

## 触媒化学の歩みをめぐる散歩道 (5/9)

岡本康昭

## 13. Ostwald と触媒の定義

Wilhelm Ostwald (1853-1932, ドイツ, 図 96) は, 1853 年に, リガ (ロシア, 現ラトビア) で生を受けた<sup>1</sup>。リガは, ドイツ人によって 12 世紀末に町の建設が始まった工業都市であった。ギムナジウムでラテン語, 仏語, 英語, 露語, 数学, 物理, 化学を学んだ後, 1872 年ドルパット (タルテュ, 現エストニア) 大学に入学した。1876 年, 論文“体積: 化学研究”で修士号を取得した<sup>2</sup>。Ostwald は, 酸の親和力に興味を持っていたが, 当時 Thomsen は, 熱量計を用いて酸-塩基間の中和反応熱を測定することにより, 酸の相対的親和力の決定を行っていた<sup>2,3</sup>。Ostwald は, 溶液の研究には, 濃度に影響を与えない測定が必要であると考え, 1877 年, 中和に伴う体積変化を極めて精密に測定し, 酸の親和力, すなわち酸強度を推定した。翌年, Thomsen の酸の序列と一致することを報告した<sup>3</sup>。1878 年には, 密度, 屈折率の測定による酸の相対親和力決定の研究で, 学位を取得した。25 歳であった<sup>2</sup>。1877 年から, ドルパット大学で無給講師として研究を続けた<sup>1</sup>。

Ostwald は, 1882 年, リガ工科大学化学教授の職を得た。新しい研究室設立のため, クリスマス休暇を利用してドイツへ旅行し,

ライプツィヒ大学の Kolbe をも訪問している。また, 熱力学の勉強をし, Gibbs の研究<sup>4</sup>について知ったのはこのころであったという<sup>1</sup>。Ostwald による物理化学分野の端緒となる教科書“Lehrbuch der allgemeinen Chemie”の執筆に着手したのは, 1880 年であり, 第 1 巻の前半は 1883 年に上梓された。第 1 巻の後半と第 2 巻は, 1886 年に出版されている。Van't Hoff が“Études”を発表したのは, 1884 年である<sup>5</sup>。新しい科学の領域として生まれつつあった物理化学の象徴となる書物が, ほぼ同時期に出版されたのは興味深い。しかし, 両書とも, まだ「物理化学」という名称を使ってはいない。

リガ工科大学で, Ostwald は, 化学親和力を評価するため, 酸触媒反応の速度論的研究に着手した。1850 年の Wilhelmy の研究<sup>2,6,7</sup>では, 反応温度が実験中に変化 (14.5-



図 96 Wilhelm Ostwald (1853-1932, ドイツ): シェラレオネ, 1995, #1846c.

18°C) していた問題を改善するため、恒温槽を製作した。1883年、Ostwaldは、アセトアミドの酸触媒による加水分解反応結果を報告した<sup>8</sup>。反応温度は、65°Cと100°Cであった。用いた酸は、無機酸、有機酸を含む17種である。反応速度がアミドおよび酸の濃度にそれぞれ一次反応であることを示し、速度定数を求め比較した。1883年の第2報では、酢酸メチルの酸触媒による加水分解反応(25°C)を報告している<sup>9</sup>。用いた酸は、33種類である。反応速度は、エステルおよび酸の濃度に関し、それぞれ1次で表されることを確認した後、速度定数を比較した。Ostwaldは、1884年から蔗糖の酸触媒による転化反応速度(25°C)を、旋光計を用いて測定し、32種の酸について検討した<sup>10</sup>。転化反応速度定数は、酢酸メチルの加水分解反応の速度定数と比例することを報告した。反応速度定数が、酸の親和力の強さの尺度となると考えた。

当時ウプサラ大学(図97)の学生であった Svante August Arrhenius (1859-1927, スウェーデン, 図98)は、1884年に提出した学位論文で、「電離説」を提案した。当時は、電流が流れている時だけ、イオンが生じると信じられていたので、良い評価を得ることができなかった<sup>3</sup>。Arrheniusは、何人かの著名な科学者に電離説に関する意見を求めた。Ostwaldは、1884年、論文を受け取り、目を



図97 ウプサラ大学創立500年: スウェーデン, 1977, #1208.

通したが、最初は馬鹿げた話だと批判的であった。しかし、何度か読み返しているうちに、Arrheniusが酸や塩基の親和力測定の簡単な方法を提供していることに気付き、その重要性をやがて認識した<sup>1</sup>。リガには、電気伝導度測定の装置がなかったが、数日の内に急いで製作した。早速、手元に持っていた全ての酸の伝導度の測定を行った<sup>1</sup>。結果は、反応速度定数などから求めた酸の親和力と伝導度の測定結果は驚くほどよく一致した<sup>11,12</sup>。Ostwaldは、Arrheniusの電離説を支持するようになり、丁寧な手紙を返信したのみならず、ウプサラにArrheniusを訪ねた。Ostwaldは、彼をリガの自分の研究室に招いた<sup>3</sup>。因みに、この少し後、1886年、Ostwaldは、van't Hoffの"Études"に目を通す機会があり、van't Hoffが化学熱力学で行っていることを知り驚いたという<sup>1</sup>。

Ostwaldは、引き続き1887年、塩基触媒を用いた酢酸メチルの加水分解反応に関し、反応速度定数と有機、無機塩基(17種)の電気伝導度との間にも、見事な比例関係があることを示した<sup>13</sup>。塩基の親和力の定量化にも成功した。1888年には、酸化還元反応に対する酸の添加効果を報告した<sup>14</sup>。この論文では化学式は、 $\text{HBrO}^3 + 6\text{HJ} = \text{HBr} + 3\text{H}^2\text{O} + 6\text{J}$ 等と一貫して上付きで表記されている。勿論Jはヨウ素であり、上付きは誤



図98 Svante August Arrhenius (1859-1927, スウェーデン): スウェーデン, 1959, #547.

植でもないようだ。Berzelius の用いた化学式の表記法に従ったのであろうか。因みに、1834 年から、Liebig が化学式に下付きを用い始めていた<sup>15</sup>。Ostwald は、1890 年には、自触媒反応の研究にも力を注いだ。Ostwald の研究グループでは、留学生 James Walker (1863-1935, イギリス)が、有機塩基 (1889)あるいは有機酸(1895) を触媒とする酢酸メチルの加水分解反応を用いて、それぞれの酸や塩基の親和力を決定した<sup>2</sup>。さらに、Joseph Ellis Trevor (1864-1941, アメリカ)は、蔗糖の転化反応を 100°Cで行うことにより弱い有機塩基の親和力を測定できることを示した(1892)<sup>2</sup>。Ostwald の研究室では、電離説が早くから取り入れられ、弱い酸や塩基は部分的にのみイオン化しており、反応速度は生成した水素イオンや水酸イオンの濃度に関連付けられると考えられていた<sup>16</sup>。Ostwald は、酸や塩基の「親和力」の化学動力学に基づく定量化に興味を持っており、それらの触媒作用という視点から研究を行った訳ではない。実際、一連の論文中<sup>8-14</sup>には、「触媒(作用)」とは記述されてもいない。

