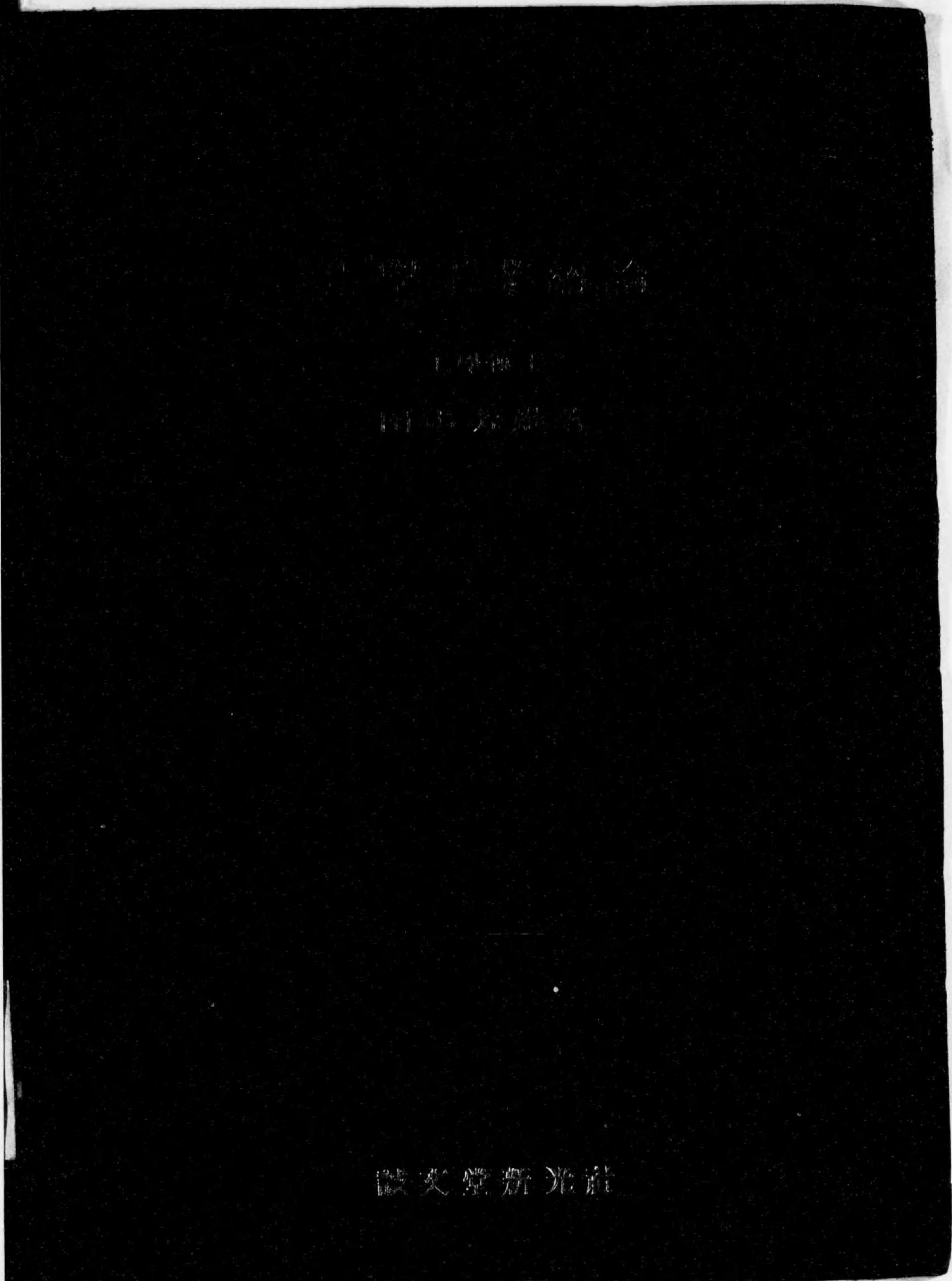




始



鼓吹堂新光社



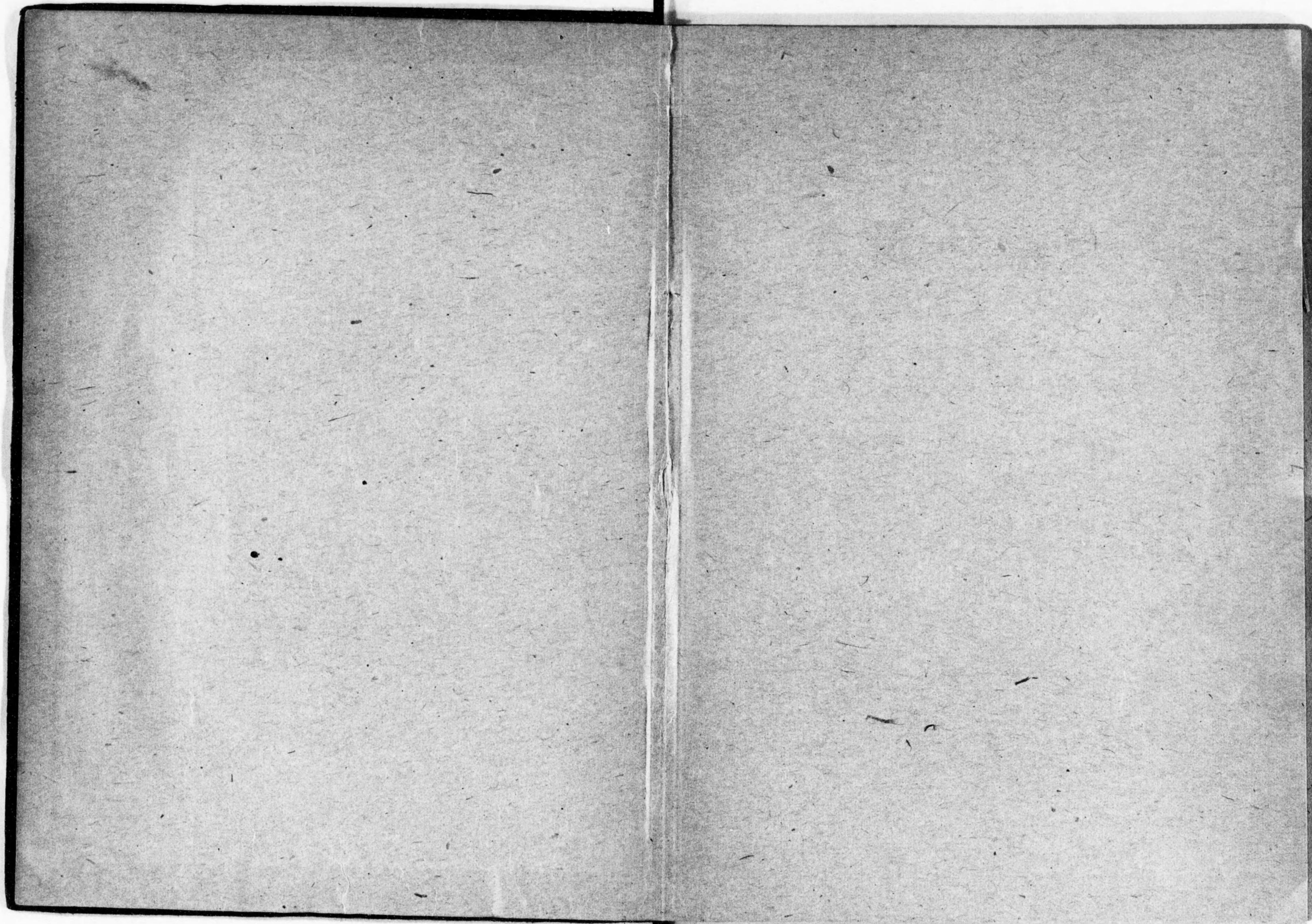
化學工業總論

工學博士

田中芳雄著

誠文堂新光社







# 化學工業總論

工學博士

田中芳雄

東京

誠文堂新光社

發行



a570  
3

~~370~~  
~~3~~



5633

## まえがき

終戦後における平和日本の再建の途には、極めて多くの苦難がよこたわつている。されどそれ等を踏みこえてこそ初めて再建の目的が達せられる。今や主として四つの島から成る狭い国土は、天然資源に恵まれていない。しかもそれには8,000萬に近い國民が充満している。國內の農業のみに依つてこの多數の國民を養うことは最早や不可能である。従つて國民を飢餓から救う途は貿易の振興による外はない。而して貿易の振興は、許された基準に於て工業を振興するより外に途はない。即ち平和日本の再建は工業の振興に俟たなければならぬ。

化學工業は、天然資源を人類の生活に對し、一層適當なものとし、價值ある物資に化成し、或は天然の資源、または天然には存在しない物資さえも合成、または人造する工業である。従つて化學工業は、それ自體が貿易に必要な見返り物資を直接に生産する工業である。更に他の工業に對して原材料を供給し、または密接な關係を有するがために、間接に見返り物資の生産に重大な役割を持つものである。そればかりでなく、化學工業は民需品の大半を生産する工業である。従つて化學工業は、平和日本の再建に於て、その先驅をなすものといわなければならない。それにもかゝらず、化學工業の重要性は勿論、それに関する正しい認識さえも未だ一般には知られるところが少いことは誠に遺憾である。

本書は化學工業の基本概念を總括して論述したものである。即ち



人類の發達と資源の科學的利用との關係より説き始め、現代文化及び他の産業に對する化學工業の關係に及び、更に化學工業の範圍、内容、構成、及び原料に就て説き、また代用品の意義とこれが新興化學工業の發達に重要な關連性を有することを示し、進んで化學工場建設に必要な要素に就て、一々多數の實例を擧げて概要を記述した。本書に依て化學工業の一般を知得すれば、更らに進で専門書につき専門知識を得るに必ずしも困難ではないと信ずる。

民間貿易は昨年八月十五日已に再開された。平和日本の再建に當り、その先驅となるべき化學工業は非常に有望であることは申すまでもない。その健實な進展に對して本書が幾分でも寄與するところがあれば幸である。なお記述の不備や誤謬もあはば垂教を希う次第である。

昭和 23 年 (1948 年 2 月 15 日)

### 著者記す

### 添えがき

1. 本書は化學工業の基本概念を總括的に略述したものである。即ち太古に於ける天然資源の利用による人類の發達から説き始め、近代における資源の化學的利用、及び化學的合成の進歩を述べ、更に化學工業の範圍が人類日常の文化生活、すべての他の産業に亘つて廣汎で、且密接の關係にあること、化學工業に使用される原料、化學反應、工業操作、及び機械器具、並にその材料を説き、工業用水、工場廢水、工場位置等に及んでいる。更に輸入原料及び乏しい國內資源の高度利用の重要性に鑑み、代用品及び廢物利用に關して特に記述した。而してこれらの記述には、それぞれ多くの實例を示し初學者にも理解に便ならしむべく努めた。

2. 現代に於ける化學工業の種類は極めて多數であり、それらが互に關連しているものである。従つて或る一つの化學工業にたずさわる専門技術者、研究者、また事業家は、他の化學工業の一般概念を知る必要が増して來た。Everything of something を知るとともに、Something of everything を理解する必要がある。

3. 化學工業に従事している専門技術者でも、しばしば、原料、機械裝置、用水、廢水、その他工場建設の要素に關して考慮を逸する場合を見受ることがある。本書はかかる場合に注意をひく手がかりをも示した。

4. 化學工業以外のいろいろの産業に従事する人々も、それらの産業が化學工業と密接な關係を持つものであるから、化學工業の基本概念を一通り知る必要があると思う。本書はこれ等の人々にも参考になると思う。

5. 本書を學校の教科書とする場合には、教官に於て、本書の記載事項、及び多數にあけた例示を適當に省略し、または必要に應じては、その中の例のいずれかに就て更に説明を加えられんことを望む。



6. 本書は成るべく常用漢字を使用し、新假名使いによることに努めた。但し術語に関しては、未だ決定を見ないから、従來の慣用に従つたものが多い。動植物の名稱は、成るべく片假名で表わすことにしたが、それが反て理解に困難と考えられる場合には、従來の慣用漢字を使用した。かゝる不統一は將來改訂する機会があると思うが、現在は過渡期であるから、成るべく讀者に了解し易いことを本旨とするため、敢て不統一に甘じた次第である。

7. 本書に於ける度量衡としては、主としてメートル制を採用したが、他制で示した場合もある。外國の單位名は次の例の如き略字を使用した。

g (グラム)	m (メートル)
mg (ミリグラム)	dm (デシメートル)
kg (キログラム)	cm (センチメートル)
lb (ポンド)	mm (ミリメートル)
t (トン)	ft (フート)
l (リットル)	in (インチ)
hl (ヘクトリットル)	Cal (キロカロリー)
cc (立方センチメートル)	V (ヴォルト)
m <sup>3</sup> (立方メートル)	A (アンペア)
cm <sup>2</sup> (平方センチメートル)	W (ワット)
gal (ガロン)	°C (攝氏度)
% (パーセント, 百分率)	°F (華氏度)

## 化學工業總論

### 目 次

	頁
第 1 編 天然資源の利用と人類の發達 .....	1
第 1 章 人類の優越 .....	1
1 人類祖先の優越 .....	1
2 太古に於ける天然物利用の進歩 .....	2
3 近代に於ける物質文明の創造 .....	4
第 2 章 天然資源の化學的利用 .....	6
1 總 説 .....	6
2 木材の利用 .....	7
3 油脂の利用 .....	8
4 石炭の利用 .....	9
5 天然ガス及び石油の利用 .....	9
6 その他の天然物の利用 .....	10
第 3 章 合成と人造 .....	11
1 天然資源の缺乏と分布の不均等 .....	11
2 天然物の合成と人造 .....	11
3 合成アンモニアと合成硝酸 .....	13
4 合成染料 .....	14
5 合成香料 .....	15
6 人造纖維及び合成纖維 .....	17
7 その他の合成物と人造物 .....	18
第 2 編 化學工業の意義及び範圍 .....	21
	1



目次

第1章 化学工業の意義 ..... 21

第2章 化学工業の範囲 ..... 24

1 總説 ..... 24

2 衣食住と化学工業 ..... 24

(1) 衣と化学工業 ..... 25

(2) 食と化学工業 ..... 25

(3) 住と化学工業 ..... 27

3 文化の向上と化学工業 ..... 29

4 国防と化学工業 ..... 30

5 他の工業及び産業と化学工業 ..... 30

(1) 化学工業と機械工業 ..... 31

(2) 化学工業と電気工業 ..... 33

(3) 化学工業と造船工業 ..... 34

(4) 化学工業と建築 ..... 34

(5) 化学工業と土木 ..... 34

(6) 化学工業と農業 ..... 35

第3編 代用品 ..... 37

第1章 總説 ..... 37

第2章 代用品の出現とその盛衰 ..... 38

第3章 我國近年の代用品 ..... 42

1 總説 ..... 42

2 牛革代用品 ..... 44

3 金属代用材料 ..... 44

4 石棉代用品 ..... 47

5 纖維代用品 ..... 47

6 合成ゴム及びゴム代用品 ..... 49

7 飲食物 ..... 49

8 燃料及び潤滑油 ..... 50

9 その他の代用品 ..... 52

第4編 化学工業の分類 ..... 54

1 無機化学工業と有機化学工業 ..... 54

2 化学工業の種類と製品 ..... 54

第5編 化学工業原料 ..... 59

第1章 化学工業原料の重要條件 ..... 59

1 總説 ..... 59

2 原料の品質 ..... 60

3 原料の生産量 ..... 61

4 原料の價格 ..... 62

第2章 動物界よりの化学工業原料 ..... 64

1 總説 ..... 64

2 無機化学工業の原料 ..... 65

3 有機化学工業の原料 ..... 67

第3章 植物界よりの化学工業原料 ..... 68

1 總説 ..... 68

2 植物油脂原料 ..... 68

3 芳香油原料 ..... 69

4 ゴム原料 ..... 70

5 纖維素原料 ..... 71

6 澱粉原料 ..... 71

7 製糖原料 ..... 72



8	樹脂原料	73
9	タンニン原料	74
10	コルク原料	75
11	漆の原料	75
12	醸造原料	76
13	その他の植物原料	76
<b>第4章</b>	<b>動物界よりの化学工業原料</b>	<b>76</b>
1	總説	76
2	動物油脂原料	77
3	皮革原料	77
4	膠及びゼラチン原料	78
5	その他の動物原料	79
<b>第5章</b>	<b>廢物の利用</b>	<b>79</b>
<b>第6章</b>	<b>化学工業原料としての水と空氣</b>	<b>82</b>
1	化学工業原料としての水	82
2	化学工業原料としての空氣	83
<b>第6編</b>	<b>化学工業に於ける單位化学反應</b>	<b>85</b>
<b>第1章</b>	<b>總説</b>	<b>85</b>
<b>第2章</b>	<b>單位化学反應</b>	<b>87</b>
1	中和反應	87
2	酸化反應	89
3	還元及び水素添加反應	90
4	脱水素反應	93
5	硝化反應	93
6	ジアゾ化反應	94
7	ハロゲン化反應	95

8	スルフォン化反應	98
9	アンモニア作用によるアミン化反應	101
10	アルキル化反應	102
(1)	アルキル化劑	103
(2)	アルキル化反應の條件	103
(3)	工業上のアルキル化反應	104
11	エステル化反應	107
(1)	無機酸とアルコール類とのエステル	107
(2)	有機酸とアルコール類とのエステル	109
12	加水分解反應	112
(1)	加水分解劑	113
(2)	加水分解の溫度及び時間	113
(3)	加水分解劑の濃度	114
(4)	工業上の加水分解反應	114
13	フリーデル・クラフツ反應	119
14	重合反應及び縮合反應	121
(1)	重合する化合物	122
(2)	重合の條件	123
(3)	工業上の重合反應	126
15	接觸反應	140
(1)	總説	140
(2)	觸媒の種類	141
(3)	單位化学反應に於ける觸媒	142
(4)	觸媒の壽命	143
(5)	觸媒の使用方法	145
(6)	化学工業上の接觸反應	145



16	酵素による接觸反應	146
17	電氣化學的反應	147
	(1) 總説	147
	(2) 電解	148
	(3) 工業上の電氣化學的反應	149
18	他の單位化學反應	161
第3章	單位化學反應の連結	162
第4章	化學反應の終結	165
第7編	化學工業に於ける單位操作及び機械器具	167
第1章	總説	167
第2章	單位操作の概説	168
	1 單位操作の種類	168
	2 粉碎	169
	(1) 總説	169
	(2) 粉碎の理論	170
	(3) 粉碎機の種類	170
	3 攪拌及び捏和	171
	(1) 總説	171
	(2) 攪拌装置	171
	(3) 捏和	172
	4 煮沸及び蒸煮	173
	(1) 總説	173
	(2) 煮沸法及び装置	173
	(3) 蒸煮法及び装置	174
	5 乾溜	174
	(1) 總説	174

	(2) 乾溜法及び装置	175
6	冷却	177
	(1) 總説	177
	(2) 固体の冷却	177
	(3) 液体及び氣體の冷却	178
	(4) 熱交換器	179
	(5) 凝縮器	179
	(6) 冷凍	180
7	濾過	181
	(1) 總説	181
	(2) 濾過法	182
	(3) 濾過装置	183
	(4) 液体と液体との混合物その他の處理	184
8	壓搾	185
	(1) 總説	185
	(2) 壓搾操作と壓搾機	185
9	壓縮	188
	(1) 總説	188
	(2) 氣體の壓縮	189
10	蒸發	191
	(1) 總説	191
	(2) 蒸發の熱源	192
	(3) 發生蒸氣の除去	192
	(4) 水蒸氣による蒸發	193
	(5) その他の蒸發法	194
11	蒸溜	194



(1) 總説	194
(2) 蒸溜装置	196
(3) 共沸混合物の蒸溜	196
(4) 分子蒸溜	197
12 乾燥	197
(1) 總説	197
(2) 乾燥の理論	198
(3) 乾燥法及び装置	198
13 抽出	200
(1) 總説	200
(2) 抽出の理論	201
(3) 抽出法及び装置	202
14 他の単位操作	206
第3章 化学反応と工業操作相互の連結	206
第4章 化学工業機械装置の選擇	208
1 總説	208
2 機械装置の選擇條件	209
第8編 機械装置材料及び他の工場材料	216
第1章 總説	216
第2章 金属材料の耐蝕性	217
1 總説	217
2 鐵鋼類	218
3 銅	219
4 アルミニウム	219
5 鉛	219
6 ニッケル	219

7 亜鉛	219
8 錫	219
9 タンタル	220
10 モネルメタル	220
11 ニクロム	220
12 ニッケル・モリブデン合金	220
13 黄銅	220
14 青銅	220
第3章 非金属各材料の耐蝕性	220
1 總説	220
2 石材	221
3 陶磁器	221
4 耐酸煉瓦	221
5 耐火煉瓦	221
6 耐酸セメント	221
7 セメント	222
8 ガラス	222
9 珪瑯	222
10 石綿	223
11 炭素	223
第4章 有機材料の耐蝕性	223
1 總説	223
2 木材	223
3 ゴム	223
4 合成樹脂	225
5 纖維類	225



6 アスファルト	225
第5章 材料の防蝕法	226
第9編 工業用水及び工場廃水	228
第1章 総説	228
第2章 自然界の水	229
1 総説	229
2 雨水	229
3 地下水	229
4 河水	231
5 湖水	232
6 海水	233
第3章 飲料水	234
1 総説	234
2 飲料水の標準	234
3 水の清浄法	236
4 飲料水の殺菌	239
第4章 工業用水	241
1 総説	241
2 汽罐用水	242
(1) 総説	242
(2) 汽罐用水の清浄法	243
(3) 硬水の軟化法	244
(4) 清罐剤	246
3 醸造用水	247
4 製紙用水	248

5 澱粉製造用水	248
6 製糖用水	248
7 染色用水	248
8 製革及び製膠用水	249
9 人造絹絲及び寫真フィルム工業用水	249
10 窯業用水, 觸媒製造用水, その他	249
第5章 工場廃水	250
1 総説	250
2 工場廃水の一般処理法	251
(1) 物理的清浄法	251
(2) 化學的清浄法	251
(3) 生物的清浄法	252
3 工場廃水の性質処理法及び利用法	252
(1) 毛織工場の廃水	252
(2) 染織工場の廃水	253
(3) 染料工場の廃水	253
(4) 石鹼工場の廃水	254
(5) 製革工場の廃水	254
(6) 醸造工場の廃水	255
(7) 澱粉工場の廃水	255
(8) パルプ及び製紙工場の廃水	256
9) 無機化學工場の廃水	257
第10編 化學工場の位置	259
1 総説	259
2 原料供給と工場位置	260
3 製品の市場と工場位置	264



4 燃料, 電力と工場位置 .....	265
5 工場廢物と工場位置 .....	266
6 勞力と工場位置 .....	266
7 運搬と工場位置 .....	267
8 氣温と工場位置 .....	269
9 他の工業との關係 .....	269

## 化學工業總論

### 第1編 天然資源の利用と人類の發達

近代に於ける化學工業の進歩發達は、眞に驚異に値するものがある。今から50萬年乃至數萬年の前の猿人乃至眞人類の時代に於ても、已に天然の石から種々な石器を造つて使用したのである。このような天然資源の簡単な利用ですら、他の巨大強力な生物を征服し、終に今日の如き人類の繁榮を來たすに到つたのである。然るに人類民族間の競争は相次いで起り、その尖端は戦争ばかりでなく、平和に於ても激化するに到つた。平和の競争、それは産業である。嘗ては人類以外の生物に對して人類が優越するに到つたところの天然資源の巧みな利用は、今や人類民族間の競争に於ても示されている。而してそれは結局人類の生活を豊かにするに役立つたのである。かくして天然資源の加工利用は、機械的方面に於て益々進歩したばかりでなく、天然資源の性質及び成分までも變化させるところの化學的方面、即ち化學工業に於て一層の驚異的發達を見るに到つた。今や天然のあらゆる資源は、土や水や空氣までも、それからそれへと化學的に加工され應用され、さらに天然物の人造と合成までにも及んでいる。かくして一層價值あるいろいろの物資を完成し、以て限りない人類の要求と慾望との満足に向つて進んでいる。化學工業の進歩發達は、實に國民生活の安定を來し、幸福を増すものである。

本篇に於ては先ず化學工業の進歩發達の大略を述べる。

#### 第1章 人類の優越

##### 1. 人類祖先の優越

天然資源を加工し利用したことは、今から50萬年前の類人動物、即ち猿人



に依て燧石、またはその他の石から手斧及びその他の石器が造られたことから推定される。而してこの猿人が出現したまでにさえ、吾等の地球にはすでに數千萬年以上の時代が過ぎていた。その永い間に幾多の生物は、自然淘汰や個性變化を受けて出沒したであろう。しかし猿人の出現に到つて他の巨大な、そして一層力強い他の生物さえもが猿人に依て従服されるに到つたことは、かかる廣漠たる太古に於てさえ、すでに天然資源の巧みな加工利用が、生物優勝の因をなすものであることを示すのである。

永い氷河時代が過ぎて世は漸く植物が繁茂し、従て動物も益々繁榮するに到つたところの所謂後期古石器時代が來た。而かもなおそれが今から2~3萬年前で、眞の人類も、この時代に漸く現われ、以て益々獨創的な發明經驗を蓄積し天然資源の加工利用に進んだ。石器木器を改良して山や野に鳥獸を狩り、その肉を食ひ、獸皮をまとい、骨、牙、羽毛を利用した。更に河や海に魚介を漁り、それにも食を求めた。また穴に棲んで雨露を凌ぎ、相協力して敵を防いだ。また人類間の鬭争も行われた。それから新石器時代に移り外境は更に次第に變化し、人類の生活様式もまた次第に變化した。石器の形は進歩し、石器は研磨された。また木器の利用も増し、土器の使用が始まり、益々他の動物を制御した。かくして次に家畜の飼養が始まり、また家畜の糞のために土地を耕作し、更にムギやキビを栽培して人類の食糧までも收穫するに到り、以て獸肉魚介の不足を補充した。茲に農耕は開始されたのである。また住宅を建てて棲み布を織つて身に纏ひ、或はまた墳墓をも造つた。このことは實に今から千年乃至1萬年前のことである。即ちかくる太古に於てさえ人類はすでに天然物の自然のままの生産と利用とのみでは満足し難きを知り、その増産を圖るに到つたのである。

## 2. 太古に於ける天然物利用の進歩

時代は次第に過ぎて更に優越な人類の出現により、天然の金や琥珀が使用され、次に天然の銅が発見され、次には銅鑛から銅が化學的に製出された。また或る不用意の操作から偶然にも銅と錫との合金、即ち青銅が作られ、また圖ら

ずも銅と亜鉛との合金、即ち眞鍮が発見された。かくしてここに青銅時代が出現した。それは實に西曆紀元前2,000年前である。天然の有色土が太古から顔料として使用されたことは明かであるが、銅鑛から青色顔料を初めて人工的に製造したのはこの時代である。

他の類例を更に擧げるまでもない。文明はすでにこの時代に發達していた。太古史は吾人にこれ等の時代に於て已に交易が行われていたことを示す。然らば商品の生産が工業の態をなしていたこともまた想像するに難くない。

鑛石から金屬を熔かし出す鍊金術を知つた人類は、あらゆる鑛石を炭火で吹いて見たであろう。かくして終に鐵を発見するに到つたことは不思議ではない。それから次第に金屬や合金の應用は盛んとなり、石器が金屬器で置き換えられた。従つて武器にも革命が來たことは當然である。今日一般に行われる蒸溜という操作も、すでに鍊金術時代に知られていた。而して眼に見えない揮發性の成分を人間の靈魂の如く物質の主要成分として考えスピリットと稱した。今日酒精(アルコール)を酒のスピリットと稱するが如きその例である。一方にはまた侵略鬭争が行われ、民族の興廢や移住が行われたことも想像に難くはない。かくして過ぎた幾千年の金屬時代が現代につゞき、なお將來に向つて時代は永久に流れて行くのである。

かくの如く太古に於ける凡ての動物は、初めはみな一樣に天然に生産する物資を、たゞ自然の状態のままに消費した。そして永い間、自然の現象を單なる感覺として認識していた。しかし人類は他の動物と異り、やがてこれ等の現象の間に關連性、或は共通性のあることを理解した。種々なる現象の異同、關連、因果の綜合的知識が科學の起源である。人類はこの科學の基礎の上に天然資源の加工利用の途を拓いた。人類が他の生物を壓倒し統制し、優越せる種族として残り、文明の黎明に進んだことは、實に斯の如き科學に立脚した天然資源の利用に對する高度の智能を有することに基くものであり、更に人類が共存共榮の社會組織を完成するに必要な社會人としての素質を涵養したことに依るも



のと考えなければならない。これ等は他の動物に見る能わざるところのものである。

### 3. 近代に於ける物質文明の創造

時代は流れて終に第19世紀に入つた。第19世紀は實に人類の科學的創造力が應用されたところの物質文明が、飛躍的に發展した時代である。

先ず機械的方面に於て顯著な成果が挙げられ、第18世紀のワットの蒸汽機關が運輸機關としての機關車に應用され、以て陸上交通に一大革命を來したことは申す迄もない。海に於ても第19世紀の初めに蒸汽船が現われ、その中葉に於て大西洋に浮べる汽船の噸數は、帆船のそれを凌駕した。次で電信、電話の驚く可き發明が來た。

製鐵工業の盛大につれて、各種成分の鐵が自由自在に生産され、また鐵塊が自由自在に種々な形態に細工され、各種精巧な、または偉大なる機械が發明された。また鐵筋コンクリート造の高層建築の完成をも見るに到つた。鐵のみではない。ニッケル又はアルミニウムが新たに發見され、また従來の各種の金屬や合金が益々發達し、精確なる金屬組織學の基礎の上に進歩した。

第19世紀の末期に於て電燈及び電車の發明となり、更に進んで電力の代りにガソリンの爆發エネルギーを利用する自動車及び航空機の發明となり、第20世紀に入りて益々驚異的の發達を見るに到つた。

化學的應用の發明發見も、またそれらの進歩發達も第19世紀に入り一大飛躍をなした。第18世紀の初頭に於て鉛室式硫酸製造が始まり、またルブラン式によるソーダ工業が起つた。石炭ガスや酒精の工業的生產もこの時代から行われた。またその末期に於て水壓機の發明があり、第19世紀に入りアッキュムレーターの發明となりて搾油工業の革新を促した。第19世紀の前半に於けるゴムの硫化及びエボナイトの發見は、ゴム工業の革命を來し、またこの世紀の當初に於ける抄紙機、ロジンサイズの發明から、その中葉に及んで各種木材パルプの發明となり、次でセルロイド、人造絹絲の發明を見るに到つた。人造

染料、人造香料、火藥、石灰窒素、アルミニウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、硼素、稀有金屬又は元素、カーバイド等の發見、製造及び發達など誠に百花繚亂の趣で、悉くこれ第19世紀のことである。これらは、現代の第20世紀に入り益々進展の域に躍進している。

第20世紀は19世紀に於ける科學及び工業の發展的繼續であるばかりでなく、更に驚異的の進展と創造とを見つゝある。航空機、自動車の偉大なる發達、高周波電氣の利用、電子超顯微鏡の發明の如き、或は化學的方面に於ける空中窒素からアンモニアの合成、ガス入電球の發明、原子狀水素焰の應用、魚油の不飽和成分の研究と、これに水素を添加することに依て無臭の脂肪、即ち硬化油とする工業の確立、或は人造絹絲、合成纖維、合成ゴム、合成樟腦、合成樹脂、等の如き有機合成化學工業の創立乃至發展の如き、或はアドレナリン、ビタミン、ホルモン等の發見とそれ等の合成、カフェイン、新強心藥ピタカンファー等の創製、更にカビ及び細菌の代謝物質で抗菌作用を有する物質が純粹に取り出され、それがズルファミド剤よりも遙かに強力なることが判明された。それはペニシリン、ストレプトマイシン等であり、化學療法に對する偉大な貢獻が示された。或は石炭を液化し、または水素と一酸化炭素とから石油やメタノールを合成し、或は木材から糖類が生産された。殊に2回に亘る世界大戰は、天然資源の驚くべき消耗を餘儀なくされたと同時に、天然資源の利用には劃期的のものがあつた。航空機及び自動車の驚くべき發達は、内燃機燃料の研究を促進し、ついに幾多の高オクタン價燃料の研究を促進し、ついに幾多の高オクタン價燃料の工業的生產を見るに到つた。アンチノック劑として四エチル鉛の應用の如き、ロケット推進劑として過酸化水素の利用、その他電波兵器の發達の如きも特筆すべき事柄である。或は高周波電氣の應用は、罐詰工業に於ける罐の錫鍍金、厚いベニヤ板の生産、合成樹脂の大型可塑物の製造、タイヤの迅速硫化、種々な物質の迅速乾燥など、高周波熱の應用はとどまるところを知らない。終に原子力の放出を應用した原子爆彈は、初めて1945年8月



6日広島市に炸裂し、次で9日長崎を粉碎し、以て大平洋戦争を終結せしめる主因をなすに到つた。この驚くべき原子力の利用は、今後人類の福利に利用せらるべき可能性を有するものとして期待されている。

かくして1世紀前後の近代に於ては、それまでの永い幾世紀の時代にくらべて、くらべものにならないほどの物質文明の大飛躍を遂げたのである。而して現代の物質文明が、このような躍進的に發達したことは、天然物の利用を科學の基礎の上に築いたからである。機械力が人力に代り、また科學が進歩することは、それ等の上に築かれて行くところの文化や産業に著しい影響を持ち、重大な改變を教えることは申すまでもない。殊に化學工業は後段に記述する如く、人生に最も密接に、且最も廣汎に關與するものであるから、その進歩發達が、すべての工業全般の上にも、その他の社會文化の上にも、極めて重大な關係を持つべきことは當然である。而してそれは人類の幸福を招來するものである。

## 第2章 天然資源の化學的利用

### 1. 總 說

以上に述べたように古代の人類は、天然資源の巧みな加工利用に依て他の生物を制御した。而して人類が地方地方に増殖するに従い異なる民族として夫々各地に發展し、それに従い天然資源の直接消費は益々増加し、その加工利用もまた益々發達した。ここに於てか天然資源の生産が一般的に不足するに到つたことは申す迄もなく、またその自然の生産が各地方に均等に分配されていないことの不公平を見るに到つた。ここに於てか人類は、自然力に依て天然資源の増産し得るものは極力これを増産させ、且人力に依てそれを助長した。或は自然力をからないで人工的に合成し、または其の代用物を人造するに到つた。人工的に合成し、または人造した物質は、獨り天然物、またはその代用物のみで

はない。天然物よりの加工品にも及び、更に天然物又は天然物よりの加工品に見る可らざる物質にまでも及んだ。かくして天然資源の生産缺乏や、またはその自然界に於ける生産の不均等は著しく緩和されたのである。今次に天然資源の利用に關し、二三の事項に就て更に説明することにする。

### 2. 木材の利用

太古の時代に於て木材は、その儘にそれを無雜作に組み立て、簡単な住家としたところの材料であり、または簡単な農具やその他の木具の材料たるに過ぎなかつた。現代にいたるまで木材はなお重要な建築材料であり、また百般器物の材料となつている。併し現代に於ける木材の利用方面は決して以上に止らない。木材は機械的方法に依て磨り碎かれ、また化學的方法により蒸解され、以てパルプが製造され、それから紙が抄造される。現在の紙の大半は斯くして得られる木パルプから構成されている。或は更に化學的に製せられた木パルプから化學的方法に依り硝酸纖維素が製せられ、それからセルロイドが造られ、その加工に依て寫眞フィルムが出來、また極めて容易に天然の象牙、鼈甲、珊瑚、瑪瑙等の模造品が造られる。そればかりではなく自然界には存在しない美しい模様角質物までも生産され、以て人類の限りなき欲望を充しつつある。更に硝酸纖維素を原料として鏡の様に美しい塗面を興える塗料たる所謂ラッカーが出來、また天然革に優れる擬革が出來る。而して更に近年の驚異は、木パルプから化學的方法によりヴィスコースが製造され、それを薄く廣く延ばしてセロファンが造られ、細く長く引いて人造絹絲が造られたことである。セロファンは透明な包紙として賞用され、人造絹絲はその性質が天然絹絲に肉迫し、その産額は天然絹絲を凌駕し更に底止する所を知らない勢である。更に今やヴィスコースから人造羊毛や人造綿までも生産されるに到つた。かくの如く住の材料たる木材は、今や衣の重要な資源となつたのである。而して將來は、更に進んでそれから食の資源になることも考えられている。何となれば木材からアルコールを製造することはすでに實際に行われ、また木材から糖類の製造が工業



的に行い得るからである。更にこの木材糖に空中窒素の固定に依て得られる硫安を加えて培養液とし、酵母を増殖し、以て食用蛋白、及びその他の食料を供給することが出来るからである。

木材の利用は決して以上にとどまらない。それを乾溜して木炭とし、或は活性炭（脱色剤、毒ガス吸着剤などに使用する）とし、カシワの材又は皮からタンニンを製し、鋸屑から酢酸を製し、マツ材の乾溜により木炭のほかに、テレピン油やバイントールなどを製することが出来る。マツの根を乾溜して得られる松根油からも同様な製品が得られ、また松根油は漁網染料、香料、殺蟲剤、浮遊選鉱剤、塗料などの原料にもなる。

天然物たる木材は、その木材の種類に依て加工利用の方面は限りなく広い。以上は木材を例に採りその化學的方法に依る利用の數例を示したに過ぎない。

### 3. 油脂の利用

太古の民族が、一日の勞苦を慰すべく獸肉を火に炙る夕べ、肉から滴る脂肪を集めたであらう。焦けつくような熱帯の日の光りに、ヤシの實から融け出るヤシ油を土人は注目したであらう。かくして古くから知られた脂肪や脂肪油は、太古に於て食用油として用い、または保存剤として他物に塗布したに過ぎなかつた。今やこれ等の脂肪や脂肪油は、限りなき用途に向けられている。食用としての發達は申すまでもなく、油脂の夫々の性質に従つて、或は石鹼となり、ペイント、ワニス、印刷インキとなり、或はゴム代用品やリノリウムや油布、油紙となり、若くは潤滑油として利用されている。或は更に加水分解して脂肪酸とグリセリンとなし、前者は石鹼、蠟燭、紡毛油に加工し、後者は優しき化粧品原料ともなり、恐ろしきダイナマイトの原料ともなる。また鼻もちのならぬ惡臭の魚油は、これに水素を化合させて雪白無臭の脂肪とし、高價な牛脂と同じ用途に供せられる。或はタラやサメなどの肝油をビタミン剤として使用し、またはビタミンAを分離する。脂肪や脂肪油の加工利用も決して以上

B

のみに止るものではない。而かもその加工利用の殆ど凡てが化學的である。脂肪及び脂肪油は、食用として人類の保健上に重要であるばかりでなく、工業上にも缺く可らざる資源である。

### 4. 石炭の利用

石炭は相當に古くから知られた天然資源である。而してそれは古くから燃料として直接使用され、今日なお燃料の大宗をなすものである。而してその大部分は今も昔のように直接に燃料として使用されているが、近代に於ては石炭を以て單なる固體燃料としてのみ見ることなく、これを化學工業の原料として考え、またかくの如く取り扱われるに到つた。即ち石炭を乾溜して石炭ガス及びコークス、または半成コークス（コーライト）を製造し、これを燃料として使用する。また乾溜の際に副産物として硫酸アンモニウム（硫安）や石炭タールを回収し、その石炭タールからベンゾール、ナフタリン、アンスラセン等を分別し、それ等から更に各種の中間物を経て無数の染料、醫藥、香料、寫眞藥、火藥、溶劑等を製造するに到つた。絢爛目を眩する染織の色彩は、實に石炭を資源とする人造染料で染めたものである。

更に石炭は水素やメタノールやカーバイトの製造資源となり、或は水素を石炭に化合させる方法、即ち水素添加法に依て石炭の液化を行い、以て石油の如き液體燃料、或は潤滑油を人造するに到つた。

かくして固體燃料の大宗をなすところの石炭は、今や化學工業原料としてもその大宗をなすべき時代に進展していることは注目に値するものである。

### 5. 天然ガス及び石油の利用

古くは聖火として禮拜され、近くは越後地方で七不思議の一とされていた天然ガスも、今やそれから航空機や自動車の運行に必要缺く可らざるどころのガソリンを採收し、その残りのガスからは、ガス黒と稱する炭素粉末を製造し、このガス黒は印刷インキや墨の製造に供し、又はゴム製品の補強剤として缺くべからざるものとなつた。天然ガスの利用はただにそれのみに止らない。各種



の溶剤や、冷凍劑の製造にまで進み、なお今後にも多數の研究問題を殘している。

古代に於て木乃伊（みいら）の防腐劑として使用された石油が工業的に生産され加工されるようになったのは第19世紀以後のことである。今やそれから航空機や自動車の原動力たるガソリンを製し、船舶の燃料重油、或は機械の運轉を圓滑ならしめるための潤滑油を供給し、その他燈油、輕油、パラフィン、ワセリン、石油アスファルト、ミネラルラバー、合成ゴム、溶剤、その他各種の製品に加工し、その數は300種を超えるという。以て石油が産業並に文化生活に如何に重要であるかが判る。

#### 6. 其他の天然物の利用

紀元前千年から一萬年前迄の間の何れの世よりか、人類は醱酵現象を知り、蜂蜜又は葡萄等を醱酵させ、以てアルコール性飲料を製した。近代に於てもアルコールは酪酐性飲料の主要成分であるが、今やアルコールを安價なる糖蜜やサツマイモなどから製造し、これを主原料として合成酒を製造し、或は自動車燃料、又はその他の燃料として使用し、以て石油の不足を補い或は工業的にエステルに變化させて各種の果實香料を隨時隨處に人造し、或は塗料工業、火藥工業、セルロイド工業、その他各種の化學工業に於て主要なる原料たるに到つた。

かくの如く自然物の加工は化學に依て益々深刻に、且精細に行われ、そこに測らざる新物質の生産を見るに到つた。今や化學は自然界の何物をも採りて以て嶄新有利な製品となさずには措かない。

「はにわ」の調製に使用された粘土は、進んで煉瓦、瓦、セメント、タイル等の建築材料や陶磁器製造の原料となり、地球上に有り餘るほどに存在する水や空氣までもが今や化學の力に依てそれらの成分、即ち水よりの水素と空氣中の窒素とからそれらを直接に化合させてアンモニアが合成され、更にアンモニアが酸化されて硝酸となり、またアンモニアを硫酸に吸収させて硫酸として肥

料界の革命をもたらした。そのみではない。アンモニアと炭酸ガスとから尿素の合成となり、更に尿素から尿素樹脂を合成し、或は將來蛋白質の合成にまでも及ぼんとしている。また空氣中の酸素は醫療用又は工業用の各方面に利用され、或は水素やアセチレンを酸素で燃やして高温の火焰を作り、その火焰の高熱を利用して鐵を切斷し又は熔接する。また空氣中に微量に存在するアルゴンは、所謂ガス入電球の中のガスとして利用され、空氣中のネオンはネオン電球に利用されて都會の夜の街を彩る。

かくの如き類例を更にここに列擧する餘裕はないが、要するに天然物の加工利用は、化學の力に依て、益々その途を拓き、その精を究めて行く。かくして天然物の一層有利な利用は、人類の福利を益々増進し文化の向上を更に助長する。而してかくの如き天然物の有利な加工利用を受持つ最も主要な産業は實に化學工業である。

### 第3章 合成と人造

#### 1. 天然資源の缺乏と分布の不均等

太古に於ける遊牧民族は、天然資源を逐うて漂浪した。而して農耕民族は幸いにも豊富なる資源の肥沃な地を求めて定着した。これらの時代に於ては、天然資源の供給は相當に豊富であつたと考えられるが、而かもなお各民族の鬭争絶え間なかりしことを考えると各種異なる天然資源の分布は夫々不均等であることを憶わせられる。

#### 2. 天然物の合成と人造

近代に到り各國民族は夫々各の國土に定着した。而かも人口は益々増殖した。ここに於てか天然資源の缺乏となり、また各の國土に於ける資源の分布不均等の利害を著しく感ずるに到つた。例えば天然の石油は、その大半を米國に産し、また天然のチリ硝石の全部はチリ國に産し、天然樟腦は殆ど臺灣に産する、かくの如き天然資源の缺乏や不均等は、これを該資源の合成や人造に依て



補充するより外に途はない。かくして科學的研究の成果は、石油、または石油類似物の合成又は人造となり、チリ硝石は空氣と水とから合成的に製造され、樟腦の合成もまた工業化するに到つたことは當然である。しかもかくの如き天然物の人造及び合成が、天然資源に於て最も恵まれないドイツに於て概ね研究が促進され、且完成されたことも亦當然といわなければならない。

更に天然資源は、その數量に於て不足し、分布に於て不均等であるばかりでなく、天然物の種類に依ては、その性質が人類の生活必需品として、または嗜好品の製造原料として必ずしも最も適當なりとは考えられないものがある、従て單に天然物を對稱としてそれらを生産し、または合成するばかりでなく、天然物よりも優れた性質の物質や、或は天然には見出し難い物質までも合成し、または人造し、以て人類の無限の欲求に應じている。而してかくの如き物質の人造や合成は、概ね化學的に物質の變化を行うことが基礎となつてゐるものでそれを工業化したもの即ち化學工業の與る所である。

茲に合成と人造との語はその意義を區別しないで混用される場合が多いのである。もし嚴格に區別するとすれば、人造物はその外觀や應用上の性質が類似し、その化學的成分は全く異なるものである、例えば現今一般の人造絹絲、人造樹脂、人造象牙の如きはその例である。合成物は、比較的簡単な成分から製せられ、その化學的成分までも同一なものである。例えば合成樟腦、合成藍、合成アンモニア、合成鹽酸の如きがその例である。されども元來合成なる語は、簡單なる成分から複雑なる成分の物質を造る場合に使用されるものであるから、簡單な成分から合成したところの人造物をも屢々合成物と稱することがある。従てこの兩語は從來互に混同して使用されている。例えば以上の人造樹脂は合成樹脂とも稱せられ、合成藍も人造藍とも呼ばれる場合が多い。依て本編に於ても人造と合成とは必ずしもその意味を嚴格に區別して使用しないことにした。

今次に人造又は合成のうちで最も顯著な例を二三擧げて説明を試みることに

する。

### 3. 合成アンモニアと合成硝酸

無機性の窒素肥料として、または硝酸の原料として昔はチリ硝石が専ら使用されていた。それは天然にはチリ國に多量に産出するのみであつた。従つてこれを産出しない他の國土では、これを輸入し使用しなければならなかつた。但し窒素肥料としては本邦等では人糞尿、油粕、魚粕などが使用されていた。しかし硝酸の製造には是非ともチリ硝石をチリに仰がなければならなかつた。而して硝酸は火薬の重要原料であり、また其他の工業原料として重要缺くべからざるものである。然るに近代に於ては、既述の如く空氣中の窒素を有效な窒素化合物に固定する工業が發達した。即ち空氣中の窒素と水よりの水素とを、觸媒の存在に於て高温高壓の下に化合させ、以てアンモニアを合成し、これを硫酸に吸収させて硫安(化學名、硫酸アンモニウム)とし、これを肥料として使用するに到つた。かくして窒素肥料としては最早やチリ硝石を要せざるに到つたのである。更にアンモニアをオストワルド法に依て酸化し硝酸とすることも工業化し、以て硝酸の原料としてもチリ硝石を要せざるに到つたのである。これにより 1913 年には世界の全窒素の消費額の過半數量を供給し窒素肥料界に君臨していた所の天然産チリ硝石も、今や合成物のために全窒素消費額の 20% 以下に陥落した。

斯の如き窒素と水素とからアンモニアを合成し、その酸化に依て硝酸を得ることの科學的研究と工業的成功とは、共にドイツに於て行われたものである。強國の間に介在してこれ等の必需品の天然資源を持たないドイツがその合成に焦慮したことは當然である。ドイツに於けるアンモニアの合成はハーバー博士の研究に依るもので、1913 年に工業的に完成したのである。

アンモニア合成のハーバー法には、その後幾多の改良法が現われ、カザレー法、クロード法、ファウザー法、米國 NEC 法、ウーデ法、東京工業試験所法等が現われている。また硫安以外の幾多の濃厚新肥料(アンモフォス、ニト



ロフォスカ、ロイナフォス、チアンモフォス、ロイナ硝石、ニトロチョーク等)の出現となつた。或は更に尿素が合成され肥料や工業原料として利用されている。空氣の主成分をなせる窒素の存在は無限と考へてよい。而かもそれは世界到る處に普く存在して居る。従て空氣は化學工業原料として理想的の條件を具備しているものと云える。而して空中窒素を固定して吾人は肥料、火藥、その他の物質を安價に合成することが出来るのである。今や全世界に於ける全窒素肥料の大部分は空中窒素の固定に依るものである。

#### 4. 合成染料

草味の世に於て既に礦物から顔料を得、又は植物界及び動物界から染料を得て皮膚や衣服の彩飾を行つたことは歴史には能く知られている。すでに今から500年前の古代埃及に於て天然藍の汁が衣服の染色に用いられ、また羅馬皇帝のガウンは、地中海のシースネイルから得られた「王の紫」で染められたという。かくして19世紀の中頃迄は、悉く天然染料のみが染色に使用され、天然の藍や茜(あかね)やコチニール虫などが、布地の染色に使用されたのである。殊に藍は、英領印度を以て世界的主産地とし、インヂゴ Indigo の名の起つた所以である。本邦徳島の阿波藍も亦古來著名なものであつた。これ等の動物界又は植物界から得られる天然染料は、到底人工的には合成することの出来ないものであることは、19世紀の中頃までの人々の信するところであつた。何ぞ圖らん、1856年英國のウイリアム・ヘンリー・パーキン William Henry Parkin が、齡僅かに18歳にして石炭タールからモーヴ Mauve なる紫色素を發見し、染料として使用し得ることを認めた以來、續々として各種の染料が石炭タールの成分から合成された。殊にその後、染料の研究の中心はドイツに移り、終に燦然たる大色素工業はこゝに完成したのである。1868年には獨人グレーベ Graebe 及びリーバーマン Lieberman 兩氏に依り、石炭タールの成分アンズラセンからアリザリンの合成となり、此の工業的生産により終に從來使用されていたところの天然の茜の栽培を根絶せしめた。また 1878

年には又も輝しい染料の合成がドイツに行われた。それはバイヤー Bayer に依る藍の合成である。而してその工業化に當時ドイツのパヂッシュ社に於て多大の努力が拂われ、更らに20年の研究の後、終に1898年に於て初めて合成藍が市場に現われ、終に工業的に完成したのである。このため天然藍は終に滅亡するに到つた。而して該社が合成藍の工業化研究に消費した研究費は、當時に於て實に2,000萬マーク以上を要したとのことである。

合成染料は以上にとゞまらない。而してその殆んど凡てが彼の眞黒な石炭タールを資源とする。石炭タールから生産し得る染料は實に數千種に上り、今なお日に新染料が發見されつゝある。

