

## 触媒化学の歩みをめぐる散歩道 (6/9)

岡本康昭

## 14. Sabatier と触媒化学の発展

有機化学における不均一系触媒反応の本格的な開発は、Paul Sabatier (1854-1941, フランス, 図 123)により始められ、また成し遂げられた<sup>1</sup>。Sabatier は、1874 年、高等師範学校に入学し、3 年後に卒業した。1878 年、パリにあるコレージュ・ド・フランスの Berthollet (図 52) 研究室に入った。彼の指導の下、硫黄と金属硫化物の熱化学研究で、1880 年、学位を取得した。トゥールーズ大学で、1882 年には物理のコースで、翌年は化学のコースで講義を行った。1884 年、トゥールーズ大学で化学の教授となり、その後 1930 年に退職するまで実に 50 年近く務めた。その間 1905 年より 25 年以上、理学部長も務めている<sup>1,2</sup>。Sabatier は、1879-1897 年の間は、金属硫化物、塩化物、セレン化物に加え銅化合物、クロム化合物などの熱化学的研究、化学平衡、反応速度、吸着、スペクトル分析などを行い、1896-1899 年には窒素酸化物の研究も行っていた<sup>3</sup>。

Sabatier が有機化学の研究を開始したのは、1897 年からであり、その後 10-15 年間猛烈な勢いで研究を続けた<sup>1</sup>。Sabatier 自身、「有機化学の研究分野で最も重要な結果を得ることになるとは、驚きである」と述懐している<sup>3</sup>。切っ掛けは、Ludwig Mond (1839-

1909, ドイツ, イギリス)らによる還元ニッケルに一酸化炭素を通じるとニッケルカルボニル  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  が生成するという 1890 年の報告であった<sup>4</sup>。後に Mond プロセスとして高純度ニッケルの製造に使われた。Sabatier は、不飽和な CO 分子が金属と反応し化合物を作るなら、 $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$ , エチレン, アセチレンなど他の不飽和分子では、どのような化合物ができるのかと考え、まず窒素酸化物を種々試みた。そのような中、1896 年、フッ素の単離で有名な Henri Moissan (1852-1907, フランス, 図 124)らは、アセチレンを鉄、ニッケル、コバルト金属に導入すると、白熱光を発し、炭素、水素、ベンゼンを含む液体炭化水素が生成することを発表した<sup>1,3,5</sup>。Moissan らは、アセチレンが金属の細孔内に物理的に凝縮した際の熱で、アセチレンが分解したと考察した<sup>6</sup>。Sabatier は、ガスの分析が十分なされていないことに不満を感じた。Moissan らがこの研究を継続し



図 123 Paul Sabatier (1854-1941, フランス): フランス, 1956, #793.

ていないことを確認したのち、化学者でもあり修道僧でもあった Jean-Baptiste Senderens (1856-1937, フランス)と共にエチレンについて検討を始めた。1897年, 300°C付近に熱した Ni (図 125) の小片上にエチレン気流を通すと、白熱光が見られ、炭素の堆積が見られた。ガス分析を行うと、少量の水素に加え、エタンの生成を見出した。分解されなかったエチレンと水素との反応によりエタンが生成したと推定した。直ぐに Ni 金属が、エチレンの水素化反応に対して 30-40°Cで著しい活性を示すことを確認した<sup>3,5</sup>。1874年に Prosper DeWild (1835-1916, ベルギー)が、白金黒触媒を用いると、アセチレン-水素混合ガスから、その組成比に応じてエチレン、エタンが生成することを既に報告してはいたが、金属触媒を用いた不飽和有機化合物の水素化反応は、未開拓の領域であった<sup>6</sup>。Sabatierらは、さらに Co, Fe, Cu, Ptについても検討し、Niより低い活性を示すことを見出した(1900)。触媒反応では、Ni 金属表面に化学的に生成した NiH<sub>2</sub> や Ni<sub>2</sub>H<sub>4</sub> などの一時的に生成する不安定中間体を経て反応が進行すると考えた。Taylorは、「将来のために非常に意味のある科学の発



図 124 Henri Moissan (1852-1907, フランス), フッ素の単離に成功, 図示されている化学反応式は逆: フランス, 1986, #B576.

見は、見逃されがちな観察と、その観察からの適切な考察によっている」と述べ、この発見を一つの典型例であると評している<sup>1</sup>。

Sabatier と Senderens は、さらに Ni 触媒を用いて、アセチレンの水素化(1899)、ベンゼンのシクロヘキサンへの水素化などにも成功した(1900)。Berthelotにより開発された強い還元作用をもつ濃ヨウ化水素酸は、不飽和有機化合物の水素化に利用されたが、ベンゼンの水素化ではシクロヘキサンではなく、メチルシクロペンタンを与えていた<sup>3</sup>。金属触媒を用いて、多種多様な有機化合物の水素化、脱水素反応、異性化反応が成し遂げられ、有機合成への広い応用領域が広がった。一酸化炭素や二酸化炭素のメタネーション反応(1902)も Sabatierらの研究成果である<sup>1,3</sup>。

Sabatierらは、金属触媒に加え、金属酸化物触媒など広範囲の触媒についても、有機反応における、それら触媒の機能を見出していった。当時は、Ipatieffが Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>によるエタノールのエチレンと水への脱水反応(1903-04)を報告している程度であった<sup>3</sup>。Sabatierの研究は、さらに、触媒被毒の問題、劣化の問題、反応速度の温度依存性、圧力依存性、触媒の選択性に加え、拡散の問題など化学工学的課題へも広がりを見せている。それらの成果は、1913年に刊行された”La Catalyse en Chemie Organique”に纏められて



図 125 ニッケル, カナダ・オンタリオ州サドベリーでのニッケル発見 100年: カナダ, 1983, #996.

