

ハーシェル「左右水晶の旋光能」研究と パストゥール「有機物における 分子左右鏡像性」

中 崎 昌 雄

はじめに

1. Herschel 結晶研究 (1820) まで
2. Huygens (1681) と Newton (1704) の氷州石複屈折研究
3. Malus の反射偏光発見 (1809) と複屈折
4. Arago の水晶板実験 (1811) と Biot 「旋光性」 発見 (1812)
5. Herschel 「左右水晶の結晶形と旋光性」 研究 (1820)
6. Fresnel 「旋光性理論」 (1822) と Herschel の晩年
7. Biot 「酒石酸の旋光性」 発見 (1832) とパストゥール結晶研究
8. Pasteur 「左右酒石酸の結晶形と旋光性」 (1848)
9. Pasteur 「分子左右鏡像性」 (Dissymétrie Moléculaire)
10. Pasteur 「生と死と分子左右鏡像性」

おわりに

付 録 (翻訳)

1. 「水晶板による偏光面の回転と結晶化における特異性との関係について」
J. F. W. Herschel, *Trans. Cambr. Phil. Soc.*, 1, 43 (1822)
2. 「結晶形と化学構造との関係および旋光性の原因に関する報告」
L. Pasteur, *Compt. rend.*, 26, 535-38 (1848)

はじめに

私が John Herschel (1792-1871) の名前を始めて知ったのは Fieser & Fieser 「Organic Chemistry」 (1956) からである⁽¹⁾。このハーバード大学教授 Fieser (Louis Fieser, 1899-1977) の書いた有機化学教科書は、私もが前の大戦中に大学で講義を受けたドイツ風の有機化学と違って、いかにも近代的でジャズの国の産物らしい新鮮で活気のある息吹に満たされて

いた。

私たちが有機化学を教えてもらった先生がたは、全部と言ってもよいほどドイツの大学に留学されていたから、先生たちが黒板に書かれる化合物の名前などは、すべてドイツ語であった。また講義の進め方もドイツ有機化学書に範をとられたから、有機化合物の分類に沿って「第3章, 第4節, 第2項, 不飽和アルコール」などと細分されていた。ところが Fieser 「有機化学」では「Chapter 11. Stereochemistry」「Chapter 12. Ring Formation and Stability」と言った風に総括的であり、そのうえ物知りの教育家で文筆家でもあった Fieser 教授らしく、適所に面白い挿話や化学史の一節が何気なく挿入されていて、読者を飽きさせず勉学意欲をそそるように工夫されていた。

そして「第11章 立体化学」「光学異性体」の始めに次のようにあった。

「1820年, John Herschel 卿は水晶の結晶的性質と光学的性質の関係を示唆し, 実験の結果, 右に向いた面と左に向いたの面をもつ2種類の水晶結晶が, 偏光面を反対の向きに回転するのを発見した。」

Fieser 「有機化学」にはこの John Herschel について説明はなにもなかったが, 私は子供のときから星好きであったから, 自作の反射望遠鏡で天王星 (1781) を発見した William Herschel (1738-1822) のことや, 彼を助けた妹 Caroline (1750-1848) の逸話などはよく知っていた。それで John も Herschel 一家の天文学者であろう位の推測はついたが, それ以上の関心は持たなかった。

そのころ私の研究室は予算も人手も少なかったから, あまり競争の激しくない分野を選び, 少ない費用で人目を引くような研究テーマを選ぶのを余儀なくされた。それで天然物有機化合物の絶対配置決定の仕事をはじめことにした。私がこの仕事を手掛けた1958年ころは有機立体化学が次第に脚光を浴び始めていた時期であった。1950年イギリス有機化学者 D. H. R. Barton がステロイドにおける立体配座解析を開始し⁽²⁾, 次の1951年にはオランダ人化学者 Bijvoet らが酒石酸塩のX線結晶解析によって始めて有機化合物の絶対配置を明らかにしたからである⁽³⁾。

私たちは主としてオゾン分解によって, 問題とする不斉中心を複雑な有機化合物の中から取り出す手法を選んだ。このような実験的な仕事に平行

して私は「エミール・フィッシャーによるブドウ糖と酒石酸の配置決定」(1960)⁽⁴⁾, 「分子の対称と光学活性」(1961)⁽⁵⁾, 「立体化学の歴史」(1962)⁽⁶⁾ などの解説や総説をいろいろな化学雑誌に発表した⁽⁷⁾。

1966年になると画期的な Cahn, Ingold, Prelog 「Specification of Molecular Chirality」が発表された⁽⁸⁾。有機化合物だけでなく、広く錯体の絶対配置の *R*, *S* 表示法までを提唱したこの論文は、さらに「キラル」(chiral)「アキラル」(achiral)「キラリティー」(chirality) など聞き慣れない術語を有機化学の世界に持ち込んだ。それで私はまた「絶対構造の表示法」(1968)⁽⁹⁾, 「分子の部分の間の立体関係」(1968)⁽¹⁰⁾ などを書いてこれらの導入とその解説に努めた⁽¹¹⁾。

そのころ私は当時 大阪大学微生物病研究所におられた竹田美文博士から、同氏が翻訳されたデュボス著「ルイ・パストゥール—驚異の世紀におけるその生涯と業績」(1967) の贈呈をうけた⁽¹²⁾。それに添えられた手紙には「パストゥールの立体化学への寄与」の箇所をチェックしてくれとあった。ちょうど、同じころ川喜田愛郎「パストゥール」(岩波新書, 1967) が出たので⁽¹³⁾, これらの他にヴァレリー・ラド著「ルイ・パストゥール」の桶谷繁雄訳(1941)⁽¹⁴⁾ や英訳(1960)⁽¹⁵⁾などを参考にして、「パストゥールの立体化学への寄与」に焦点をおいて調べてみた。有機立体化学は専門外の人びとには分かりにくいと見えて、これらの本には細かいところに思い違いや誤りが少なからず発見された。とくに結晶学, 対称関係の用語にこれが多かった。それで有機化学者の目からみた「パストゥールと立体化学」を纏めてみる気になり、「パストゥールにおける生と死と分子不整」(上)(下)を書いて日本化学会「化学と工業」(1968)に投稿した⁽¹⁶⁾。

このとき、もっとも参考になったのはイギリス化学会誌にある P. Frankland 「Pasteur Memorial Lecture」(1897)であった⁽¹⁷⁾。しかし、この総説のときも私はまだ John Herschel については余り知らず、相変わらず「天王星の発見者として有名な大ハーシェルの息子で、自身も天文学者であった」程度に片付けておいた。またそれ以上に知らなかったし調べる余裕もなかった。

そのあと 1969 年になって、それまで有機立体化学, 分子対称について書いていた私の総説, 解説を纏め、これに「パストゥール 1860 年講演」

「ファント・ホッフ論文」(1874)「ル・ベル論文」(1874)の翻訳を加えて、単行本「分子のかたちと対称—その表示法」(1969)にした⁽¹⁸⁾。続いて1973年に日本化学会「化学の原典」シリーズが計画され、その第11巻「有機立体化学」(1975)の執筆を依頼されたので、「分子のかたちと対称」の中の数編に新しく W. H. Perkin Jr.「炭素環合成の初期の歴史」(1929)⁽¹⁹⁾、A. von Baeyer「ポリアセチレン化合物について」(1885)⁽²⁰⁾、D. H. R. Barton「ステロイド核の立体配座」⁽²⁾、Bijvoetら「X線による光学活性体の絶対配置の決定」(1951)⁽³⁾などの翻訳を追加して1冊にした⁽²¹⁾。このとき巻末に『有機立体化学』の解説を書いたが、その中でも John Herschel についてのコメントは以前と同じように1行ほどに過ぎなかった。

そのあとも私と Pasteur との関係は、私と同じように長く大阪大学適塾管理運営委員をしておられた微生物病研究所 藤野恒三郎教授を介してつながっていたから、1979年4月内藤記念くすり博物館主催「人類の恩人ルイ・パスツール展」のとき、展示用に右旋性(天然系)と左旋性(非天然系)酒石酸のナトリウム・アンモニウム塩のサンプルを作るのを依頼された。これらの結晶の大きなものを作るには、参考とする文献がなくて苦労したが、なんとか長さ16mmほどの右、左結晶を作るのに成功して、これらを展覧会場に展示することができた。「酒石酸ナトリウム・アンモニウム塩の結晶形について—パストゥールの“自然分割”実験とその追試」(1979)は、このときの実験と調査を中心に報告したものである⁽²²⁾。

これでもう二度と Herschel とはもちろん、Pasteur とも出会うことはあるまいと思っていたのに、7年あとの1986年から現在にいたるまで、今度は John Herschel に嫌というほど付き合わされる羽目になった。

それは私が偶然のことから、初期写真史の研究を始めることになったからである。

福沢諭吉は私が管理運営委員をしていた緒方洪庵「適塾」の出身者である。諭吉のもっとも若いときの写真は、彼が万延元年(1860)咸臨丸に乗ってサンフランシスコへ行ったとき、「ある雨の降る日」に「写真屋の娘」と一緒に撮った写真である⁽²³⁾。この「写真屋」は誰か、「写真屋の娘」は誰か、ダゲレオタイプ(銀板写真)とされているこの写真は本当に銀板

写真なのだろうか、こんなことを調査しているうちに、初期写真史のなかに化学的に見て誤りが多いのに気が付いた。ふつうの写真史は銀板写真の発明者フランス人 L. J. M. Daguerre (1787-1851) の業績に多くのページを割いているが、この Daguerre が 1839 年に発表した銀板写真はたかだか 20 年と続かず廃れてしまっているのである⁽²⁴⁾。そして現在の主流である「ネガ・ポジ」方式の写真術は、銀板写真と同じ 1839 年にイギリス人 W. H. Talbot (1800-77) が発表した「光写生」(photogenic drawing) と、これに画期的な発明「現像」操作を加えた「カロタイプ」(calotype) 紙写真を基本にしている。

ところが、多くの写真史ではこの「光写生」と「カロタイプ」の区別が曖昧にされ、ときには混同されたりしていた。それで、私はいわば「義憤に駆られて」Talbot の業績の紹介にかかり、この多くを中京大学「教養論叢」に発表し始めたのであるが、すぐに John Herschel がこの Talbot の若いときからの友人であることを知らされた⁽²⁵⁾。しかも Herschel は Talbot と同じように写真の研究をしていて、ある点では Talbot の仕事をはるかに凌駕していた。そのはずである。彼は始め化学志望であったが、父親に対する「子としての義務感」から天文学への道へ進んだと言われ、実験のうまい優れた化学者でもあったのである。Herschel の化学者としての才能は、写真研究を始めた 1839 年より 20 年もまえの 1819 年 (27 歳) に、「ハイポ」(チオ硫酸ナトリウム) を発見して、この水溶液が難溶性のハロゲン化銀を「砂糖が水に溶けるように」溶かすことを報告していたことから分かる⁽²⁶⁾。だから 1839 年 1 月 Daguerre の成功がその詳細を伏せたままに報告されると、すぐに実験を始め数日のうちに現在も使用されている「ハイポ定着法」を完成させた。また術語「photography」を学術的に使い始めたの彼なら、「ポジ」(positive)「ネガ」(negative) という言葉を導入したのも彼である。Herschel の名前は感光現象における「ハーシェル効果」にも残っている。

日本では Herschel のこの方面の業績があまり紹介されていなかったもので、私は自分の調べた結果を中京大学「教養論叢」に発表し始めた。これら小論の中で Herschel の名前が表題に出ているものに次がある。「だれが初めて『ハイポ』による写真『定着』を発見したのか—Read 対 Herschel」

(1989)⁽²⁶⁾, 「1839年3月14日 Herschel『写真研究』発表—Talbotとの交渉をめぐる」(1990)⁽²⁷⁾, 「1839—1842年における Herschel『写真研究』—青写真と『Herschel効果』」(1990)⁽²⁸⁾。これ以外に私が「教養論叢」に書いた「直接陽画ガラス写真」⁽²⁹⁾「現存する世界最古の肖像写真」⁽³⁰⁾「活動写真への道」⁽³¹⁾などの中でも Herschel は主役に準じる役割を演じている。

こうして私が John Herschel と Pasteur との結び付きを知ってから40年にして、やっと私が書いたものの中の Herschel と Pasteur の比重がほぼ釣り合ったのであるが、気が付いてみると私はまだ、両者を結び付けた Herschel 「左右水晶の旋光能」研究の原報を読んだことがなかった。

そして Pasteur についても彼の「パラ酒石酸(ブドウ酸)ナトリウム・アンモニウム塩の自然分割」の原報を読んでいなかった。それで、この2つの論文の翻訳を「付録」に掲載し、以下にこれらの仕事に関連した事柄について解説させて戴くことにする。

1. Herschel 結晶研究 (1820) まで

John Herschel の父親 William はドイツ Hanover 侯国生まれで、19歳のときに徴兵逃れで兄 Jacob と一緒にイギリスへ逃亡した⁽³²⁾。Dover に着いたとき William のポケットにはフランス貨1クラウンだけしかなかったと言う。このときから1766年28歳までの9年間は William の苦闘時代である。父が Hanover 侯国軍楽隊指揮者であったから、William は子供のときから音楽を仕込まれ、イギリスでもその才能を生かして各地で音楽を教え、楽団を指揮して生計を立てた。そして1766年になって Bath 市の教会オルガン奏者に採用され、やっと落ち着くことができた。

和音の音響学に興味をもったことから、数学、物理学、光学、天文学に惹かれてこれらの本を読みふけり、さらにラテン、ギリシャ語などの古典語から、イタリア、フランス、英語などの近代語の勉強までした。すべて自修である。なんでも自分で確かめないと気が済まない William は、やがて天体観測がしたくなり、自分で凹面鏡を磨いて反射望遠鏡を作ろうと考えた。この時代のことで凹面鏡は金属鏡であった。

1722年に妹 Caroline がやってきて望遠鏡製作の手伝いをしてくれるようになり、1780年になって焦点距離7フィート、口径6インチ

Newton 式反射望遠鏡を完成させた。接眼鏡にいたるまで、すべて自分でガラスを研磨して作ったのである。16 時間も手を休めないで金属鏡を研磨する兄 William に Caroline が食事を口に運んでやり、「アラビアン・ナイト」物語を読んで元気をつけたと言うのはこのころである。

完成した望遠鏡を使って William がしたことは組織的に星空を観望 (sweep) することであった。1 回目が 1779 年で、1780 年後半には 2 回目に入っていた。そして天王星を発見した。1781 年 3 月 13 日夜、場所は双子座である。William は 43 歳、Caroline も 32 歳になっていた。始めは彗星だと考えて報告したが、その内に Laplace などの軌道計算によって、土星の外にある第 7 番目の太陽衛星であることが確認された。王立学会は 12 月 6 日に William を会員に選び、その数日後に「Copley」メダルを贈った。彼の生涯はこれを期に順調な成長期に入る。

王室天文学者に任命された William は国王からの援助で、1785 年から焦点距離 40 フィート、口径 49 インチの大望遠鏡の建造に着手した。世界最大の望遠鏡である⁽³³⁾。また、この年に Windsor 城の近くのロンドン郊外 Slough に住居を移した。John が生まれ William が死亡するのがこの家である。大望遠鏡の建造は難航し、4 年あとの 1789 年 8 月にやっと完成した。ただこの望遠鏡は苦勞した割には使いにくく、あとで父子が愛用したのは 1783 年に完成していた 20 フィート反射望遠鏡の方であった。

このように大望遠鏡の効用は期待したほどではなかったが、この巨大な望遠鏡のお蔭で「The Herschels」居館の方は名所になってしまった。場所が Windsor 城の近くで傍の国道をとおる駅馬車から望遠鏡の木製の梯子架台が良く見えたからである。

William が結婚したのは大望遠鏡の建造で忙しくしていた 1788 年 5 月で、相手は近所に住んでいた裕福な 37 歳の未亡人 Mary Pitt であった。William も 50 歳になっていた。妹 Caroline は家を出て下宿したが、夜にはやってきて兄の観測の手伝いをするのは変わらなかった。4 年経って一人息子の John が生まれた。誕生日は 1792 年 3 月 7 日である。

John の生まれる 3 年前 1789 年は大望遠鏡の完成した年であるが、旧大陸ではこの年にフランス革命が始まり、大西洋を渡った新世界では Washington が合衆国第 1 代大統領に就任した。

子供のとき John は元気なふつうの子だったらしい⁽³⁴⁾。8歳のとき近所の Eton 校に入れたが、母親が見学に行き、余りに乱暴な環境だと言うので連れて帰り、17歳でケンブリッジ大学に入学するまで主に家庭教師につかされた。科目は外国語、自然科学、数学、音楽など村の塾では教えない内容であったが、このころ数学の成績はそれほど良くなかったらしい。John が8歳の1800年に William が赤外線を発見した。しかし、これは長く信用されなかった。

1802年63歳の William は10歳の John を連れてフランス旅行をした。このときパリで William は第1総統であった Napoléon (1769–1821) の前で話をしたそうである。

1808年 John は16歳である。この5月に8歳の Talbot が母親 Elisabeth に連れられて Slough 「The Herschels」居館を訪問した⁽³⁵⁾。勝気な母親が内気な Talbot に刺激を与えるためだったのであろう。残念ながら John はこのとき、William と一緒に Bath 市に行っていて留守で、案内は Caroline がしてくれた。このころ John は大学の入学準備に忙しかかったが、それでも時間を見つけて化学実験に精を出した。ただ家では化学実験が禁止だったから、叔母 Caroline の下宿先で紅茶茶碗をフラスコ代わりにして実験した。

次の年、17歳の John はケンブリッジ大学 St. John's College に入学した。ここではメキメキと数学で頭角を現した。親しくした友人には William Peacock (1791–1858), Charles Babbage (1792–1871) がいた。ともに後年、数学者として名を成した人たちである。John はとくに Babbage とは生涯親しく、2人でよく大陸旅行をした。

ちなみに「calculating engine」で有名なこの Babbage と John とは生年、没年まで同じである⁽³⁶⁾。

彼らは1813年に大学を卒業した。このときの卒業試験で John は数学第1位で Peacock は第2位だった。つむじ曲がりの Babbage は、どうせ John には勝てないと始めから受験しなかった。この年 John はまだ在学中であるのに数学の業績で王立学会会員に選ばれている。21歳の若さである。父 William が会員にしてもらったのは43歳になってからであった。

あり余る才能をもった John は卒業はしたものの、次の進路に迷ってし

まった。このころ Babbage に宛てた手紙に「10 の生涯」が欲しいとある。どうも化学へ進みたかったらしい。これには Babbage の影響もある。Babbage は化学をやると言うので Trinity College に移ってしまった。

