

触媒化学源泉への散歩道（1）

兵庫県立大学 岡本 康昭

ここに1枚の郵便切手がある。私が特別な愛着を感じる切手の1枚であるが、J.W. Döbereiner (1780-1849)生誕 200 年を記念して、1980年に当時の東ドイツから発行された記念切手である(図1)。J.J. Schmeidler の木炭画による肖像画(1825年)と化学実験装置が描かれている。 H_2SO_4 , Zn, H_2 そして、Ptの化学記号と触媒作用(Katalyse)の文字が読み取れ、明らかに希硫酸を亜鉛上に滴下し、発生する水素を白金触媒に吹き付けるように組み立てられている。水素が噴出すると、白金触媒上での酸化反応により白金が白熱化するとともに、水素に点火し、当時の科学者を驚かせた。1823年のことであり、触媒現象が注目されるようになった重要な一瞬であると思っている。もちろん、当時は「触媒」や「触媒作用」という用語もなく、ただ「奇妙な、新規な現象」としてしか認識できなかった。これに類する現象はDöbereinerのこの発見以前にも多く見出されている。これを機会に触媒化学の源泉への小道を、気ままに散歩してみたいと思っている。

触媒化学の始まりの歴史は、科学史の中ではもちろん化学史の中でさえも、全くあるいはほとんど取り上げられてこなかった。今日の化成品製造、環境保全、資源・エネルギー

ギー関連など化学関連産業は触媒化学の寄与なくしては語るができない。また、センサーやナノテクノロジーへの波及効果も計り知れない。しかも、地球温暖化、資源・エネルギーの有効利用と新規開発など触媒科学技術のさらなる発展に、人類の未来が掛かっているにも拘わらず、このような状況である。この点は、廣田鋼蔵先生も指摘されているところである。触媒化学の歴史については、廣田先生の一連の著作に詳しく、学術的な興味をお持ちの方は、ぜひ参照頂きたい。また、触媒化学の歴史については、いくつかの触媒化学の専門書でも触れられてはいるが、紙数の制限のため、その源泉についての記述は十分ではないように思われる。この「ニュース」では、どのような人々が、どのような時代に、どのような化学知識



図1 Johann Wolfgang Döbereiner (1780-1849, ドイツ)とランプ：東ドイツ, 1980, #2088

の下で、触媒化学の芽を見出し、混乱の中でその芽を育ていったのか、その辺りの忘れられそうな触媒化学源泉への小道を気ままに逍遙してみたいと思っている。とりあえず大昔の時代から 1840 年代ぐらいまでへの逍遙を目論んではいるが、とんでもない寄り道も多くなるかも知れない。ここでは、羅列的との批判を覚悟の上、できるだけ多く「触媒現象」の発見、観察を拾い上げるよう努めた。この拙文を書くに当たって参考とした文献を最後にまとめたが、私の誤解や過ちが多く残っているに違いない。ご指摘、ご叱責を頂ければ幸いである。

人類による触媒作用の利用という観点からみれば、もちろん、有史以前まで遡らねばならない。最古の酒とされる蜂蜜酒は農耕が始まる前から飲まれており、また古代オリエントの世界では、BC5400 年ごろの遺跡からワインの残渣が確認されたそうである。また、BC3000 年代には、シュメールの粘土板にビールのことが記録されており、最古の成文法であり、「目には目を、歯には歯を」でよく知られた、バビロニアのハムラビ法典の中にビール売りに関する規定があると言うことである。エジプトでは、BC2700 年ごろまでにはワインが飲まれており、ツタンカーメン王の副葬品からも痕跡が見つっている。ただ、オリエントではブドウの育つ土地が限られておりワインは高級な酒であり、ビールはより庶民的な飲み物であったそうである。ブドウの産地であるギリシャやローマでは、ワインが多く生産されていた。原子論を唱えた Democritus (BC460-370 頃、ギリシャ) (図 2) や後の錬金術の指導原理となった学説を提唱した

Aristoteles (BC384-322, ギリシャ)はワインを飲みながら喧々諤々議論していたのであろうか。

人為的に発酵させたパンは、古代エジプトで誕生し、ローマ時代にはパン屋や菓子パンも出現し、西暦 79 年ベスビオ火山の大噴火で埋没したポンペイの遺跡からは当時のパン屋も発掘されている。ヨーロッパ中世以降、パンは人々の生活に欠かせないものとなった。小麦のパンが最上級で、庶民は大麦やライムギのパンを食べたようである。ヨーグルトの起源はヨーロッパ、アジア、中近東など様々な説があるようであるが、BC5000 年ごろには作り始められたようである。発酵食品ということ言えば、日本でも、弥生時代(BC5-3 世紀)には味噌の原型が見られ、平安後期の「新猿楽記」(1000 年ごろ)には納豆についての記述がみられる。

このように発酵という形で、人類は、有史以前より酵素の触媒作用を、それとは知らずに利用し、食生活を豊かにしてきた。しかし、このような認識に至ったのは、19 世紀の終わりごろである。ここでは、古来利用されてきた発酵を触媒作用の発見とは位置付けないで、特に酵素が「生体触媒」と認識され、研究されたときを除いては、これ以上立ち入らないこととする。



