

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 (3)

兵庫県立大学 岡本 康昭

Johann Wolfgang Döbereiner (1780-1849, ドイツ) (図 1)についても簡単に紹介しておきたい。正に自力で触媒化学者になった男である。既に何度か彼の触媒関連の研究について、断片的にはあるが触れてきた。Döbereiner は南ドイツのババリアで御者の息子として生まれた。経済的余裕がなかったので、初等教育を受けるのがやっとであった。父親は、Döbereiner を農業につかせたが、母親は、「教育は大事」と思い、近くの村の牧師について勉強を習わせるようにした。14 歳から薬剤師のところで奉公を始めた。3 年後、カールスルーエ、パイロイト、ストラスブルグなど各地で助手として 5 年間の不安定な修行にでた。ストラスブルクでは、Johann Friedrich Gmelin (1748-1804, フランス)らに会い学問の必要性を感じたが、大学に入学する経済的余裕がないので、化学、植物学、鉱物学の講演を聞き、独習し、またフランス語も勉強した。1802 年故郷に帰り、1803 年幼馴染と結婚した。Döbereiner は薬剤師ではあったが、薬局を買う経済力もなければ許可書ももっていなかった。農産物商や製薬のための小さな工場を始めた。甘味料としてワインなどに用いられ、また収斂剤としてシップに利用された鉛糖 (酢酸鉛)、白色顔料である鉛白 ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) などに関し、そこでの実験結果

を Adolph Ferdinand Gehlen (1775-1815, ドイツ)の編集する雑誌に投稿したりした。しかし、結局事業には失敗し、親戚の繊維工場で綿布の漂白とか、染色を担当した。そこでは塩素酸ナトリウムによる漂白や硫酸ナトリウムからの水酸化ナトリウムの製造について検討し、Gehlen の雑誌に発表した。しかし、今度は Napoleon による大陸封鎖の煽りを受け、工場は倒産した。次に Döbereiner は農業設備管理の仕事を始め、醸造とか蒸留設備の改良に携わった。この時期、生涯親交を結ぶことになる、近くの町パイロイトのギムナジウムで数学と物理の教授であった Johann Salomo Christoph Schweigger (1779-1857, ドイツ) と知り合った。Schweigger は、1809 年に中断された Gehlen の雑誌編集を 1811 年から引き継いでおり、Döbereiner は論文を Schweigger の雑誌に投稿し始めることになる。なお、Schweigger は、検流計の発明(1820)で知られている。

しかし、1810 年またもや Döbereiner の仕事は成り行かなくなり、負債を抱えたまま失職してしまった。八人の子宝に恵まれていたので、さぞかし不安であったろう。丁度その時、ザクセン・ヴァイマル・アイゼナハ公国 (1815 年より大公国、首都ヴァイマル) の Carl August (1757-1828, ドイツ)大公から、イエーナ大学の化学・技術の

特任教授として推薦されているという手紙を受け取った。Gehlen が Döbereiner の失業を知り、推薦したためであったが、大学どころかギムナジウムさえ卒業していなかったため Gehlen は期待していなかった。Döbereiner はイエーナに到着して初めて博士の学位が必要な事を知った。1810 年 11 月イエーナ大学から学位を認められたが、認定料を通常の半額にして貰い、しかも分割払いで支払わなければならない程であった。しかし、August 大公は Döbereiner に大変満足し、当時、イエーナ大学の直接の管理者でもあった Johann Wolfgang von Goethe (1749-1832, ドイツ) (図 35) も採用を認めた。公国の国務大臣であり、ドイツの最も有名な詩人・劇作家となる Goethe は、これ以来、Döbereiner の無二の友人となった。この時期 Goethe は、「ファウスト」の第一部を出版した(1808)。Goethe は、科学・技術にも非常に興味を持っており、また彼自身、色彩論などの研究を行ったことでも知られている。鉱物収集でも有名であった。Goethe は、Döbereiner の最高の生徒でもあったと言われている。Döbereiner は、早速 1810/1811 一期間の実験化学、化学技術、薬学の講義を始めた。また、Goethe と当時公邸にあった化学実験室の設備などについてプランを練った。1816 年には別の場所に大学が研究室を購入し、1833 年には Goethe が設計し



図 35 Johann Wolfgang von Goethe (1749-1832, ドイツ) : ドイツ, 1926, #353

た大講義室付きの化学実験室を建てた。

Goethe は、Döbereiner が激務でうつ病になった 1816 年の誕生日には、彼を讃える詩を作り、他の学生と一緒に歌い励ましたとすることである。Döbereiner は、イエーナ大学での教授採用を人生最大の喜びであったと振り返っており、その後他の有名な大学からの招聘を全て断り、イエーナ大学で研究生活を送った。イエーナの墓地にある Döbereiner の墓石には、「Goethe の助言者、”三つ組元素”の発案者、白金触媒の発見者」と刻まれている。Döbereiner の”三つ組元素”の提案は、周期表の発見へとつながる第一歩であり、科学への重要な寄与である(1829)。ここでは、割愛することとする。

Döbereiner は、白金黒を用いて E. Davy の結果を 1821 年に追試した。エタノールによる白金黒の白熱化で、酢酸が生成することを確認している。白金黒は変化が認められず、何度でも使用可能であることから、酢酸の大規模製造の可能性を示唆した。また、この赤熱現象は「エタノールの白金への作用ではなく、白金のエタノールへの作用、すなわち電気化学的にエタノールを活性化するためであろう」と推測している。ただ、Döbereiner は、白金黒を白金の亜酸化物とみなしていた。1822 年のヴァイマルで過ごしたクリスマスでは、Goethe にこの白金黒を使ったエタノール酸化反応を演示実験で見せている。その後、Döbereiner は、いろいろな蒸気やガスについて白金黒の作用に関する研究を続けた。

