

触媒化学の歩みをめぐる散歩道 (2)

岡本康昭

3. 元素の周期性

Antoine-Laurent de Lavoisier (1743-94, フランス, 図 25)は, 定量的測定を化学に導入し, 約 100 年間化学者を惑わし続けた Stahl による燃焼理論, フロギストン説 (1697), を退けた (1783)。また「化学命名法」を Berthollet (図 14)らと刊行し (1787), 混乱していた化合物名を整理した。さらに, 1794 年には「化学要覧」を出版し, 分解不能な物質, すなわち化学分析でより単純な実体へと分解できない物質を「元素」と定義した。33 の物質を表に示し, 「少なくともこれらがこれ以上の分解を受けるまでは, これらを元素とみなすべき」と提案した¹。ただ, 光や熱素(caloric)に加え, 金属酸化物も元素に含まれていたが, 当時としてはやむを得ない。19 世紀初頭の化学の成書でも, 熱素を「物質」として扱い, その性質について多くの紙面を割いている^{2,3}。しかし, 当時す

で熱素は「物質」ではなく, 物質を構成する粒子の振動とする意見もあったことは記されている。

Dalton (図 8) は, 倍数比例の法則を 1803 年に見出し, 1805 年原子説を唱え, 1808 年には「化学哲学の新体系」で原子説を詳細に論じた¹。原子説に基づき, いくつかの原子量まで計算した。Alessandro Volta (1745-1827, イタリア, 図 26)による電池の発明 (1800)と電池を用いたイギリスの研究者による水の電気分解 (1800), Gay-Lussac の気体反応の法則 (1808) など, 原子量決定に必要な量論関係を示すヒントが得られつつあった。ただ, Dalton はいくつかの反応では, 原子論と気体反応の法則との間には矛盾があるので, その法則の正当性に疑問をもっていたという。これらの矛盾を解決する理論となるはずであった Amedeo Avogadro (1776-1856, イタリア, 図 27)の仮説, すなわち,



図 25 Antoine-Laurent de Lavoisier (1743-94, フランス): フランス, 1943, #464

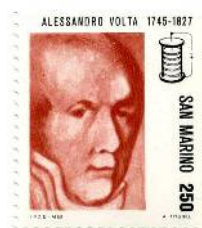


図 26 Alessandro Volta (1745-1827, イタリア): サンマリノ, 1983, #1042

同じ体積の気体には同じ数の粒子が存在し、元素気体は二原子分子からなるという仮説は 1811 年に提案されたが、注目されなかった。André Marie Ampère (1775-1836, フランス, 図 28) も 1814 年に同じ内容の仮説を唱えたが、無視された。Berzelius は、Davy 同様、化学結合について電気化学的二元論を 1812 年に提案し、二原子分子の可能性を否定した。彼は、終生、この説を曲げなかった。当時の化学の巨匠による化学結合に関する説が、Avogadro の仮説の受け入れを阻んだとも推定される。

フランスの化学者である Dulong と物理学者 Alexis Therese Petit (1791-1820, フランス) は、固体元素の原子熱がほとんど等しいことを 1819 年に発見した (Dulong-Petit の法則)。また、Eilhard Mitscherlich (1794-1863, ドイツ) は、類似の化学組成をもつ化合物は同じ結晶形態をとるという、結晶の同形律を 1819 年に発表した。Berzelius (図 29) は、Gay-Lussac の気体反応の法則、Dulong-Petit の法則、Mitscherlich の同形律を指針として用いながら、精密な定量分析に基づき、当時知られていた 49 元素のうち 45 元素の原子量を決定し、1823 年、原子量表を発表した。ただ、Avogadro の仮説を用いなかったため、一部の気体元素の原子量はいつまでも混乱した。二、三の元素を除いて、今日用いられている値と比べ遜色ない。また、Berzelius は、



図 27 Amedeo Avogadro (1776-1856, イタリア): イタリア, 1956, #714

1813 年に現在に近い元素記号を提案したが、直ぐには広まらなかった¹。1860 年代には Jean Servais Stas (1813-91, ベルギー) は、原子量のより精密な測定を行った。

19 世紀半ばでも当量、原子量、分子量が混乱して使われていた。この問題の解決を目指して、1860 年に Friedrich August Kekulé (1829-96, ドイツ, 図 30) の呼びかけで開催された第一回国際化学会議 (参加者数 140 名, カールスルーエ工科大学) において Stanislao Cannizzaro (1826-1910, イタリア) は、Avogadro の仮説の重要性、原子量と分子量の区別の重要性を説いた。同容積の中に同数の分子が存在するとする仮説を用い、1 分子中の各種の原子の正確な数の決定がやっと可能になった。Mendeleev もハイデルブルクでの留学からの帰途、この会議に参加していた。

18 世紀末から 19 世紀初めにかけて多くの元素が新たに発見された。Nicolas Louis Vauquelin (1763-1829, フランス, 図 31) による Cr (1797) と Be (1798) の発見に続いて、H. M. Klaproth (1743-1817, ドイツ) は U を 1789 年に見つけ出した。C. Hatchett (1765-1847, イギリス) と A.G. Ekeberg (1767-1813, スウェーデン) は、それぞれ Nb (1801) と Tl



図 28 André Marie Ampère (1775-1836, フランス): フランス, 1936, #306

(1802)を発見している。Davy は, K, Na, Ca, Mg, Sr, Ba の単離を行い(1807-08), Gay-Lussac (図 9)と Thénard (図 15)は B を単離した(1808)。William Hyde Wollaston (1766-1828, イギリス)は, Pd (1803)と Rh (1804)を発見した。Smithson Tennant (1761-1815, イギリス)は, 1804 年, Ir と Os を白金鉱石から発見した。Berzelius は, 1803 年に Ce, 1817 年に Se を, 1829 年には Th を発見した。さらに, B. Courtois (1777-1838, フランス)によるヨウ素 I の発見 (1813)が,そして A.J. Balard, 1802-1876, フランス)による Br の発見が続いた(1825)。アルカリ金属の Li は 1817 年 J.A. Alfvédson (1792-1841, スウェーデン)によりペタライトという鉱物から取り出された⁴。Andrés Manuel del Río (1764-1849, メキシコ, 図 32)は, 1801 年, V (酸化物)をメキシコの鉱物中に発見し, エリトロニウムと命名したが, フランスの化学者による誤った再分析によりクロム化合物とされ, 新

