

触媒化学の歩みをめぐる散歩道 (8/9)

岡本康昭

17. 第一次世界大戦と科学者

第一次世界大戦前夜、ドイツでは、愛国的熱狂の怒濤が各界を覆っていた。多くの科学者、文化人も、開戦を熱烈に支持する「宣言書」に著名した(1914)¹。その中に、Haber (図 151) や Planck (図 152) も含まれていた。例外的に Einstein (図 153) など一部の科学者は著名しなかった。Nobel 賞受賞者である Buchner (図 57) や Nernst (図 142) は、実際、応召した。前者は 1917 年塹壕で戦死し、Nernst は命からがら帰国した¹。

第一次世界大戦は、「化学者の戦争」と呼ばれることがある。「毒ガス」使用の発端を開いたのは、Nernst であった。1914 年 10 月、砲弾の中に染料合成の中間体であるジアニシジンを充填し、「くしゃみ粉」を打ち込んだ。敵兵を塹壕から追い出す効果は全くなく、Nernst は化学兵器からあっさり手を引いた。一方、カイザー・ヴィルヘルム物理化

学・電気化学研究所の所長であった Haber は、12 月頃から毒ガスの開発研究に乗り出した¹⁻³。Haber は持ち前の卓越した指導力を発揮し、研究所挙げて毒ガス戦の研究一色となった。Haber は、より効果的で、かつドイツで大量に生産できる塩素ガスの使用を提案した。「戦争をこれによって早く終結することができれば無数の人命を救うことができる」と Hahn (図 154) にガス工兵隊の実行隊長を務めるよう説得した^{1,2}。1915 年 4 月には西部戦線イープルでボンベから放射し、初めて実戦使用するに至った。5 月から東部戦線では、塩素に加えフォスゲンも使用した。Haber は、毒ガス開発と実戦使用に東奔西走していた。しかし、そのような中 5 月、Haber の妻であり、また化学者でもあった Clara が自殺した。夫の毒ガス戦への関与に対する抗議が最大の理由であったと伝えられている。何度も毒ガス戦から手を引くよ



図 151 Fritz Haber (1868-1934, ドイツ): スウェーデン, 1978, #1271.



図 152 Max Karl Ernst Ludwig Planck (1858-1947, ドイツ): ドイツ, 2008.

う諫めていたという。この惨事にもかかわらず, Haber は数日後には東部戦線での毒ガス投射に出かけた^{1,2}。イギリス軍は, 9月から塩素ガスを, フランス軍は青酸ガスを使い始めた。1916年2月, フランス軍によりフォスゲンを充填した毒ガス弾が使われ, ドイツ軍は一層毒性の強いジフォスゲン弾を開発し, 毒ガス戦は益々エスカレートしていった。Haber は Willstätter (図 147) に防毒マスクの開発を担当させた。フォスゲンを分解するウロトロピンを使用した。1917年7月には, ドイツ軍は, ジクロロジエチルスルフィド (マスタードガス, イペリット) を投射した。毒ガスの製造は, Emil Fischer (図 150) が指導に当たった。有機化学王国ドイツでなければ生み出せない新兵器でもあった。多くの優秀な若い科学者も化学兵器作戦に組み込まれていった。しかし, ドイツ人の中からも毒ガス使用反対を訴える科学者が出始めた。高分子化学の Hermann Staudinger (1881-1965, ドイツ, 図 155)の訴えにより, 国際赤十字社は, 1918年2月, 毒ガス使用をやめるよう両陣営に要望したが, 効果はなかった¹。Haber は, 毒ガス開発の参謀本部直属の最高責任者に上り詰めていた。しかし, 遂に 1918年11月, ドイツは敗れ, 休戦協定を締結するに至った。戦争犯罪人名簿にリストされている



図 153 Albert Einstein (1879-1955, ドイツ, スイス, アメリカ): スイス, 2006.

ことを知った Haber はスイスに逃亡した。そこで Einstein とも会っている。ある時, 「君は傑出した科学的才能を大量殺戮のために使っている」と Einstein に諫められたということである¹。戦犯引き渡しは撤回されたと分かったと, Haber は, 数週間の滞在中でドイツに戻った。1919年6月, ベルサイユ条約で, ドイツの領土割譲, 軍備制限, 賠償金の連合国側への支払いが締結された。毒ガス使用を禁じたハーグ条約違反は, 連合国側にとって有利な終戦処理の条件となった⁴。第一次世界大戦での戦死者は 885 万人にも上った。毒ガスによる死者は, 9 万人を数える。

「空気からパン」を作った Haber が, 10年経ずして毒ガスの開発に情熱と権限をもって突き進んでいったことは, 科学者や技術者の生き方を考える上で, 看過できない重要な史実である。Haber の行動に対しては, いろいろな見方もあろう^{1,2}。19世紀の末, 英・独・仏は激しいライバル関係にあり, 1871年に統一されたドイツでは, 極端な愛国的ナショナリズムに沸いていた。若い Haber は, 国家主義教育の中で育っていった。しかし, 当時, ヨーロッパにおいては, 根強い反ユダヤ主義がまだ残っていた。ドイツでも憲法上は平等が謳われてはいたが, 実際には見えない壁があった。科学者は社会

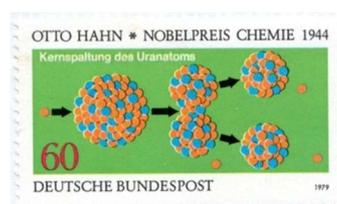


図 154 Otto Hahn (1879-1968, ドイツ)によるウラン核分裂の発見(1938): ドイツ, 1979, #1300.

階層において高い地位を望めたが、反ユダヤ主義に関しては、大学も例外ではなかった。Haber が、大学で職を得るのに苦労した理由の一つは、彼の出自による可能性も否定できない。また、24 歳の時、プロテスタントに転向したのも「ドイツ人」になるためであったかも知れない。Haber は、「ドイツ人」以上に、ドイツ国家に対する愛国心と忠誠心を示さなければならないと考えたのであろうか。化学者の考え方、倫理観の観点から、化学兵器開発への関わりの是非は議論されてきた^{5,6}。蓋し、いかなる理由があろうとも、科学知識、才能を大量虐殺兵器の開発に使うことは、許されることではないのではなかろうか。Haber の信条「平和時には人類のために、戦争時には国家のために」は、揺らぐことがなかった^{1,6,7}。この命題は科学者、技術者にとって正しいのであろうか。われわれ科学者、技術者が深慮すべき、現代にも通じる課題であろう。多くの科学者、技術者が、国策の下に動員され、疑問を感じながらも、毒ガスの開発、製造、投射、大量虐殺に動員、加担させられたのも事実である。素粒子物理学者、坂田昌一(1911-70)は、「科学者は科学者として学問を愛するより以前に、まず人間として人類を愛さなければならない」と著したというが⁸、大切な

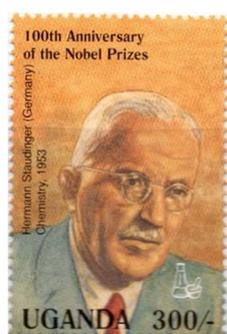


図 155 Hermann Staudinger (1881-1965, ドイツ) : ウガンダ, 1995, #1375a.