Ostwald は、1886 年、世界で初めての物理化学に焦点を当てた雑誌、*Zeitschrift für physikalische Chemie* の創刊にやっときつめた。1887 年 2 月に第 1 号が発刊された。Ostwald が編集者であり、van't Hoff は共同編集者として名を連ねた。19 世紀後半、化学の本流は有機化学であり、物理化学の分野に特化した雑誌を開いてみる読者はいないと大部分の科学者は考え、多くの出版社は難色を示していた。しかし、ライプツィヒの Engelmann という出版社が刊行を引き受けた<sup>1</sup>。当時、物理化学分野を切り拓く研究

を行っていたのは、オランダの van't Hoff、ドイツ人ではあるがロシアのリガにいた Ostwald、そしてスウェーデンの Arrhenius と、いずれも化学の中心地ドイツから外れた地域で研究していた化学者達であったのは、興味深い。因みにアメリカ化学会で *Journal of Physical Chemistry* が創刊されたのは、1896 年である。科学の専門分野の細分化が急速に進行していくことになる。

*Z. Phys. Chem.* 創刊号(1887)に掲載された論文には、van't Hoff による浸透圧の法則 ( $\Pi V = nRT$ )、Arrhenius の電離説など重要論文が含まれている。翌年には、電離説と化学平衡論を組み合わせた、Ostwald による弱酸、弱塩基における希釈率の論文も掲載された。

Arrhenius は、1889 年に、反応速度の温度依存性を表す、いわゆる「Arrhenius の式」と活性化エネルギーの概念を提出した<sup>18,19</sup>。Van't Hoff による「*Études*」に報告されているデータを含め、報告されていた 8 組の反応速度の温度依存データを解析し直し、Arrhenius は反応速度定数の温度依存性が、 $k(T_1) = k(T_0) \exp\{C(T_1 - T_0)/T_1 T_0\}$ で表されることを示した<sup>18</sup>。現代風に書き直せば、 $k(T) = A \exp(-C/T)$ となり、いわゆる Arrhenius の式である。8 組のデータは、著者によりそれぞれ別々の温度依存性を表す式が提案されていた<sup>20</sup>。Van't Hoff は、 $d \ln k/d T = A/T^2 + B$  の式を理論的に提案しており、Arrhenius の式に近い。しかし、彼は実際、測定された反応速度定数の温度依存性を  $\log k = aT - b$  の形などで表されるとしており、Arrhenius の式を提案していない。残念ながら、8 組のデータとも、温度変化がせいぜい数十度で

あり、狭い温度範囲であれば、パラメータさえ選べば、いずれの式を用いても表し得た。

Arrhenius は考察を進め、彼が扱った酸触媒を用いた蔗糖の転化反応では、「活性な蔗糖」と通常の「不活性な蔗糖」が存在し、その間に平衡が成り立っていると考えた<sup>18</sup>。

Arrhenius は、平衡に関する van't Hoff の式から、 $d\ln k/dT = q/RT^2$  ( $q$  は、両蔗糖間の標準エンタルピーの差)で表されると推察した<sup>18,20</sup>。活性な蔗糖の状態が、今風に「遷移状態」と解釈すれば、活性化エネルギーとなる。後に、 $k(T) = A \exp(-E_a/RT)$ と表されるようになった。Arrhenius は、反応速度の温度依存性の原因にも踏み込んでいる。しかし、Arrhenius の式がすぐに受け入れられた訳ではなかった。1899 年、物理化学者 Max Ernst August Bodenstein (1871-1942, ドイツ)は、反応  $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$  の反応速度と平衡を、200K の広い温度範囲で測定した。反応速度は、2次反応であり、速度定数は Arrhenius の式で表されることを示した<sup>20</sup>。この研究以来、Arrhenius の式が一般に用いられるようになった。

19 世紀末には、産業の拡大、発達がますます際立ち、石炭の大量消費、二酸化炭素の大量放出が既に始まっていた。王立研究所の John Tyndall (1820-93, イギリス)は、大気中の二酸化炭素 (図 99)、メタン、特に水蒸



図 99 二酸化炭素：デンマーク，1994，#999.

気が温室効果をもつことを、赤外線の吸収実験から明らかにしていた(1859)。物理化学だけでなく、気象学、宇宙物理学、生物学、生理学など広い領域で活躍していた Arrhenius は、二酸化炭素排出量の増大 (図 100) が、地球温暖化を引き起こすことを定量的に明らかにした<sup>21,22</sup>。1896 年の論文では、Stefan-Boltzmann の法則、太陽からのエネルギー、二酸化炭素の吸光度、地球の反射率などを考慮し、大気中の二酸化炭素濃度が 2 倍になると 6-8°C 地球の温度が上昇すると、推定した<sup>21</sup>。現在でもほぼ同じ方法で推定されている。ただ、1908 年に刊行された Arrhenius による啓蒙書では、「二酸化炭素濃度の上昇は、特に寒冷地では、より安定した、より良い気候となり、現在よりも農作物生産量が増加し、急激に増加している人類のためになる」と楽観的に述べている<sup>23</sup>。Arrhenius をしても、人類の活動に伴う温室効果ガスの大量放出が急激な地球温暖化 (図 101)を引き起こし、人類を含め生物界全体に大きな危機を招きつつあること<sup>24</sup>までは、思い及ばなかったと思われる。余談だが、Arrhenius は、1905 年、ストックホルムに創設された Nobel 物理化学研究所所長に就任し、死ぬまでその地位にあった。寺田寅彦(1878-1935, 図 102)は、1910 年、研究所を訪れ Arrhenius に会った印象を「西洋人にしては短軀で童顔鶴髪、しかし肉つきは豊



図 100 二酸化炭素濃度の増大：ベルギー，2004，#2015.

かで、温平として親しむべき好紳士」と表現した<sup>22</sup>。

1887年、Ostwaldは、ライプツィヒ大学からの招聘を受け、9月に家族ともどもリガから任地に移った<sup>1</sup>。希釈率の研究を開始し、また、Nernstを助手として雇った。1892年には、Gibbsの熱力学論文<sup>4</sup>をドイツ語に翻訳した。Gibbsは、忙しいのでと、序文を書くことをも断ったという。Gibbsの死後、エール大学が論文の復刻版を出すまで、英米人もドイツ語版を読まなければならなかった<sup>1</sup>。Gibbsらしいエピソードである。Ostwaldは、数冊の教科書を執筆し、1894年の分析化学の基礎に関する教科書では、1891年に得た指示薬の理論をも含めている<sup>1</sup>。

Z. Phys. Chem.に掲載されたが、不適切な触媒作用の定義を与えた論文に対して、Ostwaldは、1894年、審査報告書としてコメントを寄せた<sup>25</sup>。Ostwaldによる触媒作用に関する最初の定義であり、彼の触媒作用に関する考えを知る上で重要であるので抜粋してみる。「.....触媒作用は、ゆっくりと進行する反応の速度が、第3物質の存在により、増大されることである。.....この増大は、自由エネルギー関係を変化させないで

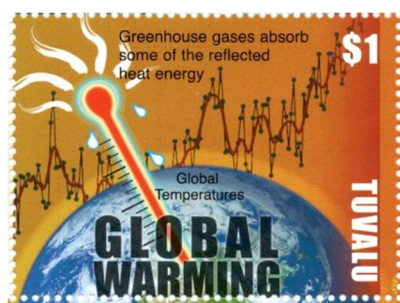


図 101 地球温暖化, 気温上昇: ツバル, 2007, #1030f.

