

触媒化学の歩みをめぐる散歩道 (4/9)

岡本康昭

10. 19世紀中葉の触媒化学と社会

触媒化学の発展も、時代の要請に沿うものであった。Leblanc 法によるソーダ工業の発展は、硫酸の需要を大きく押し上げた。Glover は、1859 年、鉛室法硫酸製造プロセスの改良を行い、硫酸製造の本格的工業化を行った。Gay-Lussac (図 8) により 1827 年に考案されていた塔を用いて、窒素酸化物を回収するとともに、硫酸の純度を高めた。生成した窒素酸化物含有硫酸を、耐火煉瓦を充填した Glover 塔に原料ガスとともに通すことにより、触媒である NOx を再生し、鉛室での二酸化硫黄の酸化を行った^{1,2}。1870 年代には鉛室の前後に 2 種類の塔を備えた硫酸工場が、イギリスを中心にヨーロッパ中に広まった^{1,3}。しかし、19 世紀末に接触法硫酸製造が始まり、鉛室法による硫酸製造は衰退していった。日本での硫酸製造は、鉛室法が 1873 年大阪造幣局に導入されたことに始まる。その後、各地の肥料工場で採用され、昭和の初期まで実施されていた²。

繊維産業にとっては、織物の漂白は重要な工程である。Berthollet (図 14) は 1785 年に塩素溶液を漂白剤として推奨した。塩素は、塩酸と二酸化マンガンの反応により製造した。しかし、塩素溶液は一般には用いら

れなかった。また、塩素ガスを水酸化カリウム溶液に溶かした「ジャベル水」も輸送が困難なため普及しなかった^{1,3}。漂白業者であった Charles Tennant (1768-1838, イギリス) は、消石灰に塩素を通して漂白剤を製造した。後に改良され、晒粉として実際に使われた。ところが、MnO₂ による HCl の酸化反応により生成する塩素ガスに副生する MnCl₂ には、HCl や Cl₂ が含まれており、大きな公害問題となった。MnCl₂ を消石灰で MnO₂ に再生するプロセス (Weldon 法) は、Walter Weldon (1832-85, イギリス) により 1866 年に開発され、工業的に実施されるようになった^{1,4}。

塩酸の接触酸化反応は、1868 年、企業家 Henry Deacon (1822-76, イギリス) により開発された^{1,3,4}。Leblanc 法で副生する塩酸からの塩素の生産である。Deacon は、Williamson の硫酸触媒を用いるエーテル生成反応機構にヒントを得、触媒として塩素と酸素、両方に親和力を持つ物質が必要と考え、CuCl₂ に思い至った⁵。多孔性粘土に担持された CuCl₂ を触媒とし、固定床流通式反応装置を用いて実施された。反応温度は 450°C あるいはそれ以上であったという。小型の反応器では、HCl の転化率は 90% にも達したが、大型の場合はせいぜい 60% 程

度での操業であったようだ。塩酸の水分をまず除く必要があったし、触媒は硫酸により被毒されたので、前もってそれらを除去する必要もあった⁴。Deacon は、触媒に塩化ナトリウム、硫酸ナトリウムあるいは硫酸マグネシウムを添加すると活性の向上が見られると報告した(1872-75)⁶。Leblanc 法による炭酸ナトリウム製造法は、Weldon 法や Deacon 法に依る塩素の製造により、何とか延命できたが、やがて Solvay 法に置き換わる運命にあった。しかし、最近、ポリウレタンエラストマーやポリウレタン弾性糸などの製造に用いられるジフェニルメタンジイソシアナートなどの化学製品製造プロセスで副生される塩酸の有効利用のため Deacon プロセスは見直されている^{7,8}。

現在、研究者の研究発表とか討論、意見交換、また社会への広報・貢献など学術振興・社会貢献において学会の果たす役割は大きい。学会、特に専門学会が、創設され始めるのは、19 世紀、特に中葉以降であった。科学者数の増大、科学研究の深化、それに伴う科学の専門分化、また科学者の社会的地位の向上など、学会の創設は様々な要因による自然な流れであった。また、学術研究発表の場としての学会誌の創刊を伴った。スウェーデンの大科学者であった Berzelius (図 1) は、ヨーロッパの全科学論文に目を通し、要約し、論評を加えた「科学進歩の年鑑」を、

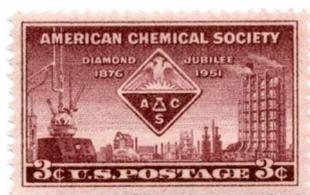


図 71 アメリカ化学会創設 75 年：アメリカ，1951, #1002.

1822 年から刊行した。当初は、物理、化学、天文、動植物、技術分野に及んだが、1825-39 年は、物理と化学に限定し、1840 年以降は化学と鉱物学に限定した^{9,10}。このことは、この期間にいかん科学研究活動が盛んになったか、また、科学の専門分化が進んだかを如実に示している。いくつかの国の化学会と学会誌について学会創立、会誌創刊年をみってみる。ロンドン化学会(1841)；学会誌 Quarterly Journal of the Chemical Society of London (1847; 1861 年から月刊誌 Journal of the Chemical Society に改名)、パリ化学会(1857)；Bulletin de la Société Chimique de Paris (1858)、ドイツ化学会(1867)；Berichte der Deutschen Gesellschaft (1868)、ロシア化学会(1868)；学会誌(1869)、イタリア化学会(1871)；Gazzeta Chimica Italiana (1871)、アメリカ化学会(1876) (図 71)；Journal of the American Chemical Society(1879)^{11,12}。19 世紀中葉には科学研究者が組織化されていた。日本では化学會が 1878 年に創立され、翌年 1879 年に東京化学會と改名、学会誌として東京化学會誌が 1880 年に創刊された。東京化学會誌第 1 号に元素、化学物質の日本語命名法に関する提案があるのは¹³、Lavoisier を彷彿させて、興味深い。

19 世紀中頃の主な科学発見を拾ってみる。1820 年の Hans Christian Ørsted (1777-1851,



図 72 Hans Christian Ørsted (1777-1851, デンマーク), 実験器具：デンマーク，1970, #471.

デンマーク, 図 72)によるコイルに電流を流すと磁針が触れるという観察を追求し, 化学者・物理学者であった Faraday は, 1831 年, 電磁誘導を発見した(図 73)。これは, 発電機の原理である。1833 年には電気分解に関する法則も発見した。電流の自己誘導(1833)や静電誘導の発見(1837)など, 著しい業績をあげている^{14,15}。

物理学者 James Clerk Maxwell (1831-79, イギリス, 図 74)は, 1856 年, 論文「Faraday の力線について」で磁力線を数学的に表現した。これ以後, 電磁気学の数理化に取り組み, 体系化に成功し, 1865 年, 「電磁場の動力学的理論」で電磁気学に関する「Maxwell の方程式」を導き出し, 電磁波の存在を予言した。また, 電磁波の伝播速度が光速に一致することから, 光は電磁波に他ならないと主張し, 屈折率と誘電率の関係を理論的に導き, 実験的にも証明した。Heinrich Rudolf Hertz (1857-89, ドイツ, 図 75)は, 電気振動から起こる電磁波の存在を確認し, 反射, 屈折などの点で光と同一の性質をもつことを証明した(1888)。光の電磁波理論を実証する実験であった。Newton による力学の確立と Maxwell による電磁気学の確立により, 粒子と場に関する古典物理学の二本柱が出揃った。奇しくも Maxwell がわずか 48 歳で没した丁度その年, 1879 年, に生まれた Einstein は, 両理論における不整合に気が付き, 特殊

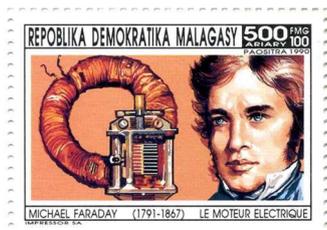


図 73 Faraday と電磁誘導: マダガスカル, 1993, #1100e.

