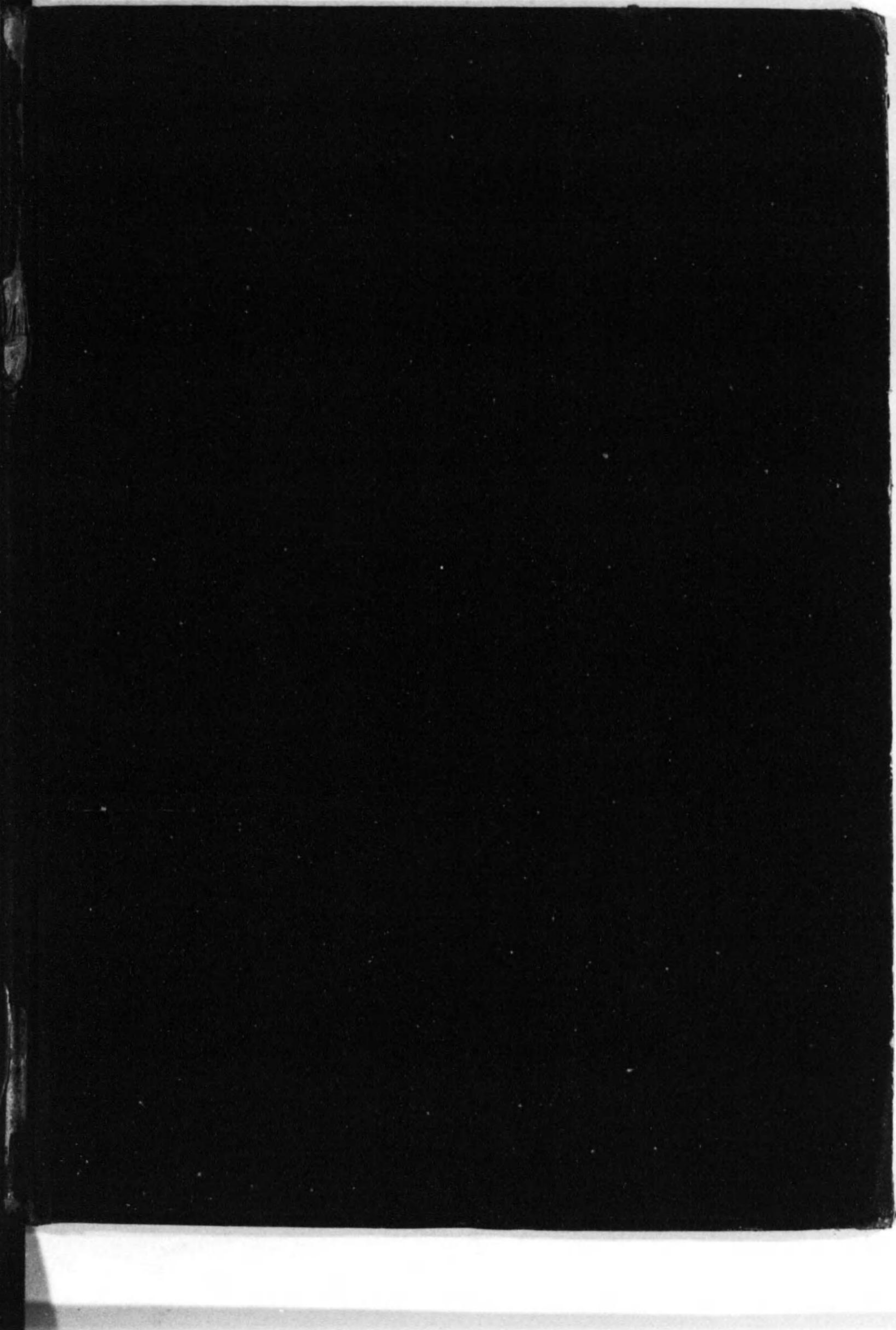


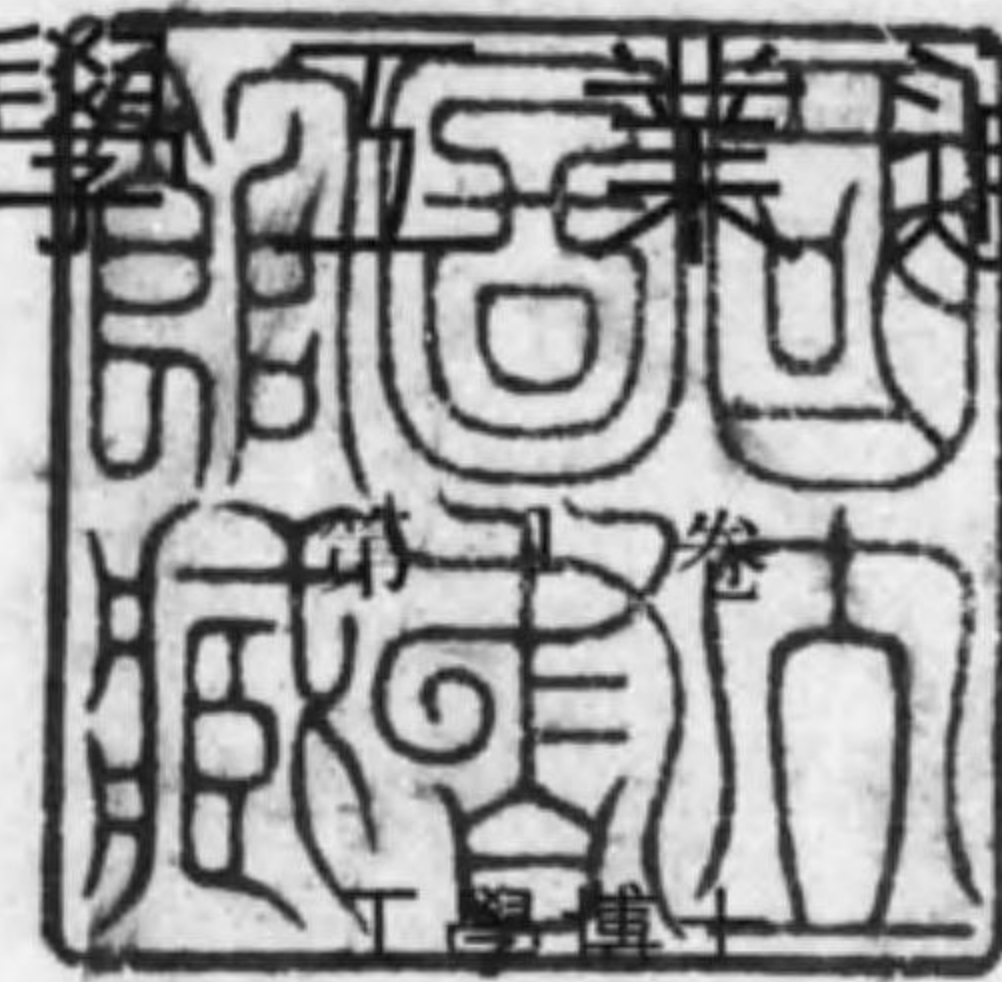


始



570
A95
(1)

化學工業通論



厚木勝基

著

改 版

東 京

丸善出版株式會社

序

本書は化学工業の發達、理論、技術等を平易簡明に解説したものである。繁簡よろしきを得ぬ點も多からうし、誤謬も少くないであらうが、併し經濟方面の好學者は、本書によつて化学工業の技術的全貌を理解し得やうし、化学工業技術者は、本書から、自己の専門外の事項に就て、技術的常識を會得出來やうし、又化学工業の學習者は、本書を全面的の参考書として利用し得やう。自畫自讚の説をまぬかれないが、とも角、多少は世の役に立つであらうと考へて、敢て刊行した次第である。

本書を著述するに際して、多數の書籍、雜誌を参考としたが、その中でも、次の諸書は、非常に参考となつたので、これを世に薦むると共に、その著者に対して感謝の意を表する。

(順序不同)

- | | |
|-------|-------------------|
| 田中 芳雄 | 無機製造工業化學、有機製造工業化學 |
| 大島 義清 | 燃料及燃燒概説 |
| 龜山 直人 | 電氣化學の理論及應用 |
| 小林 久平 | 石油及其工業、木材乾溜工業 |
| 牧 銳夫 | 染料 |
| 桑田 勉 | 油脂化學 |
| 上野 誠一 | 油脂化學及油脂各論 |
- 最新化学工業大系
Ost-Rassow, Chemische Technologie, 18 Auflage.
Riegel, Industrial Chemistry.
Ulmann, Enzyklopädie der Technischen Chemie, 1~12.

昭和 16 年 3 月 31 日



改 版 の 辭

本書は幸にして各方面の好評を博し、今回、版をかさねるに至つたが、これを機会に、その内容を刷新すると共に2分冊として刊行する事とした。即ち食品、ビタミン、洗劑、接着劑、有機工業藥品、寫真材料、農藥、電池、電鍍、無機質纖維等の諸章を新に加へ、火藥、毒ガス等を削り、更に全卷に亘つて、部分的ではあるが、改訂増補を加へた。これによつて本書は最新の化學工業と大體に於て歩調を合し得るに至つたかと思ふ。

著者は適切な題目の選擇と簡明正確な解説とを期して、改訂増補に努力したが、出来上つた本書を見ると、遺憾な點が少くない。完成は次の機会にゆづる事とした。

昭和28年8月1日

厚 木 勝 基

第 1 卷 目 次

第 1 章 緒 論	1						
第 1 節 化學工業の發達	1						
(1) 世界に於ける化學工業の發達	(2) 我國に於ける化學工業の發達	(3) 化學工業の使命					
第 2 節 化學工業の分類	7						
(1) 製品の種類による分類	(2) 製造方法による分類	(3) 製品の商品價值による分類	(4) 抽出及變質工業				
第 3 節 化學工業の分布	10						
(1) 原料	(2) 製品	(3) 水	(4) 動力, 燃料及電力	(5) 氣候	(6) 交通	(7) 他の工業との協力	(8) 勞力
第 4 節 化學工業の組織	13						
第 5 節 化學工業の技術的管理	17						
第 6 節 化學工業の研究	19						
第 2 章 食 鹽	22						
第 1 節 總 說	22						
第 2 節 製 造	22						
1. 海水から食鹽の製造	22						
(1) 天日製鹽法	(2) 本邦鹽田法	(3) 特殊製鹽法					
2. 岩鹽及天法鹹水	27						
第 3 節 性質及用途	28						

第3章 炭酸ソーダ	30
第1節 總説	30
第2節 製造	33
1. ルブラン法	33
2. ソルベー法	35
(1) 炭酸ガス及石灰乳の製造 (2) アンモニア鹹水の製造 (3) 炭酸化 (4) 重曹濾過 (5) 重曹の煨焼 (6) 母液の蒸溜	
3. 液安法	41
第3節 性質及用途	41
第4節 ペーキング・パウダー	43
第4章 苛性ソーダ	45
第1節 總説	45
第2節 製造	45
1. 炭酸ソーダの苛性化	45
2. 食鹽水溶液の電解	48
(1) 電解理論 (2) 隔膜法 (3) 水銀法 (4) 鹼形式	
3. 蒸發固化	63
第3節 性質及用途	55
第5章 カリ	56
第1節 總説	56
第2節 カリ鑛石からカリの製造	58
第3節 特殊原料からカリの製造	58
(1) 草木灰からの採集 (2) 海草灰からの採集 (3) 苦汁からの採集 (4) 鑛石からの採集	

第4節 性質及用途	60
第6章 アルカリ化合物	61
(1) ナトリウム (2) 過酸化ソーダ (3) 過酸化水素 (4) ソーダアミド (5) 硫化ソーダ (6) 重亜硫酸ソーダ (7) 亜硫酸ソーダ (8) メタ亜硫酸ソーダ (9) ハイドロサルファイト (10) ハイドロサルファイト・フォルマリン化合物 (11) チオ硫酸ソーダ (12) 水ガラス (13) 過マンガン酸カリ (14) クロム酸アルカリ及重クロム酸アルカリ	
第7章 硫酸	71
第1節 總説	71
第2節 製造	72
1. 亜硫酸ガス	72
2. 鉛室法	75
(1) 製造系統 (2) グローバー塔 (3) 鉛室 (4) ゲールサック塔	
3. 塔法	81
4. 硫酸濃縮及純製	82
5. 接觸法	84
(1) 製造理論 (2) 製造装置	
第3節 性質及用途	91
第8章 二硫化炭素, スルフリル・クロライド, 硫酸鹽	94
(1) 二硫化炭素 (2) スルフリル・クロライド (3) 硫酸鐵 (4) 硫酸銅 (5) 硫酸亞鉛 (6) 硫酸アルミニウム (7) 明礬 (8) 過硫酸及び過硫酸鹽	
第9章 鹽酸及芒硝	99

第 1 節 總 說	99
第 2 節 製 造	99
1. 硫酸による食鹽の分解	99
2. 合成鹽酸	102
第 3 節 性質及用途	103
第 10 章 鹽素及其化合物	105
第 1 節 鹽 素	105
第 2 節 晒粉及次亞鹽素酸鹽	107
第 3 節 鹽 化 物	108
(1) 鹽化マグネシウム (2) 鹽化カルシウム	
(3) 鹽化亜鉛 (4) 鹽化アルミニウム (5) 鹽化鐵	
(6) 鹽化クロム (7) 四鹽化炭素	
(8) 四鹽化チタン (9) 四鹽化錫 (10) 鹽化錳	
(11) 鹽化アンチモン (12) 鹽化硫黃	
第 4 節 鹽素酸及過鹽素酸鹽	112
第 11 章 臭素及其化合物	114
第 1 節 臭 素	114
第 2 節 臭素化合物	115
第 12 章 沃素及其化合物	116
第 1 節 沃 素	116
第 2 節 沃素化合物	117
第 13 章 弗素及其化合物	118
第 14 章 硝 酸	120
第 1 節 總 說	120

第 2 節 製 造	120
1. 智利硝石を原料とする方法	121
(1) ガットマン式 (2) バレンチネル式	
2. アンモニアの酸化法	123
(1) アンモニアの酸化 (2) 硝酸の濃縮	
(3) 濃硝酸の直接製造	
第 3 節 性質及用途	128
第 4 節 硝 酸 鹽	128
第 15 章 窒素化合物(硝石, アンモニア, 石灰窒素, 尿素及硫安)	129
第 1 節 總 說	129
第 2 節 智利硝石	133
第 3 節 ガス液アンモニア	135
第 4 節 電弧法硝酸	136
第 5 節 石灰窒素	136
1. 總 說	136
2. 製 造	137
第 6 節 合成アンモニア(及硫酸アンモニウム)	140
1. 總 說	140
2. 製 造	141
(1) 要旨 (2) 原料ガス	
3. 合成各法	146
(1) ハーバー法 (2) クロード法 (3) ハウザー法	
(4) カザレー法 (5) アメリカ法 (6) モンスニ法	
4. 硫安の製造	155
第 7 節 尿 素	155

(1) 直接合成法 (2) 石灰窒素よりの製造法

第 16 章 シアン化合物 158

(1) シアン (2) シアンアルカリ (3) シアンアルキル (ニトリル) (4) シアナミド及びシアニヤアミド (5) 青酸 (6) 黄血鹽 (7) 赤色鹽 (8) 雷酸 (9) ロダニ鹽

第 17 章 燐化合物 162

第 1 節 總 說 162

第 2 節 燐 鑛 石 162

第 3 節 燐 163

第 4 節 燐 酸 165

1. 總 說 165

2. 製 造 165

(1) 濕式法 (2) 乾式法

第 5 節 過燐酸石灰 169

第 6 節 重過燐酸石灰 172

第 7 節 トーマス燐肥 172

第 8 節 燐酸ソーダ 172

(1) 燐酸三ソーダ (2) 燐酸一石灰

第 18 章 化學肥料 174

第 1 節 總 說 174

(1) 肥料の概念 (2) 肥料の種類 (3) 肥料の生産

第 2 節 窒素肥料 182

(1) 硝酸鹽 (2) 硫酸 (3) 石灰窒素 (4) 尿素

第 3 節 カリ肥料 184

第 4 節 燐酸肥料 184

第 5 節 配合肥料 185

第 6 節 合成肥料 187

(1) 硝酸アンモニウムを主體とする合成肥料 (2) 燐酸アンモニウムを主體とする合成肥料 (3) ニトロフォスカ (4) 尿素を主體とする肥料 (5) 硝酸カリ (6) 燐酸カリ

第 7 節 化成肥料 189

第 19 章 農 薬 191

第 1 節 總 說 191

第 2 節 各種農薬 191

(1) 砒酸鹽 (2) 石灰硫黄 (3) ニコチン劑 (4) 石鹼及油類 (5) ボルドウ液 (6) フォルムアルデヒド

第 20 章 石 炭 195

第 1 節 燃料の種類 195

第 2 節 石炭の化學 196

(1) 石炭の發見と産額 (2) 石炭の成因と組成 (3) 石炭の性質と種類 (4) 石炭の乾留反應 (5) 石炭の溶解抽出

第 3 節 用 途 202

第 21 章 石炭ガス 203

第 1 節 總 說 203

第 2 節 製 造 204

(1) 石炭 (2) レトルト (3) 精製 (4) ガス貯藏 (5) ガス輸送

第 3 節 性質及用途 211

第 22 章 コークス	212
第 1 節 總 說	212
第 2 節 製 造	213
(1) 石炭 (2) コークス爐 (3) 石炭ガス	
第 3 節 性質及用途	216
第 23 章 工業用燃料ガス	217
第 1 節 總 說	217
第 2 節 製 造	217
(1) 發生爐ガス (2) 水性ガス (3) 半 水性ガス (4) 混成ガス	
第 3 節 特種ガス燃料	225
(1) 高爐ガス (2) アセチレン (3) 液 化ガス (4) メタンガス (5) 天然ガス	
第 24 章 石 油	228
第 1 節 總 說	228
第 2 節 原 油	229
(1) 石油の根元と産地 (2) 石油掘鑿 (3) 原油の組成性質	
第 3 節 製 油	232
(1) 蒸溜 (2) 分解蒸溜 (3) 水素添加 分解蒸溜 (4) 減壓蒸溜 (5) 精製	
第 4 節 性質及用途	245
(1) 揮発油 (2) 燈油 (3) 軽油 (4) 機械油 (5) 絶縁油 (6) 重油 (7) ピ ッチ (8) パラフィン其他	
第 5 節 化学工業原料としての石油	254

第 25 章 頁 岩 油	257
第 1 節 總 說	257
第 2 節 製 油	257
第 26 章 液体燃料の合成及人造	261
第 1 節 總 說	261
第 2 節 低温乾溜	262
第 3 節 石炭液化	263
第 4 節 一酸化炭素と水素とからの合成	267
第 5 節 アセチレンの重合	269
第 6 節 氣體炭化水素からの合成	270
第 27 章 木材乾溜	272
第 1 節 總 說	272
第 2 節 乾溜又は炭化	273
1. 木材乾溜反應	273
2. 木炭製造	274
(1) 無蓋法 (2) 坑内法 (3) 堆積法 (4) 築窯法	
3. 副産物採集	275
第 28 章 有機工業薬品	278
第 1 節 總 說	278
第 2 節 各 論	278
(1) クロロフォルム (2) 四氯化炭素 (3) メタノール (4) フォルムアルデヒド (5) アセトン (6) 蟻酸 (7) 醋酸 (8) 蓑 酸 (9) 乳酸 (10) 酒石酸 (11) 拘椽酸	

	(12) マレイン酸	(13) 林検酸	(14) 琥珀酸	
	(15) サリシル酸	(16) 安息香酸		
第 29 章	油 脂	287	
第 1 節	總 説	287	
第 2 節	油脂の定義及成分	287	
	(1) 油脂及蠟の定義	(2) 油脂の成分		
第 3 節	油脂の採取及精製	292	
	(1) 抽出法	(2) 壓搾法	(3) 浸出法	
	(4) 精製			
第 4 節	重要油脂及蠟	299	
1.	植物油脂	299	
	A 乾性油	B 半乾性油	C 不乾性油	
	D 植物脂			
2.	動物油脂	306	
	A 海産動物油	B 陸産動物油	C 動物脂	
3.	蠟	308	
	A 液體蠟	B 固體蠟		
第 5 節	油脂の加水分解	310	
	(1) 高壓蒸気による加水分解	(2) 硫酸による加水分解	(3) 分解剤による加水分解	
	(4) 酵素による加水分解	(5) 水酸化石灰による加水分解	(6) 苛性アルカリによる加水分解	
第 6 節	油脂の重合と粘稠油	313	
第 7 節	油脂の酸化、乾燥とボイル油製造	314	
第 8 節	脂肪油の水素添加と硬化油製造	315	
第 9 節	油脂に対する鑛酸の作用とロート油製造	318	

第 10 節	油脂に対するハローゲン及硫黄の作用とファクチス製造	319
第 11 節	グリセリン及脂肪酸	320
	1. グリセリン	321
	2. 脂肪酸	323
第 30 章	石鹼及洗剤	325
	I. 石 鹼		
第 1 節	總 説	325
第 2 節	石鹼の製造	327
	1. 石鹼製造化学	327
	2. 石 鹼 製 造	329
	(1) 冷法	(2) 煮沸法	(3) 中和法
	3. 石鹼の成形及加工	333
	(1) 漂白	(2) 着色、賦香、填充其他	(3) 冷却
	(4) 切斷	(5) 乾燥	(6) 型打
第 3 節	軟 石 鹼	334
第 4 節	各種石鹼	335
	(1) 化粧石鹼	(2) 家庭石鹼	(3) 工業石鹼
	(4) 薬用石鹼		
第 5 節	石鹼の性質と洗淨作用	338
	(1) 溶解度	(2) 溶液の組成	(3) 表面張力
	(4) 泡起度	(5) 吸着	(6) 乳化作用
	(7) 洗淨作用		
第 6 節	金屬石鹼	341
	II. 洗 剤		
第 1 節	總 説	342
第 2 節	アルカリ性洗剤	342

第3節 合成洗剤	343
1 硫酸化物	344
2 脂肪酸の有機鹽基酸	345
3 脂肪酸の多價アルコール	345
4 脂肪酸鹽基鹽	346
第31章 塗 料	347
第1節 總 說	347
第2節 ベ イ ン ト	348
1. 油ペイント	348
2. 水ペイント	349
3. エナメルペイント	349
4. 特殊塗料	350
(1) 水中塗料 (2) 防銹塗料 (3) 耐酸、 耐アルカリ其他耐藥品塗料 (4) 耐火塗料 (5) 發光塗料	
第3節 フ ニ ス	352
(1) 硬質樹脂油ワニス (2) 軟質樹脂油ワニ ス (3) スピリット・ワニス (4) 纖維素 系塗料 (5) 漆	
第32章 顔 料	358
第1節 總 說	358
第2節 礦物顔料	358
(1) 白顔料 (2) 赤顔料 (3) 黃顔料 (4) 青顔料 (5) 綠顔料 (6) 褐色顔料 (7) 黒顔料	
第3節 レーキ顔料	367
第4節 顔料の性質及用途	367

第2卷

第33章 砂 糖	第54章 染 料
第34章 纖維素の纖維	第55章 紡織纖維
第35章 バルブ	第56章 染 色
第36章 紙	第57章 精油, 香料, 化粧品
第37章 纖維素エステル及 エーテル	第58章 アセチレン及エチレ ンを原料とする合 成工業
第38章 人造纖維	第59章 樹脂類
第39章 纖維素可塑物	第60章 合成樹脂
第40章 カゼイン可塑物	第61章 ゴ ム
第41章 澱粉, 糊精及澱粉糖	第62章 鞣 皮
第42章 酵素の醱酵微生物	第63章 ゼラチン及膠
第43章 麥 酒	第64章 石灰及石膏
第44章 清 酒	第65章 ポートランド・セメ ント
第45章 葡萄酒及果實酒	第66章 ガラス
第46章 蒸溜酒及混成酒	第67章 陶磁器
第47章 酒 精	第68章 煉 瓦
第48章 特種醱酵	第69章 接着剤
第49章 醬油, 味噌及酢	第70章 寫真材料
第50章 食 品	第71章 電 池
第51章 ヴイタミン	第72章 電 鍍
第52章 コールタール	第73章 無機質纖維
第53章 中間物	

第1章 緒論

第1節 化學工業の發達

(1) 世界に於ける化學工業の發達 化學工業は、化學の應用によつて營まれる工業であつて、工業の中で最も新しいものゝ一である。併しよく考へて見ると、化學工業は、工業としての形態組織を備へてはゐなかつたが、化學が未だ生れない太古の時代から既に存在してゐたのである。先づ當時の衣食住の資料に就て考へて見る。

衣料としては、最初は植物の葉皮や動物の毛皮が利用されたが、やがて植物纖維例へば麻類が抽出され、それで織られた布が用ひられ、更にその野天漂白や染色が行はれた。漂白染色は立派な化學工業である。食料としては、最初は主として生肉や果實が用ひられたに相違ないが、火が發見されてからは、その調理が工夫され、次で鹽分、甘味等の調味料が作られ、更に自然に醸された酒に着想を得て、醸造の技術が生れた。住には、古くは洞窟などが利用されたが、やがて木材、石材などで家屋が建てられ、更に爐材に用ひた礦物の熔解で、硝子様の物質が出来た事から思付いて、窯業が工夫された。

斯の如く、太古に於ては、化學はなかつたが、今日云ふ所の化學工業が、云はゞ無意識の中に營まれてゐたのである。此の時代を化學工業の第1期と稱する事にする。

然るに西曆紀元前後になると、支那、埃及、ペルシヤ等で、紙、金屬、塗料等の製造が初められ、今日の化學工業が芽生えたのである。勿論學問としての化學は未だ生れず、又機械裝置の應用も極めて幼稚であつて、工業と云ふ

よりは、むしろ一種の手工藝にすぎなかつたが、併し此の時代を化学工業の第2期と稱する事が出来る。此の第2期は、勿論年代と共に進歩したが、併し大體は大した變化なく、16世紀頃まで續いたのである。

然るに17世紀に入ると、歐洲に於て、諸種の科學が、俄かに盛大となるに至つたが、その中でも、化學は特に急速な進歩を遂げたのである。そして18世紀から19世紀にかけボイル R. Boyle, プリーストリー J. Priestley, キャベンディッシュ H. Cavendish 等の諸氏が諸種の元素を發見し、化學反應を解説し、更に其の後、リービヒ J. V. Liebig(1803~1873)ベルツェリウス J. J. Berzelius (1779~1848), ブンゼン R. W. Bunsen (1811~1899) ファラデー M. Faraday (1791~1867) 等の化學者が輩出し、化學反應の闡明に勉めたのである。

かくして化學は、物質の性質及組成、物質間の反應及び物質とエネルギーとの關係を論ずる學問として發達するに至つたが、此の化學の發達、或はむしろその出現が、化学工業に一大革新をもたらしたのである。即ち化学工業は、從來の經驗的方法から脱して、學理の上に新たに築かれ、又新しい種々の化学工業が、化學の應用によつて勃興し、而も之等の化学工業は、當時既に發達し來つた機械學又は機械工業を取り入れ、巨大な組織の下に經營されるに至つたのである。之等の例としては、1746年ルーバック Roebuck 氏によつて發明された鉛室硫酸の製造、1791年にルブラン Leblanc 氏によつて創始された炭酸ソーダの製造、1792年ムルドック Murdock 氏によつて開始された石炭ガスの製造、1856年パーキン Perkin 氏によつて發明された染料の合成等を擧げる事が出来る。此の時期を化学工業の第3期と云ふ事が出来る。

併し之等新興化学工業の中で、染料合成工業は、化学工業に劃期的な發展

を促す動因となつたのである。即ち石炭ガス製造の廢物であつたコールタールが、一躍して貴重な化学工業原料となり、之からベンゾール、石炭酸、クレゾール、ナフタリン、アンスラセン等の化合物が採集され、更に之等を原料として、幾多の染料、香料、醫藥品、爆薬等が合成されるに至つたのである。而も染料合成によつて發達した合成化學の理論と技術とは、更に各種の合成化学工業の勃興を促し、1909年にはベークランド Bakeland 氏によるベークライトの製造、1913年にはハーバー・ボッシュ Haber-Bosch 氏によるアンモニアの合成が工業化されたのである。尙此の間に、1884年にシェンバイン Schönbein 氏の硝化綿の發明、1869年にハイヤット Hyatt 氏のセルロイドの發明、1891年にクロス・ビベン Cross-Bevan 氏のヴィスコース・レーヨンの發明等もあつたが、之等も廣義に解釋すれば、合成化学工業と云ひ得られる。かくして合成化学工業勃興の中に、1914年、歐洲大戰の勃發となつたが、これまでの期間を化学工業第4期と云ひ得られやう。

併、歐洲大戰となつて、化学工業は、一時全般的に沈滞したかに見へたが、大戰の進行と共に、火薬、毒ガス、燃料等の直接兵器を初め、革、ゴム、人造纖維、硫安、油脂等、直接及び間接の軍需品の需要が激増したので、之等の物資及びその原料の生産擴充が必要となり、化学工業は發展を遂げるに至つたのである。此の大戰中の化学工業は一種の變調時代と云へるが、之を第5期として置く。

然るに大戰が終了すると共に、化学工業に二つの變化が起つたのである。第一は、戰時中に擴充された生産を平時に適應せしむる爲めの方向轉換であり、第二は、國內の不足物資の自給自足を行ふ爲めの新しい化学工業の建設であつた。第一の例としては合成アンモニアと醋酸纖維素とを擧げ得られる。合成アンモニアは、戰時中主として火薬原料である硝酸の製造に用ひら

れたが、平和となると共に、肥料としての硫酸の製造に向けられ、又醋酸纖維素は、戦時中飛行機翼布塗料に用ひられたが、平和となると共に、その過剰の分は、人造絹絲の製造に向けられたのである。次に第二の例としては、ドイツの人造ガソリン、人造ゴム、人造羊毛等がある。即ちドイツは国内に産する原料から国内に産しないガソリン、ゴム、羊毛を合成又は人造しやうとしたのである。斯くの如く大戦後の化學工業は人造又は合成工業を中心として、更に一段の進歩發達を遂げたが、これを第6期と稱し得やう。

然るに第2次世界大戦が勃發し、化學工業は再び戦時態勢に入つた事と思はれるが、その後の情勢は詳かでない。

(2) 我國に於ける化學工業の發達 借顧つて我國の化學工業を見ると、上代に於て既に製陶、醸造、綵、冶金、染色等の技術があつたが、之等の技術は、神功皇后の時代に朝鮮地方の文化を輸入するに及び、一段の進歩を遂げ、更に其の後、我國獨特の考案工夫が加へられ、我國独自の工業として發達するに至つたのである。

併し我國の化學工業は、經驗と工夫とによる技術の修練にのみ走り、その技術の裏面に隠れ、その基礎をなす化學に就ては、多くは無關心であり、又技術に機械力を利用する事に想到しなかつたのである。従て化學工業と云ふよりは、むしろ化學工藝、或は手工藝と云ふべきものに過ぎなかつたのである。

然るに明治年代に入つて、歐米の化學工業が紹介されるや、從來本邦では手工藝として小規模に營まれてゐた技術が、歐米では、化學に立脚し機械力を應用し、巨大な組織の下で行はれてゐるのに驚いたが、併し早速に之を取り入れて、我國の化學工業は、根本的に改革されると共に、新に各種の化學工業が、建設されるに至つたのである。即ち明治2年には煉瓦、4年にはセ

メント、5年には硫酸、7年には火薬、麥酒、8年には印刷洋紙、14年にはペイントと云ふやうに、各種の化學工業が興されたのである。

勿論當時の我國には、化學を初め一般理工學が、未だ發達してゐなかつたので、歐米の化學工業を理解する智識に乏しく、その機械装置を輸入し、之を運轉する技術者を招備する必要があつた。併し其の技術は、短時日の間に習得され、歐米の化學工業は、我國に適應した形態となつて、發達するに至つたが、更に日清、日露の兩戦役を経て、著しい發展を示すに至つたのである。併し當時の化學工業は、多くは歐米に於ても、古い歴史を持つた經驗的種類のもので、ソーダ、染料、醫藥品の如きもの、製造は未だ行はれなかつたのである。

然るに第一次歐洲大戦が勃發するや、ソーダ、染料、醫藥品等を初め、多くの化學製品の輸入が杜絶し、我國は、物資の缺乏に苦しむと共に、各種産業の上に、多大の支障を來した。そこで之等化學製品の自給自足が必要となり、民間有力者に依て、その工場が設立されたが、之等の工業は、學問的にも亦技術的にも至難のものであつたので、經營に非常な困難を感じたが、當業者の努力と政府の保護とによつて、遂に成功を見るに至つたのである。

次で大戦直後から人造纖維工業、合成アンモニア工業、可塑物工業等の所謂新興工業が、續々と勃興するに至つた。その多くは、歐米から輸入移植されたのであつたが、その中には、我國に於て、研究の上工業化されたものもあつた。昭和10年前後に至つて、我が化學工業は、遂に歐米の壘を摩するに至つたのである。人造絹絲、ガラス、セメント、セルロイド、ゴム製品などは、世界第一位又は二位、三位を占め、多量の輸出をさへ見るに至つたのである。

併し我國化學工業の内容を見ると、從來、凡そ三個の缺陷があつたやうで

ある。即ち第一には、高級品、特種品の製造が無く、第二には化學工業用機械装置の製作が充分で無く、第三には我國独自の研究發明が少なかつたのである。併し之等の缺陷は、化學工業の歴史の極めて浅い我國としては、止むを得ぬ事であるが、幸にして、斯業關係者の研究努力によつて、今日では高級品、特種品も難なく生産され、機械装置も殆ど全部我國で製作し得られ、又我國の研究に成る独自の工業が續々として勃興するに至つたのである。

(3) **化學工業の使命** 化學工業は以上の記述から想像し得られる如く、我々日常の必需物資を製産する工業である。衣に於ては、天然繊維の精製及び加工を初め、人造及び合成繊維の製造、染料の製造、染色等を行ひ、食にあつては、食鹽、砂糖、醬油、味噌、酢、酒類等を製造し、食品の加工及び調理を行ひ、住に於ては、セメント、煉瓦、ガラス、塗料等を製造する。

併し化學工業の製品は衣食住に直接必要な物資に限らない。食料増産に必要な肥料と農薬、文化の傳達に必要な紙とインキと寫真材料、交通の發達に必要な自動車、飛行機の方法である鐵、アルミニウム、可塑物、ゴム、液體燃料等を初めとして、爆薬、醫薬、洗剤、接着剤等幾十百種の物品は化學工業の製品である。

化學工業は文化の進展と共に益々重要となつて來るが、從來、主として天然物の採取、抽出、精製、加工等に限られてゐたのが、近年では、天然物そのもの又はその代用品を人造又は合成し、更に進んで天然に類例を見ない物資を人造又は合成するに至つた。而もその原料には産出豊富で而も從來無價に値等しかつたものが用ひられるに至つた。例へば空氣中の窒素と水の水素とからアンモニアを合成して肥料を作るとか、石灰石と石炭とから炭化石灰を作り、それからアセチレンを作り、更にそれから醋酸、アセトン、アルコール、ヴィニル纖維、ブタジエン・ゴム等を作るとかはその一例である。

化學工業は、その基礎となる化學の發達と相俟つて、今後益々發達するであらう。無より有を生む事は出来ないとしても、無用のものを有用化し、我々の生活を豊富にし、向上せしめ、各種各様の物資を生産するに至るであらう。

第2節 化學工業の分類

化學工業の種類は極めて多数に互つてゐるが、之を分類すると大略次の如くである。

(1) **製品の種類による分類** 化學工業は一般に其の製品の種類によつて分類する。先づ無機化學工業と有機化學工業とに大別し得られるが、更に之を製品別に分類する。その分類は、本書に於て採用してあるので、章別の目次を参照されたい。

併し製品の複雑化によつて製品別分類では、不徹底の點がある。即ち製品は異なるが、同一の目的に使用されるもの例へばセルロイド、ベークライト、ガラス等の如きは之を一括して可塑物工業と云ふ事が出来るがかうした考へで分類すれば可塑物工業、寫真化學工業、調味料工業、食品工業、電氣絶縁物工業等が擧げ得られる。

(2) **製造方法による分類** 次に化學工業に使用される製造方法は千差萬別であるが、製造工程中の最も重要な部分に就て見ると、そこに共通點の見出される場合が多い。之に依て分類すると次の種類がある。

(a) **窯業** 窯業は主反應を窯の中で、高熱の下で營むものであつて陶磁器、ガラス、セメント等の製造は之れに屬する。窯の築造と操作とが最も重要で、之が全工程の中心をなしてゐる。

(b) **電氣化學工業** 電氣化學工業は製造の主反應を電氣を用ひて行ふ

ものであつて、更に電気分解、電気爐等に區分される。但し電気化学工業と云つても、化学的見地から見ると、其の内容には相當著しい差がある。

(c) 高壓工業 高壓の下で行ふものであつて、アンモニア合成、メタノール合成、分解ガソリンの製造、石炭の液化等は之れに屬する。高壓反應器の製作と運轉とが此の種工業の生命である。

(d) 接觸工業 接觸工業は觸媒を使用して、反應を促進せしむるものであつて、亞硫酸の酸化による硫酸の製造、アンモニアの酸化による硝酸の製造、脂肪油の水素添加による硬化油の製造等は之に屬する。但し高壓工業の多くは、觸媒を使用するので、接觸工業に入れる事が出来る。

(e) 醱酵工業 醱酵工業は酵素を利用する工業であつて、麥酒、日本酒、葡萄酒等の酒類及酒精、アセトン、ブタノール等の製造が之に屬する。尤も酵素作用は接觸反應故に、接觸工業と云つてもよい。

(f) 膠化工業 膠化工業とは少しく無理な言葉であるが、膠化處理により膠質物を作るものであつて、セルロイド、ガラリス、ゴム、ペークライト等の製造は之れに屬する。

尙此の外に種々の工業を分類し得るが、上記の種類の様は特殊性の最も著しいものである。

(3) 製品の商品價值による分類 化学工業は、その製品の商品としての價值によつて、原料工業、中間品工業、製品工業に區別する事が出来る。

木材から分離採集するパルプは、紙、人造絹絲を初め纖維素工業の原料であつて、パルプのまゝでは我々の直接の役に立たない。パルプ製造は原料工業と稱すべきである。然るに紙、人造絹絲は我々の日常生活に於て直接使用されるもの故に、製品と稱し得べく、其の製造は製品工業である。然るに纖維素を原料として硝酸纖維素を作るとすると、此の物はそのまゝでは實用に

ならぬが、火薬、セルロイド、ラッカー等の直接原料で、一種の中間物と稱し得べく、其の製造は中間品工業である。而して火薬、セルロイド、ラッカー等は製品工業である。又アンモニアはそのまゝでも用途があり、硫酸も亦そのまゝで用途がある。併し兩者から作られる硫酸は、肥料として直接需要される。アンモニア、硫酸の製造は原料工業と云ひ得べく、硫酸の製造は製品工業と云ひ得られる。

一般に原料工業は不安定と云ふ事が出来る。それを原料とする製品工業が、販賣の時は、原料工業は、製品工業を制する事が出来るが、製品工業が不況になると、原料工業は製品工業に死命を握られて了ふ。されば原料工業は一般に製品工業に附帯して經營されるのが良いが、併し經濟上から、常に必ずしもそれが有利とは考へられない。

(4) 抽出及變質工業 次に化学工業は抽出と變質とに分類出来る。抽出とは天然に産出する物質を、化学的本質を變化せしむる事なく、純粹に取り出す場合を云ひ、海水から食鹽を取り、甘蔗から砂糖を抽出し、穀類から澱粉を採集し、種子から油脂を抽出し、木材から纖維を分離する如きは、其の例である。之等の場合には、抽出しやうとする目的物には、何等の變化も起させないで、目的物と混在又は結合する不純分を化学的處理と物理的操作とによつて除去する。

變質とは少しく無理な言葉であるが、こゝでは物質を化学的に變化せしめて、新しい物質を作る場合を云ふ事とする。亞硫酸ガスと酸素とから硫酸を作り、硫酸と硝石とから硝酸を作り、硝酸と硫酸と綿とから硝化綿を作り、硝化綿と樟腦とからセルロイドを作る等は、凡てその例であるが、更にコールタールから染料を作り、テレピン油から樟腦を作り、水素と窒素とからアンモニアを作り、石炭と水素とからガソリンを作る等も亦その例として挙げ

得る。

變質化學工業は、抽出化學工業に比すれば、時代的に新らしく、技術的に難かしい。殊にその中でも、一種又は二種以上の分子量の比較的小さい化合物から、分子量の比較的大きい化合物を作る合成工業は、最も難かしいとされてゐる。併し合成化學工業は、化學工業の華とも云へる。

第3節 化學工業の要素及分布

工業の發達には種々の條件が必要であるが、殊に化學工業の發達に於ては下記の如き條件が必要である。

(1) 原料 工業には原料が入用である。従て原料の産地に其の工業を営む事が有利である。併し今日の如く交通が便利な時代には、原料地に工業を起す事が必ずしも有利ではない。原料以外の他の條件によつても工業の分布は支配される。併し原料地に工業を営む事の有利な場合は、今日に至つても尙少なくない。

甘蔗は製品の蔗糖に比し、約10倍の重量がある上に、腐敗し易く、糖分を失ひ易いので、之を遠隔の地に運搬し難い。従て製糖工業は甘蔗の産地に営むのが常道である。現に甘蔗栽培に適する南方アジアでは其處で粗糖を作るか、耕地白糖を作る。然るに精製糖工業は粗糖を原料とするもの故に、必ずしも甘蔗産地に設くる必要がない。粗糖の運搬は精製糖に比し、特に不利な點もないので、之を都會地に運搬し、其處で精製するのが却て有利である。勿論そこには關稅關係等もある。

又パルプ工業も、木材の産地に営むのが有利である。パルプを作るにはその約3倍量の木材が入用であるが、木材を運搬するよりは、パルプを運搬した方が有利である。又木材の産地には一般に豊富な水力があつて、パルプ工

場の運轉に便である。又亞硫酸法を行ふ場合、其の原料の石灰石、硫化鐵等も、木材産地の附近に産出するが多い。そうした關係で我國のパルプ工業は、主として北海道、東北等の森林地方に發達してゐる。

(2) 製品 製品が直接都會地で消費される種類の化學工業は、從來都會地に接近して設立されてゐる。例へば石鹼、塗料、菓子、一般食品等の製造は、都會地附近に営むのが便利であつて、現に之等工業の大部分は、東京、大阪等大都市の附近に存在してゐる。都會地に近い時は、單に製品の搬出に便利なばかりでなく、製品の廣告宣傳にも都合がよい。

(3) 水 化學工業には麥酒、人造絹絲製造の如く、作業水として多量の純水を要する種類が多い。作業水とは、製品の一成分となり、又は製造工程中に反應に参加する水である。之等の種類の工業は、從來、淨水を豊富に得られる河川の沿岸に設立されてゐる。例へば人造絹絲工業の如きは、多くは琵琶湖畔を初め、關西、中國地方の川畔にある。尤も最近には河川沿岸が手狭となり、豊富な地下水がある地方にも設立されるに至つた。尙化學工業では、作業水の他に冷却用其他に多量の水を要する。此の場合の水質は作業水の如くやかましく云はなくともよいが、併しなるべく清純で低温な事が望ましい。

河川の沿岸に工場を設くる際には、其の水の取り入れ場處に就て、慎重に調査する必要がある。河口から一里又はそれ以上の上流に水源地を設けるのが安全である。海に近すぎると、河川にさし込んだ海水が河川の底に溜り、工場水の鹽分を大とする危険がある。

尙水質の如何を見る必要がある。各工業に依て夫々多少の相違はあるが、概して淨水なるか、又は容易に淨水となし得るものでなくてはならない。一般に河川の水の硬度は低いが、地下水には甚だしい硬水があるから、注意を

要する。但し硬水を軟化する事は容易に出来る。

化学工業の中には、多量の废水を出す場合があるが、其の廃棄方法に就て調査考究をなす必要がある。殊に魚貝に有毒な成分を含む废水の場合には、中和、濾過其他の方法で之を処理し、無害のものとなす必要がある。

(4) 動力、燃料及電力 動力としては蒸気、水力、電力が用ひられるが、その何れを便利とするかは工業の種類によつて異なる。碎木パルプ工場では、従来碎木機の運轉に水力を用ひてゐるが、此の際には水力の豊富な地方が有利である。幸に森林地帯には水力が多いので、パルプ工業は動力と原料とを其の場所で同時に得る事が出来る。製鐵工業は多量のコークスを要するので炭田地方に設けるのが有利である。尤も此のコークスは燃料と云ふよりは還元剤で一種の助剤である。勿論鐵鑛石の産地に設ける事も有利であるが、鐵鑛石を他地方から運搬する場合には、炭田地方に設けるのが有利であらう。

電氣化学工業は原則として電力の安價な地方に設立される。電解苛性ソーダやカーバイド工業は電力の安價な地方に勃興してゐる。最近では水力電氣会社が、過剰電力の消費策として、化学工業を兼營する傾向が著しい。

尙電力に關しては、近年自家發電を行ふものが多い。人造絹絲の大工場にては、多大の電力と蒸氣とを必要とする。従來は電力を購入するを例としたが、最近では、ターボゼネレーターを設置し、之に高壓蒸氣を送入して、發電し、タービンを通る低壓の蒸氣を、作業蒸氣として工場に送り、加熱、乾燥等に使用する例が多い。蒸氣に二度の務めをさす譯であるが、之れだと石炭の安い地方が有利である。

(5) 氣候 化学工業の中で高温又は低温を使用する場合には、特に加熱又は冷凍装置を用ふる故に、氣温の影響は重要でない。併し常温で作業

する場合には大氣の温度は相當著しい影響を與へる。例へばヴィスコース人造絹絲の製造では、其の多くの工程に 20°C を用ふる。本邦で一年を通じてこの温度を保つには、冬期は加温し、夏期は冷却する必要があるが、僅少な加温及び冷却で事足れば最も有利である。従て本邦では關東から關西、中國に至る間の氣温が最も有利である。併し亞硫酸パルプ製造にあつては、亞硫酸ガスの溶解量は低温な程大となるので、氣温の低い北海道、東北地方がむしろ適當してゐる。氣候は重大な條件ではないが、工業の種類によつては考慮して置く必要がある。尙多量の水を使用する工業にあつては、寒地では其の輸送及使用中に氷結を起し、不便を生ずる事もある。

(6) 交通 交通の便が工業の經營に重要である事は勿論であつて、鐵道、トラック道、港灣に近接して工場が設けられれば最も有利である。

(7) 他の工業との協力 化学工業には種々の原料を要する。原料工業と接近して製品工業を設ける事は勿論有利である。ソーダ工業に隣接してヴィスコース人造絹絲工業を設ければソーダの搬入は非常に便である。

(8) 勞力 勞力の必要量は、工業の種類で異なるが、多數の職工を要する人造纖維工業の如きは、勞力の供給如何を考慮する必要がある。

第 4 節 化学工業の組織

従來の化学工業は、多くは一種の製品を製造するに過ぎない。例へばセルロイド工業では、硝酸は之を硝石と硫酸とから自己工場で作るとしても、硫酸は之を購入し、硝酸と硫酸と綿とから硝化綿を作り、之れからセルロイドを製造する。

然るにセルロイドの製造高が増加すると、硝酸はアンモニアの酸化で作られ硫酸は之を自己工場で製造するのが有利となる。そうするとアンモニアの合

成を行ふ事が更に有利である。此の場合過剰のアンモニアは、之を硫酸に利用する。

他方アンモニア合成工業を見るに、其の生産するアンモニアは原則として硫酸とするが、その一部を酸化して硝酸となす事は容易であり、硝酸が出来れば、硝化綿を作り、セルロイドを作る事も容易である。

以上の如くして、セルロイド工業も合成アンモニア工業も、其の原料を自給し、製品の利用を行ふとなると、結局同一の組織となるのである。

更に上記の事業を中心として、之に関連する諸事業を經營するとするとその組織は如何様にも多角化し得られ、規模は廣大となる。

硝酸が出来れば、硝化綿の外にニトログリセリンを作り、ダイナマイトを製造する事が出来る。ダイナマイトに必要なグリセリンは、脂肪油の分解で出来るが、その脂肪油として魚油、大豆油を使用すると、之を先づ水素で硬化し、硬化油となし、次で之を分解し、一方にグリセリンを作り、他方に石鹼を作る事が有利と考へられて来る。然るに石鹼の製造には苛性ソーダが必要である。依て之を食鹽の電解で作る。其の際過剰の苛性ソーダを得れば、之れと纖維素とからアルカリ纖維素を作り、之れに二硫化炭素を加へ、スコースを作り、人造絹絲を作る事も出来る。そして食鹽の電解で出来る鹽素からは鹽酸其他を作る。更に大豆から油を搾出した残りの蛋白質は、膠着劑、可塑物の原料とし、或は鹽酸で分解しアミノ酸とし、調味料を作る。鹽酸は鹽素と水素とから合成する。

硫酸の原料にする硫黄は、之を自製し、硫酸の製造に用ふる外に、硝酸纖維素、ニトログリセリンの製造に用ひ、人造絹絲の凝固浴に用ふるが、更にH酸其他を作り染料の原料とする。染料の主要原料の中間物はコールタールから作るが、それを得るには石炭乾溜を行ふ。その際ガス、コークス、アン

モニア水、コールタールを得るが、アンモニアは硫酸に用ひ、コールタールからは染料の外に尙可塑物、醫藥品等を作る。ガス、コークスは燃料に用ふる外に、コークスからは水性ガスを作るもよく、又水素と一酸化炭素とを作り、之からメタノール、又は液體燃料を合成するもよい。

尙進んでは纖維素の應用を進め、醋酸纖維素の製造を行ふ。之に要する醋酸はアセチレンから合成する。アセチレンはカーバイドから作り、後者は石灰石と石炭とから作る。尙アセチレンからはアセトン、ヴィニル樹脂、合成ゴムを作る。又醋酸纖維素からは、塗料、フィルム、人造纖維を作る。

以上の如くして多角化する結果を表示すると圖 101 の如くである。

化学工業は、それに必要な原料を製造し、その製品を原料として第二次、第三次の製品を製造し、原料の自給、製品の自家應用を行ひ、尙副産物の利用處理を行へば、いかやうにも多角組織となす事が出来る。

多角組織には、當然の事ではあるが、作業の連絡と伸縮とが必要であり、之を圓滑に行ふ爲めには、卓越した技術的才能と經營的手腕とが必要である。併し完全な統制が行はれれば、單一組織に比して、次の如く多くの利點があるであらう。

1. 原料及び中間品を自給する故に、之が生産を調節し、品質を自由にする事が出来る。
2. 副産物、廢物、過剰品を有利に利用し又處分し得られる。
3. 經費を節約し得られる。
4. 大資本となる故、優秀技術者を多數招備する事が出来、綜合研究を行ひ得られる。

併し多角經營にも自から限度がある。その内容があまり多種多様に互り、

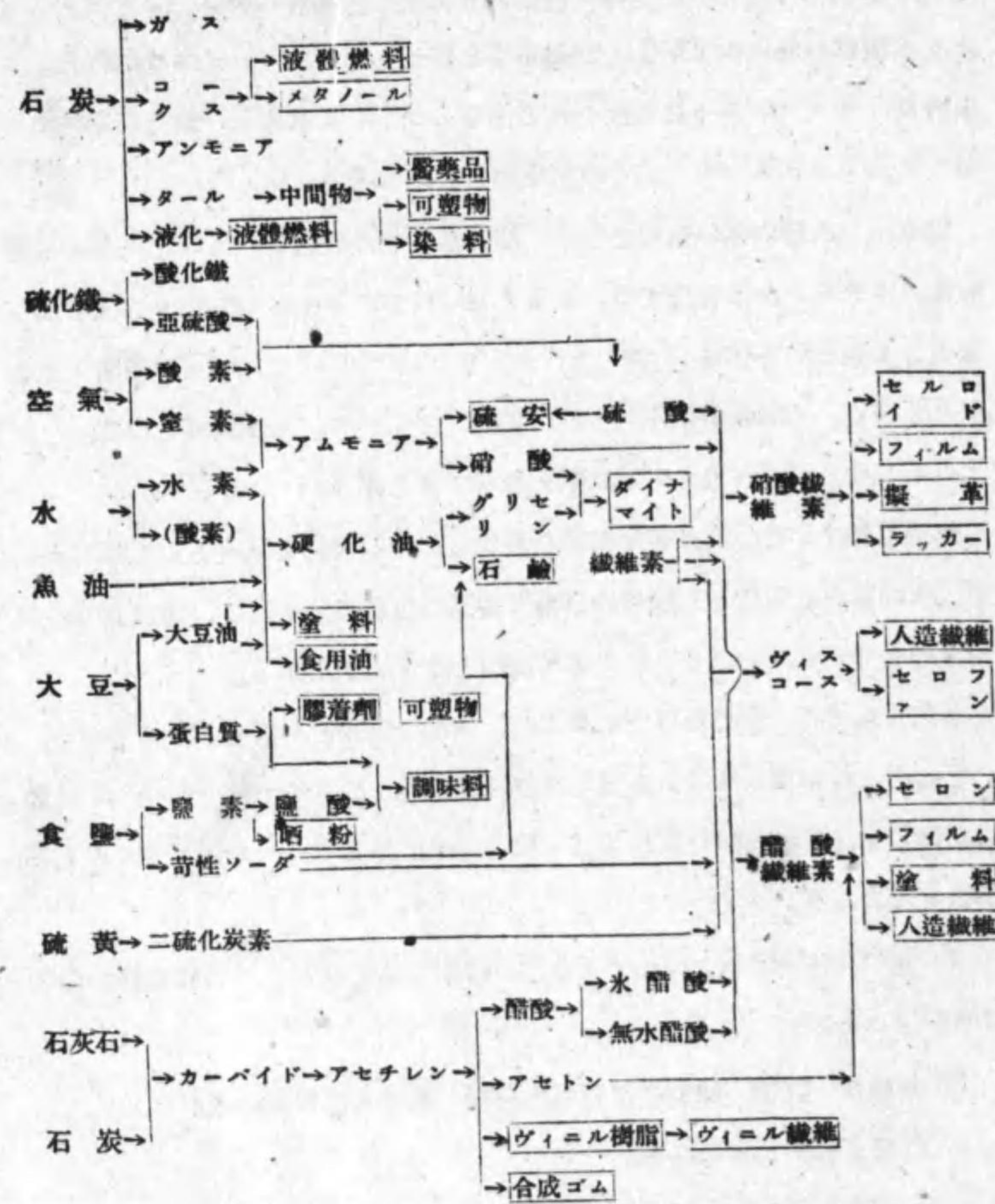


圖 1.1 化學工業の多角組織系統略圖

その各々が大規模となつては、統制が取れ難くなり、時には混亂に陥るであらう。多角經營も、その内容が相互に關係ある種類に止めるのが安全である。

第 5 節 化學工業の技術的管理

凡ての工業がそうであるが、化學工業に於ても、品質が優良で一定した製品を安價に製造する事が必要である。之が爲めには、原料、中間製品、製品の試験を行つて、製造を化學的に管理すると共に、製造を出来る限り機械化する事が必要である。

原料の品位は、直接製品の品位を決定する。悪い原料から良い製品を作るのが、技術の誇であり又目的の一ではあらうが、現在の所、實際工業に於ては、一般に良い原料でなければ良い製品は出来ない。良い品は良い原料での謔には、間違がない。例へばソルバー法のソーダ製造に於て、不純な食鹽を用ひたのでは、製造工程も圓滑に行かず、優良な製品も得られない。又人造絹絲製造に於て、原料の纖維素が分解したものであつては、如何に苦心しても、強い絲は出来ない。而して分解した纖維素は、現在の學問技術では、之を元の純正な纖維素に戻す事は出来ない故に、纖維素としては、出来るだけ純正なものを選ばねばならない。

工場に於ては、原料に就て一定の標準を制定して置くがよい。勿論此の標準は、單に技術の上からばかりでなく、經濟的觀點からも考へねばならぬ。例へばヴィスコース人造絹絲の原料に用ふる苛性ソーダは、純度の高いもの程良いが、今日の苛性ソーダ製造の技術では、特別の方法を講じない限り、NaOH 97% 以上のものは得悪いので、之を苛性ソーダの品位標準とする。苛性ソーダ 100% のものが最も良い事は云ふまでもないが、斯る最高品位

のものは高價であつて、使用し得ない。純度の高い事が價格の高い事を償ひ得ないのである。

原料の品位が標準規格に達せぬ時は、之を使用しないが良い。併し場合に依ては、作業條件を変更して使用し得る事もあらう。尙原料の品位が常に一定である事が、製造上極めて必要である。其の品位が常に變動すると、製造工程は混亂に陥り、製品の品質も一定し得なくなる。

中間製品の試験は極めて必要である。殊に製造工程の多い工業に於ては、重要な工程毎に中間製品を取つて、其の化學的乃至物理的試験を行ふべきである。而して豫め制定して置いた標準品位に合致するものゝみを、次の工程に移すべきである。標準に合致しないものは、前工程へ戻すか、その出來ないものは、技術者の判断によつて、次の工程に適當な変更を行つて作業する。但し斯る場合の製品は、多くは品質が低級である。尙中間製品の試験は、中間作業が適當に行はれてゐるかどうかを知る上にも必要である。

製品の試験は殊に嚴密に行はねばならぬ。之には製品の種類に應じ、化學的、物理的、機械的、藝術的と云つた種々の試験を行ふ必要がある。而して合格品のみを市場に出す可きである。不合格品を誤間化して市場へ送る如きは、一時の損失を免れ得るとしても、結局信用を失墜し、多大の損失を招く事になる。

不合格品の出た場合には、其の不合格となつた原因を徹底的に探究し闡明し、再び誤謬失策に陥らないやうにする。其の際に中間製品の試験結果が役立つのである。一般に製品の生ひ立ちの記は、一目瞭然となし置くを可とする。原料から最後の製品が出來るまでの間の數々の中間製品の性質及びそれが作られた時の條件は、之を出來るだけ明瞭となし置くべきである。

次に化學工業は、其の製造を出來得る限り機械化するを可とする。機械裝

置は一面に於ては、人力を代行し、大量生産を行ふを目的とするが、他面に於ては、製品の品質を向上せしめ、之を一定となすを目的とする。例へばセメントに用ふる粉碎機の如きは、人力による粉碎を代行し、大量生産を行ふものであるが、更に人力では企及し得ない微粉末を作り、品質の向上と一定とを達成せしめる。

併し機械装置の中には、人力の代用として用ひられる以上に、重要なものがある。粉碎機は、之を缺いても、人力で或る程度の粉碎を行ひ得るが、アンモニア合成に用ふる高壓反應管、人造絹絲の紡絲に用ふる紡絲機の如きは人力を以て代用し得ない。之を缺く時は、之等工業は成立し得ない。

化學工業に於ては、原料の搬入から製品の搬出に至るまでの全作業を機械装置によつて機械化し、且つ自動連続式となし、其の間、人力又は人意を挟む餘地なからしむるを理想とする。之によつて大量生産と品質の向上統一とが初めて完全に達せられるのである。さうなると化學工業は機械工業の一種と見做してもよい譯であるが、之れやがて近代化學工業の特徴と云へるのである。近代化學工業は化學と機械學とが渾然融合して一體となつたものでなくてはならない。

更に最近に至つては、中間製品の自動連続試験法が研究されつゝある。作業が機械によつて連続的に行はれる以上は、中間製品を一々採取し、長時間を費して試験してゐたのでは間に合はない。依て製品が機械から機械へ移る間、又は機械の中を動く間に、試験しなくてはならない。

第6節 化學工業の研究

化學工業は凡ての工業の中で、最も學問的であり、技術的であり、而して變化進歩の激しいものである。化學工業は常に變化し一時も固定しない。従

て化學工業は、學問技術を基礎とし、學問技術によつて運轉されねばならないが、更に直接間接に、學問的並に技術的に不斷の研究が行はれねばならない。

化學工業は、其の製造法に於て、常に改良改善が行はれ、化學的操作ばかりでなく、それに用ふる機械装置も不斷に進歩する。工場としては、他の工場に引きずられるやうな事なく自から改良進歩して行かなくてはならない。併し現在の製造法に就て常に改良進歩を心掛くる以上に、更に現在の製造法を離れて、全く新しい見地から、新方法の有無に就て研究しなくてはならない。化學工業は屢々根本的に改革されるものである。例ば硝酸製造に就て見ると、従來の方法は、智利硝石と硫酸とを熱して、一方に硝酸を取り、他方に酸性硫酸ソーダを得るのであるが、此の化學反應に就ても尙研究すべき多くの問題があり、又其の反應を行はす爐と、之に連結する凝縮装置とに就ても研究すべき多くの事項がある。ガットマン式装置を使用するとすれば、之に就て相當研究すべき問題があり、更に之と比較してハルト式、バレンチナー式其他の諸式の優劣を研究する必要がある。尙一步を進め、硝酸の生成率を少しでも多くし、燃料を節約し、作業時間を短縮するには、爐の構造、凝縮装置の設計を如何に改良すべきかを考究しなくてはならない。實際にそこには多くの研究餘地がある。

併しかうして従來の式にのみ執着してゐてはならない。化學工業の進歩は躍進的である。アンモニアの酸化による硝酸の製造法が、突如として出現し智利硝石法は壓倒し去られたのである。硝酸工場が、アンモニア酸化法を自から發明すれば、理想的であるが、それは必ずしも豫期し得ない。併し硝酸工場は、アンモニア酸化法を直に取り入れて、自己のものとなし得るだけの研究を不斷に持つてゐなくてはならない。

化學工業には不斷の研究が必要であり、化學工業は研究を基礎として、常に新らしく進まねばならない。従て研究室は最も重要な組織である。

研究室は、工場の規模の大小によつて、其の規模を異にすべきは當然であるが、大小何れにしても、必ず常置する必要がある。而して原則としては其の工業と直接關係する事項は勿論、間接の關係ある事項をも研究する。併し作業上に必要な分析試験等は、研究室の仕事とせず、之は試験室の業務とすべきである。

研究に對しては充分の費用を投ずる必要がある。會社の利益の幾割かは研究に支出すべきである。研究は、單に新しい發明を生む爲めばかりでなく工場の技術に正確な理論的基礎を與へ、工場の技術を一般に向上せしむる爲めに必要である。併し研究の成果は研究者の素質、努力にある事を忘れてはならない。

第2章 食 鹽

第1節 總 說

食鹽 NaCl は調味料並に栄養剤として用ひられるばかりでなく、化學工業の原料としても、必要欠く可らざるものである。

食鹽は或種岩石の成分を作つてゐるが、岩石が雨水其他の自然作用によつて分解すると、食鹽は溶解して海中に入り、過去幾億萬年の間に漸次その量を増し、今日では、海水中に約 3% 含まれてゐる。従て海水は食鹽の無限の原料と云へる。併し他方に食鹽は、陸上に於ても岩鹽又は鹹水として多量に産出する。現在食鹽の世界生産高は約 26,000,000 トンであるが、その 1/3 は海水から作られ、2/3 は岩鹽、鹹水から得られてゐる。

第2節 製 造

1. 海水から食鹽の製造

海水の成分は次表に例示したが、之から食鹽を採集するには、水分の蒸發と不純分の分別とが必要である。海水から水分を蒸發する方法には種々あるが、現在専ら用ひられてゐるのは、天日、風力及び燃料である。

(1) 天日製鹽法 本法は天日と風力とを利用し、海水の水分を蒸發する方法で、氣候温暖で、雨少なく、乾燥した地方に適し、地中海沿岸、米國太平洋岸、印度、支那、安南、關東州、朝鮮、臺灣等で行はれてゐる。

海岸に堤防を築き、堤防内に鹽田を作る。その設計は地方により多少異なるが、その一例を示すと圖 2.1 の如くである。

海水成分%

成分 (%)	産地	地中海 フランス海岸	太平洋 サンフランシスコ	瀬戸内海 三 田 尻
比 重		1.026	—	1.026
炭 酸 石 灰		0.01	0.01	—
硫 酸 石 灰		0.14	0.13	0.11
硫 酸 苦 土		0.25	0.18	0.17
臭 化 苦 土		—	0.01	—
臭 化 ソ ー ダ		0.06	—	—
鹽 化 苦 土		0.32	0.35	0.35
鹽 化 カ リ		0.05	0.08	0.08
食 鹽		2.94	2.88	2.73
計		3.77	3.64	3.44

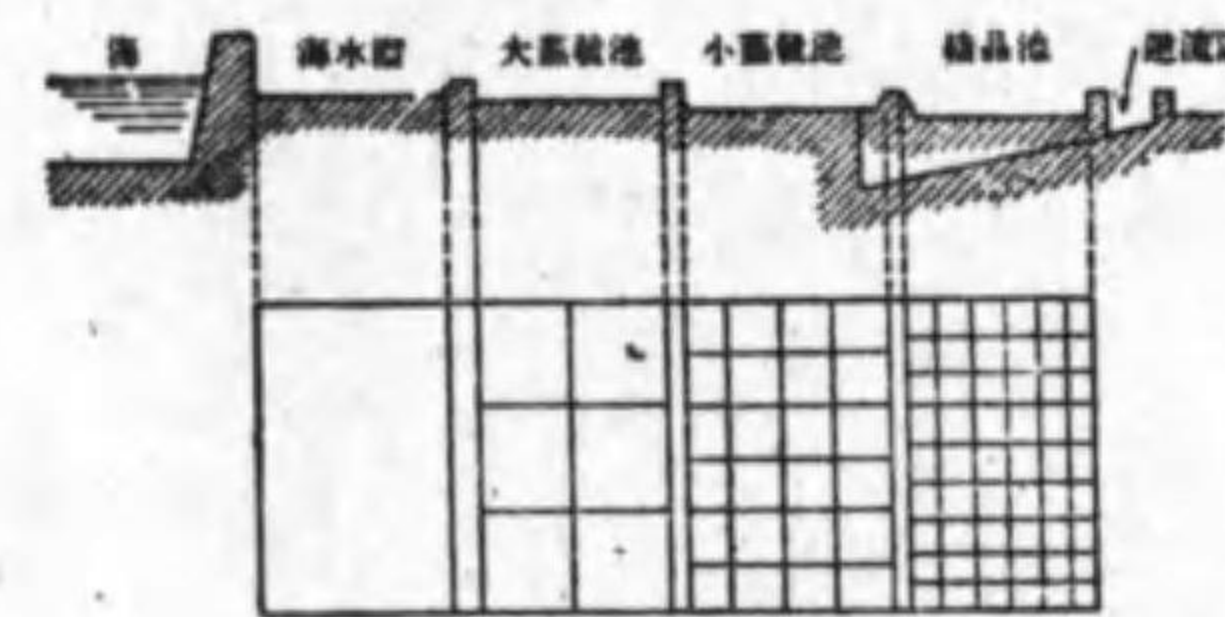


圖 2.1 天日鹽田

満潮の際に水門を開いて海水を海水溜に入れ、一應清澄とした上で、蒸發池へ流し入れる。蒸發池は少くも二個設け、各池に付き約 45 mm の落差を設ける。海水は流るゝに従て天日と

風力とで蒸發濃縮せられ、不純分を析出沈澱する。その状況は鹽田によつて異なるが、大體、海水が海水溜でボーメ 3.5~3.8 度となると、酸化鐵 Fe_2O_3 及び炭酸石灰 $CaCO_3$ が沈澱し、蒸發池に入つて 16~20 度となると、硫酸石灰 $CaSO_4$ が沈澱する。海水はボーメ 24 度となつて結晶池に入るが、此の濃度は飽和鹹水に相當し、25 度となると食鹽の結晶が初まり、27 度で 1 等鹽 (95~97% NaCl)、次で 32 度に至るまでの間に 2 等鹽 (85~90% NaCl) が析出する。こゝまで食鹽の約 80~85% が採取され、天候が良好の時節には、結晶池 $1m^2$ に付き 40 日間に 55~70 kg 得られる。

析出した食鹽は野天に積み上げて乾燥する。その間時々雨に會ふ事もあるが、之が爲め食鹽中のマグネシウム鹽は溶解される。

食鹽が結晶した残りの海水は、元の海水の1/20容積となるがその中にはカリ、苦土、臭素等が含まれてゐる。多くの場合海中に捨て去るが、フランス・ジロー - Giraud 鹽田では、之を更に蒸發し、NaCl

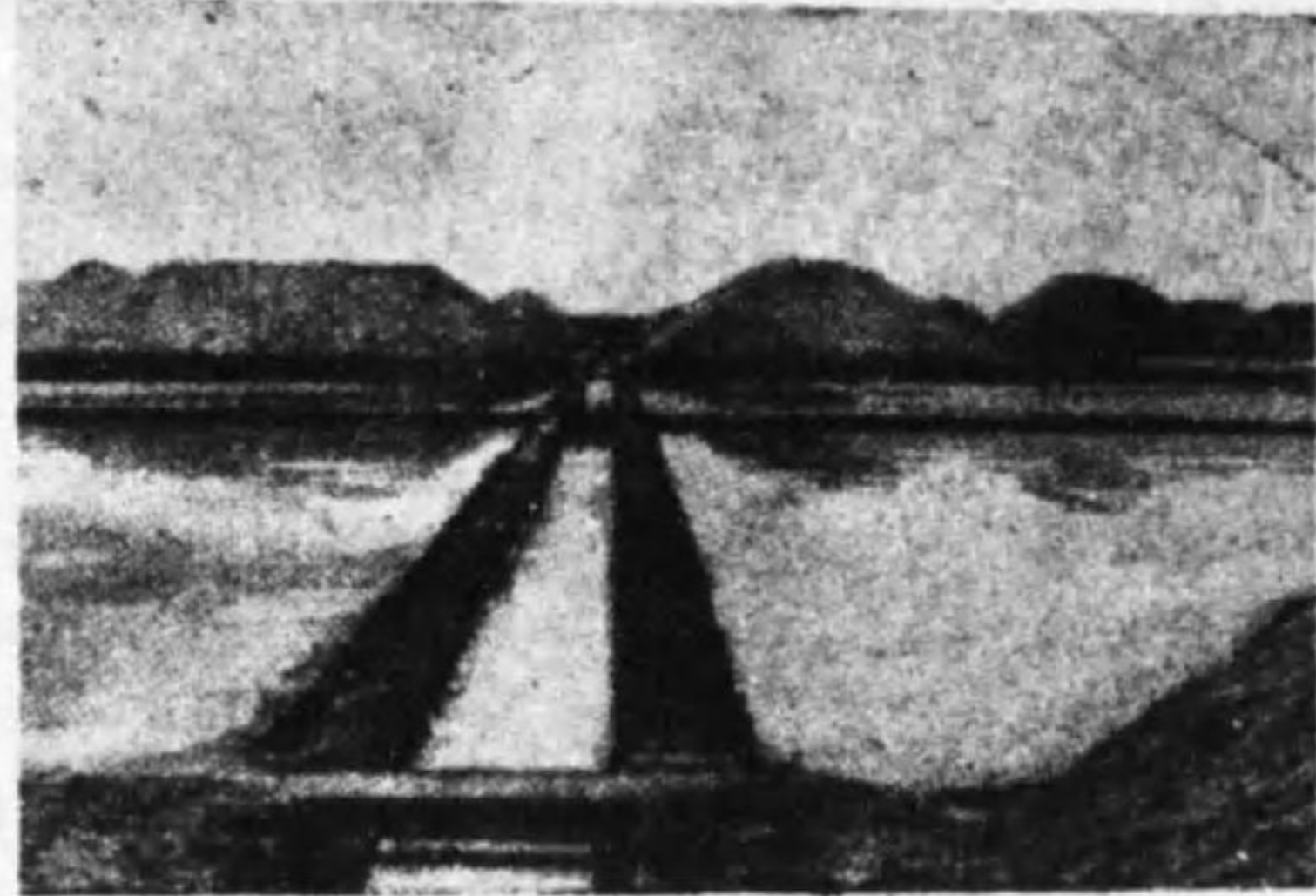


圖 2の2 北アフリカ・イタリー領エリトリア・マッサウ鹽田

60% $MgSO_4$ 、40% から成る混合物を得、これから芒硝を作り、更にカーナライト $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ を作り、これから鹽化カリを作つてゐる。

(2) **本邦鹽田法** 本邦各地は雨が多く温度が高いため、天日製鹽に適さない。従て古來極めて特種な鹽田法が用ひられてゐる。

海岸の平坦な砂地に鹽田を設け、細砂を撒布し、蒸發面を大とし、これに海水を流し込み、毛細現象で砂面に上つて來る海水を太陽熱と風力とで蒸發し、鹽分を砂面に析出させる。4~10%の鹽分が附着した砂を鹹砂と稱し、之を掻き集め、鹽田の中央に設けた沼井と稱する穴に入れ、海水又は薄垂を掛け、鹽分を浸出してボーメ 17~18度の鹹水とし、之を沼井兩側の孔から薄垂壺に集め、更に鹹水溜に送り貯藏する。沼井はこの頃ではコンクリートで造り、その底に根太と稱する枕木を置き、その上に菰を敷く。

鹽田には揚漬法と入漬法とある。前者は鹽田を海面よりも高く設け、海水を之に汲み入れる。後者は鹽田を満潮面よりも低く、干潮面よりも高く設け

海水を水門により取り入れる。瀬戸内海、四國等の鹽田を初め、本邦鹽田の98%は入漬法である。

鹹水溜の鹹水は次で蒸發する。従來行はれてゐる最も普通の方法では、平釜を用ひ直火で熱する。平釜は鑄鐵又は鍊鐵板を銲接して作り、普通に縦2.4~2.7 m、横3.6~4.0 m、深さ約13 cmである。この大きさの釜で、24時間に鹹水 $7.8 m^3$ を處理し、約1200 kgの食鹽が得られる。



圖 2の3 中央開墾丸龜製鹽所

平鍋の温度を鹹水の沸點 $108^{\circ}C$ とすると、微結晶が得られ、約 $60^{\circ}C$ とすると漁用の粗結晶が得られ、約 $40^{\circ}C$ とし數日を要して焚くと更に粗い結晶が得られる。結晶は之を掻き出して居出場に移し、母液を滴下せしめる。母液は苦汁と稱し、硫酸苦土を含み、豆腐の製造で、大豆蛋白を凝固せしめ

る凝固剤などに用ひられる。尙石炭は鹽の 120 % 内外を要する。

最近には平鍋の代りに多重効用式の真空蒸發罐を使用する場合もある。本装置の主旨は製糖の章に述べてある。この際には、結晶と母液との混合物は遠心分離機に入れて分別する。母液は苦汁である。鹹水を蒸發すると、石膏 CaSO_4 が析出して種々の困難を起さしめる。鹹水中の固形分の 80 % は食鹽で、20 % は不純分である。石膏の量は全固形分の約 1 % に過ぎないが、併し蒸發の進行と共に水酸化鐵 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、硫酸ソーダ Na_2SO_4 と共に罐石を作り、蒸發力を妨ぐると共に罐底を損傷する。依て罐石の附着を防止する爲めに種々の化學的又は機械的方法が提案されてゐる。鹹水に鹽化石灰 CaCl_2 や硫酸苦土 MgSO_4 を加へて石膏の溶解度を低め、之を豫め沈澱さすとか、或は罐の中に生ずる罐石の沈澱を機械的に掻き落とすとか、種々の方法がある。併し何れも未だ完全ではない。蒸發法の研究は是非必要である。

