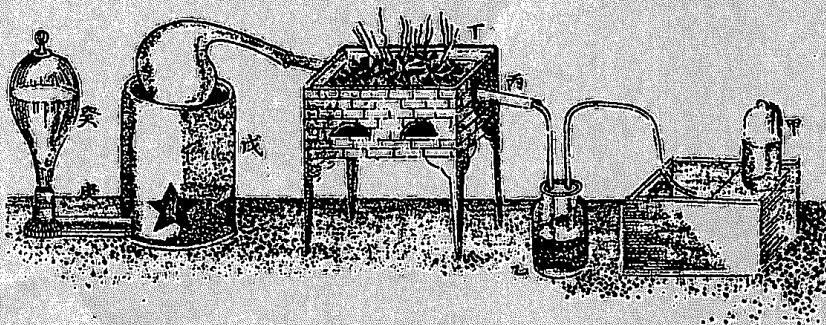


化学史研究

第21卷 第3号 1994年

(通巻第68号)

総 説	配位結合の理論の変遷	山寺秀雄 219(1)
特 集	技術史シリーズ 第8回 ポリ塩化ビニリデンフィルムの社会史	佐藤正弥 234(16)
	技術史シリーズ 第9回 メタノール合成技術	江崎正直・大谷眞夫 250(32)
研究回顧	理学界から工学界にわたる私の触媒研究履歴	廣田鋼藏 278(60)
追 槙	竹林松二先生を偲んで——東京帝国大学理学部・ 旧制大阪高等学校時代を中心として—	稻本直樹 297(79)
	竹林松二先生を偲んで	井畠敏一 299(81)
広 場	Berzelius の呼び方の変遷	大西 寛 302(84)
雑 報	化学会館展示「Haberと亡父について」	田丸謙二 304(86)
資 料	化学史および周辺分野の新刊書(1993)	編集部 306(88)



化 学 史 学 会

【会 告】

1995年度化学史研究発表会

日 時 1995年5月20日(土)・21日(日)

会 場 日本大学商学部(〒157 東京都世田谷区砧5-2-1)

準備委員 紫藤 貞昭・塩川 久男

シンポジウムテーマ:未定(次号に掲載します)

一般講演申込締切 2月15日(木)

講演希望者は葉書に、講演題名、氏名、所属、連絡先(郵便番号・住所・電話番号)を記して下記にお送りください。

一般講演要旨締切 3月1日(水)

400字詰め原稿用紙(横書)5枚あるいは、ワープロ原稿2000字(ともに図・表・文献を含めて)で書き、下記へお送りください。本誌1994年第1号を参照し、講演内容を具体的に記すとともに文献も記載してください。

申込先

〒101 東京都千代田区神田錦町2-2

東京電機大学工学部人文社会系列 吉川研究室気付

化学史学会事務局 1995年度年会準備委員会

会員名簿作成のためのお願い

会員名簿は入会のさいの申込書によっていますが、その後の勤務先そのものの変更、名称の改変、さらには自宅住所の住居表示、郵便番号、電話番号の変更などで、少なからずご迷惑をおかけしています。そこで、今回の名簿作成にあたり、会員の皆様のご協力を得て、会員の方々からハガキ回答によって基本台帳を作成し、それをもとに名簿を作成したいと思います。

ご多忙中のところ恐縮ですが、本号に綴込みの会員名簿作成用ハガキを12月15日までに必ずご投函ください。

化学史学会事務局

[総 説]

配位結合の理論の変遷

山 寺 秀 雄*

1. 配位説と配位結合

1893年, Werner¹⁾は配位説を発表し, 金属塩アンモニア化物の構造として金属イオンに6個のアンモニア分子あるいは陰イオンが配位した正八面体型の構造 ($[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ など) を提唱した。このような構造は幾何異性体に関する実験事実をよく説明したが, 金属イオンと配位子との間の結合を当時の原子価の概念によって説明することはできなかった。1902年に至って Werner²⁾は主原子価, 側原子価の概念を発表したが, 結合の本質を究めるには至らなかった。

1910年代の後半になって, 化学結合に関する研究が進み, 一方では Kossel³⁾の電気原子価論が, 他方では Lewis⁴⁾と Langmuir⁵⁾の電子対結合の概念が現れた。金属錯塩における結合については, 最初は電気原子価による説明がなされたが, 後に 1927年, Sidgwick⁶⁾は電子対結合の概念を発展させて配位共有結合の概念を導入し, Werner 型金属錯化合物における結合を解明する端緒を開いた。Sidgwick は, 配位子から供与されて結合形成に与っている電子を含めて中心原子のまわりにある電子の総数を有効原子番号と呼び, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ など, 多くの安定な錯体において有効原子番号が希ガスの原子番号に等しくなっていることを指摘した。

2. 配位結合の共有結合理論

配位共有結合の概念が提唱されたのと同じ頃,

1994年8月20日受理

* 名古屋大学名誉教授, 大同工業大学非常勤講師

量子力学の化学への応用が始まった。Heitler と London⁷⁾が, 水素分子における共有結合を量子力学的に解明したのは1927年であった。

量子力学的共有結合理論の金属錯体への導入は主として Pauling⁸⁾によって行われた。すなわち量子力学的共鳴の概念の導入によって, Pauling はイオン結合性の高いものから共有結合性の高いものまで, すべての配位結合を統一的に取り扱うための基礎を確立し, 一方では軌道混成の概念の創案によって指向性共有結合の量子力学的解明に成功した。混成軌道の理論が, 炭素原子が示す等価な正四面体型結合の解明に画期的な役割を果たしたこととはいうまでもないが, さらに混成軌道理論を d 軌道が関与する結合にまで拡張することによって, 遷移元素錯体における結合の電子的構造と幾何学的構造との関係を明らかにした。

Pauling は, s , p , d 固有関数の r (動径座標) 依存性の違いは小さいという仮定のもとに, d 固有関数 (以下, 慣用に従って d 軌道と呼ぶ) を含む結合の強さと配向を論じた。1 個の s , 3 個の p 軌道のほかに, 結合形成に関与する d 軌道が 1 個だけある場合には, 一平面上に存在する 4 個の強い結合と弱い第 5 の結合ができる。4 個の等価な結合関数 (混成軌道) は次のように表され, それらの各混成軌道と各配位子の軌道との間で電子対が共有されることによって結合ができる。

$$\phi_1 = \frac{1}{2} s + \frac{1}{2} d_{x^2-y^2} + \frac{1}{\sqrt{2}} p_z$$

$$\phi_2 = \frac{1}{2} s + \frac{1}{2} d_{x^2-y^2} - \frac{1}{\sqrt{2}} p_z$$

$$\phi_3 = \frac{1}{2} s - \frac{1}{2} d_{x^2-y^2} + \frac{1}{\sqrt{2}} p_y$$

$$\psi_4 = \frac{1}{2} s - \frac{1}{2} d_{x^2-y^2} - \frac{1}{\sqrt{2}} p_y$$

(原文では $d_{x^2-y^2}$ の代わりに d_x と書かれているが、現在の慣用に合わせるように書き換えた。) これらの結合関数（混成軌道）の強さは 2.694 で、 sp^3 混成軌道の 2.00 よりずっと大きい。しかし 3 個の d 軌道が使用できる場合には、四面体型混成軌道も次のような形となってその強さは 2.950 となる。

$$\begin{aligned}\psi_{111} = & \frac{1}{2} s + \frac{\sqrt{3}}{4\sqrt{2}} (p_x + p_y + p_z) \\ & + \frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{2}} (d_{yz} + d_{zx} + d_{xy})\end{aligned}$$

(これと等価な他の三つの混成軌道 ψ_{111} , ψ_{111} は ψ_{111} の式の p 固有関数, d 固有関数の符号を方向に合わせて変更することにより得られる。また原文の d_{y-z} , d_{z-x} , d_{x-y} を現在慣用されている d_{yz} , d_{zx} , d_{xy} に書き換えた。)

2 個の d 軌道が使用できる場合には、6 個の等価な混成軌道ができる。 z 方向に向いているのは

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} s + \frac{1}{\sqrt{3}} d_{z^2} + \frac{1}{\sqrt{2}} p_z$$

x 方向に向いているのは

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}} s - \frac{1}{\sqrt{12}} d_{z^2} + \frac{1}{2} d_{x^2-y^2} + \frac{1}{\sqrt{2}} p_x$$

であって、式の形は異なるが互いに等価である。（他の 4 個の混成軌道は、符号の変更および p_x と p_y の入れ替えによって得られる。なお Pauling が d_z および d_x と書いているものは、現在の慣用に従って、それぞれ d_{z^2} および $d_{x^2-y^2}$ と記し、さらに ψ_3 の式では Pauling の原著の符号の誤りを訂正して d_{z^2} の項の符号をマイナスに改めた。）この正八面体型の混成軌道による結合の強さは 2.923 と計算された。図 1 は、Pauling が示した d 軌道を含む平面 4 配位および正八面体型 6 配位混成軌道の形である。

Pauling 自身もいっているように、「結合の強

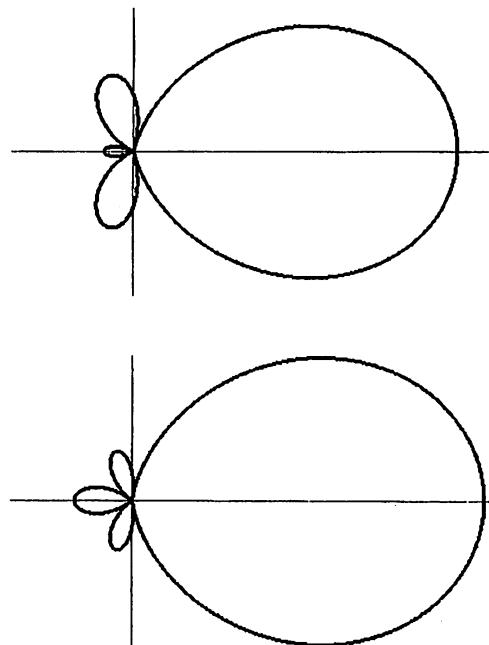


図 1 (上) 平面上の 4 個の等価な dsp^2 結合関数の一つ
 $(|1/2 + \sqrt{3}/2 \cos \phi + \sqrt{15}/4 \cos 2\phi|$ の xy 面上のグラフ)
(下) 正八面体型の 6 個の等価な d^2sp^3 結合関数の一つ (本文中に例示した ψ_3 のグラフ)

さ」は s , p , d 軌道の動径関数の違いを無視して得た数値である。実際には、もし主量子数が異なれば動径関数は著しく異なるので、結合の強さの数値に定量的な意味はないが、混成軌道の形成によって結合が著しく強くなることは間違いない。

Pauling⁸⁾ の理論は、金属錯体の磁化率の説明に成功し、磁気モーメントの値が化学結合に対して重要な情報を提供するものであることを示した。鉄族遷移元素の錯体の場合、結合形成に関与しない $3d$ 軌道にある不対電子の数によって錯イオンの磁気モーメントが決まり

$$\mu_s = 2\sqrt{S(S+1)}$$

で表されると考える。これにより、当時異常な磁気モーメントと考えられていたシアノ錯体、金属カルボニルなどの反磁性 ($K_4[Fe(CN)_6]$, $Fe(CO)_5$, $K_2[Ni(CN)_4]$, $Ni(CO)_4$, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, K_2PtCl_6 など) ないしは低い磁気モーメント ($K_3[Fe(CN)_6]$, $K_3[Mn(CN)_6]$ など) を説明した。

これに対して、 $(\text{NH}_4)_2[\text{FeF}_5(\text{H}_2\text{O})]$ の 5.97 という高い磁気モーメントは、 Fe^{3+} が電子対結合をつくらず、5 個の不対 $3d$ 電子をもつとして説明した。そうして一般に、磁気データに基づいて、錯体における結合が電子対結合であるか、イオン結合またはイオン-双極子結合であるかを、決定することができると考えた。（これは下に述べるように勇み足であった。）

Pauling⁸⁾ の理論は化学者が伝統的に抱いてきた化学結合の概念に適合するものであり、かつ金属錯体の磁化率の説明にも成功した。そのため、その後20年間、下に述べる他の理論の発展にもかかわらず Pauling の理論が錯体化学者の思考を支配し続けた。Pauling の理論は基底状態に対してもかなりよい近似であるが、錯体の励起状態の取扱いに向かないこと、従ってスペクトルの説明に使えないこと、が最大の欠点であった。また錯体の磁化率の温度変化の取扱いにも向きであった。さらに磁化率に基づいて、錯体をイオン結合の錯体と電子対結合の錯体に分類したのは勇み足であった。1950年代になってこれらの欠点が明らかになり、Pauling の理論は配位結合理論としての主役の座を下りることになった。

3. 結晶場理論

金属錯塩の大多数は遷移金属イオンを中心原子とするものであり、それらは不完全 d 裂の存在のために、個々の錯体に特有の色をもち、常磁性を示すものが多いので特に注目されていた。1929年 Bethe⁹⁾ は、イオン結晶内にある遷移金属イオンが、まわりのイオンがつくる電場(結晶場)から受ける影響について、群論を取り入れた考察を行い、結晶場によりイオンのエネルギー準位が分裂することを示した。完全に満たされた電子殻をもつ原子またはイオンにおいては、個々の電子がもつ軌道角運動量およびスピン角運動量はそれぞれ相互に打ち消し合っているので、原子は記号 1S で表

される縮重のない状態となる。これに対し、不完全殻では、一般には電子の軌道角運動量もスピン角運動量も完全には打ち消されず、全体として軌道角運動の量子数 L とスピン角運動量の量子数 S とをもち、個々の電子の磁気量子数およびスピン量子数の組み合わせによって、 $(2S+1)(2L+1)$ 個の縮重した状態を生ずる。この一群の縮重した状態は項と呼ばれ、記号 $^{2S+1}L(L=0, 1, 2, 3, \dots)$ に対して L は S, P, D, F, \dots と表示) で表される。イオン結晶中でこの項の分裂がどのように起こるかを、結晶場の対称性と関連づけて理論的に解明したのが Bethe の結晶場理論である。この理論によれば、項の分裂によって生ずる準位の数と種類は、振動の大きさや形によらず、原子の角運動量と振動ポテンシャルの対称のみによって決まる。(後に結晶場理論が分子軌道論的な配位子場理論に取って代わられ、静電相互作用が共有結合的相互作用を含む複雑な相互作用に置き換えられても、結晶場理論の群論的な様式がそのまま保たれる理由はここにある。Bethe 自身も、さしあたり結晶内原子間の電子交換現象すなわち共有結合的相互作用を除外するが、この結晶場理論を後者の取扱いの出発点にしたいといっている。)

立方完面像 (O_h) 対称の結晶場にある 2 個の d 電子からなる系を考える。結晶場が強い場合には、個々の電子が属する回転群の表現 d_2 は結晶群の表現 γ_3 と γ_5 に分かれる。

$$d_2 = \gamma_3 + \gamma_5$$

(d_2 は回転群 (Drehgruppe) の $l=2$ の表現を意味する。 γ_3 と γ_5 はそれぞれ Mulliken の記号の e と t_2 に相当し、 γ_3 には d_{z^2} と $d_{x^2-y^2}$, γ_5 には d_{yz} , d_{zx} , d_{xy} が属する。) 2 個の電子の組み合わせとして 3 通りの可能性があり、電子間相互作用によりそれぞれ次に示すように分裂する。(群の表現、従って原子の状態、を表すために Bethe が用いた Γ_n の記号に代わって、Mulliken の記号が現在普通に用いられている。そこで後者も併記した。

O_h 点群の場合にはさらに g, u の別があるが、 d 軌道だけを扱うこの場合にはすべて g 状態である。)

$$\gamma_3 \cdot \gamma_3 = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 \quad (= A_1 + A_2 + E)$$

$$\gamma_3 \cdot \gamma_5 = \Gamma_4 + \Gamma_5 \quad (= T_1 + T_2)$$

$$\gamma_5 \cdot \gamma_5 = \Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5 \quad (= A_1 + E + T_1 + T_2)$$

中くらいの結晶場（錯体化学で弱い結晶場と呼ばれているものに相当）では、まず原子内の電子間相互作用を考えると、次のように分裂する。

$$d_2 \cdot d_2 = D_0 + D_1 + D_2 + D_3 + D_4$$

$$(= S + P + D + F + G)$$

生じたこれらの状態は正八面体型結晶場において、さらに次のように分裂する。

$$D_0 = \Gamma_1 \quad (= A_1)$$

$$D_1 = \Gamma_4 \quad (= T_1)$$

$$D_2 = \Gamma_3 + \Gamma_5 \quad (= E + T_2)$$

$$D_3 = \Gamma_2 + \Gamma_4 + \Gamma_5 \quad (= A_2 + T_1 + T_2)$$

$$D_4 = \Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5 \quad (= A_1 + E + T_1 + T_2)$$

2 個の電子が同じ殻にあるときには、Pauli の原理を考慮すると、図 2 に示すような状態を生ずる。強い結晶場の場合、 $\gamma_3 \cdot \gamma_5$ の組み合わせではスピンの向きは全く自由であるからすべて 1 重項、3 重項がともに存在するが、 $\gamma_3 \cdot \gamma_3$ および $\gamma_5 \cdot \gamma_5$ の組み合わせでは 2 個の γ_3 (あるいは γ_5) 電子が同じ軌道にあるときには Pauli の原理の制約により 1 重項だけしか存在し得ない。中くらいの結晶場の場合、例えば $D_4 (= G)$ 項は $m_l = 2$ の電子を 2 個もつ状態を含むために 1 重項だけしか許されない。S, D 状態も 1 重項だけ存在し、一方 P および F 状態は 3 重項である。強い場の近似から出発して電子間相互作用を考慮した場合に最終的に生ずる状態と、中くらいの場の近似から出発して結晶場の効果を取り入れた場合の最終の状態とは、状態の数と対称性において完全に一致している。

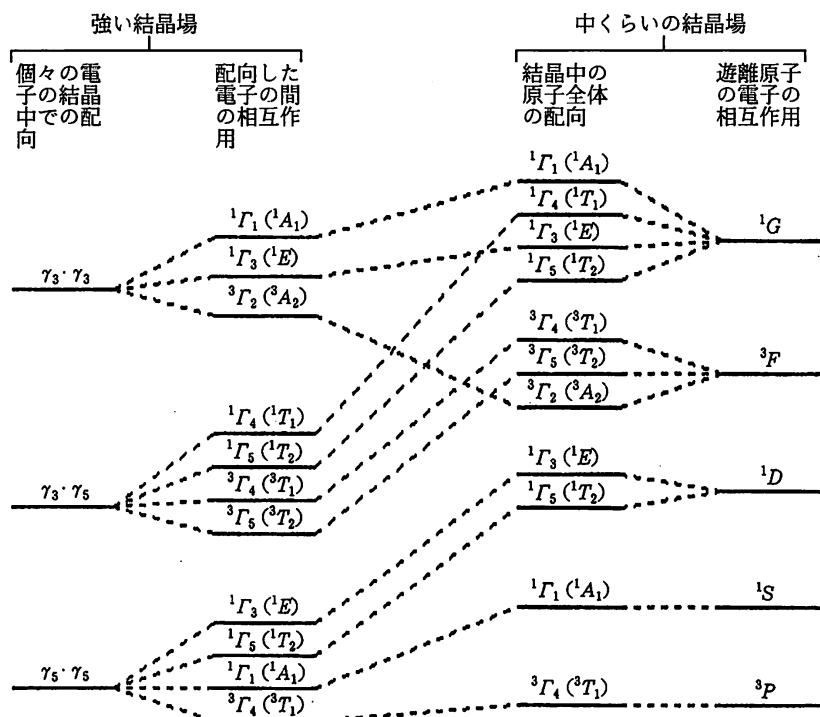


図 2 同じ主量子数の 2 個の d 電子からなる系の立方対称における項 (Bethe の記号のほかに Mulliken の記号を併記した。)

[注：この Bethe の原図は、ここでの議論のためにはこのままで差し支えないが、原子状イオンのエネルギー準位は、実際には、下から $^3F < ^1D < ^3P < ^1G < ^1S$ の順になっているので、準位の順序は修正を要する。例えば、基底状態の $^3\Gamma_4(^3T_1)$ は主として 3F に由来する。]

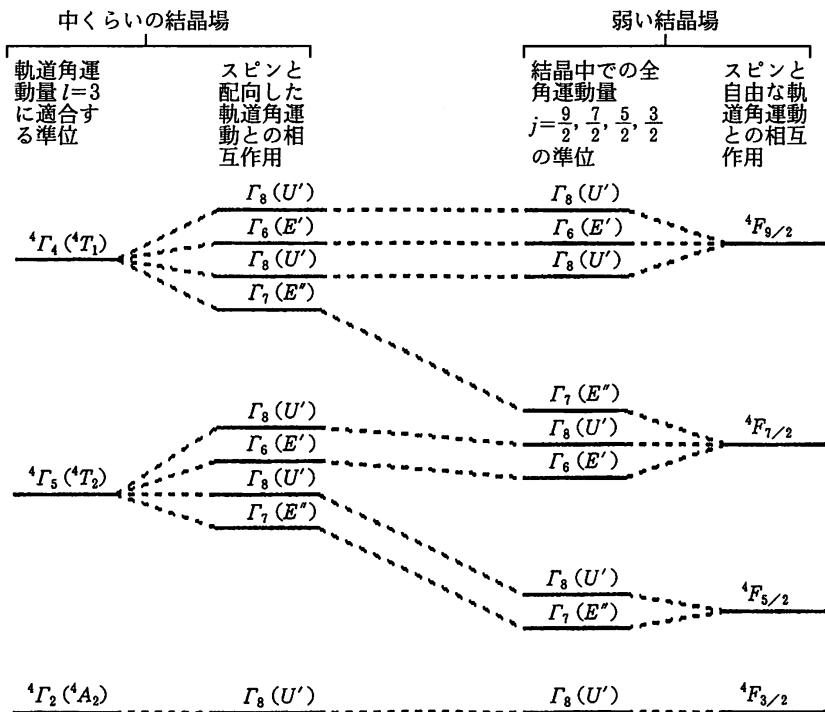


図3 立方対称の中くらいおよび弱い結晶場における 4F 状態の原子の準位（Mullikenの記号を併記した）

結晶場がさらに弱くなると、スピン-軌道相互作用の重要性が増し、項は全角運動量すなわちスピン角運動量（ベクトル）と軌道角運動量（ベクトル）の和、 $J (= |S+L|)$ の値に従って分裂する。例えば $^4F(S=3/2, L=3)$ は図3の右端のように分裂する。一方中くらいの結晶場では、 4F はまず結晶場によって $\Gamma_2 + \Gamma_4 + \Gamma_5$ に分裂し（図の左端）、ついでスピン軌道相互作用によって合計9個の状態に分裂する。この9個の状態は、右端の J 状態が結晶場によってさらに分裂して生ずる9個の状態と完全に対応している。

Betheは結晶のスペクトルの研究が結晶場理論の検証になるであろうと示唆したけれども、磁性研究への応用が先行し、1932年Van Vleck¹⁰⁾が鉄族イオンの常磁性の異方性に関する研究に結晶場理論を導入したのが最初であった。結晶（あるいは錯体）のスペクトルへの応用が本格化するのはかなり遅れ、1950年代にはいってからであった（第6節参照）。Betheは、シャープなスペクトル線を与える希土類元素のスペクトルを研究の対象

として示唆したけれども、希土類元素のイオンは、結晶場の影響が軽微で、結晶場の研究には不向きなイオンであった。このことが、研究の発展が遅れた理由の一つであろう。

4. 分子軌道理論

1930年代のはじめに Mulliken¹¹⁾によって創案された分子軌道理論は、イオン結合性の化合物から共有結合性の化合物まですべてを統一的に取り扱うことのできる優れた理論であって、今日の配位子場理論の基礎をなすものである。原子内の電子が波動関数によって記述され、その波動関数の量子数がそのエネルギーと形を決めるように、分子軌道理論では、分子内の電子も決まった量子数、従って決まったエネルギーと形をもつ波動関数によって記述される。そうして原子の場合と同じように、エネルギーの低い軌道から順に電子をつめていくことにより分子が構成されると考える。

分子軌道理論の多原子分子（錯体を含む）への応用は、Mulliken¹²⁾自身の“Electronic Structures

of Polyatomic Molecules and Valence”と題する一連の論文において論じられ、特にその第4報^{12b)}では種々の形の錯体に対して群論の応用を含む広範な議論がなされている。具体的な分子軌道の形は Van Vleck¹³⁾によって示された。この際に用いられたのは、錯体を構成する各原子の原子価軌道（エネルギーの高い被占軌道およびエネルギーの低い空軌道）の一次結合によって近似される分子軌道であって、まず錯体の対象性に合うように配位子の軌道の一次結合をつくり、これらを中心原子の同じ対称性の軌道と結合する。例えば、正八面体型の $[Fe(CN)_6]^{3-}$ の 6 個の配位子 σ 軌道からは、点群 O_h の A_{1g} , E_g , T_{1u} の各既約表現に属する（各対称性をもった）合計 6 個の一次結合がつくられ、一方中心 Fe 原子の $4s$ 軌道は A_{1g} , $4p$ 軌道は T_{1u} , $3d$ 軌道は $(E_g + T_{2g})$ に属する。これらの軌道からつくられる分子軌道の内、規約表現 E_g に属する波動関数は次の 4 個である。

$$\begin{aligned}\psi(E_g) = & \alpha\psi(3d\gamma_1) + \sqrt{1-\alpha^2} \frac{1}{\sqrt{12}} (2\psi_3 \\ & + 2\psi_6 - \psi_1 - \psi_4 - \psi_2 - \psi_5)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\psi''(E_g) = & \sqrt{1-\alpha^2} \psi(3d\gamma_1) - \alpha \frac{1}{\sqrt{12}} (2\psi_3 \\ & + 2\psi_6 - \psi_1 - \psi_4 - \psi_2 - \psi_5)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\psi'(E_g) = & \alpha\psi(3d\gamma_2) \\ & + \sqrt{1-\alpha^2} \frac{1}{2} (\psi_1 + \psi_4 - \psi_2 - \psi_5)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\psi'''(E_g) = & \sqrt{1-\alpha^2} \psi(3d\gamma_2) \\ & - \alpha \frac{1}{2} (\psi_1 + \psi_4 - \psi_2 - \psi_5)\end{aligned}$$

ここで ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 , ψ_4 , ψ_5 , ψ_6 はそれぞれ $+x$, $+y$, $+z$, $-x$, $-y$, $-z$ 軸上の配位子の波動関数を、 $\psi(3d\gamma_1)$ および $\psi(3d\gamma_2)$ はそれぞれ $3d_{z^2}$ および $3d_{x^2-y^2}$ 波動関数を意味する。 $\psi(E_g)$ と $\psi'(E_g)$ は結合性、 $\psi''(E_g)$ と $\psi'''(E_g)$ は反結合性軌道である。

A_{1g} および T_{1g} (z 軸に沿うものを例示) に属す

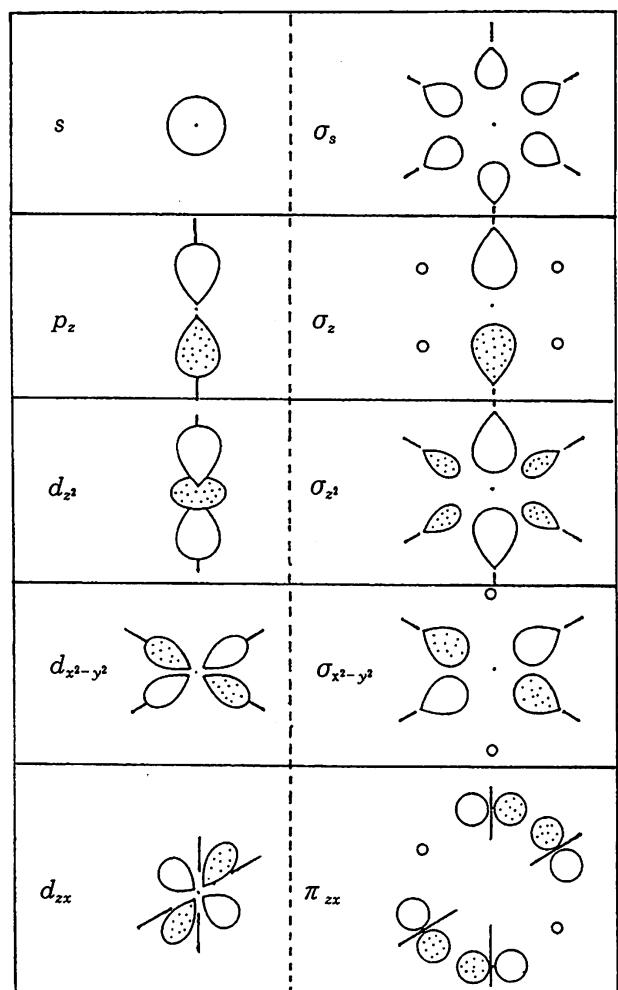


図 4 正八面体型錯体の分子軌道

(左側の中心原子の軌道と右側の配位子の軌道が結合して、結合性および反結合性の分子軌道をつくる)