John も Slough へ帰って真剣に化学実験をやりはじめた。ロマン的傾向の強い John の心を、どちらかと言うと冷たい数学や天文学より、変幻自在で捉えどころのない化合物の世界が虜にしても不思議ではない。しかもイギリスではちょうど天才的化学者 Humphry Davy (1778-1829) が華やかに活躍していた。

1801 年 Rumford 卿によってロンドン「王立研究所」(Royal Institution) に招聘された Davy は、次の年 1802 年に知合いのパトロン Thomas Wedgwood (1771-1805) の写真研究に手を貸して、この結果を創刊されたばかりの研究所紀要「Journal of the Royal Institution」第 1 号に発表した⁽³⁷⁾。彼らはカメラレンズの結ぶ映像を硝酸銀紙に写し取るのには成功しなかったが、より強力な光源の太陽顕微鏡による拡大像を撮るのには成功した。ただし、この画像を「さらに光の作用を受けないようにする試み」(定着)には成功しなかった。

1807 年 Davy (29 歳) は電気分解によりカリウム、ナトリウムを美しく輝く金属として遊離するのに成功して、一挙にその名をヨーロッパ中に知られるようになった⁽³⁸⁾。John より 1 歳上の Michael Faraday (1791-1867) が Davy の化学助手 (22 歳) として研究所に入所したのが 1813 年で、1815 年は Waterloo 会戦 (6 月 18 日) の年である。

John が大学を卒業したころのヨーロッパはフランス革命後の新秩序を求めて混迷し、化学も同じようにその行く手を模索していた。

父 William は当然のこととして、息子が自分の後を継いで天文学に進み、いままで自分が積み重ねてきた仕事の完成に手を貸して欲しいと願った。しかし John の同意が得られなかったので聖職の道を勧めた。John はこれも断わり、弁護士になるのだとあって、急に 1814 年 2 月 (22 歳) ロンドンへ移り法律事務所「Lincoln's Inn」に登録した。この奇妙な行動の裏には、なにか不幸な恋愛事件が絡んでいたらしい。だが法律勉強も 1 年半と続かず、1815 年 5 月からはケンブリッジ大学 St. John's College にもどり助講師として新入生に数学を教えた。次の年、1816 年に刊行した

数学教科書「Elementary Treatise on the Differential Calculus」は評判がよかった。これはフランス数学者 Lacroix 著「Traité」を Peacock と共同して翻訳した物である。この年の夏は父親と Devonshire の海岸で過ごした。父も 78 歳になっている。このときの話合いからであろう、John は Herschel 家の伝統を継ぐという義務感と、老いた父親へのいたわりから、父の意向に従って天文学に進み、父の仕事を引き継ごうと決心した。とは言っても父親が生涯をかけて観測した膨大なデータを整理し、計算して纏めるのには時間がかかり、急には報告にならない。それで暇を見つけては化学や光学の研究をした。

このころ物理学では光学、とくに結晶光学が流行の領域であった。この方面では É. L. Malus, D. F. Arago, J. B. Biot それに波動説を完成させた A. J. Fresnel などフランス物理学者の活躍が目覚しかったが、イギリスでも David Brewster が頑張っていた。John が天体観測の合間に行った仕事で最初に報告になったのが 1819 年「ハイポ研究」と 1820 年「左右水晶の旋光性」である。

John が「ハイポ研究」第 1 報を報告したのは、1819 年に創刊されたばかりの「Edinburgh New Philosophical Journal」第 1 巻である⁽³⁹⁾。

「次亜硫酸とその化合物について」

(On the Hyposulphurous Acid and its Compounds)

この雑誌は Brewster が始めたもので、Herschel は彼から勧められて寄稿したのであろう。第 2 報は同じ第 1 巻に掲載されたが、第 3 報は 1820 年第 2 巻に載せられた。第 2 報、第 3 報はともに第 1 報の補足的な内容でいずれも短い。Herschel は硫化カルシウム (CaS) を数日間放置しておいたら、苦くなっていたのに気が付いて研究を始めたと書いている。断わっておくが彼の報告には元素記号は全く使われていない。J. Dalton (1766–1844) が「化学の新体系」を発表したのが 1808 年で、Dalton が反対したからイギリスで Berzelius 風の現代的な元素記号が使われるのは、1840 年代になってからである。分析の結果から Herschel は、自分が発見したこの新しい硫黄酸素酸が、亜硫酸 (sulphurous acid) より酸素含有が少ないことを発見し、「亜硫酸」の前に「次」(hypo) をつけて「次亜硫酸」(hyposulphurous acid) と呼んだ。彼の分析値は現在の原子量を使って計

算した値とほとんど差がない。これは Herschel の優れた化学実験能力を証明するものである。この酸のナトリウム塩 (hyposulphite of soda) ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) が現在でも写真定着に使われている「ハイポ」である。「ハイポ」水溶液の塩化銀に対する特異な反応は第 1 報で次のように記載されている。

「新しく沈澱させた塩化銀は、この塩のすこし濃い溶液の中に、多量にそしてほとんど砂糖が水に溶けるようにたやすく溶ける。」

実験ノートにはさらに、塩化銀は光に当たると黒くなり、この黒い部分は「ハイポ」水溶液に溶けなかったと書いてある。すなわち、この時点(1819)で Herschel は化学的には「写真の原理」を Talbot や Daguerre より 20 数年も早く掴んでいたのである。

ちなみに Herschel の「次亜硫酸」は現在では「チオ硫酸」(thiosulphuric acid) と呼ぶことになっているから、「ハイポ」の正式名は「チオ硫酸ナトリウム」(sodium thiosulphate) となる。これらイギリス流化合物名を、アメリカ流に変えるには「ph」を「f」にするとよい。

2. Huygens (1681) と Newton (1704) の氷州石複屈折研究

Herschel が結晶光学の仕事をしたのは David Brewster (1781–1868) からの刺激があったのに違いない⁽⁴⁰⁾。Brewster は「万華鏡」(kaleidoscope) (1816) の発明で有名であるが、Malus 偏光発見 (1809) のまえから 200 種もの鉱物について、その屈折率と分散の測定をしていた。そして Malus の報告を知ってからは結晶複屈折の研究を始め、1815 年にはその結果に対して王立学会から「Copley」メダルを授けられていた。Brewster のあとを追う Herschel の複屈折性鉱物に対する偏光の研究の第 1 報は王立学会誌 (1820) に、第 2 報は Brewster が編集していた「Edinb. Phil. Journ.」誌 (1820–21) に発表された⁽⁴¹⁾。

Herschel (28 歳) が 1820 年 4 月 17 日に発表した第 3 報にあたる、左右水晶の旋光性に関する研究をこれから紹介するのであるが、そのまえにその背景となる当時のフランス物理学者を中心とする偏光と複屈折に関する研究の歴史をまとめておこう。

偏光の研究は氷州石の示す奇妙な複屈折現象の観察から始まり、これが

やがて光その物の本質に係わる研究にまで発展した。氷州石 (Iceland spar) はその名のとおりアイスランド特産の鉱物である。これは炭酸カルシウム (CaCO_3) の結晶で小さいものは、ふつう方解石と呼ばれるが、特別に大きくて美しく発達したものの特産地が、アイスランドであるから氷州石と呼ばれるようになった。この結晶の奇妙な光学的性質について始めて報告したのはデンマーク人 E. Bartholin (1625-98) である⁽⁴²⁾。彼は1668年アイスランド探検隊に加わり、ここで氷州石の大きな標本を手に入れて帰国した。氷州石を紙の上において、これを透して紙の上に描かれた黒点を見ると、2つに分かれて見え、結晶を回転すると黒点の1つは他方の周りを回転するように見える。Bartholin はこの動かない方の光線をラテン語で「solita」(正常) と呼び、動く方を「insolita」(異常) と名付けた。現在の「常光線」「異常光線」の始まりである。

1672年にフランス王立学士院会員の1人が氷州石の標本をデンマークからパリに持ち帰り、これを当時ルイ14世に招かれてパリにいたオランダ物理学者 Christiaan Huygens (1629-95) が、その年の9月に始めて観察した⁽⁴³⁾。Huygens は氷州石を含めた彼の光学研究の成果を1678年フランス科学学士院で発表したが、1681年オランダに帰ってから今までの光学研究の成果を、フランス文「光についての論考」(Traité de lumière) として1690年ハーグから出版した⁽⁴⁴⁾。

Huygens が光の波動説を世に問うた不朽の名著「光についての論考」は副題が「光の反射、屈折および氷州石の奇妙な屈折で起こることの原因の説明」となっている。そして第5章「氷州石における奇妙な屈折について」は、全6章からなる本文全体の5分の2ものページを占めている。Huygens は複屈折は水晶にも認められるとしたうえで、光線が氷州石結晶を通過するとき常光線と異常光線に分かれる原因を波動説から説明して、常光線の波面は球面で異常光線のそれは回転楕円面だと考えた。続いて同じ氷州石結晶を2つ重ねて紙面の黒点をみるときの像についての観察を書いている。2つの結晶を平行におくと2つの像になるが、これは結晶の厚さを2倍にしたときと変わらない。次に上の結晶を90度回転すると、このときも黒点は2つに見える。ただし、このときは一方の結晶内で正常屈折する方の光線は他方では異常屈折し、一方の結晶内で異常屈折する方の

光線は他方では正常屈折をする。これら以外の角度で重ね合わすと黒点の像は4つになり、これらの像の濃さは回転によって変化する。この現象を波動説でどう説明できるか。Huygens は次のように告白している⁽⁴⁵⁾。

「しかし、どのようにしてこうなるのかを、説明する満足すべき何物をも、私はまだ見出してはいない。」

氷州石の異常屈折の考察についての第5章は、この結晶を構成する微粒子の形についての推論で締めくくられている。Huygens によると氷州石結晶は回転楕円体の形をした粒子の重なりで生成するのだという。

Isaac Newton (1642–1727) 「光学」(Opticks) の初版は1704年刊行であるから、Newton は当然 Huygens 「光についての論考」に目をとおしている。Newton がプリズムによる太陽光の分析に手を着けたのは、彼がまだケンブリッジ大学 Trinity College にいたころである(1664)。光学研究はこのあとも続け、1669年ケンブリッジ大学 Lucas 教授職については光学の講義を始めて、そのための講義草稿もつくった。しかし自分の研究を始めて王立学会に送って、その成果を世に問うことにしたのは1672年になってからである。これには論文を審査した R. Hooke (1635–1703) から反論が出た。Hooke は1665年に大著「Micrographia (顕微鏡誌)」を出版していて、この中の所説で Newton の結果が説明できると反論したのである⁽⁴⁶⁾。こうして1675年まで4年間にわたる2人の論争が始まった。嫌気がさした Newton は動力学研究に専念し、その成果が1687年「プリンキピア」刊行となった。このあと1699年(56歳)彼は造幣局長官になり、1701年に Lucas 教授職を辞任した。Hooke が死亡するのが1703年3月3日で、Newton 「光学」はこれを待っていたように次の年1704年に出版された⁽⁴⁷⁾。

Newton 「光学」の初版には Huygens 氷州石研究についての言及はないが、1717年刊行の第2版では「疑問(query)」25, 28の中でこれに触れ、「疑問」28では Huygens 波動説について次のように批評している⁽⁴⁸⁾。

「氷州石(Iceland Crystal)の異常屈折を圧縮あるいは運動の伝播(Pression or Motion propagated)として説明したのは(私の知る限り) Huygens を除いていままで誰もいない。彼はこの目的のために、この結

晶の中に2つの別の振動媒体を仮定した。しかし、2つの結晶を続けてとおるときの屈折を説明しようとして、上に述べたような結果となり、説明しようがないと告白している。」

このページの上に Huygens のフランス文がそのまま掲載してある⁽⁴⁹⁾。

「しかし、どのようにしてこうなるのかを、説明する満足すべき何物をも、私はまだ見出してはいない。」(Mais pour dire comment cela se fait, je n'ay rien trove jusqu'ici qui me satisfasse)

Newton 「光学」は次の提言から始まっている⁽⁵⁰⁾。

「この本の目的は、光のいろんな性質を仮説 (hypotheses) からではなく、推論 (reason) と実験 (experiments) から提案し証明せんとするにある。」

Newton のテーゼ「私は仮説をつくらない」の表明である。このテーゼは「光学」の中で反射、屈折現象の解析まではなんとか守られてきたが、薄膜の色とかニュートン環のように現在の言葉で言えば光波の干渉によって説明される現象についてはうまくいかなかった。ただ、これらの現象に対する Newton の解釈は、あとで説明する Biot や Herschel の水晶旋光性研究の中にも出てくるので、すこし寄り道であるがここで説明しておくことにする。

Newton はたとえば彼の名を冠して呼ばれるニュートン環の説明に際して、上のレンズを通り抜けた光線が薄い空気層をとおり、下のガラス面で反射されるときの状態について「Book II, Part II, Proposition 12」で次のように言っている⁽⁵¹⁾。

「命題 12. 光線が屈折表面を通り抜けるとき、この光線はある一時的な構造または状態 (constitution or state) をとり、その状態は光線の進行に伴って同じ間隔で繰り返す。その状態の周期 (return) のとき光線は次の屈折表面を通過しやすくなり、周期の間では次の屈折表面で反射されやすくなる。」

このように屈折面を出る光線は同じ間隔で繰り返す2種類の状態をとり、Newton はこれらの状態をそれぞれ次のガラス面で反射されやすい発作 (fit) と、次のガラス面を通過しやすい発作と呼んだ。2種類の発作は屈折面を出たあと、この光線に次つぎと継続しておこり、この発作間の距離が

「発作の間隔」である⁽⁵²⁾。

「定義. 光線が反射される周期 (return) にあるとき, 私はこれを反射されやすい発作 (fit) があると名付ける。また屈折されやすい周期にあるときは, これを通過しやすい発作があると名付ける。そして, 2つの周期の距離 (space) を発作の間隔 (interval of its fits) と呼ぶことにする。」

こう定義しても自然科学者である Newton は, このかなり作意的な「発作説」をこのままにしておけず, この現象は音のような振動とか, 水に落ちた石がおこす波動で説明できるかも知れないとしたうえで, 次のように言っている⁽⁵³⁾。

「この作用とか構造がいかなる物か, それが光線や媒体の周期的または振動的な運動による物か, それとも別の理由によるのか, ここでは問わないことにする。」

Newton が「問わなくても」これは明らかに周期的な現象であって, ある種の振動, 波動に伴って起こっているらしいことは明らかである。しかし, ここで「波」と認めてしまうと, 差し当り光の直進などを波動で説明しなければならないと言う難問にぶつかる。それで Newton は一歩手前で踏みとどまっているのである。

Newton は理論家であると同時に器用で実験の巧みな物理学者だったから, いろんな色についてその「発作の間隔」を測定した⁽⁵⁴⁾。

「命題 18. いま黄と橙の境をいろどる光線が任意の媒質から空気中に垂直に出るとき, その反射されやすい発作の間隔は 89000 分の 1 インチである。そして通過しやすい発作の間隔も同じ長さである。」

この黄と橙の境の色の「発作の間隔」をメートル法に換算すると $285.4\text{m}\mu$ となる。「発作の間隔」は波動説での波長の 2 分の 1 にあたるから, これを波長になおすと $\lambda = 570.8\text{m}\mu$ を与え, ナトリウム D 線の現在の値 $\lambda = 589.3\text{m}\mu$ とよく一致している。Newton が測定した各種の色における「発作の間隔」は, あとで波動説 (1803) Thomas Young (1773–1829) や粒子説 Biot などまで, これをそのまま利用しているほどである。

3. Malusの反射偏光発見(1809)と複屈折

Newton「光学」刊行からほぼ100年して氷州石複屈折研究は新しい進展をみることになった。フランス工兵将校 Étienne Louis Malus (1775-1812) による偏光の発見に触発された研究である⁽⁵⁵⁾。Malusは父親が財務官だった関係でフランス革命中は一兵卒として服務していたが、あとで数学者 G. Monge (1746-1813) や化学者 C. F. Berthollet (1748-1822) が工兵士官養成の目的に創設した「砲工学校」(École Polytechnique) (1794) の第1期の学生として入学できた。革命で王立学士院が消滅したので、Bertholletはこれに代わる「フランス学士院」(Institute de France) を設立し(1795)その最初の院長になった。砲工学校を卒業した Malus は 1798年から1801年にかけて Napoléon 軍のエジプト遠征に従って転戦し1801年10月に帰国した。このとき Napoléon は Berthollet や Monge のような科学者も遠征軍に従軍させている。Berthollet は 1804年に伯爵を授けられたあと、すぐにパリ南郊 Arcueil に隠棲して、ここで数学者 P. S. Laplace (1749-1827) などと謀って「Arcueil 学会」(Société d'Arcueil) を創立し機関誌まで発行し始めた。

始めから光学に興味を持っていた Malus は、この分野の最初の研究を 1807年4月に「フランス学士院」第1部で発表したが、彼が反射による偏光の発生と氷州石複屈折との関係についての第1報を発表したのは、この Berthollet の「Arcueil 学会」誌、第2巻(1809)においてであった⁽⁵⁶⁾。

「反射された光のある性質について」

(Sur une propriété de lumière réfléchie)

Malus は 1808年パリの自分の住まいから、Luxembourg 宮殿の窓ガラスに反射された夕日を氷州石をとおして眺めていて、反射による偏光の発生を発見したという⁽⁵⁷⁾。氷州石を回転すると2つの像が交互に明るくなったり消えたりしたのである。Malus はこの第1報でもっぱら水面からの反射によって発生する偏光の性質を取り上げている。彼はまず「入射面」「入射角」「反射面」「主軸面」などを定義する。入射光線が入射点に立てた法線となす角が「入射角」で、入射光線とこの法線を含む面が「入射面」である。また入射光線、法線、反射光線を含む面が「反射面」であるのは言

うまでもない。「主軸面」は氷州石のような結晶についてのもので、光線の入射点でこの結晶の主軸に平行に引いた直線と、この入射光線がつくる平面と定義する。

水の場合は入射角が $52^{\circ}45'$ のとき、もっとも純粋な偏光が反射されてくる。Malus はこの偏光を氷州石に入れてその性質を検べてみた。偏光の反射面が主軸面と平行のとき光線は2つに分離せず、その光線の屈折はふつうの屈折法則にしたがう。反対に偏光の反射面が主軸面と直交するときも、同じように光線は2つに分離しないが、屈折は上のときと違って異常光線として屈折するようになる。偏光の反射面と主軸面がこれら以外の角度をなすときは2つの光線に分離する。