元素とは認定されなかった。しかし, 後に, N.G. Sefstrom (1787-1845, スウェーデン)は, 1830 年, スウェーデンの鉄鉱石から V を単離し, バナジウムと命名した。Wöhler は, 両方の鉱物の分析を行い, とともに新元素 V であることを確認した。Del Río には発見者の栄誉を, Sefstrom には命名者の栄誉を与えるのが妥当であろう⁴⁵。このように次々と発見される元素の間に秩序性はあるのかという興味深い問題があった。また, 元素の数はいくつあるのか, 多様な元素の性質は何によって決まるのか等, 重要な問題も持ち上がってきた。

元素間の秩序性に, 初めて微かな光を与えたのはザクセン・ワイマール公国イェナ大学の Johann Wolfgang Döbereiner (1780-1849, ドイツ, 図 33)であった⁶。彼は 1823 年, 水素の酸化反応に白金スポンジが激しい触媒作用をもつことを示し, 触媒化学が

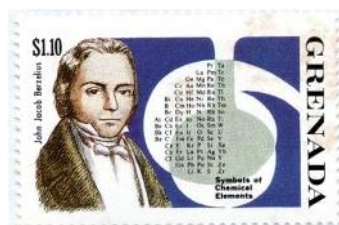


図 29 Jöns Jacob Berzelius (1779-1848, スウェーデン): グレナダ, 1987, #1536.



図 30 Friedrich August Kekulé (1829-96, ドイツ): ベルギー, 1966, #672.



図 31 Louis Nicolas Vauquelin (1763-1829, フランス): フランス, 1963, #B372.



図 32 Andrés Manuel del Río (1764-1849, メキシコ): メキシコ, 1965, #961.

注目される切っ掛けを作った⁷⁻¹³。しかし、Döbereiner は、触媒化学の先駆者の一人としてよりはむしろ、「三つ組元素(triads)」を提案し、周期律表の確立へと道を開いた化学者として、一般には知られている^{1,14,15}。彼は、1816 年、化学的に似ている Sr (当時の原子量 50)の原子量が Ca (27.5)と Ba (72.5)の原子量の平均値であることに気が付き、当時イエナ大学の直接の管理者であった J.W. Goethe (1749-1832, ドイツ)への手紙で Sr は Ca と Ba の化合物で、その存在は疑わしいと示唆した^{6,16,17}。1826 年に Berzelius の原子量が利用できるようになり、Döbereiner は、Li-Na-K, Ca-Sr-Ba, Cl-Br-I, S-Se-Te, Mn-Cr-Fe について原子量の間に同様な関係があることを 1829 年に報告した^{1,6,14-17}。後に Leopold Gmelin (1788-1853, ドイツ, 図 34) による”Handbuch der Chemie”の中で「三つ組元素」と命名された。しかし、あまり注目されなかった。Berzelius は、見かけの数量関係は、原子量の改訂がこれらの関係を変えてしまうかもしれないので、思いつきの仮定を行うのは危険であると批判した¹。

元素の原子量と化学的性質間に見られる関係は、その後も幾人かにより検討された¹。鉱山学校の地質学教授の Alexandre Emil Beguyer de Chancourtois (1820-86, フランス) は、酸素の原子量が 16 であることから円筒



図 33 Johann Wolfgang Döbereiner (1780-1849, ドイツ)とランプ：東ドイツ，1980，#2088.

を 16 区画に分け、原子量の順番に螺旋階段状に元素を並べていくと、同一の垂線上に並んだ元素間に類似性があることを見つけ、1862 年にアカデミーで報告した（「地の螺旋」¹あるいは「テルールの螺旋」¹⁵）。ただ、配列に無理な小細工もあり、支持は得られなかった。また、Hofmann の弟子 John Alexander Reina Newlands (1837-98, イギリス) は、1865 年、62 の元素を原子量の順に、7 行 8 列の表に、縦に並べていくと、同じような元素が同じ行に並ぶことを発表した。彼は、これを「オクターブの法則」と呼んだ。しかし、遷移金属の配列で当然ながら種々不具合が生じた。聴衆からの共感も得られず、また、論文も受理されなかった。ただ、Newlands は元素に原子番号を初めて付与した¹⁸。後日談だが、王立協会は、1882 年に Mendeleev と Meyer に Davy メダルを贈呈したが、5 年後 Newlands にも同メダルを贈呈し、その功績をたたえた^{1,15}。

Dmitri Ivanovich Mendeleev (1834-1907, ロシア, 図 35) は、17 人兄弟の末子としてシベリアのトボリスグで生まれた。サンクト・ペテルブルグ中央師範学校を 1855 年に卒業後、サンクト・ペテルブルグ大学で研究を続け、比容の研究で学位を取得した。1859 年ハイデルブルグ大学の Bunsen の下で学んだ後、1861 年サンクト・ペテルブルグに帰り、しばらく工業学校で教鞭をとった。そ



図 34 Leopold Gmelin (1788-1853, ドイツ)：ドイツ，1988，#1560.

の後、サンクト・ペテルブルグ大学に戻り、1869 年から教授を務めた。その当時 Mendeleev は、元素の性質の問題に没頭しており、原子量の増加に従い元素の性質が周期的に変化することを見出した。1868 年に創設されたロシア化学会の最初の大会が、1869 年 3 月に開催されたが、そこで Mendeleev は元素の周期律表の発表を行った。縦型の周期律表であった。ただ、水素を他の元素から離し、未知元素のために空所を設け、遷移金属など重い元素の位置を確定しないなど重要な工夫が凝らされていた。また、いくつかの元素は原子量の順番になっていない。化学的性質に基づき、当量から原子量を再計算し、訂正された元素もある。明らかに元素の化学的、物理的性質を強く意識した表であった(図 36)。1871 年に発表された周期律表は横型であり、いわゆる短周期律表と言われる周期律表と似た形式に改良された。I 族から VIII 族までである。Mendeleev は、周期律表に基づき、いくつかの未発見元素の性質などを予測した。III 族の Al の次の周期の元素として予言された「エカアルミニウム」の物性と、1875 年に発見された Ga の物性が非常によく一致していた。「エカホウ素」と「エカケイ素」は、それぞれ Sc (1879), Ge (1886)として発見され、Mendeleev の予言が正しいことが証明された。これにより元素の周期律表の正しさ



図 35 Dmitri Ivanovich Mendeleev (1834-1907, ロシア), ソ連, 1934, #538.

