

この結果、オーステナイトの共析変態をなす温度は、冷却速度の増加と共に最初は著しく、それから次第に緩慢に低下することが認められた。冷却速度が臨界冷却速度以上になるとパーライト変態は完全に阻止せられる。従つてオーステナイトは、低温度迄分解せずに残留し、マルテンサイトへの変態点に到つて急激にマルテンサイトに變化する。この考察は、鋼の焼入作業に根本的な新概念を與へたのである。即ちオーステナイトを先づ低温度に過冷せしめ、平衡状態となし、そこでマルテンサイトに變態せしめること云ふ**階段的の焼入方法**により、複雑な形状を有する材料の焼入は非常な進歩をなした。

これらの研究は、鋼の硬化現象を鐵-炭素合金の平衡状態より探究すべきであるとの見解の下に行はれたのである。然しそれと同時に鋼の硬化過程の特徴は、平衡状態よりもむしろ**變態現象の動力學的考察**によつて説明する方が適切であると云ふ新しい學説を導入した。依つて**オーステナイトの變態過程**を究明すべく多くの研究が行はれたのである。これに関する研究は、先づ自硬性クロム-ニッケル鋼の磁氣的研究より着手せられた。その結果、オーステナイトの變態は、冷却速度により三種の温度範囲に於て特有の経過をなすことが認められた。この現象は、ニッケル-クロム鋼の熱膨脹試験によつても確認せられたのである。この種の鋼は、變態温度の相異により異つた炭化物を生成することが明かとなつた。變態温度が高温度である場合には、セメンタイトと同質異品の炭化物が生成し、これは鋼中に存在するクロムの大部分を含有してゐる。これに反し、變態温度が低温度の場合には、クロムを殆ど含有せざる炭化物が現出し、その炭素含有量は15%迄増加し得るのである。その後實驗設備の改良によつて、合金鋼のみでなく、炭素鋼の變態過程に就ても、長期間に亘つて、研究し得るに到つた。炭素鋼の變態は、實驗を行つた範囲内では、常に第一と第二の變態が階段的に現はれることが明かとなつた。約400°C以下の變態温度にあつては、セメンタイトの生成は、種々な炭素含有量を有する中間状態のものよりも高い温度で起るのである。

焼戻現象に關聯した問題としては、低温度でオーステナイトから生成せられた炭素の構造が擧げられる。**焼入した炭素鋼の焼戻に伴ふ熱容量の變化の研究**によつて、マルテンサイト及び残留オーステナイトの分解は、他の合金の變態の場合と異り、核數及び變態速度と比例せぬことが判つた。これは、單位時間内に變態した量は變態せずに残留した量に比例すること云ふ簡單な法則に大體従ふのである。同時にマルテンサイトの分解によつて析出した炭素は、高温度でセメンタイトを生成することが認められた。焼戻した炭素鋼を分析した結果によれば、焼戻鋼の含有炭素は焼戻温度の上昇に伴つて漸次セメンタイトの含有炭素として復歸し、FeC及びFe₂Cなる炭化物として著しく集堆することが明かとなつた。

これと同様な結果は、其の後行はれた熱量計による**鐵の炭化物の生成熱**に就ての研究によつても認められたのである。生成熱は、生成せられた炭素の形状によつて著しく左右せられ、炭素の黒鉛化により8 Cal/モルより4 Cal/モルに減少する。

オーステナイトの變態過程に關する上述の研究は、其の後炭素鋼の變態に及ぼす工業上重要な合金元素の影響に就ての研究により完結した。**クロム鋼の熱膨脹**に關する研究によつて、この鋼の變態もニッケル-クロム鋼と同様な過程を迎ることが認められた。即ち變態温度によつて、炭素量及びクロム量の異なる炭化物が生成せられたのである。變態過程に及ぼす**マンガン**の影響は、炭素量0.9%以下、マンガン量1.5%以下の鋼に就き冷却速度を變化せしめて調査した。共析變態の速度は、マンガンの添加によつて著しく遲滞した。マルテンサイトの生成は炭素鋼と同様に高速度で進行し、非常に急速な冷却を行つてもこれを阻止することは出来なかつた。クロム鋼の場合の如き中間の變態状態は、マンガン鋼に於ては認められなかつたのである。

以上の如き鋼の焼入に關する諸研究は、オーステナイトの變態過程を膨脹計と電氣抵抗の測定によつて行つたものである。従つて、其の後變態現象には著しく異つた考察がなされるに到つた。即ちオーステナイトの結晶格子は、規則的な過程によつてマルテンサイトの結晶構造へ變化することが認められたのである。

X線による結晶構造の研究は、從來より物理部に於て一つの大きな研究題目となつて居つた。この研究により、**オーステナイト鋼に於ける鐵原子の配列状態**が明かにされた。即ちオーステナイト鋼は、 γ -鐵の面心立方格子より成り、空冷による變態では α -鐵の體心立方格子にすることが判つた。更に其の後の研究により、強磁性及び非磁性状態に於ける**ニッケルの原子配列**が確認せられた。これによつて、ニッケルと鐵の磁氣變態が類似せるものであることが證明された。 β -ニッケルも β -鐵と同様に同質異品としては認められぬことが判つたのである。

特に鋼に關して行つた結晶分析の最初のもは**炭化鐵**に就ての研究であつた。この研究によつて、工業用鐵鋼中に存在する炭化物の結晶構造は皆同一のものであることが明かとなつた。この研究に直接關聯して**鑄鐵に於ける炭素の本性**に就ての研究が行はれた。安定状態の鐵-炭素合金に於ける炭素の形状は、黒鉛の分散度のみによつて相異することが認められた。

鐵-炭素の γ -固溶體の本性に就ても詳細な研究が行はれ、精密な格子常數の決定によつて、炭素は γ -鐵と一つの侵入型固溶體を形成し、炭素原子は鐵の空間格子の間隙に存在するものであることが證明された。

更に鐵の同素變態の熱力學的本性に就ても研究せられた。鐵のA₂-及びA₁-變態は、同素變態であることが明となり、同時に古典熱力學の見地よりすれば相の變態であることが確認せられた。鐵の磁氣變態では、結晶對稱も、格子方向による結晶組織も變化せぬのである。これに依つて、磁氣變態は同素變態ではないことが確認せられた。A₂-變態の解決は從來行はれた研究結果によつて、この變態が熱力學的に相の變態でないこと云ふことが證明されたのである。

鐵の同素變態に關する新研究と、既述の如き熱分析の結果を基礎として、**鐵の二元系合金の系統的分類**が行はれた。鐵に對する諸合金元素は、その同素變態に及ぼす影響より二つに分類することが出来る。即ちその一方のものは、 γ -鐵の安定性を増大せしめ、他のものは、これと

反對の影響を及ぼすのである。斯の如く、原子半徑に密接なる關係を有するものを結晶學的に分類せんとすることは非常に困難であることが證明せられたのである。

冷間加工による金屬の性質の變化に關する重要な問題に就ても既述の如く研究が行はれた。立方格子を有する金屬の壓延組織の研究により、壓延による結晶配列の變化に就ても重要な結果が得られた。種々なる加工變形による纖維狀組織の生成に關する廣範なる研究によつて、變形現象の根本法則として、冷間加工の際の結晶格子は彎曲によりその位置を轉じ、迂り抵抗は迂り面の上で最高値を示すことが明となつた。これらの研究結果より、冷間加工の際の格子變化或は結晶恢復及び再結晶の際の復元現象等に就ても研究が行はれたのである。

近年、X-線研究室に於ては、X-線による内部應力の測定が研究せられてゐる。デバイシエラー方法の詳細な研究により精密測定が可能となつた。即ち高精度の精密測定が背面反射法によつて行はれることになつた。この方法が内部應力の測定に適用せられたのである。その結果既述せる如き内部應力の測定が行はれた。

磁石鋼の廣範なる應用は、研究室に於ても早くよりこれに着目し、磁性の研究を整備したのである。先づ研究室に於ては、工業的に使用せらる測定機の試験を行つた。即ちジューメンスの示差式鐵損失試験機の研究をなし、これによつて、變壓器用鋼板の鐵損失測定に於ける精度検査を行つた。又磁石鋼の彈動電流計法に對する圓錐試片の適用に關し研究が行はれた。示差式鐵損失試験機に用ひる試験片の形狀に對する研究は、磁石試験方法に大なる貢獻をなしたのである。近年は、アー・エー・ケー及びジューメンス及ハルスケ會社等の電氣鐵板用の新試験機によつて詳細なる研究が行はれてゐる。

更に磁氣研究室の研究としては、罐管の磁氣的缺陷検査法の改善が擧げられる。從來この検査法は兎角現場に於て不十分な結果しか得られなかつたものを、充分な感度を與へることに成功した。運搬用鎖の磁氣的検査方法は非常に効果的で、鎖の内部的缺陷を確實に検査し得たのである。

1925年に光學研究室が設立され、光學的溫度測定の基礎理論の確立及び光學的溫度測定器の實用化の研究が行はれた。この研究室の研究によつて、從來使用せられてゐた光學的溫度測定が進歩せざる原因は、輻射率が充分測定されて居らなかつたためであることが明となつた。そこで研究の重點は、急激に色による溫度測定法の發展に向けられた。色高溫計の基礎理論は、多くの報告で詳細に發表せられたのである。比較試験によつて色高溫計による溫度測定は實用的なものとして特に選擇せられ、その測定條件も研究によつて決定せられた。楔高溫計の發見によつて色による溫度測定は非常に簡單に行ひ得る様になり、この問題も一時的には解決したのである。然しこの方法は、測定者によつて著しく影響をうける缺點があるので、其の後標準光源と比較する光高溫計によつて改善せられ、これが實用的な測定器となり、溫度の光學的測定が高精度の下に行れるに到つた。

最後に近年物理部に於て行はれてゐる特殊研究に就て述べる。1928年にトーマス鋼滓の組成に關する研究がなされた。これは實際上緊急なる要求より行はれたもので、その目的とするところは、この鋼滓の肥料價値を支配する磷酸の溶解度が不定であると云ふ原因を探究するに在つた。

先づトーマス法及び鹽基性平爐法による磷酸含有の鋼滓の組成成分に就き詳細なる礦物學的研究を行ひ、この問題に對して重要な解決を與へる鋼滓の組成及びその性質を明かにし、更に石灰-磷酸-珪酸系の三元系に就き組織的な研究を行つた。この結果、磷酸カルシウム及び珪酸磷酸カルシウムに就てその生成條件及び性質等を概括的に知ることが出來た。更に高溫度に加熱し得る高周波電氣爐によつて、ロヂウム坩堝中にて溶解試験を行ひ、これによつて非金屬介在物の混入による研究を遂行した。最初に石灰-磷酸系の状態圖が確立した。これによつて四個の磷酸カルシウムの液相線が決定し、多量にカルシウムを含有する第四磷酸鹽は、鋼滓の顯微鏡組織上周知のヒルゲンストキツト組織と一致することが認められ、又これらの化合物及びこれを含有する鋼滓は、約1100°Cで濕氣があると石灰及び水酸化磷酸石灰に分解することが判つた。この反應により、肥料としての利用に重要な磷酸の溶解度が影響をうけ、磷酸石灰の化合状態をなしたものは、殆ど溶解性がないのである。三元系に於ては、珪酸の多いトーマス鋼滓中に存在する磷酸鹽の他に、更に珪酸分の多い磷酸鹽が存在し、これも良好な溶解性を示し、磷酸石灰へ分解し難いと云ふ重要な結果が得られた。

この研究によつて磷酸カルシウム及び珪酸磷酸カルシウムに就て得られた結果は、鋼滓の組成に就てだけでなく、鋼の生産には無關係に粗磷酸鹽より鹽基性粉狀の肥料の製造に關して重大なる意義がある。又同時に鋼の製鍊により、これに伴ふ鋼滓中へ粗磷酸鹽を添加し、鹽基性粉狀の肥料を製造するのにも重大な意義を有するのである。この詳細なる研究は、一部は製鋼操業の研究として遂行せられたが、その主目的は、吾々の國土に火急に必要な磷酸肥料の重要問題の解決であつて、これを充分に究明したものである。

F. Körber.

9. カイザー・ウィルヘルム繊維化学研究所(ベルリン)

本研究所はその設立から解散に到るまで R. O. Herzog 教授の指導の下にあつた。不幸にして時代に先行し過ぎてゐた此研究家の特異な事と特別の業績とは高分子の研究に際して常に新しい実験方法を発見することであつた。今日の繊維化学研究に際してそれを除外しては考へることの出来ない幾種かの実験方法は、その元を探ねると Herzog の指示にしたがつてはじめて有効な應用を見たものである。