以上は水面からの反射偏光を氷州石に入れたときの現象であるが、続いて Malus はこの反対の実験の結果を報告している。氷州石からの偏光を水面に送るのである。入射光線の入射面を氷州石の主軸面と一致させ、結晶の外に出て来る常光線と異常光線を分離して、これを別べつに入射角 $52^{\circ}45'$ で水面に投射してみた。このとき常光線はふつうの光線と同じように部分的に反射され残りが屈折したが、異常光線のほうは全て屈折して水のなかに入ってしまった。この第1報のあとの方には黒大理石や象牙からの反射光についての報告がある。また磨いた金属面からの反射では偏光が発生しなかった。

Malus はこのあと2年して1811年3月11日、5月27日、8月19日と3回に分けて偏光現象の研究を「フランス学士院」で発表した。内容は前報で報告した水面からの反射を、ガラス面からの反射に代えて調べた結果の報告である。これらは全て「Mémoire de l'Institut」誌、1810年号に印刷されている。いずれも短いもので、その中の主論文である3月11日報告の表題は次のようになっている⁽⁵⁸⁾。

「光学における新しい現象についての報告」

(Mémoire sur nouveaux Phénomènes d'Optique)

ガラス板のとき反射偏光にもっともよい入射角は $35^{\circ}25'$ であった。太陽光線を南からヘリオスッタ装置で子午線を含む面(子午面)に送り込んで、これが水平面と下向きになす角度を $19^{\circ}10'$ とする。この光線を第1のガラス板で入射角が $35^{\circ}25'$ になるように反射させると、反射光は子午

面内を地面に向かって垂直に進む。ここに第 2 のガラス板を第 1 のガラス板と平行において、ここでも入射角が $35^{\circ}25'$ になるように反射させると、光線は子午面内を水平面と $19^{\circ}10'$ の角度をなす方向に進む。すなわちヘリオスッタトから送り込んだ光線と平行になる。このとき第 1 のガラス面は南を向き、第 2 のガラス面は北を向いている。次に下方にある第 2 のガラス板を光線の入射角を変えないで垂直軸のまわりに 90° 回転すると、これは東か西を向くことになる。こうすると第 2 のガラス板から反射される光線はなくなってしまう。さらに続けて第 2 のガラス板を南に向けて 90° 回転すると、これは第 1 のガラス板と同じように南を向くことになる。このとき第 2 のガラス板からの反射光の強度は最初のポジションのときと同じになる。第 2 のガラス板を回転する角度がこれ以外するとき、第 2 のガラス板からの反射光の強度は、子午面からはずれた角度が大きいほど小さくなる。Malus は第 2 のガラス板の位置を「東西南北」などと「極」(pole) の名前と呼んだことに因んで、反射光がこうして獲得する性質を「極化」(polarisation) と呼ぶことにした。紛らわしい造語であるが日本語では Malus の原意に関係なく「偏光」の呼ぶようになっている。

5 月 27 日発表の報告はガラス板で反射されないで、屈折でガラス板に入った光線の性質についてである。この光線はふつうの光線と偏光の混合物であるが、この偏光の偏光面は反射偏光のそれと直交していた。最後の 8 月 19 日発表では、正方晶系以外の結晶系の結晶は全て複屈折現象を呈することを報告した。

イギリス王立学会は Malus のこれらの業績に対して「Rumford」メダルを贈った。Malus はこの知らせを Young からの 1811 年 4 月 22 日の手紙で知った。このころイギリスは Napoléon 皇帝のフランスと交戦状態だったのである。Malus は次の年 1812 年 2 月 24 日に結核で 37 歳に 5 ヶ月足りない生涯を終えた。

4. Arago の水晶板実験 (1811) と Biot 「旋光性」発見 (1812)

Malus に続いて D. F. J. Arago (1786–1853) が登場する⁽⁵⁹⁾。Arago は Malus より大分遅れて 1803 年に砲工学校に入学した。1805 年になって Biot と一緒に当時フランスと交戦中であったスペインへ測地調査にでか

け捕虜になった。しかし 1809 年には帰国できて「Arcueil 学会」「フランス学士院」会員に推挙された。あと Monge が退官した砲工学校で数学や天文学を教えた。Arago は流行の偏光研究にも手を染め、その結果を 1811 年 8 月 11 日「フランス学士院」で発表した⁽⁶⁰⁾。

「光線がある種の透明体を通過するときを受ける注目すべき変化と、
その他いくつかの光学的新現象について」

(Sur une modification remarquable qu' éprouvent les rayons
lumineux dans leur passage à travers certains corps diaphanes,
et sur quelques autres nouveaux phénomènes d'optique)

Arago は数枚のガラス板で反射させて偏光にした太陽光を、氷州石をとおして観察した。ここまでは Malus の実験と変わるころはないが、Arago はこの氷州石のまえに結晶軸に直角に切った水晶板を挿入したのである。すると 2 つのおたがいに補色の関係にある色をした太陽像がみえた。これらの像の位置と色は水晶板を回転しても変化しなかったが、氷州石を回転すると色を変えながら回転した。次に Arago は Malus に倣って光線の方角を反対にして実験してみた。氷州石を主軸面が垂直になるようにおいて、これを通過した太陽像をガラス板に反射させて観察したのである。ガラス板を適当な角度だけ回転すると常光線か異常光線のどちらかを消すことができる。しかしガラス板のまえに水晶板をおくと、太陽像は着色した 2 つになって、これらの色はおたがいに補色の関係にあり、氷州石を回転すると色が変化した。このころまだ光粒子説であった Arago はこの現象について次のように書いている。

「どちらの像も消えない。それは両方の光粒子 (molécule) が、ふつうのように偏光されていないからである。緑色の第 1 像と赤色の第 2 像は同じ方向に偏光されているから、同じように反射消光を逃れて、赤と緑となる。水晶板をそのままにして、氷州石を回転すると、ガラス鏡に反射されてくる像は、180°回転のたびにプリズム光の全ての色を次つぎととる。しかも面白いことに常光線と異常光線の色合いはつねに補色であった。」

Arago はこれだけの観察を報告しただけであって、水晶板による偏光面の回転、すなわち水晶の旋光能について知っていたわけではない。Arago が

観察した現象は現在の言葉で言えば、水晶板による偏光面の回転（旋光性）と、その回転角の波長による変化（旋光分散）が重なり合って発生した現象と解釈できる。この両者を分けて理解し、さらに多くの物質について旋光能の存在を確かめ、それらの旋光分散を詳しく研究したのが Jean Baptist Biot (1774-1862) である⁽⁶¹⁾。Biot は Malus より 1 歳年上であるが Malus と同じ時期に砲工学校に入学した。Arago と一緒に行ったスペイン測量旅行 (1805) にはすでに触れておいたが、Biot はその 1 年前の 1804 年 8 月 23 日に水素気球で 4000m 上空までのぼる冒険もしていた。このときは化学者 J. L. Gay-Lussac (1778-1850) と一緒に、上空の空気の組成や地磁気について調査するのが目的であった⁽⁶²⁾。

Biot の旋光性についての報告は 1812 年から 1838 年までの 26 年にまたがり主要なものが 5 報ある。これらは 1812 年, 1818 年における 2 報と, 1832 年, 1836 年, 1837 年における 3 報の前後 2 群に分けられる。

この 2 つの間の期間 Biot は主として電磁気関係の仕事をしていた。たとえば 1820 年 10 月 30 日に発表した「Biot-Savart 則」などがこの成果である。次に Biot の旋光性に関する前期 2 つの報告の内容を簡単に説明しておこう。

まず 1812 年発表の第 1 報の表題は次のとおりである⁽⁶³⁾。

「光粒子がある種の結晶を通過するとき受ける、
新しい種類の振動についての報告」

(Mémoire sur un nouveau genre d'oscillations que les molécules
de la lumière éprouvent, en traversant certains cristaux)

フランス学士院で発表されたが、372 ページにおよぶ長大な論文であったから、1812 年 11 月 30 日, 12 月 7 日, 1813 年 2 月 8 日, 4 月 5 日, 5 月 31 日と 5 回に分けて読まれた。報告の最初の方で Biot は Malus の偏光について次のように言っている。彼は Brewster と同じように生涯にわたって光粒子論者であった。

「偏光の光粒子をもっとも単純に説明すれば、これらは全て同じ方向に配列されていると言ってもよいだろう。」

Biot は続いて水晶や石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) について、これらの結晶を結晶軸に平行に切りとった板はふつうの複屈折を示すだけだとし、1813 年 5

月 31 日に読まれた最後の章「結晶軸に直角に切られた水晶板についての実験」で始めて Arago の実験の追試を報告した。実験は Arago の最初の実験と同じように太陽光をガラス板に反射させて偏光を作りこれを氷州石検光子で観察した。偏光面を氷州石の主軸面と一致させたとき、光線は常光線として屈折し異常光線は発生しなかった。ところが、このとき氷州石検光子のまえに水晶板をおくと、着色した異常光線が出現した。その色は水晶板の厚さが 0.4mm のとき紫であったが、水晶板を次第に厚いものに変えると、太陽スペクトル色の順番に赤に向かって変化した。この色は水晶板を回転しても変化しないが、氷州石検光子を回転すると元の紫にもどすことができる。このときの回転角はほぼ使った水晶板の厚さに比例し、回転が紫のところを行き過ぎると橙色から赤にかわった。このような観察から Biot は次のように結論した。

「異なった種類の（中崎注：色）光粒子（molécule）が水晶板を通過すると、この板の作用によって、偏光面は異なった角度に回転される。」「紫の光粒子は青よりも速く（中崎注：大きな角度）、青は緑より速くなど、もっとも遅い赤光粒子にいたる。」

第 1 の結論は水晶板の「旋光能」についてであり、第 2 の結論は旋光度の色（波長）に対する依存度（旋光分散）である。この 1813 年 5 月 31 日発表の中には別の非常に面白い観察が報告されていた。たまたま Biot は厚さ 4.1155mm の水晶板と厚さ 4.005mm の水晶板を重ねてその旋光性を測定してみた。本来なら厚さがほぼ 2 倍になったのであるから、回転角もそれに比例して 2 倍近くになるはずである。ところが氷州石検光子をとおして観察すると、白色の太陽像が 2 つ見え、これらは氷州石の回転につれて交互に明るくなったり消えたりした。すなわち水晶板を光路に挿入しなかった状態と同じになったのである。

「白色の（中崎注：2 つの）像が出現し、氷州石（中崎注：検光子）を回転しても、これらの像の強度は、まるで偏光がいかなる結晶体をも通過しなかったかのように、変化したのみであった。」

すなわち水晶には旋光性の方向の違う 2 種類があって、これらを重ねたから 2 つの旋光能が相殺してしまったのである。しかし Biot はこの 2 種類の水晶の間になんらの差異も見出すことができなかった。

「結局のところ、反対の回転の方向があるのだから（それから考えると）、これらには化合物か少なくとも均一な混合物で、なにか性質の異なった 2 つの物質が存在しているに違いない。ただ、これらの物質にはその透明性や結晶性からその差異を伺わせる外見はなにも見出せない。」

この 2 種類の水晶板の由来を元の水晶の結晶形の差にまで遡って追跡したのが Herschel の仕事（1820）になる。

3 年あとの 1815 年 10 月 15 日と 30 日に Biot は「フランス学士院」でオリーブ油、レモン油と樟腦のアルコール溶液の旋光性について短い報告を発表した⁽⁶⁴⁾。これらは水晶と違って液体であり、しかも有機物である点で大変に珍しい現象と言えた。

Biot の主論文の第 2 報は 3 年あとの 1818 年 9 月 22 日に読まれた⁽⁶⁵⁾。

「各種の物質がいろんな光線の偏光面に作用する回転について」この当時はまだ単色光の適当な光源がなかったから、旋光分散の測定に当たって Biot はプリズムで分散させた太陽光スペクトルを光源に使った。そして Newton の色分類にしたがって、これらの色に対する同じ厚さの水晶板が示す旋光角を測定した。1. 赤の端, 2. 赤と橙の境, 3. 橙と黄の境, 4. 黄と緑の境, 5. 緑と青の境, 6. 青とインジゴの境, 7. インジゴと紫の境, 8. 紫の端。これらの測定の結果、Biot はある色での旋光角はその色の「発作 (accès) の間隔」の 2 乗に逆比例するのを発見した。

この「La loi de rotation réciproque aux quarrés de longueur de accès」は現在の言葉でいうと「波長逆 2 乗の法則」である。

$$\alpha = \frac{k}{\lambda^2}$$

この第 2 報のあとにはテレピン油と砂糖水の旋光分散についての報告もある。これらの旋光角の測定には、反対方向に旋光性をもついろんな厚さの水晶板を重ねて使った（相償法）。その結果、これらの有機物についても「逆 2 乗則」が証明された。

5. Herschel 「左右水晶の結晶形と旋光性」研究（1820）

すでに述べておいたように Herschel は水晶についての報告のまえに、すでに複屈折鉱物に対する偏光の研究を王立学会などに報告していたが、

1997. 1 ハーシェル水晶旋光能とパストゥール分子左右鏡像性(中崎) 67 (475)

1820年4月17日になって8年まえに Biot が報告した反対の旋光性を示す2種類の水晶についての研究を発表した⁽⁶⁶⁾。

「水晶板による偏光面の回転と結晶化における特異性との関係について」

(On the Rotation impressed by Plates of Rock Crystals
on the Planes of Polarization of the Rays of Light, as connected
with certain Peculiarities in its Crystallization)

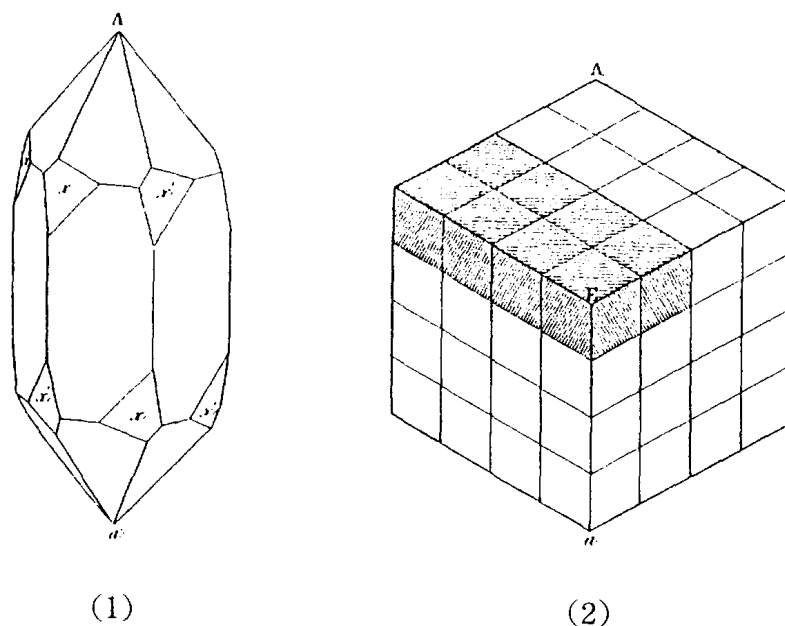
この報文の全訳が「付録1」である。

報文の中で Herschel は始めに Biot 1812年第1論文, 1818年第2論文の内容を4項目に分けて説明する。1. 水晶板の厚さに比例する旋光能, 2. 各色の「発作の長さ」(lengths of their fits) の2乗に反比例する旋光分散, 3. 水晶板には旋光性の方向が反対の2種類があること, 4. テレビン油, 樟脳, 砂糖の溶液のような液体にも旋光能のあること。

最後の有機物の旋光能について, これらは有機物分子に固有の能力だとする Biot の意見をフランス語原文のままに引用している。

「この性質は光線の偏光面 (axes) を決まった方向に, 決まった角度だけ回転させる, 分子に備わった能力から来るのである。」(Cette propriété consiste dans la faculté qu'ont les molécules dont il s'agit de fair tourner d'un certain angle, et dans un certain sens les axes de polarization des rayons lumineux)

以上の結果を踏まえて Herschel は推論する。偏光面をある方向だけに回転する現象から受ける印象は「分子自身の中の配列における対称の欠如」である。物質分子の持つこのような光に対して非対称的に作用する力はまた, 物質分子相互の間にも働いていると考えてもよい。これは分子の結晶化をも左右するだろう。この例はフランス結晶学者 R. J. Haüy (1743-1822) が水晶で発見した斜向面 (plagiédre) をもつ種類に見ることができる⁽⁶⁷⁾。Herschel はここに水晶斜向面結晶の1つを挿絵としてつけている。第1図(1)がこれであり, ここで (x, x, x) (x', x', x') で示されているのがこの斜向面である。そして, これら非対称な斜向面の発生についての Haüy 「欠損の法則」(law of decrement) を第1図(2)を使って説明している。ただし Herschel がここに描いている水晶斜向面結晶(1)はどういう訳か正しくない。斜向面は(1)のように結晶主軸(6回軸)のまわり



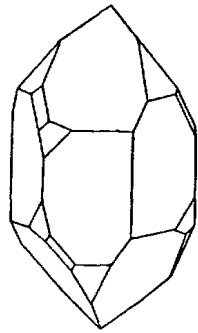
第 1 図 Herschel 論文 (1820) にある
水晶斜向面結晶 (1) と欠損による斜向面の発生 (2)

に 6 つ配列されるのではなくて、第 2 図 (1) に見るように 1 つ置きに配置されるのである。点群の言葉で言えば水晶斜向面結晶の理想形の対称は、第 2 図 (1) に見るように D_3 点群に属するのである⁽⁶⁸⁾。いずれにしても Herschel はこの水晶の斜向面結晶に左、右の 2 種類があるのに気がついて、自分もっていた水晶のサンプルを調べて、そのとおりであることを確かめた。

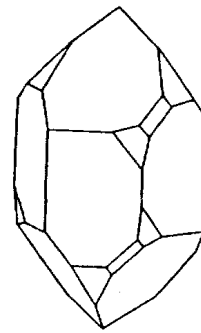
「この見地から改めていろんな斜向面晶を調べてみて、私はあるサンプルではこの特異面が常に右に、また別のサンプルでは同じように置くと反対側、すなわち左に偏っているのを発見した。この両者について他の性質、たとえば硬度、艶、透明性、比重などには大きな差は認められなかった。」

Herschel はこの斜向面の左右と旋光性の左右が、同じ原因から発生しているに違いないと考える。

「この考えが最初に浮かんだとき、この目的のために私が所持していた水晶板は 1 つの結晶だけから切った 9 枚の美しい板だけであった。幸いに私はこの頂点を保存していたが、これには小さいが明確で美しい 2 つ



(1)
Herschel 右水晶 (right-handed)
現在 左水晶
(左旋性)



(2)
Herschel 左水晶 (left-handed)
現在 右水晶
(右旋性)