図 2 Democritus (BC460-370 頃、ギリシャ) : ギリシャ, 1961, #717

触媒化学始まりへの小道を覗き見るには、やはり化学の始まりに重要な技術的基盤を提供した錬金術の時代まで遡らなければならない。しかし、Aaron J. Ihde も指摘するように、錬金術と化学技術とは本質的に異なるものである。Aristoteles は、Empedocles (BC495-435, ギリシャ)の唱えた水・土・空気・火の四元素に、エーテルあるいは「第5元素」を加え、さらに四元素は4つの性質(熱, 寒, 湿, 乾)と結びつき、それら元素の性質が変化し、元素は他の元素にも変成するという学説を提唱した。錬金術は、Aristoteles 学派の自然観を指導原理とし、卑金属の金への変成を不合理に感じさせない魅力的な哲学的実践であり、科学的研究ではない。錬金術は、紀元1世紀ごろアレキサンドリアのギリシャ系学者の間で生まれ、地中海東部沿岸、特にシリアに普及したということである。ギリシャの錬金術は、銀や金を作り出すことのできる「酵母」という触媒のような概念を生み出し、後世の錬金術では「賢者の石」や「生命の万能薬」として、その重要性が強調された。化学物質を扱う装置、処方、実践的知識が生み出され、蓄積された。

錬金術は、9世紀ごろイスラム圏に伝播、12世紀ごろヨーロッパへ移植された。蒸留は、早い時期から重要視されていたが、特に、錬金術の西方世界への普及により金属で作られ優れた凝縮力をもつ円錐形蒸留器(ローゼンヒュッテ)とか、蒸留器のまわりに水を入れさらに凝縮力を増した蒸留器(ムーア人の頭)が出現した。これらの発明で、高純度のアルコール(「生命の水」)が得られるようになった。また、蒸留器の改良で、「礬油」(oil of vitriol, H_2SO_4)、「強い水」(aqua fortis, HNO_3)、「王水」(aqua regia)のような鉱酸の製造が進んだ。当時、「礬油」は緑礬($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)や胆礬($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)のような礬類(硫酸塩)の乾留で作られ、硝石(硝酸カリウム)に礬油を加え「強い水」を得た。「海酸」(HCl)は、その揮発性のためか1600年ごろまで、意図して作られることはなかったようである。余談であるが、蒸留酒は錬金術師により、ふとしたことから作られ、蒸留器の改良によりブランデーやウィスキーの製造が営利的な事業として普及していった。

アラビアの錬金術師の中では、Jabir ibn Haiyan (721/722-815?) が最も有名かつ権威があり、多くの集成書を著したといわれている。しかし、その信憑性には疑問ももたれており、10世紀の一修道院宗派の著書であるとの指摘もある。Abu-Bakr Muhammed ibn Zakariya al-Razi (865-923) (図3) や Abu Ali al-Hussin ibn Abdallah ibn Sina (ラテン名, Avicenna, 980-1037) (図4) も錬金術を扱った著作を残している。ただ、後者は、貴金属への変成については疑問をもっていたということである。12世紀に錬金術が西方ヨーロッパに広まり始めたころ、アラビア人の



図 3 Abu-Bakr Muhammed ibn Zakariya al-Razi (865-923)と実験装置：ヨルダン，1987，#1279

著作は Albertus Magnus (1193-1280, ドイツ) (図 5) らにより翻訳され, それらが知識の主な源であった。13 世紀にはヨーロッパの錬金術師の著作も現れ始め, 特に Geber という錬金術師の著作は多く残されている。しかし, Geber というのは本名ではなく, Javir という名のラテン語版であり, 彼の名を使うことにより著作に権威をもたせようとしたと推定されている。本当の著者名は不明である。Gerber の著作は, アラビア錬金術を反映したものではあるが, Javir の著作の直接の翻訳ではなく, 当時のヨーロッパ錬金術の知識の状態を反映しているものと考えられている。

ここで Geber の著書にわざわざ言及したのは, その中に, 硫酸の初めての記述があり, またアルコールを硫酸で処理することによりエーテルが生成するという記述があると言われているからである。エーテルの生成とあるが, もちろん単離・分析された筈がないであろうから, 単に特有な臭いをもつ揮発性物質の生成ということであろう。この観察が Javir によりなされたものか, Geber あるいは 13 世紀当時の錬金術師によりな

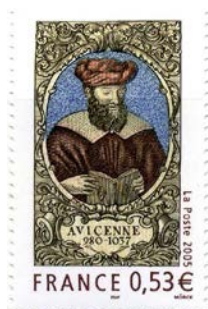


図 4 Abu Ali al-Hussain ibn Abdallah ibn Sina (ラテン名, Avicenna, 980-1037) フランス, 2005

されたものか明確ではないが, 明らかにエチルアルコールの酸触媒による脱水反応である。これは, 触媒反応の最初の発見と, 捉えられるかも知れない。しかし, 「触媒」あるいは「触媒作用」の発見の要件としては, 定性的にでも「触媒」が何度でも使える, 少量でもよい, 反応の前後で変化しないなどの観察が必要であろう。よって, この観察は, 単に反応物質への添加剤, 処理剤の効果の観察であり, 触媒作用の発見とは言えないと考えている。意見の分かれるところかも知れない。ここでは, 「触媒現象の観察」と呼ぶことにする。Javir の説では, 「さまざまな金属はそれの含んでいる硫黄と水銀の割合が異なっているから, 卑金属の貴金属への転換は Elixir とよばれる液体で適切な処理を行うことで可能となる」とある。それ以降, 錬金術では Elixir の調製, 特に動物と植物からの調製に努力を払った。Geber の「生命の水」の「礬油」による処理も, その努力の一環としてなされたかも知れないと想像している。Elixir は「生命の万能薬」, 延いては「賢者の石」と密接に結びついていると信じられていた。

