

触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

触媒化学の歩みをめぐる散歩道 (3/9)

岡本康昭

Jöns Jacob Berzelius (1779-1848, スウェーデン, 図 50)は, 1835 年, 当時知られていた一連の「触媒現象」を「触媒作用 (catalysis)」という新概念, 新用語の下に纏め, スウェーデン科学アカデミーへ報告した¹⁻³。1836 年の論文で, これまで紹介したような「触媒現象」の例をまず挙げた後, Berzelius は概略以下のように続けている^{5,6}。「(前略) Kirchhoff による澱粉の糖化では, 酸はどの反応物とも結合していないし, 気相に何も蒸発していない。酸の量は変化していない。過酸化水素は酸の存在下では安定だが, 溶解したアルカリのみならず無機や有機の固体物質存在下でも分解する。それらの反応を促進する物質は, 生成物に含まれていないし, 反応の前後で変化していない。よって, 本性は分からないが, 内在的な力が働いている。E. Davy は, 白金黒がアルコール蒸気存在下で赤熱し, 酢酸と水を生じることを観察した。最大の発見は, 空気中の水素気流が白金スポンジで着火するという Döbereiner の発見である。Dulong と Thénard は, 他の金属でも化合物でもこの性質をもっていることを示した。よって, この力は, 例外的な性質ではなくて, 程度の差こそあれ, 一般的な性質である。金属であれ, 化合物であれ, また固体状態であれ, 溶液中であ

れ, それらの物質は, 反応物に影響を与える性質をもっていることは確かである。ただ, その性質は, 通常の化学親和力とは全く異なっている。それらの物質は, 反応過程で反応物の反応部分に必ずしも関与することなく, その反応部分が別の状態へと転換するのを促進する。これは化学的な活性を生み出す「新しい力」であるが, その本性は私たちには分からない。この「新しい力」は, その物質の何か特別な種類の電気化学的性質と関係しているかも知れない。しかし, 私たちがその相互関係を発見できるまでは, もしその「新しい力」に名前があれば, 私たちはそのことに言及し易い。それ故, 私はこの「新しい力」を「触媒力 (catalytic power)」と呼び, この力による分解を「触媒作用 (catalysis)」と呼ぶことにする。触媒力というのは, これらの物質がその親和力によっ



図 50 Jöns Jacob Berzelius (1779-1848, スウェーデン)と実験器具: スウェーデン, 1979, #1293.

てではなく、単にそれらが存在するだけで反応物の親和力を目覚めさせることができるという意味である。これらの物質により、反応物の元素は別の並びに再配列し、電気化学的により中性になるようになる（後略）。Berzelius は 1843 年に「触媒力は、主に原子の電荷の分布に影響を与え、増加させたり減少させたりする。言い換えれば、今まで我々の研究では見逃していたが、触媒力は電氣的結合の励起を引き起こす」と述べている。電気化学的二元論への強い拘りをここでも示している。しかし、従来から多くの科学者に議論を挑み続けていた Liebig は「触媒力は何も説明しないばかりか、将来の研究を阻害するものである」と強く批判した。Liebig は、代わりに「触媒の原子振動が反応を起こさせる」という説を提案した。触媒研究者の間に触媒の原子振動に基づいた議論が盛んになった。しかし、後に Ostwald は、実証不可能な原子振動説は、研究の方法を誤らせるとして Liebig を批判した(1902)⁷。

フランス、アルザス地方出身の化学者・企業家である Charles Frédéric Kuhlmann (1803-81, フランス)は、パリで Vauquelin (図 31) の研究室で化学を学んだ。1824 年にリールに移住し、鉛室法での硫酸製造工場を立ち上げたりした⁸。Kuhlmann は、1838 年、ガラスや他の耐酸性の担体に担持した白金触媒を用いて、硫黄の酸化による硫酸製造でフランス特許を取得した⁵。同年、白金によるアンモニア空気酸化による硝酸製造でも特許を取っている^{4,8,9}。Auguste Arthur de la Rive (1801-73, スイス)は、白金触媒での酸素-水素反応に対し酸化還元説を唱えた(1839)^{3,10}。de la Rive は、「Berzelius が提案し

た触媒力という摩訶不思議な力に頼る必要はない」と述べた¹¹。Lyon Playfair (1818-98, イギリス)は、「触媒物質はその親和力を反応物質に与えることにより反応を促進する」と 1848 年に提唱したということである¹²。1840 年代から 60 年代にかけて Christian Friedrich Schönbein (1799-1868, ドイツ・スイス)は、種々の基質の空気酸化反応を溶液で行った³。Schönbein はオゾン (図 51) の発見(1839)、研究でもよく知られている^{13,14}。

Berzelius は、一連の触媒現象を「触媒作用」という新しい概念で纏め上げ、触媒作用の発現を「触媒力」によるとした。当時、化学反応は「化学親和力」により発現すると、一般に信じられていたことを考慮すると、触媒の存在あるいは触媒力が、親和力を目覚めさせ、反応を促進すると、多くの研究者が考察したのは当然であろう。触媒作用の本質が見えてくるようになるのは、「親和力」についてさらに研究が進んでからになる。また、反応速度論的アプローチが重要な切っ掛けを与えた。

19 世紀も 3 分の 1 が過ぎたころ、有機化学が大きく発展する転機が訪れた。Berzelius は、1807 年有機物、無機物という分類法を提案した。有機物は、生命体特有の産物であ



図 51 Christian Friedrich Schönbein (1799-1868, ドイツ・スイス)によるオゾンの発見：スイス，1999，#1060.

り、有機物から無機物への変化はあるが、無機物から有機物を合成するには「生命力」が必要と信じられていた。1828年 Berzelius の弟子であった Friedrich Wöhler (1800-82, ドイツ)は、シアン酸アンモニウムの加熱により尿素が得られることを見出した(図 52)。有機物が「生命力」の力を借りず、無機物から合成されることが明らかとなった。続いて、Adolph Wilhelm Hermann Kolbe (1827-1907, ドイツ)や Pierre Eugene Marcellin Berthelot (1827-1907, フランス, 図 53)が炭素、水素など無機物から、それぞれ酢酸やエタノール、メタノールなどを合成した。Liebig は 1831 年に有機化合物の炭素、酸素分析法を確立した(図 54)。これにより有機化合物の元素分析がルーティン化し、有機化学の研究が盛んになった。新規有機化合物の合成が、化学者の中心課題の一つとなって行った。触媒化学では、この時期、発酵における酵母の触媒作用をめぐって、「生氣論」が絡んだ激しい論争が起こった。

6. 発酵の触媒化学

Gay-Lussac (図 55) は、酵母による糖のアルコール発酵に関して、アルコールと二酸化炭素が主として生成することを明らかにした (1810)^{15,16}。1835 年、糖液が空気に触れると発酵が始まると述べたが、酵素の触媒

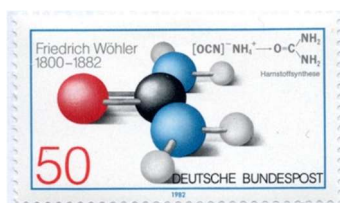


図 52 Friedrich Wöhler (1800-1882, ドイツ)によるシアン酸アンモニウムから尿素への転換：ドイツ，1982，#1379.