起こる。なぜなら、第3物質は反応後、反応系から分離することができる。....全ての自然界の化学プロセス同様、いつも系全体の自由エネルギーが減少する方向に、反応は起こらなければならない。それ故、触媒作用を示す物質がない場合に生起しない反応を引き起こす力として、触媒作用をとらえるのは間違いである。触媒物質が仕事をすると推定するのも誤解を生む。....」。熱力学原理と反応速度論に基づいた定義であった。ただ、ここでは「触媒」という用語は用いられておらず、第3物質や触媒物質となっている。

ドイツの物理化学者 Georg Bredig (1868-1944, ドイツ)は、1889年、ベルリンのフリードリッヒ・ビルヘルム大学(現ヘルムホルツ大学)で有機化学者 Hofmann に学び、1889年に卒業した。その後、ライプツィヒ大学の Ostwald の下で物理化学の研究を行った。1894年、塩基の親和力に関する研究で学位を取得した後、van't Hoffの研究室で1年過ごし、Berthelot, Arrheniusの研究室をめぐり、1895-1901年の間 Ostwaldの助手を務めた<sup>26,27</sup>。

1898年、Bredigは、水中での金属電極を用いた放電により金属コロイドを調製するのに成功した。コロイドに関する研究は、「コロイド」の命名者でもある Grahamが、



図 102 寺田寅彦(1878-1935): 日本, 1952, #496.



1860年代に系統的な研究を行っていた<sup>3,28</sup>。Bredigの調製した金属コロイドは、触媒として用いるのに適していた<sup>28</sup>。Bredigは、1899-1902年、過酸化水素の分解反応に対し、活性の高い白金コロイドでは、 $(1/7) \times 10^{-7}$  mol/Lでも活性を示すばかりか、毒物質に対する挙動も酵素に似ていることを見出した<sup>27-29</sup>。Bredigは、白金コロイドを「無機酵素」と呼んだ(1899)。Buchner(図103)により酵素が触媒であることが証明された(1897)直後であった。余談だが、後に「うま味」成分がグルタミン酸ナトリウムであることを発見した池田菊苗(1864-1936)は、1899年より1年半 Ostwaldの研究室に留学し、Bredigと金属コロイドの研究を行い、東京化学會誌にも論文投稿した<sup>29</sup>。帰途、ロンドンに立ち寄り、1901年5月—10月、夏目漱石(図87)と同じ下宿に滞在し親交を深め、漱石の科学観に大きな影響を与えた<sup>30</sup>。

Ostwaldは、1901年、ハンブルグで開催されたドイツ自然科学者・医学会議で「触媒作用」について講演を行った。講演内容が、ドイツ語と英語の雑誌に掲載された<sup>31-33</sup>。彼の、また当時の触媒化学に関する考えを知る上でも、興味深いので、少々長くなるが、概要を記すことにする。



図103 Eduard Buchner (1860-1917, ドイツ): ガボン, 1995, #805g.

「触媒作用は4つに分類できる。1) 過飽和系における析出, 2) 均一な混合物中での触媒作用, 3) 不均一系触媒作用, 4) 酵素の作用である。1)では、準安定な過飽和溶液に極微量の結晶や同形の第3物質を加えると大量の物質が析出し(新しい相が形成され)、安定な平衡状態に達する。全ての触媒作用に共通することであるが、触媒作用物質により引き起こされる変化量の第3物質の物質量に対する比が十分大きいことが必要条件であり、それ故、触媒的に引き起こされる変化は、その必要なエネルギーを、それ自体で賄わなければならない。エネルギー則を破ることになる反応は、たとえ触媒が存在しても、起こらない。また、触媒は分解反応を引き起こすが、合成反応を行うことができないという見解に対しては、有機化学に多くの反例がある。」

「2)の均一系触媒作用に関しては、過飽和系と異なり、自由エネルギーを加えないでも生成物を与える溶液は、生成物を与えないままで保つことはできない。エネルギー則から、この反応速度は厳密にはゼロではなく、ある有限の値をもつ。このことを考慮し、触媒の定義を次のように与えることができる:『触媒とは最終生成物に現れることなく、化学反応の速度を変化させる物質である』。この定義では、何がそのような効果をもたらすかについての見解を述べるのを、ここでは故意に避けている。溶媒によって反応速度が大きく変化するが、この溶媒効果も触媒的效果と見做さなければならない。このような溶媒効果と、従来触媒的と見なされていた極微量の添加物により大きく反応速度が変化する場合の差は、ただ量的な問題であり、判別できない。」

「触媒作用を受けない化学反応はないし、触媒として働かない物質もないことを述べておきたい。水素イオンは多くの反応を促進し、触媒として一般性を持っている。しかし、酵素は完全に決まった物質に対してのみ反応速度を増大させる。Berzelius の投げかけた疑問ではあるが、同じ反応物質から得られる生成物が触媒に依存するか、また、ある反応系でいくつかの可能な反応が起こりうる場合、それぞれの反応が触媒により異なったやり方で影響を受けるかどうか、という問題は、その可能性があると考えている。しかし、これらに関する実験結果は知られていないようだ。触媒作用の原因についての Liebig の分子振動説は、科学的に不毛であるが、否定することもできない利点がある。一方、二酸化硫黄の気相酸化反応での窒素酸化物の触媒作用機構として提出された Clément-Désormes による中間反応説 (Zwischenreaktion /intermediate reaction)(1806) は、長い間無視され、Berzelius と Liebig の間での論争でも話題にさえ上らなかった。しかし、触媒現象に対するこの説は、他の触媒系にも適用可能である。触媒が関与する尤もらしい中間化合物を探し、その中間化合物が得られれば証明されたと考えられる。しかし、それが単なる副生成物ではなく、本当の中間化合物かどうかの問題は残る。」

「反応が起こるかどうかは、反応経路に関係なく、最初と最後の状態のみに依存する自由エネルギーの減少と関係している。しかし、反応速度は、温度を含め他の多くの因子にも依存する。化学平衡はエネルギーで規定されるが、それに達する速度はその限りではない。中間化合物を経る、ある経路の反応速度が、直接経路の速度よりも早く進

行しても、一般則には反しない。触媒反応においても、実際与えられた条件下で、中間反応を含む反応が、直接反応よりも早く進行することが示されない限り、触媒の反応速度促進効果は説明できない。これまでこのような研究は、十分にはなされていないが、この方向での研究がなされることを希望する。ただ、負触媒現象の説明には中間反応説は適用できない。」

「3) の不均一系触媒作用として最もよく知られているのは、可燃性気体の混合物に対する白金の作用である。以前は水素と酸素の混合物が注目されていたが、現在は実用的な理由から二酸化硫黄の燃焼に興味が移っている。不均一系触媒反応では、水素一酸素反応のように通常の温度では、触媒無しでは、非常に遅い反応に関わることになる。Berthelot と Saint Gilles の酸とアルコールからのエステル生成反応速度の、液相での結果と気相での結果の比較からも分かるように、気相反応は一般に非常に遅い(液相の約千分の一)という事実に留意しなければならない。気相反応で、もし気相の一部が液化あるいは凝縮したとしたら、この液体部分での反応は速やかに進行し生成物を与え、消失し、また新たな液相に置き換わり、結果として反応は促進されるであろう。気相反応における白金の触媒作用は、正にこの事例である可能性がある。さらに、先ほど述べた、単純な、しかも純粋な中間反応を経る加速効果の可能性も挙げるべきである。これらの考えは、実験的な検証が可能である。」