合成染料の發達は、染色工業を一變させた。染色操作は簡單となり、確實となり、經濟的となつた。而して染色は堅牢となり、艷美となつた。

#### 5. 合成香料

合成染料は實に合成化學の華々しい成功の一であるが、合成香料、または人造香料も亦それに追隨するものである。

5,000年の昔、伏羲神農の時代に於てすでに芳香性植物が認められ、それが宗教的儀式、または醫藥として使用された。上古エジプトの民族は、死體を木乃伊(みいら)となすに當り、芳香性のバルサムを使用して腐敗を防止した。ギリシヤ時代に於て多く芳香植物を香料として使用し、ローマ時代に於て香料製造を營むものがあつた。桂皮油の製造は支那に於て嚆矢とする。近年に到る迄香料としては、凡て樹脂類、草根、木皮、花蕾、果實等の如き植物質のものを直接に使用した。

稀れに麝香の如き動物から得られるものがあつた。次でこれ等の天然物から濃厚な芳香成分を抽出し、これを貯藏し隨時隨所に使用することゝなつた。これ等の香料原料に含まれる香料の分量は極めて微量で、従つて極めて高價であることは申すまでもない。然るに石炭タールから染料を初めて合成したパーキンは、同じく石炭タールからトンカ豆に含まれる芳香成分たるクマリンを合成



し、以て香料合成の先驅をなした。

今や安い豊富な天然香料から、高價な香料と同一成分を抽出し、それ等を配合して高價な芳香油を人造し、或は芳香成分を化學的に變化させて一層高價な芳香成分とし、或は染料と同様に石炭タールを原料として其の中の成分から香料を合成するに到つた。更に進んで天然には現存しないような幽玄美妙の芳香をさえ創成するようになった。

かくして黄金よりも貴かりし香料の多くが、今や隨時隨所に生産されるに到つた結果、その價格は著しく低下するに到つたのである。例えば嘗ては 1 Kg 1,200 圓を値したクマリンは今やその原料として南米のトンカ豆を使用する代りに、石炭タール成分から合成し、市價は既往の百分の一に低下した。また可憐なるヘリオトロフ花の芳香成分たるヘリオトロピンも、第 19 世紀の後半頃には 1 Kg につき 1,500 圓なりしが、今や樟腦油の成分たるサフロールからそれが合成され、市價 10 圓以下となつた。またワニラから得られるワニリンは第 19 世紀の後半に於ては 1 Kg につき約 3,000 圓を値したが、合成ワニリンの價は 1 Kg につき約 10 圓に下落した。更に 1 Kg の價 2,000 圓のブルガリヤ産天然バラ油は、安價にして豊富に存在する南洋産シトロネラ油からその芳香成分を抽出し、適當の他の成分を配合して 20 圓以下の市價を以て人造バラ油を豊富に供給するに到つた。またスミレ油はバラ油と共に香の双絶と稱せられるものであるが、天然の=オイスミレ(香堇)を原料としたところの天然品は現在でも 1 Kg 實に 50,000 圓以上であるが、第 19 世紀の末期に於てスミレの香に酷似するイオノールの合成以來、人造スミレ油は 1 Kg 20 圓以下に過ぎなくなつた。(但し以上の市價は第二次世界大戰前のものである。大戰後の我國の物價は、インフレーションの如き特別の事情のため暴騰しているから、香料の市價も高く従つて現在の市價は標準にはならない。ことを附記して置く)。

動物性香料の最も普通にして且最も重要な麝香は、麝香鹿の牡の腹部に在

る囊の分泌物から製する。1 頭から僅かに數十 g の麝香を得べく、而かもその中に含まれる有効成分たるムスコンは僅かに 0.5~2% に過ぎない。然るに今や成分は異なるが香氣の類似せる人造麝香が安價に製造され、更に進んで以上のムスコン又はこれに近いエキザルトンが合成されるに到つた。

樟腦は臺灣の特産であるが、近年ドイツに於ける合成樟腦が優勢となり、天然樟腦は著しい脅威を受けるに到つた。また龍腦(ボルネオール)は龍腦樹に僅かに存在するものであるが、近年は樟腦を還元し、またはテレピン油から合成する。その他、ベルガモット油、冬緑油、クヘントウ油、桂皮油、橙花油、百合油、水仙油の如き、いずれも合成、または人造に依つて多く製造される。

天然香料はかくして人造、または合成せられる趨勢となり、従つてそれ等は場所を限らず時期を選ばずして製造することが出来る。香料化學は終に一部に天然を征服し、またそれを凌駕したものである。

#### 6. 人造纖維及び合成纖維

近代に於ける化學工業上の他の驚異の一つは、蓋し人造絹絲(レイヨン)である。既に述べた通り、安價なりンター(棉實に附着している短い纖維)、または木材パルプを原料とし、それを化學的に處理してヴィスコース、またはその他の纖維素エステルとし、その粘稠な溶液を、細い口から押し出し紡糸し人造絹絲とする。品位は年と共に向上し改良され、今や天然絹糸に肉迫し、その外看、手觸り、その他應用上の諸性質に於て殆ど天然絹絲と異るところなく、或は天然絹絲に優れる便利さをも示し、従つてこれを利用し、獨特の境地に應用の途が拓かれた。而してその價格は年とともに低廉となり、その産額は年とともに増大した。人造絹絲は最早や天然絹糸の代用品ではなく、また單なる流行物ではない。その獨特の性質を應用し、或は製造技術の自由な改良とにより、從來の織物纖維と眞劍な競争の位置にあるのである。而してそれは衣料として使用されるばかりでなく、自動車タイヤ布地としてさえ利用されるに到つた。

人造絹絲は木材から得られる唯一の織物纖維ではない。人造絹絲と略同様の



方法に従つて人造紡績繊維（ステープル・ファイバー、所謂スフ）や人造羊毛や人造綿が生産されている。安價な木材は、かくして次第に織物資源として重要な役割を果たしつつある。天然絹絲は本邦の主産物として誇るところのものである。されど今や破竹の勢を以て世界的に増産し、且年々品質を改善し價格を低下する人造絹絲に依て、天然絹絲の需用の自然増加の大部分が奪われるに到つた。嘗ては天然絹絲は人造絹絲に比して侵され難い卓越せる性質を具えているから、兩者夫々別個に獨特の用途を擴大し、従つて互に相侵すものではない。むしろ交織物として互に相扶け共に發達すると稱えられた。このことは今日或る程度に事實であるが、天然絹絲には殆ど改良の跡の見るべきものがないのに反し、人造絹絲に於ては、科學的にも工業的にも日に月に進歩の極めて著しいものがある。これ今日人造絹絲が天然絹絲を凌駕するに到つた所以である。人生の需用に最も好適する如く物質を自由に改變することは、天然物のそのままでは望み得べくもない。科學的の基礎に立てる人造や合成に依てのみそれを期待し得るのである。果然米國カロザース Wallace H. Carothers に依て創製されたナイロン Nylon は、その成分が熱可塑性のポリアミド系合成樹脂であり、色澤觸感は天然絹絲に酷似し、而かも強度及び弾性は一層大で、その製造原料は石炭、空氣及び水である。米國に於けるナイロンの大增産は終に本邦生絲の米國向け輸出を困難ならしめるに到つた。合成纖維にはナイロンの外に多くの研究がある。ポリヴィニル系合成纖維の如きは本邦に於ても工業化に近づきつつある。人造纖維及び合成纖維の化學工業は、なお比較的新しい化學工業である。而してその將來は極めて多望である。

#### 7. その他の合成物と人造物

天然の生産には時と場所との制限がある。従つてその生産に限りがあることは當然である。加うるに或る天然物はそれを消費するに従つて消滅し再生し難きものがある。石油、石炭の如きそれである。従つて限りなく増加する人類の限りなくつづく將來の需用に對しては、最早や天然物にのみたよることは出来ない

はずである。従つて科學を應用するところの合成及び人造の方法に依て活路を拓くより外に途は無い。以上に述べた合成アンモニア、合成硝酸、合成染料、合成又は人造香料、人造纖維等の外にも、極めて多數の天然物又はそれよりの加工物と同一又は類似の物質が合成又は人造されている。今その名稱のみを拾つて見れば次の如きものを擧げることができる。

人造眞珠、人造黒鉛、人造鼈甲、人造珊瑚、人造象牙、人造瑪瑙、人造齒、人造石（人造大理石、人造砂岩、人造御影石、人造砥石、人造硯石、人造基石、人造スレート等）、人造又は合成寶石（例えば合成ダイヤモンド、人造ダイヤモンド、人造又は合成ルビー、人造又は合成サファイヤ、其他）、ダイヤモンド代用切削用合金（例えばウィディア、其他多數）、人造樹脂、テレピン油代用品、人造牛脂、人造革（擬革）、人造バター、合成酢、合成酒類、人造水、合成燃料、合成潤滑油、人造肥料、合成鹽酸、合成醋酸、合成アルコール、合成メタノール、合成アセトン、合成ゴム、其他多數の合成藥品又は化合物。

以上は現今工業的に行われる合成物又は人造物の例示に過ぎないのでその全部を示したものでない。而してなお此の外に未だ工業化しない合成物及び人造物は極めて多い。かくの如き合成物及び人造物は、今後益々増加して行くものである。

木材から得られる木材糖、或はその他の糖類に空中窒素の固定による硫酸を加え、これに酵母を増殖するときは、アルコールと共に食用蛋白質（酵母）を供給し得る。乾燥酵母は約 50% の蛋白質を含む。1 萬 t. の肉は 4,200 t. の乾燥酵母で置き換えることが出来る。このためには 8,340 t. の木材糖を要し、これには 12,500 t. の木材を要する。木材としては廢材でよい。

天然物は年と共にその價格は騰貴し、人工物は改良に改良が重ねられて價格は次第に低下する。従つて現今なお工業化しない人工物も、何時かは工業化する時期がなければならぬ。それは單に時の問題に過ぎない。而して人類繁榮の未來は一に係りて天然物又はその類似物、若くは超天然物の人工的創造の發達



に在るのみである。而してそれは實に化學工業の一大任務である。

## 第2編 化學工業の意義及範圍

### 第1章 化學工業の意義

工業は天然物又はその他の物質を原料又は材料として、それ等の性質又は形態の變化に依り、またはそれ等の組み合わせに依り、人類の生活に一層價值ある物質または物體を完成する事業をいうのである。而してかくの如き工業的に完成した物質または物體の中には、それに使用されたところの主要原料、または材料の存在を容易に認め得べく、即ちその變化は機械的又は物理的である場合があり、また一方には完成した物質、または物體中にそれに使用された原料や材料の存在を全く、または殆ど認め難く、特にその成分迄も一變せる場合が多い。例えば鐵を使用して機械を造り、鉛より鉛管を造り、木材より家屋を建築し什器を製作するが如き、或は綿、羊毛又は絹絲から絲を紡ぎ、絲から織物を製造するが如きは、材料の形態の變化、または組み合わせに依て一層價值ある物體の完成に關するもので、その完成せる製作物は、その外形こそ異なれ、それに使用された原料や材料は、そのままに製作物の中に認め得るのである。即ち機械に使用されたところの鐵は、そのままに完成せる製品中に認め得べく、鉛管を構成せる鉛は何等の成分の變化もなく、また木造家屋や木製什器に使用された木材は、その材料たりし木材そのままであり、また織物中にはそれに使用されたところの原料たる各種纖維がその形態に於て存在する。然るにこれに反し鐵礦より鐵を製造し、鉛より赤い鉛丹や白い鉛白を製造し、若くは木材から木材パルプを製しさらにそれから紙や人造絹絲やセルロイドを製造するが如き、或は石炭タール成分から鮮美なる染料を製造するが如き、水を電解して水素と酸素とを製造し、或は空氣中の窒素を固定してアンモニアを合成しそれから硫安を作り、またアンモニアを酸化して硝酸を製造するが如きは、何れもそ



の原料と完成物との間に極めて顯著なる差異を認め得べく、その完成物の中には全く又は殆ど原料の片影だに見出すことができない。以てその變化が極めて深刻激烈に行われたことを示すものである。かくの如き變化は化學的に行われたもので、即ち原料の成分迄が變化を受けたことに基くものである。

前の場合のように原料又は材料の機械的變化、或は組み合わせに依る變化の如きは、何れも物理學の應用工業でこれを物理應用工業と稱し得べく、この中にその製作物の種類に依て各種の工業を區別することができる。例えば機械製作を行うものを機械工業と稱し、船舶製造を司るものを造船工業と稱するが如きその例である。而して後の場合のように原料又は材料に種々な程度の化學的變化を及ぼさしめ、以て一層價值ある物質に完成する工業は化學應用工業で、略して化學工業と稱するのである。

然れども化學工業の中に於ても、その使用した主要原料に及ぼされる化學的變化の程度が頗る著しからざるものがある。例えば石油の原油からガソリン、燈油、輕油、潤滑油、パラフィン等を製造するところの石油工業は、重要な化學工業ではあるが、これ等の製品は、そのまゝの形態に於て原油の中に既に存在しているのである。その原油を蒸溜罐に入れ、下方より加熱し以てこれ等製品の蒸氣壓の差により、蒸氣壓の大なるガソリンから順次に蒸氣として、氣化させ、それを冷縮器(コンデンサー)に通じて凝縮液化させ、以て順次に各の製品を分別收得するのである。即ち石油製品は、その儘に原油の中に存在し、それを主として蒸溜と稱する物理的方法に依り分別する工業であるから、物理應用工業とも見られるものである。然れども石油はかくの如く單に蒸溜に依てその成分を分別したのみでは未だ製品とはならない。即ち蒸溜し得たまゝのものは、原油中に含まれた不純物、又は蒸溜の間に生成せる不純物を含有しているから、是非ともこれを除去し精製するを要する。かくの如き精製は、これを化學的方法に依るものである。また石油製品の製造には、その蒸溜やその他の操作に於て化學的に考慮を要す可き事項が頗る多い。殊に近年に於ては、石油の

熱分解に依て分解ガソリンを製造し、水素添加反應に依て優良なる製品の製造、或は高オクタン價ガソリンの製造又は石油アスファルトの製造の如き各種の重要な化學反應を應用した事項が増加し來たので、從て石油工業が重要な化學工業と認められる所以である。

化學工業に屬する製糖工業や澱粉工業等に於ても、石油工業の場合と同様にその製品たる砂糖は原料たる甘蔗や甜菜の中にその状態に於て存在し、澱粉はその原料たるサツマイモやジャガイモの中に澱粉の状態に於て存在するのである。而してこれ等の原料を主として物理的方法に依て處理し製品を得るもので、化學的の處理はそれら製品に伴われる不純物の除去、即ち精製に就て行われるのみで、決して原料中に存在する主要成分、即ち砂糖や澱粉そのものには何等化學的變化は及ぼされていない。從て化學的に關する部分は、以上の如き工業では割合に少いものである。然れどもかくの如き化學的精製は、製品を商品化する上に缺くべからざる重要操作で、また最も面倒な部分をなしている。かくの如く化學工業の或種に於ては、原料の主成分には化學的變化を殆ど起さしめることなくして、該主成分がそのまゝに製品の中に存在するものがある。然れどもこれ等の場合に於ても幾分の化學的處理は行われている。それに依る化學的變化は副成分に行われ、或は不純物の除去となり、或はその他の特殊の目的を達するために行われるものである。

かくの如く、化學工業に於ては、原材料に對して化學的變化を行うことを主眼としているけれども、この化學反應を工業的に行うには、適當な各種の機械器具を使用し、また物理的の種々な操作を必要とする。例えばアンモニアの合成には高壓と高温とを必要とし、砂糖やグリセリンの製造には、これ等の稀薄な液を濃縮するために、減壓に於て蒸發するを要し、ゴム製品の製造には生ゴムと配合劑とを充分に練り合わせ、次に成型し加熱する。またペイントの製造には、顔料とボイル油とを混合し、且摩碎するを要する。而してこれ等の諸操作には、夫々効率良き機械裝置を使用するのである。かくして工業的規模に於



て生産が行われ、化學工業として成り立つものである。

以上説明した結果から之れを總括して、化學工業は原料を物理的及び化學的に處理し、その主成分又は副成分の化學的變化に依り一層價值ある物質に完成する事業であるといひ得るのである。

## 第2章 化學工業の範圍

### 1. 總 說

上述の如く化學工業は、天然物又はその他の原料を化學的及び物理的に處理し、これに依つて一層價值ある物質に完成する事業であるから、その範圍の廣大にして關係方面の多きに亘るべきは推して知るべきである。その原料はあらゆる天然物を網羅し、即ち地に生産する天然物として動物、植物及び礦物を始めとし、空氣及び水に迄も及んでいる。更に各種工業乃至農業の製品、半製品原料をも使用し、またそれ等産業の副産物及び廢物をも利用する。副産物及び廢物利用の例を示せば、製糖工場の廢物たる廢糖蜜及び亞硫酸木パルプ製造の廢液は、共にアルコールの原料となり、甘蔗搾殻（バガス）は建築材料製造の原料となり、ガス工業又はコークス工業の副産物たる石炭タールは染料、香料、醫藥、寫眞藥、火藥等の製造原料となり、石鹼廢液はグリセリンの原料となり、煙草の廢物はこれからカリ鹽やニコチンを製造し、蠶の蛹よりは蛹油を製造し、其の粕からは調味料などを製造し得る。また松根よりテレピン油を製造し、テレピン油から樟腦、龍腦、テルピネオール<sup>(1)</sup>の如き香料を製造するが如き其の例である。

また一方には化學工業の製品は、人類の衣食住に關係し、文化の向上に貢獻し、また他の産業の進歩を促進するものである。以てその關係する範圍方面の如何に廣く且大であるかが推測されるであろう。今次に項を追うて化學工業の關係範圍を更に稍詳細に説明する。

### 2. 衣食住と化學工業

化學工業と衣食住とは極めて密接な關係を有する。従て斯業が人類の日常生活に重要な交渉を有し、その發達が吾人の生活を安定し、幸福ならしめる所以である。今次に化學工業と衣食住との關係に就て例を示してその一般を叙述する。

(1) 衣と化學工業 太古に於ける獸皮を纏つた時代は問はず、人類文化の進展せる時代に於ては、主として植物纖維及び動物纖維を紡ぎて絲となし、織りて布となし、以て衣料としたことは説くの要はない。植物纖維の中で綿、麻、亞麻の如きは、最も主要なものであるが、これ等の原料から絲や織布に適當な纖維や纖維素を製出し、その織布の精練や染色の如き何れも化學工業の範圍に屬するものである。また動物纖維としては、絹、羊毛、駱駝毛などが専ら使用され、これから紡織する場合にも、絲や織物の精練や染色や仕上の上に於ても、化學的の仕事が極めて多く、化學工業に屬する部分が頗る多いのである。

殊に近年に於ては、木材を原料とし、これを化學的に處理し、木纖維素、即ち純粹な木パルプを製出し、この化學的木パルプから人造絹絲やスフを工業的に製出するところの化學工業が盛大となり、更に進で木パルプから人造羊毛や人造綿の製造に迄も及んでいる。更に最近に於ける合成纖維の發達は、石灰、空氣、水、石炭等を原料とする化學工業に屬するものである。またゴムやその他の防水劑の應用せられる防水布工業の如き、革製品の原料たる鞣皮、即ち革<sup>(1)</sup>の製造工業の如き、或は毛皮、人造毛皮、フェルト、貝釦の漂白及び染色の如き、何れも化學工業に屬し、その他枚舉に遑なき程である。

(2) 食と化學工業 食に關する化學工業は、製糖工業、即ち甘蔗又は甜菜糖から糖汁を分離し、これを化學的に精製し、更に蒸發し結晶させ、結晶した砂糖と結晶しない糖蜜とを分離し、以て粗糖を製造し、或は更に以上を骨炭等で脱色して精糖を製造する工業、或は澱粉工業、即ち澱粉を含有する原料、例

(1) なめしがわ。



えば甘藷、ジャガイモ、トウモロコシ、コウリヨウ等から澱粉を製造し、更にその澱粉を原料として之れに稀薄な硫酸を加えて煮沸し、以て澱粉を糖化し、次に中和し濾過し蒸發して葡萄糖、水飴、又は固形葡萄糖を製造し、或は澱粉から化學的方法により可溶性澱粉及びデキストリンを製造する工業、或はウルチ米又はモチ米等の穀類や又は澱粉を麥芽<sup>(1)</sup>（發芽させた大麥）で糖化させ、糖化液を精製し煮詰めて水飴を製造する工業の如き或はキクイモから果糖を製造しトルオールからサッカリンを製造するが如き、みな化學工業に屬するものである。更にバターを初め各種の食用油脂、例えば牛脂、豚脂、鷲脂、ゴマ油、ワタ實油、ダイズ油、ラッカセイ油、オリーブ油、カヤ油、その他の油脂類の採製及び精製等の如き、或は魚油に水素を化合させて無臭の脂肪、即ち硬化油を製造し、人造バターの原料とするが如きも、みな化學工業に於て行われる。近年ガソリンの如き溶剤に依るダイズの抽出に依り、一方には優良なるダイズ油の生産となり、一方には脱脂ダイズの品位優良となり、ダイズ油が主として食用油に供せられ、脱脂ダイズは醤油、アミノ酸醤油、味の素、味噌等の如き食料原料として使用を擴大するに至つた。

更にビール、葡萄酒、清酒、シャンパン、焼酎、ウィスキー、清涼飲料、醤油、味噌、酢、果實酒の如き日常生活に必要な物品も、何れも工業的設備に於て發達し、また種々なる調味料や果實エッセンスの製造も工業の態を整え、何れも化學工業の範圍に屬するものである。

更に都市の上水殺菌は鹽素や晒粉に依て行われ、これ等の殺菌劑は食鹽の電解に依る苛性ソーダ製造に關係して生産するものである。

或は人造氷や固體炭酸（ドライアイス）等は食料品の冷蔵に關係し、冷凍機に使用される冷凍劑たるアンモニア、液體亞硫酸、炭酸ガス、鹽化メチル、フレオンの如き何れも化學工業藥品で、かくして生じた寒冷は、食料の冷蔵や氷の

(1) 餡もやし。（ばくが）

製造に使用される。これに依て間接ではあるが食物の冷蔵と化學工業との關係は此處にも見出されるのである。

その他チアスターゼやビタミン類の製造の如きも、すでに工業的に行われ、これ等も亦食料に關係あると認めて良い。

(3) 住と化學工業 現今の建築材料は、石材と木材の如きものを除いては、その他は悉く化學工業品と稱することができる。例えば練瓦、瓦、セメント、タイル、人造石、ガラス、鐵材、アルミニウム、合金類、ブリキ、亜鉛鍍鐵、ワニス、ペイント、タードペーパー、障子紙、壁紙、プラスター類、アスファルト、リノリウムの如き何れも化學工業に依てのみ生産されるものである。これ等の點から考えても化學工業が住の問題に極めて深い關係を有することが判るであらう。

天然石材と木材とは建築材料の中で僅かに天然物として考え得ることは上述の通りであるが、近年に於ては石材さえも化學的に人造し得るに到つた。コンクリート、人造大理石、人造御影石、人造スレートの如き、その例である。石材は山間溪谷の間に在るがために、都會に運ぶには多額の運賃を要する。従て近年では需用地、または需用地附近で容易に人造石を造り使用する。

また建築用木材も他の材料で造られる様になり、その範圍が侵されて來た。例えば天井板の代りに各種の人造のプラスターボードやベニヤ板が使用される。ベニヤ板は薄い單板を接着劑で貼り合せたものであるが、接着劑としてはダイズ蛋白、牛乳カゼイン、尿素樹脂などが使用される。また木杭や板塀がセメント造で置き換えられ、甘蔗搾殻（バガス）や鋸屑から板狀建築材<sup>(1)</sup>が製出され、アルミニウムやアルミニウム合金が新しい建築材として使用されるに到つた。アルミニウムはアルミニウム鑛石から化學的に得られる金屬で、甚だ軽く、衛生上にも無害で、また耐久性で、固有の美しい白色を失わない。米國ビ

(1) テツクス類。



ツバーク Pittsburgh のファースト・ダウン・タウン教會 The First Down Town Church では、屋根葺材及びその他の裝飾的部分が凡てアルミニウムで造られている。また大阪の朝日ビルディングも亦アルミニウムが建築材として使用されている。また最近にアルミニウム製の電車も東京に出来た。

ゴム製品が次第に建築材料として入り込み、床敷用又はその他に使用されている。恐らく建築材料の今後は悉く化學工業に依て生産されるものであることがい得るのである。

本邦に於ては木材がなお最も重要な建築材料であるが、木材が微生物の爲めに侵蝕せられ、または日光、風雨等のためにその作用を受けて風化し、或は火災等に依り年々無益に消費される損失は極めて莫大なるものである。此に於てか木材の壽命を延ばす可き、所謂防腐法が必要となる。今日の防腐法は微生物の繁殖に必要な水分を防ぎ、又は微生物に對する毒物、即ち防腐劑を木材に注入するのである。木材防腐劑として使用されるものはクレオソート油、松根タール、鹽化亞鉛、昇汞、硫酸銅、弗化ソーダ、弗化亞鉛、その他ペシリット或はマレニットの如きものである。また木材にペイントやワニス<sup>ワニス</sup>の如き塗料を塗布することは、其の美觀を増し耐久性を増す上より望ましいことである。なお火災は焰の傳播であるから、焰の發生を防止するを得ば火災は相當に防止することができる。この意味に於て木材の防火劑なるものが提供されている。磷酸マグネシウム、硫酸アンモニウム、硼砂、その他である。これ等の藥液を木材に注入することに依り、熱しても火焰を出さない木材になる。従て火災を防止することができるのである。實にかくの如き防腐劑、塗料、防火劑の如き何れも化學工業製品である。

以上は建築材料が化學工業に如何に關係が深いかを例示したものであるが、住の問題で關係のあることは更に多數にある。日常家庭品としてアルミニウム、錫、鐵、銅、眞鍮等の金屬製品、アルマイト製品、陶磁器、漆器、ガラス器、

(1) 我國の火災の損失は1年1000億圓に達するといわれている。

革製品、墨、インキ、印肉、電燈、電線の如き、何れもその材料は化學工業製品である。

更に家庭燃料として普通にガス、木炭、煉炭の如き化學工業製品が使用されている。

更に轉じて住の集團たる都市に就て見る。鋪道材料たるアスファルトやセメントは何れも化學工業製品である。アスファルトとしては現今では大部分が人造の石油アスファルトで、即ち石油の重油を原料とする。また飲料水の殺菌に使用する鹽素や晒粉も化學製品であり、また下水殺菌に鹽素を利用し、又空氣の殺菌にオゾンを使用する。

かく考え來るときに、吾人の住の問題が化學工業に關するところ極めて重大なることを思わなければならない。

### 3. 文化の向上と化學工業

文化の向上は必然的に物質文明の進歩を促し、従て化學工業はそれ等に對し重大なる交渉を有することは、化學工業が人類生活の衣食住に深い關係を有することから當然のことである。

原始の時代から文明の現代に移つた間に、事物の變化は激甚を極め、且千差萬別であるが、その何れの時代に於ても何れの事物に就ても、常に化學工業の關與しないものはない。種油に明りを求めた紙張りの行燈の時代にも、種油と紙とは化學工業製品である。それが石油ランプに進化し明るさを増す様になつても、石油とランプ材料は矢張り化學工業製品である。石油ランプが白熱ガスマントルを使用したガス燈に進んで益々夜の光明を増したが、白熱ガスマントルも石炭ガスもみな化學工業に依て生産されるものである。更に進んで炭素線電球からタングステン電球となり、更にガス入電球に進み、或は夜の街の火の海の如きネオンサインにいたるまで化學工業の關與しないものはない。

呑氣な駕籠から景氣のよい鐵輪の人力車に、更にそれから乗心地よきゴム輪の人力車に進み、それが汽車や自動車や航空機の高速度機關の發達にいたる間に



も、塗料工業、金屬工業、ゴム工業、接着劑工業、燃料工業、潤滑油工業の如き化學工業の著しい進歩が力強い貢獻をなしている。繪畫から寫眞になり、幻燈が映畫（活動寫眞）となりトーキーとなり電送寫眞に發達する間にも、また蓄音器がラヂオに發達し、有線通話が無線通話に發達する間にも、凡てその背後には常に化學工業の發達が伴つてゐるのである。

人類の限りなき慾望に對して文化の發達向上は暫くも休む時がない。これ等に對して化學工業は常に地味な役割を受持つものであるが、而かも常に密接にして且不斷の有力なる關係に立つものである。地味な化學工業の發達なくしては、到底華々しい文化の向上は望み得べくもない。

#### 4. 國防と化學工業

化學工業は平和の工業であるが、國防上にも重要な關係のあることは、火藥類、化學兵器、航空機及び自動車の燃料と潤滑油、その他多數の軍需品、例えば、タイヤ類、光學ガラス、航空機塗料、船底塗料、發光塗料、各種寫眞フィルム、輕合金、特殊鋼、皮革、防水布、等の如く化學工業に於て生産されるものが極めて多數であることから想像し得る。而してこれ等の大部分は同時に平和時代に於ける重要な民需品である。敗戦日本は平和日本として新しく發足するために、昭和21年11月3日新憲法が公布され、翌22年5月3日から施行するに到つた。この新憲法に於ては、世界にも類例のない戦争の放棄、戦力の不保持、交戦権の否認を高揚し、平和を念願し、人類相互の高速な理想を求め、世界平和への捨身の構えが表明されたのである。従て我國には最早や國防の必要もなく、またその能力も失うに到つた。戦艦、航空機、戦車、潜水艦もなく、銃砲彈藥、その他の兵器もなく、軍隊もない。従て化學工業は國防とは全く絶縁し、ひたすら平和産業としてのみ邁進し得るのである。従て國防と化學工業との關係を更に茲に説く必要はないであろう。

#### 5. 他の工業又は産業と化學工業

化學工業は他の工業又は産業とも密接で且重要な關係を有するものである。

即ち機械工業、造船工業、建築工業、電氣工業、土木工業、農業等と共に互に相倚り相輔けてその發達を俱にするものである。今次にこれ等の關係に就て略述する。

(1) 化學工業と機械工業 上述の如く、化學工業は化學反應を最も合理的な工業操作及び機械装置を使用して遂行しなければならないものであるから、化學工業と機械工業とが密接な關係を有すべきは當然である。

昔は極めて簡単な幼稚な方法と装置とを以て原料に或る化學的變化を行わしめ、而かも有利に製品の製造を行い得たのであるが、現代の化學工業に於ては、製品の品位の向上と生産費の低減とに於て激烈な競争を餘儀なくされ、従つて最も能率の良い合理的の工業的操作の組合せ及び機械器具の採用に依るのでなければ、到底工業的成功を見ることは出来なくなつた。寧ろ化學工業の主體たる化學反應よりも之れを遂行する工業的操作及び機械装置が該工業の盛衰の鍵を握れる場合が頗る多いのである。殊に均一な品位の製品を工業的數量に於て製造するには、このことが是非とも必要である。

昔の砂糖製造は、甘蔗を人力や牛馬の力を利用して、簡単な螺旋式又はその他の装置で壓搾し、その蔗汁に石灰を加えて鍋で熱し、布で濾し、次に開放鍋で蒸發して煮詰めたものである。従て製品たる砂糖は黒い固塊であつた。それでもなお有利な工業であつた。然るに今や甘蔗の壓搾は動力に依て運轉する大規模のロール壓搾機となり、濾過には能率良き壓搾器（フィルタープレス）を使用し、精製糖汁の蒸發には熱放率の良い且蒸發の迅速な真空式多效用蒸發罐を使用し、更に進歩せる結晶罐や分蜜機の應用に依り優良な砂糖を経済的に製出するに到つた。このような最新式機械装置に依るのでなければ製糖工業は、工業化し得ないのである。

また人力や牛馬の力、若くは石の重みで植物種子から脂肪油を時間を顧みず悠然として壓搾した昔の時代には、それでも有利な搾油工業として成り立つていた。然るにそれ等は次第に現代の工業界から影を没し、今や液體の壓力を利



用する處の水壓機とアッキュムレーターとを使用して高壓に於て規則正しく壓搾し、または完全なる浸出罐を使用し溶劑例えば石油ベンジンに依り原料から脂肪油を溶出し、その溶液から溶劑と脂肪油とを分離し、溶劑は殆ど完全に回収して再び溶出に使用する。かくして何れも大規模の油脂工業として完成したのである。

凡ての化学工業は、みな同様の徑路を経て發達を遂けている。更に化学反應の性質に依ては、特殊の機械装置を使用するのてなければ、工業的に行うことの不可能な場合がある。例えば空中窒素の固定に依りアンモニアを合成する反應は、適當な觸媒を使用し適當な高温及び高壓に於て窒素と水素とを化合させるものであるから、その反應を行う場所、即ち反應罐は高温高壓に耐える材料を使用し、且それに適する如く製作され、また高壓ポンプ、各種の危険防止、並に自動管制の設備を備えなければならない。重油や輕油を高壓の下にクラッキング（熱分解）してガソリンを製造することも、パイプスチル、反應室、割温凝縮塔、熱交換器、冷縮器等の巧みな構造と、それ等諸装置の適當な連結に依て自動的に連続作業が行われなければ工業化し得ないのである。また低壓を要する工業、例えば潤滑油やグリセリン等の真空蒸溜、又は糖液や石鹼廢液の真空蒸發等に於ては、真空ポンプ、真空蒸溜罐、真空式多効用蒸發罐、その他の附屬装置を要するのである。

かくの如く今日の化学工業に於ては、粉碎、攪拌、濾過、篩別、溶解、壓搾、煮沸、蒸發、蒸溜、乾溜、乾燥、冷却、透析、吸收、浸出、加熱、などのような各種の機械操作に依て主要な化学反應を行わせ、且その前後の處理を行うものであるから、これ等に要する最も適當な機械装置を必要とする。この上に化学工業に於ても他の機械工業などと同様に汽罐、ポンプ、コンベヤー、電動機、發電機、配電盤、メーター類、等を必要とするのである。

従て現代の化学工業は、化学反應を最も合理的な機械操作に依て行うものであるから、化学工業を單に化学の應用工業と認めることは寧ろ適當ではない。

何となれば上述の如く現代の化学工業は、化学の應用と共に常に機械の應用をも包含するからである。従て後者をその一部として取扱うところの化学工業なる學問が必要となるのである。

また一方に機械工業の方面から考えても、化学工業との密接な関連性を無視することは出来ない。何となれば機械を製作する金屬、合金、及びその他の材料は概ね化学工業の製品であり、動力を伝える革ベルトやゴムベルトも化学工業製品であり、その他ゴムホース、煉瓦、セメント、塗料、切削油、酸素、カーバイド、潤滑油、石鹼、保温材、研磨劑、研磨砥石、など、凡そ機械工場に要する殆ど大部分のものは化学工業製品であるからである。

かくの如き理由から化学工業と機械工業とは密接不離な關係を有し、恰も車の兩輪の如く兩者相伴つて發達すべきものであることは明かである。

(2) 化学工業と電氣工業 電線及び電氣器具の製造材料である金屬や合金類、又はベークライト、その他の合成樹脂、或はゴム製品、その他の各種絶緣材料、磁性材料、抵抗材料、等は悉く化学工業製品である。雲母の如き天然物もこれを化学的に合成し得るに到つた。電池材料、變壓器油、開閉器油、電燈製造材料、炭素刷子、點火栓用絶緣材料、各種塗料の如き皆同様である。また周波数の高い交番電壓がかかる部分を絶緣する特殊絶緣材料は、無線通信の機械の中で最も重要な材料であるが、これ等に應用されるステアタイト磁器、スチロール合成樹脂、その他の合成樹脂等も亦化学工業製品である。電氣工業の發達が化学工業に負うところ極めて大なるものがある。

同時に電力や電熱の使用により多數の化学工業の操作が極めて簡易となり、また精確な自動調節を行い得るに到つた。また電熱による高温に依て容易に行い得るカーバイド、石灰窒素、カーボランダム、アランダム、ムライト、人造黒鉛、人造寶石、鐵合金、燐、等の如き電熱化学工業がある。

また電氣分解（電解）に依てのみ行い得る所の特殊の化学工業が發展してい



る。例えば食鹽水溶液の電解による苛性ソーダと鹽素と水素との製造、水の電解による酸素と水素との製造等の如き、或はその他に電氣精銅、電鍍、電鑄の如き電解化学工業がある。また熔融鹽の電解に依てナトリウム、アルミニウム、マグネシウム、ベリリウム、などが製造される。

これ等の化学工業は、電氣工業の發達に負うところが頗る多いのである。その他にも無線通信、電送寫眞、その他近代に於ける文化に關しこの兩工業は互に密接な關係を有している。

(3) 化学工業と造船工業 造船に於てもこれに必要な材料である鐵鋼、銅、アルミニウム、その他の金屬及び合金、或は合成樹脂は、いずれも化学工業に於て生産されるものである。殊に近年船舶内部の各部分に合成樹脂が應用されるに到つた。その他船底塗料(防錆塗料、防汚塗料、水線塗料)、木船塗料、その他一般塗料、リノリウム、ゴム製品、その他の裝備材料、或は燃料重油、潤滑油の如き、いずれも船舶の製造に於て、或は船舶の運轉に於て缺くことのできないものであるが、これ等がみな化学工業製品である。

(4) 化学工業と建築 前項の住と化学工業(第27頁)に於て述べた通り、近代の建築に於て使用される材料の殆どすべては化学工業製品であるから、この點に於て兩工業は已に密接な關係があるといわなければならない。そればかりではなく、木材や石材、或はセメント、その他の建築材料の使用、並に保存に關しても、化学と關係するところが頗る多いのである。また化学工業の進歩するに従い、各種の新しい建築材料が日に日に提供され、それが建築に實用されて行くのである。従てこの兩工業の關係も亦極めて密接であるといわなければならない。

(5) 化学工業と土木 土木事業に於ても金屬材料、塗料、木材防腐劑、石油アスファルト、煉瓦、セメント等のような化学工業製品を材料として使用するから化学工業と密接の關係を有する。上水の殺菌及び清淨に使用する鹽素、晒粉、明礬等の如き、または下水の殺菌に使用する鹽素の如きは何れ

も化学工業製品であることは申すまでもない。

(6) 化学工業と農業 魚粕、油粕、硫安、石灰窒素、チリ硝石、過磷酸石灰の如き何れも肥料として農業上に重要なものである。魚粕は魚油製造の際の一製品で、油粕は植物油製造の際の一製品である。硫安はガス工業又はコークス工業のガス液から得られるアンモニアを原料として製造せられ、また大部分は空中窒素の固定に依る。その他近年市場に新肥料としてアンモニア、ニトロフォスカ、ロイナフォス、チアンモフォス等が現われた。何れも空中窒素固定工業の製品である。

各種の殺蟲劑や殺菌劑は農業上に極めて重要なものである。近年この方面に於ける化学工業上の發達には頗る見る可きものがある。例えば殺蟲劑として石油乳劑、クレオソート石鹼乳劑、桐油石鹼乳劑、その他の植物油乳劑、魚油石鹼乳劑、ボルドウ乳劑、除蟲菊劑、煙草劑、ニコチン劑、デリス劑、石灰硫黄合劑、ロジン合劑、砒素劑(砒酸鉛、砒酸石灰、砒酸鐵、砒酸マンガン、砒酸アルミニウム、亞砒酸鹽)、燻蒸殺蟲劑(青酸ガス、ホルムアルデヒド、その他)、D. D. T. (ジクロロ・デフェニル・トリクロロエタン)、D. F. D. T. (デフロロ・デフェニル・トリクロロエタン)等があり、殺菌劑としては各種の含銅殺菌劑、含鐵殺菌劑、ウスプルン(Uspulun)、ソルバール(Solbor)、ノスペラル合劑(Nospereal mixture)、などの如きその例である。また殺蟲劑及び殺菌劑の効力を一層増進するために加える展着劑、例えばカゼイン、ダイズ蛋白、ダイズ粉、澱粉、デキストリン、寒天、松脂石鹼、エキセリン(アルキルナフタリン・スルホン酸ソーダ、ラウリルアルコール・スルフォネート)、も亦化学工業製品である。更に植物生長ホルモンとしてのナフタリン醋酸ソーダ、インドール醋酸カリ(ヘテロキシン)、の如きものもその例である。

この外に農具材料、ゴム長靴、防水布など農業に於ける化学工業の役割は頗る大である。

農産物を化学工業原料とする場合を考えて見ても屈指に違がないほどであ



る。例えばサツマイモやジャガイモは澱粉工業及び酒精醸造、或は合成酒製造の主原料である。トウモロコシは澱粉及びトウモロコシ油などの原料であり、その澱粉を使用して更に葡萄糖、水飴、可溶性澱粉、デキストリン等の化學製品をつくる。オ、ムギやホップはビール醸造の原料であり、ダイズ及びコムギは醤油の原料、コメは清酒の原料である。更にダイズ、アマ種、ナタネ、ヒマシ、アサ實、ゴマ、エゴマ、ハゼ實、ワタ實、ツバキ、サザンカ、その他の植物種子はいずれも脂肪油、または脂肪の原料であり、コウゾ、ミツマタ、ガンピ、クワなどは我國の特産たる和紙の原料である。或はイネ藁、ムギ藁もパルプ原料であり、従て紙の原料である。甘蔗、甜菜から普通の砂糖を製造し、キクイモから果糖を製造するが如き、いずれも化學工業原料として農産物を利用する例である。

## 第3編 代用品

### 第1章 總 說

天然資源を利用してこれを人類の生活に必要な製品とする場合に、その天然資源が國內に産出しないか、または産出するとしてもその量が少ない場合には、國外からその原料を輸入しなければならない。しかしそれが困難な場合、または不利な場合には、他の原料から異なる方法に依て目的とする製品を製造しなければならない。しかしそれも困難な場合には、求める製品とは性質又は形状に於て若干異るとも、それが大略同じ用途に供し得るならば、これを代用品として工業的に製造し得る場合が多い。

かくの如き代用品は、戦時のような物質の交易が困難な場合に極めて重要となるのであるが、平時に於ても亦常に必要である。

代用品はその生産の當初に於ては、それに對する本格品よりも品位や性質の劣ることが普通であり、従て代用品は一般に品位劣等のものであるという觀念が興えられている。實際に代用品には粗悪なものがあり、それ等は一時的のものであるが、改良に依ては永久的の優秀製品となり、終には本格品と同等になり、またはそれ以上のものとなり得るのであり、その實例は枚舉に遑がないほどである。而して代用品の製造は機械的の工業に屬するものもあるが、化學工業に屬するものが極めて多いのである。

我國は工業用原料の天然資源には頗る恵まれていない。平時に於ても工業原材料の輸入金額は、輸入貿易額の約80%を占めている。従て國產資源を極度に活用し代用品に依て輸入原料及び輸入製品を節減することは、國際貸借を改善するために必要なことである。殊に戦時に於て戦争は莫大な數量と多種の資材とを消耗するものであるから、天然資源に乏しい國が戦争に参加し、または



参加しないとしても、国外からの輸入が制限され、または杜絶するために、物質不足の苦痛が特に甚だしいことは當然である。我國は已に戦争を放棄したのであるが、今や一層持たざる國になつたのであるから、代用品の研究は益々必要となるに到つた。

## 第2章 代用品の出現とその盛衰

代用品の種類は極めて多い。殊に戦争に於ては前述のように交通の杜絶または制限により、豊富な天然資源に恵まれた國でも不足物資を生ずる。況んや資源に乏しい國に於ては尙更のことである。従て平時の原料から平常通りの方法に依て同じ製品を製造することは困難となり、または不可能となる。このために國産の他の原料から造つた代用品で間に合わせなければならない。従て代用品の種類は戦時に於て特に多く出現することは當然である。

しかし代用品は戦時ばかりではなく、平和な時代に於ても昔から常に現われているのである。而してその或るものは衰微し、または消滅し、優秀なものは進歩し發達し、終に代用品ではなくなるのである。代用品が次ぎから次ぎへと出現すればこそ、産業の發達があるのである。

今日誰しも代用品とは思わない棉花(ワタ)も、第18世紀の初めごろには、それより以前からあつた羊毛や麻の代用品であつた。棉花は羊毛にくらべると保温性やその他の性質に於て劣るところの代用品であるが、それが多量に生産され、その加工方法や紡績機械の發達に依て今日では重要な織物原料となつたのである。而して今日では最早や代用品ではない。

セルロイドも、その初めは鼈甲や象牙などの代用材料として第19世紀に發明されたものであるが、當初はそれが極めて燃え易く、且つ高價であつた爲、工業としての發達は期待されなかつたのである。然るにその後の研究により品位も向上し、價格も低廉となり、更にその加工の容易なこと、天然物には見られない美麗な製品を自由に製造し得ることなどの特徴があるため、今日では重

要な器物材料となり、その製造が獨立した一大工業となつたのである。今日では最早やセルロイドを代用品と考えるものはない。

人造絹絲も嘗ては天然絹絲の代用品として生れたものであり、當初に於てはその品質も劣り非難百出の有様であつた。殊に天然絹絲の特産國たる我國では、人造絹絲など到底工業的に成功することはないとさえいわれたものであつた。しかるに幾多の研究が重ねられ、品質も改善され、強度も増し太さも細くなり、光澤も自由に變え得るようになり、今日では艶消しの人造絹絲も現われ、反つて天然絹絲には見られない特徴さえも發揮し得るに到つた。而して我國も世界に於ける有數な人絹生産國となつたのである。かくして最早や人絹は天然絹絲の代用品ではなくなつたのである。米國で發明された合成纖維ナイロンも亦天然絹絲を目標としてその代用品たるべく出現したのであるが、若いカローザース博士の10年に亘る精細な研究により改良に改良が重ねられ、今日では已に天然絹絲の代用品ではなく、かえつて天然絹絲よりも強く丈夫である特徴さえも持っている。それは絹絲よりも細く鐵よりも強い。今やナイロンは天然絹絲の代用物でなく、天然絹絲を凌駕した獨特の優秀な織物材料となつた。而かもその原料は石炭と空氣と水とであり價格は低下し終に天然絹絲の米國に於ける販路を奪はうに到つた(第18頁)。

天然物の代用を目的とした合成樹脂も合成ゴムも、幾多の研究に依て今日では決して單なる代用品ではなく、かえつて夫々の天然物には見られない特徴の用途をさえ開拓するに到つたのである。メタクリル酸樹脂などはガラス代用として使用され、而かもガラス以上の特性を有する。

かくの如き例は際限なく算えることが出来る。今日工業として成り立っている種々な製品も、その出現した當初に於ては多くは代用品であつたので、その品質に於ても多くの缺點を有していたのであるが、幾多の研究により品質は改良され、安定せる新興製品として工業化するに到つたのである。

第一次世界大戦に於てドイツが肉類の缺乏に苦しみ、終に酵母から人造肉を



製造して實用化した。酵母を繁殖させる培養液としては、糖蜜、製紙工場の廢液、木材の糖化液などに窒素源として空中窒素の固定により製造した硫酸を加えて使用した。かくして増殖した酵母は肉類と同様に蛋白質であるから、無限の空中窒素が蛋白質となつたことになる。この人造肉は、その化學的成分及び營養價に於て牛肉と大差ないのであるが美味でない。従て終戦後數年にしてこの人造肉は市場から姿を消したのであるが、この考案はその後に於て、酵母が營養劑の製造に利用される端緒となつたのである。

代用品が安定せる工業品となるまでには、その本格品と自由競争して發達を遂げる次第であるから、多くは長年月に亘る研究を要する。併し戦時のような特殊の條件の下に出現したところの代用品の中には、戦時中は止むを得ず使用されても、平時に戻つた自由經濟の條件下に於ては存在し得ないものが多い。上記の人造肉それ自體としては、平時に於ては成り立たないものである。

同じく第一次大戰の際にドイツに於て行われた代用煙草(サクラの葉、シナカバハギ、バラの葉、等で作る)、代用茶(野バラの實、リンデンの若芽、カミツレ、キイチゴの葉、エゾイチゴの葉、オランダ・イチゴの葉、サクラの葉、等100餘種)工業用澱粉代用品(膠粉末に炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、珪藻土、粘土、滑石等を混和せるもの、又は亞硫酸木パルプ製造の廢液を煮詰めた貼附糊等)、菓粉や木粉を混合したパン、粘土を主成分とした石鹼代用品、革靴の代用としての木靴、ゴムタイヤの代用としての螺旋應用の木製輪の如きものも以上と同じ例で、戦後消滅したものである。

第二次世界大戰に於てドイツは再び悲慘な敗戦に終つたのであるが、この間に於て代用品工業が如何なる状態にあつたかは今尙詳細に知ることが出来ない。たゞ僅かに推定し得ることは第一次世界大戰に於て不成功に終つた代用品の完成を見たものが若干あることである。その主要なものは、合成ゴムである。これに依て航空機及び自動車のタイヤを製造し、その他の兵器にも普く利用した。ドイツのブナゴムの品位の優秀なことは明かに證明されている。第一次大

戦當時はメチルゴムを造つて電槽等に利用したが、自動車タイヤ等に使用す可き軟質合成ゴムは未だ成功しなかつたのである。またドイツに於ける合成樹脂の發達は第一次大戰後特に顯著であつた。航空機、汽車、船舶の胴體、兵器の金屬代用などに利用された。ドイツは第一次大戰當時と同様に油脂に缺乏して居た。従て第二次大戰に於ては石蠟の酸化により脂肪酸を製造し、石鹼、その他の工業用に供した。更らに醱酵法に依て糖類からグリセリンの製造を再開し、このグリセリンを以上の脂肪酸に結合させて油脂としバターを製し、または食用に供したことも考えられる。ビタミン劑、醫藥の供給には事を缺かなかつたようである。合成雲母の大片が工業的に製造されたことが、終戦後に明かにされたが、これは夙に行われていた我國の合成雲母の研究を知り、我國に先んじて工業化したものと思われる。航空機や自動車の燃料として石炭液化油や合成石油が利用されロケット推進劑として過酸化水素が利用された。潤滑油としてはフィッシャー法による合成石油、又は石蠟の分解油を原料としてこれを重合し優良な製品を工業的に生産した。その他第一次大戰中に行われた代用品の數々も再び出現したことと思われる。敗戦後の獨逸の代用品の状態も未だ明かにする材料がない。

第二次世界大戰に於て我國でも多數の代用品が出現した。平和が戻つて來た我國の現在、尙物資不足の時代が続いているから、これ等の代用品の盛衰を俄かに判斷することは出来ないが、外國との貿易が自由となり工業が安定するに従い、これ等代用品の盛衰が判明するであらう。しかし残るものは恐らく少數と思われる。その中で石綿代用品としてのガラス綿、鱗滓綿、岩石綿(第47頁)の如き、牛革代用としての水産皮革(鯨革、鮫革の如き)、軸受又は他の機械部分の金屬代用としてのフェノール系合成樹脂、絹絲又は羊毛代用としてのヴィニル系合成纖維、平面繭の利用製品(第44頁)の如きは永く残るべきものであらう。要するに如何なる製品も、嘗て一度は代用品の時代があり、その倦まざる研究に依て改良され本格品となつて發達したものであることが云い得るのである。



