

# 触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

## 触媒化学源泉への散歩道（2）

兵庫県立大学 岡本 康昭

Claude Louis Berthollet は 1784 年にアンモニアの組成を明らかにした。それに続いて、薬剤師、化学者、解剖学者であった Georg Friedrich Hildebrandt (1764-1816, ドイツ) は水素と窒素からのアンモニア合成を 1791 年初めて試みた (論文は 1795 年)。しかし、試みは失敗に終わった。ドイツの化学者は同国人の偉大な Stahl のフロギストン説に固執するものが多かった中で、Hildebrandt は Lavoisier の新しい化学を直ぐに受け入れたことで知られている。

18 世紀の終わりから 19 世紀の初めにかけても政治的、社会的に大きな動きがあった時期である。1787 年に始まったフランス革命は、1799 年の Napoleon Bonaparte (1769-1821, フランス) によるクーデターと帝政樹立により終息した。Lavoisier がフランス革命で命を落としたことは先に述べたが、人生を狂わされたのは彼だけではなかった。Nicolas Leblanc (1742-1806, フランス) もその一人である。当時、炭酸ナトリウムは、ガラス、繊維、石鹼、製紙工業などにおいて重要な化学薬品であり、需要は急増した。炭酸ナトリウムは、主に木材の灰から作られていたが、森林は減少する一方であった。フラ

ンス王 Louis 16 世とフランス科学アカデミーは、1783 年、食塩からの炭酸ナトリウム製造に多額の懸賞をかけて募集した。Orleans 公の主治医であった Leblanc は、1785 年製造法の開発に成功した。Glauber が 1654 年既に塩酸製造法として見つけていた方法を用いて食塩と硫酸から硫酸ナトリウム (Glauber 塩) をまず製造し、生成した硫酸ナトリウムに石灰石と石炭を加えて 1000 度ぐらいで強熱すると炭酸ナトリウムが硫化カルシウムとともに黒灰として生成する。黒灰の洗浄により炭酸ナトリウムを製造することができる (Leblanc 法)。第一段階では、塩化水素が、第 2 段階では硫化カルシウムが副生するプロセスである。1791 年 Leblanc はパリの北、サンドニに工場を建設し、操業を始めたが、間もなく 1794 年革命政府に工場を接収され、企業秘密まですべて公開されてしまった。1801 年 Napoleon I 世により返還されたが、Leblanc は事業を再開する余力もなく、1806 年失意のうちに自らの命を絶ったということである。結局、巨額の賞金も反故にされ、与えられることはなかった。Leblanc 法によるソーダ工業は、イギリスにおいて非常に盛んになり、産業

革命の発展を支えた。Leblanc 法は、副生塩化水素を用いて晒粉を製造するなど改良を重ねながら、Solvay 法にとって代わられるまで約 100 年間近く実施された。しかし、製造過程における塩化水素の発生、硫化カルシウムの廃棄による分解ガスの発生など、イギリスにおける公害の発生は、後ほど大きな社会問題となった。

イギリスでの産業革命は順調に進展した。1771 年の Arkwright による水力紡績機の開発は、綿織物工業における本格的な工場制機械工業の始まりと言われる。続いて 1779 年ミュール紡績機の開発により細くて丈夫な綿糸が供給され、1785 年には蒸気機関を利用した動力式織機で生産速度は飛躍的に上がった。イギリスの綿織物の生産は激増し、品質も改良され、全世界に輸出された。Leblanc 法により炭酸ナトリウムの大量生産が可能になり、ガラス、石鹼などソーダ工業が盛んになった。1799 年連続式の抄紙機が実用化され、1811 年には蒸気式の印刷機が開発され、製紙と印刷の改善により出版が一層盛んとなった。

製鉄においては、コークス高炉による製鉄が 1750 年頃にはイギリス全土に普及し、1760 年代には Watt 式蒸気機関を用いた送風機の開発で効率が良くなった。産業機械の加工技術も大幅に発展し、1774 年に中割り盤が発明され、シリンダーなどの内面の加工精度が向上し Watt 式蒸気機関の技術的完成が進み実用化も拡大した。1800 年には Richard Trevithick (イギリス)により、蒸気機関の高圧化がなされ、出力が急上昇し、小型化も進んだ。蒸気機関の開発により、工場立

地が水力利用の可能な河川沿いから、川を離れた近郊都市にも広がり、新興工業都市は人口過密による住環境の悪化を招いた。1774 年にイギリスで作られた工業機械の輸出が禁止されたが、1825 年には禁止が解かれ、イギリスの優れた機械は海外に輸出され、ドイツなどの工業化を押し進めることとなった。

18 世紀から 19 世紀にかけて四輪作の導入、「囲い込み」による集約的土地利用などにより食糧生産が飛躍的に伸びた。食糧生産の増加は、人口増加をもたらし、産業革命に必要な労働力が供給されたと考えられている。

イギリスの場合は、アイルランドからの人口流入も労働力需要に応えたが、プロテスタント系イギリス人労働者との間に軋轢を生じた。産業革命の進行が、労働者階級の貧困、悪徳といった社会問題を引き起こした。フランス革命の影響もあって、既存の政治経済体制への批判が高まっていった。Thomas Robert Malthus (1766-1834, イギリス) は、これらの新たな社会問題に独自の分析を行い「人口論」を 1798 年に出版した。食糧は等差級数的にしか増加しないが、人口は等比級数的に増加し、過剰人口による