アルコールへの硫酸添加に伴うエーテルの生成は, 1540 年に Valerius Cordus (1515-1544, ドイツ)により観察されたことが, 報



図 5 Albertus Magnus (1193-1280, ドイツ): ドイツ, 1980, #1328

告されている。Cordus はエーテルのことを”sweet oil of vitriol”と呼んだ。詳細は不明だが、この報告も Javir/Geber の観察と同様に、触媒あるいは触媒作用の発見とまでは言えないのではなかろうか。

16 世紀後半には錬金術師 Basilius Valentinus (Basil Valentine, ドイツ)が硫黄と硝石を混ぜて燃焼すると、金属を溶かす液体が得られることを発見したと伝えられている。明らかに硫酸の製造であり、硝石の分解で生成する NO_x の触媒作用の利用であるが、触媒現象と認識されるのは 19 世紀に入ってからである。

錬金術は、その後も綿々と続けられた。「賢者の石」は見つからなかったが、Theophrastus Bombastus von Hohenheim (1493-1541, 学者としての一般名 Philippus Aureolus Paracelsus, スイス)による医化学の分野の確立に貢献した。蒸留、ろ過、抽出、それに類した操作で、植物や動物から取り出したエッセンスの薬理効果が検討できるようになったためであろう。一方、Paracelsus は三原質(硫黄、水銀、塩)の概念を一般化し、これら三原質が体内では均衡のとれた状態でなければならず、均衡が崩れると様々な病気になるとした。16 世紀には水蒸気蒸留法も開発された。冶金術でも採鉱、製錬、試金の操作が進歩した。天秤、分銅、灰吹皿、坩堝、フラスコ、蒸留器、試金石、マッフル炉などが使われており、一部、定量分析を確立しようとした努力の跡が見られるようである。しかし、化学が、しだいに錬金術を乗り越えるには、さらに長い時間が必要であった。17 世紀から 18 世紀がこの時期に当たる。余談だが、この時期 1517 年、Martin Luther (1483-1546,

ドイツ)が、カトリック教会により考案された免罪符の効力に対し批判的意見を述べた「95 か条の論題」が引き金となり、宗教改革が始まった。丁度 500 年前である。

14 世紀半ばから 19 世紀中ごろまでは、小氷期と呼ばれている。特に、1500-1850 年は、現在に比べ 1-1.5 度ぐらい平均気温が低く、北半球では寒冷な気候が続いた。テムズ川やオランダの運河などで一冬の間完全に凍結が続くことが頻繁にみられた。1608 年テムズ川の凍結の際、最初の「氷上縁日」が開催された。小氷期では、飢餓が頻発し、アイスランドの人口は半減したと言われている。1640 年代にジャガイモがヨーロッパに持ち込まれたが、最初は主に家畜の飼料として用いられたようである。1814 年以降はテムズ川の完全凍結は見られていない。

ヨーロッパでは、1618 年より三十年戦争が勃発した。ドイツを舞台とした最大で最後の宗教戦争といわれている。ヨーロッパ各国が巻き込まれ、1648 年にドイツ諸侯、スウェーデン間のウェストファリア条約で終結した。オランダとスイスの独立が正式に承認され、ドイツでは諸侯の独立性が強まった。また、フランスがヨーロッパでの最強国となり、スウェーデンも強国となった。1642 年にはイギリスで清教徒革命がおこり、共和制の成立、王政復古と混乱が続き、1660 年終息した。また、第一次(1652-1654)、第二次(1664-1667)、第三次英蘭戦争 (1672-1674) が戦われ、17 世紀にはヨーロッパで政治的混乱が続いた。さらに、1665 年には、ロンドンでペストが大流行し、7 万人死亡した。人の多く集まる大学が閉鎖され、学生は疎開した。また 1666 年 9 月ロンドンで 4 日間

燃え続ける大火があり、ロンドン市内家屋の85%が消失した。ペストが収まったのはこの大火によるとも言われている。1664年、ケンブリッジ大学トリニティカレッジを卒業した Isaac Newton (1642-1727, イギリス) (図6) はペストを逃れて1665年帰郷した。大学の雑用から解放されたこの時期に、Newton は三大発見、すなわち光の分析、万有引力の発見、微積分法の発見、の糸口を作り出したと言われている。「プリンキピア」(自然哲学の数学的原理) (図7) は1689年出版された。1707年、イングランドとスコットランドが一体化され、グレートブリテン王国が成立した。このような激動の中で、化学は遅ればせながら新しい道を模索していた。物理学は、近代科学として明らかに一歩先を進んでいた。