と有用性をだれも疑うものはなくなった。ここで Ga は従来の化学分析ではなく、分光法で見つけられた元素であることを付け加えておきたい。当時ハイデルベルク大学(図 37)の化学者 Robert Wilhelm Bunsen (1811-99, ドイツ)と物理学者 Gustav Robert Kirchhoff (1824-87, ドイツ, 図 38)は、Bunsen バーナーで加熱した試料からの発光をプリズムで分光する分光器を開発した。新元素が存在すれば新規の発光スペクトルが得られる。彼らは、Cs (1860)と Rb (1861)を発見した。また、フライベルク鉱山学校の研究者による In の発見(1863)も分光法で行われた。余談だが、Bunsen が 1852 年、ハイデルベルク大学教授となったところ、市内では街灯としてガス灯が使われ始めたところであった。Bunsen は、それまでの熱源であった石炭や木炭の炉、アルコールや石油ランプの代わ

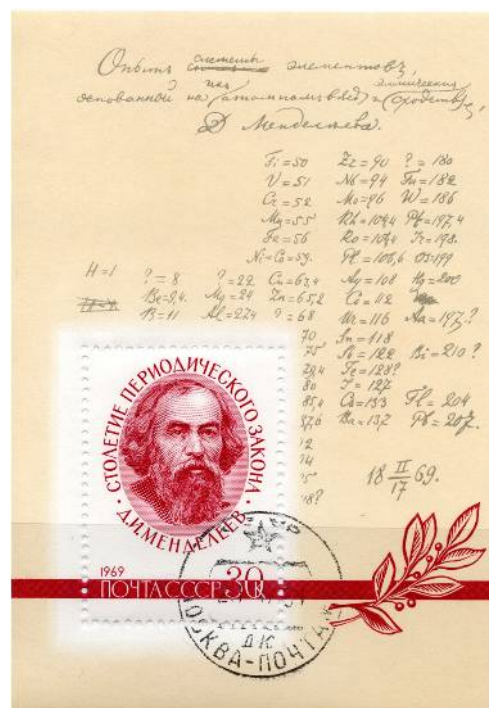


図 36 D.I. Mendeleev と 1869 年 2 月 19 日の研究ノート, 周期律表の原型: ソ連, 1969, #3608.

りに、研究室にガスを引いた。しかし、当時のガスバーナーは照明用に設計されていたため熱源としては不向きであった。Bunsen は、燃焼が起こる前に空気と燃料ガスを混合し、発熱量の大きなバーナーを発明した。Bunsen バーナーである¹。これにより無色のガス炎を作ることにも可能となり、分光法の開発へとつながった。

Mendeleev とほぼ同時に、独立に元素の周期性を発見したのは、Julius Lothar Meyer (1830-95, ドイツ) である。Meyer も Mendeleev 同様、Bunsen の下で学んだし、1860 年の国際化学会にも出席していた。1864 年頃から原子量に伴う原子価の変化などを表としてまとめ、周期律を模索していたということである^{1,19}。1870 年報告された周期律表では、元素は原子量の順に並べられ、同じ族の元素は水平に並び、むしろ Mendeleev の表よりも明瞭な周期表になっていた。また、原子容などが原子量とともに周期的に変化することが図示されており、同じ族の元素が同様な位置を占めることが示されている。以上やや詳しく周期律を巡る経緯を述べてきたが、Newlands や Meyer と比較し、Mendeleev の鋭い洞察力と新元素物性の予言などを考えると、元素周期律の発見者として Mendeleev を挙げるのは妥当なところであろう。種々の重要な発見が、独立に、同じ時期になされるという多重発見

の事例は多いが²⁰、周期律表の発見もその一つである。しかし、有機化学全盛の化学界は、1869 年の Mendeleev による周期律表の発見も、炭素の化学でないとして全く影響を受けなかった²¹。元素周期律表の根底に横たわっている原理が、原子構造解明とともに、解き明かされるのは、20 世紀になってからである。また、触媒探索に周期表が用いられるようになるのも世紀の変わり目以降であった。

3. 熱力学の誕生

19 世紀は、熱力学の基礎が芽生え、育った時代でもあった。イギリスで始まった産業革命は、James Watt (図 39) らによる蒸気機関の開発が大きな推進力となった。綿工業の動力源のみならず、炭鉱、鉄道、船舶などの発展へとつながっていった。蒸気機関の効率向上は大きなインパクトをもつ解決すべき問題であった。この問題意識が、熱を正しくとらえ、理論的解析に耐える熱力学の成立を促した。Lavoisier は、熱現象を「熱素」という「元素」の挙動に帰した(1789)。しかし、次第に熱素説に疑問をもつ研究者も現れた。アメリカ独立戦争時にイギリス軍のスパイとして活躍し、1776 年イギリスに亡命した Benjamin Thompson (1753-1814, アメリカ、後に Rumford 伯)は、イギリスで火薬



図 37 ハイデルベルク大学創立 600 年 : ドイツ, 1986, #1472.



図 38 Gustav Robert Kirchhoff (1824-87, ドイツ) : ベルリン地区(西ドイツ), 1974, 9N345.

などの研究を行った。1784 年からバイエルン選帝侯の下で軍務大臣などを務め伯爵に叙せられた。1798 年イギリスに戻り、1799 年王立研究所を設立した。バイエルン時代に監督した、大砲の中割り作業中での大量の発熱現象についての実験と考察から、1798 年、熱素説を否定し、熱の機械的運動説を提案した¹。Davy によっても支持された。しかし、その後も熱素説が主流で、エコール・ポリテクニクの Fourier らにより、熱素は熱流体として数学的に取り扱われた。

エコール・ポリテクニクで教育を受けた Nicolas Leonard Sadi Carnot (1796-1832, フランス)は、1824 年「火の動力およびこの動力を発生させるのに適した機械に関する考察」と題する論文で、Watt の発明した蒸気機関の運動を、膨張と圧縮を伴う熱移動の理想化された熱機関として扱った。発生する動力の大きさは熱源の温度差と熱素の量で決まると考えた。熱素である熱は、失われないと仮定したが、この点は正しくはなかった。しかし、発生する動力は温度差によって決まると正しく考察した^{1,22}。Carnot は、残念ながら 1832 年、コレラの流行で、理論を認められぬまま 36 歳の若さで夭逝した。遺稿から熱は力学的エネルギーに変換され失われることを示し、また、熱素説の立場を捨てていたことが分かった¹。エコール・ポリテ

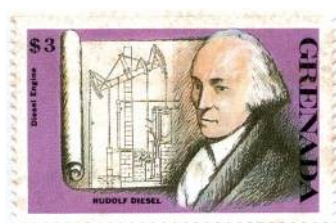


図 39 James Watt (1736-1819, イギリス)と蒸気機関(但し名前を Diesel と誤記): グレナダ, 1987, #1538.