1823 年 7 月 27 日、Döbereiner は、塩化白金酸アンモニウムから調製した白金スポンジを入れた水素容器に空気を入れると、室温でもマイナス

10 度でも、一瞬の後に奇妙な現象を観測した。ガスの体積が減少し始め、10 分後には完全に反応が終了し、水が生成することを発見した。また、酸素を入れると、反応が激しく起こり、白金スポンジを載せている濾紙が炭化することも見つけた。その日のうちに少なくとも 30 回以上繰り返し、その度に同じ観察をした。Döbereiner は、2 日後の Goethe への手紙で、「物理や電気化学では説明できない最重要な」現象であると伝えている。さらに、白金を「担持」した粘土のペレットが最も効果的であることを見出した。初めての担持触媒の調製と利用である。Döbereiner は、これらの目覚ましい「触媒現象」を、直ぐに Schweigger の編集する雑誌を含めいくつかの論文誌に投稿した。ところが、8 月 3 日には、さらに驚くべき発見を行った。空气中、白金スポンジに水素を吹き付けると白金は赤熱し、次いで白熱し、ついには水素に着火することを発見した。早速、この現象を先の論文に補遺として追加し、報告した。当時は、火を起こすには火打石と火口が必要な時代であった。それら無しに着火する現象は、非常にセンセーショナルで、多くの科学者の注意を引き付け、追試され、広まった。触媒作用の「見える化」に成功した瞬間である。Döbereiner の論文は 8 月末までに 5 誌に掲載された。彼は、ここでは、この現象は電気化学的な作用であると推察している。Döbereiner の実験を知ったエルランゲン大学の物理・化学教授の Karl Wilhelm Gottlieb Kastner (1783-1857, ドイツ) は彼の元学生で当時パリにいた Justus Freiherr von Liebig (1803-1873, ドイツ) (図 36) に手紙で知らせた。ドイツの自然科学者であった Alexander von Humboldt (1769-1859, ドイツ) (図 37) の勧めで、Liebig は Kastner の手紙をエコー

ル・ポリテクニク化学教授の Thénard に見せた。Thénard は 8 月 24 日付のパリの日刊紙 *Journals des debate* で「この美しい発見は、物理と化学の研究で新しい分野を拓くであろう」と報道されているのを既に見ており、8 月 26 日フランス科学アカデミーに報告した。早速、Dulong と Thénard は、Döbereiner の実験を他の形態の Pt や、Pd, Rh, Co, Ni, Au, Ag についても行い、また水素のみならず各種の可燃性ガスについても検討し、9 月 15 日に科学アカデミーで発表した。白金の細線でも、白金スポンジと同様着火することを観察した。パラジウムおよびイリジウムスポンジも水素を発火させ、水を生成した。さらに、温度上昇は反応に好都合であることを見出している。彼らは純粋に電気的な原因では説明できないと述べている。また、白金スポンジの強



図 36 Justus Freiherr von Liebig (1803-1873, ドイツ)とカリ球：ドイツ，2003



図 37 Alexander von Humboldt (1769-1859, ドイツ)：ドイツ，1956, #800

い作用は、調製過程での酸との接触あるいは高温での処理により付与されたものであると考察した。このことをエコール・ポリテクニクの数学者 Jean Nicolas Pierre Hachette (1769-1834, フランス)は、ロンドンの王立研究所の Michael Faraday に9月16日付の手紙で知らせた。

一方、Döbereiner は、9月18日ドイツ、ハーレで開かれた学会で演示実験を行った。そこで、この現象の機構は、機械的、電氣的、磁氣的な性質でない、特別な機構によると、以前の電気化学説を修正した。Hachette より手紙を受け取った Faraday は、9月27日までには Döbereiner の実験の追試を済ませ、結果を短信として王立研究所の機関誌に投稿した。「白金黒の引力」による現象と説明した。Faraday の「引力」は現代的に言えば、「吸着」に当たろう。しかし、後でも述べるように決して化学吸着というのではなく、物理吸着による表面濃縮を Faraday は考えていた。Faraday は、「Döbereiner によって最も驚くべき実験がなされた。私は、Hachette からそのことを聞き、自分でも確認した。その本質について知ることができれば、すべての化学者は喜ぶと思う」と述べている。この年1823年10月には、Döbereiner のモノグラフと Dulong-Thénard の論文の英訳が、Philosophical Magazine で紹介された。

Jöns Jacob Berzelius (図27) は、1822年から「物理と化学の進歩についての年報」の刊行を始めた。この「年報」で、Berzelius は、彼自身の研究成果の報告ばかりか、前年に報告された科学雑誌やそれに類するものの中で彼の注意を引いた論文を紹介し、しかも彼の鋭い考察と論文の科学的評価と意義を書き加えた。大家の著作をも遠慮なく酷評した。Berzelius は、その研究業績や電気化学的二元論などで、既に名声を確立して

いたこともあり、化学者は「年報」にでる彼の評価を大いに気にしていた。Berzelius は1823年度の研究を評価した「年報」の中で、「どの観点から見ても、最も重要で、そして最も輝かしい発見は、疑いもなく、Döbereiner による白金の粉末が低温でさえ水素と酸素を結合する能力をもって示した発見である」と称賛している。余談だが、Berzelius は、1821年、友人への手紙の中で、現在の化学者の中で最も酷いのは Thomas Thomson と Döbereiner であると書き送っていた。Döbereiner は名誉を回復した。

Döbereiner による、火打石も火口も用いないで、着火する現象の発見は、非常にセンセーショナルであった。その実験装置は、最初に示した切手の図案に描かれている(図1)。水素の出口から白金触媒(白金スポンジ)までの距離は4cmが最適という。丁度その距離で水素と空気との適切な混合ガスができるということであろう。Döbereiner は、彼の発見を直ぐにガスライターの製作に応用した。基本的には、切手の図案にある構成であり、実際にはいろいろな装飾が施され、煌びやかなライターとなっている。このガスライターは「Döbereiner ランプ」と呼ばれ、油やロウソクの着火に使われた。石炭ガスを利用したガス事業は、ロンドンでは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ころである。一部、ガス灯の着火にも重宝されたと思われる。1828年までに、イギリスとドイツで約2万台の Döbereiner ランプが使われ、その後、家庭での便利な道具の一つとなったということである。Döbereiner は特許を取らなかったし、イギリスの企業家から発明権を80,000 talers で譲るよう申し出を受けた時にも断った。Döbereiner の大学での給料は年間500 talers であ

り、大家族で決して経済的に余裕があった訳ではない。Döbereiner は、「私は、お金よりも科学を愛しています。私のもっている知識が多くの機械工に役立っていることが嬉しいのです」と答えたと言うことである。

Döbereiner の弟子である Rudolph Christian Böttger(1806-1881, ドイツ)は、Döbereiner ランプの改良に力を注ぎ、アンモニアや硫化アンモニウムの蒸気で白金スポンジの性能が落ちるが、再加熱により再生することを1831年に見出している。触媒の劣化と再生に関する研究で興味深い。話は前後するが、1824年にDöbereinerは、金属イリジウムの水素-酸素混合ガスに対する作用はオスミウムの添加により増大することを見出している。Alwin Mittasch(1869-1953, ドイツ)は、複合触媒の最初の例であると、後に高く評価している。Döbereinerは、さらに1844年に、白金スポンジにアルカリを添加すると、水素-酸素反応に対する活性が向上することを発見した。いずれも、それ以後の触媒研究・開発にとって重要な発見であった。