斜向面の方向	右から左へ	← ハーシェル 左水晶 現在 右水晶
偏光面回転の方向 (光線の進む方向にみる)	右から左へ	↶ ハーシェル 左旋性
偏光面回転の方向 (観測者からみる)	左から右へ	↷ 現在 右旋性
検光子の回転と色 (観測者からみる)	右から左へ	↶ (赤→赤紫→青, 緑)

第2図 理想的な左, 右水晶斜向面結晶 (1) (2)

の斜向面があり, 結晶のピラミッド頂点を上におくとこれらは左に傾いていた (leaning to the left) (簡単のためにこの結晶を左水晶〈left-handed crystal〉と呼ぶことにする)。」

Herschel はこのように斜向面が「左に傾いていた」から, この種の水晶を「左水晶」(left-handed) と呼ぶと言っているが, 図を示していないのでこれが第1図(1)かどうかは分からない。しかし以下に説明する, このときHerschel が使った水晶板の旋光性の方向から考えると, 彼の言う「左水晶」は現在「右水晶」と呼ばれている第2図(2)の結晶だったはずである。

続いてHerschel は彼が水晶板の旋光性の左右を測定するのに使った方法を説明する。これには交差させた2枚の電気石の間に水晶板をはさんで観察してもよいし, Arago や Biot がしたように偏光光線を水晶板に通過

させて、これを氷州石検光子で観察してもよい。

Herschel が所有していた同じ原石から切り出した9枚の水晶板は、すべて同じ方向に偏光面を回転した。

「これらの水晶板における回転は、光線の進行方向に沿って観測する観測者に対して、すべて左回りであり、光線を眼に受ける観測者に対しては右回りであった。私はこれから前者の表現を採用することにする。」
このように Herschel は「光線の進行方向に沿って観察」して、偏光面の回転を右回り（時計まわり）、左回り（反時計まわり）と呼ぶとしている。

これは現在の「化学的」定義と反対である⁽⁶⁹⁾。「化学的」定義では観測者が「光線のくる方向を見て」右回り、左回りとする。ただし幸運なことに、この報告で Herschel は回転の方向を「矢印」で明確に描いてくれているから混乱が避けられる（「付録1」）。

Herschel の観察結果と、それを現在の解釈に合わせてまとめたのが、第2図の表である。このように第2図(2)が Herschel のいう左水晶で、これは Herschel の定義によると左旋性である。ところが現在の定義によると、これは右旋性であるから表のように、右水晶と呼ばれねばならない。

さて Herschel はこのとき自分もっていた水晶結晶の全部をしらべて、この中に1個だけ右に斜向面を示すサンプルを発見した。これを結晶軸に直角に切って水晶板を作り、その旋光性を検査すると Herschel の定義で右旋性であった。これは現在の定義では左旋性であるから、この結晶は第2図(1)の現在で言う左水晶だったことになる。

Herschel はこれだけの例では不足と考えて、彼のいう左斜向面結晶（右水晶）(2) 3つと、右斜向面結晶（左水晶）(1) 4つを手に入れて、これらの旋光性を調べたところ、これらはすべて上の結果を確認する旋光性を示した。さらに彼は左斜向面結晶（右水晶）3つ、右斜向面結晶（左水晶）2つのサンプルで検査した。このときは Herschel が結晶形からその旋光性の方向を予言し、実際の測定は友人にしてもらったところ、1つの例外もなく Herschel の予言が確かめられた。こうして Herschel は次のように結論する。

「水晶における回転の方向はその結晶の斜向面晶の非対称面に対応すること、およびこれらの面は結晶軸に平行に通過する光線の偏光面を回転

するのと同じ原因から発生していることである。」

このあと Herschel は 2 ページほどにわたって、物質粒子が光におよぼす力と粒子同士を結合させて結晶を作らせる力について推論を展開している。ただし、これらは抽象的であって現在からみて説得力があるものとは思えない。この報告の最後に「1820年3月15日, Sloughにて」とある。Slough は大望遠鏡のある彼ら父子の居館の場所である。この報告のあとに1ページの短い「ノート」がついている。これには「1820年10月9日, Sloughにて」とある。ここにはさらに9個の水晶のサンプルについて、その結晶形と旋光性の方向の関係を調査したが、例外は1つも発見されなかったという報告がある。また「側面 (prism) の同じ隅 (angle) に完全に明瞭で隣合う斜向面が頂点のまわりに反対方向に共存している」珍しい水晶に出会ったが、これは他人のものでその旋光性を測らせてもらえなかった。最後にブラジル産紫水晶の数百個を検査して、この中に1個だけ斜向面を示す結晶を発見しその旋光性を測ったところ、これは水晶の場合と同じであったと報告している。

Arago や Biot の発見はいわば偶発的で、今日はやりの言葉でいえば「セレンディピティー」的要素が大きいといえる。しかし Herschel のこの発見は「自然の整合性」に対する彼の確信に基礎をおく推論から導かれたものであって、いかにも Herschel のロマン気質にふさわしい業績と言えよう。1871年は Herschel が死亡した年であるが、この年の「英国科学振興会」総会は夏にスコットランド、エジンバラ市でもたれた。

このときあとの Kelvin 卿 (1892) William Thomson (1824-1907) は次のような言葉で Herschel の見事な業績を称えた⁽⁷⁰⁾。

「博物学と物理学のもっとも見事な接点の1つ。」(one of the most notable meeting-places between Natural History and Natural Philosophy)

6. Fresnel「旋光性理論」(1822) と Herschel の晩年

すでに述べたように Herschel は水晶の仕事と平行して、結晶の複屈折と偏光の関係を調べている。そして魚眼石 (apophyllite) に関する研究が1821年に読まれて、これが水晶研究と同じ「Camb. Phil. Trans.」誌 1822

年号に掲載された⁽⁷¹⁾。

この1822年 John が友人と大陸旅行をしていた8月25日に父 William (87歳) が死亡した。また1823年にはアルコールランプの炎の中にいれた塩化ストロンチウムの色など炎色反応の研究を発表した⁽⁷²⁾。

このころフランスでは J. A. Fresnel (1788-1827) が光の波動説に関して、理論と実験の両面で華ばなしい活躍をしていた。彼は Arago より1年あとの1804年に砲工学校に入学し、始めは Arago と連名で波動説の論文を発表していた。しかし1821年になって Fresnel が決定的に光波「横振動」説を標榜するにおよんで Arago は彼から離れてしまった。

1822年12月9日に学士院で読まれた、Fresnel の水晶の旋光性についての報告の表題は次のようである⁽⁷³⁾。

「光線が水晶の結晶軸に沿ってこれを通るときに受ける複屈折について」

この有名な大論文の中で Fresnel は旋光性を、平面偏光を構成する右円偏光と左円偏光の結晶内での速度の差によるとして見事に説明してみせた。1827年 Fresnel はこれらの業績によってイギリス王立学会から「Rumford」メダルを受けた。

このあと John は Babbage と共同で Arago 渦電流 (1824) の追試など誘導磁気の研究をし、1824年からは王立学会の総務を引受けた。

このときの会長は Davy である。総務の仕事は忙しかったが、この仕事は Davy が辞任する1827年まで続けた。このころ John はまた「光学ガラス改良委員会」委員として、光学機器商 G. Dolland (1774d-1852), M. Faraday (1791-1867) と協力している。レンズ設計の方は、すでに色消しに関するいわゆる「Herschel の条件」(1821) を発表していた John がして、Faraday が光学ガラスを試作し、Dolland がレンズ研磨すると言うように分担した。

1827年「Metropolitan 百科事典」の項目「光」の執筆を分担したとき、John はすべてを波動説で説明した。John は始め Brewster や Biot のように光粒子説者であったが、Fresnel の大論文 (1822) などを知ってから全面的に波動説に傾倒していたのである。なにしろ Brewster は「光を創り出すのに神がエーテルで空間を満たすような拙劣な仕掛をするはずがない」というのが持論であった。Herschel 「光」は評判がよくて、1830年

にフランス語訳, 1831年にはドイツ語訳が出るほどであった。1829年には37歳のJohnがMaggieの愛称で呼ばれた19歳のMargaret Stewartと結婚した。Maggieは美貌のうえに豊かな才能と活力に恵まれた女性でJohnにとって最良の伴侶となった。2人の間には12人の子供が生まれた。結婚後3年の1832年に母親Mary(81歳)が死亡したので、これを機会に長年の懸案であった南アフリカ喜望峰での南天観測を執行することにした。父親が北天でしたことを南天でもして、父子2代で全天をカバーしようと言う壮大な計画である。ロンドン出発は1833年11月になった。この年、彼の最初の天文書「A Treatise of Astronomy」が刊行された。当時この方面には新しくてまとまった本がなかったから、この本も歓迎され1849年に改訂新版「Outlines of Astronomy」が出るまで版を重ねた。

南アフリカ滞在は4年3ヵ月におよんだ。Herschel一家の南アフリカ行きは当時のイギリス朝野のロマンを掻き立て、1838年3月のHerschelの帰国はまるで凱旋將軍のように迎えられた。この年はVictoria女王の戴冠式があってJohnに男爵が授けられた。次の年が明けて早そうの1月7日にフランス科学学士院月曜日例会で、かねてからDaguerreを後援していたAragoがダゲレオタイプを紹介した。ただし手法の詳細は伏せたから、分かるのはカメラで撮った白黒の金属板らしい程度に過ぎなかった。この報道を友人から1月23日に知らされたJohnはすぐに仕事を始め、1週間もしないうちに自分が20年もまえに発見した「ハイポ」が写真定着に使えることを確かめた。

Herschelは自分の写真研究結果を2ヵ月あとの3月14日王立学会に速報の形で発表した。彼の写真に関する発表はこのあと、1840年2月、1842年6月と11月に王立学会で発表され、これらの報告の中には、あとで彼の名前を冠して呼ばれる「Herschel効果」や「天然色写真の試み」「青写真」発明などがある。Herschelの写真に関する関心はこのあとまで続き、学会発表こそしなかったが写真雑誌などに、ときどき面白いアイデアを披露した。

1845年Herschelが久し振りに発表した2つの報文には、ともにギリシャ文字の表題「Amorphota」(難物)が付けられている。硫酸キニーネと酒石の水溶液は見る方向によって色が違って見える現象などを報告したも

ので、この現象は1845年になってからG. G. Stokes (1819-1903)によって、現在の言葉でいう「蛍光」として説明されることになった。

1849年にはすでに述べておいた天文書「*Outlines of Astronomy*」が刊行された。この本の評判のよかったことは、彼の死後1873年までに12版を重ね、シナ語、アラビア語の翻訳まで出たことから分かる。

次の年、1850年Herschelは58歳であるが、この12月にロンドン造幣局長官に就任した。この職には1856年4月まで約5年いたが、この就職はいろんな意味で失敗だったようである。彼は健康を損ね一時は車椅子生活まで強いられた。Herschelが造幣局長官になった1850年は、光学史において記念すべき年となった。

この年の5月6日フランス科学学士院でL. Foucault (1819-68)の光速度に関する「決定的」実験の報告が読まれたのである⁽⁷⁴⁾。

FoucaultはAragoが提案した回転鏡による反射を利用して、光を3m水槽の中で往復させ、水中と空中での光速度を比較して、空気中の方が速いことを示した。粒子説では反対になる。1867年Johnは75歳である。

このころの彼の姿をイギリス女流写真家J. M. Cameron (1815-79)が撮った肖像写真に見ることができる。彼女が撮ったJohnの肖像写真は3種類ほどが残っている。白髪に囲まれたJohnの顔はさすがに衰えを隠せない。しかしその瞳だけは叡智に満ちて輝いている。

Herschelがその79年の生涯を閉じたのは、このあと4年の1871年5月11日(明治4年)で、遺体は5月19日Westminster寺院に葬られ、墓はNewtonのそのの近くに建てられた。

7. Biot「酒石酸の旋光性」発見(1832)とパストゥール結晶研究

すでに述べておいたようにBiotの旋光性研究は1818年に終わる第1期と、これから14年もあとの1832年から始まる第2期に分けられる。この第2期に属する研究の主力は有機物の旋光性とその旋光分散に注がれている。第2期最初の報告、主論文第3報にあたる報告は1832年11月5日に科学学士院で読まれ、その表題は次のようであった⁽⁷⁵⁾。

「旋光性とその有機化学における応用についての報告」

(Mémoire sur la polarisation circulaire et

sur ses applications à la chimie organique)

この発表では 14 年前の第 2 報に続いて多くの有機化合物、とくに植物精油やシロップの旋光性が報告されている。旋光度測定には各種の厚さの水晶板を利用した相償法を利用した。この報告で始めて酒石酸の旋光性が取り上げられる。酒石酸の 50% 水溶液の旋光性は特異で、「逆 2 乗則」に従わず屈折率の小さな色で大きな旋光性を示した(異常分散)。テレピン油はその蒸気でも旋光性を保っているから、有機物の旋光性はその分子に固有の性質らしい。報告の最後に短い付録があって、Biot はここで蔗糖の酸による「転化」(inversion) 現象を記載している。蔗糖水溶液の右旋性が酸の作用で左旋性になるのである。現在の言葉で言えば蔗糖が酸触媒で加水分解されてブドウ糖(グルコース)と果糖(フラクトース)の混合物に変化したのである。Biot の報告はこのあと 1836 年 1 月 11 日発表の第 4 報と 1837 年 11 月 27 日発表の第 5 報がある⁽⁷⁶⁾。いずれも長い論文であり、Biot らしい精密な測定結果を報告しているが、いずれもとくに珍しい成果とは言えない。第 4 報には現在でも使用されている比旋光度の定義がある。また第 5 報の中にある酒石酸水溶液の旋光性がホウ酸(H_3BO_3)の添加で大きく増大する現象は注目されてよいであろう。

以上のように Biot の酒石酸の旋光性に関する仕事は広範なものであったから、彼が酒石酸についての権威と見なされて当然である。Biot の酒石酸に関する最後の報告から 7 年あとの 1844 年になって、ベルリン大学化学教授 E. Mitscherlich (1794-1863) が酒石酸とパラ酒石酸のナトリウム・アンモニウム塩についての奇妙な事実を告げる「ノート」を Biot に送ってきたのはこのためである。Biot は「ノート」をこの年の 10 月 4 日科学学士院で紹介し、Mitscherlich から送ってきた試料について自分が測定した結果を報告した。

この Biot の報告がこれから述べる Pasteur の画期的な発見の直接の動機となる。

Pasteur はその科学研究のスタートから非常な好運に恵まれ、華ばなくデビューしたのであるが、その学校生活の方は必ずしも目立った印象を受けない⁽¹⁴⁾。Besançon 中学校を出てから受けた Écôle Normal Supérieure (高等師範学校) の入学試験(1842 年 8 月)では、第 2 組に合格と発

表されたが 22 人中で 14 番であった。それも実際は 15 番であったのが、1 人やめたので順番が上がってこうなったのである。これでは余り悪いし将来にも差し支えるというので、その年にパリに出て Franc-Comtois の同郷人が経営していた Barbet 寮から St. Louis 中学校に通った。ここでは中学校の授業の合間にソルボンヌ大学に出かけて、「置換説」で有機構造論に新しい発展の可能性を開拓しつつあった J. B. Dumas (1800-84) 教授の講義を聴講したりした。

そして次の年、1843 年に 4 番で高等師範学校に入学できた。在学中もあまり目立った存在でなく、素朴で重厚ほとんど臆病と言ってもよい性格であった。ただ彼の生涯を特徴づける粘り強さは、そのころから実験ぶりによく現れていた。朝の 4 時から晩の 9 時まで頑張って、60g のリンを骨から作ったと言う話などはそれを物語っている。1846 年、3 年の課程を終え、9 月には教師資格試験 (agrégation) にも合格した。そのときの成績もあまりパッとせず、物理学受験生 14 人のうちで 4 人が通り、彼はその 3 番であった。当時の高等師範学校の化学教授は臭素の発見 (1826) で有名な A. J. Balard (1802-76) であって⁽⁷⁷⁾、同郷人の Pasteur を引き立ててくれた。

Tournon 中学校の物理学の教師に任命されていた彼を、文部大臣に掛け合ってその赴任を延ばし、自分の助手としての地位を与えたのもこの Balard である。このお蔭で Pasteur は高等師範学校の見すばらしい実験室で、学位論文のための仕事に精を出せるようになった。このころ研究室には客員のかたちで Bordeaux 大学を休職中の A. Laurent (1807-53) がきていた⁽⁷⁸⁾。Laurent は Dumas の弟子で、先生の「置換説」を「型の説」にまで発展させ、もう 1 人の戦闘的な構造論の旗手 C. F. Gerhardt (1816-56) と共に A. Kekulé (1829-96) 「脂肪族炭素鎖状結合」説への基礎を開拓することになる。

独創的な物の考え方をする Laurent から若い Pasteur が受けた新鮮な啓示が、彼の将来に大きな影響を与えたのは想像に難くない。Laurent はまた彼に結晶学への興味を育ててくれた。あるとき Laurent は他の化学者の方法で合成したタングステン酸ナトリウムの結晶を顕微鏡で観察しながら、外観は均一なこの塩の結晶が実は 3 種の結晶の混合物であるのを指

摘してみせてくれた⁽⁷⁹⁾。これが契機となって Pasteur は結晶学を化学の研究に応用してみようと考え付いたと言われている。また高等師範学校の鉱物学には G. Delafosse 教授がいた。彼は結晶学の基本原理「対称の法則」で有名な R. J. Haüy の弟子で、その謙虚な人柄と熱心な授業に Pasteur は大きな感銘を受けていた。その当時、化学研究と言えはまだまだほとんど無機化合物の研究であって、その材料が多く鉱物であった関係から、化学と鉱物学とは今日からは考えられないほど近縁であった。Laurent の有機構造論も結晶からの類推をその基本にもっていたのである⁽⁸⁰⁾。

Pasteur は Laurent と共同実験をしようと考えていたが、Laurent がソルボンヌ大学の Dumas のところで助教授の席を得て研究室を変えたので、自分で研究題目を探さねばならなくなった。そうしてできた論文は 1847 年 8 月 23 日物理学のがとおりに、26 日には化学のが通過した。これで理学博士になったのであるが、これらの学位論文もひどく賞賛されたとはいえなかった⁽⁸¹⁾。

化学論文「亜ヒ酸の結合能; 亜ヒ酸カリウム, ナトリウムおよびアンモニウム塩についての研究」(Recherches sur la capacité de saturation de l'acide arsénieux. Etude de arsénite de potasse, de soude et ammoniacque)

物理学論文「1. 液体の旋光能に関する現象の研究, 2. 液体の旋光能を化学の諸問題に応用する試み」(1. Etude des phénomènes relatifs à la polarisation rotatoire des liquides. 2. Application de la polarisation rotatoire des liquides à la solution de diverses questions de chimie.)