相対理論を 1905 年に提出することになる¹⁶。Maxwell は, さらに気体分子運動論を展開し, 気体の温度と分子量で決まる気体分子の速度分布を示した(1860)。また, 「Maxwell の悪魔」と呼ばれる熱力学第 2 法則を破るパラドックスを想定し, 熱理論の本質にも迫った(1870)¹⁴。Ludwig Eduard Boltzmann (1844-1906, オーストリア, 図 76)は, Maxwell の気体分子運動論をさらに発展させ, 統計力学の確立へと向かった。

Charles Robert Darwin (1809-82, イギリス, 図 77)は, 1831 年, 新米の博物学者としてイギリス海軍のビーグル号に乗船し, 世界一周の冒険旅行に出発し, 5 年に及ぶ大航海を行った。その間の観察に基づき「種の起源」を 1859 年に発表した。当時, キリスト教では, 生物界は, 人間も含めて, 神の被造物であり, 神の計画に, それぞれの立場と機能で参画するという, 目的論があり, 「静的な秩



図 74 James Clerk Maxwell (1831-79, イギリス)の方程式: ニカラグア, 1971, #881.



図 75 Heinrich Rudolf Hertz (1857-89, ドイツ): ドイツ, 1957, #762.

序」が信じられていた¹⁸。博物学者 Carl von Linné (1707-78, スウェーデン)は、神の与えた自然界の構造の様態、その意味、機能、目的を知るため、種の分類を行い、二名法として残っている種の命名法を着想した。一方、Chevalier de Lamarck (1744-1829, フランス)は、生物が単純なものから複雑なものへと移行していることに気が付き、1809年生命体の内部に起こる「欲求」や「内的感情」が環境に適応する原動力となり進化し、生命的位階構造を形成するとしていた¹⁷。

Darwin は「種の起源」の中で、人類も含め「種」は歴史的時間の中で変化し、その変化は環境の変化に伴って起こること、環境が生物群の中から環境に最も適した種を選ぶ「最適者生存」、いわゆる「自然淘汰」説を提出した¹⁷。しかし、「最適者生存」という概念は極めて恣意的に解釈され、科学的、イデオロギー的、政治的闘争の中心ともなった。進化論は、宗教の教理を揺るがし、合理的神学の永遠の価値をも揺るがした¹⁷。敬虔なキリスト教徒であった Thomson (Kelvin 卿) (図 40) は、地球年齢を高々1億年と見積もり、Darwin の進化論を否定した¹⁴。放射性元素の崩壊エネルギーが、当時まだ知られていなかったのも一因であった。

修道僧であった Gregor Johann Mendel

(1822-1884, オーストリア, 図 78)による遺伝の法則は、1865年に「植物の雑種に関する研究」として発表されたが、注目されず、1900年にやっとその重要性が評価された。「Mendel の法則」は、近代遺伝学の出発点であった¹⁸。

19世紀初頭、硝石は農業用、工業用に、また火薬としても重要であったが、イギリスがチリ硝石(図 79)の輸入を独占していた。フランスの化学者・企業家 Kuhlmann は、白金スポンジ触媒を用いてアンモニアの酸化で窒素酸化物が生成することを見出し、1838年にフランス特許を取得した¹⁹⁻²¹。スポンジ状触媒を用いたのは、多孔質物質が多く反応物を凝縮させるためと考えたからである。さらに、白金スポンジ触媒を用い



図 77 Charles Robert Darwin (1809-82, イギリス): ポーランド, 1959, #880.



図 76 Ludwig Eduard Boltzmann (1844-1906, オーストリア)の式 $S = k_B \log W$: ニカラグア, 1971, #885.



図 78 Gregor Johann Mendel (1822-1884, オーストリア), Mendel の法則 100 年: チェコスロバキア, 1965, #1329.

て窒素ガスからのアンモニア合成を試みた
が、失敗した。しかし、窒素酸化物と水素の
反応ではアンモニアが生成することを見出
した(1839)。窒素酸化物から生じた発生期の
(nascent) 窒素が水素と反応し、アンモニア
が生成すると考えた²¹。Liebig は、アンモ
ニア合成における Kuhlmann の説を支持し、反
応物質の一つを活性な状態にし、反応させ
る反応条件の探索など多く試みたが、成功
しなかった(1844)²²。Berzelius が、触媒作用
を定義したのは、1836年のことである。ま
た、Liebig が、農芸化学に傾注し、窒素、リ
ン、カリウムなどの重要性を説いたのは、
1840年「農業および生理学に応用した有機
化学」の発刊以降のことである(図 80)³。

Kuhlman は、白金触媒を用いた二酸化硫
黄の接触酸化の特許化も試みたが(1840)、7
年前に Phillips により既に特許が出されて
いることを知った²³。Kuhlman のプロセス
では、全ての点においてよく練られており、
さらに、濃硫酸の製造も可能なはずであっ
た。しかし、白金触媒の活性は急速に失われ
ることが分かった²¹。

気体の熱的性質の研究で有名な、また、気
体定数 R に名を残す Henri Victor Regnault
(1810-78, フランス)は、1840年に、窒素と
水素からのアンモニア合成を試みたとい
うことであるが³、詳細は不明である。同年、
Kuhlmann は、塩化物存在下でのエステル生



図 79 チリ硝石 (硝酸ナトリウム) 貿易
100年：チリ，1930，#177.

成反応を行っている¹。1843年には、Meier
が、シュウ酸の硝酸による酸化反応で
 $MnCl_2$ の促進効果を報告したということ
であるが²⁴、これも詳細は不明である。
Döbereiner (図 33) は、1844年に、白金の酸
化触媒活性がアルカリ添加で向上すると報
告した^{1,6}。Wöhler らは、1852年、銅—クロ
ム二元酸化物触媒での二酸化硫黄の酸化反
応を検討した⁶。Benjamin Corenwinder (1820-
84, フランス)は、1852年、白金スポンジ触
媒を用いて反応 $H_2+I_2 \rightarrow 2HI$ を $350^\circ C$ で行
ったが、1867年には Paul Hautefeuille (1836-
1902, フランス)が逆反応も起こることを示
した²⁵。G.J. Firmin は、最初のアンモニア合
成特許を 1856年に得た²⁶。同年、化学者・
薬学者であった Pierre Jacques Antoine
Béchamp (1816-1908, フランス)は、木材の糖
化を塩酸触媒で行い、G.F. Melsens は、硫酸
を用いて研究したということであるが²⁷、
ともに詳細は不明である。

ドイツの有機化学者 Friedlieb Ferdinand
Runge (1795-1867, ドイツ)は、1850年着色
した物質の分離の基本原則として吸着現象
を一般に応用できることを認め、ペーパー
クロマトグラフィーの手法を開発した。
Bunsen と Kirchhoff (図 38) は、分光器を開
発し、1860年に Cs を、1861年には Rb を発



図 80 Justus Freiherr von Liebig(1803-73,
ドイツ)と農芸化学：東ドイツ，1978，
#1926.