図 20 ガス灯 (街灯) : ドイツ, 1991, #1648

食糧不足は避けられないとした。そして貧困は死亡率を高め、悪徳は出生率を低下させる予防的制限となるので、過剰人口抑制のためには是認されるとした。このような主張に社会の強い反発を招いた。ちなみに作曲家 **Franz Peter Schubert** (1797-1828, オーストリア) が生まれた翌年のことである。

蒸気機関、製鉄、民生用など石炭の生産量は、特にイギリスで増大し続け、18世紀末の石炭産出量は全世界の85%に達した。コークスの製造により大量の石炭ガスが得られた。石炭ガスは、当初ガスレトルト(乾留用加熱容器)を用いて製造されていたようなので、高温乾留によるガス組成とは異なると思われるが、水素50%、メタン30%、一酸化炭素8%程度である。**Boulton and Watt** 商会の技術者であり発明家であった **William Murdoch** (1754-1839, イギリス) は、石炭ガスを燃料とするガス灯およびそのシステムを1792年に開発した。ガス灯(図20)そのものだけでなく、ガスを製造する装置やガスタンク、ガスを導くパイプと配管、ガスを制御するコックなどシステム全体を考えだした。**Murdoch** の事務所はガス灯で照明された世界初の部屋であったという。ガス灯は、当時使われていたロウソクやオイ



図 21 Wilhelm August Lampadius (1772-1842, ドイツ): ドイツ, 1991, #1647

ルランプに比べ明るさや着火、消火の容易さや経済性に優れていた。初期のガス灯は、直接火口に点灯し、炎を明かりとして利用するものであった。火口を平たく加工し、ガスの放出面積を広げるため、扇形に点火し、炎だけでも十分明るくなるよう工夫された。フランスでは、木酢製造に携わっていた **Philippe Le Bon** (1767-1808, フランス) が石炭ガスを用いたガス灯の特許を1799年に取得した。1812年にはロンドンで、1819年にはパリでガス事業が始まり、街灯、劇場照明にも利用された。19世紀中ごろには、イギリス全土で整備された。ドイツでは、二硫化炭素を発見(1796)した **Wilhelm August Lampadius** (1772-1842, ドイツ) (図21) がガス灯普及に尽力した。

1800年代初めに、化学の認識を深め、発展させる上で非常に重要な仮説と実験手法が

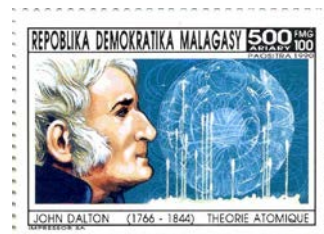


図 22 John Dalton (1766-1844, イギリス): マダガスカル, 1992, #1100c



図 23 Amedeo Avogadro (1776-1856, イタリア): イタリア, 1956, #714

出現した。John Dalton (1766-1844, イギリス) (図 22) による原子論仮説, Amedeo Avogadro (1776-1856, イタリア)の第一, 第二法則 (分子仮説) (図 23), そして Alessandro Volta (1745-1827, イタリア) (図 24) による電池の発明である。さて, Jeremias Benjamin Richter (1762-1807, ドイツ)は, ある一定量の塩基を中和するのに必要な酸の量を正確に測定し, 酸の種類によって決まった量の酸 (当量) が必要であることを見出し, 1792 年に報告した。Joseph Proust (1754-1826, フランス) は, 多くの化合物についてその組成は製法によらず一定であることを示した (定比例の法則)。論文は, 1802-1808 年にわたって発表された。化合物の組成は, 製法に依存するとする Berthollet (図 16) と激しい論争が繰り返された。Dalton は, 1803 年, 2 種の元素が化合して 2 種以上の化合物を作るとき, 一方の元素の一定量と化合する他方の元素の質量の比は, 簡単な整数比になること (倍数比例の法則) を見出し, マンチェスターの学会で発表した。Dalton は, 定比例の法則, 倍数比例の法則を説明するには, 原子論が有力であることを提案した。1808 年に出版された「化学哲学の新体系」で Dalton は原子論を詳細に論じた。



図 24 Alessandro Volta (1745-1827, イタリア): サンマリノ, 1983, #1042

イタリアの物理学者の Volta は, 1800 年に電気を伝えることのできる溶液によって隔てられた 2 つの異なる金属を適切に配列すると電流が流れることを発見し, 電池を発明した。電池の発明は, 電気化学という新しい分野を切り拓いた。Volta 電池の発表からわずか 6 週間後には, William Nicholson (1753-1815, イギリス) と Anthony Carlisle (1768-1840, イギリス) は, 水に電流を通じると, 一方の金属片には水素が, 他方の金属片に酸素が気泡となって生成し, 水素の体積は酸素の体積の 2 倍であることを見出した (1800)。Dalton は, 水は酸素 1 原子と水素 1 原子からなると考え, 原子量まで計算していたが, 水の電気分解の結果は, 水素原子が酸素原子よりも多く存在する可能性を示唆した。

Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850, フランス) (図 25) は, 気体の熱膨張率を 1801 年に決定したのに続いて, 1808 年, 気体反応の法則を報告した。すなわち, 2 体積の水素と 1 体積の酸素が反応し水が生成するように, いくつかの気体が反応し化合物を作るとき, それらの体積の間には簡単な整数比