作用という考えはない³。エコール・ポリテクニクで化学を学んだ Anselme Payan (1795-1871, フランス)と Jean François Persoz (1805-68, フランス)は、Kirchhoff による澱粉のマルトースへの糖化が、麦芽から抽出した特別な物質の作用で行われることを 1833 年に発見し、アミラーゼ（ジアスターゼ）と命名した。100℃の熱処理で活性が失われた^{3,5}。酵素の最初の発見であった。

当時、丁度、対物レンズの色収差の問題も解決され、顕微鏡の性能が大幅に向上したが(1825)¹⁷、この顕微鏡を用いて発酵の研究が進んだ。1836 年 Charles Cagniard de Latour (1777-1859, フランス)は、ビール酵母は植物界に属すると思われる 6-7 μm の微小球体からなっており、ブドウ酒の酵母とは形が異なることを観察した。この小球体が二酸化炭素とアルコールの生成原因であると推定した^{16,18}。Theodor Schwann (1810-82, ドイツ)は、ほぼ同時に、顕微鏡を使った研究で Cagniard de Latour と同じ観察を行った。さ



図 53 Pierre Eugene Marcellin Berthelot (1827-1907, フランス)：フランス，1927，#242



図 54 Justus Freiherr von Liebig (1803-1873, ドイツ)とカリ球：ドイツ，2003.

らに、良く練られた実験から、発酵には生き
た酵母が必要であり、発酵は空気中の酸素
によって生じるのではなく、また、空気中
に存在し熱によって破壊される物体によっ
て生じたのでもないことを証明した (1837)
15,16。Schwann は薬学者であると同時に生
理学者でもあった。豚の胃液中にペプシン
を発見し、さらに重要なことであるが、動
物も植物同様細胞からなることを確証した
(1839)。1837 年の彼らによる発酵に関す
る研究は、酵母の代謝活動が発酵の原因で
あり、砂糖は酵母の成長と繁殖に使われ
るということを明らかにした。これ等の発
見は、新しい科学の領域、生化学の誕生
へと繋がる可能性があったが、簡単には
認められなかった 3,16。

Berzelius は、1839 年の「年報」で Schwann
による発酵の生物学理論を他の研究者が
確認できないことを理由に排斥した。発
酵を酵母の「触媒力」によるものと考え、
酵母を無生物の触媒のようなものとみな
し、「酵母はアルミナゲルよりも、もっと
植物にほど近い」と論じた 18。Mitscherlich
は、発酵は酵母に直接接した糖溶液での
み生じることを示したが、酵母の代謝活
動によるのではなく、酵母との「接触」
により生じるとした



図 55 Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850, フランス)による熱気球を用いた大気組成、地磁気の測定(1804): 中央アフリカ共和国, 1983, #610.

(1839)¹⁸。Liebig は、発酵液中に見られる小
球体や他の極微動物は発酵の結果であつて
原因でないと主張し、酵母粒子の振動で糖
が破壊されると論じた(1839)^{16,18}。植物学者
Pierre J.F. Turpin が、1838 年、Schwann らの
研究を再確認し、称賛する論文を発表した。
しかし、有機化合物が「生命力」を借りず合
成できることを見出した Wöhler は、翌年、
匿名で研究内容を嘲る酷い論評を行った 16。
Berzelius, Liebig, Wöhler ら、当時の化学界の
リーダー達は、Schwann らの考えに「生氣
論」を感じ取り、発酵は酵母の「生命力」に
よるのではなく、酸による澱粉の糖化と同
様に、「無生物の触媒」による単なる化学過
程であると主張した 16。余談だが、Schwann
は非常に傷つき、落ち込んでしまった。ドイ
ツでの教授職を得るのに失敗しただけでな
く、やる気を失い、やがて若いころの宗教
的神秘主義に陥ってしまった 16。しかし、
Schwann らの主張は、Mitscherlich や
Helmholtz (図 41) らに次第に認められるよ
うになってきた。一方、Liebig は、自説にし
がみ付いていた 16。

ギーセン大学の Liebig の研究室で化学を
学んだ Moritz Traube (1826-94, ドイツ)は、
父からワイン商を引き継ぎ、私設の研究
室をもつほどであった。Traube は、1858 年
の論文で、微生物の中に発酵を引き起こす
化合物「発酵素」(ferment)^{3,15}が存在すると推
定し、発酵には必ずしも「生命力」は必要で
なく、酸化と還元、両発酵素の触媒作用に
よる過程であると推論した。さらに、Schwann
の考えが正しければ、分解活性をもつ発酵
素が酵母に存在するはずであり、単離でき
ると示唆した 15,16。ところが、化学者であり
細菌学者でもある Louis Pasteur (1822-95, フ

ランス, 図 56)は, 1857 年から発酵に関する詳細な研究を始めており, 1860 年に, 発酵には生きた酵母の「生命力」が必要であり, 振動ではないと結論した。残念ながら Pasteur や Berthelot らの大変な努力にも拘らず, Traube の示唆した酵母からの発酵素の単離には成功しなかった^{15,16}。Liebig と Pasteur の間での「生氣論」をめぐる論戦は, 1873 年の Liebig の死に至るまで続いた^{3,19}。発酵をめぐる混乱した状況を整理するため, ハイデルベルク大学の Wilhelm Friedrich Kühne (1837-1900, ドイツ)は, 1877 年, 微生物の存在なしでも機能を発揮する発酵素を「酵素」と命名した。この問題に決着をつけたのは, ドイツの生化学者 Eduard Buchner (1860-1917, ドイツ, 図 57)であった。彼は, 酵母細胞を全く含まない酵母の抽出液とその生理活性を研究した。1897 年「酵母細胞を含まないアルコール発酵」という題名の論文で, 非常な苦労の末調製した抽出物に糖を加えると 1 時間以内に発酵が始まり, 長い間継続したと報告した^{15,16}。「生命力」がなくても, 酵素があれば発酵が起こることを明確に示した。紆余曲折があったが, 酵素が触媒として科学的に確立された。Ostwald は, 発酵素を触媒とみなしエネルギー

論の立場から議論したが(1893)²⁰, Buchner により明確に証明された。余談だが, Pasteur の業績について付け加えておきたい^{18,21,22}。彼は, 1848 年, 酒石酸アンモニウムナトリウム結晶の不斉から光学異性体の存在を証明し, 有機化合物の分子構造解明に重要な示唆を与えた(図 56)。分子の構造が右手と左手の関係のようになっていることだけは明らかであると結論したが^{18,21}, 当時, 化合物の構造に関する知識が非常に混乱している状況を考えると, 素晴らしい洞察力である。1861 年には, 生物の自然発生説を否定し, 病原菌と病気の関係を明らかにした。翌 1862 年には, 低温殺菌法(pasteurization)を開発し, 牛乳, ワイン, ビールなどの腐敗を防ぐことに成功した。1867 年には, 当時南フランスで猛威を振るっていた蚕の微粒子病が原生生物の感染であることを見つけ, 予防法を発明した。さらに, 狂犬病のワクチンも開発した。イギリスの臨床外科教授の Joseph Lister (1827-1912, イギリス, 図 58)は, Pasteur の講演を聞き, 術後の創傷の化膿は細菌による汚染であると考え, 1865 年フェノールを浸み込ませた包帯の使用を始めた。1868 年には無菌手術を実現し, 1887 年には, 現在も行われているフェノールによる無菌



図 56 Louis Pasteur (1822-1895, フランス): フランス, 1995, #2453.



