られます。最外殻に 1 個しか電子のない原子やイオンは容易にその電子を放出します。同じように最外殻に 2 個あるいは 3 個電子の入った原子やイオンはそれぞれ 2 個あるいは 3 個の電子を放出する性質を示します。逆に、最外殻に 7 個の電子が入った原子やイオンは外から 1 個の電子を受け取って 8 個の電子になって充足します。

このように最外殻に入る電子の数は 1~8 個に限られますが、元素の大きな性質はその電子の数により大きく影響されますから、Менделѣев (メンデレーフ) は元素の性質と最外殻にある電子の数との間に見られる対応性を周期表にまとめました。現在では化学の研究に表 4-2 に示すような周期表が使われおり、陽子数、元素記号および最も外側に分布する電子の数を示しておきます。ここでは典型金属を淡赤色、遷移金属元素を褐色、非金属元素を黄色、希ガス元素を緑色であらわしました。さらにランタニド金属元素を赤褐色、アクチニド金属元素を赤色であらわしました。

原子と原子を結ぶイオン結合と共有結合

最外殻の電子を放出してできる陽イオンは正電荷を帯び、電子を受け取ってできる陰イオンは負電荷を帯びていますから、両イオンが近づけば式 4-1 で表される静電引力が働き、イオン結合と呼ばれるような原子同士の結び付きにより安定化します。しかし、式の中の誘電率 ϵ が空気中と比較して水中では 50 倍以上の大きな値を示していますから、静電引力は極端に小さくなり、当然水の中では両イオンはほとんど結び付くことができず、バラバラになって溶け込んでいきます。例えば、ナトリウム原子は最外殻に 1 個の電子を持って

表 4-2 周期表

族	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H 1																	2 He 2
2	3 Li 1	4 Be 2											5 B 3	6 C 4	7 N 5	8 O 6	9 F 7	10 Ne 8
3	11 Na 1	12 Mg 2											13 Al 3	14 Si 4	15 P 5	16 S 6	17 Cl 7	18 Ar 8
4	19 K 1	20 Ca 2	21 Sc 2	22 Ti 2	23 V 2	24 Cr 1	25 Mn 2	26 Fe 2	27 Co 2	28 Ni 2	29 Cu 1	30 Zn 2	31 Ga 3	32 Ge 4	33 As 5	34 Se 6	35 Br 7	36 Kr 8
5	37 Rb 1	38 Sr 2	39 Y 2	40 Zr 2	41 Nb 1	42 Mo 1	43 Tc 2	44 Ru 1	45 Rh 1	46 Pd 2	47 Ag 1	48 Cd 2	49 In 3	50 Sn 4	51 Sb 5	52 Te 6	53 I 7	54 Xe 8
6	55 Cs 1	56 Ba 2	*1	72 Hf 2	73 Ta 2	74 W 2	75 Re 2	76 Os 2	77 Ir 2	78 Pt 1	79 Au 1	80 Hg 2	81 Tl 3	82 Pb 4	83 Bi 5	84 Po 6	85 At 7	86 Rn 8
7	87 Fr 1	88 Ra 2	*2	104 Rf 2	105 Db 2	106 Sg 2	107 Bh 2	108 Hs 2	109 Mt 2									

陽子数
元素記号
外郭電子数

*1	57 La 2	58 Ce 2	59 Pr 2	60 Nd 2	61 Pm 2	62 Sm 2	63 Eu 2	64 Gd 2	65 Tb 2	66 Dy 2	67 Ho 2	68 Er 2	69 Tm 2	70 Yb 2	71 Lu 2
*2	89 Ac 2	90 Th 2	91 Pa 2	92 U 2	93 Np 2	94 Pu 2	95 Am 2	96 Cm 2	97 Bk 2	98 Cf 2	99 Es 2	100 Fm 2	101 Md 2	102 No 2	103 Lr 2

いますから、その電子を容易に放出して1価の陽イオンになりますし、塩素原子は7個の電子を持っていますから、外から1個の電子を受け取って1価の陰イオンになります。この2種のイオンが近づきますと、互いに強く引き付け合いナトリウム原子と塩素原子が整然と結び付きさいころ状の食塩の結晶になります。しかし、海の中では静電引力が小さくなりますからナトリウムイオンと塩素イオンは結び付くことができず、両イオンはバラバラになって水に溶け込んでいきます。

原子核が周囲の電子を静電引力により引き付けて原子を構成していますが、その原子が互いに接近するときには、一方の原子の原子核と他方の原子に属する電子が静電的に相互作用して引力が働きますから、電子は両方の原子核に引き付けられるような力を受けます。しかし原子同士の間でも電子は極めて高速で運動していますから、原子の相互作用も量子力学で考えなければなりません。量子力学によれば、2つの原子核に引き付けられる電子が2個のときに安定化が起こり原子同士が結合すると考えられています。このような原子同士を結び付ける結合様式を共有結合と呼んでいます。この共有結合では原子間に水や空気などの別の物質が介在しませんから、イオン結合と異なり、誘電率の変化による原子間の引力に違いが無いために、水の中でも結合の強さが変化しません。そのため、共有結合はほとんど全ての物質で原子が結び付く働きをしており、水の中で誕生し進化してきた生物はこの結合で原子が集合した物質でできています。因みに、もし生物がイオン結合でできた物質で構成されていたならば、生物は海の中ではイオンになってバラバラに溶けてしまいますから、魚は海の中に暮らせませんし、人間は海水浴も入浴も諦めなければならなかったでしょう。

共有結合にはそれぞれの原子の最外殻の電子のうちの1個ずつが相互作用する単結合、2個ずつの電子が相互作用する2重結合、3個ずつが相互作用する3重結合の3種類があります。単結合では図4-1(A)のように結合軸の上で相互作用して σ 結合と呼ばれる結合を形成します。2重結合では1個ずつの電子が結合軸上で相互作用する σ 結合を作っていますが、残りの1個ずつの電子は軸上ではなく直交軸上に存在します。この直交軸上の電子は図2-1(B)の青色に示すように側面で相互作用し、これを π 結合と呼んでいます。3重結合は3個ずつの電子のうち、1個ずつの電子の結合軸上で相互作用する σ 結合と残りの2

個ずつの電子で作られる2本の π 結合からできています。これらの結合が結ばれるときに生ずる安定化のエネルギーを結合エネルギーと呼んでおり、種々の原子間の結合の平均的な距離Rと結合エネルギーEを表4-3にまと