いる<sup>7</sup>。第2版は1920年に刊行された。英、独、日、露語に翻訳され、世界で広く読まれ、大きな影響を与えた。油脂の水素化、メタノール合成、エステル化、アミンやチオールの合成、オレフィンの水和など、近代的な多くの触媒プロセスは、Sabatierの研究グループの成果に起源をもつが、彼自身は応用に興味を示さなかった。多岐にわたる応用の実現により、トゥールーズでもよりよい応用科学教育機関の設立が可能となり、Sabatierは、電気、化学、農業技術者の育成を個人的にも主導した<sup>1</sup>。

工業化された典型例は、Ni触媒を用いた油脂の水素化による硬化油の製造(Sabatier-Senderens プロセス)である。K.P.W.T. Normann (ドイツ) は、1902年、加熱した油脂の中に粉末ニッケルを懸濁させ、水素を通す製造法の特許を取得し、マーガリンに適した硬化油の製造を行った<sup>8-11</sup>。しかし、バターの代用品としてのマーガリンは、最初、なかなか受け入れられなかった。ところが、第一次世界大戦後は、油脂の水素添加は大工業になっていった。ヨーロッパでは、魚油や鯨油はマーガリン製造の重要な原料となった。アメリカでは、水素添加は、綿実油からの食用油の製造に主として使われた<sup>8</sup>。日本では、1913年にイギリスの会社が、尼崎に硬化油製造工場を作り、精製グリセリンと石鹼の製造を開始した<sup>9</sup>。

Sabatier は、"La Calalyse"に触媒作用機構に関する彼の考えをまとめている<sup>7</sup>。触媒作用の物理理論(表面凝縮による反応促進など)を論理的に排除した後、反応物質と触媒表面との化学反応により、「中間化合物(intermediate compound)」が一時的に反応の中間経路で生成し、その中間化合物が選択

性と反応速度を決定すると主張している。

「中間化合物説」とここでは呼ぶことにする。不安定中間化合物の生成と分解は、自由エネルギーの低下に対応しており、自由エネルギーが一度に低下するより、何段階かに分けて低下する方が、通常反応速度は速くなると、Sabatierは推定している。

Williamson による濃硫酸触媒を用いるエタノールからのエーテル合成におけるエチル硫酸の生成や、炭酸カルシウム触媒を用いる酢酸からアセトンへの脱炭酸反応における酢酸カルシウムの生成などを、中間化合物の例に挙げている。しかし、多くの場合、中間化合物を単離できないとも述べている。金属ハイドライド合成の報告(1905)から、金属による水素化反応では、不安定な原子状の表面ハイドライド(Niの場合、NiH<sub>2</sub>やNi<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)が生成し、分子状の水素より高い触媒活性をもつと推定している。エチレンなど不飽和有機化合物は、表面ハイドライドと反応する。不安定なハイドライドの形成とその素早い分解が起こる場合、脱水素反応が起こる。アルミナなど金属酸化物触媒によるアルコールの脱水素反応は、表面でのアルコキシドの中間化合物を経由すると推定している。中間化合物の生成により、触媒の選択性が決まり、反応速度は促進されると主張した。実証主義に傾倒していたOstwald (図96)は、中間化合物説に対し、反応に関する十分正確な知識に基づいていない上、推定されている一連の反応が直接反応よりも短い時間で進行する証明が必要であり、正確な測定結果のない理論には価値がないと批判した。Sabatierは、「中間化合物説は、多くの不明瞭な点を含んでおり、単離できない仮想的な中間化合物の推定に

しばしば頼っている。……私の場合は、中間化合物説は触媒作用研究の航路標識であった。それは、より良い化学知識の下で、これから現れる、より強い光により、掻き消されてしまうかも知れない。中間化合物説は、実際不完全で課題もあるが、この理論は豊かであり、またこの理論により反応を予言できるので、私たちには良さそうに見える」と反論している<sup>3</sup>。ただ、触媒の存在により生成する、中間化合物を経由する反応経路では、非触媒の直接反応に比較し、活性化エネルギーが低下するという立場からの議論はなされていない。しかし、Sabatier は、固体触媒を用いる触媒反応に対し、従来の凝縮説ではなく、「化学吸着」の重要性を明確に指摘した点で、非常に注目される。

Sabatier と Senderens は、1905 年、フランス科学アカデミーより Jecker 賞を受賞した。1912 年に、Sabatier は、Nobel 化学賞を受賞した (図 126)。Grignard 試薬の発見を行った François Auguste Victor Grignard (1871-1935, フランス, 図 127) との共同受賞であった。Sabatier の授賞理由は、「微細金属粒子存在下有機化合物の水素化法とそれによる有機化学における近年の著しい進歩」に対する貢献である。授賞講演「触媒による直接水素化法」では、彼の研究グループにおける触媒研究の経緯と研究内容を詳しく語っている<sup>2,6</sup>。Burwell や Che も指摘するよう



図 126 Sabatier の Nobel 化学賞受賞, 右は共同受賞者 F.A.V. Grignard (1871-1935, フランス): スウェーデン, 1972, #986.

に、Sabatier の触媒化学への寄与は計り知れない程大きい<sup>2,12</sup>。Sabatier の発見以前では、アルケンのアルカンへの転化さえ困難な反応であり、収率も低く、ほとんど行われていなかったことを忘れてはならない。触媒調製、触媒反応、触媒理論いずれをとっても、まさに、触媒化学の領域に大きな根を張り巡らせ、多くの新しい芽を創り出した研究である。現在、多くの触媒化学プロセスは、Sabatier の研究にその源泉をもつと言っても過言ではないであろう。また、中間化合物の安定性についての議論が、「Sabatier の原理」に繋がるのは自然である。

## 15. Ipatieff と高圧触媒化学反応

Vladimir Nikolayevich Ipatieff (1867-1952, ロシア, アメリカ) は、高圧下での触媒研究と工業化の両面で大革命を起こした<sup>13-16</sup>。波乱万丈の人生を送ることになる Ipatieff は、1867 年にモスクワで生を受けた。軍のギムナジウム、砲兵学校を経て、サンクト・ペテルスブルグの Mikhail 砲兵隊士官学校 (Artillery Academy) に進んだ。士官学校では、大砲に用いられる強靱な鋼の開発に必要な Fe-C 相図の研究で有名な Chermov から学んだ。1892 年に卒業後、無機化学、理論科学を士官学校で教えた。ただ、化学の勉強は独学で、Mendeleev (図 128) の著作「化学



図 127 François Auguste Victor Grignard (1871-1935, フランス): フランス, 1971, #B447.