図 57 Eduard Buchner (1860-1917, ドイツ): ドミニカ, 1995, #1807b.

手術法を完成させた²²。いろいろ幅広い分野で Pasteur は、多くの顕著な功績を人類に残したことは疑いない。

7. 触媒作用に関する初期の説

触媒反応の反応機構は、現在も重要な課題であるが、19 世紀中頃までに提出された主な仮説、提案あるいは想像された機構を、重複するところも多いが、参考までに纏めておくことにする。鉛室法による硫酸製造は、当時、工業的に重要な反応であった。Berzelius は触媒反応の例に挙げていなかったが、窒素酸化物を触媒とする二酸化硫黄の気相均一系酸化反応である^{3,5,6}。明確な反応機構が 1806 年に提案されている。Nicolas Clément (1779-1841, フランス) と Charles Bernard Désomes (1777-1838, フランス) は、二酸化硫黄、一酸化窒素、少量の水蒸気により星形の結晶(HSNO_5)が生じ、その結晶と水蒸気から硫酸が生成することを発見し、「窒素酸化物は、その酸化度を変えて空気中の酸素を二酸化硫黄に移行させる」という中間化合物説を提案した^{2,3,5-7,23,24}。Davy は 1812 年に、 H_2SO_4 と NO_2/NO から硫酸水素ニトロシル NOHSO_4 が生成することを明らかにし、彼らの機構に根拠を与えた^{2,3,6,24}。反応物が触媒と結合をもつ中間化合物を作ることにより、触媒反応が起こるという考えは、後に大きな影響を与えた。フランスの物理学者・数学者でもあった Ampère (図 59)



図 58 Joseph Lister (1827-1912, イギリス)とフェノール：イギリス, 1965, #427.

は、1816 年、金属存在下でのアンモニア分解反応について「反応中、金属窒化物の生成・分解を繰り返しながら反応が進行する」と考えたということである²。また、1824 年に、Angelo Bellani (1776-1852, イタリア)は、表面への吸着の効果と推定した⁵。しかし、いずれも詳細は不明である。1812 年、Saussure は、種々吸着媒の吸着を詳しく研究し、多孔質である活性炭の吸着能が高いこと、吸着は発熱現象であることを明らかにした。また、混合吸着により吸着量が増加する場合のあることを報告している²⁵。1818 年、Thénard (図 15) は、 H_2O_2 の分解反応に対する金属、金属硫化物、酸化物などの触媒作用は通常の親和力とは関係なく、物理的な、たぶん電気的な作用と関係していると推察している⁵。Ambrogio Fusinieri (1775-1852, イタリア)は、エーテルの白金触媒での酸化反応中、白金表面にエーテルの層が形成され、熱素の存在下で消失する過程が繰り返されることを目視で観察した^{5,10,23}。エーテルの白金表面での吸着を主張したのかもしれない。1824 年の報告である。一方、Davy は、彼が見出した一連の金属の酸化触媒作用について、電気化学的仮説を 1825 年に提案した⁵。Mitscherlich は、触媒と反応物質の「接触」による反応機構を 1834



図 59 André Marie Ampère (1775-1836, フランス)：コンゴ人民共和国, 1975, #358.

年に提案した^{2-4,26}。他方、同年 Faraday (図 49) は、反応物が物理的力で金属表面に吸着凝縮することにより反応が促進されると提案した²⁷。Berzelius は、触媒の定義に加え、「触媒力」による反応の親和力の開放を 1836 年に提案したが、彼自身これで納得していた訳ではない^{2-5,28,30}。1843 年には、Davy 同様、電気的化学二元論に基づき、化学結合の電気的励起を提案している⁵。しかし、Liebig は、「触媒力は何も説明しないばかりか、将来の研究を阻害する」として、触媒原子の振動による触媒作用をイメージし、主張し続けた^{3,7}。Ostwald⁷ による批判に続いて、Rideal と Taylor も 1919 年の著書“Catalysis in Theory and Practice”で同様に実験的に確認できないとして Liebig 説を批判した¹⁰。

物理学者であった de la Rive は、金属の爆鳴気への接触作用に対し、酸化還元機構説を 1839 年に提案した^{3,10}。Johann Salomo Christoph Schweigger (1779-1857, ドイツ) は、白金の触媒作用について表面に活性点が存在すると述べたということである(1842)²⁰。Liebig の下でも研究した化学者であり、またイギリスの郵政大臣も務めた政治家でもあった Playfair は、触媒-基質-反応物間の親和力による接触触媒作用機構を、1848 年に示唆した¹²。バーゼル大学の Schönbein は、1848 年、白金触媒での酸化反応の機構として、Faraday の提案した表面への反応物の吸着・凝縮説(1834)、de la Rive による Pt 酸化物生成説(1839)、Berzelius による触媒力説(1836)を比較し、Faraday の吸着説を支持したということである¹⁰。しかし、以上の反応機構は、いずれにせよ、推定、仮説の域をでない。しかし、19 世紀中頃では、原子、

分子の概念も明確ではなく、周期律表さえも確立しておらず、それ故、化合物の組成なども完全ではなかったことを考慮すると、やむを得ないことである。

8. 化学反応の速度と平衡

触媒化学の散歩道に戻ろう。触媒作用は、反応速度の問題と切り離しては議論できない。物理学者で旋光計の発明者でもある Jean Baptiste Biot (1774-1862, フランス) と Persoz は、スクロースの酸触媒による転化反応を旋光計により検討し、スクロース溶液の旋光度(右旋性)が酸の存在で左旋性に变化することを 1833 年に発見した³¹。当時は、反応速度には興味が持たれなかったもので、それ以上の研究はなされなかった。触媒作用が反応速度の観点から定量的に研究されたのは、やっと 1850 年のことである。Ludwig Ferdinand Wilhelmy (1812-64, ドイツ) は、薬局を経営していたが、1843 年からベルリン、ギーセン、ハイデルベルク各大学で化学と物理を学んだ。その後、フランスの H.V. Regnault 教授の下で 1849 年から 5 年間研究と教育に関わったが、これでアカデミックな仕事から引退した³²。その間 Wilhelmy は、スクロースの酸触媒による転化反応に関し、旋光度の経時変化から反応速度を測定した。酸として硝酸を用い、反応温度は測定中 14.5-18°C の間で変化した³¹⁻³⁴。Wilhelmy は、時間 dT の間に、 $-dZ$ の糖が反応で減少するとし、反応速度が $-dZ/dT = MZS$ で表されると仮定した。ここで、 S は酸の量、 M は dT 時間の間の平均の定数である。基質 Z については 1 次反応とした。初めて、微分方程式を用いた反応速度の解析が行われた。この式を積分し、反応結果が実際にこの式で表