即ち擴散速度の測定、エツキス線の研究、紫外線及び赤外線による研究、Tyndall 光の偏光消失などはそれであるが、これ等は此の研究家の學んだ道のうちで最も秀れた點である。更にこの外多くの方面で價值ある貢獻をしてゐる。彼 Herzog の研究を樂しむ樂天主義と豊富な思考力とは本研究所に研究してゐるものにとつて非常な刺戟と督促とに役立つた。然してそれでその協同研究者の獨立と個性とを侵害はしないのであつた。

今本研究所の研究を大體に於いてその研究方法にしたがつて分類記述して見よう。

1. エツキス線法の應用

本研究所の設立せられて間もなく Herzog, Jancke 及び Scherrer は協同して、セルローズは結晶式のエツキス線像を示すものであることを證明するのに成功してゐる。それは各種のセルローズ繊維、絹、動物性腱繊維、靱帯、皮膚、骨、キチン等の様な素材物質(Gerüstsubstanz) 其他の生體構造に關する多方面の研究に對して大きな衝動であつた。彼等はこれ等の物質のミセルとしての微細構造に多くの光明を投じた。そして先づ最初にミセル説を證明したのである。Polanyi 及び Weissenberg によつてなされた繊維のエツキス線像の完全に組織的な解析はエツキス線像の解釋に對して決定的な重要性を持つものである。後、Weissenberg はある牛乳の薄皮の成長構造、變形構造の組織立つた研究に際しミセル排列の一組織構造のあらゆる可能な場合を求めた。

實驗は大體組織構造と化學的性質の決定に限られてゐた。これ等の研究の結果の一つとして、例へば各種のセルローズ繊維がすべて同一のエツキス線像を表はすこと、従つてこれ等はすべて化學的に同一のものであると云ふ知見が得られた。特に大切な物質のあるものは結晶構造の詳細なる研究の對象となつた。セルローズ(Polanyi) 及び絹フィブロイン(Brill)に關した古い研究は Mark, Meyer の主原子價説及びその反對説に關する活潑な討論に際して新に採りあげられて役立つた。Weissenberg によつて應用せられた變形法に刺戟せられて水化セルローズ(Burgeni 及び Kratky), 及び絹フィブロイン(Kratky 及び栗山)の場合に所期の結果が得られた。その變形法と言ふのは丸い棒の束に相當する繊維構造とはちがつて、煉瓦塀の中で煉瓦

が列んでゐる様に結晶子の列んでゐる膜を作ることである。次に挙げねばならぬことはゴム(Mark, Susich) 及びニトロセルローズ(G. v. Susich 及び v. Naray-Szabo) の研究である。

小分子結晶のエツキス線構造解析の方面も斷然促進させられた。先づ方法上の進歩として回轉結晶と云ふのがその根本的な部分に於いて本研究所に源を發してゐるのである。Polanyi の層線關係式は構造解析に深く入ることを極めて容易にした(Mark 及びその協同研究者)。Weissenberg のエツキス線角則器はまた各個の層線を殊更に明瞭に解決した。この二つの方法はエツキス線研究家には缺く可からざる手段となつたのである。Mark の萬能カメラは Polanyi の回轉結晶法纖維用カメラ及び反射測角法を一つの形にまとめたもので、大抵のエツキス線研究所の實用上の要求を満すものである。その存立してゐた最後の年にエツキス線法を顯微鏡的の大きい結晶にまで擴張することに成功した(Kratky)。それは化學者の技術を以つてはどうしても大きな結晶を育てることの出来ない様な時に極めて重要なものなのである。

研究せられた多くの物質のうち唯二三のものについてだけ述べて見よう。尿素及びウロトロピンの構造については各個の原子配置に到るまで決定した(Gonell, Mark 及び Weissenberg)。これは有機化學の領域では最初のことである。メタアルデヒドも完全に決定せられた(Mark)。固態炭酸、テトラメチルメタン及び石墨の構造決定(Hassel 及び Mark) は低温と小結晶とが實驗上の困難の伴つた例としてあげらるべきものである。これ等の研究の問題は各自異つたもので、あるものは立體化學の問題で(Ca₄ 化合物, フマル酸, マレイン酸), あるものは配位化學の問題(コレイン酸の研究, 吳及び Kratky), あるものはまた繊維化學の問題(セルローズ, 澱粉及び絹の基礎物質の研究: Jancke) なのである。次に實在結晶のモザイク構造に關する研究(Mark 及び Ehrenberg), 並びにいくつかのエツキス線光學的研究について述べたい。これは本研究所の域外ではあるが簡単に立入りたい。エツキス線像に於ける Compton 効果(Kallmann 及び Mark), 線幅の測定(Mark, 及び v. Susich), エツキス線干渉の強さに對する螢光輻射線の影響(Mark 及び Szilard) 等がそれである。

2. 金屬、纖維及び膜の變形現象に關する研究

格子間入り及び硬化に關する現象は系統立てて金屬單晶について行はれ(Polanyi, Mark, Schmid), 金屬多結晶體に現はれる複雑な現象を理解する上に必要な前提となつた。研究方法は最初は純力學的であつた。Polanyi はそれに対して、纖維の方面に應用せられた、また今日も應用せられてゐる一つの裝置を考察した。セルローズ繊維、羊毛、人造絹絲其他の機械的變形に關する現象の研究は工業上の問題にとつて極めて價值あるものであつた。科學的の立場から見ても可塑性と弾性との相互關係に關する興味ある知見を齎らした(E. Schmid, Smith)。

纖維の變形機作即ちその膨脹に際してのミセルの現象に關する研究には膨脹した膜が適してゐた。この種の研究は、Herzog によつてなされたフィルムの硬化に際して可塑性變形は、ミセ

ルが平行に並ぶ様に行はれると云ふ観察に深い関係があつた。この場合は完全に可逆的であることから、金属の場合とはちがつて格子面の迂りに関係してゐるのではなく、回轉に際しても全く變化を受けないミセルが関係してゐることが判つた(Mark)。後に膨脹の大いさと秩序の程度との関係が導かれ、それがエツキス線的にも光學的にも證明せられた(Kratky)。

3. 光學的研究

既に述べた様に三つの光學的方法が Herzog の提言によつてはじめて高分子化合物の世界の應用せられる様になつた。

a) **紫外線吸収スペクトル**。リグニン問題に應用して此方法が効果を齎した。即ち Hillmer と協同で、さきに化学者達の研究したリグニンの分子構造を此物質の溶液とその成分物質の溶液との比較研究によつて證明し且つ確定させた。その成分物質について見られる特徴ある吸収帯はまたリグニン自身に於ても見られることを明かにしたものである。この吸収帯の存在する範圍は比較物質を色々かへることによつて決まり、リグニンの化学に重大な貢獻をなしたのである。

b) **Tyndall 光の偏光消失**。B. Lange と協同でアセチルセルローズ溶液の老化の研究が行はれ、Kratky, Petertil と協同でこれ等の溶液に對する振盪の影響がしらべられた。

c) **赤外線による研究**。G. Laski によつてなされた研究は、この方法がセルローズや蛋白にも價值あるものであることを明かにした。然し不幸にして此の女性研究者の夭折によつて此の研究は完成を見ずに中絶されることになつた。

4. 有機化學的研究

初めの頃は M. Bergmann が本研究所で研究をしてゐた。その數多くの研究のうち次の様なものがある。即ち糖類の飽和還元生成物の製造及び變換、粘液酸、糖酸の酸化分解、セロビオースの研究、更にオキシアルデヒド(重合炭水化物と同様に考へて)の研究等がそれである。纖維化學研究所ではアミノ酸誘導體の他の種類の物質(ケト酸)に變化する有名な研究が開始せられた。これは生物學の見地(有機体内での蛋白の分解)からも重要なものである。後に v. Wacek が本研究所で研究をした。彼のリグニンに關する研究はこゝではじめられたのである。彼の黄麻(ツナソ)の纖維に關する研究も述べねばならない。Wessely は蛋白の成分物質の重合問題を研究した。 α -アミノ N-カルボン酸の無水物が研究せられた。これは簡単な置換でペプチド型乃至無水物型の比較的高分子物質の生成を促すことが出来るものである。更に絹繊維の醗酵分解に關する研究がなされた。G. v. Frank の研究のうち特にセルローズ誘導體の合成について述べねばならない。彼は肉桂酸エステル及び二三の萘酸エステル(酸性)を作つてゐる。後であげたものの機械的性質は興味あるもので變形機構の研究に利用せられた。

5. 膠質化學的研究

滲透壓測定。分別したアセチルセルローズについて測定が行はれた。それで Staudinger の式が近似的に適合することが確められた。この研究に際して一つの優秀なる滲透壓計が作られた(Spurlin 及び協同者)。それは有機溶媒の使用に適し、非常に小さい壓力の増加も正確に讀みとることが出来るものである。

粘度による研究。上に述べた分別したアセチルセルローズについての粘度測定を挙げねばならない(Deripaska 及び協同者)。彼等はそれで滲透壓の場合と同一の大いさの分子量を求めてゐる。

こゝでそれを非常に強い電場に入れると粘度が著しく變化する(Herzog, Paersch)と云ふ効果の發見を挙げたい。それに關聯した理論が發展した(Herzog 及び Kudar)。

擴散速度の測定。これも Herzog によつてはじめて高分子物質に適用せられたものであるが、それで多くの研究がなされた。特にセルローズ誘導體の研究がある(Herzog 及び Krüger)。これが正常の擴散經過を示さないことは、一方その粒子の大いさを正確に與へなかつたが、他方興味ある現象論上の材料を作つたものである。即ちこの材料はこれ等の纖維物質の低分子物質との差異を如實に示したものである。Herzog 及び Kudar によつてなされた棒狀膠質の擴散に關する理論的研究があることを述べねばならぬ。

6. 液體の構造に關する研究

Herzog は近年液體の構造について研究した。そして粘度及びそれが温度との關係についての理論に關した貢獻があつた(Herzog 及び Kudar)。それが前に述べた靜電氣的の粘度變化や棒狀小片の擴散に關した計算と關係がある。

既に早く結晶有機物の熔融有機物とのエツキス線像の比較研究がある(Herzog 及び Jancke)。この様な列挙は本研究所の非常に活潑な科學的活動の一面を示すものである。更に簡單にはあるが技術的な研究についても立ち入らねばならない。

7. 技術的研究

研究室に於いては用ひられる方法の發達に役立つ様な豫備の研究だけがなされるもので、それ以上の完成は工場でなされるものであるから、研究室での研究の意義が工業上でも直ぐ適用されるものでないことは明白である。本研究所の業績の工業に對しても重要であつたことは企業側から本研究所に對しその設立の最初の年には豊富な資金が注入せられ、後にも常に相當の資金の注入せられた事態から判ると思ふ。本研究所の工業を價值あるものにしたのは科學的研究、綜合報告及び講演から來た刺激であつた。

その技術的研究——それは約 200 の特許申告となつてゐるものであるが——それを一つ

一つ報告することは不可能である。唯その一二を採りあげて見る。

羊毛。 羊毛の方面では非常に多数の研究がなされた(Geiger 及びその協同者達), それ等は *Wollenonographie* (Mark 及び協同者) に要約して述べられてある。この本にまとめられてある実験的材料は技術上の性質と此の繊維の化学的及び物理的構造とを聯結させた。

ビスコース絹。 H. Hoffmann と協同でビスコース絹の製造の方法が研究せられた。それで繊維を化学的に沈澱させることは温度上昇で代へることが判つた。この様な方法の大切なことは次の様なことから判る。即ち化学薬品の費用——それは今はかなり廢止せられたものであるが——は製造費の大部分をなしてゐるのである。

またビスコースの老化に関する研究も擧げねばならない。

醋酸絹及び銅絹。 G. v. Frank によつて種々の紡績方法に関する貢献がなされた。既に出来上つた繊維を後日また伸長させると云ふ Weissenberg の研究は本研究所に於てはじめてされたものである。

木材。 薄い板やベニヤ板を可撓性にすることが A. Burgeni と協同で研究された方法で可能になつた。木材に水蒸氣をあてて曲げる從來知られてゐる方法と異なる所は Herzog-Burgeni 法では永久に曲がる點である。その製品は無数の應用の可能性がある。

Mark.

