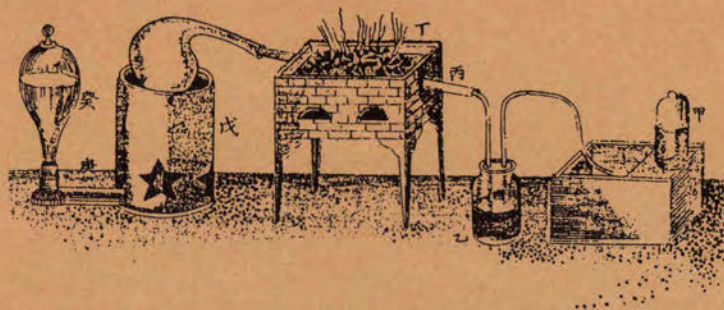


化学史研究

第20巻 第3号 1993年

(通巻第64号)

論文	わが国における錯体の構造研究の歴史	齊藤喜彦	141 (1)
特集	技術史シリーズ第4回 尿素肥料の開発の歴史	城島俊夫	161 (21)
紹介	P.M. ハーマン(杉山滋郎訳)『物理学の誕生 —エネルギー・力・物質の概念の発達史—』 富坂キリスト教センター編『エコロジーとキリスト教』 渡辺正雄『科学の歩み・科学との出会い —世界観と近代科学—』	植松英穂 家田貴子 鶴浦 裕	201 (61) 203 (63) 205 (65)
雑報	化学会館展示「黎明期のわが国の大学化学教育」		207 (67)
資料	化学史および周辺分野の新刊書(1992)	編集部	208 (68)
年会特集	1993年度化学史研究発表会講演要旨		210 (70)



化学史学会

1993年度化学史研究発表会プログラム

—化学史学会創立20周年—

主催 化学史学会・共催 日本化学会

日時と場所 第1日：11月6日（土） 東京理科大学1号館記念講堂（東京・飯田橋）

第2日：11月7日（日） 日本化学会館講堂（東京・お茶の水）

参 加 費 2千円（会員・非会員を問わず）学生無料

第1日：11月6日（土） <午前の部（10時～12時）>

1. 『化学史研究』20年間の歩み—回顧と展望—
2. 中国に於ける化学史研究について

（長 崎 大）大野 誠

（中国長春大）田 育誠

通訳（東海大）橋本南都子

3. 硝酸製造技術の歴史—工業物理化学の視点から—

（三 菱 化 成）川合 智

<午後の部（13時～16時40分）>

招待講演

4. 発足当時の物理学校

（東京理科大・近代科学資料館館長）関川 俊男

特別講演：日本の化学技術のR & D

5. 企業におけるR & Dの役割と問題点

—わが国のポリマー技術開発を中心にして—

（日本ゼオン専務）佐伯 康治

6. 国産・導入技術の工業化—三井東圧化学・彦島工業所の変遷—

（元 三井東圧常務）江崎 正直

7. プラスチックの成型加工—成型加工技術の歴史的考察—

（元 三菱油化常務）高島 直一

総 会 16時50分より

懇親会（会費5千円）18時より

第2日：11月7日（日） シンポジウム—日本における伝統技術と化学—

<午前の部（10時～12時）>

8. 近世・近代期のたたら製鉄業

（広島県立大）野原 建一

9. 銅の伝統技術—特徴とその変容—

（大阪市名誉教授）藤野 明

10. 19世紀の窯業—伝統と西欧技術の受用—

（愛知県陶磁資料館）仲野 泰裕

<午後の部（13時～17時）>

11. 19世紀の日本塩業

（日本食塩製造）村上 正祥

12. 19世紀の日本硝石・火薬技術

（日本銃砲史学会）川越 重昌

13. 伝統漆工の科学技術—序論—

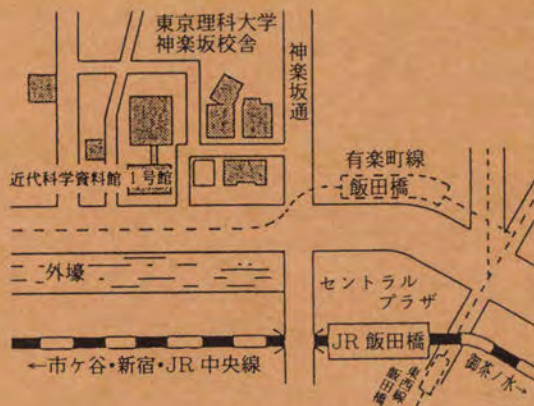
（東京名誉教授）熊野谿 從

14. 酒造技術の変遷—灘酒を中心にして—

（東洋大）鎌谷 親善・（日本酒造史学会）加藤 百一

15. 醤油醸造と技術

（東京外国語大）鈴木ゆり子



東京理科大学1号館記念講堂地図

（JR、地下鉄飯田橋駅下車徒歩3分）



日本化学会館講堂地図

（JR 中央線お茶の水駅西口下車徒歩3分）

【同封の委任状を必ずお出しください】

〔論 文〕

わが国における錯体の構造研究の歴史

齊 藤 喜 彦*

1. はじめに

分子の幾何学的構造を決定する手段がなかった時代に化学者は化学反応の研究からその立体構造を推定した。それがまさに肯綮に当たっていた例が三つある。一つはLeBelおよびvan't Hoffによる炭素の四面体原子価の発見と不斉炭素の概念の導入であった(1874)。これより少し前にKekuléによってベンゼンの環状構造が提出されていた(1865)。そして第三がWernerによる六配位錯体の八面体構造の提唱であった(1893)。

われわれはこれらの人々の鋭い直観に驚嘆せざるを得ない。

本年はWernerが配位説について最初の論文¹⁾を発表した1893年から数えて100年目に当たるので、日本化学会、化学史学会共催でシンポジウムが開催された。

そこでこの機会にWerner以後錯体の立体構造の研究がわが国においていかに発展して来たかを回想を交えながら歴史的に述べて見ようと思う。

わが国において金属錯体の構造に関する研究が盛んに行われるようになったのは第二次大戦以後である。錯体の種類ははなはだ多いから、これらを全部網羅することは到底できないので、配位説の確立に関係の深かったコバルト(Ⅲ)錯体を中心に述べたいと思う。

分子の立体構造の決定は1912年のLaue(ラウエ)の発見が端緒となっている。これはLaueと

その協力者たちが結晶に平行X線を入射させ、その背後におかれた写真乾板にラウエ斑点が撮影されることを発見したものであった。その結果これまで正体不明であったX線は波長の短い電磁波であることがわかり、同時に結晶は連続体でなく原子が三次元的に規則正しく配列したものであることが明らかになった。この発見から結晶によるX線の回折を利用して結晶構造を決定する学問、すなわち回折結晶学が生まれた。これには、W. H. Braggとその子息W. L. Bragg(ブラッグ)の功績を忘れるわけにはいかない。その後80年間に回折結晶学は大きく発展し、現在では分子構造(その絶対配置も含めて)の決定は日常茶飯事となってしまった。

2. わが国における結晶構造解析のはじまり

さて、わが国における結晶構造解析の歴史ははなはだ古い。1912年Laueの発見のニュースがわが国に伝わると東京帝国大学理科大学物理学教室にあった寺田寅彦は大きい結晶と太いX線束を用い、蛍光板によって回折X線を観察し、回折が結晶面からの反射の形で起こることを認め、Bragg父子とは独立に同じ結論に到達した。寺田がこの研究を学会で発表したのは1913年5月東京数学物理学会においてであったが²⁾、このときにはBragg父子が発表した論文³⁾はまだ日本に到着していなかった。この論文の受理の日付は1913年4月7日となっている。

寺田がLaueと同じ方法で実験しなかったのは、使用したX線管の出力が弱く、1週間ほど続けて照射した後乾板を現像しても何も現れていないよ

1993年7月21日受理

* 東京大学名誉教授
連絡先

うな有様であったからである。

当時の様子は寺田の助手であった西川正治が『思想』の寺田寅彦追悼号に書いた記事から想像することができる。

寺田先生の実験

岩波書店 昭和11年3月号『思想』166号より

……ある日少し遅くまで実験していて帰りがけに（寺田先生の）実験室の前を通ると、ヒョイと扉が開いて、中から人影が薄暗い廊下へとび出した。見ると先生で、何か嬉しそうに君々と僕を呼び止められ、まあ入り給えと手をとらんばかりにしてその部屋の中へ連れこまれた。室内はさらに薄暗くて、ただ高電圧発生装置が小さい火花を放っているのがわかった。先生はいきなり、君、ラウエスポット（斑点）を見せてやろうと言われる。それではとうとうラウエ写真が撮れたのでそれを見せて下さるのだなと思っていると、こっちへ来給えといって高電圧発生装置の前の実験台のところへ連れて行かれた。そこには厚い鉛の衝立が立っていて、その向こうにX線管が緑色の蛍光を放っていた。……鉛の衝立の中央に径1cm位な穴があいていて、そこからかすかな光が洩れている。先生は片手に岩塩のかなり大きい結晶片をつまんで、その穴のすぐ前へかざし、片手に持たれた蛍光板をすこし離してのぞきながら、そら、見えるだろうといわれた。蛍光板の中央に丸い穴の形が径2cm位に美しく輝いている中に岩塩の影がうつっているのが見えるが、他には別に何も見えない。先生はラウエ斑点が見えるだろうといわれたに相違ないが、ラウエの写真にあるような小さい美しい斑点を想像していた僕には、てんで何も見えなかった。先生は結晶を少し動かしながら、そら斑点が動くではないかといわれるが、まだわからない。なるほど先生のような心眼をもっていられる方には見えるのだが、われわれの節孔同様な眼ではわからないのだなと情けなくなった。

先生は僕に岩塩と蛍光板をわたされて、自分でやってみろといわれるので、そのとおりやって見たが、それでも見えない。そのうちに眼が次第に暗黒に慣れて来たのだろうか、結晶を動かすと同時に、ふと蛍光板上に光ものが動いたような気がした。ハッと思ってよく見ると、見える見える、たくさん光斑が諸所に見えて、それが結晶を動かすとともに動いてゆき、光を増したり消えたりする。しかもそれは写真にあるような小さな斑点ではなく、径1cm以上もあるボツとした斑点であった。先生は「こうやって見ていると、じつにおもしろい。いろいろな結晶でそれぞれ特徴がある」と言っているいろいろな説明して下さった。

筆者は戦後西川正治先生が大阪大学理学部へ来られ、お話をされたとき、この実験のことを直接伺ったことがある。

この実験にはMüller-Uri型のX線管球（ガスイオン管）が使用された。電極は白金であった。高圧電源としてはテプラー起電機（Toepler influence machine）が使用された。これは誘導コイルではなく感応起電機で、この実験に用いられたのは40枚の集電板をもち、1/4馬力の電動機でこれを回転させて高電圧を発生させた。

寺田はその後1年ばかりで、この研究から離れた。しかし西川はその結果から強い印象を受けてX線回折の研究をはじめた。1913年にはアスベスト、絹、麻、雲母などの回折図形の報告が発表されている。また西川は寺田より教えられ⁴⁾、結晶内の原子配列をきめるとき空間群の理論をとり入れた。そうしてラウエ写真によってスピネル $MgAl_2O_4$ 、磁鉄鉱 $FeFe_2O_4$ の原子配列を決定した⁵⁾（1915）。西川は理化学研究所の設立にともない、1917年外国へ派遣された。第一次大戦をさけるため最初はCornell（コーネル）大学に滞在した。このとき化学科大学院生であったR. W. G. WyckoffにX線結晶学を教えた。戦後ロンドン

に行き University College にあった W.H. Bragg の研究室に滞在して、1920年帰国した。その後理化学研究所および東京帝国大学物理教室において研究、講義を行った。こうして多くのすぐれた X 線の研究者や X 線結晶学者が育っていった。西川はわが国における結晶構造解析の基礎を固めたのである。

3. 結晶構造決定法の発見

Laue の発見につづいて、英国では W.H. Bragg および W. L. Bragg は Laue の実験を追試して同じ結論に達した。そしてラウエ写真から食塩などハロゲン化アルカリの結晶構造を決定した。つづいて X 線分光計を用いて結晶による X 線の回折を研究しブラッグの条件を導き、いろいろな物質の結晶構造を決めた^{6,7,8)}。

結晶はそれを構成する原子が三次元の周期性をもって規則正しく配列したものである。これに平行 X 線が入射すると各原子は X 線を散乱する。散乱された X 線波はお互いに干渉して強め合い、特定の方向に回折 X 線を生ずる。

図1は結晶内の原子の配列を点の集合でおきかえたものである。太線で示したようにこれらの点は網平面を構成し平行かつ等間隔に配列して結晶格子ができています。網平面のとり方は図示したようにいく通りも可能である。

入射 X 線はこれらの網平面から恰も反射されたような方向に回折 X 線を与える。このとき入射 X 線と網平面のなす角（ブラッグ角） θ と面間隔 d との間には次の関係がある。

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

$$n=1, 2, 3, \dots$$

λ は X 線の波長で n は反射の次数である。これがブラッグの条件である⁶⁾。

岩塩結晶の劈開面に垂直に X 線を入射させて結晶の背後に入射線に対し垂直におかれたフィル

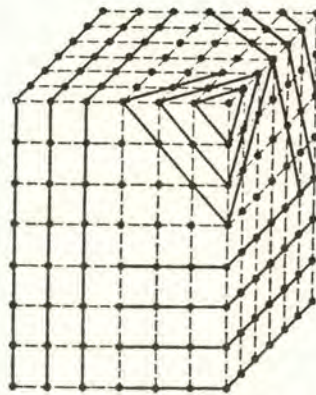
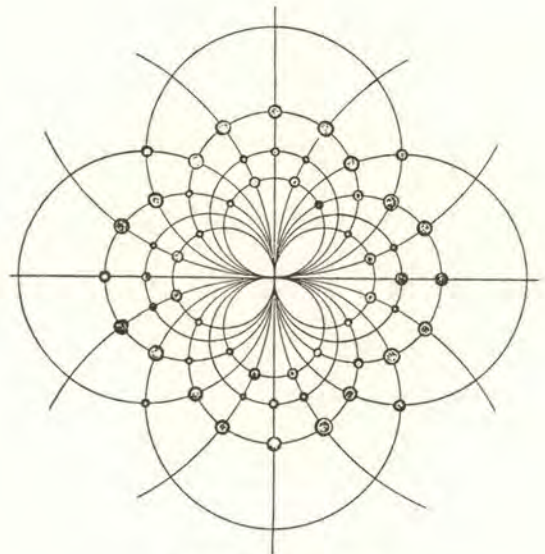


図1 空間格子を網平面に分割する



Rock-salt, 2.5mm thick

図2 岩塩のラウエ斑点（ステレオ投影）⁶⁾

ムに回折像を記録させると、多数の回折斑点が美しい対称をもって配列したラウエ写真が得られる。図2にそのステレオ投影を示す。黒丸の大きさは回折強度の大小をあらわしている。結晶は入射線に対し静止しているから、結晶中のいろいろな原子網面は入射 X 線に対しそれぞれ異なった入射角をもって配列している。入射 X 線は白色 X 線で連続した波長分布をもっているから、ちょうど(1)のブラッグの条件を満足する波長のものが回折（反射）されてフィルム上に記録される。回折斑

点の配列の対称は原子網面の配列の対称すなわち結晶の構造を反映している。ブラッグはNaCl, KCl, KBrの結晶を用いてラウエ写真を撮影した。三つのラウエ写真の回折斑点の配列は対応しており結晶構造は同じ型であることを示していた。

さらに詳しく観察すると斑点の強度分布が少しずつ異なっていることがわかった。KClの強度分布がもっとも単純で、他の二つはそれよりも少し複雑であった。たとえばKBr, NaClでは強度の大きい回折斑点がKClでは弱いか或は見当たらないなどである。この相違は次の理由によると考えられた。X線は原子によって散乱されるがその程度は原子量に比例すると思われる。

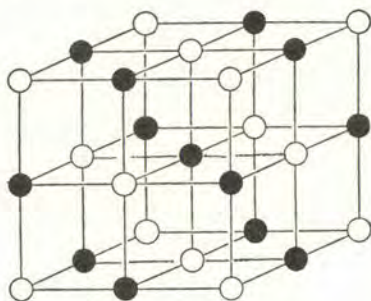


図3 食塩型構造

原子量はそれぞれ

Na 23, Cl 35.5, K 39, Br 79.9

である。NaClではClの方がNaより大きく、KClでは両者が似た値であり、KBrではBrの方がKの2倍ほども大きい。

フィルム上の斑点の位置から、ブラッグの条件を用いて回折をおこしている原子網面の方向がわかる。こうしてラウエ写真を調べた結果これが面心立方格子をもつことが明らかになった。W.L. Braggはこれら三種のラウエ写真の強度分布をうまく説明できる原子配列を考えついた⁶⁾。図3がその構造である。

これが正しいことはX線分光計で確かめられた。図3に示した構造は現在食塩型構造といわれており、アルカリ金属原子とハロゲン原子がそれぞれ面心立方格子をつくり、両原子は交互に配列している。これがX線によって決定された最初の結晶構造であった。こうして結晶構造がわかったので、両原子間の距離を次の式から求めることができた。

$$\frac{1}{2} \cdot M \cdot m = \rho a^3$$

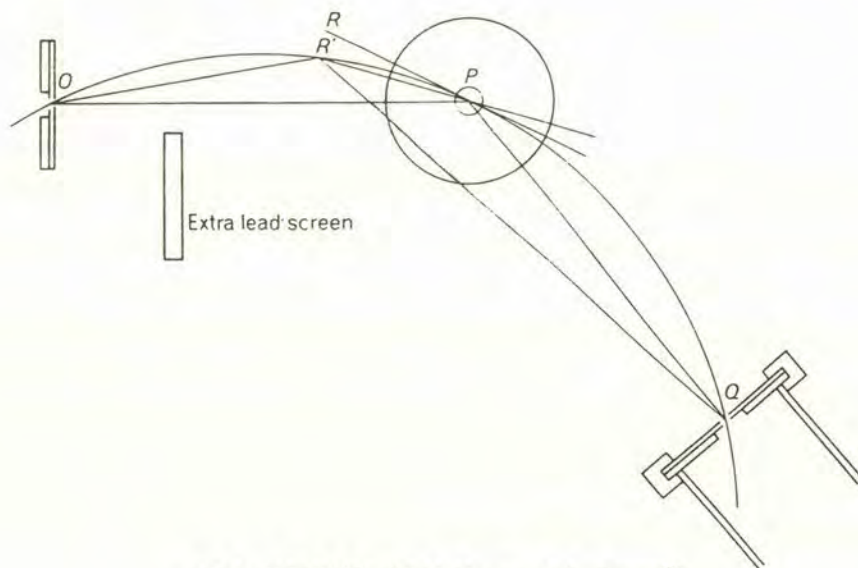


図4 X線分光計 (W.H. Bragg, W.L. Bragg³⁾)

ここに a は原子間の距離（図3の白丸と黒丸の距離）， M は分子量， m は水素原子の質量， ρ は結晶の密度である。計算の結果は NaCl について $a = 2.8 \times 10^{-8} \text{cm}$ と求められた。図3よりわかるようにこの値は NaCl の単位胞の長さの $1/2$ である。NaCl の格子定数は $5.631 \text{\AA}$ であるからよく合っている。こうして X 線の波長や面間隔を測定する基礎が与えられた。

図3に示した食塩の構造を見るとどの Na も6個の Cl によって正八面体形にとりかこまれており、どの Cl も6個の Na によって正八面体形にとりかこまれていて、Dalton の考えたような NaCl という独立した分子を認めることができない。すなわち、Na と Cl はそれぞれ Na^+ 、 Cl^- のイオンとなっており、両イオンが静電引力によって結合したイオン結晶であった。現在は当然のこととして受け入れられているが、この結果は当時の化学者に大きい衝撃を与えた。

W. L. Bragg は父親の作った X 線分光計によって X 線回折の実験を行い、この方がラウエ写真法より便利であることを直ちに認め、ホタル石 CaF_2 、セン亜鉛鉱 ZnS 、黄鉄鉱 FeS_2 、ダイヤモンド、方解石 CaCO_3 などの構造を決定することができた。

この時用いられた X 線分光計を図4に示す。O は X 線管球のスリットで P は分光計の軸である。P に結晶を取り付ける回転台があり、PR、PR' は結晶面の位置である。Q は電離箱である。O を通って結晶に投射された X 線は P にある結晶試料によって回折され、回折 X 線は電離箱によって方向と強度が測定される。

このとき用いられる X 線はラウエ写真の場合と異なって、白色 X 線ではなく一定の波長をもった特性 X 線であった。特性 X 線は白色 X 線とちがって強度が大で実験は楽であった。

まず結晶試料からいろいろな結晶面を切り出し、回転台に取り付けて実験した。

表1 岩塩および蛍石の回折

岩塩	対陰極	Pd	$\lambda = 0.59 \text{\AA}$
(100)	100	11.7°, 30	23.8°, 7 36.2°
(110)	100	16.5°, 34	34.0°, 7 52.0°
(111)	20	10.2°, 100	20.6°, 0 —, 6 53.5°
蛍石	対陰極	Pd	$\lambda = 0.59 \text{\AA}$
(100)	0 —,	100	24.5°, 0 —, 13 50.5°
(110)	100	17.4°, 16	35.4°, 6 51.5°
(111)	100	10.7°, 0	21.5°, 10 32.5°, 9 43.7°, 3 53.5°

() の数字はミラー指数で面の方向を示している。角度は θ 。角度の前の数字は電離箱の読み（回折強度）

表1に示すのは NaCl と CaF_2 結晶についての測定結果である。 θ が大きくなるにつれて回折強度は単調に小さくなっていくばかりではなく、岩塩の (111) の場合のように偶数次の反射が強くなっている場合もあり、蛍石の (100) 面のように奇数次がまったく欠けている時もある。これは回折強度がその面の原子の配列状態に関係していることを示している。

まとめていうと、回折 X 線の方法 (θ) がわかると (1) 式より面間隔 d がわかり、その結果を総合して単位胞の形と大きさを決定することができ、回折強度から結晶構造が決められる。

表1の観測結果は一つの試料について極めて少数で僅か10個程度であるが、構造が簡単であったので、試行錯誤によって正しい構造をうまく導くことができた。

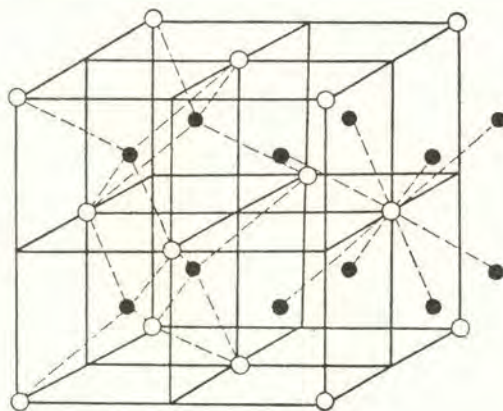


図5 ホタル石型構造

その一例として、このようにして決定された蛍石 CaF_2 の構造を図5に示す。蛍石は等軸晶系に属し、単位胞は立方体である。Ca は面心立方格子をつくり、F は単位胞を八等分した小立方体の中心を占めている。Ca は8個のFによって立方体型にとりかこまれ、F は4個のCaによって正四面体型にとりかこまれている。

4. 空間群の重要性

図3に示したハロゲン化アルカリの単位胞を前後左右上下に積み重ねて無限に広がった構造を考えて見る。白丸、黒丸は見事な対称をもって配列している。単位胞の立方体の稜を見ると、これは4回軸である。すなわち、この軸の周囲に構造全体を回転すると $\frac{360^\circ}{4} = 90^\circ$ ごとに最初と同じ状態になる。また単位胞の面は鏡面になっている。単位胞の相対する面と面の中間にも鏡面がある。さらに単位胞の立体対角線は3回軸になっている。これらを対称要素という。さて問題はこのような原子配列の様式を対称に着目して分類すると異なったものが何種類あるかということである。この問題はすでに前世紀の末に Fedrow, Schoenflies および Barlow によって解決され、全部で 230 種類あることがわかっていた。これを空間群という。空間群には記号があり、図3の食塩型構造の空間

群は $Fm\bar{3}m-O_h^h$ である。 $Fm\bar{3}m$ は面心立方格子を基本とする空間群で、上でちょっと述べたように4回軸、3回軸、鏡面などいろいろな対称要素の組み合わせで、原子は空間群の対称要素の支配を受けて配列している。W. Barlow は前世紀の終わり頃、まだ結晶構造を決定する手段がなかった時代に、空間群の理論だけにもとづいて AB 型化合物の A, B の配列様式を推定している¹⁰⁾。その一つを図6に示す。これはまさに NaCl の原子配列である。つまり Bragg 父子は NaCl の推定構造が実在することを証明したことになる。

5. 錯体の八面体構造の証明

これまでに述べた方法はすべて単結晶を用い回折 X 線の方法と強度を測定するやり方であった。ところが大きい単結晶が作れない物質も存在する。1916年スイスにおいて、Debye と Scherrer¹¹⁾ が、そしてアメリカにおいて Hull¹²⁾ が独立に粉末試料を用いて回折像を撮影する方法を開発した。これが現在も広く用いられている粉末法の最初であった。図7のように S にある粉末試料に細い平行 X 線を入射させると試料中には多数の小結晶片が無秩序にあらゆる方向をむいて配列しているから、任意の原子網面からの回折が都合よく起こるような傾斜をもった結晶片は必ずどこかに存在する。

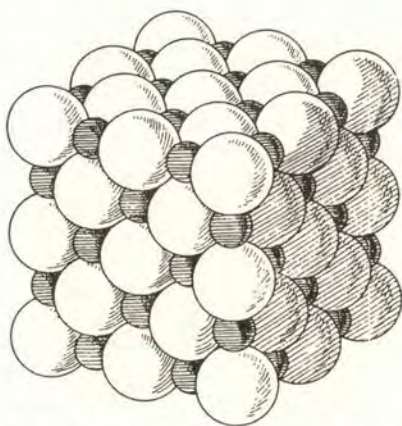


図6 Barlow の推定した NaCl の構造 (1898)¹⁰⁾

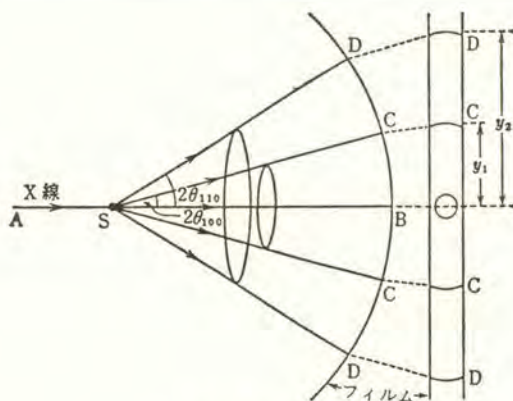


図7 粉末法

そこで試料をとりまく円筒形のフィルムには多くの弧状の回折図形が記録される。フィルムに撮影された回折環の位置から面間隔がわかり、その黒化度は回折 X 線の強度を与える。

ETH の Scherrer は学生の Stoll とともに $K_2[PtCl_6]$ の結晶構造の決定を試みた¹³⁾。結晶は等軸晶系で粉末回折像より単位胞は一辺 $9.7 \cdot 10^{-8}$ cm であることがわかり、面心立方格子を持っている。結晶の密度から単位胞内に $4K_2PtCl_6$ が存在することがわかった。

これから先は筆者の想像も入っているが、だいたい次のような考察から構造が導かれたと思う。陽イオンと陰イオンの比が 2:1 で等軸晶系に属し、面心格子になっていることから、 CaF_2 の構造で陽イオンと陰イオンの荷電が反対になった逆ホタル石型の構造を考えてみた。すなわち 8 個の K と 4 個の Pt はそれぞれ図 5 の F (黒丸) と Ca (白丸) の位置を占めると推定する。そうすると残り $4 \times 6 = 24$ 個の Cl 原子を $K_2[PtCl_6]$ の空間群の対称を満足するように配置しなくてはならない。そこで $K_2[PtCl_6]$ の空間群が CaF_2 と同じ $Fm\bar{3}m-O_h^5$ であると仮定する。図 8 は $K_2[PtCl_6]$ の単位胞を示したものである。既に述

べたとおり 4Pt と 8K の位置は逆ホタル石型と仮定したので図のようにきまってしまう。24 個の Cl を配置する可能性を考えて見ると、図 8 では Pt を座標の原点にとってあるが、原点を通り直交する 3 本の座標軸は 4 回軸になっている。それで図のように原点にある Pt の周囲に 6 個の Cl を軸上に Pt より等距離に配置すると Pt の周囲に正八面体ができ、これら Cl 原子は空間群の対称を満足して配列される。ただし、白金と塩素の距離は未定のパラメータ u として残る。そこで u の値を少しづつ変化させて、回折強度を計算し、実測の回折強度をもっともよく説明できるような u の値を求めると、 u は 0.17 であることがわかった。ただし u は単位胞の長さを 1 として測った値であるから、 $Pt-Cl = 9.7 \times 10^{-8} \times 0.17 = 1.6 \times 10^{-8}$ cm と求められた (正しい値は 2.32×10^{-8} cm)。

この時代は結晶構造を決定する一定の手順はまだ確立されておらず、すべて試行錯誤によらざるを得なかった。仮定した空間群で回折強度をうまく説明しうるモデルが得られなければ別の空間群をためすのである。強度測定もフィルム上の斑点の

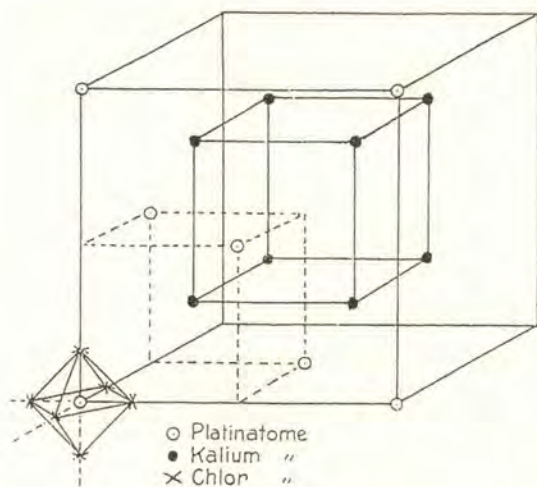


図 8 K_2PtCl_6 の構造¹³⁾

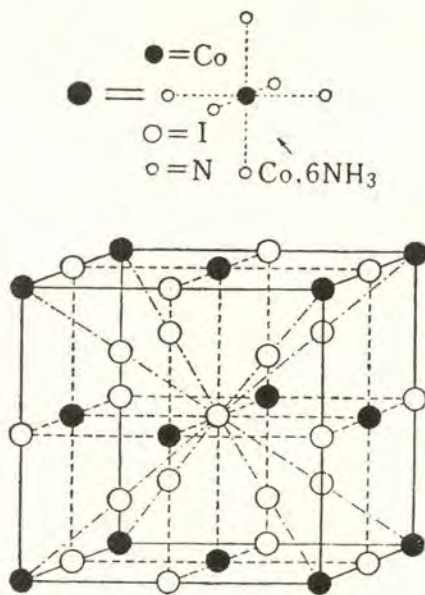


図 9 $[Co(NH_3)_6]I_3$ の構造¹⁴⁾

強度を肉眼で見て、強、中、弱 (strong, medium, weak) などと評価する程度であった。しかし θ の大きい反射は原子パラメーターの変化に敏感で、原子間距離をかなり正確に求めることができた。

こうして錯体の正八面体構造がはじめて確定した。残念ながらこれは Werner の没後3年目であった。

つづいて1926年に $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3$ の結晶構造が決定され、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の八面体構造が確定した¹⁴⁾。これは Stoll の学位論文の一部であった。図9はその結果である。等軸晶系に属し、単位胞内に4 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3$ が存在する。空間群は $Fm\bar{3}m-O_h^h$ である (14) の註を見よ)。Co と I の比が1:3であるから $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ より少し複雑である。Co は面心立方格子を作り、12個のIのうち8個はホタル石型構造をとっている。残り4個のIは単位胞の稜の中点と単位胞の中心に存在する。錯体の配向は $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ と同様な空間群の対称の考察から導かれた。

6. フーリエ級数の応用

ラウエの発見から僅か3年後1915年に W. H. Bragg は今まで述べたのとはまったく異なった方法で結晶内の原子配列を決定するやり方の原理を思いついた¹⁵⁾。X線は原子によって散乱される。原子は三次元の周期性をもって配列しているから、結晶内の原子配列 (電子密度分布) は三次元のフーリエ級数で表すことができると考えた。そのフーリエ級数の係数は回折X線強度から求めうことに気がついた。この計算ができると単位胞内の電子分布を知ることができるはずである。この計算を行うには多くの原子網面からの回折X線強度の値が必要であった。それが容易でなかったため、この考えをためすまでには13年かかった。1928年 Warren と W. L. Bragg は透輝石 $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ について計算を行った¹⁶⁾。三次元のフーリエ級数を計算するのは煩雑で手数がかかるので、

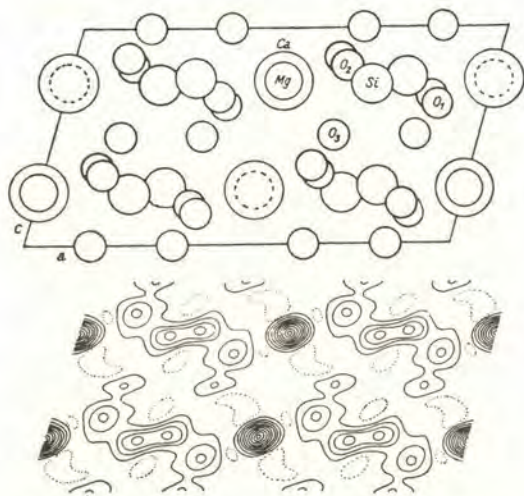


図10 透輝石 $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ の電子密度投影図¹⁶⁾

結晶構造を単位胞のある面に投影したものを計算することにした。こうすると計算に必要な回折強度値は圧倒的に少なくてよい。もう一つ困難があった。回折強度値ばかりでなくその回折線の位相角が必要であった。位相角は実験で求めることはできないので、詳細は省略するが適当な方法でその近似値を求めて計算を遂行した。

図10にその結果を示す。高い等高線の部分はCaとMg原子が重なっている場所である。このCaとMgの位置は反射強度分布の特徴から求めることができるので、これら金属原子の分布から位相角の近似値を計算し、フーリエ級数を計算したのであった。結果を図10に示す。これは透輝石のb軸に垂直な面上に原子配列を投影したものである。最初に仮定したCa、Mgの位置以外に $(\text{SiO}_3)_2^{4-}$ の原子配列がきれいに現れている。これが世界最初の電子密度分布図であった。こうしてフーリエ級数法の有効性が実証されたので、この方法はさらに改良され、1930年代にはフーリエ級数法によって複雑な結晶構造を解く道が拓かれた。わが国においてもフーリエ級数法によっていろいろな物質の構造解析がはじまった。

仁田勇、渡辺得之助らはペンタエリトリトール

など有機化合物の結晶構造を決定した。しかし第二次大戦後までは金属錯体が研究対象としてとり上げられることはなかった。

7. 錯体の結晶構造研究のはじまり

1945年の秋頃から、大阪大学理学部では研究室再建の作業がはじまった。渡辺得之助は研究室の疎開先秋田県鹿角郡花岡鉱山より金属タリウムの試料を持ち帰った。これは戦時中一時タリウムの資源探査に専念していたことがあったためである。当時はタリウム錯体の構造がほとんど知られていなかったもので、結晶構造を決定しようと試みた。先に理化学研究所で行った経験から渡辺は等軸対称をもつ結晶は組成が多少複雑でもその構造解析が成功する確率が高いことに気づき、P. Groth の *Chemische Kystallographie* I-V (1905 - 1919) から研究に適していると考えられる結晶を選び出した。その中には $\text{KTI}Br_4 \cdot 2H_2O$, $\text{NH}_4\text{TI}Br_4 \cdot 2H_2O$, $\text{CsTI}Br_4$, $\text{RbTI}Br_4 \cdot H_2O$, $[\text{TICl}_6]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ などが含まれていた。渡辺、齊藤喜彦、塩野良之助、阿閉正夫らはこれらの結晶構造を分担して研究した。そのうち最初の4種類は1948年に開催されたIUCr(国際結晶学連合)の第1回会議に発表されただけで論文として印刷されなかったが、*Structure Reports*, 11, 393 (1948) には採録されている。

つづいて $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{TX}_6]$, $X = \text{Cl}, \text{Br}$ は論文として印刷された¹⁷⁾。

1949年大阪市立大学理工学部が発足し、黒谷壽雄、齊藤らが阪大から移り、コバルト(III)を含むWerner錯体の組織的な研究が開始された。これは柴田雄次、槌田龍太郎の研究の流れを引くものである。柴田はWernerの日本人としてのただ一人の弟子であったが1910~11年にかけてWernerの師であったHantzschの許に滞在していたとき、チオシアン酸コバルトの吸収を簡単な分光器でしらべ色と構造の関係を明らかにすると

いう問題を与えられたのが、わが国の研究者による分光化学的研究の最初であろう¹⁸⁾。それから柴田は1911年にチューリッヒのWernerの研究室に入った。その後さらにパリのUrbainの研究室において分光化学の手法を学び、コバルト錯体の吸収スペクトルを研究して帰朝した。帰国後柴田はこの研究をさらに発展させた。1933年大阪帝国大学理学部の創設に伴い、ここに赴任した槌田龍太郎が研究を受け継いだ。これらの業績を基礎として分光化学系列の概念が生まれ¹⁹⁾(1938)発展した。山寺秀雄は角重なり模型を創案し、配位子置換による錯体の構造変化を分子軌道法に基づいて理論的に取り扱い、吸収スペクトルの変化を見事に説明した²⁰⁾(山寺則)。これによって錯体の立体化学の研究が飛躍的に進展した。

さて、1949年頃、槌田は溶液のみならず微小結晶の吸収スペクトルの研究も行っていた。槌田の門下であった黒谷は仁田勇門下の齊藤とともに、まず最初に吸収スペクトルの測定だけではその構造を確定することができない錯体の構造決定や著しい二色性(多色性)を示す錯体結晶の構造と吸収の異方性との関係を明らかにしようとして研究をはじめた。

顕著な二色性を示す結晶、ジクロロ塩、 $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ やトランスジクロロビス(エチレンジアミン)コバルト(III)塩化物、 $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl} \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の構造が決定され(1952)²²⁾(図11)、二色性の原因が明らかになった。またコバルト原子に配位しているエチレンジアミン分子がゴーシュ構造をとっていることが明らかになった。ゴーシュ構造については既に1933年にRosenblattとSchleedeは白金錯体の論文でエチレンジアミンキレート環が平面形でないだろうと指摘しており²³⁾、Theilackerも同じことを示唆している²⁴⁾。またQuagliano、水島三一郎は白金錯体 $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_2\text{SCN})_2]$ の赤外吸収スペクトルを測定し、配位子がゴーシュ型であると結論した²⁵⁾(1953)。

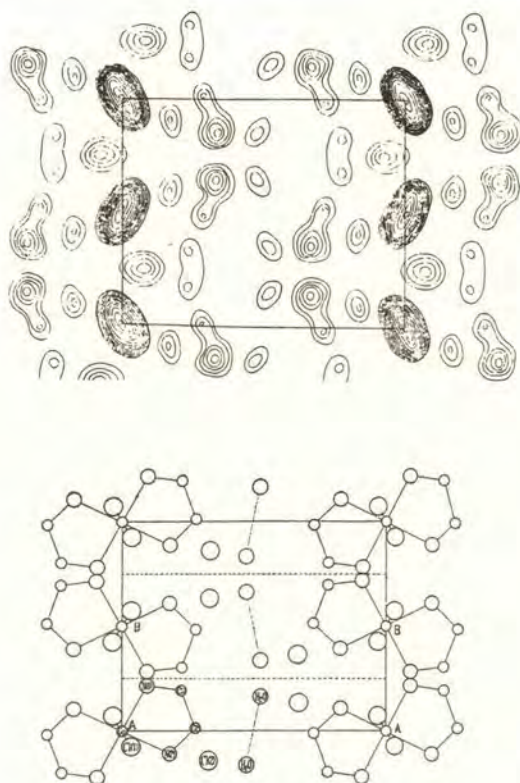


図 11 $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}\cdot\text{HCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の
電子密度投影と原子配列²²⁾

黒谷研究室では引き続いていろいろな錯体の構造が決定されたが、重要なものを一つあげるならば小宮山好道（旧姓谷戸）によるエルドマン塩 $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]$ の構造決定であろう。1916年柴田と丸木利雄は吸収スペクトルの研究からそれがシス形であると推定したが、後に外国で追試してシス形を支持する結果が報告されたり、反対にトランス形であるという報告も出て決着を見なかった。小宮山によって結晶構造が決定され、このイオンがトランス形であることが確定し、長期間にわたる論争は終結した²⁶⁾。

8. 錯体の絶対配置

1952年頃からトリス（エチレンジアミン）コバルト（Ⅲ）錯体の研究がはじまった。まずラセミ

体 $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の構造が決定され、この錯イオンが D_3 対称をもち、 $1el_3$ 形であることが判った²⁷⁾。Werner は $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ イオンの分割に成功し、配位説を確立したが、ここに未解決の問題が一つ残っていた。それは互いに鏡像の関係にあって重ね合わせることのできない二種の立体配置のうちどちらが例えば右旋性の光学異性体であるかという絶対配置の問題であった。この頃黒谷研究室では昼食のあとたいてい2時頃まで雑談するのが常であった。そういう時、 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ は d-酒石酸を使って容易に分割することができ、しかも安定でラセミ化しにくい。（当時はカラムクロマトグラフィーによる分割方法は知られていなかった）そこでこのイオンの絶対配置を何とか決定することはできないかと、黒谷は齊藤と話し合った。当時の結晶構造解析の教科書には分子の形や大きさを決める方法は詳細に述べられていても、絶対配置の問題に関しては一行も記述がなかった。これは X 線回折によって絶対配置を決定することはできないと一般に信じられていたからであった。それで古典の立体化学では光学活性な分子の立体構造を論じる場合には、何か基準となる分子の絶対配置を仮定しておき、それに対する立体配置すなわち相対配置を議論するだけであった。

X 線回折によって絶対配置を決定することができないのは次の理由による。さきに述べた寺田寅彦の実験から明らかのように結晶からの X 線の回折は結晶の原子網面からの反射の形でおこる。回折 X 線の方向と強度を測定して、その結果を用いて計算して原子配列を決定する。これが構造解析のやり方であるから、回折実験を行うには結晶に含まれるどの原子によっても強い吸収が起こらないような波長を選定することが常識となっていた。実際そうしないと吸収のため回折 X 線強度が弱くなって、よい結果が得られないからであった。ところがこのように吸収の起こらない条件で

実験すると原子網面の表と裏の反射強度は等しくなってしまう²⁸⁾。このために、X線の回折効果には対称心をもたないキラルな結晶を用いても、見かけ上対称心があるような強度分布を与える。その結果、対掌体の関係にある二種の結晶を用いて回折強度を測定しても、互いにまったく区別のできない回折強度値の二組が得られるにすぎない。これがFriedel(フリーデル)則と言われるものである。つまりFriedel則が成立するため、絶対配置の決定ができないのである。ところが、有機化学の目武雄教授から、d-酒石酸の絶対配置が決定されたというニュースが入って来た。それは*Nature*に発表された短いletter²⁹⁾でUtrecht大学においてBijvoet, Peerdeman, および van Bommel たちはd-酒石酸ナトリウム・ルビジウム塩 $[\text{NaRbC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 結晶にジルコニウムの対陰極より発生する特性X線 ($\text{ZrK}\alpha$) を入射させて、ルビジウム原子の異常散乱を利用し、原子網面の表裏を区別することによってd-酒石酸の絶対配置を決定することに成功した。その結果はEmil Fischerの仮定と一致するという内容であった。以上の実験のお陰で有機立体化学の教科書は書き改めることをまねかれたのであった。

それならばわれわれも同じ方法で実験しようと考えたがレターであるから、詳しいことはわからない。当時は外国文献の入手は容易でなかったし、誰も経験がなかったので同僚に聞いてもはかばかしい返事は返ってこなかった。ただ一つ、R. W. James, *The Optical Principles of the Diffraction of X-rays* に異常散乱のことが記載されていた。(当時の版には現在のものほどの詳しい記述はなかった。) ところで異常散乱の実験はわが国が一番早かった³⁰⁾。1928年西川は松川久司とともにセン亜鉛鉱の表裏をX線の異常散乱を利用して区別することに成功していた³¹⁾。

原子網面の表裏の区別をするにはFriedel則が成立しない条件で実験しなくてはならない。すな

わち結晶中のある特定の原子によって強く吸収されるような波長のX線をわざと用いて回折実験を行うのである。こうすると入射X線は原子によって吸収されるが、一部は吸収されないで波長を変えずに散乱される。

このときの散乱波にはその原子特有の位相の進みが生じる。このため面の表と裏からの回折強度に僅かな差ができる。これを検出すると絶対配置を決めることが可能になる。この実験を行うときには吸収されたX線は蛍光X線として多量に放出され、フィルムのバックグラウンドをかぶらせる。そのため当時の実験書には試料によって強い吸収がおこるような波長を用いて実験すべきでないと記されていた³²⁾。異常散乱による回折強度の差は非常に小さいので、この差ができるだけ大きくなるような条件を設定しなくてはならない。それで用いるX線の波長はその原子の吸収極大(吸収端という。)にできるだけ近くて少し短いことが要求される。当時は現在のようにシンクロトロン放射光を利用することができなかったから、X線管球の対陰極の元素をとり換えて適当な波長の特性X線を探し求めなくてはならなかった。酒石酸ルビジウムナトリウムの場合にはRbの吸収端が $0.814\text{\AA}$ にあり、 $\text{ZrK}\alpha$ 線の波長が $0.787\text{\AA}$ であったので大きい異常散乱が期待できた。さて、コバルト錯体の場合、コバルト原子の吸収端波長は $1.608\text{\AA}$ 、幸いにも実験室でよく使用するX線管は対陰極がCuであって、特性X線は波長が $1.542\text{\AA}$ なのでこの場合も大きい異常散乱が期待できた。

そこで $(+)^{589} - 2[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot \text{NaCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ³³⁾ と $(-)^{589} - 2[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot \text{NaCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を用いて異常散乱を観測した。異常散乱による面の表裏の強度差はそれでも非常に小さく、この僅かな差を検出するのは容易でなかった。現在のように計数管で精度よく測定するのではなく、X線フィルム上に記録された回折斑点の黒化度を強度標準と肉

眼で比較するのである。回折強度は試料の表面の処理の仕方によって大きい影響を受けるから、1個の結晶試料を用い空間群の特性をうまく利用して、回折強度を比較したい二つの原子網面からの回折線がX線フィルム上に上下対称の位置にうまくあらわれるように調節し、X線が結晶試料に入って回折されて出て来るまでの行路がまったく同じになるようにした。

こうして撮影した最初の写真を現像し、待ちきれなくて、暗室の安全ランプの下で、まだぬれてるフィルムを眺めた途端一瞬ギョッとした。フィルム全体が真黒にカブって何も見えない。これは大失敗かと思ったが気をとりなおして、暗室から外へ出て、フィルムを明るい方へ向けて見た。すると、そのフィルムの暗闇の中にボンヤリと回折像が浮かび上がって来た。上下対称の位置に出ている回折斑点をしらべて見るとどれもこれも同じ強度に見える。いよいよ駄目かと思ひながら、フィルムを隅から隅まで丹念に調べて見ると、気のせいか強度に僅かな差のある一対が見つかった。

助手の中津君や学生に見てもらうと、皆たしかに差があるという。ここまで来ると後は困難はなかった。実験の条件を変えて、その差をもつと容易に観測することができるようになった。また対掌体の結晶を用いて対応する回折斑点の強度の大小関係が反対になることを確認した。その結果を表2および図12に示す。表の記号の意味は下部に説明してある。まずDとL2種の同じ形、大きさの結晶試料を選び、異常散乱の起こらないFeK α 線(1.937Å)を用いて結晶の方位を調整し、 $h\bar{k}il$ と $h\bar{k}i\bar{l}$ と同一価、すなわち $h\bar{k}il$ の裏の面である。}の回折強度が等しくなるようにした。次にCuK α 線(1.542Å)によってコバルト原子(K吸収端波長1.608Å)に異常散乱を起こさせて回折像を記録し、D、Lの結晶で強度の大小関係が逆転することを示した。対掌体の結晶2種を使

表2 異常散乱の効果

D, Lは現行のA, Δ に対応する。

Table 1. Observed and calculated intensities

$h\bar{k}il$	Calculated*		Observed†	
	$I(h\bar{k}il)$	$I(h\bar{k}i\bar{l})$	D from	L from
2022	155	277	<	>
3032	74	162	<	>
4042	1110	1010	? <	? >
5052	396	382	?	?
7072	209	201	?	?
1122	1	133	<	>
2132	3700	3450	>	<
3142	323	440	<	>
4152	18	31	<	>
6172	42	39	>	<
1232	71	150	<	>
2242	38	157	<	>
3252	142	87	>	<
4262	308	320	?	?
5272	0.2	14	<	>
6282	90	81	? <	? >
1342	946	893	? >	? <
2352	465	521	? <	? >
3362	121	147	? <	? >
5382	84	75	? >	? <
6392	189	170	? >	?
1452	775	701	? >	? <
2462	110	98	? >	? <
3472	34	48	? <	? >
4482	3	27	<	>
5492	98	106	? <	? >
1562	315	297	>	<
2572	16	18	? <	?
3582	143	134	? >	? <
2792	72	64	? >	?