されることを明らかにした。Wilhelmy は、スクロース量、酸量を変化させ、M の値がそれらに依存しない定数であることを示した。また、反応温度の効果も調べた。彼の研究は、酸触媒反応の速度解析であり、触媒化学の観点からも注目される。スクロースの D-グルコースと D-フルクトースへの酸触媒や酵素による加水分解 (転化) 反応は、後に他の研究者によってもモデル反応としてしばしば用いられた³¹。反応温度が室温近辺であり、反応速度が適度に遅く、また、反応の進行度も旋光度の測定で評価できるだけでなく、スクロースは安価であり、毒性もないことによる。しかし、Wilhelmy の研究は、Ostwald が 1884 年にその重要性を指摘するまで、その後 30 年余りほとんど注目されなかった³¹⁻³³。

19 世紀中葉になって、化学反応時に反応物質間に働くと考えられていた特別な力である「親和力」の定量的測定を目指して二つの研究手法が検討された。一つは、Hans Peter Jorgen Julius Thomsen (1826-1909, オランダ) による反応熱の測定である。Thomsen は、反応熱が親和力の尺度になると考え、1852 年から多くの反応について測定を開始した。特に 1869-82 年には装置の改良により精密測定を行った。Berthelot (図 53) も、同様な考えの下に反応熱の測定を行った (Thomsen-Berthelot の原理)。しかし、自発的に進行する反応の中に吸熱反応もあり、反応熱は親和力の尺度にはならないことが、次第に明らかになってきた。当時は Clausius による熱力学の第 2 法則もまだ出されておらず、止むを得なかった³⁵。余談だが、反応熱に関して見逃せない重要な研究が、当時すでに

なされていた。ジュネーブ生まれのロシアの化学者 Germain Henri Hess (1802-50, ロシア) は、エストニアのドルパート大学で医学を学び、その後 Berzelius の下で学位を取得した。サンクト・ペテルブルグ高等技術専門学校教授であった Hess は、化学反応の反応熱の総量は、その初めの状態と終わりの状態で決まり、途中の経路には依存しないことを 1840 年に報告した (Hess の法則)^{18,21}。Mayer によるエネルギー保存則の報告の 2 年前である。Hess の研究は、熱化学の第一歩と見做されている。ただ、Hess は、熱素説に立っていた³⁶。

化学親和力の (相対) 数値化へのもう一つの方向は、化学反応の平衡と反応速度の測定であった。酸・塩基中和反応や金属の酸への溶解などについて、Berthollet (図 14) は、化学反応に「平衡」という概念を初めて持ち込み、化学親和力のみならず、反応物質の量が関係していることを示唆した (1801-03)³⁷。しかし、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、化学反応は反応物質の親和力によってのみ決まるという考えが、さらに 40-50 年続いた。1850 年になって、化学平衡について新しい考え方が出てきた。Berthollet は静的な化学平衡を提案したが、Alexander William Williamson (1824-1904, イギリス) は、エーテル合成反応研究中、動的化学平衡を 1850 年に初めて示唆したとされている³⁸⁻⁴⁰。

Williamson は、幼少より病弱で、片目の視力を失い、左手は不自由であったということである。しかし、「無機化学ハンドブック」の編者としても有名な Gmelin (図 34) にハイデルブルク大学で化学を学んだ時、化学に興味を持ち、ギーセン大学の Liebig の下

で 1845 年, 学位を取得した。その後パリで, 数学者, 社会学者であり, 哲学者でもあった Auguste Comte (1798-1857, フランス)の下で 数学を学んだ。Comte は, 実証主義哲学の創始者と言われている。Williamson は, 1849 年 ユニバーシティ・カレッジ・ロンドン(UCL)の分析化学・応用化学の教授に就任した。1850-51 年にエーテルの研究を行った⁴¹。ヨウ化エチルとカリウムエトキシドからジエチルエーテルが生成し, ヨウ化メチルを用いるとエチルメチルエーテルが生成することを見出した。Williamson は, 水の構造は O-H ではなく H-O-H であり, アルコールやエーテルの構造は「水型(R-O-R')」であると主張した^{18,39,42}。このエーテル合成法は, Williamson のエーテル合成法として現在も使われている。

Williamson は, 硫酸存在下でのエタノール (図 60) のエーテルへの触媒反応の研究も行った(1850)³⁹。当時, 化学反応に関して, 主として二つの考え方があった。一つは, 化学親和力などの「力」を推進力とする「化学理論」と反応分子間の接触が最重要であるとする「接触理論」である³⁹。Williamson は, 今風に反応式で書けば, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ の反応に引き続き, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3\text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{SO}_4$ の反応が起き, 硫酸が再生され, これらの反応が繰り返されると考察した。硫酸



図 60 エタノール($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)と精留塔：日本, 1948, #416.

が繰り返し再生される反応は, 反応が一方向にしか進行しないことを含意する親和力理論では理解できない, さらに, 選択的に反応が起こることは, 単なる接触ではなく原子, 基, 分子やそれらの構造に依存した選択的接触が重要であると提案した³⁹。さらに, 「触媒力」という考えは, 形而上学的概念であるとして, 採用しなかった。Williamson は, 反応系が平衡に達した時にも, 原子, 基, 分子が静的に留まっているのではなく, それらは絶えず相互交換していると提案し, この運動なしにはエーテル化は考えられないと考え, 可逆反応における動的化学平衡の概念に達したという (1850)^{39,41}。ただ, 動的化学平衡の意味が理解されていたかには疑問が残るという指摘はある³³。さらに, Williamson は気体分子運動論への道を開いたともされている³³。

寄り道ではあるが, Williamson は日本の近代化に大きな貢献を成したことを忘れてはならない。江戸時代末期 1863 年, 駐日イギリス領事や長州と取引のあった Jardine, Matheson and Co.らの援助のもとに, 長州藩はヨーロッパに 5 名の藩士を派遣した。「長州五傑」と呼ばれる伊藤俊輔(博文), 井上聞多(馨), 遠藤謹助, 山尾庸三, 野村弥吉(井上勝)である。密航であった。彼らの第一の目的は西欧の軍事技術の習得であった⁴⁰。横浜から上海経由でロンドンに到着した。ロンドンで, 彼らは UCL の Williamson の監督の下に受け入れられた⁴⁰⁻⁴²。Williamson 一家に歓待され, 家族同様に扱われたということである。Williamson は適切な判断力と心からの親切心とを兼ね備えた, 意志の強い決断力のある人物であり, 彼の行動規範は何時も非常に高いと評価されていた。さら

にフランスやドイツでの生活やそれらの国の指導的人物ともよく通じており、広い見識をもっていた。Williamson は、彼らに科学、数学などを個人的に教えただけでなく、鉄道、鉱業、製鉄、測量、造船などの企業にも送り、素早く最先端の知識が得られるよう配慮した⁴¹。研究室では Charles Graham (1836-1909, イギリス)とともに、化学を教えた⁴⁰。さらに、UCL の講義を聴講できるよう聴講生の資格を与えた。Williamson 夫人は、命を掛けてやってきた日本人学生を家族同様に扱い、またイギリスで幸せな生活が送れるように配慮しただけでなく、英語を彼らに教えたということである。ところが祖国で大事件が起こった。伊藤と井上は、長州藩が攘夷を決行し、米仏蘭の商戦、軍艦を砲撃したため、英米仏蘭連合軍による下関攻撃の報に接した。長州藩に開戦を回避させようと、彼らは 1864 年急遽帰国した。しかし、彼らの奔走にも拘らず、8 月に下関砲撃事件が起こってしまった。残りの三名のうち、遠藤は 1866 年に、山尾と野村は 1869 年に帰国した。