Döbereiner ランプは、簡単な着火器として歓迎された。当時、火を作る一般的な方法は、火打石(燧石、黒曜石など)を互いに打ち合わせるか、火打鉄と打ち合わせてできる火花を、火口(炭化させた綿やリネンなど)や軸木につけた硫黄に移し、着火させる方法であった。マッチの開発も試みられていた。1805年にはThénardのグループは最初のマッチを作った。硫酸を浸み込ませたアスベストを小さな瓶に入れておき、それに硫黄でコートし先端に塩素酸カリ(KClO_3)と砂糖の混合物を載せた軸木を瓶に突っ込むと化学反応で発火するという仕組みである。同年、パリでリン

を使ったマッチも作られ、1809年にはリンとマグネシアの混合物を使ったマッチも作られた。また、ガラス管の中で、リンと硫黄の混合物を注意深く溶融固化し、しっかりとコルク栓で密閉しておく。使うときには、軸木で混合物の小さな塊を取り出すマッチが1823年に提案された。混合物は空気に触れると自然発火する仕組みである。しかし、当時のリンは黄リンで自然発火しやすい上、猛毒であった。マッチの開発は、当時この様な状況であったので、Döbereiner ランプは、歓迎され、普及した。しかし、1845年Anton Schrötter von Kristelli(1802-1875, オーストリア)は、黄リンを無毒で安全な赤リンに変態させる調製方法を発見した。この発見により軸木先端に塩素酸カリを主成分とする薬剤を載せ、マッチ箱の側面に赤リン、摩擦材などを塗ったいわゆる安全マッチの開発への道が開けた(1855年ごろ)。Böttgerも、安全マッチの開発に尽力した一人である。安全マッチの改良、普及とともにDöbereinerのライターも役目を終えることとなる。1902年のEncyclopedia Britannicaには、「Döbereiner ランプは時折見かけることもあるが、主に化学実験の講義用に用いられている」とある。余談ではあるが、現在、若い学生や生徒の触媒化学への興味を喚起するために、いろいろな取り組みがなされている。私は、Döbereiner ランプを演示実験に用いると、さぞかし大きなインパクトがあるのではないかと密かに思っている。

Döbereiner のセンセーショナルな白金の触媒作用の発見のニュースがヨーロッパの研究者の間で非常に速やかに伝わったことを紹介した。もちろん、現在のようにメールや電話はおろか電

報さえない時代である。また、イギリスでの鉄道も 1825 年初めて開通し、鉄道網が構築されるのは、1830 年代後半である。ヨーロッパ大陸では、さらに遅かった。彼らの手紙は、馬を利用した飛脚によって各地に運ばれた。イギリスでは、当時、主として国営のロイヤルメールと私設のペニー飛脚という会社が手紙などの配達を請け負っていた。フランスでは、戸別配達をするプチポストと全国主要駅路を走るグランポストの 2 種類の飛脚システムがあったが、19 世紀初め、人口ベースで約 8 割が飛脚圏外であった。1829 年から改善され始めたと言うことである。イギリスでは、1840 年 Rowland Hill (1795-1879, イギリス) の考案による均一料金郵便制度が施行され、ペニーブラックの愛称で知られる切手発行を伴ったことからペニー郵便制度と呼ばれている。近代郵便制度の基礎が確立した。ただ、万国郵便連合が発足したのは 1874 年のことである。当時の科学者がこのような「不便」な状況下でも、いかに緊密に情報を交換しあっていたかということは、驚く他ない。ちなみに、電磁石は物理学者 William Sturgeon (1783-1850, イギリス) により 1825 年に発明された。それを利用し、Samuel Finley Breese Morse (1791-1872, アメリカ) (図 38) が、Morse 符

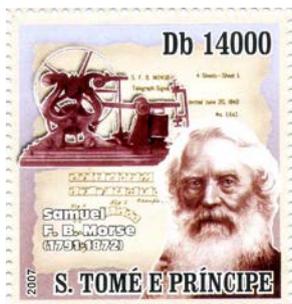


図 38 Samuel Finley Breese Morse (1791-1872, アメリカ):セント・トマス・プリンス島, 2007

号を用い電信実験に成功したのは、1837 年であり、実際の送信実験に成功したのは 1844 年のことであった。送信機は機械式スイッチの接点を手動で開閉するものであり、受信機は電磁石で動かした針の圧力で紙テープに刻む方式であった。

Döbereiner の研究以来、触媒現象に関する研究が一層盛んになったように見える。Dalton の原子論を広め原子量の研究に携わっていた Edward Turner (1796-1837, イギリス) は、1825 年に白金存在下水素と塩素から塩化水素が生成する触媒現象を観察している。一方、ガスの溶解度の研究 (Henry の法則, 1803) で有名な William Henry (1774-1836, イギリス) は、白金スポンジでの水素の酸化反応に対する硫化アンモニウム、二硫化炭素、硫化水素、エチレンの阻害効果を 1825 年に明らかにした。一酸化炭素は弱い阻害効果を示すとしている。また、CO や H₂ の酸化反応に比べ、CH₄ やエチレンの酸化反応は遅いことも報告している。

触媒現象の反応機構についての仮説も出始めた。Ambrogio Fusinieri (1775-1853, イタリア) は、白金存在下でのエーテルの酸化反応を 1824 年に報告している。エーテルが白金表面上で「固体の層」を形成し、表面をすばやく移動し、やがて燃焼で消失する。熱素の存在下、エーテル層の消失、再形成を繰り返しながら白金表面で反応が進行すると、裸眼ではあるが反応の様子の観察結果に基づき推定した。水などの生成物の層は、熱により散逸してしまうと述べている。白金表面の寄与を強調している。Davy が無炎燃焼を記録したが、Fusinieri は赤熱した白金の光で炎が見えないだけと反論した。Angelo Bellani (1776-1852, イ