化学の方では亜ヒ酸塩の同形について初歩的な結晶学的な研究をしている。物理学の方の論文ではコレージュ・ド・フランス (Collège de France) 物理学教授 J. B. Biot が発見した液体, 溶液の旋光能の研究の拡張で、論文の終わりの方にはたがいに同形である酒石酸カリウム, 酒石酸カリウム・アンモニウム塩についての旋光能の測定がある。このように教授陣には必ずしも受けがよいとは言えなかった、この 2 つの論文はまさしく Pasteur の次の年の大発見に直接つながる萌芽を蔵していたのである。このあと翌年の 1848 年 3 月ころまでは「イオウの結晶」とか「両形の結

晶研究」などを報告した。

しかし、その間にも酒石酸の研究は続けていた。

そのころパリは物情騒然としていた。2月革命が勃発し市民王 Louis Philippe (1773-1850) は国外に亡命して、その余波は全ヨーロッパにおよんだ。Pasteur も国民兵に登録されて哨兵になったりしたが、この騒ぎも夏にはおさまり 12 月には Louis Napoléon (1808-73) が大統領になった。Pasteur の大発見はこの動乱と時期を同じくしている。

8. Pasteur 「左右酒石酸の結晶形と旋光性」(1848)

Pasteur は自分が酒石酸塩の結晶学的研究を開始した動機を次のように語っている。これはこれから 35 年もあと、彼が 61 歳の 1883 年 12 月 22 日パリ化学会の要請で「分子左右鏡像性」(La dissymétrie moléculaire) と題して講演したときのものである⁽⁸²⁾。

「私は 1843 年から 1846 年まで高等師範学校の学生でした。たまたま私は学校の図書館で著名な化学者で結晶学者の Mitscherlich 氏の酒石酸とパラ酒石酸のナトリウム・アンモニウム塩の 2 つについてのノートを読みました。Mitscherlich 氏はこの 2 つの物質のすべての性質についての広範な研究の結果、次のように結論していました。『これらの原子の種類とその数、それらの配置と距離は同一である。しかも酒石酸塩は偏光面を回転するのに、パラ酒石酸塩は不活性である。』私はこのノートを長い間考え続けましたが、学生であった私の考えは纏まりませんでした。Mitscherlich 氏が主張するように、この 2 つの物質は完全に同一ではないのに、良く似ているということが私には理解できませんでした。

うまく驚くのが発見のエスプリの最初のステップです。」

Mitscherlich は当時ベルリン大学化学教授で、化学組成のよく似た無機化合物の結晶間の「同形の法則」研究で知られていた⁽⁸³⁾。この Mitscherlich が Biot に手紙を書いて酒石酸ナトリウム・アンモニウムとパラ酒石酸ナトリウム・アンモニウム塩の結晶について奇妙な観察を知らせたのである。酒石酸はブドウ酒を作るときに樽の底に沈む酒石(酒石酸カリウム)の成分として古くから知られていたが、パラ酒石酸の方は Alsace 地方 Thann に酒石酸工場をもつ P. Kestner が 1820 年に酒石酸製造の副産物

として多量に得ていた酸である。酒石酸は当時、染料関係に需要が多かった。新しい酸は始め結晶形が似ているところからシュウ酸と誤認されていたが、J. F. Gay-Lussac が研究してシュウ酸とは別の新物質であることを確かめ、ブドウ酒の酸という意味で「ブドウ酸」(acide racémique) (ラテン語, racemus ブドウの房) と命名した。この酸はあとでスウェーデンの化学者 J. Berzelius (1779-1848) の手に渡った。彼もこれが新しい化合物である事を認め、分析の結果から酒石酸と同じ組成をもつことを発表した。そして名前もこれに因んで酒石酸の前に「パラ」(para, 別の) をつけて、「パラ酒石酸」(acide paratartarique) と呼ぶことを提案した。

Berzelius はこのように同じ組成をもっていて、しかも性質の異なる物質に対して「corps isomériques」と言う名前を与えた。これが現在でも使用されている「異性体」(isomer) という言葉の始まりである。このような異性体同士の間に見られる性質の差は、分子内の原子の配置の差に由来すると考えられ、異性体研究は複雑な有機化合物の構造を解き明かす「鍵」の1つとして、そのころ化学者の注目を集めていた。

しかも Biot の研究によると酒石酸とその塩には旋光性があるのに、パラ酒石酸とその塩には旋光性が認められなかったのである。

Biot は 1844 年 10 月 4 日科学学士院月曜日例会で Mitscherlich の「ノート」を紹介し、彼から送ってきたサンプルについて Biot 自身が行った旋光能測定の結果を報告した⁽⁸⁴⁾。この報文の中に紹介された Mitscherlich 「ノート」は僅か 8 行で、その全文は次のとおりである。

「パラ酒石酸と酒石酸のナトリウム・アンモニウム塩 (複塩, double) は、どちらも同じ化学組成をもち、同じ角度の結晶形で、同じ比重、同じ複屈折、そしてその結果、光学軸も同じ傾きをもっている。水に溶かすと、その屈折率も同じである。しかし、Biot 氏がこの 2 種類の塩の全系列について発見したように、酒石酸塩の溶液は偏光面を回転させるのに、パラ酒石酸塩は不活性である。しかもなお、その原子の種類と数、配列、その間隔などは、いま比較しているこの 2 つの物質で全く同じなのである。」

この Mitscherlich 「ノート」が気になっていた Pasteur は、高等師範学校卒業と同時に酒石酸、パラ酒石酸塩類の結晶を検べることにした。これら

の塩はいずれも美しくて作りやすく、そのうえ優れた結晶学者 F. H. de la Provostaye (1812–63) が 1841 年に、これらに関して広範な研究結果を発表していた⁽⁸⁵⁾。自分の測定結果をこの練達の結晶学者の結果と比較できるのも好都合であった。

そして大発見をする。この様子を Pasteur は同じ 1883 年 12 月 (61 歳) の講演で次のように述べている⁽⁸⁶⁾。

「高等師範学校を卒業するとすぐ、私はその形を研究する目的で、一連の結晶を作ること計画しました。私は 2 つの理由で酒石酸とパラ酒石酸とそれらの塩を選びました。これらの物質の結晶はどれも美しくて作りやすいうえに、器用で厳密な物理学者 de la Provostaye 氏が酒石酸、パラ酒石酸およびそれらの塩類の広範な結晶学的研究を発表していましたから、私はその報告を参照して私の測定の正確さを絶えずチェックできたからです。

この仕事を始めて間もなく、私は細かい点を別にすると、酒石酸とその塩類はすべて左右鏡像的 (dissymétrique) であるのに気が付きました。これは de la Provostaye 氏も観察していませんでした。酒石酸塩の形はその鏡像と重なり合わないのです。その反対にパラ酒石酸とその塩の形にはそんなことは全くありませんでした。私は不意に興奮に捕らわれました。Mitscherlich 氏の酒石酸とパラ酒石酸のナトリウム・アンモニウム塩に関する報告が私に与えた強い驚きを私はいつも心に留めていました。私は考えました。Mitscherlich 氏も de la Provostaye 氏もその細心の注意にも係わらず、2 人ともこの酒石酸ナトリウム・アンモニウム塩が左右鏡像的であるに違いないのを見落としているのだ。反対にパラ酒石酸塩では左右鏡像的ではないはずなのに、同じようにこれも見落としているだ。そこで、すぐさま火がついてような熱心さで酒石酸とパラ酒石酸のナトリウム・アンモニウム塩を作り、その結晶形を調べにかかりました。そのとき前もって予想していたことはこうです。多分、この酒石酸塩は左右鏡像性 (dissymétrie) を持ち、パラ酒石酸塩の方にはこれがないのだ。これで何もかもすっきりする。すなわち、まず Mitscherlich 「ノート」のミステリーは解消する。酒石酸塩の形の左右鏡像性は、その光学的左右鏡像性にうまく対応し、パラ酒石酸塩の結晶に左

右鏡像性がないのは、この塩の偏光面に対する不活性すなわち光学不活性に対応するではないか。

そして、そのとおり酒石酸ナトリウム・アンモニウム塩の結晶が左右鏡像性を示す小面をもつのを発見しました。ところが、次にパラ酒石酸の同じ塩の結晶形を調べた途端、心臓の鼓動が止まったように感じました。全ての結晶が左右鏡像的小面を持っていたのです。そのとき、旨いアイデアが浮かびました。結晶を視線の垂直面に沿って並べて見ようと言うのです。この結果、バラバラだったパラ酒石酸塩の中に、その左右鏡像的な小面の向きによって2つの群があるのが分かりました。一方のは私の体に近いほうの小面を右に、他方のは左に向けていました。別の言葉で言えば、パラ酒石酸塩には1つは右に左右鏡像的で、1つは左に左右鏡像的な2つの結晶があったのです。

間もなく新しい、自然な考えが浮かびました。私が手で分けた右に左右鏡像的な結晶は右旋性酒石酸塩の形と全く同じなのだ。自分の推論の論理を追い続けながら、私は結晶したパラ酒石酸塩から右に左右鏡像的な結晶を選び、鉛塩を経てその酸を分離しました。この酸はブドウからの酒石酸と全く同じものでしたし、偏光に対する作用も完全に同じでした。一方パラ酒石酸塩から左に左右鏡像的な結晶を選び出し、これから酸を作ると、ブドウからとった酒石酸と全く同じであるのに、左右鏡像性が反対で、しかも光学的に反対の作用をする1つの酒石酸が得られました。こうして幸福感は前に優って大きくなりました。

この酒石酸はその形では右旋性酒石酸の鏡像と同じで、他の性質はまったく同じですが、右旋性酸と全く同じだけ左に回転しました。最後に私がこの2つの酸を含んだ溶液を等量混合すると混合液は既知のパラ酒石酸と同じ結晶を与えたのです。」

彼はこのように実験を始めるとすぐに、酒石酸とその塩類にはすべて水晶のような斜向面があるのに気が付いた。ここで Pasteur は Herschel の左右水晶の旋光能についての仕事を思い出したに相違ない。1883年パリ化学会講演より23年前の、1860年同じパリ化学会で行った講演「天然有機物の分子左右鏡像性に関する研究」(Recherches sur la Dissymétrie moléculaire des Produits organiques naturels) の中では次のように言って

いる⁽⁸⁷⁾。

「さて、ここで 1820 年ロンドン王立学会に発表された John Herschel 卿の大変にうまい類推についてお話ししましょう。すでに申しましたとおり、Biot 氏は水晶の標本について、あるものは偏光面を一方に、他のものはその反対に、すなわちそれぞれ右に左に回転するという驚くべき観察をいたしました。ここで John Herschel は Haüy による結晶学的なものと、Biot 氏による物理学的観察を結び付けたのです。そして実験によって、右と左の斜向面 (plagièdre) と光学的回転の右、左の方向との間にある関係についてこのアイデアが確かめられました。すなわち x 面を同じ方向に持っている水晶のサンプルは、どれも偏光面を同じ方向に回転したのです」

Pasteur はパラ酒石酸ナトリウム・アンモニウム塩の結晶が彼の予想に反して左右鏡像的な斜向面を持っているのを見て「心臓が止まるように感じました」と言っている。だから、この結晶の中から天然の右旋性酒石酸ナトリウム・アンモニウム塩とは反対の斜向面を持った結晶を選び集め、その旋光性を測定してこれが天然系と反対の左旋性であることを確かめたときの感動は想像にあまりある。

彼は廊下に走り出て、そこにいた化学の助手 Bertrand の腕をとって、近くの Luxembourg 公園に連れ出してこう言ったと伝えられている⁽⁸⁸⁾。

「いま大発見をしたところだ。パラ酒石酸のナトリウム・アンモニウム複塩が 2 つの塩に分割できて、なんとそれらは左右鏡像性が反対で (dissymétrie inverse) 偏光面に対する性質も反対なんだよ。右の方の塩は天然の右酒石酸のそれと全く同じなんだ。あんまり嬉しくてふるえがきて、もう一度、旋光計を覗こうと思っても駄目なんだ。」

この喜びの最中に母の危篤が伝えられ、傷心の Pasteur は Arbois の家に急がねばならなかった。彼のいないパリでは、この興味ある結果はたちまち学会の評判となった。老 Biot はこの思いがけない展開を信用しかねた。15 年も前に酒石酸の旋光性やその異常分散を発見し、4 年まえには Mitscherlich 「ノート」を紹介した Biot としては当然である。Balard からの手紙でこれを知った Pasteur は、急いでパリに帰り Biot に手紙を書いた。Pasteur はすぐにコレージュ・ド・フランスの Biot の実験室に呼びつけ

られ、眼の前でその実験をするように告げられた。この様子は 1860 年パリ化学会での講演で次のようになっている⁽⁸⁹⁾。

「この仕事の知らせが広がりますと、自然と Biot 氏と連絡がとれるようになりました。彼は私の正確さに疑問を抱かないわけではありませんでした。科学学士院に報告する役にあっていたので、彼は私に自分のところに来て眼の前で決定的な実験を繰り返すように求めました。そして、自分自身で前もって特別に注意して研究しておいた、偏光に対してまったく不活性であると調べてあるパラ酒石酸を私に手渡しました。彼が同じく自身で私に手渡すことを望んだソーダとアンモニアで、私は彼の眼の前で複塩を作りました。ゆっくりと蒸発させるために、その溶液は彼の部屋の 1 つに放置されました。そして約 30g から 40g の結晶が出たところで、彼は私にコレージュ・ド・フランスへ来るように言いました。改めて、彼の右におく結晶が右に回転し、他の物は左に回転すると言うことが確かであると私に宣言させてから、私にその結晶学的特徴を見て彼の眼の前で右の結晶と左の結晶を集め、分離してみよというのです。それが済むと、後は自分でやると私に言いました。注意して測った濃度の溶液をつくり、旋光計で測定するときになって、もう一度彼の部屋に来るように呼ばれました。まず、より興味のある方、すなわち左に回転するであろうという方の溶液を装置の中に入れました。測定をしなくても検光子に現れる常光線、異常光線の 2 つの像の色合いを見ただけで、彼には大きく左旋性であると分かったのです⁽⁹⁰⁾。そして感動を顔に現して、この有名な老人は私の腕を取り、こう言ったのです。

『ねえ君、私は私の生涯どんなに科学を愛したことだろう。それだけに、これは私の胸を高鳴らせる。』(Mon cher enfant, j'ai tant aimé les science dans ma vie que cela me fait battre le cœur)」

Biot はこのとき 36 年も前の水晶の旋光性研究 (1812) を思い出したに相違ない。あのとき自分は Arago の仕事を追試して、偶然に水晶に左旋性のと右旋性のとがあるの気が付いたが、それと結晶形との関係について思いいたらず、8 年もあとになって駆出しのイギリス人科学者 Herschel にしてやられた。それがいま、あのときの Herschel と同じように若い母国フランスの化学者 Pasteur が現れて、Mitscherlich 「ノート」のミステリー

を一挙に解決しただけでなく、有機物の酒石酸にも無機物の水晶と同じように、右旋性のものと左旋性のものがあり、その旋光性が結晶形の左右鏡像性に対応することを発見した。しかも酒石酸の左右鏡像体の対が、パラ酒石酸ナトリウム・アンモニウム斜向面結晶の対として分割できたのである。パラ酒石酸の光学的不活性は、これが左、右酒石酸の等量混合物であることから自然に説明がつく。

なんという美しい結果であろう。老 Biot の感激は彼の言葉どおりだったに違いない。1848年5月の出来事で、このとき Pasteur は24歳、Herschel 左右水晶研究のとき48歳であった Biot も74歳になっていた。そして Herschel 自身は56歳である。「自然の整合性」に確信をもち、ロマン的気質の Herschel のことだから、彼もこの報に接して Biot と同じように感激したのは想像に難くない。

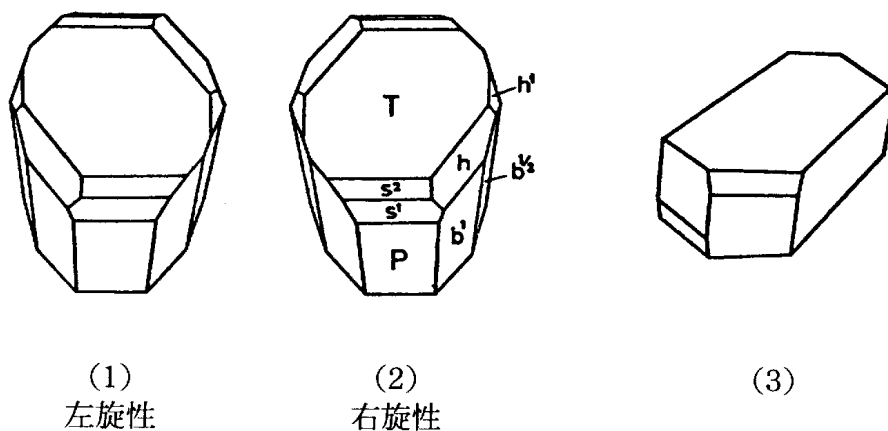
Pasteur 講演の中で「測定をしなくても検光子に現れる常光線、異常光線の2つの像の色合いを見ただけで、彼には大きく左旋性であると分かったのです」のところは当時 Biot が使った旋光計のことを知らないで理解できない。このとき Biot は Soleil 検糖計を使った。この型の旋光計は、偏光子ニコルプリズムから偏光がでるところで、視野を2分しこの左右にそれぞれ左水晶と右水晶の薄片(3.75mm)を貼った。この厚さの水晶板は黄色光に対して偏光面をそれぞれ左と右に90°だけ回転する。いわゆる2視野法の原型である。このころは光源に太陽光を使ったから、試料管になにも入っていないとき、偏光子と検光子を平行にすると、左右視野はともに暗くて赤紫色を帯びる。しかし試料管に左旋性のものが入ると左視野は青、右視野は赤となり、右旋性の試料が入ると反対の色合いを呈する。

Biot は左視野が青、右視野が赤であるのを見て、測定しない前から「大きく左旋性である」と知ったのである。

9. Pasteur 「分子左右鏡像性」(Dissymétrie Moléculaire)

あとで分かったことだが Pasteur は非常な好運に恵まれていたのである。まずパラ酒石酸塩の中で Mitscherlich が報告したナトリウム・アンモニウム塩だけが右と左に斜向面をもった結晶の混合物、いわゆるラセミ混合物(第3図(1)(2))として析出するのであった。これら斜向面をも

つ結晶は4分子の結晶水を含む4水物であるが、28°C以上で析出させると1水物の結晶となってしまっていて、これは斜向面を示さない(第3図(3))。それで、ふつうの実験でするように熱い水溶液から急に析出させたら駄目だったのであるが、早春のパリの実験室で大きな結晶を作ろうとして、室温に放置して自然に蒸発させたのがよかった。蒸発熱で溶液が冷え斜向面も見やすく大きく発達したのであろう⁽⁹¹⁾。