見した。スペクトル解析により、W. Crookes は Tl を発見し(1861)、F. Reich は In を発見した(1863)²⁸。また、Kirchhoff は、Joseph Fraunhofer (1787-1826, ドイツ)が 1814 年に発見していた、太陽スペクトルに見られる多くの黒線 (図 81)の意義を明らかにした(1860)¹⁴。

Louis Jacques Mande Daguerre (1787-1851, フランス, 図 82) は、1837 年、露光したヨウ化銀板を水銀蒸気で現像し、映像を食塩水により定着する方法を発明した。1839 年に Arago がパリの科学アカデミーと美術アカデミーの合同会議で紹介したのを切っ掛けに「写真」が広く利用されるようになった。露光時間の短縮など技術の改良により 1840 年代から 50 年代にかけてパリには写真スタジオが次々と開かれるようになった¹⁴。余談だが、1862 年には下岡蓮杖が横浜に写真館を開いた。上野彦馬は、長崎医学伝習所で化学と写真術を学んだが、1862 年長崎で写真館を開業した。坂本龍馬、高杉晋作、伊藤博文らの写真を撮った。

世界では、19 世紀中ごろから、終わりにかけても紛争が絶えなかった。1853 年には、ロシアとトルコ・イギリス・フランス連合軍との間でエルサレムのベツレヘム教会の管

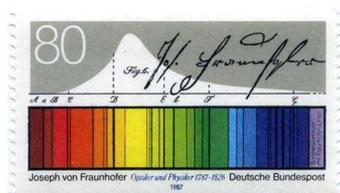


図 81 Joseph Fraunhofer (1787-1826, ドイツ)による太陽スペクトルに見られる多くの黒線の発見(1814)：ドイツ，1987，#1501

理権をめぐる、クリミア戦争が勃発し、1856 年のロシアの敗戦で終わった。Faraday が化学の軍事技術への利用について助言を求められ、協力を断ったのは、この時である^{29,30}。イギリスの看護婦 F. Nightingale が、患者の側に立つ野戦病院の改革を行い、わずか数か月で死亡率を半減させ「クリミアの天使」と称賛されたのは、クリミア戦争の時であった。後に、スイスの J.H. Dunant による赤十字国際委員会創設につながった(1863)。

1848 年には、アメリカーメキシコ戦争が終結し、アメリカ領となったカリフォルニアで金鉱が発見され、カリフォルニア・ゴールドラッシュが始まった。1861 年には、アメリカ南北戦争が勃発した。アメリカ合衆国の北部諸州とアメリカ連合国と称する南部諸州間の奴隷制度存続をめぐる内戦であった(-1865)。近代的技術を戦争に導入する近代戦の様相を呈した。装甲軍艦や潜水艦、魚雷が初めて登場し、気球、鉄道、電信が活用され、負傷者の看護には麻酔技術が取り入れられた¹⁴。Abraham Lincoln (1809-65, アメリカ)大統領のもと連邦政府の正式の科学諮問機関として国立科学アカデミーが組織された。Lincoln は、残念ながら、1865 年に暗殺されてしまった。1830 年代、産業革命がアメリカでも始まっていた。南北戦争



図 82 Louis Jacques Mande Daguerre (1787-1851, フランス)：マダガスカル，1993，#1100d.

を契機として工業国へ脱皮を図るべく高等教育の拡充が進んだ¹⁴。フランスのエコール・ポリテクニクやドイツの TH をモデルとした私学であるマサチューセッツ工科大学は、1865年に創設され、コーネル大学は1868年に設立された。個々の学生に将来の職業に必要なと思われる科目を自由選択させる制度を導入し、実用教育に拍車がかかった¹⁴。余談だが、ロシアがアラスカをアメリカに売却したのは、1867年のことである。また、1859年に始まったスエズ運河建設は、1869年に完成した。渋沢栄一行がパリ万博に参加するため通過した1867年には、まだ工事中であり、彼らは、この区間、鉄道を用いた。

1866年のプロイセン—オーストリア戦争でプロイセンが勝利し、オーストリア帝国により統一ドイツ国家実現を抑制する機関として利用されていたドイツ連邦は解体された。プロイセンを盟主とする北ドイツ連邦が、翌年成立し、オーストリアを排除したドイツ統一事業が画期的に前進した。プロイセン—オーストリア戦争の結果、ドイツから締め出されたオーストリアでは領内の民族運動が一段と激化した。オーストリアの支配層は事態を收拾するため、やむなく1867年ハンガリー王国の建設を許し、オーストリア皇帝がハンガリー国王を兼ねるオーストリア・ハンガリー二重王国が成立した。一方、フランスのドイツ西部領土獲得の野望が、プロイセン首相 O.E.L.F. Bismarck によって挫折させられたことなどから、フランスはヨーロッパでの強国としての地位を傷つけられ、1870年、プロイセンに宣戦布告した。プロイセンを中心とする北ドイツ連邦・南ドイツ諸邦連合とフランス間の

戦争（普仏戦争）である。セダンの戦いで皇帝 Napoleon III 世が捕虜となったのを切っ掛けに、フランスでは、1870年、帝政から共和制に移行した。翌1871年、フランスは降伏し、休戦協定を結び、アルザス、ロレーヌがドイツ側に譲渡された。ついに国民的統一国家としてのドイツ帝国が建設された。普仏戦争での敗北が科学力の差と考えた Pasteur は、フランス科学の衰退論を主張した(1871)¹⁴。また、1867年にプロイセンのボン大学から送られた名誉博士号の学位証書を普仏戦争中に送り返し(1870)、Berthelot を含む化学者からなる、軍事技術に助言を与える政府の委員会を組織した¹⁴。

日本では、1853年の M.C. Perry 来航があり、日米修好通商条約という不平等条約締結(1858)につながった。1858年安政の大獄、1860年桜田門外の変、1863年薩英戦争、1864年英・米・仏・蘭四国連合艦隊下関砲撃事件、1867年大政奉還、1868年王政復古、明治元年、鳥羽・伏見の戦い、五カ条の誓文、1871年廃藩置県と、明治維新が慌ただしく成し遂げられた。

Henry Bessemer (1813-98, イギリス)は、クリミア戦争に刺激され、大砲の材質の改良を試みた。熔融銑鉄を入れた転炉に空気を炉底から吹き込み、その酸素で炭素を燃焼除



図 83 Henry Bessemer (1813-98, イギリス)による Bessemer 炉：スウェーデン、1958, #529.