原理」などで勉強していた。1896年、奨学金を得て、海外留学に出た。ミュンヘン大学の Baeyer (図 68) 研究室で半年余り研究をし、パリの無煙火薬の発明者であった Paul Vieille の研究所で3か月過ごした。帰路、フランクフルトでフェノール製造工場を、ルードビヒスファーフェンで染料工場を見学し、1897年には、士官学校に戻った。天然ゴムの熱分解で得られるイソプレン (図 129) の分子構造決定と合成に関する研究で、1898年、教授に昇進した。

1900-03頃、Ipatieffはゴムの原料となるブタジエンに興味を持った。当時、ブタジエンはイソアミルアルコールの熱分解で得られることが知られていた。Ipatieffは、その収量を上げる検討を行った。彼は、その熱分解が、反応管の材質の影響を受けることに気付いた。鉄製の反応管を用いると600°Cで予想に反して、水素とイソバレリルアルデヒドが生じるが、ガラスとか陶磁器製の反応管を用いると反応が起こらないことを見つけた。700°Cでは、後者の反応管でも分解反応が起こり種々の生成物が得られた。研究を種々のアルコールに広げ、鉄製の反応管を用いると、1級アルコール、2級アルコールからそれぞれ、脱水素反応によりアルデヒド、ケトンが生成するが、3級アルコール



図 128 Dmitri Ivanovich Mendeleev (1834-1907, ロシア), Ga と In の予測: ソ連, 1969, #3607.

ではより高温で炭化水素が生成することを見出し、報告した(1901)。銅や亜鉛の金属や酸化物でも検討した(1901)。当時は、有機化合物の反応は、250°C以上では制御できない分解反応のため、選択的には起こらないと信じられていた時代であった。Ipatieffは、アルコールの「接触反応」が、600°Cという高温でも選択的に起こることを示した。Ipatieffは、アルミナを触媒とすると、エタノールからブタジエンを含む、脱水、脱水素生成物が得られることを見出した<sup>13</sup>。しかし、ブタジエンの生成量は、わずか1.5-2%であった(1903)<sup>17</sup>。アルミナや塩化亜鉛でのオレフィンの異性化反応も行った(1903)。有機化合物の反応への触媒の利用が、IpatieffとSabatierにより、ほぼ同時期に始められたことは、興味深い。生成物の分析は、現在では、クロマトグラフィーなどの利用により簡便に行えるが、当時は大変なことであった。例えば、オレフィンには、臭素水で臭素化した後、沸点の測定を行ない同定した。なお、1910年、S.V. Lebedevは、エタノールから得られたブタジエンの重合による合成ゴムの製造に成功し、1930年代には工業化が行われた<sup>17</sup>。

Ipatieffは、彼の発見した反応の可逆性を研究するため、化学反応への高圧の利用に興味を持った<sup>15</sup>。1903-04年に強靱な鋼製の



図 129 イソプレン( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ )の分子構造モデル(両端の $\text{CH}_2$ の水素の位置に間違い): マレーシア, 1968, #53.

オートクレーブを作成した。500°C、500 気圧までの反応が、可能となった。1907 年に、オレフィンや芳香族化合物など有機化合物の水素化反応を、脱水素反応の逆反応として、高温、高圧下で金属あるいは金属酸化物を触媒として種々検討し、報告した<sup>18,19</sup>。例えば、ベンゼン (図 130) の水素化を、Ni 酸化物を触媒として、250°C、180-186 気圧で行い、シクロヘキサンを得た。シトラールのデカノールへの水素化は、Pd 触媒を用い、110°C、110 気圧下、4 時間で完了した。また、樟腦の水素化では、Ni 酸化物を触媒とし、220-225°C、110 気圧でイソカンフェンを与えた。Ipatieff は、液相での水素化反応は、気相での反応より速やかに進行し、また、Sabatier により行われた大気圧下での触媒反応に比べ速く、しかも転化率も向上することを明らかにした<sup>16</sup>。1908 年に、論文「高温、高圧下での触媒反応」で、学位を取得した。

Ipatieff は、1909 年には、オレフィンの水素化反応が、Cu 酸化物と鉄のやすり屑を混合すると速やかに進行するという複合効果を見出した<sup>14</sup>。1912 年には、水素化機能を持つ Ni と脱水機能を持つアルミナを同時に用いることにより、ボルネオールのイソカンフェンへの水素化が、215-220°C、110 気圧の条件下で進むことを見出している<sup>15,16</sup>。有機化合物の水素化に加え、水素化分解、エ



図 130 ベンゼン分子: ドイツ, 1964, #892.

チレンの重合も手掛けた。Ipatieff は、高圧下での水素化反応の重要性に化学者、技術者の目を向けさせた。余談だが、1904-05 年には、日露戦争が勃発し、Ipatieff は大佐に昇進した。しかし、お構いなく、研究は続けた。1910 年には少将に、第一次世界大戦が勃発した 1914 年には中将に昇進した<sup>14</sup>。Ipatieff の高圧触媒化学は、後ほどアンモニア合成、石炭液化、メタノール合成、Fischer-Tropsch 合成、石油精製、石油化学工業へと繋がって行くことになる。

19 世紀から 20 世紀への世紀の変わり目で、長足の技術的進歩が見られた。1825 年に G. Stephenson (1781-1848, イギリス) が蒸気機関車ロコモーション号を製作し、ストックトンとダーリントン間で鉄道を開業した。アメリカでは、1830 年には、サウスカロライナ鉄道が開通し、1869 年には大陸横断鉄道が開通している。ヨーロッパ各国では、イギリス、アメリカよりわずかに遅れ、1832 年以降、次々と鉄道が開通されていった。イギリスでは、1890 年代には 3 万 km 余り、アメリカでは 26 万 km の鉄道網が完成している。日本では、1872 年の鉄道開通である。

イギリスで開発の進んだ蒸気自動車は、1830-40 年代には普及したが、1850 年代以降急速に衰退した。一つには、鉄道と競合したためと、もう一つは通称「赤旗法」と呼ば



図 131 Henry Ford (1863-1947, アメリカ): コンゴ, 2000.