代用品を以て戦時下に於ける一時的の生産物であるという認識は當らない。この意味に於て我國の戦時下に於ける代用品に就て更らに再検討し、これを平和日本の再建に貢献させるように努力する必要があると思う。

### 第3章 我國近年の代用品

#### 1. 總 説

戦争は平時に於ける何倍かの數量の資材を消耗する。従て元來天然資源に乏しい我國が第二次世界大戦に参加して以來、國產資源も保有資材も、その大部分が軍需品の生産に動員されたため、物資不足の苦痛はすべて民需品の生産面に極度に現われたことは當然である。従て従來とは異なる國產原料から代用品、または代用材料を生産して民需用に向けるべく餘儀なくされた。されどそれには多くの困難があつた。元來天然資源の乏しい我國として代用品に關して従來多くの研究が進められ、實驗室的には相當の結果を収めたものも多いが、その工業的發達は若干のものを除いては殆ど實現を見ない状態であつた。人造絹絲や合成樹脂の如きは、今でこそ代用品の域を脱し獨特の製品として發達したのであるが、この場合に於ても發達の歴史を見れば、非常に困難な時代があり、當事者の努力の並々ならないことが想起される。従て他の多くの代用品が概ね實現を見ないか、または實現の極めて遅々たりしことは當然である。而してその原因の一つは、代用品に對する國民の認識が缺けていたことであり、他の原因は輸入原料に依る既存の國內工業との摩擦に依るものである。物資不足の我國は、古くから外國の原料を輸入し、これを加工して輸出することに長い間慣らされて來た。實際に化學工業の特徴は、その國に原料が生産しないでも、他から自由に原料を輸入し加工して輸出し、または國內需用に充て、以て立派に成立する工業であるとされていた。かくして輸入原料による既存工業が相當に發達せる時代に於て國產原料による代用品工業は、その代用品が價格及び品質に於て明かに優れた點がない限り、既存工業との摩擦のために、その發達は決

して容易ではなかつた。人造絹絲でさえもその當初に於ては天然絹絲國たる我國にその存在さえ危まれた程であつた。

偶々日華事變に依て莫大な軍需品を調達するために、輸入原料の大部分がその方面に向けられ、民需用としての原料が抑制され、または禁止され、従て民需は主として國產原料による代用品で充當して行かなければならなくなり、更に軍需品としても代用品を使用する必要に逼られたのである。茲に於てか國民の代用品に關する認識は覺醒され、また既存工業との摩擦も殆ど無視され、従來發達しなかつた代用品工業は頓に發達し、または従來の研究が俄かに工業化に移され、或は強力な政府の助成を受け、研究も更に促進されたのである。

かくしてステープル・ファイバー(所謂ス・フ)は、羊毛乃至綿花の代用として急に發達の機運をつくり、人造石油工業も助成の拍車がかげられ、牛革の缺乏から水産皮革工業が勃興し、その他の代用皮革製品工業が起り、合成ゴムの研究も促進され、次で中規模試験が行われるに到つたのである。かくして日華事變は一舉にして代用品工業及びその研究の進展を促したのである。

日華事變の長びくにつれ、殊に太平洋戦争に移るに及んで原料の供給及び状態の變化に伴い、代用品の或るものは衰微し、または消滅し、或るものは新に出現し、または發展した。また太平洋戦争の初期には、南方の豊富な資源、即ち石油、油脂、ゴム、砂糖を利用して不足物資を生産する研究が行われ、これ等の研究の或るものは工業化したのであるが、それも永くは續かなかつた。勿論終戦後に於ては研究も工業もすべて終熄するに到つた。

我國の代用品工業は、日華事變の間は相當に勃興したが、太平洋戦争に於てさらにその重要性を増したにかかわらず、資源や生産資材の缺乏、及びその他の原因に依り代用品工業の大半は沈衰し終に終戦に到つた。今や世界戦争は終りを告げたが、我國の資源は戦前に比してさらに著減した状態になつた。外國との貿易は再開するに到つたが、外國物資の輸入は必ずしも容易ではない。従て國產資源による代用品は、民需用として依然緊要なるものである。殊に國情



に即應して優秀な代用品を創造することは極めて重要なことである。それは根底のある研究の基礎の上に立つものでなければならない。次に戦時中に於ける代用品、代用材料、または代用的の方法の數例に就て記述する。これは平和日本の再建のために再検討の参考に供せんためである。

### 2. 牛革代用品

我國は牛革<sup>(1)</sup>の原料たる牛皮及び鞣劑たるタンニンを生産すること極めて僅微である。即ち従來牛皮の70%以上、及びタンニンの殆ど全部を輸入していた。従つて従來使用されなかつた鯨皮、鮫皮の如き水産動物の皮が鞣され牛革と同様に靴革などに使用された。鯨皮としては一般に抹香鯨の如き有齒類鯨の皮が利用された。抹香鯨革の抗張力は平均 360 kg/cm<sup>2</sup>、最大 530 kg/cm<sup>2</sup> である。長鬚族鯨の皮は含油量が特に多く、皮質も粗雑で多孔質であるから、そのままでは靴底革の製造には不適當である。脱脂して次に鞣めし、これに合成樹脂などを含浸させ硬化させて底革とする。

この外に馬革、豚革も靴の甲革として使用された。また革製品の種類に依ては、他の水産動物の皮革、例えばウツボ革、アザラシ革、アシカ革、食用蛙革、鮭革、蛇革、フグ革、などが利用され、紙入れ、袋物、草履、の如き薄革製品に使用された。

この外に皮革の代用品として従來の擬革(レザー)が使用された。特に平面繭(蠶を平面の枠に入れ直接に吐絲させたもの)、その他繭毛羽利用の擬革は頗る丈夫であり、本邦獨特のものである。これにより室内靴、ジャンパー、ハンドバッグなどが出来る。また革ベルト代用として絹織ベルトが試製された。この外に牛革代用として特殊の製品、例えば靴底革代用などにヴァルカナイズド・ファイバー Vulcanised fibre などが使用された。

### 3. 金屬代用材料

(1) 原料のカワを皮と稱し、なめしたものを革という。

本邦の金屬資源は極めて稀少である。従來鐵鑛の大半は輸入であり、製鋼原料に必要な屑鐵も多量に輸入されていた。嘗ては銅の輸出國であつた我國も、近年は銅の需用が激増したため、銅の輸入國となつた。アルミニウムは近年著しく國産を増したが、その原鑛は輸入に俟たなければならなかつた。要するに普通の金屬類は全般的に不足しているので、或る金屬製品を他の金屬で代用して製作することは、僅かな場合を除いて一般には出来ない。例えば白金や金の齒科材料代用としてニッケル、クロム、その他の合金たるニップラが使用され、銅、黃銅、青銅、の代りに不銹鋼を使用するが如きその例である。それとても鐵の不足のために多きを望むことは出来なかつた。従て金屬以外の國産原料で代用しなければならなかつた。かくの如き代用材料としては金屬製品の種類に従い種々なものが夫々使用された。その最も主要なものは、合成樹脂殊にフェノール樹脂(ベークライト)である。フェノール樹脂は、石炭酸又はクレゾールとフォルマリンとの縮合物で、植物纖維をフェノール樹脂で合着した積層品と、木粉などを合着した成型品とがある。これが金屬材料の代用材料として工業方面の器物の製作に多く行われた。例えば齒車、ローラー、紡績機械の部分品、軸承、金屬、ポンプ、ヴァルブ、滑車、人絹巻取機、時計側、電話器、その他、建築材料等である。殊に軸承としては好適のものである。また活字、文房具、家庭器具、等にも應用され、陶器の素焼にフェノール樹脂の初期縮合物を浸潤させ、これを硬化させた高力陶器などが鐵管、又は鉛管代用などに供せられた。またフェノール樹脂を動植物纖維に浸み込ませたリグナイトが齒車、その他の器物の製作材料として使用された。

なおこの外の合成樹脂、例えば尿素樹脂、アクリル酸エステル樹脂などが特別の場合に金屬材料の代りに使用されたことがある。しかしフェノール樹脂の原料である石炭酸又はクレゾール、及びフォルマリンの生産が充分でなかつたため、金屬材料としての該樹脂の使用も充分ではなかつた。

従て金屬製品の種類に依ては、その製作材料として更に他の種々な材料、例



えば陶磁器、セメント、ガラス、その他が使用された。例えば陶磁器の電線管、スイッチ・ポート、ヴァルブの把手、柱上變壓器外槽、ポスト、交通標識紙、溝蓋、棚板、棚脚、棚受、風窓、ロストル、ガス七輪(陶磁器コンロ)、湯タンポ、鍋、釜、襖引手、帽子掛、扉把手、郵便受、卸、徽章、帽章、メタル、などの製作に利用され、またセメント製のエクニット・パイプ(セメントと石綿とを原料とする)、ヒューム管、電柱、ポスト、街路燈、火鉢、洗面器、ラヂエーター、コンクリートと鐵との潜水鍾重(鉛の代用)、などが現われ、またガラス製のベル、磁製牛鍋、テレックス・ガラス製(硼素とアルミナの多いガラス)の鍋、石鍋なども使用された。但しテレックス製品の製造には硼酸を原料とするので硼酸の缺乏から硼酸を生産する研究も行われた。また石膏に纖維類を混和し成型し、これを熔融した蠟質物の中に浸し、次に表面に金屬粉處理を施し、巧みに金屬の外看を與えた各種の製品が市場に出現した。例えばこれに依て表札、看板、置物、陶像、手スリなどが製作された。これは頗る興味あることで、その改良に依て更に堅牢なものが得られるであろう。また絹が金屬代用材料として應用されたことも頗る興味あることである。即ち絹綿を原料として加温しつつ壓縮し絹纖維の周圍に附着しているセリシンの粘着性を利用して成型し、次に硬化させた絹齒車である。これは弾性及び耐油性に富み、その運轉に音を出さない。この無音齒車は特殊の用途に供せられた。

その他アルミナ磁器は融點 2050°C で、従て高温に耐えるので白金坩堝代用品などに應用された。白金の代用材料として特殊の目的にはタンタルが利用された。

また金屬代用材料としてセルロイドまで利用され、これは特殊の製品に使用された。例えば醫療器具、足袋のコハゼ、王冠栓、洋傘のロクロ、鉛筆のゴム止、練齒磨入チューブ、袋物口金、ペン先、活字、その他必要な家庭用品等である。ヴァルカナイズド・ファイバー製の齒車、滑車、機械の部分品、鑛山用ヘルメット帽、機械の被覆、稻コキ、ハンマー、ブリキ代用罐、その他家具類な

どが造られた。或は木竹を利用した各種の金屬製品代用物が出現した。元來木竹は我國で昔から家庭器具製作の主要材料であつたが、近年多く金屬に依て置きかえられたのである。それが日華事變以來、木や竹の利用が復活した。この中でも新しい利用としては竹製の螺旋ガス管、カーテンレール、戸入り、スイッチ板、クッション、木製の蝶交、ベニヤ板製小ハゼ、などがあり、竹筋コンクリートの如きもその例で、實に千差萬別の國産材料を總動員して代用金屬製品が市場に氾濫したのである。これ等の中には頗る見るべきものがあり、これ等を再検討して平時日本の經濟に寄與させる必要がある。

#### 4. 石綿代用品

斷熱保温材、電氣絶縁材、または濾過材料、土木建築材料などに重要な天然石綿は日華事變前は數萬噸の輸入があり、國産石綿は年額 100 噸に過ぎなかつた。従てその代用材料としてガラス、鑛滓(スラッグ)、岩石(玄武岩、安山岩、その他の廢鑛)などを原料としてこれを高温に加熱して熔融し、高壓ガスで吹き飛ばし、または急回轉する盤上に流下させ遠心力で振り飛ばして綿状にし、或は人絹製造の場合のように細孔から壓出して長纖維状に引き延ばす方法により、石綿代用品を工業的に製造し、夫々ガラス綿、鑛滓綿、岩石綿の名に於て販賣され實用化された。ガラス綿は決して新しいものではない。已に前世紀から知られ、ガラス綿の夜會服を着てダンスをしたという記録もある。實際にガラス綿の纖維を細くするときは、可撓性を増し紡績纖維としても使用し得るので、ガラス綿の紐、織物などが出來て、これ等が耐火織物、絶縁織物、濾布などに利用された。岩石綿や鑛滓綿は保温材として天然の石綿に優るものでボイラーや蒸氣管の保温塗料として實用化された。これ等の工業は今日も行われている。

以上の外にアルミニウム箔の累層、マグネシヤ、珪藻土、ツンドラ製品なども用途により石綿代用として斷熱保温用に供せられたのである。

#### 5. 纖維代用品



木綿織物代用品としてス・フ織物及び艶消人絹織物、殊に前者が日華事變に依て活潑な生産を見るに到つた。毛織物代用品として羊毛に類似せる絹織物、捲縮性のス・フ加工品、または後に述べるヴィニル系合成繊維が出現した。またス・フ地に耐水性を與え羅沙地を造ることも出来た。麻代用としてマオランの繊維が實用化された。マオランは四國、九州などの暖地に産する。また人造繊維に耐水性サイズを施した麻代用品が市販された。この外に強靱な紙、即ちクラフト紙で紙縊(かみより)をつくり、綱、紐、織物を造ることは、第一次大戦當時にドイツで盛んに行われたものであるが、我國でも強靱な紙、または和紙を原料とした同様の代用品が存在した。但し我國では雁皮織と稱し主として雁皮紙を原料としたものが古くから知られ相當に優秀な製品である。現在でも桑皮、楮皮などから和紙を抄造し、これを原料として紙織物が生産されている。竹をアルカリで処理し、縦に裂き繊維状とし黄麻代用品が生産された。これも現今なお行われている。

人造纖維用パルプとして我國では、主としてトドマツ、エゾマツなどの如き針葉樹が使用され、なお不足のために多量の人造纖維用及び紙用パルプが輸入されていたが、輸入杜絶の結果、以上の外の針葉樹、及びブナなどの濶葉樹、禾本科植物などからパルプ製造が行われた。

イタリーでは已にエチオピア攻略の際に、經濟封鎖に脅かされて牛乳カゼインから羊毛代用品を製しラニタールの名でスニア・ヴィスコザ社で製造されたが、我國では牛乳の代りにダイズ蛋白を利用して羊毛代用品が若干期間工業的に製造された。更に米國に於けるナイロン、及び米國、ドイツのポリヴィニル系合成繊維に刺戟されて、我國でも各種の合成繊維が研究され、殊にポリヴィニル系アルコールを紡糸し、次にこれをアルデヒドで処理して得られるヴィニル系合成繊維は、工業的規模において試製された。天然毛皮の代用品として捲縮性人造絹糸、鳥羽毛、蘭糸等を毛總用材料とした人工毛皮が生産され實用に供せられた。

## 6. 合成ゴム及びゴム代用品

天然ゴムを産出しない我國に於て各種の合成ゴムの研究が夙に行われていた。これは單に天然ゴムの代用品としてのみの理由ばかりでなく、寧ろ合成ゴムが獨特の性質を有するからである。殊に日華事變以來、アセチレンまたはアルコールを原料とするブタチエン系、或はクロロブレン系の合成ゴム、または多硫化系合成ゴムの研究が活潑に進展し中規模工場の建設にまで進み、若干の製品が出来たようである。しかしブタチエン系合成ゴムの品位に就ては、ドイツ製品に比し劣つていた。終戦後、この製造は中止するに到つた。再生ゴム工業は日華事變後急速に發展したが、大太平洋戦争の間には屑ゴムの不足から衰微し、主要な工場も戦災を被るに到つた。終戦後の復活も停頓して居るがやがて活況に入るべく期待されて居る。

ファクテス(サブ)の製造も大太平洋戦争の初期までは相當に行われ、重合ダイズ油の如き特別のゴム代用品も出現したが、戦争の苛烈となるに従い油脂の缺乏により、これ等の工業も衰微した。將來油脂原料の輸入が復活した際には再開される工業である。重合ダイズ油はリノキシン化した粉末状のもので、軟化剤として優秀である。また自轉車タイヤのゴムチューブ代用としてコンニャクを原料としたものが考案された。

## 7. 飲食物

ダイズとコムギと食鹽とを原料とする醱酵法による醤油は、その原料の不足から製造高が減少し、従てアミノ酸醤油が隆盛となつた。アミノ酸醤油の原料としては種々なものが使用された。初めの中は豆粕(脱脂ダイズ、壓搾ダイズ粕)が使用されたが、次第にその入手が困難となるに従い、イカの廢物、酒精蒸溜殘渣、魚粉、魚粕、魚粕製造煮汁、鰹節、又は鮪節等の製造煮汁、蛹などが利用された。これ等のうち煮汁は濃縮してそのままに醤油に混和した。その他のものはこれを鹽酸と共に煮て分解しアミノ酸とし、ソーダ灰で中和して醤油とする。南方のコブラ粕が入手出来た場合には、これも同様に利用された。これ等



の原料の多くは、ダイズの缺乏のために終戦後もなお續いて行われている。

清酒としては合成酒が首位を占め、その品質も著しく改良された。合成酒工業は終戦後も盛んに行われ、これは安定した工業として永く残るものである。その他合成ウイスキーなども製造され、食酢も大部分合成醋酸から製造され、今もなお續いている。味噌は甘藷などを加えた粗悪品が出現した。砂糖の缺乏からサッカリン、ヅルチン、飴、葡萄糖、などが増産され、キクイモから製造した果糖も優良品が市販に現れた。若干の代用コーヒーが出現したが、茶、煙草の代用品は殆んど見られなかつた。

戦時中に油脂の缺乏は終戦まで著しくなかつたが、それ以後今日に到るに従い著しい缺乏となつている。最近には石蠟の酸化による脂肪酸製造の研究が行われている。これは石鹼その他の工業用を目的としている。但し永續しないと思う。最近米國及び滿洲の大豆、南方のコブラが輸入されている。

#### 8. 燃料及び潤滑油

石油資源に乏しい我國は、戦前から石炭の低温乾溜、石炭の直接液化、及びフィッシャー法合成石油の研究に着手し、日華事變が開始されたころは、工業的には多くの技術上の困難が續出し結局は低温乾溜法及びフィッシャー法により少量の人造石油の産出を見たのみであつた。石炭の直接液化は終に工業的には成功を見るに到らなかつた。たゞ撫順の油母頁岩の乾溜により粗油及び自動車ガソリン等の製造は夙に工業的に行われていた。大平洋戦争の初期には南方原油が得られるようになったので、以上の低温乾溜や頁岩油の増産計畫も反て縮小され、または延期された。しかし南方原油も間もなく不安となつた頃には再び低温乾溜や、其他の人造石油の再促進が考えられたようであつたが、時期已に遅かつたばかりでなく、原料炭や資材の供給も望み薄になつた。航空燃料に關しても高オクタン價ガソリンの生産に關して研究が行われた。殊に酸酵法に依りブタノールとアセトンとを生産し、このブタノールからイソオクタンの製造研究、或はメタノール製造の際に副生とするイソブタノールからイソオク

タンの製造研究などが盛んに行われた。而して工業的にも若干生産されたが、その數量は少量で云うに足りないほどであつた。

代用ガソリンとしてはサツマイモ、糖蜜を原料とした酒精の工業が振興され、單體として使用され、又はガソリンに混用して使用された。更に窮餘の策としては松根油、樟腦、樟腦油、ヒバ油、などの熱分解法に依る液體燃料なども一部には研究されたが、勿論工業的の望みもないものであつた。

生ゴムの水添分解に依て航空ガソリンを製造する研究も行われ、實驗室では良質のガソリンを得たのであるが、工業化を見るには到らなかつた。自動車の代用燃料として木炭、コーライト(半成コークス)、薪などが使用され、これは普く行われた。而して終戦後の今日もガソリン不足のために行われている。その他プロパンガス、壓縮天然ガス、カーバイトなど同じ目的に使用され、天然ガス、カーバイトは今日も尙使用されて居る。

潤滑油は従來多く輸入に仰いた。而して國內原油からの生産は僅少である。従て撫順の頁岩油、或はダイズ油、魚油、クジラ油、ヤシ油、ヒマン油などの如き油類から航空潤滑油を作る研究が諸方で行われた。概ね好果を奏し、中には工場建設にまで進んだのであるが、殆んど實際の生産を見ないうちに終戦となり、またはそれ以前に戦災をうけて壊滅した。油脂類から潤滑油を生産する工業は、平時に於ては勿論經濟的に成り立たないものであり、従て従來かくの如き研究は殆んどなかつたのであるが、戦時中に於ける此の問題に關する研究は多數にあり、中には相當に興味あるものがあつた。例えばクジラ油を半硬化し真空蒸溜に依て飽和酸を溜出させ、殘留油に酸性白土を加えて約 315°C で重合させ、次に 390°C 位で熱分解し、溶劑で白土と炭化水素とを分別し、後者を水素添加し次に輕質油分を溜出させ殘留油を潤滑油とする。

他の方法はクジラ油を水素添加して沃素價 10 以下の硬化油とし、加水分解して脂肪酸とグリセリンとし、脂肪酸に亞鉛華、鹽化亞鉛を加えて泥狀とし加壓反應筒で、例えば 240 氣壓、330°C で熱分解し、粗製オレフィン炭化水素



油を得る。これを再蒸溜しこれを普通の通り重合し次に軽質油を除去する。

他の方法は油脂の加水分解に依て得られる脂肪酸のアルカリ石鹼を連続的に常壓に於て熱分解して粗オレフィン油を得、これを更にアルカリで処理して混入せる脂肪酸を除き、オレフィン油を分溜して適當の溜分を分別し普通の通り鹽化アルミニウムを觸媒として50°Cで重合させる。或はこの際ナフタリンを加えて80°Cで縮合させる。最後に260°Cで白土處理を行い脱鹽素を行う。或は油脂または脂肪酸を重合し週期律第6屬、又は第8屬金屬の硫化物を觸媒として加壓に於て水添分解を行い脱カルボキシル反應、及び水素添加反應及び環化反應を同時に行う方法などが研究された。

ゴムを原料とし活性白土を觸媒として加熱し自動車用潤滑油を製造する研究も行われ、若干の工業的生産を見るに到つた。しかし終戦と共に中止された。石蠟を熱分解して得られる分解油を、無水鹽化アルミニウムを觸媒として縮合して航空潤滑油及びその他の潤滑油を生産する研究は夙に行われていたが、戦時中に工業化され若干の生産を見た。また石蠟を鹽素化しベルゾールの如き芳香族炭化水素と脱鹽酸縮合して航空潤滑油、または自動車用潤滑油を生産する研究も工業化したのであるが、充分な生産を見るに到らなかつた。

固體燃料に就て家庭燃料としては、コーライト、亞炭、草炭などの利用が行われた。何れも煉炭として製品化され、終戦後も続けられている。

以上のように燃料及び潤滑油に關しては、各種の代用品、または代用的の新方法が研究され、研究としては注目すべきものが多いが、工業化に就ては殆んど見るべきものがなかつた。

#### 9. その他の代用品

以上に記した代用品の外に、常溫用、低溫用の絶縁材料として、コルク板代用のアベマキ樹、靱穀、落花生穀、高粱稗髓、バガス髓、ツンドラ等を原料としたものが試製された。雲母代用品としてコンデンサー用低級品として特殊の絶縁紙を代用とし、發電機整流子用としては雲母小片を無機藥品で接着させた

マイカナイトで代用し、一般電氣絶縁用として用途により人造樹脂、合成ゴム、窯業品、マイカレックス等で代用した。また自動車用、その他低級機關の點火栓には、磁器製品で代用された。

或は製紙用ロジンサイズ代用品としてダイズ蛋白、硬化魚油石鹼などが若干使用され、またゴムから創造された樹脂狀物質を原料とした乳化性物質、或はコロイド狀無機物などが研究された。農薬殺虫劑として砒酸鉛の代りに砒酸石灰、砒酸アルミニウムなどが使用された、またその展着劑として牛乳カゼインの代用品として、ダイズ蛋白、またはダイズ粉が使用され、貼着用、製版用、筆記インク用、齒磨用、醫藥用などに必要なアラビヤゴム代用品としては、デキストリン、米粉、澱粉糊、アマ種子抽出液、可溶性膠、フノリ、ツノマタ、アルギン酸糊などが使用されたのである。その他になお多くの代用品が出現したのであるが、それらは茲に省くことにする。

かくの如く戦時中に我國に於て出現した代用品、代用材料などの數は、極めて多數に上り、その中には現在なお生産されているものもあり、また現在生産されていないものゝ中にも將來性のある代用品もあり得ると思う。これ等を再検討し、必要に応じて更に研究を續けて一層價值ある新興製品に完成させる要があると思う。

要するに代用品に關する研究、または試製に關しては、極めて多數に算えられるが、それ等の實際的工業化に關しては、頗る努力の足りない憾みがある。深く反省する必要がある。



## 第4編 化學工業の分類

### 1. 無機化學工業と有機化學工業

以上に述べたような廣汎な化學工業を便宜上にこれを分類して2とすることができる。一は無機化學工業で、他は有機化學工業である。この兩工業の定義を簡単に、且完全に云いあらわすことは頗る困難であるが、茲では不充分ではあるが、次の如く定義づけることにする。

無機化學工業は、その主要製品が無機物であるもの、有機化學工業は、その主要製品が有機物であるものである。

この定義が完全でないことは、無機化學工業に於て無機製品と共に有機製品を生産する場合があります、また有機化學工業に於て有機製品と共に無機製品を生産する場合がありますからである。例えば無機化學工業なる顔料工業に於て有機顔料、即ちレーキ顔料を生産し、有機化學工業に屬する石炭ガス及び副生物精製工業に於て、またはコークス及び副生物精製工業に於て硫酸アンモニウム（硫安）を生産し、また爆發物工業に於て無機製品たる黑色火薬及び他の無機性爆薬を生産する。またインキ工業、光學工業に於ては、その主要製品が無機及び有機の何れにも屬し得るものである。更に以上の兩工業を區別する條件として、使用する主要原料の種類に依ることも不當である。またその主要化學反應の種類に依ることも不適當である。何となれば、無機化學工業に於ては原料として一般に無機物を使用するが、屢々有機物を原料とし、その化學的反應が有機化學に屬する場合もあり、殊に有機化學工業に於ては、有機原料を主として取扱うものであるが、概ね無機原料なくしては反應を行うことが出来ないほどに無機藥品及び無機原料が同時に關與するものである。また有機化學工業には接觸反應に依る工業が極めて多く、これに使用する觸媒は概ね無機物である。

### 2. 化學工業の種類と製品

今以上の分類に従い無機化學工業及び有機化學工業に屬する主要なる化學工業の種類を列挙し、併せてそれ等の化學工業に於ける主要な製品を示す。但しこれ等の化學工業の種類の名稱も決定的のものではないことを附言して置く。なおこの外に種類の組み合わせによつては空中窒素固定工業（硫安、石灰窒素、等）有機合成化學工業（醋酸、アセトン、メタノール、染色、合成香料、合成樹脂、合成纖維、其他）、農業藥品工業（砒酸鉛、ニコチン製劑、硫黃石灰合劑、デリス製劑、D. D. T.、クロロピクリン、等）を設けることが出来る。

#### (1) 無機化學工業

**無機酸工業**（硫酸、硝酸、鹽酸、砒酸、亞砒酸、液體亞硫酸、液體炭酸、固體炭酸即ちドライ・アイス、横酸、硼酸、等）。

**アルカリ工業**（炭酸ソーダ、重炭酸ソーダ、即ち重曹、炭酸カリ、重炭酸カリ、苛性ソーダ、苛性カリ、アンモニア、晒粉、等）。

**無機藥品工業**（食鹽、その他の鹽化物、鹽素、沃素、及び沃素化合物、臭素及びその化合物、硫酸鹽、硝酸鹽、弗素化合物、磷酸鹽、亞硫酸鹽、青酸鹽、硼酸鹽、水ガラス、過マンガン酸鹽、クロム酸鹽、重クロム酸鹽、ナトリウム、過酸化水素、過酸化ソーダ、過酸化亜鉛、砒酸鉛、その他の砒酸鹽、亞砒酸鹽、その他）。

**壓縮ガス工業**（水素、酸素、炭酸ガス、亞硫酸ガス、鹽素、この外に壓縮有機性ガス、例えばプロパンガス、ブドウガス、天然ガス、等）。

**顔料工業**（亞鉛華、白鉛、リトボン、鉛丹、ベンガラ、酸化鐵粉、朱、アンチモン朱、群青、紺青、コバルト青、クロム黄、クロム橙、黄土、シーナ、ペイントシーナ、カーボン黒、ガス黒、白堊、硫酸バリウム、等。この外に有機顔料、即ちレーキ顔料がある）。

**珪酸鹽工業**（陶器、磁器、炆器、煉瓦、瓦、土管、セメント、セメント加工品、タイル、窓ガラス、板ガラス、鏡ガラス、色ガラス、光學ガラス、ガラス器等）。

**人造肥料工業**（硫安、過磷酸石灰、石灰窒素、ニトロフオスカ、アンモフオス、カリ肥料、グアノその他）。

**燐寸工業**



(1) 有機化學工業

冶金及び合金工業 (金, 銀, 銅, 鐵, 水銀, 亜鉛, ニッケル, 鉛, アルミニウム, カドミウム, 錫, ビスマス, アンチモン, マグネシウム, 眞鍮, 青銅, 鋼及び特殊鋼, チュラルミン, マグナリウム, 磁性合金, 其の他の合金).

光學工業 (寫眞乾板, 寫眞フィルム, レンズ, 印畫紙, 螢光體及びその製品).

電熱工業 (カーバイド, 石灰窒素, 人造黒鉛, カーボランダム, アランダム, 鐵合金, 人造寶石, 磷, アルミニウム, 二硫化炭素, その他).

電解工業 (精鋼, 電解鐵, 苛性ソーダ, 苛性カリ, ナトリウム, カルシウム, 鹽素, 水素, 酸素, 鹽素酸カリ, 過鹽素酸カリ, 電氣鍍金, その他).

無機醫藥品工業 (重炭酸ナトリウム (重曹), 次硝酸ビスマス, 注射用食鹽, 硫酸バリウム, 昇汞, 硫酸亜鉛, 硼酸, その他).

(2) 有機化學工業

石炭ガス及副生物精製工業 (石炭ガス, 水性ガス, 硫酸アンモニウム, 石炭タール, ベンゾール, トルオール, キシロール, ナフタリン, アンスラセン, 石炭酸, クレゾール, 木材防腐劑, ピッチ, その他).

コークス及副生物精製工業 (コークス, 硫酸アンモニウム, 石炭タール及びその製品).

染料工業 (中間物, アリザリン, インヂゴ, 感光色素, その他の各種染料).

染色工業 (各種の絲及び織物の精練及び漂白並に各種織物の染色).

木材乾溜工業 (木炭, 木醋, 木タール, 松根油, 及びそれ等の分溜製品, 醋酸鹽, 木精, アセトン, 等).

石油工業 (ガソリン, 石油エーテル, 燈油, 輕油, 重油, 各種潤滑油, 絶緣油, グリース, リノリウム油, 石蠟, ワセリン, 石油乳劑, 石油アスファルト, 路面油, ミネラルラバー, 石油ピッチ, 天然ガス, ガス黒, 壓縮プロパンガス, その他).

油脂採製工業 (アマニ油, キリ油, エ油, アサ油, ダイズ油, ナタネ油, コマ油, ワタ實油, トウモロコシ油, ツバキ油, チヤ油, オリーブ油, ラツカセイ油, ヒヤシ油, モク蠟, ヤシ油, カルナウバ蠟, 牛脂, 豚脂, 牛酪脂肪, 魚油, 鯨油, 鮫油, 肝油, 鱈油, 蜜蠟, 鯨蠟, 虫白蠟, 抹香鯨油, その他の採取及び精製).

油脂分解工業 (ステアリン酸, オレイン酸, グリセリン)

硬化油工業 (硬化油, 硬化蠟).

石鹼工業 (化粧石鹼, 工業用石鹼, 洗濯石鹼, 藥用石鹼, 粉石鹼, カリ石鹼, 樹脂石鹼, 金屬石鹼, その他).

蠟燭工業

食用油脂工業 (サラダ油, フライ油, 其の他の食用油, 食用脂, バター, 人造バター, その他).

リノリウム及び油布工業 (リノリウム, 油布)

蠟葷工業

塗料工業 (各種のペイント, ワニス, ラツカー, ボイル油, 乾燥劑, ステイン等).

インキ工業 (筆記用インキ, 印刷用インキ, 騰寫版インキ, 印刷ワニス, その他).

採漆及び漆器工業 (生漆, 製漆, 彩漆, 漆器, 等).

ゴム代用品工業 (白サブ, 黒サブ, 重合油, その他).

ゴム工業 (タイヤ類, ゴム靴, ゴムベルト, ゴム毯, 防水布, その他の軟質ゴム製品, エポナイト, ガタパーチャ及び其の製品, 粗シリロール, 合成ゴム, 再生ゴム, その他).

香料及びエッセンス工業 (各種の天然及び人造, 合成香料, ワニリン, エッセンス類).

香粧品工業 (香水, 香油, 紅, 白粉, クリーム, ヘヤトニック, その他).

パルプ及び紙工業 (碎木パルプ, 化學の木パルプ, 印刷用紙, 筆記用紙, 濾紙, 吸取紙, アート紙, 包装用紙, 板紙, 厚紙, 薄葉紙, 色紙, その他の紙加工品, 等).

セルロイド工業 (セルロイド素地, セルロイド加工品, セルロイドワニス).

人造纖維工業 (ウイ斯科ース絹絲, 銅アンモニア絹絲, 醋酸纖維素絹絲, 人造羊毛, 人造絹, ステープル・ファイバー, 合成纖維, セロファン).

砂糖工業 (蔗糖, 甜菜糖, 麥芽糖, 水飴, 葡萄糖, 果糖, その他).

澱粉工業 (各種澱粉, デキストリン, 可溶性澱粉, 葡萄糖, 等).

醸造工業 (清酒, ビール, 葡萄酒, 林檎酒, その他果實酒, 醬油, 酢, 酵母, 酒精, クエン酸, ブタノール及びアセトン, 等).

爆發物工業 (火藥, 爆藥, 發射藥, 佛寸類, 花火, その他).

草及び膠工業 (各種の革類, 革の染色及び加工, 膠, ゼラチン等).

有機化學藥品工業 (エーテル, クロロホルム, メタノール, 酒精, フォルマリン, 四鹽化炭素, 修酸, クエン酸, 酒石酸, 合成醋酸, タンニン酸, アセトン, サリチル酸, 尿素, ゴ



## (2) 有機化学工業

△酸化防止剤, サツカリン, ツルチン, 其の他).

**農業薬品工業** (砒酸鉛, 砒酸石灰, 砒酸鐵, 砒酸マンガン, 砒酸アルミニウム, 亞砒酸鹽, 石油乳劑, クレオソート乳劑, 植物油乳劑, 魚油石鹼乳劑, ホルドウ乳劑, 除蟲菊劑, 煙草劑, ニコチン劑, デリス劑, 石灰硫黄合劑, D.D.T, D.F.D.T, 含銅殺菌劑, 其の他).

**醫藥品工業** (各種有機醫藥品, 例へば吸入麻醉劑としてクロロホルム, エーテル, 鎮痛劑として阿片アルカロイド, モルヒネ, コデイン及びこれ等の誘導體; 局所麻醉劑としてコカイン, アシカイン, エツカイン, トロベイン類, コカイン代用品; 催眠劑及び鎮靜劑としてズルホナル, バリドール, ネオボルニバル, コリヒン, アダモン, ベリール, ノイロナル, ノボナル, アダリン, プロムラル, ペロナール, チアル, ペロナールピラミドン; 解熱劑としてアンチピリン誘導體, 例へばピラミドン等, 尿素誘導體, 例へばメルボン等, アニリン誘導體, 例へばアンチフェブリン, フェナセチン, 等, サリチル酸誘導體, 例へばサルチル酸ソーダ, アスピリン, サロール, サロフェン, 等, その他痛風藥, 奮興劑, 利尿劑, 下劑, 殺菌劑, X線造影劑, 消化劑, など極めて多數にある).

**蛋白質工業** (乾燥卵, カゼイン, 酵母製品, 蛋白系可塑物, 調味料, ゼラチン, 其の他).

以上は無機化学工業及び有機化学工業の種類とそれに屬する主要製品の概要を示したもので, その全部ではない. 化学工業は日に月に進み絶えず新製品を提供するものであるから, 今後益々新興工業の勃興とともに新製品の續出が期待される. 現在知られて居る化合物の数は, 無機化合物の約 2・5 萬に對し, 有機化合物内は約 23 萬の多數に達し, なお續々増加して居る.

以上から知られる通り, 化学工業はその種類の極めて多く, その範囲の極めて廣いものであり, 人類生活上に最も密接の關係を有することが判るのである.

## 第 5 編 化学工業原料

化学工業を計畫する場合に, 先ず考慮を要する最も重要な事項は, その原料である. 一般に製品に關しては, その品質, 生産量, 價格, 運搬, 販路などに就て充分な考慮が拂われるにかゝらず, その原料に關しては, 屢々考慮の足りない場合が多い. これがために企業の挫折を來し失敗に終るが如き例に乏しくない. 原料に關しても品質, 生産量, 價格, 運搬などに就て深甚な考慮が拂われなければならない.

化学工業に於て現在使用される主要な原料は, 極めて多種多様であつて, その根源は素より天然資源に歸屬するものである. 然れども天然資源を直接に化学工業原料とする外に, 天然資源を原料とせる他の化学工業の製品, 半製品, 又は副産物乃至は廢物を原料とする場合が極めて多いのである. また同じ原料で異なる化学工業に使用される場合も多く, 異なる原料が同じ化学工業に使用される場合もある. かくして多種の化学工業は, 何れかに於て他の化学工業と關連しているものである. このことは化学工業が一般に多角經營を有利とする所以である.

本篇に於ては化学工業原料として具備すべき條件を説き, 更に根原別による原料の種類に就て略述する.

### 第 1 章 化学工業原料の重要條件

#### 1. 總 説

化学工業が具備すべき重要條件は, 原料の品質が優良なこと, 生産量が豊富なこと, 及び價格の低廉なこと等である. これ等の事柄は一見頗る明白で, 更に説明の要がないようであるが, 實際の場合に於ては屢々これが考慮から逸脱され, または不合理に無視されることがある.



## 2. 原料の品質

工業の目的に對して原料の品質が優良な場合には、工場作業を簡易にし、圓滑にし、従つて製品の生産原價を低下し、且製品の品質を高めるため頗る有利であることは勿論である。これに反して原料の品質が不良な場合には、工業原料として不利なるを免れないばかりでなく、場合に依ては全く工業原料となり得ない。例えば製革、漁網染料、その他に必要な原料たるタンニン原料は、ケブラホ、ワットルパーク、ミラボクン、マンガローブ、五倍子などであるが、タンニン含量が30%以上である。然るにパルプ製造の際に生ずるアカエゾマツ及びエゾマツなどの剝皮は、タンニン含量が10%以下であるから、有利な原料とは認められない。たゞタンニン原料が極めて不足せる場合にのみ剝皮が工業的となつて使用される。

甜菜糖の原料である甜菜の塊莖も含有糖分が14%以上でなければ一般に有利な作業を行ひ得ない。12%以下の糖分では一般に製糖原料としては不利である。

工業原料となり得るや否やの品位の限界は、原料の種類に依て異り、また目的とする製品の市價に依て異る。また製造方法の改良、機械装置の進歩等により、その限界は低下し得る。例えば金鑛の如きは金の價格が高いから平時で0.0005%(100萬分の5)の金含量の鑛石でさえ採行し得られ、戦時には0.0002%のものも使用された。銅鑛に於ては1~2%以上、鐵鑛に於ては一般に50%以上である。而して鑛石から金屬を製煉する技術の進歩するに従い、使用し得る鑛石の最低限界は更に低下し得るのである。鑛石から金屬を製煉する場合に於て、現在は既往に比べて次第に貧鑛を處理し得るに到つている。それには種々なる科學技術の進歩があつたからである。浮遊選鑛法と稱し、特殊の油類や藥劑を使用して粉碎鑛石を處理し多量の夾雜物を沈澱させ、有用成分に富んだ部分を浮かせて捕集する方法の進歩に依て貧鑛の利用が可能になつたことは、その例である。

原料の品質判定の條件及び標準は、原料の種類に依て夫々異なる。判定條件としては、物理的または化學的の一般性質の試験に依て判定し、または原料に含まれる化學的成分によつて判定する。後者の場合には單に有効成分の多少に依てのみ判定することはできない。有害不純物の含量をも考慮に容れなければならない。何となれば一般に化學工業原料の品質としては、有効成分の含量の多いことは、比例よりもそれ以上に有利であるが、これに反し不要成分、殊に有害成分が存在するときは、その含量は比例以上に製品の收量を減じ、品質を害し、または化學反應及び工業操作を困難ならしめるからである。例えば精製糖の原料として粗製の原料糖を使用するのであるが、この場合に、原料糖に含まれる蔗糖の含量の多いものほど結晶糖の歩止りが良く、それは蔗糖含量に比例する以上に良い。これに反し原料糖の不純物たる還元糖(主として葡萄糖)及び無機鹽類(灰分)は、それ自體が結晶糖とならないばかりでなく、蔗糖の結晶を妨げ、糖蜜の生成を増し、従て結晶糖の歩止を著しく減ずることとなるのである。そればかりでなく、精製を困難にし、作業能力を減ずる原因にもなる。

## 3. 原料の生産量

化學工業の或る企業に於て、それに使用される原料の供給は、製品の需要に對して豊富でなければならない。米國がトウモロコシ製品(例えばコーンスターチ、トウモロコシ油、葡萄糖、酵素、デキストリン、可溶性澱粉、米代用品、即ちホミー、家畜飼料、その他)や、ワタ實油、ロジンとテレピン油などの工業、或は石油工業、製鐵工業が盛大であることは、夫々の原料、即ちトウモロコシ、ワタ、生松脂(ターペンタイン)、石油、鐵鑛と石炭の産出が豊富であるからである。カナダ、ノールウェー等に於てパルプ工業の盛大であることは、その原料たる木材の豊富であることに基く。嘗て我國が樟腦と樟腦油とを特産としたことは、その原料として台灣のクスノ樹(樟樹)が豊富であつたからである。

かくの如き天然資源を直接使用する化學工業に於ては、その資源が國內に多量に産出することが極めて有利で、また便利であることはいうまでもない。し



かし自國內にその原料が産出しないものは化學工業として成立しないか、または不利であると速断することはできない。近年交通運輸は極めて發達しているのであるから、原料を國外に仰いでも、なお立派な工業となり得るのである。嘗てのドイツは國內には目ぼしい化學工業原料としては、褐炭、鐵鑛、岩鹽などを算えるに過ぎないのであつたが、戦前に於て世界有數の化學工業國であつたのである。寧ろ化學工業の特徴は、その原料が國內に産出しなくても成立し得ることにあるのである。されど近年に於ては關稅政策などにより他國から原料を輸入することは、必ずしも自由でなく、また高價を支拂わなければならない等の若干の不利は免れないのであるから、國內に原料が豊富に存在することが一層有利であり、またそれが必要の場合もある。

この點から考えれば、空氣や水は最も豊富に且到る所に得られるものであるから、最も理想的の天然原料と考え得るのである。殊に空氣は地球上に普く存在し何程使用するも盡きることがなく、また原料に殆んど費用を要しないものである。かくの如き空氣や水を化學工業の原料とする工業、即ち空中窒素の固定工業や酸素、水素の製造工業、或は夫れに關連する各種多數の工業が興隆したことは、極めて當然のことである(第82頁)。

但しこゝに原料の豊富であるということは、それよりの製品の現在及び將來に於ける需要に對してのことである。需要の尠ないものに對しては原料の絶對量の多量なることを必ずしも必要としない。

原料の存在が全體としては豊富であつても、それが運搬に極めて不便の土地に存在するか、または極めて稀薄に分散して存在する場合には、多くは工業原料として不利である。これ等に就ては次に述べる。

#### 4. 原料の價格

化學工業原料としてその價格が、製品の生産費及びその他の經費に對して低廉でなければならないことは申すまでもない。原料の供給が豊富であることは一般にその價格も低廉であり多くは化學工業原料として普通に適當なものであ

るが、屢々原料が豊富にありながら、工場に到着する場合にその價格が頗る不廉となる場合がある。例えば原料の生産地が交通の極めて不便な地方であるがために、その原料の豊富なるにかゝらず運搬に著しく多額の費用を要するが如き、または原料の生産は統計上からは極めて豊富に存在することになつていても、それが極めて廣い面積に稀薄に分散して存在するがため、その集荷運搬に多くの費用を要するが如き、いずれも原料費の不廉を來たすのである、本邦に於ける桑の廢幹は統計上からは極めて多量に生産する勘定になるが、それが諸方に分散しているために、それを集荷して工場に運搬するには極めて多くの費用を要し、従て製紙原料として大規模の工場に取り扱うことが出來ない、しかし地方的に小工業の原料としては充分であり、現に已に行われている、蛹を原料とする蛹油及び脱脂蛹の利用の如きもその例である、併し我國の養蠶業と關連し桑幹及び蛹の工業的利用は益々重要性を増しているものであるから、それらが大規模工場の工業原料にならなくとも、地方的小工業原料として組織ある集荷方法を講ずる要があると思う。米糠の利用の如きもその例である。

また海水中の臭素は、その含量が0.006%に過ぎないが、原料たる海水が集中して、且無限に存在するために、それから直接に臭素を採取することが出来る。

これ故に原料は成るべく豊富に、且それが集中して存在することが有利である。従て澱粉工業、葡萄糖工業がサツマイモ又はジャガイモの生産地に發達していることは當然である。

原料の價格が製品の製造原價に對して及ぼす影響は、種々な場合に於て差異がある。原料費の影響が小さい場合には比較的高價な原料も使用し得るが、その影響が大なる場合には原料費の高いものは不利となる。工業操作が複雑であるか、または燃料及び動力を特に多く使用するか、または原料の使用量が少量で製品が高價である場合などに於ては、原料の價格の影響は比較的少くなる。海水から食鹽を採製する場合の生産費の大部分は燃料(電氣製鹽法ならば電力)であ



る。またダイズやコムギ蛋白から高價なグルタミン酸ソーダ(味の素)を製造する場合などに於ては、何れも原料の價格の影響は割合に小である。

原料の價格は、狀況の變化とか、時代の経過などに依て變動することがあるは勿論である。従つて嘗ては化學工業原料としてはその價の不廉であつたがために使用されなかつたものが、今日は事情の變化により有利な原料となる場合もあり、今日工業原料であつても、將來は必ずしも然らざる場合もある。例えば礬土頁岩は以前はアルミニウム原料とならなかつたが、第二次世界大戦に際してはアルミニウム原料として使用された。しかし終戦後は再び使用されなくなつた。戦時のような特殊事情に於ては、このような原料の變動は起りがちである。

工業の副産物及び廢物は、一般に價格の低廉なものである。殊に廢物の如きは無價値と考えられる場合が多い。これ等の副産物、または廢物を原料として、價値ある製造に加工利用することは、實に化學工業の特徴とするところである。殊に廢物はそのまゝでは經濟價値の僅少なものであるが、それは現在に於てのことであり、科學技術の進歩、または經濟狀態の變つた場合に於ては、その廢物が有利な原料となることが多い。従つて廢物とは絶對的に利用し得ないものではなく、末だその利用の方法が知られないものと思うべきである。石炭タール、天然ガス、石鹼廢液、鑛山の亞硫酸ガスなどは嘗ての廢物であり、何れも棄てられていたものであるが、今日では有用な化學工業原料となつていのである。廢物に關しては更に本篇第5章(第79頁)に記述する。

## 第2章 礦物界よりの化學工業原料

### 1 總 説

礦物界から得られる化學工業原料は、その種類極めて多數で主として無機化學工業原料である。例えば冶金工業の重要原料である各種鑛石の如き、或はガラス工業の主要原料たる珪石の如きその例である。しかし礦物界よりの原料が

必ずしも無機化學工業の原料に限られるものではない。それが直接または間接に有機化學工業の原料である場合も頗る多いのである。例えば石油は法律上鑛物に屬するものであるが、實際は石油製品の如き有機化學工業に屬するもの、原料である。また亞鉛鑛から作られる亞鉛華が、有機化學工業に屬する塗料工業に於てペイントの原料であり、硫化鐵銕や硫黄を原料とする硫酸が有機合成化學工業、またはその他の有機化學工業の重要原料である。また石灰石またはこれから得られる石灰も有機化學工業に於て中和劑、またはその他の目的に多く使用されている。

その他礦物界からの原料にして、各種化學工業上に補助的の役目をなすものが極めて多い。石油や油脂の精製に酸性白土を使用するが如きその例である。

### 2. 無機化學工業の原料

礦物界よりの原料にして無機化學工業に使用されるものは極めて多い。上記の如く冶金工業に使用される各種鑛石の如きはその最も主要なるものである。この場合の鑛石は、採收の目的たる金屬の化合物と他の不要成分との混合物で、且これから化學的及び物理的方法に依つて有利に該金屬を製鍊採收し得べきものである。若しかくの如き採收が不經濟なりとせば、該鑛石は冶金上の鑛石ではない。然れども科學の進歩及び經濟界の變化に依り昨日鑛石でなかつたものが今日は鑛石として有利に作業される場合があり、今日鑛石たらざるものも將來鑛石たり得べきことに注意しなければならない。鑛石として冶金上に使用されるためには、その目的たる金屬の含量の高きを要するもので、それは該金屬の價格に依て異なる。例えば現今に於て鐵鑛石として直接に冶金上に使用し得べき品位は、少くとも鐵が30~35%を含むべきものである。而して鐵含有量の高きに從て製鍊は益々有利となるのである。鐵鑛のうち、品位の高いものは鐵含有量65%以上である。しかし鐵含有量30%に過ぎない貧鑛でも之れを特殊の方法装置に依て選鑛し以て不要の成分を除去し、かくして60%の鐵含有量の富鑛として製鍊に供する方法もある。



以上は鐵鑛石に就て述べたものであるが、鐵よりも高價な金屬の鑛石に於ては、該金屬の含量が更に低きも有利な作業を爲し得るのである。例えば本邦に於て足尾銅山に於ける銅鑛石は12%以上の銅を含み、別子銅山に於ては4~5%、日立銅山では2~3%の銅を含める鑛石を製鍊する。更に金鑛に到ては、金の價格が極めて高いから含量の極めて低い鑛石さえ製鍊に供せられて居る。例えば含量が100萬分の5位のものも有利に製鍊し得るのである。一般の鑛石の場合に於て、採掘した儘の場合に目的たる金屬の含量高きを求めることは困難で、多くは貧鑛である。従て普通に選鑛し以て夾雜せる不要鑛石を除きかくして富鑛として使用するのである。

