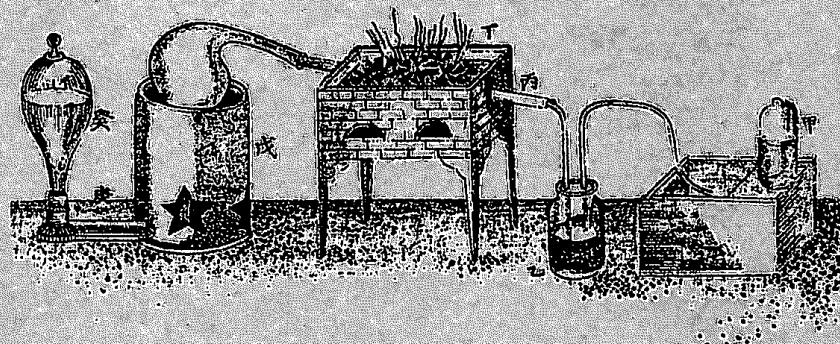


化学史研究

第19卷 第1号 1992年

(通卷第58号)

論文	液晶研究の初期とその背景および現代化学への寄与	立花太郎 (1)
	明治期日本における化学工業－人造肥料製造業－(その2)	鎌谷親善 (14)
寄書	フェントン試薬を用いる酸化反応－その発見と解明－	竹林松二 (36)
特集	技術史シリーズ 第2回 チーグラー触媒による ポリエチレンの製造法	木岡謹・広瀬敬治・柏典夫 (40)
広場	ベックマン化学史研究センターの組織と活動	芝哲夫 (50)
	“中日科学技術発展比較双边学術討論会”に参加して	小森田精子 (52)
紹介	藤野明『銅の文化史』	芝哲夫 (57)
	渡辺正雄『文化としての科学－この人間的な営み』	下坂英 (58)
	Christine Macleod, <i>Inventing the Industrial Revolution: The English Patent System, 1660–1800</i>	大野誠 (59)
	R. Norman Johns, “Analytical Applications of Vibrational Spectroscopy: A Historical Review”	藤崎千代子 (63)
	新着科学史書から	大野誠・川崎勝 (66)
会報		編集部 (69)



化 学 史 学 会

会 告

第3回化学史シンポジウム講演募集

(日本化学会第64秋季年会連合討論会)

共催 化学史学会 日本化学会 石油学会

日 時：10月3日(土), 4日(日)

会 場：新潟大学

シンポジウムテーマ：石油開発の歴史

講 演 時 間：30分程度

講演申込締切：5月末日 葉書に①講演題目、②講演者氏名(所属)、③連絡先(電話番号)を記入し、下記あてにお送りください。

講演要旨締切：6月末日 市販の400字づめ横書き原稿用紙4枚(刷上り1頁相当)または8枚(図表とも)を下記宛にお送りください。『化学史研究』第2号に印刷いたします(写真印刷ではありません)。なお、非会員に対しては、同誌を当日会場で頒布するほか、予約希望の方には化学史学会(郵便振替 東京8-175468)あて、2,000円を8月末日までにご送金いただければあらかじめ郵送いたします。

講演申込・要旨送付先：〒133 小岩郵便局私書箱46号 化学史学会

問 合 せ 先：〒275 習志野市津田沼2-17-1 千葉工業大学

山口達明 気付 化学史学会(電話) 0474-73-3075

1992年度化学史研究発表会講演募集

主催 化学史学会 協賛 日本化学会関東支部

日 時：11月14日(土), 15日(日)

会 場：東京大学教養部

シンポジウムテーマ：日本化学の伝統—舎密から化学へ—

一般講演及びシンポジウムへの講演申し込みを下記の要領で募集します。

講 演 時 間：30分

講演申込締切：6月15日(月) 講演希望者ははがきに一般講演かシンポジウムかを記し、講演題目、氏名、所属、連絡先(住所及び電話番号)を記入して下記へお送りください。

申 込 先：〒133 小岩郵便局私書箱46号 化学史学会

講演要旨の締め切りは、7月15日(水)で、要旨原稿は市販の400字づめ横書き原稿用紙4枚(図表とも)にお書きいただき、『化学史研究』1992年第3号に印刷いたします(刷上り1頁)。当日会場でも頒布(2,000円)いたします。

参加登録費：会員・非会員ともに2,500円で、当日会場で受け付けます。学生は無料です。

表紙図説明

『舎密開宗』 第四十八章 水の分解 水を分解して水素を捕集する方法の図

甲：水素を捕集するガラス鐘

戊：水の入ったレトルトを熱する炉

乙：分解しないで出てくる水を受けるビン

癸：燈油を貯えたびん

丙：中に巻いた鉄線を入れた鉄の筒

庚：燈油を通す管

丁：鉄の筒を熱する炉

鉄の筒(銚身)の中に巻いた鉄線を入れ、炉の中に横に通し、一端を水を入れたレトルトにつないで、やや高くする。他の端を曲管につなぎ、曲管の他の端を水を満たした水槽のガラス鐘の下に入れる。炉に炭火をおこし、鉄の筒を赤熱し、一方燈油を燃やしてレトルトの水を熱すると、水蒸気は鉄の筒を通過する間に分解される。すなわち、水蒸気の酸素は鉄と化合し、水素は曲管から出てガラス鐘内に集まる。註：この方法はラヴワジエの方法にもとづく。

[論 文]

液晶研究の初期とその背景および現代化学への寄与

立 花 太 郎*

1. 化学史としての液晶研究史の意義

液晶とは液体および結晶をそれぞれ特徴づけている流動性と異方性を同時に備えた物質状態をいう。ある種の有機化合物は、ある特定温度において結晶が液晶に融解し、さらに高温の特定温度において液晶は等方性の液体に融解する。またある種の有機物質の濃厚溶液が液晶となることもある。

液晶研究の発端となったのはプラハ (Prag) の植物化学者ライニッツァー (Friedrich Reinitzer, 1857–1927) が1888年に発表したコレステロールに関する一論文¹⁾であった。爾来100年を経た1988年には、この論文（独文）の英訳が液晶専門誌 *Liquid Crystals* に掲載²⁾され、また別の専門誌 *Molecular Crystals and Liquid Crystals* にはその100年を記念する総説³⁾が発表された。

一方、液晶発見の前年にあたる1887年はオストワルト (Friedrich Wilhelm Ostwald, 1853–1932) とファント・ホフ (J. H. van't Hoff, 1852–1911) との共同編集による物理化学の最初の専門誌『物理化学誌』(Zeitschrift für physikalische Chemie) が創刊された年であった。この分野は一般に1880年代に専門分野として成立したといわれており、イギリスの「王立化学会」の歴史グループは1989年の年会で、“物理化学の100年”を主題にしたシンポジウム⁴⁾を開催した。

このようにして1880年代に液晶の研究が始まり、その一方で物理化学が新分野として一般に認知さ

れたのであるが、その後両者はまた同じ1920年頃にそれぞれ転換期を迎えた。この同期性は化学史的に注目に値する。それはこの間の30年間が物理学にとって現代化へ向かっての激動の時期に相当し、また化学にとっても物理学の状況の影響を受けて、物理的分子論と化学的分子論の統合を通して現代化へ歩み出した時期でもあったからである。おそらくこのような状況が、この間の液晶研究史を方向づけ、また一方では液晶の研究自身も化学の現代化に寄与するところがあったのではないかろうか。本研究はそれらのことを検証する目的で液晶研究の初期の歴史⁵⁾を見直し、その化学史的意味を読み取ろうとしたものである。

2. 液晶の発見

ライニッツァーはコレステロールの酢酸および安息香酸エステルの結晶を加熱するとき、見かけ上“二つの融点”を示すことを発見した。低い方の融点で結晶は白濁した複屈折性の流動体に変化し、そのものは高い方の融点で透明な等方性の液体に融解した。二つの融点の間に生じた上記の流動体が後日液晶とよばれるようになる。この流動体は2枚のガラス板に挟んで薄層にすると色光を反射するのが見られた（この現象は不齊分子からなる液晶に特有な現象であることが後にわかる）。

ライニッツァーは問題の試料を当時アーヘン (Aachen) にいた結晶物理学者レーマン (Otto Lehmann, 1855–1932) に送ってさらに詳細な調査を委託した。その結果は早くも1889年に「流動性結晶について」と題して『物理化学誌』に報告された⁶⁾。

1991年11月13日受理

* お茶の水女子大学 名誉教授

レーマンの見解によれば“流動性結晶”は146°C以上で軟らかくなるヨウ化銀の結晶と同類の、結晶の一つの態種(modification)であるという。この見解が液晶研究の導火線となった。

それから20年を経てライニッツァーとレーマンはそれぞれ液晶の歴史についての論文⁷⁾を書いて液晶発見の先取権を主張した。今日からみれば前者は液晶現象の発見者、後者は液晶という物質状態の存在の提唱者と位置づけることができる。

3. 合成液晶物質の発見

ハイデルベルク(Heidelberg)の有機化学者ガッターマン(Ludwig Gattermann, 1860–1920)と協力者は1890年にアゾキシフェノールエーテルの合成を研究中、*p*-アゾキシアニソール $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{N}(\rightarrow\text{O})\text{NC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ 、あるいは*p*-アゾキシフェネトール $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{N}(\rightarrow\text{O})\text{NC}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ が二つの融点を示し、その間に“濁った融解物”が存在するのを見た⁸⁾。試料の精製を反復しても同じ結果が得られた。彼は「始めは謎のように見えたこの現象」と同様な現象が『物理化学誌』に報告⁶⁾されているのを知り、その著者のレーマンに試料を送った。

レーマンのそれについての報告は同年の『物理化学誌』⁹⁾に「結晶性液体の構造」と題して発表されている。さきに流動性結晶と名づけられたコレステロールエステルの“濁った融解物”にくらべてアゾキシ化合物のそれは粘度が低く、適當な非溶媒の中では完全に球状の液滴となった。そしてこの液滴は普通の液体の液滴と異なり、その中心に黒い核のようなものが見えた。この核は液滴を振ると消失し、静止するとまた現れた。この報告以来アゾキシ化合物が液晶研究の典型的試料となり、それによって液晶の本性解明へと研究が進んだ。

レーマンが“結晶性液体”と“流動性結晶”を一括して液晶と総称し、それを題目にしたモノグ

ラフを刊行したのは1904年のことであった¹⁰⁾。しかしこの名称が一般に定着するようになったのは1930年代になってからであった（本稿はそれ以前の時代を扱っているが、混乱を避けるために液晶の名称で一貫することにする）。

4. 液晶を構成する物理的分子

レーマンは液晶の構造を知るために、当時の結晶研究の基本方法である偏光解析を液晶に適用しようとした。そのためアゾキシ化合物の液晶の液滴を結晶における単結晶に見立ててその偏光顕微鏡観察を行った。直交ニコルのもとで、液滴は黒い十字線を示した。彼はそれを説明するために液滴の表面に二つの極を想定した。球状磁石の両極を結ぶ力線と同様な曲線を液滴の両極間に描くと、分子はそれに沿って配列するとした⁹⁾。

レーマンは1895年にオレイン酸アンモニウムの軟らかい結晶が流動性結晶の一種であることを報告¹¹⁾した。彼はその液晶性を薄板状の形をした分子自体の異方性とその配向集合によって説明した。そしてこの配向は分子固有の配向力(Richtkraft)によるものとした。このようなレーマンの物理的イメージは、今日の液晶観の基底にある配向秩序の概念の原型をなすものであろう。

配向秩序を端的に示すのがホメオトロピーという現象である。それは2枚のガラス板の間にはさまれた液晶の薄層が特定の条件下では、ガラス面に垂直な光軸をもつ单結晶のように直交ニコル間で消光する現象をいう（液晶の複屈折性のため、一般には消光しない）。レーマンはこの場合薄板状の分子がガラス面に垂直に配向すると仮定して現象を説明した¹²⁾。

レーマンは液晶の光学的異方性を結晶性と称したが、もし結晶性が結晶格子に由来すると考えると流動性の解釈が困難になる。レーマンが格子説を採らなかったのはラウエ(Max von Laue, 1879–1960)の次の文章¹³⁾が示す当時の物理学

者の結晶觀から自然のように思われる。

この種（空間格子）の研究は最初物理学に何の影響をも与えなかった。その理由はどんな物理現象も空間格子の仮説を設定することを要求しなかったからである。結晶学にともかく関心を持つ物理学者は少数であったが、その中の多くはこの仮説と反対の意見を持っていた。その意見によれば、結晶においても結晶以外の物質におけると同様に、分子の重心は不規則に分布していて、単に分子の特別な方向が平行に並ぶことによって異方性が生ずるというのであった。

液晶発見の1888年当時の結晶学における中心課題の一つに結晶の多形（polymorphism）の問題があった。多形において異なる態種はその中の分子の配列が異なるだけで、分子自身は何の変化もないというのが大方の意見であった。これに対してレーマンは態種の相違はその中の分子自身の会合度や形態の変化に対応していると主張した。つまり状態変化で“化学的分子”には変化はないが、“物理的分子”は変化するとした。その意味でレーマンは状態変化を物理的異性現象¹⁴⁾と称したこともある。たしかに凝相（固相と液相）の分子は気相の分子が会合したものという漠然とした描像が科学者を支配していた。ともかくレーマンによれば液晶も多形の一種である以上それは同じ物質の結晶や液体のなかの分子とは異なるものと予想された。

5. 均一系としての液晶

レーマンの主張を検証することは当時全く不可能であったが、1893年に発表されたラムゼー・シルズの式（Ramsay-Shields' equation）¹⁵⁾はそのための一つの方法を示唆していた。それによれば液晶とその等方性融解液の表面張力の温度依存性を測定すると、上記の式を用いて両者の分子の分子量を比較することができるはずである。

この実験はマールブルグ（Marburg）のシェンク（Rudolf Schenck, 1870–1965）¹⁶⁾によって行われた。その結果、液晶とその等方性融解液の分子量の相違はコレステロール安息香酸エステルでは若干認められたものの、アゾキシ化合物では全く認められなかった。彼の結論はレーマンの見解に反して液晶とその融解液とでは物理的分子に差違がないということであった。

シェンクはまたp-アゾキシアニソールの液晶／融解液の転移点が他物質の溶解によって降下する現象を認め、これは溶液の凝固点降下と熱力学的に同じ現象として解析して液晶／融解液の転移熱をもとめ、4.42cal/gの値を得た。またこの数値と転移のさいの体積変化のデータとを組み合わせて、圧力による転移温度の変化としてdT/dp=0.076°C/atmを得た。

この研究は当時の物理化学の方法の主力であった化学熱力学を液晶研究に適用した最初の例であった。同様な熱力学的研究はオストワルトの研究室のフレット（G. A. Hulett）によっても報告された。これらの研究はいずれも液晶は均一系であること、すなわち一つの“相”であるという前提に立っている。フィンドレイ（Alexander Findlay, 1874–

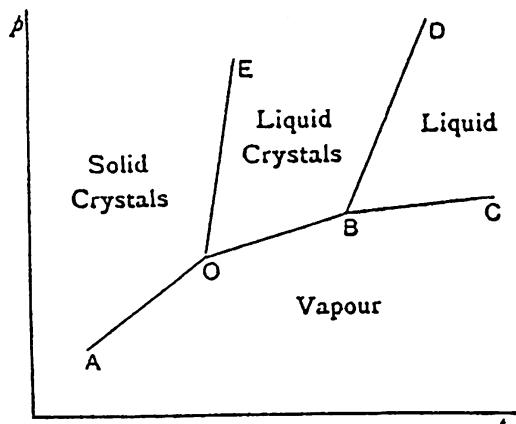


図1 p-アゾキシアニソールの状態図¹⁸⁾

O点: 118.27°C, B点: 135.85°C

OE線の傾斜: +0.032°C/atm

BD線の傾斜: +0.0485°C/atm

データは Hulett¹⁷⁾による。各線は想定図である。

1966) の相律のテキストには *p*-アゾキシアニソールの定性的な状態図が描かれており、そこには液晶の存在領域が図示されている¹⁸⁾。図1に示したその図は大正時代に刊行された代表的な物理化学書、片山正夫『化学本論』(1915)¹⁹⁾にも採用されている(引用文献は記載されていない)。

6. 液晶のコロイド説

液晶の白濁した外観は一見それが不均一系であるかのような印象を与える。実際にレーマンの論文の直後にそのような批評²⁰⁾も現れたが、彼は多結晶の集合体が白く見えるのと同じ理由で、白濁は必ずしも不均一系の証明ではないと理解していた。

しかしシェンクが液晶を均一な相として扱って数年後に、当時の有力な物理化学者のタンマン(Gustav Tammann, 1861–1938)やネルンスト(Walter Nernst, 1864–1941)らによって液晶はエマルションであるとする説が主張された。タンマン²¹⁾はエマルションの成分として試料の不純物に執着した。ネルンスト²²⁾はこのエマルションを相互溶解度の低い2種類の液体の臨界溶解状態に相当するものとみた。この臨界温度は一定であり、液晶／融解液の転移温度の恒常性に対応する。2種類の液体成分としては液晶物質の互変異性体が仮定された。ネルンストの有名な著書『理論化学』の第5版(1907)²³⁾には、この光散乱を起こすエマルション粒子の大きさが分子量10万程度と見積もられている。

液晶の均一系／不均一系説の論争は1910年頃まで続いた。エマルション説、すなわちコロイド説が強力な勢いをもっていた背景には、同時期にコロイド科学の興隆へ導いた次のような事情があったためではなかろうか。

1) 1903年、ジグモンディ(Richard Adolf Zsigmondy, 1865–1929)による限外顕微鏡の開発とそれによるコロイド分散粒子の存在の確

認²⁴⁾。

2) 1906年、コロイドの専門誌、*Kolloid Zeitschrift*(Leipzig)の創刊

3) 1907年、Wo. オストワルト(Wolfgang Ostwald, 1883–1943)²⁵⁾およびワイマルン(P. P. von Weimarn, 1879–1935)による分散系概念の導入とそれによるコロイド科学の体系化。

液晶の本質に関する均一／不均一説論争と類似した事情はコロイド溶液にもあった。このときはジグモンディの業績によって不均一説が勝利を収めた。

あらゆる物質系を分子または粒子の分散系としてみる立場のワイマルンは、液晶を結晶性の粒子が指向性の力で弱く相互作用している系であるとし、「液晶状態は物質の一般的な特性である」とみた²⁶⁾。実際にその後非球形粒子のコロイド分散系のなかで、粒子が自然に配向して液晶と同じ光学的性質を示すものがベルリンのツォバー(Hans Zocher)²⁸⁾によって発見された。

7. 有機化学構造論からの寄与

液晶の本性について議論が交わされていた1903年にハレ(Halle)の有機化学者フォルレンダー(Daniel Vorländer, 1867–1941)の研究室で *p*-アゾキシ安息香酸エチル, $C_2H_5OOC \cdot C_6H_4 \cdot N=N(\rightarrow O) \cdot C_6H_4 \cdot COOC_2H_5$ が液晶になることが発見された²⁹⁾(この液晶はスマート型であって、アゾキシフェノールエーテルのネマチック型の液晶とは異なる型のものであることが後に明らかにされた)。これが機縁となって彼は有機化合物の構造と液晶生成との関係に目を向けることになった。その関係は当時既に35種類の液晶物質が知られていたけれど全く未知であった。彼は1907年には早くもそれを次のように察知した³⁰⁾。

分子構造は他の要因と並んで液晶状態に対して重要な因子であり、従来の結果はできるだけ直線状の分子構造から液晶状態が生成す

ることを示唆している。

その実例としてアゾキシ化合物の2置換体の液晶生成はパラの場合のみに限られ、メタやオルソの場合には全く見られないという事実が指摘された。彼のいう分子構造とは、いうまでもなく化学構造式のことである。

液晶分子の形についてのレーマンの見解³¹⁾をフォルレンダーは次のように要約した。

液晶分子が針金状か薄板状ならば、これらの分子をふりまぜるとそのすべてが平行に並んで、系全体が異方性になるが、分子が球状ならば系全体は等方性のままである。このように分子の形の非球状が液晶の光学的異方性の原因である。

ここでいう分子は、いうまでもなく液晶の物性を説明するために導入された物理的分子である。フォルレンダーは自分が指摘した構造式と液晶生成との関係とレーマンの記述とを結びつけて「自分の結果は（レーマンの）理論の実験的証明のように思われる」と記している。フォルレンダーは化学構造式の形が物理的分子のそれと対応しているとみたのである。そのことを彼は有機化学者の言葉で次のように記している³²⁾。

液晶状態は分子形態の結果であるとみると、それは立体化学の領域に属している。

フォルレンダーはこのような液晶観に基づいて精力的に合成研究を行い、彼の死後の1943年までにその研究室から発表された液晶物質は1000種類に及んだ³³⁾。その間に同一物質が複数の型の液晶を生成する現象、すなわち液晶の多形現象を発見³⁴⁾し、またライニッツァーの報告したコレステロールエステルの液晶の特異な光彩現象や強い旋光性は、実はキラルな液晶物質にのみ見られる特別な型の液晶に固有な現象であることを明らかにした。

フォルレンダーの液晶研究は合成と光学的性質の両面にわたって行われた。興味あることに彼の研究室で学位論文の仕事（液晶ではないが）をし

たシュタウディンガー（Hermann Staudinger, 1881–1965）が巨大分子概念を確立するまでにとった研究の手法も合成と物性測定（おもに溶液の粘度測定）であった。しかも彼もまた巨大分子のミセルコロイド説を克服しなければならなかった³⁵⁾。1920年頃、小分子の多数会合したミセル粒子の存在が確認されたことが事態紛糾の原因となったのである。

シュタウディンガーは1901年当時を回想した文章の中で「この時代には私は学位論文指導教官から理論有機化学の領域について少なからず鼓吹されていた」³⁶⁾と記している。このようにして液晶と巨大分子の研究史は、ある点において相似性を示しているのである。

8. 液晶の分域構造論

1907年、当時のダンチッヒ (Danzig, 現 Gdansk) 工科大学の若い物理学者ボーゼ (Emil Bose, 1874–1911) は液晶の均一／不均一説を検討中に、フォルレンダーによる「液晶が長く伸びた分子構造の物質に限って観察されるという重要な発見」に注目した³⁷⁾。そして1908年に、このような構造式の分子を細長い回転楕円体に置き換え、その運動論を考察した³⁸⁾³⁹⁾。このような分子の空間における充填を考えると、短軸を軸とする回転自由度は失われて近接分子は同一方向に平行に配列することになる。しかしその傾向は分子の熱運動によって乱されることだろう。

結局ボーゼが考えたのは、分子の配向秩序が近距離内のみで維持されるとし、液晶全体は配向分子集団の小さな分域に分かれているとする分域構造であった。それぞれの分域内の分子は熱運動でゆらぎながら一つの分域としては平均的配向が定まるが、個々の分域のそれは乱雑であるとする。ボーゼはこの分域をドイツ語で Schwarm (英語: swarm) と名づけた。分域と分域の間の境界は光の屈折率が不連続的に変わる部分にあたり、そ

この光の散乱が液晶の濁った外観の原因となる。また結晶／液晶および液晶／等方性液体の転移温度は分域の生成と消滅に対応させることができる。転移のさいの密度や粘度の異常な変化も分域説を用いて説明された。

ボーゼはこのような分域論に対して「この異方性液体の構造は最近のワイスによって提唱された強磁性体の構造の解釈に近い」と述べており、ワイス (Pierre-Ernst Weiss, 1865–1940) の分子磁石説⁴⁰⁾がヒントになっていることを示唆している。分域はそれ自身が液晶を構成する大きな“分子”に相当している。それによって分域論は液晶を均一な相であると同時に光散乱を示す系として扱ったのである。エマルション説をとっていたネルンストはボーゼの理論を高く評価し、これを図2のように図解で紹介した⁴¹⁾。

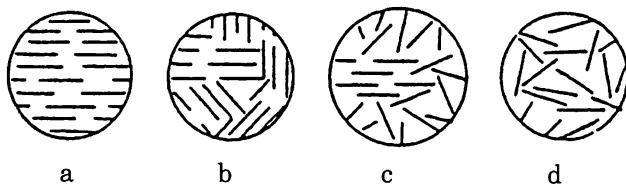


図2 NernstによるBoseの液晶論の図解⁴¹⁾

- a : 液晶分子の配向(低温)
- b : 分域の生成(温度上昇)
- c : 分域の消滅(高温)
- d : 無秩序状態(融点)

各分域にはそれぞれ平均として一定の向きが与えられるが、分域相互の関係は無秩序である。しかし比較的弱い外力の作用で、各分域がその向きを同方向に揃えて、液晶全体が一つの配向分子集団となるであろう。ボーゼはこのような構想にもとづいて行った実験によってその液晶理論を補強した。

外力が流動の場合は転移温度の前後に見られる粘性の異常性が、そして外力が器壁の表面力の場合はホメオトロピーの現象がよく説明できた。ボーゼが次にとりあげた外力場は磁場であった。分域自身の磁気異方性とその可動性は、液晶に対する

磁場の効果を光学的効果として観測できる可能性を与えていた。電磁光学効果の実験は、前世紀から引き継いでこの時代の物性物理学の一つの課題でもあった。

9. 磁気光学効果

液晶の磁気光学効果の実験はボーゼに先だって既に1900年にレーマンによって報告されていた。彼は最初アゾキシアニソールの液晶の液滴を電場において、その光学的性質の変化を観察しようとした。その意図は電磁光学の理論の検証（複屈折性の液晶は誘電率に関しても異方性であることの証明）にあった。この実験計画は彼がカールスルーエ (Karlsruhe) 工科大学で電磁波の存在の実験で有名なヘルツ (Heinrich Rudolph Hertz, 1857–1894) の後任の教授であったことを考えると興味深い。

しかしその実験は液滴の運動が起きたために不成功に終わった。そこで電場を磁場にかえたところ、白濁していた液滴が磁力線の方向から見ると透明になっていることが発見された⁴²⁾。彼はこの結果を液晶分子が磁力線の方向に配向したためと解釈した。

ボーゼ³⁹⁾⁴³⁾は試料を薄いガラスセルに入れてレーマンと同じ実験をして、液晶が磁力線の方向に透明になることを確認し、この現象は液晶の分域（分子1個の場合より磁気モーメントが大きい）が磁力線の方向に配向することから生じたものと解釈して、それを分域の存在の傍証と考えた。同様な実験はパリのモーギャン (Charles Mauguin, 1878–1958) によっても実行された⁴⁴⁾。このような実験を受けてウプサラ (Uppsala) のスヴェトベリー (Theodor Svedberg, 1884–1971) は磁場の中の液晶が異方性の媒質となっていることを種々の実験、たとえば電気伝導度の異方性⁴⁵⁾などと示した。

磁気光学効果の実験はコロイド系についても液

晶と同時期に行われた。レーマンの実験の直後の1902年にイタリーのマジョラナ (Q. Majorana) が水酸化鉄ゾルの磁気複屈折を報告⁴⁶⁾している。同様な実験をフランスのコットン (A. Cotton) とムートン (H. Mouton) が発表しているが、彼等はそれを契機に純液体の磁気複屈折を研究し、1907年に今日コットン・ムートン効果といわれているその効果をニトロベンゼンで発見した⁴⁷⁾。コロイド化学者のフロイントリッヒ (Herbert Freundlich, 1880–1941) と協力者は1917年に五酸化バナジウムゾルの磁気複屈折を報告⁴⁸⁾し、液晶との類似性を指摘している。

今世紀初頭から10年代までに行われたこのような実験と同時期に、電磁場における磁性体および誘電体の挙動に関する理論的研究が発展していた。その著名な例を以下に示す。

1905. ランジュヴァン (Paul Langevin, 1872–1946) : 常磁性の理論 (運動論的扱い)⁴⁹⁾.

1907. ワイス : 強磁性体の理論⁵⁰⁾.

1912. デバイ (Peter Debye, 1884–1966) : 誘電体の理論 (有極性分子の運動論的扱い)⁵⁰⁾.

これらの理論と液晶との係わりは、さきにボーゼの分域論とワイスの強磁性体論との関係でみたとおりであるが、ボルン (Max Born, 1882–1970) はランジュヴァンの計算法を用いて双極子間力による液晶の理論をつくった⁵¹⁾。またフランスの液晶研究者グランジャン (M.F. Grandjean) は1917年に液晶の磁気光学効果の説明にランジュヴァン・ワイスの理論を適用した⁵²⁾。このような状況はペラン (Jean Perrin, 1870–1942) の名著『原子』⁵³⁾にも「P. ワイスの強磁性の理論と液晶の理論とは相互に共通点をもつことは疑いない」という言葉で表されている。

液晶にしても、コロイドにしても、それらの示す磁気光学効果はすべて異方性分子あるいは粒子の磁場の中での配向に起因する。この種の研究の原点と目されるのは、グラスゴー (Glasgow) の

カー (John Kerr, 1824–1907) によって1875年に発見された電気複屈折 (電気的カー効果)⁵⁴⁾の現象であろう。さきに引用したマジョラナの論文にもその実験がカー効果に擬して行われたと記されている。カーは電気複屈折の起こるのはファラデー (Michael Faraday, 1791–1867) の静電誘導の理論^{54 a)}に従って電場における誘電体の分子が分極し、それらが磁場の中の鉄の削りくずのように電力線に沿って配列するためであると仮定した。これを定量的な理論に仕上げたのはボルン⁵¹⁾であった。

磁場の中でなくてもゾルの粒子が棒状あるいは板状の場合 (このことは流動複屈折から結論される) には、ある濃度以上で自然に希薄相と濃厚相に分離し、後者は光学異方性を示し液晶のモデルになる²⁸⁾。この事実は液晶分子が棒状あるいは板状であることを強く示唆している。棒状の化学構造式の分子が液晶になることは今世紀の初頭に既に知られていたが、板状の化学構造式の分子を合成して、それが液晶になることは1977年に始めて知られた⁵⁵⁾。

液晶に対する電気光学効果の実験は磁気光学効果の実験より遅れて行われるようになった。それらの初期の報告が1960年代になってアメリカのRCA社の研究者らによって発掘され、それが液晶ディスプレーの開発の契機になったことは液晶関係者の間でよく知られているところである。

10. 草創期の終結 (1922)

ドイツ語圏で始まった液晶の研究は、1910年頃からフランスにおいても行われるようになった。その契機となったのは1909年にレーマンがパリに招かれて行った講演⁵⁶⁾であった。フランスの研究者の参加によって大きく前進したのは光学的研究の分野であった。そしてその中心となったのはストラスブル (Strasbourg) のフリーデル (Georges Friedel, 1865–1933) であった。

彼はガラス板の間に挟まれた液晶の薄層が偏光顕微鏡の下で示す特異な幾何学模様を詳細に観察した。この模様は液晶に固有なもので、それによって彼は液晶をスメクチック、ネマチックおよびコレステリックの3種類に分類した。この名称はそれ以後今日まで液晶用語として一般に使用されている。

ネマチック液晶は、それまで“結晶性液体”(レーマン)、あるいは“異方性液体”(ボーゼ)といわれていたものに相当する粘性の低い液体であり、その状態は既にボーゼが提案していたように、分子の位置の秩序ではなく、配向秩序だけが存在する系とされた。コレステリック液晶はライニッツァーの発見したコレステロールエステルの液晶を代表としており、独特の光学的性質を除けば、ネマチック液晶に類似した挙動を示すので、その一変種と考えられた。

フリーデルの最も顕著な業績はスメクチック液晶の模様を解析して、その結果を液晶内の配向分子の層状構造における一種の転位（この場合は回位とよばれている）によって説明したことである。彼がそのような層状構造の存在に確信をもったのは、スメクチック液晶の代表である石けん液の薄膜の層状構造がペラン⁵⁷⁾によって明らかにされてからであった。ペランはまたその結論を導くにあたって、アメリカのラングミュア (Irving Langmuir, 1881–1957) による長鎖化合物の水面上の配向単分子膜の研究 (1917)⁵⁸⁾を拠り所とした。スメクチック状態の液晶における層状構造の直接の証明はX線回折の実験 (1923)⁵⁹⁾によって行われた。このような事実は配向分子集合体の概念が1920年頃に確立されたことを物語っている。

フリーデルは配向秩序系としての液晶が結晶とも液体とも異なる状態で、両者の間に位置する態種であるとして、これに“中間状態”的名称を与えた。彼が「物質の中間状態」の表題で1922年に発表した論文⁶⁰⁾は、配向秩序系の物性を総括的

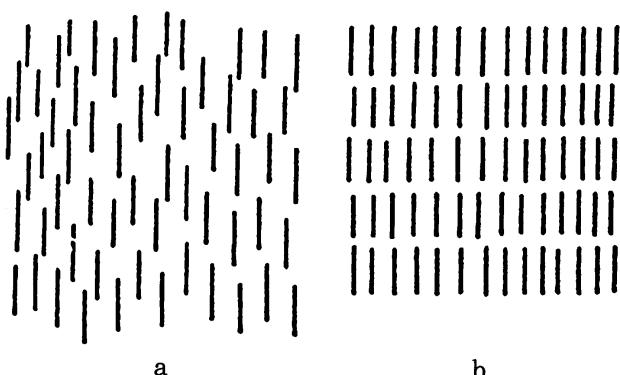


図3 Zocherによる2種類の液晶状態の図解⁶³⁾

a : ネマチック状態
b : スメクチック状態

に論じたもので、これによって液晶研究は始めて明確な方向を見いだすことができたのである。

フリーデル以後の液晶研究は理論的な面で重要な進歩を示した。その誘因となったのはツォハーの1927年の論文⁶¹⁾であった。この論文にはフリーデルが描かなかったスメクチック液晶とネマチック液晶の配向秩序が図3のように図示されている。彼はこの論文の中で、ボーゼによるネマチック液晶の分域構造を批判し、「他の集合状態と同様に中間相の均一な領域を空間的に制限する必然性はない」と述べて、図3のネマチック状態の配向構造は空間的に連続的に存在しているとした。その場合、配向の方向は外力の作用がなければ空間全体に同一になるものであるが、容器の中の液晶は流動や表面力の作用を受けて配向ベクトルの方向が連続的に変化し、その歪みが弾性的な回復力を生じさせて平衡を保つと考えるのである。このような考察がその後の理論的研究の先駆けとなっただ。

11. 結び：液晶と化学史

液晶研究の初期の歴史は、既述のようにその時代の物理学および化学の状況をよく映しだしている。そしてそれは試行錯誤の連続の末に、ようやく“中間状態”という物質の新しい集合状態(相)の認識にたどりつくまでの過程であった。そこに

は次のような古典化学から現代化学への移行過程の徵候を看取することができるであろう。

(1) 物理学者と有機化学者の連携

液晶現象の発見者は植物化学者ライニッツァーであり、その現象が物質の新しい態種の存在によるとしたのは結晶物理学者のレーマンであった。両者の間の連絡を取りもつたのは、かねてから前者の調製した有機物の結晶の結晶学的評価を分担していたウィーンの鉱物学者ゼハロヴィッヒ(V. Zepharowich)であった。レーマンは研究結果を物理学者と化学者の共通の舞台として創刊間もない『物理化学誌』に発表した。その後の研究も物理学者(物理化学者、結晶学者も)と有機化学者の双方の知見が重なって進んだ。そして結晶学者フリーデルによって液晶の本性が初めて解明されたのである。

もともと19世紀を通じて物理学と有機化学とは相互に縁遠い存在であった。たとえばケクレ(August Kekulé, 1829–1896)とクラウジウス(Rudolf Clausius, 1822–1888)は同じボン大学の同僚であった時代があり、友人でもあったが研究や思想において相互が影響を受けたことはなかったといわれている⁶²⁾。『物理化学誌』の創刊当時でさえこの傾向に変わりがなかった。しかし液晶研究は新しい空気をつくりつつあった。そして物