* Model shown in Fig. 1. The correction factors to be applied to the real and imaginary parts of the scattering factor of the cobalt atom for Cu K α radiation on account of dispersion by the K electrons amount to $\Delta f'_K(\text{Co}) = -3.0$ and $f''_K(\text{Co}) = 3.4$, respectively (James, 1948).

† The inequality sign > or < shows that the observed intensity for ($h\bar{k}il$) is larger or smaller than that for ($h\bar{k}i\bar{l}$). The sign ? > or ? < means that the inequality is not so definite as that without the symbol ?. The symbol ? shows that the inequality between $I(h\bar{k}il)$ and $I(h\bar{k}i\bar{l})$ could not be observed or was different according to different observers.

用して、異常散乱による強度の逆転を実験的に証明したのは他に例がない。これではじめて観測された強度差が偶発誤差でなく確かに異常散乱によるものであることが判った。このようにして決定された (+)₅₈₉ - [Co(en)₃]³⁺ の絶対配置を

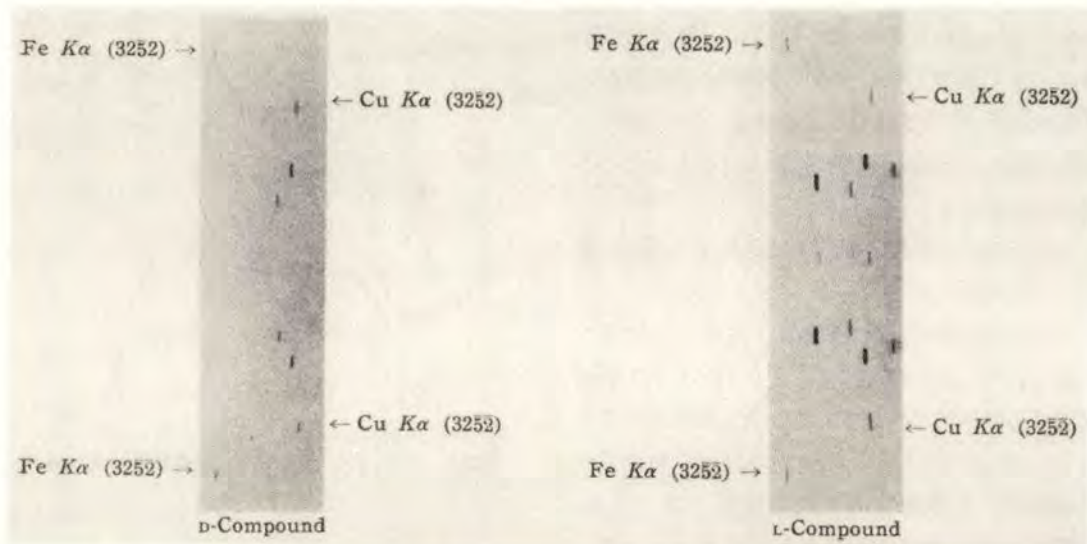


Fig. 1. Parts of oscillation photographs of D- and L-2[Co(en)₃]Cl₃·NaCl·6H₂O, showing the effect of anomalous dispersion.

図12 異常散乱の効果を示す写真 (3252) と (3252) は表裏の関係にある³⁴⁾

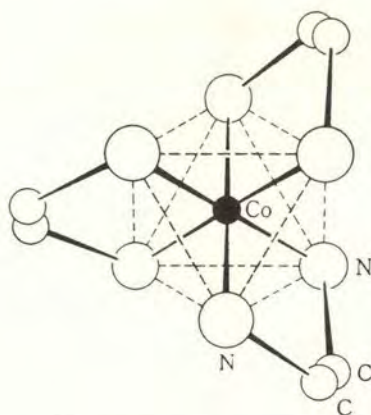


図13 (+)-[Co(en)₃]³⁺³⁴⁾

図13に示す³⁴⁾、後に定められたIUPAC命名規則 (*Inorg. Chem.* 9, 1 (1970)) に従うとこれは $\Lambda(\delta\delta\delta)$ である。これが金属錯体の絶対配置が決定された世界最初の例であり、Wernerが [Co(en)₃]³⁺ の分割を行って配位説を最終的に確立した1912年から約40年後のことであった。この結果は1953年4月京都で開催された日本化学会年会で発表されたが、質問が一つも出なかった。渡辺得之助先生によると Bijvoet 教授が最初酒石酸

の絶対配置について発表した時には聴衆の半数は結果を容認し、残りは半信半疑であったそうである。

筆者が1954年11月3日第12回 Pittsburgh Diffraction Conference において発表した時は質問は多かったが結果を疑う人はなかった。

さて、当時錯体の旋光能に関しては二つの異なった理論があった。その一つは Kuhn, Bein の多電子理論³⁵⁾ で、光が錯体分子に入射した場合、八面体の稜に平行な複数の線形振動子を考え、中心金属は等方的な振動子と看做し、これらの相互作用によって旋光能を生じるというものであった。他のものは Moffitt による一電子理論³⁶⁾ で、中心金属の 3d 電子が遷移すると磁気モーメントを生じ、それとキラルな配位子場との相互作用で旋光能が生じるというものであった。ところが、Kuhn および Bein の多電子理論より推定された (+)-[Co(en)₃]³⁺ の絶対配置は図13の実験結果と反対になってしまったので、Moffitt の一電子理論が適切であるということになった。こ

の結果は理論研究者を強く刺激し、旋光能の理論は大きく進歩した。その後黒田玲子と筆者は $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ および関連した錯体について旋光強度を実測し、理論研究者の結果と比較したところ両者は非常によく一致した³⁷⁾。

1960年東京大学物性研究所に結晶第二部門が設置され、齊藤はそちらへ移った。

さて、1959年 Corey と Bailar は有名な論文を発表した³⁸⁾。これは錯体のコンホメーション解析に関する開拓的な仕事で、現在よく使用されている *lel*, *ob* の呼び方はこの論文において初めて用いられた。この論文において著者らは $(+)\text{_{589}} - [\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ の絶対配置と *S*-プロピレンジアミン（この絶対配置は *L*-アラニンと有機化学的手法により関係づけられているのでわかっていた。）を用いて $(+)\text{_{589}} - [\text{Co}(\text{S-pn})_3]^{3+}$ の絶対配置を推定した。後でこの結果が正しいことが $(-)\text{_{589}} - [\text{Co}(\text{R-pn})_3]\text{Br}_3$ の X 線による絶対配置の決定により確認された³⁹⁾。

$(+)\text{_{589}} - [\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ の絶対配置が確定したため、錯体の絶対配置と円偏光二色性の間の経験則を論じる絶対的な基礎が与えられたことになる。また $(-)\text{_{589}} - [\text{Co}(\text{R-pn})_3]^{3+}$ の絶対配置が決定され、Mathieu が 1936年⁴⁰⁾ に提唱した仮説 $[(+)\text{_{589}}[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ と同じ絶対配置をもつ錯体は可視部において著しい正の円偏光二色性スペクトルを示す] が 30 年ぶりに証明された。

1959年頃までは $-\text{pn}(\text{R-pn})$ のように光学活性な配位子には完全な立体選択性があり、左旋性の $-\text{pn}$ を用いると $(-)\text{_{589}}[\text{Co}(-\text{pn})_3]^{3+}$ ばかり生成すると考えられていたが、この年 Dwyer らは生成物中には右旋性の $(+)\text{_{589}} - [\text{Co}(-\text{pn})_3]^{3+}$ が少量含まれていることを知り、これを結晶として分離した⁴¹⁾。その絶対配置は 1974 年に決定された⁴²⁾。これらの錯イオンの絶対配置はそれぞれ図 14 および図 15 に示すとおりである。

構造をよくしらべて見ると、収量の少ない

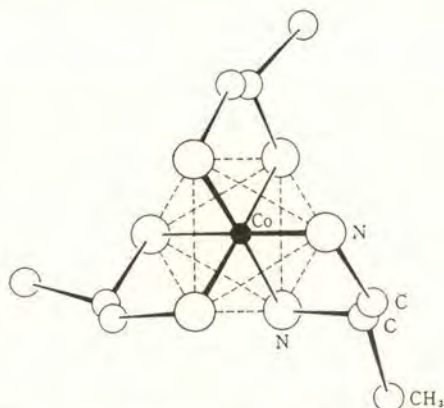


図 14 $(-)\text{_{589}}[\text{Co}(-\text{pn})_3]^{3+}$ 収量の多い異性体³⁹⁾

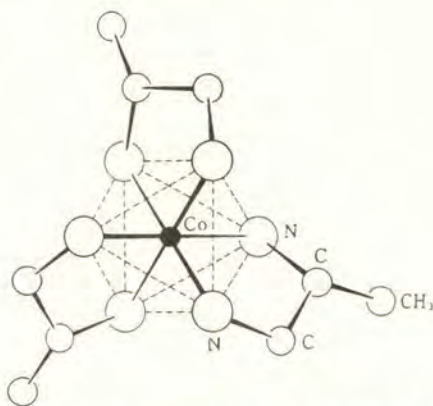


図 15 $(+)\text{_{589}}[\text{Co}(-\text{pn})_3]^{3+}$ 収量の少ない異性体⁴²⁾

$(+)\text{_{589}} - [\text{Co}(-\text{pn})_3]^{3+}$ の方が錯体内部の非結合原子間の反拗が大きいことが明らかになった⁴³⁾。こうして、反応の立体特異性は原子分子のレベルで見ると、錯体分子内の立体障害であることが明らかになった。

1968年頃から単結晶用自動 X 線回折計が普及しはじめた。これによって、測定精度は向上し、構造解析に要する時間が大幅に短縮された。と同時に電子計算機の大形化、性能向上と相俟って錯体の構造研究は非常に盛んになった。1935年より 1969 年までの間に世界中で発表された結晶構造に関する論文は約 4500 篇であった。ところがこの時以後はほぼ同数の論文が一年間に発表されるようになり、その数は年々増加している。1956年柴田

村治ら⁴⁴⁾はトリカルボナトコバルト(Ⅲ)酸錯体を合成し、これを出発物質として各種の錯体を合成するトリカルボナト法を開発した。また新しい配位子の合成も行われ、異性体が分離、分割された。1970年吉川、山崎ら⁴⁵⁾はセファデックスイオン交換体を用いるカラムクロマトグラフ法によって錯体の光学異性体の完全分割を行う方法を開発し、光学活性錯体の研究に大きい寄与をした。

実際わが国における錯体研究の特色は、合成、分割と結晶構造解析、絶対配置の決定に関して研究者間の連絡が極めてよく保たれたことであった。現在では錯体の合成、分割および構造決定が一貫して行える研究室も増えている。

これらの錯体の構造研究について一々述べることは紙面の都合もあり、到底不可能であるから、別の総説にゆずることにする^{46, 47)}。

錯体の構造に関する知識が集積したおかげで、錯体の幾何学的構造についてはかなり系統的に論じることができるになっている。

中でもコバルト錯体がもっとも多く研究されており、Cr(Ⅲ)、Ni(Ⅱ)、Pt(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)などがこれにつづいている。配位原子はNがもっとも多く、O, S, Cがこれに次ぎ、後にはP, Seを配位したものも研究された。1960年代に入ると立体配座解析が盛んに行われ始めた。初期の段階では一定の原子配置をもつ異性体の構造について歪みのエネルギーの大小を計算するだけであったが、大型電子計算機の発達につれて、原子座標を連続的に変化させながらエネルギー最小の原子配列を自動的に計算できるプログラムが完成されている⁴⁸⁾。原子間相互作用のポテンシャルを適切に選定すると、予測したエネルギー最小の構造は実測と非常によく一致する。

さて、1984年頃までにX線によって絶対配置が決定された錯体の数は約220種で、そのうちわが国で決定されたものは約80種であった。現在では金属錯体の絶対配置と円偏光二色性スペクト

ルとの間の経験則は確立され、その理論的根拠も明らかになっている。それゆえ、大抵の場合錯体の円偏光二色性を測定するだけでX線回折法によらず絶対配置を決定しうようになった。

錯体の絶対配置が決定されたことの一つの意義は錯体のキラリティーを見分ける(chiral discrimination)相互作用を、原子、分子のレベルで解明する基礎が与えられたことにあると言える。

いまenをCoの塩に作用させて $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ を合成する場合を考えよう。このとき Δ 、 Λ の異性体は等量生成する。ところが光学活性な-pnを用いると Δ - $[\text{Co}(\text{pn})_3]^{3+}$ が Λ 体より圧倒的に多く生成する。このほか Δ 、 Λ を等量含む錯体の溶液に円偏光を照射すると Δ 、 Λ のどちらか一方をより速く分解させることができる⁴⁹⁾。錯体が触媒として作用するときにも同様な現象がみられる。すなわちキラルな触媒を用いて接触還元を行うと、生成物に光学異性体の一方がより多く生成することがある。

このような現象はすべて分子の間には光学異性体を区別しうる相互作用が存在することを暗示している。

米田速水らはジアステレオマーによる光学異性体の分割の機構を明らかにする目的で多くのジアステレオマーの結晶構造をしらべた。

たとえば $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ はd-酒石酸と Λ - $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{d-tart}\cdot\text{Br}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ⁵⁰⁾をつくるが、この結晶は溶解度が小さく Λ 体を分離することができる。

結晶構造をしらべてみると、 d-tart^{2-} と Λ - $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ とが水素結合によって会合していることが発見された。同様な会合の様式は $\text{Li}\Lambda$ - $[\text{Cr}(\text{en})_3](\text{d-tart})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ⁵¹⁾にも見出され、このジアステレオマーも溶解度が小さい。これらのジアステレオマーによる分割の機構を構造化学の立場から明らかにするにはさらに多くの研究が

必要であると思われる。しかし、一般的には難溶性の塩の方が、錯イオンと対イオンの間が水素結合でより一層緊密に結合し、隙間の少ない構造を作っているようである。

9. 電子密度分布の精密測定

自動 X 線回折計の導入によって回折 X 線強度の測定精度が飛躍的に向上し、結晶内電子密度の精密測定が可能になった。1970年頃までは軽原子(C, N, O など)を含む分子の精密構造解析が行われ、電子密度分布が研究されていた。当時は核外電子数の多い金属錯体について測定しても、誤差が大きく意味のある結果は得られないと考えられていた。

齊藤は丸茂文幸らと相談し、高精度の X 線回折計を試作し錯体の結合電子を検出しようかどうか試みることにした。ちょうど分子科学研究所設立の計画が進行中であったので、特定研究(計画研究)に参加し、高精度の X 線回折計を試作した。この回折計によって (+)₅₈₉-トリス{(−)トランス-1,2-ジアミノシクロヘキサン}コバルト(Ⅲ)塩化物一水塩結晶, (+)₅₈₉-[Co{(−)-chxn}₃]Cl₃·H₂O(ob3)の結晶構造を解析し、電子密度の直接積分によってコバルトの有効電荷を求めたところ 25.8e となった⁵²⁾。これは Pauling の電気的中性の規則が成り立っていることを暗示するものであった。これに続いて岩田深雪および齊藤は [Co(NH₃)₆][Co(CN)₆] の精密解析を行った⁵³⁾。結晶は硬く、結晶性は良好で精密測定に適していた。結晶の対称は高く独立に決定すべきパラメーターの数は少ない。それに加えて結晶は錯体化学にとって基本的に重要な錯イオンばかりを含み、陰陽の錯イオンの中心金属の有効電荷を同じ精度で測定しようなどの長所があった。精密測定には球状に成形した結晶が用いられた。回折 X 線強度は室温で測定し、NaCl 粉末を用いて絶対測定を行い、回折強度を補正した。このように考

えうるあらゆる注意をはらって精密に測定を行った。その結果、Co の有効電荷は [Co(NH₃)₆]³⁺ では 26.3(3) e, [Co(CN)₆]^{3−} では 26.8(3) e となり、Pauling の電気的中性の規則がたしかに成立していることがわかった。

1976年筆者は Leverhulme Fellow としてシドニー大学に滞在していたとき、D. P. Mellor 教授と食事を共にしたことがあった。当時はもう隠退しておられたが、Pauling の協同研究者であった人である。席上たまたま Pauling の電気的中性の規則の話が出て、この規則は本来分子内の電荷分布を定める概律として提出されたものであるが、それが錯体について成立することが実験的に証明されたのは大変嬉しいと言っておられた。

金属錯体について Pauling の電気的中性の規則が成立していることが実験的に証明されたのはこれが最初であろう。中心のコバルト原子は6個のアンモニア分子の非共有電子対からの電子供与によってほとんど中和されており [Co(NH₃)₆]³⁺ の正電荷は18個の水素原子に分布している。図16は錯体 [Co(NH₃)₆]³⁺ の D 合成図である。D 合成は化学結合ができたため核外電子がどのように再配列したかを示すのに便利な図である。図には Co と N の間に極大があらわれている。これはアンモニアの非共有電子対が Co に供与されている有様を示している。Co の原子核にさらに近く4個の小極大が矩形を作っている。詳しくしらべて

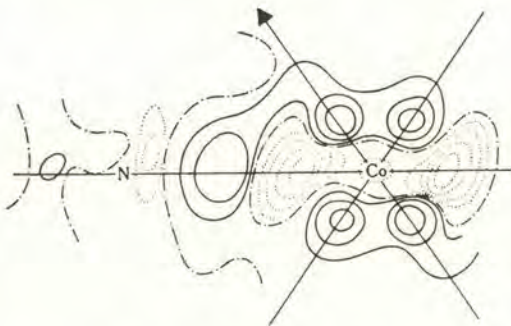
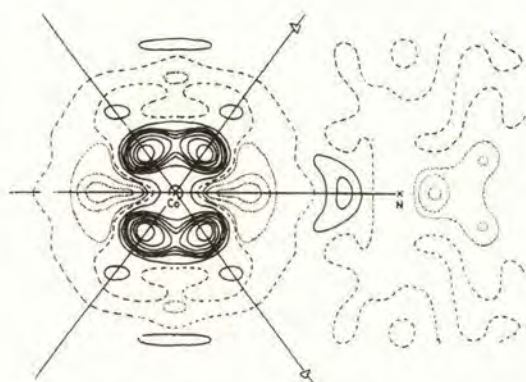


図 16 [Co(NH₃)₆]³⁺ の D 合成⁵³⁾

図 17 $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ の D 合成⁵⁵⁾

見るとこれらの小極大は全部で8個あってCo原子核の周囲に立方体を作っており、CoとNの結合電子を避ける方向に分布している。Co³⁺は6個のd電子をもっているが配位子場の理論によれば、5重に縮重した3d準位は八面体配位子場によって高エネルギーの e_g と低エネルギーの t_{2g} 準位に分裂する。

これは低エネルギーの t_{2g} 準位に電子が分布している状況に対応する。

昔はこの程度の小極大は回折強度の測定誤差による無意味な起伏(ゴースト)として見すごされていたのである。これが配位子場によるd電子分布の異方性を実験的に見出された最初の例と思われる。Johansen⁵⁴⁾はab initio Hartree-Fock法によって計算を行い、実測とよく一致することを示した。

大場ら⁵⁵⁾は $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ について精密測定を行い、Co, N, Oについて有効電荷をそれぞれ0.06(6), -0.07(2), -0.22(2)eと決定した。図17はそのD合成である。

ところで図16や図17にあらわれた小極大が確かに3d電子によるものであることが広く認められるまでには、さらに多くの検証が必要であった。島海幸四郎ら⁵⁶⁾は四面体配位子場における3d電子の分布をしらべた。このために CoAl_2O_4 結晶のD合成が計算された。この結晶ではCo²⁺は4

個の酸化物イオンによって正四面体形にとりかまれている。Co原子核の周囲のD合成図は八面体錯体の場合とまったく異なっており、配位子場の理論から予想されるとおりであった。また配位原子の熱振動の影響もD合成にあらわれるので検討する必要があった。

熱振動の影響をとり除くため低温での測定が行われた。たとえば K_2PdCl_6 ⁵⁷⁾は120Kで測定された。D合成にあらわれた4d電子の分布はCoの3d電子と同様であった。120KでもD合成に小極大があらわれているのは、それがd電子によるもので熱振動によるものではないことを示している。もし、これらの小極大が配位原子の非調和熱振動のためであるならば、120Kでは振幅が小さくなって消失しているはずである。

回折強度測定の誤差が大きくD合成にあらわれた小極大は無意味なゴーストではないかという先入主が国の内外を問わずあまりにも大きかったので、上述のとおりいろいろ検討し、また国外の研究者も追試し、d電子のふるまいが完全に認められるまでにはかなりの期間が必要であった。

こうして錯体の電子密度分布が明らかになり、これを理論計算と比較することによって配位結合をより一層深く理解できるようになった⁵⁸⁾。

以上でWerner以後わが国における錯体の立体構造研究の発展を一本の筋をたどって述べて来たつもりである。錯体の数はあまりにも多いので、数多くのすぐれた研究を省略せざるを得なかったことをお断りしておく。

文献および註

- 1) A. Werner, *Z. anorg. Chem.*, **3**, 267 (1893).
- 2) T. Terada, *Proc. Math. Phys. Soc. Tokyo*, **7**, 60 (1913); *Nature*, **91**, 135 (1913).
- 3) W. H. Bragg, W. L. Bragg, *Proc. Roy. Soc. A* **88**, 428 (1913) この論文の訳文と解説(桐山良一による)は日本化学会編『化学の原典3 構造化学I』(東京大学出版会)に記載されている。

- 4) A. Schoenflies, *Krystallsysteme und Krystallstruktur*, B. G. Teubner, Leipzig (1891).
- 5) S. Nishikawa, *Proc. Tokyo Math.-Phys. Soc.* II, 8, 199 (1915).
- 6) W. L. Bragg, *Proc. Roy. Soc.* A89, 248 (1914).
- 7) W. H. Bragg, W. L. Bragg, *Proc. Roy. Soc.* A89, 277 (1914).
- 8) W. L. Bragg, *Proc. Roy. Soc.* A89, 468 (1914).
1913~14年にわたる Bragg 父子の研究は次の書物にも詳しい記載がある。
D. C. Philips, H. Lipson Eds.,
Sir Laurence Bragg.,
The Development of X-ray Analysis, G. Bell & Sons London 1975; P. P. Ewald,
Fifty Years of X-Ray Diffraction, Oosthoek Uitgeversmaatschappij Utrecht 1962.
- 9) ここでいう θ の定義は幾何光学における屈折や反射の法則に用いられる入射角とは区別されなければならない。
- 10) W. Barlow, *Z. Krist.*, 29, 433 (1898).
- 11) P. Debye, P. S. Scherrer, *Phys. Z.* 17, 277 (1916).
- 12) A. W. Hull, *Phys. Rev.* 10, 661 (1917).
- 13) P. Scherrer, P. Stoll, *Zeit. anorg. Chem.* 121, 319 (1922).
この論文は極めて短く, Paul Scherrer より Wilhelm Biltz 宛の書簡の形式になっており, 日付は1922年3月14日であった。結果しか記されていないので詳細はわからない。
- 14) P. Stoll, *Thesis*, Zürich 1926. Scherrer は1928年12月7日付の私信で空間群を O_h^5 と訂正している。P. P. Ewald, C. Herrmann; *Strukturbericht 1913-1926*, Band I, S. 457.
- 15) W. H. Bragg, *Trans. Roy. Soc. (London)* A 215, 253 (1915).
- 16) B. E. Warren, W. L. Bragg, *Zeit. Krist.* 69, 168 (1928).
- 17) T. Watanabé, M. Atoji, C. Okazaki, *Acta Crystallogr.*, 3, 405 (1950).
- 18) このとき Hantzsch は Leipzig 大学 (現在の Karl Marx 大学) に居た。
- 19) R. Tsuchida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 13, 388 (1938).
- 20) H. Yamatera, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 31, 95 (1958).
- 21) Y. Tanito, Y. Saito, H. Kuroya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 25, 328 (1952).
- 22) A. Nakahara, Y. Saito, H. Kuroya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 25, 531 (1952).
- 23) F. Rosenblatt, A. Schleede, *Liebigs Ann.* 505, 51 (1933).
- 24) W. Theilacker, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 234, 161 (1937).
- 25) J. V. Quagliano, S. Mizushima, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 6084 (1953).
- 26) Y. Komiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 30, 13 (1957).
- 27) K. Nakatsu, Y. Saito, H. Kuroya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 29, 428 (1956).
- 28) 同一種類の原子が平面上に配列した網面では表裏の区別はない。しかし, A, B 二種類の原子があって別々に層を作っているとき, 次のような配列をしている場合には表裏の区別がある。
AAAAA
BBBBB

AAAAA
BBBBB
セン亜鉛鉱はこのような構造をもっている。
- 29) J. M. Bijvoet, A. F. Peerdeman, A. J. van Bommel, *Nature*, 168, 271 (1951).
- 30) 仁田勇先生の御教示による。
- 31) S. Nishikawa, K. Matsukawa, *Proc. Imp. Acad. Japan*, 4, 96 (1928).
- 32) コバルト錯体の構造決定には吸収が少ない $\text{FeK}\alpha$ (1.937 Å) を使用していた。
- 33) 最初, $(+)^{589}[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を作るつもりで, 並ガラス製の結晶皿で再結晶を試みたところ, 文献に記載されていない六角柱状の結晶が析出して, どうしても理由がわからず困ってしまい, 考えているうちに約6ヶ月を無駄に過してしまった。ある日, 昼休みの雑談のとき, 並ガラスは水に溶けることが話題になった。コバルト錯体を再結晶するとき, 錯体の分解を防ぐため HCl を少量加える習慣があったが, そのため並ガラスからアルカリ成分が溶出して NaCl ができたのではないかという話になった。そこで, 大急ぎで顕微鏡下で $(+)^{589}[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ と NaCl の水溶液を混合して見たところ直ちに美しい切口が六角形の針状結晶が析出して来た。結局これが $(+)^{589}-2[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot \text{NaCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ で示される複塩であることがわかった。ラセミ体は文献に記載されていたが, この複塩は記載がなかった。
- 34) Y. Saito, K. Nakatsu, M. Shiro, H. Kuroya, *Acta Crystallogr.* 7, 636 (1954); *Acta Crystallogr.* 8, 729 (1955); *Bull. Chem.*

- Soc. Jpn.*, **30**, 795 (1957).
- 35) W. Kuhn, K. Bein, *Z. phys. Chem. Abt. B* **24**, 355 (1934); *Z. anorg. allgem. Chem.*, **216**, 321 (1934).
- 36) W. Moffitt, *J. Chem. Phys.*, **25**, 1189 (1956); E. U. Condon, W. Alter, H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, **5**, 753 (1937) 後者は古典論で, Moffitt はこれを量子力学にもとづいて書き改めたもの.
- 37) R. Kuroda, Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 433 (1976).
- 38) E. J. Corey, J. C. Bailar, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2620 (1959).
- 39) Y. Saito, H. Iwasaki, H. Ota, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **36**, 1543 (1966).
- 40) J. -P. Mathieu, *J. Chim. Physicochim. Biol.*, **33**, 78 (1936).
- 41) F. P. Dwyer, F. L. Garvan, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1043 (1959).
- 42) R. Kuroda, Y. Saito, *Acta Crystallogr.*, **B30**, 2126 (1974).
- 43) S. R. Niketić, K. Rasmussen, *Acta Chem. Scand.*, **A32**, 391 (1978).
- 44) M. Mori, M. Shibata, E. Kyuno, T. Adachi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **29**, 883 (1956).
- 45) Y. Yoshikawa, Y. Yamasaki, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **6**, 523 (1970); *Coord. Chem. Revs.*, **28**, 205 (1979).
- 46) 日本化学会編:『化学綜説』No. 13 八面体の配位立体化学, 東京大学出版会 (1976).
- 47) Y. Saito, *Topics in Stereochemistry*, E. L. Eliel, N. L. Allinger eds. Vol. **10**, p. 100 (1978).
- 48) S. R. Niketić, K. Rasmussen, *The Consistent Force Field Lecture Notes in Chemistry*, Vol. 3, Springer, Heidelberg (1977).
- 49) B. Norden, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **13**, 355 (1977).
- 50) Y. Kushi, M. Kuramoto, H. Yoneda, *Chem. Lett.*, **1976**, 135
- 51) Y. Kushi, M. Kuramoto, H. Yoneda, *Chem. Lett.*, **1976**, 339
- 52) A. Kobayashi, F. Marumo, Y. Saito, *Acta Crystallogr.*, **B28**, 2709 (1972).
- 53) M. Iwata, Y. Saito, *Acta Cryst.*, **B29**, 1329 (1973).
- 54) H. Johansen, *Acta Cryst.*, **A32**, 359 (1976).
- 55) S. Ohba, K. Toriumi, S. Sato, Y. Saito, *Acta Crystallogr.*, **B34**, 3535 (1978).
- 56) K. Toriumi, M. Ozima, M. Akaogi, Y. Saito, *Acta Crystallogr.*, **B34**, 1093 (1978).
- 57) H. Takazawa, S. Ohba, Y. Saito, *Acta Crystallogr.*, **B44**, 580 (1988).
- 58) K. Toriumi, Y. Saito, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, **27**, 28 (1983).

Structural studies of coordination compounds in Japan

Yoshihiko SAITO

(Professor emeritus Univeristy of Tokyo)

The historical development of structural studies of coordination compounds in Japan will be traced from 1912 up to present. As soon as the important news of Laue's discovery in 1912 reached Japan, T. Terada examined visually the movement of each diffraction spot on a fluorescent screen as the specimen crystal was turned, at once coming to the reflection idea independently of the Braggs. Two years later, S. Nishikawa determined the structures of spinel and magnetite from their Laue photographs. Immediately after the Laue's discovery, W. L. Bragg applied X-rays to the examination of crystal structures. The development of X-ray analysis will be briefly outlined. In 1922, P. Scherrer and his student P. Stoll first proved Werner's prediction of octahedral structure of $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ in crystals of $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ by X-ray method. Systematic studies of Werner complexes

of Co(III) were initiated by H. Kuroya in 1949. In 1954, Y. Saito first applied anomalous scattering of X-rays to the determination of the absolute configuration of $(+)\text{Co(en)}_3^{3+}$. An absolute basis was thus given to the empirical relation between the CD spectra and the absolute stereochemical configurations. The advent of automated four-circle diffractometers combined with the development of electronic computers enabled us to carry out the structure determinations of enormous number of coordination compounds. On the other hand, as a result of the improvement in accuracy of the intensity measurement, the electron density studies of coordination compounds made a progress in these two decades. The asphericity of 3d electron distribution placed in a ligand field was revealed in crystals of $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$.

〔特集：技術史シリーズ 第4回〕

尿素肥料の開発の歴史

城 島 俊 夫*

1. ま え が き

研究・開発を推進し成功させた事例について調査し解析すると、そのプロジェクトの持つ必然性と必要性を見極め、いかに正しく対応し得たかということが、最も重要な鍵になっているように思われる。

三井東圧化学における尿素工業の発展の歴史を省みると、いくつかの契機があり、そのつど経営者の正しい判断と適時の決断があったことがわかる。これに加えて研究・開発担当者のたぐいえない創造力と情熱、現場技術者の工業化への不屈の闘志と実行力、関連産業（機械・装置・計器等）の技術的進歩と支援および販売担当者と農業技術者が協同して、ユーザーである農家に対する地道にかつたゆまざる啓蒙活動などの努力が集積されて、国内での尿素工業の確固たる地位が築き上げられた。

続いて政府の指導・援助を得て、尿素肥料の輸出およびその製造技術の技術輸出あるいはプラント輸出を通じて逸早く世界市場に進出し、厳しい国際競争の中で、三井東圧化学の尿素肥料およびその製造技術はともに世界的なものに築き上げられた。

この時点で世界的視野からの市場および技術の動向の洞察、それに基づく研究・開発の方向の決定と生産設備への投資規模の決定が必須となった。商品（尿素肥料）の輸出の拡大と技術輸出の振興による国際市場での競争者の育成という、時には

利益の相反する2つの課題を、同時に発展させるべき義務を負わされたことになり、世界的戦略の立案と実施が必要になった。

昭和35年の完全循環B法の完成から昭和48年の第一次オイルショックに至る間は、これらの世界的戦略が見事に開花し、隆盛を得た時期であった。

肥料の国際競争力はその生産コストによって決定される。豊富・低廉かつ安定供給が保証された原料と新鋭大型設備と高い稼働率によって低コストの生産が可能である。わが国のアンモニア・尿素肥料工業の技術・装置水準は高く、かつ高い稼働率を誇ってきた。しかし、昭和48年10月の第一次オイルショック以降の原燃料価格の高騰に対しては、わが国の最新設備と高い稼働率によっても、コストの上昇は打ち消し難く輸出競争力は減少し、尿素肥料の輸出実績は昭和49年肥料年度を境に激減している。日本の輸出商品としてのライフサイクルは完全に衰退期に入り、国内の既存設備の大幅な休止・廃業の止むなきに至った。

尿素肥料の国際商品としてのライフサイクルはまだ減退期に入っておらず、日本を含む先進国に代わって、安価な天然ガス原料に立地する、カナダ、インドネシア、マレーシア、中近東およびソ連などが国際市場で活躍することになる。これらの尿素プラントの多くは、三井東圧法の製造技術によるもので、ブーメラン現象の一つの例である。

その後、上記の産油国およびインド、中国等の尿素肥料の巨大な需要国におけるアンモニア・尿素肥料プラントの建設は引き続き活発であり、知識集約型産業の一つとして尿素製造技術輸出あるいはプラント輸出に関わるエンジニアリング産業

1993年1月23日受理

* 東洋エンジニアリング(株) 駐中国総代表

連絡先 〒100 東京都千代田区霞が関3-2-5

の伸長が大いに期待された。

この分野における尿素製造技術の技術競争は再び激烈を極め、省エネルギーおよび環境汚染防止対策が徹底して追求され、その厳しい技術開発の競争の中から、新世代(New Generation)尿素製造技術 ACES が誕生した。しかしこの新しい技術は、国内で採用されるべき新プラントの建設がもはや見当たらないため、純粋に技術輸出用として発展し、既に海外の7プラントで採用されている。

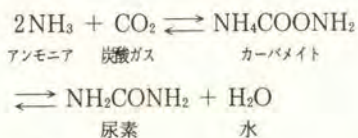
本“尿素肥料の開発の歴史”は、単に三井東圧化学の尿素製造技術の開発の歩みを追うだけでなく、その背景となった日本政府の行政指導および援助の下に、日本の尿素肥料工業が如何に成長し、やがて輸出産業として飛躍した衰退し、代わってエンジニアリング産業として生まれ替わって来たかを、世界のアンモニア・尿素肥料工業史とできるだけ関連づけて記述した。

2. 尿素製造工程

1828年 Wöhler はシアン酸アンモン NH_4CNO の熱転移により尿素を合成した。生物体より造られる尿素が実験室で生活力によらず無機物から合成されることを明らかにした画期的な実験である。

1868 (明治元) 年 Bassarow はカルバミン酸アンモン (以下カーバメイトと略称する) $\text{NH}_4\text{COONH}_2$ の脱水により尿素を得た。これが今日数多く存在する炭酸ガスとアンモニアから直接尿素を合成するいわゆる直接合成法の基礎となった。

現在では、工業的にはすべての尿素は、アンモニア・プラントから送られてくる液体のアンモニアと炭酸ガスから合成・製造されている。



その製造工程は、「装入システム」「反応システム」「分離システム」「未反応物回収システム」

「精製システム」「商品化システム」の各システムからなる。

三井東圧法尿素製造プロセスの変遷を表1および図1に示す。

「装入システム」は、原料の液体アンモニアと炭酸ガスと未反応物の回収液を反応システムに装入するシステムである。小型プラントでは往復動圧縮機および往復動式プランジャー・ポンプが採用されていたが、プラントの大型化につれて遠心式が開発され、所要台数もそれぞれ1台ですむようになり、建設費の節減と同時に保全に要する費用も減少した。

「反応システム」では、アンモニアと炭酸ガスは先ず激しい発熱反応で中間体のカーバメイトを生成し、次に液相における軽い吸熱反応により、このカーバメイトが脱水して尿素が合成される。カーバメイトの生成は瞬間的で、加圧下ほど完結しやすく、他方、尿素の生成は転化率に平衡値があり、合成管のなかの液組成すなわち NH_3/CO_2 モル比、 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ モル比、温度で決まる。従来の知見では $180\sim 210^\circ\text{C}$ の間に平衡値のピークがあるが、高温ほど反応速度が大きいので、工業的には尿素合成は高温高压下で行われてきた。(180~220°C, 150~350 気圧)

尿素合成液は非常に腐蝕性であるため、これと接する部分には特殊の金属が使用される。工業化の初期には、鉛ホモゲン張りあるいは銀ライニングが使用されたが、その後、三井東圧法はチタン・ライニング、Stamicarbon 法は 316L ステンレス・ライニングと防蝕用空気吹込みの組合せ、アメリカの CPI-Allied 法はジルコニウム・ライニングを開発している。

合成管の外胴は、小型プラントでは鍛造鋼が使用されたが、大型化にともない多層円筒が採用されている。

「分離システム」では、尿素反応生成物は、尿素、未転化カーバメイト、水、過剰アンモニアか

表1 三井東圧法尿素製造プロセスの変遷*

プロセス名	年次	プラント規模(t/日)	合成管 材質基数	ポンプ その他	原 単 位					技術的特徴
					NH ₃ (t/t)	CO ₂ (t/t)	スチーム (t/t)	電力 (kWh/t)	冷却水 (m ³ /t)	
非循環	1947	50	鉛ライ ニング		—	—	—	—		アンモニア非回収。 $\frac{SA}{U} = \frac{\text{副生硫酸}}{\text{製品尿素}} = 5$
半循環 A 法	1950	↓	↓		—	—	—	—		過剰アンモニアで反応 させ、未反応アンモ ニアを循環させ転化率を 向上。 $\frac{SA}{U} = 2$
半循環 B 法	1952				—	—	—	—		尿素水溶液を吸収液に 使用。 $\frac{SA}{U} = 0.8$
完全循環 I 法	1953				—	—	—	—		炭酸ガスや未反応アン モニアをガス状で分離 し、循環・蒸気使用量 が多く、経済的メリッ トなし。 $\frac{SA}{U} < 1$
完全循環 A 法	1954				0.6	0.78	2	180	80	吸収液に水を使用、分 解混合ガスを圧縮機で 昇圧させ吸収させる。 $\frac{SA}{U} = 0.1$
完全循環 B 法	1958	200	↓		0.58	0.77	1.50	160	70	尿素水溶液を吸収液に 使用、製品の低ビュレ ット化、熱回収の効率化。 $\frac{SA}{U} = 0$
完全循環 C 法	1966	1,000	チタンラ イニング 2 塔	遠心型炭酸 ガス圧縮機 回収液遠心 型ポンプ	0.575	0.76	1.15	155	70	熱回収の効率化、装置 の簡素化
改良 C 法	1977	1,700	↓ 1 塔	アンモニア 遠心型ポン プ	0.57	0.75	0.92	140	60	熱回収の効率化、装置 の大型化
D 法	1980	200 既設工場 改造	ステンレ スライニ ング		0.57	0.75	0.68	137	55	高圧合成圧力下で熱回 収の採用
ACES 法	1983	600 既設工場 改造	↓		0.57	0.75	0.48	121	51	CO ₂ ストリッピング を併用した第三世代技術

* 飯島 孝『日本の化学技術』（工業調査会，1981），167頁の表3に加筆。

らなり、これらの混合物から未転化カーバメイトは加熱分解して、アンモニアと炭酸ガスに戻し、過剰アンモニアとともに尿素水溶液から分離する。1961年オランダの Stamicarbon 社の CO₂ ストリッピング法の特許が出願され、1967年オランダの DSM 社の 220トン／日のプラントで工業化に成

功する迄は、この分離システムは、一般的に20気圧、2～4気圧、大気圧の3段階が採用されてきた。

CO₂ ストリッピングは、第一段の分離工程を CO₂ 吹込みにより、合成圧力(150気圧)と同じ圧力で行う画期的な発明で、これ以降従来の3段階法は“従来法 (Conventional Process)”と若干