「4) の酵素は、Berzelius からも認めているように触媒である。最近の酵素の作用に関する研究は、触媒と酵素の間に基本的な差

異があるかどうかについて知見を与えていない。しかし、Bredigによる研究は、両者の間に予期された以上の密接な関係を示している。それ故、酵素を触媒と見なすべきである。生命現象の物理化学的な基準は何かと問うとき、それは生物の活動、維持、成長のために酵素により自動的に制御された化学エネルギーの産出と消費である。化学反応の速度に影響を与える因子には3つある。温度、濃度、触媒作用である。反応温度は自由にならず、高等生物では一定である。濃度も化学物質の溶解度で限られている。触媒作用による反応速度の制御のみが残されている。生理学の領域に深入りしてはならないが、触媒作用の重要性だけを指摘しておきたい。古い化学は、化合物の合成と系統分類に関係した事実と理論を扱うが、化学平衡や反応速度に無関心である。それ故、多くの点で、生理学現象には不毛な説明が与えられるのみであり、化学や物理は生命の謎の解明に、重要な寄与ができないかのように見える。しかしながら、この問題解決のための多くの鍵が存在している物理化学や一般化学は、大変若い科学である。酵素の性質は、従来、主として定性的に研究されてきた。定量的研究が必要であり、反応速度式も、まだ確定していない。」

「この講演では、あちこちで系統的な耕作が始まったばかりであるが、大きく広がった土地の疑問の余地のない豊かさと重要性を伝えようとした。たとえその土地が、旧来の化学が馴染んできた領域の外に広がっているとしても、不断に前進する科学はすでに新しい土地を豊かにし始めている。触媒作用に関する科学的な知識と研究は、技術的応用で大きな成果をもたらすに違いない。

工業化学におけるドイツの最近の勝利は、新しい触媒作用の発見が不可欠な技術となったインジゴの合成である。ナフタリンの硫酸による迅速な酸化反応は、水銀の存在によってのみ成し遂げられた。硫酸自体も、言うまでもないことであるが、触媒プロセスで合成されている。触媒作用による反応の促進は、エネルギーの消費なしに達成され、また、化学工業において『時は金なり』であることを考慮すると、触媒技術の組織的利用は、製造プロセスに最大限の変化をもたらすでしょう。」

Ostwaldの講演には、現在から見ると違和感のある部分も多く見られるが、当時の科学者に触媒化学と物理化学の重要性・有用性と将来性を再認識させたことは間違いない。講演には、原子・分子の観点からの考察はない。当時の触媒化学がそのレベルに達していなかったこともあるが、Ostwaldは当時、既に反原子論哲学に傾斜していたことと、無関係ではないであろう。彼は、エネルギー論を大々的に主張しており<sup>34</sup>、多くの弟子に影響を与えた<sup>35</sup>。池田菊苗もその理解者の一人であった<sup>30</sup>。

Berzeliusは触媒科学の分野を創造し、「触媒作用」という学術用語を1835年に創った。Berzeliusは「年報」中、スウェーデン語でKatalysという用語を、Analys(分析)に倣って造語した。ギリシャ語の”結合を緩める”を意味するκατάλυσις(Katalysis)に依ったものである。ドイツ語、フランス語では、それぞれKatalyse, Catalyseである。英語ではギリシャ語のκατάλυσιςに近い、Catalysisである。しかし、Berzeliusは「触媒」を意味する用語は与えなかった。触媒作用を引き起こす



「触媒」という共通概念を構築できる程、当時の触媒化学は進歩していなかったため、当然かも知れない。Mitschelrich は、触媒のことを *contact substance* と呼び、Faraday<sup>36</sup> は *(solid) acting substance* と呼んでいる。触媒作用の定義後、Berzelius 自身は、*catalytic substance* と呼んでいる。いつ誰が「触媒」と名付けたのであろうか。当時の触媒化学のリーダーであった Ostwald による酸・塩基触媒反応に関する一連の論文<sup>8-14</sup> を見てみると、酸・塩基とあるだけで、それらが触媒とさえ明記されていない。酸・塩基の「親和力」を定量的に評価することが目的であったためである。しかし、1893年に発表されたアメリカ化学会の論文<sup>34</sup> には、”Free hydrogen-ions are therefore without doubt exceedingly active *catalysators* of a general character.”のように、現在触媒を表すドイツ語の”Katalysator”でもないし、英語の”Catalyst”でもない、両方が合わさったような用語が、*catalytic substance (body)*とともに、混用されている。Katalysator が用いられ始めており、それを英語風に記したとも取れる。しかし、1894年の *Z. Phys. Chem.* に掲載された論文評価に添えられた触媒作用の定義では、”fremden Stoff”のように、「第三物質」となっており、Katalysator とは書かれていない<sup>25</sup>。この頃は、まだ Katalysator が定着していた訳ではない。1901、1902年のドイツ語の論文<sup>31,32</sup>、1902年の英語論文<sup>33</sup> には、それぞれ Katalysator, Catalyst という用語が既に使われており、この頃までには造語され、定着していたことは明らかである。寄り道であった。

肥料、火薬などの原料である硝酸の需要は、

大きく伸びていた。しかし、硝酸は、依然として工業用硝酸塩に、硫酸を加えて製造されていた。1830年代初め、チリ硝石(硝酸ナトリウム)が採掘され始め、硝酸製造の原料となった(図104)<sup>3</sup>。しかし、やがて枯渇するチリ硝石に代わる、食糧増産に必要な窒素肥料製造の必要性が、1898年、W. Crookes 卿により訴えられた。ライプツヒ大学の植物学者 Pfeffer から、1901年、将来の窒素肥料不足に関する危惧を聞いた同僚の Ostwald は、石炭ガス工業の副産物であるアンモニアの酸化による硝酸製造法に取り組むことにした<sup>37</sup>。アンモニアの空気酸化による硝酸の製造は既に試みられていた。1789年 Isaac Milner は、酸化マンガンに触媒としてアンモニアの空気酸化で、窒素以外に少量の窒素酸化物が生成することを見出した。本格的な硝酸製造を目指した Kuhlmann は、白金スポンジ触媒を用いてアンモニアの酸化(300°C)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。しかし、硝酸製造の工業化には至らなかった<sup>37,38</sup>。当時、チリ硝石はまだ比較的容易に、安く利用できたのも一因であった。

時は熟していた。1901年、Pfeffer に背を押された Ostwald は、助手の Eberhard Brauer とアンモニアの空気酸化の研究を始めた。



図104 チリ硝石貿易100年：チリ，1930，#176。

アスベスト担持白金触媒では、窒素酸化物の収率はほんの少量であった。次に、細いガラス管に白金リボンをコイル状にして詰め、赤熱したところ 50%以上の収率が得られた。流速を低くすると収率は低下し、逆に増やすと 85%まで増加した。Ostwald は、この「異常」な反応挙動について数日考えた末、接触時間が長いと窒素酸化物が分解することに思い至った。その後、NH<sub>3</sub>/空気比、接触時間、反応温度の影響を調べた<sup>37</sup>。1902年、白金触媒を用いたアンモニアの酸化による硝酸製造法で、英・米・仏・スイスの特許を取得した<sup>39</sup>。しかし、ドイツ特許は認められなかった<sup>28</sup>。「Ostwald 法」と呼ばれる。Ostwald と弟子である Brauner は、1904年までに実験プラントを立上げた。さらに、300kg/d の硝酸プラント建設を目指し、1906年には、そのプロセスの性能を確認した。より生産能力の大きなプラントを設計し、1908年の末には、53%硝酸 3 t/d の生産に至った。2 cm 幅の波状リボンを巻いた形状の白金を触媒として用いた。ただ、反応温度制御が難しく、触媒の寿命は、1か月以上にはならなかった<sup>37</sup>。