10. カイザー・ウィルヘルム珪酸鹽研究所 (ベルリン・ダーレム)

1926 年 カイザー・ウィルヘルム 珪酸鹽研究所がその門を開いた時は、その研究は物理化学的の岩石學と工業的珪酸鹽研究の大目的に向けられてゐた。そこで本研究所は一時假に纖維化學研究所の空いた部屋を利用した。その前屋には特に必要な物理化学研究室があり、中部には必要な機械類が据えられてあつた。総合的の目的に従つて問題を決める必要から特に高壓装置のための特別機械用の新しい建物が必要であつた。そこには獨逸科學の必要に応じて使へる様になつてゐる高壓氣體の下での合成のための設備があつた。特にまた纖維化學研究所のエツキス線研究室は新しい珪酸鹽研究所に附屬する様になつた。そこで硝子や珪酸鹽結晶類の構造研究の方面の仕事が特に熱心にはじめられた。注目すべきことは、先づシリマニット群の鍍物の構造に関する困難な問題が取りあげられ、分析をする人、顯微鏡を扱ふ人、エツキス線を扱ふ人達が一致して共同研究をしたことである。この様な協同研究の結果珪酸鹽の結晶中に複雑に層をなして産出することに關する明確な知見が齎された。その見解は今日尙此方面の困難な問題の指導原理とされてゐるものである。

本研究所は更に活潑に珪酸鹽の分子構造の研究に邁進した。簡単な硝子の構造の規準としてその光學的性質特に吸収をしらべ、更に個々のものに対して詳細な研究をしたことは本研究所

の最初の研究員 F. Weidert の不滅の功績である。着色の原理として Weidert は稀土類を持つて來た。そして吸収の微細構造は硝子中のアルカリイオンの變化に關係のあることを確めた。この極めて基礎的な研究は硝子の構造研究の全般に對して効果の多い刺戟となつた。その美事な副産物として明い着色した工藝用硝子の製造が得られた。それは色々の符牒で示された評判を得今日も尙裝飾に用ひられてゐる。その最も多く用ひられるのは稀土類硝子であつて、交通特に航空及び航海に一般に必要な對比濾光板の製造に使はれてゐる。

初期の研究はその前には文獻には餘り系統立てて集められてゐなかつた珪酸鹽の熱化學的恒數に關する研究を特に企てた。今日も尙此の熱化學研究室は出来得る限りの改良をつくした方法を使つて高温に到るまでの比熱や特に溶解熱の測定が行はれてゐる。豊富な經驗のうちに珪酸アルミニウム、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウムの生成熱に關する測定も含まれてゐる。更に廣汎な研究に於いて Nernst の熱定理や、極めて低い温度から高い温度の間での比熱の測定によつて簡単な珪酸鹽の完全な親和力關係圖を作ることが企てられた。そこでは特にまた多形態の關係も大切な役目をしてゐる。

此の急速な發展にあたり 研究所の特殊の研究方面は益々獨逸珪酸鹽工業の要求に應ぜねばならない様になつて來た。本研究所の設立當初にすでに有数の科學技術協會、特に Max von Vopelius の指導する獨逸硝子技術協會は本研究所の研究に興味を持ちそれを獎勵をした。またそれと全く同程度に獨逸窯業協會とも密接な關係にあつた。本研究所はまた積極的に他の重要な工業團體特に獨逸のセメント工業、製鐵業團體とも必然的な接觸を求めた。特に熱化學的研究及び固態に於ける反應、溶滓珪酸鹽其他に關する種々の研究は自ら此種の工業を刺戟する結果となつた。そして P. Oberhoffer との密接な連絡によつて、はじめてアーヘン工業大學及びそこに新しく設立せられた採鍊研究所と深い關係を生じる様になつた。その研究所の所長 H. Salmang は本研究所の研究員となつた。セメント研究の方面に於ける同様の努力は特に獨逸ゴートランドセメント製造業者聯盟及びセメント工業研究所によつて代表せられる獨逸セメント工業界と密接な關係が生じた。またベルリンの國立の陶磁器製造所の化學工業研究所とも友好的關係が成立した。

かかる情勢によつて忽ち 1926 年に計畫された本研究所の研究設備は狹隘であることが判つて來た。暫定的の建物の廣さが小さくなつたばかりでなく研究自身が更に大きな規模で工業上の問題を取り入れねばならないことになつた。

かうした更に技術的の方面を目指した目的で 1928 年から 1931 年の間に澤山の大切な豫備研究が行はれた。方法の問題では高温まで膨脹の様子を正確に測ることが特に企てられた。新しい光電現象の装置を使つて B. Lange はスペクトル線光度測定及びエツキス線寫眞の光度測定を根本的に精巧なものにした。

特に大切なことは K. Scheel 及び M. Pirani が大硝子工場の現場及び研究室の多数の共同

者の協力によつて硝子の物理化学的恒数に関する非常に大なる数値が蒐集せられ、それは直に „*Glastechnische Tabellen*“ と云ふ本として出版せられた。

本研究所の新しい研究を工業的に導入した著しい例の最初は全自動的硝子加工装置に於ける流動現象の研究、J. Löffler の硝子色消し及び熱工学的に完全に測量計算せられた近代式の回轉爐に関する大共同研究がそれである。この大切な發達と並行して耐火物工業の大問題の研究がある。そのうちで特に J. H. Chesters 及び W. Weyl の菱苦土鏡に關した研究は特筆すべきものである。特に工業的の硝子研究やセメント研究の進歩發達してゐることは喜ばしいことであるが、一つ窯業の研究に於いて施設のないことは重大な缺陷であつた。あらゆる努力にも係らず場所の狭いことは先づ窯業の研究を工業的規模で行はせないのである。適當な爐の設備のないことからこの擴張の計畫は先づ除外されなければならなかつた。にも拘らず本研究所は二三の特殊の方面、例へば近代の高周波技術に必要な陶磁器などに對して美事な結果を得てゐる。特に C. Schusterius の研究には陶磁器の絶縁性及び穿孔などがある。

この様な根本的な組織的な改造が必要となる程の工業的研究の發達は特に 1932 年から 1934 年の間に行はれた。そして研究所の建物並びに固有の科學的研究の緊張した組織化に關し根本的刷新が行はれる様になつた。こゝに研究目的の四つの主要な目標が明かになつた。そのうち本研究所の初期からあつた硝子の化学的構造研究が尙續けられることになつた。同じくエツキス線の構造研究及び熱化学的研究がなされることになつた。全く新しい見地からなされた研究はセメントの科學的及び工業的研究、硝子、陶磁器、珪瑯の化学工業の問題である。本研究所に硝子工業、窯業及び珪瑯に關する本來の研究がないために近年從來の A. Dietzel の指導してゐた カールスルーエ の工業大學の珪酸鹽化学及び建築材料化学部と合流した。

今日存在する本研究所の四つの部門の箇々について次にその研究問題及び研究の方面を説明しようと思ふ。

1. 硝子研究部 (幹事: W. Weyl) では主として二つの方面に向つてゐる。一つは硝子の熔融現象の研究、特にこゝに見られる氣相との平衡關係を見ることで、他は硝子の構造に關することである。

熔融珪酸鹽と氣相との反應及び平衡は硝子の透明性及び冷却氣體による表面の改良に對して大切なものであるからその關係を研究することが必要になつた。常態では硝子の溶かしこむ氣體の量は極めて少量で、其の量の變化の量を測ることは困難であるから珪酸鹽と氣相の平衡は高壓氣體の下で行はれた。かう云ふ風にアルカリ珪酸鹽と炭酸ガスとの間の反應平衡及び種々の色硝子と酸素との平衡が 1400°, 1000 氣壓までの範圍で研究せられた。この研究はまた色々の下に於ける硝子の氣體含量に關する H. Salmang の研究と關係が深い。双方の研究で判つたことは硝子槽の各温度に關して一定の平衡乃至は濃平衡にあたるものがあると云ふことである。

國內及び外國で硝子の研究が急速に發達したので此部門に於いても一般に硝子の構造を考へ

その吸收スペクトルを如何に變化するかをしらべなければならない。そして溶解した沃素の色及びコバルト鹽の色の變化が研究せられた。此結果に基いて特殊な硝子の着色の問題が研究せられた。この様にして特にクロム硝子、ウラン硝子、鐵マンガン硝子が研究せられたのである。之等の研究は要約して硝子の中に於けるイオンの色に關する展望を與へるものである。

2. エツキス線部 (幹事: W. Büssem) の研究の目的は、結晶珪酸鹽及び珪酸鹽の科學的研究や珪酸鹽工業の實際に關係あるものならばその他の結晶についてもその構造を闡明するにある。一般的な性質を持つ古い研究のうちには H. Mark のシリマニツト族の結晶に研究や C. Gottfried と W. L. Bragg 及び H. West の共同のβ-銅玉の構造決定がある。

後に至つて特殊の研究方面として水性結合劑特にポートルランドセメントの研究が起きた。この種の幾つかの研究はそれに相當する物理化学的測定と並行して水滑石、石膏、アルミン酸石灰の水化物の脱水現象を形相化学的 (topochemisch) な見地からなされた。そして水化物の變化の機構や安定度に關する重大な研究の端緒となつた。特に興味のあることは燒石膏の構造決定である。それによつて脱水されても構造の變化しないで、重要な擬構造 (Pseudstruktur) の代表、即ち可溶性無水物となることである。

この様な分解生成物をエツキス線で詳細にしらべることからまたそこに新しい問題が湧いて來る。例へば C. F. Hüttig との共同研究で活性亜鉛華の觸媒作用とエツキス線散亂能との定量的關係が得られた。

エツキス線部の別の研究方面、定量的な Debye-Scherrer 解析法は實際上の要求から生れた。混合物中の結晶の混合試験に對してエツキス線寫眞法は多くの場合唯一の方法である。セメントクリンカー、陶磁器、濁り硝子中の結晶の特殊の分散常数が決められた。それは試験の感度及び精度の標準になるものである。

エツキス線の應用範圍は近年低溫にも高溫にも擴張せられた。特殊の反射加熱カメラ及び低溫カメラに於いて正確な結晶格子測定が行はれた。それによつて重要な結晶の膨脹曲線が 1400° まで決定された。

3. セメント技術部 (幹事: H. E. Schwiete) は本研究所の創出以來なされて來た珪酸鹽の熱化学的研究の特殊の成果を持つてゐる。多くの努力と時間とを要する數々の研究で、比熱と溶解熱との測定によつてセメントクリンカー中に存在する結晶を熱化学的に正確に捉へることが出來た。これまでは唯近似的に假定せられた工業的クリンカー燒成の際の熱の收支は今日では正確に決められた熱的量の理論的な確實な基礎の上に置かれる様になつた。

この熱化学的研究の更に大切な問題はセメントの水化に際して生ずる珪酸カルシウム及びアルミン酸カルシウムの生成熱の決定である。これ等の測定値はクリンカーの熟物生成に關してセメントの種類を判断する上に基礎になるものである。それはセメントの硬化の時の反應熱を決めるものなのである。硬化熱の大小はセメントを堰堤や谷の堰止め其他大きな造築物のコン

られてゐる問題の錯化合物について研究する必要に迫られた。ある理論的研究に於いて解離現象の考で硝子の異常に關するすべてを説明した許りでなく、熔融硝子中の礦物質 (Mineralisator) の作用及基硝子の組成の着色に對する顯著な關係等を説明出來たのである。こうした研究をする準備として先づ、水溶液又は非水溶液に於いて會合及び溶媒和作用 (Solvation) がクリートに應用する時には知らねばならぬものである。

セメント工業技術は 1933 年近代的な道路造築の公共事業の要求によつて大きな刺激を受けた。本研究所は獨逸道路總監によつて道路造築に最も適したセメントを組織的に發達させる問題に共同する様命ぜられた。本部はそれから 1935 年設立せられた獨逸道路研究協會に對してコンクリート道路造築の方面に於いて助力した。特に國營自動車路の造築の研究には協力した。

これ等の問題は必然的に廣汎な試験設備の設置と研究室の充實を要求した。權威ある工業界側の理解ある經濟的促進によつて此擴張は短時日のうちに完成することが出來た。更に有難いことに此の部は工場に於ける廣範圍に亙る研究を遂行することを得せしめられた。本研究所の關係する工業界との關係は益々深く協同研究にまで進んだと云ふことを申し述べねばならない。この様にして理論的結果を實際上の效果にまで持つて行くことが保證せられた。

4. 新しく設立された工業部 (幹事: A. Dietzel) は硝子工業、窯業、珪瑯工業の方面に對して技術的科學的研究の助成や工場での相談を問題にした。

上に擧げた工業部門は新しい進歩をなし、その方法を改良し又は工場での失敗を少なくするためには熔融、工作、燃焼、硝子化、其他の際に見られる現象に關する精密科學上の基礎と正確な知識を更に多く必要とするのである。

