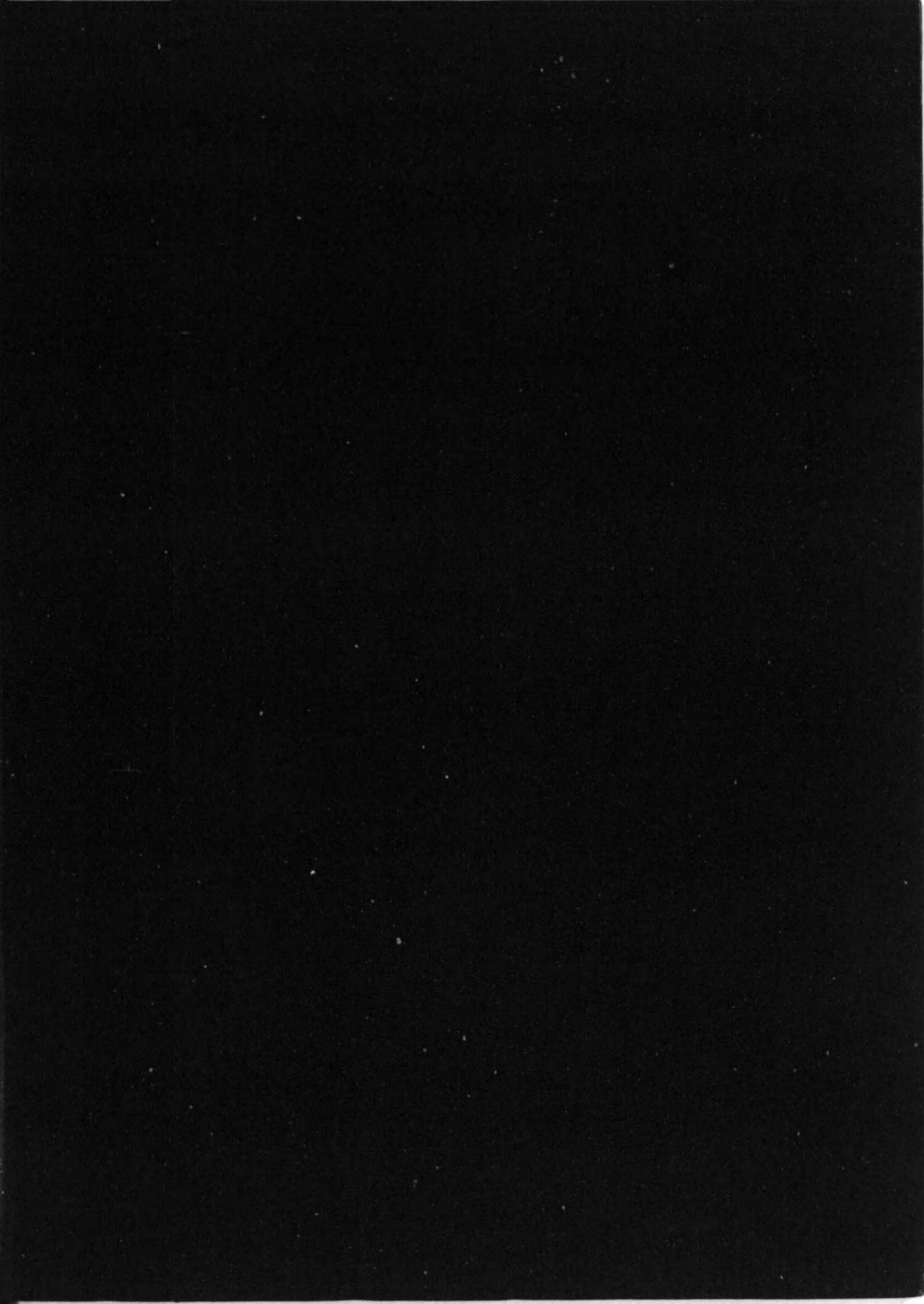




始





570  
026  
2



570  
0.26  
2

# 工業化學總論



株式會社 共立社



914

117

## 序

工業化学及び化学工業が国防國家の建設に、人類の日常生活に、現代文化の向上に大なる貢献をなしつつあることは暇々を要せぬ點である。而してこれを具体的に明かにすることはこの時局に於て極めて喫緊事であり、今後大東亞共榮圈の確立に參劃せる人士の常識としても斯る知識は必須であると信ずる。

因て本書は總ゆる方面より化学工業を觀察せんが爲に、先づ化学の歴史より説き起して化学工業を時代の推移を追ふて叙説して、20世紀の化学工業が如何なる相貌を以て吾人の眼前に展開しつつあるかを各部門別に明かにし、次で国防並に文化生活と化学工業との關係を説いて本邦の化学工業に及び、最後に化学工業成立の必要條件に就きて著者の考察せる結果を述べた。

化学工業の夫々の分野に於て該工業に應用されつつある工業化学理論及び實際操作を詳述せる書籍は決して乏しくはないが、そしてそれ等は該工業の實際に携はりつつある人々の座右に在つて多大の参考となりつつあることは論を俟たぬのであるが、今後益々複雑化する化学工業の操業の衝に當る人々に取つては無機有機の全般に亙る工業化学の知識を必要とすることは明かであつて、斯る知識の供給は餘りに細密に過ぎる書籍では業務に多忙なる人々の要望に添ひ難きを覺ゆるのであつて、こゝに1部門の工業に就て數ページ若しくは10ページ以内に於て要を摘んだ書籍の存在する理由があると信ずるのであつて、本書は及ばずながら其の要求に添はんと努めたものである。

兼ねて本書は應用化学を學びつつある學徒の一般化学工業の知識の把握に參考となり得ば幸である。

昭和17年1月14日レキシントン型航空母艦撃沈の報を聞きつゝ 著者識す



## 凡 例

1. 本書に使用せる工業化学上の用語は總て工業化学會編纂の工業化学語彙（増補改訂版）に據つた。

2. 本書に使用せる略字は次の如くである。

m   メートル	°C   攝 氏
cm   センチメートル	Be   ボ ー ー
mm   ミリメートル	atm   氣 壓
cm <sup>2</sup> 平方センチメートル	V   ヴォルト
mm <sup>2</sup> 平方ミリメートル	amp   アンペア
l   リットル	kw   キロワット
hl   ヘクトリットル	kwh   キロワット時
g   グラム	cal   カロリー
kg   キログラム	kcal   キロカロリー
t   ト ン	g/d   デニール當りグラム

## 目 次

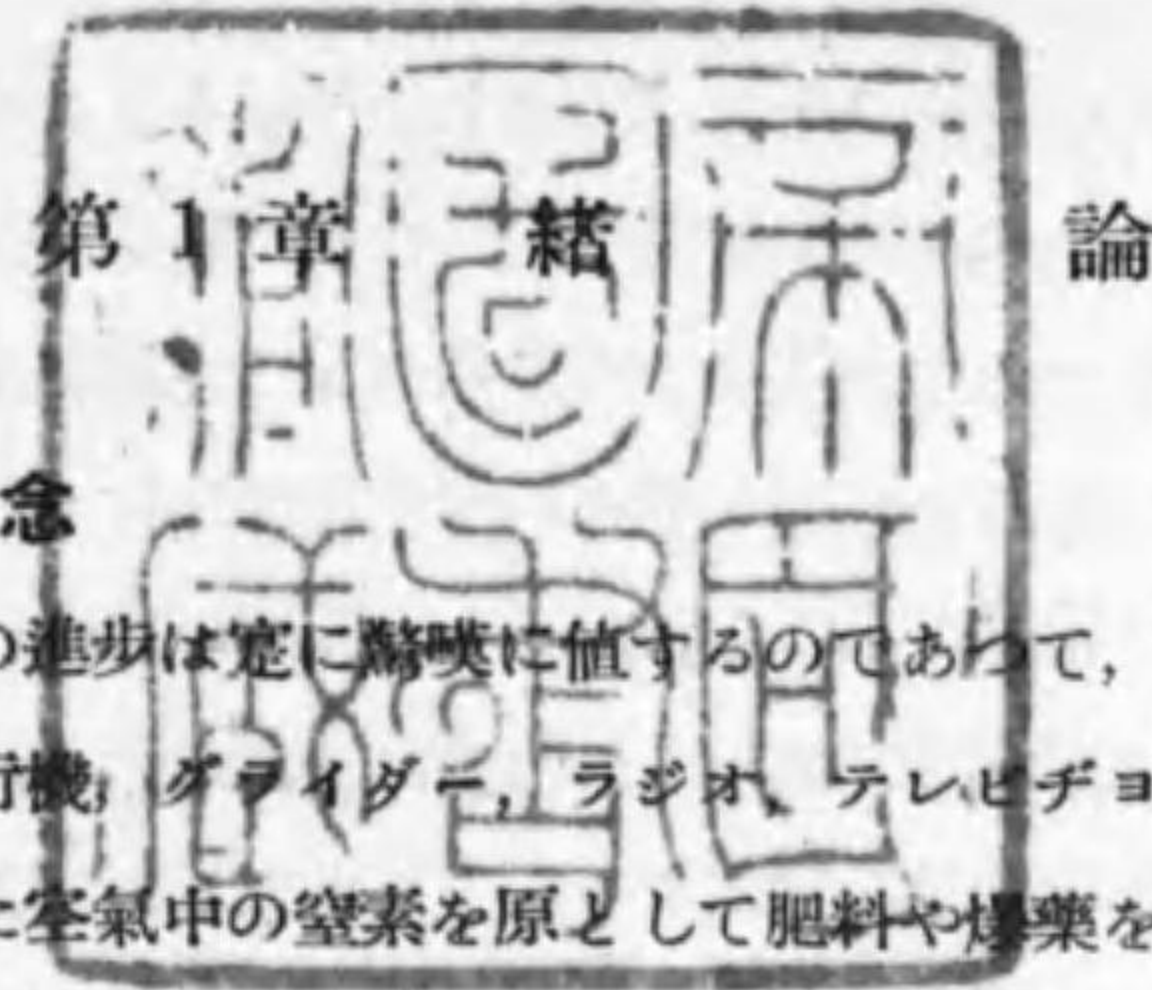
第 1 章 緒 論	1
1. 化学の概念	1
2. 化学と他の科学との関係	2
3. 化学の歴史的發達	5
4. 工業化学	13
第 2 章 化学工業の發達	16
1. 古代の化学的技術	16
2. 錬金術時代の化学的技術	21
3. 16 及 17 世紀の化学的技術	26
4. 18 世紀の化学工業	28
5. 19 世紀の化学工業	32
第 3 章 20 世紀の化学工業	48
1. 緒 言	48
2. 化学工業の分類	48
3. 硫酸工業	52
4. アルカリ工業	57
5. 空中窒素固定工業	62
6. セメント工業	70
7. ガラス工業	78
8. 石油工業	84
9. パルプ工業	89
10. 製紙工業	98
11. 人造纖維及び薄膜工業	106
12. 醱酵工業	118



13. アセチレンを原料とする工業	128
<b>第 4 章 国防と化学工業</b>	139
1. 緒 言	139
2. 食 糧	139
3. 衣服原料	145
4. 建築材料	154
5. 軽 金 属	156
6. 合成ゴム	164
7. 人造石油	175
8. 光學ガラス	180
9. 爆薬と化学兵器	183
<b>第 5 章 文化と化学工業</b>	188
1. 緒 言	188
2. 廢物の利用	188
3. 天然物の人造	191
4. 代用物の製造	195
5. 新醫藥の合成	199
6. 人造樹脂(人造物)	205
<b>第 6 章 本邦の化学工業</b>	220
1. 緒 言	220
2. 無機酸工業	223
3. 製 鹽	225
4. ソーダ工業	226
5. 肥料工業	228
6. 窯 業	230
7. 油脂工業	232
8. 染料工業	235

9. 製糖工業	238
10. パルプ工業	243
11. 人絹工業	245
12. 醱酵工業	250
13. 人造石油工業	253
<b>第 7 章 化学工業の必要條件</b>	255
1. 緒 言	255
2. 工場立地	256
3. 原料及助劑	261
4. 機械及装置材料	263
5. 水と化学工業	264
6. 電 力	267
7. 化学工業と償却	270
8. 人的條件	272
索 引	





## 第 1 章 緒 論

### 1. 化學の概念

近年に於ける文化の進歩は寔に驚嘆に値するのであつて、今より數十年の過去に於て果して今日の飛行機、オートバイ、ラジオ、テレビジョン等の實用化が想像されたであらうか。また空氣中の窒素を原として肥料や爆薬を造り、石炭から人造石油を造り、石炭と石灰から合成ゴムを造り、更に石炭と空氣と水とから合成纖維ナイロンを造ると云ふやうなことが想像されたであらうか。一度想ひが此處に及ぶ時駁々として停止する處なき知識の進歩、文化の流れのいや増して速きに今更ながら三嘆せざるを得ない。今日に於ける文化の機構は寔に複雑であつて之を構成する主要素が何であるかは一口に言へないのであるが、何と云つても現代文化は物質的の特徴が甚だ濃厚であつて人類の歴史と共に發達し來つた科學の貢獻に俟つ處極めて大きいことは恐らく何人と雖も否定し得ぬ處であらう。更に高度國防國家を建設するに當つて科學が重大な要素となりつゝあることは周知のことであらう。

科學は哲學以外の諸學を總稱することもあるが、茲に謂ふ處の科學は自然科學を指すものである。然らば自然科學とは何を云ふか。吾人の感覺に訴へ得るあらゆる物質を對象として一定の認識目的の爲に研究するものである。自然科學の中には動物學、植物學、礦物學、物理學、化學等その數は少なくないのであるが、化學以外の諸學は本文の目的外であるから觸れぬこととし、次には化學とは如何なる科學であるかを簡単に記るして見たい。

化學と云ふのは吾々の目に觸れ手の届く限りの生物と云はず無生物と云はず、それ等が如何なる成分より構成されてゐるか、更にその成分は如何なる元素より成るか、成分或は成分集合體なる物質が如何なる性質を有し如何なる條件を與へる時に如何に變化するか等に就て研究するものである。

斯の如く物質の性質や物質の變化に關する現象を研究すると同時にそれ等の變化を支配する一般原則や定律を見出すことも化學に與へられた使命の一つである。例



へば氷が融けて水となり、アルコールが沸騰して蒸気となる時に如何なる原則に支配されるか、温度を變へまたは壓を變ずる時に化學平衡が如何に動くか、また一酸化炭素と水素よりメタノールを合成する時に如何なる定律に従ふか、更に化學反應の速度は如何なる因子に左右されるか等々に就て研究を行ふが如きである。種々の化學變化が研究されその結果が集められ、而して分類が行はれ同型の變化に關する共通性が發見されて、之が定律に纏められた時にこの定律を他の新しい化學的現象に應用するならば、その結果を豫知することも出来るのであつて、研究上非常な便益が得られる譯である。例へばアンモニアの合成には如何なる温度と壓を選ばべきか、メタノールを合成するには如何なる條件を採用すべきかと云ふ結論が得られるのである。

化學研究の結果を相集め系統づけた處の化學的知識を活用して、動植物の體中に於て化學變化の結果生ずる物質及び自然界に存在する物質を、人工的に短時間内に造る方法を發見することも出来れば、また自然界に産し吾々の日常利用しつゝある物質の代用物を造ることも出来るのみならず、未だ自然界に存しなかつた全然新しい物質を造ることも出来る。

## 2. 化學と他の科學との關係

自然界に行はれる森羅萬象の過半は化學變化であり、また化學の應用は萬物百般に及んでゐるのであるから、實に化學の領域は廣大無邊であると云はなければならぬ。

かやうに化學の關係する範圍は寔に廣く且化學研究の對象物は地上に存在する氣體、液體、草木、土石、金屬、藥物、毒物等吾人の利用するとせざるとに論なく、總ゆる物質に及ぶのであるから、他の異つた角度から同じ對象物を觀察し研究する處の他の科學と種々交渉を持つべきことは容易に首肯することが出来る。

例へば礦物學から化學を取除いたならば興味は甚だ索然たるものとなり獨立せる科學としてこの價値の大半を失ふであらう。即ち結晶構造に、或は礦物の物理的性質に化學的成分は極めて重大な關係を持つてゐる。その反面化學の研究に於ても結晶學上の知識が大きな貢獻を齎してゐる。例を擧げるならば現今纖維素、ゴム等の

化學的研究にX線を利用することが極めて盛である。畢竟それ等を構成せる微小單位體が結晶構造を有するからである。天然纖維素と水和纖維素とがX線的に研究せられた結果之等は同じ化學組成を有するに拘らず、單位結晶粒子の結晶が異なることが明かになると共に兩者の性質上の相違の因て來る處も分明した許りでなく、水和纖維素を如何に處理すれば天然纖維素に轉移するかと云ふことが明かになつた。その外化學研究に礦物顯微鏡的觀察法も應用せられ少なからぬ便益を與へてゐる。

また地質學は自然界と云ふ大きな實驗室に於て地殼を構成しつゝある物質が日光、水、空氣を初め、酸、熱等の作用によつて惹起される化學變化を除外しては恐らく完全な研究を爲し遂げ得られぬであらう。地質學者が彼等の研究に如何に多く化學を必要とするかと云ふことを示す一つの例に地球の年齢を如何にして計算するかと云ふ問題がある。

今日の海水は殆ど無盡藏とも云ふべき食鹽を溶かしてゐるのであるが、地球の成因を考へるに今日の海洋は初めは淡水であつたと思はれる。然らば如何にして之を含むやうになつたかと云ふに、太陽熱によつて地球上の水分が絶えず蒸發し凝つて雲となり更に雨となり雪となつて地上に降り注ぎ地中に吸収されて地下水となり、再び泉となつて湧出し、或は雨が土壤を潤しつゝ地上を流れ流れて河となり海に達するのであるが、その間に地殼の表面或は内部に藏せられた食鹽を溶かして海洋に運んで蓄積したものと考へられる。因て海洋中に溶解せる食鹽の總量を化學分析によつて知ると共に、年々歳々流轉せる主要河川の水が海洋に運ぶ食鹽の年額を同様に分析によつて知ることが得れば地球の年齢を推定することに困難はない。英國のジョリー教授はこの理に基いて地球の年齢を推算し1~2億年と云ふ結論を得た。

然しながら上記の方法には多分の臆測があつて果してどの程度に信用してよいか甚だ曖昧なものがある。然るに理論上からも實驗上からも信頼し得る方法が約30年前米國の化學者ホールトゥッド氏によつて提案された。それは放射性元素の壽命を標準として決定する方法である。

總て放射性元素と稱するものは如何なる状態に在つても常に單位時間にその原子の一定の割合を以て壞變して他元素の原子に變化する。各元素の斯く變化する原子



数の全原子数に対する割合を稱してその元素の壊変率と云ひ、その値は夫々の放射性元素に就て精確に明かにされてゐる。而してその逆数が丁度その元素の平均壽命を現はすことは簡単な數學的取扱ひによつて證明されてゐる。元素の平均壽命は時間的の長さを現はすのであるから天文學上の現象に全然關係なく時間の絶對的標準となし得るものである。因より放射性元素の平均壽命は元素の種類によつて異なる。例へばウラニウムが66億年、トリウムは200億年、ラヂウムは2295年、アクチニウムは19年と云ふが如きである。因て之を時間的の尺度となさんとせば測定時間が小なる時には短命元素を標準とし悠久な時間を測るには長命元素を標準とする。

ウラニウム若しくはトリウムの壊変による最終成生物は鉛であるから之等兩元素の壊変する速さと同じ速さで鉛がその礦物内に蓄積することゝなる。因て礦物を分析してウラニウム或はトリウムの殘存量と鉛の量とを知ればウラニウム若しくはトリウムの壊変率、換言すればその平均壽命の値から直に礦物の年齢を理論的に計算することが出来る。近年これ等諸元素の同位體組成が光學スペクトル等の研究から判然と認定し得るに至つた爲に益々正確な計算が可能になり、地質學的時間が算定出来るやうになつた。斯の如くして最も古いと考へられる地層中に存在する放射性礦物に就て上記の方法が應用せられた結果、地球の年齢は凡そ20億年位であらうと云ふ結論が得られた。

その外動植物學上に寄與する化學の功績は言ふに及ばず、また人體を常に研究の對象とする醫學者に於て一層多くの化學的知識の應用を必要とする。醫藥の人體に與へる生理的作用がその化學構造に關係があることを引例するまでもないのであり、看易い例を取れば吾々は常に一定の體温を保つために體內には常に化學作用が營まれてゐる。詰り食料として吾々が日々攝取する炭水化物、蛋白質、脂肪は夫々酵素の作用による消化作用を受けて體內に吸収され、呼吸により取込む酸素に遇ひ燃燒作用を起し熱を生じ、而もそれ等の燃燒が適度に調節せられつゝある爲に一定の體温を維持するものである。けれども此處に注意を要することは炭水化物や蛋白質や脂肪はそれ等の分解物に空氣又は酸素を接觸させた處で容易に燃燒するものではない。人工的手段でそれ等を燃燒させやうとすれば非常な高熱を與へる必要があ

る。然るに人體内に於ては別段高熱も與へられず燃燒作用が樂々に行はれ體内の温度を37°Cに保つと云ふのであるから、寔に不思議な現象と云はなければならぬ。處が化學上の研究が進むに従て夫れは少しも怪しむべきでないと思ふことが分つた。即ち細胞中には上記の物質をして安々と酸素と化合せしめるオキシダーゼと云ふ酵素が存在する爲である。その外吾々の頭腦的乃至肉體的活動も亦體中に於て絶えず行はれる化學變化の賜物である。

### 3. 化學の歴史的發達

化學に關聯せる或種の經驗を日常生活に應用して人類の生活様式を豊富ならしめたのは極めて古い時代のやうに思はれるが、化學が科學の一部門としての體系を備へるに至つたのはさして古いことではない。

古代文化の醸酵した土地には支那、印度、埃及等があるが古代支那の文化は相當著しいものがあつたやうに思はれる。化學的製品の淵源を尋ねて見ると、その濫觴の支那に發したものが少なくないやうであるが、遺憾ながら支那の歴史は戰亂の繼續であつて、文獻の如きも幾回となく繰返へされた兵燹の爲に灰燼に歸した爲であらうか、歴史的研究の微すべきものがない。唯埃及の文化は泰西文化の直系祖先であるために比較的よく研究が行はれてゐる。埃及人、フェニキヤ人、イスラエル人等によつて培はれた文化がギリシヤ人の手に移り、古代科學者の代表者の觀あるアリストテレス (Aristoteles, 紀元前 384~322) が出づるに及び化學も漸く地上に萌え出でんとする兆を示し、物質を構成する基本は元素であると云ふ觀念が生れた。その後鍊金術時代に入つて化學に幾多の發見もあつたが、化學の目的は金屬なる金を造らんとする以外の何ものでもないと思ふ全く誤まれる思想に捕はれて邪道に陥り化學の進むべき道の埒外にそれて了つたので、未だ化學としての資格を備へるに至らなかつた。

この様な時代を経て17世紀に至りボイル (Robert Boyle, 1626~1691) 出でて元素に對し今日吾人が考へてゐる處に稍々近い定義を與へると共に、氣體の容積と壓との積は一定だと云ふ所謂ボイルの定律を發見し、從來魔術の如き觀があつた化學を辛じて正道に引戻すに功があつた。



ボイルに少しく遅れて世に出たシュタール (Georg E. Stahl, 1660~1734) は一時化学界を風靡したフロチストン説を高唱して化学界を賑はした。即ち物質が燃焼するのはそれがフロチストン(燃素)を含む爲であり、燃焼と云ふ現象は物質からフロチストンが逃げ出す爲だと説明を與へた。この説は當時の化学界に異常な勢力を有し大いに化学者を迷はしたのであつたが、ラボアジエ (Antoine Laurent Lavoisier, 1781~1794) が出づるに至つてこの説は美事に打破されて、燃焼は物質と酸素との化合に外ならぬことが明にされたのみならず、質量不変の定律が確立されて定量的研究の端を開き化学の進むべき方向が示され、初めて化学をして科学の一部門たるの資格を與へ次の時代に於ける化学進歩の礎石を築いた。斯の如き偉業を遺したラボアジエはフランス學士院會員として、度量衡調査委員として或は火薬研究所長として科学の進歩に貢献する處頗る大なるものがあつたが、豫て徵稅請負人たるの故を以てフランス革命の犠牲となり、フランス共和國は科学者を必要とせずと云ふ暴言を以て法官より死を宣せられ、斷頭臺の露と消えたのは誠に惜みても餘りあると共に化学に従事する者の忘るべからざる恨事である。

ラボアジエに稍々遅れてダルトン (John Dalton, 1766~1844) は物質を構成する究極單位は原子であると云ふ原子説を提出した。原子即ち atom は a tom にして分つべからざるの意である。更に氏は倍數比例の定律並に氣體に關する分壓の定律を纏めて化学の理論的方面に貢献した。これ程のダルトンも 67 歳になつて王室から年金を下賜せられるまでは貧しい個人教授によつて僅に口を糊してゐたのであり、且一生娶らず、更に彼は色盲であつて色盲と云ふ視覺の缺陷の存在することを發見し Daltonism (色盲) なる語の生れる因をなした。

殆ど時を同じくしてプルースト (J. L. Proust, 1755~1826) により定比例の定律が樹立された。初めこの定律に反對したのはベルトレ (Claude-Louis Berthollet, 1748~1822) であつた。兩者の間には 8 年の久しきに互つて論争が續けられたが、その争ひは全く君子の争ひであつて見るから氣持ちよいものであつた。然しベルトレの立論は不幸にして誤つた分析の結果に基くものであることが分り凱歌はプルーストにあがつた。

その外ゲーリュサック (Joseph Louis Gay-Lussac, 1778~1850) により氣體反應の容積に關する定律が纏められ、更にアヴ・ガドロ (Amedeo Avogadro, 1776~1856) によつてアヴ・ガドロの假説が發表され氣體分子量決定の基礎が据えられるなど、19 世紀の初頭に於ける化学界には重要な發見が相次いで現はれた。

さてこれまで有機化合物は動植物の體中に於て生活力なる不可思議なる力の作用によつて初めて造られるものと考へられたのであるが、ウェーレル (Friedrich Wöhler, 1800~1882) によつて無機化合物より動物の體内にて出来る尿素の合成が行はれて前説の誤りが訂正せられると共に如何なる有機化合物と雖も適當な條件を與へれば合成可能なことが明かにされたのであつて、之は化学界に於ける寔に大なる收穫であつた。その結果は化学者に大なる自信を持たしめるに與つて力があり研究の對象には何等の制限を附する必要が無くなつた。19 世紀の後半に於て目醒ましい發展を遂げた有機合成工業の生まれる礎は實にこの時築かれた譯である。

その外金屬アルミニウムを分離し、苦扁桃の香精に關する化学をリービヒと共同的に闡明したのも等しくウェーレルの事業であつた。リービヒ (Justus von Liebig, 1803~1873) は純正化学の方面に於ては有機化合物に燃焼法を使用して實驗式を定め同分異性體の研究を遺し、また原子團に關する説を提出し應用方面に於ては人造肥料を初めて造るなど後に残るべき業績は少なくないのであるが、何と云つても後世に大きな影響を與へたのは化学教育法に新機軸を出したことである。今日各國に於て採られつゝある大學の化学教育は孰れもリービヒの方針に則つてゐる。リービヒに稍々遅れて世に出たケクレ (August Kekule, 1829~1896) は、ベンゼン環説を提出して芳香族化合物の構造上の問題を解決する基根を定め、ブンゼン (Robert Wilhelm von Bunsen, 1811~1899) 及びキルヒホフ (Gustav Robert Kirchhoff, 1824~1887) はスペクトル分析を創案する外、更にガス分析、窒素定量法を工夫する等有機化学に關する基礎は着々として据えられたのである。

化学の理論的方面に於てはメンデレーフ (Dimitri Iwanovitsch Mendelejeff, 1834~1907) 及びロタル・マイヤー (Julius Lothar Meyer, 1830~1895) が略同時に兩者獨立的に周期律を發見し、元素を原子量順に並列する時それ等の間に周期性の



あることを發表した。殊にメンデレーフは之を基礎としてエカアルミニウム、エカボロン、エカシリコンなる元素の將來發見せらるべきを豫言せるのみならず、それ等の性質を指摘したのであるが、その後間もなく之等に相當すべきガリウム、スカンジウム及びゲルマニウムが發見され、それ等の性質がメンデレーフの豫想せる處と符節を合はすが如く一致したのは實に化學界の驚異として周期律が大なる信用を博する原因となつた。然しメンデレーフの周期律そのまゝでは解決のつかぬ事實もあり、原子構造が次第に明かになるに至り元素の性質は原子番號の函數であることが明かになつた。然し之はメンデレーフが初めて周期律を公表してから40有餘年の後のことである。

之より前1780年ガルヴァニ (Aloisio Galvani, 1737~1798) の有名な蛙の脚の實驗が因となつて電池が發見せられ、後法拉デー (Michael Faraday, 1791~1867) によつて電氣化學變化の定律の提唱があり、電解質を通る電氣量と電氣分解との定量的關係が明かにされた。更に理論化學の方面に於ては英國の酒造家ジュール (James Prescott Joule, 1818~1889) によつて1843年に熱の仕事當量が確立されて熱が仕事に變ずる時、或は仕事が熱に變はる時兩エネルギーの間に一定の關係があることが指摘された。更に1847年に彼はエネルギー不滅の法則を唱へた。同年之と全く關係なくヘルムホルツ (Hermann von Helmholtz, 1821~1894) も亦エネルギー不滅の法則を發表した。この外後者は化學理論の基礎をなす熱力學に於ける遊離エネルギーなる函數を定め或は電池内に起る化學變化と電池の電氣エネルギーとの關係を示す方程式を誘導するなど忘るべからざる學者であつて、その研究は極めて多方面に互り、而も善くその蘊奥を極め得た人である。數學者クリフフォートは次の如き興味ある言葉で彼を評してゐる。「最初ヘルムホルツは生理學を學び眼や耳を解剖してそれがどんな風に働くか、又その細かい構造はどんなであるかを研究したが眼や耳の作用を知るには光や音の性質を研究しなければならぬと云ふので物理學の研究を始めた。物理學の研究に入つた頃彼は既に當時最も優れた生理學者の1人であつたが、今度は最も優れた物理學者の1人となつた。その次に物理學を研究するには數學を知らなければ駄目だと云ふので數學の研究を始め、この世紀の最も

優れた數學者の一人となつた」。

漸次化學の理論に關する知識が集積すると共にファントホッフ、オストワルド及アルレニウス等の努力によつて物理化學或は理論化學が化學の一部門として動かすべからざる地位を占めるやうになつた。ファントホッフ (Henry van't Hoff, 1852~1911) はケクレの門に學び若くして化合物の立體的構造に關する論文を發表し、後熱力學の應用により化學平衡の問題を研究し、更に稀薄溶液の理論を確立するなどその活躍は實に目覚ましいものであつた。一方オストワルド (Wilhelm Ostwald, 1853~1931) はライプチヒに於て多數の俊秀を養成すると共に熱化學、光化學に關する仕事を遺し化學平衡を電解質に應用して稀釋律を樹立した。またアルレニウス (Svante Arrhenius, 1859~1927) はイオン説を提唱して電解質に關する諸現象を美事に説明して酸、鹽基、鹽の意義を明にし無機化學、電氣化學の方面に偉大な貢獻をなした。それより前物理化學に於ける基礎定律なる質量作用の定律がグルトベルヒ (Cato M. Guldberg, 1836~1902) 及びワーゲ (Peter Waage, 1833~1900) の兩氏によつて發見され、氣體の狀性並に氣體液體の特性式がファンデルワールス (J. D. Van der Waals, 1837~1923) によつて誘導され、ルシャテリエ (Henri Louis Le Chatelier) により平衡移動の定律發見があり、更にギブス (Josiah Willard Gibbs, 1839~1903) の相律の誘導などがあつた。之等巨匠の研究業績は現在の物理化學に燦然たる光を放ちつゝあつて化學研究上の指針として研究者に多大の便益を與へつゝある。

次に生化學の方面に於てはパストール (Louis Pasteur, 1822~1895) をその開拓者と見做すべきであつて、酒石酸、葡萄糖の研究を行ひ旋光性を闡明し、更に醱酵化學に關する研究を進めて加熱殺菌法を創案する外病原菌の發見等臨床方面にも大きな足跡を遺した。また酵母に關する研究を行ひ酵素チマーゼを發見し醱酵作用の機構を究めたのはブフナー (Edward Buchner, 1860~1917) であつた。チマーゼの研究に更に一步を進めたのはハーデン (A. Harden) 及びヤング (W. J. Young) であつた。

有機化學の方面に於てはグレーベ (C. Graebe) 及びリーベルマン (C. Lieber-



mann) によつて植物茜草の染料アリザリンの合成が行はれ、またバイヤー (Adolf Baeyer, 1835~1917) は異性體互變の研究を経て多數の有機化合物に關する研究の後に困難な藍の合成に成功するに至つたことは、寔に化學領域の廣大なるを世人に認識せしめると共に、化學者の自然征服の雄々しい姿は寔に凱旋將軍の如き觀があつた。バイヤーの門より出でたヴィクトルマイヤー (Victor Meyer, 1848~1897) はベンゾール誘導體の異性體研究、ニトロ化合物、樟腦の化學構造闡明、有機化合物の簡易なる分子量測定法を考案するなど有機化學界の開拓に努力を傾けた外高熱化學研究の端を開いた。同じくバイヤーの門に學んだフィッシャー (Emil Fischer, 1852~1919) はフタレン色素の研究を手初めにプリン誘導體の研究を遂げ、次で糖類の研究に入つて砂糖の合成を行ひ、轉じて蛋白質の研究に移つてアミノ酸相互を結合せしめポリペプチドを得た。之は蛋白質の合成と云ふ大問題に向つて正に一步を進めたものと謂つてよい。

無機化學の方面に於ても日に月に新たな研究が發表され飛躍的な進歩を遂げた。先づ最初に擧げなければならぬのは新元素の發見である。就中レーレー (Lord Rayleigh, John William Strutt, 1842~1919) 及びラムゼー (Sir William Ramsay, 1852~1912) 等によつて發見されたアルゴン、後者によつて發見されたヘリウム、クリプトン、クセノン等がある。英國にて斯る研究が爲されつゝある時歐大陸にてはロエンチェン (Willhelm Konrad Röntgen, 1845~1923) がX線を發見し (1895年)、ベクレル (Henri Becquerel, 1852~1909) がウラニウム放射線を發見し (1899年)、キューリー夫妻 (Pierre Curie, 1859~1906, Marie Sklodowska, 1869~1934) がラヂウムを發見して化學の歴史に新たなページを添へた。この外英國のラザーフォード (Sir Ernest Rutherford) はラヂウム化合物の放射に關する研究を行ひ、ラヂウムは $\alpha, \beta, \gamma$ 線を射出してニオンに變はることを明にし、更に $\alpha$ 放射線はヘリウム原子が陽電荷を有するものなることを證明して氏の元素變説が成り、從來の元素の定義に一修正が加へられた。

英國の青年物理學者 モーズレー (G. H. J. Moseley, 1888~1915) はラウエ又はブラッグ父子によつて行はれたX線スペクトルの研究に基いて、元素の特性は原子

量でなく週期表上の順位即ち原子番號なることを明にし、原子構造知見の上に極めて有力なる資料を提供した。原子構造に就ては主として物理學者の間に研究立論が行はれた。即ち長岡半太郎、英國のトムソン (Sir Joseph John Thomson) 及びデンマークのボーア (Niels Bohr) 等によつて原子構造に關する假説が提出された。ボーアは量子論を用ひ太陽系に類似した原子の模型を案出した。即ち原子核の周圍に幾個かの電子の定常軌道の存在を假定するもので、電子が一つの軌道から他の軌道へ飛び移る際にエネルギーを吸収し或は放出するのである。この説はスペクトルに關する實驗によつて支持されるかに見え且原子内部の機構をも明快に示すものであるが、定常軌道の存在及び電子跳躍の假定は全く任意的のものと云はなければならぬ。従つてその後の理論的研究はこの任意性から脱却せんとする方向に進められつゝある。

曾て物質の性質は化學的組成によつて定まるものと考へられてゐた。然るに分析的には全く同一の組成を有するに拘らず、甘汞の生理的毒作用は粒子の大きさによつて全く異なること、ゴムの加硫に用ふる硫黄が不純物を伴はぬならば分析化學的組成より粉末度が重要なることが明になつた。之は粒子の大きさが種々の系の性質に重大な關係を有することを示すものであつて、決して化學的組成のみを以て論ずることは出來ないのである。媒質に粒子が分散してゐる系に於てその分散系の性質は分散粒子の大きさが次第に小となることによつて變化するのであるが、分散粒子が $500 \sim 1 \mu$ の範圍を經過する時にその性質は極めて急激に反轉的に變化するものであることが明かになり、上記の大きさの限界内にある分散粒子を有する系の性質は巨視的分散系 ( $500 \mu$ より大きな粒子が分散してゐる系) 或は眞の溶液 ( $1 \mu$ より小なる粒子が分散してゐる系) の性質より補外して論ずることは出來ないのである。而して $1 \sim 500 \mu$ の範圍に互る粒子の分散してゐる系を稱してコロイド系と稱するのであるから、此處にコロイド化學の存立の必然性がある譯である。

コロイド化學に初めて礎石を置いたのはグレーアム (Thomas Graham, 1805~1869) であつて彼は擴散の現象より一群のコロイドなる物質のあることを指摘したのである。彼は動物膜を利用して晶質とコロイドとを分別する透析法を案出せる



外、今日普通にコロイド化学に於て使用されつゝある種々の術語を初めて考へ出した。今世紀に入つてチグモンディ (R. Zsigmondy) 及びジードントフ (H. Siedentopf) によつて限外顕微鏡の發明がありコロイド化学の研究に大なる貢獻を致し、又コロイドの眞の意義はオストワルト (Wolfgang Ostwald) によつて明確にされた。今世紀の初めに於てはコロイド系は古典的物理化学の法則に悖反せる點がなくなかつたので、その當時の化学者よりコロイド化学はえせ科学の如く觀られたのであつたが、アインシュタイン (A. Einstein) によつてブラウン運動の分子運動論説が數學的に展開せられ、ペラン (J. Perrin) のブラウン運動に關する實驗の結果からアヴォガドロ恒數  $N$  の値が計算されて、而もその値が他の方法によつて計算した値と克く一致したのであるから、ブラウン運動は眼に見えざる液體分子の運動の如實の現れとし何人も異論を唱ふべき餘地なからしめると共に、コロイド化学は化学の一部門として押しも押されもせぬ地位を贏ち得たのである。

次に界面現象の一つである吸着に就てはフロインドリッヒ (H. Freundlich), オイケン (A. Eucken), ポラニー (M. Polanyi), ラングミュア (I. Langmuir) 等の貢獻する處少なからず、殊に後の兩者は吸着の理論を夫々熱力學的及び分子運動論的に展開したのであり、就中ラングミュアは吸着現象の基礎を化学的に取扱つた點に特異性がある。

更に薄膜の化学に就てはラングミュア、ハーキンス (Harkins) 及びアダムス (Adams) 等によつて研究せられた。ラングミュア及びハーキンスは夫々獨立的に一分子層より成る薄膜の分子定方位を認め、またラングミュア及びアダムスは薄膜を二次元的氣體及び液體として取扱ひ、三次元的氣體との類似性に關して貴重な結論を得てゐる。

その外天然コロイドに關するスフェードベルヒ (T. Svedberg) の限外遠心機を利用する研究及びスタウディング (H. Staudinger) の粘度による研究等はコロイド化学に寄與する處が少なくない。

他の部門の化学に於ては常に純化合物の化学を取扱ふのであるが、コロイド化学に於ては必ずしも純粹なる化合物の性質を論ずるものではなく、在るがまゝの状態

に於て研究立論を行ふ點に寧ろ獨特の境地が存すると云ふべく、今後の發展に多大の望みが懸けられる。

#### 4. 工業化学

既に記した様に化学者の活躍する世界は寔に廣大であるから、一人にして化学の總ゆる方面に携はり研究を進めて行くことは全く思ひもよらぬ處であると云はなければならぬ。また一面に化学研究の夫々の方面には若干の特異性があるのと相俟つて、化学には前項歴史的叙述の際に述べたやうに各種の部門が存在するやうになつた。例へば元素や炭素化合物ならざる化合物を取扱ふ無機化学、炭素化合物を對象とする有機化学、分析の理論及び操作を考究する分析化学、化学の電氣的方面を論ずる電気化学、化合物の合成を目的として研究する合成化学、生物體に關する生化学、化学全般の理論方面を開拓する物理化学等があり、更に物理化学は熱化学、コロイド化学、分子論的化学、熱力學的化学等に分つことも出来る。斯の如く化学の分野は廣くして且多岐であるが、之等の化学の孰れの部門に關係するやを問はず製造工業の實際に應用せんとするのが製造化学或は工業化学であつて化学の應用を擔當する一部門である。然しながら工業化学は上記の諸部門を全く離れて存立すると云ふのではなく、工業化学の研究に於て上記諸部門の化学上の知識を要求することは極めて多い。寧ろ工業的生產を目標とする化学諸部門の綜合的集成であると云へる。

工業的應用を目的とせざる純正化学の研究に於ては化学的現象に對する正當なる認識並に化学理論の究明にあつて、研究の對象並に研究の方針等に對し何の制限もないのであるが、工業化学の研究に於ては應用を目的とする爲に經濟的と云ふ觀念を忘れてはならない。如何に理論の應用が巧みであり方法に興味があつても、それに依て得られる化合物或は化学的製品が商品價值を持たぬ場合には遺憾ながら工業化学的立場から無價値だと云はなければならぬ。譬へばバイヤーはコールタールから分離した製品から天然産の藍と全く同一なる化合物を合成することが出来た。之は有機化学に於ける一大發見であつて歴史の上に永久に残るべきであるが、之は經濟的方法でなかつた爲に工業化学的に觀察すれば純正化学的に評價される程の價値



は認め難い。藍の経済的合成法の研究は17年の歳月と約900萬圓の研究費を投じた揚句に漸く I. G. 染料会社の前身なるバーヂッシュ会社の研究室に於て生れたのである。17年と云ふ様な長年月と900萬圓と云ふ巨額な研究費を支出すると云ふことは一見経済的でないと思ふかも知れないが、目的とする藍その物の商品的價値は極めて大きいのであるから、合成法完成の暁には研究費一切を償ひ得て経済的に成功したことは無論であり、世界の至る處に取引された印度の天然藍は全くバーヂッシュ会社の合成品の敵でなく、完全に市場から影を潜めて今は全く藍の栽培を見ることが出来なくなつた。

またアンモニアの工業的合成法にハーバー・ボッシュ法と稱するのがある。この方法は他の多數のアンモニア合成法の先驅をなしアンモニア合成の経済的可能なことを如實に示した點に於て重要であるが、この合成法に關する實驗室的方法是カールスルーへのハーバーの研究室にて完成されたのであるが、これ又直に工業化學的方法とは云はれない。この研究を移してバーヂッシュ会社の工場にて技術家ボッシュの天才的手腕を俟つて初めて經濟化し得たのである。従てアンモニア合成の工業化學的方法是ボッシュを俟つて初めて生れたと云つてよい。

バイヤーの藍の合成と云ひ或はハーバーのアンモニア合成と云ひ何れも永久に名を留むべき大きな發見である。それに比較して勝るとも劣らぬ程困難なるは之を經濟化すると云ふことであるが、工業化學的方法是其後更に一層經濟的な方法が出現すると、忽ちにしてその價値を失ひ忘却し去られる恐れがある。ルブランのソーダ製造法の如き過去に大きな貢獻をなしたのであるが、今日ではアンモニア・ソーダ法及び食鹽の電解法等一層有力な方法が現はれた爲に全く過去の方法と化して遺憾ながら次第に記憶から遠ざかつて行くのも致し方がない。

さて上述の如く概念的に推論すると純正化學的研究と工業化學的研究とは判然と區別し得るのであるが、然し實際上に於てその區別が截然たり得ぬ場合が多い。どこから工業化學的研究かの認定が甚だ困難と云はなければならない。中間試験的研究のみが決して工業化學的研究だとは云へないであらう。工業化學の研究には必然的に純理論的研究が必要であるから、大きく見ればそれ等を總括して工業化學的研究

と見て差支へあるまい。要は製造とか工業的應用とか云ふことを意識的に頭に置いてなした研究は工業化學的研究と云ひ得るのではあるまいか。之に對し化學の基礎的方面即ち眞理の探究を目的とする場合は例外なく工業化學的研究でないことは明かである。例へば觸媒の機構を研究する場合には恐らく工業化學の研究とは云へないであらう。然し或る意圖の下に新しい觸媒を見付けやうとする研究は工業化學的研究の一部と見做して差支へないであらう。また研究を集中する對象物が工業的製品であればどの様な觀點から研究が爲されても、多くの場合工業化學的研究に屬するものと云へよう。とまれ工業化學は化學工業と離れて存立し得ぬものであり化學工業は工業化學なくして成立し得ぬのである。

化學工業は後に記する様に極めて多方面の製造工業であるから自然工業化學も多數の部門に分れる。殊に最近工業化學に關する研究は微に入り細に互つて爲されつゝあるのでその部門内に於ても益々専門化される傾向にある。



## 第2章 化学工業の發達

### 1. 古代の化学的技術

幾千年若しくは幾萬年の昔原始人が地球上に棲息し自然的欲求の下に天然の風物と戦ひ猛獸毒蛇等の外敵を防ぎつゝ生活を繼續せんとした時に、先づ彼等の最も意を用ひたのは外敵を防ぎ或は之を喰さんとする武器の用意ではなかつたか。武器は外敵に對して身を護る防禦の器であり、魚鳥獸に對しては食料及び毛皮(衣)を得んとする爲の必要具であつたであらう。従て人類學者の所謂石器時代に次いで金屬を加工し利用する技術が比較的早く開けたのも敢て異とするに當らない。金、銀、銅の如きは所謂自然金屬として遊離状態に於て産出するので金屬の中では最も早く利用されたのであらうが、然し比較的大きな金屬塊として産出する量がそれ程多くあるべき筈もないから、漸次簡単な方法で製鍊せられるやうになつたものと思はれる。プリウス(Caius Plinius Secundus, 23~79)によれば金屬即ち Metal の語原は單獨にて産出しないと云ふ事實から來たのだと云ふ。因にプリウスは紀元23年ヴェロナに生れ、79年ヴェスヴィウス火山の噴火によつて不慮の死を遂げた人であり、有名な彼の著書自然科学の編纂は非常なる努力の結晶であり、2,000部以上の書籍を参考として科學、工藝、美術等凡ゆる方面の事項20,000種に互れる重要な事實が記述され、古代の文化を探ぐるには極めて貴重な文獻である。鑛石よりする金屬の製鍊に就いても同書には比較的正確な記述があると云ふ。

古代埃及人の使用した金の製鍊法は鑛石を碎いて水と攪拌し、金分に富む砂を集めアマルガム法によつて金を得たと云ふことである。猶プリウスによれば金は展性を有する爲に特に賞でられ色々の物體の被覆に用ひられたと云ふが、畢竟その美しさと不錆性が好まれた爲でなければならぬ。銀はフェキア人によつてアルメニア及びスペインから移入されたのであつて、最も古い時代の精製法は鉛と共に熔融するのであり、金と銀とを分つ方法は知られてゐなかつたかに思はれる。銅に關する知識は金屬の中では最も古くから在つたものゝ様で、この金屬はサイプラス島か

ら得てゐたものである。その利用は未だ金屬としての錫が發見されてゐなかつたに拘らず、合金青銅(銅と錫の合金、普通の青銅は錫4~12%を含む)が造られ武器、裝飾具等の製作にあてられた。銅の化合物酸化第一銅、膽礬等は少なくともプリウスの時代に見出されてゐたものゝ如くそれ等の製法につきて詳しく述べられてゐる。

鐵は赤鐵鑛、磁鐵鑛を熔融して製鍊された。今英國博物館に藏せられてゐる鍛鐵の楔が埃及王ケオプス(紀元前3733~3666)のピラミッドの中から發見された點から紀元4000前年の昔に鐵が利用されてゐたことは明かである。更に埃及人は鐵の硬度を増す爲に鋼鐵を造る技術をも心得てゐたものと思はれる。またプリウスの書には鐵をマグネットで摩擦すると磁氣を帯びると云ふことが記されてゐる。

金、銀、銅、鐵に次いで知られた金屬は錫、鉛、水銀の3種である。錫は如何にして得てゐたかは明かでないが、大西洋の島嶼から移入したとあり、鉛は古い聖書に記載されて居り又プリウスの著書にも見えてゐる。即ち彼は錫と銀とから鉛を分離する方法を述べてゐる。鉛の化合物としては密陀僧、鉛丹及び炭酸鉛が知られてゐた。水銀即ち Liquid silver なる名は紀元前約300年頃セオフラスタス(Theophrastus)により與へられたので、彼は辰砂を銅と酢を以て處理して造つたと云ふ。更に水銀の精製法には蒸溜法が應用せられ、又上述の如く金屬の精製に水銀を利用する方法も行はれてゐた。亞鉛は未だ金屬として得られてゐなかつたが、銅との合金黃銅は割合に古くから知られてゐた。既述の7種の金屬の外に亞鉛が單離されて金屬が8種になつたのは遙に遅れて16世紀の頃であり、18世紀のラポアジエ時代には17種となつた。

次に非金屬元素として早く知られたのは硫黄であつて、ホーマーの書中には蒸蒸用に使用すとあり、多くは宗教上の用途に用ひられたものゝ様である。火山より採集する外プリウスは土硫黄より熔融して得たと述べてゐる。ギリシヤに於ては醫藥として使用してゐたと云ふ。

金屬の製鍊加工に次で古代埃及人等の體得せる技術にはガラス及び石鹼製造があつた。之等はその當時既に天然ソーダが見出されてゐた爲に造られたものであらう。プリウスの書中にもソーダと砂とを熔融してガラスを造る方法が示されてゐる。



る。埃及古墳より發見されたガラスの最古のものは紀元前3800年時代のものであつて、今オックスフォードの博物館に保存されて居り、今日のガラスとは異り黒色を帯びた眞珠様のものであつて木製の手篋に附屬してゐたものゝやうである。更に新しいのは埃及王アンテフ四世 (Antef IV, 紀元前2100) の名が記るされた青色ガラスの守札の發見であつて、英國博物館の所藏となつてゐる。

猶興味のあるのは紀元前19世紀頃のベニハサン (Beni-Hasan) の墓にはガラスを吹きつゝある畫が浮彫されてゐる。その畫によればその當時も最近までガラス工の使用した吹管を手にして吹いてゐるのであつて、ガラスを吹く技術の淵源の實に遠きを思はしめる。埃及ではガラス製造の技術は主としてアレキサンドリアに榮えたやうであつて、其後羅馬人の手に移つてからは技術も少なからぬ進歩を遂げ紀元3世紀の頃には小さな窓ガラスや壁の腰板等が造られた。

アルカリが油及び脂肪を溶かし綠色植物の色を破壊することも知られてゐた。その外に染色術も行はれてゐた。染料としては有色天然物が利用されたのであつて最初は花が其後に葉、實、莖及び根の如き染色可能な他の植物部分が用ひられるやうになつた。原始時代の發見が一般にさうであるやうに染色術に於ても偶然的發見により助けられたことが少くない。既に支那、日本、印度、埃及等に於ては染色術は比較的進んでゐたやうである。ギリシヤ時代の染色術に就ては知る事が出来ない。羅馬時代に就ても多くは知られてゐないが幾分はプリウスにより傳へられてゐる。染料として使用された植物は赤色には茜草及びアルカンナ、黄色にはえにしだ屬、青色には菘藍 (*Isatis tinctoria*)、灰色及び黒色に對しては櫛の簇葉、褐灰には枯桃の殻があつた。明礬が媒染劑として使用されたのも随分古いことである。その外に建築染色法の歴史も古い。泰西地方に於ては染色すべき纖維としては亞麻、稍々遅れて羊毛、生絲等が用ひられた。その中羊毛は紀元前2世紀に初めて用ひられたものゝやうであり、生絲は支那から移入された。綿は羅馬人により知られてゐたが之は小亞細亞から齎らされたものゝ如く甚だ貴重なものであつた。初世紀の頭初に於ては紡績は比較的進歩してゐたかの如く亞麻、羊毛、生絲の織布の外に羊毛と亞麻の交織及び生絲との交織も行はれてゐた。

有機物では小麦の澱粉から糖が造られ、また種子から植物油が搾られた。酸の發見された最古は酢の形に於ける醋酸であつた。その當時酸に関する知識は殆どなかつたのであつて、地上に之を滴下する時は泡立ちつゝ土を溶かすと云ふ位に過ぎなかつた。

アルコール飲料を嗜む風習は有史前からあつた。澱粉や糖を含む物質が自然的に變化してアルコールを含む液體になると云ふことは、いつとはなしに原始人に知られてゐたやうである。陶酔性の嗜好品に對する原始的の慾求が醱酵性飲料に興味を持たしめたこと、果實や含糖液に保存性を持たしめやうと努めたことが酒精飲料の出現を助けたことは明かである。酒の先驅をなしたのは蜜酒であつた。次で穀物或は獸乳より醱酵性飲料の出来ることも知られて來た。殊に家畜の飼育が盛になるにつれて獸乳飲料が次第に行き渡つたことは想像に難くない。穀物から麥酒を造るのは同じ物からパンを焼くのとその操作に少なからぬ類似性がある。詰り炒つて粉碎した穀粉を水と共に捏つて焼けばパンとなり、又水で更に稀釋して熱を與へれば醱となり、之が自然的に醱酵すれば麥酒となるのである。因て昔は之等の2の仕事は家を守る女子の手に委ねられてゐたのであつて、其後産業の發展と共に家事から離れて男子の仕事に移されたもので、後にも記すやうに斯る變遷は東西規を一にしてゐる。

麥酒製造を示した歴史的な最古のものは古バビロン人が遺した繪畫である。既に紀元前7000年の頃には比較的開けた民族の間には麥酒が造られ、嗜好品ともなり榮養物の1部ともなつてゐた。紀元前5000年頃には醸造法にも軽い意味での工業的色彩が添へられた。

大麥と黍とは最も古い醸造原料であつた。元より醱を造るには Stone boiling の方法が用ひられた。即ち爐の中の焔で石を熱し、之を穀物粉末と水とを掻き混ぜた液中に投じて温めて醱を造るのであつて、斯る加熱法は最も原始的な方法で木材や石やブロンズで煮沸器が作られる前に行はれてゐたのである。醱は冷却後自然醱酵をなさしめて麥酒としたのであるが、滓ごと飲用したのであつて濾過によつて滓を除いて飲用するのは特權階級に限られてゐた。



埃及人はバビロン人から麦芽及び麥酒の製造を習得した。埃及に於ける麥酒の製造は埃及王の支配下にあつて可なり發展した。其後ギリシヤ及び羅馬の繁榮期に於ては葡萄酒が嗜好品となり、また交際場裡に於ける飲料として愛好せられ、麥酒は未開民族の飲料たるかの觀があつた。

麥酒の風味は蜜、樹皮、種々の藥草の添加によつて與へられ、また麥酒が酸味を持つことによつても自然に生まれるのである。酸酵は野生酵母により或は酵母を含む蜜や樹液の添加によつて行はれた。今日の麥酒の風味に缺くべからざるホップを加へることは未だ行はれなかつた。因て歴史的に觀るとホップを加へない原始麥酒の時代とホップを加へた麥酒の時代とに分れる。

我國に於ては須佐之男命が八岐大蛇を退治せる折に八鹽折の酒を造らせられたとあるから、本邦にては神代より酒があつたと云ふべきである。駿河富士郡では美鳥が米粒を翁竹の切節に入れたものが雨露に遭ひ酒に化したのが最初であると云ひ、また出雲松江には雀が墓から米を啄んで來て藪中の水の溜つた青竹の切株中に落とすと聽て酒となり、群雀が之を讙飲して躍り狂つてゐるのを見て發見されたと云ふ民話が傳つてゐる。

古代は少女が米を嚙み唾液と共に器に吐き込んで酒を造ると云ふことが大隅風土記逸文に記されてゐる。嚙み酒と云ふ語のあるのはこの故である。従て古代の製酒は女子が掌つてゐたのであつて之を酒刀自と云つた。後刀自を杜氏と書き誤り、これを常に男子とするは非である。また古代は酒を神人交通の手段として用ひたのである。陶醉境に達することは則ち神と交通するものと考へたので神を祭る時以外にはこれを用ひず、神を祭る時には必ず飲酒したものである。名神、大社に酒殿のあるのは斯る理由によるものであつて、伊勢神宮ではウカシメ、賀茂神社ではウレシメ、鹿島神社ではオソメと稱する女子が製酒を掌つてゐた。

酒は古くはキクシ或はキトモクシと稱した。クシとは後世のクスリの意味で丹後風土記逸文に「天女善き酒を醸めり、一盃を飲めばよく萬の病を悉に除やしぬ」とあることを以ても了解される。酒の原は汁食（しるけ）であるが之は濁酒であり飲みものでなく食物として扱はれた。土佐日記に「酒を食べる」とあり今以て「酒く

らひ」の語のある所以である。應神天皇の御代漢人仁番（=ホ）が來朝して初めて麴を用ふる新酒造法を傳へた。これは嚙み酒ではないが依然濁酒であつた。清酒は割合に新しいものと思はれる。

## 2. 鍊金術時代の化学的技術

化学の歴史に於て鍊金術時代と稱するのは4世紀から16世紀に至る千數百年の長き期間であつたが、この時代には化学を魔術の如く考へて全然誤つた思想に捕はれてゐた爲に長き期間であるに拘らず殆ど見るべき進歩は無かつたと云つてよい。然しながら化学的技術の上には相當の寄與があつたことは否定出来ない。

鍊金術時代に於て金屬としては砒素、アンチモン、ビスマス及び亞鉛が得られた。金の製鍊は銀同様に古代の方法を墨守するに過ぎなかつた。但し金と銀との分離に就ては若干の進歩があり、硝酸を利用する方法が行はれた。また鐵、鉛、錫及び銅の冶金術にも著しい改良はなかつた。水銀の抽出は15世紀に良好な鑛石が發見された爲に装置が改良せられ稍々大規模に造られた。亞鉛、ビスマス及びアンチモンは屢々ヴァレンチン（Basil Valentine, 15世紀頃の人）によつて記載され鑛石より昇華法によつて造られ、亞砒酸に關しては8世紀ゲーベルの文中に見出されてゐる。硫化砒素を燃焼して造つたものゝ如く、その毒性も指摘されてゐる。金屬を加熱する時に酸化することも認められた。硫黄を苛性アルカリに溶かし酢で沈澱させると硫黄乳を生ずることも知られた。

酸類に硫酸、鹽酸、硝酸が加はり、硫酸は明礬を強熱し或は硫黄を硝石によつて酸化して造つた。硝酸は硝石、硫酸銅及び明礬の混和物を蒸溜して造り、更に後になつて硝石と硫酸から造つた。鹽酸は食鹽と硫酸鐵との混合物を加熱して造つた。この外王水も造られた。Aqua regiaなる名稱はヴァレンチンによつて與へられたものである。王水が金を溶かすことも鍊金術家の目を逃れなかつた。

アルカリとしては苛性アルカリが發見されソーダ溶液又は炭酸カリ溶液を生石灰と共に熱して造つた。鹽に就ても漸次その數を増しその中の或物は善く研究された。鹽化アンモニウムは火山より得られる天然物を集め或は獸糞を加熱して得た。その外鹽化金は金を王水に溶かして造り、硝酸銀は銀を硝酸に溶かして得た。硝酸銀よ



り食鹽によつて沈澱の出来ることも知られた。然しながら之等の化学變化に就て一層深く之を追究しやうとはせず唯事實をその儘受入れるのみであつた。水銀の化合物としては鹽化水銀、酸化水銀が造られた。この外重金属鹽としての鉛糖及び綠礬が得られた。ヴァレンチンの文中には定性分析に關する事項も見られるのであり、溶液を酸と鹽基によつて交互に處理して屢々好結果を収めてゐる。

有機物に關しては未だ餘り多く知られず、アルコール、エーテルの外には少數のもののみである。アルコールは葡萄酒を蒸溜して造つた。エーテルはアルコールと濃硫酸とより造つた。因にアルコール即ち Alcohol なる語はアラビア語の Al-koh'l から出たものであつて後者は硫化アンチモンを意味した。天然のそれは極めて細かい粉末であつて婦人の眉及び睫毛を染めるに用ひた。其後アルコールなる語は轉じて粉末の染料を表はすに至り、再び轉じて總ての粉末を指すに至つた。而して最も良き粉末は昇華法によつて得られると云ふので、それと同じ操作なる蒸溜法が葡萄酒に適用され、酒中の最も良き部分と考へられる溜出物にアルコールと云ふ名が與へられるやうになつた。

麥酒にホップを用ひるやうになつたのは紀元 1000 年頃であるらしい。初めて獨逸でホップが栽培されたのはフライシグ修道院であつた。無論それは麥酒製造用であつたことは言ふまでもない。麥酒にホップを使用すると云ふ最初の記録は 1079 年であるが固よりこの記録より遙に前に用ひ始められたのであらう。13~14 世紀頃にはホップの使用は既に一般的となつた。ホップを用ひた麥酒發祥の土地はチグリス、ユーフラチス流域であるらしく蒙古民族も之をその地に學んだ。フィンランド人も亞細亞より歐洲へ移住前之を知つてゐたのであつて彼等の記録にホップの利用が見えてゐる。

中古時代に於ける麥酒の製造は修道院或は都市によつて行はれ、北獨逸の諸都市では麥酒醸造が大いに榮えた。ハンブルグ或はドレスデンの如きは 14~15 世紀の頃之を輸出したものである。北獨逸の各市は特徴ある麥酒の醸造を以て現はれ特に有名なのはアインベックに於けるポックビールである。斯る麥酒醸造の發展は麥酒を嗜む風習が大いに盛であつたからである。北獨逸に於ける最初の盛期は 17 世紀の

初めてあつた。

蒸溜法は葡萄酒の外に酢にも適用され醋酸が得られ、後者より醋酸鉛並に鹽基性醋酸鉛が造られ、その外テレピン油の蒸溜並びに幾何かの精油も造られた。

製紙術の濫觴は支那に在て今より約 1900 年前後漢の蔡倫が植物性の纖維から紙を發明したと言ふが一説には恐らく發明でなく完成を意味するだらうと云はれてゐる。8 世紀の半ば (751 年) にタスケンド附近に於てアラビヤ軍と支那軍との間に戰端が開かれ、アラビヤ軍は多數の支那兵を捕虜としてサマルカンドに凱旋した時、捕虜の中に製紙術を心得てゐたものがあつてアラビヤ人はこの術を後者に學んだ。そしてアラビヤ人により 11 世紀の頃スペインに傳はりイタリーを経て更に 13 世紀獨逸に及んだ。斯くて埃及人によつて發明されたパピルス (ナイル河畔に産する芦の如き植物パピルスの莖を絡み合せて造つた紙の類似品、莖の汁が粘質となり絡み合ひに有效な成分となる。之を天日で乾かしその表面を摩擦しインキで書くことの出来るやうにしたものである) 及び羊皮は漸次驅逐せられた。支那に於ては竹、楮及びぼろが紙の原料として用ひられ、既にサイズ劑として澱粉を使用した石膏も用ひたと云ふ。アラビヤ人は麻及び亞麻の使ひ古した布やぼろを原料としてゐたやうである。また一方に於て支那の製紙術は朝鮮を経て推古天皇の御代本邦に渡來したが、紙質が極めて粗悪であつた爲聖德太子は我國在來の楮纖維を使用して紙を漉き給ひ、楮の栽培を獎勵し本邦製紙の基礎を築かれたのである。其後原料なる楮皮の煮熟に木灰を使用すること並に紙料に「ノリ」を添加することが案出されて本邦特有の強靱な紙が得られるやうになつた。後室町時代には雁皮が原料として用ひられるに至つて紙は極めて優美となつた。更に三極が用ひられるやうになつたのは徳川時代である。

土器を造ることは人類の最も古い且原始的な仕事の一つであつた。泥濘の中に印せられた足跡がその儘固まることや粘力ある泥土の粘着性が知られて粘土質の土が有史以前人類によつて利用されて雨露を凌ぐ爲の住居や什器が造られるやうになつた。如何にして初めて裝飾的のものが造られたか、又焼成によつて土器の抵抗性が増すことを知つたのは何時の頃かと云ふことは全く分らない。恐らく焼いて土器