視点と思っている。

連合国側でも毒ガスの研究がなされていた。Sabatier (図 123) と同時に Nobel 化学賞を受賞した有機化学者 Grignard (図 127) は、1912 年には、フオスゲンなどの化学兵器の研究に携わっており⁹, Rayleigh 卿 (図 137) も毒ガスの研究に関与したという。ロシアの触媒化学者 Ipatieff は、1915 年から弾薬製造委員会の長を務め、16 年からはドイツによる毒ガス使用に対抗して設置された化学委員会の長として窒息性毒ガス、液体塩素、フオスゲン、塩化ピクリンの製造を始めた¹⁰。アメリカ軍は、大規模な化学兵器部隊を配備して、1917 年に参戦した。ドイツが先に使用したということで、連合国側の毒ガス開発と使用はすべて免罪され、正当化される風潮にあった。そのような中、Haber が、「元素からのアンモニア合成」における貢献で、1918 年度の Nobel 化学賞を受賞することとなった。ヨーロッパ中で多くの反対、批判が巻き起こったが、当然予期されたことではあった。また、選考委員会まで非難が及んだ。しかし、決定は覆らなかった。1920 年度の化学賞は、Nernst に与えられたが、この時にも批判が巻き起こった。Haber は、敗戦後、研究所の立て直し、Haber コロキウムの開催、国家財政の立て直しを



図 156 Max Born (1882-1970, ドイツ), 奥は物理学者 James Franck : ドイツ, 1982, #1381.

目的に海中からの金の採集研究，連鎖反応に関する研究なども行った¹⁶。また，後に波動関数の統計的解釈で Nobel 賞を受賞する Max Born (1882-1970, ドイツ, 図 156)との共同研究から，イオン結晶エネルギーの算出に使われる Born-Haber サイクルの提案 (1919) を行うなど，大戦後の業績も大きい。ただ，ドイツとオーストリアの科学者は戦争の罪を負うべき不適合者として，IUPAC への参加を拒否された。また，原子量の精密測定でアメリカ初の Nobel 化学賞受賞に輝いた Theodore William Richards (1868-1928, アメリカ, 図 157)は，ドイツを「救いのない野蛮国」と呼んだということである⁴。アメリカ化学会は，Ostwald (図 96), E. Fischer, Nernst の名誉会員資格を 1918 年に剥奪した。しかし，一方，有機化学者 William A. Noyes (1857-1941, アメリカ)は，平和，分別，寛容を求めた¹¹。

Haber 率いるカイザー・ヴィルヘルム物理化学・電気化学研究所では，「ヘリウム原子からノミに至るまで」と言われるほど研究テーマは広がった。軍と政府は，食糧の害虫による被害を防ぐため殺虫剤を開発しようとしたが，研究所ではこのテーマを取り上げた。毒ガス開発の応用編であった¹。その結果，「チクロン B」の開発に至った。Haber は，Hitler の台頭と共に，1933 年に研究所を追われ，1934 年に客死したが，この殺虫剤が 100 万人を超える同胞の大量虐殺に使われようとは夢にも思わなかったであろうか。

アメリカでは，大戦によりドイツからの染料，薬品などの化学製品や軍需品の輸入ができなくなり，混乱した。これを契機に，塩素，カリウム，染料，薬品，火薬などの化学工業が大発展するとともに，化学者に対

する需要も高まった。火薬会社として設立されたデュポンでは，1914 年における化学研究者は 30 名であったが，1920 年には 300 名に増員された。また，1916-20 年の間に 200 以上の企業研究所が創設された。純粋化学の工業化学への応用が，学会も巻き込んで推奨された。「化学者の戦争」は，皮肉にも，工業発展における化学の役割を増大させるとともに，化学者のイメージの向上にもつながった¹¹。

Haber は，1924 年から世界一周の旅に出た。その途中，同年 10 月横浜港に到着し，日本にひと月滞在した。関東大震災(1923 年 9 月)から 1 年後であった。Haber の滞在時，日本は化学工業の発展に関し助言を求めた。第一次世界大戦中にドイツからの化学製品，医薬品などが全く途絶して困った経験からであった。さらに，Haber は，陸海軍関係者に毒ガスと空中窒素固定の講義を行った。折しも，日本で毒ガスの製造が検討されているときであった。Haber は生涯，毒ガスは，「人道兵器」で，道義に反するとは考えていなかった¹⁷。Haber 夫妻が来日した折，新聞では「毒ガス博士来朝」と報道されたが，気にする様子はなかったという¹。1925 年，44 カ国が集まり，毒ガスを全面的に禁止するジュネーブ条約が締結された。しかし，アメリカと日本は批准しなかった。後に，化学兵器禁止条約(Cheical Weapons Convention)は，



図 157 Theodore William Richards (1868-1928, アメリカ) : スウェーデン，1974，#1104.

1992年の国連総会で採択され、1997年に発効した(図158)。余談だが、大戦末期1917年4月にアメリカが参戦し、軍が大挙して欧州に渡り、ドイツ軍に攻撃を仕掛けた。その際、「スペイン風邪」を欧州に持ち込んだ。欧州各国での大流行が大戦の休戦を早めたともいわれている。全世界では、スペイン風邪で2500万人以上とも4000万人とも数えられる人々が亡くなったということである¹²。日本でも、1918年秋から猛威を振り、1921年までに2380万人が感染し、38万人以上亡くなった。当時のT.W. Wilson 米国大統領もインフルエンザに罹患し、ベルサイユ講和条約でフランス、イギリスの強硬論に抗しきれず、ドイツへの巨額の賠償金要求決定がなされたと言われている。

世界中を混乱に巻き込んだ第一次世界大戦も科学の進歩を止めることはなかった。1897年のJ.J. Thomson (図107)による電子の発見に続き、Robert Andrews Millikan (1868-1953, アメリカ, 図159)が、油滴実験から、その電荷の正確な値を求めるのに成功した(1909-16)。1911年には、Rutherfordが α 線の散乱実験に基づき、原子の有核モデルを発表した(図160)。Niels Henrik David Bohr (1885-1962, デンマーク, 図161)は、1913年、



図159 Robert Andrews Millikan (1868-1953, アメリカ): アメリカ, 1982, #1866.