タリア)は、 SO_2 の SO_3 への酸化反応に対する NO_x の促進効果に対して提案されていた Clément-Désormes の複合体仮説(1806)に基づき、白金での $\text{H}_2\text{-O}_2$ 反応は、反応物が「Absorption」され、物理的な作用を受けるという考えを 1824 年に示唆した。Absorption という用語が使われているが、当時はまだ Adsorption という用語はなかった。よって論旨からすると、当時の Absorption は「吸着」と訳す方が適切かもしれない。ただ、「表面」をどこまで意識していたか、問題ではあるが。Schweigger は、Döbereiner の発見した現象は白金表面での反応であると推定した(1824)。1828 年 Döbereiner は、白金黒に大量の酸素が「吸着」することから、白金表面に酸素が圧縮され可燃物の酸化を引き起こすと推察した。このように、白金触媒での触媒現象がその表面で起こり、反応物質が表面に「吸着」されることによるのではないかと推察されるようになったのは、大きな一歩であると思われる。ただ、Davy は、1825 年、Döbereiner の白金スポンジでの着火現象と Davy の可燃ガス—空気混合ガスによる白金線の赤熱化現象の本性は同じであると認めた上で、水素とか酸素の Absorption ではなくて、電気化学仮説で説明されるべきであると、「吸着」仮説に疑問を投げ掛けている。電気化学仮説の内容は明確ではないが、Davy の思考も柔軟性を失ってきたのかも知れない。

19 世紀初め Dalton の原子論、Avogadro や Ampère による Avogadro の第一および第二法則、Davy による電気化学の開拓という大きな進歩があったことは、上に記した。Berzelius は、1807 年有機物、無機物という分類法を提案した。それ以前は、便宜的に可燃物、不燃物に分けられていた。有機物は生命体特有の産物であり、有機物から

無機物への変化はあるが、無機物から有機物への変化は知られていなかった。無機物を有機物に変えるには「生命力」が必要であると信じられていた時代である。1828 年 Berzelius の弟子であった Friedrich Wöhler (1800-1882, ドイツ)は、シアン酸アンモニウムの加熱により尿素がえられることを発見した(図 39)。Berzelius による有機物と無機物の区別が明確でないことを示す第一歩であった。後に、Wöhler の弟子の Adolph Wilhelm Hermann Kolbe (1818-1884, ドイツ)は、炭素、水素、酸素からの酢酸の合成に成功した。さらに、Pierre Eugene Marcellin Berthelot (1827-1907, フランス) (図 40) は、1850 年代、メタノール、エタノール、メタン、ベンゼンなど有機物を無機物から合成することに成功し、有機物が「生命力」を必要とする特別な物質でないことを証明した。ベンゼンの分子構造を提案した Friedrich August Kekulé (1829-1896, ドイツ) (図 41)は、1861 年、有機化学を単に炭素化合物の化学と定義し直した。なお、Justus Freiherr von Liebig (図 36) は、有機物の炭素、酸素分析法を 1831 年に確立した。燃焼により生成した水は、塩化カルシウムに吸収させて重量変化を測定し、炭酸ガスは水酸化カリウム溶液に吸収させた(カリ球の発明)。Berzelius は 7 試料の分析に 18 か月掛かったが、

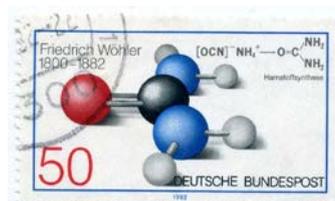


図 39 Friedrich Wöhler (1800-1882, ドイツ) によるシアン酸アンモニウムから尿素への転換：ドイツ，1982，#1379

Liebig は、70 試料を 4 か月で分析したということである。これにより元素分析はルーティン化した。触媒現象の発見ということで先に紹介した Kirchhof の酸による澱粉からグルコースへの糖化反応(1812)や Braconnot によるタンパク質であるゼラチンのグリシンへの加水分解反応(1820)は、生命体により作られた複雑な有機化合物を構成単位へと分解し、その構造を研究するという方法を提供するものであった、と有機化学の文脈では位置付けることもできる。

王立研究所の Thomas Young (1773-1829, イギリス)は 1801 年、干渉効果から光の波動説を復活させた。また、Étienne Louis Malus (1775-1812, フランス)は、反射光が特定の平面内で振動する光である偏光であることを発見した(1809)。さらに、Jean Baptiste Biot (1774-1862, フランス)は、有機化合物を含むある種の結晶に偏光を通すと偏光面が回転すること(右旋性, 左旋性)を見出した(1812)。また、このような光学活性な性質をもつ結晶の中には、溶液でも光学活性を示す物質が



図 40 Pierre Eugene Marcellin Berthelot (1827-1907, フランス) : フランス, 1927, #242

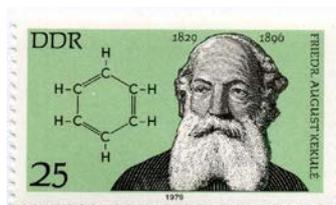


図 41 Friedrich August Kekulé (1829-1896, ドイツ), 東ドイツ, 1979, #1997

あることが明らかとなり、光学異性体の可能性を示唆した。Louis Pasteur (1822-1895, フランス)

(図 42) は、酒石酸アンモニウムナトリウムの結晶は非対称であることを見つけ、形態により 2 種に分けられた結晶は、それぞれ溶液中で右旋性, 左旋性を示すことを 1848 年に発見し、光学異性体の存在を証明し、有機化合物の分子構造解明へ重要な示唆を与えた。光学異性体の生じる原因を解明したのは、Jacobus Henricus van't Hoff (1852-1911, オランダ) (図 43) であった。炭素の正 4 面体構造という当時としては画期的な考えを 1874 年に提案し、光学異性体の存在を見事に説明した。余談であるが、Biot は Gay-Lussac と二人で空気組成, 地磁気観測のために、熱気球飛行で 4000m まで上昇している。1804 年のことであつた(図 28)。

Döbereiner は、1823 年、水素と空気の反応を白金スポンジで行っているとき、空気中の酸素量に対応する量以上の水素が消費されたことから、水素と窒素の反応でアンモニアが生成したと報告した。しかし、直接アンモニアを検出したわけでもなく、状況からして疑わしい。1825 年、Faraday は水素と窒素からアンモニアの合成に成



図 42 Louis Pasteur (1822-1895, フランス) : フランス, 1995, #2453

功したとあるが、詳細は不明である。フランスの化学者であり企業家でもある Charles Frédéric Kuhlmann (1803-1881, フランス)は、1839年、白金スポンジを用いて水素と窒素からのアンモニア合成を試みたが、成功しなかった。しかし、一酸化窒素と水素から白金スポンジを用いてアンモニアの合成に成功したと報告している。Kuhlmann は、「発生したての(nascent)窒素」は水素と結合し、アンモニアを生成すると推定した。