(3) 特種製鹽法 上記 2 方法は、比較的大規模な施設を必要とするが、最近、比較的小規模で、云はゞ手軽な海水製鹽法が種々と考案されてゐる。

(a) 電氣製鹽 電熱を用ひて海水の蒸發を行ふ方法で、諸法があるが、一例では、地上と絶縁した容器に海水を入れ、これに 3 本の炭素棒電極を挿入し、數百ボルトの低壓電流を通し、發生する熱で海水を煮沸濃縮する。1t の食鹽を得るに電力 3 萬 KWH 以上を要する。尙發蒸に數千ボルトの高壓電流を用ひ、結晶析出に數百ボルトの低壓電流を用ふる方式もある。又電氣ボイラーを用ひ、それで作った蒸氣で蒸發罐を熱する方法などもある。電氣製鹽は電力低廉な海岸地方で比較的小規模で行はれてゐる。

(b) 風力製鹽法 鐵、木、竹等で作った樋又は管を空中高く水平に設置し、それに竹枝、粗朶を多數に一列に吊り下げる。別に更に高處に設置した槽に海水を汲み上げ、そこから連絡管で上記の水平樋又は管に流し入れる。

水平樋又は管の下面には多數の小孔があつて、そこから海水は竹枝又は粗朶の上に流れ、細流となつて流下する間に風力と日光とで蒸發され濃縮する。濃縮海水は地上に設けたコンクリート溜に集まるが、これを再び高所の槽へ汲み上げ前同様に流下せしめる。これを數回くり返へし、濃縮された鹹水を釜で煮詰める。本法も最後には釜で煮詰めなくてはならないが、場所によつては鹽田法に比して有利であらう。

(c) 結氷法 本法は海水を凍結せしめ、水分を氷として除き、海水中の食鹽を濃縮するのである。本法は冷凍機を使用しなくてはならないが、寒冷な地方では、冷凍機を用ひなくとも、氣温によつて行ひ得るであらう。但し本法では氷の處分が問題となるであらう。

2. 岩鹽及天然鹹水

ガリシャのウィーリッカ Wieliczka、スペインのゴルダン Cordan、ドイツのスタッフルト Stussfurt を初め、北米、南米、英國、支那の各地には地中に結晶食鹽が埋没されてゐる。之を岩鹽と稱する。岩鹽は岩鹽として採掘するが、場合によつては、鑛中に水を注ぎ、鹹水として汲揚げる。鹹水は更に蒸發して食鹽を結晶せしめる。岩鹽には、不純のものもあるが、之は精製する。

又歐、米、亞の各地には食鹽が鹹水となつて沼湖に湛へられ、或は地下に伏在する。之も食鹽の原料に使用されるが、その製造法は簡單である。

本邦には岩鹽も鹹水も發見されない。従て食鹽は之を海水に求める外はない。併し我國には天日製鹽に適した地方が殆ど無く、たとへあつても局部的に過ぎないと考へられる。従て結局は鹽田法又はそれに類似の方法による外はないであらうが、製鹽に関しては一層の研究が必要である。

第3節 性質及用途

食鹽は普通に無色透明の6面體結晶をなし、比重 2.1~2.3、融點 801°C、酒精に不溶であるが、水に溶解する。併しその溶解度は、溶液 100 cc 中の g 數で示すと、0°C で 26.3、50°C で 26.9、100°C で 28.1、107.7°C で 28.4 で、溫度による差が少ない。従て食鹽水から食鹽を結晶さすには、冷却法は無効で、煮詰法によらなければならない。

食鹽は本邦では、專賣法に依つて統制されてゐるが、NaCl 含量 90% 以上を 1 等鹽、85~90% を 2 等鹽、80~85% を 3 等鹽、75~80% を 4 等鹽、70~75% を 5 等鹽とし、5 等級に分けられてゐる。併し此の外に種々の特別鹽がある。(1) 食卓鹽は真空蒸發で得た結晶を篩分けて粒を揃へ、炭酸苦土 $MgCO_3$ を加へて吸濕を防ぎ燻詰としたもの、(2) 精製鹽は真空蒸發で得た食鹽を熱風乾燥し、無水とし、篩分けたもの、(3) 燒鹽は普通の食鹽を燒き鹽化苦土 $MgCl_2$ をマグネシア MgO とし、潮解性を少なくしたものである。又(4) 變性食鹽は、石炭粉、コールドール等を混和し、食用に適せぬやうにしたもので、工業用に充てられる。

食鹽の用途は、次の表で觀取し得られる。

本表の統計はやゝ古いが、最近では、工業鹽の需要増加で、需要高は、年 2,000,000 トン以上に達し、その大半は輸入に仰いでゐる。尙人間が生理上必要とする食鹽の量は 1 ヶ年 6.5 kg と云はれてゐる。

本邦に於ける食鹽用途別消費高 (單位トン)

	昭和 1	7	8
食品製造用			
漬物製造用	244,623	269,284	272,307
醬油	213,365	219,879	213,574
味噌	147,784	132,353	129,131
麵類	16,180	14,664	16,356
小計	621,952	636,180	631,367
魚類鹽藏用	57,144	54,021	563,347
選種	636	452	420
肥料	778	283	276
家畜	5,963	6,404	7,131
獸皮保存	3,316	4,635	4,488
織染	4,758	5,056	4,660
化學工業用			
化學藥品製造用	96,783	378,445	607,541
人造色素	3,637	12,295	36,490
石鹼	2,417	2,962	3,193
其他	305	2,634	2,277
小計	103,141	396,336	649,501
其他	34,284	52,525	43,795
小計	831,972	1,155,892	1,397,985
輸移出用	15,900	2,190	7,886
總計	847,872	1,153,082	1,405,871

第3章 炭酸ソーダ

第1節 總説

炭酸ソーダ Na_2CO_3 は、古くから、世界各處に發見されてゐた。埃及ナイルのリビ砂漠に産出するものは有名で、トロナ Trona と稱へられ、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の組成を有する。又メキシコのアラクセス Araxces、米國カリフォルニアのオーエンス Owens 湖、東アフリカのマガジール Magadi 湖等に産するものも有名である。

之等天然ソーダは、主として可溶性珪酸アルカリに炭酸ガスが作用するか或は硫酸ソーダに水、微生物が作用して出来たと考へられてゐる。その埋藏量は、今後100年間の世界需要を充すに足ると云はれてゐるが、之等の産地は、多くは交通が不便なものと、その品質も案外に不純なものとで、未だ十分に利用されてゐない。

尙ソーダは植物の灰の中に見出される。スペイン海岸の海草バリラ Barilla の灰は10~30%の Na_2CO_3 を含有し、曾て英佛に輸出され、石鹼の原料に使用されてゐた。又南佛、ノルマンディー、スコットランド等でも、海草の灰から炭酸ソーダを得てゐた。併し今では、海草灰はソーダの原料としてよりも、沃度、カリ等の原料として用ひられてゐる。

然るに18世紀末に至り、化學工業が急激な發達を遂ぐるに及び、ソーダの需要は激増し、天然産のもののみでは不足を告ぐるに至つたので、佛國學士院では、1775年に食鹽からソーダを製造する方法を懸賞募集した。之に對して1791年佛人ルブラン Nicolas Leblanc 氏は食鹽と硫酸とから硫酸ソー

ダを作り、之を石灰及び炭と共に熱し、炭酸ソーダを製造する方法を考案し懸賞募集に應じて當選した。そしてオルレアン侯の保護の下に、巴里郊外サンデ= St Denis に日産300kgの工場を建設した。之がソーダ工業の濫觴である。然るに不幸にして、佛國革命が勃發し、同工場は、1793年に閉鎖するの止むなきに至り、ルブランは1806年、窮乏の裡に自盡した。

然るに他方、英國に於ては、從來からの鹽稅が廢止され、ソーダ工業の企業が經濟的に有利となつたので、ムスプラット James Muspratt 氏は、1823年にルブラン法を輸入して、ランカシャーにその工場を設立した。同地方には、石炭、岩鹽、石灰石等の原料が豊富に産出するのでルブラン法は極めて經濟的に操業され、成功を見るに至つた。而してその後、幾多のアルカリ工場が相次で設立され、英國のアルカリ工業は、遂に世界のアルカリ市場を支配するに至つた。

然るにベルギーのソルベー Ernst Solvay 氏は、1861年に、ルブラン法とは全然異り、食鹽水にアンモニアと炭酸とを作用せしめて炭酸ソーダを作る方法を發明し、1863年にベルギーの Couillet に最初の工場を建設した。本法は、之をルブラン法に比すると、硫酸を要せず、鹽酸を副生せず、爐を用ひず、生産費安く、製品の純度高く、極めて優秀なので、急激な發展を示し、世界各國に多數の工場が建設されるに至つた。

ソルベー法の出現により、ルブラン法は大打撃を打け、僅かに苛性ソーダの製造に活路を求めたが、1895年以來、電解苛性ソーダが發展するに及び、苛性ソーダも之に奪はれ、漸次衰退し、1920年以來全く滅亡するに至つた。唯今日では、ルブラン法の第一工程である芒硝の製造のみが、硝子工業の爲めに残つてゐるに過ぎない。

世界の炭酸ソーダ生産高と、ルブラン法、ソルベー法角逐の跡とを見ると

極めて興味深いのが、次表に之を数示して置く。

ソーダ灰世界生産高(トン)
(Te-Pang Hou, Manufacture of Soda, 1933)

年	ルブラン法	ソルベール法	計
1800	0	0	0
1850	150,000	0	150,000
1863	300,000	0	300,000
1865	374,000	300	374,300
1870	447,000	3,000	450,000
1880	545,000	136,000	681,000
1885	435,000	365,000	800,000
1890	390,000	633,000	1,023,000
1900	200,000	1,300,000	1,500,000
1905	150,000	1,750,000	1,900,000
1913	50,000	2,800,000	2,850,000
1916	少量	3,000,000	3,000,000
1923	0	3,500,000	3,500,000
1927	0	4,100,000	4,100,000
1932	0	5,500,000	5,500,000

本邦のソーダ工業は、明治初年、印刷局、造幣局に設置されたルブラン法によつて開始されたが、何れも失敗に終つた。其後、明治28年(1895年)に大阪アルカリ会社が、再びルブラン法を試みたが、之も亦失敗し、明治30年に閉鎖された。本邦に於てはルブラン法は遂に成功を見ずに終つたが、當時歐米に於ては、ルブラン法は既にソルベール法によつて壓倒されておたのであつて、之を本邦に興さうとした事が、本来無理であつた。

斯くして本邦では、ソーダ工業は極めて困難な事業であると見做され、爾來之が企業を試むる者なく、ソーダは輸入に仰ぎ、殊に英國のブラナー・モンド会社の製品を輸入してゐた。然るに1914年歐洲大戦が勃發し、輸入が不可

能となり、ソーダの欠乏を來すや、俄かに之が自給策を講じ、大正5年(1916年)に、旭硝子会社が牧山にソルベール法の工場を建設し、大正6年(1917年)に、大阪の岩井勝次郎氏が日本曹達會社(現在の徳山曹達會社)を設立し、徳山市にソルベール法の工場を建設するに至つた。併し技術が未熟な上に、原料の食鹽が高價だつたので、容易に成功を見るに至らなかつたが、當事者の努力により遂に成功し、第二次世界大戦前には國內需要を満した上に、輸出の餘力をさへ見るに至つた。

第2節 製 造

1. ルブラン法

ルブラン法は、今日既に廢棄されてゐるので、今更講述する必要もないが他の工業との関係もあり、又之をソルベール法に比較し、何故亡びたかの原因を考へるのも興味があるので、その趣旨を述べる事とする。

先づ食鹽と硫酸とを爐に入れて熱し



で芒硝 Na_2SO_4 を作る(芒硝参照)。此の際副生する鹽酸は回収する。芒硝は次で石炭及び石灰石と共に熱して



により炭酸ソーダとする。この燃焼には圖3の1上の如き手焚式反射爐又は同圖下の如き機械式回轉爐を用ふる。手焚式では、三原料をfから上床aに入れ、700°Cに熱し、次で下床bに移し1000°Cに熱する。cは焚口である。機械式では原料をfからaに入れ、焚口cから來る燃焼ガスで熱する。廢ガスはdからeへ出る。dには鍋を置きソーダ液の煮詰をする。

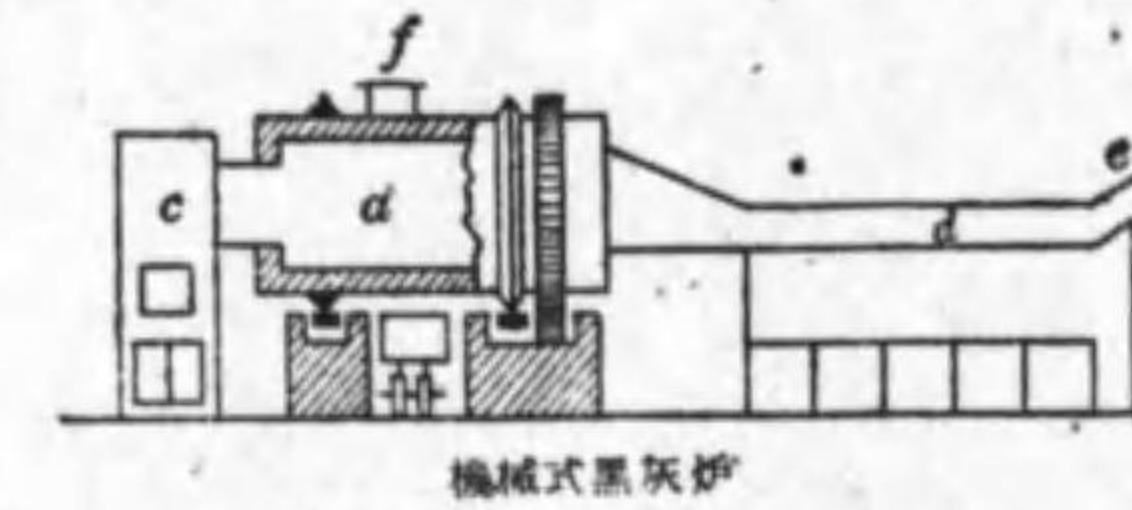
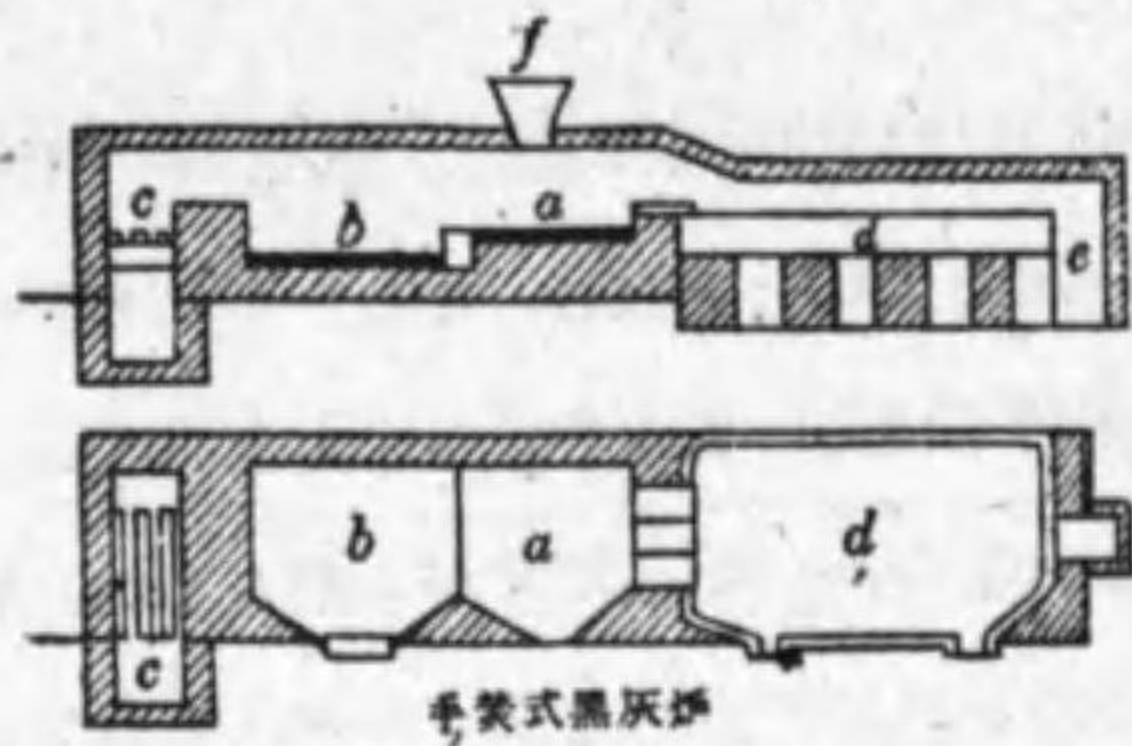
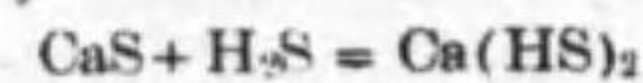
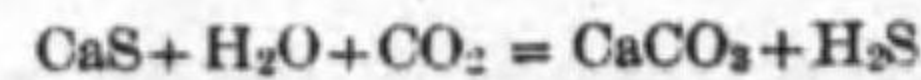


図3の1 黒灰製造爐

を吹き入れ、NaOH、Na₂S等をNa₂CO₃とし、珪酸ソーダ及びアルミン酸ソーダを分解して珪酸及びアルミナを沈澱せしめ、又鐵鹽を硫化鐵として沈澱せしめる。次で浸出液は、之をポート・パン又はテレン・パンにて濃縮し、Na₂CO₃・H₂Oの結晶を析出せしめ、之を反射爐で焼きソーダ灰とする。

炭酸ソーダを浸出した残渣はCaS 30~40%、CaCO₃ 15~20%、コークス 3~8%、Na₂CO₃ 2~3%、H₂O 80~85%から成るが、これから硫黄を回収する。それにはチャンス・クラウス Chance-Claus 法がある。黒灰を泥状とし、數個の鐵槽に送り、石灰窯のCO₂と隣接の槽から出るH₂Sとを吹き入れ



によりH₂Sを作り、その濃度が36~38%に達せば、空氣と混合し、230°C、

熔融物は黒灰と稱せられるが、Na₂CO₃ 36~45%、CaS 27~33%を主成分とし尙炭素、CaO、CaCO₃及Na、Fe、Al等の鹽を含む。之を浸出槽に移し水で浸出する。浸出液はボーメ 80~81度となるやうにする。Na₂CO₃ 17~23%、NaOH 3~6%、Na₂SO₄ 2~3%及び鐵鹽、硫化物等を含む。之をコークスタに送り、その中を流下せしめ、下から空氣及び炭酸ガスを

に熱した褐鐵礦を觸媒とし

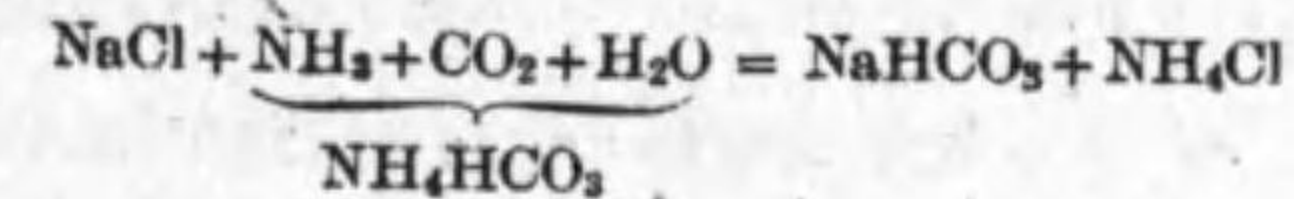


にて硫黄を作る。

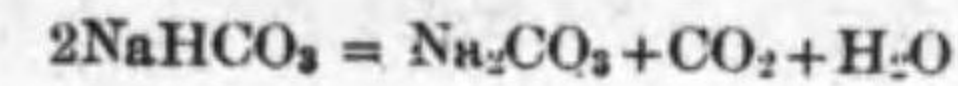
以上で判るやうに、ルブラン法は最初高熱の爐を必要とするが、この爐が破損し易く、又種々の副生物や廢物を生ずるが、その利用回収に費用がかゝり、更に又ソーダも不純になり易い。併しルブラン法は改めて研究して見る必要が全くないとは云へない。新らしい見地から検討して見たら更生の途があるかも知れない。

2. ソルベー法(アンモニア・ソーダ法)

ソルベー法は、食鹽水にアンモニアと炭酸とを作用させ



により、重炭酸ソーダ又は重曹を生成沈澱せしめ、之を濾別し、煨焼し、

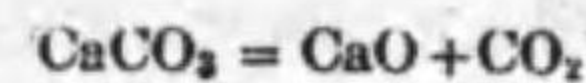


によりて、炭酸ソーダを得る方法で、その主旨は極めて簡單である。併しこの反應を工業的に、即經濟的に成功せしめるには、比較的高價なアンモニアを回収して反覆利用する方法を講ずると共に、全作業を統制する機械装置を設計しなくてはならない。ソルベー氏は實に此の問題を解決したのである。

アンモニアの回収には鹽化アンモニウム溶液に石灰乳を加へて蒸溜し



で、アンモニアを發生せしめる。そして上記の反應に必要な炭酸ガスと石灰とは、石灰石を焼き



で得る。但し重曹煨焼で出る CO_2 も勿論利用する。そして全作業は大體
圖 3 の 2 に示す如く行はれる。

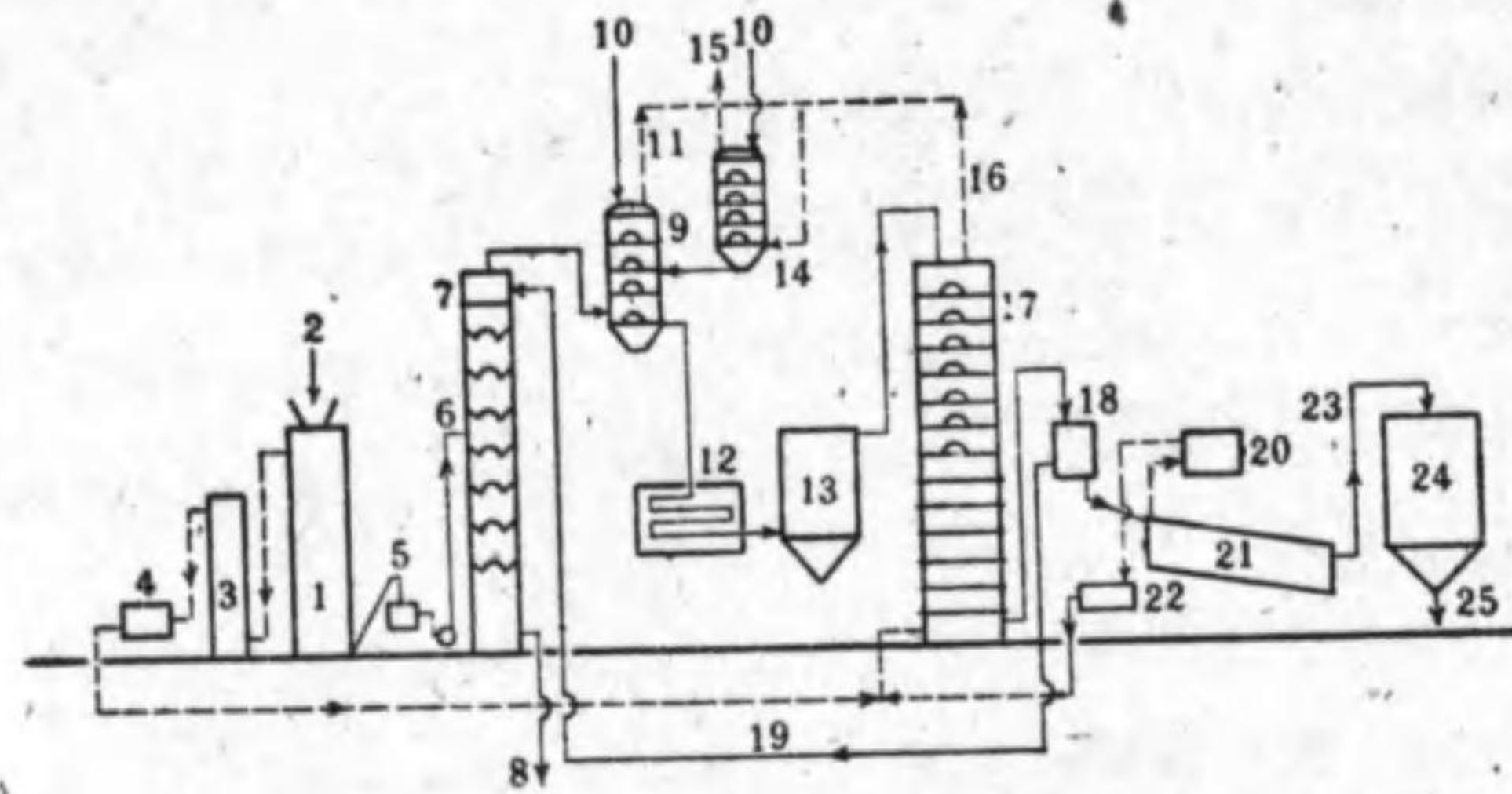


圖 3 の 2 アンモニア・ソーダ法系統圖

1 は石灰爐で、之に 2 から石灰石とコークスとを投入し、燃焼し、炭酸ガスを発生せしめる。ガスは、之を洗滌器 3 に送り、水を注いで冷却した上、壓縮機 4 により沈澱塔 17 へ送る。沈澱塔は炭酸化塔とも稱せられ、上部からアンモニア鹹水を流下し、重炭酸ソーダの沈澱を作らしめる。その母液は鹽化アンモニウムを含む。沈澱と母液とは濾過器 18 へ送りて分別し、沈澱は煨焼爐 21 にて煨焼し炭酸ソーダとなし、エレベーター 23 にて貯槽 24 に送る。煨焼爐 21 で生ずるガスは、アンモニアと炭酸とを含むが、之を 20 で捕集し、壓縮機 22 により炭酸化塔 17 へ送入する。

18 にて得る母液は管 19 により蒸溜塔 6 に送られ、塔頂部の 7 に入り、豫熱せられ、同時に遊離のアンモニアを放出し、塔下部に流下する。他方石灰爐 1 で生じた生石灰を 5 で水を加へ石灰乳となし 6 の中部に送入する。鹽化アンモニウムのアンモニアは放出される。アンモニアは凡て塔頂から出て吸收塔 9 の下部に入り、10 から供給される食鹽水に吸収せられて、アンモニア

鹹水を作り、冷却器 12、清澄貯槽 13 を経て、炭酸化塔 17 へ送られる。尚 9 の排氣 11 と塔 17 の排氣 16 とはアンモニアと炭酸とを含む故に、洗滌槽 14 に送り、10 からの鹹水に吸収せしめ、9 の中段に送入する。最後に 6 から生ずる鹽化アンモニウムはその下端から排出する。

以上はアンモニアソーダ法の操作概況であるが、次に各工程に就て少しく詳述する。

(1) 炭酸ガス及石灰乳の製造 炭酸ガスと石灰乳とは、石灰石を焙焼して作る。石灰爐から出る炭酸ガスは、濃度 25~35%、温度 80°C だが之を水洗冷却し、炭酸化塔へ送り、生石灰は之を螺旋推進機を有する水平圓筒容器に入れ、温水を加へて石灰乳とする。CaO の濃度はその溶液 20 cc に対する $\text{N}\cdot\text{HCl}$ 用量 180~200 cc とする。

(2) アンモニア鹹水の製造 アンモニア鹹水は食鹽水にアンモニアを吸収せしめて作る。食鹽は Mg, Ca, Fe, SO_4 等の不純分が少ないものがよい。之等不純分は、スケールを作り、作業を害し、製品を不純にする。食鹽を精製するには、食鹽水に石灰乳を加へ、 $\text{CaH}_2(\text{CO}_3)_2$ を CaCO_3 として沈澱せしめ、又廢氣を洗滌した炭酸アンモニウム含有の鹹水を混じ、CaO 及 MgO を除く。精製した食鹽水は、清澄槽に貯へ、沈澱を沈降せしめる。

鹹水は NaCl 300 g/l の濃度とし、之をソルベー式吸收塔にあつては、圖 3 の 3 の a から流下し、d からアンモニアを吹き上げる。此のアンモニアは鹽化アンモニウムから回収したもので、炭酸ガスを含む。ア

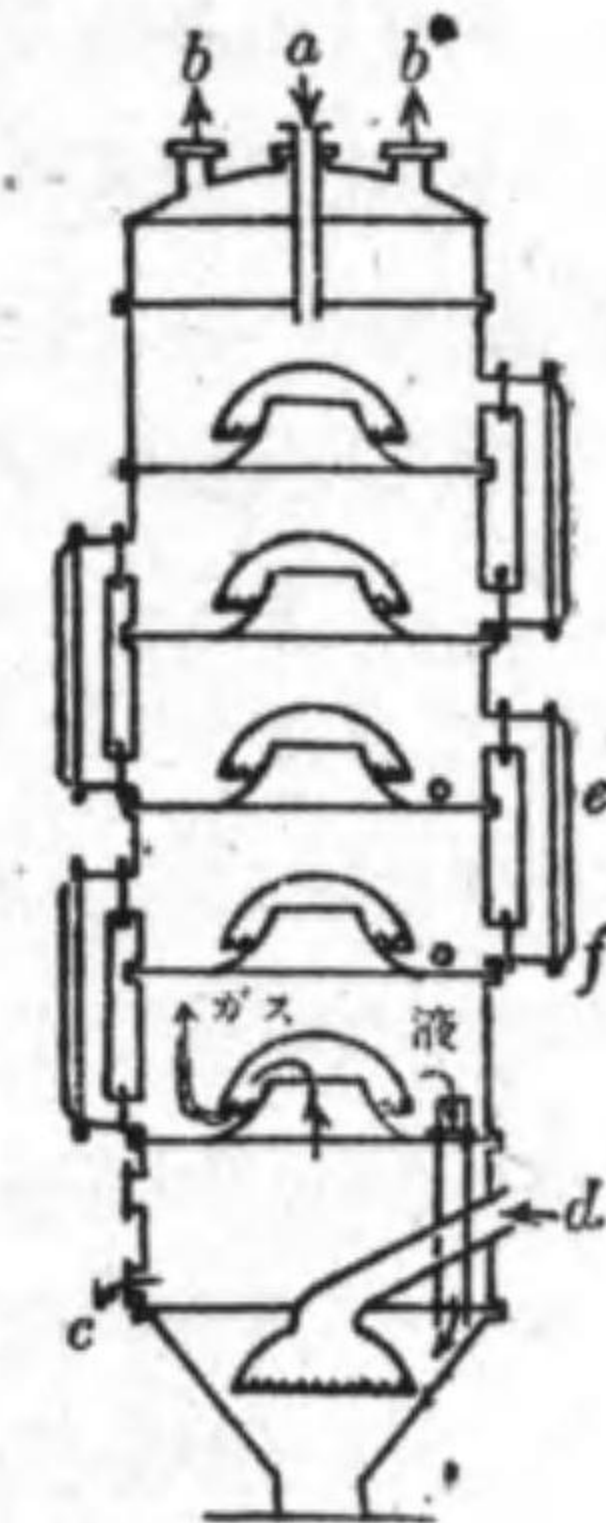
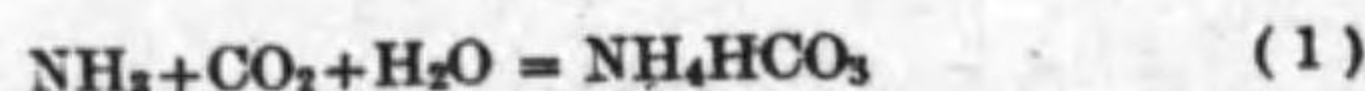


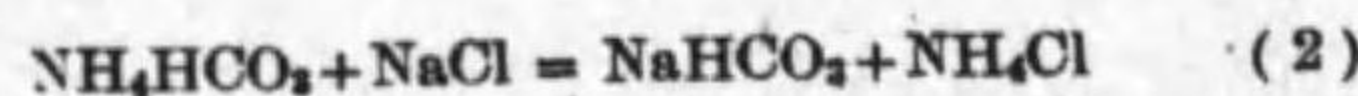
圖 3 の 3
ソルベー式
吸收塔

ンモニア鹹水はcから出る。その組成は NaCl 250~300 g, NH₃ 75~95 g, CO₂ 40~45 g/l を標準とする。但し食鹽の溶解度は 318.4 g/l だが、アンモニアが入ると下る。塔は鑄鐵輪を積み重ねたもので、内部に笠状の氣泡起装置を有する。温度は 68~75°C とする。75°C 以上となると水蒸氣を伴ひ、68°C 以下とならと炭酸アンモニアが管を閉塞する。

(3) 炭酸化 アンモニア鹹水は、炭酸化塔或はソルベータに送り石灰爐及び重曹煨燒爐から出る炭酸ガスと會合せしめ、重曹の沈澱を生ぜしめる。その際最初に



が起り、次に



にて重曹が出来る。従てソルベータの中では (1) は上部で起り、(2) は下部で起る。故にソルベータ二個を用ふれば、最初の塔で (1) を、次の塔で (2) を起さす事が出来る。此の場合、前者を中和塔、後者を沈澱塔と稱する。

ソルベータは圖 3 の 4 に示す如く、一例に於て日産約 50 t の塔は、直径 1.8 m, 高さ 21 m, 下部は 9 段に分れ、上部は 28 段に分れてゐる。アンモニア鹹水は中和の時は 1 から、沈澱の時は 2 から入れ、石灰爐ガスは 3 から、混合ガスは 4 から送入する。塔下部は冷却装置を有し、冷却水は 6 から入り 7 から出る。冷却装置にはコグスウェル式を用ふる。反應物は 5 から出で、不吸收ガスは 8 から出る。ガスは 5~7% CO₂ と NH₃ を含む故に、之を鹹水注加の洗滌槽に送り回收する。二個の塔を用ふる時には第 1 塔で中和を行ひ、之を第 2 塔に移

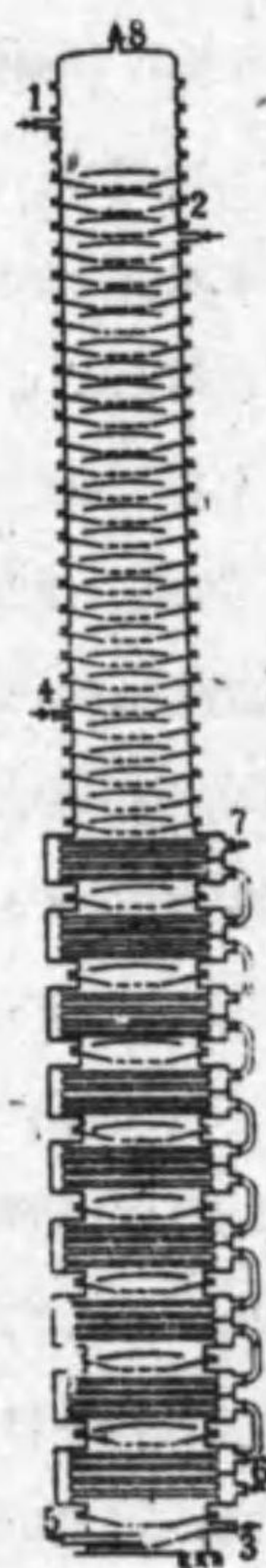


圖 3 の 4
炭酸化塔
(ソルベータ)

し、更に CO₂ を吹き込み重曹を沈澱せしめる。中和塔の温度は 32~40°C とするが、沈澱塔では發熱し 60~68°C になる。併しこれ以上にならぬやう冷却する。

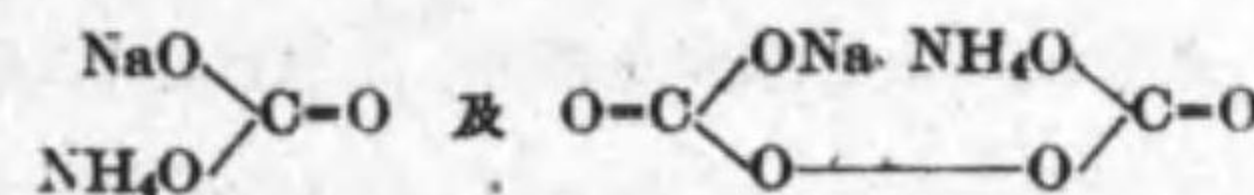
(4) 重曹濾過 沈澱塔で得る重炭酸ソーダの沈澱は、之を濾過して母液と分離する。濾過には圖 3 の 5 の如き回轉式減壓濾過機が専ら用ひられる。



圖 3 の 5
回轉式重曹濾過器

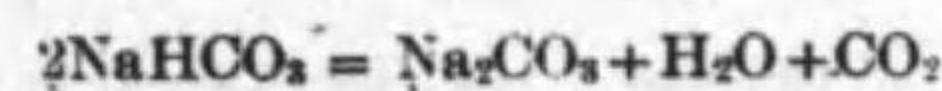
A は回轉圓筒にて、その表面に金網を張り、その下半部を槽 T 中の液に浸して回轉する。筒内を減壓管 S により水銀柱 200~250 mm の減壓とする。液中の重曹は網面に附着して上る故に、之に W から洗滌水を掛け、次で壓搾ロール P で壓搾し、ドクター M で掻き取る。沈澱は洗滌して母液中の NH₄Cl が残らぬやうにする。

NH₄Cl が残ると、煨燒中に重曹と作用し、重曹は食鹽と炭酸アンモニウムとなつて元に戻る。併し洗滌水の用量は出来るだけ少なくし、重曹の溶解を少なくするを要する。ソーダ灰 1 t に水約 0.2~1.0 m³ を用ふる。但し



の如き複鹽となつてアンモニアが残つてはならない。

(5) 重曹の煨燒 上記の方法にて得る粗重曹は NaHCO₃ 約 85% で其外に H₂O, NH₃, CO₂ 等を含むが、之を煨燒し



にてソーダ灰とする。粗重曹 100 kg からソーダ灰約 58 kg を得られる。

煨燒にはテレン爐、圓筒形回轉爐等を用ふる。テレン爐は圖 3 の 6 の如く鐵製であるが、その内面に、重曹又はソーダ灰が膠着し、熱の傳導を不良に

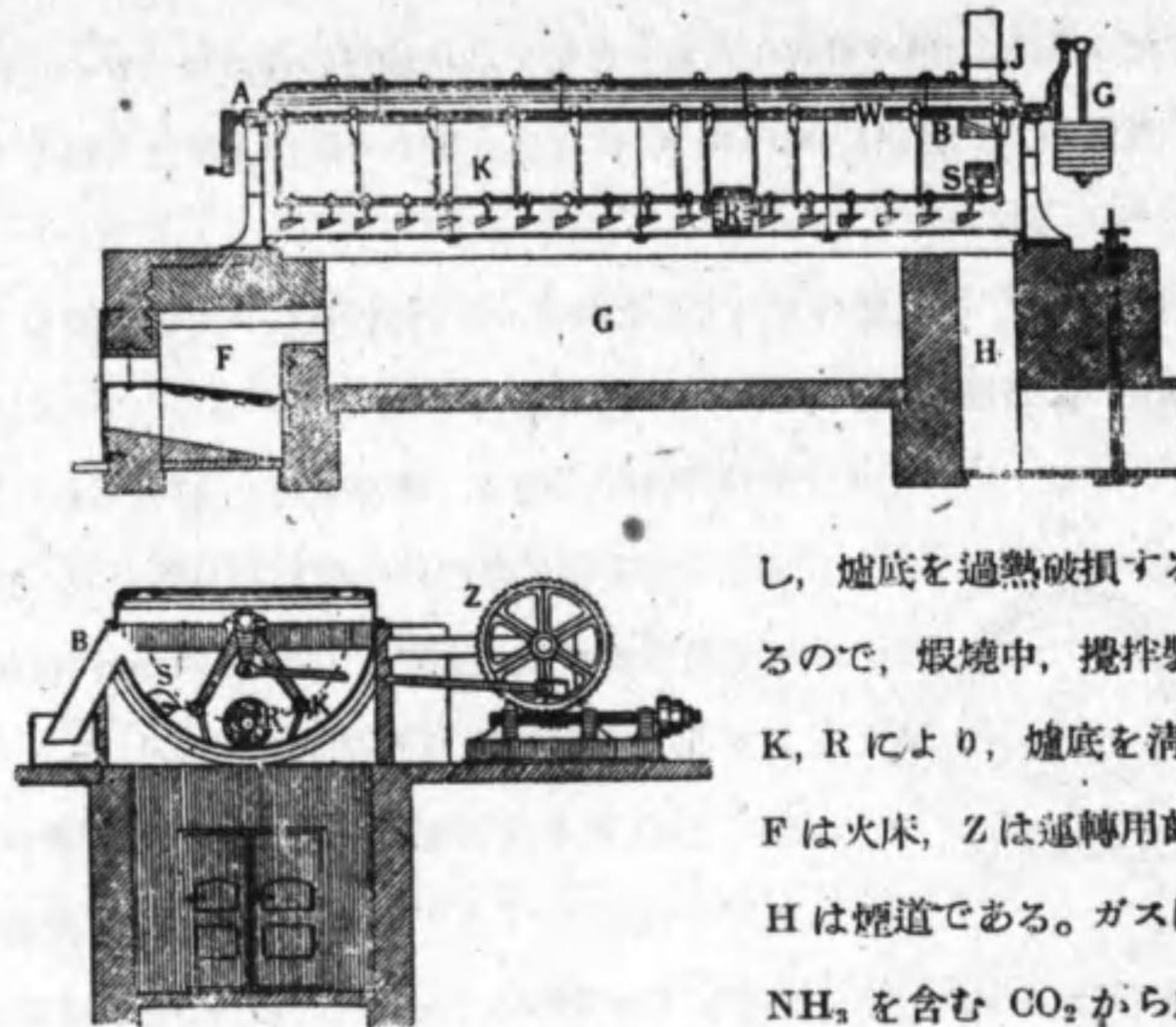


図3の6 テレン爐

(6) 母液の蒸溜 重曹の結晶を分離した残りの母液は NH_4Cl , NH_3 , CO_2 等を含有する。一例に於てその 1 l 中に全 NH_3 77 g, 遊離 NH_3 17~20 g, CO_2 33~39 g を含む。依て母液は蒸溜し, NH_3 と CO_2 とを回収する。

蒸溜器は圖3の7の如く, A, B, C の三部から成る。母液は蛇管 g, i に入り, 周圍を上昇する蒸氣で熱せられ B の皿 b に入り k を降る。その間に遊離のアンモニアと炭酸とは蒸發する。遊離のアンモニアを失つた母液は d から入る石灰乳と混合し, A 塔に入り, 溢流管 n から下段へ流れる。その間に f から送入される蒸氣で熱せられ, $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 = 2\text{NH}_4\text{OH} + \text{CaCl}_2$ にて, 鹽化アンモニウムは分解し, アンモニアは放出される。アンモニア, 炭酸ガス及び水蒸氣は, 上昇して C 部に至り, $70\sim 60^\circ$ に冷却し h から出る。

し, 爐底を過熱破損する虞があるので, 煅焼中, 攪拌装置 W, K, R により, 爐底を清掃する。F は火床, Z は運轉用齒車, G, H は煙道である。ガスは多少の NH_3 を含む CO_2 から成るが, 之は回収して再用する。

鹽化石灰は塔底の c から去る。

廢液は $60\sim 100 \text{ g/l}$ の CaCl_2 を含む外に, $20\sim 50 \text{ g/l}$ の食鹽を含む。此の NaCl の量から使用した NaCl の變化率が分るが, 一般に變化率は $65\sim 75\%$ である。廢液は真空効用罐で蒸發濃縮する。ボーマ 40 度となると食鹽は析出する故之を回収する。鹽化石灰液は, 之に Na_2S を加へて鐵分を除き, HCl を加へて硫黄化合物を除いた上, 石灰で中和し, 晒粉で脱色し, 鉛張鍋で煮詰めて, $70\sim 75\%$ CaCl_2 とし, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ とする。道路の除塵, 冷凍用, 織物用等に用ふるが, 今の所用途は狭い。

3. 液安法

ソルベー法は多年の經驗と研究とにより完成されたものであるが, 最近, アンモニアが合成法で作られ, 比較的安價となつたので, アンモニアの使用量を増加しても, 食鹽の利用率が大きくなれば, 却て有利となるに至つた。此の意味で原龍三郎博士の研究に成る液體アンモニア法は興味が多い。即ち液體アンモニアに食鹽を溶解し, 之に炭酸ガスを吹き込むので, 食鹽の利用率は 100% に近く, 且つ溶解に際し原料食鹽は精製を受けるので粗悪の食鹽を使用し得る。本法は未だ工業化されないが, 工業化の研究が行はれてゐる。

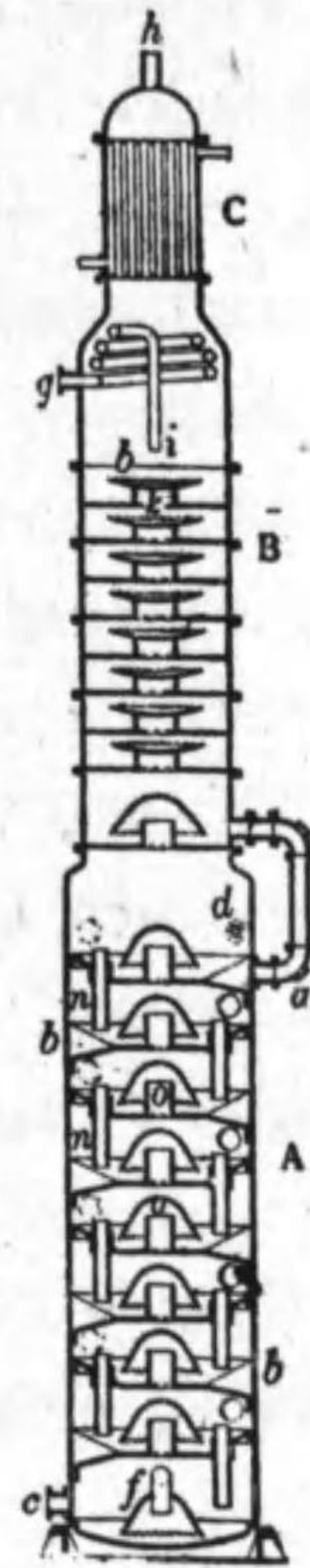


図3の7 母液蒸溜塔

第3節 性質及用途

炭酸ソーダは, 無水のものは, 白色粉末で比重 2.5, 熔點 852°C , 溶解度

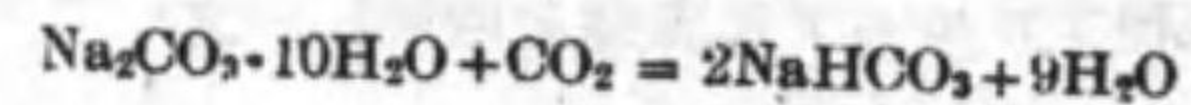
は 15°C で 14.1%、30°C で 29%、35.2°C で最高に達し 38.8% である。

無水炭酸ソーダはソーダ灰と稱するが、その見掛の比重は、煨焼の温度と時間とで異なる。一般には約 0.7 で、之を軽灰と稱するが、硝子製造では、比重 1.1 以上の所謂重灰を好む。重灰を作るには軽灰を壓搾して塊状體となし、之を粉末にするか、或は軽灰に水を加へ、結晶性の $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ となし、加熱して水分を除くか、或は又軽灰を 850°C 以上に熱し、熔融せしめ、之に空気を吹き付け粒状とする。

炭酸ソーダには結晶性のものもある。結晶ソーダ $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ を作るには、ソーダ灰を水に溶解し、酒粉を加へて有機物を分解し、苛性ソーダを加へて NaHCO_3 を Na_2CO_3 とし、結晶を硬くする爲め Na_2SO_4 を加へ、次で 60~70°C とし、ボーマ 30~35 度で 45°C に保つて結晶せしめる。結晶ソーダは弱アルカリ性で洗濯に用ひられる。

又 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の結晶もあるが、之はソーダ液を蒸發すると粉末結晶として得られる。ソーダ灰よりも溶解速度が早く便利である。又 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ は 30°C で結晶水中に溶解し、その溶解は吸熱性であるが、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は赤熱迄安定である。又 Na_2CO_3 及び $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は溶解で發熱する。

尙重曹即ち重炭酸ソーダ NaHCO_3 は結晶ソーダに CO_2 を送ると



で出来る。水分の滴下が無くなる時反應は終つたのである。純粹のものを得るには、ソーダ灰を水に溶かし、酒粉で精製し、これに精製石灰電氣を送り NaHCO_3 を沈澱せしめる。

炭酸ソーダの用途は多種多様に亙るが、その主なるものは、下記米國の統計に見る如くである。

1933 年米國に於けるソーダの用途 (1,000 t)

硝子	462	水の軟化劑	47
石鹼	170	石油精製	8
藥品	460	織物	34
清涼劑及變成ソーダ	94	輸出	25
パルプ及紙	80	其他	121
		計	1501

第 4 節 ベーキング・パウダー

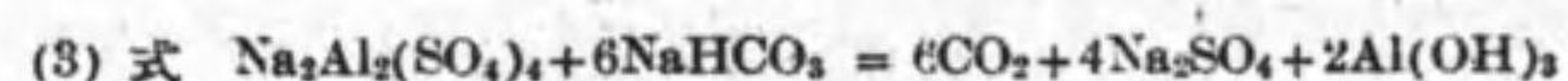
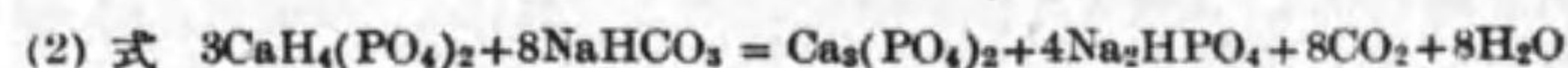
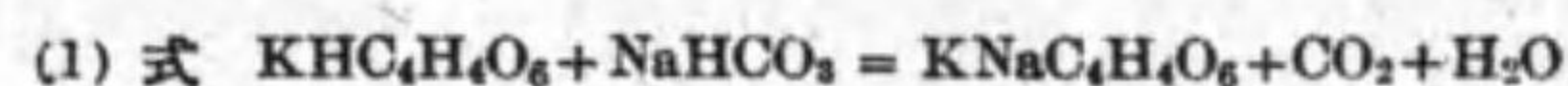
麥粉其他の穀粉を水で捏つて、焼き上げたパンや菓子類の中で、内部に無数の氣孔を有するものがあるが、かゝる氣孔を作らすには、捏粉の製造中又はそれを焼く時に、炭酸ガスを發生せしめる。それには、普通に、パン類には主として酵母を使用するが、菓子類には専らベーキング・パウダーを使用する。

ベーキング・パウダーは之を水で潤しても、亦潤して加熱しても炭酸ガスを發生する化學藥品であるが、炭酸ガスを放出した残りの物は、人體に有害であつてはならぬ。又ガスの發生量は、一般に家庭用には 14% (重量)、商賣用には 17% (重量) とされてゐる。尙ガスの發生量は、ベーキング・パウダーに、コーン・スターチ、即ちトウモロコシ澱粉の適量を加へて加減し得られる。

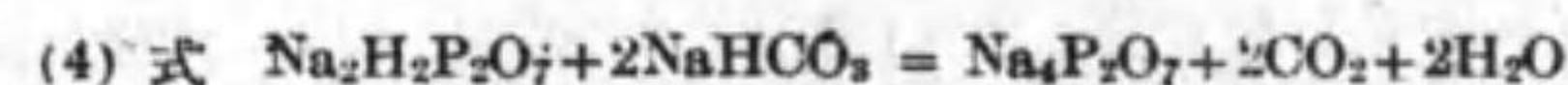
ベーキング・パウダーは一般に炭酸ガスを發生する成分として、重炭酸ソーダを含有するが、之れに作用して炭酸ガスを發生せしめる酸成分には種々のものが用ひられてゐる。米國で最も普通に用ひられるのは、次の四種である。但し表示の割合によると、1, 2, 8 は 14% CO_2 を、4 は 17% CO_2 を發生する。

	(1) 酒石英式 %	(2) 磷酸石灰式 %	(3) S.A.S 燐式 %	(4) ビロ燐式 %
重碳酸ソーダ	26.73	26.73	26.73	30.59
コーン・スターチ	22.40	39.84	40.07	29.03
酒石酸 (H ₂ C ₄ H ₄ O ₆)	5.97	—	—	—
酒石英 (KHC ₄ H ₄ O ₆)	44.90	—	—	—
燐酸 1 石灰 (CaH ₄ (PO ₄) ₂)	—	33.43	13.28	—
硫酸ナトリウム・アルミニウム (燐)	—	—	19.92	—
ビロ燐酸 2 ソーダ (Na ₂ H ₂ P ₂ O ₇)	—	—	—	40.38

之等の化学反応は大體次の如く考へられる。



但し CaH₄(PO₄)₂ は 2 式と同様。



以上薬品の中燐酸鹽の製造は燐酸の章で述べる。酒石英 (クリーム・オブ・ターター) 及び酒石酸は葡萄酒醸酵の副産物として得られる。即ち醸酵中にクリーム・オブ・ターターは沈澱析出する。之をアルゴールと稱するが、採集して水に溶解し、濾過し、骨炭で脱色し、次で結晶せしめ、乾燥し粉碎する。又葡萄酒渣滓は酒石酸石灰を含む。之を硫酸で處理すると、石灰は硫酸鹽となつて沈澱する故、その母液から酒石酸を結晶せしめる。

第 4 章 苛性ソーダ

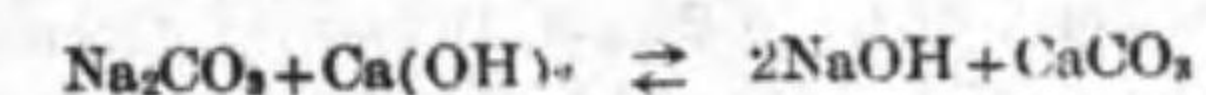
第 1 節 總 説

苛性ソーダ NaOH は昔から石鹼の製造に用ひられたが、その時代には植物の灰を苛性化して作つたのでカリも混じてゐた。然るに 1884 年に英國のツイゼンフェルド Weissenfeld 氏は炭酸ソーダを苛性化して、初めて苛性ソーダを工業的に製造し、又 1890 年頃から電解法で作られるやうになつた。爾來苛性ソーダは極めて重要な工業薬品となつたが、近年ヴィスコース人造纖維の發達によつて需要は殊に激増するに至つた。苛性ソーダの世界生産は第 2 次世界大戰前約 2,000,000 トン、本邦生産は約 300,000 トンであつた。

第 2 節 製 造

1. 炭酸ソーダの苛性化

炭酸ソーダの水溶液に石灰乳を加へると



にて苛性ソーダが得られる。此の反応は可逆的であるが、CaCO₃ の溶解度は Ca(OH)₂ のそれより小さいので 反応は右邊へ進む。併し Ca(OH)₂ の溶解度は溶液中の OH⁻ の増加と共に減少する故に、NaOH 溶液中での溶解度は水中に於けるよりも小さい。又 CaCO₃ の溶解度は溶液中の CO₃⁼ が減少すると多くなる。従て上の反応が右へ進めば進む程 Ca(OH)₂ の溶解度は減じ CaCO₃ の溶解度は増し、苛性化に不利益な條件となる。今 Na₂CO₃ の NaOH への変換率を A とする。而して

$$K_1 = [Ca^{++}] \times [OH^-]^2$$

$$K_2 = [Ca^{++}] \times [CO_3^{--}]$$

$$K_3 = K_1 / K_2 = [OH^-]^2 / [CO_3^{--}]$$

とすると

$$A = \frac{[OH^-]}{[CO_3^{--}]} = \frac{K_3}{[OH^-]}$$

となり、A は最初の Na_2CO_3 の濃度の大きくなる程又 $Na_2CO_3 + NaOH$ の濃度の大きくなる程小となる。

次に苛性化反応は発熱反応なので、苛性化率は温度の低い程大きいが併しその影響は少ない。而も苛性化速度は温度の高い程大となるので、普通に $80 \sim 100^\circ C$ を用ふる。尤も加圧して $150^\circ C$ とする方法もあるが効果は少ない。

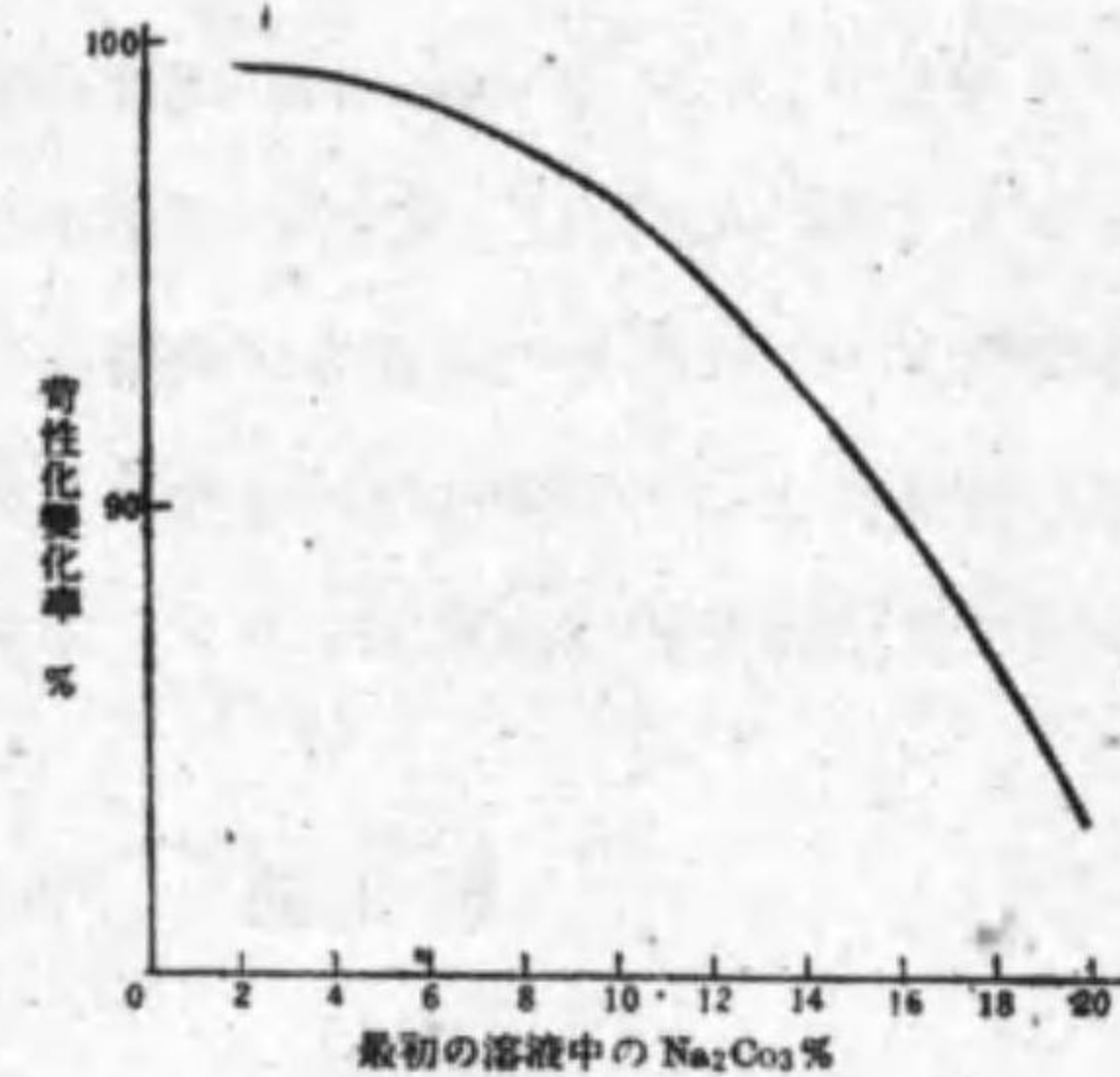


図4の1 苛性化曲線 (T. F. Goodwin)

苛性化の実際作業は次の如く行ふ。(Riegel, Industrial Chemistry, 1937)

ソーダ灰の 20% 溶液を苛性化槽に入れ、之にやゝ過剰の石灰乳を加へ、 $85^\circ C$ に熱して約 1 時間攪拌し、沈澱した炭酸石灰を沈降せしめ、上澄液を傾瀉法で採取する。約 12% NaOH の苛性化液が得られる。槽中の沈澱には洗滌水を加へて攪拌し、暫時の後、泥滓を沈降させ、澄液を弱液槽へ流出せしめる。泥滓は再び洗滌し、洗滌水は洗滌水槽へ移し、石灰乳の製造に使用する。泥滓は槽から取り出して廃棄するか、又は爐過焙焼し次の苛性化に使用する石灰を作る。第一及び第二の苛性化液は、一重又は多重効用罐で蒸發し 50% NaOH 溶液とする。固体苛性ソーダとなすには 98% NaOH まで

蒸發する。此の場合には鑄鐵釜に入れ、裸火で熱するがよい。蒸發固化に就ては更に後述する。以上の條件で作業すると、苛性化率は 98% に達する。尙石灰乳の作り方が、炭酸石灰の沈降速度に著しく影響する。石灰を消化するのに、最初に水酸化石灰を生ずるに必要な水量を用ひ、一旦水酸化石灰を作り、次で之に更に水を加へて石灰乳を作ると、炭酸石灰の沈降は非常に早く 1 時間に 1.5 呎沈降する。然るに最初から直接に石灰乳を作ると、沈降速度は 1 時間に 0.28 呎に過ぎない。又消化に回轉式消化機を用ふると、沈降速度は 7.81 呎となる。

苛性化装置には連続式のものがある。ドル Dorr の方法は最も有名である。ドル法は苛性化槽と濃縮槽とから成り、前者は浅い圓筒槽で、中央に攪拌機を有し、その中空軸に底部から空気を吹き入れる。反應物は軸の中を上り、攪拌翼で四方へ擱げられ、底部に降り、中央へ集められる。數個を階段式に配列し、反應物を順次に移動せしめ、次で濃縮槽に移し、その中で石灰泥と苛性化液とを分別する。全體の操業は圖4の2の如くで、苛性化率は 99.99% に達すると云はれてゐる。

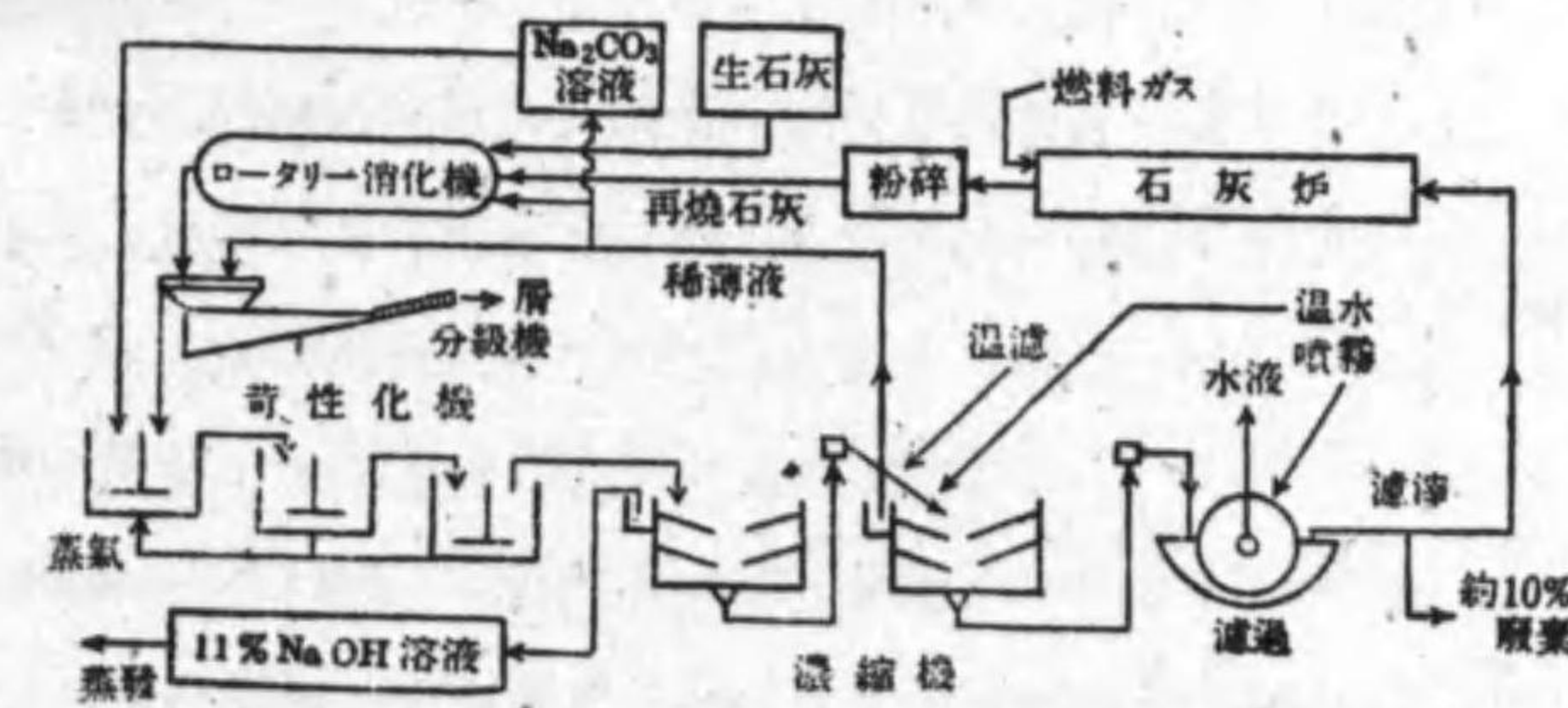
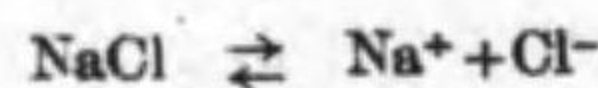


図4の2 ドル式苛性化系統圖

2. 食鹽水溶液の電解

(1) 電解理論 食鹽水を電気分解すると苛性ソーダが得られる。その反応を説明する爲めに後述するハーグリーブス・バード Hargreaves-Bird の電解槽の要點を圖4の3に示す。

食鹽水に不溶解性の電極を入れ、之に直流を通すと

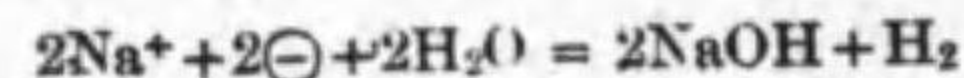


の如く食鹽は電離して、ナトリウム・イオンと鹽素イオンとに分れる。鹽素イオンは陰電荷を有するので、陽極に移動し、



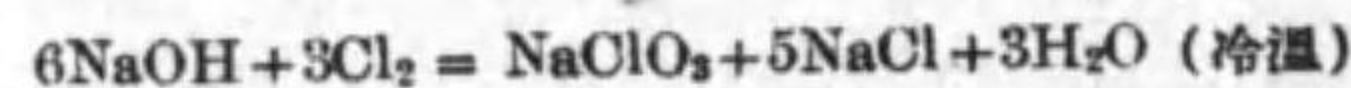
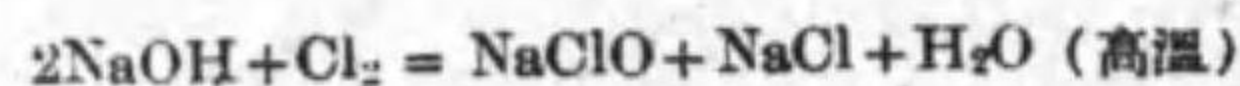
となり、放電すると共にガスとなつて放出せられる。

他方、 Na^+ は陽電荷を有するので、陰極に來り

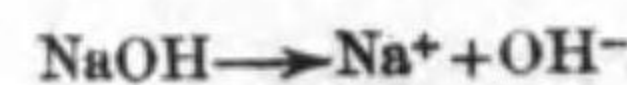


の如く、放電と共に水と作用し、苛性ソーダを作り、水素を發生する。

反応が以上の點で止まらば、事は簡単であつて、苛性ソーダと鹽素と水素とが得られるのであるが、實際には後續的に種々の反応が起つて來る。苛性ソーダは擴散によつて、陽極へ移動する。陽極で放出される鹽素の一部は溶液に溶解し、陰極へ向つて擴散して來る。そこで両者は會合し、



の如く反應し、 NaClO 、 NaClO_3 を作る。併し反應は更に複雑し



の如き電離が起り、 Na^+ は更に

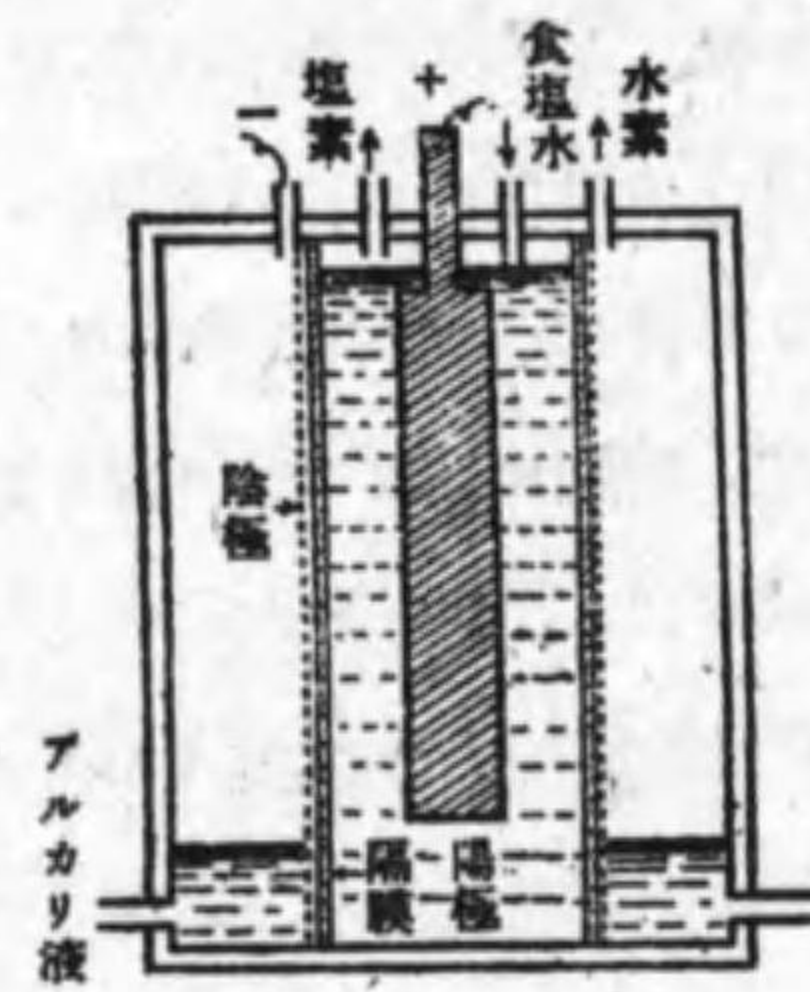
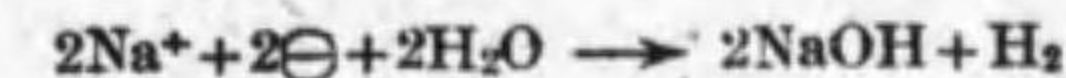


圖4の3 食鹽水電解槽



の如く反應し、 OH^- は陽極で放電し、



の如く、水と酸素とを生ずる。酸素は鹽素と共に逃げるが、陽極材料やその他の物に作用する。

斯くの如く電解はどこまでも續行するので、陽極と陰極との生成物を分離して保つ方法を講じなければ、電流効率は低下し、苛性ソーダは得られ難い。そこでこの分離法が種々と考へられたが、最も簡單なのは、ハーグリーブス・バード法に於けるが如く、電解槽を三室に分け、中央に食鹽水を入れ、これに黒鉛の陽極を浸し、陽極室の兩壁は石棉製として隔膜の用に供し、その外側を陰極室とし、隔膜に接して鐵網又は有孔鐵板の陰極を置くのである。斯くする時は、鹽素は陽極室から逃げ、苛性ソーダは隔膜の外の陰極室に集まり、前述の副反應は起らなくなる。

斯く隔膜によつて陽極と陰極との生成物を分離する方法を隔膜法と稱するが、尙この外にも分離の方法は考へ得られる。その中で水銀法、鐘形法が實用されてゐる。

(2) 隔膜法 隔膜法には直立式と水平式とあつて、各々に多數の種類があるが、次に最も普通で且つ説明上便利のものを選んで示す事とする。

(a) ネルソン式電解槽 直立法の例としては圖4の4のネルソン Nelson 式を挙げ得る。槽は $1/2$ " 鋼板で作角形をなし、その中に U 字形の有孔鋼板の陰極板がある。之は同時に陽極の壁となる。此の板の内側に石棉布の隔膜がある。操作法は圖に記入の説明で分ると思ふが、1個のセルの能力は 1000 Amp で、 $\text{Amp}/\text{m}^2 = 1700$ で、エネルギー消費率は $\text{KWH}/\text{kg HaOH} = 2.9$ である。