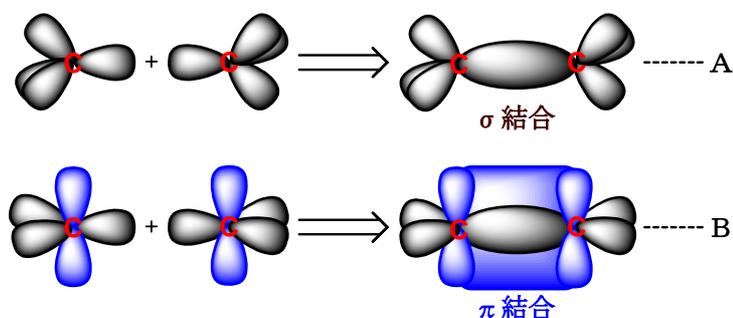


図4-1 C-C単結合とC=C2重結合

表 4-3 共有結合の結合距離(R、nm)と結合エネルギー(E、kcal/mol)

結合	化合物	R	E	結合	化合物	R	E
C-H	CH ₃ -H	0.109	104	C-C	C ₆ H ₆	0.139	109
C-H	C ₂ H ₅ -H	0.111	98	C-O	CH ₃ -OH	0.143	91
C-H	C ₆ H ₅ -H	0.108	112	C-O	C ₆ H ₅ -OH	0.136	112
C-H	C ₆ H ₅ CH ₂ -H		85	C-O	CH ₃ O-CH ₃	0.143	80
C-H	NCCH ₂ -H	0.115	86		HOCH ₂ -H	0.122	176
C-H	HOCH ₂ -H	0.110	92	C-H	(π 結合)		85
C-H	CH ₃ CO-H	0.109	86	C=O	(CH ₃) ₂ C=O	0.123	179
C-H	C ₆ H ₅ CO-H		74		(π 結合)		88
N-H	NH ₂ -H	0.101	94	C=O	OC=O		128
N-H	CH ₃ NH-H	0.101	92	C-N	CH ₃ -NH ₂	0.147	79
N-H	C ₆ H ₅ NH-H		80	C-N	C ₆ H ₅ -NH ₂	0.143	100
O-H	HO-H	0.096	119	C-F	CH ₃ -F		108
O-H	CH ₃ O-H	0.096	102	C-Cl	CH ₃ -Cl	0.178	84
O-H	CH ₃ COO-H		112	C-Cl	CCl ₃ -Cl	0.177	73
C-C	CH ₃ -CH ₃	0.154	88	C-Br	CH ₃ -Br	0.193	70
C-C	CH ₂ =CH-CH=CH ₂	0.146	112	C-I	CH ₃ -I	0.214	56
C-C	C ₆ H ₅ -CH ₃	0.153	100	N-N	H ₂ N-NH ₂		59
C-H	NCCH ₂ -H	0.115	86	N=N	HN=NH		100
C=C	CH ₂ =CH ₂	0.134	146		(π 結合)		41
	(π 結合)		63	N \equiv N	N ₂	0.110	226
C \equiv C	CH \equiv CH	0.120	200		(π 結合)		116
	(π 結合)		54	O-O	HO-OH	0.148	50
C=C	CH ₂ =CHCH=CH ₂	0.135	129	O=O	O ₂	0.121	119
	(π 結合)		46		(π 結合)		69

めました。2重結合に関与している π 結合が関与しなくなって単結合に変化するときには、2重結合の結合エネルギーから単結合のエネルギーに安定化エネルギーが減少します。ここで2重結合と単結合の結合エネルギーの差は π 結合の結合エネルギーと考えることが出来ます。炭素=炭素2重結合の平均的な結合エネルギーが146 kcal/mol、炭素-炭素単結合が平均的に83 kcal/molですから、炭素=炭素2重結合のうちで π 結合の結合エネルギーは約63 kcal/molと見積もることができ、 σ 結合の83 kcal/molよりはかなり小さな値と考えられます。

表 4-3 に示すように、原子と原子はイオン結合や共有結合により 40~200 kcal/mol の結合エネルギーで結び付いていますから、この結合エネルギーに相当するエネルギーを与えなければ原子同士の結合は切断しません。しかし、新に結ぶ結合エネルギーで埋め合わせますから、結合切断前の物質の持つ自由エネルギーと新たに生成する物質の持つ自由エネルギーの差（自由エネルギー変化）が小さくなり、多くの場合に比較的小きな熱エネルギーで原子同士は結合を結び替えます。また、この結合エネルギーは 100~500nm の波長領域を持つ紫外線や可視光線のもつ光エネルギーに相当しますから、物質を紫外線や可視光線に晒しますと、原子の間の結び付きが解けて分子はバラバラの原子になります。バラバラになった原子は近くにある他の原子と再び結び付き安定化して新たに別の物質に変化します。このように種々の結合の結び替えにより物質は変化して行きます。

火を点すことは人類が始めて制御した化学反応

万物を構成する物質は約 90 種の元素で構成されていますが、多くの場合にそれらの元素の結び付いたイオンあるいは分子の変化により物質の性質が変化します。地球上には酸素と水と二酸化炭素が満遍なく存在しており、太陽からは宇宙線の他に紫外線や可視光線や赤外線などの電磁波が毎日降り注いでいます。第 2 章で考えたように、別れの反応と出会いの反応の 2 種類の基本的な反応によりイオンや分子の変化は進行しますが、別れの反応の速さは基質の濃度だけに比例しますから、近くに存在する物質に影響されません。しかし、太陽から降り注ぐ紫外線や可視光線は物質を形造る分子の結合を切ってしまうエネルギーを持っていますから、物質の性質の変化を引き起こします。また、出会いの反応の速さは 2 つの基質の濃度の積に比例しますから、反応の相手となる基質が近くに存在すれば反応の速さやし易さに大きく影響します。そのため地球上に満遍なく存在する酸素と水と二酸化炭素が関わる出会いの反応は極めて普遍的に起こる反応で、多くの物質の性質を変化させます。