図6 Isaac Newton (1642-1727, イギリス): ドイツ, 1993, #1771



図7 「プリンキピア」(自然哲学の数学的原理): イギリス, 1987, #1172

近代科学成立の第一期は、17世紀 Galileo Galilei (1564-1642, イタリア) (図8) や Newton による近代力学の成立ごろとされている。Galilei は、物体の自由落下の研究(1604)、望遠鏡による天体観察とそれに基づく地動説の支持(1610)など行い、1613年の宗教裁判により1616年に地動説放棄を余儀なくされた。その後「新科学対話」を著し、総合的方法と分析的方法など、科学の方法を確立した功績も大きいとされている。Newton による物理学における数学的手法の完成は精密自然科学の規範とされ、ここに近代科学が成立したと評価されている。中世では、「自然は、神の造形物であるため気を使う必要はなく、神の威光が現れると信じるだけで良い」とされていた。それに対し、自然をどこまでも客観的に捉えようとする自然観察の方法が確立された。Francis Bacon (1561-1626, イギリス)は実験、観察の重要性を説き、科学(知)と技術(力)の不可分の関係を示した「知と力は合一する」の名言を残した。René Descartes (1596-1650, フランス) (図9) は、「方法序説」(1637)の中で、分析と総合の重要性を指摘し、近代科学成立を促す科学の方法論を提示した。Descartes の方法論は、いかなる権威にも従うことなく、理性・感性に明らかと立証

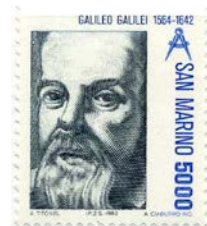


図8 Galileo Galilei (1564-1642, イタリア): サンマリノ, 1982, #1030

されることのみを正しいとする明晰判明の原理，問題を可能な限り多くの部分に分割する分析の原理，単純なものから複雑なものへ認識を深める総合の原理，それに枚举の原理を挙げた。実験的方法によって総合と分析が統一される。

Robert Boyle (1627-1691, イギリス) (図 10) は、1661年に「懐疑的化学者」(*The Skeptical Chemist*)を刊行し、四元素説と三原質説を先験的観念に過ぎないとして否定し、元素を「どのような他の物体からも作ることができず、また相互に変換できない」物質と考えていたようであるが、具体的な元素名は明らかではない。Boyle は、**Robert Hook (1635-1703, イギリス)**の援助を得て、空気ポンプを用いた実験から Boyle の法則を見出した(1662)。燃焼、煨焼の実験を行い、燃焼には空気が関係していることを認めたが、それ以上には踏み込めなかった。当時は、便利な気体の製法や取扱法もなく、気体の化学実験は定性的な面に限られていた。また、Boyle は、1671年、鉄に希硫酸を溶かすと「燃える気体」が発生することを見出しているが、空気が元素であるという観念に捕らわれており、性質の異なった気体が見つかった時にも不純物の違いによらずして、新しい物質とは認識できなかった。しかし、



図 9 René Descartes (1596-1650, フランス) : アルバニア, 1996, #2516

一方、Boyle は、すみれのシロップのような指示薬を用い酸性物質とアルカリ性物質の関連を見出すなど、定性分析の基礎を築いている。Boyle は、化学を錬金術の呪縛から解き放なそうとし、実験を重要視した点で高く評価されている。Newton でさえ多くの時間を錬金術の実施に割いたと言われている時代である。

このような政治的、社会的混乱の下にも拘わらず、化学が科学としての一步を丁度踏み出そうとしていた時、硫酸製造で興味深い触媒現象が発見された。当時、亜麻繊維の漂白には酸乳に長時間つけておかなければならなかったが、硫酸での代用が考えられた。また、貴金属の分離に必要な硝酸の製造にも硫酸が必要であった。硫酸は緑礬の分解や硫黄の焙焼から作られていた。世界最初の潜水艦の発明者と言われている **Cornelius Jacobszoon Drebbel (1572-1633, オランダ)**は、熱した硫黄と硝石から、当時としては効率よく硫酸を回収する方法を 1600 年ごろ確立したと言われている。詳細は不明である。Nicholas le Fevre (1615-1669, フランス)と Nicolas Lemery (1645-1715, フラン



図 10 Robert Boyle (1627-1691, イギリス)と空気ポンプ: アイルランド, 1981, #492

ス)は、硫黄焙焼による硫酸製造に際し、「少量」の硝石を加えると硫酸の収率が上がることを 1666 年に見出した。この発見は、明らかに SO_2 から SO_3 への酸化反応における NO_x の触媒作用の観察である。当時は「少量」の硝石添加の意味は、もちろん全く不明であったであろう。しかし、これらの「触媒現象の観察」は、触媒化学の重要な源泉の一つであると私は考えている。産業の発達とともに急増する硫酸需要と結びつき次第に大きな流れとなって行く。後に錬金術師 Johann Rudolf Glauber (1604-1670, ドイツ)は、水蒸気を通じながら硫黄を硝石と一緒に燃やすことにより硫酸を製造した。Glauber は、塩酸や硝酸の製法の改良を行うとともに、炎と煙の色が定性分析に重要なことを記している。また、ワインやビールに含まれるアルコールの酢酸発酵の研究から、酢酸の急速製造法も見出している(1654)。