クニク出身で理工科大学の物理学者 Benoit Paul Emile Clapeyron (1799-1864, フランス)は、1834 年、論文「動力に関する覚書」において Carnot サイクルを解析的形式に改め、拡張した。また、熱素説の立場から、相平衡における Clapeyron の式を導いた²³。後にドイツの Clausius が熱力学の立場から正しく導き直した(Clausius-Clapeyron の式)。熱の記号として Q を用いたのは、Clapeyron が初めてであり、今日まで使われている^{24,25}。Carnot らの研究は、当初高く評価されなかった。しかし、22 歳でグラスゴー大学自然科学教授となった William Thomson (1824-1907, イギリス, Kelvin 卿, 図 40)は、1845 年、Carnot のことを「28 歳にして、この学問領域で、今世紀の最も輝かしい研究を成し遂げるとは」と感嘆したということである²⁶。Carnot の研究は、熱と仕事を関連付け、熱力学の第一歩となる研究であった。

熱力学の第一法則であるエネルギー保存則の確立には、4 人の人物が重要な貢献をなした。外科医であった Julius Robert Mayer (1814-78, ドイツ)は、熱帯の原住民の静脈血が動脈血のように濃い赤色であることにヒントを得て、1842 年の論文「無生物界の力についての所見」の中で、熱、化学的な



図 40 William Thomson (1824-1907, イギリス, Kelvin 卿), 大西洋横断海底ケーブルの敷設にも寄与: ギニアビサウ, 1983, #540.

「力」、機械的な「力」は相互に変換し、しかも「力」は保存されると考察し、主張した²⁷。また、当時報告されていた気体の定容比熱と定圧比熱の違いから熱の仕事当量を推算した(3.6 J/cal)¹。

同じころマンチェスターの醸造家であった James Prescott Joule (1818-89, イギリス)は、1840 年、電流に伴う発熱量に関する法則 (Joule の法則)を発見した。さらに、既知量の機械的な「力」で水を攪拌し、水中に生じた熱量から熱の仕事当量を実験で得た。力学エネルギーの熱への変換は、熱素説を明確に否定する結果であった。機械的な「力」、化学的な「力」、電気的な「力」、熱などは相互に変換すると結論した。1843 年、Joule は大英科学振興協会で発表したが、問題にされず、王立協会で論文は受理されなかった。Joule はさらに実験を繰り返し、仕事当量を 4.169 J/cal と計算し、現在の値(4.185 J/cal)に非常に近い値を得た。Joule の研究の重要性を認めたのは、Thomson であった。1847 年のことである¹。この二人は、その後共同研究し、Joule-Thomson 効果を発見している (1852)。余談だが、Joule は子供のころ病弱であったため、学校に行かず家庭教師について勉強した。家庭教師の一人が原子論を唱えた Dalton であった²⁸。

一方、当時軍医であり、後にベルリン大学教授となった物理学者 Hermann von Helmholtz (1821-94, ドイツ, 図 41)は、1847 年「力の保存について」において、エネルギー保存の原理について明確に述べた。「熱の力当量」と「電気現象の力当量」を数学的に扱った。Thomson は、1851 年に論文「熱の動力学当量」を出版したが、これにより熱力学第一法則はほぼ完成された。当時は、「力」

や「活力」という言葉が、現在の「エネルギー」を意味する用語として用いられていた。

「エネルギー」という科学用語が用いられるようになるのは、19 世紀半ば以降であり、Thomson とスコットランドの技術者 William John Macquorn Rankine (1820-72, イギリス)によるところが大きい^{1,22}。Rankine は、当時の熱素説に基づく蒸気機関の理論を覆し、熱力学の基礎を打ち立てるという研究に関わった。1855 年に「エネルギー」概念を提唱した。

エネルギー保存則の発見についても Mayer と Joule の間で優先権争いが起きた。また、Helmholtz は Mayer の理論を剽窃したとの非難を一部の人から受けた²⁹。しかし、Helmholtz は独立に、しかもより明確な主張をしたことが認められている。これも同じ時期に同じ発見がなされるという例の一つである。ただ、Mayer は、これが一つの原因で、精神的に不安定となり、不幸な最期を遂げてしまったということである^{29,30}。

熱力学の第二法則も第一法則とほぼ同じ時期に確立された。ベルリン大学で学んだ理論物理学者 Rudolf Julius Emmanuel Clausius (1822-88, ドイツ)は、1850 年、Carnot の思想を深化させ、「熱の動力およびそこから熱理論のために演繹しうる諸法則」とい



図 41 Hermann von Helmholtz (1821-94, ドイツ): ベルリン地区 (西ドイツ), 1971, #9N314.

う論文で、「熱は常に高温物体から低温物体に移動する」を基本原理として、第一法則であるエネルギー保存則に付け加えた。1854年 Q/T を用いて、第二法則を数学的に定式化し、さらに 1865 年、「エントロピー」という用語を導入した。自発的变化は、常にエントロピーが増大する方向に起こる。エントロピーという概念の導入により、熱化学が熱力学へと質的に変身した。この法則は、物理学の中に実際の世界の姿を取り込んだ点で非常に注目を集めた²⁹。当時、物理法則は時間に関し可逆であった。しかし、第二法則は、時間の一方向への流れを初めて取り入れた物理法則であり、その後の議論に大きな影響を与えた²⁹。Thomson は、1848 年、可逆 Carnot サイクルの解析から、熱力学温度目盛りの概念に達し、1851 年には第二法則に辿り着いていたということである。Thomson は、1854 年、等しい温度増加によって、等しい仕事量が生じる「絶対温度」目盛りを提案した¹。余談だが、イギリス—アメリカ間の大西洋横断海底ケーブルは、13 年間にもわたる悪戦苦闘の末、1866 年に敷設が本格的に完了し、通信事業に成功した(図 42)³¹。Thomson は、この大事業に理論、技術両面で深く関与した。Thomson は、1892 年、海底通信成功の功により、男爵に叙せられ Kelvin 卿となった。また、明治政府は、



図 42 大西洋横断海底ケーブル敷設 100 年、1858 年に一時的に成功、1866 年に本格完成:アメリカ, 1958, #1112.

1901 年、日本に多くの科学者、技術者を派遣した功で Kelvin 卿に勲一等瑞宝章を叙勲している²⁸。

触媒化学は、化学反応を取り扱う科学である。化学反応は、その生起の有無、化学平衡、反応速度の観点から検討されなければならないが、歴史的には、最初からそのような視点で研究された訳ではない。これらの化学反応の特性は混然一体として扱われていた。18 世紀初め、医者で化学者であった Étienne François Geoffroy (1672-1731, フランス)は、酸、塩基、金属などの化学反応性の違いを「親密性(rapport)」という尺度で表し、表を作成した(1718)³²。18 世紀末では、化学反応性の違いは、「(選択的)化学親和力((elective) chemical affinity)」の強さの違いとして表現されるようになった。スウェーデンの化学者・鉱物学者の Torbern Olaf Bergman (1735-84, スウェーデン)は、1775 年に化学親和力の表を、また、1784 年にはより多くの物質について表を作成し、それぞれの反応物質は特有の選択的親和力を持っており、その質量には依存しないと結論した^{33,34}。化学親和力は、Newton が見出した重力のような力(図 43)であり、その大きさは反応粒子の形に依存すると推論した³²。Lavoisier は、1789 年に出版した歴史的な教科書「化学要綱」の中で、物質を構成する粒子を結びつける親



図 43 I. Newton による重力相互作用: モナコ, 1987, #1601.