その後、伊藤博文(1841-1909)、井上馨(1835-1915)は明治政府のリーダーとして、遠藤謹助(1836-93)、山尾庸三(1837-1917)、井上勝(1843-1910)はそれぞれ、造幣、工学、鉄道の各分野で、大活躍した。明治政府は、大政奉還、王政復古の大号令を経て 1868 年に始まった。イギリスでの鉄道開通に遅れること 47 年、アメリカでの開通に遅れること 42 年、新橋―横浜間に鉄道が開通したのは、1872 年のことである。井上勝は鉱山頭兼鉄道頭としてイギリスの協力のもとに鉄道建設に当たった。

1865 年には Williamson や Graham は、薩

摩藩からの密航留学生を、長崎グラバー邸にその名を残す商人 Thomas Blake Glover (1838-1911, イギリス)を仲介として受け入れている。薩摩の場合は、西欧の産業技術の習得が目的であった。薩摩の森有礼(1847-89)は、後に伊藤内閣の初代文部大臣となった。彼らの活躍の裏には Williamson 夫妻の適切な配慮と指導があった。明治政府は科学教育推進のためイギリスから多くの科学者を日本に招いたが、人選は Williamson に託された⁴¹。化学の分野では、Edward Divers (1837-1912, イギリス)や Robert William Atkinson (1850-1929, イギリス)がいた⁴¹。Divers は日本で 26 年間勤務し、高峰譲吉(1854-1922, 図 61)など多くの門下生を輩出した。Atkinson の弟子の桜井錠二(1858-1939)は Williamson の研究室に留学し、有機水銀の研究を行った。Divers や Atkinson らは、日本の化学教育に大きな足跡を残している。Williamson の日本近代化への貢献は計り知れない。なお、高峰譲吉は、1894 年、アミラーゼの一種であるジアスターゼを植物から抽出し(タカジアスターゼ)、1900 年にはアドレナリンの抽出、結晶化に成功した。ホルモンの最初の抽出例となった。高峰譲吉は、肥料、ベークライト、アルミニウム工業など近代的化学工業を日本に導入し、さらに、理化学研究所の設立にも携わった。



図 61 高峰譲吉(1854-1922)、アドレナリンの分子構造と分子模型：日本、2004.

化学平衡の問題と、反応速度の問題は切り離すことはできない。Berthelot は、1860 年、エチレンに硫酸を作用させエチル硫酸を調製し、水の存在下蒸留してエチルアルコールの合成に成功した。プロピルアルコールについても同様にプロピレンから合成した。酸触媒を用いた、オレフィンの水和反応である。逆にオレフィンアルコールから濃硫酸による脱水で作ることができ、この反応が一方向でないことを見抜いていた¹⁸。

1862 年、Berthelot と Pean de Saint Gilles (1832-63, フランス)は、エタノールと酢酸のエステル化反応は、反応時間とともに平衡に達することを見つけた。また、エステルと水から出発しても平衡に達した。他のアルコールと酸の組み合わせでも同様で、1 : 1 の濃度ではエステルの生成量は 61-72% であると報告している。さらに、彼らは、エステル化反応の速度は、アルコールと酸の量に比例し、体積に逆比例することを見出した^{32,33}。しかし、残念ながら、逆反応の速度の測定は行わなかった。この研究は、1863 年に Saint Gilles が 31 歳で夭逝したため、中断してしまった³³。もし、Saint Gilles が健在であれば、彼らが「質量作用の法則」を確立していたかも知れない。

クリスティアニア大学 (現オスロ大学) 化学教授 Peter Waage (1833-1900, ノルウェー, 図 62) と義弟の数学教授 Cato Maximilian Guldberg (1836-1902, ノルウェー, 図 62) は、当時、化学界での大きな課題であった化学親和力について知見を得るため、化学反応の平衡を定量的に検討した^{32,33,37,43,44}。1864 年、彼らはノルウェー語で論文を発表した⁴⁵。用いた反応は、1862 年に Berthelot と Saint

Gilles により公表されたエタノールと酢酸のエステル化反応および彼らの無機化学反応 $\text{BaSO}_4 + \text{K}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{BaCO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$ であった^{33,37,44,45}。力学での作用、反作用のつり合いと同様に、親和力による正反応に及ぼす「化学力」(chemical force)と、逆反応の化学力が釣り合っている状態が平衡と考え、定式化した。反応 $\text{A} + \text{B} \leftrightarrow \text{A}' + \text{B}'$ において、それぞれの量、「活性質量」(active mass, 単位体積中の分子数), を順に, p, q, p', q' とし, A, B それぞれの量 x が反応し, A', B' を生成し平衡になったとする。正反応の化学力は, $\alpha (p-x)^a (q-x)^b$ で表され, 逆反応の化学力は $\alpha' (p'+x)^{a'} (q'+x)^{b'}$ で表せると仮定し, 平衡ではそれらが釣り合い, 等しいとした。親和力に関係した定数 α'/α と a, b などの指数を実験から求めた。エステル化反応では, $[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]^{0.85} [\text{H}_2\text{O}]^{0.81} / [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]^1 x [\text{CH}_3\text{COOH}]^{0.79} = 2.0$ と与えた⁴⁵。指数は、整数とはなっていない。

Waage と Guldberg は、さらに、「化学力」は反応の速度と関係していると考え、各反応物につき、その量の指数の積で表せるとした。すなわち、正反応の速度は $v = dx/dt = k (p-x)^a (q-x)^b$ 。逆反応 v' についても同様である。 k のことを「親和力係数」と呼んでいる。親和力係数は、親和力の定量化につながる。平衡では、正逆両反応速度が等しい、



図 62 Peter Waage (1833-1900, ノルウェー, 右) と Cato Maximilian Guldberg (1836-1902, ノルウェー, 左): ノルウェー, 1964, #452.