しかし、化学の科学としての第一歩は、Georg Ernst Stahl (1660-1734, ドイツ)のフロギストン(phlogiston)説という統一的化学理論の台頭により、混迷を深めていくこととなった。Johann Joachim Becher (1635-1682, ドイツ)が 1669 年に提唱した燃焼理論であり、可燃性物質が「油性の土」を多く含んでいるとする「油性の土」説を、弟子である Stahl が著書「化学の基礎」(1697)の中で、フロギストン説として拡張、発展させた。化学が定性的な学問段階にあったためフロギストン説は多くの化学者に受け入れられ、すべてフロギストンの存在に基づき説明が試みられた。17 世紀の終わり頃までには、十分には認識されてはいなかったが、14 種の元素が知られていた。硫酸は、営利的に生産

され、弱アルカリ、強アルカリは知られており、多くの塩類は実験室で用いられるだけでなく医学と商業で使われたようである。一方、有機化合物はほとんど知られていなかった。

16-17 世紀にイギリス経済の急速な発展が見られ、それにつれて人口も増加した。イギリスでは、16 世紀ごろから鉄製品に対する需要が高まっていた。当時は木炭高炉が用いられ、その高さは 4.5 m 程度で内径 1.8 m 程度のものが多かったようである。一昼夜に約 1.6 トンの銑鉄を製造することができた。他の製造業や一般家庭でも熱源として木炭が使われていたため、森林の伐採が進み木炭不足となっていく。同様な木炭不足は、少し遅れてフランスなどでも起こった。それとともに 16 世紀中ごろ以降、一般家庭およびアルコール醸造や蒸留、塩、砂糖、レンガ、ガラス、石鹼、火薬、明礬、刃物など様々な製品の製造プロセスの熱源として、石炭が利用されるようになってきた。ちなみに、イギリスにおける一般物価の価格は、1500 年ごろを基準として 1640 年ごろには約 3 倍であったが、薪の価格は 8 倍、石炭の価格は 3 倍であったそうである。イギリスの採炭量は、1540 年頃；約 20 万トン/年、1650 年頃；約 150 万トン/年、1700 年頃；約 300 万トン/年、1750 年頃；約 450 万トン/年、1800 年頃；約 1000 万トン/年と急増している。なお、18 世紀後半におけるイギリスの石炭生産量は、全世界のおよそ 85%に達していたという。

18 世紀初頭、イギリスでは産業革命前夜の技術的進歩が見られ始めた。木炭不足、木炭価格の高騰に対して製鉄業者は森林の近

くに製鉄炉を築くことで対応せざるを得なかった。石炭に含まれる硫黄などの不純物のため脆い鉄しか生産できず、石炭が利用できなかった。しかし、1709年、Abraham Darby(1678-1717, イギリス)は、コークスを用いた高炉による高品質鉄の製造に成功した。1750年頃には、コークス高炉の利用はイギリス全土に普及した。鉄の需要は、始めのうちは生活革命により軽工業製品によって牽引されたが、やがて産業革命が進むにつれ工業機械の製作や鉄道の敷設のため、さらに鉄が必要となっていく。コークス高炉の開発、普及は、コークス製造過程で副生する石炭ガス、コールタールなどの利用、すなわち石炭化学工業の発展へと繋がって行ったのは必然である。Thomas Newcomen(1664-1729, イギリス)により1712年に開発された蒸気機関は、炭鉱の揚水に使われた。石炭の3分の1が蒸気機関の運用に使われるほど効率が悪かったが、鉱山の排水は改善され、石炭の生産量はさらに増大した。産業構造は大きく変わり始めた。

イギリス、ランカシャー地方では、18世紀に入り綿織物工業が成長し始め、イギリス産業革命の牽引役となった。酸乳の代用として、亜麻や綿繊維の漂白に硫酸は欠かせなかった。Joshua Ward(1685-1761, イギリス)は1736年、全工程にガラス容器を用いてGlauberの製法で硫酸製造の拡大を行った。1746年、John Roebuck(1718-1794, イギリス)は、チリ硝石を窒素酸化物源とし、ガラス容器を鉛室に替えて、鉛室法による硫酸製造の基本技術を確認した。これにより、硫酸製造コストが大幅に低下した。1793年には、Nicolas Clément(1779-1841, フランス)とCharles Bernard Désomes(1777-1838, フラ

ンス)は、鉛室で硫黄と硝石に空気を通じながら連続燃焼することにより、さらに硫酸製造を効率化した。19世紀には、硝石の役割が明らかにされるとともに、さらにプロセス改良も行われることになる。鉛室法硫酸製造は、触媒を用いた、初めての化学工業プロセスである。18世紀には、現在触媒として重要な金属が多く発見されている。コバルト(1735, Georg Brandt, スウェーデン)、白金(1750, William Watson, イギリス)、ニッケル(1751, Alex Fredrik Cronstedt, スウェーデン)、モリブデン(1781, Peter Jacob Hjelm, スウェーデン)、およびタングステン(1781, Carl Wilhelm Scheele, スウェーデン, 1783, F. D'Egluar/H. D'Egluar, スペイン)である。また、マンガンはJohan Gottlieb Gahn(スウェーデン)により1774年に単離された。スウェーデン人による多くの金属元素の発見は、鉱山業がこの国で盛んであったため、鉱物学が当時スウェーデンでいかに進んでいたかを示している。