第3図 理想的な左, 右酒石酸ナトリウム・アンモニウム塩の半面像結晶 (1) (2) とパラ酒石酸ナトリウム・アンモニウム塩の完面像結晶 (3)

実験の結果は当然のように老 Biot が科学学士院で報告してくれた。学士院での口頭報告は会員に限るのが規則であった。この1848年5月15日発表の全訳が「付録2」である⁽⁹²⁾。「Compt. rend.」(紀要)に出ているのは要約であるが、その制約を差し引いても、これは良くできた報告とはいえない。Herschel 28歳のときの「左右水晶の旋光能」報告と同じように、前半分を自分の発見したこととは直接関係のない「理論の部」に費やしている。そして、後半で Mitscherlich 「ノート」の全文を紹介し、ここからやっと自分が行った酒石酸ナトリウム・アンモニウム塩とパラ酒石酸ナトリウム・アンモニウム塩の結晶形の差の説明に入る。しかも後年にあれだけ感激を込めて語った内容が、全く素っ気なく語られているに過ぎない。

しかも、これにどれだけの意味があり、そして重要な発見なのかについて、全くと言ってよいほど触れられていない。参考までにこの箇所を以下

に書き抜いてみよう。

「そして意外にも Mitscherlich 氏は誤っていたし、Biot 氏の方も誤っていたのである。パラ酒石酸のナトリウム・アンモニウム塩が偏光面を回転したのである。ただし、1 種類の結晶だけのときで、その 1 つは偏光面を左に回転し、他方は右に回転した。両方が同じ数だけのとき溶液は不活性であった。両方が反対に回転させて相殺したからである。これら 2 つの結晶には結晶学的な差があった。それらは半面像晶 (hémyédrique) であり、一方は右半面像的而他方は左半面像的であった。そして旋光性の方向はこれらの左右鏡像性 (dissymétri) と関連していた。だから右旋性がほしいときは右 (原文: 左) 半面像晶を選び、左旋性が欲しいときは左 (原文: 右) 半面像晶を選ぶ。全く選択しないで両結晶の混合物を使うと旋光性は認められなかった。」

Pasteur はここでは斜向面 (plagièdre) を使わないで、半面像 (hémyédrique) を使って説明している。またこの大切な箇所、うえに指摘しておいたように、右と左を間違えている。

さて、この報告の中で始めて「dissymétrique」という形容詞と、その抽象名詞「dissymétrie」という言葉が出てくる。これは Pasteur の造語と書いた本もあるが、僅か 24 歳の駆出しの Pasteur が勝手に作って、説明もなく使用したとは考えにくい。すでにあった言葉なのか知れないが私はまだよく調べていない。この言葉はフランス科学者にはいざ知らず、少なくとも当時のイギリス科学者には珍しかったと見えて、1856 年イギリス王立学会が Pasteur に「Rumford」メダルを贈ったときの表彰文の中には、これについての注釈がついている。ここでは「dissymétrique」を「dissymmetric」と英語綴りになおした上で、これを引用符号で強調し次のように説明している⁽⁹³⁾。

「were “dissymmetric”, that is, could not be superposed on each other, but each could be superposed on the image of the other in a mirror」(ディスシンメトリック、すなわち、お互いを重ね合わせることができないが、一方は他方の鏡の中の像と重ね合わせることができる。)

上にその一部を引用した 1860 年 Pasteur パリ化学会の講演は 1 月 20 日と 2 月 3 日の 2 回に分けてなされた物で、翌年パリ Hachette 書店から

50 ページほどの小冊子として刊行された。

「天然有機物の分子左右鏡像性に関する研究」
(Recherches sur la Dissymétrie moléculaire des
Produits organiques naturels)

この講演には英訳があって、訳者は不明であるが「Alembic Club Reprint. No. 14」に収録されていて、その表題は次のとおりである。

「Researches on the Molecular Asymmetry of Natural Organic
Products」

一方、ドイツ語訳は M. および A. Ladenburg 訳が「Ostwald Klassiker. No. 28」にあり、その表題は次のとおりになっている。

「Über die Asymmetrie bei natürlich vorkommenden
Organischen Verbindungen」

この3者で下線を施したところを比較してもらえれば分かるとおり、英訳とドイツ語訳はともに Pasteur の「dissymétrie」を「asymmetry」「Asymmetrie」と訳している。これらは対称要素の全くない性質を現す言葉で、現在では「無対称」と訳されている。しかし Pasteur の「dissymétrie」は「Rumford」メダル表彰状に見られるように、ただ「像とその鏡像」が一致しない性質だけを指している。

「無対称のものは必ず dissymétrique であるが、 dissymétrique なものは必ずしも無対称ではない。」

たとえば紙で4枚羽の風車を作ると、紙の重ね方で左と右の風車ができる。これらは互いに重なり合わないが、一方は他方の鏡像であるから Pasteur の「dissymétrique」である。しかし「無対称」ではない。回転軸のまわりに90度回転するすると、元と同じ形になるという対称要素(4回回転軸)をもっているからである。

残念ながらこの Pasteur の「dissymétrique」「dissymétrie」は長く忘れられ、近ごろになってやっと「キラル」「キラリティー」という別の言葉にかえられて復活した⁽⁹⁴⁾。しかし Pasteur の報文のなかで「キラル」「キラリティー」を使っては時代錯誤になるから、私の訳文ではこれらを「左右鏡像的」と「左右鏡像性」と訳しておいた。「鏡像的」と「鏡像性」だけでは意味が不足すると考えて「左右」を補足したのである。

さきに Balard が成功した中学校への赴任延期も、11月にはこれ以上延ばすことができなくて、Pasteur は東部の Dijon 中学校へ赴任することになった。しかし Biot などの尽力で Strasbourg 大学の理学部化学科の助教授への転任が可能となった。着任は 1849 年 1 月 15 日である。

10. Pasteur 「生と死と分子左右鏡像性」

彼は新しい職場で酒石酸とよく似た性質をもち、結晶しやすい塩を与える光学活性リンゴ酸や光学活性アスパラギン酸の研究を始めた。アスパラギン酸については 1850 年に V. Dessaignes (1800-85) の仕事があった⁽⁹⁵⁾。彼は光学不活性なフマル酸またはマレイン酸のアンモニウム塩を加熱してアスパラギン酸を得たと報告していた。

天然のアスパラギン酸は光学活性であるから、これが事実なら光学不活性の物質から光学活性のものが合成されたことになる。Pasteur はこのころすでに、光学活性ひいては「左右鏡像性」と生命の関係について思いを潜めていたようである。

「生命のあるものだけが左右鏡像的化合物の一方だけを作るのである。」例の 1860 年講演の中で彼はこうも言っている。

「ですから、合成品は分子左右鏡像性をもっておりません。そして生命の影響のもとで生まれた生成物と、それ以外の全てとの間を隔てる、これ以上の区別を私は知りません。」

この啓示のような直感が彼を導いて、酒石酸研究を出発点にして、発酵から自然発生説検討にまで深入りさせた。Pasteur が Dessaignes のアスパラギン酸のサンプルを手に入れてその旋光性をはかると、これは彼の予想どおりに光学不活性であった。

このころ別の問題が Pasteur を悩ませていた。例のパラ酒石酸である。彼がいままで使っていたこの酸は、すべて 30 年前に Kestner が得たものであって、残り少なくなっていた。その心配よりも、この珍奇な酸がなにかから、どのようにして生成するのかという疑問が、彼の脳裏から離れなかった。たまたま 1852 年夏にパリを訪れた Mitscherlich から、新しくドイツでパラ酒石酸を得た人があるという噂を聞かされたので、そこを訪ねることにした。1851 年にはパリ薬学会がパラ酒石酸の合成に賞金 1500

フランをかけていたのも動機の1つである。せっかちな Pasteur は早速 1852 年夏から秋にかけて、中部ヨーロッパをパラ酒石酸を求めて旅行をした。しかし彼の熱意にもかかわらず、収穫ははかばかしくなかった。

秋に Strasbourg に帰った Pasteur は少し前から始めていた右、左酒石酸とアルカロイドとの塩の研究を続けることにした。

そして酒石酸からパラ酒石酸への変換を発見する。天然の酒石酸のシンコニン塩を固体のまま 170°C に 5-6 時間加熱して黒い塊とする。これを水に溶かして塩化カルシウムと加熱すると、パラ酒石酸のカルシウム塩が析出する。これから常法に従って硫酸でカルシウムを除くとパラ酒石酸が分離できた。酒石酸からパラ酒石酸への転換である。Pasteur はこの結果を 1853 年 6 月 1 日電報でパリの Biot に知らせた⁽⁹⁶⁾。Pasteur はまたこのとき、パラ酒石酸を分けた母液のなかに、新しい異性体である光学不活性のメソ酒石酸を発見した。これは彼の細心の注意と卓抜な実験技術を証明するものとして高く評価されてよい。現在メソ酒石酸と呼ばれているこの酸を、Pasteur は「不活性酒石酸」(acide tartarique inactive) と呼んで、その構造を「non dissymétrique」と記述している。

これらの結果はこの年の 8 月 1 日科学学士院で発表された⁽⁹⁷⁾。

「酒石酸のブドウ酸 (acide racémique) への変換。不活性酒石酸の発見。ブドウ酸を右と左の酒石酸に分割する新しい方法。」

この表題にあるように Pasteur はこの報告からあと、パラ酒石酸をブドウ酸と呼ぶようになった。光学活性天然アルカロイドと塩を作らせて、ブドウ酸を右と左の酒石酸に分割する方法は、酸のラセミ体を光学分割する一般的方法として現在でも実験室で多用されている。

この報告のとき Pasteur は 30 歳になるやならずで、すべては最初の研究から 5 年間ほどの仕事である。まさに Biot の言葉のように「Pasteur 君は彼の触れた物の全てを解決した」のである。

Pasteur はこのあと 1 年ほど Strasbourg 大学にいるが、この間にかなり空想的な仕事に手を着けている。「生命」と「左右鏡像性」を結び付けた彼は、一体この天然物に特有な左右鏡像性はなにかから由来するののかと思案し、なんらかの「左右鏡像的な場」がここに介入したのではなかろうかと考えた。そして磁場の影響を知るために、電流を通じたソレノイドの影響

下でブドウ酸のナトリウム・アンモニウム塩を析出させる試みなどをし、実験に大きな磁石まで購入した。これには Biot も反対して「不確実のために確実を見捨てる」ような愚かな真似は止めるように忠告した。しかし「左右鏡像的な場」の考えは晩年まで Pasteur を捉えて離さなかった。

1854年9月に Pasteur は実り多かった Strasbourg 大学での6年をあとに、新設の Lille 大学化学教授として赴任した。ここでは精糖工業の副産物である糖蜜の酒精発酵を研究し始めた。そして発酵生産物フーゼル油に含まれる光学活性アミルアルコールの仕事へと進んだ。アミルアルコールは酒石酸のような結晶と違って液体であるから、さすがの Pasteur もてこずって余りはかばかしい結果を得なかった⁽⁹⁸⁾。それでも1857年8月には「乳酸発酵の研究」を発表した。

Lille 大学には3年ただけで1857年秋(35歳)に母校の高等師範学校の理科部長として呼びもどされた。これからは、もっぱら酒精発酵の研究を始め、その報告が久し振りに科学学士院紀要を賑やかにするようになった。これらの発酵の研究の中で立体化学的にもっとも興味があるのは、カビによるブドウ酸の光学分割であろう。ブドウ酸アンモニウム塩の水溶液に微量の発酵液を入れるとすぐに発酵が始まった。発酵の進行を溶液の旋光度で追跡すると、発酵にともなって溶液は次第に左旋性になり、これが最高になった時点で発酵も止まった。液を蒸発して同量のアルコールを加えると左旋性酒石酸のアンモニウム塩が美しい結晶として析出した。すなわちカビは天然系の右旋性酒石酸を選択的に発酵して、非天然系の左旋性酒石酸を残したのである⁽⁹⁹⁾。彼の「生命と左右鏡像性」に対する固定観念はこれですます強固になった。

1860年パリ化学会講演では、これを次のように強調している⁽¹⁰⁰⁾。

「かくしてまた生理学の考えとその研究のなかに、天然有機物の分子左右鏡像性の影響という1つのイデーがもたらされました。この大きな特徴は死んだものの化学と、生きているものの化学との間に、今日引くことのできるもっとも明瞭な唯一の境界線を樹立するものなのです。」

以上、私は1848年のブドウ酸ナトリウム・アンモニウム塩の自然分割から始まる Pasteur の約10年間の業績を、主として立体化学の面から紹介してきた。すでに述べたように、Pasteur は1860年(38歳)10年間の仕

事をまとめ、その総括とも言うべき講演をしている。これはパリ化学会からの要請に答えたもので、1月20日と2月3日に分けて行われ、第1回のあとの1月30日には彼に実験生理学賞が与えられた。

いままでも、この講演から多く引用してきたが、最後に Pasteur が水晶や有機物における光学活性と構造との関係について、どのように考えていたかを見てみよう。彼はこう言う⁽¹⁰¹⁾。

「極くかいつまんで — 本質的には正しいのですが — 水晶の構造と天然有機物のそれとをここで説明させて戴きたいと存じます。立方体や、鏡像と重なり合うものならなんでもよいのですが、これからできている螺旋階段を想像してみてください。この階段を壊せば左右鏡像性はなくなるでしょう。この階段の左右鏡像性はその個々の段の配置の結果に過ぎないのです。こんなのが水晶です。水晶の結晶は階段全体にあたります。それは半面像をもっています。そのため偏光にも作用します。しかし結晶を溶解するか融解するか、またはどんな方法によってでもその物理構造を壊しますと、この左右鏡像性はなくなり、それとともに偏光に対する全ての作用も消滅いたします。無秩序に散らばった立方体的構造の分子からできている液体、たとえば明バンの溶液がちょうどそれです。一方これと反対に、段が歪んだ四面体 (tétraédres irréguliers) からできている同じ螺旋階段を考えてご覧下さい。この階段は壊しても左右鏡像性はまだ残っております。なぜならこの場合はその (中崎注: 歪んだ) 四面体の集まりだからです。それらはどんな位置におかれても、やはり個々のものは本来の左右鏡像性を失っていません。こんなのが有機物で、その分子がすべて本来の左右鏡像性をもっていて、それらが結晶形にも現れるのです。」

それでは、この「歪んだ四面体」の1つである酒石酸はどんな構造をもっているのか。

「右の酸の原子は右回りの螺旋の線に沿って並んでいるのでしょうか、歪んだ四面体 (tétraédre irrégulier) の頂点に位置しているのでしょうか。それとも、なにか左右鏡像的なきまった集合に並んでいるのでしょうか。これらの質問には答えられません。しかし鏡像と重なり合わない左右鏡像的な順序に原子が結合しているということは疑えないでしょ

う。また左の酸の原子が正確にこれと反対の左右鏡像的な集合をしていることも同じく確実です。」

この「歪んだ四面体」の頂点に原子が位置するというアイデアは、このあと14年して1874年9月オランダ人 J. H. Van't Hoff (1852-1911), 11月フランス人 J. Le Bel (1829-1930) が発表した「不斉炭素原子」の考えに非常に近い⁽¹⁰²⁾。彼らの説は A. Kekulé (1829-96) が提唱した4価炭素原子に基礎をおく脂肪族炭素鎖状結合の考えを踏まえている。Kekulé はこれを Pasteur 講演の2年まえ1858年に発表していた。しかし Pasteur は不思議とその生涯をとおして、有機構造論にはあまり関心を払っていないように見える。パストゥール全集第1巻「DISSYMMÉTRIE MOLÉCULAIRE」大版470ページの中に化学構造式は1つも出てこないのがある。おそらく流行のコント実証哲学の影響を受けているのであろう。

1860年パリ化学会講演の次の年から Pasteur は「自然発生説」論争に入る。この底流にも「生命と左右鏡像性」固有観念が潜んでいるのは間違いない。Biot は晩年まで元気に活躍していたが、1862年になって60年におよぶ実り多い研究生活に終止符を打って世を去った。88歳であった。Pasteur は1865年から恩師 Dumas の要請で蚕病の研究に取り掛かった。

この年、有機化学では Kekulé の第2の傑作「ベンゼン環」理論が発表された⁽¹⁰³⁾。

3年あとの1868年に Pasteur は脳出血で左半身不随になった。まだ46歳の若さである。この不幸は彼の性格を大きく変えたと言われている。1871年は79歳の Herschel が死亡した年である。1874年の Van't Hoff, Le Bel の不斉炭素原子説についてはすでに述べたとおりである。そして1880年(58歳)から Pasteur は彼の最後の傑出した業績である狂犬病の研究に従事した。

Pasteur 61歳の1883年12月22日パリ化学会で話した回顧的な「分子左右鏡像性」講演についてはすでに説明したが、この講演ではさすがに Le Bel の名前と「不斉炭素原子」(carbone asymétrique) という言葉が数箇所に出てきている。そして、この講演でも彼は左右鏡像的な場」についての次のように触れている⁽¹⁰⁴⁾。

「宇宙は全体として左右鏡像的です。そして、われわれの眼の前に現れて

いる生命は、この宇宙の左右鏡像性またはそれに由来する、いろんな結果の関数であると考えたいと思います。宇宙は左右鏡像的です。なぜなら、それぞれ固有の運動をしている太陽系の全体を1つの鏡の前におきますと、鏡の中に実物と重ね合わせることでできない像ができます。太陽の光線の運動も左右鏡像的です。太陽光が植物の生命が有機物を作りだしている木の葉にあたるとき、それは直線的ではありません。地磁気、磁石の南極と北極の間に存在する対立、正負の2つの電気がわれわれに示す対立、これらのものは左右鏡像的な作用および運動の結果以外の何物でもありません。」

おわりに

パストゥール全集を編集した彼の孫 Louis Pasteur Vallery-Radot (1886-1970) は、晩年の祖父 Pasteur について次のような、印象的な追想を残している⁽¹⁰⁵⁾。

「私はパストゥール研究所でのある宵のできごとを覚えている。彼は首を右に傾げた見慣れた姿勢で、黙って机に向かって書き物をしていた。そして私は机の隅の方で身じろぎもせず黙っていた。祖父の沈黙を大事にするように教えられていたからである。彼は立ち上がり、こう語りかけた。子供であろうと誰であろうと、近くにいる人間にその思いを吐き出さずにはおれなかったようであった。

『ああ。この一生がもう一度やりなおせたらなあ。もう一度結晶の研究が始められたら、どんなに嬉しいだろう。』

結晶の研究を打ち切らねばならなかったことは、彼の生涯で癒すことのできない悲しみだったのである。」

Pasteur はその科学研究の始めに抱き、そして押し進められなかった壮大な構想「生命と左右鏡像性」を晩年にいたるまで忘れることができなかった。彼はいま人生の黄昏の光の中で、それを振り返っているのである。

Pasteur は 1883 年パリ化学会講演のあと 9 年生きて、1892 年 9 月 28 日 (明治 28 年) 72 歳で永眠した。その葬儀は国葬をもって営まれ、亡骸は彼の名を冠した研究所の廟に納められた。Biot が死んで 21 年、Herschel が死んでからでも 12 年経っていた。

この「写真史シリーズ」論考を書くにあたって、いつものように大阪帝国大学理学部化学科 小竹研究室の先輩 大庭成一博士、富士写真フイルム株式会社 富士宮研究所 安達慶一、武田薬品工業株式会社 創薬第3研究所 青野哲也の諸氏に大変お世話になった。また文献の収集では、大阪大学附属図書館 参考係 今井義雄、永田敏恭、東田葉子、中京大学附属図書館 参考係 清水守男、田中良明の諸氏から多大の援助を賜った。この機会にこれらの皆様に厚く感謝の意を表する次第である。

付 録 1

「水晶板による偏光面の回転と結晶化における特異性との関係について」

On the Rotation impressed by Plates of Rock Crystals on the
Planes of Polarization of the Rays of Light, as connected
with certain Peculiarities in its Crystallization.