を造ると云ふことは偶然的の発見であらう。燃料なる木材の灰が含珪酸質の焼成物の表面に融け合つて面を滑かならしめたのが恐らく釉の生まれた最初であらう。

製陶術はアッシリア人、バビロン人、ペルシヤ人及び埃及人からギリシヤ人及び羅馬人に傳つたのであらう。數學、天文學に關する埃及人の知識や埃及の歴史に關するものが焼いた小さな粘土板に因て傳へられてゐるのも興味深いことである。埃及人は既に着色釉を使用することも知つてゐた様である。またアッシリア寺院の壁のモザイク煉瓦は色彩の豊富な特色あるものである。また一方に於て古代建造物の遺壁から製造法が想像出来るが、天日で乾かしたまゝの煉瓦もあり、屢々藁などが結合物として用ひられたものもある。

埃及の古墳から得られたものから製法を推察するに當時の製造技術は、この工業が近代機械化された直前と大體同じであつて特別に變つた點はないやうである。即ち粘土を足で捏つて水分を均齊ならしめ回轉圓板上で形を與へ、また煉瓦は型で作つた。窯に於ける焼き方にしても或は窯の形にしても著しく異つた點はない。

製陶術は上述の經路を経て羅馬人に傳へられたが、羅馬に於ける陶工や煉瓦焼工の技術は必ずしも傳統にのみ終始したのでなく創造があつたやうである。南部伊太利のエトルリア人の間にも羅馬と關係なく製陶は發展し釉薬が使用された。古代佛人、ゲルマン人に於ても同様なことが云へる。蓋しそれ等の地では英雄が死ぬと食料を盛つた壺や貴重な花瓶と共に葬つたのであつて、それ等はその地方獨特な製品で羅馬の流れを汲むものではない。獨逸、英國、ベルギー、北米、中米、南米に於ても原始的の窯業製品が見出されて居り、或ものは紀元前1500年の昔のものと云はれてゐる。

民族移住は他の文化と共に製陶術の傳播に與つて力があつた。東方より北アフリカに傳つた製陶術は更にアラビア人のスペイン侵入により後地に齎され、更に伊太利に及んだ。特に美しい釉薬を施した多彩な煉瓦や器はマジ。リカ島に生まれ、マジ。リカなる名稱を以て知られた。マジ。リカ製陶術の代表者として知られたのはフロレンツ人ルカ・デラ・ロッピア (Luca Della Robbia, 1400~1481) であつて、彼は1438年以後錫釉薬—即ち青色の素地の上に白く—を用ひた。其後アンドレオ

リ (Giorgio Andreoli) は銅赤色の光澤を與へて釉に獨特の虹色の金屬光澤を持たしめるに功があつた。その頃伊太利の各地は製陶が盛であつたが、就中フェンザ (Faenza) に産するファイアンスは最も著名である。其後マジ。リカの製造は17世紀の初めに廢れた。その原因は支那磁器の輸入の爲であると云ふ。マジ。リカ及びファイアンスは單に歴史に名前を留めてゐるのみではない。今日マジ。リカとして知られてゐるものは白色ならぬ寧ろ有色陶質素地に白色の錫釉を施して美しくしたものである。また透明或は多種の着色釉を施したのものもある。またファイアンスと稱するは廣い意味に於けるマジ。リカ陶器であるが透明にして多くは着色釉を有し炆器に近い。同時に白色にして薄く凸彫の形を沒せざる錫釉のものが造られた。今日では總ての白色陶器をファイアンスと總稱してゐる。16世紀には獨逸でも佛蘭西でもマジ。リカを造つた。中古時代の佛蘭西に於て製陶に貢獻したのはベルナルド・パリッシイ (Bernard Palissy, 1500~1580) であつた。獨逸では11世紀以後ライン下流に産する可塑性にして容易に半融する粘土が利用されて炆器の製造が盛になつた。獨逸のマジ。リカに就てはヒルシュフェーゲル (Augstin Hirschvogel) の功を忘れてはならない。1503年彼はウルピノに赴きマジ。リカの技術を學んで歸つた。彼の生地=ュールンベルヒに於てこの工業が發展した。特に有名なのは裝飾味豊かなもので綠色及び黑色煖爐に應用された。炆器の特徴は緻密な點にあつて食鹽釉も11世紀に既に知られた。獨逸の炆器製造の繁榮期は1440乃至1620年であつた。

和蘭に於ては夙に美しき陶器が造られハインリッヒ四世の治下には英國に輸出した。同國に於ける産地はデルフト地方で、デルフトの陶器は16世紀の終りには全歐洲に名聲を博した。デルフトの磁器と稱せられたものは形及び飾りに於て日本古磁器の模倣であつたが眞の磁器ではなかつた。即ち帶黄色若しくは淡青色の多孔性素地に錫釉を施し青い繪を附したもので一種のマジ。リカに相當するものである。

英國に於ける製陶の歴史は遙に新らしく1570年にアントワープの人アンドリース (Andries) 及びジャンソン (Janson) がランベスに製陶工場を起したのが初めであらう。其後17世紀の終りに=ュールンベルヒより渡來したエーレル (Ehler) 兄弟が斯業に従事してからランベス、チェルシー等に炆器の製造業が發展したので



あつたが、之は18世紀のことである。

磁器は陶器に比較すると遙に新らしく紀元前200年頃前漢時代に支那に造られたものが最も古く、其後1000年を経て宋時代に發達して朝鮮及び日本へ傳へられた。永正10年我國の祥端五郎太夫が明に渡り、湖南の製法を會得し歸つたのが初めらしい。その製造が盛になつたのは豊臣秀吉の朝鮮出征の折諸侯が李朝の陶工を連れて歸つたからで、金江參平は有田に、今村如猿は三河に夫々築窯して白磁の製造を完成した。有田の磁器は瀬戸、京都及び九谷に、次で砥部、美濃及び會津等に擴まつた。徳川時代に入つて各藩競ふて製陶業を奨励するに至り大に發展した。

### 3. 16及17世紀の化学的技術

16及び17世紀の化学は史家の所謂醫療化学 (Iatrochemistry) と稱するものであつて、この時代に於ては化学の目的は醫療にありと考へられた。従て藥劑師の調劑室が恰もこの時代の化学研究所の觀があつた。

ガスと云ふ言葉はファン・ヘルモント (Van Helmont, 1577~1644) が用ひたのが最初であつて、それ程彼は氣體に關する熱心な探究者であり、色々の氣體の相違を發見せんと努力して空氣、ガス及び蒸氣の區別を認めた。氣體に關する彼の最も正確な知識は炭酸ガスに關するものであつて石炭の燃焼や醱酵作用によつて生じ、また鑛水中に含まれてゐることをも明かにした。その外のガスとしては17世紀に入りアンモニアが發見された。

金屬に關しては製鍊並に精製の技術に相當の進歩を見た。亞鉛に關しては硫酸亞鉛の記録があるが、その組成は未だ明かでない。亞鉛鑛としての方鉛鑛が發見され、グラウバー (Johann Rudolf Glauber, 1604~1668) によつて鹽化亞鉛が造られ、その潮解性が認められた。鉛の化合物としては硝酸鉛が造られ、鐵に就ては鹽化鐵が造られ、水銀に就ては昇汞既に知られ、硫酸水銀は醫藥に使用された。金銀の分離には硫酸を使用する新しい方法が工夫された。金は赤色ガラスの製造に用ひられるやうになつた。

酸に關する認識は漸く深まりその強弱が認められるやうになり、アルカリなる語は初めてファン・ヘルモントの著書に見出される。

有機化合物としては酒石酸が得られ酒石酸加里が造られ、琥珀の蒸溜によつて琥珀酸が發見され、林檎酸が造られ (林檎酸は遊離状態では得られるに至らなかつた)、又安息香酸及びタンニン酸が得られた。後者は鐵分の檢出に利用された。

次に染色術の歴史の上に於て逸すべからざるはヴェニス<sup>1)</sup>の染色術であつて、羅馬帝國の衰へた後に於ても染色術は榮えたのであつて中部及び西部歐洲の染色術は孰れも此處より擴がつたものである。蓋しこの地は地中海の要港をなしてゐるからである。ヴェニスの人ロゼッティ (Giovanni Ventura Rosetti) は1548年に染色術に關する著書を著した。この書の歴史的價値は些少なからざるものである。

既に前項に述べた染料の外に藍、レッドウッド (Red-dye-wood 又は Brasil-wood)、木犀草 (黒色染料)、沒食子、スマック 及び1300年にフロレンスの人ラッセレー (Rucellai) によつて發見されたオルセイエ (一種の桔梗色染料) 等が用ひられるやうになつた。羊毛は明礬を媒染劑とし、また鐵及び銅の媒染法も應用された。

アメリカ大陸の發見は染色術にも影響を與へずに措かなかつた。殊にコチニールやログウッドの如きアメリカ産染料の登場により染色界も多事になつた。其外東印度への海路の開拓は藍の西歐への輸入が容易となつたが、必ずしもこのやうな新染料が圓滑に受け入れられた譯ではなかつた。殊に菘藍の栽培業者は藍の輸入に總ゆる方法を盡して反對したのである。蓋し藍の利用は彼等の死活の問題であつたからである。然しながら禁制もより善きものゝ利用に對しては結局無力に等しいものであつた。新しい染料の輸入はポルトガル人、スペイン人の手により行はれたのであつて、ヴェニスの斯業に於ける指導的地位も次第に失はれて行つた。それに代つて和蘭に羊毛工業が起り羊毛染色に就ては殆ど獨占的地位を確立した。その地に於ける紡織工業は統一されてルードウィヒ十四世の治下に大いに繁榮を來たしたのであるが、1669年にコルベルト (Colbert) により完成された法令によれば、染色業者は美術染色業者 (Schönfärber)、普通染色業者 (Schlechtfärber) 及び生絲染色業者 (Seidenfärber) の3階級に分ち、使用染料を細かく規定したのであつた。

序に記るすが染料としてトルコ赤及びベルリン青が用ひられるやうになつたのは18世紀であり、赤色染料として茜草の需要が盛になり南佛に茜の栽培が發展したの



は19世紀であつた。

16世紀から17世紀にかけて歐洲諸國は國家的發達著しきものがあつたが、16世紀の初めには和蘭の獨立或は宗教改革があり、更に17世紀の初めには30年戦争の端が開かれる等政治的戦争絶えず、各國民は自國の産業に安住する邊に乏しく工業的方面の進歩猶未だしの觀があつた。

#### 4. 18世紀の化学工業

歐洲史に於ける18世紀はプロシヤの建國及び西班牙繼承の戦役に明けたのであるが、化学界に於ける18世紀はフロチストン説の優勢を持しつゝあつた時代である。従來化学製品の製造は極めて小規模な域を脱しなかつたが、この時代に入つて稍々多量生産的な工業的色彩を備ふるに至つた。

氣體には酸素が発見されて燃焼作用に與ることが認められた。燐もこの時代に発見されたのであるが全く同時に2人の化学者により記るされてゐるので、その発見の榮譽を何れの名に冠せしむべきか明かでない。この時代はフロチストンの誤れる觀念に捕へられ、その立證に寧日なきかの有様であり、多くの努力も徒勞に終はれるかの感を抱かしめたが、一方に於て化学に關する知識を工業の實際に應用せんとする研究も生れた。この方面に努力せる人々としてはボイル、クンケル、マルグラーフ及びマッケル等の名を擧げることが出来る。固より化学の工業的成果を収めんには、それに先だつて分析方法の確立を必要とすることは明かであつて、この要求の若干は瑞典のチャーチル11世により満たされ1686年に研究所が設立され、主として冶金及び鑛山化学に關する分析法が研究せられ、天然物の價値の決定並に化学的製品の品位に就て探究せられた。

酸及び鹽基に就ての化学的研究の進歩及びそれ等用途の擴大と相俟つて漸く之等の大規模の製造が行はれるに至り酸製造の基礎が確立された。硝酸の製造にはボイルにより特殊の蒸溜法が適用せられ、發煙硫酸は主としてノルドハウゼンに於て鐵の硫酸鹽から製造せられた。また硫酸の製造に就ては18世紀の半ば頃ロンドンに近きリッチモンドにてワード(Ward)により硫黄を燃焼して亞硫酸ガスを造り硝酸を利用して酸化して硫酸とする工業的方法が起され、これまで藥店に於て小規模

に造られるに過ぎなかつた硫酸も初めて工業的製品となつた。尤もこの頃まで製造にガラス器具を使用したのが、1746年にルーブック(Roebuck)及びガーレット(Garlett)がスコットランドで初めて鉛室を建造して以來、鉛室は硫酸の製造に缺くべからざるものとなつた。鉛室の中へ水蒸氣を送り、硝酸の原料たる硝石を節約する爲に空氣を供給するなどの改良法も亦18世紀の終りに考案された。

一方ソーダは天然ソーダ及び植物性ソーダの移入により需要を充たしてゐるが、ガラス及び石鹼製造の股賑と共に需要が旺盛となり、之を如何にして造るべきか問題となり、巴里のアカデミーは1775年12,000リーブルの懸賞金を以て安價な食鹽からソーダを造る方法を廣く世に問ふた。然しながら賞金は遂に與へられるに至らなかつた。蓋し最初に提出された方法は成立の見込がなかつたのであり、且間もなく革命の擾亂が佛蘭西國內を席捲したからである。最初の應募者マレルブ(Ma-lherbe)の提案は食鹽を硫酸により芒硝に變じ、然る後木炭及び金屬鐵と共に灼熱しソーダを造ると云ふのであつた。デラメトリー(De La Metherie)は芒硝は木炭と單に灼熱することにより二酸化硫黄を驅逐してソーダに變じ得ると考へた。尤も之ではソーダの收率が極めて少ないであらうから、彼は還元成生物(主として硫化ナトリウム)を醋酸で分解して醋酸鹽として後者を燃焼してソーダに變ずる方法を推奨した。けれどもこの方法も用ひ得べくもなかつた。斯る時に現はれたのがルブラン(Nicholas Lebrane)の方法であつた(1787年)。後者の方法は、芒硝に石灰石を添加して還元せしめる方法で、初めて工業的可能な方法が得られたのである。これが則ちルブラン・ソーダ製造法である。ルブランはオルレアン侯の後援を得て1791年に日産250~300kgの規模で工場を建設したが、革命の爲に1793年に後者が斷首せられ、工場は差押へられ閉鎖された。ルブランは抗議を申出でたが容れられず遂に絶望の餘り1806年自ら命を斷つてこの世を去つた。ルブラン・ソーダ製造法は約1世紀の長きに亘つて化学工業の基礎部門として世界の工業界に偉大な貢獻をなしたにも拘らず、発見者自身はその成果を見るに至らずして敢なき最後を遂げたのは同情に餘りある次第である。

石鹼に關する最初の記録は2世紀に於けるガレヌス(Galenus)の文中に見出され



る。石鹼は脂肪及び灰汁と石灰とから造られ、軟化薬劑として用ひられ及び衣服その他の物體から垢を除く作用を有することをガレヌスは記してゐる。それより前プリウスの記録には脂肪及び木灰より調製せる成生物は石鹼類似の性質を有し、ガリエン人（古代佛人）及びゲルマン人等は頭髮用ボマードとして使用するとのみ述べられてゐるのであつて、その當時洗滌劑としての用途が知られてゐたと云ふことを支持すべき點が見當らない。古代獨逸國に於て造られた石鹼は陸植物の灰を利用して調製したもので加里石鹼であつたと推察すべきであり、ガリエン人の造つた石鹼はナトロンを含む海草灰を利用したもので硬石鹼であつた。地中海沿岸では豊富な海草灰があり且其處には同じ様に豊かなオリーブ油を産するので、地中海の港灣には早くから石鹼の製造が工業的規模を以て行はれてゐた。マルセーユでは既に9世紀に石鹼が造られ、11世紀の十字軍によつてこの工業は促進された。15世紀の頃は伊太利の海岸都市殊にサヴナ及びヴェニスに石鹼の産地として知られ、17世紀にはゼノアも亦製造地となつた。斯くして伊太利の石鹼は北部歐洲にも輸出されるやうになつた。マルセーユの石鹼工業は一時衰微の兆があつたが、17世紀には再び盛り返へして最近に至るまで次第に發展の途を辿つた。

獨逸では中古時代石鹼は全く贅澤品であつた。従て洗濯には木灰汁が用ひられた。石鹼の製造原料は脂肪と木灰とであつたが、北獨逸の海岸地方では魚油も用ひたと云ふ。初めはその製造は家內的の極めて原始的なものであつたが、其後17世紀に至りバイエルンでは初めて石鹼製造が工業的色彩を帯びるやうになつた。然しながら需要の多くはヴェニス及びゼノア産のもので充たされてゐた。石鹼の製造は未だその發展微々たるものであつたに拘らず18世紀には既に偽造物が出現したと云ふ記録がある。偽造物は古今を問はず常に好ましからぬものと云はなければならない。

因に石鹼が本邦に渡來したのは織田、豊臣時代のことであるらしく、徳川時代には垢を除くに顯著な作用があり、入浴に在來の糠袋に比べて至妙であることが認められたらしいが、實用されることは稀で専ら玩具、しゃぼん玉及び醫藥として用ひられてゐた。石鹼の語原は支那であつて、本邦に於ては往昔シャボンの名が普遍的であつたやうである。この語はスペイン語或はポルトガル語の轉訛と云はれる。正倉

院御物中1000餘年前のものにシャボンの記載があり黒川眞頼氏は石鹼類似品と鑑定したと云ふが、中尾萬三氏の説に依ればそれは蜜蠟であるらしいと。

古代のガラス製造はアレキサンドリアが中心であつた。其後羅馬帝國興るに及び殊に帝の華美を好める爲にガラス工業は羅馬で發展し精巧なる金銀針金細工や裝飾用のものが造られた。既記の如く8世紀の頃はガラス製品は可なり普及されたらしく窓に小さなガラスを用ひたり、または壁の腰板に用ひられた。4世紀の中頃ゲルマン民族が羅馬帝國內に侵入せるためガラス工はコンスタンチノープル（當時のビザンツ）に移住した爲に羅馬のガラス工業は衰運に向つた。然しコンスタンチノープルに於ては新しい工業として興り、其後久しきに互つてガラスの世界的市場を制した。然し東羅馬帝國の衰へると共にガラス工業はヴェニスに移り中古時代の終りに同地の製品は名聲を博した。斯業は市の保護を受けて秘法としての監督を受けたが、1289年にはこの工業はムラノに移され、之に従事する者8,000人と稱せられた。新しい技術の取入れと工夫とに依て吹管とピンセットを用ひ、ガラスを巧みに處理して線と管より成る裝飾品が造られ、殊に16及び17世紀には優秀なるものが創作せられ、今猶ヴェニスのガラスとして残つてゐる。其後18世紀の初め頃から衰へ始めたが間もなく再び榮えその世紀の半ば頃の主な製品は鏡であつて、その聲價は他地方の製品の追隨を許さぬものがあつた。南部及び西部獨逸に於て既に中古時代に基礎を造つた工場の中にはヴェニスに優るものがあつた。即ちガラスの硬さ及び抵抗性に於て改善されたのみでなく、新しい形と色彩を特徴とし食器及び擬寶石などが造られてゐた。

17世紀にはボヘミアが獨逸の斯界に於て最も重きをなしてゐたのであつて、極めて純粹な原料から製品が造られ無色にして光澤のある點（クリスタル・ガラス）に於て他の製品の及ぶ處でなかつた。ボヘミアのガラス製品は獨逸の他の州からも亦全歐洲からも高率の輸入税が課された爲にボヘミアの世界的地位を動搖せしめたが一方に於て他の諸國のガラス工業の發展を促がすことゝなつた。クンケル（Johann Kunckel, 1638~1703）によつてルビー・ガラス（Ruby glass）が発見せられたのもその頃である。彼の創製したルビー・ガラスはガラスの中に金のコロイド狀粒子



を分散せしめ紅玉の如き外観を持たしめたものである。

佛蘭西に於けるガラス製造は14世紀頃から行はれてゐたが初めて板ガラスのカスティング法を発見したのは1690年ヌフー(Nehou)であつた。斯業は小規模の工業として發達したが、デランド(Deslandes)の改良を経て18世紀の半頃は規模の大きな工業となつた。英國でもガラス工業は早くからあつたが、窓ガラスの製造に専念してゐたやうである。特に光學的性質に特色を有する鉛クリスタル・ガラスが発見され且佛國で創案されたガラスのカスティング法を取入れてからは、比較的近年まで佛蘭西と共に鏡及び光學ガラスの殆ど唯一の供給者であつた。

冶金術の方面にも色々の改良があつた。特筆すべきは異極鍍からの亜鉛の精鍊であり且種々の金屬の加工並に金屬鍍金がポイル、クンケル等に依て改良された。

磁器は早く支那に於て製られたが他の國に於ては未だ之に關する知識が浅く見るべきものが無つたが、會々歐洲に於てビョットゲル(Johann Friedrich Böttger)が之を發明するに及んで窯業は新しい飛躍の時代に入つた。即ち1704年に彼は褐色粘土から赤色の坩堝様の磁器所謂ビョットゲル磁器を造り、更に5年を経てそれ迄頭髮にふりかける粉末としてしか使はれなかつた白色カオリンを利用する白色磁器が造られた。この白色磁器の出現は忽ち赤色のビョットゲル磁器を驅逐する結果となり更に歐洲各地にこの工業が擴大された。また佛蘭西ではビョットゲルに關係なくレオミュール(Reamur)及びモラン(Morin)の研究によつて乳色ガラスやうのフリット磁器(Fritten-Porzellan)の發明があつた(1695年)。硬質磁器の發明も更に新しい製品の出現を阻止するものではなかつた。例へばゼーゲル(Seger)によつて名付けられた軟質磁器(Seger-Porzellan)の出現の如きは一方に於て軟質磁器及び坩堝の燒成技術を豊富ならしめると共に、他方に於て工業的用途に利用する難融性製品に關して新らしき調合法を考案するに功があつた。更に遙に後のことに屬するが顯微鏡の利用と珪酸鹽に關する研究は耐火物工業の分野に於て、また坩堝及び磁器の有用な諸製品の製造に幾多の進歩を齎したものである。

### 5. 19世紀の化学工業

19世紀を迎へた時は政治的にはナポレオンの全盛期であつたが、神聖羅馬帝國の

滅亡(1806年)、トラファルガルの海戦(1805年)、ワーテルローの戦(1815年)を経てナポレオンの没落遠島等實に目まぐるしい程歐洲の天地は多事多端であつた。一方工業界に於ても頗る多事であつて特筆すべきはスティーブソンによつて爲された劃期的な蒸汽機關の發明である。その結果各種工業は機械力を利用する近代的形態を備へるやうになつて經濟學者の所謂産業革命を現出した。

まづ無機化学工業の硫酸製造に於てはゲーリュサック塔(1842年)及びグロヴァー塔(1859年)が新に採用され鉛室法が完成されると共に他方には接觸法の出現があつた。接觸法とは觸媒を利用して $\text{SO}_2$ を $\text{SO}_3$ に酸化する方法であつて、この方面の研究はフィリップス(Peregrine Phillips)を以て嚆矢とする(1831年)。1860年頃に行はれた接觸法の研究は低廉なる硫酸の製造を目標としたが、1872年にアリザリン合成が工業化するに及び且染料の中間體なるスルホン酸が染料工業に必要となるにつれて發煙硫酸の需要が大に喚起せられ、この意味に於ても接觸法の必要が痛感された。舊法による發煙硫酸の製造はシュタルク(Starck)の工場の獨占であつたが、ウィンクラー(Winkler)の白金綿を觸媒とする亞硫酸ガス酸化の基本的研究は發煙硫酸の工業的製造が發展すべき機運を作り獨占的事業を脅かすに至つた。工業的研究は獨逸の化学工業會社を中心として行はれ製造が實施されるまでには12年の苦心を要した。初期の方法は(1)粘土、石綿の如き物質に白金を附着させて觸媒とする方法、(2)高温にて熔融する可溶性鹽を白金の臺とする方法及び(3) $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を觸媒とする方法である。然るに(2)の方法は不廉である爲廢せられ他の2法が残ることゝなつたが、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を利用する方法と雖も反應の終末には白金觸媒を使用するのであるから2法も漸次近づいた譯である。

接觸法によつて砒素を含まぬ純度高き發煙硫酸の製造が容易になると共に、この方法は舊來の鉛室法にも善き刺戟となり、その爲に後法に改良工夫の行はれた點は少なくない。

ソーダの工業的製法即ちルブラン法は1794年に公安委員より公表せられ、1806年に佛國に二つの工場が建設された。然しこの方法の改善は英國で行はれたのであつて同國には1823年以後ムスプラット(J. Muspratt)によつて大規模な製造が行



はれた。獨逸に於ける最初のソーダ工場はそれに遅るゝこと10餘年1840年にヘルマン (Herrmann) によつてシェーネベックに設けられた。

ルブラン法は初期に於て副生する鹽化水素の處分に苦しんでその發展が阻まれたが、之より晒粉が造られる様になつてから漸次發展を遂げて1870年頃までソーダ工業を支配して來たのであるが、この年よりアンモニア・ソーダ法が擡頭した。食鹽は重碳酸アンモニウムと共に水溶液中にて作用してソーダを生ずることは1811年既に明かにされてゐたが、副生物なる鹽化アンモニウムに利用の途がなかつた爲に工業的應用を見るに至らなかつた。然るにソルベー (Ernest Solvay) は之に關する研究に従事し遂にアンモニア・ソーダ法を完成し、1870年以後この方法は工業的に實施されるやうになり、世界最大のソーダ會社なる英國のブランナー・モンドも1872年に工場を建設した。米國に於てはルブラン法を採用せる工場皆無であつて、殆ど總ての工場はアンモニア・ソーダ法に據てゐる。我國に於ては明治時代先ルブラン法が行はれ大正時代に入てアンモニア・ソーダ法が採用された。

アンモニア・ソーダ法によつて得られるソーダは純粹にして廉價なる特徴があり、一方ルブラン法は副生物として鹽素、晒粉が得られるのでこの副生物を利用する方面に特徴がある。

1880年頃までは苛性ソーダは上記2法によつて得られるソーダを石灰により苛性化して製造しつゝあつたが、19世紀の終りに近づき新に電解法が考案された。電解法は遙に溯つてクルイクシャンク (Cruikshank) 及びデーヴィー (Davay) の研究に端を發し、同氏が1803~1807年に食鹽溶液を電解した時苛性ソーダの生成を發見したことに基いてゐる。電解法による苛性ソーダの工業的製法は1890年に發表を見たがその前に於ても製造は行はれてゐたかに思はれる。電解法の難點は多孔性のアルカリ及び鹽素に堪へ得る廉價な隔膜を造るにあつたが、この問題もブレイエル (A. Breuer) の研究によつて解決され (1884~1885年) ボルトランド・セメントと食鹽から造られた。斯くして苛性ソーダの製造には2種類の方法が存在し今日に及んでゐる。

人造肥料に關する研究はリービヒによつて行はれ、骨粉を硫酸にて處理して得ら

れる成生物なる可溶性磷酸鹽が肥料として有效なことを明かにしたのであるが、リービヒの提案は獨逸に於て實現されないで、英國の農業家フレミング (Fleming) により實際化され German compost の名の下に市場に送られ、1841年以後續々として同様の企業が起つたが、然し磷酸肥料工業の基礎はリバープールのマスプラットにより確立された (1846年)。1850年以後は人造肥料の重要性は獨逸に於て認められ、その地に於てもこの工業が計劃された。初期に於けるこの工業は骨、骨炭、毛髮の屑、角等を使用するに過ぎなかつたが、歐洲市場に磷礦石が現はれるやうになつてこの工業は飛躍的な發展を遂げると共に、アンモニアを配合せる肥料の製造も行はれるやうになつた。

ボルトランド・セメントも亦19世紀に發明せられたものであるが、セメントの歴史は遠く埃及時代に始まる。その時代に於ては粘土や石灰石を含む不純な石膏を焼いてセメントを造りピラミッドやスフィンクスを造つたのであり、ギリシャ時代には石灰質モルタルを用ひてゐた。古代羅馬時代に使用されたセメントは石灰石と火山灰 (プゾラナと云ふ、羅馬のプゾリ附近で發見された) との混合セメントであつた。石灰は水で練ると空氣中で固まるが水中では硬化しない。之にプゾラナを混合すると水中でも固まるやうになる。即ち水硬性となる。この技術は羅馬の衰亡と共に一旦衰滅に歸したが、15世紀になつて所謂文藝復興期の訪れと共に大建築、大土木が興されセメントの需要も盛になり製造も勃興した。その當時のセメントは主として水硬性石灰である。この石灰は常法に従ひ原石を焼いて水で消化して造つたものである。この状態が17~18世紀頃まで續いたが就中代表的なものはスコット・セメント (Scott's cement) である。

其後英國の土木技師スミートン (John Smeaton) が燈臺の建設を命ぜられ、研究の結果粘土分の多い不純な石灰石を焼いて水硬性のものを造り燈臺の建設に成功した。その煨燒溫度は現在のセメントよりも遙に低い。組成は石灰分45%、珪酸及びアルミナ30%位である。

1796年に至りパーカー (Joseph Parker) は新らしい發見をした。即ち粘土質石灰を煨燒する溫度を高くして瀕熔溫度に近づかしめると、得られた塊は水に出合ふ



も粉末にはならないが、その塊を機械的に粉碎したものは水硬性であつて、従来の孰れの方法によるものよりも強く硬化する。パーカーは之をローマン・セメント (Roman cement) と名づけた。原料としては初めは丁度セメントにするに適當な組成を持つた岩石を探し出して用ひた。斯く天然物をそのまま焼成して造つた天然セメントは20世紀の初めまで用ひられた。然しながら天然物そのままで條件に合ふものを探し出すのは極めて困難と云はなければならない。因て石灰石と粘土とを要求に添ふ割合に混合する方法を工夫したのは自然である。

現在ポルトランド・セメントは粘土1、石灰石8の割合で配合せる原料を少なくとも瀕容の温度で焼成するのが条件の一つでありこの點がローマン・セメントと異つてゐる。ポルトランド・セメントは初めて英人アスピディン (J. Aspdin) によつて造られた (1811~1824年)。その頃英國のポルトランド島に産するポルトランド石がセントポール寺院やウエストミンスター・アベール等に用ひられ建築家に愛好せられてゐた折から、アスピディンの製品の色がポルトランド石に似てゐると云ふのでこの名を取つてセメントに冠した譯である。然し配合原料焼成の際窯の温度の上昇を避けんとし、焼成温度を成る可く低くすることに努めた爲に製品は今日で云ふ焼不足の帶黄灰色のものであつた。然るにジョンソンは焼過ぎにしてこそ優秀なセメントが得られることを發見し、焼塊となるまで強熱する方法を創案した (1848年)。斯くして初めて今日のポルトランド・セメント製造の根本原理が確立され色相も青味を帯びた灰白色となり全く今日の様相を呈するやうになつた。

セメント工業は英國に發達し佛國に渡り、1852年獨逸に入り1875年に米國に初めて工場が設けられた。本邦には1872年に深川に最初の工場が建設された。この工業が發達すると共にルシャテリエ (Le Chatelier)、ミハエリス (Michaelis) 等による貴重なる學術的研究の發表があり、殊に後者は水硬率を提唱しセメントの水硬性の研究に組織を與へた。また實際的方面に於ては米國で回轉窯の發明があり、更にチューブ・ミルが完成され大工業たるの條件が備り今日の狀態に達した。

また利用方面に於ては1867年佛人ジョセフ・モニエールがコンクリートの鉢を作る時、その中に細い鐵棒を入れて強化し得ることを知り、之を特許としたのが鐵筋

コンクリートの濫觴となつて今日の高層建造物の設計が可能となつた。

石炭を空氣の供給を斷つて熱する時に石炭ガスの得られることを初めて知つたのはミュンヘンの人ベッヘル (Becher) であつた (1680年)。其後18世紀の前半ヘールス (Hales) 或はクレートン (Clayton) によつて實驗されたが、未だ實用されるに至らなかつた。石炭ガスの製造及び利用の研究が意識的に爲されたのは18世紀の最後の10年であつて、これを繼續的に製造して照明に用ひた最初はジャン・ピーター・ミンケレルス (Jan Peter Minckelers) であると云ふ。之に續いて巴里に於けるルボン (Lebon) 及びコーンウォールのムルドック (Murdock) は屋内の照明用に之を用ひた (1791~1792年)。

石炭ガス及びコークス爐ガスに關する研究は茲に名を擧げた人々のみによつて行はれたものではないが就中研究に効果を擧げ得たのではムルドックであつて、1798年彼はバーミンガム近郊のソホーに英國最初のガス照明設備を設けた。試験の結果別に危険がないことが明になり初めて實用の域に入り1821年には Chartered Gas-light and Coke Co. が創立された。街路照明に本格的に石炭ガスが用ひられウエストミンスター橋が之によつて照らし出されたのは1813年の12月であつた。其後英國に於けるガス照明は急速に發展し1823年には同國52都市に用ひられるに至つた。

獨逸に於けるガス事業の發展は英國に比べると稍々緩慢なる觀があつて英國に遅れること數年にしてフライベルヒの人ランパディウス (Lampadius) の石炭ガスプラントが初めてエッセンに於けるディネダール鍛鐵工場の照明に利用された (1818年)。一方同國の街路照明はロンドンに創立された Imperial Continental Gas Association の支配下に置かれるた (1824年)。斯くて1826~1841年の間にベルリン、ハンノヴァー、アーヘン、キョルン及びフランクフルトにガス工場が建設された。

佛國に於ても獨逸と前後して初めて巴里にガス工場が造られた。獨逸のガス工場の多くは市の經營に置かれてゐるが、佛國のそれは多く民間の經營に委ねられて居り、而も佛國のガスの供給事業の多くは英人の手に掌握せられた。米國の最初のガス工場は既に1802年に建設を見たのであるが、その發達は遅々たるものであり、1866年の全米のガス製造量はロンドンのそれにすら及ばなかつた程である。蓋しこ



これは米國の特殊事情によるものと云ふの外なく、石油資源の豊かなるこの國に於ては油ガス及び水性ガスの製造が盛であつて、今日に於てもそれ等が米國のガス事業を支配しつゝある。我國では明治5年横濱に初めてガス燈が點ぜられた。

街路を石炭ガスで照明することは今日では歴史上の事實となり終つたが、未だ電燈が普及せられなかつた當時、街路照明に石炭ガスが用ひられたと云ふことは確に驚異であつたに相違なく、或る英人は次の如く記してゐる。

「1810年頃までの街路のあの陰氣さは當時の實状を知る何人もが忘れやうとして能はぬ處である。その頃までの街燈の照らす光は實に番人と盜賊と又は敷石と溝との區別のつき兼ねる程の暗さであつた。然るに今日では日光に比べて殆ど遜色のないガス燈の光に限なく照し出されて、前には何としても避けることの出来なかつた多くの事故や不愉快が一掃されて終つた」。

然しながら19世紀の前半に於ては未だガスマントルが發明せられず、ガス燈と云つても裸火を用ひてゐるに過ぎないのであるから、その光度は知れたものであつた。従つてその當時のガス事業は可及的明るい石炭ガスを造ると云ふ點に重點が置かれてゐたことは明かである。

石炭ガスの發する光は主として不飽和炭化水素に因るものである。詰り燃焼の際炭化水素の分解に因て遊離する炭素の微粒子が熱せられる結果として強い光を放つのである。水素ガスの如き炭素を含まぬガス焰が殆ど光を放たず、またメタンの如き飽和炭化水素よりもエチレンの如き不飽和炭化水素の焰の光が大であるのは分解によつて生じ、而して白熱せらるべき炭素微粒子が遙に多いからである。果して然らば必ずしも炭素でなくとも特殊の固體を焰の中に在らしむれば、炭素と同様の現象を呈するであらうことは想像に難くない。因てこの方面に研究が行はれた結果石灰の如きがその作用を有することが知られた。然し石灰が強光を發するには強く熱することが必要であつて、尋常の焰を以てしたのではその効果が現はれない。然るに1884年にアウエル(Auer)は酸化トリウムは普通の石炭ガス焰の温度で強光を發することを發見し、これがガスマントル發明の因となつた。

ガスマントルと云ふのはラミー或は其他の纖維で管狀の袋を編み、アルカリ次で

酸處理を行つて夾雜物を去り水洗して低温度で乾かし、1%の硝酸セリウム及び堅牢剤として、硝酸アルミニウムの0.5~1%を含有する濃厚なる硝酸トリウム溶液に浸漬して過剰の液を搾り取り、乾燥後燃焼せしめて造つたものである。燃焼に因て纖維は失はれ、またトリウム及びセリウムの硝酸鹽は酸化物となつて堅牢剤と共にマントル中に残る。之をバーナーに固定して點火すれば石炭ガスの凡そ4倍程の光を放つ。

前述の如くガスマントルの發明せられるまでは石炭ガス製造の標準は如何にせば光力の大なるガスが得られるかと云ふ點にあつたが、ガスマントルが發明されてから最早その點に考慮を拂ふ必要がなくなり、又一面に於て石炭の選擇が自由になり更に一定の石炭から出来るだけ多量のガスを發生せしめる研究も積まれることになり、或る場合には水性ガスの如き安價なガスを混用することが可能になつた。然しながらガスマントルは極めて脆弱で壞はれ易く取扱ひの容易な點に於て到底白熱電球に及ばないので、遂に照明用としての石炭ガスは電燈に置き換へられて熱用としてのみ残ることゝなつた。従つて石炭ガスの製造にはカロリーに重點が置かれる様になつた。

さて文化の進歩と共に紙の需要は急激に増加し製紙工業の發展を促進したことは申すまでもない。製紙工業の基礎は19世紀にその基礎が完成した。1798年佛國のディトー製紙工場の機械工ニコラス・ルイ・ローベルは苦心の結果製紙機械の模型を作り、その特許を得た。佛國のディトーはその特許を買収し彼を伴ひ英國に渡り同地の鐵工所に機械の製作を依頼した。幸に同鐵工所の技術家ドンキンの援助があつて初めて縞目なしの紙を製造する抄紙機が出来上つて之が特許となつた(1801年)。ロンドンの富豪ファードリーヤ兄弟はこの特許を買収して第二の抄紙機を製作して製紙工場に据付けると共に「無制限の長さの紙を製造する機械を製作する方法」に對し特許を獲得した。これ現今使用しつゝあるファートリーヤ抄紙機の起原である。最初の抄紙機のスピードがどの位であつたかは知る由もないが、19世紀の半ばに製作されたものは僅に1分間100呎に過ぎず、19世紀の終りには500呎となり、1,000呎以上1,400呎のスピードを出し得るに至つたのは1930年以後のこと



である。

次に逸すべからざるものは叩解機即ちビーターの發明である。これはオランダで發明された爲にホランダーとも云ふ。叩解は纖維の纏れを解いて單離せしめ、纖維を切斷して絡み合ふ性質を與へ、或る程度の粘性を附與するなど紙を抄く場合に不可缺の操作である。叩解機の發明前に於ては紙料を臼の如きに入れて搗くか、或は板の上に擲けて棒で叩いたものであるが、叩解機の發明によつて之が完全に機械化され多量の紙料を處理し得る様になつたのみでなく、叩解の調節が極めて容易になつたことは非常に大きな進歩である。更に叩解機を使用すれば種々の纖維原料を均一に配合することも可能である。

更に化學的方面に於ては樹脂石鹼を使用する樹脂サイズが1807年イリッヒ (Illig) によつて考案された。この様に色々の方面に長足の進歩を遂げて製紙は大工業としての諸條件が備はるに至つた。従て綿、麻等の廢物、エスパルト等を原料とするのみでは到底需要を充たし、且機械設備に充分な能率を發揮せしめることが出来なくなつた爲に、他に新な原料を物色するの必要に迫られ、こゝに初めて木材が紙の原料として登場するに至つたのである。

木材よりパルプを造る方法としては碎木法が1845年に發明された。次で1857年にソーダ法が發明され最後に1863~1874年頃亞硫酸法が考案された。最後の方法は製紙パルプの大部分、人絹、ステープル・ファイバー、セロファン等の原料となる亞硫酸パルプを製る方法であつてティルグマン (B. C. Tilghmann), ミッテェルリッヒ (A. Mitscherlich), リッター (E. Ritter) 及びケルナー (C. Kellner) の努力に負ふものである。

斯くして製紙原料の問題が解決されると共に木材纖維は他纖維を壓倒して殆ど紙の大部分は之より造られるやうになつた。

**セルロイド**も亦19世紀に生れた化学工業の製品である。1865年にパーミンガムの人パークス (Alexander Parkes) は硝酸纖維素より角質、ゴム代用品の得られることを知り、硝酸纖維素、樟腦及びアルコールの混和物に更に油を和してパーケシットなるものを造つたが、豫期の如き優良な製品を得るに至らず、遂に1867年には製

造を中止して終つた。これに遅れること2年ダニエルは硝酸纖維素を樟腦のアルコール溶液と共に捏和すれば可撓性のある物質を造り得ると云ふ意見を發表したが、實際の仕事は米國のハイアット (John Wesley Hyatt) によつて行はれ、後者はコロチオン綿 (硝酸纖維素の一種) から撞球用象牙球の代用品を造り得たのであつて更に彼の弟ハイアット (J. S. Hyatt) と共同して研究を繼續し、硝酸纖維素と樟腦からセルロイドを造り得ることを明かにし、之を工業化するを得た。約10年を経てセルロイド工業は獨逸、英國及び佛國に起つた。

生絲を人造せんとする研究は夙に行はれてゐた。蓋しその優秀性が貴ばれてゐたからである。17世紀に於けるロバート・フック (Robert Hooke), 18世紀に於けるレオミュール (Reamur) の如きがそれである。然し天然絹絲はフィブロインと稱する蛋白質であつて、之が人造は至難に屬するので單に意見を發表する程度に終つて了つた。其後19世紀の半ば (1855年) に至り初めて人工的に纖維を造らうとする特許がオーデマールス (Audemars) によつて得られた。その方法は韃皮纖維から硝酸纖維素を造りエーテル・アルコールに溶かして粘液とし、この中に銅の針を浸して引上げると針の尖に液體が絲の様に垂れ下がるので、之を空氣中で乾かして絲とする考案に因つたものである。之は實現されるに至らなかつたが、後30年を経てスワン (Swan) 其他の人々が電球の炭素線を造る爲に硝酸纖維素で絲を造る方法を工夫した。即ち硝酸纖維素の溶液を小さな穴から水の中へ押出し凝固させて絲としたものであつて、この紡絲法は其後に發展した人造絹絲工業で採用されたものと同じである。スワンはこの絲が織物にも利用し得るであらうと考へたが、硝酸纖維素では燃え易いと云ふので絲の状態を失はぬ様に化學處理をした。この絲は工業的の製品とならなかつたが、兎に角人造纖維として1885年のロンドンの博覽會に出品されたのであり、**人造絹絲**と云ふ名前もこの時に生まれたのである。

人絹を商品として工業的に初めて造つたのは佛國のシャルドンネー (Hilaire de Chardonnet) であつて、それは1891年であつた。方法はスワンの方法と殆ど異なる處がない。彼は化學知識の外に豊富な才能の所有者であつた爲に、創造的研究の實際化に恵まれて工業的成功を贏ち得たものである。彼が初めて人絹を商品化して世



上から多大の賞讃を博し、彼自身も事業上の將來に大なる期待を持つた時、即ち1891年に英國のクロス (Cross) 及びビヴァン (Bevan) 等によつてヴィスコースが發明され、後年シャルドンネー法が全く壓倒されて了つたのも奇しき運命と云はなければならない。然し之は20世紀になつてからのことである。

また1890年に佛人デページー (Despaissis) は纖維素を酸化銅アンモニア溶液に溶かし紡糸して絲とする銅式人絹法を考案したが、彼の死によつてこの方法は實際化するに至らなかつたが、其後7年を経て獨逸に於てこの方法に屬する特許がパウリー (Pauly) によつて得られ、更に他の人々によつて改善せられ1899年この製法を採用する人絹會社が創立された。

斯くの如く19世紀には3種の人絹製法の出現を見たが、工業的規模に於て造られたのは未だ硝酸纖維素法のみであつて他の2の方法は次の世紀に於て初めて工業的相貌を備へるに至つたのであり、それ等3法の角逐興亡も亦20世紀のことである。

ゴムに關しては既に11世紀の頃アメリカ印度人が之より手毬を作つてゐた事實があり、この天然のコロイド質に就ての據るべき文獻は1525年のピートロ・マールチル (Pietro Martyre D'Angliere) の著書を初め、二の書に見ることが出来る。初めてゴムを歐洲人が目撃したのは恐らく1735年にその産地を歴遊したシャルル・マリー (Charles Marie de la Condamine) が佛國に持歸つた時であらう。ゴム樹の乳汁及びそれを乾かして得た物質の化學的研究は1751年に於けるフレスナー (Fresnaue) を以て最初とする。India rubber なる名稱を興へたのは英人プリストレーであつて、彼は紙上に鉛筆で記した文字をゴムで摩擦して消すことの出来ることを發見した(1770年)ことに起因する。土人の造るゴム製品の中には硫黄の含まれることが發見された。蓋し彼等はラテックスに黑色火薬を混ざるを常としたからである。恐らく斯くすることに因て弾性及び強靱性を増すことを知つた爲であらう。加硫法に關する研究は1838年に米人グッドイヤー (Goodyear) 及び後者に關係なく1843年英人ハンコック (H. Hancock) によつて行はれた。ゴム工業の發展はこの加硫法の發見に因る處が多い。この外ハンコックによりて生ゴムをローラーで捏和する時、可塑性を増すこと及びこの操作は填料を附和するに好適なる事が發見された

のもこの工業發展の一助となつたことは改めて云ふまでもない。

次に合成ゴムに就ては19世紀に於ては未だその曙光を認むるに至らず、唯ゴムの溜乾による分解成生物よりイソプレンが分離され(1860年)、チルデン (W. A. Tilden) によつて研究され、更にこの物質はオイラー (W. Euler) 並にイパチーフ (W. Ipatiew) によつて合成法が示されたに過ぎない。

製糖工業も19世紀に技術的基礎を確立した工業である。人類が生理的に食鹽を要求するのは周知の事實であるが、之に反して砂糖の要求は生理的ではない。人類の食料が肉食より菜食に移るに従て漸次蜂蜜乃至は甘味を有する物質に對する慾望が高まつたのであつて、肉食時代には甘味料に對する要求は殆どなかつた。古代ギリシャ時代に蜂蜜は甘味料としてのみならず、その醱酵によつて得られる蜜酒が利用されてゐたことはプルターク (Plutarch)、アリストテレス、ホーマー、プリウス等の書中に蜂蜜及び蜜酒が記るされ、或は讚美されてゐることによつて明らかである。甘蔗中に糖分のあることを知つたのはその原産地(印度)の住民であつて、次第に細断せる甘蔗は甘味料として各地に移出され、又甘蔗の皮を剥ぎ或は細断せるものを壓搾することも行はれたが、甘蔗から砂糖を造ることを知つたのは遙に後のことであつて、この技術は印度人の苦心によつて3~6世紀頃生まれたものであらう。當時砂糖は藥劑として用ひられた。

歐洲人が甘蔗に關する知識を初めて得たのはアレキサンドル大帝の印度遠征(紀元前327年)の時であつた。同地に於て大帝の從者は含糖植物を見て蜜蜂の活動なくして蜜の得られるのに驚異を感じた。漸次甘蔗は印度から支那(紀元前200年)、ジャヴァ、ペルシャ、アラビア等に移植せられると共に西方回々教徒國にも移された。既に埃及には10世紀頃製糖術が存してゐたやうである。製糖の工業的技術は當時の發見に負ふ處少なくなり、ペルシャ人の如きは極めて原始的な方法によつて粗糖の精製を行ひ菓子(今日のきんか糖に類するもの、或は圓錐形として植物の葉で卷いたもの)を造つた。殊に精製の技術は埃及に發達し同地に於てはアルカリ藥劑を利用して糖汁の清澄を行つた。

アラビア人の活躍と文化の傳播につれて甘蔗並に製糖術は北部アフリカ、シシリ



一、西班牙(8世紀の初め)に傳はり、其後十字軍の遠征(1096~1291年)は歐洲人の榮養物乃至は藥劑としての砂糖の認識を高める結果となり、コンスタンチノープル、南部イタリーの諸都市、ゼノア、南部フランス等に移入され、獨逸に於てはカール大帝の時ウーテン、アウグスブルグ、ニウルンベルヒ等に於て販賣され砂糖に對する需要は漸次高まつて來た。

獨逸に於ける精製糖工場の建設はアウグスブルグ(1573年)を最初とし漸次他の都市にも計畫された。然し16世紀の初めまでは砂糖は極めて貴重な贅澤物であつた。30年戦争(1618~1648年)による獨逸國土の荒廢は砂糖の商取引を減せしめたが、オランダ及び遅れて英國にも砂糖は輸入を見るに至つた。而して17及び18世紀に於けるチョコレート、茶、珈琲の急劇な傳播が砂糖の消費増加に著るしき影響を與へ、砂糖は國民の榮養物として又國際商品としての動かすべからざる地位を獲得した。従て精製の技術も漸次進歩を見たが、19世紀の初めまでは猶未だ家内工業の域を脱するに至らなかつた。然るに歐洲に於ては甜菜糖工業が勃興し甘蔗糖精製に關する興味は大いに失墜して了つた。

甜菜汁に關するマルグラーフ(Andreas Sigismund Margraf)の化學的研究によつて、その含有糖分が甘蔗と全く同一なるを發見したことは歐洲の糖業界に新生命を鼓吹したものと云へやう。マルグラーフの死(1782年)によつて甜菜よりの製糖に關する研究に一頓座を來たしたが、氏の門下アッハート(Franz Karl Achard)は善く前者の事業を繼承してこの研究に没頭した。アッハートは甜菜糖工業の樹立は含糖分の豊かな原料を得る以外に策なきことを知り、栽培法の研究を進め、遂に種々の困難を征服して甜菜糖製法を確立して1799年の1月11日にウキルヘルム三世に最初の甜菜糖を献上した。彼は王の助力を得て1801年に製糖工場を建設し、1802年の4月より運轉を開始した。實にマルグラーフ及びアッハートは甜菜糖工業の産の母と云はなければならぬ。

土壤、肥料、甜菜栽培等の農事に關する研究と相俟つて1820年頃には獨逸の糖業は大に飛躍的發展を見ると共に、この工業は他の各地の行はれる様になつた。更に炭酸飽充法の採用、効用罐及び真空罐の利用(1830年)、運動結晶法、滲出法の發

明、熱利用技術の改善等によつて技術的の完成を告げると共に1830年頃に至つて甜菜糖は甘蔗糖の競争的立場に立つことゝなつた。

19世紀に勃興した化学工業の中發展の最も花々しきものは恐らく染料工業の右に出づるものはあるまい。コールタール色素合成の先驅をなしたものは、アエリンの發見後約30年を経過した1856年に行はれた英人パーキン(William Perkin)のマウヴの發見であつた。當時彼は若冠22歳の青年に過ぎなかつたがアエリンよりキニネを合成せんとする熱意に燃えて實驗中偶然この發見が生れたものである。翌年彼は工場を起してマウヴの製造に従事した。之に續いて佛人ヴェルグインによつてフクシンの發見(1859年)がありこれ亦實際製造の工程に移された。斯る新發見は學界に多大の興味を喚起せしめコールタール成生物及び染料に關する研究が翕然として起り、更にアエリン・ヴァイオレット、アエリン・ブリュー、ファスフィン、アルデヒド・グリーン、ホフマン・ヴァイオレット等が相繼いで發見された。また一方に於て1865年にはケクレー(Keukule)によつてベンゾールの構造式が明かにせられ、従來暗中摸索の觀のあつた研究が合理的に進められるやうになつた。

斯くして1869年に至りグレーベ及びリーベルマンにより茜草の染料アリザリンの合成が成り工業界に一大衝動を與へた。蓋しその當時茜は小亞細亞地方に栽培せられ年2,000萬圓の産額があつたからである。

アリザリンに次で發見された染料の數は少なくないが、就中工業上重要な意義を有するのは人造藍である。藍に關する化學的研究はバイヤーによつて行はれ1879年に實驗室的の藍の合成が完成された。この工業化については既記の如くパーチッシュ會社が多大の犠牲を拂ひ非常な努力を傾倒し、遂に目的を達し1899年人造藍は商品として市場に現はれた。藍の主産地は印度で、年産4,000萬圓に上り諸染料中最も重要なものであつたが、この工業的方法の完成によつて天然藍は市場より全く一掃された。斯くして従來顧みられなかつたコールタールは合成化學の一寶庫たるの觀を呈した。

更に合成せられたる染料は殆ど枚舉に遑なく19世紀後半に於けるこの方面の進歩發展は誠に驚嘆に値する。此の如く染料工業が鬱然として榮えると共にこの工業



に必要とする各種の助劑の需要が旺盛となつた結果として各種の工業薬品の製造を促進すると共に、染料製造を業とするパーチッショ、バイエル等の諸會社の製造設備研究機關を充實せしめることとなり、且染料の製造には原料より成品に至る間に複雑なる過程を辿るもの故、その中間に得られる副生物の利用に關聯する研究の結果と相俟て、獨逸の染料會社は醫藥品、人造香料、化学工業薬品の製造をも兼營して化学工業界に君臨するの偉觀を呈した。

寫眞術の發達は現代文化生活に偉大な貢獻をなしてゐる。寫眞術發明の榮冠は佛人ダゲール (Louis J. Mande Daguerre) に與へてよいと思ふ。彼の發明は1839年であり、彼によつて創始された寫眞術をダゲレオタイプと云ひ銀板上に鮮明なる像を造らしめるのである。その方法は銀板を良く磨いて沃素の蒸氣に觸れしめると銀面に沃化銀の薄層が出来る。これが今日の乾板に相當するものである。この銀板を今日の寫眞暗箱と同様な暗箱中に收め、撮影した後水銀蒸氣に觸れしめると、沃化銀の中の光の作用を受けた部分にのみ水銀が凝結して畫像が現出する。言ひ換へれば現像が出来る。因て未感光の沃化銀をばハイポ液中に浸して溶解除去即ち定着して寫眞を仕上げる。この方法は今日の寫眞術と原理に於ても亦畫像の鮮明さに於ても遜庭がない。面白いことは鎌田氏によるに、この寫眞術が發明された翌々年、即ち天保12年に長崎の儒者上野俊之丞がこの方法をオランダの船員から習ひ島津家の學問所に於てこの方法によつて撮影したと云ふことである。

其後1851年英國のスコット・アーチャー (Scott Archer) は豫てションバインの發明になる硝酸纖維素のアルコール・エーテル溶液を利用し、之に沃素鹽を配して所謂沃素コロヂオンを造り、この溶液をガラス板上に流布し、コロヂオン中のアルコール及びエーテルの揮散した時、このガラス板を硝酸銀溶液中に浸すとガラス板上に沃化銀を含むコロヂオン膜が成生する。これが今日の乾板に相當するものである。なほ硝酸銀溶液でこの感光板が濡れてゐる間に暗箱に入れ露光せしめて、之を鐵現像液で現像しシアンカリウム液で定着して陰板を作る。これが今日尙幾分實用せられてゐる濕板寫眞法である。濕板は今日の乾板の對蹠的の名前であり、其の名稱の由來は硝酸銀溶液で濡れてゐる間に感光させると云ふ點にある。

寫眞界に於ける最も大きな發明は今日廣く利用されてゐる乾板寫眞である。乾板は英國のマドックス (J. Maddox) の發明 (1871年) にかゝり、ゼラチン水溶液中に臭化銀微粒子を分散せしめた乳劑を塗布して乾かしたものである。因に感光性フィルムはガラス板の代りにセルロイド薄層を用ひたものである。乾板の發明後感光力が著しく増進した爲高速度で運動しつゝあるものゝ撮影も可能になつた。この乾板の發明が成つて初めてこれ等の工業的製造が發展したのである。現在の寫眞術は2の工程に分れる。先づ陰板を造り然る後、紙其他の感光物上に焼付けて陽畫を造るのが一般である。

この外19世紀に興つた化学工業には爆薬がある。1846年にションバイン (Schönbein) 及びビョツトゲル (Böttger) によつて綿火薬が發見され、その化学的性質及び爆薬としての能力には幾多の研究と改善がアーベル (Abel) 等によつて行はれた。ノーベル (Nobel) がダイナマイトを發明せし以來ニトログリセリンの重要性が認識され、更に強力なる爆薬の生まれる因をなした。なほ燐寸の發明も逸すべからざるもので、黄燐燐寸の出現 (1833年) は更に赤燐燐寸 (1848年) によつて置換せられて安全になると共に、日常生活と離るべからざる必需品となつた。更に冶金方面に於ては製鋼にベセマー法が發見せられ (1856年)、更に鑛石中の燐を除去するトーマス法の出現 (1879年) によつて製鐵技術に長足の進歩を見た。製鐵事業は機械工業の發展を豫約し、機械工業の進歩は更に化学工業の進歩に資する處が少なくない。



## 第3章 20世紀の化学工業

### 1. 緒言

19世紀に基礎づけられた化学工業は20世紀に入つて更に一段の活躍を示すと共に、また新しい幾多の工業が生れて眞に絢爛たる状態を展開した。總じて20世紀の化学工業の特色とする所は工場單位が益々大きくなり、大工業としての華やかな色彩を備へるに至つたこと、工業の經營が多角的に發展して來たこと、理論化学的應用工業の隆盛を見つゝあること、電氣を利用する工業が發達したこと、工業としての綜合性が愈々發揮せられつゝあること、従つて資本は驚くべき程大となりつゝあること等である。

### 2. 化学工業の分類

化学工業に包括せられる範圍は誠に廣汎にして、而も多岐である。従つて夫々の化学工業は原料並に製造に利用する化学反應を異にし、且操作及び機械に相違があるから工業化学的に分類が行はれ、事業に夫々獨特の色彩が存在する。斯くて現在成立しつゝある化学工業は極めて多種類に分れるやうになつた。今後の發展と共に益々その數は増加するであらう。分類には幾多の方法が存するであらうが次に妥當と考へられるものを示す。

#### (i) 無機化学工業

無機化合物を取扱ひ、無機化合物より成る物質を製造する化学工業であつて更に次の如く類別される。

**酸アルカリ工業** 硫酸、硝酸、鹽酸、液體亞硫酸、ソーダ、苛性ソーダ、重碳酸ソーダ、芒硝、晒粉等を製造する工業である。

**無機化学藥品工業** 食鹽、ナトリウム、カリウム、鹽素、沃素、臭素、各種鹽化物、沃化物、臭化物、弗化物、硫黃、二硫化炭素、磷酸、硼酸、硫酸鹽、硝酸鹽、炭酸鹽、磷酸鹽、硼酸鹽、過マンガン酸鹽、クロム酸鹽、重クロム酸鹽、硫化曹達、シアン化物等の製造工業である。

**壓縮ガス工業** 水素、酸素、炭酸ガス、亞硫酸ガス、鹽素ガス等を製造する工業である。

**珪酸鹽工業** 煉瓦、瓦、セメント、ガラス、陶磁器、瑛瑯等の製造工業である。

**鹽素固定工業** アンモニア、硝酸鹽、石灰窒素等の製造工業である。

**人造肥料工業** 硫安、尿素、過磷酸石灰、加里肥料、各種の濃厚肥料及び配合肥料を製造する工業である。

**顔料工業** 亞鉛華、硫酸バリウム、鉛白、リトボン、錫白、チタン白、黄鉛、亞鉛黃、カドミウム黃、カッセル黃、バリウム黃、僞金、一酸化鉛、アントワープ青、ウルトラマリン、シェーレ綠、クロム黃、亞鉛綠、クロム赤、カシウス紫、ヴァンダイキ褐、カーボン黒其他多數の顔料を製造する工業である。

**電解工業** 苛性ソーダ、苛性加里、鹽素、水素、酸素、鹽素酸カリウム、アルミニウム、電氣鍍金等の製造或は加工工業である。

**爆發物工業** 黑色火藥、雷汞、煙幕劑、花火、燐寸等の製造工業である。

**電熱工業** カーバイド、カーボランダム、アランダム、燐、グラファイト、鐵合金等の製造工業である。

**冶金** 金、銀、銅、鐵、アルミニウム、鉛、亞鉛、錫、マグネシウム、ニッケル、カドミウム、鋼等の各種金屬及び合金の製造工業である。

#### (ii) 有機化学工業

有機化合物を製造し或は有機化合物を利用する化学工業であつて次の如く分類される。

**石炭乾溜工業** 石炭ガス、コークス、水性ガス、タール、硫安等の製造工業である。

**タール工業** ベンゾール、トルオール、キシロール、アニリン、ナフタリン、アンスラセン、石炭酸、クレソール等をタールより分離製造する工業である。

**染料工業** 染料製造の中間體及び各種コールタール染料を製造する工業である。

**漂白工業** 各種の纖維及び織物等を漂白する工業である。

**染色工業** 各種の纖維及び織物の染色及び捺染を施す工業である。



**石油工業** ガソリン、石油エーテル、燈油、重油、潤滑油、パラフィン、ワゼリン、石油アスファルト、ピッチ等を製造する工業である。

**人造石油工業** 石炭及び頁岩より人造石油を造り更に分溜によつて石油工業の如く各種の製品を造る工業である。

● **油脂工業** 各種植物油、魚油其他の動物油並に蠟の採取、油脂分解によるステアリン、オレイン、グリセリン、硬化油、石鹼、蠟燭等を製造する工業である。

○ **パルプ及び製紙工業** 碎木パルプ、化学パルプ、新聞用紙、印刷用紙、筆記用紙、包装用紙、色紙、アート紙、煙草用紙、帳簿用紙、絶縁紙、葉書用紙、証券用紙、和紙等を製造する工業である。

● **セルロイド及びフィルム工業** セルロイド、不燃性セルロイド、セロファン、醋酸維維素及び硝酸維維素フィルム等の製造工業である。

● **人造絹絲及び合成纖維工業** ヴィスコース式、酸化銅アンモニア式及び醋酸纖維素式人造絹絲及びステープル・ファイバー並に合成纖維の製造工業である。

○ **澱粉工業** 各種澱粉、デキストリン、可溶性澱粉、葡萄糖等を製造する工業である。

○ **砂糖工業** 甘蔗糖、甜菜糖、麦芽糖、果糖、葡萄糖、冰糖、水飴等の製造工業である。

○ **醸造工業** 清酒、麥酒、酢、果實酒、醬油、酒精、酵母等の製造工業である。

● **食品及び栄養剤工業** バター、人造バター、チーズ、味の素、菓子、パン及び各種栄養剤の製造工業である。

**爆薬及び化学兵器工業** 軍用火薬、ダイナマイト、毒ガス等の製造工業である。

**ゴム及び合成ゴム工業** 天然ゴムの加硫、素練及び各種製品の製造並に合成ゴムの製造工業である。

**塗料工業** 各種ペイント、ラッカー、ワニス、ボイル油、乾燥油の製造工業である。

**有機薬品工業** メチルアルコール、エーテル、アミルアルコール、クロロフォルム、アセトン、ホルマリン、サリチル酸、蓚酸、くえん酸、蟻酸、合成醋酸、無水

醋酸、安息香酸其他多數の有機薬品の製造工業である。

● **人造物或は合成樹脂工業** フェノール系、カルバミド系、カルボン酸系、エチレン誘導體系及びカゼイン系人造物の製造工業である。

**製革工業** 皮革の鞣し及び膠等の製造工業である。

**香料工業** 天然香料の採集、人造及び合成香料の製造工業である。

**醫薬品工業** 消化剤、下熱剤、催眠剤、麻醉剤、アルカロイド、其他の醫薬品の製造及び合成工業である。

尙上記の諸工業に洩れたる少數の工業もあるかも知れないが、大體に於て化学變化を利用する製造工業を網羅し得たと信ずる。之等上記の諸工業を総合的に観れば次の4種に大別することが出来る。即ち(1)天然物中に存在する或成分を抽出精製する工業、(2)天然物中に存在する或る成分に化学變化を與へて新らしき化合物を造り、或は種々の原料を配合して新らしき物質を造る工業、(3)天然物にあらざる化学工業製品及び化学工業の廢物に化学變化を適用して有用なる化合物を造る工業及び(4)天然物及び化学工業製品を適當に配合して有用なる物體を製造する工業である。(1)に屬するものは操作比較的單純にして、原料中に含まれる成分を成るべく損傷せしめずして抽出するを目的とし、化学反應を適用するもそれは不純物の除去を目的とする。之に屬するものには食鹽、砂糖、澱粉、動植物油、天然香料、パルプ、石油等の製造工業がある。(2)及び(3)に屬するものはその數極めて多く殆ど大部分の化学工業は之に入ると云ふも差支へない。最後に(4)に屬するものはペイント及びワニスの如く種々の物質を配合して利用價值ある物體を造るものである。