18世紀もヨーロッパは政治的に混乱していた。植民地をめぐるヨーロッパ列強、特にイギリス・フランス間の対立が激化する中で、オーストリア王位の継承をめぐる戦争が1740年から始まり、1748年まで続いた。さらに1754年からのイギリス・フランス間の植民地をめぐる戦争に加え、1756年より七年戦争とよばれる世界規模の戦争が勃発した。イギリス・プロイセン側とその他ヨーロッパ諸国に分かれてオスマン帝国を除く当時のヨーロッパ列強が参戦した。イギリス、フランスは北アメリカ、インドでも戦い、両植民地におけるイギリスの勝利に終わった。その結果、イギリス、プロイセンの

飛躍、フランスのヨーロッパにおける優位性の喪失をもたらした。1763年のことである。1776年にはアメリカが独立した。1780年は寒かったと見えて、ドナウ川は全面凍結し、ニューヨーク湾も凍結した。小氷期真ただ中である。ちなみに日本でも 1773, 1774, 1781, 1812 年には隅田川が凍結し、1812, 1822, 1824 年には淀川が凍結したと記録に残っている。1783 年は天明の大凶作、1833-1836 年天保の飢饉が、冷夏など天候不順で発生した。

一方、18 世紀中ごろからイギリスでの産業革命は加速度的に進み始めた。1761 年のブリッジウォーター運河の建設により石炭輸送が促進され、製鉄所が森林の近くではなく河川、運河近辺に建設されるようになった。運河建設が各地で進んだため、1830 年代までは、運河時代と呼ばれる。ジェニー紡績機が 1764 年に発明され、1771 年には Richard Arkwright (1732-1792, イギリス) による水力紡績機の開発により大量生産が可能となり、また紡糸作業に熟練労働者を必要としなくなった。1765 年には、James Watt (1736-1819, イギリス) により復水器を独立させた蒸気機関が開発され、能力が著しく向上したのみならず、燃料の 75% を節約できた。出資者 Matthew Boulton の協力を得、Boulton and Watt 商会を 1775 年に設立し、商品化は 1776 年になされた。1769 年には蒸気自動車、Nicolas-Joseph Cugnot (1725-1804, フランス) により発明された。七年戦争に敗れたフランス陸軍の要請のもと砲台を運ぶ軍事用に作られたものである。蒸気自動車そのものは、改良を重ねながら 1920 年代まで販売された。産業革命がイギリスで進み、フランスで遅れた原因の一つは、植

民地の有無によるといわれている。産業の振興には、綿花などの原料供給地、大量生産した商品の市場が必要であった。余談だが、1748 年にジャガイモがハンセン氏病の原因と考えられ、フランスで栽培が禁止された。しかし、1771 年のヨーロッパでの冷害に伴う飢饉をきっかけに栽培が見直され、1772 年パリ大学でジャガイモの食用を承認した。当時プロイセンでは、すでに栽培が普及していた。ちなみに、古典派音楽の巨匠である Wolfgang Amadeus Mozart (1756-1791, オーストリア) は、ザルツブルクで 1756 年に生まれ、Ludwig van Beethoven (1770-1827, ドイツ) は、ボンで 1770 年に生を受けた。両都市は、当時、神聖ローマ帝国に属していたが、1806 年 Napoleon 軍のドイツへの侵攻により、ライン同盟加盟の南ドイツ 16 領邦が神聖ローマ帝国から脱退し、850 年近く続いた神聖ローマ帝国は滅亡した。

このような政治的、社会的混乱の中、また産業革命が着々と進む中、Boyle や Hook により新たな一步を踏み出そうとした化学は、Stahl によるフロギストン説を乗り越えなければならなかった。18 世紀に進んだ空気の化学と燃焼に関する研究がその契機となった。ここでの本論である触媒化学が注目を集めるためにも、空気の化学の発展が必要であったので、少し寄り道をする。こととする。

Mikhail Vasilyevich Lomonosov (1711-1765, ロシア) (図 11) は、Boyle と同じように鉄に硫酸を触れさせると可燃性のガスが発生することを 1745 年に報告し、これは「フロギストンです」と述べている。しかし、これ以上の追及はなされなかった。気体の中で

最初に空気と区別され、その性質が明らかにされたのは二酸化炭素であった。Joseph Black (1728-1799, イギリス)は炭酸カルシウムの強熱で発生する気体が、酸化カルシウムと結合し、炭酸カルシウムを再生することを 1754 年に見つけ、この気体を「固定空気」とよんだ。Black は「固定空気」がロウソクなどの燃焼や呼吸で生じること、また空気中にも存在することなどを明らかにし、「空気」が「元素」であるという説を否定した。

その後 1766 年に Henry Cavendish (1731-1810, イギリス)は、亜鉛、鉄あるいはスズと希硫酸や塩酸との反応で同じ空気、「可燃空気」(水素)が発生することを見出し、フロギストンを発見したと報告した。Lomonosov の観察と同じだが、Cavendish は、その密度を測定し空気の 1/14 しかないことを発見した。しかし、金属の燃焼で金属灰の重量が増加することから、フロギストンは負の質量をもつと推定もされていたので、フロギストン説には、ほころびが出始めた。Black の弟子である Daniel Rutherford (1749-