鑛石の種類は極めて多數である。目的たる金屬に依て鐵鑛石、銅鑛石、金鑛石等と呼び或は簡単に鐵鑛、銅鑛、又は金鑛と稱する。而してそれらの鑛石中にも多くの種類がある。例えば鐵鑛の中には赤鐵鑛(化學的主成分は $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、磁鐵鑛(主成分 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、褐鐵鑛(主成分 $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )、菱鐵鑛(主成分 $\text{FeCO}_3$ )等を以て主要なるものとし、銅鑛には赤銅鑛(主成分 $\text{Cu}_2\text{O}$ )、輝銅鑛(主成分 $\text{Cu}_2\text{S}$ )、黃銅鑛(主成分 $\text{CuFeS}_2$ )、硫砒銅鑛(主成分 $\text{CuAsS}_4$ )、斑銅鑛(主成分 $\text{CuFeS}_4$ )を主要なるものとして、なおその他に自然銅が稀りに存在する。金鑛中の金は凡て自然金の状態に於て存在する。

以上は冶金工業の原料たる鑛石に就て略説したものであるが、かくの如き鑛石の中には、必ずしもそれから金屬を採收するを目的としないで、其の金屬の化合物又はその他の物質を直接に製造する場合がある。例えばクロム鐵鑛からクロム又は鐵を製造する代りに、それから重クロム酸カリを製造し、亞鉛鐵鑛から直接に亞鉛華(酸化亞鉛)を製造し、黃鐵鑛より硫酸、酸化鐵粉(顔料)、硫酸鐵を製造するが如きその例である。

冶金工業以外の無機化學工業にして、鑛物界よりの原料を主要原料として使用する場合は頗る多い。

例えばガラス工業に於ては珪石(又は砂)、ソーダ灰及び石灰石を主要原料と

し、珪石及び石灰石は鑛物界よりの原料で、ソーダ灰も其の根原に遡れば食鹽、石灰石、空氣及び水で、即ち大部分は鑛物界に於ける原料に外ならない。以上は普通に廣く使用されるソーダ石灰ガラスの原料である。

また普通のポルトランドセメント工業に於ては、石灰石及び粘土を原料とし、陶磁器及び煉瓦等の製造工業に於ては、粘土を主要原料とし、過燐酸肥料工業に於ては燐礦石と硫酸とを原料とし、その硫酸は硫黃又は硫化鐵石(例えば硫化鐵鑛)を原料とする。また晒粉の原料は食鹽と石灰石で、炭化石灰(カーバイド)の原料は石炭と石灰石なるが如き何れもその例である。

以上は鑛物界よりの原料を使用する無機化學工業の主要なるもの二、三を例示説明したに過ぎない。

### 3. 有機化學工業の原料

鑛物界より得られる原料にしてそれが有機化學工業に使用される場合も頗る多い。その原料の成分又はその變化せる物質が製品中に入り込むが如き主要原料を挙げれば、石油、油母頁岩、石炭、顔料等を挙げることが出来る。石油は法律上に一種の鑛物として認められて居るもので、各種炭化水素の混合物である。これを適當の装置、即ち蒸溜装置に依り蒸溜し、又はさらに特別の装置及び方法に依りガソリン、燈油、輕油、潤滑油類、變壓器油、石蠟、ワセリン、石油アスファルト、その他の有機化學製品とする。また油母頁岩もこれを適當の溫度に於て乾溜すれば、石油の場合と同様の製品を得るのである。その他石炭は單に燃料としてこれを焚燒する外に、近年に於ては有機化學工業の直接原料として重要なるに到つたのである。即ちガス工業、コークス工業の如き、その原料は何れも石炭である。更に人造染料工業の如きも、その原料の大部分が石炭タールに歸し、石炭タールはガス工業、又はコークス工業に於ける副産物であるから、結局その根源は石炭であることになる。その他、顔料は多く鑛物界よりの原料を使用して製造する無機化學製品であるが、これを使用してペイント工業が成立して居るのである。



以上の外に有機化学工業に於て、その製品製造の工程中に副原料として使用される鉱物界よりの原料が頗る多い。これ等の場合には該原料の成分は製品の中に入り込むことはないのであるが、併し極めて重要な役目を有するものである。石炭や石油を燃料として使用し、その發生する熱を利用する場合は無機化学工業と同様に有機化学工業に極めて多い。或は有機化学工業に於て多く使用される觸媒もその例である。硬化油工業(第91頁)に於けるニッケル觸媒、合成燃料工業に於けるコバルト、または鐵觸媒の如き、合成潤滑油工業に於ける鹽化アルミニウム(第93頁、第121頁)の如き、染料、その他有機合成化学工業上に於ける觸媒は、必須の原料である。かくの如き觸媒は殆どすべて無機物であり、何れも鉱物界よりの原料から製造し得られる。或は石油又は油脂類の脱色、精製に使用される酸性白土、又は活性白土の如きもその例である。これ等の場合に於ては石炭や石油の如き燃料成分、觸媒、白土類は少しも製品の成分の中には入らないのである。

### 第3章 植物界よりの化学工業原料

#### 1 總説

植物界より得られる化学工業原料も、その種類は極めて多数である。植物油脂原料、芳香油原料、ゴム原料、纖維素原料、澱粉原料、製糖原料、樹脂原料、はその最も主要なものである。而して概ね有機化学工業の原料として使用せられ衣食住に最も重要な關係を有するものである。次にこれ等に関して略説する。

#### 2. 植物油脂原料

脂肪油、脂肪及び蠟を採製すべき原料は植物界と動物界とのみに求め得られるものである。その中最も多数であるのは植物界よりの原料である。これ等の原料から脂肪油、脂肪及び蠟を採製し且精製する工業及びこれ等の油脂類を應用する工業例えば石鹼工業、塗料工業、硬化油工業、脂肪酸工業、リノリウム

及び油布工業の如きは何れも重要な有機化学工業である。

これ等油脂類を供給する植物界よりの原料は、各種植物の果實、核等であるが、植物の種類に依てそれ等から得られる油脂類の成分及び性状を異にし、從て化学工業上に於ける用途を異にする。例えばアマ種子やアブラギリの實などから得られる脂肪油は、その成分として特殊の不飽和脂肪酸のグリセリドを多く含み、從てこれ等の脂肪油を薄層に塗りて空氣中に放置する場合に、終に乾燥凝固するものである。これに反してオリーブ實、ヒマシ實、ラッカセイ實、ツバキ實等から得られる脂肪油は、上記の如き特殊の成分を缺き、從て殆んど乾燥する性質を示さない。依て前者の如き脂肪油を總稱して乾性油と稱し、後者の如き脂肪油を總稱して不乾性油と呼ぶ。而してなお自然界には、以上兩種の脂肪油の間に位するが如き程度の弱い乾燥性を呈する脂肪油を生産する植物原料がある。ワタの實、ゴマ、アブラ菜、の如きもので、夫々ワタ實油、ゴマ油、ナタネ油を生産する。この種の脂肪油を半乾性油と稱する。

乾性油は、その乾燥し易い性質を應用し塗料油としてペイント、ワニス等の工業に應用され、またリノリウムや油布、唐傘、油紙等の製造原料に供せられる。而して不乾性油は食料油、石鹼原料、頭髮油原料、潤滑油原料などに應用せられ、又半乾性油は脂肪油の種類に依り食用油や、潤滑油や、ゴム代用品や、其他の用途に向けられる。滿州に於ける特産たるダイズ油はダイズから採製されるものであるが、それが乾性油に屬しながら、その乾燥性は亞麻仁油等に比して頗る弱く、而かも一方に不乾性油に比すれば相當なる乾燥性を有する。從て特殊の用途を求めなければならない。但しダイズ油は食用油として極めて重要なものである。

かくの如き植物性脂肪油の外に木蠟やヤシ油の如き固形脂肪を供給する植物原料、或はカルナウバ蠟の如き融點極めて高き蠟を生産する植物原料がある。

#### 3. 芳香油原料

芳香油は脂肪油と其の化学的成分を異にする揮發性芳香物で、香料、化粧品、



石鹼香料等の製造原料として重要なものである。かくの如き芳香油は、稀れに麝香の如く動物界より得られるものがあるが、その大多数は植物界より得られる。例えばバラ油はバラの花蕾より、樟腦及び樟腦油はクスの樹幹、根、小枝又は葉より、桂皮油はニツケイ樹の樹皮及び葉より、コリアンダー油は香菜の實より、ヘリオトロップ油はヘリオトロップの花より、チャズミン油はソケイ(素馨)又はキソケイ(秀英)の花より、レモン油はレモンの果皮より、橙皮油は苦臭橙、又は甘臭橙、ダイダイ(日本臭橙)、ユズ(柚)、ミカン等の果皮より、薄荷腦及び薄荷油はハッカ草より得られる香料である。植物界より得られる芳香油はその種類頗る多数であるが、最も普通に使用せられるものは数十種である。

これ等の植物原料中に含まれる芳香物の量は極めて微量で、従て香料は甚だ高價である。これ等の植物質より種々な方法に依て香料を採收し、更に精製し商品とする。或はこれ等の芳香油からその中の成分を分離し、更に必要に応じては化学的變化を行わせて、多種多様の香料を人工的に合成する。即ち芳香油採收工業、合成香料工業、化粧品製造、石鹼工業の如きは何れも互に直接間接に關係し、セルロイド工業の如きも樟腦を使用する點に於て、又塗料工業もテレピン油(芳香油の1種)を使用する上に於て互に關係するものである。

#### 4. ゴム原料

ゴムは各種のゴム植物より得られる特殊の炭化水素である。現今最も普通のゴム植物はヘヴィア・ブラヂリエンシス *Hevea Braziliensis* で、俗稱パラゴム樹と稱せられるものである。而して世界總産額の80%以上は此のパラゴム樹から得られる。この植物はアマゾン河流域に野生に存在し、それよりもゴムが採收されているが、現今パラゴムの大部分は東洋、殊にマライ、セーロン、佛印、スマトラ等に栽培せられているパラゴム樹から採收せられるもので、所謂栽培ゴムである。

ゴム樹からゴムを採收するには、ゴム樹に切付けを行い流出するゴム汁、即ちラテックス *Latex* を集め、それを適當の方法、例えばラテックスに醋酸又は

醋酸を微量に混和し以て凝固させ、それをロールにかけ更に乾燥させ、商品(生ゴム)とするのである。

かくして得られる生ゴムは、ゴム工業の原料で、これに依り文化生活上、工業上、交通上などに缺く可らざる百般のゴム製品を生産するのである。なお以上のラテックスを原料として直接に薄ゴム製品を製造することが出来る。

ゴムと同様に熱帯植物の乳液より採收し得るゴム類似物にガタパーチャ *Gutta-percha* 及びバラタ *Balata* なるものがあつて、特殊の用途を有する。

#### 5. 纖維素原料

綿布、麻布、紙、セルロイド、人造絹絲、人造綿、人造羊毛、セロファン、寫眞フィルム、綿火薬等の原料となるべき纖維素は、凡べてその資源を植物界に仰がなければならない。綿布、麻布等の纖維原料が夫々木綿及び麻であることは記述の要はない。紙の主要原料たる纖維又は纖維素は、その資源として木材、木綿ボロ、麻ボロ、藁、ミツマタ、コウゾ、ガンビ、クワ皮、ラミー、等を擧げることが出来るのであるが、特に現今最も主要な原料は木材である。製紙原料としての木材は本邦ではツガ、モミ、マツ、ナラ等を使用し、歐米では白楊、スプルース、ツガ、マツ、ナラ、ブナ等を使用する。これ等の木材から機械的方法、または化学的方法に依て纖維又は纖維素を分離しパルプを造りこれを製紙原料とする。機械的方法に依て木材を搗り碎いて製した木材纖維は之れを碎木パルプと稱し、純粹な纖維素ではないが、その價格の低廉なるがために、新聞紙又は一般の雑誌用紙として最も多量に使用されているものである。而して化学的方法に依て木材から化成した所の所謂化学的木パルプは殆ど純粹な木材纖維素で、製紙原料となるばかりでなく、その品位の優良なものは人造絹絲、セルロイド、その他の纖維素誘導體の製品の製造に使用されている。特に人造絹絲の近年に於ける發達は誠に顯著である。従て人造絹絲用木パルプの製造が重要視されるに至つた。

#### 6. 澱粉原料



澱粉糖(葡萄糖), デキストリン, 可溶性澱粉, 水飴等の製造原料たる澱粉は, 植物界に広く存在するものであるが, 以上の如き有機化学工業に使用すべき澱粉は, その價が低廉で且品位の優良なるを要する。従て澱粉製造原料としてその数は餘り多くはない。現今工業上に澱粉原料の最も主要なものとして認められている所のは, ジャガイモ, サツマイモ, トウモロコシ及びその他の各種の穀類, アロールート, タビオカ, サゴヤシ, ワラビ根, クズの根等で, 殊に最初の3者が主要なものである。これ等が凡て植物界に屬するものであることは申す迄もない。而して米國に於てはトウモロコシを最たるものとし, それよりのトウモロコシ澱粉, 即ちコーンスターチが主産物である。本邦に於ては古來サツマイモの生産が著名である關係上, これよりの澱粉が最も主要なるもので, 千葉縣, 茨城縣, 九州地方などが主要産地である。ジャガイモ澱粉は本邦では主としてジャガイモの主産地たる北海道に於て生産する。

澱粉製造原料としては, 澱粉含有量の多なること, 並にその價格の低廉なることを主要條件とする。本邦に於けるジャガイモはドイツの夫れに比し澱粉含有量少く, 例へばドイツ産のものは25%以上なるに對し, 本邦産のものは12~16%に位し比較的不利な原料として考えられる。これに對しサツマイモは割合に澱粉含有量多く, それが15~25%に達し, 四十日諸の如きは早熟性のものであるがために價格安く, 従て澱粉原料として多く栽培されている。オムギ, コムギ, コメ等よりの澱粉は, 比較的が高價で, これ等は化粧品製造(例へば洗粉等)又は織物の仕上劑等の如き特殊の目的に使用される。但し現在は食糧不足のために製造されていない。アロールート又はタビオカの澱粉は葡萄糖, 水飴, 菓子等の製造に使用される。ドングリ(カシの實)も澱粉原料として若干使用される。

#### 7. 製糖原料

製糖工業の主要原料は何れも植物界に生産するものでその主要なものは甘蔗, 甜菜, 蘆粟, 糖楓, デートパームなどである。その中で最も主なるものは

最初の2者である。これ等の原料から工業的に得られる砂糖は何れも同一で, 化学上にシュクロース Sucrose と稱せられる。化学上には甘味を有する糖類は成分から區別すれば, その種類は多數にあるが, 以上のシュクロースが最も普通で, また吾人日常の生活に消費せられるものであるから, 單に砂糖といへば, このシュクロースを意味するもので, これが主として甘蔗又は甜菜から得られる。従て前者を蔗糖, 後者を甜菜糖と呼ぶ。されど何れも同一物である。

上記の如く甘蔗と甜菜とは現在砂糖工業に使用せられる2大原料であるが, それよりの砂糖の世界産額は略伯仲の間に在るのである。而して甘蔗は熱帯又は亞熱帯の土地に栽培し, 甜菜は温帯又は寒帯に栽培する。前者の主要産地はキューバ, ジャバ, ハワイ, 英領印度, 臺灣等で, 後者の主要産地はドイツ, フランス, ソ聯, オランダ, イタリア, アメリカ等である。

これ等の甘蔗又は甜菜の中に含まれるシュクロース含量は, 製糖原料として重要な條件で, その量の多いものほど有利な作業ができる。而してシュクロースの含量と同時に他の還元性糖類及び可溶性無機物等は不純物と見なされそれ等の含量は成るべく少量なことが有利である(第60頁)。

以上の製糖原料の外に, 果糖の原料たるキクイモ, グリヤなどがある。これ等の塊莖は果糖重合體及びイヌリン Inuline を含有し, これを加水分解すれば果糖となる。蔗糖よりも甘味が強い。また木材を硫酸, または鹽酸と加熱して糖化し, 以て糖類を生産し得る。但しこれは工業として多く行われていない。しかし將來木材糖, 硫酸を原料とし酵母を工業的に製造し食用蛋白質を供給することが必要の時代が来るかも知れない。この點に關して研究の必要がある。その他澱粉, 穀類(米, トウモロコシ, 等)またはサツマイモなどから葡萄糖, または水飴などの糖類が工業的に製造されている。

#### 8. 樹脂原料

樹脂類にはその種類が極めて多い。而して概ね植物界の天然資源に仰ぐものである。樹脂類の中で最も普通なのはロジン Rosin, またはコロフォニウム



Colophonium と稱せられるもので、塗料工業に於てワニスの製造、製紙工業に於てロジンサイズ、石鹼工業に於て樹脂石鹼、その他油溶性合成樹脂の製造等に重要なものであるが、これはマツ類の樹幹から分泌する生松脂、即ちターペンタイン Turpentine を蒸溜罐に入れ、水蒸氣を吹き込み蒸溜し、揮發性のテレピン油を溜出させ、その残留物がロジンである。ロジンの主産地は米國で、現在では主としてピヌス・パラストリス *Pinus palustris* Mill. 即ち俗にロング・リーフ・エロー・パイン Long leaf yellow pine と稱す松樹から採取する。本邦では主としてアカマツから分泌する生松脂を原料とするが、分泌量が少い。

松材、又は松根を粉砕して石油ベンジン等の揮發性溶劑でロジンを抽出する方法があり、米國で行われている。

ロジン以外に種々な樹脂類がある。コーバル、琥珀、ダンマー、ドラゴンス・ブラド、マスチックスなどであるが、いずれも特殊植物からの分泌物、または化石樹脂である。

かくの如き天然植物界からの樹脂類は、その需用の益々激増するにかゝらず、その生産は需用に伴わない。従て近年に於ては各種の合成樹脂(第127頁)の製造が発達し、以て天然資源の不足を緩和し、また天然樹脂の品位の不定なることの不便を除くことができるようになった。

### 9. タンニン原料

牛、馬、豚、羊などのような動物の皮をなめして<sup>(1)</sup>革とするには、一般にタンニン Tannin の液中に豫備處理を行つた皮を長期間浸漬するのである。このようなタンニンの原料としては、マングローブ、カシワ皮、クリ材、クリ皮、ヴァロニア實、ミロバラン實、スマック葉、五倍子、チヴィチヴィの種子、及び莢、ウイロー皮、ガンヴィア葉及び枝、ケブラコ、ヘムロック皮、ミモサ皮、

(1) 蘇す(なめす)、Tanning.

(2) 原料のカワを皮 Hide、又は Skin と稱し、これをなめしたものを革 Leather (ナシガワ又は單にカワ)と稱する。

の如き何れもタンニン含量の多いものが使用され、みな植物界から得られるものである。また五倍子、その他特殊の原料から得られるタンニンは筆記インキ製造の原料として缺くべからざるものであり、またマングローブ皮などから煮出して得られるカッチェキスは漁網染料として普く使用されている。

我國にはタンニン含量の多い原料はなく、殆んど大部分は輸入している。北海道のエゾマツ、アカエゾマツ、などの剥皮などが若干利用されている。茶、カシの實(ドンダリ)などにも少量のタンニンが含まれているが、これ等から工業的にタンニンの製造は行われていない。

### 10. コルク原料

蠟栓、コルク板、コルク草履、救命具、その他の浮子、義手義足、リノリウム、或は冷凍室、又は冷蔵庫用の絶縁材、塗料、床敷用、防音壁用等に重要なコルクの原料は、地中海沿岸諸國、殊にアルゼリアを主産地とするコルクガシ *Quercus suber* の樹皮が最も優秀である。この樹のコルク層は1年3~5mmの成長率で、15~20年で一番皮(男皮)を剥ぎとり、8~20年毎に二番皮(女皮)、三番皮(女皮)等々を採取する。品質は女皮が柔軟で良質とされている。我國ではコルク樹皮を輸入して工業原料とする。コルクの代用としてはアベマキ *Quercus serrata*, Thg. の樹皮を使用し得る。但しコルク板原料にはなるが、コルク栓代用にはならない。これは廣島縣が主産地で島根、岡山、愛知、福井、熊本、福岡などの諸縣に産する。

コルク板にはコルクの劣等品で良い。従てコルク板代用品として種々な植物の廢物、例えば穀殼、ラッカセイ殼などが利用し得られる。これらに接着劑を加え壓縮して製造する。この外にギハダ皮、バルサ樹などもコルク板代用になる。いずれも植物界より得られる原料である。

### 11. 漆の原料

我國及び中華民國に生産する漆は、ウルシ樹、一名ウルシハゼ *Rhus vernicifera*, D. C. の樹幹に切り付けを行い、滲出する漆汁を掻きとり集めたもの



である。これを生漆(キウルシ)と稱する。生漆を混和し質を均一とし、また加温して水分を除去して黒目漆(クロメウルシ)、又は製漆(セイシウルシ)を製する。これを木材、紙、パルプ、金属等で造つた素地の表面に塗料として塗布し漆器を製造する。我國は漆器の名産國で、その漆技は獨特のものである。

## 12. 醸造原料

多數の醸造製品は、その原料として殆ど植物界から得られるものを使用する。在來の清酒の原料たるコメ、コメ麴の如き、味噌、醤油の原料たるダイズ、コムギ、フスマの如き、ビールの原料たるオ、ムギ、コメ、ホップの如き、葡萄酒の原料たるブドウの如き、その他果實酒の原料たる果實の如き、ウイスキーの原料たるオ、ムギの如き、いずれも植物界に屬するものである。而して合成酒に於ても酒精が主要原料であり、酒精の原料はサツマイモ、ジャガイモ、トウモロコシ、糖蜜の如き何れも植物界に屬するものである。

醸酵法に依てブタノールとアセトンの製造、グリセリンの製造、クエン酸の製造なども、その主要原料は植物界に屬する澱粉質又は糖類である。ペニシリンの製造も亦同様である。

## 13. その他の植物原料

以上に例示した外に、植物界から得られる化学工業原料は甚だ多いのである。例えば海草から沃素やアルギン酸の製造及びアルギン酸の廣汎な利用、木材の乾溜に依て木炭、木醋、松根油、その他乾溜製品の製造、煙草廢物や海草からカリ鹽の製造、煙草、デリス根、除虫菊、などから農業用殺虫劑の製造、多くの植物質からアルカロイドの製造の如き、その他窒素肥料たる豆粕、その他の植物油粕の如きすべて植物根原に仰ぐべき化学工業原料は極めて多數である。

## 第4章 動物界よりの化学工業原料

### 1. 總説

動物界から得られる化学工業原料もまた多數であるが、これを前記の動物界

及び植物界からの原料に比すればやゝ少數である。この中に屬する主要なものは動物油脂原料、皮革原料、膠及びゼラチン原料、動物性香料、動物性染料、臓器藥原料、骨炭、骨灰などである。

### 2. 動物油脂原料

動物界から得られる脂肪油、脂肪及び蠟は多數にある。その主要な脂肪油は、魚油(ニシン油、イワシ油、等)、肝油(トラ肝油、サメ肝油、即ちサメ油)、海獸油(クジラ油、イルカ油、等)の如き海産動物油がある。またサナギ油、卵油、牛脚油の如き陸産動物油がある。また動物性脂肪としては牛脂、豚脂、羊脂、骨脂、牛酪脂等がある。動物性蠟類には羊毛蠟、蜜蠟、虫白蠟、マッコウクジラ油、クジラ蠟などを擧げることが出来る。これ等のうちで、海産動物油は、比較的乾燥性に富み、陸産動物油は多くは不乾性である。動物性脂肪のうちにも多少乾燥性に就て差別がある。動物性脂肪油は、種類に従て各種化学工業の原料となり、例えば魚油は硬化油工業の原料となり、トラ肝油は主として醫藥用に供せられ、クジラ油は硬化油原料、製革用油、鋼の焼入れ油、潤滑油等の製造原料である。イルカ油、牛脚油は特殊の潤滑油の原料となり、牛脂、豚脂は食用脂又は石鹼工業の主要原料である。また蜜蠟、クジラ蠟等は蠟燭工業、コスメテック工業、光澤劑製造、膏藥製造等の原料である。

### 3. 皮革原料

革(なめしがわ)や毛皮類の製造は重要な化学工業の一である。これ等の製革工業の主要原料たる動物皮としては、牛、馬、羊、山羊、兔、鹿、豚、クジラ、ワニ、アザラシ、アシカ、蛇、犬、猫、ウツボ、食用蛙、フグ、鮭などの皮を使用し、その他各種の獸類、爬虫類、魚類の皮は皆これを鞣して革とすることができる。これ等各種の原料皮は、その動物の種類に依て皮質組織の構造を異にし、従て得られる革の性質を異にする。同種類の動物の皮でさえ、その年齢、生活状態等に依て皮の性質に差異を生ずる。原料皮のうちで最も重要なものは牛皮である。これは組織が緊密で強靱な革を生ずるからである。而して牛皮に於ても牛の年



齡、飼育方法、飼料などに依て皮の品位を異にする。皮の大き、厚さ、重さ、皮質の粗密、疵痕や烙印や鞭痕などの有無、寄生虫による傷害の有無などに依て品位に差等が付けられる。

革の用途は、その原料たる動物皮の種類に依て夫々異なるばかりでなく、鞣法に依ても異なる。例えば靴底革、靴甲革、馬具革、ベルト革のような極めて強靱を要するものは、主として牛皮を原料とし、これを植物性タンニン、またはクロム鹽で鞣したものである。牛皮の代用としては、クジラ、サメ、豚、馬等の皮が使われる。薄い柔かな手袋革などは兒牛や兒山羊などの皮を原料とし一般に明礬法で革とする。その他袋物などにも薄い皮を原料とした革が使用される。

革は人類生活の必需品として大古の時代から使用されている。それは日常生活に於て靴や鞆や手袋、その他に廣い用途を有する外に工業上にも動力傳達用のベルトとして重要なものである。

#### 4. 膠及びゼラチン原料

膠及びそれを更に精製したゼラチンは、その原料として各種の陸産及び水産の動物の皮及び骨を使用する。これ等の原料を精製し、水と煮沸して膠質を溶出し、その溶液を蒸發して膠を製造する。原料を選び膠溶液を十分に精製脱色したものはゼラチンである。膠及びゼラチンは印刷用ロールの製造、コロタイプ版製造、寫真用乾板及びフィルム等の製造、接着劑、漆器の下地用、その他に用途の極めて廣いもので、特に精製せるゼラチンは食用として廣く使用される。寫真用ゼラチンは感光乳劑をつくり、これをガラス板、またはフィルムに塗布して寫真用乾板、または寫真フィルムを製造するものであるが、普通の牛皮ゼラチンは、如何に精製するもカブリを生ずる。然るに兒牛の皮から得られるゼラチンを使用するときは此のカブリを生じない。これはゼラチン中に微量のカブリ防止性の物質を自然に含むからである。カブリ防止劑の本性と、その合成の研究が進められている。

膠及びゼラチンの製造も化学工業の一として重要なものであるが、膠及びゼ

ラチンを原料として使用する化学工業、機械工業及びその他の産業も頗る多い、

#### 5. 動物界より得られる他の原料

以上のほかに動物界から得られる化学工業原料がある。麝香、靈猫香、龍涎香、海狸香の如き動物性香料の如き其の例である。殊に麝香は東洋に於て古來重用されて來た香料であるが、これはこの麝香鹿の腹部に存在する囊の分泌物から製する。1頭から僅に30~60gの麝香を得べく、しかもそれに含まれる有効成分たるムスコン Muscon の含有量は僅かに2%に過ぎない。されどその香氣は極めて高く、従て價もまた高い。

動物の骨を炭化して得られる骨炭は、脱色劑として最も重要なもので、工業上、殊に蔗糖、甜菜糖、葡萄糖などの精製糖を製造する場合に於て糖液の脱色に重要な役目をなすものである。或は骨を灼熱して灰化した骨灰は肥料及びその他の用途に供せられている。その他貝類の原料たる貝類の如き、ムク昆蟲の分泌するシェラックの如き、コチニール虫を紅色染料として使用するが如きも其の例として算えることが出来る。また近來魚粉、魚粕、魚類廢物などからアミノ酸醬油を製造し、また動物の臟器から醫藥を製造し、或る魚(タチウオ)の鱗を模造眞珠の製造に供するが如きも、動物界から得られる化学工業用原料の例である。

### 第5章 廢物の利用

工場からは多くの廢物が出る。廢物とは利用することの出来ない物質の謂ではなく、まだ利用の方法が知られない物質と解するが適當である。石炭タールはドイツに於て最も能く研究され利用され、多數の染料、醫藥、寫真藥、防腐劑、香料、火藥等の如き化学製品を製造する重要原料となつたのであるが、それも今から約80年前に於てはドイツでさえ石炭タールは利用の價値のない廢物として河川に投棄されていた。天然ガスは本邦石油地方に於て僅に30年前迄も火事をおこし易い危険な廢物として鐵管で山の上にそれを導き徒らに燃やした



ものである。然るに今や天然ガスは重要な化學工業原料となり、それからガソリンを回収し、更にその残ガスからカーボン黒、即ちガス黒 Gas Black 等を製造しそれは印刷インキ、塗料、タイヤ用ゴム充填剤等の製造原料として缺く可らざるものとなつた。米國では天然ガスから各種の溶剤や冷凍剤が生産され、また我國では天然ガスを壓縮してボンベに詰め、自動車燃料に供している。第一次世界大戰前米國の桃や杏の罐詰工場の廢物たるこれ等の果實の種子は、悉くそれを廢物としてボイラーの下に焚いた。然るにドイツはそれを買取り、遙々地球を半周して本國に運んだ。杏桃の種子はドイツでは廢物ではなかつた。種子を破り中の核から脂肪油と芳香油<sup>(1)</sup>とを採收し、それ等の製品を再び米國に輸出した。最後の粕は家畜の飼料とした。そればかりではない。種子の殻は黒焼きにして炭とした。これは優秀な脱色炭で骨炭の代りに糖液等の脱色剤として使調された。歐州大戰に於て毒ガス戰の始まるや、この脱色炭は防毒面に裝備され以て毒ガスの吸収剤として役立つところの活性炭となつたのである。爾來種々な活性炭の製造が起るに到つた。かくの如き活性炭は更に平時に於ける化學工業に貢獻した。例えば天然ガス、または油井ガスから吸着法に依てガソリンを回収する如き、廢ガスから溶剤の回収<sup>(3)</sup>の如き、製糖工業に於て糖液を脱色する如きその例である。今や果實の種子は廢物ではない。

石鹼工場の石鹼廢液は、以前は廢物として河川に放流した。併し今日ではそれはグリセリンを回収する重要な原料である。蔗糖工業の甘蔗搾殻(バガス)も昔は何等利用の途もない廢物と考えられたが、今日ではそれは蔗糖工場の運轉する重要な燃料であり、また壓縮膠着させてケンテックスと稱する建築材

- (1) 核を壓搾して脂肪油を採り、その粕を醱酵させて後水蒸氣を吹込み蒸溜して芳香油(杏仁油)を作る。
- (2) 石油の井戸から原油と同時に採收されるガス、主成分はメタンで、これに若干量のガソリン蒸氣を含む。油井ガスは天然ガスと稱せられることが多い。
- (3) 揮発性の溶剤例えば石油ベンジン、アセトン、ベンゾールなどを使用する工場で、これ等の蒸氣を含む空氣を、活性炭を詰めた充填塔に通して溶剤を吸着させ、次に水蒸氣を吹込み溶剤を追い出し冷縮器で液狀に凝縮し回収する。

料とするに到つた。或はフルフラールなる溶剤を製造する原料となる。

セメント工場から飛散するセメント粉塵は、附近の苦情の原因となつていた。嘗て米國カリフォルニア州リバーサイドのオレンジ畑は、同地のセメント工場から飛散するセメント粉塵のためにオレンジ樹は枯れ、オレンジの名産地は壊滅に瀕した。然るに初めてコトレル式電氣收塵装置を完備しセメント粉塵を回収するに到つて附近のオレンジ畑は再び青緑に復活した。そればかりではなく、その収集したセメント粉塵から多量の硫酸カリを回収し多大の利益を得るに到つたのである。以來コトレル式電氣收塵装置は、世界各地の各種工場に設備されるようになったのである。

嘗ては廢物と考えられたものを原料としている化學工業は現在に於て頗る多い。上記の數例の外に煙草の廢物をらカリ鹽及びニコチンの採集の如き、羊毛洗液より羊毛脂の回収の如き、糖蜜または亞硫酸木パルプ廢液より酒精の製造の如き、或はコルク廢物よりコルク板やリノリウムの製造、大理石屑より人造大理石の製造、食鹽製造の廢液たる苦汁よりマグネシウム鹽、カリ鹽、沃素、金屬マグネシウムの製造の如き、硫化鐵鑛の燒鑛より赤色顔料たる酸化鐵粉<sup>(1)</sup>の製造、或は動物質廢殘物より膠やアミノ酸醬油の製造、樟腦油からサフロールやヘリオトロピン等の製造の如き、或は松根から松根油を製造し、それから更にターピネオール、龍腦などの香料、或は漁網染料などを製造するが如き、何れもその適例として附け加えることが出来る。

かくの如き廢物は、その時代に於て利用の方法が知られないため一時廢物となつていたに過ぎないもので、決して絶對的の廢物たるものではない。利用方法が発見され次第、重要原料となるものである。

自國內に原料の豊富に生産する國土に於ては、廢物の利用は一般に等閑視される傾向にある。原料に恵まれない國土に於て廢物利用の途は重要視され、従てその方面の工業的進歩は顯著であるべきである。我國は天然資源に極めて乏しい

(1) 現在では酸化鐵粉の外に製鐵原料となつている。



國である。従て廢物の利用は最も重要な事柄である。然るに從來國內に乏しい原料を漫然輸入に仰いでいた。今後の日本は輸入の必要と共に、國內に於ける廢物を出来るだけ利用し、廢物のないよう深甚な努力が拂われなければならない。廢物の種類とその利用に關しては、更に後篇に記述する。

## 第6章 化學工業原料としての水と空氣

### 1. 化學工業原料としての水

水が種々なる化學反應を行わせる媒體(メヂウム)となる場合は極めて多い。また化學反應ばかりでなく、物質の精製や分離やその他化學工業上の單位操作(第7編)に於て水の作用による場合が頗る多い。これ等の點から水は殆ど凡ての化學工業を通じて重要な原料と認めることができる。これ等の場合に於ては、水は一般に化學反應の中に入り込むものではないが、その水質の如何が化學工業上に重大なる關係を持つ場合が尠くないのである。例えば人造絹絲工業に於ては成るべく純粹にして<sup>(1)</sup>硬度の低い水を要し、これに反し醸造用水としては適當に硬度の高いものを可とするのである。普通に日本硬度10度以下の水を軟水と稱し、20度以上の水を硬水と稱する。10°~20°の硬度の水は中間硬度の水という。汽罐用水は軟水を要し、飲料水は中間硬度の水を可とする。硬水の用途は一般に少いから、これを軟水に變える方法が行われている(第244頁)。

水が化學反應の中に入り込み、その成分が製品の中に入る所の化學工業は、比較的近年に於て發達した。これ等の場合に於て、水が化學工業の原料であることの觀念は一層明確に且適切に認められる。

水を電解して酸素と水素とを製造し、或は灼熱せるコークスに水蒸氣を通じて水性ガスを製造し、還元せる鐵に水蒸氣を通して水素を製造するが如きその

(1) 硬度とは水が含有するカルシウム鹽及びマグネシウム鹽の量を一定の標準で示した數である。我國では水100ccに含まれるCaO 1mgを1度とする。米國では水100cc中のCaCO<sub>3</sub> 1mgを1度とする。人絹工業の水は1度以下を可とし、清酒用水は10度内外である。

例である。而してかくして得られた水素及び酸素を原料として更に各種の化學工業が生れて来る。例えば水素を接觸的に惡臭ある魚油に化合させて無臭の硬化油を製造し、同様に水素を石炭に添加して石炭を液化し人造石油とし、ナフタリンに添加して溶劑たるテトラリンとし、石油類に添加して優良な各種製品を製造する。殊に水素を空氣中の窒素と直接に化合させてアンモニアとする工業は、近年に於ける化學工業の驚異として知られているもので、又そのアンモニアを原料として各種の肥料や藥品、例えば硝酸、尿素などを製造する工業が發達するに到つた。

酸素も亦工業上に多く用途を有する。鐵の熔接や熔斷の如きその顯著なる一例である。また他の化學工業上にも多く利用されている。

かくの如く水は化學工業原料として直接及び間接に重要な役割を持つている。而して水は一般に多量に、且普遍的に存在するものであるから、屢々その重要性に就て等閑視され、または看過される場合が尠くない。水が化學工業の化學反應に入り込む場合は勿論であるが、然らざる場合に於ても、水質、及び水量に對して深甚な考慮を必要とする。水は他の原料に比し比較的普遍に存在するとはいえ、工業原料として考える場合には、その選擇及び保有には相當の困難が伴うものであることを留意しなければならない。工業用水に關しては、更に第9編に記述する。

### 2. 化學工業原料としての空氣

既に記述した如く地球上の國土には何れの化學工業原料も決して普遍的均等に分布されてはいない。然るに空氣は實に地球表面のいずれの國土に於ても普遍的均等に分布されているものであつて、しかも極めて多量に存在し、隨時隨所に如何に多量に使用するも殆ど盡くることがないのである。

かくの如き空氣は殆ど凡ての化學工業に關係を有するものである。例えば硫酸工業に於て硫化鐵鏝を焚やして亞硫酸ガスを發生させる場合、或は亞鉛から亞鉛華を製造し、鉛からリサーチを製し更に鉛丹とする場合等に於て、何れも



空氣中の酸素が作用するものであるから、空氣を化學工業原料と認めることに異論はないのであるが、その存在が水よりも更らに普遍的であり、また以上の場合に空氣が自然に作用し、これを原料と認むべき觀念が極めて薄いのである。その他如何なる化學工業でも加熱、または動力發生のために燃料を使用する。この場合に空氣が關與していることは申すまでもない。

然るに近代に於て、空氣から其の成分たる窒素と酸素とを分離し、窒素は水よりの水素と化合させてアンモニアを合成する工業、即ち空中窒素の固定工業の發達を來し、更らに空氣中に極めて微量に存在するアルゴン、ネオン、ヘリウム、クリプトン、クセノン等の如き成分をも分離蒐集し、それ等を應用する化學工業及びその他の工業の發達を見るに到つた。こゝに於て空氣が化學工業の原料たる觀念は一層強く印象づけられるに到つたのである。勿論これ等の空氣利用の場合に於ても、空氣の存在は依然として普遍的豊富に存在し無償に得られるのであるが、まずその空氣から水蒸氣や塵埃を除去して精製するを要するのであるから、そのために實際には僅かではあるが或る價を有する空氣となつてゐるのである。

## 第6編 化學工業に於ける單位化學反應

### 第1章 總 說

前に述べたように、化學工業は、天然資源及び他の原料を化學的及び物理的に處理して、一層價値ある物質に化成する工業である。而してその化學的處理が極めて簡單で、たゞ1種の化學反應から成り立つ場合もあり、或は極めて複雑で2種、または2種以上の化學反應の連結から成り立つ場合もある。また外觀的には1種の化學反應と思われるものでも、それが2種以上の化學反應が、外觀的には殆ど同時に行われて恰も1種の化學反應のように見える場合もある。

魚油に接觸的に水素を化合させて固形脂肪、即ち硬化油を製造する場合の主反應は、水素添加反應である(第91頁)。硬化油工業はこの1種の化學反應を主として行う工業である。

窒素と水素とを高溫和に於て接觸的方法で化合させてアンモニアを合成する反應も、單一の化學反應に屬し、アンモニア合成工業の主要な工程の化學反應である。されどアンモニア合成工業に於ては、その原料たる窒素と水素とを製造しなければならない。窒素は空氣を原料とし物理的方法で分離するのであるが、水素は水を原料とする電氣分解、または水性ガス、其他のガスを原料とする化學的方法で製造するのであるから、そのための化學反應が連結されてゐるのである。

また魚油から固形脂肪酸とグリセリンとを製造する化學工業に於ては、先ず上述のように魚油の水素添加反應を行つて硬化油とし、次に硬化油を原料として加水分解反應(第114頁)を行い固形脂肪酸とグリセリンとにするのである。即ち、この場合には全體として水素添加反應と加水分解反應との連結から成り立っているのである。而して實際には、この2種の化學反應の外に、魚油、固形



脂肪酸及び粗製グリセリンの化學的精製を行うのであるから、これ等の化學反應が更に連結されるのである。

染料や香料などの合成に於ては、多數の化學反應が相前後して連結されて行われる。インヂゴ(藍)の合成の如きは、例えばベンゼンを原料とする方法に於ては、約6種の主要な化學反應を順次に連結して行わなければならない。ナフタリンを原料とする場合には7種の化學反應を使用する。

石炭や褐炭を液化して人造石油を製造するバーギウス Bergius 法に於ては、石炭や褐炭の粉末をタール等に混合し、これに觸媒を加え、高壓水素中に高温に加熱するので、外看的には單一の水素添加反応のように見えるけれども、實は石炭や褐炭の種々な成分に對して解重合反應、熱分解反應、脱酸素反應、水素添加反應、其他種々な化學反應が、同一の装置、同一の操作の中に行われているのであるから、前述の魚油の硬化のような單一の水素添加反應ではなく、また魚油から脂肪酸とグリセリンとを製造する様な單一化學反應を別々に連結して行うものと異るところの極めて複雑な化學反應である。勿論この場合に於ても、多くの化學反應が相前後して連結されて起つていのであるが、各化學反應の間の時間が甚だ短く、且其の間に何等の操作が挟つていないのである。

また多くの化學工業に於ては、以上のような主要な化學反應の外に、補助的の他の化學反應の助けを借らなければならない。例えば魚油から硬化油を製造する工業に於ては、主要な化學反應は水素添加反應であるが、この反応を行うには、先ず豫め魚油の精製を行わなければならない。この場合に苛性ソーダ液を加えて魚油に含まれる遊離の脂肪酸を中和し石鹼として除去する。即ち中和反應を行う。次に酸性白土を加え加熱して魚油の不純物を酸性白土に吸着させて除去する。この吸着は物理化學的反應である。また水素添加反應を行うために觸媒として還元ニッケルを必要とするが、この製造には例えば硫酸ニッケルを原料としてこれを水に溶解し、苛性ソーダ液を加えて水酸化ニッケルを沈澱させ、これを乾燥し焼いて酸化ニッケルとし、これを水素中に熱して還元しニッケル

觸媒とする。このように多くの化學反應が連結して行われる。このような化學反應は補助的とはいいながら、これなくして硬化油工業は成立しないのであるから、主反應たる水素添加反應に對して重要さに於て決して劣るものではない。

かくの如き個々の化學反應を單位化學反應 Unit chemical reaction と稱する。従て化學工業の殆ど凡ては、このような單位化學反應の連結から成るものとい得るのである。

化學反應を工業的に行うには、夫々適當の工業操作及び機械装置を必要とする。また化學工業上には各の單位化學反應の間に一般に種々な工業操作、例えば濾過、乾燥、粉碎、蒸溜、加熱、冷却などが挾つて作業を適當に調整し進行させる。

本篇に於ては單位化學反應及びその連結等に関して記述し、工業操作及び装置に関しては第7篇に記述する。

## 第2章 單位化學反應

化學工業上に於ける單位化學反應は甚だ多數である。而してこれ等の單位化學反應を行わせる程度、各種の單位化學反應の連結などの差異に於て、化學工業上に於ける工業的化學反應は一層多種となるのである。化學工業に必要な單位化學反應の最も主要なものは、(1)中和、(2)酸化、(3)還元及び水素添加(水添)、(4)脱水素、(5)硝化、(6)ジアゾ化、(7)ハロゲン化、(8)スルホン化、(9)アミン化、(10)アルキル化、(11)エステル化、(12)加水分解、(13)フリーデル・クラフツ反應、(14)重合及び縮合、(15)接觸反應、(16)酵素に依る接觸反應、(17)電氣化學的反應等である。單位化學反應は無機化學工業よりも有機化學工業に於て最も複雑でありまた最も系統的に研究されているので、以下の説明も主として有機化學工業に於ける單位化學反應に関するものが多い。

### 1. 中和反應 Neutralisation



化学工業上に最も多く行われる単位化学反応である。これは酸性物質にアルカリ性物質を加え、又はアルカリ性物質に酸性物質を加えて夫々を中性とする反応である。中和剤としてアルカリ性物質としては、一般に苛性ソーダ、苛性カリ、炭酸ソーダ、重炭酸ソーダ、炭酸カリ、石灰、石灰石、等であり、中和剤として使用する酸性物質としては硫酸、鹽酸、硝酸の如き無機酸、または醋酸、酒石酸、枸橼酸、乳酸、の如き有機酸を普通とする。中和を行う場合に、反応物質が固體のままでは反応が完全に且圓滑に行われない。従て一般に適當の溶劑、例えば水、酒精、その他の適當な溶劑に溶解して溶液、又は溶解し難い場合には溶劑と混合せる状態に於て中和を行う。石鹼工業に於て脂肪酸を原料とする場合がある。この場合には炭酸ソーダの水溶液を加熱してこれに脂肪酸を加えて加熱し中和反應に依て石鹼を製造する。而して工業用脂肪酸には少量の中性脂肪を含有するから、それに相當する量の苛性ソーダを最後に加えて加熱し完全の鹼化を行う。この場合の中和反應は極めて簡單のようであるが、脂肪酸を原料とする石鹼製造を工業的に行う場合は、豫想通りに簡單ではない。中和の特別の操作及び、工業裝置が必要である。ロジン(第73頁)から**ロジン石鹼**を製造する場合も、ロジンの主成分たるアビエチン酸をアルカリ中和劑で中和する反應に依るものであるが、この場合に於ても、ロジン石鹼を紙のサイズ劑として使用する目的の場合には、特別の中和操作に依らなければならない。葡糖糖の製造に於ては、硫酸又は鹽酸の微量を加えた澱粉液を煮沸して糖化し、糖化液を硫酸の場合には炭酸石灰で、鹽酸の場合には炭酸ソーダ又は苛性ソーダで中和する。

中和反應に於ては、溶液中にある水素イオン又は水酸基イオンが先ず中和されて減少するに従い、電離しない分子が順次に電離して水素イオン又は水酸基イオンが補給され、これが中和され、遂に全部が電離し、水素イオン又は水酸基イオンが全部中和されて初めて中和點に達する。純粹な水の水素イオン濃度及び水酸基イオン濃度は  $10^{-7}$  モルである。従つて酸性の水の水素イオン濃度は  $10^{-4}$  モルよりも大で、即ち  $10^{-6}$ 、 $10^{-5}$  等である。これに反しアルカリ性の水

の水素イオン濃度は  $10^{-8}$ 、 $10^{-9}$  等である。これを簡単に表示するために、この逆數の常用對數を用い  $P_{H}$  で示す。従て酸性溶液の  $P_{H}$  は7以下で、アルカリ性溶液の  $P_{H}$  は7以上である。化学工業には溶液の  $P_{H}$  の價が化学反應に影響する場合が頗る多いのである。

## 2. 酸化反應 Oxidation

化学工業上に於て酸化反應は極めて廣く行われる。酸化劑としては一般に空氣を使用するが、これは空氣中の酸素が酸化劑となる。この外に空氣から分離せる酸素、又は水から製造する酸素、又は酸素に富んだ空氣、或はオゾンなどが使用される場合がある。この外に酸化劑として酸類(硫酸、硝酸、カロー酸、等)、鹽類(重クロム酸鹽、過マンガン酸鹽、晒粉、鹽素酸鹽、過鹽素酸鹽、過硫酸鹽、過硼酸ソーダ、等)、過酸化物(過酸化水素、過酸化ソーダ)、及び鹽素の如き元素が使用される場合がある。

化学工業上に於て酸化反應を利用する最も普遍的にして且最も重要なものの例として、燃料を爐中に燃やして熱を發生させて利用し、またはそれを蒸氣に變えて利用することは公知の通りである。

硫酸製造に於て硫黃、または硫化鐵鏝を爐中に於て空氣で燃やして亞硫酸ガスを發生させ、或は亞鉛を高熱して氣化させ、それを空氣に觸れさせ燃焼させて亞鉛華とするが如きも酸化反應の例である。

以上は比較的急激な酸化反應であるが、比較的緩漫な酸化反應も化学工業上に多く行われる。

亞硫酸ガスを酸化させて無水硫酸とし、アンモニアを酸化させて硝酸とし、アセチレンを酸化させてアセトアルデヒドとし、更にこれを酸化して醋酸とし、ナフタリンを酸化して無水フタル酸とするが如き、或はベンゾールからマレイン酸及び無水マレイン酸の製造、インヂゴの合成に於けるインドキシルの酸化の如き其の例である。これ等の場合に酸化反應が極めて緩漫な場合には工業



化することが出来ない。依てこの場合には反應を促進させるところの<sup>(1)</sup>觸媒を使い、その接觸作用<sup>(2)</sup>に依て酸化反應を工業化し得る程度に促進させるのである。以上は何れも空氣を酸化劑として使用して酸化反應を行う場合の例である。

オゾン又はオゾンを含める空氣(オゾン化空氣<sup>(3)</sup>)は、空氣の清淨、纖維、薬などの漂白、人造香料の製造等に酸化劑として應用され、鹽素、晒粉などは飲料水の殺菌、合成染料工業、染織工業上に酸化劑として使用される場合が多い。その他、上記の酸類、鹽類の酸化劑も、染料工業、その他の合成化學工業などに於て酸化反應に利用される。サッカリンの製造工程の中で  $\alpha$ -トルオール・スルフォアミドを酸化して  $\alpha$ -安息香酸スルフォアミドとする場合に酸化劑として一般に過マンガン酸カリを使用する。酸化したものを鹽酸で酸性にすればその無水物なるサッカリンを生ずる。以上の場合に重クロム酸、その他の酸化劑でも酸化し得る。

飽和化合物から水素を取り除く反應、即ち脱水素反應も酸化反應に屬する(第98頁)。

### 3. 還元及び水素添加(水添又は水素化)反應 Reduction and Hydrogenation.

化學工業上に於ける還元反應は、炭素、炭化水素、水素、又はその他の還元劑により常溫又は高溫に於て行われる。

金屬酸化物より成る鐵石、又は金屬原料から、金屬を製鍊するには還元反應に依る。この場合には一般に高溫を要し、還元劑として炭素及び炭化水素、即ち木炭、コークス、無煙炭、石炭、水性ガス、天然ガス等を使用する。鐵、銅、ニッケル、錫、鉛、アルミニウムの製鍊の如きその例である。

アルミニウム製鍊は、アルミナを還元してアルミニウムとするが、この場合では、電熱による高溫と、電極として使用する炭素とによりアルミナの還元が

(1) Catalyst, Catalizer.

(2) Catalytic action.

(3) Ozonized air.