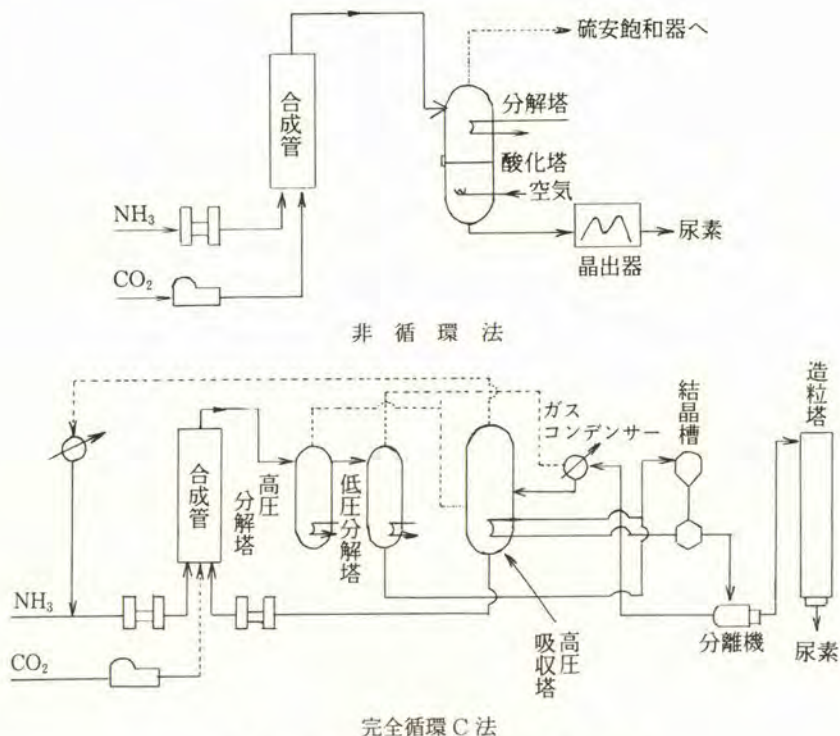


図1 三井東圧法尿素製造プロセスの変遷

軽蔑して呼ばれるようになる。

「未反応物回収システム」では、上記の分離システムで分離された炭酸ガス、アンモニアおよび水蒸気を処理して合成システムに循環する。その処理の程度と方法について、種々の発明がなされた。「非循環法」では、上記の混合ガスは全く処理されずに、そのまま硫安プラントに送られ、アンモニアは硫安(SA)として回収された。従って尿素1トン生産に対し、多量の硫安が副生され、その比率がSA/Uとして表現された。副生硫安の量を減らすために、「半循環法」つづいて「完全循環法」が開発され、最終的にはSA/U=0すなわち副生硫安は全くなかった。

初期の「半循環A法」では、過剰アンモニアのみが回収・循環されSA/U=2程度であった。「半循環B法」では、さらに20気圧系の分離システムから未転化カーバメイトの加熱分解ガスが尿素水溶液中に凝縮・吸収され、回収液として合成

システムに循環されることにより、SA/U=0.8に向上されている。この回収液による循環方式は「溶液循環法」と呼ばれ、その源流はDu Pont社のUSP 2, 116, 881 (1938年)に遡る。

「分離システム」と「未反応物回収システム」の組合せについては、種々の方法が発明・開発され、同じ方法の中ではまた異なる特徴をもって、数多くのプロセスが競合した。

- 溶液循環法
 - 三井東圧法, Chemico 法, Stamicarbon 法, Montecatini 法
- ガス分離循環法
 - Inventa 法, Chemico 法, CPI-Allied 法
- 混合ガス循環法
 - BASF (旧 IG) 法
- 油泥法
 - Péchiney-Grace 法

“ガス分離循環法”は種々の溶剤を利用してアンモニアと炭酸ガスを別々に吸収・分離して、別々に循環する方法であり、“混合ガス循環法”はアンモニアと炭酸ガスの混合ガスをそのまま合成圧力まで往復動圧縮機で昇圧し循環する方法であり、“油泥法”は水の代わりに鉱物油の中に混合ガスを凝縮させ、カーバメイトを油の中にスラリー（油泥状）にして循環する方法である。いずれも工業化の実績はあるが、用役の消費量が大きく、運転も難しかったので、“溶液循環法”が主流を占めることになる。

「精製システム」では、70%程度の尿素水溶液を2段の真空濃縮器で99.7%以上に濃縮する“直接濃縮法”と、蒸発・晶析・遠心分離・乾燥の多段の精製を行う“結晶法”がある。尿素水溶液中には農産物に有害なビウレットを含むが、“直接濃縮法”ではビウレットはそのまま残留するので、製品尿素中の含量は0.8-1.0%になる。他方“結晶法”では、ビウレットは晶析過程中で尿素水溶液側に移り「未反応物回収システム」を経由して尿素合成管に戻され、尿素に再び転換される。従って製品尿素中の含量は0.3%と低くなる。

低ビウレット製品は、パイナップル、柑橘類等の葉面撒布用の肥料として、また工業用および医薬原料として使用される。高ビウレット製品は水田稲作を含む一般の農作肥料として使用されている。

「商品化システム」に関しては尿素は著しい吸湿性を持ち、粉状のままでは吸湿して固結してしまい、岩のように硬くなるうえ、粉状のままでは施肥が難しいため、造粒塔（高さ60メートル）の塔頂から溶融した尿素を降らせ、粒状・固化させ、径1-2ミリの粒状製品を造る方式が早くも1953（昭和28）年から開始された。近年、尿素と二燐安（DAP）をバルク・ブレンディング（固体混合）して配合肥料として使用する施肥方式が、

まずアメリカで一般化しヨーロッパおよび日本でも拡がりつつある。この施肥方式には、径2-4ミリの大粒で従来の粒状尿素より硬度の高い大粒尿素が要求される。従来は回転円盤法（Pan Granulator）あるいは回転円筒法（Sphero-dizer）が使用されていたが、大型化にともない流動層法あるいは噴流層法が新しく開発され採用されている。

上述の如く、尿素製造技術の開発に当たっては、

- 1) 省エネルギー化……合成・分離・回収・精製・商品化の五つのシステムを熱エネルギー的にもっとも効率良く組み合わせる。
- 2) 材質の開発……尿素合成工程で生成する溶融カーバメイトの腐蝕性が非常に激しいため、通常のスチレンス材 SUS316L, 304L のほかに、チタン、ジルコニウム、二相合金（SUS 329J 相当）あるいは特殊ステンレス 2RE 69 等が開発され利用されている。
- 3) 回転機の開発……プラントの大型化にともない、往復動式の圧縮機・ポンプに代わって、遠心式回転機がメーカーと共同して開発され、利用されている。
- 4) 無公害化……排気・排水中に含まれるアンモニアおよび尿素を回収し、システム内で循環利用する。
- 5) 低ビウレット化……尿素2量体であるビウレットは製造工程で副生し、ある種の作物には生育障害となるので、その含有量を最低限に抑える。

等々が目標とされてきた。

さて、直接合成法による尿素の工業的製造は1922（大正11）年ドイツのIG社で初めて成功し、Bosch-Meiser 法と呼ばれた。その後1932（昭和7）年アメリカの Du' Pont 社が West Virginia で、次いで1935（昭和10）年イギリスの ICI 社が製造を開始した。日本では昭和12年に合成工業

(翌13年、東洋高圧工業と合併)が彦島で、また住友化学が新居浜で、直接合成法による製造をそれぞれ開始している。

尿素製造技術の発展の歴史は、「反応システム」「分離システム」および「未反応物回収システム」の組み合わせに採用されている着想の斬新さと技術革新(省エネルギー化、無公害化)の観点から次の3つの世代に分類される。

1) 第1世代(従来法-Conventional Process) 1922-1966年

「反応システム」は200~350気圧の一つのシステム、「分離システム」と「未反応物回収システム」は20~大気圧の一つのシステム」と差別化して、プロセス全体を組み立てていた時期を指す。この第1世代の製造技術を使用した尿素プラントは、現在でも数多く世界中で稼働している。

2) 第2世代(ストリッピング法-Stripping Process) 1966-1981年

1966年イタリアのSNAM Progetti社がシシリー島で75トン/日のアンモニア・ストリッピング法による尿素プラントの稼働を開始し、次いで1967年オランダのStamicarbon社がGeleenで220トン/日のCO₂ストリッピング法による尿素プラントの稼働を開始した。

このストリッピング・プロセスは「反応システム」「分離システム」「未反応物回収システム」の三つのシステムを一体化して考え、同じ圧力下(150気圧)で操業する。「分離システム」が高圧になった分だけ、カーバメイトの加熱分解が困難になるが、Stamicarbon法では炭酸ガスを、SNAM法ではアンモニアガスを吹き込むことにより、非常に効率良くこの加熱分解を行っている。ストリッピング(追い出し)法の名前の所以である。

このプロセスにより、尿素1トン製造するに要する蒸気量は1トン以下となり画期的な省エネルギー化が達成されると同時に、従来より最も保全

の手間を要した高圧回収液ポンプが不要となった。

3) 第3世代(新世代法-New Generation Process) 1981年以降

1981年イタリアでMontedison社のIDR法による300トン/日の尿素プラントが稼働を開始し、次いで1982年韓国で三井東圧化学のACES法による600トン/日の尿素プラントが稼働を開始した。両プロセスともに、「従来法」の特質である尿素合成管における高合成率と“ストリッピング法”の特質とを画期的な工夫で組み合わせることにより、蒸気原単位を0.6トン以下としている。尿素の工業化の初期には2トン以上を必要としていたのと比較すると、ほぼ4分の1近くに省エネルギー化されている。

前置きが若干長くなったが、1937年から1993年までの半世紀余にわたる歴史を戦後に重点を置いて、以下に説明する。なお、関連の開発史を付表1に示す。

3. 創成期(1937-1948年、昭和12-23年)

この時期は、工業用尿素を対象とした小規模生産の時期であって、具体的には昭和12(1937)年東洋高圧工業・彦島工業所における工業化から、昭和23年東洋高圧工業・北海道工業所において、本格的に肥料用尿素工場が稼働し始める時までとする。

彦島工業所における企業化当時、尿素の国内需要は年間200~300トン程度であり、用途は尿素樹脂を中心とした工業用(成型材料および接着剤)と少量の医薬品用であって、全量米国から輸入していた。従って尿素の市場価格も高く、粗末な装置で少量生産しても十分償う価格であった。

日本では大正13(1924)年ころから臨時窒素研究所で北脇市太郎、徳岡松雄、堀省一郎らが尿素合成の基礎研究を行っている。先述した如く、工業的には昭和12(1937)年に合成工業(翌13年、東洋高圧工業と合併)が彦島で、住友化学が新居浜で工業用尿素の製造を開始している。

当時、合成工業の彦島工業所長であった柴田勝太郎（元東京工業試験所、元東洋高压工業・社長）によれば、当時の尿素研究者にとっては、米誌 *Industrial and Engineering Chemistry*, 22 (1930), 289 に記載されたアメリカ窒素研究所の H. Krase と K. Clark らの尿素合成の文献が唯一の手懸かりであった。

柴田は昭和11年に横川英夫に尿素の研究を委任した。横川は机の実験から始めたいと希望したが、柴田はいささか乱暴とは思ったが、それでは遅すぎるとしていきなりぶっつけ本番でやれと勧めたという。ドラム缶を8個数珠つなぎに並べ、この中にアンモニアと炭酸ガスを送り込み、外部から水を散布して冷却し反応熱を除去する。缶内部に生成・付着したカーバメイトを外から祭りの太鼓たたきのようにしてたたき落とす。そのカーバメイトを内径200ミリ、長さ840ミリ、厚さ9ミリの鉛内張りの反応管に詰め、外部から150ないし190℃の熱源で加熱する。数時間後に管内に生成した尿素水溶液を取り出して一回の操作を終わる。昭和11年11月11日に初めて尿素をこの不連続法で製造した。

一番問題になったのは腐食で、もちろん鉛張りで対応はしたが、例えばステンレス鋼などはものの一週間で半分は腐食で溶けてしまったと言う。本格的な合成管を使ったテストでは、カーバメイトの結晶がパイプに詰まるトラブルがあった。これが苦労の始めで、合成管に水を張っておけば何事もないと後で判ったが、当時は種々の問題の解決に幾度も徹夜を重ね、ようやく昭和12年12月12日、尿素合成管から尿素原液が出始めた。

この連続式製造装置は、メタノール合成管を転用した内径500ミリ、高さ2メートルの合成管、炭酸ガス圧縮機（130m³/hr）、液体アンモニアおよび液化炭酸の送液ポンプと分離システムから成る。この尿素工場は日産1トンの規模と記録されているが、もちろん非循環法であった。

次いで、昭和15年東洋高压工業・大牟田工業所に日産3トンの設備がつくられたが、プロセスは大同小異であり、製品の形状は粉状結晶で、もっぱら工業用として使用された。

これらの尿素工場は決して順調に稼動していたわけではなく、高压の液体アンモニアおよび液化炭酸の送液ポンプの補修、合成管および分離装置における腐食の問題等々、数多くの困難に遭遇した。しかし、この時期に得られた経験がその後の尿素製造技術の展開に大いに役立ったのである。

兎も角、この状態が終戦後の昭和23年まで続いた。

4. 肥料用尿素工業の確立（1948—1960年、昭和23—35年）

昭和23(1948)年に、東洋高压工業・北海道工業所で年産15,000トンの本格的肥料用尿素工場が建設され稼動を始めた時から、昭和35年に東洋高压工業・千葉工業所で年産66,000トンの完全循環B法による尿素工場が完成し、技術輸出が開花し始める時までとする。

東洋高压工業が昭和23年に、世界に先駆けて肥料用尿素の大量生産に着手した経緯は、およそ次のとおりである。

- (1) 終戦直後の食糧不足を克服するため、肥料の増産が優先的に採り上げられたが、そのうち最も重要な硫安の増産が硫酸の不足のため進まなかったため、硫酸を使わない新しい窒素肥料の生産が待望されていた。
- (2) わが国の土壌は、永年にわたる硫安・過燐酸などの酸性肥料の連用により、全耕土の60%が酸性土壌となって地力が減退し、食糧増産のためには土壌の健全化が強く要求され、この点からも硫安のような酸性肥料に代わる中性肥料の出現が待望された。
- (3) 北海道工業所は、硫安年産100,000トン

目標に昭和21年4月に主要工事を完成させ、操業を開始したのであるが、たまたま同年8月に硫安工場の一部が賠償の指定を受けたため、アンモニアの余剰を生じた。

- (4) 肥料用尿素の生産は、この余剰のアンモニアの利用と同時に、アンモニア製造工程で副生する大量の炭酸ガスを活用したいとの要求とも合致した。

しかしながら、当時の肥料用尿素については、生産および消費の両面からも未知数とされ、さらに肥料は統制物資として法的には種々の制約を受けていたので、当時のGHQ（連合軍政府機構）及び政府の援助を得て、技術は東洋高压工業、設備は産業復興公団との契約によって着工された。

この工場は、今までと全く同じ形式の非循環法が採用されたので、各機器が大型されたことによる機械的な若干のトラブルを除いては問題は少なく、そのまま順調な操業をつづけた。

苦労はむしろ販売面にあった。すなわち製品の宣伝から使用法の啓蒙にいたる、一連の販売活動の面で多大の努力が払われた。政府の免税措置その他による積極的な援助を受け、また水稻栽培のための施肥技術を開発するため、硫安工業協会内に「尿素研究会」が設置され、農林省農事試験所の農業技術者を結集して技術開発・普及への努力が続けられた。

尿素肥料は、中性の有機物質であることおよびその窒素成分が46%と最高の含有量であるが、土壤に施すばかりでなく、尿素そのものが農作物の葉からも、茎からも直接吸収されてしかも卓効を顕す特徴を有している。このことから、葉面散布という新しい施肥技術も生まれてきた。また、家畜の蛋白飼料である大豆粕の代用として、乳牛・羊などの飼料への配合の技術も開発された。

尿素のもつ2~3の物性的欠点、すなわち吸湿性は包装袋を改良することにより（内層はポリエ

チレンの薄い袋、外層は紙袋という二重包装）、固結性は製品の形態を粉状から粒状尿素（直径1~2ミリメートル）への改良、また肥効速度の調整については、施肥方法の改良などの科学的な検討・改善により克服され、肥料用尿素の流通は次第に活発化していった。

昭和20年代の初期に於いては、日本の農家が慣れ親しんできた化学肥料は、窒素系は硫安、燐系は過燐酸石灰のみであった。当時の硫安は黄色で1~2ミリメートルの柱状結晶で、窒素の含有分は20%程度であった。過燐酸石灰は黒褐色であった。純白の尿素化学肥料を初めて手にした農民は、その純白な色に肥料としてではなく、化学薬品としての第一印象を持ち、かえって肥効よりも薬害を恐れた。そのため、わざわざ、カーボン・ブラックを混ぜて、少し黒く色づけて農家を安心させたりもした。また、硫安と同じ量を施肥したため、窒素分が強過ぎて農作物が萎縮する例も多々あったという。初期段階の啓蒙の努力と苦労は、参考文献2),3),4)に詳述されている。現在では逆に、尿素肥料が少しでも黄色味を帯びていると、もう農家は購入してくれない。

こうして尿素的肥料としての優秀性が各方面に認識されるに及んで、尿素的増産が必要となってきた。また、尿素的樹脂方面への利用を刺激し、この方面の需要も増加した。しかし、尿素的増産計画にあたっては、一つの大きな問題点があった。

従来採用されてきたプロセスは非循環法であったため、未反応アンモニアはすべて飽和器に導かれて、硫安として回収していた（図1参照）。尿素(U: urea)と副生する硫安(SA; ammonium sulfate)の比率は、当時SA/Uとして表された。上記の北海道工業所のプラントでは5:1であった。すなわち尿素1トンを生産しようとすれば硫安が5トン副生し、尿素的増産は、副生する硫安の量によって制約される状態であった。副生する

硫安の製造には、飽和槽、遠心分離機等の硫安工場の設備一式のほかに、硫酸の購入あるいは硫酸工場の設備一式を必要とし、尿素工場以外の設備投資を伴うことになる。

東洋高压工業が、非循環法から半循環法を経て SA/U の比率を減らし、最終的には完全循環法 ($SA/U=0$) の開発へと技術革新を計画し始めたのは、全く上記の理由に基づくものであり、業界ではかなり先駆的なものであった(表1参照)。

昭和25(1950)年に半循環A法と呼ばれるアンモニアのみを循環する尿素工場が、東洋高压工業・大牟田工業所で稼動を始めた。この工場は、順調な100%操業に入るまでに、約4ヶ月を要している。この原因は、合成管熱収支を主とする基礎データの不足と工業化試験を省略したためによるものである。「工業化試験は多額の費用と多くの人員を必要とするので、経営者としては苦痛を感じるのであるが、実操業に入ってから損失と比較すれば、まだまだ軽微なことが多い。」と大塚忠比古(元東洋高压工業専務・元三井東圧化学専務)は当時を回顧している。

半循環A法により SA/U は2.2まで下げられ、大幅な尿素の増産が可能となり、直ちに北海道工業所の尿素工場も半循環A法に改造された。

昭和27年に東洋高压工業の中央研究所が大船に設立された。尿素完全循環法の研究が重要なテーマの一つとして取り上げられたが、これを以て基礎・応用研究を担当する中央研究所と、開発研究・現場改良を担当する北海道および大牟田工業所の研究室・現場技術者の両輪の研究・開発体制が整備された。

昭和29年に北海道工業所における3トン/日の工業化試験を経て、実装置の建設に入り、昭和30年3月にこの新プロセスによる尿素工場が稼動し始めた。BR法と呼ばれた新プロセスは、特殊の溶媒(炭酸カリ水溶液)で未反応アンモニアと炭酸ガスを吸収・分離した上で、別々に再循環する

ことを目指したもので、“ガス分離循環法”のカテゴリーに分類されうる。実際は、アンモニアと炭酸ガスの化学反応性が極めて強いため、分離がなかなか困難であった。北海道地区における硫安・尿素の需給バランスもあって、 $SA/U=1.1\sim 1.3$ 程度の半循環法として操業された。

当時 日本の化学肥料業界、なかでも硫安工業協会は、第1次合理化5ヶ年計画下(昭和28-32年)にあり、

- (1) 製品の転換——硫安から尿素へ
- (2) ガス源の転換
- (3) 新鋭設備の導入と既存設備の合理化によるアンモニアの増産とコスト・ダウン

が推進されていた。

昭和32年頃より、千葉県茂原地区の天然ガスを原料とする化学工場の建設構想が急速に具体化した。とりあえず、アンモニアおよびメタノールの生産が計画されたが、尿素工場の建設については新しい面からの企業化検討が行われた。当時は、硫安自体はまだ斜陽化してはいなかったが、多額の資本を投じて硫酸および硫安工場を尿素工場と併設することの得失が検討された。種々検討の結果、完全循環法の採用と硫酸工場は設置しないとの方針が決定された。この判断は、現在でも全く正しかったと評価されるばかりでなく、その後の尿素製造技術の海外輸出の面からも、画期的な転機をもたらしたものである。

三井東圧法の最初の完全循環法は昭和30年頃に中央研究所でアイデアが生まれ、北海道工業所における5トン/日の工業化試験を経て、昭和34年8月に東洋高压工業・千葉工業所で200トン/日の設備として稼動を始めた。

完全循環A法と呼ばれているこのプロセスは、 $SA/U=0.1$ で過剰アンモニアの使用、低压系の「分離システム」と「未反応物回収システム」には混合ガス圧縮機を使用した“混合ガス循環法”

の採用、高圧系の「分離システム」と「未反応物回収システム」には“溶液循環法”の採用を特徴としていた。混合ガス圧縮機（高温のアンモニアと炭酸ガスの混合ガス）の機械的トラブルや腐蝕問題があり、さらに一層の改良が望まれた。

他方、大牟田工業所の研究室および現場技術者を中心として半循環B法が開発された。高圧系の「分離システム」と「未反応物回収システム」に“溶液循環法”を採用し、その吸収溶媒として製品の尿素水溶液を一部利用した、非常に斬新な着想に基づくプロセスである。尿素水溶液中の尿素が、未反応アンモニアの吸収能力を持つという発見に基づくものである。このプロセスは非常に簡単ながらSA/U=0.8が保証できるもので、昭和34年に東洋瓦斯化学・新潟工業所の新設140トン/日工場で稼動を開始した。

この時期、尿素肥料の品質について思わぬ問題が発生した。ハワイで尿素肥料中の不純物であるビウレットのために、パイナップルが枯れるという事故が発生し、その後の種々の作物試験の結果、パイナップル、柑橘類および煙草などの葉面撒布用の尿素肥料としては、低ビウレット品（0.5%以下）が要求されるようになった。

当時、三井東圧化学の尿素工場では「分離システム」からの尿素水溶液はスエンソン・ウォーカー（Swenson-Walker）型晶出器で蒸発・乾燥させ、さらに回転乾燥機で粉状尿素的水分を4-5%から0.5%以下に乾燥させ、この乾燥した粉状尿素をメルター（溶融加熱器）で溶融させ、溶融尿素を造粒塔で降らせ、粒状尿素的製品としていた。従って「合成システム」「分離システム」「精製システム」および「商品化システム」を通じて生成するビウレットは、すべて製品中に含有され、1.2-1.5%に及んでいた。

中央研究所のオートクレーフ中の基礎研究により、過剰アンモニアの多い尿素合成管内の条件で、

ビウレット（尿素2量体）は尿素単体に平衡移動することが確認された。

大牟田工業所・尿素工場の現場技術者として入社して2年目の筆者は、その当時、尿素製造工程中におけるビウレットの生成と運転条件の関係を解明すると同時に、精製尿素製造工程中の高濃度ビウレット尿素母液（2.5-3.0%）を直接に合成管に返送し、上記の基礎試験を確認した。

尿素製造工程全般を更に合理化して、省エネルギー化をはかり、さらに結晶分離法を採用して低ビウレット製品を製造することを目的とした完全循環B法の工業化試験が、5トン/日の規模で、昭和34年に三井東圧化学・千葉工業所で実施され、その成果は直ちに翌年、同所の200トン/日の新設尿素工場に採用された。

これらの優れた完全循環法および半循環法の開発の成功は、世界の肥料業界の注目するところとなり、次の尿素製造技術の技術輸出へと開花していった。

国内では、昭和27年に日本化学会賞、昭和30年に通産大臣賞を受賞した。

大塚英二（前・三井東圧化学・副社長）は、次の如く回顧している。「私が完全循環A法に満足せず、直ちに完全循環B法の研究を始めたのは、技術輸出がきっかけである。完全循環A法の完成を会社も喜んでくれたし、私たちも内心得意に思っていたが、たまたまイタリアのMontecatini法とインドの尿素プラントで競争入札したところ、完敗してしまった。よく聞いてみると、プロセスが複雑なために装置をつくる値段が高み、イタリアのプラントよりも30%高いことを知らされた。そのうえ、運転が難しいだろうとか、スチーム消費が多いなどの嫌味をいわれて、私も大いに反発を感じた。完全循環B法のアイディアが生まれて、会社にその開発を進言したとき、完全循環A

法がうまく稼働しているのに何も慌ててやる必要はないのではないかとの意見もあったようである。しかし、そこで東洋高压が止まっていたならば、今日の技術輸出の盛況はおそらく望めなかったであろう。

完全循環 B 法では、A 法の装置から余分のものを思い切り減らして簡単にしただけではなく、実は大きな特徴が加えられた。その一つは、独特の熱回収法であり、他の一つはピウレットを減らすためのアイディアである。熱回収法は、私の独占かと思っていたら、アメリカの Chemico 社から同様な考えの特許が日本に出願されていたことが後刻判明し、よく思いつきが一致するので、気味が悪いほどであった。

完全循環 B 法の工業化試験は、5 トン／日の規模で当時の最新鋭の千葉工業所で、東洋高压工業の尿素関係技術陣の総力を結集して実施された、すなわち、中央研究所から尿素研究・開発グループのほぼ全員（約20名）、大牟田、北海道および千葉の各工業所から現場の技術者を代表して、学卒・若手エンジニア各1名および老練・若手運転員各3名が参加して、約3ヶ月にわたり成功裡に試験を終了した。筆者も大牟田工業所から若手エンジニアとして参加することができたが、その後の尿素製造技術の研究・開発では、これ程の規模の資金と人材を投入した例は見当たらない。

5. 完全循環法の大成と技術輸出の開花 （1960—1966年、昭和35—41年）

この時期は、昭和35(1960)年に千葉工業所において完全循環 B 法による 200 トン／日の尿素工場が稼働し始めた時から、昭和41年に三井東圧化学・大阪工業所において、完全循環 C 法による 720 トン／日の尿素工場が稼働し始めた時までとする。

すでに、東洋高压工業の尿素製造技術は、国内では昭和30年に昭和電工にライセンスされていたが、完全循環 B 法が完成されると諸外国のエン

지니어リング会社を通じての引き合いが多くなり、遂に技術輸出に踏み切った。

当時世界の尿素製造技術については、まさに群雄割據の時代で、スイスの Inventa 法、アメリカの Chemico 法、イタリアの Montecatini 法、およびオランダの Stamicarbon 法等々がその優劣を争っていた。

千葉工業所での完全循環法による尿素工場の新設に際しても、自社開発の技術を採用すべきかあるいは Chemico 法、Montecatini 法等のすでに実績のある技術を導入すべきかが、真剣に討論されたのであるから、技術輸出の方針決定に当たっては、当然

- ① 現有の尿素製造技術についての世界的技術水準からの評価
- ② 技術輸出を持続させるために必要なバックアップ体制と社内組織
- ③ 現在および将来の三井東圧化学の尿素肥料の輸出市場への影響とブーメラン現象の危惧
- ④ 技術輸出の総合収支予測

等々が、連日討議された結果、決断が下された。

昭和36年に、アメリカの C & I・Girdler 社と技術譲渡契約（ライセンス契約）が結ばれ、メキシコの PEMEX 社の 140 トン／日（半循環 B 法）、南米のコロンビアおよびアルバ島の EXXON 系子会社の各 225 トン／日（完全循環 B 法）およびインドネシアの PUSRI 社の 300 トン／日（完全循環 B 法による 150 トン／日プラントを 2 系列）への技術輸出が成約された。

つづいて、イギリスの Power Gas 社（現 Davy McKee 社）とライセンス契約が結ばれ、ポーランドの POLIMEX 社の 500 トン／日（完全循環 B 法）への技術輸出が成約された。

また、昭和36年5月には、東洋高压工業の関連会社として、東洋エンジニアリング株式会社が創設された。新会社を通じて、第二次合理化5ヶ年

計画を推進中の国内の化学肥料工業界から次々と尿素工場の新設を受注した。すなわち、東海瓦斯化成 100 トン/日（完全循環 B 法）、日本水素 100 トン/日、東洋瓦斯化学 260 トン/日、東北肥料 160 トン/日および昭和電工 170 トン/日（いずれも半循環 B 法）が挙げられる。また、海外プラント輸出第 1 号として、インドの FCI 社の Gorakhpur 向けに 550 トン/日が成約された。

相次ぐ技術輸出に、事務的にも技術的にも十分に対応できる体制を整えるために、本社の開発部（技術担当 4 名）および調査部（渉外担当 3 名）に尿素技術ライセンス・グループが、また千葉工業所の技術室にエンジニアおよび熟練運転者を集め、尿素技術輸出グループ（約 10 名）が組織されるとともに、中央研究所の研究・開発グループ（約 30 名）も強化された。

技術輸出を通じ国際技術競争に直接に参入したため、

- ① より良い原単位
- ② より秀れた品質
- ③ 建設費の安いプロセス
- ④ より容易な運転性
- ⑤ 信頼性のある機器・装置の開発

等々が厳しく要求され、これに対応してプロセス的にもエンジニアリング的にも、この期間には飛躍的發展を遂げることができた。

外国のエンジニアリング会社を通じて技術輸出を始めた当初は、日本と欧米、就中、アメリカとのエンジニアリング手法の差異と格差を見せつけられ、愕然とすると同時に発奮もした。筆者が昭和 32 年に大学を卒業するころ、日本では『化学工学便覧』の初版がようやく出版されたが、その厚みは僅か 2 センチメートル程度であった。すでに著名で、筆者達も学生時代に輪読会で利用した *Perry's Chemical Engineers Handbook* は、B4 判の大きさと 8 センチメートル余の厚みを有する

ばかりか、内容的にも多面にわたり非常に充実したものであった。

さらに、基礎設計—詳細設計—機器製作・調達—輸送—据付・建設—試運転—一貫したプロジェクトの遂行に必要な技術書類と管理手法については、未だ国内では成書はなく、アメリカで出版された *Project Engineering of Process Plants* by H. F. Rase & M. H. Barrow (1957 初版) の輪読会を行って、習得に努めた。

昭和 36 年 5 月に設立された東洋エンジニアリングは、これらのエンジニアリング手法と書類の作成を早急に習得するため、いわゆるエンジニアリング・ドキュメンテーション（技術仕様書、技術手順書等々）一式をアメリカのエンジニアリング会社 ABB/Lummus より購入すると同時に、2 年間にわたり研修生を派遣して習熟に努めた。

東洋高圧法の尿素製造技術を習いに来日した欧米のエンジニアから「Process is good, but Engineering is poor.」と揶揄されながら、技術資料の整備と設計の標準化を進めた。

各種の物性等の基礎データを集大成した、英文・*Urea Handbook*／和文『尿素工業便覧』、プロセス設計およびエンジニアリングの指針となる *Design Manual*／設計基準書も着々と完成された。同時に、コンピュータ（IBM・7040, 360-50H）を使用した UPFS（Urea Process Flow Simulator）も開発され、基礎データが集積されるとともに応用範囲も広くなり、信頼もできるものになって来たので、種々の設計条件が変更された場合のプロセス設計の最適化のためのケーススタディ用にも利用された。

また、工務系技術者の主導の下に、機器・装置・材質について工業所の実際に操業中の工場の中で、あるいはメーカーと共同して種々のテストが行われ、プラント・エンジニアリング面でも非常に信頼のおけるものとなった。

完全循環C法は昭和38年に完成した。その基本アイデアは、高压吸収塔において発生する大量の吸収熱を結晶工程の尿素スラリー液に移熱して、真空蒸発の熱源として利用するものである。従来、冷却水中に捨てられていた大量の熱が、尿素の合成に伴って副生する水の蒸発熱源として利用されることになり、尿素トン当たり0.18トンのスチームの節約になり、同時に未反応物回収システムも単純化されたので、原単位および建設費が一段と改善され、他のプロセスに対する競争力が格段に向上した。

完全循環C法による720トン／日の初の大型化プラントは、昭和41（1966）年に三井東圧化学・大阪工業所で稼動を始めたが、このプラントでは、大型化に対応して新しい試みが数多く採用されたので、以下に紹介する。

炭酸ガス圧縮機（2+0；平常2基運転プラス予備機なし）：従来は150気圧まで炭酸ガスを昇圧して液化し、プランジャー・ポンプにより、250気圧まで昇圧して合成管に送入していたが、ガス状で一挙に250気圧まで昇圧し、そのまま送入した。

アンモニア送液ポンプおよび回収液送液ポンプ（各2+1；平常2基運転プラス予備機1基据付）：従来は横型4連ポンプで、ストローク数60-80rpmの遅いプランジャー・ポンプが採用されていたが、大型プラントでは所要台数も数多くなり、広いスペースも必要となるので、日本製鋼所との協同研究により、堅型3連200rpmの高速型を採用した。このため、グランド・パッキング機構には、従来のテフロン含浸の木綿製リングに代えて、注油式メタリック・パッキングを採用し、特別の工夫をこらした。

尿素合成管：従来は鍛造胴に鉛ホモゲン・ライニングを施工して使用していたが、1基当たり150トン／日が最大限の製造限界であり、かつ鉛ホモゲンは2年ごとにホモゲンの張り替えを必要とし、また合成管カバーのガスケットには特殊な

設計の銀材を使用していた。東洋高压工業・北海道工業所の試験用合成管（94 ID×1250 H，IDは内径，Hは高さ，単位はミリメートル，180-200℃，270気圧）での種々の材質テストの結果から、ステンレス・ライニングと防食用空気の吹き込みの組合せおよびチタンの優秀さが証明された。ステレンス・ライニングはStamicarbon社の特許が有効期間中であるため使用できないので、ライニング材としてのチタンの適合性、溶接技術の確立、ライニング構造の最適化等を目標として、東洋高压工業・大牟田工業所において、古いメタノール合成管（610 ID×8,000 H）にチタン・ライニングした試験用合成管を作り、実用化試験を行った。この試験に自信を得て、昭和38年に、同工業所ではチタン・ライニング合成管の実用化に踏み切った。1,200 ID×7,600 Hの本体は、将来の大型化を考慮して従来の鍛造に替わって、炭素鋼の多層円筒型を採用し、上部カバーは万一ライニングが失敗した時はいつでも鉛ホモゲンに取り替えられるように、Full Bore（円筒の内径と同じ）フランジ型とした。さらに反応学的工夫を採り入れて、8枚のバッフル・プレートを着装した。バッフル・プレート自体はその効果を十分に発揮したが、薄いチタン・ライニング（厚さ5ミリメートル）への装着の方法に問題があり、チタン・ライニング材の損傷の問題が発生した。大牟田工業所のこの100トン／日能力の尿素合成管の実績を考慮して、チタン・ライニングを採用することとしたが、神戸製鋼所との従来の協同研究の成果に基づき、多層円筒胴内に内筒を入れ、その上にチタン・ライニングを施工する方式とした。バッフル・プレートの装置は、今回は諦め、合成管の操作圧力を少し上げて、同等の効果を持たせることとした。炭素鋼とチタンの熱膨脹係数に大きな差があるので、種々の運転条件を考慮して、設計上に十分の配慮と工夫がなされた。

気流乾燥機：結晶尿素的乾燥と造粒塔頂への輸

送は、従来は、回転乾燥機とバケット・エレベーターの組合せが採用されてきた。しかし、1963年に稼動を始めたインドネシアのPUSRI社の300トン/日プラントでは、アメリカのC & I Girdler社は逸早く回転乾燥機と気流輸送・乾燥機の組合せを採用し、順調に操業を続けていた。大型化に伴い、建設費とスペースを節約するため、インドネシアの実績の再調査を行うとともに、栗本鉄工所との協同研究にもとづき、小型の回転予備乾燥機と気流輸送乾燥機の組合せを採用することとした。遠心分離機から排出される結晶尿素は、回転予備乾燥機に入り、水分2.0%から0.8%以下に乾燥され、そのままの熱風を利用して造粒塔頂部へ気流輸送される間に水分0.3%以下に乾燥される。回転予備乾燥機で結晶尿素の水分を0.8%以下まで予め乾燥することが、工業化試験を通じて得られたノウハウで、これ以上の水分では結晶尿素が気流乾燥管の壁面に付着・堆積し、少なくとも一週間に一回は水洗を必要とする。運転を一時停止し、高さ60メートル以上の造粒塔の塔頂までの気流管を水洗することは大変な作業である。回転予備乾燥機は、その後の栗本鉄工所との0.2トン/時のパイロットプラントを通じて開発された流動乾燥機に取って代えられる。より小型化され、より効率の良いタイプである。他方、ドイツのKraus Maffei社は同社の開発した遠心分離機と気流輸送乾燥管を直結させる方式を発明したが、結晶尿素の気流管への附着問題が解決されず、この技術を採用したChemico法による住友化学・新居浜の500トン/日の尿素工場では、大変な苦勞をしたと聞いている。

メルター：粉状尿素を溶融するメルターでは、最もビウレットの生成が大きい、低ビウレット0.3%の粉状尿素製品を目標に、アルミ製異形管三角形チューブを加熱管として採用した。これは神戸製鋼所がフランスから導入した技術によるものであった。ビウレットの生成については所期の

目的を達成したが、アルミチューブがスチームによる浸食を受け、補修に手間を要したので、以降は新しいステンレス製堅型タイプを開発し、採用している。

造粒塔：従来は、コンクリート製角型タイプあるいは鉄骨スチール構造にアルミ板内張りの角型タイプが使用されてきた。東洋瓦斯化学の200トン/日プラントでは、初めてコンクリート製円筒型タイプを使用して成功した。この実績を背景にスケールアップを行った。これにより煙突工法が可能となり、工事費の削減と工期の短縮を図ることができた。以降、このタイプの造粒塔（高さ60-70メートル）が、三井東圧法尿素プラントのシンボルとなっている。

三井東圧化学・大阪工業所における完全循環C法による大型プラントの成功により、技術輸出は飛躍的に進展した。

表2に示すように、国内では丁度アンモニア・尿素設備の第一次大型化が進行しつつあったが、従来よりMontecatini法を使用していた化成水島、協和ケミカルズ、宇部興産および日産化学が、完全循環C法の採用を決定した。

また海外では、世界の尿素肥料工業界の大先輩であるイギリスのICI社がBillinghamに1,016トン/日、ドイツのBASF社がLudwigshafenに800トン/日およびアメリカのESSO社がオランダのRotterdamに550トン/日、いずれも完全循環C法による尿素プラントの新設を決定した。

かくして、尿素製造技術の技術輸出については、第一次黄金期を迎えることができた。

完全循環C法は、「単純化された最も実用的な尿素プロセス」として、昭和44年4月に、日本化学工業協会賞の受賞という栄誉に浴した。

今まで、技術輸出についての技術面のみを述べてきたが、営業・契約面での努力についても触れておきたい。国内のプラント建設契約は、当事者

表2 アンモニア・尿素設備の第1次大型化（単位：トン／日）

会 社 名	大型アンモニア設備			尿素設備の採用技術	
	能 力	完成時期	技 術 原 料	能 力	プ ロ セ ス
化 成 水 島（水島）	250	S40.9	自社技術 オフガス	220	三井東圧完全循環C法
東 洋 高 圧 工 業（大阪）	500	S41.4	I C I ブ タ ン	720	〃
宇 部 興 産（大阪）	600	S42.5	I C I ナ フ サ	500	〃
昭 和 電 工（川崎）	500	S42.8	I C I ナ フ サ	600	〃
日 産 化 学（富山）	430	S42.8	I C I ナ フ サ	400	〃
住 友 化 学（新居浜）	750	S42.5	I C I ナ フ サ	500	Chemico 完全循環法
計	3,030				
旭 硝 子（牧山）	150	S42.11	日 揮 式 ブ タ ン		
日本瓦斯化学（アラスカ）	265	S43.10	ケ ミ コ 天然ガス		

の両社の社長が署名・押印した僅か2-3頁の契約書で事足り、あとは双方の信頼と信義のもとに、プラントの建設が実施されるのが通例であった。しかし、契約書が双方の約束の基盤となる欧米の顧客については、非常に詳細にわたる取決めが必要であり、かつ準拠法もそれぞれ異なる。技術譲渡契約についても、技術資料の整備と同様に、零から出発して国際的レベルに達する迄の厳しい努力が要求され、遂行された。

6. 大型化と技術輸出の隆盛（1966-1973年、昭和41-48年）

この時期は、昭和41年4月に、三井東圧化学・大阪工業所において、当時としては世界最初の1系列720トン／日の完全循環C法による尿素工場が稼動した時から（アンモニア・尿素肥料工業の第一次大型化計画）、昭和44年7月に同じく大阪工業所において、アンモニア・尿素肥料工業の第二次大型化計画に基づく、わが国では最初の大型

アンモニア1,000トン／日の設備と世界最大の完全循環改良C法による1,800トン／日の尿素工場が稼動を始め、三井東圧化学のみならず日本の肥料工業の合理化と輸出競争力強化が推進されたのも束の間、昭和48年2月に、産業構造審議会化学工業部会が纏めた「1970年の化学工業」と題した報告書の中で、「アンモニア工業は一つの大きな転換期を迎えており、装置工業として初めて、量的拡大の終焉という試練を経験しようとしている。肥料関係者は経済運営について発想の転換が必要である。」と結論づけ、特に「化学肥料は国際商品としてのライフサイクルはまだ衰退期に達していないが、わが国の輸出商品としてのライフサイクルは既に衰退期に入っているのではないだろうか。」と厳しく指摘された時までとする。

図2に示すように、日本の化学肥料工業は戦後の荒廃の中で、「農業に対し安定した且つ低廉な肥料を供給する。」との政府の基本方針に基づき、重点工業の対象として選ばれ急速に復興し、昭和

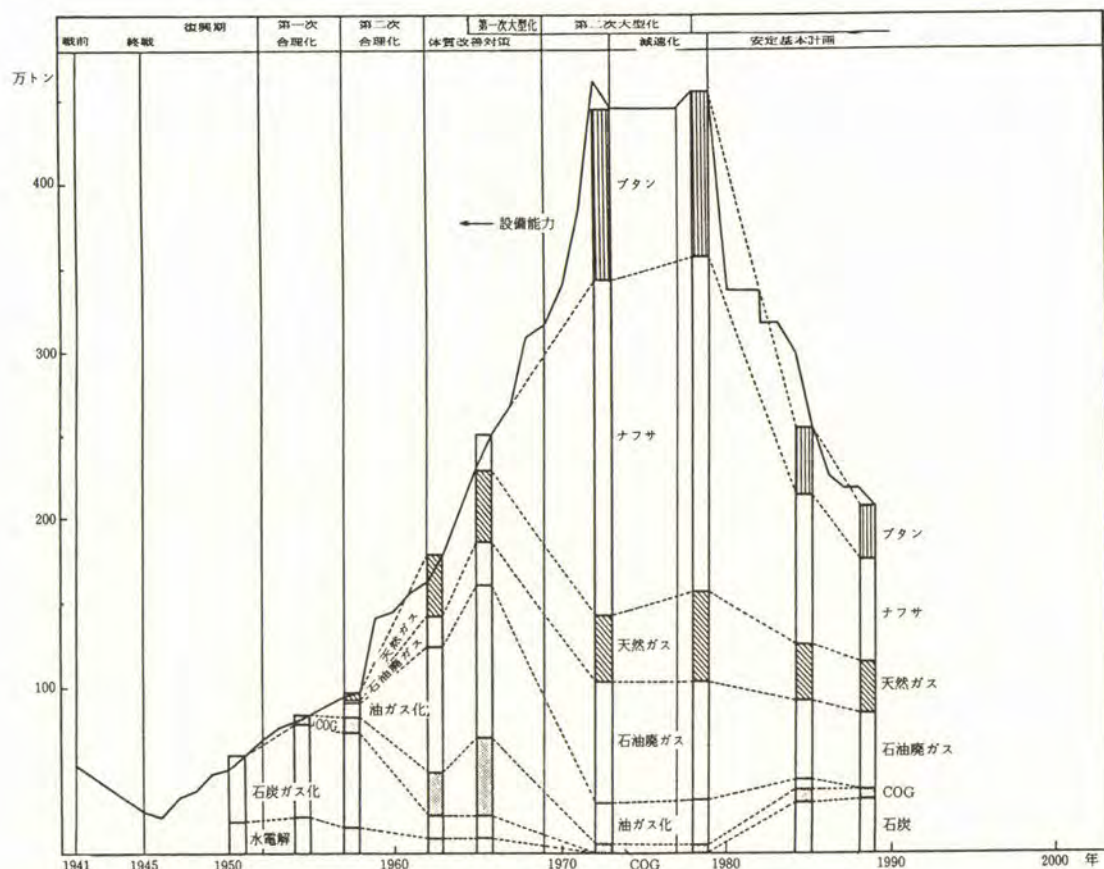


図2 アンモニアの設備能力とガス源別能力の推移

25年には、早くも戦前の水準に回復した。農業生産力の遅い回復とアンモニア系化学肥料工業力の急速な回復がバランスせず、余剰の硫安・尿素が生じた。

政府の指導により、国内の生産力を維持したまま、余剰の硫安および尿素が輸出されるようになると、国際肥料市場で厳しい価格競争に直面し、著しいコストダウンを要求された。アンモニア系化学肥料を有望な輸出産業に育成しようとの政府の方針にそって、化学肥料工業界は、第1次（昭和28-32年）、第2次（昭和33-37年）合理化5ヶ年計画を遂行した。