理学者と有機化学者の連携は20世紀化学の典型ともいえる高分子化学と量子化学の形成において見事な成果を収めることになる。液晶研究はその意味において20世紀化学の先導役を務めたともいえるであろう。

(2) 液晶研究史と物理化学史

ケルカーの液晶史⁵⁾では19世紀末から1945年に至る間が4段階に区分されている。その場合1922年(フリーデルの論文の発表の年)が前半と後半の境目になっている。それを表に書き直して示したのが表1の上欄である。

一方、液晶研究と同時期に専門分野として確立された物理化学の発展段階について、玉蟲文一⁶³⁾は「その発展段階は便宜上1920年を境として前後の2期に分けることができる」とした。その説明と先の私の物理化学史の考察⁶⁴⁾とを交えてまとめたのが表1の下欄である。

表1が示すように二つの歴史の位相は見事に対応している。物理化学が現象論から実体論へ展開してゆく流れの中で、液晶研究は発見当初の混沌状態から分子の配向系という秩序化の段階に達したのである。液晶の歴史もまた時代の学問的環境の推移をよく反映しているといえるであろう。

(3) 化学の現代化の過程と液晶の研究

古典化学における立体構造式は、それが分子

表1 液晶の研究史(Kelker の区分)と物理化学の発展段階(1880–1945年)

液晶研究史	I期(1880–1908)	II期(1908–1922)	III期(1922–1933)	IV期(1933–1945)
	液晶の発見、実験事実の集積、均一相／コロイド説の論争。	最初の理論(Bose)、液晶本態(配向分子系)の解明と液晶の分類(Friedel)。	定量的理論の発展と外力場の影響の解析。ファラデー討論会の主題(1933)。	新実験事実、基礎理論の展開、ブンゼン討論会の主題(1938)。
物理化学史	古典的段階		現代的段階	
	Z. phys. Chem. 創刊(1887)。化学熱力学・電気化学・反応動力学の成立。	分子構造論(X線結晶学、極性分子論、電子論による)の初期。	Z. phys. Chem. B* 創刊(1928)。化学結合論の基礎。高分子化学の成立。	J. Chem. Phys. 創刊(1933)。量子化学の成立。統計熱力学の応用。

* この雑誌は1928年にAとBに分冊された。Aは伝統的なマクロの物理化学、Bは現在の化学物理に相当する。

構造式のように見えても本質的にはブトレオフ (Alexander Mihailovich Butlerov, 1828–1886) のいう“化学構造”(1861)の表示にほかならない⁶⁵⁾。しかしファント・ホフおよびルベル (J. A. Le Bel, 1847–1930) の炭素原子四面体説 (1874) から、続くバイヤー (Adolf von Baeyer, 1835–1917) の張力説 (1885) やヴィクトル・マイヤー (Victor Meyer, 1848–1897) の立体障害説 (1894) に至る過程は、化学構造式を分子構造の実像に読み替えることによって構造式の機能が一層拡大することを示している。

このような状況のなかで化学構造式の形を分子のそれと重ねて見るという心象が科学者の間に育ってきたのではなかろうか。それゆえ1907年頃に液晶研究者が直線状の化学構造式をもった分子の形を棒状と考えたのはまことに自然な発想であったといえる。同様の例は1917年のラングミュアによる長鎖化合物の水面上の薄膜の研究において認められる。また1920年代に盛んに行われた有機化合物の双極子モーメントの研究は化学構造式の表わす対称性が測定結果とよく調和することを示した⁶⁶⁾。

このような過程を経て、1920年代後期から30年代に入って回折学および分光学的方法による分子構造の決定が集中的に行われ、その結果化学構造式は分子構造の定性的な表式としてそのまま継承されることになった。その頃が化学的原子論と物理的原子論が統合されて、化学の現代化が実現した時期とみることができるであろう⁶⁷⁾。その歴史の初期の一齣のなかに液晶研究史が組み込まれていたのである。

本稿は日本化学会主催の第14回液晶討論会における特別講演「液晶発見100年にちなみて」(1988年9月27日、仙台)を補足してまとめたものである。

文 献 と 注

(欧文誌の略記法は*Chemical Abstracts* の方式による)

- 1) F. Reinitzer, 'Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins', *Monatsh. Chem.*, 9 (1888), 421-441.
- 2) F. Reinitzer, 'Contribution to the Knowledge of Cholesterol', *Liquid Crystals*, 5 (1989), 7-18.
- 3) (a) H. Kelker, 'Survey of the Early History of Liquid Crystals', *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 165 (1988), 1-43; (b) D. Demus, '100 Years Liquid Crystal Chemistry', *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 165 (1988), 45-84.
- 4) *Chem. Britain*, 25 (1989), 730.
- 5) H. Kelker, 'History of Liquid Crystals', *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 21 (1973), 1-48.
- 6) O. Lehmann*, 'Über fließende Krystalle', *Z. phys. Chem.*, 4 (1889), 462-477.
* レーマンの名は寺田寅彦の日記(明治31年—1898, 3月9日)の中に「此日独逸なる Prof. O. Lehmann 氏より昨年12月初旬出せし書状の返書来る。我願を入れて書籍を送るべき由認めあり」と記されている。4月18日の日記には「Prof. Lehmann より約束の物理書送り越したり」とある(寺田寅彦全集, 岩波)。この物理書は *Molekularphysik* (1888–89) かもしれない。この書には Lehmann による結晶の顕微鏡観察と物性が記されている。
- 7) (a) O. Lehmann, 'Zur Geschichte der flüssigen Kristalle', *Ann. Phys. (Leipzig)*, (4), 25 (1908), 852-860; (b) F. Reinitzer, 'Zur Geschichte der flüssigen Kristalle', *Ann. Phys. (Leipzig)*, (4), 27 (1908), 213-234.
- 8) L. Gattermann, A. Ritschke, 'Ueber Azoxyphenoläther', *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 23 (1890), 1738-1750.
- 9) O. Lehmann, 'Die Struktur der krystallinischen Flüssigkeiten', *Z. phys. Chem.*, 5 (1890), 427-435. なお文献(31)の付図参照。
- 10) O. Lehmann, *Flüssige Kristalle* (Leipzig, 1904).
- 11) O. Lehmann, 'Ueber das Zusammenfließen und Ausheilen fließend-weicher Krystalle', *Z. phys. Chem.*, 18 (1895), 91-96.
- 12) O. Lehmann, 'Plastische, fließende und flüssige Kristalle: erzwungene und spontane Homöotropie derselben', *Ann. Phys. (Leipzig)*, (4), 12 (1903), 311-341.
- 13) ラウエ(久保昌二訳)『物理学史』(白水社, 1953), 189頁。
- 14) 文献(3)(a). 16–17頁。

- 15) 界面化学のテキスト参照。
- 16) R. Schenck, 'Untersuchungen über die kristallinischen Flüssigkeiten', *Z. phys. Chem.*, **25**(1890), 337-352.
- 17) G.A. Hulett, 'Der stetige Uebergang fest-flüssig', *Z. phys. Chem.*, **28**(1899), 629-672.
- 18) A. Findlay, *The Phase Rule and its Applications* (London, 1903).
図1は本書の4版(1918), p. 57から引用。
- 19) 片山正夫『化学本論』(内田老鶴圃, 1915), 413頁。
- 20) G. Quincke, 'Ueber freiwillige Bildung von hohlen Blasen, Schaum und Myelinformen durch ölsäure Alkalien und verwandte Erscheinungen, besonders Protoplasma', *Ann. Phys. (Leipzig)*, NF, **53**(1894), 593-632: pp. 613-616.
- 21) G. Tammann, 'Ueber die sogenannten flüssigen Krystalle', *Ann. Phys. (Leipzig)*, (4), **4**(1901), 524-534.
- 22) W. Nernst, 'Zur Theorie der anisotropen Flüssigkeiten', *Z. Elektrochem.*, **16** (1910), 702-707.
- 23) W. Nernst, *Theoretische Chemie*, 5 Aufl. (Stuttgart, 1907), 633-644.
- 24) H. Siedentopf, R. Zsigmondy, 'Ueber Sichtbarmachung und Größenbestimmung ultramikroskopischer Teilchen, mit besonderer Anwendung auf Goldrubiingläser', *Ann. Phys. (Leipzig)*, (4), **10**(1903), 1-39.
- 25) Wo. Ostwald, 'Zur Systematik der Kolloide', *Kolloid-Z.*, **1**(1907), 291-300; 331-341.
- 26) von Weimarn, 'Zur Lehre von den Kolloiden, amorphen und kristallinischen Zuständen', *Kolloid-Z.*, **2**(1907), 76-83.
- 27) von Weimarn, 'Der kristallinische-flüssige Zustand als allgemeine Eigenschaft der Materie', *Kolloid-Z.*, **3**(1908), 166-168.
- 28) H. Zocher, 'Über freiwillige Strukturbildung in Solen', *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **147**(1925), 91-110.
- 29) F. Meyer, K. Dahlem, 'Azo- und Azoxybenzoesäure-ester', *Liebig's Ann.*, **326** (1903), 331-346.
- 30) D. Vorländer, 'Einfluß der molekularen Gestalt auf den kristallinisch-flüssigen Zustand', *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **40** (1907), 1970-1972.
- 31) O. Lehmann, 'Ueber tropfbarflüssige Krystalle', *Ann. Phys. (Leipzig)*, NF, **40**(1890), 401-423.
- 32) D. Vorländer, 'Über durchsichtig klare kristallinische Flüssigkeiten', *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **41**(1908), 2033-2052; p. 2035.
- 33) C. Weygand, 'Daniel Vorländer', *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **A76**(1943), 41-46.
- 34) D. Vorländer, 'Über Polymorphie der Flüssigkeiten', *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **40** (1907), 4527-4537.
- 35) スタウディンガー(小林義郎訳)『研究回顧－高分子化学への道』(岩波書店, 1966), 79-95頁。
上掲書の序文。
- 36) E. Bose, 'Für und wider die Emulsionsnatur der kristallinischen Flüssigkeiten', *Phys. Z.*, **8**(1907), 513-518.
- 37) E. Bose, 'Zur Theorie der anisotropen Flüssigkeiten', *Phys. Z.*, **9**(1908), 708-713.
- 38) E. Bose, 'Zur Theorie der anisotropen Flüssigkeiten II', *Phys. Z.*, **10** (1909), 230-244.
- 39) P. Weiss, 'L'Hypothèse du Champ moléculaire et la Propriété ferromagnétique', *J. Phys. (Paris)*, (4), **6**(1907), 661-690.邦訳:『物理学古典論文叢書12. 磁性』(東海大出版会, 1970), 145-173頁。
- 40) W. Nernst, 'Zur Theorie der anisotropen Flüssigkeiten', *Z. Elektrochem.*, **16** (1910), 702-705.
- 41) O. Lehmann, 'Struktur, System und magnetisches Verhalten flüssiger Kristalle und deren Mischbarkeit mit festen', *Ann. Phys. (Leipzig)*, (4), **2**(1900), 649-705: p. 675.
この論文の末尾で著者は液晶に対する磁気効果に関して次のようなスペキュレーションを述べている;「液晶の磁気的挙動は生細胞への強い磁気作用によって、異方性分子をその位置から動かし、それから起こる機能障害によって有機体の分子構造を一層詳しく察知する見込みがないわけではなかろう」(p. 705).
- 42) E. Bose, 'Experimental-Beitrag zur Schwarm-Theorie der anisotropen Flüssigkeiten', *Phys. Z.*, **12**(1911), 60-62.
- 43) C. Mauguin, 'Orientation des Cristaux liquides par le Champ Magnétique', *Compt. Rend. (Paris)*, **152**(1911), 1680-1684.
- 44) The Svedberg, 'Über die Elektrizitätsleitung in anisotropen Flüssigkeiten', *Ann. Phys. (Leipzig)*, (4), **44**(1914), 1121-1150.
- 45) Q. Majorana, 'Magneto-Optics', *Science Abstracts*, **1903**, No. 1844 (*Accad. Lincei, Atti*, **11**(1902), 374-376).
- 46) A. Cotton, H. Mouton, 'Nouvelle Propriété Optique / Biréfringence Magnétique de Certains Liquides Organiques Non Colloïdaux', *Compt. Rend. (Paris)*, **145** (1907), 229-230.
- 47) H. Diesselhorst, H. Feundlich 'Über die

- Doppelbrechung des Vanadinpentoxysols', *Phys. Z.*, **16**(1915), 419-425.
- 49) P. Langevin, 'Magnétisme et Théorie des Électrons', *Ann. Chim. Phys.*, (8), **5**(1905), 70-127. 邦訳:『物理学古典論文叢書12. 磁性』(東海大出版会, 1970), 97-142頁.
- 50) P. Debye, 'Einige Resultate einer kinetischen Theorie der Isolatoren', *Phys. Z.*, **13**(1912), 97-100. 邦訳:『化学の原典. 3. 構造化学. I』(日本化学会編, 1974), 37-44頁.
- 51) M. Born, 'Elektronen Theorie des natürlichen optischen Drehungsvermögens isotroper und anisotroper Flüssigkeiten', *Ann. Phys. (Leipzig)*, (4), **55**(1918), 177-240.
- 52) M.F. Grandjean, 'Sur l'Application de la Théorie du Magnétisme aux Liquides Anisotropes', *Compt. Rend. (Paris)*, **164**(1917), 280-283.
- 53) J. Perrin, *Les Atomes* (Paris, 1921), p. 203. 玉虫文一訳『原子』(岩波文庫, 1978), 245頁.
- 54) (a) J. Kerr, 'A New Relation Between Electricity and Light; Dielectric Media Birefringent', *Phil. Mag.*, (4), **50**(1875), 337-348, p. 347.
 (b) J. Kerr, 'A New Relation Between Electricity and Light; Dielectric Media Birefringent, (Second paper)', *Phil. Mag.*, (4), **50**(1875), 446-458.
- 55) S. Chandrasekhar, B.K. Sadashiva, K.A. Suresh, 'Liquid Crystals of Disk-like Molecules', *Pramana*, **9**(1977), 471-480.
- 56) O. Lehmann, 'Les Cristaux Liquides', *J. Phys. (Paris)*, **7**(1909), 713.
- 57) J. Perrin, 'La Stratification des Lames Liquides', *Ann. Phys. (Paris)*, (9), **10**(1918), 160-184.
- 58) I. Langmuir, 'The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. II. Liquids', *J. Am. Chem. Soc.*, **39**(1917), 1848-1906. 邦訳:『化学の原典. 7. 界面化学』(日本化学会編, 1975), 87-158頁.
- 59) M. de Broglie, E. Friedel, 'La Diffraction des Rayons X par Corps Smectiques', *Compt. Rend. (Paris)*, **176**(1923), 738-740.
- 60) G. Friedel, 'Les États Mésomorphes de la Matière', *Ann. Phys. (Paris)*, **18**(1922), 273-474. Friedel の成果を Kelker は Lehmann の空想的性格とフランスの研究者のエスプリとの出会いによると述べている(文献5, p. 18).
- 61) H. Zocher, 'Über die Einwirkung magnetischer, elektrischer, und mechanischer Kräfte auf Mesophasen', *Phys. Z.* **28**(1927), 790-796.
- 62) H.M. Leicester, *The Historical Background of Chemistry* (Dover Ed. 1971), p. 211.
- 63) 玉虫文一, 『物理化学序論』(培風館, 1955), 初版序文.
- 64) 立花太郎, 「物理化学のこの百年(1887-1987)」, 『本誌』, **1987**(No. 2), 61-71頁.
- 65) 柏木肇, 『化学の原典. 10. 有機化学構造論』(日本化学会編, 1976), 157-264頁.
- 66) 久保昌二, 『化学の原典. 3. 構造化学 I』(日本化学会編, 1976), 49-59頁.
- 67) 古典化学の完成であり同時に現代化学への道程となったのは, (1) 元素の周期律と (2) 立体化学である [田中実, 『近代化学史』(中教出版, 1954), 195-197頁]. 化学の現代化の時期として(1)に着目すれば1913年(ボアの原子構造論)となる(仁田 勇, 『本誌』, **1986**(No. 4), 123-126頁). (2)に着目すれば本稿の結論となる.

[補注] 本稿執筆後, 1991年度のノーベル物理学賞が液晶研究の業績でも著名なフランスの物理学者, ド・ジャンヌ(Pierre-Gilles de Gennes, 1932-)に贈られることが発表された. その研究の中でペランも述べている(文献53)のような液晶の相転移と磁性体のそれとのアナロジーが活用されている. そこにはフリーデル以来のフランスの液晶研究の歴史的伝統が反映しているように思われる.

The Early Study of Liquid Crystals, its Background and Contribution to the Development of Modern Chemistry

Taro TACHIBANA

(Prof. Emer., Ochanomizu University)

The early study of liquid crystals (1880s – 1920s) was considered from a viewpoint of history of chemistry, especially physical chemistry. In consequence, the following three features were pointed out.

(1) The parallelism of the early history of liquid crystals with that of physical chemistry.

The beginning of liquid crystal study (1880s) was contemporaneous with that of physical chemistry. The early history of liquid crystals until 1945 was divided into four periods by Kelker (1973). This division was found to be as well applied to the early history of physical chemistry.

(2) The cooperation of physicists and organic chemists.

The physicist and the organic chemist were rather independent of one another by the beginning of the 20th century. However, the

liquid crystal study was, from the first, made by cooperation of the investigators in both fields.

(3) A step toward the unification of chemical atomism and physical atomism.

Until the beginnings of the 20th century the existence of molecules was not yet confirmed, while the behaviors of liquid crystals had been explained in terms of the asymmetric form and orientation of physical molecules. In 1907 it was found by Vorländer that liquid crystals are produced from compounds with a linear and rigid structural formula. This was taken as one of the early steps toward the unification of physical molecule and chemical molecule.

From these results it was concluded that the early history of liquid crystals should be incorporated into a page of the history of chemistry.

[論 文]

明治期日本における化学工業

—人造肥料製造業— (その2)

鎌 谷 親 善*

IV. 大阪アルカリと大阪硫曹

IV. 1. 大阪アルカリ－人造肥料・ソーダ製造企業から硫酸製造専門企業へ－

日清戦争を境にして、先発の礦物製過磷酸肥料製造企業の大坂アルカリと東京人造肥料が、さらには当時の代表的な総合的化学工業会社の大坂アルカリと大阪硫曹が過磷酸石灰製造をめぐって、対立的な行動を採ったことはすでに触れた。

大阪アルカリの前身である硫酸製造(川口硫酸製造とも呼ばれたが、誤解を防ぐために川口硫酸製造の名称を用いることもある)が、通説とは異なり、東京人造肥料に先駆けて日本における最初の礦物製過磷酸石灰製造業者として明治20年6月から製造を開始していたことは記録しておかなければならぬ。また、硫曹製造を合併していち早くソーダ製造事業に進出しながらも、施設を宮内省に返還することで撤退した。しかし、明治26年1月に再度イギリスの技術を導入してソーダ製造事業に進出することとし、ついで大阪アルカリに改組・改称し、資本金を13.5万円から70万円に増額した。この年にソーダ製造設備の建設に着手し、工事が一段落するのは明治28年中頃で、同年7月からソーダ類の販売を開始していた¹⁾。

この間にあって、大阪アルカリは既存の事業を整理しており、過磷酸石灰製造もその一つであった。会社は人造肥料の製造を創業以来担当してい

た志賀雷山の『農事演説集』を明治27年4月に刊行し、自社の磷酸肥料を宣伝しており、この年に実施された兵庫県農事試験場の施肥試験には大阪アルカリ製の過磷酸石灰が使用されていた²⁾。したがって、この明治27年一杯は磷酸肥料を販売していたことは確実といえよう。

ところが、大阪アルカリが大阪商業会議所に提出した調査書には、明治27年の製品は硫酸しか記載していなかった。したがって、遅くても明治26年末には人造肥料の製造を中止していたことを示すもので、この27年は残されていた在庫品を販売していたものと思慮される。言葉を換えれば、ソーダの製造を本格化するため、明治27年に人造肥料の製造事業から撤退したものと推定される³⁾。

明治29年4月、製造、販売をはじめたソーダ事業をいっそう拡充するために資本金を100万円に増資した。ところが、この年には原材料の価格の高騰があり、主力製品の苛性ソーダの品質に対する批判を招き、売上も停滞をきたし、加えて外国製品からの圧力で値上げもできない状況に追い込まれ、膨大な滞貨をみるに至った。翌30年3月頃にはソーダ製造事業の破綻は顕在化した。

大阪アルカリにとっては、硫曹製造を合併した川崎分工場の返還につづく2度目のルブラン法ソーダ製造事業からの撤退であるが、今回は事業の破綻によるもので、前回とは事情を異にしていたことは言うまでもない。

同30年6月には臨時株主総会が開かれ、事業の中止を決めるとともに、業務の実態を調査し、前後策を立案するための調査委員会の設置を決議し

た。その結果、翌31年1月、取締役・監査役の全員が辞任し、同年2月の臨時株主総会で新役員を選任し、再建に取り掛かることになった⁴⁾。

この間の明治30年7月、大阪アルカリは再建策に関して農商務大臣に援助を要請し、元御料局技師を兼務し、京都帝大理工科大学学長に就任したばかりの中沢岩太の助言を願いでた。中沢が提示した再建策は硫酸とソーダをひき続き製造することとし、そのために資本金30万円の追加投入を求めた。この案は採用されなかった。ついで、当時の大阪硫曹の技師長兼工務支配人西川虎之助に諮り、硫酸と晒粉の製造による再建案が提示されたものの、これも受け入れなかった。結局は硫酸のみを製造することで更生を図ることにした。のちに見るように大阪硫曹が磷酸肥料製造に進出を企画・準備していたことから、競合を避けるためにこのような方策を採用させたのかもしれない。西川は大阪硫曹在職のまま大阪アルカリの取締役工務部長を兼務して経営に携わった。再建は軌道にのり、とくに日露戦争期の好況のもとで事業を拡大するが、明治39年に大阪市外大野に新工場を建設して磷酸肥料の製造を再開するまでは硫酸製造専業企業として事業を進めていたのである⁵⁾。

IV.2. 大阪硫曹—酸・アルカリ製造企業から人造肥料製造企業へ—

日清戦争後に過磷酸石灰の製造を新たに開始した化学工業会社は大阪硫曹である。明治25年9月に資本金20万円で設立された大阪硫曹は硫酸、ソーダその他の化学薬品の製造・販売を目的としていて、発起人の一人である浮田桂造が社長に、技術責任者の技師長兼工務支配人には元印刷局技師西川虎之助が、業務責任者の商務支配人には元印刷局職員で前に日本舎密支配人であった石井重任が就任し、工場の建設を進めていった。そして、工場建設途上の明治26年6月には資本金を50万円に増資していた。

工場の建設では硫酸工場から着手し、明治26

年6月18日に関係する設備を完成して製造を開始した。その鉛室容積は小さかったが、生産効率は優れていたし、関連機器も新しいものを採用し、官営工場を超えた新技術の採用に努めていた。この結果、御料局王子製造所・硫酸製造（のちに大阪アルカリ）・日本舎密の1官営事業所・2民間会社によって硫酸製造事業が「殆んど独占事業の如き傾」にあった当時、硫酸は品質が劣悪にもかかわらず、高価な状況であったために、新式の装置を採用して良質・廉価な製品を発売したこと、「硫酸事業に大なる進化を惹起し、価額は忽ち十分の三を低落し、而して品質は六十六度純粋のものを製出する」ようになったことで、大阪硫曹は業界の革新に一役買ったというのである¹⁾。そして、同時に、晒粉製造業者はもとより、東京人造肥料や多木製肥所の人造肥料製造業者などに対して硫酸の提供者となった。

ソーダ類の製造設備においても当時の同業者に較べて新式の機器を導入し、製造能力も苛性ソーダ（75%）では日産3トンと大きかった。製造開始は日清戦争のために予定より遅れ、ソーダ灰と苛性ソーダは明治27年11月25日からであった。「曹達類は又、発売以来品質純良・価格低廉を以て称せられ、一部外国品の輸入を防圧し、且大阪アルカリ会社と相共に多大の製造をなせし時にありては外国曹達製造会社をして大いに警戒せしめ、當時日本に輸入するものをして特に若干の減価をなすに至らしめたるは頗る本業の成績を認められたものであると、採用した技術の高さを自賛していた。そして、ソーダ類の売行きを誇り、輸入防遏に貢献していることを強調していた²⁾。

晒粉の製造も戦争の影響を受けて予定より遅れ、明治28年6月の開始であった。晒粉室は鉛室で、中央に攪拌機を備え、有効塩素が31%になったときに晒粉を攪拌して再度塩素を吸収させ、35%程度の高品質の晒粉を製造していた³⁾。

塩素カリ（塩素酸カリ）の製造開始期は詳らか

ではないが、明治28年初頭と推察される。この製造は1年間位で放棄している⁴⁾。

当初計画を実施に移していた途上で発生した日清戦争のため、軍需用硝酸の製造設備を急ぎ建設しなければならなくなつた。要請は明治27年8月1日の開戦直後に大阪砲兵工廠提理より發せられ、それは短期間に建設された宇治火薬製造所の綿火薬製造用のもので、同27年10月27日から製造を開始した⁵⁾。このために、すでに触れたように、当初予定のソーダ類の製造設備の完成・操業開始が遅延したのである。

以上のようにして、硫曹製造（のち川口硫酸製造に合併）、日本倉密について、第3番目の酸・アルカリ製造の総合化学工業企業として大阪硫曹は新規参入を実現した。そのさいに積極的に新技術を採用し、品質の向上と価格の低廉化を図ったことは、関係企業を刺戟せずには置かなかつた。すなわち、企業間に競争原理が導入され、技術の革新を促し、工業としての発展を促進するのであった。類似の現象は新規参入を試みた過磷酸石灰製造においてもみられたのである。

当初計画の完了および戦後の新しい情勢に対処するため、技師長の西川虎之助は明治29年1月に海外事情調査に出発した。西川は増設する鉛室法硫酸製造設備の機器を購入したほか、新技術であるカストナー式の電気分解法（電解法）ソーダ製造技術、それに人造肥料製造技術に関しても調査を試みていた。

西川虎之助は明治29年秋に帰国し、大阪硫曹は同年末に懸案であった鉛室の増設を終えて、当初の2組に3組をくわえて5組としていた。だが、ソーダ製造事業においてはルブラン法ではソルヴェ法に対抗できないことから、新たに開発された電解法ソーダ製造技術の採用を考慮したもの、自家発電用その他の石炭や食塩等の原料価格が高騰する一方で、ソーダの市価が低迷状態にあったことから、その採用を断念した。それに代えて、予

てから硫酸の消費策として調査・研究していた過磷酸石灰の製造に着手することにし、人造肥料製造業に進出したのである⁶⁾。

過磷酸石灰肥料の製造にあたっては西川虎之助の調査をもとにイギリスやドイツから製造機械を購入して設備した。原料の磷礦石はフランス領アルジェリアから輸入し、硫酸は自家製品を使用した。製造は明治30年12月18日より開始し、翌31年1月から発売した。ついで、同31年4月には渡瀬虎次郎を業務顧問に招聘して肥料の配合面と施肥試験とを担当させた。そして、会社近くの春日出新田には米麦用の、高津北之町桃山には果樹や野菜用の各農場を設けて、肥料の施用試験を実施していた⁷⁾。

磷酸肥料の製造・発売をはじめたばかりの明治31年上期、大阪硫曹はその事業報告書でつぎのように述べていた。人造肥料製造のための原料の準備と製品の貯蔵などに17~18万円の運転資金が必要であった。1カ月に3~5千俵（110~190トン）からはじめて2~3万俵（750~1,100トン）を目標にして製造したが、それを達成することができず、春期における発売量は予定の3分の1の僅か5万俵（1,900トン）に過ぎなかった。硫酸は人造肥料の製造で不足し、他社から購入しなければならなくなつた⁸⁾。このような齟齬を来しながらも、人造肥料への新規参入を果たしたのである。

大阪硫曹は人造肥料の製造では後発企業であったが、原料磷礦石に磷酸分を60%以上も含むものを用いて、過磷酸石灰中の全磷酸分が16~7%，可溶性磷酸分が14~5%という高品質の製品を製造した。硫酸事業の開始にあたっていち早く66度ボーメの高濃度の硫酸を発売したように、当時の東京人造肥料が過磷酸石灰の全磷酸分14~5%，可溶性磷酸分10%内外の製品しか販売していなかつたとき、高品質の過磷酸石灰肥料を提供することで挑戦したのである⁹⁾。

この経緯をつぎのように自賛していた¹⁰⁾。

明治31年に於て過磷酸肥料を製造販売せしより全国に於ける所謂人造肥料業は全く一新時期を画したるが如し。例えば其当時まで過磷酸肥料の有効成分は百分中十乃至十二にして、甚だしきは八乃至九位のものさへありしが、忽ち其成分を進め、今は百分の十五を以て普通となすに至り、其高度のものにありては十八乃至二十のものを製出するに至り、又価額は旧来十乃至十二成分のものにして一匁壱円七十銭乃至式円なりしを十五成分にして壱円五十銭に一定せらるゝに至り、頗る進歩を呈したり。

このように大阪硫曹が高品位過磷酸石灰およびそれを配合した各種の人造肥料をもって肥料製造業界に進出したことは、これまでのような東京人造肥料1社による礦物性過磷酸石灰製造という独占体制の崩壊を意味していたばかりか、その既存の過磷酸石灰よりも高品位の製品の提供をも伴うものであるとき、当然のことながら新たな競争を価格・品質の両面で惹起していた。東京人造肥料は、この大阪硫曹の製品の優秀性を認めて、その発売後の同31年7月15日の株主総会で価格の大幅割引と原料の改善を決議している¹¹⁾。明治31年10月から礦物製過磷酸石灰肥料を出荷しはじめた多木製肥所では、後にみるように有効磷酸の含有率が高い製品を廉価で発売して対抗するのであった。

明治34年頃になると有効成分20%の高度過磷酸石灰の製造もはじまつた。しかし、予想されたほど売れないとため、東京人造肥料では房州の海砂を珪砂と称して、大阪硫曹では石炭殻粉を稀釀剤として混和し、15%の普通過磷酸石灰として販売した。前後しての明治34年11月から肥料取締法（32年法律第97号）が施行され、不正粗悪肥料の防遏が図られたさい、この過磷酸石灰の稀釀は期限つきで容認された。明治41年の改正肥料取締法（法律第51号）では不正取締は強化されたが、過磷酸

石灰のみは従来の慣習から、硫酸注加まえの希釀剤の添加を認めたものの、製品については禁止した。このような過程で有効磷酸15%以下の過磷酸石灰は市場で好まれなくなったものの、高度過磷酸石灰の普及は遅々としていた。そして競争は配合肥料を軸に展開されていくのであった¹²⁾。つまり、人造肥料の普及は需要者の要求を超えてまで促進させることはできなかったのである。

大阪硫曹では配合肥料の成分としての窒素成分やカリ成分には硫酸アンモニア（硫安）や硫酸カリなどの無機質化合物を加えて製造した。すでに述べた東京人造肥料が過磷酸石灰に有機質成分を加えた配合肥料を製造・販売していたのとは対照的な処置で、特色を發揮しようとした試みにほかならない。

以上のようにして、東京人造肥料の「釜屋堀肥料」に対して、大阪硫曹の人造肥料は「硫曹肥料」として著名になったといわれる¹³⁾。

人造肥料製造業に新規参入した大阪硫曹は、硫酸を自製していた有利さを生かし、直ちに大量生産を開始したものと推定され、入手できる限られた数値からではあるが、事業開始とほとんど同時に東京人造肥料の製造高に相当する量を製造したものと推定される。そして、急激な量産は経済界の不況の影響もあって、明治33年には大幅な減産を招いていた。明治30年代中頃になると、国内市場においては東京人造肥料に拮抗する地位を獲得したばかりか、それに輸出が加わることで、人造肥料の製造高においては東京人造肥料を追い越していた（表4）¹⁴⁾。

そのさい、東京人造肥料が着実に製造・販売高を伸張させていたのに対して、大阪硫曹は変動が激しく、経営的な安定性に欠けていたと思慮されるのである。

とくに輸出についていえば、大阪硫曹は人造肥料の海外輸出では先鞭をつけ、明治35年10月にオーストラリアを皮切りにして、ニュージーランドにも

表4 東京人造肥料と大阪硫曹の推移

-人造肥料と硫酸-

単位 1,000貫 (1,000トン)

	東京人造肥料			大阪硫曹		
	肥料		普通硫酸	肥料		硫酸
	製造高	販売高	製造高	製造高	販売高	製造高
明治30年	2,956 (11)	2,959 (11)	411 (2)			
31	4,354 (16)	4,372 (16)	1,384 (5)	900 (3)		528 (2)
32	5,748 (22)	4,865 (18)	1,648 (6)	12,037 (45)		3,248 (11)
33	5,682 (21)	6,169 (23)	1,995 (7)	6,325 (24)		3,138 (12)
34	5,879 (22)	5,486 (21)	3,155 (12)	{ 4,363 (16) 3,936 (15)	{ 1,994 (7) 1,952 (7)	
35	6,428 (24)	6,750 (25)	2,974 (11)	{ 5,654 (21) 5,125 (19)	{ 2,940 (11) 1,805 (7)	
36		8,531 (32)		8,824 (33)		1,880 (7)
37		11,250 (42)		14,160 (53)		2,400 (9)
38	14,119 (53)	13,869 (52)	6,382 (24)	13,737 (52)		3,752 (14)
39		16,758 (63)		21,579 (81)		7,204 (27)
40	21,392 (80)	21,033 (79)	6,993 (26)	23,677 (89)	24,000 (90)	12,624 (47)
41	19,128 (72)	19,553 (73)	8,458 (32)	12,427 (47)		6,049 (23)
42	17,240 (65)	17,452 (65)	8,975 (34)	17,077 (64)		7,796 (29)
43上期	13,334 (50)	15,942 (60)	5,965 (22)	{ 10,835 (41) 11,435 (43)	9,128 (34)	{ 4,446 (17) 4,443 (17)

注 大阪硫曹の肥料・硫酸製造高の明治31年は上期の値を2倍にしたもの、32~33年、34~35年上段は『大阪府工業概観』、34~35年下段、36~42年、43年上期上段は『日本曹達工業史』、43年上期下段は大日本人造肥料『考課状』による。

販売高の明治40年は『大日本人造肥料創業三十年記念法』45頁、43年上期の販売高は大日本人造肥料『考課状』による。

出典 東京人造肥料：『考課状』。

大阪硫曹：『大阪府工業概観』明治36年版、345頁、同明治37年版、294頁、『日本曹達工業史』82頁、『大日本人造肥料創業三十年記念誌』45頁、大日本人造肥料『考課状』。

輸出した。翌36年には、これらの地域に加えて少量ではあるが、アメリカにも輸出している。以降、明治期における人造肥料の輸出は大阪硫曹のみによって実行されたのである。

大阪硫曹では増大する人造肥料の需要を充足させることに事業の中心を移し、経営で重荷となっていたルブラン法ソーダ製造事業からは撤退していった。すなわち、明治34年にはソーダ灰の製造を止めたのを手始めに、苛性ソーダ、塩酸などルブラン法関係の事業を37年以降中止していった。さらに、硝酸の製造も廃止した。このようにして、大阪硫曹は当初は経営の多角化を図るための措置として採用した磷酸肥料の製造を、事業の中軸に据えた企業体へと転身しており、これを決定的なものにしたのが日露戦争である。

ここで大阪硫曹が示した酸・アルカリ製造企業から磷酸肥料製造企業への転身の途は、すでにみた大阪アルカリが追随した。そればかりでなく、この時期に酸・アルカリ製造会社として新規参入した関東硫曹、さらには大阪硫曹より先発の日本舎密の事業展開においても採用されたのであった。

ルブラン法ソーダ製造事業は大阪アルカリの挫折と大阪硫曹の撤退のあと、日本舎密と関東酸曹2社によって担われた。そして、第一次大戦前までの苛性ソーダと炭酸ソーダの製造高はそれぞれ2,500トン、1,500トン前後で停滞していた。過磷酸石灰製造業の急速な膨脹と対照的であったことはいうまでもない（付表3.10参照）。

V. 多木製肥所

過磷酸石灰肥料をいち早く製造したことで多木製肥所は著名である。当初は獸骨からの骨粉肥料で、それは明治17・18年から開始したといわれる。ついで明治20年頃には骨製過磷酸石灰の試製・試売へと進み、明治25年には本格的に製造していたといわれる。この25年には肥料工場を増設し、屋号を多木製肥所と改め、これまで取り扱っていた魚肥の販売を止めている¹⁾。

この過磷酸石灰の原料に加圧蒸気で効率よく粉碎した骨粉を使用し始めたのは明治27年以降といえる。この年に12馬力の蒸気汽罐の設置およびイギリスのハリソン・カーター社 (J. Harrison Carter & Co., Ltd.) 製ロール機を購入して蒸製骨粉を製造するようになった。すなわち、獸骨を密閉蒸圧缶の中に容れ、蒸気を通して約3気圧に加圧し、半時間から1時間蒸圧したのち、蒸気の送入を止め、自然減圧するのを待って蓋を開け、蒸圧処理した獸骨を取り出し、ロール粉碎機にかけて仕上げていた²⁾。

多木製肥所は当時懸案であった原料骨粉の製造を機械化することで、骨粉肥料製造業者としてばかりでなく、礦物質磷酸肥料製造業者として発展する基礎を涵養したといえよう。積極的な販売努力ともあいまって、骨製過磷酸石灰肥料の販売高は急速に増加し、機械導入前の明治26年の1.6万貫(60トン)から27・28年の4万貫(150トン)を経て、29年には12万貫(450トン)へと急増していた。硫酸購入量も明治27・28年の576貫(2トン)から29年には2,000貫(8トン)を超え、30年には2万貫(80トン)にもなった³⁾(表5)。この結果、同業者の松原製造所や四星商店が骨粉やそれらからの配合肥料を中心とした中小企業の域に留まっていたのと対照的に、近代的大企業へと脱皮していった。しかし、骨製磷酸肥料の製造に留まつていては原料面からの制約もあり、燐礦石

表5 多木製肥所の製造販売高の推移

	人造肥料	硫酸
明治26年	61	—
27	154	2
28	173	2
29	463	8
30	840	80
31	44	78
32	1,708	865
33		944
34		
35	3,799	
36		
37		
38	24,615	
39		販売高
40	{ 30,786 12,248 }	18,212
41		18,212
42		18,235
43	36,931	12,764
44	43,616	22,794
45	50,358	29,306
		製造高

注. 明治32年の全肥料の販売高は2,277トン。

出典. 付表4.1.1~4.2.1.