他の動物と区別する人間性の最も根源となることのひとつは火を使いこなすことでしょう。薪や石炭や石油やローソクやアルコールやプロパンガスなどの燃料は激しく発熱しながら燃焼しますが、この燃焼の変化は燃料が出会いの反応により酸素と結合して水や二酸化炭素になる酸化反応と呼ばれる変化です。物質には固体と液体と気体の 3 つの状態がありますが、固体は構成する分子やイオンが整然と隙間無く並んでいてほとんど動き回らない状態ですから、他の基質との衝突は固体の表面に限られます。液体は分子がその物質の中では自由に動き回っている状態で、気体は分子が全空間を独立して自由に動き回っている状態ですが、液体と気体の間では分子の相互の往来がかなり制限されています。そのため、混ざり合うことの出来る液体同士あるいは気体同士では、その分子は互いに衝突しますが、液体の分子と気体の分子は気液の界面でしか衝突できません。

A 子さんと B 君が出会い結ばれてゆく恋愛模様のように、出会いの反応は 2 つの基質が衝突することにより始めて進行します。酸化反応に関与する酸素分子は地球上では気体

の状態で大気中に約 20%含まれていますから、プロパンガスなど気体の状態の燃料は空気中の酸素分子と容易に衝突することができます。ガソリンなどの沸点の低い液体燃料は容易に気体になりますが、重油や菜種油などの沸点の高い燃料も高い温度では気体になりますから酸素分子と衝突します。しかし、薪や石炭のように固体の状態の燃料は室温程度の低い温度ではほとんど気化しませんが、非常な高温では熱によりメタンガスなどの気体の燃料に分解して酸素分子と衝突します。また、気体分子との衝突が表面に限られる固体でも、紙や枯れ葉のように表面積の大きな燃料は比較的頻りに酸素分子と衝突します。1963年には石炭を採掘していた三井三池炭鉱で坑内に舞い上がった石炭の微粉末が引火して、多くの犠牲者を出す大事故になりました。微粉末は相対的に大きな表面積を持っているから、石炭のような代表的な燃料に限らず、砂糖や小麦粉などの微粉末が酸素と衝突して燃焼し爆発する事故も報告されています。

第2章で考えたように活性化自由エネルギーを受け取ることにより、燃料の分子は酸素分子との出会いの反応により酸化しますが、この酸化反応における活性化自由エネルギーは燃料の状態により異なる、酸素分子との衝突のし易さに大きく影響されます。プロパンガスのように衝突し易い気体燃料はその燃焼反応における活性化自由エネルギーが小さく、薪や石炭のように固体の燃料は大きな活性化自由エネルギーを要します。また、その酸化反応の前後における自由エネルギー変化 ΔG が負の値を持っているから発熱を伴います。この燃焼と呼ばれる燃料の酸化反応における自由エネルギー変化 ΔG に相当する発熱量を燃焼熱と呼びますが、燃料の種類によりその値はかなり異なりますので表 4-4 に掲げておきます。アルコールランプに用いられるエタノールはプロパンガスと分子量がほぼ同じですから 1g 当たりの分子の数が同じですが、エタノール分子には燃料とならない酸素原子

表 4-4 種々の燃料の燃焼熱と引火点

物質	燃焼熱 (kcal/g)	引火点 (°C)	物質	燃焼熱 (kcal/g)	引火点 (°C)
水素ガス	34.18		菜種油	9.45	240
メタンガス	13.18		綿実油	9.40	
プロパンガス	11.96		鯨油	9.47	
オクタン	11.43	17	ブナ材	4.17	
セタン	11.32	50	カンバ材	4.21	
エタノール	7.12	9	樫材	3.99	
エーテル	8.81	- 41	松材	4.42	
石油	10.32		おが屑	4.07	
重油	10.50	60	硫黄	2.24	260
ローソク	10.34		綿火薬	1.06	
黒鉛	7.84		ダイナマイト	1.29	

を含んでいますから、燃焼熱が小さくなっています。オクタンはガソリンの主成分ですし、セタンはディーゼル用軽油の主成分ですから、オクタンとセタン(ヘキサデカン)の燃焼熱はそれぞれガソリンと軽油の燃焼熱と考えることができます。また、泥炭や亜炭から瀝青炭などの炭素含有率の高い石炭まで種々産出されていますが、究極まで炭化しますと黒鉛と同じ成分になりますから、表にその燃焼熱を掲げておきます。表にはブナ(樺)材とカンバ(樺)材と檜材と松材の4種の薪を掲げておきますが、木の種類により含まれる水などの不純物の量が異なりますから、燃焼熱にも若干のばらつきがあります。代表的な火薬の綿火薬とダイナマイトもあわせて表に掲げておきましたが、酸素のない状態でも爆発的に燃焼するように火薬には燃料を酸化する働きの物質が含まれていますから、火薬の燃焼熱は極端に小さな値になっています。

火打ち石などの火花やマッチやライターなどの熱源が近くに存在する燃料分子の活性化自由エネルギーとなって燃料と酸素の反応を引き起こし局所的に燃焼熱を発生します。ここで発生した熱は周囲の燃料や空気を暖めるために消費されますが、同時に、隣接する燃料分子の活性化自由エネルギーとなって次の燃焼反応を引き起こします。この局所的な燃焼で発生する熱により、次の反応の活性化自由エネルギーが十分に供給されれば、燃焼は次々に連鎖的に進行して行きます。ローソクに火を点けますと芯の部分の蠟が気化して燃焼を開始しますが、発生する熱エネルギーは次の燃焼のための活性化自由エネルギーに充当され、同時にローソクの蠟を融かし気化させるために消費されます。間もなく、蠟の熔融と気化に要するエネルギーと活性化自由エネルギーと周囲に輻射されるエネルギーが発生する熱エネルギーと釣り合うようになり、蠟の無くなるまで定常的な燃焼が続きます。沸点の低いガソリンに点火しますと、発生する燃焼熱により局所的にガソリンの気化が進みますからより多くのガソリンが燃焼するようになり、より多くの燃焼熱を発生するようになります。このような熱エネルギーの供給の鼠算的な連鎖によりガソリンは一瞬にして爆発的に大きな炎を上げるようになります。