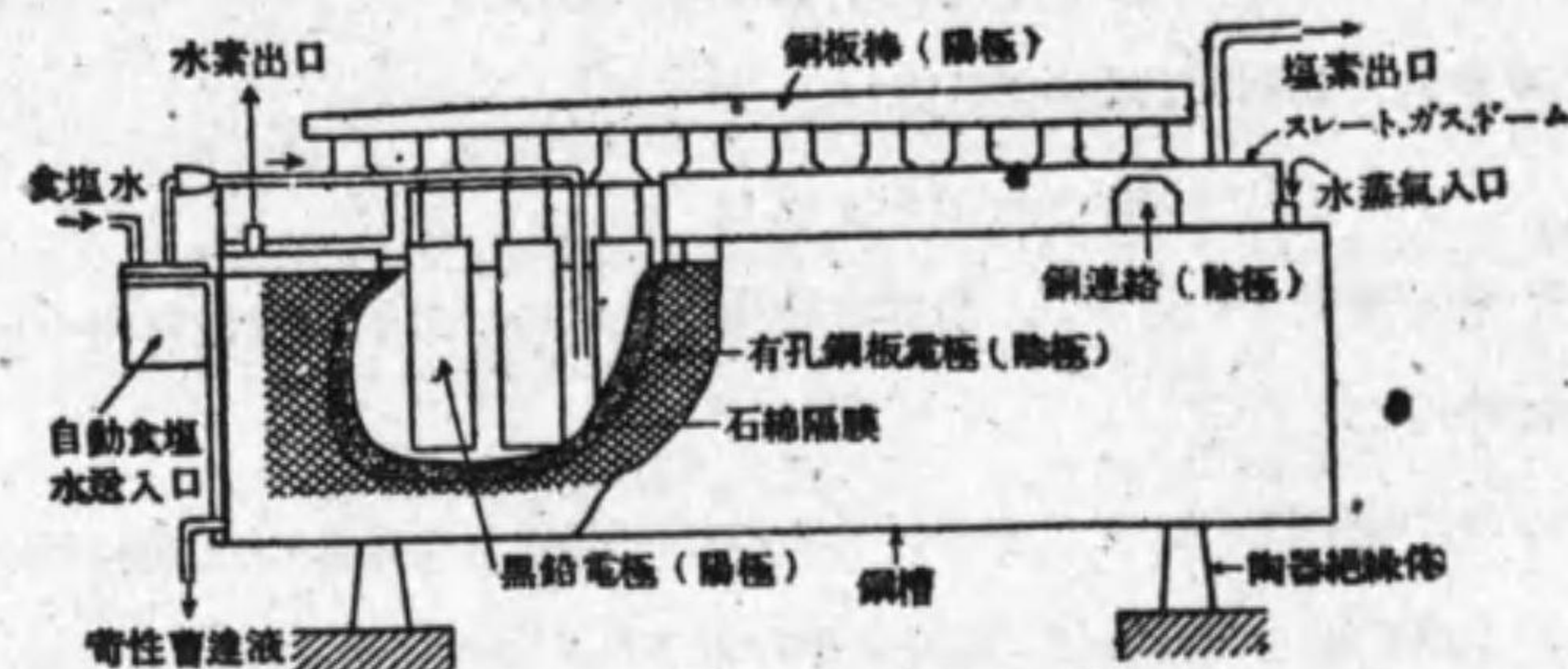


図4の4 ネルソン式隔膜法

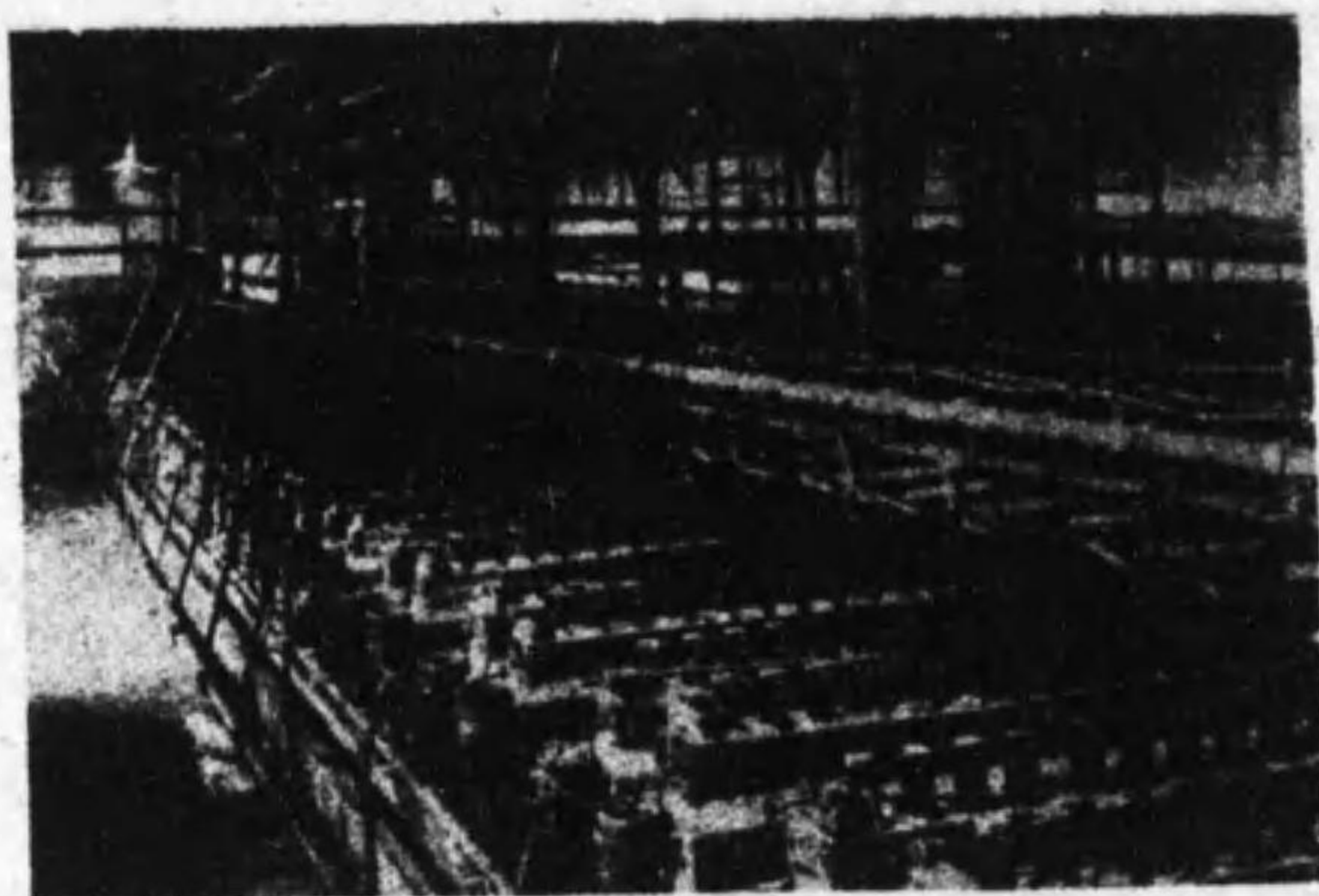


図4の5 ネルソン式隔膜電解槽

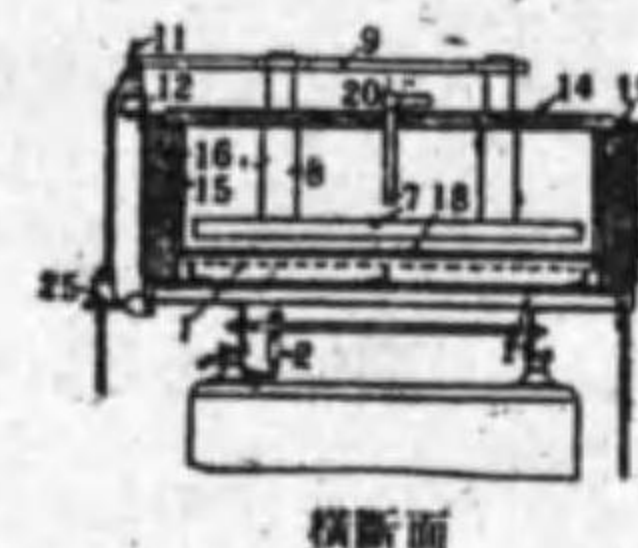
(b) ビリター・シーメンス式電解槽 次に水平隔膜式に於ては隔膜は水平に置いてある。一例として著名な ビリター・シーメンス Biliter-Siemens 式を示すと図4の6の如くである。

槽は鐵製の函で、側壁にはコンクリート 16 を施し、その内側に陶器板 15 を張る。陰極 1 は水平の鐵格子板から成り、その下方は水素氣室となり、陰極板の上には石綿布 17、隔膜層 18 がある。隔膜はアルカリ液中に浸る故

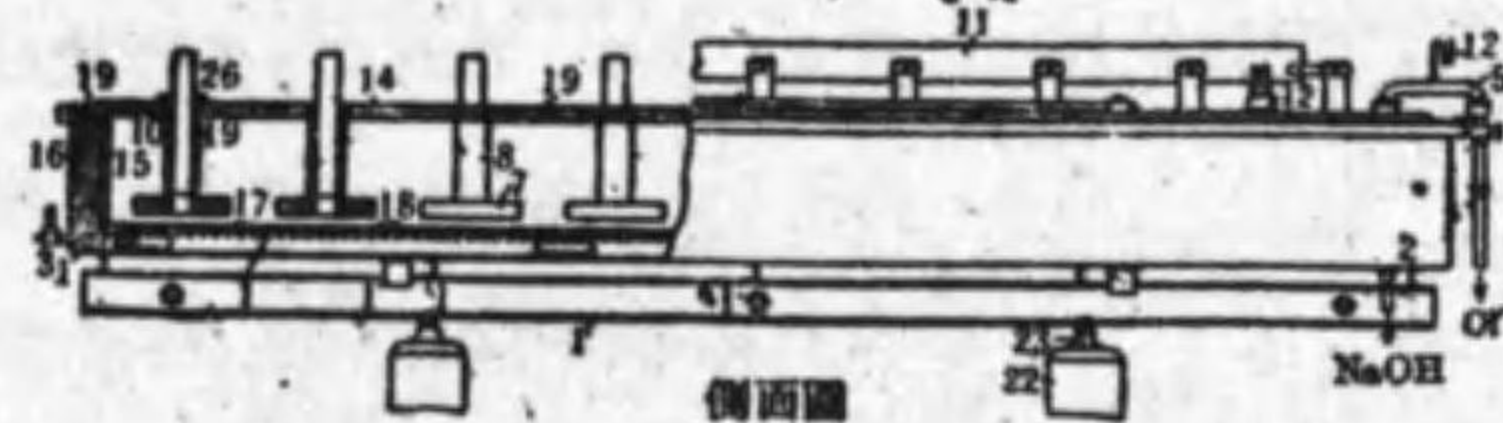
に耐アルカリ性たるを要し、又水平に置かれる故に粉末状でもよく、普通に硫酸バリウムを石綿繊維と混合したものを用ふる。陽極 7 は黒鉛で、隔膜か

ら 6 cm 位離なす。槽の蓋は石又はセメントで作る。

食鹽水は上部 20 から槽の各所にて注入する。最上層に於ては、 Cl_2 , HCl , $HClO$ を生ずるが、 Cl_2 は 5 から排出する。液の下層に



横断面



側面圖

図4の6 ビリター・シーメンス電解槽

到るに従て $NaOH$ の濃度は大となり、下層では $NaClO$, $NaOH$ を生ずる。尚食鹽水を加熱する。水素は水素氣室の一端から抜き取られる。

電流密度は $4 \sim 6 \text{ Amp/dm}^2$ とし、 $85 \sim 90^\circ C$ にて作業し、槽の電壓は $3.4 \sim 4.0 \text{ V}$ とする。 300 g/l の $NaCl$ 溶液を用ひ、 12% (3 N) $NaOH$ 及 16% (4 N) $NaOH$ を夫々電流効率 95 及 90% で作り得られる。隔膜の生命は頗る長い。

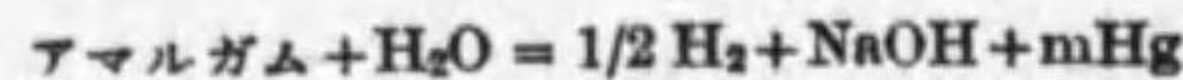
(3) 水銀法 本法に於ては陽極には黒鉛を用ひ



にて鹽素を發生せしめるが、陰極には水銀を用ひ



によりナトリウムをアマルガムとし、此のアマルガムを電解室とは別個のアマルガム分解室に送り、水を以て分解し



にて NaOH を得る。

本式にも種々の型があつて、古くはカストナー Castner 式が有名で、圖 4の7に示す如く、スレート製の箱を三室に区分し、各室を水銀Oにより遮断する。両側の室に食鹽水を入れて電解し、中央の室には水を入れてアマルガム分解に供する。Nは陽極である。中央室のiは鐵格子で水銀に接觸し、之れに負電流を通す。水銀にも負電流が通る。槽はその一端Mで支持し、偏心ロールPによつて振動せしめ、水銀をして、電解室と分解室との間を流動せしめる。

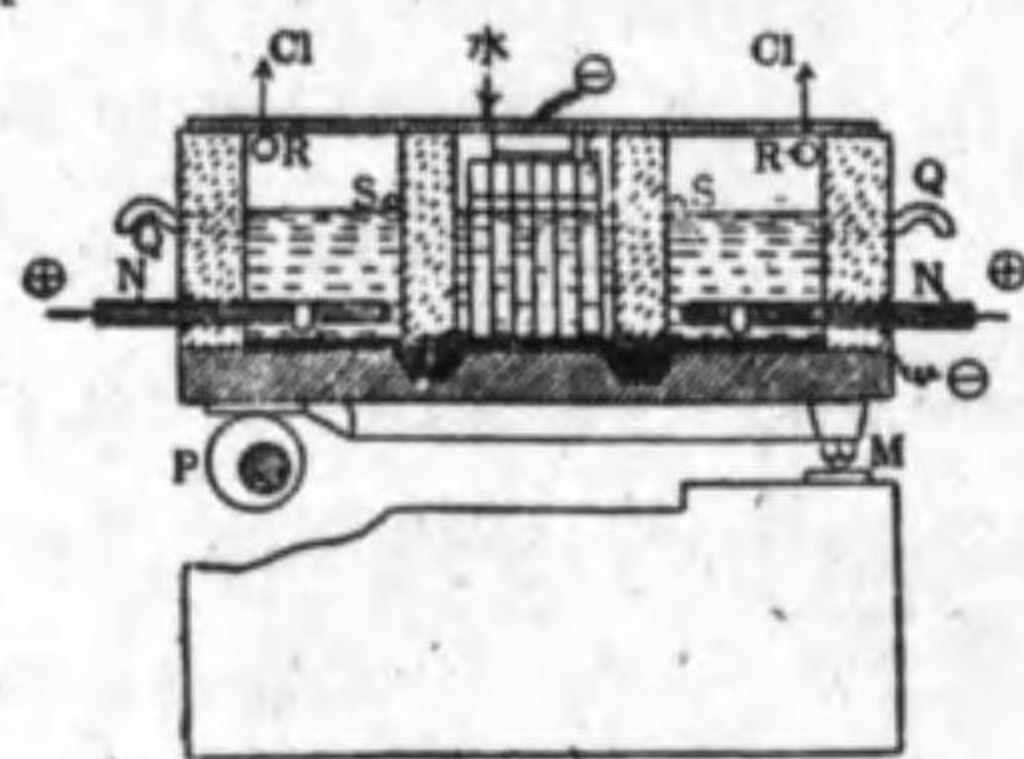


圖 4の7 カストナー電解槽

併しカストナー式には種々不便の點があるので、各種の改良型が出来、その一例のソルベー法では、水銀は細長い槽を縦に流れ、ポンプによつて環流せしめられる。

ソルベー法では、1槽の能力 12000 Amp, 槽の水平横断面積 14 m², その利用率 860 Amp/m², 水銀全量 1200~1500 kg, 利用率 8~12 Amp/kg, 電壓 4.5~5 V, 温度 30~60°C である。

水銀法の特徴は、鹽素、水素及び苛性ソーダの純度の高い事で、殊に苛性ソーダは NaCl を含有せぬ點で他法に優れてゐる。又苛性ソーダ液の濃度は 40% 程度までも濃厚となし得るので蒸發の燃料費が少く、又蒸發中 NaCl の沈澱が起らないので蒸發罐の構造が簡單である。唯缺點は電壓や、高くエネルギーの消費多く、NaOH 1t に対し 320 KWH を要し、又水銀に固定資金が多く要る事である。

(4) 鐘形式 本法は陽極を倒立の鐘形中に吊るし、これに食鹽水を流入し、陰極の生成物が擴散する速度よりも早く流す。しかし苛性ソーダの濃

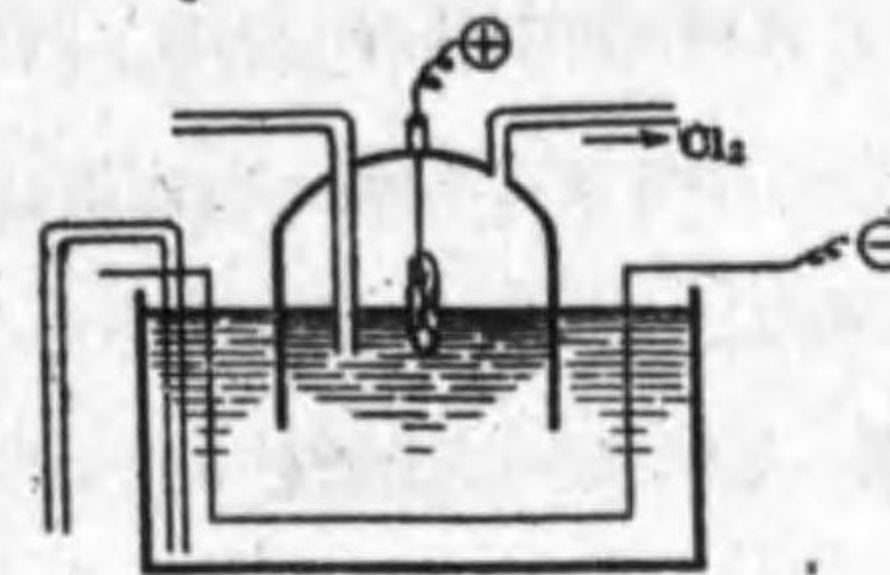


圖 4の8 鐘形電解槽

度低く、食鹽分多く、蒸發に多量の燃料を要し、装置も小さく、電流密度も低い。燃料及び勞力が極めて安價でない限りは用ひ難い。

なほ電氣分解法の全體の工場系統は、圖 4の9の如く行はれる。

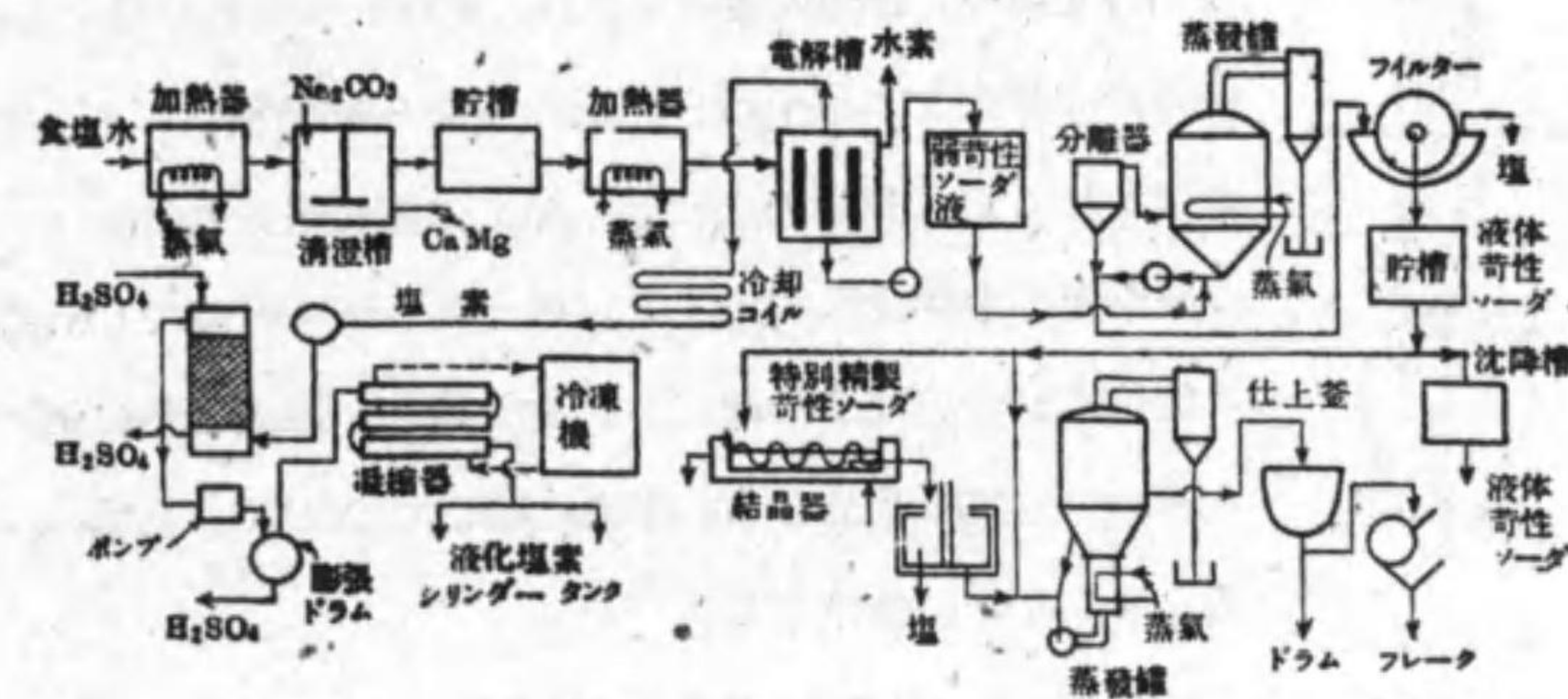


圖 4の9 電解苛性ソーダ工場系統圖

3. 蒸發固化

以上の如くにして得る苛性化及び電解苛性ソーダ溶液は、大體に於て、濃度 20~200 g NaOH/l (0.5~5.0 N) で、NaCl, Na₂CO₃ 其他の不純分を含む。但し不純分は製造法によつて異なる。依て之を蒸發し、固化せしむると共に、その間に不純分を除いて精製する。

苛性ソーダ溶液は先づ靜置して固形不純分を沈澱せしめ、次で蒸發に附する。



図 4.10
ケストナー
効用罐

蒸発にはポートパンも使用するが、熱経済の點から見れば減壓蒸發式の効用罐を有利とする。但し工場によりては、餘熱を利用する關係上パンを有利とする場合もある。効用罐としては、10%より40%程度までの煮詰には二重式を用ひそれ以上の煮詰には單式を用ふる。又罐材料としては、ポーマ 85 度までは鍊鐵、それ以上は鑄鐵を可とする。

効用罐として最も多く用ひられるのはケストナー式で、圖 4.10 に示す如く、高さ 10 m、直徑 1 m の圓筒内に多數の管を設け、管内に溶液を入れ、管外から蒸氣で熱する。溶液から發生する蒸氣は、上部の室から減壓装置により引き抜かれるが二重効用罐では、第二の罐に送られる。

濃縮中に不純分は析出する。ポーマ 42~44 度で NaCl 其他は大部分析出する故に、之を濾過し、溶液は更にポーマ 54~66 度に煮詰める。濾過に際して NaNO_3 を加へ、鐵、マンガンを酸化する。

ポーマ 54~66 度の溶液は仕上鍋に入れ、煮詰めて固化せしめる。仕上鍋は特種鑄物で製作し、壁厚さ 50~75 mm 直徑 2.7 m、深さ 1.7 m、容量 10 t を普通とし約 10 ヶ月は耐ゆる。煮詰温度は水分の減少と共に上昇せしめ、20% で 205°C、最後に 450~500°C に達せしめる。熔融狀の苛性ソーダは、一般に特種の遠心ポンプで汲み揚げて鐵板製ドラムに注入し固化せしめる。

尙蒸發法には種々新規の考案があるが、茲には省略する。

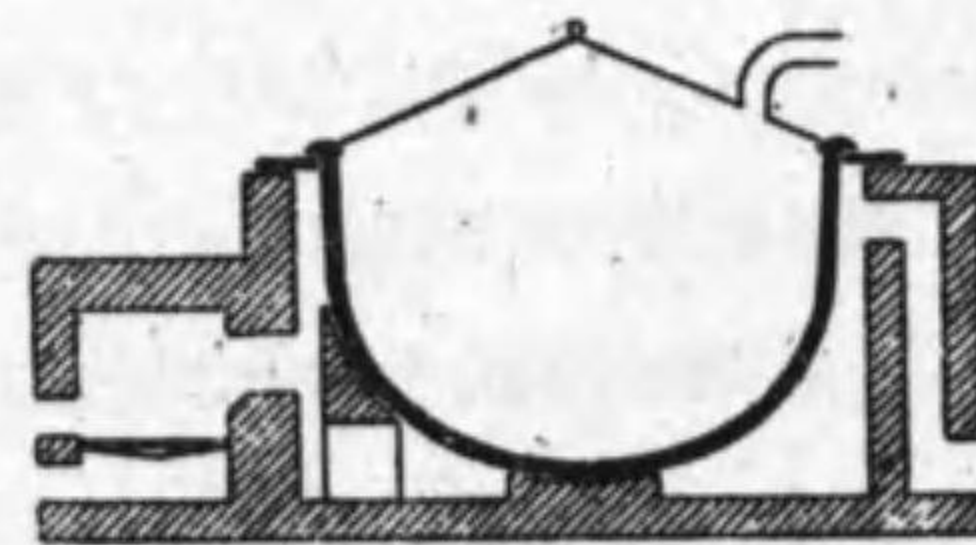


圖 4.11 苛性ソーダ仕上鍋

第 3 節 性質及用途

苛性ソーダは常溫で無色透明の結晶體である。比重は 2.02、熔點 318°C で熔融物は非常に侵蝕性がある。苛性ソーダは吸濕性著しく、溶解度は高い。溶解に際して、9780 Cal の熱を發する。

苛性ソーダは皮膚に對し侵蝕作用を呈するが、皮膚に附着した場合には、5~10% 硫酸マグネシウム溶液で洗滌すると容易に除去される。

苛性ソーダの用途は 1938 年の米國の調査で見ると次の如くである。

	1000 t		1000 t
人造纖維	144	苛性液	33
石鹼	90	ゴム再製	10
藥品	104	植物油	9
パルプ及び紙	44	其他	54
石油精製	91	輸出	60
織物	40	計	679

本邦では人絹に使用される量が最も多い。

第5章 カリ

第1節 總説

カリウム又はポタシウムは、通俗にカリと稱へられ、アルカリ金属で、炭酸カリ、苛性カリ等として重要だが、その資源に乏しいので價格も高く、多くはソーダで代用される。併し鹽素酸カリ、過マンガン酸カリとして、又特にカリ肥料として重要である。

カリ化合物は地殻中に廣く分布されてゐる。例へば長石 $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ の如き複雑なる珪酸鹽の成分として存在してゐる。又海水中にも含まれ、更に植物、動物體中にも含まれてゐる。併しかうしたカリは、一般に採集が困難であつて、唯、植物の灰などが、従來、カリ原料として使用されたに過ぎない。

然るに他方にカリは、可溶性鹽類の形で、廣大な鑛脈を作つて産出する。ドイツのスタッスフルト Stassfurt, フランスのアルサス Alsace, ポーランドのカルス Kalusz, アメリカのニューメキシコ・カールスバード Carlsbad, New Mexico 等に於ける鑛脈は就中有名である。

之等の鑛脈の廣狹深淺及び鑛石の成分は夫々異なるが、スタッスフルトに就て見ると、カリ鑛床は地下約 1000 呎の深さにあつて、その下には、厚さ約 3000 呎の食鹽層がある。カリ鑛床の上には、粘土層があるが、その上には、更に新らしい地質年代の食鹽層がある。カリ鑛床は三層をなしてゐて、最上層は厚さ約 300 呎で、數平方哩に達し、その成分は、カーナライト Carnalite $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$ で、之が 40% を占め、殘餘は食鹽 (20%) 其他の不純分

である。中層はポリハライト Polyhalite $2CaSO_4 \cdot MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 2H_2O$ から成り、最下層はカイナイト Kainite $MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$ から成つてゐる。

アルサスのカリ鑛脈は地下 1500 呎又はそれ以下に存在するが、二層をなし、上層は厚さ約 8 呎、下層は厚さ 7.5~16 呎であつて、兩層は約 50 呎離れてゐる。主成分はシルビナイト Sylvinite $KCl \cdot NaCl$ で、不純分として食鹽及び粘土を含む。

ニューメキシコの鑛脈はシルビナイトが主で、尙カイナイト、ポリハライトを含む。

かかる鑛脈の生因に就ては諸論があるが、海灣が海から分離して湖となり水分が蒸發し、先づ食鹽が沈澱し、次で、更に水分の蒸發が進むに従て、カリが海水中の他の成分と共に結晶を作つて析出したとの説が一般に信ぜられてゐる。

之等のカリ鑛は今日の世界のカリ需要を満してゐるのであるが、スタッスフルトとアルサスとの兩産地を合し、その産額は第2次世界大戰前に K_2O として年約 2,000,000 トンに達し、世界カリ肥料の供給の 90% を占めてゐた。その鑛石埋藏量は、今後10世紀間の供給に耐へると云はれてゐる。

尙カリの世界産額は次の如くである。

1935年 K_2O の世界産額 (Bureau of Mines, U. S. A.)

ド	イ	フ	1,393,000
フ	ラ	ン	347,300
ア	メ	リ	174,897
ス	ベ	イ	121,372
ポ	ー	ラ	71,539
バ	レ	ス	12,000
其	他		159,899
計			2,280,000

第2節 カリ鑛石からカリの製造

前記の各鑛石からカリを抽出する方法は比較的簡單である。ドイツではカーナライトを粉砕し、溶解槽に入れ、前回の作業で得る鹽化マグネシウム 20% を含有する母液を加へて沸騰する。鹽化カリは溶解し、食鹽は硫酸石灰其他の不純分と共に不溶解となつて残る。鹽化カリ溶液は、次で真空蒸發罐に入れ、濃縮を行ひ、更に冷却する。鹽化カリは結晶して出る故、之を遠心分離で除液し、加熱乾燥する。母液は鹽化マグネシウムと食鹽とを含むが、カーナライトの溶解に使用する。

第3節 特種原料からカリの製造

前述の如く世界のカリ需要の 90% は、スタツフルトとアルサスによつて供給されてゐた。これではカリを産せぬ國は國際貸借上、非常な不利を味つてゐる譯である。そこでカリを産せぬ國々は、國內にカリ原料を求め、それからカリを得やうと研究した。カリは植物體、海水及び種々岩石の中に比較的廣く分布されてゐるが、その量は概して少量である。併し本邦では次の原料が研究された。尤も經濟的に成功したものは殆ど無い。

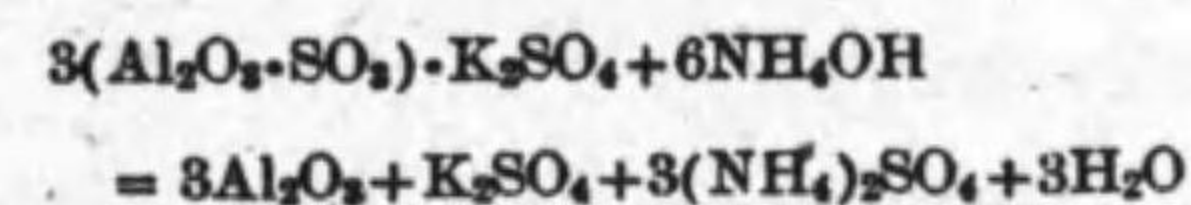
(1) 草木灰からの採集 草木灰、殊によもぎ、煙草等の灰中にはカリ K_2O が含有されてゐるが、之を水で浸出し、浸出液を蒸發、濃縮、乾固、焙焼し、炭酸カリとして回収する。但し藁、甘蔗の灰の如く珪酸分の多いものは回収困難である。

(2) 海草灰からの採集 海草灰を水で浸出し、浸出液を蒸發濃縮すると、最初に $NaCl$, Na_2SO_4 が結晶析出し、次で KCl を主とする結晶が析出し、母液には KI が残る。依て KCl を分別しこれからカリを精製する。母液

は鹽素で處理し、沃度を製造する。草木及海草を原料とする方法は、古くは唯一のものであつたが、スタツフルトのカリが発見されて以來殆ど廢滅に歸して了つた。

(3) 苦汁からの採集 製鹽にて食鹽を結晶分別した残りの母液を蒸發濃縮し、残存する食鹽と硫酸鹽とを析出せしめた後に、母液に $MgCl_2$ 液を加へ、カリ分をカーナライトとして結晶せしめる。

(4) 鑛石からの採集 (a) 明礬石 $K_2Al_6(OH)_{12}(SO_4)_4$ を約 $1000^\circ C$ で焙焼し、結晶水及硫酸の一部を驅逐し、焙焼物を水で浸出し、浸出液を蒸發結晶し、硫酸カリを得、浸出液からは硫酸アルミニウムを回収する。尙田中弘氏の方法では、 $600^\circ C$ で焙焼し、アンモニア水で處理し、



の如き反應により、 K_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$ を溶液に取り、その溶液から結晶析出せしめ、不溶解に残るアルミナは SO_2 により他の不純分から分離精製する。明礬石は朝鮮に多量に産出し、従來硫酸アルミニウムの製造に用ひられてゐるが、最近ではカリ原料として研究されてゐる。

(b) 海綠石 $K_2O \cdot FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ の K_2O 含有量は 3~6% である。之を $800 \sim 900^\circ C$ で焙焼し、濃硫酸で處理すると、カリウム、鐵、アルミニウムは總て硫酸鹽となつて溶解し、珪酸其他の不溶解物から分離する。依て溶液を分ち、之を濃縮して、硫酸鹽を結晶分離し、之を $500^\circ C$ 前後に焙焼し、硫酸鐵を酸化鐵と無水硫酸とに分解する。次で焙焼物を水で抽出し、硫酸カリ及びアルミニウムを不溶解の酸化鐵から分離する。溶液は、再び濃縮し、硫酸カリとアルミニウムとを結晶せしめ、之を更に $700^\circ C$ 前後に焙焼し、硫酸アルミニウムをアルミナと無水硫酸とに分解する。而して焙焼物を

水で抽出し、硫酸カリを不溶解のアルミナから分離する。最後に抽出液を濃縮すれば、硫酸カリの結晶が得られる。

本法は完全ではないが、海綠石は本邦に相当多量に産出するので、カリ資源として注目に値すると云はれてゐる。

(c) 長石 $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ は珪酸カリと珪酸アルミニウムとの複鹽であつて、 K_2O 5~10% を含有する。之からカリを抽出する方法には種々の案がある。例へば、粉末状長石を石灰及び螢石と共に熔融した後、水で抽出し、珪酸カリを溶解し、更に抽出液に炭酸ガスを通じて珪酸カリを珪酸と炭酸カリとに分離する方法、又長石粉末を硫酸バリウム及び石灰と共に硝子状に熔融した後硫酸で抽出し、硫酸カリを回収する方法等がある。然し何れの方法もまだ工業化されるに至らない。

尙以上の外に、セメント爐の烟塵中に含まれてゐるカリ鹽も回収出来る。コットレル電気收塵法で集めると、セメント一樽につき 1~3 kg の K_2O が取れる。又製鐵の鼓風爐からも鉄鐵 1t に付き約 8 kg の K_2O が取れる。更に糖蜜等からも取れる。

第4節 性質及用途

カリは炭酸カリ K_2CO_3 、苛性カリ KOH としては、特別の場合、例へば色素の合成等に用ひられるだけで、炭酸ソーダ、苛性ソーダの如く大量の需要はない。併し鹽化カリ KCl 、硫酸カリ K_2SO_4 等として、肥料に多量に用ひられ、更に鹽素酸カリ、過マンガン酸カリ等の酸化剤として用ひられる。之等の重要なものに就ては別章で紹介する。

第6章 アルカリ化合物

アルカリ化合物は、苛性アルカリ、炭酸アルカリの外に多数にあつて、その中には、工業上に重要なものが少なくない。例へば硫化ソーダ、亞硫酸ソーダ、ナトリウム・ハイドロサルファイト、過酸化ソーダ、青酸カリ等枚舉に暇ない程である。

之等アルカリ化合物の分類は、實は甚だ面倒であつて、例へば亞硫酸ソーダの如きは、アルカリ金屬の化合物として分類してもよいが、又亞硫酸鹽として、他の亞硫酸鹽と一括して一章としてもよい。併し本書では、嚴密な分類法を考へず、便宜上本章に於て、アルカリ金屬の化合物を一括して述べる事とした。但しナトリウムとカリウムとに限る事とした。又之等の化合物は必ずしもアルカリ性ではない。

(1) ナトリウム 金屬ナトリウム又はソヂウム Na は苛性ソーダの電気分解で作られる。例へば熔融苛性ソーダを電解槽に入れ、陰極として鐵棒を用ひ、之を槽の中心に置き、陽極として有孔ニッケル籠を用ひ、之を陰極の周圍に置き、 $315 \sim 320^\circ C$ で電解する。



併し近年では食鹽を原料とする諸法があるが、米國で發明されたダウンスセル Downs cell は有名である。圖6の1に於て、Cは電解槽で、食鹽を7から送入して溶解する。1は炭素陽極で、そこで發生する鹽素は、ガス抜き8を上り、自身の壓力で外へ出る。2は鐵又は銅の環狀陰極で、圓形の陽極1を取り圍み、二枚の金屬網で遮斷されてゐる。そこで出来るナトリウムは管5を上昇し密閉室6から外へ除かれる。ナトリウムは食鹽の水平面で押し上

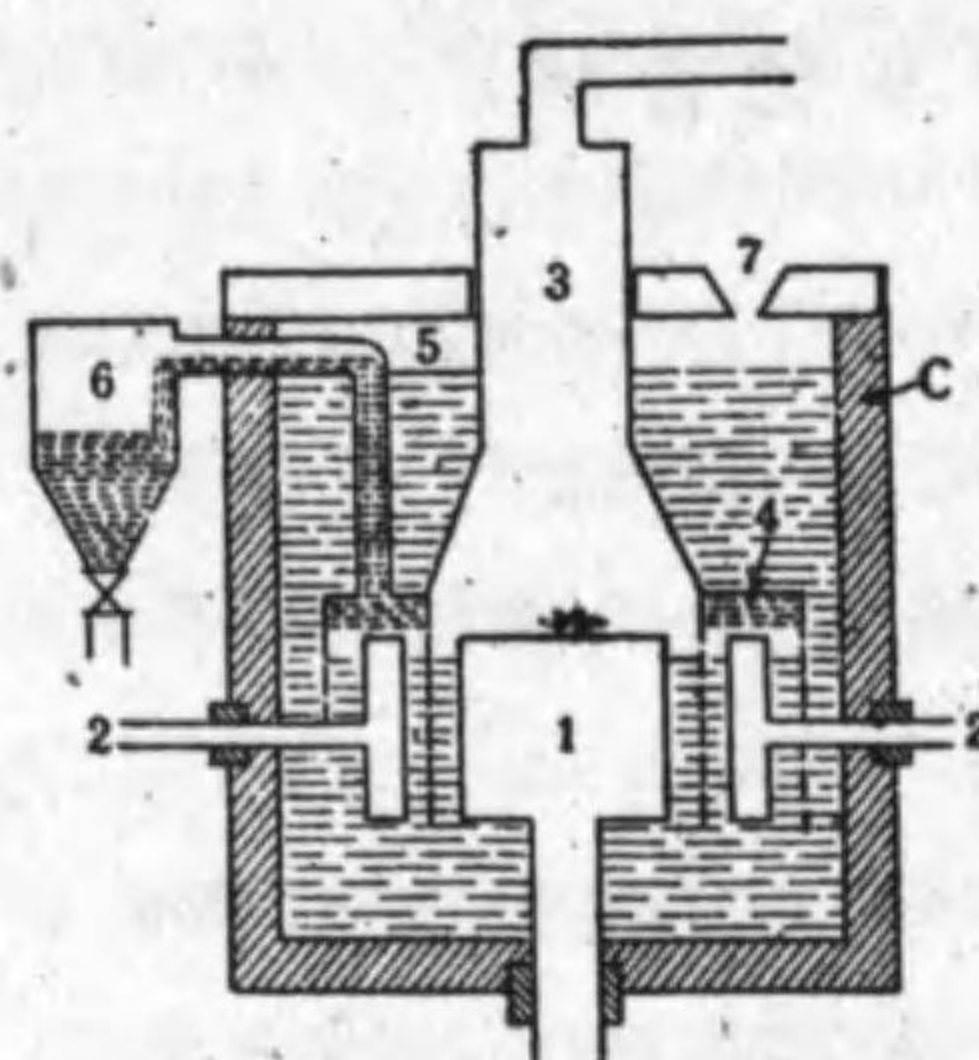


図6.1. ソジウム電解槽

げられる。食鹽は 800°C で熔融するが、ダウンス・セルでは添加物を加へ、 600°C で熔融せしめる。電気効率は 80% 、セルは $20,000$ アンペア単位である。熔融状の NaCl の 600°C に於ける分解電圧は 8.98 V であるが、作業には $7\sim 8\text{ V}$ を用ふる。

金属ナトリウムは柔かい固体で気密なドラムに入れて運搬する。過酸化ソーダ

青化ソーダの原料、四エチル鉛の製造、各種合金の性質改良、有機化合物の縮合及び還元等に用ひられる。

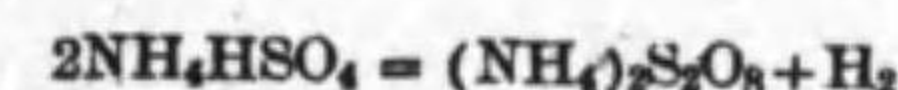
(2) 過酸化ソーダ 過酸化ソーダ Na_2O_2 は普通に金属ナトリウムを鋼製の回転ドラムに入れ、乾燥空気を通して Na_2O を作り、次で之を同様の回転ドラムに入れ、加熱の下に乾燥酸素を吹き入れて作られる。過酸化ソーダは白色固体で、それ自身酸化剤として用ひられるが、尙過酸化水素、過酸化金属、過硼酸鹽、ベンゾイル・パーオキシド等を作るに用ひられる。ベンゾイル・パーオキシドは白色粉末でルシドール Lucidol と稱へられ、



で作られ、米國で小麦粉の漂白に用ひられる。が、最近では、ヴィニル化合物の重合に觸媒として用ひられる。尙之を磷酸石灰で稀釋したものをノベドロックス Novadelox と稱する。之も小麦粉の漂白に用ひられる。

(3) 過酸化水素 過酸化水素 H_2O_2 は $3\sim 30\%$ 水溶液として市販されてゐる。アルカリではないが、 Na_2O_2 と関係があるので本章で述べる事とした。その製法には大體三種ある。第一法は過酸化バリウム法で、酸化バリ

ウムを 600°C に熱し、之に乾燥空気を送り、過酸化バリウム BaO_2 を作り、之を蒸氣處理して水和し $\text{BaO}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ とし、之を稀硫酸に $1/3$ 量の磷酸を混合した溶液に混合する。一方に H_2O_2 が生成し他方に硫酸バリウム又は *Blanc fixe* が沈殿する。後者は濾別し洗滌し顔料とする。製紙等に用ひられる。第二法は過酸化ソーダを硫酸で處理する。この際生ずる溶解性の Na_2SO_4 を除くには、溶液に弗化ソーダを加へ、 -2°C に冷却する。 Na_2SO_4 は分離する。過酸化水素溶液は尙 3% の雜物質を含むが、一般用途には差支ない。第三法は電解法であつて、これには種々の方法があるが、過硫酸アンモニウム法では、硫酸アンモニウムと硫酸とを $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$ を作る比に混合し、之を冷温で電解する。陽極には



にて $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ が出来る故、之を分別し、硫酸と共に減壓の下で蒸溜する。

然れば



にて過酸化水素が出来る。硫酸アンモニウムは固体となつて分離する故再用する。

尙低温で硫酸を陽極酸化し $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ となし、之を加水分解するもよい。

H_2O_2 は $3\sim 30\%$ 水溶液として販賣されるが、 3% のものは、溶液の 10 倍容の酸素を、又 30% のものは 100 倍容の酸素を放出する。過酸化水素は漂白剤、醫藥其他に用ひられる。

(4) ソーダアマイド ソーダアマイド NaNH_2 は金属ナトリウムに乾燥アンモニアを作用させると出来る。固体でインヂゴの合成に用ひられる。又炭素と共に 800°C に熱すると



で青化ソーダが出来る。

(5) 硫化ソーダ 硫化ソーダ Na_2S は、無色の結晶であるが、市場にあるものは、多くは $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の結晶で、本来はこれも無色なのだが、褐色を呈し、 Na_2S の含量は約 30% に過ぎない。併し近來では Na_2S 含量を 60% としたものが製られてゐる。餅状、塊状、又は削片状をなしてゐる。

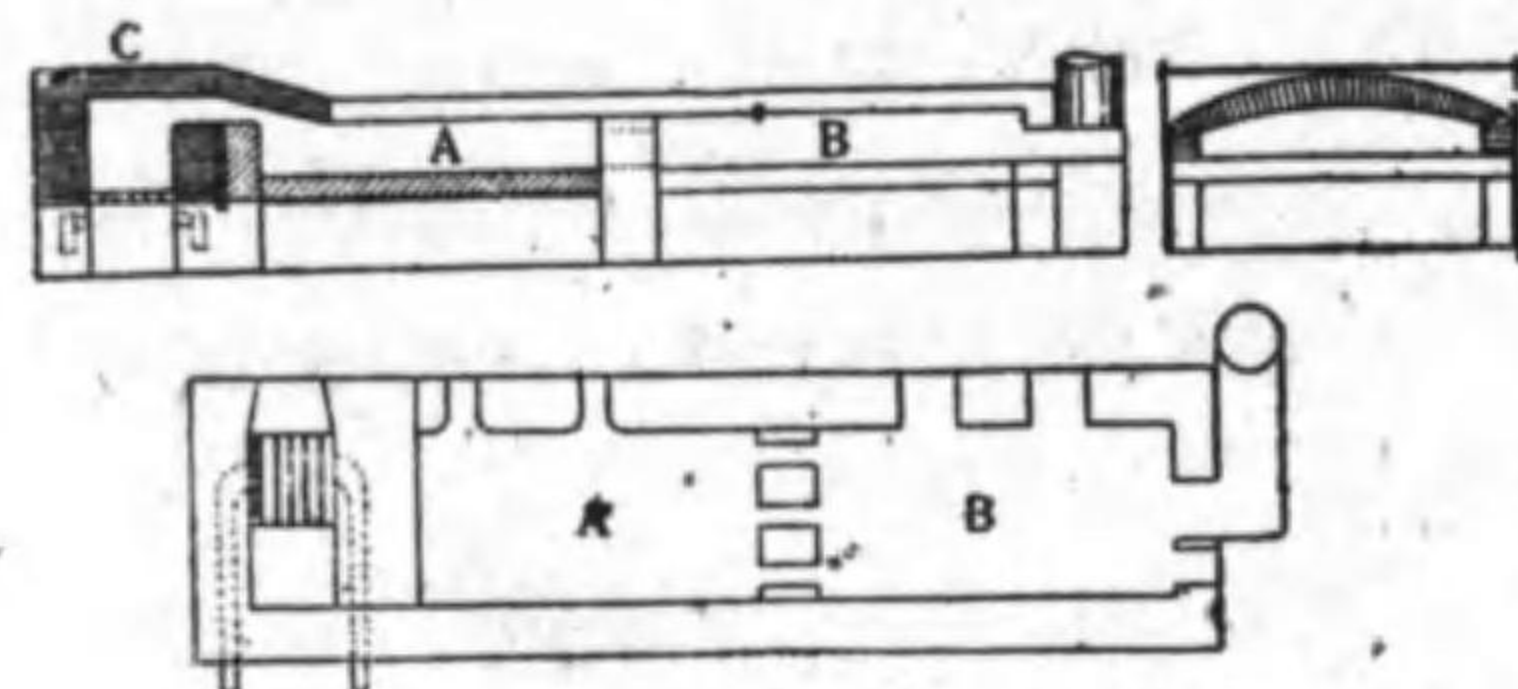
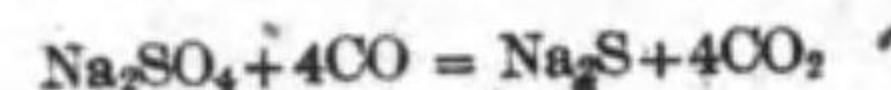
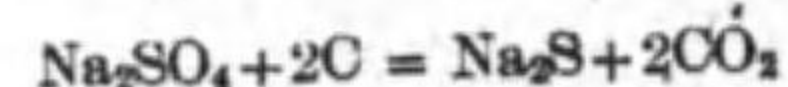


圖 6.2 硫化ソーダ製造爐

左端で石炭を焚きその焔を爐床 A 及び B に通し、右端の煙突に出す。爐床の面積が長さ 4 m、幅 2.7 m のものに對しては、芒硝 500 kg と石炭粉 250 kg とを装入する。最初に爐床 B に入れ、逃出するガス焔で約 1 時間豫熱を行ひ次に爐床 A に移して灼熱する。然る時は



で硫化ソーダが出来る。

爐内は還元性となつてゐるのがよいが、その爲めには、燃焼ガスが酸素を含まず、數%の CO を含有するやうにするとよい。それには、軟質石炭を用ひ、火床上の炭層を深くし、強通風によつて燃焼せしめる。又熔融硫化ソーダは極めて腐蝕作用が強い故、爐床は明礬石等の鹽基性煉瓦で積む。煉瓦は積む前に珪酸ソーダ溶液に數時間浸漬するとよく、又煉瓦の下には、珪酸ソ

硫化ソーダは芒硝を炭素で還元して作られるが、從來これに反射爐を用ひてゐる。反射爐は圖 6.2 に示す如く、背の低いもので、

ード溶液を浸潤せしめた石綿紙を敷くとよい。爐の生命は 1 年位である。

尙反射爐の外に種々の爐が考案されてゐる。回轉爐を用ひ、別の装置で作つた一酸化炭素を還元劑兼燃料として使用する特許等は、連続作業が出来て、生産費も安いと云はれてゐる。

爐床で出来た硫化ソーダは、之を爐外に出し、鋼製の函に入れ、冷却して固化せしめ、次で粉碎し、温水で浸出し、浸出液を沈降槽に入れ、浮遊固形分を沈降せしめ、清澄液を浅い槽に入れて静置し、硫化ソーダを結晶せしめる。母液は尙硫化ソーダを含む故、之を蒸發し、不純分の硫酸ソーダ、亞硫酸ソーダ、炭酸ソーダ等を沈澱せしめ、清澄液を冷却し、硫化ソーダを結晶せしめる。斯くして得る硫化ソーダは、褐色を呈し、 Na_2S 30% であるが、之を更に熔融し、蒸發し、水分を除き Na_2S 60% にする事もある。硫化ソーダは、使用に際し、容易に溶解するやうに、薄片にするとよい。尙貯藏、運搬には、氣密の鋼製ドラムに入れ、酸化を防ぐ。

硫化ソーダは、硫化染料の製造原料、ヴィスコース人造纖維の脱硫黄劑、脱毛劑等として極めて重要である。

(6) 重亞硫酸ソーダ 重亞硫酸ソーダ NaHSO_3 は無色の光澤ある小結晶で、水に溶解し易い。鉛張木槽數個を階段狀に並べ、上段の槽から下段へと炭酸ソーダの飽和溶液を流下し、下段の槽から上段へと可及的濃厚な亞硫酸ガスを送入すると、最下段の槽からボーマ約 40 度の重亞硫酸ソーダ溶液が流出する故、之を鐵ドラム罐に入れる。固體を作るには、上記各槽の連絡を斷ち、槽にソーダ灰溶液を充し、之に亞硫酸ガスを飽和し、更に上部からソーダ灰を固體のまま投入し、之を繰返へし遂に重亞硫酸ソーダの結晶が析出し、その量が一定となるに及び槽底のコックを開き、鉛張鐵製の漏斗に移し、多孔性珪酸質の濾床にて濾別し、結晶は之を鋼製錫鍍の遠心分離

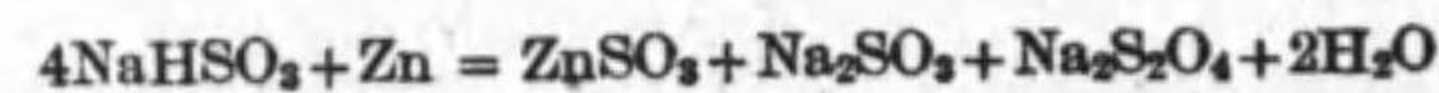
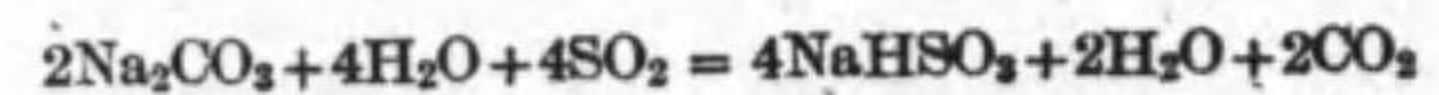
機に移し水分を去り、水霧で洗滌し、低温乾燥する。重亜硫酸ソーダは寫眞の現像薬、染料合成、染色、捺染、毛、絹、麥藁等の漂白等に用ひられる。

(7) 亜硫酸ソーダ 亜硫酸ソーダは普通に $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の結晶をなす。鉛張の平鍋にボーマ 38~40 度の重亜硫酸ソーダ溶液を入れ、之に同量の炭酸ソーダ飽和溶液を加へ、間接蒸氣で加熱し、炭酸ガスを放出せしめ、次で溶液を冷却し、結晶せしめる。寫眞薬、染料製造其他に用ふる。

(8) メタ (又はピロ) 亜硫酸ソーダ メタ (又はピロ) 亜硫酸ソーダ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ は重亜硫酸ソーダの過飽和溶液を加熱しつゝ、更に亜硫酸ガスを吸収せしめるか、又は重亜硫酸ソーダを強減壓下に長時間熱して作る。カリ鹽もある。寫眞薬に用ひられる。

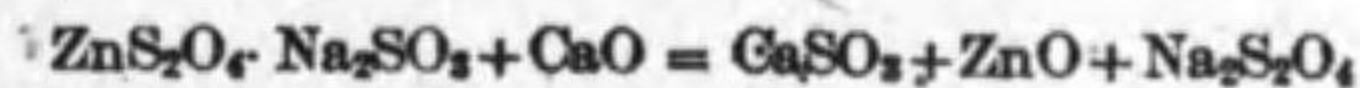
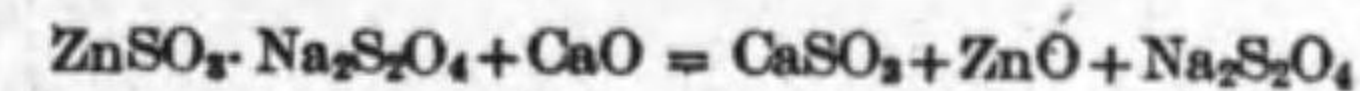
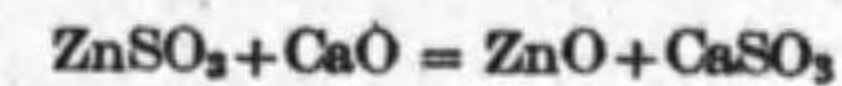
(9) ハイドロサルファイト (ハイボサルファイト) 本邦では次亜硫酸鹽とそのホルマリン誘導體とを總稱して、普通にハイドロサルファイトと云ふが、ハイドロサルファイトは正しくは次亜硫酸ソーダ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ の事である。普通に溶液又は固體をなし、固體には水加物 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と無水鹽とある。

製法には種々あるが、最も普通のもは重亜硫酸ソーダに亜鉛末を作用せしめる方法である。併し重亜硫酸ソーダを直接用ひずに、次の如く作る事も出来る。鉛張の有蓋槽に水 200 分にソーダ灰 145 分を溶解したものを入れ、之に亜鉛末 46 分を加へ、良く攪拌しつゝ空氣を含まぬ亜硫酸ガス 96 分を徐々に加へる。然らば



の反應が起る。炭酸ガスは槽内の空間を満し、液と空氣との接觸を遮断し、液の酸化を防ぐ。液の温度は冷却用鉛管で冷却し 30°C とす。亜鉛末の暗

灰色が消失するに至らば、反應は終結したものと見られるので、之に生石灰 40 分、水 120 分の石灰乳を加へる。然らば



等の反應により、溶解せる亜硫酸亜鉛は沈澱し、亜鉛とナトリウムとの複鹽は分解されて、次亜硫酸ソーダは溶液に来る。

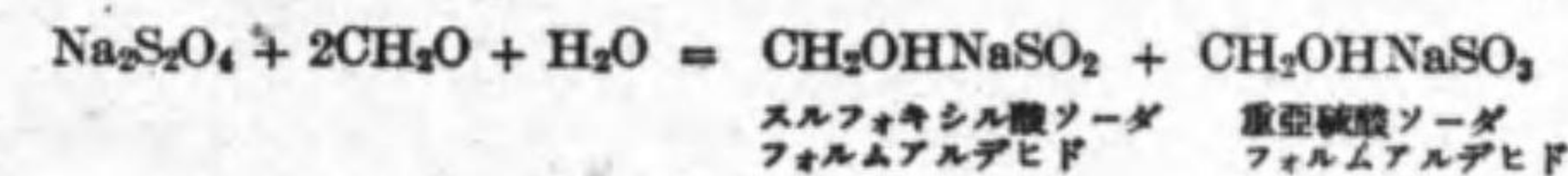
尙第二法としてボーマ 38~40 度の NaHSO_3 溶液 100 l に、亜鉛末 13 kg を水 7 l で煉つたもの加へ、氷を入れて温度の上昇を防ぎ、全容 190 l 位に保ち、之に 20% 石灰乳 60 l を混加し、濾過するもよい。

次に固體を析出せしめるには鹽析を行ふ。上記の溶液 100 l に食鹽約 50 kg を投入すると、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が析出する。更に之に食鹽を加へ、50~70°C に熱すると $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ に變化する。

ハイドロサルファイトは最強力の還元劑で染料合成、染色、捺染、漂白等に用ひられるが、殊に藍、インダンスレン等の染色には重要な助劑である。

尙ソーダ鹽の外に石灰鹽 CaS_2O_4 、亜鉛鹽 ZnS_2O_4 等もある。

(10) ハイドロサルファイト・フォルマリン化合物 ハイドロサルファイト 690 分に 40% フォルマリン 310 分を混合すると両者は直に作用し、次式

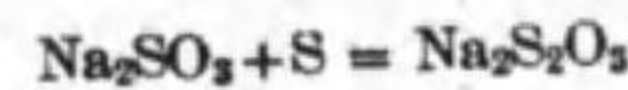


により、スルフォキシル酸ソーダ・フォルムアルデヒドと重亜硫酸ソーダ・フォルムアルデヒドとを作る。両者は分別結晶により分離出来る。

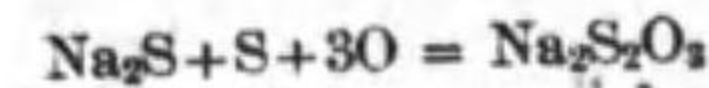
尙重亜硫酸ソーダのボーマ 38 度溶液に 40% フォルマリンを混合し、重亜硫酸ソーダ・フォルマリンを作り、その 580 分に亜鉛 50 分、硫酸 75 分を混合しても出来る。スルフォキシル酸ソーダのフォルマリン化合物はハイドロサ

ルファイトよりも還元力強く、而も安定で、加熱により始めて還元力を發揮するので、捺染、染色等に利用される。即ち蒸気で蒸して抜き染を行ふに用ひられる。

(11) **チオ硫酸ソーダ** チオ硫酸ソーダ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ はルブラン・ソーダ法が廢滅して以來、亞硫酸ソーダの濃厚液に過剰の硫黄華を加へて煮沸し、



にて作り、又硫化ソーダに硫黄を加へ、空氣の存在で加熱攪拌し



にて作る。一般に水加物 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ となり、單斜晶系の結晶をなす。寫眞定着剤、脱鹽素剤に用ひられる。

(12) **水ガラス** 珪酸ソーダは $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 \sim \text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ であつて、濃厚なシロップ状をなし、水に溶解する。砂 100 kg とソーダ灰 52 kg とを窓ガラス製造に用ふるが如き槽爐に入れ、熔解し、熔融物を爐から出すと共に冷水流を當て、細片とし、更に之を過熱蒸氣にて溶解する。尙濃厚なシロップを細孔から冷空氣の急流中に噴出せしめ、水分を除いて粉状としたものもある。併し非常に吸濕性なので、それを防ぐ爲めに時には固體珪酸鹽を混合する事がある。

水ガラスはアルカリ性であつて、その PH は $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2/3\text{SiO}_2$ で 13.2, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3.9\text{SiO}_2$ で 10.8 である。水ガラスの用途は非常に廣く、石鹼製造、絹の媒染増量、溶液の清澄、煉瓦及セメントの氣孔閉塞、波型紙函の膠着剤、木材處理等に用ひられる。

(13) **過マンガン酸カリ** 過マンガン酸カリ KMnO_4 はマンガン酸カリ K_2MnO_4 の電氣分解で作られる。先づ二酸化マンガン MnO_2 を苛性カリと共にマッフル爐に入れ、空氣流を送り、熔融し、マンガン酸カリとし、之を水

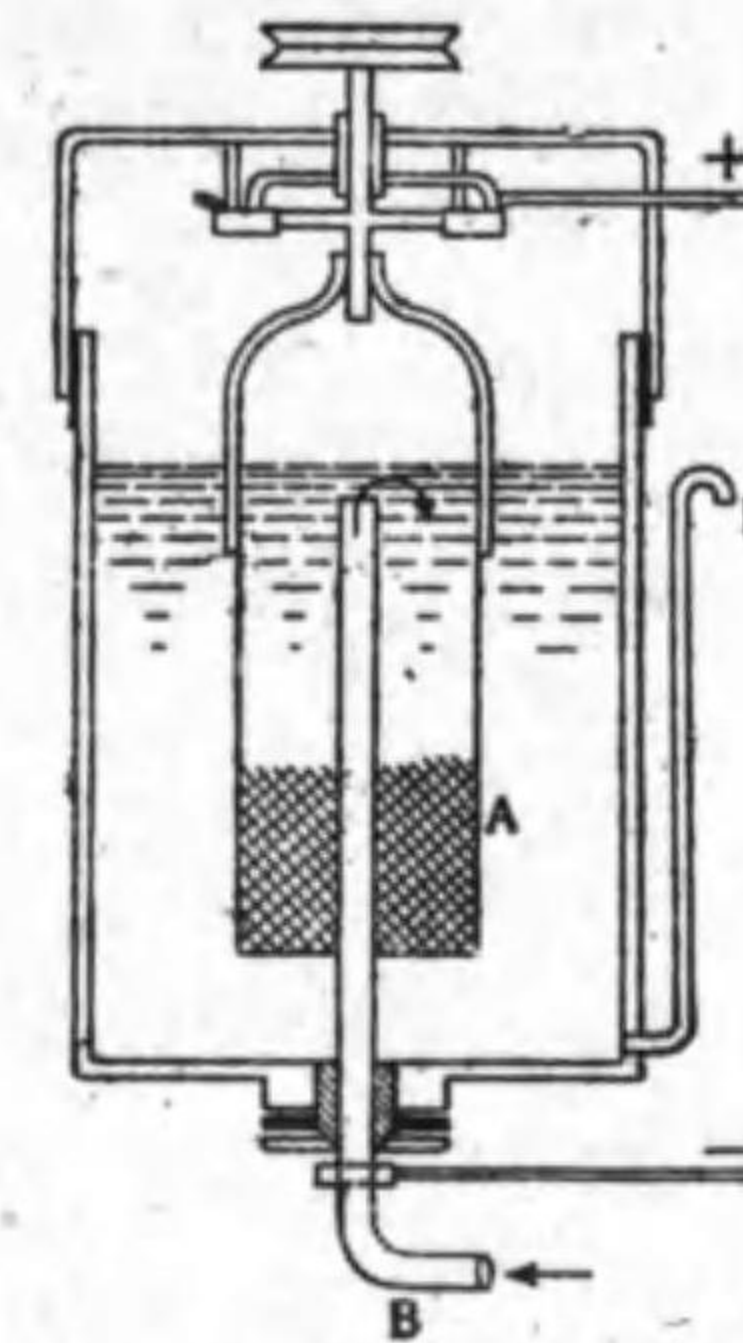
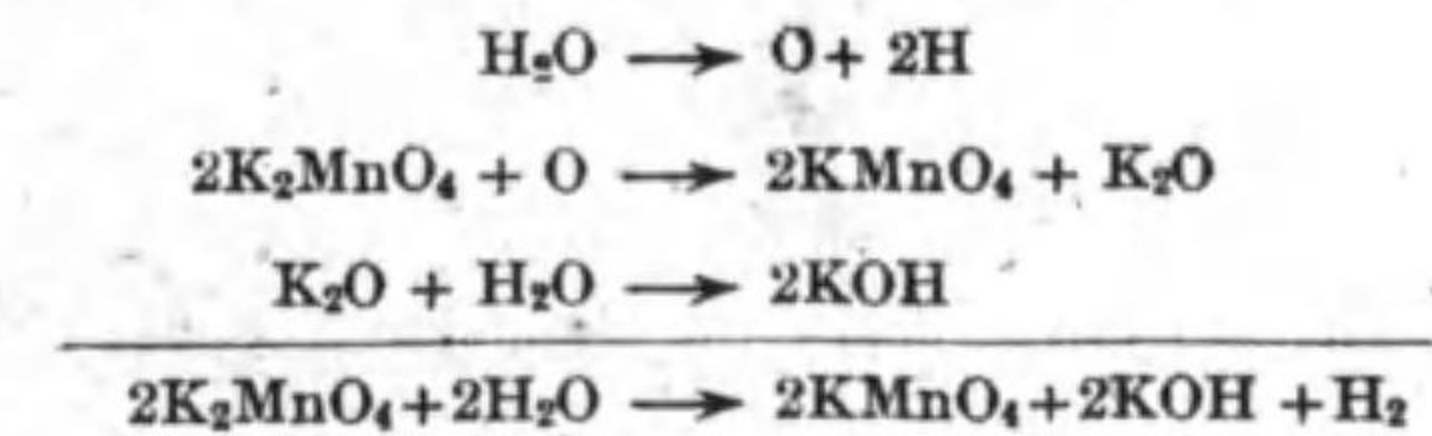


圖 6 の 3
カマンガン酸カリ電解槽

で浸出し、過剰の苛性カリを除いた上、電解槽へ入れる。

電解槽は圖 6 の 3 の如く管 B からマンガン酸カリを送入し、之を陰極とする。而して回轉金網 A を陽極とする。 K_2MnO_4 は陽極に於て酸化し綠色の K_2MnO_4 が赤色の KMnO_4 となる。

此の變化は次の如く起ると考へられる。



イオンとして考へると、 MnO_4^- は陽極で 1 電子を失ひ、 MnO_4^- となり、同時に K^+ は陰極で放電し、金屬カリウムとなり、直に水と反應し、 KOH と水素とを作り、水素 2 原子は水素ガス 1 分子となつて發生する。



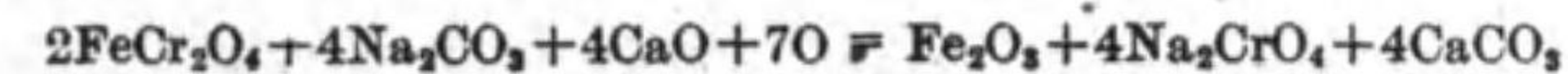
KMnO_4 は一部槽中で沈澱するが、残部は、液を濃縮すると沈澱する。

尙過マンガン酸カリは、マンガン酸カリに炭酸ガスを通し、



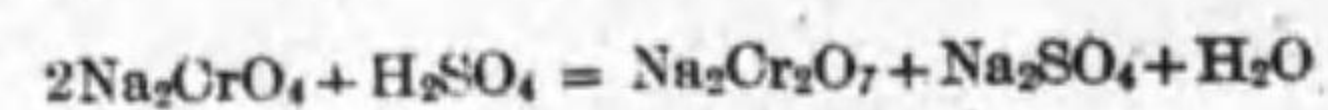
にて得られる。

(14) **クロム酸アルカリ及重クロム酸アルカリ** クロム鐵礦をソーダ及び生石灰と共に、反射爐に入れ、 $1000^\circ \sim 1200^\circ\text{C}$ に熱すると、



でクロム酸ソーダが出来る。依て焼成物を水で浸出し、浸出液を蒸發し、ボーメ 50 ~ 52 度の濃度とする。

クロム酸ソーダそのものゝ用途は狭い。普通には之から重クロム酸ソーダを作る。それにはクロム酸ソーダ濃縮液をボーマ 60~66度硫酸で処理する。



尙カリ鹽はソーダ鹽より結晶し易く、純粹に得易いが、ソーダ鹽からも作られる。

第 7 章 硫 酸

第 1 節 總 說

硫酸 H_2SO_4 は紀元 8 世紀頃、アラビヤ人ゲーベル Geber 氏により明礬を蒸溜して作られたが、其後 15 世紀に入り、硝石と硫黄とから作る方法が発見され、英人ローバック Roebuck 氏は 1746 年に、小形の鉛室を作り、その中で此の反応を行はしめ、次でクレメンス・デソームス Clemens-Desormes 氏は、反応中空気を連続供給する方法を案出した。斯くして 19 世紀に入り諸種の工業が発達すると共に、ルブラン・ソーダ法が盛大となるに及び、その原料たる硫酸の需要が急激に増加したので、亜硫酸ガスを窒素酸化物の存在で酸化する所謂鉛室式硫酸製造が一大工業となるに至つた。

然るに 1881 年英人フィリップス P. Phillips 氏は 亜硫酸と酸素とを金屬觸媒の存在で化合せしめて硫酸となす接觸法の特許を得たが、これが非常な發達をなし、一時、鉛室法は滅亡するのではないかと思はれた。併し鉛室法は鉛室法としての特徴を有するので、接觸法と併立して現在に至るも尙行はれてゐる。併し接觸法の進歩には、著しいものがあるので、鉛室法の將來には一沫の不安がある。尙その間、鉛室法の變法とも稱すべき塔式が現はれ、近來著しく發展するに至つた。

本邦の硫酸製造は、明治 5 年 (1872 年) 英人キンダー Kinder 氏により、大阪造幣局で鉛室法により初めて行はれたが、爾來非常な發達をなし、今日では鉛室式、塔式、接觸式の各法が行はれてゐる。世界産額は第二次世界大戦前 100% 硫酸として約 1500 萬トンだつたが本邦は約 300 萬トンを生じた。

第2節 製造

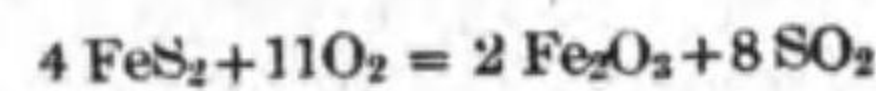
- 硫酸製造は、何れの方法によっても、亜硫酸ガスを直接原料とする。

1. 亜硫酸ガス

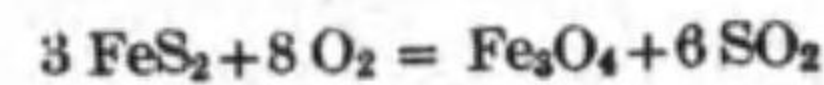
亜硫酸ガスは硫黄又は硫化物を燃焼して作られる。本邦では古くは純度 98% 内外の精製硫黄を原料とし、次で純度 40~60% の土硫黄を用いたが、最近では、硫黄は産出が増加せぬ割に用途が増し、価格も高騰したので、主として硫化鐵を使用する。

硫黄は本邦の特産物であるが、普通之を採掘した上、蒸溜して精製する。本邦では主としてヴィスコース人造絹絲に用ふる二硫化炭素の原料、ゴムの加硫剤、亜硫酸パルプ蒸解液の製造等に用ひられる。硫黄の焙焼に就ては、パルプの章を参照されたい。

硫化鐵 FeS_2 は之を燃焼すると



にて酸化鐵と亜硫酸ガスとを生ずる。但し温度極めて高く、硫化鐵が微粉末をなす時は、



の如く反應する。

純粹の硫化鐵は、S 53.4%、Fe 46.6% を含有するが、普通の鑛石は S 42% 内外を含有する。不純分としては Cu, Zn, Pb, As, Ca, Mg, Se 等を含有する。之等不純分の中には、硫黄を硫酸鹽として固定するものもあり、又 Zn, As, Pb の如く、揮發して SO_2 に混入するものもある。不純分は勿論少なきを可とする。

燒滓の酸化鐵は一部セメントや製鐵に利用され又 3~5% の銅を含むものがあるが、之は銅の原料に用ひられる。

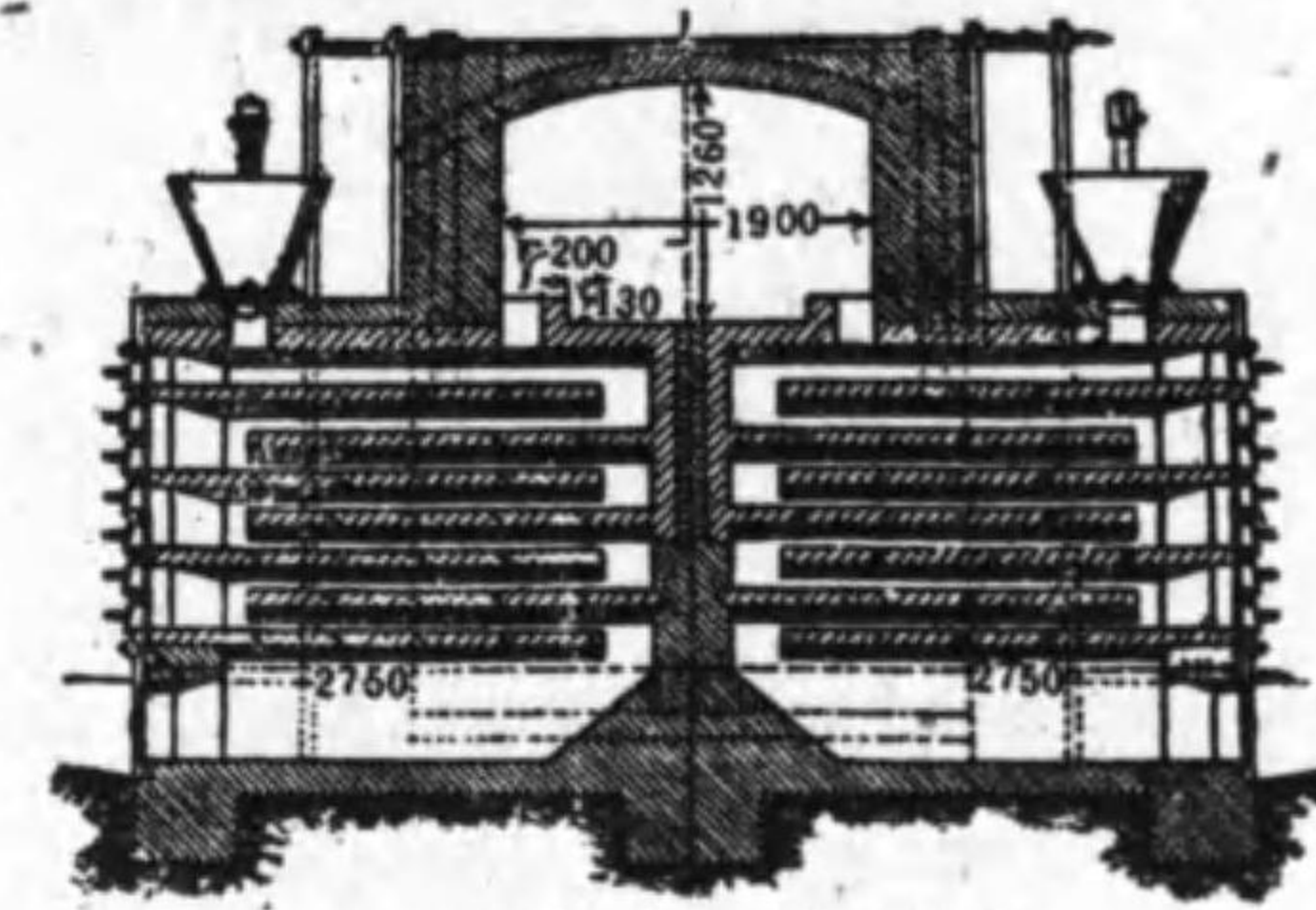


圖 7.1 マレトラ爐

圖 7.1 はその一例で、粉鑛處理を目的とし、粉鑛を上部の口から入れ、人力により棚段を順次下へと落とし、その間に燃焼せしめる。

機械爐ではヘレスホフ Herreshoff 爐が古くから有名である。爐は直立圓筒形で耐火煉瓦で築き、外部を鐵板で圍む。内部に僅かに傾斜せる數段の棚板を設け、中央に中空の鑄鐵回轉軸を取付け、之に攪拌腕を付ける。鑛石は上部から入り、上段の棚の上を中心から周圍へ、次で次の棚の上を周圍から中心へと動き、順次棚を下降する間に燃焼する。爐内温度は中央で約 600°C となる。中央軸には空気を送り冷却する。 SO_2 ガスは頂部の管か