此處に上記の分類に従つて個々の化学工業を詳述することは本書の目的とする處でないが、然し化学工業或は工業化学の総合的知識の供給を目指す本書に於ては、各化学工業の骨格となる化学的變化が如何なるものであるか、また各種化学工業の目標が如何なる處にあるか、と言ふ點を明にする必要がある爲に10數種の工業を粗上に拉し來て概説を試みるであらう。



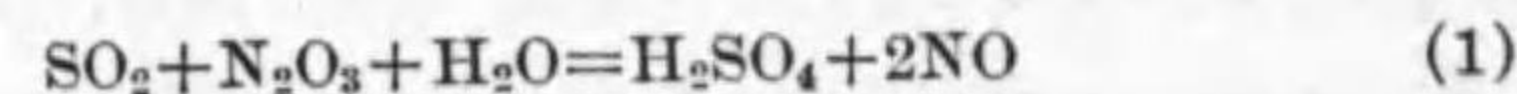
## 3. 硫酸工業

今世紀に特色づけられつゝある硫酸工業の相貌は接觸式方法が發展しつゝあることと、新しい觸媒が登場して來たこと、硫酸及び人絹工業の發展によつて硫酸工業の重要性は一層加はりつゝあることである。接觸式方法の發展に關はず、舊來の鉛室式方法も依然として操業され、この方面にも若干の進歩變革があつて塔式法などが現はれて來た。次にこの工業に關する一般を説明する。

鉛室法及び接觸法の何れにせよ先づ黄鐵礦（硫黄含量は凡そ37%以上のものを選ぶ）其他を燒礦爐——普通ヘレスホフ機械爐を使用する——で燃焼させて、亞硫酸ガスを造る。この燒礦爐ガスは凡そ7.5%のSO<sub>2</sub>と8~9%の酸素を含み、尙夾雜物として相當の礦塵が混入してゐる。因みに%は容積100分率である。

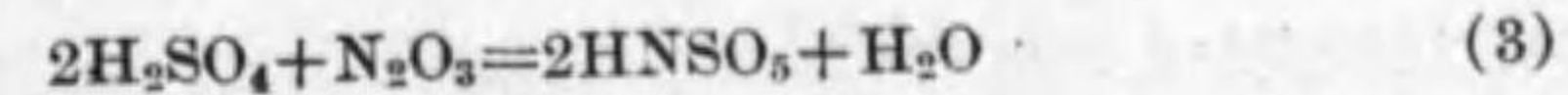
鉛室法では先づ燒礦爐ガスを1基のコットレル聚塵装置に送り、礦塵を除いて然る後グローヴァー塔、鉛室、ゲーリュサック塔の順に通過させる。

由來鉛室法ではSO<sub>2</sub>を窒素酸化物の媒介によつて酸素及び水と化合させて硫酸とするもので、之を經濟的に順調に行ふ爲にグローヴァー塔、鉛室、ゲーリュサック塔を一系として使用するのである。鉛室内の反應は複雑で種々の議論もあるが簡單な式で示すと次の如くなる。

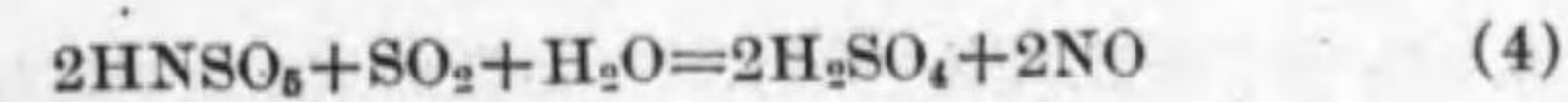


詰りN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がSO<sub>2</sub>ガスを酸化し自らはNOとなるが、燒礦爐ガス中にある酸素に因て酸化され再びN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>となるからN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は結局SO<sub>2</sub>を酸化する媒介物に過ぎない。上式によつて出來た硫酸は鉛室の底に溜り、鉛室を脱出するガスはゲーリュサック塔に導かれ、塔の上から降り注ぐ濃硫酸に出合つてガス中のN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が溶けて含硝硫酸或はニトロシル硫酸(HNSO<sub>3</sub>)となる。この含硝硫酸を鉛室の前にあるグローヴァー塔に送り塔の上から内部に滴注すると、この塔を下から上昇する熱燒礦爐ガスに出合つて窒素酸化物を放出して硫酸となる。一方燒礦爐ガスは窒素酸化物を得て鉛室に送られる。塔に於ける反應を示せば次の如くである。

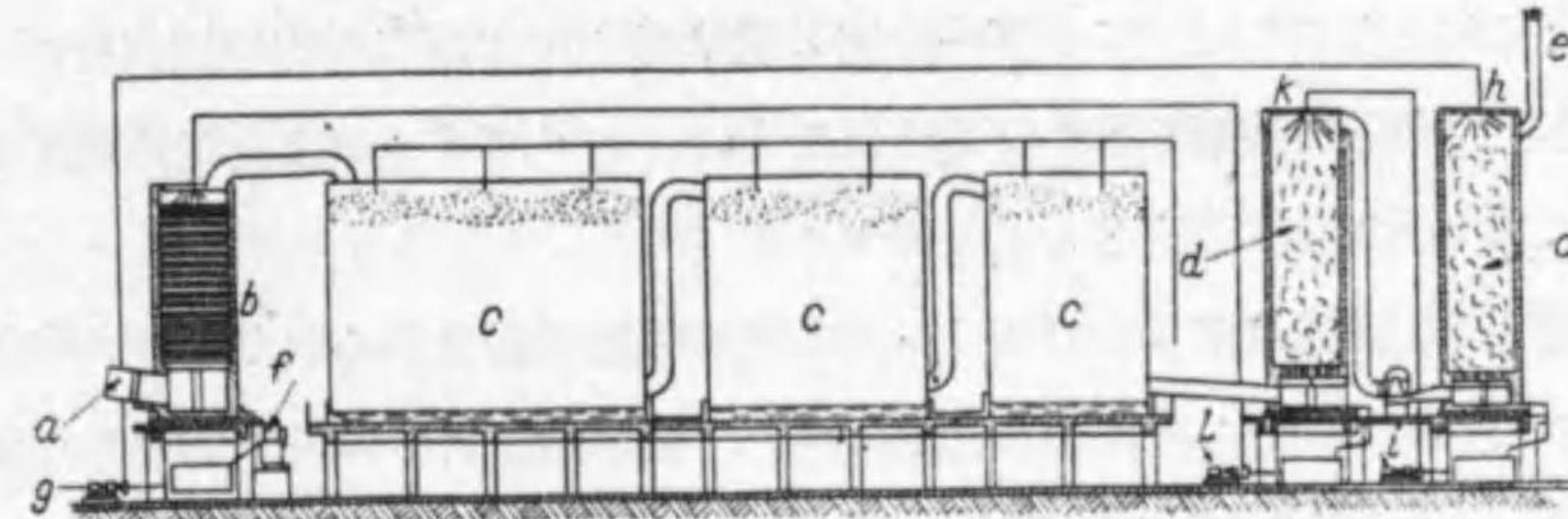
ゲーリュサック塔では



グローヴァー塔では



の如く窒素酸化物は循環して使用されるが多少の損失があるから常に補給する必要がある。



a. ガス入口; b. グローヴァー塔; c. 鉛室; d. ゲーリュサック塔; e. ガス出口;  
f. 硫酸出口及冷却器; g, i. 揚酸ポンプ; h, k. 酸撒布装置

第1圖 鉛室系配置

鉛室は鉛板で作つた膨大な室で一系に鉛室2~4個を設ける。鉛室と塔の連絡は太い鉛管を用ひる。鉛室内の反應には水を要するから水を霧の状態に供給する。グローヴァー塔は圓形、角形、六角形の塔で内側に鉛板を張り内部に耐酸煉瓦で作つた輪狀の環を積む。この塔の大きさは鉛室の容積の2.5~3%である。次にゲーリュサック塔は鉛室容積の1~10%で内側を鉛板で張り詰め、更にその内側に耐酸煉瓦の壁を設け内部に空隙を設けて耐酸煉瓦を積み酸は耐酸煉瓦に沿ひ流下せしめ得る様にする。

次に操作の概要を記す。原料ガスは凡そ400°Cでグローヴァー塔に入り含硝硫酸の滴注に會ひ(4)の反應を起し、硫酸中の水は蒸發して硫酸の濃縮が行はれ、又硫酸の成生もあつて濃度を増す。ガスは60~90°Cに冷やされNOはN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に酸化されて鉛室に送られて(1)及び(2)の反應を起し、硫酸は鉛室の底に溜つて所謂鉛室硫酸となり、ガスは次いでゲーリュサック塔に送られる。

グローヴァー塔の底に集まる硫酸は60°Be以上、温度は90~150°Cであるから水



で冷やして30°Cとし、その一部分をゲーリュサック塔の滴注硫酸とする。ゲーリュサック塔に於ては鉛室から来るガス中の $N_2O_3$ は(8)式の如く反応して含硝硫酸となり、爾餘の廢ガスは塔より空氣中に逃がす。そのガスは酸素5~6%、窒素94~95%、微量の $SO_2$ 及び酸化窒素を含む。この塔より出る含硝硫酸は總てグロヴァー塔に送る。

鉛室の底に溜まる鉛室硫酸の濃度は一系に使用する鉛室の数によつても異なるが、3個の鉛室を使用する場合には第一鉛室の酸は52°Be', 第二鉛室の酸はそれより凡そ3°Be'低く、第三鉛室の酸は42°Be'位である。グロヴァー塔より出る酸の中滴注硫酸とする以外の分は塔酸として販賣する。

鉛室硫酸には燒鑛爐ガス中のコトレル聚塵装置で除き得られなかつた夾雜物の混入が避け得られぬから純粹な硫酸ではない。過磷酸肥料や硫安の如きを造るには差支へないが、特殊の目的に使用する場合には精製しなければならない。また鉛室硫酸の濃度は凡そ50~55°Be'であるから60°Be'以上のものとするには煮詰めを行ふ。

最後に鉛室を變改したものには種々の式があり、鉛室の容積を極度に縮小せんとするものに塔式がある。これはグロヴァー塔とゲーリュサック塔のみで操作を爲さんとするものであるからこの名がある。

鉛室硫酸は精製に附しても完全に夾雜物は除かれない。蓄電池や染料の製造に使用するものは不純物のないものであるを要するので、斯る硫酸は接觸式法によつて造る。

接觸式法と云ふのは

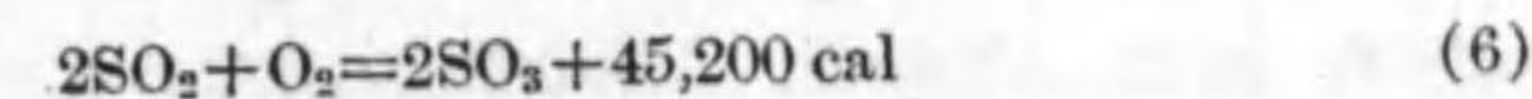


なる反應を觸媒の助けをかりて行ふものである。この方式に於ては爐より來たる燒鑛爐ガスの完全精製を必要とする。精製が完全なれば觸媒を損ふこと少なく、成生する硫酸中の夾雜物も失はれて遙に純度が高くなる。精製法は鉛室法に於けるよりも遙に丁寧に操作し、(1) 少なくとも2基以上のコトレル聚塵装置を利用する夾雜物の除去、(2) ガスの冷却、(3) ガスの洗滌、(4) ガスの濾過、(5) ガスの乾燥の順

に於て精製する。

2基以上のコトレル装置を利用する理由は燒鑛爐ガスは400°C前後の温度でコトレル装置に來るから、その温度で固體をなす粉末狀の夾雜物は除かれるが、氣體夾雜物は除かれない。例へば砒素に就て云ふならば鑛石中の砒素の60~90%は、氣體又は固體狀の粒子となつて燒鑛爐ガス中に存在する。若し400°C前後でコトレルを通過するのでは砒素の10~15%が除去されるに過ぎず、その餘は氣體 $As_2O_3$ となつてガス中に殘る。因て之を除かんとすればガスを冷却して氣體の $As_2O_3$ を液體又は固體としなければならない。冷却法としては塔の中を硫酸を注流し下から上昇して來るガスを冷やす。これに多くの場合2塔を使用し凡そ400°C附近のガスを35~45°Cならしめる。この時硫酸はガスによつて熱せられて水蒸氣を生じ、その水蒸氣が更に塔の温度の低い部分に於て凝縮する。その時冷却ガス中の固體粒子並に霧は凝縮した水を得てその直径を増し容易にガスから分離する。即ち冷却は温度を下げるのみでなくガスの精製にも重要な關係がある。

かくの如く冷却と同時に硫酸の洗滌を経たガスは第二のコトレルに至り殘存せる $As_2O_3$ の如き夾雜物が除れる。而る後上記の(3)以下の操作を行ふのである。後に記するルルギ式はモンサント式よりもガスの精製装置が綿密に設計されてゐる。かく精製を終つたガスは觸媒を詰めてある反應器へ送る。こゝで起る反應は



なる發熱反應である。因て反應の済んだガスは非常な高温にある。そして(6)の反應は反應速度的に見て400~500°Cで行はしめるのが得策であるから精製ガスをこの温度まで上げなければならない。幸に反應後のガスが高温にあるから兩ガスに熱交換を爲さしめて一方を熱することによつて他を冷却せしめる。則ち精製ガスは熱交換を経て必要温度となり觸媒に觸れて(6)の反應を起す。

反應ガスは熱交換によつて260°C位の温度に下り更に50~60°Cに冷却されて吸收装置に送られる。冷却ガス中には $SO_3$ は5~8% (容積)に過ぎないから水に吸收させても濃厚硫酸は得られない。因て98.5%の硫酸を用ひ $SO_3$ を吸收させて發煙硫酸を造る。100%硫酸は發煙硫酸を稀硫酸で稀釋して造る。



反応器には種々の装置方式があるが原理に変わる處はない。然し觸媒には在來から用ひられた白金系のものとヴァナヂウム系のものがある。

白金系觸媒としては白金を其まゝ使用しては効果が少ないので、擔體の表面に白金の微粒を附着せしめ活性界面を大ならしめたものが用ひられる。擔體としては石棉、硫酸マグネシウム等がある。また珪酸ゲルに白金を混じたものも用ひられる。

ヴァナヂウム系觸媒を初めて試みたのはマイヤー(R. Meyer)であつた(1899年)。其後續々としてヴァナヂウム觸媒が研究され目下實用されつゝあるものは、ルルギ、モンサント、セルデン、松井・オサメ式等である。ヴァナヂウム觸媒の擔體としては珪酸ゲルの外石棉、軽石、珪藻土、人造ゼオライト等が用ひられる。ヴァナヂウムは酸化ヴァナヂウムとし、助觸媒として鐵、銀、アルミニウム、モリブデンの化合物が添加される。觸媒は錠形として用ひる。

スパングラ(S. F. Spangler)によればヴァナヂウム觸媒は白金觸媒に比べて次の如き諸點に於て優つてゐると云ふ。(1) 廉なること、(2) 砒素其他の毒の影響少なきこと、(3) 反應器に於けるSO<sub>2</sub>酸化平均効率高く97~99%に及ぶ。白金觸媒も新鮮なるものを使用し、順調に操作すれば略々同一効率に達するが、何分毒作用に鋭敏で工業的操作に於ける效率は92%程度に過ぎない。

最後に硫酸の用途は過磷酸肥料及び硫酸の製造を主とし、この方面に3/4が消費され、その餘は爆薬、冶金、石油精製、人絹の製造其他である。こゝで留意すべき點は用途別によつて要求される硫酸の濃度が異なる點である。即ち次の如くである。

1) 78% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (60°Be') 及びそれ以下のものは肥料、芒硝及び鹽酸、磷酸、弗酸、硼酸、炭酸、クロム酸、クエン酸、醋酸、蔞酸、酒石酸の製造、カリウム、アンモニウム、バリウム、カルシウムの硫酸鹽の製造、羊皮紙、澱粉シラップ、澱粉糖、蓄電池の製造及び冶金並に金屬の精製等に使はれる。

2) 93% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> は脂肪酸、ニトロベンゾール及び其他のニトロ化合物の製造、ベンゾール、石油の精製及び空氣の乾燥に用ひられる。

3) 98~100% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> は有機化合物のスルホ酸、ニトロ化合物及び硝酸エステル例へばニトログリセリン、硝酸纖維素等の製造に用ひられる。

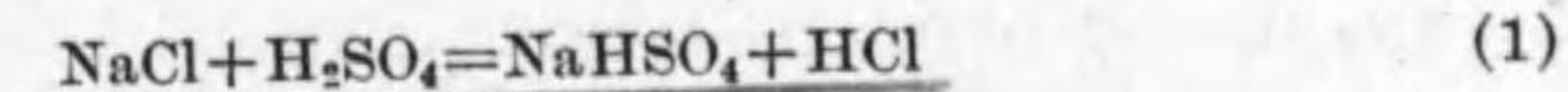
4) 發煙硫酸は多數の有機性スルホ酸、人造染料等の製造に使用される。

#### 4. アルカリ工業

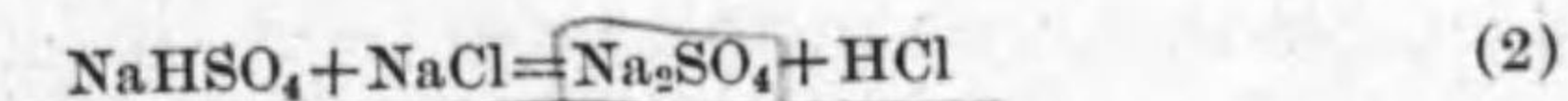
今世紀に於けるアルカリ工業はルブラン法が漸次廢れて電解法が擡頭し、アンモニア・ソーダ法がルブラン法に代つた點である。先づ順序としてルブラン法に就て述べる。

##### (i) ルブラン法

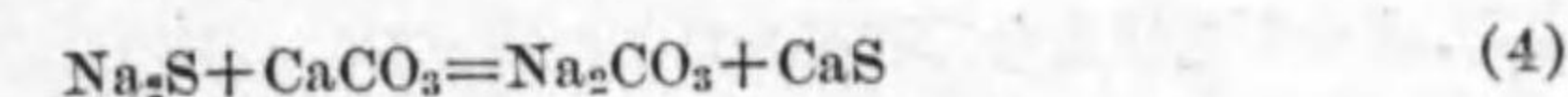
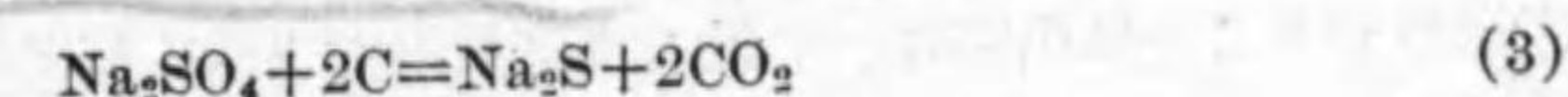
ルブラン法は食鹽を硫酸によつて分解するのであるが、その方法としては食鹽と硫酸を芒硝爐の中に入れて熱するのであるが、その爐は温度の低い部分と高い部分の2つに分れてゐる。その爐の中に設けられた鍋の中で先づ150°C位まで熱すると



なる反應を起す。次で鍋から掻き出して爐の中のより高温に熱せられてゐる部分に移すと800°Cに熱せられ



となり置換作用が完了する。(1)及び(2)によつて成生する鹽化水素は鹽酸吸收槽に導いて水に吸収させ鹽酸とする。また一方に出來た硫酸ナトリウム(因に芒硝と云ふのはNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>Oのことである)には石灰石及び石炭を配合して反射爐中で約1,000°Cに熱する。然る時は



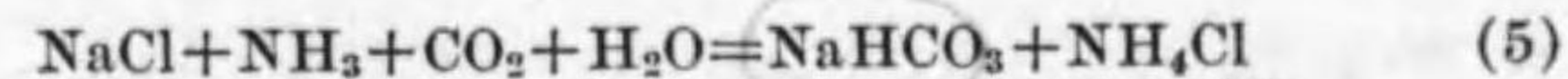
なる反應を起す。この時出來るNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+CaSを主鹽とする混和物を稱して黒灰と云ふ。黒灰中にはソーダ(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)40%、CaS25%前後を含むが故に水でソーダを抽出する。黒灰中には若干の石灰が存在するから抽出中に石灰がソーダに働いて後者よりNaOHを生ずる。因て抽出液中は多少のNaOHと更にNa<sub>2</sub>Sとを含む故炭酸ガスに觸れさせてそれ等をNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>に變じて煮詰めを行ふ。因に抽出時間が長く且温度が高いとNa<sub>2</sub>Sがより多く出來、更にNa<sub>2</sub>Sが空氣中の酸素によつて酸化される恐れがあるから成るべく抽出時間は短く温度は低い方がよい。煮詰めて得られるものはNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>Oであるから更に之を煨焼してソーダ灰とする。



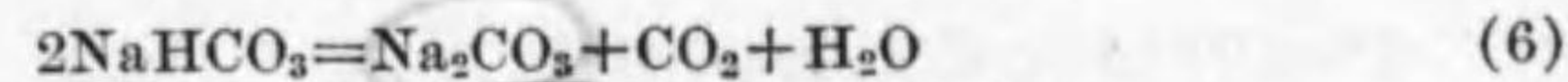
一方抽出残滓は CaS 30~40%, CaCO<sub>3</sub> 15~25% を含むから、之より硫黄を回收する。

### (ii) アンモニア・ソーダ法

アンモニア・ソーダ法と稱するは如何なる方法かと云ふに、之は食鹽とアンモニアと炭酸ガスと水とから先づ次の反應によつて

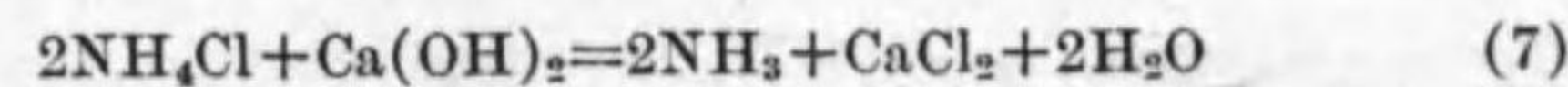


重碳酸ナトリウム即ち重曹を造る。重曹は NaCl や NH<sub>4</sub>Cl に比べると遙に溶解度が小であつて後者等の 1/3 乃至 1/4 に過ぎない。この點を利用して上記反應の行はれた溶液から重曹を析出せしめるのである。因て析出した重曹を分つて煨焼すれば



に依て炭酸ガスを發生してソーダを生ずる。

一方重曹を分つた母液中には NH<sub>4</sub>Cl の外に NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>, NaCl 及び NaHCO<sub>3</sub> が溶けてゐるから蒸氣を吹込んで NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> を分解してアンモニアを追ひ出し、更に石灰乳を加へて NH<sub>4</sub>Cl を分解すると



アンモニアを生じ CaCl<sub>2</sub> が出来る。

さて重曹は溶解度が小であるとは云へ不溶性性ではないから (5) の反應で出来る重曹全部を析出させることは出来ない。最も良好な温度 32°C に於ても原料食鹽中のナトリウムの 84% が重曹として取得されるに過ぎない。而も工場操作に於てはそこまでも困難であつて凡そ 75~77% 程度である。

次に (6) 及び (7) の反應等によつて生ずる CO<sub>2</sub> 及び NH<sub>3</sub> を棄て、了つたのでは、この方法は經濟的に成立出来ないから、それ等を出来るだけ有効に回収して (5) の反應に繰返へし使用しなければならない。そこにこの方法の苦心が存するのであり又種々の装置が必要となる所以である。

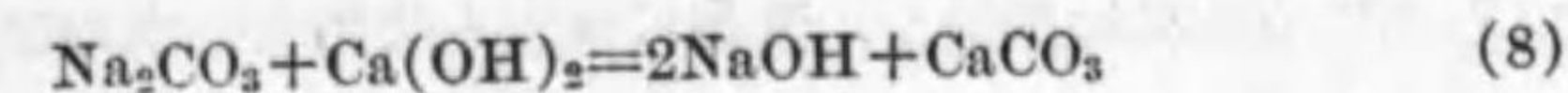
また食鹽が不純であると自然ソーダの純度も悪くなるから、出来るだけ夾雜物の少ない純良な食鹽を使用しなければならない。

要するにアンモニア・ソーダ法は食鹽からソーダを造ると共に副産物として鹽化

9

カルシウムが得られるのであり、反應に使用する炭酸ガスとアンモニアの損失を可及的少なからしめ、且ソーダが好收率である様に操業を行ふ。(因にアンモニア・ソーダ法で得られるソーダはルブラン法のソーダに比べて純度が遙に高い。)

ルブラン法にしてもアンモニア・ソーダ法にしても主製品はソーダであつて苛性ソーダではない。故に苛性ソーダを造らんとせばソーダを水溶液として石灰乳で處理して次の如く苛性化する。

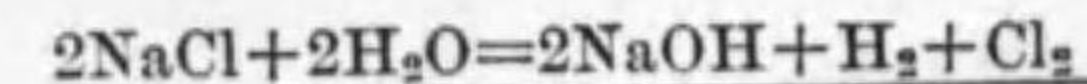


この反應は溶液中にて起り、CaCO<sub>3</sub> の溶解度は極めて小であるから、反應の進行に依て CaCO<sub>3</sub> は出来るに従て沈澱するから (8) の反應は順調に進行する筈であるが、一方に於て Ca(OH)<sub>2</sub> も NaOH も溶液中にて OH<sup>-</sup> イオンを生ずるから共通イオンの影響によつて NaOH の濃度が増す程 Ca(OH)<sub>2</sub> は溶け難くなり反應の速度は次第に緩となる。最初濃ソーダ溶液を使用すれば濃苛性ソーダ溶液が得らるべきであるが、濃溶液は反應の進行を阻む爲にソーダ溶液は 10~12% として使用する。然る時は苛性化率は 90~94% である。反應が終れば CaCO<sub>3</sub> の沈澱を分ち溶液を蒸發濃縮して固形苛性ソーダとする。

然るに電解法を用ふれば食鹽水より直接的に苛性ソーダが造り得られ副産物として水素と鹽素とが出来る。

### (iii) 電 解 法

電解法とは食鹽水を電解して



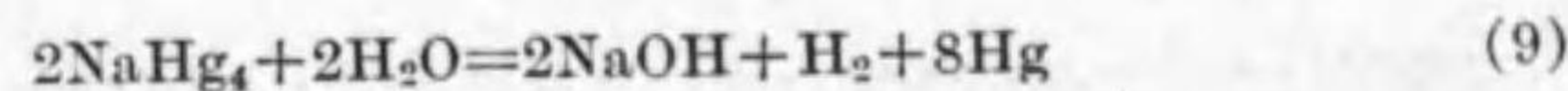
の如く反應せしめるのである。電解法には種々の方式がある。大別すれば水銀法、成層法、隔膜法等に分れる。最も多く行はれてゐるのは水銀法と隔膜法とである。隔膜法では陽極室と陰極室との間に石綿製の隔膜があり、食鹽水は先づ陽極室に入り、其處で鹽素を失ひ隔膜を通つて陰極室に入り水素を發生すると共に苛性ソーダが出來て槽外に流出する。食鹽を悉く苛性ソーダに變ずるには多くの電氣エネルギーを要するため 1/2~1% 位の變化に止めるが有利である。因て槽外に流出する液には食鹽が存在する。之を濃縮すれば食鹽は結晶となつて分れるが、幾分は溶液中に



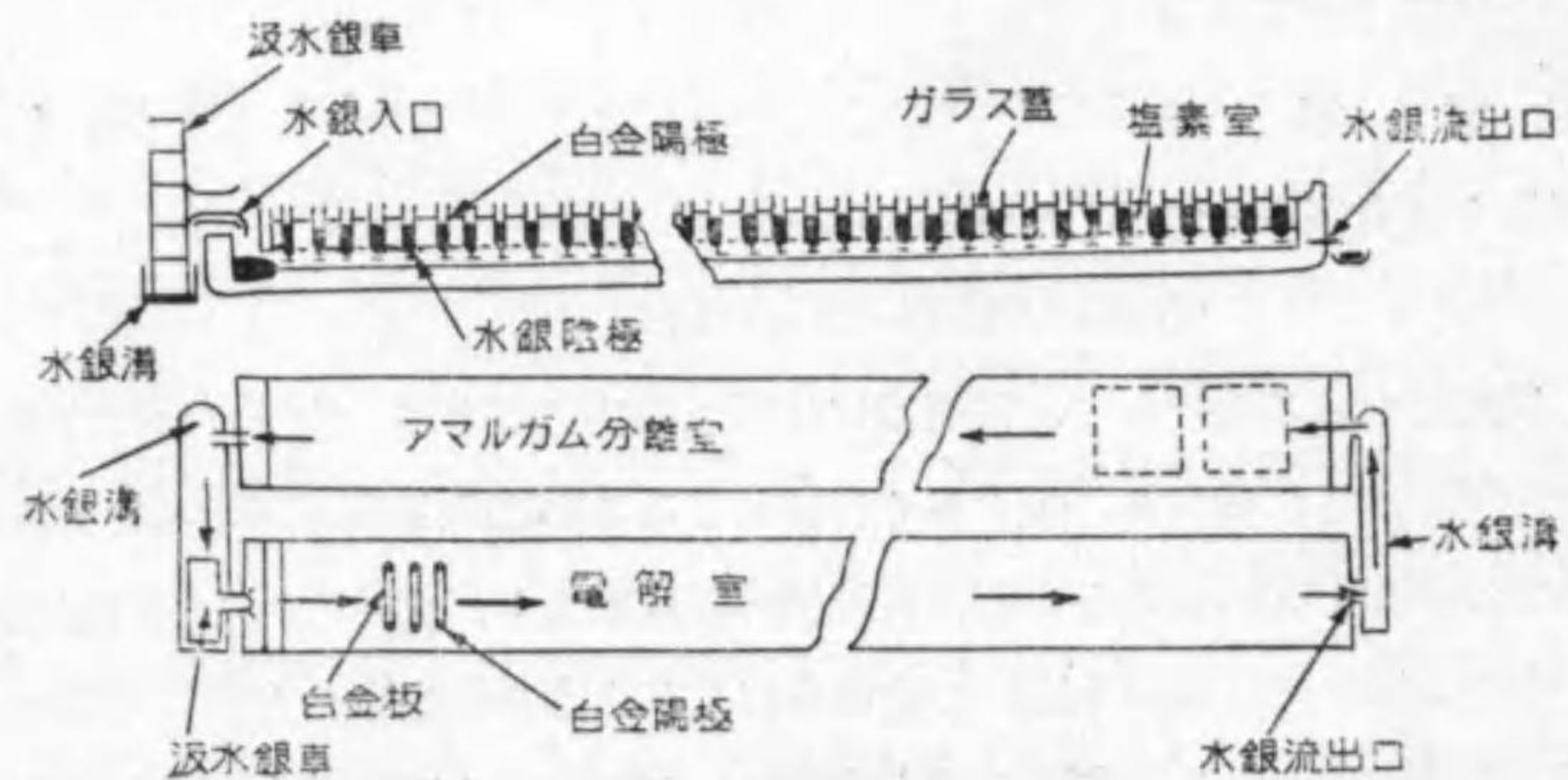
残るから隔膜法の苛性ソーダには多少の食鹽が夾雜物をなしてゐる。

水銀法によつて造られる苛性ソーダは食鹽を含まず人絹の製造や金屬ナトリウムの製造に適する。また隔膜法によつて得られる溶液は苛性ソーダが 10~16 % の濃度に過ぎぬが、水銀法の溶液は 40 % 位にすることが可能であるから固形苛性ソーダを造るに燃料費が節約出来る長所がある。但し電力の消費多く、苛性ソーダ 1t の製造に對し隔膜法では 2,600~2,900 kwh なるに對し、水銀法では 3,200 kwh である。

水銀法では陽極に白金又は黒鉛を、陰極に水銀を使用し、水銀は電解室の底に薄い層をなし、その上方に陽極があり食鹽水はその中間を流れる。電解を受けた Na は Na を 1~1.5 % 含むナトリウム・アマルガムとなつてアマルガム分解室に流れ、反對の方向に流れる水によつて分解され凡そ 40 % までの苛性ソーダ溶液となる。水銀は分解室の一端にある水銀溜に集まり汲水銀車によつて再び電解室に送られる。アマルガム分解は次の如き反應である。



水銀は絶えず電解室とアマルガム分解室とを循環するが、食鹽水はアマルガム分解室に入らぬから苛性ソーダ溶液は食鹽を含まない。因に電解浴の温度は 50°C を超えぬ様にし電圧は 4.5 V とする。第 2 圖にソルバー式水銀法の装置を示す。



第 2 圖 ソルバー式水銀法電解装置

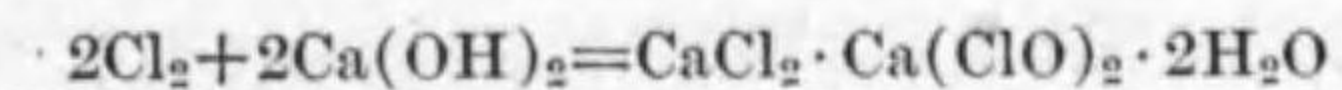
原料鹽は純良なるものを必要とする。硫酸鹽が含まれてゐると陽極の消耗が著しく

鹽素に炭酸ガスを含むこと多く用途に不利がある。

昭和 13 年に於ける電解法による苛性ソーダの生産高は隔膜法の 2 に對し水銀法 1 の割合である。

#### (iv) 鹽素

曾て鹽素は鹽酸から造つたのであつたが、舊來の方法では空氣の混じた稀薄な鹽素しか得られなかつた。晒粉の製造には稀薄な鹽素で間に合ふが人造藍の製造に必要とする鹽化醋酸を造るに要するものは濃厚な鹽素でなければならない。食鹽を電解すれば直接的に濃厚な鹽素が出来る。鹽素の最大用途は晒粉の製造である。電解槽から出る鹽素中の水分及び炭酸ガスを除去して消石灰に作用せしめると次の如く



晒粉となる。このものは 35 % 前後の有効鹽素を含む粉末である。晒粉の酸化作用は有効鹽素に因るものであるから、晒粉は鹽素の貯藏體と見做すことが出来る。氣體鹽素の輸送には種々の不便が付纏ふが、晒粉は粉末であるから包装にも運搬にも或は貯藏にも便利である。晒粉の最も大きな用途はパルプの漂白である。

晒粉よりも更に有効鹽素の多いのは高度晒粉であつて有効鹽素は 70~90 % である。これは鹽素を特殊の方法で石灰に化合せしめたもので主成分は  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  である。

近時鹽素の利用が盛になるにつれて液化鹽素の製造も行はれ漸次需要は増加してゐる。電解鹽素から水分を除いて強く (-45°C に) 冷却するか或は冷却と共に壓縮して之を造る。これを造るには鹽素が 95 % 以上で  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  の如き夾雜物なきものが必要である。ポンプに詰めて販賣してゐる。

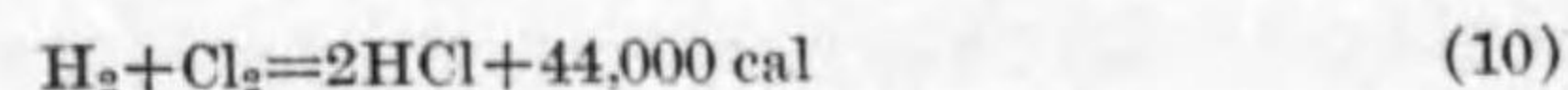
鹽素は化學兵器の原料であり、パルプの漂白、染料の製造、水の殺菌、有機無機薬品の製造に利用される。

ルブラン法華やかなりし時代にはルブラン法はソーダの外に鹽酸、更に鹽酸をマンガニウムで分解して鹽素を遊離せしめ消石灰に吸収させて晒粉を造つてゐたが、ルブラン法がアンモニア・ソーダ法に次第に壓迫されて來た今日では、僅に第一階梯に屬する硫酸ナトリウムと鹽酸を造るのみの形に於てその名残を留めてゐるに過ぎ



ない。而も電解法による窒素より直接窒酸を合成する方法が盛になつて来たので愈々影が薄くなつて来た。

ディーン法と言つて先世紀の終り頃までは窒酸から窒素を造る工業が行はれてゐるが、今日では逆に窒素から窒酸が造られる有様で、工業界の變遷の劇しさを思はしめる。窒素から窒酸を合成するには次の如く直接水素を反應せしめるにある。



詰り石英管内の窒素ガスに水素ガスを與へて燃焼させるのである。反應の初期には管の外側から 600°C 位に熱する必要があるが、反應が開始すれば自らの反應熱によつて 600~1,000°C の溫度が維持され加熱の必要はない。使用するガスは水素が 99% 以上、窒素ガスは 95% 程度故成生窒酸の純度が極めて高く、ルブラン法によつて得られる窒酸より遙に純良であるのみならず、濃度も 38% 窒酸となりルブラン法窒酸の 32% に比し格段の相違がある。その外建設費も廉で操作も簡單である。

### 5. 空中窒素固定工業

20世紀になつて初めて生まれ而もその發展の驚嘆に値するのは窒素固定工業である。この工業の世に現はれるに至つた経緯に就ては次の章に述べる。

この工業は空氣中の窒素から窒素化合物を造るのであつて方法は空氣硝酸法、シアナミド法及びアンモニア合成法に分れる。

#### (i) 空氣硝酸法

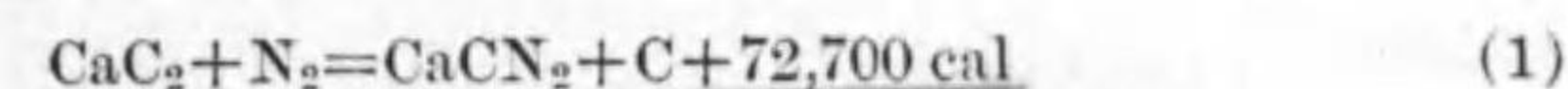
空氣硝酸法と稱するは空氣中の窒素を酸素と化合せしめて酸化窒素とし更に反應を進めて硝酸を造る方法であつて、この方法の前驅をなしたものはカヴェンディッシュ (1781年) 並にプリストレーを初め多數の人々の研究がある。之を工業的に完成せしめたのは物理學者ビルケランド及び技術家アイデである (1905年)。之は交流電氣によりて生ずる電弧を強力なるマグネットの作用で圓板狀に散らして 3,000°C 以上の溫度に保たしめ、之に空氣を吹込み窒素を燃焼させて酸化窒素とする方法である。同年シェーンヘル亦別個の裝置を完成した。之は長い管の中で長さ 5~6m の電弧を作らしめてこの中に空氣を供給して燃やす方法である。更に 1907年にパウリングも別に裝置を考案した。この方法は扇形の電極間に電弧を生ぜしめ、空氣

を吹込んで窒素を燃焼させるものである。その外にモシッキーの方法及びビートルム會社の方法もある。何れの方法にしても睡れる窒素の親和力を覺醒せしめるには、3,000°C 以上の高溫度を維持せしめなければならず、斯る高溫度にあらしめる爲には電力を要すること大なる爲に、諸威の様な電力の安い處でなければ經濟的に成立せしめることが出来なかつた。

兎もあれ上記の諸法は空氣中の窒素及び酸素から NO を造るのであるから NO を更に酸化させて NO<sub>2</sub> とし硝酸とすることが必要であるが、一度 NO が得られればそれから硝酸とすることは難事でない。諸威では斯くして造つた硝酸に石灰を化合させて硝酸カルシウムとして市場に供給した。所謂諸威硝石が之である。然しながらこの様な硝酸の製法は甚だ不廉であり、肥料としてはアンモニア合成による硫酸製造の方が遙に經濟的であるから、アンモニア合成法の出現に因て空氣硝酸法は壓倒されて、今日では工業的方法としての重要性を認めることが出来なくなつた。

#### (ii) シアナミド法

シアナミド法と云ふのは空氣中の窒素を利用して石灰窒素を造る方法である。因に石灰窒素とはカルシウム・シアナミド (CaCN<sub>2</sub>) と炭素との混合物 (CaCN<sub>2</sub>+C) に附せられた名稱である。カルシウム・シアナミドは 1878年初めてマイヤーによつて造られた化合物であつて、炭化カルシウムを窒素と共に凡そ 1,000~1,100°C に熱する時次の反應によつて生成する。



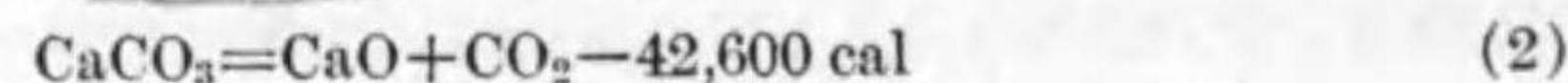
石灰窒素を造るに要する炭化カルシウムは豫め乾燥した窒素を通じながらチューブミルで粉碎する。之に窒素を化合せしめる爲に用ひる爐にはフランク・カラー、ボルツェウス・クラウス及びカールソン等種々のものがあるが、要するに炭化カルシウムを爐に供給し空氣を液化して分溜して得た窒素ガスを大氣壓より少しく高い壓で與へて (1) の反應を起さしめ發應熱によつて必要な溫度を維持させる。因て最初反應を開始する時だけ電熱式で熱すれば其後は加熱の必要はない。8~10t 爐では最初 1 時間電熱加熱を行へば以後は反應熱で反應が進行し凡そ 24~30 時間で反應は終はる。其後は爐を放冷し内容物を取り出し、空氣を遮斷せる氣密粉碎機で粉



碎する。空気を遮断する意味は2~3%の炭化カルシウムが残留する故、湿つた空気に觸れてアセチレンを生じ爆発の危険があるからである。石灰窒素を肥料とするには炭化カルシウムを分解して置く必要がある。因て粉碎後霧状の水を與へて炭化カルシウム及び硫化物を分解するのであつて之にはハイδροミキサーなる装置を利用する。

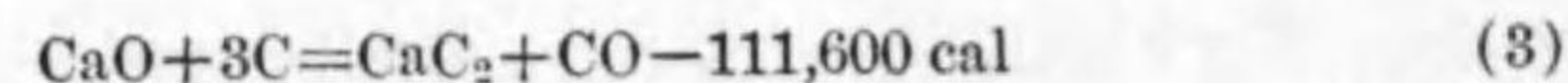
さて斯くの如く石灰窒素を造る爲には廉なる炭化カルシウムを得ることが先決問題である。石灰窒素工場では孰れも炭化カルシウムを自ら製造してゐる。炭化カルシウムを造る工程は2段に分れる。即ち石灰石より石灰の製造及び石灰と炭素より炭化カルシウムの製造である。

先づ石灰を造るには石灰石を煨焼するのであるが、石灰石としては粘土やマグネシア等のない良質のものでなければならぬ。煨焼によつて起る反應は



なる吸熱化学變化である。装置としては圓筒形直立型の爐を使用し上部から石灰石に約10%のコークスを混じたものを投入して下から空気を供給し、コークスの燃焼の爲に生ずる熱によつて(2)の反應を行はしめる。要領は爐の上から約 $\frac{1}{3}$ の處に絶えず燃焼しつゝあるゾーンがある様に操作する。石灰石はなるべく均一の大きに碎いて置くべきである。操作は連続的に行ひ出來た石灰は爐の下から取出す。

次に炭化カルシウムを造るには石灰と無煙炭又はコークスとの混合物を電氣爐で強熱する。然る時は



なる反應を起して炭化カルシウムが出来る。この反應も(2)の反應同様に吸熱反應故熱を與へなければならぬ。熱源としては電氣を利用する。電極は黒鉛、コークス、ピッチ、タールを配合して造る。操作中電極は漸次消耗する。

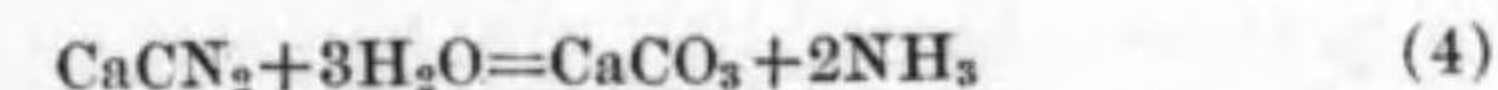
石灰は純度94~96%のものを可とし、炭素中の灰分は少なきが望ましく石炭としては灰分7%、コークスとしては10%以下なるを要する。コークスのみでは電氣抵抗小なる爲にコークスと無煙炭との混合物が使はれる。爐が働きつゝある間は絶えず石灰と炭素の混合物を上から投入し、反應によつて出來た炭化カルシウムは熔融狀

態にあるから爐の下の口を開いて鐵車の中に掻出し流し込む。そのまゝ車の中で放冷し、次で車より出しジョークラッシャーで粗碎し更にチューブ・ミルを用ひて粉碎する。

本邦で使はれてゐる爐は5,000~25,000 kwの範圍であるが、世界最大のものは45,000 kwである。10,000 kw程度の爐では炭化カルシウム1tの成生に對し石灰0.95t、無煙炭0.62t、電力3,000 kw、電極の消耗25~30 kgと云はれる。

本邦産の炭化カルシウムは純度80%程度である。カーバイドの品位は之に水を與へて發生するアセチレンガスの容積で知る。尙本邦で製造される炭化カルシウムの65%は石灰窒素の製造用となり、35%はアセチレン及びその誘導體の製造に消費される。

さて再び石灰窒素に戻るが之は20~22%の窒素を含みそのまゝ肥料となるが、また之を變成させてアンモニアとし更に硫酸とする方法も行はれてゐる。その方法は石灰窒素に水を與へてスラリー(泥漿)としアルカリを加へて蒸氣を吹込むと次の如き反應に因て

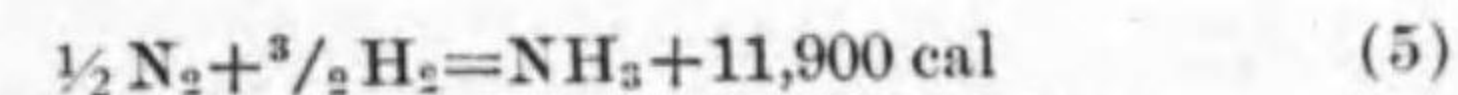


アンモニアが追出されるから硫酸中に吹込んで硫酸とする。

### (iii) アンモニア合成法

アンモニア合成に關する研究並にその工業的の成立は理論化学の一大收穫である。之に關する研究は既に1884年にラムゼー及びヤングによつて行はれ、更に20年を経た後パーマン及びアトキンソンが水素と窒素からの合成に關する研究をなすと共に觸媒に就ても實驗する處があつた。その外ネルンスト(Nernst)門下の研究も發表されたが、工業的成功を贏ち得た基礎はハーバーの研究にある。

アンモニア合成反應



は發熱の反應であると共に4分子が2分子となり容積の縮小を伴ふもの故理論化学的考察により、温度は成るべく低く而も反應速度を過小ならしめぬ爲に相當高温度に於て觸媒を利用し、且高壓を用ふることが有利であることが判明した。實驗の結



果ハーバーは反応温度を 550°C とし、圧を 175 atm、觸媒としてウラニウムを採用すれば合成の可能なことを明かにした。

ハーバーの研究によつて合成法の曙光が認められたのでパーヂッシュ社は之を工業化研究に移した。同社カール・ボッシュの指導の下に工業化に必要な總ゆる角度から研究を進めた。それまで高壓工業と云ふものは存在しなかつたので 200 atm に近い高壓を利用するためにはその装置の設計組立の上に大きな困難があつたことは容易に想像が出来る。例へば加熱せる高壓水素ガスの爲に反應器の鋼壁が冒されて時に破裂することがあり、之を防ぐ爲には材料から研究してかゝらなければならない。觸媒にしてもウラニウムの様な高價なものは工業化に適しないので觸媒も新らしく見付けなければならない。更に水素を如何にして造るかも問題であつた。徹頭徹尾新研究と獨創とによつて解決しなければならなかつた。ボッシュの識見と手腕はよくこれ等の難問題を次ぎ次ぎに解決して而も極めて短期間の間に工業化に成功した。最初のプラントは日産 100% NH<sub>3</sub> として 100 kg であつた。1911 年に製造が開始された。

次いで 1913 年にはオッパウに硫安として年産 36,000 t の新工場が建設され後數ヶ月にして能力は 5 倍に擴張され、第一次歐洲戦争開始後は硫安年産額 30 萬 t に擴大された。1917 年にはメルゼブルグにも工場が建てられ、其後次第に規模を改め 1926 年にはオッパウ、メルゼブルグ兩工場を合せて窒素として年産 45 萬 t の能力となつた。

ハーバー・ボッシュ法の驚異的出現がある一方に於てはこの方法を若干變改した方法が創案された。即ちクロード法、カザレー法、フェウザー法等である。本邦に於ては東京工業試験所法が生れた。

合成法によつてアンモニアを造るに當て經濟的に最も重要な點は水素而も純粹な水素を如何なる方法に因て造るかと云ふことである。蓋し合成法の生産費の殆ど 7 割は水素の製造に費されるからである。従て四圍の狀況を考察して最良の方法で水素を製すればよいのであつて、決して一定の方法で造らなければならぬと云ふことはない。本邦に於ては電解水素を利用する方法が有力な方法となつてゐる。即ち水

苛性ソーダを加へて水の電導度を増さしめ温度 65°C を超えぬ範圍で電解すれば苛性ソーダは其まゝ水中に残り、水のみが分解消耗して水素が得られる。この方法を採用する爲には安價な定時電力を持たなければならない。電力の値段に變動がある様では常に採算の基礎が動搖するので到底堅實な經營は出来ない。日本で云へば日本窒素や朝鮮窒素の様に非常に廉な電力が得られる發電設備を自個の勢力範圍内に持たなければ良い水素製法とは云はれない。その代りこの方法で水素を造れば必然的に空氣を液化し更に分溜して純窒素を造る設備を持たなければならない。

他の有力な水素の製法は石炭を利用する方法である。即ちコークスを赤熱し水蒸氣を吹き込んで水性ガスを造る。水性ガスは H<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O (水蒸氣), CO<sub>2</sub> より成るガスである。目的が水素にある故出来るだけ水素の割合を多からしめる必要があり、その爲に水性ガス中に更に蒸氣を吹き込む。その時反應を促進させる爲に觸媒(酸化鐵)を利用し温度は 500°C とする。然る時は



上の矢の方向に反應を起して H<sub>2</sub> の量を増す。然し CO は減少するが全然無くなるわけではない(この操作を水性ガスの變成と云ふ)。また水性ガスを造る時、コークスを赤熱して置く爲には空氣を吹き込むことも必要であるから、この様な操作で得られる變成水性ガスの中には H<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> が存在する。このガスを冷却すれば H<sub>2</sub>O は水と成て除かれ、更に水で洗へば CO<sub>2</sub> は水に溶けて除かれる。次にアンモニア性銅鹽溶液で洗へば CO も除かれる。之等の洗滌はガスを壓縮して加壓下に於てする。斯くして残るガスは水素と窒素から成るもの故そのまゝアンモニアの合成に使用することが出来る。尤もガス中の H<sub>2</sub> と N<sub>2</sub> の割合が出鱈目であつては好能率は望めないから H<sub>2</sub> と N<sub>2</sub> の容積比が常に 3:1 となる様に水性ガス製造の際に調節する。この方法によれば電解水素を利用する場合に於けるが如く空氣を液化して窒素を分離して水素ガスに混ざる必要はない。これによれば原料ガスの生産費は一に懸つて石炭の値段に支配される。石炭が安ければ水の電解によつて水素を造るよりも有利であり得ると共に石炭が高ければ不利になる。之は獨逸のパーヂッシュ会社に於て考案された方法である。



この外水性ガスと發生爐ガスを混合して原料ガスを造る方法或はコークス爐ガスを水素原とする方法等もあるがそれ等の説明は省略する。

東洋高壓工業及び新潟硫酸の兩社で操業しつつあるクロード法に於ては、上述の變成水性ガスから  $H_2O$  及び  $CO_2$  を除き、次で  $CO$  を除く一つの手段として  $CO$  と  $H_2$  から次の反應によつてメタノールを合成してゐる。



然る後残留ガスをアンモニアの合成に利用するのである。次に各種合成法の反應條件を第1表に示す。

第1表 アンモニア合成法反應條件

反應條件	ハーバー・ボッシュ法	カザレー法	ファウザー法	クロード法	東京工業試験所法
温度	600~800°C	450°C	450~550°C	500~650°C	480~550°C
壓力 (atm)	200	750~900	200~300	900~1,000	300
合成率	15~25% (原料ガスに對し)	10~18% (排出ガス中の $NH_3$ 含量 98.7%)	10% (排出ガス中の $NH_3$ 250 atm)	40% (混合ガス、容積) 5% (合成後ガス中の $NH_3$ )	12% $N_2 + H_2$
温度調節	初めは電熱後には反應熱	電氣加熱を必要とする	初め電熱による加熱、反應はガスの通過量により調節する	開始の時は電熱、合成中は反應熱多い爲にガス入口冷却	觸媒の本期電熱加熱
觸媒	1) 主、焙燒鐵 2) 助、 $Al_2O_3$ , $K_2O$	1) 主、焙燒鐵 2) 助、 $CaO$ , $Al_2O_3$	1) 主、 $Fe_3O_4$ 2) 助、4~5%の助觸媒	1) 主、 $Fe_3O_4$ 2) 助、 $CaO$ , $MgO$ , $Al_2O_3$	1) 主、 $Fe_3O_4$ 2) 助、 $Al_2O_3$ , $K_2O$
觸媒壽命	約6~8ヶ月	約6ヶ月	6~8ヶ月	600時間	約5ヶ月

各法の要點は第1表に示してあるが共通な操作は次の如くである。窒素と水素の1:3の容積比より成る混合ガスは所要壓に壓縮されて熱交換を経て温度上昇し、表に示した温度を維持せる觸媒に觸れて反應を起し、熱交換によつて反應器に入らんとするガスを熱し、自らの温度は下り更に冷却装置に至つて冷されてアンモニアを分離し、残りのガスは新しいガスの補給を受けて再び壓縮機にて壓縮され上述の操作を繰返へしつゝ循環する。

本邦に於て逸早く採用された合成法はカザレー法である。日本窒素肥料會社の野口遵氏は渡歐中會々カザレーの研究を耳にしてその特許權を100萬圓を以て買収の契約をなし、大正6年末契約書に調印して延岡に工場を建設したものである。カザレー法の工業的實施は初めて我國で行はれたのである。其後クロード法は東洋高壓工業に、ファウザー法は日産化学工業に、東京工業試験所法は昭和電工に採用され

て今日に及んでゐる。

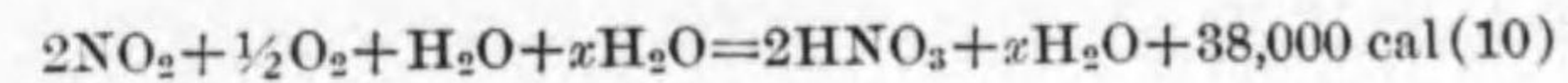
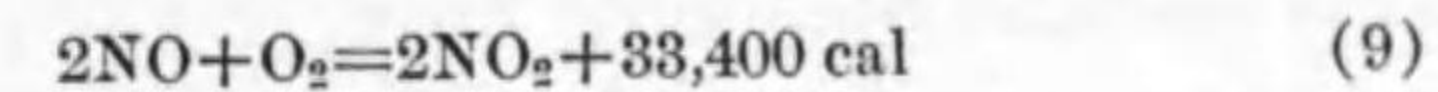
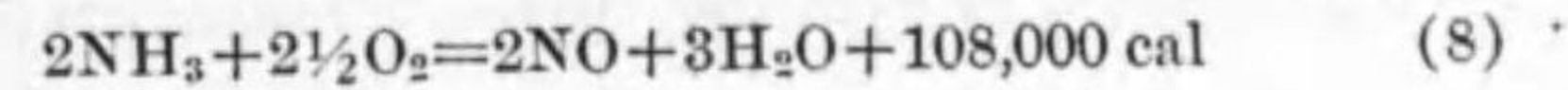
合成アンモニアの大部分は硫酸と化合させて硫酸アンモニウムとして肥料に向けてゐるが、幾部分は硝酸の原料としてゐる。

#### (iv) アンモニア酸化法

硝酸は昔は智利硝石を原料とし硫酸で分解して造てゐたが、アンモニアが合成法によつて廉に得られるやうになつてから硝酸製法は全く一變して了つた。

アンモニアを酸化して硝酸を造る工業的方法の基礎となつたのはオストワルド (W. Ostwald) の研究であつて、ハーバーのアンモニア合成研究完成の數年前、アンモニア酸化の小工場が建設された。然しながらこの方法が發展したのはアンモニア合成が工業的に成功してからのことである。オストワルド法と稱するものがこれである。

アンモニアと酸素から硝酸を造るには次の三つの方程式によるものである。



(8)の反應は白金觸媒の存在に於て 600~800°C の温度で起る。觸媒に白金網を使用しアンモニアをその 10~12 倍の空氣と混じり上記温度の觸媒に觸れしめると順調な場合にはアンモニアの 94~97% が  $NO$  となる。一度反應が開始されれば最早觸媒を熱する必要なく反應熱によつて其後の反應が進められる。但し温度が 1,000°C 以上にもなると  $NO$  の分解が起り効率は低下する。反應を終はれる高温ガスはボイラーを熱し、而る後熱交換器に於て新しいアンモニア・空氣混合ガスを熱し自らの温度は下る。

次にこのガスを吸収装置に導き (9) の反應によりガス中の酸素により  $NO$  を酸化せしめ  $NO_2$  とし、更に (10) 式による吸収をなさしめる。この酸化及び吸収に必要なことは反應ガスを冷却することゝ、吸収に必要な液體をも冷却することである。蓋し (9) 及び (10) 式が示す様に兩反應共に發熱反應だからである。ガスの冷却法としてはガスを冷却塔に導き上から冷硝酸溶液を滴下せしめる。次で吸収塔に送



り水或は稀薄硝酸溶液を上より注流して NO の酸化及び NO<sub>2</sub> の吸収を行ふ、得られる硝酸の濃度は 40~50% の範囲にある。

さて (8) の反応に利用される觸媒は既記の如く白金網であるが、日産 10t の生産に對しては白金約 3kg を必要とする。然し白金は消耗するから常に補充の途を講じて置かなければならない。白金に代はるべき卑金屬觸媒の研究も行はれてゐるが未だ白金の代用とすべきものは発見されてゐない。

硝酸の需要の大部分は 95% 以上の濃硝酸であるから、濃縮の必要があるが、普通の蒸溜法を適用したので硝酸の濃化は出来ない。一般に行はれてゐる方法は脱水劑として硫酸を使用する方法で、96% の硫酸を稀硝酸と共に蒸溜装置の頂部から注下し下から過熱蒸氣を送て蒸溜し、得られる蒸氣を凝縮装置に導けば 96~98% 硝酸となる。一方に於て硫酸は水を吸収して凡そ 70% に稀釋されるから之を更に煮詰めて濃化しなければならない。

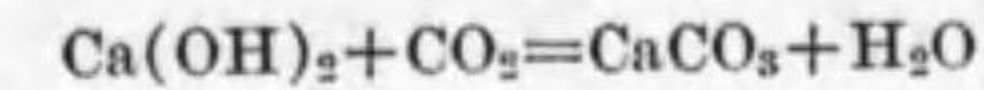
本邦に於ける硝酸の製造にも昭和の初め頃からアンモニア酸化法が採用され智利硝石法は全く跡を絶つに至つた。

## 6. セメント工業

今日セメントとして市場に販賣せられつゝあるものは ポルトランド・セメント であるが、廣義のセメントには種々のものがあり、その内或る限定された方法で製造し規定された性質を具備するものに限り、ポルトランド・セメントと稱し得るものである。

セメントを廣義に解釋すれば一般膠着劑を指すこととなり、膠やカゼインの如き有機性のもの、燒石膏やマグネシア・セメントの如き無機性のものも包含される。また建築材料の接合用に利用されるモルタルは石灰質或は珪酸鹽質のセメントを主成分としたものである。

砂石灰モルタルは石灰を水で練て砂を混じたもので、之を接合劑として用ふれば次第に凝結し、長期間を費して徐々に硬化し強度を増すのであるが、その機構は次の如きものである。石灰を水で練ると消石灰になるが空氣中より炭酸ガスを吸収する結果



の如く炭酸カルシウムを生じ、そのものゝ細かい結晶が徐々に大きな結晶に發達して所謂岩石化するのである。故に砂石灰モルタルの硬化には必ず共に空氣中の炭酸ガスの吸収を必要とするもの故水中での硬化は望まれない。かやうに空氣中では硬化するが水中では硬化不可能であるものを 氣硬性セメント と云ひ、空氣中でも水中でも硬化し得るものを 水硬性セメント と名付ける。

氣硬性セメントの中には炭酸ガスを必要とせぬものもある。燒石膏の如きがその例であつて適量の水を與へて練ればそれのみで硬化する。これ含水結晶を生ずるからである。またマグネシア・セメントも氣硬性セメントに屬する。炭酸マグネシウムを約 600°C で燒成してマグネシアとし、之を鹽化マグネシウムの比重凡そ 1.2 の水溶液で練ると短時間で固化する。これ鹽基性鹽化マグネシウムが出来るからである。出来上つたものは半透明で磨いて艶出しも出来るから人造大理石を造るに利用され着色も可能である。

氣硬性セメントも實用になるが、然しその重要性に於て又工業的利用範圍の大きな點に於て水硬性セメントには遠く及ぶ處ではない。

水硬性セメントを分類すると

### (1) 單味セメント

- i) ローマン・セメント
- ii) ポルトランド・セメント
- iii) アルミナ・セメント

### (2) 混合セメント

- i) 石灰混合セメント
- ii) 混合ポルトランド・セメント

となる。

ローマン・セメントに就ては簡單ながら既に第2章に於て説明したから、それ以上こゝで説明を添へる必要もあるまい (36頁参照)。



## (i) ボルトランド・セメント

ボルトランド・セメントは常識的にも実用的にもセメントの代表者たる観があつて、本邦に於ては日本ボルトランド・セメントの規格が昭和5年設定せられ、その第一條に次の如く定義されてゐる。

「ボルトランド・セメントは主成分として珪酸、礬土(アルミナ)、酸化鐵及び石灰を含有する原料を適当な割合にて充分に混和し、之を殆ど熔融せんとする迄灼熱した後、粉碎して粉末となしたるものとす。ボルトランド・セメントには他のものを混和することを得ず。但しその重量の3%以下の石膏を混和するはこの限りにあらず。」

この外粉末度、強度及び他の性質につきても規格が定められ規格に添はないものはボルトランド・セメントと云ふことが出来ない。

この規格は外國に於て採用されてゐる規格とも大體一致して居り、本邦の普通のボルトランド・セメントと外國のそれとの組成範圍を示せば、第2表の如くである。

第2表 ボルトランド・セメントの組成

	本邦産	外國産
珪酸	20~24%	20~24%
酸化鐵	2~4%	2~4%
アルミナ	5~7%	5~9%
石灰	63~66%	60~64.5%
マグネシア		1~5%
SO <sub>3</sub>		1~2%

但し SO<sub>3</sub> は混和した石膏に起因するものである。

原料は石灰石と粘土と少量の石膏であり、原料として使用するものは總て製品となり副生物はない。従て製造系統は誠に單純でそれだけ大規模の製造に適するとも云へる。製造工程は粉碎と同轉窯の仕事であり熱の經濟が生産費に大きな因子となる。