シャルロテンブルグ TH の Karl Kaiser は、1909年に、白金線の金網(通常4層)からなる硝酸製造触媒の特許を取得した<sup>37</sup>。1912年にはベルリンにパイロットプラントを建設し、英、独、米の企業家の視察を受けたが、プロセスを売り込めなかった。1914年には、ドイツの N. Caro と A. Frank は、一層の白金線の金網触媒を通電で加熱する特許を取得した。しかし、実験プラントでは失敗を重ねた<sup>37</sup>。1914年、第一次世界大戦が始まり、火薬用の硝酸の需要が急増した。ドイツのアンモニア空気酸化プラントでは、

複数層の白金金網触媒を用い、700°Cで硝酸を製造した。反応条件が一定であれば、触媒寿命も6か月程度に延びていた<sup>37</sup>。

Bredig は、金属コロイドの触媒作用に関する研究以外に、1908年、光学活性有機触媒による不斉反応に初めて成功したことでも知られている<sup>26,27,40,41</sup>。酵素触媒に見られる光学活性物質の選択的合成を人工的に実現しようとした。*d*-あるいは *l*-camphor-carboxylic acid の脱炭酸反応を天然 *l*-ニコチンを触媒として 70°Cで行った<sup>42</sup>。反応は一次反応で表され、反応速度定数で比較した。アニリンを触媒とすると *d*-および *l*-反応物の脱炭酸速度定数は同じであるが、*l*-ニコチンを触媒とすると *d*-体の分解反応速度定数の方が *l*-体の速度定数より大きく ( $k_d/k_l = 0.00488/0.00434$ )、わずかだが光学活性有機触媒による差が見られた。*d*-および *l*-リモネンを触媒として用いた報告もある。彼らの結果は、十分な成果ではなかったが、それ以後の立体選択性をもつ触媒系の開発に明確な方向性を与えた。

Ostwald の触媒研究を追っている間に 20 世紀に足を踏み入れてしまった。触媒化学の進む方向が見え始めた状況である。しかし、物理学の分野では、19世紀終わりごろから、



図 105 Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923, ドイツ), X線発見 100年: モナコ, 1995, #1981.

従来の力学、電磁気学を超えた現象が次々と発見され、新たな「科学革命」を迎えようとしていた。1858年、J. Plücker (1801-68, ドイツ)は、H. Geissler の製作した高性能の真空ポンプを利用して陰極線を発見した。1895年には、陰極線を研究していた Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923, ドイツ, 図 105) は、偶然、X線を発見した。X線の研究を始めた Antoine Henri Becquerel (1852-1908, フランス, 図 106)は、1896年、ウラン化合物からの放射線を、これまた偶然発見した。これらの震駭させる発見は、原子に構造があることを強く窺わせるものであった。翌1897年、陰極線の正体を研究していた Joseph John Thomson (1856-1940, イギリス, 図 107)は、電磁場での陰極線の挙動から、陰極線が電荷を帯びた粒子と考え、その比電荷を計算した。その値は、Zeeman 効果 (1896)から推定されていた値と一致した。また、電極の物質にも依存せず一定であった。電子の発見であった。このことは原子には電子という共通の基本構成粒子が含まれていることを示していた。1898年には、Marie Curie (1867-1934, フランス, 図 108), Pierre Curie (1859-1906, フランス, 図 108)夫妻が放射性元素ポロニウム、ラジウムを発見した。翌1899年には、ニュージーランド生まれの Ernest Rutherford (1871-1937, イギリス,



図 106 Antoine Henri Becquerel (1852-1908, フランス, 図 105): フランス, 1957, #822.

図 109)が、放射線には2種類あることを突き止めた。 $\alpha$ 線と $\beta$ 線であった。Rutherford は、1902年、Frederick Soddy (1877-1956, イギリス, 図 110)とともに、トリウムが放射線を出しながらラドンに変換することを見出した。元素変換が確かめられた最初である。また変換時莫大なエネルギーが放出されることも確認した。Rutherford は、さらに、1917年、窒素、ホウ素、ナトリウムなどに $\alpha$ -線を照射することにより原子核の人工壊変に成功し、1919年に論文発表を行った。

19世紀後半も鉄鉱業が盛んで、高温での正確な温度測定の必要性から高温物体のスペクトルに関する研究が進んだ。Joseph Stefan (1835-93, オーストリア, 図 111)は、高温物体の熱放射を測定し、放射される全エネルギーは $T^4$ に比例することを1879年に見出した。1884年に、Boltzmann が理論的に Stefan の結果を導出し、Stefan-



図 107 Joseph John Thomson (1856-1940, イギリス) と右は物理学者 J. Stark: マダガスカル, 1993, #1132c.



図 108 Marie Curie (1867-1934, フランス), Pierre Curie (1859-1906, フランス), ラジウム発見: フランス, 1938, #B76.

Boltzmann の法則と呼ばれている。Wilhelm Wien(1864-1928, ドイツ)は, 1893 年, 絶対温度  $T$  にある黒体からの放射のエネルギー密度が最大となる波長は,  $T$  に反比例することを示した。1896 年には, エネルギー分布を気体分子運動論に対応するモデルから説明を試みたが, 低振動数領域を説明できなかった。イギリスの科学界の大御所, グラスゴー大学の Thomson (Kelvin 卿) (図 112) は, 王立協会で, 1900 年 4 月, 19 世紀の物理学の展開を総括する講演を行った。「19 世紀は, 熱力学, 電磁気学, 統計力学が確立され, これらの理論を駆使すれば自然はすべて原理的に解明できる」と述べた。「ただ, 二つの暗雲が漂っているが, これらの問題もそれらの科学理論で解決されるであろう」と, 楽観的な見通しで締めくくった<sup>22</sup>。二つの暗雲とは, 宇宙空間を隈なく満たしている「エーテル」の問題と, 黒体放射の問題で

あった。

黒体放射の問題を一応解決したのは, Max Karl Ernst Ludwig Planck (1858-1947, ドイツ, 図 113)であった。1900 年 12 月, Planck は, 熱放射のエネルギーは連続的に変化するのではなく, 振動数 $\nu$ にある定数を掛けた値を単位とした, とびとびの値( $h\nu$ )を取るという仮説を発表した。「エネルギー量子仮説(図 114)」であるが, Planck 自身も, その意味を理解できなかった。しかし, Albert Einstein(1879-1955, ドイツ, スイス, アメリカ, 図 115)は, 光電効果(図 116)の説明に光の粒子性に基づく光量子仮説を提案し, Planck が提案したエネルギー量子仮説の物理的意味を明らかにした。エネルギー量子仮説, 光量子仮説は, 量子論の端緒となった。1905 年のことである。26 歳であった Einstein は, 同年, 光電効果(3 月投稿), ブラウン運動(5 月), 特殊相対性理論(6 月), 特



図 109 Ernest Rutherford (1871-1937, イギリス), 1917 年,  $\alpha$ -線照射による原子核の人工壊変に成功, 1919 年に発表: ニュージランド, 1999, #1624.



図 111 Joseph Stefan (1835-93, オーストリア)と Stefan-Boltzmann の式,  $j = \sigma T^4$ : スロベニア, 1993, #152.