逆に活性化自由エネルギーの供給が不十分の場合には次の燃焼反応が起こりませんから、燃焼は停止してしまいます。燃焼している所に水を撒きますと、燃焼熱により発生していた熱エネルギーが水を激しく沸騰させ大量の蒸発熱を周囲から奪いながら蒸発させます。そのために次の反応の活性化自由エネルギーが十分に供給されなくなり、燃焼は停止してしまいます。水が比較的容易に何処でも入手できますから、消防車は火事場に大量の水を散布して消火します。しかし、都市ガスやプロパンガスなどの気体の燃料は活性化自由エネルギーが非常に小さいために、水の散布ではほとんど消火できません。また、ガソリンや軽油などのような油類の燃焼する火元に水を散布しますと、油類よりも比重の大きな水は油の下層に沈み込み沸騰しますから、上層の油が激しく攪拌されて気化が促進されます。結果として気体の燃料が増加するために燃焼が激しくなりますから、油火災の消火には水の散布はかえって危険になります。

酸化反応における活性化自由エネルギーは燃料の分子と酸素分子との衝突のし易さに

大きく影響されますから、燃え尽きる時のローソクのように燃料の供給が減少すれば自ずから活性化自由エネルギーが大きくなり、相対的に活性化自由エネルギーの供給が不十分になるため燃焼は停止します。同じように、酸素分子の供給が不十分になっても活性化自由エネルギーが大きくなり燃焼は停止します。炎の上に濡れ雑巾や毛布を被せたり砂や消火器の泡を撒きますと、空気の供給が遮断されますから燃焼が停止します。この空気を遮断して燃焼を停止させる消火法は油類の火災には極めて有効で、石油コンビナートや飛行場には大量の発泡剤を噴射できる化学消防車が配備されています。

著者の娘が夏の野外キャンプで、マッチ 1 本で枯れ枝や薪を燃料にして火を熾す経験をしたそうですが、かなり高い技術と多くの経験を要する難しい作業です。火を熾すための準備の段階はマッチ 1 本がわずかに発生する燃焼熱を有効に増やす作業です。野外ですから風が吹きぬけて空気の流れを制御し難いために、局所的な燃焼で発生する燃焼熱が放熱し易く、近くの燃料への熱エネルギーの伝達が容易ではありません。そのためには風が直接火に当たらないように、風向きを考えながら穴を掘ったり石を積み上げて竈を作らなければなりません。しかも、燃焼するにつれて十分な酸素の供給が必要になりますから、薪の下から空気が常に流れ込むように石を敷き並べて隙間を作ります。薪は気化し難い固体の燃料ですから、燃焼の反応には大きな活性化自由エネルギーを要します。マッチ 1 本は約 25 秒の時間で燃え尽きますから、直接薪に点火することは不可能です。着火し易い枯れ葉や干し草などに点火して燃焼を開始し、発生する燃焼熱で少しずつ多くの小枝や枯れ葉に活性化自由エネルギーを供給してより大きな炎を作り出します。このとき燃焼熱が次の反応の活性化自由エネルギーを生み出す連鎖反応ですから、図 2-8 のように反応の初期の誘導期には反応が遅く、その後急激に反応が加速されて小枝や枯れ葉は燃え上がります。この燃え上がる時を逃さず発生する燃焼熱を薪に伝達して薪に点火すれば目的の作業は終了です。点火した薪は間もなく燃焼し易い表面の部分から勢い良く燃え盛りますが、薪の芯の部分は酸素の供給が儘なりませんから次第に火勢が衰え長時間にわたり燻るように燃えてゆきます。そして最後に可燃性物質がなくなり灰になって燃焼が停止します。まさに薪は諸行無常のような燃焼の過程を経過します。

鉄の錆び易さは功罪相半ば

万物を構成する物質は多くの場合にイオンや分子を構成している元素の結び付きの変化によりその性質を変化させます。出会いの反応の速さは 2 つの基質の濃度の積に比例しますから、反応の相手となる基質が近くに存在すれば反応の速さやし易さに大きく影響します。地球上には酸素と水と二酸化炭素が満遍なく存在しており、これらの物質が関わる出会いの反応は極めて普遍的に起こる反応で、多くの物質の性質を変化させます。前節で見たように、酸素が関与する酸化反応はその前後における自由エネルギー変化 ΔG が負の値を持っているから、発熱を伴い容易に自律的に進行します。

タンニンベンゼン環に水酸基の結合したポリフェノールの一群の植物成分で、ベンゼン

ン環上に隣接する多くの水酸基(OH)の結合したカテコール類や3個の水酸基が隣接して結合したピロガロール類ですから種々の金属イオンと結合します。硫酸カリウムアルミニウム(別名:カリ明礬)や塩化鉄水溶液と反応させますと対応するアルミニウム錯塩や鉄錯塩を生成します。アルミニウム錯塩はほとんど顕著な着色をしますが、鉄やコバルトなどの錯塩は種々の色を呈します。この鉄タンニン錯塩は水に溶解し難く、酸や塩基や日光などに対して分解し難く、化学的に非常に安定なために、褪色し難いばかりでなく素材の表面に保護膜をつくり内部の変性を抑えます。

水溶性のタンニンを繊維の上に吸着させ、硫酸カリウムアルミニウム(別名:カリ明礬)で後処理をしますと、タンニンは水に難溶なアルミニウム錯塩を生成して、タンニンの淡黄色の色素を繊維上に固定します。このように繊維の上に水溶性の色素を固定する処理を媒染と呼んでいます。古くから八丈島ではイネ科のコブナ草に含まれるタンニンを絹の繊維に吸着させ木灰で媒染しますと、鮮やかな黄色の反物に仕上がりますので黄八丈と呼ばれて非常に珍重されてきました。また、図4-2に示す車輪梅(別名ティーチ木)の幹や根を湯で煎じて赤褐色の液汁を作り絹糸や木綿糸を何回も浸して綿や絹の繊維にタンニンを吸着させます。土の中には鉄錆びが多く含まれていますから、そのような鉄イオンで媒染すれば繊維の上に鉄タンニン錯塩が生成して青黒色のインクの色に染色します。鹿児島県の薩摩地方や奄美大島では、泥染めと呼ばれるこの染色技法により薩摩緋や大島績などの青黒色の艶やかな織物が作られてきました。