- ① 安いガス源への転換（水電解法、水性炉ガス法から石炭ガス化、コークス炉ガスの利用、油ガス化へ）

- ② 肥料形態の転換（硫安から尿素・高度化成へ）

を目標として、巨額の設備投資により、新鋭設備の導入と既存設備の合理化が進められた。このような努力の結果、第2次合理化計画の最終年・昭和37年には、水電解法は5%へ、固体原料法は6%へと大幅に減少し、気体原料法（COG、油ガス化、石油化学廃ガス、天然ガス）は89%へと急増した。

昭和38年-42年にわたる硫安工業の体質改善対策を通じて

- ① アンモニアの多角的利用
② 肥料形態の高度化（尿素・高度化成へ）

がさらに推進され、アンモニアの工業用の消費（工業用尿素、カプロラクタム、青酸、アクリロ

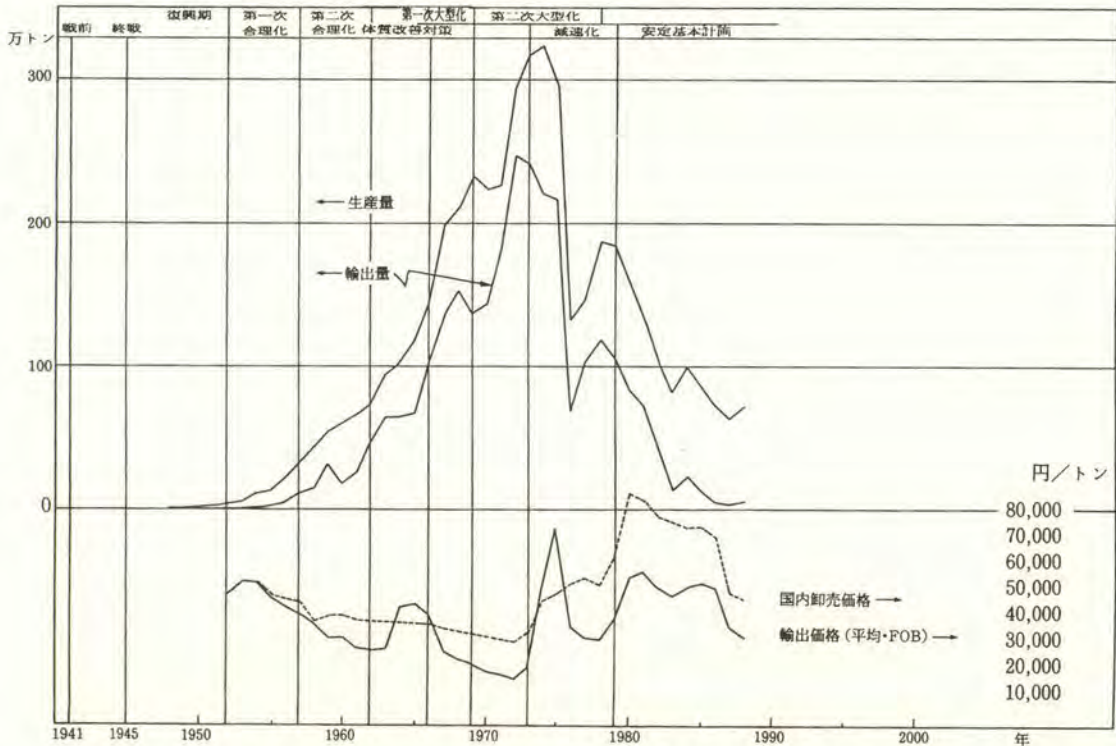


図3 尿素の生産量・輸出量および国内卸売価格・輸出価格の推移

ニトリル、硝酸など）は40％に急伸した。他方、硫安のアンモニア系肥料中に占める割合は合成および副生硫安を含め35％に減少し、高度化成肥料は16％へと飛躍した。

図3に示すように、日本の尿素の生産量および輸出量も着実に伸長し、第2次合理化完了時の昭和37（1962）年における輸出依存度は50％に達していた。しかし、輸出価格は漸減しており、いかに厳しい国際競争を強いられていたかが偲ばれる。

尿素製造技術については、世界的に研究開発と技術革新の時期で、先に述べた如く Chemico, Montecatini, Stamicarbon, Inventa, Péchiney 法等が相競っていた。東洋高压工業は、昭和31年に東洋瓦斯化学工業・新潟工業所において半循環B法による年産46,200トン、また東洋高压工業・千葉工業所において完全循環A法による年産59,000トンの尿素工場の建設に入っていたが、

まだ実績がなかったため、三菱化成工業・黒崎、協和醗酵工業・宇部、宇部興産・宇部、別府化学工業・別府および日産化学工業・富山などは Montecatini 法、また住友化学工業・新居浜および日本瓦斯化学工業・新潟は Chemico 法を採用した。

東洋エンジニアリングは昭和36年5月1日に設立されたが、これは丁度、東洋高压法尿素製造技術の開花期に一致する。昭和35年10月に、東洋高压・千葉工業所において完全循環B法による200トン／日の尿素工場が順調に稼動を開始したことにより、東洋高压法は国内のみならず、一躍世界的にも有名になり、諸外国のエンジニアリング会社からの引き合いが相続いたことは先に紹介した。国内では、東洋エンジニアリングは、東海瓦斯化成・四日市、日本水素工業・小名浜、東洋瓦斯化学・新潟（増設）、東北肥料工業・秋田および昭和電工・川崎の尿素工場を次々と成約した。

上述のように、アンモニアおよび尿素製造技術の種々の技術革新は行われたが、国内のアンモニア・プラントの生産能力は1系列100-200トン/日、尿素プラントは100-300トン/日程度の小型規模であった。ここで、当時の世界のアンモニアおよび尿素製造技術の水準と動向について、振り返ってみたい。

昭和37年アメリカの M. W. Kellogg 社は、これまで個々に開発されてきた要素技術をシステムティックに組み合わせ、最も効率の良いプロセスを開発した。すなわち、スチーム・タービン駆動による遠心圧縮機、大型・低圧アンモニア合成塔(150気圧合成)、リフォーマー・チューブ材質の高度化などの採用により、アンモニアの製造コストの画期的な引下げに成功した。昭和40年に、天然ガスを原料とする、本法による最初の600トン/日の大型アンモニア・プラントが、Monsanto社のルイジアナ工場において稼動を始めた。

他方、イギリスのICI社は、ナフサの接触改質の触媒とプロセスを開発し、M. W. Kellogg社と組んで、最初は試験的に300トン/日の設備を稼動させ、続いて昭和39年には、本格的な900トン/日の大型プラントを3系列、ICI社のBillingham工場で建設に着手した。

このようにして、アメリカでは天然ガスを、ヨーロッパではナフサを原料として、600-1,000トン/日のアンモニアプラントの建設ラッシュが始まり、さらにメジャーと呼ばれる石油産業も軒並み、アンモニア・尿素肥料工業に進出してきた。

大型アンモニア・プラントと連結して建設される尿素プラントは、従って必然的に大型尿素プラントとなる。すなわち、600トン/日のアンモニアプラントからのアンモニアが全量尿素に転換されると、尿素プラントの規模は約1,100トン/日に、また1,000トン/日のアンモニア・プラントに対応しては、1,750トン/日の尿素プラントの規模になる。世界的な肥料需要の増大に応じて、

この期間に世界の各所で新しい大型肥料工場が数多く建設されたが、その規模は上述のいずれかが採用された。

他方、世界の肥料需要は、昭和37-38年を境に増加傾向をみせ、年率12-13%の伸びを示すようになった。これは、第一次世界大戦(1905-1913年)の平均年率8.5%、第二次世界大戦前(1919-1938年)の6.9%、第二次世界大戦後から昭和37(1962)年までの8.8%を、いずれも大きく上回るものである。昭和37-38年のヨーロッパの寒波の影響など一時的な要因もあるが、より構造的な要因に基づいているというのが、当時の見解であった。

その第1の要因は発展途上国の食糧危機である。人口増加の圧倒的な比重を発展途上国が占め「食糧増産のために肥料生産設備の増設が必要である。」と強調された。南北問題の登場や1964年の国連貿易開発会議(UNCTAD)の開催が、この機運を醸成した。

第2は、このころからソ連の農業が不振を続け、社会主義国の肥料需要が増大していた。中国も1959年以降3年間は凶作が続き、肥料需要が増加した。

第3は、先進国アメリカ、ヨーロッパなどでも農業の再評価、土地の生産性に対する関心が高まり、肥料工業への投資が増加する傾向が見受けられた。約10年間にわたる肥料工業の景気不振のため、供給能力があまり増えていなかったので需給逼迫も懸念されるようになっていた。

昭和40年3月に、政府は国際競争力強化のため第1次大型化計画を決定した(表2参照)。昭和41年4月に稼動開始した東洋高圧工業・大阪工業所の600トン/日アンモニア・プラントは、ブタンを原料とし、1次改質炉はイギリスPower Gas社の設計によるICIスチーム・リフォーミング法を採用したが、その他はアンモニア合成工程も含

めて、東洋エンジニアリングが設計・建設を行った。尿素プラント 720 トン／日には、東洋高圧・完全循環 C 法が採用された。

因に、本肥料コンプレックスは非常に成功裡に稼動を続け、その成果が下記のプラント輸出の成約につながり、肥料プラント分野における東洋エンジニアリングの立場の確立に貢献した。すなわち、韓国肥料（アンモニア 500 トン／日、尿素 1,000 トン／日）、BCIDC（バングラディシュ、アンモニア 660 トン／日、尿素 1,137 トン／日）、ZACL（インド、アンモニア 660 トン／日、尿素 1,140 トン／日）

第 1 次大型化により、日本のアンモニア・プラントの日産 500 トン以上の大型化率は約 33% となったが、欧米の大型アンモニア設備の建設状況はすさまじく、昭和 47 年末には、50% 以上に達すると予測された。残念ながら、第 1 次大型化では、遠心圧縮機は住友化学工業・新居浜の 750 トン／日のアンモニアプラントに採用されたのみ

で、他はすべて従来の往復動式圧縮機を使用した（表 2 参照）。

表 3、および表 4 に示すように、昭和 43 年 1 月に三井東圧化学・大阪のアンモニア 1,000 トン／日、尿素 1,750 トン／日設備が、第 2 次大型化計画の第 1 号として認可された。アンモニア・プラントには M. W. Kellogg 法が、尿素プラントには三井東圧・完全循環改良 C 法が採用された。第 2 次大型化計画の特徴は、アンモニア・プラントでの遠心圧縮機の採用を義務づけたことで、このための生産集約化に伴い、財閥系のグループ化が明瞭となり、グループ毎にアンモニアおよび尿素製造技術の選択が異なり、多彩な技術が導入された。

特筆すべきことは、日本アンモニア・千葉の日産 1,550 トン設備で、当時では 1 系列世界最大の規模でかつ M. W. Kellogg 法では最初の横型アンモニア合成塔で合成圧も 200 気圧が採用された。遠心圧縮機および横型合成塔のトラブルの連続で操業度が低く、遂には 5 年後には、設備休止を決

表 3 第 2 次アンモニア・尿素大型化の最終計画

会 社 名	能 力		完 成 時 期	原 料	尿 素 能 力		プ ロ セ ス
	年 産	日 産			年 産	日 産	
三井東圧化学 （大 阪）	330,000	1,000	44.7	ブ タ ン	580,000	1,750	三井東圧完全循環改良 C 法
三 菱 化 成 （黒 崎）	330,000	1,000	45.6	ナ フ サ	264,000	800	スタミカーボン CO ₂ ストリッピング
日 本 化 成 （小名浜）	330,000	1,000	45.7	ナ フ サ	297,000	900	三井東圧完全循環改良 C 法
旭 化 成 （水 島）	264,000	800	46.4	石油化学 オフガス	—	—	
鹿島アンモニア （鹿 島）	313,500	950	45.10	石油化学 オフガス L P G	462,000	1,400	スタミカーボン CO ₂ ストリッピング
日本アンモニア （千 葉）	511,500	1,550	46.4	石油化学 オフガス L P G	363,000	1,100	三井東圧 完全循環改良 C 法
宇部アンモニア （宇 部）	412,500	1,250	46.10	ナ フ サ	—	—	
合 計	2,491,500	7,550			1,881,000	5,700	
三菱瓦斯化学 （浜 松）	264,000	800	52.10	天然ガス	198,000	600	スタミカーボン CO ₂ ストリッピング

表 4 アンモニア関係技術導入一覧

	認可時期	工事完成 時	導 入 技 術	導 入 先	会 社・工場名	ガ ス 源
第一次	39.10	41.3	ブタン分解	パワーガス	三井東圧・大阪	ブ タ ン
	40.8	42.5	ナフサ改質, アンモ ニア合成	ケロック	住友化学・新居浜	ナ フ サ
	40.12	42.2	ナフサ改質, アンモ ニア合成	ハンフリー・グラ スゴー, I C I	昭和電工・川崎	ナ フ サ
	41.3	42.5	ナフサ改質, アンモ ニア合成	ケロック	宇部興産・堺	ナ フ サ
	41.4	42.8	ナフサ改質	シーラス	日産化学・富山	ナ フ サ
	43.1	44.7	ブタン分解, アンモ ニア合成	I C I ケロック	三井東圧・大阪	ブ タ ン
第二次	43.9	45.6	ナフサ改質, アンモ ニア合成	トブソ, ケミコ	三菱化成・黒崎	ナ フ サ
	43.9	45.7	ナフサ改質, アンモ ニア合成	トブソ, ケミコ	日本化成・小名浜	ナ フ サ
	43.9	46.4	オフガス改質, アン モニア合成	ブローン	旭化成・水島	オフガス
	43.10	45.9	オフガス改質, アン モニア合成	ケミコ	鹿島アンモニア・ 鹿島	オフガス, L P G
	44.2	46.3	オフガス改質, アン モニア合成	I C I ケロック	日本アンモニア・ 袖ヶ浦	オフガス, L P G
	44.7	46.10	ナフサ改質, アンモ ニア合成	I C I ケロック	宇部アンモニア・ 宇部	ナ フ サ

断するに至った。現在では、同様なプロセスで、同様な規模のプラントが順調に操業されていることから、当時の回転機あるいは大型高压装置の製作技術レベルでは、まだ早産であったのかもしれない。

第1次および第2次大型化によって、アンモニア日産500トン以上の大型化比率は77%に達し、当時の先進工業国に遜色のない水準に到達した。

閑話休題、尿素製造技術に話を戻す。プラントの大型化に伴い、省エネルギーの面からの向上が一層要求されるようになった。たとえば、日産1,750トンの尿素プラントで、スチーム原単位が製品の粒状尿素1トン当たり0.1トン改良されれば、1日当たり175トンのスチーム量の節約になる。世界最大の一系列1,750トン/日の尿素プラントの設計にあたっては、既に実績のある完全循環C法をそのまま採用せずに、省エネルギーの面からもプロセス的に改良を加え、遂に世界で初めて、スチーム原単位が1.0トン切るに至った。

三井東圧化学・大阪工業所の完全循環改良C

法による世界最初の1系列1,750トン/日の尿素工場の設計の特徴を以下に紹介する(図4)。

炭酸ガス圧縮機システム：初めて前段に遠心式1基(10気圧まで)と後段に往復動式2基(250気圧まで)の組み合わせシステムが採用された。この組み合わせシステムは、以降、遠心式1基(30気圧まで)と往復動式1基(250気圧まで)の組み合わせまで簡素化され、最終的には、250気圧まで昇圧できる遠心式圧縮機1基のシステムまで開発・発展される。

尿素合成管：チタン・ライニング防蝕材を用いてさらに能力を大型化するため、少しでも容積を減ずるよう、チタンの耐熱性・耐食性を活用して、操業温度を200℃まで上げた。3-5ミリメートルの薄いチタン板と外筒の炭素鋼との固定方法については、神戸製鋼所との協同研究でさらに一層の工夫が加えられた。

分離および未反応物回収システム：高压分解塔の出口温度を、従来の155℃から165℃に昇温したが、尿素的加水分解とビウレットの生成を抑え

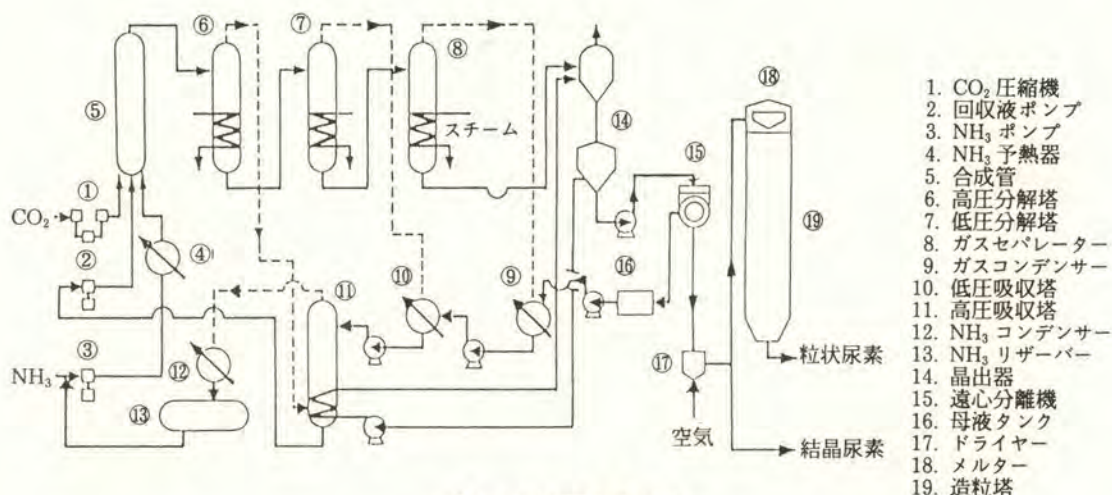


図4 完全循環改良C法

るため、薄膜流下式加熱器を採用し、滞留時間の短縮を図った。低圧分解塔では、低圧下でのCO₂ストリップングを採用し、スチーム原単位の向上を図った。

造粒塔：塔頂から排出される空气中に、従来は50～300ミクロン程度の尿素の粉塵が、1立方メートル当たり300ミリグラム（mg/m³）程度含まれ、環境汚染の原因となっていた。新しい粉塵洗滌除去装置を開発・設置することにより、その量を50mg/m³以下に下げることができた。

電算機の利用：第1次および第2次大型化とともに、アンモニア・尿素プラントの運転管理・制御用として、IBMの新鋭機1800DACSが設置されたことである。図5に示すように、この電算機は、プラントからの信号を取り入れ、状態に応じて通報すること、運転データの蓄積と出力、日誌の自動作成等のモニタリングおよびデータ・ロギングの機能に加えて、直接的（オンライン・クローズドループ）または間接的（オンライン・オープンループ）の形式で、プラントの運転管理および運転制御システムとしても利用された。

本設備はほとんどトラブルなく順調に稼動し、海外からの見学者が相次いで訪れた。やがて、東

洋エンジニアリングを通じて、ソ連向け35基、東独向け2基の日産1,350トンの大型アンモニアプラント、本設備と全く同じ生産能力のアンモニア・尿素肥料コンプレックスとして、中国およびインドネシア向けに各々2セットずつ、さらにインドおよびインドネシア向けに同じ規模の大型尿素プラント等々のプラント輸出成約へと発展していった。

第1次および第2次大型化設備の順調な操業開始に伴い、三井東圧化学・北海道工業所および大牟田工業所の尿素設備は、その永い歴史的役目を終え、それぞれ昭和44年12月および昭和45年3月に休転・廃棄された。（東洋高圧工業は、昭和43年10月に三井化学工業と合併し、三井東圧化学として新発足した。従って本稿では、合併以前は東洋高圧工業、以降は三井東圧化学と略称している。）

プラント輸出・技術輸出の隆盛に応じて、種々の社内体制の整備が必要になった。技術輸出およびプラント輸出契約に基づき、設計指導、建設工事の監督・指導および試運転指導・保証運転の監督さらには客先によるプラント受領後の工場の運転・保全および工場経営についてのアフター・サー

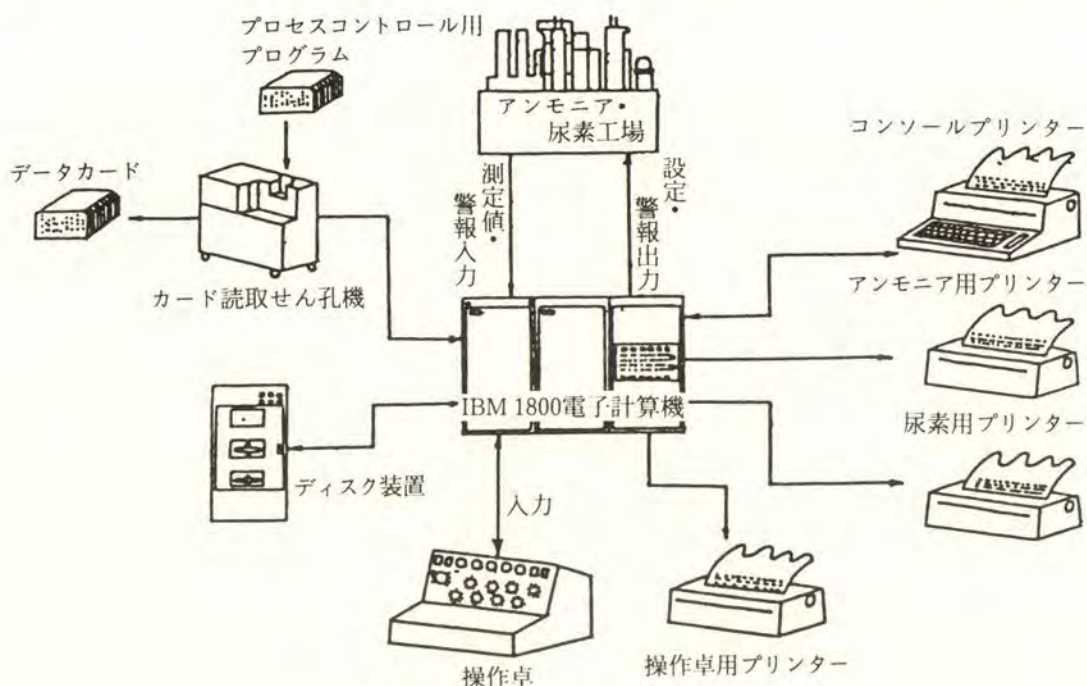


図5 アンモニア尿素プラントにおける計算制御システム

ビスなどが要求される。これらの業務を遂行するために、多数のエンジニアおよび運転・保全・分析要員の養成と海外派遣が必要になる、と同時に、国内の工場では数多くの客先の研修生を受け入れ、その訓練が義務づけられた。

早くも昭和37年4月より約1年間にわたり、延べ50人近いインドネシア人の実習生を東洋高压工業・千葉工業所に迎えた。筆者もこれらインドネシア人の実習生の教師として、技術移転に努力したが、当時の辻正夫所長以下工業所全員で国際親善にも努めた。千葉県茂原市の“やひろ旅館”にインドネシア人の実習生は宿泊したが、旅館の夫妻はわざわざ当時唯一の有楽町のインドネシア料理店“ラヤ”からコックを招いて、インドネシア料理を学び、手ずからもてなした。後年、工場が完成し順調に稼働した後、これらのインドネシア実習生はご夫妻をインドネシアに招いたという美談もある。

これ以来、欧米のエンジニアリング会社の専門

家と対等に対応のできる当方のエンジニアの育成と客先の実習生を訓練できる運転・保全・分析等の技術者の育成およびマニュアルの整備が急務となった。所謂、技術移転のための要員の再教育と英語教育が全社的に重視されるようになった。また、多数の要員が海外派遣について、人事・派遣条件・手続きの設定および海外で発生する生活環境・安全などの諸問題の予備対策あるいは解決も必要となり、そのための全社的体制として“海外プロジェクト管理委員会”が設置された。

多数の要員の海外派遣に伴って、種々の国際紛争に巻き込まれる機会も多くなり、海外派遣員の安全確保も緊急の課題となっていた。たとえば、印・パ戦争の発生時は、バングラディシュの独立時に、現地滞在中の要員の日本航空特別機による引き揚げ、パキスタンのラホールに建設中の尿素プラントでは燈火管制下に保証運転を強引に完遂し、三井東圧化学からの指導員が引き揚げた翌日に、肥料プラント内のボイラーがインドからの砲撃で被爆したり、あるいは、ソ連のチェ

コスロバキア侵入時に、サラにある尿素プラントの試運転指導に派遣されていた三井東圧化学の社員が、白いハンカチに描いた即製の日の丸の旗を車に掲げて、オーストリアへの脱出にようやく成功するなど、危険な事例に遭遇する機会も増えていた。

尿素製造技術の技術面の世界的競争では、三井東圧・完全循環C法および完全循環改良C法の出現により、バランスは完全に崩れ、オランダのStamicarbon法、アメリカのChemico法、イタリアのMontecatini法およびスイスのInventa法あるいはCPI-Allied法は過去のものとなり、やっと昭和40年に、オランダのStamicarbon社のCO₂ストリップング法およびイタリアのSnam Progetti社のNH₃ストリップング法が新しい競争相手として登場してくる。

海外の著名なエンジニアリング会社とのライセンス供与契約も増え、アメリカのC & I Girdler社およびイギリスのPower Gas社の他に、アメリカのH. K. Ferguson社、Fluor社、M. W. Kellogg社およびJ. F. Prichard社、またドイツのLurgi社も戦列に加わり、東洋エンジニアリングおよび上述の各社を通じて、三井東圧法による尿素プラントが世界各地に建設された。この時期で、これらの尿素プラントの総数は約60プラント、世界22ヶ国に拡がり、その合計能力は世界の尿素設備能力の1/3を占めるに至った。現在は、世界23ヶ国、総数は86プラントに到達しているが、その詳細を付表2「三井東圧法尿素工場一覧」として添付した。

7. 国内肥料工業の転換と新尿素製造技術の開発（1973-1983年、昭和48-58年）

第1次・第2次大型化計画によって、わが国のアンモニア・尿素の設備能力と生産量および尿素

の輸出量は、また飛躍的進展を遂げた（図2、3参照）。しかし、第1次・第2次オイルショックにより原料価格が高騰したため、国際競争力は著しく低下し、輸出は激減した。

もちろん、この輸出量の減少については、従来からの輸出市場であった発展途上国の肥料工業の進展も大きく関与している。特に、インドネシア、中国およびインドでその現象が顕著に認められる。これらの国では自給自足が達成されつつある反面、ソ連・東欧圏からの外貨獲得のための安値攻勢も国際的肥料市場の秩序を不安なものとしていた。

これらの諸国のアンモニア・尿素プラントの多くが、わが国からのプラント輸出によるものであり、ブーメラン現象の一例と言える。

昭和48(1973)年の第1次オイルショック後の低迷に対応して、昭和54年1月31日に通産省は「アンモニア・尿素・湿式磷酸製造業の基本安定計画」を提示したが、第2次オイルショックにより原油価格が再び高騰したため、昭和58年6月21日「アンモニア製造業及び尿素製造業の構造改善基本計画」が示された。その要旨は次のとおりである。

- (1) 日本のアンモニア・尿素工業は、技術的には世界第1位の水準にあるが、原燃料価格の高騰の影響を受け、国際競争力は低下し、輸出が激減するとともに内需は低迷しているため、大幅な需給ギャップが発生している。
- (2) 世界の肥料需要は、長期的には年率4%程度の安定的成長が見込まれるものの、価格面では天然ガスを原料とした大型プラントのコストが指標となる。
- (3) したがって、今後は輸出志向型から内需志向型へと転換し、適正稼働率を確保するために、アンモニア119万トン、尿素179万トンの設備を、60肥料年度を目標に処理する（肥料年度は毎年の6月1日から翌年5月31日まで）。
- (4) 同時に、実質コストベースで、アンモニア

表5 アンモニア・尿素設備(平成3年1月1日現在)(単位:1,000トン/年)

	アンモニア			尿 素	
	原料	生産能力	備考	生産能力	備考
三井東圧化学(大阪)	ブタン	330	2次	577.5	2次
三菱瓦斯(浜松)	天然ガス	264	2次	198	2次
昭和電工(川崎)	ナフサ	197.2	1次	—	
日産化学(富山)	ナフサ	165	1次	214.4	1次
宇部興産(堺)	ナフサ	234.6	1次	204	1次
宇部アンモニア(宇部)	石炭	330	3次	—	
三菱化成(黒崎)	ナフサ	330	2次	264	2次
旭化成(水島)	石油化学 オフガス	264	2次	—	
合 計		2,114.8		1,457.9	

10%以上、尿素11%以上のコスト低減を実現する。このため、原燃料面でナフサ中心から、LPG、COGおよび石炭などへの多様化と省エネルギーを実施する。

これに従って、各社の設備処理計画が協議・決定され、実行された。平成3年1月1日(1991年)現在のわが国のアンモニアの年産設備能力は125万トン、尿素は146万トンで、昭和52(1977)年の第2次大型化計画の完成時と比較すると、アンモニア6割弱、尿素4割弱の水準にまで縮小されている。各社の設備能力を表5に示すが、三井東圧化学の場合、東洋瓦斯化学を含めた盛時の設備能力の年間140万トンに対して、58万トンに激減し、大阪工業所の完全循環改良C法による大型プラント1基のみが稼動を続けており、国内の肥料用および工業用の内需に絞られている。

相次ぐ原油価格の値上げのため、先進諸国の肥料工業の苦悩が深まり、輸出産業の立場を放棄するか、或は安い天然ガスまたは油のある国で単独か合弁で肥料プラントを建設して、権益を保持しつつけるかの二者択一を迫られた。代わって、カナダ、中近東諸国、インドネシア、マレーシア、ソ連などの産油・産ガス国でアンモニア・尿素プラントの建設が盛んになった。また、インド、中国などの肥料の大量消費国も自己の原料と消費地

に密接した肥料プラントの建設を行った。

三井東圧法尿素技術を採用したライセンサー(技術の被供与者)が増えるにつれ、これらのライセンサーの間から、相互の経験の交換と討議およびライセンサー(技術の供与者)である三井東圧化学の技術開発の近況の紹介を行う場として、ライセンサー会議の開催を要求する声が大きくなってきた。これに応じて、昭和51年5月に、第1回尿素ライセンサー会議が、ULM '76(Urea Licensee Meeting 1976)と名づけられて大阪で行われ、海外40名・国内20名の参加者を得て盛会裡に行われた。好評に応え、第2回ULM '80は昭和55(1980)年6月に東京で開催され、海外からの参加者は50余名に増加した。以降は、オリンピックと同様に、4年に1回の頻度での開催を目標とした。

省エネルギー・プロセスの開発の努力は引き続き行われた。昭和43年10月には、完全循環D法の20トン/日の工業化試験を完了し、引き続き大阪工業所で50トン/日の規模で、D法用のミキサー(250気圧、190-200℃、尿素合成管の入口に設置し、反応熱をスチームとして熱回収する)の実用化試験が1,750トン/日の実プラントに組み込まれて、約2年間にわたり実施された。

三井東圧法尿素製造技術が世界に技術輸出を拡げることができた一つの大きな理由は、新しいプロセスあるいは要素技術が、工業化試験を通して開発されるたびに、三井東圧化学の自身の新工場の商業運転でまず実証され、この工業化の実績を背景にセールスできたことである。プラントの規模が大型化すればするほど、この実績は客先に対して何よりの説得力をもっていた。完全循環D法が優れたスチーム原単位を有しながら売り込んだのは、昭和44年に技術開発は完了したものの、三井東圧化学は既に第2次大型化計画を実行済みであり、それ以降の尿素肥料の輸出不振と斜陽化のため、新しい尿素プラントの建設計画がなく、そのために、三井東圧化学自身の工場で工業化の実証を行えなかったからである。

三井東圧化学・大阪工業所に、新しく技術輸出室が組織され、技術輸出、プラント輸出および大阪工業所における工業化試験を支援する体制はできたが、中央研究所の尿素グループは大幅に人員削減された。既に北海道工業所および大牟田工業所の歴史的尿素工場は休転・廃棄されたので、以降は千葉工業所および大阪工業所の技術輸出グループ（約40名）と中央研究所の尿素グループ（約10名）が、研究・開発と技術輸出を支えてゆくことになった。

激化する技術競争に打ち勝つためには、研究・開発の火を消すことはできない。特にプラント輸出の立場から引き続き尿素技術の研究・開発を必要とする東洋エンジニアリングに対し、50%の技術譲渡が行われ、昭和52年3月からは、三井東圧法尿素製造技術は三井東圧化学と東洋エンジニアリングの折半共有となった。これを契機に、三井東圧化学・千葉工業所において、月島機械も加えた3社共同で噴流層式大粒尿素製造方式の開発、千葉工業所の既存の完全循環B法による200トン／日尿素工場の完全循環D法への転換および第3

世代の尿素プロセスとして、スチーム原単位が粒状尿素製品トン当たり0.6トン为目标とするACES（Advanced Process for Cost and Energy Saving）の開発に着手した。

これらの成果は、直ちに海外プラントで採用され、噴流層式大粒尿素製造技術は昭和57年にニュージーランドPetrochem社の470トン／日尿素プラントで、ACESは昭和58年に韓国KFCC社の600トン／日尿素プラントで、いずれも工業化の実証を得た。完全循環D法については、千葉工業所の改造実績を背景に、昭和59年バングラディッシュのCUFL社の1,700トン／日の尿素プラントに採用され、現在成功裡に操業されている。

さらに、昭和57年3月に、三井東圧法尿素製造技術の100%東洋エンジニアリングへの譲渡が決定され、これに伴い、三井東圧化学の尿素技術の研究・開発と技術輸出業務を担当していた技術者の主力は、東洋エンジニアリングへ移籍した。

8. 尿素製造技術の現状

〔新世代法—New Generation Process〕

三井東圧・完全循環法は、A法に始まりB、C、改良C、D法そしてACES法へと革新・進歩してきた。表6にその合成条件、原単位の改良、受注実績と設備能力の範囲を要約して示した。

ACES法は、その後、スペインのFESA社の750トン／日で昭和63年10月より順調に稼動を始めた。韓国およびスペインの実績を背景に、バングラディッシュの1,400トン／日、インドネシアの1,725トン／日の2プラント、1,400トン／日の1プラントおよび中国の1,700トン／日と着々と成約を伸ばしている。

従来から三井東圧・完全循環法に代表される溶液循環法の合成管における高合成率および中圧の分離／未反応物回収システムでの熱回収の技術とStamicarbon社とSNAM社の合成圧力下におけるストリップング技術および高压下の熱回収技術

表 6 三井東圧法尿素プロセスの進歩

プ ロ セ ス	実 績				
	スタートアップ	数	設備能力(MT/D)		
完全循環 B 法 (TR-B)	1960	13	100 - 550		
完全循環 C 法 (TR-C)	1966	28	200 - 1137		
完全循環改良 C 法 (TR-CI)	1969	29	180 - 1800		
完全循環 D 法 (TR-D)	1980	2	200 - 1700		
ACES	1983	7	600 - 1760		
プロセスの特徴					
	TR-B	TR-C	TR-CI	TR-D	ACES
合成条件					
圧力 (kg/cm ² ・g)	230	250	250	250	175
温度 (°C)	185	200	200	200	190
NH ₃ /CO ₂ (モル比)	3.7	3.8	4.0	4.0	4.0
CO ₂ 転化率 (%)	60	69	69	69	68
用 役 消 費 量					
スチーム (MT/MT)					
輸入 25kg/cm ² ・g	—	—	—	—	0.57
13kg/cm ² ・g	1.50	1.15	0.93	0.78	—
輸出 5kg/cm ² ・g	—	—	—	—	0.09
電 力 (KWh/MT)	160	155	140	137	121
冷却水 (MT/MT)	120	100	84	64	51

を組み合わせれば、最も省エネルギー化されたプロセスが生まれると考えられていた。

しかし、理論的に相反する方向の両技術を組み合わせで最適化することは、至難のこととされてきた。このためには、旧来のストリッピング技術を超えた着想とより正確な高压下での相平衡および反応速度の解明が必要であった。これが ACES 法が新世代法と呼ばれる所以である。図 6 にそのプロセスフローシートを示した。

イタリアの Montedison 社は、昭和 56 年 3 月に、イタリアで日産 300 トンの工業化プラントでの実証を終え、平成元 (1989) 年 8 月には、日産 1,700 トン(改造プラント)で新プロセスの稼動を始めている。この新プロセスは IDR 法 (Isobaric Double Recycle Process) と呼ばれている。

SNAM 法については、省エネルギーの面でその後種々の改良が加えられた。

Stamicarbon 社の CO₂ ストリッピングについてもその後種々の改良を加え競争力を増す努力がなされていると聞かすが、現時点では脱落しつつある。

現在は、ACES, IDR および SNAM の 3 プロセスが激しい技術競争を展開している。表 7 にこ

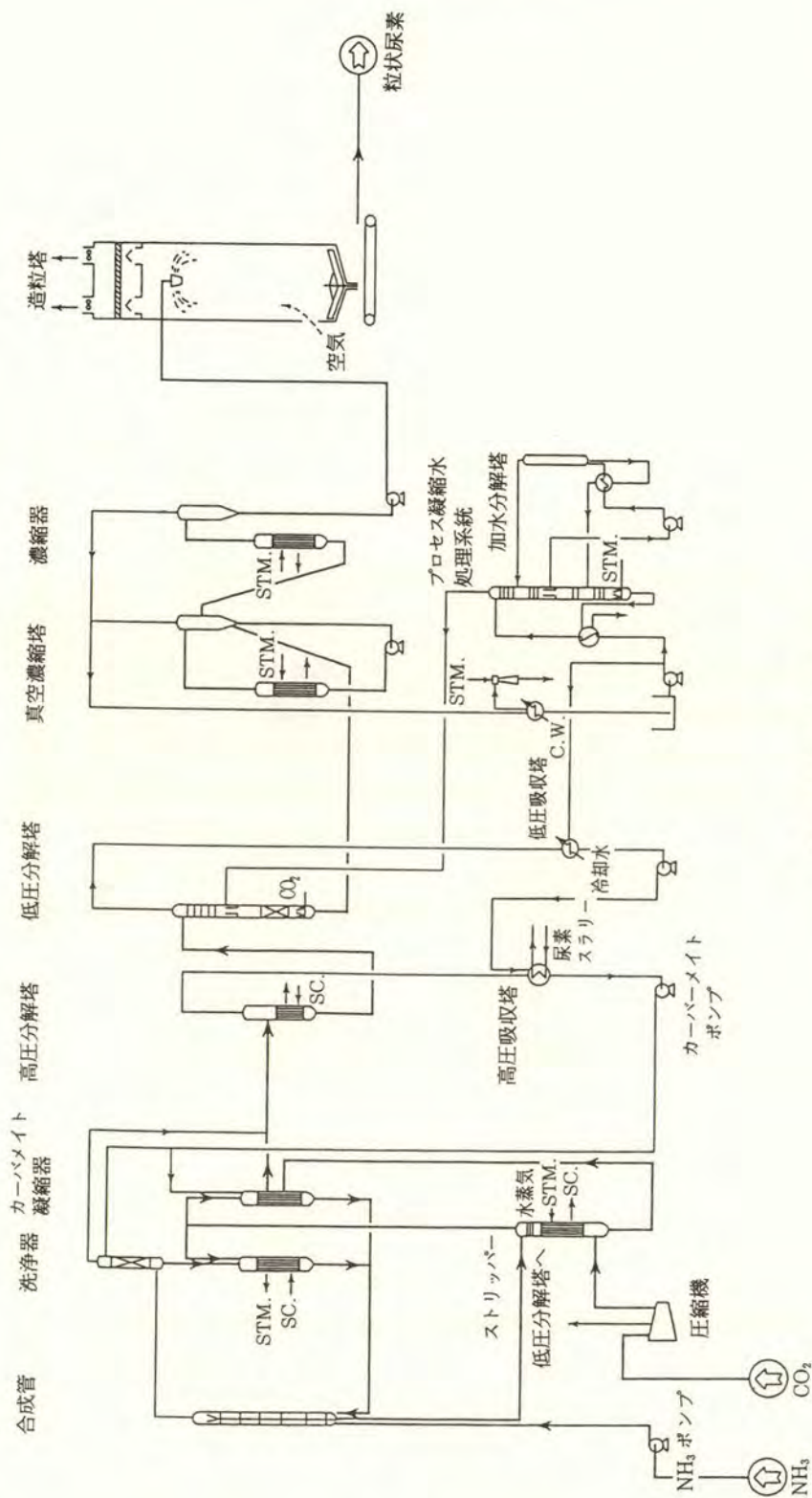
表 7 合成条件と用役消費量

	ストリッピング法		新世代法	
	STAMI	SNAM	ACES	IDR
合成条件				
圧 力 (kg/cm ² G)	140	150	175	200
温 度 (°C)	183	187	190	190
NH ₃ /CO ₂ (Mol.)	2.95	3.6	4	4.0
CO ₂ 転化率 (%)	60.4	63	68	70
用役消費量				
蒸 気 (tons/ton)				
輸 入 (25 kg/cm ² G)	1.00	0.85	0.57	0.60
輸 出 (5 kg/cm ² G)	—	—	0.09	—
(3 kg/cm ² G)	0.15	0.08	—	—
	0.85	0.77	0.48	0.60
電 力 (kWh/ton)	125	125	121	130
冷却水 (tons/ton)	55	85	51	60
(Δt=10°C)				

れらのプロセスの特徴と原単位を比較して示した。平成 5 (1993) 年 3 月に、IDR の技術を所有していた Fertimonte が ENI グループに吸収された。SNAM 社も ENI グループに属するので、今後どの会社が IDR 法のセールスを行うのか不明な状況になった。

【大粒化—グラニュレーション・プロセス】

農業の機械化・省力化および施肥の効率化のために、従来の粒状尿素 (1.0~3.0mm, prill) より大きくかつ硬度の大きい大粒 (granule) が要



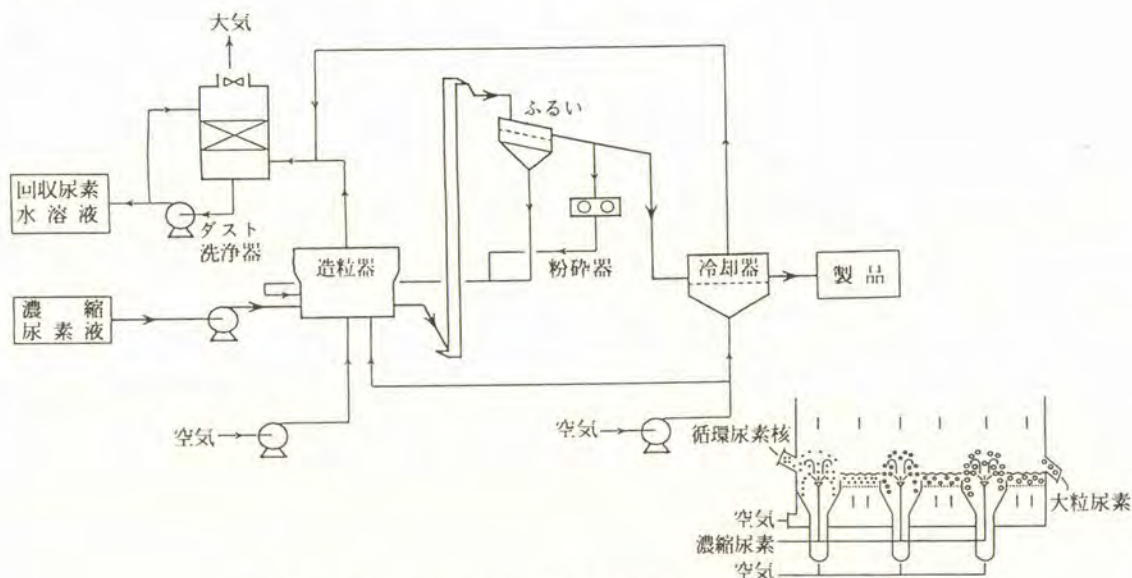


図7 東洋エンジニアリング—三井東圧化学式大粒尿素製造プロセス

求されるようになった。

バルク・ブレンディング (bulk-blending) 用は、燐安 (DAP) と物理的に混合し、トラクターの後部に積んだビンから回転円板の上に落下させて散布するもので、粒径2-5mmの大粒尿素が要求される。