製法は乾式と濕式とに分れるがその相違は原料の配合方法にかゝるものである。

原料は粘土1石灰石8の割合に用ひる。

乾式法に於ては石灰石の塊をジョウ・クラッシャーで粗碎し、次でジャイレートリー・クラッシャーで細かく粉碎し同じ様に粉碎した粘土と配合した後三度粉碎する。石灰石の水分は問題とする必要はないが、粘土に至つては水分が常に不定で而も多いのであるから、石灰石と粘土との配合に當て不定な水分を有するものを取扱ふのでは配合に正確を期することは不可能である。因て先づ粘土の水分を追出して置かなければならぬ。その目的に使はれる乾燥機は幾分傾斜してゐる圓筒形回轉式のもので、上から粘土を供給し下から熱氣を送つて回轉しながら粘土を下に移行せしめる。乾燥原料の配合には自動式の配合機を用ひ配合を常に一定に保たしめる。配合後の粉碎にはチューブ・ミルが用ひられる。

之に對し濕式法では原料の乾燥を必要とせざるのみならず更に水を加へて石灰石及び粘土を粉碎する。粉碎後に33~40%の水を含むスラリー(泥漿)とする。之をスラリー槽に貯へて置く。その槽には攪拌機が附屬し絶えず攪拌して泥漿状態を保たしめる。攪拌機なきものは壓搾空氣を吹き込んで同じ状態にあらしめる。而して槽より試料を取出して分析して原料配合の適否を検する。配合割合が正しからぬ時は不足するものを添加し、或は他の2,3個のスラリー槽のものと混合して配合の適正を期する。従てスラリー槽は1系に數個がなければならぬ。配合が満足すべき程度に達したならば回轉窯供給槽に移し相變らず攪拌を繼續する。

濕式法は乾式法よりも原料の配合を嚴密に行ひ得る長所があるため、高級セメントの製造若しくは特に水分多き原料を使用する場合に用ひられる。歐洲に於ては濕式法によるもの多く乾式法は米國に發展した。

上述の如く原料の配合終れば次の操作は回轉窯による焼成である。但し濕式配合のものは多量の水があるためにそのまゝでは燃料を消費すること多きが故に、スラリー爐過機を利用して水を去り水分18~20%のケーキとして回轉窯に供給する。それにしても猶乾式法の配合原料より水分多きため幾分長い回轉窯を使用する。

回轉窯と稱するは直徑凡そ3~4m、長さ60~100mの鋼製圓筒で内側に耐火煉瓦を張り詰め、縦に僅かな傾斜を持たしめ操業中は靜かに回轉せしめる。能力の大



なるものに於ては1日に50tの焼塊を焼成することが出来る。

配合原料は回轉窯の上端より内部に供給せられ回轉により僅かな傾斜の爲に徐々に下端に進む、燃料は反對に窯の下端より内部に壓搾空氣によりて吹き込んで燃焼せしめる。燃料としては粉炭を用ひ、處によつては天然ガス又は重油が利用される。石炭を使用する場合には豫め粉碎して1インチ(直線に沿ふて)につき100目の篩を90%が通り得るものとする。窯の中の最高温度は1400~1450°Cである。原料は窯を進む間に先づ水分を失ふ。次に粘土の化合物が除かれ、石灰石が分解して炭酸ガスを放出して石灰となり粘土の煨焼物と反應して半融し飴の如き状態となり反應を終はる。窯の下端に近づけば急速に冷却されて梅干大の所謂焼塊(クリンカー)となつて吐き出される。この時焼塊の温度は猶約1,200°Cを維持し粉碎に適せざるため焼塊冷却機に移す。この装置も亦傾斜した鋼製圓筒より成り回轉によつて焼塊は次第に下方に送られ、反對の方向より入り来る冷空氣により冷却せられると共に空氣は熱せられて冷却機を出づるを以て、之を回轉窯に送り燃料の燃焼に利用する。

回轉窯の操作中原料の3~5%は窯より脱出する燃焼廢ガスによつて持ち去られる。之を捕集せんとする種々の考案もあるが、實用されてゐるのはコットレル式の電氣集塵装置である。捕集粉塵は可溶性の加里を含むを以てカリ肥料として用ふると云ふ考案もある。

さて焼塊は冷却後粉碎機で粉碎する。粉末度は1cm<sup>2</sup>に4,900の孔を有する篩(針金の直径は0.055mm)で處理した時、篩に残る部分が規格によれば12%以下でなければならない。既記の如く焼塊には3%以下の石膏を加へて粉碎するのが普通である。蓋し之は急硬性を緩和する爲である。斯くして出来上つたセメントは貯藏タンクに入れて包装機を利用して50kg入りの袋に詰める。

かくの如くセメント工業は専ら粉碎と焼成にエネルギーを要するものである。粉碎用のエネルギーは粉碎機の優秀なものを使用する外に節約の道はないが、焼成には餘熱利用に途がある。餘熱利用の考案は約20年この方實用の域に達し、回轉窯の廢ガス(この温度800~900°C)を利用してボイラーを熱し、蒸氣を得て發電機を運轉し工場一切の動力を賄ふことが出来るやうになつた。但し濕式法に於ては熱を

要することが多いから工場動力の一部は外より補はなければならぬ。

## (ii) アルミナ・セメント

普通のポルトランド・セメントは海水又は硫酸鹽を含む水に弱い缺點がある。これを改良せんとせるビエ(Bied)の研究(1907~1908年)によつて、今日のアルミナ・セメントなる高級セメントが生れた。このセメントの原料はアルミナに富む特殊な原料を用ひなければならぬ爲に何れの國でも造り得るとは云へない。従て價格は普通のポルトランド・セメントの3~4倍である。これが發明された當時は短期高強度のみが注目されて高級品の名聲を恣にしたが、其後缺點も見出された一方に於て、ポルトランド・セメントにも高強度のものが出現し、而も價格は普通ポルトランド・セメントの2,3割高である爲にアルミナ・セメントに對する認識は若干修正せられざるを得なくなつた。

アルミナ・セメントの化學組成は

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35~40%	CaO	40~45%
SiO <sub>2</sub>	5~10%	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5~10%

を普通とする。因て原料はアルミナ質のものと石灰質のものとのである。石灰質原料は石灰石で足るが、アルミナ質原料として何を使用するか問題となるのである。

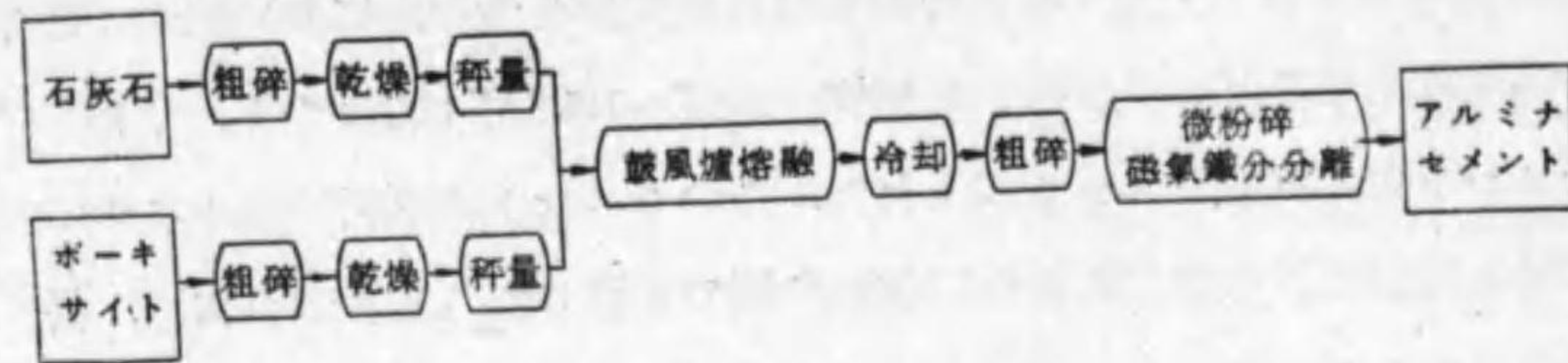
アルミナ質原料としては一般にボーキサイトが用ひられてゐる。然るにボーキサイトはアルミニウム及び耐火材料の原料であるから、良質ボーキサイトは自然その方面に流れてアルミニウム及び耐火材料の原料として思はしからぬ品質佳良ならぬものゝみこの方面に向けられる。良質のボーサイトを原料とすることの出来ぬアルミナ・セメントの化學成分に上記の如くSiO<sub>2</sub>やFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が存するのは、蓋し當然と云はなければならぬ。近時アルミニウム及び耐火材料の製造が益々盛になりつゝある關係からアルミナ・セメントの價格が騰貴するのも致し方はない。

原料を別として製造上に於てアルミナ・セメントとポルトランド・セメントとの異なる點は焼成にある。ポルトランド・セメントは1,400°C附近の温度で半融するに過ぎぬが、アルミナ・セメントは1,400~1,450°Cの温度に熱する時は完全に熔融し流動性を持つを以て回轉窯の使用は不可能である。已むを得ず製鐵用の熔鑪に類



する鼓風爐或は電気爐によらざるを得ない。

次に鼓風爐による製造工程を第3圖に示す。



第3圖 鼓風爐によるアルミナ・セメント製造工程

アルミナ・セメントの長所は短期強度の極めて大なる點にある。換言すれば急硬性なることで、之に就いては他の何れのセメントも比肩し得ない。第3表に強度の比較を試みる。

第3表 セメントの短期強度

セメントの種類	抗張力 (kg/cm <sup>2</sup> )				耐圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )			
	1日	3日	7日	28日	1日	3日	7日	28日
アルミナ・セメント	28.1	38.0	29.0	30.3	537	576	611	645
	34.0	33.7	34.4	30.3	568	622	612	623
	34.3	37.4	40.8	39.2	572	612	625	671
邦産 ポルトランド・セメント	25.2	28.5	28.8	29.7	262	400	472	546
	23.0	34.5	38.3	40.0	233	469	581	677
	18.4	22.7	29.5	33.2	156	293	437	582
外國産 ポルトランド・セメント	24.1	29.4	32.8	37.2	227	417	505	548
	29.1	39.1	42.6	44.8	276	557	613	688
	24.8	31.6	33.6	36.3	352	514	553	638
高爐セメント	15.9	22.3	27.4	35.0	148	267	359	537

この表に明かな様にアルミナ・セメントの3日或は7日までの強度は他のセメントを遙に凌駕してゐる。

アルミナセメントを砂、砂利、水と混捏してコンクリートを造り、道路に施工せるものは1日で完全に硬化し、トラックを通すことが出来るから土木、建築業界で

重要視される譯である。建築物の場合でもコンクリート打ち上げ後1~2日で完全に硬化するから假枠の取り外しが出来工事を急速に進め得られる。更にアルミナ・セメントは硬化の際發熱を伴ひ、且短時間硬化が行はれるから冬季にも工事を繼續することが可能である。之に對し普通ポルトランド・セメントは硬化に1,2週間を要するから道路に用ひても永い間交通を遮斷しなければならず、建造物にしても假枠を早急に取り外すことが出来ず、また嚴冬の季節には工事を中止しなければならぬ。然しながら特殊の高級ポルトランド・セメントには硬化時間の可なり短縮せるものが造られるやうになつた。

アルミナ・セメントとしては今日造られつゝあるものゝ品位が最高であり、これ以上のものは今後望んでも出来そうもないかに思はれる。それはこのセメントの水硬性がアルミン酸石灰 ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  が若干分の  $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$  及び  $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  を含んだもの) に起因するもの故如何ほど製法に工夫を凝らしても今後の品質改善に多くを望むことは出来ない。然るにポルトランド・セメントは水硬性化合物がアリット ( $8\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )、セリット ( $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) の如き複鹽であり、その他複雑な化合物生成の望みがない譯ではないので、原料の配合や焼成操作の工夫如何によつては將來より良きものゝ出現に期待を掛けるのもあながち理由のないことではない。

最後にアルミナ・セメントの他の長所は海水又は硫酸鹽を含む水に耐久性のあるコンクリートの出来る點にあり、その代り淡水に對して特に強いとは云はれない。

次に混合ポルトランド・セメントの1種に高爐セメントと稱するものがある。製鐵熔鑄爐の鑄滓を利用したものゝ1種である。爐より出る鑄滓を水中に投じて急冷すると細粒となる。この水碎鑄滓を石灰と混和したものはそのまま水硬性を持てゐる。之が所謂鑄滓セメントである。若し水碎鑄滓に適量の石灰石を混じり焼成粉碎すればポルトランド・セメントが得られる。然るに粉碎前の燒塊に更に水碎鑄滓を混じて粉碎すれば別種のセメントが得られる。これが高爐セメント (Blast furnace cement) である。日本の規格では鑄滓100に對し燒塊45以上を混ざることに規定されてゐる。



## 7. ガラス工業

### (i) ガラス

現代の人類の生活とガラスとは誠に密接な関係がある。窓ガラスと云ひ、電球用のガラスと言ひ、若しこれ等が無かつたならば吾人の生活は今日と餘程變つたものであらねばならぬ。更に眼鏡が作り得なかつたならば視力に異状のある者は老いも若きもその不便たるや想像以上であらう。

ガラスは結晶質に特有な融點を持たぬ故結晶でない。また結晶には一定の結晶軸があつて光學的性質或は他の性質が方向によつて異なるが、ガラスはどの方向でも性質は同じであるから實用上好都合である。それでガラスは過冷された液體だと見做されてゐる。ガラスには一定の組成はないが然し現在のガラスは日光に強く化学薬品に觸れても腐蝕され難くて透明であり、更に熔融した時に相當の粘度があつて成形し易いと云ふ種々の點を考へると、どんな物からでもガラスが出来るとは云へない。矢張り限られた物質でなければ造り得ないことは明かである。それでこの様な條件に合ふものとしては先づ珪酸鹽と云ふことになる。普通ガラスは珪酸アルカリと1種以上の鹽基の珪酸鹽との混合と考へられてゐる。そしてアルカリとしてはナトリウム或はカリウム、鹽基としてはカルシウム或は鉛が普通である。時には之等4種類の元素を同時に含むガラスもある。處が特殊なガラスにはアルカリを含まぬものがあり、硼酸鹽や磷酸鹽が珪酸鹽の代りに含まれてゐるものがあり、また鉛やカルシウムの代りに亜鉛、バリウム、マグネシウム及びアンチモンが入つてゐるものもある。この様に考へて來るとガラスを判然と定義することが困難になる。

工業的製品なる透明ガラスは石灰ガラス及び鉛ガラスに分類される。また鉛ガラスをフリント・ガラスとも云ひ、鉛を含まぬガラスをクラウン・ガラスと總稱することがある。本邦では鉛ガラスをクリスタル・ガラスと呼ぶことがあるが、外國では鉛の有無に關せず一般に水晶の様に清澄透明な良質ガラスを云ふ。更にガラスを用途で分類すると窓ガラス、電球ガラス、溫度計ガラス等になり、産地の名を冠したものにボヘミアガラス、エナガラス等があり、また商品名で呼ぶものにウビオルガラス、パイレックス等がある。

上に述べた様にガラスの中には色々な成分が入り得るのであるが、その成分の種類によつてガラスの性質に自ら變化がある。吾々の手近にある窓ガラスや普通のコップは、珪砂(珪酸)とソーダ灰と石灰石から造るのであるが、その石灰石の代りに炭酸バリウムを用ひてガラスを造ると屈折率が大きくなる。従つて光學ガラスを造るに斯る原料が用ひられる。また酸化鉛を使用するとガラスの光輝を増し且屈折率を高める。因てカリ鉛ガラスは高級器物や裝飾品を造るに用ひられる。石灰或は鉛の代りに酸化亜鉛を使用すると熱の抵抗性を増すのであり光學ガラスに利用される。また硼酸及び硼砂は膨脹係数を小ならしめる性質があるから耐熱性ガラスの外光學ガラスにも利用される。

斯の如く原料の取捨選擇によつてガラスの性質は夫々特色を持つのであるから、その目的によつて原料の配合を變へなければならない。然しながら總ての場合に留意すべきは鐵分の混入である。珪砂は天然物であつて常に多少の鐵分を伴ふので目的のガラスによつて鐵分の少ないものを選択する必要がある。これ鐵分の混入はガラスの着色の因をなすからである。光學ガラスや良質のフリントガラスを造るには0.005~0.003%以上の鐵分を有する珪砂を使用してはならない。綠色乃至褐色を造る場合には1~2%までの鐵分は許される。

最も多量に生産されるガラスは窓ガラス及び壺である。因て之等に就て製法の一般を述べて見やう。

### (ii) 並板ガラス

窓ガラス或は並板ガラス及び壺は前述の如くソーダ石灰ガラスであるから、原料は珪砂、ソーダ灰及び石灰石であるが、時にソーダ灰の代りに硫酸ナトリウムを用ふることもある。その場合には後者の5%程度の炭素を還元劑として添加する。原料の配合に當てソーダ灰及び珪砂は粉碎の必要はないが、石灰石は粉碎して置かなければならない。普通のソーダ石灰ガラスにありては配合割合は珪砂100、ソーダ灰30~36、石灰石12~20である。

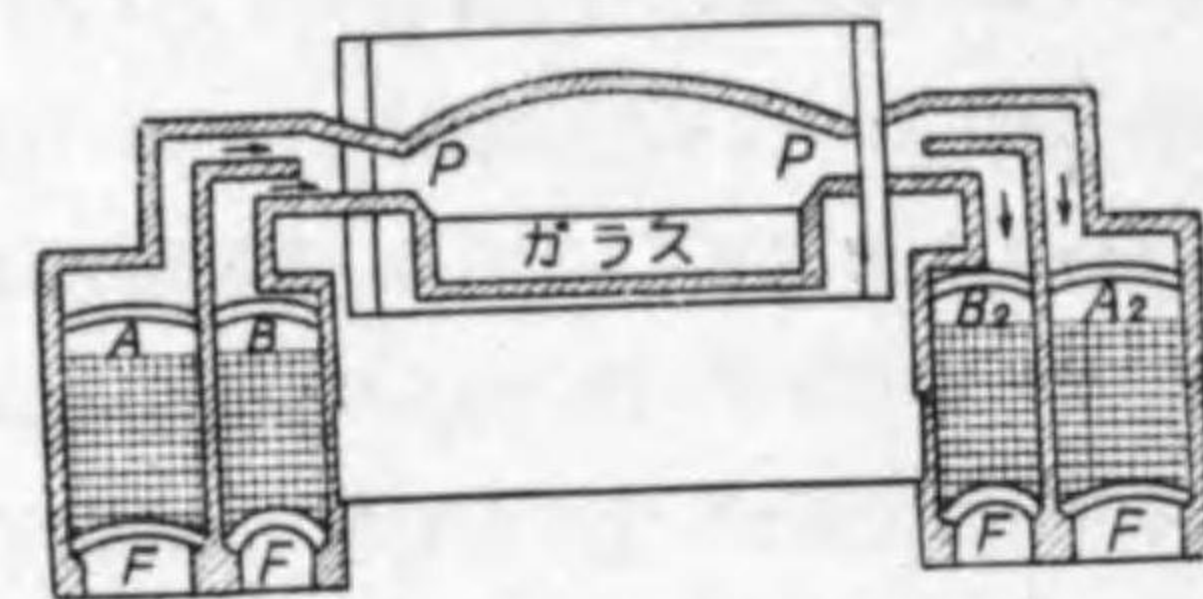
原料の配合が終れば次は熔融である。ガラスの熔融には1,400~1,600°Cの高溫度を要する。600°Cの溫度を800°Cにし、或は800°Cを900°Cとすることはさ



して難事ではないが、 $1,000^{\circ}\text{C}$ 以上の温度に於て $100^{\circ}$ 、 $200^{\circ}\text{C}$ 温度を上げて而もその温度を維持せしめることは技術的に容易なことではない。従て $1,400\sim 1,600^{\circ}\text{C}$ の温度に熔融ガラスを保ち得るに至つたのは築窯法に幾多の苦心の存したことを容易に想像することが出来る。一般に並板ガラスや壘の様な多量生産の場合には所謂槽窯を使用する。

槽窯は長方形の槽状の窯で大なるものは深さ1.5m、幅10m、長さ40mにも及ぶものがある。窯の長さの方向に於ける一端に調合原料を装入すると熔融して液体となり窯の長軸の方向に次第に流れて行く。其間に成分は善く混和し空気や他の泡も失はれ、熔融不能の夾雑物は熔融ガラスの表面に浮かしてある耐火粘土製の舟と稱するものによつて抑留せられ、

澄明な熔融ガラスのみが窯の他端の仕事口に向て静かに流れる。槽は悉く耐火煉瓦で造る。耐火煉瓦の品質はガラスの品質に少なからぬ関係があつて、劣等な煉瓦を使用すると煉



第4圖 槽 窯

瓦の破片がガラスの中に混入し疵を生ずる。近時本邦の窓ガラスの品質の向上したのは耐火煉瓦の質の改善に負ふ處が多い。

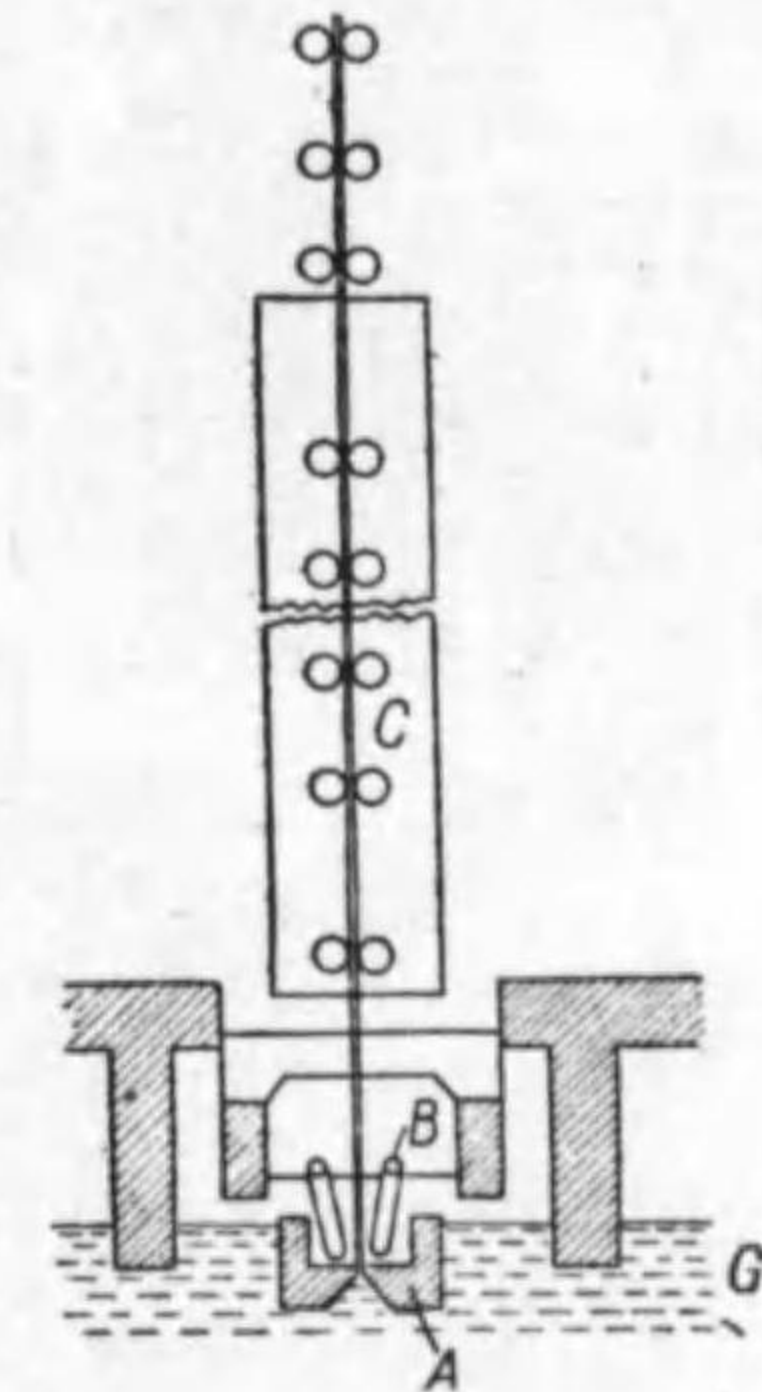
槽窯を熱するには石炭を發生爐ガスとして用ひる。熱を有効に利用する爲には蓄熱室を設ける。第4圖に就て説明すれば左側のF、Fはガス及び空気の夫々の通路であつて、これより上昇して蓄熱室を經過する間に熱せられて、空気はA、ガスはBに達し、更に上昇しPに至て相合し燃焼を逐げてガラスを熱し、右側のPよりA<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>に至り蓄熱室内に積んである耐火煉瓦を加熱してF、Fに達し煙道に逃がれる。暫時にしてガス及び空気を切換へて全く逆に通せば、燃焼前のガスは右側の蓄熱室で熱せられ燃焼後の廢ガスは左側の蓄熱室を熱する。

熔融ガラスを並板ガラス(窓ガラス)に成形する方法は現今全く機械化された。その機械にはラッパース(Lubbers)、フルコール(Fourcoul), ピッツバーグ(Pittsburgh), コルバーン(Colburn)等があり本邦では後の3が用ひられてゐる。旭

硝子の鶴見工場ではピッツバーグ、同社尼崎工場ではフルコール、日本板硝子の二島工場ではコルバーン式が用ひられてゐる。

フルコール式はベルギーの人フルコールの發明であつて第5圖に要點を圖解する。Gなる熔融ガラスの中にAなるデビトースと云ふ浮が押付けられて居り、その中央の間隙からガラスは上に出て來るので之を引上げるとその左右にある水冷管Bで冷やされる。冷されたガラスは一定温度に保たれた空間を通り、更にその上の徐冷室Cに上りその上で一定の長さに切斷される。ガラスが冷えて固くなる邊から石綿を卷いたローラーで挿まれローラーの回轉によつて上に送られる。

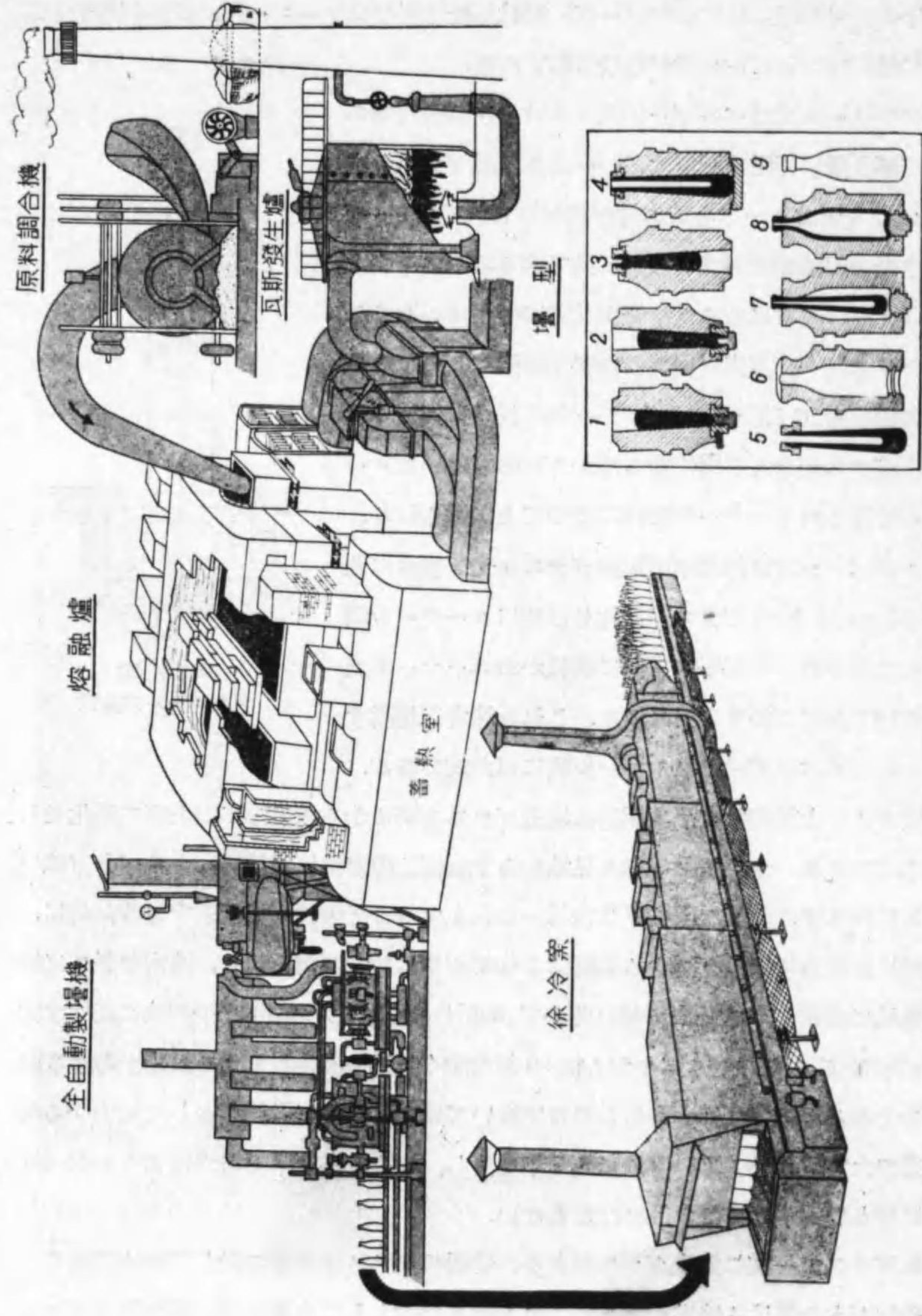
コルバーン式は槽窯中の熔融ガラスを先づ垂直に凡そ60cm引上げ、ガラスが固化せぬ間にローラーを利用して折り曲げて水平の方向に幾組かのローラーの上を引いて無限の長さの板にする。これを適當に切斷する。ピッツバーグ式はフルコール式に似た式である。

第5圖  
フルコール式装置

要するに上記の板ガラス製法は熔融ガラスを初めから板の形に引上げて固化せしめるのである。ガラス板を造る見地からすればこの方法は當然考へらるべき方法であるに拘らず、液體を直接厚さの均一な板とすることの極めて困難であつた爲に、初期には吹き揚げ機と稱する装置によつてガラスの大圓筒を造り、適當の長さに横に輪狀に截斷し、次で縦に切り開いて $800^{\circ}\text{C}$ 位に熱した窯中で平板狀に延ばす方法が用ひられた。然るに今から約30年前漸く上述の直接板とする設備が考案されたのである。曾て吹管を利用して口で吹いて球とし、更に圓筒形としたものから板を造つた當時は熟練工の養成に6、7年を要し、極めて非能率であつたことを想へば定に著しい進歩と言はなければならない。

板ガラスの一種に安全ガラスがある。普通のガラスは衝撃に對して極めて脆く、且破片が人を傷ける缺點がある。これを改良せんとして生まれたのが安全ガラスで





機壺製自動自 第6圖

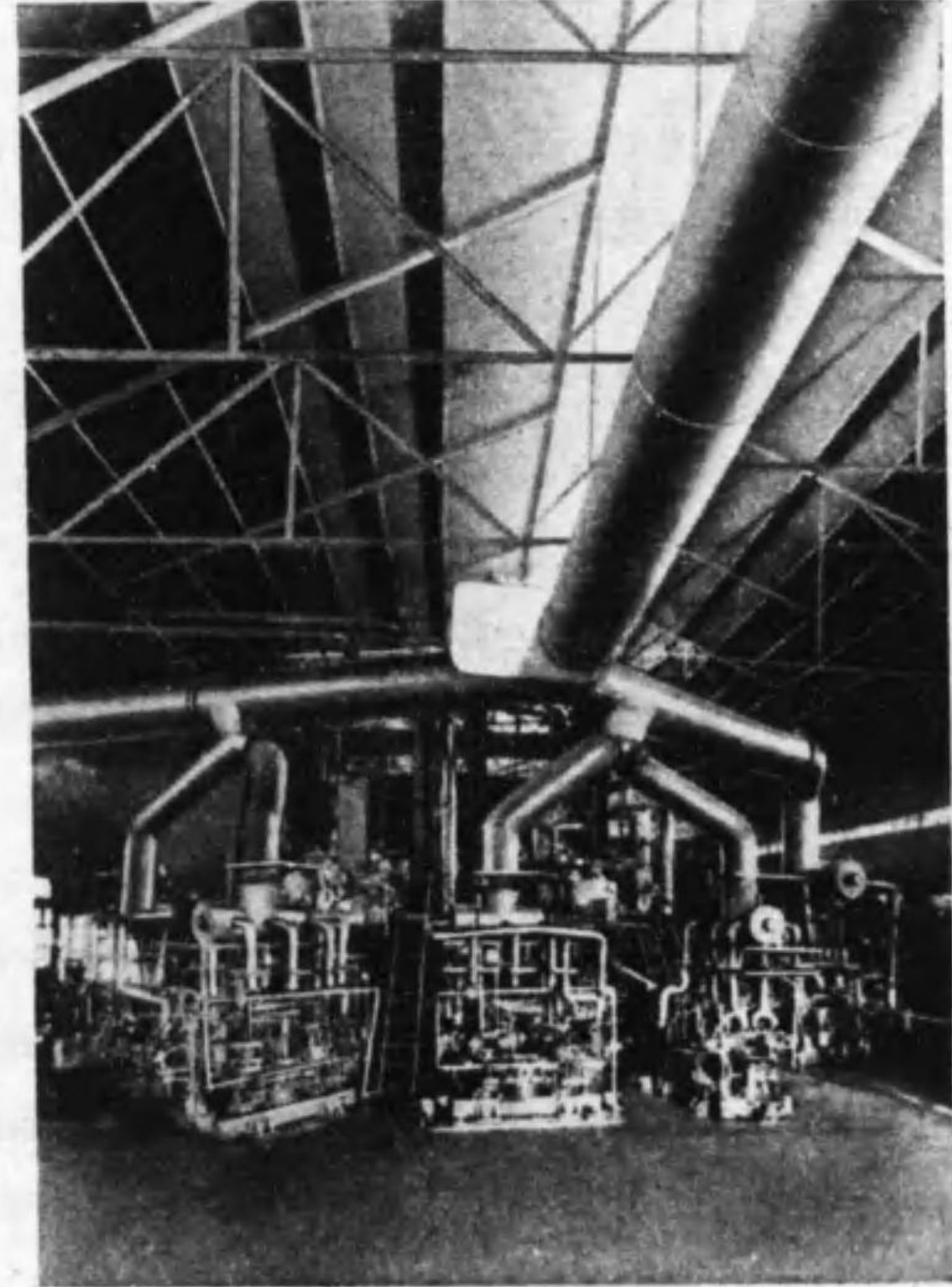
大別して2種類となる。即ちガラス板をサンドキツチ式に重ねた「合せガラス」と有機質ガラスとである。前者はガラスをゼラチン及びセルロイド板を接合剤として重ね合せたもの、後者はボロパス、セルロイド、プレキシ・ガラスの如き有機化合物より造つたガラス類似品である。

(iii) 壺

製壺も全く機械化され、現在用ひられつゝある自動製壺機には考案者と製作所とにより色々の型があるが、大別してガラスを上から壺型に流し込む式と、下からガラスを吸ひ上げる式のものとなる。麥酒會社の製壺所で用ひられてゐるオーウェンス式 (Owens System) 又はレッドファーレン式 (Redfern System) の如きは後の式に屬する。

製壺機械の構造並に運轉状態は極めて複雑であつて之を觀ても容易に分らぬ程精巧を極めたものであるが、1晝夜に15,000本の麥酒壺が飴細工の如く出来上る有様は寔に壯觀であり、機械の構造が判らぬながら觀者をして少なからぬ興味を覚えしめる。第6圖に比較的簡單な流し込み式の装置の圖解圖を示す。

第6圖に於て槽窯にて1,450°Cの温度で熔融してゐるガラスは押出されて自動的に壺型に流れ込まんとするのであるが、その時缺の如き装置があつて切り落す仕掛けに



第7圖 製壺機



なつてゐる。この時のガラスの温度は凡そ  $1,200^{\circ}\text{C}$  である。型に落込んだガラスは初めは1及び2の如き状態にあるが、次に顛倒して3の位置になり、壓搾空気により吹かれて成形して9の形の壺が出来上る。型を離れた壺はコンベヤーに送られ次に徐冷窯に移される。徐冷窯の初めの部分は  $600^{\circ}\text{C}$  の温度にあるが、壺は窯の中を移動して5時間を費して  $30^{\circ}\text{C}$  の温度になつて窯を出る。

何れの式によつてガラスを成形しても急に冷却すると、ガラス内部の分子は安定な状態になり得ないから自然毀れ易い。従て成形が終つて猶高温度を保ちつゝあるガラスは、急冷を避けて徐冷室或は徐冷窯に入れて極めて徐々に冷却してガラス内部の歪を無くして安定ならしめる。

なほ光學ガラスに就ては第4章に述べる。

## 8. 石油工業

天然資源として今日ほど石油資源に深き關心を持たれてゐる時代は未だ曾てない。世界何處を見てもこの資源の獲得に總ゆる努力が傾注されてゐる。その石油が如何なる物質かと云ふに端的に言へば地下から得られる可燃性液體だと云ふことになる。化学的に見れば炭化水素である。固より一種類の炭化水素のみではないのであつて、多數のものゝ混合であり、更に炭化水素以外のものも含まれてゐる。

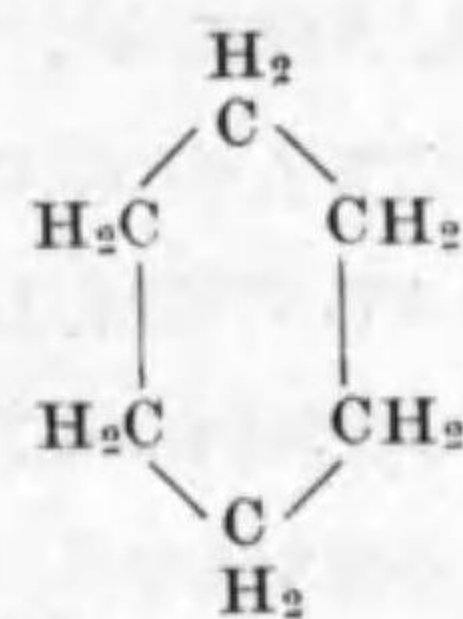
石油の主産地は南北アメリカ、中央亞細亞、蘭印、歐洲ではルーマニア及びバクー等である。就中バクーの歴史は最も古く有史以前より石油が地上に滲出し、或は天然ガスが地上に漏れて所謂永遠の焔を生じ、未開土人の驚異の的となり拜火教なるものが起つた土地である。

産地に依て石油は炭化水素の種類を異にしてゐるが、その炭化水素に如何なる種類があるかと言へば、脂肪族、芳香族及びナフテン系の3種に分けることが出来る。

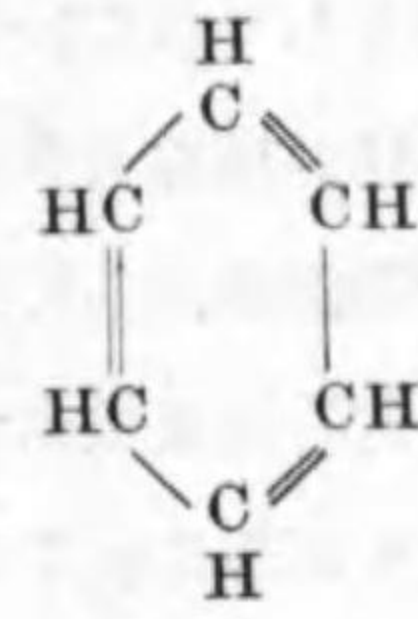
脂肪族炭化水素と云ふのは原子が鎖の如く長く延びて結合しつゝあるのであつて之には飽和と不飽和との別がある。飽和炭化水素は  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  なる一般式で表はし得られ、 $n$  が1なる時に最も簡単な分子組成を有する  $\text{CH}_4$  となる。これが即ちメタンである。この系統に屬する炭化水素をパラフィン系炭化水素と云ふ。 $n$  の小なるものは常時氣體をなしてゐるが、 $n$  がそれより大なるものは液體をなし、20以

上ともなれば常温にて固體をなしてゐる。液體をなすものに於ても  $n$  が小なるもの程沸點は低い。固體炭化水素は液體炭化水素に溶解して天然に産出する。次に不飽和のものはオレフィン系炭化水素と名づけられ、一般式は  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  である。エチレン ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) の如きは之に屬する簡単な炭化水素である。

次にナフテン系の炭化水素はオレフィン系のもの同様に一般式は  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  ではあるが、化学的構造を異にしてゐる。即ち前者の鎖状に對し後者は環状の構造を持つてゐる。芳香族炭化水素も亦環状構造を有するのではあるが、後者は分子内に二重結合を有するがナフテン系炭化水素には二重結合はない。ナフテン系炭化水素に屬するサイクロヘキサンと芳香族に屬するベンゾールとを示せば次の如くである。



サイクロヘキサン



ベンゾール

ベンゾールの六角形環状結合はケクレの創意に成るものであるが、彼は蛇が尾を銜へて躍り廻ることを夢みたのに暗示を得て、この構造に想到したのだと傳へられてゐる。

芳香族炭化水素と云ふのはこのベンゾール系統に屬するものであるが、天然の石油の中にこの系統の炭化水素を多く含むものは極めて稀である。但し多少の程度に於て含むものは決して珍らしくはない。

明治時代には石油の利用目的は燈用を主にしてゐた爲多く燈油の得られる原油が喜ばれたが、今日にては燈油よりも更に揮發し易いガソリンが遙に重要となつて來た關係からガソリン分の多い原油が好まれる。今日のガソリンは主としてパラフィン系及びナフテン系炭化水素から成るのである。因てガソリンに重點を置いて觀察するならば石油原油はパラフィン系原油とナフテン系原油とパラフィン系及びナフテン系混合原油の3種に分かれる。米國のペンシルバニア産のものはパラフィン系



原油であり、露國のバクー産のものはナフテン系原油である。

かくガソリンは決して一定したものでなく、その主成分の炭化水素が異なるのであり、唯原油から蒸溜によつて分つ時の温度が同じだと云ふに過ぎぬのであるから幾分それ等の性質が異なることは明かである。因て或るガソリンを使用する様に設計したエンジンに他種ガソリンを使用して、何時でも同一効果を擧げ得るやうに期待するのは無理であらう。

外國の文獻に依れば我國の歴史に西曆紀元前 674 年即ち神武天皇御即位の少し前既に石油が発見せられてゐたと記るされてゐると云ふことで、日本の油田の歴史は世界に於ても甚だ古いと云はなければならぬ。その様な時代に無論地下に石油があらうなどとは想像もしてゐないのであるから、石油が自然に地表に滲み出てゐるのを見つけたのでなければならぬ。石油の採掘は今日でもその様な土地とか、アスファルトを含む砂岩が露出してゐる土地、或は天然ガスが噴き出してゐる様な地點を選んで掘下げて含油層を見出すのである。最近では物理的に地下にある含油層を見出す色々な方法も考案されてゐるが、地質構造の複雑な處では効果も望み難いのであつて、原油を採掘することには多分の投機的な色彩がある譯である。

採油方法としては結局井を掘るのであるが、その方法も今日では非常に進歩してロータリー式が廣く用ひられてゐる。この方法は櫓を組立て鐵管を吊しその尖に錐に相當するものを附し鐵管を廻しながら孔を掘るのであつて、丁度錐を揉むのと同じ理屈で、岩があらうが石があらうがお構ひなしに垂直に掘下げる。最も深いロータリー式の井としては 12,000 尺に近いものがある。ロータリー式で 1 本の井を掘るには 2,000 m 程度の深さのものは約 400,000 圓を要する。それで含油層に當れば幸であるが石油が出なければ無駄になり、また石油が出ても永久に壽命があるものでないから出なくなれば無價値となる。因て鑿井に要した資本は 1 日も早く償却して置かなければならぬ。

井が含油層に達すれば石油は噴出し多量なれば櫓の上まで噴上げる。噴出が止まつた時はポンプを鐵管内に取り付けて油を汲み上げる。油はタンクに集めて水や泥砂を分けてパイプラインで製油所に送る。

製油所では原油を蒸溜して沸點の相違に基いてガソリン、燈油、重油、潤滑油、パラフィン、ワゼリン、ピッチ等に分ける。最近ガソリンの重要性が増すにつれて成るべくガソリンを多く得られる様に工夫が凝らされる様になつた。所謂クラッキング法（分解蒸溜法）と稱するのがそれである。その原理は沸點の高い分子の大きいものに高い温度と壓力を與へて分解させて、1ケの炭化水素分子から分子の小さな炭化水素2ケ以上を造るものである。パラフィン系の炭化水素は斯くして分子量の小さなパラフィン系及びオレフィン系の炭化水素となる。ナフテン系の炭化水素の熱分解に就ては明かでないが、得られるガソリン中にはナフテン系、芳香族系及びオレフィン系の炭化水素が見出される。ダブス或はクロスと稱せられる蒸溜法はクラッキング法に屬するものである。

一般に重油を分解させて得たガソリンを分解ガソリンと云ふ。分解ガソリンは丁寧に精製しても惡臭を除くことが出来ないのであつて、往々自動車中で惡臭を感じるのは分解ガソリンを使用してゐるからである。然しオクタン價は高い。

原油が揮發油（ガソリン）分を含むことが少なく濃稠であつて而も水分を多く含む場合に、之よりガソリンと水分を除く爲に考案された蒸溜法にトッピング（Topping）と云ふ方法がある。之は揮發油分と水分を除くと云ふことである。然るに上述の様に分解蒸溜の流行につれて重油を造ることの必要から、一般原油から水分及び軽い油を除去するに用ひられる様になつた。また燃料油として重油が要求される時にもこの方法は利用される。

要するに製油所に於ては普通の蒸溜法の外にクラッキング、トッピング等の方法が好む處に従て採用されてゐる。

斯る蒸溜操作によつて得られる製品並に用途を示すと第4表の如くである。

因に機械のある處必ず潤滑油は無ければならぬので、潤滑油の需要は益々増加しつゝある。潤滑油の性質は原油がパラフィン系であるか、ナフテン系であるかによつて異なるが、本邦の石油はナフテン系であつて、ナフテン系の潤滑油は性質がパラフィン系のものに劣る。

臺灣の錦水或は千葉縣の大多喜及び茂原附近からは天然ガスの産出がある。千葉



第4表 石油製品

製 品	用 途
ガソリン (揮発油)	内燃機燃料, 溶剤
燈 油	燈火用, 石油發動機用燃料, 石油乳劑
輕 油	燈火用, 石油發動機用, ガス増光用, 機械洗滌用
重 油	商船軍艦燃料, ディーゼル機關燃料
潤 滑 油	シリンダー油, ヴァルヴ油, エンジン油, マシン油, スピンドル油等
パ ラ フ ィ ン	蠟燭, パラフィン紙, 電気絶縁材料
グ リ ー ス	機械の減摩, 防錆
ワ ゼ リ ン	醫 藥
ビ ッ チ	煉炭, 電気絶縁, 防水
ア ス フ ェ ル ト	舗道, 電気絶縁, 槽の内張り
石 油 コ ー ク ス	電極, カーボラダム原料

縣の天然ガスは殆どメタンガスのみであるからそのまゝ燃料としてゐるが、錦水のガスにはメタンガス以外の炭化水素が含まれてゐるからガソリンの製造に用ひられる。錦水で採用してゐる方法は吸収法と稱するもので、ガスを吸収塔に導き上から軽油を注下してガスと善く接觸せしめてガソリン分を軽油に吸収溶解させる。次でその軸油を蒸溜してガソリンと軽油を分ち軸油は繰返へして使用する。吸収を行はしめる際には 20 atm 位の壓を適用する。ガソリン分を採取せる殘餘ガスは不完全燃焼をなさしめて カーボン・ブラック を造る。カーボン・ブラックは印刷インキの製造及びゴムタイヤの製造に缺くべからざる顔料である。

ガソリンの性質として最近特に重要視されるのはアンチノック性である。内燃機にガソリンを使用する時にガソリンはシリンダー内に霧の状態で供給される。次で之が揮發してガス状となり空氣と混和した時シリンダーはピストンによつて初めの容積の何分の1かに壓縮される。壓縮の終つた瞬間に電気火花によりガスは着火して爆發しピストンを押し戻す。次で燃焼を終へた廢ガスは追ひ出されて更にガソリンを吸ひ込み上述の作用を連続的に繰返へす。之から當然明かになることはガソリンが揮發性を持たねばならぬことで揮發しなければエンジンはスタートしない。次

にシリンダーの壓縮度が大きい程同一燃料でエンジンが有効に働く。因て壓縮度を出來るだけ大ならしめることが望ましいが、その壓縮度は夫々のガソリンに限度があつてこの限度を超えて壓縮度を大ならしめることが出來ない。萬一それ以上大きくすれば一種異様な金屬性の音を發するのであつて、之をノッキング (Knocking) と云ふ。これは異常爆發の結果であつて燃料の出力を低下せしめる。

概してパラフィン系飽和炭化水素はノッキング性が最も大きい。不飽和炭化水素はパラフィン系のもの程ノッキング性は大きくない。ナフテン系のもは不飽和炭化水素或はパラフィン系炭化水素に比べてノッキング性は小である。更に芳香族炭化水素は孰れよりもノッキング性が小さい。純粹な炭化水素を取ればノルマルヘプタンは最もノッキングを起し易く、イソオクタンは反對にノッキングを起し難い。即ち換言すればアンチノック性が大である。所謂オクタン價と稱するはこの兩炭化水素のノッキング性を兩極端として、それに比較したものである。即ち一定のエンジンを使用してガソリンのアンチノック性を試験し、それがノルマルヘプタンとイソオクタンの如何なる混合割合に相當するかを見る。若しイソオクタン 90% の混合に等しければそのガソリンのオクタン價は 90 であると云ふ。詰りオクタン價の高い程アンチノック性は大であつてノッキングを起し難いことを示してゐる。

ガソリンのノッキングを防止する爲にアンチノック劑なるものが發見された。テトラエチル鉛は最も有効なアンチノック劑として知られてゐる。この少量をガソリンに添加すればノッキング性を防止し得る。

尙人造石油に就ては第4章に述べる。

## 9. パルプ工業

木材を原料としてパルプを製造するには次の諸法があることは既に述べた。

- 1) 碎木法
- 2) 亞硫酸法
- 3) ソーダ法
- 4) 硫酸鹽法

木材には針葉樹と闊葉樹の別があつて、針葉樹材を構成せるものは細胞、トラケ



イド (Tracheid) 及び射出細胞等であり、潤葉樹材を構成せる要素は細胞、繊維 (細胞が伸長せるもの)、導管及び射出細胞等である。トラケイドと稱するものは導管の一種ではあるが、潤葉樹の導管とは若干異つた繊維状のものである。トラケイド及び導管共に栄養液の通路をなす。次に之等の木材を化学的に観察すれば木材の種類によつて可なりその組成を異にするが、針葉樹材に於ては繊維素 50 數%, リグニン 25~30%, ペントザン 13% 前後及び 3% 前後の樹脂を含んでゐる。潤葉樹は之に對してペントザン多く、リグニン少なく且樹脂を含まない。

上記の諸法によつて木材からパルプを造る操作は、形態學的に見れば針葉樹よりトラケイドを、潤葉樹より繊維及び導管を取出すことになり、化学的に見ればリグニン、ペントザン及び樹脂を溶かし去て繊維素のみを取出すことに歸着する。従て針葉樹パルプは主としてトラケイドより成り、潤葉樹パルプは繊維及び導管より成る。繊維及び導管は一般にトラケイドより短かく、絡み合ひ性はトラケイドに及ばぬから紙料としての價値はトラケイドに劣る。因に植物學の立場を離るればトラケイドも一般に繊維と云つてゐる。

さて上に列挙した製造の中碎木法のみが機械的處理によつて纖維物質を得るのであるから、得られるパルプを碎木パルプとも機械的パルプとも云ふ。他の 3 法によつて造られるパルプを總稱して化学パルプと云ふ。

#### (i) 碎木法

碎木法の原理は強靱な砂岩で作つたローラーの表面に目立を施し、之を 1 分間凡そ 250 回轉の速度で回轉させ、その表面に皮を剥ぎ適當の長さに切斷した木材を水壓を利用して強く押付けて磨り潰して纖維を離解するのである。斯る操作を乾燥状態に於てする時は、著しき摩擦熱を發生して纖維が焼ける恐れがあるから絶えず水を注ぎかける。水は摩擦熱を吸収する役目と共に磨り潰されてほぐれた纖維を運び、且木材中の水に可溶性の成分を溶解する。これに使用する碎木機にはポケット式とマガチン式とがある。マガチン式は前者に比べて能力は遙に大である。碎木機は動力を喰ふことが頗る大きくポケット式 1 臺に 400 馬力以上を要する。砂岩は磨滅するが故に時々目立をする。最近は砂岩の代りに珪砂をセメントで固めたもの

も用ひられる。

碎木法に因て得られた纖維はスクリーンにて濾過して木材の破片を除き、水洗して水を除けばパルプとなる。この碎木パルプは木材を構成してゐた時と唯形を變へたのみでリグニン、ペントザン其他の非纖維素をそのまま含み化学的組成に於て木材と著しい相違はない。蓋し木材中水に可溶性の成分は極めて少ないからである。木材の殆ど 99% はパルプとなる。

上述の理由によつて碎木パルプは化学パルプに比べて極めて不純である。従て之を空氣中に放置すればリグニンが酸化して變色する。新聞紙は碎木パルプ 80% と亞硫酸パルプ 20% とを配合して抄いた紙であるが、之を強烈な日光に直射させると數時間にして黄色に變ずることは誰しも經驗した處であらう。碎木パルプの纖維は絡み合ひ性に乏しくパルプとして最も低級であるが廉なる爲に需要がある。主用途は新聞紙の抄造であり、その外にも廉なる紙を抄くに用ひられる。因に本邦に於て製造されつゝある新聞紙は世界的に優秀である。

#### (ii) 亞硫酸法

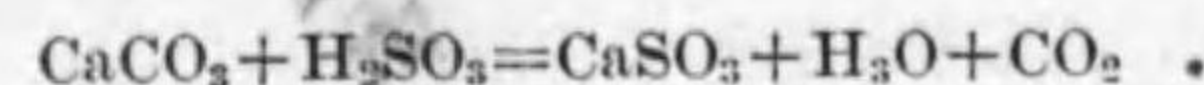
亞硫酸法はパルプ製法中最も重要な方法であつて最も優秀なパルプが得られる。他の化学パルプ同様に木材中の非纖維素質を化学薬品の溶液に溶解して纖維素のみをそのまま残さんとする處に方法の重點がある。

亞硫酸法に使用する木材は成るべく樹脂分を含むこと少なき軟材がよい。何となればこの方法にて使用する化学薬劑は、樹脂に對して化学作用を持たざる爲に木材中の樹脂分は唯機械的に除かれるに過ぎぬからである。若し樹脂に富む木材を原料とせば樹脂の大部分がパルプの中に残り、製紙の場合には抄紙機にて所謂樹脂障害を惹起し、製人絹の場合にも有害成分として嫌惡せられる。歐米に於ては専ら唐檜、本邦に於てはエゾ松、トマ松が用ひられる。

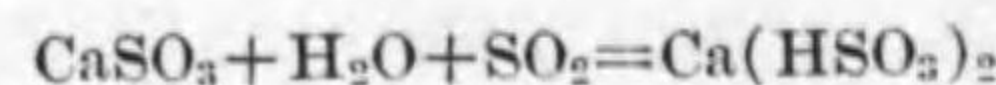
一般に化学パルプを造るには先づ木材の皮を剥ぎ節を除き腐朽部を取去り、適當な長さに切斷してチップと稱する機械にてチップと稱する切片とする。蓋し化学的處理を均一に容易に受けしめる爲である。斯る木材處理を調木と云ふ。亞硫酸パルプを造る場合には調木を丁寧にする。調木の時の廢物はテックスの原料とする。



チップを煮る蒸煮液或は蒸解液は重亜硫酸カルシウム  $[\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2]$  と亜硫酸とを含む溶液であつて、之を造るには硫黄を燃焼させて亜硫酸ガスを造り高さ凡そ 30 m を有する塔を上昇せしめる。塔内には石灰石を充填し塔の頂部より冷水を滴注する。亜硫酸ガスは水に溶けて亜硫酸となり



なる反応に因て石灰石は亜硫酸カルシウムとなる。この化合物は不溶解性であるが更に亜硫酸ガスと水とに出合つて

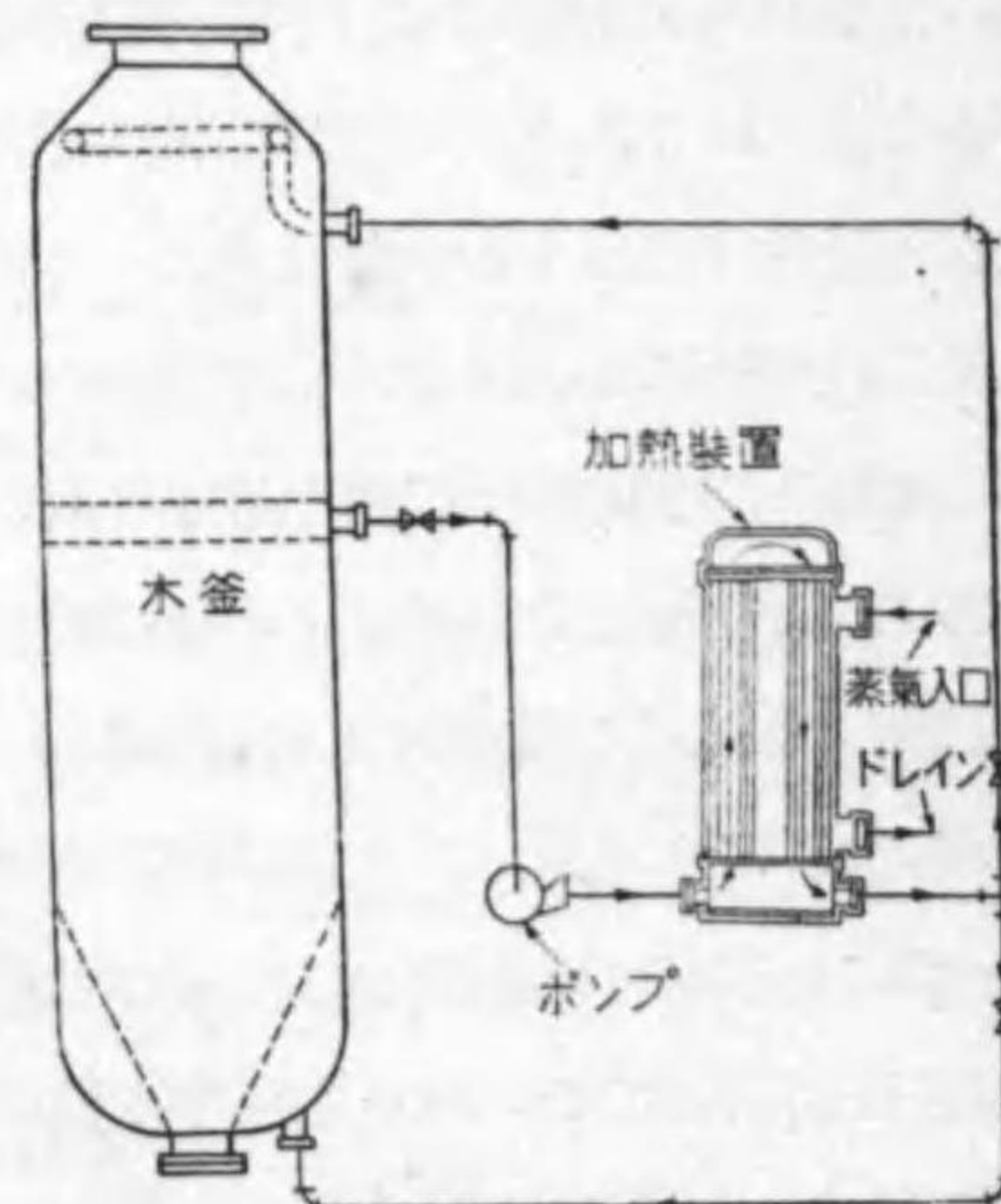


なる反応によつて重亜硫酸カルシウムとなり溶解して塔の下に溜まる。猶この溶液には遊離亜硫酸も溶けてゐる。得られる溶液組成は季節に因て異り夏季は水の温度高きため亜硫酸の溶解量を減じ、冬季は反対に亜硫酸の濃度を増す。1年を通して可及的均一な溶液を造ることが望ましいから、夏季には塔より注ぐ水を冷却して成るべく濃溶液を造らしむべきである。温度高き地方に於てこの方法を採用する場合にも同様の注意を必要とする事は云ふまでもない。

蒸煮液は木釜より来る回収亜硫酸を利用して濃度を調節して凡そ次の如くならしめる。

全 $\text{SO}_2$	5.5~8.5%
遊離 $\text{SO}_2$	4.3~7.0%
結合 $\text{SO}_2$	1.1~1.5%

さてチップを蒸煮液にて煮るには木釜 (Digester) と稱する内部に耐酸タイルを張り詰めた圓筒形の鐵製の釜 (第8圖) を用ひ、先づその中にチップを供給して蒸煮液をポンプにて送入して必要量を充たす。木釜には圖の如く液循環ポンプとその液を加熱するための加熱装置が釜の外部に附属し、液循環ポンプにて木釜の



第8圖 木釜

中部より蒸煮液 (チップは濾されて) を抜き加熱装置にて熱して木釜の上部及び下部より木釜に還へす循環式によつて加熱を行ふ。これ可及的全チップを同じ温度にて且同一濃度の蒸煮液にて煮る爲である。木釜中に於ける蒸煮の最高温度は 135~140°C である。蒸煮中にガス化する亜硫酸は散逸せしめないで回収する。また木釜内の温度を上げつゝある間に溶液としても一部分回収する。兩者合せて回収率は 55~65% である。木釜に於ける処理時間は 10~12 時間である。

蒸煮中に如何なる化学變化が起るか云ふに、木材中の夾雑物として最多に存するリグニンは可溶性のリグニンスルホン酸カルシウムとなり、ペントサンは加水分解を受けて糖となり、孰れも蒸煮液に溶解し纖維素はそのまゝ残る。樹脂は既記の如く蒸煮中不變化の状態にあつてその幾部分が機械的に除かれるに過ぎない。

亜硫酸法にて使用する重亜硫酸カルシウム及び亜硫酸の作用は、ソーダ法に於ける苛性ソーダの如く苛烈でないから纖維素の化学的損傷比較的少なく、割合に長い且漂白し易い纖維となる。木釜に於ける処理終れば蒸煮廢液を分つて纖維を水で洗滌し水を除いてパルプとする。

パルプの收率は木材に對し 37~50% である。而して得られる未晒パルプの近似的組成は  $\alpha$  纖維素 80~88%、 $\beta$  及び  $\gamma$  纖維素 12~20% である。因て木材中の成分の 50~63% は廢液中に溶け込む。溶解物としては葡萄糖、果糖、マンノース、ガラクトース、ペントース等の糖、メチルアルコール、ターペンチン、有機酸、フルフラール等の多種類がある。

廢液はパルプ 1t につき約 3,000 l である。廢液は酸性故河川に放棄すれば魚類を殺し、耕地に入りては農作物を害する故石灰にて中和して河川に流す。然し唯中和するのみでは猶魚類や農作物に有害なるを以て、沈澱池に入らしめて石灰と鹽化鐵を加へて水酸化鐵の絮狀沈澱を作らしめ、その沈澱の際に有機物の微粒子を抱擁沈降せしめ、更に溶解せる  $\text{SO}_2$  を除くを得ば一層よい。廢液の利用法としては種々の考案があるが本邦にてはその一部分にて酒精を製造し、米國では濃縮して塵埃よけに道路に撒布してゐる。

亜硫酸パルプは製紙パルプと人絹パルプとに分れるが、兩パルプの製法に根本的



の差がある譯ではなく、人絹パルプに要求せられる點は次の2點である。

- i) 品質の均一性
- ii) 純度の高いこと

品質の均一性は人絹パルプとして極めて必要な條件であつて水分、大きさ、厚さ、粘度(酸化銅アンモニア溶解した時の)等を出来るだけ均一ならしめ、灰分、樹脂の含量等も製造の日によつて異つてはならない。次に $\alpha$ 纖維素の含量は可及的多いことが望ましい。因に $\alpha$ 纖維素とはパルプを17.5%の苛性ソーダ溶液で處理した時に溶解せずに残るものを云ふ。従て人絹パルプを造るには良質の木材を用ひ調木、蒸解、漂白等の諸操作を出来る限り丁寧にし纖維に化學的變質を起さしめないやうにする。