使用の東京人造肥料との較差は容易に埋め難いものであった。

日清戦争中における製造工程の機械化につづいて、戦後の好況期においてはまず原料に燐礦石を採用し、経営基盤を拡充していった。そこには、礦物性磷酸肥料に関する需要が拡大してきたことはもとより、獸骨の入手難と価格の値上がりに対処するため、さらには獸骨を取り扱うことに対する白眼視から逃れるためでもあったと推測される。

明治31年、燐礦石からの過磷酸石灰の製造を開始した。すなわち、この年1月に神戸のハンター(範多)商会からグアノを購入し、ついで同年10月に神戸のギル商会から燐礦石100俵(約3.3トン)を買っていた。そして、礦物製過磷酸石灰を同年10月から出荷はじめた。大阪硫曹に遅れること僅かに10ヶ月である。同時に、この年に過磷酸

酸石灰製造用の機械設備を導入した作業場を新築していた。多木製肥所では骨製過磷酸石灰を磷酸肥料、配合肥料を調和磷酸、磷酸石を原料とした製品を過磷酸（石灰）と呼んで区別し、大阪硫曹がこの明治31年1月から販売はじめた過磷酸石灰肥料の有効成分が高かったこと、東京人造肥料がこれに直ぐに追随したことに対処してか、有効磷酸成分15～16%の製品も販売していた。そればかりではなく、価格も同業他社よりも安く設定しており、包装も取扱いやすく20貫入りを10貫呑に改めていった。

礦物性過磷酸石灰の販売量は明治31年には僅か1.2万貫（44トン）であったのが、翌年は45万貫（1,700トン）、35年には100万貫（3,750トン）の大台に達した。この製造に必要な硫酸購入量も急増し、31年に2万貫（78トン）であったのが、33年には25万貫（900トン）と、10倍を超すまでになっている。硫酸の購入先は当初の明治27～30年は大阪硫曹であり、同社が人造肥料製造に進出してからのちの31年は日本舎密と硫酸晒粉、32年は日本舎密・大阪アルカリ・日本硫酸、33年は大阪アルカリと日本硫酸であった⁴⁾。

硫酸の消費量が増大すると、当然のことながら自家製造を計画し、明治33年から工場建設に着手した。建設過程や設備内容については詳らかではないが、翌34年3月には第1号鉛室を完成させた。この工費は6.8万円、日産能力は6.6万ポンド（30トン）と推定されており、35年には4万ポンド（18トン）を製造していた⁵⁾。この硫酸工場の鉛室やグラヴァー塔・ゲーリュサク塔の数、それらの構造も明らかでないが、明治30年代初頭に竣工・操業した硫酸工場で規模が明らかなもののかでは、もっとも大きな能力をもつものであった。

需要の伸張に伴い、あいついで鉛室を建設していった。当初の第1～2号鉛室の設備内容は詳らかではないが、第3号鉛室は明治37年に大阪硫曹、

翌年に日本舎密、東京人造肥料等の採用していた円筒形鉛室であった。第4号鉛室では鉛板や鉛管は泉鉛管製造所製品を用いており、国産材料の最初の使用であったとされ、施工は多木製肥所が担当していた。このようにして明治期に6組の鉛室を建設しており、建設および操業の技術を着実に向上させていた（付表4,3参照）。

また、国産磷酸石の利用も積極的に試みていた。のちに触れるように地質調査所技師の恒藤規隆は宮崎、鳥羽、能登などで磷酸石を発見したが、多木は早くから関心をもち、恒藤を訪ねていた。そして、明治37年には能登磷酸石の採取を試み、翌38年から本格的な採礦をはじめた。当初は磷酸肥料に土砂の混合が容認されていたので、この品質劣悪な国産磷酸石の使用も有効であったといわれている。しかし、明治41年4月から改正された肥料取締法が実施され、高品位の輸入磷酸石から製造された高度過磷酸石灰に珪砂や石炭殻末など他者を混和して普通過磷酸石灰肥料とすることが禁止されたため、有効磷酸15%の低品位の普通過磷酸石灰を製造するさい、この国産磷酸石を高品位磷酸石と混合して使用するようになった⁶⁾。

以上のようにして、獸骨からの骨粉肥料製造にはじまる人造肥料製造事業は、骨製過磷酸石灰、礦物製過磷酸石灰、さらに硫酸の製造へと事業を拡大させて、近代的人造肥料製造企業となるのであった。この多木製肥所の歩みは、東京人造肥料に対してはるかに自然発生的な順序を辿っての人造肥料製造企業の形成として評価してよいのではなかろうか。しかし、個人企業であるために資本の調達には苦しんでおり、事業規模も東京人造肥料や大阪硫曹よりも小さかった。

また、化学工業会社として公害を発生させ、地域農村に対して被害を与えており、それは工場の増設に対する反対運動を惹起させている。大正3年5月の地元の別府村村委会に提出され可決された『工場建設反対の建議案』において「抑も硫酸

瓦斯の直接農作物に被害あるは特に村民一般の認識するところにして、年々多木製肥所より排出する硫酸瓦斯被害のため紛擾を來し、一昨年度の農作物被害についても現に今なお係争中なることは村民の普く知悉するところなり。」と述べていた。また、監督の県庁からは公害防止のための措置の実施を強く求められてもいたのである。それに関連して、この分工場には高さ246尺(75メートル)の大煙突を建設し、廃ガスを空中高く放散させていた⁷⁾。

有害ガスは硫酸製造の過程で発生するだけでなく、過磷酸石灰製造過程においても発生するのであった。後者においては磷礦石の中に含有する弗素が原因物質であった。この時期には過磷酸石灰の製造量が増大したことと弗素含有量の多いフロリダ産磷礦石の大量使用にともなう弗素公害は社会的に新たな問題を惹起した。

改正肥料取締法の制定で高品位磷礦石から、高度過磷酸石灰を製造し、それを珪石や石炭殻末などで稀釀することができなくなると、オーシャン島やクリスマス島の高品位磷礦石に替えて低品位のアメリカのフロリダ産や北アフリカのガフサ産の磷礦石が大量に輸入されるようになった。このとき、弗素の含有量がとくに多いフロリダ産磷礦石は「弗素ノ含有量多キヲ以テ製造ニ際シ附近ノ農作物ニ被害ヲ生スルコト硫酸ノ比ニアラス」とされていた。このことから「品質カ本邦向ニ好適セザル」ことと運賃が高騰したことによって、明治44・45年を境に、以降は輸入量が漸減していく⁸⁾(付表4.4参照)。

多木製肥所ではこの分工場の建設にさいして弗素から生ずる弗化水素に関して、その排ガスからの充分な除去が求められた。すなわち、分工場設置のさいの許可書には「弗化水素除害装置ノ効果充分ナラスト認メタルトキハ相当増設ヲ命シ、若クハ改造セシムル事アルヘシ」と、公害防除の冒頭の要件として記載されていたのである⁹⁾。

VI. 日清戦争後の新設企業

明治中期の20年代はじめ、東京では東京人造肥料、過磷酸肥料製造、松原製造所、四星商店(一時期は旭組四星商店)、森商店が人造肥料を製造していたものと推測される。これらのうち磷礦石から過磷酸石灰肥料を製造していたのは東京人造肥料1社で、他は獸骨を原料にした骨製過磷酸石灰の製造業者であった。骨製人造肥料の製造業者の事業内容や存続期間については詳らかではないが、明治28年4~7月に開催された第4回内国勧業博覧会には松原製造所と旭組四星商店は出品していた¹⁾。

松原製造所や四星商店などのような獸骨製過磷酸石灰やこれに類する磷酸肥料の製造業者は少なからず存在し、明治30年代はじめの業界雑誌などでこれらの事業活動を知ることができた。たとえば、四星商店と松原製造所の骨粉および骨製磷酸肥料などの製品が多木製肥所の肥料とともに紹介されていた。そして、これらの人造肥料製造所が販路を拡大し、自家製品が欠乏するほど盛況であることも伝えていた²⁾。

しかし、管見のかぎりでは、明治30年代中頃になると、これら動物質磷酸肥料製造企業の地位は低下しており、日露戦争直前の頃には、礦物質磷酸肥料製造企業に対比して「四星商店、松崎商店、松原製造所等あれども、是等は小仕掛の製法によるを以て、製造所の仲間に入れざるものとす」とまで言われるようになっていた³⁾。そればかりか、業界雑誌で事業が報じられなくなり、明治43年調査の「日本ニ於ケル主ナル肥料製造者」のなかには記載されていないのである⁴⁾。

これに対して、日清戦争を契機にして礦物質人造肥料製造を目論んだいくつかの企業の設立がみられたことは、すでに指摘しておいた。そのうちの一つである荒川人造肥料会社は明治28年に東京市本所区元町に設立された(資本金不詳)。吉田

忠五郎の提唱により、札幌農学校の卒業生で資産家の子弟である東条秀介を社長にして発足したものの、明治30年末からの金融恐慌、経営者陣の経験不足、それに内紛も加わり、主唱者の吉田と東条が離反したことから、会社は行き詰まり、明治31年6月に解散している⁵⁾。

この明治28年には東洋人造肥料会社も設立されている（資本金不詳）。この会社の経歴も明らかではなく、明治31年6月には金融逼迫のために事業を停止しており、その後の経過は知ることができない⁶⁾。

これら2社にみられるように、人造肥料製造業は当時にあっては投機性の高い事業であって、この傾向は先行した硫曹製造や硫酸製造—大阪アルカリの事例でもみられたように、企業としての定着は容易でなかったと思われる。

明治29年には大阪人造肥料会社と獸脂肥料製造会社が設立をみている。大阪人造肥料は明治29年8月に資本金3万円の合資会社として、社長藤田新平と取締役支配人清水清蔵のほか3名が出資して設立した。工場は大阪府西成郡今宮村木津に建設を予定していた。ところが、明治32年9月から内紛が生じ、翌33年9月の株主総会で解散したといわれている。この間、肥料は製造していない⁷⁾。

獸脂肥料製造は明治29年5月に創立総会を開催し、資本金10万円でもって設立され、本社を東京市浅草区北平右衛門町に置いた。前茨城県知事人見寧が社長で、渥美範次郎（取締役支配人）・三上国松（取締役兼工務長）が中心となり、国内産の獸肉・骨を原料に肥料と脂肪の製造・販売を事業目的とするものであったが、国産原料だけでは不充分なことからオーストラリアから輸入した獸骨・肉でもって獸脂肥料を製造するようになった。工場は東京府北豊島郡尾久村に設けた。翌30年3月から営業をはじめ、31年3月までの1年間の製造高は29万貫（1,100トン）であった⁸⁾。

明治30年には東京市浅草区諏訪町にあった松崎商店が肥料の製造に進出した。松崎商店は靴墨の製造・販売の老舗であったが、靴墨製造の副業として焼骨磷酸肥料の製造と販売に乗り出し、さらには獸肉肥料、窒素肥料、細末骨粉肥料なども手掛けるようになった⁹⁾。

獸脂肥料製造と松崎商店の2社が礦物製過磷酸石灰の製造を企図していたかどうかは詳らかではないものの、その事業規模は先行した松原製造所や四星商店などよりも大規模であったと推測される。事業としてはもっぱら獸肉や獸骨など動物質人造肥料の製造・販売であったことは、なおも礦物質人造肥料の使用に対する抵抗感が根強く存在したことを示唆するものといえよう。あるいは、礦物製過磷酸石灰の製造に必要な技術者や資本の調達が容易でなく、その分野へ参入の障害となっていたことに因るともいえる。

明治32年になると日本人造肥料が発足した。東京靈岸島の中央肥料商会の岡田実、横浜商館支配人岡田秀男らが中心となり、明治29年2月頃に設立が計画されたが、景気の後退も一因となって具体化が遅延し、ようやく翌30年8月に発起の許可を受けた。なおも曲折がつづいた後、明治31年12月に設立総会の開催に漕ぎつけた。資本金を30万円と決定し、取締役に岡田実、岡田秀男らを選び、つづく同月19日の取締役会において岡田秀男を専務に選任し、翌32年2月9日に設立の許可を得た。

長い時間をかけたのち漸く発足した日本人造肥料では、明治32年1月に神戸より外国商人を招き、原料および製造用機械の購入に関する契約を締結した。そして、フロリダ産磷酸石粉末を3,000トン購入し、宮崎産磷酸石を加えて人造肥料の見本を試製することにし、工場は東京都南葛飾郡大木村に建設を予定していた。これこそが日清戦争の後はじめて礦物製過磷酸石灰製造を試みた新設企業といえよう。

しかし、この会社もまた内紛がつづくのである。明治32年2月の臨時株主総会で岡田実が辞任し、後任の社長に郷田兼徳が就任しているが、翌33年3月には社長に斎藤修市郎、専務に岡田秀男が就任し、同年7月の株主総会では斎藤社長は辞任して男爵千田貞暁が就任するといった、首脳陣の再三にわたる更迭がみられ、経営陣の安定は容易にみられなかつた¹⁰⁾。

その後の会社経営の状況は詳らかではないものの、明治38年5月に合資会社日本人造肥料製造所（資本金7.5万円）に改組されていた。ついで、40年11月に日本人造肥料合資会社に改組し、資本金を50万円に増額していた。そして、明治45年8月に株式会社に改組している。この間にあって、日本人造肥料が工場を竣工させ、操業を開始した時期は詳らかでないが、磷酸肥料を明治35年には30万俵（11,000トン）、36年には20万俵（8,000トン）、38年には11万俵（4,000トン）を製造していたのである¹¹⁾（表2.1参照）。

明治31年12月には共益完全肥料が設立されている。共益完全肥料の前身は共益社といって、東京市本所区元町において渥美範次郎が経営していた完全獣肥料の製造・販売会社であり、そこに行き詰った荒川人造肥料を離脱した東条秀介と吉田忠五郎が加わり、明治31年4月に合資会社に改組した。他方、東条と吉田が離れた荒川人造肥料は閉鎖同然の状態となり、同31年6月には創設事務所を解散して、残務整理の事務を共益社に移していた。

合資会社になってからの共益社はこれまでの獣肥料の製造・販売のほか、外国製骨粉肥料の輸入・販売をも手掛けるようになった。さらに事業の拡大を図るために、明治31年9月に発起人総会を開催して共益社の全事業を継承して資本金30万円で共益完全肥料株式会社の設立を決議し、同年11月1日に農商務省の許可を得、翌12月27日に創立総会を開催して発足した。

この総会で社長に東条、常務に吉田外1名、取締役支配人に渥美を選任した。ここでも人事を巡っての混乱があり、翌32年7月の臨時株主総会のうちに貴族院議員小笠原寿長を社長に、技師長に東条を、専務に吉田をそれぞれ選出していた。

本社を東京市浅草区駒形町に置き、工場を東京府北豊島郡尾久村に8,500坪の用地を買収して建設することにした。操業は明治32年6月に開始し、同年秋から過磷酸石灰および完全獣肥料の製造・販売をはじめた。その製造予定高は1日に過磷酸石灰1万貫（38トン）、完全獣肥料5千貫（19トン）、合計1.5万貫（56トン）であった¹²⁾。製造実績が明らかな明治35年には、共益完全肥料は12万俵（4,500トン）の過磷酸石灰を製造していたのである（表2.1参照）。

明治39年、共益完全肥料は共益人造肥料と改称して事業を拡張した¹³⁾。その後の経過に関しては詳らかでないが、当時の資本金は10万円で、40年に設けられた人造肥料聯合会に参加していた¹⁴⁾。そして、人造肥料製造業界における不況の影響を受けてか、明治43年に廃業している¹⁵⁾。この共益人造肥料の尾久工場を日本人造肥料が買収して、同社の分工場としたのである¹⁶⁾。

この時期の農商務省商工局工務課編『工場通覧（明治35年版）』には、上に述べたほかの肥料会社として、明治32年設立の東京製肥合資会社と明治28年設立の大坂人造肥料合資会社が掲載されている（表6）。東京製肥は四星商店とともに製造品種が人造肥料であるところから、骨製肥料の製造者で、礦物製磷酸肥料の製造企業とはいえない。大坂人造肥料は製造品種が肥料としか書かれていなことから礦物製磷酸肥料の製造業者であるかどうかはさらに疑わしい。しかも、東京製肥・四星商店・大坂人造肥料の3社はいずれも明治36～38年の磷礦石の消費者として名まえが挙がっていないことから、礦物製磷酸肥料の製造業者でないとみて、誤りはなかろう¹⁷⁾。

表 6 人造肥料会社を職工数と汽機（明治35・37年）

会 社 名	調査年次	職 工			汽 機	
		男	女	計	機関数	馬力数
東京人造肥料	明治35年	123人	8人	131人	5台	115馬力
	37	181	24	205	4	100
共益人造肥料	35	18	0	18	1	46
	37	21	0	21	1	46
日本人造肥料	35	29	0	29	1	24
	37	29	0	29	1	24
東京製肥(資)	37	20	2	22	1	15
四 星 商 店	37	8	2	10	0	0
大阪硫曹	35	232	0	232	4	96
	37	247	0	247	6	164
大阪人造肥料(資)	37	8	2	10	1	8
多木製肥所	37	120	0	120	3	25

注 大阪硫曹の明治35年版における分類は製薬業、製造品目は酸類である。

出典 農商務省商工局工務課編・刊『工場通覧』明治35年版（明治37年）259, 261頁, 同明治37年版（明治39年）292～293頁。

以上のように日清戦争戦争後に新たに設立された礦物製過磷酸石灰製造の人造肥料会社は、管見のかぎりでは東京に立地する日本人造肥料と共益完全肥料－共益人造肥料の2社に過ぎないのである。これら後発の2社は先発の東京人造肥料、大阪硫曹、それに多木製肥所の3社に較べたとき、磷酸肥料の製造高はもとより、職工数や汽機の装備状況において較差が著しかった。そのうえ、後発2社は硫酸製造設備を保有していなかったと推測される。必要な硫酸は東京に立地する関東酸曹より、あるいはそれ以外の地域にある硫酸製造専業企業から購入したものと思慮される。しかも、広大な市場である関東地区に工場を建設しながら、事業は伸び悩み、これら企業は日清戦争後の時期には事業を軌道に乗せることで成功したとは言えず、日露戦争後に再編・改組されたのである。言葉を換えれば、東京における人造肥料製造事業では先発の優位性を維持した東京人造肥料が圧倒的な優位を保持しつづけるのであり、これはまた新たな業界再編成に向けての始まりをも意味していたのである。

つまり、これら後発2社の日本人造肥料と共益

人造肥料はすでに検討した先発の東京人造肥料・大阪硫曹・多木製肥所の3社に較べると事業規模が桁違いに小さく、硫酸の製造設備を欠いたうえ、経営的な安定性でも劣っていた。したがって、日清戦争後における過磷酸石灰製造業は、伸張する需要を充足させるべく設備の拡充に努めた、先発3社によって担われていたと言うべきであろう。このことがまた、日露戦争を契機にしての人造肥料製造業界の激しい変革をも準備するものでもあったといえよう。

最後に、これら後発2社に関する遺されている史料はきわめて乏しく、詳細は今後の調査課題とせざるをえないことを付言しておこう。

注と文献

IV. 大阪アルカリと大阪硫曹

IV. 1. 大阪アルカリ

- 1) 鎌谷親善『日本近代化学工業の成立』301～303頁。
『日本曹達工業史』120～126頁。なお、渡辺徳二編『現代日本産業発達史 XIII』26頁のように、大阪アルカリによるルブラン法ソーダ製造事業が計画のみに終ったという誤った記述の著書もある。
- 2) 志賀雷山『農事演説集』(大阪アルカリ, 明治27

- 年4月).『大日本農会報』第164号(明治28年5月)55~56頁.
- 3) 大阪商業會議所調「府下工業諸会社個人製造事業所調査書」同所図書館蔵. 鎌谷親善『日本近代化学工業の成立』301~303, 372~373頁. 鎌谷親善「ルブラン法ソーダ工業の展開(IV)」「ソーダと塩素』第35巻第2号(1984年2月)1~4頁.
- この大阪アルカリ(前身の硫酸製造や硫曹製造も含めて)の酸・アルカリ類はもとより人造肥料の製造高やその状況については、同社の当時の『実際考課状』ないし類似の営業報告書が発見できれば、容易に解明できる事項であることはいうまでもない.
- 4) 『日本曹達工業史』56, 125~126頁.
- 5) 同上書, 56頁. 鎌谷親善「ルブラン法ソーダ工業の展開(IV)」1~4頁.

IV. 2. 大阪硫曹

- 1) 「大阪硫曹株式会社沿革録」「大阪市主要工業会社沿革調」大阪市史編纂資料158, 大阪市立大学図書館蔵, 以下「沿革録」と略す.
- 2) 同上「沿革録」.
- 3) 『日本曹達工業史』129頁.
- 4) 同上書, 129頁. 『第四回内国勧業博覧会審査報告』16頁.
- 5) 『大阪砲兵工廠沿革史』(同廠, 明治35年) 32頁. 「沿革録」.
- 6) 『日本曹達工業史』63頁.
- 7) 『肥料雑誌』第2巻第10号(明治32年1月)5~8頁. 「沿革録」.
- 8) 『工業化学雑誌』第1巻(明治31年)518~520頁.
- 9) 『肥料雑誌』第1巻第3号(明治31年5月)3~4頁. なお、大阪硫曹の当時の製造は約6,000トン, 160万貫と記していた.
- 明治21年に発売された東京人造肥料の磷酸肥料は可溶性磷酸分が5%前後であった. 『官報』第1530号(明治21年8月6日)43~44頁.
- 10) 「沿革録」. 『肥料雑誌』第1巻第3号, 11頁も参照.
- 11) 『肥料雑誌』第1巻第7号(明治31年9月)19~20頁.

- 12) 農林省農林経済局編・刊『肥料取締法沿革史』(1949) 26~28, 33~37頁.
- 肥料取締法の貢献は肥料成分を保証することが肥料検査制度の整備で実現したことであろう. この間にあって、後の東京人造肥料でみると、手続きの煩瑣化は取扱者から忌避され、肥料の売行きを停滞させたといわれる.

- 13) 『大日本人造肥料五十年史』53頁のように「両社合併に至る迄、我邦化学肥料界に対立し、前者は釜屋堀肥料、後者は硫曹肥料として、永く人造肥料の代名詞の如くになって居たのである」というのは、2社の対峙した期間が僅かに13年に過ぎなかったことから、少々大げさな表現といえる.
- 14) 『日本曹達工業史』82頁.

V. 多木製肥所

- 1) 多木化学百年史編纂委員会編『多木化学百年史』(多木化学, 1985) 16~17頁.
- 2) 同上書, 18頁. 多木久米次郎伝記編纂会編・刊『多木久米次郎』(1958) 72頁. 多木化学所蔵文書.
- 3) 骨製過磷酸石灰の製造は明治25年頃から開始したとされているが、必要な硫酸の購入からみると、もっと遅れて日清戦争期の明治27年頃からと推測される. 明治28年の数字に関しては疑義もあるが、すでに述べたように、この年は東京人造肥料の例もあり、硫酸が入手難であったと推定される.
- 4) 『多木化学百年史』19, 21~22頁.
- 5) 同上書. 22~23頁. 『多木久米次郎』76~77頁. 前者が4万ポンドを能力としているのは誤記で、それの実際の能力は6.6万ポンドと推定されている. 同社所蔵史料.
- 6) 恒藤規隆『予と磷礦の探検』(恒藤事務所, 1936) 7~9, 17~18頁. 『多木化学百年史』256~260頁. 『多木久米次郎』202~212頁.
- 7) 『多木化学百年史』55~57頁. 『多木久米次郎』109~114頁.
- 8) 『外国貿易概覧』明治44年版, 503頁; 大正2年版, 582頁. なお、日本が輸入したのはフロリダ産のうちでも低品位(磷酸含有率10~25%)のランドペッフルであった. 『農務彙纂第六拾 肥料概覧』(1916) 30~35頁. 『外国貿易概覧』関係年度版参照.
- 9) 『多木化学百年史』56頁.

VI. 日清戦争後の新設企業

- 1) 鎌谷親善『日本近代化学工業の成立』360頁以下参照.
- 2) 『肥料雑誌』第1巻第3号(明治31年5月)11, 13, 15頁. 同誌, 第1巻第7号(明治31年9月)20頁. 同誌, 第2巻第10号(明治32年1月)29頁にはこれらの会社の製品と定価の一覧が掲載されている.
- 3) 高田喜三郎「人造肥料に就て」『大日本農会報』第265号(明治36年9月)22頁.

- 4) 農商務省農務局編・刊『農務彙纂第拾式 肥料ニ
関スル調査』(明治43年) 62頁.
- 5) 『肥料雑誌』第1卷第7号(明治31年9月) 20頁.
同誌, 第2卷第11号(明治32年2月) 15頁.
- 6) 同上誌, 第1卷第7号, 20頁. 同誌, 第2卷第11
号, 11頁.
- 7) 同上誌, 第3卷第26号(明治33年9月) 28頁
- 8) 同上誌, 第1卷第1号(明治31年1月) 23~24頁.
同誌, 第1卷第2号(明治31年4月) 23~29頁. 同
誌, 第1卷第3号(明治31年5月) 24頁.
- 9) 同上誌, 第2卷第17号(明治32年8月) 43~44頁.
- 10) 同上誌, 第2卷第10号(明治32年1月) 6頁. 同
誌, 第2卷第11号(明治32年2月) 10~14頁. 同誌,
第3卷第26号(明治33年9月) 23~26頁.
- 11) 日本人造肥料の製造高に関しては明治38年に204,
800俵(7,680トン), 39年に553,927俵(20,770トン)
ともいわれている。『東洋経済新報』第408号(明治
40年3月25日) 28頁。
- 日本人造肥料の歴史については『大日本人造肥料
五十年史』148頁によった。しかし、同書で日本人
人造肥料が明治29年に人造肥料製造所として発足した
としているのは誤りであろう。明治38年に日本人造
肥料から日本人造肥料製造所に改称されたことは、
『外国貿易概観』(明治38年版)には日本人造肥料の
名称で掲載されていることからも首肯できる。つい
で、明治40年3月に株式会社(資本金300万円)への
改組が計画されていた(『東洋経済新報』前掲)。
しかし、これは実現せず、日本人造肥料合資会社
(資本金50万円)に改組・増資されたものと推測さ
れる。なお、この会社の変遷は今後の調査課題であ
ることを付言しておこう。
- 12) 『肥料雑誌』第1卷第7号(明治31年9月) 35頁.
同誌, 第2卷第11号(明治32年2月) 16~20頁. 同
誌, 第2卷第13号(明治32年4月) 12~17頁. 同誌,
第2卷第17号(明治32年8月) 23~24頁.
- 13) 『東京経済雑誌』第1359号(明治39年10月20日)
19頁.
- 14) 二神駿吉「本邦人造肥料発達史」『明治大正史』
第8巻, 147頁.
- 15) 『肥料研究界』第5卷第6号(明治44年6月) 5頁.
- 16) 大杉房吉「明治年間の肥料需給史」日本園芸研究
会編・刊『明治園芸史』(1915) 6頁.
- 17) 農商務省商工局工務課編・刊『工場通覧』明治35
年版(明治37年) 259, 261頁. 『外国貿易概観』明
治36~38年版.

付表 2.1.1 硫酸製造—大阪アルカリの概要

	資本金(払込金)	職工数	蒸気機関
明治25年	135千円 (135千円)	43人	3台 85馬力
26	700 (332)	46	3 85
27	700 (578)	99	3 85
28	1,000 (790)	239	3 263
29	1,000 (1,000)	230	1 300
30	1,000 (1,000)	17	1 300
31			
32	1,000 (798)	92	2 45
33	1,000 (798)	72	3 141
34	1,000 (798)	78	3 141
35	1,000 (798)	64	3 141
36	1,000 (1,000)	64	4 4
37	1,000 (1,000)	121	4 145
38	1,000 (1,000)	160	1 25

出典. 『大阪府統計書』.

付表 2.1.2 大阪アルカリの硫酸製造高(明治26~
36年上期)

硫 酸 製 造 高		
明治26年	10,327千ポンド	(4,684トン)
27	15,312	(6,946)
28	17,681	(8,020)
29	26,943	(12,221)
30	5,630 2,684	{ 2,554 1,217 }
31	10,064 6,712	{ 4,565 3,045 }
32	20,580 20,845	{ 9,335 9,455 }
33	27,330	(12,397)
34	23,861	(10,832)
35	15,117	(6,857)
36 上期	16,130	(7,317)

注. 明治26~29年, 30~32年の上段は50度ボーメ換算。
明治30~32年下段, 33~35年, 36年上期は濃度不詳。

出典. 庄司務『日本曹達工業史』57頁.

『大阪府工業概観』明治36年版, 342頁, 同37年版,
292頁.

付表 2.2.1 大阪アルカリの事業状況（明治27～29年）

	明治27年	28年	29年
資本金（払込金）	100万（88万）円		100万（100万）円
原動力 〔蒸気機関数 公称馬力数〕	6基 253馬力		8基 347馬力
職工（男工）	281名		11名（現時製造休止 のため少数）
就業時間	11時間／日		11時間／日
賃金	35銭／日・人		43銭／日・人
硫酸	13,137,000ポンド 124,860円	13,620,000ポンド 114,540円	22,087,370ポンド 151,140円
苛性ソーダ		1,639,500ポンド 57,885円	6,859,065ポンド 226,349円
ソーダ灰		11,000ポンド 253円	374,060ポンド 8,229円
塩酸カリ		134,400ポンド 25,200円	311,945ポンド 96,858円
高晒粉			569,750ポンド 387円
塩酸			38,674ポンド 22,790円
計	13,137,000ポンド 124,860円	15,404,900ポンド 197,878円	30,240,864ポンド 505,763円
硫酸 〔内国 外國〕	7,982,320ポンド 72,108円 867,460ポンド 24,088円	7,058,341ポンド 53,593円 1,486,656ポンド 36,717円	
苛性ソーダ		950,671ポンド 30,030円	
ソーダ灰		10,850ポンド 246円	
塩酸カリ		122,904ポンド 33,652円	
計 〔内国 外國〕	7,982,320ポンド 72,108円 867,460ポンド 24,088円	8,142,766ポンド 117,521円 1,486,656ポンド 36,717円	

原注1. 明治27年中はソーダ・塩酸カリ製造工場建設中には、該製造は未開始。

2. 明治28年末には工場略完成したものの、製造日数は僅か1ヶ月半余りで、晒粉は29年以降製造・販売の予定。

出典. 大阪商業会議所調「府下工業製造事業所調査書」大阪商工会議所図書館蔵。

付表 2.2.2 大阪アルカリの明治29年における製造能力

製造品目	数量	価格	注
硫酸	21,063,404ポンド	147,817円	
苛性ソーダ	8,575,880	283,004	
ソーダ灰	1,000,000	22,000	苛性ソーダ90万ポンドより得る。 上記は7,675,880ポンド、253,304円に減ず。
塩素カリ	779,625	132,536	
晒粉	2,000,000	80,000	塩酸カリ40万ポンドより得る。 上記は379,625ポンド、64,536円に減ず。
計		567,657	
職工	150人		

出典. 大阪商業会議所調「府下工業製造事業所調査書」大阪商工会議所図書館蔵。

付表 3.1 大阪硫曹の概要

	資本金 (払込金)	職工	蒸気機関	
明治25年	200 (20)千円			
26	500 (110)	24人	1台	30馬力
27	500 (200)	250	2	150
28	500 (250)	120	2	111
29	500 (250)	138	2	111
30	500 (400)	126	1	45
31				
32	500 (370)	100	4	94
33	500 (370)	133	4	94
34	500 (500)	137	4	94
35	500 (500)	232	4	94
36	500 (500)	283	2	75
37	500 (500)	447	6	164
38	500 (500)	307	6	164

出典.『大阪府統計書』.