図4-2 薩摩緋や大島績に用いられる車輪梅

タンニンも鉄錆も身近で入手し易い物質ですから、この鉄タンニン錯塩が西欧では古くからペンのインクに用いられてきましたが、水に溶解し難いために万年筆に使用するとしばしばインク詰まりを起こしました。そのため現在では、硫酸第一鉄(FeSO_4)とタンニンの水溶液を青色の染料で着色したインクが市販されています。ここで用いられている硫酸第一鉄は水に可溶でしかもタンニンと錯塩を作りませんから、インク瓶や万年筆の中では沈殿を生じませんが、文字を書いてインクが紙の上に付着しますと空気中の酸素により3価の鉄イオン(Fe^{3+})に酸化されてタンニンと錯塩を形成します。共存していた染料は紫外線や可視光線により次第に分解して褪色しますが、紙の上に付着した鉄イオンが酸化されて青黒色(ブルーブラック)の鉄タンニン錯塩が次第に生成しますから、インクの色は時間と共に

若干変化します。しかし、この生成した鉄タンニン錯塩は水に溶解し難く化学変化を起し難い堅牢な固体ですから、永年にわたり青黒色の文字として記録を残す役割を果たします。歳を経るうちに人間や美術品から滲み出てくる風格のように、インクで記した文字も堅牢で落ち着いた色の文字に変わってきます。因みに、この青黒色の鉄タンニン錯塩はシュウ酸で還元されて無色になりますから、この化学変化がインク消しに応用されています。また、江戸時代までの女性には歯を虫歯から護る目的で、鉄片を酢に溶かしてタンニンと混ぜて歯に塗って鉄タンニン錯塩を形成させ、歯の表面を黒く染めるおはぐろ（鉄漿）の習慣がありました。

著者はカナダのプリンスエドワード島を訪れたことがあります、「赤毛のアン」の舞台になっている周辺一帯が酸化鉄の赤い土に覆われていることを今でも思い出します。プリンスエドワード島に限らず地球を蔽う地殻には鉄の元素が 5.0%の割合で含まれていますが、最も多く含まれる酸素と結合してすべて酸化鉄の形で存在しています。酸化鉄から金属鉄への変化は正の自由エネルギー変化 ΔG を持つ吸熱反応ですから、製鉄所では酸素を調節しながら大量の石炭を燃やすことにより、酸化鉄を還元して鉄の金属を作っています。このことは日常生活で広く用いられている金属の鉄が、空気中や水中のような酸化反応の条件下では反対に酸化鉄に次第に変化してゆくことを意味しています。

鉄は図 4-3 に示すように水を発生しながら水と反応して、第一鉄イオン(Fe^{2+})に酸化されて水に溶けます。この鉄と水の出会いの反応は水に接する鉄の表面のみで起こりますから、反応の進

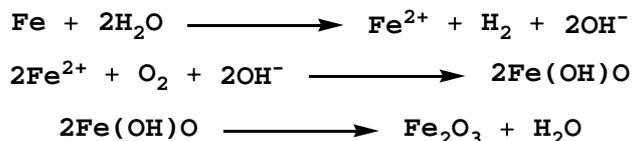


図4-3 鉄の酸化反応

行につれて鉄はその表面に穴が開くように第一鉄イオン(Fe^{2+})に変化して水の中に溶け出してゆきます。穴が開けば表面積が大きくなりますから、鉄と水の出会いの反応は促進され、ますます鉄の塊の内部に向かって進んでゆきます。ここで溶け出した第一鉄イオン(Fe^{2+})は水中に溶け込んでいる酸素などにより第 2 鉄イオン(Fe^{3+})までさらに酸化されて水に溶解し難い酸化第二鉄として沈殿してゆきます。反応の初期には銀白色に輝く金属の鉄の表面に褐色の錆が付きますが、長時間の経過と共に金属の鉄の塊は芯まで穴だらけになり、代わりに酸化第二鉄(Fe_2O_3)が若干の体積の増加を伴って赤褐色に固まってきます。鉄の金属は鉄道の線路や刀の刃のように硬く、地球上に満遍なく存在する水によって容易に錆びて酸化鉄になりますが、酸化鉄が金属鉄に比較して脆く弱い性質を示すために、鉄が錆びる性質は多くの場合に鉄の欠点として働きます。大工さんは多くの鉄釘を使って木材を繋ぎ合わせますが、打ち込まれた釘は木材に含まれる水分により少しずつ錆びてゆきます。釘の表面には無数の小さな穴が開き、わずかに体積を膨張させながら酸化鉄の錆が挟み込まれますから、時間と共に釘は抜け難くなり材木をしっかりと繋ぎ合わせます。

鉄のできた武器や道具が非常に優れていたために、石器時代や青銅器時代の社会を鉄器

時代に変えました。石器時代には土器や石器が、そして青銅器時代には青銅器が権力の象徴でしたが、鉄器時代になりますと鉄器が権力の象徴として権力者と共に埋葬されました。地球上に満遍なく存在する水や酸素によって石器や土器は全く変化しませんし、青銅器も表面が錆びるだけです。鉄器はかなり短時間に酸化されてしまいます。そのため、数千年を経た現在でも青銅器時代の古墳からは使用や鑑賞に堪える銅剣や銅鏡や銅鐸などの武器や道具が出土しますが、5世紀頃に作られた古墳から出土する鉄器は単なる酸化鉄の固まりに過ぎません。因みに、福岡市の志賀島で出土した漢委奴国王印は金でできていますから、現在でも黄金色に輝いています。同じような権力を誇示する象徴でも時代により大きく違いがあり、鉄製の象徴は果敢ないものです。10カラットのダイヤモンドやロールスロイスの高級車やホワイハウスのような現代の権力を誇示する象徴の中で何が後世まで残る物なのでしょうか。まさに諸行無常です。

プラスチックの無常

こんがらかって毛玉のように固まるほどに十分に細く長い形の分子の物質を高分子物質と呼び、融点や沸点を持つ普通の形の分子と区別しています。高分子物質はこんがらかるために高い粘性を持ち、究極まで粘性が高くなりますと外力を加えると変形したままになります。この粘土のような性質を日本語では塑性、英語では **Plastic** といいます。この **Plastic** の性質が高分子物質の最も重要な特徴であったために、現在では高分子物質をプラスチックと呼ぶようになってしまいました。