るものは

$$\begin{aligned}\psi(A_{1g}) = & \beta\psi(4s) + \sqrt{1-\beta^2} \frac{1}{\sqrt{6}} (\psi_1 + \psi_2 \\ & + \psi_3 + \psi_4 + \psi_5 + \psi_6)\end{aligned}$$

$$\psi(T_{1u}) = \gamma\psi(4p_z) + \sqrt{1-\gamma^2} \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_3 - \psi_6)$$

の結合性波動関数とそれらに対応する反結合性波動関数である。（上の各式の理解を助けるために図 4 を挿入する。この図は、ここに紹介した Van Vleck の論文で非結合性としている T_{2g} 対称の軌道の π 相互作用も含んでいる。）なお Van Vleck のこの論文では触れられていないが、結合性軌道は配位子の軌道の性格が強く（すなわち上の各式中の係数 α , β , γ は $1/\sqrt{2}$ より小さく），

これに対して中心原子の軌道の性格が強いのは反結合性軌道である。従って配位子の軌道と結合する E_g 型の d 軌道の方が非結合性の T_{2g} 型の軌道よりもエネルギー準位が高くなる。この 2 種類の d 軌道間のエネルギー差は、現在、記号 Δ で表され、配位子場パラメーターと呼ばれている。

上の論文と同時に発表された別の論文において Van Vleck¹⁴⁾ は、群論を用いて、Pauling の混成軌道理論と Mulliken の分子軌道理論とが互いに表裏の関係にあることを示した。すなわち混成軌道理論では中心原子の原子軌道の一次結合によって特定の配位子の方に向かう軌道がつくられるのに対し、分子軌道理論では配位子の軌道の一次結合によって中心原子の各軌道の対称性に合った軌道がつくられるのである。分子軌道を表す上の各式において、

$$\alpha = \beta = \gamma = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

の理想的な共有結合の場合が、Pauling の理論に対応する。

Kimball¹⁵⁾ は、Van Vleck のこのような考え方を、2 配位から 8 配位までの錯体に適用し、群論による包括的な考察を “Directed Valence” と題する論文にまとめて 1940 年発表した。

1952 年 Wolfsberg と Helmholtz¹⁶⁾ は MnO_4^- などについて分子軌道理論に基づく数値的な計算を行った。永年方程式 $|H_{ij} - G_{ij}\varepsilon| = 0$ を解くに当たって計算の困難を回避するために

$$H_{ij} = F_x G_{ij} (H_{ii} + H_{jj}) / 2$$

と仮定し、 H_{ii} と H_{jj} はそれぞれの電子のイオン化エネルギーとし、 G_{ij} (群重なり積分、すなわち配位子軌道の一次結合と中心原子の軌道との重なり積分) は近似的な軌道関数を用いて計算し、 F_x は σ 相互作用については 2.00、 π 相互作用については 1.67 とした。このような計算の結果は、当時としてはかなり満足すべきものであった。この Wolfsberg-Helmholz 法は、後に拡張 Hückel

法¹⁷⁾ と称して、1960 年代以降有機化合物に対して使われるようになった方法の先駆をなすものである。 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ についての分子軌道法的研究において Wolfsberg-Helmholz 法による計算を試みた筆者¹⁸⁾ の経験によれば、この方法は軌道関数やパラメーター値の選択に任意性があるので、計算の結果得られた数値をそのまま受け入れるわけにはいかないが、定性的な考察結果の裏付けとして役に立つと思われる。

5. 遷移金属錯体の磁化率

遷移金属化合物の磁化率の問題に関して、電子対結合理論による説明が Pauling⁸⁾ によってなされた（第 2 節参照）。これに対して、1935 年 Van Vleck¹³⁾ は $[Fe(CN)_6]^{4-}$ の反磁性が、電子対結合、結晶場、分子軌道、のいずれの方法によっても説明できることを示した。すなわち結晶場理論では、 d 準位は結晶場により $d\gamma$ と $d\varepsilon$ に分裂し、また分子軌道理論によれば、分子軌道をつくって結合性軌道と反結合性軌道を生ずる $d\gamma$ と、非結合性の $d\varepsilon$ とに分裂する。どちらの場合にも分裂の幅が十分に大きければ、Hund の規則が破れてエネルギーの低い $d\varepsilon$ 準位に 6 個の電子が集まり、反磁性になる。

しかし一部の遷移金属錯体について磁化率測定値から得られた有効磁気モーメントは、Pauling の式 $\mu_s = 2\sqrt{S(S+1)}$ によって与えられる値より大きいこと（例えば $K_3[Fe(CN)_6]$ の場合、Pauling の式による値 1.73 に対し、実験値は 2 以上）、磁化率の温度変化がこの簡単な式によっては説明できないことなどの問題が残った。この問題は、1947 年小谷¹⁹⁾ が発表した温度の関数としての磁化率の理論式によって解決された。

6. 遷移金属錯体の吸収スペクトル

金属錯体の吸収スペクトルの研究において最初に結晶場理論が適用されたのは、1940 年に発表

された Finkelstein と Van Vleck²⁰⁾ によるミョウバン中の Cr^{3+} のスペクトル（特に線状吸収を示すスピン禁制帯）の研究であった。これより前、1938年梶田²¹⁾は多数の Co(III) 錯体の吸収スペクトルを測定し、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{n+}$ 型あるいは $[\text{CoX}_6]^{3+(3-)}^{\text{型}}$ の一連の錯体の可視部に現れる吸収帯に着目して、その振動数の順序に配位子 X を配列し、これを分光化学系列と名づけた。分光光度計ではなく、回転セクターを用いる写真法によって1930年代に行われた梶田のこの研究は、その後の配位子場理論の発展に対して大きな寄与をした。今もなお多くの教科書に Spectrochemical Series が取り上げられている²²⁾。（分光化学系列は配位子場理論における配位子場パラメータ Δ の大きさの順序に相当する。）

1940年代になって、分光光度計が市販され、実験的研究が急速に進むとともに、配位子場理論の本格的発展が始まった。1951年 Ilse と Hartmann²³⁾による $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ の吸収スペクトルの研究にはじまり、1950年代前半に、イギリスの Orgel²⁴⁾、Owen²⁵⁾、アメリカの Wolfsberg, Helmholtz¹⁶⁾、Moffit²⁶⁾、デンマークの Ballhausen²⁷⁾、Jørgensen²⁸⁾らとともに、日本では田辺、菅野²⁹⁾、伊藤、黒田³⁰⁾が配位子場理論による吸収スペクトルの解明に取り組んだ。（山寺¹⁸⁾も1954年秋ヘキサアンミンコバルト(III)イオンの吸収スペクトルの分子軌道法による研究を発表した。）これらの研究のうちで、Owen 以外のヨーロッパの研究者による研究は結晶場理論に基づいており、アメリカでは分子軌道法が主流であった。日本では物理学者の田辺と菅野は結晶場理論、化学者は分子軌道法を用いた。

上記の研究者らの研究は、鉄族遷移元素錯体の吸収スペクトルの可視部の吸収が中心イオン内の d-d 遷移によるものであることを明らかにし、各吸収帯の帰属を決めるとともに、配位結合の性質解明の有力な手がかりを与えた。

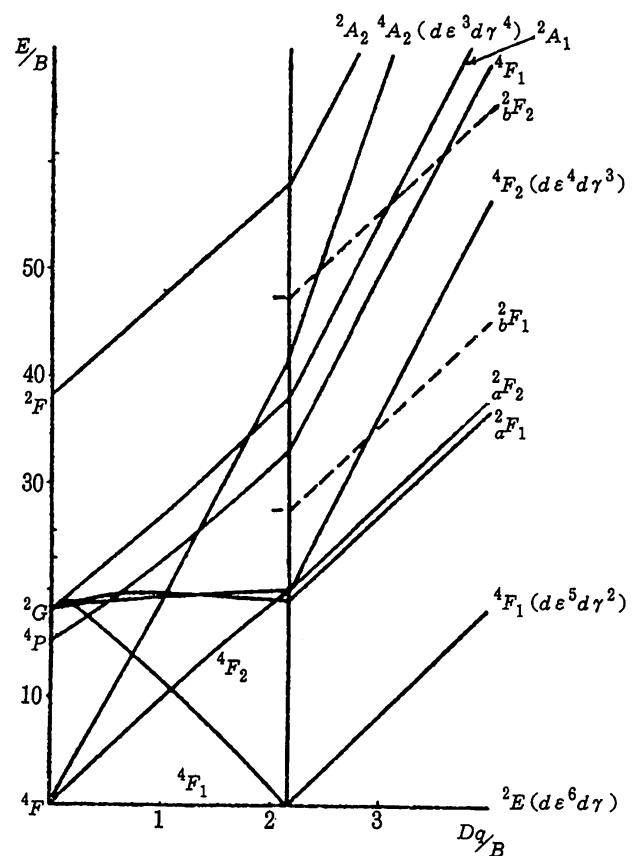


図5 Tanabe-Sugano Diagramの一例
(d^7 の場合) [文献29)より]

田辺と菅野²⁹⁾は、正八面体型結晶場における d^2 から d^8 に至る電子配置 (d^1 と d^9 は自明) のすべての準位を計算するエネルギー行列を求め、さらに Racah のパラメーター B をエネルギーの尺度として、結晶場パラメーター (Dq , d 準位の分裂幅は $10Dq$ に等しい) の変化に伴う d^n 系の各エネルギー準位の変化を示す図をつくった。この Tanabe-Sugano Diagram の一例 (d^7 の場合) を図5に示す。図の $Dq/B=2$ 付近で線が折れているが、これは Dq/B の値がこれより大きくなると基底状態が 4F_1 (Mulliken の記号では 4T_1) から 2E に代わるからである。Orgel²⁴⁾ も田辺・菅野と類似の研究を行い、結晶場理論の慣習に従って、分裂した状態のエネルギーの加重平均が分裂前のエネルギーに等しくなるようにエネルギー準位の図を書いた。その一例 (d^7 の場合) を図6に示す。(この型の図では基底状態のエネルギーは負

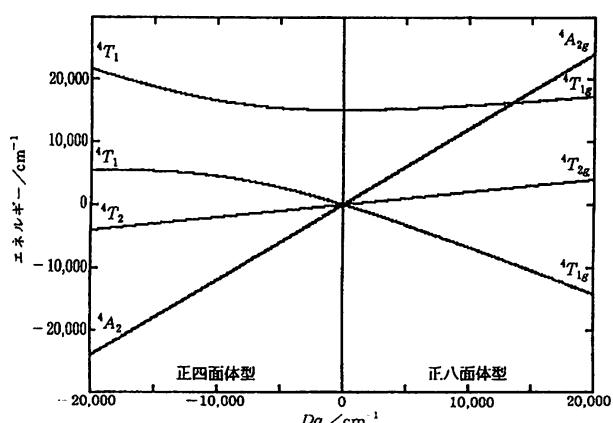


図6 Orgel Diagram の一例 ($d^7 \text{Co}^{2+}$ の場合)
Orgel の方式の特長として配位子場パラメータが正の場合（正八面体型）と負の場合（正四面体型）とを一つの図の中に連続的に表すことができる。

[この図はパーソナルコンピューターで作成したので、手書きの Orgel の原図にみられる不自然な部分が修正されている。L.E. Orgel 著、小林宏訳、『遷移元素の化学』（岩波書店、1968）、p. 84 の図に近い。]

の値になる。この型の図を Orgel Diagram と呼ぶことがある。二つの型の図は、それぞれ実用上の長所短所をもつが本質的に同じものである。

Tanabe-Sugano Diagram は多くの著書³¹⁾に引用され、40年前電卓もなかった時代に行われた計算が今日もなお生き続けている³²⁾。この図が結晶場理論のみならず、分子軌道理論に基づく計算にとっても有用なことは次節に述べるとおりである。

田辺と菅野は、測定されたスペクトルの各吸収帯の波数分布と Tanabe-Sugano Diagram に示される各準位のエネルギー分布とが最もよく合う点を求めることによって、 Dq と Racah のパラメーター B および C を求めた。錯体中の金属イオンの B および C の値は気体状イオンの場合より小さくなってしまい、2価金属の錯体よりも3価金属の錯体において、その減少は特に顕著である。

Jørgensen³³⁾は、配位子からの電子供与により中心イオンの有効核電荷が減少するので、電子雲が広がって電子間相互作用が弱まり、Racah のパラメーターの値が減少すると考えた。そこ

でこの効果を電子雲拡大効果 (Nephelauxetic Effect) と命名した。さらに一連の Mn^{2+} 錯体の吸収スペクトルにおける ${}^6\text{A}_{1g}$ から ${}^4\text{A}_{1g}$, ${}^4\text{E}_g$ への励起に基づく吸収帶（この二つの吸収帶はほとんど重なっている）の波数が、配位子場パラメーターに依存せず、中心イオン内の電子間相互作用だけに依存することに着目し、この吸収帶の波数を配位子場が存在しない気体状 Mn^{2+} の ${}^6\text{S} \rightarrow {}^4\text{G}$ の波数と比較した。Racah のパラメーター B の減少の割合 $\beta = B/B_0$ (B_0 は原子状イオンにおける B の値) が配位子の種類によって変わるので、一連の配位子を $(1-\beta)$ の値が増加していく順に並べ、この系列を電子雲拡大系列と名付けた。 $(1-\beta)$ は中心イオンの種類にも依存し、中心イオンについても電子雲拡大系列を定義した。

Jørgensen³⁴⁾は、 Ni^{2+} 錯体の吸収スペクトルを例として、スピニ禁制帶の強度の問題を論じた。 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ の $14,000\text{cm}^{-1}$ 付近の吸収帶は二つのピークをもつが、その内の一つは、他の錯体では極めて弱くてスピニ禁制帶に帰属されるものに相当する。 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ では、このスピニ禁制帶がスピニ許容帶に接近するために、一重項状態 (${}^1\text{E}$) と三重項状態 (${}^3\text{T}_2$) との混合が起こり、スピニ禁制遷移が強度を増した結果であるとして説明した。（スピニ軌道相互作用による ${}^3\text{T}_1$ の $A_1 + E + T_1 + T_2$ への分裂により生じた E 状態と ${}^1\text{E}(\rightarrow E)$ とが接近するために互いに混じり合う。）

山寺³⁵⁾は $[\text{CoX}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) の吸収スペクトルの近紫外部に現れる二つの強い吸収帶の帰属を行った。波数の低い方のもの（第三吸収帶）が、 $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ の順にその強度が著しく増すことに着目して、これをハロゲン原子におけるスピニ軌道相互作用の大きさと関連づけ、両吸収帶がともに配位子 X^- から中心イオンの d_{z^2} 軌道への遷移（分子軌道を用いて正確に書くと $\alpha |Xp\rangle + \beta |d_{z^2}\rangle$ から $\alpha |d_{z^2}\rangle - \beta |Xp\rangle$ への遷移、 $\alpha \gg \beta$ ）によるものであり、Br および I 錯体の

第三吸収帯の強度はスピン軌道相互作用による三重項状態と一重項状態の混合に由来することを示した。

7. 金属錯体の電子スピン共鳴吸収、核磁気共鳴吸収、核四極共鳴吸収、赤外線吸収スペクトル

配位結合は中心イオンあるいは配位子の標記各スペクトルにも影響を及ぼす。

Owen²⁵⁾ は、鉄族遷移元素の $[M^{n+}(H_2O)_6]$ 型錯体 ($M^{n+} = Cr^{3+}, Ni^{2+}$ など) について、吸収スペクトルから求めた $3d$ 準位の分裂幅 Δ や電子スピン共鳴から得た g 値の実験値と、理論式

$$g = 2.0023 - \frac{8\lambda''}{\Delta} \quad (d^3 \text{ および } d^8 \text{ の場合})$$

とからスピン-軌道結合定数 λ'' を求めた。この値が気体状イオンに対する値 λ より小さい (Ni^{2+} の場合 $\lambda''/\lambda = 0.83$) ことから、これらの錯体は純粋なイオン結合模型ではあり得ず、弱い共有結合を考慮することによって実験値を説明することができることを示した。

Co^{3+} 錯体の核磁気共鳴は、Proctor と Yu³⁶⁾ によって測定され、Griffith と Orgel³⁷⁾ は、その共鳴周波数を吸収スペクトルの第一吸収帯 (${}^1T_{1g}$ への励起) のエネルギーと関連づけた。その後、藤原・矢島・山崎³⁸⁾ によって系統的な研究が行われた。

中村ら³⁹⁾ は一連のハロゲン錯体 $[MX_6]^{2-}$ についてハロゲンの核四極共鳴を測定し、その共鳴周波数から配位結合の共有結合性を求めた (K_2PtCl_6, K_2PtBr_6 の場合、それぞれ 0.56, 0.62)。

中川ら⁴⁰⁾ は、錯体中の NH_3 や NO_2^- が遊離の配位子には見られないゆれ振動などを示すこと、配位結合の伸縮振動を示すことから、金属と配位子の間の結合がかなりの共有結合性をもっていると結論した。さらにアンミン錯体の中心金属イオ

ンを変えたときの $N-H$ および $M-N$ 伸縮振動の振動数の変化から $Pt(IV) < Co(III) < Cr(III) < Ni(II)$ の順に配位結合が弱くなることを示した。すなわちこの順に、 $M-N$ 伸縮振動の力の定数が低下し、 $N-H$ 伸縮振動の力の定数は大きくなる。 $(M-N$ 振動数は低くなり、 $N-H$ 振動数は高くなる。)

8. 遷移金属錯体の幾何学的構造、熱力学的性質

錯体における配位結合の結合距離がイオン半径の和に比べて小さいときには、共有結合性の証拠とされる。錯体の配位数は主として金属イオンと配位子との相対的な大きさによって決まるが、金属イオンの電子配置および配位結合の性質にも影響される。例えば、Pauling⁸⁾ は、 $[Ni(CN)_4]^{2-}$ が他の Ni^{2+} 錯体と違って平面 4 配位となる原因をその共有結合性に帰しているが、結晶場理論および分子軌道理論では d 準位の分裂幅が大きければ平面 4 配位錯体が安定になる。

Orgel⁴¹⁾ は MX_2 型化合物 ($M = Ca-Zn$) の格子エネルギー、 M^{2+} ($M = Ca-Zn$) の水和エネルギーの不規則な変化を、結晶場安定化エネルギー、すなわち分裂した d 準位の低い方の準位が優先的に占められることによる安定化のエネルギーと関連づけた。McClure⁴²⁾ および Dunitz と Orgel⁴³⁾ は、 Fe_3O_4 ($= FeO \cdot Fe_2O_3$) が逆スピネル構造 (Fe^{3+} の半分が O^{2-} の四面体の隙間に、 Fe^{2+} と残りの Fe^{3+} とが八面体の隙間にはいった構造) をとることなどを結晶場安定化エネルギーによって説明した。(この場合には、その高い電荷のため八面体の隙間を占めることができると期待される Fe^{3+} が、結晶場安定化の起こらない d^5 配置であるために、結晶場安定化効果の少ない四面体の隙間に追いやられる。)

Basolo と Pearson⁴⁴⁾ は d^0-d^{10} の正八面体型錯体の配位子置換反応速度を、結晶場活性化エネル

ギー、すなわちもとの6配位錯体と5配位あるいは7配位中間体との結晶場安定化エネルギーの差、と関連づけた。 $(d^3, d^8$ および低スピントン d^6 の中心イオンの場合、もとの6配位錯体において結晶場による安定化が大きく、中間体では安定化が小さくなるので、余分の活性化エネルギーが必要になる。)

9. 配位結合の共有結合性

遷移元素錯体の磁化率、可視紫外吸収スペクトル、電子スピン共鳴吸収、核磁気共鳴吸収、核四極共鳴吸収、赤外線吸収スペクトル、幾何学的構造（結合距離・結合角を含む）、熱力学的性質などに基づいて、定性的あるいは定量的な共有結合性が論じられた。それらの結果の間には、定量的には勿論、時には定性的にも不一致がみられる。それぞれの場合に、共有結合性に関する何らかの性質を測って共有結合性を論じているが、それぞれの性質と共有結合性との関数関係は同一ではない。磁化率のようにほとんど不連続な変化を示すものもあり、性質の変化がどちらかの端近くで急激に起こるものもあるかもしれない。

さらに共有結合性という言葉の定義も明確でない。LCAO法の分子軌道理論によればかなりはっきりと定義できるようにも思われるが、分子軌道をどの範囲の原子軌道から組み立てるかによって結果が変わることは当然予想される。

このようなわけで共有結合性の数値に不一致がみられるのは当然であり、またどの数値が正しいかを決めることもできない。しかし一つの性質を基準にして決めた共有結合性の順序が、他の性質を基準にして決めた順序と似ているという経験から共有結合性という概念が何らかの意味をもつことは疑いない。

10. 結晶場理論と分子軌道理論

結晶場理論では、遷移金属イオンの不完全 d 裂

のエネルギー順位が、まわりのイオンあるいは分極した分子の電場による摂動を受けて分裂すると考え、 O_h 対称（正八面体型）の結晶場においては5個の d 軌道のうち d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ の2個と d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} の3個とのエネルギー差を $10Dq$ とした。これに対して分子軌道理論では、配位子による摂動を受けて中心イオンの d 軌道に配位子の軌道が混じり、その混合の程度の違いによって d 準位が分裂すると考え、その分裂幅は $(E_1 - E_2)$ などと書かれた。 d 準位の分裂を起こす原因として想定するものは異なるが、 d 準位の分裂幅を経験的パラメーターとして扱う限り両理論は同じ結論を与える。そこで二つの理論を統一しようとする動きが起きた、1956年5月 Brussels で開催された 10th Soltvev Council において、 O_h 対称の場における d 準位の分裂幅を Δ で表すことで合意がなされた。

配位子場パラメーターを経験的パラメーターとして扱う限り、結晶場理論は分子軌道理論に基づく配位子場理論と全く等価であって、結晶場理論のほうが単純でわかりやすいという利点がある。しかし配位子場パラメーターの本質に立ち入ると、結晶場理論はすでに過去のものとなっている⁴⁵⁾。結晶場理論全盛の1955年に、Owen²⁵⁾ は常磁性イオンの水和物について、結晶場理論に基づいて光学的および磁気的実験値の解析を行った結果、両者の間に系統的な不一致があり、この矛盾は金属イオンと配位子の間で電荷移動が起こっているとすれば（すなわち軌道の混合が起こっているとすれば）取り除かれることを示した（第7節参照）。また1962年、Sugano ら⁴⁶⁾ は KNiF_3 結晶中の NiF_6^{4-} における配位結合の共有結合性について実験と理論の両面から詳細な研究を行い、分子軌道計算が実験値とよく一致する結果を示した。このように結晶場理論はその理論的基礎を失っていたにもかかわらず、1960年代以降も（現在もなお）教科書などに取り上げられてき

た。その理由の一つは、結晶場理論は、虚構ではあるが、理論が単純明快で理解しやすく、かつ吸収スペクトルの解析と理解などの実用上の目的のためには十分役に立つからであろう。

結晶場理論にかわるべき分子軌道理論は、金属錯体の電子構造やエネルギー準位の概観を示すにはよいが、定量的な結果を得るためにには種々の近似を用いてもなお計算に大きな労力と時間が必要であった。ただし近年高性能の電子計算機の出現によって事情は変わった。分子軌道理論に基づく計算については、後でもう一度述べる。

11. 角重なり模型

1965年、Schäffer と Jørgensen⁴⁷⁾ は分子軌道理論に基づいた簡便な模型として角重なり模型を創案した。この模型では、動径関数が関係する煩雑な計算は、それぞれの配位子および金属イオンに固有な経験的パラメーター (σ 相互作用に基づく e_σ と π 相互作用に基づく e_π ; 配位子場パラメーター Δ) の関係は $\Delta = \Delta_\sigma - \Delta_\pi = 3e_\sigma - 4e_\pi$ で置き換えられ、個々の配位子がそれぞれ独立に中心イオンに作用すると仮定される。一方角関数に関する部分は正確に計算される。(各々の配位子について、その角座標を Schäffer らの論文⁴⁷⁾ 中に示されている angular overlap matrix に代入して角関数に関する一連の係数を求め、それをパラメーター e_σ あるいは e_π に掛けて合計すればよい。形式上必要となる第3のパラメーター e_δ は、普通ゼロとおいて、これに関係する項は省略される。) その結果、角重なり模型は簡素さにおいて結晶場模型に匹敵し、しかも分子軌道理論に基づく合理性をもったものとなっている。配位子が同じで形が異なる場合の比較（正四面体と正方形、など）や類似の一連の錯体の比較（例えば山寺⁴⁸⁾ による $[MA_nB_{6-n}]$ の吸収スペクトルの比較）には特に適している。パラメーター理論としてみれば、結晶場理論と角重なり模型は全く同等であ

るが、計算値を実験値に一致させるために、結晶場理論では非現実的なパラメーター値を必要とするのに対し、角重なり模型ではパラメーター値が物理的意味をもっている。角重なり模型のこのような長所が認められ、1980年代には教科書⁴⁹⁾ にも記載されるようになった。しかし角重なり模型は文字どおりモデルであって大胆な近似を含んでいる。角重なり模型に基づく結果について過度に詳細な議論をしたり、角重なり模型に細かい修正を加えたりすることは避けなければならない。細かい議論をする場合には、模型の原点である分子軌道理論にさかのぼって検討することが必要である⁵⁰⁾。

角重なり模型の応用の一例として、山寺⁵¹⁾ は Basolo と Pearson⁴⁴⁾ が配位子置換反応の速度と結晶場活性化エネルギーとを関連づけたのと類似の考察を角重なり模型に基づいて行った。分子軌道理論の反結合効果の差としての配位子場活性化エネルギーを計算し、これを配位子置換反応速度と関連づけたところ、Basolo らの結晶場活性化エネルギーによる説明よりも、実験値をよく説明した。

12. 非経験的計算

電子計算機の高性能化によって大型の計算が可能になったので、1970年代から分子軌道理論に基づいて、経験的パラメーターを含まない計算、すなわち ab initio 計算、あるいはこれに準ずる計算（例えば DV-X α ）がしばしば行われるようになった。そして実験値とかなりよく合う結果が得られている。ab initio 計算に関連して二つの点を指摘したい。その第一は、非経験的といわれる ab initio 計算にも経験的要素が含まれているということである。すなわち計算に当たって空の軌道をどこまで考慮するか、原子軌道の波動関数としてどのような形の、どのような精度の、どれだけの数の関数を使うか、電子のスピンをどのよ

うに取り扱うか、相対論的効果を考慮するか、計算の精度をどの程度にするかなどは、経験によって目的に合うように選択されなければならない。第二は、計算の精度と結果の明確さとは必ずしも一致しないということである。すなわち多数の軌道を考慮にいれて高い精度の計算を行えば、実験値との一致はよくなるけれども、得られた結果の化学的像は明確さを欠くものになるであろう。調節可能なパラメーターの数が多ければ、実験値との数値的な一致は容易に得られるであろうが、そのような結果を与えるパラメーター値の組み合わせが複数あるかも知れない。さらにさかのぼって考えれば、原子軌道の一次結合で近似するLCAO MO法自体が一つの近似法であり、精密な計算のためにはもっと優れた近似法があるかもしれない。（筆者の不勉強のため、すでにそのような計算法が創案されているのを知らないのかもしれない。）