れる法律がイギリス議会を通過したためである(1861)。蒸気自動車は、3人で運行し、うち一人は60m先を昼間は赤旗、夜は赤ランプを持って走ることで、街中の速度は時速3.2km、郊外は6.4km以下とするという過酷な法律であった。1896年まで、廃棄されなかった<sup>20</sup>。その間、自動車の恩恵が大きかったアメリカでは、蒸気自動車の改良が重ねられ、小型化され、1930年代中頃まで製造されたということである。19世紀中頃には、電気自動車も現れた。しかし、電池の性能が悪く、走行距離が短いため普及しなかった。一方、1883年には、G. Daimler (1834-1900, ドイツ)が小型、軽量の實用4サイクルガソリンエンジン自動車を開発し、20世紀に入って徐々に一般市民にも普及し始めた。特にアメリカでは、1909年にHenry Ford (1863-1947, アメリカ, 図131)率いるFord社が、扱い易く堅牢な設計で、比較的安価であったT型Fordの大量生産に踏み切ったこともあり、1910年頃から急速に普及した。自動車の台数は、1905年には5万台であったが、1920年には200万台と急増した。それに対応して、ガソリンの需要は爆発的に増加し、石油の掘削量も大幅に増加した。世界最大の産油量を誇ったアメリカでは、最初の掘削から掘削量が10億バレルに達するのに41年かかったが(1908)、次の10億バレルに



図132 Rudolf Diesel(1858-1913, ドイツ): ドイツ, 1958, #783.

は8年しか掛からなかった。70億バレルには、僅か1年7か月で達した<sup>21</sup>。石油化学時代の幕開けであった。

軽油を用いたDieselエンジンはR. Diesel (1858-1913, ドイツ, 図132)により1897年に製作され、当時、世界で最も経済的なエンジンであることが示された。発電用、機関車用、船舶用として広く使用され、さらに軽量化が進められた結果、自動車にも用いられるようになった。余談だが、1913年、Dieselは、製造工場の定礎式に招かれ、アントワープからイギリスに向かう途中、船から海中に身を投げ、突然、謎の死を遂げた<sup>22</sup>。

W. Wright (1867-1912, アメリカ)とO. Wright (1871-1948, アメリカ)兄弟は、1903年、人類初の動力飛行機「フライヤー」号で飛行距離230m、飛行時間59秒の飛行に成功した(図133)。その後、フランスを中心にイギリス、ドイツなど各国で新しい飛行機が試作された。何と1909年には、フランス人がドーバー海峡横断飛行に成功した。第一次世界大戦の始まる1914年には、時速204km、飛行距離1021kmに達した。第一次世界大戦では、飛行機は、戦車、潜水艦とともに、新兵器として登場した。

ドイツの物理学者Hertz(図134)は、1888年、電気振動から起こる電磁波の存在を確



図133 Wilbur Wright (1867-1912, アメリカ)とOrville Wright (1871-1948, アメリカ)兄弟とフライヤー: アメリカ, 1978, #C92.

かめるとともに、反射、屈折などの点で光波と全く同じ性質をもつことを実証し、Maxwell の光の電磁波理論に実験的根拠を与えた。G. M. Marconi (1874-1937, イタリア, 図 135) は、1895 年末、Hertz の電磁波を利用した通信装置を発明し、翌 1896 年、イギリスで特許を取得した。A. S. Popov (1859-1906, ロシア) は、1895 年 5 月、サンクト・ペテルブルグで無線通信の公開実験を行い成功した。独立にほぼ同じ発明がなされていた。Marconi は、1897 年、イギリスーフランス間の通信に成功し、1900 年には、イギリス海軍に採用された。さらに、1901 年、大西洋を隔てての通信にも成功した。20 世紀の新しい通信手段の幕開けであった。一方、Popov の研究は、当時、ロシアでは評価されず、実用化も進められなかった。

ヨーロッパ諸国は、19 世紀末、高まってきた列強対立と国際政治の不安定化にともなう軍拡に歯止めがかからず、また軍事費増大にも苦しんでいた。ロシア皇帝 Nikolai II 世の主唱により、26 カ国が参加し、ハーグで平和会議が 1899 年に開催された。軍縮に関しては、具体的な合意は得られなかったが、3 条約、3 宣言が採択された。後者には、軽気球からの投射物、爆発物投下の禁止、毒ガス投射物使用禁止などが含まれている。



図 134 Heinrich Rudolf Hertz (1857-94, ドイツ): チェコスロバキア, 1959, #953.

また、列強の中国分割が進行する中、東方政策などを掲げたロシアの中国、朝鮮への侵攻に対し、イギリスは中国市場を防衛するため、日英同盟を 1902 年に結び、露仏同盟に対抗しようとした。日本は、朝鮮、満州を日本の勢力圏と主張した。日米英同盟の下、1904 年から日露戦争が始まった。双方大きな被害が出る中、1905 年 8 月、ポーツマスで講和会議が開かれ、日本は朝鮮における優越権、遼東半島租借権、南樺太などを得ることになった。1907 年、第 2 回ハーグ会議が開催され、日本を含む 45 カ国が参加した。戦争を規制する諸条約が結ばれたものの、軍縮に関する条約の締結には至らなかった。毒ガスの禁止は再確認された。ただ、国際平和に関する共通目的を明確にし、戦争法規を採択した意義は大きいとされている<sup>22</sup>。1914 年までには第一次大戦の主要交戦国はほとんどが批准した。しかし、その陰で、イギリスでは希ガス元素を次々発見した William Ramsay (1852-1916, イギリス, 図 136) はロンドンのインペリアル・カレッジの実験室で、さまざまなガス兵器の開発を進めており、フランスでは塹壕や地下壕から敵を誘い出すための催涙弾の生産と備蓄を開始していた<sup>23</sup>。第 3 回平和会議は、第一次世界大戦のため開催されなかった。



図 135 Guglielmo Marconi (1874-1937, イタリア): マダガスカル, 1993, #1100-1.