ヘリコプターから畑や森林に散布する場合は、風で偏流しないように、粒径5-8mmの大粒尿素が要求される。

施肥の効率化すなわち従来は地面に散布・施肥されていたために、作物に吸収される以前に肥料の分解や流亡によるロスが多く、作物への吸収率は30-35%程度であったが、大粒尿素を特殊設計の空気銃で5-10cm地中の植物の根の近くに打ち込めば、吸収率は60-65%になるといわれる。このためには、8-12mmの粒径の大粒尿素が要求される。

これらの大粒尿素の需要は、アメリカを除き未だそれ程一般化はしていないが、徐々に伸長している。従来は回転円盤 (Pan granulator) あるいは回転ドラム (Sphero-dizer) を使用して製造されていたが、大型化には適していないので、噴

流層式造粒技術を開発した (図7)。現在はNSM社の流動層式造粒法が唯一の競合プロセスである。

【遠心式回転機】

炭酸ガスについては、イタリアのNuovo Pignone 社が1968年から遠心圧縮機による150-300気圧までの炭酸ガスの昇圧の研究・開発に着手し、1972年に第1号機 (150気圧まで) がANIC社の日産900トンのSNAM法による尿素プラントで順調に稼動を始めた。

日立製作所との共同研究により250気圧まで昇圧可能な遠心式圧縮機の開発・製作に成功し、昭和55 (1980) 年ソ連の日産1,500トンの尿素プラントで実用化に成功した。

アンモニア・ポンプおよび回収液ポンプについては、国内では荏原製作所およびIHI、海外ではICI/Sundyne社と組んで共同開発が実施された。昭和48年に成約した中国向け日産1,600トン尿素プラントでは、初めて遠心式回収液ポンプが採用された。引き続き開発された遠心式アンモニアポンプは、昭和50年に成約した韓国・南海化学向けの日産1,000トン尿素プラントで採用された。

従って、前述のソ連向けの日産1,500トン・尿

素プラントでは、全回転機に遠心式が採用され非常に順調に稼動している。

9. む す び

半世紀以上にわたる尿素肥料の開発の歴史を小論文に取り纏めることは非常に難しい仕事である。筆者は昭和32（1957）年4月に東洋高压工業・大牟田工業所に入社し、製品課（尿素、硫安およびスチーム・ボイラー）に配属されて以来、もう35年間余にわたり、尿素肥料とその製造技術の開発・技術輸出およびプラント輸出に取り組んできた。

完全循環C法の開発に成功し、斯界の大先輩であるイギリスのICI社と昭和39年9月に、またドイツのBASF社と昭和42年9月に、技術輸出契約が結ばれ、ICIのBillingham工場およびBASFのLudwigshafen工場を訪問した際、両社の歴史的に有名な尿素工場（BASFは1922年、ICIは1932年に稼動開始）が立派に保全され、運転されているのを見学して、非常に感激すると同時に研究・開発の努力の必要性を痛感した。

また、昭和37年には、東洋高压工業・千葉工業所で、インドネシアで初めての肥料工場のPUSRI社よりの実習生を受け入れて、実習指導を行ったが、その後、インドネシアの肥料工業は着実に成長し、安価な天然ガスを原料として、尿素肥料輸出国として君臨している。

他方、筆者が駐在している中国では、まだ尿素製造の中間体であるカーバメイトを肥料として製造している小工場が1,000以上あるといわれている。これらのカーバメイト工場を尿素工場に転換しつつあるが、多大の資金と時間を必要とする。もちろん、最新の大型アンモニア・尿素肥料コンプレックスも既に20プラント近く稼動しており、増設の計画も進んでいる。

尿素肥料工業に従事してきて、輝かしい輸出の記録に参加した者として、海外生産拠点の設立のないまま、日本の肥料工業が先細りしていくこと

を傍観していることは、残念でならない。

参 考 文 献

〔総説〕

- 1) 石毛郁治、「尿素製造工業について」『日化協月報』1950, 3月号。
- 2) 東大三井教授 他11名、『尿素』（高陽書院、1945）。
- 3) 鎌倉武富、『尿素肥料相談』（高陽書院、1953）。
- 4) 大日本農会編、『理論と実際 尿素肥料詳説』（1956）。
- 5) 城島俊夫「三井東圧化学の尿素史」『三井東圧化学50年史参考資料 I』（1983）。
- 6) 大塚忠比古、「尿素 日本において開発された技術——プランから企業化まで」『化学と技術』1962, 1月号, 11-14頁。
- 7) 肥料技術課、「尿素的の生産に関する記録」1964年4月1日。
- 8) 大塚英二、「東洋高压法尿素プロセスのたどった道」『MOL』1966, 2月号, 62-69頁。
- 9) 大塚英二、「尿素つれづれ草」『技術ジャーナル』1966, 4月-10月号。
- 10) 大塚英二、「尿素的の合成」『化学経済』1967, 3月号, 63-67頁。
- 11) 大塚英二、「尿素技術開発の思い出」『日化協月報』1968, 4月号, 10-14頁。
- 12) 日本硫安工業協会、『日本硫安工業史』1968年7月。
- 13) 日本硫安工業協会、『続日本硫安工業史』1981年4月。
- 14) 城島俊夫、「尿素プロセスのあしどり」『化学工場』1969, 7月号, 39-43頁。
- 15) 吉村普二、「尿素技術開発の契機と経緯」『化学工業』1969, 11月号, 41-44頁。
- 16) 高橋平一、城島俊夫、「アンモニア・尿素製造工程に於ける省エネルギー化」『化学工学協会講演』1974年10月24日。
- 17) 城島俊夫、「尿素的の製造工程における効率化」『アンモニアと工業』28(2) (1975) 8-22頁。
- 18) 大塚英二、井上繁、城島俊夫、「尿素製造プロセスにおける省エネルギー」『化学工学』39 (1975) 321-327頁。
- 19) 近岡貞志、河辺豊太郎、宮川久司、「尿素工場におけるコンピュータの利用」『アンモニアと工業』33(2) (1980) 29-34頁。
- 20) 斉藤修郎、「三井東圧尿素製造法完全循環D法の実用化」『アンモニアと工業』34(1) (1981) 2-7頁。
- 21) 内野秀敏、加納文治、「MTC-TEC式尿素流動造粒法」『アンモニアと工業』34(2) (1981) 1-7頁。
- 22) 橋本和明、福井昭人、藤井英嗣、「尿素新プロセス（ACES）の開発」『アンモニアと工業』35(3) (1982) 7-16頁。

〔プロセス技術関連〕

- 23) 城島俊夫、「スケールアップの基本的な考え方—尿素製造プロセスについて」『石油学会誌』6(20) (1977) 57-62頁。

- 24) 大石光一, 「尿素プラントにおける回転機の遠心化」『TEC 技報』1979(12), 2-14頁.
- 25) 城島俊夫, 「尿素的合成」『高压ガス』9(3) (1972) 32-38頁.
- 26) 井上繁, 大塚英二, 金井一道, 「尿素合成管の一設計法」『化学工学』37(1973) 193-199頁.
- 27) 井上繁, 大塚英二「尿素合成管の最適操作条件—半循環法を中心として」『日本化学会誌 別冊』4(1973) 707-712頁.
- 28) 井上繁, 「尿素合成プロセスの一考察」『アンモニアと工業』1-5頁.
- 29) 井上繁, 千正清方, 「尿素有水溶液の性質と応用—真空乾燥」『化学工業』37(1973) 82-88頁.
- 30) 井上繁, 大塚英二, 「尿素有水の加水分解とその合成液の蒸留」『化学工業』37(1973) 732-738頁.
- [公害対策]
- 31) 近岡貞志, 河辺豊太郎, 宮川久司, 「尿素工場の公害対策—造粒塔排気処理装置の開発」『アンモニアと工業』27(1974) 8-12頁.
- [腐食と材質]
- 32) 高野史郎, 岡光, 「尿素プラントにおける腐食と材質」『化学工学協会講演』
- 33) 実生倉三, 「尿素工業における腐食とその対策」『高压ガス』13(10) (1976) 23-29頁.
- 34) 井上繁, 「尿素製造設備の適正材料について」『アンモニアと工業』29(1) (1976) 7-12頁.
- 35) 齊藤修郎, 宝田進造, 「三井東圧法尿素プロセスの開発と材料」『化学工場』25(11) (1981) 22-28頁.

付表1 年表 尿素の世界史・日本肥料工業史・三井東圧化学史

年	月	世 界 史	月	日 本 肥 料 工 業 史	月	三 井 東 圧 化 学 史
1773		Rouelle は尿の蒸発残渣から尿素有を分離.				
1799		Fourcroy 及び Vauquellin がこの新物質を "Urée" と命名する.				
1828		Wöhler はシアン酸アンモン, NH_4CNO の熱転移により尿素有を合成.				
1868 (明治元年)		Bassarow はカルバミン酸アンモン $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ の脱水により尿素有を得た. これが今日, 数多く存在する炭酸ガスとアンモニアから直接尿素有を合成する方法の基礎となった.				
1922 (大正11年)		ドイツの IG 社が初めて直接合成法 (Bosch-Meiser 法) の工業化に成功				
1932 (昭和7年)		アメリカの Du Pont 社が West Virginia で直接合成法を開始				
1935 (10)		イギリスの ICI が Billingham で直接合成法を開始				
1937 (12)				住友化学が新居浜で直接合成法を開始 (非循環法)		東洋高压が彦島で直接合成法 (非循環法) による尿素有の生産開始, 1t/日 東洋高压が大牟田で直接合成法 (非循環法) による尿素有の生産開始, 3t/日
1940 (15)						
1945 (20)	8	太平洋戦争終結				
1947 (22)					6	北工に 1 万 5,000t/年 工場建設に着手
1948 (23)					11	北工 1 万 5,000t/年, 第一次肥料用尿素工場建設工事完了
1949 (24)					4	北工能力, 1 万 8,000t/年 に増設完了
1950 (25)		ノルウェーの Norsk Hydro が Heroya で直接合成を開始 イタリアの Montecatini が Novara に中間試験工場を完成	6	日本硫安工業協会が発足	10	牟工で半循環 A 法による 1 万 8,000t/年の工場完成, 稼働

年	月	世界史	月	日本肥料工業史	月	三井東圧化学史
1951 (昭和26)		アメリカ Allied Chemical が South Point で直接合成を開始	11	FAO に正式加入		
1952 (27)	4	サンフランシスコ講和条約が発効		住友化学新居浜の Chemico 法半循環法（ガス分離式）工場稼働	4	日本化学会，化学技術賞受賞「尿素の製造技術の大規模工業化の完成」
	8	日米安全保障条約 “			4	北工能力，4 万 2,000t/年に拡充，稼働
		日本 IMF，世銀に加盟			4	牟工能力，3 万 t/年に拡充，稼働
1953 (28)		スタミカーボン社がステンレス合成管の使用開始	7	通産省第一次硫安工業の合理化 5 カ年計画を発表 日産化学富山の Fauser-Montecatini 式半循環法工場稼働	10	北工で粒状尿素の製造開始
1954 (29)		Péchiney 式半循環法（Oil-slurry 法）がアメリカで稼働	5	「臨時硫安需給安定法案」「硫安工業合理化及び硫安輸出調整臨時措置法案」—肥料二法成立	12	牟工で粒状尿素の製造開始
			7	肥料審議会が発足	4	東洋高圧，中央研究所設立
			8	日本硫安輸出会社設立	4	北工，半循環 A 法に改造，能力 5 万 6,000t/年に拡充，稼働
			11	第一次硫安工業合理化計画を修正	10	牟工，4 万 5,000t/年に拡充，稼働
1955 (30)		ナランダ Dutch States Mines（スタミカーボン）溶液法半循環法確立		昭和電工川崎で東洋高圧法工場稼働	12	昭和電工と尿素技術提供の契約締結（最初の技術供与契約）
1956 (31)		スイス Holzverzuckerung AG が Inventa 式循環法（ガス分離）確立	3	尿素研究会の設置 三菱化成黒崎及協和醗酵字部で Fauser-Montecatini 式半循環法工場稼働	3	通産大臣賞受賞「尿素の製造技術」
		イタリア Montecatini 式溶液法完全循環プロセス確立			6	牟工，第三次尿素増強完了，6 万 4,000t/年に拡充，稼働
1957 (32)			3	日本瓦斯化学新潟で天然ガスを原料にアンモニア尿素製造開始（尿素は Chemico 式半循環法）	4	牟工，第四次増強完了，7 万 4,000t/年に拡充，稼働
				字部興産字部で Fauser-Montecatini 式半循環法尿素工場稼働		
			10	日本化学肥料輸出振興協会設立		
			12	尿素飼料普及促進協議会設立		
			12/31	日中肥料輸出初契約（硫安 40 万 t，尿素 3.5 万 t）		
1958 (33)	1	EEC 発足	5	中国向け肥料輸出中断（日中貿易全面停止）	4	牟工能力，8 万 t/年に拡充，稼働
					4	北工能力，8 万 9,200t/年に拡充，稼働
					4	東洋瓦斯化学，半循環 B 法 4 万 6,200t/年工場稼働（天然ガス原料）
					7	千工，完全循環 A 法 5 万 9,000 t/年工場稼働（天然ガス原料）
					10	北工，ア系合理化により 12 万 1,000t/年に拡充，稼働
1959 (34)		Chemico 溶液式完全循環法確立	3	硫安工業第二次合理化計画スタート		
			3	肥料二法 5 カ年延長		
			8	通産省，各社に操短を勧告		
1960 (35)			12	海外経済協力基金設置決定	10	千工で完全循環 B 法 6 万 6,000 t/年低ビウレット工場稼働

年	月	世 界 史	月	日 本 肥 料 工 業 史	月	三 井 東 圧 化 学 史
1961 (昭和36年)		DSM (スタミカーボン) が溶 液式完全循環法確立, CO ₂ スト リッピング法の特許出願	6	通産省硫安工業改訂合理化計画 (改訂第二次) 決定	3	C & I Girdler 社を通じインド ネシアに300t/日尿素プラント 技術輸出成約 (海外第1号)
					5	東洋エンジニアリング㈱ (TEC) 設 立 英国 Power Gas 社を通じポー ランドに500t/日尿素プラント 技術輸出成約
					6	尿素技術輸出委員会設置
					8	TEC, インドの FCI 550t/日 受注 (TEC 海外第1号)
					8	TEC, 東海ガス100t/日プラ ント受注 (TEC 国内第1号)
1962 (37)		NITREX が発足	11	日中総合貿易調印 (LT 貿易)	3	北工第一次尿素転換, 15万 3,200 t/年拡充, 稼働
					4	牟工第一次尿素転換, 10万 8,600 t/年拡充稼働
					4	インドネシア人実習生50名千工 に受入れ開始
1963 (38)					10	牟工第二次尿素転換, 13万 1,600t/ 年に拡充稼働, 初めてチタン・ライ ニング合成管の実用化, 完全循環C 法の開発完成 (TR-C 法)
1964 (39)		CPI-Allied 式ガス分離法完全 循環工場稼働 (180t/日)	7	肥料価格安定臨時措置法 (肥料 安定法) 公布	4	アメリカ H. K. Ferguson 社 を通じカナダ Cyanamid of Canada 270t/日成約
	4	OECD に加盟	10	ア系肥料, 複合肥料の自由化	8	北工第二次尿素転換, 7万 3,200 t/年稼働
					9	イギリス ICI 1,016t/日技術輸 出受注
1965 (40)		Chemico が Thermo-Urea プロ セスを発表 アメリカ Sudyne 社が高圧遠心 式回収液ポンプを開発	4	通産省, 「アンモニアの設備調 整について」を決定, 第一次大 型化計画スタート	6	アメリカ ESSO 社と技術輸出包 括契約を締結
			9	化成水島, アンモニア250t/日 尿素220t/日 (TR-C 法) 完成	7	アメリカ FLUOR 社を通じ韓 国・Chinhae 及び Yong Nam 各375t/日プラントを成約
					9	西独 LURGI 社と技術輸出包 括契約を締結
1966 (41)		SNAM Progetti がシシリー島 Gela で75t/日, アンモニア・ ストリッピング法工場稼働			4	阪工, アンモニア500t/日 尿 素720t/日 (完全循環C 法, TR-C 法) 工場稼働
	11	アジア開発銀行設立			8	千工で Integrated Ammonia- Urea (中研V 法) パイロット プラント5t/日稼働
					9	イギリス ICI Billingham にて TR-C 法による1,016t/日工場 稼働
1967 (42)		DSM がオランダの Geleen で CO ₂ ストリッピングによる220 t/日工場稼働	2	昭和電工川崎, アンモニア500 t/日, 尿素600t/日 (TR-C 法) 完成	7	アメリカ M. W. Kellogg 社と 技術輸出包括契約を締結
			3	総合対策委員会の設置を決定 (第二次大型化計画始動)-肥料 合理化による輸出競争力強化	9	ドイツ BASF 社と技術輸出包 括契約を締結
			5	住友化学新居浜, アンモニア750 t/日, 尿素500t/日 (Chemico 法) 完成 宇部興産堺, アンモニア600t/日, 尿素500t/日 (TR-C 法) 完成		

年	月	世界史	月	日本肥料工業史	月	三井東圧化学史
1967 (昭和42年)			8	日産化学富山、アンモニア430t/日完成		
1968 (43)		イタリアのNuovo Pignone 社が大気圧から150気圧までの遠心式CO ₂ 圧縮機を開発 オランダSluiskilでNew Montedison 法による700t/日プラント稼働	1	通産省、「アンモニア工業の構造改善について」「大型アンモニア設備調整要領」を省議決定	1/30	阪工のアンモニア1,000t/日、尿素1,750t/日 第二次大型化認可 TEC/三井東圧及び住原製作所/IHI と高速遠心式回収液ポンプを開発し、阪工800t/日 尿素プラントで稼働開始
			1	鹿島アンモニア(株)発足		
			3	日本化成(株)発足		
			10	日本瓦斯化学アラスカ工場稼働		
			11	日本アンモニア(株)発足	10	三井東圧化学(株)発足 完全循環D法20t/日、パイロットプラント試験完了
1969 (44)			6	宇部アンモニア(株)設立	4	日本化学協会賞を受賞、「完全循環C法」
			7	チッソ旭肥料(株)設立	7	阪工で完全循環改良C法(TR-CI法)1,750t/日工場稼働 (世界最初、最大1系列プラント)
					12/31	北工の尿素プラント操業停止
1970 (45)		オランダDSM社でスタミカーボンCO ₂ ストリッピング法による1,000t/日プラントの稼働 オランダSluiskilでNew Montedison 法による1,000t/日プラント稼働	5	肥料安定法延長	3/31	牟工の尿素プラント操業停止
			6	三菱化成黒崎、アンモニア1,000t/日、尿素800t/日(スタミカーボン法)完成		
			6	尿素飼料利用推進協議会発足		
			7	日本化成小名浜、アンモニア1,000t/日、尿素900t/日(TR-CI法)完成		
			10	鹿島アンモニア鹿島、アンモニア950t/日、尿素1,400t/日(スタミカーボン法)完成		
1971 (46)		イタリアSNAM PROGETTI 社のアンモニア・ストリッピング法によるプラントがスペイン300t/日、イタリア300t/日及びメキシコ750t/日稼働	1	確安協会内に「経営改善委員会」を設置 米の減反・転作スタート		
	4	ローマ・クラブ報告「成長の限界」	4	日本アンモニア千葉、アンモニア1,550t/日(Kellogg 法横型合成管)、尿素1,100t/日(TR-CI法)完成		
	8	アメリカ新経済政策発表、金ドル交換停止など(ニクソン・ショック)	10	三菱瓦斯化学発足		
	12	スミソニアン体制発足				
1972 (47)		Nuovo Pignone のCO ₂ 遠心式圧縮機、イタリアANIC社900t/日プラントで稼働 イタリアSNAM PROGETTI 社のアンモニア・ストリッピング法によるANIC社900t/日プラント稼働	9	日中国交正常化		
			12	産業構造審議会化学工業部会化学肥料分科会、アンモニア系窒素肥料の需給見通し、設備の効率稼働、輸出体制などで答申		
1973 (48)	1	ベトナム和平協定調印			3	中国四川省向けアンモニア1,000t/日、尿素1,600t/日肥料プラント成約
	8	スタミカーボン社、中国向けに11の1,750t/日 尿素プラント技術輸出を成約			8	中国山東省向けアンモニア1,000t/日、尿素1,600t/日肥料プラントを成約
1974 (49)			1	日中政府間貿易協定に調印		
			5	肥料安定法延長		
			10	三菱瓦斯化学松浜の尿素600t/日設備完成(スタミカーボン法)		
			11	肥料対策協議会開催		

年	月	世界史	月	日本肥料工業史	月	三井東圧化学史
1975 (昭和50年)		イタリア Nuvo PIGNONE 社が250気圧までの遠心式 CO ₂ 圧縮機を開発				
1976 (51)			3	硫安協会、基本問題検討委員会設置	5	第1回 Urea Licensee Meeting, ULM '76を大阪で開催
			7	産構審「1970年代後半における化学肥料工業及びその施策の在り方」答申 51肥、尿素の稼働率37% 生産能力 387万t/年 生産量 144万9,000t/年		TEC/三井東圧/荏原で高速遠心式液安ポンプを開発し、韓国の南海化学 1,000t/日、尿素プラントで稼働
			7	日本アンモニア 長期操業休止 宇部アンモニア " " 東洋瓦斯化学 " "		
			9	肥料対策協議会、「肥料の国内需要の長期見通し」答申		
1977 (52)	8	アメリカ Sundyne 社が高速遠心式液安ポンプを開発	10	三菱瓦斯化学松浜のアンモニア 800t/日設備完成	3	TECと尿素技術を折半共有とする
1978 (53)	8	日中平和条約調印	2	「特定不況産業安定臨時措置法」(構造不況法)を決定	2	千工に TEC/月島機械と共同で噴流層式大粒尿素製造のためのパイロットプラント20t/日稼働
			5	産構審、「今後の化学肥料工業の進むべき方向及びその在り方」を答申		
1979 (54)	1	米中国交回復	1/31	通産省「アンモニア製造業、尿素製造業」、「湿式法による磷酸製造業の安定基本計画」を告示 アンモニア 119万t、尿素 179万t、 湿式磷酸 19万t(P ₂ O ₅)を休廃止	2	千工の大粒尿素パイロットプラントを50t/日に増強
					6	千工のⅠ部設備廃棄(完全循環A法) (廃棄7万3,100t/年、残存能力8万9,900t/年) 阪工一部設備休止(TR-C法800t/日) (休止27万2,000t/年、残存能力57万7,500t/年) 東洋瓦斯休止 (休止16万3,600t/年、残存能力0)
	2	中国、1978年12月以降のプラント輸入契約を凍結	5	肥料安定法再々5カ年延長決まる		
			6	設備処理の協定締結、通産省に届出、アンモニア5工場、尿素6工場の設備処理を完了	12	TEC/三井東圧共同で千工で ACES プロセスのパイロットプラント操業
1980 (55)			6	日本化成アンモニア・尿素設備を休止状態へ	3	千工のⅡ部設備200t/日をD法に転換、稼働
			9	通産省、「わが国アンモニア・化学肥料工業に関する調査」を化学経済研究所に依託、硫安工業協会が協力	5	第2回 Urea Licensee Meeting. ULM '80開催
			10	農政審議会「80年代の農政の基本方向」などを答申		
1981 (56)	3	Montedison, IDR プロセスによる300t/日プラントがイタリアで稼働				
1982 (57)			6	硫安輸出会社解散	3	尿素及びその関連技術を100% TECに譲渡
					10	ニュージーランドの Petrochem 470t/日 尿素プラントで初の噴流層式大粒尿素の生産開始

年	月	世 界 史	月	日 本 肥 料 工 業 史	月	三 井 東 圧 化 学 史
1982 (昭和57年)					12	韓国肥料(株)の600t/日プラントで ACES による合理化工事完了, 稼働
1983 (58)			7	特定産業構造改善臨時措置法(産構法)実施	1	バングラデッシュ向け尿素完全循環 D 法技術供与
1984 (59)					8	阪工で100t/日の噴流層式大粒尿素製造プラント稼働
1985 (60)	9	ブラザ合意			5	第3回『尿素ライセンス会議』開催(東洋エンジニアリング)
1986 (61)	9	ガット・ウルグアイラウンド開始	11	農政審『21世紀に向けての農政の基本方向』を発表	4	スペイン向け尿素 ACES 法技術供与(第2号)(東洋エンジニアリング)
1987 (62)	4	米国, 日本のコメ市場解放を要求				
1988 (63)	1	農産物12品目, ガット裁定受諾	3	米国企業カーギル社が大牟田で B-B 肥料生産開始	2	バングラデッシュ向け尿素 ACES 法技術供与(第3号)(東洋エンジニアリング)
			9	産業構造転換円滑化臨時措置法(円滑化法)省令公布(尿素, 熔燐, 化成肥料対象)	10	スペインの FESA の ACES 法(750t/日)プラントが稼働
1989 (H 1)			6	肥料価格安定臨時措置法廃止		
			9	第2KRによる肥料援助, 平成元年度からの段階的アンタイド化決定		
1990 (H 2)			7	日本アンモニア協会発足(日本硫安工業会/アンモニア系製品協会が合併)	1	千葉工業所アンモニア・尿素工場操業停止
			8	湿式燐酸製造設備を円滑化法の特定設備に指定	5	インドネシア向け尿素 ACES 法技術供与(第4号)(東洋エンジニアリング)
			10	地球温暖化防止行動計画策定	10	インドネシア向け尿素 ACES 法技術供与(第5号)(東洋エンジニアリング)
1991 (H 3)					3	インドネシア向け尿素 ACES 法技術供与(第6号)(東洋エンジニアリング)
1992 (H 4)	6	リオデジャネイロ(ブラジル)『環境と開発に関する国連会議(地球サミット)』開催	4	第2KRによる肥料援助, 全面的アンタイド化	3	中国向け尿素 ACES 法技術供与(第7号)(東洋エンジニアリング)
			6	通産省が『アンモニア工業の将来展望』発表		
			7	宇部興産が肥料設備を宇部化成肥料に集約		
1993 (H 5)			2	日産化学工業と三井東圧肥料が肥料を相互 OEM 供給	6	ACES 法尿素プラントのファジー制御システムを実用化(東洋エンジニアリング)
			6	『省エネルギー・再資源化支援法』施行		

付表 2 三井東圧法 尿素工場一覽

No.	Owner	Location of plant	Daily capacity(MT/D)	Process	*On stream
1	Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.	Fukuoka, Japan	460	PR-B	1948
2	Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.	Hokkaido, Japan	400	PR-B	1950
3	Showa Denko K.K.	Kanagawa, Japan	230	PR-B	1955
4	Toyo Gas Chemicals Co., Ltd.	Niigata, Japan	140	PR-B	1958
5	Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.	Chiba, Japan	400	TR-A/B	1958
6	Tokai Gas Chemical Co., Ltd.	Mie, Japan	100	TR-B	1962
7	Abonos Colombianos	Cartagena, Colombia	225	TR-B	1963
8	Fertilizantes Mexicanos S.A.	Minatitlan, Mexico	145	PR-B	1962
9	Polimex-Zakłady Azotowe Kedzierzyn	Kedzierzyn, Poland	500	TR-B	1964
10	P.T. Pupuk Sriwidjaja	Palembang, Indonesia	300	TR-C	1963
11	Nihon Suiso Kogyo K.K.	Fukushima, Japan	100	PR-B	1962
12	Tohoku Hiryo K.K.	Akita, Japan	160	PR-C	1963
13	Toyo Gas Chemicals Co., Ltd.	Niigata, Japan	260	PR-B	1963
14	Showa Denko K.K.	Kanagawa, Japan	170	PR-B	1963
15	W.R Grace & Co.	Aruba, Netherlands Antilles	225	TR-B	1964
16	The Fertilizer Corp. of India	Gorakhpur, India	550	TR-B	1968
17	Gujarat State Fertilizer Co., Ltd.	Baroda, India	323	TR-C	1967
18	Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.	Osaka, Japan	800	TR-C	1966
19	Imperial Chemical Industries Ltd.	Billingham, England	1,016	TR-C	1966
20	Polimex-Zakłady Azotowe Pulawy	Pulawy, Poland	2,500	TR-B	1968
21	Strojimport	Sala, Czechoslovakia	300	TR-C	1968
22	Fel-Tex	Nebraska, U.S.A	45	PR-A	1966
23	V/O Technomashimport	Cherkassy, U.S.S.R	1,030	TR-C	1969
24	FESA Fertilizantes Espanoles S.A.	Huelva, Spain	225	TR-B	1967
25	Borden Chemicals	Louisiana, U.S.A	540	TR-C	1967

No.	Owner	Location of plant	Daily capacity(MT/D)	Process	*On stream
26	ICI Canada Ltd.	Ontario, Canada	162	PR-B	1967
27	American Cyanamid of Canada	Ontario, Canada	270	PR-B	1966
28	K.K. Kasei Mizushima	Okayama, Japan	200	TR-C	1966
29	Korea Fertilizer Co., Ltd.	Ulsan, Korea	1,000	TR-C	1967
30	Exxon Chemical Pakistan Ltd.	Daharki, Pakistan	515	TR-C	1968
31	Chinhae Chemical Co., Ltd.	Chinhae, Korea	375	TR-C	1967
32	Yong Nam Chemical Co., Ltd.	Ulsan, Korea	375	TR-C	1967
33	Showa Denko K.K.	Kanagawa, Japan	200	TR-C	1966
34	Kyowa Hakko Kogyo Co., Ltd.	Yamaguchi, Japan	250	TR-C	1967
35	Ube Industries Ltd.	Osaka, Japan	500	TR-C	1967
36	Fertilizantes Nitrogenados do Nordeste S.A.	Bahia, Brazil	250	TR-C	1971
37	Taiwan Fertilizer Co., Ltd.	Hsinchu, China	300	PR-C	1968
38	Kemira B.V.	Rotterdam, Netherlands	515	TR-C	1968
39	Fertilizantes Mexicanos S.A.	Camargo, Mexico	225	TR-C	1968
40	Agrico Chemical Co.	Louisiana, U.S.A	540	TR-C	1968
41	Burma Chemical Industries Development Co., Ltd.	Chauk, Burma	205	TR-C	1970
42	Gujarat State Fertilizer Co., Ltd.	Baroda, India	800	TR-C	1969
43	Urea Fertilizer Factory Ltd.	Ghorasal, Bangladesh	1,137	TR-C	1970
44	ICI India Ltd.	Kanpur, India	1,364	TR-C	1969
45	Nissan Chemical Industries Ltd.	Toyama, Japan	200	TR-C	1968
46	BASF A.G.	Ludwigshafen, F.R.Germany	800	TR-C	1968
47	Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.	Osaka, Japan	1,800	TR-CI	1969
48	Dawood Hercules Chemicals Ltd.	Lahore, Pakistan	1,100	TR-CI	1971
49	Nippon Kasei Chemical Co., Ltd.	Fukushima, Japan	900	TR-CI	1970
50	Nippon Ammonia Co., Ltd.	Chiba, Japan	1,000	TR-CI	1971

No.	Owner	Location of plant	Daily capacity(MT/D)	Process	*On stream
51	T.V.A	Alabama, U.S.A	180	TR-CI	1972
52	Zuari Agro Chemicals Ltd.	Goa, India	1,140	TR-C	1973
53	Qatar Fertilizer Co. S.A.Q.	Doha, Qatar	1,000	TR-C	1974
54	BASF A.G.	Ludwigshafen, F.R. Germany	800	TR-CI	1979
55	Southern Petrochemical Industries Corp. Ltd.	Tuticorin, India	1,600	TR-CI	1975
56	Petroleos del Peru	Talara, Peru	510	TR-CI	1975
57	P.T. Pupuk Sriwidjaja	Palembang, Indonesia	1,150	TR-CI	1974
58	The Fertilizer Corp. of India Ltd.	Gorakhpur, India	406	TR-CI	1975
59	FESA Fertilizantes Espanoles S.A.	Huelva, Spain	500	TR-CI	1975
60	China National Technical Import Corp.	China	1,600	TR-CI	1976
61	Fertilizantes Nitrogenados do Nordeste S.A.	Bahia, Brazil	800	TR-CI	1978
62	China National Technical Import Corp.	China	1,600	TR-CI	1976
63	P.T. Pupuk Sriwidjaja	Palembang, Indonesia	1,725	TR-CI	1977
64	Namhae Chemical Corp.	Yeosu, Korea	1,000	TR-CI	1977
65	National Fertilizers Ltd.	Bhatinda, India	1,550	TR-CI	1979
66	National Fertilizers Ltd.	Panipat, India	1,550	TR-CI	1979
67	P.T. Pupuk Sriwidjaja	Palembang, Indonesia	1,725	TR-CI	1977
68	P.T. Pupuk Kujang	Cikampek, Indonesia	1,725	TR-CI	1978
69	Showa Denko K.K.	Kanagawa, Japan	800 (revamping)	TR-C	1978
70	Fertilizantes Nitrogenados do Nordeste S.A.	Sergipe, Brazil	1,100	TR-CI	1982
71	Fertilizantes Nitrogenados do Nordeste S.A.	Campos, Brazil	1,100	TR-CI	(1985)
72	V/O Techmashimport	Permj, U.S.S.R.	1,500	TR-CI	1981
73	Namhae Chemical Corp.	Yeosu, Korea	1,000	TR-CI	1980
74	ICI India Ltd.	Kanpur, India	682	TR-CI	1981
75	Petrochemical Corp. of New Zealand Ltd.	Kapuni, New Zealand	470	TR-CI	1983

No.	Owner	Location of plant	Daily capacity(MT/D)	Process	*On stream
76	P.T. ASEAN Aceh Fertilizer	Aceh, Indonesia	1,725	TR-CI	1983
77	Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.	Chiba, Japan	200	TR-D	1980
78	Korea Fertilizer & Chemicals Co., Ltd.	Ulsan, Korea	600	ACES	1983
79	P.T. Pupuk Iskandar Muda	Aceh, Indonesia	1,725	TR-CI	1984
80	Chittagong Urea Fertilizer Ltd.	Chittagong, Bangladesh	1,700	TR-D	1987
81	FESA Fertilizantes Espanoles S.A.	Huelva, Spain	750	ACES	1988
82	Urea Fertilizer Factory Ltd.	Ghorasal, Bangladesh	1,422	ACES	(1993)
83	P.T. Pupuk Sriwidjaja	Palembang, Indonesia	1,725	ACES	(1993)
84	P.T. Petrokimia Gresik	Gresik, Indonesia	1,400	ACES	(1993)
85	P.T. Pupuk Sriwidjaja	Palembang, Indonesia	1,725	ACES	(1993)
86	Weihe Chemical Fertilizer Plant	Shaanxi, China	1,760	ACES	(1995)

Note:

PR-A : Partial Recycle A Process

PR-B : Partial Recycle B Process

PR-C : Partial Recycle C Process

TR-A : Total Recycle A Process

TR-B : Total Recycle B Process

TR-C : Total Recycle C Process

TR-CI : Total Recycle C Improved Process

TR-D : Total Recycle D Process

ACES : Advanced Process for Cost and Energy Saving

History of Development of Urea Fertilizer

Toshio JOJIMA
(Toyo Engineering Co.)

Commercial production of urea in Japan was started in 1937 at Hikoshima factory of Mitsui Toatsu Chemicals, Inc. (formerly Toyo Koatsu Industries) with the capacity of only 1 ton/day and followed in 1940 at Omuta Factory of same company with the capacity of 3 ton/day. The process adopted was a so-called Once-Through process and urea was used mostly for urea resins.

In 1948, the first urea plant in the world for producing urea fertilizer was started at Hokkaido Factory of the same company with the capacity of 15,000 ton/year (50 ton/day). With advantages of high nitrogen content (46 %) and chemical neutrality against lower nitrogen content and acidity of ammonium sulfate, urea fertilizer demand has grown rapidly not only in Japan but also worldwide. With the Japanese government policy to grow the urea fertilizer industry as one of the major export industries, the total production of urea in Japan has reached its peak of approximately 3,400,000 tons/year in 1975 but dropped sharply down to the current 1,460,000 tons/year through the oil-crises of 1973 and 1977.

Since 1948, Mitsui Toatsu Chemicals has been pouring its earnest efforts to develop and innovate the urea process technology as well as its supporting equipment and machinery.

From its prototype Once-Through process, Partial Recycle A & B and Total Recycle A, B, C & D Process have been developed stepwisely with improved utilities consumptions. With the success of Total Recycle B Process, Mitsui Toatsu Chemicals has decided to license its urea technology world-widely. The number of present licensees is 86 in 23 countries with total capacity amounting to nearly 30% of the world installed urea production facilities.

The technology always requires to make a progress and improvement and in Mitsui Toatsu Chemicals the urea technology is one of the typical examples where the lot of resources of research and development have been put through the long history in order to make the technology near to its perfection. Not only Mitsui Toatsu Chemicals, but the engineering company, Toyo Engineering Corp, also has supported the progress of this technology.

Now, ACES, latest Mitsui Toatsu Chemicals urea technology (Advanced Process for Cost and Energy Saving) is a reward for continuous efforts of research and development with the feature as the third generation urea process; substantially low energy consumption, reliable effective machines and equipment, environmental abatement system, and suitable for the large scale plant.

〔紹介〕

P. M. ハーマン(杉山滋郎訳)『物理学の誕生——エネルギー・力・物質の概念の発達史——』朝倉書店, 1991年, A5版, 176頁(+索引5頁), 2369円。

現在古典物理学として知られている力学, 光学, 電磁気学, 熱力学などの研究は, 19世紀にいちじるしく発達し, それぞれの理論体系が完成したことは良く知られている。ハーマンは本書において, この19世紀という時代に焦点を当て, エネルギー・力・物質という三つの概念に注目し, それぞれの理論の歴史的変遷の叙述を試みている。本書の原題は *Energy, Force, and Matter: The Conceptual Development of Nineteenth-Century Physics* となっているが, 訳者は主題と副題を逆にし, かつ主題を“物理学の誕生”に変更したため, 主題を見ただけでは本書の目的がわからなくなってしまった。なぜならば“物理学”という言葉の意味は, 時代によって異なって理解されているからである。

ハーマンは, 19世紀という時代区分を強調し, すべての現象を微粒子の力学的ふるまいによって解釈する力学的自然観(彼はこれを力学的説明のプログラムと表現しているので, 最初読んだときまごつく)が支配的となったこと, そしてエネルギー保存則が登場したことにより古典物理学の諸分野の統一性が議論されるようになったことが19世紀の物理学の特徴であると言っている。これらの特徴もまた良く知られていることであるが, 彼がこれらのことにより19世紀という時代区分に意義を見いだそうとしている点が少々気にかかる。世紀単位の時代区分はよく便宜的に利用されているが, それには本質的な意味を持たせようがないからである。

内容については, ハーマンは膨大な2次資料を駆使し, 上記の三つの概念に基づいて叙述し直したものであるため, 特別な目新しさはない。しかしI章のなかの「物理学の歴史についての記述」では, 唯一ハーマンの主張が書かれている。その箇所を翻訳を見ると, “Newtonian”という言葉で“ニュートンの”と訳しているため, 日本語では“Newton's”と同じ意味に理解されてしまう。後で理由を述べるが, “Newtonian”を使うか, あるいは“Newton's”を使うかで全く意味が異なってしまうので, “Newtonian”という言葉は“ニュートン主義

の”と訳した方が良かったと思われる。そこでハーマンは, 要約すると次のような注意を喚起している。

“古典物理学 (classical physics)”あるいは“ニュートン物理学 (Newtonian physics)”と“現代物理学 (modern physics)”の間には断絶がある。すなわち18・19世紀の物理学は力学的決定論が支配的であったため単一の概念構造を持っていたが, 相対論や量子力学という現代物理学の登場によってその支配構造が崩れてしまった, と伝統的に理解されてきた。しかし, そのような理解の仕方は, 18・19世紀の物理学の著しい発展を無視するものであって, 19世紀の物理学に“Newtonian”という語をつけるのは誤解を生むものになる。それはエネルギーの保存, 場の理論などは, ニュートンとは無縁の理論であるからである。したがって“現代 (modern)”に対して“古典 (classical)”という言葉を用いるのは適切であるが, “Newtonian”という言葉を用いるのは, “Newton's natural philosophy”と“ニュートン以降の物理学”を混同してしまうからである。

読者との了解をとっておくために“classical physics”, “Newtonian physics”そして“modern physics”の意味を説明する。現在の物理学は“現代物理学 (modern physics)”と“古典物理学 (classical physics)”の二つに大きく分けられている。“現代物理学”というのは, 一般的には量子力学のことを表している。“古典物理学 (古典論と呼ばれることのほうが多い)”は, 現代物理学と対比するために用いられている言葉で, 現代物理学以外のもの, すなわち相対論, 力学, 電磁気学などを表している。

それに対して科学史家は, 時間・空間概念を変更した相対論を現代物理学に含め, 20世紀に生まれた物理学を特別に扱ってきた。しかし, このような分け方は物理学においても無いわけでもなく, 間違っているとは言えないが, 一般に了解されている区分けではない。ちなみに, 物理学で“古典力学”という言葉が使われているが, これは量子力学以外の力学, すなわちニュートンの考えに基づいて完成された力学と相対論のことを意味している。(“ニュートン力学”は, 古典力学から相対論を除いたものを意味している。)しかし, 相対論をどちらの区分にいれようとも, それらは物理学で使われている用語で, 完成された物理学の体系を表していることは注意

しておきたい

歴史的にみると、現代物理学が20世紀に入って登場したものであったため、古典論はおおよそ20世紀以前に完成された物理学のことを暗に示していると考えられている。‘暗に’という言葉をつけた理由は、歴史に興味の無い物理学者は古典論がいつごろ完成したかということに全く無頓着だからである。しかし暗に示していると言っても、古典論に時代を対応させることは基本的に間違っている。なぜならば古典論は完成された体系のことを表しているからであって、古典と言っても内容は現代のものであるからである。

一方、“ニュートン物理学”は、科学史家が使っている言葉であって（しかしほとんど使われることが無いが）、ニュートンの提出した力学によってすべての物理現象を解釈しようという力学的自然観の影響によって研究されてきた物理学の全体を表している言葉である。特に19世紀はニュートンの影響による力学的自然観が支配的であったため、科学史家によってはこの時代の物理学を“ニュートン物理学”と呼んでいる。しかし、19世紀にはファラデーに端を発する“場”の考えのようにニュートン力学の影響を全く受けていないと言われている物理の分野が登場してきたため、厳密にはその時代の物理学を“ニュートン物理学”と呼ぶには問題があるが、19世紀の物理学の支配的な状況を表現するためにあえて使われてきた言葉である。つまり“ニュートン物理学”の意味が拡大解釈されてきたと言えるであろう。（ファラデーの場の考えがニュートンの影響を陽にも陰にも全く受けていないと断定できるかどうか明かではないが。）従って、厳密な意味にしても拡大解釈された意味にしても“ニュートン物理学”は、“古典物理学のように完成された物理学の体系を表していない。それゆえ、“ニュートン物理学”と“古典物理学”の意味するものは全く異なっている。

ハーマンは、おそらく“classical physics”と“Newtonian physics”がおおむね19世紀の物理学を示していると考え、同じ意味であると理解しているであろう。“classical physics”を拡大解釈すれば、ハーマンの言っていることは通じなくはない。ハーマンがこれらの言葉を正確に理解していないのか、あるいは故意に拡大解釈しているのかはわからないが、おそらく前者であろう。

ハーマンは、要するに“Newtonian physics”と“Newton's physics”，日本語では“ニュートン物理

と“ニュートンの物理”の違いを問題にしていることになる。彼は“Newton's physics”という言葉ではなく“Newton's natural philosophy”を使っているが、“Newtonian”と“Newton's”の意味の違いをはっきりさせるために、ここではわざわざ言い換えた。“Newton's physics”はニュートンが書き記したものの、例えば『プリンキピア』を表している。物理学を学んだことのある人たちは（少なくとも物理学史に関心を寄せる人たちは物理学をかじったことのある人たちであると思われるが）、電磁気学を通して遠隔作用論と近接作用論が相容れないものであることを教わってきたため、19世紀の物理学を“Newtonian physics”として教わった場合、Faradayの研究が含まれていないことに疑問を抱くと思われる。“Newtonian physics”が19世紀の物理学の支配的な状況を表しているということを教わることによってその疑問は解けるであろう。