和力には強弱があり，強い親和力の物質は弱い物質粒子間の結合を切り，新たな結合を作ると，酸化反応を例にとり説明している³³。親和力の同義語として「力(force)」も用いられている。親和力の序列は絶対であり，それ故，化学反応は一方向のみに進行し，逆反応は起こりえないと信じられていた。当時，最後まで進行しない反応は知られてはいたが，「異常」として扱われていた³²。化学平衡の概念は，まだ生まれていなかったのである。

当時，フランスの王立科学アカデミーの化学教授であった Berthollet (図 14) は，1793 年火薬の原料である硝酸カリウムの製造にあたっており，再結晶を繰り返していた。その時，濃度の上昇とともに，さらに溶解する硝酸カリウムの量が減少する「異常」に気づき，溶解に関係した親和力は，絶対的ではなく，物質の量に関係した，相反する力の平衡が関係していると示唆した³²。エコール・ポリテクニク設立に尽力した Berthollet は，1798 年，Napoleon I 世のエジプト遠征に，現地の地勢や物産の調査などを目的とする学術調査団の一員として加わった。塩湖の縁での炭酸ナトリウムの堆積を発見した。大量の反応物質が存在し，さらに生成物である塩化カルシウムが地中へ浸透し連続的に取り除かれるため，反応 $\text{CaCO}_3 + 2\text{NaCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ が継続して進行しているためと思い至った。この反応は選択的親和力の原理から予想される反応の逆である。1801 年，1803 年の論文や成書で，親和力を反応の推進力として認めつつも，その絶対性を否定し，反応物質の量の重要性を主張した。いかなる置換反応も決して完全に進行するということではなく，正逆両方向の反

応の「親和力による力(affinity force)」の間で平衡になる。親和力による力は，反応物の相対的な親和力とそれぞれの量によって決まる。平衡状態は，力学的平衡と同様，静的であると考察を進めた。さらに，化学作用の強さは，親和力の強さと反応物の量の積，「化学質量(chemical mass)」で表されると提案した³²。扱った反応は，酸・塩基中和反応や金属の酸への溶解などに限られていたが，Berthollet は，化学反応に「平衡」という概念を初めて持ち込んだ。エジプトでの経験がこの概念発想の切っ掛けではなく，それ以前から考えていたという説もある³⁴。しかし，化学反応は反応物質の(選択的)親和力によってのみ決まるという考えは，化学研究の指針として，さらに 40-50 年続いた。これは，化学平衡の概念が十分に理解されず，また，当時の化学者の間で親和力の絶対性が強く定着していたためである。さらに，1805 年，Dalton (図 7) により原子論が唱えられ，1808 年「化学哲学の新体系」が発刊されるとともに，当時の化学者の興味が，化学組成や原子量の決定などの方面に移ってしまったことにもよる³²。

Berthollet は，反応物粒子間の引力は，天文学で働く引力と本質的には同じであるが，区別するため「親和力」と呼ぶ，と述べている。それ故，化学の法則は，質量の関係して



図 44 René Descartes (1596-1650, フランス) : アルバニア，1996，#2516.

いる力学法則に従うはずである。化学の原理が一般性を持てば持つほど、力学の原理と類似してくると考察を進めた³²。ここで彼の考えをやや詳しく述べたのは、当時の科学者の思考が力学的科学思想であることを、明確に示していると考えからである。Rene Descartes (1596-1650, フランス, 図 44) から始まった力学的機械論, 要素論に基づく解析法の有効性が, Newton 力学の成功で結実したことを受けたものである³⁵。

4. 触媒化学の誕生

18 世紀末から 19 世紀初めは、触媒化学が大きく一步を踏み出した時期でもあった。主な発見をまとめておく^{13,36,37}。薬剤師、農学者、栄養学者であった Antoine Augustin Parmentier (1737-1813, フランス, 図 45) は、酢酸や酒石添加によるジャガイモの澱粉の糖化を 1781 年に見出した。酒石では、数ヵ月掛かるが、酢酸ではずっと短くて済むと記録されている^{7,38}。1782 年には、Carl Wilhelm Scheele (1742-86, スウェーデン, 図 46) は、鉍酸存在下でのエタノールと酢酸、安息香酸などとのエステル化反応を試みた³⁸。1783 年に、Priestley (図 4) は加熱したタバコパイプ (粘土製) 中にエタノールを通すとエチレンが生成することを見出したが、固体酸触媒を用いた触媒現象の最初の報告と思われる³⁸。さらに、Jan Rudolph Deiman



図 45 Antoine Augustin Parmentier (1737-1813, フランス): フランス, 1956, #810.

(1745-1808, オランダ) らは、アルコールあるいはエーテルをシリカやアルミナに通すとエチレンが生成することを 1796 年に発見した。また、アルコールを濃硫酸で処理すると同様にエチレンが得られることも報告している^{7,38}。一方、Lavoisier の新しい化学をオランダに導入した Martin van Marum (1750-1837, オランダ) は、エタノールを、加熱した金属に触れさせるとアルデヒドへの脱水素反応が起こることを、1796 年に報告した。金属は熱源として働くと、Marum は考えた^{9,38}。Fourcroy と Vauquelin は、硫酸存在下でのエタノールからのエーテルの生成を観察している(1797)^{7,38}。彼らの弟子である Thénard (図 15) は、澱粉のアルコール発酵を 1803 年に報告した⁷。一方、1808 年 Döbereiner (図 33) は、澱粉の発酵による糖化を検討している。さらに、澱粉の酸による糖化も調べ、酸量の影響を検討するとともに、酸なしでも十分な時間沸騰させれば転化することから、水が澱粉を分解すると推定した^{16,38}。1810 年 Gay-Lussac (図 8) は、糖のアルコール発酵において、アルコールと二酸化炭素が生成し、その総量は糖の量に等しいことを明らかにした^{39,40}。現在、アルコール発酵の式 $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$ を Gay-Lussac の式と呼んでいる⁴⁰。

ロシアで活躍したドイツの Gottlieb Sigismund Constantin Kirchhoff (Konstantin Sigizmundovich Kirchhoff, 1764-1833, ドイ



図 46 Carl Wilhelm Scheele (1742-86, スウェーデン): スウェーデン, 1942, #337.