無限に近い数の原子を繋ぎ合わせて十分に細く長い形の分子を合成するためには、元素の数が 4~20 個の鎖状分子の物質を原料として調製し、その原料を構成単位として容易に形成できる安定な結合で繋ぎ合わせてゆく方法が最適と考えられます。植物はブドウ糖を構成単位として、アセタール結合と呼ばれる炭素-酸素-炭素結合で繋ぎ合わせてセルロースを作っています。蚕や羊などの動物は原料に α -アミノ酸を構成単位として用い、アミド結合で繋ぎ合わせて長い鎖状の蛋白質を作り上げています。Carothers は 42 個の元素からなるアミノ酸を構成単位として用いて、蛋白質と同じようにアミド結合で繋ぎ合わせて

66-ナイロンの合成に成功しました。構成単位を繋ぎ合わせる結合は温和な条件で容易に形成できる安定なものでなければならず、図 4-4 に示すようなアセタール結合やアミド結合のほかにアルコールとカルボン酸が結合したエステル結合などが構

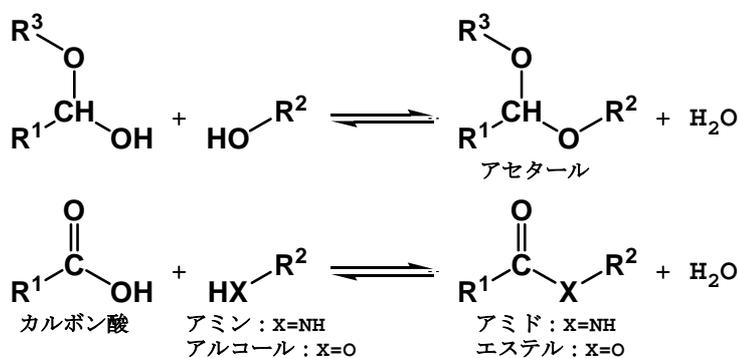
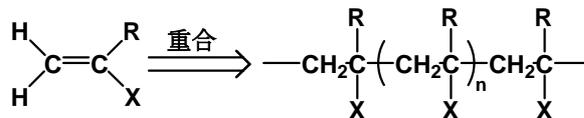


図4-4 アセタール、アミド、エステルの生成反応



- | | |
|--|---|
| A: X=H, R=H: ポリエチレン | G: X=CN, R=H: ポリアクリロニトリル |
| B: X=CH ₃ , R=H: ポリプロピレン | H: X=COOH, R=H: ポリアクリル酸 |
| C: X=C ₆ H ₅ , R=H: ポリスチレン | J: X=COOCH ₃ , R=H: ポリアクリル酸メチル |
| D: X=Cl, R=H: ポリ塩化ビニル | K: X=COOH, R=CH ₃ : ポリメタクリル酸 |
| E: X=OCOCH ₃ , R=H: ポリ酢酸ビニル | L: X=COOCH ₃ , R=CH ₃ : ポリメタクリル酸メチル |
| F: X=OH, R=H: ポリビニルアルコール | M: X=CN, R=CH ₃ : ポリメタクリロニトリル |

図4-5 炭素=炭素2重結合化合物の重合体

成単位を繋ぎ合わせる反応として適当と考えられ、「沢山の」という意味の接頭語「ポリ」を冠したポリエステルやポリウレタンが作られています。

また、炭素=炭素2重結合の1本の結合を切って繋ぎ合わせてゆく重合反応は炭素-炭素単結合で無限に繋ぎ合わせることができますから、長い分子を合成する方法の1つとして利用できるものと考えられます。図4-5にはプラスチックとして用いられている長い形の分子の炭素=炭素2重結合化合物の重合体を纏めておきます。炭素=炭素2重結合には4個の原子あるいは原子団と結合をすることができますが、4個がすべて水素原子と結合した最も簡単な構造のエチレンが重合した物質はポリエチレンと呼ばれています。また、4個のうちの1個がベンゼン環やカルボン酸などの原子団や塩素原子と結合した構成単位の重合した物質はそれぞれポリスチレンやポリアクリル酸やポリ塩化ビニルと呼ばれています。これらのプラスチックは種々の原子が種々の結合の仕方で作られていますから、当然それぞれ性質も種々異なります。このプラスチックの性質の多様性が繊維や薄膜や成型品などの種々の使用目的への対応を可能にし、日常生活に欠くことのできない物質になっています。

図4-4に示すように、アルデヒドやカルボン酸やアミンやアルコールから水を副生しながらアセタールやアミドやエステルが生成する反応はそれぞれ平衡反応の関係にありますから、アセタールやアミドやエステルが水と接触する時には逆反応が進行します。しかもこれらの両方向の反応とも出会いの反応ですから、反応基質の濃度の積に比例した速さで反応が進行します。当然、アセタール結合で結ばれたセルロースもアミド結合で結ばれた蛋白質や66-ナイロンやポリ尿素もエステル結合で結ばれたポリエステルやポリウレタンも、水と接触すれば次第に結合が切断されて分子の長い形が破壊されます。地球上には満遍なく大量の水が分布していますから、結果としてプラスチックの性質は失われてゆきます。セルロースや蛋白質などの天然のプラスチックは水と親和性の高い原子団を持っていますから比較的短時間に分解してゆきますが、66-ナイロンやポリ尿素やポリエステルやポリウレタンなどの合成プラスチックの表面はあまり水と親和性を示しませんから、水との接触が少なく分解反応が遅くなります。

表 4-3 に示すように、原子と原子はイオン結合や共有結合により 40~200 kcal/mol の結合エネルギーで結び付いていますから、この結合エネルギーに相当するエネルギーを与えれば原子同士の結合は切断します。この結合エネルギーは 100~500nm の波長領域を持つ紫外線や可視光線のもつ光エネルギーに相当しますから、物質を紫外線や可視光線に晒しますと、原子の間の結び付きが解けて分子はバラバラの原子になります。バラバラになった原子は近くにある原子と再び結び付き安定化して新たに別の物質に変化します。このように種々の結合の結び替えにより物質は変化して行きます。