硫酸製造は 19 世紀から 20 世紀にかけても重要な産業であり、窒素酸化物を触媒とする均一系触媒反応 (鉛室法) を用いて製造されていた。日本では、1872 年、大阪造幣局で鉛室法による硫酸製造が始まった<sup>24,25</sup>。BASF の Knietsch は、化学平衡と触媒被毒の問題を克服し、1889 年、白金触媒を用いて、品質の良い濃硫酸の製造に成功した<sup>8,9,26</sup>。アスベストに担持した白金触媒による接触法硫酸製造が BASF により実用化され<sup>9,25</sup>、鉛室法と競合する形で触媒開発が活発化していった。19 世紀末では金属精錬工業が副生する二酸化硫黄の量は増加し続けており、1890 年代には、各国政府は排煙の規制を義務化し始めた。20 世紀になると規制は強化され、二酸化硫黄を利用する接触法の開発を促した<sup>8</sup>。1900 年、Eugen de Haën (1835-1911, ドイツ) は、純粋な五酸化バナジウムを触媒とする二酸化硫黄の酸化特許を取得した。1913 年、BASF はアルカリ金属塩を添加したバナジウム触媒の特許を取得し、1915 年、商業プラントで初めて使った。性能、価格面で優れていたバナジウム系触媒は、白金触媒にとって代わった<sup>25,27</sup>。1902 年には、イットリアやジルコニアで活性化されたセリア触媒も、上記反応に試みられている<sup>11</sup>。製品の価格低下と、高純度化のため鉛室法による硫酸製造は、やがて駆逐さ



図 136 William Ramsay (1852-1916, イギリス) の Nobel 化学賞受賞(1904), 手前は医学・生理学賞の I.P. Pavlov (ロシア): スウェーデン, 1964, #674.

れていった。

反応速度論の研究者である Bodenstein は Colin G. Fink と、SO<sub>2</sub> の SO<sub>3</sub> への酸化反応を網状の白金触媒上、248°C、低圧下での定容反応器を用いて行い、圧力変化から反応速度を測定し、解析した(1907)<sup>28-30</sup>。SO<sub>2</sub> 過剰の条件下では、 $r = kP_{O_2}/(P_{SO_3})^{1/2}$ 、O<sub>2</sub> 過剰の条件下では、 $r = k'P_{SO_2}/(P_{SO_3})^{1/2}$  で表されることを明らかにした。彼らは、拡散速度の考察から、触媒表面は生成物 SO<sub>3</sub> の吸着層で覆われており、反応速度はその SO<sub>3</sub> 吸着層を通り抜ける反応気体の拡散速度によって決まると推定した。吸着現象に関する正しい考察が進んではきたが、触媒表面反応と速度式が正しく理解されるようになるには、1916 年の Langmuir による単分子層吸着、表面反応説を俟たなければならなかった。

酵素の触媒作用機作に関する研究が、速度論の立場からなされた。Bodenstein との議論により刺激を受けた Victor Henri (1872-1940, フランス) は、1903 年に提出された学位論文の中で、サッカラーゼによるスクロースのフルクトースとグルコースへの加水分解反応を速度論的に検討した。基質と酵素が複合体を形成し、複合体は生成物に分解するという反応機構である。さらに、酵素と生成物間の複合体の形成も考慮した。この機構に基づき速度式を立て、理論を評価したが、実験では pH の効果を見逃し、さらにグルコースのエピマー化による旋光度の変化も考慮しなかった。速度式は正しかったが、実験結果からは正しく評価することができなかった<sup>31,32</sup>。Maud Leonora Menten (1879-1960, カナダ) は、1911 年、トロント大学で学位を取得後、ベルリン大学の Leonor Michaelis (1875-1949, ドイツ) の下で、

研究助手として、サッカラゼによるスクロースの加水分解反応の速度論研究を行った。彼女らは、1913年に重要な論文を発表した<sup>31</sup>。Henriと同じ酵素反応であったが、Henriの実験の不備を正し、しかも生成物による反応抑制効果を避けるため、反応の初速度を検討した。反応式、 $E+S \rightleftharpoons ES \rightarrow E+F+G$ を仮定した。反応速度  $v$  は、 $v = C\Phi[S]/([S]+k)$ で与えられることを導き、実験結果もこの速度式に従うことを示した。ここで  $C$  は定数、 $\Phi$  は全酵素量で、 $C\Phi$  は最大反応速度に対応する。さらに、得られたパラメータを利用して反応の経時変化をも表すことができた。速度式は、いわゆる「Michaelis-Menten式」である。これらの研究により、酵素—基質複合体の形成、複合体の(加水)分解反応の過程で酵素反応が進行することが、間接的ではあるが、支持された。一方、Henriは、「Henriの式」として名を残し損ねた。

## 16. Haber, Bosch, Mittasch と アンモニア合成

1898年、イギリスのブリストルで開かれた大英学術協会の集会で、陰極線の研究者であり、タリウムの発見者でもある、化学者・物理学者 William Crookes (1832-1919, イギリス)は、会長講演の中で、「今や、T.R. Malthusの原理(1798)の通り人口爆発が起こっており、窒素肥料の不足のため食糧危機が目の前に迫りつつある」と警告した<sup>8,33-40</sup>。「小麦の単位面積当たりの収穫量を集約農業で急増させなければならない。ところが、この農法では世界中の固定窒素資源がすぐに枯渇する」と主張した。「予想される飢餓を豊かさに変えるのは化学しかない。空中