1819, イギリス)は、密閉容器の中でロウソクなどがやがて燃焼できなくなり、ネズミも残った空気の中では生きられないことを 1772 年に見つけた。Rutherford は、この気体を「フロギストン化空気」とよんだ。窒素の発見である。しかし、窒素は、同じころ Joseph Priestley (1733-1804, イギリス), Carl(Karl) Wilhelm Scheele (1742-1786, スウェーデン), Cavendish によっても、それぞれ独立に発見されていたという。

Priestley (図 12) は、水銀の赤色灰(HgO)の分解により生じた気体中でロウソクが激しく燃焼し、赤熱した木炭片が閃光を出して燃焼することを 1774 年に発見し、「脱フロギストン化空気」(酸素)と名付けた。良く知られたことであるが、酸素の発見自体は Scheele (図 13)の方が早かった。1771-1772 年に二酸化マンガン、酸化第二水銀などの分解で「火の空気」を発見し、詳しくまた正確に検討し、1775 年に投稿した。出版社の怠慢のため、刊行は 1777 年となり、酸素発見の優先権は Priestley に与えられた。

「火の空気」で燃焼を合理的に説明できたはずであるが、全く思いが及ばなかった。当時の一流の化学者がフロギストン説にいかにも心酔していたかを窺うことができる。科



図 11 Mikhail Vasilyevich Lomonosov (1711-1765, ロシア): ソ連, 1986, #5509

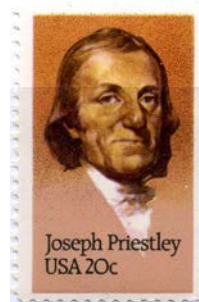


図 12 Joseph Priestley (1733-1804, イギリス): アメリカ, 1983, #2038

学を志す者は心すべきことであろう。Cavendish は 1781 年に、「可燃空気」と「脱フロギストン化空気」(酸素) から水が生成することを観察した。

Priestley は、酸素の他に「フロギストン化硝石空気」(一酸化窒素) (1772), 「アルカリ空気」(アンモニア) (1774), 「脱フロギストン化硝石空気」(亜酸化窒素), 「海酸空気」(塩化水素)などを発見し、その性質を調べた。水上置換に加え、水銀を用いて水溶性のガスを捕捉できたためである。余談であるが、Priestley は、「固定空気」を水に溶かすと爽やかな味をもち発泡する飲料ができることを見つけた。このソーダ水の発明は非常に有名になり、Priestley は王立協会(Royal Society)のコプリ賞を授与されたそうである。1787年に始まったフランス革命に好意的であった Priestley は、宗教上、政治上の論争に巻き込まれ、バーミンガムでの激し



図 13 Carl Wilhelm Scheele (1742-1786, スウェーデン): スウェーデン, 1942, #336



図 14 Mikhail Vasilyevich Lomonosov と 1755 年, 彼により創設されたモスクワ大学旧建物 (現 M.V.ロモノーソフ・モスクワ国立総合大学): ソ連, 1955, #1786

い暴動で私邸を襲撃され、蔵書、実験器具など破壊され、1794 年家族とともにアメリカに逃れた。最後までフロギストン説は捨てなかった。Scheele は、酒石酸、シュウ酸、クエン酸など多くの有機酸やモリブデン酸、亜ヒ酸を発見した。また、フッ化水素、硫化水素、シアン化水素、塩素も発見した。しかし、いつもそれらの味見をしていたので、それが原因で若死にしたのではないかと想像されている。

化学が近代科学として脱皮できる時期が近づいた。Lomonosov (図 14) は、1756 年の論文で、金属は煅焼すると空気からの粒子が金属に混ざりその重さが増すと主張した。Scheele や Priestley による酸素発見より前のことである。Lomonosov は、質量保存則を暗黙理に仮定し、またフロギストン説に反対していたが、モスクワ大学において化学の中心地から遠く離れていたため、また論文をロシア語で書いたため、ヨーロッパの研究者には注目されなかった。Antoine-Laurent de Lavoisier (1743-1794, フランス) (図 15) は、1772 年頃燃焼に関する実験から、金属を含むすべての物質の重量は、燃焼あるいは煅焼に際し増加すると結論した。1774 年 Lavoisier は、Scheele および Priestley から水



図 15 Antoine-Laurent de Lavoisier (1743-1794, フランス): フランス, 1943, #464

銀灰の分解により発生する気体の話を聞き、追試実験を行った。煅焼の際に金属と結合し、重量を増大させる「活力ある空気」として 1775 年に報告し、「Priestley, Scheele とほぼ同時に発見した」と付け加えた。1779 年 Lavoisier はこの気体が酸の最も重要な部分であるとして「酸素」と命名した。ここに正しい燃焼理論が提案された。Friedrich Engels (1820-1895, ドイツ) は、他の二人と違い「酸素」発見の意味を理解していた Lavoisier が、真の酸素の発見者であると高く評価している。Lavoisier は、Cavendish の実験(1781)を追試し、さらに水を鉄(銃身)に通すことにより水素を捕集し、水は元素ではなく「可燃空気」と「活力ある空気」の混合物であると結論した。1783 年、Lavoisier は「フロギストンに関する考察」と題する論文で、フロギストン説を否定した。一方、Cavendish は、「脱フロギストン空気」(酸素)はフロギストンを奪われた水であると、フロギストン説に固執した。Lavoisier は、Claude Louis Berthollet (1748-1822, フランス) (図 16) らと「化学命名法」を 1787 年に刊行し、各人バラバラに無秩序につけていた物質の名前を整理するとともに、体系