図 25 Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850, フランス): フランス, 1951, #B260

があることを見出した。このことは、水は酸素 1 原子と水素 2 原子からなっていると考えるのが合理的であることを示唆していた。しかし、いくつかの反応、例えば水素と塩素からの塩化水素の生成、については、Dalton の原子論と気体反応の法則とは矛盾しているように考えられた。Dalton は気体反応の法則の正当性に疑問をもっていたと言う。Avogadro は、同じ体積の気体には同じ数の粒子が存在すること(第一法則)、および元素気体が 2 原子からなる分子であるという仮説(第二法則)を 1811 年に提案した。原子論と気体反応の法則の間にあると考えられた矛盾および気体の密度の問題を見事に説明した。しかし、Dalton の原子論および Avogadro の仮説は、一般には反対されるかあるいは無視された。André Marie Ampère (1775-1836, フランス) (図 26) も Avogadro の仮説と同じ仮説を 1814 年に提案したが、同様に支持を得られなかった。多くの化学者は、研究のためには当量を使用することで満足していた。

塩類の電気分解の研究を熱心に行っていたウプサラ大学の Jöns Jacob Berzelius (1779-

1848, スウェーデン) (図 27) は、酸が陰極に塩基が陽極にそれぞれ集まることを観察した。元素を結合させている化学親和力が電気力で切れるなら、この親和力は当然電氣的でなければならぬという Humphry Davy (1778-1829, イギリス)の考え(1806)に賛同し、化学結合の根源に対し電気化学的二元論を提案した。すなわち、「原子は電氣的に陽性あるいは陰性に帯電しており、化学結合は反対電荷をもつ原子が互いに中性化し合う結果として生じる」と信じていた。Dalton の原子論を受け入れてはいたが、Berzelius は同じ種類の原子からなる水素や酸素などの二原子分子を容認することができなかった。Berzelius が化学界で大きな力をもっていたことも、Avogadro の分子仮説が一般に受け入れられなかった理由の一つであろうか。1860 年にカールスルーエで開催された第一回国際化学者会議で Stanislao Cannizzaro (1826-1910, イタリア)がその重要性を指摘して以来、Avogadro の仮説が初めて一般に受け入れられるようになった。最初の提案から半世紀がたった。Dalton は円形記号を基本とする元素記



図 26 André Marie Ampère (1775-1836, フランス) : コンゴ人民共和国, 1975, #358



図 27 Jöns Jacob Berzelius (1779-1848, スウェーデン) : スウェーデン, 1979, #1293

号を提案していたが、1813年 Berzelius は元素のラテン名の頭文字を基本とする現在使われている記号と同じような元素記号を提案した。

余談ではあるが、Gay-Lussac の父は検事、後に判事となったが、フランス革命が起ると貴族側とみなされ逮捕された。釈放後は不遇となり、一家は困窮した。革命後身分や家柄による選抜ではなく全国的な選抜試験を行い能力によって学生を取った最初の学校であるエコール・ポリテクニクに入学した。1800年に卒業後、橋梁土木学校に進んだが、当時のフランス化学界の重鎮であった Berthollet に見出され、化学の世界に入った。Gay-Lussac は、原子論、分子論につながる重要な研究以外にも、熱気球による上空の空気組成、地磁気の測定、自分の生理学的変化の観察を行った。1804年8月には高度4000mまで(図28)、9月には7016mまで上昇した。ほとんど凍死寸前だったという。6000mの大気の組成は、地上と同じであることを確認した。この高度記録は1850年まで破られなかった。正に命がけの実験であった。なお、Berthollet は、アンモ



図28 Gay-Lussac と Biot による熱気球を用いた観測：中央アフリカ共和国，1983, #610

ニアの組成を1784年に決定したが、1785年には塩素の漂白作用を見出した。翌年、塩素を石灰乳(水酸化カルシウム)に吸収させた「晒粉」(次亜塩素酸カルシウム,  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ )を発明した。Charles Tennant (1768-1838, イギリス) は、1797年に晒粉の製造を実用化した。塩素は、Scheele の見つけた方法である、塩化水素と二酸化マンガンとの反応で製造された。晒粉の製造により、新興繊維工業においてボトルネックとなっていた綿布漂白の工程が飛躍的に速くなり、ますます大量生産が進んだ。

イギリスでは、王立研究所 (Royal Institution) が、Benjamin Thompson (Graf von Rumford, 1753-1814, イギリス)らの努力により、1799年に設立され、1800年に国王 George III 世の勅許を得た。貧困に苦しむ労働者の救済が目的で、農業や工業の技術教育や技術博物館として構想された研究所であった。ただ、政府の財政的援助はなく、裕福な貴族からの出資や寄付で賄われていた。しかし、Thompson が去った後は、当初の慈善目的から外れて、出資した上流階級のための講演と研究の場となった。王立研究所は、プロの科学者を専任スタッフとする研究と教育機関となり、教授に求められたのは実用的研究と講演の巧みさだったという。ちなみに Thompson は摩擦熱の観察から、Lavoisier の提案した熱素説では現象を説明できないことを示し、熱は運動によると説明した。熱力学の先駆的業績で知られている。Lavoisier の未亡人と再婚したが、うまくいかなかったようである。