13. 今後の発展の方向についての私見

元来化学は原子を単位として物質の性質や変化を研究する学問であるから、化学反応の研究のためには原子の運動すなわち分子の振動が、電子の運動と同等以上に重要である。非局在化された分子軌道は錯体の分光学的性質と関連づけるには都合がよいが、錯体の反応を研究するためにはそのままの形では不適当である。例えば、配位子置換反応において脱離した配位子の軌道は明らかに局在しているので、配位子脱離反応が進むにつれて電子は次第に局在化すると考えられる。このような過程は、非局在化分子軌道の一次結合をつくりその係数を変化させるという形で記述することもできるであろうが、もっとよい方法があるかもしれない。化学が必要とする情報は物理学が必要とする情報と必ずしも同じではないから、物理学者が開発した計算プログラムをそのまま借用するのではなく、化学者、特に錯体化学者が必要とする

情報を得るのに適した理論の構築と計算プログラムの開発が望まれる。

数値的な精密化はもちろん必要であるが、これとともに、数値的には粗いけれども、化学的像の明確な優れたモデルの開発が望まれる。化学は物理学と違って、数理的演繹よりは直感に頼るところの多い学問である。従って化学においてはモデルが重要である。角重なり模型が提唱されてからすでに四半世紀以上が過ぎた。新しい優れたモデルが現れてもよい頃である。

文献および注

- 1) A. Werner, *Z. anorg. Chem.* 3(1893) 267. [山崎一雄訳、『化学の原典第Ⅱ期1』(日本化学会編、東京大学出版会, 1983), 9頁].
- 2) A. Werner, *Ann. Chem.* 322(1902) 261.
- 3) W. Kossel, *Ann. Physik* 49(1916) 229.
- 4) G.N. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.* 38(1916) 762; *Valence and Structure of Atoms and Molecules*(1927).
- 5) I. Langmuir, *J. Amer. Chem. Soc.* 41(1916) 868.
- 6) N.V. Sidgwick, *The Electronic Theory of Valency* (Clarendon Press, Oxford, 1927).
- 7) W. Heitler, F. London, *Z. Physik* 44(1927) 455 [大野公男訳、『化学の原典1』(日本化学会編、東京大学出版会, 1975), 1頁].
- 8) L. Pauling, *J. Amer. Chem. Soc.* 53(1931) 1367 [小泉正夫訳、『化学の原典1』(日本化学会編、東京大学出版会, 1975), 85頁].
- 9) H. Bethe, *Ann. Physik* 5(1929) 133.
- 10) J.H. Van Vleck, *Phys. Rev.* 41(1932) 208.
- 11) R.S. Mulliken, *Phys. Rev.* 32(1928) 186.
- 12) (a) R.S. Mulliken, *Phys. Rev.* 40(1932) 55;
(b) R.S. Mulliken, *Phys. Rev.* 43(1933) 279.
- 13) J.H. Van Vleck, *J. Chem. Phys.* 3(1935) 807.
- 14) J.H. Van Vleck, *J. Chem. Phys.* 3(1935) 803.
- 15) G.E. Kimball, *J. Chem. Phys.* 8(1940) 188.
- 16) M. Wolfsberg, L. Helmholz, *J. Chem. Phys.* 20(1952) 837.
- 17) R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 39(1963) 1397.
[米沢貞次郎「総論」『化学総説No. 1, 分子軌道理論からみた有機化学反応』(日本化学会編、東京大学出版会, 1973), 1頁による].
- 18) H. Yamatera, *J. Inst. Polytech. Osaka City Univ., Ser. C*, 5(1956) 163. (1954年11月, 錯塗)

- 化学討論会、口頭発表)。
- 19) 小谷正雄「量子化学理論(常磁性無機鹽類の磁性及び吸収スペクトルの理論)」『量子物理学の進歩第2輯』(仁科芳雄監修、共立出版、1947), 183頁; M. Kotani, *J. Phys. Soc. Jpn.* 4(1949) 293.
 - 20) R. Finkelstein, J.H. Van Vleck, *J. Chem. Phys.* 8(1940) 790.
 - 21) R. Tsuchida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 13(1938) 388.
 - 22) 例えば, F. A. Cotton, G. Wilkinson, P. L. Gaus, *Basic Inorganic Chemistry*, 2nd ed. (Wiley, New York 1987), p. 464; F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th ed. (Wiley, New York, 1980), p. 663; J.E. Huheey, *Inorganic Chemistry*, 3rd ed. (Harper, Cambridge, 1983), p. 384; B. Douglas, D. McDaniel, J. Alexander, *Concepts and Models of Inorganic Chemistry*, 3rd ed. (Wiley, New York, 1994), p. 404.
 - 23) F.E. Ilse, H. Hartmann, *Z. phys. Chem.* 197(1951) 239, など。
 - 24) L.E. Orgel, *J. Chem. Phys.* 23(1955) 1004, など。
 - 25) J. Owen, *Proc. R. Soc. London*, A327(1955) 183.
 - 26) W. Moffit, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 3386.
 - 27) C.J. Ballhausen, C.K. Jørgensen, *Acta Chem. Scand.* 9(1955) 397, など。
 - 28) C.K. Jørgensen, *Acta Chem. Scand.* 8(1954) 1502, など。
 - 29) Y. Tanabe, S. Sugano, *J. Phys. Soc. Jpn.* 9 (1954) 753, 766, など。
 - 30) 黒田陽子, 伊藤一夫, 『日本化学雑誌』76(1955) 545, 762, 766.
 - 31) 例えば, F.A. Cotton, G. Wilkinson, P.L. Gaus, *Basic Inorganic Chemistry*, 2nd ed., (Wiley New York, 1987), p. 458; J.E. Huheey, *Inorganic Chemistry*, 3rd ed. (Harper, Cambridge, 1983), p. 450 および Appendix D; B. Douglas, D. McDaniel, J. Alexander, *Concepts and Models of Inorganic Chemistry*, 3rd ed. (Wiley, New York, 1994), p. 453 および Appendix D.
 - 32) その後計算機を使った計算に基づく精密な図もつくられているが [E. König, S. Kremer, *Ligand Field Energy Diagrams* (Plenum, New York, 1977)], 精密さを必要とする場合には, 田辺, 菅野のエネルギー行列や König と Kremer の計算プログラムを参照して自分で計算すべきであり, そうでなければ田辺, 菅野の原図で十分である。
 - 33) C.K. Jørgensen, *Acta Chem. Scand.* 11 (1957) 53.
 - 34) C.K. Jørgensen, *Acta Chem. Scand.* 9(1955) 1362.
 - 35) H. Yamatera, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 15 (1960) 50.
 - 36) W.G. Proctor, F.C. Yu, *Phys. Rev.* 81(1951) 20.
 - 37) J.S. Griffith, L.E. Orgel, *Trans. Faraday Soc.* 53(1953) 601.
 - 38) S. Fujiwara, F. Yajima, A. Yamasaki, *J. Magn. Resonance* 1(1969) 203; 山崎聡「八面体錯体における中心金属のNMR」『化学総説No. 13, 八面体の配位立体化学』(日本化学会編, 丸善, 1976), 208頁。
 - 39) D. Nakamura, K. Ito, M. Kubo, 他, *J. Amer. Chem. Soc.* 82(1960) 5783, など。伊藤一夫「核四極共鳴吸収」『実験化学講座 総6 無機化合物の構造研究法』(日本化学会編, 丸善, 1965), 481頁。
 - 40) I. Nakagawa, T. Shimanouchi, K. Yamazaki, *Inorg. Chem.* 3(1964) 772, など; 藤田純之佑「赤外線吸収スペクトル」『実験化学講座総6 無機化合物の構造研究法』(日本化学編, 丸善, 1965), 44頁。
 - 41) L.E. Orgel, *J. Chem. Soc.* 1952, 4756.
 - 42) D.S. McClure, *J. Chem. Phys. Solids* 3(1957) 311.
 - 43) J.D. Dunitz, L. E. Orgel, *J. Chem. Phys. Solids* 3(1957) 318.
 - 44) F. Basolo, R.G. Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions* (John Wiley, New York, 1958).
 - 45) C.K. Jørgensen *Modern Aspects of Ligand Field Theory* (North-Holland, Amsterdam, 1971), p. 1.
 - 46) R.G. Shulman, S. Sugano, *Phys. Rev.* 130 (1963) 506; K. Knox, R.G. Shulman, S. Sugano, *Phys. Rev.* 130 (1963) 512; S. Sugano, R.G. Shulman, *Phys. Rev.* 130 (1963) 517.
 - 47) C.E. Schäffer, C.K. Jørgensen, *Mol. Phys.* 9(1965) 401. なお山寺⁴⁸⁾がCo(Ⅲ)錯体の配位子置換にともなう吸収帯の移動を説明するために用いた方法は八面体型錯体に対する角重なり模型

- の適用に相当し, Schäffer [Pure and Applied Chemistry 24(1970) 361] によれば角重なり模型の最初の例である。
- 48) H. Yamatera, Bull. Chem. Soc. Jpn. 31 (1958) 95.
- 49) 例えば, F.A. Cotton, G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 4th ed. (Wiley, New York, 1980), p. 652; J. E. Huheey, Inorganic Chemistry, 3rd ed. (Harper, Cambridge, 1983), p. 421.
- 50) 例えば C.E. Schäffer と H. Yamatera [Inorg. Chem. 30 (1991) 2840] が共役系をもつ二座配位子の配位子場を扱ったときには, L.E. Orgel [J. Chem. Soc. 1961, 3685] による分子軌道論的取扱いを参考にして, この種の系に対する角重なり模型を基礎から再構築した。
- 51) H. Yamatera, Bull. Chem. Soc. Jpn. 41 (1968) 2871; La Natur et les Propriétés des Liaisons de Coordination (Colloques Internationaux du Centre National de la Recherche Scientifique, N° 191, Paris 1969), p. 73 (published 1970).

Historical Review of Theories of the Coordinate Bond

Hideo YAMATERA

(Professor Emeritus, Nagoya University)

The metal-ligand bonds in Werner complexes were first explained by Kossel's electrostatic model. The concept of electron-pair bond was introduced into coordinate bonds by Sidgwick (1927), and this concept was given a quantum mechanical basis by Pauling (1931). Bethe (1929) predicted splitting of degenerate energy levels of the central ion of complexes according to the symmetry of the crystal field. This crystal field theory was applied by Van Vleck (1932) to the study of the paramagnetic anisotropy of iron-group ions. Molecular orbital method proposed by Mulliken in early 1930's gave the basis for the modern ligand field theory. Van Vleck (1935) showed that magnetic susceptibilities of transition-metal compounds were explainable by any of the crystal-field, valence-bond, and molecular-orbital theories. Spectra of transition-metal complexes were systematized by Tsuchida (1938)

as spectrochemical series. Following the attempt of Finkelstein and Van Vleck (1940) to explain Cr^{3+} spectral lines by the crystal-field theory, investigations of spectra of transition-metal complexes flourished in early 1950's. The most systematic research was made by Tanabe and Sugano (1954) who gave a series of diagrams of energy levels vs. crystal field parameter Dq for d^n ions. Schäffer and Jørgensen (1965) proposed the angular overlap model as a simple model to replace the crystal field model, which was found to be unreasonable. Recent development of computers made complicated molecular orbital calculations practical. However, a higher degree of numerical accuracy and precision is not necessarily accompanied by a sharper chemical image. New theories which will meet the requirements of chemistry, e.g., description of reactions, are awaited.

[技術史シリーズ 第8回]

ポリ塩化ビニリデンフィルムの社会史

佐藤 正弥*

はじめに

サラランラップやクレラップといえば、今日では電気冷蔵庫、電子レンジの普及に伴い、家庭の台所用品として不可欠のものとなっているといつても過言ではない。勿論、ラップ類にはポリ塩化ビニルやポリエチレン製のものもあげられる。業務用ラップはさておき家庭用ラップといえば、クレラップとサラランラップが1992年の社会調査研究所SCIデータでは、約71パーセントにのぼると推定されており、圧倒的シェアを占めている。

これら2つのラップフィルムの原材料は、ポリ塩化ビニリデン樹脂であり、この合成樹脂は表1で明らかなように、1992(平成4)年でみれば、約1,258万トンにのぼるわが国合成樹脂の全生産量のなかで、5万2千トン弱、すなわち、約0.4パーセントを占めるにとどまる。

ここでは、このように合成樹脂としてはきわめて量的に少なく、いわば特殊な樹脂ともいえるポリ塩化ビニリデン樹脂(以下「塩化ビニリデン」とする)が、どのようにして今日の日常生活のなかで身近なものとなったかという面に焦点をあてつつ、技術開発と用途開発について、それらをとりまく社会経済との関連において歴史的に概観することとしたい。

1. 製造技術開発の歴史

(1) 海外における開発

塩化ビニリデン樹脂は、通常、塩化ビニリデン

モノマーを主体として、それに少量の塩化ビニルモノマーを共重合させて製造されている。塩化ビニリデンモノマーについては、1838年にフランスの化学者ルニョー(Regnault)によって発見されていたが、その後は文献上の存在にとどまっていた。1922年に至りB.T.ブルックス(B.T.Brooks)が、この物質はハロゲン化エチレンであって、重合する性質のあることを知り、漸く化学者の関心をひくようになった。また、工業的にはドイツのIG社のラインフェルден(Rheinfelden)工場で、三塩化エチレン製造の際に副生されることが知られており、さらにその後1930年頃にシュタウディンガー(Staudinger)、ブルンナー(Brunner)およびファイスト(Feisst)らによって非対称二塩化エチレン、すなわち塩化ビニリデンの重合研究が始められ、やがてG.ナッタ(G.Natta)らによって重合物の塩化ビニリデンポリマーが結晶構造をもつことが確認された。なお、1940年頃にはIG社のシュコパウ(Schkopau)工場に塩化ビニリデンモノマー製造設備が建設され、ルートヴィヒスハーフェン(Ludwigshafen)工場では塩化ビニルとの共重合物がDioritまたはIgerit 120と称して第二次大戦中に僅かに生産されていたが、溶融押出成形加工用に不可欠の特殊ニッケル合金の欠乏などのため、有用性は認識されつつも大きな発展はみられなかった¹⁾。

IG社のほかに塩化ビニリデンの研究、製造を手がけたのは、アメリカのDow Chemical社である。同社の研究陣は1933年に、ドライクリーニング用の塩素系溶剤の開発中、偶然に塩化ビニリデンモノマーの発生を確認した。一時は新しい化合物の発見であると信じたが、調査の結果、文献

1994年3月25日受理

* 千葉経済大学

表1 合成樹脂の生産

単位：トン

品 目	平成2年	3 年	4 年
低密度ポリエチレン	1,784,741	1,830,949	1,876,451
高密度ポリエチレン	1,102,814	1,151,496	1,104,460
ポリプロピレン	1,942,054	1,955,237	2,038,210
ポリスチレン	GP・HI	1,207,339	1,239,525
	FS	212,557	220,973
	AS	130,898	130,086
	ABS	541,392	530,799
塩化ビニル樹脂	2,048,823	2,055,121	1,982,917
ポリビニルアルコール	160,305	166,947	169,843
塩化ビニリデン樹脂	45,986	49,598	51,507
メタクリル樹脂	206,340	196,619	187,138
ポリアミド	168,427	169,021	168,919
ポリカーボネート	114,283	129,324	135,565
ポリアセタール	124,373	121,413	115,916
ポリエチレンテレフタレート	454,639	464,108	465,601
ポリブチレンテレフタレート	50,893	55,520	53,513
変性ポリフェニレンエーテル	68,125	72,723	70,033
その他熱可塑性樹脂	217,639	227,021	232,594
熱可塑性樹脂 計	10,581,628	10,766,480	10,657,689
フェノール樹脂	384,879	382,980	355,822
ユリア樹脂	483,645	469,391	423,165
メラミン樹脂	142,048	140,517	131,871
不飽和ポリエステル樹脂	273,181	263,297	259,833
ウレタンフォーム	321,486	308,901	294,205
その他熱硬化性樹脂	442,774	464,360	457,691
熱硬化性樹脂 計	2,048,013	2,029,446	1,922,587
合 計	12,629,641	12,795,926	12,580,276

(注) 1. 日本プラスチック工業連盟、通産省「化学工業統計」による。

2. 低密度ポリエチレンの生産にはL-LDPE, EVAを含む。

出所：石油化学工業協会『石油化学工業の現状』1993年

上公知のものであることが判明した。しかし、Dow Chemical社では発見以来6年間にわたる研究によって、1940年に至りポリマーとして有効な用途が開けることを確かめ、溶融紡糸することで合成繊維となり、また、インフレーション法押出しによりフィルム状に成形可能なことも明らかになって、それぞれ工業化が進められた²⁾。同社が塩化ビニリデンの工業化にあたって、この新しい重合物を「SARAN」(「サラン」)と命名したが、社報の「Dow Diamond」は、

「われわれが考えあぐねた末、突如として浮かんだ言葉がサランである。どこからともなく沸きでた魔法の言葉サラン、一体、どんな意味をもった言葉か。そう、これといった意味はない。そして、これこそがこの言葉のもう一つ最大の強味なのだ」

と述べたと伝えられている³⁾。

(2) 日本における開発

わが国における塩化ビニリデンの技術開発は、人絹工業にまで遡らなければならない。1918(大

表2 カセイソーダの部門別消費実績（昭和12—15年度）
(単位:トン, %)

部 門 別	昭和12年		13年		14年		15年	
	消費実績	比率	消費実績	比率	消費実績	比率	消費実績	比率
アルミニウム	2,500	0.6	7,800	1.8	10,000	2.4	13,400	3.4
パルプ・紙	35,000	9.0	30,800	7.1	35,100	8.3	37,000	9.4
人絹・スフ	210,000	53.8	271,600	62.3	252,500	59.8	202,000	51.3
石ケン	21,000	5.4	22,400	5.1	29,400	6.9	2,800	5.8
染料・中間物	21,900	5.6	24,800	5.7	26,500	6.3	24,300	6.2
一般繊維工業	27,500	7.0	20,400	4.7	17,000	4.0	21,600	5.5
その他の	72,700	18.6	58,000	13.3	51,800	12.3	72,300	18.4
計	390,600	100.0	435,800	100.0	422,300	100.0	393,400	100.0

注: 本表の数字には実績のほか推定によったものもある。

典拠: 続日本ソーダ工業史編纂委員会編『続日本ソーダ工業史』(昭和27年、日本ソーダ工業会) 197ページ。

出所: 渡辺徳二編『戦後日本化学工業史』化学工業日報社昭和48年11月、72頁

正7) 年に帝国人造絹糸株式会社(現在の帝人)

米沢工場の操業開始で始まったわが国人絹工業は、第二次大戦前の最盛期である1937—39(昭和12—14)年には、化学肥料、工業薬品とともに化学工業のなかで最も重要な部門の1つとなっていたばかりでなく、国際競争力においても世界各国をしのぎ、戦前の化学工業のうちでもっとも成功した部門の1つであった⁴⁾。

ところで、人絹工業のなかでもビスコース法レーションの製造には、その原液工程においてパルプを濃厚な苛性ソーダ溶液に浸漬してアルカリ・セルロースとするために、苛性ソーダが不可欠であり、当時、苛性ソーダ全需要量の50~60パーセントを占めていた(表2参照)。したがって、レーヨン企業のなかには、自家消費用として電解法ソーダ事業に進出するものもみられた。すなわち、旭ベンベルグ絹糸(現在の旭化成工業)延岡工場、昭和人絹(森コンツェルン系の会社として設立された同社は、呉羽紡績の子会社である龍山人絹を合併したが、後に呉羽紡績に合併され、化学部門は第二次大戦中に呉羽化学工業として独立)錦工場、それに鐘淵紡績(第二次大戦後に化学部門は鐘淵化学工業として独立)高砂工場などがあげられる。

既に述べた如く、これらのレーヨン企業が必要としたのは、レーヨン製造の原液工程に不可欠の

表3 旭化成工業延岡工場における余剰塩素量

(単位:トン)

年 次	余剰塩素量
昭和8年(3ヶ月)	102
9年	3,612
10年	7,402
11年	6,888
12年	5,156
13年	3,669
14年	2,374
15年	2,123
16年	218

出所:『薬品部30年史』(旭化成工業) 159~160ページ。

苛性ソーダであったが、電解法でソーダを製造する場合、苛性ソーダと当量で副生する塩素の有効利用が、苛性ソーダ、ひいてはレーヨンの生産コストに大きく影響を及ぼす重要な問題であった。自家消費用として電解法ソーダ事業に進出したレーヨン企業各社は、第二次大戦前から、晒粉、塩酸、液体塩素などの塩素系製品や塩酸を利用したグルタミン酸ソーダ(旭化成の「旭味」)などを生産し、塩素の有効利用に努めたが、旭化成についてみれば、1930年代とくに1935(昭和10)年には、余剰塩素が年間7,000トンを超えて、塩化石灰として棄却されていた(表3参照)。他のレーヨン企業にとっても、程度の差はあるが余剰塩素の活用が重要な問題であったとみて間違いないまい。

第二次大戦の敗北により焦土と化したわが国の戦後の復興のなかで、化学工業部門では食糧増産のための硫安生産、石炭産業へ供給のための産業用火薬の生産などから再建への歩みが始まった。ところで、連合国軍総司令部は、国内生産だけでは不足する食糧や各種資材の輸入用外貨不足という戦後わが国の実情を認識し、輸出促進による外貨獲得策の一環として化学繊維産業の増強を認めた。この総司令部の方針にそって、レーヨン企業各社は復興から生産能力の増強へと進んだ。これによって苛性ソーダの消費は増加し、それに伴い副生塩素量もこれに比例して増加した。苛性ソーダを自給する企業としては、当然、塩素の利用について研究を進め、戦後はDDTやBHCなどの殺虫剤に加えて、合成樹脂の塩化ビニル事業を手がけたばかりでなく、呉羽化学と旭化成は、塩化ビニルよりさらに塩素多消費型製品である塩化ビニリデンの研究に着手し、1951（昭和26）年頃には両社はいずれも企業化一步手前の試験設備段階にまで到達していたといわれる⁵⁾。

この試験設備の段階では、モノマーの合成については何とかなりそうであるが、とくに生成樹脂の熱および光に対する安定性等には残された問題が多くあった。これらの問題解決のため呉羽化学と旭化成はともにアメリカのDow Chemical社との提携交渉を進めたが、最終的には旭化成とDow Chemicalとが提携の合意に達した。そして、1952（昭和27）年7月19日に旭化成とDow Chemical社による折半出資の合併会社旭ダウ株式会社が設立され、翌1953（昭和28）年5月に鈴鹿工場で「サラン」繊維の商業生産を開始、続いて同年9月には延岡工場で「サラン」ポリマーの商業生産を開始した⁶⁾。なお、呉羽化学はこれより約2年遅れて1955（昭和30）年4月に、自社技術により子会社の呉羽化成株式会社錦工場で塩化ビニリデン繊維「クレハロン」の商業生産を開始した⁷⁾。

2. 用途開発の歴史

（1）Dow Chemical社の企業化当初の用途

さきに述べた如く、Dow Chemical社は1940年に塩化ビニリデン製品を「サラン」と命名して販売を開始した。これより1年前の1939年9月1日ドイツのヒットラー総統は、「ドイツ民族1,000年の運命をかけて」と叫んでポーランドへの進撃命令を発し、イギリス、フランスはポーランドに對する約束によってドイツに宣戦して、第二次大戦の幕は切っておとされた。他方、太平洋においては1941（昭和16）年12月8日未明（現地時間では7日早朝）、わが国は日本海軍の真珠湾奇襲攻撃で英米仏蘭などの連合国と戦闘状態に入り、歐州と太平洋で連合国と日独伊枢軸国との全面戦争へと進んだ。

このような情勢のなかで、Dow Chemical社の生産するサランはすべて軍需用資材に向けられることとなった。戦線が南太平洋へと拡大するに伴い、金属製の網が腐食する高温多湿の熱帯地域向けに、モノフィラメントで織られたサンスクリーンが腐食せず、カビや細菌に完全に耐えることから、防虫網として使用されたばかりか、荒く織ったモノフィラメント織物を数枚重ねて軍靴の中敷とし、クッション作用と通気性を与え、兵士の足の疲労と水虫を防いだといわれる。また、サランのすぐれた耐薬品性を利用し、特殊な軍用蓄電池のセパレーター、レーダー電線の外部編組、海水から飲料水をつくる救命いかだ用ガロハー蒸留器にも使われたという。

さらに、サラン含浸素材が、航空機、戦車その他の兵器の多くの部品に使用されていたほか、フィルム状に成形されたサランは、酸素や水蒸気の遮断性にすぐれている特性を利用して食料貯蔵袋に使用されたにとどまらず、戦場へ輸送する機関銃、航空機や自動車のエンジン、磁気計器など防湿防錆を要する機器の包装に使用された。すなわち、

これらの機器の部品はサラン製の厚手の袋に吸湿剤とともに密封して戦場へ輸送されたと伝えられている⁸⁾。

(2) 第二次大戦が開いた食肉流通革命への途

第二次大戦前から戦後の高度経済成長期に至るまでは、生肉は Carcass (屠殺後、頭・手・足・内臓・毛皮などを取り除いたあとの胴体) で、肉屋の店頭に吊り下げられていた。鶏などについても毛をむした原形のままで同じように店頭に吊り下げられていた。欧米においてもこうした日本の状況とあまり変わりはなかったであろう。だが、今日、欧米のスーパーマーケットや肉屋のショーケースには、プラスチックで収縮包装された生肉のほか七面鳥や鶏など家禽類が見られる。わが国では、2~3人前に小分けして発泡プラスチック製トレーにのせストレッチプラスチックフィルムで密閉してショーケースに並べられている。このように食肉類の流通・販売形態に革命的変化をもたらしたもののは何か。それは現在の W·R·Grace 社の Cryovac system という革新的包装システムが開発されたからである。この新しい包装システム開発の歴史は、その源流を第二次大戦前今まで遡らなければならない。

1929年10月ニューヨーク株式の暴落により世界経済恐慌が始まり、翌30年9月には、ドイツで無気味なナチス党が107の議席を得て第二党に進出した。かくしてヴェルサイユ条約体制下の世界の地平線には暗雲が現れることとなる。フランスがその安全保障のために、自國のもてる科学技術と工業力を結集して、ドイツとの国境にマジノ要塞線 (Ligne Maginot)⁹⁾ の構築を開始したのも、この30年であった。このような事態によってヨーロッパと世界は、戦争か、それとも平和か、という今世紀の最も深刻な問題に再び直面することになった。第二次大戦開戦直前のフランス側のマジノ・ラインとドイツ側のジークフリート・ライン (Siegfriedstellung)¹⁰⁾ の兵力配備状況は図1のと

おりである。

ところで、古来、「腹が減っては軍はできぬ」といわれるよう、フランスにとって、このマジノ要塞線に配備されていた数十万の兵士達への新鮮な食品の供給が重要な問題であったことは多言を要しない。このためフランスでは、殊に腐敗し易い生鮮食品を長期間新鮮に保つための方法について研究が進められ、やがてフランスの科学者アンリ・ド・ポワ (Henri de Poix) によって、生肉をゴム引き製のバッグに入れ、次いでポンプで空気を取り除いた後、シールして、さらにそれを凍らせるという新しいシステムが開発された。このユニークな包装システムは “Cryovac” と呼ばれたがその語源をたどれば、cryo はギリシャ語の「冷凍」を意味する krúos, vac はラテン語の「空虚な」を意味する vacuus に由来するといわれる。