窒素の固定が、化学者の才能に期待する、最重要課題の一つである」と化学者を鼓舞した<sup>35,39</sup>。Ostwaldも同趣旨の問題を、論文「窒素、重大問題」として1903年に地方誌に掲載した<sup>37</sup>。1840年にLiebig(図80)が、植物の生育に必要な肥料の三要素の意義を明らかにしていた。因みに、世界の人口は、産業革命当時7億(1750)だったのが、1850年には12.6億、1900年には16億となっていた<sup>35</sup>。2022年11月には80億に達している。

19世紀初め南米のペルーでグアノが発見され、肥料として珍重されたが、世紀の半ばには枯渇してしまった<sup>35</sup>。しかし、1830年代にはチリ硝石(硝酸ナトリウム)鉱床が発見されていた(図104)<sup>8,38</sup>。19世紀末ごろ、ほとんどすべての肥料用窒素はチリ硝石と石炭ガス工場の副生アンモニアから供給されていた<sup>41</sup>。土木事業や軍用には爆薬や火薬用として硝酸や硝酸カリウムが必要であった。ドイツの岩塩生産地シュタッスフルトでは、1861年に、世界最初のカリ工場が建設され、カリ鉱床(KCl)の採掘が大規模に行われ、硝酸カリウムが製造された<sup>42</sup>。しかし、チリ硝石は、チリ政府の専売であり、しかも、イギリス資本によりコントロールされ高騰していた。一方、農業用肥料に加え、発展する鉄道や鉱山など土木工事用爆薬、拡大する軍事用火薬、染料工業用など窒素化合物の需要は急増し、19世紀末には酷い慢性的供給不足状態であった。

Crookesの期待に応え、空中窒素の固定は、まず、石灰窒素法と電弧(Ark)法とで工業化された。シャルロッテンブルク工科大学のAdolf Frank (1834-1916, ドイツ)とNikodem Caro (1871-1958, ドイツ)は、カルシウムカーバイド  $CaC_2$  に約  $1000^\circ C$  で純粋な窒素を

通すと、カルシウムシアナミド  $\text{CaCN}_2$  が炭素とともに生成することを見出し、1895年<sup>41</sup>、1902年に特許を取得した<sup>8,35</sup>。 $\text{CaCN}_2$ は加熱水蒸気で加水分解するとアンモニアが発生するので、約10年間は合成アンモニアの原料となった。また、 $\text{C}/\text{CaCN}_2$ の混合物（石灰窒素）は、そのまま肥料として用いることができた。石灰窒素法では、 $\text{CaC}_2$ の製造（約2000°C）には多くの電力を必要としたが、石灰窒素法の工場は、1906年のイタリアを初め、世界各国で建設された<sup>35,41</sup>。電力消費量は、電孤法の4分の1であったため1910年までには、ヨーロッパで成功したプラントの操業がなされた。1908年にはナイアガラ瀑布の近くに、アメリカン・シアナミド社が石灰窒素の生産を開始し、肥料を提供した<sup>39,42</sup>。BASF (Badische Anilin und Soda-Fabrik)は、Boschらが中心となり、1907年夏、バリウムシアナミド法による空中窒素固定プラントを建設したが、多くの困難のため1908年、閉鎖を決定した。バリウム以外も試みたが、電孤法以外には、空中窒素の固定は不可能という空気が流れた<sup>39</sup>。なお、純粋な窒素の製造に必要となった空気の液化は、Joule-Thomson効果(1852)を利用して、1895年には、イギリス、ドイツで大規模に実施された。1902年には、Karl von Linde



図 137 John William Strutt Rayleigh (1842-1919, イギリス) の Nobel 物理学賞受賞 (1904) (手前) と文学賞の F. Mistral, J. Echegaray : スウェーデン, 1964, #673.

(1842-1934, ドイツ)が液体空気の分留により酸素、窒素を能率よく分離する方法の特許を取り、すぐにドイツ、アメリカで工業化された<sup>8</sup>。

電孤法の原理は、1784-85年のHenry Cavendish (1731-1810, イギリス)の研究にまで遡る。Cavendishは、空気中で放電を繰り返すと、硝酸が生じることを見出した<sup>8,41,42</sup>。余談だが、John William Strutt Rayleigh (1842-1919, イギリス, 図 137)は、窒素の密度の正確な測定を行い、空気から得た窒素の密度がアンモニアから得た窒素の密度に比べ、わずかに大きいことを見出した。空気から得た窒素に不純物があると考え、窒素に酸素を適量加えては放電を繰り返してアルカリ液に吸収させたが、何度放電を繰り返しても吸収されない「不純物」が残った。Ramsay (図 136) と共同で、スペクトル分析を行い、新元素(アルゴン)であることを発見した<sup>33</sup>。Cavendishの研究は、新元素発見にもつながることになった。

空中での放電による窒素ガスの一酸化窒素への酸化反応は、Crookes自身によっても1892年に追試されている<sup>39</sup>。1902年、アメリカではナイアガラ瀑布の発電を利用して電孤法による硝酸製造の商業プラントが建設された。しかし、多量の電力を必要とし、この試みは経済的に成り立たなかった<sup>42</sup>。



図 138 Kristian Birkeland (1867-1917, ノルウェー)によるノルウェー硝石  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  と分子モデル : ノルウェー, 1966, #499.