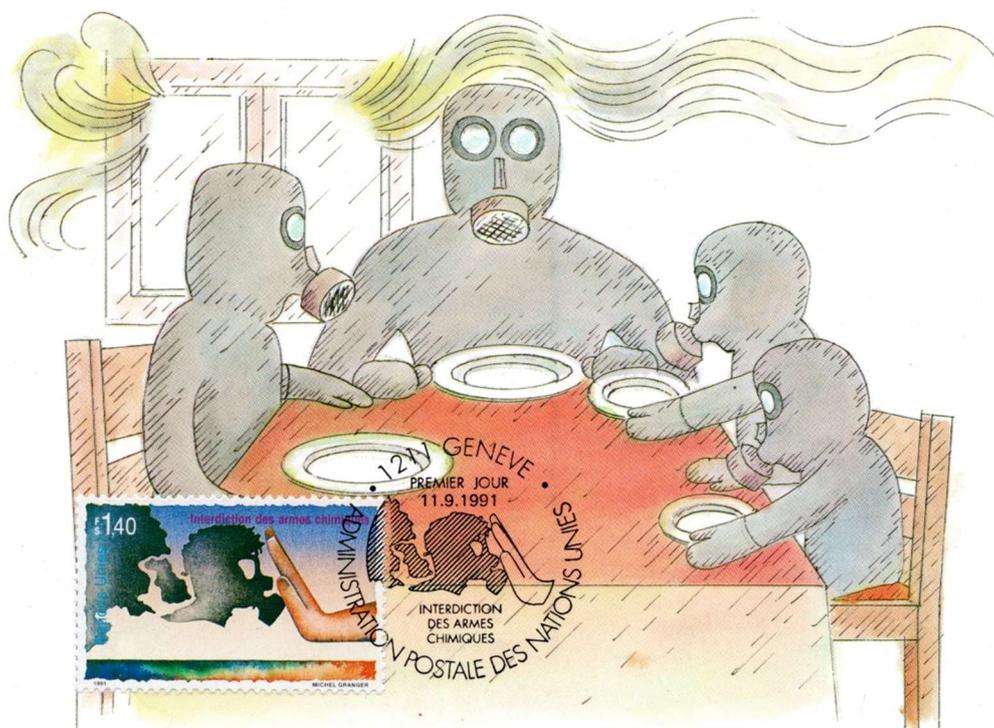


図158 化学兵器禁止: 国際連合 (ジュネーブ), 1991, #206. Max. Card

有核原子モデルに基づき、定常状態仮説と Planck の量子仮説から、水素原子スペクトルの定量的説明に成功した。同年、Henry Gwyn Jeffreys Moseley (1887-1915, イギリス)は、特性 X 線の振動数の平方根が元素の原子番号に比例して増加することを示した。この「Moseley の法則」は、Mendeleev により単なる元素の分類に用いられた原子番号が科学的な意味のある物理量であることを示した。1920 年には、James Chadwick (1891-1974, イギリス)が、 α 粒子の散乱実験から、原子番号と原子核の電荷が一致することを証明した。余談だが、Nobel 賞候補にも推された Moseley は、第一次世界大戦で出兵し、トルコのガリポリで、若い才能を散らしてしまった(1915)。Nernst は、息子を一人失った。また、Emil Fischer は、大戦で二人の息子を失い、落胆の末、自らも命を絶ってしまった(1918)。1916 年に予定されていたオリンピック・ベルリン大会は、大戦のため中止に追い込まれた。

X 線回折による結晶構造解析は、触媒化学研究に欠かせないが、その原理は 1912 年



図 160 Ernest Rutherford (1871-1937, イギリス)と α 線の散乱実験：ニュージーランド，1971, #487.



図 161 Niels Henrik David Bohr (1885-1962, デンマーク)：グリーンランド，1963, #66.

にまで遡る。Max Theodor Felix von Laue (1879-1960, ドイツ, 図 162)は、X 線の波動性を証明するため、結晶を利用した干渉理論を組み立てた。硫化亜鉛単結晶 (図 163)を用いた透過法による実験を行ない、予想される干渉模様を得た(1912)。一方、William Henry Bragg (1862-1942, イギリス, 図 164)と William Lawrence Bragg (1890-1971, イギリス, 図 164) 父子は、Laue の干渉理論を単純化し、Bragg の式を提案した(1912)。一定波長の X 線を用いた X 線回折から結晶の構造を決定できることを理論的に、また実験的に証明した(1913)。ただ、Laue, Bragg 父子とも、解析には単結晶を必要としたので、適用範囲が制限された。両グループは、1915 年に Nobel 物理学賞を受賞している。1916 年には、Peter Joseph Wilhelm Debye (1884-1966, オランダ, アメリカ, 図 165)と Paul Scherrer (1890-1969, スイス)は、粉末物質に

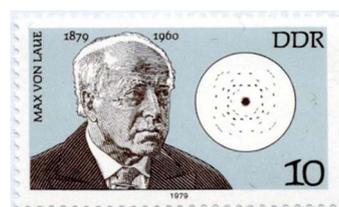


図 162 Max Theodor Felix von Laue (1879-1960, ドイツ)：東ドイツ，1979, #1995.



図 163 硫化亜鉛 (下)と硫化鉛 (上) 結晶，ハルツ鉱山 100 年：ドイツ，1968, #979.

対する X 線回折の手法を確立した。二人は、チューリッヒ工科大学で X 線による物質構造解析研究を発展させた。

Einstein は、1916 年に一般相対性理論を発表し、重力場による光の屈曲を予言した。1919 年の皆既日食を利用して、イギリスの観測隊が、西アフリカのプリンシペ島とブラジルのソブラルで、太陽の周りに見える恒星の写真撮影から、恒星の光が太陽の重力により屈曲していることを確認した¹³。

1918 年 11 月、ドイツは連合国との間で休戦条約に調印し、第一次世界大戦は終結した。翌 1919 年 1 月パリ講和会議が始まり、6 月に、ドイツはベルサイユ条約に調印した。しかし、条約の内容は、ドイツにとって非常に厳しいものであった。ドイツは、第一次世界大戦の開始に対する戦争責任を断定され、連合国の損害に対して賠償支払いを課せられた。また、海外の植民地を失い、アルザス・ロレーヌをフランスに返還し、ヨーロッパにおいて領土を削減された。ライン川左岸は、非武装地帯として 15 年間連合国の保障占領下におかれた。軍備は、厳しく制限された。1921 年には、賠償額が 1320 億マルクと決められ、しかも 4 分の 1 は純金での支払いを求められた。天文学的金額であった



図 164 William Henry Bragg (1862-1942, イギリス)と William Lawrence Bragg (1890-1971, イギリス) 父子:スウェーデン, 1975, #1149.

が、ドイツは、受諾するしか道はなかった。国際平和維持を目的に、1920 年に創設された国際連盟の下、ベルサイユ体制が築かれていった。ドイツは、空前のスーパーインフレーションに悩まされた。1914 年には 1 ドル=4.2 マルクであったが、1923 年 1 月には、7525 マルク、11 月には何と 4 兆 2000 億マルクにまで大暴落した。ドイツでは新設の Renten 銀行が、11 月に Renten マルクを発行し、1 兆マルクを 1 Renten マルクにデノミネーションを行い、さらに通貨発行量を制限した。これにより、ドイツでのインフレーションは急激に収まった。また、敗戦国オーストリアでも 1925 年に 1 万クローネを 1 シリングにデノミネーションを実施した。しかし、追い打ちをかけるように 1929 年から、アメリカでの過剰生産恐慌に端を発する大恐慌が世界を襲い、1933 年頃まで続いた。ベルサイユ体制は、ドイツ国民に対する抑圧的性格が強く、ドイツ国民内に復讐主義的ナショナリズムが育っていき、ついには、政治的、経済的混乱の中、1933 年、ナチスを率いる A. Hitler が政権を握るに至った。

第一次世界大戦後、ドイツの化学工業は、特許の接収もあり、大きな打撃を受けていた。1925 年、BASF、バイヤー、ヘキストなど利益共同体 6 社はトラストを形成し、



図 165 Peter Joseph Wilhelm Debye (1884-1966, オランダ, アメリカ):オランダ, 1995, #893.