図 110 Frederick Soddy (1877-1956, イギリス): スウェーデン, 1981, #1389.

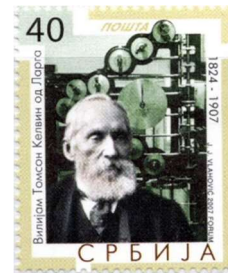


図 112 William Thomson (1824-1907, イギリス, Kelvin 卿), : セルビア, 2007, #394.



殊相対性理論の2番目の論文(質量とエネルギーの関係,  $E=mc^2$ , 図117)(9月)と立て続けに四論文を *Annalen der Physik* に投稿し, 掲載された。正に「奇跡の年」であった。1907年には, 固体の比熱の理論に量子仮説を適用し, 低温領域での従来理論からのずれを解決した<sup>22</sup>。1909年には, 光は, 粒子と波動の両方の構造を持つとの考えに至った。スイスの特許庁に勤務している時であった。Solvey法の発明者であり, 企業家である Solvey(図69)が, 1911年, 主催した, 第一回 Solvey 会議のテーマは, 「放射と量子仮説」であった。W. Nernst, J. Perrin, W. Wien, M. Curie, H. Poincaré, M. Planck, M. de Broglie, E. Rutherford, A. Einstein など, 当時の最前線の錚々たる顔ぶれの科学者が招かれた。

Ostwald は, 1880年代の研究では, 原子論に基づく Arrhenius や van't Hoff の理論を支持するなど, 化学における原子論を情熱的に支持していた。しかし, 1887年, ライプツィヒ大学物理化学講座担当の就任講演の演題は, 「エネルギーとその変換」であり, 多くの聴衆の意表を突いた。また, 同年の論文「物理化学の課題」でも, 物質とエネルギーという二つの実在とそれらの変換の重要性



図113 Max Karl Ernst Ludwig Planck (1858-1947, ドイツ), 生誕100年: 東ドイツ, 1958, #384.

を説いた。1880年代の終わりごろから1890年頃までは, 少しずつ慎重になりながらも, まだ原子論の有用性を弁護した<sup>35</sup>。しかし, 原子・分子仮説の不確かさと複雑さに比較し, 熱力学の明確で簡潔な結果のまとめと予測の有利さを悟っていった。Ostwald が, Gibbs の熱力学論文<sup>4</sup>をドイツ語に翻訳したのは, 1892年のことである。Ostwald は, 1892年の論文では「実際, エネルギーが世界の唯一の実在であり, 物質は単にエネルギーの媒介物ではなくエネルギーの一つの形態である」とエネルギー一元論を主張した<sup>43</sup>。1893年の論文でも Ostwald のエネルギー論への傾斜は明らかである<sup>34,44</sup>。

1890年代の終わりごろまでには, Ostwald は, 原子論を完全に否定するようになり, 代わりにエネルギー論(Energetik)を提案した。原子論が, 証明できない恣意的な仮説に頼っていることに疑問をもち, その有用な側面までも否定した<sup>35</sup>。また, 1890年代中頃



図114 Planck 定数, エネルギー量子仮説: 東ドイツ, 1958, #383.



図115 Albert Einstein (1879-1955, ドイツ, スイス, アメリカ): アメリカ, 1966, #1285.



には、よく定式化された分子運動論に対してさえ敵意を抱くようになり、次第に、その価値を全く認めようとしなくなった。1895年、リュウベックで開催されたドイツ科学者・医学者大会で、Ostwaldは「科学的唯物論の克服(Die Überwindung des wissenschaftlichen Materialismus)」と題する講演を行い、実証主義的エネルギー論を唱えた。しかし、多くの反論を招き、特に Boltzmann の強烈な反撃にあった<sup>19,28,45,46</sup>。Röntgen がX線を発見した年であった。Ostwald は、1900年から哲学の講義を行い、1901年には自然哲学の雑誌 *Annalen der Naturphilosophie* の創刊に関与し、編集者を務めた<sup>45,47</sup>。エネルギー論を化学だけでなく、他の分野の科学にも広げ、自然科学を統一的に理解しようと試みた<sup>35</sup>。Ostwald は、反原子論を唱えながらも、触媒化学の研究は継続したが、研究、教育、雑誌の編集、運営など長年超多忙な日々を送っており、慢性的な疲労に襲われていた。1904/05年の講義の免除を大学に要望したが、受け入れられず、1906年9月にライプツィヒ大学を去った<sup>35,45,47</sup>。自ら「陋居エネルギー(Landhaus Energie)」と名付けた別荘で、エネルギー論の展開、科学方法論、色彩論、平和運動、国際共通語を含めた国際主義活動などを、1932年に亡くなるまで続けた<sup>35</sup>。実に大きな人物であった。

Ostwald は、1909年に Nobel 化学賞を受賞

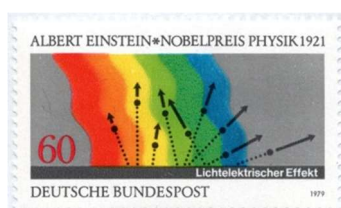


図 116 光電効果：ドイツ，1979，#1299.

した(図 118)。その功績は、「触媒作用への貢献と化学平衡と反応速度を支配する基本原理に関する研究」である。授賞講演の中で Berzelius の大きな貢献を讃えるとともに、触媒研究の歴史に触れ、科学研究の方法論にも言及している<sup>48</sup>。Ostwald の触媒化学における最大の貢献は、当時混乱していた触媒、触媒作用に関する概念を、科学的に正しく位置づけ、また触媒化学の有用性、将来性を示したことはないかと思っている。触媒化学への貢献も大きい物理化学者 Georg-Maria Schwab (1899-1984, ドイツ)は、「Ostwald の触媒作用に関する研究は、非常に広範囲に及ぶ研究である。丁度 Newton の力学への寄与、Planck の量子論への寄与に似ている」との比喻を語ったということである。さすがにドイツ人鼻根があるようである<sup>49</sup>。Schwab は、「Katalyse vom Standpunkt der chemischen Kinetik」を著し(1931)、H.S. Taylor らにより英訳され、アメリカの大学で触媒化学の教科書として広く用いられた

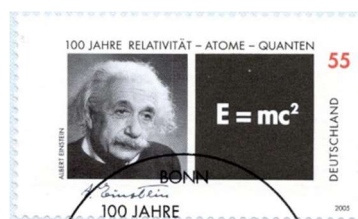


図 117 A. Einstein と  $E = mc^2$ ：ドイツ，2005，#2346.



図 118 Ostwald の Nobel 賞受賞(1909), 左は医学・生理学賞の E.T. Kocher：スウェーデン，1969，#842.

50.

Ostwald は、触媒の定義を何度か行っている。最初、1893 年、「触媒とは、それ自身のエネルギー量を変えず、化学反応の速度を変化させる物質である」と定義した<sup>34</sup>。1894 年には、「触媒作用は、ゆっくり進行する反応の速度の第 3 物質による増大であり、自由エネルギー関係は変化しない」と触媒作用を定義し<sup>25</sup>、1895 年にも同様に「触媒は、反応のエネルギー因子を変えず、化学反応の速度を変化させる物質である」と定義した<sup>51</sup>。1901 年には、上記したように「触媒とは最終生成物に現れることなく、化学反応の速度を変化させる物質である」とハンブルグの講演で述べた<sup>31-33,51</sup>。翌年、「Lehrbuch」の第 2 版で、「化学反応によりそれ自身変化することなく、反応の速度を変化させる物質」と定義した<sup>51</sup>。いずれも明快である。ただ、Ostwald は、反応速度を低下させる物質をも、触媒に含めている。

Sabatier は、1913 年の名著“La Catalyse en Chimie Organique” (第 2 版は 1920 年であり、この英訳版は 1923 年)の中で、「化学反応のいずれの部分にも現れない物質によって、化学反応が生じられ、あるいは促進される機構を触媒作用と称する」、「それ自身変化せず、反応を生起し、あるいは促進する物質を触媒と呼ぶ」と冒頭で定義している<sup>52</sup>。



図 119 第 20 回 IUPAC 会議 (モスクワ) : ソ連, 1965, #3056.