すなわち動的化学平衡を考え、定式化した。Waage と Guldberg は、簡単のため指数 a , b は反応式の量論数で表せると仮定した。ここに平衡における各成分の濃度関係を示す「質量作用の法則」が生まれた。しかし、これは明らかに怪我の功名である。反応速度の濃度依存の指数は、反応式の量論数とは限らないからである^{33,46}。この問題は、熱力学的な化学平衡の取り扱いがなされて、初めて解決される。しかし、1860 年代初めは、熱力学第一法則こそ確立されてはいたが、第二法則は生まれたばかりであり、化学平衡への適用どころではなかった。

Waage と Guldberg の研究は、当初全く注目されなかった。ノルウェー語で書かれたことにも一因がある⁴⁵。彼らは、議論をより精密化し 1867 年にフランス語で、さらに多数の実験を加えて一般化し、1879 年にはドイツ語⁴⁷で発表した。然程注目されなかった。この最後の論文では、動的化学平衡を議論している。しかし、彼らの一連の論文の題目には、「化学親和力に関する研究」とあるだけで、化学平衡における質量作用の法則の重要性に関して全く触れられていない。本人たちも、その意義を十分に理解していなかったのではないかと推定される。しかし、Thomsen が化学平衡の結果に Waage と Guldberg の式を用い(1869)、またハイデルベルク大学の August Friedrich Horstmann (1842-1929, ドイツ)らが熱力学的に誘導し(1873, 1877)、次第に知られるようになった^{36,44}。Ostwald は、1899 年に彼らのノルウェー語の論文をドイツ語に翻訳し、その重要性を指摘して初めて注目されるようになった³³。当時、化学の定量化、精密化の思想的基盤が、機械論的力学と強く結びついてい

たことが^{48,49}、Waage と Guldberg の研究には色濃く反映されている。

化学反応速度論の数学的取り扱いも、この頃初めてなされた。触媒反応では速度論が重要であるので、簡単に紹介しておく。化学者 Augustus George Vernon Harcourt (1834-1919, イギリス)と数学者 William Esson (1838-1916, イギリス)は、1865-1867 年に過酸化水素とヨウ化水素の反応、およびシュウ酸の過マンガン酸カリウムによる酸化反応の速度を検討した^{32,33}。化学的挙動は、その「力学的法則」から得られると信じたからである³³。1 次反応、2 次反応、1 次反応の組み合わせからなる逐次反応について微分方程式を立て、積分し、実験結果を解析した。現在行われている解析と同じである。ただ、彼らは、当時大きな問題であった化学親和力にも触れていないし、平衡に関しても考察していない³²。

9. 19世紀中葉の科学と社会

19 世紀の科学と社会の状況に関し簡単に振り返っておく。1862 年、Helmholtz (図 41) は、ドイツ的な大学理念の再隆盛期を代表する学術講演をハイデルベルクで行った。

「我々のだれもが、自分のことを知識に対する自分の渴望の満足を求めている人間、あるいは自分の個人的な利益の増進を求める人間、または自分の才能によって頭角を現すことを求める人間としてではなく、むしろ、人類の最高の関心に関わる偉大な共同事業の協力者として考えることにしたい」と述べた。このころイギリス諸大学はようやく科学革命を受け入れた⁵⁰。

Playfair は、1851 年(ロンドン)に続き

1867 年（パリ）開催された万国博覧会の委員を務めたが、その間のイギリスの産業技術はほとんど進歩していないにもかかわらず、ヨーロッパ大陸諸国の技術は大幅に進歩し、多くの分野でイギリスを凌駕していることに驚いた⁵⁰。フランス、プロイセン、ベルギー、スイスには立派な産業教育の制度があるのに、イギリスにはないことを指摘し、応用科学の教育を職長や管理者に施す必要があると勧告した(1870)。Playfair は、1885 年には、イギリス科学振興協会会長を、1889 年には枢密院教育委員会副委員長なども歴任した。科学は徐々にイギリスのカレッジと大学のカリキュラムの中にその地歩を占めて行った⁵⁰。ちなみに 1867 年のパリ万博には、江戸幕府、薩摩藩、佐賀藩が参加し、出品した。日本として初めての万博参加となった。後の実業家、渋沢栄一は、将軍の名代として参加した徳川昭武の随員として、パリ万博に参加している。

19 世紀中頃は、化学に大きな発展が見られた時期でもあった。主な事項を拾ってみたい。また、「科学者」という言葉も定着し、科学者の社会的地位も向上した時期でもある⁵¹。19 世紀初めから急に衆目を集め出した有機化学では、新規に見つかる天然化合物や新しい化合物の合成に関する研究が盛んになった。しかし、1830 年代では大変混乱した状態であった。研究者の用いる原子量さえ決まっていなかった。例えば、C/O の原子量は $H=1$ とすると、Berzelius: 12/16, Liebig: 6/8, Dumas: 6/16 という具合であったから、化合物の組成さえ研究者に依存した¹⁸。Jean Baptiste André Dumas (1800-84, フランス)らは、1841 年に、純粋な炭素の燃焼から炭素

の原子量を 12 とやっと決定した。さらに、Berzelius が「異性」と名付けた、同一の組成でも異なる化合物が多く見つかった。

「異性」の存在は、有機化合物の構造を明らかにする必要を示していた。それとともに、化合物の「基」や「型」に関する議論が盛んになった^{18,52}。有機化学の体系化には、1840 年代 Auguste Laurent (1807-53, フランス)や Charles Frederic Gerhardt (1816-56, フランス)が大きな貢献をした。後者は Ampère の仮説 (Avogadro の仮説) に注目し、原子量、それ故化学式を整理したが、正しく理解していなかったため混乱も生じた¹⁸。1852 年、Edward Frankland (1825-99, イギリス)は、亜鉛を含む有機金属化合物の研究の中で、ジエチル亜鉛を発見し、有機金属化学を開いた。アルキル基と結合する金属の「飽和密度」(原子価)の概念を提唱した^{18,38}。Kekulé は、1858 年炭素原子が 4 価であること、炭素原子が相互に結合する能力をもつことを示した。同じ内容をもつ Archibald Scott Couper (1831-92, イギリス)の論文は、同年 Kekulé の論文発表の直後に発表された。Couper の方が着想は早かったという¹⁸。二つの論文の結果は、有機化合物の化学式が、構成元素とその結合様式の研究から得られることを示した。多重発見の一例である。化



図 63 Aleksandr Mihaylovich Butlerov (1828-86, ロシア) : ソ連, 1951, #1568.

学結合を点あるいは線の記号で示す有機化合物の構造式は, Couper により 1858 年より使われ始めた。炭素 4 原子価説は, Aleksandr Mihaylovich Butlerov (1828-86, ロシア, 図 63) や Hofmann らにより発展させられ¹⁸, Kekulé は, 1865 年, ベンゼンの分子構造を提案するに至った(図 64)。Pasteur による光学異性体の発見(1848)も分子の構造に大きな示唆を与えた^{18,21}。Kekulé の呼びかけで, 原子, 分子, 当量, 命名法についての国際会議がカールスルーエで開かれ, Cannizzaro が Avogadro の仮説を採用すれば, 内部矛盾のない化学体系ができ上がることを示したのは, 1860 年であり, 有機化合物の組成, 構造決定に重要な指針を与えた。

19 世紀中葉, 化学研究により新しい工業の芽ができ始めた。コールタールはコークスと石炭ガス製造の副産物であったが, 一部は防腐剤, 道路舗装粘結剤などに使われていたものの, 多くは使い道がなく深刻な公害を引き起こしていた¹⁸。Liebig の高弟であり, 実験と独立研究を化学教育の柱とするギーセン式教育制度をイギリスに導入することに努めた, 王立化学カレッジ教授の Hofmann は, コールタールの研究を行っていた。彼の学生であった William Henry Perkin (1838-1907, イギリス)は, 1856 年, コールタール中のアニリン(図 65)からキニー

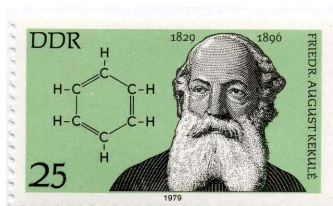


図 64 Friedrich August Kekulé (1829-96, ドイツ), 東ドイツ, 1979, #1997

ネ(図 66, 67)の合成を試み, 実験中に偶然, 紫色の染料が合成できたことを発見した。わずか 18 歳であったが, Perkin は大学をやめ, 起業した。合成染料は, 当初イギリスでは受け入れられなかったが, パリで「モーブ」として流行し, その後, イギリスでも受け入れられるようになった^{18,53}。この発明が切っ掛けで, 1860 年代までにさまざまなアニリン赤, アニリン青などのアニリン系染料が発見, 開発された。Perkin は, 36 歳で工場を売却し, 自宅の実験室で学問的研究に没頭した^{18,51,53}。個人主義的, 反職業主義的なイギリス科学者の一面を例示している⁵¹。Perkin の発見は, イギリスでは重要視されなかったが, ドイツ化学工業の指導者により直ちに引き上げられた。両国の高等教育体制の違いが反映されていると考えられる。



図 65 アニリンと発見者の Nikolai Nikolajewich Zinin (1812-80, ロシア): ソ連, 1962, #2618.