ハーマンは、19世紀の物理学を位置づけることににおいて“Newtonian physics”という名称では、その音の響きからいって“Newton's physics”と勘違いしてしまうことを心配しているが、これは老婆心と言うものであろう。科学史家がきちんと説明すれば済むことだからである。

本書の特徴は二つある。一つは、原著の巻末に載せられた2次資料を紹介している利用価値の高いBibliographic Essayである。これは返す返すも残念であるが、訳書では削除されてしまった。もう一つは、前書きにもあるように、19世紀の物理学を物理学や数学についての専門的な知識を持たない読者にも理解できるように、数式が一切使われていないことである。だからといって、物理学の知識を全く持っていない人が本書を読んでも理解できるかということ、決してそのようなことはない。少なくとも本書を読みこなすには、大学教養程度の物理学の知識が要求される。本書は、そのような知識水準をふまえて、19世紀の物理学の概念的な大きな枠組をとりあえず知りたい、あるいはこれから物理学史を学びたいと考えている入門者には適当なものであると思われる。

翻訳は、一部を除き理解しやすいように配慮はされているが、“のである”という言葉を多く使っていることが少々鼻につく。なお日本語の印刷は、経費節約のためかレーザープリンターを使って版下を作ったとみえて、ドットが荒いため文字の線が太くなり少々読みにくいものとなっている。（植松英穂）

〔紹介〕

富坂キリスト教センター編『エコロジーとキリスト教』新教出版社、B6版、1993年、328頁、2800円。

今日の地球環境問題にキリスト教はどのような負い目があり、今後どのような責任をとれるのか、というリン・ホワイ特以来の大問題に対して、欧米のキリスト教界は過去20年余り、膨大な議論を費やしてきた。その一方で、日本のキリスト教界、神学界は、この議論に際して長らく蚊帳の外にいた。今日においても日本の神学界は、人間と自然と科学技術をめぐる現代的な諸課題への取り組みにおいて、ドイツ、アメリカ、韓国の神学界から大きく水をあげられているらしい。そうした状況の中、遅ればせながら環境問題に対する問題意識を自らのものとしはじめた日本のプロテスタント教界が、初めて公にエコロジーの問題に取り組んだ成果が本書である。

したがって本書は、日本のプロテスタント教界による現代科学技術の諸問題への初の本格的取り組み、という意味で記念碑的な価値があるといえよう。加えてもう一つ特筆すべきことは、このすぐれて現代的な議論が、キリスト教内部の内輪話にとどまらず、キリスト教外部の人々との対話を基調として展開されている点である。前書きに、「それぞれの分野で文字どおり前衛的な仕事を世に問うてこられた方々にお集まり戴くことができ、普通のメディアではとても実現できないような特色のある組み合わせとなった」とあるとおり、実際、執筆陣の顔ぶれには意表を突かれる。以下に目次を示す。

まえがき	村上陽一郎
Ⅰ 対話 問いかけと応答(1)	
聖書は核を予見したか	高木仁三郎
日本の近代と環境破壊	宇井 純
アニミズム・シャーマニズムと暴力のより	
少ない科学	鶴見 和子
Ⅱ 対話 問いかけと応答(2)	
文明の構造とキリスト教	村上陽一郎
いのちの喜び—人間遺伝子解析計画と	
バイオエシックス	木村 利人
現代の科学と技術	古谷 圭一
オールタナティブテクノロジーに向けて	一色 尚次
Ⅲ 対話 問いかけと応答(3)	
自然との共生—神の国の道備え	武田 武長

エコロジー神学とキリスト論的集中 村上 伸
エコロジーと創造 安田 治夫

日本のエコロジー神学をめざして

—仏教との対話から学ぶ ルベン・アビト
創造物が立ち帰るまで ゲルハルト・リートケ
あとがき 安田 治夫

各部は「対話—問いかけと応答」と銘打たれ、互いに関連する論文が三部にまとめられているが、それらは順にノンクリスチャン、レイマン、神学者の立場に対応している。一つ一つの論文が大変個性的で、それぞれの分野の第一線で活躍されている方々の論文として完成度が高く、軽く一読するだけの読者には、本書のどこに「対話」があるのかわからない、という印象を与えるかもしれない。しかし、じっくり読めば、キリスト教の外部から内部へ、内部から外部へと、大真面目な問題提起がなされていることに気付かされる。そして、全体を通じて以下のことが見えてくる。

第一に、聖書解釈の歴史に環境破壊をひきおこす契機があったとするキリスト教批判を、キリスト教側が謙虚に受けとめていることである。この点では第二部、第三部いずれの論文も一致している。なお、武田論文、安田論文には、世界キリスト教協議会(WCC)などキリスト教界側の応答の歴史が点描されており、リン・ホワイ特以来のキリスト教批判がキリスト教界にとってどれほど衝撃的であったかを窺い知ることができる。

第二に、そうした反省に立ったキリスト教側が、聖書をエコロジー的に再解釈する必要性和可能性を見出していることである。

被造物間の平和が破れてしまった今日、自然と人間の関係をとらえ直す出発点は、もはや創世記ではなくローマ書8章19—23節にあると指摘する武田論文。コンスタンチヌス体制的ともいべき支配的性格を色濃く帯びた近代的キリスト教を批判し、常に仕える人であったイエス・キリストの本来的な「下からの視点」に立ち返って、われわれ人間は天地万物の代理人としての責任を引き受けるべきではないか、と呼びかける村上(伸)論文。また、創世記が本来備えているエコロジー的含意の再発見を強調する安田論文やリートケ論文。

こうした神学者たちの主張を聞くと、ある意味でキリスト教の強烈な文化形成力というものを感ずる。また、第二部、三部を通じて興味深いのは、今日の状況の中で、ローマ書という異邦人伝道者パウロの書簡に新たな光が

当てられていることだ。ローマ書8章は、武田論文、村上（伸）論文、リートケ論文が、新約聖書の自然観を端的に示す重要な箇所として取り上げている。また、ローマ書7章には、古谷論文が科学者の罪の問題の絡みで触れている。村上（陽）論文が提案する徹底的相対主義を原理的に可能にする寛容という美德も、パウロの時代に最も激しく問われたテーマだったはずである。その意味でキリスト教界は今後、より今日的な問題意識からパウロ書簡を読み込むのかも知れない。

このように、時代の要請に応じて、次々に強調点を替えて読み込み得る偉大なテキストをもっていることが、（プロテスタント的な）キリスト教の強みかもしれない。そのことは、以上に紹介した諸論文と、鶴見論文、アビト論文との比較において一層強く感じた。

というのは、鶴見論文では、アニミズム、シャマニズムが暴力のより少ない科学を創り出す動機付けの源泉となりうるが、そして、アビト論文では、仏教的な共根の世界が日本のエコロジー神学を形成する原点の一つとなりうるということが説かれている。いずれも明晰な論理展開で、学ぶところの多い論文である。しかし、アニミズムにせよ、シャマニズムにせよ、あるいは仏教的な共根の世界にせよ、今、改めて注目されているこれらの「共生信仰」が、近代化の過程で結果的には社会の表の文化に現れ出なかったのはなぜか、という疑問が残るのである。その理由を勝手に想像してみるに、日本文化の基層にあるといわれる共生信仰には、キリスト教の聖書に相当するような強力な歴史のテキスト、つまり、自らの信仰世界が存立の危機に直面するたびにそこへ立ち返っていった、新たな方向性を引き出してくるような歴史書が無かった事、を一つの要因として挙げられるのではないかと、思ったからである。

以上のように、本書は、エコロジーとキリスト教というテーマに則しながら、文明と宗教について幅広く思考を刺激する視点も盛り込まれており、注目すべき作品となっている。

ところで、評者には以下のような疑問や興味が残った。まず、斬新な聖書解釈を提案する高木論文について。高木氏は、聖書の（伝統的な読まれ方の）特徴を、従来指摘されてきた人間中心的という点もさることながら、地上世界中心という点に見出す。そして、そのような聖書の伝統的人間理解、自然理解が、「地の守り人」たるべき人間に、地の理と天の理の区別を忘れさせ、ひいては

禁断の領分を越えさせてしまうこと（核開発）につながった、と主張する。そして、ヨブ記のエコロジー的解釈を試みているのだが、この「非正統的」新解釈を第二部、三部の各氏がどう受け止めるのか、興味がもたれる。

次に宇井論文をめぐって。宇井氏は、日本の反公害運動の大衆化においてキリスト教の牧師や神父など宗教者が一定の役割を果たしたことを認めつつも、その体験を教会側がどのように蓄積し、理論化したかは判断できない、と指摘しているが、この指摘に対して、キリスト教側はきちんとした応えをすべきではないか。

また、先端科学技術の倫理に関しては、木村論文が議論を呼ぶと思われる。木村氏は、超学際的なバイオエシックス研究に立脚するヒトゲノム解析プロジェクト（人間の全遺伝情報を解読しようとする目論見）を、あらゆる先端科学技術研究を積極的に展開させるための望ましいモデルにすべきである、と大変前向きな姿勢をみせておられるが、特に、高木、古谷の両氏がこれをどう受け止めるのか、知りたいところである。なぜなら、高木氏は、ゲノム解析の帰結として一層高度化、多様化する生命操作技術を、スペースコロニー、原子力と同様、地の平和を破る科学技術と位置付け、これらを否定する立場を表明されており、古谷氏は、科学者の真理信仰と技術者のバベル信仰の相違を指摘しつつ、両者の無責任性に現代の危機を見出しておられるからである。

また、イエス・キリストの「地の塩たれ」という教えをエネルギー論的に解釈し、実践的な代替エネルギー論を展開する型破りな一色論文についても、その現実性、将来性に関し、メンバー間のコメントが知りたいところである。

以上のような、（読者が当然抱くであろう）疑問に予め応えておいていただくためにも、また、メンバー間の雰囲気伝えていただくためにも、全体討議の場が記録されていたならば、一層面白い本になったのではないかと、思う。ことに評者は、本書の母体となった研究会に時々参加して、研究会の熱心かつ自由な空気そのものに魅力を感じていたので、今回のスタイルでは、その魅力が半減しているように思い、少しばかり残念な気がした。

とはいえ、本書がエコロジー分野でも、キリスト教分野でも類書のない力作であることはまちがいない。そのような書でありながら、一般の読者の目に触れる機会が比較的少ないと思われたので、以上簡単に紹介させていただいた次第である。

（家田 貴子）

〔紹介〕

渡辺正雄『科学の歩み・科学との出会い—世界観と近代科学—』上・下巻，培風館，1992年，A5版。上巻231頁，下巻219頁。上巻3708円，下巻3502円。

戦後まもない頃，それまでの日本の科学と科学技術の在り方に根本的な「疑問」をいだく20代半ばの青年がいた。彼は，軍国主義そして敗戦の経験から，近代科学はその歴史的背景なしには理解されえないし，またこれからの日本で植えて育てることもできないと直観したという。そこで，近代科学を歴史的にとらえなおすという志をたて，1954年～1956年にハーバード大学へ留学した。そのため敢て東大を退職した。科学史の図書・文献はおろか，研究機関すらなかった当時の日本では当然の道だったかもしれない。とはいえそれはまさに人生の大冒険だった。それからおよそ40年，この青年すなわち渡辺正雄氏は根本的な「疑問」に対する答をこの上・下二冊の本にまとめられた。

地味な装幀の作品だが，本書には帰国後から今日までに発表された諸論文・報告のうち単行本への掲載から離れたものと，新しく書き下ろされたもの数編が収録されている。なかには，海外の学術雑誌で発表されたものもある。したがって，方法論的には全体を貫く一定の立場があるわけではない。しかし，科学の誕生・発展におけるキリスト教的価値観の影響と，その理解を欠いた日本の科学受容の問題点というテーマを一貫して追究している。また，近代科学の形成，展開，移転という三部から構成されており，科学史家渡辺正雄の研究足跡を知るには必須の書物だと言ってよい。以下では，Ⅰ・Ⅱ部を概観したのち，Ⅲ部については評者の意見もまじえて本書の意義を明らかにしたい。

第Ⅰ部は16世紀後半から18世紀初期にいたる科学革命期の諸問題をとりあげている。巻頭論文（「F. ベイコンの学問革新論—その宗教的起源—」）では，ベイコンの学問革新論がキリスト教の博愛主義，世界観，そして人間観に根ざしていることが示されている。次論文でも繰り返されるこのキリスト教的起源のモチーフは，第Ⅰ部最後の論文（「近代科学とキリスト教」）で，一気に近代科学の起源にまで拡大解釈される。つまり近代科学の誕生・発展の根底においては，キリスト教の世界観・人間

観・自然観・学問観・知識観がきわめて重要な役割をはたしており，キリスト教と近代科学との関係を単に矛盾・対立の関係だけでとらえようとするのは，あまりにも一面的だと論じておられる。

その他に第Ⅰ部では，「地球中心体系と太陽中心体系との対応関係」，「ガリレオの潮汐論」，ニュートンに関するものなど近代科学の形成にかかわる論文が数編おさめられている。

第Ⅱ部では，18世紀後半から19世紀半ばの広義の熱学を中心とした科学史が幅広く考察されている。「科学的概念の形成と理解」と題する論文では，赤外線の見解をウィリアム・ハーシェルとする従来の通説にジェイムズ・ハットンの“obscure light”を対抗させながら，科学的概念の萌芽の状況が生事例で紹介されている。「光と熱に関するウィリアム・ハーシェルの研究」は，プリズムの実験から赤外線を発見したハーシェルに焦点を合わせ，ニュートンの『光学』などの影響を跡づけ，彼をニュートン伝統の継承者として位置づけている。「S.L. メトカーフのカロリック理論」は，エネルギー保存法則を発見した科学者たちとは別の視点から，類似の理論的統合を果たそうとして失敗したメトカーフを扱っている。最後に「エネルギー概念の成立」では，これまで無関係だと思われていた熱と動力（機械的な仕事）の定量的相互関係の理解がエネルギー保存法則発見の端緒となった過程をわかりやすく説明している。

第Ⅲ部では，進化論受容を中心とした日本への近代科学導入およびお雇い外国人の調査を中心とした西洋との知的・人的交流が扱われている。

まず「太平洋をわたる科学」以下の三つの論文は，日本の近代科学導入のもっとも基礎的な部分としてお雇い外国人の活動に注目し，重要人物をすべて網羅している。そもそも近代科学導入はこうした比較的小数の個人を通して行われたのであり，彼らが日本の近代科学発達の方向を大きく左右したと考えられるからである。

次に「明治初期のダーウィニズム」をはじめとする四つの論文は，進化論の導入・展開を扱っている。まず日本では進化論が，生物理論としてよりはむしろ，「スペンサー主義的な社会思想と結びついて，世界観・人生観の一種となり，皮相的に，しかしたちどころに，流布されるという結果になっていった」。つまり，生物進化論が「優勝劣敗・適者生存」という形で単純化され，最新の「科学的真理」としてさまざまな政治的・社会的主張

の裏付けに利用された。さらに、キリスト教や天賦人權説を攻撃するイデオロギーとなり、神道や仏教の学説擁護にも援用されたのである。ちなみにこの社会理論としての流行を実証的に描き出した当時の学術雑誌論文の数量的分析（「明治初期の学術雑誌と進化論」）は、当時の学界における進化論の地位を知るうえできわめて有効な手法となっている。

渡辺氏によれば、進化論の社会理論としての流行には次のような原因が考えられる。第一に、進化論をはじめて日本に紹介したお雇い外国人（エドワード・S・モース）の説明が偏見に満ちていた。モースの『動物進化論』は、動植物の事例と人間の事柄とを短絡的に結びつけたっているなど、議論がきわめて粗略であった。第二に、当時の日本には進化論を受容し評価するための基礎的な、学問の蓄積がなかった。第三に、当時の進化論は非専門家にも理解可能なものだった。第四に、当時の知識人や社会学者は急速な近代化を可能にする社会発展論を捜し求めている。要するに、提示する側が簡略化された俗流の進化論を示し、受け取る側もそのレベルでしか理解できないのであった。

以上のような進化論を中心とする日本の近代科学受容に関する渡辺氏の研究はこの分野における共有財産とも言えるべき地位を獲得している。進化論の社会的流行の原因などはすでに定説となりつつあり、氏によって研究しつくされた印象さえある。しかし、今後この財産に新しい展開を積み重ねていくために、あえて二つのことを申し上げたい。第一に、これらの原因はいわば仮説であって証明されたわけではない。お雇い外国人を必要とせず、また生物学の伝統をもつ欧米でも社会理論としての流行はあったからである。むしろ社会的流行は、特定の条件を必要とする現象ではなく、進化論と離れがたく結びついた普遍的随伴現象かもしれない。ただ、同じような状況のもとで進化論を導入した国は日本だけではないので、今後はたとえばアジア諸国との比較研究が是非とも必要であろう。そしてその中で渡辺氏の仮説がいっそう精緻化されていくことを期待したい。第二に、氏の仮説は進化論が誤解され歪められた側面だけを強調しがちである。しかし見方を変えれば、進化論受容は日本的なものがダーウィニズム主義化される過程であったとも言える。それにもかかわらず、どういうわけか、この分野ではこうした視点の分析が抜け落ちてきたのである。今後は、進化論の歪曲と決めつけてしまう前に、「伝統思想のダーウィニ

ズム主義化」という視点から神道や仏教との融合などをとらえなおしてみれば、この分野に新たな展望が開けるであろう。

渡辺氏は日本の進化論受容にもう一つの重要な歴史的役割を見いだしている。進化論にかぎらないことであるが、そもそも一般的にいうと、西洋近代科学はその基底で、キリスト教と密接に結びついている。ところが当時の日本では、両者をまったく切り離し、一方を極力排除して他方のみ積極的に取り入れるという姿勢を取った。しかも進化論を広く紹介したモースの取り上げ方は、この傾向をいっそう強めるものであった。その結果、日本の進化論は、ほとんど抵抗も批判もなく、キリスト教攻撃の思想的武器として受け容れられたのである。

最後の論文（「近代における日本人の自然観」）では、渡辺氏が科学史を専攻するきっかけとなった根本的「疑問」への答が、キリスト教思想を欠く日本の近代科学受容の問題点という形で具体的に示されている。第一に、世界全体を唯一神による被造物と見る視点がないため、科学や科学技術が引き起こす問題を地球的規模でとらえられないこと。第二に、人間が自然の一部として共存していたため、新しい科学技術による自然破壊に直面しても、無自覚なままであるか、自覚しても原因や責任を特定できないこと。第三に、科学技術の目的や役割を明確にできないこと、つまり、自然を客体化することから生まれた近代科学・技術を共生の自然観しか持たない人たちの土地で急速に広めたため、近代科学は日本の自然を相手にあたかも解き放たれた天敵のように猛威をふるったのである。

近代科学に対する日本の脆弱性をこのように科学史の観点から指摘した意義はきわめて大きいと言えよう。しかし欧米諸国の実情を見れば、残念ながらキリスト教の理解があっても環境破壊の問題が解決されるとは思えない。また、今日では近代科学の起源をキリスト教以外に魔術やオカルトに求めようとする研究もある。また、共生の思想は必ずしも環境破壊に対し無力ではない。公害からの再生を目指した水俣漁民がそれを示している。さらに、とくにカトリックでは聖書に自然との共生の思想を見だし、環境破壊に立ち向かうときの拠り所にしようとする動きも見られる。こうした反証材料もあるので、まずは渡辺氏が指摘された問題点についても、西洋から科学や科学技術を導入した他の国々の状況と比較してみる必要があるのではないだろうか。（鶴浦 裕）

〔雑 報〕

黎明期のわが国の大学化学教育

化学会館展示—1993年9月上旬～1994年2月末—

企画 日本化学会情報専門委員会
協力 化 学 史 学 会

化学会館歴史資料展示の第5回では、明治前期の大学化学教育の実態を、当時外国人教師が使用していた教科書と試験問題および学生の答案を資料に眺めてみたい。

教科書：レノールズ (J. Emerson Reynolds, ダブリントリニティーカレッジ教授) 著 *Experimental Chemistry for Junior Students* 全4巻, Longmans, Green, Co., ロンドン, 第1版1880年, 第1巻 Introductory, 第2巻 Non-metals, 第3巻 Metals and Allied Bodies, 第4巻 Organic からなる, 800種類を超える実験を通じて物質観を育て、化学の原理を教育することを意図している。明治16年に東京大学理学部化学科を卒業した岩淵 醫氏が使用していたものを、令孫の山本秀郎氏 (盛岡市在住, 元日本化学会会員) が日本化学会に寄贈、使った教師の記録はないが、時代考証を行うと、アトキンソンと推定される。

外国人教師アトキンソン (R.W. Atkinson 1850—1929) [肖像写真展示 参考文献：田隅三生「明治時代の化学教育」『化学と工業』44(1991), 2096] はニューカッスルで生まれた。ロンドンのロイヤルカレッジオブケミストリー及びロイヤルスクールオブマインズで学び、エーテル合成の人名反応で知られるウィリアムソンの助手となり、同氏の推薦により明治7年24歳の時に来日し、東京開成学校 (東大理化の前身) の外国人教師となった。有機化学、冶金学、応用化学を教え、化学実験室の整備を行った。櫻井錠二、久原躬弦を育てた。日本酒に強い関心を示し、'The Chemistry of Sake Brewing' と題する論文を記した。7年間在日した。

試験問題 (和訳, 原文は展示参照) :

帝国大学理科大学 高等無機化学 化学科1～2年生

1890年12月13日 試験……ダイヴァース

問1. 力学的に重要な用途が期待されるアルミニウムの物理性質について述べよ。合成され、また自然界にも存在するアルミニウムの塩基性 (オキシ) 硫酸塩および複塩について述べよ。

問2. 鉄を含まない明礬、アルミニウムの硫酸塩、水酸化物、塩化ナトリウム複塩などを大量に合成する方法を述べよ。アルミニウムが3価であるのはどうしてなかったか。

問3. 3価の希土類に共通する性質を述べよ。また、これらを相互におよび他の物質群から分離する主たる一般法を述べよ。原子量が最低および最高の希土類金属の原子量を答えよ。

出題者 ダイヴァース (Edward Divers, 1837—1912) [肖像写真展示 参考文献：田隅三生, 前掲] はロンドン生まれ。ロイヤルカレッジオブケミストリーで August Wilhelm von Hofmann とその門弟に師事した。アイルランドのゴールウェイにあるクイーンズカレッジの講師から、明治6年 (1873年) に来日し、工学寮 (後に工部大学校) に着任した。19年帝国大学令の公布による学制改革で帝国大学理科大学化学科教師に転じ、明治32年に帰国。来日前の1871年に次亜硝酸塩を発見、亜硝酸と亜硫酸との反応生成物の塩類に関する論文を数多く発表し、1885年王立協会会員に推挙された。

試験答案 (概要) :

帝国大学理科大学 高等無機化学2年の化学

1889年5月25日 受験者 市岡次太郎 (明治23年7月卒)

答1. リンの同素体の相転移について論述

答2. 種々の酸化状態にあるリン酸を列挙

答3. 次亜リン酸についての論述

答4. メタリン酸についての論述

答5. オルトリン酸についての論述

(採点メモが付いている)

このほか、物理化学、生理化学の試験答案も展示する。同年6月20日にも高等無機化学2年の試験があった。講義、試験は当然英語で行われた。必ずしも全部理解できなかったが、後で学生間で検討しあったようである。答案には、日本語が混じっているものもあり、成績がついていることから、日本人助手が目を通していたかも知れない。

両外国人教師とも精力的な教育者、研究者で、教育の傍ら、不便な状況の下で研究環境の整備を行いながら、研究を遂行した。このような優れた外国人教師が学生に与えた影響には計り知れないものがある。

東京大学 岩村 秀

展示場所：(株)日本化学会 化学図書・情報センター

〒001 千代田区神田駿河台1-5 電話：03-3292-6171

[資料]

化学史および周辺分野の新刊書(1992)

編・著 者	書 名	版・ページ数	定価(円)	出 版 社
	ノーベル賞受賞者総覧 92年版	B 40・1050	2,000	教 育 社
	文化勲章受賞者総覧 "	B 40・735	1,800	"
阿部弘行	小倉金之助	B 6・364	2,987	法政大学出版局
長木大三	北里柴三郎とその一門	A 5・315	2,987	慶 応 通 信
寺田東一ほか	父・寺田寅彦(くもん選書)	B 6・253	1,600	く も ん 出 版
山本厚子	野口英世 知られざる軌跡	B 6・325	2,200	山 手 書 房 新 社
松尾博志	電子立国日本を育てた男 八木秀次と独創者たち	B 6・478	2,200	文 芸 春 秋
中村誠太郎	湯川秀樹と朝永振一郎	B 6・153	1,500	読 売 新 聞 社
J. ロジェ =ベカエール直美訳	大博物学者ビュフォン	A 5・568	6,695	工 作 舎
長谷邦夫, フジオプロ	アインシュタイン (Diamond Comics)	B 6・204	980	ダイヤモンド社
ピーター・フランクフル	数学放浪記	B 6・334	1,900	晶 文 社
M. サジェット =大橋一利	ガリレオと近代科学の誕生	B 6・110	1,545	玉川大学出版部
M. ホワイト, J. グリビン =林 一	S. ホーキング 天才科学者の光と影	B 6・350	1,800	早 川 書 房
上垣 渉	算数・数学授業を楽しくする数学史の話 続	A 5・103	1,550	明 治 図 書
大野 誠編著	科学史へのいざない	A 5・164	2,400	南 窓 社
佐々木力	近代学問理念の誕生	A 5・539	6,000	岩 波 書 店
フォーラム STS	サイエンスを再演する パート 2	B 5・159	2,300	北 樹 出 版
渡辺正雄	科学史の小径	B 6・246	2,400	丸 善
"	科学の歩み・科学との出会い 上 下	A 5・231 " 219	3,708 3,502	培 風 館
I. アシモフ=小山, 輪湖	アイザック・アシモフの科学と発見の年表	B 5・546	7,725	丸 善
B. コーエン総編集	<マクミラン>世界科学史百科図鑑 5	B 5・322	9,800	原 書 房
W. レベニース=山村尚資	自然誌の終焉(叢書ユニベルシタス 392)	B 6・338	3,399	法政大学出版局
L. シービンガー =小川眞里子ほか	科学史から消された女性たち	A 5・443	4,944	工 作 舎
日本科学史学会編	科学史研究 9~15 (復刻)	B 5・7冊	135,000	日本科学史学会
石川英輔	大江戸テクノロジー事情	B 6・301	1,600	講 談 社
石田純郎編著	緒方洪庵の蘭学	A 5・355	4,944	思 文 閣 出 版
実学資料研究会	実学史研究 8	A 5・262	5,974	"
田崎哲郎編	在村蘭学の展開	A 5・325	5,974	"
原 平三	幕末洋学史の研究	A 5・374	9,800	新 人 物 往 来 社
孫 済河	科学百話	B 40・235	1,030	啓 明 書 房
R.K.G. テンブル =牛山輝代 監訳	図説 中国の科学と文明	A 5・429	4,900	河 出 書 房 新 社
D. チャットーバー ディヤーヤ=佐藤 任	古代インドの科学と技術の歴史 1	A 5・610	17,500	東 方 出 版
酒井泰治	西洋科学・技術史概説	A 5・202	2,000	学 書 房 出 版
D.P. トーデス=垂水雄二	ロシアの博物学者たち	A 5・407	3,914	工 作 舎
井川洋二編	ロマンチックな科学者	B 6・237	2,800	羊 土 社
井村宏次	スーパーサイエンス	A 5・379	3,800	新 人 物 往 来 社
教育社編	科学の先駆者たち 2・3	B 5・211+217	@3,500	教 育 社
日本経済新聞社編	独創の軌跡 現代科学者伝	B 6・204	1,600	日経サイエンス社

編・著 者	書 名	版・ページ数	定価(円)	出 版 社
吉岡修一郎	科学者とユーモア	B 6・181	1,700	学 生 社
W. レベニース=小川	18世紀の文人科学者たち(叢書ユニベルシタス 365)	B 6・177	1,957	法政大学出版局
河田敬義	数学の歴史 7-a	A 5・195	4,120	共 立 出 版
黒田孝郎	人間(ひと)と数学・数学と人間(ひと)	B 6・202	1,900	〃
E. セグレ=久保, 矢崎	古典物理学を創った人々	A 5・408	5,974	み す ず 書 房
J. ヘンドリイ =宜野座, 中里	量子力学はこうして生まれた	B 6・236	2,369	丸 善
奥田 毅	低温小史-超伝導へのみち	B 6・213	2,060	内 田 老 鶴 圃
シュタール =田中豊助ほか	合理と実験の化学(古典化学シリーズ 2)	A 5・420	9,270	〃
沢井繁男	錬金術(講談社現代新書 1128)	B 40・206	600	講 談 社
竹内敬人, 山田圭一	化学の生い立ち(新化学ライブラリー)	A 5・212	3,200	大 日 本 図 書
R. ベルヌーリ=種村	錬金術とタロット(河出文庫)	A 6・230	540	河 出 書 房 新 社
曾根興三	錬金術の復活(ポピュラーサイエンス)	B 6・236	1,339	裳 華 房
丸石照機	化学と化学教育の源泉	A 5・264	2,500	新 生 出 版
斎藤国治, 小沢賢二	中国古代の天文記録の検証	B 5・507	38,000	雄 山 閣 出 版
斎藤国治	古天文学の散歩道	B 6・190	1,900	恒 星 社 厚 生 閣
長久保光明	地図史通論	A 5・527	12,000	暁 印 書 館
木村陽二郎	原典による生命科学入門(講談社学術文庫 1012)	A 6・239	760	講 談 社
増田芳雄	植物学史	A 5・193	3,500	培 風 館
川喜田愛郎, 佐々木 力	医学史と数学史の対話(中公新書 1102)	B 40・250	680	中 央 公 論 社
C. ジョエル=内村留美子	医の神(アスクレピオス)の娘たち	B 6・256	2,400	メ ディ カ 出 版
石田 真	秋田医学史散歩	B 6・239	2,000	近 代 文 芸 社
杉本つとむ	江戸蘭方医からのメッセージ	B 6・322	3,200	ベ リ か ん 社
楨 佐知子	病から古代を解く	B 6・282	2,163	新 泉 社
石田秀実	中国医学思想史(東洋叢書 7)	B 6・332	2,884	東京大学出版会
王鑑ほか=池上正治	四部医典タンカ全集	B 5・551	50,000	平 河 出 版 社
吉田荘人	中国名医列伝(中公新書 1066)	B 40・182	600	中 央 公 論 社
天野 宏	薬文化往来	B 6・248	2,500	青 蛙 房
石田行雄	不老不死と薬	B 6・349	2,472	築 地 書 館
小野蘭山	本草綱目啓蒙 4(東洋文庫 552)	B 40・345	3,090	平 凡 社
大河内暁男	発明行為と技術構想	A 5・236	4,120	東京大学出版会
遠藤元雄	ヴィジュアル史料 日本職人史 4	B 5・200	4,500	雄 山 閣 出 版
R. P. ホムメル=国分直一	中国手工業誌	A 5・584	14,935	法政大学出版局
寺井精英	技術事始め	B 6・206	1,600	日本経営者団体連盟
東京鉦山監督署編	日本鉦業誌 下巻(明治百年史叢書 401)	A 5・1 冊	16,480	原 書 房
農商務省鉦山局編	鉦山発達史(明治百年史叢書 403)	A 5・583	18,540	〃
磯部金三	佐渡金山(中公文庫)	A 6・393	680	中 央 公 論 社
太田貞祐	足尾銅山の社会史	A 5・326	2,200	ユ ー コ ン 企 画
楠本寿一	長崎製鉄所(中公新書 1077)	B 40・251	660	中 央 公 論 社
永瀬康博	皮革産業史の研究	A 5・393	8,800	名 著 出 版
渡辺勝二郎	紙の博物誌	B 6・326	2,500	出版ニュース社
小宮英俊	紙の文化誌(丸善ライブラリー 056)	B 40・176	600	丸 善
柳 洋子	衣生活社会史	B 5・221	2,300	ぎ ょ う せ い
嶋崎昭典	真綿の文化誌(昆虫利用科学シリーズ 1)	B 6・175	1,800	サイエンスハウス
浅見 恵, 安田 健訳編	日本産業史資料 1, 4	B 5・1037+1062	@51,500	科 学 書 院
木村茂光	日本古代・中世畑作史の研究	A 5・412	8,755	校 倉 書 房
伊藤智夫	絹 1, 2(ものと人間の文化史 68)	B 6・291+1 冊	@2,472	法政大学出版局
松村 敏	戦間期日本蚕糸業史研究	A 5・385	8,755	東京大学出版会

〔一般講演〕

『化学史研究』20年間の歩み

—回顧と展望—

大 野 誠

(長崎大学教養部)

学会創立20周年を迎えるにあたって、会員の共有財産となった『化学史研究』のこれまでの歩みを振り返り、今後に向けての基本資料を提示しようというのが、本発表の目的である。このような試みは、創立10周年の記念シンポジウム(『本誌』, 30号(1985): 3-6)や50号発刊の際に(50号(1990): 3-7)行われてきたので、本学会にとっては特に目新しいことではないが、学会活動の節目においては不可欠な作業であろう。本発表では1号から62号(1993年 No. 1)までを対象とし、『化学史研究』が会員諸氏に対してどのような知識を提供してきたか、またそこに見られる特色とはいったい何かを明らかにしたい。詳しい資料は発表当日に配布するので、ここでは大まかな知見を示すだけに止めておきたい。

1. 『化学史研究』の性格は変化したか?

『化学史研究』の足跡に関わることで、おそらく誰もが念頭におくことは、この20年間に雑誌の編集主体が「化学史研究会」から「化学史学会」(1984年 No. 4以降)へと変わったことであろう。これによりいったい何が変わったのだろうか。結論だけを示してしまえば、『化学史研究』では当初から論文の審査制をとっており、実質的に「学会誌」と何ら変わるものではなかった。しかも、審査委員を決める編集委員会の構成についても継続性が認められる。したがって、学会への移行により、『化学史研究』の性格が根本的に変わってしまったわけではない。むしろ、研究会以来の「伝統」——「良き」伝統と考えたいが——を学会は継承してきたといえる。

一方、もちろん変化した点もある。最も顕著な点は、1982年以降、年4回の発刊体制が確立したことである。

2. 『化学史研究』の特色

では、研究会以来の「伝統」とは何であろうか。筆者の見るところ、それは、『化学史研究』が「総合的な学

術誌」を志向してきたことにある。そしてこの「総合性」には、二つの次元があると思われる。第一は、『化学史研究』が取り上げてきた論稿のテーマや分野に関わる。第二は、読者との関係である。これらは『化学史研究』に設けられている多彩な欄から看取できよう。

これに加えて指摘しておくべきは、『化学史研究』が海外の研究者と積極的に交流を進めてきた点である。欧米研究者の論文はもとよりのことだが、見過ごされてならないのは、中国の研究者からも少なくない数の論稿が寄せられてきたことである。

3. どのようなテーマが取り扱われてきたか

では、『化学史研究』に掲載された論稿(ただし、年会などでの講演要旨は省く)に見られる特色は何か。本発表では西洋と日本だけを考察の対象としたい。それぞれについて、特徴だけを示しておく。

<西洋>

中心は、化学理論の展開やそれにかかわる人物の思想を扱ったものといえるが、概念や学説ではなく、その素材となる試薬や反応を扱った論稿もかなりの数にのぼる。これに対して、化学に関わる組織については2編しかなく、社会の関係についても論じたのもごく少数に止まる。また時代について見てみると、18世紀後半以降がほとんどで、世界的には豊富な研究が蓄積している「科学革命」の17世紀については、ボイルを除けば、皆無に近い。さらに、技術についてはまったく論稿がない

<日本>

時代でいえば、明治から戦前までを扱ったものが大半を占める。江戸時代や蘭学を扱った論稿もないわけではないが、その数は意外に少ない。この分野での中心は、人物、組織、技術にあると思われるが、このうち人物に関しては、お雇い外国人に関する研究もそれなりにあるものの、中心は明治後半以降、わが国の化学研究を開拓してきた桜井錠二などの日本人研究者に関するものである。ただし、これらの日本人研究者に関する研究については、史料収集にウェイトがおかれているので、それぞれの人物をどのように位置付け、全体の流れをどう考えるかが、今後の課題として残されている。一方、西洋と比べて著しい進展を見せているのは、化学研究や化学工業に関わる組織、製造技術の研究である。

〔一般講演〕

中国に於ける化学史研究について

田 育 誠

(中国長春大学)

1. 学術組織と学術活動

中国の学者が化学史の研究を始めたのは今世紀10年代から20年代初めである。1915年に中国で最初の総合的な科学団体である中国科学社が設立され、これがきっかけとなって化学史の研究が始まった。

1932年には中国化学会が設立され、化学史の研究が大きく発展する。新中国になってからは、1954年に中国科学院の下に“中国自然科学史研究委員会”が置かれ、1975年に中国科学史の専門研究機関として“中国自然科学史研究所”が設立され、この研究所の中に“物理史化学史研究室”が置かれた。この時期に多くの論文や著作が発表され、研究の規模や方法にも向上が見られるようになった。

1980年10月に北京に於いて“中国科学技術史学会”が設立され、その中に十いくつかの分科委員会が置かれ、化学史については「化学史専門委員会」が中心になって学術研究活動を進めることになった。

1981年には第一回の全国化学史学術会議が開催され、著名な化学者や化学史家が参加し多くの論文を発表した。

これ以降大規模な化学史の学術会議が各地で開かれ、化学史研究の領域が一層広がりがつ深まってゆきつつある。

2. 化学史研究の内容

(1) 研究課題：中国古代化学史の系統的研究、煉丹術

の研究、火薬史の研究などなど、そのテーマは25以上にのぼる。

(2) 研究成果：50年代後期から最近の十数年間に中国化学史の研究者は、研究成果を著作で或は論文で続々と発表している。

(3) 科学研究や生産への応用：例えば、宋代の磁器を研究し、その複製品を作ることにより海外に輸出している。また、“胆水（硫酸銅水溶液）錬銅法”などの伝統的な方法の調査研究や応用なども行われている。

3. 研究方法

(1) 1978年以来、中国化学史の研究方法は大きく躍進した。中でも人々の興味を引きかつ極めて効果的な方法は、化学史の文献資料をもとに実験室で模擬実験を行って検証するというやり方である。この方法は、最初是中国の煉丹術化学史の研究から始まったもので、その後他の研究に対しても行われている。

(2) 近年は伝統的な化学分析、金相試験の他に原子吸光法、X線分析等、最新の計測器を使つての化学史研究も盛んである。

(3) 伝統的な化学工程に対する社会調査と利用も活発に行われている。このような方法は、化学史の文献の空白部分を埋めることができるし、伝統的な生産方法を推進することもできるからである。

時代の進歩、中国化学史専門委員会の効果的な組織、中国化学史の研究者達の積極性によって、現代の中国の化学史研究はかなり順調に発展している

私は、日中両国の化学史の研究者・学者の努力と協力で、日中両国及び世界の化学史の研究が新たな発展を遂げることを心から希望するものである。

(訳：橋本南都子)

〔一般講演〕

硝酸製造技術の歴史

—工業物理化学の視点から—

川 合 智
(三菱化成)

1. はじめに

硝酸製造プロセスは、1902年、アンモニア酸化法が Ostwald によって提案され¹⁾、1913年に原料アンモニアの合成が工業的に開始されると、この方法が唯一の工業的硝酸製造プロセスとなった。

それ以前は、電弧法による硝酸の製造がかなり大規模に行われていた。

また、工業化には至らなかったが、燃料を用いて空気を高温に熱し、窒素を酸化させて硝酸を得るという方法 (Wisconsin プロセス) も、大がかりに研究された。

これらのプロセス検討において、工業物理化学の手法が大いに貢献した。そこで、硝酸製造技術の進歩に対する工業物理化学の貢献について考察した。

ここに、工業物理化学の貢献とは、1) 反応の平衡や速度の推算、2) 流動、伝熱、相平衡を含めた物性の推算、3) 触媒の開発、4) 最適プロセス条件の設定とプロセスシステムの設計等である。

2. 電弧法における工業物理化学の貢献

空気中に電弧を飛ばす事によって硝酸を生成させるという研究は、古く Priestley (1775) や Cavendish (1783) によって行われたが、実際に工業化されたのは20世紀初頭で、その頃は、Birkeland-Eyde 法を代表的なものとして多数の炉型式が存在した²⁾。

電弧法で生成する NO の濃度は低く、又、電力消費量も大きい。これらの欠点を補う事がプロセス開発の課題である。

Nernst や Jellinek は熱力学的手法を用いて $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$ の反応の平衡定数を求め、実験によってもこれを確認した³⁾。また、彼等は反応速度についても研究を行い、正反応と逆反応の速度定数を求めた。この研究から、このプロセスは高温が有利で、かつ、急速な冷却 (クエンチ) が重要な事が明確となった。

気体の濃度 (N_2 と O_2 の比) や、電弧の性状、電極の材質についても研究が行われ、ガスの流れが層流である方が電弧が安定し、高周波数の交流を用いる方が良い事、低イオン化ポテンシャルの電極材が良い事など、物理化学的に見て適正な研究結果が得られた。

3. Wisconsin プロセスにおける工業物理化学の貢献

窒素と酸素からの酸化窒素の生成は、高温であれば有利に進むから、燃料を用いて高温を発生させ反応物の顕熱を充分に回収すれば、この方法はプロセスとして成立する。1940年～1950年頃、このプロセスが研究された。

Gilbert や Ermenc は統計熱力学⁴⁾を用いて、この反応の平衡定数を求めると共に、反応速度についても遷移状態法を用いて推定を行った。これらは、反応条件の設定に役立てられた。また、このプロセスでは、NO の酸化触媒や NO₂ の吸着捕集についても研究され、プラントのコンパクト化に貢献した。

4. アンモニア酸化法における工業物理化学の貢献

この方法では、アンモニア原単位の向上、白金に代わる低廉な触媒の開発、吸収工程の最適設計による設備費の削減、プラント高压化による全体設備費の削減等が大きな課題で、中でもプラント高压化の効果が特に大きい。

アンモニア原単位はアンモニア酸化器の条件最適化によって向上が計られる。この研究は Andrussov らによって行われたが、大類らによってほぼ完成された⁵⁾。

それによれば、高压下ではガス流速を速く、ガス予熱温度を最適値に保つのがよい事がわかった。

代替触媒の開発は1920年代半ばから1930年代半ばにかけて東京工業試験所でも行われ、数工場で実用化された。

NO₂ 吸収機構は複雑であり、多くの研究によって設計手法が確立された。

プラント高压化は1920年代末に Taylor や Fauser によって理論的に研究された後に実施に移された。プラント圧力を常圧から中圧 (4 atm) にする事により全コストで 10% 以上の削減となった。

文 献

- 1) AP 858904 (1902).
- 2) Mellor, *Comprehensive Treatise on Inorg. & Theor. Chem.* VIII, p. 366.
- 3) *Z. anorg. Chem.* 49(1906), 213.
- 4) *Ind. Eng. Chem.* 40(1948), 1719.
- 5) 『化工論文集』6(1980), 378.