フランスでは、フランス革命最中の1794

年に技術者の養成を目指した公共事業中央学校がパリに創設され、翌年、エコール・ポリテクニクと改称された。校長には Lagrange (図 17) が就任した。化学では, Berthollet, Fourcroy らが顔をそろえた。また, Berthollet は 1801 年にアルクイユ協会を設立し, 教育機関でしかなかったエコール・ポリテクニクの大学的役割を果たし, 科学研究の教育を行った。Gay-Lussac, 化学者 Louis Jacques Thénard (1777-1857, フランス), 化学者 Pierre Louis Dulong (1785-1838, フランス), 数学者 Simeon Denis Poisson (1781-1840, フランス), 天文学者 Dominique Francois Jean Arago (1786-1858, フランス) などの優秀な人材を育て, フランス科学アカデミーに送りこんだ。

話は戻るが, イギリスの王立協会は 1660 年に創設され (図 29), フランス科学アカデミーは 1666 年に設立された (図 30)。当時広まっていた啓蒙思想の影響である。ドイツでは, ベルリン—ブランデンブルク科学・人文科学アカデミーが地域アカデミーとして 1700 年に設立され, ドイツ科学・人文科学アカデミー連合が 7 つの地域科学アカデミー連合体として結成されたのは, 1893 年



図 29 1710 年ロンドン Crane Court に移転した王立協会と 24 年間会長を務めた Isaac Newton: レドンダ, 1987, Mi257

のことである。アメリカでは, 1863 年に全米科学アカデミーが設立された。

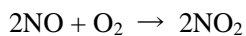
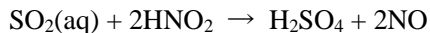
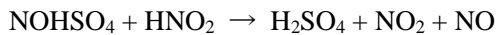
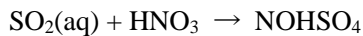
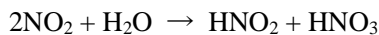
19 世紀初め, イギリスでは, 労働者の生活水準は非常に低いものであり, また鉱山や工場において児童労働問題なども深刻であった。1811-1812 年には, 織機など工場機械を破壊するラッドイト運動などの抗議が繰り返され, 資本家と労働者の対立が一層深刻となった。イギリスの工業生産は, 1820 年代には, 一国で世界の工業生産の半分を占めるようになった。イギリスの採炭量は, 1800 年では約 1000 万トン/年であったが, 1820 年頃は 2000 万トン/年, 1850 年頃は 5000 万トン/年へと急増している。ロンドンが「霧の都」とよばれるようになったのは, 硫酸ミストを多く含む黒いスモッグが原因であるが, 頷ける話である。少し寄り道が過ぎたようなので, 本道に戻ろう。

イギリスでは, Leblanc 法による炭酸ナトリウム (ソーダ灰) の製造が盛んになり, 硫酸の需要を急増させた。フランスの Désormes と Clément が, 鉛室法による硫酸



図 30 1666 年のフランス科学アカデミーの会議の様子と科学啓蒙書の著者でもあり, また 1697 年より 42 年間終身事務局局長を務めた Bernard Le Bovier de Fontenelle (1657-1757, フランス): フランス, 1966, #1159

製造で空気導入による効率化を 1793 年に達成したことは先に記した。1806 年、彼らは、二酸化硫黄，一酸化窒素，少量の水蒸気により星形の結晶( $\text{HSNO}_3$ )が生じ、その結晶と水蒸気から硫酸が生成することを発見した。「窒素酸化物は、その酸化度を変えて空気中の酸素を二酸化硫黄に移行させる」という中間化合物理論を提案した。Humphry Davy は 1812 年に、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  と  $\text{NO}_2/\text{NO}$  から硫酸水素ニトロシル  $\text{NOHSO}_4$  が生成することを明らかにした。最近の研究によると、硝石の分解で生成した  $\text{NO}_2/\text{NO}$  を含む次の反応経路が主であることが明らかとなっている。 $\text{NO}_2/\text{NO}$  は、気相、液相での  $\text{SO}_2$  から  $\text{SO}_3$  への酸化反応に対する均一系触媒である。



最後の  $\text{NO}$  再酸化反応が律速段階と考えられている。Gay-Lussac は、鉛室からの排出ガス中の  $\text{NO}_x$  を捕捉・回収するため強硫酸を注いだコークス塔に排出ガスを通すことを 1827 年に考案した。硝石の 3 分の 2 を節



図 31 天然硫黄と黄鉄鉱：ニュージーランド，1982，#760，757

約できた。1859 年には John Glover (1817-1902, イギリス)は、原料ガスを耐酸レンガ充填塔に通しつつ、これに含硝酸硫酸を注ぎ、硝酸を分離することを提案した。それぞれ Gay-Lussac 塔，Glover 塔とよばれ、これらを組み合わせて初めて鉛室法硫酸製造法の技術が確立した。Désormes と Clément および Gay-Lussac は、「触媒」という用語こそ使っていないが、 $\text{NO}_x$  を「触媒」として認識していたのではないかと推察している。ちなみに 1820 年以前はシシリーから輸入された硫黄(図 31)が使われていたが、価格高騰のため原料は黄鉄鉱( $\text{FeS}_2$ )(図 31)へと変わり、1860 年代以降硫黄は使われなくなった。19 世紀初めには、触媒として重要な元素がいくつか発見されている。バナジウム(1801, Andres Manuel del Rio, スペイン，1830, Nils Gabriel Sefstrom, スウェーデン)，パラジウム，ロジウム (1803, William Hyde Wollaston, イギリス)，およびオスミウム，イリジウム(1804, Smithson Tennant, イギリス)である。なお Wollaston は、塩化白金酸アンモニウムの熱分解により白金スポンジ(Pt sponge)を 1803 年に調製している。