付表 3.2 大阪硫曹の事業状況(明治27~29年)

	明治27年	28年	29年
資本金	50万円	50万円	
払込金	30万円	35万円	
製造高	69,250ポンド	156,510ポンド	298,303ポンド
販売高	59,872円	131,240円	205,093円
原動機 (蒸気機関)	5基 111馬力	4基 90馬力	
職工(男工)	115人	128人	
就業時間	12時間	12時間	
平均日給(男工)	29銭強	26銭余	

注. 製造・販売高は酸・ソーダ類の合計で、内訳は不詳。

出典. 大阪府商業会議所調「府下工業製造事業所調査書」大阪商工会議所図書館蔵。

付表 3.3 大阪硫曹の事業状況(明治32年6月調)

職工総数(女工なし)	120名
年間就業日数	308日
1日就業時間	12時間
職工賃金総額(31年分)	14,944円
賃金最高	90銭
最低	30銭
平均	40銭4厘
職工最高年齢	50歳
最低	22歳
原動力(蒸気機関)	4基
公称馬力数	94馬力(実馬力150馬力)
石炭消費量(31年分)	7,899,681斤(4,740トン)
1日	約30,000斤(18トン)
年間製造能力	硫酸 24,000,000ポンド(10,886トン)
	ソーダ 3,200,000ポンド(1,452トン)
	晒粉 1,200,000ポンド(544トン)
	肥料 500,000俵(18,750トン)
収入金額	1,000,000円
	{ 最少 800,000円 最多 1,200,000円 }

原注. 肥料は年間能力1,000,000俵とする工事中。

出典. 大阪商業会議所調「府下各種製造所調査書類」大阪商工会議所図書館蔵。

付表 3.4 大阪硫曹の職工一年令・賃金別分布(明治30年11月調)

年令	年令分布		賃金分布	
	男工数	賃金別	男工数	賃金別
48才	1	75銭	2	
47	2	70	2	
44	2	67	1	
43	1	65	1	
40	1	60	1	
39	2	57	2	
37	5	56	1	
36	1	52	1	
35	2	50	1	
34	2	48	2	
33	3	44	1	
31	2	42	7	
30	3	40	13	
29	9	38	12	
28	7	36	6	
27	12	34	15	
26	3	32	21	
25	9	30	12	
24	8	28	7	
23	7	26	1	
22	8	22	2	
21	9	18	1	
20	2	17	1	
19	7			
17	1			
16	2			
15	1			
14	1			
平均/計	27.0	113	37.4	113

出典. 大阪商業会議所調「府下各種製造所調査書類」大阪商工会議所図書館蔵。

付表 3.5.1 大阪硫曹の原材料使用高および製品発売高（明治31年1~6月）

原 材 料		製 品	
品 名	使 用 高	品 名	發 売 高
硫 酸	324,085斤(194トン)	強 硫 酸	729,648斤(438トン)
硫 化 鉱 石	2,409,820 (1,446)	並 硫 酸	227,955 (137)
チ リ 硝 石	115,364 (69)	鉛 室 硫 酸	693,398 (416)
食 塩	485,067 (291)	純 硝 酸	36,600 (22)
石 炭	3,715,781 (2,229)	硝 酸	39,720 (24)
石 灰 石	656,065 (394)	塩 酸	13,912 (8)
生 石 灰	95,000 (57)	苛 性 ソ ー ダ	75,599 (45)
風 化 石 灰	192,657 (116)	ソ ー ダ 灰	125,300 (75)
マ ン ガ ソ	230,691 (138)	晒 粉	70,271 (42)
燃 磷 石	5,225,438 (3,135)	苛 性 ソ ー ダ 液	74,765 (45)
硫酸 ソ ー ダ	19,894 (12)	晒 液	115,172 (69)
硫酸 アンモニア	16,800 (10)	織 糸 用 液	40,080 (24)
塩 化 カ リ	108,330 (65)	人 造 肥 料	45,012俵(1,688)

注 1. 1斤=0.6kg, 1俵=10貫目=37.5kg として換算。

2. 原典は大阪硫曹『第12回事業報告書』（明治31年1~6月）。

出典. 『工業化学雑誌』第1巻（明治31年）518~520頁。

付表 3.5.2 大阪硫曹の主要製品製造高

I	硫 酸						肥 料
	鉛 室	蕪 色	精 製	合 計			
明治32年	17,524,729斤 (10,515トン)	1,147,022斤 (686トン)	1,630,862斤 (978トン)	20,302,613斤 (12,182トン)	1,203,686匁 (45,138トン)		
33	17,437,661 (10,463)	1,941,695 (1,165)	233,945 (140)	19,613,301 (11,768)	632,456 (23,716)		
34	9,739,345 (5,843)	2,425,377 (1,455)	295,622 (177)	12,460,344 (7,476)	436,328 (16,362)		
35	15,927,864 (9,557)	2,442,615 (1,466)	3,608 (2)	18,374,084 (11,024)	565,392 (21,202)		
36 上期	12,920,192 (7,752)	1,043,200 (626)	—	13,963,392 (8,378)	704,135 (26,405)		
	硝 酸	芒 硝	塩 酸	晒 粉	ソーダ灰	苛 性 ソ ー ダ	
明治32年	313,624斤 (188トン)	1,982,150斤 (1,189トン)	1,949,745斤 (1,170トン)	329,082斤 (177トン)	370,695斤 (222トン)	923,073匁 (554トン)	
33	30,860 (19)	2,717,280 (1,630)	1,693,219 (1,016)	386,973 (232)	3,517 (2)	877,358 (526)	
34	13,235 (8)	1,918,910 (1,151)	2,328,605 (1,397)	455,843 (274)	0 (0)	1,081,854 (649)	
35	1,885 (1)	2,148,925 (1,289)	2,001,512 (1,201)	454,375 (273)	0 (0)	1,168,574 (701)	
36 上期	90 (0.1)	923,750 (554)	1,040,583 (624)	259,002 (155)	0 (0)	479,671 (288)	

出典. 『大阪府工業概観』明治36年版, 345頁. 同37年版, 294頁.

II

	硫 酸	過 磷 酸
明治34年	16,137,562ポンド (7,320トン)	393,557匁 (14,758トン)
35	14,919,041 (6,767)	512,531 (19,220)
36	15,542,305 (7,050)	882,440 (33,092)
37	19,840,416 (8,864)	1,415,966 (53,099)
38	31,018,767 (14,070)	1,373,694 (51,514)
39	59,554,813 (27,014)	2,157,904 (80,921)
40	104,363,176 (47,339)	2,367,663 (88,787)
41	50,007,327 (22,683)	1,242,686 (46,601)
42	64,448,081 (29,234)	1,707,745 (64,040)
43 (上期)	36,757,419 (16,673)	1,083,453 (40,629)

- 注 1. 明治40年の肥料販売高は240万匁 (9万トン) である。『大日本人造肥料創業三十年記念誌』45頁。
2. 明治43年上期の普通硫酸製造高4,436,177匁 (16,636トン), 人造肥料製造高11,434,531匁 (42,879トン), 販売高9,127,690匁とされている。大日本人造肥料『考課状』。

出典. 庄司務『日本曹達工業史』82頁。

付表 3.6 大阪硫曹の年間設備能力 (明治36年3月現在)

硫 酸	1,800.0万斤 (10,800トン)
硝 酸	24.0 (144)
苛 性 曹 達	240.0 (1,440)
曹 達 灰	80.0 (480)
晒 粉	160.0 (960)
過 磷 酸 肥 料 ⁽¹⁾	81.0万俵 (30,000)
各種配合肥料 ⁽²⁾	24.3万俵 (9,000)

- 原注 1. 総製造高97.2万俵 (36,000トン) のうち16.2万俵 (6,000トン) は配合肥料の原料とする。
2. 配合肥料は窒素もしくはカリ配合の如何により、俵数を増加して32.4万俵 (12,000トン) となることもある。

出典. 「大阪市主要工業会社沿革録 (明治36年)」。『工業之大日本』第4卷第4号 (明治40年4月) 54頁。

付表 3.7.1 大阪硫曹における原料消費高と製品生産高
(明治39年度上半期)

消費高	硫 酸	21,595,753斤 (12,957トン)
	第1号肥料	15,001,993 (9,001)
	磷 磺 石	30,368,478 (18,221)
	硫酸アンモニア	5,943,584 (3,566)
	硫酸カリ	75,663 (45)
	硝酸ソーダ	155,249 (93)
	硫化鉄	8,434,667 (5,060)
	石炭	4,579,300 (2,748)
生産高	肥料	1,066,929俵 (40,013)
	硫酸	16,902,213斤 (10,141)

- 原注. 第1号肥料は各種配合肥料の原料として使用したもの。
出典. 『工業之大日本』第4卷第4号 (明治40年4月) 54頁。

付表第 3.7.2 大阪硫曹の肥料・硫酸製造高 (明治39年度)

	製 造 高			販 売 高		
	上期	下期	計	上期	下期	計
肥 料 (千俵)	1,067	882	1,949	970	807	1,777
(千トン)	40	33	73	36	30	66
硫 酸 (千斤)	16,902	30,107	47,010	982	2,927	3,909
(千トン)	10.1	18.1	28.2	0.6	1.8	2.3
型 銅 (千斤)	0	108	108	0	128	128
(トン)	0	65	65	0	77	77

原注. 型銅は下期より製造・販売開始。

注. 1斤=0.6kgで換算。

出典. 『工業之大日本』第4卷第4号 (明治40年4月) 54頁。

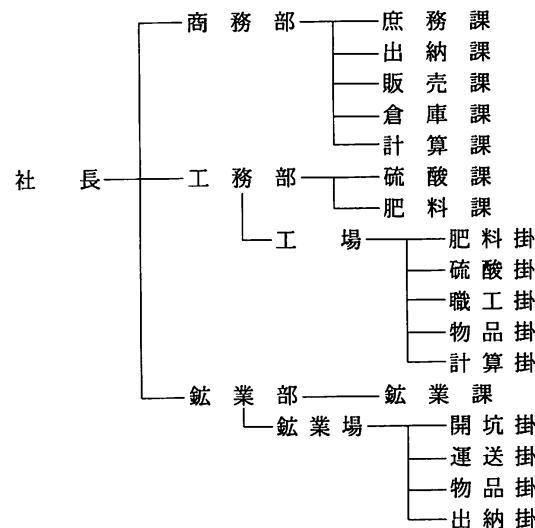
付表3.8 大阪硫曹の人造肥料輸出高

	数量	価格
明治35年	3,851トン	105,900円
36	12,973	369,747
37	13,355	380,617
38	4,033	199,483
39	3,562	122,933
40	8,890	322,621
41	10,964	276,173
42	13,625	364,431

注. 明治38~40年の数量および38・39年の価格は磷酸肥料と人造肥料について『大日本外国貿易五十六年対照表』より算出した。

出典. 『外国貿易概観』明治37年版~43年版。
『大日本外国貿易五十六年対照表』162頁。

付表3.9.2 大阪硫曹の組織図（明治40年初頭）



付表3.9.1 大阪硫曹の職制・人員構成・給与（明治40年）

社員	技師長(取締役工務部長兼務)	1名
	書記長	1
	技師	4
	書記	25
	書記心得	2
	技手	12
	技手心得	4
	技生	2
	技筆生	4
	給仕	3
	雇用小計	1
		59
職工	男工	280
	臨時男工	77
	女工	28
	使小計	6
		391
合計		450
職工給与 (1日平均)	男工	48銭
	臨時男工	38銭
	女工	28銭

出典. 『工業之大日本』第4巻第4号（明治40年4月）55頁。

付表3.9.3 大阪硫曹の主要設備・資産（明治40年）

	本社工場	大和田工場	下関工場
敷地	6,649坪	24,068坪	15,683坪
事務所	1棟	1棟	1棟
工場	4	15	4
倉庫他建物	4	5	2
鉛室	17	6	9
試験室	—	1	—
地所総価格		183,416円	
家屋総価格		724,609	
築造物価格		164,854	
諸機械総価格		254,640	
計		1,327,519	

注. 倉庫他建物には大和田工場は沈澱室と製銅倉庫を、下関分工場は乾燥室と鉛工・木工作業場を含む。

出典. 『工業之大日本』第4巻第4号（明治40年4月）54~55頁。

付表 3.10 民間企業におけるソーダの製造額（明治24～43年）

	日本 倉 密		関 東 酸 菓		大 阪 硫 曹		苛性ソーダ 炭酸ソーダ	大阪アルカリ
	苛性ソーダ	炭酸ソーダ	苛性ソーダ	炭酸ソーダ	苛性ソーダ	炭酸ソーダ		
明治24年	11,100貫（42トナ）	12貫（0トナ）						
25	128,163（481）	74,340（279）						
26	297,894（1,117）	94,904（356）						
27	299,800（1,125）	122,400（459）						
28					12,900円（8トナ）	122,100円（73トナ）		
29			52,220貫（196トナ）	65,542貫（246トナ）			1,639,500ドル（744トナ）	11,000ドル（5トナ）
30							6,859,065（3,111）	374,060（170）
31								
32	221,311（830）	275,170（1,032）					923,073（554）	370,665（222）
33	296,957貫（1,114）	32,558貫（1,206）					2,016,620ドル（915）	877,358（526）
	2,474,640ドル（1,122）	2,679,600ドル（1,215）						3,517（2）
34	326,796貫（1,225）	262,046貫（983）					1,807,150（820）	1,081,854（649）
	2,723,299ドル（1,235）	2,183,720ドル（991）						
35	371,422貫（1,393）	301,905貫（1,132）					1,353,560（614）	1,168,574（701）
	3,095,174ドル（1,404）	2,516,707ドル（1,142）						
36	415,485貫（1,558）	189,462貫（720）					1,616,060ドル（733）	1,011,850（459）
	3,462,375ドル（1,652）	1,577,183ドル（714）						479,671（288）
37	526,558貫（1,975）	137,208貫（515）					1,560,906（708）	1,752,180（795）
38	4,404,027ドル（1,998）	1,206,140ドル（547）						
	4,439,259（2,014）	1,391,320（631）						
39	3,508,600（1,592）	—						
	4,633,314（2,124）	1,780,122（807）						
40	5,112,879（2,319）	—					1,225,218（556）	2,484,413（1,172）
	5,112,879（2,319）	1,077,208（489）						
41	5,084,900（2,307）	—					1,213,551（550）	2,308,920（1,047）
	3,739,240（1,696）	836,430（379）						
42	5,600,155（2,540）	1,056,990（497）					1,077,928（489）	1,731,570（785）
43	5,988,696（2,716）	728,660（331）						

注1. 空欄は数値の見出せない個所。—は該当年次の数値が典出において欠けている個所。
 2. 日本倉密：明治24年は下期、33～41年上段は「山口県勵業年報」、下段は「外國貿易概観」の数値。
 関東酸曹：明治29年は下期、33～41年は「外國貿易概観」による数値。
 大阪硫酸：明治36年は上期のみ、炭酸ソーダは34年より、苛性ソーダは37～38年頃より製造中止。
 大阪アルカリ：硫酸製造の時代における製造高は不詳のため省略。

出典、日本倉密：『実際報告』、『第4回国勵業博覧会審査報告』5頁、
 「山口県勵業年報」、「山口県の統計百年」376～377頁、
 「外國貿易概観」。

関東酸曹：『考課決』、『外國貿易概観』。
 大阪硫酸：『第4回国勵業博覧会審査報告』6頁、『大阪府工業概観』。
 大阪アルカリ：『府下工業製造事業所調査書』。

付表 4.1.1 多木製肥所の肥料販売高と硫酸購入高

	肥料販売高					硫酸購入高
	磷酸肥料	調和肥料	調和粕	可溶骨粉	合計	
明治26年	15,610貫(56トン)	700貫(3トン)			16,310貫(61トン)	
27	38,064 (143)	760 (3)		2,292貫(9トン)	41,116 (154)	576貫(2トン)
28	35,248 (132)	10,895 (41)		5 (0)	46,148 (173)	576 (2)
29	64,837 (243)	51,414 (193)	7,148貫(27トン)	14 (0)	123,412 (463)	2,033 (8)
30	146,062 (548)	66,338 (246)	7,375 (28)	4,285 (16)	224,059 (840)	21,283 (80)

注1. 硫酸の購入先は大阪硫曹。

出典.『多木化学百年史』19頁。

付表 4.1.2 多木製肥所の過磷酸石灰肥料製造／販売高および硫酸購入

	人 造 肥 料	数 量	硫 酸	
			購 入 高	購 入 先
明治31年	礦物製過磷酸石灰販売高	11,680貫(44トン)	20,897貫(78トン)	日本舍密・硫酸晒粉
32	礦物製過磷酸石灰販売高	455,470 (1,708)	230,714 (865)	大阪アルカリ・日本舍密・日本硫酸
	全 肥 料 販 売 高	607,293 (2,277)		
33			251,784 (944)	大阪アルカリ・日本硫酸
34			(自 家 製 造 開 始)	
35	礦物製造磷酸石灰販売高	1,013,130 (3,799)		
38	過 磷 酸 製 造 販 売 高	3,676,580 (13,787)		
	特 製 過 磷 酸 他 販 売 高	2,887,410 (10,828)		
	計	6,563,990 (24,615)		
40	販 売 高	8,209,555 (30,786)		
44	普通過磷酸製造高	4,201,740 (15,757)		
	特製過磷酸製造高	1,383,528 (5,188)		
	計	5,585,268 (20,945)		

出典.『多木化学百年史』22, 29, 34, 40頁。

付表 4.2.1 多木製肥所の製品別生産高

I 肥料	動 物 性		植 物 性		礦 物 性		混 合		合 計
	數 量	価 格	數 量	価 格	數 量	価 格	數 量	価 格	
明治38年	29,480貫 (99トン)	10,023円	—	—	624,917貫 (24,540トン)	1,627,971円			1,637,994円
39	—	—	—	—	7,281,940 (27,307)	1,667,238			1,667,238
40	256,100 (960)	69,885	—	—	4,466,085 (16,748)	727,961	3,266,605貫 (12,248トン)	1,042,240円	1,840,086
41									
42									
43	—	—	—	—	—	—	9,848,684 (36,931)	1,980,636	1,980,636
44	—	—	—	—	—	—	11,630,913 (43,616)	2,120,154	2,120,154
45	—	—	—	—	—	—	13,428,673 (50,358)	1,827,498	1,827,498

注. 明治38~39年は混合肥料の項目はなし。40年は疑義のある植物性肥料を除外した値。41~42年は不明。

II 硫 酸

	男職工	製 造 数 量	価 格
明治40年	50人	40,150,000ポンド (18,212トン)	260,965円
41	50	40,150,000 (18,212)	260,965
42	50	40,200,000 (18,235)	261,300
43	50	28,140,000 (12,764)	182,910
44	60	50,250,720 (22,794)	326,629
45	71	64,608,366 (29,306)	419,954

注. 『多木化学百年史』の数値と整合しないものもあるが、出典のまま。

出典.『兵庫県勧業年報』および『兵庫県統計書』。

付表 4.2.2 多木製肥所の職工・給与・原動機等

	職 工			日 給		年間就業 日 数	1日就業 時 間	原 動 機													
	男	女	計	男	女			機関数	馬力数												
明治27年	17人	13人	30人	銭	銭																
28	20	15	35					1	17												
29	25	15	40					2	15												
30	50	30	80																		
31	30	15	45					5 (?)													
32	35	5	40					2	25												
33	35	5	40																		
34	2	—	2					2	25												
35	3	—	3					2	25												
36	30	—	30					2	25												
37	120	—	120					3	25												
38	120	20	140	40	16			1	25												
39	50	—	50					4	101												
40	50	—	50	50				4	101												
41	50	—	50	50		360	11	<table border="0"><tr><td>汽</td><td>4</td><td>101</td></tr><tr><td>石</td><td>1</td><td>5</td></tr><tr><td>発</td><td>1</td><td>11</td></tr></table>	汽	4	101	石	1	5	発	1	11				
汽	4	101																			
石	1	5																			
発	1	11																			
42	50	—	50	45		361	12	<table border="0"><tr><td>汽</td><td>4</td><td>101</td></tr><tr><td>石</td><td>1</td><td>5</td></tr><tr><td>発</td><td>1</td><td>14</td></tr></table>	汽	4	101	石	1	5	発	1	14				
汽	4	101																			
石	1	5																			
発	1	14																			
43	150	47	197	47	23	364	11	<table border="0"><tr><td>汽</td><td>6</td><td>201</td></tr><tr><td>石</td><td>1</td><td>5</td></tr><tr><td>発</td><td>2</td><td>75</td></tr></table>	汽	6	201	石	1	5	発	2	75				
汽	6	201																			
石	1	5																			
発	2	75																			
44	150	20	170	47	24	350	12	<table border="0"><tr><td>汽</td><td>6</td><td>201</td></tr><tr><td>石</td><td>1</td><td>5</td></tr><tr><td>発</td><td>2</td><td>75</td></tr></table>	汽	6	201	石	1	5	発	2	75				
汽	6	201																			
石	1	5																			
発	2	75																			
45	150	—	150			350	12	<table border="0"><tr><td>汽</td><td>6</td><td>201</td></tr><tr><td>石</td><td>1</td><td>5</td></tr><tr><td>発</td><td>2</td><td>74</td></tr><tr><td>自</td><td>2</td><td>74</td></tr></table>	汽	6	201	石	1	5	発	2	74	自	2	74	
汽	6	201																			
石	1	5																			
発	2	74																			
自	2	74																			

注. 1. 明治37年の職工120人のうち、20人は14歳以下。

2. 原動機の機関数の項で、汽：汽機、石：石油発動機、発：発電機、自：自家発電を示す。

出典. 『兵庫県勧業年報』および『兵庫県統計書』。

付表 4.3 多木製肥所の硫酸工場（明治期建設）

名 称	完成年・月	構 造	日産能力	備 考
第1号鉛室	明治34年3月	塊鉱炉40、鉛室1、塔1、煙突1、 汽機室1、タンク5	30トン(推定)	工場設備費68,264円。 初年度生産実績4万ポンド(約18トン)/日。 大正9年暴風雨で倒壊・火止め。
第2号鉛室	37・—	塊鉱炉44(昭和14年修理後48) 鉛室4、グラヴァー塔1基 ゲーリュサク塔2基	30	明治43年焼失。翌44年再建。 昭和19年9月休止。
第3号鉛室	39・2	塊鉱炉32、各鉛室の間に中間塔 ルンゲ塔設備	30	はじめて円筒形鉛室の採用。 鉛管・鉛板はすべて輸入品。 大正9年3月撤去。
第4号鉛室	43・8	塊鉱炉50、鉛室3、グラヴァー塔 1基、ゲーリュサク塔2基	50	鉛管・鉛板は泉鉛管製造所製品で、国産 品使用の最初。施工は多木製肥所が担当。 大正7年修理。昭和15年鉛室撤去。
第5号鉛室	45・3	塊鉱炉60、鉛室3、グラヴァー塔 1基、ゲーリュサク塔2基	50	材料・施工は第4号鉛室と同じ。 昭和8年修理。昭和20年7月休止。
第6号鉛室	45・7	塊鉱炉52、鉛室3、グラヴァー塔 1基、ゲーリュサク塔2基	50	材料・施工は第5号鉛室と同じ。 昭和6年修理。昭和19年9月休止。

注. 第1号鉛室の鉛室数・塔数には疑義があり、第3号鉛室の鉛室数は記載されていないが、いずれも出典のまま。

出典. 『多木化学百年史』22、59頁、および多木化学所蔵史料。

付表4.4 磷礦石の種類別輸入額

磷礦 磷酸含有量(%)	種類 オーシャン	クリスマス	アンガール	マカティア	エジプト	フロリダ	ガフサ	アルジェリア	その他	合計
明治43年	74,824トン (44.8)	21,776トン (13.0)	409トン (0.2)	—	—	36,660トン (22.0)	16,371トン (9.8)	—	18,856トン (11.3)	166,896トン (100.0)
44	72,278 (32.4)	2,520 (1.1)	15,583 (7.0)	—	—	90,381 (40.6)	41,981 (18.8)	—	31 (0.0)	222,774 (100.0)
45	90,024 (32.1)	5,269 (1.9)	9,620 (3.4)	—	42,829トン (15.3)	80,013 (28.5)	52,491 (18.7)	—	199 (0.1)	280,445 (100.0)
大正2	96,888 (29.6)	9,534 (2.9)	29,726 (9.1)	10,339トン (3.2)	47,470 (14.5)	64,828 (19.8)	61,378 (18.8)	7,025トン (2.1)	—	327,188 (100.0)
3	60,461 (21.5)	14,924 (5.3)	21,026 (7.5)	11,949 (4.2)	71,047 (25.2)	54,063 (19.2)	37,987 (13.5)	10,025 (3.6)	191 (0.1)	281,683 (100.0)

注. アルジェリア産磷礦石の磷酸含有量は外国分析値。他は農商務省農事試験場依頼分析部における分析値の平均。

出典. 『農務彙纂第六拾 肥料概覧』(1916) 30~31頁.

The Chemical Industry in Meiji Japan: The Case of the Artificial Fertilizer Industry (Part 2)

Chikayoshi KAMATANI

(Toyo University)

Osaka Ryuso (Osaka Sulfuric Acid and Soda Co.), a Leblanc soda manufacturer, began to manufacture calcium superphosphate fertilizer from 1897 on. While successively leaving off its sodas and nitric acid manufacturing business, it grew to a strong rival company to Tokyo Jinzo Hiryo as an artificial fertilizer manufacturer.

Having proceeded from bones of beasts through bone dust to calcium superphosphate fertilizer, Taki Seihisho began to manufacture mineral calcium superphosphate in 1898. From 1901, it came to manufacture, in its own factory, sulfuric acid necessary for it. Thus, it became the third biggest company next to Tokyo Jinzo Hiryo and Osaka Ryuso.

Then, Kyoeki Kanzen Hiryo (Kyoeki Complete Fertilizer Co.), the ancestor of Kyoeki Jinzo Hiryo (Kyoeki Artificial Fertilizer Co.), was established in 1898, and Nihon Jinzo Hiryo (Nihon Artificial Fertilizer Co.) in the next year, both beginning to manufacture calcium superphosphate fertilizer. These two companies, however, bought sulfuric acid from others, and their outputs were not so large.

There also were other efforts, though not successful, to establish phosphate fertilizer companies. By 1905, there were, after all, only five companies who manufactured calcium superphosphate fertilizer. The total annual production of that year was 100,000t.

[寄 書]

フェントン試薬を用いる酸化反応

—その発見と解明—

竹林松二*

はじめに

鉄(II)塩の存在で過酸化水素によって有機化合物が酸化される反応は発見者の名に因んで「フェントン反応」といわれ、鉄(II)塩と過酸化水素との組み合わせは「フェントン試薬」と呼ばれて、広く利用されている。

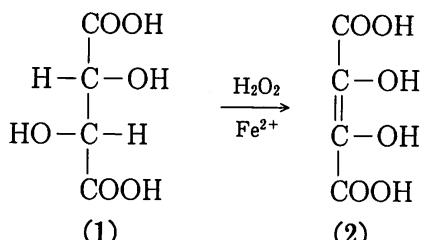
本稿ではフェントン反応の発見とこの反応に関する研究の経過について述べる。

1. フェントン反応の発見と初期の研究

イギリスの化学者フェントン (Henry John Horstman Fenton, M.A., Sc. D., 1854–1929) は Ealing に生まれ、ロンドンの King's College およびケンブリッジの Christ's College で学んだ。

1894年、ケンブリッジ大学の化学研究室でフェントンは少量の鉄(II)塩 (例えは FeSO_4) の存在で水で冷やした過酸化水素の水溶液によって酒石酸 ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, 1) が容易に酸化されて分子式 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ を有する二塩基酸に変わることを見出し¹⁾、その後1896年、この酸をジオキシマレイン酸 (2) と認定した²⁾ (Scheme 1)。

この酸化反応発見のキッカケはそれより数年前

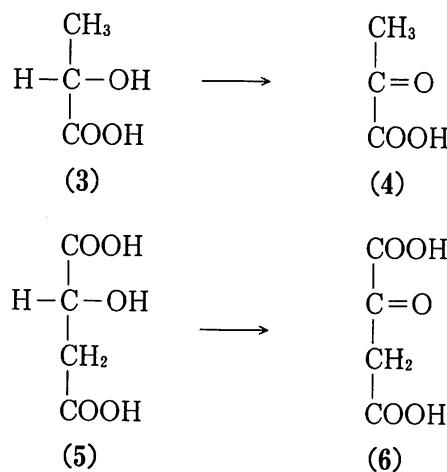


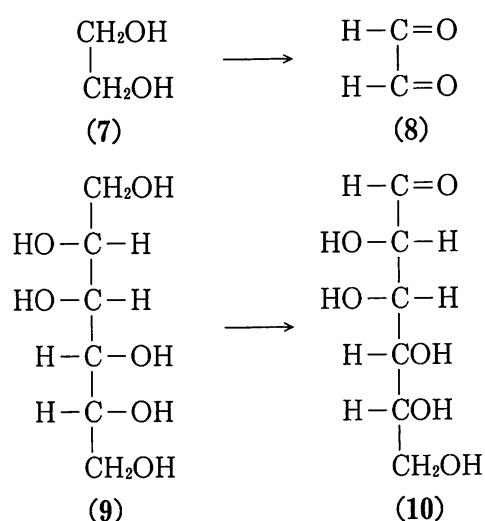
Scheme 1

にさかのぼる。フェントンが酒石酸の水溶液に微量の硫酸鉄 (II) の水溶液を加え、続いて過酸化水素の水溶液を滴下し、さらに水酸化ナトリウムでアルカリ性にしたら、混合液は美しい紫色を呈した。この反応をクエン酸、リンゴ酸、コハク酸などについて試みたが、いずれも負結果であった。よって彼は上記の呈色反応を酒石酸の検出に利用できると提案すると共に、生成物の検索を行ったのである¹⁾。

数年後、フェントンは酒石酸だけでなく、他の α -オキシ酸に対しても上記と同様な方法で乳酸 (3) からピルビン酸 (4) を、リンゴ酸 (5) からオキザル酢酸 (6) を得 (1900)³⁾、また、エチレングリコール (7) や D-マンニトール (9) のような多価アルコールでは、前者からグリオキザル (8) が、後者からは D-マンノース (10) が生成することを見出した (1899)⁴⁾ (Scheme 2)。

しかし、エタノールのような簡単な一価アルコールはフェントン試薬で速やかに酸化されないのでフェントンは見逃がしたが、1933年になって





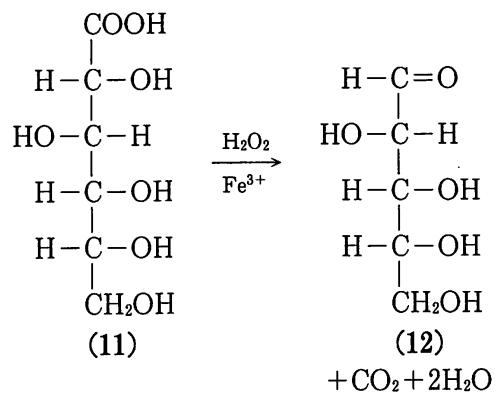
Scheme 2

カールスルーエ工科大学のゴルトシュミット (Stefan Goldschmidt) らはフェントン試薬によるエタノールの酸化反応を検討して、まずアルデヒドが生成し、それからカルボン酸に変わることを実証した⁵⁾。

これよりさき、ミュンヘン大学のヴィーラント (Heinrich Otto Wieland, 1877–1957) らは種々のオキシカルボン酸、ケトカルボン酸、アミノ酸などに対するフェントン試薬の反応について研究し、1927年、乳酸のようなモノオキシ・カルボン酸では鉄(II) 塩だけが有効で、 Fe^{2+} が Fe^{3+} に酸化されると試薬の酸化作用が停止するが、酒石酸やグリシンなどでは酸化で生成する有機化合物が Fe^{3+} を Fe^{2+} に還元する能力があるので、微量の鉄(II) 塩の存在でも試薬の酸化作用が進むことを示した⁶⁾。

他方、ベルリン大学のルッフ (Otto Ruff, 1871–1939) は1898年、鉄(III) 塩を用い、フェントンの方法に従って酢酸鉄(III) の存在で過酸化水素によってD-グルコン酸(11)を酸化して炭素原子の1個少ないD-アラビノース(12)を得た⁷⁾ (Scheme 3)。

また、糖類に対するフェントン試薬の反応に関する研究も行われ、ケンブリッジ大学のモレル (Robert Selby Morrell) らは一般にブドウ糖の



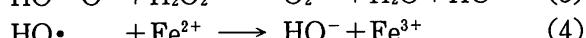
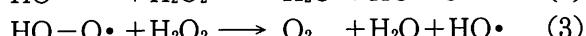
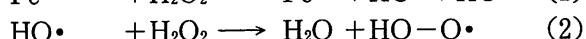
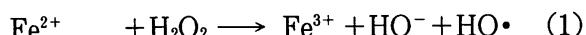
Scheme 3

ようなアルドースではアルデヒド基に隣接する $\text{CH}-\text{OH}$ 基は CO 基に、また果糖のようなケトースの場合にはカルボニル基と結合している CH_2-OH 基が CHO 基に酸化されることを指摘した⁸⁾。

2. フェントン反応の解明

2.1 鉄(II) 塩による過酸化水素の触媒分解

上述の諸反応で鉄塩を用いずに過酸化水素だけでは、低温で有機化合物の酸化（脱水素）が起こりにくいことから、鉄(II) 塩も鉄(III) 塩も共に過酸化水素の分解を触媒的に促進していることが考えられるが、特に鉄(II) 塩が鉄(III) 塩よりも遙かに活性であるので、1934年ケンブリッジ大学のワイス (Joseph Weiss) はドイツの化学者ハーバー (Fritz Haber, 1868–1934)^{注1)} と連名で鉄(II) 塩による過酸化水素の分解機構を次式のように表した (Scheme 4)⁹⁾。



Scheme 4

すなわち、(1)の反応でヒドロキシル・ラジカル ($\text{HO}\cdot$) が生成すると(2)と(3)の反応は連鎖をなして進んで酸素を発生し、(4)の反応でこの連鎖は中

注1) ベルリンのカイザー・ヴィルヘルム物理化学・電気化学研究所の所長をしていたハーバーは1933年ヒットラーが政権を取ってからイギリスに亡命してケンブリッジ大学のキャヴェンディッシュ研究所で働いたが、1934年スイスで亡くなった。

断される²⁾。しかも(1)の反応は著しく速いことがわかった³⁾。

なお、鉄(II)塩と過酸化水素からHO[•]が生成することはフェントン試薬によってエチレン系化合物(例えばアクリル酸メチル)が連鎖重合を起こすことでも立証されている¹⁰⁾。

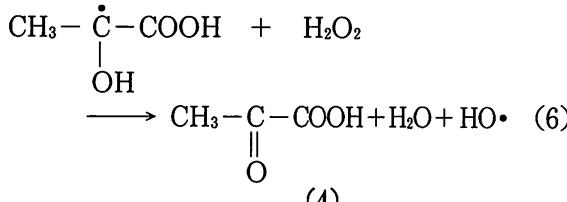
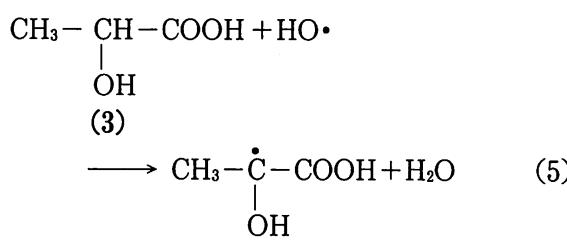
2.2 フェントン反応の機構

オックスフォード大学のウォータース(William A. Waters)らは広範囲にわたって種々の有機化合物に対するフェントン試薬の反応を速度論的に研究して、1949年(a)第一、第二アルコール、 α -オキシ酸などは次に示すような連鎖反応機構で酸化されるが、(b)第三アルコール、カルボン酸などでは非連鎖反応機構で酸化の起こることを示した¹¹⁾。

(a) α -オキシ酸の酸化

例. 乳酸(3)からピルビン酸(4)の生成

前項(1)の反応でHO[•]ラジカルが生成すると、



Scheme 5

注2) 鉄(III)塩の場合には、次の反応でHO-O[•]ラジカルが生成すると、



(3)式と(2)式の反応が連鎖をなして進む。
[F. Haber and R. Willstätter, *Ber.*, 64, 2844 (1931)].