將來の研究は近年カールスルーエに於いて完成された研究の上に直接に築きあげられることであらう。これは當然次の方面に伸びるであらう。即ちそれは種々の組成の硝子の失透及び化學的抵抗力、銅或は酸化銅更にセレンによる硝子の着色、セレンによる脱色、硝子中の氣體の擴散、熔融硝子混合物による侵蝕に對する耐火物の行狀、硝子と耐火物との反應、燒成に際しての珪瑯と鐵との作用、基底珪瑯と鐵板との固着。更に精巧窯業とも云ふ可き方面 (例へば磁器に泡の生じたり、煤けること) や耐火物の方面 (高溫度に於ける熱傳導) についても豫定せられてゐる。

この研究活動の結果本工業部は色々の知識を處理した。それは工業界では一般に専門書に發表せられたものに依るより外なかつたものである。珪酸鹽工業方面で特に多い小さな工場では殊更これ等の科學的研究結果をその經營に利用することが出來ない。それ等はまた研究室がないために遭遇した難問題を自分で解決出來ない状態にある。工業部ではこんな時にその工場の缺陷の研究や相談を受けた。この活動は屢々、實際經營の視察を行ふことに依つて工業部と云ふものに絶對必要な實際問題との接觸を保つことが出來たのである。

W. Eitel.

11. カイザー・ウィルヘルム石炭研究所 (ミュールハイム・ルール)

本研究所に課せられた研究問題は1912年に研究所が設立される以前に既に Emil Fischer が先見の明を以て明確に特徴づけてゐた。本研究所の業績を回顧するに従つてはつきりと分ることは、彼は時日が立つと共に益々重要性を加へる問題を取り上げたばかりでなく、その工業的解決への方向を個々の場合について驚くべき確實さを以て指摘したことであつた。彼の個性はこの研究所の業績の上にも看過出來ぬ程よく現はれ、彼は化學の他の部門に於ける經驗を石炭研究の方面にも豊富に役立て得ることを知つて居た。そして科學のこの豊饒なる處女地開拓に最初の一鎚を入れたのであつた。其後 Franz Fischer が選ばれて本研究所の所長となり、爾來多數の協力者と共になした研究結果を「石炭の知見に關する論文集」十一巻にまとめた。以下簡単にこれを概観して見よう。

本研究所の事業開始と共に Franz Fischer が直ちに取り上げた問題は石炭研究の核心的問題、即ち石炭の構造といふのであつた。Schrader と協同して行つた弱アルカリ性溶媒中の空氣による石炭の加壓酸化の研究は、この點に就て早くも豫期以上の解明をもたらし、且つ現代及び化石時代の石炭原料に就て同様な方法を以てする一聯の重要にして貴重な研究を促進せしめた。その結果、石炭、褐炭、泥炭、天然フミン酸及びリグニン等の酸化生成物の中ではベンゾール核カルボン酸が重要な位置を占めることが明にされた。そして纖維素は之等の物質とは全く異なり、石炭の母體としてはリグニンに比し第二義的の役割しか持たぬといふ、從來の考へとは全く反對の結論に達した。石炭生成に關するこの Franz Fischer 及び Schrader のリグニン説は、化學的方法によつて石炭から纖維素類似の物質を再生し得るといふ夢を完全に破つたばかりでなく、本研究所の内外に、活潑な論議と多くの研究を促したのであつた。リグニン説を衛る爲の論争の間に、石炭の生成は生物學的分解作用に始まるといふ考へが確立されたと言つてもよからう。即ち纖維素はこの際に著しく分解を受けるが、リグニンは環狀構造をなしてゐる爲に生物學的に抵抗力の大なる構成部分として残留し、このリグニンから眞の石炭生成原料たるフミン酸が生成されたのである。近年に至つて本研究所生物學部に於ける Franz Fischer と Lieske との協同研究や、有機化學方面に於ける Fuchs 其他多くの人々との協同研究は幾多の新しい成果をつけ加へることができた。例へば從來化石木といはれてゐた亞炭は顯微鏡的細部に於てはすべて木材の構造を保持してゐるけれども、纖維素を全く含まぬことが明にされた。又これに關聯した研究の對象としては植物構成部分が炭化する際の化學的變化や、菌類や細菌類の生命活動による木材の分解や、石炭分類の爲の一聯の新分析法の考案などがあつた。鹽酸メチルグリコールによる Fuchs のリグニン定量法などは特筆すべきであらう。また褐炭の鹽

基交換反応に関する実験は褐炭の酸性特質を証明すると同時に、所謂褐炭フミンは恰も眞の酸の如き性質を示すことを証明した。之等の研究は褐炭の化学構造、特にそのフムス炭の部分の化学的構造への深い洞察をもたらしたばかりでなく、Franz Fischer と Th. Bahr の多くの実験結果を基礎とする知見は、天然の褐炭層中では行はれる或る種の變化の過程と關聯した意味をもつてゐる。天然褐炭層中ではアルカリ鹽水溶液の作用による水溶性石炭の生成は地質學的變動によつて決定せられるのである。褐炭と石炭とが關聯してゐることの證據としてアルカリ可溶の石炭フミンを硝酸で酸化することによつて與へられる。即ちこの際に石炭フミンは褐炭フミンと非常に類似した物質に變化してゆくのである。

Franz Fischer, K. Peters 及びその協同研究者達の物理化學的研究を基礎として最近、石炭の構造の開拓路が組織的に指示された。石炭は機械的に直徑 1μ 程度の微粉とすれば、通常の意味の粉炭に比し遙に化學的抵抗が減じて來ることが分つた。この研究の出発點は石炭に吸藏されてゐる氣體は褐炭に於けるよりも遙に強く結合されてゐて、この吸藏氣體を短時間に完全に放出せしめるには μ 程度迄粉碎する必要があるといふ實驗的觀察であつた。この事實からして實驗室に於ける炭層氣體の定量分析法が發達して來たし、また炭層中の氣體爆發の危險や採炭法に關する判斷などが指示されるに至つた。無煙炭や劣質炭などには従前は極く少量のメタンしか含まれてゐないと思はれて居たが、實は特に多量の氣體が吸藏されてゐることが分つて來て、そしてこの炭層氣體の量と炭層の年代との間には明白な或る關係が成立することが分つた。石炭は氣體を通過せしめ難いといふ事實から溶劑に對しても抵抗力が強いことが了解せられる。ベンゾールを用ひて石炭から多量のピチューメンを溶かし出す爲に Franz Fischer と Glud とは 20 年前に加壓抽出法を採用した。この法によつてベンゾールや液化亞硫酸などの低沸點の溶劑を以て高温に於て抽出出来るのである。ピチューメンは石油エーテルに可溶の液狀の部分と石油エーテルに難溶の固體の部分に分離することが出来る。Broche と Strauch とは石炭がコークス化する際の粘結性と膨脹性がこのピチューメンの性質によつて規定せられることを明にした。石炭を直徑 μ 程度の微粉とすれば同量の同一溶劑を用ひ常溫常壓に於ても、高温高壓に於けると同じ様に抽出できる。そしてこの抽出の過程を詳細に検討することによつて、石炭の物理的構造は褐炭とは根本的に異なることが分つて來た。褐炭の場合はその溶解度は粉末度によつて殆ど影響されないのである。Fischer 及び Schneider は Tropsch によつて構造を明にせられたモンタン蠟と典型的な樹脂とを褐炭から抽出した。石炭の構造への探求は種々の酸化分解法によつて大いに促進され、その結果、褐炭は全く可溶性の物質に變化してゆくことが分つて來た。然るにこれは石炭の場合には可なり物質の損失を伴はずしては中々行はれ難い。然しこれも注意して水素添加すれば可能となるのである。Franz Fischer, Peters 及び Cremer によれば、生成年代の古い石炭も μ 程度の微粉とし、これをベンゾールに懸濁し、分解點以下の温度で加壓水素添加すれば、ベンゾール可溶の、しかも天然の石炭ピチュー

メンと全く同一の性質を有する物質に變化せしめることが出来る。この擬ピチューメンは通常の石炭抽出物と同様に酸化によつてアルカリ可溶のフミン酸となるから、この様にして石炭の基礎的構造を變化せしめることなしにこれを化學的に處理することが出来るのである。

現代の植物原料の生物學的分解の研究に關聯し、また褐炭は或る條件の下では糸狀菌の良き培養基となるといふ Fischer 及び Fuchs の觀察に關聯して、Franz Fischer は石炭の肥料としての作用を研究した。Lieske 及び Winzer はその研究を更に發展せしめ一部水溶性であり、一部不溶性の著しい肥効を有する褐炭資料をつくることに成功した。本研究所の生物學部では天然石炭中に生存する微生物の研究を始め、石炭の中には坑内空氣菌とは異り、そして地下 1000 m の深さに於て 40° を超す岩石の温度で生存し得る細菌が居るといふ特に興味深い事實を觀察した。然し之等の細菌の新陳代謝が如何にして炭層中では行はれるか、また之等の細菌がメタンの含量とか炭化現象とかに關係があるかどうかといふことは明瞭でない。然し之等の事實の觀察が動機となつて Franz Fischer, Lieske, Hofmann, Winzer 等の生物學的氣體反應の研究が始められ、興味深い結果が得られたのである。彼等は一酸化炭素と水素との混合物をメタンに變化する能力のある細菌の培養基を腐泥から分離することが出来た。この事から後に至つて石炭ガスの解毒法が發達して來た。即ち石炭ガス中の一酸化炭素を完全にメタンに變化させる方法である。またこの様な生物學的方法によつて水性ガスを一酸化炭素の含まれない燈用ガスに變化させることも出来るのである。一酸化炭素は先づ觸媒によつて水蒸氣と反應して炭酸ガスとなる。この炭酸ガスを細菌の作用によつてメタンに變化させるのは一酸化炭素をメタンにするよりもずっと速に進行するのである。

本研究所のこれ迄の仕事の中で石炭から低沸點の發動機油を得ようとの問題は特に重要な位置を占めてゐて、前大戰中には何よりも先に石炭の低温乾溜實驗が行はれた。Franz Fischer は Glud と協同してドイツ産のあらゆる種類の石炭資料に就て低温乾溜に對する性質を組織的に試験した。そしてその際に工業的回轉乾溜爐の原型たる實驗實用轉爐が造られ且つ改良された。尙茲に Fischer 及び Schrader の工夫になり、一般に用ひられつゝある石炭タールの迅速定量用アルミニウム製低温乾溜器に言及しなければならぬ。また固形パラフィン、燈油、揮發油などが褐炭の低温乾溜によつて得られるのみならず、石炭からも同様にして得られることが分つた。以上を概括すれば、之等の研究によつて始めて低温乾溜の科學的基礎が與へられたと言つて宜しい。低温タールに含まれるナフタリンの量はコークス製造の際のタールとは異り極めて少い。然しこの低温タールを再び高温に熱すれば芳香族高温タールが得られる。低沸點生成物の收量を増す爲に Franz Fischer は Schneider, Schrader 等と共に、褐炭及び石炭の低温タールの分解蒸溜を試みた。また Glud と Schrader はタールに含まれるフェノール類を炭化水素に變化する實驗をなし、錫と硫黄を含む鐵製の反應管の中では 750° に於てその反應が滑らかに進行することを認めた。其後 Franz Fischer の指導の下に Th. Bahr 及び Petrick

は種々の觸媒を用ひてこの反応を行ひ、タールに含まれるフェノール類はモリブデン觸媒によつて既に320°に於て常壓の下で炭化水素に還元され、また高壓の下ではヒドロ芳香族化合物も亦得られることを明にした。また Fischer, Bahr, Wiedeking 等は觸媒を用ひてフェノール類とアンモニアとを反応せしめ、よき收量を以てアニリン及び共同族體を得た。Th. Bahr はフェノール類を電氣化學的に還元する實驗をなし、發動機燃料として望ましいベンゾールは得られなかつたけれども、ヒドロ芳香族アルコールが得られることを明にした。

この低温乾溜の問題が純化學的方面から解明された時に、なほ二つの未解決の課題があつた。一つは純然たる技術的問題、即ち工業的規模に適する低温乾溜爐の構造で、これは本研究の研究所の研究の範囲外のものである。今一つは半成コークスの品質の改良と、この半成コークスの適当な用途の開拓である。Franz Fischer はこの問題を種々の方面から研究を進めて行つた。例へば Broche, Pranschke, Sustmann 等と共に、非粘結性石炭からでも、若しそれから得られる低温タールの適当量を混じておけば堅牢な半成コークスが得られることを示した。また Fischer, Bahr, Sustmann 等の實驗によれば、耐壓反應爐を用ひ加壓の下で低温乾溜を行へば、非粘結性石炭からでも、また褐炭からさへも、粘結性の、光澤ある半成コークスが得られるのである。つまりかくして加壓によつて乾溜生成物中に存在する粘結成分の逸出を防ぐことが出来たのである。この現象はコークス化現象を理解する上に重要であつた。特に最近この半成コークスを小型交通機關用發動機に使用することが注目せられる様になつた。Sustmann の確認する所によれば壓搾褐炭の低温乾溜の條件を厳密に規定することにより、木炭の代りに自動車用發動機に用ひ得る堅い半成コークス製煉炭を作ることが出来る。發生爐ガスによつて自動車を駆動することは、それ丈でも燃料費の節約となり、且つ勿論そのガスが廉價である程費用の節減となるのであつて、最近 Franz Fischer や, Dehn や特に Seberich などによつて製作された新型の發動機は褐炭製煉炭や、タールを含みぬガスを發生する劣質炭などを用ひる様に出来てゐる。かくして二臺の荷物自動車は數ヶ月の試験運行に非常な好結果を興へた。殊にその運行費用は揮發油を用ひる時の五分の一以下であつた。