硫酸によるエタノールの脱水反応を検討した Fourcroy と Vauquelin (図 19)の弟子である Louis Jacques Thénard は、澱粉のアルコール発酵を 1803 年に報告した。発酵中ビール酵母に似た物質が沈殿し、その沈殿は純粋な砂糖を発酵させる力を持っていることを見つけた。砂糖は「中間物」(酵母)の作用によりアルコールと二酸化炭素に変わると結論している。Thénard は、後ほど 1820 年



に金属による過酸化水素分解反応とアルコール発酵を比較し、類似性を指摘している。一方、1808年 Döbereiner (図1) は、澱粉の発酵による糖化を検討した。さらに、澱粉の酸による糖化も調べ、酸量の影響を検討するとともに、酸なしでも十分な時間沸騰させれば転化することから、水が澱粉を分解すると推定した。また、ロシアで活躍したドイツの Gottlieb Sigismund Constantin Kirchof (Konstantin Sigizmundovich Kirchof, 1764-1833, ドイツ) は、ジャガイモ、小麦、トウモロコシなどの澱粉の糖化反応について、硫酸、塩酸、硝酸、シュウ酸などの酸の添加は澱粉のゲル化を防ぐとともに、糖化反応を促進することを1811年に明らかにした。また、炭酸カルシウムで酸量を測定し、「反応の前後で酸の量が変わらない」ことを、初めて発見した。さらに酸量、糖化温度の影響を明らかにし、最適糖化条件を見出した。後に、フランスの触媒化学者 Paul Sabatier は、Kirchof の発見を初めての「触媒化学研究」と高く評価している(1913)。全く同感である。Döbereiner も Kirchof も、少量の酸の添加により糖化速度が速くなることを見出しており、「触媒」としての酸の働きの不思議さを感じていたかも知れない。Döbereiner は、1816年澱粉の酸処理により糖を経てアルコールができることから、澱粉のアルコール発酵においても同様に糖を経ると推察した。キチンやグリシンを初めて単離した Henri Braconnot (1780-1855, フランス) は、1820年、ゼラチンの酸処理によりグリシンが得られることを発見している。Döbereiner は、1820年、塩素酸カリウ

ムの熱分解で二酸化マンガン(pyrolusite, 軟マンガン鉱)を加えると、穏やかな条件で酸素の発生が起こり、しかも pyrolusite には何の変化も観察されない「不思議な」現象を発見し、その役割に疑問を抱いた。塩素酸カリウム分解反応における、二酸化マンガンの触媒作用の発見であるが、それ以上は追及しなかった。

石炭ガスを利用したガス事業が、ロンドンで1812年に、パリでは1819年に始まり、ガス灯がヨーロッパで普及し始めた。蒸気機関を輸送手段に使用する試みもなされ、1807年には、Robert Fulton (アメリカ)によって河川航行が可能な外輪船が実用化された。1830年代には、外洋航行が可能な外輪船も開発された。陸上輸送でも蒸気機関は輸送手段として威力を発揮した。Trevithick は1804年に最初の蒸気機関車を発明したが、実用的ではなかった。1814年、George Stephenson (1781-1848, イギリス) は、Trevithick の蒸気機関車を改良し、実用的な輸送手段とした。馬に代わって炭鉱で石炭輸送に使われ始めた。その後、蒸気機関車、線路に改良を重ね、1825年には世界最初の商用鉄道であるストックトンアンドダーリントン鉄道が開通し、1830年にはリバプールアンドマンチャスター鉄道が開業した。鉄道の普及は急速に進み、1830年代後半には鉄道網の整備が進み、1850年には、1万kmにも達した。1830年代には、フランス、ドイツ、アメリカ、ロシアなどでも鉄道が開通し、イギリスと同様急速に広まった。交通革命とよばれる時期である。イギリスは鉄

道なしで産業革命を成し遂げたが、他国では、鉄道の開通は産業革命・工業化達成の前提条件となったと考えられている。産業革命は、技術革新が原動力となり、産業資本主義が成立し、労働者階級プロレタリアートの発達をもたらした。余談だが、1840年頃からイギリス庶民の間でもティータイムの習慣が広がり始めた。ガス灯や汽車の普及で、遠方への通勤も可能となり、夕食が遅くなったためと言うことである。