行われるのである。石灰  $\text{CaO}$  の還元熔融に依てカーバイドを製造することも同様である。

硫化銅鐵から銅を製鍊する場合に於ては、銅鐵を適當に熔燒して一部を酸化銅とし、次に高溫に灼熱して硫化銅と酸化銅とを反應させて、銅に還元させるのである。即ちこの場合は銅鐵中の硫黄が還元劑として作用する。

硫化亜鉛鐵から亜鉛の製鍊には、亜鉛鐵を熔燒して酸化亜鉛とし、石炭等と混合し灼熱して亜鉛に還元する。

以上は何れも高溫に於ける還元例であるが、常溫又は比較的低温に於ける還元反應も化學工業上に多く行われている。例えばヒドロサルファイト  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  を還元劑とするインヂゴの還元、アンストラキノンの還元、綿糸類の漂白、鐵と鹽酸とによる  $m$ -トロベンゼンのアニリンへの還元、 $p$ -トロ・アニリンから  $p$ -フェニレンジアミンへの還元、 $\alpha$ -トロ・ナフタリンからナフチラミンへの還元等が工業的に行われる。かくの如き例は極めて多いがこゝには省略する。

水素添加反應(略して水添反應と稱し、又は水素化反應ともいう)も還元反應の1種である。特に不飽和結合に水素を結合させる反應である。魚油の悪臭成分たる高度不飽和酸(例えばイワシ酸、其他)の不飽和結合に水素を結合させて飽和物又は低度の不飽和物とし、これに依て不快臭のない固體脂肪とすることが硬化油工業として知られている。かくの如き場合には常にニッケル、白金、パラヂウム等の如き觸媒を使用する。工業上には専ら還元ニッケルが專用される。

かくして得られる硬化魚油は、石鹼製造、食用脂、マーガリン、などの製造に牛脂と同様に利用されている。またステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等をニッケル觸媒を使用して高壓に於て水素添加して夫々對應する高次アルコールとすることができる。これ等のアルコール類を強硫酸で處理して硫酸エステルとし、そのナトリウム鹽とするときは、硬水でも使用し得られる。

以上と同様にニッケル觸媒を使用し、固體のナフタリンに水素添加を行い溶劑として主要なテトラリンが得られる。一酸化炭素と水素とからメタノールの



合成も一酸化炭素の水素添加反応である。この場合には亜鉛を觸媒とし、これに約 200 気圧、350°C に於て一酸化炭素と水素との混合ガスを通過させるのである。

石炭、褐炭等を高圧高温で水素添加反応を行わせるときは石炭液化が行われる。即ちこれ等の粉末にタール類を混合し、亜鉛、錫、ニッケル等の如き金属の鹽化物、酸化物、又は硫化モリブデン、モリブデン酸アンモンなどを觸媒として加え、高圧反應筒に壓入し、200 気圧以上の高圧水素の存在で 400~500°C に加熱する。これに依て各種の反應(第 86 頁)が行われ液状油となるのであるから、工業上には水素添加、又は略して水添と稱し、或は水素化と稱するのである。最も適當な名稱は水添分解である。以上に於て得た液状油から固形物を除き、更らに第二次水添分解を行いガソリン、及びその他の輕質油とすることができる。第二次水添分解は一般に氣相で行われる。これは石油や低温タールの水添分解と同様である(第 177 頁)。

石油類の水素添加に於ては、その目的に依て反應條件を異にする。例えば重質油からガソリンの製造を目的とする場合には高温高圧に於て行う。例えば輕油(230~280°C に 75%、280~310°C に 20%を溜出する溜分)を原料とする場合に温度は 400~550°C、壓力は 200~250 気圧である。而して芳香族性ガソリンを目的とする場合には高温を使用し比較的低温とする。觸媒としてモリブデン、タングステン、クロムなどの酸化物、硫化物、又は複雑な混合物が使用される。

潤滑油やその他重質油の性質を改良するための水素添加は、脂肪油の水素添加と同様に分解を伴わない反應であるから、普通の通りニッケル觸媒、またはモリブデン觸媒などを使用し、油の分解しない低温に於て液相水添を行う。壓力は高いほど有効なことは申すまでもない。

石炭の低温乾溜タール、即ち低温タールの水添分解もモリブデン系觸媒を使用し、450~500°C、200~260 気圧に於て原料油及び目的に依り氣相、または液相で行い、ガソリン、ディーゼル油などを製造し得る。

#### 4. 脱水素反應 Dehydrogenation

水素添加反應の逆の反應である。即ち化合物から水素を取り除く反應で、即ち酸化反應に屬するものである。一般に工業的には觸媒を使用し、工業的に可能な高温に於て行う。また脱水素と共に酸素導入、または分解が同時に起る場合がある。化学工業上に關係のある場合は、飽和炭化水素から不飽和炭化水素の製造、環状パラフィン類(シクロパラフィン類)からオレフィン及びデオレフィンの生成、アルコール類からアルデヒド類またはケトン類の生成、芳香族炭化水素からスチロールの生成、テルペン・アルコール類から樟腦の合成などである。而してこれ等の各の場合に於て何れも觸媒を必要とし、それらの觸媒は各の場合に於て夫々異り、また反應條件も夫々異なることは勿論である。

テレピン油から合成樟腦の合成に於て、その工程反應の中で最後のイソボルネオールなるアルコールから脱水素反應に依て樟腦なるケトンとする反應に於ては、脱水素劑(酸化劑)として硝酸、または鹽素が使用される。前者の場合の反應温度は 80~90°C、後者の場合は常温である。メタノールから<sup>(1)</sup>フォルムアルデヒドを製造するにはメタノールの蒸氣に空氣を 1:2.18 の割合に混合し、550~600°C に就て銅網に通す。銅網が觸媒となる。週期律表第 5 屬または第 6 屬の元素で活性化した酸化ヴァナジウムを觸媒とすれば 300°C 以下で反應を行ひ得る。

ベンゾールの酸化に依るマレイン酸、または無水マレイン酸の製造、ナフタリンの酸化に依る無水フタル酸の製造は、脱水素反應と同時に酸素の導入及び炭素間の結鎖の分解が起る反應である。

#### 5. 硝化又はニトロ化反應 Nitration

有機化合物の炭素原子にニトロ基(-NO<sub>2</sub>)を化合させてニトロ化合物を生成する反應である。一般に水素原子がニトロ基で置換される。併し稀にスルフォ

(1) フォルマリンはフォルムアルデヒドを 37~37.5 重量%を含む水液液。



ン酸基  $-SO_3H$ , アセチル基  $-COCH_3$  等がニトロ基で置換される場合がある。

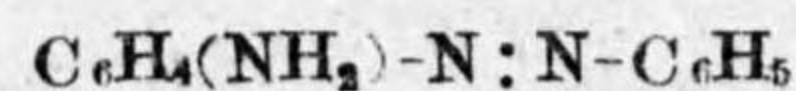
硝化剤としては一般に強硝酸に脱水剤として發煙硫酸, 強硫酸, 氷醋酸, 無水醋酸, 五酸化磷等を混和した混酸を使用する。稀れに硝酸アセチル, 硝酸ベンゾイル, 硝酸第二アルミニウム, 硝酸第二鐵, 硝酸第二銅, 等などが使用されることある。

硝化反応は染料, 香料, 火薬, その他の有機合成化学工業に極めて廣く應用される反応である。

例えばニトロベンゾール, ニトロトルオール, ピクリン酸等は, 夫々ベンゾール, トルオール, 石炭酸を硝酸, 硫酸の混酸で硝化して製造する。混酸に依て纖維素を硝化し, 所謂ニトロ纖維素(硝化綿)を製造し, これを綿火薬, コロチオン, セルロイド, 塗料, 擬革等の製造原料とすることは, 工業的に行われているが, この場合に於て生成するニトロ纖維素は, 眞のニトロ化合物ではなく, 纖維素の硝酸エステルである。これに就てはエステル化反応(第108頁)に於て記述する。

#### 6. ジアゾ化反応 Diazotisation

芳香族第一アミンからジアゾ化合物を得る場合に應用される反応で, 染料工業, 染色工業及び醫藥製造などに多く行われる。普通にアミンをその水溶液に於て亞硝酸で處理するのである。亞硝酸は不安定であるから, 亞硝酸ソーダと鹽酸とを混用する。このジアゾ化合物を, アミン又はフェノールと作用(カップリング Coupling と稱する)させるときは, 安定なアゾ染料を生成する。アゾ染料は2個の芳香族根を  $-N:N-$  なる原子團で連結した構造を有する染料である。その最も簡単なものはアミノ・アゾベンゾール, 即ちアニリンエロー Anilin yellow で分子式は次の通りである。



アゾ染料の種類は極めて多數にあり, いずれも重要な染料である。例えばファストエロー Fast yellow, クリソイヂン Chrysoidine, メタニルエロー Meta-

nil yellow, メチルオレンジ Methyl orange, ポンソー・アール Ponceau R, ファスト・レッド・シー Fast red C 等である。

また2個のアゾ基を有するものも出来る。これを**チスアゾ染料** Dis-azo dyes と稱する。クロス・レッド・アール Cloth Red R, ファスト・ブラック・エル Fast black L, 等である。

また或るアゾ染料は, 金屬化合物と共に, 不溶性の**レーキ** Lakes を生成する性質を有する。この場合に主として使用される金屬酸化物は, クロム及び銅の酸化物である。かくの如きレーキを生成し得るアゾ染料を**媒染アゾ染料** Mordant azo dyes と稱し, アリザリン・エロー Alizarine yellow, クロム・ブラウン Chrome brown, クロム・ブラック・ビー・ヴィ Chrome black PV, アシッド・アリザリン・ブラック Acid alizarine Black, パラチン・クロム・ブラック Palatine chrome black, ダイヤモンド・ブラック・エフ Diamond black F, の如きその例である。

また染色上に**チアゾ化**反應を應用する場合もある。即ち織物上でチアゾ化し, 次にアミン又はフェノール類で顯色する。例えば直接木綿染料, 又は本法に好適する染料で染色した木綿を, 亞硝酸ソーダ及び過剰の鹽酸とでチアゾ化し, 次に鹽酸で洗い次に  $\beta$ -ナフトール, フェノール, レゾルシン, 或はフェニレンチアミン等の適當の溶液で處理し, 堅牢な色を出すのである。これ等のアミン又はフェノール類を**顯色剤**と稱する。

以上のようなチアゾ化反應は, レーキ顔料, 醫藥, 例えばグアヤコール等の製造にも應用される。

#### 7. ハロゲン化反応 Halogenation

ハロゲン化反應は, 有機化合物に於ては1個又は1個以上のハロゲン原子(鹽素, 臭素, 沃素, 弗素)を導入する反應である。而してこの反應はハロゲン原子の添加反應, ハロゲンに依る水素原子の置換, ハロゲンに依る原子團(例えば水酸基, スルホン酸基など)の置換等を含むものである。



ハロゲンの導入に於て鹽素の導入を鹽素化 Chlorination, 臭素の導入を臭素化 Bromination, 弗素の導入を弗素化 Fluorination, 沃素の導入を沃素化 Iodination, と稱する。これ等の誘導體のうち、鹽素誘導體は、工業上に最も重要である。これについて重要なものは臭素誘導體である。

ハロゲンを導入する条件及び方法は、ハロゲンの種類、有機化合物の構造等に依て異なる。而してハロゲン化を行うに當り、ハロゲン化劑として鹽素、臭素の如き遊離の元素を使用する場合、或は鹽化水素の如き化合物を使用する場合等がある。而して同時に夫々適當な觸媒をハロゲン遞傳體 Halogen carriers として使用する。但し以上の代りに活性光線を利用する場合がある。かくの如き觸媒としては鐵、アンチモン、燐の如くハロゲン化合物として二價に於て存在し得るものが多く使用される。沃素及び臭素はまた屢々鹽素化反應の觸媒として使用されることがある。

鹽素化を行う方法には種々ある。例えば直接に鹽素ガスを作用させる方法には、臭素又は鉛を觸媒とし、または觸媒なしに  $400\sim 500^{\circ}\text{C}$  に熱し、または鹽化第二鐵を觸媒として  $50\sim 100^{\circ}\text{C}$  に熱し、または氣相に於て日光により、或に液相に於て三鹽化燐を觸媒とする。

石蠟の鹽素化には石蠟を加温して熔融させ、これに鹽素を通ずる。この場合に日光(間接の日光で充分)又は電燈の光の存在を必要とする。この場合に鹽素は容易に石蠟に吸収され石蠟の軟化點は次第に低下し、終に常温で淡黄色の濃稠油となる。この間の反應は一部の鹽素が石蠟の水素と置換し一部は鹽化水素となつて發生する。石蠟は高次パラフィン炭化水素の混合物であるから、鹽素化石蠟は鹽素化高次パラフィン炭化水素の混合物である。鹽素化石蠟を加熱するときは、化合した鹽素が鹽化水素となり發生し、不飽和結合が生じてそれは直ちに重合する爲に更に分子量の大なる炭化水素となり粘度は更に増大し潤滑油として利用し得る。この際觸媒として鹽化アルミニウム、酸性白土、活性白土等が存在するときは、この脱鹽化水素反應は著しく促進される。

低次パラフィン炭化水素の鹽素化合物も製造することが出来る。その中で重要なものとして三鹽化エチレン  $\text{CHCl}=\text{CCl}$  は溶劑、其他に用途多く、フレオン  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  は冷媒として使用され、二鹽エチレン  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$  は植物刺戟劑として効果がある。其他エチレンクロロヒドリン  $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ 、クロロホルム  $\text{CHCl}_3$ 、四鹽化炭素  $\text{CCl}_4$  等がある。

鹽素化劑として鹽化水素を使用する場合の例は、鹽化第一銅  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  と鹽化アンモンとを觸媒として鹽酸にアセチレンを通すとアセチレンの鹽素化が行われ鹽化ヴィニル  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$  が生成し、鹽化第一鐵  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ 、又は鹽化亞鉛を觸媒としてアルコールに鹽化水素を作用させるとアルコールの鹽素化が行われ鹽化エチル  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  が生成する。

また鹽素化劑として次亞鹽素酸ナトリウム  $\text{NaClO}$ 、フォスゲン  $\text{COCl}_2$ 、鹽化スルフルル  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ 、鹽化チオニル  $\text{SOCl}_2$ 、五鹽化燐  $\text{PCl}_5$ 、金屬と非金属ハライド、その他を使用する場合がある。かくの如く鹽素化には、鹽素を導入すべき有機化合物の種類に依て夫々鹽素化の方法及び条件を異にする。

臭素化を行う方法は、概ね鹽素化の場合と同様である。フェノール類の臭素化には、一般に臭素水を使用する。この場合に臭素の濃度を増すために一般に臭化カリを少量に混加する。

沃素化反應は、鹽素化又は臭素化とやゝ趣を異にする。一般に沃素化劑としては沃素、鹽化沃素  $\text{ICl}$ 、などを使用し、觸媒としては燐が主要なものであるが、いずれも稀れに使用される。鹽化沃素は緩慢な作用條件で作用するものであるから、アミノ化合物の沃素化に重要である。

弗素化反應に於て、弗素は直接に炭化水素に作用し添加又は置換を行う。併し弗素の取扱及び反應の調節が面倒であるから、一般には弗化物を弗素化劑として使用する。例えば理想的の冷媒と考えられている二鹽化二弗化メタン  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ 、俗稱フレオン Fleon は、四鹽化炭素  $\text{CCl}_4$  の鹽素2原子を弗素2原子で置換したもので、これを製造するには、少量の五鹽化アンチモンを觸媒として、四



鹽化炭素に純粹な弗化アンチモンを作用せしめるのである。

無機ハロゲン化合物も其の数は極めて多い。ハロゲン化剤としては一般に有機化合物の場合と同様であるが、その外に中性ハロゲン化合物も使用される。

### 3. スルホン化反応 Sulfonation.

スルホン化反応は主として有機化合物の炭素又は窒素原子にスルホン基  $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—S—} \\ | \\ \text{OH} \end{matrix}$  を結合させ、スルホン酸を生ぜしめる反応である。無機化合物の中にもスルホン酸がある、併し有機化合物の場合に比しその数は極めて少く、主要なものとしては鹽化スルホン酸  $\text{SO}_3\text{OH}$  位のものである。

スルホン酸は  $\text{RO}\cdot\text{SO}_3\text{OH}$  なる一般式を有するアルキル硫酸と混同してはならない。何となればエチル・スルホン酸  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_3\text{H}$  の  $\text{SO}_3\text{H}$  は炭素に連結して居るが、エチル硫酸  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_3\text{H}$  の  $\text{SO}_3\text{H}$  は酸素に結合しているからである。以上兩者は、その性質に於て異り、一般にアルキル硫酸は稀薄な酸液又はアルカリ液と煮沸する時は容易に加水分解するものであるが、スルホン酸は以上の條件では比較的安定である。

スルホン酸は染料中間物の合成などに極めて重要なものである。芳香族化合物のスルホン酸のスルホン基を置換して水酸化物、ニトロ化合物、アミノ化合物、ハロゲン化合物等を生成することが出来る。またスルホン化せるヒマシ油、オリーブ油、及び他の植物油は、染織工業、製革工業、製紙工業等に古くから利用された。また或るスルホン酸は乳化剤として利用され、またスルホン化鉱油のアルカリ鹽は石鹼として利用される。

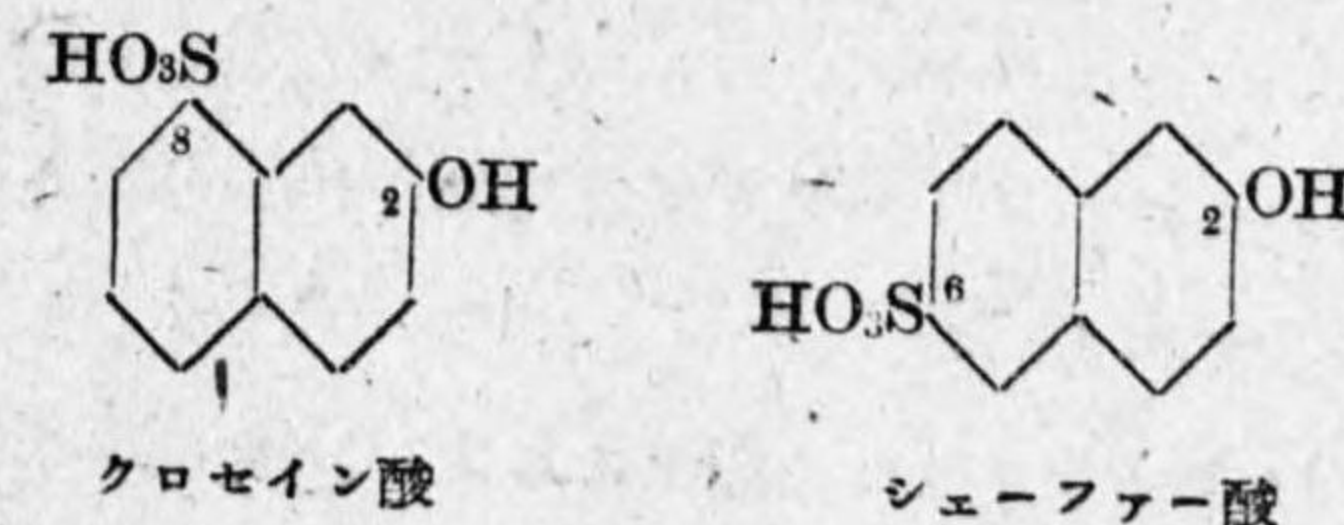
スルホン化剤としては、濃硫酸、發烟硫酸、無水硫酸、酸性硫酸鹽、クロロスルホン酸、亞硫酸、亞硫酸鹽、酸性亞硫酸鹽などが使用されるが、特に重要なスルホン化剤は硫酸、發烟硫酸及びクロロスルホン酸である。

濃硫酸をスルホン化剤とする場合は最も多い。例えば芳香族炭化水素は、濃硫酸と反應して容易にそのスルホン酸を生成する。例えばベンゾールに2.5倍重量の98%硫酸を加え80°Cに熱し還流が終るころ100°Cに熱すればベ

ンゾール・モノスルホン酸を生成する。これからカルシウム鹽を作り、更にナトリウム鹽とし、或はスルホン化物を亞硫酸ソーダと直接に處理して得られる。ベンゾール・ジ・スルホン酸は以上よりも更に多量の硫酸(例えば3倍)を使用し220~260°Cに熱して得られる。

ナフタリン、ナフトール、ナフチラミンのスルホン酸はアゾ染料の製造に於て中間物として極めて重要なものである。ナフタリン・モノスルホン酸は、93~98%濃度の硫酸を25~40%過剰に使用し、これにナフタリンを加え加熱して得られる。而して硫酸の温度が60°C以下であれば、主としてα-モノスルホン酸が得られる。また最初にナフタリンを熔融して置き、これに160~165°Cに於て硫酸を加えれば、主としてβ-モノスルホン酸を生ずる。併し如何なる方法によるも一方のみを得ることは出来ない。

ナフタリン・スルホン酸よりも更に工業上に重要なものは、ナフトール・スルホン酸及びナフチラミン・スルホン酸である。これ等にも種々な異性體があり、種々な方法で製造し得る。例えばβ-ナフトールを硫酸(93%)でスルホン化すれば、クロセイン酸<sup>(1)</sup>とシェーファー酸<sup>(2)</sup>との2つの異性體の混合物を得る。低温、例えば20°Cで行えば前者を多く生じ、高温、例えば100~110°Cで行えば主として後者を生ずる。兩酸の構造式は次の通りである。

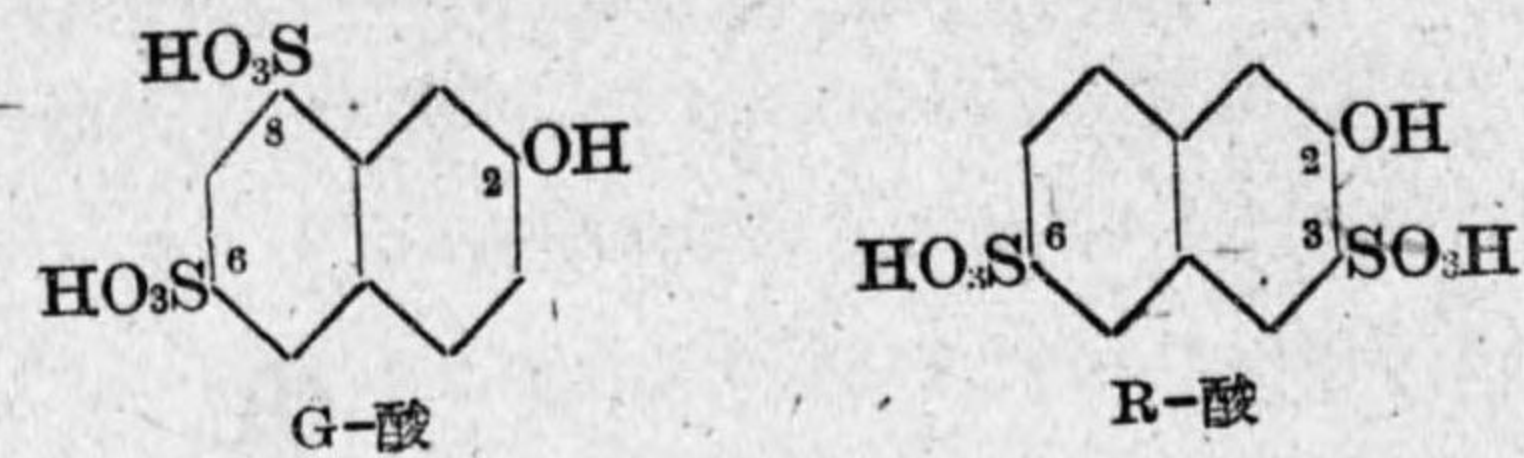


硫酸の量を増すときは、ジ・スルホン酸を生ずる。30~35°Cで行えば主としてG-酸(2-ナフトール-6, 8-ジスルホン酸)が生じ、60°Cで行えば主とし

(1) Crocein acid.  
(2) Schaeffer acid



てR-酸(2-ナフトール-3, 6-ジスルホン酸)が生ずる。両酸の構造式は次の通りである。



F-酸(2-ナフトール-7-スルホン酸)は、ナフタリン・ジスルホン酸のアルカリ熔融に依て得られる。

ナフチラミン・スルホン酸は、ナフタリン・スルホン酸を硝化し、次に還元するか、ニトロ化合物をスルホン化し、次に還元するか、またはアミノ化合物を直接スルホン化して得られる。この場合にも多くの置換體が生ずる。

發烟硫酸(100% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, または更に SO<sub>3</sub> を多く含めるもの)は強硫酸の代りに經濟的に屢々使用される。發烟硫酸を使用する時は、メタン以外の飽和脂肪族炭化水素もスルホン化される。アルコール類、芳香族炭化水素が發烟硫酸で容易にスルホン化されることは勿論である。

アンスラキノン・β-スルホン酸は、アンスラキノンを發烟硫酸と共に 120~140°C に熱して容易に得られる。強硫酸を使用する場合には 250~260°C の如き高温を要する。アンスラキノンのスルホン化に當り水銀を觸媒として使用する方法がある。ジスルホン酸及び發烟硫酸中の SO<sub>3</sub> を増し、またはその他の條件の變更に依て得られる。

無機化合物のスルホン酸たる鹽化スルホン酸  $O_2S \begin{matrix} OH \\ | \\ Cl \end{matrix}$  は、無水硫酸(SO<sub>3</sub>)と鹽化水素とを直接に化合させて得られる。スルホン化劑として重要である。例えばサッカリン(ペンゾスルフィミド)の製造に於ける中間物たるトルオール・スルフォニル・クロリドの調製に使用される。

要するにスルホン化反應に於ける化學的及び物理的條件は、スルホン化劑の種類と濃度、使用量、反應温度、反應時間、觸媒、攪拌等である。例えば

スルホン化劑として硫酸を使用する場合に於て、硫酸の濃度が大なるほど效率が良いが、同時にジ・スルホン酸の生成を見るに到る。一般にジ・スルホン酸及びトリ・スルホン酸の生成には酸の濃度の大ききを要し、また使用量を増し、反應温度を高めることが必要である。反應温度を高めるときは、反應速度を促進し、ポリ・スルホン化を増す。トルオールのモルスルホン化に於て反應温度を高める時は、p-スルホン酸の生成を増し、o-スルホン酸の生成を減ずる。m-スルホン酸の温度に依る收量の變化は著しくない。これに反しナフタリン・モノスルホン酸の場合には、40°C から 160°C 迄の反應温度の變化に依て α-酸は減じ、β-酸は増す。

β-ナフトールのスルホン化に於ける温度の變化の影響は已に述べた。その他の場合に於ても温度の變化に依て生成する異性體の割合を異にする。反應時間を増すときは、一定時間に於て變化が一定となる迄は増加する。それ以上に時間を増すときは、一般に除去の困難なる不純物を増加し、またポリスルホン化を起す。

スルホン化反應に於て觸媒を使用し反應を促進することがある。かくの如き觸媒は普通に水銀及びその鹽類、ヴァナジウム及びその酸化物及びその鹽類、炭酸アルカリ、硫酸アルカリ、硼酸等である。

攪拌する操作はスルホン化反應を著しく促進する。

#### 9. アンモニア作用によるアミン化反應 Amination by ammonolysis

還元によるアミン化反應の外にアンモニアの作用によるアミン化反應が有機合成において屢々行われる。

アミン化劑としてアンモニア(アンモニア水、液體アンモニア、アンモニア蒸氣)、アンモニウム・カーバメート、尿素、アルキルアミン、アリルアミン等が使用される。また屢々銅、及びその酸化物、及び鹽類などが觸媒として使用される。

この方法に依てアミン化される化合物は、ハロゲン化合物、スルホン酸、



酸素を含める化合物（フェノール類，アルコール類，環状ケトン，脂肪族環状酸化物，炭酸ガス），不安定のニトロ基を有する化合物等である。

この反応は，主としてアンモニア水を使用し液相で行われるが，アルコール，アルデヒド，酸化物は氣相で行うことが最も便利である。例えばクロロベンゾールからアニリンを製造するには，酸化第一銅を含めるアンモニア水でクロロベンゾールを処理する。アミン化反応は  $160^{\circ}\text{C}$  以下で徐々に行われるが， $210^{\circ}\text{C}$  に於ては極めて迅速に行われる。 $200\sim 210^{\circ}\text{C}$  が最適温度である。

メタノールからメチラミンを製するには，1:5 の割合のメタノール：アンモニア蒸気を，豫め  $350^{\circ}\text{C}$  に熱し，これを  $450^{\circ}\text{C}$  のアルミナゲル觸媒 1 cc に對し，1 時間 0.75~1.5 cc の割合で通ずる。アンモニアの 13.5% が第一アミンとなり，アンモニアの 7.5% 及び 10.5% が夫々第二及び第三アミンとなる。

$\beta$ -ナフトールから  $\beta$ -ナフチラミンを調製するには， $\beta$ -ナフトールを  $200^{\circ}\text{C}$  に於て過剰のアンモニア水と加壓罐中で加熱する。收量は理論量の 75% である。以上の場合に亞硫酸アンモンを混和し置く時は，これが觸媒として作用し  $150^{\circ}\text{C}$  の如き低温でも充分に反応する。

炭酸ガス及びアンモニアから尿素  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  の工業的製造は連続的に行われる。例えば約 102 分のアンモニアと 44 分の炭酸ガスとを別々に壓縮し，約 200 気壓の内壓を有する蒸氣加熱の加壓罐中に  $190^{\circ}\text{C}$  に於て導入する。これに依て全部がアンモニウム・カーバメートとなり，その大部分が尿素となる。これを精製する。なおその他の方法がある。

#### 10. アルキル化反応 Alkylation

有機化合物にアルキル基（例えばメチル基— $\text{CH}_3$ ，エチル基— $\text{C}_2\text{H}_5$  の如き）を置換，又は添加に依て導入する反応である。ベンジル  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ —の如きアラルキル基の導入もこの中に包含する。無機化学工業方面に於ては單體又は化合物にアルキル基を結合させることが極めて稀れにある。四エチル鉛，四メチル錫，二エチルセレンはその例である。

(1) アルキル化劑 アルキル化劑としては，アルコール類（メタノール，エタノール等），ハロゲン化アルキル，硫酸アルキル，ハロゲン化アラルキル（鹽化ベンヂル等），アリル・スルホン酸，アルキル・エステル，アルキル第四アンモン化合物，オレフィン，磷酸トリ・アルキル等が用いられる。これ等の中，メタノール及びエタノールが最も普通である。

(2) アルキル化反應の條件 アルキル化反應を支配する主要條件は，アルキル化劑の濃度，及び物理的状態，反應温度，反應壓，溶劑，反應相（氣相又は液相），觸媒，反應物質の割合，などである。

アルキル化劑の濃度は，アルコール類の如き弱アルキル化劑の場合には一般に大とする。例えば硫酸を觸媒として加壓の下にメタノールとアニリンとを作用させる場合の如きその例である。これに反しハロゲン化アルキルの如き強アルキル化劑を使用する場合には，溶劑で稀釋して使用する方が有利である。氣相でアルキル化を行う場合には稀釋劑を使用しない。

アルキル化温度はアルキル化劑に依て異なる。メタノール，エタノール等の如きアルキル化劑の場合は，硫酸ジメチル，硫酸ジエチル等の如きアルキル化劑の場合よりも高温を要する。氣相の場合には一般に更に高温で行う。或種のアルキル化反應は發熱する反應であることに留意するを要する。従つて例えばアミノ・アンチピリンを，臭化メチルでメチル化してピラミドンを製造する場合には，反應の初期に於て冷却する必要がある。

アルキル化反應の場合の壓力に就ては，液相で行う場合に一般に加壓する。

アルキル化反應を行う場合に稀釋劑，即ち溶劑としてアルコール類，クロロホルム，ベンゾール，ニトロベンゾール，などが使用されることがある。これ等の稀釋劑は一般に水分を含まないものが有利である。かくの如き稀釋劑を使用する目的は，烈しい反應を緩和するため，及び反應生成物を晶出させるためである。

アルキル化反應は一般に液相で行われるが，若干の新法では氣相で行う場合がある。



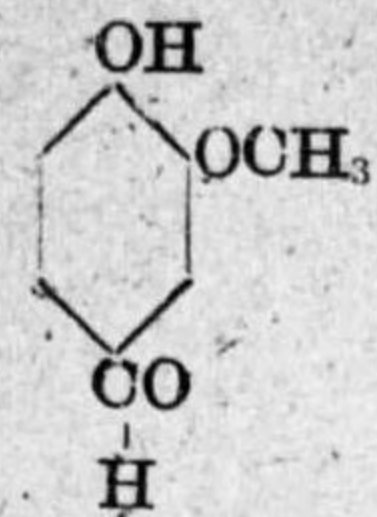
またアルキル化反應に於て觸媒を使用することは、次第に重要となりつつある。

(3) 工業上のアルキル化反應 アルキル化反應は、染料(例えばオーラミン Auramine, マラカイト・グリーン Malachite Green, メチル・ヴァイオレット Methyl Violet, メチレン・ブルー Methylene Blue, 等), 香料(例えばアニソール Anisole, ワニリン Vanillin, ネロリン Nerolin, 人造麝香 Artificial Musk, 等), 爆薬(例えばテトリル Tetryl, 等), 中間物(例えばジメチル・アニリン Dimethyl aniline, 等), ゴムの有機促進劑(例えばチオネックス Thionex, 即ちテトラメチル・チウラム・スルフィッド等), 溶劑(例えばカービドール Carbitol, 即ちジエチレン・グリコール・エチル・エーテル, ジエチレン・ジオキシド, 等), 醫藥(エーテル, プロカイン Procaine, アセト・フェネチデン Acetophenetidine, アンチピリン Antipyrine, ピラミドン Pyramidone, バルビタール Barbital, 即ち別名ヴェロナール Veronal, フェノバルビタール Phenobarbital, 即ち別名ルミナール Luminal, アミタール Amital, 等), 防腐劑(例えばヘキシル・レゾルシノール Hexylresorcinol, チモール Thymol, グアヤコール Guaiacol, 等), アルカロイド(例えばコデイン Codeine, カフェイン Caffeine, エチル・モルフィン Ethylmorphine, 等)などの製造に應用され、極めて重要な反應である。

以上のうち、若干の例を次に挙げる。

**アニソール**  $C_6H_5 \cdot OCH_3$  石炭酸に硫酸ジメチル  $(CH_3)_2SO$  又は鹽化メチル  $CH_3Cl$  を作用させて製する。例えば石炭酸 9.4 分を苛性ソーダ 10% 水溶液 5 分, 硫酸ジメチル 12 分と共に  $60^\circ C$  以下で作用させる。または石炭酸 1 容とメタノール 1.5 容との混合蒸氣を  $390 \sim 420^\circ C$  に於てアルミナ上に通ずるも得られる。

**ワニリン** ワニ豆の芳香成分で次の如き構造を有する。香料、殊に菓子の附香に重要である。これはピロカテコールをピロカテキューイク・アルデヒドに變



化し、次にメチル化して製する。これを行うには、無水アルコールに金屬ナトリウムを溶解した液を攪拌機附の反應罐に入れ、これにピロカテキューイク・アルデヒドを加え、溫度を  $10^\circ C$  以下に保つ。これに無水酒精に溶解した硫酸ジメチルを徐々に加え、溫度を  $50^\circ C$  に高めて 4~5 時間加熱する。次に冷却し鹽酸で酸性とし酒精を溜出させて除く。残渣を水に溶解し、クロロホルムでワニリンを抽出し、更に精製する。

**ジメチルアニリン**  $C_6H_5N(CH_3)_2$  染料(オーラミン, マラカイト・グリーン,  $N(CH_3)_2$  メチル・ヴァイオレット, メチレン・ブルー等), ゴム硫化促進劑,



爆薬(例えばテトリル), 醫藥(エーテル, プロカイン, アセト・フェネチデン, アンチピリン, ピラミドン, バルビタール(ヴェロナール), フェノバルビタール(ルミナール), アミタール, コデイン)等を製造する中間物として廣く使用される。これはアニリン, メタノール, 及び觸媒としての硫酸を混合し、加壓罐中に約  $205^\circ C$  に加熱して得られる。壓力は約 525~550 lb となる。

以上のジメチルアニリンをニトロ化してテトリル Tetryl (テトラニトロ・メチルアニリン)を得る。

**アンチノック性ガソリン** 航空機發動機の如く高壓縮比の機關に使用する燃料はノッキング Knocking を起さないガソリン、即ちアンチノック性ガソリン Anti-knocking gasoline でなければならない。イソブタン, イソペンタン, イソヘキサンの如き第三級炭素原子を有するイソパラフィン炭化水素は、強硫酸の作用により不飽和炭化水素と化合してアルキル化され、アンチノック性の高いイソパラフィン系炭化水素となる。硫酸は濃度 95% 以上, 溫度は  $60^\circ C$  以下である。實際の場合は原料として純成分を使用しないから、生成するアルキレート・ガソリンは種々な成分の混合物である。原料や反應條件に依て生成油のオ



(1) クタン價は異り、單味、即ちアンチノック劑を加えないもので 84~95 である。これは硫酸アルキル化法であるが、この外に熱アルキル化法が知られて居る。この方法では、イソブタンとエチレンとを直接に化合させて、ネオヘキサン Neohexan を製造し得る。製造法はエチレンとイソブタンとの混合ガスを 510°C に熱した鐵管中に 250~300 氣壓で送り反應させるのである。ネオヘキサンは 2,2-ジメチルブタン (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C·CH<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub> で、單味オクタン價 94、これに四エチル鉛を 0.1% 加えたもののオクタン價は 115 である。

以上の外に各種のイソパラフィン炭化水素が合成されている。かくの如きイソパラフィン炭化水素はアンチノック性が高く高壓縮比の機關の燃料として好適のものである。

四エチル鉛 Pb(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>、内燃機燃料のアンチノック性を高める物質で、これをガソリンに對し極めて微量、例えば 0.1% を溶解する時は、ガソリンのアンチノック性(耐爆性)を著しく増大する。これに依て高壓縮比の内燃機發動機の燃料として好適のものとなる。現在航空ガソリン及び高壓縮比の自動車のガソリンには、このものを約 0.1% 混和してある。四エチル鉛は毒性が強いから、普通に三臭化エチレン、モノクロルナフタリン、染料を加えエチル液 Ethyl fluid として販賣されている。エチル液に含まれる四エチル鉛の量は自動車用としては約 55%、航空用としては約 65% である。

四エチル鉛は種々の方法で製造されるが、工業的には鉛・ナトリウム合金に鹽化エチルを作用させて製造する。合金は 10 メツシユ篩を通過する程度に粉碎したものを攪拌機付きの加壓罐に入れ、鹽化エチルを注意して加え反應させる。反應温度は最初は 35°C に加温し、反應が起るときは發熱するから冷却し

(1) Octane value, ガソリンの如き發動機燃料のアンチノック性を示す數値である。一定の試験發動機 (C.F.R 發動機) でガソリンのノッキングの程度をイソオクタンと正ヘブタンとの種々な割合の混合油のノッキング程度と比較し、同じノッキング程度の混合油を求め、この中のイソオクタンの%をオクタン價と稱する。オクタン價大なるものほどアンチノック性に富む。イソオクタンのオクタン價は 100 である。近年 100 以上のオクタン價のガソリンがある。

て温度を 40~60°C に保つようにする。但し反應の最後には 100°C になつても良い。2~6 時間で反應は終るから過剰の鹽化エチルを溜出させ、更に反應生成物から蒸氣蒸溜により四エチル鉛を溜出させる。

以上の場合には水も觸媒も或は他の物質も必要としない。併し 0.5~3% の鹽化第二鐵を觸媒とし、又は亞鉛を合金の一成分として加えれば、反應は一層促進される。又は鉛・ナトリウム合金に臭化エチル及びピリヂンを混和し、徐々に水を加えて 35°C 以下の温度で作用させる方法がある。

四メチル鉛も同様の方法で製造することが出来る。なおこの外に四エチル錫、四メチル錫、四メチルテルル、四エチルテルル、二エチルセレン、二メチルセレン等がある。著者(田中芳雄)、永井雄三郎兩氏によりこれ等が水素の爆發範圍を縮小する觸媒なることが見出された。

## 11 エステル化反應 Esterification

酸類の解離し易い水素原子の代りに、アルキル基を以て置換する反應である。多くの場合に於てアルコール類の水酸基の水素原子を、アシル基  $\text{-C} \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R} \end{matrix}$  で置換する反應と認め得る。

生成物たるエステル類が、工業上に重要となつたのは近年のことである。この反應に於て、酸類として無機酸を使用したエステルの例としては、各種の硝酸纖維素があり、これはセルロイド、フィルム、塗料、火藥などに應用されている。また有機酸のエステルとしては、醋酸纖維素、蟻酸纖維素、香料、風味料等があり夫々應用の方面が廣い。

### (1) 無機酸とアルコール類とのエステル

工業上に關係の深いものとしては無機酸として硝酸及び硫酸が使用され、殊に兩者の混酸が使用され、アルコール類としてはグリセリンの如き、酸に溶解するもの、及び纖維素の如き、酸に不溶性のものが使用される。いずれの場合でも混酸の組成、混酸の量、反應温度、反應時間、攪拌等が重要條件である。

a) グリセリンの硝酸エステル グリセリンの硝酸エステル、即ちニトログリ



セリン  $C_3H_5(NO_2)_3$  は、注意してグリセリンを少量宛硫酸硝酸の混酸(1:1)に加えて製造する。温度は  $10^\circ C$  以下に保持する。条件に依てモノ・ニトログリセリン  $C_3H_5(OH)_2(NO_2)$ 、ジ・ニトログリセリン  $C_3H_5OH \cdot (NO_2)_2$ 、トリ・ニトログリセリン  $C_3H_5(NO_2)_3$  の3種のエステル又は混和物が生成する。このうち重要なものはジ・ニトログリセリン及びトリ・ニトログリセリンで、そのうちでもトリ・ニトログリセリンは、単にニトログリセリンと稱せられるもので、爆薬として使用される。

近來グリセリンの代りにエチレングリコール  $CH_2OH \cdot CH_2OH$  が若干使用され爆薬の製造に供せられる。

グリセリン類の硝酸エステル化の作業は、極めて危険で爆発の恐れがあるから適當の装置と適當の条件と嚴密の注意とに於て行わなければならない。

b) 纖維素の硝酸エステル 高次アルコールと見なすべき纖維素  $(C_6H_{10}O)_x$  の硝酸エステルである。硝酸纖維素は、纖維素を硫酸硝酸に浸漬して製造する。俗にニトロ・セルロース、硝化纖維素とも稱せられる。

エステル化の条件により硝酸纖維素の窒素量が異り、それに依て性質も異なる。窒素量が 12~13.5% のものを綿火薬と稱し、普通の溶剤に不溶性で、アセトンには溶解する。主として火薬の製造に用いられ、窒素量が 10.5~12% のものをコロヂオン綿と總稱し、これは醋酸アミル、アセトン等の溶剤に容易に溶解し、セルロイド、塗料(ピロキシリン・ラッカー又は単にラッカー)、擬革などの製造に供せられる。而して窒素量が 11% 以下のものはエタノールにも可溶性である。

硝酸纖維素を製造するに要する混酸の組成は種々異り、例えば約 11.5% 窒素量の硝酸纖維素を製造するには、凡そ濃硝酸 25%、濃硫酸 55%、水 20% の混酸を使用する。この反応を行うには、乾燥せる纖維素を過剰の混酸に  $15 \sim 20^\circ C$  に於て 20~30 分間浸漬する。次に遠心分離機で除酸し、次に水洗し更に精製する。硝酸纖維素の一定濃度のアセトン溶液の粘度は、硝酸纖維素の種

類に依て異なる。低粘度の硝酸纖維素を得るには、精製せる硝酸纖維素を更に水と共に加壓の下に煮沸する。

工業上に使用する纖維素としては木綿リントー(ワタの種子に固着する短纖維)及び漂白亞硫酸パルプが主である。

c) 一價アルコール類の無機酸エステル 一價アルコール類の硫酸エステルは、アルコール類と強硫酸とを作用させて容易に得られる。また不飽和炭化水素に硫酸を作用させても良い。例えばプロピレンを強硫酸に吸収させるときはイソプロピル硫酸が得られる。これはイソプロピル・アルコールの硫酸エステルで、イソプロピル・アルコールを直接に強硫酸に作用させても出来る。イソプロピル硫酸は、加水分解してイソプロピル・アルコールとなる。石油分解ガス中のプロピレンからイソプロピル・アルコールを製造する工業的方法である。

## (2) 有機酸とアルコール類とのエステル

有機酸としては醋酸、酪酸、吉草酸、乳酸、酒石酸、プロピオン酸、蟻酸、桂皮酸、安息香酸、サリチル酸、アンストラール酸、アニス酸、マロン酸などが使用され、アルコール類としてはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、アミルアルコール、イソアミルアルコール、纖維素、リナロール、ボルネオール、ゲラニオール、シトロネロール、ベンジルアルコール、シンナミックアルコール等が使用される。

a) 纖維素以外のアルコール類のエステル 纖維素以外のアルコール類とのエステル化は、一般に有機酸とアルコール類とを混和して加熱すれば得られる。低沸点のアルコールの場合には高温に加熱することが困難であるから、觸媒を使用して比較的低温でエステル化を行う。觸媒としては普通に硫酸、鹽酸等が使用され、殊に工業上には硫酸が使用される。時として磷酸が使用されることがある。この外に鹽類、石鹼などが觸媒となる。また加壓に於て行う場合がある。

エステル化反応は可逆反応であるから、或る量のエステルが生成するときは、反応は停止し従てエステル化を完結することは出来ない。併しガス状又は不溶



性生成物が反応中に生成する場合、またはエステルをその生成するに従て除去する場合には反応は完結する。脂肪族又は芳香族アルコール類の有機酸エステルの中には、香料又は風味料として重要なものが多い。例えば醋酸、酪酸、吉草酸、カブロン酸、安息香酸、アンスラニル酸、桂皮酸、マロン酸、又は其他の脂肪酸のメタノール、又はエタノール、ブタノール、アミルアルコール等とのエステル等である。また蟻酸、酪酸等とゲラニオール、リナロール、シトロネロール等とのエステルは香料として極めて重要なものである。

これ等の香料用エステルの製造は、アルコール類と有機酸とを混合し加熱するか、又は更にこれに微量の強硫酸を混和し、または乾燥せる鹽化水素ガスを吹込みて製造する。

b) 繊維素の醋酸エステル 繊維素の有機酸エステルとしては醋酸繊維素、蟻酸繊維素、安息香酸繊維素、キサントゲン酸繊維素等があるが、工業的には醋酸繊維素及びキサントゲン酸繊維素が重要である。こゝには醋酸繊維素に関して説き、キサントゲン酸繊維素に就ては次項に於て述べる。

醋酸繊維素は人造繊維、寫真用難燃性フィルム、電気絶縁材料等に使用されている。

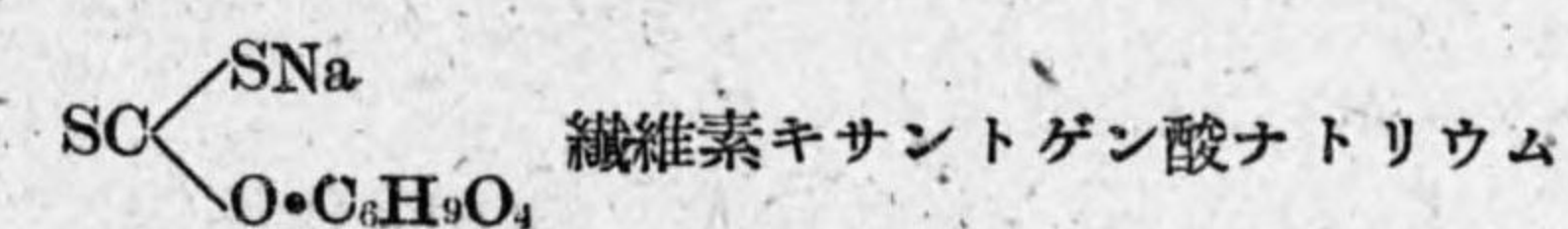
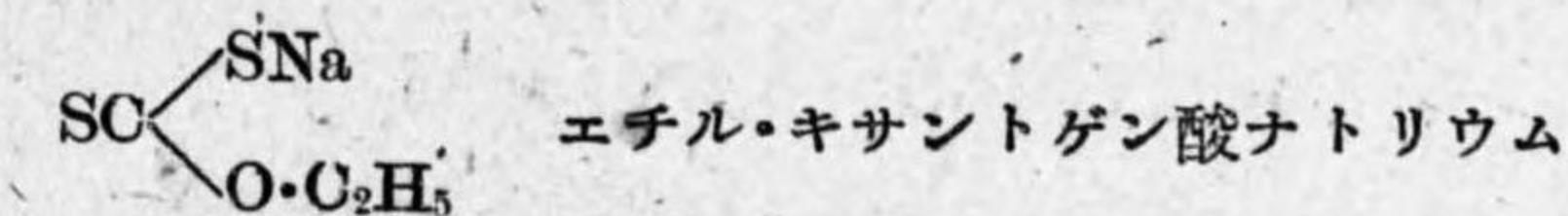
醋酸繊維素の製造法には種々あるが、最も普通の方法は、繊維素を無水醋酸、氷醋酸、及びこれに觸媒として微量の硫酸を加えた混酸に 30~35°C 於て浸漬し、醋酸化の完了と共に反応を急速に停止させる。混酸の組成は、一般に無水醋酸 300~400 分、氷醋酸 300~400 分、硫酸(95%濃度) 10 分で、これに依て繊維素 100 分の醋酸化を行う。

反応生成物は混酸浴に溶解しているが、これを多量の水に注入して反応を急速に停止する。これに依てトリ醋酸繊維素  $C_6H_7O_5(CH_2COO)_3$  が沈澱する。これを乾燥したものは透明の角質物で、クロロホルムに溶解するが、人造繊維やフィルム等に加工することが困難である。従つてこれを或る程度に鹼化して、アセトンに可溶性の酢酸繊維素  $C_6H_7O_5(OH)(CH_2COO)_2$  またはこれに近い

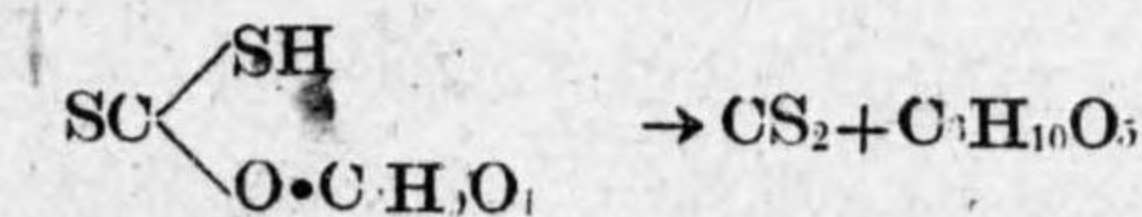
成分のものとする。この操作を熟成と稱する。

熟成を行うには、醋酸化を終つたときに、混酸浴に水又は醋酸水を加えて浴中の無水醋酸を醋酸とし、醋酸化反応を停止すると共に 30~40°C で適當に熟成させる。適當な熟成時間は種々な條件で異なる。例えばフィルムを目的とするものに於ては、約 40 時間であるが、塗料用には更に永くする。熟成時間を永くするほど、製品のアセトン溶液の粘度は低下する。次に熟成浴を水に注加し、アセトン可溶の醋酸繊維素を沈澱させ、更に水又は 60°C 位の温水で充分に洗滌し、遠心分離機で脱水し、80°C 内外の温度に於て乾燥する。

c) 繊維素のキサントゲン酸エステル 二硫化炭素  $CS_2$  はチチオ・カルボン酸  $SC<\begin{matrix} SH \\ OH \end{matrix}$  なる二鹽基性酸の無水物と考え得るものである。従つて二硫化炭素はナトリウム・アルコーレート又はアルカリ繊維素  $CH_2O\cdot ONa$  と容易に化合して夫々エチル・キサントゲン酸ナトリウム Sodium ethyl xanthate 又は繊維素キサントゲン酸ナトリウム Sodium Cellulose xanthate を生成する。これ等の分子式は次の通である。



この繊維素キサントゲン酸ナトリウムに酸を加えて生ずる遊離の繊維素キサントゲン酸 Cellulose xanthic acid は不安定であるから、次式の如く直ちに二硫化炭素と繊維素とに分解する。



かくして繊維素キサントゲン酸ナトリウムの粘調水溶液、即ちヴィスコース Viscose を適當な凝固液中に紡出して人造繊維を製造するのである。

ヴィスコースの工業的製造法は、繊維素を 17.5~18% 濃度の苛性ソーダ



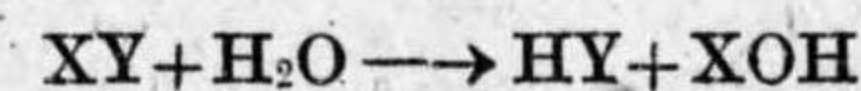
溶液に 12~20°C で浸漬し、アルカリ繊維素とし、これに二硫化炭素を加えて溶解し、繊維素キサントゲン酸ナトリウムとし、これに水又は稀薄な苛性ソーダ液を加えて溶解し、スコースとする。その組成は凡そ繊維素7~8%, NaOH 5~8%, H<sub>2</sub>O 84~88% の割合とする。これを 16~18°C に於て貯蔵し熟成させる。熟成には普通に 4~6 日を要する。

d) 低次アルコール類のキサントゲン酸エステル 金属ナトリウムを無水アルコールに溶解し、または苛性ソーダをエチルアルコールと混合し、これに二硫化炭素を室温に於て加える。これに依て容易にエチル・キサントゲン酸ナトリウムを生成する。再結晶法で精製することが出来る。

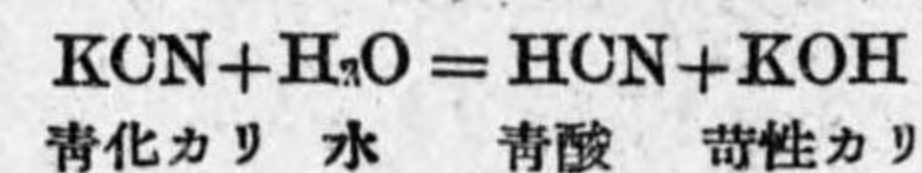
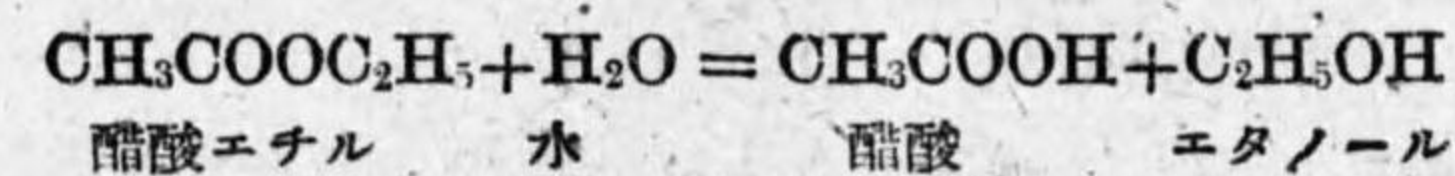
以上の場合に他のアルコール類を使用し、夫々のキサントゲン酸ナトリウムを製造し得る。

## 12 加水分解反応 Hydrolysis

水が他の化合物と複分解を行い、水素が一方の成分に、水酸基が他の成分に結合する反応である。即ち次式に示す通りである：



従てエステル類が加水分解して酸類とアルコール類とを生じ、鹽類が加水分解して酸類とアルカリ類とを生ずる。



蔗糖の轉化、プロテインの分解、油脂の鹼化、澱粉の糖化などは何れも加水分解反応に外ならない。工業上に加水分解反応が應用される場合は頗る多く、油脂から脂肪酸とグリセリンとを製造し、また石鹼を製造し、澱粉から葡萄糖を製造し、木材から糖類を製造し、プロピレンよりイソプロピル・アルコールの製造、其他エチレングリコール、β-ナフトール、染料、香料等の製造に於て何れも加水分解反応が、何れかの工程に於て行われている。

(1) 加水分解劑(加水分解觸媒) 加水分解は水に依て行われるものであるが、水のみでは反應速度が極めて小で、一般に高温及び高壓を要する、従て反應速度を大とし、又は温度及び壓力を低下させるために加水分解劑、即ち加水分解用觸媒を使用する。かくの如き加水分解劑としては、一般に酸類、鹽基性物質、又は加水分解酵素を使用する。酸類としては主として硫酸、鹽酸、又は容易に酸類を生成する化合物が使用せられ、鹽基性物質としては苛性アルカリ、炭酸アルカリ、石灰、マグネシヤ、亞鉛華等が主要なものである。この外に加水分解を行う多くの酵素がある。例えば澱粉を加水分解して麥芽糖とデキストリンとを生ずるアミラーゼの如きその例である。

元來觸媒は反應物質に對して微量に使用することが普通であるが、加水分解反應に於ては、それが比較的少量に使用される場合がある。木材糖化のベルギウス法<sup>(1)</sup>の如き、又は石炭酸合成のダウ法<sup>(2)</sup>の如きその例である。これに反し木材糖化のショーラー法<sup>(3)</sup>に於ける稀硫酸の如き、または澱粉より葡萄糖を製造する場合の鹽酸又は硫酸の如き、或は加水分解酵素の如きは、何れも少量に使用される例である。

以上の外にキニン、オレイン酸ソーダ、硫酸マンガ、銅鹽等の如き特殊の加水分解觸媒が使用される場合がある。殊に銅鹽は芳香族ハライドの加水分解に必要である。

以上は概ね液相に於ける加水分解に関するものであるが、氣相に於て加水分解を行う觸媒としては、酸化チタン、酸化トリウム、シリカゲル、酸性白土、活性白土等がある。

(2) 加水分解温度及び時間 温度が加水分解反應の平衡點を移動させ及び反應速度を變化させることは、他の反應の場合と同様である。工業上には最短時間に於て作業を終る必要上、平衡點の不利な移動にも拘らず、反應速度の大なる

(1) Bergius. (2) Dow. (3) Scholler-Tornesch process.