注3) (1)の反応の活性化エネルギーは9.4 kcal/molといわれている。[W.G. Baeb, J.H. Baxendale, P. George, and K.R. Harrane, *Trans. Faraday Soc.*, 47, 462, 591(1951)]。

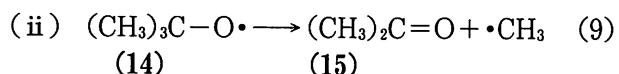
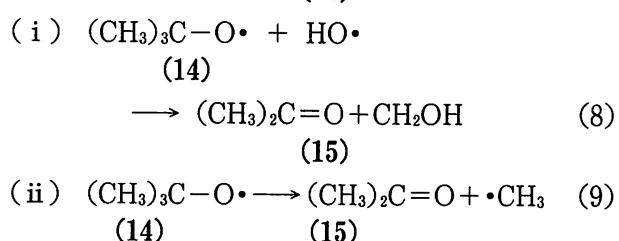
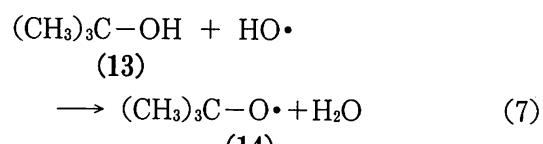
(5)と(6)の反応が連鎖をなして進行する(Scheme 5)。

(b) 第三アルコールの酸化

例. 第三ブチルアルコール(13)から

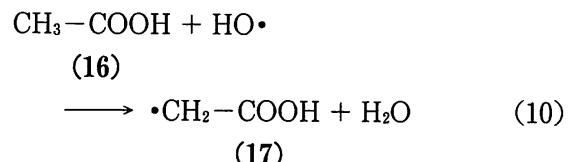
アセトン(15)の生成

上例のように(7)の反応でアルコキシ・ラジカル(14)が生成すると、このラジカルは(i)他のHO[•]ラジカルと反応するか(反応式8)，または(ii)それ自身で開裂して(反応式9)アセトン(15)を生成すると考えられている(Scheme 6)。



Scheme 6

同じ年に、ミネソタ大学のコルトッフ(Izaak Mauritz Kolthoff, 1894-)らもウォータースと似た見解を発表したが、酢酸(16)の場合に、(10)式の反応で酢酸のラジカル(17)が生成すると、



CH_2-COOH
 $\text{O}-\text{O}^{\bullet}$
(18)

酸素の存在では、酢酸が酸素によってペルオキシドラジカル(18)を経て自動酸化を受けると述べている¹²⁾。

おわりに

フェントン反応発見のキッカケとなった酒石酸の呈色反応は酸化生成物ジオキシマレイン酸の陰イオンと鉄(III)イオンから錯イオンが形成されることによると考えられるので、示唆に富み、

興味深い。

その上、フェントン反応はヒドロキシル・ラジカルに関する研究の発展史の中でも重要な一駒を占めるものと思われる。

文 献

- 1) H.J.H. Fenton, *J. Chem. Soc.*, **65**, 899 (1894).
- 2) H. J. H. Fenton, *ibid.*, **69**, 546 (1896). なお生成物ジオキシマイレン酸については続報 *Idem*, *ibid.*, **87**, 804 (1905) 参照。
- 3) H. J. H. Fenton and H. O. Jones, *ibid.*, **77**, 69 (1900).
- 4) H. J. H. Fenton and H. Jackson, *ibid.*, **75**, 1 (1899).
- 5) S. Goldschmidt and S. Pauncz, *Ann.*, **502**, 1

- (1933).
- 6) H. O. Wieland and W. Franke, *ibid.*, **457**, 1 (1927).
- 7) O. Ruff, *Ber.*, **31**, 1573 (1898). この反応は「ルッフ・フェントン分解」といわれている。
- 8) R. S. Morrell and J. M. Crofts, *J. Chem. Soc.*, **75**, 786 (1899).
- 9) F. Haber and J. Weiss, *Proc. Roy. Soc.*, A **147**, 333 (1934).
- 10) J. H. Baxendale, M. G. Evans and G. S. Park, *Trans. Faraday Soc.*, **42**, 155 (1946).
- 11) J. H. Merz and W. A. Waters, *Disc. Faraday Soc.*, **2**, 179 (1947); *Idem.*, *J. Chem. Soc.*, **1949**, Suppl. No. 1, 15. なお W. A. Waters, "The Chemistry of Free Radicals", Oxford University Press, London (1948), p. 251 参照。
- 12) I. M. Kolthoff and A. I. Medalia, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3784 (1949).

Oxidation by the Use of Fenton's Reagent: A Historical Description of Its Discovery and Explanation

Matsuji TAKEBAYASHI
(Prof. Emer., Osaka University)

The oxidation of organic compounds by the action of hydrogen peroxide in the presence of a ferrous salt has been called "the Fenton reaction", and the mixture of hydrogen peroxide and a ferrous salt has been named "Fenton's reagent".

In 1894, H. J. H. Fenton discovered that, in the presence of a small quantity of a ferrous salt, hydrogen peroxide oxidized tartaric acid to give a new dibasic acid at 0 °C. Thereafter, in 1896, he recognized that the dibasic acid must be dihydroxymaleic acid.

The clue of his discovery can be found in his experiment carried out some years before. When tartaric acid in aqueous solution was treated with hydrogen peroxide in the presence of a ferrous salt, the solution gave a violet color on the addition of caustic alkali, and he proposed this color reaction as a distinguishing test for tartaric acid.

After that, Fenton showed that α -hydroxy-acids gave α -keto-acids and that polyhydric alcohols gave hydroxy-aldehydes, but failed to realize that simple monohydric alcohols were rapidly oxidized.

In the sugar series, O. Ruff applied Fenton's method using a ferric salt to the oxidation of D-gluconic acid and obtained D-arabinose in 1898. On the other hand, R. S. Morrell and J. M. Crofts indicated the following points: in the case of glucose, the CHO group contiguous to the aldehyde group is oxidized by Fenton's reagent to CO group, but the aldehyde group is not affected. In the case of fructose, the CH₂OH group adjacent to the CO group undergoes oxidation to CHO group.

About the catalytic decomposition of hydrogen peroxide by ferrous salts, in 1934, F. Haber and J. Weiss suggested a chain reaction, involving hydroxyl radical (HO[•]). Then the hydroxyl radical was found to oxidize (dehydrogenate) organic compounds of many types.

In 1949, J. H. Merz and W. A. Waters showed that compounds such as primary and secondary alcohols and α -hydroxy-acids were oxidized by chain reaction, while tertiary alcohols and carboxylic acids underwent oxidation by a non-chain reaction.

[特集：技術史シリーズ]

第2回 チーグラー触媒によるポリエチレンの製造法

木岡 護*・広瀬 敬治*・柏 典夫**

第1章 はじめに

ポリエチレンの生産量は、全世界で年間約1800万トンに達しており、また日本国内だけでも約230万トンにのぼる。

ポリエチレンがこのように発展を遂げた背景として、食品包装、飲料容器、自動車、通信、電気機器、土木、建材、医療機器、農業資材といった、生活に極めて密着した形で幅広く利用されてきたことが挙げられる。これはポリエチレンのもつ、成形加工のし易さ、廉価さ、安定性（長持ちする）などの性質によるところが大きい。また最近では、炭素と水素だけからなる非常にシンプルでクリーンな材料としての注目もを集めている。

表1にはポリエチレンが代表格となるプラスチックに関し、そのクリーン度を紙との対比で調査した結果を示した。プラスチック製のショッピングバックの生産が、紙製に比べ省エネルギーで、また汚染物質の副生も少ないことがわかる。

表1 プラスチックと紙の比較（資料：西ドイツ連邦環境庁）

ショッピングバック 1,000枚の生産に必要な燃料
プラスチック : 32kg、紙 : 47kg

副生汚染物質	プラスチック袋	紙袋
CO ₂	100	284
NO _x	100	159
COD	100	21,560
BOD	100	215,500

1992年2月28日受理

* 三井石油化学工業(株)高分子研究所
** 同 研究企画部

本稿では、チーグラー触媒を用いたエチレンの低圧重合法に関し、チーグラー触媒の発見から今日に至る変遷を紹介すると共に、今後の展開を論じてみたい。

第2章 チーグラー触媒の範囲とチーグラー触媒によるポリエチレン製造法の歴史

2.1 チーグラー触媒の範囲

近年のチーグラー触媒の研究はチーグラー触媒発見当初の枠を優に越えて進展している。例えば共触媒として有機金属以外の化合物を用いる触媒^{1,2)}や、共触媒を用いない触媒^{3~5)}も報告されている。ここではチーグラーの出願した特許にクレームされた触媒の範囲を簡単に紹介しておく。

チーグラーの初期の出願特許では、周期律表第IV~VI族の遷移金属化合物成分やトリウム、ウラン化合物と、トリアルキルAl化合物から成る触媒をクレームしていたが⁶⁾、その後トリアルキルAl化合物以外にもマグネシウムや亜鉛の有機化合物⁷⁾、R₂AlXで表されるようなジアルキルAl化合物⁸⁾も追加された。

現在では、周期律表第IV~VII族の遷移金属化合物成分（例えばTiCl₃、TiCl₄、CVI₄、NiCl₂、CoCl₂など）と第I~III族の有機金属化合物成分（例えばBuLi、AlEt₃など）との組合せをチーグラー触媒とする解釈が一般的である⁹⁾。

2.2 高圧法ポリエチレンの歴史

チーグラー触媒によるエチレン重合法の歴史を紹介する前に、高圧ポリエチレンの歴史について簡

単に触れておく。

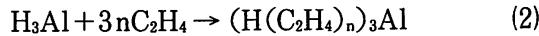
イギリス ICI の Fawcett, Gigson らは、千気圧にも達する高圧反応を利用して液化エチレンとベンズアルデヒドからフェニルエチルケトンを合成する実験を行っていた。その際、偶然生成した0.5グラム程の白色粉末を彼らは見逃さなかったのである。1933年3月のことであった。この白色粉末が炭素と水素だけからなる新しい高分子量体、ポリエチレンであり、第二次大戦で連合軍側を有利に導いたレーダーの高周波絶縁体として活用されたことは余りにも有名な話である。後に Perin は、系内に微量混在していた酸素がラジカルを発生させ、連鎖的にエチレンが重合してポリエチレンが生成したことを突き止めている。

2.3 チーグラー触媒による低圧法 PE の歴史

1) チーグラー触媒の誕生

ドイツの Max-Planck 研究所の所長として迎えられた K. Ziegler は、高圧ラジカル重合法によるポリエチレンの合成の発見から20年後の1953年に、十気圧程度の穏和な条件下においてもエチレンの重合を起こす触媒いわゆるチーグラー触媒を見つけた^{10~12)}。

チーグラーは20年以上に亘りリチウムやアルミニウム等の有機アルカリ金属に関する研究を行っていたが、その研究の中でアルミニウムハイドライドがエチレンを付加しトリエチルアルミニウムとなり（式1）、さらにエチレンの付加が次々に起こって高級アルキル Al となることや（式2）、同時に逆反応も起こって高級オレフィンが生成すること（式3）を見出していた¹³⁾。



Holzkampf や Breil らはチーグラーの下、このトリエチルアルミニウムとエチレンとの反応から高級オレフィンを合成する研究を続けていた。その際、エチレンの反応が二量化で止まり、1-ブテ

ンが高級オレフィンに代わって選択的に生成することを見つけた。この原因がオートクレーブ中に残留した Ni の作用（「ニッケル効果」¹⁴⁾という言葉が生まれた）であることを突き止めた彼らは、種々の重金属化合物を $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ と組み合わせてエチレンとの反応を行い、Ni 以外にも Co や Pt が 1-ブテンを与えることを見出した。この一連の実験の中で、Zr のアセチルアセトン塩を $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ と組み合わせた際、オートクレーブ内が白色固体の塊で一杯になるという思いもよらぬ現象が起こったのである。この固体物質こそが低圧下の反応で初めて合成された高分子量のポリエチレンであった。1953年10月26日のことであった。その後の研究で Zr 化合物以外にも IV, V, VI 属の遷移金属化合物が高分子量のポリエチレンを与えることを明らかにしている。

蛇足ながら、チーグラー等はこの触媒を使ってプロピレンの重合も試みたが、エチレンの重合で観測されるような重合器内の急激な圧力低下が認められなかつたことから、この触媒ではプロピレンの重合が起らないと判断し、エチレンの重合に限定した特許出願を行った。その後、この新しい触媒をベースに、Natta らは結晶性のポリプロピレンが生成する触媒を見出した^{6, 15~17)}。1954年3月11日のことであった。

ポリエチレンの歴史は、予期せぬ出来事の中に潜む些細だが偉大な現象を見逃すことなくその本質を見抜くことの重要性を、我々に見せつけたものと言えよう。

2) チーグラー触媒によるポリエチレン製造の企業化

チーグラー触媒によるポリエチレン製造の企業化は、触媒の発見の翌年という驚異的早さで実施された。最初の企業化は1954年にイタリアの Montecatini 社で行われた。チーグラー触媒が発見されたドイツよりも1年早い。ついで翌年にドイツの Farbwerke Hoechst 社で、またフランス

では1956年にRhone-Poulenc社で相次いで企業化された。我国ではイタリアに遅れること4年、1958年に三井石油化学が商業プラントを稼働させている。

ポリエチレンの生産に当時用いられた触媒は、チーグラーの見出した頃そのままの液状の4価のチタン化合物（四塩化チタンやチタネート化合物）であり、重合器壁面へのポリマーの付着やポリマー粒子の性状不良といった生産性悪化をもたらす多くの問題を抱えていた。その後の改良研究で、 $TiCl_4$ を還元して得られる固体状の $TiCl_3$ がこれら問題点解決に有効な触媒であることがわかり、この $TiCl_3$ 触媒の採用によって、回分（バッチ）式の重合から連続重合プロセスへの移行も実現し、生産性の改良が図られた。

$TiCl_3$ 触媒はポリオレフィン工業隆盛の時代を築きあげ、二十有余年の長きに亘り使われ続けることになった。しかしながら、 $TiCl_3$ 触媒の重合活性は、数百g ポリマー/mmol-Ti程度と低く、

触媒を生成ポリマーが取り囲む形で重合が進行することから、生成ポリマー中には多量の触媒成分が存在することになった。この為、生成ポリマーからの触媒成分を除去するための複雑な触媒除去工程を必要とする等の問題を抱えていた。このように、 $TiCl_3$ 触媒を用いるポリマー製造プロセスは煩雑でエネルギー多消費型のものであった。にもかかわらず、ポリエチレンはその優れた品質と廉価なことから、紙や木材、金属などの旧来の材料を次々に置き換え、折からの経済成長の波にのって需要は急増し続けた。製造プロセスの簡素化という命題よりも設備の増設による増産が優先される時代が続いたのである。

1973年突然襲ったオイルショックは状況を一変させた。オイルショックがもたらしたオレフィン原料をはじめとする電力、用役等の大幅な高騰は製造プロセスの徹底的な簡素化や収率、選択性の大幅な改良を必要不可欠なものにした。オイルショック乗り切りを至上命題とする企業研究の中心は、

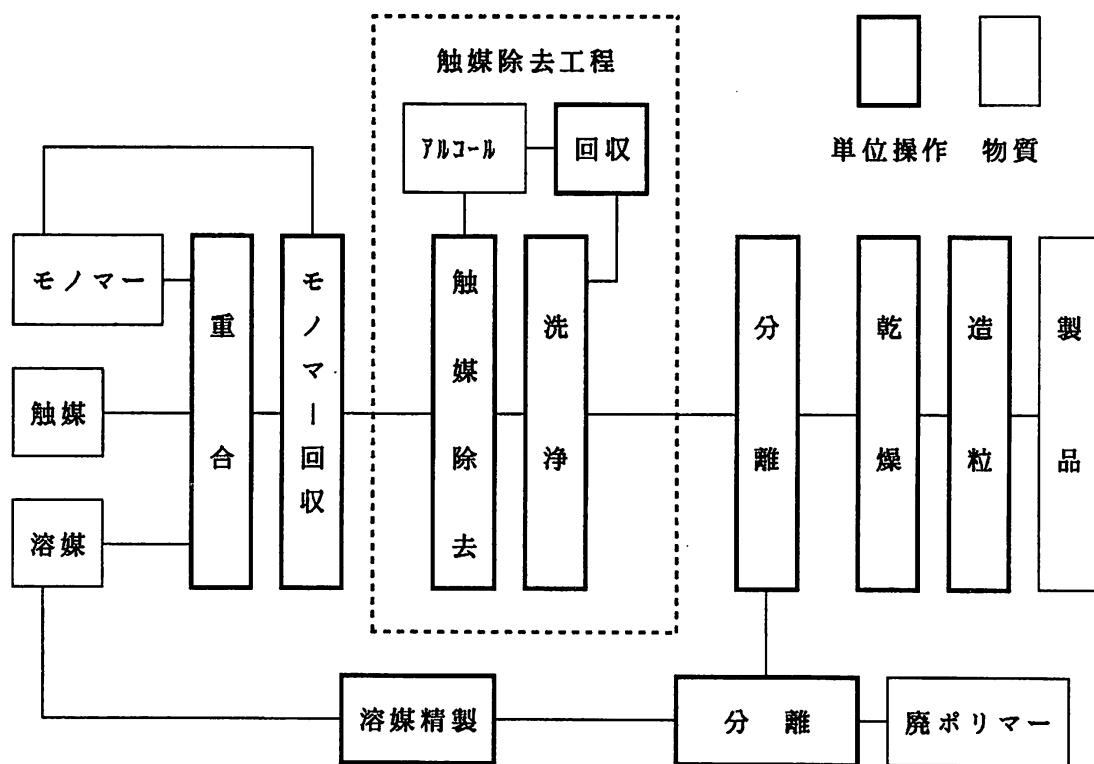


図1 初期のポリエチレン製造プロセス

触媒の活性を飛躍的に高めることで、消費される触媒量を削減するのみならず、生成ポリマー中に残存する触媒量を大幅に低減させ、プロセスの複雑化を生んできた触媒除去工程（脱灰工程）のない簡素化プロセスを実現することにあった。

図1に初期のポリエチレン製造プロセスを示した。触媒の除去が不要になると、触媒をポリマーから除去するために用いる反応器だけではなく、触媒を分解しその分解物を抽出除去するための溶剤（アルコール）や、その溶剤を重合溶媒から精密に分離除去する（アルコールが重合溶媒中にppmオーダー混入すると重合が起こらない）ための大がかりな分離回収装置、さらにはその溶剤を再利用するための精製装置も不要になるなど、大幅なプロセスの簡素化と用役使用量低減等による省エネルギー化が図されることになる。

3) 高活性触媒へのアプローチ

チーグラー触媒の公表直後から、遷移金属化合物を担体上に担持することで重合活性を向上させようとする試みが行われていた。その一つは、遷移金属化合物を担体化合物上に沈着担持させる試みである。British Petrochemical社では炭化珪素や燐酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸ナトリウムなどの無機化合物担体に四塩化チタンとジエチルアルミニウムクロリドを接触させることで、四塩化チタンを還元して固体の三塩化チタンに変え、担体上に沈着担持させた¹⁷⁾。特許に示された実験例のうち最も高い重合活性で120g-PE/mmol-Ti程度であり、チーグラー博士初期の触媒の30g-PE/mmol-Tiに比べ、際だった活性向上とはいえない。

もう一つの試みは、Sun Oil社によって提案された γ -アルミナに四塩化チタンを担持するもので¹⁸⁾、重合活性は70g-PE/mmol-Tiとこれも大きな活性の向上とは言い難い。

さらに1960年になると、シリカ上の表面水酸基と遷移金属化合物とを反応させることで、遷移

金属化合物を化学結合を介して（Si-O-Metal結合）担持させる方法や、表面水酸基を有機アルミニウムと反応させてまず担体上有機アルミニウム化合物を担持させ、その後四塩化チタン等の遷移金属化合物を接触させて遷移金属化合物を還元することによって担体上有機アルミニウム化合物を担持する等の方法がCabot社から提案された¹⁹⁾。この方法は、これ迄の方法が不活性担体の利用であったのに対し、反応性基をもった化合物を担体として積極利用するという点で、シリカ製造メーカーならではの発想と言えよう。しかし、こうして得られた触媒も、150g-PE/mmol-Ti程度の重合活性であり、前述したものと大差ない。

1963年、Solvay社は、前述のCabot社と同様の方法を、担体化合物としてシリカに代えてヒドロキシマグネシウムクロリド（Mg(OH)Cl）を用いて行った²⁰⁾。得られた触媒の活性はシリカ利用の触媒に比べて大幅に向上し、1,080g-PE/mmol-Tiに迄高められた。

1967年以降、触媒の高活性化の検討は本格化した。その引き金となったのは、ハロゲン化マグネシウムを電子供与体や水との付加物にした後、この付加物をハロゲン化チタンと反応させて合成したMgCl₂担持型Ti触媒、あるいはハロゲン化マグネシウムとハロゲン化チタンを共粉砕することで合成したMgCl₂担持型Ti触媒であった。この触媒は三井石油化学およびMontecatini社（現Himont社）より相次いで提案されたもので^{21~22)}、それまでの触媒に比べて格段に高い重合活性（6,000~40,000g-PE/mmol-Ti）を示し、ポリオレフィン製造工程から触媒の除去を一掃するに足る充分な重合活性を備えていた。その後、このMgCl₂担持型高活性触媒を合成する試みは、ハロゲン化マグネシウム以外のマグネシウム化合物、例えばマグネシウムアルコキサイドやマグネシウムの炭酸塩、さらには有機マグネシウム化合物など各種マグネシウム化合物を使って行われる

ことになった。しかし、いずれの場合も最終的な触媒にあっては $MgCl_2$ が形成し、高活性化をもたらしていると考えられている。このようにして、 $TiCl_3$ 触媒から、 $TiCl_3$ 触媒後継触媒としての $MgCl_2$ 担持型高活性 Ti 触媒へと触媒の大きな変換が起こった。

第3章 各種ポリエチレンの展開

前章ではポリエチレン製造技術の発展を振り返った。本章では日本におけるポリエチレンの発展を物性面から眺めることにする。その前に、ポリエチレンの種類とその性質について簡単に解説しておく。

3.1 ポリエチレンの分類

ポリエチレンは、その密度と構造から次の三種に大別されている。その一つが、ポリエチレンの中で最も長い60年近い歴史をもつ低密度ポリエチレン (LDPE: Low Density Polyethylene) である。1000気圧以上にエチレンを加圧して重合を行うことから高圧法ポリエチレンとも呼ばれる。ラジカル反応によって重合が進行するため、エチレンが直線状に連なるだけでなく、長い分岐鎖がいくつか不規則に結合した構造をもつ（図2）。密度は0.91～0.93g/ml前後である。

一方、高密度ポリエチレン (HDPE : High Density Polyethylene) は、チーグラー触媒の誕生によって初めて本格的に製造されるようになっ

た。数～数十気圧程度の圧力で製造され、高圧法ポリエチレンに対して低圧法ポリエチレンとも呼ばれる。エチレンが直鎖状に連なるため、LDPEのような長い分岐鎖はない。密度は0.95～0.97g/ml程度である。

HDPEの製造において、プロピレンやヘキセン、オクテンといった α -オレフィンをコモノマーとして少量共存させてエチレンの重合を行うことにより、LDPE並の低い密度のポリエチレンが得られる。これをLLDPE (Linear Low Density Polyethylene) とよぶ。直鎖状に伸びたエチレン連鎖を基本骨格に、コモノマー起因のメチル、ブチル、ヘキシルといった基がいくつか付いた構造をもつ。その他、最近では、コモノマーを更に多く共重合させることにより、LLDPEよりももっと密度が低いVLDPE (Very Low Density Polyethylene) もポリエチレンの分類に加えられている。

3.2 ポリエチレンの日本への導入 (LDPEとHDPE)

ポリエチレンは第二次世界大戦の戦利品として日本にもたらされた。当時、日本では、ステアタイト（珪酸塩）やポリスチレンが高周波電線の絶縁体として使われていたが、絶縁性能が不十分であるばかりか壊れやすいといった欠点があった。一方、連合軍では、電気特性に優れ、しかも扱い易いという特徴を持つポリエチレンをレーダーのリード線被覆としていち早く利用した。戦利品としてこの一部を入手し、ポリエチレンが使用されていることがわかると日本でもポリエチレンの合成研究が活発化したことは、本誌の寺田裕氏による特集に詳しく紹介されている²³⁾。

戦時中の日本では、ポリエチレンと言えば、レーダーの部品や高周波絶縁体に使われる高級品であった。ところが、戦後日本にやってきた進駐軍は、この貴重なポリエチレンを洗面器のような雑貨にまで使っていたのだから、当時の人々の驚きは大

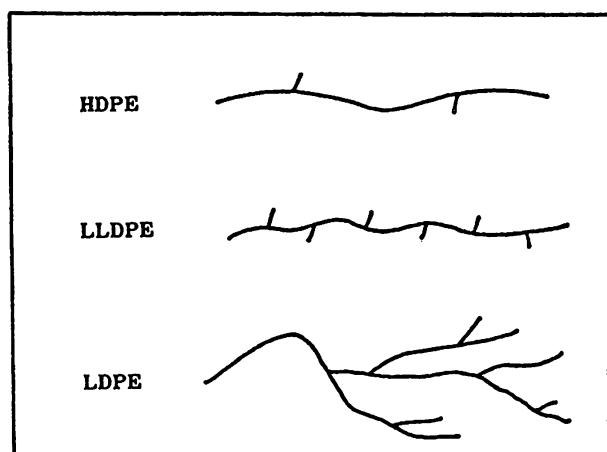


図2 Molecular Structure of Various Polyethylenes

表2 ポリエチレン年度別供給量（単位：トン）

年 度	輸 入	国 産	供給量 合 計
1951年（昭和26年）	130	—	130
1952年（昭和27年）	315	—	315
1953年（昭和28年）	610	—	610
1954年（昭和29年）	1,510	—	1,510
1955年（昭和30年）	4,818	—	4,818
1956年（昭和31年）	13,874	—	13,874
1957年（昭和32年）	19,420	—	19,420
1958年（昭和33年）	21,920	14,520	36,440
1959年（昭和34年）	31,361	26,338	57,699
1960年（昭和35年）	27,036	45,203	72,239
1961年（昭和36年）	39,902	69,640	109,542
1962年（昭和37年）	6,850	166,451	173,301
1963年（昭和38年）	4,998	242,495	247,493
1964年（昭和39年）	2,871	289,385	292,256
1965年（昭和40年）	1,450	396,264	398,714
1966年（昭和41年）	1,359	556,383	557,742

表3 ポリエチレン年度・需要別消費量
(単位:トン)

	昭和30年度 (1955年)	昭和31年度 (1956年)	昭和32年度 (1957年)	昭和33年度 (1958年)
フィルム	3,000	7,800	10,500	19,740
電線被覆	600	800	1,000	1,200
射出成品	800	1,500	2,000	5,000
パイプ		1,300	2,000	2,700
瓶類	400	550	1,200	2,800
加工紙		350	800	1,500
その他		200	500	800
輸出	—	—	—	200
合計	4,800	12,500	18,000	34,000

(日本ポリエチレン製品工業会調)

変なものであったろう。

日本の加工業者はポリエチレンの加工に意欲を燃やし、1951年にはポリエチレンの輸入が始まった。以降ポリエチレンの国内需要は急激に増加した。ポリエチレンの国産化が始まった1958年には、ポリエチレンの輸入量は既に2万トンを突破していた(表2)。

表3にポリエチレンの用途別消費量を示した²⁴⁾。1958年頃のポリエチレン需要はその大半が包装用

フィルムであり、密度の低い高圧法ポリエチレンだけがその要求品質に合致していたため、当時、LDPEの独壇場となった。一方、HDPEは射出形成分野に若干量使われただけであった。LDPEが供給不足がちであったのに対し、HDPEは三井石油化学の生産開始当時から荷もたれ気味であったといわれる。LDPEについては、加工業者が輸入品を使って経験豊富であったのに対し、HDPEについては、三井石油化学のハイゼックスによってはじめて知ったようなものであり、加工業者がHDPEに不慣れであったことも、LDPEとHDPEの明暗を分けたと言えよう。

ところが1958年後半に起こった「フラフープ」ブームがこの明暗を大きく変えた。「開店と同時におもちゃ売り場にはお客様が殺到し、あっという間にフラフープは売り切れた」と言われる。「フラフープ」は登録商標になっており、その原料に三井石油化学製のHDPE(ハイゼックス)が使われていたことから、ハイゼックスの在庫は一掃されたどころか供給不足に陥った。ついには、硬質塩ビ等を使った海賊版も現れたが、軽さや復原力がポリエチレンとは異なり、粗悪品とされた。このブームは1959年4月ごろまで続いた。その後、本田技術研究所の軽二輪車カブ号の爆発的成功で、月間2万台を超すブーム状態が巻き起こった。1台当たり3キロ以上のハイゼックス使用量となるから、相当な需要である。これを契機として、他社の軽二輪車も大幅にハイゼックスを採用するようになった。

このようにして、HDPEの普及が進み、LDPEとHDPEがポリエチレンの需要を二分する形で、それぞれの長所を活かして、棲み分けが進んだ。

3.3 第三のポリエチレン LLDPE

1) 物性面からみたLLDPEの特徴

オイルショックに前後して、LDPEを侵食する形で新たに登場したのが第三のポリエチレンLLDPEである。LLDPEは低圧法で製造されな

表4 Comparison of LLDPE with LDPE and HDPE²⁾

Property	Comparison with LDPE	Comparison with HDPE
Tensile Strength	Higher	Lower
Elongation	Higher	Higher
Impact Resistance	Better	Similar
ESCR	Better	Same
Heat Resistance	15°C Higher	Lower
Processability	More Difficult	Easier
Haze	Worse	Better
Gloss	Worse	Better

がら、高圧法 LDPE と同程度に低い密度を示し、LDPE 以上に強度が強い。この為、LDPE と同様、透明で柔軟なフィルムが得られるだけでなく、フィルムの厚みを薄くしても充分なフィルム強度が得られるなど、オイルショック後急速に高まった省資源・省エネルギーの要求に合致した材料であった。LLDPE の研究や企業化そのものは、HDPE 製造技術の展開としてオイルショック以前から三井石油化学、Dow など数社で行われていたが、オイルショックによって、LDPE から LLDPE への流れが加速したといえる。現在でもなお、高圧法ポリエチレン製造設備を有する企業において LDPE の生産は行われているが、この設備を新たに建設する動きは殆ど無い。

LLDPE はチーグラー触媒を用い、エチレンに少量の α -オレフィンを共重合させることにより製造される。LLDPE の物性を LDPE や HDPE のそれと比較して表4に示した²⁵⁾。LLDPE では、用いるコモノマーの種類によって、LLDPE の物性が大きく変わる。図3、4に、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1をコモノマーに用いた際の LLDPE の物性を示した^{26,27)}。炭素数が6以上の α -オレフィンをコモノマーとすることで、フィルムの衝撃強度が高まることがわかる。また、同じコモノマーを用いた LLDPE であっても、LLDPE の組成分布によって、フィルムの透明性 (Haze) が変わることが図5からわかる。LLDPE の組成分布は、触媒の性能や重合法と深

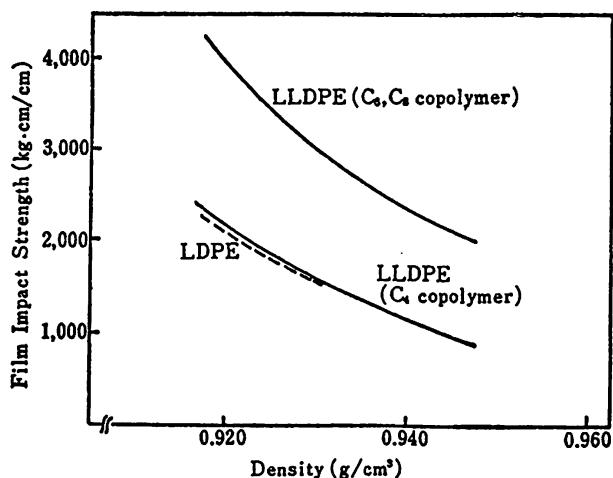


図3 Film Impact Strength vs. Density

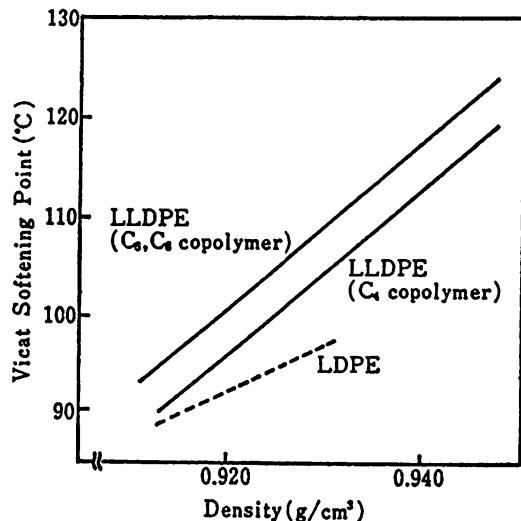


図4 Vicat Softening Point vs. Density

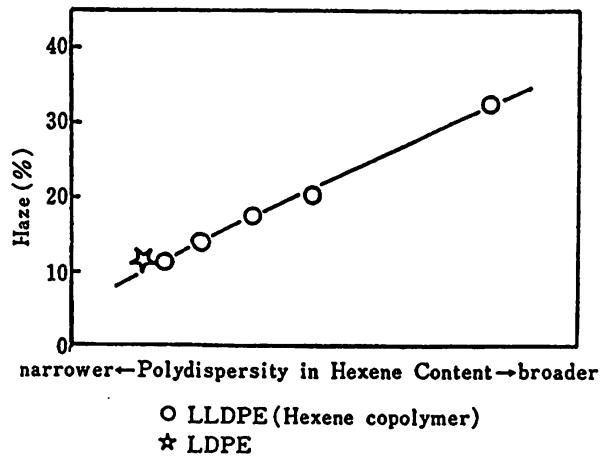


図5 Haze vs. Polydispersity in Hexene Con-

い関係を持つが、現在、一般には、気相重合法よりも、溶解重合法で製造された LLDPE の方が組成分布が狭く、透明性に優れるとされている。

表5 Comparison of LLDPE Processes

Process	Companies	Pressure (kg/cm ²)	Temperature (°C)	Comonomer	Plants Costs (millions \$)	Product Costs* (\$/ton)
Gas-Phase Slurry	Union Carbide	21	95	butene	31.7	579
	Phillips	32	95	butene		
	Showa Denko			hexene		
Converted High Pressure Solution	CDF	1,400	200	butene	33.7	628
	Mitsui Petro-Chemical	28~42	200~230	butene		
	Du Pont C.			hexene		
	Dow			octene		
High Pressure		1,000~3,000	200~300		72.3	736

*Europ. Chem. News, June 30 (1978)

2) LLDPE の製造法

LLDPE 製造法として、現在、気相法、スラリー法、溶液法、高圧法の四種が用いられている。各製造法の特徴と LLDPE 製造コストを表5に示した²⁸⁾。

気相法はコスト的に最も優れていると言われる。しかし、重合器の容積が他の製造法に比べ大きく、重合器内のガス組成（エチレン、コモノマー、水素など）の変更に多くの時間を要することから、銘柄変更時に銘柄スペックを外れた製品が多くなるという問題をもつ。このため気相重合法は、少量多銘柄生産には向きと言えるかも知れない。

スラリー法は、固体状のポリマー粒子を溶媒（液体）に懸濁させながら行う重合法で、HDPE の製造に広く使われている。溶媒として、ブタン、ヘキサン、デカンなどが使われている。LLDPE をスラリー法で製造する場合、ポリマー粒子が膨潤したり、ポリマー粒子の一部が溶媒に溶解したりするため、密度の低い LLDPE の製造は難しい。

溶液法は、ポリマーが溶媒に溶解する温度以上で行う重合で、スラリー重合のような密度の製造下限は基本的にはない。広範囲の密度領域に亘って LLDPE が製造でき、重合も均一溶液状態で進むため、気相法やスラリー法に比べ、一般に組成分布の狭い LLDPE が得られる。しかし分子量の大きな LLDPE を製造する際には、溶液粘度が

上昇し、均一な攪拌混合ができなくなるという問題があり、その場合、ポリマー濃度を下げて、ロードを落とした生産が余儀なくされるため、コストアップになるなどの問題もある。

高圧法にチーグラー触媒を導入して LLDPE をつくる方法もある。既存の LDPE 用プロセスを LLDPE の製造に転換使用できるというメリットはあるが、高級 α -オレフィンをコモノマーとする重合には向きという難点があるとされる。