去するとともに溶融銑鉄中のケイ素，マンガンを除去して鋼に変える，Bessemer 製鋼法(図 83)を，1853 年に発明した。製鋼に必要な時間と労働力が著しく下がり，製造費が切り下げられ，鋼の量産が初めて可能になった^{3,17,31,32}。

カナダの企業家 James Miller Williams (1818-90, カナダ)は，1858 年，オンタリオ州の南西部で最初の石油採掘に成功した。小規模な石油精製会社を設立し，灯油，アスファルト，船のコーキング剤などを製造した³³。一般に石油産業のパイオニアと言われている Edwin Laurentine Drake (1819-80, アメリカ)は，翌 1859 年，米国ペンシルベニア州タイタスビルで，初めて機械掘油井にて原油の大量採油に成功した(図 84)^{34,35}。Drake の成功は，オイルラッシュを引き起こした。ゴールドラッシュから 10 年後のことである。しかし，Drake 自身は特許が取れず，石油投機にも失敗し，ついには年金生活を送ることになってしまったということである³⁵。一方，John Davison Rockefeller (1839-1937, アメリカ)は，1863 年，クリーブランドで石油精製業を開始した。1870 年，オハイオ・スタンダード石油を設立し，後に石油王と呼ばれるまでになった。1882 年，スタ



図 84 Edwin Laurentine Drake (1819-80, アメリカ)による採油，石油化学工業 100 年：アメリカ，1959，#1134.

ンダード石油トラストを形成し，アメリカ石油業界を席卷した。明暗の分かれた石油化学産業の始まりであった。

電気技術者 Ernst Werner von Siemens (1816-92, ドイツ) は，1866 年に，自励式発電機を発明し (図 85)，翌年発表した³⁶。固定電磁石の前で円筒状電磁石を回転させ，機械エネルギーを電気エネルギーに変換した。Siemens は，発電機と電動機を製作し，急速に普及させた。それまでの H. Pxxi により 1832 年に発明された，永久磁石を用いる発電機では，電流の発生が弱く非能率的であった^{31,36}。発電機の実用化により，1870 年以降，スカンジナビアで水力発電が始まり，またナイアガラ瀑布の周りでは豊富な電力を用いた塩素と水酸化ナトリウムの製造が行われた。

Nikolaus August Otto (1832-91, ドイツ)は，1861 年の J.J.E. Lenoir によるガス機関の発明に刺激を受け，蒸気機関より効率の良いガス機関の開発を目指した。1864 年にオート商会を設立し，自由ピストン機関の製作に成功した (1866) (図 86)。翌 1867 年，パリ万博で，Lenoir 機関よりもガスの消費量がずっと少ないことが証明され，金賞を獲得した。渋沢栄一は，ガス機関を見て驚愕したに違いない。Otto は，1877 年，4 サイ



図 85 Ernst Werner von Siemens (1816-92, ドイツ)による自励式発電機発明 100 年：ドイツ，1966，#966.

クルガス機関「Otto 機関」を開発し、特許を取った。実用化された最初の内燃機関となった。

現在使われているような自転車の前後輪が同サイズで、後輪チェーン駆動型の「安全型自転車」がイギリスで 1880 年代に開発され、自転車の普及がすすんだ。1900-03 年、イギリスに留学していた夏目漱石(1867-1916, 図 87)は、自転車の練習に大いに苦勞したとのことである。「急な坂を下り女学生の列をかすめて塀にぶつかる。ハンドルを握りしめて急転回し後続の自転車を転倒させる。鉄道馬車と荷車との間をすり抜けようとして落車。大落 5 度, 小落はその数知らず」のサイクルライフであったという³⁷。「自転車日記」に詳しい。

11. 触媒化学工業のはじまり

触媒化学の散歩道に戻ろう。拡散の研究, コロイドの研究で有名な Thomas Graham (1805-69, イギリス)は、1866-69 年, Pd 触媒存在下での有機化合物の水素化を行った。水素で飽和した Pd スポンジやブラックは、高い水素化活性をもち、その体積の 930 倍もの水素を吸収することを見出した。また、脱水素, 分解, 重合にも活性を示すことを明らかにした^{1,25}。Hofmann は、白金線を 50°C



図 86 Nikolaus August Otto (1832-91, ドイツ)によるガス機関発明 100 年: ドイツ, 1964, #894.

以上に加熱後、空気中でアルコール蒸気に触れさせるとアルデヒドが生じるとともに赤熱し続けると報告した (1868)²⁵。純粋なアルミニウムの調製に初めて成功した (1854), Henry Etienne Sainte-Claire Deville (1818-81, フランス, 図 88)は H.J. Debray と、1874 年, Ir や Rh ブラック存在下, 低温でギ酸が水素と二酸化炭素に分解することを見出した²⁵。

発煙硫酸の需要は、染料工業の隆盛により非常に高まっていた。しかし、白金触媒を用いた接触法硫酸製造は、硫黄の燃焼や黄鉄鉱の焙焼でつくった二酸化硫黄中の不純物による白金触媒の被毒のため工業化に成功していなかった。化学者・企業家である Rudolph Messel (1847-1920, ドイツ)³⁸ は、1875 年、硫酸を白金上で分解し純粋な二酸化硫黄と酸素を製造し、それを用いて白金触媒上で三酸化硫黄を作った。ついで濃硫酸に溶かし、発煙硫酸を製造した。Messel は、イギリスで接触法硫酸工業を立ち上げ



図 87 夏目漱石(1867-1916): 日本, 1950, #482.



図 88 Henry Etienne Sainte-Claire Deville (1818-81, フランス): フランス, 1955, #760.

た³⁹。当時、発煙硫酸は、緑バン($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)を熱し、濃硫酸に三酸化硫黄の蒸気を溶かすことで作られていた³。ゲルマニウムの発見者でもある Clemens Alexander Winkler (1838-1904, ドイツ)は、硫酸製造触媒として高活性なアスベスト(図 89)担持白金触媒を開発したが(1875), 鉛室法で製造した硫酸の分解から得た原料ガスをを用いたので、経済上問題があった^{27,40}。ドイツ BASF 社(Badische Anilin und Soda Fabrik AG)の化学者 Rudolf Knietzsch (1854-1906, ドイツ)は、1875 年から接触法による SO_2 酸化触媒の開発を始めた。Winkler とともに硫酸製造白金触媒の被毒について研究し、ヒ素により強く被毒されることを見出した。Knietzsch は、 SO_2 の SO_3 への酸化反応は、化学平衡の観点から低温ほど有利であることを考慮し、さらに、黄鉄鉱(図 47)の酸化で得ていた原料 SO_2 の精製を注意深く行うことにより、品質の良い濃硫酸の接触法による製造に 1889 年にやっと成功した^{3,22,26,27}。