地球を取り巻く酸素や窒素やオゾンなどにより太陽から来る波長の短い紫外線は吸収されてしまいますから、比較的波長の長い紫外線と可視光線のみが地表に到達します。無限に近い数の炭素原子を繋ぎ合わせたプラスチックは水に対してほとんど反応性を示しませんから、水との接触による分解反応は起こりません。ポリエチレンは CH_2 の原子団が無限に繋ぎ合わされた構造をしています。炭素-炭素単結合も炭素-水素結合も比較的大きな結合エネルギーを持っていますから、結合の切断にかなり短波長の紫外線のエネルギーを要します。そのためにポリエチレンは長時間にわたり水に漬けても、太陽光に晒してもほとんど変化することなく安定に存在します。しかし、図 4-5 に掲げたように炭素-炭素単結合にベンゼン環や炭素≡窒素 3 重結合やカルボン酸などの原子団や塩素原子の結合したプラスチックでは、分子の中で結合を構成する電子が若干偏るために、局部的に結合エネルギーが小さな結合が含まれていますから、比較的長波長の紫外線に晒されても結合の切断が起こります。結果として、結合が切断されて分子の長い形が破壊され、次第にポリスチレンやポリアクリル酸やポリアクリロニトリルやポリ塩化ビニルは分解してプラスチックの性質を失い劣化してゆきます。

地球上に広く分布する水によりセルロースも蛋白質も分解して性質が劣化しますから、通常の条件では 1 年を経ずして諸行無常の考え方の通り消滅してゆきます。ポリスチレンやポリアクリル酸やポリアクリロニトリルやポリ塩化ビニルなどの人工的に合成されたプラスチックも太陽光に晒されれば性質が劣化して自然に帰ります。しかし、ポリエチレンは長時間にわたり水に漬けても、太陽光に晒しても安定でほとんど変化することがありません。このことはポリエチレンが極めて優れた性質を持っていることを示していますが、半面、不要になったポリエチレンが消滅しないために自然環境を汚染していることも否定できません。諸行無常の考え方に則っている自然界において、諸行無常の考え方に適っていないことは何らかの矛盾を生み出すものと思われます。

青丹良し

漆の木の樹液をろ過した後に、熱を加えることなく掻き回しながらゆっくりと乾燥濃縮した漆は、日本や中国で約 7000 年前から接着剤や塗料として用いられてきた天然のプラスチックです。この漆には図 4-6 に示すようにウルシオールと呼ばれる数種の物質が含まれていますが、いずれも炭化水素の長鎖部分とベンゼン環上に隣接して 2 つの水酸基を

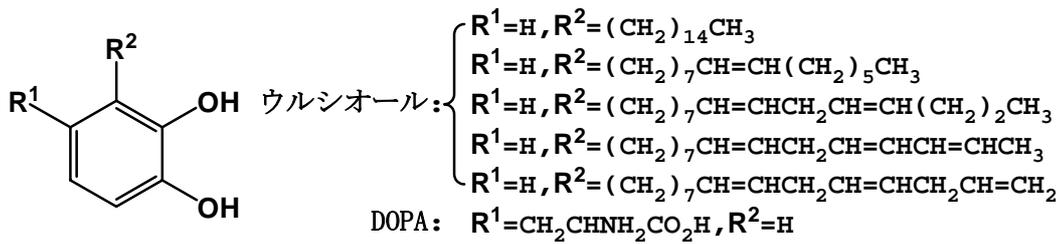


図4-6 ウルシオールの構造

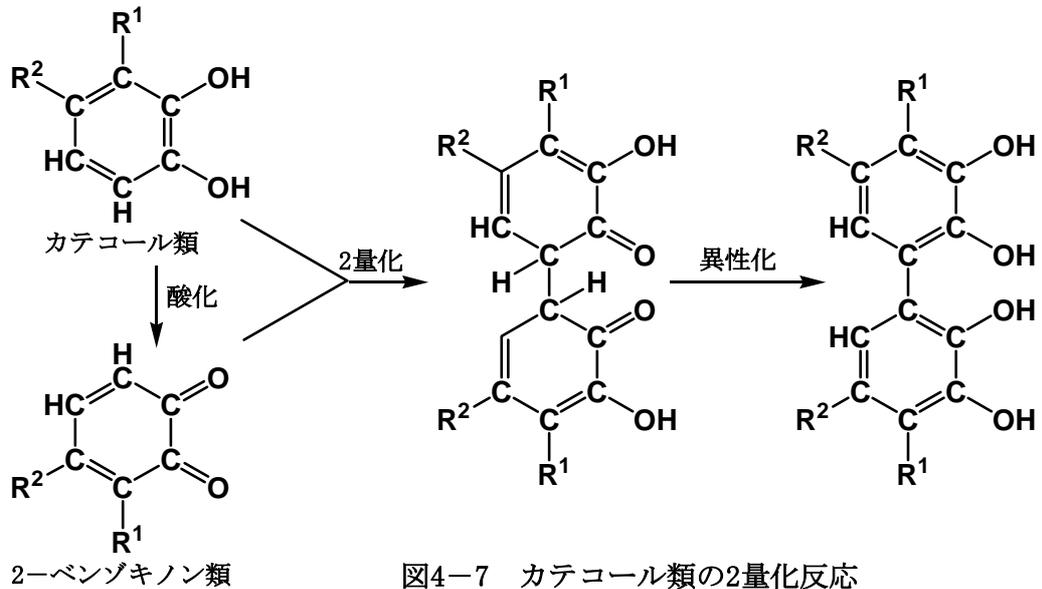


図4-7 カテコール類の2量化反応

持つカテコール部分が結合した分子構造を持っています。このウルシオールの炭化水素の長鎖部分は多くの2重結合を含んでいますから、空気中の酸素の働きで重合して互いの分子が絡まるように結合して重合します。さらにカテコール部分は図4-7に示すように容易に2-キノンに酸化され、未反応のカテコールと反応して2つのベンゼン環が直接結ばれます。この酸化反応によるカテコール部分の結合する反応は、生体内に広く含まれている酸化酵素により進行します。例えば、太陽の下で日光浴をしますと、酸化酵素のチロシナーゼが必須 α -アミノ酸のチロシンに作用してDOPAとなりさらに重合反応が進行し、体内に黒褐色のメラニンが生成して日焼けします。

ウルシオールの炭化水素の長鎖部分がポリエチレンのように大きな分子まで重合し、そのうえカテコール部分で直結しますから、さらに漆は大きな絡み合いをして堅固なプラスチックになります。漆の木の樹液に含まれるラッカーゼと呼ばれる酸化酵素がウルシオールに作用して重合すればプラスチックのように固化しますから、樹液の濃縮液を木材や木工品に塗れば表面に漆のプラスチック膜ができますし、木工細工の継ぎ目に塗れば漆が接着剤として働きます。このように漆の木の樹液に含まれるウルシオールが重合したプラスチック状の漆は比較的堅牢で数千年にわたり塗料や接着剤として働きますが、太