一方、オーロラの研究で顕著な業績を挙げ、また Nobel 賞候補にも何度も名の上があったクリスティアニア大学 (現オスロ大学) の物理学者 Kristian Birkeland (1867-1917, ノルウェー, 図 138) は、1903 年、技術者 Samuel Eyde (1871-1960, ノルウェー) と、電孤を強い磁場で広げることでエネルギー効率を高めた特許を取得した。放電により生じた約 3000°C の高温で生成した NO を 600°C まで冷やし NO<sub>2</sub> とし、吸収塔で希硝酸とした後、生石灰を加えて「ノルウェー硝石 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>」を生産した (図 138)。1905 年から工業化され、肥料として利用された。

Haber は、1902 年、ドイツ電気化学会による技術教育事情視察のため渡米し、ナイアガラ瀑布での発電を利用した電孤法での窒素酸化物の製造工場を視察した。しかし、工業生産というよりむしろ実験室的装置のようなもので失望したと報告した<sup>34</sup>。一方、BASF は、1897 年から電孤法での窒素固定化研究を開始し、1904 年には安定したアーク放電の特許を取得した。BASF の支援の下、Haber 自身、電孤法の研究を開始し 1907 年には特許を取得した。BASF では、1906 年、ドイツ—ノルウェーの合同企業を立ち上げたが、5 年後には撤退せざるを得なかった<sup>39</sup>。電孤法では、エネルギー効率はせいぜい 3—4% であり、水力発電に有利な地形で、電力の安いノルウェーでしか成り立たなかった。それでも、Birkeland-Eyde 法による空中窒素の固定は、1940 年工場が閉鎖されるまで操業が続けられた<sup>8,35</sup>。

余談だが、寺田寅彦 (図 102) は、留学中、Birkeland の研究室を訪問した (1909)。その Birkeland が、1917 年、突然東京に現れた。その時、東京帝国大学理科大学 (現 東京大

学理学部) の寺田寅彦や長岡半太郎 (1865-1950, 図 139) らと会ってはいるが、行状には不可解な点が多かった。ある日、滞在していた東京上野のホテルで、睡眠薬を大量に服用し、客死した<sup>43</sup>。大きな謎である。Birkeland の様子や当時の驚きなどについては、寺田寅彦の随筆に詳しい<sup>44</sup>。

窒素分子の水素化によるアンモニア合成の成功が、人類を飢餓から救った。アンモニア合成の試みは、その組成が Berthollet (図 14) により明らかにされて (1784) 以来、Crookes の講演以前にも、勿論なされていた<sup>9,37,39</sup>。G.F. Hildebrandt による試み (1795) が、窒素と水素よりのアンモニア直接合成の最初とされている<sup>39</sup>。Döbereiner (図 33) は、1823 年、空気—水素反応を白金触媒で行った際、酸素の量が足りない分、窒素が反応しアンモニアが生成したに違いないと推定した<sup>9,37,39</sup>。一方、Faraday は合成に成功したと報告したということであるが、詳細は不明である (1825)<sup>9,37</sup>。Kuhlman は、「発生期状態理論 (status nascendi)」に基づき、活性な窒素を作れば水素との反応でアンモニアが合成できると考えた。窒素酸化物では合成に成功したが、窒素ガスでは成功しなかった



図 139 長岡半太郎 (1865-1950) と原子構造模型 : 日本, 2000, #2747.

(1839)<sup>39</sup>。Regnault (1840)も、成功しなかった<sup>8</sup>。一方、C. Morren は、1856 年に  $N_2-H_2$  からアンモニア合成を報告した<sup>41</sup>。また、G.J. Firmin は、1856 年、アンモニア合成の最初の特許を取得したということである<sup>9,37</sup>。しかし、いずれにしても、たとえアンモニアが生成していたとしても、その量は極わずかで、不確かな結果だったと推定される。

合成では希望がないように見えたが、アンモニアの分解反応が失敗の原因の手掛かりを与えた。初めて純粋な金属アルミニウム標本を作製し(1854)、その工業的製造を進展させ<sup>45</sup>、さらにメートル原器、キログラム原器に適した Pt-Ir 合金の研究<sup>46</sup>でも功績のある Deville (図 88)は、アンモニアを放電管中で分解するといつも分解されないアンモニアが残るといふ観察を残した(1865)<sup>39,47</sup>。1884 年、Ramsay と C. Young は、磁器製の管中でアンモニア分解反応を行い、約 800°C でも未分解のアンモニアが残ることを見出し、アンモニア合成反応における平衡支配の可能性を示唆した<sup>11,39,47</sup>。Ostwald (図 96) は、平衡の存在を認めた(1900)。Le Chatelier は、1901 年、アンモニア合成は圧力が高く、温度が低いほど収量が良いと予想し、高压での合成実験を行った。しかし、激しい爆発で助手の一人が死亡し、実験を中止せざる



図 140 Carl Bosch (1874-1940, ドイツ): グレナダ, 1978, #832.

を得なかった。彼は、共同研究者の名前で特許を取得した(1903)<sup>26,39</sup>。1904-05 年、W. Perman と G. Atkinson は、常圧でトレース量ではあるが、アンモニア合成に成功したと報告している<sup>11</sup>。

一方、Ostwald は、1900 年、鉄線触媒を用いてアンモニアの合成(大気圧)に成功したと主張し、BASF にその開発の財政的援助をもち掛けた<sup>34,37,39</sup>。BASF ではアンモニア合成の技術的な検討を開始したが(1-5 気圧)、Ostwald の結果を再現できなかった。上司である Knietch に担当を任された新進気鋭の化学技術者 Carl Bosch (1874-1940, ドイツ, 図 140) は、鉄とアンモニアの反応で鉄の窒化物が生成し、次に行った水素—窒素ガスとの接触でアンモニアが生成したためであり、6%にも上るとする結果は間違いであると明らかにした。当時の触媒化学の権威者でもあった Ostwald は、BASF からの報告に憤慨し、経験の浅い若者を担当させたことを非難したという<sup>39,48</sup>。Bosch は、前年 1899 年に BASF に入社したての新参者であった。学ぶべきことの多い逸話である。若き Bosch や Mittasch の指導者でもあり、また硫酸製造触媒の工業化を成し遂げた Knietch は、残念ながら BASF によるアンモニア合成の工業化の成功を見届ける前に、若くして亡くなってしまった(1906)。

#### 参考文献

- 1) H.S. Taylor, "Paul Sabatier, 1854-1941", *J. Am. Chem. Soc.*, 66 (1944) 1615.
- 2) M. Che, "Nobel Prize in Chemistry 1912 to Sabatier: Organic Chemistry or Catalysis?", *Catal. Today*, 218/219 (2013) 162.