Pasteur らに学び、後にストラスブール大学の化学者・鉱物学者となった Charles Friedel (1832-99, フランス)は、James Mason Crafts (1839-1917, アメリカ)とともに、1877 年、触媒として無水塩化アルミニウムを用いて、芳香族炭化水素とハロゲン化アルキルの縮合反応によるアルキルベンゼンの合成法を開拓した。Friedel-Crafts 反応として有用で、芳香族ケトン、アルデヒド、アミドの合成にも応用され、現在に至っている^{3,25,41}。

Perkin による染料「モーブ」の合成に続いて、アリザリンの合成など染料工業は非常に盛んになった。Baeyer (図 68) は 1880 年にオルトニトロ桂皮酸を原料として、イン

ジゴの合成に成功した。しかし、BASF 社とヘキスト社が合成を試みたが、Baeyer の合成法は工業的製造には適していなかった³。BASF は、1890 年代初めに Karl Heumann (1850-94, ドイツ)が開発したナフタレンからアントラニル酸を経由するインジゴ合成を試みた。ナフタレンのフタル酸への酸化にクロム酸を用いたが、製造原価が高く、大きな障害となった。しかし、酸化剤として濃硫酸を用い、しかも偶然ではあるが、水銀が触媒となることが BASF の技術者 Eugen Sapper (1858-1912, ドイツ)により発見され、BASF は、1897 年、インジゴの工業的製造に初めて成功した^{26,42-44}。合成インジゴの出現でインド等における藍の栽培は大打撃を受けた³。触媒の発見が、工業化のキーテクノロジーとなった一例である。

Alfred Bernhard Nobel (1833-96, スウェーデン, 図 90)は、父親が事業で破産した年に、ストックホルムで生まれた。1842 年、父親が事業立て直しに成功したサンクト・ペテルスブルクに移住し、そこで家庭教師について語学(英, 仏, 独, 露)と工学を学んだ。1850-52 年、ニューヨーク, ヨーロッパに外遊する機会を得た。パリでは、ニトログリセリンを発明(1847)した Ascanio Sobrero (1812-88, イタリア)⁴⁵にも出会い、火薬に興味を持った^{46,47}。地雷の製造を手掛けた父親は、クリミア戦争(1853-56)でロシアが敗戦



図 89 アスベスト:ギリシャ, 1980, #1367.

し、再度破産した。Nobel は、スウェーデンに戻り、1862 年から、安全で、しかもその爆発力を十分に発揮する、ニトログリセリンを用いた火薬の研究を始めた。当時、火薬は鉄道工事、トンネル工事、鉱山、運河工事などで大きな需要があった。1864 年には、雷酸水銀を用いた雷管を発明し、特許を取得した。さらに、安全性を高めるため、25%の珪藻土に 75%のニトログリセリンを吸収させた「ダイナマイト」の発明を 1867 年に成し遂げた^{3,31,32,46-48}。ダイナマイトの生産量は、1867 年には 11t/y であったが、数年のうちに 30 倍にもなった⁴⁷。1875 年には、93%ニトログリセリン、7%コロジオンからなる「エキストラダイナマイト」(プラスチックゼラチン)を発明した^{46,47}。ダイナマイトよりもさらに安全、小型である上、爆発力が強く、水中でも利用可能であった。Nobel は、さらに研究を進め、ニトログリセリンを主体とする無煙火薬「バリスタイト」(Ballistite)を 1887 年に発明した^{46,47}。バリスタイトは銃や大砲の火薬として用いられた。

爆薬以外にも Nobel は事業を行い、1878 年以降、兄らとともにバクーで石油の掘削を行っている(図 91)⁴⁷。第 1 次世界大戦前の工業の拡張期に大きな利益を生んだ³。

Nobel は、ニトログリセリンを安全に利用できる技術の開発により土木工事で非常に大きな貢献を行った。しかし、ダイナマイトやバリスタイトの軍事利用が強調され、心ならずも「死の商人」と呼ばれるようになった⁴⁷。しかし、Nobel は、むしろ人道主義者であったというべきであろう。「武器を置け(Lay down Arms)」という本を著した B. von Suttner が 1892 年に平和会議を行う時、その資金を提供しているし⁴⁷、何よりも Nobel の遺言が彼の本心を表している。妻子の無か



図 90 Alfred Bernhard Nobel (1833-96, スウェーデン): スウェーデン, 1946, #380.



図 91 Nobel 家族によるバクー油田開発, 左より Ludwig Nobel, Robert Nobel, P. Bilderling, Alfred Nobel : アゼルバイジャン, 1994, #418.

った Nobel は、死の前年(1895)、遺産の利子を、人類に最も著しく貢献した人に賞として、5分の1ずつ与えるよう遺言した。その分野は、物理学、化学、生理学・医学、文学、平和である。1901年に最初のノーベル賞(図92)授与が行われた。

12. van't Hoff と化学反応

ドイツの物理化学者 Horstmann は、1869年に NH_4Cl の分解平衡が、Clausius-Clapeyron の式で表されることを明らかにした。さらに、1873年には、化学平衡を熱力学に基づき考察した^{49,50}。 NH_4Cl など固体の気体生成物への分解反応や溶液での無機反応を取り扱った。化学平衡ではエントロピーが最大になるとし、反応、 $\text{A} + \text{B} \leftrightarrow \text{A}' + \text{B}'$ について、Waage-Guldberg による質量作用の式 $apq = p'q'$ を導き(p, q などは濃度、 a は温度のみに依存する定数)、化学平衡に熱力学を正しく適用した最初の例とされている⁵⁰。1877年には、固体のガスへの分解反応 ($\text{S} \leftrightarrow m\text{A}_2 + n\text{A}_3$) の平衡では、式、 $\text{P}_2^m \times \text{P}_3^n = d$ (P は圧力、 d は定数)、を導き、解析した。 n, m は量論数で、初めて平衡の式の冪数に、理論的に正しい量論数を用いた⁵¹。Gibbs は1875-78年に化学熱力学の体系を確立し、化学平衡を自由エネルギーの観点から纏め上げた⁵²。Horstmann のエントロピーに基づい



図 92 1901年に最初のノーベル賞授与、手前より W.K. Röntgen, R.S. Prudhomme, E. von Behring, J.H. van't Hoff: スウェーデン, 1961, #603.

た研究は、残念ながら、Gibbs の壮大な化学熱力体系に飲み込まれ、忘れられてしまった⁵⁰。しかし、Horstman は明らかに、化学熱力学の創始者の一人である。

Jacobus Henricus van't Hoff (1852-1911, オランダ, 図93)は、反応速度論の確立と熱力学の適用により、化学反応の理解に大きく貢献した。少し横道にそれるが、少々詳しく紹介してみたい。Van't Hoff は、1852年ロッテルダム の裕福な家庭に生まれた。デルフト工科大学を1871年に卒業したが、化学をより深く学ぶためライデン大学に移り、1872年にはボンの Kekulé の研究室、翌年にはパリの有機化学者 Charles Adolphe Wurtz (1817-84, フランス) の研究室に学んだ後、ユトレヒト大学の E. Mulder の下で研究を行った。1874年12月に「シアノ酢酸とマロン酸の合成」に関する論文で学位を取得した⁵³。学位取得前9月に、炭素四面体理論の論文をオランダ語で発表した。若干22歳であった。翌1875年5月、内容を補充し、フランス語で論文を発表した。光学異性体は、四つの異なる原子あるいは基が結合している不斉炭素原子の存在によることを提案した。四面体構造に基づき、他にも幾何異性体が生じることを予測している。1874年11月に Joseph Achille Le Bel (1847-1930, フランス)は、van't Hoff の論文に遅れること2か月後に、不斉炭素原子の存在が光学活性



図 93 Jacobus Henricus van't Hoff (1852-1911, オランダ): オランダ, 1991, #798.