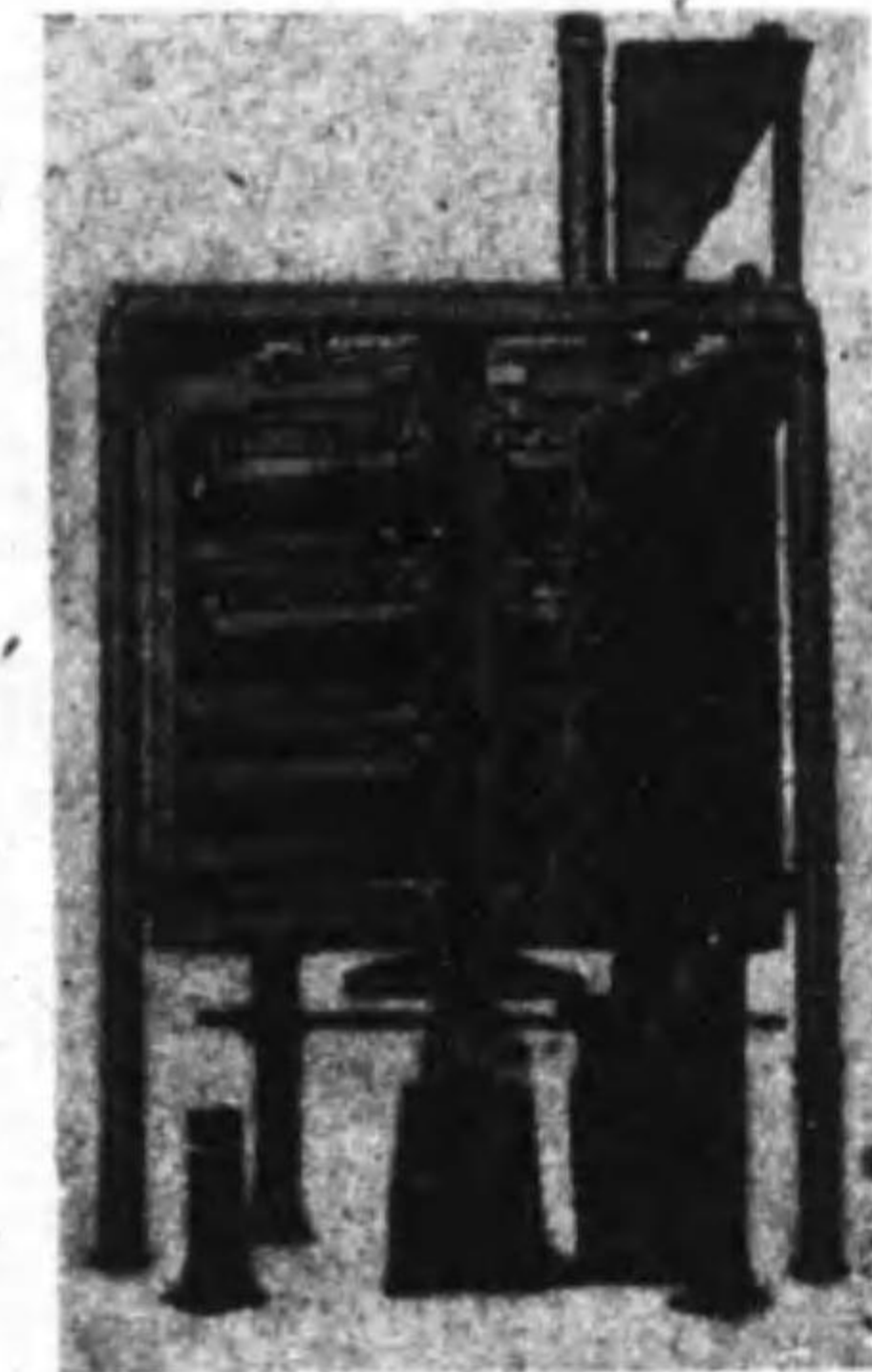


圖 7.2 ヘレスホフ爐

尙本邦では硫化亞鉛鑛を用ひ、又製銅で出る廢亞硫酸ガスを使用する。

硫化鐵の焙焼には人力爐と機械爐とがあり、各々に多數の種類があるが、人力爐ではマレトラ爐 Maletra burner が有名である。

ら出で、燒滓は底部から出る。硫化鐵の焙燒には、鑛石を完全に燃焼せしめ、且つ次の工程で $4SO_2 + 4O = 4SO_3$ の反應を起さしめる爲めに、過剰な空気を送入するので、ガスは空氣、殊に窒素で相當に稀釋され、 SO_3 の濃度は普通に 5~8% である。

亞硫酸ガスは一般に鑛塵其他の不純分を有するので、之を除塵室に送つて精製する。鉛室法でもさうであるが、接觸法では、除塵は特に必要である。

除塵法の最も簡単なのは、ガス道内に廣い室を設け、そこを通過する際、ガスの速度を 2~1.5 m/sec 位に緩め、鑛塵を沈降せしめるにある。その場合、室中に、鐵鎖等を垂下し、ガスの衝突面を設けると、鑛塵の沈降は容易となり、70~80% は沈降する。

又機械的除塵法と稱するものもある。オブライアン式サイクロン O'Brien cyclone では直徑 2.4 m、高さ 3.6 m の鐵製耐火煉瓦張の圓筒を設け、之にガスを切線方向に送入し、鑛塵を遠心力で除き、ガスを中央の導管から導き出す。ホワード Howard 式では室内に 60~80 mm の距離を隔て、多數の鋼板を水平に配列し、その一方から他方へガスを徐々に行進せしめ鑛塵を沈降せしめる。

併し除塵の最も有効なのは、コットレル Cottrel 電気收塵法である。その主旨は圖 7の3の如く、e は鐵圓筒で之を陰極とし、d は鐵鎖で之を陽極とし、30000~50000 V の直流を通し、ガスを a から送入する時は

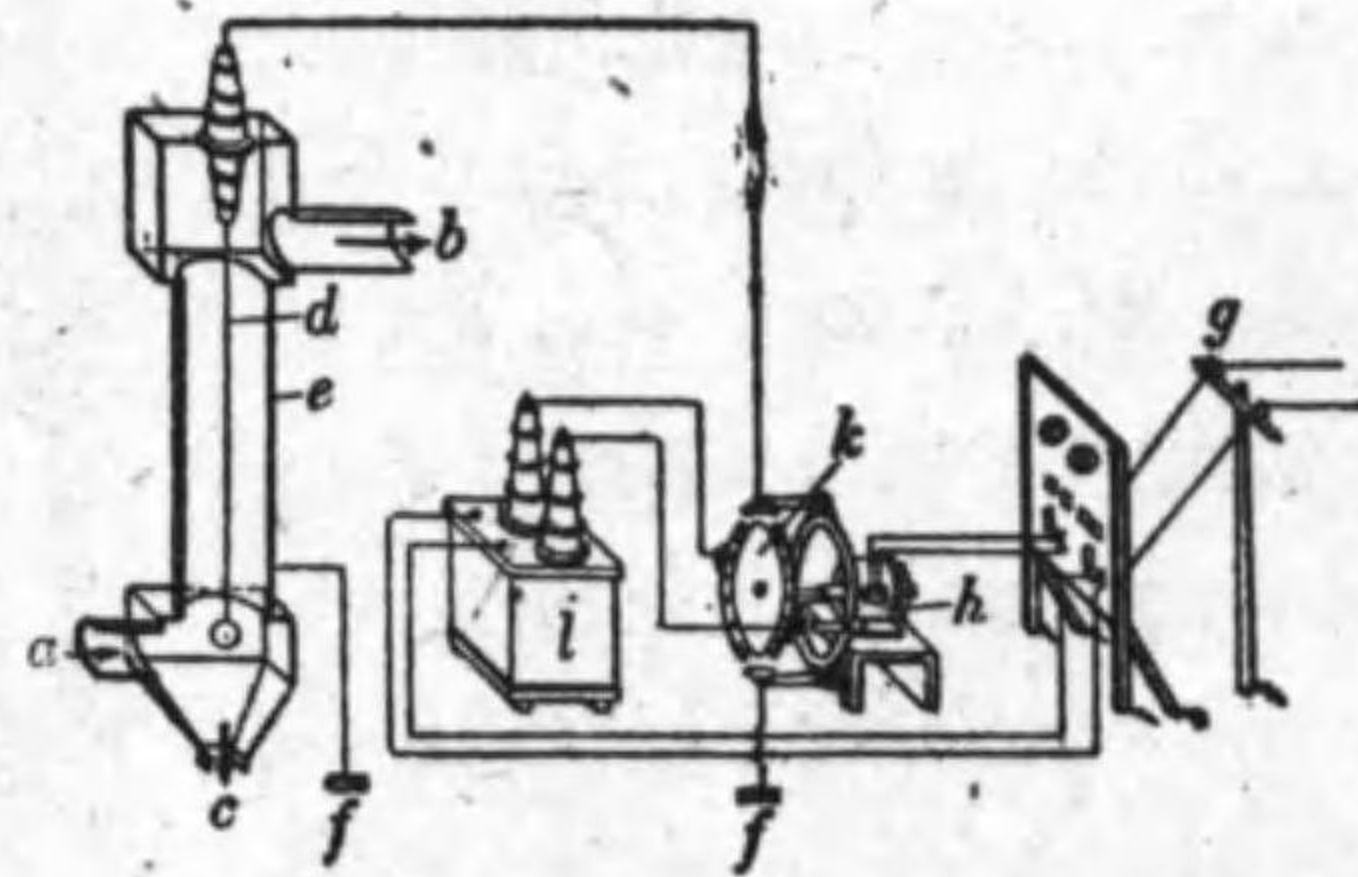


圖 7の3 コットレル電気收塵装置

空氣及びその中に浮遊する微塵は、尖端電極即ち鐵鎖電極と同一符號の荷電を帯びるので、それと反對の荷電を有する圓筒面上に沈積し、c から除かれる。精製ガスは b から去る。收塵室の温度は 400°C 内外に保つ。鑛塵は殆ど完全に除かれるが、砒素、セレン酸化物は昇華し、400°C では固化しないので除かれにくい。尙電気は動力線 g により同期電動機 h、高壓整流機 k、高壓變壓機 l を經て供給される。コットレル收塵器は、設備費は高いが、運轉費は極めて安い。

2. 鉛室法

(1) 製造系統 鉛室硫酸法は亞硫酸ガスを空氣中の酸素で酸化し三酸化硫黄となすのに、觸媒として窒素酸化物を使用する方法であつて、その全工程は次の如く行はれる。

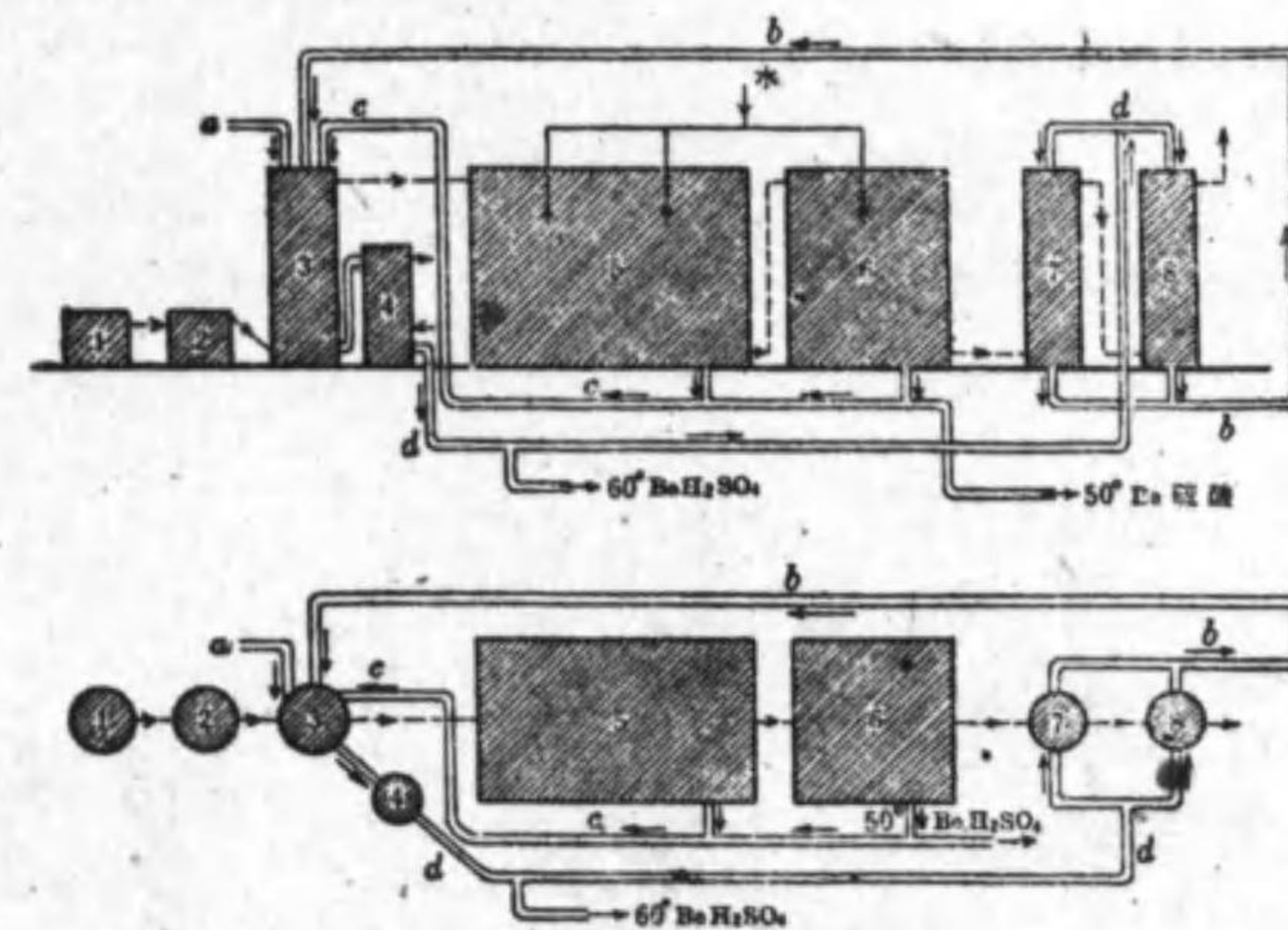


圖 7の4 鉛室硫酸製造系統圖

焙燒爐 1 で生ずる SO_2 ガスは、除塵室 2 を經て、400~500°C の温度でグーパー塔 3 に入り、塔内の充填物の間を上昇する間に、ゲールサック塔 7 及

び8からbを経て来る含硝酸と、cから入る鉛室硫酸とに會し、含硝酸の分解で出来る酸化窒素と硫酸の蒸發で生ずる水分とを伴ひ、點線の如く鉛室5及び6へ進む。尚グローバータではaから酸化窒素を補給する。グローバータから出る硫酸はボーム約60度で、一部はゲールサック塔へ送り、残部は製品とする。

亞硫酸ガスは酸化窒素及水分と共に鉛室に入り、更に水分の供給を受けて硫酸を作る。硫酸は室底に沈集する。この酸はボーム約50度で鉛室硫酸と稱し、一部はグローバータへ送り、残部は製品とする。鉛室から出るガスは窒素酸化物を含むが、之をゲールサック塔へ送り、上部から流下するグローバータに吸収せしめる。而てゲールサック酸はグローバータへ送り、その含有する窒素を SO_2 ガスに與へしめる。

(2) グローバータ グローバータは圖7.5に示す如く、普通に高さ10~18mで、幅8~5mの角形をなすが、時には圓筒形をなすものもある。木材又は鐵骨で造り、内面に鉛板を張るか、又は耐酸煉瓦dを積み、更に塔内に、流下酸液と上昇ガスとの接觸を緻密均一ならしめる爲めにeに示す如く、伊豆新島の抗火石、靜岡縣三島の熔岩の如き珪酸アルミニウム質の石塊を填充するか、又は耐酸煉瓦

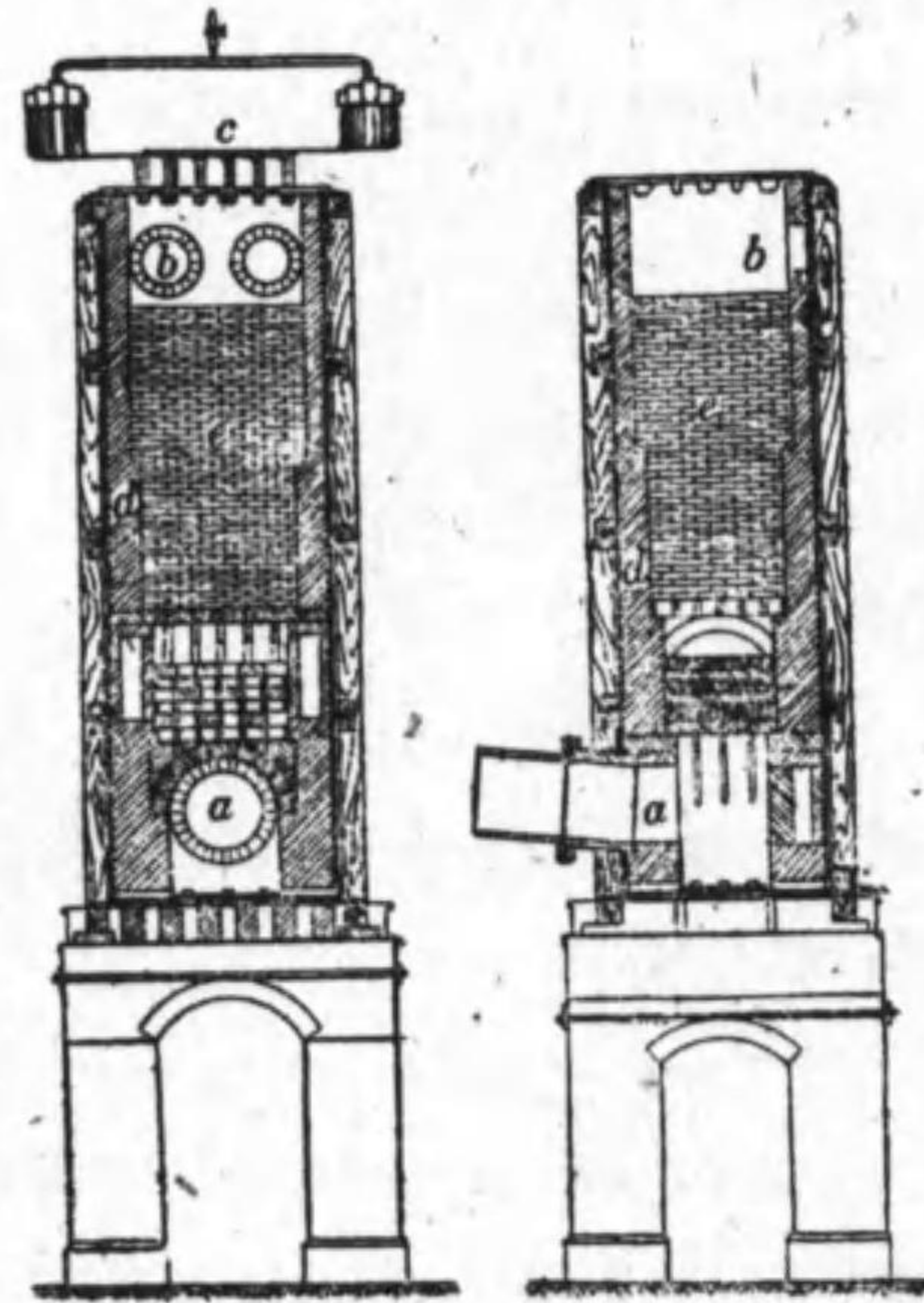


圖7.5 グローバータ

を格子形に積む。

ガスはaから入るが、燒鐵爐の場合には、 SO_2 5~8%、 SO_3 0.5%、 O_2 10~14%、 N_2 80%から成り、400~500°Cの温度を有する。又ゲールサック塔の硫酸は濃度78% H_2SO_4 で、酸化窒素8~5% ($NaNO_2$ として2~4%)を含むが之に鉛室硫酸を混合し、72% H_2SO_4 としてcから撒布する。酸は上昇する高温ガスと會し、水分を失つて濃縮するが、それと共に、その發生する水分により、含有する酸化窒素を放出する。尚塔内にて硫酸の生成も行はれる。結局硫酸はボーム約60度となり、100~180°Cの温度にてfから塔を出る故に、之を水冷式冷却器に送りて冷却し、80°Cとなし、ゲールサック塔へ送る。ガスは N_2O_5 と水分とを伴ひ、約90°Cの温度でbから出で鉛室へ入る。

尚硫酸生成の觸媒たる酸化窒素は、全系統を循環してゐるのであるが、後述する如く常に幾分の損失を起すのを免れない。依て酸化窒素を補給する必要があるが、それには、硝石鍋法、硝酸法、アンモニア酸化法等によつて、グローバータの前で補給する。之等の中で最も古い方法は、硝石鍋法で、燒鐵爐とグローバータとの間の煙道の中に、チリ硝石と硫酸とを入れた鍋を置き、ガスの熱で分解し、發生する硝酸ガスを焙燒ガスに混入せしめる。

併し最近には、アンモニア酸化器をグローバータの前に置き、硝酸を作つて送入する方法、又は硝酸そのものを直接に送入する方法が行はれてゐる。

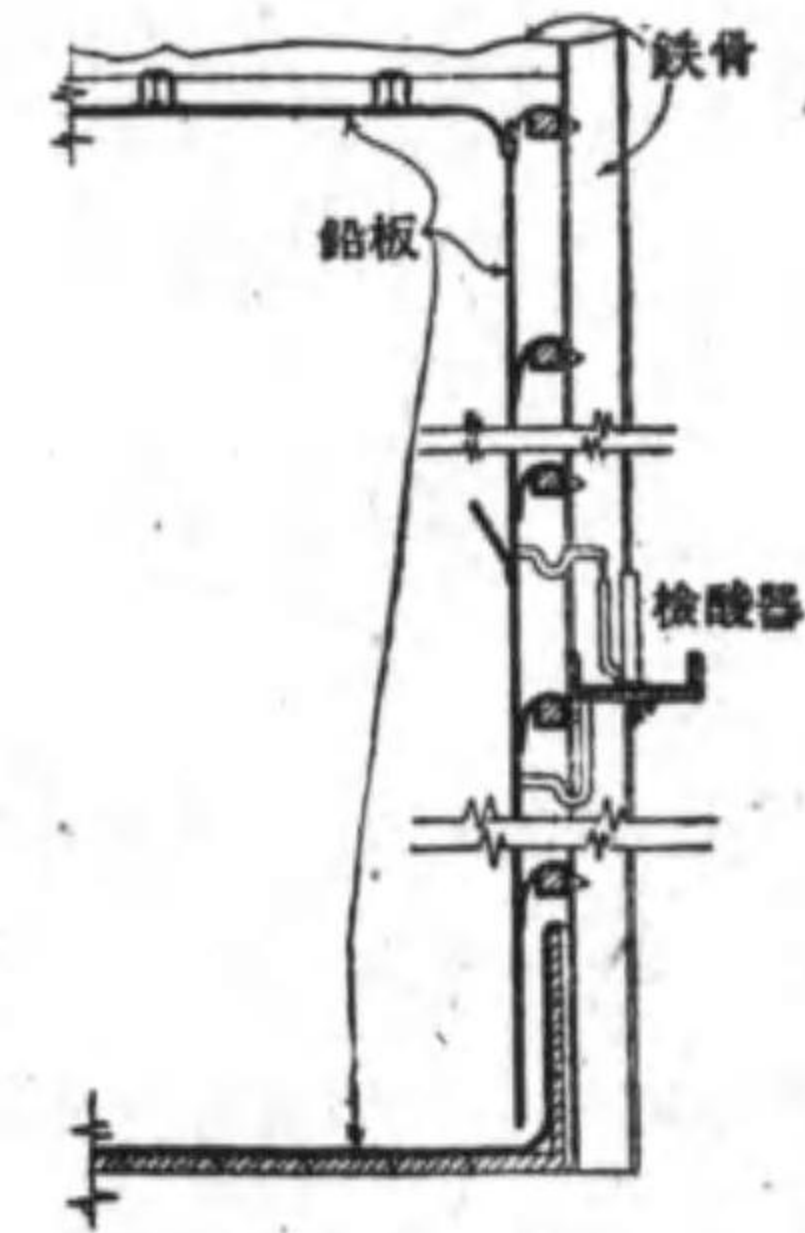


圖7.6 鉛室の構造

(3) 鉛室 グローバー塔を出るガスは、過剰の空気及び酸化窒素を持つて鉛室に入り、水分の供給の下に硫酸を作る。

鉛室は普通に圖 7の6 に示す如く、鐵骨々組に鉛板を張つて作られるが、天井と壁と床とは、別々に作り、天井と壁とは直接鐵に接着しないやうに、鉛板の小片で鐵骨に吊してある。鉛板は継目を少なくする爲め、なるべく大きい面積のものを用ふる。鉛室には長方形、圓筒形、高室形等がある。

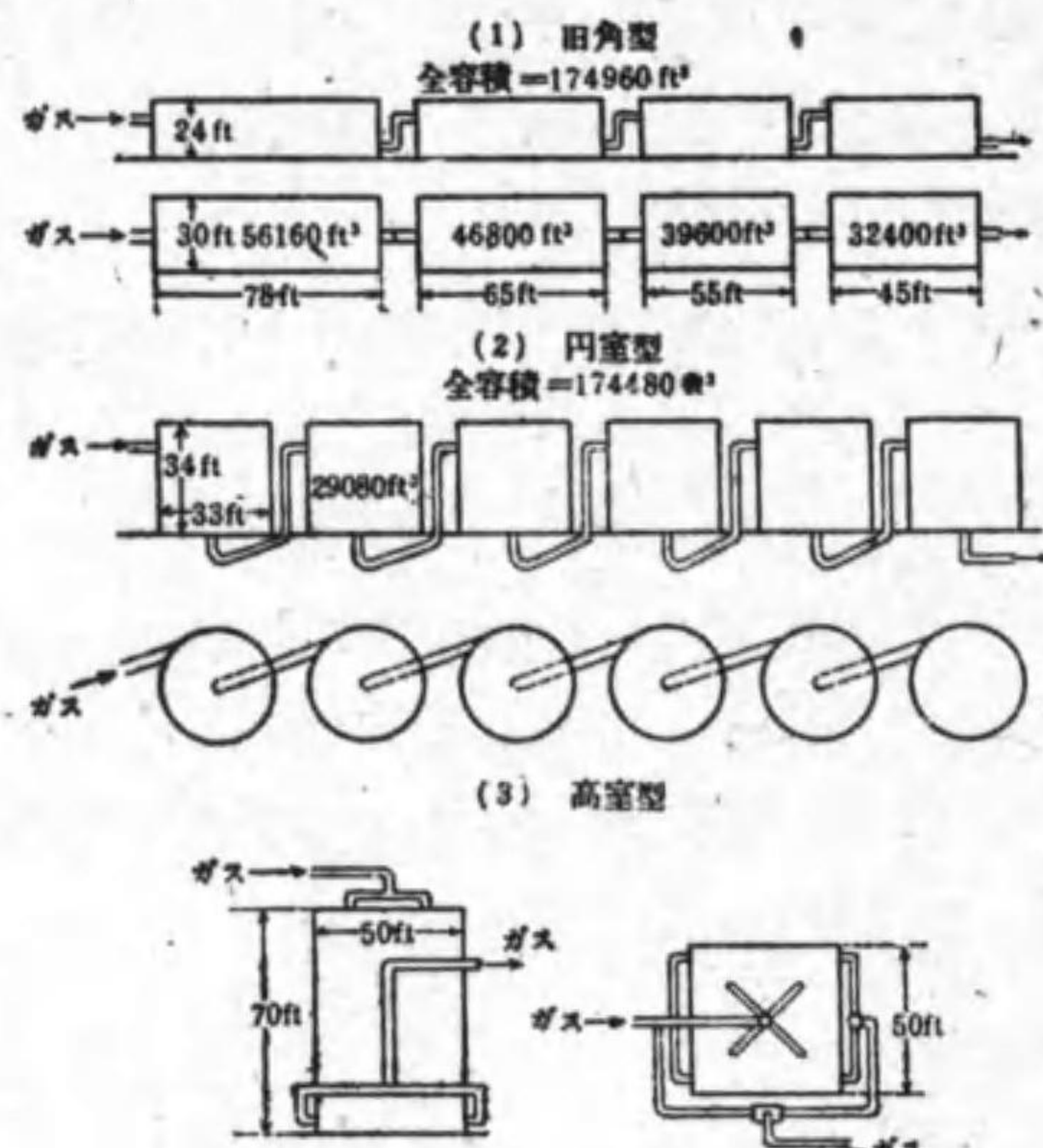
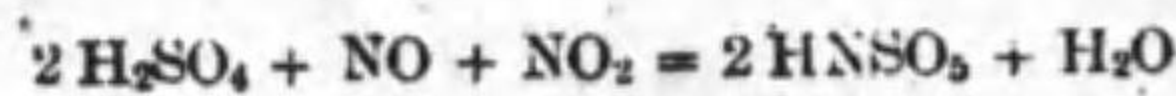
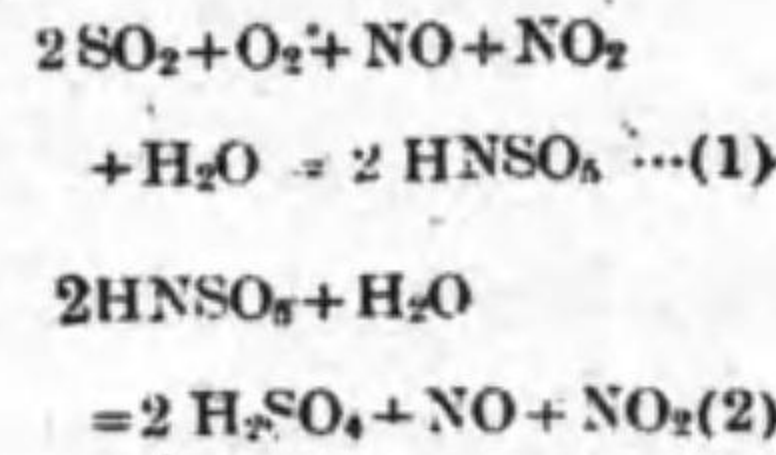


圖 7の7 鉛室

即ち(1)に示す反應により、ニトロシル硫酸が出来るが、之が更に水又は稀薄な硫酸により(2)に示す如く分解し、硫酸を生ずると同時に、窒素酸化物を遊離する。この窒素酸化物は、再び上記の反應を繰り返へすが、その一部は反應殘ガスと共に鉛室を出る故、之をゲールサック塔に導き、グローバー酸を滴注し、

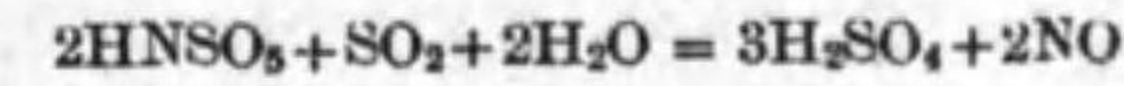


鉛室内に起る反應に關しては諸論があるが、その大要は次の如く考へて差支ない。即ち亞硫酸ガスは、これに伴ふ過剰の空氣酸素と窒素酸化物と水との間に次の反應を起す。



即ち(1)に示す反應に

により捕取する。而してこの含硝硫酸はグローバー塔に滴注し、



により再び窒素酸化物を遊離せしめ、之を爐ガスと共に鉛室に送る。

斯くの如く窒素酸化物は鉛室、ゲールサック塔、グローバー塔の間を循環し、

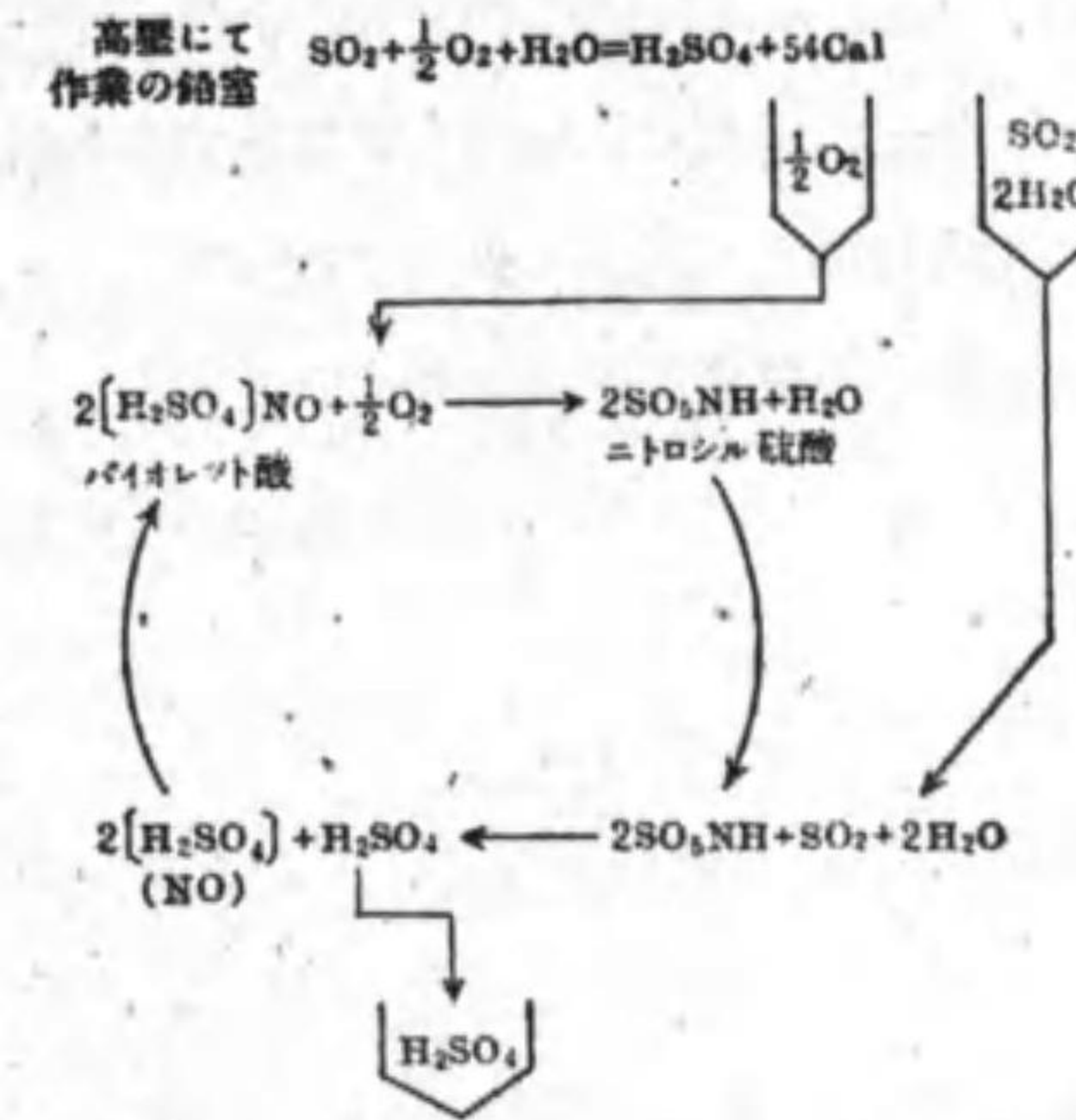


圖 7の8 常壓反應

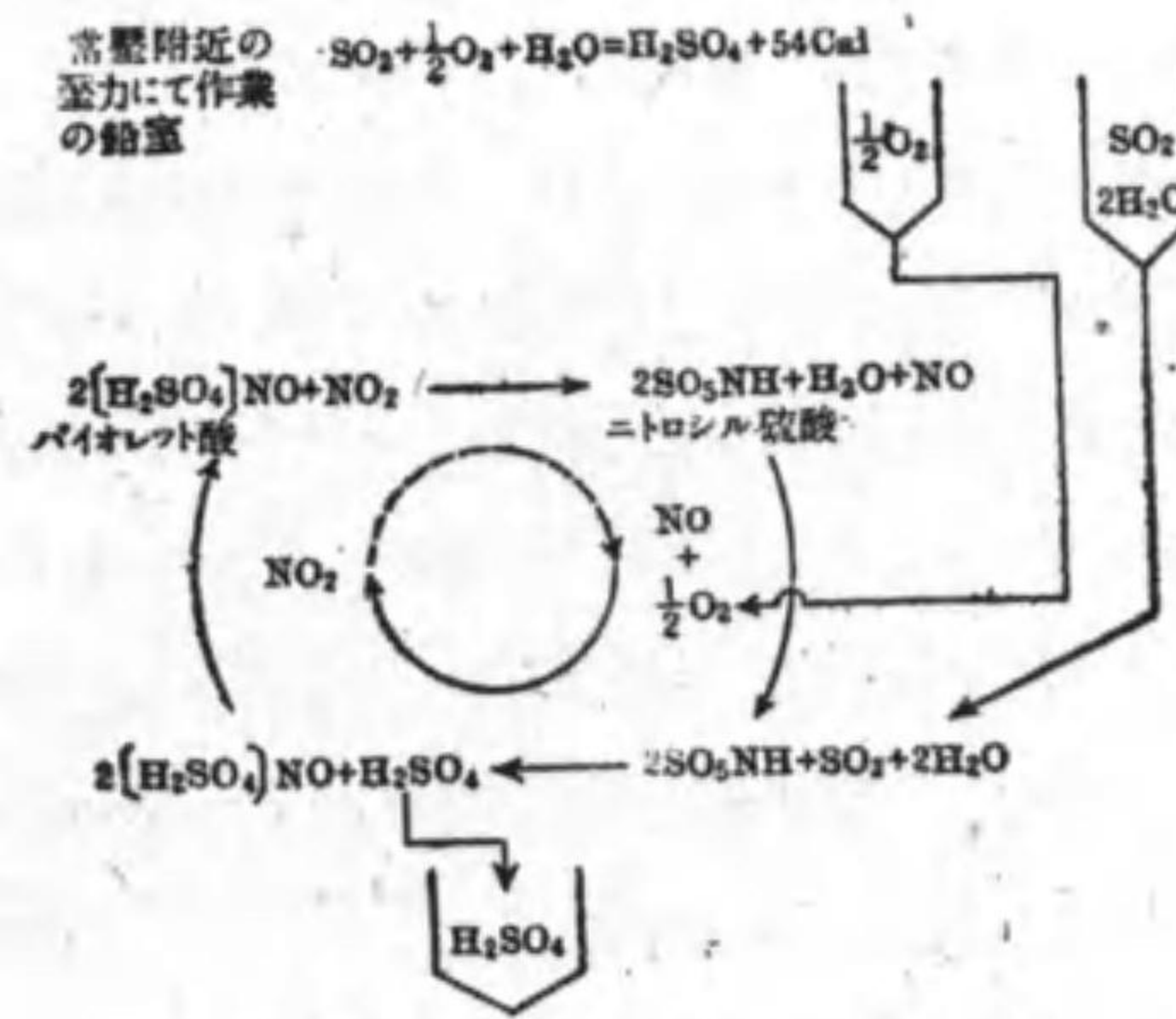


圖 7の9 高壓反應

硫酸の生成を司るのであるが、一部はゲールサック塔で吸収されずに大氣中に逃げ、一部は鉛室酸、又一部はグローバール酸に含まれて、系外に去る故に、酸化窒素の補給が必要となるのである。

尙鉛室内の反応が壓力によつて如何に變化するかに関し、バール Berl 氏 (Trans. Am. Inst. Chem. Ind., 1935) の研究がある。室内を常壓に保つと、反應は圖 7の8 の如く起る。然るに室内を高壓にすると反應は圖 7の9 の如く變化する。その説明は圖中の式から分るであらう。

而して硫酸の出來高を比較すると次の如くである。

壓力 (氣壓)	ボーム 60度硫酸出來高 (lb/hr/ft ²)
1	18
25	62,300

壓力は非常に有効である。現在では未だ行はれぬが、その將來は有望と見られてゐる。

(4) ゲールサック塔 グローバール塔に類似した塔で、頂部からグローバール酸を注下し、底部から上昇して来る鉛室排出ガス中の窒素酸化物を吸収回収せしめる。而して塔底に溜る酸はグローバール塔へ送る。

鉛室法の全體を通じて見ると、その主要装置は焚鑛爐、硝酸ガス供給装置、グローバール塔、鉛室、ゲールサック塔であるが、尙この外ガスの運動、酸の循環を行はしめる爲めに夫々の装置を用ふる。ガスは爐を出る時に高温度な爲めと、鉛室内で硫酸を生成し、容積を收縮する爲めとで、自然通風を得るが、それでは不充分なので、煙突、送風機等が用ひられる。送風機は鑄鐵又は陶器製で、爐とグローバール塔の間、又は鉛室とゲールサック塔の間に設ける。酸の運轉には壓搾空氣によるアシッド・エッグ、耐酸鐵製の遠心式又はブランチャード式ポンプが用ひられる。

尙以上の外にゲールサック塔を調整するペターゼン塔 Petersen tower, ガス中の霧状酸を沈降させるルンゲ塔 Lunge tower 等の補助装置が用ひられる。

3. 塔 法

鉛室式製造では 24 時間にボーム 50 度硫酸 1 t を製造するに 120~130 m³ の鉛室容積を要し、又 NaNO₃ として 5 kg 内外の窒素酸化物を要する。そこで反應容積を小にし、窒素酸化物の消費を少くする爲めに、種々の装置が考案されたが、その中で塔式製造法が最も有効である。それに種々の型式が

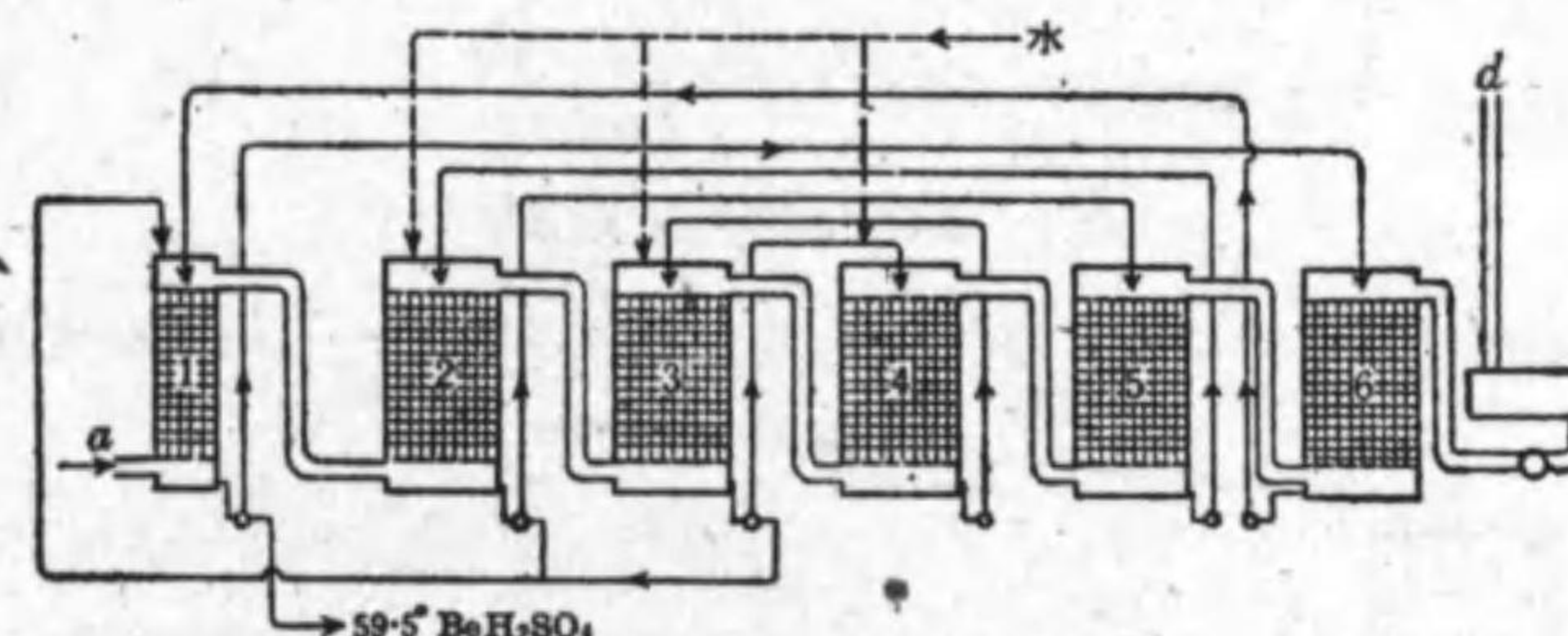


圖 7の10 オープル式塔法装置

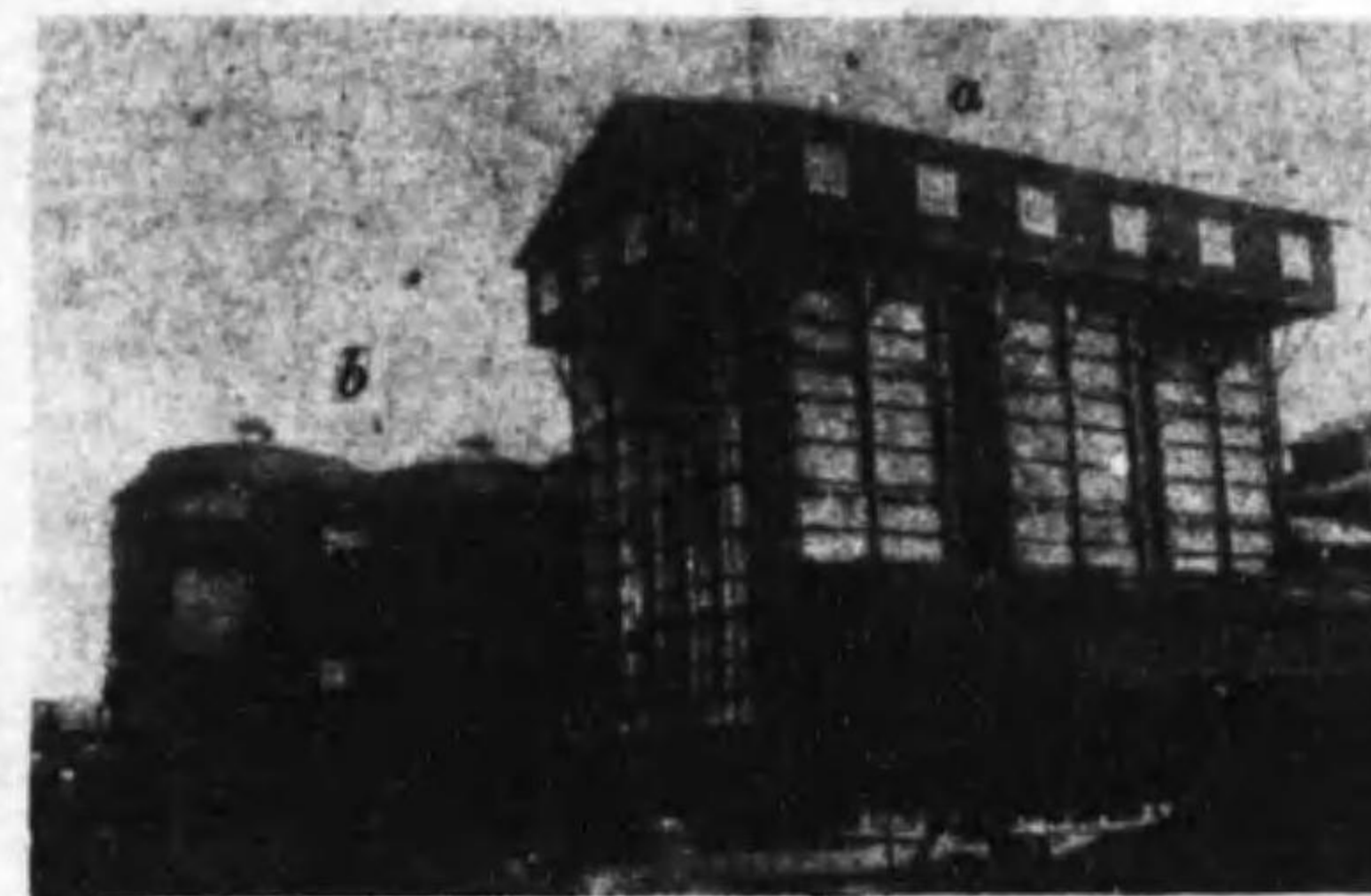


圖 7の11 硫酸製造装置
(a=塔式, b=鉛室式)

あるが、最も古く且つ有名なものゝ一つはオーブル Opl 式である。

本式は、大體に於て鉛室を省略し、グローバ塔とゲールサック塔とから成るものと考へてよい。圖 7 の 10 に於て 1, 2, 3 の三個の塔はグローバ塔、4, 5, 6 の三個の塔はゲールサック塔の役目をする。亞硫酸ガスは a から塔 1 に入り、以後 2, 3, 4, 5, 6 と進む。窒素酸化物は之をボーメ 36 度硝酸として塔 2 に注加する。水は之を塔 2, 3 及 4 の天井から撒布する。而して塔 6 の酸は塔 1 へ、塔 5 の酸は塔 2 へ、又塔 4 の酸は塔 3 へと注加し、脱硝、補硝を行ひ、塔 2 及び 3 の硫酸の一部は之を塔 1 へ注加し、充分脱硝し、それから出るボーメ約 60 度硫酸を製品とする。全操業を通じ、24 時間にボーメ 50 度 H_2SO_4 1 トンを得るに 25~30 m³ あれば充分である。

4. 硫酸濃縮及精製

鉛室硫酸はボーメ 50~52 度(62~66%), 塔式硫酸はボーメ約 60 度(78%)

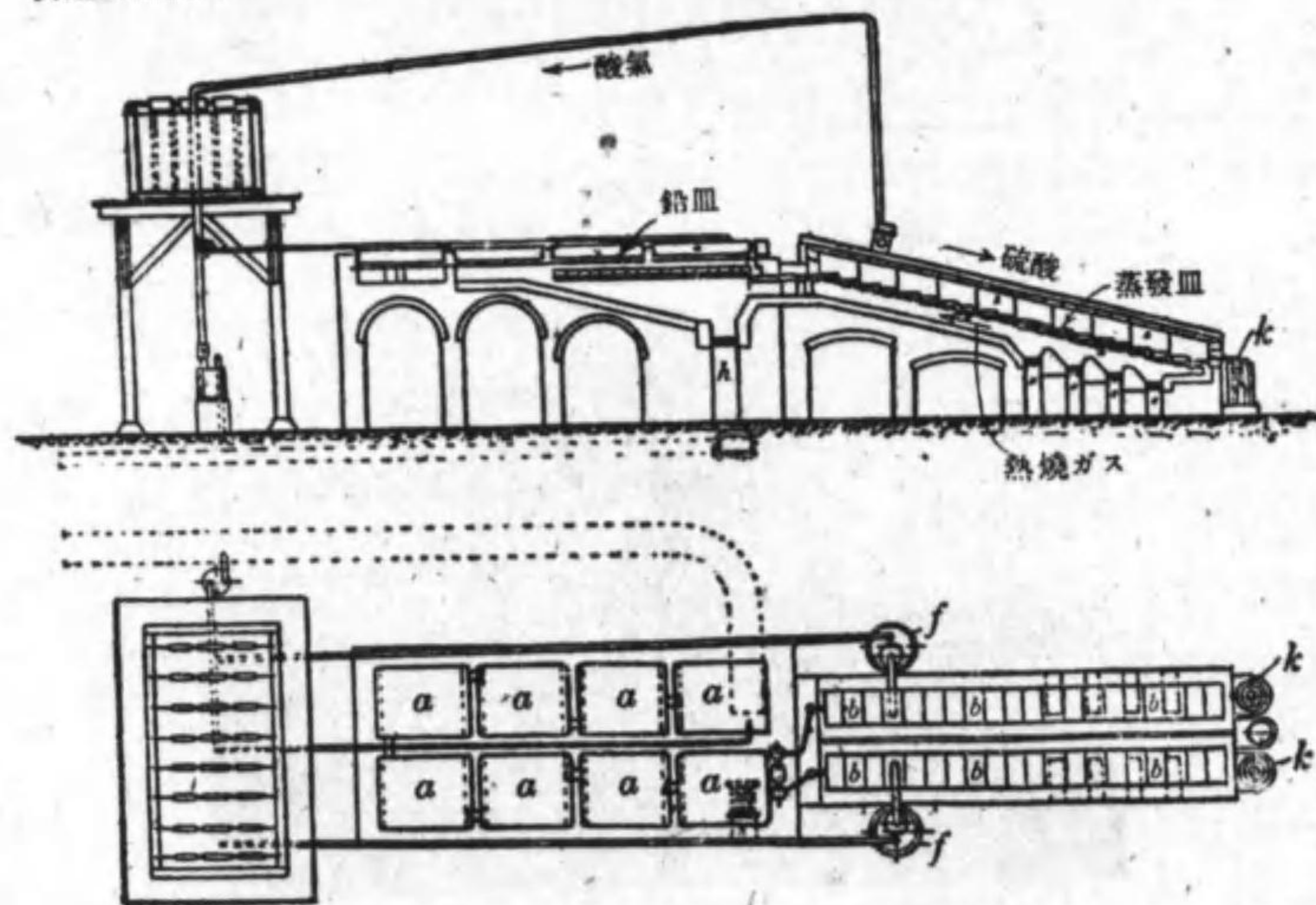


圖 7 の 12 バンケー氏カスケード式硫酸濃縮装置

であるが、用途によりては、之を煮詰めてボーメ約 66 度(95%) 内外に濃縮する。煮詰めるには、古くは硝子、白金、鑄鐵等の釜を用ひ、一種の蒸溜を行つたが、近來ではカスケード式又は熱氣式装置を用ふる。

カスケード式では磁製、熔融石英、耐酸合金等の蒸發皿の多數を階段式に並べ、その底部を熱し、酸が皿を順次に流下する間に、蒸發を行はしめる。又熱氣式では、ケスラー Kessler 式の如く、熱氣が硫酸中を滑るものと、ゴイラー Goillard 式の如く、熱氣中へ硫酸沫を注ぐものとある。

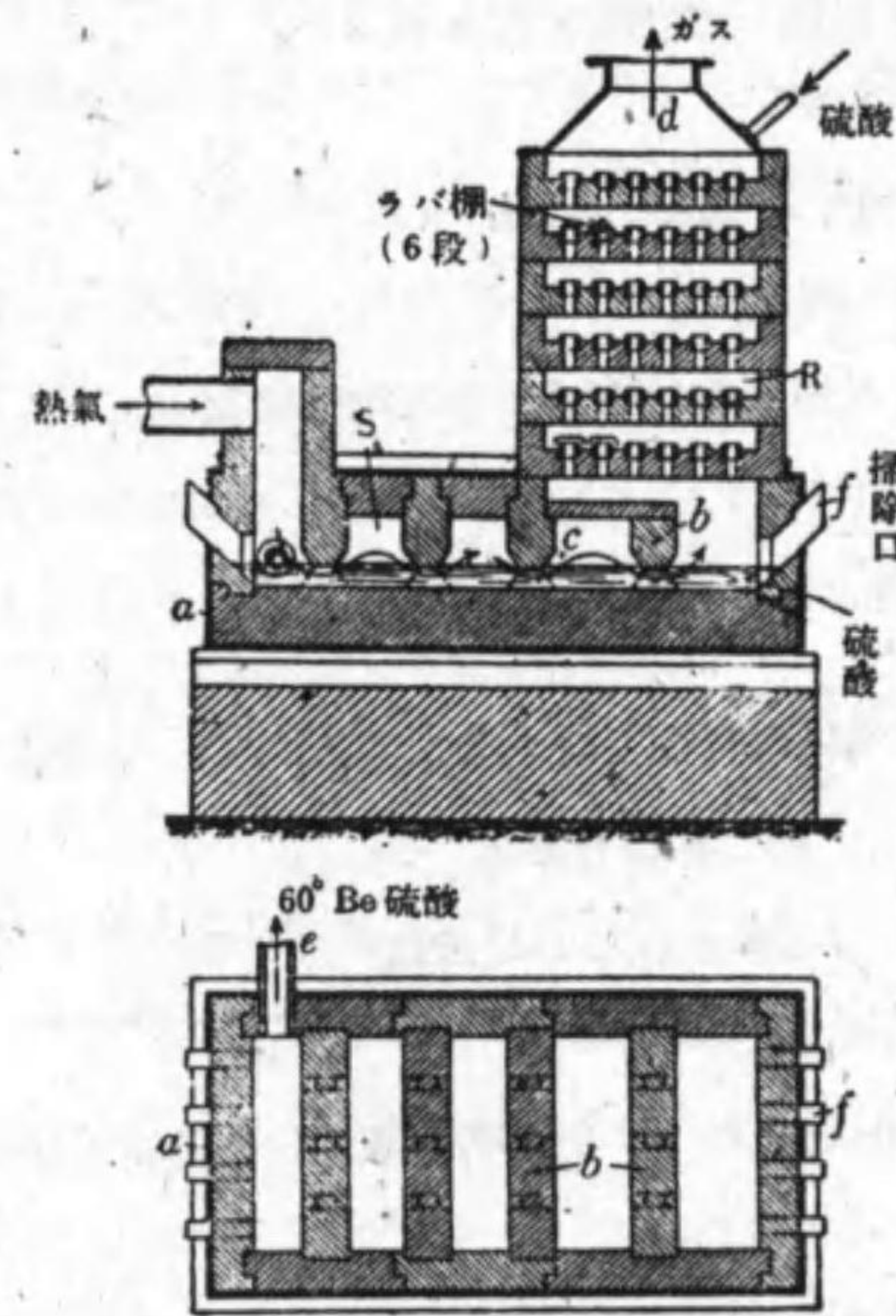
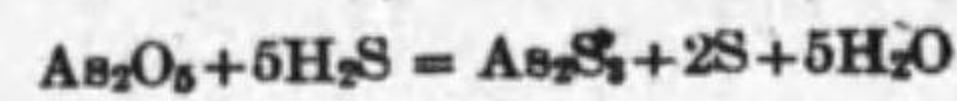
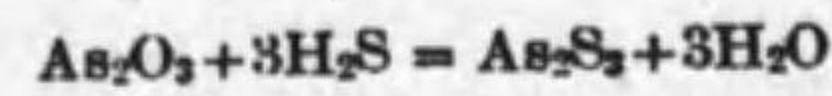


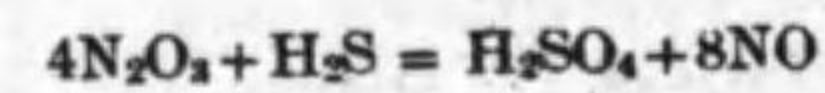
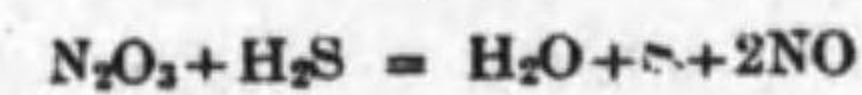
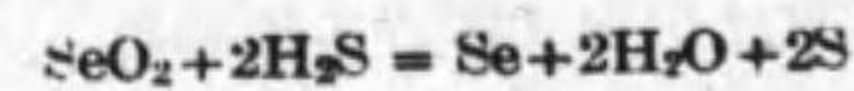
圖 7 の 13 ケスラー式硫酸煮詰装置

尙鉛室硫酸は、一般に砒素、セレン、銻、鉛、窒素酸化物等の不純物を含む。それ等の量は夫々 0.001~0.01% の間で微量ではあるが、硫酸の用途によつては有害作用を呈する。例へば砒素は、硫酸を食料品製造、銅精練、亜鉛鍍金に用ふる鹽酸の製造に用ふる場合有害であり、窒素酸化物は、硫酸を石油精製に用ふる場合に有害である。又セレンは硫酸をヴィスコース紡絲の凝固浴に使用する際有害と云はれてゐる。

之等不純物を除くには先づ以て亞硫酸ガスの除塵を充分に行ふ必要があるが、更に硫酸の精製を行ふ。硫酸をボーメ 48~50 度に稀釋し、内部に耐酸煉瓦の填充物を装入れた鉛板塔に注加し、塔下端から硫化水素を吹き上げると

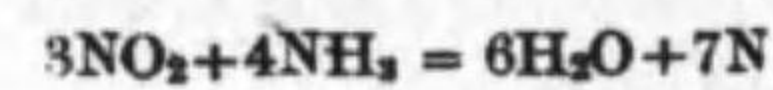
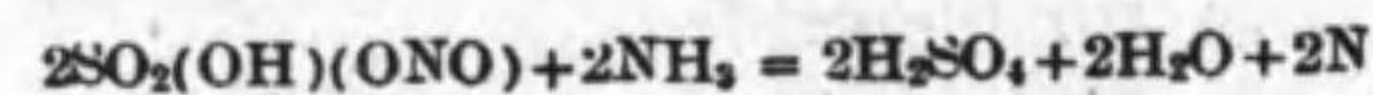
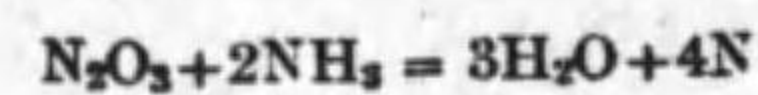


で砒素分は沈澱し



にて、セレンは沈澱し、窒素酸化物は分解除去される。又 Pb, Sb, Cu も硫化物となつて沈澱する。併し鐵は除去され難い。

窒素酸化物を除去するには、硫酸を加へて煮沸を行ふもよい。

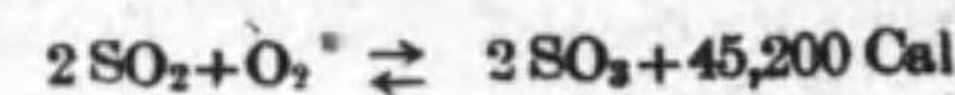


併し純粹の硫酸を得るには、むしろ接觸法を應用するに如くはない。

5. 接觸法

本法は亞硫酸ガスの酸化を金屬質觸媒の存在で行ふ方法であつて、發煙硫酸、即ち SO_3 を溶解せる硫酸の製造に特に有利である。

(1) 製造理論 亞硫酸の酸化による無水硫酸の生成は



にて示されるが、之を質量作用の法則により、K を平衡恒數、C を濃度として示すと、

$$K = \frac{(\text{C}_{\text{SO}_2})^2(\text{C}_{\text{O}_2})}{(\text{C}_{\text{SO}_3})^2}$$

となる。これによつて次の關係が成立する。

$$\frac{(\text{C}_{\text{SO}_3})^2}{(\text{C}_{\text{SO}_2})^2} = \frac{(\text{C}_{\text{O}_2})}{K}$$

$$\frac{(\text{C}_{\text{SO}_3})}{(\text{C}_{\text{SO}_2})} = \sqrt{\frac{(\text{C}_{\text{O}_2})}{K}}$$

上式で明らかなる如く、反應の收率は酸素の濃度の平行根に比例する。併し反應の速度は、反應と共に容積が收縮する故に、壓力の増加と共に大となる。而して又この反應は發熱を伴ふ故に、溫度を低くする程反應は完結に近付く。従て作業條件としては、酸素の濃度を大とし、壓力を高くし、溫度を低くすればよい譯である。併し溫度を低くすると、反應速度は小となり、例へば 400°C では 500°C の時の反應速度の $1/40$ となる。依て溫度は之を高くする必要があるが、さうすると、反應は完結に達せぬ。然るに茲に觸媒を使用すると、低溫度でも、反應速度は非常に大となり、而も低溫故に、反應は完結に近付き、工業的作業は、極めて有利となるのである。

然らばその觸媒であるが、之には一般に白金、五酸化バナチウム、酸化鐵が用ひられる。觸媒の作用は、之を理論的に考へると、非常に難かしい問題となるが、極く通俗的に云ふと、その表面に反應物質を吸着するにある。例へば白金に就て云ふと、亞硫酸ガスと酸素とは、その表面に吸着され、濃度を増大し、分子の衝突回数を増加し、且つその活性を大にし、従て反應速度を増進する。併し五酸化バナチウム其他の酸化物となると、その作用は複雑し、高級酸化物はその酸素を放出し、低級酸化物となり、後者は再び直に酸素を吸収し、高級酸化物となり、この反應を繰り返す間に、外來の酸素を捕集しては、之を活性化して放出し、亞硫酸の酸化を行ふものと考へられる。併し何れにしても、反應の終始に於て觸媒の性質には變化がない。數年に亘り變化なく、10年位の生命はあると考へてよい。最も毒素があれば勿論壽命は短くなる。

亞硫酸の酸化に用ひられる觸媒は現在次の如くである。



白金觸媒は白金のまゝで使用しては多量を要するので、之を石棉、硫酸マグネシウム、シリカ・ゲル等に附着せしめ、その反應表面積を大ならしめる。石棉に附着せしめる場合には 7~9%，硫酸マグネシウムに附着せしめる場合には之より少ないが、併し尙相當量の白金を要する。然るにシリカ・ゲルに附着せしめると極少量で足りる。その方法には種々あるが、一例では、鹽化白金酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ の稀薄溶液をシリカ・ゲルに加へる。シリカ・ゲルは粗砂の如き外見を有するが、その 50% 量に相當する溶液を吸収する。白金溶液の濃度及び量を加減し、ゲルに白金約 0.1% に相當する溶液を含有せしめ、次でゲルを乾燥し、水素ガス中で還元し、白金を金屬として遊離せしめる。

白金は接觸作用強大であるが、鍍塵、水分、硫黄、硫酸霧、Sb、Pb、Hg、Se、Te、 SiF_4 、As、Cl、HCl 等の毒素により不活性となり易い。鍍塵、硫黄、硫酸霧等は白金面を被ひ、その作用を妨害し、水分は稀硫酸を作り、之が鐵器に作用し、水素を發生し、 AsH_3 、 H_2S 、 PH_3 等を作り、之等が白金を不活性とする。Sb、Pb、Hg 等は白金と合金を作り、鹽素は白金の損失を起さしめる。従て亞硫酸ガスは充分に精製しなくてはならない。

バナヂウムは五酸化物 V_2O_5 として用ひられる。接觸作用は白金より劣るが、價が安く、且つ毒素に對し鈍感なので用ひ易い。但し白金は、その不活性となつた廢物から再生出来るが、バナヂウムは再生出来ない。バナヂウム觸媒の製法には種々あるが、エーガー Jaeger 氏により創案され、アメリカのケミコ社で作つてゐるセルデン觸媒は次の如く作られる。

珪藻土 Diatomaceous earth に珪酸カリ溶液を振り掛け、よく混合し、次で苛性カリとアルミナとからアルミン酸カリの溶液を作り之を振り掛ける。アルミン酸カリと珪酸カリとからゼリー状のゼオライトが出来る。次にバナヂン酸アンモニウム溶液をアルミン酸カリと苛性カリとに加へ、粘稠な膠狀體を作り、之をゼオライトで被はれた珪藻土に注ぎ、軽く混合し、篩分けし、潤滑劑として少量のステアリン酸を加へ、直徑 1/4 吋の小塊とし、1% SO_2 氣流中で焙焼する。溫度を 500°C まで徐々に上げ、 SO_2 の量を増し、焼き上げた後、空氣流中で冷却し、氣密容器に入れる。

バヂッシュ社では、珪藻土 316 分をバナヂン酸アンモニウム 50 分と苛性カリ 56 分との溶液と混合し、水を蒸發し、粒狀となし、8% SO_2 ガス中にて 480°C に熱する。

日に 100% H_2SO_4 1t を作るに觸媒 125~175l を要する。

(2) 製造裝置 接觸法には多數の形式があつて、夫々特徴を持つてゐるが、各式を詳しく紹介する事は、本書では出来ないで、次に二、三の例を示す事にする。必ずしも最新式とは云へないが、接觸法の概念を得るには之で充分と考へられる。

(a) テンテリユー式 テンテリユー Tentelew 式は圖 7 の 14 の如くである。ル、ギ爐 1 で各々 5 噸の硫化鐵を處理し、發生する亞硫酸ガスをホワーフ除塵器 2、水冷式冷却器 3 に通し、濾過器 4 に入れる。濾過器は徑 1.83 m、

高さ 1.525 m の圓筒形をなし、鉛板にて作り、内部には直径 12 mm の石英塊約 1.5 t を充す。8 個あつて、その中 5 個を用ひ、残りの 3 個は洗滌する。次でガスは洗滌塔 5 及び 6 を通過し、そこで 1% NaOH 溶液で洗滌され、次で乾燥器 7 に入る。4 個あつて何れもコークスを填充し、第 1 塔には 80% 硫酸を、最後の塔には 98% 硫酸を注ぐ。次で除酸霧塔 8 に入る。此處まではガスは鉛のみに觸れる。ガスの抵抗は水銀柱 100 mm に上るが、通風器 9 及び 10 で運動せしめる。9 は常用で、10 は豫備である。次でガスは水銀柱 120~130 mm の壓力を得て、コークスを滿せる油脂除去器 11 を經て、熱交換器 12 に入る。熱交換器では、熱ガスは管内を、冷ガスは管外を通る。ガスは 200~220°C にて接觸器 13 に入る。SO₂+O → SO₃ の反應が起り無水硫酸が出来る。ガスの SO₂ 濃度が 6.5% の時、變化率 97~

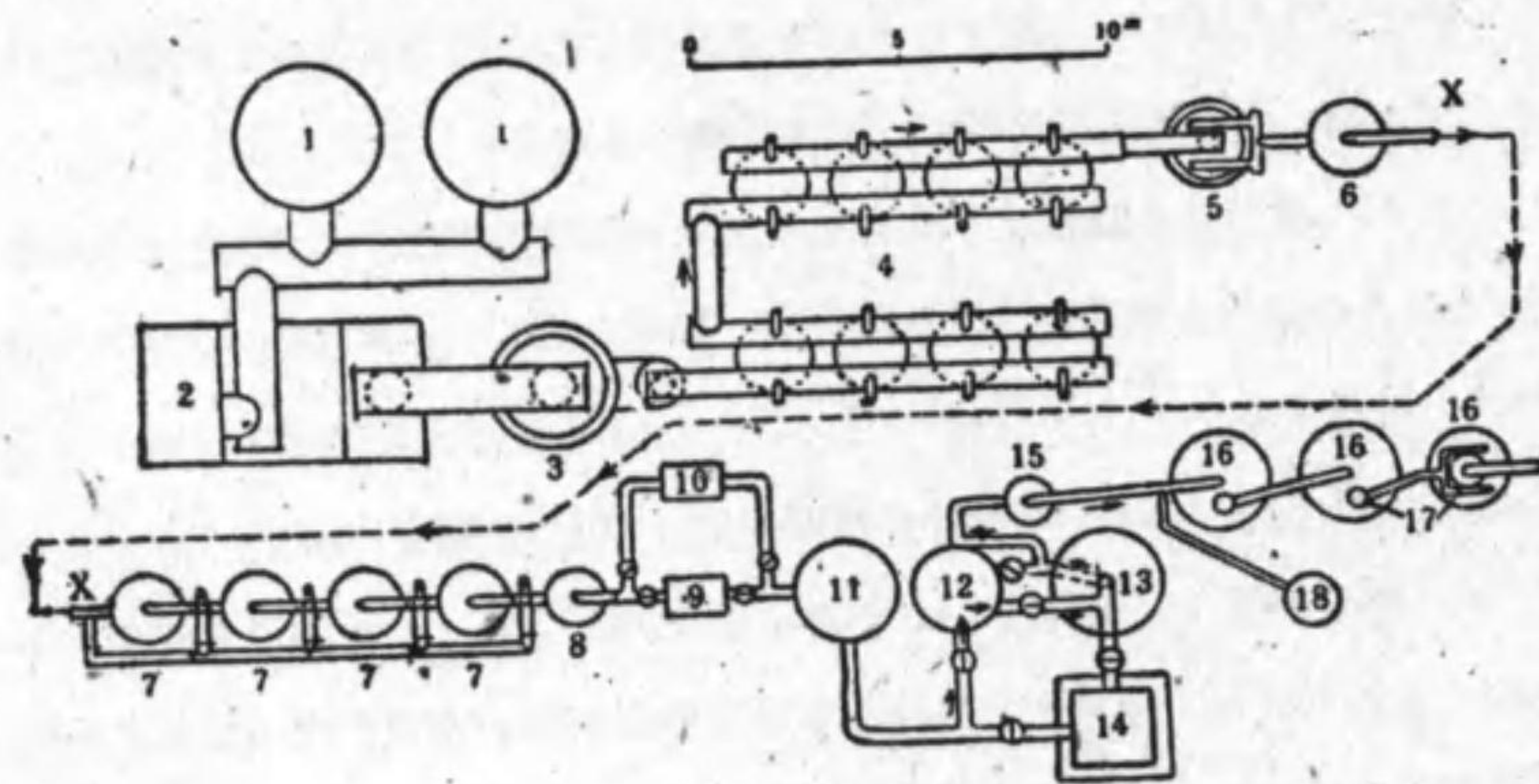


圖 7 の 14 テンテリュー式硫酸製造系統圖

98% である。接觸室中央の温度は 470~480°C で、反應ガスは 420~430°C となるが、次で熱交換器 12 に行き、管内の亞硫酸ガスを熱し、冷却器 15 に出で、吸收器 16 に入り、硫酸に吸收される。17 は酸霧除去器、18 は補助吸收器である。