1938年にアンリ・ド・ポワは渡米し、この新しい食肉保存システムについてケンブリッジ (Cambridge) の MIT で講演を行った。このケンブリッジには化学企業 Dewey & Almy の本社があった。同社のブラッドレー・デューイー (Bradley Dewey) は、この講演を聴き、アンリ・ド・ポワと折衝の結果、Cryovac の特許を買い取るに至った。そして1939年には、ゴムは引裂き強度が弱く、温度が上がると老化が進み貯蔵能力が落ちるなど種々の問題はあったが、冷凍鶏肉包装用のバッグを市販し、続いて七面鳥、鴨、冷凍魚の包装用として販路を拡大した。しかし、第二次大戦の拡大により Dewey & Almy 社のラバー・ラテックス製の貯蔵材料は軍需品として政府に徴発され、42年には市販を中止のやむなきに至った¹¹⁾。

Dewey 社が Cryovac System の新しい発展段階への転機を迎えたのは、Dow Chemical 社の新しいプラスチックフィルムであるサランを知った時である。これまで Dow 社の市場開拓の努力は、このフィルムがもつ熱収縮性の故に必ずしも

成功したとはいえないかった。Dewey 社の研究陣は1946年に研究に着手し、2年間の研究の結果、Dow 社のサランポリマーの改良に成功した。Dow 社は、特許権使用許諾を得て Dewey 社の

フォミュラーによるサランポリマーの製造に同意した。Dewey 社では、さらにサラン製バッグの研究継続のため Cryovac 事業部を設けたが、1954年8月に同社は W. R. Grace 社に合併され、

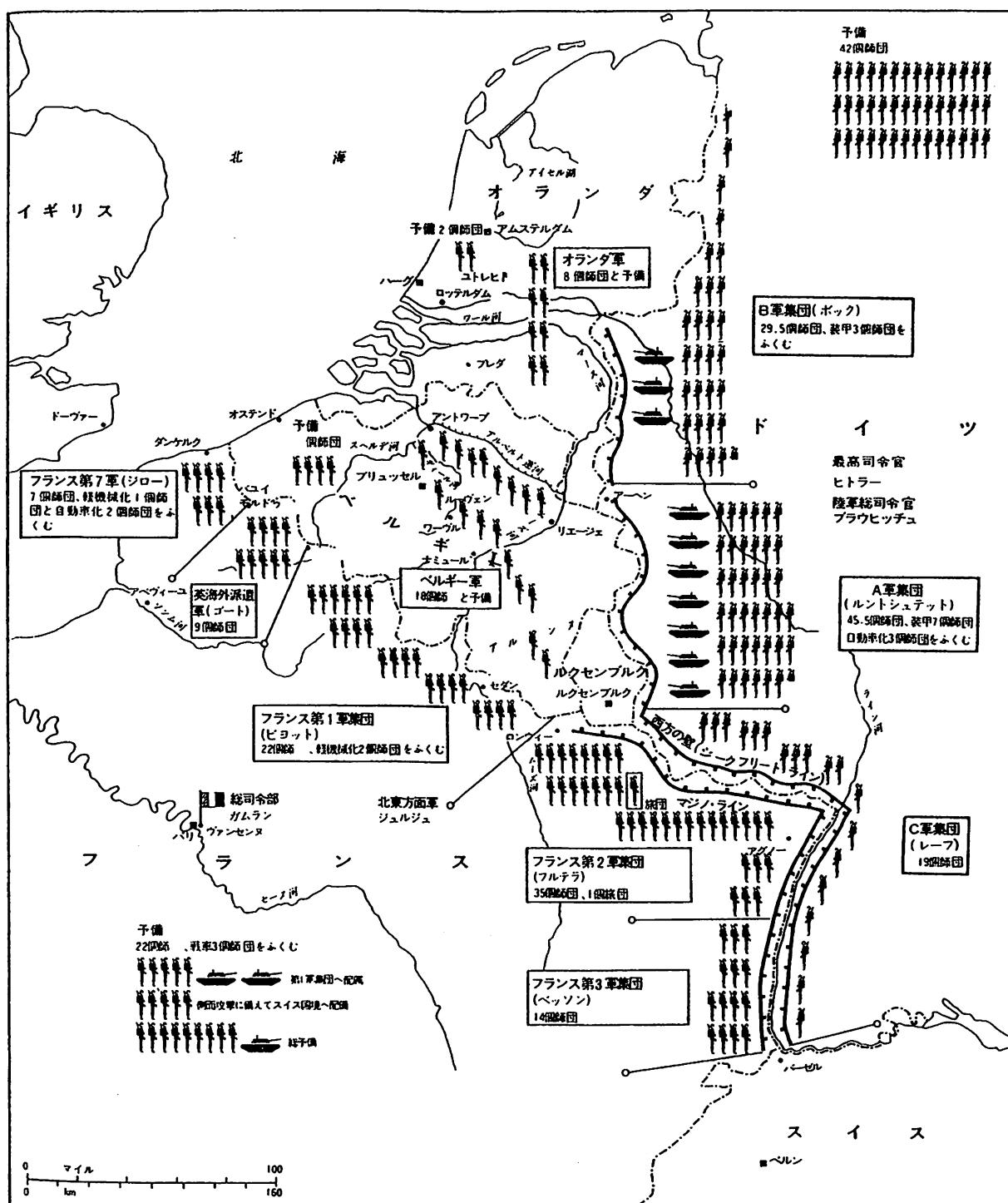


図1 第2次大戦開戦直前のマジノ・ラインとジークフリート・ラインの兵力配備

出所: 'Atlas of the Second World War', edited by Brigadier general Peter Young
加登川幸太郎監修、戦史刊行会編訳、「第2世界大戦通史—全作戦図と戦況」原書房 1993年8月、第2刷、31頁

Cryovac 事業部はそのまま Grace 社に引き継がれ、今日に至っている。同事業部は研究を続け、可塑剤と安定剤を加えた塩化ビニリデンと塩化ビニルの共重合ポリマーを押し出し急冷後、温水中で温めてインフレーション延伸方式で薄膜状チューブとする製法を開発し、印刷、裁断、高周波シールによる熱収縮性の高いバッグを製造した。

1950年代から60年代においては、米国でも食用牛は屠殺場で屠殺後、胴体半身 (Carcass halves) または胴体四半身 (Carcass quarters) として鉄道等で各地の精肉業者や小売業者に送られていた。これら精肉業者や小売業者は部分部分にカットして販売した。このようにカットされるまでは、さきに述べたように小売業者などの店頭に胴体半身や胴体四半身のまま吊り下げられていたといえよう。こうした流通形態では、衛生的に問題があるばかりでなく、胴体のある部分では水分がなくなり、縮んだり、変色したりして商品としての損失も無視できなかった。また、胴体半身などのまま取り扱うのは大変な作業であり、貯蔵にも広いスペースを要した。なおまた、肉屋にまで運ばれる牛の骨や脂肪は輸送費のかさむ原因ともなり、小さな小売業者にまで肉処理の専門職人を必要とするることは人件費の面でも無視できなかった。こうした流通・販売形態に革命的変化をもたらしたのが、熱収縮性の高い塩化ビニリデンフィルム製バッグを使用した Cryovac System であった。

このシステムでは、食肉牛は屠殺後、中央工場で “Subprimal” と呼ばれる小さな断片にカットされ、Cryovac の二室式真空包装機により真空包装の後、取扱いに便利な箱詰にされてスーパーマーケットや小売業者に送られた。このようにして肉屋の語彙に “Boxed Beef” という新語が導入され、食肉加工流通に関する Cryovac による “Ready-to-eat” に代表される “Market Ready System” が定着するに至った。Grace 社の資料によれば、Boxed Beef は米国の牛肉市場の 93 パー

セントを占め、3 大精肉業者が屠殺牛の 60 パーセント以上を処理し、これら業者による Boxed Beef の販売は、Boxed Beef 全販売量の 80 パーセントを占めている。また、4 大屠殺業者による屠殺牛は、食肉牛全体のほぼ 3 分の 2 に達している。このように Cryovac の新システムの導入は、牛肉加工の大手業者への集中化をもたらした点に注目しておかなければならない。

今日ではサラン単層フィルム製バッグに替えて、サランを内層とする多層プラスチックフィルム製の “Barrier Bag” (W.R. Grace 社の登録商標) が使用されている。これはサラン単層フィルムが強度的にみて、包装工程や流通過程で手荒い扱いに耐えられず破袋が多く発生するので、酸素遮断性と強度を兼ね備えたフィルム開発の必要性に応えたものであった。なお Cryovac の新しいシステムは、牛肉の加工と流通・販売を合理化したにとどまらず、真空包装で封じ込まれた酵素の働きにより、肉を熟成させ、柔かくし、その香を高めるという効果があったことも看過できない点である¹²⁾。

Grace 社は、米国だけでなくヨーロッパその他世界各地へと、このシステムの販路開拓を進めた。しかし地域性の濃いヨーロッパの流通システムのもとでは、Cryovac System による Boxed Beef の普及率は 50 パーセント弱にとどまっており、世界のその他の地域では 10 パーセントを下回っているとのことである¹³⁾。

最後に、Cryovac System に最初の大成功をもたらしたのは、七面鳥であることにひとことふれておく。七面鳥の雄は “Seasonal Bird” (「季節の鳥」) だったので、新鮮な状態でマーケットにもたらされると、感謝祭とクリスマスの時期まで氷づけにした貯蔵が必要であった。Cryovac system でこれが一変する。すなわち、この新しいシステムでは、冷凍七面鳥を数ヶ月間にわたって品質低下なしに貯蔵することを可能にしたのである。このシステムによって今日では、米国で売

られる七面鳥の半分以上が、毎年、その年の初めから10ヶ月間にわたって貯蔵されるようになったといわれる¹⁴⁾。

(3) 日本における用途開発

製造技術開発の歴史でみたように、わが国において塩化ビニリデンの開発を手がけた旭化成と呉羽化学は、いずれも化学繊維会社であったことから、塩化ビニリデンの用途開発が、合成繊維に向けられたのは当然の成り行きであった。Dow社と提携した旭化成は1953（昭和28）年5月に、折半出資合弁会社の旭ダウ鈴鹿工場でサラン繊維の商業生産を開始した。しかし表4で明らかな如く、サランは天然繊維や他の合成繊維と比べて比重が大であることが欠点となり、繊維の主要な需要分野を占める衣料用途には向かなかつた。したがって耐薬品性などの特徴を生かした工

業用途の他、比重が合成繊維中最大で沈降が速い点と吸水性が一番小さく腐らないという点などを活用した魚網分野に需要が限られていた。こうした需要面の制約から創業以来数年間苦闘の歩みを余儀なくされた¹⁵⁾。

自社技術による企業化のため旭ダウより商業生産開始が約2年遅れた呉羽化学も、同様にクレハロン繊維の販売伸び悩み対策に苦慮した。そのころ米国でインフレーション法により塩化ビニリデンフィルムが生産されているという情報を入手し、自社技術で苦心の研究の末、堅型機械をつくり、クレハロン・フィルムの試作を開始した。この試作過程で、クレハロン・フィルムが、ハム・ソーセージ包装用としてガス透過度や透湿度の点から、それまで主流を占めていた塩酸ゴムに代わりうることに確信を持ち（表5参照）、1956（昭和31）年

表4 魚網の素材別の物性一覧

	綿 糸	マニラ麻	塩 化 ビニリデン (フィラメント)	ナイロン (フィラメント)	ビニロン (スフ)	ポリエスチル (フィラメント)	低 圧 ポリエチレン (フィラメント)	ポリプロ ピレン (フィラメント)
比 重	1.54	1.50	1.70	1.14	1.26~1.30	1.38	0.94~0.96	0.91
引 張 り 強 さ (グラム/デニール)	3.3~6.4	7.7	1.5~2.6	4.2~5.9	3.2~5.2	4.3~6.0	5.0~9.0	4.5~7.5
伸 び 率 (%)	3~7	2.2~2.4	18~33	36~52	12~26	20~32	8~35	25~60
結 節 強 度 (グラム/デニール)	5	1.0~2.0	4.3~6.0	2.4~4.0	3.8~4.4	3.5~5.7	4.0~5.5
耐 摩 擦 性	C	B	C	A	B	A	A	C
水 分 率 (標 準 状 態) (%)	7	7~10	0	3.5~5.0	4.5~5.0	0.4~0.5	0	0
軟 化 点	120°C, 5時間 で黄変, 150°C で分解	130°C, 5時間 で黄変, 200°C で分解	145~165°C	180°C	220~230°C	238~240°C	100~115°C	140~160°C
溶 融 点	溶融しない	溶融しない	165~185°C	215~220°C	明らかでない	255~260°C	125~135°C	165~173°C
耐 候 性	C	A	A	B	A	A	A	A
耐 薬 品 性	弱い	弱い	濃硫酸、濃硝 酸にも強度低 下しない	濃硫酸、濃硝 酸に一部分解	濃塩酸、濃硝 酸に分解	比較的強い	濃塩酸、濃硫 酸、濃硝酸に も強度低下し ない	濃塩酸、濃硫 酸、濃硝酸に も強度低下し ない
虫・かびへの 抵 抗 力	虫に抵抗力あ り、かびに弱 い	虫に抵抗力あ り、かびに弱 い	抵抗力大	抵抗力大	抵抗力大	抵抗力大	抵抗力大	抵抗力大

注：1. 耐摩擦性、耐候性のAは強い、Cは弱い、Bは中間を示す。耐摩擦性は普通の強さの摩擦に対するものであり、ポリプロピレンはマルチフィラメントの場合を示す。

2.は不明。

3. 引張り強さ、伸び率は湿潤時の数字。

典拠：繊維学会編『化繊便覧』(加工編)などより作成。

出所：『旭ダウ30年の歩み』旭ダウ株式会社、昭和57年9月、99頁

表 5 食品包装用プラスチックフィルムの性能**

	試験方法	塩化ビニリデン	塩酸ゴム	ポリエチレン(高圧)	無可塑塩化ビニル	ポリプロピレン
厚さ	1/100mm	JIS Z 1702	3~7	2.5~5	3~10	2~3
比重			1.6~1.7	1.12~1.25	0.91~0.93	1.4~1.45
抗張力	kg/cm ²	JIS Z 1702	800~1200	700~1200	100~200	500~700
伸張度	%	"	25~65	80~120	150~650	10~40
引裂強度 (エルメンドルフ)	kg/cm	JIS P 8146	4~5	4~5	30~100	150~200
破裂強度 (ミューレン)	kg/cm ² /mm	JIS P 8112	60~70	60~70	6~10	50~70
耐折強度 (MIT)	回	JIS P 8115	80000以上	80000以上	30000以上	
耐油性	時間	JIS Z 1515	∞		30~	∞
吸水率	%	ASTM D570-57T	<0.1	<0.1	<0.1	0.1
透湿度*	g/m ² /24hr	JIS Z 0208	1~2	15~25	16~22	25~40
ガス透過度*	g/m ² /24h/atm	D1434-58				
CO ₂			0.1	2~4	70~80	1~2
O ₂			0.03	0.6~0.9	13~16	0.5
N ₂			<0.01	0.15	3~4	5~8
軟化点	°C	ASTM D1525-58T	60~100	80~105	85~90	80~100
脆化温度	°C	ASTM D746-57T	0~-30	-10~-20	-55	-35

* 厚さ 0.03mm として換算した。

** 産業工芸試験所による比較表 (昭35・1)

出所：園田豊久著『塩化ビニリデン樹脂』日刊工業新聞社刊、昭和36年7月、39頁

にその本格的生産を開始した¹⁶⁾。

ところで米国とソ連は第二次大戦中連合国として枢軸国に対し協力して戦ったが、戦後、ソ連の影響下におかれた東欧諸国は西欧諸国に対して固く国境を閉ざし、米・西欧諸国側の自由主義圏とソ連・東欧諸国側の社会主义圏との対立が深まり、いわゆる「冷たい戦争」の時期を迎える。米・ソ両国は核兵器開発競争に走った。こうした世界情勢下で1954(昭和29)年3月1日未明、太平洋のビキニ環礁で米国は、爆発力が広島型原爆の千倍以上とされ、それまで最大規模の核実験といわれる水爆実験を行った。実験地から東北東150kmの海上で操業中のわが国の遠洋マグロ漁船第五福竜丸(140トン)の乗組員23人が「死の灰」を浴びた。これは、乗組員の被爆のみならず、貯蔵していたマグロもまた、すべてが放射能に汚染され

るという忌まわしい事件であった。この事件が契機となって、当時、ビキニはもちろん、太平洋海域で獲ったマグロは、すべて廃棄処分することを政府当局から言い渡され、市民もまたマグロを食卓から追放してしまったといわれる。

1952(昭和27)年4月に連合諸国との講和条約が発効し、北洋サケ・マス漁業が再開され、これと並んでマグロ漁業もまたブームの到来を迎えようとしていた時期であつただけに、水爆実験がもたらした事態は、水産業界に大きなショックを与えた。その後の調査により、汚染の影響はマグロの骨と皮には認められたが、肉は安全であることが判明し、水産各社はマグロの消費回復のために企業の命運を賭けて研究に取り組み、マグロの肉を主体とした魚肉ソーセージの生産を開始した。その結果表6で明らかな如く、1955(昭和30)年

の魚肉ハム・ソーセージの生産量は前年比で、いっ
きょに約4.7倍の9,400トンを超えるに至った。
しかし水産各社はケーシング（包装資材）の不足
とケーシングの両端を結ぶ結紮機械がないと

いう障害に直面する。ここでさきに述べたように、
呉羽化学は当時使われていた塩酸ゴムに対する品
質面での優位性を武器に魚肉ソーセージ業界への
販路拡大を進めた。だが、塩化ビニリデンのクレ

表6 食肉（畜肉）・魚肉ハム・ソーセージの生産量推移 (単位:トン, %)

年 次	食 肉（畜肉）			魚 肉			食肉・魚肉 ハム・ ソーセージ 合 計
	ハ ム	ソーセージ	計	ハ ム	ソーセージ	計	
昭和9～11年	251	1,387	1,638	…	…	…	1,638
15年	229	2,154	2,383	…	…	…	2,383
20年	16	261	277	…	…	…	277
26年	5,465	2,087	7,552	…	…	…	7,552
27年	8,735	3,425	12,160	…	…	…	12,160
28年	10,346	4,005	14,351	…	…	…	14,351
29年	14,663	5,649	20,312	1,995	1,995	1,995	22,307
30年	18,795	7,237	26,032	9,417	9,417	9,417	35,449
31年	23,214	10,132	33,346	18,082	18,082	18,082	51,428
32年	27,309	12,390	39,699	35,896	35,896	35,896	75,595
33年	31,679	18,850	50,529	59,604	59,604	59,604	110,133
34年	33,677	26,527	60,204	71,516	71,516	71,516	131,720
35年	34,176	37,801	71,977	101,438	101,438	101,438	173,415
36年	46,922	49,772	96,694	123,681	123,681	123,681	220,375
37年	57,542	63,832	121,374	142,441	142,441	142,441	263,815
38年	54,690	56,644	111,334	158,666	158,666	158,666	270,000
39年	61,448	60,817	121,765	175,864	175,864	175,864	297,629
40年	66,614	66,309	132,923	55,562	132,532	188,094	321,017
41年	79,063	72,187	151,250	53,178	122,848	176,026	327,276
42年	85,735	82,783	168,518	52,399	112,032	164,431	332,949
43年	94,535	92,036	186,571	53,163	108,590	161,753	348,324
44年	106,299	99,230	205,529	55,124	113,665	168,789	374,318
45年	117,090	105,840	222,930	53,824	115,715	169,539	392,469
46年	124,360	118,380	242,740	51,662	113,706	165,368	408,108
47年	134,990	124,420	259,410	52,248	110,150	162,398	421,808
48年	137,880	129,280	267,160	52,721	126,865	179,586	446,746
49年	134,440	129,410	263,850	37,761	94,932	132,693	396,543
50年	137,898	143,092	280,990	32,086	88,622	120,708	401,698
51年	154,943	160,341	315,284	31,172	91,942	123,114	438,398
52年	176,469	177,876	354,345	33,204	91,884	125,088	479,433
53年	180,628	176,646	357,274	30,537	82,572	113,109	470,383
54年	185,661	179,696	365,357	22,717	84,098	106,815	472,172
55年	184,389	181,282	365,671	14,517	74,940	89,457	455,128
56年	182,899	188,138	371,037	15,079	76,786	91,865	462,902

注：1. 食肉（畜肉）のハムにはプレスハムを含む。

2. 魚肉の昭和29～39年は、統計上ハムとソーセージの区分はなかった。

3. 昭和48年以降の魚肉には特殊魚肉ハム・ソーセージを含む。

典拠：食肉（畜肉）ハム・ソーセージの昭和37年以前は、日本食肉加工協会・日本ハム ソーセージ工業協同組合編『40年の歩み』38年以降は農林水産省農林経済局統計情報部『農林統計表』および同省畜産局『食肉関係資料』、魚肉ハム・ソーセージの昭和32年以前は山口和雄編『水産』-『現代日本産業発達史』（第21巻）497ページ、33年以降は農林水産省農林経済局統計情報部編『水產物流通統計年報』より作成。

出典：「旭ダウ30年の歩み」旭ダウ株式会社、昭和57年9月、270頁。

ハロン・フィルムは滑りやすく、また反撥力が強いため、従来の人力による方法では完全な結紮ができなかった。結び目が不完全であれば、そこから腐敗が起る。この問題解決のため、水産各社は有限会社大森製作所（現在の大森機械工業株式会社）に結紮機械の開発を要請した。これに応えて1955（昭和30）年12月に大森製作所は、業界初の自動結紮機を開発し、呉羽化学と三井物産の三社間で販売提携を結び、1957（昭和32）年クレハロンパッカーとして魚肉ソーセージ・メーカーへの納入を開始した。さらに2年余の研究を経て横型全自動充填結紮機OKKPニューパッカーを完成了。かくして魚肉ソーセージ用ケーシングはクレハロン、充填結紮機についてはOKKPニューパッカーが水産各社の注目を集めた¹⁷⁾。

旭ダウは塩化ビニリデンのサラン繊維を呉羽化学に先んじて企業化したものの、苦難の途を歩む間に、フィルム分野への進出では遅れをとり、1958（昭和33）年によく本格的にサラン・フィルムの研究に着手して、翌59（昭和34）年4月にソーセージ・メーカーへの試験販売を開始した。だが、大森機械のOKKPニューパッカーと組んでソーセージ業界に圧倒的強みを誇る呉羽化学との差は大きかった。クレハロン・フィルムに追いつくため、旭ダウは1962（昭和37）年1月、米国のOscar Mayer-Kartridge Pak社から「KPチャップ包装機」（豊型自動充填結紮機）の製造技術を導入し、結紮機製造技術力の高い大森機械と提携を結び、ADP（旭ダウパッカー）を武器にクレハロン・フィルムが圧倒する魚肉ソーセージ業界への巻き返しを進めた。これに対し呉羽化学は豊型自動充填結紮機KAPを富山機械との共同研究で開発し、横型のOKKPニューパッカーを全面的に切り換えた。かくして旭ダウと呉羽化学の間で、フィルムと機械との組み合せによる品質面での鎬を削る寡占的競争が展開されることとなった。そして1960年代半ばには畜肉ハム・ソーセージ・

メーカーでも塩化ビニリデンフィルムが相ついで採用され、ADPとサラン印刷用ロールフィルム、KAPとクレハロン印刷用ロールフィルムをめぐって、凸版印刷と大日本印刷を巻き込んだ激しい競争がみられた。そうしたなかで、1967（昭和42）年から1968（昭和43）年にかけて、両印刷会社はロールフィルムに漫画の印刷技術を開発し、これが畜肉ソーセージ・メーカーに採用されて、“コンチャン”（日本ハム）、“プリチャン”（プリマハム）、“ポールチャン”（伊藤ハム）のいわゆる三チャンソーセージブームが起こり¹⁸⁾、サラン・フィルムとクレハロン・フィルムの販売量は飛躍的に増加した。しかし漫画印刷の微妙な図柄のずれをめぐっても、また、品質上の激しい競争がみられた。

このほか、こんにゃくや羊かんなどの分野へも豊型自動充填結紮機と塩化ビニリデンフィルムによる包装が一時は滲透したが、1970年代に入りコンシューマー・パックの普及とともに塩化ビニリデンフィルムは、こんにゃくや畜肉ハム分野では後退を余儀なくされた¹⁹⁾。

塩化ビニリデンフィルムは燻製しないレバーソーセージやブラッドソーセージ、チーズなどの保存性の点で包装資材として適することが海外市場からも注目され、呉羽化学と旭ダウは、シームレスチューブを主体に欧州、オーストラリアそれに南アフリカでも着実に地歩を固めていった。こうしたなかで、旭ダウは南アフリカの加工販売代理店から予想もできない問題をもち込まれた。それは、ヒットラーの迫害を逃れて多くのユダヤ系ドイツ人の移住した南アフリカへサラン・シームレスチューブを輸出していた旭ダウに対し、加工販売代理店から、サランチューブがコーチャー（Kosher）食品のケーシングとして食餌法（Kashruth）に適するものであるかどうか、ラビ（rabbi、ユダヤ教の律法学者あるいはシナゴーグの公任指導者）によるコーチャー証明を要求されたことである。

ユダヤの食餌法によれば、動物食で可食のものは「潔き動物」に属し、shehîtâh 即ち儀式にかなった屠殺法によるものでなければならず、ケーシングについても、そうした証明が必要だということであった。当時、旭ダウのサランの原料はカーバイド法による塩ビモノマーから出発しており、常識で考え不可解なことであった。しかし、米国空軍厚木基地の従軍ラビに延岡工場の視察を要請、コーチャー証明書入手して輸出継続が可能となつたことをつけ加えておく²⁰⁾。

本稿の冒頭で述べた如く、クレラップとサランラップが、今日家庭台所用品として不可欠のものの一つとなっている点に立ち戻ることにしたい。

周知の如く、わが国の経済は1960年代の後半か

ら高度成長期に入り、図2に見るとおり、電気冷蔵庫など家庭用電気製品の普及率が高まつた。ハム・ソーセージ包装分野で呉羽化学に遅れをとった旭ダウは、米国のDow Chemical社の経験をふまえて、この機に乗じて、①酸素や水分のバリア性に優れている、②耐熱・耐冷性が高い、③透明性が高く、無臭である、④密着性があり、切れ易い（この切れ易さは強度の面からケーシング用としては逆に短所となる）、といった特性を売り物にして、“スター千一夜”から“なるほど！ザ・ワールド”へと引き継がれたテレビ宣伝の活用など販売促進策の強化により、呉羽化学に対し先手を打ちサランラップの販売量は著しい伸びをみた²¹⁾。これに対し呉羽化学も家庭用クレラップ