図 66 キニーネ発見(1820)150 年記念: ルワンダ, 1970, #368.

茜から得られる赤色系の天然染料アカネの有効成分がアリザリンであることは、1826 年に明らかになった。有機化学者 Johann Friedrich Wilhelm Adolf von Baeyer (1835-1917, ドイツ, 図 68) の研究室では 1860 年代アリザリンを化学的に研究していた¹⁸。研究室の Carl Graebe (1841-1927, ドイツ) と Carl Liebermann (1842-1914, ドイツ) は、1868 年、コールタールから得られるアントラセンを酸化してアントラキノンを得、これを臭素化し、ついで水酸化カリウムと融解することにより、アリザリンの合成に成功した^{18,21}。翌年、臭素化を、水銀触媒を用いた発煙硫酸による酸化で置き換え、工業的に合成され始めた。1860 年以降のドイツの有機化学分野における成功は目覚ましかった。ドイツ人の化学反応についての知識は膨大であり、反応の応用に深い洞察力をもっていた¹⁸。1890 年代における世界の合成染料の 9 割近くはドイツで生産されていた。一方、イギリスの資本家は化学工業に関心を持っておらず、化学工業の指導者はドイツ、アメリカ、スイスなどの外国人であった¹⁸。

ソーダ工業はますます重要性を増していた。ガラス、石鹼製造工業などでの需要が大きかった。1844 年、Liebig は「化学書簡」



図 67 キニーネの発見者, P.J. Pelletier と J.B. Caventou (1820), と分子構造: フランス, 1970, #1268.

内で「石鹼の消費量は一国の富と文明の目安である」, 「一国の商業的繁栄は年間の硫酸消費量から判断できる」と述べたほどである⁵⁴。当時イギリスを中心として Leblanc 法で炭酸ナトリウムが盛んに製造されていた。次の反応式により, 食塩と硫酸から硫酸ナトリウムを製造する: $2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$ 。硫酸ナトリウムに石灰石と石炭を加え強熱すると炭酸ナトリウムが硫化カルシウムとともに黒灰として生成する。黒灰を水で抽出したのち蒸発させると不純だが炭酸ナトリウム(白灰)が得られるプロセスである¹⁸。白灰の溶液を消石灰で処理すると水酸化ナトリウムが得られた。Leblanc 法では、最初の反応で塩化水素が、後の反応では硫化カルシウムが副生する。空気中に放出されていた塩化水素は、水に吸収させたが、大気汚染が水質汚染に代わっただけであった。野積みされた硫化カルシウムからは、亜硫酸ガスや硫化水素も発生した⁵⁵。塩化水素、硫酸、亜硫酸ガス、硫化水素による公害が非常に大きな社会問題となり、1863 年、アルカリ条例が英国議会を通過した^{18,55,56}。Faraday (図 49) が、生活による汚物や工場廃水の流入で酷い悪臭を放っていたテムズ川の窮状をタイムズ紙

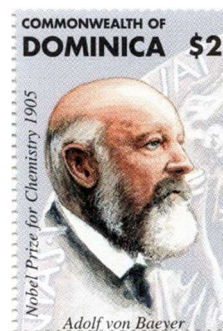


図 68 Johann Friedrich Wilhelm Adolf von Baeyer (1835-1917, ドイツ): ドミニカ, 1995, #1807a.

の編集者に訴え、パンチ誌に風刺画が掲載されたのは、1855年のことであった⁵⁷。

Ernest Solvay (1838-1922, ベルギー, 図 69) は、1865 年に Solvay 法(アンモニアソーダ法)と呼ばれる炭酸ナトリウム製造法の工業化に成功した。1838 年に H.G. Dyar と J. Hemming は特許を取得してはいたが、工業化には成功していなかった⁵⁵。Solvay は、伯父からアンモニアの利用法開発を頼まれ、食塩水にアンモニアと炭酸ガスを通して重炭酸ソーダを作り、これを煅焼するソーダの製造を試みた。工業化の後も苦心した末、下から炭酸ガス、上からアンモニア含有食塩水を通じる炭酸反応塔を完成した(図 70)。Leblanc 法のような高度な装置を要せず、反応温度も低く、燃料費も安くついた。アンモニアは石炭ガス工業の副産物として製造された⁵⁵。Solvay は、ベルギーのクーイエに工場を建設し、2、3 年後にはフランスでも



図 69 Ernest Solvay (1838-1922, ベルギー) : ベルギー, 1955, #B573.



図 70 Solvay 法による炭酸ナトリウムの製造プラント例と技術者 Hou Debang, 図では CO_2 が CH_2 と誤記されている : 中国, 1990, #2303.

製造した。1890 年, アメリカ, ロシア, ドイツなど数か国で操業した⁵⁸。Solvay 法に対抗するため, Leblanc 法では, 塩酸から晒粉を製造し, 炭酸ナトリウムから水酸化ナトリウムを製造する等改良を重ねた。両法間の競争は 19 世紀最後の 30 年間一層激しくなったが, やがて, Solvay 法にすべて置き換わった。Solvay は巨万の富を築いた。

参考文献

- 1) 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.
- 2) A. Mittasch, “Early Studies of Multicomponent Catalysts”, Translated to English by W. Frankenburg, *Adv. Catal.*, 2 (1950) 81.
- 3) 廣田鋼蔵, “触媒化学の発展史 (その一)”, 表面, 16 (1978) 219.
- 4) A. Comte, “Birth of the Catalytic Concept”, *Catal. Lett.*, 67 (2000) 1.
- 5) J. Wisniak, “The History of Catalysis: From the Beginning to Nobel Prizes”, *Educ. Quim.*, 21 (2010) 60.
- 6) 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).
- 7) W. Ostwald, “Catalysis”, *Nature*, 65 (1902) 522.
- 8) J.G. Smith, “Frédéric Kuhlmann: Pioneer of Platinum as an Industrial Catalyst”, *Platinum Metals Rev.*, 32 (1988) 84.
- 9) L.B. Hunt, “The Ammonia Oxidation Process for Nitric Acid Manufacture: Early