接觸室の設計は常に改良されて來たが、圖 7 の 15 はその一例である。

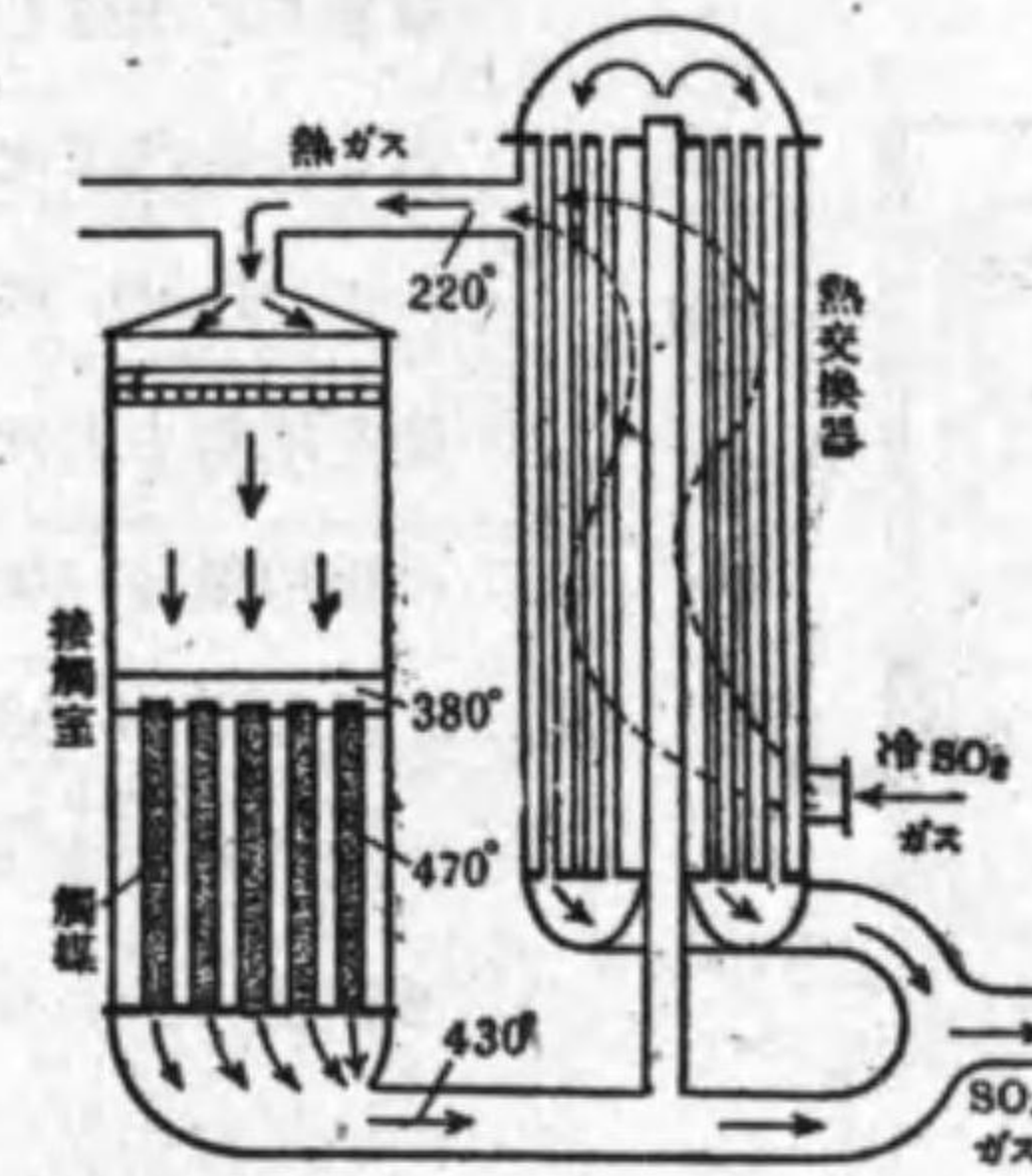


圖 7 の 15 テンテリュー式接觸室

(b) シュローデル・グリロ Schroeder. Grillo 式 本式は圖 7 の 16 に示す如くである。ガスの動き方は圖に依て了解される。

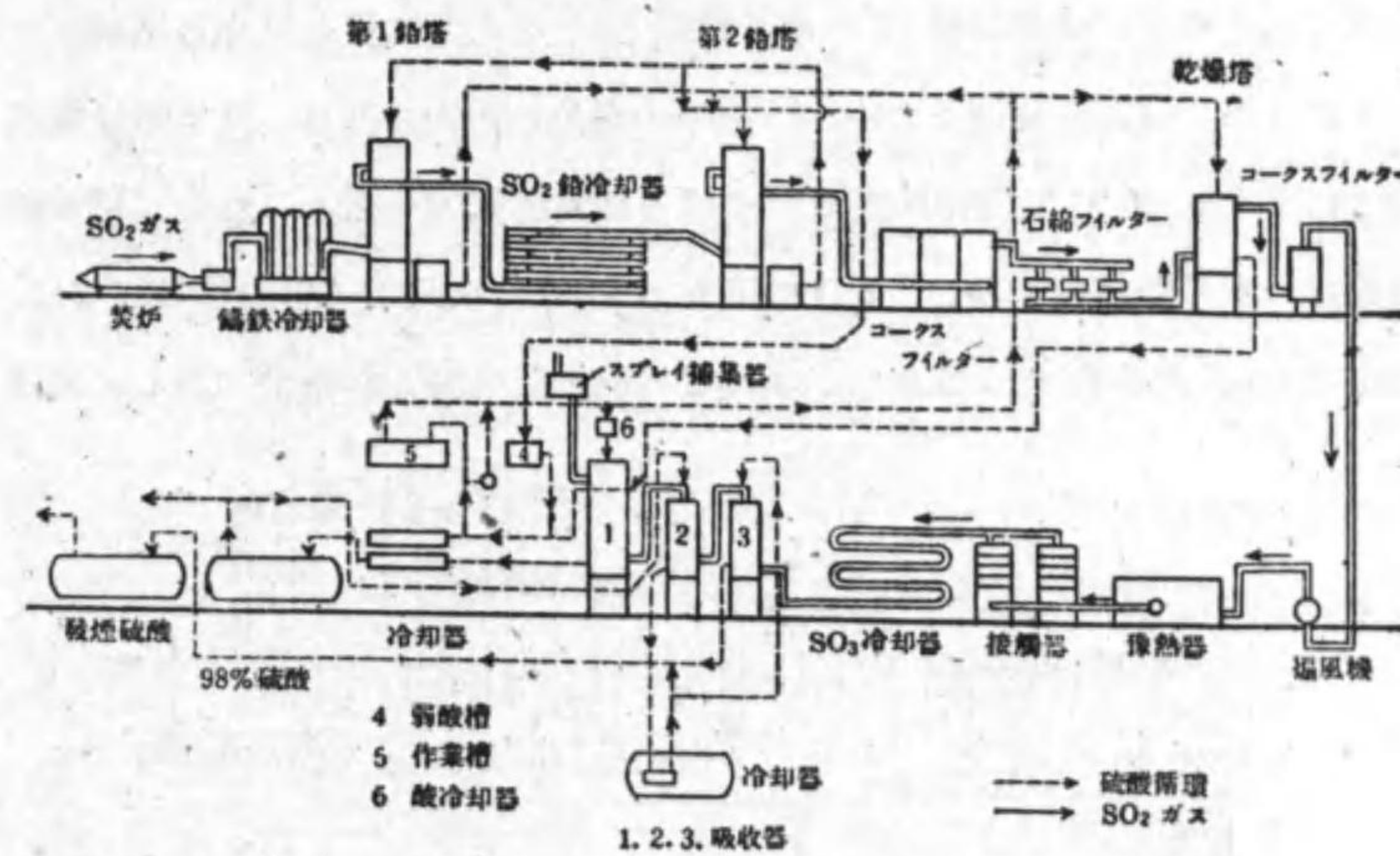
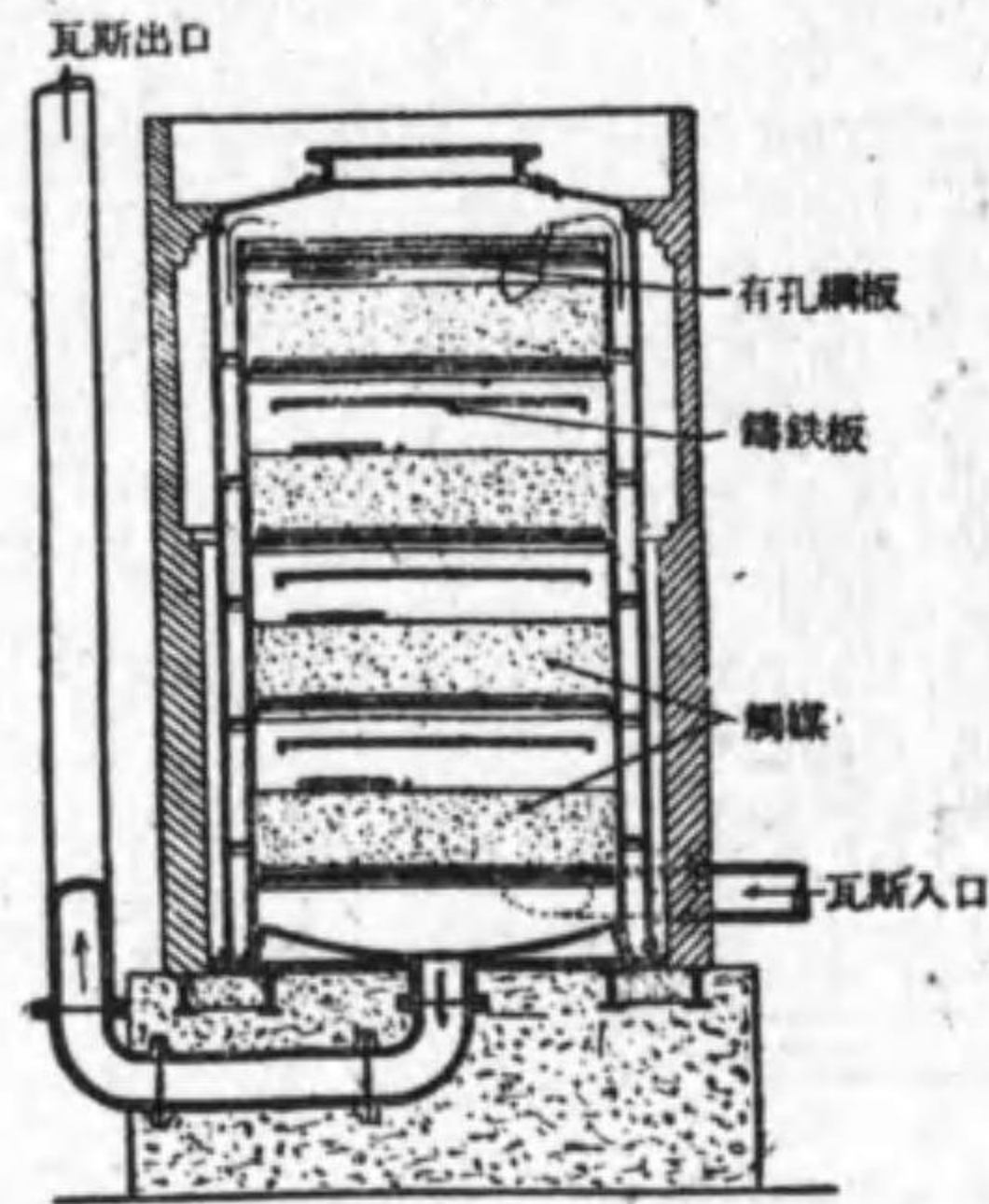


圖 7 の 16 シュローデル・グリロ法

接觸室は圖 7 の 17 の如く、ガスは下部から入り、室の周囲の二重壁間を



螺旋形に上昇し、上部から室内へ入る。室内には数段の棚を設けそれに $MgSO_4$ に 0.1~0.35% の白金を附着させた觸媒を置く。白金の使用量は 100% H_2SO_4 100 kg に対し 50~100 g である。ガスの温度は入口で 355~400°C、内部で最高 450~500°C、出口で約 400°C である。變化率は約 95~98% である。

圖 7 の 17 シュローデル・グリロ接觸室 (c) アメリカ・ケミコ・バナチウム

ム式 米國の Chemical Construction Corpn のバナチウム法は、圖 7 の 18 に示す如くである。硫黄は槽 11 の中で熔融され、その中に浸してある蒸氣タービンにより、硫黄燃焼爐 2 の中へ、その一端から送入される。又空氣は煽風機 1 により約 40°C で乾燥状態で、やはり硫黄燃焼爐へ送入される。硫黄燃焼爐は、水平圓筒形をなし、1 日に硫黄 5~6t を燃焼するものにあつては、直徑 2.1m、長さ約 6m である。鋼製で内面に耐火煉瓦が張つてある。亞硫

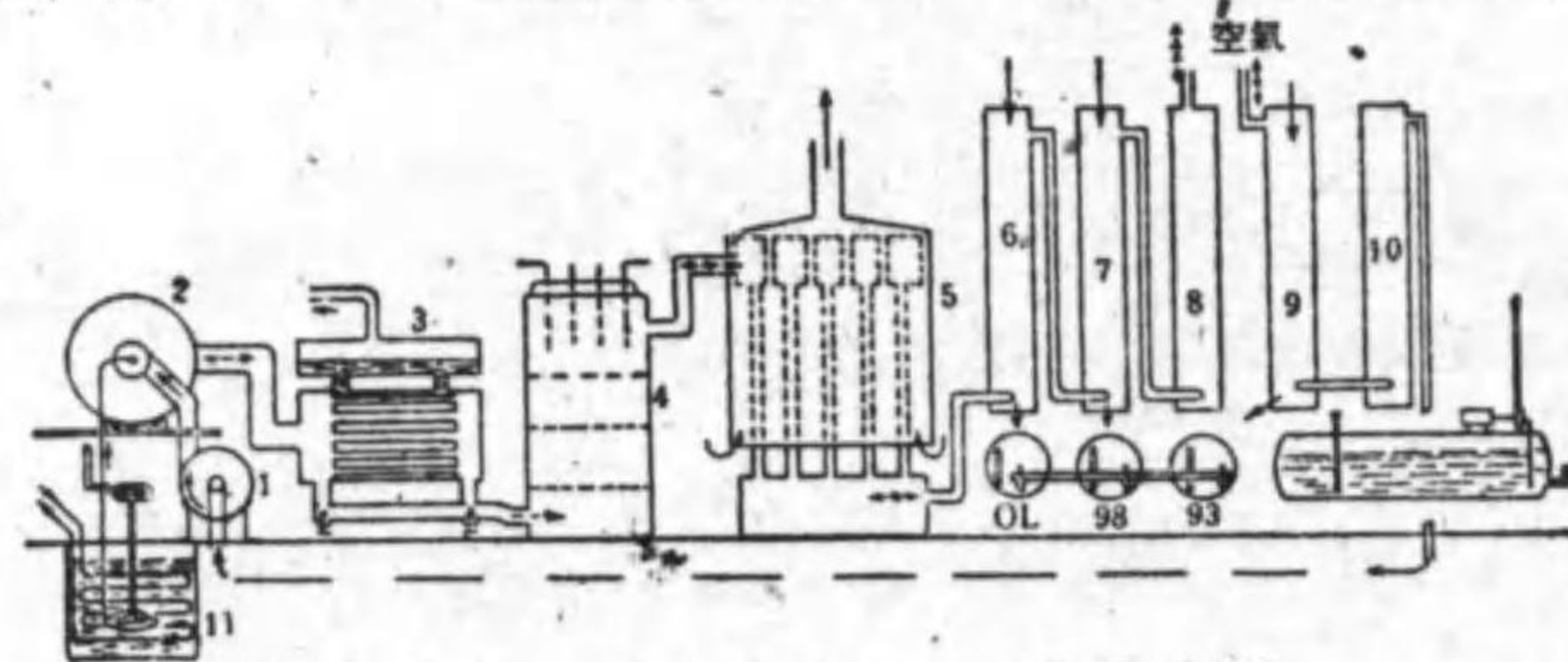
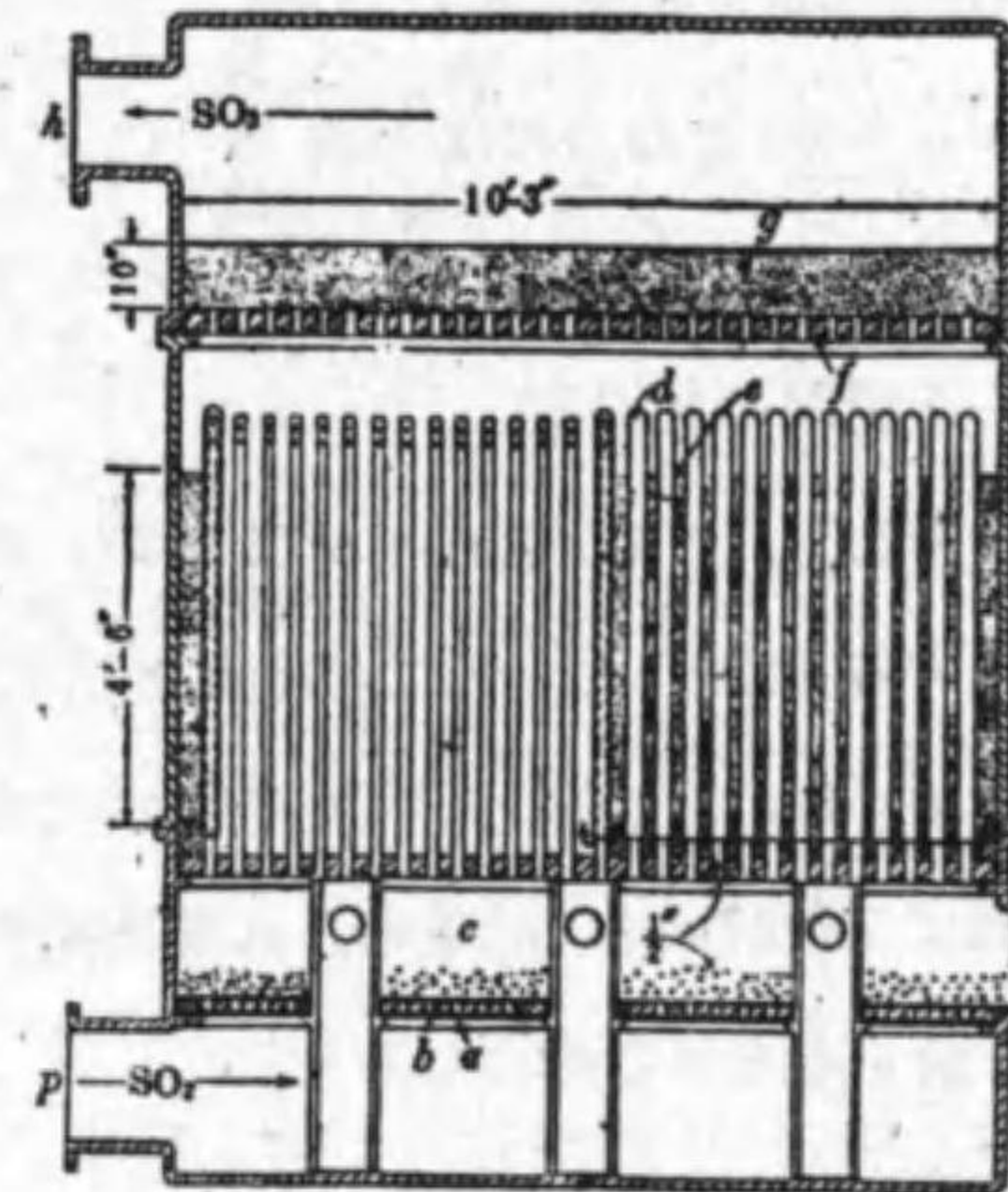


圖 7 の 18 アメリカ・ケミコ・バナチウム法

酸ガスは SO_2 7~8% の濃度で燃焼爐を出る。その温度は 771°C に達するが、之をボイラー 3 の中へ通す。ボイラーは水平多管式で、管外に水があり、管内をガスが通る。ボイラーを出るガスは 304°C の温度を有するが、之を直に接觸反應室 4 に通す。古い型では、室内に上下二段の棚があつて、下棚に 1800 lb、上棚に 1200 lb の觸媒が置かれてあつた。1 lb は 1' を占める。



併し新らしい型では圖 7 の 19 如くである。

下部左端 p から入るガスは、有孔板 a とその上に敷かれた金網 b と石英粒層 c を通り觸媒室に入る。石英粒は大き 1/2 吋で之を 2 吋の高さに積む。觸媒室に入つたガスは二重管 d に入り、内管を上り、内外管の間を下り、觸媒 e 中に吹き出る。e の高さは 4 呎 6 吋である。そこで

約 85% は酸化し次で第二の觸媒層 g で完全に酸化され h から出る。觸媒室の温度は、ガス入口近くで 493°C、出口近くで 438°C、中途の最高温度で 593°C である。

次に SO_2 は空氣冷却器 5 を經て吸收塔 6, 7, 8 へと進む。吸收塔は直徑約 1.3m、高さ約 6.2m で内部に 3 吋スパイラル・リングを填充する。塔 6 で 20% オレアムが出来、塔 7 及び 8 で夫々 98% 及 93% H_2SO_4 が出る。塔 9 及び 10 は空氣乾燥に用ひられる。

第 3 節 性質及用途

強硫酸は重い油状液體で、純粋のものは無色無臭である。市場にある硫酸は水を含有してゐるが、その中で次の種類のものが標準とされてゐる。

	H ₂ SO ₄ %	比重	ボ-メ度
鉛室硫酸	62~66	1.53~1.56	50~52
グローバー硫酸	75~82	1.67~1.76	58~62
66度硫酸	93~97	1.83~1.84	66
發煙硫酸	過剰の SO ₃ を含有する 100% H ₂ SO ₄		

弱硫酸は水を發生して沸騰するが、ボ-メ 60 度のものは沸點 197°C、ボ-メ 69 度のものは沸點 281°C で、沸騰により分解し、H₂O、SO₂、SO₃ 及 O₂ を生ずる。硫酸の水點は濃度により甚しく不規則を呈する。

強硫酸及び發煙硫酸は強力なる脱水作用を有し、有機物中の水を奪ひ、更に有機化合物中の水酸基を奪ひ之を炭化する。硫酸は殆ど凡ての金屬を犯す。

硫酸は各種の硫酸鹽を作り、有機化合物、殊に水酸基を有する芳香族化合物、例ばフェノール等とスルホン酸を作る。硫酸は藥品、染料、火藥其他各種化合物の製造並に一般化学工業に於て缺く可らざるものである。

硫酸の用途は、米國の例を見ると次の如くである。

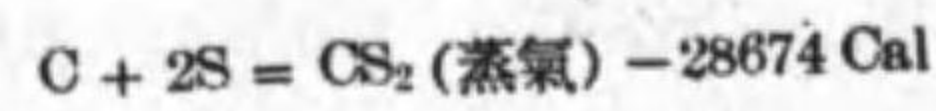
1930 年		量 t
肥料		2,350,000
石油精製		1,485,000
化学藥品		820,000
石炭製品		800,000
鐵及銅		660,000
非鐵冶金		560,000
塗料及顔料		200,000
火藥		177,000
レーヨン		145,000
紡織		78,000
雜		350,000
計		7,625,000

本邦に於ては次の如くである。

	昭和 4 年	5 年	6 年	7 年	
通機酸用	637,000	601,000	640,000	602,000	
硫安用	314,000	445,600	709,000	804,000	
其他	自家用	60,000	60,000	70,000	70,000
	販賣	229,000	206,000	211,000	210,000
合計	1,240,000	1,312,000	1,530,000	1,686,000	
硫酸製造力	1,799,000	2,347,000	2,347,000	2,513,000	
操業率	68%	55.9%	65.2%	67.0%	

第 8 章 二硫化炭素, スルフリルクロライド, 硫酸鹽

(1) 二硫化炭素 二硫化炭素 CS_2 は $800\sim 600^\circ C$ に加熱した炭素に硫黄蒸氣を送り、



で出来る。炭素としては木炭又はコークスを用ふる。

製造装置には種々あるが、圖 8 の 1 に示すものは一例である。

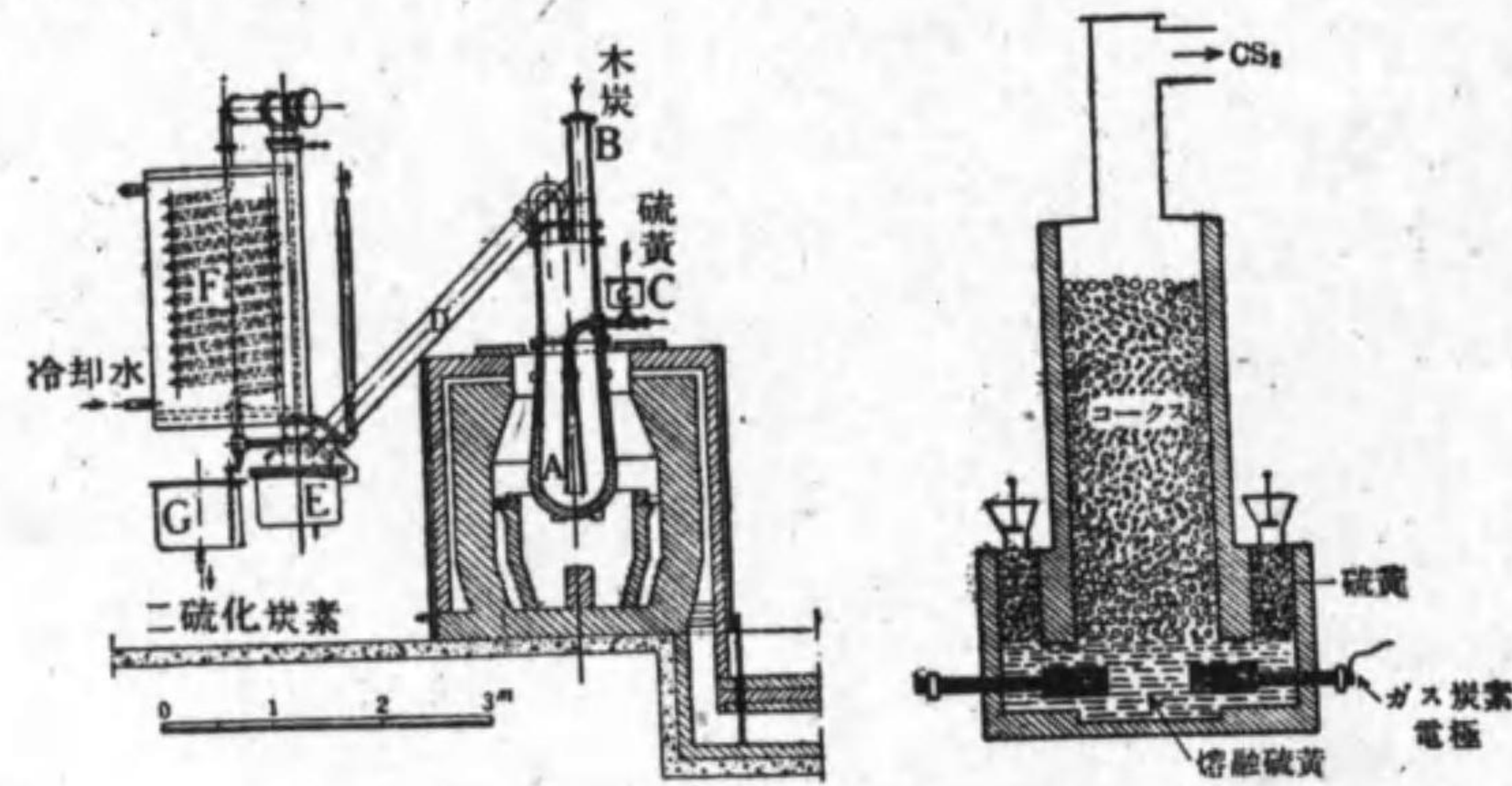


圖 8 の 1 二硫化炭素製造装置 (左) 爐式 (右) 電熱式

爐式では十分に焼成した潤葉樹木炭を $2\sim 5 \text{ cm}$ の塊状とし、水分を除き、豫め輝赤色に熱した鑄鐵製レトルト A に B から投入し、熔融した硫黄を C から注入する。レトルトは石炭爐又は重油爐に据ゑる。

二硫化炭素ガスは D からトラップ E に入り、混入する硫黄分を残し、冷却器 F に入つて凝縮し、受器 G に溜る。尙電熱式と稱し加熱に電氣を用ふる方法もある。

粗製の二硫化炭素は $6\sim 10\%$ 硫黄を初め硫化水素其他の不純分を含有する。之を精製するには先づ二硫化炭素を細流として石灰乳中に流入し、攪拌し、下層に溜つたものを取つて蒸溜し、初溜と残滓とを捨て中間の溜分を取る。尙蒸溜器中に、少量の無水硫酸銅、醋酸鉛等を入れ、硫化物を除去し、又植物油を入れ異臭物質を除く。

二硫化炭素は比重 $1.2633 (20^\circ C)$ 、沸點 $46.25^\circ C$ 、燃焼性で空氣との混合物は衝撃、摩擦等で爆發する危険がある。水には $20^\circ C$ でその 100 g に 0.101 g 溶解する。油脂、蠟、樹脂、香油、生ゴム、硫黄、磷等を溶解する。その重要な用途はビスコースの製造である。

(2) スルフリルクロライド スルフリルクロライド SO_2Cl_2 はクロルスルホン酸 $ClSO_3H$ に硫酸水銀等の觸媒 $1\sim 2\%$ を加へて煮沸し、發生するガスを凝縮するか、又は無水醋酸を溶劑とし、之に SO_2 と Cl_2 とを溶解して作る。無色透明の液體で、空氣に觸れると多少發煙し有毒である。比重 $1.659 (20^\circ C)$ 、 $160^\circ C$ 以上で SO_2 と Cl_2 とに分解する。有機化合物の鹽素化劑に用ひられる。

(3) 硫酸鐵 普通に硫酸鐵と云ふのは、7 分子の結晶水を持つた硫酸第一鐵 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ である。比重 1.150 の溫硫酸に鐵屑を入れ、反應後清澄液を抜き取つて放冷せしめると結晶として得られる。又硫化鐵を積み、それに水分と空氣とを與へ $FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O \rightarrow 2FeSO_4 + 2H_2SO_4$ の反應を起さしても得られる。綠色の單斜晶系に屬する結晶である。

硫酸鐵は石灰と共に水に入れると水酸化鐵を生ずるが、それが水中の塵埃、バクテリア等を包んで沈降するので、水の清淨に用ひられる。又タンニンと可溶性のタンニン酸第一鐵を作りそれが空氣酸素で酸化されると不溶性の黑色タンニン酸第二鐵となるので、タンニン鐵インキを作るに用ひられる。尙

媒染、製革、プロシャンブリュー製造等に用ひられる。

(4) **硫酸銅** 硫酸銅 $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ は単斜晶系に結晶し、濃藍色を呈する。普通に膽礬と稱せられる。120~140°C に熱すると $4\text{H}_2\text{O}$ を失ひ、240°C で第五の H_2O を失ひ、白色の無水物となる。この無水物は脱水剤として利用される。

硫酸銅は銅を濃硫酸に投入すると得られ、硫化銅を焙焼して水で浸出し、銅を溶かし、又銅鑛石を焙焼して硫酸で浸出しても得られ、更に又次の如くしても得られる。銅屑を反射爐に入れて強熱し、焚口其他の戸口を密閉し、適量の硫黄を投入し、硫化銅を作り、次で焚口を開き、再び暗赤熱し、硫酸銅となし、これを稀硫酸で浸出し、その溶液から結晶せしめる。

硫酸銅は染色助剤、顔料、木材防腐剤、殺蟲剤等に用ひられる。

(5) **硫酸亜鉛** 硫酸亜鉛 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ は白色結晶で、皓礬 White vitriol と云はれ、硫化亜鉛を空気中で熱し、水で浸出するか、亜鉛又は酸化亜鉛を硫酸に溶解すると得られる。眼薬、防腐剤等に用ひられる。

(6) **硫酸アルミニウム** 硫酸アルミニウム $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ は粘土、ボーキサイト、明礬石等から作られるが、粘土 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ から作る場合には、これを粉碎乾燥し、反射爐で約 650°C で焼成し、85°C に熱した比重 1.48 の硫酸中に投入する。激烈な反応が起つて全體は糊状となつて凝結する。これを碎いて粗製品とし、次でこれに水を加へ、蒸氣を通しつゝ浸出し、浸出液を蒸發濃縮し、次で冷却固化し精製品とする。原料に鐵分があると、これが混入して来るが、鐵分を除くのは困難なので、鐵分のないものを得るにはアルミナを硫酸で處理する。但し明礬とすると鐵分は入らない。硫酸アルミニウムは水に溶解易く、水溶液は一部加水分解し、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ の如く酸性を呈する。硫酸アルミニウムは

Paper Alum と云ひ紙のサイズに用ひられ、又上水の清淨剤、下水の淨化剤、アリザリン染料の媒染剤等に用ひられる。

(7) **明礬** 明礬 Alum は廣義に云ふと 1 價金屬と 3 價金屬との硫酸鹽の複鹽で、 $\text{M}_2\text{SO}_4 \cdot \text{M}_2^{+++}(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ で表される。そして M^+ 及 M^{+++} としては

$\text{M}^+ \dots \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{C}, \text{NH}_4, \text{Tl}, \text{Ag}$ 等

$\text{M}^{+++} \dots \text{Al}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{In}, \text{V}, \text{Ga}$ 等

があるが、凡て正八面體に結晶する。

明礬には多數の種類がある譯だが、普通に使用されるのはカリ・アルミニウム明礬、ソーダ・アルミニウム明礬、アンモニウム・アルミニウム明礬、カリ・鐵明礬、カリ・クロム明礬等である。

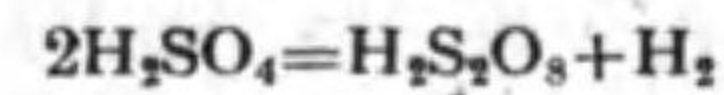
(a) カリ・アルミニウム明礬 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ は硫酸アルミニウム溶液に硫酸カリを加へれば得られるが、本邦では従來明礬石 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 3(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を原料とし、これを粉碎し、反射爐で 550°C で焼成し、比重 1.297~1.530 の熱硫酸に投入し、溶液を水で稀釋し、沈澱物を除去し、清澄液を煮詰めて明礬を結晶せしめる。明礬は鐵分のないアルミニウム化合物として媒染剤、防水布、レーキ顔料、製革、和紙ドーサ引、淨水剤等に用ひられる。併し最近では $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ で代用される。

(b) ソーダ・アルミニウム明礬 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ は $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液 (288 g/l) に 55°C で Na_2SO_4 溶液 (142 g/l) を加へれば得られる。鐵分を含有し易いが、溶解度大きく且つ安價なのでカリ明礬の代りに用ひられる。

(c) 其他明礬、アンモニウム・アルミニウム明礬 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ は $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ と $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ とから作られ、クロム明礬 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ は K_2SO_4 と $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ とから作られる。但し後者は重クロ

ム酸カリの硫酸々性溶液を SO_2 で還元し、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{SO}_2 + 23\text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ で得られる。クロム明礬は媒染剤、製薬原料等に用ひられる。

(8) 過硫酸及び過硫酸鹽 過硫酸 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 及びその鹽類 (例へば過硫酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) は普通に電解酸化で得られる。硫酸 (比重 1.3~1.5) を白金陽極で低温で酸化すると、



で過硫酸が得られる。硫酸アンモニウムの弱酸性濃厚溶液を白金陽極で、 $30^\circ \sim 35^\circ\text{C}$ で、高い電流密度 ($30 \sim 50 \text{ A/dm}^2$) で電解酸化すると、過硫酸アンモニウムが析出する。陰極で還元が起るのを防ぐには、隔膜を用ひるか、又は少量の重クロム酸カリを加へる。過硫酸カリ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ を得るには、前述の電解を行ふ際に液に硫酸カリを加へて置く。溶解度が小さいので先づ析出して来る。

第9章 鹽酸及芒硝

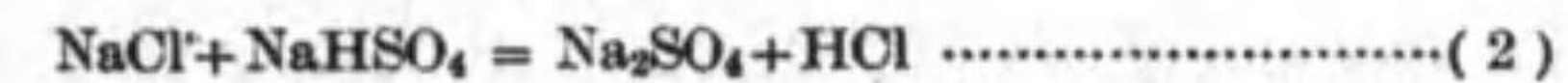
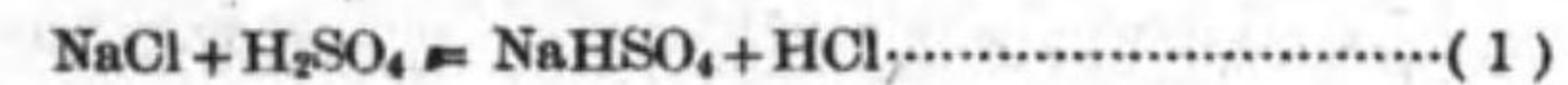
第1節 總説

鹽酸 HCl は 15 世紀前後から食鹽と硫酸鐵とを蒸溜して作られたが、17 世紀に入りグローバー Glauber 氏により食鹽と硫酸とから製造する方法が発明された。併し 1910 年に至り、デビー Davy 氏は鹽素と水素とから合成する事に成功したが、その鹽素と水素とが電解ソーダの製造で副生されるので、合成法が専ら用ひられるに至つた。但し食鹽硫酸法は一方に鹽酸を與へると共に他方に硫酸ソーダ、即ち芒硝を與へるので、芒硝を得る目的で行はれる場合もある。

第2節 製造

1. 硫酸による食鹽の分解

本法はボーマ約 56.3 度の硫酸となる可く純粹な食鹽とを爐に入れて熱し、



の反應により鹽酸と芒硝とを得るにある。(1) は低温で起り、(2) は 650°C で完結する。

反應爐としては圖 9 の 1 に示す人力爐が、最も古く且つ簡單である。鐵鍋 h は 1 t 容量のもので、大體直徑 3 m、深さ 0.5 m、厚さ 12~17 mm である。之に所要の食鹽と硫酸とを入れて熱し、發生する鹽酸ガスは鐵管又は耐酸陶

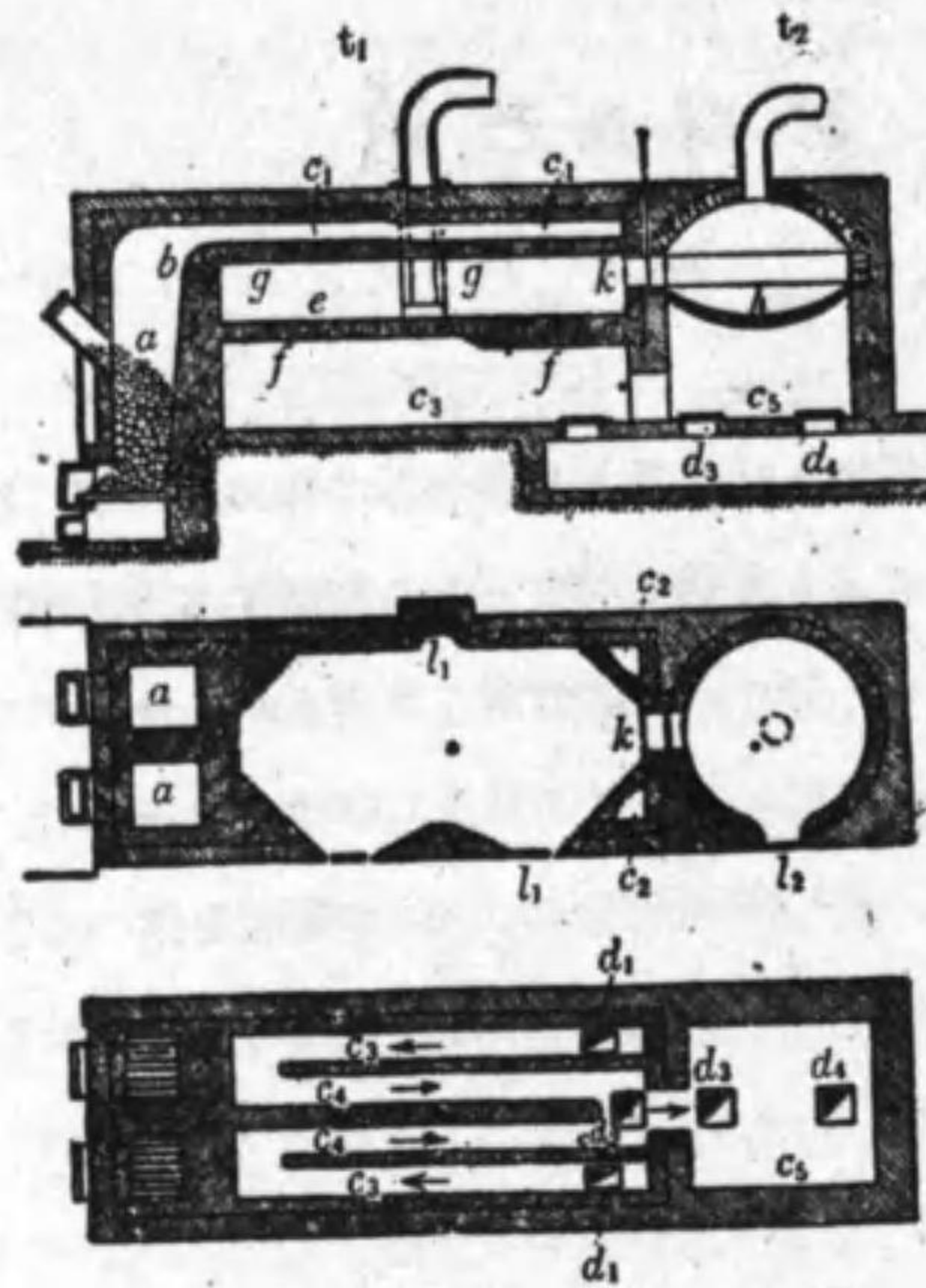


図9.1 芒硝製造用マッフル爐

マッフル爐で出る鹽酸は t_1 から外へ導く。

鹽酸ガスは、その全體の $2/3$ が鍋から出て、その濃度は 25% 、温度は 180°C である。残り $1/3$ はマッフル爐から出るが、その濃度は $1\sim 2\%$ で、赤熱されてゐる。一般に兩者を別々の凝集装置に送り、水に溶解せしめ、前者からは 40% HCl、後者からは 15% HCl を得る。

凝集装置には、種々のものがあるが、坩器製のツリルが廣く用ひられてゐる。その構造は圖9.2の如く、大體二種あつて、(a)ではガスは a, b, c 等の連絡管を通りつゝ、瓶の中に入り、w 管から流れ入る水に吸収される。(b)では、ガスは c から入り d に出で、器中に於て、a から入り b に出る水に吸収される。

數十個のツリルを並置し、それで吸収されぬガスは、最後にコークス又は

器管 t_2 により外へ導く。(1)の反應が終りに近付いたら、k を開き、鍋内容物をマッフル爐 e に移す。そして仕事口 l_1 から人力で攪拌する。爐は勿論耐火耐酸材料で組立てる。

加熱用のガスは a で發生し b, c_1, c_2 に來て2分し、マッフル底部に廻はり、爐下の外側 c_3 を戻り、 c_4 に進み、 c_5 に達する。 d_1, d_2, d_3, d_4 の開閉を加減し温度を調節する。

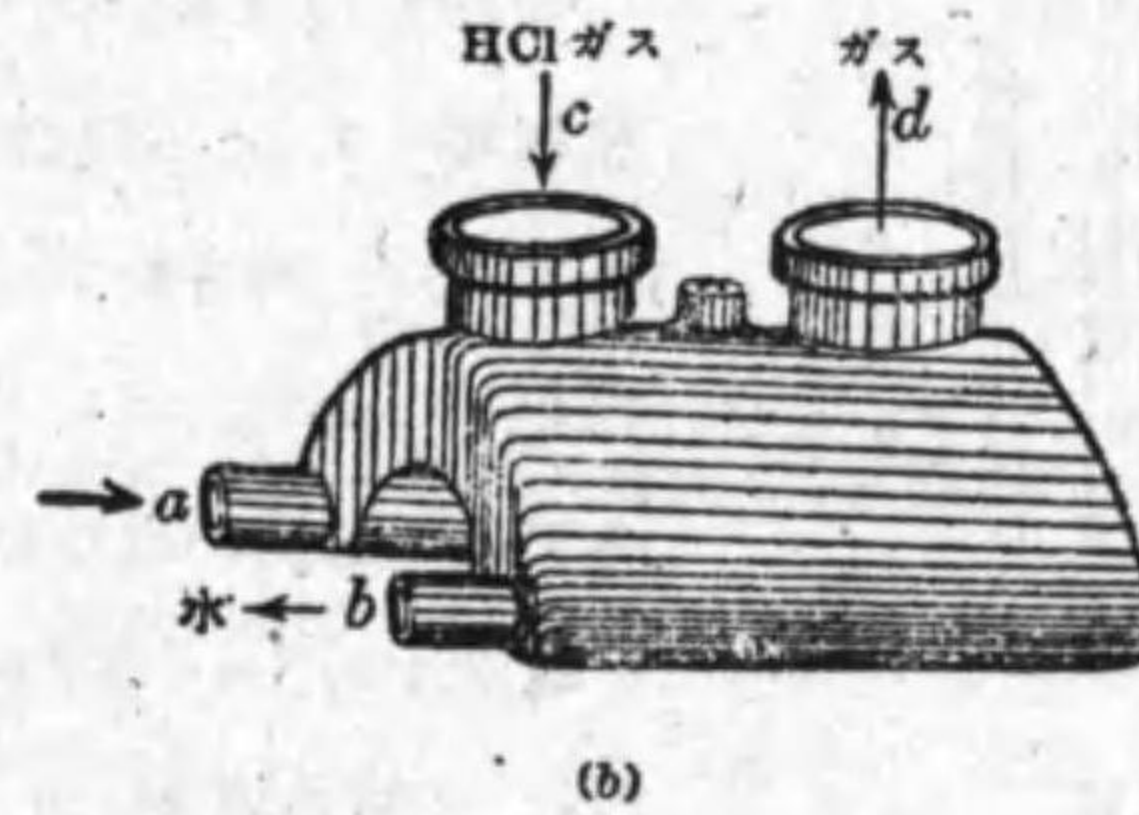
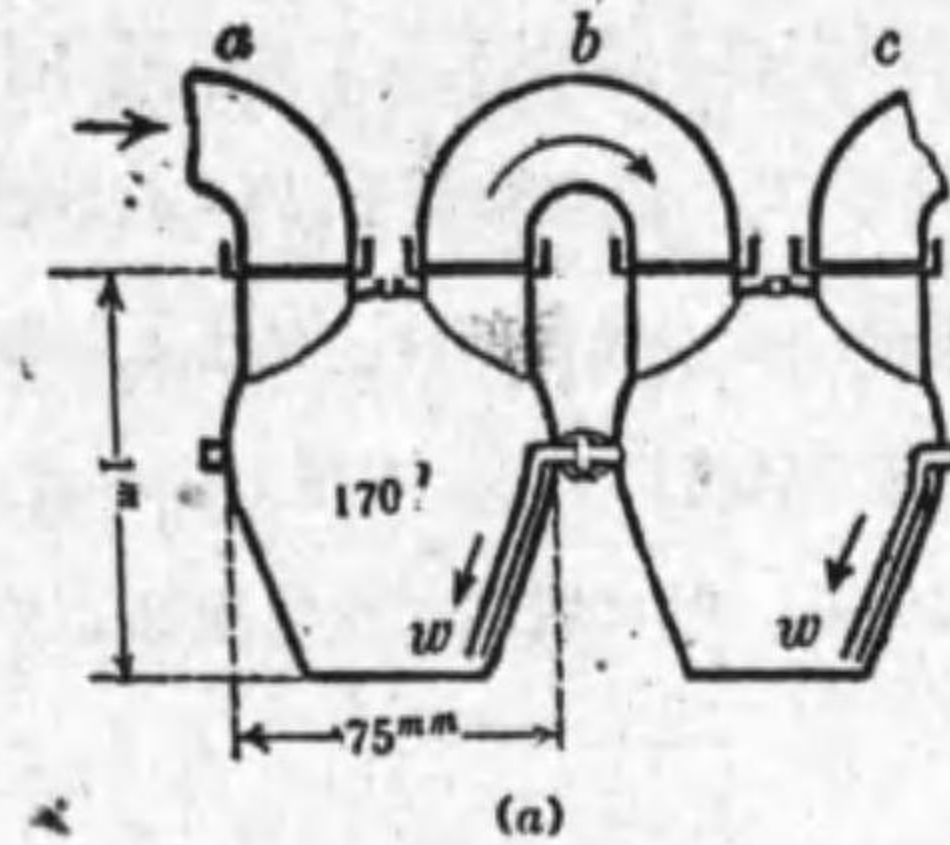


圖9.2 鹽酸凝集装置

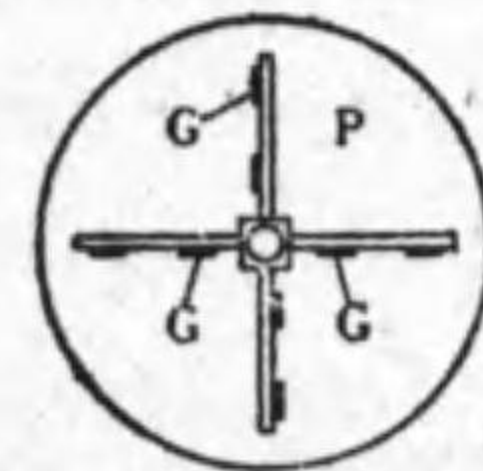
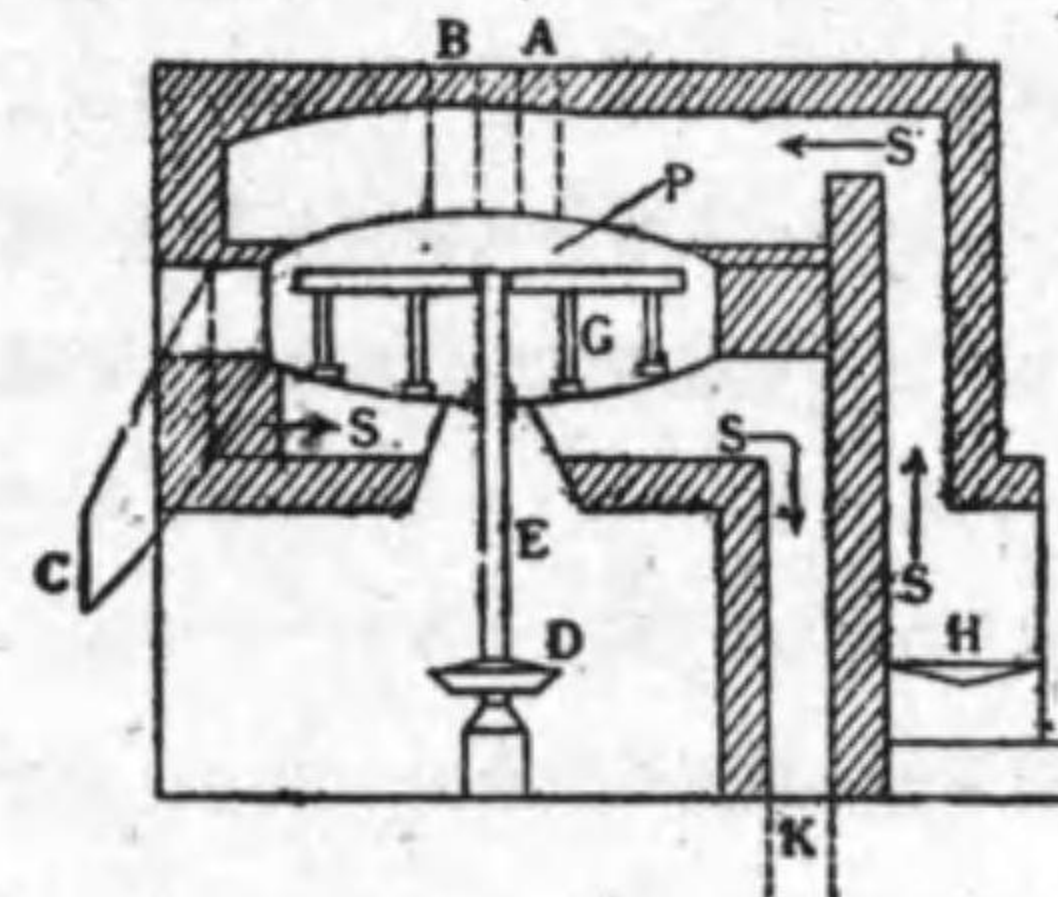


圖9.3 マンハイム機械爐

耐火物を充填した吸收塔へ送り上部から撒布する水に吸収せしめる。

次に機械爐にては、マンハイム Mannheim (獨特許 137, 906; 1900) 式が最も有名である。圖9.3に於て、鑄鐵製の圓形マッフル爐 p は、直徑約 4 m、上下は皿形の凹面をなし中央の高さ約 1.3 m、周囲の高さ 0.35 m である。中央の垂直軸 E は 4 本の水平腕木を有し、各腕木は 2 本宛の攪拌棒 G を有してゐる。軸はギア D で 2 分間に 1 回轉し、又その軸は中空で、その中へ冷水が通る。原料は A から入り、火床 H で發生して矢の如くマッフルを廻る燃焼ガス S によつて、 $625\sim 675^\circ\text{C}$ に熱せられつゝ攪拌棒で漸次周邊に押しやられ、最後に芒硝となり C から排出され、鹽酸ガスは B から外へ導かれる。ガスの凝集は、前述のツリル式で行はれるが、尙次の圖9.4の如き装置も用ひられる。爐から

の鹽酸ガスは、坩器管Tにより石槽Zに導かれ、冷却すると共に混有する硫酸を放下する。石槽はタールの中で煮沸して、酸の滲透を防いだ砂岩で積み、鑄鐵のコーナー・ピースと棒とで締め、その接合部は、粘土と亞麻仁油とを浸ませたゴム・ガスケット又は石綿紐で氣密にする。石槽を出るガスは、次で坩器又は石英のS字管冷却器Mに入る。管の表面に水を撒布して冷却する。

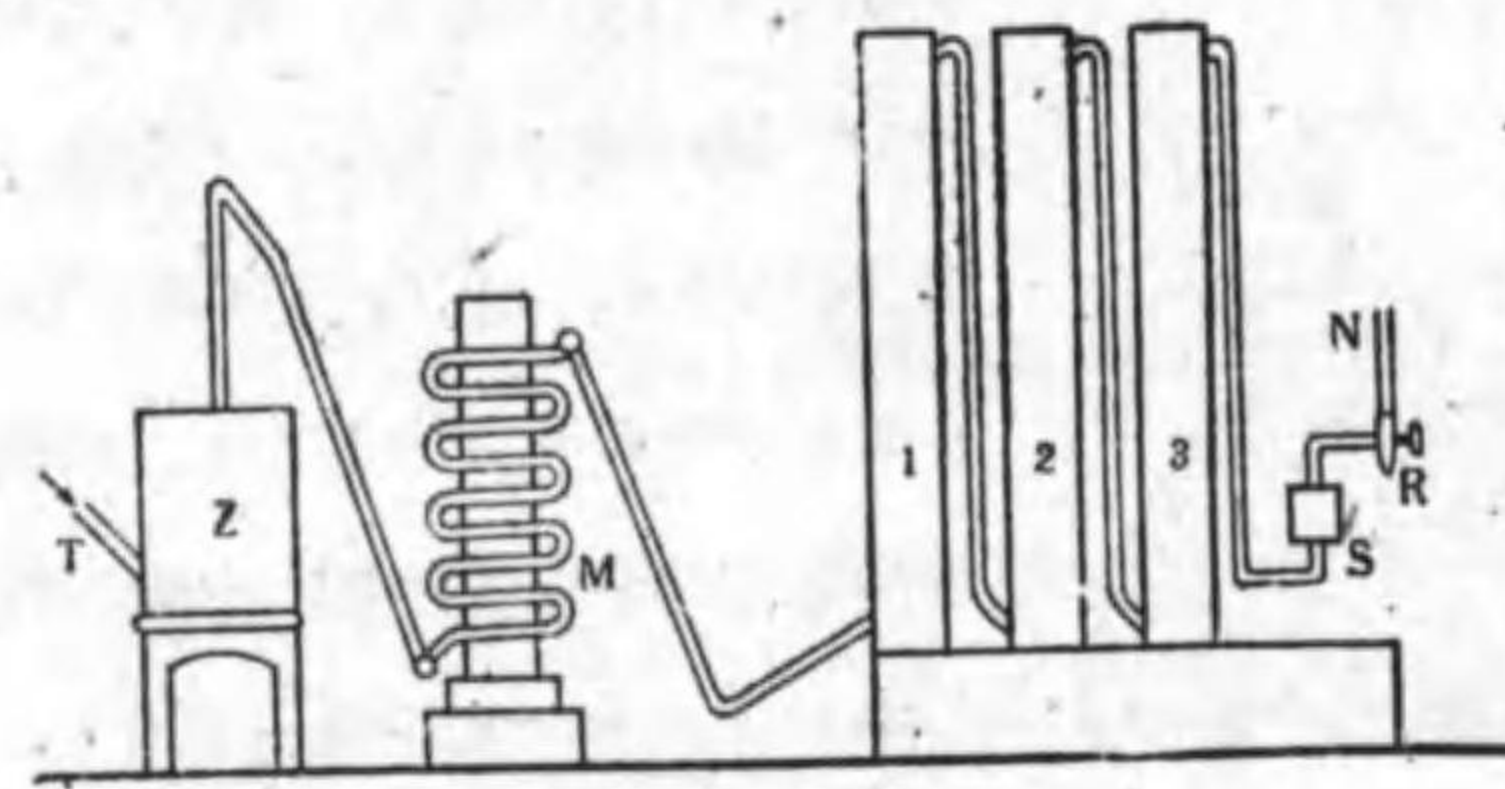


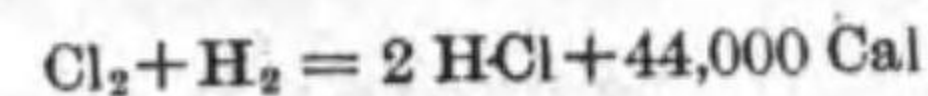
圖 9 の 4 鹽酸凝集装置

冷却したガスは次で吸収塔へ入る。塔は坩器で作成、高さ約10m 直徑約1mで、コークス又は坩器製の螺旋環を填充する。3~5個を設け、3個の場合には、最後の塔3に冷水を撒布する。鹽酸ガスは吸収され、ボーマ 12度の酸が出來て底に溜る。之を冷水に浸したガラス管を通して冷却し、次で硬質ゴム張の揚酸器其他により塔2の頂上に送り、その中へ入るガスを吸収させ、塔2の底に溜る酸は、同様にして塔1へ送り、ガスを吸収さす。塔1の底にはボーマ 20度の鹽酸が溜る故、之を製品とする。

ガスは扇風機Rで吸引する。爐内には僅かの減壓が生ずるやうにする。Sはコークスを入れた函で、酸霧を吸収除去する用に供する。

2. 合成鹽酸

鹽素と水素とは之を混合し、日光に當てると



にて、多量の熱を發生し、鹽酸を作るが、此の反應を利用して、現在、電解

ソーダの製造で出来る鹽素と水素とから、鹽酸を合成する。

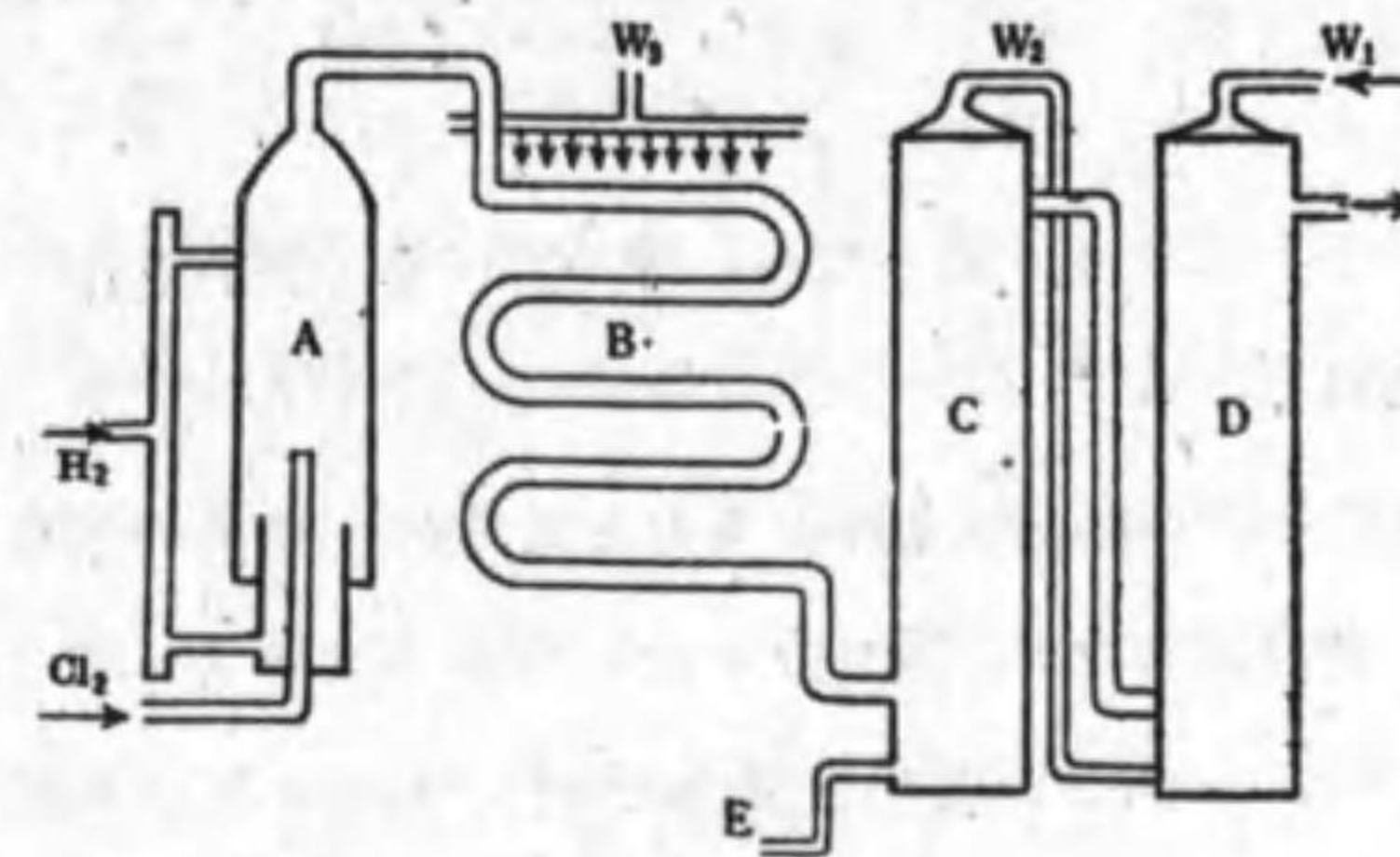


圖 9 の 5 合成鹽酸装置

その装置としては圖 9 の 5 に示すが如き、石英管の燃燒室 A を用ひ、之に水素を送りつて點火した上、鹽素ガスを送り、燃燒せしめる。點火するには、白金コイルに電流を通

す法などもあるが、ブンゼン・バーナーを管の一端に取り付けてもよい。

燃燒の結果、温度は 1000°C 以上にも上るので、出來た鹽酸ガスは、先づ石英管から成る冷却器 B に送り、W₁ からの水で冷却し、次で吸収塔 C 及 D に送り水に吸収せしめる。水は W₁ から D に入り、鹽酸を吸収した上 W₂ から C に入る。凝縮した鹽酸は E から流出するが、その濃度は 38% になす事が出来る上に、極めて純粹である。

直徑 10 cm の反應管で1日に 1.5 t の鹽酸が得られる。

第 3 節 性質及用途

鹽酸は無色のガスで、低温高壓で液化出来る。併し普通には水溶液として用ひられる。その臨界濃度は、20.42% HCl、即ち HCl · 8H₂O でその沸點は 110°C であるが、最も普通に用ひられるものはボーマ 20~22 度 (32.1~35.39% HCl) である。

水溶液の濃度と沸點との關係は、鹽酸の使用上に必要である。

鹽酸は殆ど凡ての金屬を溶解し鹽化物とする。その用途は廣汎に亘るが、

1925 年米國に於ける使用割合は次の如くである。

重化學工業	輕化學工業	醫藥工業	膠	纖維	染色	グリース	石鹼	其他
23	19	14	13	11	6	3	3	8

本邦では蛋白質を加水分解してアミノ酸となし、味の素や醬油原料を作る爲めに多量の鹽酸が使用される。

芒硝は無水のもの、10 分子の結晶水を持つものとあるが、多くの用途には無水物が用ひられる。芒硝はガラス、硫化ソーダ、ウルトラマリン等の原料として用ひ、サルフェート・パルプの蒸解液製造に用ひ、捺染に用ひられる。

第 10 章 鹽素及其化合物

第 1 節 鹽 素

鹽素は刺激性の黄綠色の氣體で比重は空氣の 2.5 倍である。古くは硫酸と二鹽化マンガン、又は食鹽と硫酸と二酸化マンガンとを熱して作られたが、現在では、電解ソーダの副産物として得られる。一時はこの鹽素の利用法に苦しんだが、昨今では、鹽素化其他に利用されてゐる。

鹽素はガス状では運搬、貯藏、取扱に不便なので一般に液化する。 -40°C に冷却すると液體となるが、4 氣壓に壓縮すると 0°C で液化する。液體鹽素は濃黄色油状で沸點 -34.7°C 、融點 -101.5°C 、比重 1.4108 (20°C) である。

液體鹽素の製造には、先づ鹽素ガスを乾燥する。環狀耐酸陶器で造つた塔に、耐酸陶器の障碍物を充填し、上部から濃硫酸を滴下し、下部から鹽素ガスを上昇せしめて脱水を行ふ。無水鹽素とすると鐵、砲金等に作用しないので液化の際に鐵製のピストン・ポンプ及罐、砲金のコック等を使用し得る。

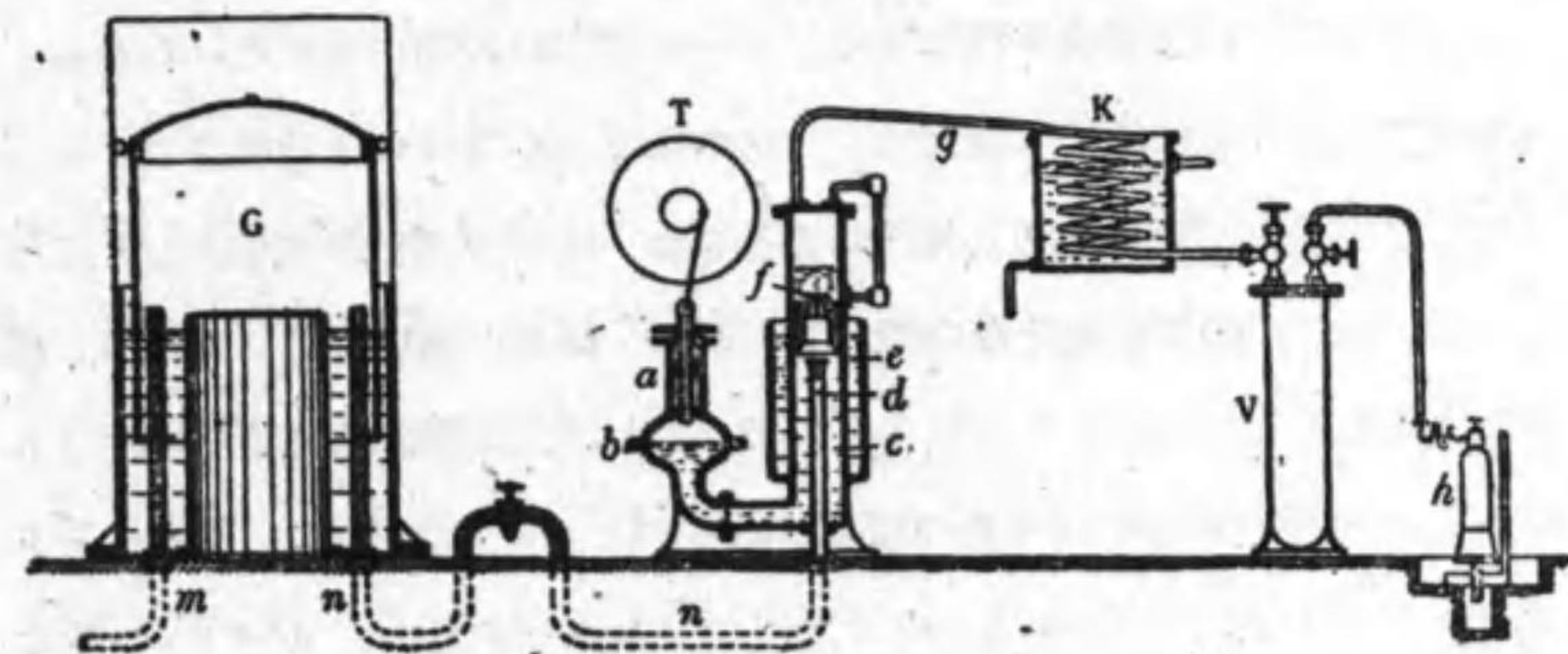
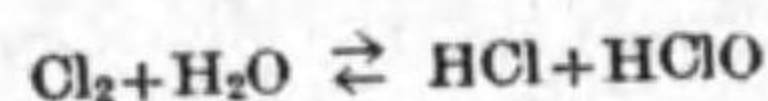


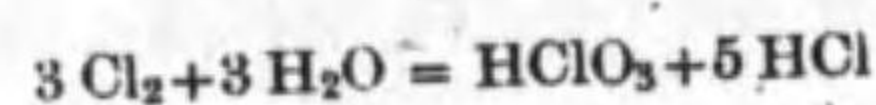
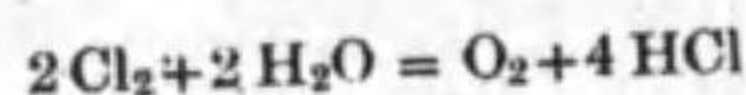
圖 10.1 鹽素液化裝置

次で完全に乾燥した鹽素は圖10の1のガス溜 G から n, d を経て壓縮ポンプに送られる。ポンプの b から i に至るまでの間には濃硫酸が入れてある。壓縮ピストン a によつて、濃硫酸は動き、吸出瓣 d から鹽素ガスを吸ひ出し、之を瓣 i から管 g を通し冷却器 K に送る。鹽素ガスは液化し、槽 V を経てポンプ h に入る。ポンプは鋼製で 50 kg 容れとする。1 l に 1.25 kg Cl₂ が入る。鹽素ガスは水素を 0.2 % 以上含むと爆發の危険があるので注意を要する。

鹽素の性質は、後段用途の中に述べるが、こゝに鹽素水に就て一言して置く。鹽素は常壓及 15°C で、水にその 2.635 倍容溶解する。然るに鹽素水中の鹽素の約 10~30% は



の如く加水分解してゐる。而して HClO は、加熱すると分解して酸素を放出し、又酸化して HClO₂ となる。即ち次の反應が起る。



従て鹽素水の反應は頗る複雑してゐる。

次に鹽素の用途は多種多様である。第一に鹽素は殺菌消毒に用ひられる。鹽素水の殺菌作用は極めて強大で、チフス菌は 100 萬分の 1 の濃度で、15~20°C で 10 分間で死滅する。水道の殺菌には、液體鹽素をガス泡沫として噴出する。第二に鹽素は酸化漂白剤として紙料、繊維の漂白に用ひられる。稀薄な鹽素水とし、HClO を利用するのである。第三に鹽素は鹽素化に用ひられる。この種の應用には多數の種類があるが、クロ、フォルム、四鹽化炭素、クロルベンゾール、ベンヂルクロライド、クロルピクリン、イペリット等の有機鹽素化合物、フォスゲン、五鹽化磷、スルフリルクロライド、鹽化チタン等の無機鹽素化合物の製造に用ひられる。尙バルブの製造に於て、バルブ

に残存するリグニンを鹽素化合物として除くに用ひられ、更に鹽素バルブの製造に用ひられ、又砂糖の精製に用ひられる。第四に晒粉、合成鹽酸の製造に使用される。

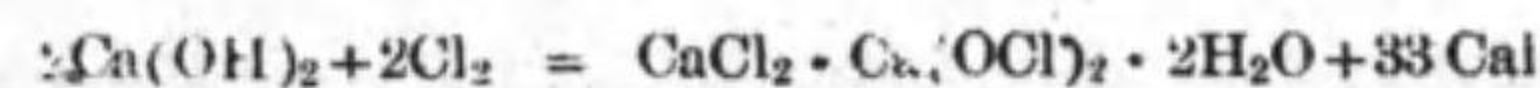
鹽素の消費量は青山跡次郎氏によると、昭和 7 年度に於て、大約次の如くである。

液體鹽素	600 t
有機物鹽素化用	2,200 "
無機物 "	1,200 "
晒粉用	13,000 "
合成鹽酸用	11,000 "
	<hr/> 28,000 "

曾ては電解ソーダで副生する鹽素の用途に困つたが、今日では需要が擴大されて、むしろ不足する程である。

第 2 節 晒粉及次亞鹽素酸鹽

鹽素を消石灰に作用させると、



により發熱を起し、CaCl₂ · Ca(OCl)₂ · 2H₂O なる一種の固溶體を生ずる。之を晒粉又は漂白粉と稱する。但し晒作用又は漂白作用を營む成分は次亞鹽素酸石灰 Ca(OCl)₂ であつて、之が水中にて



の如くに分解し、酸素を放出し酸化作用を營むのである。

晒粉を製造するには、一般に鉛張の室を用ひ、その天井に消石灰撒布器を設け、消石灰粉末を床の上に撒布し、室の一隅から鹽素ガスを送入する。鹽素が吸収されたら更に消石灰を撒布し、再び鹽素ガスを通し、床上面の晒粉層が

約 10 cm になるに及び、空気を送り、鹽素ガスを除き、晒粉を床の中央の穴から床下に落し箱詰とする。

尙回転爐を用ふる方法もある。鐵製鉛張の圓筒を傾斜して据付け、上部から消石灰を落下し、下部から鹽素ガスを送入する。

晒粉の有効鹽素は平均約 85% である。然るに普通の晒粉を水に溶解し、之を鹽素化し、温度と水量とを加減し、 $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2$ を結晶せしめ、之を濾別して更に水に投じ $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ を溶解し、その溶液を 40°C 以下で減壓蒸發し、 $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を結晶析出せしむる時は、有効鹽素 90% 以上となす事が出来る。之を高度晒粉と云ふ。