Bosch (図 144) を社長とする I.G.ファルベン(Interessengemeinschaft Farbenindustrie AG) を設立した。第一次世界大戦と第二次世界大戦の間、すなわち戦間期と呼ばれる混乱した時期にも拘わらず、石炭の直接液化、間接液化、メタノール合成の工業化が行われ、ドイツ触媒化学工業の力量を見せつけた。しかし、I.G.ファルベンは、1932年には、ナチスに接近し、1933年には献金も行った。第二次世界大戦中は、人造石油など多大の戦時物資供給に加担した。Bosch は、1935年に社長から監査役に退いた。余談だが、オリンピックのベルリン大会は1936年に開催され、Hitler が開会宣言をし、ナチスのプロパガンダに利用された。1940年に予定されていた東京大会は第二次世界大戦のため中止となった。

18. 20世紀初めの触媒化学：石炭液化， F-T 合成，メタノール合成

さて、触媒化学の散歩道に戻ろう。自動車の普及とガソリンの需要増を予測し、Sabatier は、早くも1908年に、原油や灯油の水素化処理によるガソリンの製造に注目し、二段階からなる反応を考えた。まず、400°Cかそれ以上の温度で金属触媒を用いて分解反応を行い、次にNi触媒上で、その生成物を水素処理し、オレフィンに飽和炭化水素に変換するプロセスであった¹⁴。ガス会社の会長であった Charles Claude Carpenter (1858-1938,イギリス)は、1908-09年に、照明用として、当時家庭で用いられていた石炭ガス中の有機硫黄化合物、特にCS₂の水素処理による除去プロセスを開発した。CS₂は悪臭を持ち、また燃焼後に有毒ガスを発する。軽石に分散したNi触媒を用いて最適条件を

探したが、Sabatier が既に報告しているように、硫黄はNi触媒にとって毒物中の毒物であったので、苦勞したようである。しかし、結局400-500°Cで石炭ガスの水素処理により硫黄化合物を除去できたが、Ni触媒の水蒸気による再生をしばしば行わなければならなかった。1911年に商業プラントを建設したが、石炭ガスが高くつき、普及しなかった¹⁴。彼らの研究は、大気圧下での触媒反応であり、失敗の一因は、そこにあった。

20世紀までは、液体燃料がないことは然程問題ではなかった。家庭燃料、工業、軍隊、船舶、すべてのエネルギーは、石炭で賄われていた。しかし、20世紀に入ると状況は大きく変わり始めた。自動車、トラック、航空機が出現し、船舶用ディーゼルも増加し始めた。さらに、液体燃料としての石油は、無煙の燃料で、扱い易い上に、高いエネルギー含量をもっている。特にドイツでは、工業化と都市化が進行し、石炭だけではエネルギー需要の急激な増加に対応できず、石油なしではやっていけなくなっていた。しかし、ドイツでは石油は全く産出しない。豊富な石炭から石油を合成しようとしたのは、自然な流れである。その技術の一つは、高圧水素下での石炭の液化であった。

Friedrich Karl Rudolf Bergius (1884-1949, ドイツ)は、ブレスラウ大学を卒業後、ライプツヒ大学で研究を進め、1907年に学位を取得した。その後、Nernstの下で1年過ごし、Haberの研究室で半年研究を行った。高圧でのアンモニア合成反応の平衡定数の測定などに携わった。1909年頃、高圧下での化学反応という新しい分野での研究に、強い意欲を掻き立てられた。ハノーバーTH

の Bodenstein 研究室で講師を引き受けはしたが、十分な高压実験施設がなかった。1910年、私設の研究所を創設し、高压での種々反応の研究を始めた^{15,16}。Ipatieffによる高温、高压での水素化反応のドイツ語の論文が1907年に発表されていたので^{17,18}、影響を受けたと推定されるが¹⁹、定かではない¹⁴。

Bergius は、1910年から、CaO₂の分解平衡の測定を行い、Nernst の計算値と比較した²⁰。数週間漏れが無いなど、高压反応技術の完成度を高めた。その後、熱力学に基づいた考察から²⁰、石炭と水からの水性ガス反応 $C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$ による CO を含まない水素の製造を 300-360°C、200 気圧で試み、TiCl₃ が触媒となることを見出した(1911)。また、金属鉄と水との高温、高压での反応により、高純度な水素の製造を小規模な工業プラントで行った。いずれも 200-300 気圧に達する反応であった。副生した鉄酸化物 Fe₃O₄ は、石炭や CO で還元した(1912)¹⁶。Bergius は、1913年には、ハノーバーに 6 基の高純度水素製造プラントを建てた。工業的には、水素は水の電気分解で得るか、水性ガスから CO を液化により取り除いて得る(Linde-Frank-Caro 法)かであったが、水力発電のないドイツでは前者は使えず、後者の水素の純度は 95-97%でしかなかったためである。1912年には、Ni 触媒存在下、高压下での不飽和植物油や動物油の水素化による硬化油製造研究も行っている^{16,20,21}。

Bergius は、早くも 1910年には、石油化学工業会社の勧めで重質油や残渣油をガソリンに変換する研究に取り組み、1912-14年に資金援助も受けた。自動車の急増により、ガソリンの需要も急増した時代であり、将来有望な研究であった。1913年には、高压

水素下での重質油や残渣油の反応では、430°C、120 気圧下でコークの生成もなく、生成油の飽和度も高いことを見出した。硫黄を含む原料油の場合は、鉄酸化物の添加により反応は短時間で済むことを確認した。Bergius は、鉄酸化物は硫黄の除去と生成物の重合を妨げる役割を果たしていると推定している^{16,21}。しかし、水素や反応分子の活性化、酸性発現による分解反応の促進等、水素化分解反応の触媒となっている可能性も否定できない。1930年代から盛んになった石油化学工業における接触水素化分解技術の先駆けであった。

石炭(図 166)の液化は、1869年、Berthelot (図 53) が早くも報告している。強力な水素供与試薬であるヨウ化水素酸液を用い、瀝青炭粉末を 275°C で処理し、24 h 後 60% の転化率でヘキサン、ドデカンなど液状生成物を得た^{16,22}。Bergius は、1913年に石炭の水素化による直接液化にも成功し、特許を申請した。石炭粉末を、重質油に懸濁させ、400-430°C、150-200 気圧で水素処理を行った。85%の石炭が液化したという。当時は、石炭の構造についてほとんど知られていなかった。ピートやセルロースと水との反応(290-350°C、約 200 気圧)で「人造石炭」が生成することなどから、石炭はテルペン類のような不飽和な化合物であり、大量の水



図 166 石炭：ジンバブエ，1993，#679.