ツ)は、ジャガイモなどの澱粉の糖化反応について、硫酸、塩酸、硝酸、シュウ酸などの酸の添加により糖化反応が促進されることを1811年に明らかにした。また、炭酸カルシウムで酸量を測定し、「反応の前後で酸の量が変わらない」ことを、初めて発見した。さらに酸量、糖化温度の影響を明らかにし、最適糖化条件を見出した^{1,7}。Nicolas Théodore de Saussure (1767-1845, スイス)は、澱粉の糖化は澱粉と水の反応であることを示した(1814)⁴¹。後に、フランスの触媒化学者 Sabatier は、Kirchhoff の発見を初めての「触媒化学研究」と高く評価している⁴²。Burwell も同様の評価を示している⁴³。フランスの化学者 Thénard は、金属によるアンモニアの分解反応を1813年に報告している。赤熱した磁器製の管にアンモニアを通すと、鉄、銀、金、あるいは白金を詰めたときにのみ分解反応が起こり、鉄が最大の効率を示すことを見出した^{8,38,44}。金属の触媒現象を明らかにし、しかも金属によりその能力が異なることを明確に示唆した最初の発見であろう。化学と生理学に精通していた Henri Braconnot (1780-1855, フランス)は、1819年、タンパク質であるゼラチンの硫酸処理によりグリシン(アミノ酸)を得ている。ペプチド結合の酸触媒による加水分解である。また、木材の処理により砂糖が生成することも見出した^{7,14}。Döbereiner は、1820年、 $2\text{KClO}_3 \rightarrow 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$ 反応に MnO_2 (軟マンガニル、図47)を添加すると酸素発生が促進されるが、 MnO_2 は変化しないように見えることを認め、その役割に関心を持った^{6,7,16,17}。

Humphry Davy (1778-1829, イギリス)は、化

学親和力は電気的であり、電解は有力な分析法となりうるという論文を1806年に出版し、大きな反響をよんだ。Napoleon 帝政下、フランス科学アカデミーは、電気に関する優秀な研究に賞を贈るという規定に従って、1807年度の受賞対象に Davy の論文を選んだ。当時、両国は敵対関係にあったので、物議を呼んだ。その Davy は、触媒化学誕生の切っ掛けとなる、重要な発見を成し遂げた。石炭ガスやエーテル、エタノール、エチレンなどの可燃性ガスと空気との混合ガスは、気体の着火点以下の温度であるにも拘らず、熱い白金線を赤熱状態に保つことを1816年に見出した。しかし、炎は見られない。また、白金線は、同じ現象を何度でも繰り返すことができた。炭鉱事故が絶えなかった当時、安全ランプ開発中での発見である。この「新しい、奇妙な」現象は、白金、パラジウムでは起こるが、銅、銀、鉄、金、亜鉛では起こらないことも発見した。1817年には、王立研究所で公開実験を行っている^{6,8,9,12,17,38,45,46}。しかし、Davy は、可燃物と空気間の化学親和力の結果であり、赤熱化は反応物の白金への作用であると考えた。また、熱した白金線で現象が見られることから、白金線の役割は、熱を可燃物に与えることと推定した。Davy の7歳年下の従兄弟 Edmund Davy (1785-1857, イギリス)は、1820年、白金の硫酸塩を沸騰するエタノー



図47 軟マンガニル：ベラルーシ、2000、#374.

ルあるいはエーテル中で処理をすることにより白金黒がえられることを発見し、さらに、白金黒が空气中、エタノール蒸気に触れると「室温でも」赤熱することを観察した^{6,7,9,11,12,38,47}。E. Davy は、新しい化学の領域を開くことができる入口にいたが、偉大な従兄弟の研究に、もう一つの観測例を与えたことだけで満足してしまった⁴⁷。

フランスの Thénard は、1818 年、過酸化バリウムと硝酸あるいは塩酸とを 0℃で反応させ、 H_2O_2 を発見した³⁸。同年、早速、金属、金属酸化物、金属硫化物など種々の固体物質を用いて H_2O_2 の分解反応を行った。その結果、いくつかの物質が分解活性を示すが、銀が最も高活性であることを発見した。また、反応の前後で、固体物質は変化しないことを観察している^{7,9,38,48}。Thénard は、固体物質の作用は、通常の化学親和力と関係しておらず、物理的、たぶん電氣的な効果であると考察した。触媒現象に対する説明として十分ではないが、当時は、Berzelius の電気化学的二元論が一世を風靡していた時代であることを考えると、無難な考察かも知れない。Davy や Thénard は、種々の固体物質を試し、その作用に違いがあることを見出している。触媒現象に対し一歩進んだ研究が生まれつつある。

Döbereiner (図 33)は、白金黒を用いて E. Davy の結果を 1821 年に追試し、室温においた白金黒にエタノール蒸気を触れさせると、白熱化しアルデヒドと酢酸が生成することを確認した。白金黒には変化が認められず、何度でも使用可能であることから、酢酸の大規模製造の可能性を示唆した。また、この赤熱現象は「エタノールの白金への作用ではなく、白金のエタノールへの作用、す

なわち電気化学的にエタノールを活性化するためであろう」と推測している^{6,7,11-13,17,36,43,49}。Döbereiner は、1822 年のクリスマスにイエナ大学の管理者であった Goethe にこの触媒現象を演示実験して見せている^{13,16,49}。さらに、Döbereiner は、いろいろな蒸気やガスについて白金黒の作用に関する研究を続けた。1823 年には、塩化白金酸アンモニウムから調製した白金スポンジを入れた水素容器に空気を入れると、室温でもマイナス 10℃でも、一瞬の後に奇妙な反応を観測した。ガスの体積が減少し始め、10 分後には完全に反応が終了し、水が生成することを発見した。また、酸素を入れると、反応が激しく起こり、白金スポンジを載せた濾紙が炭化することも見つけた。その日のうちに少なくとも 30 回以上繰り返し、その度に同じ観察をした^{6-9,11-13,16,17,38,47}。さらに、白金を「担持」した粘土のペレットが最も効果的であることも見出した。初めての担持触媒の調製と利用であった。翌月、Döbereiner は、空气中、白金スポンジに水素を吹き付けると白金は赤熱し、次いで白熱し、ついには水素に着火することを発見した。触媒作用の「見える化」に成功した瞬間である。Davy は反応物が白金に働きかけると捉えたのに反し、Döbereiner は、白金が反応物を活性化すると捉えた。Collins⁴⁷の指摘するように、この発想の転換は非常に重要であり、Döbereiner が初めて触媒化学の入り口に立ったと考えることもできる。