と関係しているとする論文を、フランス語で独立に発表した。ただ、論文は簡素で、しかも必ずしも炭素四面体構造など明確な構造モデルは提出していない^{53,54}。しかし、同一時期に、同一の画期的な理論が出される事例が多いのには改めて驚かされる⁵⁵。Van't Hoff は、1876 年からユトレヒト獣医学で教職についた。

Van't Hoff の提案した四面体構造は、当時、極めて意表を突く仮説であった。しかし、多くの科学者は、炭素四面体構造は当時の物理法則に反するとして、その存在の可能性を否定した⁵⁶。特に、実験有機化学分野で著名であり、*Journal für praktische Chemie* の編集者を務めていた Kolbe による批判は辛辣であった(1877)。曰く、「科学に狂気じみた観念を持ち込む、えせ科学者による『最新』の化学は、『自然科学』に対する侮辱以外の何物でもない」⁵⁷、「ユトレヒトの獣医学学校の van't Hoff は、本物の化学研究がお好みではないようである。ギリシャ神話の天馬、ペガサス(明らかに獣医学学校で借りたものだが)に跨り、化学のパルナッソス山頂に向かって果敢に飛んでいく間に、彼には原子が宇宙空間で如何に配列されているように見えるかを、論文の中で言い触らすのが良いと考えている」、云々^{3,42,57}。Kolbe は、翌年(1878)には、Kekulé の化学構造論をも批判している⁵⁷。ただ、このような批判は、Kolbe の偏執狂的な性格のみによるものではない。1830 年代終わり頃には、化学の分野にも Comte らにより主張された実証主義思想が広がり始めていた。1840 年代には、フランスやイギリスの化学者を中心として、その存在を実証できない原子、分子などの概念を避け、原子量の代わりに当量を用いるよ

うにもなっていた⁵⁸。Liebig も理論から撤退し、農芸化学への応用に向かったのも、それが一因かも知れない(図 80)。Kolbe が van't Hoff の仮説を批判したのは、そのような時代背景があったことを忘れてはならない⁵⁷。後に Ostwald も原子論を激しく攻撃した。

Van't Hoff は、1878 年、アムステルダム大学の教授に就任したが、その就任演説で、多くの歴史上の科学者の例を引きながら、科学研究における「想像力 (imagination)」の重要性を強調した⁵⁹。想像力とは、それにより科学の課題の因果関係を大変明確にし、事物の本質がまるで直接観察されるかのように心に描く能力を表すとした。Van't Hoff は、Davy が想像力に優れた人物であることを述べた後、科学史家の M. Cuvier による Vauquelin (図 31) と Davy の研究評価と比喩を取り上げ、「前者は多くの重要な発見を成し暗闇の隅を照らしたが、後者は燃え盛る松明をもって、オオタカのように舞い上がり、物理と化学の大きな領域を照らした」と述べ、講演を締めくくっている⁵⁹。前者を Kolbe に後者を自分自身に譬えたかどうかは別として、想像力逞しい van't Hoff は、Kolbe の批判に適格に応えた。

Van't Hoff は、1877 年、化学平衡と反応速度の問題を検討した。正・逆両反応速度が等しい時に平衡になるとした動的化学平衡の考えから質量作用の法則を Waage-Guldberg とは独立に見出した^{3,60}。Van't Hoff は、Bertholet と Sait-Gilles のエステル化反応データの解析から、 $[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]/[\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2][\text{H}_2\text{O}] = 1/4$ となることを示した。Waage-Guldberg も 1879 年に、動的化学

平衡の考えに基づき⁶¹、同じ式に辿り着いた³。Horstmann は、1873 年に熱力学的考察から、質量作用の法則を導いていた。しかし、Waage と Guldberg は、1867 年に、動的化学平衡から質量作用の法則を導出したとして、その優先権を主張した。ただ、彼らの研究は、1879 年頃まで、一般には知られていなかった³。Van't Hoff は、1884 年、名著“Études de Dynamique Chimique(化学動力学の研究)”を刊行し、化学反応速度論、動的化学平衡、平衡定数の温度依存性(平衡移動の原理)、親和力などを熱力学の原理に基づいて論じた⁶²。化学反応にあずかる分子数で反応を分類し、反応次数と反応速度定数の求め方を詳述した。ただ、現在用いている 1 次、2 次反応などの名称と異なり、誤解を生みやすい 1 分子、2 分子(uni-, bi-moléculaire)反応などと呼んでいる。さらに、化学反応に及ぼす諸因子を明らかにし、反応器の図とともに、正確な反応速度測定のための条件を示した。熱力学原理より、平衡定数 K の温度依存性は、 $d\ln K/dT = q/(2T^2)$ と表され(q : 反応熱)、また反応速度定数 k の温度依存性は、 $d\ln k/dT = (A/T^2) + B$ で与えられることを示した。また、蒸発、相転移などの平衡にも応用を広げている。この研究の後、反応速度に興味を持たれるようになった。なお、動的平衡を表すための記号 \rightleftharpoons は、現在よく用いられているが、van't Hoff が初めて用いた記号である。

1877 年の W. Pfeffer による浸透圧 Π が溶質の濃度に比例するという発見に続いて、van't Hoff は、非電解質の希薄溶液について、気体の状態方程式同様、 $\Pi V = nRT$ で表せることを 1885 年に報告し⁶⁰、希薄溶液中の溶質分子と気体分子の関係について議論した。

分子量決定に利用できる、重要な式であった。さらに、電解質については、 n の代わりに in とし、因子 i を導入する必要があることを示した³。

19 世紀末には、空気を含め気体の液化に関する研究が進んだ。1869 年には、臨界温度の概念が、イギリスの化学者 T. Andrews により定式化された。気体の挙動の、高圧、低温での理想気体の式からのずれは、1873 年 Johannes Diderik van der Waals (1837-1923, オランダ, 図 94)により、いわゆる「van der Waals の状態方程式」として提出された。気体分子間の相互作用と気体分子の容積を考慮した式であった。1895 年には、Joule-Thomson 効果を用い、ドイツの Linde らにより液体空気が大量に製造されるようになった³。

鉱山学校の教授であった Henry Louis Le Chatelier (1850-1936, フランス)は、セメントや合金の研究を続けていたが、1884 年に、いわゆる Le Chatelier の原理を発表した^{3,63}。化学平衡に及ぼす温度の影響を示した van't Hoff による平衡移動の原理を包含する原理であった。しかし、彼らの化学平衡への熱力学応用に先行する、さらに包括的かつ詳細な研究が、アメリカで既に報告されていた。

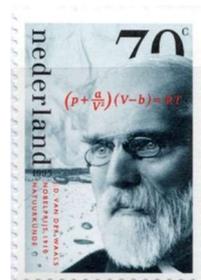


図 94 Johannes Diderik van der Waals (1837-1923, オランダ)と状態方程式：オランダ, 1993, #841.