国際政治の上では相変わらず不安定であった。1805年にはイギリスはオーストリア、ロシアとともに第三次対仏大同盟を結成した。連合軍は、トラファルガーの海戦でフランス軍を破ったが、陸上ではアウステルリッツの戦いでナポレオン軍に破れた。1806年には、プロイセンを中心として第四次対仏同盟が結成された。フランスは大陸封鎖令を出してイギリスとヨーロッパ諸国との貿易を禁止したが、逆にイギリス製品の輸入が止まった諸国では疲弊、困窮し、フランス産業も大打撃を受けた。Napoleon I世はロシアとのボロジノの戦いに敗れ、各国の反Napoleon運動が強まり、プロイセンを中心とする第六次対仏同盟が結成された。フランス軍は各地での戦いに敗れ、遂に1814年Napoleon I世はエルバ島の小領主として追放された。紆余曲折の後、ブルボン家を後継とする王政が復興した。しかし、「会議は踊る。されど進まず」で有名なウィーン会議では、ヨーロッパ諸国の利害が纏まらず混乱した。1815年Napoleonはエルバ島を脱出し、復位を成し遂げたが、結局プロイセン連合軍にワーテルローの戦いで敗れ、「百日天

下」に終わり、セントヘレナ島に幽閉された。オーストリアを盟主としたドイツ連盟が1815年成立した。アメリカでは、イギリスからの経済的独立が強まり、米英戦争が始まった(1812-1814)。また、この時期、アメリカの西部開拓が大いに進んだ。1816年には、北ヨーロッパ、アメリカ東部で冷夏となり、6—7月の降霜、降雪による農作物の壊滅的被害があり、イギリスやフランスで暴動が発生した。1815年に起きたインドネシア、タンボラ火山の大噴火が原因とされている。

Louis Jacques Thénard (1777-1857, フランス) (図 32)は、触媒化学の大きな芽を作った。少し紹介しておこうと思う。Thénardは、1777年、フランス北東部シャンパーニュ地方のルティレで生まれた。父親は、貧しい小作農であったが、何とか息子をサンスの高校へやった。Thénardは16歳の時、薬学を勉強するためパリへ出た。FourcroyやVauquelin (図 19)の講義を聞いたが、化学を勉強するための唯一の方法は、研究室で学ぶしかないことを悟った。Vauquelinの研究室で学ぶには、月20フラン必要であったが、とても払える額ではなかった。しかし、Vauquelinの妹の計らいもあり、何とか研究室の助手



図 32 Louis Jacques Thénard (1777-1857, フランス) : フランス, 1957, #864

として雇ってもらうことができた。Thénard は、Vauquelin の講義や、研究を助けた。田舎弁を直すため、劇場へ出かけるなどの努力もした。Fourcroy や Vauquelin は、Thénard の講義が十分に魅力的であり、また実験技術も素晴らしかったので、1797 年には化学の教師に、1798 年にはエコール・ポリテクニクの復習教師 (répétiteur, 今日での助教員) に付かせた。この時 Gay-Lussac と知り合い、生涯の友となった。二人の共同研究も多い。1804 年、Vauquelin の退職とともに Thénard が化学の教授を引き継いだ。さらに、Fourcroy の退職とともに、エコール・ポリテクニクの化学教授とアカデミーの会員を引き継いだ。Berthollet の研究結果の間違いをいくつか指摘していたが、それが縁で、彼にアルクイユ協会の会員に誘われた。Thénard は、Vauquelin の研究室に入れてもらったのが、人生の岐路であったと振り返っている。背が高く、がっしりした体格で、何事に対しても活動的で迅速であったという。Thénard は、全ての点において教育者であった。すなわち、教授も、助手も、研究室の全てのものが、学生のためにあると言っている。研究面では、セバシン酸 (1802)、胆汁酸(1807) の研究に加え、1807 頃からエステルの研究を始め、酸それぞれのエステルができ、水酸化ナトリウムやカリウムでアルコールと酸に戻ることを明らかにした。1808 年に Gay-Lussac とボロンの単離に成功した。過酸化水素の発見は有名である(1808)。また、群青のように明るい青で、しかも陶器にも使える青色顔料の開発を依頼され Thénard's blue とよばれる顔料を調製した。化学的には

$\text{CoAl}_2\text{O}_4$  であるが、人工的に合成された顔料としては最初であると言われている。一般の化学史には業績として挙げられてはいないが、私は Thénard の大きな研究業績の一つは、以下に記すように、触媒現象の研究であると思っている。少し詳しく Thénard を紹介したのはそのためでもある。

19 世紀初め社会情勢は混乱していたが、触媒現象の報告は続いた。フランスの化学者 Thénard は、金属によるアンモニアの分解反応を 1813 年に報告している。赤熱した磁器製の管にアンモニアを通すと、鉄、銀、金、あるいは白金を詰めたときのみ分解反応が起こることを観察し、鉄が最大の効率を示すことも見出した。金属の触媒現象を明らかにし、しかも金属によりその能力が異なることを明確に示唆した最初の発見であろう。1816 年 André Marie Ampère (図 33) は、金属存在下でのアンモニア分解反応について「反応中、金属窒化物の生成・分解を繰り返しながら反応が進行する」という反応機構を提案した。当時どこからこの考えが出たのかと思われるほど、非常に鋭い洞察力を窺わせる仮説であった。明らかに、



図 33 André Marie Ampère (1775-1836, フランス) : フランス, 1936, #306

「触媒作用」についての明確な認識があるように思われる。Ampère は、電磁気学の Ampère の法則 (1822) を発見した物理学者および数学者として知られている。また、先に記したように Avogadro と同様「同じ体積の気体には同じ数の分子が存在する」という仮説を提出した(1814)。また、磁氣的現象は電気を帯びた微小な粒子の流れで説明できるという分子流体理論仮説を出した。電子が発見される 60 年以上も前のことであった。いずれの仮説もあまりにも時代を先取りし過ぎていたのかも知れない。余談だが、Ampère の父は、フランス革命のやり方に反対し、リヨンで処刑された。話は戻るが、Gay-Lussac は 1815 年シアン化水素の鉄存在下での分解反応を報告している。