石炭から出發して高温と水素の高壓の下で液體の發動機燃料を得ようとの考へは前に述べた通り既に1912年 Emil Fischer が發表したのであつた。然し本研究に於つても、またルール石炭株式會社に於つても、この高壓水素添加法の實施は既に他社の手にあつた特許によつて妨げられてゐた。そこで Franz Fischer はこれと無關係な新しい方法の探求に特に熱心に取り掛つたのである。彼は Schrader や Frey 等と協同して、種々の石炭に就てその水素添加の容易さの比較をし、廣範圍にわたる實驗を行つた。そして高壓水素添加に必要な水素の代用物質を探求したのであるが、問題の解決は全く異なる方面に見出された。即ち氣相に於ける液體炭化水素合成法である。

この研究は爾來十年ばかり ミュールハイムの本研究所に於ける研究題目の重要な部分を占め

てゐたのである。

加壓下に於て一酸化炭素から蟻酸鹽を得る研究、それからこの蟻酸鹽の熱分解によつて液體燃料を得る研究から出發して、Franz Fischer 及び Tropsch は高壓合成法によつて、アルカリと鐵との混合物を觸媒とし水性ガスを原料として、種々の高級アルコール、炭化水素、ケトン、酸、エステル等の混合物を得ることに成功した。この所謂シントール*はその儘では發動機燃料として用ひることは出来ないけれども、加壓の下に加熱することにより簡単に炭化水素の混合物に變ずることが出来た。シントール合成用觸媒の性質を組織的に探求し、またニッケル觸媒を用ひ一酸化炭素からメタンを得る、あのよく知られたサバチエ・サンドランの經驗を参考にし、反應時の壓を計畫的に次第に低下せしめ、Franz Fischer と Tropsch の二人は遂に水性ガスから、觸媒を用ひて常壓に於てメタン以外的高级炭化水素類を合成することに成功したのである。九年間の不撓不屈の研究の後、Franz Fischer は多數の協同研究者——その中には Tropsch の他に K. Meyer, O. Roelen, H. Koch 等を特に数えねばならぬが——と共に新しい工業的揮發油合成法を完成した。この法は既に大規模な試験工場に於て試験済みであり、やがて國家經濟上重要な役割を演ずるに違ひないのである。

この揮發油合成法の完成迄には實に種々の困難を乗り越えねばならなかつた。こゝではその中の主なるもの三つ丈に就て述べよう。第一に觸媒の問題、次に原料ガスの發生とその精製、第三に非常な發熱を伴ふこの反應の反應熱の放散法である。觸媒に就ては種々の金屬、金屬酸化物、種々の方法で得られる多くの助觸媒や擔體等の數千にある混合物に就て、反應ガスの組成、流速、反應温度等の反應條件を種々に變へて、時には數ヶ月に亙る連続實驗を行つて見た。かくして次第に最適温度を200°以下に下げることができた。また充分な堅さをもち磨耗し難い、粒狀の、容易に還元し得、且つ容易に再生し得て工業操作にも應じ得る様な多成分系觸媒を作ることが出来た。初の間は鐵-銅-アルカリ系の混合觸媒を用ひたが、後には基本觸媒として専らコバルトを用ひ、その助觸媒としては酸化トリウム、酸化マンガン等が特に用ひられた。其後ニッケル觸媒も、一酸化炭素からメタンを生成せしめる程の強力な還元作用を示す温度以下に於ては、これまた適當なことが證明せられた。またニッケルと珪素との混合物を電氣爐で熔解した後、珪素の粉をアルカリで溶かし出して得られる様な所謂合金骨格の觸媒も亦揮發油合成にとつて有効な單一觸媒であることが分つた。この反應の理論は中間生成物たる種々の金屬炭化物の研究によつて實驗的基礎が興へられた。有効なる觸媒はみな毒物に對しては甚だ敏感であるから原料ガスから注意して硫黄を除去する必要があることが分つた。多數の實驗の結果この問題も完全に解決せられた。即ち最も除去し難い有機硫黄化合物は觸媒を用ひて先づ硫化水素に變じ、次に之を吸収法によつて除去するのである。原料ガスとしては最初は水性ガスが用ひられたが、其後一酸化炭素一容と水素二容との混合ガスが更に適當であることが分つ

* Synthol

た。水素に富むガスを得一法としては、コークス爐ガスを水蒸氣と混じ、800°に於て觸媒を用ひて分解せしめ、この時得られるガスを適量の水蒸氣と混すれば一酸化炭素と水素とが所要の割合に混じたものが得られる。この揮發油合成用原料ガスの製造に関しては Franz Fischer は Pichler と協同して廣範圍にわたつて研究をしたが、こゝでは空氣や酸素を用ひメタンの不完全燃焼による方法を言及するに止めて置かう。

本研究の實驗裝置を用ひて Franz Fischer, Tropsch 及び Roelen 等の手によつてこの揮發油合成法を半工業的規模に移して見た結果、反應熱を完全に處理放散し得る様な合成爐の建設といふことが問題になつて來た。一酸化炭素の接觸的還元、即ち水素添加によつて高級炭化水素を得る反應は非常な發熱反應であつて、充分保温しておけば反應熱で反應ガスを約 1000°に熱することが出来るのである。然るにこの合成法に於て最大の收量を得んとすれば反應溫度を 200°邊に保たねばならない。そして反應の全過程を順調に進行させる爲には反應溫度を殆ど變化させてはならぬのである。溫度が低すぎると反應速度が小となり、溫度が高すぎると氣體生成物の發生が促され、逆に液體の生成量が減少し、遂には殆どメタンのみが生成されるばかりでなく觸媒の表面には炭素が沈積してその活性を著しく減退せしめる。

以上簡単に述べた丈でも、基礎的實驗の觀察を今日の Franz Fischer-Tropsch の揮發油合成法に見る様な工業的操作に移す爲には、このたつた一つの問題に就ても、どれ程の努力がなされたか分るであらう。

かくして合成せられた製品の分析及びその適当な利用法の考究はまた別の課題である。生成物たるガゾール* 揮發油、重油、固形パラフィン等は精製しなくとも直ちに利用出来る。この法によつて得られる合成石油コガジン** (コークス、ガス、ガソリンといふ順序を経る生成過程によつてかく名付けられた) の組成は Tropsch 及び Koch によつて研究された。その研究によれば主成分は直鎖の脂肪族炭化水素であつて觸媒の種類異なるに従つて、或ひは飽和炭化水素が主となり、或ひは不飽和炭化水素が主となり、或ひは低級のもの、或ひは高級のものが主となつて來る。高沸點の生成物中には作業時間の長びくにつれて觸媒表面に沈着して來るものがあり、その中からは融點 100°以上の從來未知の高級固形パラフィンが單離せられた。Franz Fischer, Koch, Horn 及び Seberich 等の實驗によればコガジンを發動機燃料として用うる際に、若し四エチル鉛の様なアンチノック劑を添加すれば本來は小なるそのアンチノック性も増大され良好な結果が得られる。

潤滑油たる性状を有す生成物はこの合成法によつては一次的には生成されない。然し Franz Fischer が Koch と共に發表した所によれば、種々の方法によつて良質の潤滑油が容易にコガ

* Gasol. Franz Fischer の合成法によつて得られる石油の最低沸點部で活性炭に吸着せしめ回收せられる部分といふ(譯者)。

** Kogasin

ジンの高沸點部から得られる。こゝには現在熱心に研究され、且つ將來多くの好結果が望み得られる仕事に就いて述べたのみで止める。

この揮發油合成法では特に必要な低沸點部のみを任意に得るわけには行かないから、最近に於てはこの法で得られる石油の高沸點部を分解蒸溜法にかけて揮發油に変化せしめ得るや否やが實驗的に考究される様になつた。

解媒を用ひて一酸化炭素を液狀生成物に変化せしめる際に、石炭利用に關する研究と關聯して、ガスに就て、就中メタンに就て非常な注意が拂はれた。何故ならばメタンはコークス製造の際にコークス爐ガス中に約 25%も含まれ、安價に入手出来るからである。これに就ては先づ第一に Franz Fischer と Pichler のベンゾール合成に言及せねばならぬ。メタンを 1000°邊に於て數分の一秒程度の短時間、しかも正確に一定にされた時間加熱することによりその一部をベンゾールに変化せしめることが出来るのである。溫度を更に高くし且つガスの流速を更に大にすればベンゾールの生成は減小し主としてアセチレンが出來てくる。このアセチレン生成反應は減壓の下でメタン中に放電するといふ Franz Fischer と K. Peters が工夫した方法にうまく利用せられ、コークス爐ガスの様な稀薄なメタンの利用に應用せられる。この様な工業用ガスの熱分解法又は電氣的方法による利用法は多くの研究の對象となつた。そして工業的問題としてのみならず理論的方面からも深く研究せられた。

この様にメタンから簡単にアセチレンが得られるから、觸媒反應によつてアセチレンから揮發油又はベンゾールを得ようとの研究が促され、反應に使用せられたるアンチレンの 70%に達する液狀生成物が得られる様になつた。

直接に石炭に關する問題や石炭液化に關する問題以外 Franz Fischer に行つた多くの研究の中で特に一般の興味を引くものを最後に述べよう。Dehn 及び Sustmann と協同して多成分系の應用によつて金屬酸化物の耐熱性を高めることが出來たのはその一である。また褐炭の様なリグニンを含む物質の利用法として Franz Fischer, Horn 及び Küster はフェノール類とカップリングせしめ、次に壓搾して、強度の大きな日用品用合成樹脂を安價に得ることができた。

本報告でカイザー・ウィルヘルム石炭研究所の科學的業績に就て述べたが、それは最も重要なものに就てのみなされたに過ぎなかつた。上に述べた仕事の重要な多くの細目や、個々の研究や、Franz Fischer と共にこれ等の研究をなした多くの協力者の名などは與へられた紙面に限りがあり割愛せざるを得なかつた。Franz Fischer は始めから本研究所の報告を一つにまとめる様に注意してゐた。こゝに再び石炭の知見に關する論文集 *Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle* に言及せねばならない。この論文集にはミュールハイムに於ける本

(1) Berlin, W 35, Schöneberger Ufer 12a, Bornträger 兄弟商會出版。

研究所の科学的業績の発展が缺く所なく報告せられてゐるのである。

要するに石炭研究上の多くの問題は本研究所の仕事によつて解決せられたといつてよい。Franz Fischer 及びその協力者達の仕事によつて揮発油合成が大工業にまで発展した事実と共に、本研究所の設立以來吾々がドイツに於て豊富に入手し得る唯一の地下資源たる石炭の利用法に關する數多くの道が開拓せられた事情も高く評價せらねばならぬ。

Kurt Peters.