Josiah Willard Gibbs (1839-1903, アメリカ, 図 95)は, エール大学を 1858 年に卒業し, 同大学で 1863 年に学位を取得した。学位論文の題名は, 「平歯車の歯の形状について」である。丁度, 南北戦争の最中であった。因みに, 1701 年に創設されたエール大学は, アメリカで最初の博士課程コースを設け, 1861 年に最初の学位を授与した¹¹。Gibbs は, 3 年間エール大学でラテン語と物理の講師を務めた後, 1866 年からパリ, ベルリン, ハイデルベルクで数学と物理を学んだ。1869 年に帰国後, 1871 年よりエール大学の数理物理学教授(最初の 9 年間は無給)となり, 終生務めた⁶⁴⁻⁶⁶。人柄は, 聡明, 控えめ, 内省的な性格であり, 研究熱心であった⁶⁵。熱力学を化学平衡へ応用した Gibbs による論文 “On the Equilibrium of Heterogeneous Substances” は, 1876-1878 年, 2 部に分けてコネチカット科学アカデミーの紀要に発表された⁵²。この論文で, 熱力学体系を包括的かつ厳密に構築し, Gibbs-Helmholtz 自由エネルギーおよび化学ポテンシャルの概念, Gibbs-Duhem の式, Gibbs の吸着(absorption)式⁶⁷, さらに Gibbs の相律などについて詳細に議論した^{52,65}。しかし, 抽象的な数学的取り扱いの上, 簡潔な説明のため, アメリカの物理学者, 化学者には, 内容が理解できず, ヨーロッパでも Maxwell 以外は, 当初その重要性を認識できなかったという^{3,64,66}。ただ, その Maxwell は 1879 年に 48 歳で亡くなった。その後, Ostwald や van't Hoff らによりその重要性が再認識された。Gibbs の論文をドイツ語に翻訳(1892)した Ostwald は, 「Gibbs の研究は, 一般化学に 100 年間耐える骨格と内容を与えた」と評価したという⁶⁴。Ostwald は, Gibbs に, 自分の編集

する Z. Phys. Chem. への論文投稿依頼, 彼の改訂論文の通常雑誌への投稿依頼, 翻訳許諾依頼などをしたが, なかなか応じてもらえなかった。その際に二人の間で交わされた手紙(1887-1895)が残されており, 興味深い⁶⁴。Le Chatelier は, Gibbs の論文を 1899 年フランス語に翻訳した。Gibbs は, 化学熱力学を築き, 物理化学に重要な基礎を与えた。続いて Gibbs は, 統計力学の研究に進み, 統計力学の一般形式を確立した。

1880-1890 年代では, アメリカ人のドイツ留学はピークに達した。ドイツの最前線の学問を, アメリカの大学で研究と教育に導入した。アメリカの大学で学んだあと, ドイツの有名教授の下で博士号を取得するケースが多かった。ライプツィヒ大学の Ostwald 研究室に留学したアメリカ人学生は 1889-1904 年の間で 43 名にも上る⁵⁸。アメリカでは, 19 世紀末までには, 実用技術ばかりでなく科学における高等研究体制の拡充が進み, 新しい学問が花開いた¹¹。

エコール・ポリテクニク出身の水文学者であり化学者でもあった Clément Georges Lemoine (1841-1922, フランス)は, 1877 年, 反応, $2\text{HI} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$, について平衡と触媒の問題に関し重要な発見を行った。まず, 反応がヨウ化水素から始まろうが, 水素—ヨウ

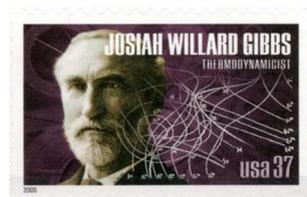


図 95 Josiah Willard Gibbs (1839-1903, アメリカ): アメリカ, 2005, #3907.

素から始まろうが、同じ平衡になることを見出した。さらに、平衡に達する時間は、温度に強く依存し、265°Cでは数か月、350°Cでは数週間かかるが、440°Cでは2、3時間で済み、また、平衡組成に及ぼす反応圧の影響はないことを示した。水素とヨウ素の分圧の積をヨウ化水素の分圧の2乗で割ると定数になることも明らかにした。さらに、白金スポンジ触媒を用いて、350°Cで反応を行い、触媒の存在により平衡組成は変化しないという、非常に重要な知見も得た^{3,19,25,68}。注目すべき研究である。

参考文献

- 1) 廣田鋼蔵, “触媒化学の発展史 (その一)”, 表面, 16 (1978) 219.
- 2) 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.
- 3) 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.
- 4) Encyclopædia Britannica, “Alkali Manufacture”, Vol 1, (1911). https://en.wikisource.org/wiki/1911_Encyclop%C3%A6dia_Britannica/Alkali_Manufacture.
- 5) J.A.R. van Veen, “What’s New? On the Development of Sulphidic HT Catalysts before the Molecular Aspects”, *Catal. Today*, 292 (2017) 2.
- 6) A. Mittasch, “Early Studies of Multicomponent Catalysts”, Translated to English by W. Frankenburg, *Adv. Catal.*, 2 (1950) 81.
- 7) S. Motupally, D.T. Mah, F.J. Freire, J.W. Weider, “Recycling Chlorine from Hydrogen Chloride: A New and Economical Electrolytic Process”, *Electrochem. Soc. Interface*, (1989) 321.
- 8) K. Seki, “Development of RuO₂/Rutile-TiO₂ Catalyst for Industrial HCl Oxidation Process”, *Catal. Surv. Asia*, 14 (2010) 168.
- 9) W. Ostwald, “Berzelius’ Jahrebericht and the International Organization of Chemists” (Composed in 1908), Translated by R.E. Oesper, *J. Chem. Educ.*, 32 (1955) 373.
- 10) 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.
- 11) 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.
- 12) M.D. Saltzman, “Chemical Societies and their Journals: What can be Learned about the State of Chemistry from an Analysis of the First Volumes of these Journals”, *Bull. Hist. Chem.*, 31 (2006) 19.
- 13) 甲賀宣政, ”化学命名論”, 東京化学會誌, 1 (1880) 18.
- 14) 小山慶太, 「科学史人物事典」中央公論社, 2013.
- 15) 伊藤俊太郎 編, 「現代科学思想事典」, 講談社現代新書, 1971.
- 16) アインシュタイン, インフェルト, 「物理学はいかに創られたか：初期の観念から相対理論及び量子論への思想の発展」(石原純 訳), 岩波新書, 1940.
- 17) 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.
- 18) 小山慶太, 「科学史年表」中央公論社, 2003.
- 19) A. Comte, “Birth of the Catalytic Concept”, *Catal. Lett.*, 67 (2000) 1.