このように LLDPE の製造法には一長一短がある。今後は、理想とされる製造法の確立に向けた研究、企業化が活発化しよう。

第4章 今後の展開

LDPE に始まったポリエチレン工業は、チーグラー触媒の誕生によって、HDPE という新たな PE を組み込んだ形で成長を続けた。HDPE の製造は、当初、 $TiCl_3$ 触媒を使って行われていたが、活性が低く、ポリマー中に多量の触媒成分が存在するため、これら触媒成分を除去するための複雑なプロセスが必要とされた。 $TiCl_3$ 触媒を後継する形で誕生した $MgCl_2$ 担持型 Ti 触媒は、その飛躍的な重合活性の高さから、それまで必須とされた触媒除去工程を消滅させ、省資源で、省エネルギーなポリエチレン製造法を可能にした。さらに、この HDPE 製造技術の展開から第三のポリエチ

レン LLDPE も生まれ、さらには、LLDPE よりも低密度の VLDPE も加わった。現在、ポリエチレン工業は、高圧法による LDPE、低圧法 MgCl₂ 担持型 Ti 触媒による HDPE (Cr 触媒によつても一部生産されている)、LLDPE、VLDPE など、時代の要求に対応できるラインアップを構成して、発展を続いている。

1980年、Natta 追悼のフローレンス国際会議において、西ドイツ、ハンブルグ大学の Kaminsky 教授は、MgCl₂ 担持型 Ti 触媒よりもさらに10倍以上活性の高い新しいタイプのチーグラー触媒 (Kaminsky 触媒とも呼ばれている) を発表した²⁹⁾。この触媒は、ジルコニウムやハフニウムにシクロペンタジエン(C₅H₆) が配位した(一般にメタロセンと呼ばれる) ジルコノセンやハフノセン化合物と、-AlMeO-ユニットが連なったメチルアルモキサンを組み合わせた触媒である。

Kaminsky 触媒の代表例として、ビスシクロペニタジエニルジルコニウムジクロリド(Cp₂ZrCl₂) とメチルアルミノキサン(MeO- \leftarrow MeAlO \rightarrow n Me) からなる触媒を挙げることができる。

この触媒は、重合活性が高いだけでなく、生成するポリエチレンの分子量分布が狭く(一般のチタン触媒で Mw/Mn が 4 以上に対し、この触媒では Mw/Mn が 2)，またエチレンと少量の α-オレフィンを共重合して得られる LLDPE や VLDPE の組成分布が狭いという特徴をもつ^{30,31)}。またこの触媒は、トルエン溶媒に完全に溶解し、均一触媒としても利用できる。この場合、活性点形成率は 100% と報告されている³²⁾。このように、Kaminsky 触媒は、MgCl₂ 担持型 Ti 触媒よりも一步進んだ特徴を示し、特異な物性をもつポリエチレンが製造できるという点で工業化が大いに期待されている。しかし、高価なメタロセン化合物やメチルアルモキサン(チタン化合物やトリアルキルアルミニウムの 10 倍を超える価格といわれている)による触媒費の大幅なアップが、ポリ

マーの特徴をもってしても依然工業化への大きな障壁となっているのが現状といえよう。

最近、Kaminsky 触媒を展開する形の研究も活発化している。例えば、テトラオルガノボレートをメタロセン化合物の対アニオンとして用いることでメチルアルモキサン不要の触媒や、メタロセンの配位子の一部にテトラオルガノボレートを組み込むことで、助触媒を使用しない触媒系が相次いで発表された^{33~36)}。

この様に、TiCl₃ 触媒を後継する形で誕生した MgCl₂ 担持型 Ti 触媒に、Kaminsky 触媒が加わり、さらには、その展開からチーグラー触媒のカテゴリーを超える触媒の出現など、これら触媒の実用化によって、今後のポリエチレン工業の変貌が大いに期待されよう。

文 献

- 1) 特開昭 47-34478 (1972).
- 2) 特開昭 48-16986 (1971).
- 3) 特開昭 50-126590 (1974).
- 4) 特開昭 51-28189 (1974).
- 5) 特開昭 56-39767 (1975).
- 6) G. Natta: U.S. Pat. 3,715,344 (1972).
- 7) Brit. Pat. 841822 (1955).
- 8) U.S. Pat. 3153634 (1956).
- 9) 特公昭 43-13050 (1963).
- 10) K. Ziegler: *Angew. Chem.*, 67, 424 (1955).
- 11) K. Ziegler, E. Hoikampf, H. Breil, H. Martin: *Ibid.* 67, 541 (1955).
- 12) K. Ziegler: *Ibid.* 67, 548 (1955).
- 13) K. Ziegler: *Ibid.* 64, 323 (1952).
- 14) K. Fischer: *Ibid.* 23, 1002-1012 (1973).
- 15) G. Natta: *J. Polym. Sci.*, 16, 143 (1955).
- 16) G. Natta: *J. Am. Polym. Sci.*, 16, 143 (1955).
- 17) G. Natta: *Chim. Ind. (Milan)*, 37, 928 (1955).
- 18) 特公昭 44-25353 (1960).
特公昭 39-3804 (1960).
- 19) 特公昭 43-13050 (1963).
- 20) 特公昭 46-34092 (1968).
- 21) 特公昭 47-41676 (1968).
- 22) 特公昭 47-46269 (1968).
- 23) 寺田 裕, 化学史研究, 18, 221-231 (1991)
- 24) 小山 寿, 『日本プラスチック工業史』, 工業調査会発行 (1967).

- 25) T. Kakuzen, *Plastics Age*, 27(5), 63 (1981).
 26) A. Shimizu, *J. Synthetic Organic Chem., Japan*, 39(6), 554 (1981).
 27) T. Kato, *Engineering Materials*, 30(1), 117 (1982).
 28) *Europ. Chem. News*, June 30 (1978).
 29) W. Kaminsky et al., *Adv. Organometal. Chem.*, 99 (1980).
 H. Sinn, W. Kaminsky, H.J. Vollmer,
 Angew. Chem., 92, 390 (1980).
 30) W. Kaminsky et al., *Makromol. Chem.*,
 Rapid Commun., 4, 417 (1983).
 31) W. Kaminsky et al., *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, 4, 103 (1986).
 32) T. Tsutsui and N. Kashiwa, *Polymer Commun.*, 29, 180 (1988).
 33) G.G. Haltky, H.W. Turner and R.R. Eckman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 111, 2728 (1989).
 34) X. Yang, C.L. Stern and T.J. Marks, *Ibid.* 113, 3623 (1991).
 35) Exxon EP-0277003
 36) Exxon EP-0277004

Polyethylene Production Method with Ziegler Catalyst

Mamoru KIOKA, Keiji HIROSE and Norio KASHIWA

(Mitsui Petrochemical Industries, LTD)

The history of polyethylene production method with Ziegler catalyst and the development of several kinds of polyethylene are reviewed with 36 reference. The discovery, the industrialization, and the improvement of polyethylene production method are stated

in the first part. The classification of polyethylene, the introduction of polyethylene into Japan, and the third polyethylene (LLDPE: Linear Low Density Poly-Ethylene) are mentioned in the other part.

化学史学会の新規事業について

化学史学会では、本会に対する社会的要請に応え、一層の発展をはかるべく、以下のような新規事業を計画しています。

1.『化学史研究』の拡充と改善

会誌の増頁（各号100頁程度）を行い、広い読者層の多様な要求に応えるため、論文のほか、各種の総説・資料・紹介記事を掲載し、研究専門誌であるとともに、情報誌的・啓蒙誌的な性格を合わせもった質の高い総合誌への変革をはかる。

2. 関連学協会とのジョイント・シンポジウム

日本化学会のほか、塩業史、たら、酒造史、産業技術史、洋学史、薬学史など関連の学協会とジョイント・シンポジウムを開催し、開かれた学会としての性格を強化し、情報交換の活動を積極的に促進する。

3. 日本の科学技術古典の復刻・翻刻事業

創立20周年事業として、江戸時代・明治初期の刊行書や稿本の中から重要な科学・技術書を数十点厳選し、その復刻・翻刻を試み、解説を付けて逐次刊行する。これらの古典は今日では一般に入手困難であり、研究に資するばかりか、後世に残る出版事業となるものと期待されている。

4. 化学史資料の収集

退職化学者の業績集を組織的に収集し、日本化学会の協力を得て国会図書館に保管する事業を進める。これらの資料のほとんどは非売品で、一般に入手が容易ではなく、これまで国会図書館ですら所蔵していなかったものも含み、研究を促進するとともに、貴重なコレクションとなるだろう。

[広 場]

ベックマン化学史研究センターの組織と活動

芝 哲夫*

はじめに

1992年1月9日に私は渡米の途次、ワシントンからフィラデルフィアを往復して、かねてから訪ねたかったベックマン化学史センターを訪問した。このセンターについては既に本誌に古川安氏（1982年第4号174頁、1988年第1号47頁）および藤井清久氏（1985年第4号205頁）により紹介されている。しかしセンターはその後ペンシルバニア大学構内から出て新しい建物に移り、新たに広範な活動を展開し始めた。両氏の記事を補足して、特にセンターの成り立ちと財政基盤および最近の活動について紹介する。わが化学史学会の行方に参考とするところが多いと思ったからである。

成り立ち

1980年にペンシルバニア大学のA. Thackray教授を中心とする化学史家達が、アメリカ化学界の業績の記録が膨大なものとなっているにかかわらず、その保存が全く行われていないことを憂え、またその結果としてアメリカの化学研究と化学工業は常に世間からの無視を受け、根拠のない誤解と恐怖の対象となっていることを訴えて、国家レベルでの化学史センターの設立を提唱した。これを受け、1981年にアメリカ化学会（American Chemical Society）理事会が化学史センター（Center for History of Chemistry, CHOC）の設立計画を作り、翌1982年1月にペンシルバニア大学の協力を得て、同校構内に化学史センターを発足させた。続いて1984年にはアメリカ化学技術者協会（The American Institute of Chemical Engineers）がこれに加わり、アメリカ化学会と共同して化学史財団（National Foundation for History of Chemistry）が設立され、化学史センターはその事業実施部門となった。

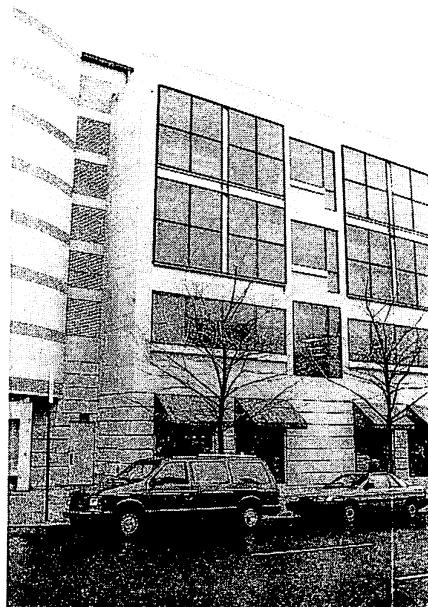
この化学史センターの構想は広くアメリカの学界、産業界の賛同を得ることになった。なかでもデュポン社E. G. Jefferson前会長のリーダーシップがこの動向を決

定的なものとした。Jeffersonは化学界には誇るべき歴史があり、20世紀はこの化学の歴史なしでは語れない、また化学史の教える経験と伝統を無視すればアメリカの化学の未来への挑戦はあり得ないと明言した。このような経過を辿って化学史センターはアメリカ化学界に確固たる生存権を得ることになった。1988年にその事業の拡大に伴って、ペンシルバニア大学の間借りの部屋から、新しい建物の4階フロアー全体を占める新事務所に移り、新しい発展期を迎えることになった。

組織

創立以来センター長は化学史研究者として令名の高いA. Thackray博士で、センターの発足は同博士の発想と尽力に負うところが大きい。現在、センターの職員定員は8名を数え、これに加えて編集長を含む数名の非常勤職員、さらに研究者が働いている。この編集長は日本人に知己の多い化学史家T. Benfey博士である。

同センターの顧問は36名で、内28名は産業界、他は大学教授である。その中にC. B. Anfinsen博士、H. C. Brown博士、G. T. Seaborg博士などのノーベル賞



フィラデルフィア ウォルナット街にある
ベックマン化学史センターの建物
4階のフロアー全体を占めている

1992年2月25日受理

* 大阪大学名誉教授、化学史学会会長
蛋白質研究奨励会ペプチド研究所所長

受賞者の名を見出せる。センターの活動は元アメリカ化学会会長 C. C. Price 博士を委員長とする政策委員会の監督を受けることになっている。

この他に会員 (Council of Friends) の制度があるが、年会費は徴集せず、一回に1,000ドル以上の寄附者を Benefactor, それ以下500ドルまでの寄附者を Patron, 100ドルまでを Sponsor, 35ドルまでを Colleague, 34ドル以下を Friend と称して、寄附の度に全氏名を *Beckman Center News* に記載している。

財政

化学史センターの財政基盤について述べると、まず創立当初に化学企業家の Arnold O. Beckman 博士が2,000,000ドルの資産を基金として寄附し、これを基に5,000,000ドルの資金を集めるキャンペーンを提唱した。センターの名はこの Beckman 博士に由来する。現在この基金は4,000,000ドルに達し、その最終目標に近づいている。

これ以外に毎年アメリカ化学会から90,000ドル、アメリカ電気化学会から5,000ドルの援助金、その他広くアメリカの化学工業会社からの醸金を得て、前述の基金の利子と合わせて毎年の経常費約1,000,000ドルをまかなっている。わが日本の化学史学会と比較するのも空しいが、経常費は2桁違う。5年前のセンターの財政規模はこの約半分であったことを思うと、最近5年間の同センターの発展がいかに目ざましいかがわかる。

活動

化学史センターの目的の第一は化学史料の発見、保存、利用にあり、第二に化学史研究の促進と啓蒙にある。したがってセンターの活動は多岐にわたって展開されている。

まず毎年3回季刊として *Beckman Center News* が発刊されている。毎号20頁前後の記事は会告の他に、写真を豊富に入れた資料紹介、最近の化学史出版案内など楽しい読み物となっている。これは

National Foundation for History of Chemistry
Department 9-1, 3401 Walnut Street
Philadelphia, PA 19104-6228 USA

に申し込めば無料で継続送付される。できれば Friend などの寄附をつけ加えるのが望ましい。現在の発行部数は2万を超えてるものと思われる。

化学史財団には化学史センターの他に Othmer 化学史図書館 (Othmer Library of Chemical History) が付属している。センターの事務室の一角に数万冊の書

籍が書架に並んでいる。この蔵書はニューヨーク化学者クラブからの寄贈書を核にして、ペンシルバニア大学 E. F. Smith コレクションも加わり、その内容は米国のみならず欧州における貴重書も多く含まれ、化学史研究に利用されている。またセンターがニューヨーク化学者クラブから受け継いだ遺産の中には多くの米国化学者の肖像画のコレクションも含まれ、現在、同センターのロビーに一部が展観されている。

化学史センターの特徴ある活動の一つに移動展示 (Traveling Exhibits) がある。写真、図、説明文を張りつけたポスターを組にして、要望に応じて一定期間各地を巡回する移動展示会である。これまで Joseph Priestley の生誕250年を記念した "Priestley", そのほか "Polymers and People", "Scaling Up", "Structures of Life", "Chemical Education in America" などの移動展示が行われた。移動展示は全国各地の大学、博物館のみならずイスラエルなどの外国へも遠征している。展示ごとに小冊子が編集、出版されている。筆者が訪問した時には R. B. Woodward の生誕75年記念の展示が館員によって製作中であった。

次に史実聴取 (Oral History) という興味ある計画が進められている。これは人物あるいは化学史実を個人とのインタビューによって聴取し、編集されて一般の利用に供される。この方法によって他では得られない貴重な情報が集められる。現在までにノーベル賞受賞者を含め約300名の個人聴取を終わっている。

センターはまた化学史に関する懇談会を年約10回開催し、化学史研究専門家の研究の促進と相互連絡をはかっている。さらに外国からも客員研究員を受け入れ、そのため S. M. Edelstein International Fellowship の制度も設けられている。

まとめ

以上見てきたように、ベックマン化学史センターはわが国の化学史学会とその成立経緯を異にしていて、化学研究と化学工業の成果の遺産を保存し、これを化学者のみならずアメリカ社会に還元して役立てたいというチャレンジングな構想から発している。そして化学こそ未来を担う科学の中心であるという自負と使命感に裏付けられた一つの社会運動であると筆者には映った。ともあれ、ベックマン化学史センターを他山の石として、わが化学史学会も学ぶべきところは学び取り、新しい時代に即応した質的な飛躍の時に備えたいものであると思った。

[広 場]

“中日科学技術発展比較双辺学術討論会”に参加して

小森田 精子*

1991年8月2日～5日に大連市で開催されたシンポジウムに参加し、そのあと8月16日まで中国の各地を訪れた。以下はシンポジウムと旅行の報告であるが、当初からそのつもりで記録をしていたわけではない。内容についての記憶違いや聞き間違いがあるかもしれないが、それは筆者の責任である。

シンポジウムへの日本からの登録者は13人で、参加したのは島原健三（成蹊大学、実行委員会主任委員、日本側参加者団長）、菅原国香（東洋大学、実行委員会秘書長）、山崎一雄（名古屋大学名誉教授、実行委員会委員）、山口達明（千葉工業大学、実行委員会委員）、浜野裕（八千代合成）、三宅輝武（民生委員）、酒井泰治（武藏工業大学）、菅野礼司（大阪市立大学）、富田徹男（特許庁）、それに筆者の10人である。

1. シンポジウム

a. ヒストリー

シンポジウムの名称は“中日科学技術発展比較双辺学術討論会”（日本訳は、シンポジウム「科学技術の発展に関する日中の比較」）で、中国自然弁証法研究会、大連市科学技術協会及び自然弁証法研究会、遼寧師範大学、中国科学技術史学会化学史専業委員会が主催団体であった。

1987年8月にシンポジウム「西欧科学技術の受容に関する中日の比較」が長春市において開催された。これについては本誌に、菅原国香氏が「中国を訪れて」（1987, 179頁）として報告している。このシンポジウムは、成蹊大学アジア太平洋研究センターのシンポジウムと同名の日中共同研究プロジェクトの研究の一環として開催されたものであった。その際に、研究プロジェクトのメンバーである島原健三教授、廖正衡教授（当時は東北師範大学、現遼寧師範大学）、菅原国香助教授などの間で、もう少し広いテーマで三年後にシンポジウムを開くことが話し合われた。しかし、天安門事件の影響で一年遅れ

1991年12月6日受理

* 大阪大学教養部

連絡先：〒560 豊中市待兼山町 1-1 (勤務先)

て開催されたのが、今回のシンポジウムであった。

b. 参加者

前回は、中国の参加者は34人、日本からの参加者は4人という、こじんまりとしたシンポジウムであったが、今回は登録者が144人で、その内13人が日本側、中国の登録者は131名で、その内訳は、別表のとおりである。報告数77件という盛会ぶりであった。

表に示した中国側登録者の職種の内、助教・助研はマスター終了直後の人が多く、日本の助手に相当するものであり、工程師は技術士の意味で工学関係の資格であり、高級工程師は教授に、工程師は講師に相当する。女性の参加者は、日本の学会などと較べるとやや多い感じであったが、職種別の分布をみると、やはり社会的地位には男女差が感じられる。

地域的には、内モンゴル自治区や雲南省からも参加していた。ただし、18省からの参加者20人あまりが、開催直前に揚子江流域を襲った台風のために参加不可能となつたし、個人的な事情で日本からの参加者のうち3人が欠席した。

c. 日本側の報告と会議のスケジュール

会議はすべて、新築まもない大連市科技館で開催された。この会場は、科学技術に関する様々な会議や展示などに広く利用されているようであった。日本側の報告とシンポジウムの日程を以下にあげておく。

〔日本側の報告〕

特別報告 富田徹男：技術の市場での競争

－日本と中国の近代化における相違－

中国側参加者の内訳

	男性(%)	女性(%)	全体(%)
教 授	15(13.8)		15(11.5)
副 教 授	25(22.9)	4(18.2)	29(22.1)
講 師	40(36.7)	11(50.0)	51(38.9)
助 講	2(1.8)	2(9.1)	4(3.1)
助 研	1(0.9)	1(4.6)	2(1.5)
高等工程師	7(6.4)		7(5.3)
工 程 師	4(3.7)	1(4.6)	5(3.8)
そ の 他	15(13.8)	3(13.6)	18(13.7)
合 計	109(100)	22(100)	131(100)

第1分科会 科学技術戦略の比較

浜野 裕：中小企業における経営思想とその計数的
発展

三宅 輝武：18世紀以前の日中両国における黒色火薬
原料の入手径路

菅野 礼司：東西における物理学論理の特徴

小森田精子：東西の鍊金術
－特徴と日本における評価－

第2分科会 思想文化の比較

菅原 国香：日本の科学用語統一過程における各分野
間の影響

酒井 泰治：江戸時代後期における、日本の西洋文化
導入の実態と背景－中・日の西欧文化受
容の異同を考慮して－

第3分科会 科学教育の比較

島原 健三：第二次大戦以降における日本の理科教育
の変遷

山崎 一雄：日本における地球化学の発展とその中国
との関連

日程：8月2日 8:30-9:30 開幕式

9:30-10:00 全員写真撮影

10:00-12:00 特別報告

14:00-18:00 分科会

18:00-20:00 宴会

8月3日 8:30-12:00 分科会

14:00-18:00 分科会

8月4日 8:30-10:00 分科会

10:00-12:00 大会報告と閉幕式

13:00-18:00 市内参観遊覧

18:00-20:00 聚餐懇談会

8月5日 8:30-18:00 参観遊覧

d. 開会

開幕式は、主催団体の代表や大連市の副市長などの「熱烈歓迎」の挨拶があり、日本側からは団長の島原先生が挨拶をされた。その後に会場の正面で、全員の写真撮影があった（図1）。

特別報告は、中国側からは廖正衡氏が「日本の科学技術発展における問題」を、日本側からは富田徹男氏が講演された。特別報告については、報告者に対して礼を失するという理由で、質疑討論が許されなかったので、日本の参加者の中からは不満の声があった。最終日の全体会には質疑の時間を設けるという形で、この声が生かされた。

e. 分科会

分科会は、第1分科会「科学技術戦略の比較」、第2分科会「思想文化の比較」、第3分科会「科学教育の比較」の三つであった。分科会毎に、日中一人ずつの座長と二人の通訳が配置されていた。

第1分科会には25、第2分科会には26、第3分科会には26の論文が提出されていた。

分科会の選択は、主催者が指定したので、発表は内容的にかなり錯綜していた。たとえば、日中の科学技術や



図1 シンポジウム参加者の記念撮影

西欧近代科学技術の移入の比較といった内容の報告が、三つの分科会に分散したプログラムになっていた。筆者は第2分科会に参加したかったが、第1分科会が割り当てられていたので、聞きたい報告を聞くことができず、懇親会などで個人的に交流することになった。日本側の発表は、準備の都合で2日目にまとめられたので、筆者は1日目の分科会は第2に参加し、2日目は第1に参加した。したがって第3分科会の内容は、レジメと全体会の報告によって知っているだけである。

分科会では、中国の近代化政策を推進するために科学・技術の発展や技術導入において、日本から何を学ぶべきかを論じたものが多かった。日本の高度経済成長期の科学技術政策に焦点をあわせているが、日本に関する資料不足、とくに新しい資料が不足しているために皮相的な議論に終始しているようであった。日本の参加者からは、日本の科学技術の発展の要因の複雑性や、公害・環境問題や物質文明の過度の発達による精神的荒廃などの、技術発展のマイナス面から教訓を得てほしいといった助言があった。また、科学・技術の発展や技術導入の際の背景となる伝統的文化の差異を論じたものも多かった。

日本の理論物理学への関心も強かった。これは、湯川秀樹と老荘思想の関わり、科学の発展の基準の一つとしてのノーベル賞受賞に関心が深いことが関係しているようであった。さらに、武谷の三段階論と坂田理論、自然弁証法との関連という流れでの関心も深いようである。この方面では、湯川研究室の出身で素粒子論を専門とする菅野氏が論陣をはられた。

f. 閉 幕

大会報告は、各分科会の座長から分科会のまとめが報告され、シンポジウム全体の総括をする会議であった。

総括では、当日になってもレジメの提出がないといった、大らかすぎるやり方は今後改めるべきであるとの話があり、初日に要旨集ではなく綴じられていないレジメの束を渡されて整理に苦労した理由を知ることができた。

閉会式は開会と同じようにとり行われ、日本代表として山崎先生が挨拶された。中国の参加者が赤い賞状のようなものを手にしているので、尋ねたところ「論文證書」とのこと、われわれも記念品として頂くことにした(図2)。

シンポジウムの運営は、中国で開催される国際会議のご多分にもれず、準備の段階からスローペースであった。まず、一人あたりの発表時間が決まらないのに通訳のための発表原稿を作成しなければならなかつたし、シンポジウムのプログラムは開会の前日に手渡され、富田氏などは開会冒頭に特別報告をするはめになり、胃の痛む一夜を過ごされた。また、発表時間が通訳もふくめて15分しか予定されていなかつたので、交渉の結果倍増したという一幕もあった。しかし全てが終わった今となつては、これらは目くじらをたてる程のことでもなく、万事大らかに片付けるやり方も捨てがたいと感じている。それにしても、何事にも気の短い日本の参加者を苛立たせる場面が幾つもあり、日中の仲介役を務められた島原、菅原両氏のご苦労は大変なものであった。

g. 懇親会

宴会は科技館の食堂で開催された。中国料理の食卓を囲む形式で、それぞれのテーブルごとに懇親を深めた。料理はオーソドックスな中国料理で、有名な青島ビールと白酌を賞味した。海に面した大連は新鮮な海産物が豊富で海老や蟹、なまこの料理がご自慢のようであった。

聚餐懇親会は、われわれの宿泊していた麗景大酒店が会場となった。立食形式の中国料理であったが、2日目の宴会よりは洗練された料理であった分だけ、量は少なかった。

h. エクスカーション

市内参観遊覧はシンポジウムの公式行事で、全員が参加し、バスを列ねて大連市近郊の有名な海水浴場や海浜公園、老虎灘などを見物した。沿道には、ハングル文字の看板を掲げた食堂や遊牧民のパオの集落があり、中央アジアの民族衣裳の女性が歩いていた。東北地方における大連の占める位置を象徴しているようであった。

参観遊覧も公式行事であったが、こちらは日中が別れて行動した。中国側の参加者は旅順口に行ったが、旅順

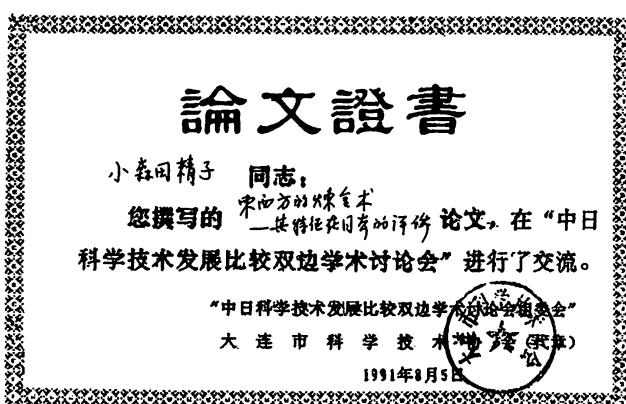


図2 報告者に授与された「論文證書」

には軍事施設があり、まだ外国人には開放されていないので、われわれは残念にも、大連近郊の開発区の見学となった。開発区は大連市がその商工業的発展に期待をよせている地区で、日本との合弁会社の誘致に力を入れているとのことであった。すでに三菱や大阪の中堅企業との合弁工場が操業していた。

2. 遼寧師範大学

シンポジウムが終わってから帰国するまでの間は廖先生が所属されている遼寧師範大学が、われわれを接待して下さった。旅行には、廖先生、通訳として助理研究員の張明國氏、旅行中の交渉と雑務一切を引き受けて頂いた外事處副主任の王煥敏氏の三人が、一行の面倒を見て下さった。

8月6日はわれわれの旅行の第1日で、大連市内の見物と友誼商店でのショッピング、遼寧師範大学への訪問が予定されていた。昼食は遼寧師範大学の招待の宴席が中心街の山水樓に準備され、大学の幹部と会食し友好を深めた。

1951年に創立された遼寧師範大学は中国における重点師範大学の一つで、15系（学部のこと）26専攻からなり、八つの研究所と付属中学校も付置されている。学生は昼間が5500人、院生（修士課程）200人、他に通信教育生、夜間学生、テレビ聴講生が合わせて500人という規模である。留学生部には50人の留学生が在籍しており、日本人が20人、次いでソ連10人が目立つ存在とのことであった。大学の教職員は2000人で、その内の780人が教員である。何校長（学長のこと）から説明を受けた後、創立40周年の記念行事の展示物がある図書館、講義室を見学した。講義室では、夏休みの小・中学校の先生の再教育のためのサマースクールが開講されていた。講義棟は中央に吹き抜けのある、明るい建物であった。

廖先生が所長を務めておられる自然弁証法及び自然科学史研究所は付置研究所で、政治系の建物の中にあった。事務系職員の削減で、何かと政治系に世話になっているとの廖先生の話に、定員削減の影響の深刻な日本の国立大学にいる身としては、妙な親しみを感じた。

訪問者の中の筆者をふくめた幾人かの強い希望で、自然科学系の実験室の見学が急遽実現したが、夏休み中であるからとの理由で、実験計算中心（センターのこと）のみをみせてもらった。中心副主任の副教授高燐葉氏は名古屋大学に2年間留学されていた由で、日本語で説明

して下さった。

センターは外国の援助を得て必要な機器は備わっており、学内からの測定や計算依頼は勿論のこと、大連港から輸出入される鉱石などの依頼測定も引き受けるとのことであった。最新型とはいえないが、電子顕微鏡などもあり、分析センターとして機能する機器は一応そろっている感じであった。機種は世界各国のが混在しており、その中には中国製の四軸自動X線解析装置もあった。

3. 大連

大連市内は半日の観光をふくめ、殆どがバスの中からの見学であった。アカシアをはじめとして街路樹の美しい街である。ロシアと日本の残していったものが、生きた歴史教育の意味もこめて、しっかりと保存されている。旧満鉄関係者の住宅街、日本統治時代の各級学校、満鉄の研究所や関東軍の司令部などの建物が現存し、住宅として、学校や公共施設として使われている。美しいけれど、歴史の重しを背負わざるを得ない街でもある。

大連空港で、お世話をされた大連大学日本研究所の郭永海、蔡明哲両氏、日本の報告論文の殆どを訳された遼寧師範大学自然弁証法及び自然科学史研究所の李達順氏らと何度も別れの握手を交わして、北京に向かった。

4. 北京

北京には8月6日の夜から10日の昼まで滞在した。その間に、北京科学会堂を訪問して、中国自然弁証法研究会の要人と懇談し、名所旧跡を訪れた。

a. 中国自然弁証法研究会の要人との懇談

8月7日の午後には、宿舎の皇苑大酒店から車で10分弱のところにある北京科学会堂で、中国自然弁証法研究会の要人との懇談会を持った。

廖先生の緊張ぶりから、かなり偉い人たちに会うのだと推測していたが、われわれを待ち受けていたのは、中国革命とともに生きてこられた有名な理論家であり、中国自然弁証法研究会の創立者で、理事長でもあった于光遠教授、中国共産党中央顧問委員会委員でもある李昌教授、大連のシンポジウムで中国自然弁証法研究会を代表して挨拶をされた張濟氏などであった。

中国自然弁証法研究会についての説明を受け、参加者の自己紹介と二三の意見交換ののち、今後の交流の発展を約束して懇談を終えた（図3）。



図3 中国自然弁証法研究会の幹部と遼寧師範大学の三人と日本の参加者一同

b. 北京と近郊の観光

北京では、故宮博物館、天壇公園、天安門広場、八達嶺（万里の長城）、明の十三陵、国子監、雍和宮（チベット寺院）、大鐘寺、頤和園、圓明園などをホテルのマイクロバスで駆け巡った。夜は中国鉄道雜技芸術団の雑技を観賞し、その合間に縫って王府井や友誼商店でショッピングをするという活躍ぶりであった。

ここで、山崎、富田両氏は帰国され、三宅氏と廖先生は上海まで別行動をとられるところで、残りのメンバーが西安へと旅立った。海部首相の訪中と重なってしまったので、北京空港への道路が閉鎖され迂回を余儀なくされた上に、西安への出航が二時間以上も遅れた。

5. 西 安

西安には8月10日の夕方から13日の夕方まで滞在した。宿舎は西北大学専家楼であった。専家楼というのは大学のゲストハウスであるが、各地の大学で半ば営利事業として、研究者や学生に格安に宿泊施設を提供しているようである。われわれは上海でも上海外国语学院の専家楼を利用したが、どちらの場合も、宿泊所の職員以外の大学関係者とはコンタクトがなかった。

西安では、華清池、秦始皇帝兵馬俑坑博物館、半坡遺跡博物館、西安の城壁、大雁塔、小雁塔、青龍寺、陝西歴史博物館、陝西省博物館（西安碑林）、清真寺（清真とはイスラムのこと）などの名所旧跡をマイクロバスで駆け巡った。遺跡をそっくりドームで囲い博物館にするスケールの大きさは、「さすが中国」と感心した。

兵馬俑のレプリカを製作している陶器工場、刺繍工場、景泰藍（七宝焼の一種）の製作工場を見学して、みやげ

を増やし、夜は陝西省古典芸術団の古典音楽と舞踊で唐の時代に想いを走らせ、30種を超える餃子が供される餃子宴にも挑戦した。近畿に住んでいる私の感傷かもしれないが、西安は何となく懐かしさを覚える街であった。

6. 上海と蘇州

上海には8月13日の夜から帰国する16日の昼過ぎまで滞在し、一日は蘇州へと遠出をした。

a. 蘇 州

15日の早朝に上海を出発して、例のごとくにマイクロバスで蘇州に向かった。ハイウェイが出来ているとのことであったが、これはハイウェイが出来つつあるの誤りで、台風の爪跡とハイウェイの工事中が重なった猛烈な悪路を旅することになった。蘇州では、虎丘、五百羅漢で有名な西園、寒山寺を訪れ、寒山寺の鐘の音を楽しみ漢詩の世界を体験した。

b. 上 海

上海では、ミャンマー渡来の白玉でつくられた美しい釋迦如来を安置する玉佛寺と、庭園で有名な豫園を見学し、豫園の近辺の浅草の仲見世のような商店街でショッピングを楽しんだ。最後の夜は遊覧船で浦江から上海の夜景をみて中国に別れを惜しんだ。

c. 帰 国

最後の日は帰国の準備に専念し、正午すぎに無事上海空港から成田に向かって飛び立った。

最後に、今回の訪中に関わるハプニングについてふれておく。筆者ら数人の日本からの参加者は、大連でのシンポジウムの膨大なレジュメの郵送を依頼して帰国したが、未刊行物の国外持ち出しは許可されないとことで、再三の交渉にも拘わらず手元に届かなかった。これは中国の友人たちにも意外なことのようであった。国情や慣行の違いには、十分に配慮すべきであろう。しかし、未刊行物とはいえ国際シンポジウムのレジュメの、国外持ち出しが許されないのは納得できない。国際交流や、共同研究を盛んにしたいとの意思是、北京の懇談でも強調された。永く親密な交流を願う立場から、今後の改善を期待している。

この報告を書くにあたっては、大阪大学大学院理学研究科後期課程在学中の徐強氏に中国に関する多くの助言を得た。氏の御援助に深く感謝する。

〔紹 介〕

藤野 明『銅の文化史』新潮選書、1991年、B6版。
270頁。1100円

著者は有機化学を専攻される大阪市立大学理学部名誉教授である。かねてより化学史に関心を抱かれ、その造詣の独特の深さは知る人ぞ知るであったが、この度はじめて円熟した筆致で銅をめぐる化学文化史をものされた。