製紙パルプは未漂白のままパルプ工場を離れ製紙工場で漂白する。之に反して人絹パルプはパルプ工場に於て漂白する。漂白は即ちパルプの精製であり、その處理法の適否によつて製紙パルプと人絹パルプに分れると云へないこともない。最近パルプの漂白法には可なり著しい進歩があつて、2段漂白或は3段漂白によつて人絹パルプを造つてゐる。例へば最初に鹽素處理し水洗、アルカリ溶液洗滌後次亞鹽素酸カルシウム漂白をなし、水洗後再び次亞鹽素酸カルシウム漂白を繰返へすこともあり、最後に稀薄酸洗滌、水洗と云ふ順序に漂白操作をなすのである。

次に人絹パルプの分析結果を示せば次の如くである(志方氏による)。

第5表 人絹パルプの數例

	V.S.	Rayonier	Kaukas	Kipawa	野田	泊居
(水分)	7.03	7.00	7.30	7.72	7.69	7.09
$\alpha$ 纖維素	87.17	88.52	86.78	85.88	86.46	87.77
$\beta$ 纖維素	3.90	4.06	4.03	4.63	4.11	4.62
$\gamma$ 纖維素	8.97	7.44	9.09	8.49	9.43	8.61
灰分	0.18	0.14	0.16	0.13	0.20	0.21
ペントザン	5.22	4.89	5.73	5.15	4.62	4.88
リグニン	1.3	1.2	2.2	1.18	1.7	2.6
銅價	1.09	1.14	1.38	1.44	1.94	1.75
粘度(水素中)	2.90	2.84	2.72	2.40	2.42	2.56

但し野田、泊居は王子製紙會社の工場である。

### (iii) ソーダ法

ソーダ法と稱するは苛性ソーダ溶液を用ひチップを蒸煮する方法であるが、この方法の重要な點はチップを蒸煮した廢液からアルカリを回収するにあつて回収法の適否がパルプの生産費を支配し且有害な廢液の處分法として意義がある。ソーダ法は木材を原料とする外、エスパルト、藁、ぼろ等を原料とする場合にも適用される。

ソーダ法は總ての木材を原料とすることが出来、材質の硬く密なるものも容易に蒸解せられる。然しながら纖維の長い唐檜類にはソーダ法を適用しないのが一般である。それは纖維の長い木材を作用の烈しい苛性ソーダ溶液で熱處理して纖維を傷め且短かくするに忍びないからである。唐檜類は亜硫酸法で處理する方が一層良いパルプが得られる。専らソーダ法で蒸解する木材は、ポプラ、メープル、山毛櫨、胡桃等の如き潤葉樹である。

亞硫酸法と對照をなすソーダ法の反應は主として加水分解的作用である。リグニンは苛性ソーダによつて分解を受け、その分解成生物はアルカリに可溶性故溶解して廢液中に移される。ペントザンも亦加水分解して糖となり、樹脂は苛性ソーダと作用し可溶性の樹脂酸鹽となるから孰れも容易に除かれて了ふ。従てソーダ法には樹脂分の多い木材も支障なく原料となり得る。更に苛性ソーダの作用は強いから原木の皮を剥ぎ、節を除き腐朽部を取り去る調木處理は亞硫酸法の如く丁寧にするに及ばない。

木釜即ちダイジェスターは亞硫酸法と異り色々な形のものを用ひられる。例へば直立靜置式、球形、回轉式等である。更に内側にはライニングを施さない。蓋しアルカリはダイジェスターの材料鋼を殆ど胃さぬからである。この方法に於ても屢々チップの蒸解中液の循環式が採用される。最良のアルカリ量は木材に對して20~25%である。蒸解中の最高温度は170°C、蒸解時間は凡そ3.5時間である。蒸解の温度が高ければ夫だけ反應速度を増さしめるがパルプの收率を小ならしめる。パルプの收率は亞硫酸法に比べて少なく凡そ37~40%である。

① ソーダ法によつて得られる纖維は短いから、これで漉いた紙は弱いが多量に不透

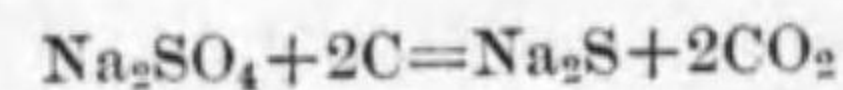


明で且インキの吸収性が良い。因て亜硫酸パルプと共に紙を漉くと軟かくして嵩のある滑かな紙が得られる。書籍用紙、複写紙に適する。

廢液の回収法は最初に蒸發法を適用して濃縮し固形分凡そ50%の液とし、然る後燃焼せしめてナトリウム化合物をソーダに變じ、水を以て抽出し石灰によつて苛性化して苛性ソーダとする。アルカリは蒸解中に消耗する故アルカリ回収後不足分に相當する苛性ソーダを補ふか、或は回収の際ソーダの苛性化前にソーダ灰として補ふかである。

#### (iv) 硫酸鹽法

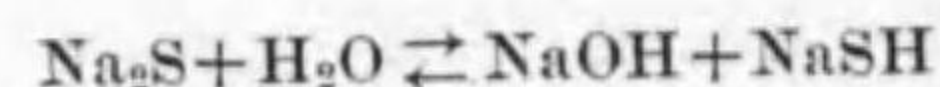
硫酸鹽法はソーダ法の一部變改であつて廣義のアルカリ法に屬する。この方法がソーダ法と異なる點はアルカリの補給法にある。廢液回収に當り燃焼前アルカリの不足分を硫酸ナトリウムとして補給し、然る後燃焼に附する。然る時は燃焼の際廢液の有機物により次の如く還元される。



アルカリの補給に硫酸ナトリウムを使用する所以は苛性ソーダ或はソーダより廉なる爲である。この方法は主として松杉等の針葉樹に適用する。

硫酸鹽法も最初はソーダ法同様に操作を行ひ、アルカリの損失を硫酸鹽で補足して行くのであるから、操作開始後若干時の後に初めて硫酸鹽法と成るわけである。蒸解液の代表的組成は固形分を100とすると  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  7,  $\text{Na}_2\text{S}$  22,  $\text{NaOH}$  40~45, 残りが主として  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  である。

硫化ナトリウムは木材に對して何等の作用を持たないが蒸解中溶液内に於て



なる反應を起して苛性ソーダを生じ有效なる化合物となる。因て木材の煮沸中苛性ソーダが消耗するにつれて硫化ナトリウムは苛性ソーダに變じ蒸解作用に與かる。故にこの方法に於ては苛性ソーダとして最初から存在する割合少なきを以て纖維を損傷せしめること殆どなく強い纖維が得られる。但し得られる纖維は褐色を呈してゐる。

蒸解中の反應は略々ソーダ法に等しく唯硫黄の存在が副反應をして異色あらしめ

る。尤もパルプの性質には無關係であるが臭氣發生の因をなすが如きそれである。

蒸解中の最高温度は  $174^\circ\text{C}$  蒸解時間は凡そ8時間である。蒸解を約2時間に止め纖維をエッチランナーで磨り潰して纖維を集めたものがクラフトパルプである。

クラフトパルプは褐色であるが、之に關する最近の進歩はその漂白が可能となつた點で米國に於ては晒亞硫酸パルプに匹敵するクラフトパルプが造られてゐる。同じ土地で同一木材を使用すると晒クラフトは晒亞硫酸パルプより若干高價になる。然し土地により又木材の種類により亞硫酸法を不利ならしめる場合に考慮すべき方法と思はれる。晒クラフトの欠點は軟かさと透明度と吸収度とが亞硫酸パルプに及ばない。一面に於て晒クラフトは亞硫酸パルプより著るしく強いので後者の企及すべからざる長所がある。

次にパルプの製法の一つに鹽素法と稱するがある。この方法は木材に適用せられず、藁パルプの製造に利用せられる程度であつてその規模に於て上記の諸法に遠く及ばない。

最後に最近に於ける世界のパルプ界の動向を觀るに、1925年以後1929年に至る迄はパルプの世界生産は年と共に増加し後の年には1,900萬tとなつた。其後1932年に至る迄生産は年毎に減少し、遂に同年は1,600萬tを割り1933年より再び増勢に轉じ1936年には2,800萬tに達した。

曾てパルプ原木はスプルース(唐檜)に限られるかに思はれたが、近年スプルースの使用は漸次減退しつつある。例へば1900年にはスプルースは全パルプ原木の75%を占めたが、1925年には50%に下り更に1935年には31.2%となつた。夫だけスプルース以外の木材が多く利用される様になつた。

化學パルプは碎木パルプに比べると漸次需要は増加しつつある。蓋し良質の紙及び強靱な包紙の需要が年と共に増加しつつあるからである。米國の例を見るに1925年には化學パルプは60%であつたが1936年には74%となつた。この數字は米國のみのものであるが以て一般の趨勢を察することが出来るであらう。化學パルプの中で生産増加の著るしいものは硫酸鹽パルプであつて、米國に於ては1936年の生産高は亞硫酸パルプと將に伯仲の間にある。



(用金)

現在木材パルプの新用途は絶えず開拓されつゝあつて紙製品を見ても紙タオル、ナプキン、コップ、コンテナ、罐、靴、スリッパ、板等の製造が企てられて居り、更に人造樹脂可塑物の利用と相俟つて紙、ボール紙の需要は増すであらう。また一方に於て紡織繊維の原料として要求される繊維素化学製品も益々多くなるであらう。1936年に於ける人絹の世界生産は10億ポンド、ステープル・ファイバー3億ポンドに達した。これ等人造繊維の全産額は65.2萬tであつた。1tの人絹を造るに1.2tのパルプを要すとせば、これ等人造繊維工業に消費されるパルプは78.2萬tである。其他セロファン原料となるパルプの量も相當に上ることは確實である。

斯の如く製紙工業に独占されつゝあつたパルプは既に独占を許されなくなつた。今後製紙工業以外にパルプを原料とする化学工業は依然として發展を繼續するであらう。一方製紙工業は文化の進展と共に將來の發展が豫約されて居るのであるから繊維原料は今後も多々益々要求せられるであらう。

現在世界に於て1年間に消費する森林産物の量は經濟的に利用し得る森林の年最高伐採高に略々達して居る。將來の増加すべき繊維素原料を何れに求むべきかが残された問題である。

### 10. 製紙工業

#### (i) 洋紙

紙は繊維を縦横に連結させて造つた薄層であるが、これは長期の保存に堪へなければならず、又或る強さを持たなければならない。繊維原料として得易く而も豊富に存在するものは植物繊維であるから、古來これを利用して紙を抄いてゐるのは當然のことである。植物繊維は豊富だと云ふのみでなく期せずして上記の2の條件をも満足してゐる。即ち植物繊維は繊維素から成り繊維素は化學的抵抗性が極めて大きいのであつて、純粹なものになると數百年は愚か數千年の保存に堪へ得る。而も機械的の強さに於ても金屬に匹敵することは次の第6表を觀れば明かである。

但し表中の數字は悉く1mm<sup>2</sup>の断面を有するもの、強さであるから極めて公平な比較であつて、麻の如きは銅線より遙に強く殆ど鋼の域に達し、綿も銅やアルミ

第6表 繊維の強さ (kg/mm<sup>2</sup>)

類	強さ	種類	強さ
熔鉄	20 或はそれ以上	生絲	35
發條鋼	170 まで	綿	28
銅線	40 まで	麻(アイルランド産)	100 以上
アルミニウム	10 まで	ウイスコース絲(普通品)	25
鉛	3 まで	醋酸纖維素人絹(普通品)	18~20
木材(纖維方向)	8~15		

ニウム線よりも強いことが知られる。

假令繊維が強くても、それが直に紙の強さになる譯ではない。紙としての強度が出る爲にはその繊維が互に絡み合つて確乎と連結してゐなければならない。繊維を充分に絡み合はせる爲には繊維が短かくてはならない。或る長さがなければ繊維同志絡み合ふことが出来ぬから紙になつても強さを發揮出来ぬ理屈である。こゝに於て繊維は長いもの程紙の原料として尊い譯である。因て第7表に繊維の長さを比較して見る。

第7表 各種植物繊維の長さ

種類	繊維の長さ (mm)			種類	繊維の長さ (mm)		
	最大	最小	平均		最大	最小	平均
針葉樹	6.54	0.53	3	高粱	3.59	0.54	2.2
潤葉樹	2.32	0.35	1	バガス	4.00	0.5	1.5
竹	4.00	0.69	1.5	芦	3.20	1.2	1.5
三椏	5.14	1.20	3.4	鬼萱	4.00	1.30	2.7
楮	21.07	0.94	10.2	大麥稈稈	2.00	0.80	1.4
桑	25.14	1.25	7.5	稻藁	1.40	0.30	0.9
綿	50.00	10.00	25.0				

之に因て製紙原料としては潤葉樹よりも針葉樹の方が喜ばれ、而も針葉樹から亞硫酸法の如く成るべく繊維を損傷することのない方法で造つたパルプに價值のある理由が明らかになる。また楮や綿で漉いた紙が極めて強靱なることも當然である。



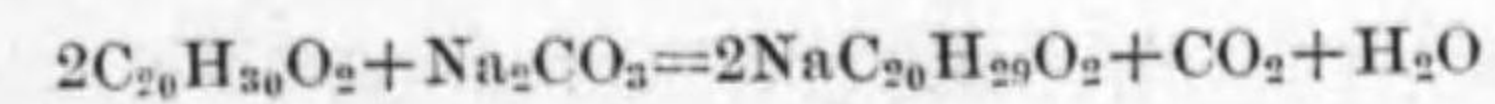
次いで考へなければならぬことは繊維を絡み合はせる爲には繊維をして互に絡み合ひ易い状態に処理することが必要である。その目的に添はしめるべく叩解と云ふ操作が考案された。叩解機の發明されなかつた前は水で濡らした繊維を臼で搗き、或は板の上に擴げて棒で叩く方法を探てゐたことは既に述べた。今日でも和紙を漉く場合には依然板の上で繊維を叩く方法が行はれてゐる。

さて今日の進歩した叩解機の機能は一言にして盡せば繊維に紙となり得る性質を與ふる點にあるが、更に少しく具體的に述べるならば先づ製紙パルプを構成せる繊維をほぐし繊維のもつれを解いて夫々單獨な繊維となし、更にこれを横に斷ち縦に裂いて繊維に柔軟性を持たしめ、その端をカールさせると共に水和作用によつて繊維に粘性を持たしめるのである。因て先づ叩解機に水を充たしパルプを加へつゝ叩解機を運轉して、パルプと水の混合物を絶えず機内を循環せしめ機の底に固定した双と回轉ロールに植付けた双の間に繊維を流しつゝ処理するのである。この叩解機處理は製紙工程中最も重要な操作であつて、双の鋭鈍及び双と双の間隔の如何並に處理時間の長短によつて處理後の繊維の性質に種々なる影響を與へる。

その外叩解機の現在の製紙法に於ける役目はパルプの混合である。恐らく現在の紙は一種類のみのパルプから漉くことは無いと云てよい。紙の色々な要求に應ずる爲には種々のパルプを配合する必要がある。長い繊維のみで紙を抄くと繊維の間に空隙を生じ紙面が粗くなるからその空隙を埋める爲に短い繊維のパルプを配合する必要がある。帳簿用紙に特有の色調を持たせ柔かみを與へる爲にエスパルトを混ぜるとか、證券用紙には麻や綿を混用するとか、紙を締める爲に藁パルプを配合するとか、更に新聞紙を抄くには安價な碎木パルプを使用するが碎木パルプのみでは紙が脆弱に過ぎる爲につなぎに亞硫酸パルプを2割がた配合すると云ふ如く色々なパルプを使用し配合するからこそ種々な紙が出来上るのである。かくパルプの混合を均一に行はしめる爲に叩解機が役立つのである。

一般にパルプは多少の程度に黄褐色を呈するが故に白色紙を抄く爲には繊維を漂白しなければならぬ。漂白には晒粉溶液を使用する。特殊の漂白装置を用ひることもあるが普通は叩解機内に於て漂白する。

紙は筆記用紙にしても印刷用紙にしてもインキの滲みを止める必要があるからその目的にサイズを施す。サイズも叩解機の中で行ふのでエンヂン・サイズの名がある。サイズ剤としては一般に樹脂が用ひられる。樹脂サイズとは樹脂を繊維に附着せしめる操作を云ふ。先づ樹脂をソーダ溶液と共に煮沸して樹脂石鹼の溶液を造り多くの場合更にそれに樹脂を溶解する。樹脂の主成分はアビエチン酸であるからソーダ溶液と共に煮沸すれば



なる反應によつて樹脂石鹼即ちアビエチン酸のナトリウム鹽となる。この溶液は褐色を呈し水で稀釋しても沈澱を起さぬが、之に上記の如く更に樹脂を溶解すると遊離樹脂はコロイド状をなし、水で稀釋すると液は白濁する。故にこれを特に白色サイズと云ふ。

サイズ溶液は水で稀釋して叩解機内の紙料に加へる。白色サイズの場合には遊離樹脂の凝集を防ぐ爲に保護コロイドとして澱粉糊を加へて置く。紙料にサイズ液を加へたのみでは樹脂の有効成分が繊維に附着せず、サイズの目的が果されないから硫酸アルミニウムを加へ樹脂酸鹽を分解して樹脂を繊維に附着せしめる。

紙が繊維のみから成る時は紙は透明に過ぎて両面印刷が出来難いのみでなく、紙面が粗雑で、印刷インキの吸収も悪く、印刷が鮮明を缺く。之を防ぐ爲に充填剤を添加する。充填剤は純白不透明で水に不溶解性であり、且中性なものでなければならぬ。この條件に添ふものとしてはカオリン、滑石、石膏、硫酸バリウム、炭酸マグネシウム等がある。何れにしてもそれ等を微粉碎して均一な微粒子とする必要がある。充填剤處理は矢張り叩解機の中に於てする。

また有色紙を造らんとせば繊維を染色しなければならない。また漂白工程を経た繊維も多少黄色の色調を有するので、純白の紙として仕上げる爲には青味附けの必要がある。斯る理由を以て繊維の染色を行ふのであるが、この操作も亦叩解機を利用する。

上述の如き諸操作を経て初めて抄紙準備が出来上る。之を仕上り紙料と云ふ。この仕上り紙料は水に繊維の散らされたもので繊維の塊や砂や金属等の固形體があつ



てはならない。抄紙機に送られる時の繊維濃度は0.5%である。この仕上り紙料をば常に一定の厚さで絶えず移動しつつある抄紙機の漉網の上に流す。水は網の目から濾され繊維のみが網の表面に残る。網から紙葉はフェルトの上に移され数回ローラーで壓搾され、或は減壓箱の上を通る間に水が搾られ、フェルトを離れて蒸氣にて加熱せられた多数のローラーの間を潜て水分を失ひ巻き取られる。

抄紙機は第2章に述べたフートリヤー抄紙機が使用され、抄紙速度は新聞紙に於ては1分間凡そ1,200呎、印刷紙に於ては500呎前後である。

紙の種類には幾百幾千と云ふ別があり之を数へることすら誠に困難である。然しながら大別すれば(1)包み紙、(2)書籍用紙、(3)筆記用紙、(4)袋紙、(5)新聞紙、(6)煙草用紙、(7)吸取紙、(8)濾紙、(9)絶縁紙、(10)雑種紙となる。セメント包装用の樽が袋に換へられてから袋紙の需要は著しく増大した。その条件は強靱と云ふ點にあるからクラフト・パルプを原料としてゐる。また煙草用紙はライスペーパーと云ひ麻を原料として抄紙する。蓋し木材パルプ又は綿の如きを使用すると燃焼の際特有の不快臭を發し煙草の味を損するからである。

製紙工場能力は抄紙機の抄紙速度とその幅及び紙の厚さに因て定まる。既にそれ等が定まれば消費する繊維の量が決定する。因て工場の建設及び機械設備の設計を爲さんとせば以上の三つのデータを基礎として計算する。支那事變前本邦に於ては凡そ抄紙機1臺毎に固定する工場資本は約100萬圓であつた。

本邦にて消費せられる紙の90%以上は洋紙であつて和紙の消費は微々たるものではあるが、金額の比較に於ては和紙も洋紙に比べてそれ程の見劣りはない。詰り和紙は洋紙に比して單價が高いからである。早稻田大學の圖書館にある横山大觀、下村觀山兩畫伯の揮毫になつた繪畫の用紙の如きは1枚にして約6,000圓を投じた程である。

## (ii) 和 紙

和紙は洋紙に對し全く別個の特徴を有する紙である。殊に手漉和紙に至ては紙の妙趣捨て難きものがある。然るに和紙は現今殆ど其名も忘れ勝ちで世人の常識外に逸脱した觀があるが、和紙が我が國に生れてから千數百年の年月を經過すると共に

本邦の文化と離るべからざる關係があつて、古の歴史を研究し古文書を涉獵するに當て和紙の知識を缺くならば文意の徹底諒解し難き場合は少なくあるまい。

さて和紙とは如何なる紙を言ふか。今日の製紙の現状を見るに木材パルプを混ぜて漉きつゝある和紙も少なくない。然しながら木材パルプのみでは和紙原料とはならない。因て和紙とは楮、三桠、雁皮、麻を主原料とし「ノリ」を用ひて漉いた紙と云ふべきであらう。

**和紙の製法**は楮、三桠、或は雁皮の皮を剥き表皮を去つて白皮をば苛性ソーダ溶液を以て煮熟し(苛性ソーダは原料に對し約10~13%使用する)水洗選別の後晒粉溶液で漂白する。今猶清流の淺瀬に之を擲けて川晒しをなすことも、寒中雪の上に擲けて日光で漂白する場合もある。次で叩解する。三桠の如き比較的短い纖維には叩解機を用ふるが、楮は纖維が長く叩解機處理が困難であるから板、石或はコンクリート板の上で棒又は杵で1時間以上も打つのである。これを少しく機械化して動力を用ひて打つこともある。叩解が終れば漉槽の水の中に入れ同時に「ノリ」を加へる。



第9圖 叩 解



第10圖 紙 漉



「ノリ」は黄蜀葵根を碎いて水で抽出し布で濾した粘液である。黄蜀葵根の代りに「ニベ」と稱する木の甘皮より抽出した接骨糊（たづのり）を使用することもある。斯くして漉槽の中を良く攪拌して繊維と水と「ノリ」を均一に混合して漉篋で漉く。漉篋は普通竹を細く削つて絹糸で編んだ篋を枠に嵌めたものである。典具帖の如き極めて薄い紙を漉く場合には篋の上に更に紗を張る。漉き方に流し漉きと溜め漉きがあるが流し漉きが普通である。流し漉きと云ふのは漉篋で漉槽の中の原料を掬ひ上げて前後左右に振動する。原料は「ノリ」の爲に可なり粘性のある液體故水は直に篋の間隙から下に漏れて終はぬ。因て振動のために篋の上の液は劇しく動揺し繊維と繊維が絡み合ふ。之を6~10回繰返へして紙に一定の厚みを與へ水を切り篋より剝して之を板の上に漸次數百枚と重ねる。凡そ1夜を経た後之を壓搾して水を搾り一枚づゝはがしてはり板に貼り上から馬毛の刷毛ではいて皺を延ばし天日乾燥をなすか、或は内側を熱湯で熱しつゝある鐵板に貼て乾かす。

こゝに記した方法は手漉法であるが外に機械漉きの方法もある。これは上述の漉篋を用はず極めて簡単な抄紙機を用ひて漉き上げるもので、手漉法に比して遙に能率は善くなるとは云へ和紙の特色は著しく損はれる。楮繊維が叩解機に掛り難く且今日の機械漉和紙が手漉和紙の特色を發揮し得ぬ點に、和紙の機械化製法の行はれ得ぬ原因があり、和紙の製造が家内工業を脱し得ぬ所以である。

和紙の種類は極めて多いが大別すれば(1)儀式及び包飾用紙、(2)懐中紙、(3)書院、半紙及び半切、(4)生漉類、(5)鳥の子類、(6)揮毫用紙、(7)襖紙、(8)雜種紙となる。

(1) 儀式及び包飾用紙に屬する紙には大高檀紙（おゝたかだんし）、小高檀紙、菱紋（むぎしぼ）、大廣奉書（おゝびろほうしよ）、生漉大奉書、大奉書、色奉書、鈍色奉書、杉原、丈永（或は尺永、たけなが）、政（或は桎、まさ）、糊入等がある。

檀紙は特有の皺があつて總ての紙の中最も貴い紙とされ、宮内省に於ては陛下の御寫眞の包装に使用され、衣冠束帶着用の際のたゝう紙として用ひ、また諸禮式包飾用ともなる。今は杉原は奉書と同じ用途に使用されてゐるが、往昔は武家は必ず杉原を用ひ女子は決してこれに書を書かなかつたものである。寸延（すんのべ）、大

杉、鬼杉は杉原の同類品である。

(2) 懐中紙に屬するものには小杉原、七九寸（しちくすん）、小菊、京花（きょうはな）、吉野和良（よしのわら）、麻布（あさふ）、典具帖、三栖（みす）等がある。

昔は紙の使用は極めて嚴格であつて小杉原は婦人の懐中紙、小菊は男子の懐用紙と定まつてゐた。典具帖は極めて薄い高級紙で最も優良な楮繊維で漉き、最近輸出紙であつた。三栖は掛幅表装の裏打に用ひられる。

(3) 書院、半紙及び半切に屬する紙には大直紙、美濃書院、薄美濃、紋書院、晒書院、土佐書院、内山書院、改良書院、紗漉書院、因州書院、脂入書院（やにいりしよいん）、左東（さづか）、駿河半紙、石州半紙、洲崎半紙、城下半紙、淡路半紙、大洲半紙、改良半紙、簀漉半切、紗漉半切、佐治川半切、駿河半切、柳奉書半切等がある。

書院は多くは障子紙として用ひられる。内山書院は長野縣にて農家の副業として寒中のみ漉き繊維を雪の上にて晒らすと聞いてゐる。障子紙として最も良質と云はれる。半切の多くは巻紙となる。

(4) 生漉（きずき）類に屬するものにはよご塵、細川、松崎、五把（ごわ）、宇陀（うだ）、飛駒（或は彦間）、森下、楳田、西の内、西の内百入（にしのうちひやくいり）、棧留（さんとめ）、程村（ほどむら）、宇和泉貨（うわせんくわ）、十文字、雪貢牋等がある。

本來生漉なる名稱は純質の楮繊維で漉いた紙を云ふ。但し松崎は桑の繊維、楳田は三椶繊維を原料とする。楳田は美しい紙である。生漉類は保存用書類、帳紙、傘等となる。

(5) 鳥の子類に屬するものには局紙、局紙ロールなし、楮局紙、雁皮紙薄、雁皮紙厚、コピー紙、雁皮紙半草（がんびしはんくさ）、江州鳥の子、鳥の子、鳥の子巻物用、一枚張鳥の子、薄鳥の子、黄鳥の子、色鳥の子、鐵色鳥の子、紺紙、玉雲（たまくも）、黒流（すみながし）、雲紙、すみれ雲、大正水玉等がある。

本來鳥の子は雁皮を用ひて漉いた紙である。局紙は三椶を用ひて鳥の子に似せて印刷局で漉く紙である。局紙が歐州に渡り木材パルプにて之を模造したものが所謂



模造紙である。雁皮紙半草とは雁皮繊維を50%用ひて漉いた紙、純雁皮紙は屢々純雁なども云ふ。鳥の子類は紙襖、詠草用、寫經用、卷物用、美術印刷紙として用ひられる。雁皮繊維は特有の絹絲光澤を有するが故に極めて強靱にして且優美な紙である。

(6) 揮毫用紙には神宮紙、雅邦紙、大瀧紙、麻紙(まし)、白鳳紙、土佐唐紙等がある。神宮紙は明治神宮繪畫館の壁畫用紙として漉いたものである。最後の雜種紙には箔打間二合(はくうちまにあひ)、三寸廣間二合(さんずんびろまにあひ)、色間二合、湊紙、紺土佐、藥袋紙(やくたいし)、藥水紙(らくすいし)等がある。間二合紙は茶室の襖紙として用ひられる。これが茶室の本格である、藥袋紙は昔土佐藩のおとめ紙として極めて嚴重な監督の下に漉かれた紙であつたが、今は全く製造されてゐない。

こゝに記したものが決して和紙の全部ではない。江戸時代以後の比較的名を知られたものを掲げたに過ぎない。

## 11. 人造纖維及び薄膜工業

### (i) 人造纖維

人造絹絲に就ては19世紀の終りに英人クロス及びビヴェン等の研究によりヴィスコース法が發明されたことは第2章に述べた。ヴィスコースの發明後ヴィスコース人絹が商品となるまでには20年の歳月を要した。其間決して研究が等閑に附せられてゐた譯ではない。クロス及びビヴェンの特許によるとパルプを苛性ソーダ溶液に浸漬して二硫化炭素を加へ黄褐色の水飴様の物質を造り、之を水に溶かして所謂ヴィスコースなる粘液とし、之を細かい孔から硫酸溶液中に押し出し凝固させて纖維とするのである。兩氏は之を工業化しやうと企てた時スターンの助力を得て種々の便宜があつたが、然し工業的に之を造らうとすると研究室では考へも及ばなかつた故障が相ついで起つて意の如くならない。然し幸なことに技術上の手腕に優れたトッパム(Topham)の参加を得て化学と機械の兩方面から検討した結果問題も追々解決され困難が克服されるに至つた。第一次歐洲大戰の直前1912年にヴィスコース人絹は初めて商品として世に現はれた。然しその裏には資本的に之が工業化

を扶けたサミュエル・コートールドの識見も難關の打開に與つてゐたことを知らねばならぬ。獨創的化學者の劃時代的の考案を工場に移して實際化する爲には化學的、物理的、機械學的の知識を動員する必要がある、之は獨りヴィスコース人絹の場合にのみ限らぬ。人造藍の合成然り、アンモニアの合成然りであつて工業的成果を収めるには決して化學者のみの努力ではない。

さて第一次歐洲戰爭直前には既記の3種類の人絹製法があつた。それ等の方法に共通な點を擧げるならば、何れの方法に於ても纖維素を原料とする。パルプの形であるにしろ或は綿の形であるにしろそれ等を構成してゐる1本の纖維は僅に數mm乃至高々數十mmの長さを持つに過ぎない。而もこの短いものを無限の長さを持つ纖維、即ち人絹にする爲には金屬の如く引き延ばし得ない限り化學的作用によつて溶かして液體にしなければならぬ。その液體を針の尖でついた程の細かい孔から押し出して液體の線條とし、而る後凝固させて纖維にする以外に手段はないのであつて、3種類の人絹製法も固よりこの原理に據つたことは謂ふまでもない。唯異なる處は原料纖維素を溶かして溶液とする手段であつて、夫々發明者に獨特の工夫があり方法の岐れる點が存在するのである。

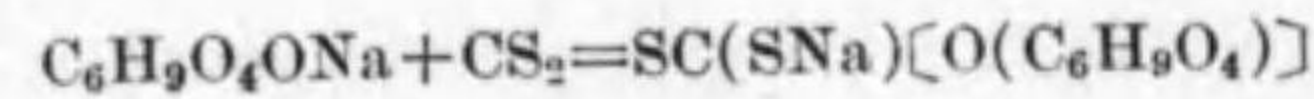
シャルドンネー法に於ては纖維素から硝酸纖維素を造る。蓋し硝酸纖維素はエーテルとアルコールの混合液に溶けて粘液となり得るからである。その粘液を細かい孔から押し出し、押し出されるに従てエーテルとアルコールとが蒸發すれば硝酸纖維素から成る纖維が得られる譯である。然るにこの纖維の實質は硝酸纖維素であるから非常に燃え易い。その様に燃え易い物質から衣服を造ることは甚だ危険であるから、纖維狀を失はぬ様に化學的に分解して硝酸基を取去り再び纖維素に戻した。これが即ちシャルドンネー法の人絹である。

次の酸化銅アンモニア法或は略して銅アンモニア法と云ふのは綿(工業的製造には綿の1種のリンターを原料とする。リンターの纖維は普通の綿に比べて遙に短かくて紡績原料にはならない)が、酸化銅アンモニア溶液に溶ける性質があるから、これを利用して綿の溶液を造て上と同様に細かい孔から押し出す。處がこの場合はエーテルやアルコールの様に空氣中で酸化銅アンモニア溶液を揮散させることは不可



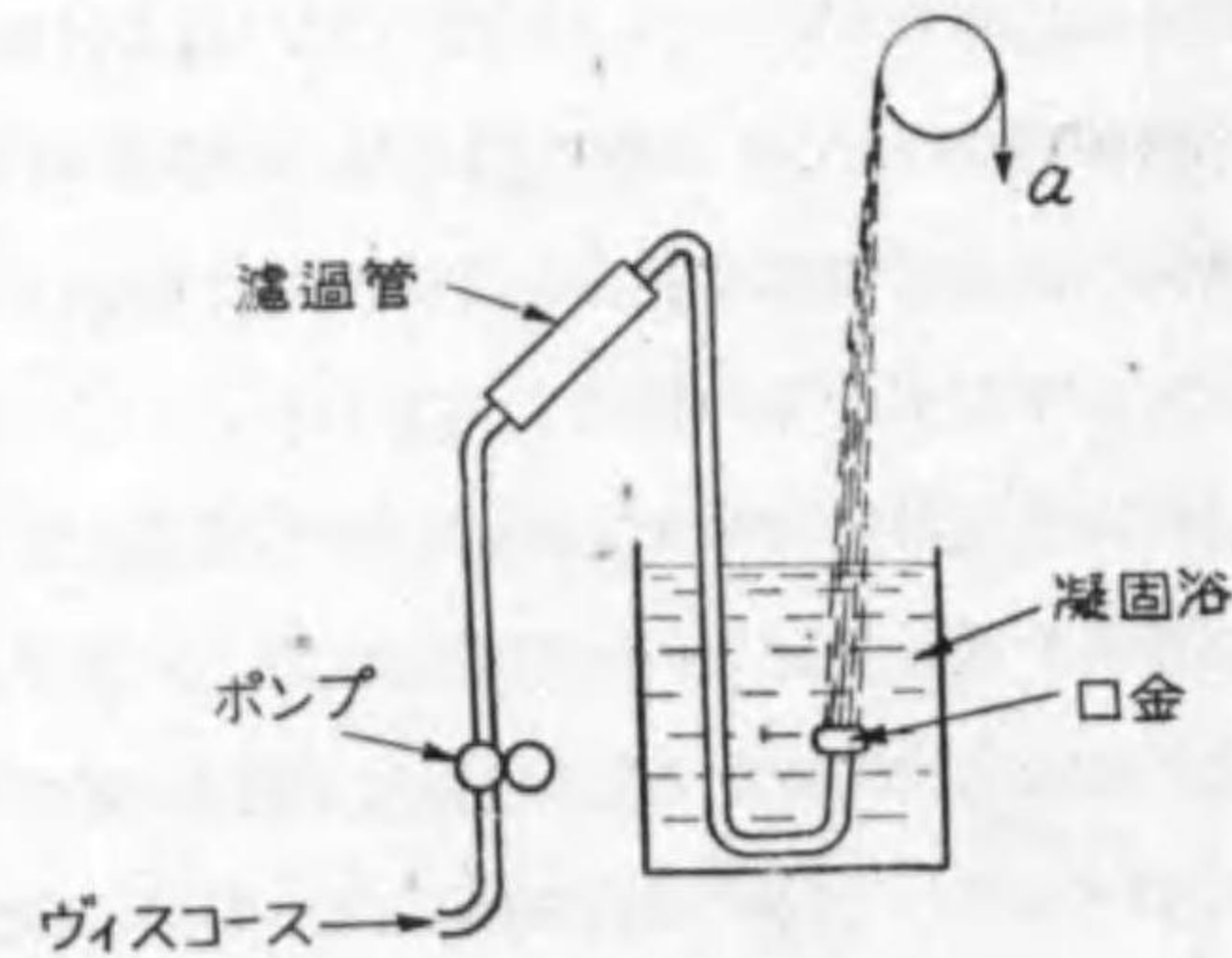
能であるから、押出した繊維状の液體を硫酸溶液の中へ入らしめる。すると繊維素だけが凝固して酸化銅アンモニアは分解して硫酸に溶けて除かれる。これが銅アンモニア法の要點である。

さて次のヴィスコース法と云ふのは亞硫酸法によつて造つた所謂人絹パルプを原料として、之を18%の苛性ソーダ溶液に浸漬する。パルプは苛性ソーダを吸収してアルカリ繊維素になる。因て餘分の苛性ソーダ溶液を壓搾して除き破碎機にかけてほぐして豆腐のからに似た状態にする。艶消し人絹を造るには破碎機でほぐす時に酸化チタンの粉末を加へる。次いでこれを鐵の箱に收めて8時間前後保存する。その時の温度は23°C位とする。この操作を老成と云ふ。老成の終つたアルカリ繊維素(C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>ONa)は別の硫化装置に移して二硫化炭素を作用せしめる。次の反應が起る。



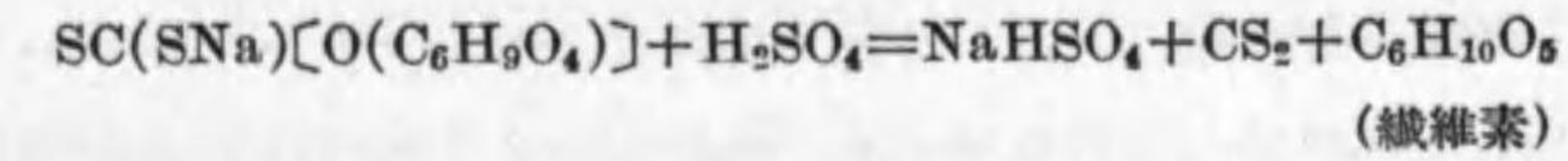
之によつて得られる化合物は纖維素ザントゲン酸ナトリウムと云つて水に可溶性な化合物である。この反應が終れば溶解操作に移る。溶解後の溶液中には8%の苛性ソーダと纖維素として6~8%が含まれてゐる様に溶解操作を調節する。こゝに得られたものが即ちヴィスコースと稱する溶液である。この溶液は數回濾過して不溶解物を取去りタンクの中で暫く放置して熟成を行はしめる。熟成中にも化學反應が起るがこれは省略する。

熟成が終れば次は紡絲操作である。説明の便宜上第11圖に就て解説する。ヴィスコースは管によつて紡絲機に送られ、ポンプにより絶えず一定量が機械に供給される即ち先づ濾過管により濾過され凝固浴中に沈めてある口金から凝固浴の中に押出される。1ケの口金には25とか50とか多數の孔が



第11圖 紡絲圖解

あるからその孔の數だけの纖維が出来ることになる。凝固浴は硫酸を主成分としたものである。ヴィスコースは硫酸と次の如く反應して纖維素となつて凝固する。



αに出て来る纖維は直に下方の小さな遠心機の中へ導かれて遠心機の回轉によつて周圍に巻き付いて束ねられる。この時纖維は自然に撚られて絲となる。1本の絲を構成せる纖維數は口金の孔の數によつて定まる。50ケの孔のある口金を使用して紡絲した人絹絲は單纖維50本が撚られてゐる譯である。

若しも遠心機の中へ纖維を導かずに短かく截斷すればステープル・ファイバーになる。尤もその場合には口金の孔の數が500とか1,500とか多いものを使用する。

紡絲速度は工場能力に關係するのであつて我國では凡そ1分間に80~100mの速度で仕事をしてゐる。遠心機の回轉は1分間に8,000回轉以上である。

遠心機の内側に束ねられたものはケーキと云ふが、之は巻きかへて縋とし次に脱硫、漂白、酸、石鹼處理及び洗滌等の仕上げ、乾燥及び選別をなして製品とする。

生産原價を低減させる爲には化學藥品の無駄な消費を避け、且つ同一設備で生産を増加させるにある。因てアルカリ繊維素を造るに用ひた苛性ソーダ溶液も繰返へし使用し得る部分は使用し、夾雜物の混入(夾雜物は主としてパルプに含まれてゐたβ及びγ纖維素である)によつてそのまゝ使用不可能のものは透析法に附して苛性ソーダの回収をなして再び使用する。人絹絲の生産原價に就ては次章に述べる。

綿絲の織度は番手で表はしてゐるが人絹絲の織度はデニールを以て示す。長さ9,000mの人絹絲の重量75gなる時之を75デニールの絲と云ひ、100gなる時は100デニールの絲と云ふ。

さてシャルドネー法は經濟的に廉ならぬ缺點があつて、而も絲質に於て他に優るとは云へない爲に1910年頃を最盛期として衰運に向ひ、遂に今から10年許り前に全く亡びて了つた。第二の銅アンモニア法の人絹は品質シャルドネー人絹に劣らず生産費も安いと云ふので發展したが、その最盛期は第一次歐洲戦争が終らうとする頃であつた。



シャルドネー法及び銅アンモニア法は孰れも高價なコットン・リントーを原料とするのに、ヴィスコース法は安價なパルプが原料であり、且必要とする苛性ソーダ、二硫化炭素、硫酸の如き薬品も他の方法で使用するエーテル、アルコール、アンモニア、銅の如きものに比べると廉である。既述の如く人絹糸は數十本の單纖維が撚られて糸となるが、單纖維數が多く且單纖維が細い程光澤が穩かで上品になり且強くなる。銅アンモニア法では極めて細い纖維を造り得て一時その特徴を謳はれたこともあつたが、然しヴィスコース法でも追々細い纖維の製造が可能になつた爲め残る處は生産費が高い許りで到底ヴィスコース法に大刀打ちが出来ない。生産費が高くとも絲質に優秀性があれば其處を買はれる譯であるが特徴はあるにしても、それ程著しいものでないで現在は只特殊の會社で僅に製造してゐるに過ぎない。ペンベルグ絹糸と云ふのが之である。

一方ヴィスコース人絹は生産費の低廉と品質の向上と相俟つて隆々たる勢で進展した。例へば絲の比重を軽くし被覆力を増加し光澤を柔げる爲に中空纖維を造るとか、人絹の金屬光澤を無くす爲に酸化チタンを混じて艶消糸を造ると云ふが如きである。産額も次第に増加し1922年には天然絹糸を凌駕し以後益々増産を續け支那事變前天然絹糸の10倍の産額となつた。ヴィスコース人絹は全人絹の80%以上を占めてゐる。

上に述べた人絹の原料はリントー、パルプの差はあるがそれ等は等しく化學上の纖維素であり、且亦造られる人絹も孰れも實質に於て纖維素である。處が纖維素以外の物質(ゼラチン、カゼイン)から人絹を造らうとする研究は久しい以前から行はれてゐた。それ等の物質は化學的に天然絹糸に近いのであるから、天然絹糸に似た優良絲が得られるであらうと考へたが、事實は豫想を裏切るものがあつた。例へばミラーによつて研究されたゼラチン絹糸は、英國にて造られヴェンドラ絹糸なる名稱で世に現はれ、トッデンハウプトによつて考案されたカゼイン絹糸も亦同様に獨逸にて造られたが、兩者共に紡織纖維としての要素を欠く處があつて忽ち市場から姿を消して了つた。最近に現はれたラニタール、シルタールに就ては合成纖維と共に後章に述べる。

さて纖維素人絹は濡れた場合に著しく強さを失ふ缺點がある。この缺點が醋酸纖維素人絹の出現を促したとも見られる。何となれば纖維素は次章に述べる構造を持ち  $C_6H_{10}O_5$  として考へれば3個の極性基なる OH 基を持ち、極性分子なる  $H_2O$  に對し強き吸引力を有するから自然濕氣を吸収する性強く、從て濡れ易く濡れて強さを失ふ最初の原因を作るものと考へられるに反し、醋酸纖維素には吸濕の因をなすべき OH 基を持たぬ爲に吸濕性が纖維素に比べて少ないからと云ふ理由に據るものである。

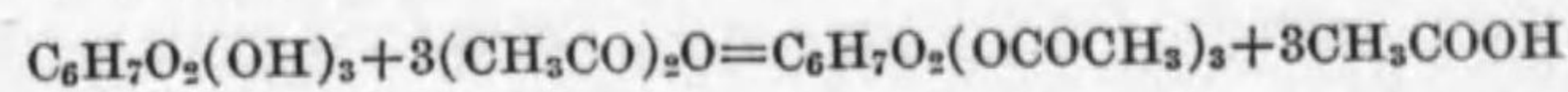
醋酸纖維素の歴史はヴィスコースより遙に古い、ヴィスコースの發明が之に遅れること約30年にして而もヴィスコース人絹が今日の盛況を齎したことを想ふと醋酸纖維素の發展途上に如何に多くの難關があつたかゞ想像出来る。醋酸纖維素は1865年にシュツェンベルグ(Shützenberger)が纖維素の醋酸化によつて得たものであるが、其後フランシモント其他の人々によつて造られたもの同様に工業的利用價値の少ないものであつた。然るにレデラー(Lederer)によつて初めて工業的曙光を認め得る機運に相會した。彼は水和纖維素を少量の硫酸(觸媒)の存在の下に醋酸で稀釋せる無水醋酸で處理して醋酸纖維素を造つた。其後彼は水和纖維素の成生と醋酸化を同一操作にて爲し得ることを發見した。このレデラーの方法によつて獨逸の人絹會社に於て醋酸纖維素が造られ、比較的大規模なる紡糸に關する研究が行はれ、最初の醋酸纖維素人絹が得られたのである。レデラーの最初の特許は1899年であるから茲に至るまでには約12年を要した。けれども製品は市場の満足を得るに至らなかつた。蓋し纖維素分子が加水分解的崩壊を起すこと多きを以て柔軟性及び強さに缺けるが故であつた。

然るに1901年アイヘングリュン(Eichengrün)及びベッケル(Becker)の兩氏は纖維素の直接的醋酸化に依て醋酸纖維素を造つた。それは所謂三醋酸纖維素  $[C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3]$  であり、この化合物が後の醋酸纖維素工業の出發點となつた點に於て重要である。更に上記兩氏等の特筆すべき研究はこの三醋酸纖維素を部分的加水分解して所謂アセトン可溶性の醋酸纖維素を得た點である。この方法は其後(1904年)マイルス(Miles)により簡單化されたが、今日醋酸纖維素が人絹の材料



として工業的に価値を有するのはこのアセトン可溶性化合物の発見に外ならない。

要するに醋酸纖維素の調製法はリンターを少量の硫酸（觸媒）の存在に於て無水醋酸及び醋酸の浴を以て處理すれば次の如く



三醋酸纖維素は溶液状に於て得られる故に、この溶液をば水を以て稀釋して部分的加水分解を起さしめてアセチル基の $\frac{1}{2}$ を離脱せしめ、アセトン可溶性の醋酸纖維素として更に水を加へて後者を析出せしめる。三醋酸纖維素はアセチル基を44.8%含みアセトン可溶性のものはアセチル基35.8~41.5%を含む。可塑物、人絹、フィルムとする醋酸纖維素は總てアセトン可溶性のものである。

醋酸纖維素が人絹として利用せられる迄には猶幾多の曲折があつた。第一次歐洲戦争は人絹工業に色々の意味に於て多くの困難を齎らしたのであるが、結果に於てこの工業を促進し確立することゝなつた。譬へば彈藥囊やガスマスクの如き戦時必需品の需要は、勢ひ被服其他の用途に對してすら不足勝ちな動植物性紡織纖維の代用品たるべき人造品を要求すること熾烈なるものがあつた爲に、この種工業を刺激したことが少なくなかつた。然しながら醋酸纖維素は未だ人絹界に登場するに至らず、唯航空機の塗料としての用途が発見されたに過ぎなかつた。それにしても航空機の重要性は各地に於て之が製造に従事する工場を興さしめたが、戦争の終結と共に塗料としての用途が衰へ、製品の轉換を行はんとしてフィルム製造の研究を始めたが満足すべきに至らず初めて人絹製造の研究となつたものである。その結果幸に醋酸纖維素人絹の製造は可能となつたが、その途上に於て遭遇せる障害の主なるものは生産費の不廉及び醋酸纖維素の染色困難の問題であつた。染色に就ては René Clavel によつて工夫が凝らされ漸次問題は解決された。そして最初に現はれた工業的製品は英國のセラニーズ會社のセラニーズ及び佛國のロディアセタ會社のロディアセタであつた。これが凡そ10年前である。

現在市場にある醋酸纖維素人絹の濡れた時の強さはヴィスコース人絹のそれと殆ど同じであり、乾燥時は却て後者より弱い(第22表参照)。従てこの人絹が濡れても強いと云ふ最初の期待は裏切られたかの觀がある。而して生産費はヴィスコース人

絹に比べて高い。然し世界的に見れば醋酸纖維素人絹の製造は漸増しつゝあつて、最近はヴィスコース人造絹生産高の約 $\frac{1}{2}$ に達してゐる。蓋し醋酸纖維素人絹はヴィスコース人絹に比べて幾多の長所を有するからである。即ち比重は1.25~1.30で天然絹絲及び天然羊毛より幾分小である。殊に醋酸纖維素ステープル・ファイバーとして容易に捲縮を與へ得ることは大きな特徴であり、保温性も優秀である。英米に於ては生産費もヴィスコース法と殆ど差異がなくなつて來た。これが英米に於て醋酸纖維素人絹がヴィスコース人絹に伍して地位を確保しつゝある所以である。

これまで述べて來た纖維素人絹及び醋酸纖維素人絹は工業的完成に數十年の苦心と努力を要したのであるが、次に残されたものは纖維素エーテル人絹の研究である。20數年の昔ウィーンのリリエンフェルト(Lilienfeld)及びバイエル會社に於て造られた纖維素エーテルは、水に不溶性なる點に於て人絹となり得るのであつて前途に望を囑し得る性質を有するが生産費甚だ高く、研究的には人絹が造られてはゐるが果して將來この種の人絹が工業的に重要な地位を占めるやうになるかは豫測が必ずしも容易でない。最後に合成纖維に就ては章を更めて述べることにする。

ステープル・ファイバーは第一次歐洲戦争の時羊毛、棉花の缺乏した獨逸で人絹を切斷して短纖維を造つて天然纖維に代用せしめんとしたのに始まるのであつて、爾來20數年研究に工夫が加へられて今日に至つてゐるのであり、殊に所謂持たざる國に於ては棉花、羊毛の代用として國策的にステープル・ファイバー工業の奨励となつたものである。

製法は人絹と同様であるから人絹の製法は總てこれに應用出来るのであるが最も多くヴィスコース法によつて造られてゐる。人絹と異なる處は然らずに短く截斷したもので綿同様に紡績して初めて絲となるものである。斯く絲とする工程に若干の相違がある爲に實質的に人絹と同じであつても絲として或は織布として人絹とは著しく異つたものとなる。

本邦に於ては支那事變以來外國依存を清算して棉花、羊毛の代用としてステープル・ファイバーを使用する國策が決定した時、製産方面に於ては未だ充分に之が製造に關する研究と準備が出来てゐなかつた。然しながら既に國策的に決定した以上



之を造らなければならぬと云ふ状態であつた。昭和14年頃のステープル・ファイバーの品質に對して轟々たる非難があつたことは讀者の記憶に新なことであらう。その當時の製品が充分でなかつた外に利用者側殊に紡績、織布、加工方面に於てもステープル・ファイバーに對する認識が缺けてゐた爲に利用に無理があつたことは、之が悪評を招く上に拍車をかけたのであらう。

然しながら業者の其後の努力により、また一面経験を積むに従て品質も次第に改善された。繊維工業試験所の試験結果が之を示してゐる。試験結果を第8表に示す。

第8表 ステープル・ファイバーの試験結果

試験年月	最高強度		最低強度		平均強度	
	乾時 (g/デニール)	濕時 (g/デニール)	乾時 (g/デニール)	濕時 (g/デニール)	乾時 (g/デニール)	濕時 (g/デニール)
昭和14年6月	2.50	1.43	1.65	0.71	2.03	1.03
"    11月	2.86	1.67	1.85	1.03	2.40	1.36
昭和15年11月	3.21	2.12	1.93	1.32	2.75	1.67

但し伸度は乾時18%、濕時20%前後である。無論表に示したものはヴィスコス法ステープル・ファイバーである。之に對して外國産ステープル・ファイバーの強度及び伸度を知ることも必要である。

次に外國産各種ステープル・ファイバーの強伸度を掲げる。

第9表 ヴィスコス法ステープル・ファイバーの強伸度

名稱	織度 (デニール)	強度(g/デニール)		乾濕強度 の比(%)	伸度(%)	
		乾時	濕時		乾時	濕時
Vistra 1	1.46	2.30	1.20	52.1	17.6	23.6
Vistra 2	1.33	2.90	1.40	48.4	14.1	17.8
Flox 1	1.39	2.50	1.33	52.2	15.0	20.5
Flox 2	1.51	2.42	1.29	53.2	17.0	21.5
Sedura	1.23	4.53	3.90	86.2	9.0	8.9
Spirstro	1.52	2.11	1.08	51.0	16.5	26.2
Sniaficc	1.45	1.90	1.03	54.5	14.8	18.0
Celta	4.36	1.55	0.73	46.8	23.3	39.7
Courtaulds	1.55	1.91	1.03	54.1	18.2	38.8

第10表 銅アンモニア法ステープル・ファイバーの強伸度

名稱	織度 (デニール)	強度(g/デニール)		乾濕強度 の比(%)	伸度(%)	
		乾時	濕時		乾時	濕時
Cuprama	2.98	1.96	1.26	64.4	16.9	24.7
Cuprama	3.71	1.73	1.16	67.4	17.3	29.0
Küttner	1.42	2.46	1.43	57.9	18.0	17.0
Kupfer-Zellwolle	1.53	2.19	1.57	72.3	19.6	21.9

第11表 醋酸纖維素法ステープル・ファイバーの強伸度

名稱	織度 (デニール)	強度(g/デニール)		乾濕強度 の比(%)	伸度(%)	
		乾時	濕時		乾時	濕時
Drawinella	3.00	1.78	1.04	58.5	30.0	26.2
Wacker	2.00	1.40	1.10	61.3	28.5	32.2
Rhodia	3.34	1.64	1.01	61.6	20.9	28.9
Rhodia	3.44	1.77	1.04	59.1	20.9	30.0
Aceta	2.98	1.41	0.99	69.6	29.2	28.9

然しながら現在のステープル・ファイバーの強度は綿に劣り殊に濕潤状態に於て甚だしく弱いことは何としても缺點である。綿は乾燥時の強度がデニール當り4.0g或は5.0g以上に及ぶものがあり、濕潤時に於ては却て乾燥時より強度大である。従て強度のより大なるもの、出現は切實に要求されてゐる。ヴィスコス法による高强度ステープル・ファイバーを造るには、重合度(149頁参照)の高い纖維素を原料とすること、纖維内ミセルの配列を向上せしめるより外に方法はない。

人絹及びステープル・ファイバーの筆を擱くに當て、一言追加して置きたいことは、既述の如くヴィスコス法によつて人造纖維を造る方法は、アルカリ纖維素の老成及びヴィスコスの熟成を行ふ爲に製造工程は連続的でない。若し之を連続式に改めることが出来れば、老成及び熟成に費してゐる時間だけ製造時間が短縮する譯で、それだけ生産費にも影響がある譯である。既にアルカリ纖維素破碎の温度を上げて老成を省略してゐる工場もあり、ヴィスコスの熟成も最近は短縮の傾向に



ある。曾てはパルプが仕込まれてから紡糸までに数日を要したのが、現在では50時間以内に短縮された。硫化、溶解、紡糸を連続的になし得る工夫が完成されたならば生産費は更に低減し得るであらう。人絹工場の単位は最初は製品として日産5t程度であつたが新しい工場は20t或はそれ以上のものもある。

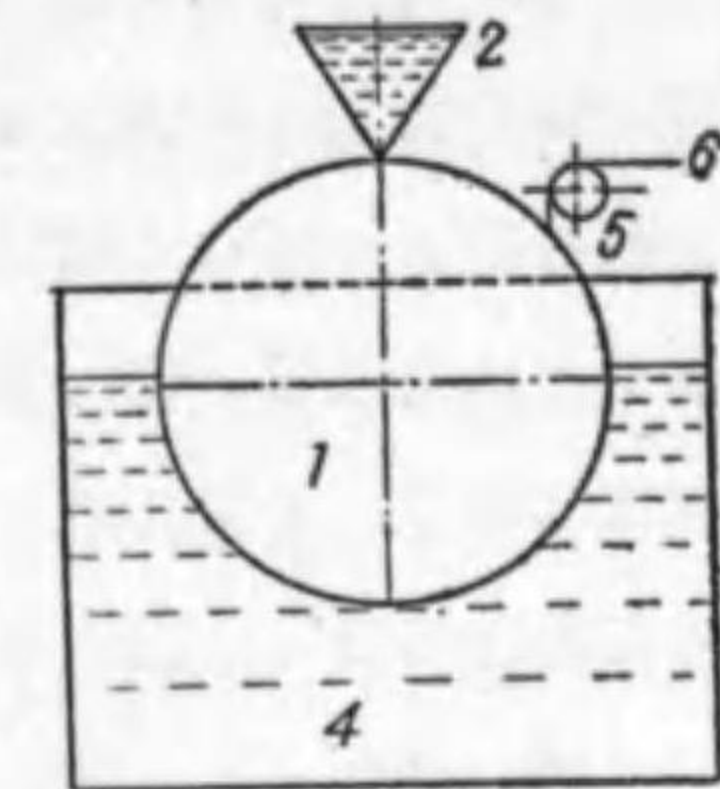
### (ii) セロファン

人絹及びステープル・ファイバーと同種の工業にセロファン工業がある。これはヴィスコースを紙の如く薄い層状に凝固せしめたものである。最初はガラス板の上にヴィスコース液を流して凝固させて今日のセロファン類似のものを造つたが、其後ヴィスコースを薄い層状として凝固浴に入らしめる考案がブランデンベルグによつて工業化されてセロファンが造られるやうになつた。また大同小異の方法が1923年にザベク(Czapek)及びワインガンド(Weingand)により考案せられ、獨逸のウォルフ会社に採用されてトランスパリットと云ふ商品名で發賣されてゐる。セロファンなる名前は外國の或る會社の商品名で他社の製品にこの名を用ふることは許されない。我が國ではグリファンと云ふ名前を附してゐる會社もある。

セロファンは包装用に最も大きな用途があるが、本邦では婦人帽體用のセロファン巻眞田がセロファンの用途の約2割を占めてゐる。最近獨逸、米國に於てはテキスタイル・セロファンなる商品が市場に出てゐる。これはセロファンを0.6~1.0mmの幅に截斷し絲状にボビンに巻取つたもので製織及び製編原料である。またセロファン・ジョーセット、セロファン・モスリンと稱するものもある。これ等は毛絲、綿絲、人絹等と織合せたものである。その外透析用、耐油性を利用する油容器の内張、ガソリン用パイプ等にも用ひられてゐる。現在のセロファンの厚さは0.02~0.25mmでそれ以上の厚さのものは造ることが出来ないから糊で貼合せて厚板セロファンが造られてゐるが、未だ完全なものではない。これはガラス、セルロイドの代用品である。

次にトランスパリットの製造装置の要點を第12圖に示す。1は回轉ローラーで、2の注出器にヴィスコース溶液を充たし、その下端の間隙よりヴィスコース液は帶状となり、一定の厚さでローラーの上に流れ出てその回轉によつて4の凝固浴に觸

れて凝固して固體薄層となる。更に5のロールによつて6の方向に導かれて脱硫、漂白、洗滌が行はれ最後にグリセリン中を滑つて柔軟性が與へられ乾燥後巻き取られる。厚さはローラーの回轉速度を加減して調節する。



第12圖  
トランスパリット製造装置

化学分析によればセロファンは纖維素75~85%、グリセリン12~16%、水5~10%、灰分0.3~0.5%より成る。詰り純粹な纖維素が軟化剤としてのグ

リセリンを含んでゐるのであつて纖維素それ自身が吸濕性であり、更に吸濕性の大きなグリセリンを含むもの故、之を耐濕性にする爲にはセロファンの性質を或る程度犠牲にしなければなるまい。

### (iii) フィルム

フィルム工業も亦今世紀に發展した工業である。本來フィルムと稱するは繪を以て覆はれた仕上りの映畫フィルムの如きを云ふものである。映畫工業に於ては感光性にして猶未だ光に當らぬものを名づけて粗フィルムと云ふ。それは帶状をなし幅は普通35mm(Normalfilm)であるが、この外に16mm(Schmalfilm)及び9mm(Kleinfilm)のものがある。映畫の目的以外に使用するものは極めて多岐に亘り用途に因て種々の名稱がある。

感光エマルジョンを塗布した素地は今日主としてセルロイドより造るが、その厚さは種類によつて異つてはゐるが0.08~0.22mmの間を上下してゐる。一般には無色透明な素地が用ひられてゐる。少數のフィルム素地は醋酸纖維素を主成分として造る。曾ては塊状セルロイドを薄く削り、又は圓柱状のセルロイドから皮を剥ぐ様にして薄い帶状に作つたが、仕上げ後にも條痕が残つて良質のものが得られない。比較的近年に至つて濕式法が完成されて初めてこの工業が確立した。

製法はセルロイド又は醋酸纖維素に可塑劑を配合したものを適當な溶剤に溶かして粘液を造り、濾過脱泡してトランスパリットの製造の際に使用する様な容器に入れ、下端の間隙より靜に移動しつゝある特殊ゼラチンを塗布した銅板上に薄層とし



て流し、溶剤を揮散せしめて固體の薄層とするものである。室内の空氣は濾過して塵埃を除いた上一定濕度と温度を持たしめ、溶剤の揮散を均一ならしめる。揮散せる溶媒も固より回収しなければならぬ。素地は完全に透明で、厚さに少しでも不同があつてはならず、疵も歪みもあつてはならない。因て素地の製造は極めてデリケートな工業で、工場立地も空氣の新鮮な場所を選び建物の周圍に芝生を作るとか可及的に塵埃の發生を避けなければならない。

## 12. 醱酵工業

此處に云ふ醱酵工業とは醱酵作用を利用して麥酒、日本酒、葡萄酒、果實酒、醤油、酒精等を製造する工業である。屢々醸造工業とも云はれる。

醱酵と云ふのは微生物の作用によつて分子量の大きい化合物が、分子量の小さいエネルギー含量の小なる化合物に分解する現象であつて、多くの場合に熱の發生を伴ひ生成物の或るものは氣體である。腐敗も亦醱酵と同種の現象であるが、之は生成物が無價値の場合に用ひられてゐる様である。

醱酵を惹起せしめる微生物は單細胞の下級植物であつてクロコフィルを含まない。例へば酵母、絲狀菌、バクテリアの如きである。曾て醱酵を起さしめるに絶對的に必要なものは斯る微生物であると考へられたが、プフナーの研究に依て有効物質は微生物の細胞内に存在する酵素であつて、之さへあれば必ずしも微生物は必要でないことが明かになつた。尤も酵素を人工的に造ることは至難であるから實用的には微生物を培養して利用してゐるのである。

醱酵にはその種類が極めて多い。従て廣義の醱酵工業はアルコール飲料の外、工業用アルコール、アセトン、ブチルアルコール等の製造をも包括するのでその範圍は可なり廣汎である。但しこゝには食品に關係あるものゝみに就て述べる。

醱酵工業の中最も科學的によく研究され而も實際操作が科學的に行はれてゐるのは麥酒の製造である。

### (i) 麥酒

麥酒は大麥の1種ゴールドンメロンを原料としてその澱粉を糖化して更に醱酵によつてアルコールに變じ、ホップによつて苦味を附したものである。斯く記るせば

極めて簡単な工業であるが麥酒そのものが嗜好品であり微妙な化學變化に支配せられること多く、殊に全工程が酵素の與かる化學變化である爲に可なり複雑な現象を取扱ふ操作である。製造工程は製麥及び醸造に大別される。

製麥とは大麥を麥芽に變ずる工程である。大麥はそのまゝでは現在の醸造方法を以てしたのでは麥酒の原料とはならないから、先づ發芽させて麥芽とする必要がある。麥芽とは發芽せしめた大麥を云ひ、發芽の目的は大麥内に酵素を發生せしむるに在り、その酵素は發芽中にも作用を起すが主として後の仕込操作に於て大麥内の貯藏物質に働いて水溶性の物質に變ずるにある。