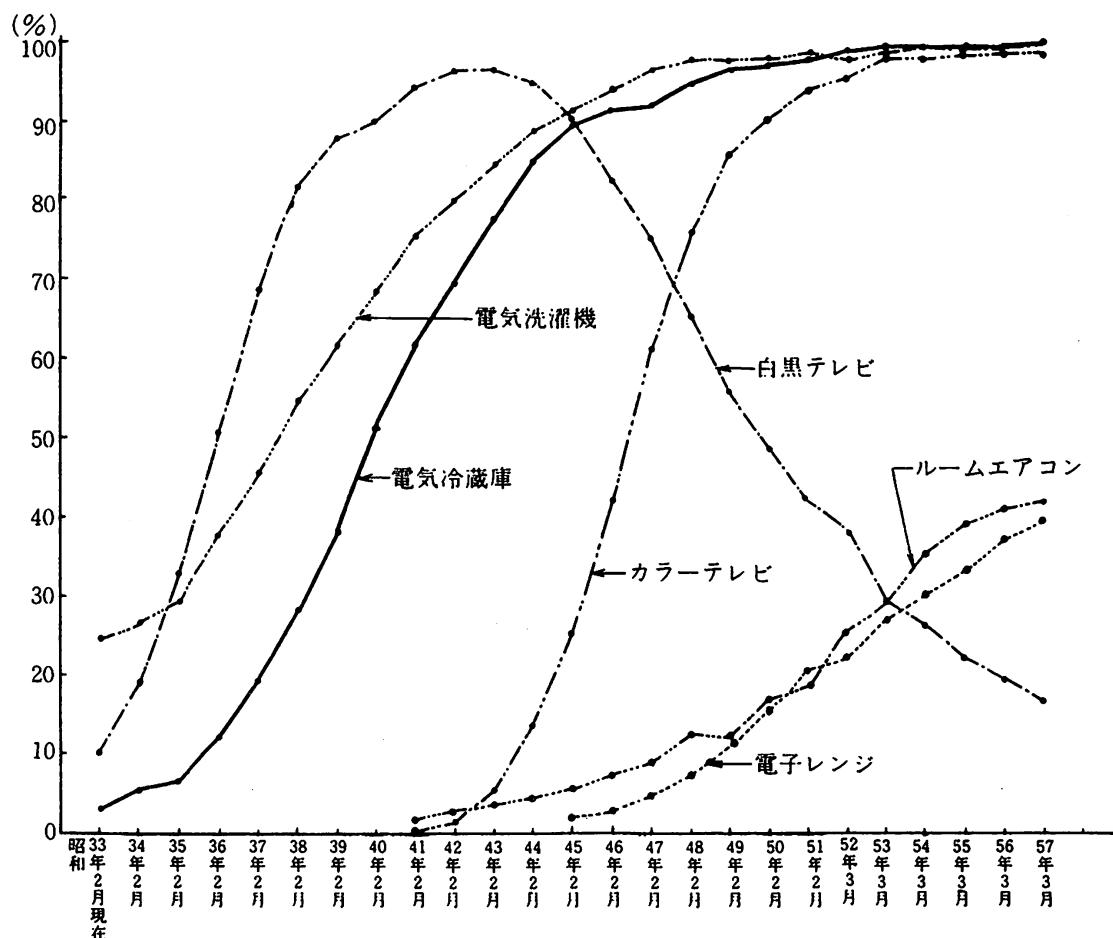


図2 日本の各種家庭電気製品の普及率（全世帯）推移

注：非農家、農家を合計した全体の数値、ただし、電気冷蔵庫の昭和33年2月、34年2月現在および電気洗濯機の33年2月現在のみは非農家の数値。

典拠：経済企画庁編『消費者動向予測調査』より作成。
出所：前掲『旭ダウ30年の歩み』、265頁。

の拡販に力を傾注し、今日ではサランラップとクレラップは主要家庭用品の一つとして霸を競うに至っている。

(4) 孔版印刷を魅らせた塩化ビニリデンフィルム

① 独創の経営者と謄写版との出会い

今日『プリントゴッコ』といえば、暑中見舞や年賀状のカラフルな印刷で巷間に親しまれている。少なくとも50歳代後半の年齢層であれば、小学校時代に試験問題などが謄写版（ガリ版）で印刷されていたことを思い出されるであろう。プリントゴッコは、印刷技術からみればこのガリ版と原理的には同じものである。ガリ版すなわち孔版印刷技術は、1870年代に欧米で和紙をベースとしたワックス原紙に回転ペンを使って製版するという方法が生まれ、その後、エジソンが電気で原紙に穴を開ける方式で、1876年8月に米国で特許を取得し、続いて英国でも特許が認められたことにまで遡るといわれる²²⁾。以来100年余、孔版印刷技術は平型手刷り式から手動輪転式、そして電動輪転式へと同次元上での展開はみられたものの原理的にあまりにもシンプルであるためか、他の印刷技術に比べて技術革新が殆どみられなかった。1980年頃までは世界的な孔版印刷機メーカーは欧米で5社あったといわれる。だが、孔版印刷はオフセット印刷や複写機の普及など競合方式の進展に押され、午後5時の「黄昏産業」と揶揄されていた。その孔版印刷を、「午前5時の産業」に一変させたのは、独創の経営者羽山昇の執念とガリ版、そして塩化ビニリデンフィルムとの出会いである²³⁾。

まずガリ版印刷との出会いを語るには、日本の敗戦で幕を閉じた第二次大戦後にまで遡らなければならない。1945（昭和20）年6月に陸軍士官学校を卒業（第58期）し、8月1日に陸軍少尉に任官した羽山昇は、15日後に敗戦を迎えた。復員後、羽山は、戦争に負けた日本の将来を背負う子供たちの教育のため教師への途を考え、日本大学法文学部哲学科に入学した。しかし、軍人追放のため、

旧軍人は公職から閉め出され、軍隊生活は僅か15日だったが、軍人には変わりなく、教職への夢を断たれて、政治経済学科へ転科した。こうした状況下で一家の生計を支えるため、知人と相談後、ある孔版印刷屋に弟子入りし、約3ヶ月の指導を受けて、1946（昭和21）年9月、世田谷の自宅に「理想社」（2年後、日本橋兜町の山二証券ビル内に営業所を設け、社名も「理想印刷社」と変更した）の看板を掲げてガリ版印刷業を興した。羽山のガリ版刷り講義録は、当時生活が苦しく、アルバイトに追われる学生の間に飛ぶように売れた。仕事は大学の講義録から、学生用問題集、教科書などを出している出版社へと広がって行った。

1949（昭和24）年羽山が日大を卒業したときは、大学の研究室に残ることや大企業への就職などの誘いをすべて断り、10数人に増えた社員とその家族の生活を考え、事業を続けた。そして3年後の1952（昭和27）年3月、わが国初の電動タイプ輪転印刷機『ゲスティットナー』の英国からの導入により、理想印刷社の評価は一段と高まり、宮内庁書陵部に出入りが許されたという。だが、ゲスティットナー輪転印刷機用インクは日本になく、品切れとなれば社業停止の不安につきまとわれていた。52年の暮も間近はある日、インク確保のため社長自ら、インク輸入代理店へとスクーターで走った。この時、スクーターもろとも電柱に衝突する不運な事故で全治2ヶ月の大怪我のため、入院を余儀なくされた。こうした病床生活の間に、社長は国産インク開発への決意を固めたのである²⁴⁾。

② ガリ版印刷の技術革新とサランフィルム

前述の如く国産インク開発への決意を固めた羽山は、ただちに研究部を設けてインクの研究に着手した。研究部とはいえ小さな印刷会社には研究設備はなかった。しかし幸いだったのは、学術関係などの印刷物を多く手懸けるなかで、医者のタマゴや薬剤師資格の所有者など、各専門分野の

筆耕を担当する社員がいたことである。これら社員と幾多の試行錯誤の末、1954（昭和29）年6月に本邦最初のエマルジョンインクを完成、RISOインクと命名して生産販売を開始した。かくして理想印刷社は、ガリ版印刷会社からインク製造企業へと脱皮し、翌55（昭和30）年1月に株式会社理想科学研究所を設立（1963（昭和38）年1月、現在の理想科学工業株式会社に社名変更）した。

本邦最初のエマルジョンインクを完成したのもの間、同社に第二の転機が訪れる。それは急速な複写機の普及によって、ガリ版印刷の伸びにかけりが見えはじめたことである。その理由について自問自答を繰り返すうちに、ガリ版は用紙に書かれた原稿をそのまま印刷できない点が、複写機と決定的な違いであると羽山社長は気づいた。そして、原紙にタイプで打ったり、手書きで筆耕するのではなく、熱によって瞬時に1枚の原紙全体を製版する「感熱式製版」の開発に着手した。自宅近くの眼鏡店で虫メガネを買い、あらゆるプラスチックフィルムに原稿を重ね、手当たり次第に焼いてみた。その結果、台所用のサランラップが最も感熱度の点で優れていることを発見する。いうまでもなく、サランラップは旭ダウが販売していた塩化ビニリデンを薄膜化したフィルムである。羽山社長はさっそく旭ダウを訪ね、原紙の共同開発の協力を要請した。旭ダウは当初半信半疑であったが、社長はサランラップを使って新聞を複写する方法で、サランラップの感熱性を具体的に立証した。この事実は旭ダウにとっても疑う余地はなく、塩化ビニリデン製原紙の共同開発が開始され、4年の歳月を経て、1967（昭和42）年5月、感熱式臘写原紙製版機『RISO ファックス』と、それに使う感熱式臘写原紙『RISO マスター』を開発し生産販売に踏み切った。その後、製版に時間がかかり、原紙が不鮮明になるという問題点を、タングステンランプからキセノンランプに熱源を変えることで解決した。これには2つのヒントが

あった。その1つは写真のストロボの光を原紙に当てるとき穴があくという現象であり、もう1つは原爆であった。『原爆レポート』のなかに「焼け残っていた本の開かれたページは、紙の白い部分は残っているが、黒い文字の部分は焦げて抜け落ちていた」という記述がある。原爆の「ピカッ」という白い閃光によって黒い部分に熱が発生するのではないかと考えたわけである²⁵⁾。

こうした2つのヒントによって開発されたのが、キセノンランプを使ったマスター（原紙）製版機『トラペンアップ230』であり、これまでのタングステンランプを用いた感熱式製版機の欠点を解決し、フラッシュで瞬時に製版するばかりか、素晴らしい解像力を発揮して飛ぶように売れた。同社の開発は、さらに74（昭和49）年2月、キセノンランプによる原紙製版機『RISO ゼノファックス』とそれに用いる原紙『RISO ゼノマスター』へと進んだ。そして研究開発の一層の蓄積により、80（昭和55）年6月には高性能オフィス印刷機『リソグラフ7200』、さらに84年（昭和59）年8月ロボット印刷機『リソグラフ007』へと発展した。

この間、77（昭和52）年9月には家庭用簡易印刷機『プリントゴッコ』が発売された。羽山社長のもとにガリ版の理想を追求する技術陣によって、93（平成5）年11月には、ワープロおよびPCとのインターフェースも可能であり、かつ画像をピックアップし製版－印刷を一体化した『リソグラフSR 7200』の実現をみた²⁶⁾。

このようにみると、独創の経営者羽山昇とサランラップの出会いなかりせば、『黄昏産業』といわれた孔版印刷の「午前5時の夜明けの産業」への変身はありえなかったに違いない²⁷⁾。

むすび

合成樹脂の全生産量のなかで僅か0.4パーセントの塩化ビニリデン樹脂が、主としてフィルムという形状で、今日、われわれにとてきわめて身

近な存在となったことについて、その製造技術の開発と用途開発をとりまく社会経済との関連という視点から概観した。

既に述べた如く、Dow Chemical 社によって1940年に製造技術が開発されたときには、欧州は第二次大戦の戦火の中にあり、翌年には太平洋にも戦火が拡大した。こうした状況下で、サランは軍需用途へ向けられた。また、第二次大戦前夜から欧州における連合国側と枢軸国側の要塞線において、連合国側のフランスでは前線の兵士への食料供給のための新しい保存輸送法の研究が進められ、これが戦後に食肉の流通革命への途を開くこととなった。そして日本では、合成繊維で苦難を経験した塩化ビニリデンは、54(昭和29)年のビキニ環礁における水爆実験の結果、食卓から追放されたマグロの需要回復策として水産各社の取り組んだ魚肉ソーセージのケーシング用フィルムとして販路を開いた。これもいわば戦後の東西対立という冷戦体制のなかで起きたことである。

さらに、新しい複写機の普及により「黄昏産業」と化した孔版印刷を、「午前5時の夜明けの産業」といわれるよう変身させたのは、繰り返しになるが独創の経営者羽山昇とサランラップの出会いである。そして、これも第二次大戦の敗戦がなかりせば、羽山社長が「孔版印刷のイノベーター」としての途を歩むことはなかったであろう。

このようにみると、塩化ビニリデンはいろいろな局面で、「戦争」が介在した不思議な出会いをもったプラスチックといえるのではあるまい。

文 献

- 1) この敘述は、園田豊久著『塩化ビニリデン樹脂』日刊工業新聞社刊、昭和36年7月、1頁による。
- 2) Don Whitehead, *THE DOW STORY: The History of the Dow Chemical Company*, McGRAW-HILL BOOK COMPANY, 1968年、194頁
- 3) 前掲書、194頁。
- 4) 渡辺徳二編『戦後日本化学工業史』、化学工業日報社刊、昭和48年11月、67頁。
- 5) 日本繊維産業史刊行委員会編『日本繊維産業史』総論編、繊維年鑑刊行会、昭和35年3月、520～526頁。
- 6) この間の事情については、旭ダウ株式会社『旭ダウ30年の歩み』、昭和57年9月、および松尾博志著『日米ジョイントベンチャー成功の秘密—旭ダウ物語』、日本工業新聞社刊、昭和55年5月、に詳述されている。
- 7) ダイヤモンド社編、産業フロンティア物語『塩素利用工業<呉羽化学>』、ダイヤモンド社刊、昭和44年5月、69頁。
- 8) 前掲 *THE DOW STORY*, 195頁および前掲『塩化ビニリデン樹脂』2頁。
- 9) フランスの陸相アンドレ・マジノ (André Maginot) らの努力によって、1930年からドイツとの国境線に沿って構築された要塞線。その堅固さにたいする過度の信頼が対独戦楽観論というマジノ線心理を生んだ。(村川堅太郎・江上波夫他編『世界史小辞典』、山川出版社刊、昭和51年12月による)。
- 10) 1937年いらいヒットラーの命令によりフランス・ベルギー・オランダの国境ぞいに建造されたドイツの要塞線。44～45年の冬、フランスを解放して北上した連合軍に激しく抵抗したのち破られた。(前掲『世界史小辞典』による)。
- 11) この敘述は、東瀬利豊が、GRACE'S "DIGEST" (FEB, 1976) の "SEE-THROUGH REVOLUTION" をもとに執筆されたレポートによる。
- 12) この敘述は、前掲東瀬利豊レポートならびに W.R. GRACE 社 CRYOVAC DIVISION 提供の資料による。
- 13) 前掲 W.R. GRACE 社 CRYOVAC DIVISION 提供の資料による。
- 14) 前掲東瀬利豊レポートによる。
- 15) 前掲『旭ダウ30年の歩み』127～133頁。
- 16) 前掲『塩素利用工業<呉羽化学>』74～75頁。
- 17) 大森機械工業株式会社30年史編纂委員会編『明日の包装をめざして30年』、大森機械工業株式会社刊、昭和62年12月、8～22頁に詳しい。
- 18) 前掲『旭ダウ30年の歩み』273～276頁。
- 19) 前掲『旭ダウ30年の歩み』277頁。
- 20) 食餌法およびコーチャーについては、詳しくは小辻誠祐著『ユダヤ民族その4,000年の歩み』、誠信書房刊、昭和44年7月、155～162頁を参照されたい。なお、南アフリカに塩化ビニリデンフィルムやチューブなどを輸出していたW.R. GRACE 社、DOW CHEMICAL 社そして呉羽化学も、旭ダウと同様のコーチャー証明を要求さ

れていたかどうかについては、今後の調査によらなければならない。

- 21) 前掲『旭ダウ30年の歩み』278-285頁。
- 22) 田村紀雄・志村章子編著『ガリ版文化史－手づくりメディアの物語』、新宿書房刊、1985年3月、14~15頁。
- 23) 荒川進著『躍進企業トップの発想と行動力』、総合労働研究所刊、1985年7月および池見照二著「日本を支える人と技術②理想科学工業“ピカド

ン”が生んだプリントゴッコ」（文芸春秋社刊『諸君』1985年1月号所収）による。

- 24) 注23) に同じ。
- 25) 前掲池見照二著「日本を支える人と技術②理想科学工業“ピカドン”が生んだプリントゴッコ」による。
- 26) 理想科学工業株式会社提供の資料による。
- 27) 注23) に同じ。

[技術史シリーズ 第9回]

メタノール合成技術

江崎 正直*・大谷 真夫**

1. 緒 言

メタノール (Methanol) はメチルアルコール (Methyl alcohol) または木精 (Wood spirit) とも呼ばれ、1661年ボイル (Robert Boyle, 1627-91) によって木材乾留の産物である木酢液中に発見された。デュマ (J. B. Dumas, 1800-84) とペリゴ (E. Peligot, 1811-90) が1834年木酢液からメタノールを単離して以来約90年間、木材乾留工業が唯一のメタノール供給源であった。

ドイツ BASF 社 (Badische Anilin und Soda Fabrik AG) の合成メタノール工業化におくれること10年、日本では昭和8年 (1933) 合成工業株式会社が国産技術の東工試 (東京工業試験所、現物質工学工業技術研究所) 法により下関市彦島で工業生産を開始した。翌9年には東京メタノール株式会社が導入技術のIG (イーゲー) 法 (BASF 社は1925年企業合併により IG 社に社名変更) で、また徳山海軍燃料廠においては海軍の独自技術でそれぞれメタノールの工業生産が始まつた。国産技術と導入技術で、戦前わが国では10カ所でメタノール工場が稼働していた。国産メタノールの増産により昭和13年からは輸入品を完全に駆逐して自給できるようになった。航空燃料にも使えるというので第二次大戦中メタノール工業は軍需産業の一角を支えていた。

戦後、アンモニアと同様メタノール生産におい

ても石炭・コークスの固体原料から天然ガス・コークス炉ガスなど流体原料への転換および技術導入による設備の更新が進行した。海外の安値メタノールに対抗すべく東西両大型メタノールセンターを設立して、日本のメタノール工業は大幅な能力増強とコストダウンをはかり、昭和48年 (1973) には生産能力 150 万 t、生産量 120 万 t に達したが、かつては製品を輸出したわが国のメタノール工業は、安値の輸入品に対抗できず、次つぎに工場閉鎖に追い込まれた。平成6年 (1994) では僅かに三菱ガス化学(株)新潟の1工場が稼働しているに過ぎない。

日本におけるメタノール需要は従来の化学原料用に加えて、新規に含酸素オクタン価剤として脚光を浴びているメチルターシャリブチルエーテル (MTBE) 向けが加わり、年々増加して平成5年の使用量は180万tに達し、その98%を輸入品に依存している。近年複数国からの安定購入の見通しがついてきたので、メタノールが全量輸入になる日も遠くない。

日本のメタノール工業は工場閉鎖に追いこまれ衰退してしまったが、世界的にみればメタノールの需要は MTBE 向けを中心に年率 7~8% で着実に伸びつつある成長産業であり、大型プラントの新增設が依然として旺盛である。

2. メタノール製造のあゆみ

2.1 欧米¹⁾

2.1.1 ドイツ

19世紀から20世紀にかけて BASF 社ほかドイツの大手化学企業は染料をはじめ多くの化学品を生産していたが、メタノールは合成できないため

1994年5月6日受理

* 関東天然瓦斯開発(株)

** 大多喜ガス(株)

木材乾留品に依存せざるを得なかった。

H_2 と CO から直接メタノールを合成する研究は1905年サバチエ (Paul Sabatier, 1854–1941) とサンドラン (Jean Baptiste Senderens, 1856–1937) に始まり、1921年パタル (G. Patart) の高温高圧下の接触合成法のフランス特許が現れ、次いで1923年から BASF 社の多数の特許を見るに至った。

BASF 社はハーバー法による画期的なアンモニア合成に成功して10年後の1923年、その高圧合成技術を応用してライプツィッヒの西方 20 マイルにあるロイナ工場で H_2 と CO からメタノール年 3,000t の工業生産を開始した。これによりメタノールの用途は広まり、溶剤、ホルマリン、医薬、爆薬、染料向け原料メタノールの需要が急増したので、BASF 社はメタノール工業の生産能力を 1925 年 15,000t、翌 1926 年 25,000t、そして 1929 年には 72,000t と急成長させていった。

革新技術の出現により合成メタノールの製造コストは極めて安く、木材乾留による従来品の僅か 13% にすぎなかったといわれる。メタノールとともに木材乾留の重要な製品である酢酸も、同じころにアセチレンから安価に合成されるようになったので、木材乾留工業は急速に衰退してしまった。合成品が天然品に取って代わった典型的な例の一つであり、木材乾留工業も同時代に、チリ硝石がハーバー法のアンモニア合成で顧られなくなったのと同じ道をたどった。

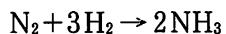
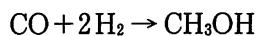
2.1.2 アメリカ

木材乾留工業が全盛を極めた 20 世紀初頭、アメリカは世界最大のメタノール生産国で、年間 15,000t 生産しその 5 分の 1 を輸出していた。1923 年生産開始したドイツ BASF 社の合成メタノールは、1924 年からアメリカ向け輸出を開始して数ヶ月を経ずして市場を確保することに成功した。アメリカの木材乾留メタノール製造業者はその立場が脅かされつつあることに気づき、その翌

年、関税の引き上げを政府に要請した。審議会が開かれ大統領は 1 米ガロン当たり 12 セントから 18 セントへの関税引き上げを行った。このような 50% の関税引き上げの結果、木材乾留業者は小康を得たが、同時にデュポン社をはじめアメリカの化学各社をして合成法によるメタノール製造を促進させることとなった。ドイツ製合成メタノールはアメリカ市場から締め出されることにはなったものの、アメリカ以外の市場ではドイツ製品は何の障害もなくアメリカ製木材メタノールの駆逐が可能であった。アメリカからのメタノール輸出は 1923 年から 1929 年にかけて半減した。アメリカ品が幅をきかしていた英國市場は完全に BASF 社の手に渡った。そして BASF 社は ICI 社が合成メタノールの製造を開始するまで英國市場を独占した。

2.1.3 アンモニア合成との類似

メタノール合成とアンモニア合成は戦前の高圧化学工業の双璧でかつ共通点が多い。



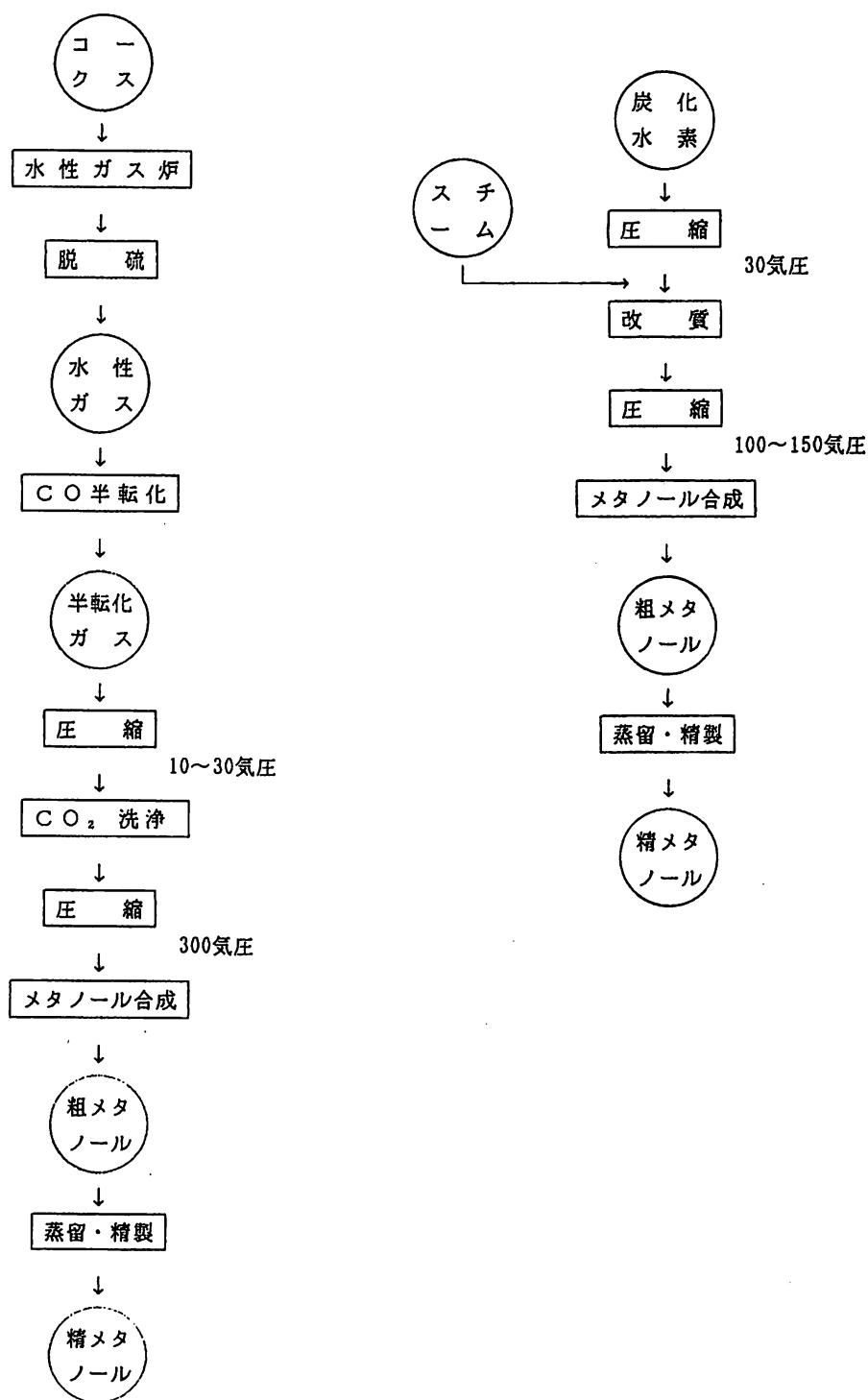
アンモニア合成の原料水素は主としてコークスからの水性ガスであり、それはまたメタノール合成の原料ガスとしても利用できた。アンモニア合成工程はガス化・CO 転化・圧縮・ CO_2 除去・圧縮・CO 除去・合成であるが、メタノール合成では CO 除去は不要で、アンモニア合成よりも簡単である。

第 1 図にメタノール合成工程図を掲げる。石炭・コークス法は戦前から戦後のある時期まで行われた旧法であり、炭化水素水蒸気改質法は現行のものである。両者を比べると水蒸気改質法は旧法に比べて工程がいかに合理化簡素化されているかがわかる。

このような共通性のため、部分的な手直しにより工場はアンモニア、メタノールいずれの生産にも共用できる。アンモニア合成では副反応がおき

ないが、メタノール合成ではいくつかの副反応が併発し、高級アルコールが副生する。従って、合成された粗メタノールは蒸留精製されて製品の精メタノールとなる。

COとH₂で起こりうる反応の中でメタノール合成は熱力学的に最も不利な反応である。メタノール合成には普通の水素添加触媒とは異なり、選択性の高い触媒を用いなければならない。このこと



石炭・コークス法

炭化水素水蒸氣改質法

第1図 メタノール合成工程

が他の有機接触合成（例えばメタン反応）がずっと以前から発見されていたのに対し、メタノール合成がかなりおくれて発達した理由である。

2.2 日本

2.2.1 戦前²⁾

メタノールの国産は明治44年（1911）7月、日本醋酸製造株式会社が栃木県塩原において生産した木材乾留の木精メタノールが最初である。昭和8年の木精メタノールは年産60tという記録が残されている。

本邦におけるメタノール合成の研究は大正14年（1925）の初め、臨時窒素研究所で柴田勝太郎らによりアンモニア合成と併行して行われた。同研究所は東京工業試験所を経て、現物質工学工業技

術研究所となる。実験が予想どおりの成果を収めて工業化の見通しを得たので、昭和7年（1932）7月三井鉱山が中心になり合成工業株式会社を設立、昭和8年末工業生産に成功したのが本邦初の合成メタノールである。

その後建設されたわが国の合成メタノール工場を製法別に掲げたのが第1表である。昭和9年には東京メタノール株式会社と徳山海軍燃料廠が相次いで国産化に成功、同13年になると住友化学工業株式会社も生産開始したので供給過剰をきたした。第2表³⁾は当時の国産、輸入統計である。