1832年 Döbereiner は、白金を使って SO_2 の SO_3 への空気酸化に成功した。しかし、既に Peregrine Phillips (1800-1888, イギリス)が前年、特許 (British Patent 6069)を取得していた。この製造プロセスは、1875年 Messel に建設された。Döbereiner は、 MnO_2 を使ってスクロースからフルフラールへの反応を 1831 年に報告している。フランスの生化学者 Anselme Payen (1795-1878, フランス)と Jean François Persoz (1805-1868, フランス)は、1833年、大麦の芽からアミラーゼ(ジアスターゼ)を取り出すのに成功した。酵素の初めての単離である。アミラーゼが澱粉をマルトースに分解し、100度の熱処理で活性を失うことを見出した。Payen は、デキストリンの製法やその組成を研究している。Gay-Lussac は、糖のアルコール発酵に対して、Gay-Lussac の式とよばれる反応式を明らかにした： $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + 2\text{CO}_2$ (1835)。糖液が空気に触れると、発酵が始ま

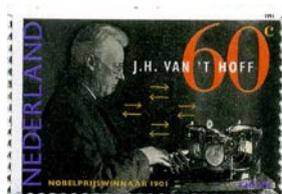


図 43 Jacobus Henricus van't Hoff (1852-1911, オランダ) : オランダ, 1991, #798

るとただけで、酵母の触媒作用という考えは出されていない。

Michael Faraday は、1834年、種々の形態の白金を用い室温での水素-酸素反応の詳細な検討結果を報告した。水素は亜鉛へ希硫酸を注ぐことにより、酸素は塩素酸カリの熱分解で調製した。白金板の研磨などの機械的処理、熱処理、電気化学的処理、酸や塩基を用いた化学処理などの前処理、被毒効果などの結果に基づき、反応が速やかに起こる最も重要な条件は、白金が清浄な金属表面をもつことであることを、論理的かつ明確に示した。さらに金、パラジウムは活性を示すが、銀と銅は常温では、活性を示さないと述べている。また、被毒については、一時被毒 (エチレン、亜酸化窒素、二硫化炭素など) と永久被毒 (硫化水素、ホスフィン) 効果を区別した。Faraday は概ね次のように議論している。「反応物は、固体表面の引力(attractive force)により、化学的な結合をもたないが、表面と相互作用する。そして、白金の場合のように、都合の良い条件下では、引力を受けている反応物間での反応が起こる。反応物の化学親和力が重要である」。「白金と接している水素などの反応物は、液体状態にあるかのようにお互いに接している」。さらに「白金は、反応分子と結合をもつのではなく、表面に反応分子を凝縮させるだけである」と続けている。現在の用語でいえば、物理吸着された吸着分子間の反応が、近接効果のために促進されると推定している。反応物質の表面への「吸着」の重要性を明確な形で提案した Faraday の功績は大きい。ただし、物理吸着では、なぜ白金が反応を著しく促進するかを説明できないのは言うまでもない。しかし、当時は「化学吸着」という概念は、まだ

出されていない。ちなみに、Faraday の論文には、atom とか molecule などの用語は全く使われていない。単に、body とか particle とそれらと呼んでいる。Faraday は、原子、分子の概念を必ずしも認めていなかったためである。

Michael Faraday (1791-1867, イギリス)(図44)は、電磁気学や電気化学の分野で特に目覚ましい研究成果を上げたことで評価されている。Faraday は鍛冶屋の見習いの家の 3 男として、現在のサザーク・ロンドン特別区の一部のニューイートン・バツで生まれた。ほんの初等教育のしか受けられなかった。14 歳の時、近くの製本業と書店を営んでいる店に年季奉公に入った。そこで Faraday は多数の本に触れ、科学、特に電気に興味をもつようになった。7 年の年季奉公の終わりの年、1812 年、王立研究所の Humphry Davy の講演を何回か聞く機会に恵まれた。Faraday は、Davy の講演中にとった 300 ページにも及ぶノートを Davy に送った。Davy は三塩化窒素の爆発で怪我をし、また丁度ポストが空いたので、1813 年 Faraday を化学助手として雇った。1813-1815 年、Faraday は助手兼従者として、Davy に連れられてヨーロッパ大陸を旅行した。イギリスと戦争状態にあった Napoleon 統治下のフランスでも



図 44 Michael Faraday (1791-1867, イギリス) : イギリス, 1991, #1360

Davy 一行は歓迎された。しかし、貴族出身の Davy 夫人からは、使用人として扱われ、不愉快な惨めな思いをし、一度は科学を諦め一人でイギリスに帰ろうかと思った程であったという。しかし、Faraday はヨーロッパ大陸の多くの著名な科学者に会い、付き合う機会を得た。ロンドンに帰ってからは、Davy の助手として研究を続け、Davy の安全ランプや可燃物-空気混合ガスによる白金の赤熱化などの研究に関わった。1820 年 Hans Christian Ørsted (1777-1851, デンマーク) が電磁誘導の実験で、電流を用いて磁場を作り出せることに成功すると、1821 年 Faraday は永久磁石と電流を用いて磁気回転装置を発明した。現在の電磁技術の基礎となる発見であった。しかし、Davy と William Hyde Wollaston (1766-1828, イギリス)(Rh, Pd の発見者, Pt スポンジの調製者)は、この実験を既に試みていたが失敗していた。Faraday は二人とその問題について話し合っていた経緯もあり、Davy らの許可なく Faraday がその成功を公表したことから、二人の関係は悪化し、Wollaston が否定しているにもかかわらず、Wollaston のアイデアを剽窃したとして、Faraday を電磁気関係の研究から遠ざけた。Davy は、Faraday が王立協会会員になることにも大反対した。自分が見出した Faraday の才能に嫉妬心を抱き始めていたといわれている。Faraday が電磁気関係の研究を再開したのは、Davy が 1829 年に亡くなってからである。Faraday は、1823 年に塩素の液化に成功し、1825 年にはベンゼン (図 45) を発見している。1833 年には、電気分解の法則を発見し、電極、陽極、陰極、イオン、陰イオン、陽イオン、電解質、電気分解の用語を創りだした。Faraday の電気化学当量の考えは、原子量の決定に役立ったはずであるが、当時は原子、

当量, 分子について大変混乱した状態であり, Faraday 自身も原子の存在を信じる必要性を認めてはいなかった。Faraday は, 電磁誘導の発見(1831), 電流の自己誘導の発見(1833), 帯電した導体では電荷はその表面にしかないことを証明した Faraday ケージによる実験(1836), 静電誘導の発見(1837), 真空放電における Faraday 暗部の発見(1838), 磁気光学における Faraday 効果と反磁性の発見(1845), 光の電磁波説(1846)など極めて著しい業績を挙げた。