大麥の成分は炭水化物、蛋白質、鹽及び脂肪であるが、就中炭水化物なる澱粉が主位を占め、大麥及び麥芽の抽出物成生の主要成分である。その澱粉は仕込操作に於てヂアスターゼの作用により、出来るだけ完全に水溶性化合物に變ぜしめなければならぬ。大麥は既にヂアスターゼを含みそのヂアスターゼは大麥中の溶性澱粉を糖化する力はあるが、不溶性澱粉に作用して溶解し糖化するには至らない。その理由は大麥の貯藏せる澱粉粒は細胞内に隱匿せられてゐる爲にヂアスターゼの作用を受け得られぬからである。因て之を自由状態ならしめることが必要であり、この澱粉をして自由にヂアスターゼの作用を受けられる様にするには酵素の作用によつて細胞膜を破壊するにあつて、これが酵素の成生と共に製麥の目的とする處である。

この外に製麥の重要な目的は蛋白質を溶かし分解する酵素の成生である。その酵素は大麥中の蛋白質を可溶性に變ぜしめて、一方に於て酵母の榮養物たらしめ他方に於ては麥酒のうま味及び泡持ちを良好ならしめる成分とする。従て蛋白質分解酵素も亦重要な意義がある。その蛋白質に作用して溶解し分解する酵素は少なくとも二つある。即ち麥芽ペプターゼと麥芽トリプターゼとである。前者は不溶性の高分子蛋白質に作用して、最初から大麥の中に含まれてゐる溶性蛋白質と共に、併せてアルブモース及びペプトンに變化せしめるのであり、それ等が更に麥芽トリプターゼによつて蛋白質の構成要素たるアミノ酸に分解される。

之を以て觀れば製麥工程が麥酒製造に如何に重要な操作であるか了解されるであらう。



製麥をなさんには先づ大麥を數個の選粒機を通して塵及び夾雜物を除き、水洗して後水中に2~3晝夜浸漬させて水を與へ、之を發芽装置の中に移して濕氣と溫度を調節しながら發芽せしめる。この時の溫度は20°Cが最適とされてゐる。床の上に擴げ發芽を行はしめる時には之を攪拌し、又横置回轉式の圓筒内に於てする場合には回轉による自然的攪拌によつて溫度其他の條件を可及的均一ならしめると共に幼根の揃み合ひを解かせる。

發芽によつて大麥は芽と根を生ずる。この時大麥の内部には先づ酵素チターゼが活動を起して細胞膜壁をなす纖維素を溶かす。因て細胞内の澱粉にヂアスターゼが作用し易くなる。其間ヂアスターゼ及び麥芽ペプターゼ等を増すと共に、それ等の活動もあつて蛋白質は分解されてその一部分は芽と根の榮養物となつて消費せられる。澱粉も亦ヂアスターゼの作用によつて糖化せられ、その中の幾分は發芽作用に費され、又それ以上の量は呼吸作用によつて消耗する。斯くして發芽操作中に消耗する澱粉は4~7%に上る。澱粉糖化によつて成生する糖分は上の如く消耗する糖分に比べて多いからその差額は麥芽中に蓄積される。蓄積量は製麥條件によつて異なる。

發芽の程度は造るべき麥酒の種類に依つて異なるが、幼根が大麥粒の全長と等しく幼芽が粒の長さの $\frac{1}{2}$ ~ $\frac{2}{3}$ となる程度に至らしめたものを短麥芽と云ひ、幼根が粒の長さの $1\frac{1}{2}$ ~ $2\frac{1}{2}$ となり幼芽が $\frac{3}{4}$ ~1となる程度に發芽せしめたものを長麥芽と云ふ。獨逸ではボヘミア麥酒は短麥芽を、ドルトムント及びミュンヘン麥酒は長麥芽を使用する。原料大麥が同一であるとすれば長麥芽として麥酒を造れば麥酒の味は淡白となる傾向があり、麥酒に濁濁を生ずる恐れが少なくなる。

發芽したまゝの麥芽を綠麥芽と云ふ。綠麥芽は40~45%の水分を含み腐敗し易いので保存は困難である。因て次に麥芽を熱し所謂炒燥を行ひ水分を1.0~3%とする。尤も炒燥の目的は保存に堪えしめるのみではない。炒燥の初期未だ溫度が高くなく水分も多い間は幼芽も生長し酵素も活動を繼續するが、漸次溫度の上昇するにつれて酵素に変化が起り、蛋白質を可溶性に變ずる酵素は割合に安定であるが蛋白質を分解する酵素は著しく弱められ、チターゼは破壊され、ヂアスターゼも減退して綠麥芽に比して1割方糖化力は低下する。炒燥の最高溫度に近づくと麥芽が色づ

き且綠麥芽の青臭い味を失ひ麥芽特有の風味を與へる物質が成生する。芳香の發生は蛋白質が與かるのであり、色素の成生は糖とアミノ酸との關する作用である。炒燥溫度の高い程麥芽の色は濃くなり濃色麥酒が造られる。淡色麥酒を造るには炒燥溫度を低くする。黒麥酒の如きは麥芽を更に焦がして使用する。

炒燥室は2階又は3階となり、床は網目の構造とし床の上に擴げた麥芽に階下から上昇して來る熱氣が觸れるやうにする。綠麥芽は最上階の床に擴げて攪拌しながら乾燥し次に其下の階に移す。最下階に於て完全に炒燥せしめる。従て最下階の溫度が最も高い。淡色麥芽にては最初出来るだけ早く水分が失はれる様に炒燥室の換氣を充分ならしめ、ミュンヘン麥芽の様な稍々濃色の麥芽は換氣を制限し乾燥を比較的緩とする。乾燥の最初は45~50°Cとし終りは麥芽の種類によるが90~110°Cの間であつてミュンヘン麥芽の如きは110°Cとする。炒燥時間は床の數によるが3階の場合は36時間が普通である。これが終れば篩に掛けて幼根を分つて貯藏庫に貯へる。

製麥の期間は毎年10月頃に始まり翌年4月頃に終る。

淡色麥芽は大麥と外觀に殆ど差なく僅かに色づいてゐる程度である。但し容積は大麥より稍々多く凡そ1.3:1の比である。これを嚙めば容易に碎けて芳香と多少の甘味を與へる。

次の工程は醸造である。曾て製氷機の發明がなかつた頃は麥酒の醸造は冬期に限られてゐたが、製氷機が利用せられる様になつてから一年を通じて仕込が出来るやうになつた。醸造は麥芽中のヂアスターゼの作用により麥芽中の澱粉を糖化して麥芽汁を造り、ホップを加へて苦味を與へ醱酵せしめる操作である。

先づ麥芽を粉碎して1仕込分を漏斗形のタンクに用意し、仕込の時刻來れば階下の混合槽或は糖化槽に落して35~37°Cの微溫湯と混合して一定時間放置して糖化せしめた後、その中の一部分を仕込釜に移して徐々に熱し煮沸させ、之を糖化槽に戻して全體の混合液汁の溫度を50~53°Cならしめる。暫時靜置して糖化を進め、更にその $\frac{1}{3}$ を前回同様に仕込釜に移して煮沸せしめ、糖化槽に返へして溫度を63~65°Cとなし、更に1回同様な操作を繰返して最後に70~75°Cに至らしめ、暫く



静置して麦芽中の澱粉を悉くヂアスターゼの作用によつて麦芽糖とデキストリンに變ぜしめる。

斯くの如く仕込液汁の一部分を仕込釜に移して煮沸して糖化槽に返へす操作を數回繰返へす理由は、ヂアスターゼの糖化作用の最適温度が  $52^{\circ}\text{C}$  であること、澱粉の糖化は澱粉が糊化状態に達した時に最も良く行はれること、ヂアスターゼも他の酵素同様に強熱すればその作用を失ふこと、に因るもので、斯くの如き仕込法を取れば全部のヂアスターゼを弱めることなく、糖化し易き状態を澱粉に與へることが出来、更にヂアスターゼの糖化に充分の時間を與へ得るからである。麦芽中のヂアスターゼは麦芽中の澱粉を糖化し得て尙餘りあるが故に、本邦に於ては若干の白米を加へて糖化せしめてゐる。因に澱粉の糖化は 80% の麦芽糖と 20% のデキストリンを生ぜしめる。

さて糖化槽に於ける糖化が完全に行はれたか否かを檢した後壓濾機で濾過して麦芽汁と麦芽粕とを分つ。濾過した麦芽汁は褐黄色の溶液で著しく甘味を有する。濾過した麦芽汁及び麦芽粕の洗滌液は共に仕込釜に入らしめホップを加へて煮沸して濃度を調節してバリング比重計で凡そ  $12^{\circ}\text{C}$  ならしめる。煮沸によつてホップ中の苦味質は麦芽汁に溶け込み麥酒特有の苦味を與へる。同時にホップの有効成分は麥酒の保存性にも貢獻する。即ち之によつて凝固性の蛋白質の除去が行はれるからである。ホップの量は麦芽に對し 1~1.5% を用ひる。麦芽糖化に要する時間は凡そ 3 時間であり、煮沸時間は 2 時間程度である。煮沸終ればホップ濾過機でホップ粕を濾過して冷却操作に移る。

斯くして得られた麦芽汁のエキス分の組成は原料大麥により、製麥法により、仕込法によつて異なる。主なるものは炭水化物、含窒素物、無機物並にホップに起因せる微量のタンニン質、樹脂、苦味酸、精油等である。

炭水化物としては主として麦芽糖とデキストリンであつて兩者の割合は製麥法並に仕込法によつて異なるが、炭水化物は可醸酵成分として麦芽汁中最も重要な要素である。次に窒素化合物は酵母の營養物質として必要であるのみでなく、麥酒の味及び泡持ちの成分としてこれ亦缺くべからざるものである。無機物（就中酸性磷酸カリ

ウム) も亦酵母の營養物として必要である。無機物の或ものは麥酒を酸性ならしめて其味にも貢獻する。

麦芽汁は急速に冷却して  $5^{\circ}\text{C}$  前後の温度として醸酵桶に入らしめる。この時酵母を添加する。酵母は純粹培養したもの或は醸酵によつて醸酵桶の底に沈降したものを集め、水で洗つて顯微鏡的検査を遂げて支障なきことを確めたものである。

酵母を加へた後には麦芽汁中に壓搾空気を吹込んで酵母の作用を促進する。壓搾空気は厚い綿の層で濾過し細菌を除いたものである。1 夜経過すれば醸酵の兆が現はれ液面は細かい炭酸ガスの泡で覆はれる。次第に醸酵は旺盛となり 3~4 日後には液面に泡が 1 尺位の高さ迄盛り上つて来る。之を高泡と云ふ。醸酵が盛になると共に液内にて酵母も亦盛に繁殖する。猶醸酵中は蛇管を挿入して温度の餘り上らぬ様調節する。

更に経過すれば泡は次第に落ちて 7~8 日後に至れば酵母は桶の底に沈下し、液面は薄い泡の層と凝固物の浮游せるものに依て蓋はれる。

以上を以て主醸酵を終り麥酒を貯藏庫の樽の中に移す。桶の底には酵母が層をなしてゐるので、麥酒を樽に移し終つた後桶の底から酵母を下に掻き落して容器に入れ、濾過せる細菌を含まぬ冷水を加へて保存し、檢鏡して酵母以外に細菌なく且酵母の勢ひ旺盛なることを認むれば次回の醸酵に使用する。

醸酵室は  $5^{\circ}\text{C}$  附近の温度に保たれてゐるが貯藏庫は更に温度低く  $0^{\circ}\text{C}$  附近にあらしめる。この庫の中の樽に移された麥酒は後醸酵を徐々に繼續する。麦芽糖は主醸酵中に於て醸酵し、後醸酵中に醸酵するものはデキストリンである。最初樽は栓を施さないが、最適な日數を経過した後は栓を施し安全瓣を附し、其後に於て醸酵して出来た炭酸ガスは麥酒に溶解せしめる。然し炭酸ガスの壓力が一定壓以上になれば安全瓣によつて炭酸ガスは樽の外に逃がれる。

凡そ 3 ヶ月を経れば後醸酵も略々終了するを以て壓濾機にて濾過して樽詰め或は壘詰めをする。之が生麥酒である。

生麥酒を其儘置く時は酵母が増殖して麥酒に濁濁を生ずる爲、壘詰めものは  $65\sim 70^{\circ}\text{C}$  の温度の温湯に凡そ 30 分間浸して火入れを行ひ殺菌する。然る後包装して製



品とする。

醸酵中は可なり多量の炭酸ガスを生ずる。盛に醸酵しつつある時の醸酵室にて勞作に従事する者は換氣を行はなければ呼吸に困難を感じる程である。因て炭酸ガスを散逸させぬ様に密閉器中にて醸酵せしめ炭酸ガスを回収する方法を講じてゐる工場もある。

大麥 100 kg から炒燥麥芽が約 74 kg 得られる。又麥芽 100 kg から麥芽汁約 6 hl, 麥酒約 4.8 hl が得られる。即ち大麥 140 kg から麥酒が凡そ 4.8 hl 得られる割合である。

本邦の麥酒の成分例を示せば次の如くである。

第12表 麥酒の成分

成分	百分率	百分率
比重	1.0175	1.1700
炭酸	0.327	0.406
アルコール	4.469	4.405
エキス	5.850	5.572
窒素質	0.560	0.787
麥芽糖	1.486	1.642
デキストリン	3.143	2.508
總酸	0.209	0.223

## (ii) 清酒

清酒は米、麴及び水を原料として日本に於て造られるアルコール飲料で事變前の生産は年約500萬石、之に消費する米も亦約500萬石であつた。清酒の醸造は本邦各地に於て行はれるが、古來兵庫縣灘五郷が名産地として知られて居る。同地をして斯くあらしめた最大の原因は其地に發見された宮水に因るものである。現在宮水の湧出する井戸は凡そ150を數へ西ノ宮市以南海岸に至る4町平方の地域で井戸の多くは酒造家の所有であるが、其他の井戸は水屋と稱する井戸の營業者の所有であつて酒造用水として販賣されてゐる。

兵庫縣に次では福岡縣、京都府、廣島縣、秋田縣、更に朝鮮に於ても近年は盛に

醸造されてゐる。

清酒の醸造は氣温の低い冬季に行ふ。蓋し温度が低いので他の細菌に煩はされる危険が少ないからである。普通は12月から始めて2月に終り春から夏の間貯藏して秋に市場に出す。

清酒醸造の原理は白米中の澱粉を麴菌中のジアスターゼによつて糖化し、生成する糖を同時に酵母によつて醸酵させてアルコールとするにある。斯の如く糖化と醸酵を同時に並行して行はしめるのが清酒獨特の醸造法であつて、この爲に操作は複雑となり工場の機械化も充分に行ひ難い。又糖化と醸酵を並行して行ふ爲にアルコール分に富む飲料が得られるのである。

清酒の醸造は次の5工程に分つことが出来る。

- 1) 製 麴 蒸米に麴菌を繁殖させて強力なジアスターゼを作る。
- 2) 醱 造(もつくり) 主として酵母菌を繁殖させるのが目的である。酵母菌は麥酒酵母の如く純粹培養に因らずに麴室、酒藏等の空氣中から混入して自然に麴に附着するものを利用する。方法は蒸米と麴米と水とを10:4:100の割合に配合して澱粉を糖化し、先づ乳酸菌を繁殖させて有害菌を抑へ、同時に酵母の繁殖に都合よき條件を與へると次第に酵母が繁殖して酸及びアルコールの爲に乳酸菌が死滅して酵母のみが健全な發達を遂げる。
- 3) 醪 造(仕込) 上述の如くして造つた醪を基礎として之に蒸米、麴及び水を添加して増量して糖化醸酵を行はしめるのである。原料の添加は初添、仲添、留添の3段に分けて仕込むのである。普通は4日間で仕込を終り其後14~20日間醸酵を行はしめる。斯して清酒の本體が出来る。
- 4) 壓搾及び火入 柿澁で染めた木綿袋に醪を3升位宛入れて酒槽(さかふね)と稱する箱の中に入れて積み重ねて自然に酒を流出せしめ後は壓力を加へて搾る。次で滓引を行ひ(即ち酒の中には沈澱物があるから之を靜かに清澄させて底から沈澱物を抜く)3月から4月頃にかけて火入を行ふ。火入れは50~55°Cに5~15分間酒を熱して殺菌して腐敗を防ぐのである。火入れの方法は錫引の二重釜で熱するか又は錫引の蛇管を用ひて熱する。



5) 貯藏 貯藏桶に移して密閉して冷所に貯藏して酒の風味を圓熟させる。昔はこの桶に杉材が用ひられたが近年は銅製タンクが用ひられる様になつた。

以上が清酒製造の大體であるが、實際操作としては酒造法獨特の名前を附した煩雜な手筈を行ふのである。

さて原料に對する清酒の歩留は一定のものではないが、普通は白米1石に對し酒1.4石、粕6~7貫目である。

清酒の成分も一定したものではないが、凡そ第13表の如きものと考へれば大した誤りはない。

酒粕の成分は第14表の如きものである。

第13表 清酒の成分

成分	100分率
アルコール	16.060
エキス	5.094
總酸	0.1321
糖分	3.5200
比重	1.0010

### (iii) 醬油

醬油は蒸煮した大豆と炒つて碎いた小麥との混合物に麴菌を繁殖させて麴を造り、この麴に食鹽水を加へて酸酵させ、1ヶ年後に壓搾火入れして造るものである。醬油は本邦至る處に於て造られ自家用の醸造も許されてゐるが、産地として有名なのは千葉縣の銚子及び野田、兵庫縣の龍野及び香川縣の小豆島である。

醬油の醸造は日本酒に比べて方法が單純である爲に、最近は大に機械化されて非常に大規模になりその廣大な點に於て到底麥酒工場の及ぶ處でない。従て技術的にも日本酒よりも遙かに多分に化學的コントロールが取入れられてゐる。

醬油の成分は大體第15表の如きものである。

普通の醬油醸造には1ヶ年以上を要し資本の固定が多く甚だコストが高くなる。因て種々なる速醸法が考察されてゐる。然し速醸醬油は風味が劣るので、充分な發

第15表 醬油の成分

成分	100分率	成分	100分率	成分	100分率
比重	1.196	乳酸	0.460	全窒素	1.294
エキス分	37.308	琥珀酸	0.072	糖分	4.416
總酸	2.193	灰分	19.287	デキストリン	0.095
揮發酸	0.130	食鹽	17.860	水素イオン濃度	4.80
不揮發酸	1.958	粗脂肪	0.889	總エステル	1.710

達を見てゐない。速醸法の主眼とする處は蛋白質原料を鹽酸で加水分解してソーダで中和し、普通の方法では極めて緩漫に行はれる蛋白質分解を短時間で行はしめやうとするのである。

### (iv) 味噌

味噌は大豆を主體とし之に米麴（又は麥麴）及び食鹽を配して醸造したもので本邦人の重要な食料である。味噌は全國至る處で造られ農家では自家用に造るもの多く1ヶ年の生産は約4億貫、價額約3億圓である。

味噌は本邦人食糧の蛋白質供給源として重要な價值がある。且これは消化率高く極めて營養價に富んで居る。但し蛋白質源としてはシスチンに缺乏するは缺點である。之は適宜他から求めなければならない。

味噌の種類は極めて多く、大別すると普通味噌と嘗味噌になるが、後者は普通味噌の如く大需要を有するものではない。

普通味噌に屬するものは

江戸味噌、仙臺味噌、白味噌、田舎味噌、名古屋味噌、八丁味噌

嘗味噌には次の如きものがある。

經山寺味噌、さくら味噌、てつか味噌、柚味噌、鳥味噌、鯛味噌、鯉味噌等  
普通味噌は原料によつても區別される。

米味噌 米麴を用ふるもの、仙臺味噌、白味噌、江戸味噌等

麥味噌 麥麴を用ふるもの、田舎味噌、埼玉味噌等

豆味噌 豆のみを麴として用ふるもの、八丁味噌、玉味噌、名古屋味噌等



更に食鹽の多寡によつて區別すれば

甘味噌 白味噌, 江戸味噌 (東京味噌)

鹹味噌 仙臺味噌, 田舎味噌, 玉味噌,

製法の大要は蒸熟した大豆を臼の中に入れて之に鹽と混合した麴を加へて搗き碎く。この時種水を加へる。種水と云ふのは豆の煮汁, 稀薄食鹽水又は味噌を水で解いた液汁である。搗いたものは仕込桶に入れて空隙を残さぬ様に詰め込み, 鹽吹等で覆ひ木のふたをし重い石を載せて置く。軟く仕込んだものは上下に於て水分の均一を欠くを以て適当な頃他の桶に移し替へるか, 或は丸太で桶の底に達する數ヶの穴を穿つ時は水分は自然に均一になる。麴菌, 酵母, バクテリアの共同作用によつて蛋白質の分解が起り, アルコール醱酵, 酸醱酵を起して熟成する。

味噌の主な化学的成成分は次の如くである。

第16表 味噌の成分

	江戸味噌	仙臺味噌	田舎味噌	白味噌	八丁味噌
水分	43.20	52.92	54.60	52.00	44.10
粗蛋白質	11.06	13.38	12.00	9.31	21.00
純蛋白質	7.81	6.13	5.19	6.44	10.94
澱粉デキストリン	5.71	2.40	1.75	9.53	1.65
還元糖	22.75	9.49	6.86	22.37	2.17
粗脂肪	2.16	3.74	—	1.50	9.97
粗繊維	1.86	2.36	2.56	1.99	3.17
灰分	7.91	12.61	—	—	—
食鹽	6.84	11.36	11.71	4.71	10.38

### 13. アセチレンを原料とする工業

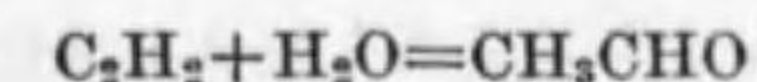
アセチレンより合成せられる有機化学製品は極めて多く工業薬品, 醫藥, 染料, 軟化剤, 溶剤, 樹脂より合成ゴムにまで及んでゐる。曾てコールタールが化学研究の一寶庫であつた様に, 現在はアセチレンを原料とする化学工業が重要視される時代となつた。

アセチレンは工業的には現在炭化カルシウムより造るの外なく他の方法によつて

造らんとするのは今後の問題である。因てこゝではアセチレンの製法に觸れずアセチレンより如何なる製品が得られるかに就て略説する。

#### (i) アセトアルデヒド

アセチレンと水とより次の反應によつてアセトアルデヒドが成生する。



この反應は觸媒としての硫酸第二水銀を含む稀硫酸溶液 (實際は稀硫酸に酸化水銀を溶解する) にアセチレンを導くことによつて行はしめる。

操作の要點は酸化水銀を加へた 15% 硫酸に 75°C で, 連続的にアセチレンの過剰を通じつゝ反應を起さしめ, 成生系は凝縮器に導いてアセトアルデヒドを凝縮せしめ, 過剰のアセチレンガスは新に補給せるアセチレンと共に循環ポンプによつて再び反應器に送る。蒸發により且反應によつて失はれる水は反應系に補給する。これによれば操作は連続的に行はしめ得る。過剰のアセチレンガスを絶えず循環せしめることは液相及び氣相から, アセトアルデヒドが成生するや時を移さず驅逐する點に於て重要な意義がある。

また反應装置としては腐蝕性の酸とアマルガムを生ずる水銀とに同時に堪へ得る材料を用ひる必要があり, 窯業製品, 硬質ゴムを被せた鐵器等が用ひられる。原料のアセチレンは最も純粹なものでなければならない。蓋しアセチレンに燐又は硫黄を含む夾雜物があれば水銀に作用して水銀鹽を生じ, 觸媒能力を滅殺するからである。更に 1 kg のアセトアルデヒドの成生に對し 770,000 cal の發熱があり, 反應器の材料が熱傳導性を欠く點に於て實際操作に困難があり, 種々の工夫が凝される所以である。

水銀鹽の觸媒能力は時間の経過と共に減退し, 金屬水銀に還元されるに至てその能力を失ふ故に, 反應中水銀の還元は可及的防止してその壽命を長からしめる必要がある。その爲には反應液を充分に攪拌し且過剰アセチレンを導入して成生アセトアルデヒドを出來だけ早く反應液より分離せしめ, 硫酸の濃度, 水銀鹽の添加量を最適にすることが大切である。觸媒能力を失つた還元水銀は微粒子状となつて他の夾雜物と共に器底に泥状をなして沈降するから, 之を採取して回収しなければなら



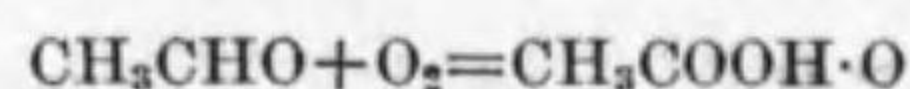
ない。アセトアルデヒドは合成中間體として重要な化合物である。

### (ii) 醋 酸

醋酸は次の如き順序によつて合成せられ



アセトアルデヒドの酸化によつて容易に造られる。酸化反応には次の如く中間體として過酸化物(過醋酸)が生成する。

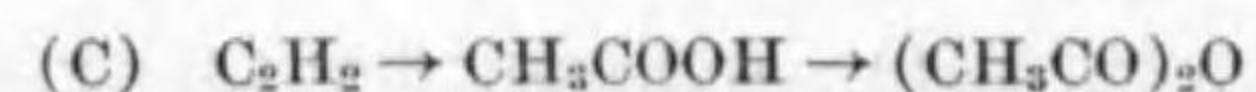
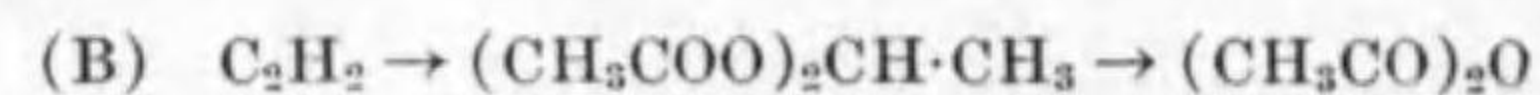
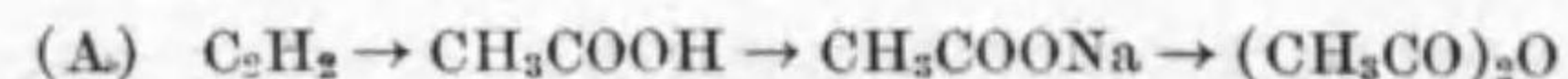


この製造に於ける難點は爆發の危険を伴ふことである。爆發の原因は熱の發生の爲に過醋酸の分解を惹起する爲であらう。過醋酸の堆積を避ける爲の工夫としてはマンガンの如き觸媒を利用して過醋酸を分解せしめるにある。それは同時にアセトアルデヒドの酸化を促進せしめることにもなる。爆發の他の原因としてはアセトアルデヒドの蒸氣と酸素との混合氣體が考慮せらるべきで、この混合氣體が装置内の大きな空間を占めると爆發の危険が醸される。これを防ぐ手段としては反應器の内部に稜角多き充填物を填充する。

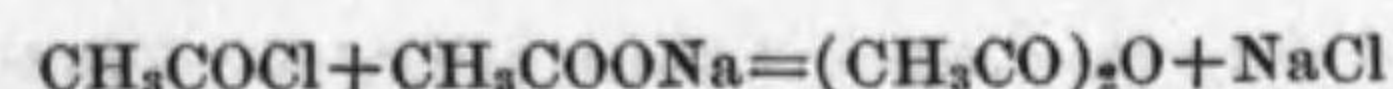
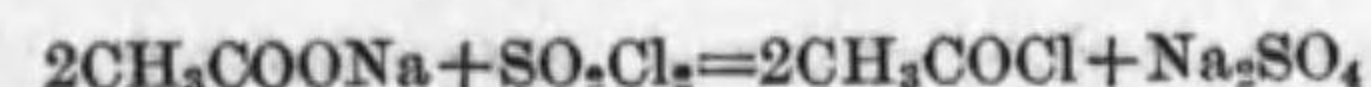
文献によれば 100 kg の醋酸を造るには 170 kg の炭化カルシウムと約 600 kwh の電力を要すると云ふ。

### (iii) 無 水 醋 酸

無水醋酸の工業的製造方法としては次の3種類の方法が挙げられる。

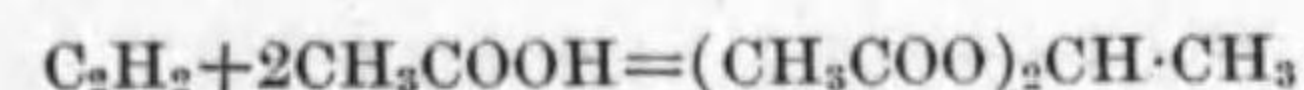


(A)の方法は醋酸ナトリウムから無水醋酸を造ることに歸着するのであつて最も古い方法である。この方法に於ては無水にして粉末狀の醋酸ナトリウムを原料としこれに硫黄、磷、鹽素又はそれ等の化合物を作用せしめるのであつて文献にある方法は可なり多い。就中鹽化スルフリルを用ふる方法は最も廣く用ひられてゐる。反應は次の如くである。

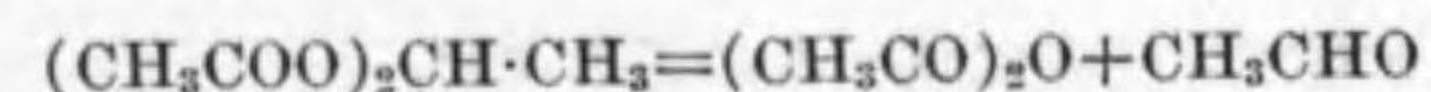


即ち鹽化アセチルを経て無水醋酸となる。文献によれば收率は 95 % である。

(B)の方法はエチリデン・ディ・アセテート  $[(CH_3COO)_2CH \cdot CH_3]$  を造る工程とそれより無水醋酸を造る工程との2段に分れる。第一の工程は觸媒としての水銀鹽の存在に於て比較的低温にて氷醋酸にアセチレンを作用せしめるのであつて反應は次の如く進行する。

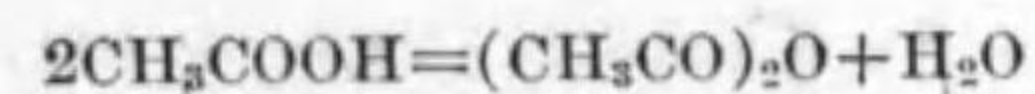


第二の工程は次の如くエチリデン・ディ・アセテートを分解して無水醋酸に變する操作である。



即ち1モルのエチリデン・ディ・アセテートから1モルの無水醋酸と1モルのアセトアルデヒドが出来る。この反應の誘導はエチリデン・ディ・アセテートをその沸點(169°C)以上の温度に加熱するにあるが、斯る高い温度では著量のタール様物質の生成があつて反應の妨害になる故、亞鉛、鹽化亞鉛、酸又は酸性鹽の存在にて低い温度(150°位)にて分解せしめるがよい。就中觸媒を用ひ減壓の下に反應せしめる方法は推奨に値する。その場合收率は殆ど定量的であつて、タール化を起さず觸媒の活性も持續的である。

(C)の方法は觸媒の存在に於て醋酸蒸氣を熱分解させるのであつて工業的に有意義なる方法である。反應を示せば次の如くである。



操作としては 400~800°C に熱した觸媒に醋酸蒸氣を通ずればよい。觸媒としては脱水性のあるもの例へば磷酸又は磷酸鹽の如きが利用される。

この反應によつて得られる蒸氣は醋酸、無水醋酸及び水の混合であつて醋酸を全部無水醋酸とすることは出来ない。また反應管から出て来る蒸氣の中の水蒸氣は能ふ限り早く除去すべきで、然らざれば多分に逆反應を起す恐れがある。この方法の特徴とする處は他の方法に比して無水醋酸が純粹なる點である。また成生物は上記



の如く無水醋酸と醋酸との混合物であるが、兩化合物の割合は或程度任意に調節可能である。醋酸纖維素の調製に使用する場合には敢て兩化合物を分離する必要はない。得られるものゝ中無水醋酸の割合の最高は無水醋酸 70%，醋酸 30% である。

#### (iv) アセトン

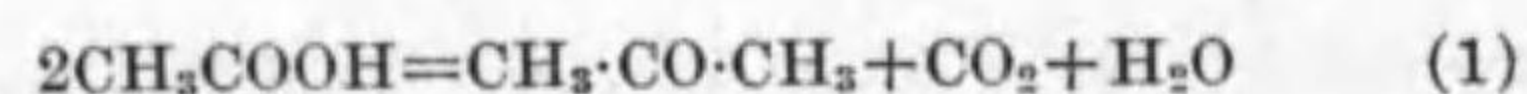
アセトンの工業的製法には次の諸法がある。

- (A) 醋酸石灰の熱分解による方法
- (B) 醋酸蒸気の觸媒的熱分解による方法
- (C) アセトアルデヒドと水蒸気とより合成する方法
- (D) アセチレンと水蒸気とより合成する方法

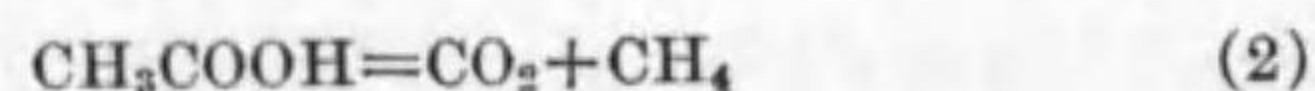
尙この外に醱酵法によつて造る方法もある。

(A) の方法は取り立てゝ此處に述べる必要はない。

(B) の方法はスキップ (Squibb) の発見した氣相に於ける次の反応を利用するものである。



副反応として次の反応が起る。



この副反応を抑制するためには觸媒を利用する。アセトンの收率は懸て觸媒の選擇の如何と適用温度とにある。これ迄發表された觸媒の数は非常に多いが、2, 3 の例を挙げれば 340~400°C に於けるアルミナ、390~410°C に於ける銅、400°C に於ける酸化亜鉛、250~280°C に於ける亜鉛末等がある。

(C) の方法はアセトアルデヒドと水蒸気との混合を 400~600°C に加熱した觸媒上に通ずるものでその時次の如くに反応して



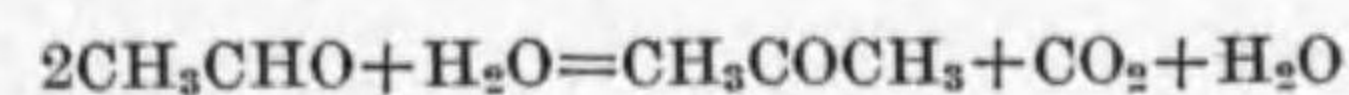
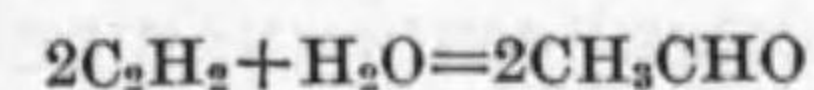
アセトンが出来る。

觸媒として文献にあるものは可なり多く鐵、銅、マンガン等の酸化物、アルカリ土類金屬の酸化物等はその例である。

I. G. の特許による方法には次の如きがある。30% アセトアルデヒド水溶液の蒸

氣を 400°C に加熱した酸化亜鉛と金屬鹽の混合觸媒上に通ずる。若しくは 410°C に熱した酸化亜鉛とアルミナの混合觸媒に通ずる。アセトン收率は 90% 以上であると云ふ。

(D) の方法はアセチレンと水蒸気との混合を觸媒の助けを借りて反應せしめるのである。即ち

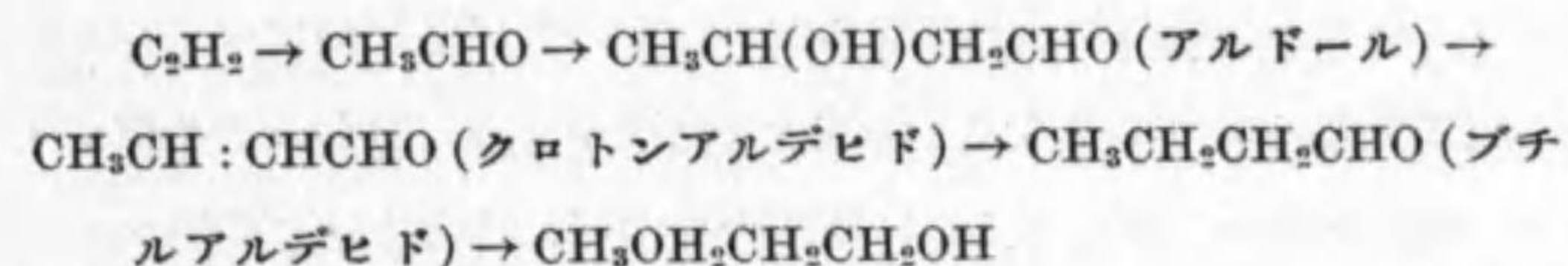


工業的方法の 1 例は 15 容積のアセチレンを 600 容積の水蒸気にて稀釋しその混合をば粗い酸化鐵を詰め 450°C に熱した反應管に送る。然る時はアセチレンの 40% はアセトンに變化する。殘餘アセチレンは反應系より分つて循環的に反應を行はしめる。

この反應の觸媒にも少なからぬ種類が報告されてゐる。

#### (V) ブタノール

アセチレンよりするブタノール ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) の合成は次の如き順序によるものである。



アセトアルデヒドはアルカリ、アルカリ土類或はアルカリ性鹽等の縮合剤の作用によつて自己縮合を起してアルドールとなる。即ち

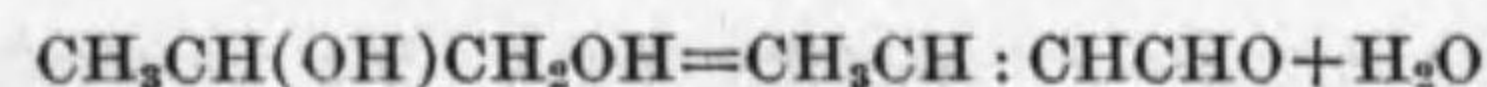


この反應は著しき發熱を伴ふもの故温度の上昇の爲に起るアルデヒドの蒸發、樹脂化及びアルドールの分解を避けんが爲に冷却する必要があり反應温度は 0~5°C を適當とする。縮合剤としては炭酸カリ、亞硫酸ナトリウム、蟻酸カリウムの外多数がある。文献によれば苛性ソーダを用ひた時の收率はアルデヒドの 83%，炭化カルシウムを用ひた時は 95~97% であると。

上記の如き方法によつて得たアルドールの成生系を蒸溜するとその大部分は分解



してクロトンアルデヒドと水とになる。

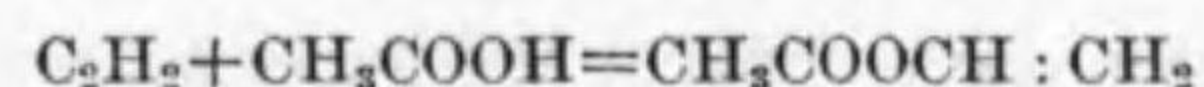


クロトンアルデヒドを過剰の水素と共に気相として還元銅に觸れしめると、次の反応によつてブチルアルコールを生成する。反応温度としては約 200°C を採るべきである。

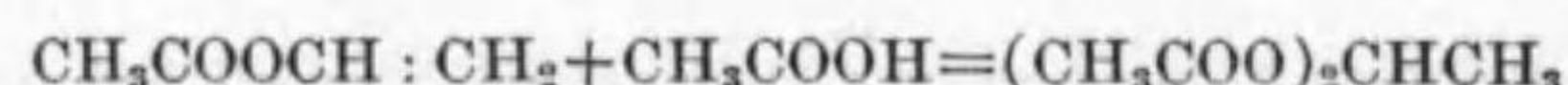
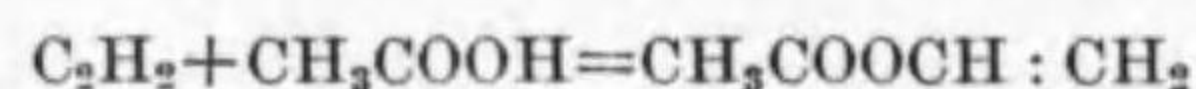


#### (vi) 醋酸ヴィニール

醋酸ヴィニールはアセチレンと醋酸とより合成せられる。



この合成法には気相反應と液相反應とがある。液相反應は既記エチリデン・ディアセテートの製法と全く同じで、後者は醋酸ヴィニールの階梯を経て合成が行はれることは次の式によつて明らかである。



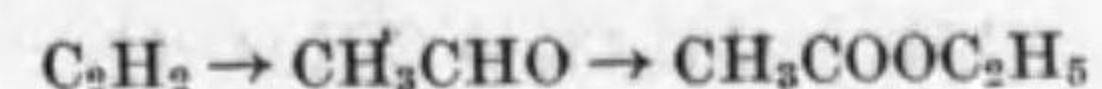
従て醋酸ヴィニールを得んとせば反應が第二段の階梯に達しない内に反應液より醋酸ヴィニールを分離しなければならない。その爲に過剰のアセチレンを導入するとか、或は觸媒に工夫を凝らすとか種々の考察がある。然しエチリデン・ディアセテートの副生を完全に抑へることは至難であつて、この方法を採用する場合にはエチリデン・ディアセテートの利用法を併せ考へることが必要である。

次に氣相反應はアセチレンと醋酸の混合ガスを 200~250°C に熱した觸媒に觸れしめるもので、觸媒としては活性炭を擔體とした醋酸亜鉛、醋酸カドミウムが用ひられる。反應は發熱であるから反應管に熱の蓄積を避け得る様に工夫すべきである。液相反應に於ては反應成生物中に未反應醋酸が相當存在するに反し、氣相反應に於ては醋酸の残ること少なく副生物も少なからしめ得るが、重點は反應器の温度調節及びその構造に工夫を要することである。

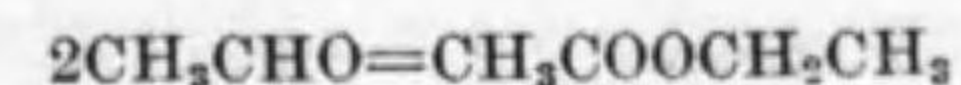
醋酸ヴィニールの重合物に就ては後章に述べる。

#### (vii) 醋酸エーテル

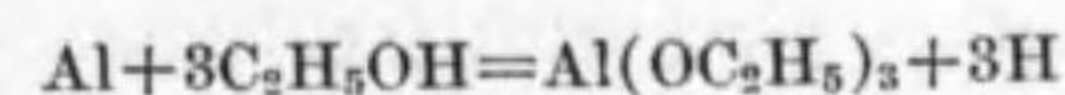
醋酸エーテル ( $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ) 合成の順序を示せば次の如くである。



更にアセトアルデヒドが醋酸エーテルに變ずる反應は次の如きものである。



この反應を順調に進行せしめんが爲には觸媒を必要とし、觸媒としてはアルミニウム・エチレートがある。之を造るには金屬アルミニウムと無水酒精とを用ひて次の如く反應せしめる。



但しこの反應を行はしめるにも亦觸媒を要する。その觸媒としては昇汞に沃素を添加し、更に無水鹽化第二鐵の少量を添加せるものが有効であると云ふ。この觸媒の存在に於てアルミニウムと無水酒精の混合系を熱すれば可なり良き收率の下にアルミニウム・エチレートを造ることが出来る。

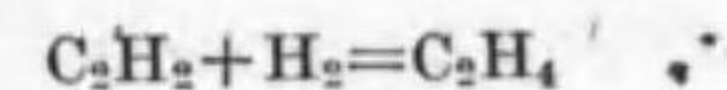
因てこの工業は觸媒なるアルミニウム・エチレートの製造工程と、これをアセトアルデヒドに作用せしめ醋酸を造る工程とに分れる。既にして觸媒の製造終れば觸媒を含む混合物を醋酸エーテルにて稀釋し置き、温度の上昇を防ぎアセトアルデヒドを加へて反應せしむれば收率よく醋酸エーテルを合成せしめ得る。

#### (viii) 無水酒精

無水酒精もアセトアルデヒドに化學變化を與へて造られるのであつて、約 200°C に熱した還元ニッケル或は銅觸媒にアセトアルデヒド及び水素の混合系を通ずるのである。この方法は直接的に無水酒精が得られる點に特徴がある。

#### (ix) エチレン

アセチレンに水素添加をなせば次の如くエチレンの合成が可能である。

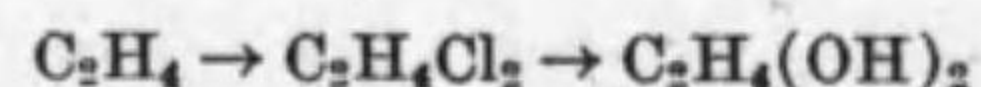


方法は約 300°C の温度を保持するニッケル或はパラジウム觸媒にアセチレンと水素の混合ガスを觸れさせるもので水素は過剰に使用する。その場合エタンの副生を抑止しなければならない。

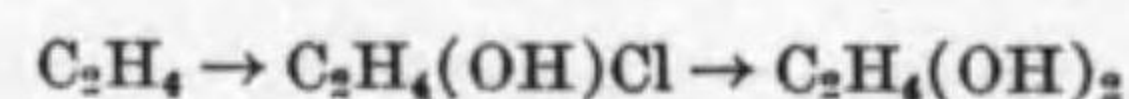


## (x) エチレン・グリコール

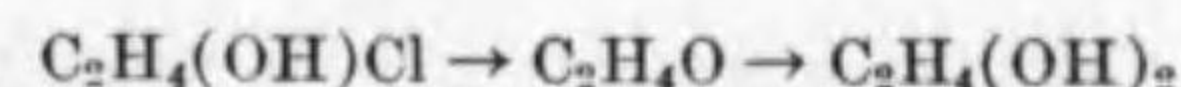
この化合物はエチレンより合成するのであるが鹽化エチレンを経て次の如く



造る方法と、エチレンを過マンガン酸カリ溶液を用ひ、直接的に酸化して造る方法及び次の如くエチレンを次亜鹽素酸ナトリウム溶液で処理してエチレン・クロルヒドリン  $[\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})\text{Cl}]$  を経て造る方法がある。



更にエチレン・クロルヒドリンから一旦エチレン・オキサイド ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ) を中間的に得てエチレン・グリコールとする方法もある。即ち



之等の方法に重要な鹽化エチレンはエチレンの鹽素化にて容易に得られ、またエチレン・クロルヒドリンは水にエチレンと鹽素を同時に導くか、或は上記の如く次亜鹽素酸溶液にエチレンを導くか等によつて比較的容易に得られる。

鹽化エチレンよりエチレン・グリコールを造るには前者を加壓加熱下に重曹又はソーダの如きアルカリ處理に附すればよい。然し乍らこの方法は比較的困難である。

次にエチレン・クロルヒドリンよりエチレン・グリコールを造るには前者をアルカリで加熱處理するにある。使用するアルカリの種類及び反應温度の如何によつて直接的にエチレン・グリコールを成生せしめることも出来るし、或は中間的にエチレン・オキサイドを造ることも出来る。後者を加壓下に水で處理すれば容易にエチレン・グリコールとなる。

## (xi) トリクロル・エチレン

トリクロル・エチレン ( $\text{C}_2\text{HCl}_3$ ) は

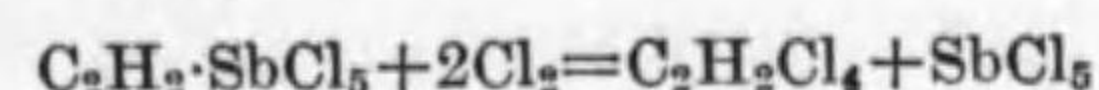
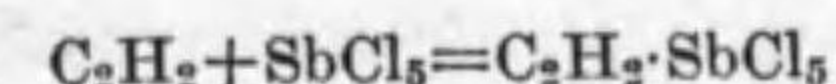


なる順序で合成せられる。中間物なるテトラクロル・エタン ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ ) はアセチレンの鹽素化によつて得られる。

その鹽素化操作はアセチレンと鹽素との混合ガスを觸媒の作用によつて化合せしめるのであるが、留意すべきは混合氣體が爆發を起す恐れがある點であつて、爆發

を防止しつゝ滑らかに反應せしめなければならない。その爲に操作方法を工夫し、また觸媒の強力なるものを選択する要がある。

觸媒としては五鹽化アンチモン又は鹽化硫黄と鐵或は鐵鹽の混合物が用ひられる。五鹽化アンチモンを用ふる時の反應機構は次の如くである。



従て先づ  $\text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{SbCl}_5$  を製造し然る後鹽素に依て後者を分解せしめるのであり、斯くすれば爆發の危険なく而も 95% の收率に於て  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$  の合成が可能である。

次に  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$  よりトリクロル・エチレンを造るには脱鹽素反應を起さしめるにあるが、之に氣相反應と液相反應とがある。液相反應は  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$  をアルカリで處理すればよい。アルカリとしては石灰乳を用ふる方法とアンモニア水或はアルカリ水溶液を用ふる方法がある。それ等の中では石灰乳法がよいと言はれてゐる。

氣相反應には數種の操作が考案されてゐる。例へば  $300^\circ\text{C}$  に熱した鹽化カルシウム又は鹽化バリウムにテトラクロル・エタンを通ずる方法、或は  $450\sim 500^\circ\text{C}$  に熱した磷酸銅觸媒 (輕石を擔體とする) に  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$  と  $\text{H}_2\text{O}$  とを 1:2 の比に通ずる方法がある。

因にアセチレンの鹽素化成生物には上述のテトラクロル・エタン、トリクロル・エチレンの外に  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{HCl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ 、及び  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  のあることにも留意すべきである。それ等の製造順序は  $\text{C}_2\text{HCl}_3$  を鹽素化して  $\text{C}_2\text{HCl}_5$  とし、後者と  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  とより  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  を造り、後者を鹽素化して  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  とするのである。また  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$  はテトラクロル・エタンに金屬を作用させ、その脱鹽素によつて造られる。

## (xii) 合成ゴム

合成ゴムも亦アセチレンより出發して合成せられるのであるが、ゴムとなるまでには種々の階梯を経なければならず、且又合成ゴムは1種に止まらぬのであるから、第4章に於て一括して述べる。

この外アセチレンから製造されるものにはメタアルデヒド  $[(\text{CH}_3\text{CHO})_4]$ 、蓚酸  $[(\text{COOH})_2]$  の如きものもあるが此處では説明を省略する。



之を要するにアセチレンの原料なる炭化カルシウムの生産は資源的に本邦に於て  
缺くる處はないから、アセチレンよりの有機合成工業は今後の發展を期待すべきで  
あり、また大に發達せしめなければならない。

## 第4章 國防と化学工業

### 1. 緒 言

前章に於て工業化学的に觀た各種の化学工業を述べたが、本章に於ては國防に重  
要な關係を有する化学工業を述べ、それ等が如何に軍の精銳に交渉を有するかに及  
ぼしたいと思ふ。前章と本章に於て同じ工業を對照とする場合がないではないが、  
可及的觀點を異らしめて重複せる記述は出来るだけ避ける豫定である。要するに本  
書に於ては種々の角度から化学工業を觀察せんとするのが目的であるから、全卷を  
通じて初めて現代の化学工業が諒解し得られる。

さて今日の戦ひは國を擧げての戦争であつて總ての物と力を動員するのである。  
最後の勝利を得る爲には兵力によつて敵を潰滅させるのであるが、そこ迄事を運ぶ  
爲には國家の工業力、經濟力、人的資源、物的資源並に國民の智力、精神力等が夫  
々重要なる因子となるのであつて決して化学工業のみによつて解決することは出来  
ないが、併し國防と化学工業とは離るべからざる關係のあることは事實である。

### 2. 食 糧

凡そ一國が矛を執つて立つ場合には國民の戦闘意識が旺盛でなければならない。  
その爲には國民の生活必需品を確保することが先決問題であらねばならぬ。

昔から演劇にも「總て戦さといふものは腹が減つてはならぬもの」と云ふ臺詞が  
ある。戦線の勇士を飢えしめてはならぬことは云ふまでもないが、銃後にある國民  
も安んじてその業務にいそしみ生産事業に従事せしめるに足るだけの食糧を貯へて  
るなければならない。戦時に於ては平時の凡そ2割程多い食糧を消費するのが常で  
あり、且長期に亘つてその用意がなければならない。獨逸の如き第一次歐洲大戰に  
於てこの點に就いて非常に苦い經驗を嘗めたのである。當時獨逸は凡ゆる空地を利  
用し、名もない草までも食料として利用したのであつた。澱粉と纖維素とは化学的  
によく似た化合物であつて之等を分解すると孰れも糖になる。澱粉が糖となること  
は誰でも知つてゐるが、今日では木材の廢物即ち纖維素を酸で分解して糖として醗



酵させて無水酒精を造る工業が行はれてゐる。シヨラー法及びベルギウス法と稱するのがこれである。然し人間の消化器を基として考へると澱粉と纖維素との間には越ゆべからざる境界があつて、我々の消化器では到底纖維素を消化することが出来ないで、これが當時の獨逸の化学者をして大に嘆息せしめたのであつた。

食糧の多くは農産物及び海産物であつてその大部分は化学工業の關門を経由しないで我々の食膳に供せられる。然るに嗜好品や調味料は全部化学工業製品である。例へば清酒、麥酒、葡萄酒其他の酒類、砂糖、味噌、醬油、バター、チーズの如き何れも然りである。最近家庭の必需品となつた味の素の如きも純然たる化学工業製品であつて、之は小麦の蛋白質を鹽酸で分解して得たアミノ酸の1種グルタミン酸のナトリウム鹽である。その外大豆油、サラダ油、落花生油、胡麻油等は嗜好品の原料となるよりも食糧として消費される量が多いが、これ等は化学工業製品である。斯る食糧及び嗜好品が化学の力で生産されるにしても原料の中にある成分に化学變化を與へ、或は原料の中にある成分を純粹状態で取出す爲に化学作用を應用するのであつて、決して元素から合成してゐる譯ではない。尤も吾々の食べてゐる砂糖の合成法が實驗室で見出されはしたが、未だ工業的に製造する域には至つてゐない。

一般に滋養物と云ふと蛋白質食糧の代名詞の如く扱はれてゐる。實際蛋白質は生物體の基礎となるもので、その供給如何は生物の安危に關する問題である。蛋白質食糧は今日殆ど原形の儘で食卓に上つてゐる状態で化学工場で處理されたものは殆どない。唯若干の榮養劑があるのみであるが然し榮養劑は食糧とは云はれない。然るに此處に一つの興味ある例がある。それは第一次歐洲大戰の時に獨逸は蛋白質食糧の缺乏に苦しんだ揚句工場で所謂人造肉なるものを製造した。

抑々人類が昔から利用してゐる生物の中で最も普遍的なものに酵母がある。この酵母を培養する目的は酒を造らんが爲で世界的に培養されつゝある酵母の量は相當多いのであるが、酒にのみ興味を有つてゐる吾々人間は酒さへ出来れば宜しいと云ふので、その外に酵母を利用する途を知らなかつた。處が壓搾して水をしぼつた麥酒酵母を分析すると25%の固形分を含み、その固形分中には平均45%の含窒素物(主として蛋白質)、50%の非含窒素物質及び4%の無機物がある。非含窒素物質の中

には脂肪も含まれて居り、また最近はビタミンのあることが發見された。また或人の調査によると75%の水分を有する牛肉には3.4%の窒素があり、75%の水分を有する酵母には2.5%の窒素がある。これより判斷すれば1kgの酵母は大體 $\frac{3}{4}$ kgの牛肉の榮養價に匹敵する。斯く多量の蛋白質を含むものは稀であるに拘らず、これ迄酵母は廢物として肥料にする位が關の山で値段も安い。

こゝに於て獨逸の醸造化学者デルブリュツクは乾燥酵母を人間の食料とすることが出来れば非常に安い蛋白質食料を供給することが出来ると考へて研究を始めた。無論どの酵母でも善いと云ふ譯には行かない。成るべく酒精酸酵を起すこと少なくても繁殖力の旺盛な酵母を見付けなければならない。1915年から獨逸ではこれを工場に移し大規模に酵母の製造を始めた。その方法は製糖工場に附屬させて工場を造り、砂糖の廢液を利用して、之に硫安を加へ酵母の培養液を造つて、この中で酵母を繁殖させたのであつて、之が即ち人造肉の正體である。硫安中のアンモニアは空氣中の窒素から合成したもの、そのアンモニアが酵母の細胞の中で蛋白質に變はるのであるから詰り酵母の體を借りて人工的に空氣中の窒素を蛋白質に合成したことになる。

この人造肉の榮養價に就いては獨逸のフェルツ及びショツテリウスの實驗結果が發表された。即ち9人の囚人を試験者として之に4週間継続的に酵母を食べさせ、最初は1日に30g漸次量を増して最後に1日に100gに到らしめた。これと比較する爲に更に他の9人の囚人には酵母を與へないで、他の食糧を全く同様にして4週間後に體重を量つて見た所が、酵母を與へた9人の總體重は4kg増加し酵母を與へなかつた9人の囚人の總體重は9kg減少したのであつて、兩者の間に13kgの差が現はれたのである。これは歸する處酵母の榮養價の現はれと言はなければならぬ。

戦後獨逸も人造肉の製造は中止して了つたが、これは洵に示唆に富む興味ある實例と言はなければならぬ。現在我國では酵母からエビオース、アミターゼの如き商品名で發賣されてゐる製品が造られてゐるが、これは食料としてではなく榮養劑としてある。



蛋白質食糧としては魚肉及び獣肉が最も珍重されてゐるが、この外見逃すべからざるものは大豆である。大豆の一般組成は品種によつて差異あるが、蛋白質と脂肪に富み炭水化物に乏しい。大豆蛋白はグリシオンを主とし、全窒素の凡そ86%は水溶性で豆腐の主成分となる。グリシオンはシスチン、トリプトファン、グルタミン酸、ヒスチジン、リジン、アルギン酸等を多く含み栄養價が高い。また大豆はビタミンBに富む、但しA、Dは少なくCを缺く。大豆の消化率は煮豆の如きにありては固形分の70.3%、蛋白質68%であるが、豆腐にありては消化率は更に高い。大豆の食品としては味噌、醤油、黄粉、豆乳、湯波、豆腐、納豆を初めとして多種類がある。

我國は大豆の世界的産地満洲に近く、之が利用には幾多の便宜があるに拘らず、その利用は甚だ拙劣であると云はなければならぬ。大豆より油を搾つた糟を肥料とするが如きは決して褒むべき方法ではなく、直接食糧となり得る蛋白質を食糧となり得ぬ硫安と競争せしめるが如きは策の得たるものではない。而もそれより何が得られるかと云へば矢張り舊の蛋白質に過ぎぬのではないか。只時間と努力の損失あるのみである。

獨逸は夙に大豆に着眼して1933年より1939年迄の統計によると年々4,000萬圓前後の満洲大豆を輸入して、之より大豆粉を作り食糧としてゐると云ふことである。殊に戦争に備へて大豆の蓄積をして來たので、その量は200萬tにも上ると云はれて居る。200萬tの大豆は獨逸の全人口の5箇月間の蛋白質食糧に相當する量である。この大豆粉の特徴は腐敗することなくして、2年も3年も貯蔵が出来、輸送が簡単で、且値段も廉いのである。一定金額に對する栄養價は肉よりも遙かに高い。所が獨逸では戦時に満洲大豆に依存することの甚だ危険なことに気が着いた。満洲大豆は海路によつて獨逸に輸入されて居たが、戦争になれば海路は何時遮断されるか分らぬ、と云つてシベリア鐵道によると運賃が嵩むのみでなく、果して満足以輸送出来るかどうか分らぬと云ふので、ヒットラー政権が確立してから、ルーマニア及びバルカン諸國の大豆の生産増進に乗出した。I. G. 染料會社は、政府の支援を得て、バルカン方面に多量の大豆の種子を送つて大豆の生産の促進に着手したと云

ふことで、又ブルガリヤに於ても獨逸の資本で2つの會社が設立され、大豆の栽培及び獨逸輸入に従事せしめつゝあると聞く。

扱農産物は化学工業の製品ではないが、これを栽培するには肥料がなければならぬので、肥料部門を擔當する上に於て、化学工業は食糧問題に重大な關係を有つことになる。肥料としては色々なものが需要であるが、併しその大部分は土壤の中に含まれてゐるので補給の必要はないが、補給を要するものは加里、磷酸及び窒素でこれを稱して肥料の3要素と云ふ。

植物の栽培に人造肥料が必要であることに初めて氣附いたのは、獨逸のリービヒであり、彼は骨の粉末を硫酸で處理して、肥料としてこれを植物に與へたので、これが今日の人造肥料の最初であり、磷酸肥料の濫觴であつた。次に加里は昔は植物の灰の形で肥料として用ひ來つたのであるが、先世紀獨逸のスタスフルトに豊富な加里の鑛床が発見されてより之が世界の加里肥料の主要な源になつて居る。肥料の中で一番重要なものは窒素肥料で従來は智利に産する智利硝石が主な窒素肥料であつた。然るに第一次歐洲大戰以後、智利硝石は殆ど硫安に置換へられてしまつた。之には次の如き歴史がある。

19世紀が將に終らんとする1898年に、英國のサー・ウィリヤム・クルックスが、學會の會長就任演説に「小麦問題」を携げて聴衆の注意を喚起したことがあつた。之は洵に先覺的警世的の大講演であつた。その要點は今や世界人類は飢餓の一步手前にあると云ふ。地球上の耕地の面積には限りがある。化学變化と云ふか、或は自然の法則と云ふか、それは人力によつて左右することが出来ないものである。土地より多量の收穫を得る爲には肥料を與へなければならぬ。而して窒素肥料としては智利硝石を使用してゐるが、その智利硝石は決して永久的の寶庫ではない。恐らく今後の20年30年で盡きて了ふであらう。肥料が盡きる時は即ち食糧の盡きる時でなければならぬ。自分はこの大なるチレンマより抜出る途の発見されんことを望むのであり、宜しく化学者は起つてこの危機を打開しなければならぬ。之を救ふ途は實驗室に於ける研究より外にはない、と云ふのが講演の要點であつた。

空氣は周知の如く窒素の無盡藏の寶庫であるが、空氣中の窒素では肥料にならな



い。然るに空気中の窒素は、非常に化合し難いもので、之を化合物とするには容易ならぬ苦心が必要である。其處でクルックスの講演に刺戟され各地に於て研究が行はれ、その結果既記の空気硝酸法、アンモニア合成法等が發明された。斯くして硫安工業は一大化学工業となり、クルックスの示唆により我々の食糧問題が安泰となつたことは、幸と云はなければならない。

次に過磷酸肥料は原料の磷礦石を硫酸で處理したもので、磷礦石中の磷酸は水に溶けないので肥料にならないから硫酸で處理して水に溶け得る様にしたのである。併しこの工業は割合に簡単な工業であつて、而もその設備に於ても化学を巧に利用する點に於ても硫安工業程興味あるものではない。

肥料のことを述べた序に日本の農業の特殊性に就て一言附加へて置きたいと思ふ。世界主要國の耕地面積に對する收穫高を見るに次の如くである。

第17表 收穫と耕地面積

	現在住民 100 人の食糧を自給する面積	土地の標準可能生産力に對する現生産力の割合
日 本	10 ヘクタール	3.52
獨 逸	35	0.97
伊 太 利	32	1.02
英 國	44	0.44
ソ 聯	128	0.18
カ ナ ダ	111	0.35
米 國	147	0.19
フ ラ ン ス	60	0.54

この表にある如く現在100人を養ふに足る耕地面積は、日本は10ヘクタール、其他の國は日本の數倍若しくは10數倍である。次に土地の標準可能生産力と現在の生産力との比を求めて見ると、日本は3倍半の收穫を擧げてゐるが、獨逸、伊太利は大體標準生産力に近く、英國が44%、ソ聯、米國の如きは20%にも足りぬ有様である。斯くの如く日本、獨逸及び伊太利以外の諸國は、標準生産力より遙に少ない收穫を擧げてゐるに過ぎない。之を一面から觀察すれば日本の農業が非常に進歩