陽から来る紫外線により徐々に炭化水素の長鎖部分の絡み合った結合が切断してゆきます。永年にわたり太陽光に晒されている部分では多くの人工的なプラスチックと同じように、次第に漆は分解してプラスチックの性質を失ってしまいます。本来、漆はわずかに黄色味を帯びた透明なプラスチックですが、漆の樹液の濃縮液に酸化鉄や煤などの種々の顔料を混ぜ込みますと色々の色彩に着色でき、そのうえ紫外線にあまり晒されないように漆を保護することができますから、堅牢性の高い塗料になります。

金属の銅は図 4-8 に示すように水の存在で酸素により水酸化銅に酸化されますが、強い塩基性を示すために空気中の二酸化炭素により中和されて緑青(ロクショウ)と呼ば

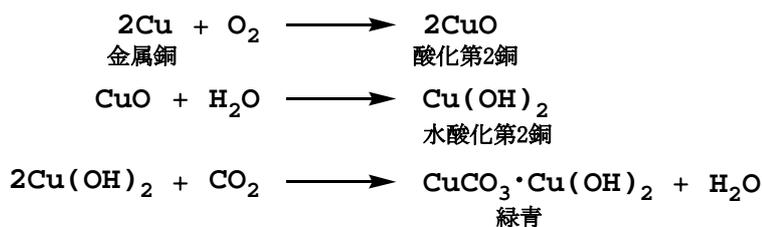


図4-8 金属銅から緑青への変化

れる青緑色の物質に変化します。そのために赤色の銅の金属は水と空気により次第に表面が緑青に変化して青緑色になります。古墳などから出土する銅鏡や銅鐸や銅剣のような銅製品はみな青緑色になっているために青銅器と呼ばれていますが、本来は青緑色ではなく銅に含まれる他の金属元素により赤色や黄金色や銀色をしていたと思われます。また、鎌倉の大仏は雨と空気に晒されて現在では緑青により青緑色になっていますが、屋内に安置されている多くの仏様のように開眼当時の本来の姿は黒く光っていたことでしょう。

この緑青は極めて安定な物質で全く変化することなくその色彩を変化することはありません。金や銀のイオンと同じように、銅のイオンは微生物に対して毒性を示すために微量でも抗菌性を示します。その上、精製技術の未熟な時代には、製造段階で混在し易くしかも有毒な亜ヒ酸銅 (CuAs_2O_4) が緑青の不純物として含まれていましたので、天平の古き時代には緑青は人間を始め全ての生物にとって有毒な物質と考えられていました。因みに、1984年に国立衛生試験所、国立公衆衛生院、東京大学医学部の3ヶ所で「銅緑青の毒性に関する動物実験」が実施され、結論として「純粋の緑青は無害に等しい」という判定が下されました。このように緑青は極めて安定で変色することの無い顔料でありながら、生物に有毒と考えられていましたから、この緑青を混ぜ込んだ漆の塗料は紫外線に対して堅牢で色彩が鮮やかなばかりでなく、黴や白蟻などの生物による木材の劣化も防ぐ防食や防虫の働きを持つと考えられていました。

辰砂(シンシャ)は天然に産する硫化水銀 (HgS) の結晶で熱にも紫外線にも安定な鉱物ですが、鮮やかな朱色をしているために、古くから朱あるいは丹とよばれ顔料として絵の具や朱肉などに用いられてきました。水俣病の原因になった有機水銀化合物と異なりあまり水に溶けませんから、辰砂は水銀化合物としては比較的弱いながら生物にとって毒性を示します。このように辰砂も極めて安定で変色することの無い朱色の顔料でありながら、生物にとって有毒ですから、この辰砂を混ぜ込んだ漆の塗料は紫外線に対して堅牢で色彩

が鮮やかなばかりでなく、黴や白蟻などの生物による木材の劣化も防ぐ防食や防虫の働きを示します。

法隆寺や東大寺は7～8世紀に莫大な費用を費やして建立されましたが、当時の国家の威信と文化の高さを象徴的に表す寺院でしたから、永遠にその威容を保つように変色しない堅牢な塗料で色鮮やかに塗り上げられていました。そのために、法隆寺や東大寺や興福寺は存在を誇示するように、緑青と辰砂を混ぜ込んだ青色と丹色(朱色)の漆の塗料で色鮮やかに塗り上げられていました。また、多くの建物の屋根は表面が緑青により着色した銅板で葺いてありましたから、奈良の都は青や赤に彩られて美しいという意味で「青丹良し」と形容されました。その後、「青丹よし 奈良の都は 咲く花の 薫うがごとく いま盛りなり」と歌われたように、この形容が習慣となって奈良の都の枕詞になってしまいました。しかし、青丹良しと形容された奈良の都も1300年の風雪に晒されてしまいましたから、法隆寺も東大寺も太陽光に晒されていた部分では堅牢な漆の塗料も次第に分解してプラスチックの性質を失い、青緑色の緑青も朱色の辰砂も剥げ落ちてしまいました。そのため現在ではこれらの文化財は軒や柱などの木材の生地が露出して、建立当時の色鮮やかな青丹良しの威容は残っていませんが、長年の歴史を感じさせる風格を備えています。長年の時間の経過と共に文化財も諸行無常の変化をしています。

徳川家康が天下を制して間もない17世紀に完成した日光東照宮は緑青や辰砂の他に金箔や鉄イオンなどを混ぜ込んだ種々の漆により極彩色に飾られています。陽明門は鉄イオンを混ぜ込んだ黒漆と胡粉(CaCO₃)を混ぜ込んだ白漆で塗られ金箔が貼られていますし、白漆で化粧した眠り猫は梁を支える緑青で着色された蛙股の中に眠っています。この東照宮は400年を経過しても少しも塗料の分解が見られず、未だに本来の姿を保つように色鮮やかに威容を誇っています。長い年月を経た文化財を修復する時に、法隆寺では本来の青丹良しの状態に復元するのではなく、1300年の年月を経た状態に復元していますが、東照宮は造営された当時の極彩色に飾られた状態に復元しています。文化財の保護と修復は諸行無常の変化に合わせるべきなのでしょうか。あるいは、諸行無常の変化に逆らうように本来の姿に復元すべきなのでしょうか。難しい問題です。