ことの利益のために、實際上可能の限り高温を使用することが普通である。加水分解反応に於ては、他の多くの反応の場合の如く、凡そ $10^{\circ}\text{C}$ の温度の上昇毎に反応速度は約2倍となるものである。併し高温が有利であるとしても限度がある。その限度以上では、反応物質の分解、又は他の不必要な反応が起るために、求める製品の収量を反て減ずる。温度の影響は時間と互に關係を有するものであるから、工業上には夫々の場合に於て、適當の温度と時間とを採用しなければならない。

(3) 加水分解劑の濃度 加水分解劑の濃度を増加することは、他の條件が同一であるとすれば、一般に反應を一層促進することになる、されど時として不要の副生物を生成することがある。例えば、クロルベンゾールの加水分解に依りフェノールを製造する場合に、加水分解劑たる苛性ソーダの濃度を著しく高めるときは、短時間に於て可なり完全に反應が進むのであるが、同時にタール質の生成が著しく増加する不利を伴う。

(4) 工業上の加水分解反應 化學工業上に加水分解反應が應用されている主要な場合を次に例示する。

**油脂の加水分解** 脂肪油及び脂肪は脂肪酸のトリ・グリセリン・エステル即ちトリ・グリセリドであるから、加水分解に依て脂肪酸とグリセリンとを生成する。この加水分解反應を工業的に往うに諸法がある。例えば高壓法に於ては油脂を加壓罐に仕込み、蒸氣を吹込み $12\sim 15$ 氣壓に於て加熱する。普通には酸化亞鉛、石灰、苦土等を觸媒として加え蒸氣を吹込み $6\sim 8$ 氣壓に加熱する。この場合に加えた觸媒は石鹼となり油脂と水との乳化を起し、これに依て兩者の接觸面を増大し加水分解反應が促進されるのである。以上の場合に加える觸媒の量は、油脂に對し亞鉛華 $0.3\sim 0.5\%$ 、又は石灰 $2\sim 3\%$ 、又は苦土 $1\%$ で充分である。この外に酸化鉛、酸化バリウム、酸化マンガン、アルミニウム石鹼等も觸媒の効力があるが、一般には用いられない。

以上は高壓蒸氣を使用する方法であるが、特殊の加水分解劑を使用し常壓蒸

氣で行う分解劑法がある。この方法に使用される加水分解劑は芳香族化合物の<sup>(1)</sup>スルフォ・脂肪酸で、例えばオレイン酸とベンゾール、ナフタリン、石炭酸等の何れかと混合し、 $30^{\circ}\text{C}$ 以下の温度に於て強硫酸と混和攪拌し、反應が終つたときに過剰の硫酸を除くために水で洗い、更に水と煮沸し、透明油狀の分解劑を分離する。この分解劑を觸媒として油脂の加水分解を行うには、油脂に對して $20\sim 25\%$ の蒸溜水を入れ、常壓に於て普通の蒸氣を吹込み、次に分解劑を $0.4\sim 0.5\%$ を加え水蒸氣煮沸を行うのである。反應槽は木槽で良い。以上の分解劑は油脂と水との乳化を助け、且水素イオンを生ずるために油脂の加水分解が常壓の蒸氣に依て行われるのである。以上と同様な分解劑が他にも數種發明されている。

以上の外に更に低温、即ち $40^{\circ}\text{C}$ 以下に於て油脂の加水分解を行う酵素法がある。これはヒマンの種子中に存在する油脂加水分解酵素、即ちリパーゼ Lipase を利用する方法である。最も簡單に行うには油脂に對し約 $10\%$ のヒマン搾粕を粉碎して加え、次に搾粕の數倍量の水を混和し、更に少量の酸、例えば醋酸を加えて酸性とし全體を攪拌し温度は $38^{\circ}\text{C}$ 前後とする。これに依り乳化を起し油脂は分解される。分解が終れば熱湯を加え静置すれば上層に脂肪酸、下層にグリセリン水、中間層に搾粕と脂肪酸とグリセリン水との混合層が分れる。各層を分離して適當に處理する。中間層は少量の熱湯で洗いグリセリン水を回収した後、抽出法で附着せる脂肪酸を分ち、又は中間層のまま石鹼原料とする。

以上の中間層を成る可く減少する目的を以て、ヒマン搾粕から有効なリパーゼ性物質を分離する研究が多く行われた。ホーヤー<sup>(2)</sup>の方法はヒマンを水と共に磨碎し、白濁液を遠心分離機にかけ、粗大な部分を除去し、乳狀液を $24^{\circ}\text{C}$ で乳酸酸酵を行わせる。リパーゼ性の液狀物が液面に集る。これをフェルメント Ferment と稱した。その組成はリシノレイン酸 $38\%$ 、水 $58\%$ 、蛋白質 $4\%$

(1) トヴィツチェル分解劑 Twitchell saponifier と稱せられる。

(2) Hoyer.



で、この蛋白質の一部がリパーゼである。このフェルメントを油脂に對し 5~10% を使用する。尙水 30~40%、促進劑として硫酸マンガン 0.15~0.2%、醋酸少量を加える。分解温度は 20~25°C、脂肪の場合はその融點よりも 2~3°C 高い温度に加温する。24~48 時間で約 90% の油脂を分解する。この場合の中間層は少量である。

著者(田中)の方法は、ヒマン搾粕 1kg を粉碎し、これに氷醋酸約 42g を水 7l に溶解せるものに加え、能く磨碎混和し、約 30 分間放置し、次に濾過し不溶残渣を水で洗滌し、得たる泥狀物を直接に油脂分解に供する。またはこれを 40°C 以下の温度で乾燥し、時々粉碎し充分に乾燥する時は白色粉末を得る。これを著者はリパーゼ粉末と稱する。この粉末を油脂に對し 3~4% を加え、この粉末の 6~10 倍の水を混和し 35~40°C で攪拌し油脂の加水分解を行う。

● 能く乳状態を形成する。この場合には酸の混和を必要としない。

以上の如き酵素法は低温に於て加水分解を行うものであるから、脂肪酸及びグリセリン水の色は極めて淡色であるばかりでなく、分解も甚だ速かに行われ、著者の方法に於ては 7~12 時間で 90% 以上の油脂を分解する。燃料不足の時代には高圧法に比し有利と考えられる。

**石鹼の製造** 油脂の加水分解に於て分解劑たる水に適當量の苛性ソーダを加えるときは、脂肪酸の代りに石鹼を生ずる。この反應は工業上に於ける石鹼製造の古い方法で、現在も行われている。操作を例示すれば、脂肪、例えば牛脂又は硬化魚油に若干量のヤシ油などを混合し、大なる鑄鐵化釜に入れ、蒸氣を送り約 80°C に熱し油脂を熔融する。これに苛性ソーダ液を徐々に加え、同時に蒸氣を吹き込み、攪拌し乳化させる。更にアルカリを加え煮沸をつゞける。次に食鹽を加え石鹼を上方に鹽析し、下方に分離するグリセリン液を抜き出す。これはグリセリンの製造の原料となる。釜の中の石鹼には更に少量のアルカリを加え、煮沸をつゞけ石鹼を鹽析する。この操作を反覆して鹼化を完了する。最後に保温のため、釜に蓋を施し放置する時は 3 層に分れる。最上の薄い層は

稍着色せる、且泡を含める石鹼層で、これは再び鹼化釜に戻す。次の層は純良な石鹼で更に仕上げを行う。最下層はニグル Nigro と稱し不純物を含める稀薄な石鹼液で劣等石鹼に混用する。現在多くは油脂を高圧法、その他で加水分解して脂肪酸とグリセリン水とし、この脂肪酸を主として炭酸ソーダ液で中和し石鹼を製造する。

**澱粉の加水分解(葡萄糖、水飴の製造)** 澱粉を硫酸又は鹽酸の稀薄な液で煮沸し加水分解して葡萄糖を製造し、不十分に加水分解すれば葡萄糖とデキストリンとの混合物たる水飴を得る。また酸液の代りに麦芽を使用して澱粉の加水分解を行えば、麦芽糖とデキストリンとの混合物たる在來の水飴を生ずる。これは麦芽に含まれるアミラーゼの加水分解作用に基くものである。この場合には澱粉の代りに穀類、サツマイモ等を直接に使用し得る。日本古來の水飴はモチゴメ、ウルチゴメの碎米を原料としたもので風味は最佳である。

葡萄糖の製造は銅製又は鉛張りのコンバーター(蒸煮罐)に澱粉、水、硫酸(澱粉に對し 0.5%) を入れ蒸氣で 2~2.5 氣壓の加壓の下に 1.5~3.0 時間加熱する。水量は澱粉に對し 2.5 倍が適當である。硫酸の代りに鹽酸を使用し得る。水飴の製造には硫酸 0.2~0.5%、水は澱粉の 1.5~2 倍とし、壓力は 1~2 氣壓、約 1 時間で充分である。壓力を 2~3 氣壓とすれば時間は更に短縮する。次に糖化液を中和槽に流し出し、酸として硫酸を使用したときは石灰又は炭酸石灰で中和し、これに依て沈澱する硫酸石灰を濾別する。酸として鹽酸を使用した時は、炭酸ソーダ液で中和する。次に糖液を適當に蒸發し、骨炭又は活性炭で精製し、更に適當に蒸發して葡萄糖を結晶させ、又は水飴とする。

以上の如き酸液の代りに麦芽で糖化を行うには、先ず麦芽(發芽させた大麥)を製し、これを粉碎して使用する。麦芽中のアミラーゼ Amylase が澱粉を加水分解し麦芽糖とデキストリンとを生成する。上記せる酸糖化の場合と異なることは、糊化せる澱粉を常壓で 55~60°C で糖化し得ること、及び中和の必要がないことである。但し原料として穀類を使用する場合には、その蒸煮には穀類

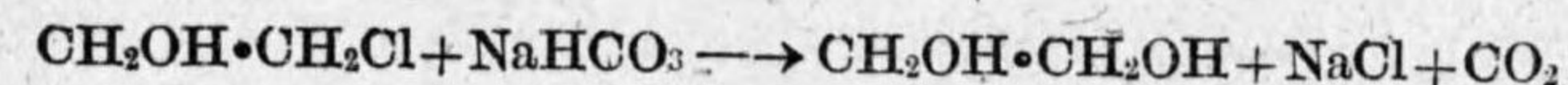


の種類に応じ常圧又は加圧を要する。モチゴメは常圧で蒸し、ウルチゴメ、トウモロコシは加圧に於て蒸煮する方がよい。糖化液は濾過等の操作の外、骨炭又は活性炭の処理等は行わない。(第183頁)

**木材の加水分解(木材糖の製造)** 木材を硫酸又は鹽酸等の如き酸類で加水分解すれば糖類を生ずる。ショーラー法は稀硫酸を加水分解剤として使用する。鉛張り又は耐酸煉瓦張りの多数のパーコレクターに木材の削片、鋸屑などを詰め、これに160~190°Cに加熱された稀硫酸(0.2~0.6%濃度)を順次に通し最後のパーコレクターから流出する糖液を粒状磷酸鹽及び石灰を充填した中和槽に導き、次に熱交換器を通して仕込水に熱を與え、糖液は貯槽に入る。この仕込水は160~190°Cに熱せられ、これに上記の濃度になるように硫酸を混和し加水分解剤としてパーコレクターに通すのである。壓力は全装置を通じ8~10氣壓である。この操作は連続的に行うのである。かくして得られる糖液は、これを<sup>(1)</sup>醱酵させてアルコールを製造する。乾燥木材1tに對し100%アルコール約40ガロンを得るといふ。この外に60%位の硫酸を用い常圧で行う方法がある。

<sup>(1)</sup>バーギウスは木材糖液から結晶葡萄糖とザイロースとを製造した。

**エチレン・グリコールの製造** クロルヒドリンに重炭酸ソーダを作用させてエチレン・グリコールを製造することも加水分解反應に屬する。



先ずクロルヒドリンはエチレンを冷却した次亞鹽素酸 HClO 溶液中に細かい泡沫状に通して製する。エチレンが常に過剰にある様にし、溫度は常に10°C以下とする。かくして得られる溶液を精製し、炭酸カルシウムで中和し、更に蒸溜に依て35~40%の濃度とし、これを加水分解反應にかける。これには絶えず攪拌しながら精確な量の重炭酸ソーダ溶液と共に、以上のクロルヒドリンを70~80°Cに加熱する。約4~6時間を要して加水分解は終る。これに依て得られるグリコール溶液を減壓に於て蒸發濃縮する。

(1) Bergius. 41%の濃度の鹽酸で木材糖化を行う方法である。

別法はエチレン・ヂ・クロリドを炭酸ソーダ又は重炭酸ソーダと共に加壓罐中に加壓に於て150~170°Cに熱する。

**β-ナフトールの製造** スルフォン化又はハロゲン化した芳香族核に水酸基を導入するには、苛性ソーダ又は苛性カリと熔融する一般法がある。ナフタリンからβ-ナフトールの製造はその1例である。先ずナフタリンをスルフォン化し、次に副生せる少量(約15%)のα-酸を水蒸氣で脱硫し、遊離のβ-ナフトール・スルフォン酸を食鹽でナトリウム鹽とし、これを固體の苛性ソーダと300~305°Cで熔融してナトリウム・β-ナフトレートとし、これを酸で分解してβ-ナフトールとする。

**石炭酸の合成** ベンゾールから石炭酸を合成する工業的方法は、ベンゾール・スルフォン酸ナトリウムを苛性ソーダと共に300~320°Cに於て熔融する方法、クロロベンゾールを銅觸媒の存在に於てアルカリ水溶液と共に200氣壓、320°Cに於て加水分解するダウ會社<sup>(1)</sup>の方法、又は珪酸、磷酸マグネシウム、磷酸カルシウム、磷酸亞鉛の何れかを觸媒とし、500°Cに於て氣相で水蒸氣に依りクロロベンゾールを加水分解する方法等がある。

以上の外に加水分解反應は、化學工業上に極めて多く行われている反應で、殊に有機化學工業上に重要なものが多い。

### 13 フリーデル・クラフツ反應 Friedel and Crafts Reaction

フリーデル<sup>(2)</sup>及びクラフツ<sup>(2)</sup>の發見した重要な反應である。これはアルミニウム、鐵、亞鉛、チタン等の無水ハロゲン化合物を縮合剤として使用し、比較的安定な炭化水素、又は置換炭化水素と、比較的活性な化合物とを縮合させる反應である。これに依て極めて多数の誘導體を合成し得る。最も普通に使用される縮合剤は無水鹽化アルミニウムである。

この反應を利用して行われる合成は、化學工業上に極めて多方面に亘る。例

(1) Dow Chemical Co.

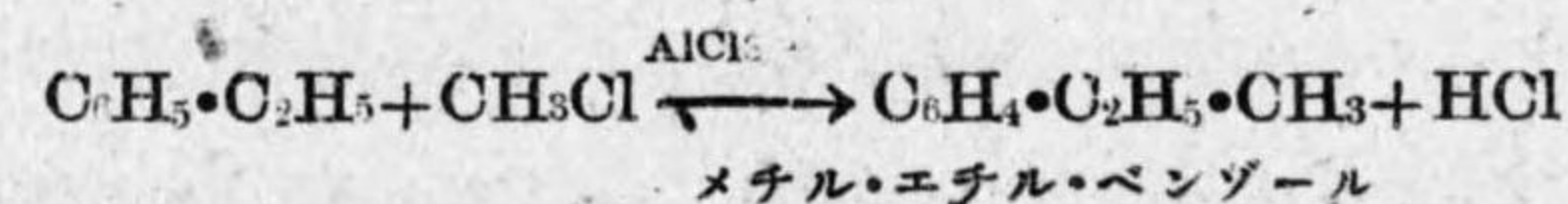
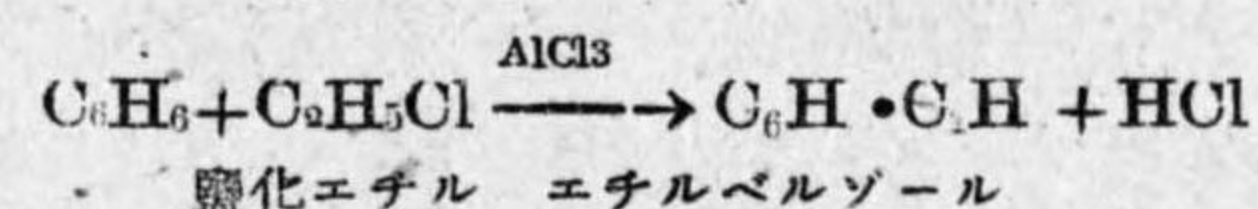
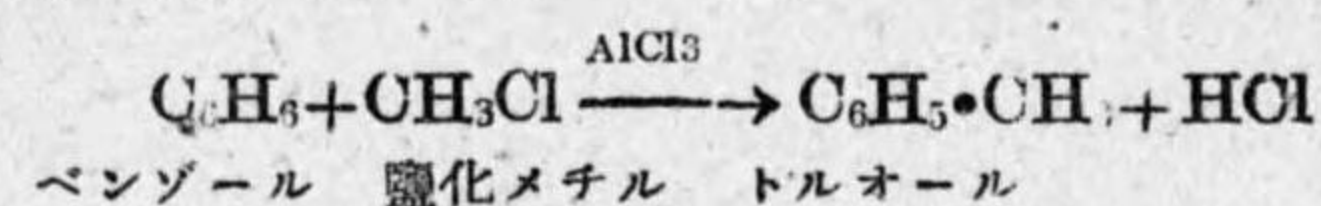
(2) Friedel, Crafts.



えば炭化水素の合成、アルキル・フェノール、フラン誘導体の合成の如きアルキル化反応、アルデヒド及びケトンの合成、第一及び第二アミンの製造、アリル・アルカロイドの合成、有機ハロゲン化合物の合成、脱水反応、燐、硫黄、セレン、砒素等を含める炭化水素誘導体の合成などその数例に過ぎない。

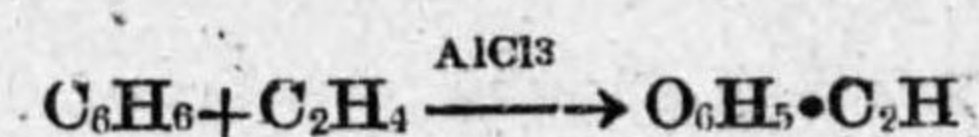
次にこの反応を利用する 2~3 の合成に關して記述する。

**アルキル・ベンゾールの製造** 芳香族炭化水素と飽和脂肪族ハロゲン化合物とが、鹽化アルミニウムの存在に於て鹽化水素を脱却して縮合しアルキル・ベンゾールを生成する。



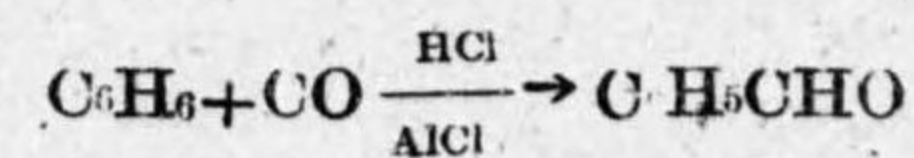
以上の反応はかくの如く際限なくつゞけることが出来る。

飽和脂肪族ハロゲン化合物の代わりに不飽和オレフィンを使用し得る。例えば以上のエチル・ベンゾール  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  の合成に於て鹽化エチル  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}$  の代わりにエチレン  $\text{C}_2\text{H}_4$  を使用し得る。



同様にシクロヘキセンはベンゾールと反応してシクロヘキシル・ベンゾールを生じ、イソブチレンは *m*-キシレンと縮合して 3,5-ジメチル第三ブチル・ベンゾールとなる。これを三硝化すればキシレン麝香を生ずる。同様の方法はフェノール類のアルキル化にも適用し得る。

**ベンズアルデヒドの製造** ベンゾールからベンズアルデヒドを合成するには鹽化アルミニウムと鹽化水素との存在に於て加壓の下に一酸化炭素を作用させる。



これを行うには、ベンゾールと鹽化アルミニウムとを鐵製加圧罐に入れ、これに鹽化水素を導入し、加圧罐を密閉し 40~50°C に加温する。若干時間後に攪拌しつつ一酸化炭素を 90 氣壓に於て導入する。反応が終つた後、反應物を水中に注加し、次に水蒸氣蒸溜でベンゾールとベンズアルデヒドとを溜出させる。この兩者を分別するには酸性亞硫酸ソーダを加え、ベンズアルデヒドとの結晶性附加化合物を生成させ、これを濾過しこの結晶に無機酸を加えて分解しベンズアルデヒドを得る。

**縮合潤滑油(鹽素化石蠟とベンゾールとの縮合)** 石蠟をその熔融状態に於てこれに鹽素を吹込み流動性の鹽素化石蠟を得ることは既に鹽素化反應の項に述べた。この鹽素化石蠟をフリーデル・クラフツ反應によりベンゾール、その他の芳香族炭化水素と接觸的に縮合するときは、粘度指數の高い優秀なる潤滑油を生成し得ることは著者等に依て夙に研究され、その後ナッシュ<sup>(1)</sup>等に於て發表された(工業化學雜誌, 昭 16, 44, 1019~1023)。この方法を例示すれば先づ石蠟に 50°C に於て 40% (重量増加) 鹽素化を行う。これに依て鹽素含量 28.5%, 凝固點 0°C の淡黄色透明の油状體, 即ち鹽素化石蠟を得る。これを鹽化アルミニウム及び活性白土の等量混合體を觸媒としてベンゾールと縮合させる。これにはベンゾールに以上の觸媒 10% を加え、攪拌しながらベンゾールと同量の鹽素化石蠟を除々に混和する。混和し終れば攪拌を續けながら、徐々に温度を上昇させ最後は 180°C に 1 時間保持して縮合反應を完了する。加熱する間に溜出するベンゾールは回収する。生成縮合油は活性白土で精製した後、減壓に於て輕質溜分を抜頭(トッピング)し、その殘留油を更に活性白土で精製する。かくして得られる縮合潤滑油は、完全に脱鹽素せる炭化水素油で、粘度指數は極めて大で運動粘度指數 97~112 である。粘度も甚だ大である。

#### 14 重合反應及び縮合反應 Polymerisation & Condensation

重合反應は、反應物質の分子量の合計に等しい分子量の單一生成物を生ずる

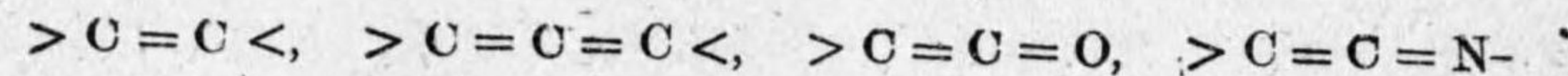
(1) Nash.



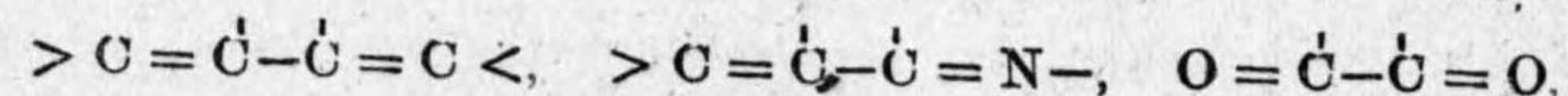
反応である。縮合反応は、以上の場合に水又は他の化合物(例えば鹽化水素)が分離する反応である。前述のフリーデル・クラフツ反応は、この縮合反応の一種である。工業上には重合と縮合とが互に関連して行われ、また同時に行われる場合が多い。従て重合とは活性分子が高分子誘導體に変化する反応である。活性分子は不飽和結合を有する特徴を有し、重合生成物の分子量は最初の反応物の分子量のほぼ倍數になる。而してその倍數は極めて大なる數値となることがある。縮合反応に於ては、縮合物の分子量は、最初の反応物の倍數から、 $H_2O$  又は  $HCl$  の如き脱却分子の分子量を減じた數になる。

例えばアゼトアルデヒド  $C_2H_2O$  (沸點  $20.2^\circ C$ ) は容易に重合してパラアルデヒド  $C_4H_2O_2$  (沸點  $124^\circ C$ , 融點  $10.5^\circ C$ ) となり、又スチロール  $C_6H_5 \cdot CH=CH_2$  は沸點  $145^\circ C$  の液體であるが、急速に重合して固體となる。重合反應に依て生ずる重合物を多量體、又はポリマー Polymer と總稱し、重合度に依て二量體、又はダイマー Dimer, 三量體、又はトライマー Trimer 等と稱する。無水フタル酸とグリセリンとは縮合してグリプタル Glyptal と稱せられる合成樹脂を生ずる。かくの如き重合及び縮合反應は有機物にも無機物にも起る。

(1) 重合する化合物 重合し易い化合物は、一般に不飽和結合を有するもので、これが2個あるものは甚だ重合し易い。即ち:-



更に共軛二重結合を有するものは最も重合の容易なものである。即ち:-

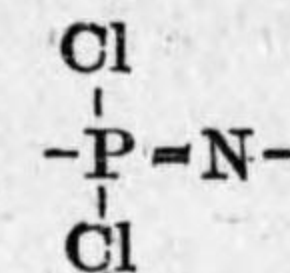


共軛二重結合を有するチエン類の中でも合成ゴムを生成するものは限定されており、凡てが同じ重合度に達するものではない。

またヴィニル基  $CH_2=CH-$  に  $C_6H_5-$ ,  $-COOH$ ,  $-CHO$ ,  $-COCH_3$ ,  $-OCOCH_3$ ,  $-OCH_2 \cdot CH_3$ ,  $-Cl$ , 等の如き陰原子團を有するものは、その重合度は極めて高い。

無機物に於ても重合する化合物は多くは不飽和結合を有する。一般に有機物

の場合よりも重合性は少ない。例えば三鹽化磷とアンモニアとを熱するときは、美しい昇華性結晶を得る。このものは  $PNCl_2$  の重合物で  $(PNCl_2)_n$  で示される。以上の昇華物は  $(PNCl_2)_3$ ,  $(PNCl_2)_4$  を主とし  $(PNCl_2)_{21}$  も少量に含まれている。即ちこれは次の構造式のものが重合したものである。



以上を  $300^\circ C$  に數時間熱する時は、平均分子量が増大し、終にゴム様の物質となり無機ゴムと稱せられる。このものは  $(PNCl_2)_n$  で示される。弗化水素、硫黄、黒鉛、珪酸鹽等も重合物である。

かくの如き二重結合の數、その位置、これに結合する原子、又は原子團の種類に依て重合度は異り、中には二重結合を有するも重合しないものもある。例えば  $>C=C<$  化合物に於て  $CH_3CH=CH_2$  は重合困難で  $CH_2=CH_2$  は重合はやゝ困難であるが、 $(CH_3)_2C=CH_2$  又は  $CH_2=CH \cdot CH_2$  は容易である。 $CH \cdot CH=CH_2$ ,  $CH \cdot CO \cdot CH=CH_2$ ,  $CH \cdot O \cdot CO \cdot CH=CH_2$  は極めて容易である。

また  $C=O$  化合物に於て  $CH_3O \cdot CH=O$ ,  $Cl_2 \cdot C=O$ ,  $O=C=O$  は重合しないが  $CH_2=O$ ,  $CH_2=CH-CH=O$ ,  $CH_3O \cdot CO \cdot CH=O$  は極めて容易に重合する。

飽和化合物も強力なエネルギーに依てイオン、基又は不飽和化合物を生成する時は、初めて重合又は縮合を起す。

重合反應には誘導期がある。これは重合の最初に於ける比較的緩慢な重合である。これを経て比較的急速なる本格的の重合が起る。

(2) 重合の條件 重合に影響する主要なる條件は、溫度、觸媒、光線、壓力である。

(a) 溫度 重合反應は熱に對して極めて鋭敏である。一般に低温は高温よりも長鎖状ポリマーの生成に適當である。重合は結晶に似ており緩慢な重合は最大の分子を生成する。而して高温に於けるポリマーの安定度は、その性質によ



り著しく異なる。即ち重合反應は、他の化學反應と同様に、熱に依て促進される。されど加熱は短鎖のポリマーを生ずる傾向を示す。例えばイソプレン  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$  は  $145^\circ\text{C}$  では少量のゴムと多量(ゴムの3倍以上)の油狀物を生ずるが、 $85^\circ\text{C}$  では多量のゴムを生成する。但し例外としてシクロペンタジエンは、加熱に依て重合度を増大する。従て温度を適當に調節することは、所要の分子量のポリマーを生成するに必要なことである。發熱反應の場合にはこの發熱をも考慮に置かなければならない。常溫重合の場合でも誘導期に於ては加熱を要することがある。これは活性分子の熱エネルギーに依て活性分子の生成を促す爲である。正觸媒の存在に於てはその必要なる最小エネルギーは小となるのである。

(b) 觸媒 觸媒の使用に依て重合温度及び重合時間に變化を及ぼすことは當然であるが、重合度にも影響がある。而して、これ等は觸媒の種類に依て異なる。例えばシクロペンタジエンの熱に依る重合に於て最後の重合物たるポリシクロペンタジエンは  $300^\circ\text{C}$  以上の温度で分解する如き硬い磁器狀物質であるが、若し觸媒として鹽化第二錫、又は五鹽化アンチモンを使用してシクロペンタジエンを重合させるときは、その最終重合物としては、ゴムにやゝ類似せる白色非結晶性の粉末を得るのである。イソプレンもブタジエン  $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$  も常溫に於て放置するもゴム質に重合するが長期間を要する。ブタジエンを  $100\sim 150^\circ\text{C}$  に熱して重合させるときはゴムの生成は少く油狀の二量體を多く生成する。然るに金屬ナトリウムを觸媒とする時は、常溫又は稍加温した常態に於て短期間にゴムを生成し二量體を生成しない。工業的にブタジエンのナトリウム重合は一般に  $80^\circ\text{C}$  以下で行われる。

重合反應に使用される普通の觸媒は、酸類、アルカリ類、鹽類、酸化物、酸性白土、活性白土、アルカリ金屬、アルカリ土類金屬等であり、重合される物質に依てそれぞれ異なる。時として酸素又は過酸化物が觸媒となることがある。この場合は一般に酸素又は過酸化物に依て生成せる酸化生成物が觸媒となる。

重合反應の速度を抑制する負觸媒としても種々なものが夫々の場合に使用される。かような場合は、重合が餘りに急速に進み過ぎて調節に困難であり、又は重合物に不均一を來す等の場合或は重合反應を防止する必要がある場合等に行われるのである。例えばスチロールの重合に於てキノール Quinol 又はレゾシノール Resorcinol の如きフェノール類を負觸媒として少量に使用するとき、スチロールの重合を起すことなしに蒸溜を行ひ得る。一般に長い側鎖を有するフェノール類は石油製品に於てその重合反應を抑制し、従つて石油製品の貯藏中などに沈澱物の生成するを防止する。

デオレフィン類をアルカリ金屬、アルカリ土類金屬等で重合させる場合に、1個の炭素原子が2個の酸素で飽和されている有機化合物、例えばアセタール  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  類を加えることに依り重合反應を正確に進行させることが出来る。殊に環狀アセタール類、又は二重結合を有するアセタール類は有効である。

合成ゴムの製造に於てジエン類の重合に若干の有機化合物を加えて正觸媒に依る重合速度を調節することが多く行われている。

イソプレンのナトリウム重合は微量のアニリンの添加に依て阻止され、ブタジエンの重合もパラジウム、白金黒、フェニルヒドラジンに依て全く阻止される。

かくの如く重合し易い物質は微量の觸媒に依て重合に變化を來すから、それ等に含まれる不純物が大なる影響を及ぼすことは當然である。従て合成ゴムの製造に於てはその原料たるジエン類の精製に特に注意する所以である。

(c) 壓力 壓力を高めるときは重合を促進する。例えば氣體の低次炭化水素から液狀の炭化水素を合成する場合に一般に壓力を加えて行ふ。

但し減壓に依り揮發性副生物が除かれる場合は屢々重合を促進する。されど以上の如く重合されるものが揮發性で、且反應温度が高い場合には、加壓を必要とする。一般に壓力の増加は重合反應の温度を低下させる。



ブタジエンの気態の比容は  $0.415 \text{ m}^3/\text{kg}$  で液態では  $0.016 \text{ m}^3/\text{kg}$  であるが多量体たる合成ゴムの比容は  $0.011 \text{ m}^3/\text{kg}$  であるから、重合に依り容積が著しく減少する。従て重合反応に於て圧力を加えることは有利である。併し金属ナトリウムの如く觸媒を使用する場合には、重合反応が相當に速かであるから一般には特に高圧を使用することはない。普通にブタジエンのナトリウム重合は 6~7 気壓の如き低圧で行う。

(d) 光線及び他のエネルギー 波長の長い光線は、重合を促進し、その短い光線は重合を抑制し、又は重合物の解離を促進する。光に対する鋭敏性は、物質の種類に依て異り以上と逆の場合がある。また不飽和化合物及び環状化合物は、 $d$ -粒子に依て重合又は縮合を起す。飽和炭化水素は、一般に重合困難であるが、ラドン Radon より  $d$ -粒子に依て重合又は縮合する。これはラドンの  $\alpha$ -粒子が有する強大な運動エネルギーに依てイオン、基、及び他の反応性の不飽和化合物を生ずるためである。

(e) 重合の媒質 重合の媒質 Medium として屢々乳化剤を加えた水を加え乳化しこれを重合し、以て重合の調節を圖ることがある。乳化剤としては石鹼、サポニン、蛋白質、又は浸潤剤等種々なものが用いられる。乳化重合と稱し合成ゴム製造の場合に普く行われている。この乳化重合に於ては、種々な物質を共存させ同時に重合を行い得る。これを共重合 Co-polymerisation と稱する。合成ゴム製造に於て例えばブタジエン等のチエン類を上記の如く乳濁液とし、これにスチロール、アクリル・ニトリル等を加えて次に重合剤、例えば過酸化ベンゾイルを加えて重合させ、以てブタジエンとの共重合物を作り、得られる合成ゴムの性質を改良するが如きその例である。

(3) 工業上の重合反応 重合又は縮合反応は、工業上に廣く應用されている。その最も重要な應用は、合成樹脂、合成ゴム、重合揮発油、合成潤滑油、電気重合油、人造アスファルト、漆器、リソリウム等の製造であり、また塗料の乾燥も重合及び縮合反応に依るものである。また化学工業上に中間物、また

は製品の精製に應用されることも多い。例えば石油工業、油脂工業等に於て硫酸や酸性白土等が精製剤として使用されるが、これ等の場合は、硫酸又は酸性白土が主として不飽和性の不純物を吸着重合して除去するのである。次にこれ等の化学工業上に應用される場合を數種例示する。

(a) 合成樹脂 合成樹脂には種類が甚だ多い。これを熱硬化性樹脂 Thermosetting resins, 熱可塑性樹脂 Thermoplastic resins, 油溶性樹脂 Oilsoluble resins の3種に大別し得る。熱硬化性樹脂は加熱により熔融し流動性になるが短時間の後には熔融しない且不溶性の物質に硬化するものである。フェノール・フォルマリン樹脂の如きはその例である。熱硬化コンパウンド Thermosetting compound とは、かくの如き樹脂と充填物及び可塑剤との混合物である。この混和物を熔融し、熱い型に入れて圧力を加え、形體を與える。適當時間の後には型から取り出しても破損しないところの光澤ある安定な物質に硬化する。

熱可塑性樹脂は永久に熔融性を有し、加熱すれば熔融し冷却すれば固結し、加熱すればまた熔融し得るものである。従てこの樹脂を型に鑄込み、壓を加え又は加えずして放冷し形を與え、器物を造り得る。纖維素エステルは、厳格な意味の合成樹脂ではないが、型を使用して製品を造り得るものであるから熱可塑性に屬する物質である。

油溶性樹脂は、適當の溫度に於て脂肪油に溶解するものである。これは塗料工業上に極めて重要な原料である。

次に數種の合成樹脂に於て略述する。

フェノール・フォルムアルデヒド樹脂 最も重要な熱硬化性樹脂である。酸又はアルカリを觸媒としてフェノール類(石炭酸、クレゾール等)とフォルムアルデヒドとを縮合させて得られる。アルカリを觸媒とする場合の初期縮合物は油溶性であるが縮合の進むに従い油溶性を失い熔融性となり、終に熔融し難い安定な固體となる。但しこの反應の進行は甚だ迅速である。

酸觸媒の場合に於ては、最終縮合物は透明で脆く、熱すれば熔融するもので



ある。これを熱硬化性樹脂に變えるには、これを粉碎し種々な充填劑を混和する際にヘキサメチレン・テトラミンを加え混和捏和し、加熱ロールを通し次に冷却し、粉碎し、塑造に供する。

原料たるフェノール類としては石炭酸、クレゾール等を使用する。石炭の低温乾溜より得られる低温クレゾール<sup>(1)</sup>も多く使用される。一方にフォルムアルデヒドの代りにフルフラール、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド等を使用することが出来る。

**尿素・フォルムアルデヒド樹脂** 尿素とフォルムアルデヒドとの縮合せるものである。その最終縮合物はガラスの様な無色透明の物質で**ポロパス Pollopas**と稱せられ、また屢々有機ガラスともいわれる。

製造法を例示すれば、100分の尿素と600分のフォルムアルデヒド(40%)とを、ヘキサメチレン・テトラミンを觸媒として加え反應罐中に加熱し全體の10%が溜出するまで加熱する。次に更に尿素を入れ、尿素1モル、フォルムアルデヒド2モルの割合とする。更に減壓に於て蒸發する。最後に温度を100°Cに達する様にし、これを型に入れ80°C以上で硬化させる。この縮合反應の經過は水溶性の液體、水溶性のゴム狀物質の状態等を経過して、酸にもアルカリにも不溶性の硬いがラス狀物質となるのである。この縮合に於て水が縮合物の表面に分離するからこれを除く。

以上の外に尿素・フルフラール樹脂、チオ尿素・フォルムアルデヒド樹脂等がある。

**無水フタル酸・グリセリン樹脂** これは無水フタル酸とグリセリンの縮合に依て得られる樹脂で、**アルキッド樹脂 Alkyd resins**と稱せられ、普通に**グリフタル樹脂 Glyptal resin**と呼ばれる。

2分の無水フタル酸と1分のグリセリンとを混合し除々に100°Cに加熱する。これに依り透明な液體を生成する。これを更に185°Cに於て加熱をつ

(1) 低乾クレゾールともいう。低温タール中の主要な酸性成分である。

づけるときは、若干の溜出物が生じ、それが終るときに温度を210°Cに高める。これに依てアセトン可溶性の帯黄色透明の固體を得る。加熱に依てなお軟化する時期に充填劑、顔料、染料等を加え、又は加えないで型に鑄込み、85~105°Cに於て數時間加熱するときは、硬くして且熔融し難い製品を得る。

無水フタル酸とグリセリンとの縮合を油脂の脂肪酸又はロジン等を混合して行うときは、油溶性の樹脂が得られる。塗料原料として多く使用される。

以上のグリセリンの代りにエチレン・グリコールを使用し得る。

**ヴィニル樹脂** ヴィニル樹脂 Vinyl resin はヴィニル誘導體  $\text{CH}_2\text{:CHX}$ 、例えば鹽化ヴィニル  $\text{CH}_2\text{:CHCl}$ 、またはヴィニルエステル(例えば醋酸ヴィニル  $\text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CH}_2\text{COO}$ )等の重合せるものである。この重合反應は紫外線、 $\alpha$ -粒子の衝突、又は酸素、或は遊離基を生じて容易に分解するところのエネルギーに富んだ化合物を少量に加えることにより起るものである。

ヴィニル重合體のうち鹽化ヴィニル・醋酸ヴィニル共重合體は、硬度、耐水性、不燃性、耐藥品性に富み、軟化點高く、また相當な強度、可撓性、及び安定性を有する點に於て重要な合成樹脂である。その平均重合度は、凡そ200~250で、更に高度の多量體も出来るが、不溶性及び不熔融性のために普通の方法により加工が困難である。

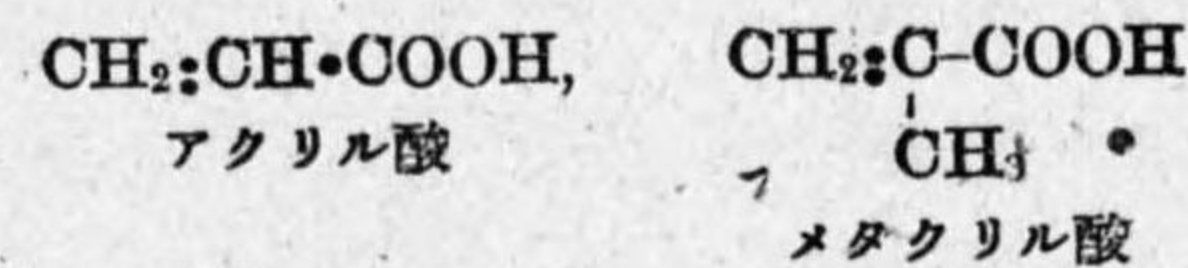
**スチロール樹脂** スチロール樹脂 Styrene resins はスチロール Styrene  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH:CH}_2$ の重合體である。スチロールもヴィニル基を有するものであるから、その重合體はヴィニル樹脂の一種であるが、通常これを別に分類してスチロール樹脂と呼稱している。スチロールを200°Cに30分間加熱するときは、重合して固體の *m*-スチロール  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH:CH}_2)_n$ を生ずる。スチロール樹脂は長鎖狀にパラフィン分子が連結し、これにフェニル基が附着せるものである。而して連結の數により性質を異にする。比較的短鎖のものは、低粘度の溶液を生ずる。この種のスチロール樹脂の平均分子量は2,000~10,000で、即ち1分子中に50~100のスチロール單位を有する。然るに重合度の高いポリスチロー



ルの分子は、3,000 の如き多数のストロール単位を有し、平均分子量は 10,000 ~100,000 である。而して溶液の粘度は極めて高い。

ストロール中に極微量のデヴァニル・ベンゾールが存在するときは、不溶性の重合体を生ずる。

**アクリル酸樹脂及びメタクリル酸樹脂** アクリル酸樹脂 Acryloids は、アクリル酸誘導体の重合せる樹脂の總稱で、現今一般に使用せられる。アクリル酸誘導体の主要なものは、アクリル酸メチル及びメタクリル酸 Methacrylic acid のメチルエステルである。アクリル酸及びメタクリル酸の分子式は次の通である。



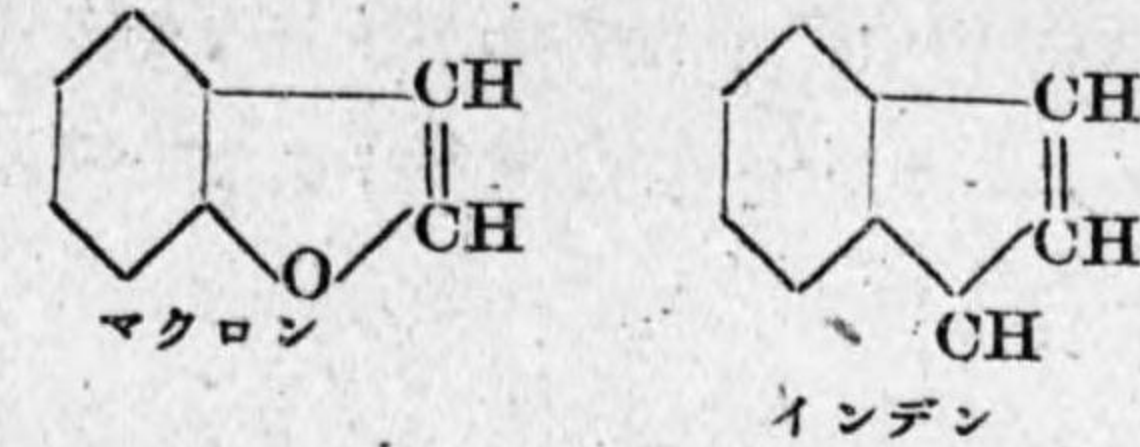
アクリル酸及びメタクリル酸の重合体は、これ等の酸のアルキルエステルの重合体程に工業上に重要ではない。