J. F. W. Herschel, *Trans. Cambr. Phil. Soc.*, 1, 43 (1822)

[Read April 17, 1820]

偏光を複屈折軸の方向に水晶板を通過させ、出口で複屈折プリズムで分析するとき色がつく現象は、最初 1811 年 Arago 氏が観察して、あと Biot 氏が 1812 年と 1818 年にフランス学士院 (French Institute) に発表した 2 つの報告の中で大変に見事に解析した。この後の方の報告にある実験から次のことが分かる。

第 1 に、上に述べた方法で偏光が通過する水晶板は、この入射光の偏光面を板の厚さに比例して、ある一定の方向に移動させる奇妙な性質を持っている。このために出口で観測すると、偏光面が光の種類によるある一定の角速度で板の厚さ通過して、あたかも一定の方向に回転したかのようにみえる。

第 2 に、この偏光面の回転速度 (結晶の中で本当に回転が起きているのか、そのように見えるだけなのか知らないが、そう呼ばせてもらうことにする) は同じ色の光線のときは同じであるが、色によって異なり、屈折率の大きいほど大きくて、真空におけるこれらの色の発作の長さ (lengths of their fits) の 2 乗に反比例する。

第 3 に、(光線を受ける) 観測者に対するこの回転の方向は、水晶の同じサンプルに対しては、光線の通過の長さに関係なく、板のどの面を観測者に向けても、常に同じである。しかし違う水晶のサンプルでは異なること

がある。あるサンプルは観測者に対していつも右から左に、他のサンプルは左から右に回転させる。

第4に、この特異な性質は水晶だけではなく、他の多くの物質にもある。後者の中にはテレピン油、樟脳や砂糖の溶液のような液体が含まれる。これらの全てにおいても、違った色の光線に対して、全く同じ回転の法則が見られる。絶対速度（中崎注：角速度）だけが違うのである。これらの多くは他の物質と化合させたり、溶液にしたり、混合してもこの性質を保持する。また固体、液体さらには気体でも、その比重に比例した大きさでこれを保持する。さらにその分子（molecules）の分解以外では、どうしてもこれを消すことができない。

ここでは列挙する必要を認めないが、異なった液体を混合して反対の回転を相殺する精密で正確な数多くの実験と上記の結果から、Biot氏は次のように結論している。ある物質にはその究極の分子それ自身に固有のある性質があり、この性質は結晶の中の規則正しい配列、すなわち分子の凝縮状態やその近さに無関係である。そしてこの性質のためにそれぞれの分子はそれを通過する光線の偏光面を、その物質の本性と光線だけに依存する小さいが、しかし固有の角度だけ回転させるのである。「この性質は光線の偏光面（axes）を決まった方向に、決まった角度だけ回転させる、分子に備わった能力から来るのである。」（*Cette propriété consiste dans la faculté qu'ont les molécules dont il s'agit de fair tourner d'un certain angle, et dans un certain sens les axes de polarization des rayons lumineux*）

このような神秘的とも見える性質は、物質の究極分子（particle）の本性に関するわれわれの既知の概念に正反対のように見えるかも知れないが、Biot氏の実験の正確さを疑わない限り、彼が実験から引き出したこの結論の大筋には同意せざるを得ないと思う。

差し当りこの結論が正しいとすると、この分子がどのようにおかれても、光線の偏光面を常にある方向にだけ回転する、この分子の究極的な構造について考えなければならない。この事実を説明する仮説を1つだけ提出するのは非常に困難だろうが、心に浮かぶ一般的な印象は分子自身の中の配列における対称の欠如であり、光に作用するある種の基本的な力であ

ろう。これは分子の外形の完全な対称に反するものでなく、規則正しい結晶の中での凝縮の法則を支配するさらに強力な力の分布の対称に反する物でもない。

結晶体の光に対する作用に関する実験に限っていえば、結晶体の結晶学的性質と光学的性質の間に密接な関係があるように思える。

物質粒子が光に作用する力と、相互に作用する力とは本質的に同一と考えてもよい理由はいくらかあるのだから、どんな2次的な力の分布における完全な対称からのズレも、分子の結晶化をある程度左右するであろうことは容易に考えられる。それは、たとえ小さくてもずっと作用し続けるのだから、つごう良く行けば結晶形の対称からのズレと変形を目に見えるようにするだろう。これは、たとえば元の結晶形の結晶軸に対して同じように位置していても、ある隅 (angle, 中崎注: とんがった場所) ある稜 (edge) が隣より成長が遅くなるといった具合である。この欠損の法則 (laws of decrement) の結果、一方の方向より他方に傾く傾向が生じ対称軸に対して非対称に位置する面が発生するだろう。

Haüy氏が「斜向面晶」(Plagiédre) と名付けた水晶の種類では、この非対称面が実際に存在するのである。図19 (中崎注: 第1図(1)) に描かれているこれらの結晶の1つで、面 (x, x, x) と面 (x', x', x') はこの種のものに特有であり、これらの面はこれに隣る頂点Aの周囲で偏っている。隣の側面 (prism) との角度は一方の方が (たとえば右側) が他方より大きい。もし結晶をひっくり返して頂点aを上にしても、この頂点aの周りの斜向面は同じ規則に従って同じ方向に傾く。また私の知る限り、この規則が破られて、この種の面の反対が同じ1つの結晶の中に共存する例はない (原注1)。

もし水晶の別のサンプルが反対の回転を示すと言う大変に奇妙な性質さえなかったら、この結晶形からなんの結論も出ることもなかったに違いない。

このような非対称面が発生するときに働いているのではないかと考えられる原因を解明する方法を、この事実が与えてくれるのは明らかである。この見地から改めていろんな斜向面晶を調べてみて、私はあるサンプルではこの特異面が常に右に、また別のサンプルでは同じように置くと反対

側、すなわち左に偏っているのを発見した。この両者について他の性質、たとえば硬度、艶、透明性、比重などには大きな差は認められなかった。このようにして、われわれは同じ物質が偏光面を反対に回転するのと完全に類似する現象に出会った訳で、これらはおそらく同じ原因から発生したとする以外には考えられない。

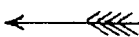
この推測を確実な物にするのには、偏光面の回転方向が結晶の斜向面の方向に常に依存するかどうかを確かめればよろしい。Biot氏は上記の報告の中で、検査する前から水晶の(いろんな性質の中で)結晶形のどんな特異性からも、その回転の方向を推測することはできないと言っているが、この種のもの(中崎注:斜向面晶)は比較的稀であるから、彼の観察を逃れたのかも知れない(原注2)。


この考えが最初に浮かんだとき、この目的のために私が所持していた水晶板は1つの結晶だけから切った9枚の美しい板だけであった。幸いに私はこの頂点を保存していたが、これには小さいが明確で美しい2つの斜向面があり、結晶のピラミッド頂点を上におくとこれらは左に傾いていた(leaning to the left)(簡単のためにこの結晶を左水晶(left-handed crystal)と呼ぶことにする)。

これらの水晶板における回転は、光線の進行方向に沿って観測する観測者に対して、すべて左回りであり、光線を眼に受ける観測者に対しては右回りであった。私はこれから前者の表現を採用することにする(The rotation in all these plates was to the left, to an observer looking in the direction of the ray's progressive motion or to the right of one receiving the ray in his eye. I shall adhere to the former position)。回転の方向を知るのは簡単である。交差させた2枚の電気石(tourmaline)の間に水晶板を入れて、そのリングの中心を見てもいいし、水晶の軸をとおる偏光光線の中に水晶板を入れて、氷州石(Iceland spar)のプリズムで異常光線の方を使って分析すればよい。いま光線の進む方向に見て左回転の水晶板だとしよう。すると、眼に近い方の電気石あるいは氷州石を(観測者)左の方に連続的に回転すると、青、黄、赤光線の極小がこの順番におこるから、当然に像は赤、赤紫、青または緑に現れるか、または像はリングの順番に降下するように見える(Suppose the rotation to be the left of the


ray's motion, then, if we turn the tourmaline next the eye, or the prism of Iceland spar continually to the left (of the observer), the minima of the blue, yellow and red rays will occur in the order here set down and of course the image will appear successively red, purple, and blue or green, or will appear to descend in the order of the rings)。反対回りの水晶板のときは色の順番がこの反対になる。同じことだが同じ順番にするのには、回すのを観測者の左から右に変えなければならない。


左水晶板のときは次のようになる：

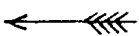
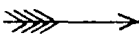
斜向面の方向, 右から左へ 

回転の方向, 右から左へ 

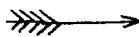
私の持っている全ての水晶結晶を検査したところ、ただ1個だけが斜向面を示すのを発見した。この斜向面は完全に右を向いていた。私はこの結晶から水晶板を作ってもらい、これを装置に入れて検査すると私が予想したようだったので少なからず喜んだ。この水晶板のときは：

斜向面 

回転 

この結果に力を得て、いろいろと手を尽くして、それぞれの種類の結晶の数個を手に入れて、この中で最良の物の7つを宝石細工師に手渡した。この中で3つは左斜向面晶  , 4つは右斜向面晶  であった。私は職工にこれらを混ぜないように注意し、切った水晶板は他の物と別に元の水晶と同じ袋に入れるように注意した。そのうえ私は特有のダイヤモンド切傷で同定できるようにし、職工から返却されたとき間違いがないように水晶板をくっつけて艶、傷、筋などを確かめた。

これらの水晶板を同じようにして検査すると、上記の2例と同じような結果が得られた。すなわち光線の進む方向に見る観測者に対して、回転の方向はどの場合も斜向面の方向と同じであった。

私は1例の誤りもなく8例とも回転の方向を予言できたのであるから、これで満足してもよかったのであるが、この数では一般則と唱えるのには少な過ぎるように思えたので、さらに2つは右斜向面  , 3つは左斜向面晶の合計5個の水晶を選んで、これらから1枚ずつの水晶板を作らせた。これらを順番に装置に入れ友人に頼んで検光子 (index) をどち

らかに回転するときの色の出現順番を観察するように頼んだ。そして、その水晶板の元の結晶の形から色の出現順序を予言した。私が何も実験しない前に与えた予言は、その度に正しかったが、失敗しないかと冷や冷やしたのは事実である。1つの例外もなくこんなに多くの例から導かれた推論は決定的だと思うから、少なくともわれわれの観察に関する限り、一般的な法則としてもよいと確信する。それは水晶における回転の方向はその結晶の斜向面晶の非対称面に対応すること、およびこれらの面は結晶軸に平行に通過する光線の偏光面を回転するのと同じ原因から発生していることである。

この原因がなんであれ、私はある漠然とした考えらしきものを、あえて表明したい。

以上の実験的事実は、物質分子に潜在するある力が存在するとする考えに、確証を与えるものと見なされるにせよ、そのようなある力の概念には明確でない点が多く残されている。

もし私の理解が誤っていなければ、この不明瞭さの多くはこれに対する Biot 氏の考えを容認する困難さから発生している。これによると物質粒子が光線と出会うと、力は最初に当たったと同じ力で同じ方向に作用すると考えるのである。しかし、この条件はもはや必要ではない。おそらく、それぞれの分子の中には旋光性が極大の方向や軸があると同時に、他方ではそれがゼロか反対の旋光性をもたらすマイナスの方向があるのだろう。また他の位置では中間であって、その強度は別の未知の法則に従うのではなからうか。

液体では粒子の軸はあらゆる方角をとるから、その合計による旋光性はその発生の頻度を加味して、可能なすべての値の平均になるだろう。結晶体ではその分子は全く同じ方向に配置されていて、その分子の分極作用のお蔭で回転力の効果は1つあるいは、せいぜい2つの方向(中性軸〈neutral axes〉の方向)に認められるから、外に現れる強度はその分子(中崎注: molecule となっている)の中の軸の方向に沿って極小から極大にわたる値を示すだろう。このため、旋光能をもつ物質の中で液体にしてもそれを示す物質が、固体になるとその後を取った配置と軸とが一致したために旋光能を示さないこともあり得るし、その反対の場合もある得る。またそ

の複屈折の軸と回転の極大軸が一致するために、旋光能が非常に大きい結晶でも、これを液体にするとずっと弱くなり消えてしまうこともあり得るだろう。これが、おそらく水晶の水酸化カリウム (potash) 溶液 (liquor silicium, 水晶液) が旋光能を全く示さない理由であろう (原注3)。これはまた、いままで旋光能の認められた液体の旋光能のどれもが、軸に沿った水晶の旋光能と較べると非常に小さい事実を説明するかも知れない。これはまだ説明のついていない珍しい現象である。

以上に説明してきた事実はまた別の見地からも興味がある。いままで結晶生成のときの偶発的な状況の結果とされてきた、結晶の稜や隅の気まぐれな欠損に細かい注意を払うようになるだろう。また偶発的かも知れないが、ある方向にずっと頻度が大きいと、少なくともこれは分子の構造に由来する欠陥を生む力の存在を示唆する。そしてこれを精密に調べると、現在われわれが予想もしないある力が作用している証拠が見つかるかも知れないのである。

1820年3月15日, Sloughにて J. F. W. Herschel

原 注

1. (中崎注: ここに水晶における斜向面晶の発生と、その記号についての長い説明があるが、旋光性に関する議論にはあまり関係がないと考えられるので省略した。)
2. Biotの言葉は次のようである。「結局のところ、反対の回転の方向があるのだから(それから考えると)、これらには化合物か少なくとも均一な混合物で、なにか性質の異なった2つの物質が存在しているに違いない。ただ、これらの物質にはその透明性や結晶性からその差異を伺わせる外見はなにも見出せない。」(フランス語原文)
3. 私の実験の結果。使った水晶粉は斜向面を左にもつ斜向面晶からの物であった。珪砂 (siliceous sand) を使うと結果は始めから予測できる。珪砂を構成している何千という微小結晶粉 (あるのは一方で、あるのは反対の) の反対旋光能が相殺するだろうからである。

「ノ ー ト」

上の報告で提唱した一般則は単なる推論の上に立っているから、私の力のおよぶ範囲でこれを拡張するのが望ましい。このため(上の報告のあとで) 私はすでに報告した物に加えて、さらに9サンプル(合計23サンプル)について検査したところ、1つの例外もなかった。しかし非常に奇妙

な性質の結晶が1つ目について、これが上記の結論の一般性に対して警告を發した。これは Brooke 氏の所有するもので、側面 (prism) の同じ隅 (angle) に完全に明瞭で隣合う斜向面が頂点のまわりに反対方向に共存していた。この珍しい結晶の光学的性質を検査するのは許されなかったから、その内部構造について知るところはない。

紫水晶においては小さくて不完全な斜向面を示すものでも非常に稀である。しかしブラジル産の紫水晶が数百個入った袋を検査したところ、3個を發見した。この1つは問題の面がある程度まで存在し、また1つは明瞭に見えるが顕微鏡的に小さく、3番目のものはその存在に少なからず疑問があった。そして私は最初の結晶にだけ斜向面の極く近くで一定の旋光能を検出するのに成功し、この回轉の方向は面の方向と一致した。これらの研究をしているあいだに、私は自身の觀察から紫水晶と水晶が本質的に違うのに気付いたが、これを Brewster 博士も気が付いていたのを知らなかったことを述べさせて戴きたい。この後すぐに、この熱心で疲れを知らない研究者が 1819 年 11 月エジンバラ王立学会で發表された報告の別刷を親切にも送って下さった。これは今年の始めに印刷されており、私の觀察の全てを先取りしていた。

1820 年 10 月 9 日, Slough にて

J. F. W. H.

付 録 2

「結晶形と化学構造との関係および旋光性の原因に関する報告」

Mémoire sur la relation qui peut exister entre la forme cristalline et la composition chimique, et sur la cause de la polarisation rotatoire.