尙石灰の代りにソーダを用ふると NaOCl を得られるが、之は苛性ソーダ又は炭酸ソーダの水溶液に鹽素を通して作り、その場で直に使用される。

第 3 節 鹽化物

鹽化物は鹽酸の鹽類として、鹽酸の章に述べる可きだが、本書では、便宜上、本章で述べる事とした。

(1) 鹽化マグネシウム 鹽化マグネシウム MgCl_2 はカーナライト $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ から鹽化カリを取る際の副産物として得られるが、製鹽の副産物である苦汁からも作られる。苦汁には 30~40% の固形分が含有されてゐるが、 MgCl_2 は 12~30% で、其他は MgSO_4 5~8%、 MgBr_2 0.3~0.6%、 KCl 2~3.5%、 NaCl 2~8% である。苦汁は之を加熱濃縮し、沸點 122~126°C となして冷却する。カリの大部分はカーナライトとして析出し、 MgSO_4 も析出する。依て之等を濾別し、 MgCl_2 の濃厚溶液を沸點 134°C まで煮詰めて放冷する。 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ が結晶する。更に沸點 156°C まで蒸發し放冷すると、 MgCl_2 の全部が水分約 50% を含んで凝固する。

尙 MgCl_2 の水溶液に NH_4Cl を加へて蒸發乾固し、更に強熱して鹽化アンモニウムを昇華せしめると、 MgCl_2 は清澄な熔融状態となるが、之を冷却すると無水の結晶となつて析出する。

滿洲大石橋の菱苦土鑛 (MgO 48%、 CaO 1.4%、 Fe_2O_3 1.6%、 SiO_2 3.6%) も原料として使用し得る。鑛石を 800°C で焙焼し、10~15% の木炭と混合し、鹽素氣流中で 400~500°C に熟する。 MgO の 70% は鹽化物となる。

MgCl_2 はマグネシヤ・セメント及金屬マグネシウムの原料に用ひられる。

(2) 鹽化カルシウム 鹽化カルシウム CaCl_2 はアンモニアソーダ法の廢液からアンモニアを回収する時多量に得られる。製氷機の鹹水、豆腐の凝固劑、セメントの氷結防止劑等に用ひられる。

(3) 鹽化亜鉛 鹽化亜鉛 ZnCl_2 を製造するには、亜鉛屑を木又は石造の槽に入れ、鹽酸を加へて溶解し、ソーダ灰で過剰の鹽酸を中和し、約 50°C で晒粉を加へ、鐵、マンガンを加酸沈澱せしめ、上澄液をエナメル引釜に移して煮詰め、230~240°C に至らば、微量の鹽素酸カリを加へて有機物を焼き、更に純鹽酸を加へ、蒸發中生成した酸化亜鉛を鹽化亜鉛とし、最後に熔融物を容器に流し込む。鹽化亜鉛は纖維の膨潤劑としてファイバーの製造に用ひ、又ヴィスコース人絹製造の凝固浴の一成分として用ふる。

(4) 鹽化アルミニウム 鹽化アルミニウム Al_2Cl_6 は米國で盛に製造されるが、その方法は、ボーキサイトを回転爐に入れ、約 1000°C にて焙焼し、結合水分を除いた上、石炭 1/3 量と混合し、粉碎し、少量のピッチを加へ、高壓を用ひて 1 kg 位の煉瓦状となし、830°C にて焼き固め、耐火煉瓦造の鹽素化爐に入れ、最初下部から熱風を送りて燃焼し、900°C とし、次で送風を止め、上部から鹽素を送入し、約 10 時間で鹽素化を終り、出來た鹽化アルミニウムは之を凝縮器に通し、凝縮せしめて捕集する。鹽化アルミニウ

ムは米國で石油の分解に觸媒として使用される。

(5) **鹽化鐵** 鐵屑を鹽酸に溶解すると鹽化第一鐵 FeCl_2 の溶液が得られる。これに鹽素ガスを飽和せしめ、温き間に炭酸ガスを通し、過剰の鹽素を追ひ出すと、鹽化第二鐵 Fe_2Cl_6 の溶液が出来る。鐵屑を石英管に入れ約 500°C に熱し、鹽素を通すと無水の Fe_2Cl_6 が出来る。鹽化鐵は寫眞製版のエッチングに用ひられる。

(6) **鹽化クロム** 鹽化クロム Cr_2Cl_6 は重クロム酸カリの煮沸溶液に亞砒酸の煮沸溶液を加へ、水酸化クロムの沈澱を作り、之を鹽酸に溶解し、過剰鹽酸をソーダ灰で中和し、次で煮詰めると Cr_2Cl_6 の濃稠液として得られる。又クロム鐵(主成分は $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$)を粉末とし、之に木炭粉 20~30% を加へ、 $800\sim 900^\circ\text{C}$ で鹽素化すると、鹽化クロムは紫色の結晶となり、昇華する故、之を冷温室に導き凝縮せしめると固體の Cr_2Cl_6 が得られる。カーキ色染に主に用ひられる。

(7) **四鹽化珪素** 珪石を粉末とし、木炭粉末を加へ、ピッチにて丸く固め、強熱して鹽素を通すか、又は Si 50% 内外を含む珪素鐵を約 350°C 以上に熱し、これに鹽素を通すと、四鹽化珪素 SiCl_4 が得られる。液體で沸點 56.9°C 、比重 1.524。煙幕に使用される。その發煙は空氣中の水分により



の如く加水分解し珪酸及び鹽酸を生ずるによる。

(8) **四鹽化チタン** 四鹽化チタン TiCl_4 はイルメナイト $\text{TiO}_2\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、即ちチタン鐵を原料とする場合には、之を鹽酸で處理し、鐵を溶解し去りその殘滓を洗滌乾燥し、赤熱して鹽素を通すと得られる。無色の液體で沸點 136.4°C 、比重 1.760。煙幕に用ひられる。

(9) **四鹽化錫** 四鹽化錫 SnCl_4 は錫を $50\sim 100^\circ\text{C}$ に加熱し、鹽素を

通して作られる。この際少量の硫黄又は鹽化硫黄を添加すると反應は促進される。又錫の酸化物を原料としても出来る。無色透明の液體で、沸點 114.1°C 、比重 2.2788。空氣中で濃厚なる白煙を發し、腐蝕性が強い。少量の水を加へると、種々の量の水を取つて水加物を作るが、 $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ は錫脂 Butter of tin と稱し固體である。四鹽化錫は媒染劑として用ひられ、又絹の増量劑として用ひられる。

(10) **鹽化磷** 鹽化磷には三鹽化物と五鹽化物とある。三鹽化磷は赤磷にその約 1.5 倍量の三鹽化磷を加へ、加熱しつゝ鹽素ガスを通すか、黄磷に鹽素を作用せしめて作られる。液體で沸點 73.8°C 、比重 1.577。空中で發煙する。五鹽化磷は三鹽化磷に鹽素を通すか、二硫化炭素に黄磷を溶解し、鹽素を通すと得られる。黄白色結晶で、空中で激しく發煙し、常壓では熔融せず昇華する。鹽素化劑として有機藥品、染料の合成に用ひられる。

(11) **鹽化アンチモン** 鹽化アンチモンには三鹽化物と五鹽化物とがある。三鹽化アンチモンを作るには輝安鐵 Sb_2S_3 を粉末とし、之に 5 倍量の鹽酸を注加し、加熱溶解し、石棉にて濾過し、濾液に少量のアンチモン粉末を加へて蒸溜する。水分の溜出が終ると蒸溜温度は 228°C に上り、三鹽化アンチモンが溜出して凝固結晶する。三鹽化アンチモンは白色結晶性の固體で腐性強く、吸濕性で、水を吸収してバタ様のものとなる。三鹽化アンチモンは吐酒石其他アンチモン化合物の原料とし、又銃身等の燻しに用ふ。鹽化アンチモンを約 1/3 含む半固の溶液、即ち俗に云ふアンチモン・バタを 10% のオリーブ油と混じ、加温した鐵面に塗布し、研磨し、蠟又はワニスをかけると燻しが出来る。五鹽化アンチモンはアンチモン又は三鹽化アンチモンを鹽素化して作られ、無色乃至黄色の液體で、染料合成の鹽素化劑に用ひられる。

(12) 鹽化硫黄 S_2Cl_2 , SCl_2 , SCl_4 の三種があるが S_2Cl_2 が最も普通である。濃黄色の液體で沸點 $137.7^\circ C$, 融點 $-80^\circ C$, 比重 $1.7094(0^\circ C)$ である。之を作るには鑄鐵製の塔に硫黄を填充し、之を少量の鹽化硫黄で浸潤し下部から乾燥鹽素ガスを送入すると、鹽化硫黄は塔下部から流出する故、之を蒸溜する。或は硫黄を蒸溜釜に入れ、 $125\sim 130^\circ C$ に加熱し、之に乾燥鹽素ガスを通し、溜出する鹽化硫黄を分溜器に送り分溜する。鹽化硫黄はゴムの冷加硫劑、醋酸ソーダから無水醋酸を製造する際の觸媒として用ひられ、又油脂と反應せしめてファクチスを作り、無水硫酸と作用せしめてサルフルクロライドを作り、更にマスタードガス $(ClCH_2CH_2)_2S$ なる毒ガスを作るに用ひられる。

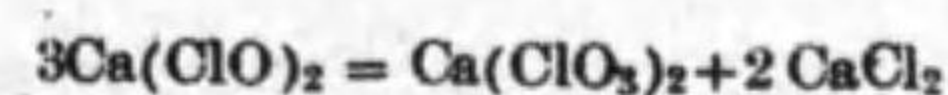
第4節 鹽素酸及過鹽素酸鹽

鹽素の酸化物には次亞鹽素酸 $HClO$ 亞鹽素酸 $HClO_2$, 鹽素酸 $HClO_3$, 過鹽素酸 $HClO_4$ がある。之等は何れも不安定で、容易に酸素を放出して分解する。殊に $HClO$ 及び $HClO_2$ は遊離酸としては存在し得ないで、その鹽のみが存在し、又 $HClO_3$ は40%以下の水溶液に於てのみ存在し得るに過ぎない。併し $HClO_4$ は安定で、純粹に製造し得られる。併し何れの酸もカリウム又はナトリウム鹽としては比較的安定である。而して工業上に必要なのは之等鹽類である。

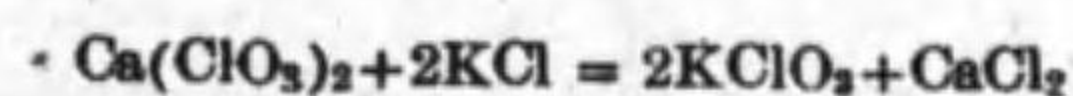
鹽素酸鹽の中ではカリ鹽が普通であつて、製法により、薄板狀、箱型狀、針狀等の結晶をなし、商品としての標準品位は純度99.9%以上であつて、 $330^\circ C$ 以上で融解して酸素を放出する。爆發性ある故に取扱上注意を要する。

鹽素酸カリの製法には、石灰乳に鹽素を吸収せしめる方法と鹽化カリ溶液を電解する方法とある。

前者の方法では、鐵槽に石灰乳を入れ、之に過剰の鹽素を通し、



の二段の變化によつて $Ca(ClO_3)_2$ を得、その溶液を鹽化カリと共に煮沸し、比重1.35に到らしめ、



により鹽素酸カリを作る。この溶液を冷却すると鹽素酸カリは結晶する故、之を分別し、母液は再三煮沸冷却し $KClO_3$ を結晶せしめて回収する。凡ての $KClO_3$ は再結晶して精製する。

電解法では鹽化カリ溶液を電解する。陰陽兩極の生成物が混合する時は、



の反應が起るが、この際温度を高く、 $40^\circ C$ 以上、實際には $70^\circ C$ 以上にすると



にて $KClO_3$ が得られる。

實際の方法としては種々の型があるが、ギブス Gibbs 法が有名である。

第 11 章 臭素及其の化合物

第 1 節 臭 素

臭素は暗赤色の液体で、比重 3.18、沸點 63°C、凝點 -7.3°C、赤褐色の蒸氣を發散し、皮膚を犯し、粘膜炎、殊に眼を刺戟する。臭素は元素としては、臭化劑、酸化劑として用ひられ、臭化カリとしては醫藥及び寫眞乾板製造に用ひられる。本邦の臭素及び臭化物の需要高は年約 150 トンである。

臭素の原料としては、獨逸スタッズフルトの岩鹽及米國オハイオ州の鑛泉が最も重要であるが海水も用ひられる。スタッズフルト岩鹽は臭素を $MgBr_2$ として約 1% 含むが、之が食鹽製造の母液中に濃縮されてゐる。オハイオ鑛泉は臭素を $MgBr_2$ として 3.5~5.0% 含む。何れも原料として優良である。然るに海水はその 1 l 中に臭素 0.07 g 内外を含むに過ぎない。従て海水をそのまま原料にしたのでは採算が取れない。併し本邦の製鹽の苦汁は、その 100 cc 中に 0.3~0.75 g の臭素を $MgBr_2$ として含むので原料となし得る。

苦汁から臭素を得るには、鹽素を吹き入れ



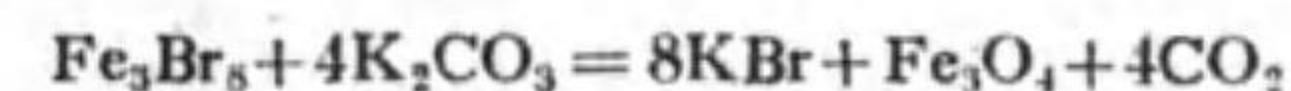
として臭素を放出せしめる。耐酸タイルで内張した塔の中に種々の障害物を入れ、上部から苦汁を流下し、下部から鹽素を吹き入れ、更に最下部から水蒸氣を吹き込み、遊離する臭素を水蒸氣により蒸溜塔外へ運び去る。但し臭素蒸氣は水蒸氣より 9 倍も重いので、蒸溜装置には特別の工夫を要する。

第 2 節 臭素化合物

(1) 臭化カリ及びソーダ 苛性カリ又はソーダ溶液に臭素を通せば出来るが、その際臭素の 1/6 は臭素酸鹽となる故に、これに重亞硫酸鹽、砒酸等を加へて煮沸還元し、臭素酸鹽を臭化物に戻す。併し醫藥品としては、それでも尙不純なので、純粹なものを作るには古來の方法たる臭化鐵法を用ふる。

鐵製又は石造の釜に鋼鐵屑を入れ、臭素と水蒸氣とを通し、軽く密閉し、溫度を上昇し、170°C に達せしめ、次で自から冷却せしめる時は、水蒸氣は臭化鐵を溶解して凝縮する故に、之を取り出して煮詰め、飴狀となし、冷却し、加熱せる炭酸カリの濃溶液に加へ中和點に到らしめる。鐵は水酸化物となつて沈澱する故に、之を分別し、母液は煮沸、濾過、濃縮し、KBr を結晶せしめる。尙上記の臭化鐵は Fe_3Br_5 に相當するものたるを要する。

反應は次の如く起る。



臭化カリは無色の立方體結晶で寫眞術、醫藥に用ひられる。

(2) 臭化エチル 臭化エチル C_2H_5Br はエタノールに臭化アルカリと硫酸とを作用せしめると得られる。無色の液体で沸點 38.4°C、有機合成及び醫藥に用ひられる。

(3) 臭化銀 臭化銀 $AgBr$ は銀鹽例へば硝酸銀 $AgNO_3$ の水溶液に臭化アルカリを加へると得られる。淡黄色の粉末で水には極て難溶である。徐々に分解して暗色となり銀を遊離する。感光性がある。感光乳劑の主成分として重要である。

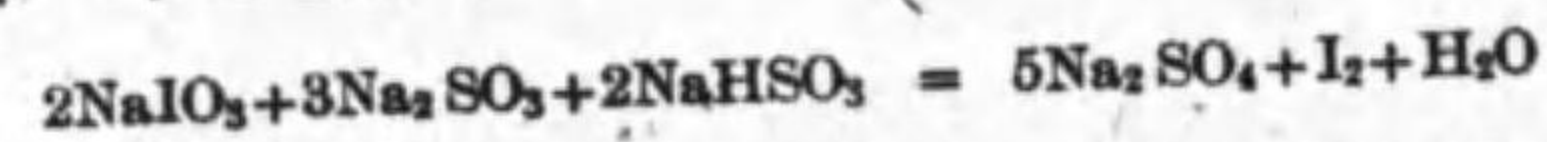
第12章 沃素及其化合物

第1節 沃素

沃素又は沃度は暗紫黒色の片状結晶で、金屬光澤を有し、比重4.983(4°C)、沸點184.85°Cであるが、常溫にて多少揮發し、紫色の蒸氣を發散する。刺激性があるが皮膚に接しても褐色の斑點を興へるに過ぎない。水には溶け難いが、アルコール、エーテルに良く溶解する。醫藥、染料に用ひられる。

沃素の世界産額は年約500トンであるが、本邦では從來年約80トンを生産し、その半數を輸出してゐる。

沃素の原料としては智利硝石の原料カリッヘが最も有名である。併しその沃素含量は平均0.06%にすぎない。然るに原礦を湯で浸出し、硝石を採集した残りの母液は、その1l中に5~8gの沃素を含むので、實際には之を原料とする。母液中の沃素は NaIO_3 となつてゐるので、之に亞硫酸ソーダと酸性亞硫酸ソーダとを加へ、



により、沃素を遊離せしめ、之を濾過捕集し、圓筒形の鐵レトルトで昇華し、坩堝製受器に集める。或は蒸氣蒸溜するもよい。

尙本邦では從來海藻灰を原料にしてゐる。海藻中には褐藻類が沃素含量最も多く、その無水物は約0.3~0.5%の沃素を含有する。従て海藻を焼いて灰とすると、約20~30%の灰が得られるので、灰中の沃素含量は海藻中のそれの約3倍以上になる筈である。併し實際には土砂の混入、炭素の殘留、沃素の昇華等の爲めに、沃素含量は0.5%内外に過ぎない。灰の水浸出液中の

成分を見ると次の如くである。

海藻灰浸出液の分析(比重1.215の液100cc中のg數)(越智主一郎氏分析)

全固形分	34.12	硫酸根	2.80
鹽素	14.20	カリウム	10.97
臭素	0.370	ナトリウム	4.84
沃素	0.367	鐵, アルミニウム	0.002
炭酸根	0.103		

海藻は、之を海岸で天日乾燥し、次で燒却し、その灰を集め、幅1m、長さ2m、深さ1m位のコンクリート槽に入れ、清水又は海水を注ぎ浸出する。浸出液は有孔假底の下から抜き取り、次で數個の槽に逆流式に通し、最後の浸出液の濃度が上表の如く比重1.20~1.22となるやうにする。

浸出液は鐵釜に入れて加熱濃縮する。最初に食鹽が結晶析出し、次で鹽化カリが結晶して来る。比重約1.285とならば鉛張の槽に入れ、硫酸を加へて微酸性とし、硫化カリ等を分解し、次で鐵製レトルトに入れ、二酸化マンガと鹽酸とを加へて熱し、沃素を發生せしめ、之を耐酸陶器の受器に捕集する。



にて沃素は遊離される。尙沃素は再昇華により精製する。

第2節 沃素化合物

沃化カリ又はヨードカリは沃素化合物中最重要のもので、本邦では沃素の80~90%はヨードカリとして使用される。白色六面體の結晶で、醫藥に用ひられる。鐵屑と沃素とをエナメル引の槽に入れ、水を注ぎ、 FeI_2 を作り、之に炭酸カリを加へ、沈澱する酸化鐵を濾別し、 NaI の溶液を蒸發し、冷却し、結晶せしめる。又ヨードフォルム CH_3I はエタノール又はアセトンを含む溫炭酸ソーダ溶液に沃素を加へると得られる。黄色結晶で殺菌力強く外科用藥として用ひられる。

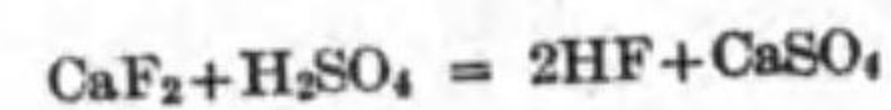
第 13 章 弗素及其化合物

弗素は僅かに帯緑黄色を有するガスで、強烈な刺戟臭を有し、皮膚に觸れると直に火傷を起さしめ、殆ど凡ての元素と直接化合して弗化物を作り、又化合物に対しては、之を分解して各成分を遊離せしむるか、或はその弗化物を作る。その親和力は極めて強大である。

弗素は弗化水素と弗化カリとの複鹽 $\text{HF} \cdot \text{KF}$ を金屬マグネシウム製の電解槽に入れ、槽壁を陰極とし、グラファイトを陽極とし、マグネシウムの隔膜を用ひ、外部から加熱し、 300°C として電解を行ふと得られる。

弗素は未だ實用的應用を有せぬが、水に作用してオゾンを發生し、又凡ての元素と反應する等特異の作用がある故に、將來用途も見出されるであらう。

弗素の化合物としては弗化水素が有名である。無色のガスだが、空氣中に出ると水蒸氣を取り白煙を生ずる。一般に鉛張の鐵蓋を有する鐵の平鍋に粉末とした螢石 CaF_2 と硫酸とを 1:1.5 の重量比に入れ、底部から熱すると約 120°C までに

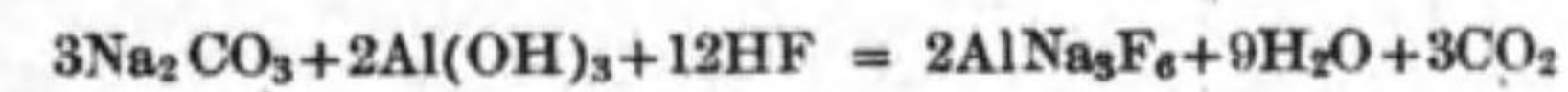


にて弗化水素が得られる。

弗化水素は硝子の腐蝕劑として用ひられる。電球の艶消には、弗化アンモニウムを混じた酸を用ふる。其他石炭、グラファイトの灰抜き、鑄鐵の灰落等珪酸の除去劑として用ひられる。

弗化ソーダは白色微細な結晶で、水に溶解し難い。弗化水素酸をソーダ灰で中和すると得られる。毒性があつて神経系統を犯す。エナメル原料、カゼイン接合劑の調節劑、木材防腐劑等に用ひられる。

次に氷晶石(クリオライト) $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$ は天然にはグリーンランドに産出し、純白乃至黄色の結晶である。人工的には弗化水素、ソーダ灰及水酸化アルミニウムから作られる。



氷晶石はアルミニウムの電解的製造に際してアルミナの融劑として多量に使用せられ、又硝子、エナメル等に白濁乳色を與ふるに用ひられる。本邦では最近年約 1000 トン(30 餘萬圓)を輸入してゐた。過半はグリーンランドの天然品で、殘部は獨逸の人工品である。併し現在では、本邦で人造されるに至つた。

第14章 硝 酸

第1節 總 説

硝酸 HNO_3 は強力な酸化性を有する強酸であるが、化学工業に於ては、硝酸エステル及びニトロ化合物の製造に極めて重要であつて、例へば硝酸纖維素、ニトログリセリン、ニトロベンゾール等の製造に用ひられる。

硝酸の製造高は、化学工業會社が自家用として製造する分が明瞭でないので正確に知り難いが、大體次の如くである。これに依てアンモニア酸化による合成法が如何に急激に發達したかを知る。

硝酸製造高 (t)

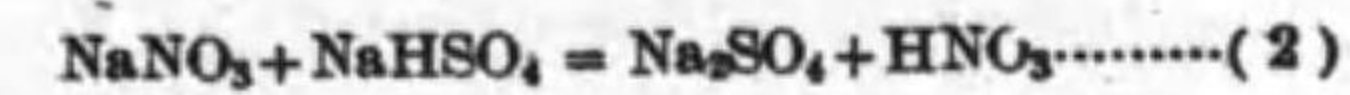
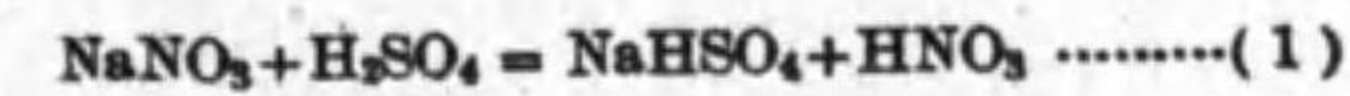
年次	合成硝酸	其 他	計
大正 11 年	—	4,653	4,653
12	—	5,920	5,920
13	—	3,158	3,158
14	—	7,226	7,226
昭和 1	—	7,814	7,814
2	—	6,453	6,453
3	—	7,530	7,530
4	2,894	12,611	15,505
5	14,308	5,352	19,660
6	23,942	3,518	27,460

第2節 製 造

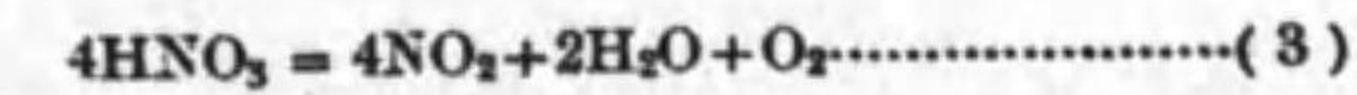
硝酸の製造には智利硝石法と、アンモニア酸化法とある。

1. 智利硝石を原料とする方法

智利硝石と硫酸とを熱すると



の二段の反応が引き続いて起るが、(1) は温度 200°C までに起り、次で温度が高まると(2)が起り、(2)が起ると同時に



の分解が起る。 NO_2 は硝酸に溶解し、發煙硝酸となり、黄色を與へる。實際の製造には硝石の 0.95~1.05 倍の 93~96% 硫酸を用ひ、温度を最高 200°C とし、 NaHSO_4 を得る如くする。 Na_2SO_4 は固化して蒸溜釜から出難くいが、 NaHSO_4 は流動性で排出し易い。一般に芒硝中に 30% H_2SO_4 が残る程度を操業上最も便とする。

尙作業に注意しても幾分の NO_2 が出来て硝酸に溶解するが、之を除くには、硝酸に $60\sim 80^\circ\text{C}$ で空気を吹き入れて酸化を行ふか、又は PbO_2 を加へ不溶解の $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ とす。更に原料の硝石中に NaCl 、 NaIO_3 、 NaClO_4 等があると、之等と硝酸とで Cl_2 、 I 、 HClO_4 等が出来る。 HClO_4 は沸點 200°C にて蒸溜の末期に出る故に別の凝縮器に集めて除く。

實際の製造装置は、蒸溜釜と硝酸ガス凝縮器と不凝縮ガス吸収装置とからなり、之にガットマン、ハルツ、バレンチネル、ユーベル等の諸式がある。

(1) ガットマン式 本式は圖 14 の 1 に示す如く、釜 M は鐵製で壺形をなし爐 N 中で加熱される。之に硝石 (96% NaNO_3) 1000 kg と 94.5% H_2SO_4 1080 kg とを入れ蒸溜する。硝酸ガスは釜を出で、導管 D を經て約 35°C の水槽 S 中に浸した直立管 A を通り、冷却凝縮され、導管 B に集まり受器

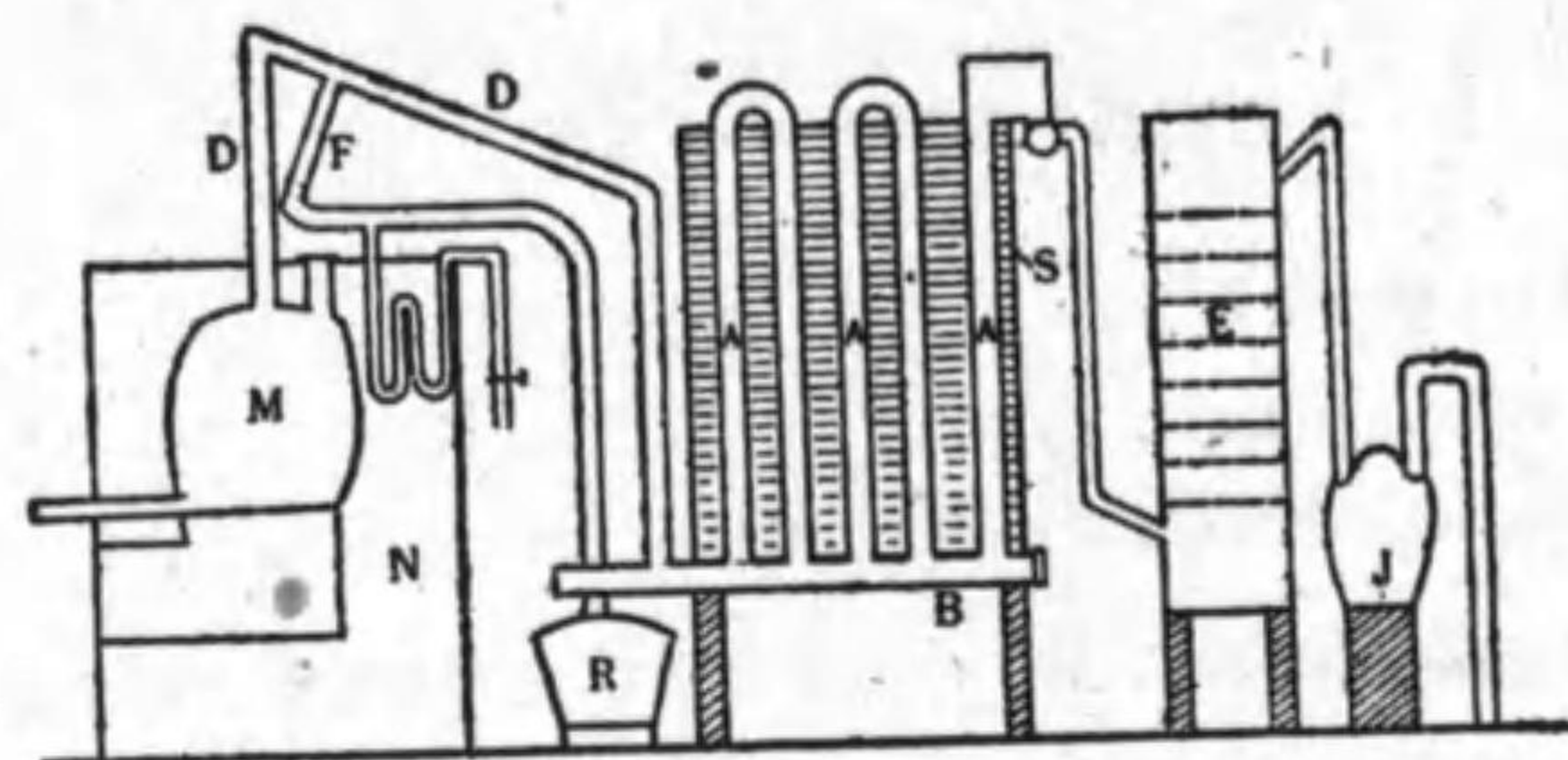


圖 14の1 ガットマン硝酸製造装置

Rに入る。不凝縮のガスはルンゲ塔Eに入り、流下する水に吸収される。Fからは空気を送入し漂白する。蒸溜時間 10~12 時間で 96% HNO₃ 734 kg が得られる。ルンゲ塔では硝酸の 5% に相当する量の硝酸が 60~66% 濃度となり回収される。

(2) バレンチネル式 A はレトルトで、之に NaNO₂(96%) 1000 kg を入れ、V に連絡する真空ポンプを動かして減圧とし、硫酸(94.5%) 1050 kg を

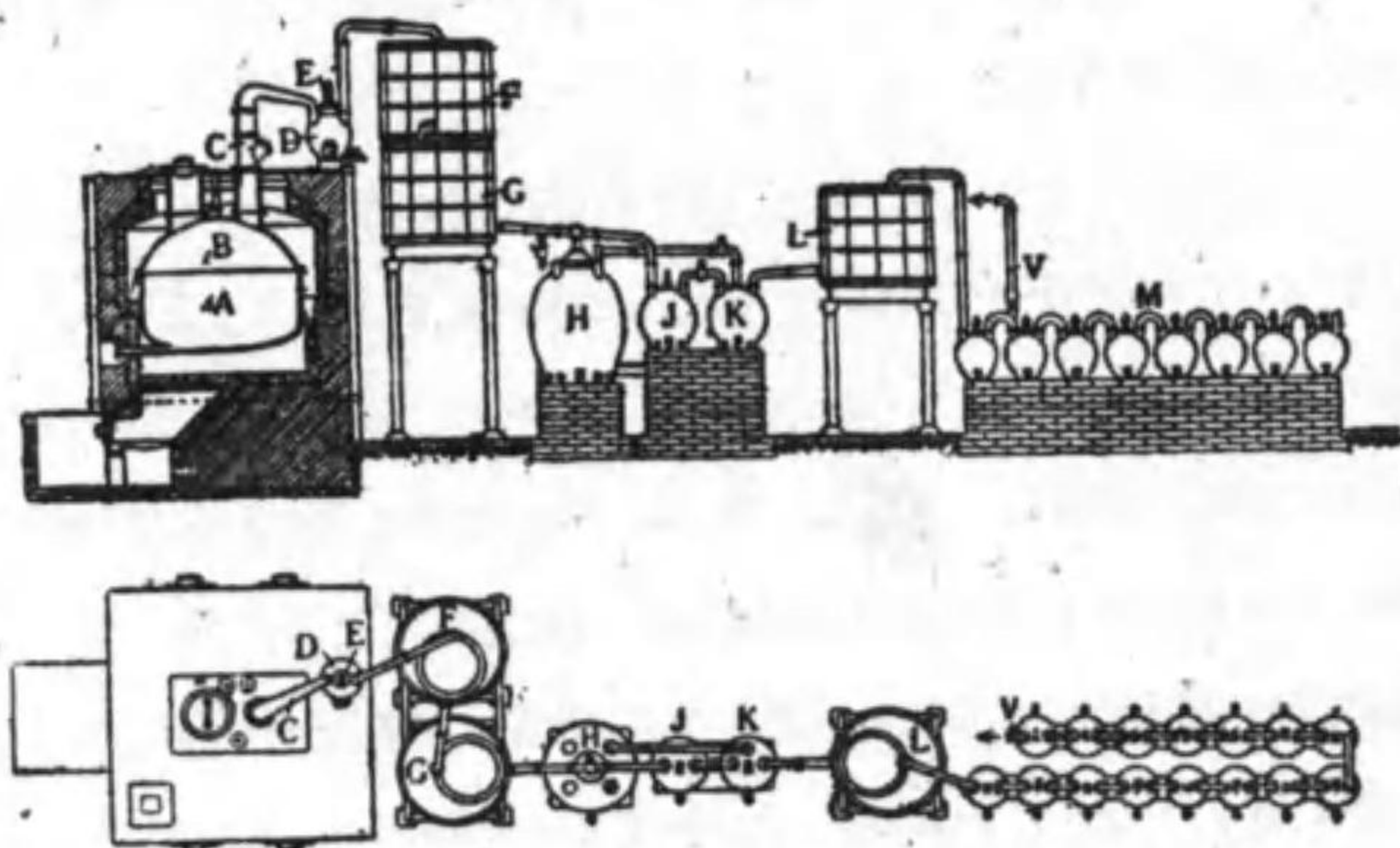


圖 14の2 バレンチネル硝酸製造装置

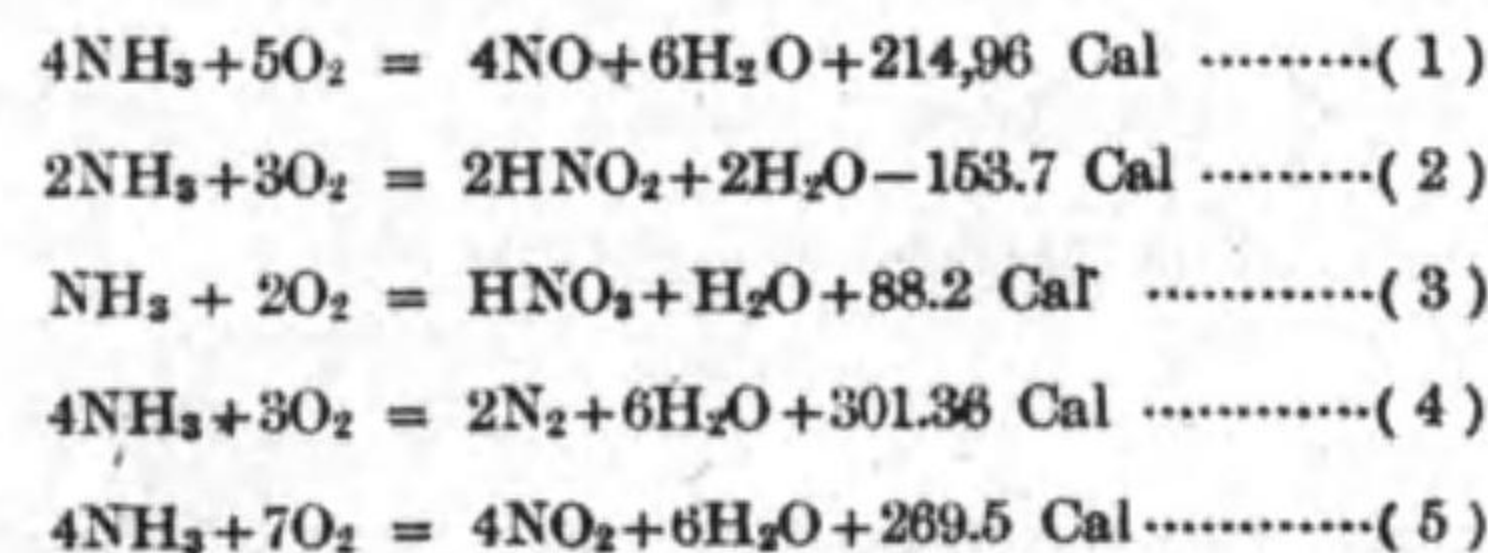
加へ、温度を上昇せしめ、120~130°C とし、最後に NaHSO₄ の熔點 170°C とする。減圧は 350~470 mm とする。ガスは蛇管 F, G を通り水冷され H, J, K を経、水冷蛇管 L を通り、多数の凝縮塔 M を経て凝縮し、不凝縮

ガスは V から減圧ポンプを経て、ルンゲ塔へ逃げる。ポンプには石灰乳を入れて酸氣を防ぐ。6~8 時間にボーメ 98 度硝酸 600kg を得る。稀酸は硫酸と共にレトルトへ仕込む。

2. アンモニア酸化法

(1) アンモニアの酸化 アンモニアを酸化して、硝酸を得んとする研究は古くから行はれてゐたが、Ostwald 及び Brauer 兩氏は 1902年に白金箔を觸媒として酸化を行ふ研究を發表し、1908年に之を工業化した。然るに Kaiser は 1909年に白金網を觸媒として用ふる方法を提案し、工業的操業の上に一大進歩を促したが、その後、アンモニアの合成が大工業となるに及び、アンモニアの酸化による硝酸製造は一般化されるに至つたのである。

アンモニアと酸素との反應には



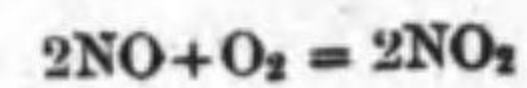
等がある。

之等の反應は、極めて短時間に、例ば 1/1000 秒内外に完結するので、各反應の順序其他を知る事は困難であるが、硝酸の生成が(1)の反應に依て行はれる事は明らかなので、(1)の反應を主として起さしめ他の反應を抑制又は防止する事が必要である。それには種々の方法が考へられるが、實際にはアンモニア11%を含むアンモニアと空氣との混合ガスを高熱した活性化白金網に通すのが最も良い。反應速度は極めて迅速で、接觸時間は 0.0014 秒で充分であつて、變化率は95%又はそれ以上に及ぶ。

白金網及び接觸反應室には種々の設計があるが、その一例としてジョンス・パーソンズ Jones-Parsons 式(Ind. Eng. Chem., 19, 789, 1927) のものを示すと、直径 0.003 吋の白金線で 1 吋に 80 目の網を作り、之を以て直径 9 吋高さ 18 吋の圓筒形を作り、之を反應室の中に垂下し、下端の口を珪石板で蓋する。ガスは上部から圓筒筒の中に入り、それを下り側面から出る。ガスは豫熱して送入するが、反應によつて發熱し、白金網の温度は 1025°C になる。尙反應室の内壁も赤熱されるが、その反射熱も白金網の温度を支へるに役立つ。作業數時間にして、白金網は活性化され、最高の接觸作用を生ずるに至る。この大さの白金網で、變化率 96% の下で、100% HNO₃ を 1 日に 2.5 t 作り得られる。この種の白金網を實際に用ふる一例としては、アメリカの Chemico-Ammonia Oxidation Converter を挙げ得るが、その大要は圖 14.03 の如くである。

A はアルミニウム製の混合室、B はニッケル製の籠支持器、C は白金網籠、D は珪石の板である。

酸化生成ガスは NO であるが、矢の方向に進み、反應室を出て、熱交換器を通り、クロム・スチールの冷却管に入り、冷却すると共に



によつて、二酸化窒素となり、次で吸收塔中に入り、水又は弱酸に吸收される。



その際發生する NO は塔中で NO₂ となり吸收される。吸收塔で出来る硝酸は 50% HNO₃ である。

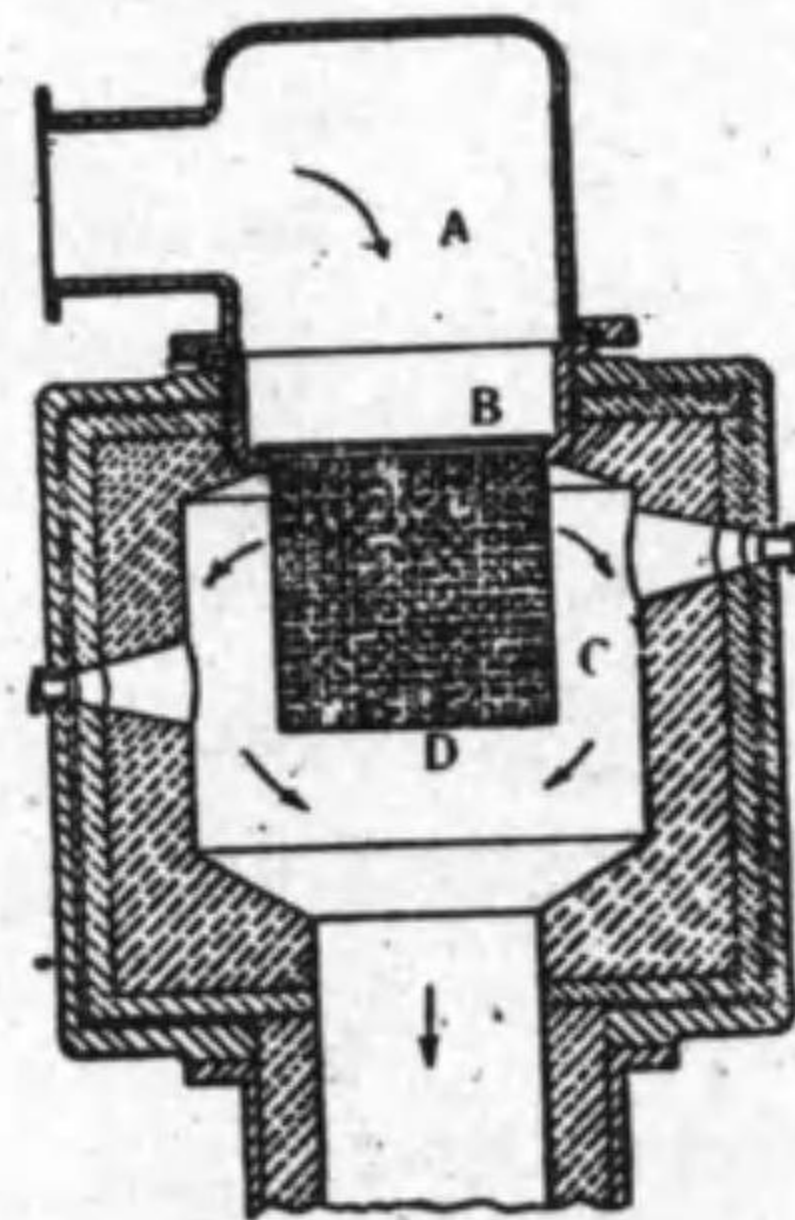


圖 14.03 アンモニア酸化室

アンモニアの酸化による硝酸製造は、オストワルド Ostwald 法を初め、第一次歐洲大戰中に出現したフランク・カロー・バマーグ Frank-Caro-Bamag 法等凡て常壓で行はれる。常壓ならば吸收塔は珪器等で造り得られ、建設費は安く、運轉も容易である。然るにその後、吸收を高壓の下で行ふと極めて有利な事が分り、高壓を用ふる方法が出現するに至つた。勿論アンモニアの酸化には、壓力を用ふる必要なく、酸の吸收のみを高壓の下で行へばよいのであるが、併し酸化後にガスを壓縮するのは、不便の點が多いので、酸化をも高壓の下で行ひ、最初から壓力を用ふる方法が行はれてゐる。壓力を加へるには、空氣のみを壓縮する。高壓法では装置容量が小さくてすむが、吸收塔には不銹耐酸鋼を使用するを要する。

高壓法には Du pont, Pauling 等の法があるが次にボーリング法を示す。

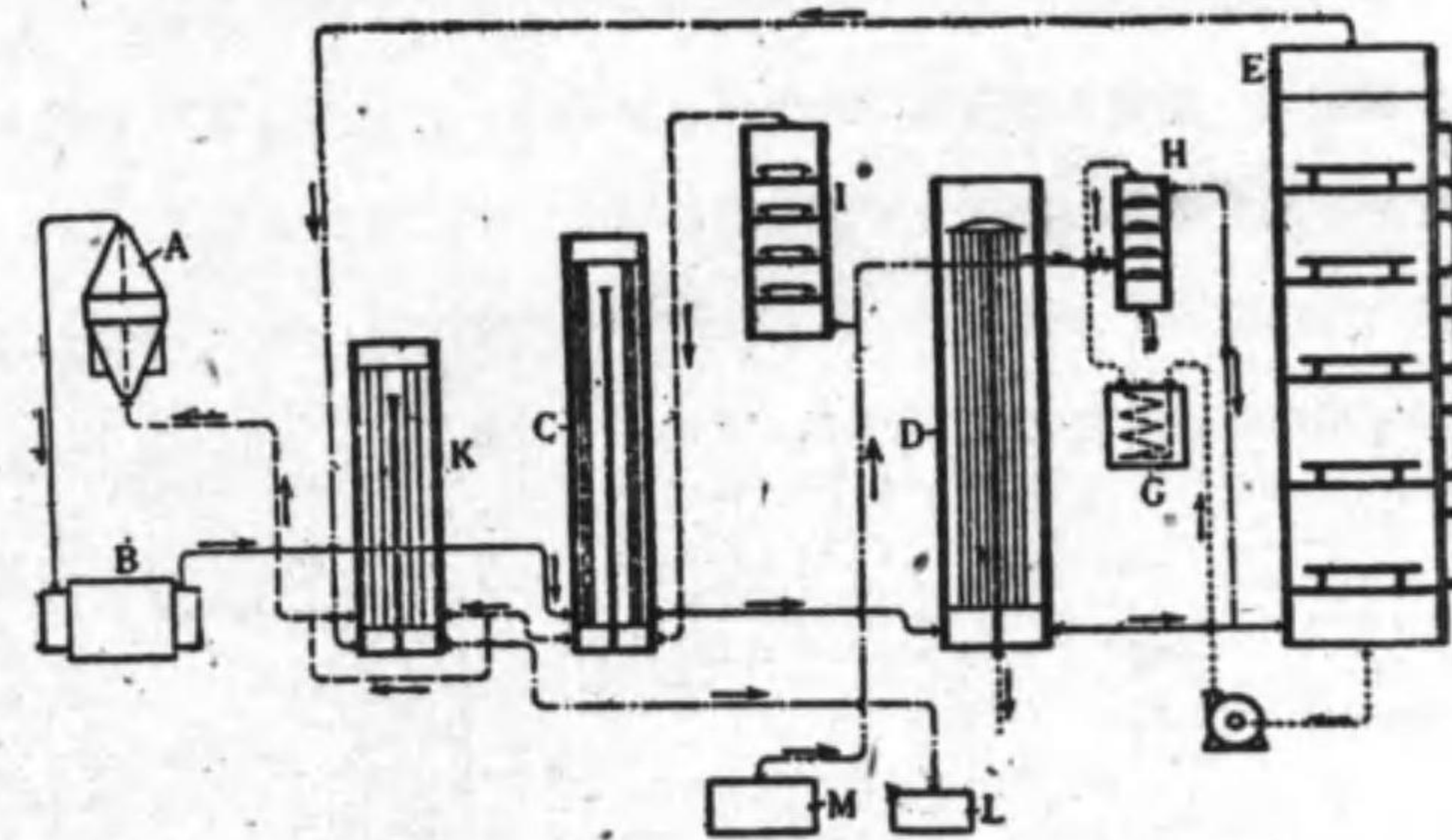


圖 14.04 ボーリング式高壓合成硝酸法系統圖

空氣は壓縮機 M によつて、約 8 氣壓に壓縮され、アンモニア混合器 I に入り、約 10% のアンモニアと混合し、次で熱交換器 C に入る。此所で汽罐 B を經て來る酸化ガスとの間に熱交換を行ひ、自身は熱せられて次の加熱器 K

に入る。Kには吸収塔Eから出る廢ガスが来るが、アンモニア・ガスは之を熱し、自身の温度はやゝ下り、更にアンモニア酸化器Aに入る。但しアンモニア混合ガスの全部をKに通さず、その一部は、之をCから直接Aに送り、之によつてAに入るガスの温度を調節する。

反応器としては直徑 65 cm の白金網板を使用する。その能力は 1 日に 100% HNO_3 5t である。温度は 900°C とする。

A で出来た NO ガスは、廢熱汽罐 B を通り、熱交換器 C を經、冷却して酸化器 D に入り、酸化され、吸収塔 E に入る。E はクロム鐵合金其他の不銹耐酸鋼例へばドイツ・クルップの V2A 等で作られ、直徑約 2.5 m、高さ約 10 m で内部にラジヒ・リングを有する。上部から水を撒布し、下部からガスを吹き上げる。塔内には多數の棚段があつて、そこに出来た酸が溜るが、之を塔外に取り出し、冷却し、再びポンプで次の下段に撒布する。下部に集つた硝酸は、多量の酸化窒素を含有するので、之を漂白塔 H に送り、M からの壓縮空氣を通して過酸化窒素を追ひ出す。ガスは E に戻る。

本法は常壓法に比して装置が小さくてすみ、硝酸は 61~65% 濃度となる。尙米國で用ひられてゐる式を圖 14 の 5 に示して置く。

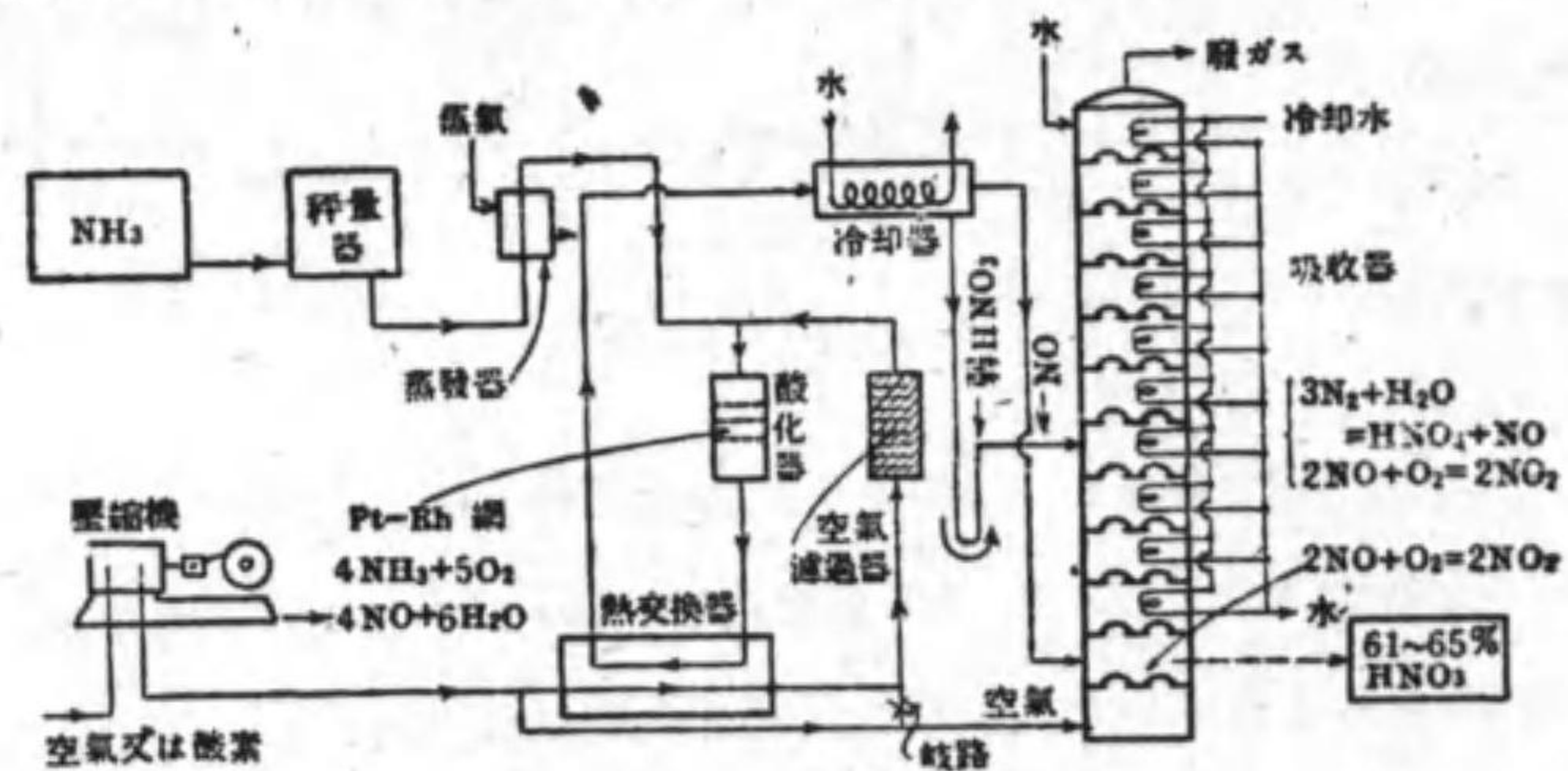


圖 14 の 5 アメリカ式硝酸高壓合成法系統圖

(2) 硝酸の濃縮 アンモニア酸化で得る硝酸には、甚しく稀薄のものもあるが、凡て餘熱を利用し、濃縮して 50% にする。そして更に之を濃縮するには濃硫酸により脱水す。

次に示すものはボーリング式濃縮装置で、i から 50% HNO_3 を、又同時に a から 96% H_2SO_4 を塔 b 中へ注下する。そして c から蒸氣を送り蒸溜する。硝酸蒸氣は冷却室 F に凝縮し 96~98% となつて外に出る。硫酸は 70% となつて d に出るが、之は濃縮し再用する。

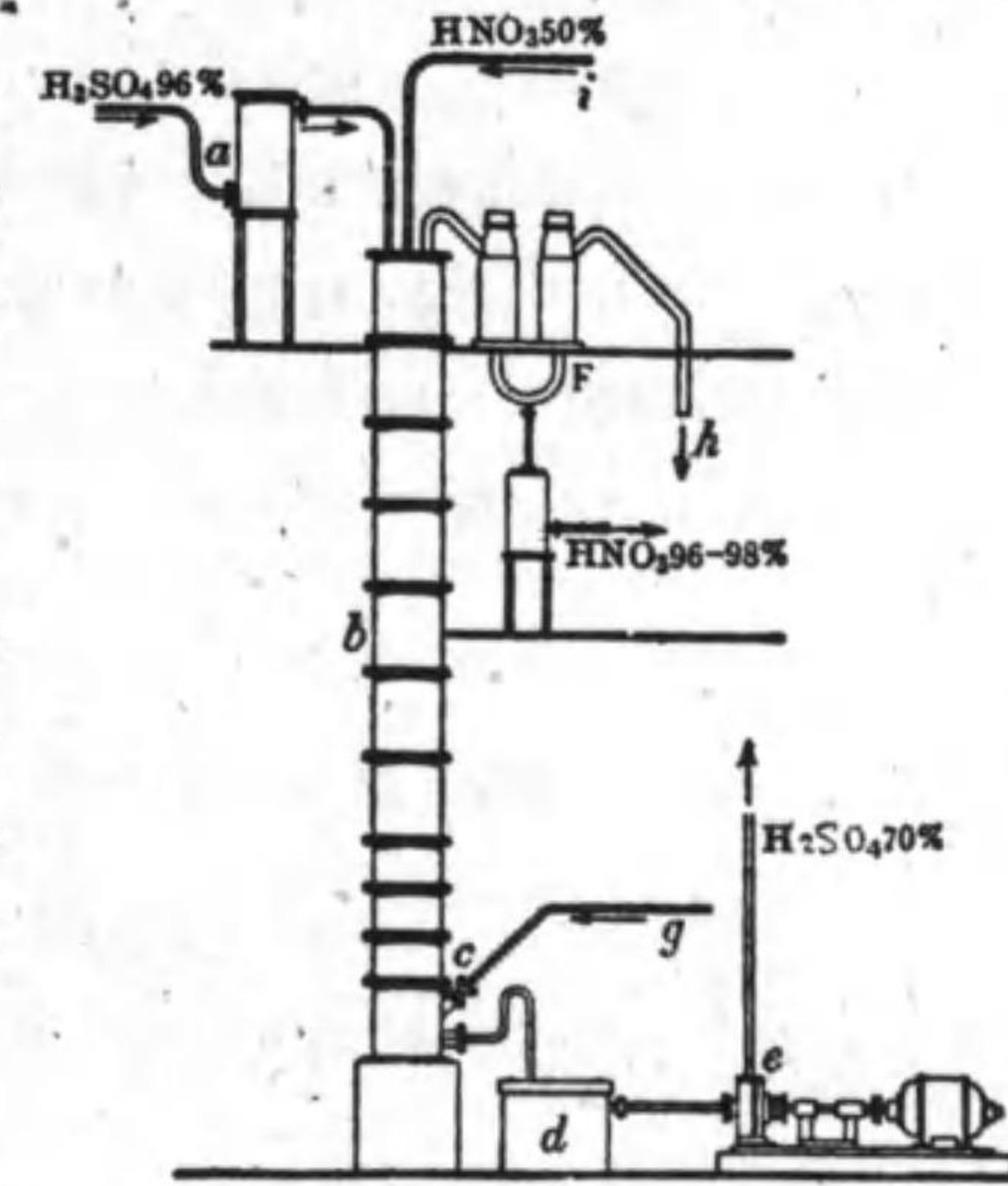
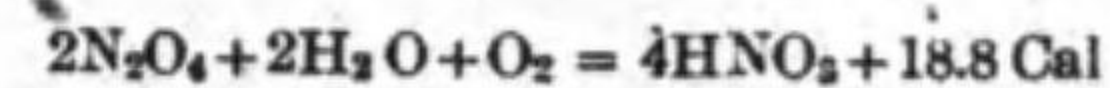


圖 14 の 6 ボーリング式硝酸濃縮

(3) 濃硝酸の直接製造

アンモニアの酸化によつて直接に濃硝酸を製造するにハウザー Fauser 氏 (Chem. Met. Eng., 39, 430, 1932) の方法がある。アンモニア酸化器を出るガスを急激に冷却し、反應生成水を凝縮せしめ捕集し去る。NO は大部分酸化されずにそのまゝで残る。依て之を酸化塔に送り、 NO_2 及び N_2O_4 となし、次で冷却塔に送る。冷却塔はその内部を -10°C 及び 10 氣壓とし、その頂部から稀硝酸の適量を注下する。然る時は液化 N_2O_4 と稀硝酸とが塔底に集まる故、之を加壓罐に入れ、 70°C とし、50 氣壓の酸素を送入する。約 4 時間で



の反應が完結し、98% 又はそれ以上の硝酸が得られる。

第3節 性質及用途

硝酸 HNO_3 の無水物、即ち 100% HNO_3 は -41.3°C で固體として得られるが、それを熔融すると、少量ながら分解し、硝酸ガスと水とを生ずる。

硝酸は濃度 68% で最高沸點 120.5°C を示す。従て硝酸を精製蒸溜する場合に得る酸はこのものである。純化學藥品の標準とされてゐる。

硝酸は各種の硝酸鹽及ニトロ化合物を作るに必要だが、殊に硝火綿、ニトログリセリン、ピクリン酸、トリニトロトルオール等の爆薬の製造に必要である。

第4節 硝酸鹽

硝酸鹽にも種々あるが、その中で重要な硝酸ソーダは別章に述べる。又硝酸カリは硝酸ソーダから容易に作り得られるので略する。

第15章 窒素化合物

(硝石、アンモニア、石灰窒素、尿素及硫安)

第1節 總説

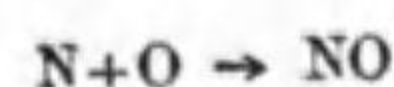
窒素は有機界に於て、蛋白質及び之と類似の原形質、細胞質等を初め各種アミノ酸の成分をなし、生物體に缺く可らざるものであると共に、無機界に於ても、アンモニア、硝酸、亞硝酸及び之等の鹽類並に窒化物等を作り、化學藥品、肥料等として必要缺く可らざるものである。

然るに有機質窒素化合物は、廣く動植物界に分布してゐるが、之が採集は容易でなく、又無機質窒素化合物は、天然に硝石として産出する外には、石炭乾溜の副産物としてアンモニアが得られるに過ぎないので、近年莫大の量に達する窒素肥料の需要を充すに足りない。そこで新に窒素化合物の採集又は製造が研究されるに至つたのである。

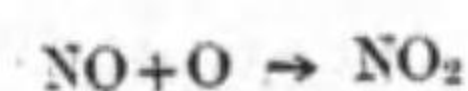
窒素の資源として誰人も考へ付くのは、大氣の約 78% を占める窒素である。之を重量とて計算すると、 1m^2 の地上に約 7 トン、全大氣中に約 3980 兆トンあつて、大氣中の窒素の量は無限と云つてよい。

然るに窒素は、元素のまゝでは、元來不活性であつて、動植物に吸入されても結合されない。土壤に施しても吸収されず、肥料としての作用を持たない。従て大氣中の窒素を肥料其他に用ひやうとするには、先づ之を化合物として固定する必要がある。然るに空中窒素は自然界で二つの方法で固定される。即ち其一は電光により、又其二はバクテリアにより固定される。

空中に電光が発生すると、高熱が生じ、



の如く窒素と酸素とが化合し、亜硝酸ガスが出来るが、之が酸化され



で硝酸ガスが出来、之が雨に溶解し、硝酸となり、地上に落下して土壤の成分と化合し、硝酸石灰 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、硝酸ソーダ NaNO_3 等を作る。又無聲放電によつても HNO_2 、 NH_3 等が出来て、土壤に吸収される。斯くして土壤に固定される窒素の量は概算によると1ヶ年間に2,000,000トンに達し1931年に肥料として施された窒素の量1,455,000トンよりも多い。併しその固定された窒素は凡て耕地に吸収されるものではなく、肥料としては極めて僅少の部分に役立つにすぎないのであらう。唯併し電光も決して無意味に光つてゐるのではなく、森羅萬象盡く人類に對し、何等かの意味を有する事が、之によつて窺知し得られる。

次にバクテリアに依る空中窒素の固定は、或種植物によつて行はれる。クロバー、大豆、豌豆の如き豆科植物の根には、一種のバクテリアの小瘤があるが、このバクテリアが空中の窒素を吸収し、之を有機性窒素化合物として固定する。植物はこの物を吸収攝取して、原形質其他を合成して行く。古來本邦の稲田に豆科のレンゲ草を繁殖させ、米國にて甜菜の輪作に豆類を栽培するのは、之によつて空中窒素を固定せしめる爲めである。窒素化合物は、之等豆科植物の種子の中に蛋白質として、最も多く貯蔵されるが、大豆や豌豆では、種子は收穫する故に、土地へ戻す譯には行かないが、クロバーやレンゲでは、種子も土へ戻される。併し種子のみでなく、根や枝葉も窒素分を含んでゐるので、之等を土へ戻せば、窒素肥料として充分役立つ。1896年にナツベ・ヒルマー Nabbe-Hilmer 氏は、このバクテリアをニトラジン Nitrazin と稱し、市場へ出したが、廣く用ひられるに至らなかつた。併しこのバクテ

リアの利用が成功すれば空中窒素の固定は至極簡單である。

空中窒素は、以上の如く、自然界に於て、所謂自然現象により、土壤に固定され、窒素肥料を作る譯であるが、その量は少なく、近年の如く、多量收穫を得んとする農耕に對しては、もとより不足である。依て化学者は、化学の力を以て空中窒素を工業的に固定せんと企つるに至つた。而して1781年カベンチッシュ Cavendish、1800年デービー H. Davy、1865年デヴィル Deville の諸氏により、夫々その研究が發表されたが、1892年にクルークス Sir William Crookes 氏が、ロンドンの Royal Society の席上で、電極の間に強力な誘導電流を通し、空氣を燃焼して NO_2 となし、之を水に溶解して硝酸を作て見せた實驗が最も著名である。クルークスは空中窒素固定の必要を痛感し1898年 British Association で “空中窒素の固定は文明社會の進歩に取り絶対必要である。近き將來に之を實現しないと、カウカシア人種は世界の最前線に立つ事が出来なくなつて、小麦製のパンを常食としない人種の爲めに亡ぼされて了ふだらう” と演説した。然るにクルークスの研究が基となつて1908年にノルウェーのベークランド・アイデ Birkland-Eyde 氏は電弧法による硝酸製造を工業化し、次でシェンヘル Schönherr ボーリング Pauling 兩氏も同様の方法を工業化した。斯くして空中窒素固定の夢は實現されたのである。

然るに他方には、空中の窒素を酸素と直接化合せしめる代りに、他の物質を以て固定する方法が案出され、フランク・カロー Frank-Caro 氏は窒素を炭化石灰に通し、石灰窒素として固定し、1906年に Piano d'orte にその工場を建設し、又ハーバー Haber 氏は1908年に窒素と水素とからアンモニアを合成する特許を得、1910年にボッシュ Bosch 氏と協力して工場を作り、更に1913年にオッパウ Oppau に年産9000トンの工場を設立して本格的の工業

化に成功するに至つた。ドイツは第一次歐洲大戦中、之によつて智利硝石の輸入杜絶による窒素の缺乏を補填し、硝酸、硫酸等を自給し得たと云はれてゐるが、大戦の終了と共に、空中窒素固定は、窒素肥料の合成工業として發展し、ハーバー法の外に、クロード、カザレー、ハウザー等の諸法も現はれるに至つた。

試みに1931~32年の世界各國の窒素生産能力を示すと次の如くである。

1931—32年に於ける各國別窒素生産能力 (單位純窒素t)

國別	智利硝石	インド硝石	副生硫酸	電弧法	石炭灰法	合成アンモニア法	合資化物	計
ドイツ	—	—	106,400	2,000	132,000	982,500	2,000	1,222,900
アメリカ	—	—	169,000	—	40,000	291,000	—	500,000
チリ	500,000	—	—	—	—	—	—	500,000
日本	—	—	7,000	—	73,800	261,000	—	334,290
フランス	—	—	29,000	600	50,000	206,000	—	286,400
イギリス	—	—	80,000	—	—	185,500	—	265,500
ベルギー	—	—	18,000	—	4,400	126,000	—	148,000
ノルウェー	—	—	—	8,000	24,000	90,000	—	122,000
イタリア	—	—	3,000	—	20,000	82,250	—	105,250
ポーランド	—	—	6,000	—	44,000	55,000	—	105,000
カナダ	—	—	6,000	—	71,000	17,200	—	94,200
ロシア	—	—	10,000	—	—	79,300	—	89,300
オランダ	—	—	10,000	—	—	74,000	—	84,000
ユーゴスラヴィア	—	—	—	—	19,000	14,000	—	33,000
チェコスロヴァキア	—	—	10,000	—	8,000	9,500	—	27,500
スウェーデン	—	—	—	—	12,000	6,000	—	18,000
スペイン	—	—	2,000	—	6,000	2,000	—	10,000
ハンガリー	—	—	2,000	—	—	7,700	—	9,700
ルーマニア	—	—	—	—	—	6,600	—	6,600
オーストリア	—	—	1,000	—	6,400	—	—	6,400
インド	—	1,000	—	—	—	—	—	1,000
合計	500,000	1,000	459,400	10,600	610,200	2,496,350	2,000	3,979,550

然るに世界の窒素工業界は、その發展があまりに急激だつたので生産過剰に陥り、1931~32年には生産能力の50%の運轉を休止せざるを得なかつた。大國は、自國の需要以上の生産があるので、輸出を必要とするが、その

輸出先の小國も自給自足を目標にして窒素工業を起して行くので、生産過剰にならざるを得ないのである。依て1930年8月に、英、佛、獨、チリ其他歐洲の諸國は、國際窒素協定 Convention de l'Industrie de l'Azote (C.I.A.) を作り、各國の販路を相互に尊重し、餘力ある國は輸入國の市場を分擔し、相犯さない事を申し合はせ、生産の調節、市場の割當、市價の維持を行つたが、1年の後、歐洲側と智利硝石側との意見が不一致を來して協定は破れた。併し其後、英、獨、ノルウェーの三國間に新協定が出来、他國も之に従ふ事となつたが、併し強力なものではなく、各國は高率關稅、輸入制限等により自國の斯業を保護するに汲々とした。併し第二次世界大戦勃發後の狀況は詳らかでない。

第2節 智利硝石

智利硝石は南米智利國に産出する天然の硝酸ナトリウム NaNO_3 を採集精製したものである。

智利硝石の鑛石はカリッへ Caliche と稱するが、その鑛床は、西經 70° の子午線に沿ひ、南緯 $19^\circ \sim 26^\circ$ の間に、延長 670 km、幅十數 km の地域をなして智利國に廣がつてゐる。

一般にカリッへ層は厚さ數 m に過ぎないで、その上下には數層の地層がある。最上には石英質珪酸層、次には硫酸石灰層、更に次には角礫岩層があつて、その下にカリッへ層がある。又カリッへ層の下には角礫岩、その他の土質層がある。カリッへ以外の層にも硝酸鹽は多少含まれてゐるが、その量は少ない。

この地方は元來熱帯に屬する沙漠地で、降雨は少ないが、常に雲霧を生じ大氣は温ひ、地面には露を生ずる。風は常に一定し、殊に正午には強風とな

つて西から吹くが、之が水蝕作用を起し、海岸は約 800 m の絶壁をなしてゐる。気温は日中 25~35°C であるが、夜間は 4~8°C に降る。硝石地帯は強い放射能を有し、大氣の電氣張力強く、毛織物は摩擦で火花を生じ、電信電話は故障を起す程である。

斯る地方に何故に硝石が蓄積されたかに就ては諸説がある。一説では空中放電で硝酸が出来、之が地上に落下し、鹽化ナトリウムと作用し、 NaNO_3 が生じたとなし、又一説では海邊に多數に存在した沼湖に暴風の爲め海藻が吹き寄せられ、堆積し、之が分解して出来たとなしてゐる。海藻説はカリッへの沃素含有を説明するによい。

埋藏量は十數年前に、今後 25 年を保つにすぎないと云はれたが、今日では無盡蔵と云つてよい程多量であるとされてゐる。

カリッへは元來無色だが、不純分の爲め着色してゐる。 NaNO_3 15~80% の外に KNO_3 , NaCl , KCl , MgCl_2 , Na_2SO_4 , CaSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, KClO_3 , 沃素化合物等を含む。

硝酸ナトリウムを抽出するには、従來シャンクス Shanks 氏の方法によりカリッへを水で 120°C で浸出し、 NaNO_3 と NaCl とを溶解し、その溶液を冷却する。温度による溶解度變化が少ない NaCl は溶液に止まり、冷却と共に溶解度の減少する NaNO_3 は結晶析出する。

併し高温で浸出するとカリッへが崩壊して泥漿を作り、浸出率が低下する上に、加熱に費用を要するので、グッゲンハイム Guggenheim 氏は、低温抽出法を考案し、カリッへを 40°C で浸出し、浸出液を冷凍機で 0~5°C に冷却し、 NaNO_3 を結晶せしめる方法を案出した。併し斯る低温を用ふるに、 $\text{NaNO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ の如き不溶性の化合物が出来て、 NaNO_3 の收率が低下するので、之を防ぐ爲め、 Na_2SO_4 に対し、 NaNO_3 よりも親和力の強い

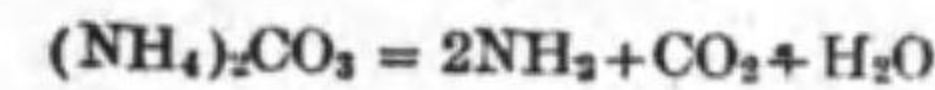
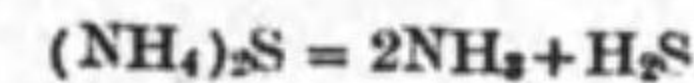
K , Ca , Mg 鹽等を殊更に添加して、 Na_2SO_4 をシンゲンナイト Syngenite $\text{CaK}_2(\text{SO}_4)_2$, アストラカナイト Astrakanite $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2$ として不溶解にする。智利硝石の NaNO_3 含有量は普通に 95~97% である。

智利硝石は 1870 年頃から歐洲で廣く肥料として用ひられ、永年窒素肥料の首位を占めてゐたが、1915 年頃から、合成アンモニアの壓迫を受け、價格の低落を來した。

第 3 節 ガス液アンモニア

石炭乾溜で生じ、石炭ガス中に含まれて來るアンモニアは、現在では、多くは石炭ガスを直接硫酸中に通し、硫酸アンモニウムとして沈澱せしめ回収する。併しアンモニアをガス液として分別した場合には、之を蒸溜してアンモニアを回収する。