Faraday は, 王立研究所での科学研究以外にも時間を割いた。1846 年の 95 人の犠牲者を出したハスウェルでの炭鉱爆発事故では, 調査員として粉塵爆発を指摘した詳細な調査報告書の提出や, テムズ川の汚染問題, 灯台建設や船底の腐食防止問題などにも関わった。また, 一般向けの講演や, 少年少女向けのクリスマス講演などにも精力的に取り組んだ。1848 年の『Chemical History of a Candle 「ロウソクの科学」』は, その一つである。ロシアとトルコ・イギリス・フランス・サルデーニャ(北イタリアの連邦国家)の連合軍間で戦われたクリミア戦争(1853-1856)の際に, イギリス政府から化学兵器開発の依頼があった時, Faraday は「作るのは容易である。しかし, 絶対に手を貸さない」と机を叩いて断ったということである。ちなみに, 若き Lev Nikolaevich Tolstoy

(1828-1910, ロシア)はこの戦争に少尉補として参戦し, イギリスの Florence Nightingale (1820-1910)は傷病兵の看護に尽力し, 後年の赤十字運動の機運を生み出した。ロシアでは敗戦を切掛けに近代化を目指す運動が起こった。連合軍の死者は 7 万人, ロシア軍の死者は 13 万人にも上ったという。

多くの「触媒現象」の発見が続き, 科学者の注意を引き付け始めた。いくつかの小さな泉の細流を集めて, この流れは少しずつ太くはなっていたが, まだ名前がついていない頼りない流れであった。結晶学における同形律を 1819 年に定式化した Eilhard Mitscherlich (1794-1863, ドイツ)は, 少量の硫酸存在下におけるエタノールの脱水反応によるエーテル生成の研究を行い, 反応の前後で酸量が変わらないことを 1834 年に明らかにした。硫酸が反応物質との「接触」により作用を及ぼすとした。さらに, 金属存在下での H_2O_2 分解反応, 塩素酸カリの分解に及ぼす MnO_2 の効果, 酸存在下でのアルコールからのエーテルの生成, エタノールの酢酸への酸化, 少量の酸存在下での加熱によるエタノールからエチレンの生成, 砂糖の発酵などを, 「接触による分解と化合」と総称した。また, 「接触」により作用を及ぼす物質を「接触物質(contact substance)」とよん



図 45 ベンゼン分子: ドイツ, 1964, #892



図 46 Jöns Jacob Berzelius (1779-1848, スウェーデン): スウェーデン, 1939, #297

だ。Mitscherlich は、当時見つかっていた「触媒現象」に含まれる共通の本質を抽出した。触媒作用の触媒の概念が明確になりつつあった。今でも、触媒反応のことを「接触反応」と呼ぶことがあるが、Mitscherlich による命名から来たものである。

Jöns Jacob Berzelius (1779-1848) (図 46)は、スウェーデンのヴェヴァスンダで生まれた。父は高等学校の校長、牧師であった。ウプサラ大学医学部に入学した。医者にはなったが、興味は次第に化学に傾倒していった。Volta の電池の発明後すぐ、塩類を電気分解できることを発見し、報告した(1802)。28 歳でストックホルム外科大学の医学・薬学教授となり、その後化学教授となった。1803 年にはガドリナイトという鉱物の分析からセリウムを発見した。後に、セレン(1817)、トリウム(1829)を発見している。1812 年ロンドンを訪問した時、Davy にも会った。「非常に優れた理解力と明晰な認知力を持ち、通念に拘らず新しい道を開く天才」と評したという。1818 年当時ヨーロッパの化学の中心であったパリを訪問した時、「パリには研究用の実験室が 100 以上もある。ストックホルムではレトルト一つ手に入れるのに 3 か月もかかるが、豊富な在庫をもつ化学用ガラス器具店が何件もある」と驚いたという。Berzelius は、電気化学的二元論に基づく化学結合の説明(1812)に加え、現在に近い元素記号を提案した(1813)。化学式を表す工夫もしたが、煩雑でしかも Berzelius 自身独断的な変更を加えたりしたので、初めのうちは化学者の間にさほど広まらなかった。Berzelius は精密で巧みな定量分析により、当時知られていた 49 元素のうち 45 元素の原子量を決定した。さらに、化学の全領域を

視野に入れた情報収集とその集大成をも研究の一部と考えていた Berzelius は、完成に 20 年以上かけ「化学教科書」(初版 1808 年)全 6 巻を著した。また、先にも紹介したように、「科学進歩の年報」を 1822 年から刊行し始め、死去するまで 27 年間続けた(1848 年まで)。27 巻、総 12000 ページにも上る。当時とはいえ、一個人がヨーロッパの前年度の全科学論文に目を通し、要約し、評価し、論評を加えるのは並大抵ではなかった。初めは物理、化学、天文、動植物、技術に及んだが、1825-1839 年は物理と化学に限定し、1840 年以降は化学と鉱物学に限定した。

Berzelius は、物事の本質を見抜く鋭い感性をもっていたのであろう。新しい概念とそれに対応した新しい用語の創成を数多く行った。「有機物と無機物」(1807)、有機化学における「異性」(1831)、「触媒作用」(1835)、「同素体」(1840)などである。しかし、Berzelius は、電気化学的二元論に終生拘った。Auguste Laurent (1807-1853, フランス)が 1836 年エタノールの水素を塩素で置換することに成功した時にも、電気陽性の水素と電気陰性の塩素との置換は電気化学的二元論には大打撃であった。しかし、Berzelius は、新しい発見を激しく攻撃した。弟子の Jean Baptiste Andre Dumas (1800-1884, フランス)も酢酸の三つの水素を塩素で置換した(1839)。しかし、Berzelius は考えを変えることを拒んだ。次第に若い研究者は、Berzelius から離反していった。Berzelius がピルビン酸を発見した時、弟子の Wöhler は「有機化学は、熱帯のジャングルのようなもので、奇妙なものが一杯詰まっており、しかも、それらが際限なく密生しており、抜け道が見つかりません。入るのは避けた方が良いでしょう」と書簡を送ったという。1834 年のことであった。