素と反応すると、Bergius は推定していた。石炭の液化でも、石炭の5%の酸化鉄を添加物として加えていた。鉄酸化物の添加により、水素化反応が促進されるなど、液化に有利であった。鉄酸化物による触媒作用の発現が明らかに見られるが、Bergius は、石炭の液化反応は、非触媒反応であるとしている。しかし、鉄酸化物の添加がない時でさえ、鉄製の反応器の壁、石炭中の灰分による触媒作用も否定できない^{14,22,23}。

Bergius は、石炭粉末を重質油に懸濁させ、スラリーを連続的に通油する連続操作を含め、石炭液化プロセスの工業化に向かった(1914)。Bergius 自身、散発的に触媒の検討を行ったが、系統的触媒探索の時間がなかったと述懐している²¹。しかし、Bergius の試みた一段法プロセスでは、ガソリンの収率、品質ともに十分ではなかった。Bergius は、一貫して一段法で石炭液化の工業化を試みたが、液化反応は二つの連続する二段階の反応からなることを認識していた。すなわち、水素の添加反応によるピッチ状炭化水素の生成と、引き続くピッチ状の炭化水素の低分子炭化水素への分解反応である^{15,16}。1915 年には企業の経済支援を受け、1918 年には石炭化学コンソーシアムを立ち上げるなど、開発研究を継続し、1924 年にやっと一段法による連続式操作の工業プラントの建設に漕ぎつけた(400-500°C, 150-200 気圧)。その間 1922-25 年の間に 200 種以上の石炭について検討を加えた¹⁶。

Bergius 法による石炭直接液化の工業化は、ドイツの BASF/I.G.ファルベンにより精力的に進められた。Bosch (図 144) は、人造石油工業の立ち上げにより、石油輸入による貿易のアンバランスを縮小し、失業者数

を減少させることができ、延いては、ドイツの戦後回復を助けることができると考えた。1924 年、経済的、政治的混乱の中、危機に瀕していた石炭液化のプロジェクトを継続する決断を下し、1925 年には Bergius と研究の継承で合意した¹⁴⁻¹⁶。Bergius は、石炭液化に関する研究を終了した。

Mathias Pier (1882-1965, ドイツ)は、1908 年、Nernst の下で熱定理を確認するため、水性ガスからのメタノール合成反応の平衡定数の測定を試みたが、良い触媒を見つけられなかった。しかし、後に、Pier は BASF に入社し、メタノール合成の工業化に成功している(1923)。Pier は、1924 年、石炭液化を目指して、新しい高圧実験グループを率いた。Bergius 法の抱える課題を克服するため、Pier は触媒探索を行った。鉄酸化物は、反応中硫化され、直ぐに失活した。しかし、1924-25 年には、鉄の硫化物が耐硫黄性で、活性を持続することに気づき、Co, Mo, W 硫化物も良い成績を示すことを見出した。コールタールは、Mo 硫化物触媒の利用により、200 気圧の水素下、コークの生成もなく、ガソリン留分に水素化分解された¹⁵。

Pier は、一段階反応では、触媒は多すぎる「仕事」をしなければならないと考え、液化プロセスを二分割し、二段で行い、それぞれのプロセスにおける長寿命触媒の開発研究に取り組んだ^{15,20}。一段目のプロセスでは、粉碎した石炭を重質油に懸濁しスラリー状とし、液相中石炭の水素化を行った。300°C, 230 気圧の水素下では、20-30%のディーゼル油・灯油などの中質油、50-55%の重質油などを得た。二段目のプロセスでは、気相で水素化分解反応を行い、中質油を希望のガソリンへと変換した。400°C, 200-300 気圧

の水素下では、ガソリン収率は 50-70%であった。Pier らは、それぞれのプロセスでの最適触媒を探索し、一年間に 1000 種類の触媒をテストしたという^{14,15}。

第一段目のプロセスでは、褐炭を中質油に水素化・液化するとともに石炭中の S, N, O を除去する触媒が求められた。探索の結果、Mo を中心とする触媒 (MoO₃/カオリナイト/CrO₃ と MoO₃/ZnO/MgO) が、パイロットプラントで使われるところまで行った。しかし、Mo は鉄鋼業でも使われており、経済的には不適切であった。再探索の結果、Fe 触媒に戻り、炭素リッチのフライアッシュ担持 FeSO₄ に NaOH を担持した触媒が十分要件を満たし、1928/29 年から 59 年まで使用された¹⁴。第二段目のプロセスは、固定床流通式反応装置を用いて行われ、触媒の機械的強度も求められた。MoO₃/ZnO/MgO が 450°C で高い活性と選択性を示した。触媒は反応中硫化物に変化することが分かった。しかも、予備硫化処理した触媒では、水素化分解反応が低温で起こることを見出した。しかし、大規模プラントでは、装置の腐食のため予備硫化処理は実施できなかった。アンモニウムチオタンゲステート (NH₄)₂WS₄ の分解により調製した触媒 WS_{2.15} は、高い水素化、分解、異性化活性を示したが、水素化活性が高すぎ、ガソリンのオクタン価が低下した。結局、二段目のプロセスをさらに二つに分け、最初のプロセスでは有機硫黄、酸素、窒素化合物を除去し、次のプロセスでガソリンを得るための水素化分解を行った¹⁴。

二段目、最初の反応は、水素化処理反応であり、Pier は水素化脱硫触媒の発明者と言うことになる。1930 年頃 WS_{2.15} は、熱分解

や水素化分解で得られたガソリンなどの水素化精製に試みられた。しかし、水素化分解活性が高すぎ、その活性を弱めるため Al₂O₃ に担持した(1931)。さらに、第 2 成分としての NiS が正にぴったりの添加物であった。分解活性を弱め、水素化脱硫活性を大きく増大させた。Mo も同様に有効であったが、入手困難のため、専ら W が利用され、4.5%NiS-27%WS₂-70.5%Al₂O₃ という水素化脱硫触媒に辿り着いた¹⁴。Ni-Mo, Ni-W 硫化物触媒は、ドイツにおける石炭水素化プロセスの触媒となった。同時期、CoS-MoS₂ 触媒も特許化され、粗ベンゼンの水素化脱硫に用いられた¹⁴。現在、石油化学では欠かせない水素化精製触媒の原型が I.G.ファルベンの Pier らにより創出された。Pier らは、触媒のキャラクタリゼーションに、光学顕微鏡、X 線回折、吸着測定を用いた。

石炭液化による人造石油合成という複雑な反応に含まれる種々反応を見極め、それぞれの反応に適した触媒機能を推定し、最適触媒を探索したことに、その成功の秘訣がありそうに思われる。活性中心説²⁴⁻²⁶で知られているプリンストン大学の Taylor は、1925 年の講演で、石炭液化の研究における触媒開発の展開が経験主義的であったことを認めた上で、「実験結果の集積から、多くの一般則が得られ、新しい課題へのチャレンジに必要な直接の指針が得られる。工業プロセスにおける複雑性に取り組み、解きほぐすよう勧める。どこにどの触媒を利用するか、決定できるようになる」と述べたということである¹⁴。