12. カイザー・ウィルヘルム協會シュレージエン 石炭研究所(プレスラウ)

シュレージエン石炭研究所は創立以來十八年の間石炭の化學及びその乾溜生成物の解明、石炭利用法の改善、石炭中に含まれたる貴重なる物質の新しい抽出法などに關する問題を取り上げて來た。

本研究所の最初の研究の一つは石炭殊にシュレージエン炭を一つの化學的物質として認識しようとの企であつた。この目的の爲にオーバシュレージエン炭をピリジンで抽出して見た。この非常に困難な問題に當面して、石炭を抽出して非常に多數の單一の物質を遊離し、その構造を明にしたのは大なる進歩といはねばならない。最近に於いては軟化の状態で石炭を抽出し、その70%迄は抽出し得るに至つた。この抽出物から灰分のない、固形の、特殊の目的に特に價値ある安價な燃料が得られる。

石炭やコークスの中に含まれる硫黄の、燃焼の際に於ける分配は學問的にも工業的にも興味ある問題であるが、その研究もこゝでなされた。そして個々の硫黄化合物の動作、灰分の鹽基性の影響、石灰及びマグネシアの含量の影響、豫めコークス化する時の影響などが明になつた。

シュレージエン炭採掘に當つて多量の粉炭が出来る。本研究所はこの粉炭の利用法を研究し、數年の努力の結果、粉炭を粘結剤なしに加熱壓搾して成形することに成功し、これによつて同時に粉炭選別の問題をも殆ど解決したのであつた。數年前この實驗室の研究を工業的規模にうつした。然し工業的操作には尙本研究所の協同研究によらなければ除ききれない幾多の困難があり、恐らく今後も引つゞきその助力を必要とするであらう。

粉炭を粘結剤なしに壓搾成形する爲には石炭が或る可塑性状態にあり得る軟化温度の範圍で行はねばならない。加熱の際の石炭の軟化を顯微鏡で觀察することによつて軟化現象の定量的試験法が發達し、これをコークス爐内の特に重要な問題たる石炭の熔融性の決定に利用することができた。コークス工場の要求に答へる爲に、コークスを改良し、また實驗的規模で石炭のコークス化に對する適、不適を決定する爲の多くの仕事が行なされた。例へば出来る丈簡單に且つ正確に石炭の粘結性成分を調べる爲に選礦工學的のまた岩石學的一聯の研究が行なされた。オ

ーバーシュレージエン及びニーダーシュレージエンの炭層から試験片をとり、それを研磨してその粘結性成分を調べた。そしてコークス製造用にはあまり適當でなかつたシュレージエンの石炭から冶金用コークスの製造に成功したばかりでなく、運搬しうる、そして鑛石精錬に用ひ得る半成コークスの製造にも成功した。また近年は失業救済の配慮によつて本研究所に働くことになつた多數の人々の手によつて、非常に長時間を要する岩石學的研究やその他の研究が行なされた。

石炭の生成に際し重合の現象が重要な役割を演ずることは既に幾重にも指摘せられた所である。本研究所の仕事に於ても重合現象の研究が一つの大きな部門となつた。石炭の場合にはこの現象は非常に複雑であるから、先づ最初に構造の簡單な物質に就いて研究が行はれた。即ち先づムコン酸エステルや、デヒドロベンゾールなどの重合物、次にシクロヘキセンや、シクロペンテンや、シクロペンタジエン等の重合物が研究された。この様に始めは學問的基礎の上になされた仕事も後には、粗製ベンゾール中に含まれる不純物を酸化や重合などの作用によつて除去してこれを精製する新しい方法に迄發展した。不純ベンゾールを常壓又は加壓の下に空氣を吹き込み乍ら短時間熱すれば不飽和の不純物は重合又は縮合され、二硫化炭素や青酸などは分解されるから共に除くことが出来る。然し不飽和化合物の中でチオフェン類だけは非常に侵され難く光にも熱にも安定で樹脂化することはない。

水、金屬、酸若しくはアリカリの存在に於ては重合の様子はずつと變つて來る。重合殘渣の一部は液體として得られるけれども、他は中性の、利用價値のあるピッチとなる。この法によれば洗滌損失は約4-6%減少し得る。これは經濟的に見ればドイツが入手し得る發動機用ベンゾールの著しい増加量に略々等しい。ベンゾール精製法の分野にはこの他に弗化水素酸其他の重合劑を用ひる方法が導入された。

弗化硼素を觸媒とし、エチレン及びその同族體を重合せしめて潤滑油や變壓器油などの粘度大なる油を得ることが出来た。之等の油の品質は最良のアメリカ製品に匹敵し、驚くべき程の高度の耐電壓性を有する。弗化硼素の性質を更に研究してゆくにつれてこの物質並びに他のハロゲン化硼素はあらゆるフリーデル・クラフツ反應の觸媒として用ひ得ることが分つて來た。そしてそれ以來弗化硼素を用ひてナフタリン、ナフタリン誘導體並びに一般にタール油などをオレフィンで以てアルキル化して高粘度の油が得られる様になつた。

弗化硼素を觸媒に用ひることによつて、あらゆる氣狀及び液狀のオレフィン類、殊にその同族體よりも特に重合し難いエチレンを他の炭化水素と縮合せしめ O-又は C-アルキル化フェノール類又は其混合物が得られる様になつた。

外國産の石油をドイツ産のもので代用しようとして、發動機石油の分野に於て本研究所で行なされた努力は二つの主なる方向にそゝがれた。第一に石炭乾溜の際のベンゾールの收量を増加せしめること、第二に輸入される輕油の代りに主として國産の石炭タール油を販賣することであつた。既に述べた通り第一の目的の爲に新しいベンゾール洗滌法によつて發動機用ベンゾー

ルを約 4—6 % 増加せしめることが出来た。第二の目的は發動機製作の方面からも考究し得るものであるが、本研究はこれを化學的に解決しようと試みた。石炭ター油をディーゼル機関に使用する際の主たる缺點は軽油や褐炭ター油に比し点火し難いことである。そこで先づ第一に研究されたのは良質のディーゼル油と石炭ター油に就て、發火時の温度、壓、所要時間等の比較であり、次に石炭ター油に少量の適當なる物質を添加してその發火點をディーゼル油と同程度に低下せしめようといふ事にあつた。その爲にはディーゼル機関内の發火に出来る丈同一なる状態の發火試験法が案出されねばならなかつた。次にニトロ化炭化水素や鐵カーボニル等の 2—3 % の添加によつてター油の發火性を改善しめる物質の組織的研究がなされた。この様にして改良された石炭ター油を用ひ發動機製作所の試験臺でディーゼル機関を運轉して見たところ、發火の遅れが大き過ぎて、起動も空運轉も不可能なことが分つた。そして四分の一荷重乃至全荷重の際に始めてこの加工石炭ター油が圓滑に燃焼してゆくことが分つた。高速度ディーゼル機関を用ひても同様な結果が得られた。ター油の改良は明に注目に値するけれども最低荷重に於ける運轉には未だ不充分であつた。純粋な軽油に石炭ター油を混入して軽油の一部をこれによつて代用しようとの試験は、長時間運轉してゐる間には混合の際の沈降物の爲に燃焼導管が閉鎖されるといふ困難に突當つた。このアスファルト質の析出を防ぐ簡単な方法が発見され、かくして静止ディーゼル機関にも、また燃料に對して特に嚴格な要求をもつところの壓縮機なしの高速ディーゼル機関にも、如何なる條件の下でも完全に使用出来る軽油とター油の混合油が作られた。

揮發油發動機を使用する際に燃料たる炭化水素の構造とそのアンチノック性との關係はプレスラウ工業大學の液體燃料實驗室と本研究とが協同して熱心に考究した。この研究を完成する爲の根本條件は多數の純粋な炭化水素を使用することであつて、本研究ではこれ等を合成することとし、またその發動機試験はプレスラウ工業大學の燃料實驗室で行ふこととした。そしてその仕事は甚だ興味ある結果を興へた。即ち之等の炭化水素を含む揮發油の發動機用燃料としての適、不適を決定する爲の據り所が得られたのである。

石炭の水素添加によつて燈油を得んとする試みの方面には本研究の仕事は比較的少ない。石炭液化の問題は Bergius に依て原理的には解決されてゐると考へてよろしい。そしてベルギウス法が尙盛に考究されてゐた時に既にさうと分つてゐた。この方法の適否の判斷はシュレージの水素添加に關する一聯の實驗の結果に基づくのである。液化石炭の殘渣からは油が抽出され、エン炭またベルギウス法の化學機構は純粋な有機化合物の高壓水素添加の研究によつて大なる貢獻が興へられた。ピッチの性質を理解する爲に行はれた一聯の研究に於いては、これを觸媒なしに水素添加をやつて見た。そして今日に於ては原料ピッチの 35 % が燈油に變へられるのである。また不飽和炭化水素の重合實驗の基本的觸媒たるハロゲン化硼素は高温に於ては炭化水素の熱分解を促進する作用あることが分つた。

メタンを熱分解によつてアセチレンに變へる實驗——このアセチレンを芳香族炭化水素にすることも本研究所で研究されてゐた——は最近まで延期されてゐた。この目的の爲に建設された新しい燃焼装置によつて實用に供し得る程度にメタンのアセチレンへの變成に成功した。このメタンの變成を炭素末の沈積なしに行ふことが工業的には重要な問題なのである。

本研究所に於けるター油に關する方面の仕事は道路舗装用としてのター油の用途を開拓しようとの希望を以てなされたのである。舗道用ター油の所謂遊離炭素、ター油乳劑、冷却ター油等に就ての研究が進められ、本研究試製の變成ター油の適否の限界は、舗道用ター油の要求に出来る丈近い條件の下に實驗室的試験法によつて調べられた。そして舗道用アスファルトの代用となし得るアスファルト類似の安價な物質を作ることが出来た。

ピッチの方面に於ては、その中に含まれる化學的成分を確認し、ター油の利用と同じ様に之等の化學的成分を工業的に利用する爲に力がそゝがれた。ピッチを抽出し、その抽出物を注意して超減壓の下で蒸溜することによつて一聯の化合物が遊離された。その中でビレン及びクリセンを多量に含む溜分は特に興味あるものである。然し、遺憾乍ら本研究所の設備には限りがあり、之等の研究を續行することは出来なかつた。

コークス工場及び特に褐炭低温乾工場で多量に生成せられるフェノール類は常に化學者の興味を引いてゐた。石炭酸及びクレゾール類は既に多量に工業的利用の途が開かれてゐるから、もつと高級のフェノール類から工業的に利用價值ある製品を得ようとの努力がなされた。この爲に本研究所に於いてはフェノールに關する仕事が甚だ多いのである。種々の石炭から種々の條件の下で如何なる種類のフェノール類が得られるかを確定せられ、またフェノール鹽類の水溶液の熱に對する態度や熔融石炭酸ナトリウムに關する研究が行はれた。乾溜ター油・フェノール類からの石炭酸、クレゾール類、芳香族炭化水素等の製法が研究され、石炭ター油や褐炭ター油から液状アンモニアを用ひて安價にフェノール類を得ることが出来る様になつた。

石炭やその乾溜生成物に關する仕事の他にそれとは少しかけ離れた研究もなされた。それは然し石炭の仕事に關して發せられた疑問に發足したものである。メジチル・オキシド及びフロンのエノール型への轉移に關する研究、本研究所に於て最初に作ることに出来たジヒドロベンゾールの酸化に關する研究、 β -ナフトール及びレゾルシンの熱分解に關する研究などを擧げておかう。

遺憾乍ら近年は本研究所の經濟的惡條件の爲に完結出来なかつた仕事が澤山ある。ここでは何よりも先づ流動石炭、一群の新しい凝固點低下劑、石炭の加壓燃焼等に關する仕事をあげておかう。本研究所の科學的研究をなしてゐる人達が工場に移つて行つた爲にやりかけの仕事が未完成のまゝ中斷されたものもあるし、また問題のはつきりした解答を得る迄には更に三ヶ月又は半年の間仕事をつまげなければならぬ状態で満足しなければならぬ仕事もある。

W. Tietze.

13. カイザー・ウィルヘルム皮革研究所(ドレスデン)

本研究所が設立せられて以来 13年間になされた學問的研究及び工業的研究の結果を、多くの専門雑誌や「カイザー・ウィルヘルム皮革研究所論文集⁽¹⁾」等に発表せられた論文の数を基として顧みる時はその發展の状態が一見して分るであらう。學問的研究發表の数は全體としてあまり變化がなく、近年は特別の事情から一時的に稍減少した出版が、最近に到つて純工業的問題に於て益々盛になり、1922—24年には工業的内容を主とする論文の發表数は全體の3%に過ぎなかつたのが、1930年から今日に至る短期間に50%にも増加した。

卷 数 年	論 文 の 發 表 数			工業的内容を有するもの割合
	學問的内容のもの	工業的内容のもの	計	
I 1922/24	29	1	30	3
II 1925/26	30	4	34	12
III 1927/29	32	16	48	33
IV 1930/32	38	38	76	50
V 1933... ⁽²⁾	20	20	40	50

本研究所の研究題目は設立以来非常に變化して來たのは事實である。“創立當時の吾々の活動はかなり學問的であつた。吾々は當時の實際工業の傾向や興味に影響されることなしに、製革の一般的且つ學問的な根據を研究せねばならなかつた。それは恐らく工業大學の研究室で獨立になされた、純粹に學問的な仕事に立脚して發展し、世界中に優位を保ち得たドイツの化學工業の典型と考へられるであらう。そして製革業界に革新的進歩をもたらしたクロム鞣しも亦ドイツに於て學問的に獨立に研究された事が想起されねばならない。本研究所の創立當時には現在よりも將來に多くの考慮がめぐらされてゐたのである。本研究所の所長は工業界と協同することを禁ぜられてゐた。そして彼を誘惑から遠ざける爲に本研究所は多數の西部ドイツ大製革工場とは遙に離れた所に設立せられたのであつた。”⁽³⁾

本研究所創立當時の研究題目が時と共に變化して來たのは外部の事情の發展によつて止むを得ないことでもあつた。何となれば富裕な國家によつて保護せられた科學がその純學問的な、

(1) *Gesammelten Abhandlungen d's Kaiser Wilhelm-Instituts für Lederforschung* Julius Springer 書店 (Berlin) 出版。

(2) 第五卷は 1936 年に出版された。

(3) Bergmann, M. 1913年1月6日ドイツ皮革工業中央組合の委員會に於ける講演 *Ledertechn.* Rdsch. 74, Nr. 6 (1931)—*Ges. Abh.* IV, S. VII.