アクリル酸樹脂を製造するには上記のエステルを過酸化ベンゾイル又は其他の酸化剤で重合させる、これ等の合成樹脂は何れも無色透明、耐水性に富み、光線の透過率が大きい。アクリル酸メチルの重合体は柔軟で、メタクリル酸メチルの重合体は堅硬で有機ガラスとして特に重要である。熱可塑性樹脂の一種である。吸水率 0~2%、酸又はアルカリに耐え、エステル類又はケトン類には溶解する。アクリル酸及びメタクリル酸のアルキルエステルのうち、アルキルが高次となるに従い其の重合体は柔かく粘着性を帯びる。例えば *n*-ブチルエステル重合体は常温で粘着性を有する。

この合成樹脂はガラス代用品、安全ガラスの中間層、航空機の窓ガラス及び風防ガラス、擬革製造、ケーブル被覆原料等に利用される。

**クマロン樹脂及びインデン樹脂** パラクマロン *p*-Coumarone 及インデン Indene の重合物である。石炭ターナフサの 150°~200°C 間の溜分には *p*-

クマロン及インデンを含有するを以て、これを重合すれば固體の樹脂となる。



以上の溜分を低温に於て硫酸で処理すれば、重合し易い成分のみが重合する。依て反応しない部分は蒸溜して分離する。蒸溜罐に残れる樹脂は、淡褐色の脆い無臭の固體で、油類又は有機溶剤に溶解する。ワニス、印刷インキ等の製造に供せられる。

(b) **合成ゴム** 現今工業化されている合成ゴムは次式の如き共軛二重結合を有するチエン類 Diene を重合させたものが主體をなす。而してこの重合に當り他の不飽和物を共存せしめて共重合体をなすものが多い。例えばブタジエンとストロールとの共重合体にブナ S(米國の G. R. S)があり、アクリル・ニトリルとの共重合体にペルブタンがある。

重合単位	名 稱	合成ゴムの名稱
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	ブタジエン	ブナ(ドイツ), S.K.A, S.K.B(ソ聯)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	$\beta, \gamma$ -ジメチルブタジエン	メチル・ゴム(ドイツ)
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	クロロプレン	ネオプレン(米國) ソブレン(ソ聯)

以上の外にイソブチレン等を重合せる直鎖状炭化水素重合体として、ドイツのオパノール Opanol 及び米國のヴィスタネックス Vistanex, ブチルゴム Butyl rubber, (アメリポール Ameripol, G. R. I.) 等があり、またこの外に多硫化物系合成ゴムとして、米國のチオコール Thiokol, ドイツのペルデュレン Perduren, ソ聯のレヂニット Resinit, 我國のグリサイド, チオノック A 等がある。

**メチルゴム** 第一次世界大戦中にドイツが初めて工業化した合成ゴムで、こ



これはジメチル・ブタジエンを炭酸ガス中で金属ナトリウム等で重合させ又は其他の方法で重合させたものである。ジメチル・ブタジエンはアセトンから合成された。このメチル・ゴムは大戦中に電線の被覆、又はエポナイトの代用等には實用されたが、軟質ゴムとしてタイヤ等の製造には成功しなかつたのである。それでも第一次大戦に於てドイツは天然ゴムの不足に悩み、毎月 150t のメチル・ゴムを生産し、大戦末期には年産 8,000t の工場が建設中であつたという。かくの如くメチルゴムは前大戦以後は全く製造されなかつた過去の合成ゴムであるが、工業的に行われた最初の合成ゴムとして歴史的に著名なものである。

**ブタジエン系合成ゴム** ブタジエン (Butadiene,  $C_4H_6$ ) 又はこれに他の重合性物質を加えて重合させたもので、合成ゴムの最も主要なものである。

ブタジエンは常温で無色の氣體であるが、これを冷却し又は壓縮すれば揮發し易い無色の液體となる。沸点  $-5^\circ C$ 、凝固点  $-113^\circ C$  である。有機溶剤に容易に溶解し、水にも若干 (1% 以下) 溶解する。

ブタジエンの製造法は甚だ多い。そのうち工業的に行われている方法及び工業的に興味ある方法は (イ) ブチレン・グリコールの脱水に依る方法、(ロ) エタノールの脱水に依る方法、(ハ) 石油分解ガスから分離する方法、(ニ) ヴィニルアセチレンの水素添加に依る方法等である。

**ブタジエンの重合** ブタジエンを重合して合成ゴムとする反応は最も重要な工程である。この重合の如何に於て所要の合成ゴムが得られるか、或は引裂抵抗の弱小なものが得られ、又は強硬な固形物となる。ブタジエンを速かに一次元的方向に配列重合させることが必要であり、やがて起る可き二次元的乃至三次元的重合を防止す可き重合防止剤又は安定剤を添加する。これに依て可塑性の大きい強靱の合成ゴムが得られる。この重合に影響する條件は、温度、壓力、時間、觸媒、重合防止剤又は安定剤、稀釋剤等である。これ等の條件に關して特許が極めて多い。最も主要な重合法はナトリウム重合法と乳化重合法とである。

ナトリウム重合法は金属ナトリウムを線状、球状、粉状又はカリウムとの共融合金 (融点  $-12^\circ C$ ) とし液状として使用しブタジエンの重合を行う。また重合反應を調整するために種々な添加物が混用される。

工業的の重合には密閉罐を使用する。最初の誘導期に於ても特に加熱しない。而して本格的の重合が行われる時期に於ては發熱を冷却し  $60^\circ C$  を超えない様にする。誘導期間は約 10~20 時間、本格的重合時間は約 20~72 時間である。

乳化重合法はブタジエンに乳化劑、重合觸媒、保護コロイド、可塑劑、其他の物質を加え乳濁状態に於て重合を行わせる方法で、アルコールの脱水に依て得られる不純のブタジエンの重合、又はブタジエンにスチロール、アクリル・ニトリル等を加えて共重合させる場合などには最も適當な方法である。乳化劑としては高分子有機鹽基、又は無機酸との鹽類、例えばイソプロピル  $\beta$ -ナフタリン・スルホン酸ソーダ、テトラヒドロ・ナフタリン  $\beta$ -スルホン酸、オレイン酸、リノレイン酸又はステアリン酸のナトリウム鹽、硫酸化油セ、パラフィン酸化生成物のアンモニア鹽、サポニン、等が使用され、重合觸媒としてはベンゾイル、過酸化水素、過硼酸鹽、過硫酸鹽、過炭酸鹽、過安息香酸鹽、過鹽素酸鹽、重金屬の有機及び無機鹽、オゾナイド等の酸化劑である。また保護コロイドとしては、大豆蛋白、カゼイン、ゼラチン、などが使用される。

重合は加壓罐を使用し、一般に  $40\sim 60^\circ C$  に於て行う。その操作に關しては多くの特許がある。

**クロロブレン系合成ゴム** モノヴィニル・アセチレンに鹽酸を附加すればクロロブレンを生ずる。前者は鹽化第一銅、鹽化アンモン、又はアミン類の水溶液にアセチレンを通過させて得られる。クロロブレンは  $CH_2:CCl\cdot CH:CH_2$  なる分子式を有し、これを重合して合成ゴムとする。米國のネオブレン Neoprene、ソ聯のソブレン Sovprene がこれで、何れも工業的に生産されている。クロロブレンの重合觸媒としては過酸化ベンゾイル、過酸化ソーダ、過酸化水素等を使用し、またクロロブレンは重合し易いから、重合抑制劑としてフ



エノール類、キノン類、アミン類、等が使用され、または溶剤を使用する。重合温度は一般に  $50^{\circ}\text{C}$  以下である。また乳化重合法も多く行われる。乳化剤としては石鹼類、硫酸化油などを使用し、よく攪拌することが必要とされている。また鹽化ヴィニール等と共重合を行わせ、その品質を改善し得る。

**ブチレン系合成ゴム** これはイソブチレン  $\text{C}(\text{CH}_3)_2:\text{CH}_2$  等を重合させ高分子重合体としたものである。

イソブチレンはイソブタノール、正ブタノール、等を原料として得られ、また石油分解ガス中に含まれている。觸媒として弗化硼素  $\text{BF}_3$  等を使用し、低温、例えば  $-40 \sim -100^{\circ}\text{C}$  で重合を行わせる。例えば  $-80^{\circ}\text{C}$  に於てイソブチレン中に弗化硼素を通ずる。弗化硼素の外に鹽化硼素  $\text{BCl}_3$ 、弗化オスミウム  $\text{OsF}_6$ 、鹽化ベリリウム  $\text{BeCl}_2$ 、鹽化亜鉛、弗化砒素  $\text{AsF}_3$ 、弗化ウラニウム  $\text{UF}_6$ 、弗化アンチモン  $\text{SbF}_3$ 、鹽化アルミニウム  $\text{AlCl}_3$ 、鹽化チタン  $\text{TiCl}_4$ 、等も用いられる。

重合温度が低いほど高分子重合体が生成する。またイソブチレンが純粹であるほど高分子重合体となる。例えば純イソブチレンを使用し  $-80^{\circ}\text{C}$  で重合させるときは分子量 250,000 の重合体を生成するが、10%の un-ブチレンが混在するときには分子量 80,000 の重合体を生ずる。

**多硫化系合成ゴム** 多硫化系合成ゴムは、ブタチエン系及びクロロブレン系合成ゴムとは、その化学構造を本質的に異にするもので、多硫化有機化合物である。即ち主としてアルカリ多硫化物とポリハロゲン化炭化水素又はポリハロゲン化エーテル類との反応に依て生成する高分子縮合体である。耐油性に於て最も優秀であるがため、ゴムとしての性質は他の合成ゴムに劣っているが、特殊の用途に多く使用されるに到つたものである。

ポリハロゲン化炭化水素としては、例えば二鹽化エチレン  $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Cl}$  等が多く用いられ、ポリハロゲン化エーテルとしては、二鹽化エーテル等が使用される。これ等を多硫化ソーダ(硫化ソーダ  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) を水に溶解し、これ

に硫黄を加えて煮沸して製する)溶液に加え、約  $70^{\circ}\text{C}$  に於て逆流冷却器を附して數時間加熱する。これに依てゴム様物質を得るのである。二鹽化エチレンを使用したときの合成ゴムは  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}_2)_n$  の如き分子式を有するものと思われる。米國のチオコール A、日本のチオナイト A と稱せられるものである。尚この外に各種の多硫化系合成ゴムが米國で製造され、例えば  $\beta\beta'$  二鹽化エーテルに四硫化ソーダを作用させてチオコール B を造り、これは  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{S}_2)_n$  なる分子式を有し、また  $\beta$ -クロロエトキシ・ $\beta$ -クロロエチルエーテルに多硫化ソーダを作用させてチオコール D を製し、これは  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{S}_2)_n$  なる分子式を有する。ドイツのペルデュレン G, Perduren G は米國のチオコール B と同様に二鹽化エーテルを原料とし、ペルデュレン H はチオコール D と同様にエトキシエーテルの四硫化物の縮合せるものである。なおこの外にペルデュレン L、その他が製造されている。

以上の外に尚各種の多硫化系合成ゴムが研究されている。

(c) **石油及び油脂の精製** 原油を蒸溜し、溜出する各の溜分を強硫酸で洗滌し、以て精製を行うことは、石油工業に於て一般に行われている。この場合の硫酸の作用は、溜分中の不純物、殊に不飽和成分に對し重合及び縮合の反應を起させるもので、これが廢硫酸の中に溶解して除去される。

また酸性白土或は活性白土に依て石油半製品を精製することも多く行われているが、これも不純物が白土の表面に吸着され重合反應を受け固着されるのである。かくの如く石油製品の精製には重合や縮合反應が關係する。

油脂の精製に於ても同様に白土精製が行われているが、この場合に於ても不純物の除去に重合反應が利用されているのである。

酸性白土又は活性白土で以上のような油類の精製を行うには、油類に微細末の白土を混和し、適當の温度に加温し攪拌し、次に濾過する。或は粒狀白土を圓筒に充填し、これに加温した油類を通過させる。ガソリンの白土精製に於ては、ガソリンを氣化させ、氣相に於て活性白土を充填した塔を通過させ精製す



ることがある。その塔をグレー塔 Gray tower と稱する。

(d) 重合ガソリン ガソリンを増産する目的を以て、燈油、軽油、重油等を分解蒸溜、即ちクラッキング Cracking して所謂分解ガソリンを製造する工業は著しく發達しているが、近年分解温度及び分解壓力を高め以て分解装置の能力を増大する傾向にある。従つて分解ガソリンとして凝縮しない分解ガスが多量に生ずる。この分解ガスの利用が、近年に於て著しく發達するに到つた。その利用法の一として分解ガスに含まれるイソブチレン等を重合させてオクタン價の高い重合ガソリン Polymer gasoline を製造することが米國に於て初めて工業化された。

かくの如き重合法に 2 法がある。熱式重合法 Thermal polymerisation process、及び接觸式重合法 Catalytic polymerisation process である。

(イ) 熱式重合法 これに 2 法がある。單式法 Unitary process は、分解ガスを  $510\sim 590^{\circ}\text{C}$  及び  $70\sim 210\text{ kg/cm}^2$  に於て反應管中に通過させる方法で、これに依り單味オクタン價約 79 のガソリンを得る。複式法 Multiple coil Process は、分解ガスを  $480\sim 540^{\circ}\text{C}$ 、壓力  $42\sim 56\text{ kg/cm}^2$  にて加熱管中を通し不飽和炭化水素の重合を行わせ、次にそれよりの殘ガスを他の加熱管に通して  $700^{\circ}\text{C}$  以上の高温で熱分解し、不飽和炭化水素ガスを生成させ、これを更に他の加熱管に通し、 $620\sim 700^{\circ}\text{C}$ 、壓力  $3\sim 5\text{ kg/cm}^2$  にて重合を行わせる方法である。この方法ではガソリン、燃料油及びタールを收得し得る。この方法で得られるガソリンは芳香族炭化水素に富み、従てオクタン價が高く、最高温度を使用する場合に於ては、單味オクタン價 90 以上のガソリンが得られ、低温の場合でもオクタン價 78~80 のものが得られる。以上の最高温度を使用する場合のガソリンは、95% の芳香族炭化水素を含み、これを原料として純ベンゾールを採製し得る。

(ロ) 接觸式重合法 觸媒を使用し主として分解ガス中のブチレン、ブタン溜

(1) 四エチル鉛液を加えないガソリンのオクタン價(第 106 頁.)

分を重合させる方法である。觸媒として冷硫酸、熱硫酸、磷酸等が使用される。冷硫酸法 Cold acid polymerisation Process は、分解ガス中のブチレン、ブタン溜分を分離し、充分に脱硫し加壓して液化し、 $20\sim 35^{\circ}\text{C}$  に於て 65% 硫酸中を通し、この中のイソブチレンを硫酸に吸収させ、*n*-ブチレン、ブタン等は反應しないから、これは分離する。次に以上の硫酸を  $100^{\circ}\text{C}$  に加熱した加熱管中を通して吸収したイソブチレンを重合させ、これを酸と分離する。これに依て二量 75% を生成し、他の三量體及び多量體は少量である。この二量體、即ちディソ體は約ブチレンを水素添加してイソオクタンとする。オクタン價 100 である。

熱硫酸法 Hot acid Polymerisation process は 70% 濃度の硫酸を使用し、その温度も  $60\sim 90^{\circ}\text{C}$  とする。このためにイソブチレンは完全に重合し、*n*-ブチレンもイソブチレンと共重合してガソリンとなる。従て冷硫酸法に比し 2 倍以上のガソリンを得べく、三量體、及び多量體の生成量も減少する。以上に於て得られるガソリンをアルカリ洗滌し、水素添加し、精溜することは冷硫酸法の場合と同様である。その製品は以上のイソオクタンに比敵し得べき品位を有する。

氣相磷酸法 (U. O. P. 法) は米國ユニヴァーサル石油會社<sup>(1)</sup>の方法で、磷酸を珪藻土の如き擔體に吸収させた觸媒を反應塔に充填し、これにイソブチレン、*n*-ブチレン、プロピレン等を含める原料ガスを通し重合を行う方法である。反應温度は  $150\sim 180^{\circ}\text{C}$ 、壓力  $600\sim 800\text{ lbs/in}^2$  である温度を低くして壓力を増す程、オクタン價の高いガソリンを得る。以後の精製、水素添加等は前と同様である。

以上は氣相重合法であるが 100% の液體磷酸を使用し、液相に於て重合を行わせる液相磷酸法がある。ガラス光澤ある磁器等を反應塔に充填し、上方から 100% 磷酸を流下させ、下方から原料ガスを導入する。反應温度は  $150\sim 160^{\circ}\text{C}$ 、壓力は大氣壓又はこれに近い壓力である。

(1) Universal Oil Products Co.



(e) 合成潤滑油 オレフィン族炭化水素の重合、または鹽素化石蠟と芳香族炭化水素との縮合、等に依て潤滑油を合成し得る。鹽素化石蠟と芳香族炭化水素との縮合は、フリーデル及びクラフツ反應に依るもので既に前述した。

合成潤滑油の製造に使用されるオレフィン族炭化水素としては、石油類の熱分解、即ちクラッキングに依て分解ガソリンを製造する際に生ずる分解ガス中の不飽和成分、即ちエチレン、プロピレン、ブチレン、及びペンテン等が利用され、また石蠟の分解油、頁岩油、フィッシャー法<sup>(1)</sup>に依て一酸化炭素と水素とから合成される合成石油、即ちコガシン Kogasin のオレフィン溜分等も使用される。而して觸媒としては無水鹽化アルミニウム、又は活性白土、酸性白土等が主要なものである。或は油脂を原料として不飽和炭化水素等を製造しこれを重合させる方法なども研究された。これ等に関して次に簡単に説明する。

石油分解ガス中の不飽和炭化水素を分離し、またはその混合ガスを原料とし、豫めこれを液化し、または溶剤に溶解し、これに無水鹽化アルミニウムを加えて加熱し重合油を製造する。または溶剤に鹽化アルミニウムを浮遊させこれにオレフィンガスを通過させる。

石蠟の分解油を原料とする合成潤滑油の製造法は、先ず石蠟又はこれに鑛油を混合せるものを加熱爐中の加熱管に通して熱分解し、分解ガスを急冷し、これに依て得られる分解油を分溜し、適当な溜分に3~5%の無水鹽化アルミニウムを加え、60~100°Cに於て重合させ、更に精製して製品とする。以上の重合に於て常に若干の環化が起る。而して重合温度が高いほど環化が著しくなる。環化の程度は適當でなければならない。それが餘り過度に起る時は、粘度指數の小さな潤滑油を生じ品位不良となる。従て適當な重合温度の選擇が必要である。而してこれはオレフィンの種類に依ても異なる。

油母頁岩を乾溜して得られる頁岩油は、多量のオレフィン族炭化水素を含有する。従て頁岩油の適當溜分を原料とし、これを無水鹽化アルミニウムを觸媒

(1) Fischer process.

として重合させ、次に低沸點溜分を溜出除去し、残留油を精製して潤滑油とすることが出来る。

またフィッシャー法により、一酸化炭素と水素とから合成した石油の100~250°C溜分は、オレフィンに富んでいるから、これを原料として以上と同様の方法で合成潤滑油を製造し得る。

以上何れの場合に於ても、原料油に適當量の芳香族炭化水素、例えばベンゾール、ナフタリン等を加え、フリーデル及びクラフツ反應に依り鹽化アルミニウムを觸媒として用い縮合を行うことが出来る。鹽化アルミニウムの代りに活性白土を使用し稍高温で縮合させることもできる。

油脂を原料とし、これを本質的に變化し石油系の潤滑油とする研究も行われ良製品を得る新しい方法が発見された。併しこれは經濟上から見て工業化することは出来ない(第15頁)。

(f) 電氣重合油 鑛油又はこれと脂肪油との混合油に、高壓電流による無聲放電を作用させて重合反應を行わせるときは、粘度及び粘度指數の高い、且油性の良い潤滑油を得る。フォルトール油 Voltol oil、エレクトリオン油 Elektrion oil 等はその例である。水平式密閉圓筒中に原料油を入れ、水素又は窒素を通しながらアルミニウム製の棒型電極の回轉に依て油を攪拌し、約5萬ボルトの高周波電流による無聲放電を油に作用させ、重合反應と水素添加反應とを行わせるのである。

(g) 漆器、リノリウムの製造等 漆器は木材、紙、パルプ、金屬等で器物を造り、この上に塗下地と稱し漆を附着させる媒層を施し、次に製漆(せいしゅう)を塗布し、乾燥させて製造するものである。この場合に塗布した漆の乾燥は、漆の成分たるウルシオール Urushiol が、漆に天然に含まれているラッカーゼ Laccase と稱する酵素に依て酸化され、その結果重合して硬化するに依るものである。或は漆の乾燥を100°C以上に加熱して行い得るが、この場合はラッカーゼの作用ではなく、熱に依て酸化及び重合反應が促進される爲である。



また敷物として普く使用されるリノリウム Linoleum は、亞麻仁油、または他の乾性油を酸化重合させて得るリノキシン Linoxyn に樹脂類を混和し、更にコルク粉、木粉などを加え、これを織布に壓着させたものである。従て以上のリノキシンの製造工程に於て重合反応が行われているのである。

油性ペイント、油性ワニスなどを塗布するときは、概ね 12 時間以内で乾燥し美しい塗膜を生ずるが、この場合に於てもそれらの塗料の主成分たる乾燥し易い脂肪油、即ちボイル油 Boiled oil が酸化重合して乾燥するからである。油布、油紙の製造なども同様である。

#### 15 接觸反應 Contact reaction, Catalytic reaction

(1) 總説 化學反應の中には、その反應の速度が極めて緩慢で、殆ど化學反應が起らないと思われる程度のものである。例えば脂肪油の中に如何なる温度に於て、如何に長時間に亘りて水素を吹込んでも、實際には殆ど脂肪油と水素との反應が起らない。また或る化學反應に於て、その反應の進行が相當に速かではあるが、工業的にその反應を有利に行うためには、尙遅すぎる場合がある。例えば生アマニ油を物體の表面に塗布するときは、空氣中で自然に酸化重合して乾燥する。されどかくの如き乾燥には、冬期で5日以上を要し、盛夏の候でも約3日を要する。これでは生アマニ油を實際にペイントやワニスの原料とすることが出来ない。以上のような場合に、反應物質中に特殊の物質を微量に加え、反應速度を著しく増加促進させることが出来る。これに依て上記の如く反應が起らないと想われるように遅い反應を著しく促進し、或は工業的には應用し得ない程に遅い反應をも充分に促進して工業化させることが出来る。

例えば脂肪油に微粉狀の還元ニッケルを微量に加え、180°C に加熱して水素を吹込むときは、脂肪油は容易に水素を吸収し化合する。これにより常温で油狀の脂肪油は固形の脂肪となる。また生アマニ油に油溶性の鉛又はマンガン化合物を微量に溶解させるときは、12 時間以内で乾燥し得るボイル油になる。このボイル油を原料としてペイントやワニスを製造すれば速かに乾燥し實用に

なるのである。

また或る場合には有害な反應が起ることがある。この場合に特殊な微量物を加えてその有害反應を抑制することも出来る。例えば普通の牛皮ゼラチンを如何に精製してもこれで寫真用感光乳劑を製するとき感度を高めるため熟成操作を行うときは容易にカブリを生ずる。然るにこれに極微量のカブリ抑制剤を加えるときは、カブリを防止する。

かくの如く微量を加えて化學反應の速度を促進し、または抑制し得る物質を觸媒 Catalyst, Catalyser と稱し、その中で反應速度を増大するものを正觸媒 Positive catalyst と稱し、反應速度を減少するものを負觸媒 Negative catalyst と稱する。而してこのような觸媒の作用に依る化學反應を接觸反應 Catalytic reaction と稱する。

接觸反應、殊に正觸媒を使用する接觸反應は、化學工業上に廣汎に應用され、極めて重要なものである。これに依て反應温度及び反應壓力が低下され、反應時間は短縮される。而してこの結果は燃料を節約し、能率を高め、機械装置の製作を容易とし、その破損を減じ、壽命を延ばし、工業操作を簡易とする。或は工業的に不可能な反應をも可能ならしめる。従て既述の各種の單位化學反應の殆ど凡てに亘り接觸反應は行い得るものである。これ等に関しては各の單位化學反應に於て既に記載した通りである。

かくの如く觸媒は、反應系にその少量を加えることにより、化學變化の反應速度を變化させる物質であるが、この場合に觸媒は、本質的には殆ど變化を受けないのである。但し嚴密に云うときは、反應系に於て觸媒が複雑な變化を行い、その變化機作の結果として反應速度を變化させるもので、反應の終りに於ては、觸媒は元のまゝ、又は若干の變化を受けて殘存するものであり、觸媒が最終の反應生成物の中に化合して入り込むものではない。

(2) 觸媒の種類 觸媒の形態には氣體、液體、固體の3種があるが、固體觸媒が最も主要なもので、且最も多數である。また觸媒には、無機物と有機物と



がある。而して有機觸媒の中には、生物に依て生産される所の酵素 Enzym がある。澱粉を加水分解するアミラーゼ Amylase (俗稱ヂアスターゼ Diastase), 油脂を加水分解するリパーゼ Lipase, 糖類を酒精酸酵するチマーゼ Zymase の如きその例である。酵素に関しては次項に説明する。

多くの觸媒は、これに他の特殊の物質を微量に加えることにより、その作用を更に増大する。このような微量物を助觸媒 Promoter, と稱し、その反對に觸媒の作用に害毒を與えるものを觸媒毒素 Poison と稱する。また屢々觸媒を多量の無反應物質に附着させて使用するが多い。かくの如き無反應の物質を擔體 Carrier と稱する。擔體としては珪藻土、輕石、白土類、陶磁器片、珪酸ゲル、木炭等が使用される。

觸媒の種類は極めて多い。恐らく如何なる物質も多少とも觸媒の作用を有するものといえる。併しその作用の最も顯著なものを觸媒として取扱つている。觸媒は反應の種類により夫々異り、また同じ反應にも多くの觸媒がある。無機觸媒には單體(例えば白金、パラヂウム、ワナヂウム、トリウム、タングステン、金、銀、銅、鐵、ニッケル、コバルト、マンガン、アルミニウム、ビスマス、マグネシウム、亜鉛、硫黃、ナトリウム、ハロゲン元素、硫黃、炭素、其他)、化合物(例えば水、酸化窒素、金屬酸化物、五酸化磷、過酸化物、無機酸鹽基、鹽類、等)がある。有機觸媒にはアミン、ニトロソ誘導體、有機酸、有機ハロゲン化物、酵素、等がある。かくの如く殆ど凡ての物質は夫々觸媒的作用を有するものである。

(3) 單位化學反應に於ける觸媒 單位化學反應の殆ど凡てに於て觸媒がある。例えば水素化(水素添加)反應にはニッケル、パラヂウム、白金、コバルト、鐵、銅、鹽化錫、鹽化亞鉛、硫化モリブデン、酸化モリブデン、タングステン化合物、亞鉛華、クロム酸化物、クロム酸亞鉛等の觸媒があり、酸化反應には、銅、白金、銀、硫化亞鉛、酸化ワナヂウム、酸化モリブデン、マンガン鹽、鉛鹽、コバルト鹽等の觸媒があり、脱水反應にはアルミナ、酸化トリウム、磷酸鹽、

活性白土(酸性白土)、等の觸媒があり、重合及び縮合反應には鹽化アルミニウム、鹽化第二錫、五鹽化アンチモン、酸類、アルカリ類、等の觸媒があり、脱鹽素反應には鹽化アルミニウム、酸性白土、炭素等の觸媒がある。更に加水分解反應に於ける酸類、アルカリ類、酸化チタン、酸化トリウム、銅、珪酸ゲル、酸性白土、酵素の如き、エステル化反應に於ける酸類、磷酸鹽、其他の鹽類、石鹼等の如き、アルキル化反應に於ける酸類、鹽化第二鐵の如き、またゴムの硫化反應には酸化亞鉛、酸化鉛、ヘキサメチレンテトラミン、ヂフェニル・グアニジン、アルデヒド・アンモニア、等の如き皆夫々の場合の觸媒の例である。

かくの如く同一の單位化學反應に於て各種の觸媒があるが、これ等がすべて同様の効果を有するものではなく、同一單位化學反應に於ても反應の異なるに從て夫々最も適當した觸媒が存在する。例えば脂肪油の水素添加觸媒としては特別の方法で還元して製するニッケル、白金、パラヂウム、等が最も有効であるが工業上の見地からニッケルが専用される。この場合に石炭の水素添加(石炭の液化)に使用される鹽化錫、鹽化亞鉛、硫化モリブデン等の觸媒は有効ではない。またオレフィン重合してガソリンを製造する觸媒としては硫酸、磷酸等が有効であるが、ブタヂエン重合して合成ゴムを製造するに要するナトリウム觸媒は有効でない。

また同一の單位化學反應系に於ても反應條件、例えば温度の差異等に依て觸媒を異にする場合があり、更に全く同一の反應條件に於ても觸媒の調製法に於て効果に差異がある。水素添加觸媒として使用されるニッケル觸媒に於ても、その調製法及び其他の取扱に依て効果に著しい差異を來たすものである。

從て現在に於ては各の反應系に就て、一々實驗して觸媒を選定し、且それを最も適當な方法で製造して使用することが必要である。

(4) 觸媒の壽命 觸媒は使用するに從て次第に活性が減少する。接觸式硫酸製造法に於ける白金觸媒は、多年に亙り活性を失わないものであるが、多くの場合に於ては數週間、或は數日間、又は數時間、若くは1時間以内で活性を



激減するか、または殆ど失う。觸媒の實用し得る活性を持続する寿命が長いことは工業上に極めて有利であり、また重要なことである。

觸媒の活性が減少する主要な原因は、反應物質、またはこれに含まれる不純物、若くは反應生成物が觸媒の活性點に吸着するか、又は加熱或は反應熱に依りて觸媒の變化（活性點の熔融、組織の變化等）することに基く。従て觸媒の寿命を長くするには、豫め反應物質の精製を充分に行うこと、熱に對して成る可く安定な觸媒を選定し、且安定なる様に製造すること、適當な擔體を使用すること、或は反應を緩和に行うこと等の手段を講じなければならない。上記の反應物質の精製ということは、普通の意味の精製の外に、更に觸媒に對する毒素を除去することを意味するものであるから、特別の精製を必要とする。而してかくの如き毒素は觸媒の種類に依りて夫々異り、ニッケル觸媒の毒素はハロゲン元素、硫黄及び反應性の大なる硫黄化合物（硫化水素、硫化物、有機硫黄化合物等）、砒素化合物、アルカロイド、其他吸着性に富んだ物質であるから、反應物質からこれ等の除去を主眼としなければならない。例えば魚油の水素添加に於て反應物質たる魚油は先ず充分に沈澱物を除き、アルカリ精製を行い、次に觸媒毒素を完全に除去するために酸性白土又は活性白土を使用し毒素を吸着除去する。また他の反應物質たる水素も純粹でなければならない。水電解の水素はその儘に使用し得るが、食鹽水電解の場合の水素は、鹽素を完全に除去するを要し、水性ガス等より製造せる水素は硫黄化合物等を完全に除去するを要する。されど石油や低温タール等の水添分解の如く 400°C 以上の高温に於て行う場合に於ては以上のような毒素の影響は殆ど現われない。

觸媒を反應室に固定して使用し、觸媒の活性が減少した時にその儘、反應室内で觸媒の再生を行う場合がある。この場合には、再生の條件、例えば温度、時間等に注意することが必要である。

觸媒として活性の大なることは望ましいことであるが、活性の大なるものは温度に對して鋭敏で、まだ毒素に侵され易く、爲に寿命の短かい場合が多い。か

かる場合には活性が稍劣つても寿命の長い丈夫な觸媒が工業的に有利である。

(5) 觸媒の使用法 接觸反應の或るものは均一系の反應であるが、多くは不均一系、即ち異相系接觸反應である。而してこれに使用される固體觸媒は不規則の形状の粉末を反應系に混和するところの流動觸媒式か、または粗粒或は錠劑の形状の觸媒を充した充填塔の中に、反應物質を通過させる固定觸媒式かの何れかに依りて使用される。前者の場合では、觸媒粉末が反應系に分散懸濁しているもので、分散せる觸媒の表面に於て反應が行われる。この場合に於ては、攪拌、その他の操作による混和、反應生成物の擴散、熱傳導、反應速度、化學平衡、等に就て考慮するを要する。また後者の場合は比較的複雑である。即ち觸媒の充填層の中を反應流體が通過しつつ充填物たる觸媒の表面に於て化學反應が行われる。但しこの場合の表面とは、必ずしも粒子又は錠劑の外部表面ばかりでなく、その内部の表面迄も考慮に入れるべきであるが、反應流體が觸媒粒子、又は錠劑の細孔を通して内部に侵入し反應を起すも、その出入が比較的困難であるから、工業的接觸反應に於て最も有効に作用する接觸表面は觸媒の外部表面と、これに近い内部表面とであると考へてよい。依りて充填層の體積に對する此の接觸表面の大小が問題になる。従て觸媒粒子の大きさ、及び形状が主として重要な關係を有し、若干程度に於て觸媒粒子の氣孔が關係する。更に充填層の温度、熱傳導、反應流體の流速及び流通の均一性等に關して基礎的検討を要する。而してこれに依りて反應室の合理的設計を行い得るのである。

尚以上の如き觸媒を使用する方法による接觸反應の工業的操作は、不連続式及び連続式に行い得るのである。

(6) 化學工業上の接觸反應 現今化學工業上に於て接觸反應が應用されている方面は極めて廣汎である。恐らく化學工業の殆ど凡てに於て、その何れかの工程に於て接觸反應が關係している。既に記述した單位化學反應に於て、觸媒を使用する場合を例示したのであるが、尚この外に、化學工業上に接觸反應を應用する極めて重要な場合は甚だ多數にある。而して將來更に新しい觸媒の助



けに依て既知工業の發展を促し、未知工業の創成を來たすものと考えられる。それにもかかわらず觸媒の作用機構及び觸媒表面の微細構造に關しては、未だ充分に明かでない。理論的方面に於ける研究の極めて遅々たるに拘らず、應用的方面に於ける觸媒の成果は眞に驚異的のものである。若し理論的研究の更に進歩するに到らば、觸媒に依る接觸反應の利用は一層飛躍的に進展するものと考えられる。

#### 16. 酵素に依る接觸反應

これは觸媒として酵素 Enzym 又は酵素を含有する物質を使用する接觸反應である。酵素は無機的有機化合物で、天然に生物に依て生産され、生体内の化學反應に關與する觸媒である。例えば澱粉を糖化して麦芽糖とデキストリンとを生成する酵素たるアミラーゼ Amylase (ヂアスターゼ Diastase) は、發芽せる穀類に多く含まれ、また麴「カビ」にも含まれている。油脂類を加水分解する酵素たるリパーゼ Lipase はヒマ種子、その他の植物種子、及び動物の臟腑等に多く含まれ、漆の成分たるウルシオール Uruhiol を酸化乾燥させる酵素たるラッカーゼ Laccase は漆汁中に含まれている。その他各種の酵素が天然に動植物界に廣く存在し動植物の生活に重大な役目をなしている。

酵素は極めて巨大な分子量を有するもので、蛋白質の部分を含む。その化學的構造は極めて複雑で未だ明かにされていない。

酵素は夫々特定の物質に對してのみ作用して特定の接觸反應を行う。即ち酵素は天然に生物に依て生成される有機觸媒である。

觸媒に毒素があるように、酵素の作用に對して阻害的影響を與えるものがある。これを阻害質 Inhibitor と稱する。また觸媒に助觸媒があるように、酵素の作用を促進し又は阻害された酵素を復活させる物質がある。これを附活質 Activator と稱する。

かくの如く酵素は、生物の生活の結果として生産され、從て生物の成長及び生活に缺く可らざるものであるから、從てその作用の最適温度も一般に低く、

常温又は高くとも 70°C 位迄である。80°C 以上に熱すれば速かにその作用を失う。酵素作用は最適 PH 價に於て最大となり、酵素蛋白の等電點の下に於て最大となる。但し實際には種々な夾雜物及び反應生成物に依り、PH 價の影響は酵素の作用する範圍内に於ては明確ではない。

**酵素の種類と工業上の應用** 酵素の種類は極めて多いが、殊に加水分解反應を行うものが多數にある。例えばエステル分解酵素(エステラーゼ Esterase)、炭水化物分解酵素(カルボヒドラーゼ Carbohydrase)、蛋白分解酵素(プロテアーゼ Protease)、アミダーゼ Amydase 等で、これ等の各に多くの種類がある。この他に酸化還元酵素 Redoxase、炭酸脱水酵素 Carbonic anhydrase、カルボキシラーゼ Carboxylase 等がある。而して工業上に重要なものは、エステル分解酵素に屬するリパーゼ Lipase; 炭水化物分解酵素に屬するアミラーゼ Amylase、イヌリナーゼ Inulinase、マルターゼ Maltase; 各種蛋白分解酵素; 酒精酸酵を行うチマーゼ Zymase (若干の酸化還元酵素、カルボキシラーゼ、その他の酵素の混合體); 炭酸脱水酵素等である。而して酵素、またはこれを生産する生物(麹菌、酵母、乳酸菌、醋酵菌、トルラ屬酵母、リゾプス・ジヤパニ<sup>(1)</sup>クス、クロストリヂウム・アセト・ブチリクム<sup>(2)</sup>、その他)を使用して、酒類、酒精、醤油、味噌、酢、枸橼酸、乳酸、醋酸、アセトン及びブタノール、醱酵グリセリン等の醱酵工業、漆器工業、水飴工業、果糖工業、纖維の精練、等が行われている。またペニシリウム・ノクタータム Penicillium notatum の工業的培養により、その代謝生成物たる驚異的抗菌薬ペニシリン Penicillin が工業的に生産されるに到つた。但しこれと酵素との關係は明かにされていない。

#### 17. 電氣化學的反應 Electro-chemical reaction

(1) 總 説 普通の化學的方法では起り得ない變化、または工業化し得ない變化が、電氣の作用に依て可能となる場合が多い。こゝに電氣化學的反應

(1) Rhizopus javanicus. (2) Clostridium aceto-butyrinum.



と稱するのは、かような場合を意味するのである。しかし普通の化學反應でも、電氣の作用をかりて行い得る場合も相當にある。

例えば食鹽水溶液を直接に分解することは、普通の化學的方法では不可能である。然るに若し食鹽水溶液に適當の装置により電流を通ずるときは、それを分解して、苛性ソーダ、鹽素及び水素を容易に收得することが出来る。水を電氣で分解して水素と酸素とを製造することも、他の化學的方法では極めて困難な反應である。電鍍及び電鑄も電氣化學的反應によるものである。近年、金、銀、銅、鐵、ニッケル、亜鉛、錫の外にクロム、カドミウム、鉛、ロジウム等の電鍍が實用化されるに到つた。また金屬の精製、鑛石から金屬の採製に關しても、電氣化學的に行われるものが多い。また熔融鹽の電氣分解に依て、ナトリウム、アルミニウム、マグネシウム、ベリリウムなどが製造される。

この外に電氣爐（又は電爐）を使用し、電熱に依る特別の高溫を利用して行い得る化學工業がある。これには、該高溫を發生させる爐、即ち電爐の中で、高溫に依る化學反應が行われる。アルミニウムの製造などもその一である。これ等の電爐を使用する場合の化學反應には、電氣は直接に何等の關係もなく、唯電氣エネルギーを熱エネルギーに変えたのみで、その熱に依る化學反應に過ぎないものがある。併しかくの如き電炉に於ても、普通の燃料を使用する燃焼爐に於ては到達し得ない高溫を容易に生じ得るがため、普通の燃焼爐では製造し得ない特殊の製品が得られるのである。例えばカーバイド、石灰窒素、カーボランダム、アランダム、ムライト、人造黒鉛、などその例である。従て電氣に依て初めて到達し得られる高溫に於て行われる特殊の化學反應であるから、これをも電氣化學的反應と見なし得ないこともない。

(2) 電 爐 電爐は電熱を發生させる方法に依て抵抗爐、電弧爐、誘導爐に區別する。抵抗爐は電流が抵抗物を通ずる際に發生する熱を利用したもので、約 2,500°C 以下の溫度で使用する。アルミニウム電解爐、人造黒鉛、カーボランダムを製造する電爐等がその例である。電弧爐は電弧に依て熱を利

用するもので、極めて高い溫度を必要とする場合に利用される。殊に電弧と抵抗とが利用される電弧抵抗爐が最も多い。例えばカーバイド、鐵合金、アランダム、磷製造等の場合である。誘導爐は、誘導電流に依る熱を利用する電爐で電極はない。低周波誘導爐と高周波誘導爐とがある。製鋼、金屬熔融等に用いられ、石英ガラスの製造には後者が使用される。

(3) 工業上の電氣化學的反應 化學工業上に電氣化學的反應が利用される場合は上述の如く極めて多い。次にこれ等の反應を利用する電氣化學工業の數例を略述する。

水の電解（水素及び酸素の製造） 水を電氣分解（電解）すれば、陽極（ニッケル鍍金鐵板）に酸素を發生し、陰極（鐵板）に水素を發生する。この兩種のガスは極めて純粹であることが、特徴である。水電解を行うには、電解槽を使用する。電解槽は鐵製で、これに苛性ソーダ又は苛性カリの水溶液を入れ電解する。浴電壓は一般に 2.2~2.5V である。兩極の間には石綿製布、紙、金屬製の隔膜を置き、極に發生する水素及び酸素の泡が互に混合することを防止する。それでも幾分か混合するので、水素の純度は 99.7~99.9%、酸素の純度は 99% 程になる。併し他の水素製造法に比すれば甚だ純粹な水素が得られる。

電解槽には多數の型式がある。常壓の電解槽には I. O. C. 式、ノールス式、ファウザー式<sup>(2)</sup>、日立式、シュミット・エルリコン式<sup>(3)</sup>、バマーグ・メグイン式<sup>(4)</sup>、其他がある。近年高壓電解槽が提供された。これは水素及び酸素が高壓に於て利用されることが多いことから起つたのである。200 氣壓の如き高壓式に於ては、電解槽の構造は相當に面倒であり高價となる。電解浴は苛性カリ液を使用し、浴電壓は 2.0~2.3V で、常壓の場合よりも高壓の方が同じ電流密度に對して浴電壓は小さい。かくの如く高壓に於て水素及び酸素が得られるときは、壓縮機は不要となる。従つて便利であるが、アンモニア合成の如く多量の水素を要する場合には、高價な電解槽を多數に造るよりも常壓電解槽を設備し、壓縮機

(1) Knowles. (2) Fauser. (3) Schmidt-Perlikon. (4) Bamag-Méguin.



に依て高壓に水素を壓縮した方が経済的であると考えられる。

**電解ソーダ、鹽素及び水素** 食鹽水溶液を電解するときは、苛性ソーダ、鹽素及び水素を得る。苛性ソーダはソーダ灰を水酸化石灰で苛性化する方法に依ても得られるが、電解法では食鹽から直接に苛性ソーダが得られるばかりでなく、簡単に鹽素と水素とが副生する便利がある。これ等の製品は何れも重要な原料である。例えば苛性ソーダは石鹼製造、パルプ製造、石油及び油脂精製、人造纖維製造、染料製造、藥品製造、其他に缺く可らざるものであり、鹽素は染料、その他の有機合成品、晒粉、藥品製造、その他に用途多く、水素も亦硬化油製造、アンモニア合成、メタノール合成、鹽酸合成、その他に用途が多い。食鹽を電解して苛性ソーダを得る場合に、苛性ソーダ1tに對して魚油2.5tを硬化するに足るだけの水素又は硫安0.5tを製造するに要する水素を發生する。

この反應を行うには電解槽に食鹽の水溶液を入れ電解する。陽極としては黒鉛を使用し、陰極としては水銀法では水銀を、その他の方法では鐵を使用する。水銀を陰極とする場合では、電解して生ずるナトリウムが水銀とアマルガムを生じ、これがアマルガム分解室で水に依り分解され、苛性ソーダ溶液と水素とを生成する。鐵を陰極とする場合では、水素イオンが放電するために液中に苛性ソーダを生ずる。陽極に發生した鹽素は、鹽素分子として、又は鹽化水素、次亜鹽素酸(HClO)として溶存する。この兩極に夫々生成する物質を混合しない様にするために、兩極の生成物を分離する必要がある。この分離の方式に依り水銀法及び隔膜法に大別し、各法に更に諸式がある。水銀法にはカストナー・ケルナー式<sup>(1)</sup>、ソルヴェー式<sup>(2)</sup>、その他があり、隔膜法には、ビリター・シーメンス<sup>(3)</sup>、ハーグリーブス・バード式<sup>(4)</sup>、タウンセンド式<sup>(5)</sup>、アレシムア式<sup>(6)</sup>、ネルソン式<sup>(7)</sup>、クレブス式<sup>(8)</sup>、ホイーラー式<sup>(9)</sup>、バスル式<sup>(10)</sup>、等の電解槽がある。要するに

(1) Castner-Kellner. (2) Solvay. (3) Billiter-Siemens. (4) Hargreaves-Bird.  
(5) Townsend. (6) Allen-Moore. (7) Nelson. (8) Krebs.  
(9) Wheeler. (10) Basle.