圖 15 の 1 に示す如き蒸溜塔を用ひ、1 にアンモニア液を入れ、下方から水蒸氣を吹き上げ、 NH_4OH を蒸發さすと共に



にて、硫化アンモニウムと炭酸アンモニウムとのアンモニアを遊離せしめる。

次に液を側管 2 から塔 3 に入れ、石灰乳と混合し、塔 4 に入れ、水蒸氣により



にて、所謂固定アンモニア鹽を分解し、アンモニアを蒸發する。

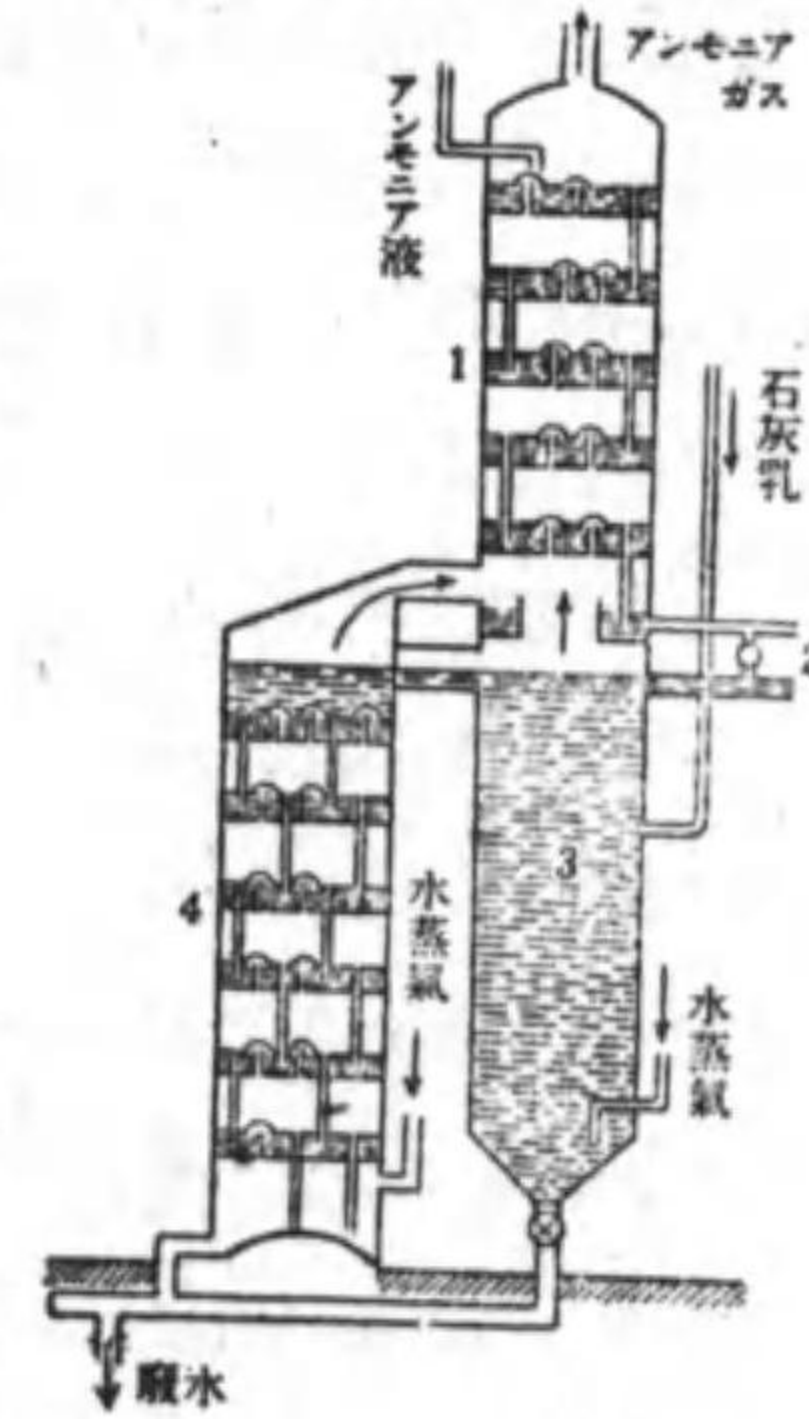


圖 15 の 1 ガス液蒸溜器

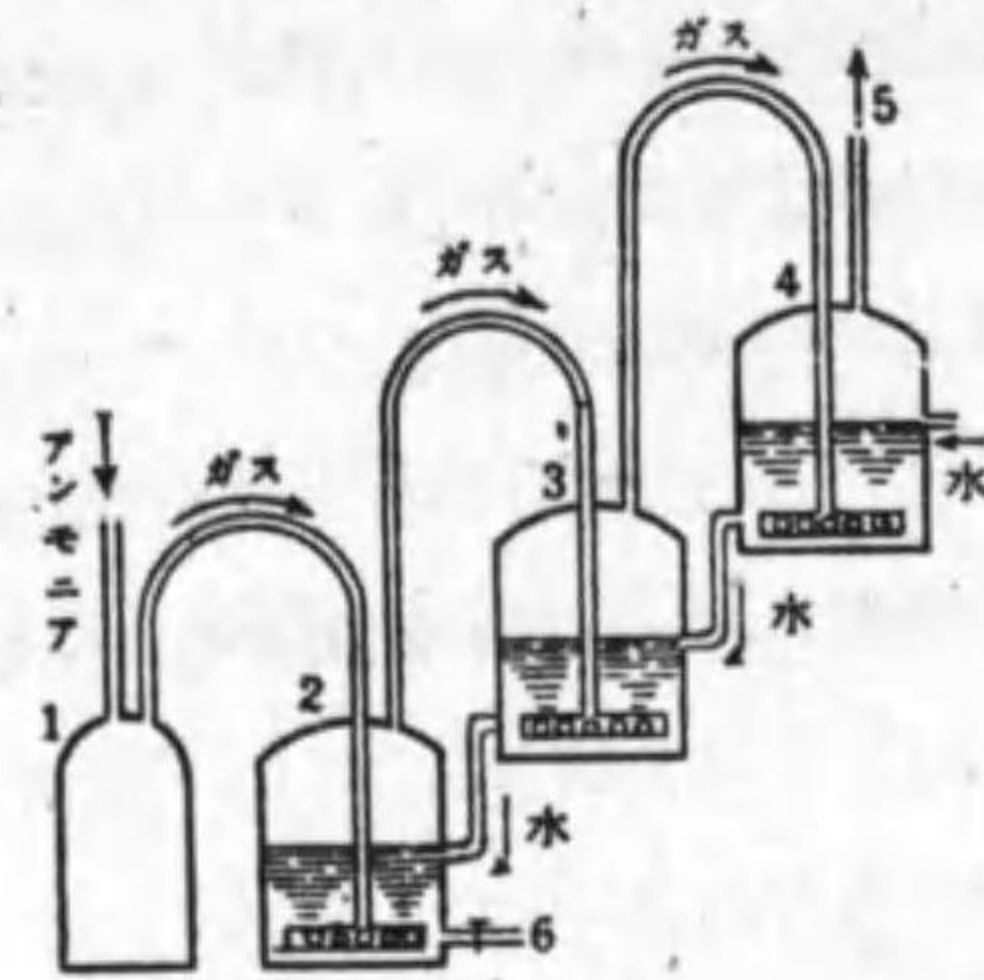


図 15 の 2 アンモニア吸収装置

かくして得るアンモニアガスを水に吸収せしめるには 図 15 の 2 の装置を用ふる。即ちガスを吸収槽 1, 2, 3, 4 へと順次に進め、水を 4, 3, 2, 1 へと對流的に順次に通し、アンモニア水を 2 の 6 から抜き取り、廢ガスを 4 の 5 から除く。

第 4 節 電弧法硝酸

電弧法は、電弧の電氣的性能と高熱とを利用して、空気中の酸素と窒素とから NO を作り、次で之を酸化し NO₂ となし、水又はアルカリに吸収せしめる方法であるが、廣大な電弧面を作るのに諸法がある。パークランド・アイデ Birkeland-Eyde 法では、2 本の電極に高壓交流を通し、電弧を生ぜしめ、之を電弧と直角に置いた磁場により、平盤状に擴大し、これに空気を通す。シェンヘル Schönherr 法では、管状の爐の底部に電弧を作らしめ、之を螺旋状に吹き入れる空気により棒状に擴大し、ポーリング Pauling 法では電極の間の電弧を扇形に擴大する。併し電弧法は之を合成アンモニア法に比する時は 4~5 倍の電力を要し、經濟上不利なので、現今僅かにノルウェー其他一、二の國で行はれるにすぎない。

第 5 節 石灰窒素

1. 總 說

石灰窒素即ちカルシウム・シアナミド CaCN₂ は石灰石と無煙炭とを電氣、

爐にて熱し、炭化石灰即ちカルシウムカーバイド CaC₂ とし、次で之を更に電氣爐で熱し、窒素を送入して製造される。

石灰窒素の製造は空中窒素固定法としては合成アンモニアよりも古く、1906 年フランク・カロー氏により創始されたものであるが、本邦では明治 41 年に初て日本窒素肥料株式会社によつて開始された。然るに本邦では原料の石灰石は到る處に産し、無煙炭は朝鮮、支那から容易に供給し得られ、電力は豊富で、殊に餘剰電力又は不定時電力の利用に便なので、その後急激な發達を遂げ、昭和 8 年には、工場數 7、生産能力年 148,000 トンに達した。

2. 製 造

石灰窒素の製造には先づ炭化石灰を製造する。圖 15 の 3 に於て炭酸石灰を石灰爐で焙焼し生石灰とし、之を貯槽に入れる。生石灰は CaO 65% 純度たるを要する。次で木炭、無煙炭、コークス等の炭素材を貯槽に入れる。一般

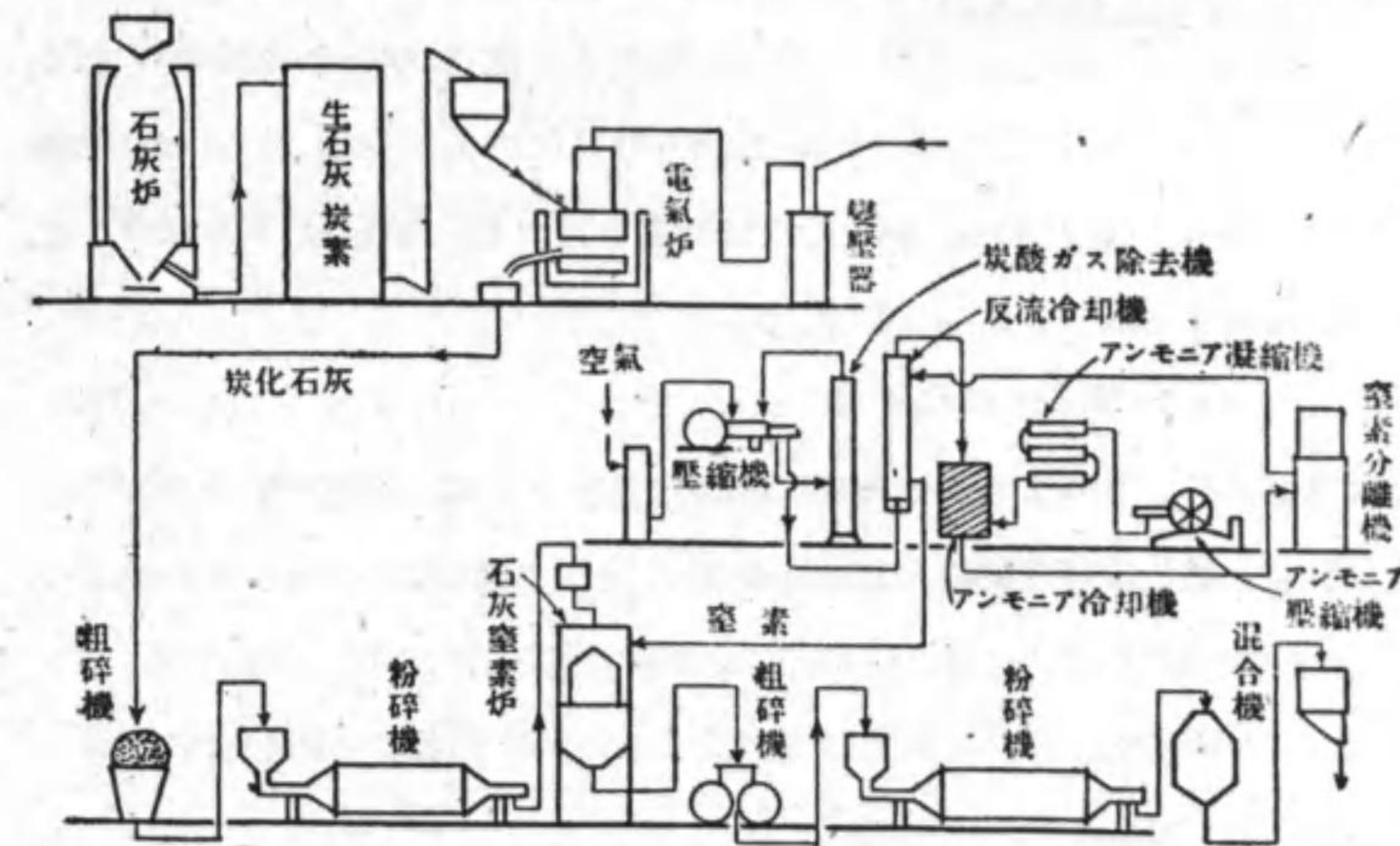


圖 15 の 3 炭化石灰製造系統圖

に灰分少なく固定炭素の多い無煙炭を可とし、之を生石灰100に對し60~70用ふる。兩者共に細粉状となし、之を電気爐に入れて炭化する。

炭化石灰は次で粗碎機、粉碎機を通し、その95%が90目篩を通る程度の細粒とし、石灰窒素爐に入れ、灼熱の下で窒素と化合せしめる。窒素は分溜法で空気から作る。空気を壓縮機で壓縮し、炭酸ガスを除き、アンモニア冷却機其他に送り、最後に窒素分離機にて窒素を分離し、之を窒化爐に送る。石灰窒素は粗碎し次で粉碎する。

以上の諸工程の中で炭化石灰と石灰窒素との製造は最も重要なので、之に就て少しく詳説する。

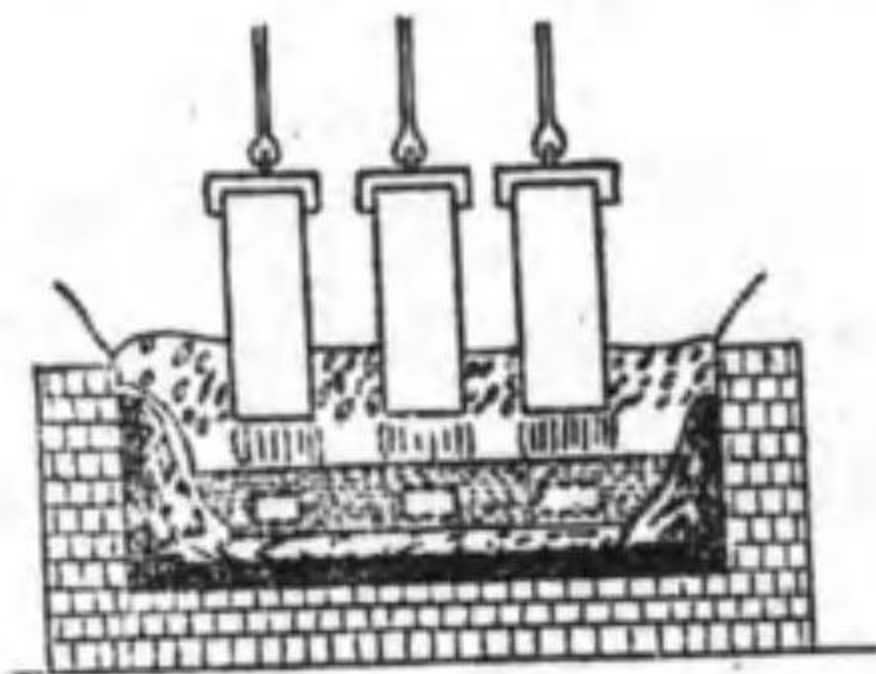


圖 15の4 炭化石灰爐

炭化石灰爐は周壁及び底を炭素で内張した耐火煉瓦造の長方形槽から成り、その中に生石灰と炭素材とを入れ、四角形の炭素電極を懸垂し、之に三相交流を送る。爐の大きさは3,000~27,000 KWある

が、3,000 KWのものでは約33cm角型の電極を用ひ、4~6 Amp/cm²の電流密度を用ふる。電壓は75~90 Vとする。温度は2000°C以上となり、



の反応が起る。生成する炭化石灰は熔融してゐるので、爐壁下部の流出口から流出せしめる。炭素電極としては高熱に耐へて電導度の良いものがよいが、その爐中にある部分は、CaC₂生成の還元剤として作用し消耗する。

次に石灰窒素爐には非連続式と連続式とあるが、後者の一例を示すと圖15の5の如くである。

爐は直立圓筒形をなし、耐火煉瓦にて築き、鐵板にて圍む。頂部の裝入管

から炭化石灰を裝入し、炭素穴に挿入した炭素棒に約100 Amp, 70 Vの

電流を通し、爐頂部側面から窒素ガスを送入する。爐内温度1200°C内外にて窒素は吸収され、



にて石灰窒素を生ずる。

石灰窒素からアンモニアを製造するには、石灰窒素を加壓罐に入れ、之に水蒸氣を送り



にてアンモニアを生ぜしめる。併しアンモニアは窒素、水素から直接合成せられ、又石灰窒素はそのまゝで肥料に使用されるので、アンモニアに變へる事は必ずしも有利でない。

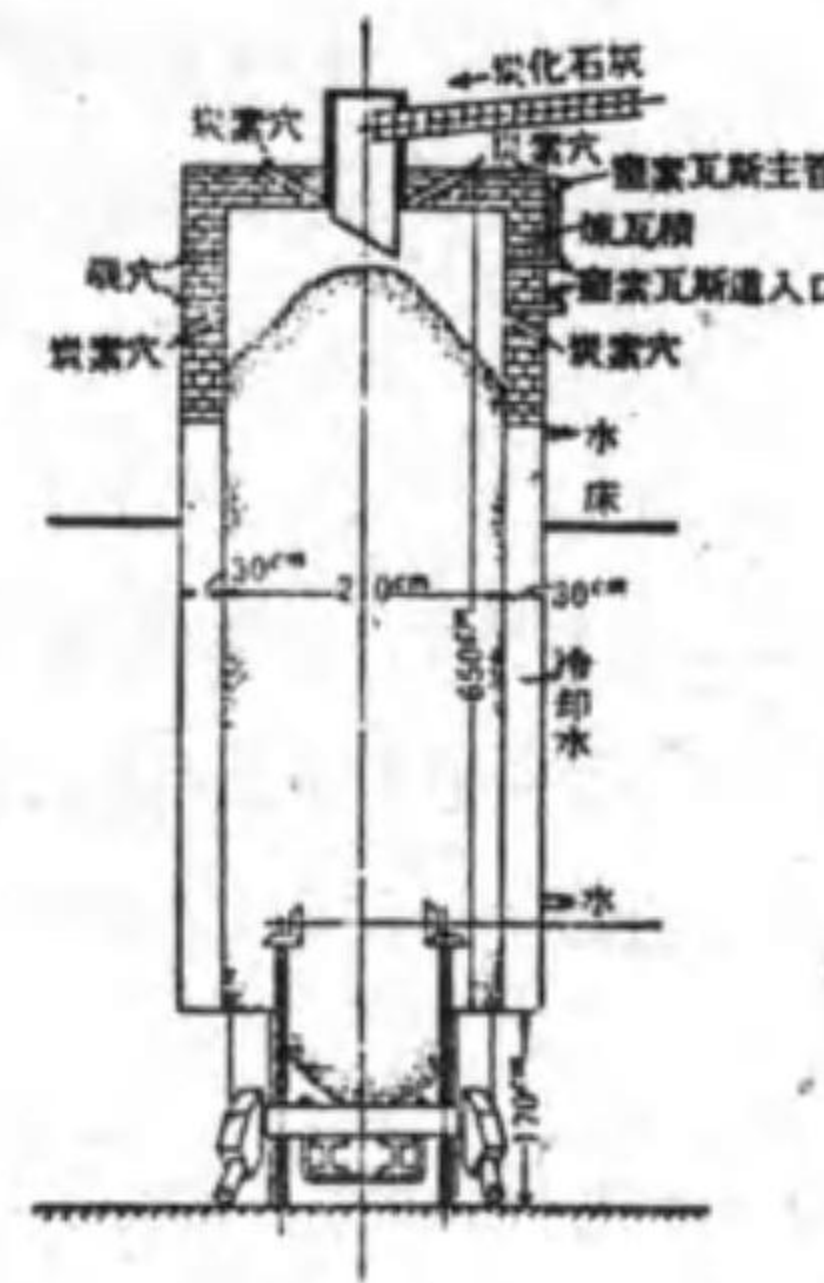


圖 15の5 連続式石灰窒素爐

3. 性質及用途

純粹な石灰窒素は窒素含量35.98%であるが、市販のものは20%前後であつて、大體次の如き組成を有する。

CaCN ₂	61.2 %
CaO	20.0 "
CaC ₂	1.5 "
CaS	0.2 "
CaP	0.04 "
C	12.5 "
SiO ₂	2.4 "
Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃	1.8 "
MgO	0.2 "

石灰窒素は空气中で湿気及び炭酸ガスを吸収し、又分解してアンモニアを発生する。故に気密なる容器に貯蔵する。施肥法に就ては後述する。

第6節 合成アンモニア(及硫酸アンモニウム)

1. 總説

アンモニア NH_3 を窒素及び水素から直接合成する方法は、空中窒素の固定法として最も重要なものである。現在ではアンモニアそれ自身は勿論、硝酸、硫酸アンモニウムの如き窒素化合物は、何れも合成アンモニアを原料として作られるのである。

1905年に獨逸のハーバー Haber 及 Van Oordet 氏 (Z. Angew. Chem., 111, 43, 1905) はアンモニア合成の理論を發表し、アンモニア合成工業の基礎を示したが、之を工業的に遂行するには、装置の設計運轉に至大の困難があつた。然るに幸にもボッシュ Bosch 氏がこの方面の技術的研究に参加し、遂にアンモニアの合成は、ハーバー・ボッシュ法なる名稱の下に、1913年獨逸に於て工業的實施を見るに至つたのである。

本邦の合成アンモニア工業は、大正11年、日本窒素肥料株式会社が、カザレー法により九州延岡に工場を建設し、13年に製造開始せるを發端として、その後多數の会社が出現し、昭和8年に於ては、

昭和8年本邦合成アンモニア工業方法別生産

方法別	年生産能力 (t)	%
カザレー	520,000	39.8
モンスニエ	205,000	15.7
クロード	230,000	17.6
窒素研究所	150,000	11.5

ハーバー	100,000	7.7
N. E. C.	100,000	7.7
	1,305,000	100.0

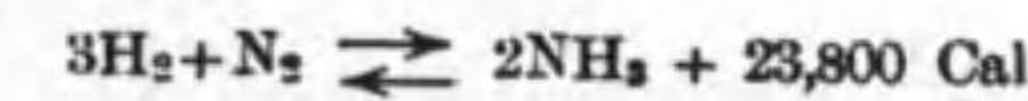
を示すに至つた。

尙同年に於ける合成アンモニアの生産高を石灰窒素、副生アンモニアに比すると次の如くである。

	会社	工場	年生産能力	%
合成アンモニア	12	12	1,305,000	85.3
石灰窒素	5	7	143,000	9.4
副生アンモニア	7	10	81,000	5.3
			1,529,000	100.0

2. 製造

(1) 要旨 アンモニアの合成は



の反応を利用する。この反応の理論的研究は Haber 及 Van Oordt (Z. Angew. Chem., 111, 43, 1905), A. T. Lasson (Amer. Chem. Soc., 45, 1918) 其他の人々によつて行はれたが、極めて常識的に考へて(1)水素3容と窒素1容とからアンモニア・ガス2容が出来、アンモニアの生成と共に反応ガスの容積は減少する故に、アンモニアの生成には壓力を加へる事が有利であり、又(2)アンモニアの生成は發熱反應なので、温度の低い程有利である。即ち反応ガス中のアンモニアの平衡百分率は、壓力の増加と温度の低下とによつて増加する。而してこの關係に就ては下表の如く米國の Fixed Nitrogen Research Lab. に於ける實驗がある (H. A. Curtis, Fixed Nitrogen, 1932.)

併し實際工業では、平衡時のアンモニア%の大なる事も必要であるが、更にアンモニア生成速度の大なる事が必要である。高壓と低温との下ではアン

平衡に於けるアンモニア% ($H_2/N_2 = 3$)

温度 °C	圧力 (気圧)					
	10	50	100	300	600	1000
200	50.66	74.38	81.54	89.94	95.37	98.29
300	14.74	39.41	52.04	70.96	84.21	92.55
400	3.85	15.27	25.12	47.00	65.20	79.82
500	1.21	5.56	10.61	26.44	42.15	57.47
600	0.49	2.25	4.52	13.77	23.10	31.43
700	0.23	1.05	2.18	7.28	12.60	18.87

モニアの生成率は大きであつても、その生成速度は極めて遅い。依つて反応速度を早める爲に、圧力を高く保持すると共に、温度を比較的高温とする。併し單に圧力と温度との調節だけでは不充分なので、觸媒を使用して反応速度を促進する。觸媒はこの種反應の生命である。

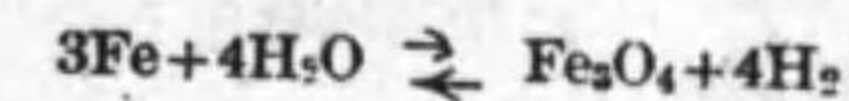
(2) 原料ガス 原料ガスとしては水素と窒素とを要するが、之等の製造は普通に次の何れかの方法によつて行はれる。

(a) 水素 (イ) 水性ガス法 本法は灼熱コークスに水蒸氣を送り、之を分解して水素と一酸化炭素とし、兩ガスの混合物を觸媒上に通し、一酸化炭素を二酸化炭素とし、加壓水、アンモニア性**硫酸銅**溶液、苛性ソーダ溶液等で洗滌し、一及び二酸化炭素を除いて水素を得るにある。本法はハーバー法で採用せるが、その場合には同時に發生爐ガスを作り、その中の窒素を分離し、これと水素とを以て混合ガスを作る。詳細はハーバー法を参照。

(ロ) コークス爐ガス法 コークス爐ガスは大體水素 55%、メタン 30%、一酸化炭素 6%、炭酸ガス 2%、炭化水素其他 8% から成るが、その中から水素を抽出する。種々の方法があるがリンデ Linde 会社がブロン Bronn の特許 (ドイツ特許 301984, 1914) に依て行へる分離法は最も有名で、大要次の如く行はれる。

コークス爐ガスを 10 気圧に壓縮し、洗滌して CO_2 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_6H_6 等を除き、殘部の CO_2 を $NaOH$ 溶液で除き、アンモニア冷凍法に依つて $-40^\circ C \sim -50^\circ C$ に冷却し、次で液體窒素で冷却し、大部分の不純分を除き、更に液體窒素を以て洗滌して殘留する不純分、即ち CO を含む水素ガスを除去し、精製を行ふ。その水素はアンモニア合成に直接用ひられる。尚後述するクロード法に於ける如く作業するもよい。

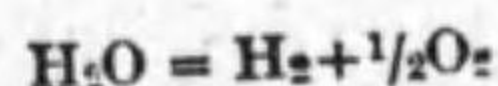
(ハ) 鐵と水蒸氣法 本法は赤熱した鐵に水蒸氣を送り



によつて水を分解し、水素を得るにある。鐵は多孔質で而も碎けないものが良く、米國では焙燒した炭酸鐵 (Spathic ore) を用ふる。米國の作業の實例 (Riegel, Industrial Chemistry, 1937) を示すと直徑 9 吋、高さ 12 呎の直立鋼管 12 本を以て一組とした燃焼爐 3 組を用ひ、各管に鐵を填充し $650^\circ C$ に熱し、管の下端から水蒸氣を吹き入れる。上記の反應が起り、水素が発生すると同時に、鐵は酸化鐵となる。依て約 10 分の後、水蒸氣の送入を止め、上部から水性ガスを送入し、酸化鐵を還元して鐵に戻し、再び水蒸氣を通す。還元は吸熱反應で爐の温度は下るが、廢水性ガスが尙可燃性なので、之を燃焼し、爐の温度を $650^\circ C$ に上す。水蒸氣を通す場合は發熱反應である。

水素は過剰の水蒸氣を持つて、裝置から連続的に出て來るが、洗滌塔で冷却し、石灰塔で CO_2 と H_2S とを除き、ガス溜りに貯へる。上の裝置で 1 時間に $100 m^3$ のガスが得られる。純度は 98.5~99% だが、尙精製によつては 99.94% までになる。本法は費用はかゝるが、水素が純粹なものと、裝置の規模が小さくてすむので、米國では硬化油の製造に悦ばれる。

(ニ) 水の電解 水の電解に於ては、普通に約 25% の KOH を溶解した蒸溜水を電解し、



の反応により、水素を作る。電極としては鉄板を用ふる。ニッケル鍍金するもよい。陰極に水素が、陽極に酸素が発生する。

本法にも諸式があるが、ハウザー式アンモニア合成に附帯して用ひられるハウザー式電解槽を例示すると圖 15の6の如くである。

Aは鐵製の電解槽で、絶縁體Bの上に安置してある。槽内には幅の狭い鐵

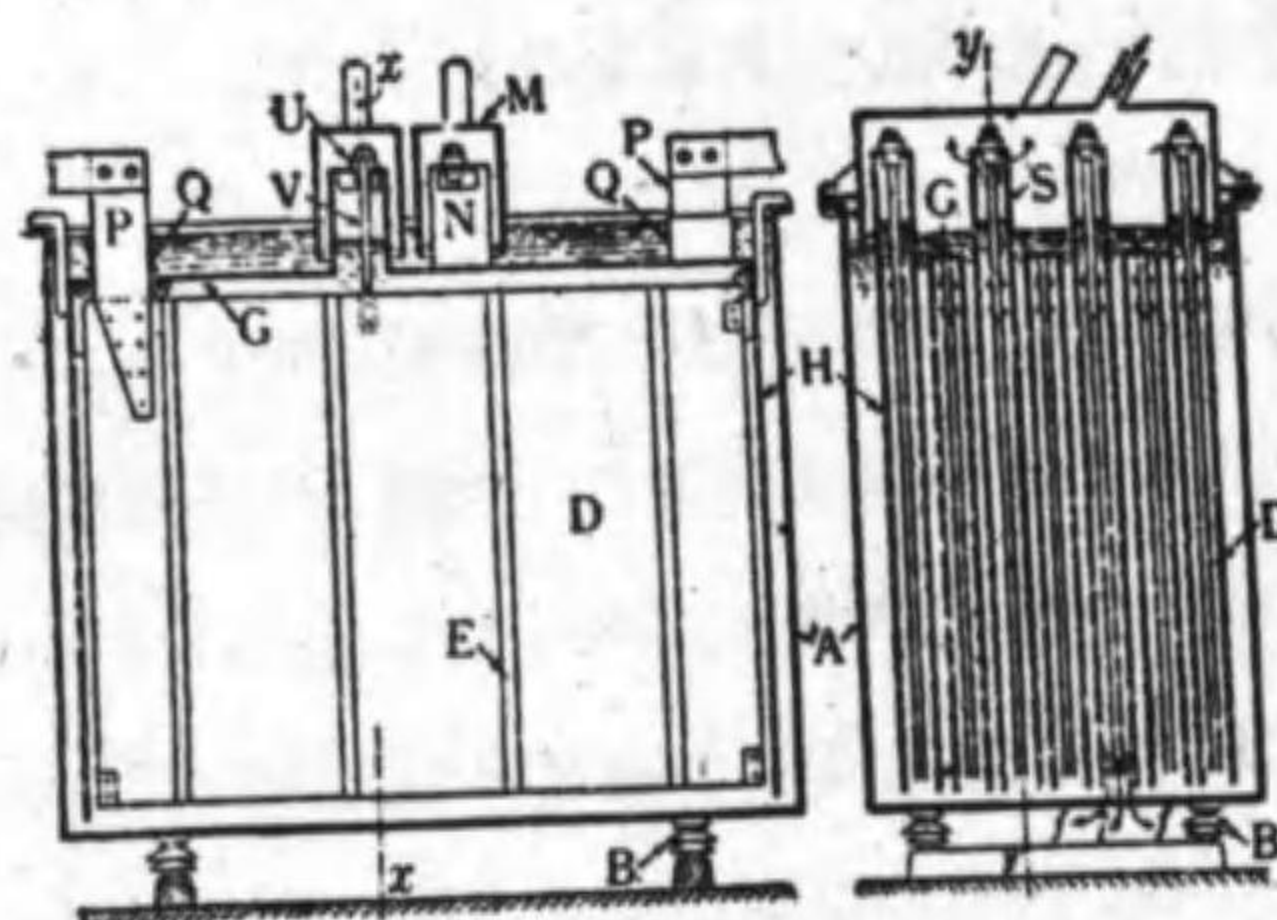


圖 15の6 ハウザー式水電解装置

板製の覆鐘がGあつて、交互に陰陽兩極室を作つてゐる。そしてG内には各々2枚宛の鐵板電極Dを挿入し、又Gの下部には石綿布の裾を付けて、兩極液の混入を防ぐ。電極は、Nによつて固定し、Pから電流を通ずる。電解槽には28% KOH 溶液(蒸溜水)を入れる。60~70°Cで電解を初めるとガスは石綿布Hに向つて発生し、電解液とエマルジョンを作り、電極面に沿つて上昇し、ガス逃出口Sから出て、捕集管Mに集まる。2枚の電極面間の液は、外面の液が上昇するに従つて下降するので、電解液は自然に循環する。

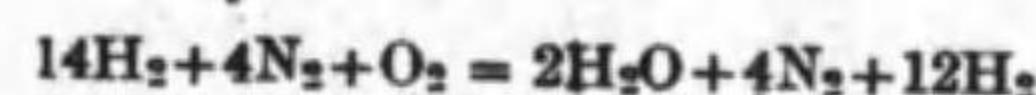
尙圖中fは電極と石綿との間隔、lは電極間の間隙、Qは絶縁カフス、Uはエポナイト絶縁板、Eは溝である。槽の大きさは10000 Amp以上を通し得るものもある。電流密度は5~6 Amp/dm²である。

(*) 其他の方法 米國では天然ガスの熱分解や、天然ガス又は石油精製ガスの水蒸氣分解即ち $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}_2 + \text{CO}_2$ で作る。又電解苛性ソーダで副産する水素は、そのまま利用出来る。

尙問題は別だが、早急に水素を製る必要がある場合には、粉状フェロシリコンを80~90°Cの20% NaOH 溶液に投ずるか、アルミニウム箔を苛性ソーダ溶液に入れるか、ナトリウムと鉛との合金を水に投ずるとよい。

(b) 窒素 (イ) 發生爐ガス法 發生爐ガスは窒素63%, CO 25%, CO₂ 5%, H₂ 5% 其他から成るので、ハーバー法に於ける如く、之を水性ガスと混合處理し、窒素を利用する。

(ロ) 空氣中に於ける水素の燃焼による製造 本法にては水素中で空氣を燃焼せしめ

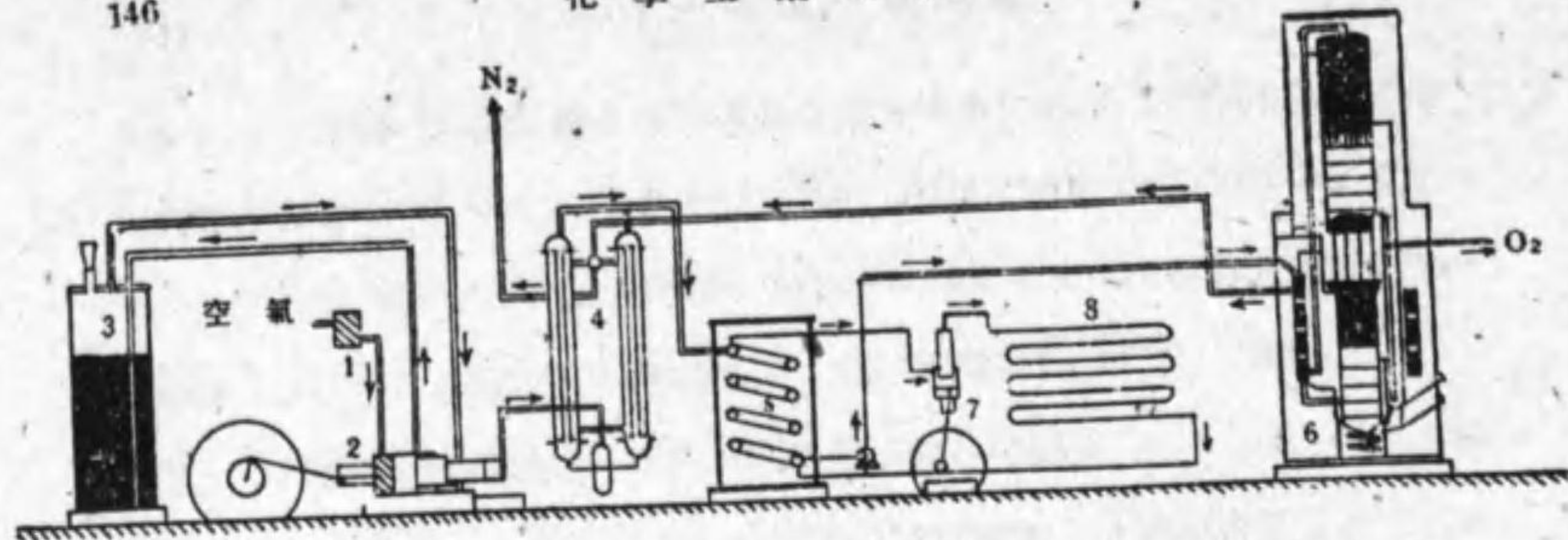


にて、水素の一部を燃焼し、空氣中の酸素を水として除き、窒素水素混合ガスとする。

(ハ) 空氣の液化分溜法 リンデ Linde 及びクロード Claude の二法が用ひられる。

リンデ法では、空氣を空氣濾過器1で濾過し、塵埃を除き、壓縮機2で8氣壓に壓縮し、NaOH 液塔3で洗滌し、CO₂を除き、200氣壓に壓縮し、熱交換器4に送り、分溜塔から來る冷ガスで冷却し、水分を凝縮除去し、更に液化アンモニア冷却器5に導いて冷却し、殘留水分を完全に除き、次で分溜塔6に送り、窒素と酸素とに分ける。7はアンモニア壓縮機、8はアンモニア液化装置である。窒素の沸點は-196°C、酸素の沸點は-183°Cである。

リンデ法では單に空氣を壓縮した後、之を自由膨脹せしめて冷温を得るがクロード法では、高壓に壓縮した空氣を膨脹機に導き、斷熱膨脹により仕事をなさしめるのであつて、單に自由膨脹せしめるのに比し、温度降下は迅速でその程度も大きい。膨脹機で一度壓縮されたガスが膨脹する時のエネルギーを利用し、エキスパンション・エンジンを動かし、壓縮に要する動力の20%



1. 空気濾過器 2. 圧縮機 3. 苛性ソーダ洗滌器 4. 熱交換器 5. 液化アンモニアによる壓縮空気冷却器 6. 分溜器 7. アンモニア蒸餾機 8. アンモニア液化器

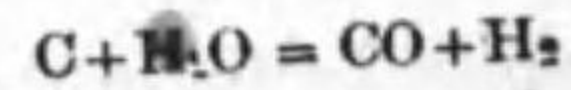
図 15 の 7 リンデ式空気液化分溜装置

を回収する。

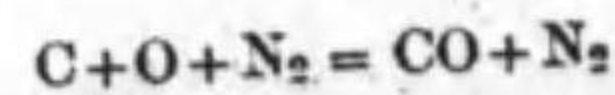
一般に窒素の生産費は、その 1m³ を得るに約 0.25 馬力時を要し、水素に比し遙かに安く、硫酸生産費の 3~4 % に過ぎない。然るに水素の代價は頗る高價なので、之を安價に得る方法が常に研究されてゐるが、現在では水の電解による方法と、石炭による水の分解方法とが行はれてゐる。

3. 合成各法

(1) ハーバー法 (Haber) 本法は大要 圖 15 の 8 に示す如く作業する。
a は大型の回轉爐格子水性ガス發生機で、そこで b から空気を、c から水蒸氣を送入し、



にて水性ガスを作る。別に圖に示してないが、コークス爐で、



によつて發生爐ガスを作る。

兩ガスをコークス塔 d 及回轉洗滌器に送り、水洗除塵し、ガス溜 e に別々に貯へる。兩ガスの成分は次の如くである。

	水性ガス %	發生爐ガス %
H ₂	50	6
CO	40	30
CO ₂	5	3
N ₂	5	61

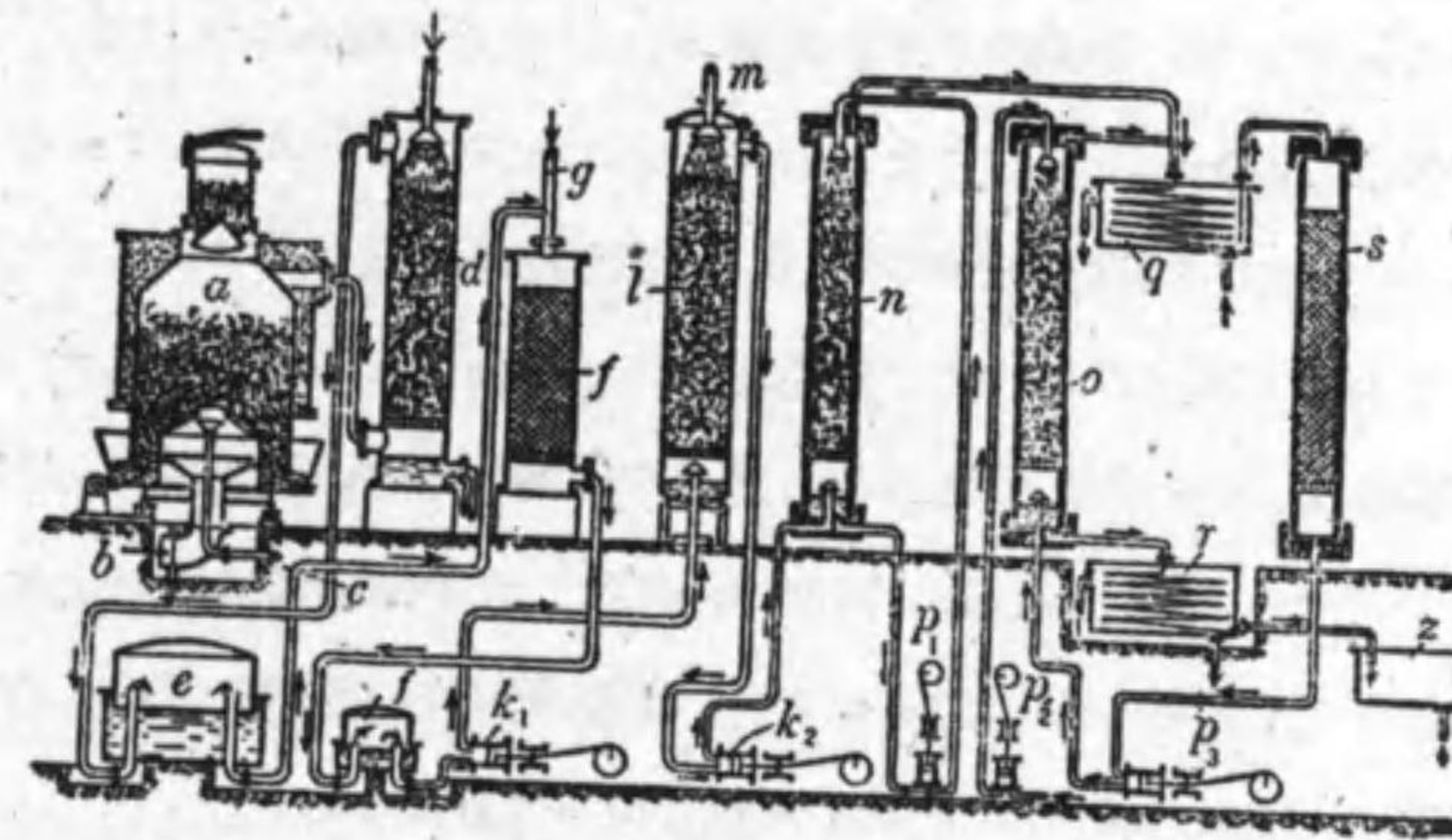


図 15 の 8 ハーバー式アンモニア合成系統圖

次に水性ガスと發生爐ガスとを遠心送風機にて混合し、H₂:N₂=3:1 の混合ガスを作り、之を水洗し、活性炭に通して H₂S 其他を除き、接觸室 f へ送入する。

接觸室には 5 段の有孔棚があつて、その上に酸化鐵 Fe₂O₃ に酸化クロム Cr₂O₃ を混加した觸媒を置く。酸化クロムは促進劑である。之に 500~600 °C で g から水蒸氣を送入すると



にて一酸化炭素は炭酸ガスと水素とになる故、ガスを熱交換器に送つて冷却し、水蒸氣を除き、ガス溜 j に入れ、次で壓縮機 k₁ で 25 氣壓に壓縮し、CO₂ 除去塔 l に送り、同一壓の水で洗滌し、CO₂ の大部分を除く。塔内には環狀

填充物(ラシヒ環)が填めてある。CO₂は圧の高い程水によく溶ける。

CO₂除去塔を出るガスは、尙1%内外のCO₂と1~1.5%のCOとを含む故に、之を更に200気圧の圧縮機k₂で圧縮し、CO吸収塔nに送り、アンモニア性第一銅鹽溶液で、COを吸収せしめる。溶液を200気圧で上部から入れ、ガスを下部から吹き上げる。次でガスをNaOH溶液塔に送り、CO₂を完全に除き、200気圧の下で合成爐Sに、その頂部から入れる。温度は500~600°Cである。そしてそこで合成されたアンモニアは、アンモニア含量10~20%であるが、之をポンプp₂で吸収塔oに送り、アンモニアを水に吸収せしめ、未反応のガスは、新混合ガスに混合し、反應室へ戻す。アンモニアの濃度は20~25%であるが、之を冷却器rから低壓容器zに吹き入れる。アンモニアをガスとして得る場合には、之を精溜塔に送り、水を分離し、油封ガス溜に貯へる。尙ポンプp₁は銅鹽溶液の循環を行はしめるもので、溶液は、吸収したCOを減壓加熱で除いて再用する。

合成室は高壓高温と水素の侵蝕作用とに耐へなくてはならないので、特種の鋼材で、特別に設計する。その詳細を述べる餘裕はないが、合成室は高さ

12m、外徑1.1mで、管状をなし、厚さ約12cmの外壁aと、その内面の厚さ約2cmの内張壁bと、中心の觸媒管cとから成る。aは普通の鋼で作る、内側から侵透して来る水素を放散さす爲め、壁中に徑約4mmの小孔を多數に穿つ。bは水素の侵透を少くする爲め、炭素に乏しい特種鋼で作る。

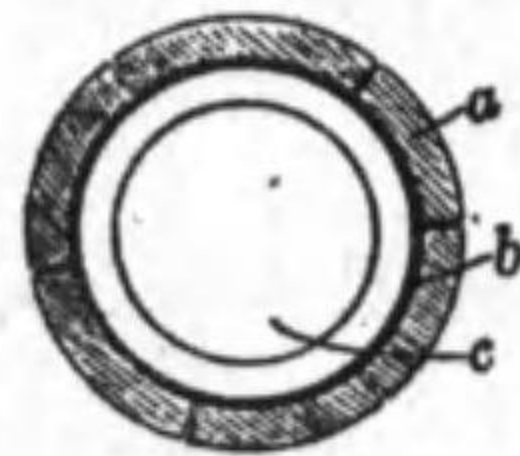


圖15の9
合成管

觸媒は4~6% Al₂O₃を含む多孔質の鐵で比重5.6、大き直径10~12mmである。觸媒に対するガスの接觸時間は約20秒で、觸媒の11は1時間に1kgのNH₃を合成する。作業の開始には電氣的に加熱するが、反應が発

熱なので、その後は加熱の必要がない。温度は約500°Cとする。

(2) クロード法(Claude) 本法は、1917年にフランスのクロード氏により發表されたもので、その特徴は合成反應に、500°Cで1000気圧と云ふ

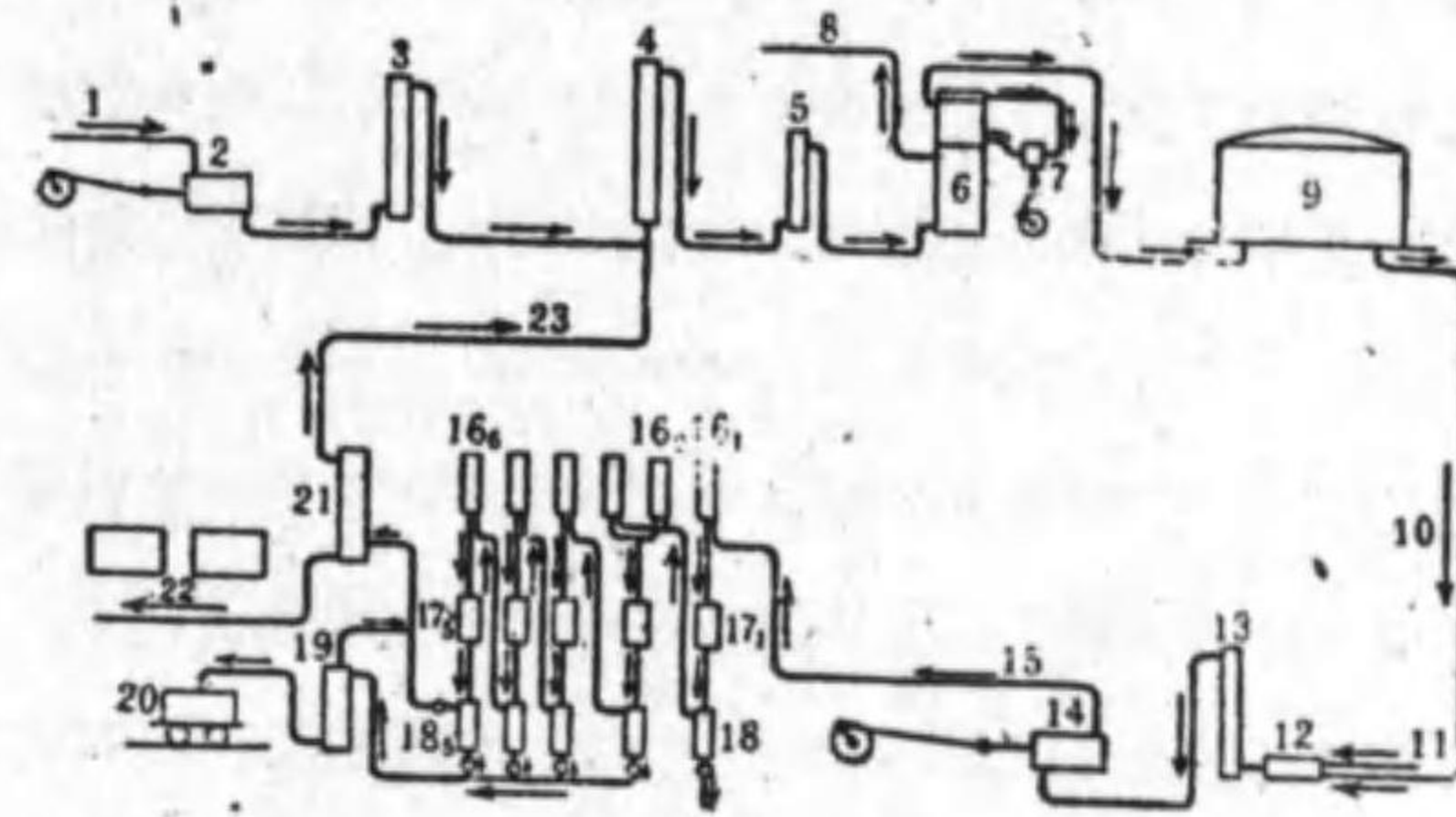


圖15の10 クロード式合成アンモニア系統圖

高壓を用ふるにある。高壓を使用する結果、装置は小形となつて建設上有利ではあるが、製作材料に特種の鋼材を必要とし、その爲め經濟上の

利點は相殺されると云はれてゐる。動力の點は他の方法に比し大差がない。

原料ガスにはコークス爐ガスを利用し、之を1から圧縮機2に送つて圧縮し、ベンゾール洗滌塔3に導き、重油で洗滌してガス中のベンゾールを除き4に送りCO₂を除き、乾燥器5を経て分離器6に送り、分溜に附し、約50%のメタンガスを有する液化部分を分離して8から抜き去る。約20%窒素を有する水素ガスは、之をガス溜9に入れ、次で燃焼室12に送り、之に11から空気を送つて燃焼せしめ、その結果生ずる水分を冷却器13にて除き、3H₂+N₂の混合ガスとし、之を超高壓機14により、1000気圧に圧縮し、次で廢觸媒を充した反應管16₁に送り、CO+3H₂=CH₄+H₂Oなる反應を起さしめ、COを無害なCH₄とする。但しCO+2H₂=CH₃OHの反應も起り、約25%のメタノールを生ずる。尙反應により生成する水は、17₁、18₁にて除く。

次でガスを16₂~16₆の合成管に送る。合成管は5個を1組とし、その

各々は圖15の11に示す如き形状を有する。一例に於て外套の耐壓管 M は高き 1.5 m, 外徑 24 cm, 内徑 10 cm で, 頂部をやゝ太くして補強し, その下部に, 蓋 T をネチ込む。M の内部には内管 B があつて, その内に觸媒を入れる。内管の外側は保温材 E で包む。混合ガスを A から入れ, 内外管の空隙を上昇せしめ, 上端から内管に入れ, 觸媒を通過せしめる。そこで合成されるアンモニアは, 之を C から外部へ導いて, 冷却器 17₂~17₃ に通し, アンモニア分離器 18₂~18₃ にて分離せしめる。觸媒は鐵を主成分とする。

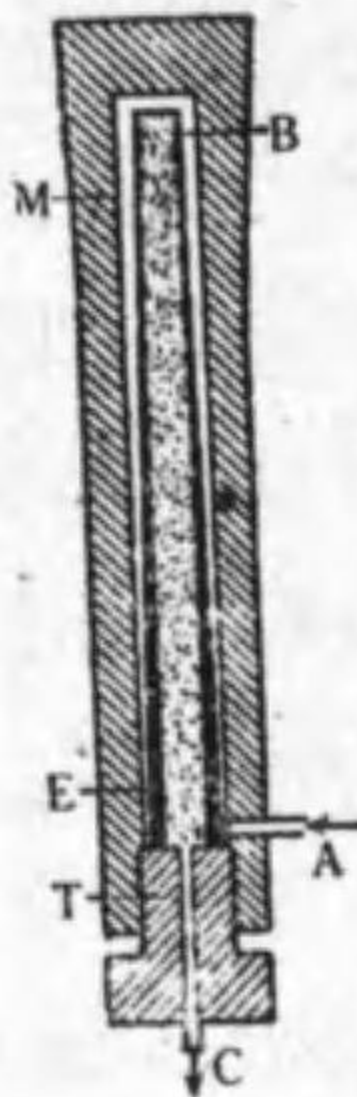
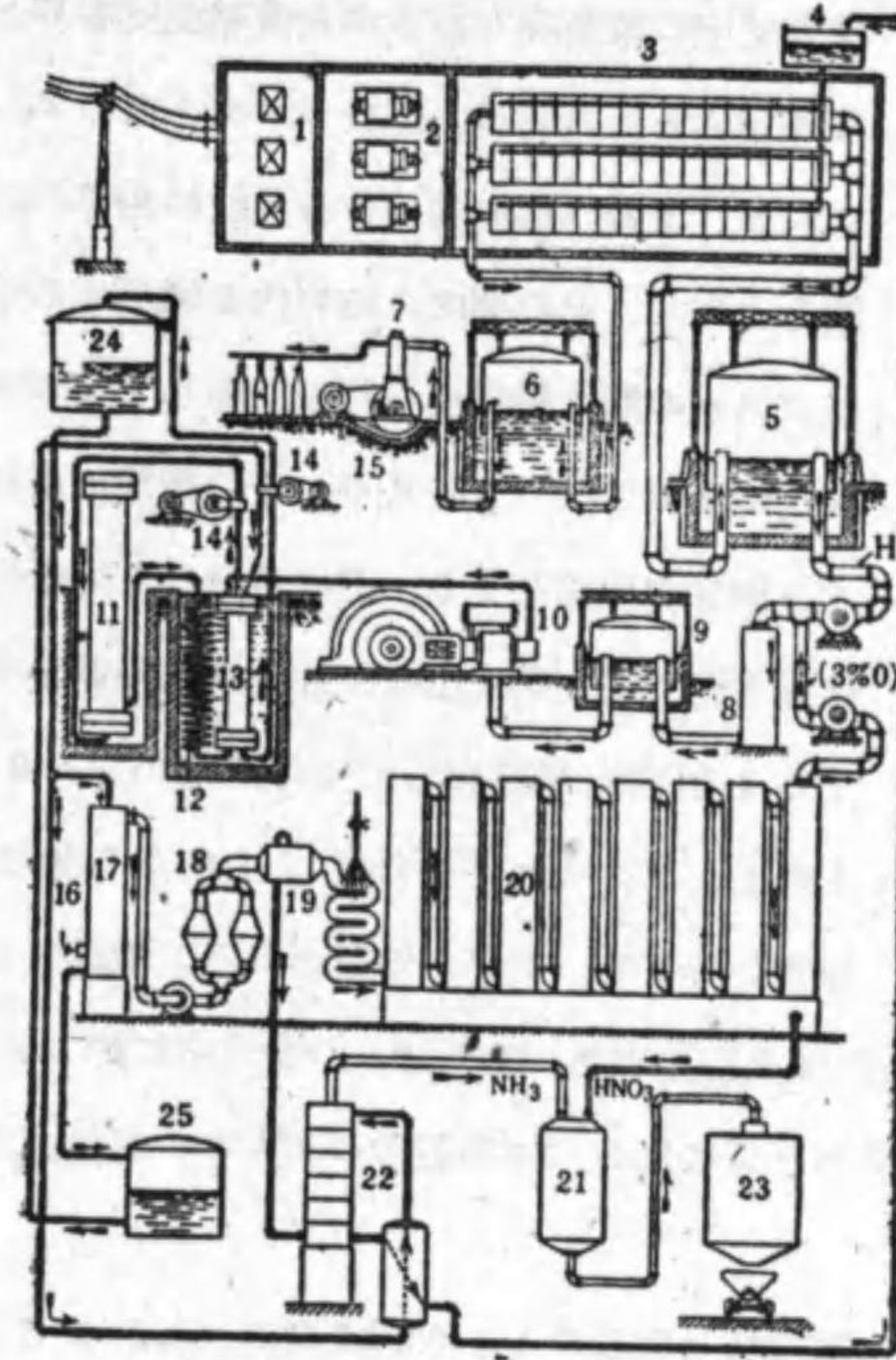


圖 15 の 11

クロード式接觸室 Fe₂O₄ となし, 之に 1% の Ca 又は Mg を入れ, 水中に投じ, 2~4 mm の穴さとし, 次で還元して作る。合成管は電氣で外部から熱し, 500°C とし, 以後は反應熱にて温度を持續せしめる。

(3) ハウザー法 (Fauser) 本法もハーバー法と同一原理のものであるが, 合成室の構造に特種の考案が施され, 且つ水素はハウザー式水電解によつて作られる等技術的に幾多の特徴を有する。大要は圖 15 の 12 で明らかである。電解装置で作つた水素は, 之をガス溜 5 に入れ, アンモニア酸化の廢ガス (少量の O₂, NO₂ を含む) と混合し, 精製塔 8 に送り, 酸素を除き, 混合ガス溜 9 に入れ, 窒素と混合し, 合成室 11 に送る。合成室を出るガスは, 水冷蛇管 12 で冷却し, アンモニア吸収器 13 に入れ, そのアンモニアの殆ど全部を水に吸収せしめる。殘ガスは新しいガスと混合し循環させる。18 で出来るアンモニア水は約 25% だが, 之はタタク 24 に貯へる。

ハウザー法は合成で得たアンモニアの一部を酸化して硝酸とし, 之とアンモニアとから硝安を作るのを目的とするが, それには容器 24 のアンモニア



- | | |
|-------------|---------------|
| 1 變壓機 | 14 循環ポンプ |
| 2 變流機 | 15 ポンプ |
| 3 電解槽 | 16 空氣入口 |
| 4 蒸溜水 | 17 アンモニア空氣混合塔 |
| 5 水素ガス溜 | 18 酸化器 |
| 6 酸素ガス溜 | 19 低壓汽罐 |
| 7 酸素壓縮機 | 20 吸收塔 |
| 8 精製塔 | 21 硝安反應器 |
| 9 混合ガス溜 | 22 アンモニア蒸溜塔 |
| 10 壓縮機 | 23 硝安貯槽 |
| 11 合成室 | 24 25%アンモニア水 |
| 12 冷却蛇管 | 25 1%アンモニア水 |
| 13 アンモニア吸收器 | |

圖 15 の 12 ハウザー式合成アンモニア系統圖

の一部を混合器 17 に入れ, 16 から入る空氣と共に, 酸化に好適な混合ガスを作り, 之を酸化器 18 に送り硝酸とし, 硝酸ガスは吸收塔 20 で水に吸収せしめ, 硝安器 21 に送り, そこでアンモニアと化合せしめる。このアンモニアは容器 24 から蒸溜塔 22 に送り, そこへ酸化器からの高温ガスを用ひて 19 で作つた水蒸氣を吹き入れ, 蒸溜したものである。25 は約 1% アンモニアを含む廢液の貯槽で, 之はアンモニアの吸收に用ふる。

併しハウザー式でも硫安を作り得る事勿論である。

ハウザー法合成室の構造には特種の考案が施されてある。即ち圖 15 の 13

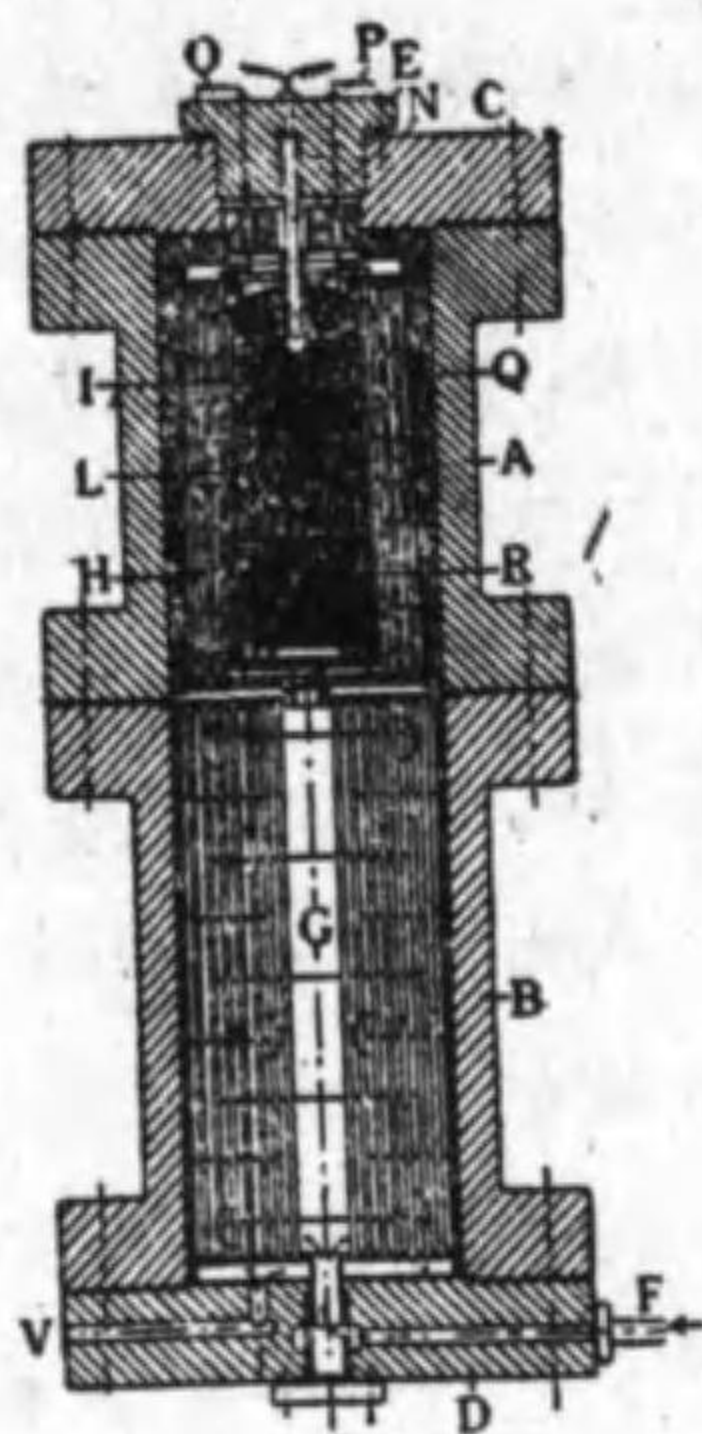


図 15.13 ハウザー式接触室

は合成室の縦断図であるが大體熱交換器Bと觸媒室Aとから成る。混合ガスは下部のFから入り、Bの内部に並列する多数の細管の周囲を上昇し、その間に、細管内を降下する生成ガスとの間に熱交換を行ふ。而して豫熱された混合ガスは、Aに入り、その周囲に並列する細管の周囲を上り、Bに於けると同様熱交換を行つて上端に出で、蛇管状加熱器を有するIを下り、觸媒室Lにその下部から入り、上昇し、アンモニアを合成し、上部から出で、細管を降下し、Vから外部へ出る。觸媒としては4~5%の促進剤を添加した酸化鐵を用ひ、日産10tの合成室に約1,500kgを要し、6月間連続使用し得ると云はれる。作業壓力200~250氣壓、溫度550°Cである。

尙水の電解にはハウザー式水電解槽を使用する。水素は純度99.5%で、精製する必要はないが、アンモニア1kgに要する水素を發生するに13,200~14,000KWH、或は換言すれば $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1kgに對し3,800~3,500KWHを要するので電力の安價なるを必要とする。

(4) カザレー法 (Casale) 本法はその主旨に於てはハーバー法、クロード法と同一であるが、装置及び作業法の上に、種々の技術的改良が行はれてゐる。例へば800氣壓と云ふやうな高壓の下で、過熱の爲めに觸媒の活性が減退するのを防ぐ爲めに、未反應のガス中に少量のアンモニアを残し、之を新しい混合ガスに加へ、接觸作用の速度を遅くし、觸媒の過熱を避け、その活性の減退を防ぐ。又觸媒室の構造を圖15.14の如く特別に設計し、その

材料に普通の鋼材を用ひ得るやうにしてある。室の外管は耐壓の役目をするものであるが、その両端をフランジで塞ぎ、内部には、その中心に熱線3を

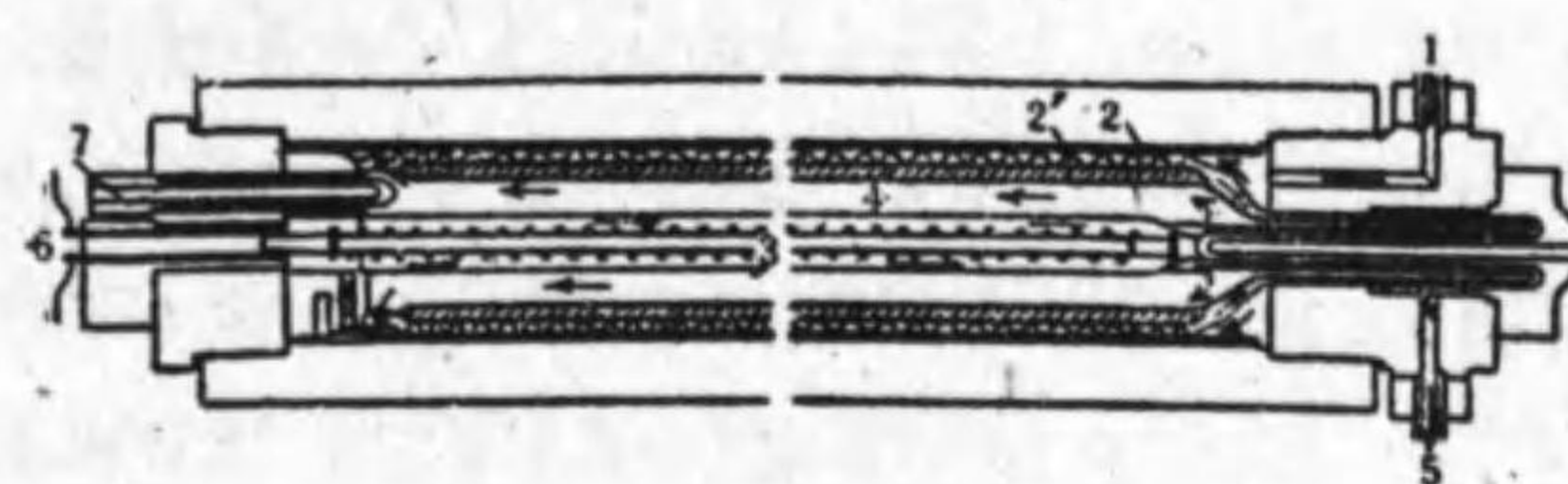


図 15.14 カザレー式合成法

取り付け電気で熱する。熱線の周囲には管があつて、更にその周囲には空隙4がある。其

處に觸媒を填充する。その周囲には保温材の層があり、更にその外層にはナマコ形の管があつて2'及び2の二つの蛇管を形成してゐる。混合ガスは1から入り、2を通過し、3に入り、反應溫度に熱せられ、4に達し、合成を行ひ、次で2'を通り、2との間に熱交換を行ひ外部に去る。合成管は内部が最高溫度となり、外部に至る程溫度が低くなるので、外套は普通の鋼材で作られ得られる。合成の壓力は700~800氣壓、溫度は500~550°Cで、觸媒としては前同様に鐵を用ふる。

(5) アメリカ法 本法はアメリカの Fixed Nitrogen Research Laboratory の研究から成るもので、水素は水の電解で作られ、之を一旦ガス溜に貯へ、次で送風機で燃焼室に送り、空氣と混合し、水素の一部と空氣中の酸素とで水を作らせる。次で凝縮器に送り、水を凝縮除去し、水素と窒素との混合ガス $3\text{H}_2 + \text{N}_2$ を作り、之を一旦貯槽に入れ、更に壓縮機で、300氣壓の下で精製塔へ送る。精製塔は能率の極めて低い一種のアンモニア合成塔で、そこで少量のアンモニアが出来、それが、次の凝縮器で凝縮する時に、不純分を伴ひ去る。

次でガスを合成室へ入れる。合成室は3t設計のものでは、高さ7呎、直徑21吋でクロム・バナヂウム鋼から出来てゐる。但し頂部の直徑は廣がつて24吋となり、動き得る蓋を有する。全體は鑄込法で一體に作り、壁の厚

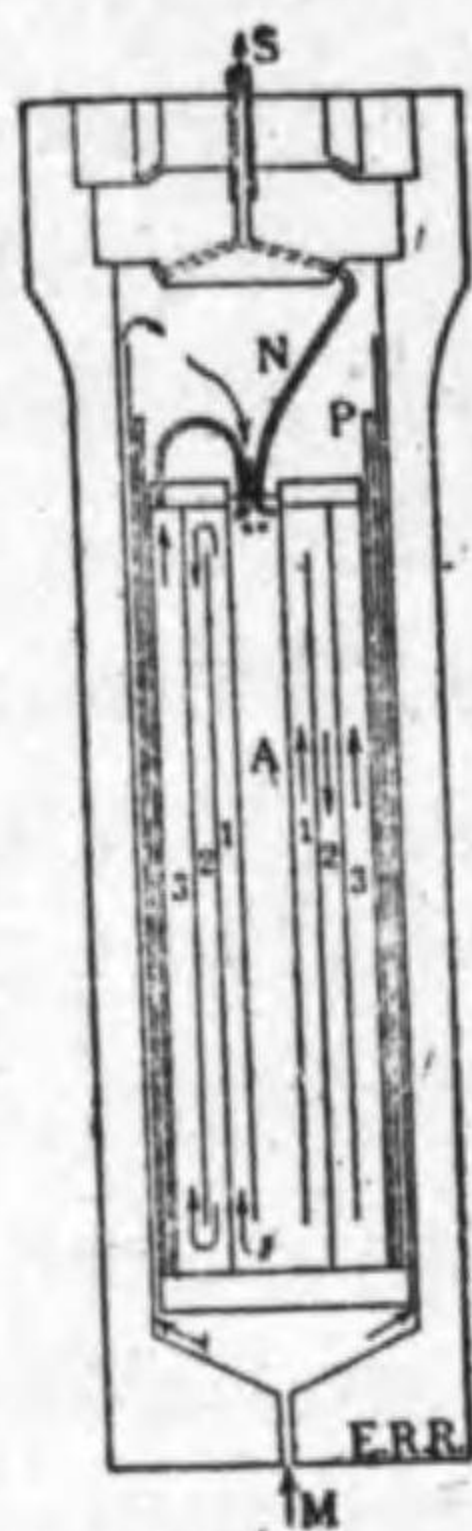


図 15 の 16
アメリカ式接触室

さは 3 吋で、蓋はニッケル鋼のボルトで締めてある。而して室の中央に熱交換装置 A があり、その周囲に三重の觸媒室がある。混合ガスは M から入り、第 3 觸媒室と反応室内壁との間を上り、外壁を冷却し、次で中央の熱交換室に達し、それを降下し、1, 2, 3 の觸媒室を上つて下り、更に上り、次で A 室内の蛇管を上り、N に出で S から去る。蛇管は二重壁となり、中心を冷ガスが流れ、外側を熱ガスが流れ、熱交換を行ふ。尙圖中の P はパイレックス・ガラス反射器である。

觸媒は酸化鐵とその 1% の酸化ソーダ及び 3% の酸化アルミニウムとの混合物から成る。酸素中で鐵を熱して得る酸化鐵を電氣爐で熔融し、之に前記の促進劑を加へて冷却し、粉碎し、一定大きさの粒とし、反應室に入れ、一定組成の水素窒素の混合ガスで熱し、酸化鐵を還元し、金屬鐵とする。この還元で粒は多孔質となるが、促進劑は鐵の銲着を防ぎ、多孔性を保たしめる作用をなすと考へられる。觸媒の生命は約 100 日である。

槽合成室を出るアンモニア・ガスは、之を水冷凝縮器に送り、アンモニアの一部を液化し、次で次の凝縮器に入れ、アンモニアを膨脹せしめて冷却し液化する。

(6) モンスニ法 (Mont Cenis) 本法はアルミニウム・フェロシアン鹽の如き極めて活性の大なる觸媒を使用し、壓力 80~90 氣壓、溫度 400°C の如き低壓低溫で作業するを特徴とする。低壓低溫の結果、鋼材料に特種ものを要せず、又合成室の構造も比較的簡單に出来る。NH₃ 生成率は 10~25% である。

4. 硫安の製造

合成アンモニア法で得るアンモニアは、無水或は 20~25% 水溶液となつてゐるが、前者の場合には直接ガス化し、後者の場合には精溜器で水蒸氣蒸溜を行ひ、アンモニア・ガスを發生せしめ、之を鐵製鉛張の飽和器に導き、直接鉛室硫酸に吸収せしめ硫安となす。この場合、硫酸の濃度は、硫安の結晶形に影響し、濃度の低い程結晶は大となる。

硫安中には少量の遊離の硫酸が残るが、その量は普通 0.2% である。本邦では 0.5% 以上の存在を許さない。硫酸は硫安を吸濕性となし、貯藏中にその固化を起さしめる。