イギリスの Humphry Davy は、触媒化学が一步踏み出す上で重要な触媒現象の発見をした。それについて述べる前に、Davy を簡単に紹介しておこうと思う。当時の化学者の様子も垣間見ることができると思うからである。Davy は、イングランド、ペンザンスで 1778 年に生まれた。Gay-Lussac と同じ年であり、Berzelius より 1 年早い。父は木彫職人であった。グラマースクールでは、詩作などを好み、比較的自由に過ごしていたようである。1795 年土地の外科医で年季奉公を始めた。薬剤師の調剤室で化学実験のまねごとを始めるなど、手に負えない面をもつが、知力に溢れた少年でもあったようだ。牧師にフランス語を習うと、1797 年には Lavoisier の「化学要綱」を読破したが、後に Davy の化学研究に大きな影響を与えた。その間も詩作は続けている。1798 年 20

歳になる直前、知人の紹介でブリストルの気体研究所 (Pneumatic Institution) に移った。各種の気体を患者に吸わせて病気の治療をするという研究所であった。Davy は実験の管理者であった。気体研究所で、治療のため笑気ガス( $N_2O$ )を定期的に吸引に来ていた、蒸気機関の発明者 James Watt やロマン派の詩人たちとも知り合いになった。Davy は笑気ガスが外科手術に使えるかも知れないと考えていたようであるが、麻酔として実際使われたのは、Davy の死後ずっと後のことである。Davy は、一酸化窒素を吸って口内に酷い炎症を経験し、また、一酸化炭素吸入で危険な状態になったりした。1799 年「笑気ガスの研究」などを出版し、21 歳で早くも化学者として注目された。気体研究所では、電気の実験も始めていた。Davy は Thompson に招かれ、1801 年ロンドンの王立研究所に移った。その際、Cavendish などの面接を受けている。化学講演の助手、化学研究室主任、研究所発行の雑誌編集の手伝いが仕事であり、研究所に部屋を与えられた。給料は年俸 100 ポンドであった。王立研究所の第一の目的は、一般科学講演であった。Davy は早速、1801 年に当時最新の研究分野であった電気化学に関する講演を行った。科学発見によりもたらされる文明の進化に関する洞察を含む素晴らしい講演として絶賛の評価を受けた。地質学、農業化学など Davy の講演は、いつも華々しく、ときには危険な化学実験を含み、しかも質の高い科学的情報を織り込んで、聴衆を魅了し、上流社会の寵児としてもて囃された。

Volta による電池の発見が報告されたのは

1800年であった。Davyは1806年Volta電池を用い電気分解の研究を始めた。1807年溶融KOHの電気分解でカリウムを、一週間後にはNaOHからナトリウムを初めて単離するのに成功した。1808年には、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウムを次々と単離した。Davyは、化学親和力は電氣的であり、電解は有力な分析法となりうるという論文を1806年に出版したが、大きな反響をよんだ。フランス科学アカデミーは、電気に関する優秀な研究に賞を贈るという規定に従って、1807年度の受賞対象にDavyの論文を選び3000フランを送った。しかし、フランスNapoleon軍は1806年プロイセン軍を、1807年にはロシア軍を破り、イギリスを経済的に孤立させるべく大陸封鎖令を発動しているところであった。Davyの受賞は、両国民から非難された。しかし、これらの新元素発見は、Davyの受賞が正当であったことを証明して余りある。Napoleonは、イギリス王立研究所の電池より強力な電池をフランスに作ることを命じたという。しかし、そのニュースを聞いたDavyが、イギリスにも強力な電池が必要であると要請すると、王立研究所の後援者たちは抛金により金属板2000枚からなる電池を作った。巨大電池構築は、イギリス、フランス両国の威信をかけたビッグサイエンスであった。

Davyは1808年には、Scheeleが酸素を含む化合物としていた塩素が元素であることを明らかにした。ポロンを単離したが、ThénardとGay-Lussacの発表より9日遅かった。同年、2000枚からなる電池を使って、

アーク灯の公開実験にも成功し、電気を利用した人工の光による最初の照明で観客を驚かせた。しかし、Davyは三塩化窒素 $\text{NCl}_3$ の合成中、爆発事故でけがを負った(1812)。 $\text{NCl}_3$ の発見者でもあり、Dulong-Petitの法則で有名なPierre Louis Dulong (1785-1838, フランス)は2回の事故で指二本と片目を失っている。これを機会にDavyは王立研究所の化学助手としてMichael Faraday (図34)を1813年に採用した。1812年、Davyは科学者としてNewton以来二人目となるナイトの爵位を受け、上流階級の未亡人と結婚した。王立研究所教授職を辞任し、無給の化学教授の地位だけを留保し、紳士・貴族の生活に入った。

Davyは1813年より夫人と実験助手Faradayを伴ってヨーロッパ大陸を旅行し、真っ先にフランスを訪問した。Napoleonから受賞メダルを受け取るためだったという。両国は交戦中であるにも拘らず無事に旅行できたのは、当時はまだまだ長閑な時代であったからであろうか。Gay-LussacやAmpèreなどパリの科学者たちは、Davyを歓待したという。エコール・ポリテクニクなどで講演を行った。また、旅行中Gay-Lussac