Ostwald とは異なり、Sabatier は、触媒の存在があって初めて起こる反応があることを強調しているのは明らかである。因みに国際純粋応用化学連合 IUPAC (図 119) では、「触媒は、反応の全標準 Gibbs エネルギーを変えず、反応の速度を増加させる物質: この反応過程を触媒作用と呼ぶ。触媒は、反応物質であるとともに、反応生成物でもある。触媒と触媒作用という用語は、反応速度が低下する場合には用いるべきではない」と定義されている(1997)<sup>53</sup>。

Brown 運動に関する Einstein の理論(1905)から、原子・分子の存在が証明される可能性があった。フランスの物理学者 Jean Baptiste Perrin (1870-1942, フランス, 図 120)は、実際 Brown 運動の精密な測定を行い、分子の存在を実証した(1908)。これを見て、Ostwald は、ついに反原子論の旗を降ろした<sup>45</sup>。熱烈な原子論者であった Boltzmann (図 121)は、1872 年、気体分子運動論を出発として H 定理に到達し、熱現象の不可逆性を証明した。さらに、1877 年、Boltzmann の原理、 $S = k_B \log W$  ( $W$ : 可能な微視的状態の数, 図 76), を導き、エントロピー  $S$  と系のとりうる状態間の美しい関係を明らかにし、Gibbs と共に統計力学の構築に多大な貢献をした。Boltzmann は、実証主義的反原子論者である Ernst Mach (1838-1916, オーストリア, 図



図 120 Jean Baptiste Perrin (1870-1942, フランス) : フランス, 1948, #609.

122)や Ostwald らと、原子・分子の実在性について長年、激しく渡り合った。「理論と言うものは、その体系の中にさまざまな恣意的な描像や仮説を含むものであり、直接知覚されないものでも合理的な理論の構築に役立つものであれば、その仮定は無意味ではない」と強調した<sup>54</sup>。Boltzmann は、神経症が悪化し、1906年9月、療養先で自ら命を絶ってしまった<sup>23,46</sup>。Boltzmann に Perrin の結果を見せてやりたかったと、つくづく思う次第である。

Berthelot は、1879年、エタノール—酢酸のエステル化反応で、両反応物質が等量の場合、室温では平衡に数年かかるが、トレース量の塩酸や硫酸の存在では2、3時間で平衡に達し、平衡組成は触媒の存在で変わらないことを確認した<sup>52,55</sup>。

Mikhail Kutcheroff (1850-1911, ロシア)は、1881年、HgBr<sub>2</sub> を触媒として用いると、アセチレンの水和によりアセトアルデヒドが生成することを見出した<sup>56</sup>。この反応は、酢酸やエタノールの製造のため1910年代から工業化された<sup>57,58</sup>。新日本窒素肥料(現、チッソ)水俣工場でも、1932年より、無機水銀(II)化合物を触媒とし、アセトアルデヒド

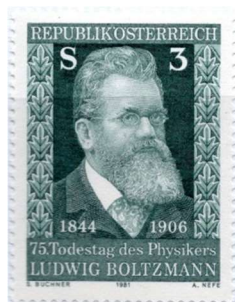


図 121 Ludwig Eduard Boltzman (1844-1906, オーストリア): オーストリア, 1981, #1184.

の製造を行っていた。工場廃液中のメチル水銀<sup>59</sup>が原因となり、水俣病が1950年頃から顕在化し、原因究明、隠蔽、因果関係の証明、訴訟、補償など、解決までに多大な時間と労苦を要し、数多くの人々の命と人間性が奪われ、人生が破壊された。いまだに多くの被害者が苦しんでいる。昭和電工鹿瀬工場による阿賀野川流域での新潟水俣病問題でも、然りである。この触媒反応プロセスには、触媒化学研究者、技術者のみならず、科学に携わる研究者、技術者が学ばなければならない教訓が数多く含まれている。

Traugott Sandmeyer (1854-1922, スイス)は、1884年、塩化ベンゼンジアゾニウムと銅(I)アセチリドの反応で、クロロベンゼンの生成を見出した。この反応は、ハロゲン化銅を試薬として用いると芳香族アミンからハロゲン化物が生成し、シアン化第一銅を用いると相当するシアン化物が生成する Sandmeyer 反応と呼ばれる<sup>3</sup>。1890年、Ludwig Gattermann (1860-1920, ドイツ)は銅粉を触媒にしてもこの反応が起こることを発見した<sup>3</sup>。

硫化水素からの硫黄の回収反応として重要となる Claus 反応( $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ )は、ドイツの化学者・発明家 Carl Friedrich Claus (1827-1900, ドイツ)により見



図 122 Ernst Mach (1838-1916, オーストリア), : オーストリア, 1988, #1419.

出され、1883年、イギリス特許として出された。触媒として、鉄酸化物が用いられた。後に、I.G.ファルベンは、硫黄回収プロセスを大きく発展させた<sup>60</sup>。

#### 参考文献

- 1) W.D. Bancroft, “Wilhelm Ostwald: The Great Protagonist, Part 1”, *J. Chem. Educ.*, 10 (1933) 539.
- 2) J.T. Stock, “The Key Role Played by Sugar in early Experiments in Kinetics and Equilibria”, *Bull. Hist. Chem.*, 23 (1999) 42.
- 3) A.J.アイト, 「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) 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.
- 5) J.H. van’t Hoff, “Études de Dynamique Chimique”, Frederik Muller & Co., Amsterdam, 1884.
- 6) 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.
- 7) M.C. King, “Experiments with Time: Progress and Problems in the Development of Chemical Kinetics”, *Ambix*, 28 (1981) 70.
- 8) W. Ostwald, “Studien zur Chemischen Dynamik; Erste Abhandlung, Die Einwirkung der Säuren auf Acetamid”, *J. Prakt. Chem.*, 27 (1883) 1.
- 9) W. Ostwald, “Studien zur Chemischen Dynamik; Zweite Abhandlung, Die Einwirkung der Säuren auf Methylacetat”, *J. Prakt. Chem.*, 28 (1883) 449.
- 10) W. Ostwald, “Studien zur Chemischen Dynamik; Dritte Abhandlung, Die Inversion des Rohrzuckers”, *J. Prakt. Chem.*, 29 (1884) 385.
- 11) W. Ostwald, “Natz über des Elektrische Leitungsvermögen der Säuren”, *J. Prakt. Chem.*, 30 (1884) 95.
- 12) W. Ostwald, “Studien zur Chemischen Dynamik; Vierte Abhandlung, Die Inversion des Rohrzuckers II”, *J. Prakt. Chem.*, 31 (1885) 307.
- 13) W. Ostwald, “Studien zur Chemischen Dynamik; Fünfte Abhandlung, Über die Affinitätsgrößen der Basen”, *J. Prakt. Chem.*, 35 (1887) 112.
- 14) W. Ostwald, “Studien zur Chemischen Dynamik; Sechste Abhandlung, Über Oxydations- und Reduktionsvorgänge”, *Z. Phys. Chem.*, 2 (1888) 127.
- 15) U. Klein, “Berzelian Formulas as Paper Tools in Early Nineteenth-Century Chemistry”, *Found. Chem.*, 3 (2001) 7.
- 16) J. Van Houten, “A Century of Chemical Dynamics Traced through the Nobel Prizes, 1909: Wilhelm Ostwald”, *J. Chem. Educ.*, 79 (2002) 146.
- 17) 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.
- 18) S. Arrhenius, “Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von