石炭の液化による人造石油の製造は、1927 年からドイツのロイナで始められた。人造石油の製造は、ドイツで第二次世界大

戦の前から大戦中にかけて盛んに行われ、12基のプラントが建設された。1944年には、人造石油の生産量は500万 t/y に達していた。ドイツ以外では、イギリスに1基のプラントが、ICIにより建設されたのみである。しかし、第二次世界大戦後、連合国によりドイツの工場は閉鎖され、イギリスの工場は経済的理由により閉鎖に追い込まれた。1970年代、石油ショック後、米国を含めいくつかの国で石炭の液化は試みられたが、やはり経済的理由で大規模には実施されなかった^{15,16,20,22}。触媒として種々調製法を工夫した鉄触媒が用いられ、その活性種は磁硫鉄鉱 $Fe_{1-x}S$ 種 (図 167) と考えられている²⁷。Fe, Fe-Ni, Fe-Mo 硫化物も試みられ、Co-Mo, Ni-Mo/ Al_2O_3 硫化物触媒も検討された^{22,27}。

ドイツでは、石炭の間接液化法(Fischer-Tropsch 合成法)も、直接液化法である Bergius 法とほぼ同時期に開発された。FT 合成の出発点は、フランスの Sabatier と Senderens による、Ni 触媒上での CO や CO_2 のメタネーション反応である(1902)²⁸。1913年、BASF は、Co 触媒を用いると、CO の高圧水素化により炭化水素や含酸素化合物が生成することを見出し、特許を取得した²⁹。Bergius が、石炭の液化法の特許を出願した年でもあり、BASF で Bosch がアンモニアの大規模な工業化に成功した年でもあった。

Franz Joseph Emil Fischer (1877-1947, ドイツ)は、カイザー・ヴィルヘルム石炭研究所を1914年に創設し、その所長となった。一方、ボヘミアで生まれ、当時オーストリア帝国であったプラハで大学教育を受けた化学者 Hans Tropsch (1889-1935)は、1920年から

28年まで石炭研究所に滞在し、F. Fischer と共同研究を行った。1923年、彼らは、水性ガスを100-150気圧、 $400^\circ C$ でアルカリ添加鉄触媒に通すと炭化水素や含酸素化合物が得られることを報告した。彼らは、その混合生成物を Synthol と呼んだ。Fischer-Tropsch (FT) 合成の第一歩であった。Fischer と Tropsch は、1926年に特許を取得したが、その特許では $240-300^\circ C$ 、大気圧下、Fe 触媒を用いる水性ガスからの炭化水素の合成となっている。触媒の活性も低く、転化率も低かった²²。ガソリン、軽油など燃料油の乏しかったドイツでは、1936年に最初の FT 合成プラント4基が建設された。触媒は、 $Co-ThO_2-MgO$ -珪藻土(100:5:8:200)であり、炭化水素生産量20万 t/y の規模であった²²。1936-37年に、F. Fischer と H. Pichler は、5-20気圧ではアルカリ添加 Fe 触媒での FT 合成反応により炭化水素の生成が増加し、また触媒の寿命が著しく増大することを見出した。1939-44年の第二次世界大戦中、FT 合成で使われていた Co 触媒を Fe 触媒に転換するため精力的に研究が進められたが、大戦中は Co 触媒が使われた。1944年の終戦時、ドイツでは9基の FT 合成プラントで年間約70万トンの人造石油の製造を行っていた²²。1945年、ドイツの敗戦とともに、連合軍により人造石油製造工場は破壊され



図 167 磁硫鉄鉱(Pyrrhotite) $Fe_{1-x}S$:ユーゴスラビア, 1980, #1498.

た。その後、石油を産出しない上、アパルトヘイト政策により欧米各国から石油の禁輸制裁を受けていた南アフリカで、安価な石炭を利用した FT 合成を目指して、SASOL (図 168) (1950) が国策で設立された。Fe 触媒を用いた人造石油の製造が SASOL-I サイトで開始されることになるのは、1955 年のことである²²。

高圧反応技術は、さらに工業的なメタノール合成を可能にした。20 世紀の初めでも、メタノールは木材の乾留で得られる木酢液の分留により生産されていた。1913-14 年、BASF の Mittasch と C. Schneider は、Co 酸化物や Os-NaOH, あるいは Fe, Zn, Cr, Mn およびそれらの酸化物あるいはアルカリ金属酸化物との混合物を触媒として用いると、合成ガスから炭化水素、高級アルコールとともにメタノールが生成することを見つけ、特許を取得した²⁹⁻³¹。CO 過剰の反応ガスを用いていた。ただ F. Fischer は、特許の触媒、反応条件では、選択性が悪く工業的には使えないと述べている (1923)³²。フランス政府による Haber-Bosch プロセス特許の購入に際し、BASF との交渉責任者を務めた M. Patart (フランス) は、1921 年に、高圧でのメタノール合成反応に関する特許を申請した (開示は 1922)³³。触媒として、水素化や酸化反応に使われる金属、その塩、酸化物を全て網羅、記載している。CO/H₂比は、量論

に従い 2 となっており、反応温度は、300-600°C である。Patart は、小さなテストプラントの製作まで行い、150-200 気圧で種々触媒を検討した^{32,34}。Sabatier らは、Cu 触媒がメタノールの CO/2H₂ への分解反応に高い活性を示すことを報告していた (1910)。Patart は、それを参考に Cu 触媒を試みた。しかし、純粋な銅はメタノール合成反応に対して低い活性しか示さないが、V, Cr, Zn の酸化物は比較的高い活性を示すことを見出した。さらに、それらの触媒と Cu との混合物、特に 90%Cu-10%ZnO 触媒、が高い活性を示すことを発見した (1922)³¹。Cu 系触媒 (図 169) の先駆的研究である。

一方、BASF の Pier と K. Winkler は、1922 年初めから、アンモニア合成用の装置を用いて、メタノール合成の開発研究を行い、ZnO-Cr₂O₃ 触媒を発見した。1923 年、メタノール合成特許を獲得している。アルカリ金属酸化物の添加は、選択性を変え、高級アルコールが生成することも見出した^{29,30}。1923 年、石炭から得られた合成ガスを用いて、高圧法によるメタノールの最初の工業生産が始まった (20t/d)。250-350 気圧、320-450°C の条件であり、転化率が小さいことから反応プロセスは種々工夫されていた^{31,34}。速やかに大規模プラントがロイナに建設され、生産が始まったが²⁹、BASF に蓄えられた優れた研究・開発力によるところが大きい¹⁴。BASF では、Cu を含む触媒も種々検



図 168 SASOL 設立 25 周年:南アフリカ, 1975, #439.