尙硫安の製法に石膏法と稱し、石膏粉末を水に懸垂せしめ、之にアンモニアと炭酸ガスとを吹き入れ



により製造する方法がある。反應物を濾過し、濾液を蒸發し、硫安を結晶せしめる。酸性となる事なく、結晶は粗粒で固結する事も少ない。ドイツ、イギリスで行はれてゐる。

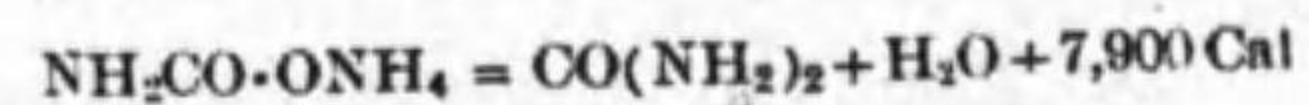
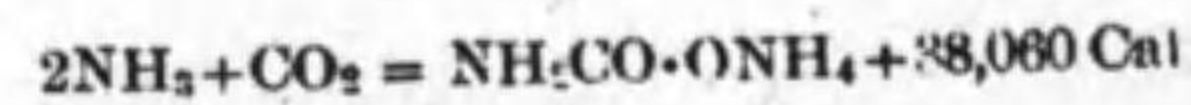
又アンモニアを亞硫酸ガスと化合せしめ、亞硫酸アンモニアとなし、之を觸媒の存在で酸素又は空氣で酸化し硫安となす方法もある。

第 7 節 尿 素

尿素 NH₂·CO·NH₂ は將來の窒素肥料として非常に矚目されるのみならず、合成樹脂の原料として既に相當の需要を見てゐる。

(1) 直接合成法 ドイツ I.G. 染料工業會社のボッシュ・マイザー Bosch-Meiser 氏の法は、アンモニアと炭酸ガスとを濕つた状態で、鉛張りの加壓

罐中に壓送し、100 気壓の下で 150°C に 2 時間保持する。然る時は兩ガスからアンモニウム・カーバメートが出来、次で之が尿素に轉化する。反應は發熱である。



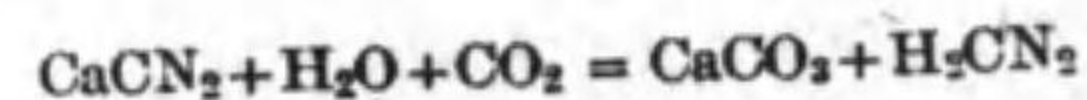
次で反應生成物は之を分溜罐に移して分溜し、未反應のアンモニア及炭酸ガスを分別する。尿素は溶液となつて罐の中に残留する故、之を真空蒸發罐に移し、濃縮し、シロップ状となし、噴霧せしめて小粒状に固化せしめる。

斯くして得る尿素は極めて純粹で白色の小粒状をなし、その窒素含有量は 46% に達する。I. G 染料工業會社ではフロラニッド Floranid の名稱を以て販賣して居る。

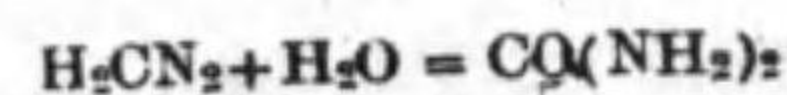
尙クラージェ Krase 法では液化アンモニアと炭酸ガスとを用ふる。

(2) 石灰窒素よりの製造法 石灰窒素から製造する方法は工業的には成功して居ない様であるが、米國ユニオン・カーバイド會社 Union Carbide Co の發表した方法は次の如くである。

石灰窒素を水に懸垂し、之に炭酸ガスを通じ、遊離のシアナミドを生成せしめる。



炭酸カルシウムを濾別し、濾液に少量の硫酸を添加し、シアナミドを尿素に轉化せしめる。



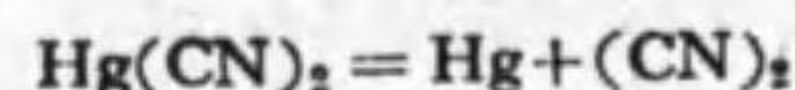
次で炭酸カルシウムを添加し硫酸を中和した後、硫酸カルシウムを濾別し濾液を真空蒸發罐で濃縮し、シロップ状となし、噴霧せしめて小粒状に固化せしめるのである。

斯くして得る製品は窒素 44% 以上を含有し、その中 41% は尿素態、1% はアンモニア態であつて肥料として有効であるが、残りの 1.5% はチシアン・チアミチン態で殆ど効力なく、又 1% はチシアン・チアミド態で植物に有害と云はれてゐる。従つて石灰窒素から製造した尿素には、往々植物に有害作用を呈するものがあるとて危険視されて居る。

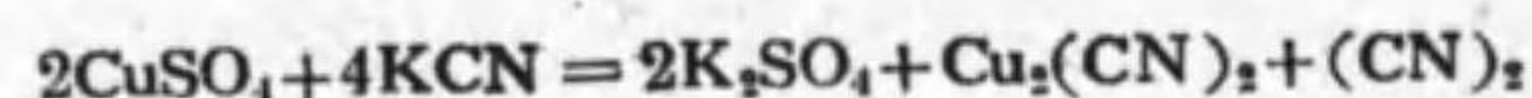
第 16 章 シアン化合物

(1) シアン シアン CN はチシアン(CN)₂ として遊離状態で存在する。

舊くはシアン化水銀を熱し



の如く作られたが、硫酸銅とシアンカリとから

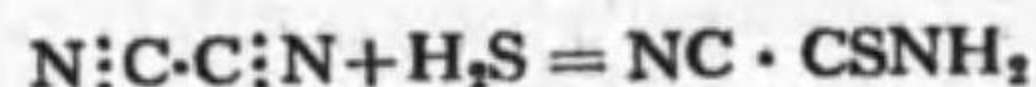


によつて作られ、又五酸化燐の存在で修酸アンモニウムを熱分解し、

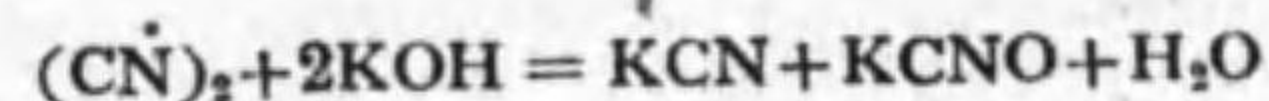


によつても作られる。

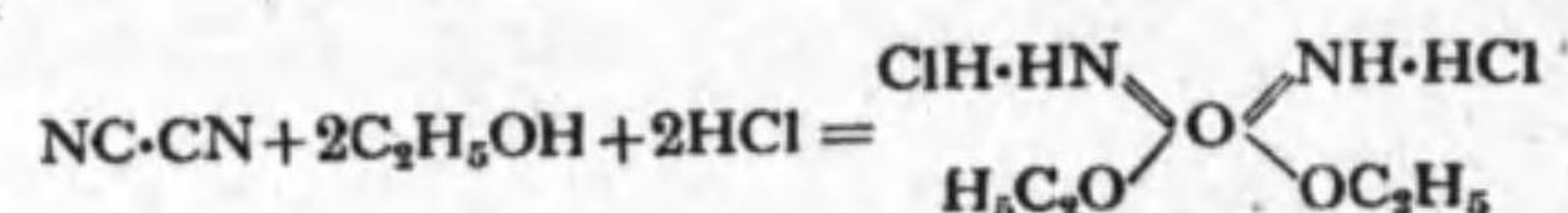
シアンは有毒である。硫化水素と反応し修酸のチオアミドを作る。



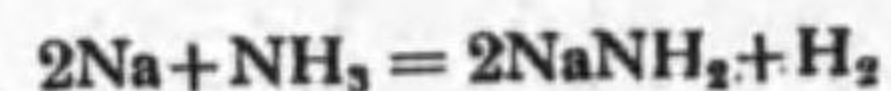
アルカリと反応してシアンアルカリ及シアン酸アルカリを作る。



又アルコールと鹽酸とでイミノエーテルを作る。

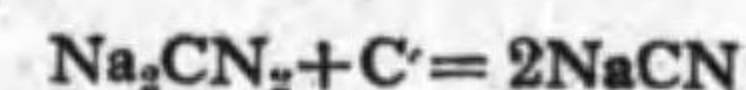
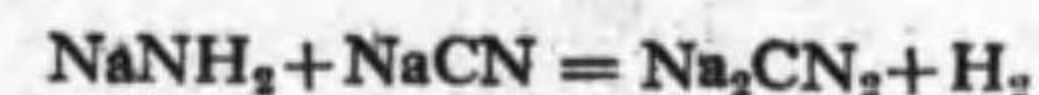


(2) シアンアルカリ シアンアルカリ KCN 及 NaCN は青化アルカリとも云ひ純白色の結晶で猛毒を有する。その製法には (1) 黄血鹽、(2) ロダニアルカリ、(3) 炭酸アルカリと炭素等を原料とする方法があるが、普通にはカスナー Castner 法が用ひられる。レトルト内で 300~400°C で金属ナトリウムを熔融し、これにアンモニアを通し、



でソーダアミドを作り、これを 750~850°C に熱した木炭層の中に通し、

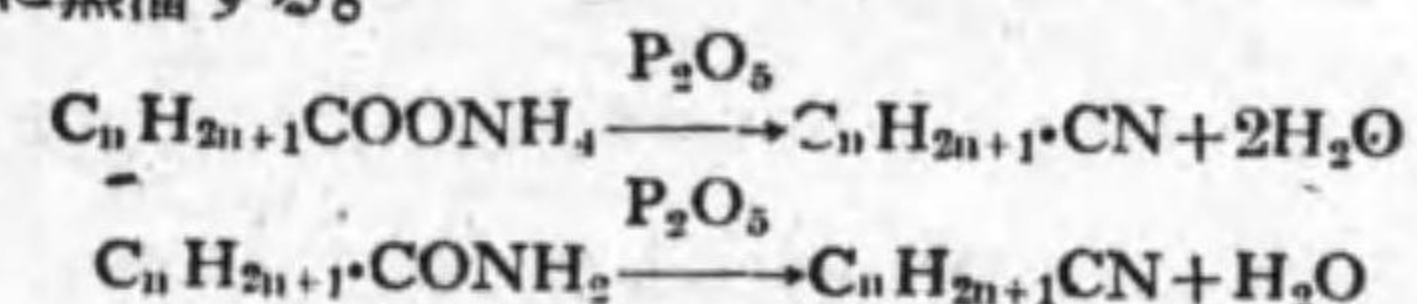
次の反応を起さしめる。



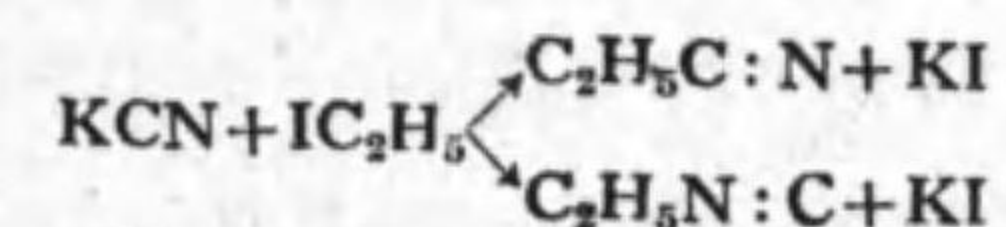
シアンアルカリに硫酸を作用させるとシアン化水素、即ち青酸 HCN が出来る。シアンアルカリは猛毒であるが、柑橘類の殺蟲剤に用ひられ、又産金に用ひられる。

(3) シアン化アルキル (ニトリル) シアン化アルキル又はニトリルは C_nH_{2n+1}CN で、青酸のエステルである。例は CH₃CN はシアン化メチルと云はれ或は又醋酸ニトリル(アセトニトリル)と云はれる。

ニトリルを作るには脂肪酸のアンモニウム鹽又はアミドを五酸化燐の如き脱水剤と共に蒸溜する。



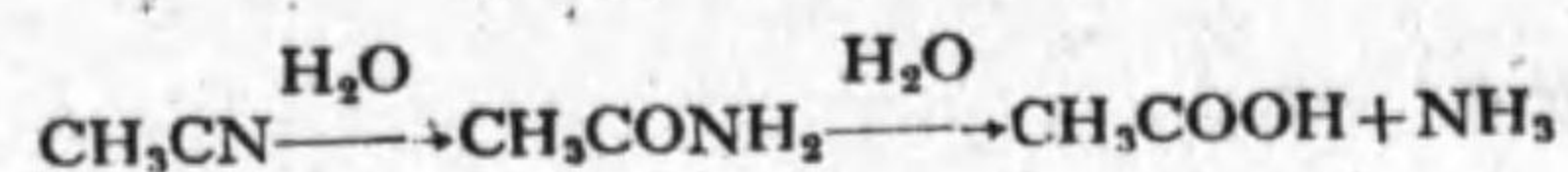
脂肪酸或はそのエステルの蒸気をアンモニアと混合し、500°C で活性粘土を上に通しても得られる。又シアン化カリをハロゲン化アルキルと共に稀アルコール中で熱しても次の如く得られる。



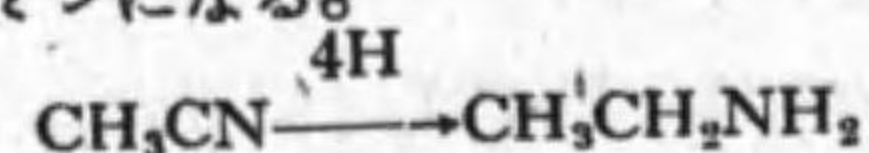
但し C₂H₅N:C はイソニトリルで少量だが混合する。

ニトリルは低級アルキルのものは液体だが、高級アルキルのものは固体である。毒性はシアン化水素よりも弱い。

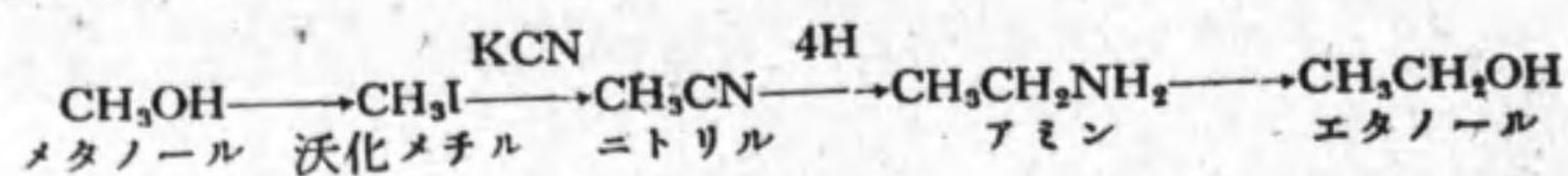
ニトリルは加水分解でシアン化水素とアルコールとにならないで、次の如く分解しアミドを経て酸を與へる。



又還元すると第一アミンになる。



更にニトリルは、それが中間体となつて、アルキル基の炭素鎖の炭素を一原子増さしめるので、有機合成に屢々利用される。



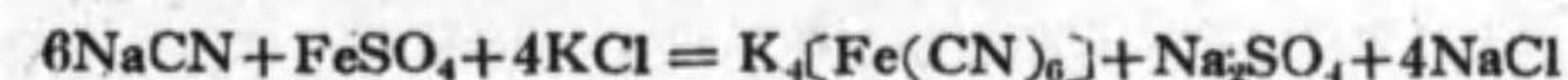
(4) シアナミド及びチシアンチアミド シアナミド H_2CN_2 は石灰窒素 100 分に醋酸 125 分及び水 120 分を加へ、24 時間放置の後、エーテルで抽出すると得られる。無色の潮解性の固体で、融点 43°C 、水、エタノール、エーテルに溶解する。不安定で他のものと容易に化合するが、自分自身でも化合即ち重合する。シアナミドの水溶液をそのまま放置するか又は加熱すると、2 分子重合してチシアンチアミド $\text{NH}_2(\text{CNH})\text{NHCN}$ が出来る。酸又はアルカリは重合を促進する。尙石灰窒素を数倍の水で $40\sim 50^\circ\text{C}$ で抽出し、抽出液に $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液を加へ、 75°C に加熱し濾過し、濾液を 0.05N のアンモニア性とするすると重合が起る。重合完了の後、減圧下で蒸発するとチシアンチアミドは結晶となつて析出する。

チシアンチアミドはホルマリンと縮合し、メラミン樹脂を作るが、尙ゴム硫化促進剤、醫藥等の合成にも利用し得られる。

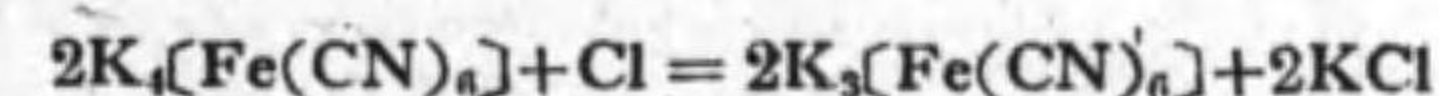
シアナミドの水素原子は金属で置換し得るが、石灰窒素 CaCN_2 、ソヂウム・シアナミド Na_2CN_2 は工業上重要である。

(5) 青酸 青酸又はシアン化水素 HCN はシアンアルカリ又は黄血鹽に稀硫酸を加へると得られ、常温では液体だが、沸點は 27°C である。透電恒数が水よりも大なので、諸種の鹽を溶解し電解質ならしめる。

(6) 黄血鹽 黄血鹽 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ は濃黄色結晶で 3 分子の水を有する。紺青の如き顔料の原料に用ひられる。石炭ガス製造の廢酸化鐵や青酸洗滌液を原料として作られるが、現在ではシアンソーダを原料とし次の如く作られる。



(7) 赤血鹽 赤血鹽 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ は黄血鹽溶液に鹽素を通して酸化するか又は黄血鹽を陽極で電氣酸化して作られる。

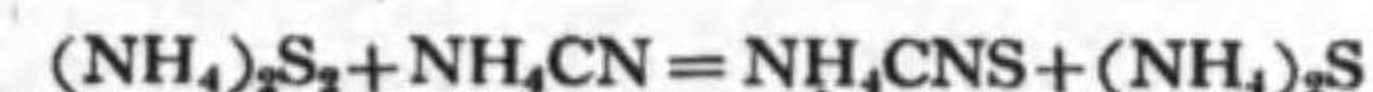


單斜晶系の赤色結晶で有毒である。青寫眞、染色酸化剤等に用ひられる。

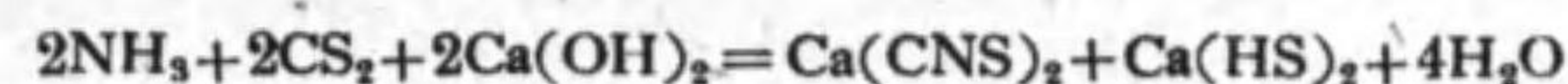
(8) シアン酸 シアン酸 $\text{HCNO}(\text{N}:\text{C}\cdot\text{OH})$ は不安定で遊離狀に得難いが、その鹽は安定である。シアン酸鹽を作るには青化物を弱酸化剤で酸化する。例へば $\text{KCN} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{KCNO}$

(9) 雷酸 雷酸 $\text{C}:\text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{H}$ はシアン酸の異性體である。遊離酸は不安定だが水銀鹽 $\text{Hg}(\text{CNO})_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ は安定で、雷汞と云ひ、水銀を過剰の濃硝酸に溶解し、エタノールを加へると、白色針狀結晶として得られる。雷汞は起爆剤として用ひられる。

(10) ロダン鹽 ロダン鹽又は硫青化鹽はロダン酸 $\text{N}:\text{C}\cdot\text{S}\cdot\text{H}$ の鹽である。 NH_4CNS 、 $\text{Ca}(\text{CNS})_2$ 、 KCNS が有名である。石炭ガスの中には青酸、硫化水素、アンモニア等が存在するが、空氣酸化により



で得られ、又二硫化炭素とアンモニアと石灰とを加壓罐に入れ $9\sim 100^\circ\text{C}$ に熱し



で得られる。

ロダン鹽は潮解性があるが、纖維素、蛋白等の膨潤剤として用ひられる。

第17章 燐化合物

第1節 總説

燐は、それ自身非常に有毒なものであるが、生物に取つては、その生命を維持する上に、必要不可欠なものであつて、細胞内容物の一成分であり動物の骨の主成分である。動物の骨は燐酸石灰から出来てゐる。

燐はマッチの原料として重要であり、又化学薬品として種々の方面に用ひられるが、その最も重要な用途は肥料で、過燐酸石灰、燐酸アンモニウム等として用ひられる。

第2節 燐 鑛 石

燐の原料として大量に用ひられるものは燐鑛石である。燐鑛石は含燐鑛石の總稱であるが、その生因には二種あるとされてゐる。一は海鳥の糞及死屍であつて之が海岸又は島嶼に堆積したものである。最初に発見されたのはペルー海岸のチンカス Chinchas 島のガアノ Guano ore である。同島は無人島で、海鳥ガネット Gannet が魚類を餌として群棲してゐるが、ガアノはその糞及び死屍である。同島には降雨が無く數百年の間に積つたガアノは180呎の層に達し、全島を被ふに至つたのである。発見以來28年間に、約7,000,000トン内外採掘された。最初は窒素分10%以上、全燐酸分30%以上、水溶性燐酸分15%以上で、肥料として優良であつたが、今日では窒素に乏しい不良のものとなつた。窒素に乏しいものは、燐酸の大部分が三カルシウム鹽をなし水に不溶である。

海鳥の糞から成る燐鑛石は、オーシャン Ocean, マカテア Makatea, クリスマス Christmas, アンガウル Angaur, ラサ Rasa 等の南洋諸島に産する。

次に第二の生因は、太古時代に棲息した動物が、地中に埋没し、分解し、石灰と作用したものである。北米のフロリダ Florida, アフリカのモロッコ Morocco, コシヤ Cossir, サファジア Safazia, アルゼリア Algeria 等に産する。

第二次世界大戦前燐鑛石の世界産額は年約1,000萬トンで、その半分はアフリカから又1/3は北米から産した。本邦では國內に産出しないので専ら南洋から輸入してゐた。

燐鑛石は産地により白色、灰白色、淡褐色、褐色等を呈し、又塊狀、礫狀粉狀等を成し、更に組成成分にも種々異動がある。併し肥料製造の見地から見た組成成分は次の如くである。

燐鑛石分析表

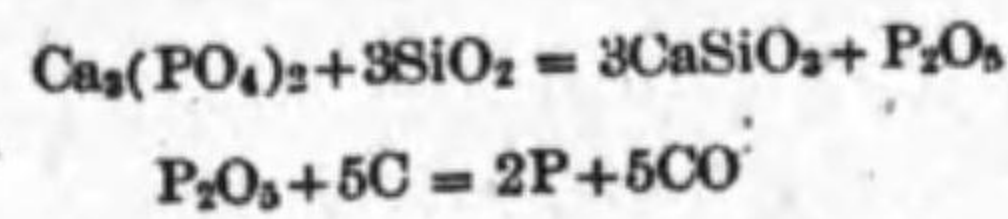
鑛石名	水分 %	無 水 物 中							
		P ₂ O ₅ %	Fe ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ %		CaO %	SiO ₂ %	CO %	F ₂ %	灼熱減量 %
オーシャン	0.90	40.24	0.32		53.69	1.12	0.85	2.37	2.80
クリスマス	0.98	39.23	0.93	1.21	52.24	1.47	3.80	0.25	4.55
アンガウル	2.16	39.90	1.38		49.99	0.72	1.32	2.20	5.97
コシヤ	2.05	32.14	0.67	0.47	49.36	7.52	4.21	3.06	9.66
サファンア	3.83	30.51	1.69	0.29	46.28	4.74	5.44	3.19	14.95
フロリダ	1.25	31.51	1.73	0.91	45.83	9.38	3.37	3.24	8.25
モロッコ	1.76	33.99	0.25	0.47	52.00	3.25	6.16	2.04	6.22
マカテア	1.07	37.50	0.71	0.61	52.56	0.80	3.23	1.12	7.19
ラサ	1.56	32.35	4.75		46.63	1.83	—	0.97	—

第3節 燐

燐は17世紀中頃ブランド Brandt 氏によつて発見され18世紀中頃スウェー

ーデンのシーレ Scheele 氏により骨から作られたが、1838 年マッチが製造されるに及び、俄かに工業的に製造されるに至つた。

燐を製造するには燐礬石に珪石及び炭素を混じて高熱し



により、礬石中の燐酸分を還元し燐を蒸發せしめる。還元には約 1500°C の高熱を要するので、圖 17 の 1 の如き電氣爐を用ふる。

爐は耐火煉瓦で内張した鋼鐵板から成り長方形又は圓形をなし、前者は長さ 6.3 m 幅 3 m、高さ 2.3 m で、その中に直径約 1 m 長さ約 4 m の電極 3 本を垂直に挿入する。原料を電極の周圍から入れ、燐及一酸化炭素ガスを爐の兩端から取り出し、水中へ通

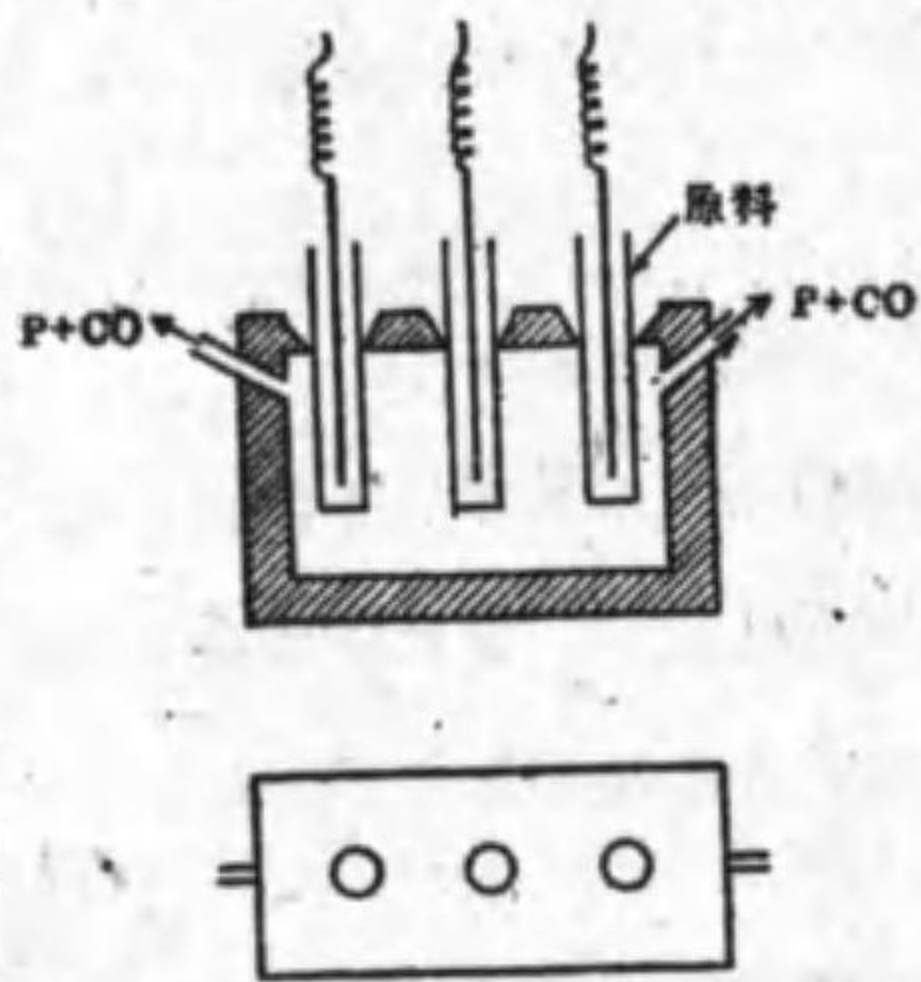


圖 17 の 1 燐礬石還元電氣爐

して燐を濃縮せしめ、粗鬆陶板で濾過し、 H_2SO_4 と $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 中で熔融し精製する。精製は爐の下部から抜き取る。尙燐礬石の外に、本邦では沖縄大東島に産する燐酸アルミニウム (P=16~17%) を用ふる。

以上の如くして得る燐は白色臘質の黄燐で、熔點 44°C、沸點 287°C、猛毒性であるが、その最も著しい性質は、35°C で自然發火をなすにある。故に黄燐は水中に貯へ、水中で切つたりする。ナイフの摩擦でも發火する。指で持つと深く火傷し且毒を受ける故注意を要する。水に不溶だが、 CS_2 等の溶劑に溶解する。尙暗所にて光を發する。

黄燐を空氣から遮斷し、約 250°C に熱すると異性體の赤燐に變化する。

暗赤色の粉狀をなし、毒性が無い。熱すると熔融せず、直接氣化する。この蒸氣は分子量 128 で P_4 に相當する。蒸氣を冷やすと白色のものとなるが、直に赤色に變化する。尙黄燐を 200°C で、1200 kg/cm² の壓力にかけると黒燐が得られる。

黄燐は約 100 年前にマッチの製造に用ひられた。軸木の頭に、黄燐と膠と PbO_2 の如き酸化劑との糊狀體を塗り、乾燥し、その上にワニスを塗つて空氣から遮斷する。單に摩擦で發火する。併し黄燐は有毒なので、國際協定でその使用が禁止され、今日では、黄燐の代りに、無毒の三硫化燐 P_4S_3 が用ひられてゐる。即ち之を酸化劑と共に軸木の頭に塗布する。

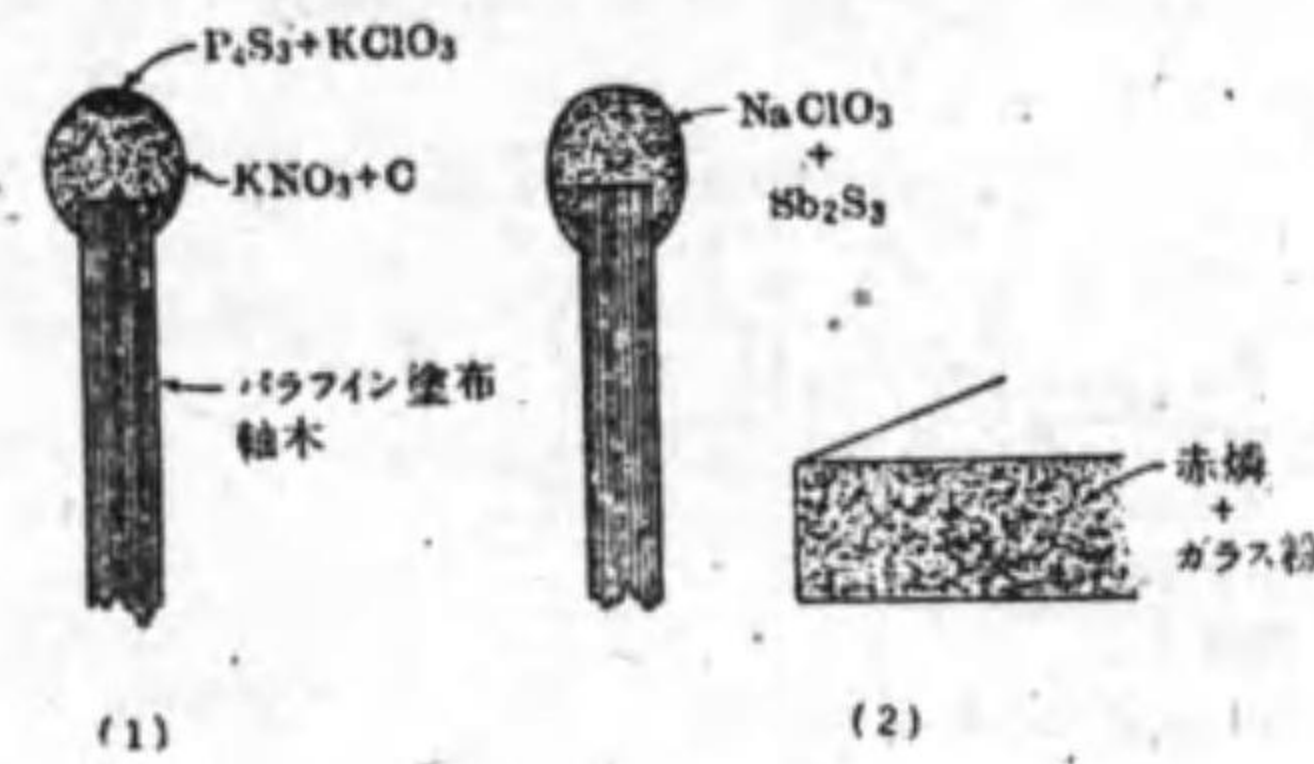


圖 17 の 2 マッチ

然るにその後安全マッチが發明された。 NaClO_3 の如き酸化劑と Sb_2S_3 の如き燃焼劑とを軸木に塗り、之を赤燐とガラス粉とを塗つた面に摩擦する。摩擦された所の赤燐が火を發し、それが Sb_2S_3 を燃焼せしめる。

第 4 節 燐 酸

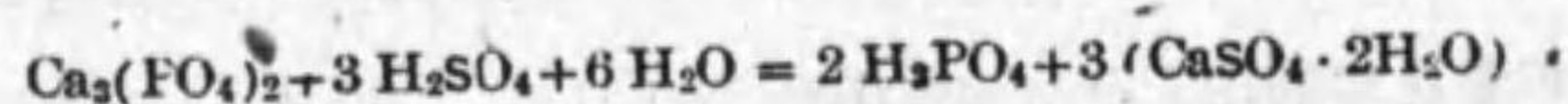
1. 總 説

燐酸 H_3PO_4 はそれ自身でも用途があるが、最近では、燐酸アンモニウムの製造等に用ひられる。

2. 製 造

燐酸の製法には濕式と乾式とある。

(1) 濕式法 本法は古くから行はれてゐる方法で、粉碎した燐礦石又は骨灰等にボーメ 30 度の硫酸を加へ、



により製造される。反應器としては、鉛張の攪拌器を有する鉛張の槽を用ふる。反應終ると共に石膏を沈降せしめ、約 20% P₂O₅ を含有する燐酸を傾斜によつて採集する。石膏は燐酸溶液を含む故水洗し、この洗滌液は、購入するボーメ 50~66 度硫酸を稀釋するに用ふる。硫酸が濃厚だと、石膏が非結晶質の泥狀となつて濾過し難い。

尙石膏の洗滌、分別には加壓濾過機を用ひ得るが、ドール Dorr の連続洗滌装置も廣く用ひられる。圖 17 の 3 に於て、燐礦石粉末と鉛室硫酸と石膏洗滌装置も廣く用ひられる。圖 17 の 3 に於て、燐礦石粉末と鉛室硫酸と石膏洗

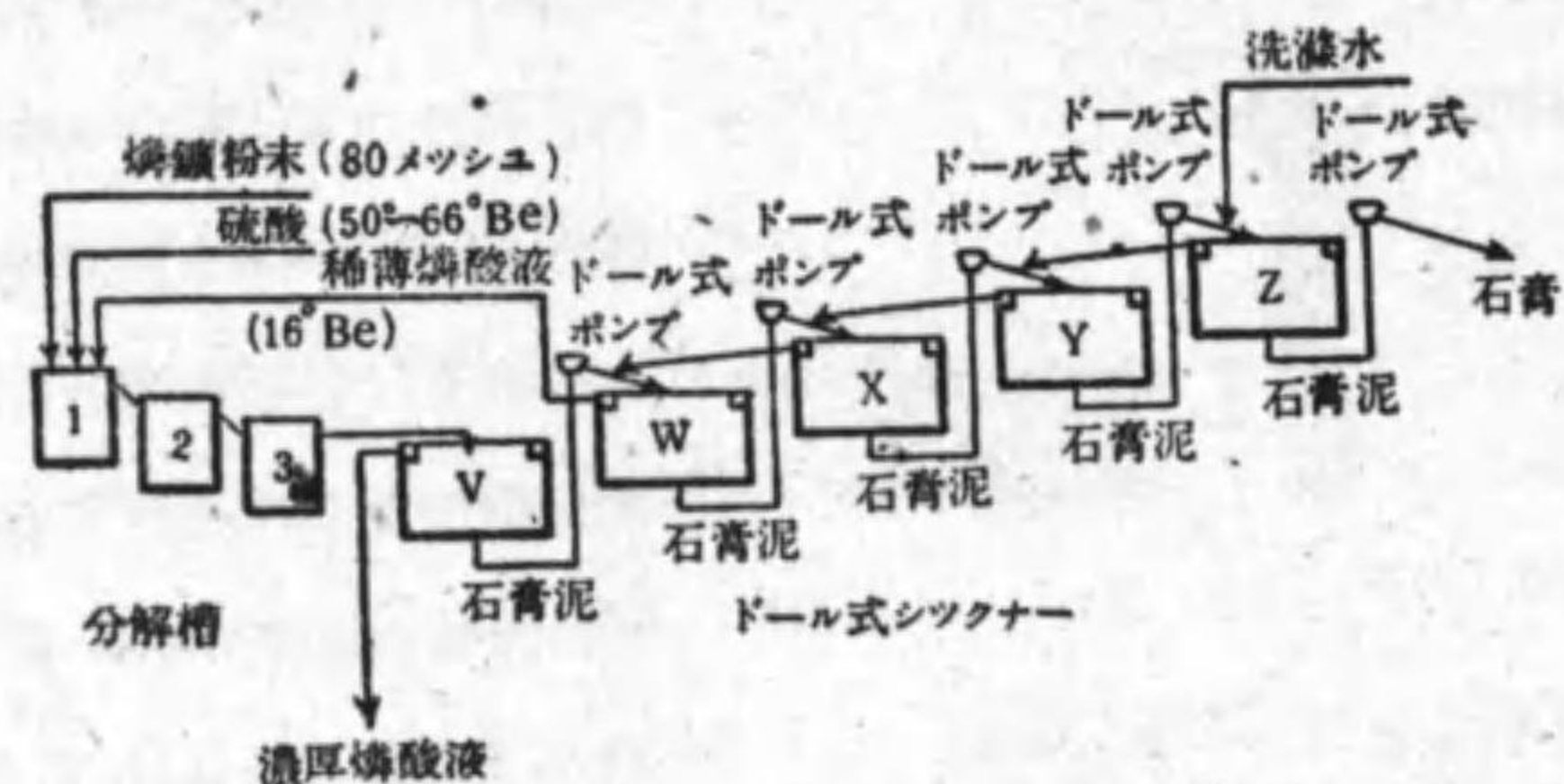


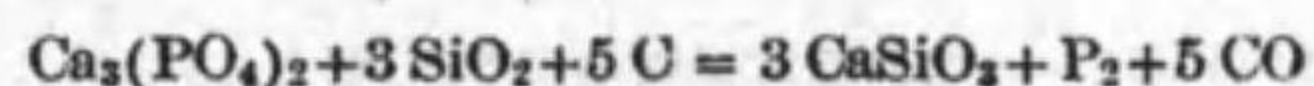
圖 17 の 3 ドール式燐酸製造系統圖

滌で得る稀薄燐酸溶液とを分解槽 1 に入れる。その際硫酸の濃度はボーメ 30 度となるやうにし、次で之を數個の分解槽例へば 2, 3 へ順次に移動せしめる。槽は鉛張で中央に攪拌器がある。その軸は中空で、壓搾空氣により、その中へ反應物を吹き上げ、上端から出る所を、攪拌器の腕の回轉により外方へ移動せしめる。かくして充分に分解せしめた後、分離槽(シツクナー)に送る。分離槽は耐酸煉瓦内張の浅い平底の槽で、中央に垂直な腕回轉攪拌器を有する。最初の分離槽 V で、濃厚燐酸液を分け取り、不溶解の石膏は

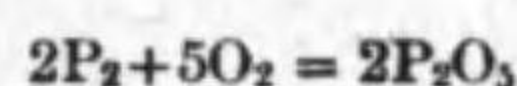
之を槽底の中央に集め、ポンプで次の分離槽へ送り水洗する。圖に於ては、石膏を V, W, X, Y, Z と送り、洗滌水を之と反對に流す。洗滌水は最後に石膏中の燐酸を溶解し、ボーメ 1.6 度となる故、分解槽へ送り、硫酸の稀釋に用ふる。

濕式法で得る燐酸は、P₂O₅ 含量 30% 内外である。然るに重過燐酸石灰の製造に用ふる場合には、P₂O₅ 含量は約 45% でなくてはならないので、燐酸を鉛張鍋又は鉛蛇管を備ふる鉛槽で煮詰めた上真空蒸發して濃縮する。尙濕式燐酸は、硫酸、石膏、鐵、アルミニウム、鉛、砒素、弗素等の不純分を含む。肥料製造には差支ないが、その外の用途に對しては精製が必要がある。併しその精製は困難なので、純良の燐酸を得るには、乾式法によるを可とする。

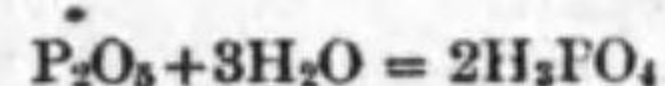
(2) 乾式法 乾式法では、燐礦石其他の原料を、無水珪酸及び炭素と共に高熱し、



にて、燐を氣化せしめ、之を空氣又は水蒸氣にて酸化し



にて無水燐酸となし、更に之を水に吸収せしめ



にて燐酸となすのである。

本法は前述の燐の製造と同主旨のものであるが、之を濕式法に比すると、貧鐵を使用し得る事、燐酸の純度高く濃度大なる事、燐の製造と燐酸の製造とを必要に應じ、別個に行ひ得る事、燐を氣化せしめた残滓はセメント原料に使用し得る事、石膏の如き面倒なる副生物の生ぜぬ事等の利點がある。

乾式法には、熱源により大體鼓風爐式と電爐式とある。

(a) 鼓風爐式 鼓風爐式の作業系統は圖17の4に示す如くである。鼓風は之を 650°C 内外で送入する、爐内の磷鐵石は、砂、コークスによつて分解還元する。磷は一酸化炭素及び窒素と共に、200~250°C のガスとなつて爐を出で、收塵器に入り、淨化され、熱風ストーブで酸化され、水加室で磷酸となる。尚蒸氣の一部は、之をボイラーに送り、燃焼し、その熱を利用する。約 90% H₃PO₄ が得られる。

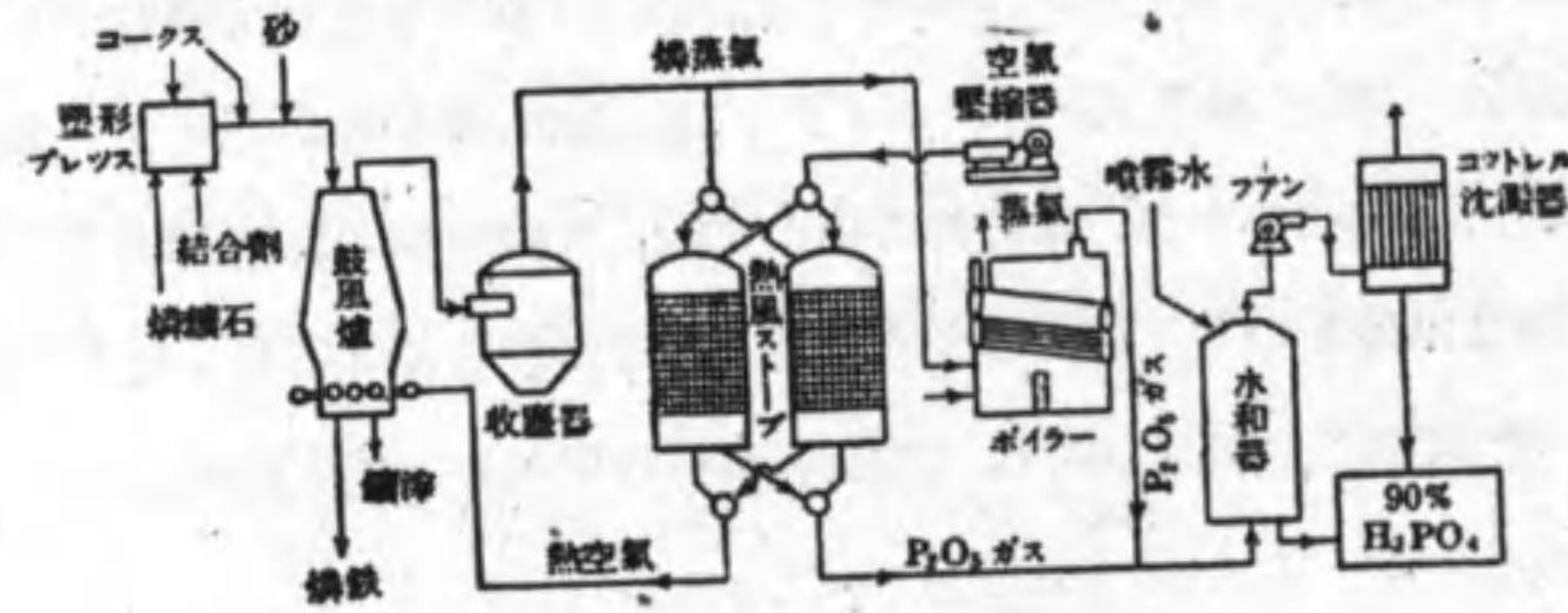


圖 17 の 4 鼓風爐式磷酸製造系統圖

(b) 電氣爐式 本法の作業系統は圖17の5に示す如く、圖中の説明によつて、大體は了解し得られるであらう。

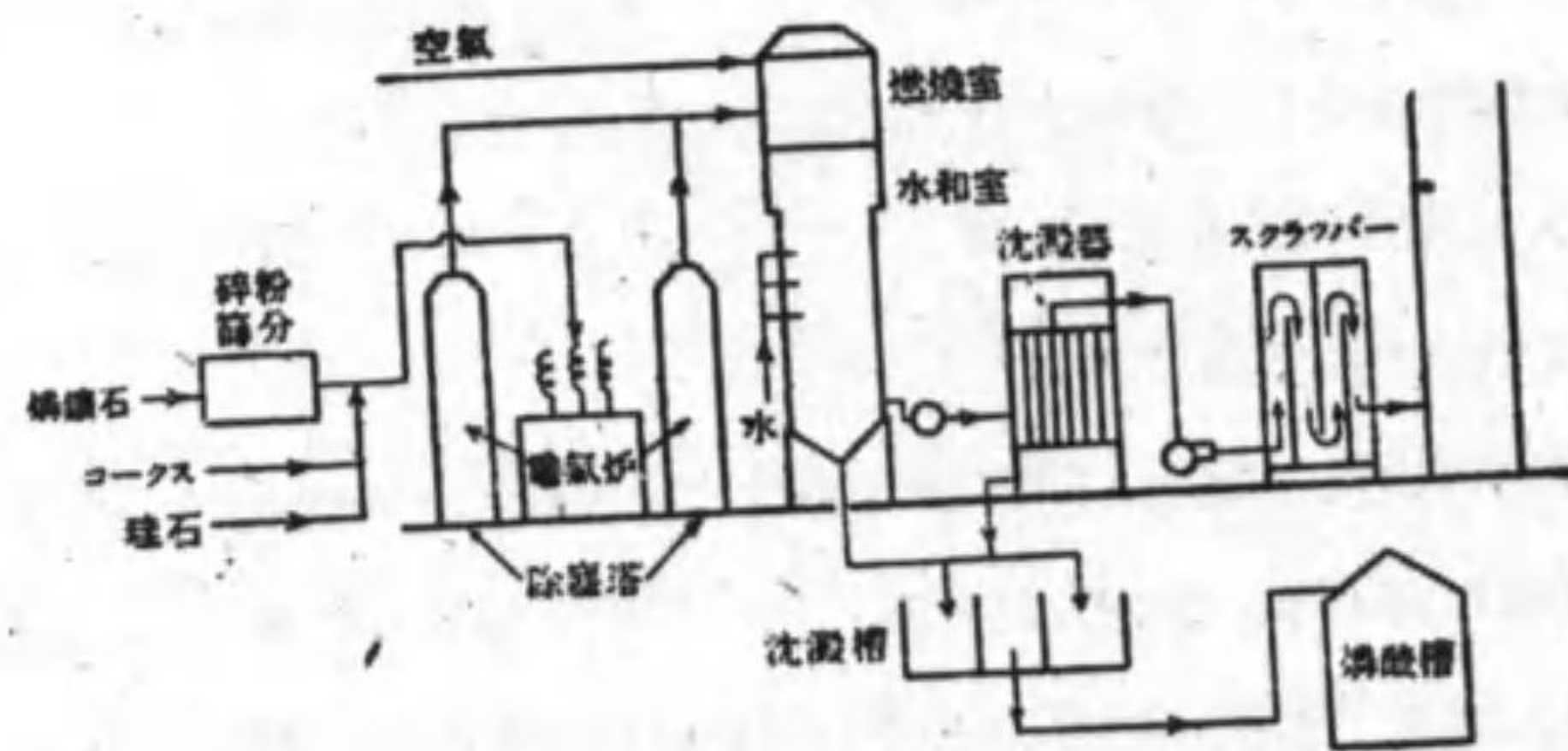
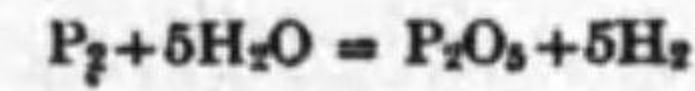


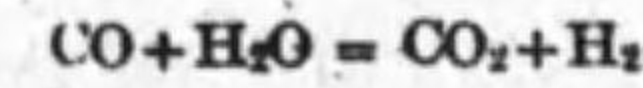
圖 17 の 5 電氣爐式磷酸製造系統圖

電氣爐式に於ては多大の電力を要する。例へば P₂O₅ 1t に対し 6000 KWH

を要する。そこでリルゼンロート Liljenroth 氏は、磷酸の製造と共に、水素を製造し、水素をして電力費を分擔せしめる方法を案出した。即ち爐から出るガスを過熱水蒸氣と混合し、ニッケルの如き觸媒の存在で 600°C で熱し



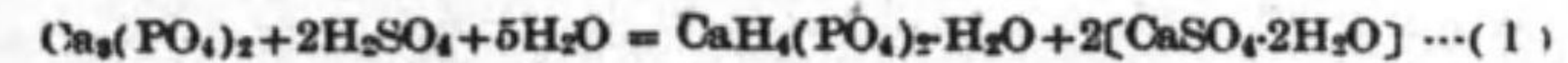
にて水素を發生せしめる。ニッケルの代りにシヤモット、輕石を用ひ得るが、この際には 1000°C とする。次で磷の氣化に際して發生する CO も亦 磷酸を冷却分離した後に酸化室に送り、鐵を主體とする觸媒の存在で 400°C に熱し、



により水素を生成せしめる。P₂O₅ 1t に対し、計算上 1580 m³ の水素が發生する。この水素を水の電解で得るとすると、9840 KWH の電力を要するので、これだけの電力が得となるのである。

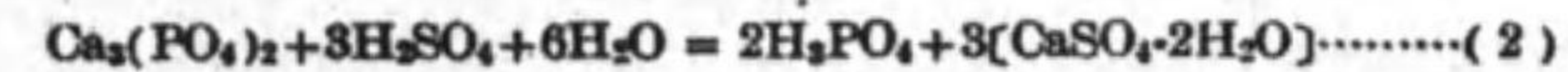
第 5 節 過 磷 酸 石 灰

磷鐵石の磷酸石灰は三カルシウム鹽であつて、水に不溶なので、肥料として使用し難い。然るに之に硫酸を加へると



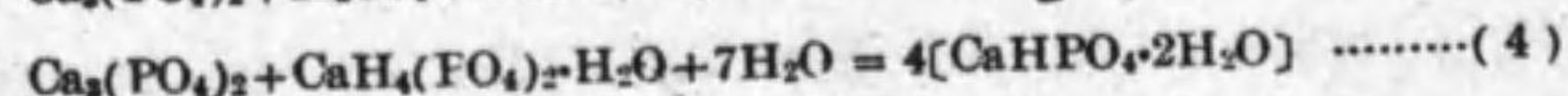
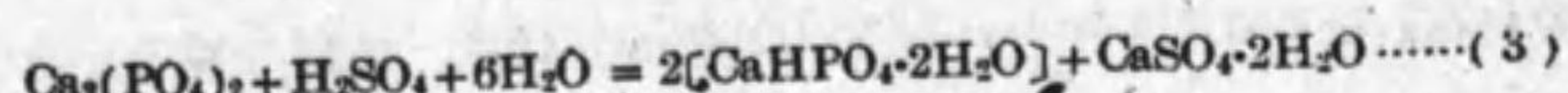
により過磷酸石灰即ち磷酸一石灰 CaH₄(PO₄)₂·H₂Oを生ずるが、このものは水溶性なので従來之を磷酸肥料として使用してゐる。肥料としての製品は勿論石膏を含んでゐる。

この反應を行ふには、磷鐵石 1 分に対しボーメ 50 度硫酸 1 分を用ふる。然るに硫酸の量が過大だと



にて遊離磷酸を生じ、製品は吸濕性となり、又包装の仄を害する。

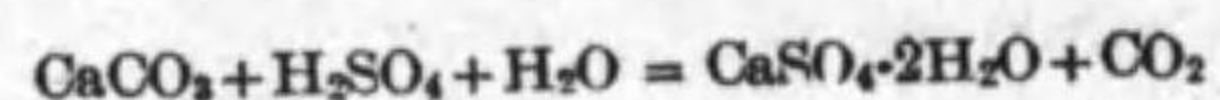
然るに又、硫酸の量が過少であると、



の反応が起り、(3)により磷酸二石灰が生じ、又(4)により、未反応の磷酸三石灰と磷酸一石灰と反応し、二石灰が出来る。磷酸二石灰は水に不溶解なので、之が生成は不得策である。

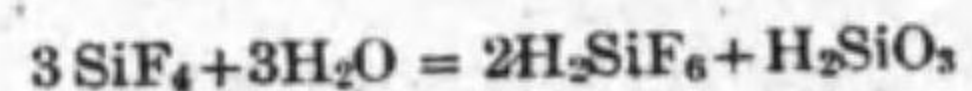
以上の事に分るやうに、過磷酸石灰の製造には(1)の反応が起るのに必要な量の硫酸を使用するを要するが、併しこの場合にも(2)(3)(4)の反応は多少の度に於て起る。併し遊離磷酸と磷酸三又は二石灰とは徐々に反応し、磷酸一石灰を生ずる。

次に磷酸鹽以外の諸成分も硫酸に作用される。例へば炭酸石灰は



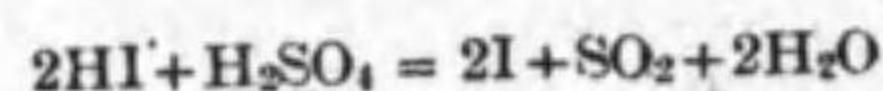
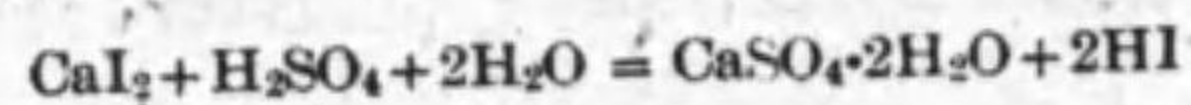
の如く作用する。この反応は磷酸石の分解を促進し、又製品を多孔性とし、むしろ有利であるが、硫酸はそれだけ消費される。

弗化石灰は硫酸によつて分解され、弗化水素 HF を生じ、之が更に無水珪酸 SiO_2 珪酸鹽 $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$, CaSiO_3 等に作用し、弗化珪素 SiF_4 を生ずる。この物はガスとして發生するが有害なので、水に吸収せしめ



で珪弗酸とする。之から珪弗化ナトリウム、カリウム、マグネシウム等を作り殺蟲剤、ガラス着色剤等に用ふる。

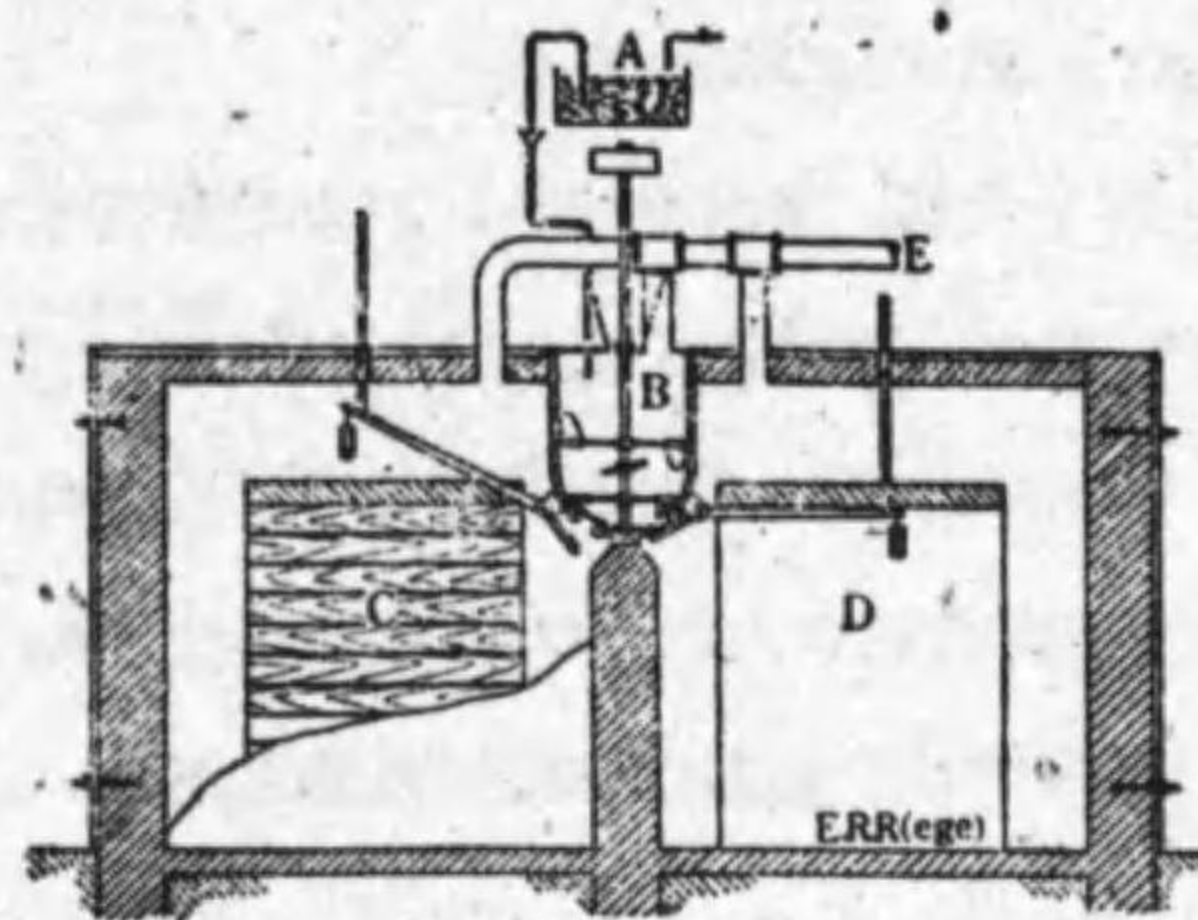
又沃化石灰は



にて沃素を發生する。

以上の如く反応は極めて複雑してゐるので、實際には、磷酸石を分析すると共に、硫酸の分解試験を行ひて、實際作業の方法を決定する。

實際の製造装置は、圖17の6に示す如きもので、磷酸石を粉碎し、大部分が60目篩を通り、60~70%が100目篩を通る程度の粉末とし、之を反應器Bに入れ、Aからボーマ52~53度の硫酸を注加する。反應器は鐵鍋で、攪拌器を有する。數十秒の後兩者は反應して糊狀となる故、これを鍋底の排出



口から化成窯 C 又は D に入れる。窯はコンクリート造とし、40~50t を入れ得る。鍋一回の成品は 1t なので 40~60 回分入る。糊狀物は窯中で反應を完結し、多孔質の固體となる。その際發熱して $110^\circ \sim 120^\circ$ となり

圖 17 の 6 過磷酸石灰製造装置

水分は發散し、 CO_2 , SiF_4 等と共に E から除かれる。反應生成物の過磷酸石灰は、窯の後方から、押出機にて前方に押し出し、回轉ナイフにて削り取る。水溶性磷酸分約 15% を含有する。尙硫酸の用量が過少の場合、鑛石が著量の鐵、アルミニウムを含有する場合、石灰を混合した場合等には、貯藏中に水溶性磷酸分が減少する。

尙近來はオーバーフォス Oberphos 法と稱し、回轉加壓罐を使用する方法

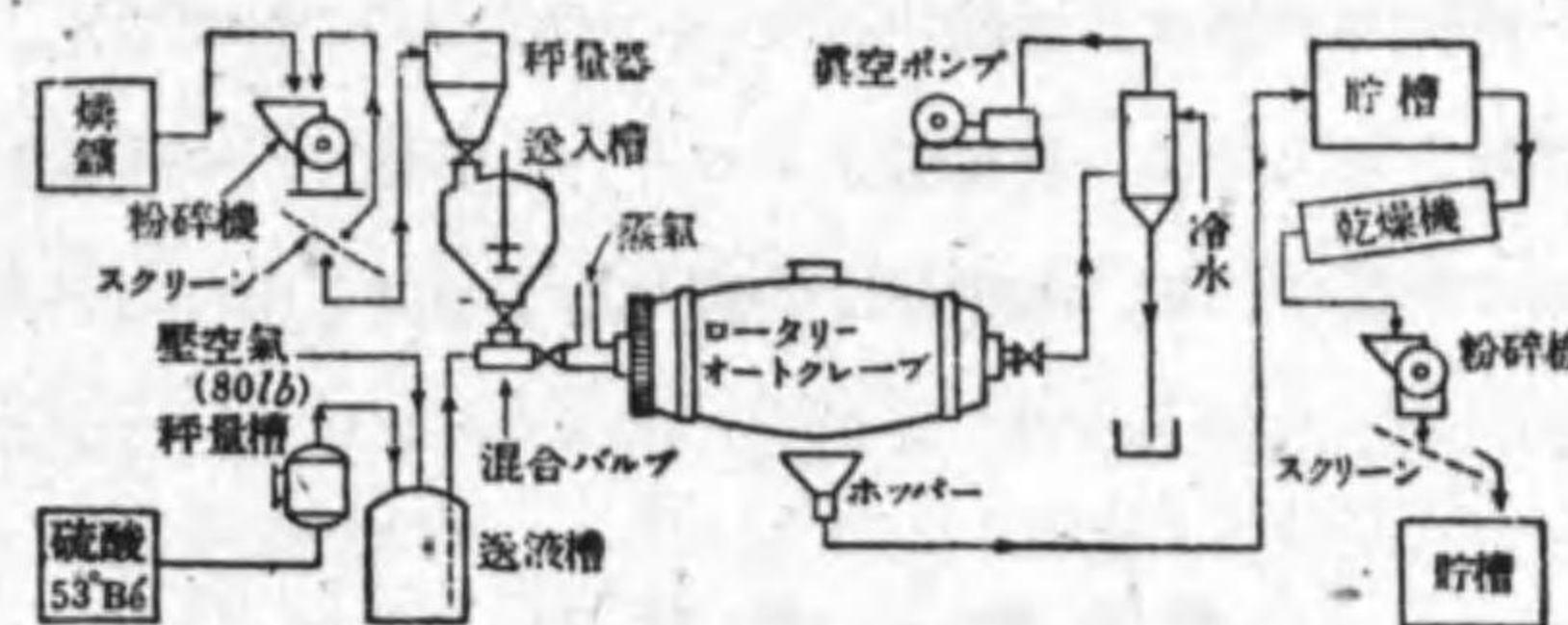
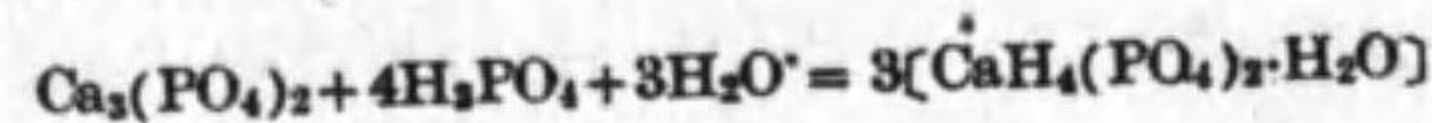


圖 17 の 7 オーバーフォス法過磷酸製造系統圖

が用ひられる。圖17の7でその主旨を看取し得られやう。

第6節 重過磷酸石灰

重過磷酸石灰は、燐礦石の分解に燐酸を使用し



にて作られる。成分は過磷酸石灰と同一だが、後者と異り、石膏を含有せず。燐酸の濃度が高く、全 P_2O_5 48~49% で水溶性 P_2O_5 41~42% である。

實際の製造には、燐礦石を 45% P_2O_5 の燐酸と約1時間混合し、それで出来る固形物を、約 20% の水分を有する貯藏室に入れ、30日間熟化せしめ、 200°C 以下で乾燥し、ロール・ミルで粉碎する。製品は安定で吸濕性がない。

第7節 トーマス燐肥

トーマス燐肥とは、トーマス・スミス Thomas & Smith 法によつて、含燐鉄鐵を製造する際に生成する燐滓を粉碎したもので、暗褐色を呈し、大體次の組成を有する。

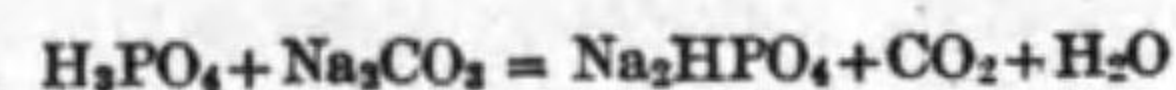
P_2O_5	15~20%	$\text{FeO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$	12~16%
CaO	40~50%	MnO	5~10%
SiO_2	5~10%	MgO	2~3%

トーマス燐滓中の燐は、燐酸四石灰 $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ の形をなし、水に不溶であるが、微粉となす時は、枸橐酸アンモニウム溶液、2% 枸橐酸溶液等に溶解し、植物に吸収される。本肥料は歐洲大陸では廣く用ひられるが、本邦では含燐鉄鐵の産出が少ないので、未だ廣く用ひられるに至つてゐない。

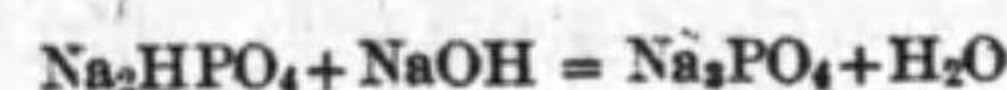
第8節 燐酸ソーダ

(1) 燐酸三ソーダ 燐酸三ソーダ $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ は洗滌劑、軟水劑、

汽罐用として賞用されてゐる。その製造を實例に就て示すと、攪拌機を有する 4000 ガロンの槽に温水 900 ガロンを入れ、その中へソーダ灰 7000 lb を懸垂せしめ、之に 45% P_2O_5 の燐酸の適量を液面へ加へる。すると次の反應が起る。



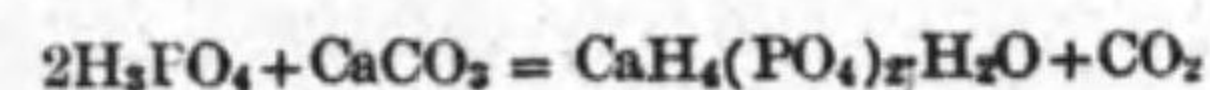
CO_2 は液面から容易に逃げ去る。燐酸の第三水素は炭酸ソーダでは置換されないで Na_2HPO_4 が出来る。溶液を煮沸し、炭酸鹽を全部除去し、前回の結晶作業で得た母液を加へ、稀釋し、加壓濾過機で濾過する。次で濾液に燐酸二ソーダ溶液 (P_2O_5 14.5%, Na_2O 13%) 1500 ガロンと苛性ソーダ 2800 lb を温水 300 ガロンに溶解した溶液とを加へ、更に前同様の濃度の燐酸二ソーダ溶液 1000 ガロンを加へる。然る時は



にて Na_3PO_4 となるが、その溶液は、再び前回の結晶母液にて稀釋し、比重 1.34~1.40/ 90°C とし、濾過機を通し、 70°C にて結晶槽に入れる。溶液は P_2O_5 9.25%, Na_2O 13.2% を含有する。温度を徐々に下げて 38°C にすると $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ の結晶が得られる。

尙 Na_3PO_4 の外に $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ も軟水劑に用ひられる。

(2) 燐酸一石灰 燐酸一石灰 $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は前述の過磷酸石灰の成分であるが、その純粹なものはベーキング・パウダーとしても多量に用ひられるが、純燐酸に石灰石又は消石灰を加へ



にて作られる。生成物は粉碎し、靜かに熟して乾燥し、結晶水を除く。

尙以上の外に燐酸アンモニウムがあるが、肥料の章で述べる。

第18章 化學肥料

第1節 總 說

肥料は植物の榮養物であるが、化學肥料は、化學の應用によつて人造された肥料である。

(1) 肥料の概念 獨逸の化學者リービッヒ Liebig 氏は 1840 年に植物の礦物質及び有機質を分析し、植物の生存生長には、炭酸、酸素、水、窒素、磷酸、石灰、苦土、酸化鐵、硫酸鹽、鹽素、カリ、ソーダ、珪酸等が必要である事を明らかにしたが、この研究が肥料學の基礎となつたのである。

之等諸成分の中で、炭酸と水とは糖類、澱粉、纖維素等の炭水化物を合成する原料であつて、植物の體軀を作るのに必要であるが、炭酸は空氣中から水は土中から吸收される。又酸素は植物體内で糖類を酸化し、エネルギーを發生せしめる呼吸作用に必要であるが、之も空氣中から吸收される。従て之等三成分は特に肥料として供給する必要がない。但し水は灌溉によつて供給せねばならぬ場合がある。又炭酸は、その空氣中に於ける含量(0.04%)が少いので、特に之を供給する案もあつて、現に獨逸で試験し、植物の生育を旺盛ならしめるに有効だと云はれてゐるが、未だ一般には行はれてゐない。従て炭酸、水及び酸素の三成分は本篇では考慮の外に置く事とする。

他の成分の中で、窒素、カリ、磷酸以外の諸成分は、植物の要求する量も少なく、又土壤にも多量に存在してゐるので、特に肥料として施す必要がない。最も土壤が酸性の時に石灰を施す事があり、又肥料効果を促進する爲め苦土を與へる事もあるが、之等は肥料と云ふほどのものではない。

然るに窒素、カリ及び磷酸の三成分は、植物の要求も多く、又土壤中の含量も少ないので、肥料として施す必要がある。

之等三成分が植物體に取つて如何に必要であるかは、之等三成分の機能を見れば分る。

窒素は主としてアミノ酸及びそれが縮合した蛋白質となつて、植物體内に存在してゐるが、蛋白質は、細胞内の細胞質又は原形質の主成分で、植物の生活生命の根源をなすものである。従て窒素は、植物に取り、或は廣く一般生物に取り、必要缺く可らざるものである。

磷は主として原形質の成分である。含磷蛋白質として存在し、植物の生長増殖に必要缺く可らざる成分である。

カリは、その作用が明らかでないが、一般に、植物の有機成分と密接な關係があつて、細胞内の生理現象に關與し、呼吸を促し、食料の合成、及びそれが植物體内に於ける移動を司ると考へられる。カリを與へると、植物の生長が盛となり、氣候、病害其他に對する抵抗が強くなる。

然らば之等三成分が、植物に取つて、どれ程の量が必要であるかを考へて見る。井上春成氏の計算を取つて示すと次の如くである。

玄 米 成 分 (%)				
水	分	13.50	灰分成分 {	
蛋	白	10.12		K ₂ O 22.47
纖	維	1.10		Na ₂ O 4.56
油	脂	2.52		CaO 2.92
可溶性非蛋白質		87.97		MgO 12.60
窒	素	1.617		Fe ₂ O ₃ 1.63
蛋	白	1.495		P ₂ O ₅ 48.31
非	蛋	0.122		H ₂ SO ₄ 0.23
灰	分	1.47		SiO ₂ 6.53
				Cl 0.91

稲作に於て水田1反から玄米約600kgが得られるとする。但し之と同量の葉や莖が得られるが、それは考慮せぬ事とする。然る時は玄米600kgに對し

窒素 N	9.702 kg
カリ K ₂ O	2.58 ♪
磷酸 P ₂ O ₅	4.26 ♪

を要する。窒素を硫酸で、カリを硫酸カリで、磷を過磷酸石灰で供給すると

(NH ₄) ₂ SO ₄	46.64 kg
K ₂ SO ₄	5.375 ♪
CaHPO ₄	21.80 ♪

を要する。K₂O : P₂O₅ : N = 1 : 2 : 3.76 となる。

次に西瓜を例に取る。

西瓜成分(%)		肉 種子		肉 種子	
水分	92.85	25.50	K ₂ O	61.0	51.71
蛋白質	0.52	26.90	Na ₂ O	4.3	4.19
可溶性非窒素分	7.15	3.92	CaO	5.6	6.97
全窒素	0.86	3.30	MgO	6.8	4.50
纖維	—	1.33	Fe ₂ O ₃	10.3	0.75
油脂	—	38.90	P ₂ O ₅	10.3	13.10
灰分	0.30	3.43	H ₂ SO ₄	4.4	5.70
			SiO ₂	2.0	4.25
			Cl	5.0	9.16

大和地方で畑1反から西瓜2000貫が取れ種子が8%あるとすると

窒素	13.61 kg
カリ	15.78 ♪
磷酸	3.23 ♪

を要する。西瓜は窒素とカリとを多量に要する。

以上の如く、農作物には窒素、カリ、磷酸を施肥する必要があるが、殊に年々歳々長年に互り耕作を続け、土地の肥料成分が減退した地方では、收穫を少しでも多くする爲めに、肥料は絶対必要である。

(2) 肥料の種類 借然らば實際に使用せられる肥料には、如何なる種類があるかと云ふに、その最も簡単なものは、古來農家で自給してゐた糞尿堆肥、厩肥、綠肥等である。之等を駄肥と稱するが、本邦に於けるその消費量は昭和8年頃2億5千萬圓に達し、莫大な量に上る。駄肥は成分が稀薄だが施肥法は簡單で且つ効力もよい。併し本書にては之を除外する。

肥料の成分

種 目	三成分含有率%			肥料全成分%
	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	
植物質 大豆 粕	6.2	1.2	1.4	8.8
菜種 粕	5.0	2.0	1.0	8.0
棉實 粕	6.0	3.0	1.6	10.6
米 糠	2.0	3.8	1.4	7.2
動物質 乾 鰯	7.5	3.5	0.7	11.7
乾 鰯	6.6	2.3	0.7	9.6
鰯 搾 粕	10.0	4.0	0.6	14.6
鰯 搾 粕	9.0	5.0	0.7	14.7
乾 魚	12.0	1.2	0.7	13.9
骨 粉	4.0	21.0	0.2	25.2
礦物質 硫 安	20.8	—	—	20.8
石灰 窒素	19.0	—	—	19.0
智利 硝石	15.7	—	—	15.7
強過磷酸石灰	—	19.5	—	19.5
普通 ♪	—	15.0	—	15.0
硫酸カリ	—	—	48.0	48.0
堆肥及厩肥	0.5	0.2	0.5	1.2