- Rohrzucker durch Säuren”, *Z. Physik. Chem.*, 4 (1889) 226.
- 19) 廣田鋼蔵; “触媒化学の発展史 (その三) ”, 表面, 16 (1978) 488.
  - 20) S.R. Logan, “The Origin and Status of the Arrhenius Equation”, *J. Chem. Educ.*, 59 (1982) 279.
  - 21) S. Arrhenius, “On the Influence of Carbonic Acid in the Air upon the Temperature of the Ground”, *Philosophical Magazine and Journal of Science*, 41 (1896) 237.
  - 22) 小山慶太, 「科学史人物事典」中央公論社, 2013.
  - 23) R.M. Baum, “Future Calculations, The First Climate Change Believer”, *Distillations*, Science History Institute, (2016). <https://www.sciencehistory.org/distillations/magazine/-future-calculations>.
  - 24) The Intergovernmental Panel on Climate Change, “Climate Change 2021: The Physical Science Basis”, 2021. <https://www.ipcc.ch/-report/sixth-assessment-report-working-group-i/>
  - 25) W. Ostwald, “Referate”, *Z. Phys. Chem.*, 15 (1894) 705.
  - 26) R.E. Oesper, “Georg Bredig”, *J. Chem. Educ.*, 14 (1937) 284.
  - 27) W. Kuhn, “Georg Bredig, 1878-1944”, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 47.
  - 28) 廣田鋼蔵; “触媒化学の発展史 (その二) ”, 表面, 16 (1978) 360.
  - 29) ゲオルグ・ブレーディヒ, 池田菊苗, “膠状白金の接触作用に対する諸物質の毒性”, 東京化学會誌, 23 (1902) 425.
  - 30) 立花太郎, ”夏目漱石の「文学論」のなかの科学観について”, 化学史研究, (1985) 167.
  - 31) W. Ostwald, “Über Katalyse”, *Z. Elektrochem.*, 7 (1901) 995.
  - 32) W. Ostwald, “Über Katalyse”, *Physik. Z.*, 3 (1902) 313.
  - 33) W. Ostwald, “Catalysis”, *Nature*, 65 (1902) 522.
  - 34) W. Ostwald, “On Chemical Energy”, *J. Am. Chem. Soc.*, 15 (1893) 421.
  - 35) R.J. Deltete, “Wilhelm Ostwald’s Energetics I: Origins and Motivations”, *Found. Chem.*, 8 (2006) 3.
  - 36) M. Faraday, “Experimental Researches in Electricity-Sixth Series”, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 124 (1834) 55.
  - 37) L.B. Hunt, “The Ammonia Oxidation Process for Nitric Acid Manufacture: Early Developments with Platinum Catalysts”, *Platinum Metals Rev.*, 2 (1958) 129.
  - 38) J.G. Smith, “Frédéric Kuhlmann: Pioneer of Platinum as an Industrial Catalyst”, *Platinum Metals Rev.*, 32 (1988) 84.
  - 39) W. Ostwald, “Improvements in the Manufacture of Nitric Acid and Nitrogen Oxides”, GB Patent 19020069 (1902).
  - 40) R.E. Holmen, “Kasinir Fajans (1887-1975); The Man and His work”, *Bull. Hist. Chem.*, 4 (1989) 15.
  - 41) J.L. Vicario, D. Badia, L. Carrillo, E. Reyes, “Organocatalytic Enantioselective Conjugate Addition Reaction: A Powerful Tool for the Stereocontrolled Synthesis of Complex Molecules”, *RSC Catalysis Series 5, Chapter 1*, RSC Publishing (2010).



- 42) G. Bredig, K. Fajans, “Zur Stereochemie der Katalyse”, *Ber.*, 41 (1908) 752.
- 43) C.E. Moore, “The Ostwald-Gibbs Correspondence: An Interesting Component in the History of the Energy Concept”, *Bull. Hist. Chem.*, 27 (2002) 114.
- 44) J.E. Trevor, “The Fundamentals of Chemical Theory”, *J. Am. Chem. Soc.*, 15 (1893) 431.
- 45) R. Zott, “Friedrich Wilhelm Ostwald (1853-1932), Now 150 Years Young.....”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42 (2003) 3990.
- 46) ブローダ, 「ボルツマン」(市川三郎, 恒藤彦敏 訳), みすず書房, 1957.
- 47) W.D. Bancroft, “Wilhelm Ostwald: The Great Protagonist, Part 2”, *J. Chem. Educ.*, 10 (1933) 609.
- 48) W. Ostwald, “On Catalysis”, Nobel Lecture (1909), Nobel Prize Organization. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1909/ostwald/lecture/>.
- 49) R.L. Burwell Jr., “Heterogeneous Catalysis before 1934”, *ACS Symp. Ser.*, 222 (1983) 3.
- 50) R.E. Oesper, “Georg-Maria Schwab”, *J. Chem. Educ.*, 29 (1952) 247.
- 51) K.J. Laidler, “Chemical Kinetics and the Origins of Physical Chemistry”, *Archive Hist. Exact Sci.*, 32 (1985) 43.
- 52) P. Sabatier, “La Catalyse en Chimie Organique”, Librairie Polytechnique, Ch. Bérangér, Paris et Liège, 1913, 2<sup>nd</sup> Edition, 1920, “Catalysis in Organic Chemistry”, : Translated to English by E.E. Reid, D. van Nostrand, New York, 1922.
- 53) IUPAC, “Compendium of Chemical Terminology”, 2<sup>nd</sup> ed., Compiled by A.D. McNaught, A. Wilkinson, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997; <https://goldbook.iupac.org/terms/view/C00876>.
- 54) 伊藤俊太郎 編, 「現代科学思想事典」, 講談社現代新書, 1971.
- 55) I. Fechete, Y. Wang, J.C. Vadrine, “The Past, Present, and Future of Heterogeneous Catalysis”, *Catal. Today*, 189 (2012) 2.
- 56) D.A. Ponomarev, S.M. Shevchenko, “Hydration of Acetylene: A 125<sup>th</sup> Anniversary”, *J. Chem. Educ.*, 84 (1970) 1725.
- 57) V.N. Ipatieff, “Modern Science in Russia”, *J. Chem. Educ.*, 20 (1943) 159.
- 58) 道野鶴松編, 「化学技術史」朝倉書店, 1965.
- 59) 喜多村正次, 早川清, 佐野公昭, 瀬辺恵鎧, “Acetylene 接触加水反応に伴う副反応(I) : メチル水銀の生成”, 日本薬理学会雑誌, 63 (1967) 228.
- 60) J.A.R. van Veen, “What’s New? On the Development of Sulphidic HT Catalysts before the Molecular Aspects”, *Catal. Today*, 292 (2017) 2.
- 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)