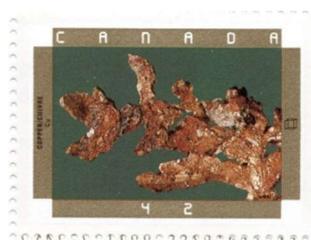


図 169 銅:カナダ, 1992, #1436.

討されたが、合成ガス原料中の石炭に由来する硫黄や塩素による被毒のため、採用されなかった³⁴。

メタノール合成の優先権に関して、Patart側とBASFの間で主張が異なる³⁴。Patart側は、BASFの触媒は彼の特許に含まれ、ZnやZnOが水素化活性を示すことはIpatieffが1911年に既に示しているとした。一方、BASFは、1913年の特許をさらに発展させたプロセスであり、1922年には適切な触媒、反応器、原料ガスを見出しており、開発にはPatartの特許による影響を受けなかったとしている。

当時、木材乾留工業は、既に発酵法によるアセトン製造で打撃を受けていたが、メタノール合成の工業化で崩壊した³⁶。メタノールは、溶剤、不凍液、フェノール樹脂用ホルムアルデヒドの原料として、需要は急増した。因みにフェノール樹脂は、ホルムアルデヒドとフェノール類との付加重合反応で生成する熱硬化性樹脂であるが、1907年、Leo Hendrik Baekeland (1863-1944, ベルギー)が、加熱と加圧方式を用いた成形法を開発し、「ベークライト」の発明(1908)に繋がった。それ以来、フェノール樹脂は、機械的強度、電気絶縁性、耐熱性、耐酸性に優れたプラスチック材料として幅広く使われるようになった。1960年代、ICI (Imperial Chemical Industries)によるCu-ZnOを主体とした触媒を用いた、低圧メタノール合成技術(35-55気圧, 200-300°C)での生産が始まるまで、高圧法によるメタノールの生産は、約40年間続いた。

19. 石油化学工業の誕生

高圧下での化学反応の世界を切り拓いたロ

シアの触媒化学者Ipatieffは、激動の時代を過ごした。当時のロシアの状況を少し振り返ってみよう。1905年、日露戦争で敗北を喫した帝政ロシアでは、政府批判が激化し、ストライキ、反乱が相次ぎ、労働運動も激しさを増した。1914年の第一次世界大戦開戦は、一時的に国内支配層の団結と挙国一致の雰囲気を作り出したが、兵員輸送難、砲弾補給難に陥り、1915年には各地で大敗を繰り返した。1916年には、労働運動も高揚し、民族反乱も起こった。1917年2月(ロシア歴)、当時の首都ペトログラード(1914年、サンクト・ペテルブルグから改称)全市で、社会主義系諸団体に同調したストライキが広がり、警官、軍隊との武力衝突が本格化した。しかし、民衆への発砲を拒否した連隊兵士は、労働者とともに反乱に立ち上がり、政治犯を解放した。政府軍は消滅し、政府閣僚が逮捕された。新しく権力を担う労働者・兵士ソビエト(ロシア語で評議会の意)と国会臨時委員会が成立した。Nikolai II世は退位し、約300年続いたロマノフ朝は崩壊した。二月革命である。社会主義者と自由主義者からなる連立政府が成立した。一方、ソビエトの権力樹立を目指す政党ボリシェビキやNikolay Lenin (1870-1924, ソ連)は臨時政府と対決した。ソビエトに全権力を集中する動きが各地で広がる中、1917年10月、ペトログラードのソビエトは、軍事革命委員会を設立した。臨時政府は反攻に出たが、結局、ソビエト政権が樹立された。Leninを議長とするボリシェビキ単独の人民委員会議が臨時労農政府として発足した。10月革命である。翌年1月、Leninは、社会主義を目指すことを宣言した。世界で初めて社会主義国家が誕生した。Leninは、1924年、病没

した。Lenin がその非人道的粗暴さの故更迭の必要性を遺言していた Stalin が、権力を握り、1930年代に入ると党と政府を一身に掌握する独裁的政治体制を築き、大粛清を開始した。尚、1924年、ペトログラードはレニングラードと改称され、その名称は1991年に再びサンクト・ペテルブルグに名称が戻されるまで続いた。なお、ソ連は、1991年12月に解体され、ロシアが再誕した。

Ipatieff は、1914年の開戦とともに、火薬製造委員会の会長に任命され、ロシアの化学会社を戦時動員した^{37,38}。彼は、報告書を、最初は皇帝に、続いて、1917年の革命後は Lenin に、次に、当時科学技術庁長官であった Trotsky へと提出した。戦後、1919年には、研究室の水パイプは凍り付き、ガスもなく、暖房もない状態となり、研究を中断せざるを得なかった³⁷。1921年、Lenin にロシアの化学工業の再建を託された¹⁹。1927年には、高圧研究所の設立に伴い、モスクワからレニングラードに移った。しかし、その年 Stalin にすべての役職を解かれた。そのような中、1930年の初め、Stalin の粛清が始まるとともに、Ipatieff は自分がソビエト情報局のリストの高位に挙げられていることを知人から知らされた。実際、彼の多くの友達には、既に尋問の後、姿を消してしまっていた。そのような中、1930年夏、ベルリンで開催される第2回世界電力会議にソビエト連邦(U.S.S.R.)から代表を10人派遣することになっていたが、その内の一人が直前に逮捕された。幸運なことに、Ipatieff はその代理に選ばれた。Ipatieff は、これを千載一遇の好機と捉え、病気治療を理由にした妻とともに列車でベルリンへと向かった。ポ

ーランド国境を越える時、Ipatieff は、妻に「よく見ておきなさい、これが祖国の見納めになる」と亡命の意思を告げた。正に危急存亡の秋であった。会議で、Tropsch がアメリカの UOP 社 (Universal Oil Products) の研究主任に Ipatieff を紹介した。UOP は、石油精製の発展に必要な人材のヘッドハンティングを行っていたところであった。Ipatieff と Tropsch は、グループリーダーとして UOP に加わることになり、そのままアメリカへと渡った^{10,37,38}。正に渡りに船であり、危機一髪、亡命に成功した。第二次世界大戦前夜であり、多くのヨーロッパの科学者が、アメリカへと渡った時期でもあった。

Ipatieff は、UOP で、まず熱分解プロセスからのガソリン収率を上げるため、プロピレンやブテンを含む分解ガスを利用する研究に取り組んだ。1931年には、多くの酸触媒、特に、固体リン酸と呼ばれるシリカ担持のリン酸触媒が、アルケンのオリゴメリゼーション反応に高活性を示すことを発見した。プロピレンとブテンの混合ガスからは、オクタン価 81 のガソリンが得られた。当時のアメリカでは、ガソリンの平均オクタン価は 65 であった。プロセスは、直ぐに工業化された。さらに、オクタン価 100 のガソリン製造を目指して、イソブテンを二量化し、さらに水素化してイソオクタンを製造する技術を生んだ³⁷。第二次世界大戦(1939-45)では、航空機の性能を左右するオクタン価 100 のガソリン製造が喫緊の課題であった。Ipatieff は、さらに、不足していた軽質アルケンを製造するため、パラフィンの脱水素反応の触媒を開発した。10%CrO₃/Al₂O₃ であり、商業プラントで使われた³⁷。