Berzelius は、1835 年 3 月 31 日、一連の「触媒現象」を「触媒作用 (catalysis)」という新概念、新用語の下に纏め、スウェーデン科学アカデミーへ報告した。1836 年の論文では、これまで紹介したような「触媒現象」の例をまず挙げたのち、Berzelius は概略以下のように続けている。「(前略) Kirchoff による澱粉の糖化では、酸はどの反応物とも結合していないし、気相に何も蒸発していない。酸の量は変化していない。過酸化水素は酸の存在下では安定だが、溶解したアルカリのみならず無機や有機の固体物質存在下でも分解する。それらの反応を促進する物質は、生成物に含まれていないし、反応の前後で変化していない。よって、本性は分からないが、内在的な力が働いている。E. Davy は、白金黒がアルコール蒸気存在下で赤熱し、酢酸と水を生じることを観察した。最大の発見は、空気中の水素流に白金スポンジで着火するという Döbereiner の発見である。Dulong と Thénard は、他の金属でも化合物でもこの性質をもっていることを示した。よって、この力は、例外的な性質ではなくて、程度の差こそあれ、一般的な性質である。金属であれ、化合物であれ、また固体状態であれ、溶液中であれ、それらの物質は、反応物に影響を与える性質をもっていることは確かである。ただ、その性質は、通常の化学親和力とは全く異なっている。それらの物質は、反応過程で必ずしも反応物の反応部分に関与することなしに、その反応部分が別の状態へと転換するのを促進する。これは化学的な活性を生み出す「新しい力」であるが、その本性は私たちには分からない。この「新しい力」は、その物質の何か特別な種類の電気化学的性質と関係しているかも知れない。しかし、私た

ちがその相互関係を発見できないうちは、もしその「新しい力」に名前があれば、私たちはそのことに言及し易い。それ故、私はこの「新しい力」を「触媒力 (catalytic power)」と呼び、この力による分解を「触媒作用 (catalysis)」と呼ぶことにする。触媒力というのは、これらの物質がその親和力によってではなく、単にそれらが存在するだけで反応物の親和力を目覚めさせることができるという意味である。これらの物質により、反応物の元素は別の並びに再配列し、電気化学的により中性になるようになる。よって、これらの物質の総合的な効果は、熱の効果と似ている。異なる温度でしばしば異なった生成物が生じるように、異なる物質がそれぞれもっている、異なる強さの触媒力のもたらす触媒作用によって、異なる生成物が生じるかという疑問がここでもち上がる。すなわち、異なった「触媒物質 (catalytic substance)」は、ある反応物に対して、異なった生成物を生じることができるかどうかという疑問である。また、ある触媒物質が多くの異なった反応物に作用を及ぼすことができるのか、あるいは、この方が現在ではありそうであるが、ほんの数種の反応物のみ作用を及ぼし、他の反応物には及ぼさないのかという疑問である。これらの疑問への解答は、将来の研究に俟たねばならない。ここでは、十分な数の研究例が触媒力の存在を示してきたというだけで十分である。この考えを生命における化学過程に敷衍すると、塊茎にある不溶の澱粉が触媒力によって砂糖に変換されることが分かる。」

Berzelius は 1843 年に「触媒力は、主に原子の電荷の分布に影響を与え、増加させたり減少させたりする。言い換えれば、今まで我々の研究では見逃していたが、触媒力は電気的結合の励起

を引き起こす」と述べている。電気化学的二元論への強い拘りをここでも示している。しかし、従来から多くの科学者に議論を挑み続けていた Liebig は「触媒力」は何も説明しないばかりか、将来の研究を阻害するものである」と強く批判した。Liebig は、代わりに「触媒の原子振動が反応を起こさせる」という説を提案した。触媒の研究の間に触媒の原子振動に基づいた議論が盛んになった。しかし、後に Wilhelm Ostwald (1853-1932, ドイツ) (図 47) は、実証不可能な原子振動説は、研究の方法を誤らせるとして Liebig を批判したという。

よく知られているように catalysis という用語は、Andreas Libavius (1555-1616, ドイツ) が 1597 年に刊行した、化学の最初の教科書といわれる「錬金術論」の中で、既に使われている。ただし、Libavius の catalysis は、鉛や銅などの卑金属を「分解」により、金や銀に変換することを意味していた。「賢者の石」の触媒作用に関する用語である。Mitscherlich は、今日でいう触媒のことを contact substance とよび、Faraday は (solid) acting substance, Berzelius は、catalytic substance と呼んでいる。現在使われている catalyst (catalyseur) という用語は、Paul Sabatier (1854-1941, フランス) (図 48)



図 47 Wilhelm Ostwald (1853-1932, ドイツ) : シェラレオネ, 1995, #1846c

により 1913 年刊行された「La Catalyse en Chimie Organique (Catalysis in Organic Chemistry)」では、既に使われている。

Berzelius は、触媒作用の生じる作用機構について十分な説明ができない故、しどろしど「触媒力」をもち出したであろうと論文から推察される。「ただ存在するだけで」とか「熱の効果」との類似性の指摘に見られるように、触媒作用の本質についての混乱はある。ある意味では、Faraday や Mitscherlich より後退していると感じられるかも知れない。しかし、「反応の前後で変化しない」、「少量で」、「生成物に含まれない」など Berzelius の触媒物質および触媒作用の定義は明確である。錬金術、無機化学、有機化学の流れの傍らの数多くの泉からの小さな流れを集めて、少しずつ大きな流れになり、水量の増えてきた川に、やっと名前が付いた。「触媒」化学という名前である。Berzelius の本来の目的であったように、この科学分野に名前があることによって、以後の科学者がこの分野を共有し、その本性に踏み込み易くなったのは、明らかである。触媒化学がもう一步前進するためには、この当時育ってきた物理化学の力が必要であった。これは、触媒化学の歴史が物語っている。



図 48 Paul Sabatier (1854-1941, フランス) : フランス, 1956, #793

Justus Freiherr von Liebig (1803-1873, ドイツ) (図 49)は、有機物の炭素、酸素の分析法を 1831 年に確立したことは先に紹介した。1832 年には、「薬学アナーレン」の編集者となった。

同時代の化学者 Thénard や Laurent など手厳しく批判し、個人的配慮を全くしなかった。一方、自分が批判されるのを好まなかったということである。容赦ないやり方から、「アナーレン」は処刑台、Liebig は死刑執行人と言われた程である。1837 年誌名を「化学・薬学アナーレン」と変更した。Liebig の死後、「Liebig アナーレン」と変更され、1997 年 12 月に廃刊となるまで続いた。1837 年には、Wöhler らと「純粋および応用化学辞典」を刊行した。Liebig は、肥料の三要素の意義を明らかにし、植物の食物は無機物で十分であり、有機物である必要はないことを 1840 年に示した (図 50)。「有機化学：その農業と生理学への応用」を同年出版し、農業化学へと転向した。1840 年代のヨーロッパは、「空腹の 40 年代」と言われ、農業技術に進歩がなく、食料や飼料が常に不足していた時代である。Liebig の住んでいたヘッセン・ダルムシュタットは、ドイツの中でも貧しい地区であった。1853-55 年に、110 万人のドイツ人が、主としてアメリカに移住したという。Liebig の上記著作は、化学者として生産性の低い農業技術への打開策を示したものとして高く評価されている。