2.2.2 戦中

所管の商工省ではメタノール事業の安定化をはかる国策的見地から、昭和12年7月にメタノール

第1表 日本の合成メタノール工場

方 法	会 社 名	工 場 所 在 地	原 料	能 力 (t/日)	生 産 開 始
東工試法(日)	合 成 工 業(株)	下関市彦島	コークス	5	1933年
	東洋高圧工業(株)	福岡県大牟田	コークス	13	1944年
	昭 和 電 工(株)	川崎市	コークス	3	1942年
海 軍 法(日)	徳 山 海 軍 燃 料 廣	山口県徳山	石 炭	3	1934年
	日本水素工業(株)	福島県小名浜	石 炭	10	1939年
	朝 鮮 人 造 石 油(株)	朝鮮咸鏡北道阿吾地	石 炭	30	1943年
	日本瓦斯化学工業(株)	新潟県石山	天然ガス	10	1952年
	東 邦 ガ ス(株)	名古屋	コークス	25	1952年
S I R I 法(伊)	朝 鮮 石 炭 工 業(株)	朝鮮咸鏡北道永安	石 炭	8	1933年
I G 法(独)	獨 江 戸 川 工 業 所	東京	コークス	5	1934年
N E C 法(米)	住 友 化 学 工 業(株)	愛媛県新居浜	コークス	5	1938年
	製 鉄 化 学(株)	兵庫県別府	コークス炉ガス	80	1956年
	秋 田 石 油 化 学(株)	秋田	天然ガス	100	1959年
デ ュ ポ ン 法(米) (副産メタノール)	ク ロ ー ド 窒 素 工 業(株)	下関市彦島	コークス	2	1933年
	東 洋 高 圧 工 業(株)	福岡県大牟田	コークス	24	1939年
	新 潟 硫 酸(株)	新潟県石山	コークス	3	1942年
ケ ミ コ 法(米)	協 和 ガ ス 化 学(株)	新潟県中条	アセチレン オフガス	200	1962年
ファウザー法(伊)	東 洋 高 圧 工 業(株)	千葉県茂原	天然ガス	50	1958年
	三 菱 鉱 業(株)	北海道大夕張	炭坑排ガス	60	1960年
	信 越 化 学 工 業(株)	新潟県直江津	アセチレン オフガス	120	1962年
	日 产 化 学 工 業(株)	新潟県長岡	天然ガス	60	1962年
	八 幡 化 学 工 業(株)	福岡県戸畠	コークス炉ガス	120	1962年
	東 洋 高 圧 工 業(株)	大阪府高石	ナフサ	100	1967年
ヴァルカン法(米)	東 日 本 メ タ ノ ル(株)	千葉県市原	ブタン	800	1970年
I C I 法(英)	西 日 本 メ タ ノ ル(株)	大阪府高石	ブタン	1,000	1971年

柴田勝太郎『触媒化学・メタノール合成』（尚賢堂、1938年）3頁の表に加筆

第2表 合成メタノールの生産・輸入推移

	国内生産(t)	輸入(t)
昭和元年	—	589
2年	—	1,139
3年	—	1,683
4年	—	2,749
5年	—	1,741
6年	—	2,329
7年	—	4,129
8年	—	4,245
9年	1,704 (1,139)	2,606
10年	3,463 (1,854)	2,366
11年	3,741 (2,538)	2,315
12年	6,216 (4,693)	5,082
13年	9,776 (5,200)	—
14年	11,042 (4,820)	—
15年	12,788 (5,782)	—
16年	20,115 (6,314)	—
17年	20,304 (7,232)	—
18年	22,549 (7,332)	—
19年	19,342 (7,130)	—
20年	4,558 (3,574)	—

(注) 国内生産で朝鮮は除く。()内は合成工業㈱、13年からは東洋高圧彦島工業所の生産量で副産メタノールを含む。

輸入禁止令を出した。

昭和12年支那事変勃発と同時に、殆どを輸入に依存していた有機合成品の国産化が急務とされた。昭和15年4月には有機合成事業法が制定され、人造石油企業化の促進をはかるべく免税や奨励金など、政府の大幅な特別助成策が講ぜられた。

太平洋戦争開始とともに、イソオクタンを中心とする航空燃料は全面的に南方資源に依存する計画であったが、戦局が急速に悪化するにつれてこの計画は挫折し、代わって燃料用メタノールを大増産することに方針変更された。昭和19年に入つてメタノールの燃料としての重要性はさらに増大し、液体燃料緊急増産が計画された。第3表はこの計画の全容である⁴⁾。

松根油とともに戦争遂行の最後の拠りどころとして、軍部がメタノール増産にいかに必死に取り組んだかが想像できる。この膨大な増産計画を遂行するには約5カ年を要することになっていた。加えて資材の不足、特に機械製造工場の不足は圧縮機、合成管あるいは鋼管等の製作に事欠き、

第3表 メタノール大増産計画(昭和19年)

会社名	工場	既存能力(t)	拡大能力(t)	備考
日本水素	小名浜	2,500	2,500	増設(更にアンモニア設備15,000t転換)
東洋高圧	彦島	5,000	12,000	増設
	大牟田	8,000	4,000	増設
住友化学	新居浜	8,000	4,000	補強
	和歌山	—	20,000	新設
江戸川化学	東京	2,500	1,500	増設
日本人造石油	滝川		10,000	(人石設備転換)
帝国燃料	宇部		12,000	(〃)
昭和電工	川崎	500	—	
東洋合成	新潟	500	—	
朝鮮人造石油	阿吾地	12,000	10,000	補強
			15,000	永安工場増設による増加
三井油脂	三陟	—	5,000	硬化油設備転換
日本窒素	本宮	—	5,000	アンモニア工場内に新設
台拓化学	嘉義	—	3,000	醸酵ブタノールガス利用
満洲人石	吉林	—	50,000	(人石設備転換)
計		39,200	154,000	(193,200t)

計画達成は到底及びもつかぬ状態であった。そこで急遽アンモニア、人造石油の転換となつたわけであるが、アンモニア転換を実現したのは日本水素工業㈱1社および朝鮮人造石油・阿吾地工場の二つだけであった。他の工場は目的を達せずして戦争激化により休止工場も増加し終戦を迎えたのである。

2.2.3 戦後

東洋高圧・彦島以外はすべて戦災にあったものの各工場とも間もなく復旧して、メタノール市場の拡大に伴い設備の増強を推進していった。

海軍燃料廠OBにより設立された日本瓦斯化学工業株式会社が昭和27年新潟の天然ガスからメタノールの工業生産に成功、極めて安いメタノールを市場に提供したことは業界に一大波紋を投じた。石炭・コークスといった戦前からの固体原料に固執していた既存メーカーも、日本瓦斯化学の相次ぐ増設と安価なメタノール攻勢を無視できなくなり、天然ガスの原料を求めて東洋高圧、秋田石油化学、信越化学、協和ガス化学、日産化学と各社が競って流体原料へと傾斜していった。従来の合成管の生産能力が1基当たり日産数tに過ぎなかつたものを、日産50~100tの規模に引き上げるとともに、反応熱回収による省エネルギー化などコストダウンにつとめた。

しかしメタノール国際市況の軟化スピードは国内の合理化を上回り、さらなる抜本的合理化が要求され、通産省の強力な行政指導により昭和40年代半ば東西両メタノールセンターが誕生した。これも東の間の気安めにすぎず、資源国に立地した大型プラントから生産される超安値メタノールに追い打ちをかけられ、日本サウジアラビアメタノール株式会社の生産開始と同時に、最後の望みをかけた東西両センターも10年余の短い命で休止の止むなきに至った。

以下に各種メタノール合成法の歴史について第1表に従って記述する。

3. 東工試法⁵⁾

3.1 合成工業・彦島（旧東洋高圧・現三井東圧化学）

3.1.1 メタノール合成研究

第一次大戦で輸入硫安が激減する一方、化学肥料の需要増に応えて、政府はアンモニアの直接合成と窒素肥料の自給のために、大正7年（1918）5月、東京・目黒に臨時窒素研究所を設立した。

触媒研究部門のリーダー柴田勝太郎は、アンモニア合成触媒の研究とともに広く高圧化学工業の研究にも着手し、大正14年の初めからメタノール合成研究を開始した。大正15年3月、東京の上野池之端で開催された第2回化学工業博覧会に、臨時窒素研究所はアンモニア合成装置ならびに前年開発したばかりのメタノール合成装置を出品した。メタノール合成では50~100気圧で合成実験を連日公開した。これら国産技術の公開は化学工業界に一大センセーションを巻きおこし、三井鉱山、日本石油、日本醋酸製造、鹿島清三郎の3社1個人が東工試法（臨時窒素研究所は昭和3年（1928）5月廃止され、東京工業試験所第6部となつたので以下「東工試法」と呼ぶ）のメタノール特許権実施を申し込んだ。その結果、昭和2年11月29日指令第1号をもってこれら申請者に特許実施権が与えられた。

上記の3社1個人でメタノール試製組合を設立、その後ホルマリン主力メーカーの合資会社江戸川工業所も加わって12万5000円の予算で、東京工業試験所第6部（目黒）の隣接地にある三井鉱山所有地において、昭和3年5月から合成メタノール日産500kgの中規模試験設備の建設に着手し、翌4年4月完成、直ちに試運転に入った。原料ガスは東工試で製造し、200気圧に圧縮したもの導入して合成試験を行った。この間工業化に対し参考となる幾多の貴重な資料を得て、成功裡に昭和5年10月末に合成試験を終了した。

直ちに本工場の建設に入る予定であったが、折からの不景気でメタノールの市価が1t 200円台に暴落、経済界の極度の不況によって工業化は一時延期の止むなきに至り、関係者一同無念の涙を呑み、時期を待った。

3.1.2 彦島立地

三井鉱山の技術部門の総帥でメタノール試製組合のリーダー格でもあった牧田環は、合成メタノール工場の立地に下関市彦島を選んだ。日本の工業は当時まだ搖籃期であり、国産技術に対する信頼は全般的に低かった。高圧化学工業という高度な技術を要する分野でもあり、日産500kgからいきなりその10倍の日産5tの工業プラントにまで拡大することへの技術的不安は大きかった。牧田は4年前に買収した彦島の1,000気圧のクロード法アンモニア工場の実績を高く評価していた。メタノール工場はアンモニア工場と比べれば簡単であり、彦島ならうまくやってくれるだろうとの期待があったので、鈴木商店から買収して間もないクロード式窒素工場(彦島工場)に隣接してメタノール工場を建設することになった。

もう一つの理由は三池は場所も狭いし良質の三池炭を余り使いすぎるから、よその利用価値の低い低品位炭を使った方がメタノールコストも安くつく。筑豊・田川には**せんせき**とある用途の非常に制限された貧弱な炭があるから、それを使うなら彦島がよかろうということもあった。

牧田はクロード窒素の工場を譲り受けた1,000気圧に陶酔していたので、メタノール合成も1,000気圧でやろうと強く主張した。これに対し柴田はメタノール合成はアンモニア合成とちがって圧力の効果は大きくなく、高圧になれば動力消費も大でかつ高温になると副反応が起きるので200~300気圧が最適であると説明したが聞き入れられなかった。200気圧下の試験終了後から不景気時代の2ヶ年間に1,000気圧の試験を行い、その結果を見てやっと牧田は納得して、300気圧

でメタノール合成を実施することに同意した。この1,000気圧下の実験は、後にアンモニア合成原料ガス中に残存するCOの有効な除去法、つまり副産メタノール合成の技術確立に役立った。

3.1.3 本邦初のメタノール合成に成功

昭和7年に入ると景気が回復してメタノール価格も1t 400円になった。時期到来とばかり試製組合だけで昭和7年7月1日資本金50万円の合成工業株式会社を設立し、日産5t(年産1,500t)のメタノールを製造することになった。資本金50万円の出資比率は三井鉱山29.2%, 日本石油29.2%, 日本醋酸製造16.7%, 江戸川工業所16.7%, 鹿島清三郎8.2%である。当時メタノールの国内需要は第2表のように年4,000tで、ドイツのIG社およびアメリカのデュポン社から輸入されていた。

前に述べた牧田は東京工業試験所長小寺房治郎の東京帝大の一年先輩で極めて親しく、小寺は牧田の技術顧問格であった。小寺は東工試法アンモニア合成の技術を牧田に採用してもらいたかったが、政治的事情もからんで牧田はクロード法を採用せざるを得なかった。昭和4年から5年にかけて実施した日産500kgの中試験が成功したのと、東工試法によるアンモニア合成技術の工業化が昭和電工・川崎で成功したのに意を強くした牧田は、小寺へのアンモニアの借りもあり、ためらわずに東工試メタノール技術の工業化に踏み切った。

東工試より実施権を許諾された特許は次のとおりである。

- 特許第71540号 液体燃料合成原料ガスの製造方法
- 特許第71542号 液体燃料合成法
- 特許第94998号 触媒の製造法
- 特許第100569号 水素またはアルコール類ならびに炭化水素合成用原料ガス製造用触媒の製造法

特許第103129号 一酸化炭素含有ガスと水蒸気
とより水素或は水素に富める
ガスを製造する装置

昭和8年2月、東工試より柴田勝太郎が工場長として転出することになり、山本明光以下も転出して工場建設に当たった。基本設計は東工試および上記の諸氏により、本格設計は三井鉱山鉱務第2部が担当した。

昭和8年2月3日地鎮祭施行、直ちに工場建設に着手した。工業試験所から7名、メタノール試製組合から4名、横須賀海軍の新除隊機関水兵15名と現地採用の数名がこの工場の全員で、内数名が事務を扱い、総勢約30名で工場のそれぞれの場所すなわちCO半転化、神戸製鋼所製のガス圧縮機および循環機、CO₂加圧水洗、メタノール合成、粗メタノール精製、製品充填等の職場を守り、触媒の製造や予備品の整備などは手すきの者が隨時これに当たった。合成触媒は酸化亜鉛-酸化クロムの二元触媒である。柴田は銅触媒も検討し高活性ではあるが熱劣化が速いので敬遠した。当時の合成管の断熱触媒層構造には亜鉛・クロム触媒が最適としてこれを採用した。

メタノール合成はアンモニア合成に比べて簡単とはいえる、限られた小数人員で、しかも未経験者ばかりなので、多少の不便を忍んでメーター、バルブ、継手類を極度に減らし、なお一層簡易化することに努めた。

同年12月28日、午後8時に工業的製造による感激のメタノールが流出した。「実に本邦における本格メタノール合成の創始であり、しかもすべて国産技術と国産機械によってかちえたもので、将に勝利の歓喜として当時の感激は永久に忘れ得ぬものである。しかしながら当時の従業員は中試験時代の熟練2,3名を除き他は高圧工業に対し全く未経験の者ばかりであったので、圧縮機、合成装置の運転はもちろんのこと、接合点のナットの締付加減に至るまで注意を怠ることができなかっ

た。当時の苦心は体験者のみが知るところであり、今日の発展の基礎を築き上げたものである」と『三井鉱山五十年史』は記している。

原料水性ガスは隣接のクロード式窒素工業(株)彦島工場から供給を受けた。このため同工場はパワーガス社式水性ガス発生炉を新設した。

3.1.4 稲荷大明神

純粹の国産技術だけで高圧化学の粋を集めたメタノール合成を企業化したのはまさに画期的なことであった。翌年5月より本格操業に入ったので、この喜びと感激を永久に残し後世に伝えるべく守護神建立の議を持ち上がった。柴田工場長自ら京都へ赴き、正一位稻荷大明神の御神靈と御神宝を奉載して、新装成った合成工場正門横に昭和9年10月25日鎮座申し上げた。

寄進者の中に昭和肥料（現昭和電工）の横山武一の名が見える。横山は東工試で柴田とともに国産技術のアンモニア合成の研究を担当し、昭和肥料で東工試法による合成アンモニア工場を立派に完成させた。川崎工場での昭和6年3月からの試運転には柴田も応援にかけつけ、2ヶ月寝食を忘れて横山を助け見事にアンモニア国産化に成功した。柴田の好意が身にしみた横山は、彦島における合成工業のメタノール企業化が順調に行なったのを聞いて親友のもとへ馳せ参じ、金一封を捧げてその成功をわがことのように喜んだのであった。

3.1.5 本格操業

昭和9年5月1日より本格操業に入った。当初合成ガスはクロード式水性ガス液化分離装置により製造した水素を混合して原料ガス中のCOとH₂の割合を調整していたが、実施権を得た東工試の特許により昭和10年11月8日より水素装置を廃して転化ガスを使用し始めた。

操業開始直後は600馬力の圧縮機1基であったが、昭和11年7月に700馬力圧縮機を増設、メタノール年産2,528tに増強した。田川礫石の使用増加により、塵、タールなどのガスへの混入が増

加してきたので、昭和11年6月、コットレル装置およびタイロックス脱硫装置が完成して、圧縮機の弁の寿命が延びて操業が安定した。

昭和12年9月、第2次増設の許可があって工事に着工したものの、支那事変勃発により機材入手が遅れ、昭和14年4月によく一部完成した。

しかるにこの装置は同年10月、大牟田工業所への移設が決まり彦島では陽の目をみなかった。

合成された粗メタノールの純度は97~98%で、水のほかメチルメルカプタンなどの低沸点物およびイソブタノールやプロパノールなどの高級アルコールを含む。粗メタノールに水を加えて65%にし蒸溜にかけて低沸点物および高級アルコールを除去して精メタノールが得られる。当初この精製法は極めて容易なものと考え軽視していたが、操業当初海軍からの注文に応じ納品したところ、いずれも品質粗悪として不合格になった。化学処理したり、あれこれやってみたがどうしても合格品が得られない。結局解決のカギは粗メタノールを一定濃度まで水割りして蒸溜することであった。至極単純ではあるが、これを見出すまでの苦労は並大抵ではなかった。副産物のイソブタノールは溶剤やイソオクタンの原料として販売された。

3.1.6 工場の推移

昭和12年からは年産4,000tとなり、終戦当時は5,000tのメタノールを生産していた。戦災にあわず無傷のまま戦後も引き続き生産を続行し、昭和26年には7,000t、28年には9,000tのメタノールを生産した。昭和30年には集中生産でコストダウンをはかるべく、大牟田工業所のメタノール合成装置一式を彦島に移設、能力増強により昭和31年には20,000tのメタノールを生産した。

この2,3年前から日本瓦斯化学が新潟県で、昭和33年からは東京も千葉県でそれぞれ天然ガスから極めて安いメタノールを生産し始めたので、石炭ガス化法による彦島のメタノール増産は束の間の気休めに過ぎなかった。息つく暇もなく昭和33

年には設備を改造して、市況に応じてメタノール・アンモニアいずれも作り分けられるように変更した。このような事業存続への必死の努力にもかかわらず、石炭ガス化法の劣勢は如何ともし難く、国産技術の栄光に輝くメタノール合成工場は昭和35年2月29日、その使命を終えた。

3.2 東洋高圧／大牟田

前述の如く彦島工業所の増設分は大牟田工業所で実施することに決まったため、一部材料は移設されることになった。諸般の事情で計画は遅れて昭和16年8月着工、戦時下の資材入手難で工事はさらに遅れて18年末漸く完成、19年1月やっとスタートすることができた。日産13t、年産4,000tのこの工場は、終戦直前の空襲により被災したものの、戦後程なく復旧、26年4月には日産50tに増強された。しかし合理化のため、会社方針として前述のように彦島工業所でメタノールを集中生産することになり、30年10月に設備は解体移設された。この設備は所詮大牟田では僅か十年間の寿命だった。

3.3 昭和電工・川崎⁶⁾

昭和電工は昭和6年よりアンモニア合成の唯一の国産技術である東工試法を採用して、電解水素によるアンモニアを合成した。この関係で東工試が新たに取得した特許「合成アルコール類凝縮法」の実施権を昭和15年5月に獲得した。同社は太平洋戦争末期、軍の液体燃料緊急増産計画に従い川崎工場においてメタノール並びに高級アルコールの合成を行った。

4. 海 軍 法

4.1 徳山海軍燃料廠⁷⁾

航空戦時代を控えて日本帝国海軍は軍事用液体燃料の確保、自給に極めて積極的であった。昭和の初め、徳山海軍燃料廠において江口孝を中心にメタノール合成の研究に着手し、工業化に成功した。

昭和4年から昭和7年まで3ヶ年間基礎研究を行い、昭和8年には日産50tの中型装置までこぎつけた。当時の研究部主任は榎本隆一郎中佐であった。江口はIG (BASF) が開発した定石どおりの触媒、つまり亜鉛・クロムの二元触媒には満足しなかった。より高性能触媒の開発に情熱をもやし、酸化銅・酸化ウラニウム触媒が低温活性にすぐれ、230~280°Cで反応することを見出した。

ある日、榎本中佐は日産3tの小型生産工場を軍の上層部が予算150万円で建設すると決定したことを江口に告げた。高圧ガスを取り扱う工場建設は江口にとって未経験で、全く自信はなかった。化学屋の江口は若さにまかせて夜を徹して機械、電気、土木、建築の即席勉強をして、徳山海軍燃料廠タンクヤード東側海面埋立地約5,000坪に、にわか造りの工場建設に取りかかった。

原料ガスの発生には、並河海軍少佐が考案した並河式石炭完全瓦斯化炉を採用した。

メタノール合成圧力は基礎試験、中型実験と同じく106気圧とした。高圧合成筒は新規発注では予算も工期もおさまらないので、呉海軍工廠にかけ合い、魚雷の胴体の素材を削って仕上げることになった。合成用ガス圧縮機は毎時400m³、120気圧、電動機駆動型のものを神戸製鋼所に2台発注した。メタノールの精製には簡単な酒精精溜装置を使うことにした。

突貫工事により昭和9年の夏には工場が完成、同年10月1日夕刻、合成原料ガスを高圧合成筒に送りこんだ。110気圧である。合成筒内の温度は敏感に上がってきた。235°C、反応筒から出てくるガスを分析してみると、もうメタノールの生産は始まっていることを示した。翌10月2日朝、高圧受槽のバルブを開くと、メタノールが滝のような勢いでほとばしり出た。この様子は直ちに工場全体に伝達された。各部署毎に冷酒で乾杯して、一瞬、過去の苦労の思い出は輝かしい喜びの光の中に吸収されてしまった感じだった。

素人ばかりで取り組んだから、すべてが順調といかないのは世の常である。高圧ガス循環機の出来が悪くて故障が連発し、そのため、合成筒内の温度制御がうまくゆかず上昇しがちで、触媒の寿命が僅か3ヶ月ということもあった。

このようにして「石炭の完全瓦斯化によるメタノールの合成」が曲がりなりにも実現した。海軍部内の強力な後押しがあったからこそ、短期間に僅かな予算で完成したのである。

期待を集めたメタノール工場ではあったが、昭和10年代も半ばになると、第2表に示すように民間工場が各地に建設されてメタノールの生産量も増加したので、日産3tのこのメタノール工場は増設されることなく、終戦直前の徳山大空襲まで順調に運転された。

4.2 日本水素・小名浜⁸⁾

4.2.1 硫安、メタノール企業化

日本曹達㈱の中野有礼社長は昭和9年ごろから硫安、メタノールへの進出を意図して二本木工場で密かに研究していたが、まず硫安生産を計画し、当時ヨーロッパで開発されたいつかのアンモニア合成法のなかから、ドイツ・ウーデ社の新ウーデ法を導入する方針を固めた。

昭和11年4月のある日、中野はたまたま京都で開かれた海軍燃料廠主催の「燃料に関する研究報告会」に出席、この会議で海軍燃料廠技官だった江口孝が行った「最近の燃料事情」という講演のなかで「海軍は徳山海軍燃料廠でメタノール合成技術の開発に成功、そのコストはトン当たり360円である」との話を聞いた。かねてからメタノール生産にも意欲を燃やしていた中野は、この技術を利用してメタノールに進出することを考え、直ちに交渉を開始し海軍省に日参した。約2ヶ月間、執拗な折衝を続け、昭和11年6月、軍機密保護法を遵守し、着工後18カ月でメタノールを生産することを条件によく、「メタノール機密特許の使用許可」を獲得することに成功した。この許可と

同時に技術幹部数名を徳山燃料廠に派遣して技術習得に当たらせた。

この年2.26事件が起こり、国内では急速に軍部が台頭し、世界情勢も英・米・佛と日・独・伊の対立を深め、各国とも軍備拡大競争に走った。このなかで近代戦に必要な航空燃料の研究開発が進んだが、特にドイツの技術水準は高く、既に航空機用高オクタン価のメタノール燃料の生産を実現していた。これに刺激され、わが国も軍需用燃料の自給自足体制を目指し、海軍はその開発、生産に総力をあげていたのである。

このような情勢をふまえ中野は、硫安計画だけでは早急に建設許可を得られないと判断、また水素の効率的利用ができることもあって、硫安とメタノールをセットにした工場建設を構想し、日本水素工業株式会社を設立し、工場を小名浜に立地することにした。

4.2.2 小名浜工場建設

資材不足に悩まされながらも小名浜工場の建設は急ピッチで進んだ。14年に入ると建屋は相次いで完成し、機械類の据え付けも予定どおりに運んだ。メタノール工場のコンプレッサー立ち合い試運転は14年5月11日に行い、合成工場コンプレッサーの試運転も6月1日に開始した。9月に入って第2ガス工場の火入れ式（1日）、東発電所の公式運転開始（12日）、硫酸工場焙焼炉火入れ（16日）と相次ぎ、18日にはメタノール工場の総合正式運転にこぎつけた。工場の生産能力は硫安年産10万t、硫酸年産9万t、メタノール年産3,000tであった。

4.2.3 苦労続きの運転開始

工場建設はほぼ予定どおりに進んだが、実際の運転に入って各部門でトラブルが続出した。外国からの輸入機械が多かったことから、やむを得ないものとはいえ、工場技術者は寝食を忘れて調整に当たった。

14年9月18日から運転開始したメタノール工場

は各所でトラブルが発生し、運転中止、補修、点検を繰り返す試行錯誤が続いた。このため実際に製品が出たのは3カ月後の12月12日、22時55分であった。関係者は歓喜の声をあげ、工場は深夜まで興奮の渦に包まれたという。しかし翌13日には漏電によるガス引火で運転休止に追い込まれ、その後も小さなトラブルに悩まされたが、担当者の献身的な努力によって、15年春からようやく本格運転に入ることができた。

フィアグ式ガス発生炉のトラブルに加え、原材料の入手難もあって、結局、メタノール製品の初出荷は15年2月4日であった。メタノールの発送指図第1号は、親会社の日本曹達(株)東京工場渡し28缶、第2号が東京特殊塗料(株)渡し28缶、第3号は日本曹達(株)東京工場渡し30缶で、価格はトン当たり720円であった。

4.2.4 正常運転へ

メタノール工場がようやく正常運転に入った15年4月、有機合成事業法が施行されてメタノールは国家重要産業となり、増産要請が一段と強まった。このころ、すでに物資動員計画（いわゆる物動）が重要資材に適用され、原材料入手も次第に困難となっていた。このため、業界は有機合成事業協議会を結成（15年4月13日）、原材料の円滑な購入をはかったが、8月24日には協議会を発展的に解消して、新たに工業組合法に準拠した日本メタノール工業組合（東庄、住化、江戸川などが参加）を結成、日本水素工業(株)もこれに参加した。組合は主に設備合理化、生産技術の向上に重点を置き、増産をはかって国の要請に応えようしたものだが、これによって同社は先発メタノール製造各社の技術的アドバイスも得られ、正常運転に役立てることができた。15年度におけるメタノール生産は1,022tとなり、製品の大半を船岡海軍火薬廠のほか、陸海軍の航空機用合板原料配給会などに納入、若干量を富士写真フィルム(株)、塩野義製薬(株)に出荷した。

メタノール工場は海軍の技術指導でスタートしたため、最初はウラン触媒を使用して本格運転に入ったところ、触媒寿命が短く工業的に問題であった。日本水素工業(株)の研究陣は日夜研究を重ねた結果、銅、亜鉛、クロムの「三元触媒」の開発に成功し、これを使用した。

4.2.5 アンモニアからメタノールへの転換

メタノール生産は順調に推移し、生産開始時の15年に年産1,022tだったメタノール生産量は18年には1,539tとなり利益をあげていた。このころになって軍需省は、航空機燃料としてメタノールを重視し、同社を軍需工場に指定した直後の19年5月18日、アンモニア合成設備のすべてをメタノール生産に切り替えるよう命令した。その指令は「従来のアンモニア合成装置を全面的にメタノール合成装置に転換し、メタノール生産年間15,000tにすること、ならびに転換工事完了は、正味1ヵ年後の昭和20年5月18日とする」というきびしいものであった。さらに5月23日付で農政局長名による転換命令も出された。この命令でアンモニア合成設備は撤去せざるを得なくなつたが、これに加えて軍需省は、不要となる硫酸製造設備については、3ヵ月後の10月1日までに発煙硫酸製造設備に転換するよう指令した。発煙硫酸は火薬の原料である。