そしてあらゆる時局問題、否あらゆる工業的目的から離れた研究の贊助がゆるされるのは國家經濟の上昇期や最盛期に限られるからである。これに反して經濟的危機に際しては、科學の助けによつて呼び出される技術と、その科學の助力の實質的基礎を固むる研究所との密接不離の協力が強制されるのである。然し乍らこの様な發展は吾々の研究所に於ては内部的必要によつても亦將來せられてきた。本研究所はその學問的研究目的から出發して年月が立つと共に技術界にも發展して行つた。そして製革の分野には、没入する丈の價值のある、また技術的に見ても骨折甲斐のある、しかも研究者自身に取つても魅力に富み且つ有益な多くの問題があることを認めるに至つた。

吾々は科學と技術の協力の方向が今日の如くあらば凡そ正しいことを信ずる。今日に於てこそ研究所は、重要な時局問題の爲の仕事に駄目にされ、また國內や國外に於ける純學問的研究の進歩との聯絡を日一日と延引し、それどころか根本的な學問的・技術的問題に對する靜然し絶間なき發展を無に歸するの危険を避けなければならぬ。

上述の發展の跡に従つて本研究所に於てなされた仕事の中で先づ主として學問的な、しかも技術にふれた部門に就て述べよう。

製革業者がその仕事をなす基本は獸皮である。獸皮は殆ど全く蛋白質からなる。そして本質的には密に組み合わせられた細い強靱な眞皮の膠原質* 纖維と、量的にはそれよりも遙に少い表皮のケラチン** と毛とからなる。他の蛋白質例へば彈性纖維のエラスチン、アルブミン、グロブリン、細胞膜の燐蛋白などは實際上殆ど重要な意味をもたぬ單なる挾雜物と見做しても宜しい。之等の蛋白質の化學的構造と膠質化學的作用とを出来る丈詳しく知ることは製革現象を理解する爲には缺くべからざることである。之等の問題を根本的に究めようとする研究所にとつては蛋白質殊に膠原質及びケラチンに關する化學と物理を廣く理解する必要がある。

Emil Fischer の仕事が終わつた時、つまり本研究所が設立された頃、既に蛋白質の構造は根本的な點に於て解明せられてゐた。然し蛋白質の生理作用、化學的、膠質化學的作用、物理的作用そのものを觀察する者にとつては尙不十分な状態にあつた。合成によつてアミノ酸から組み立てられたポリペプチドは、安定であり、反應性に乏しく、天然蛋白質の性質とは本質的に甚だ異なるのである。

之等の事實は本研究所が設立せられてから間もなく M. Bergmann が Emil Fischer の弟子となり、『ペプチド類似物質の轉移』に關する一聯の研究を始めた時に何よりも先に認めたことである。1929 年迄に出た計 29 篇の論文に於て多數の注目すべき典型的檢出反應が發表せられた。それによればグリシルグリシン型のペプチドに見られる様な反應性の小さなことは決

* Kollagen, ** Keratin.

してペプチド構造に取つて一般的な特徴ではなく、時としては単にセリン又はシスチンの様な他のアミノ酸の導入によつて、または少しばかりの構造の變化や置換基の導入によつて著しく反応性が增大し、またはんの僅かばかりの條件の變化によつて多数の特有な化學變化が行はれるのである。

この様な研究が行はれてゐる間に、特に皮革工業と關係のある注目すべき二三の結果が得られた。その一はフォルムアルデヒド鞣革法を理解する爲には特に重要な、アミノ酸又はその誘導體と**フォルムアルデヒド**との化合物の研究である。また脱毛現象(Äscher及びSchwödeの研究)の機作に關して**シスチン**のペプチド及びヂクトピペラジンを重要な意味をもつ。Äscher及びSchwödeはシスチン基のS-S間の結合はアルカリの作用によつて切れるが、このアルカリ感受性はシスチン基の結合の仕方を適當に變へることによつて著しく高めることが出来ることを示した。シスチン結合は毛と表皮のケラチンに取つては特有のものであるからÄscherの試薬の反應する部分は確に特に硫黄原子間の結合であると考へられる。

アミノ酸類の反応性と結合性に就いて廣範圍に亘つて行はれた研究は他の理由からも特に重要な意味を有するものと考へられる。即ち高分子天然物と、合成によつて得られるその模造品との間に非常な差異のあることを考へると、Emil Fischerによつて確立された蛋白質のポリペプチド型構造の正しさに疑がわくばかりでなく、高分子天然物の分野に於ける古典的有機化學の原理一般の正しさにも疑が持たれ始めたのである。蛋白質は實際はポリペプチドではなく、**無水チペプチド**(ヂクトピペラジン)に近いのであつて、この比較的簡単な基本物質の會合*によつて生成せられるのであるとの考は所謂模型實驗によつて支持せられたのである。實際、セリンやグリコールの様な簡単な二種のアミノ酸を單に結合せしめ、次に若干の簡単な化學變化を行はしめることによつて、一見高分子化合物の性質を有し、簡単なペプチドとは違つてタンニン劑や色素と結合し得るヂクトピペラジン誘導體を得ることが出来た。炭水化物の分野に於いて廣範圍に亘て平行して行はれた研究によつて兩者の間に多くの類似點が見出され、それによつて上述の結論の正しさが證明されたのであつた。

然し乍ら一部は純粹化學及び酵素化學によつて、また一部はX線分析によつてもたらされた數多くの反對證據によつて、蛋白質及び高分子炭水化物の構造は最初の、特にEmil Fischerの考へに戻るの正しいことが分つてきた。即ち之等の物質はその簡単な基本體がペプチド型またはグリコシド型の結合によつて著しく長い鎖状分子を形成するのである。

之等の研究の豫想も、またその結果も新しいそして更によき、**ポリペプチド合成法**の創造をもたらした。任意の天然アミノ酸を任意の長さ順序に従つて結合せしめてポリペプチド型の系統の物質を得るといふ問題はEmil Fischerの仕事によつて決して解決されはしなかつ

* Assoziation

た。豫備的實驗によつて注目すべき新しい可能性が明にされてからM. Bergmann及びL. Zervasの所謂**カルボベンゾキシ法**の發見によつて始めて決定的な進歩がなされたのであつた。そしてそれは1882年に既にTh. Curtius⁽¹⁾によつてなされた知見、即ちアミノ酸はその遊離のアミノ基を酸基の導入によつて保護しておけば、酸鹽化物又は空水素酸の様なカップリングを行ひ得る誘導體に容易に變へ得るといふ事實に、やゝ廻り道ではあるが、原理的にはよく一致するのである。Curtiusはこの様にしてEmil Fischerよりもすつと以前に既にペプチドのベンゾイル誘導體を得てゐたのである。然し一度導入された基はペプチドを分解することなしには、多くの場合再びそれから引き離すことは出来なかつた。穩な條件で接觸的水素添加を行へば再び分離し得る石炭酸基の導入などの一見小なる技巧もこゝではその効果は決定的であつた。カルボベンゾキシ法はペプチド合成に豐な新天地を開拓し、またアルギニン、リシン、ヒスチジン、グルタミン酸、アスパラギン酸、プロリン、オキシプロリン、シスチン、チロジンなどから得られる複雑なポリペプチドの構成を確實なそして比較的容易なものとなしたのである。

構造化學の研究の特質として**合成法**と**分解法**とが協力しなければならない。周知の通り蛋白質の酸又はアルカリによる化學的分解によつては、一般にその基本アミノ酸の結合の順序と數に就いては極めて不完全な見通ししか得られないのであるが、こゝに天然に與へられたる分解試薬即ち**蛋白分解酵素**に頼ることが出来る。この酵素群に關する知見は1923年以來ミュンヘン學派によつて大なる進歩をみ、天然の蛋白質分解酵素混合物、特にペプチダーゼの分野に於て驚くべき程はつきりした特殊作用を有する個々の成分に分割することが出来た。⁽²⁾カルボベンゾキシ法によつて得られた新しい、しかも豊富な合成ポリペプチド原料は、比較的簡単なペプチドに關聯して得られた確認とペプチダーゼの特殊性に關する法則とを確め且つ深める機會を與へた。

之等の研究の中には、環状に結合せる窒素有する重要なイミノ酸即ち**プロリン**からなるペプチドに關するものがあり、この酸の酵素に對する性質が觀察せられた。⁽³⁾⁽⁴⁾その際得られた結果によれば、正常ならざる構造を有するアミノ酸の結合様式も蛋白質内には存在すること

(1) J. Prakt. Chem. 26, 167 (1882) — Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 3226 (1902).

(2) Willstätter, R.: Untersuchungen über Enzyme, Bd. 2, 1928—Waldschmidt-Leitz, E.: Die Enzyme, 1926.—Grassmann, W.: Proteolytische Enzyme des Tier- und Pflanzenreiches. Ergebnisse der Enzymforschung, Bd. 1, 1932

(3) Bergmann, M., L. Zervas, H. Schleich (und F. Leinert): Z. physiol. Chem. 212, 72(1932).—Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 1747 (1932).

(4) Grassmann, W. 及び其協力者達: Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 1307 (1929)—Z. physiol. Chem. 210, 1 (1932).

が分つた。即ち膠原質の中に多量に存在するこのプロリンも亦イミノ窒素を有する蛋白質に於てはペプチド型に結合してゐなければならぬことが分つた。これは膠原質繊維の構造の観察には注意せられねばならぬことである。

ある種のアミノ酸の膠原質分子内の結合様式に關する之等の證言は、始めは切れ切れであり、あまり重要にも見えなかつたが、**アルギニン**や**リジン**などの基礎的アミノ酸類の同じ蛋白質内の結合法に關してはもつとほつきりと斷言し得るのである。既に餘程以前に M. Siegfried⁽¹⁾ は所謂キリン* と稱せられる無定形の、然し比較的簡單にして單一な組成を有し、ゼラチンから穏な酸分解法によつて得られ、鱗タングステン酸によつて沈澱する基礎的分解生成物に就て記述してゐる。自分が O. Lang⁽²⁾ と共に數年前に行つた研究によれば、この物質はデペプチドとトリペプチドとの混合物であり、分解に際し當量のアルギニン、リジン、プロリン、及び二種のモノアミノ酸を與へるといふ以前の報告と一致する結果が得られた。この二種のペプチドの分離は P. A. Levene⁽³⁾ の實驗によつて可能となつた。グリココール、プロリン、リジンからはトリペプチドが得られ、アルギニンと一種の(又は數種の)モノアミノ酸からはデペプチド又はその混合物が得られた。そして之等の分解生成物の分子内の個々の成分の配置を決定することが出来た。キリン類はその蛋白質中に存在するアルギニン及びリジンの 50% 以上も含んでゐるから、蛋白質分子内に於けるこの二種のアミノ酸の結合様式に關する之等の結果は確定的であるといつてよろしい。

膠原質分子の構造については第三の、しかも眞に驚くべき事が分つてきた。それは製革化學の中の重要な酵素作用即ち所謂**媒染劑**に關する研究に負ふものである。毛と表皮とを取り除いた後、然し本來の糝しにかかる前に、製革業者は多くの場合短時間として極くざつと酵素、例へば脾臓酵素による分解作用を行ふ。この際生皮から少量の蛋白質が溶かし出され、皮の繊維が少しく掃除せられ、かくしてタンニン劑に作用され易い状態となる。この操作は仕上げられた革の品質に重大な意味をもつ。然し今日もなほ蛋白質が如何にして酵素の除去作用に抵抗するかはつきり分つてはゐない。こゝで粘液物質として動物界に廣く分布し、炭水化物を含む蛋白質たるムチンが考へられる。然し皮に含まれる炭水化物を研究した結果によれば皮繊維自身が、そして膠原質分子もまた炭水化物をかなり多量に含むことが分つた。しかもその炭水化物は M. Sørensen 及び Haugaard⁽⁴⁾ のあの立派な段階光度計法によつて、葡萄糖、ガラクトーゼ及び恐らく乳糖⁽⁵⁾ などから得られる二糖類なることが示された。吾々は 35000 の分子

(1) Z. physiol. Chem. 43, 46, (1904); 48, 51, (1906), 50, 163 (1906).