1823 年、Dulong と Thénard は、Döbereiner の実験を他の形態の Pt や Pd, Rh, Co, Ni, Au, Ag についても行い、また水素のみならず各種の可燃性ガスについても検討し、科学アカデミーで発表した^{6-9,12,17,45}。温度上昇

は反応に好都合であることを見出している。彼らは純粋に電氣的な原因では説明できないと述べている。

Döbereiner による、火打石も火口も用いなくて着火する現象の発見は、非常にセンセーショナルであった。その実験装置は、図 33 に描かれている。Döbereiner は、彼の発見を直ぐにガスライターの製作に応用した。基本的には、図案にある構成であり、実際にはいろいろな装飾が施され、煌びやかなライターとなっている。このガスライターは「Döbereiner ライター」と呼ばれ、油やロウソクの着火に使われた^{6,13,16,17,49,50}。触媒化学の最初の技術的利用であろう⁴³。1824 年に Döbereiner は、金属イリジウムの水素一酸素混合ガスに対する作用はオスミウムの添加により増大することを見出している³⁸。Mittasch は、複合触媒の最初の例であると、後に高く評価している³⁸。Döbereiner は、さらに 1844 年に、白金スポンジにアルカリを添加すると、水素一酸素反応に対する活性が向上することも発見した³⁸。いずれも、それ以後の触媒研究・開発にとって重要な発見であった。

Edward Turner (1796-1837, イギリス)は、1825 年に白金存在下水素と塩素から塩化水素が生成する触媒現象を観察している¹⁰。



図 48 黄鉄鉱(FeS_2): ニュージーランド, 1982, #757.

前年 1824 年には、白金触媒の活性が、硫化アンモニウム、二硫化炭素、硫化水素で被毒されることを見出している⁴²。一方、ガスの溶解度の研究(Henry の法則, 1803)で有名な William Henry (1774-1836, イギリス)は、白金スポンジでの水素の酸化反応に対する硫化アンモニウム、二硫化炭素、硫化水素、エチレンの阻害効果を 1825 年に明らかにした^{7-9,42}。一酸化炭素は弱い阻害効果を示している。また、 CO や H_2 の酸化反応に比べ、メタンやエチレンの酸化反応は遅いことも報告している。彼らの研究は、触媒被毒の最初の研究例である⁴³。

ビネガー製造業者であった Peregrine Phillips (1800-88, イギリス) は、1831 年白金スポンジ触媒を用いた硫酸製造で英国特許を取得した。黄鉄鉱(図 48)から得られた亜硫酸ガスの流通法を用いた空気酸化法であった。しかし、触媒被毒の問題があり、直ぐには実用化できなかった^{1,8,9,38,42,51}。画期的技術ではあったが、後に鉛室法にとって代わる接触法硫酸プロセスの開発につながった。同年 Döbereiner の弟子であった Rudolf Christian Böttger (1806-81, ドイツ)は、Döbereiner ランプの白金スポンジの能力は、アンモニアとか硫化アンモニウムに触れると低下するが、加熱により回復することを見出している^{6,17,36}。Schweigger は、 H_2S が白金触媒の毒物になることを示した(1831)⁴³。

Faraday (図 49)は、1834 年、種々の形態の白金を用い室温での水素一酸素反応の詳細な検討結果を報告した⁴⁵。白金板の前処理、被毒効果などの結果に基づき、反応が速やかに起こる最も重要な要件は、白金が清浄な金属表面をもつことであることを、論理

的かつ明確に示した。さらに金、パラジウムは活性を示すが、銀と銅は常温では、活性を示さないと述べている。また、被毒については、一時被毒（エチレン、亜酸化窒素、二硫化炭素など）と永久被毒（硫化水素、ホスフィン）効果を区別した。Faraday は概ね次のように議論している。「反応物は、固体表面の引力(attractive force)により、表面に濃縮され、反応物同士親和力の範囲内に接近し、反応が起こる。反応物の化学親和力が重要である。白金は、反応分子と結合をもつのではなく、表面に反応分子を凝縮させるだけである」。現在の用語でいえば、物理吸着された吸着分子間の反応が、近接効果のために促進されると推定している。反応物質の表面への「吸着」の重要性を明確な形で提案した Faraday の功績は大きいであろう。

Mitscherlich は、少量の硫酸存在下におけるエタノールの脱水反応によるエーテル生成の研究を行い、反応の前後で酸量が変わらないことを 1834 年に明らかにした。硫酸が反応物質との「接触」により作用を及ぼすと考察した^{8,36,38}。さらに、当時知られていた金属存在下での H_2O_2 分解反応、塩素酸カリの分解に及ぼす MnO_2 の効果、酸存在下でのアルコールからのエーテルの生成、エタノールの酢酸への酸化、少量の酸存在下での加熱によるエタノールからエチレンの

生成、糖の発酵などを、「接触による分解と化合」と総称した。また、「接触」により作用を及ぼす物質を「接触物質 (contact substance)」とよんだ。Mitscherlich は、当時見つかった「触媒現象」に含まれる共通の本質を抽出し、触媒作用や触媒の概念を形成しつつあった。Mitscherlich は、もう一步で新しい領域の創始者になれるところであったのではないだろうか。今でも、固体触媒を用いた反応のことを「接触反応」と呼ぶことがあるが、Mitscherlich による命名から来たものであろう。

参考文献

- 1) A.J.アイド, 「現代化学史」(鎌谷親善, 藤井清久, 藤田千枝 訳) みすず書房, 1973.
- 2) T. Thomson, “A System of Chemistry”, J. Brown Pub. Co., Edinburgh, 1802.
- 3) W. Henry, “An Epitome of Chemistry” (Fourth Ed.), Collins and Perkins Pub. Co., New York, 1808.
- 4) D.N.トリフォノフ, V.D.トリフォノフ, 「化学元素一発見の道」(坂上正信, 日吉芳朗 訳) 内田老鶴園新社, 1994.
- 5) L.R. Caswell, “Andrés del Río, Alexander von Humboldt, and the Twice-Discovered Element”, *Bull. Hist. Chem.*, 28 (2003) 35.
- 6) G. B. Kauffman, “From Triads to Catalysis: Johann Wolfgang Döbereiner (1780-1849) on the 150th Anniversary of His Death”, *Chem. Educator*, 4 (1999) 186.
- 7) J. Wisniak, “The History of Catalysis: From the Beginning to Nobel Prizes”, *Educ. Quim.*, 21 (2010) 60.



図 49 Michael Faraday (1791-1867, イギリス): キューバ, 1994, #3580.