図 16 Claude Louis Berthollet (1748-1822, フランス): フランス, 1958, #872

的な命名により多数の化合物を容易に区別できるようにした。1787 年にブルボン王朝に対する貴族の反乱からフランス革命が始まった。その 2 年後 1789 年に Lavoisier は「化学要綱」を出版した。元素の定義と 33 元素表, 元素を基本単位とした定量的な化学反応実験, 質量保存則, 正確な化学反応測定的重要性を指摘し, 新しい化学の出発点となった。「水素」という用語も使われている。元素を分解不可能な物質, すなわち化学分析でより単純な実体へと分解できないものとした。ただし, 光や熱素を含み, 金属酸化物も一部含まれている。Lavoisier は, これらがこれ以上分解を受けるまでは, これらを元素と見なすべきと提案した。「化学要綱」は, 新しい概念を受け入れる力のある若い化学者には説得力があったが, 老年の化学者には好感を持って受け入れられたとは言えないという。「近代化学の父」とよばれる Lavoisier は, 徴税請負人の前歴が禍となり, 残念なことに, 1794 年革命裁判にかけられ断頭台で処刑された。5 月 8 日のことである。数学者の Joseph Louis Lagrange (1736-1813, フランス) (図 17) は, 「あの頭



図 17 Joseph Louis Lagrange (1736-1813, フランス): フランス, 1958, #869

脳を切り落とすには一瞬しか掛からなかった。しかし、同じような頭脳は1世紀経っても現れてこない」と嘆き悲しんだという。

空気の化学が研究され、水素、酸素、窒素の存在が明らかになったころ、触媒現象も報告されるようになった。Antoine Augustin Parmentier (1737-1813, フランス) (図 18) は、ジャガイモの澱粉に酢酸や酒石(酒石酸水素カリウム)を加えると甘い物質に変わること(糖化)を1781年に見出した。酒石では、数ヶ月掛かるが、酢酸ではずっと短くて済むと記録されている。Parmentierは薬剤師、農学者、栄養学者であったが、ジャガイモの食用をフランスで普及させた。七年戦争(1756-1763)でプロイセン軍の捕虜となりジャガイモを食べさせられたことが切掛けとなり、1763年フランスに戻った後、寒冷な痩せた土地でも栽培できるジャガイモの普及に努めた。1785年の不作の年に飢餓を救ったことが契機となり、やっとフランスでの栽培が広まり始めた。ジャガイモ澱粉の糖化はこのような背景の下で行われた。Scheeleは、酢酸、安息香酸などの酸とエタノールとのエステル化反応が鉍酸の添加により進むことを1782年に見出した。澱粉の糖化とともに均一酸触媒反応であるが、これ以上の追及はされておらず、触媒現象の



図 18 Antoine Augustin Parmentier (1737-1813, フランス): フランス, 1956, #810

報告に留まると言わざるを得ない。Antoine Francois de Fourcroy (1755-1809, フランス) と Louis Nicolas Vauquelin (1763-1829, フランス) (図 19) は、硫酸存在下でのエタノールからのエーテルの生成を観察し、Geberの結果が確認されたと報告した(1797)。なお、Vauquelin はクロム(1797)およびベリリウム(1798)の発見者としても知られている。

1783年に、Priestleyは加熱したタバコパイプ(粘土製)中にエタノールを通すとエチレンが生成することを見つけている。固体酸触媒を用いた触媒現象の最初の報告と思われる。残念ながら詳細は不明である。さらに、Jan Rudolph Deiman (1745-1808, オランダ)らは、アルコールあるいはエーテルをガラスパイプに通しても反応は起きないが、ガラスパイプにシリカやアルミナを詰めると、あるいは粘土製のパイプを用いるとエチレンが生成することを1796年に発見した。また、アルコールを濃硫酸で処理すると同様にエチレンが得られることも報告した。固体酸触媒の最初の触媒能比較研究であろう。一方、Lavoisierの新しい化学をオランダに導入したMartin van Marum (1750-1837, オランダ)は、エタノールを加熱した金属に触れさせるとアルデヒドへの脱水素反応が



図 19 Louis Nicolas Vauquelin (1763-1829, フランス): フランス, 1963, #B372

起こることを、1796年に報告した。金属は熱源として働くと、Marumは考えた。触媒という概念さえなかった当時としては、やむを得なかったであろう。1789年、Isaac Milner(1750-1820, イギリス)は、砲身に詰め赤熱した二酸化マンガんにアンモニアと空気を送るとアンモニアが窒素酸化物に酸化されることを発見した。オランダの H. G. Rouppe と Noorden は、1799年、脱気木炭上での水素と酸素の共吸着を室温で検討しているとき、水素の燃焼による水の生成を報告した。木炭中の金属の分析もなされていないが無理はない。このように断片的な触媒現象の観察ではあるが、固体酸触媒、金属触媒など種々の固体が、化学反応に関与することが18世紀末に明らかになってきた意義は非常に大きいと考えられる。(続く)