(2) Grassmann, W. u. O. Lang; Biochem. Z. 269, 211 (1934).

(3) J. of biol. Chem. 13, 277 (1912); 22, 425 (1915).

(4) Biochem. Z. 260, 247 (1933).

(5) Grassmann, W., H. Schleich; Biochem. Z. 277, 320 (1935).

* Kyrin.

量を有する蛋白質分子一個に對し約 1 モルの二糖類が如何なる様式で結合するかをほつきり決める爲に實驗をなしてゐる。

かくして緩徐乍らも個々の實驗結果が次々と積み重ねられつゝある。吾々は分解と合成の兩方の結果が組み合はされ、膠原質分子や膠原質繊維の構造様式をほつきり作り得る日の遠からざるを信ずる。

上記の媒染作用の研究に關聯して、吾々は蛋白分解酵素に對する膠原質繊維の作用を定量的に測定することに成功した。この研究は從來は殆ど全く行はれず、たゞあつたとしても極く不充分なものであつた。即ち皮を構成する物質は主として膠原質繊維からなるけれども、個々の繊維をとり出すことは、困難な、容易に成果を得難い課題なのである。個々の繊維の酵素的研究の爲に、吾々は約 0.1mg を秤量し、僅か數%の誤差の範圍内で酵素による分解を定量的に測定し得る方法を案出した。この研究の最も重要な結果は、無傷の繊維は酵素に侵されないけれども 64° 位に熱して收縮せしめると同時に打撃によつて繊維の構造を破壊すれば、酵素によつて分解されるといふ事實であつた⁽¹⁾。他の蛋白質についても熱によつて變質せしめる時には同様の現象が認められる。けれどもこの場合程はつきりと、しかも確實に追試し得る例は他に見られないのである。膠原質繊維の膨脹及び收縮現象に關する多くの重要な觀察は之等の研究と密接な關係を有するのである。

茲に至つて吾々の純學問的問題は製革學の根本問題と直接にふれてくるのである。それは有機化學の武器丈では解くことの出来ない問題であつて、物理學、化學、膠質化學、組織學などの最も精選された助力を必要とするのである。之等の**補助科學**——その中でも**微生物學**は製革學の場合には最も重要であるが——は吾々に取ては實に缺くべからざるものなのである。なぜならばこの困難な、しかも化學者にとつては全然不確實と感ぜられる立脚點に立つて、實に根本的な結果が得られなければならぬからである。

細菌學的な、また微生物學的な方法の應用は絶え間なき酸酵を内容とする糝しのあらゆる過程を理解する爲には重要であり、また今日では甚だ稀ではあるが糝皮工の職業病としては眞に恐るべき脾臓症の豫防の研究にも必要である。また別の方面、すなはち本研究所に於いてもすでに以前から特別な研究部門となつて居たところの、そして國家經濟的にも非常に重要な研究方面たる**生皮及び貯藏皮の損傷**に對する研究にとつても缺くべからざるものである。生獸の病氣や負傷によつて、また皮をはく際の適切ならざる處置によつて、また皮の貯藏や運搬の際の不適當な保存法によつて、ドイツの國內だけでも年々數百萬枚に達する損害がある。そこで本研究所では創立後間もなくこの問題の考究に着手し、學問的方面からも實際的方面からもその對策

(1) Grassmann, W.; Collegium 1934, 549. 及び H. Rinke と協同してなせる未發表の實驗。

を講じ、所期の結果を得たのである。生皮及び製革に起る種々の損害を組織學的に、顯微鏡的に、また細菌學的に取り扱った多數の研究の結果その原因がつきとめられた。皮の傷害の大部分は既に生獸に於いて虱や壁虱や壁蝨などの寄生虫によつて、また皮や毛の病氣によつて引き起されることが分つた。またその他に保存の悪い皮にあつては一定のはつきりした特徴ある細菌類の活動に原因することもある。この様な種々の皮の損傷を防ぐために種々の方法が考究された。ある時は農業界に於て獸類を注意深く飼育することにより廣範圍の説明を得んどの努力がなされ、またその後は現時の保存法の改良が行はれた。現にドイツ生皮利用會と協力して大規模な、年々 4000 枚に及ぶ積皮に就て **保存試験** が行はれつゝあり、また種々の保存法が比較せられ、種々の皮革鹽の添加などが吟味せられた。

之等の研究はわが國の **原料** の状態を顧る時に眞に重要な意味がある。殊に大量に輸入せられねばならない獸皮は何か他の物質を以て實用になる程度には決して代用出来ないから尙更のことである。然し**タンニン劑**の方面にあつては代用品は既に餘程前から相當の成績を得てゐる。植物性タンニン劑の最も重要な且つ最も大なる部分は現在では外國の輸入に仰がねばならぬ。また次第に重要な意味を加へつゝあるクロム製革の爲には外國のクロム鹽を輸入せねばならぬ。故にドイツの製革工業界に國產のタンニン劑を供給することを、本研究所はその創立當時から最も緊急を要する問題と考へて來たのであつた。

ドイツ製革業界で外國に頼らずに得られる物質の中では鐵とその鹽石よりも適當なものは他にあるまい。これに就ては **Khapp** は既に 70 年前にこれを用ひて生皮を革に變へうることを確認してゐる。然し昔の鐵揉し法には大きな缺點があつた。この法で得られた革は固く、脆く、中空であり、何よりも貯蔵がきかない。努力の結果、鐵揉しにされた革の性質の改善法に成功し、數年前には本皮革研究所に於いて、良質の鐵タンニン劑を作り、これを用うる揉革法を發展せしめることが出来た。今日ではこの法によつて大なる困難なしに植物性タンニン劑又はクロムタンニン劑を用ひて得られる揉し革と比較して何等遜色なき品質を有する種々の革を作ることが出来る様になつた。鐵揉し革は外觀は植物性タンニン劑で揉したものに類似し、運般にも抵抗力強くまた保存に耐へる特徴がある。故にこの鐵揉し法を更に完全に近づけるならばクロム揉法の様な發展の途をたどらせる希望がもてる。

國內原料からタンニン劑を得る第二の源泉は我國の纖維工場で無盡蔵に得られる**亞硫酸廢液**である。この廢液は揉革有効成分としてリグニン・スルホン酸を含んでゐて、わが國の揉革業界では今日植物性タンニン劑と組み合せて用ひられてゐるのである。その揉革の性質を根本的に究めること、またその揉革作用を改善してゆくことが本研究所の現在及び將來の課題である。

ドイツ國內で植物性タンニンを得る原料としては、「かし」、「えぞまつ」などあり、その他

に「やなぎ」、「はんのき」、「しらかば」、バーダンなど今迄考へられてゐたよりもずつと廣範圍に互つて問題となつて來る。栽培によつて之等の植物のタンニン劑含量を増加せしめようといふ重大な、然し恐らくは長年月を要する課題は今後カイザー・ウィルヘルム植物栽培研究所と協同してその研究が行はれるであらう。

上に述べた研究の爲に、吾々は普通の實驗室的タンニン劑分析法の結果よりもずつと進歩した、しかも實際に揉革試験を行はずとも實驗室でタンニン劑の**品質を判断し得る方法**を用ひてゐる。然し揉革試験の結果そのものは革の品質を正確に試験することによつて常に注意してゐなければならぬ。故に本研究所では革の通氣性、通水性、吸水性、耐水性耐酸性、耐貯蔵性などの判断法を考案し、改良した。革の空氣酸素に對する作用の研究は **Barcroft-Warburg** (1) の呼吸装置を用ひて組織的に行はれ、見るべき成果が得られた。この研究は革の耐貯蔵性や鐵揉し法の改良の問題などに密接な關係があるのである。

吾々は既に餘程前から行はれてゐた植物性タンニン劑の紫外線螢光試験をクロマトグラフ吸着分析法の原理に組み合わせることによつて改良し、より精密になすことが出来た (2)。かくして天然タンニン劑混合物から個々の螢光性成分を分離することが出来たが、今後の問題は種々の螢光擔體の單離とその確認である。吾々の研究は未だ初期のものであるが、こゝにタンニン劑の化學から離れて再び本來の有機化學の分野に歸へるのである。

W. Grassmann.

(1) Grassmann, W., u. F. Föhr: Collegium 1935, 379.

(2) Grassmann, W., u. O. Lang: Collegium 1935, 114, 401.

昭和十七年三月二十五日印刷

昭和十七年三月三十一日發行

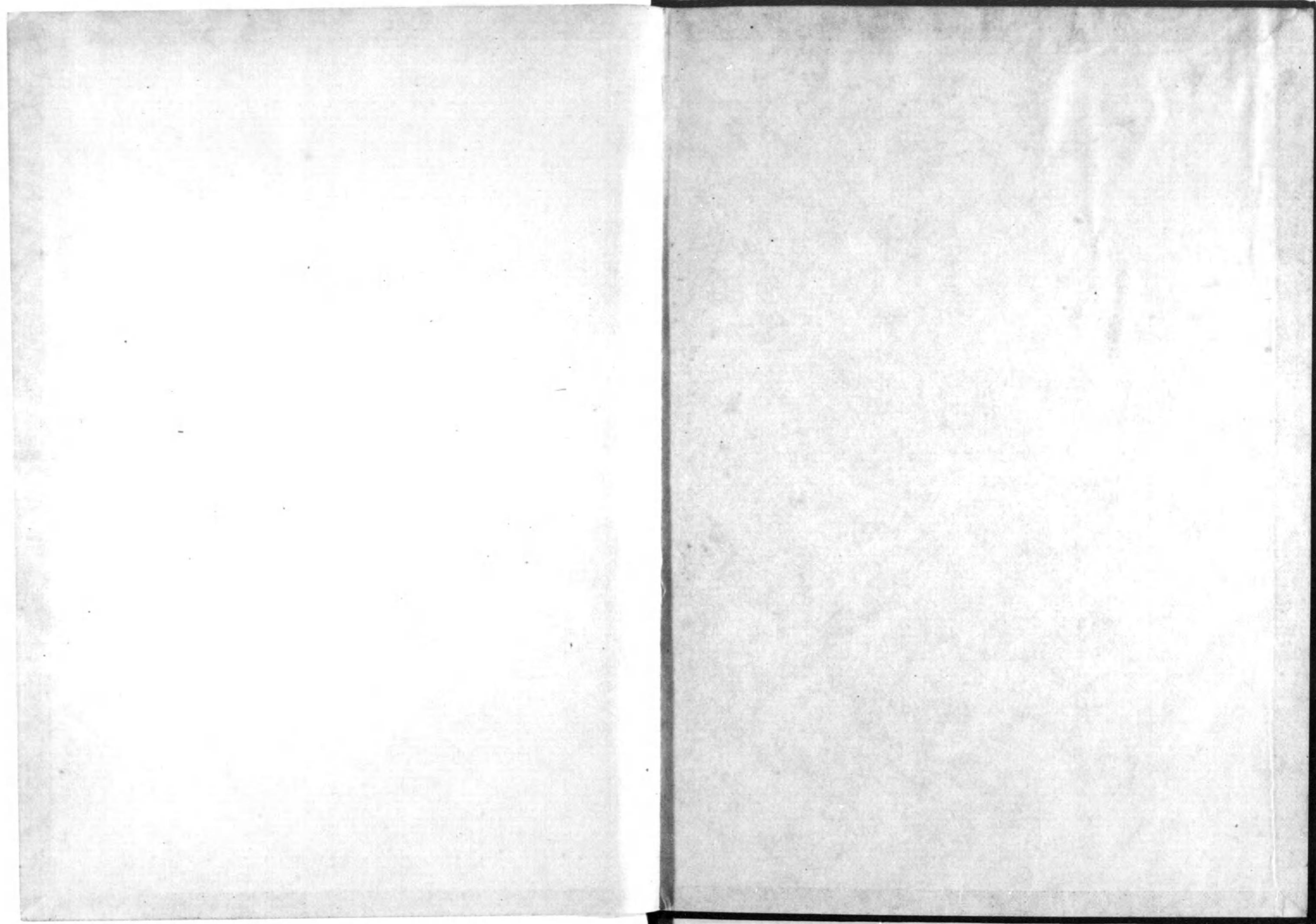
文 部 省

東京市京橋區八丁堀四丁目五番地

印刷者 (東東二四七六) 小 西 嘉 三 郎

東京市京橋區八丁堀四丁目五番地

印刷所 合名 不二印刷社



406-Ka21ウ



1200500742260

276
21

終