図 49 Justus Freiherr von Liebig (1803-1873, ドイツ) : ドイツ, 1953, #695

動物における細胞説の提唱者として名高い Theodor Schwann (1810-1882, フランス)は、1836 年タンパク質分解酵素ペプシンを発見し、1837 年にはアルコール発酵を起こすのは生きた酵母細胞であると報告した。酵母の触媒作用の発見である。それに対し Liebig は、酵母が死ぬときに出す物質によってアルコール発酵が起こり、発酵や腐敗は純粋な化学反応であると反論した。1857 年 Pasteur (図 42) は、発酵は微生物の生理過程の現れであることを証明した。

Kuhlmann は、1838 年、ガラスや他の耐酸性の担体に担持した白金を用いて、硫黄の酸化による硫酸製造でフランス特許を取得した。同年、白金によるアンモニア空気酸化による硝酸製造でも特許を取った。さらに、塩化物存在下でのエステル生成反応を 1840 年に報告した。Auguste Arthur de la Rive (1801-1873, スイス)は、酸素—水素反応に対し酸化還元説を唱えたということである(1839)。Meier は、1843 年、シュウ酸の酸化反応に対する $MnCl_2$ の触媒作用を見出した。Lyon Playfair (1818-1898, イギリス)は、「触媒物質はその親和力を反応物質に与えることにより反応を促進する」と 1848 年に提唱したということである。触媒の化学的作用の最初の提案の様であるが、詳細は不明である。



図 50 Justus Freiherr von Liebig の農業化学への貢献 : 東ドイツ, 1978, #1926

触媒化学の源泉を求めての気楽な散歩も一段落ついたようである。川幅も増してきた流れには、触媒化学と名前も付けられた。名付け親である Berzelius は、1848 年にその生涯を閉じた。生真面目に化学に打ち込み、触媒化学にも大きな貢献をした。翌年、1849 年には Döbereiner も息を引き取った。イエーナの墓石にも刻まれているように「白金触媒の発見者」という追悼の言葉は、大げさではないと感じている。触媒化学の一層の発展を願いつつ、茜色に染まった夕日の中、家路を急ぐこととする。

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。

参考文献

書籍

- P. Sabatier, "Catalysis in Organic Chemistry", 1913, Translated to English by E.E. Reid, D. van Nostrand, New York, 1922.
- A. J. Ihde; "The Development of Modern Chemistry", 1964, 鎌谷親善, 藤井清久, 藤田千枝 訳 「現代化学史」みすず書房, 1972.
- I. Asimov, "A Short History of Chemistry", 1965, 玉虫文一, 竹内敬人 訳 「化学の歴史」, ちくま学芸文庫, 2010.
- 道野鶴松編, 「化学技術史」朝倉書店, 1965.
- D. N. Trifono, V. D. Trifono, "Chemical Elements", 1980, 坂上正信, 日吉芳朗 訳 「化学元素発見の道」内田老鶴圃, 1994.
- 慶伊富長編著, 「触媒化学」(第一章), 東京化学同人, 1981.

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.

大沼正則, 「科学史を考える」(科学全書 22), 大月書店, 1986.

E. Heilbronner, F. A. Miller, "A Philatelic Ramble through Chemistry", Wiley-VCH, 1998.

島尾永康, 「人物化学史 (パラケルススからポーリングまで)」朝倉書店, 2002.

L. Lloyd, "Handbook of Industrial Catalysts", Springer, 2011.

D. Steinborn, "Fundamentals of Organometallic Catalysis", Wiley-VCH, Weinheim, Chapter 1, 2012.

原著論文・総説・解説

M. Faraday, "Experimental Researches in Electricity-Sixth Series", Phil. Trans. Roy. Soc. London, 124 (1834) 55.

A. Mittasch, W. Frankenburg, "Early Studies of Multicomponent Catalysts", Adv. Catal., 2 (1950) 81.

W. Prandtl, "Johann Wolfgang Döbereiner, Goethe's Chemical Adviser", J. Chem. Educ., 27 (1950) 176.

D. McDonald, "Johann Wolfgang Döbereiner-The Discovery of Catalysis and the Refining of Russian Platinum", Platinum Metals Rev., 9 (1965) 136.

廣田鋼蔵; 「アンモニア合成反応の発見」, 触媒, 13 (1971) 225.

A.J.B. Robertson, "The Early History of Catalysis", Platinum Metals Rev., 19 (1975) 64.

廣田鋼蔵; 「触媒化学の発展史 (その一)」, 表面, 16 (1978) 219.

廣田鋼蔵; 「触媒化学の発展史 (その二)」,

- 表面, 16 (1978) 360.
- 廣田鋼蔵, 「触媒化学の発展史 (その三)」, 表面, 16 (1978) 488.
- 廣田鋼蔵, 「デーバライナーとゲーテと触媒— Mittasch の著書の紹介をかねて—」, 触媒, 23 (1981) 163.
- S. A. Topham, “The History of the Catalytic Synthesis of Ammonia”, *Catalysis: Science and Technology*, 7 (1985), 1.
- P. M. D. Collins, “The Pivotal Role of Platinum in the Discovery of Catalysis-The Pioneering Work of Johann Wolfgang Döbereiner during the 1820s”, *Platinum Metals Rev.*, 30 (1986) 141.
- 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.
- G. B. Kauffman, “Johann Wolfgang Döbereiner’s *Feuerzeug*: On the Sesquicentennial Anniversary of His Death”, *Platinum Metals Rev.*, 43 (1999) 122.
- G. B. Kauffman, “From Triads to Catalysis: Johann Wolfgang Döbereiner (1780-1849) on the 150th Anniversary of His Death”, *Chem. Educ.*, 4 (1999) 186.
- A. Comte, “Birth of the Catalytic Concept”, *Catal. Lett.*, 67 (2000) 1.
- B. Lindstrom, L. J. Pettersson, “A Brief History of Catalysis”, *CatTech*, 7 (2003) 130.
- J. Wisniak, “The History of Catalysis: From the Beginning to Nobel Prizes”, *Educ. Quim.*, 21 (2010) 60.
- I. Fechete, Y. Wang, J.C. Vadrine, “The Past, Present, and Future of Heterogeneous Catalysis”, *Catal. Tod.*, 189 (2012) 2.