まず著者の本書紹介の辯を聞こう。「江戸期の和本『鼓銅図録』にある南蛮吹き（銀しぶりの古技法）が私を“銅の世界”に誘い込んだばかりか、海外の沃野にも視野を広げてくれた。往古に人びとの手作業であった銅技術は“郷愁の風景”でもある。人間の生活空間にはつねに銅の“素材の輝き”が射し籠め、そこに溢れる人びとの営みの哀歎は歴史の流れを透かして私を魅了する。回想の片々にもせよ、それらは現代に息づく銅文化とどこかで共振しないだろうか。」

この短い文章に本書の性格と著者の意図が端的に表れている。『鼓銅図録』は江戸時代の享和年間に近世日本の銅の大宗家である住友家が大坂長堀の銅吹所で行っていた南蛮吹きと称する銅製鍊技術の解説図録である。住友の業祖寿済が始めた南蛮吹きというのは粗銅の中に含まれる銀を鉛との共融法によって除き、銅の純度を上げるとともに“銀しぶり”により銀を回収する当時の先端技術であった。

この新しい銅製鍊技術には江戸時代の日本の国家経済がからんでいた。日本は江戸時代に世界一の銅産出国であった時期があり、鎖国の貿易制限にもかかわらず、おびただしい量の銅が海外へ流出した。しかもその中に大量の銀が含まれていて大きな損失となっていた。南蛮吹きはこの問題を解決した新技术であった。しかし棹銅の交易はオランダに多大の利益をもたらし、鎖国の中に、はじめ毎年のように続けられていた長崎出島のオランダ商館長の江戸参府旅行はこの銅貿易に対するお礼言上の出府ではなかったかと云い切る著者の見識に、俄然“銅の

文化史的意義”が鮮明に理解される。

銅と人間の営みを人類の文化史の中で捉えようとする著者の意図はこの『鼓銅図録』を伏線としつつ、本書の第一部「銅とブロンズの物語」は悠々とオリエントからの旅立ちから始まる。金属の化学技術史の冒頭に現れる銅の製鍊、ブロンズの出現は科学史に関心を持つ者は誰でもまず注目するところであるが、かつて本書のようにこれを真っ向から取り上げた書はなかった。著者は取り憑かれたようにこの銅に魅かれて、銅にまつわる壮大な科学文化史を展開しようとする。著者が語るペルシャの孔雀石、聖書のなかのブロンズ、ギリシャ神話のなかのブロンズの物語を読むうちに読者は知らぬ間に西洋文化史の世界に導き入れられる。さらにシルクロードを経るブロンズの東進の話は中国の銅器に視野を拡げさせる。

著者の筆は当然のことながら中世の鍊金術に対する叙述にも及び、ルネサンスに至れば、これはまことに小気味よい西洋化学史、科学思想史のおさらいである。しかしもとより銅というキーワードを見失ってはいない。たとえばアメリカのスペリオル湖に近いキウイーノー半島における先史時代の銅採掘遺跡の紹介、アグリコラの『デ・メタリカ（金属について）』の詳しい解説に読者は教えられるところが多いであろう。

一転して、第二部「銅文化の輝きと南蛮吹き」はクラーク数の検討から始まる。日本の銅資源を解説するために多用される花綵列島(弧状列島)、グリーンタフ(緑色凝灰岩)の言葉の選択にも著者のロマンの心がのぞいている。そして日本の神話、弥生文化のなかのブロンズの話から銅鐸、銅鏡の解説が展開される。さらには飛鳥、奈良時代に移ると大仏铸造の技術解説が詳しいのも当然であろう。

最後に、江戸時代の南蛮、紅毛の話から『鼓銅図録』に回帰する。時あたかも、大阪では住友長堀銅吹所跡の発掘調査に統いて産業史跡としての保存が呼ばれている。本書が異色の化学文化史としてわが国化学史研究の成果となるに留まらず、広く日本の銅文化の啓蒙に役立つことを願うものである。

(芝 哲夫)

〔紹 介〕

渡辺正雄『文化としての科学—この人間的な営み』
丸善株式会社, 1991年, A版, 3,708円。

本書の著者である渡辺正雄氏は科学史の泰斗であり、ここでいまさら氏について紹介する必要もないだろう。氏の科学史における広範な業績を知りたければ、大野誠・小川真里子編著『科学史の世界』(丸善株式会社, 1991年)261~272頁の「渡辺正雄教授著作一覧」を参照してほしい。

渡辺氏は、1985年より国際基督教大学で、総合科目「近代科学の歴史的・学際的関連」を単独で担当してきた。本書は、その「講義内容を骨子として新しく書き上げたものである。講義の場合と同じく、読者に語りかける気持ちで筆を取り、読者がそれに応答されることを予期しつつ稿を進めた」という。つまり、本書は、氏の「科学史講義録」といっても良いだろう。

従って、本書を読むことは、第一級の科学史家から講義を受けているようなものである。それも、大変わかりやすくかつ面白い「講義」であるので、初学者には是非勧めたい本である。ただ、本書の定価がちょっと高いのは残念である。また、「思いきって筆者独自の見解や意見を開陳」しているので、科学史研究者が読んでも、得ることは多いであろう。もっとも、氏の以前の著作と内容的に重なっているところもある。さらにいうと、評者のように科学史を苦心しながら講義しているものにとっても、本書は大いに参考になる。

本書の意図するところは、人間の知的営みとしての科学を「歴史的・学際的関連の中で創り出されていく文化」として見直してみようということである。そして、「歴史的関連」を縦糸に、「学際的関連」を横糸に「文化としての近代科学」を織りあげてみよう試みる。といっても、本書は三つの主要な歴史的主題にしばって考察している。第一は、近代科学の誕生、つまり科学革命。第二は、「19世紀を中心とする科学と科学技術の問題」。第三は「19世紀の半ば以降の日本における近代科学の受容に関する問題」。いずれも、渡辺氏の得意とする研究分野である。

本書の構成を見ていこう。まず、序章で本書の意図が説明される。2章「天球の秩序」では、古代・中世の宇宙像を考察する。3章「太陽が王座に」はコペルニクス、4章「宇宙の調和」はケプラー、5章「宇宙とその中の地球」はガリレオを、それぞれ主に取り上げる。6章「科学の世界と価値の世界」では、ガリレオの宗教裁判

やベイコンの学問革新論などのテーマが論じられる。7章「落ちるりんごと落ちる月」はニュートンを扱う。1章から7章までが、上記の第一の主題に関わる。総計212頁にもなり全体の三分の二以上を占める。8章「科学と科学技術の新時代」は、化学革命、熱の科学、電気学などを扱う。9章「創造と進化」はダーウィンにあてられている。この二つの章が、第二の主題に関わる。10章「日本の近代化と科学」は、お雇い外国人教師の役割や進化論への対応といった問題などが扱われる。この章が、第三の主題にあたる。そして、本書の最後におかれた「おわりに」において、渡辺氏は、「近代技術の上に立ってこれを真に使いこなすことのできるような人間観・世界観の確立」を訴えている。

さて、先にも述べたように、本書は渡辺氏の講義録といえる。そこで、氏の講義がどのような点で優れているのか、評者が本書から学んだことを述べてみたい。というのは、氏の学問的業績は良く知られているが、科学史教育における氏の業績はそれほど知られているとは思えないからである。まず、氏は個々の問題について深い学問的研究を行っており、その背景に基づいて講義していることである。このことはいうまでもないことだろう。次に、狭い専門に埋没せず、幅広い学識を有していることである。例えば、本書には多くの英詩が引用され、近代科学が詩にどのような影響を与えたのかを知ることができる。こうした「科学史」は、英文学を学ぶ学生にとっても有益な科学史であろう。つまり、氏の講義は専門を異にする多くの学生の関心を引く内容を持っているのである。また、科学史の訳書で、アレクサンダー・ポープのことをアレクサンダー教皇などと訳すような人には、本書を特に勧めたい。

さらに、講義の準備のために多くの努力をしていることもあげられる。最近でこそ、大学の教師も研究だけでなく教育にも力を入れるべきだといわれるようになってきたが、渡辺氏はずっと以前から、それを実践してきた。その蓄積をここに見ることができる。まず、いかに学生にわかりやすく教えるか、説明を工夫していることである。ガリレオの議論を紹介する時でも、自分の言葉でうまく要約して書いている。次に、講義の導入となる材料をこまめに収集していることである。例えば、ハレー彗星の探査機の一つに、欧州宇宙機関の打ち上げた「ジョット」というのがあった。氏は、この「ジョット」を取り上げ「近代科学の歴史的・学際的関連の見事な一例」と

(p. 62 に続く)

〔紹 介〕

Christine Macleod, *Inventing the Industrial Revolution: The English Patent System, 1660–1800*. Cambridge: Cambridge University Press, 1988. xii+302 pp. £ 25.

イギリス「産業革命」に関わる技術発明のなかには特許を取得していたものが数多くある。最もよく知られているのはワットの蒸気機関であろうが、この他にもセイヴァリやケイ、さらにアークライトの発明など、その例を数え挙げればすぐに十指を超えてしまう。このことだけからでも、特許という社会制度が「産業革命」の技術にとって重要な役割を果たしていたことは容易に推測できる。だが、翻って考えてみると、われわれは特許制度そのものについて、いったい何を知っているであろうか。たとえば、特許を許可した機関はどこで、いったい誰がそれを認めたのか、発明家はどういう意図で特許を取得しようとしたのか、経済的な利益を求めてか、あるいは別の理由からか。また実際にはどういう手続きをとればよかったですのか、などなど。要するに、特許の存在は知っているものの、その中身についてはほとんど何も知らないというのが、現状ではなかろうか。

本書は上述の問い合わせてくれるだけでなく、王政復古期から18世紀末までのイギリスにおける「特許の社会史」と呼べそうな内容の研究書である。調査されている史料は実に豊富で、視野も広い。また目配りもよく、大変な労力のかかった仕事の成果である。この時期の特許についてはまとまった研究がないので、特許史の研究者にとって必読書であることは間違いないが、科学史、技術史、産業史、社会史に关心を寄せる人々にも大いに参考になると思われる。本書の特色は、特許の歴史を制度史に限定したり、あるいは経済史的に統計処理するのではなく、特許を取り巻く背景を浮き彫りにしている点にある。

著者は、経済史家としてわが国でもよく知られているD.C. Colemanの弟子にあたり、現在はCambridgeのClare HallのResearch Fellowである。また、Open UniversityのCourse Tutorもつとめている。

本書は全部で11章からなるが、まず、大まかに見通しを述べておこう。最初の4章では特許システムの発展の様子を扱っている。第5章では特許取得の動機を検討し、第6章では各産業部門と特許との関係（特許取得の難易

など）を論じる。第7章では特許取得者の職業や地理的分布などを分析し、第8章では特に「産業革命」との関係を念頭において、18世紀後半における特許数急増の意味を探る。第9章では発明の目標を明らかにし、第10章では特許システムへの批判や特許以外の発明振興策について検討している。最後の11章では、この時期にみられる「発明」概念の変遷について考察している。

イギリスでの特許システムの歴史を考えるとき、何よりもまず大事なことは、patentとはそもそも何を意味したかである。現在のように特許局（Patent Office）の下での制度として法的に確立されたのは1852年のことなので、それ以前については現在のものと明確に区別しておかなければならない。著者によれば、発明に対する特許は18世紀末までletters patent（開封勅許状）の一つであった。この開封勅許状とは、国王が爵位、官職などに関して授けた特権を文書で示したものである。その起源は少なくとも14世紀までさかのぼれるが、技術や発明に対してこれが確立したのは、エリザベス朝になってからであった。これまでの研究者は1624年の独占条例（Statute of Monopolies）の制定によって一挙に特許システムがつくられたと解釈してきたが、それは正しくない。この条例が18世紀末まで特許に関する法的根拠であったことは確かだが、これはエリザベス朝時代の実践を追認し、それに法的地位を与えたものにすぎなかった。

王政復古期から18世紀の初期にいたるまで、発明に対する特許は、royal patronage（国王の恩顧関係）の一部をなすものであった。具体的にいえば、国王はこの特権を与えることで臨時収入を得ることができ、一方特権を受ける側はこれを一種の公的保証として利用することができた。ただし、特許による収入は額としてはたいしたものではないので、国王にとってこのパトロネジは安価なものであったし、また受ける側も、これによる直接的な経済的利益や発明の保護を期待していたわけではなく、これを媒体として、取引を有利にすることを目的としていた。だから、この頃の特許は産業政策の道具や主要財源として機能していたわけではない。

著者によれば、1660年から1800年までの間に特許システムはその性格を徐々にかえていった。分水嶺となるのは1700年から1720年までの時期であるが、1720年以降の時期になると、特許はroyal patronageとしての性格を失い、発明を保護し、競争の道具として機能するようになった。

18世紀中葉以降の特許システムの発展を考える場合に重要なのは、特許取得の実際である。同時代のフランスやオランダとは違って、イギリスでは専門の検査官が技術審査を行うという方式をとっておらず、基本的には登録制であった。その一端を示すならば、こうである。

特許を取得しようとする者は、事前に発明の概要や経済的・社会的利点などを記した国王への請願書を準備し、それを国務大臣（Secretary of State）に提出する。そこで裏書きをしてもらった後、法務長官（Attorney General）か法務次官（Solicitor General）へ付託する。ここで法務官（law officer）の承認が得られれば、請願書と法務官の報告書を国務大臣へもってゆき、ここで権限授与書（warrant）を準備してもらう。これ以後も手続きはまだ延々と続くのだが、ここでは割愛しよう。結局、全部で10の部局を渡り歩いたのち、ようやく特許を手にすることができるのである。これに要する期間は普通2~4ヶ月、費用はそれぞれの部局での手数料や印紙代、さらに高官への心付けなどを含め、平均して120ポンドもかかる。これはかなりの額といえる。

以上の手続きでポイントとなるのは、法務官が請願書を承認するか否かの場面である。審査らしいものがあるとすればここだけで、他の手続きは時間がかかるにせよ、すべて形式的なものにすぎない。法務官が検討したのは、発明の有用性や実行性にあったのではなく、1624年の独占条例にこれが違反しているか否かであった。独占条例の規定の中には「初めての新しい発明に対して」とか「これまでに開封勅許状を得ていない製造業」とか、幾つかの条件が示されていたが、法務官はそれが守られているかを検討したのである。

この場合、たとえば発明の「新しさ」をどう判断するかは、当然、発明技術の内容理解にも関わってこよう。このため特許に対するイニシアティヴが宮廷から法務官へ移行するにつれ、特許の申請にあたっては、請願書よりもさらに詳しく発明内容を説明した「発明明細書」（specification）の提出が求められるようになった。同じような内容の発明を区別しやすくするために、ただし、この「明細書」の書き方には一定の方式があるわけではなく、あくまで申請者の自由裁量にまかされていた。「明細書」の提出は1734年以降、一般化する。

このように特許の管理は宮廷から政府へと移行したが、政府の態度は自由放任主義であった。特許を得た発明が結局は失敗に終わったり、不利益を生じたとしても、その責任は特許取得者が負うべきものとされたし、特許に

より何らかの利害対立が生じた場合、その調停は1753年までなら枢密院（Privy Council）、それ以後ならコモン・ロー法廷に委ねられるのであった。

第4章では特許に関する係争が法廷にまで持ち込まれた幾つかの事例が検討されている。ここではそれについて立ち入ることはできないが、裁判の手続きがたいへん複雑で、かつその費用もかなり高額であったこと、加えて裁判官が技術に関する知識をほとんど持ち合わせていないことなどのため、たとえ裁判に持ち込んでも成果は期待できないものであった。そうであるなら、このような状況にもかかわらず、発明家がなぜ敢えて特許を取得しようとしたかが問題となろう。この点を検討しているのが、第5章である。

この問題に対して著者は最初に、特許取得を抑制する原因について考察している。上述したことから容易にわかるように、積極的な抑制要因は費用と時間が相当かかるにあった。ということは、特許を取得するという行動は、気紛れでできることではなく、かなりの高額の投資を覚悟した上で決断だったということになる。なお、この「抑制の要因」のなかには、特許システムの存在を知らないとか、特許取得は宮廷パトロネジの分け前になりつける者に限られるとの意識も含まれる。前者に関していえば、特許取得の状況にはかなり地域差があり、18世紀前半まではロンドン中心であり、特許システムの地方への浸透はそれ以降になってからであった。

では、特許取得の動機は何であったか。著者は特許取得者を三つのカテゴリーに分けて検討している。第1は、アマチュア発明家と呼べる人たち（たとえば、ロイヤル・ソサエティの会員やソサエティ・オブ・アーツのメンバー）で、彼らは発明の優先権や社会的な認知を確保することを目的としていた。第2は、アマチュア的だが生計のために特許を取得しようとした人々で、彼らはいろいろな分野で数多くの特許を取得し、それらを製造業者へ売っていた。このカテゴリーに属する人は18世紀ではまだごく少数であったが、化学史家にはお馴染みのB.ヒギンズがその例にあたる。第3は、職人や製造業者などで、彼らは自らの職業を防衛し、かつその産業での名声を得ることを目的としていた。このカテゴリーの人が複数の特許を取得することもあったが、第2のカテゴリーの人と異なり、それはいずれも自分の職業に関係するものに限られていた。1760年以降に台頭してくるのは、このカテゴリーの人々である。

以上その他に特許は、商標（trade mark）と同様の機

能をもつものとして使われるようになった。商標は元来、製品の水準を維持するためにギルドが管理していたものだが、1720年から40年ぐらいの間に、特に製造業のギルドが崩壊しつつあった。このため、特許は一種の社会的保証として、消費者と投資家の双方をひきつけることになった。18世紀の後半以降になると、特許取得の動機には財産を得るためという経済的な理由がさらに加わってくる。もちろん、これには発明の保護や社会的名聲という動機も密接に絡み合っていた。なおこれに関わるので付言しておけば、特許は譲渡できる（つまり売買・遺贈・分与できる）財産権であった。

一方、発明家でも特許をとりたがらない人々もいた。その例はギルドの親方である。彼らは特許の取得によって果たして発明の秘密が守られるかどうかに不安を感じていたのである。ちなみに、発明の秘密を公表することと引き替えに金銭をうる、という特許の概念が登場し始めたのは、1780年以降になってからである。

社会的に確立した製造業者にとっても特許は特に積極的な魅力をもたないものであった。しかし、たとえば新参の製造業者が特許を取得するという事態が生ずると、これらの人々も自身の産業にかかわる技術改良や発明を守るために特許の取得を余儀なくされる。このような特許システム自体の生み出した圧力は18世紀後半以降、高くなるのであった。しかし、産業間の特許の圧力にはかなりばらつきがみられた。これを検討したのが次の第6章である。

この章では、特許以外の発明も含め、農業・鉱業・織物業・化学産業など、産業の各部門ごとの状況が検討されている。

まず、当時の産業の主要部門である農業・鉱業についてであるが、全体としてみれば特許取得数は少なかった。1780年以降になると、農具への特許は著しく増えるが、それまでは「単なる改良」にすぎないとして申請しても認められないことが多かったのである。

次に織物業であるが、ここでは絹織物や仕上げの工程に見られるように、集約的な部門では特許を得ようとする傾向が強く、さらに紡績機械の製造業が出現した1775年以降、特許は急増した。

では、18世紀に急速に発展した土木技術の部門はどうか。ここでも特許取得は少なかった。というのも、土木技師は特別の機械を独占するのではなく、機械製造に関する問題をうまく解決することによって社会的な名聲を確立しようとしたからである。

化学産業については、1750年ごろから医薬品の発明で特許をとることがブームとなった（Royal College of Physiciansの規制をさけ、かつ同じ成分の「妙薬」をつくることをめざして）が、この部門ではもともと、成分の同定が困難であるなどの問題があった。そこで、産業上の競争が生じた場合には、特許取得よりも技術者を引き抜く方式がとられた。

第7章では特許申請者の職業・地理的分布・発明のタイプが分析され、経済的な枠組みのなかでの特許の在り方が検討されている。詳細は割愛せざるをえないが、幾つかの結果を示しておこう。

まず地理的な分布に注目していえば、特許に関する文脈として重要であったのは次の二つであった。第1は、ロンドンにおける商人と製造業者とのコミュニティである（ともに社会的地位の高い階層について）。第2は、ミッドランド西部とイングランド北西部の製造業者である。ここで注目すべきは、このいずれにも共通する点である。つまり、競争が激しく、資本投資が相当行われていたことである。さらにこれらの地域では工場などで使う機械の製造が行われていた。実際、1750年から1800年までの間、全特許の3/4がこれらの地域からのものであった。

次に職業分布について顕著な点は17世紀と18世紀を比較すると、特許申請者の中心が商人や小売り商（merchants/wholesalers）から工業生産者（industrial producers）へと変わっている点である。

著者のこの章での結論は、特許が競争的で資本化の進んだ環境で繁栄したという点にある。

第8章では、長期的にみてなぜ特許が増大したのかという点を考慮している。特許以外にも、たとえばソサエティ・オヴ・アーツが行っていたように、発明に対して懸賞金や賞を与えるという方式が、発明に対する意識を高めたと思われるが、経済上の構造変化も見逃せない。著者はこの点に関して三つのことを指摘している。第1に、国内市場の成長、第2に、資本財部門の増大・分化、第3に消費社会の発展、である。この他この章では、18世紀後半の特許数増大という事態が、産業革命に関する「激変説」（つまり、1780年ごろに根本的な不連続が生じたとする見方）を支持しうるかを検討している。結論だけを示せば、著者はこれを否定している。

第9章では特許に限定せずに、より一般的にみて、そもそも技術知（technology）の経済的機能とは何かについて検討している。たとえば新しい発明や工夫は、労働節約志向か、あるいは資本節約志向か。ここでも豊富

な例が挙げられているが、前者に関するいえば、エリザベス朝末期に成立した救貧法（Poor Laws）との関係もあり、労働節約を標榜することは避けられる傾向にあった。むしろ逆に、発明にとって重要なことは、それが新たな雇用創出につながるという点であった。18世紀末になると、労働節約を強調する特許が目立ちはじめるが、それでもその数は全体からみればかなり少數であった。これに対して、重視されたのは資本節約の方であった。特に焦点となったのは流動資本（working capital）にかかわるものであった。機械・化学・冶金の各工程の迅速化、安定性、規則性を求めることが目標とされた。

第10章では特許に対する不満や批判、さらに特許とは別の形態の発明の奨励について検討している。批判について、一つだけ例を紹介しておくと、時計製造業者のギルドは特許に反対してしばしば抵抗していた。その理由は、これにより、同業者のなかで自由にやりとりされる、小規模の改良が妨げられるという点にあった。発明の奨励については、議会の報奨金や民間団体（たとえば、ソサエティ・オブ・アーツ）の懸賞金交付の例が紹介されている。さらにこの章では、早くも18世紀初期には「知的所有権」の概念が提起されていたことが指摘されている。

最終章では、発明という概念自体を考察している。18世紀イギリスはまさに「発明」という新しい概念が誕生した時代であった。17世紀においてもこの概念は、まれには使われていたが、それはもっぱら形而上学的な文脈においてであった。しかし、18世紀になると、頻繁に使

われただけでなく、その文脈がますます経済的なものとなつた。まず、17世紀末の知識人の間で支配的であった技術進歩の概念を見てみると、発明は宿命論的な概念であった。というのも、今なら「発明」というところに彼らは「発見」とか「見いだす」という語を使っており、これは何か新しいものを作り出すというよりは、あらかじめ神が設定した摂理を「発見」することを意味したからであった。しかし、18世紀になると、この摂理主義者の宿命論は、発明が個人の業績に基づくと認識されるに及んで「英雄イデオロギー」（heroic ideology）のもとに埋没することになった。ここで大切な点は、こうであるからこそ発明家個人への奨励がなされなくてはならないと考えられるようになったことである。自由な市場という観念のもとでは、特許によって与えられる一時的な独占が発明家個人の努力に対する最も公正な報酬であるとみなされたのである。

以上、大雑把に本書の内容をみてきた。しかし、紹介しえなかつたところもたくさんある。というよりも、本書の魅力の一つは、豊富な例を取り上げて論じているところにあるが、紙幅の関係でそれらに言及することはとてもできなかった。経済・法律分野の専門用語やイギリス史特有の用語が頻出するなど、様々な困難が予想されるが、本書は翻訳されしかるべき作品である。筆者にその能力はないのであきらめざるをえないが、翻訳書の公刊を期待している。

（大野 誠）

（p. 58 より続く）

して巧みに使っている。大岡信の『折々のうた』や、『サザエさん』の「引用」もあるのには驚く。

また氏は、学問・教育の方法としては対話・討論の重要性を強調する。しかし、日本の教育は「画一的な正解」をもっぱら学生に要求してきたと批判する。そこには、自分の意見を持ち対話・討論する余地はない。そうしたプレッシャーから学生を解放するために、氏は自分で考えるリポートの宿題を出すという。月の「二次光」の見える理由について、自由勝手に想像しなさいというようなりポートである。この宿題には、実に多種多様でユニークなりポートが提出されたという。「対話・討論にはまた、それに伴うユーモアが不可欠である」と述べるのも、渡辺氏らしい。実際、本書にも何ヶ所か思わず微笑んで

しまうようなところがあった。これも講義の魅力の一つである。先に、氏は狭い専門に埋没していないといったが、科学史を語りながらそこに止まらず、現代日本の諸問題を鋭く切るのも、氏の真骨頂である。本書にも、いかんなくその特徴が發揮されている。ただ、評者としては納得のいかない点もいくつかある。是非、それらの問題について渡辺氏と討論してみたいという気になる。このように、読者や学生を啓発し考えさせるということこそ、氏の教師として最も優れた点である。

渡辺氏の優れた点はわかったのだが、いざ自分が実践するとなると大変である。「地道な積み上げによって、いつの間にかある高みに達することができる」という氏の言葉を信じて努力して行くしかないだろう。

（下坂 英）

〔紹 介〕

R. Norman Johns, "Analytical Applications of Vibrational Spectroscopy: A Historical Review", in *Chemical, Biochemical and Industrial Applications of Infrared Spectroscopy*, ed. by James R. Durig (Wiley, 1985) pp. 1–50.

著者 R. N. Johns は National Research Council Canadaにおいて赤外スペクトルの化学分析への応用の分野で活躍した第一級の実験化学者で、歴史家ではない。彼は赤外分光学の機器の発展、化学への応用だけでなく科学社会学的な面にも言及し、60BC～1985年までの発展過程の全体像への接近を試みている。断片的な報告は目にするが、このように総括的な記述はほとんど知られていないので、その内容を紹介したい。

本論文の特徴は第1に、赤外分光学に関する歴史的文献が網羅され、写真、図表が多数使われていること、第2に、測定機器の発展が扱われていること、第3に、赤外分光学の分野で活躍した重要な人物の周辺がエピソードを交えて書かれており、それがその時代を描き出すことに成功している。次に簡単に各章を概略しよう。

I. 60BC～1800AD 全ては如何にして始まったか？

赤外分光学というと、一般には F. W. Herschel の研究から始まるが、著者は B. C. 60年頃の赤外分光学者 Lucretius の言葉を紹介し、17世紀まではこのローマ人の仮説しかなかったと書きはじめる。Herschel 以前、Moriotte (1686), Pictet (1781) が観測を行っていた。Herschel 以後、放射熱の温度測定機器の開発が問題になった。T. Seebach の熱電効果の発見が放射熱測定の基礎を作り、Nobili の無定位検流計がその精度を確認した。目盛りつき岩塩レンズプリズムは岩塩が赤外線に対して透明であるという Melloni の発見が基礎になっている。Pringsheim は岩塩レンズの代わりに前面金属鏡を導入した (1883)。他方目を検出器とする視感分光学による化学分析への応用が活発になり、炎放射分光学により、Cs (1860), Rb (1861), Ta (1861), In (1863), Ga (1868), He (1886) が発見された。

II. 1800～1900 基礎の確立の時代

熱電堆に代わる効果的な検出器の開発によって特徴づけられる時代である。A. F. Svanberg は Wheatstone

橋の一方の腕につけた黒い銅のワイヤが熱により平衡が失われることを認めた (1851)。これが Nobili や Melloni の熱電効果による熱検出器の代わりになった。

米国で P. Langley が目覚ましく活躍した。(1) 彼が発明したボロメーターは熱検出のために、Wheatstone 橋の一方の白金ワイヤの抵抗の熱変化を用いた (1881)。この系では 1 秒間被爆すれば 1% の誤差で 10^{-5}°C の温度差が検出された。(2) 彼はその後、ボロメーターを岩塩プリズムあるいは凹面格子を用いた分光計に組み込み解析力を高めた。彼が凹面格子を使用したため、自己焦点化が可能になり、光学系における鏡やレンズの必要性が減少した。(3) 1899年には検流計の鏡から光線の動きを追跡するための写真記録装置を発明した。これは温度変化を自動的に記録した最初の発明である。彼の最大の業績は、彼以前の人々が波長をメートルに転換する手段をもたなかったが、格子の使用によってプリズムの素材の屈折率から、格子の間隔と光線の角度の偏差を用いて、波長を計算できるようにしたことである。(その後、R. W. Wood, A. Trowbridge がエネルギーの大部分を 1 方向に流すように溝の形の "echelle 格子" を組み立てた。この赤外格子分光計を用いて1918年に W. W. Sleator は HCl の正確な吸収曲線を得た。赤外格子分光計が分析用の効果的なプリズム機器として完成したのは1950年代になってからである。)(4) Langley は屈折率の測定に貢献した。

次の中心人物は、ドイツの H. Rubens と F. Paschen である。彼らは Langley が達した地点から研究を始め、波長領域を拡張し測定値を改良して、1908年までに萤石、岩塩、KCl の分散曲線を測定した。(当時新しい輻射検出計が現れた。一つは C. V. Boy による熱電堆を改良した放射計で、もう一つは W. Crookes による反発放射計である。後者の感度はのちに Pringsheim と E. F. Nichols によって改良された。) 特に Rubens 学派は赤外反射スペクトルを測定し KCl の限界を超えた遠赤外領域を切り開いた。Rubens と Paschen の実験的研究は1890～1910年の間の理論光学の形成に貢献した。この時期の実験的研究が分子構造論と輻射物理学の始まりに関連があったことは特筆に値する。(ついでながら当時の分子構造論の研究の部分で、筆者の研究が引用されている。) 19世紀の実験と理論面の研究者はすべて物理学者で、赤外分光学が化学分析に使えると示唆した人は少なかった。

III. 1870~1900 化学との周辺的な接触

赤外スペクトルの化学分析への応用を示唆した最初の人は W. Abney である。彼は1869年頃から写真乾板の感光度に関する化学的研究をおこなった。液体の有機化合物の吸収を研究し、 CHCl_3 は吸収を示すが、 CS_2 、 CCl_4 は示さないこと、エチル基とベンゼン基が固有の構造をもつことに気づいた。Ångström らにより断片的な測定が行われた。その後 W. W. Coblenz の時代が続いた。

IV. 1900~1905 Coblenz の場合

Coblenz は E. L. Nicholas の弟子だった。彼は二つの赤外分光計を作った。一つは、プリズムと望遠鏡が固定されており、そこではスペクトルを走査するために、コリメーターの単位の光源をプリズム軸のまわりを回転させた。彼はこれで112の有機化合物の分類的な測定を行った。第2の分光計の構造は右に Nernst 光源、正面に吸収セル、左にラジオメーター検出計から成っていた。この分光計では手でスペクトルをプロットしている。彼は多数の有機化合物のアトラスを作成した。しかし彼の固有吸収波長と化学構造との関連に関する考察は未熟であった。彼の化学的研究は当時無視され、化学界の関心を呼んだのは1920年代に入ってからであった。

V. 1905~1925 理論は成功、だが実験は乏しい年月

1905~1925年間の化学的研究を行った人は、W. Weinger であった。彼はアルコール、エステル、アルデヒド、ケトンを研究し、 $5.9 \mu\text{m}$ の近くのバンドがカルボニル基に起因することを突き止めた。

この間 HCl 、 H_2O の蒸気スペクトルの微細構造が回転と振動に関連付けられた。当時の物理学者は比熱と赤外スペクトルの密接な関係を量子論により論じた。当時の理論学者を悩ませた代表的な問題は、 HCl の基本振動バンドにおける Q 系列の欠如だった。(ついでながらここで筆者の研究が引用されている。missing line が Q 系列に相当することがわかったのは1930年頃のラマンスペクトルの研究によってである。)

VI. 1920~1940 学会の活動

1920~1940年間の問題は分子における原子間力の定量化についてである。この方面的研究は1914年に Bjerrum に始まった。次に問題になったのは分子の対称性である。対称性は分子内の原子間振動を分類するために、C. J. Brester (1924)、E. Wigner (1930) により導入さ

れた。基準座標振動解析は D. M. Dennison, J. Rosenthal, G. M. Murphy, E. B. Wilson に始まり、1945~1955年間の G. Herzberg, J. C. Decius, P. C. Cross らの研究で最高潮に達した。幾何学、原子の質量、原子間力が知られるならば、基準振動によつて多原子分子の振動の振動数が予測できるはずだったが、計算上の困難が大きかった。1930~1940年代は12原子からなるベンゼン分子が分子の複雑さを代表するものと考えられ、理論物理学者の課題となった。B. L. Crawford, C. K. Ingold, A. Langseth, R. C. Lord, F. Miller, E. B. Wilson らがベンゼンの構造に関して論争した。

基準座標振動解析の計算は気体分子に適用された。他方液体に対しては、基準座標振動解析はバンドの拡幅とピークの振動数のずれをおこす分子間力のために適用されず、分子対称性と低蒸気圧における低分子量の分子に研究が集中した。そこでは Coblenz が播いた化学構造に関する種が成長しつつあった。

1930年代、有機化合物の赤外スペクトルの研究は世界の数カ所で行われたにすぎない。ここでは1924年から活動し始めた J. Lecomte (仏) の研究が目立っている。R. Mecke (独) は1930~1963年にわたり複雑な化合物の赤外スペクトルのアトラスと数報の概説を残した。英國では1930年代に二大学派が生まれた。一つは G. B. B. M. Sutherland 学派、他は H. W. Thompson 学派であった。Sutherland は炭化水素スペクトルに関心をもち、1935年には当時の赤外スペクトル研究の教典ともいべき論文を発表し、後輩を育てた。Thompson は1930年から1956年まで化学力学に関する研究（速度と平衡定数によって測定した化学反応性、赤外バンドの位置、強度の関係と他の物性の相関関係）を行った。彼の研究の大部分は第2次世界大戦下に行われた。米国では H. M. Randall 学派が基の振動数解析を行った。Randall らは周期的な增幅器を基礎に置く写真による記録機構を組み込んだ新しい分光器を作った。また格子分光計を設計し、前面に KBr プリズムを使用して格子分光計にともなう煩雑な問題点を克服した。Randall は第2次世界大戦下、ペニシリン研究において彼の分光器の使用に関する専門家としての意見を求められて初めて基の振動数解析にかかわった。米国では C. Lord が1942年から分光学的研究を始め、ベンゼンの理論・実験的研究を行った。彼は優れた教師だった。

1928年に発見されたラマン効果は振動分光学に新要素を導入した。この時から赤外分光学はラマン効果と二人三脚で発展した。ここではこの発見にまつわるエピソード、学生実験室で用いるような可視分光器で測定できることが普及の1要因だったこと、有機化合物とラマン分光学の関係に関する Kohlrausch の研究、J. H. Hibben によるラマン分光学の普及が言及されている。

分光学の実験に基づく分子構造に関する研究は、日本と欧米において始まった。日本では、水島の経験、片山、水島、森野、島内の研究に言及している。双極子モーメントとラマン分光学を組み合わせて C-C 結合のまわりの回転が制限される、gauche and trans conformation の平衡を論じた水島と森野の研究、構造異性体の研究、島内の回転異性体の研究を特筆し、彼らの振動分光学は理論、実験、応用的側面において大きな影響を及ぼしたと評価している。

VII. 1940~1950 産業界の動き

ラマン・赤外分光学は医学・産業的研究の分析機器として評価された。これは大量生産される機器、測定技術の標準化、理論・技術面での再現性を遂行できる技術的訓練の需要を生み出した。応用分光学の需要は、英・米において第2次世界大戦下に高まったが、Thompson, Sutherland のもとで行われた研究の発表に関しては戦時制限をうけた。しかしその戦時制限は核実験に対するもの程厳しくなく、1945年1月には Faraday Society の監視のもとで公開された。戦時占領下の Lecomte (仏) と Mecke (独) の科学上の交流についても言及している。

石油業界は赤外分光学を炭化水素混合物の分析に応用了した。他方、ペニシリンの構造決定における赤外基の振動数分析は学問的関心を喚起した。本論文の著者 Johns は β -lactam 構造だけが赤外領域に現れる4つのバンドを説明できることを指摘した最初の人である。

1930年代後半に生化学と医学の研究において赤外・ラ

マン分光学分析が用いられるようになった。アミノ酸、ポリペプチド、蛋白質が Sutherland, Darmon らにより扱われた。自然生体系に対してはラマン測定は大量の試料が必要な上背後の蛍光のために適用できず、赤外測定は水の吸収によって適用制限をうけた。赤外分光器が生体系に適用されるようになったのは、レーザーラマンとフーリエ転換が出現し、それらが克服されてからである。赤外分光器の臨床への応用は1940年代に始まった。

ステロイド類の赤外スペクトルのアトラスは Debriner らにより作成され、4つの環の上に構築されたステロイドの構造と立体化学が確立された。

1940年代には記録計を装備した赤外分光計が Adam Hilger 社、Perkin-Elmer 社、National Technical Laboratory, German Democratic Republic Carl Zeiss at Jena により大量生産され、世界的に普及した。

1950年代に産業界、大学、政府は赤外分光学者の様々な立場を調整するために、Coblentz 学会 (1955) をはじめ多数の学会を設立した。それによって画一性と精度の基準が保たれるようになった。また技術者養成のための学校が開催されるようになった。1950年代には赤外分光学の分析用の教科書が発表された。

VIII. 1960~1985 頭文字の時代／IX. 将来の問題

は省略。

以上に1950年までの発展過程をみてきたが、本論文は赤外分光器の発展、赤外スペクトルの放射機構の理解、輻射物理学、赤外固有バンドの化学分析への応用、分子構造の解明、分光器の商品化、日常的な検査への普及、学会の形成、戦時下の状況等を総括的・系統的に扱っている唯一のものである。原稿を Herzberg に読んでもらったということも大きな特徴に入るであろう。物足りなく感じた点もあるが、知らなかったことが多々触れられており興味深かった。ともかくこの方面的歴史的研究にかかわる人、教育にたずさわる人に一読することをお薦めしたい。

(藤崎千代子)

〔紹 介〕

新着科学史書から

Tore Frängsmyr, ed., *Solomon's House Revisited: The Organization and Institutionalization of Science* (Nobel Symposium 75). U.S.A.: Science History Publications, 1990. xiii + 350 pp. £35.20.