- 8) A. Comte, "Birth of the Catalytic Concept", *Catal. Lett.*, 67 (2000) 1.
- 9) A.J.B. Robertson, "The Early History of Catalysis", *Platinum Metals Rev.*, 19 (1975) 64.
- 10) B. Lindstrom, L. J. Pettersson, "A Brief History of Catalysis", *CatTech*, 7 (2003) 130.
- 11) D. McDonald, "Johann Wolfgang Döbereiner-The Discovery of Catalysis and the Refining of Russian Platinum", *Platinum Metals Rev.*, 9 (1965) 136.
- 12) P.M.D. Collins, "The Pivotal Role of Platinum in the Discovery of Catalysis-The Pioneering Work of Johann Wolfgang Döbereiner during the 1820s", *Platinum Metals Rev.*, 30 (1986) 141.
- 13) 岡本康昭, "触媒化学源泉への散歩道 (3)", 触媒懇談会ニュース, 115 (2018).
- 14) アイザック・アシモフ, 「化学の歴史」 (玉虫文一, 竹内敬人 訳) 筑摩書房, 2010.
- 15) 山岡 望, 「化学史傳」内田老鶴圃新社, 1968.
- 16) W. Prandtl, "Johann Wolfgang Döbereiner, Goethe's Chemical Adviser", *J. Chem. Educ.*, 27 (1950) 176.
- 17) G. B. Kauffman, "Johann Wolfgang Döbereiner's *Feuerzeug*: On the Sesquicentennial Anniversary of His Death", *Platinum Metals Rev.*, 43 (1999) 122.
- 18) W. Taylor, "J.A.R. Newlands: A Pioneer in Atomic Number", *J. Chem. Educ.*, 26 (1949) 491.
- 19) G. Boeck, "Julius Lothar (von) Meyer (1830-1895) and the Periodic System", *Substantia*, 4 (2019) 13.
- 20) P. Walden, "The Problem of the Duplication in the History of Chemical Discoveries", *J. Chem. Educ.*, 29 (1952) 304.
- 21) J.S. Rowlinson, "The Border between Physics and Chemistry", *Bull. Hist. Chem.*, 34 (2009) 1.
- 22) J.D. バナール, 「歴史における科学」 (鎮目恭夫 訳), みすず書房, 1967
- 23) H.S. van Klooster, "Emile Clapeyron (1799-1864)", *J. Chem. Educ.*, 33 (1956) 299.
- 24) W.B. Jensen, "Who are q and Q used to Symbolize Heat?", *J. Chem. Educ.*, 87 (2010) 1142.
- 25) R. Battino, L. Strong, S. Wood, "A Brief History of Thermodynamics Notation", *J. Chem. Educ.*, 74 (1997) 304.
- 26) R. Roseman, B.W. Allan, "You May Not Know", *J. Chem. Educ.*, 12 (1935) 170.
- 27) M. Baron, "With Clausius from Energy to Entropy", *J. Chem. Educ.*, 66 (1989) 1001.
- 28) 小山慶太, 「科学史人物事典」中央公論社, 2013.
- 29) 伊東俊太郎, 広重徹, 村上陽一郎, 「思想史の中の科学」平凡社, 2002.
- 30) 小山慶太, 「科学史年表」中央公論社, 2003.
- 31) 松本栄寿, "インスツルメントの歴史—大西洋の発見", オートメーション, 47 (2002) 72.
- 32) J. Quílez, "The Role of Theories in Early Studies of Chemical Equilibria", *Bull. Hist. Chem.*, 31 (2006) 45.

- 33) R.B. Raffa, R.J. Tallarida, “Affinity: Historical Development in Chemistry and Pharmacology”, *Bull. Hist. Chem.*, 35 (2010) 7.
 - 34) M.W. Lindauer, “The Evolution of the Concept of Chemical Equilibrium from 1775 to 1923”, *J. Chem. Educ.*, 39 (1962) 384.
 - 35) 広重 徹, 「近代科学再考」朝日選書, 1979.
 - 36) 廣田鋼蔵, “触媒化学の発展史 (その一)”, 表面, 16 (1978) 219.
 - 37) 岡本康昭, “触媒化学源泉への散歩道 (2)”, 触媒懇談会ニュース, 114 (2018).
 - 38) A. Mittasch, “Early Studies of Multicomponent Catalysts”, Translated to English by W. Frankenburg, *Adv. Catal.*, 2 (1950) 81.
 - 39) E. Buchner, “Cell-free Fermentation”, Nobel Lecture, 1907.
<https://www.nobelprize.org/-prizes/chemistry/1907/buchner/lecture/>
 - 40) F. Schlenk, “Early Research on Fermentation; A story of Missed Opportunities”, *Trends Biochem. Sci.*, 10 (1985) 252.
 - 41) J. Wisniak, “NicolasTheodore Saussure: Contributions to Chemistry and Physical Chemistry”, *Rev. CENIC Cienc. Quim.*, 49 (2018) 1.
 - 42) P. Sabatier, “La Catalyse en Chemie Organique”, Librairie Polytechnique, Ch. Béranger, Paris et Liège, 1913, 2nd Edition, 1920, “Catalysis in Organic Chemistry”, Translated to English by E.E. Reid, D. van Nostrand, New York, 1922.
 - 43) R.L. Burwell Jr., “Heterogeneous Catalysis before 1934”, *ACS Symp. Ser.*, 222 (1983) 3.
 - 44) 廣田鋼蔵, “アンモニア合成反応の発見”, 触媒, 13 (1971) 225.
 - 45) M. Faraday, “Experimental Researches in Electricity-Sixth Series”, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 124 (1834) 55.
 - 46) P.M.D. Collins, “Humphry Davy and Heterogeneous Catalysis”, *Ambix*, 22 (1975) 205.
 - 47) P.M.D. Collins, “Johann Wolfgang Döbereiner and Heterogeneous Catalysis”, *Ambix*, 23 (1976) 96.
 - 48) K.J. Laidler, “Chemical Kinetics and the Origins of Physical Chemistry”, *Archive Hist. Exact Sci.*, 32 (1985) 43.
 - 49) 廣田鋼蔵, “デーベライナーとゲーテと触媒—Mittasch の著書の紹介をかねて—”, 触媒, 23 (1981) 163.
 - 50) W.D. Williams, “Döbereiner’s Hydrogen Lighter”, *Bull. Hist. Chem.*, 24 (1999) 66.
 - 51) E. Cook, “Peregrine Phillips, the Inventor of the Contact Process for Sulphuric Acid”, *Nature*, 117 (1926) 419.
- 注) 図の注釈にある発行国名は, 切手発行時の国名で, 発行年に続いて Scott カタログ番号を#以下に示した。ただし, Mi とあるのは Michel カタログ番号である。
- (筆者の E-mail : yokamoto@riko.
shimane-u.ac.jp)