水銀法は、高價な水銀を使用するが、製品たる苛性ソーダは食鹽を含まず、且濃厚液で得られ蒸發費が少い。鹽素も水素も純粹である。水平式濾隔膜法は、所要面積が稍大きい、その他の諸點に於ては有利である。直立式の近年の電解槽のうち、タウンセンド式は濃厚アルカリ液を得可く、アレシムア式及びネルソン式は比較的稀薄な液を得るのに適し、槽の製法も簡單で能率も良い。パルプ製造等の場合に好適する。

**電解漂白** 食鹽の水溶液を電解し、陽極の鹽素と陰極の苛性ソーダ液とを電解槽以外の別室で化合させて、次亜鹽素酸ナトリウム(NaClO)の溶液とし、これを纖維類の漂白、又は飲料水の殺菌等に使用する。この電解漂白は現今實用化されている。

**鹽素酸鹽及び過鹽素酸鹽** 何れも強い酸化劑である。鹽素酸鹽のうちの重要なものは、鹽素酸ソーダNaClO<sub>2</sub>と鹽素酸カリKClO<sub>3</sub>である。これを製造するには前記の電解漂白と同様に食鹽の水溶液を電解し、陽極圈内を微酸性に保つ。溫度は40~50°Cとする。電解槽は鑄鐵、鉛張り鐵板、又はセメントで造り、陰極は鐵で、陽極は黒鉛である。白金陽極は最良であるが高價である。陽極電流密度3~4 A/dm<sup>2</sup>である。龜山直人氏の研究によれば水素70%含有の水蒸氣で500°Cに長時間熱した磁性酸化鐵電極は成績甚だ良く、電極の壽命も永く電流効率も良い。白金電極の代用として使用し得る。鹽素酸ソーダの製造には原料として食鹽を使用し、鹽素酸ソーダの生成が増すに従て食鹽を追加する。濃厚液を得て冷却し鹽素酸ソーダを結晶させる。これを分離し食鹽を加えて更に電解する。鹽素酸カリの製造には食鹽と鹽化カリと混用する。

過鹽素酸鹽のうちで最も重要なものは、過鹽素酸アンモンNH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>である。過鹽素酸アンモンを製造するには鹽素酸ソーダを電解して過鹽素酸ソーダNaClO<sub>4</sub>を製造し、これを鹽化アンモンと複分解させて製造する。鹽素酸ソーダの電解に於ては白金陽極を使用する。或は白金陽極の代りに過酸化鉛電極を使用し得る。



陰極には鐵を使用し  $\text{ClO}_2^-$  の還元を防ぐために重クロム酸カリを少量に加えて置く。

**アルミニウム面の防錆 (アルマイト)** アルミニウムは、イオン化傾向の大なる金属であるが、表面が容易に酸化して耐蝕性の酸化皮膜が出来るために、比較的耐蝕性に富む。この酸化皮膜を陽極処理で形成させることが出来る。我國のアルマイトは、電解液として2% 蓚酸液を用い、アルミニウムに陽極処理を行い、次に蓚酸溶液を滲透させ、加圧罐に入れ4~5.5 気壓の水蒸氣中に加熱したものである。

**金属の電解精製** 不純物を含める粗金属を陽極とし、適当な電解液を使用し、適当な電解条件を選び電解し陰極に精製金属を附着させる方法に依り金属の精製を行い得る。これに依りイオン化傾向の小なる貴金属、或は難溶性の成分は残物として残留し、イオン化傾向の大なる卑金属は電解液に溶解し、液中に蓄積し、所要の金属のみが陰極に析出する。この原理に依て銅、銀、金、鉛、錫、ビスマス、ニッケル、アンチモン、鐵が精製される、またこの電解精製の際に粗金属に含まれている他の成分をも回収することが出来るのである。

銅の電解精製には、まず銅を陽極板に鑄込む。使用する銅は普通に98% 以上の純度のもので、多くは99% 以上のものである。電解浴は主として硫酸銅と硫酸とより成り、銀を沈澱させるために鹽酸又は食鹽を少量に混和する。電解浴の組成は、種々な条件を考慮して定めるのであるが、一般に1l 中、銅25~45g、硫酸100~220g、少量の鹽酸又は食鹽、及び微量のコロイド(例えば膠)を含む。電解条件は温度35~35°C、電流密度1.5~3.0 A/dm<sup>2</sup> である。電流効率是一般に90~95% である。電解槽は鉛張の木槽、又は鉛張りかアスファルト塗布のコンクリート槽である。陰極種板は別に電解精製した薄い純銅でつくる。

電解鐵を製造するには、硫酸鐵又は鹽化鐵を電解液とし、電解銅の場合と同様の原理に依て電解精製を行う。電解した儘の電解鐵は水素を含有し脆弱であ

るから、これを熱して水素を除き柔展性とする。

**電 鍍** 電解に依て電解浴中の金属を陰極の物體に被覆させる方法である。電鍍の目的は素地金属の表面に美觀を興え、または防蝕を目的とし、またはこの兩者を兼ねて目的とし、或は他の特殊の目的を有する。金電鍍、銀電鍍は美觀を目的とし、ニッケル電鍍、クロム電鍍は美觀と防蝕とを目的とし、鐵の亜鉛電鍍、鉛電鍍は防蝕を目的とする。クロム電鍍は硬度を増す目的にも行われる。印刷版のクロム電鍍の如きその例である。

電鍍す可き物體は陰極に接続し、陽極は電鍍被覆となるべき金属の板を使用する。但しクロム電鍍の場合には鉛陽極を使用する。釘の如き細かい物を電鍍せんとする場合には籠に入れ、回轉しながら行う。管や線の如き長いものの電鍍には特別の装置がある。電鍍浴は、電鍍す可き金属鹽(普通に硫酸鹽、青化錯鹽で、クロム電鍍にはクロム酸、鉛電鍍には硼弗酸鹽)、PH 調整劑(硼酸等)、添加劑(膠、ゼラチン、アラビヤゴム、糖類等)、電導鹽(電導度を増す時に加える。鹽化アンモン、硫酸等が普通である。)等から成る。而して浴の組織、電鍍温度、電極電流密度は、夫々の場合で異なる。例えば金鍍の電鍍浴は  $\text{KCN}$  (0.20N),  $\text{KAu}(\text{CN})_2$  (0.02N), 60~80°C, 0.1~1.0 A/dm<sup>2</sup>; クロム電鍍の電鍍浴は  $\text{CrO}_3$  (250 g/l),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2.5 g/l) で、40~50°C, 10~30 A/dm<sup>2</sup> である。

#### 熔融鹽の電解工業 (ナトリウム、アルミニウム、マグネシウム、等の製造)

ナトリウム、アルミニウム、マグネシウム、等は、それ等の鹽類の熔融せるものを電解して製造する。即ちナトリウムは苛性ソーダ又は食鹽、マグネシウムは鹽化マグネシウムと食鹽、アルミニウムは水晶石  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  に溶解したアルミナの電解に依て夫々製造される。従て何れも高温に於て行われる。而して所要の金属は熔融した状態に於て陰極に集る。高温で電解することは、電極に於ける反應を迅速ならしめ、その他の有利な點もあるが、生成せる金属の空氣に依る酸化が速かなこと、電解槽の壁が侵蝕され易いこと、金属霧が生じて電流損



失の原因を成すが如く多くの不利な點も多いので、成る可く低温で熔融電解を行うことが望ましい。このために熔融鹽に無害な鹽類を加えてその熔融點を低下させることが一般に行われる。

熔融鹽電解の1例としてアルミニウムの製造を次に略述する。

アルミニウムの製造は、種々な方法に依て原料から製造されたアルミナ $\text{Al}_2\text{O}_3$ を、氷晶石 $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ を主とせる熔融鹽に溶解し、これを電解浴として、炭素の陽極を以て電解するのである。温度は電流に依て保たれる。電解槽は方形の浅い函で鋼製である。底は適當な方法で製造した炭素でかため、これを陰極とする。その厚さは20~30 cmである。この上に熔融鹽が存在し、上方から炭素陽極が多数に吊り下げられる。兩極間の距離は數 cmである。電解槽の能力單位は8,000~30,000 Aである。

電解浴は氷晶石に少量の弗化カルシウム $\text{CaF}_2$ 又は弗化ナトリウム $\text{NaF}$ を加え、これにアルミナを溶解したものである。氷晶石の融點は凡そ $1015^\circ\text{C}$ で、これに弗化ナトリウムを加える時は最低 $690^\circ\text{C}$ になる。これにアルミナを溶解し電解する。實際の電解温度は $900\sim 1,000^\circ\text{C}$ である。電流密度は陰極底で $4,300\text{ A/m}^2$ ；浴電壓5~7 V、電流効率70~90%である。電解に依てアルミニウムは陰極で放電し、アルミニウムは電解温度に於て浴の比重よりも大なる比重を有するから、底に溜集する。適當の時間毎にこれを流し出す。陽極では酸素が発生し $\text{CO}$ 及び $\text{CO}_2$ を生ずる。従つて陽極炭素は次第に消耗される。電解の進むにつれ、浴中のアルミナが減少するから、適當の時期毎にアルミナを加えて溶解させる。氷晶石は理論上には消耗しない筈であるが、實際は若干損失するから時々補給する。弗化カルシウムも少量宛補給を要する。従てアルミニウム1tに對して必要な原料はアルミナ2t、氷晶石0.09~0.12t、電極炭素0.5~0.8t、少量の弗化カルシウムである。

原料たる可きアルミナ $\text{Al}_2\text{O}_3$ は、極めて純粋でなければならない。殊に夾雜物として酸化鐵、珪酸等が夫々0.05%以下なることを要する。普通にボーキ

サイト(含水アルミナ)から製造する。これに諸法があるが茲には省略する。

電熱化學工業 前述したように、電氣エネルギーを熱エネルギーに変えて利用し得可くした電爐に於ては、高温度が得られ、温度の調節、及び酸化又は還元が自由であり、操作が容易である。殊に普通の燃焼爐では得られない高温を得ることが特徴である。例えば石炭又は工業用ガスを使用する工業的燃焼爐に於ては $1400^\circ\text{C}$ 以上の温度を得ることは困難で、空氣の代りに酸素を使用する場合には、石炭ガスを使用して最高 $1800^\circ\text{C}$ が得られる。然るに電弧爐に於ては工業上に $3,500^\circ\text{C}$ が得られ、實驗室に於ては $6,000^\circ\text{C}$ 前後に到達し得る。かかる高温が得られるために、特殊の化學反應が工業化し得るのである。

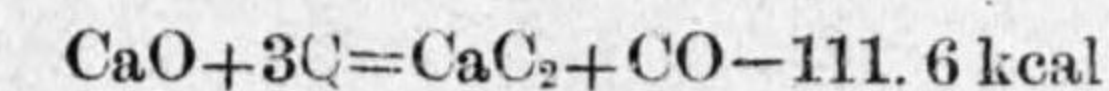
抵抗爐及び電弧爐には、炭素質の電極を備えている。炭素質として黒鉛は高價であるから、これは消耗の少い電爐に使用し、一般には無定形炭素を使用する。

高温を使用する電熱化學工業として普通のものは、カーバイド(炭化カルシウム)、石灰窒素、炭化珪素(カーボランダム)、人造黒鉛、アランダム、石英ガラス、ムライト煉瓦、アルミナセメント、燐等である。

電熱の使用が極めて簡単で且便利であることから、他の燃焼熱で行い得るものに迄電熱が利用される傾向にある。ゴム工業に於ける電熱硫化、電氣製鹽、二硫化炭素製造、電氣ボイラーの如きその例である。併しこれ等は電氣化學的反應ではないから茲には取りあけない。

次に電爐を使用する數例を略述することにする。

カーバイド 金屬炭化物(Carbides)のうち、最も主要なものは炭化カルシウム Calcium Carbide で、通俗に單にカーバイドと稱すればこれを意味する。炭化カルシウム、即ちカーバイドは $\text{CaC}_2$ の分子式を有し、石灰を電弧抵抗爐中に還元熔融して製造する。その反應は次式に示す通りである。



電爐は一般に長方形をなし、鐵板で組立て、その内面に順次に耐火劑、炭素



裡張りがあり、上方から炭素電極が吊り下げられる。普通3相で3本の電極がある。電爐中に石灰及び炭素材、即ちコークス、又は無煙炭との混合物を入れ熔融する。石灰約60%、炭素材約40%の割合である。電壓110~150V、大なる電爐では10萬A以上の電流を通す。従てこの場合には電極も大となり數本の電極を1束にしてある。電極は別に製造して使用するものであるが、近年ではカーバイド電爐に鐵製圓筒を立て、上方からこれに炭素質電極材料を入れ、電爐よりの熱と電流による熱とに依て燒成されて電極となり連続的に電爐に入る如くしたものが有る。ズーデルベルグ式自己燒成連續電極はこの方法に依るものである。この連續電極はカーバイドのみならず、他の大なる電爐にも利用せられ、連續作業を便利にし、また電極の消耗も少い。熔融したカーバイドは、下方の側面の口から鑄鐵製の容器に流し出し冷却固化させる。固化したものを適當の大きさに碎いて商品とする。

カーバイド爐から出る一酸化炭素COの量は相當に多い。原料の炭素の約1/2がカーバイドとして化合し、約1/4が一酸化炭素になり、他の1/4と消耗する電極炭素とが熱損失や珪酸、酸化鐵などの還元消費される。従てこの一酸化炭素を利用するために、爐を全部又は半ば閉鎖した式が若干行われている。一酸化炭素の利用として種々考えられるが、石灰石の焙燒に利用することも一方法である。廢ガス中には水素をも含有する。

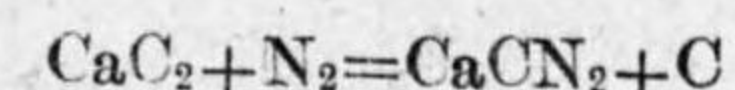
カーバイドの品位は、CaC<sub>2</sub> 80~85%で、残りは石灰CaO(約15%)、炭素、珪化カルシウム、燐化カルシウム、硫化カルシウム、珪化鐵等である。従てカーバイドを水に投入して發生する粗アセチレン中には、通常1~4%の不純ガスが存在する。市販の優良カーバイドのガス發生量(l/kg)は290l(15°C. 760mm)以上で、燐化水素は0.05%(容量)以下である。これに次ぐものは250l以上で燐化水素は0.07%(容量)以下である。更にこれに次ぐものは190l以

(1) Söjerberg.

上のガス發生量がある。純カーバイドCaC<sub>2</sub> 1kgのC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ガス發生量は349.5l(0°, 760mm)である。

電力1kW日に對して80%品位のカーバイドの收量は、反應から計算して14.8%であるが、實際はその約1/2である。

**石灰窒素** 純粹な成分たるカルシウム・シアナミド Calcium cyanamide はCaCN<sub>2</sub>なる分子式を有するものであるが、工業上にカーバイドの粉末に1000°Cに於て窒素を通して化合させて製造する石灰窒素は、次式に示すように遊離炭素を混在するものである。

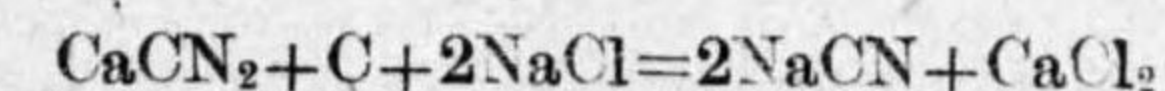


石灰窒素に混在する炭素は黒鉛である。以上の反應は純粹なカルシウム・カーバイドに於ては1200°C以上の溫度を要するものであるが、工業上のカーバイドは石灰等を含んでいるから、これが觸媒として作用し1000°C附近に於て以上の反應が行われる。鹽化カルシウム、または弗化カルシウム等を適量に加えるときは、更らに低温、例えば800~900°Cに於て窒素を吸収する。

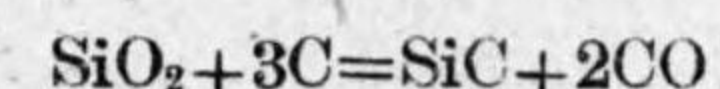
石灰窒素を製造するには、カーバイドを乾燥窒素を通しながらチューブミルで粉碎し、石灰窒素爐に入れ窒素を通しつつ電流を通して加熱する。炭素電極の周圍が、まず反應溫度に達して窒素を吸収し反應熱を發生する。反應が適當に進行すれば電流を斷ち、反應熱のみで反應を行わせる。

石灰窒素爐には不連續式爐、連續式爐、トンネル窯などがある。

石灰窒素は粉末にして肥料として使用され、また食鹽と共に電弧爐で高温に熱するときは青化ナトリウムを生ずる。



**カーボランダム** カーボランダム Carborundum は炭化珪素SiCの商品名である。珪酸と炭素とを抵抗爐で高温に加熱し得られる結晶である。



カーボランダムは電爐の發達以前には未知のものであつた。現在カーボラン



ダムの外にクリストロン Crystolon, カーボシリット Carbosilit, 其他の商品名がある。ダイヤモンドに比すべき硬度を有し、且破碎して新しい鋭い表面を生ずる性質を有する爲に、研磨劑として極めて重要なものである。即ちこれを原料として研車、研磨砥石、研砂、研磨紙、研磨布等を製造する。

カーボランダム製造の主原料は純粋な珪砂 ( $\text{SiO}_2$  99% 以上) 及び炭素材 (石油コークス、石炭コークス、無煙炭) である。炭素材としては灰分、殊にアルミナ、酸化鐵の成るべく微量なるを要する。従て一般に適量の食鹽を副原料として加える。電爐中に原料を熱するに當り、以上の不純物が夫々鹽化アルミニウム  $\text{AlCl}_3$  及び鹽化鐵  $\text{FeCl}_3$  となり揮散し除去されるからである。尙この外に若干の鋸屑の如き有機物を加える。爐中で炭化し多孔質となり反應ガスの逃げ路を生ぜしめるためである。一般に原料の配合割合(重量)は次の通りである。

珪砂	100	コークス	100
食鹽	25	鋸屑	6

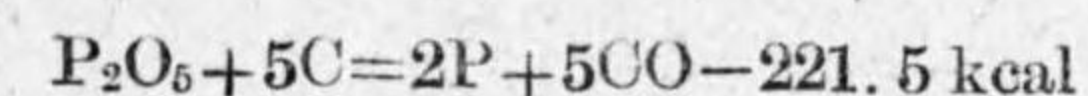
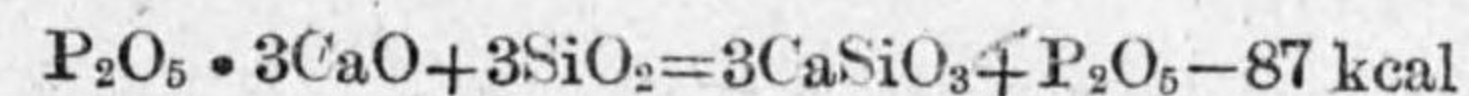
但しこれ等の割合は珪砂及びコークスの品位に依て若干異なるものである。石油コークスならば以上より幾分減じて 70~80 とする。食鹽量も更に減ずる。鋸屑は寧ろ増してよい。

以上の原料を充分に混和し、これを電爐の中心を成すところのコークス枕の周圍に仕込む。電爐は水平に細長い抵抗爐で、その大きさの1例は長さ 40 ft, 幅 7 ft, 高さ 6 ft である。爐の底は鑄鐵で造り、硬い耐火煉瓦の裡積を有しこの上に原料約半量を仕込み、次に長さに沿いて中央部に 2~3 ft の溝を作り、これに粉碎したコークス及び1本の 2 in の黒鉛棒を入れる。このコークスと黒鉛棒は爐の兩端に於ける黒鉛電極と連結する。次に更らにコークスを入れて爐を造り、次にその周圍及び上方に残りの原料を仕込む。次に電流を通す。最初は抵抗が大であるので高い電壓を必要とするが、次第に抵抗が減じ電壓が減り大電流を通す。電流は交流 (ナイヤガラフォールス Niagara Falls では 25 サイクル) で、1,500 kW 爐で電壓は最初 250~300V, 終りには 200V になる。加

熱時間は約 36 時間で、全電力は約 54,000 kW 時になる。最高温度は約 2,600°C である。加熱の間に青焰が出る。一酸化炭素が燃焼するためである。終りに黄色になるのは、ナトリウム鹽の揮散するためである。次に爐を放冷して側壁を取り外し、加熱物を取り出す。中心の抵抗爐の周圍は順次に黒鉛、カーボランダムの結晶、その微結晶、不完全反應物、鹽化物、未反應原料の順序になつて圍まれている。各部を選別し、カーボランダムの結晶はこれを碎き水洗し、更に稀硫酸で煮沸し、苛性ソーダ液で洗い、乾燥し、篩別する。

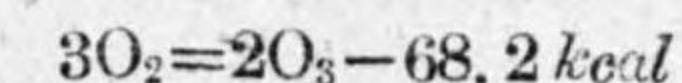
**アラランダム** カーボランダムの外に研磨材としてアラランダム Alundum がある。熔融したアルミナ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  で硬度は 9 である。ボーキサイト Bauxite を焙焼し、粉碎し、コークス、鐵屑とまぜ、電弧抵抗爐で加熱して製造する。

**磷** 磷は現今すべて電爐で製造されている。磷鐵石  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{CaO}$  に珪砂、コークスを混和し特殊の電弧抵抗爐で加熱し氣化した磷は一酸化炭素と共に電爐上方の氣密の煙道から出て磷は水中に凝縮させ、一酸化炭素は燃料として利用する。この場合の反應は磷鐵石中の石灰は珪砂に依り珪酸カルシウムとなりて固定し、分離した五酸化磷が炭素で還元される。



磷の收率は 80~90% で、磷 1 kg に對する電力は小爐では 18~20 kW 時、大爐では 10~12 kW 時を要する。

**オゾン** オゾン Ozon は  $\text{O}_3$  なる分子式を有する氣體で、強力な酸化劑である。酸素に無聲放電を行い容易に生成する。



空氣に無聲放電を行う時は、オゾン化空氣を生ずる。放電に依て酸素分子が酸素原子に分解され、更に重合してオゾンとなるのである。オゾンの發生法としては、酸素を加熱する方法、硫酸を電解する方法、紫外線を利用する方法等もあるが、無聲放電法が實用されている。

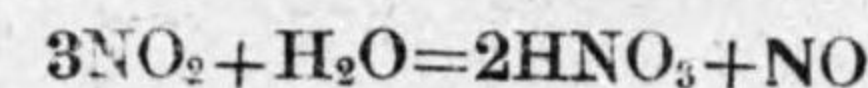
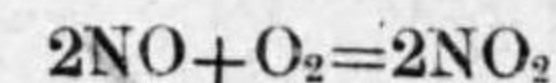
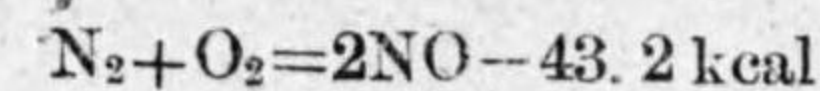


オゾン分解し易いから、この状態で商品となつてはいないが、簡易なオゾン発生器が販賣されている。實用的なオゾン発生器はその種類が多いが、何れも兩極間に透電體と空氣とを介在せしめたもので、これに數千乃至數萬Vの高電壓で交流を送るようにしたものである。オゾン発生器によるオゾン濃度は、オゾン化空氣 1 m<sup>3</sup> の含有するオゾンの g 數で示す。一般のオゾン発生器に依り 30 g 濃度のものを得るは容易である。

オゾン発生に當り、溫度及び濕度の高いときは、オゾンの濃度は減少する。従つて電極は適當の方法で冷却する。濕度の増すを防ぐためには、空氣を豫め充分に乾燥する。また空氣中に塵埃が混入するを防止するために、豫め濾過するが得策である。發生器中に火花を起すことは絶対に避けなければならない。何となればこのために酸化窒素を生じ装置を侵蝕し、オゾン化空氣を損するからである。

オゾン化空氣は、飲料水の殺菌、空氣の淨化、油脂、織布、絲、麥ワラ、澱粉等の漂白、香料合成の酸化劑等に用途がある。

電弧法硝酸 硝酸 HNO<sub>3</sub> は、現在アンモニアの酸化、及びチリ硝石に硫酸を作用させて製造するが、高壓電弧で空氣を高溫に加熱する時は、空氣中の窒素と酸素とは直接に化合して一酸化窒素 NO となり、これが空氣中の酸素で直ちに酸化し二酸化窒素 NO<sub>2</sub> となり、これを水に溶解させれば硝酸 HNO<sub>3</sub> となる。この方法に依ても空氣から直接に硝酸が得られるのである。



空氣から電弧法で硝酸を直接に製造する装置には多數の發明特許があるが、この中でビルケランド・アイデ式電爐<sup>(1)</sup>の基く所は、強力なる直流電磁石の磁場

(1) Birkeland-Eyde,

内に對向せる2個の電極を水平の位置に置き、その間に生ずる直流の電弧と磁場の方向とが直角となる時は、電弧は磁力線と直角の方向に動き電弧の兩端は電弧にそいて退倚し半圓形をなす。而して電弧が擴大する時は抵抗は増し電極間の電位差は増大し新しい電弧を生ずる。而してこの短小なる電弧の抵抗は小なれば電位差は減じ前の長大なる電弧は消滅する。この現象は相續て起り、電極の間には電弧相種で生じ迅速に擴大して消滅する。この結果は半圓形の熔板を形成する。若し直流の代りに交流を使用する時は、電弧は電極の上下に交互に發生しその結果は電極の上下に互りて圓形の熔板を形成する。斯くして電弧の空氣に對する接觸面は著しく増大し、窒素と酸素との化合量を増大する。空氣は電弧に接し電爐より出るガスは 800~1,000°C を有し酸化窒素 1.5~2% を含む。これを冷却し酸化し、吸收塔に導き水に吸收させて硝酸とし更に硝酸鹽とする。

この電氣化學的硝酸製造法に於ては、原料は空氣と水のみであり、その方法も極めて簡單であるが、多量の電氣を必要とし窒素 1t を固定するに約 7 萬 kW 時を要する。従て嘗てはノルウェー國では、はなばなく工業的に行われたが、今では何れも合成アンモニアの酸化方法のために敗退してしまつた。併し我國の現状に於て寧ろ小規模でこの方法が特殊の地方に於て肥料補給の容易な一方法として考えられないことはない。

#### 18. 他の單位化學反應

以上に述べた單位化學反應は、化學工業上に行われる主要なものであるが、以上で全部網羅されているのではない。殊に無機化學工業の方面には、個々の場合に於て行われている多くの化學反應がある。

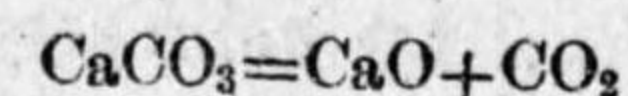
化學反應はかく千差萬別であるが、總括すれば化合と分解となる。以上に述べた諸反應も、結局はこの化合及び分解の何れかに屬する特殊の場合である。従つて以上の特殊の場合以外にも普通の化合及び分解の反應があり得るのである。殊に化合と分解とが同時に行われる所謂複分解 Double decomposition の



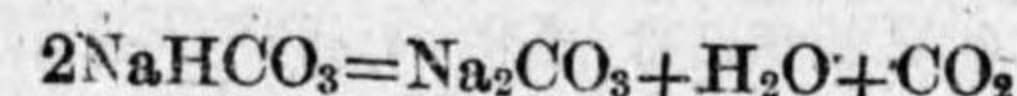
場合も甚だ多い。

今化学工業上に於けるこれ等の普通の分解、化合、及び複分解の數例を次に示す。

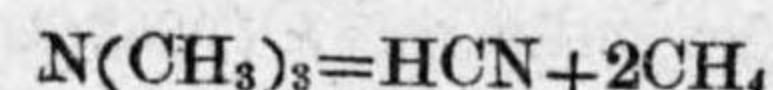
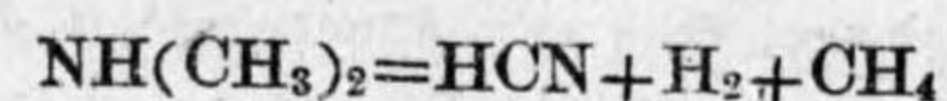
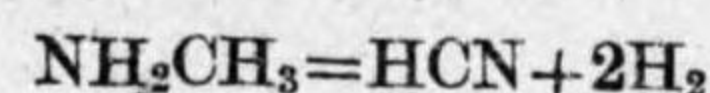
(a) 石灰石の焙焼 石灰石  $\text{CaCO}_3$  を石灰窯で炭素材と共に焙焼してこれを分解し石灰と炭酸ガスとする工業は、ソーダ工業、カーバイド工業、等に行われる。



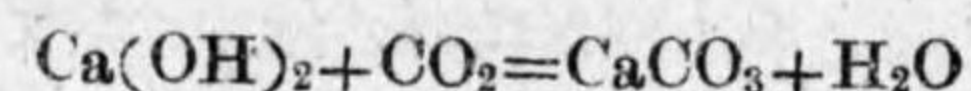
(b) 重炭酸ソーダの焙焼 アンモニアソーダ法に於て重炭酸ソーダを焙焼して分解し脱水及び脱炭酸を行い炭酸ソーダを製造する反應も分解反應である。



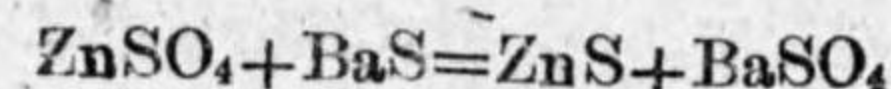
(c) メチラミンの分解に依る青化の生成



(d) 沈降性炭酸石灰の製造 水酸化石灰水溶液に炭酸ガスを吹込み炭酸石灰を沈澱させる。



(e) リトポンの製造 白色顔料たるリトポン Lithopone を製造するには、硫酸亜鉛の水溶液に、硫化バリウムの水溶液を加え、複分解に依て生ずる沈澱を  $750^\circ\text{C}$  に焙焼する。硫化亜鉛と硫酸バリウムとの密混ぜるものである。



### 第3章 単位化学反応の連結

化学工業に於て行われている化学反應は、以上に記述したような単位化学反應が一つで成り立つ場合、例えば亜鉛華  $\text{ZnO}$  を製造する場合(亜鉛を加熱し

て氣化させ空氣と觸れしめて酸化反應を行い亜鉛華とする。  $2\text{Zn} + \text{O}_2 = 2\text{ZnO}$ ), 又は黄鉛  $\text{PbCrO}_4$  を製造する場合(鉛鹽溶液に重クロム酸ソーダ溶液を加えて沈澱させて製する), オゾン化空氣の製造(空氣に無聲放電を作用させる。  $3\text{O}_2 = 2\text{O}_3$ ), 二硫化炭素の製造(赤熱した炭素の上に硫黄の蒸氣を通す。  $\text{C} + 2\text{S} = \text{CS}_2$ ) 等があるが、多くは若干の単位化学反應が連結されている。殊に有機化学工業に於てそれが極めて數多く、且複雑に連結されている場合が多いのである。而して化学反應の種類、連結の順序及び條件は、各の化学工業に依て異なることは勿論、同種の化学工業に於ても必ずしも同じではない。また主反應は1つの単位化学反應であつても、その原料の調製に於て、或は製品の精製又は後處理に於て、各種の反應の連結が必要の場合が多い。また、その主反應が多數の単位化学反應の連結から成る場合も多いのである。染料、香料、醫藥、有機藥品の如き有機合成化学工業に於てその例が甚だ多い。空中窒素の固定に依る硫安の製造は、単位化学反應の數に於ては比較的簡單であるが、それでも窒素と水素とを高温に於て觸媒の作用により直接に化合させる反應と、斯くして合成されたアンモニアを硫酸に吸収化合させ硫安とする中和反應との連結から成り立ち、また原料たる水素を製造するにも化学反應が行われている。而して、これ等の諸反應を行うには、夫々適當なる單位操作が附屬し連結されているのである。

有機合成化学工業に於ては、特に多數の単位化学反應が連結されている。例えばサルヴァルサン Sarvarsan は、3, 3'-ジアミノ 4, 4'-デオキシ・アルゼノベンゾールの鹽酸鹽で、606 號と稱せられるものである。これは砒酸とアニリンとを原料とし縮合させてアルザニル酸を製し、これからオキザルニルアルシン酸とし、これをニトロ化してニトロアルザニル酸とし、更にニトロオキシフェニルアルシン酸とし、還元してサルヴァルサンとし、その鹽酸鹽を製するので、連結された化学反應は上記の主反應の外に補助反應を加えて10種に近い。これをネオ・サルヴァルサンにするには、以上のサルヴァル酸を使用して更に



他の反応を行わせるのである。

またインヂコ (藍) indigo を合成する一方法は、ナフタリンを原料として、まずこれに硫酸と硫酸水銀との存在に於て加熱してフタル酸とし、蒸溜して無水フタル酸とし、アンモニアと化合させてフタルイミドとし、これを酸化し且分子内轉位の反応によりアンスラニル酸とし、これをモノクロル醋酸と加熱してフェニルクリシン・オルト・カルボン酸とし、苛性ソーダと熔融してインドキシルとし、これを酸化してインヂコとする。即ち7種の主反応を必要とする。ベンゾールを原料とする場合も數種の反応を連結する。

樟腦の合成には、テレピン油の主成分たるピネンを分離して原料とする。これに乾燥せる鹽酸ガスを作用させて鹽酸ピネン、即ち鹽化ボルニルとし、次に種々な方法に依て脱鹽酸反応を行わせてカンフェンとし、これをクロム酸またはその他の方法で酸化して樟腦とする。又は以上のカンフェンを蟻酸又は醋酸と熱してイソボルネオールのエステルとし、これをクロム酸で酸化して樟腦とする。斯の如く染料、醫藥、香料等の合成には多くの単位化学反応が連結されている。

また外看的には單純な化学反応と思われるものでも、それが多くの単位化学反応の複合せる場合がある。例えば石油精製工業に例をとりて考えるに、まず原油を蒸溜して若干の溜分に分別する。これは單位操作であつて單位化学反応ではない。次に各溜分を強硫酸で洗滌して精製する。この硫酸精製は簡單な操作に依て行われるのであるが、これに依て遂行される化学反応は決して簡單ではない。即ちこの場合に起る化学反応は、主として油中の不純物に對してスルフォン化、酸化、エステル化、加水分解、重合、縮合などの単位化学反応が同時に行われ、以てその生成物の大部分は廢硫酸に溶解して除去されるのである(第135頁)。次に苛性ソーダ液を作用させる反応を連結する。この場合には、主として酸性不純物との中和反応が行われ、中和したものが廢ソーダ中に溶解して除かれる。次に水洗する。かくして石油溜分の精製が行われるのである。

また分解ガソリンの製造に於ては、主として原料油の熱分解が起るのであるが、この反応は決して簡單なものではない。即ち各種の熱分解が起るばかりでなく、重合、水素添加、などの反応も行われ、分解物のアルキル化、異性化、環化その他の反応も起るのである。而してその精製工程に於ては上記の如き各種の反応が行われるのである。更に分解ガソリンの場合には、以上の外に特殊の精製法を行うために、ここにも多くの化学反応が参加するのである。

かくの如く化学工業は各種の単位化学反応の種類、數、連結の順序、單位化学反応の條件並にこれらに連結される單位操作に依て進歩發展するもので、且新工業の出現を期待し得るものである。

#### 第4章 化学反応の終結

化学反応に於て正逆何れの方向にも進行し得る反応、即ち可逆反応に於ては、一定の條件に於て、終に化学平衡に達する。即ち化学反応は完結する迄に到達しないで途中の或る平衡點に達して終結する。而かもその平衡點に近づくに従つて化学反応の速度は極めて緩漫となる。化学工業上に於ては、必ずしも化学反応をして完全な平衡點に達せしめるまで待たないのである。何となれば、このような完全な平衡點に達するには極めて長時間を要し、多くは經濟上に不利であるからである。従つてその生成物は、最初の原料成分を種々な割合に於て含むものである。而して化学反応を如何なる程度まで進ませべきかは、化学工業の種類、反應速度、製品の目的、製品の市價、製品精製の難易、その他に依て異なる。

例えば脂肪を加水分解して脂肪酸とグリセリンとを製造する工業(第114頁)に於て、脂肪の加水分解の割合が90%以上になる時は、分解の速度は著しく減少し、95%以上の場合に於ては特に緩漫となる。即ち高壓法に於て最初の1時間に於て40~50%を分解するが、7~8時間で95%の分解率に到達すると



きは、更に1時間分解させても分解率の増加は1%以下である。従てこの間多量の蒸氣を使用することは一般に不經濟である。グリセリンの市價の高い場合、又は脂肪酸の純度の高いことが要求される場合には、成る可く充分に分解するが良いが、脂肪酸を石鹼原料とする場合の如きは、脂肪酸の中に若干の中性脂肪が残存しても差支ないのであるから、寧ろ90%程度の分解にとどめ、早く終結した方が得策である。されど蠟燭原料を目的とする場合に於ては、中性脂肪は、蠟燭として有害であるから、充分に加水分解を進め95%以上の分解を必要とする。殊にその脂肪酸を蒸溜する場合に於ては98%の分解率を必要とするが、これは平衡點を超えて居るのであるから他の方法による。何となれば蒸溜に當り中性脂肪の多い脂肪酸ほど溜出する脂肪酸の量が著しく減少し、且品位を害するからである。中性脂肪10%を含める脂肪酸は最早や蒸溜原料とはならない。この場合には50%以上の溜出脂肪酸を得ることは困難であるからである。

## 第7編 化學工業に於ける單位操作 及び機械器具

### 第1章 總 說

化學工業は、以上に記述せる單位化學反應、またはその連結を、最も經濟的に行うものである。従つてそのためには、最も適當な工業操作及び機械装置に依てそれ等の化學反應を實施しなければならない。如何に巧妙で最新な化學反應を發見したとしても、これを工業的に實施するための工業操作及び機械装置が不合理か不適當なものであつては、到底工業化することは出来ない。

かくの如き工業操作は、その種類が極めて多く、例えば固體と液體とを分離する工業操作を考えても、濾過、傾瀉、遠心分離、壓搾、蒸發、蒸溜、乾燥、晶析(結晶分離)、等の諸操作がある。又その各にも種々異つた操作があり、従つてそれに使用する機械装置にも種々多數があることは勿論である。

また化學工業は、一般に單位化學反應の連結から成るものであるから、その各に對する工業操作が必要となる。更にその化學反應を行うための準備及び製品の取扱、或は副生物や廢物の處理に關しても、夫々適當な工業操作を必要とする。これ等の工業操作が整備しなければ工業として成り立ち、且發達して行くことは困難である。

かくの如き各の工業操作を一つ宛考へた場合に、これを單位操作 Unit process, Unit operation と稱する。而して凡ての化學工業に於ける工業操作は、多くの單位操作を相互に、または單位化學反應と夫々適當に連結して使用するものである。また化學工業の種類、單位化學反應の性質、原料、半製品、及び製品の品位並に種類に依て單位操作の數、種類及び連結を異にするは勿論である。



かくの如く化学工業は、化学反応を工業的に実施するものであるから、この実施のために多くの單位操作を必要とする一例を挙げて見る。

苛性ソーダに依て油脂の加水分解反応（鹼化）を工業的に施行して石鹼製造を行うためには、原料油脂の熔融、苛性ソーダ液と油脂とを混合するための攪拌、混合物の煮沸、石鹼の鹽析、石鹼の冷却、石鹼塊の截斷、石鹼の乾燥、及び片削（薄片に削る操作）、石鹼片の乾燥、香料及び着色料等の混和（捏和）、棒状に壓出（壓出機で押し出す）、截斷、型打（型打機で一定の形とし刻印を施す）、包装、の如き太字で示した多數の單位操作を必要とし、更に石鹼廢液の精製に於て濾過、精製グリセリン液の蒸發及び蒸溜を必要とする。これ等の操作を適當に行い、またそのためには、適當の機械装置を選定しなければならない。更にまた原料たる油脂及び苛性ソーダ並に製品の輸送、豫備處理（例えば塊状苛性ソーダの溶解）、を必要とする。石鹼製造は單に油脂の鹼化（加水分解反應）という一つの單位化学反應を工業化したものに過ぎないが、それでも以上の如き多數の單位操作を必要とするのである。

石鹼製造よりも、更に複雑な多數の單位化学反應を連結して成る化学工業に於ては、極めて多數の單位操作を必要とし、従つて多數の機械装置を要するのである。従つて單位操作及び機械装置の種類もまた多數であることは當然である。これ等の單位操作の理論を明かにし、これに依て採用すべき合理的の工業操作を定めることが出来る。更に進んでこれ等に必要なる機械装置を設計し製作し、設備し得るのである。かくの如き單位操作及び機械装置の研究は、化学工業Chemical Engineeringの主要な目的である。本編に於てはこれ等に関して概説する。

## 第2章 單位操作の概説

### 1 單位操作の種類

化学工業上に必要な單位操作は極めて多數であるが、その主要なものを示せ

ば次の通りである。

(a) 主として混合、化学反應の促進、他の單位操作の簡易化などを目的とする單位操作

粉碎、攪拌、捏和（捏練）、溶解、熔融、煮沸、蒸煮、煨燒、焙燒、その他一般加熱、乾溜、冷却、壓縮、その他。

(b) 主として分離を目的とする單位操作。

濾過、傾瀉、沈降（沈澱）、撰別、篩別、風簾、水簾、遠心分離、壓搾、蒸發、煎煮、蒸溜、乾燥、昇華、晶析（結晶分離）、透析、鹽析、吸收、吸着、抽出、その他。

(c) 主として原料、中間品、製品の貯藏、移動、仕上等を目的とする單位操作。

貯藏、輸送、流送、風送、仕込み、取出し、包装、その他。

以上の單位操作のうちには、判然とした區別の附け難い場合もある。例えば煮沸と蒸煮、攪拌と捏和、蒸發と乾燥と蒸溜、壓搾と壓縮、傾瀉と水簾と洗滌、の如きその例である。これ等の説明に於ては以下夫々の項に記載する。また以上の單位操作の各に就ても、更に細別することが出来る。例えば蒸發には常壓に於て行ふ方法と減壓に於て行ふ方法とがある。或は天日で蒸發する方法、直火で加熱する方法、砂浴、湯浴又は蒸氣で加熱蒸發する方法、或は電熱で蒸發する方法等に分別し得る。また蒸氣で加熱蒸發する方法に常壓法と減壓法とがあるが、後者には更に單效用式と多效用式とがある。尚この外に噴霧して蒸發させる方法がある。蒸溜に於ても作業の方法に依り單獨蒸溜（不連続蒸溜）と連続蒸溜があり、また蒸溜するときの壓力により區別すれば、常壓蒸溜、減壓蒸溜、加壓蒸溜となる。或は精溜塔を使用する精密蒸溜、即ち精溜、水蒸氣を吹込み蒸溜する水蒸氣蒸溜（蒸氣蒸溜）などがある。

以下に單位操作の最も主要なものに就て概説することにする。

### 2 粉 碎

(1) 總 説 粉碎（Crushing, Grinding）とは、説明する迄もなく固體



の大塊を小塊に、或は粒状、片状、又は粉状に破碎する単位操作である。これに依て一定重量の固体に就てその表面積を増大する。従つて化学反応速度を著しく促進し得可く、或は物質の混合を一層容易に且完全にすることが出来る。この操作は化学工業上に多くは原料及び半製品の豫備処理、または製品の仕上処理として行われる。例えば陶磁器原料を粉碎して混合を完全にし、捏和を完全にし、以て器物の製作を容易にし製品を優良ならしめる。またセメント焼塊を粉碎する操作は製品の仕上操作として行う例である。

(2) 粉碎の理論 粉碎の理論は未だ發達していない。要するに粉碎は固体分子間の引力に打ち勝つて引き離す操作である。従つてその爲に必要な理論エネルギーは、特殊な物質に就ては計算し得る。併し如何に能率の良い粉碎機でも、その計算値の1,000倍以上のエネルギーを要するものである。かくの如く能率の悪い理由は、いづれの粉碎機も、粉碎すべき物体に對して、壓力又は衝撃、若くは剪斷力を加えて分子間引力に打ち勝つべく設計されているため、實際に役立つ力は、加えられた中の僅か一部の張力のみであるからである。尙この外に熱となつて失われるエネルギーも相當に大きい。

(3) 粉碎機の種類 粉碎機には種々ある。ロール粉碎機 Crushing roll, Roller mill, 咀碎機 Jaw crusher の如く主として壓力に依て粉碎するもの、ハンマー粗碎機 Hammer crusher, Hammer mill, ボールミル Ball mill の如く主として衝撃に依て粉碎するもの、その他主として剪斷力に依て粉碎するもの、又は或種のコロイドミル Colloid mill, 摺鉢式粉碎機の如く摩擦を利用するものがある。而して多くの粉碎機は以上の諸力を併用するものである。例えばロール粉碎機、エッジランナー Edge runner, 挽臼等は壓力と摩擦力と剪斷力とを利用したものである。或は碎成物の大きさに依て粗碎機、粉碎機、微粉碎機、コロイドミル等に分別し得るが、その碎成物の大きさの限界は確定されたものではない。

粉碎機の選定は、粉碎すべき物体の硬さ、脆さ、大きさ、粉碎すべき量、碎成

物の大きさ等を考慮に入れて行うべきである。粉碎機でまず中塊又は小塊に荒砕きを行い、次に粉碎機又は更に微粉碎機で粉碎するが便利である、水分の多い泥状物には湿式粉碎機を使用する。ボールミル、チューブミル、コロイドミル、摺鉢式粉碎機等微粉碎に適當である。ペイント等の捏練は油と顔料との混和と、油中で顔料の粉碎とを目的とするもので、一般にロールミル、石製挽臼、コンミル等を使用する。薬劑、菓子製造に使用される摺鉢式粉碎機は湿式粉碎機で半球形の回轉鉢の中に3本の摺棒が摺鉢と反對の方向に旋回して、内容物を摩碎するのである。

### 3 攪拌及び捏和

(1) 總説 攪拌 Agitation は、異なる相の物質、又は同じ相でも異なる成分、又は物理的性状の異なる物質を混和して均質とするための単位操作である。この操作は、化学反応を均等に進行させ、或は温度を平均させ、或は他の単位操作、例えば溶解、蒸發等を促進させ、原料及び製品の品位を均等ならしめるに必要である。固体と液体との攪拌の一種として液体が少量な場合、又は液体が極めて濃稠な場合、若くはコロイドの場合に於ては、半固体となるので、この場合は捏和又は捏練 Kneading, Milling という単位操作になる。

(2) 攪拌装置 液体と液体、又は固体と液体との攪拌は、一般に容器に攪拌装置を取り付けて行う。容器が整形の場合には、一般に回轉する垂直軸に攪拌羽根を取り付けたものを使用し、横形のものには、回轉横軸に攪拌羽根を取り付けたものを使用する。更に容器内に抵抗板を設けて混和を助け、または垂直攪拌装置の外側に更に圓筒を入れ、その下外に外周との通路を設け、以て攪拌されるものが外周を下りて内圓筒中を上り更に外周に下る様に循環させ得る如くしたものがある。或は攪拌装置と共に容器をも反對の方向に回轉させるものが塗料工場等で行われる。

上記の攪拌装置の代りに、空気を吹込み攪拌する場合がある。攪拌装置の場合には動力を要することが大であるから、濃稠液の場合、または大量の攪拌など



に於ては、動力を要することの多い空気吹込を便とする。但しこの場合に空気に依て内容物に化学反応を起すか、けは揮発性物質を含む場合には避けなければならない。但し後者の場合には攪拌容器を密閉し、空気を循環して使用すれば良い。石油工場に於て石油半製品の硫酸洗條、アルカリ洗條、水洗條に於て、石油と薬品液、又は水との混和攪拌に使用するアジテーター Agitater は、攪拌装置使用のものと、空気吹込のものがある。また内容物の種類に依ては、空気以外の氣體、又は水蒸氣を使用する。又は攪拌装置と水蒸氣とを併用する場合もある。石鹼製造に於ける鹼化を行う場合はその例である。直接蒸氣を吹込む場合は、攪拌と加熱とを目的とする。この場合に蒸氣吹込方法に依り攪拌の効果に大小がある。

容器として、管又は管状容器を使用し、これに一方の液體を流し、他方の液體をノズルから噴出させて混和する方法がある。これは連続的に行い得るので多量の取扱に便利である。攪拌の一種と見ることが出来る。上記の石油精製に於ける連続洗滌法はその1例である。

固體と固體との攪拌は、主として混和を目的とする。混和すべき固體の粒の大きさが微細である程、攪拌に依る混和は容易となる。大きさの著しく異つた固體の均一な混和は困難である。微細粉末の攪拌は、液體の場合の攪拌装置に依る攪拌に準じて行い得るが、動力を要すること大で、且攪拌装置の破損することが多い。従つて回轉圓筒 Rotary drum, 又は螺旋式混和器 screw mixer を使用する。または攪拌ではないが、夫々混和の分量を定めた異種の固體粒子を一定の速さで混和槽の中へ落下させる方法も行われる。

(3) 捏和 この場合は、捏和器を使用する。捏和器の中に螺旋形の丈夫な2個の水平捏和翼を設けたものである。セルロイド工業で硝酸纖維素と樟腦とアルコールとを混合捏和する場合、又は綿火薬工業などで行われる。或はロール Roller 等も多く行われる。ゴム工業に於て素練ゴムに粉末状の配合剤を混和する場合は一般にロールを使用する。ペイントの捏練にもロール又は石

臼などが使用されるが、この場合はボイル油と顔料との混和よりも顔料の粉碎が主要な目的である。

#### 4 煮沸及び蒸煮

(1) 煮沸 煮沸 Boiling と蒸煮 Cooking, Digestion とは工業上に類似した操作で判然たる區別はない。併し本書に於て著者は次の如く區別してこれ等の術語を使用することにした。即ち煮沸は常壓又は減壓に於て液體又は液體・固體混合物を沸點又は適當の溫度迄加熱する単位操作あり、蒸煮は加壓の下に液體・固體混合物を蒸氣で加熱する単位操作である。多効用罐(第193頁)で蒸發した濃厚糖液を更に結晶させるために減壓に於て沸點まで加熱し蒸發する操作を製糖工業ではボイリング Boiling と稱し煎熬と譯す。石鹼工業に於て油脂又は脂肪酸のアルカリに依る鹼化反応を行うために加熱する操作は煮沸で英語でもボイリングと稱する。また塗料工業に於てアマイ油やエ油などを乾燥劑と共に加熱して酸化重合を起し易いボイル油を製造する場合もボイリングと稱する。之れに對して製紙工業に於て纖維原料を藥劑と共に加壓に於て煮て纖維を分離する操作は、蒸煮又は蒸解と稱し英語でクッキング Cooking 又はダイジェスション Digestion と稱する。また酒精工業に於てサツマイモ、ジャガイモ、トウモロコシ等の如き原料を加壓に於て蒸氣を吹込み煮る操作は蒸煮で、英語でもクッキングまたはダイジェスションと稱するのである。これ等の例で判るように煮沸と蒸煮とは工業上に幾分か異なる操作と考えて差支えない。

煮沸も蒸煮も、夫々の化学反応を行うための工業操作であり、またそれらの化学反応を行う豫備操作、若くは反應後の仕上げ操作である。

(2) 煮沸法及び装置 煮沸は一般に常壓で行い開放煮沸罐を使用する。併し揮発性物質が存在する場合、又は空氣とその接觸を防止する必要がある場合、或は減壓で煮沸する場合等には密閉し適當な設備を附設する。加熱には一般に蒸氣を使用し、必要に應じ直接蒸氣又は間接蒸氣、又は兩者を併用し得る蒸氣管を設ける。また屢々直火又は砂浴で加熱する場合がある。ボイル油製造の場合



はその例である。煮沸罐は一般に豎形の圓筒形又は方形である。麥酒製造に於て麥芽汁にホップを加えて煮沸する煮沸罐は、銅製の背の低い圓筒形のものである。石鹼罐は攪拌機付きの圓筒又は方形のもので、1回に20,000 kg 以上の石鹼を煮沸し得るものがある。蒸氣を發生するを目的とする蒸氣ボイラーの場合に於ては次第に蒸氣の發生するために加壓煮沸となる。此の場合の加熱は直接に固體燃料、液體燃料、又はガス體燃料の燃焼に依り或は電氣ボイラーに於ては、水中に電極（軟鋼、及び炭素の棒等）を入れ、電流を通すもので水が直接に抵抗體となる。

(3) 蒸煮法及び装置 蒸煮は一般に加壓で行うものであるから、密閉罐を使用し高壓蒸氣を吹込み加熱する。蒸煮壓力は蒸煮物に依て異なる。例えばアルコール製造の場合のサツマイモ、ジャガイモの蒸煮には2.5~3 氣壓、トウモロコシには3~4 氣壓を使用し、製紙工業に於て木綿ボロの蒸煮には、苛性ソーダ液と共に2~3 氣壓に於て蒸煮し、蘘の場合には4~5 氣壓、亞硫酸木パルプの製造では酸性亞硫酸石灰液と共に加熱し最高6 氣壓に到る。蒸煮罐には直立圓筒形、水平式圓筒形、又は球形で、水平式圓筒形及び球形のものは一般に回轉式である。また攪拌機を有するもの、及びこれなきものなどがある。直立圓筒形は固定式で、一般に下方が圓錐形をなす。亞硫酸木パルプの製造、アルコール工業の原料蒸煮等を使用される。水平式圓筒形のものには、固定式と回轉式とがある。蘘、木綿ボロ、ミツマタ、コウゾ、クワ、等の皮の蒸解には一般に回轉式を使用する。回轉式球形罐は、専ら木綿ボロ、反故紙等の蒸解に用いられる。

## 5 乾溜

(1) 總説 乾溜 Dry distillation とは空氣と遮斷して固形有機物質を強熱し、以て熱分解を伴う諸反應を遂行し、同時に分解生成物の溜出を行う操作である。化學工業上に使用される乾溜原料は、石炭、褐炭、泥炭、亞炭、草炭、木材、松脂、油母頁岩、醋酸石灰等である。石油類も同様の操作で處理さ

れることがあるが、この場合は工業上に分解蒸溜、又はクラッキング Cracking distillation と稱し乾溜とはいわない。石炭の液化、即ち水素化も特殊の條件に於ける乾溜操作に依るものである（第177頁）。

石炭類の熱分解に於ては、解重合、分解、分解生成物の水素化、脱水素、縮合、アルキル化等の單位化學反應が並行して行われる。乾溜はこれ等の諸反應をその目的、即ち石炭ガスを目的とするか、コークスを目的とするか、又はター油を目的とするかに従つて調節して行う單位操作である。

(2) 乾溜法及び装置 乾溜は何れも常壓に於て乾溜装置を使用して行う。特別の場合に加壓で行われる（第177頁）。乾溜溫度は原料に依り異り、また目的に依ても異なる。石炭から石炭ガス又はコークスを製造するには高温を使用し、殊にコークス製造の場合の乾溜溫度は1,000~1,200°Cの如き高温にも達する。併し特殊のター油を成る可く多く採取する目的には、比較的低温、例えば500~700°Cに於て乾溜する。これを石炭の低温乾溜と稱し、これに依て得られるター油を低温ター油又は低乾ター油と稱し、石炭ガス又はコークス製造の如き普通の乾溜の場合と區別する。後者を高温乾溜、得られるター油を高温ター油と稱することがある。木材乾溜の場合に於ても同様で、この場合に於ては、木炭が主要目的で、乾溜に依て生ずる溜出物、即ち木ガス、木醋酸、木ター油は副産物である。而してこの場合の溫度は最高700°Cである。但し松根、松材又は松脂を原料とする場合に於ては、各種の溜出物が主産物となり、乾溜溫度は一般に最高450°Cである。かくの如く原料及び製品の種類に依て乾溜溫度の異なることは、夫々理由のあることである。

乾溜装置は、石炭ガスを目的とする石炭乾溜には、加熱爐中に水平、傾斜又は直立の位置に据附けた耐火粘土製、又は珪酸質煉瓦製の細長いレトルト、又は大なる乾溜室より成る室窯式レトルトが使用される。コークスを主目的とする乾溜装置、即ちコークス窯にも種々あり、副産物たるガスやター油を回収し