してゐるかの如く考へられるが、併し之は必ずしも然らざるものであつて、つまり勞力と肥料を極度に使用して、土地を酷使してゐることを示すもので、丁度ゴム種を膨らまし切つた様な状態に似て弾力に乏しいことを意味する。それ故日本の如き集約的の農業に於ては、一朝勞力が不足し、施肥が不十分になると、收穫が著しく減退するのである。アメリカの様に、或はソ聯の如く、標準生産力に對して收穫が20%にも足りない所では、少し位人手が減つても、肥料が不足しても收穫に影響する處が少ないのである。従つて日本に於ては肥料の重要性が外國に比べて遙に切實な問題であることが分る。

廣義國防の見地からは國民の食糧の外に衣住に就ても安定を得せしめ、その日その日の休養によつて次の日の仕事を勇んで遂行する力を養ひ、更に人口の増殖が行はれ次代を荷ふべき青少年に日本人としての精神を涵養せしめなければならぬのであつて、斯くして祖先を辱しめず將來の發展を期し得るのであるから衣及び住も亦國防の立場から重要であることは論を俟たない。

### 3. 衣服原料

衣は吾人の身體を保護し保温の目的を果さんが爲に身體に纏ふものであるが、美を好むは人類の本能であるのみならず、文化の向上による趣味の洗練と相俟て近代生活に於ては單に本來の目的に添ふことを以て能事足れりとする事が出来なくなつた。

衣の原料なる纖維の世界的生産は年800~1,100萬tであつて、その内譯を100分率で示せば第18表の如くである。

第18表 纖維の世界生産割合

纖維の種類	割合	纖維の種類	割合
棉 花	62 %	黄 麻	12 %
羊 毛	8	麻	6
亞 麻	5	人 絹	4
生 絲	0.4	其 他	2.6

但し表中の人絹の中にはステープル・ファイバーは含んでゐない。之等纖維の中で



人絹及びステープル・ファイバー以外は總て天然繊維である。天然繊維に化学工業の関係し得る範囲は洗滌、漂白、精練、染色等の諸操作であり、その操作には石鹼、ソーダ、苛性ソーダ、石灰、オゾン、過酸化水素、亜硫酸ガス、亜硫酸ナトリウム、鹽素、晒粉、其他の化学薬品を要することは申す迄もない。殊に染色には仕上りが美しく日光、洗濯によつて褪色、變色を起さざる堅牢度の異なる染料を要し、且それに相應する媒染劑及び染色法を選ばなければならないのであつて、染料又は染色法に缺點があれば如何に優良な繊維であつても商品的價値は著しく低下する。また同じ色に染め上げるにしても繊維の種類により染料並に染色操作を異にしなければならぬなど、仕上り呉服物として販賣されるまでには想像以上に多くの化学的處理が行はれて居り、而もそれ等が世人の嗜好に投ずるや否やは全く懸て化学的處理の適否にあると云はなければならぬ。

次には化学的作用を利用して如何なる人造繊維が現はれるに至つたかと云ふに、第3章に述べた様に人絹とステープル・ファイバーがある。それ等の單價を天然繊維に比較すると次の如くである。第19表の數字は櫻田一郎氏の調査によるものである。

第19表 各種繊維の原價(單位圓)

		1ポンド當りの單價	歩留 %	1ポンド當り原料代	絲にする工賃	絲1ポンド單價
綿		0.39	85	0.46	0.13	0.59
ステープル・ファイバー		0.69	98	0.70	0.13	0.83
人絹	絹	0.80	100	0.80	0	0.80
組	紡	2.42	40	6.06	1.20	7.26
生	絲	0.73	14	5.20	1.40	6.60
柞	蠶	1.80	40	4.47	1.10	5.57
	麻	2.30	80	2.88	0.50	3.38
羊	毛	1.57	83	1.90	0.40	2.39

但し表中の人絹及びステープル・ファイバーは孰れもヴィスコース法によつて生産されたものである。

ステープル・ファイバーは既記の如く紡績して初めて絲となるのであるから、絲にするにはステープル・ファイバーの製造と紡績との2工程を経なければならない。之に反して人絹の方は紡績機に掛ける必要なく絲として生産される爲に、兩絲を比較すれば1工程で済む人絹の方が單價が廉であるに不思議はない。因て人絹とステープル・ファイバーとが全く同用途を持つならば後者は到底人絹と太刀打ちが出来ない筈であるが、幸にして用途が全然異なる爲にステープル・ファイバーの存在理由がある譯である。後の繊維は綿、羊毛の代用として用ひられることは今更云ふまでもない。

一方人絹の品質が次第に改善されたことは前にも述べたが、その強度が増すにつれて絲に撚りが多くかけ得ることとなり用途も頗る廣くなつた。現在では1mに約3,000まで自由に撚りの程度を變へてかけることが出来て種々の織物に利用されてゐる。例へば1mに1,000程度の撚りをかけた絲で織つたものがポイルである。2,800程度をかけたものが縮緬、クレープ、ジョーセットとして市場に出てゐる。その外壁絲と云ひ生絲又は40デニール程度の細い絲を中心として、それに120デニール位の絲を絡ませたものも亦市場に出てゐる。また双子もあつて種々組合せて撚りかけることも可能である。従來は人絹と云へば平織か紋織に限られてゐたものが、現在では各種類の高級織物に使用されるやうになつた。かく人絹は絶えざる努力によつて生絲の優越性を次第に縮少させて來たが、猶未だ弾性の劣る爲に皺になり易く濡れた時に強さの缺けてゐる點並びに伸びに於て生絲に遜色のあることは争はれぬ。然しながら人絹織物は用途の性質上水を濡る機會が少ないから濡れた時の強度が弱いと云ふこの缺點は餘り問題とはされない。次に皺は木綿織物でも同様であつて或る程度は織物の組織、單纖維の織度、撚りの程度でその缺點を補ひ得ない譯ではない。殊に最近是人造樹脂を織物の組織中に充填せしめることによつて防皺効果を擧げ得ると云ふことが發表されてゐる。

さてかくの如く人絹の進歩には見るべき點が少なくなく、而も第19表に示した様に人絹絲の原價は生絲の $\frac{1}{2}$ に過ぎぬのであるから、人絹の需要増加の勢が停止する處を知らぬのも無理はない。衣服は流行に支配される處が多く流行を追ふのは人



類の通有性であるから、變遷の劇しい衣服に於ては不廉な生絲に金を投ずるよりも廉なる流行品を容易く手に入れ度くなるのも人情であつて、強度の問題もステープル・ファイバーに於けるが如くでないのも當然と云はなければならない。

歐米の紡織界に於ては生絲は何としても高級な贅澤物であつて、これが無くても済まされぬ譯ではないが、綿、羊毛は彼等の必需品であり、その代用たるステープル・ファイバーの重要視せられる所以もこゝにある。英米の如き天然纖維にことを缺かぬ國に於てすら、ステープル・ファイバーの研究及び増産に努力しつゝある點から考へても、この纖維が時代の纖維として閑却すべからざるものなることは明らかである。従て如何にせばより良きステープル・ファイバーが得られるかと云ふ研究に於て絶えざる努力が傾注されつゝあるのも理である。その結果新しい纖維として登場したものにカゼイン纖維がある。

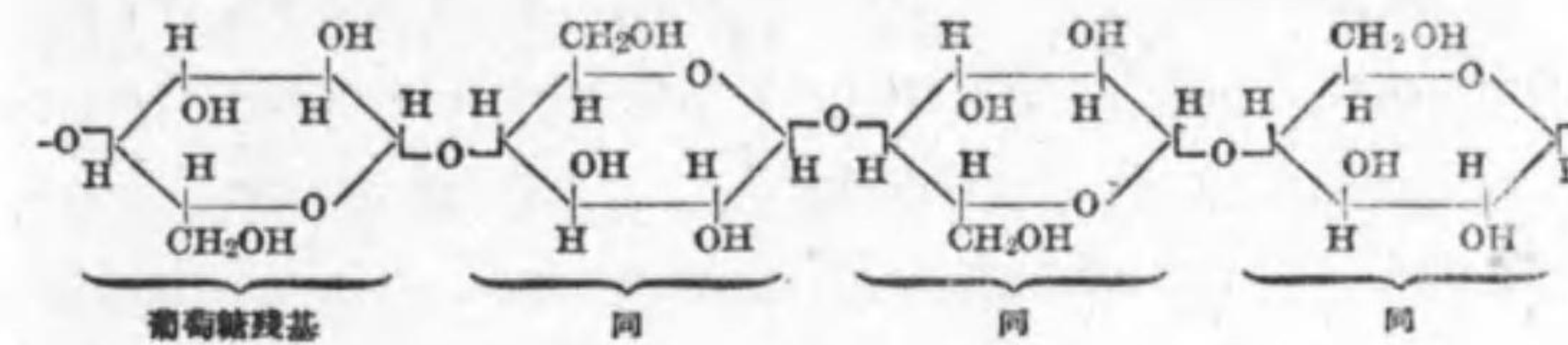
牛乳の蛋白質カゼインを原料とする人造纖維は伊太利に於て工業化された。カゼインより人造纖維を造らんとする研究は既に1904年トッテンハウプト (Todtenhaupt) によつて行はれたが、未だ工業化の域に達しなかつた。然るに1935年伊太利が經濟封鎖を受けた時フェレッティ (Ferretti) の研究によりラニタール (Lanital) が生まれ、スニア・ヴィスコザ會社に於て企業化され日産5tの生産が行はれてゐる。その方法は牛乳より得たカゼインを苛性ソーダ溶液に溶解し濾過して夾雜物を除き熟成後紡絲するのであつて、凝固浴としては硫酸、硫酸アルミニウム及び鹽化ナトリウムより成る溶液を使用する。最後に稀薄なフォルマリン浴で處理し、洗滌乾燥せしめる。ラニタールは手觸りが柔かく極めて羊毛に類するステープル・ファイバーであるが強度は充分でない。それでなくとも原料が牛乳とあつては大規模な工業の成立には困難が豫想される。伊太利に於てもチーズの需要が急増した爲にカゼイン羊毛は減産傾向にあると聞いてゐる。

蛋白質羊毛が我國に關係を持つに至つた機縁は昭和11年伊太利からラニタールの特許を賣りに來た時に始まる。牛乳に乏しい本邦に於てはラニタールは問題にならぬが、動物性の蛋白質に代ふるに植物性のそれを以てすることは不可能でないと云ふ意圖の下に、昭和産業會社が大豆蛋白質を原料とする人造羊毛の研究を始めシ

ルクールなる製品が生まれた。大豆から大豆蛋白約36%得られ、後者の150ポンドからシルクール120ポンドが得られると云ふ。

さてその次には如何なる人造纖維が現はれたか。これを記述するに先だつて少しく纖維の根本的な化學の問題に觸れて置きたい。

綿や木材パルプから人絹が造られた其後に明かにされたことではあるが、總て人造纖維となり得る物質は化學的に觀て分子それ自身が極めて長いものでなければならぬ。纖維素は期せずしてこの條件を備へてゐるのである。即ち纖維素分子は次の圖に示してある様に葡萄糖殘基が次から次に化學的に結合して非常に長い分子を形成してゐる。



第13圖 纖維素分子

固より圖は纖維素分子の一部分を示したに過ぎぬのであつて、左右に葡萄糖殘基が多數結合して鎖状をなしてゐる。この葡萄糖の結合數を表はすに重合度と云ふ語を用ひてゐるが綿、亞麻、ラミーの如き纖維素の最高重合度は凡そ3,000と云はれてゐる。工業的製品に就てのスタウディンガー (Staudinger) の測定結果によれば平均重合度は第20表の如くである。

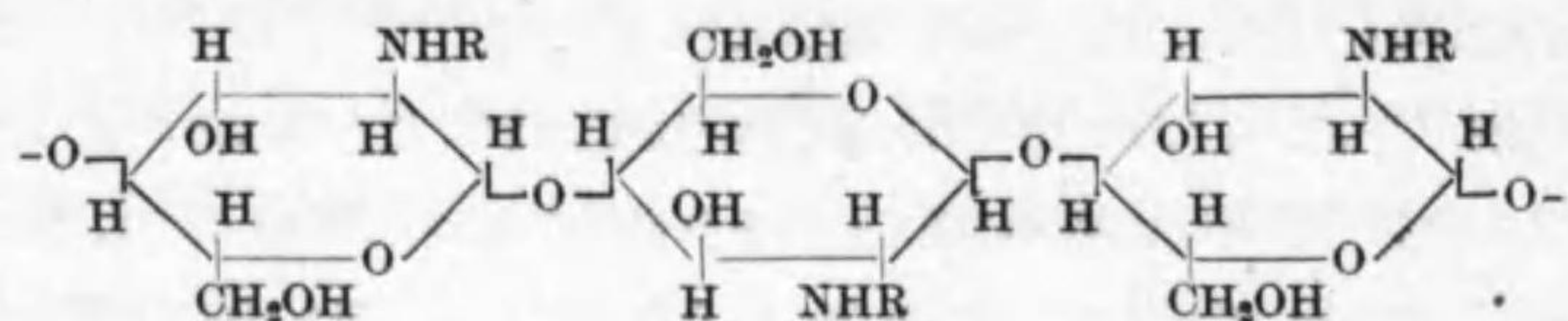
第20表 纖維素製品の重合度

製 品	重 合 度
亞 硫 酸 パ ル プ	500~1,000
硫 酸 鹽 パ ル プ	700~1,000
ヴィスコス人絹	300~400
ベンベルグ人絹	400~500
醋酸纖維素人絹	200~350

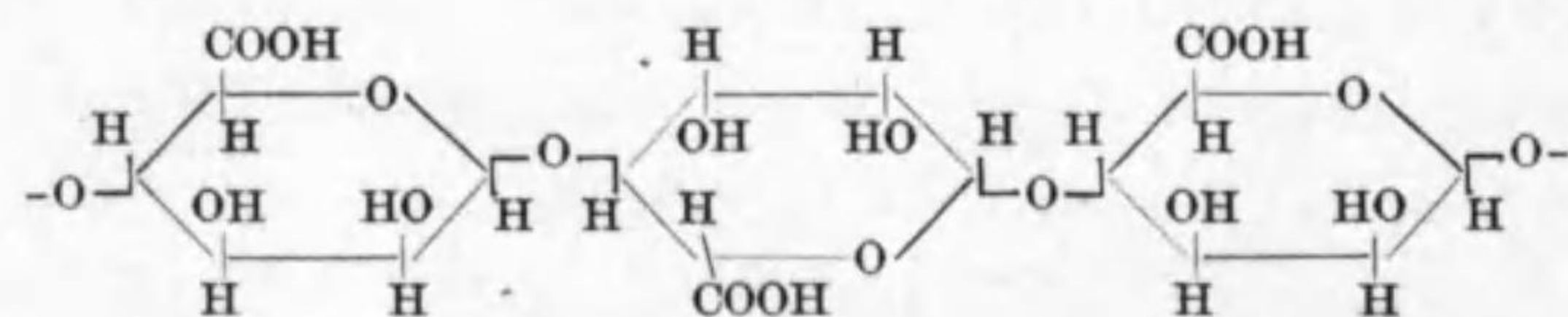
因て纖維素と同じ様に分子自身が極めて長いと云ふ條件を有する天然物を物色す



ると、魚肉、鯨肉等の蛋白質、カゼイン、蝦や蟹の殻の中にあるキチン及び海藻中に含まれてゐるアルギン酸等がある。因て第14圖及び第15圖に夫々キチン及びアルギン酸分子の一部を示す。



第14圖 キチン



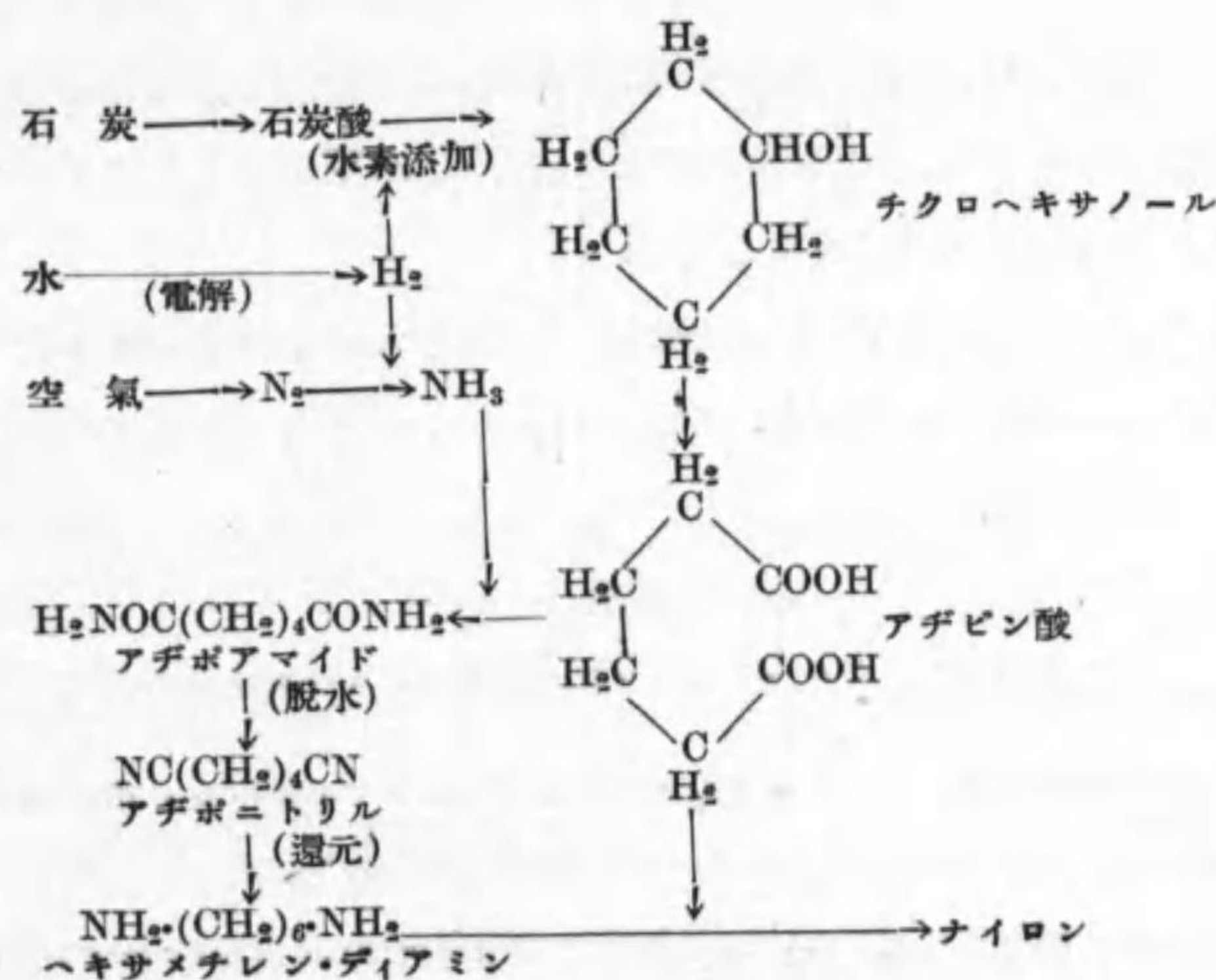
第15圖 アルギン酸

さて分子の長いものは必ずしも天然物中に求めなくてもよいではないか、吾々の知つてゐる短い分子を化学的に重合させて、次ぎ次ぎに結合させ長い分子とすれば人造繊維の原料としての条件を満足させ得るであらうと云ふ考の下に研究を始めたのが、米國のデュボン社のカロザース (W.H. Carothers) であつてその研究が實を結んだのがナイロン (Nylon) である。

ナイロンは1938年の秋デュボン社から世に發表された。その説明によるとナイロンは石炭と空氣と水とから合成され、蛋白質に似た化学構造を持ち、その繊維は銅よりも強く蜘蛛の絲よりも細く絹絲よりも優れた光澤と弾性を持つてゐると云ふ。この發表後同社は着々として工業的製造の準備を進めつゝあると云ふ報は我國の蠶絲業者に多大の衝撃を與へた。畢竟これは從來の人造繊維の眞似人として能はなかつた生絲に戦を挑んでその牙城を奪はんとしたからである。最近の人絹は生絲の優越性を次第に縮めては來たが、猶未だ生絲に及ばざる點のあることは前述した。然るにナイロンは強さ、伸び及び弾性に於て生絲に勝るとも劣らぬと云ふのだから蠶絲業者に與へた影響の深刻であつたことは容易に了解出来る。纖維試験所の試験

結果によると最初デュボンで試験的に造つたナイロンの強さはデュール當り4gに達しない程度であつたが、其後の製品は後の表に示してある様に5g以上に達してゐる。生絲の同條件に於ける強度は3.8~4.2gであるから現在のナイロンは生絲より強い。現在に於けるナイロンの缺點の最も大きなものは生産費が生絲より遙に高い點であるが、價額の差は今後追々に縮められるであらう。次に質の上に於ける缺點はヤング率の小なることである。1940年に於けるナイロンの産額は400萬ポンドと云はれる。確に生絲にとっては一敵國の觀がある。然しながらナイロン生産の現状は未だ利潤を生むに至らないのであつて、假すに相當の年月を以てするに非ざればその域には達しないであらう。よし今後ナイロンが發展するにしても生絲が市場價値を喪失するものとは思はれない。恐らく生絲の需要増加の若干をナイロンが蠶食すると云ふことになるのではあるまいか。

ナイロンの發表以後本邦に於ても之に關する研究は各處に於て行はれて居り、研究結果も隨時發表されてゐるが、恐らく次に示す順序に従て合成が行はれてゐるものと推察される。



第16圖 ナイロン合成順序

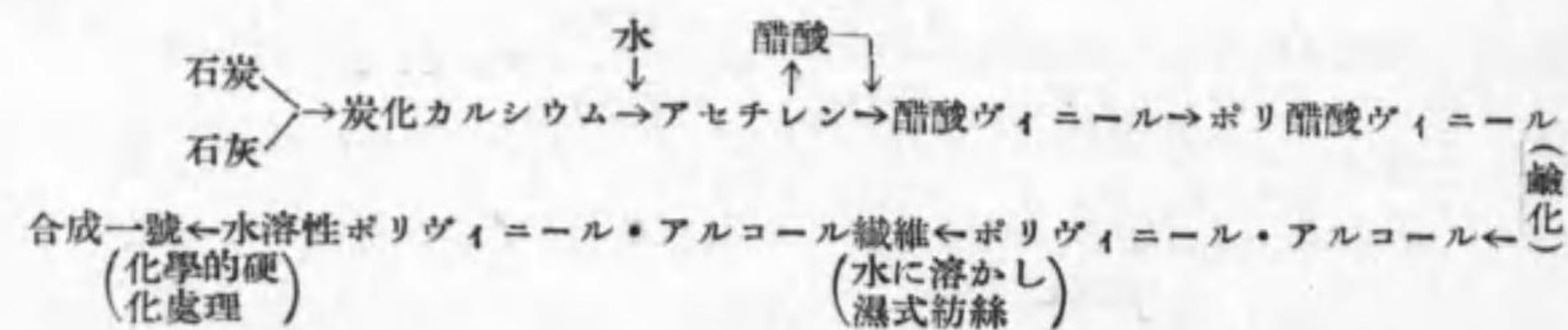


ナイロン以外にも種々の合成繊維が之と前後して現はれた。それ等注目に値するものはヴィニール系の繊維である。これ等はヴィニール樹脂と關聯せるもので、重合の基體となるものは鹽化ヴィニール及び醋酸ヴィニールである。醋酸ヴィニールは既に第3章に述べたが鹽化ヴィニールはアセチレンガスを觸媒の存在に於て鹽酸中に通じて造る。斯るヴィニール化合物を觸媒を利用して加熱すると重合して樹脂状のものとなる。

獨逸 I.G. の製品なる Pe Ce 繊維はポリ鹽化ヴィニールから成る繊維であるが、溶解性を高める爲に鹽素化して溶液を造り普通の如く紡糸して繊維としたものである。この繊維は人絹よりも強度大で濡れても強さに變化が少ないが、60~70°C で軟化するのでアイロンがきかず被服には用ひられないが、濾布、雨具、漁具等には用ひられる。殊に酸、アルカリに耐え電氣絶縁性があるので特殊の用途には充分利用の途がある。

次に米國のカーバイド・カーボン社の特許によつて造られてゐるものにヴィニオン (Vinyon) と稱するものがある。之は鹽化ヴィニール及び醋酸ヴィニールの混合重合體なるヴィニライト (Vinylite) を、アセトンに溶かし乾式紡糸して絲としたものである。濾布、雨具、漁具、電氣絶縁材料として用ひ、また蓄音器のレコード、耐酸耐水性塗料ともなる。軟化點は Pe Ce 繊維より更に低く、アイロンの使用も不可能であるから被服原料にはならない。

本邦にて發表せられたヴィニール系繊維には京都大學の研究に成る合成一號及び鐘淵紡績會社のカネビアンがある。前者はポリヴィニール・アルコールであつて次の順序に於て造られる。



カネビアンはポリ醋酸ヴィニールの缺點なる耐熱性の不足を改善する爲に鹼化してポリヴィニール・アルコールとし、之にアルデヒドを作用させてアセタールとし

たものである。合成一號及びカネビアンは未だ工業化には至らない。中間工業試験に移らんとしつつあるのが現状である。

これ迄述べ來つた合成繊維の軟化點を第21表に示す。

第21表 合成繊維の軟化點

合 成 織 維	軟 化 點 (C)
ナ イ ロ ン	250°
Pe Ce 織 維	100~105°
グ イ ニ オ ン	80°
合 成 一 號	120~140°
カ ネ ビ ア ン	140°

この表に明かなる如くナイロンの軟化點は他に比べて遙に高くその優秀性が想像出来る。

次に第22表に各種繊維の強伸度を示す、但し強度はデニール當りのg數で表はし、伸度は%で表はす。

第22表 各種繊維の強伸度

織 維	乾 燥 時		濕 潤 時	
	強 度 (g/d)	伸 度 (%)	強 度 (g/d)	伸 度 (%)
絹 絲	4.22	16	3.40	26
羊 毛	1.21	36.2	0.95	58.3
グ イ ス コ ー ス 人 絹	2.00	18	1.00	28
醋 酸 人 絹	1.40	27	0.85	36
ス テ ー プ ル ・ フ ァ イ バ ー	2.09	30.7	1.0	30.4
ナ イ ロ ン	5.14	15.3	4.67	—
PeCe 織 維	1.7	20	1.7	—
グ イ ニ オ ン	2.3~4.0	18~25	2.3~4.0	18~25
合 成 一 號	2.9~3.8	16~30	1.7~2.18	15~36

この表から知られる様にナイロンはその強度に於て乾燥、濕潤時共に他の繊維に比して著しく大であり、伸度は殆ど絹絲に等しい。



要するに合成繊維の出現は決して単なる思ひ付きや偶然的の發明ではない。數多い研究と理論的考察の結果現はれるべくして現はれたものである。次にヴィニール樹脂系の繊維への應用は合成ゴム、合成樹脂を對象として研究が行はれた後に現はれたもので、未だ日淺くその繊維が被服原料となり得るや否やは今後の研究に屬するものと云ふべきである。

繊維に関する筆を擱くに當て最後に一言付け加へて置きたいことはガラス繊維及び紙絲である。ガラスも極めて繊細な繊維とすれば織物原料となり得るのであるが、然しその物理的性質から見て衣の原料とするには適當でなく濾布、斷熱材、電氣絶縁材、防音材料、蓄電池用隔板等に用途を見出す外はあるまい。

紙絲は機械漉き和紙を細く截斷して撚紙したもので織布原料となる。和紙を絲とするには三極の如きものが好適であるが、現在内地に産する三極の需要は最近頗る増加し民需を賄ひ得ざる状態にあるを以て紙絲の原料和紙も雜纖維を利用して漉造してゐる。紙絲は愛媛、静岡、岡山等にて年額 1,000 萬圓程度の生産がある。往昔奥州白石の片倉藩に於ては武士の家庭に紙絲の製造を奨励しその絲より美事な織物が造られてゐた。

之を要するに現在實用に供せられてゐる被服原料なる人造纖維は、人絹及びそれと同種の方法によつて造られつゝあるステープル・ファイバーであり、ナイロン、ラタール、シルクール、紙絲の如きは實用されてゐるとは云へ、人絹に比すれば未だ在るかなきかの程度である。その餘の合成繊維に至つては未だ全く研究時代である。然しながら目下研究中のものゝ工業化も望みがないとは云へないのであり、更に今後新繊維の出現も可能であり、一方人絹、ステープル・ファイバーの發展も繼續すると考へられるから、化学工業が衣の原料に貢獻する處は今後増すとも減することはない。

#### 4. 建築材料

住居は寒暑を防ぎ風雪より免れしめんが爲のものではあるが、文化の進展と共に住居の構造外觀は複雑となり、生活及び執務を快適ならしめるに重點が置かれ、且建造物の種類によつては壯嚴と美觀が要求される。

現代人の住居には木造、煉瓦及び石造の外に鐵骨鐵筋コンクリート建造等があるが、煉瓦及び石造建造物は漸次その影を潜めつゝある。木材は天然物であるが之を用材として家屋を造る爲には瓦、とたん板、銅板、釘、塗料、防腐劑、セメント、窓ガラス、人造石、障子紙、襖紙、壁紙、ベニア板、デッキス、プラスター等雜多な化学工業製品が要求される。

鐵骨構造の最初は 1851 年のロンドン郊外のクリスタル・パレス建造であり、以後泰西諸國に流行を見たが本邦に於ては氣候風土の關係並に生活様式の相違の爲に之を利用することは極めて少なかつたが、大正 12 年の震火災により耐震耐火の必要が痛切に感ぜられ鐵骨鐵筋コンクリートが推奨せられるに至つた。殊に近時の建築は上に延びんとする傾向にある爲に耐震と云ふ點を離れても極めて堅牢な建築材料が必要とせられる。斯る近代建造物材料として鐵材、セメント、タイル、石材、人造石、銅板、プラスター、窓ガラス、ゴム板、リノリウム、ベニア板、塗料、木材等があるが、石材及び木材以外は總て化学工業製品である。殊に米國に於ては 200~300 m と云ふ様な高層建築が造られつゝあり、斯く驚くべき大建築物の生れたのも鐵骨鐵筋コンクリート發明の賜物に外ならない。實に近代建築物に於けるポルトランド・セメント、鐵筋コンクリート利用効果の大なるを思はしめると共に佛人ジョセフ・モニエの鐵筋コンクリートの發明に對し感謝しなければならない。

最近の戦争は立體的になつた爲に戦争ともなれば何時空からの攻撃があるか豫斷を許さぬのであり、その攻撃に供へる爲には鐵筋コンクリートは建築上最も重要であるのみならず、防備施設を構築する場合に於ても絶對的必要なものであるから、今後益々セメントの利用は發展するであらう。更に大陸作戰に於て機械化部隊が戦線を馳驅し、或は後方連絡若しくは兵站の活動に道路の整備は極めて必要であり、鋪裝材料としてのセメントはこの方面にも要求される。

第二次世界戦争は將來の建築界に大きな影響を與へ建築技術に或る變改を齎すのでないかと思はれが、それにしても鐵筋コンクリートを基礎とするより外に目下方法はないのではあるまいか。



## 5. 軽金属

諸威の或る軍事評論家の計算によると1,000 km (250 里) の戦線で1ケ年間空陸一體の攻防戦を展開する時には次の兵器を必要とするとか。

第23表 戦線1,000 km に必要とする兵器

			防 禦 側	攻 撃 側
機 關 銃			160,000 挺	200,000 挺
對 戦 車			15,000 門	30,000 門
裝 甲 車			25,000 台	120,000 台
偵 察 機 及 防 禦 機			8,000 台	16,000 台
爆 撃 機			15,000 台	65,000 台
探 照 燈 及 聽 音 機			120,000 台	150,000 台
大 砲			30,000 門	45,000 門
高 射 砲			38,000 門	50,000 門
輸 送 用 裝 甲 車			—	30,000 台
砲 火 監 視 機			12,000 台	30,000 台
戰 闘 機			7,500 台	39,000 台

また兵士1ケ月1人の鐵の消費量は防禦に0.5 t, 攻撃に $1\frac{1}{20}$  t, 1ケ年に換算すると1人當り6~6.5 t となる。因て100 萬人の兵士が出勤すれば1年に600 萬 t 乃至650 萬 t の鐵を要することになる。洵に驚くべき鐵を消費するものである。

昔は小銃彈は鉛の塊であつたが今日では亞鉛, 銅, アンチモン, 水銀, 鉛, 綿, アルコール等實に複雑なものから成り立つてゐる。

飛行機に使用されてゐる資材は殆ど70 % まで輕金属及び輕金属合金によつて占められ, その外は鐵, 銅等である。

之に由て觀れば金属材料が如何に國防に必要であるかが分る。殊に彈丸の主原料が鐵であり, その外幾多の兵器, 兵器を造る諸機械が鐵であること並に航空機の材料が主として輕合金であることを思へば, 最近鐵と輕金属に多くの關心を持たれるのも當然としなければならぬ。量から見れば輕合金の必要量は鐵に比べて微々たるものではあるが, 現代の作戦に於て航空機の活動は絶對的のものであるから, 航空

機の製作に缺くべからざる輕金属は正に諸金属材料中に於て花形たるの觀がある。

さて今日工業的に使はれてゐる輕金属はアルミニウムとマグネシウムを主體とせる合金である。アルミニウムの比重は2.7, マグネシウムの夫れは1.7 であつて銅の8.9, 鐵の7.8 に比し非常な懸隔がある。こゝに輕金属の第一の特徴がある。

アルミニウムは99.8 % の純度のものが得られるやうになつて用途が開け, 電導度が大なる爲に送電線に鋼心アルミニウム線が用ひられ, 耐蝕性がある爲に化学工場に於て用ひられる。最近では99.998 % と云ふ殆ど純粹なアルミニウムに等しいものが造られる様になつたが, 斯る高純度のアルミニウムは用途が廣いとは云へないのであつて, 現在工業的に廣く利用されてゐるものは先づ99.3 % ~ 99.8 % の範圍のものである。

アルミニウムの主な用途は合金として使用する。アルミニウム合金には鑄物として用ふるものと, 加工用との2種がある。加工用アルミニウム合金の代表的なものは航空機の製作に使用する**デュラルミン**(Duralmin)である。デュラルミンは1911年アルフレッド・ウィルム(A. Wilm)の實驗によつて小さな坩堝から生れたものでその組成は第24表の如くである。デュラルミンが今日に至るまで絶えず使はれつゝある理由は何處にあるかと云ふに, 比重は鐵の $\frac{1}{3}$ にしか過ぎず而も抗張力は36~46 kg/mm<sup>2</sup>, 伸度25~18 % であつて軟鋼の強さを凌駕するのであり, 更に腐蝕に對して抵抗性があり, 特に弱酸に對して安定であつて, 航空機の材料とすれば機體の重量を減じ, 積載量を増し燃料の節約を期し得るからである。

デュラルミンの抗張力の大なる理由として西村秀雄氏の説明を聞くと次の如くである。

デュラルミンを500°C に熱し水に入れて急冷すると鋼だと直に硬くなるが, 之はすぐ硬くならない。1~2日放置するに従て次第に硬くなり約1週間後には大體一定な硬度を持つ様になる。斯く時の経過につれて硬化する現象を時効硬化と云ふ。然らば時効硬化は如何にして起るのであるか。いまアルミニウムに4 % の銅を加へた合金を500°C に熱すると銅はアルミニウムの結晶中に熔け込んでゐるが, 之を急冷すると食鹽の飽和溶液から食鹽が吐き出されると同じ様に, アルミニウムに熔け



てゐた銅が銅・アルミニウム化合物の形で吐き出される。而も結晶から出て来る爲に時間を要するのであり無理に出て来る故に硬くなる。尤も銅だけを加へた合金では硬くなると言つても焼入れて後常温に放置する場合には大したことはないが、之を再び 150°C に熱し或る時間を経過させると本當に硬くなる。之を稱して焼戻しの硬化と云ふ。デュラルミンの場合は銅の外にマグネシウム、マンガン等が入つてゐる爲に、焼入れた後焼戻しを行はなくとも常温でよく硬化するのであり、その原理は上記の銅の場合と同様である。

航空機の進歩はデュラルミンより更に強度の大なる合金を要求する。超デュラルミンはこの要求によつて生れたものであり、其後更に超々デュラルミンが生れた。その組成は第24表の如くである。

第24表 超及び超々デュラルミンの組成(%)

	銅	Mg	Mn	Si	Zn	Cr	Al
超デュラルミン	4.2	1.5	0.5	—	—	—	残り全部
超々デュラルミン	2	1.5	0.5	—	8.5	0.2	"
デュラルミン	4	0.5	0.5	0.3	—	—	"

超デュラルミンを 500°C に熱し水に入れて急冷すると常温で次第に硬化し抗張力は 45~50 kg/mm<sup>2</sup> となる。然し伸度はデュラルミンより小で凡そ 15% である。住友金属工業で造りつゝある ESD 合金(超々デュラルミン)は抗張力 55 kg/mm<sup>2</sup> と言はれる。

デュラルミン、超デュラルミンは上述の如く強度の大なる金属材料で大氣中に於ける腐蝕に對しては耐久的であるが、鹽分を含む濕つた空氣中にては烈しく侵蝕される。海上を飛ぶ航空機材料としてはこの點を考慮すべきである。米國ではデュラルミンの表面に純度 99.8% 以上のアルミニウム板を張り合せたものを斯る航空機に用ひてゐる。然し之では耐蝕性は増しても強さは弱くなる。本邦に於てデュラルプラットと云ふマグネシウム及びマンガンを加へたアルミニウム板を、ベニアの如く合せ板にして同様に使用してゐるのも耐蝕性を強化せんが爲である。

デュラルミンは航空機のプロペラーにも使用されるが多くは 25-S 合金である。之は銅 4%、マンガン 0.8%、珪素 0.8% を含むアルミニウム合金である。

次にディーゼル機關、軍艦、航空機の或る部分を成すアルミニウム合金には鑄物で造つたものが少なくない。現在使はれてゐる有力な鑄物用合金は、シルミン(Silumin)である。之は珪素 13% を含む合金である。シルミンの比重は 2.6、強さは金型鑄物では 20 kg/mm<sup>2</sup> で、普通の鑄鐵の強さに匹敵する。更に強いものと云ふ要求によつて生れたのがシルミン・ガンマと稱するもので、珪素 10.7%、マグネシウム及びマンガン夫々 0.6% を含むアルミニウム合金である。之は 520°C で焼入れし 120°C に焼戻すと 35 kg/mm<sup>2</sup> の抗張力を持つやうになる。

次に**マグネシウム**はアルミニウムより一層軽い金属であるが、耐蝕性は極めて弱い。研究の結果は漸次耐蝕性の良好なものが得られつゝある。この合金の中著名なものはエレクトロンであつて、アルミニウムと亜鉛を含むものである。多くは鑄造材である。マグネシウムは苦汁又はマグネサイトより造るのであるが、我國はこの資源に恵まれて居り、支那事變前マグネシウムを海外に輸出してゐた。

さてアルミニウムは上述の如く金属材料として極めて重要な地位を占めるに至り非鐵金属としては銅、鉛、亜鉛に次ぐ産額を有し、1936年に於ける世界消費量は 399,300 t であつた。次に第25表に1937年の國別生産及び消費量を掲げる。

第25表 アルミニウムの生産及び消費(單位 t)

國	生産	消費	國	生産	消費
米 國	132,800	154,000	諸 威	23,000	—
獨 逸	131,600	132,900	伊 太 利	22,900	26,000
ソ 聯	45,000	47,000	英 國	19,400	49,000
カ ナ ダ	42,600	—	日 本	10,000	22,000
佛 國	34,500	28,000	其 他	3,800	29,800
瑞 西	25,000	13,000			

この數字が示してゐる様に米國及び獨逸の消費高は壓倒的である。以て獨逸が如何に軍備の擴張に腐心しつゝあつたか想像される。



さてアルミニウムは如何にして造るか。歐米に於ては總てボーキサイト(Bauxite)を原料として純粋なアルミナを造り、更に電解してアルミニウムを得てゐる。ボーキサイトは元來強烈な日光に直射され、時々夕立に見舞はれる地方に於て自然の化学變化によつて出来る鑛石であつて、産地として有名なのは佛國、伊太利、米國、英領及び蘭領ギアナ等である。

ボーキサイトの組成は夾雜物の爲に産地によつて異り  $Al_2O_3$  及び  $Fe_2O_3$  の含量に著しい變化がある。ヒントツ(Hintze)の分析によれば或ボーキサイトは  $Fe_2O_3$  が 58% に上り、 $Al_2O_3$  が 12.4% に過ぎないものがあるかと思へば、反對に  $Al_2O_3$  が 76.90%、 $Fe_2O_3$  が 0.1% と云ふものもある。然しながら之等は極端な例であつて一般にボーキサイトの品位は  $Al_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$  及び  $SiO_2$  の含量によつて定まるのであり、 $Al_2O_3$  の含量多きものを良しとし、 $SiO_2$  は  $Al_2O_3$  の濕式製造に於てソーダが無駄に消費される爲に嫌忌される。佛國産の良質のボーキサイトの組成の一例を挙げれば  $Al_2O_3$  75.70%、 $Fe_2O_3$  1.9%、 $SiO_2 + TiO_2$  8.3%、 $H_2O$  13.5% である。

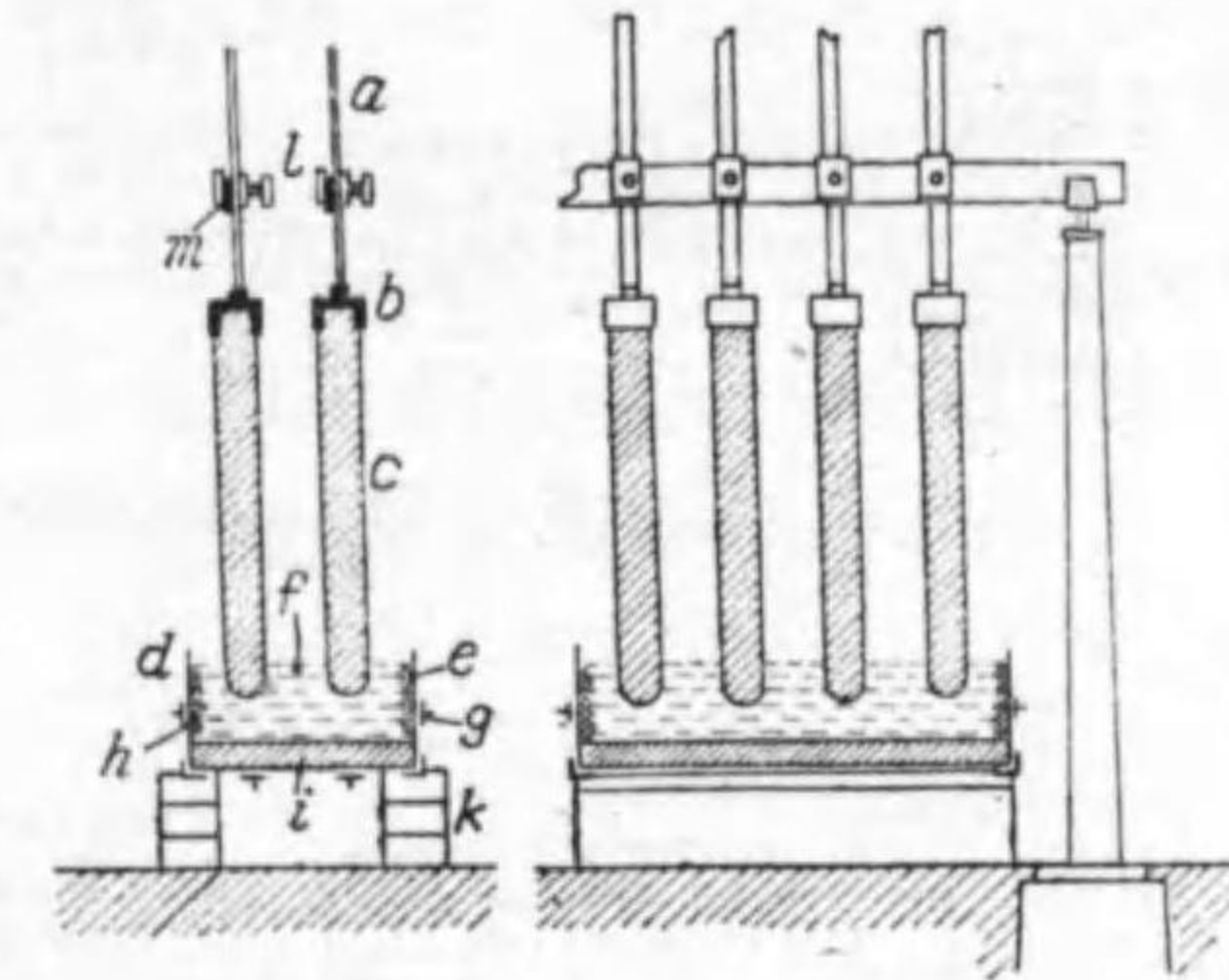
ボーキサイトより純アルミナを造るには熔融法、バイヤー法(Bayer Process)及びホール法(Hall Process)等があるが、バイヤー法最も普遍的である。バイヤー法と稱するはボーキサイトを碎いて煨焼して有機物を除き、オートクレーブ中にて濃苛性ソーダ溶液と共に攪拌しつゝ加壓水蒸氣によつて熱する。然る時は  $Al_2O_3$  はアルミン酸ナトリウムとなつて溶解し  $Fe_2O_3$  の如き夾雜物は不溶解物として残る。溶液は手早く壓濾器で濾過して攪拌機を有する容器に移し、新鮮なる沈降アルミナの少量を加へて攪拌を繼續する。30時間位經過すると加水分解によつて約70%のアルミナが沈降し、苛性ソーダ溶液が再生される。後者は繰返へし使用する。

純粋なアルミニウムは輕合金の製造に絶對的に必要であり、アルミニウムの純度はアルミナの純度に支配されるのであるから、アルミナの製法は出来るだけ純度高きものを得ることを目標としなければならない。

さてアルミナが得らるれば次に之を電解操作に移す。アルミナを溶かすべき媒質としては本來氷晶石の熔融浴を用ひてゐた。この浴には融點を下げ且比重を軽くする爲に他の鹽を和するが一般であつて、代表的の浴は  $2 AlF_3 \cdot 6 NaF \cdot 3 CaF_2$  なる

組成を有するものであるが、浴組成の詳細は多くの工場に於て秘密にされてゐる。電解の1例を第17圖に示す。即ち *a* は銅製の棒、*b* は電極固定部、*c* は炭素電極、*d* は鍛鐵製の電解槽、*e* は凝固熔融物、*f* は熔融液、*g* は補強部、*h* は析離アルミニウム、*i* は炭素底、*k* は練瓦、*l* は縮壓(しめつけ)器、*m* は電流供給部である。浴に溶解せるアルミナは電流によつて分解しアルミニウムは熔融状態にて底部に溜るから之を掴み出す。酸素は下垂せる炭素陽極に析離して炭素を酸化して一酸化炭素となる。熔融浴はアルミナが存在する限り分解することはない。

電解槽の大きさによつて 8,000~12,000 amp 時に 20,000 amp の電流を適用し電圧は常態に於て 6~7V である。電流の抵抗によつて生ずる熱は浴を熔融状態に保つ爲に費される。アルミナが消費されると電圧は 16~20V となるので、電圧の上昇を見るや直にアルミナを加へなければならぬ。



第17圖 ウィンテラーのアルミニウム浴

1t のアルミニウムを造るには 18,000 kwh の電力と 500 kg の炭素電極が消費される。得られる工業的アルミニウムの純度は 99.700% 程度である。

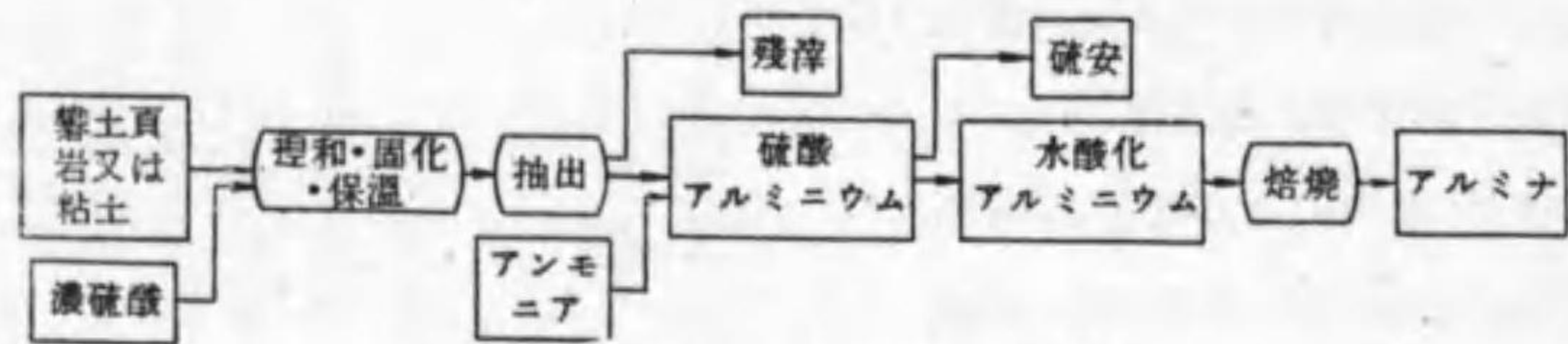
現在の時局としてはアルミニウムの製造は是非とも確立させなければならない。アルミニウムの原料はボーキサイトと云ふことになつてゐるが、これは必ずしもアルミニウムを多く含んでゐると云ふ許りでなく、歐米に廣く採用されつゝあるバイヤー法によつて純度良好なアルミナを造るに都合のよい鑛石だからで、アルミナの含量が、ボーキサイトに匹敵するものに滿洲の礬土頁岩がある。この中には珪酸( $SiO_2$ )が 10% 以上、多い時には 30%、40% にも及ぶものがある爲に従來は顧みられなかつた。珪酸が多いと苛性ソーダが無用に費され生産費が高むからである。

日本のアルミニウム製錬會社は最初礬土頁岩或は朝鮮の明礬石を原料とする傾向

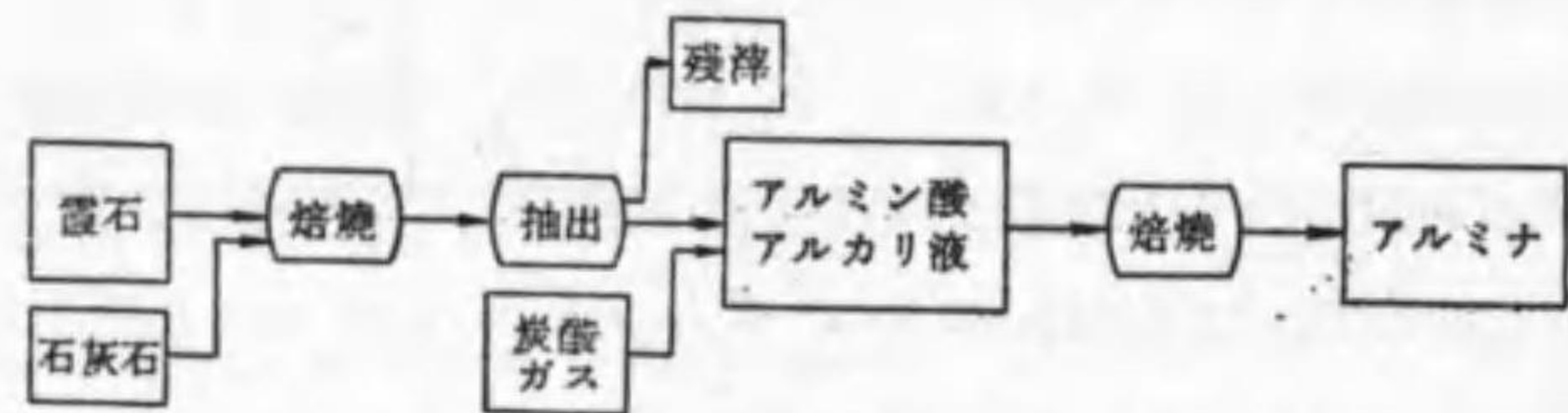


にあつたが、其後ボーキサイトに轉向した。然し支那事變以後ボーキサイトを海外に依存することの不安感から、再び自給原料の研究が取上げられつゝある状態であつて、商工省に於ても研究奨励金及び製造アルミナに対する補助金交付によつて自給原料からのアルミナ製造を奨励してゐる。

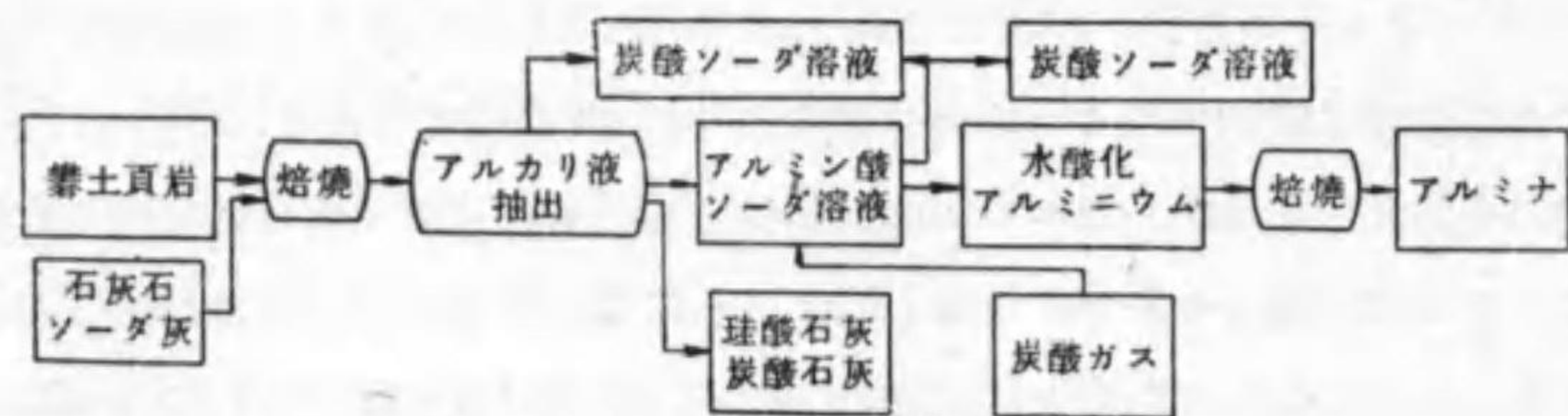
次には鈴木篁氏の調査せる本邦に於て行はれつゝある研究方法並に現在工業化してゐると思はれる製造方法を示す。



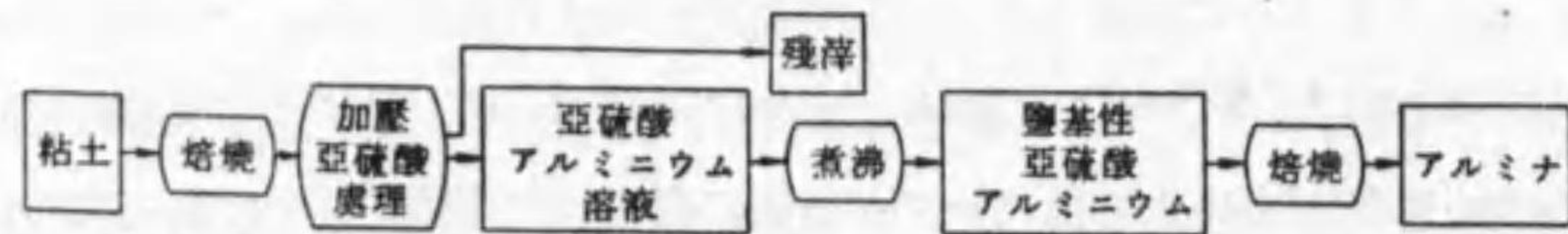
第18圖 日東化学の方法 (推定)



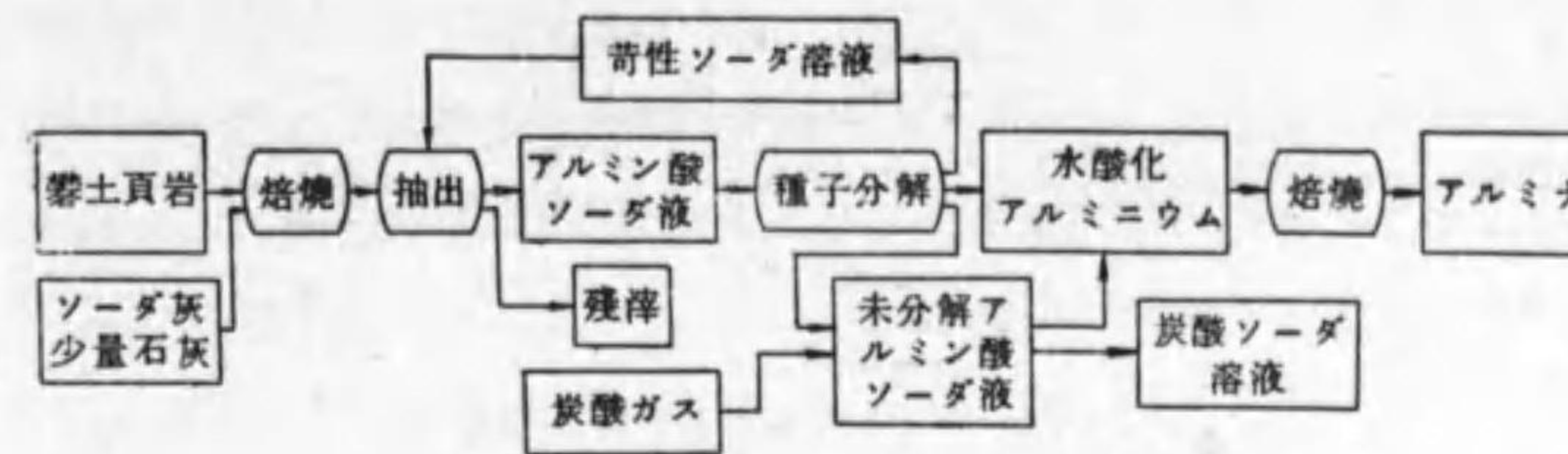
第19圖 東邦産業霞石に関する方法 (推定)



第20圖 東邦産業礬土頁岩に関する方法



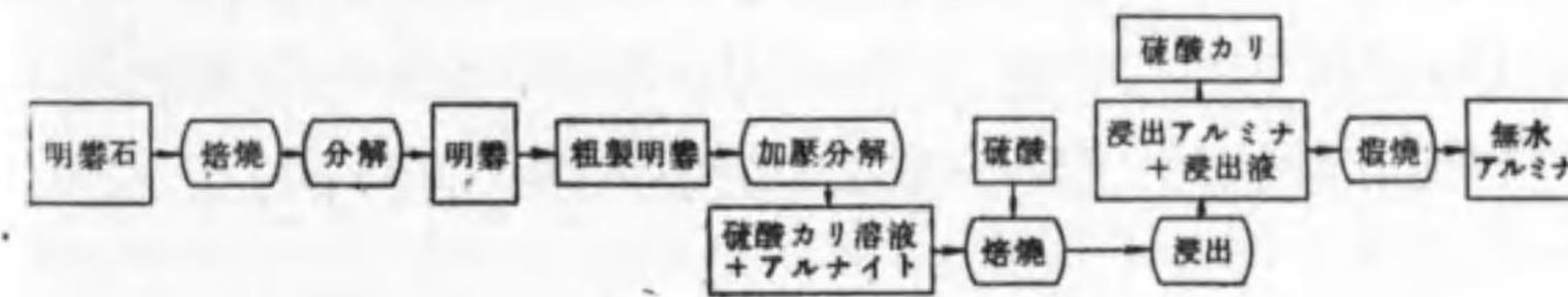
第21圖 日電化学の方法 (推定)



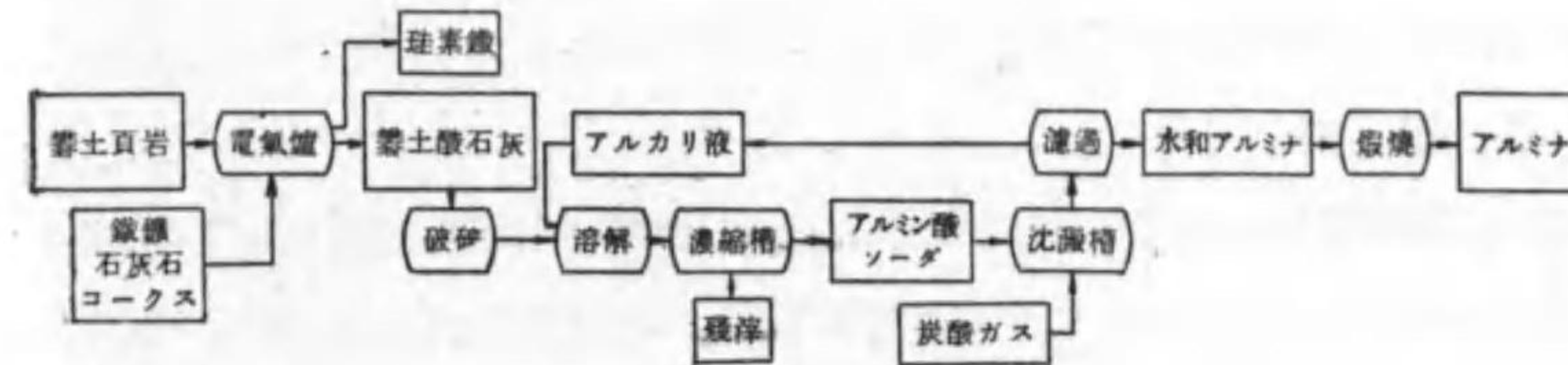
第22圖 國産アルミナ試製組合の方法

こゝに記るしたものは礬土頁岩 (主としてヂアスポア [ $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ] とカオリナイト [ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ] から成る), 霞石 ( $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$ ) 及び粘土 ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) よりアルミナを造る方法を研究者の従来發表せる文献より推定せるものであつて今後の工業化試験に於て採用するものと考へられる。

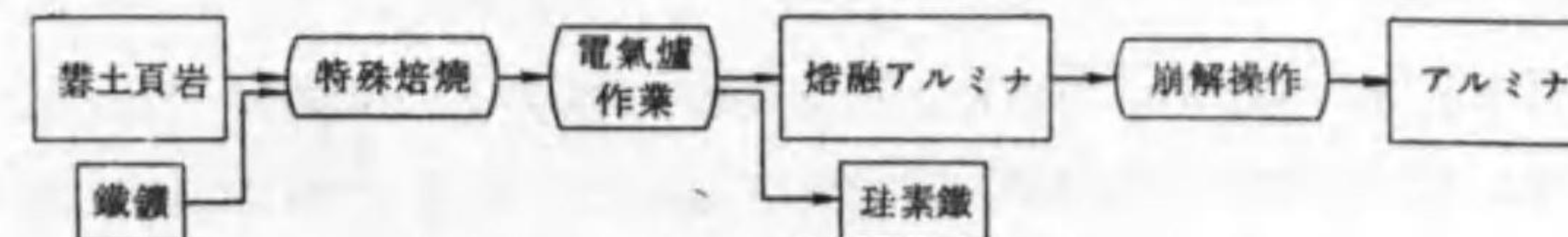
次に現今工業的に実施しつゝあるアルミナ製造法を示せば次の如くである。



第23圖 浅田化学の方法 (電気化学工業大系による)