F. ベイコンが『ニュー・アトランティス』において科学者の共同研究組織を「ソロモン館」として論じていたことはよく知られている。本書は、この「ソロモン館」にちなんで科学の組織化や制度化について論じた論文集である。1989年に、スウェーデン王立科学アカデミーの創立250周年記念事業の一つとして行われた、科学史関係のノーベル・シンポジウムの論文をもとにしている。全部で7部から構成されているが、最後の第7部は各2部ずつに対しての総括的なコメントである。また、各部は2報の論文とそれらへのコメントからなる。各章の概要は次のとおり。

第1部「科学発展におけるアカデミーの役割」では、R. Hahn が「アカデミーの時代」、M. Hunter が「制度化への第1歩：ロンドンのロイヤル・ソサエティの役割」と題して論じており、第2部「大学対自由組織」では、M. Klinge がフィンランドを例として、学界と市民意識の問題を扱い、J. B. Morell が大学における科学研究の変遷の様子を概括している。第3部「国家・教会・秘密結社」では、B. J. T. Dobbs が鍊金術から化学への性格の変化について、L. Daston がナポレオン期のナショナリズムと科学の中立性について論じている。

第4部「実験室と作業場：科学と工業化」ではE. Kranakis が「テクノロジー・産業・科学発展」、S. Lindqvist が「科学史におけるワーグナー派のテーマ：Glass Blowing and the Role of Instrumentation」（このワーグナーとはマイスターインガードで知られるあの音楽家のこと）と題する論文を寄せている。第5部では、R. M. Friedman がノーベル賞とスウェーデン科学の関係について、また、D. Edge が近代科学における競争について論じている。第6部はビッグ・サイエンスを扱ったもので、E. Crawford が「The Universe of International Science, 1880–1939」と

題して、J. Krige がヨーロッパの原子核共同研究組織CERN を事例に科学者の政策立案者としての役割について論じている。

Andrew Cunningham & Nicholas Jardine, ed., *Romanticism and the Sciences*. Cambridge: Cambridge University Press, 1990. xxii + 345pp. £15.00 (paperbacks).

18世紀末から19世紀前半にかけてのロマン主義といえば、かつてはもっぱら文学や芸術に関わる思想運動として、さらには18世紀啓蒙主義の理性主義に対する「反動」として理解されるのが一般的で、科学との関係が議論されるようになったのは比較的最近のことである。特に、本誌に寄稿されたことのある（本誌、第8号）D. M. Knight 氏が、*Hist. Sci.* 誌（1970年）で論じて以来、科学史研究者の間ではこのテーマの重要性が広く認識されるようになった。本書は、執筆者の顔触れから考えると、ここ20年間の成果の総決算ともいいくべき論集である。4部構成をとり、全部で22報の論文が収録されている。

4部の概要を示せば、「I. ロマン主義」ではドイツ自然哲学を論じたものが多く、「II. 有機体科学 (sciences of the organic)」では、細胞や形態学などの生物学に関わる領域が取り上げられている。「III. 無機科学」では、ゲーテの色彩論やリッター、エルステッズ、ディヴィの思想が検討され、「IV. 文学と科学」ゲーテの親和力論やコルリッジと科学などが論じられている。

Elizabeth Garber, ed., *Beyond History of Science: Essays in Honor of Robert E. Schofield*. Bethlehem: Lehigh University Press, London and Toronto: Associated University Presses, 1990. 325pp. £37.50.

副題からわかるように、本書はスコーフィールド氏への献呈論文集である。わが国ではスコーフィールド氏の研究はまだ一つも翻訳されていないが、主著の一つ、*Mechanism and Materialism* (1970) は、18世紀のイギリス科学全般に対する鳥瞰図を与えたものとして、そしてとりわけ化学史研究にとって「化学革命」に関する新しい理解を示したものとして、研究者の間ではすでに高い評価を得ている。氏にはこの他に、プリーストリーやルナー・ソサエティに関する研究などがある。研究の中心は18世紀イギリスにあるが、それを取り上げる

視角は広く、思想史から科学の社会史や産業革命の技術にまで及んでいる。Case Western Reserve University の科学史の教授をつとめた、アメリカの代表的な科学史研究者である。

本書にはこのスコーフィールド氏にゆかりのある17名の研究者が論文を寄せているが、各論文のテーマは実に多彩である。18世紀イギリスについてはキャヴェンディッシュを扱った論文が一つあるだけで、アメリカ関係のものが全体の1/3近くを占めており、時代的には19世紀以降がほとんどである。もっとも、各論文はスコーフィールド氏のこれまでの研究を意識して、「伝記」、「科学の諸学説」、「科学と技術」、「科学・技術・文化」の4部門の下にはほぼ均等に配置されている。技術に関わるもののが比較的多く、化学史関係では、A. J. Rocke が「19世紀化学における方法論とレトリック：帰納対仮説」と題する論文を寄せている。

John H. Brooke, *Science and Religion: Some Historical Perspectives*. Cambridge: Cambridge University Press, 1991. x + 422pp. £10.95 (paperbacks).

本書の著者、Brooke 氏は、本誌の13号（1980年）に「有機・無機化学：諸概念の流動的相互作用に関する研究」という論文（英文）を寄稿され、柏木肇氏が紹介されているので、本学会の会員にとっては馴染み深い研究者である。この論文のように Brooke 氏は化学史関係でも多くのすぐれた研究を発表されてきているが、まとめた著作としては本書が初めてのものである。表題からわかるように、もちろん本書は化学史に直接かかわるものではなく、科学と宗教の関係を歴史的に追跡した作品である。幸い、Brooke 氏のこの方面での仕事としては、わが国でもすでに R. ホーイカース他著（藤井清久訳）『OU 科学史 II・理性と信仰』（創元社、昭和58年）の第4章「ボイルからペイリまでのイギリスの自然神学」があり、ご存じの方も多いに違いない。本書はこれと内容的に重なるところがあるが、時代的には20世紀にまで及んでいる。

本書の構成だけをここで紹介しておこう。全部で8章からなるが、第1章では科学と宗教に関するこれまでの議論を整理し、第2・第3章で「科学革命」期の科学と宗教の在り方を、魔術や宗教改革との関係にまで視野を広げて検討する。第4章では機械論において神がどう捉

えられてきたのかを明らかにし、第5章では啓蒙主義時代の様子を扱う。第6章では自然神学の意義や機能を論じ、第7章では18世紀後半から19世紀前半までの諸科学における歴史意識と宗教の関係を明らかにする。第8章では進化論と宗教の問題が検討され、「あとがき」で20世紀に対する著者の展望が語られている。（以上大野 誠）

Allen G. Debus, *The French Paracelsians: The Chemical Challenge to Medical and Scientific Tradition in Modern France*. Cambridge/New York/Port Chester/Melbourne/Sydney: Cambridge University Press, 1991. xvi+247pp.
\$ 59.95.

本書の著者ディーバスは、16・17世紀の化学史に関心がある者にとって紹介不要であろう。処女作『英国のパラケルスス主義者たち』や大著『ケミカル・フィロソフィー』（共に平凡社近刊）が代表作であるが、他にも啓蒙的著作『ルネサンスの自然観』（サイエンス社）や多数の論文を発表し、16・17世紀の科学史の見直しを積極的に推進している科学史家である。どの著作にも貫しているのはパラケルスス主義やファン・ヘルモント主義とも呼ばれるケミカル・フィロソフィーの伝統を重視して、必ずしも当時の科学が機械論哲学に代表されるような「科学革命」だけで特徴付けられるものではなく、はるかに複雑な様相を呈していることを明らかにしてきた点である。上記著作も、この延長線上にある書物であり、特にフランスを対象として18世紀にまで筆を延ばしている。以下、参考のためにカヴァーに印刷された内容紹介（ある程度宣伝が含まれていることに留意）と目次の簡単な翻訳を掲げておこう。

16・17世紀の科学革命は通常天文学や運動の物理学によって特徴付けられている。『仏国のパラケルスス主義者たち』でアレン・ディーバスは、科学革命への寄与がほとんど無視されづけてきた一つの重要なエピソードについて物語っている。長期にわたるパラケルスス主義者とガレノス主義者の対立である。

ルネサンス期にガレノスの医学的権威が改めて確立されて間もなく、スイス=ドイツ人の煽動家パラケルススは自然哲学と医学に対する新たなアプローチ——化学を通じた——を提起した。その結果生じたパラケルスス主

義者とガレノス主義者の間の論争は一世紀以上にわたって継続し、ヨーロッパ中の医学のエスタブリッシュメントたちを巻き込んでいった。フランスでは論争は特に激しく、パリ大学医学部はいかなる分野であろうとも化学が医学に導入されるのを阻止することを決定した。ディーバスは、パラケルス主義的製薬化学や臨床的コスマロジーの観点からだけでなく、化学的生理学と機械論哲学によって支配された17世紀医学との抗争の観点からもこの重要な論争を解明している。ディーバスは、科学的アカデミーにおける機械論者の勝利と称されるものがいかに部分的なものに過ぎないかを示し、いかにアカデミーに化学が浸透し受け入れられていたかを詳述している。この一貫した医学的化学の影響力は、科学革命の背後の駆動力の一つであると同時に化学革命にとっても重要であり、歴史家がはっきりと認識するのに値するものである。

目 次	頁
1 パラケルス主義と医学の伝統	1
ガレノスの復興	1
ヘルメス主義と自然魔術	5
パラケルス	6
化学哲学（ケミカル・フィロソフィー）	8
教育改革と医学の成長	15
2 フランスの化学と医学：初期	17
舞台設定	17
フランスのパラケルス主義：論争の開幕	21
化学的実践	30
La Baillif とパリのガレノス主義者たち	38
結論	44
3 パリとモンペリエ：大化学論争	46
パリ論争	48
化学哲学と新哲学	65
1630年代の医学的化学とパラケルス主義	74

Guy de la Brosse と王立植物園	80
Théophraste Renaudot と Bureau d'Adresse	84
アンチモンの勝利	95
結論	99
4 化学の連続性と新哲学	102
ファン・ヘルモントと「新」化学哲学	103
ファン・ヘルモントとフランス人	115
鍊金術的伝統	119
化学の教授	123
化学的生理学	134
化学と大学	141
化学と新哲学	146
化学とパリのアカデミーと『ジュルナル・デ・サヴァン』	150
結論	153
5 理性の時代の鍊金術：18世紀初期フランスの化学学者	156
Étienne François Geoffroy と鍊金術的贋医者	157
エスタブリッシュメントを越えた鍊金術と化学哲学	164
18世紀フランスのパラケルスス＝ヘルモント主義	173
鍊金術と学問の世界：王立科学アカデミー	177
『ジュルナル・デ・サヴァン』	181
結論	183
6 後記	184
医学的化学の2世紀：その帰結	189
非医学的化学と非化学的医学の発展	201
鍊金術の残存	207
結論	209
以 上	
なお、卷末には詳細な文献案内と索引が付されている。 (川崎 勝)	

会員増加へご協力のお願い

本会の会員を一人でも増やすためにご協力をお願いします。周りの方へ是非入会をお勧め下さい。入会の手続きは、振替用紙に必要事項を記入し、入会金（1,000円）と年会費（6,000円）を払い込んでいただければ完了します。なお、入会案内を作成しましたので、事務局宛て請求下さい。

[会 報]

理事会報告

○1991年第3回理事会 1991年6月15日（土）

午後2時より東洋大学甫水会館、出席者13名。

報 告 各担当理事より所管事項の報告があった。

議 事 1, 1990年度決算。了承。2, 会誌送付停止者の取扱いについて。合意。3, 化学史シンポジウムプログラム作成。承認。4, 化学会関係。了承。5, 化学教育フォーラム開設の件。次回理事会で再検討。

○1991年第4回理事会 1991年7月23日（火）

午後1時より東京大学教養学部14号館308会議室、出席者16名。

報 告 各担当理事より所管事項の報告があった。

議 事 1, 年会プログラム。合意。2, 外国人会員取扱いについて。了承。3, 予稿集フォーマットの件。了承。

○1991年第5回理事会 1991年8月30日（土）午前10時半より東洋大学甫水会館、出席者14名。

報 告 各担当理事より所管事項の報告があった。

議 事 1, 評議員会の件。合意。2, 次期年会開催地の件。内定。3, 次期連合討論会参加申込みの件。承認。4, 著作権協会契約の件。対応策を藤井理事に一任。5, 廣田先生申出の件。編集委員会に一任。6, 投稿規定の件。氏名のローマ字書き追加を承認。7, 入会勧誘の件。方針を了承。8, 福井先生顧問就任の件。承認。

○1991年第6回理事会 1991年10月5日（土）午後3時より東京大学教養学部14号館308会議室、出席者16名。

報 告 各担当理事より所管事項の報告があった。

議 事 1, 総会・評議員会議案。承認。2, 次期開催校の件。次回理事会で再協議。3, 顧問推輓の件。了承。4, 会員募集の件。了承。5, 第3回化学史シンポジウム案。次回理事会で再協議。6, 化学教育フォーラムの件。了承。7, 古典復刻刊行の件。了承。

○1991年第7回理事会 1991年11月30日（土）午後4時より東京大学教養学部14号館308会議室、出席者15名。

報 告 各担当理事より所管事項の報告があった。

議 事 1, 千野先生申出の件。受け入れ体制の整備をはかることで合意。2, 次期年会開催地の件。東京大学駒場キャンパスに決定。3, 入会勧誘

パンフレットの件。最終案を了承し、5000部以上の印刷を決定。4, 会誌市販価格値上げの件。2500円への値上げを了承。

1991年度総会報告

○1991年度総会 1991年10月19日（土）東北大学青葉会館 出席者21名、委任状25名、計46名で定足数44名を超えたので総会として成立。

議事に先立ち議長に芝会長、書記に吉本理事を選出したあと、会長より当会の振興に向けての挨拶があった。

報 告 1, 担当理事より次表のとおり会務及び事業報告があった。

1. 会員数 (1991. 9. 30現在)

一般会員 431名うち学生会員6名、海外会員2名
中国

賛助会員 14社(33口)
内田老鶴園、勝田化工、協和純薬、三共、
三共出版、塩野義製薬、白鳥製薬、武田科学
振興財団、田辺製薬、肥料科学研究所、
日本ユニカー、山陽化工、理研ビニル、東
京教学社

2. 会誌刊行状況（過去1年間）

1990年4号（通巻53号）	1990年12月28日発行
1991年1号（通巻54号）	1991年3月30日発行
1991年2号（通巻55号）	1991年7月31日発行
1991年3号（通巻56号）	1991年9月30日発行

3. 役員会および行事の開催状況（過去1年間）

理 事 会 7回	化学史研究発表会（東北大）主催
編集委員会 8回	化学史サロン（東洋大）主催
評議員会 1回	化学史シンポジウム（北大）主催
総 会 1回	春の学校（東京大）主催

4. その他

会員入退会数まとめ

会員数（うち学生、海外、賛助）	変動(90.10.1~91.9.30)		
90.9.30現在 448名(4, 1, 13)	入会	退会	除籍
91.9.30現在 431名(6, 2, 14)	18	27	8

2, 担当理事より福井謙一先生顧問推輓の件について報告があった。

3, 担当理事より次表のとおり、1990年度決算、1991年度中間決算、1992年度予算案について報告があった。

1. 1990年度決算

収 入		支 出	
入会金	15,000	会誌製作費	2,570,365
一般会費(過年分)	175,000	会誌発送費	160,060
" (当年分)	590,000	印刷費	98,880
" (次年分)	1,830,000	別刷印刷費	156,500
学生会費(過年分)	3,000	懇親会費	172,000
" (当年分)	12,000	会議費	44,660
" (次年分)	10,000		
賛助会費	330,000	原典集編集経費	42,769
会誌売上	187,152	講師謝礼	70,000
別刷り代	156,500	アルバイト代	44,000
広告料	23,588	郵送料	102,689
行事参加費	274,000	電話料	26,166
評議員会会費	36,000	払込料金	27,840
寄付金	100,000	事務費	400,000
利息	46,497	雜費	149,782
雜収入	415		
年度内収入合計	3,782,802	年度内支出合計	4,066,085
前年度繰越金	1,816,092	次年度繰越金	1,532,809
合 計	5,598,894		5,598,894

2. 1991年度中間決算 (1991.4.1~1991.9.30)

収 入		支 出	
前年度繰越金	1,532,809	会誌製作費 No. 1, 2	1,185,270
入会金	5,000	会誌梱包発送料	59,788
会誌(一般) (賛助)	461,000 0	印刷費	0
会誌売上	132,072	通信費 郵便 電話	41,271 13,150
化学史サロン参加費等	65,000	化学史サロン経費	41,097
利息	37,835	振込み料金	4,220
雜収入	32,000	雜費	73,190
寄付	15,000	事務委託費	200,000
合 計	2,280,716		1,617,986
残 高			662,730

3. 1992年度予算案

収 入		支 出	
個人会費	2,490,000	会誌製作費	2,500,000
賛助会費	700,000	会誌梱包発送費	130,000
会誌売上	260,000	印刷費	150,000
行事参加費	150,000	行事経費	240,000
懇親会会費	200,000	懇親会経費	200,000
別刷り代	200,000	別刷り印刷費	200,000
雜収入	10,000	雜費	85,000
利息	15,000	事務費	400,000
		通信費	120,000
合 計	4,025,000	合 計	4,025,000

議 事 1. 会費滞納者除籍の件。3年以上滞納者3名について除籍を了承。

2. 事業計画案について。①日本化学会館新館1階ロビーでの化学史資料展示のこと、②日本化学会並びに国立国会図書館と協力して停年退官教授の記念論集の収集作業に着手すること、③会誌に論文誌に加えて啓蒙誌・広報誌の性格をもたせること、④化学教育フォーラム開設のこと、⑤当会の20周年記念事業として日本の科学古典の復刻を開始すること、⑥入会勧誘パンフレットを作成すること、⑦賛助会員募集のための作業を開始すること、以上7項目を承認した。

3. 前表の1992年度予算案を承認した。

4. 次期年総会の件。11月中に東京で行うことで合意。

訂正 本誌第18巻第4号、233ページの大幸勇吉先生の経歴で、「東京女子高等師範学校(後のお茶の水大学)」あるのを「東京高等師範学校(後に東京教育大学を経て現筑波大学)」と訂正します。

編集後記

☆激動する社会のなかで、歴史の叡知に学んで、敏速にこの社会的な諸要請に応えるため、学会もまた日々革新を図らなければならないことは言うまでもありません。しかし、具体案を立て、実行することはこれまた容易ではありません。会誌の充実策として着手した、特集シリーズのラヴァジエ研究入門に加え、日本における化学研究と技術史の掲載をはじめましたが、いかがでしょうか。これらに対するご意見や感想をお寄せくださいとともに、今後採り上げるべきテーマや執筆者についても併せてご紹介あるいはご教示ください。

☆本号にも紹介されているベックマン・センターに、この夏から編集委員の古川 安氏が一年間出張されます。そこでの研究成果とともに、同センターのもつている多くの情報が提供されることを期待しています。これに伴い本年4月から『化学史研究』の投稿先を東京電機大学の古川 安氏から吉本秀之（東京外国语大学）編集委員宛に変更しますので、お間違いのないよう、ご注意ください。またこの号に掲載されている投稿規定もご参照ください。

（鎌谷）

各種問合わせ先

○入会その他 → 化学史学会事務局

郵便：〒133 東京小岩郵便局私書箱46号
振替口座：東京 8-175468
電話：0474(78)0420(FAX兼用), (73)3075(留守番兼用)

○投稿先 → 『化学史研究』編集委員会

〒114 東京都北区西ヶ原4-51-21

東京外国语大学 吉本秀之(気付)

○別刷・広告扱い→大和印刷(奥付参照)

○定期購読・バックナンバー→(書店経由)内田老鶴園

編集委員

委員長：鎌谷 親善	顧問：柏木 肇
飯島 孝	大井手 幸夫
大野 誠	亀山 哲也
川崎 勝	小塙 玄也
斎藤 幸一	田中 浩朗
林 良重	藤井 清久
古川 安	丸石 照機
宮本 正彦	武藤 伸
吉本 秀之	

賛助会員(50音順)

(株)内田老鶴園
勝田化工(株)
協和純薬(株)
三共(株)
三共出版(株)
山陽化工(株)
塩野義製薬(株)
白鳥製薬(株)
武田科学振興財団
田辺製薬(株)有機化学研究所
(株)東京教学社
日本ユニカ一(株)
肥料科学研究所
理研ビニル工業(株)

化学史学会入会のお誘い

- 学会創立20年を目前にして、会の一層の発展をはかるために会員の増加を呼びかけています。知人や友人、なかでも学生の諸君に入会をお誘いください。
- 入会勧誘用のカラー・パンフレットを作成しましたので、事務局にご請求ください。

化学史研究 第19巻 第1号(通巻58号)

1992年3月25日発行

KAGAKUSHI Vol. 19, No. 1. (1992)

年4回発行 定価2,575円(本体2,500円)

編集・発行 © 化学史学会 (JSHC)

The Japanese Society for the History of Chemistry

会長 芝 哲夫

President: Tetsuo SHIBA

編集代表者 鎌谷 親善

Editor in Chief: Chikayoshi KAMATANI

学会事務局

千葉県習志野市津田沼2-17-1 千葉工業大学内

% Tatsuaki YAMAGUCHI, Chiba Institute of Technology, Narashino, Chiba 275, Japan

Phone 0474 (73) 3075

印刷 (株)大和印刷

〒173 東京都板橋区栄町25-16

TEL. 03(3963)8011(代) FAX 03(3963)8260

発売 (書店扱い) (株)内田老鶴園

〒112 文京区大塚3-34-3

TEL 03 (3945) 6781(代)

Overseas Distributor: Maruzen Co., Ltd.

P.O.Box 5050, Tokyo International, 100-31 Japan

Phone 03 (3272) 7211; Telex, J-26517.

昭和52年3月24日 郵政省学術刊行物指定

『化学史研究』投稿規程 (1992年3月21日改訂)

化学史学会編集委員会

1. 投稿資格 著者のうち少なくとも一人は本会会員であること。但し、編集委員会が認めた場合あるいは依頼した原稿についてはこの限りではない。

2. 投稿期日 本誌は年4回（原則として3月、6月、9月、12月）発行するので、余裕をみて投稿すること。但し、査読を要するものは、さらに最低1ヶ月の査読期間を見込むこと。

3. 原稿区分 つきのいずれかを著者が選択して指定すること。但し、編集委員会で変更することがある。

—論文・寄書・総説・解説・原典翻訳・紹介・資料・雑報・広場・討論—

なお、新しい知見をまとめ一定の結論に導いたものを論文、断片的ではあるが新しい知見を含むものを寄書と区分する。

4. 原稿の審査 論文・寄書については編集委員会あるいはその依頼する者が査読を行い、その結果によって編集委員会が採否を決定する。その他のものについても訂正を求める場合がある。

5. 校正 著者校正を一回行う。そのための原稿の写しは著者の手許に保管しておくこと。それに基づいて再校以降を編集委員会が行うので、校正刷はなるべく速やかに返送すること。

6. 別刷 揭載された論文などの別刷を希望する場合は、著者校正の際に必要部数を申し込み、別に定める料金を支払うこと。

7. 著作権および転載 揭載された記事等の著作権は本会に所属するが、編集委員会の承認を得れば他に転載することができる。

8. 投稿方法 原本およびその写し一通を別に定める投稿先に書留便にて郵送する。

なお投稿先は変更される場合があるので、最近号の会告に注意すること。

執筆要項

1. 原稿はなるべく400字詰原稿用紙を用い、完全原稿とする。水性のインクやHより硬い鉛筆はなるべく避ける。ワープロ原稿に関しては書式を22字×37行に設定し、禁則処理を行うことが望ましい。

2. 投稿原稿の第1枚目に、①投稿区分、②題名、③著者名（ローマ字書きを添える）、④所属、および⑤校正等送付先（電話番号）を記すこと。

3. 論文・寄書・総説・解説には、欧文で題名、著者名、所属および要旨を別紙添付すること。欧文要旨は約200語（ダブルスペースでタイプ用紙1枚程度）とし、なるべくタイプする。

4. 論文は400字詰原稿用紙40枚をもって一応の限度とする。ワープロ原稿に関しても、これに相当する量をもって一応の限度とする。

5. 原稿は横書き、現代かなづかいによる。

6. 読点はコンマ（，），句点はビリオド（。）を用い、文中の引用は「」の中に入れる。

7. 元号その他西暦以外の紀年法によるときは、必要に応じて（ ）内に西暦年をそえる。

8. 外国人名や地名は、次のいずれかの方法に統一する。
(a)原綴を用いる場合は初出の個所に（ ）内にカタカナによる表示をつける。
(b)カタカナを用いる場合は、初出の個所に（ ）内にその原綴またはローマ字転写を示す。
(c)よく知られたものについてはこの限りではない。

9. 欧語は、タイプまたは活字体で記すこと。

10. 引用文が長いときは、行を改め本文より2字下げて記す。

11. 図および構造式などはそのまま製版できるように墨または黒インクで白紙上に仕上げ、それぞれ挿入個所（必要に応じて大きさも）を赤字で原稿の右側に指定すること。なお、粗書き原稿で希望する場合には本会でトレスさせ、別途代金を請求する場合がある。

12. 写真等はなるべく原本を添付し、返却希望の場合はその旨を明記すること。

13. 単行本および雑誌名は、和漢語の場合には『 』の中に入れ、欧語の場合にはイタリック体（下線を付す）を用いて表す。

14. 論文の題名は、和漢語の場合には「 」の中に、欧語の場合には‘ ’の中に入れること。

15. 単行本などの中の特定の章または節の題名、および編纂物等に含まれる文書名も、和漢語の場合には「 」に入れ、欧語の場合には‘ ’に入れる。

16. 文献と注は通し番号1), 2)……を用い、本文中の相当個所に肩つきで番号を示し、本文の最後に一括して記すこと。

17. イタリック体は下線——、ゴチック体は波線~~~~を付け、それぞれ赤字で原稿中に指定する。

18. 引用文献の書き方は、以下に示す実例に準ずる。

例

〈論文〉

1) 仁田 勇「化学史周辺雑感」『本誌』1983, 123-126頁。

2) 辻本満丸「姥鮫肝油中の新炭化水素について」『日本化学会誌』(以下『日化』と略す) 55 (1934), 702.

3) Wallace H. Carothers, 'Polymerization', *Chemical Reviews* (以下 *Chem. Rev.* と略す) 8 (1931): 353-426, p. 355.

〈書籍〉

4) 日本化学会編『日本の化学百年史——化学と化学工業のあゆみ』(東京化学同人, 1978), 580-597頁。

5) Arnold Thackray, *Atoms and Powers: An Essay on Newtonian Matter-Theory and the Development of Chemistry* (Cambridge, Mass.: Harvard University Press, 1970), pp. 14-18.

投稿先 〒114 東京都北区西ヶ原4-51-21

東京外国语大学 吉本秀之(気付)

『化学史研究』編集委員会

「ヨーロッパ化学史の旅」へのお誘い

化学史学会創立20周年をひかえて、学会員によるヨーロッパの化学史を探る旅の実施を、企画いたしました。概略は下記のとおりです。尚、詳細につきましては、後日、学会員の皆様宛郵送にてご案内させていただきます。

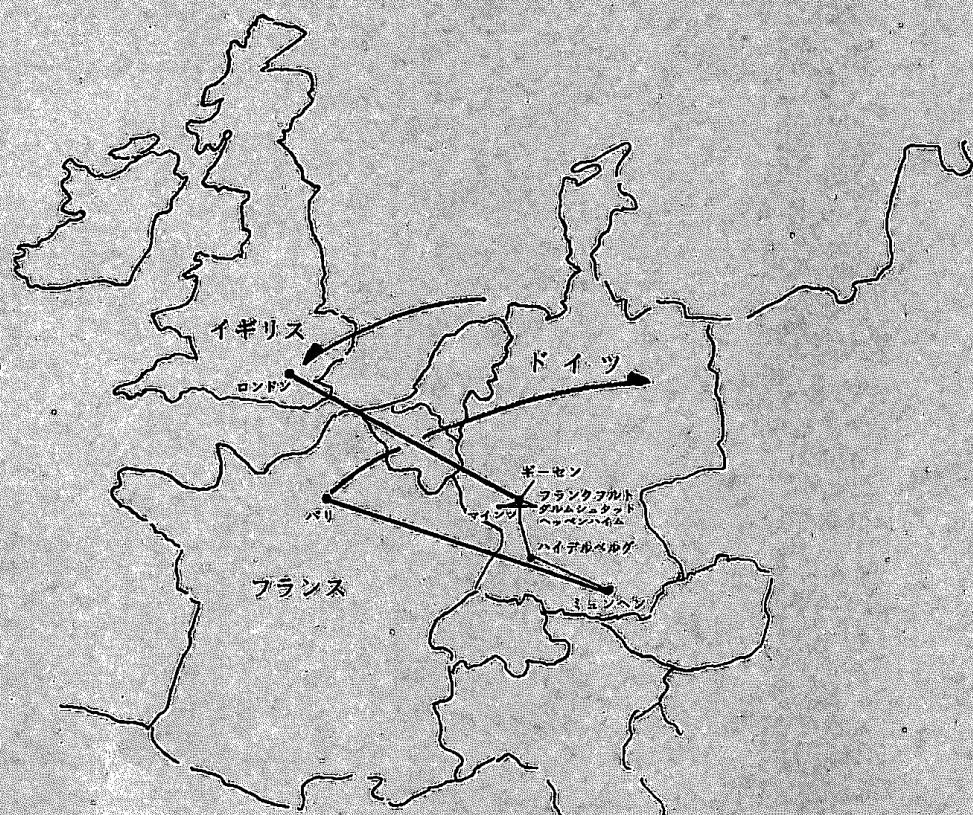
記

名 称 ヨーロッパ化学史蹟を訪ねる旅
 企 画 化学史学会
 旅行代金 60万円
 旅行主催 JTB 市川八幡支店 TEL 0473-35-3147

日 程

日次	月日(曜)	内 容・宿泊地
1	8月20日(木)	東京 → ロンドン ロンドン
2	8月21日(金)	オックスフォード大学、科学博物館等観察 ロンドン
3	8月22日(土)	ロンドン → フランクフルト フランクフルト
4	8月23日(日)	フランクフルト～ギーセン フランクフルト市内及び リービッヒ博物館等観察 フランクフルト
5	8月24日(月)	フランクフルト～ダルムシュタット ～マインツ～メルク製薬訪問、グーテンベルク博物館等観察 フランクフルト
6	8月25日(火)	フランクフルト～ヘッセンハイム～ ハイデルベルク リービッヒ薬局、薬事博物館等観察 ハイデルベルク

日次	月日(曜)	内 容・宿泊地
7	8月26日(水)	ハイデルベルク～ミュンヘン ドイツ博物館等観察 ミュンヘン
8	8月27日(木)	ミュンヘン → パリ ミュンヘン市内観察 パリ
9	8月28日(金)	パリ技術博物館、パスツール博物館等 観察 パリ
10	8月29日(土)	パリ市内観察 パリ → 東京 機内
11	8月30日(日)	東京(成田)着



KAGAKUSHI

The Journal of the Japanese Society
for the History of Chemistry

Volume 19 Number 1 1992
(Number 58)

CONTENTS

ARTICLES

- Taro TACHIBANA: The Early Study of Liquid Crystals: Its Background
and Contribution to the Development of Modern Chemistry (1)
Chikayoshi KAMATANI: The Chemical Industry in Meiji Japan:
The Case of the Artificial Fertilizer Industry (Part 2) (14)

NOTE

- Matsuji TAKEBAYASHI: Oxidation by the Use of Fenton's Reagent:
A Historical Description of Its Discovery and Explanation (36)

THE HISTORY OF CHEMICAL TECHNOLOGY SERIES 2

- Memoru KIOKA, Keiji HIROSE and Norio KASHIWA: Polyethylene Pro-
duction Method with Ziegler Catalyst (40)

FORUM

- Tetsuo SHIBA: The Organization and Activities of the Beckman Center
for History of Chemistry (50)
Seiko KOMORIDA: Report of the Symposium on Comparative Studies of
the Development of Science and Technology in China and Japan (52)

REVIEWS

- NOTICE OF NEW PUBLICATIONS (57)
NEWS (66)

NEWS

Edited and Published by
The Japanese Society for the History of Chemistry
P.O. Box 46, Koiwa Post Office, Tokyo 133, Japan
Overseas Distributor: Maruzen Co. Ltd.,
P.O. Box 5050, Tokyo International, Tokyo 100-31, Japan