L. Pasteur, *Compt. rend.*, **26**, 535–38 (1848)

吐酒石 (émétique, 中崎注: 酒石酸カリウム・アンチモニル, $K(SbO)(C_4H_4O_6) \cdot \frac{1}{2}H_2O$) までをも含む全ての酒石酸塩の結晶形を比較すると、すぐにその結晶形の多数の小面が同じ方向に偏っているのが見て取れるであろう。これらを全て横に並べてみると、隅 (extrémité) や面の稜のところではいろんな偏形をしたプリズム (prisme, 側柱) の系列が目につく。この面の稜に対する偏形はプリズムの全ての中で繰り返され、これらはほぼ同じ方向に傾斜している。この結晶形は別の系列に属していてもよいが、稜

面体 (rhomböidal) 側面のそばに長方形または梯形のプリズムを、またある結晶形では全く梯形だけのプリズムを発見するであろう。しかし、それにも係わらず面の角度や偏形小面の角度はほとんど変わるところがない。2つの結晶形が同じ系列でないときは、両方は両極端に分かれる。このとき私はプリズムの隅を考慮にいれない。事実また全ての酒石酸塩の結晶に差をつけているのは、これらのプリズムの隅のところだけなのである。

化学組成が相当に変わっても、これらの関係はそのままである。そして、この関係は中性塩それ同士間、または酸性塩、複塩さらに吐酒石を比較してもそのままである。そこで私は、これら全ての塩の中に、ある分子グループ (groupe moléculaire) が常に存在するのは、疑いを入れないと思う。そして結晶水とか塩基はこれらの分子グループの端に追いやられて、その端をすこし変えるだけで中心分子の配置をほとんど変えないか、小面の隅の差に応じて少し変えるだけであろう。ここで私はほとんどの化学者が抱いている見解を確認しただけで、同じ酸の全ての塩の中には何か共通の物があるのは当然である。しかしながら、これらの事実はさらに結晶形と分子構造との間の密接な関係を示してくれ、結晶学的研究によって分子構造を原子の配列の上に構築できる日のくるのを示してくれる。

ここで、しばらく酒石酸塩を離れて、全てのパラ酒石酸塩の結晶形を比較してみよう。すると、この中に共通する何かがあるのに気が付くであろう。驚くべきことに (中崎注: surpendra と誤っている)、これらはよく知られているように異性体 (isométrie) の関係にあるから、これらの塩同士の関係は酒石酸塩のときと全く同じである。すべての形は単に対応するプリズムの隅で差がないだけでなく、さらに面の隅その偏形までほとんど酒石酸塩とときと同じである。これから全てのパラ酒石酸塩には共通の分子グループがあり、この分子グループは酒石酸塩のそれと同じであることが推定される。

しかし結晶研究から導かれたこの結論は化学的見地と一致しない。この2系列の塩が異性体であるのは明らかである。それぞれの塩同士の間では同じであるが、パラ酒石酸の分子構造は酒石酸のそれとは違う。酒石酸塩とパラ酒石酸塩に共通な分子グループの隅が、これらの酒石酸塩、パラ酒石酸塩に新しい要素を導入しても、同じようには変化を受けないにして

も、これらの塩はまさに異性体同士なのである。これは一般的な現象である。酒石酸塩の全てで比較すると、すでに述べたように、その結晶形の隅だけで違う。しかし、ある1つの酒石酸塩に限ってみれば、この酒石酸塩の中でプリズムの両隅は疑いなく左右鏡像的(dissymétrique)である。このとき、同じ部分が同じように変化するのを求める有名なアユイ(Haüy)則は破られる。一言で言えば全ての酒石酸塩は半面像的(hémyédrique)なのである。これらの酒石酸塩全てに共通の分子グループは、結晶水とか塩基の導入によって隅で変化を受けるが、その要素は両隅で同じではなくて、少なくとも鏡像的に配置される。反対に、私が調べたパラ酒石酸塩の大部分ではこの半面像を示すものはなかった。私は大部分のパラ酒石酸塩で半面像結晶に出会わなかったと言ったが、全ての中でとは言わなかった。ある塩は半面像的であり、これについてその旋光性との関係について報告しようと思う。

Biot 氏の多くの見事な研究のお蔭で、多くの有機物がその溶液で光線の偏光面を回転するという奇妙な性質を示すことが分かった。また酒石酸とパラ酒石酸塩の大きな差は、酒石酸とその塩が偏光面を回転するのに、パラ酒石酸とその塩がこれを回転しない点である。ここにまた、この2つの塩の差について Mitscherlich 氏の奇妙な観察がある。これを報告した「ノート」は極めて短いから、私はここに 1844 年に科学学士院で Biot 氏が代読した「ノート」を再録しようと思う。

「パラ酒石酸と酒石酸のナトリウム・アンモニウム塩(複塩, double)は、どちらも同じ化学組成をもち、同じ角度の結晶形で、同じ比重、同じ複屈折、そしてその結果、光学軸の同じ傾きをもっている。水に溶かすと、その屈折率も同じである。しかし、Biot 氏がこの2種類の塩の全系列について発見したように、酒石酸塩の溶液は偏光面を回転させるのに、パラ酒石酸塩は不活性である。しかもなお、その原子の種類と数、配列、その間隔などは、いま比較しているこの2つの物質で全く同じなのである。」

これが Mitscherlich 氏の観察である。これがパラ酒石酸の偏光に対する不活性に関係しているので、Biot 氏は Mitscherlich 氏が送ってきた試料について、このベルリンの化学者の実験を繰り返している。ただ意外にも

Mitscherlich 氏は誤っていたし、Biot 氏の方も誤っていたのである。パラ酒石酸のナトリウム・アンモニウム塩が偏光面を回転したのである。ただし、1種類の結晶だけのときで、その1つは偏光面を左に回転し、他方は右に回転した。両方が同じ数だけのとき溶液は不活性であった。両方が反対に回転させて相殺したからである。これら2つの結晶には結晶学的な差があった。それらは半面像晶であり、一方は右半面像的で他方は左半面像的であった。そして旋光性の方向はこれらの左右鏡像性 (dissymétrie) と関連していた。だから右旋性がほしいときは右 (中崎注: 1) 半面像晶を選び、左旋性が欲しいときは左 (中崎注: 2) 半面像晶を選ぶ。全く選択しないで両結晶の混合物を使うと旋光性は認められなかった。ある種の分子のもつ、偏光面を回転する性質にはある直接の原因があるのか、それとも少なくともそれらの分子の左右鏡像性に関連しているのかについては今のところ明らかではない。それで、ここには主要な事実だけを纏めておこう。酒石酸と酒石酸塩は偏光面を回転し、すべて半面像的である。その回転方向は全て右であり、半面像のどれも同じ方向である。パラ酒石酸塩は回転しないし半面像的でもない。ただその中の存在する物だけが回転し、半面像的である。そのある物は右に、ある物は左に回転させる。それらは半面像的で、おたがいに反対である。

次のように言ってもよいだろう。溶液にしたとき偏光面を回転する全ての有機物は半面像的である。有機塩基 (中崎注: アルカロイド)、樟腦その他を調べた上でこの仕事を科学学士院に報告したいと思っている。しかし半面像晶の研究には大きな困難が伴う。酒石酸塩の結晶ではそれが奇麗で大きくて大変に助かった。いまのところ氷砂糖 (sucre candi) の研究は簡単で、それによるとこの物質は半面像的で、大きな極性ピロ電気 (pyro-électricité polaire) を示す。この性質の研究によって、私が結晶形を綿密に観察して見つけた半面像が確かめられている。ただあとになって、この決定はずっと前にハンケル (Hankel) 博士によって示されているのを発見した。

中崎注

1. 原文では左 (gauche) となっている。
2. 原文では右 (droite) となっている。これらは「パストゥール全集 第1巻」

(Pasteur Vallery-Radot ed., *Œuvres de Pasteur*, Tom. 1, Masson, Paris, 1922, pp. 63-64) でその誤りが指摘され訂正されている。

文 献 と 注

- (1) L. F. Fieser and M. Fieser, *Organic Chemistry*, Reinhold & Maruzen, Tokyo, 1966, p. 250.
- (2) D. H. R. Barton, *Experientia*, **6**, 316 (1950)
- (3) J. M. Bijvoet, A. F. Peerdeman, A. J. van Bommel, *Nature*, 271 (1951)
- (4) 中崎昌雄, 化学, **16**, 210 (1961)
- (5) 中崎昌雄, 化学, **16**, 766 (1961)
- (6) 中崎昌雄, 化学, **17**, 3 (1962)
- (7) 中崎昌雄「相対配置と絶対配置」化学, **17**, 1054 (1962); **18**, 73, 163 (1963)
- (8) R. S. Cahn, C. K. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, **5**, 385 (1966)
- (9) 中崎昌雄, 化学の領域, **22**, 136 (1968)
- (10) 中崎昌雄, 化学, **23**, 613 (1968)
- (11) 中崎昌雄「分子の対称と Chirality」化学と工業, **21**, 757 (1968); 中崎昌雄「Prochirality とその表示法」化学の領域, **22**, 1057 (1969)
- (12) デュボス著, 竹田訳「ルイ・パストゥール—驚異の世紀におけるその生涯と業績」納谷書店, 1967。この翻訳は 1979 年から 3 冊本として「講談社学術文庫」の中に入れて入手しやすくなった。
- (13) 川喜田愛郎「パストゥール」(岩波新書) 岩波書店, 1967。
- (14) ヴァレリー・ラド著, 桶谷繁雄訳「ルキ・パストゥール」(以下にラド「パストゥール伝」と略す) 富山房, 昭和 16 年。
- (15) René Vallery-Radot (R. L. Devonshire tr.) *The Life of Pasteur*, Dover Pub. Inc., New York, 1960.
- (16) 中崎昌雄, 化学と工業, **21**, 1419, 1605 (1968)
- (17) P. Frankland, *J. Chem. Soc.*, **71**, 683 (1897)
- (18) 中崎昌雄「分子のかたちと対称」(以下に中崎「分子のかたちと対称」と略す) 南江堂, 1969。
- (19) W. H. Perkin Jr., *J. Chem. Soc.*, 1347 (1929)
- (20) A. von Baeyer, *Ber.*, **18**, 2269 (1885)
- (21) 日本化学会編「有機立体化学」(化学の原典 第 11 巻)(以下に「有機立体化学」と略す) 東京大学出版会, 1975。
- (22) 中崎昌雄「酒石酸ナトリウム・アンモニウム塩の結晶形について—パストゥールの自然分割実験とその追試」(以下に中崎「酒石酸結晶形」と略す) 化学の領域, **33**, 1 (1979)
- (23) 福沢諭吉著, 富田正文校訂「新訂 福翁自伝」(岩波文庫) 1978 年, 巻頭写真参

照。

- (24) 中崎昌雄『『ダゲレオタイプとジオラマ』—手法の歴史とその実際—『ダゲレオタイプ教本』解説と翻訳(上)』中京大学「教養論叢」第32巻, 第2号(通巻95号) 439 (1991); 中崎昌雄『『ダゲレオタイプとジオラマ』—手法の歴史とその実際—『ダゲレオタイプ教本』解説と翻訳(下)』中京大学「教養論叢」第32巻, 第3号(通巻96号) 783 (1991)
- (25) 中崎昌雄「写真発達史における1839年という年—W. H. Talbotの場合」中京大学「教養論叢」第29巻, 第2号(通巻83号) 275 (1988)
- (26) 中崎昌雄「だれが初めて『ハイポ』(チオ硫酸ナトリウム)による写真『定着』を発見したのか? —J. B. Reade 対 John Herschel」中京大学「教養論叢」第30巻, 第3号(通巻88号)(以下に中崎「ハイポ」と略す) 663 (1989)
- (27) 中崎昌雄「1839年3月14日 Herschel『写真研究』発表—Talbotとの交渉をめぐる」中京大学「教養論叢」第30巻, 第4号(通巻89号) 1179 (1990)
- (28) 中崎昌雄「1839-1842年における John Herschel 写真研究—青写真と『Herschel 効果』の発見」中京大学「教養論叢」第31巻, 第1号(通巻90号) 13 (1990)
- (29) 中崎昌雄『『直接陽画』ガラス, 紙写真発達史』中京大学「教養論叢」第29巻, 第4号(通巻85号) 985 (1989)
- (30) 中崎昌雄「現存する『世界最古』の肖像写真—J. W. Draperとその光化学研究」中京大学「教養論叢」第30巻, 第1号(通巻86号) 55 (1989)
- (31) 中崎昌雄「活動写真への道—Muybridge, Marey, Edison」中京大学「教養論叢」第34巻, 第3号(通巻104号) 765 (1993)
- (32) G. Buttman, *Wilhelm Herschel* (Grosse Naturforscher Bd. 24), Wiss. Verlag, Stuttgart, 1961.
- (33) H. C. King, *The History of the Telescope*, Dover Pub., New York, 1955, p. 130.
- (34) Günter Buttman (B. E. Pagel trans.) *The Shadow of the Telescope*, Litterworth, London, 1970; G. Buttman, *John Herschel* (Grosse Naturforscher Bd. 30) Wiss. Verlag, Stuttgart, 1966; 中崎「ハイポ」p. 673.
- (35) H. J. P. Arnold, *Henry Fox Talbot*, Hutchinson Benham, London, 1977, p. 30.
- (36) P. Morrison & E. Morrison, *Charles Babbage and his Calculating Engines*, Dover Pub. Inc., 1961.
- (37) 中崎昌雄「世界最初の『写真家』—Thomas Wedgwoodの生涯と業績」中京大学「教養論叢」第28巻, 第4号(通巻81号) 829 (1988)
- (38) 原 光雄「化学を築いた人々」(自然選書) 中央公論社, 昭和48年11月, p. 108.
- (39) 第1報: *Edin. New Phil. J.*, 1, 8 (1819), 第2報: 同上 1, 396 (1819), 第3報: 同上 2, 154 (1820)
- (40) 中崎昌雄「立体鏡の発明と写真術—Wheatstone 対 Brewster 論争」中京大学

「教養論叢」第34巻, 第2号(通巻103号) 463 (1993)

- (41) J. Herschel 「On the action of crystallized bodies on homogeneous light, and on the causes of the deviation from Newton's scale in the tints which many of them developed on exposure to a polarized ray」 *Phil. Trans.*, 45 (1820); J. Herschel 「On certain remarkable instances of deviation from Newton's scale in the tints developed by crystals with one axis of double refraction, on exposure to polarized light」 *Edinb. Phil. Journ.*, 4, 334 (1820-21); 5, 334 (1821)
- (42) *Dictionary of Scientific Biography* (以下に「DSB」と略す) 1, 481.
- (43) 「DSB」6, 597.
- (44) 日本語訳「光についての論考」は「科学の名著」第2期, 第10巻「ホイヘンス」朝日出版社, 1984年, pp.196-332にある。英訳: S. T. Thompson 訳「Treatise on Light」(以下に英訳「光についての論考」と略す)(1912)にはリプリント版 Dover Pub. Inc., New York, 1962年版がある。
- (45) 英訳「光についての論考」p. 94.
- (46) R. Hooke, *Micrographia* (1665), Dover Pub. Inc., New York, 1961.
- (47) 日本語訳: ニュートン著, 島尾永康訳「光学」(岩波文庫) 岩波書店, 1983年。原本リプリント: I. Newton 「Opticks」(第4版, 1730)(以下に英文「光学」と略す) Dover Pub. Inc., New York, 1952.
- (48) 英文「光学」p. 363.
- (49) 英文「光学」p. 364.
- (50) 英文「光学」p. 1.
- (51) 英文「光学」p. 278.
- (52) 英文「光学」p. 281.
- (53) 英文「光学」p. 280.
- (54) 英文「光学」p. 285.
- (55) 「DSB」9, 72.
- (56) *Mém. Soc. Arcueil*, 2, 143-158 (1809)
- (57) フランスにおける偏光, 複屈折の初期研究の歴史は次の著書に詳しい。T. M. Lowry, *Optical Rotatory Power* (1935) (以下にLowry「旋光性」と略す), Dover Pub. Inc., New York, 1964.
- (58) *Mém. Inst.*, 2, Part 2, 105, 112, 142 (1810)
- (59) 「DSB」1, 200.
- (60) *Mém. Inst.*, Part 1, 93-134 (1811)
- (61) 「DSB」2, 133.
- (62) C. C. Gillispie, *The Montgolfier Brothers and the Invention of Aviation*, Princeton Univ. Press, 1983, p. 168.
- (63) *Mém. Inst.*, 1, 1-372 (1812)

- (64) *Bull. Soc. Philomat.*, 190–192 (1815)
- (65) *Mém. Acad. Sci.*, **2**, 41–136 (1817)
- (66) *Trans. Camb. Phil. Soc.*, **1**, 43–52 (1822)
- (67) 「DSB」 **6**, 178.
- (68) 中崎昌雄「分子の対称と群論」東京化学同人, 1973, p. 25.
- (69) Lowry「旋光性」 p. 26.
- (70) *Dictionary of National Biography*, **9**, 719.
- (71) J. Herschel「On a remarkable peculiarity in the law of the extraordinary refraction of differently-coloured rays exhibited by certain varieties of Apophyllite」*Camb. Phil. Trans.*, **1**, 241 (1822)
- (72) *Trans. Edin. Roy. Soc.*, **9**, 445 (1823); 中崎昌雄「初期スペクトル分析法を開拓した人びと」中京大学「教養論叢」第35巻, 第1号(通巻106号) 117 (1994)
- (73) Fresnel, *Œuvres* **1**, p. 736
- (74) *Compt. rend.*, **30**, 562 (1850)
- (75) *Mém. Acad. Sci.*, **13**, 39–175 (1835)
- (76) *Mém. Acad. Sci.*, **15**, 93–279 (1838); **16**, 229–396 (1838)
- (77) M. E. Weeks, *Discovery of the Elements*, J. Chem. Ed. Press, 1968, p. 722.
- (78) C. deMilt, *J. Chem. Ed.*, **28**, 198 (1951)
- (79) ラド「パストゥール伝」 p. 58.
- (80) フランスにおける結晶研究と化学構造論発達の関係については次に詳しい。S. Mauskopf, “Crystals and Compounds” *Trans. Am. Phil. Soc.*, New Series 66, Part 3 (1976)
- (81) Pasteur Vallery-Radot ed., *Œuvres de Pasteur*, Tom. 1 (以下に「パストゥール全集(1)」と略す) Masson, Paris, 1922, pp. 1–30.
- (82) 「パストゥール全集(1)」 p. 369.
- (83) 「DSB」 **9**, 423.
- (84) *Compt. rend.*, **19**, 719 (1844)
- (85) *Ann. Chim.*, **31**, 129 (1841)
- (86) 「パストゥール全集(1)」 p. 370.
- (87) 「有機立体化学」 p. 8.
- (88) ラド「パストゥール伝」 p. 68; 文献 17, p. 689.
- (89) 「有機立体化学」 p. 14.
- (90) どうして色合いを見ただけで左旋性と分かったかについては次の解説を見よ。中崎昌雄「パストゥールの使った旋光計」*化学*, **23**, 906 (1968); R. E. Lyle & G. G. Lyle, *J. Chem. Ed.*, **41**, 308 (1964)
- (91) 酒石酸ナトリウム・アンモニウム塩の結晶形については次に詳しい。中崎「酒石酸結晶形」 p. 957.
- (92) *Compt. rend.* **26**, 535 (1848)

- (93) 「パストゥール全集 (1)」 p. 473.
- (94) 中崎「分子のかたちと対称」 p. 1.
- (95) *Compt. rend.*, **31**, 432 (1850)
- (96) *Compt. rend.*, **36**, 973 (1853)
- (97) *Compt. rend.*, **37**, 162 (1853)
- (98) *Compt. rend.*, **41**, 296 (1855)
- (99) *Compt. rend.*, **46**, 615 (1858)
- (100) 「有機立体化学」 p. 33.
- (101) 「有機立体化学」 p. 21.
- (102) 「有機立体化学」 pp. 63-90.
- (103) 中崎昌雄「『搜』—化学者 Archibald Scott Couper の生涯と業績」中京大学「教養論叢」第28巻, 第2号(通巻79号) 299 (1987)
- (104) ラド「パストゥール伝」 p. 126; 「パストゥール全集 (1)」 p. 375.
- (105) ルネ・デュボス著, 長野敬訳「パストゥール」(現代の科学 第12巻) 河出書房, 1968, p. 183.