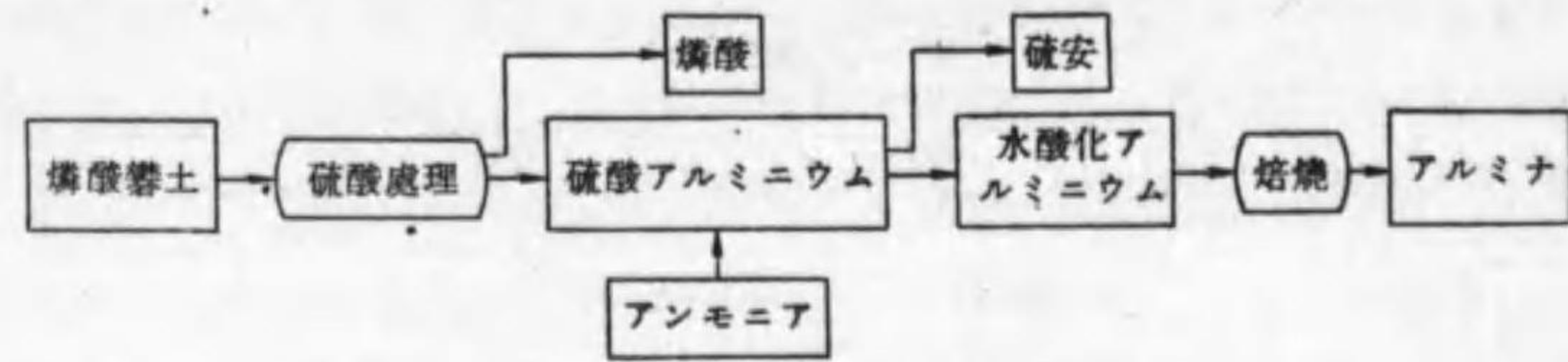


第24圖 満洲軽金属会社の方法 (同社發表)

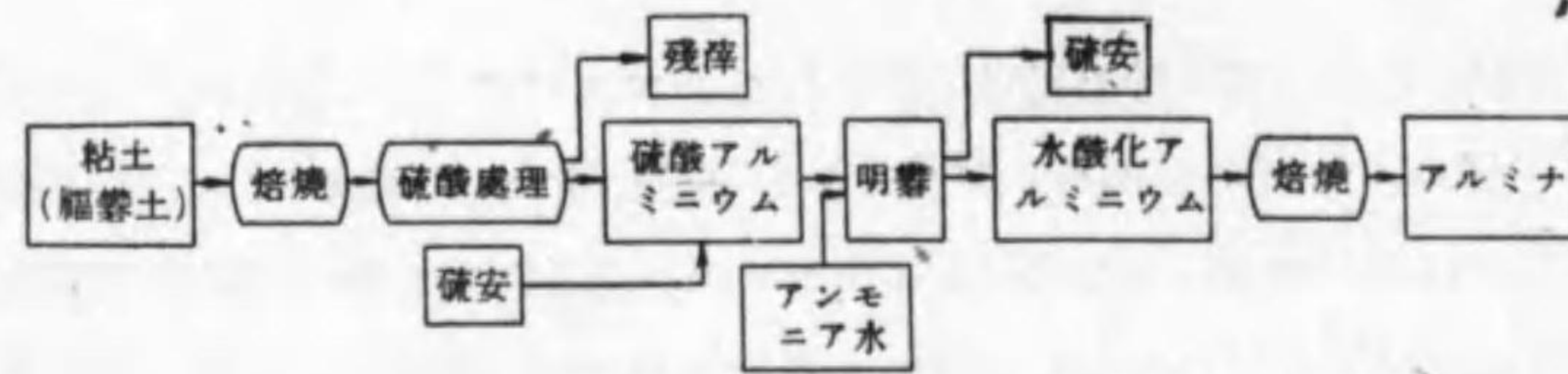


第25圖 日滿アルミニウム会社の方法





第26圖 日東化学工業会社の方法



第27圖 國産輕銀工業会社の方法

因に明礬石はアルミニウム及びカリの複鹽で  $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$  又は  $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 6H_2O$  或は  $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$  なる式で表はされ、磷酸礬土は  $Al_2O_3 \cdot (P_2O_5)_m$  と  $Al_2O_3 \cdot (SiO_2)_n$  の種々の割合に混合したものに若干の石灰及び酸化鐵の混じたものである。

之を要するに本邦のアルミニウム工業は外國の如くボーキサイトのものに依存しないと云ふ點に特色があり、ボーキサイト以外の原料からアルミナを造らんとする研究に就て決して我國は外國に遜色があるものではない。

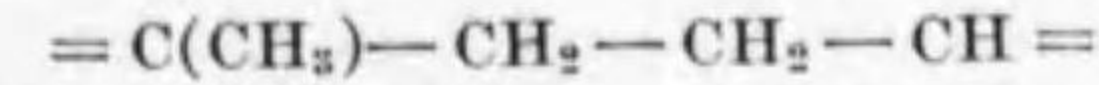
## 6. 合成ゴム

近時頃に軍需資材としての重要性が認められ化学者に興味を持たれつゝあるものに合成ゴムがある。元來合成ゴムの發端は天然ゴムの代用たらんとするにあつたが、今日の合成ゴムは油、摩擦、熱に對する抵抗性に於て天然ゴムに遙に勝り、既に代用品の域を脱して独自の用途を開拓してゐる。因に天然ゴムと合成ゴムは化學的に同じ物質ではない。

先づ順序として天然ゴムに就て一わたり觀察を試みることにする。

**天然ゴム**の特性即ち加硫前の高可塑性及び加硫後の高弾性は總ゆる工業に於て重要である。このゴムはゴム樹の分泌物ラテックスより凝固して得たもの、本質的に

は比較的簡単な物質でイソプレン( $C_5H_8$ )の重合したもので最近の15年間に分子量も決定された。即ち滲透壓の測定並に粘度の測定によつて分子量は約170,000であることが分り、超遠心器による測定によつても大體同じ値が得られてゐる。従て典型的の高分子物質である。ハリス(C. D. Harries)の研究によるとゴム炭化水素は



の繰返へされた結合によることが示され、スタウディング(H. Staudinger)一派の研究によると上記の基が2,000にも及ぶ長鎖狀の結合をなしてゐると、而して5個の炭素原子毎に1個の二重結合を有するのであつて、此處に水素、ハロゲン等が附加されると多くは弾性が失はれる。

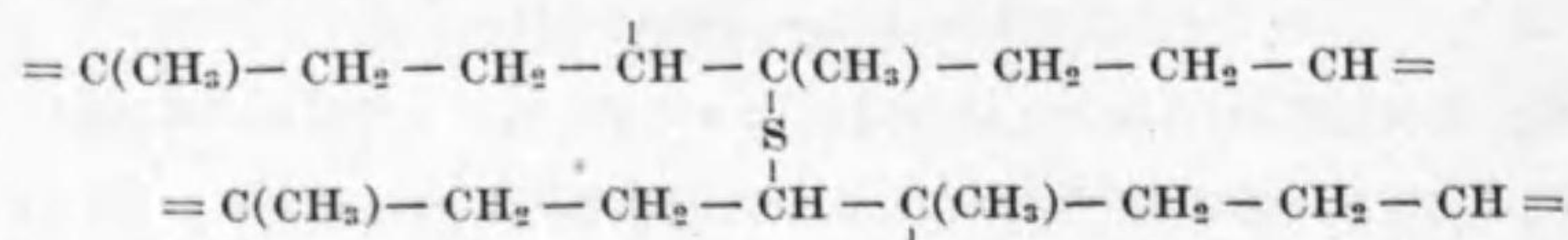
ゴムの最も重要な反應は加硫である。ゴムを硫黄と共に硫黄の融點以上に加熱すると粘着性を失ひ弾性を増し溶媒に溶け難くなる。グッドイヤー(Goodyear)のこの發見(1839年)によつて天然ゴムの工業的利用が可能となつた。與へる硫黄の量によつて夫々性質の異つたものが得られる。即ち4%以下の硫黄を以て加硫すれば軟質ゴムとなり、40%までの多量の硫黄を以てすれば硬質ゴムなるエポナイトとなる。更に加硫促進劑が1906年に發見されて加硫が容易となつた。

ゴムの重要な性質はロール及び捏和の可能なことで、これによつて可塑性を有する加工し易い状態となる。素煉(Mastication)の發見はハンコック(Hancock)によつて1820年になされた。

引張したゴムのX線的觀察は1925年になされ、斯る状態に於ては分子が規則正しい排列をなすことが分つた。更に其後の研究によつて一層引張の度を増すとX線圖に於ける干渉を急激に増加することが示された。この事實及び其他の性質からゴム分子は引張の方向に定方位を以て排列する長鎖狀分子であることが解る。例へば完全な等方性ゴムも引張すれば複屈折を示し、引張度が強くなればそれだけそれを増すのである。こゝに於て知られることはゴムの本體は長いイソプレンの鎖狀分子から成るが、熱的固有運動の爲にその長い分子はこぐらかつた状態を成し、外部から引張ることによつて初めてその状態が失はれて一定の方向に並ぶ。引張る力を緩めると再び舊のこぐらかつた状態に歸へる。



加硫の化学的機構に就ては多数の説があるが、未だ全く解決されたとは言へない。多くの説は次の如き両極端の説の間に介在するかの様である。(1) ゴムと硫黄の化学的結合と見る説、(2) 附加化合物を造ると言ふ説である。最も普通の説は次の如く硫黄がゴム分子間に橋渡しをなして結合すると見るものである。



斯の如く硫黄橋による網状組織を取ることによつてゴム分子の分子間運動は阻止せらる。この意味で加硫過程は物理學的考察の範囲で觀察されるのであり、加硫によつて弾性を増すのも斯る組織をとる結果であらう。

さて天然ゴムに就ての略説を終つたので次に合成ゴムに移る。現在造られてゐる

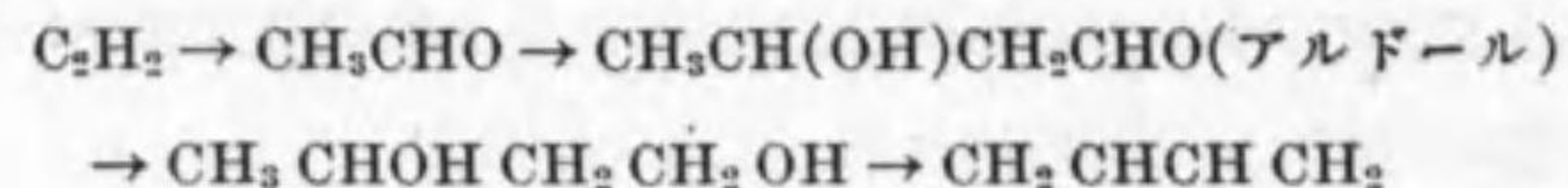
#### 合成ゴムを類別する時は

- 1) ブタジエン系合成ゴム
- 2) クロロプレン系合成ゴム
- 3) 多硫化物系合成ゴム

となる。

既に第一次歐洲大戰當時、獨逸ではゴムの代用品が造られた。それはメチルゴム H 及び W であつて、熱重合によつてディメチルブタジエン  $[\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2]$  より製造した。これは硬質加硫ゴムの代用品として利用されたが、これより造つた軟質ゴムに相當するものは弾性に乏しく、特に低温に於ては革の様になり易くまた非常に脆弱であつた。

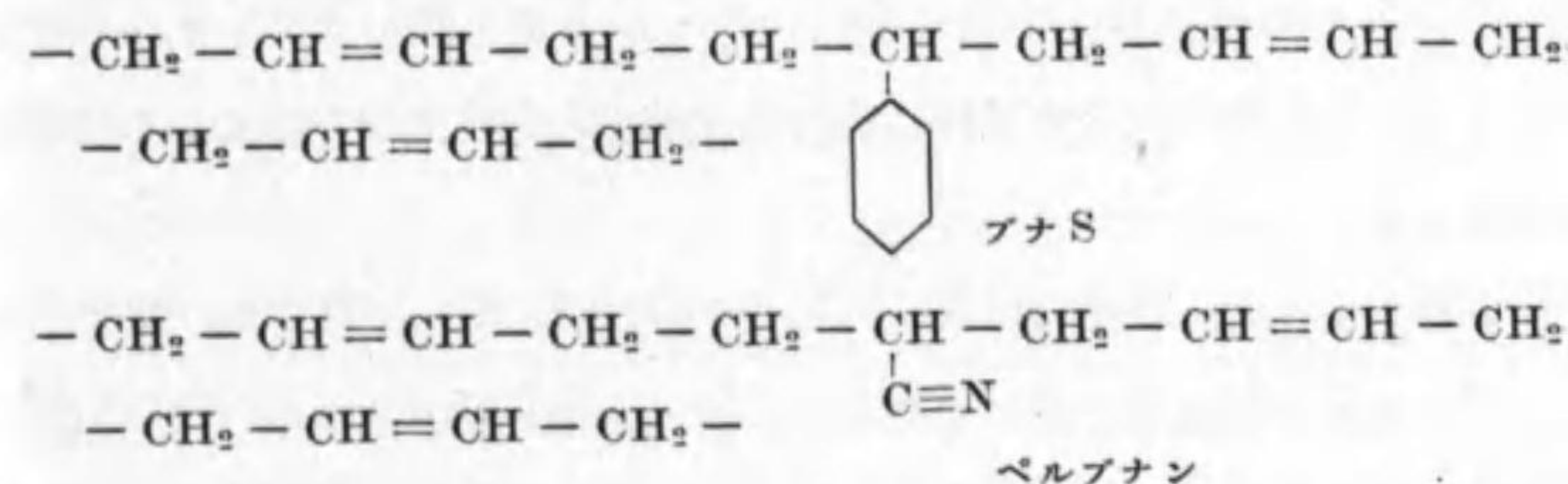
最近獨逸に現はれた I. G. 染料會社の合成ゴムは ブナ類 であつて、之はブタジエン  $(\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2)$  の重合體であつて、そのブタジエンは第3章に述べた様に アセチレンよりアルドールを造り、次に水素を 與へてブチレングリコールとなして水2分子の脱水によつて造られる。即ち



ブナ (Buna) の名稱はブタジエン (Butadien) をナトリウム (Natrium) を用ひ重合させて造つたので、その頭文字 Buna を取て名稱としたに外ならぬ。

ブナ 32, 85 及び 115 は斯る方法で造られたが、實際は僅に需要に應じたに過ぎなかつた。ブナ 32 は軟化剤として使用された。

特に重要なのは乳濁重合體 (Emulsionspolymerisate) のブナ S 及びブナ N 或はペルブナンである。これ等は夫々ブタジエンとステイロール及びアクリル酸ニトリルとの混合重合體である。この方法で初めて工業的價値ある合成物が得られた。次にブタジエンとステイロールとの混合重合體なるブナ S 及びブタジエンとアクリル酸ニトリルとの混合重合體なるペルブナン (ブナ N) を示す。



乳濁重合體とは次の如きものである。例へばブタジエンを石鹼水溶液と共に乳化させてブタジエンを分散質とし、乳化剤の溶液を分散媒とするエマルジョンを造る。これを重合させて合成ゴムラテックスなるサスペンションとしたものが即ち乳濁重合體である。その時の重合速度及び重合體の收率にはエマルジョンの分散度が影響することは明かにされてはゐるが、重合作用の機構に至ては不明である。有効な乳化剤としてはステアリン酸、オレイン酸、イソプロピルナフタリン・スルファ酸等のアルカリ鹽等が記録され、エマルジョンを安定化する爲の保護コロイドとしては膠、ゼラチン、アルブミンがあり、重合作用を調節させて欲する重合度のもので得んが爲の調節剤には、過酸化水素、過酸化物、過硼酸鹽、過硫酸鹽、オゾナイド等の酸化剤が利用される。尙緩衝物質を添加して重合の際一定なる水素イオン濃度を保たしめ、温度も正確に調節する。温度の調節は重合速度のみならず重合體の物理的性質にも影響する。

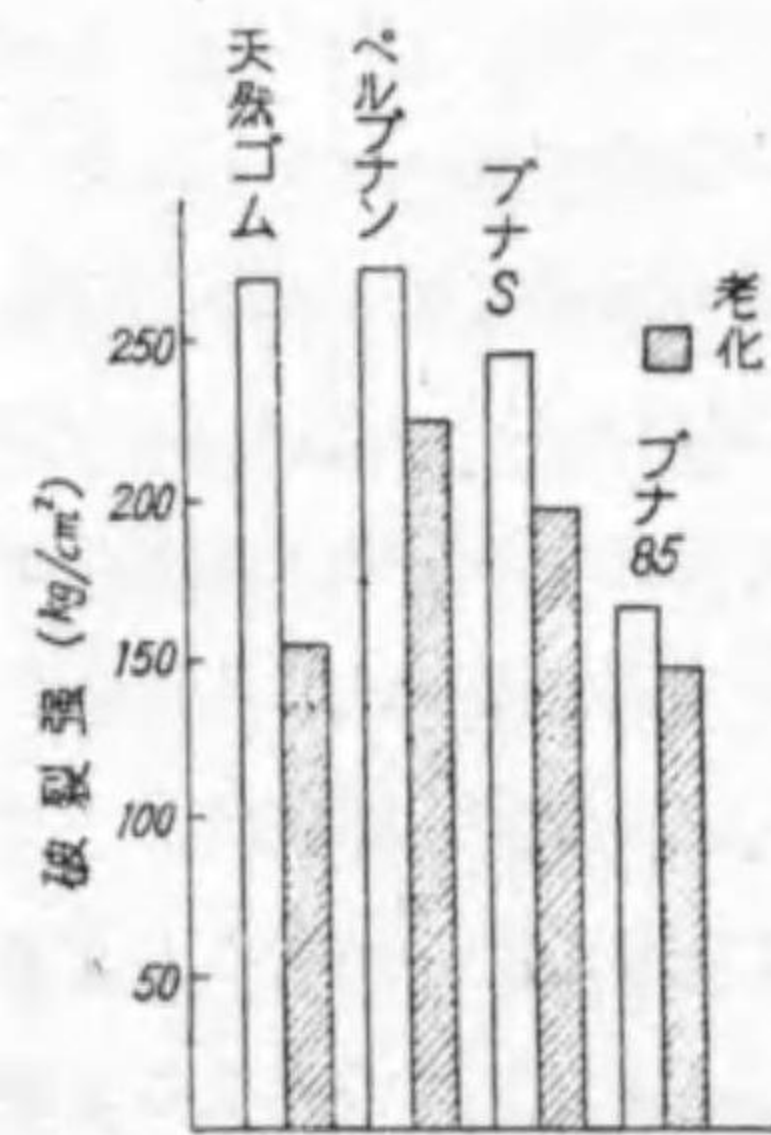


この方法によつて初めブタディエンのみのエマルジョンより重合物を得たのであるが、その性質が特に優秀と云はれぬ爲に其後混合重合の方法が採用されて、既記のブナ S 及びペルブナンが得られたのである。

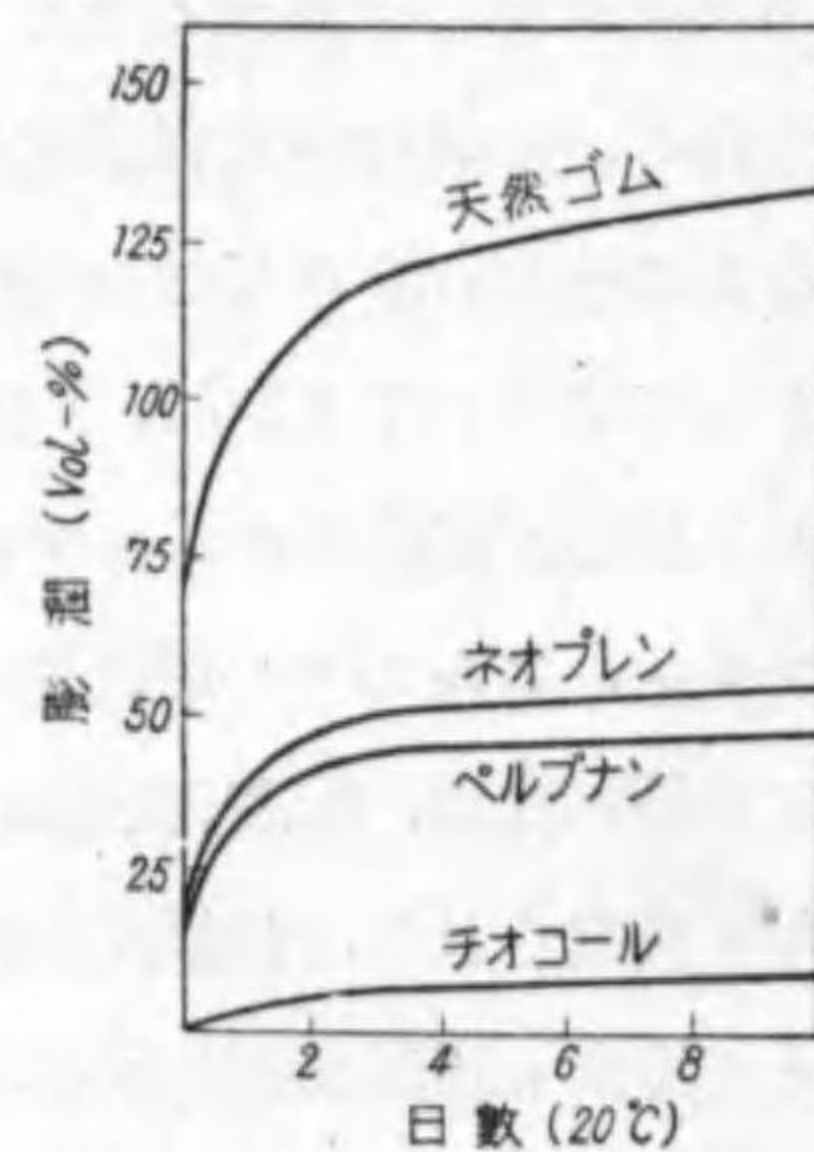
ブナ類は粉状或は帯状として使用され、ゴム工業の一般的方法によつて加工される。特に重要なことは未加硫の状態に於てはその性質が天然ゴムとは異なるが故に若干の作業轉換を必要とする。

ブナ類は素煉能が極めて小である。尤も一般に軟化剤の多量をを添加することによつて充分な可塑性を持たしめることは出来るが、機械的性質は損傷を受ける。良好なる素煉能を以て勝れてゐる重合體はブナ SS である。ブナ SS も亦ブタディエンとステイロールの混合重合體であるが、ブナ S と異なる點はステイロール含量の多い點である。このものは熱可塑性に富むが加硫物の弾性は小であるから用途範囲は限定される。

ブナの純粹なるもの、機械的性質は天然ゴム混合物に劣る。混合物、就中活性カーボン・ブラックの如きものを充填剤として加へた混合物になると、初めて機械的性質が改善せられて天然ゴムに匹敵するに至り、而も一部では天然ゴム以上のものが得られる。ブナの熱及び老化抵抗性は天然ゴムに勝つてゐる。第28圖にブナ及び天然ゴムの破裂強と70°Cの空氣中に4週間経過せしめた後の破裂強とを示す。



第28圖 老化と破裂強



第29圖 ベンゾール中の膨潤

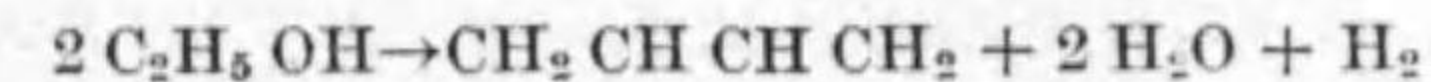
ブナ S は有機溶媒中に於て天然ゴム同様に膨潤する。然るにペルブナンは膨潤に對して著しく抵抗性がある。第29圖に20°Cのベンゾール中に保存せる場合の膨潤を容積の變化率にて示す。またペルブナンはブナ S 同様の高弾性を有するので耐油性の物體としての新用途がある。その外ペルブナンは熱によつて殆ど分解しない。ペルブナンに軟化剤を添加すると殆ど缺點なき加工を可能ならしめる。

ブナ S の電氣的性質は天然ゴムと同様であるが、ペルブナンは半導體であつて、後者にカーボン・ブラック及び黒鉛混合物を添加すると、比抵抗を10<sup>3</sup> オーム cm迄低下せしめることが出来る。斯る導體ゴムは特殊の用途には必要であらう。天然ゴムと異り誘電的性質は老化によつて劣悪となることはない。加硫物の水蒸氣透過能は電線被覆とする場合には可及的小なるを要するが、ブナ SS の該性質はブナ S、ペルブナン或は天然ゴムよりも優秀である。

更にブナ加硫物の特徴は天然ゴムよりも耐消耗性が大なる點である。殊にブナ S はその點に於て理想的であつて自動車のタイヤ、靴底等に用ひて耐久性がある。

I. G. 染料會社がブナの合成に成功した時1935年のナチス大會の席上に於てヒトラー總統は「獨逸は石炭と石灰からゴムを造ることが出来て持てる國となつた」と喜んで演説したと言ふことである。

曾てスターリンは「ロシアにはゴムだけがない」と言つて嘆息したと傳へられてゐるが、ロシアも亦合成ゴムの熱心な探究者であつた。1926年に1等100,000ルーブル、2等50,000ルーブルの懸賞金で全世界から合成ゴムの製造方法を募集したのであつた。締切期限は1928年の1月で、原料はソ聯産に限ること、値段は天然の生ゴムの過去5年間の平均價額より安いこと、性質は加硫ゴムより優秀であること、と言ふ三つの條件が附されてゐた。応募者は5名あつたと言ふが、孰れも當選の資格なしと認定された。只レベデフ教授のみ選外賞として25,000ルーブルとレーニン牌が與へられた。その方法は馬鈴薯を原料とし醱酵させてエチルアルコールを造り、熱分解させてブタディエンとし、之を重合させて合成ゴム SKB とするのである。その申アルコールよりブタディエンを造る次の反應

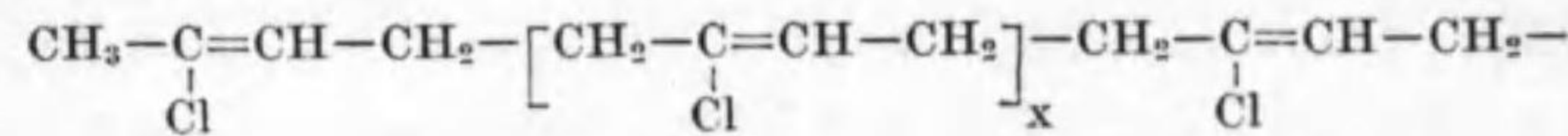




はアルコール蒸気を加熱せる脱水觸媒（酸化アルミニウム）及び脱水素觸媒（酸化亜鉛）に導いて行はしめるのであるが、この方法は圓滑には進行しないで、ブタディエンの外に一群の種々なる副生物を生ずる。因てブタディエンの重合前にそれ等の夾雜物は注意して除去しなければならない。

ブナは本邦に於ても試料を見るに困難はないが、ソ聯はその合成ゴム SKB の試料の1片をすら國外に持去ることを嚴禁してゐる爲に、SKB の性質が如何程優秀なりや明かでない。

さてブタディエン系合成ゴムに関する説明はこの程度に止め次にクロロブレン系合成ゴムに移る。これには**ネオプレン (Neopren)**がある。このものは1931年米國のデュボン社に於て合成を完了して市場に出したものである。ネオプレンも亦乳濁重合體であつて鹽化ブタディエン即ちクロロブレン ( $\text{CH}_2=\text{C}-\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) から出發製造される。この單量體 (Monomer) はアセチレンからヴィニールアセチレンを経て造られる。その製造はヴィニール・アセチレンが爆發性を有する爲に危険を伴ふ。尤もクロロブレンは重合が極めて迅速に行はれる長所があつて觸媒や加熱を必要としない。



ネオプレン

この重合體も高分子物質であつて側枝を殆ど持たない鎖狀化合物で引張すれば天然ゴムの如く X 線干涉を與へる。ネオプレンの比重は天然ゴムより大で凡そ 1.27 である。このものはラテックスとしても亦直接的にも用ひられるが、一般には回轉トロンメル中にて冷却して凝固せしめる。ゴム工業にて直接加工するネオプレン・ラテックスは 45% の乾燥物と 2.5% の乳化剤を含んでゐる。ネオプレンの加工に於ては不快臭を發散する。

ゴム工業の種々の用途に對して色々のネオプレンが造られてゐる。その中ネオプレン G と稱するものは素煉可能であつて洗滌ロールで水を注ぎつゝ處理すれば良好な可塑物となる。種々の有機鹽基例へばディ・オーソ・トリルグワニデンの

如きを加へると素煉が促進される。ネオプレン H は特に耐熱性がある。

ネオプレン及びその混合物は常温にて徐々に加硫状態になる。この弾性に變ずる變化は加工の際作業の妨害となる。時にロールの上でこの變化が起ることもある。種々の化學藥品を添加することによつてこの混合物は或る程度温度に敏感になる。より多く重合の進んだネオプレンに於ける加硫は自然に分子増大を招致するので、ネオプレン混合物は過度の加硫を行つてはならない。硫黄は加硫操作に必要でないが、然し少量に添加すると機械的性質を良好ならしめ、且強き後硬化を和げる利益がある。また硫黄を加へると加硫速度が増す。ネオプレンに對する配合剤はペルブ

第 26 表 ベルナブナンの配合割合と其の性質

	弾 性 質	革の硬さを有するもの
ベ ル ブ ナ ン	100	100
軟 化 剤	15~30	10~20
ス テ ア リ ン 酸	1.5	1.5
酸 化 亜 鉛	5~15	5~10
活 性 カ ー ボ ン ・ ブ ラ ッ ク	—	40~60
カ ー ボ ン ・ ブ ラ ッ ク (半 活 性)	20~40	—
硫 黄	1.5~2.0	2.0~2.5
強 度 (kg/cm <sup>2</sup> )	80~150	100~180
伸 度 (%)	600	200~300
硬 度	50~55	75~85
弾 性 (%)	50~55	30~35

第 27 表 ネオプレンの配合割合と其の性質

ネ オ ブ レ ン	100
煨 製 マ グ ネ シ ア	10
酸 化 亜 鉛	5
コ ロ ホ ニ ウ ム	5
強 度 (kg/cm <sup>2</sup> )	200
伸 度 (%)	1000
弾 性 (%)	50



ナンに於ける場合と異なるのであつて第26表及び第27表に兩者の配合處方と成生物の性質とを示す。但し第26表は143°Cに於て30分加硫せるものであり、第27表は141°Cにて30分加硫を行ひたるものである。

第26表の如くネオプレンの重要な添加剤は煅製マグネシア、酸化亜鉛及びコロホニウムである。軟化剤としては綿實油が好んで用ひられる。天然ゴム及びブナと異りネオプレンは活性化カーボン・ブラックによつて強化されない。

ネオプレン加硫物は礦物油、ベンチン及び類似物質に對して膨潤を起すことが少ない。従てタンクホース、パッキング等上記の油類に接觸する部分の製作的用途に適する。

次に多硫化物系の合成ゴムに就て略述する。既に1840年に多硫化アルカリと有機の二ハロゲン化物とは縮合可能なことが發見された。然しこの合成物ポリエチレン・テトラスルフィド  $[(C_2H_4S_4)_n]$  の利用は1936年のパトリック (Patrick) の研究によつて發展した。この製法は概して簡單であるが、成生物の均一なものは中々に得難い。縮合組成物を種々選擇することによつて性質を異にする物質が得られる。

獨逸ではチオコール A (Thiokol A)、ペルデュレン G, H, L 及び SP (Perduren G, H, L 及び SP) が造られて居り、それ等の比重は1~1.5である。例外はペルデュレン L で、これはペルブナンと多硫化物系合成物との混合物であり、従て比重は相應して小である。ペルデュレン SP はペルデュレン H の乳濁液であるからラテックス同様に加工が出来る。チオコールも乳濁液として得られる。

多硫化物系合成ゴムの加工は天然ゴムのそれとは多くの點で異つてゐる。不愉快な固有臭氣を有し加熱すれば著しく之を感じずるが故に混和、捏和、カレンダーリング等は可及的低温に於てしなければならぬ。この合成ゴムにテトラチウラム・ディスルフィド (Tetrathiuramidisulfid) の如き物質を加へると加工が容易になる。

チオコールの添加物配合例を示せば次の如くである。

第28表 チオコールの添加物配合割合

チオコール	100
天然ゴム	10
チウラム (Thiuram)	0.015
ディベンゾチアチル・ディスルフィド	0.03
亜鉛華	10
不活性カーボン・ブラック	25
ステアリン酸	0.05

加硫作用に對して硫黄は必要でないが屢々天然ゴムに對して必要量だけを添加する。ベンチンによつて膨潤を起すことがないのでベンチンで洗滌することも可能である。混合を容易にする爲に溶剤や擦り込み剤を用ふる。加硫操作は天然ゴム同様に施行する。加硫作用は酸化的縮合であつてその時水を遊離する。

多硫化物系合成ゴムの最も重要な性質は多くの有機性溶媒及び膨潤剤に對して著しく安定な點である。この系の合成ゴムの性質を第29表に示す。

第29表 多硫化物系合成ゴムの性質

	チオコール A	ペルデュレン G	ペルデュレン H	ペルデュレン L
比重	1.6	1.68	1.56	1.17

50%のカーボン・ブラックを添加せる混合物の到達し得べき最高値

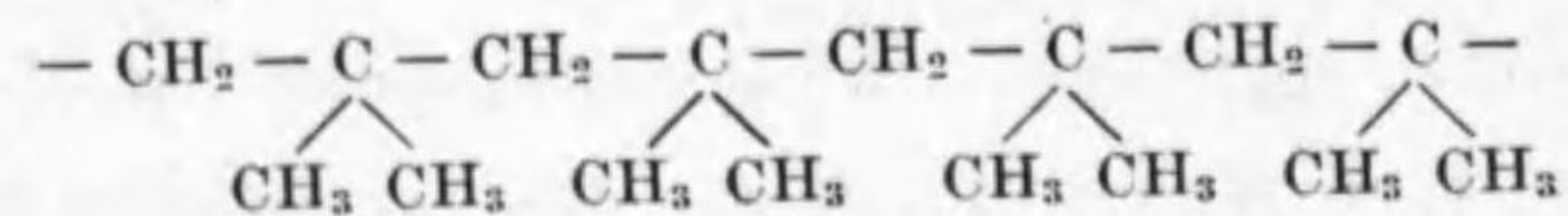
強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	50	50	70	100
伸度 (%)	200	200	350	400
硬度	85	85	80	80
弾性 (%)	25	25	35	35

膨潤性但し 20°C にて8週間放置せる場合の容積増加率 (%)

ベンチン中	0	0	~5	~5
ベンゼン中	~20	~25	~100	~100



以上既記分類の3系合成ゴムに就て略述したが、次に附言すべきは非加硫弾性體であつて、就中重要なものはポリイソ・ブチレンなるオツパノール(Oppanol), ヴィスタネックス(Vistanex)である。ポリイソ・ブチレンは次の如き鎖状分子をなしてゐる。



この物は觸媒の存在に於てイソブチレンの重合によつて得られる。獨逸の製品なるオツパノールは天然ゴムに克く類似し引張すればX線干涉を示す。市販品には種々あるが分子量は20,000~200,000の高分子物質である。この物は伸張持続性が大である。蓋しこの性質は分子の網状化が小なる爲であらう。變形の持続的である點は總ての非加硫弾性人造物の固有的性質である。非極性である爲にオツパノールは電氣的絶縁物として電纜の製造に重要である。その誘電率数は20°C及び85°Cに於て夫々2.3及び2.2である。

オツパノールのみならず、この系の類似物質の特徴は著しき耐腐蝕性を有する點で、就中オツパノールは酸素及びオゾンに對し、また酸並にアルカリ而も濃厚なものに對し極めて安定である。唯日光の存在の下に於ける酸素及び濃硝酸によつて若干胃されのみである。他の製品も孰れも一般に酸化作用に對し安定である。酸、アルカリ並に溶剤に對する安定性は個々の製品によつて異なるが、概して天然ゴムに比べると著しく優秀である。其他の長所は銅やマンガンの如き所謂ゴム毒に何等影響を受けぬ點である。因に天然ゴムは斯る物質と共存すれば酸化を起して劣化するの一般である。

要するに合成ゴムは本來天然ゴムの代用物を得んとして研究が行はれたのであるが、その成果は誠に美事なものがあり、既述の如く今日に於ては若干の性質は天然ゴムよりも優秀であつて適在適所的に用途を開拓しつつあることは注目に値する。總ての合成ゴムを通じて最も優れてゐるのはブナ系であらう。合成ゴムの産額は全く推定の範圍を出ないのであるが、ブナが年産35,000t, SKBが50,000t, ネオプレン6,000tと言はれる。

本邦に於ても合成ゴムは諸所に於て研究が行はれ、既に特許も得られてゐるが猶試験時代に屬し工業的生産には達してゐないやうである。

## 7. 人造石油

輕金屬、ゴムの如き航空機、軍艦等の材料となるものを考へると當然頭に浮ぶものは液體燃料である。液體燃料は日本の如く石油資源に乏しい國に於ては洵に重要な問題と云はなければならぬ。既にして石油資源に乏しいとすれば代用燃料を以てこれに充てなければならぬ。ガソリン代用としては色々な方法が考案され實用されてゐる。現在諸國に於てはベンゾール及びエチルアルコールが使はれてゐる。ベンゾールは石炭を乾溜して石炭ガス或は製鐵用コークスを造る場合に副産物として得られ、アルコールは澱粉を糖化し醱酵させて造るのが常法である。

ベンゾールがアセチレンから600°Cに於て容易に合成の出来ることは既に久しい前から知られてゐる。従て石灰とコークスから炭化カルシウムを造り、之からアセチレンを造つてベンゾールの原料とすることが出来る譯である。然しながらこの方法では炭化カルシウムを造るのに電力を要すること多く、自然生産費が高くなるから到底石炭の乾溜によつて得られるものとは競争が出来ない。従てこの工業を助成する爲には特別の保護をしなければならぬことは明らかである。

次に油頁岩(Oil shale)を乾溜すると石油類似の油が得られる。その油が頁岩油と稱するものである。撫順には世界最大の頁岩油工場がある。撫順炭礦に於て露天掘で石炭を採掘する場合に石炭層の間にある頁岩を取除かなければならないのであつて、この廢物に等しい頁岩を利用して頁岩油を得つゝある。頁岩の中には油の状態で含まれてゐる譯でなく、油となるべき母體があつて乾溜の際油に變ずるのである。頁岩から得られる粗油は約6%である。

頁岩は破碎機で碎き乾溜筒に送入し350~550°Cで乾溜し、發生せるガスを冷却し、凝縮する油を分離して粗油を造り、更にこれを蒸溜してガソリンを集める。副産物としては硫安、コークス、粗蠟等がある。粗蠟を精製すればパラフィン、ピッチ等が得られる。

液體燃料の製法として最も有望なるは石炭、褐炭及び天然ガスを原料とする方法



である。

石炭を原料とする製法は3種に分つことが出来る。即ち

- 1) 石炭直接液化法
- 2) 石炭間接液化法
- 3) 低温タール法

である、先づ石炭の直接液化法から概説する。

石炭は極めて複雑なもので果して如何なる化学的物質から成るや明かでないが、概括的な分析結果を示し併せて石油の分析結果に比較すれば第30表の如くである。

第30表 石炭及び石油の分析値

		褐 炭	石 炭	石 油
炭	素 (%)	67~71	84~91	85~88
水	素 (%)	5~6	5~6	12~15
酸	素 (%)	20~30	4~10	—
炭	素/水 素	12	16	6

この表から明瞭になることは石炭及び褐炭は石油に比べて酸素が多く水素に乏しいことである。石油中には酸素は全然ないが、褐炭には20%以上、石炭には4%以上存在する。反対に石炭及び褐炭中の水素は石油のその1/2以下である。因てこの簡単な分析表から容易に得られる結論としては石炭を石油に變ずる爲に絶対に必要なことは、石炭に水素を與へてその中の不飽和結合に水素添加を行ひ炭素/水素比を少ならしめると同時に、石炭中の酸素を水素と結合させて水として除去することである。然るに石炭に水素を觸れさせた處で水素添加は行はれるものではない。因て化学反應理論の常識から温度を上げて見る、高壓を適用して見る、觸媒を利用して見ると云ふことが考へられる譯である。觸媒を利用するとせば石炭が大きな塊であつては不可である。更に觸媒と石炭と水素とが緻密に接觸を保つことが必要であつて、その爲には媒劑の如きものを利用するが宜しからうと云ふことも考へられる。

この反應に就て得たベルギウス(F. Bergius)の特許も正に上述の推論を基礎として最も適當な條件を探り當てたものに外ならない。彼の特許は温度を300~500°C

と云ふ可なり廣い範圍を選んでゐる。蓋し之は原料炭が定まれば狭い温度範圍で充分であるが、原料炭が定まらなければ廣い温度範圍を指定して置くことが安全と考へたものであらう。撫順大山炭に就て研究が行はれた結果によれば400°C附近の反應温度が適當であると云ふ。

次に水素の反應壓はベルギウスの特許では100 atm以上と云ふことになつてゐるが、更に高壓を適用して少しも差支へないのであつて、事實獨逸ロイナの工場に於ては200 atm、英國のI. C. I. 會社の工場では207 atmを用ひてゐる。

觸媒としては活性の大なるもの程望ましいのであるが、工業的操業に於ては低廉なるものが要求されるのであるから活性の若干は犠牲とされる。好適な觸媒としては亞鉛、ニッケル及びコバルトの夫々の鹽化物及び酸化物、酸化銅並にモリブデン、タングステン及び錫の硫化物が擧げられる。

次に石炭は粉末とし之に媒劑としてタール或は液油の270°C以上の溜出油を和しペースト状のものとして反應せしめる。

原料炭としては炭素含有量85%以下のものが推奨され、若年炭程反應速度が大で、無煙炭は殆ど反應を起さず、褐炭及び瀝青炭の平均油化率は40~70%である。操業條件に依てガソリン、燈油、ディーゼル油、潤滑油等を造ることも出来るが全部ガソリンとなる様に操作するが一般で、1tのガソリンに對し3.5tの石炭を要する。ガソリンの主成分は芳香族炭化水素及びナフテン炭化水素である。

この方法は最初の發明者の名を取りベルギウス法とも云ふ。

第二の石炭間接液化法はフィツシャー法とも云ふ。之は水性ガスを原料とする。工業用水性ガスは石炭或はコークスを原料として造る。その組成は約40%のCO及び50%のH<sub>2</sub>から成るが石油合成用のガスとしてはCOとH<sub>2</sub>の比が1:2であることを要するが故に、水性ガス中のCOの約1/3を水蒸氣を吹込んでH<sub>2</sub>に變化せしめることが必要である。斯くして約30%のCOと60%のH<sub>2</sub>とより成る原料ガスとする。

このガスを常壓で200~300°Cに保つた觸媒中を通過せしめるとCOはH<sub>2</sub>によつて還元されて炭化水素から成る油が得られる。この方法に於て重要な因子は觸



媒で、觸媒としてはコバルトを主體とするものと、鐵を主體とするものとがあり、之に銅、トリウム、マンガン、マグネシウム、アルミニウム、アルカリ等を混合して使用する。

觸媒によりまた目的とする合成油により CO と H<sub>2</sub> の割合を變へ、反應溫度を調節し、また場合によつては多少加壓することもある。

CO と H<sub>2</sub> の比が 1:2 なるガスを原料とする場合の液状成生物の理論上の收量はガス 1 m<sup>3</sup> 當り 180 g であるが、實際は 70~110 g である。なほこの外に液状成生物 1 t に就て 1 m<sup>3</sup> 當り 3,500 kcal の發熱量を有するガス約 3,000 m<sup>3</sup> が得られる。

この合成法が經濟的に成立するや否やは、主として水性ガス及び原料ガスの生産費に懸つてゐる。

第三の低温タール法と云ふものは次の原理によるものである。石炭を瓦斯會社で實施しつゝあるが如き 1,000°C 或は 1,200°C で乾溜すると石炭ガス及びコークスの外に高温タールが得られる。このタール中に含まれてゐる炭化水素は芳香族系のものであつてベンゾール、ナフタリン、石炭酸の如きものである。然るに石炭を 600°C 以下で乾溜すると、ガスと半成コークスの外に低温タールが得られる。低温タールは上記の高温タールと成分を異にし、芳香族炭化水素少なく、フェノール類の酸性油分と石油類似の中性油分である。これを蒸溜するとガソリン及び重油が得られる。

この方法で 1 t の油を得るには 10 t の原料炭を必要とし、7 t の半成コークスが得られる。半成コークスは時にコーライトとも云ふ。本邦に於ては昭和 9 年以來低温乾溜工業に助成金が交付されてゐる。

さて石炭を原料とする液體燃料の製造に就て述べ終つたので、次には天然ガスより人造石油に就て一言する。天然ガスの主成分はメタンであつてメタンは炭化水素中化學的に最も安定な化合物であるが、之を 1,000°C 以上に熱すると分解する。分解物は主として炭素と水素であり、従て水素の工業的製造に利用せられる。然るに適當の溫度に於て極めて短時間に加熱する時は油が得られる。最も良い條件でメタン 1 m<sup>3</sup> より軽い油約 100 g、タール約 50 g が得られる。然し適用溫度は 1,000~

1,400°C を必要とする。而して得られる油は石油系の油と云ふよりも寧ろコールタール系のものである。この方法は未だ工業的に實現されてゐない。

人造石油の製造に於ては、可及的多量のガソリンを得ることに重點を置いてゐるが、副産する重油及び潤滑油も國防上重要な物質である。最近の戰闘艦、巡洋艦、驅逐艦共に時速 30 ノット前後の高速力を要求されるのであるから、軍艦内の限られた場所で多量の蒸氣を作らなければならず、それには重油燃焼のボイラーを用ふることによつて初めて可能となる。更に大洋作戦に於ては出来るだけ狭い空間に可及的多量の燃料を積載しなければならない。斯る條件は重油を用ひて初めて達せられる。また海洋上に於ける補給も容易である。

潤滑油の海陸の諸機械に必要なことは明かであるが、暖地に好適なるものが寒地に不適であり、寒地に適するものが熱帯地に適せざるものであるから、總ゆる場合を豫想して之が用意研究を怠つてはならない。

國防上石油資源の如何に重要であるかは管々しく論ずるまでもない。戰時に於て最も多量に石油を消費するものは戰艦、航空機、戦車であり、更に産業交通機關にも缺くことは出来ない。獨逸に於ては石炭、褐炭の水素添加法並に合成法による人造石油の供給量は恐らく最大年 300 萬 t に上ると言はれてゐる。

次に世界の石油資源を見るに第 31 表の如くである。

第 31 表 世界の石油資源 (単位 100 萬 t)

國	1936 年初頭の推定埋藏量	全世界埋藏量に対する割合	1935 年末までの採油量	今後の壽命
米 國	2,029	49.9%	2,410	15 年
露 國	551	13.5 "	471	22 "
世 界 計	4,066	100.0 "	3,757	18 "

之によれば世界全體としての石油の壽命は僅々 18 年で盡きる。即ち今後 18 年を経過すれば世界の天然石油の油田は枯渇して了ふと云ふことになる。然しながら今後新しい油田が発見され得ることもあらうし、また石油採油法も進歩することも考へられるから 18 年は聊か悲觀に過ぎる見方でないかと推察される。然し一步退いて考へるに如何程樂觀的に觀た處で 100 年、200 年の壽命があるかどうかは疑問



であつて、而も石油の必要性は將來も決して減少するものではないから、石炭を原料とする人造石油工業は將來益々發展するものと云はなければならない。

20世紀に於て勃興し素晴らしい發展を遂げたものは無機化学工業に於ける合成アンモニア工業、有機化学工業に於ける人絹工業であるが、將來の人造石油工業はそれ等と比肩し、或はそれ等よりも大きな工業になるのではないかと想像するのも強ち根據のないことではない。

### 8. 光學ガラス

高度国防國家を建設する爲には光學兵器の必要は正に絶對的である。光學ガラスはその量に於て石油の如く多きを要しないが、海陸の戦争にこれ無くしては到底勝利を齎すことは思ひも及ばぬ。曾て第一次歐洲大戰當時ジュットランド沖の英獨海戦に獨艦隊が勝利を得たのは、英艦に先じて獨艦が前者を發見した爲だと傳へられて居り、それは獨艦隊の使用した光學兵器が英艦隊のそれに優つてゐたからだといはれる。

國防に關係があり而も光學ガラスを必要とするものは測距儀、測高儀、砲隊鏡、望遠鏡、双眼鏡、潜望鏡、望遠並に航空寫眞機、六分儀、方向探知器、探照器等であつて、レンズ、プリズム、フィルター、平行平板、反射鏡等として用ひられ、それ等諸装置の最重要部をなしてゐる。

斯くして光學ガラスは鐵、石油と同様に時局的重要物資と化し、軍の精銳が之に依存することの洵に大なるものあることは申すまでもない。従てガラスの原料である珪石、ソーダ灰、硼酸、酸化鉛を初めガラスに特殊の性質を與へる原料や着色劑、耐火物等が重要物資であると云はなければならぬ。光學機械及び器具に於ては人工的に造られるガラスに生命があるが、その外天然物としての水晶、螢石、方解石、岩鹽等も缺くべからざるものである。然し天然物にして光學的使用に堪へ得るものがさ程豊富に存在するものではないから、天然に容易に得られぬとすれば結局人工的に上記の結晶を造らなければならない。然しながら水晶や螢石などの結晶を人工的に造ると云ふことは容易なことではないのであつて技術的に幾多の困難がある。最近岩鹽はどうか我國に於て造られるやうになつたと聞くが、それすら容易いこ

とではない。

ガラスの屈折率と分散率が化学組成に支配されることは周知の事柄であり、光學機械の設計上その二つの性質が重要な因子をなすことは明かである。曾て獨逸のシュット及びアッペの兩人が協力して、それ等二つの率と組成の關係を闡明すべく精進して光學ガラス製造に飛躍的な發展を齎したことは有名な話であるが、本邦に於ても特殊な屈折率と分散率を有する光學ガラスの研究並にその製造の實現を企圖することは甚だ急務であらう。

光學ガラスの成分として特別に加へなければならぬと云ふものは無く、他の一般のガラスと同様であるが、然しその成分の種類と量には嚴密な制限があつて、少量と雖も必ず加へなければならぬものゝある一方に於て微量と雖も存在の許されぬものがある。

光學ガラスの酸性成分としては珪酸 ( $\text{SiO}_2$ ) 及び硼酸 ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) が使はれる。但し珪酸のみを使用するのが普通である。アルカリ成分としてはソーダ ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) とカリ ( $\text{K}_2\text{O}$ ) とが單獨に或は併用される。其他の鹽基性成分としては酸化カルシウム、酸化鉛、酸化バリウム、酸化亜鉛の中その一つ或は二つ以上が併用される。其他の成分としては亞硫酸、酸化アルミニウム及び酸化マグネシウムがある。次に光學ガラスとして主要なもの 2, 3 の化学成分を第 32 表に掲げる。

第 32 表 光學ガラスの成分

ガラス番号	040	BK 7	F 2
珪酸 ( $\text{SiO}_2$ )	69.0	69.58	44.6
酸化鉛	—	—	46.6
硼酸 ( $\text{B}_2\text{O}_3$ )	2.5	9.91	—
カリ ( $\text{K}_2\text{O}$ )	16.0	8.36	8.0
ソーダ ( $\text{Na}_2\text{O}$ )	4.0	8.44	0.5
酸化バリウム	—	2.54	—
酸化アルミニウム	—	0.04	—
酸化鐵	—	0.01	—
酸化カルシウム	8.0	0.07	—
酸化マグネシウム	—	0.07	—
亞硫酸	0.4	0.09	0.3



これまでガラスの組成と光學的性質の間の關係に就ては色々の研究が行はれ、鉛とバリウムは太陽光線中のD線（屈折率の大小を比較する爲にD線が選ばれる）の屈折率を大ならしめる上に顯著な効果があり、之に反して無水硼酸の多いものは屈折率が小である。また鉛ガラスの物理的性質は鉛の量と共に變化し、その關係が圖表に表はされてゐるので、或る物理的恒數を持たしめる爲には鉛の量を幾何取るべきかと云ふことを知ることは容易である。

次に光學ガラスの條件としては、(1) 無色透明なること、(2) 泡のなきこと、(3) 筋の無きこと、(4) 歪のなきこと、(5) 火氣に侵されぬこと等である。最初の條件なる無色透明ならしめる爲には原料を精選しなければならない。その中一般的に問題となるのは鐵分であるが、これは原料を如何に精選しても絶対に之を無くすることは至難と云はなければならぬ。従てその含有量を出來るだけ少なくすることに總ゆる手段を盡して努力する。

何故に鐵分を嫌ふかと云ふに鐵分の存在はガラスに青綠色を與へる故にレンズとした時視野を暗くするからである。その外に紫外線の透過を弱からしめる。寫眞機用レンズとする時寫度を大ならしめる爲には是非共鐵分の少なきものでなければならない。

光學ガラスは窓ガラス又は壘の如く多量生産を行ふべきものに非ざるが故に製法も自ら異らざるを得ない。これを造るには先づ豫め計算せる諸成分を配合して熔融するのであるが、原料には上記の如く精選せるものを用ひ、原料の熔融にも細心の注意を要する。熔融用の坩堝は充分の注意の下に作つたものを用ひ、之を入れる爐の天井の珪石煉瓦が熔けて滴つてガラスの中に入らぬ様にするとは言ふまでもないが、燃料となるガスも充分精製しガラスに悪影響を與へぬやうに留意する。坩堝の内容物が熔け泡がなくなり清澄になつた時に内容物なる素地を均質にする爲に攪拌を行ふ。かくして坩堝を窯から取出し坩堝より少しく大きい特別の冷却室に移し温度を調節して7日位を費して冷却する。冷却速度を調節して坩堝もガラス素地も割れるやうに工夫する。而も素地の割れ方は常に一定でなければならぬ。固より餘り細かく割れしめてはならない。因てその大きな塊を取りハンマーで割り適度の大き

のブロックとし、肉眼及び擴大鏡による検査をなし、歪みなき良質ブロックのみを粘土製の四角な成形器に入れ、成形窯で徐々に400~450°Cに熱しガラスを軟化成形せしめる。次で電氣爐に入れて嚴密なる温度調節の下に素地の大小により1週間乃至數週間を費して徐冷し、型から取出し光學的検査を行ふ。検査に合格せるもののみを製品とし、之から目的とするレンズ、プリズム等を製る。

### 9. 爆薬と化学兵器

戦争の直接目的は何處にあるかと云ふと、敵軍を潰滅させ、敵の武器を破壊し、戦闘力を消滅せしめるにある。その爲には爆弾、彈丸、魚雷等を發射するのであつて、之等に必要なものは火薬、炸薬及び起爆薬である。その中炸薬とは爆弾や魚雷の中に充填する爆發薬であつて、ピクリン酸、ニトロトルオール、ニトログリセリン、綿火薬等之に屬する。次に起爆薬とは彈丸や魚雷が目的物へ衝突した時炸薬の爆發を起さしめるもので雷汞が用ひられる。

以上舉げた爆發物の殆ど全部が硝酸化合物であるから、それ等の製造には硝酸がなければならない。硝酸を化合せしめる爲には必ず硫酸を必要とする。因て爆薬製造には硝酸及び硫酸の製造工業の確立が先決問題である。

次に硝酸を化合させる対象物は何かと云ふと、無煙火薬の場合には綿であり、ピクリン酸の場合には石炭酸であり、ニトロトルオールの場合にはトルオールである。又ニトログリセリンの場合にはグリセリンである。その中石炭酸はベンゾールから製造し、ベンゾールは石炭の乾餾によつて造るので、製鐵用コークスや石炭ガス事業を盛にする必要がある。トルオールも亦ベンゾール同様に石炭の乾餾によつて得られる。グリセリンは脂肪を分解して造るのであるから、油脂工業も亦是非とも發展させなければならない。

次に第二の攻撃用武器としては**化学兵器**がある。毒物を戦争に利用することは決して今日に始まつたことではないが、併し非常に大規模に之を利用したのは1915年4月22日の夕刻、イーブルの戦であつて、その時獨軍が順風を利用してカナダ軍に鹽素ガスを送つたのに始まる。その時の毒ガスの被害者は15,000人と云はれてゐる。尤も第一次歐洲大戰に於て毒ガスを最初に使用したのはドイツ軍でなくて、佛



蘭西軍であつたが、それは極めて小規模であつたのと、佛蘭西が戦勝國であつた關係上、毒ガスと云へば直ちに獨逸を聯想せしめる様になつた。

併せてその化学兵器は何を云ふかと云ふと、戦場で人畜に傷害を與へる爲に使用する化学的物質を總稱するのである。普通には火薬や爆薬はこの中に入れてゐない。化学兵器の主なるものは毒ガス、發煙劑、燒夷劑及び火煙劑等であるが、併し一般には毒ガス即ち化学兵器と云ふ様に使用されてゐる。毒ガスは戦場に於て人畜に毒作用を與へる爲に使用するものであるから、必ずしもガス體であらねばならぬ理由はないが、最初に大規模に使用されたものが鹽素の如きガス體であつた爲に、戦場で使用する毒物を總て一般に毒ガスと言ふ様になつた。毒ガスの使用は極めて非人道的であると云はれてゐる。併し化学兵器以外の兵器に果して人道的なものが有るかどうかは疑問だと云はなければならぬ。統計的に見ると、第一次歐洲大戰に於ては、國によつて違ふが、100人の毒ガス中毒患者の中死亡した最低が2人、最高が4人である。處が毒ガス以外の兵器によつて傷いた者の中死亡者の割合を見ると、最低26人、最高42人となつてゐる。つまり毒ガスに因る死亡者より、毒ガス以外の兵器に因る死亡者の方が比較にならぬ程多い。斯る觀察に従ふと、毒ガスは寧ろ一般的に戰鬥力を減殺するに有効な武器と言ふことが出来る。

毒ガスの代表的なものをその生理作用から分類すると次の如く分れる。

- 1) 窒息劑 呼吸器の傷害を起し呼吸を困難ならしめるもの
- 2) 催涙劑 特に目の粘膜を強く刺戟し催涙せしめるもの
- 3) クシヤミ劑 特に咽喉鼻腔の粘膜を強く刺戟し、クシヤミ、嘔吐、頭痛及び眩暈を起さしめるもの
- 4) 糜爛劑(發疱劑) 皮膚に發疱糜爛を起して組織を破壊すると共に、その蒸氣を吸入する時は呼吸傷害を與へるもの
- 5) 中毒劑 血液に對し破壊作用を呈し又神経系統を胃すもの。

然し之等の作用に判然たる區別が有る譯でなく催涙劑にして同時に呼吸傷害を與へたり、クシヤミ劑にして同時に糜爛作用を有するものが少なくない。

次に生理作用も一時性のものと持久性のものとがあり、更に速効性のものと遅効

性のものがある。なほ毒ガスは敵に與へる實害の外に精神的混亂を起さしめる點に相當大なる効果があることを記憶しなければならない。

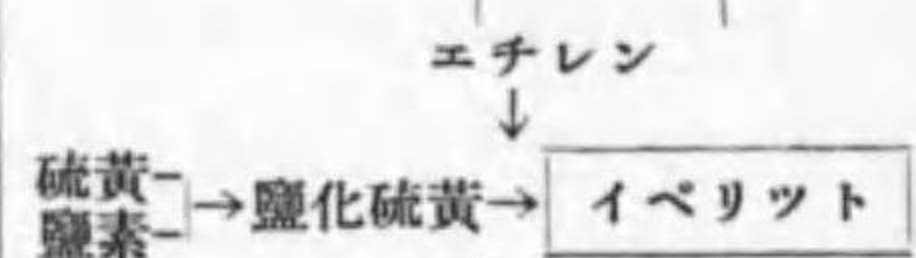
第一次歐洲大戰に於て毒ガスとして研究されたものは300種に及ぶが、實際使用されたものは數十種であり、最後迄有効なものとして用ひられたのは十數種に過ぎない。第33表に毒ガスとして著名なものゝ性質を示す。

第33表 化学兵器の種類とその性質

窒息劑	フォスゲン (氣)	$\text{COCl}_2$	即効性	一時性	急激に肺を胃し肺に血液の凝結を來し又は水泡を生じ血圧高まり、呼吸困難となり、顔面蒼白となり寒冷を覺え窒息する。染料の原料。
	ジフォスゲン (液)	$\text{ClCOOCCl}_2$	"	"	毒性は本化合物の特性か或はフォスゲンに分解する爲か不明、症状フォスゲンに同じ。
	クロルアセト フェノン (結晶)	$\text{ClCH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$	"	"	毒性一時的にして害を残さず。因て化学戦の演習用、又ガス拳銃として群集の退散、暴徒の鎮壓、盜賊の逮捕に用ひる。
催涙劑	クロルピクリン (液)	$\text{CCl}_3\text{NO}_2$	"	"	此化合物は曾て三共にてコクソール、保土ヶ谷曹達のホドソール、三池染料所の三井クロルピクリンとして販賣されたが、今は3社協定して日本農薬會社よりコミホ・クロルピクリンとして販賣、害蟲驅除、船舶、家屋の燻蒸消毒、土壤の殺菌、果實倉庫の消毒に用ひる。染料の製造。
	臭化ベンヂル (液)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$	"	"	傷害効力小、演習用化学兵器、警察用催涙劑として用ふ。殺蟲力大なる故燻蒸劑として用ふ。



催涙剤	ブロムベンヂル・シアニド (液)	$C_6H_5CHBrCN$	"	"	催涙性優秀であるが、製造困難な爲に第一次歐洲大戦には遂に用ひるに至らなかつた。
クシヤミ剤	ヂフェニル・アルシンクロリド (結晶)	$(C_6H_5)_2AsCl$	"	"	
	ヂフェニル・アルシン・シアニド (結晶)	$(C_6H_5)_2AsCN$	"	"	
	アダムサイト (結晶)	$NH(C_6H_4)_2AsCl$	遅効性	持久性	木材防腐、殺虫性ありと云ふ。船底塗料とすれば牡蠣の附着を防止すと云ふも未だ實用されない。
毒備剤	イペリット (液)	$(C_2H_4Cl)_2S$	"	"	芥子に似た臭を有する故にマスタード・ガスとも云ふ。皮膚に附着しても2時間位は痛くも痒くもない。徐々に炎症を起し、水疱を生じ時に化膿して大火傷を生じた様な症状となり、療り難い潰瘍となる。吸入すると呼吸器、消化器を冒す。之には馬最も弱く、猿最も強い。數日乃至十數日間効力あり。故に極めて危険。毒ガスの王者。エチレン誘導體は染料、醫藥、殺虫剤、溶媒となる。
	ルイサイト (液)	$ClCH:CHAsCl_2$	即効性	"	皮膚に附着すると疼痛を覚え水疱を生じ皮膚細胞を死せしむ。長くこの蒸氣にさらされると咽喉及び胸に激痛を覚える。イペリットと異なる點は皮膚を通過して血液に入り全身に砒素の中毒症を起す。刺戟性の悪臭を有する爲に早く看破される。此點毒ガスとしてイペリットに及ばず。



中毒剤	青酸 (液)	HCN	"	"	呼吸器及び胃に作用し中毒は痙攣身震を起し胃の運動神経を麻痺し呼吸、心臓の働を停止し数秒にして死す。船舶、家屋、柑橘の消毒、殺虫に用ふ。
-----	--------	-----	---	---	---

表で分る様に毒ガスの大部分は鹽素化合物で、その外は砒素、シアン化合物である。因て鹽素を造る工業即ち食鹽の電解工業の發達に俟たなければならない。毒ガスは平時需要がないから一朝有事の際に何時でも之が製造を盛んに行ひ得る様に之に關する工業を發達させて置く必要がある。鹽素以外の原料は染料工業に深い關係のあるものがあり、且その製造は染料工業に類似してゐる點が少なくないから平時染料工業を盛んならしめ、之が製造に當り得る優秀な化学技術者を養成して置かなければならない。

斯く一方に攻撃用武器が新らしく現はれると之を防護する技術に進歩があるのは當然である。夫れで毒ガスの毒性を中和する化学藥品もあるが、最も重要なものは毒ガスを吸収して了ふ活性炭素であつて、活性炭素の製造は第一次歐洲戦争以後急に擡頭した化学工業である。防毒マスクは活性炭素に他の補助吸収剤を配して作つたものに他ならない。

毒ガスの製造には鹽素が必要であると云つたが、鹽素原料は食鹽であり、同時に食鹽は生理的に缺くべからざる食料である。故に食鹽の供給にも萬全の策を講じなければならぬ。

日本人1人の食鹽の1日の所要量は10~15gであつて、歐米人の1~8gに比して遙に多い。その理由は食物の關係であつて、日本人は茶食を主とするからである。一般に野菜にはカリウム鹽が多くナトリウム鹽が少ない。茶食をする者には、身體にカリウム鹽が蓄積して有害な作用を起すのでカリウム鹽をナトリウム鹽で置換へる爲に食鹽が自然に要求される。