図34 Michael Faraday (1791-1867, イギリス): キューバ, 1994, #3580

とヨウ素発見を競って不自由な中で実験を行い、発見者の栄誉を得ている。イタリアでは Volta らとも会った。1815 年予定を変更して、急遽帰国した。Napoleon がエルバ島を脱出したためである。

イギリスでは、産業革命の進展とともに、炭鉱業が隆盛を極めた。しかし、それに伴い坑夫のランプの火が坑内ガスに引火し爆発する事故が相次いでいた。1812 年にもニューキャッスル近郊の鉱山で 92 名の坑夫の命が失われた。Davy は、1815 年帰国後、炭鉱爆発予防協会の依頼で、炭鉱で用いる安全ランプの研究を始めた。ランプを鉄製の細かい網で覆うことで炎が直接坑内ガスに触れることを抑え、爆発を防ぐ工夫をした。Davy の安全灯と呼ばれた。しかし、明かりが暗くなるだけでなく、鉄は直ぐに錆びて却って爆発事故が増えたとも言われている。この発明で Davy は Rumford メダルを受けた。後に蒸気機関車を発明した Stephenson も同じ原理に基づく安全ランプのアイデアを出していたので、二人の間で激しい特許権争いが演じられた。この後、Davy は、准男爵の称号を与えられ(1819)、王立協会会長というイギリス科学者として最高の栄誉に上り詰めた(1820)。しかし、在任 7 年、指導力も発揮できず、不評の会長に終わったという。また、研究を支えてくれた Faraday との間にも深い溝が生じ、脳卒中にも 2 度襲われ、結局 1829 年ジュネーブで若くして客死することになってしまった。「名声を得ることを人生最大の目的とした」Davy は、些細な嫉妬で問題を起こし、想像力豊かなエネルギー豊かな才能も生かし切れなかった

とも言われている。Davy の弟 John Davy (1790-1868, イギリス)は、フオスゲンの発見で知られている。

Davy は、石炭ガスやエーテル、エタノール、エチレンなどの可燃性ガスと空気との混合ガスは、気体の着火点以下の温度であるにも拘らず、熱い白金線を赤熱状態に保つことを 1816 年に見出した。しかし、炎は見られない。また、白金線は、同じ現象を何度でも繰り返すことができた。安全ランプ開発中での発見であろう。この「新しい、奇妙な」現象は、白金、パラジウムでは起こるが、銅、銀、鉄、金、亜鉛では起こらないことも発見した。1817 年には、王立研究所で公開実験を行っている。多くの聴衆の驚きと喚声を思い浮かべることができる。明らかに白金上での酸化反応と、反応熱による赤熱状態の持続であるが、この発見は、触媒現象を目に見える形で科学者に示し、触媒現象が注目される切掛けを与えたことに大きな意義があると思われる。しかし、Davy は、可燃物と空気間の化学親和力の結果であり、赤熱化は反応物の白金への作用であると考えた。この触媒現象の発見は、Döbereiner によりさらに注目される形で科学界に示されることになる。

Humphry Davy の従兄弟である Edmund Davy (1785-1857, イギリス)は、1820 年、白金の硫酸塩を沸騰するエタノールあるいはエーテル中で処理をすることにより白金黒がえられることを発見した。アルコールとかウイスキーで湿らせたスポンジ、コルク、綿、アスベスト、砂などの上に白金黒を載せると、直ぐに赤熱し、アルコールがなくなる

まで続くことを観察した。さらに、E. Davy は、白金黒が空气中、石炭ガスに触れると「室温でも」赤熱することを観察している。白金線では加熱した際にしか見られなかった Davy の観察が、白金黒では室温で起こることを発見した意義は大きい。なお、「白金黒」という名前は、後ほど Döbereiner と Liebig によって名付けられたものである。

フランスの Thénard は、1818 年、過酸化バリウムと硝酸あるいは塩酸とを 0 度で反応させ、 $H_2O_2$  を発見した。同年、早速、金属、金属酸化物、金属硫化物、フィブリンなど生物繊維も含め、いろいろな固体物質を用いて  $H_2O_2$  の分解反応を行った。その結果、いくつかの物質が分解活性を示すが、銀が最も活性であることを発見した。また、反応の前後で、固体物質は変化しないことを観察している。Thénard は「酸は酸素と水を密接に結び付けるが、金属、金属酸化物などは水と酸素を分離させる」と考察している。また、固体物質の作用は、通常の化学親和力と関係しておらず、物理的、たぶん電気的な効果であると考察した。触媒現象に対する説明は十分ではないが、当時は電気化学が隆盛を極め、Berzelius の電気化学的二元論が一世を風靡していた時代であることを考えると、無難な考察かも知れない。ところが、1821 年には、Thénard は一歩研究を進めて、金属の細分化により、 $H_2O_2$  の分解反応が激しくなることを観察している。固体物質の表面が関係しているという考えが芽生え始めたかも知れない。いずれにしても、Davy や Thénard は、種々の固体物質を試し、その作用に違いがあることを見出している。触

媒現象に対し一歩進んだ研究が生まれつつある。

(続く)