- Developments with Platinum Catalysts”, *Platinum Metals Rev.*, 2 (1958) 129.
- 10) A.J.B. Robertson, “The Development of Ideas on Heterogeneous Catalysis: Progress from Davy to Langmuir”, *Platinum Metals Rev.*, 27 (1983) 31.
 - 11) R.L. Burwell Jr., “Heterogeneous Catalysis before 1934”, *ACS Symp. Ser.*, 222 (1983) 3.
 - 12) 村上雄一, 小野嘉夫「触媒と反応速度」(触媒講座 基礎編 I) 第 1 章, 講談社サイエンティフィック, 1985.
 - 13) M.R. Rubin, “The History of Ozone. The Schönbein Period, 1839-1868”, *Bull. Hist. Chem.*, 26 (2001) 40.
 - 14) R.E. Oesper, “Christian Friedrich Schönbein, Part II Experimental Labors”, *J. Chem. Educ.*, 6 (1929) 677.
 - 15) E. Buchner, “Cell-free Fermentation”, Nobel Lecture (1907), Nobel Prize Organization. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1907/buchner/lecture/>
 - 16) F. Schlenk, “Early Research on Fermentation; A story of Missed Opportunities”, *Trends Biochem. Sci.*, 10 (1985) 252.
 - 17) F.S.テイラー, “19 世紀前半における科学の発展” in H. バターフィールド, W.L. ブラッグ他「近代科学の歩み」(菅井準一訳), 岩波新書, 1965.
 - 18) 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.
 - 19) G.E. Hein, “The Liebig-Pasteur Controversy: Vitality without Vitalism”, *J. Chem. Educ.*, 38 (1961) 614.
 - 20) W. Ostwald, “On Chemical Energy”, *J. Am. Chem. Soc.*, 15 (1893) 421.
 - 21) 山岡 望, 「化学史傳」内田老鶴圃新社, 1968.
 - 22) H.クレッグ, “パスツールとバクテリア” in H. バターフィールド, W.L. ブラッグ他「近代科学の歩み」(菅井準一訳), 岩波新書, 1965.
 - 23) A.J.B. Robertson, “The Early History of Catalysis”, *Platinum Metals Rev.*, 19 (1975) 64.
 - 24) 廣田鋼蔵, “鉛室法硫酸製造とスモッグ: 触媒科学の歴史余滴 その一”, *触媒*, 33 (1991) 523.
 - 25) J. Wisniak, “NicolasTheodore Saussure: Contributions to Chemistry and Physical Chemistry”, *Rev. CENIC Cienc. Quim.*, 49 (2018) 1.
 - 26) W. Ostwald, “On Catalysis”, Nobel Lecture (1909), Nobel Prize Organization. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1909/ostwald/lecture/>.
 - 27) M. Faraday, “Experimental Researches in Electricity-Sixth Series”, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 124 (1834) 55.
 - 28) B. Lindstrom, L. J. Pettersson, “A Brief History of Catalysis”, *CatTech*, 7 (2003) 130.
 - 29) 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.
 - 30) 川井 雄, “金属触媒作用についてのテーラーの活性中心説”, *化学史研究*, 10 (1983) 75.

- 31) J.T. Stock, "The Key Role Played by Sugar in Early Experiments in Kinetics and Equilibria", *Bull. Hist. Chem.*, 23 (1999) 42.
- 32) K.J. Laidler, "Chemical Kinetics and the Origins of Physical Chemistry", *Archive Hist. Exact Sci.*, 32 (1985) 43.
- 33) M.C. King, "Experiments with Time: Progress and Problems in the Development of Chemical Kinetics", *Ambix*, 28 (1981) 70.
- 34) H.M. Leicester, H.S. Klickstein eds., "Ludwig Fernand Wilhelmy (1812-1864): The Law by which the Action of Acids on Cane Sugar Occurs; Pogg. Ann. Phys. Chem., 81 (1850) 413 and 499", *A Source Book in Chemistry, 1400-1900*, Cambridge, MA, Harvard, 1952.
- 35) M.W. Lindauer, "The Evolution of the Concept of Chemical Equilibrium from 1775 to 1923", *J. Chem. Educ.*, 39 (1962) 384.
- 36) W.B. Jensen, "August Horstmann and the Origins of Chemical Thermodynamics", *Bull. Hist. Chem.*, 34 (2009) 83.
- 37) J. Quílez, "The Role of Theories in Early Studies of Chemical Equilibria", *Bull. Hist. Chem.*, 31 (2006) 45.
- 38) 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.
- 39) E.R. Paul, "Alexander W. Williamson on the Atomic Theory: A Study of Nineteenth-Century British Atomism", *Ann. Sci.*, 35 (1978) 17.
- 40) Y. Kikuchi, "Samurai Chemists, Charles Graham and Alexander William Williamson at University College London 1863-1872", *Ambix*, 56 (2009) 115.
- 41) J. Harris, W.H. Brock, "From Giessen to Gower Street: Towards a Biography of Alexander William Williamson (1824-1904)", *Ann. Sci.*, 31 (1974) 95.
- 42) G.C. Foster, "Obituary: Alexander William Williamson", *J. Chem. Soc.*, 87 (1905) 605.
- 43) R.B. Raffa, R.J. Tallarida, "Affinity: Historical Development in Chemistry and Pharmacology", *Bull. Hist. Chem.*, 35 (2010) 7.
- 44) E.W. Lund, "Guldberg and Waage and the Law of Mass Action", *J. Chem. Educ.*, 42 (1965) 548.
- 45) P. Waage, C.M. Guldberg, "Studies Concerning Affinity", Originally published in 1864, Translated to English by H.I. Abrash, *J. Chem. Educ.*, 63 (1986) 1044.
- 46) E.A. Guggenheim, "More about the Laws of Reaction Rates and of Equilibrium", *J. Chem. Educ.*, 33 (1956) 544.
- 47) C.M. Guldberg, P. Waage, "Über die Chemische Affinität", *J. Prakt. Chem.*, 19 (1879) 69.
- 48) 広重 徹, 「近代科学再考」 朝日選書, 1979.
- 49) 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.
- 50) エリック・アシュビー, 「科学革命と大学」 (島田雄次郎 訳) 中央公論社, 1977.
- 51) 古川 安, 「科学の社会史—ルネサンスから 20 世紀まで」 南窓社, 2012.
- 52) 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
- 53) M.D. Saltzman, H.L.Kessler, “The Rise and Decline of the British Dyestuffs Industry: An Object Lesson for American Industry”, *Bull. Hist. Chem.*, 9 (1991) 7.
- 54) 島尾永康, 「人物化学史：パラケルススからポーリングまで」 朝倉書店, 2002.
- 55) Encyclopædia Britannica, “Alkali Manufacture”, Vol 1, (1911). https://en.wikisource.org/wiki/1911_Encyclop%C3%A6dia_Britannica/Alkali_Manufacture.
- 56) P. Reed, “The Alkali Inspectorate 1874-1906: Pressure for Wider and Tighter Pollution Regulation”, *Ambix*, 59 (2012) 131.
- 57) G. Cantor, “Educating the Judgment: Faraday as a Lecturer”, *Bull. Hist. Chem.*, 11 (1991) 28.
- 58) 道野鶴松編, 「化学技術史」 朝倉書店, 1965.

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)