1938年には、Ipatieffは、固体リン酸触媒が20-60気圧での芳香族のアルキル化に対し90%以上の選択性でエチルベンゼンやイソプロピルベンゼンを与えることを見出し、特許を申請した。それらの化合物は、オクタン価が112であったので秘匿され、1946年まで公開されることはなかった³⁶。1980年代にゼオライト触媒が出現するまで固体リン酸触媒は利用された。また、1930年代初め、Ipatieffは、パラフィンのアルキル化触媒プロセスの開発にも貢献した。新しい現象が見つかった時、Ipatieffは複雑な実油ではなく、一歩引いて、モデル化合物を用い、その化合物の反応特性を明らかにした。この要素論的研究手法により、Ipatieffのグループは、オリゴメリゼーションやアルキレーションの触媒を探索し、最適な実用触媒を発見することができた。

Ipatieffは、1931年よりノースウェスタン大学で、有機化学における触媒の講義を行い、1937年からは教授も務め、教育にも貢献した。1937年にアメリカ国籍を得た。70歳であった。その前年1936年、ソ連から科学アカデミーの会員資格を剥奪され、1937年にはソ連国籍も剥奪された。Ipatieffは、



図170 石油化学工業：中国，1964，#802.

1943年、「太陽の光が全ての人々、金持ちにも貧乏人にも、良い人にも悪い人にも、降り注ぐように、科学のアイデア、発見、発明は全ての人類に役立つ」と述べたということである¹⁰。Ipatieffは、近代的化学工業、石油化学工業(図170)の生みの親の一人である。アメリカ化学会(図71)では、Ipatieffの功績を称え、1947年より、触媒化学と高压化学の実験的研究で功績を上げた若手研究者に、3年毎、Ipatieff賞を授与している。

参考文献

- 1) 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.
- 2) M. Dunikowska, L. Turko, “Fritz Haber: The Damned Scientist”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50 (2011)10050.
- 3) 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.
- 4) 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.
- 5) J. Kovac, “Ethics of Chemical Weapon Research (1)”, *Bull. Hist. Chem.*, 41 (2016) 56.
- 6) E. Berl, “Fritz Haber”, *J. Chem. Educ.*, 14 (1937) 203.
- 7) F. Haber, “Chemistry in War” (translated from “Fünf Vorträge, aus den Jahren 1920-1923”, 1924), *J. Chem. Educ.*, 22 (1945) 526.
- 8) 益川敏英, 「科学者は戦争で何をしたか」, 集英社新書, 2015.
- 9) 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.
- 10) A. Szejnberg, "Vladimir Nikolayevich Ipatieff (1867-1952): The Eminent Russian-American Chemist of the First Half of the XX century", *Substantia*, 4 (2020) 71.
 - 11) D.J. Rhees, "The Chemists' War: The Impact of World War I on the American Profession", *Bull. Hist. Chem.*, 13/14 (1992/93) 40.
 - 12) 毎日新聞, 余録, 2018年11月13日
 - 13) 小山慶太, 「科学史年表」中央公論社, 2003.
 - 14) J.A.R. van Veen, "What's New? On the Development of Sulphidic HT Catalysts before the Molecular Aspects", *Catal. Today*, 292 (2017) 2.
 - 15) A.N. Stranges, "Synthetic Petroleum from Coal Hydrogenation: Its History and Present State of Development in the United States", *J. Chem. Educ.*, 60 (1983) 617.
 - 16) A.N. Stranges, "Friedrich Bergius and the Rise of the German Synthetic Fuel Industry", *Isis*, 75 (1984) 643.
 - 17) W. Ipatiew, "Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken: Reduktionskatalyse", *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 40 (1907) 1270.
 - 18) W. Ipatiew, "Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken: Reduktionskatalyse in Gegenwart von Metalloxyden", *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 40 (1907) 1281.
 - 19) A.V. Grosse, "Vladimir Ipatieff", *J. Chem. Educ.*, 14 (1937) 553.
 - 20) A.N. Stranges, "Friedrich Bergius and the Transformation of Coal Liquefaction from Empiricism to a Science-Based Technology", *J. Chem. Educ.*, 65 (1988) 749.
 - 21) F. Bergius, "Chemical Reactions under High Pressure", Nobel Prize Lecture (1931), Nobel Prize Organization. Nobel Prize.org., <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1931/bebergius/lecture/>.
 - 22) T. Kaneko, F. Derbyshire, E. Makino, D. Gray, M. Tamura, K. Li, "Coal Liquefaction", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2012, Wiley-VCH, Weinheim.
 - 23) H. Tropsch, "Problems in the Chemistry of Coal", *Chem. Rev.*, 6 (1929) 63.
 - 24) 廣田鋼蔵; "触媒化学の発展史 (その三)", 表面, 16 (1978) 488.
 - 25) H.S. Taylor, "活性中心と活性化吸着", 触媒, 13 (1971) 222.
 - 26) 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.
 - 27) I. Mochida, K. Sakanishi, N. Suzuki, M. Sakurai, Y. Tsukui, T. Kaneko, "Progress of Coal Liquefaction Catalysts in Japan", *Catal. Surv. Jpn.*, 2 (1998) 17.
 - 28) 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.
 - 29) 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.

- 30) A. Mittasch, “Early Studies of Multicomponent Catalysts”, Translated to English by W. Frankenburg, *Adv. Catal.*, **2** (1950) 81.
- 31) J. Ott, V. Gronemann, F. Pontzen, E. Fiedlen, G. Crossmann, D.B. Kersebohm, G. Weiss, C. Witte, “Methanol”, *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2012, Wiley-VCH, Weinheim.
- 32) C. Lermant, “Industrial Production of Synthetic Methanol”, *Ind. Eng. Chem.*, **17** (1925) 430.
- 33) M. Patart, “Process for the Production of Methanol from Carbon Monoxide and Hydrogen”, French Patent (540,343) (1921).
- 34) P.J.A. Tijm, F.J. Waller, D.M. Brown, “Methanol Technology Developments for the New Millenium”, *Appl. Catal. A*, **221** (2001) 275.
- 35) BASF, G. Patart, “Synthetic Methanol Controversy”, *Ind. Eng. Chem.*, **17** (1925) 859.
- 36) 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.
- 37) C.P. Nicholas, “Dehydration, Dienes, High Octane, and High Pressure: Contributions from Vladimir Nikolaevich Ipatieff, A Father of Catalysis”, *ACS Catal.*, **8** (2018) 8531.
- 38) L. Schmerling, “Vladimir Nikolaevich Ipatieff, 1867-1952”, *Nat. Acad. Sci. Biographical Memoirs*, **47** (1975) 83.

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。

(筆者の E-mail : yokamoto@riko.
shimane-u.ac.jp)

注) 図の注釈にある発行国名は, 切手発