転換命令によって新設されたメタノール合成設備は、年産能力15,000tで命令どおり1年後に完成、20年5月22日に運転に入った。

もともとメタノールはホルマリンの原料だったが、石油入手が困難となるに伴って、航空機燃料としての軍需が高まったものである。日中戦争が始まったころから、政府は液体燃料の自給体制を目指し、石油代替燃料の開発を進め、いわゆる人造石油工業の育成をはかった。しかし技術的に未成熟であり、所期の目的を達することができなくなったため、急遽メタノールの航空燃料への転換をはかり、19年、それまで国内のメタノール生産

能力4万tを16万tにする緊急増産対策を打ち出した。これが第3表に掲げたメタノール大増産計画である。

日本水素工業(株)の硫安設備全面転換も、このような国の計画のなかで強制されたものであった。このとき満洲人造石油(株)、帝国燃料興業(株)、日本人造石油(株)などは、それぞれ人造石油設備からメタノール設備への転換をはかったが、硫安製造設備を全面的に転換したのは、日本水素工業(株)だけであった。

このころ同社のメタノール製造技術は、軍関係者の間でもかなり高く評価されていた。特に独自に開発した前述の合成触媒技術は画期的なもので、海軍の後押しで進められていた台湾拓殖(株)のメタノール製造工場の建設（第3表参照）に当たっては、同社が技術指導を行ったほどであり、この技術力を買われての転換でもあった。ただ転換したメタノール工場が運転を開始してわずか3ヵ月後に終戦となつたことは、運命のいたずらとしかいよいうがなかった。戦後同工場は再びもとの硫安工場に復元した。

4.2.6 戦後の展開

戦前からメタノール製造技術について同社は独自の開発を進め、内外から高く評価されていたが、26年になって相次いで特許を確立した。銅・亜鉛・クロムの三元メタノール合成触媒およびメタノール連続蒸留精製法である。この技術は各方面から注目され、26年名古屋の東邦瓦斯(株)の系列会社・東邦理化工業(株)のメタノール企業化に際して同社が技術供与を行つた。東邦理化工業(株)は昭和27年日産20tでスタートし、31年には年産12,000tに増設したが、天然ガスを原料とする安価なメタノールの出現により37年にストップした⁹⁾。

日本水素工業の銅・亜鉛・クロムの三元触媒をベースとした中圧メタノール合成技術は43年に完成され、44年デンマークのトプソ社と技術提携が成立している。

同社本体の動きについてのべよう。

30年11月からメタノール設備の合理化に着手し、メタノール合成設備1系列、蒸留塔1基を増設し、年産能力を8,200tに引きあげた。さらに31年7月には設計を変更、変性設備、合成設備、蒸留設備等の増強をはかった。これによって31年9月に年産能力は11,600tとなり、32年8月完成時には年産17,000tになった。引き続き天然ガス改質炉を使ったメタノール倍増に着手し、36年9月には年産36,550t体制を確立した。

その後メタノール大型化をめぐる動きの中で、通産省の強力な行政指導により43年9月2日設立の住友化学工業㈱を中心としたメタノールセンター「東日本メタノール株式会社」および44年4月10日設立の三井東庄化学㈱を中心とする「西日本メタノール株式会社」の両センターに資本参加した。これに伴い昭和13年以来続いた小名浜のメタノール工場は47年4月15日終止符を打った。

4.3 朝鮮人造石油／阿吾地¹⁰⁾

朝鮮窒素を興した野口遵は、軍需用の石油増産に応えて朝鮮、満洲、ソ連三国境に近い阿吾地炭田を開発して、石炭液化工場の建設を計画した。昭和12年末には低温タールの生産が始まり、低温タール系の人造石油の生産を開始した。この合成技術は海軍が開発したものであったが、海軍触媒により設計した反応筒の操作がうまくいかず、昭和16年度に海軍命令で阿吾地工場は石炭液化からメタノール合成に切り替えることになった。昭和18年10月1日よりメタノールの生産を開始した。生産量は月産1,000tに達し、当時の日本の総生産量にも匹敵するものであった。石炭液化には莫大な水素ガスを必要としたので、これから生産されるメタノールは巨大な量にのぼった。

5. その他の方法

5.1 SIRI法¹¹⁾

日本窒素肥料は日本の高圧化学工業の先頭を切っ

て大正12年(1923)9月、宮崎県延岡でカザレー法によってアンモニア合成を企業化した。その縁でイタリアのSIRI社(Società Italiana Ricerche Industri)の技術で、日本窒素肥料の子会社である朝鮮石炭工業㈱永安工場のメタノール合成工場が建設された。

朝鮮石炭工業では北鮮に多量に産出する褐炭を利用して、低温乾留による石炭工業を計画した。工場立地はソ連国境に近い永安の地が当てられた。延岡のアンモニア合成は700気圧に対し、永安のメタノール合成は450気圧、合成管は内径400mmで、日産8tで設計された。COによる内壁の腐蝕防止のため内部に銅鍍金をするようイタリアから指示された。

運転開始は昭和8年(1933)8月26日で、11月頃に製品メタノールが生産された。日産8tの設計に対し、ガス量の不足とガスの品質悪化から粗製メタノールで日産3tくらいしかできなかつた。

5.2 IG法¹²⁾

5.2.1 東京メタノールの設立

三菱製紙株式会社の化学部門として大正7年(1918)1月15日設立された江戸川工業所は個人名義の会社であったものを、大正11年11月1日合資会社に改組した。工場は親会社の中川工場(東京都葛飾区新宿6-2-1)の一角に建設され、主製品のバリウム塩類は製紙原料に供給された。

経営多角化の一環としてホルマリンの製造を計画、ドイツのヒアグ社(Hiag)の技術を導入して工場建設に着手し、昭和2年3月竣工、6月1日から操業を開始した。原料メタノールはドイツのIG社から輸入した。

メタノールからホルマリンまでの一貫生産を検討していた折に、メタノール試製組合で東工試法の工業化を推進しているとの情報を得て、この企画に参加することになった。試製組合では日産500kgの中規模試験に成功したので、工業化すべく昭和7年7月資本金50万円の合成工業株式会社

を設立、山口県彦島（下関市）に工場が建設された。江戸川も16.7%出資して参加したものの、会社運営の主導権は三井に握られていた。

江戸川はメタノール自製の基本方針を変えなかった。三井、三菱両首脳間の話し合によりメタノール製造を江戸川とは切り離して東京メタノール株式会社を昭和8年8月16日設立、メタノールの購入先であるドイツのIG社から技術を導入、製造したメタノールは江戸川にだけ供給する、つまり自家消費だけにするとの条件で、江戸川は合成工業と次の覚書きを交換した。要約すれば

- (1) 合成工業は東京メタノールの資本金150万円の10%に当たる株式を保有する。
- (2) 東京メタノールはIG社との契約内容を合成工業に通知する。
- (3) 東京メタノールはメタノールの生産高を当分の間年1,500tにとどめる。
- (4) 東京メタノールは合成工業と相互に協調の精神を以て事業運営に当たる。
- (5) 東京メタノールの生産の過不足は合成工業で責任を持つ。すなわち東京メタノールの余剰分は合成工業で販売する。

合成工業の後塵を拝する形で東京メタノールは発足した。

江戸川がメタノール試製組合に参加していた関係から合成工業に資本参加し、合成工業も東京メタノールの株を取得して、国産・導入両技術が相互乗り入れの形になっているのは、いまでは到底考えられないことである。相互保有の株式は昭和11年5月協議の上、それぞれ額面の金額をもって交換して株の持合いを解消し、東京メタノールの株式は三菱製紙が引き受けた。

5.2.2 操業から停止まで

昭和8年8月16日、資本金150万円の東京メタノール株式会社が設立された。

これより先、技師の中野美知麿はメタノール製造業調査のため8年3月10日欧州へ出張し、9月

18日帰国した。

昭和8年12月11日、三菱製紙とドイツのIG社との間で技術導入契約が締結された。

昭和8年10月5日地鎮祭施行、11月16日着工、翌9年6月に工場は完成した。工場建設中の9年1月15日には、契約に従いIG社の技師ルール(Otto Ruhl)が来日して工事監督に当たった。従業員数は役員6名、支配人1名のほか職工24名で、いずれも中川工場からの転入であった。

東京ガスから原料コークスを購入し、バマグ社のガス化炉で水性ガスを発生させ、原料ガスを製造する計画になっていた。7月4日、ガス化炉に火入れ、試運転を開始し、7日には粗メタノール、22日に至り初めて純粋の精メタノール日産5tを製造することができた。8月1日から営業運転に入った。同3日精メタノール年産1,500tの能力が確認されたので指導員のルールは帰国の途についた。

生産量は8月122t、9月130tで順調に推移した。メタノールの年産高は昭和9年度1,019t、10年度1,360tと着実に伸びていったので、需要増に応えて昭和11年、第2系列の増設に入った。第1系列は主として輸入機械に頼ったが、増設の第2系列ではほとんど国産機械を採用した。第2系列の工場は11年12月下旬に完成、翌12年1月19日から順調に生産を開始した。第2系列の完成に伴い、合成工業との契約を解消して12月1日から江戸川でもメタノールを直接市販するようになった。

業績が順調に伸びて原料メタノールからホルマリンまで一貫して生産することが可能になったので、江戸川は合資会社から株式会社組織とし、資本金300万円で発足した。同時に東京メタノールを合併して、株式会社江戸川工業所・東京メタノール工場となった。メタノール生産量は昭和11年、1,686t、12年2,700t、13年3,220t、14年2,530t、15年12,400tと記録されている。

昭和17年2月21日メタノール工場に大爆発事故

が発生、復旧に苦労した。18年3月倍額増資して資本金を800万円とし、東京メタノール工場はメタノール部となった。

戦後間もなく、さらに1系列を増設して日産15tとなつたが、昭和27年、日本瓦斯化学の安価メタノールの出現により、昭和29年生産を停止した。

5.3 NEC法¹²⁾

住友化学工業㈱がメタノールの試験を開始したのは昭和7年であった。その後、メタノールの企業化に当たってアンモニアとの併産を企てた。従来のアンモニアの小型合成管をメタノール合成用に回し、それに代わって新しく大型の合成管を設けてアンモニア専用とし、小型合成管は年間約110日をメタノール製造にあて、そのほかをアンモニアの生産にするという併産構想であった。NEC社（米・Nitrogen Engineering Corp.）の技術を導入し精製メタノール日産5tと、このメタノールを原料とするホルマリン日産5.5tを製造することとした。

建設地は四国の新居浜で、メタノール工場は昭和12年6月、次いでホルマリン工場は9月に完成了。しかし運転に入ると故障が続出して本格操業に移ることができなかつた。約1カ年、原因の徹底的究明に努め、同社独自の触媒を考案し、また装置にも改良を加えて、13年4月から本格運転に入り、以降順調に稼働した。

戦後増強して昭和32年には年間21,000tを生産したが、安価な天然ガス利用メタノールに押されて昭和34年工場を停止した。

5.4 デュポン法（副産メタノール）

COはアンモニア合成触媒の触媒毒であるが、COとH₂からメタノールが生産されるので、アンモニア原料ガスの精製工程でCO除去を兼ねてメタノールを生産するという発想が生まれた。一石二鳥の考え方である。この着想は1927年アメリカのデュポン社で企業化された。柴田の著書¹³⁾に

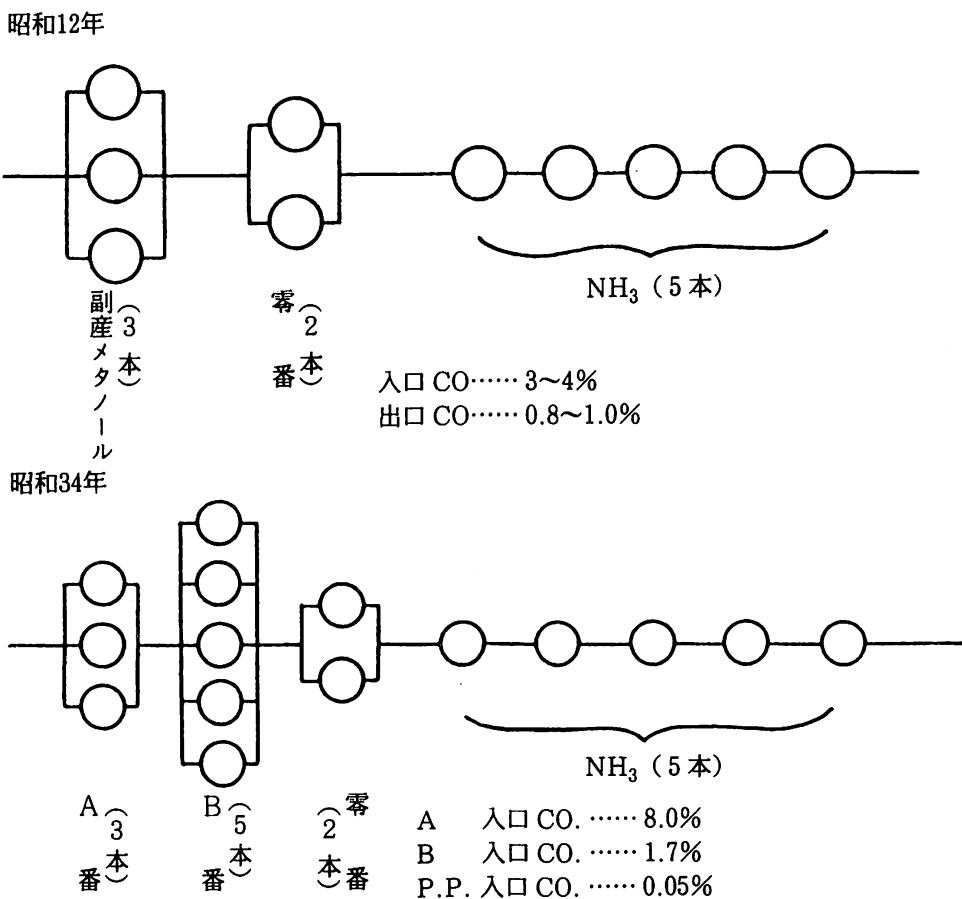
はメタノール合成に関するデュポン社の特許がイギリス、アメリカ、フランス、カナダ合わせ22件記載されており、その中のEP 344,576 (1931) (2種の触媒を使用、第一合成管にZn-Cr、第二合成管にZn-Cu) およびAP 1,855,040 (1932) (アンモニア合成と直列に行いZnO・CuOを触媒とす) の2件が副産メタノールに関するものである。しかしデュポン社は触媒の寿命が短く運転がきわめて困難なため、数年を経ずして副産メタノール法を断念したといわれる。

このむずかしい副産メタノール合成技術は日本で開花した。デュポン社で企業化されたとの情報を得て、クロード式窒素工業㈱彦島工場（後に合成工業と合併）ではこれを採用しようということになり、昭和8年(1933)7月13日から生産を開始した。2日後の7月15日にはメタノール2t、アンモニア9tの生産記録が残されている。その後、東洋高圧工業㈱彦島工業所に引き継がれて昭和35年2月29日まで運転された。

やや遅れて東洋高圧・大牟田工業所でも昭和14年2月から副産メタノールの生産が始まり、この工場は昭和46年まで運転された。合成工業株式会社でのメタノール初生産は昭和8年12月28日のことであるから、日本での合成メタノール初生産は上記クロード式窒素工業㈱彦島工場での副産メタノール生産をもって嚆矢とする。

彦島工業所における副産メタノール生産はアンモニアも含めて合成管の総本数が昭和12年当時10本であったものが、工場停止直前の昭和34年には15本であった。

第2図で零番というのはアンモニア合成触媒を充填したメタネーターである。昭和12年当時の副産メタノールは1段合成でZn-Crの二元触媒を使用し、出口COを1%以下に抑えるため入口COも4%未満にしていた。その後2段合成法を取り入れ、1段目のA番にはZn-Crの二元触媒で反応温度300~370°C、2段目のB番ではCu-



第2図 合成管配列の例

Zn-Cr の三元触媒で 290~320°C で運転され、入口 CO も 8% と高くできたので、停止直前の昭和34年ころは副産メタノール日産 13t、アンモニア日産 30t 合計 43t を生産していた。大牟田工業所では副産メタノールのさらなる増産をはかるべく1段目にガス循環をかけて入口 CO を 13% にまであげ、メタノールとアンモニアの生産比率 1:1 で運転していた。

副産メタノール合成は水素過剰で反応させるのと高圧のため、メタン反応の併発を促進し、生成した粗メタノールの純度は本格メタノールの 97~98% より低く 92~93% である。しかし高級アルコール生成反応が抑制されたため、蒸溜の負荷はそれだけ少なくてすむ。

東洋高圧の副産メタノール合成設備は、彦島で昭和8年から35年までの25年間と、大牟田で昭和14年から46年までの32年間稼働した。これは日本

だけで実用化されたユニークな技術である。1000気圧の高圧アンモニア合成法では合成触媒のCOに対する耐毒性が強いが、中低圧法では合成触媒がCOに極めて敏感なため、副産メタノール法によるCO除去は1000気圧のクロード法でのみ採用された。

第1表に新潟硫酸の名が見える。昭和11年彦島工場がアンモニア合成功場をスクラップ・アンド・ビルドするに当たり、不要となったフランスの設備一式を新潟硫酸に売却した。同社はその装置を新潟で再利用し、アンモニアを生産するとともに副産メタノールも生産した。

6. 戦後の展開

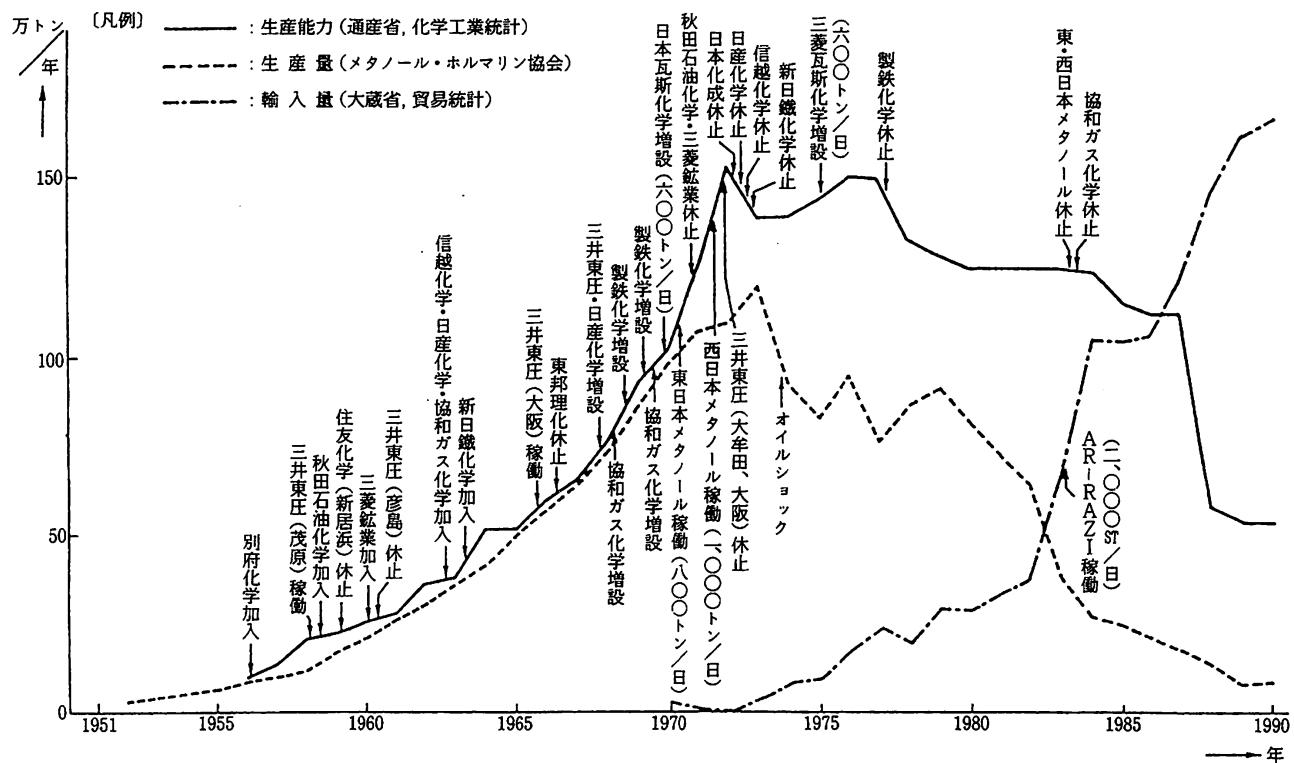
戦後のメタノール工業の展開過程は第4表¹⁴⁾および第3図¹⁵⁾に要約され、技術的進歩・事業展開の視点から次の3段階に大別されよう。

第4表 国内メタノール生産能力推移表

[t/年]

会社名	工場名	昭和27年	35年	44年	54年	平成4年	備考
三井東庄化学	大牟田	C 14220	O 16080	16800			S/46 停止
	彦島	C 10380	NG 40400	124000	132000		S/35
	千葉			NA 37000			H/3
	大阪						S/46 停止
住友化学	新居浜	C 15300					S/34
江戸川化学	東京	C 3800					S/29
日本化成	小名浜	C 8200	36000	41500			S/47
東邦理化	名古屋	C 7200	21600				S/37
三菱瓦斯化学	新潟	NG 18000	90000	257400	396000	198000	継続
秋田石油化学	秋田			NG 84000			S/45
三菱鉱業	大夕張		TOG 19200	17280			S/45
信越化学	直江津			AOG 37000			S/47
協和ガス化学	中条			AOG 37000	132000		S/57・クラレ
日産化学	長岡			NG 33000			S/47
新日鐵化学	戸畠			COG 39600			S/47
製鉄化学	姫路			COG 99000	(COG/NA)		S/52
東メタノール	千葉				LPG 244000		S/58・住化
西メタノール	大阪				LPG 330000		S/58・三東庄
工場数		7	6	12	5	1	
合計		77100	174930	927680	1254000	198000	

(注) C: 石炭・コークス TOG: 炭坑排ガス COG: コークス炉ガス AOG: アセチレン排ガス
O: 油 NA: ナフサ NG: 天然ガス LPG: ブタン・プロパン



第3図 メタノールの生産能力及び生産量/輸入量の推移

- 第1期 昭和20～45年 原料転換と大型化
 第2期 昭和45～55年 超大型化とセンター構想
 第3期 昭和55～現在 海外立地と国内生産の終焉

第1期ではそれまで石炭に依存していた原料を国産の天然ガスに切り換えた原料転換、技術的には従来の合成管の生産能力が1基当たり日産数tであったものを、日産50～100tのスケールアップに成功し、生産規模を一举に拡大して生産コストを大幅に低減した。同時にガス改質技術の進歩もコスト削減に大きく貢献した。かくて低価格・高品質メタノール製品を市場へ供給することにより、需要は拡大の一途をたどった（第5表参照）。

第2の飛躍は国際競争への対応策として、米国の巨大プラントに対抗すべく官民一体となって構造改善、すなわちスクラップ・アンド・ビルトへの取り組みが積極的に行われ、生産会社の全部が参加したセンター会社の設立により超大型プラント日産800～1,000tが稼働した。技術的にはICI社(英)が先鞭をつけた低圧合成(50気圧)、大型合成管の開発、大型遠心式圧縮機の導入によるエネルギー効率の飛躍的向上により大型プラントの全盛期を迎えた。

第3の転機は中近東・東南アジアにおけるナショナリズムの台頭にともなう原料費の高騰により、消費地立地から原料立地への転換による国内メタノールの急激な競争力低下への対応である。業界としては海外立地計画に取り組み、日本・サウジ

合弁事業へ参加するとともに、カナダ・インドネシア等ら海外プラントからの輸入契約により国内のメタノール需要に応えた。これらの対応策により年産150万tに達したメタノールの国内生産能力は、平成4年には1工場年産20万tにまで落ちこんでしまった。

幸いにも国内メタノール需要は順調に推移し、平成3年190万tに達し、さらに近年特に関心を集めている燃料メタノール計画への対応策が世界的規模で検討されており、事業的にもまた技術的にも今後の展開に大いに注目していただきたい。

6.1 原料転換と大型化への対応

ここでまず注目すべきことは、日本瓦斯化学(現三井瓦斯化学)が、新潟県の天然ガスを原料としてメタノールの生産を開始したことである。天然ガスからのコストは、戦前から受け継がれてきた石炭・コークスを原料とする既存プラントよりも、著しく低コストかつ高品質であることが実証され天下の注目を集めた。国産天然ガスからのメタノール生産は当時、画期的な出来事で業界に大きなインパクトを与え、天然ガス化学工業の幕開けとなった。千葉県の天然ガスからは東洋高圧(現三井東圧化学)、秋田県では秋田石油化学(住友化学)が相次いで生産を開始した。

これを契機に石炭・コークス原料のメタノール工場は、急速に生産停止に追い込まれていった。

三菱鉱業は北海道の石炭産地である大夕張で炭鉱内の発生ガスからメタンを分離して原料とし、信越化学、協和ガス化学両社は天然ガスからアセチレンを生産した廃ガスを原料としてメタノールを生産した。

石炭から天然ガスへの原料転換を促進した要素の一つに、第6表に示す合成ガス製造技術の進歩がある¹⁶⁾。当初は部分酸化法が熱効率もよく、合成ガスの圧力も上げられることで数多く採用される傾向にあったが、空気分離装置をはじめ設備費や電力コストが高いのと、折から遠心錬造リフォー

第5表 工場出荷価格と生産能力推移

昭和年	価 格 ¥/kg	生産能力 T/Y	備考／生産開始企業
27	70	77,100	三菱ガス
29	62	82,980	
31	59	88,060	
33	38	184,080	三井東圧・秋田石油
35	36	223,280	三菱鉱業
37	32	405,230	協和ガス・信越化・日産化・新日鐵化
39	28	506,560	

第6表 合成ガス製造技術一覧

技 術 名	触媒・条件	プロセス名
I. 接触水蒸気改質 Steam Reforming	Ni触媒	ICI, パワーガス, ケロッグ, 日揮法
II. 部分酸化 Partial Oxydation 1) 接触酸化／分解 2) 無触媒酸化／分解	Ni触媒 高温	グランド パロアス, ファウザー, トプソ法
	高温・高圧	テキサコ, シエル,

マーチューブの品質向上に伴い、次第に水蒸気接触改質法が採用されるに至った。

メタノール合成技術はこれまで亜鉛・クロムの二元触媒および銅・亜鉛・クロムの三元触媒による高圧合成(300気圧)が主流を占めており、反応熱制御の限界から日産数t～10tの合成管を並べて生産する方式がとられていた。東洋高圧はアンモニア合成で開発されたファウザー式断熱多段合成管を、メタノール合成に世界で初めて実用化して昭和33年日産50tの生産に成功し、大型化の先鞭をつけた。断熱反応では触媒層の温度が上昇するのみで触媒性能上から好ましくないのに対し、断熱多段にして反応熱を除去することにより、理想的温度分布に近づけ、触媒を有効に使用することができる。

その後昭和30年代後半には各社共1基当たり日産100～150tの合成管を設置し、国内生産能力は第4表のように飛躍的に増大した。

6.2 MTC・モンテプロセス(三井東圧化学・モンテカチニ社)

東洋高圧の彦島工業所で企業化された国産技術の東工試法メタノール工場は、昭和35年閉鎖に追いこまれたことは既に述べた。

東工試技術のその後の経過について触れておきたい。

昭和27年、日本瓦斯化学が新潟の天然ガスから格安のメタノールを生産し始めたことに刺激され、東洋高圧では昭和33年から千葉の天然ガスで1系列日産50tの生産を開始した。イタリアのモンテ

カチニ社(ファウザー法)の技術(断熱多段式合成管および触媒)を導入した。2系列目はそのコピープラントで増設したが、その間東圧自社製の東工試メタノール二元触媒への転換をはかった。