〔特別講演〕

企業における R & D の役割と問題点

—わが国のポリマー技術開発を中心に—

佐 伯 康 治

(日本ゼオン専務)

化学企業での R & D が戦後どのような役割を果たし成果をあげてきたか、そしてどんな問題点を持っているかを、ポリマー技術の開発を中心に検討する。

企業における R & D の変遷

わが国の化学企業は戦前からレイヨン、アンモニアなどの技術開発を行ってきた。また戦後は日本の経済の動向にともなって、それに対応するかたちで企業は R & D の展開をはかってきた。導入技術の企業化から始まり、プロセスの大型化、新ポリマーの開発、環境対策技術の開発、省資源・省エネルギー、そして最近ではハイテク対応の技術開発などと変遷してきた。

日本の経済の動向と企業の R & D の課題の変化について検討する。

企業における R & D の役割

企業の存続の条件は、既存事業の維持・拡大と新しい事業の開拓による業容の拡大である。そのために企業の R & D がやらねばならない目標は、『品質』と『コスト』である。

『品質』については新しい事業のための新製品の開発と、既存製品の改良開発が課題となる。『コスト』につ

いては生産技術の改良・開発が重要で、レスビーの開発、製造プロセスの改良・開発、環境対策技術などの開発が課題となる。

また、基礎研究が大学の研究だとすれば、企業の研究は『ものづくり』研究と位置づけられる。この両者はその目標は異なるが、研究のやり方は同じである。この関係にやや混乱が見られるのが現状であり、この関係についても検討する。

日本における R & D の特徴と成果

品質改良による事業維持と拡大、新製品開発による業容拡大、プロセス開発によるコストダウンなどについて、わが国での具体的な例をあげて、企業における R & D の成果についてみる。

現在では、研究開発が企業戦略の最も重要な要となっている。

日本における R & D の問題点

日本の化学企業はこうした R & D の展開によって、個々の技術においては世界のトップレベルにきたと自他共に認めている。しかし、その各々の詳細をみると、ほとんどの技術が欧米でまず開発されたものである。それに日本的な改良を加えて世界のトップのレベルまでにしたものであり、改良のやり方には日本的なものを見ることができが、基本的にはオリジナルなものは少ない。とくに、新しいポリマー製造プロセスではその基本はすべて欧米において開発されたものと言ってよい。

これらの原因がなにによるものかを、ここで改めて考える必要がある。日本の科学技術のありかた、日本の化学企業の文化の問題として検討する。

〔特別講演〕

国産・導入技術の工業化

—三井東圧化学・彦島工業所の変遷—

江 崎 正 直

(元三井東圧常務
彦島・大牟田前工業所長)

筆者は1955年東洋高圧工業（現三井東圧化学）に入社、彦島工業所（彦工）に配属されて1000気圧のクロード法アンモニア合成工場および東工試法メタノール合成工場の運転に従事する機会に恵まれた。4年後両工場は閉鎖、燐酸系工場への大転換を余儀なくされた。彦工は創業当初から実験工場という宿命を背負わされた。ここで確立された技術が他工場で花開く。世界32カ国へ輸出された尿素技術がその好例である。

1. アンモニア合成（導入技術）

食料増産のための肥料需要に応じて、19世紀後半から空中窒素の固定技術が注目された。20世紀初頭、水素と窒素から直接アンモニアを合成する研究が稔り、1913年ドイツのBASFが200気圧で工業化する。ハーバー・ボッシュ法である。

これに刺激されてフランスのクロードは5t/日の実験工場を建設し、1000気圧による合成に成功した（1921年）。鈴木商店は導入契約を結び、機械装置一式をフランスから輸入して彦島に5t/日の工場を建設、1924年から生産開始した。

石炭ガス化のため、電解水素を使うカザレー法とは比較にならぬ苦労を重ねた。鈴木商店の倒産で1928年工場は三井に移管、1936年国産機械で更新・増強（20t/日）された。その後順調に操業したが戦後間もなく始まった原料の流体化の波に抗しきれず、1959年栄光の歴史に幕を閉じた（50t/日）。

2. メタノール合成（国産技術）

BASF（1923年）の10年後に企業化された。東工試法による500kg/日の中試験が1930年終了後、三井は1932年合成工業㈱を設立、彦島工場で国産機械だけで石炭ガス化法による合成メタノールを1933年から生産開始した。戦災も受けず1959年まで生産を続けた（60t/日）。

3. 尿素（自社技術）

BASF（1922年）に遅れること15年で企業化された。東圧尿素の研究は米国の文献を手がかりに1936年から始まった。炭酸ガスとアンモニアからドラムを並べてつくったカーバメートをオートクレープに入れて合成実験を繰り返した。翌1937年にオートクレープ1基を増設して切替運転にし、液安と液炭をポンプ送入して尿素の連続合成に成功した（1t/日）。耐蝕材料の開発、装置の改良に努力して1953年まで生産した（8t/日）。この技術をもとに大牟田では1941年から2t/日で、北海道では1948年から50t/日で生産開始した。粒状化技術も彦工で開発され、技術改良を重ねて東圧法尿素技術が完成した。いまや1単位2000t/日で世界32カ国75工場に技術輸出されている。

4. 燐酸（導入技術）

隣接した三井金属の硫酸と輸入燐鉱石を反応させてつくった燐酸から燐安とトリポリを生産する。彦工大転換と呼ばれた流体から固体への道は険しかった。

プレヨン社（ベルギー）の二水石膏法の技術を採用、ガス工場建家を活用して P_2O_5 50t/日の工場を建設した（1960年）。国産材料を初めて使ったところ1週間で腐蝕されダメになった。分析値だけをもとに製作し金属組織を無視した報いだった。燐鉱石の銘柄変更、石膏の品質改良にも苦労した。1968年には50t/日1系列を増設、1972年には250t/日のプレヨン社半水石膏法プラントが完成した。

5. トリポリ燐酸ソーダ（導入技術）

電気洗濯機の普及と軌を一にして粉末洗剤用トリポリの需要が急増した。メタノール工場建家を利用して、50t/日のトリポリ工場がスタートした（1961年）。フランスのサンゴバン社の開発になるバッチ法を導入し、連続法に設計し直して工場建設した。

装置上の問題もさることながら、最大の難関は洗剤メーカーへの売り込みにあった。それまで乾式法のトリポリが普及しており、湿式法の製品は当社が始めてだったので不純物その他にケチをつけられ、大手メーカーに採用されるまで1年を要した。そのあとは順調に伸びて生産能力150t/日に増強され、乾式品を駆逐するまでに成長したが、1975年ごろから始まった洗剤無リン化の波に押されて、いまでは最盛期の20%にまで落ち込んでいる。

燐安や珪弗化ソーダの技術開発についても言及したい。

〔特別講演〕

プラスチックの成型加工

—成型加工技術の歴史的考察—

高 島 直 一

(元 三菱油化常務)

1. 材料と加工技術の流れ

1-1. 古代からの天然有機高分子材料

繊維（羊毛、絹、木綿、麻、樹皮）と漆・樹脂・油脂・繊維工業の現在は、

- 1) 合成繊維と天然繊維の競合、並存
- 2) 天然繊維の化学原料化—再生繊維
- 3) 合成繊維の新形状・機能発見・新繊維展開。

〔漆〕の応用技術は塗料・接着剤・熱硬化性樹脂・FRPの起源技術となった。プラスチックの起源は、〔漆〕説と「セルロイド」説とある。

1-2. 産業革命と高分子材料

石炭、鉄、蒸気機関、機械工業の影響

有機化学、化学工業（タール工業）の影響

1-2-1. 天然ゴムの応用技術

ゴム練りロール、加熱プレス発明；（加圧力増大、使用温度域上昇）

成型加工技術の基礎形成；混練・可塑化・配合・成型・加硫・固化の技術と機械、溶剤によるゴムの溶解、塗工、蒸発、加硫固定技術発明（防水布など）

1-2-2. セルロイド（新素材・繊維素誘導体へのゴム加工技術の継承）

鉄、蒸気機関（剛性、加熱、混練力、持続するエネルギー）

化学反応、溶剤（繊維素誘導体・可溶化・再生、溶解・可塑化）

熱可塑性成型加工技術と射出成形・押出成形の加工機械原型成立。

フェノール樹脂コンパウンドへの技術継承（圧縮成形）

1-3. 石油化学工業とビール箱、合成紙、（石油化学初期）

シュタウディンガーの高分子説認知、熱可塑性樹脂（PS, PMMA, PVC, PA）の出現。

戦後、石油化学工業の創設、PE, PP, 汎用プラスチック、新材料・新市場開発（資源保護、材料・産業競合、製品特化・市場創製）

1-4. 合成高分子材料の自覚（石油化学工業成熟期・反省期）

1-4-1. 成形加工とレオロジー・CAE

1-4-2. 高次構造形成材料の開発（LC、共重合・ブレンド、ナノ複合化材料）

1-4-3. 機能性形状の発見（極細繊維・合成皮革など精密加工技術の展開）

1-4-4. 成形時における構造形成技術（繊維、フィルム

から成形品へ）

1-4-5. 新重合触媒・重合技術の新展開。

2. プラスチック成形加工技術 R & D のパターン

2-1. プラスチック成形加工の本質；正確な「寸法形状と内部構造をもった成型品」をつくること。

2-2. プラスチック成形加工技術 R & D の諸相

1) 用途（開発）、材料開発、加工技術・加工機械開発（化学工業の経済性の為の材料生産、材料消費の為の用途開発；シーズ志向）

2) 材料あての加工技術、用途あての成形技術、機械あての成形材料、成形加工技術の実施の為の加工機械

3) 機械の機械としての発展（成形機構・複合化機構・生産性・計測・制御）、機械・金型・周辺機器の製作技術・CAD, CAM・CAE

4) 機械内部における材料の挙動の確認（可視化）、シミュレーション・CAE、シミュレーションのためのデータバンク充実（レオロジーと物理定数）

5) 測定法とキャラクタリゼーション技術の進歩（加工条件と物性との相関）

6) 材料リサイクルシステム（A/R/Rと新しい対環境経済理念の成立）

7) 時代別市場特性（大量消費・長厚重大、軽薄短小、アニメティ・環境重視）と加工技術・機械・材料の対応

8) 成形加工技術の R & D について

「企業」

①基礎技術・アイデア技術開発は企業の研究機関

②生産技術は商業生産をしなければ進歩しない

「大学・公的研究機関」

①基礎研究（レオロジー、構造形成）

②技術の基礎・支援基礎的研究（産学共力）

〔プラスチック成形加工 R & D 曼荼羅〕



シンポジウム「日本における伝統技術と化学」を 開催するにあたって

鎌谷 親善

この度、化学史学会では創立20周年を迎え、関係各位のご支援・ご協力によってシンポジウム「日本における伝統技術と化学」を開催できる運びになったことを慶んでおります。

日本の急速な近代国家の構築、最近の科学技術や経済の顕著な発展の基礎として、明治以前において既に国際的に高水準の産業技術が存在していた事実を無視することはできません。そこで、この「伝統技術」とそれを基盤に西欧技術を受容した過程、とりわけ19世紀の幕末期から明治ないしは第一次大戦前までを対象に、伝統技術の形成と特徴およびその西欧科学技術の影響による変容に関して理解を深め、研究の推進を図るべく、今回のシンポジウムを計画した次第です。

そこで、関連領域を専門としておられる諸先生や関連協会のご教示・ご高配を得て、異なる技術領域とはいえ、同時代を対象にして研鑽を続けられてこられた諸先生方に、これらの技術に係わる歴史研究の成果を紹介して頂き、その持つ特徴や共通した性格に関してご教示して頂き、今後の調査・研究すべき課題についてご高教を賜れば幸と思い、ご多忙中のところを無理なお願いを致し、ご快諾を得まして、今回のシンポジウムを開催することができるとを心より感謝申し上げます。

この企画において関係の方々からのご意見を基にいくつかの点について、シンポジウムの意図について説明しておくのが適当かと思います。まず第一に、当学会の性格より化学を重視したように受け取られますが、それも当然のこととはいえ、同時に個別の学問領域としてのたたら、銅、陶磁器、塩、硝石と火薬、漆、酒、醤油といった、それぞれの分野における歴史に関しまして、そのの先行研究、こんにちの主要な研究対象と研究の現状、それに今後の研究課題を、その分野の専門研究者でないわれわれにも理解できるようにご講演して頂きたいのです。とりわけ、基本的な文献や史料について、詳細な教示を賜り、関係分野の歴史の概況を理解し、今後の研究の手掛かりが得られれば幸いと思っています。

つぎに、異なる分野の研究者、とりわけ文科系や経済・経営などの社会科学系の出身で歴史を専攻しておられる方と理工系の出身で歴史を調べておられる方との交流が、現在のところ十分とは言えないと思います。学際的研究の重要性は説かれていても、その実行は容易ではありません。今回のシンポジウムがその契機となり、相互の研究協力や人的な交流の機会が促されれば、さらには関連学協会である、たたら研究会、日本塩業史研究会、日本銃砲史学会、日本酒造史学会等々、あるいは関連する分野の研究グループと共同でこのような伝統技術に関する会を催すことができればと願っています。同時に、ここでは異なる分野の研究者の参加によって、これまで看過されていた問題が採り上げられ、新たな展開が期待できるのではないかと思います。

また現状として、日本の技術史に関する研究者の層は厚いとは言えないのではないのでしょうか。とりわけ、若い研究者は限られていると言えます。今回のようなシンポジウムによって技術史への新たな関心が惹き起これることを熱望するものであります。技術史に対する興味を掻き立て、研究者の層を拡大して研究を促していくことは、科学技術に関するいっそうの理解を深めることが緊要な課題である今日、きわめて重要な事項であるにもかかわらず、それが余りにも現実的利害と疎遠のように誤解され、蔑ろにされていることは残念であります。科学技術が政治や経済のみならず文化とも深く関わっているとき、今後の国際貢献が技術や経済を超えた文化領域にも及んできているとき、その歴史的研究は一層つよく社会的に要請されているといっても過言ではないでしょう。このような意味からも、科学技術に関する歴史に興味を持ち、研究への新たな参加者が生まれることを祈念し、シンポジウムの成功を期待するものです。

最後に、本シンポジウムの開催に向けて関係者、とりわけ講演者の方々のご協力・ご高配に厚く感謝の意を表するとともに、準備における不手際をお詫びしたいと思います。

〔シンポジウム〕

近世・近代期のたたら製鉄業

野 原 建 一

(広島県立大学)

1. はじめに

わが国で製鉄業が、はじめて営まれたのは6世紀の後半からというのが、現在までの考古学上の成果から知ることができる。

爾来、今日にいたるまで、製鉄業は重要な産業のひとつとして発展してきた。古代、中世の自給的、局地的市場圏から、地域的、全国的市場圏が近世期において形成されるにつれ、わが国の製鉄業は、技術改良をかさね、生産高を増加させていくことになる。とりわけ、近世後期になって、わが国の製鉄業は「たたら製鉄業」としてその生産体系は完成をみるのである。

こうして近世後期から、たたら製鉄業は飛躍的に発展するわけだが、その生産技術はどのように改良されていくのか、また、生産集団の経営はどのようにおこなわれ、そのたたら製鉄業が、近代にかけて洋式高炉技術を導入する過程でどのような展開をみせていくのか、こうした点について、中国地方の鳥取、島根、広島などのたたら製鉄業の推移を中心に述べていこうと思う。なぜなら、この地方の鉄生産高が、近代にいたるまで、全国の鉄生産高の約8割以上を占めていたからである。

2. 生産技術の推移

古代から中世期までの製鉄は、送風力が弱いだけでなく、炉内で製錬されてできた鉄塊が少量でなければ、それを直接、鍛造精錬し、加工することができなかったため、炉の規模もおおのずと制限された。

炉型は、「丸型」と「箱型」が検出されている。丸型は、「堅型炉」ともいわれて、関東など東日本に多くみられる。箱型は、「舟型炉」といわれており、西日本に類例が多く、この炉型は、のちに中国地方などを中心に発達するたたら製鉄のルーツとも考えられている。

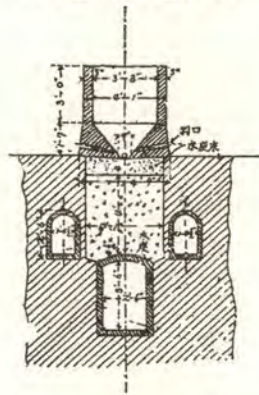
一般には、近世初期までに、全国各地で発達した小規模の製鉄業を「野鉦」と称している。この鉦の特色は、炉床の地下構造が簡易に造作されているところにある。すなわち、近世後期の鉦の地下構造が、保温、防湿にすぐれた構造をもっているのに対し、野鉦は簡単な除湿作業をおこなったあと、炉床を築造している点に特色がある。したがって、野鉦での製錬作業は、小規模生産で、同一箇所での生産回数は、数回ぐらいと想定される。その操業状況の推定手がかりのひとつに、製錬時に排出さ

れる鉄滓の残存量がある。

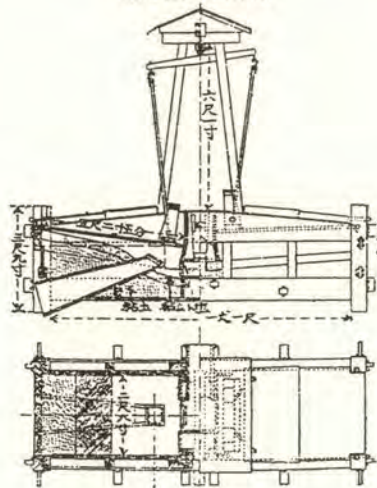
近世後期になると、たたら製鉄業は、「永代鉦」といわれ、地下構造は独特の「床釣り」という炉床をもち、「小舟」という空洞を炉床の両サイドに築造し、保温、防湿、除湿の機能をもたせ、数年にわたる製錬操業に耐えられるようにしたのである(第1図)。「永代」という呼称は、そうした製錬炉の地下構造が、累計百数十回以上の操業に耐えられることを意味して、そう称しているものと考えられる。

送風装置では、「天秤輪」が17~18世紀初めに発明されて、各地に普及し、それまで使用していた「踏輪」にとって変えられた(第2図)。この輪は、単に送風力が強まった、というだけでなく、送風に要する人力が節約され、生産コストの低減をもたらしたのである。また一

第1図 炉の地下構造



第2図 天秤輪



(出典) 近藤寿一郎『日野郡に於ける砂鐵精錬業一斑』(1926年)

方、送風力の強化は、炉を拡大させ、製鍊量を増加させることになった。

こうして炉内にできた大きな鋳塊を破砕するための技術がうまれた。それが、大鋸の発明である。これは、大型化した製鍊炉でできた大きな鋳塊を破砕し、小鉄塊状にして「大鍛冶屋」で精鍊しやすい状態にするためのものである。たたら製鉄業では、この鋳塊を破砕する作業場のことを「大鋸小屋」と呼んでいる。のちになって大鋸小屋で破砕したものをさらに小片に破砕する「小鋸小屋」ができた。大鍛冶屋では、こうして破砕された鉄鉄を精鍊し、「割鉄」の形状に加工する。

なお、天秤竈は、明治20(1887)年ごろまで使用されたが、その後トロンプ、水車竈へと改良され、人力への依存はなくなった。しかし、たたら製鉄の生産技術の基本は変わらず、1代(3~4昼夜の操業)の生産高は、約4.6~6.2tである。

3. たたら製鉄業経営

ここで生産工程を概観しながら、経営の特色についてみておく。たたら製鉄の経営は、膨大な量の木炭を消費するため、その原料である広大な山林を確保しなければならない。また、製炭、その運送に従事する多数の労働力が必要になる。

一方、原料の砂鉄採取のための労働も集約的である。砂鉄採取場の違いから、山砂鉄、川砂鉄、浜砂鉄の種類には分けられても、「鉄穴流し」という精選方法は、近代にいたるまで変わらない。その採取と運送に従事する人々の多くは、山間地の農民であり、それは農閑期の貴重な副業となる。

高殿、大鍛冶屋で生産に従事する専門業者はもとより、できた製品を舟運や中馬で港まで搬送する人々を考慮するとたたら製鉄業にかかわる労働者は地域によって1万人をこすほど膨大になる。いまでも中国地方の山間地は過疎地域ではあるが、かつてはたたら製鉄経営が地域経済をささえていたのである。

たたら製鉄の主産地として、鳥取県では伯耆地域、島根県では出雲、石見地域、広島県では芸北、備北地域、ほかに岡山県美作、兵庫県千草などがあげられる。ようするに中国山地沿いにたたら製鉄業は散在していた。こうした各地での生産技術に大きな相違はないが、経営方法になると違いがでてくる。例えば、原・燃料生産から製品の搬送までを一貫して経営する「出雲型」、それぞれの生産工程に応じて分業・独立して経営する「石見型」、また、近世では藩、近代では県が直接経営する官営が支配的であった「備北型」などに類型化も可能である。

経営者は、「鉄山師」「鉄師」といわれ、主として高殿の鉦経営をおこなう。その鉦の経営組織は、手代-村下-炭坂-炭焚-番子である。同一経営、もしくは別経営と

なる大鍛冶屋では、大工-左下-吹差-手廻-手子である。なお、砂鉄採取の鉄穴流しでは、鉄穴頭-鉄穴師-鉄穴流子-谷番、製炭では、山配-山子の管理組織が形成されていた。これらには専業、副業が含まれている。副業として従事する人たちを計算すると、出雲の鉄師の中には、1経営者で数千人をこす労働者を雇用する事例がある。

流通の面では、多くの鉄製品が廻船問屋の手をへて、大坂の鉄問屋、仲買に集荷されるという特色がある。さらに大坂から地方の鉄問屋をへて小鍛冶屋、野(農)鍛冶屋の手にもわたる。とくに安永9(1780)年の鉄座が設置されたときは大坂への集中は高まった。7年後に鉄座が廃止された後は、鉄製品の交易は、比較的自由に廻船問屋の手で各地へ直接運ばれた。とくに、幕末期になると、北は新潟、南は四国、鹿児島にいたるまで鉄製品は流通した。同時に、製鉄技術者も各地にでて、指導をするようになった。鉄製品に対する需要のたかまりが、技術移転をもたらすことになった。

4. 近代期のたたら製鉄経営

明治期にはいると、たたら製鉄経営は、安価な「洋鉄」の輸入によって圧迫をうける。たたら製鉄業の労働生産性は、ヨーロッパのそれにくらべ低く、そのため原・燃料費が経費の過半をしめることになる。送風施設などの技術改良はあっても部分にすぎず、労働集約的作業はいぜんとして多くをのこしていた。したがって、鉄製品の価格はさげようがなく、安価な洋鉄の前にその競争力は、「和鋼」の品質に依存せざるをえなかった。

また、近世期以来、鉄師たちは、各藩の行政下にとりこまれていた。すなわち鉄師は、製鉄に従事する労働者の食料について、近隣農村の年貢米を「養米」として藩から貸しつけられ、その代金は鉄製品販売代金(運上金などを含む)によって相殺する仕組みになっていたのである。明治期になると、その制度は廃止になった。さらに、「日本坑法」「地祖改正」は、鉄穴流しによる砂鉄採取、製炭原料の森林への増税となって製鉄経営を圧迫した。

5. 結びにかえて

官営広島鋳山は、広島県の北部、備北地域で展開していた。近世期には藩が、明治期には県が直接経営していた。1884(明治17)年には、小花冬吉が広島県御用掛として赴任し、黒田正暉とともに双三郡布野村で1893年には、砂鉄をつかった溶鋳炉の建設に着手している。この高炉が「角炉」である。この和洋折衷の試みはながく続かなかった。

たたら製鉄業がのこした現代的課題は、産業技術史のうえでの位置づけを明確にするとともに、社会経済史、経営史のうえでもその日本の特質を一層あきらかにすることである。

〔シンポジウム〕

銅の伝統技術

—特徴とその変容—

藤 野 明

(大阪市大名誉教授)

幕末から明治にかけては、江戸期に培われたすべての産業がかつてない激動を蒙った。とりわけ技術の領域では、革命そのものが到来したとさえいえるだろう。ここでは、銅鉱石の採掘から金属銅の製錬までの各種の技術の伝統と変容を化学との関連でふり返る。個別にみれば技術の多くが西欧新技術の波にのまれたが、長い歴史をもつわが国の銅産業が、やがて“化学工業”に再生していく兆しは、明治初期の～10年にみとめられる。

I 伝統技術について

日本の諸鉱山と産出銅は、おしなべて江戸幕府のつよい統制下におかれていた。鉱山や吹所（製錬所）ではそれぞれ独自の技術をもって稼行したが、記録による“技術情報”が十分でなく、その育成・保存に不明の部分が多い。

まず、住友関係の資料（『鼓銅図録』）を主にして、当時の銅吹き技術を概観する。

銅鉱石 → (製錬 a) → 粗銅

a 銅鉱石 → 粗銅

粗銅 → (精錬 b～h) → 精銅

b 糺吹き（粗銅の予備分析）

c 間吹き、真吹き ($Ag < 0.04\%$)d 合わせ吹き ($Ag \geq 0.2\%$) $[Cu \cdot Ag] \rightarrow +Pb \rightarrow [Cu \cdot Ag \cdot Pb]$

e 南蛮吹き（銀しぼり A）

 $[Cu \cdot Ag \cdot Pb] \rightarrow Cu + [Ag \cdot Pb]$

f 灰吹き（銀しぼり B）

 $[Ag \cdot Pb] \rightarrow Ag + PbO$

g 鉛の回収（銀しぼり C）

h 棹吹き（精錬 → 輸出銅）

造幣局の設置（1869）

工部省（鉱山ほか4局）の設置（'70→'85）

日本坑令の制定（'73→'92）

b. 維持前後に導入された鉱業新技術

1) 高炉（釜石鉄山、'57）

2) 火薬（黒色、'63；ダイナマイト、'79）

3) 英国式分銀炉（'72）

4) 沈殿銅の回収（？）

5) 蒸気機関（佐渡、'75）

6) アマルガム法（'78）

7) 鑿岩機（'81～'82）

c. 銅生産高

d. お雇外国人と日本人技術者

雇入ピーク：'74（官）、'23（私）

別子：ラロック（'74）、塩野門之助

鉱山局：コアニュ（'67）、ネットー（'73）

『日本鉱山編』（'80）、『涅氏冶金学』（'84）

佐渡・生野・小坂・阿仁・院内などに分局

大島高任（初代日本鉱業会会長）

造幣局：（後述）

e. 教育体制の整備

文部省（'71）・小学校教科書『化学』

対訳辞書の刊行（～'74）

化学・薬品・金石学

官学と私学／高等教育機関

昌平・開成・医学校→東京大学（'77）

アトキンソン（英、分析・応用化学、'74）

ナウマン（独、金石・地質・採鉱学、'75）

工部省・工学寮→工部大学校（'75）

ダイバース（英、無機化学、'73）

f. 海外留学・視察

岩倉使節団（'71～'73）／『米欧回覧実記』

伊藤博文、井上馨、大島高任／五代友厚

鉱山・冶金工場の実見

留学生（化学・鉱山学）の派遣

III 明治初期における大阪・造幣寮

明治政府の急務として設けられた造幣寮（現・造幣局）

a. 設置の経緯

香港造幣局との関係

薩摩藩との関係

II 西欧技術の受容（概略）

a. 明治政府の政策（関係分）

- b. 機構：8局（化学関係：地金，熔金，試験，焼
生）／9所（同：分析，銅工，鍛冶，硫酸
製造，ガス製造，コークス製造）
- c. 技術者
最盛時：20名以上
キンドル（造幣首長）
アトキン（溶解指揮役）
※ゴーランド（化学兼冶金師）
ツーカー（分析方）
マンチニ（伸金局長）
フィンチ（硫酸製造局長）
久世治作（造幣司）
- d. 分析とは？
化学＜含密，分離（術），分析（術），精錬＞
- e. 硫酸バーチング（分離法）
硫酸銀溶液→（鉄）→金属銀の沈殿
- f. 日本の化学工業の源流
硫酸製造所（鉛室法，5トン／日，'73）建設
これを機に大阪に，ソーダ，石炭ガス，コークス，
銅などの諸工業おこる
- g. 金銀分析所
今宮村（現・大阪市浪速区）に設置（'70）
五代友厚，岡田平蔵，益田孝
造幣寮とタイアップ
- h. とくにガウランド（W. Gowlannd, 英，在日
'72～'88）
技術史の研究
日本の伝統技術「南蛮吹き」の研究

IV 南蛮吹きとその評価

- a. 粗銅中の銀しぼり
- 1) 石見（大森）銀山（神谷寿禎，1533）
銀鉱石（荒鏈）→（鉛）→銀を分離
 - 2) 西欧銀しぼりの手法

アグリコラ『デ・レ・メタリカ』（1556）所載

- 3) 住友の南蛮吹き
粗銅→合銅→南蛮紋り銅＋灰吹き銀
- b. 南蛮吹きの特徴
- 1) 粗銅の品位（ $\text{Ag} \geq 0.04\%$ ）
 - 2) 南蛮床（炉）のサイズ： $2.8 \times 3.6 \text{ (m}^2\text{)}$
 - 3) 炉の構造
 - 4) 銀回収率の高さ
- c. これまでの評価
- 1) ガウランド（'95）
 - 2) 和英対訳本（白川全龍訳，Burndy Library，
1983）での解説
 - 3) 和独訳本（B. Lewin 訳，ドイツ鉱業博物館，
1984）での解説
- d. 南蛮吹きの再現
住友金属鉱山・別子事業所，1982
- e. 住友銅吹所跡（現・大阪市中央区）の発掘
1990～1991，～400m²
江戸期最大・世界最大の精錬工場跡
南蛮床の出土
- f. 伝統技術としての南蛮吹き
南蛮吹きによる銀紋りは，江戸期には大阪以外で
も行われた。しかし，西欧の機械文明の導入ととも
に，この手法の終息は避けられなかった。
上記 a. の三手法のうち，南蛮吹きはとくに銀含
有比の低い粗銅を扱い，小規模吹き床の多数回稼行
を特色とする。しかし，このような手工業的精錬は，
近代以降には経済性を失った。

V むすび

伝統技術の直接の変容とはいえないまでも，江戸期に
“銅の町”であった大阪に蓄えられたものが，明治の大
阪を“工業都市化”へと牽引した。その一斑を明治10年
までの初期にみようとする。

〔シンポジウム〕

19世紀の窯業

—伝統と西欧技術の受用—

仲 野 泰 裕

(愛知県陶磁資料館主任学芸員)

はじめに

日本の窯業史における19世紀は、確固たる伝統技術の上に、新たな西欧技術を加え、大きく生まれかわった時期である。その一つは、その前半期において全国的に認められる地方窯の勃興と、製磁技術の主に東日本地方への波及である。そして、中～後半期にかけては、西欧の最新技術と意匠を積極的に採り入れ、技術的にまた、産業構造的に近代化を図っている。このような中で、我々を取り巻く陶磁製品も大きく様変わりしており、洋食器、磁器、陶器、化学陶磁、便器、ビスク人形など、目新しい分野が登場している。そしてやがては、窯業の近代化の中から一般陶磁と美術陶磁の分離へと発展しているのである。

ここでは、このような窯業の発展の経緯を、技術史的な側面に重点を置き、その大筋をとらえようとするものである。

なお、小稿は、シンポジウム発表要旨としてまとめたものであり、紙数の都合もあり、参考図・表等は当日別途配布するものとする。

1. 江戸時代後期の産業

欧米諸国の先進諸学は、当時外国への唯一の窓口であった長崎をとおり、オランダ語訳された、いわゆる蘭学として日本へもたらされており、医学、天文学、測量学などを中心にその研究が進められていた。これらの基礎的な知識を基に、さらに最新の技術、情報を得やすい立場にあった、西国の有力諸藩を中心として、反射炉の築造、蒸気機関、造船、ガラス製造など数々の近代的な試みがされていた。

一方、一般的な産業の発展状況は、18世紀に広まった問屋制家内工業が、19世紀には一層の発展をみている。そしてさらにこれを発展させ、一部有力地主や問屋商人は、資本家として工場を設け、社会の変化の中で発生した賃労働者を集め、分業と協業による加工生産が行われるようになった(マニファクチャ=工場制手工業)。なかでも織物業(綿・尾西、絹・西陣、桐生、足利、他)や酒造業(伊丹、池田、灘、他)など顕著であった。しかしながらこれらの動きは、幕府の農民統制や藩

の専売制などにより、その後大きく発展することはなかった。

2. 江戸時代後期の窯業

(1) 磁器焼成技術の拡がり

窯業は、陶土・陶石、絵葉の採掘とこれらの精製、燃料の確保(長期的には治山、治水)、施釉用の灰(木灰、紺屋灰、他)の確保など、常に広範な生産エリアとそれに伴う数々の特権(免許)を必要とした産業である。

一方、江戸時代における庶民生活の安定・向上に伴い日常生活への食器を中心とする陶磁製品の進出は、めざましいものがあった。

各消費地においても、当初は肥前を始めとする大窯業地からの一方的な供給に甘んじていたが、江戸時代中・後期になると、各藩が窯業の殖産興業的な面に着目し、新窯の設立や既存の窯の保護育成などの援助をするようになった。なかでも、当時の日本において最高の技術であった磁器焼成技術が、江戸時代後期になると、殖産興業策と呼応するかに東日本の諸窯へ伝えられている。

(2) 窯構造

① 本焼窯

江戸時代において本焼に用いられた窯は、有段連房式登窯が一般的である。しかし一部には、中世以来の^{あながま}竈の改良形を使用していた地方も知られている。

有段連房式登窯は、^{つうもんこう}通焰孔の状況により、横狭間と縦狭間に大きく分類できる。

横狭間の連房式登窯は、朝鮮半島から直接導入された窯形態で、肥前地方で最初に用いられたものである。日本最初の磁器は有田地域において創始されたため、九州以外の地方においても、製磁技術が肥前から直接的にもたらされた窯業地では、同形態の窯が使用されている。一方、縦狭間の連房式登窯は、瀬戸・美濃地方において一般的に用いられた窯形態で、陶器生産に使用されてきた。ただし、伝来の経緯は不明であるが、美濃地域に慶長年間、横狭間の連房式登窯が導入されていたことが知られている。しかし当地にこの窯形態は根着かず、縦狭間の連房式登窯を用いた陶器生産が続けられていた。そして19世紀になると、肥前から横狭間の連房式登窯が導入されるが、従来の縦狭間連房式登窯の床面傾斜を強くするなどの改良を加え、磁器焼成を可能にした^{こがま}古窯も多く使用されている。

② 素焼窯と上絵付(錦)窯

素焼は、成形、乾燥後の半製品を一旦7～800℃で焼成するもので、強度と吸水性をたかめ、描画と施釉を容易にするものである。肥前においては、その製品の観察などから、17世紀後半には素焼が行われるようになった

と考えられる。一方瀬戸においては、『張州雑誌』(天明頃・1781~89)の瀬戸村の記事の中に、素焼窯が描かれているが、定着したのは近代以降である。

上絵付は、透明の鉛ガラスに酸化金属の粉末を入れた色絵の具を用いて、釉面上に描画し、7~800℃の温度で焼成するもので、この窯を上絵付(錦)窯と呼んでいる。肥前では、正保年間(1644~48)にはすでに赤絵が始められたとされ、陶器生産中心の京焼系諸窯においても、早くから上絵付が行われていた。瀬戸においては、前掲の『張州雑誌』に錦窯等が描かれているが、大きく発展した状況は認められない。

3. 西欧技術の導入とその拡大

(1) 幕末における貿易物生産の動き

肥前磁器の輸出の歴史は古いが、天保元年(1830)オランダ商人から、長崎商人へコーヒー具の注文があり、三河内において焼造されたのが、我が国最初のコーヒー具製作と考えられる。一方瀬戸においては、神奈川(後の横浜)開港の前年にあたる安政5年(1858)に、三井組が、舶来見本7~80種を持って瀬戸村を訪れ、加藤兼助に製造を依頼したのが、貿易物生産のきっかけとなっている。また京焼においても、清水五条と勢力を二分していた栗田において、文久年間(1861~64)より神戸の外人商社をととして製品を輸出していたことが知られている。

(2) 万国博と内国勸業博

日本の文物が、万国博覧会において紹介されたのは、第2回ロンドン博(文久2年・1862)が最初である。これは、当時の駐日イギリス総領事オールコック(安政5年・1858着任)が、自ら江戸、大坂、横浜などで収集した美術工芸品を中心としたコレクションを出品したものである。その中には、28点もの「蒔絵付の焼き物」が含まれていた。

次いで、慶応3年(1867)に開催された第2回パリ万国博には、幕府、佐賀藩、薩摩藩が、それぞれ独自に出品しており、明治6年(1873)に開催されたウィーン万国博には、明治新政府がその威信をかけて参加している。

以後、各地の万国博への参加が続いているが、窯業に与えた影響は計り知れないものがあり、近代化へと駆り立てる道標となった。

一方、明治10年(1877)を第1回とする内国勸業博覧会は、万国博などを契機に導入された新技術や意匠の実用化と国内技術の向上を図るものであった。国内の産物を一堂に集め「手際が良き物又は考への巧たくみなる事を較ぶる等を以て専一」として「美悪を見分け産物の位を定

むる」のを目的とする一方で「御国内に売り払めんと思ふもの或は外国へ売捌かんとする物」には適切な指導をするというもので、窯業を始めとする産業界に与えた影響は大きかった。

(3) 西欧技術の受用

幕末から明治時代にかけて、従来の技術の改良と再興に努めると共に、西欧の最新技術を積極的に取り入れている。

① 釉・彩料

釉薬については、^{いす}柞灰、栗皮灰などから石灰釉への移行が進められている。下絵付では、酸化コバルト、クロム、正円子などの使用が特徴的である。一方上絵付では、洋絵具が、鮮明で多色であり扱い易いなどの理由から初期には多用されるが、やがて和絵具が再評価されるようになっている。

② 装飾技法

吹絵、盛絵、型紙絵付、銅版絵付などの技術が再興された他、ゴム版絵付、石版転写などの新技術が導入されている。

③ 器種及び成形法

コーヒー具の生産は、すでに幕末において知られているが、六人具など組物としての生産が始まった他、ディナーセット生産へむけての研究が進められている。また、電信の発達と共に国産碍子の開発が急速に進められている。この他、陶管、タイル、化学陶磁器、陶歯などが知られている。

成形は、轆轤(手、蹴)が中心であるが、明治時代12年(1879)には、電動轆轤が試用されている。この他、土型成形から石膏型成形へと移行されている。

④ 窯の改良と石炭窯

従来の窯には、焰吹孔の改良、本窯の前後を素焼窯として利用、古窯と丸窯との連絡部に「休室」を設けたり、胴木間を改良して捨間を除くなどの工夫がされている。

石炭窯は、有田に招かれたワグネルが、白川に試験窯を築いて以後、全国各地に築かれている。しかし技術的には試行錯誤を繰り返した後、明治時代後期には、石炭焚の素焼窯や絵付窯も開発されるようになった。なお、明治45年(1912)には、ガス使用の絵付窯が試用されている。

おわりに

19世紀の窯業について、技術的な側面からその大要を述べてきた。西欧から導入された新技術は、一様に広まったわけではなく窯業地ごとにその速度と深さに差があり、日本的な応用も認められる。これを機に当該分野の調査研究の発展の一助となれば幸いである。

〔シンポジウム〕

19世紀の日本塩業

村上 正 祥

(日本食塩製造(株) 監査役)

1. 日本の塩¹⁾

塩は必要なミネラルとして人体内に存在する。古代より調味料として、さらに塩蔵、漬物、みそ等に使われた生活必需品であった。このため、塩は最古の交易品の一つであり、塩づくりは人の歴史と共に始まった。

日本では、岩塩や塩泉などの塩資源がないので、塩は海水からつくられる。これは昔も今も変わらない。ただ気候が温暖、多雨多湿であるため、^{てび}天日製塩は難しい。原始時代には日に干した海藻を焼いて^{はいしお}灰塩が作られたが、やがて干した海藻から濃い塩水(かん水、^{もしお}藻汐)を採り、これを煮て塩をとる「藻塩焼」法が行われるようになった。さらに4世紀以降、藻の代わりに海浜の塩砂を利用してかん水を採るようになった。始めは自然の干潟砂面が塩砂の採取場であったが、この砂面が整地区画され、海水溝や溜が設けられて、「塩浜」としての形が整ってきた。なお「塩浜」の字句の初見は貞観5年(863)である。

それ以来、日本の塩は専ら塩浜法で生産されてきた。製塩は全国の海岸、至る所で行われ、その地域の塩需要を賄ってきた。

2. 製塩業の発達^{2), 4)}

室町の頃から商品流通が盛んになり、各地の領主で殖産興業に努める者が多くなった。塩浜の開拓は16世紀末から始まり、17世紀に入ると各地で行われた。

2.1 赤穂三崎新浜の開発

正保2年(1645)播州赤穂の海面で大干拓工事が始められ、翌年総面積30町歩の塩浜が出現した。平均5反7畝の塩浜と釜屋をもって「1軒前」とする52軒前の塩浜が完成し、新浜村という1村ができた。それまでの塩浜が3~6畝、大きくても1反前後というのと較べると、まさに画期的な広さであり、しかも52軒前まをもって築造された塩業専用干拓地であった。操業も家族の副業労働ではなく、専門の技能者によって日夜進められる塩生産場であり、その工場団地であった。この大規模な塩浜を、従来の小規模塩浜と区別して、「^{いりばましきえんでん}入浜式塩田」という。

操業を始めた赤穂三崎新浜は目ざましい成果をあげた

ので、関係者の注目するところとなり、瀬戸内の各地でその新方式の塩浜開発が相次いだ。

2.2 入浜式塩田法

瀬戸内の各地に開築された塩浜の1軒前面積は、年代とともに拡大の傾向を示し、赤穂三崎新浜から80年後の享保9年(1724)に築造された伊予多喜浜では1町5反に達した。この間、既設の塩浜でも統廃合によって1軒前面積の拡大が進行した。

こうして開発された製塩団地は膨大な量の燃料を必要とした。粗朶、松葉、割木などの燃料需給は逼迫し、価格は高騰して塩業経営を圧迫した。そこで、北九州の一部の塩浜で利用されていた石炭に着目し、18世紀後半瀬戸内の塩浜で石炭焚きを行うようになった。19世紀に入ると瀬戸内の全域に石炭焚きが普及していった³⁾。

明治10年代以降、紡績等の近代的産業の発展に伴って、ボイラー燃料としての石炭需要は増大してゆくが、それ以前は瀬戸内の製塩業がほとんど唯一の石炭需要者であった。塩業の側から見れば、石炭の手当は塩業経営の重要な部分を占めていた。

明治初期の平均的入浜式塩田は、1.5~2町歩の浜地盤と石炭焚きの釜屋で「1軒前」を構成した。浜地盤は海水溝で短冊形に仕切られ、短冊の幅は約8間、1枚の面積は1~2反。その中心線上、約8間の間隔で沼井が配置されている。塩釜は石と粘土で築造された独特な「石釜」が使われた。このような設備を10人位の専門技能者が操業し、年間製塩量は150トン程度。作業の手順、操作等も「入浜式製塩法」とも称すべき技法が確立していた。この入浜式製塩法は近世以来わが国独自で開発され、完成された技術であり、その事業規模をみても、当時としては他に類をみない製造場であり、しかも数軒から数十軒が集まって大製塩団地を形成した。

2.3 瀬戸内の製塩業、「十州塩田」

文化年間(1804~17)、三浦源蔵が著した『塩製秘録』によると、「(日本)全国68州のうち、塩を自給自足しているのは8州、残り60州は瀬戸内9か国の産塩で賄っている」とあり、瀬戸内拾ヶ国の塩浜数を2,095軒と記している。明治初年、この拾ヶ国の製塩地を一括して「十州塩田」と称するようになった。明治9~20年の全国産塩量平均は4,730千石、その内十州塩田の産額は3,580千石(全国の76%)であった。

塩浜の作業はお天気相手である。塩生産は年ごとに豊凶があり、また塩浜が台風、高潮などの災害をうけるこ

ともある。各地で塩浜開発が行われた結果、生産過剰となり塩価の暴落をまねいたこともあった。こういった情勢に対処するため、瀬戸内塩業者の連絡組織化が進められた。明和9年(1772)初めて安芸厳島に周防、長門、安芸、備後、伊予の5か国から塩業者が参集した。文化9年(1812)には播磨がこれに加わり、以後厳島と備中瑜伽山とで隔年会合が続けられた。文政3年(1820年)には阿波、天保3年(1832年)備前、嘉永6年(1853)に讃岐が加わって、9か国の「諸国塩浜集会」が続けられた。明治9年備中がこれに加盟して、十州塩業者の組織「十州塩田会議」が成立した。

3. 欧米の製塩技術導入の試み⁵⁾

3.1 幕末から明治前期

十州塩田の発達によって、その産塩が全国の塩需要の大半を賄うようになったが、これによって衰退していった十州以外の塩産地は多かった。それだけに、自領内で塩の生産を確保したいという願望は根強いものがあつた。同じ塩浜法では、立地条件に優る十州塩田に対抗できないので、塩浜法以外の新製塩法の出現を待つしかなく、ここで着目したのが枝条架^{しじょうか}その他の洋式製塩技術であつた。

薩摩の島津斉彬は、川本幸民に蘭、英、独の製塩書を翻訳させ、市末広貫に洋式製塩法を研究させた。安政4年(1857)赤穂流の塩浜と洋式の灌水汐法(枝条架)の試験を始めさせた。

この枝条架法は、明治になって小野友五郎によって実用化され、上総松ヶ島(明治9年)と大堀(同12年)に枝条架式製塩場が稼動を始めた。彼の指導によって、庄内念珠関(12年)、相馬岩子村(13年)、新潟(14年)、鳥取(15年)等の枝条架式製塩場が建設された。

幕末米国へ渡り天日塩田法を会得した田中鶴吉は、深川に試験塩田を築造し企業化に努めたが、気象条件の違いもあって日本では実現しなかった。

3.2 オスカー・コルセルトの塩業実態調査

明治政府は、ソーダ工業の原料としての塩に着目し、明治15年塩業の実態調査を行った。調査を担当したのが地質調査所、分析係長オスカー・コルセルトであつた。彼は若き化学技術者であり、故国ドイツの製塩業についての造詣も深かった。製塩地の現地調査を重ねた末、『日本海塩製造論』と題する報告書を提出した。内容は西洋科学者が見た日本塩業であり、塩業改善について多