- 3) P. Sabatier, "How I have been led to the Direct Hydrogenation Method by Metallic Catalysts", *Ind. Eng. Chem.*, 18 (1926) 1005.
- 4) L. Mond, C. Langer, F. Quincke, "Action of Carbon Monoxide on Nickel", *J. Chem. Soc.*, 57 (1890) 749.
- 5) J. Wisniak, "The History of Catalysis: From the Beginning to Nobel Prizes", *Educ. Quim.*, 21 (2010) 60.
- 6) P. Sabatier, "The Method of Direct Hydrogenation by Catalysis", Nobel Prize Lecture (1912), Nobel Prize Organization. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1912/sabatier/lecture/>.
- 7) 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.
- 8) 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.
- 9) 廣田鋼蔵, "触媒化学の発展史 (その二)", 表面, 16 (1978) 360.
- 10) 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.
- 11) A. Mittasch, "Early Studies of Multicomponent Catalysts", Translated to English by W. Frankenburg, *Adv. Catal.*, 2 (1950) 81.
- 12) R.L. Burwell Jr., "Heterogeneous Catalysis before 1934", *ACS Symp. Ser.*, 222 (1983) 3.
- 13) C.P. Nicholas, "Dehydration, Dienes, High Octane, and High Pressure: Contributions from Vladimir Nikolaevich Ipatieff, A Father of Catalysis", *ACS Catal.*, 8 (2018) 8531.
- 14) L. Schmerling, "Vladimir Nikolaevich Ipatieff, 1867-1952", *Nat. Acad. Sci. Biographical Memoirs*, 47 (1975) 83.
- 15) A.V. Grosse, "Vladimir Ipatieff", *J. Chem. Educ.*, 14 (1937) 553.
- 16) A. Szejnberg, "Vladimir Nikolayevich Ipatieff (1867-1952): The Eminent Russian-American Chemist of the First Half of the XX century", *Substantia*, 4 (2020) 71.
- 17) A. Sculcius, S. Teleshov, T. Miryugina, "Forgotten Contribution of V.N. Ipatieff: Production of Butadiene from Ethanol", *Bull. Hist. Chem.*, 45 (2020) 381.
- 18) W. Ipatiew, "Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken: Reduktionskatalyse", *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 40 (1907) 1270.
- 19) W. Ipatiew, "Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken: Reduktionskatalyse in Gegenwart von Metalloxyden", *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 40 (1907) 1281.
- 20) J.D.バナー, 「歴史における科学」(鎮目恭夫 訳), みすず書房, 1967
- 21) A.N. Stranges, "Friedrich Bergius and the Rise of the German Synthetic Fuel Industry", *Isis*, 75 (1984) 643.
- 22) 日本大百科全書 (ニッポニカ), 小学館, 2012.
- 23) 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.
- 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) 植島陸男, ”硫酸触媒の歴史”, 触媒懇  
談会ニュース (触媒学会シニア懇談  
会), No.62 (2014).
- 26) 道野鶴松編, 「化学技術史」朝倉書店,  
1965.
- 27) B. Neumann, H. Panzner, E. Goebel, “Die  
Wirksamkeit Verschiedener Kontakt-  
substanzen beim Schwefelsäure Kontakt-  
prozess”, *Z. Elektrochem.*, 34 (1928) 696.
- 28) M. Bodenstein, C.G. Fink, “Heterogene  
Katalytische Reaktionen. IV Kinetik der  
Kontaktschwefelsäure”, *Z. Phys. Chem.*, 60  
(1907) 1.
- 29) 慶伊富長, “触媒反応における吸着現象  
—とくに混合吸着—”, 化学工学, 31  
(1967) 828.
- 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) V. Henri, “Lois Générales de L’Action des  
Diastases”, Librairie Scientifique A.  
Hermann, Paris, 1903.
- 32) K.A. Johnson, R.S. Goody, “The Original  
Michaelis Constant: Translation of the  
1913 Michaelis-Menten Paper”, *Biochem.*,  
50 (2011) 8264.
- 33) 山岡 望, 「化学史傳」内田老鶴圃新  
社, 1968.
- 34) 宮田親平, 「毒ガス開発の父ハーバー：  
愛国心を裏切られた科学者」, 朝日選  
書, 2007.
- 35) 江崎正直, “アンモニア合成と工業触  
媒”, 化学史研究, 28 (2001) 226.
- 36) 田丸謙二, ”人類を救った人達と触媒作  
用”, 触媒懇談会ニュース (触媒学会シ  
ニア懇談会), No.58 (2013).
- 37) 廣田鋼蔵, ”アンモニア合成反応の発  
見”, 触媒, 13 (1971) 225.
- 38) H.C. Hetherington, “The Fixation of  
Atmospheric Nitrogen”, *J. Chem. Educ.*, 3  
(1926) 170.
- 39) S. A. Topham, “The History of the  
Catalytic Synthesis of Ammonia”,  
*Catalysis*, 7 (1985), 1.
- 40) トーマス・ヘイガー, 「大気を変える錬  
金術：ハーバー, ボッシュと化学の世  
紀」(渡会圭子 訳), みすず書房,  
2010.
- 41) W.V. Farrar, “Some Early Ventures in the  
Fixation of Atmospheric Nitrogen”, *Ambix*,  
18 (1971) 123.
- 42) H.A. Curtis, “Nitrogen Fixation”, *J. Chem.  
Educ.*, 19 (1942) 161.
- 43) 小山慶太, 「科学史人物事典」中央公論  
社, 2013.
- 44) 寺田寅彦, ”B 教授の死”, 寺田寅彦随  
筆集, 第 5 卷, 小宮豊隆編, 岩波書  
店, 1948.
- 45) 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.
- 46) J. Wisniak, “Henri Étienne Sainte-Claire  
Deville: A Physician Turned Metallurgist”,  
*J. Materials Engineering and Performance*,  
13 (2004) 117.
- 47) W. Ramsay, S. Young, “The Decomposition  
of Ammonia by Heat”, *J. Chem. Soc.*

*Trans.*, 45 (1884) 88.

- 48) 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.

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)