- 20) L.B. Hunt, "The Ammonia Oxidation Process for Nitric Acid Manufacture: Early Developments with Platinum Catalysts", *Platinum Metals Rev.*, 2 (1958) 129.
- 21) J.G. Smith, "Frédéric Kuhlmann: Pioneer of Platinum as an Industrial Catalyst", *Platinum Metals Rev.*, 32 (1988) 84.
- 22) S. A. Topham, "The History of the Catalytic Synthesis of Ammonia", *Catalysis*, 7 (1985), 1.
- 23) E. Cook, "Peregrine Phillips, The Inventor of the Contact Process for Sulphuric Acid", *Nature*, 117 (1926) 419.
- 24) 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.
- 25) P. Sabatier, "La Catalyse en Chimie Organique", Librairie Polytechnique, Ch. Bérangér, Paris et Liège, 1913, 2nd Edition, 1920, "Catalysis in Organic Chemistry"; Translated to English by E.E. Reid, D. van Nostrand, New York, 1922.
- 26) 廣田鋼蔵; "触媒化学の発展史 (その二)", 表面, 16 (1978) 360.
- 27) 道野鶴松編, 「化学技術史」朝倉書店, 1965.
- 28) D.N. トリフォノフ, V.D. トリフォノフ, 「化学元素—発見の道」(坂上正信, 日吉芳朗 訳) 内田老鶴圃新社, 1994.
- 29) F. Bagnoli, R. Livi, "Michael Faraday: A Virtuous Life Dedicated to Science", *Substantia*, 2 (2018) 121.
- 30) E. Croddy, J.J. Wirtz, "Weapons of Mass Destruction: An Encyclopedia of Worldwide Policy, Technology, and History", ABC-CLIO, 2005.
- 31) 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
- 32) 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.
- 33) F. Habashi, "The First Oil Well in the World", *Bull. Hist. Chem.*, 25 (2000) 64.
- 34) M.D. Saltzman, "The Art of Distillation and the Dawn of Hydrocarbon Society", *Bull. Hist. Chem.*, 24 (1999) 53.
- 35) V. Packard, "History of Drake Oil Well", Dedication Ceremony, Titusville, Pennsylvania, 1979, The American Society of Mechanical Engineers.
- 36) J. Bähr, "Werner von Siemens", Lifelines, Vol. 5, Siemens Historical Inst., Berlin, 2016.
- 37) 毎日新聞, 余録, 2020年6月26日.
- 38) E.H.A., "Obituary: Dr. Rudolph Messell F.R.S.", *Nature*, 105 (1920) 270.
- 39) R.L. Burwell Jr., "Heterogeneous Catalysis before 1934", *ACS Symp. Ser.*, 222 (1983) 3.
- 40) 川井 雄, "金属触媒作用についてのテラーの活性中心説", 化学史研究, 10 (1983) 75.
- 41) I. Fecheté, Y. Wang, J.C. Vedrine, "The Past, Present, and Future of Heterogeneous Catalysis", *Catal. Today*, 189 (2012) 2.
- 42) 山岡 望, 「化学史傳」内田老鶴圃新社, 1968.
- 43) W. Ostwald, "Catalysis", *Nature*, 65 (1902) 522.
- 44) カール・ホルダーマン, 「化学の魅力: カール・ボッシュ: その生涯と業績」

- (和田野基 訳), 文陽社, 1964.
- 45) L.C. Holms, F.J.D. DiCarlo, "Nitroglycerin: The Explosive Drug", *J. Chem. Educ.*, 48 (1971) 573.
- 46) S. Lindqvist, "A Tribute to the Memory of Alfred Nobel; Inventor, Entrepreneur, and Industrialist (1833-1896)", The Royal Swedish Academy of Engineering Sciences, 2001.
- 47) J.E. Jorpes, "Alfred Nobel", *J. Chem. Educ.*, 37 (1960) 328.
- 48) A. サトクリフ, A.P.D. サトクリフ, 「エピソード科学史 I 化学編」(市場泰男 訳) 現代教養文庫, 1971.
- 49) A. Horstmann, "Primary Documents; The Theory of Dissociation, Ann. Chem. Pharm., 170 (1873) 192", *Bull. Hist. Chem.*, 34 (2009) 76.
- 50) W.B. Jensen, "August Friedrich Horstman and the Origins of Chemical Thermodynamics", *Bull. Hist. Chem.*, 34 (2009) 83.
- 51) E.W. Lund, "Guldberg and Waage and the Law of Mass Action", *J. Chem. Educ.*, 42 (1965) 548.
- 52) J.W. Gibbs, "On the Equilibrium of Heterogeneous Substances", *Trans. Connecticut Academy of Arts and Sciences*, 3 (1875/76) 108 and 3 (1877/78) 343.
- 53) H.S. Van Klooster, "Van't Hoff (1852-1991) in Retrospect", *J. Chem. Educ.*, 29 (1952) 371.
- 54) J. Van Houten, "A Century of Chemical Dynamics Traced through the Nobel Prizes, 1901: Jacobus Van't Hoff", *J. Chem. Educ.*, 78 (2001) 1570.
- 55) P. Walden, "The Problem of the Duplication in the History of Chemical Discoveries", *J. Chem. Educ.*, 29 (1952) 304.
- 56) A. Sementsov, "The Eighties Anniversary of the Asymmetric Carbon Atom", *Amer. Scientist*, 43 (1955) 97.
- 57) A.J. Rocke, "Kolbe versus the Transcendental Chemists: The Emergence of Classical Organic Chemistry", *Ambix*, 34 (1987) 156.
- 58) J.S. Rowlinson, "The Border between Physics and Chemistry", *Bull. Hist. Chem.*, 34 (2009) 1.
- 59) O.T. Benfey, "The Role of Imagination in Science, Van't Hoff Inaugural Address", *J. Chem. Educ.*, 37 (1960) 467.
- 60) W.A.E. McBryde, "Profiles in Chemistry: J.H. van't Hoff", *J. Chem. Educ.*, 64 (1987) 573.
- 61) J. Quílez, "The Role of Theories in Early Studies of Chemical Equilibria", *Bull. Hist. Chem.*, 31 (2006) 45.
- 62) J.H. van't Hoff, "Études de Dynamique Chimique", Frederik Muller & Co., Amsterdam, 1884.
- 63) R.E. Oesper, "The Scientific Career of Henry Louis Le Chatelier", *J. Chem. Educ.*, 8 (1931) 442.
- 64) J. Johnston, "Josiah Willard Gibbs, An Appreciation", *J. Chem. Educ.*, 5 (1928) 507.
- 65) S. Rosen, "J. Willard Gibbs (1809-1903): A Modest Genius", *J. Chem. Educ.*, 60 (1983) 593.
- 66) C.E. Moore, "The Ostwald-Gibbs

Correspondence: An Interesting
Component in the History of the Energy
Concept”, *Bull. Hist. Chem.*, 27 (2002)
114.

- 67) 小野嘉夫, 鈴木 勲, 「吸着の科学と応用」, 講談社サイエンティフィック, 2003.
- 68) B. Lindstrom, L. J. Pettersson, “A Brief History of Catalysis”, *CatTech*, 7 (2003)
130.

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)