くの提案も述べられている。

3.3 奥健蔵の欧米塩業視察と製塩試験場

農商務省技師奥健蔵は、明治32年(1899)欧米塩業の視察に出発した。彼は製塩技術、塩業経営の全般にわたって欧米塩業を調査し、その成果は早速製塩試験場の研究に生かされた。また彼は、塩専売法の施行にも大きな役割を果たし、専売局発足後はその鑑定課長、技術課長を歴任して、塩業の発展、製塩技術の進歩に盡くし、その後の日本塩業の路線を設定した。

4. ニガリ工業の始まり⁶⁾

製塩工程の残液を苦汁(ニガリ)という。塩以外の海水成分(Mg^{2+} , K^+ , SO_4^{2-} など)が数十倍に濃縮された溶液であり、これから各種の塩類を製造するのがニガリ工業であり、製塩の副産事業である。

江戸末期、ニガリから瀉利塩^{しやうりえん}(硫酸マグネシウム)、炭酸マグネシウム、芒硝(硫酸ソーダ)などが製造されていた。明治になると、これらの製造所は原料のニガリを求めて鳴門へ集まり、ここがニガリ工業の中心地となった。

[塩業に関する主要図書・資料]

- 1) 『日本技術の社会史』第二巻、塩業、漁業、日本評論社(1985)。
- 2) 『日本塩業大系』全17巻、日本専売公社(昭和50～57)。
- 3) 渡辺則文;『日本塩業史研究』(1971)。
- 4) 広山堯道;『赤穂塩業史』(昭和43)。
- 5) 渡辺則文;『広島県塩業史』(昭和35)。
- 6) 日本専売公社;『日本塩業史』(昭和33)。
- 7) 三浦源蔵「塩製秘録」(文化年間)、松岡利夫;『防長塩業史料集』山口県塩業組合連合会刊(昭和36)に収録。
- 8) コルセルト「日本海塩製造論」、『地質調査所明治十六年報』第二号、『日本塩業大系』史料編、近現代(二)に収録。
- 9) 『大日本塩業全書』(第一編大蔵省主税局(明治39年)、第二～四編専売局(明治40～大正4)。
- 10) 『塩業整備報告』第2巻、資料編、日本専売公社(昭和41)。

[主な参考文献、論文]

- 1) 村上正祥;日本の古代製塩、「そるえんす」No. 2, 3, ソルト・サイエンス(叢), (平成元年, 2)。
- 2) 村上正祥;入浜塩田論,『日本塩業の研究』第16集,日本塩業研究会,(昭和50)。
- 3) 村上正祥;塩業における石炭焚きの始まり,『日本塩業の研究』第14集(昭和48)。
- 4) 村上正祥;入浜式塩田に至る塩浜形態の変遷,『日本塩業の研究』第22集(平成5)。
- 5) 村上正祥;明治期における製塩技術,『日本塩業大系』近代(稿),日本専売公社(昭和57)。
- 6) 『富田製薬百年のあゆみ』富田製薬株式会社,(平成4)。

[シンポジウム]

19世紀の日本硝石・火薬技術

川 越 重 昌

(日本銃砲史学会)

1) 硝石・火薬

秀吉の鉄砲取締以来現代迄、民間の鉄砲所持禁止国では、硝石も火薬も民間生活に殆ど用はなく、藩が求める事によってその原料となった領内民家の床下土が提供された。しかし一民家からの床下土の代償は一夕の親父の酒代程度、かつ一過性。村々経済へは何の足しにもならず、さらに明治以降は需要皆無。硝石も火薬も共にエンショウと呼称区別もなく、郷土史家の間でも忘却、現在でもそれを掌にのせて見る人は稀である。

しかし硝石・火薬の存在は厳然として国家興亡への引導渡しの役を果たしていた。従って西欧でも日本でも、化学発達の起因をなしてきたが、日本の民間では遊びとしての火花には常に轟音と花園を夜空へ上げて自らの存在を示していた。現在でもその史的研究は化学者と郷土史家の間^{はざま}で互いに敬遠されているかにみられる。

2) 19世紀の日本硝石・火薬

日本では19世紀へ入る前、その製法技術には255年の歴史があった。その初めは狐火と称し薩摩の合戦場に姿を現し、数年後には鉄砲薬としてほぼ完成、まもなく戦国大名の間に拡散製造、興る者亡ぶ者、火薬量で決した。勿論輸入品もあった。

やがて大名の封地再編により、砲術家や硝石火薬の稼人達は主従師弟関係を解除、技術は全国へ散乱しそれぞれに定着したが、封建大名の軍役温存量が満足するや、火の要心のため居域外4km程の山林秘所へ焰硝蔵を移した。消費もないまま蔵は施錠され、18世紀末迄百数十年間、狐狸の住処と共に、温存火薬は既に古火薬と目され、世は将にエンショウ忘却の代となって19世紀を迎えた。

19世紀は年号では文化・文政と幕が開き、北方ロシアからの脅威が伝えられ、東北諸藩は幕命によって蝦夷地へ駐屯兵団を派し、江戸湾岸の台場を強化、一方温存200年の火薬薬効に対する啓蒙の声が出ており、'05年には佐藤信淵が徳島藩で、'08年は高橋作左衛門は和蘭火

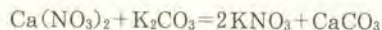
薬の和訳を始め、'20年代は一時小康。'30年代は水戸の徳川齊昭が硝石製法再開発の準備を始め、'38年には異常な藩命を発した。即ち藩内保有鉄砲全挺へ一挺当たり1万放の玉と火薬を火急製造せよと、藩は北方藩境の村々から民家床下土による製硝業を展開した。当時雄藩の火薬保有量は挺当たり千放、他の多くの藩はその半量しかなかった。

'41年高島秋帆は徳丸原に演武。識者間の外憂は1853年ペリーの来航によって決定的となった。製硝業は南部藩が即刻、海防硝石御用所を設け、挙藩全領同時の製造を開始。品川台場用7万貫の硝石を一手に引き受けた。諸藩も自藩用硝石の採取製造を開始した。火薬なき大砲鉄砲は、樗の棒にも劣るためである。

3) 19世紀硝石製法技術

火薬は硝石・硫黄・炭の混合物。硫黄と炭は日常品、硝石は最も多く混合するのに既に製法は忘却。従って19世紀は、その再開発であった。それが需要の厳しさから、技術は最高度迄に進歩したが、明治維新後チリ硝石の輸入により、その後は空中窒素の固定により、既に古典硝石技法となって永遠の眠りに入ったのである。

硝石, KNO_3 。その製法は昔も今でも、窒素の循環中、硝酸となり再び循環へ入る寸前、土壌共々採取、灰と反応させる技術、



と日本人が知ったのは1860年代。'90年代には学生の化学参考書にも出、その式は現在も変わってはいない。

変わったのはその製法用具の形や大きさ、それを扱う稼人の肉体的限界への規格化。家内手工業的手法から、不安定ながら工場工業的繰廻し技術、日本の場合は製品硝石10貫目を一箱とする全工程の土量・道具・作業リズムの編成へ向けての試行錯誤の過程、それが硝石製法技術史の歩みであった。

製法の方程式が変わらない以上、化学者諸賢へ今さら述べる何物もないが、当時の稼人達を最も理解困難にしていた事は CaCO_3 がなぜ出てくるのかで、稼人達は「病が出た」と嫌っていた。次は原土量に対する木灰量の決め方で、最後迄師匠からの口伝量を、土壌含有硝酸量の多寡による調節ができなかった。しかしこれは今でもどうか。それは土壌学者間での硝酸含有量の測定は、山林や耕作土等での測定はあっても、全く生産性のない民家床下土の測定を誰がしているだろうか。一般露天下

土壌の硝酸含有量は、土壌中 $\text{mg NO}_3/100\text{g}$ で、20~50 程度であるのに、私の事例では最高 4213, 3710, 3000 前後はさらに検証された。つまりそれに対応する灰量の加減が開発できずにしまっていた。

今一ツ水戸藩最終期に原土からの抽出水と、灰の抽出水を別々に採って合わせる事により、採硝率が向上、さらに灰の必要量が明確に認識できる寸前迄進歩の跡がみられるのに、残念ながら幕末の終焉となってしまった。

この反応の作業を伝書では「小煮法」と称して口伝の中に詳しい記述を欠くが、試行錯誤の中で終わっていた。また素晴らしいのは硝石10貫目単位の技術編成の完成で、今日、製品総量と製造開始年月の記録さえ残っていると、数ヶ月以上の全業務を日分段取目表から、全会計の復原迄可能とし、さらに製品量から落硝硝藏の大きさ、外観、内部への収納実際迄復原できる。この製法規格化技術の進歩は、稀にみる稼人達の成功であった。なおその製品純度は80%に迄達していた。

4) 19世紀火薬製法技術

19世紀初頭の日本火薬はその99%迄が各落硝硝藏の内に、施錠200年を経た古火薬として保管され、果たして外患に耐え得る心配されていた。1793年幕府は蝦夷地視察より帰った最上徳内をして、浅草藏前の藏床下土から硝石を製造させた。今日残存する伝書は殆どこの世紀初期のもの、合薬伝書はまことに少なく、秋帆や江川太郎左衛門指導により所謂洋式法が開始、実技書では体験による中居剛屏の『砲薬新書』が支配的であった。

それは「従来火薬」より比重を高める事で、すべて水車搗、五日間昼夜不休の搗方で、調合比も硝石70%、硫黄・炭は合せて30%、となお1臼2貫目厳守の法であった。

これもまたペリー来航を機として全国的に発足した。その代表的製造は品川台場用7万貫の火薬で、原材料の硝石・硫黄・炭の現物は江戸へ集めたが、江戸では従来水車とその稼人を安易に転用したため、近郊一円の水車はまたたく間に爆発事故を連発、江戸町民を驚かせた。幕府は五ツの藩へ分担させ、原材料現物支給、再び地方へ逆送、秩父、利根川北岸谷貝、千曲川岸等で水車合薬、品川へ運ばせた。

一方薩摩では城下濠の上へ広大な製場を設け6水車を稼働させ、さらに敷根に同規模の分場を設け、洋式機械を輸入、洋式化への先鞭をつけた。後それが明治政府へ引き継がれ、目黒・板橋・岩鼻の軍火薬工場となり、爾

来欧米火薬の進歩に追いつけ追いつけの状況。

勿論火薬も黒色火薬から黄色火薬、綿火薬、褐色六稜火薬、ダイナマイト等々と、19世紀後半は、まさに火縄錠から38式歩兵銃までの過程に、影のように添って20世紀へ向かうが、日本火薬は終戦迄、遂に追いつけぬままであった。従って火薬の過去を省みる余裕は一日もなく、陸・海・産業火薬史の各巻が初めて世に出たのは、何と昭和44・42・42年に、終戦後各工場の従業員が、自分達の思い出に明治以降を形式的常識的に、市販する事もなく会員用に限定出版したのが日本火薬史のすべてであった。

本稿の目的は所謂技術を述べるべきだが、合薬の原理方法は化学者には説く迄もないが、如何に爆発事故なく、混合、加圧、造粒するかにあったが、それは種子島伝来以来今年で450年、一貫しての課題であった。そして20世紀はもはや黒色火薬は片隅に位置づけられ、現代火薬類へ激流のように流れ込んでいるようにみられる。

5) 今後の研究課題の展望

20世紀へ入ると、前世紀火薬は硝石共々総て古典技術として博物館入りした。その史的研究も軍は独占の中で何も残さず解体した。一般藩史研究者も、長い隔離の外で垣間見る事さえ難事であった。古来支那の霜、印度の塩と称され世界三大発明の一と数えられていた KNO_3 及火薬の探究は、中国に於ても殆ど見るべき研究は無い。その理由も理解できるが、現代の日本人の手でなら解明可能の見通しはできる。ただ広漠千年の時空の大陸では、志を同じうする人達の連携分担協力が必要で、その組織下でなら10年を待つ要は無いと思われる。勿論国内に於ても解明を待ちつつ亡びなるとする関係遺跡、大地に刻み残された声なき史料も、特に城下町近郊の開発と民家建築のコンクリート化によって消滅しつつある。旧藩時代はこの秘薬は300の独立国(藩)の極秘業。19世紀の硝石・火薬には中央史は無かったのである。

6) 参考文献について

- 1) 19世紀前の史料は火薬調合比外に余り見るべくなく、ただその存在を知る史料は各藩史資料の中に鉄砲と共に数多く見られる(各県史資料編)。
- 2) 「日本火薬史年表」は昭59、東京書籍発行の『日本史分類年表』中に拙編を掲載。
- 3) 『鉄砲史研究』誌(ライフル射撃協会発行、学会員頒布、年10回)には数氏の寄稿で硝石、火薬のみでも約200回程連載されている。続刊中。

[シンポジウム]

伝統漆工の科学技術—序論—

熊 野 谿 從

(東大名誉教授)

Japan には漆の意味があり、漆器は日本の伝統工芸の代表とみなされている。538年仏教、仏具師と共に漆工人が渡来し爾來1400年余をへた。その間各時代の文化、地域の風土を反映し、精緻な漆器の技術が確立した。もの作りは材料(原料)があり、それを加工して製品に作りあげる工程が基本である。伝統工芸では、材料、技術の本質を失わず、時代を反映し新しい技術を創造することが伝統の継承であると筆者は考えている。しかし漆は生物系の材料で、その仕組みの理解が容易でなく、戦後約50年漆工技術は他の分野、金工、陶工、織物、染色等に比べると殆ど本質的变化をしていない(漆工技術の古典書は『日本漆工の研究』(美術出版社、昭和53年)沢口悟一著である)。枚数が限られているので講演を理解して頂くための序論として記す。

筆者はフェノール工業化学からウルシオール、うるしの材料化学に縁ができた。漆は酵素の関与する唯一の実用的な高分子材料で、中国、日本の遺跡の出土品で明らかになっている漆の耐久性の化学に興味を持ち研究を行った。また研究成果を基盤に、日本各地の伝統漆工の科学的意義を明らかにしてきた。漆を化学材料として論じる体系を確立できたと考えている。日本の伝統漆工は品質が天候、場所、採取法などで変化する天然物を原料とする加工技術の人間極限の業であるが、現代科学の目で見ると重要な未解決問題が残っていることが明らかになっている。

樹液の化学 吉田の酸化還元酵素ラツカーゼの発見(1883)、真島のウルシオールの構造決定(1907-1919)、中村のラツカーゼの分離精製とキャラクタリゼーション(1958)を背景に研究を始めた。漆樹液はW/O型のエマルジョンでその成分、組成は水20-30%、ウルシオール60-70%、水不溶の糖蛋白1-2% (10%の糖質を含む、分子量は $-(7,800)n-SS-n=1-10, 1-2\%$)、多糖(分子量22,000; 80,000の各フラクションの酸性多糖はCa, Mg, Naの塩として存在)オリゴ糖、単糖など計6-7%、ウルシオールを酸化する酵素ラツカーゼ

の他ステラシアニン、ペルオキシダーゼ、水可溶蛋白など約1%である。

伝統漆工の流れ 漆の木の生育、掻きとり方法、樹液のブレンドに工夫を重ね木屑等を濾別し、良い品質の漆原料、きうるし(生漆)を作る。これを塗料化する際には室温で攪拌し均一化するなやし、それに続く温度45℃以下で攪拌し含水2-4%の漆塗料をつくるくろめ(黒目)の工程がある。品質の異なる良い漆塗料を作るための容器、攪拌器の設計が重要である。塗りに際しては薄くぬり(例数十ミクロン)、乾燥は温度20-25℃、湿度70-80%に調整した室の中で一夜行う。丈夫な膜を作り、面の平滑さ(光沢)を出すため乾燥表面の炭研ぎを行い、生漆をその面に擦り込み、乾燥する工程を繰り返す。この工程が最終製品の美と耐久性に深く関連している事を最近明らかにし、日本人の技術力の深さに業というより道に通じる物さえ感じる。

さて、くろめの工程では脱水、重合の他、水相中に溶けている多糖が油相中の糖蛋白と複合化して油相中に分散する。また細分化された水滴の一部が漆塗料の中に残り、その結果多糖粒子に基づいて乾燥した塗膜の表面層で粗さを与える(光沢を減少する)原因を作る。そこで漆膜の表面の炭研ぎで平滑化が行われる。表面摩耗、平滑化の結果、表面層に近い多糖は脱出して凹部を作る。生漆を穴部にしみこませ乾燥して補強し、更に研ぎ、平滑化し、乾燥する。この工程の繰り返しを10-30回行うという。行われる薄塗りはこのような補強の繰り返しにより、欠陥の存在確率を小さくする手段である。漆膜の表面、内部の構造の電子顕微鏡写真によりわかった。このように考えると、多糖の溶けている水滴が消失し、多糖が全て糖蛋白と複合体を作れば炭研ぎなどは不要になる筈である。更に光沢の減少を紫外線照射時間の関数として測定している耐候性試験法では、このような多糖粒子の存在は良い結果を与えない。逆にいえばこのような粒子の消失により新しい漆工技術を生むことになる。

漆の反応 なやし、黒目の工程で水の蒸発、ウルシオール重合の他、水滴の細分化、多糖と糖蛋白の複合体の生成が起こる。ラツカーゼはウルシオール(1)のカテコール核を酸化し、セミキノンラジカル(2)を生成し活性を失うが、大気中の酸素酸化により再生してカテコール核を酸化して反応を続ける。2はウルシオールのカテコール核と反応して2量体を作り、その異性体の一部は更に酸化されジベンゾフラン誘導体を生成する。或は不均化

反応により生成するキノン (3) をへて不飽和側鎖と反応しカテコール核とC-C (主) あるいはC-O 結合により2量体を生成する。これらの2量体のカテコール核はラッカーゼにより酸化され、それぞれのセミキノンラジカル (4) を生成し、2と同じように反応し、4量体を誘導する。これらの反応にあずかる1, 2, 4は共存する多糖、糖蛋白等と水素結合、あるいは金属 (Mg, Ca) イオンとの錯体を作り、単独の場合とは異なる反応性を示す。また共存する多糖、糖蛋白、フェノール脂質はその際相互に分子認識を行い会合、反応をへて耐久性の粒子構造組織を作る。これらのことは樹液の黒目過程のレオロジー、黒目膜の電子顕微鏡写真等を測定して明らかにした。黒目漆の水分量 (3%) は耐久性構造を作るのに重要な指標で、日本漆工の特徴である (中国, 5-10%)。黒目漆膜のガラス転移点は50℃、ラッカーゼの作用後は大気中の酸素による不飽和側鎖の酸化重合反応が主役を演じる。

耐久性 樹液からの乾燥膜は大気中で酸化劣化しやすいが、くろめた漆膜は際立った耐久性を示す。これは漆膜の動的粘弾性を約20年間測定した結果である。理由として漆膜の表面構造や、内部に径数100オングストロームの粒子を緻密に生成する構造を提案した。各粒子の外壁は多糖で作られ、内部に酸化され易いウルシオール重合体を包接し、その結果高い酸素バリアーを示す多糖が内部を保護するという考えである。その際粒子はウルシオール分と糖蛋白で縫合される。粒子の大きさが小さく、揃い、屋外で光劣化し第1層の粒子が消失しても第2層の粒子層が新しい面を自己再生する。漆層が失われるまで一定の光沢を保持し遂には、塗り付けた本体の表面が現れることになる (風化現象)。

漆の現代の意義 漆は常温で反応し感性をもった耐久性材料であり、省資源、省エネルギー的で、人類にとり理想的な材料である。アジアは漆の木 of 生育に適し、使用し易い環境にある。また成分の中でウルシオール、ラッカーゼはそれぞれ合成、培養されている。多糖、糖蛋白を多く産出する漆科の木もまたアジアには生育している。現在みられる漆を美術品の材料としてではなく、感性を持つ生活の道具の塗物として21世紀に向け、新しい道をきり開こうではないか。道は足元にある。

主な文献

1963年までの研究、工業への利用についての文献は松井悦造著『漆化学』日刊工業にまとめられている。ここには頁数の関係でわれわれの研究報告の一部を記載した。

ウルシオールなどのフェノール脂質: Y. Yamauchi, R. Oshima, J. Kumanotani, *J. Chromatogr.* **243** (1982), 71; Y. Du, Y. Yamuchi, R. Oshima, J. Kumanotani, T. Miyakoshi, *Phytochemistry* **25** (1985), 2211; *J. Chromatogr.*, **284** (1984), 463.

多糖: R. Oshima, Y. Yamauchi, J. Kumanotani, *Carbohydr. Research* **107** (1982), 169; L. Zhang, Y. Du, J. Kumanotani, *Chinese J. of Polymer Sci.*, (English) **7** (1985), No. 3, 252; J. Kumanotani, K. Inoue, L. W. Chen, *Polymeric Materials, Sci. & Tech.* **152** (1985), 163.

耐久性: T. Kuwata, J. Kumanotani, S. Kazama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **34** (1961), 1678; 甘利, 阿知和, 熊野谿, 『色材』**53** (1980), (11); J. Kumanotani, M. Achiwa, K. Adachi, *Proceedings of 2nd ISCRP* **2**, 51 (1980); *Polym. Application of Renewable Resource Materials*, Plenum Pub. Corp., (1983), p. 225.

Urushiol の重合: J. Kumanotani, *Makromol. Chem.* **179** (1978), 47; R. Oshima, Y. Yamauchi, I. Watanabe, J. Kumanotani, *J. Org. Chem.*, **50** (1985), 2613; J. Kumanotani, *The 4th International Conference on Crosslinked Polym.*, p. 95 (Luzern, 1990); *Urushi*, p. 433, Getty Conservation Museum, 243 (1988); M. Takada, Y. Yamauchi, J. Kumanotani, M. Seno, *J. Org. Chem.*, **53** (1988), 3073; J. Kumanotani, F. Kaneuchi, *6th International Conference of Crosslinked Polymers* (Noordwijk, Holland, June 3-5, 1992); J. Kumanotani, I. Tanaka, M. Matusi, *Proceedings 10. Advances in Organic Coatings, Sci. & Tech. Series*, Technomic Publishing Co. (1988), p. 108.

日本文の総説: 『材料科学会誌』**19** (1983), 88; 『化学と工業』**3** (1984), 151; 『化学と教育』**36** (1988), 233, 『日本接着協会誌』**2** (1989), 360; *Jasco Report*, **33**, No. 2, 15 (1991); 『塗装工学』**26** (1991), 251; 木の建築, **4** (1991); 『化学工学』**56** (1992), 712; 塗・染・窯フォーラム報告書 (第7回国民文化祭) p. 11 (1992); 『こうしょう』 (自動車技術関東支部) **19** (1993), 23.

〔シンポジウム〕

酒造技術の変遷—灘酒を中心に—

鎌谷親善・加藤百一

(東洋大学・日本酒造史学会)

近世における日本酒醸造技術は中世寺院に発生した僧坊酒造りの系譜、とりわけ16世紀中期の奈良菩提山の正暦寺で創製された「諸白」造りの系譜につながる。しかも、熟成した酀(酒母)の中へ米麴・蒸米・水を初添・中添・留添の3回に分けて仕込む、いわゆる三段掛法である。これの初見は『多門院日記』[永禄11年(1568)9~10月]の正月酒造りで、これには火入れ殺菌[永禄11年6月22日の条]のことも記されている。

17世紀末に著された『本朝食鑑』[元禄8年(1695)]には「近代酒ノ絶美ナル者ヲ呼テ諸白ト曰フ……白米・白麴ヲ以テ之ヲ造ル」とあるが、諸白とは麴米・掛米ともに精白米を用い、発酵・熟成のちに濾過した澄み酒である。諸白造りの基本型である南都(奈良)諸白から、近世を代表する鴻池や伊丹等の諸流派が派生している。

この17・18世紀の世紀交替期には先の『本朝食鑑』のほか『童蒙酒造記』[貞享4年(1687)成立]、『寒造酒屋永代記』[元禄12年(1699)]、『伊丹満願寺屋伝』[多くの異本があり、初期のものは宝永5年(1708)成立]等、数多くの酒造書や記録が著され、当時のさまざまな流派の酒造技術、碓や樽、桶、酒船等の用具、各工程の操作要領と注意、および主要原料の使用量や清酒収量を知ることができる。しかも、この時期に江戸積みで著名となった池田や伊丹の酒造法が定型化・確立されたことが窺え、各文書にはそれらの技術が詳述されていた。すなわち、碓や麴蓋、半切桶、壺台(酀卸桶)、口径3尺から6尺の各種容量の桶と30石大桶、櫓等の各種用具の仕様や数量、それらを使用した10石仕込を基本とする千石蔵が酒造の単位であること、麴造り・酀・醪造り、上槽、火入れ等の各工程の手法と注意事項の詳しい記述、それに1回の操作に必要な蒸米・麴米・汲水の量(仕込配合)、原料米の量や精白歩合、清酒の収量(垂れ歩合)等の定量的な記載が見られる。

およそ1世紀のちの1800年前後の伊丹や灘の酒造法では、容器や用具、仕込配合には大きな変化が見られなかった。当時の最も代表的な伊丹酒(丹釀)を表題とした『伊丹満願寺屋伝』が増補され、書写され続けていたし、この時期以降に著された酒造書の多くが、酒造法よりは酒直し法や再生酒に関する記述を主体としていたことは、この1世紀にわたり定型化した「丹釀」製造技術が使用され、規範となっていたことを示唆する。

先端技術を導入した新興酒造地の灘・西宮では、18世

紀末から原料米の精白に水車を導入し、その利点を活かして文化・文政期(1804~30)の皆造・勝手造の時期には精白歩合の向上や仕込量の増加を試み、つづく天保期の2/3減造期、天保7・8年(1836・7)の凶作に伴う大減造期、その後の減釀期に仕込水の増大と垂れ歩合の向上を図っていた。この過程で「宮水」によって嗜好に適した質の酒の製出に成功し、その使用が普及した。さらには、仕込を寒季に集中させ、醸造期間の短縮化を達成した。このようにして、丹釀とは対蹠的に仕込水の多い、寒酒造りに集中した高生産性の酒造法とともに嗜好に適した酒質を持つ「灘酒」を創出し、江戸末期には最大の市場の江戸において名声を獲得した。この先端技術の開発に伴い、灘、とくに西宮の酒の躍進が著しかったといえよう。

明治期になると、新政府の雇用した外国人教師、O. KorscheltやR.W. Atkinsonは競い合い、相互に批判しながら、日本酒の考察を試み、製法の改良策を提唱した。ビールの醸造法に準じ、原料の米から麦への転換と四季醸造の提案、純粹酵母の採用、火入れに蒸気パイプの使用、防腐剤としてのサリチル酸の導入等であった。また、東京大学、駒場農学校、東京工業学校においても御雇教師の指導の下で研究や技術者養成が開始されている。

これを承けて、顕微鏡や温度計の使用、化学分析法の採用等による微生物や工程の研究と管理が始まった。サリチル酸は衛生問題を惹起しながら採用された。しかし、西欧技術の受容は容易ではなく、四季醸造等は現実離れの話題であったし、ビール醸造法の完全な模倣であった純粹酵母の使用では腐造を引き起こした。また、西宮、灘、知多等の酒造先進地では、政府の巡回教師の指導のもとに「学理応用」の試験研究機関の設置を試みたが、これまた腐造を起こし、成果を見ないまま、早々と放棄された。

最先端に位置する灘酒の製造技術の受容は江戸期においても活発に試みられたが、一段と体系的・組織的となって、視察や実習、丹波杜氏の雇用、出造蔵の設置等がみられた。これまた腐造を招くなどの失敗に苦しみ、直ちには技術改良につながらなかった。

逸早く成果を収めたのが軟水を使用する醸造法の開発で、明治20年末から30年代(1900年前後)のことで、福岡、広島、伏見等が新たな銘釀地となった。相前後して始まった国立試験研究機関の設置運動で、曲折のちに明治37年(1905)5月大蔵省所管のもとに税源涵養を目的に醸造試験所が設置され、明治42年に灘酒製造の既存技術の延長上に、それを改良し、速釀酀法や山卸廃止酀法を開発した。翌年の全国税務監督局鑑定部長会議はこの新技術の全国普及を決め、指導に乗り出した。銘柄米の採用、精米機の導入による機械化の開始、各地組合に

よる酒造試験機関の設置と試験研究の実施等が相俟って、酒造技術の改革が、とりわけ大正初期における大腐造を契機にして始まったのである。

以上のように、19世紀酒造技術は「灘酒」製造技術の創出と普及、さらにはこの技術を基に、西欧技術の受容による、いわゆる折衷技術としての新技術の開発によって特徴づけられる。しかし、醸造試験所の新技術は後進技術地域で積極的に採用されたものの、灘、伏見、広島等の先進地方では採用が遅々としていた。ここには「伝統技術」

の水準の高さが反映されていたとすることができよう。

主要文献：坂口謹一郎『日本の酒』（岩波新書，1964）。柚木學『酒造りの歴史』（雄山閣，1987）。加藤百一『酒は諸白』（平凡社，1989）。加藤弁三郎編『日本の酒の歴史』（研成社，1977）。藤原隆男「近代酒造史序説」『岩手史学研究』第62号（1977年5月）。野白喜久男「明治初期における日本酒造法の欧米への紹介」『酒史研究』第1号（1984）。鎌谷親善「コルシエルトと防腐剤について」『酒史研究』第3号（1985）。

表1 1700年前後における仕込配合（単位：合）

		配	初添	仲添	留添	合計	
鴻池流寒造り 『童蒙酒造記』 貞享4年（1687）	総米	840	1300	2600	5200	9940	配：6斗配，4割麴，12水 掛米比率：1：2：4 配米・添米比率：1：10.8 10石仕込，蒸米麴歩合3.1割，汲水歩合5.5水
	蒸米	600	1000	2000	4000	7600	
	麴米	240	300	600	1200	2340	
	汲水	720	900	1440	2410	5470	
伊丹諸白寒造り 『伊丹満願寺屋伝』 宝永5年（1708）	総米	900	1800	3600	7200	13500	配：6斗配，5割麴，13水 掛米比率：1：2：4 配米・添米比率1：13.7 13.5石仕込，蒸米麴歩合5.0割，汲水歩合4.4水
	蒸米	600	1200	2400	4800	9000	
	麴米	300	660	1200	2400	4500	
	汲水	780	840	1680	2580	5880	

表2 1800年前後における仕込配合（単位：合）

		配	初添	仲添	留添	合計	
伊丹 寒酒 『伊丹酒造諸式控帳』 明和9年（1772）以降	総米	670	1180	2350	4650	8850	配：5斗配，3.4割麴，9.6水 掛米比率：1：2：4 配米・添米比率：1：12.2 8.85石仕込，蒸米麴歩合3.0割，汲水歩合5.0水
	蒸米	500	915	1825	3590	6830	
	麴米	170	265	525	1060	2020	
	汲水	480	720	1280	1920	4400	
伊丹 寒酒 『日本山海名産図会』 寛政10年（1798）	総米	670	1180	2350	5190	9390	配：5斗配，3.4割麴，9.6水 掛米比率：1：2：4 配米・添米比率：1：13.0 9.39石仕込，蒸米麴歩合3.75割，汲水歩合4.7水
	蒸米	500	915	1825	3590	6830	
	麴米	170	265	525	1600	2560	
	汲水	480	720	1280	1920	4400	
伊丹 寒酒 伊丹・小西家 寛政10年（1798）	総米	700	1351	2600	4412	9063	配：5.2斗配，3.5割麴，10.6水 掛米比率：1：2：3 配米・添米比率：1：11.9 9.06石仕込，蒸米麴歩合3.4割，汲水歩合5.8水
	蒸米	520	1040	1980	3250	6790	
	麴米	180	311	620	1162	2273	
	汲水	550	900	1160	2200	5250	

表3 1789～1836年における仕込配合（単位：合）

	寛政元年 （1789）	寛政5年 （1793）	文化3年 （1806）	天保7年 （1836）	
灘 寒酒 本嘉納家	総米合計 4500	8000 6000	9000 6300	9000 6300	寛政元年 [1/3造]：6.0石仕込，蒸米麴歩合3.3割，汲水歩合5.5水 寛政5年 [1/3造]：8.0石仕込，蒸米麴歩合3.3割，汲水歩合6.0水 文化3年 [勝手造]：9.0石仕込，蒸米麴歩合4.3割，汲水歩合6.0水 天保7年 [約1/10造]：9.0石仕込，蒸米麴歩合4.3割，汲水歩合9.0水
	蒸米合計 1500	2000	2700	2700	
	麴米合計 3300	4800	5400	8100	
	汲水合計				

表4 1850年頃における仕込配合（単位：合）

		配	初添	仲添	留添	合計	
伊丹 寒酒 伊丹・小西家 嘉永元年（1848）	総米	740	1351	2600	4512	9203	配：5.5斗配，3.5割麴，9.1水 掛米比率：1：2：3 配米・添米比率：1：11.4 9.2石仕込，蒸米麴歩合3.5割，汲水歩合5.65水
	蒸米	550	1040	1980	3250	6820	
	麴米	190	311	620	1262	2383	
	汲水	500	900	1600	2200	5200	
灘 寒酒 嘉永元年（1848）	総米	800	1200	2360	4640	9000	配：6斗配，3.3割麴，12水 掛米比率：1：2：4 配米・添米比率：1：10.3 9.0石仕込，蒸米麴歩合3.0割，汲水歩合10.0水
	蒸米	600	900	1800	3600	6900	
	麴米	200	300	560	1040	2100	
	汲水	720	900	2380	5000	9000	
西宮 寒酒 四井信助 安政6年（1859） 『西之宮土産』	総米	700	1376	2600	4624	9300	配：5斗配，4.0割麴，11.2水 掛米比率：1：1.9：3.3，米・添米比率：1：12.3 9.3石仕込，蒸米麴歩合3.3割，汲水歩合11.1水
	蒸米	500	1040	2000	3424	6964	
	麴米	200	336	600	1200	2336	
	汲水	560	1040	3120	5600	10320	

〔シンポジウム〕

醤油醸造と技術

鈴木 ゆり子

(東京外国語大学)

1. 醤油醸造技術史研究の現状
2. 醤油生産の起こり
3. 技術伝播と品質改良
4. 技術革新と近代化

醤油醸造に関する歴史的視点からの研究は、酒造に比して後れているのが現状である。それは、江戸時代が米を中心とする石高制社会であったため、雑穀を原料とする醤油醸造が幕府の経済政策上からも重きを置かれていなかったこと、醤油は酒造よりも調味料として日常性が高く醸造工程が単純であるため自家醸造の比率が高いと考えられていたこと等による。したがって、以下醤油醸造技術史研究の現状と現段階で研究史が明らかにしている醤油醸造技術史の概略を述べる。

1. 醤油醸造技術史研究の現状

戦後、歴史研究の分野で醤油醸造が取り上げられたのは、地方史研究協議会編『日本産業史体系』（東京大学出版会、1959年）においてである。しかしこの中では、千葉県銚子・野田地方と、醤油発祥の地といわれる和歌山県湯浅の醤油醸造が述べられているにすぎず、醤油の産地として知られる小豆島・兵庫県龍野・愛知県については触れられていなかった。その後、龍野醤油に関しては長谷川彰氏と中山正太郎氏の精力的研究が始まることによって、労働力編成や京都市場との関係について解明されてきた。また、小豆島については川野正雄氏の研究成果が発表されるようになった。一方、関東の醤油醸造は、江戸の都市消費を支える大醸造家としての銚子のヒゲタ醤油（田中家）やヤマサ醤油（浜口家）、野田の茂木・高梨諸家の経営分析が行われており、市場動向をにらみつつ江戸に進出の機会を見いだそうとするが、基本的には在方の需要を賄う中小醸造家の経営動向が明らかにされつつある。しかし、いずれの地域においても、醸造技術に関して、文献史料に基づいた研究はいまだ立ち後れているといえよう。

2. 醤油生産の起こり

醤油発祥の地といわれる和歌山県湯浅地方の醤油生産

は、13世紀に覚心という僧が、中国から伝わった径山寺みそを製造する過程で、みその沈殿汁を取り出して溜まり醤油のようなものを造ったのが起こりであるといえられている。この言い伝えの真偽は定かではないが、「醤油」という言葉が文献の上で確認することができるようになるのは、16世紀になってからである。ただし、この頃の醤油は、水に浸した大豆を蒸煮して仕込んだ味噌玉の溜り汁をすくっていた、「溜り醤油」であったと考えられている。1638年に松江重頼によって編纂された俳論書『毛吹草』には、名産品として山城国「丸山醬」と和泉国「醤油溜」があげられている。特に、和泉国堺の溜り醤油は有名で、京都や大阪の都市住民の需要を満たしつつあったとみられる。

3. 技術の伝播と品質改良

この「溜り醤油」が、今日の我々が日常的に使っている醤油に改良されて広く流通するようになるのは、17世紀後半の貞享～元禄の頃と推定される。たとえば、1643年刊行の『料理物語万間書』には、大豆だけを原料とする溜り醤油ではなく、大麦と小麦をあわせて麴を造る製法が記されている。また、1692年刊行の『本朝食鑑』では、大豆と大麦を原料とするとあり、1708年に記された『伊丹満願寺屋酒醤油造伝』には、大豆と小麦を用いる今日の醤油醸造方法が記されている。兵庫県龍野の円尾家では、遅くとも1690年の経営帳簿によって、同家が醤油醸造を開始していたことが確認できる。

ところで、溜り醤油から今日の醤油に移行するにあたって、酒造技術の関与が不可欠であったとみられる。溜り醤油と醤油の製法の違いは、①原料、②水の割合、③麴の製法、④攪拌の有無、⑤汁の採取方法である。溜り醤油は、前述のように大豆を仕込んだ味噌玉にカビが自然に生えるのを待ち、桶の底に滞留した液を汲み上げることによってえられる。これに対して、醤油は蒸煮した大豆1石と割砕して煎った小麦1石に、塩1石入りの水2石と、塩3斗入り大豆の煮汁（あめ）7斗5升を混ぜ麴を造り、毎日2度宛攪拌し、1年半から2年半ねかせて圧搾する（『造酒製法』18世紀前半）。このうち、麴の製法と槓桿式石垂り圧搾機による高率的な圧搾技術が、酒造からもたらされたと考えられる。実際、龍野の円尾家では醤油醸造開始以前に酒造を営んでおり、先述の堺の溜り醤油生産者も酒造家の兼業であった（『雍州府志』）。

一方、関東の醤油醸造は関西からの技術伝播によって開始された。銚子の田中家が摂津国西宮の真宜という人

物から技術を伝授され、1616年に開業したといい、浜口家は紀伊国湯浅地方の広村の出身で、1645年に開業したと言いつづけている。この開業年次には疑問が示され、田中家で醤油醸造が本格化するのには1655年以降、浜口家の場合は18世紀にはいつてからとの見通しがたてられている。しかし、いずれも関西からの漁民の出稼ぎや移住とともに醤油醸造技術が伝播されたとみられるのである。

4. 技術革新と近代化

醤油の製造工程は、大豆と小麦と塩水を合わせて麴をつくり熟成させたものを圧搾することで、基本的に大豆や小麦や塩・水をそれぞれの工程の作業場に運搬するという力仕事を中心となる。したがって、熟練労働者は醤油技術をもった杜氏と、小麦を煎る麦煎りと、諸味の攪拌に必要とされるに留まる。醤油醸造に携わる労働力は、おおむね杜氏・頭・麦煎・若者に編成されているが、未熟練労働力である若者の比重が最も高くなっている。なお、醤油の仕込みは、酒造と異なり一年中行われるため、労働者は年季奉公人で醸造家の広敷で寝泊まりする常雇形態をとり、季節的な雇用ではないという点に特徴がある。

このように、醤油醸造工程は単純作業の合成によって成り立っている性格が強いため、明治から大正にかけて、大きな技術革新はみられない。進歩が見られる点では、①種麴の普及、②脱脂大豆の普及、③石垂り槓桿式圧搾機からジャッキ式圧搾機への転換、さらに水圧式圧搾機の普及という点であり、醤油技術の革新的進歩は、1950年代に大豆蛋白の変質防止による原料利用率の向上と、

製麴技術の進歩によってもたらされるといわれている。

〔参考文献〕

- 金兆子『醤油沿革史』（自費出版、1909）、和歌山大学経済研究所編『湯浅醤油業の研究』（和歌山大学、1955）、川野正雄『近世小豆島社会経済史話』（小豆島新聞社、1969）、林玲子編『醤油醸造業史の研究』（吉川弘文館、1990）、長谷川彰『近世特産物流通史論』（柏書房、1993）、田村平治・平野正章『しょうゆの本』（柴田書店、1971）、川田正夫『日本の醤油』（三水社、1991）、荒居英次「銚子・野田の醤油業」（地方史研究協議会編『日本産業史体系・関東地方編』東京大学出版会、1959所収）、油井宏子「醤油」（『講座・日本技術の社会史1 農業・農産加工』日本評論社、1983所収）、大川祐嗣「在来産業の近代化と労使関係の再編」(1)(2)『社会科学研究』42-60・43-20、1991、中山正太郎「醤油醸造業における雇用労働」『（明石工業高等専門学校）研究紀要』23、1981など。

〔社史・店史〕

- ヤマサ醤油株式会社『ヤマサ醤油店史』1977。
銚子醤油株式会社『社史』1972。
キッコーマン醤油株式会社『キッコーマン醤油史』1968。
野田醤油株式会社『野田醤油株式会社二十年史』1940。
同『野田醤油株式会社三十五年史』1955。
龍野醤油協同組合編『龍野醤油醸造同業組合要覧』1914、1975など。

KAGAKUSHI

The Journal of the Japanese Society
for the History of Chemistry

Volume 20 Number 3 1993

(Number 64)

CONTENTS

ARTICLE

- Yoshihiko SAITO: Structural studies of coordination compounds
in Japan 141 (1)

THE HISTORY OF CHEMICAL TECHNOLOGY SERIES 4

- Toshio JOJIMA: History of Development of Urea Fertilizer 161 (21)

BOOK REVIEWS 201 (61)

NEWS 207 (67)

LIST OF NEW BOOKS (1992) 208 (68)

ANNUAL GENERAL MEETING 1993 Summaries 210 (70)

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

編集後記

☆年会特集号をお届けします。この9月28日に開催されました日本化学会と共催の第4回化学史シンポジウムは、ウェルナーの配位説100年を記念しての講演が行われたことは会告でお知らせしてありましたが、その一つ斎藤先生の論文を掲載できたことを慶んでおります。

☆創立20周年記念ということで、関係者ならびに関連学協会のご援助をえまして、別掲のように特別講演とシンポジウムを開催しますので、多数の会員の参加を、さらにはお知り合いの方々をお誘いのうえの参加をお待ちしております。これらの講演は会誌に掲載する予定ですが、当日の活発な討論を期待するとともに、引き続いて同様な事業を計画しておりますので、ご意見をお寄せください。

☆研究回顧、技術史シリーズ、科学史研究の新潮流などのさまざまな企画の実施、また実施の決まった博物館や資料館案内などの具体化を急いでおり、会誌を一層親しみ易いものにしよう努めています。そのためには、編集委員会では投稿原稿を待っているだけではなく、会員の要望に応えるように積極的に企画し、関係者の方々に執筆をお願いしておりますが、このような状況は編集委員会の強化を大きな課題としておりますので、積極的なご提言をお待ちしております。

(K)

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, 0474(73)3075 (留守番→FAX)
事務連絡はなるべくFAXでお願いします。
留守番のときは連絡先電話番号を吹き込んで下されば、こちらからお電話します。

○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
東京外国語大学 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) 内田老鶴圃

編集委員

委員長：鎌谷親善 顧問：柏木肇

飯島孝 大野誠 亀山哲也

川崎勝 小塩玄也 田中浩朗

林良重 藤井清久 古川安

武藤伸 吉本秀之

維持会員

味の素 (株)	富士レビオ (株)
出光興産中央研究所	(株) ナード研究所
荏原製作所	住友製薬 (株)
サントリー基礎研究所	塩野香料 (株)
第一製薬探索第一研究所	塩野義製薬 (株)
ダイセル化学工業 (株)	田辺製薬 (株)
ダイソー (株) 研究所	鐘淵化学工業 (株)
旭化成工業 (株) ライフサイエンス総合研究所	三菱ガス化学 (株)
	参天製薬 (株)

賛助会員

(株) 内田老鶴圃	武田科学振興財団
勝田化工 (株)	(株) 第一学習社
協和純薬 (株)	(株) 東京教学社
三共 (株)	日本ユニカー (株)
三共出版 (株)	肥料科学研究所
山陽化工 (株)	理研ビニル工業 (株)
白鳥製薬 (株)	和光純薬工業 (株)

(1993年9月30日現在)

化学史研究 第20巻 第3号 (通巻64号)

1993年9月30日発行

KAGAKUSHI Vol. 20, No. 3. (1993)

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

千葉工業大学工業化学科山口研究室

c/o 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) 内田老鶴圃

〒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