昭和37年の第3次増設に当たっては1系列日産100tとし、東圧での実績を加味したモンテ社の基礎設計と東工試二元触媒への完全切り替えとが相まって、予期以上の好成績を収めたことによりモンテ社が東圧技術を高く評価することになった。昭和40年には両社間でメタノール合成技術に関するGeneral Agreementが締結され、ここに東圧・モンテカチニプロセスの誕生をみるに至った。

これらの実績は国内メタノール各社の東圧技術への信頼を高め、東工試二元触媒への転換が進んだ。新日鐵化学(当時八幡化学)は試運転当初より東工試二元触媒が充填され、東洋高圧により保証運転が行われたのを契機に、既にモンテ社から技術導入して稼働中の信越化学・三菱鉱業・日産化学の各社が東洋高圧の技術指導を受けて、モンテ社触媒から逐次東工試二元触媒の採用に踏み切った。東・西メタノールセンター構想が具体化する昭和40年代半ばに、これらの工場は閉鎖されることになったが、国内メタノール12工場のうち6工場が東工試二元触媒を使用し、生産能力で約30%を占めるに至った。

6.3 超大型化とセンター構想の実現

国内のメタノール工場の建設が活発化し、生産能力も飛躍的に増強されてきたが、一方では10社12工場と細分化され、工場単位としては日産

50~100t が大勢を占めていた。

海外に目を転じると既にアメリカでは日産1,000~2,000t のプラントが稼働しており、豊富な天然ガスと超大型化のスケールメリットによる安価なメタノール製品が日本市場を窺っていた。メタノール業界としては安定した国内供給の責任を果たすべく、通産省の指導の下に積極的な既存工場の生産停止と超大型工場の共同建設が自主的に行われ、国際市場の中での生き残り策が実施された。

第7表に示すように昭和45年には東日本メタノール(株)が、翌46年には西日本メタノール(株)が生産を開始して、国内生産能力は5工場年産約130万tとなり市場への供給体制が完全に整備された。両センターでは1系列日産800~1,000t の超大型設備が実現したものの、原料に使われたLPGは既にアンモニア工場での実績もあり、ガス化方式は特に目新しいものではなかった。注目すべきは第8表に示す英国のICI社が開発した銅・亜鉛・

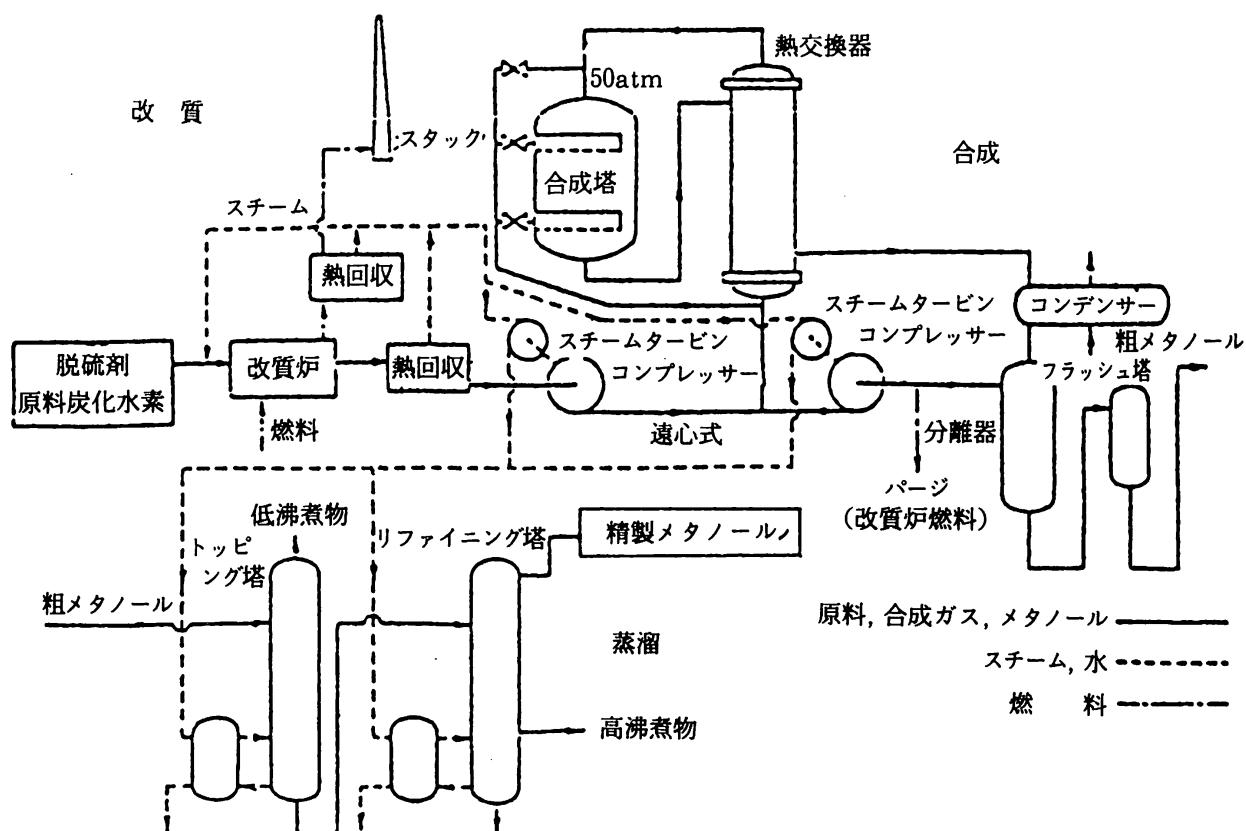
第7表 東・西メタノールセンター

	東センター	西センター
I. 会社概要		
1) 会社名	東日本メタノール(株)	西日本メタノール(株)
2) 立地	千葉県／袖ヶ浦	大阪府／堺
3) 資本金	25億円	30億円
4) 出資会社	◎住友化学 46.75 日産化学工業 1.25 新日鐵化学 2.00 東邦理化工業 5.00 日本化成 7.50 製鉄化学 37.50	◎三井東圧化学 78.50 日産化学工業 3.00 新日鐵化学 3.00 東邦理化工業 5.00 日本化成 6.00 信越化学工業 2.50 協和ガス化学工業 2.00
II. 技術概要		
1) 生産能力	264,000 T/Y 800 T/D	330,000 T/Y 1,000 T/D
2) 製造技術	CPI VULCAN法	ICI法
合成圧力	中圧/150気圧	低圧/50気圧
触媒	Cu-Zn-Cr系	Cu-Zn-Al系
原料	LPG	LPG
3) 操業開始終了	昭和45年12月 昭和58年4月	昭和46年12月 昭和58年2月

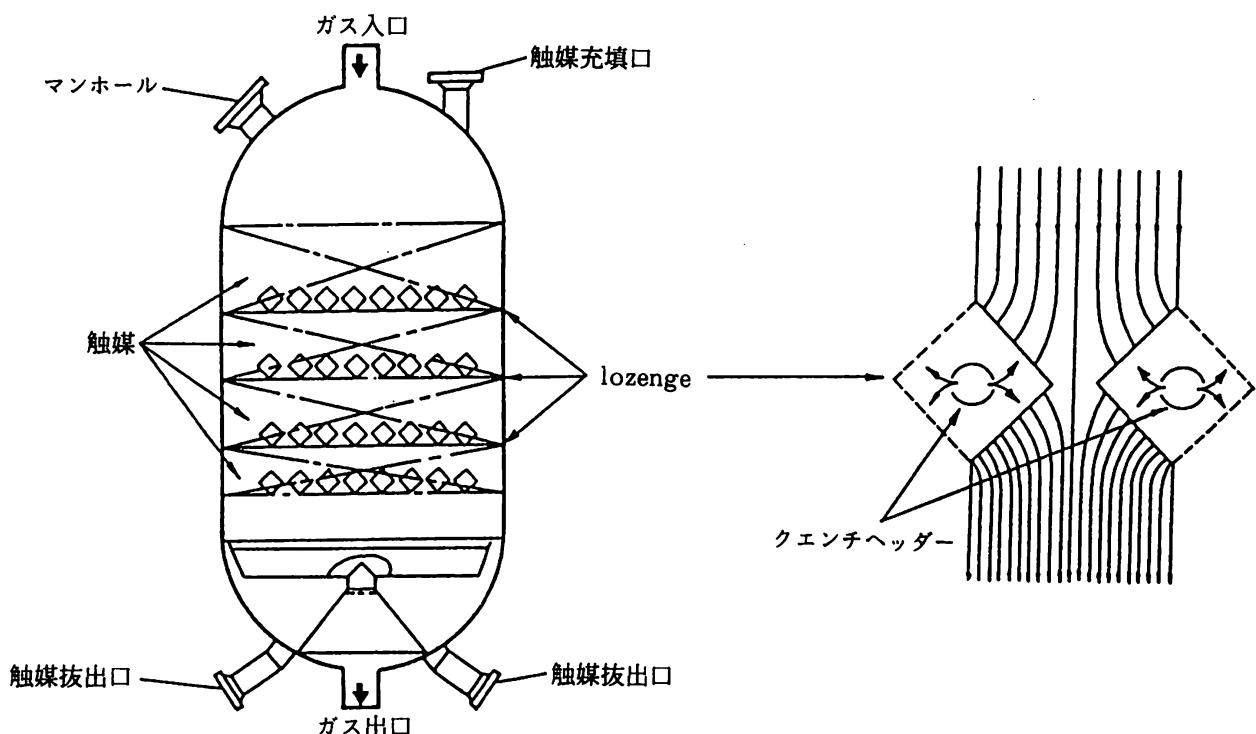
(◎ : 主催会社)

第8表 メタノール合成技術一覧

分類	条件	触媒	プロセス名
I. 高圧合成	(気圧・℃) 圧力 250~350 温度 300~400	Zn-Cr系 Cu-Zn-Cr系	ケミコ, MTC-モンテカチニ, 三菱瓦斯化学法等既存プロセス
II. 中圧合成	圧力 150 温度 300~400	Cu-Zn-Cr系	バルカン, トプソ, 日水, 三菱瓦斯化学法等
III. 低圧合成	圧力 50~100 温度 230~300	Cu-Zn-Al系 Cu-Zn系	ICI, ルルギ, 三菱瓦斯化学法(サウジ)等



第4図 ICIプロセス



第5図 ICI社の低圧合成反応器

アルミ三元触媒による低圧合成技術で、日産150～1,000tプラントの規模で広く採用された。同法は始め50気圧合成が一般的であったが、その後の検討により設備費と全エネルギー消費量から大型設備では100気圧合成が最適とされた。西日本メタノールが採用したICI法は初期の50気圧合成として世界で3番目のプラントといわれている（第4図、第5図）。

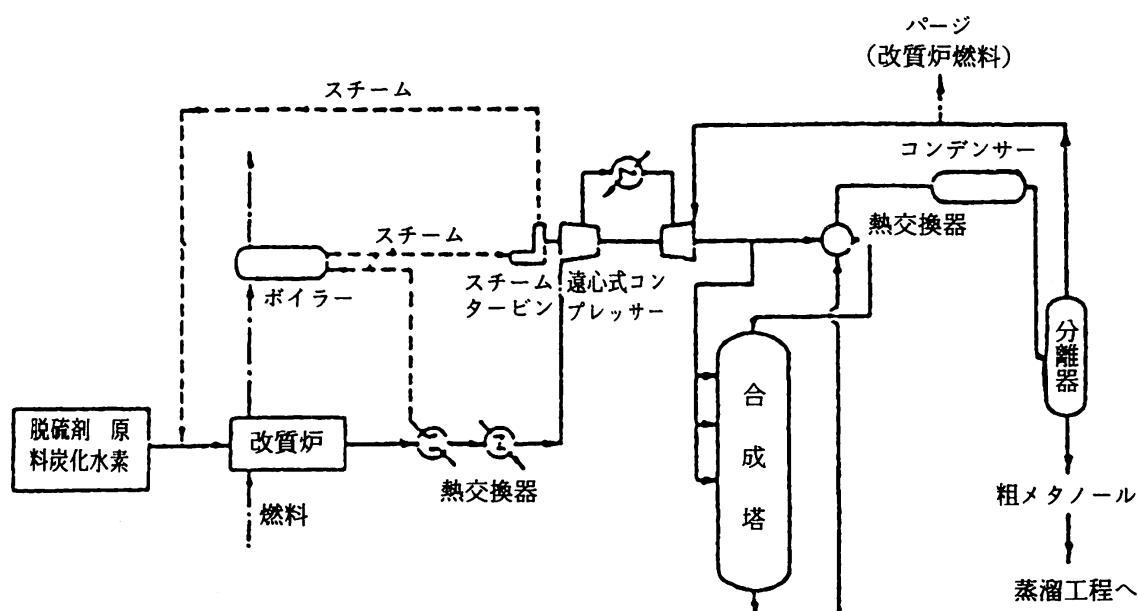
東日本メタノールが採用したCPI-Vulcan法は、圧力的には150気圧の中圧合成法に相当し、米国デュポン社の日産2,000tプラントの基礎になったといわれているが、その後世界的には殆ど採用されていない（第6図）¹⁷⁾。

東西メタノール・センターが稼働して2年後オ

イルショックが発生し、原料LPG価格が急騰した。第9表に両センターが稼働してから停止するまでの原料LPGとメタノール価格の推移を示す。日本のメタノール業界最後の期待を担って登場した両工場も、オイルショックによりメタノールの製造費中に占めるLPGコストが輸入メタノール価格を上回るに至った。円高の進行もあってこの傾向は改善の兆しがなく、業界としては海外に生産拠点を持つ以外に打つ手はなくなった。その結果、次に述べるサウジ・メタノールの大型設備が稼働し、東西メタノール・センターは10年の短い期間でその使命を終えた。

6.4 海外進出と国内生産の終焉

東西センターの稼働により国内生産体制は確立



第6図 Vulcan プロセス

第9表 原料LPGおよびメタノール価格の変動

昭和年	LPG (\$/t)	輸入メタノール (CIF \$/t)	国産メタノール (工場原価 \$/t)	円レート (\$/¥)	備考
46	9,835	21,434	23,448	337.87	東・西メタ稼働
51	40,345	33,865	50,310	292.89	第一次オイル・ショック後東西メタ操短
55	73,824	66,355	84,845	218.67	第二次オイル・ショック後
58	70,375	42,252	76,263	236.50	東西メタ停止
62	22,657	14,387	38,894	139.29	

1) 出所：メタノール・ホルマリン協会

2) 東・西メタ計画時、製造原価に占めるLPGコストは60～70%、メタノール1t当たりのLPG消費量900kgで想定

3) S49年より変動費中のLPGコストが輸入メタノール価格を上回る。

したが、昭和50年代に入るとカナダを中心とする輸入品に押され、第3図のように操業度の低下が目立つようになった。業界は第3センターを国内から海外立地に変更し、安価な天然ガスを求めて種々の計画が調査・検討された。

カナダ、ニュージーランド、インドネシア、マレーシア、サウジアラビアなど突っ込んだ折衝が続けられた末、三菱瓦斯化学が推進したサウジアラビアとの合弁が具体化した。業界全社が参加した日本・サウジアラビア・メタノール株式会社が設立され、ここに第3センターが念願の海外進出を果たした。当時は画期的なプロジェクトとして国内外から高く評価され、ナショナルプロジェクトに位置づけられて海外協力基金の出資を受けた(第10表)¹⁵⁾。技術的には日産2,000tの超大型プラントで、三菱瓦斯化学の自社開発技術により昭

和58年7月より営業運転を開始した。建設工事も現地サウジの苛酷な条件を考慮して、できるだけ現地工事を減らすべくモジュール工法が採用され貴重な経験となった。

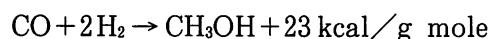
サウジプラントからのメタノール引き取り開始と同時に、東西のメタノールセンターは生産を停止した。引き続き世界的に新プラントすなわちニュージーランド、トリニダードトバコ、マレーシア、インドネシア、チリなどで大型工場の生産が開始され、日本市場をとりまく厳しい環境の中で、残念ながら国内メタノール工場は生産調整そして生産停止へと、急坂を転げ落ちるように衰退していった。平成5年には三菱瓦斯化学・新潟工場(年産198,000t)が国内唯一のメタノールプラントとなってしまった。

特に昭和58年東西メタノールセンターが相次いで生産停止した経過を振り返ると、業界あげて取り組んだセンター構想、構造改善の効果があまりにもあっけなく終わったことに当事者の一員として感無量である。付加価値の少ない、また生産技術の汎用化された基礎化学品工業の国内生産のあり方に大きな教訓を残したといえよう。

7. 日本の合成技術の位置づけ

メタノールは工業的にはCOとH₂を原料に触媒を使用して高温高圧下で合成される。

メタノール合成反応



は容積減少の発熱反応であるから、理論的には高压低温ほど有利である。低温では反応がおそいので反応促進のために活性の高い触媒が要求される。高温高圧になるほど装置の設計、運転もむずかしく、高級な材料を要求されて動力費もかかるので、メタノール合成が工業化されて以来、低温低圧化的努力が続けられてきた。材質の開発もさることながら、その鍵をにぎるのは触媒である。

メタノール合成技術の歴史は触媒の開発を筆頭

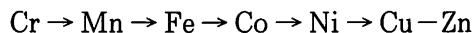
第10表 サウジメタノールセンター

I. 会社概要	
1) 会 社	日本・サウジアラビアメタノール㈱
2) 工場立地	サウジアラビア／アルジュベール
3) 資 本 金	92億4,000万円
4) 出資会社	◎三菱瓦斯化学 47% 三井東圧化学 5 住友化学工業 5 協和ガス化学工業 5 日本化成 1 新日本鐵化学 1 東邦理化工業 1 伊藤忠商事 5 海外経済協力基金 30
5) JV	Saudi Methanol Company (AR-RAZI) 資本金 2億6,356万US\$ 日本側 50% サウジ側 50%
II. 技術概要	
1) 生産能力	600,000 T/V 2,000 ST/D
2) 製造技術 合成圧力 触 媒 原 料	三菱瓦斯化学法 低圧／100気圧 Cu-Zn系 天然ガス
3) 操業開始	昭和58年2月
III. その他の	
	第II期計画 2100 ST/Y 平成3年完成

にガス化技術と高温高圧材料開発の歴史である。

7.1 触媒

メタノール合成触媒となる金属またはその酸化物の活性化の順位は¹⁸⁾



で、Cu と Zn が触媒として最もすぐれている。Cr, Mn は単独では触媒となりえないが、Cu, Zn と組み合わせて能力を発揮する強力な促進剤である。Fe, Co, Ni は C, CO₂, CH₄, H₂O, カーボニル等を生成する副反応を伴うから不適である。Cu は初めは活性大であるが劣化が速い。Zn はこれらの諸欠点の最も少ない最良の触媒である。要するにメタノール合成の基礎触媒は CuO と ZnO に限られ、これにあるいは CuO-ZnO の混合体に付加する促進剤とその付加量または製法により多種多様の触媒がえられる。

日本でメタノール合成を最初に工業化した柴田勝太郎は触媒研究からスタートしたので、各種触媒を評価した結果 ZnO-Cr₂O₃ 触媒を採用した。Cu の活性が大きいことは認めながらも熱劣化が速いので実用化を避けた。

柴田の工業化に遅れること 7 年、昭和 15 年に稼働した日本水素工業では、最初海軍燃料廠開発の Cu-U 系触媒を使ったが、熱劣化が速くて使いものにならず、急遽研究して Cu-Zn-Cr 三元触媒を工業化した。メタノール合成に Cu 系触媒が採用された第 1 号であった。戦後この長所をデンマークのトプソ社が認めるところとなり、技術提携が成立した。

大型メタノールプラントで現在主流を占める ICI 法では、触媒に Cu-Zn-Al₂O₃ の三元触媒が使われている。戦前から日本水素工業が Cu-Zn-Cr 三元触媒をいち早く実用化し、また戦後においても三菱瓦斯化学が Cu 系触媒を工業化したにもかかわらず、プロセス開発とエンジニアリングの総合開発力において及ばず、ICI 社に先を越されたのは残念である。ICI 法やルルギ法が大型化

技術の主流を占めるなかで、国産技術の三菱瓦斯化学法が日本サウジ合弁会社（日産 2,000 t×2 系列）で稼働していることは特筆に値しよう。

柴田は Cu の高活性を認めながらも速やかに熱劣化するとして Cu 触媒を敬遠した。Cu-Cr 二元触媒は熱劣化がすこぶる速い。Cu-Zn-Cr 三元触媒になると Cu-Cr 触媒ほどではないが、やはり熱劣化は免れない。それに比べると Cu-Zn-Al₂O₃ 三元触媒は Cu の劣化が起りにくく、かつ触媒層の温度制御がうまく行われるために高活性の Cu 触媒の長所が生かされ、ICI 法で大成功を収めた。

戦前柴田によって開発され工業化された Zn-Cr 二元触媒は、戦後東洋高圧の研究陣により還元法が改良され、従来のものに比べて高活性で寿命も長くなった。この優秀さをファウザー法の技術保有会社モンテカチーニ社が認めるところとなり、同社より日本に導入されたファウザー法のメタノール工場にはすべて東洋高圧の改良触媒が採用された（第 1 表）。

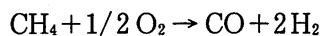
7.2 ガス化技術

ガス化には国産技術はなく、いずれも海外からの導入であるが、一連のメタノール合成技術として述べたい。

戦前は石炭・コークスを原料に常圧でガス化された原料ガスを精製圧縮してメタノールを合成した。戦後は天然ガスを中心に流体原料が使われ、加圧ガス化技術が工業化されて圧縮動力が著しく節減された。

炭化水素ガス化技術には部分酸化法と水蒸気改質法の二つがある。

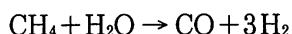
酸素による天然ガスの部分酸化反応は次の式のように



メタノール合成原料ガス組成そのものがえられるが、この方式は酸素製造のための電力代がかさむほか分解炉の大型化がむずかしいので、間もなく

開発された水蒸気改質法に取って代わられた。

水蒸気改質法では次の反応がおこる。



ガス化する条件は生成ガス中のメタン濃度をなるべく低く抑えるために低圧高温が望ましい。ゆえに加圧ガス化を採用すれば、それだけ反応温度をあげてやらねばならない。

戦後程なく導入された旧来の水蒸気改質法では操作圧力も低く2~7気圧程度で加熱温度も低かった。25Cr-20Niの材質を用いた遠心铸造法によるゆがみの少ない肉厚管の製造技術が確立されから、一挙に27~31気圧の操作圧力が可能となり、900°Cまでの加熱にも耐える装置が完成した。日産2,000tの大型メタノール設備には高圧ガス化の水蒸気接触改質法、遠心圧縮機、大型合成管の使用で大幅に省力化、省エネルギー化がはかられ、低廉なメタノールが供給されるようになった。

7.3 副産メタノール

アンモニア合成触媒毒のCOを価値あるメタノールとして除去する副産メタノール法は日本、しかもクロード法の1,000気圧アンモニア合成においてのみ工業化されたユニークな技術である。アンモニアとの併産で開発されたが單なる副産にとど

まらず、原料ガス中のCOを増加させてメタノールの生産比率を高め、アンモニア対メタノールの生産比が1:1までの技術が開発された。

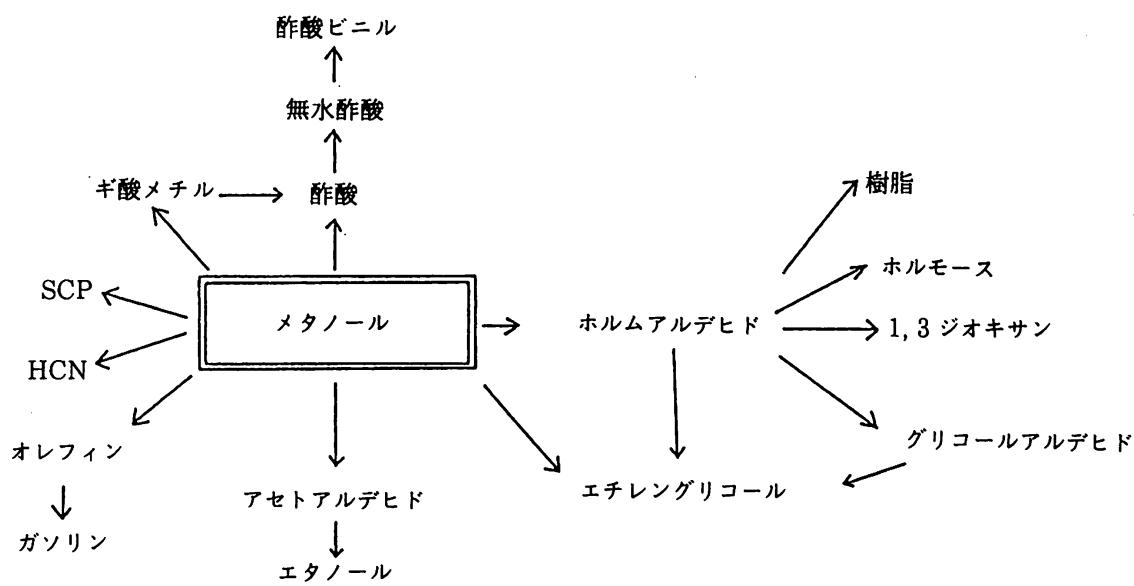
アンモニアもメタノールも設備が大型化された現状では、併産方式は世界的に注目されていない。

しかし副産メタノール方式は最近、燃料メタノール構想の中でメタノール+排ガス発電方式が提案され注目されている。すなわち原料ガスを合成管に導入してメタノールを合成し、未反応ガスは循環することなく次のガスタービン発電機に送って発電しようとするものであるが、検討段階でまだ実用化に至っていない。

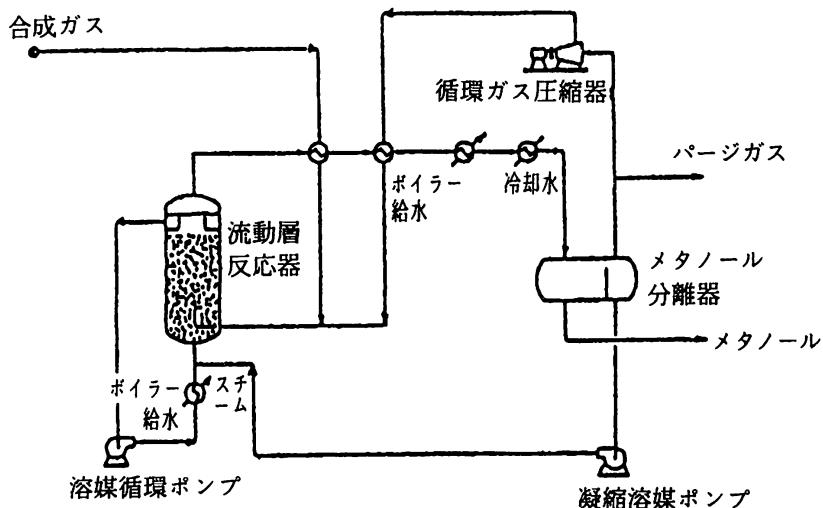
8. 21世紀への展望

わが国におけるメタノール生産は以上のとおり残念ながら刀折れ矢尽きた感を免れないが、世界的にみれば21世紀に向けてのメタノールビジネスは大きな発展の可能性を秘めていると言えよう。その理由は第7図のC1化学、燃料メタノール、メタノール蛋白など大口需要分野であり、どれ一つをとっても現在の生産規模とは桁違いの需要が予想されるからである。

C1化学がメタノール法酢酸の出現により石油



第7図 メタノールからのC1化学体系



第8図 液相流動層法の製造工程

化学工業に対抗できるものとして一躍脚光を浴びたのは1970年代であり、国内ではダイセル化学工業(株)の本法への転換によりメタノール需要は急増した。その後は政府の大型プロジェクトとして研究開発が行われた経緯はあるものの大型製品の具体化を見ていないが、燃料メタノール開発に伴う大型化や新技術開発による大量かつ安価な原料メタノールの供給次第では再見直しがなされよう。

同様にメタノール蛋白は21世紀の食糧問題解決の有力な手段として注目される。工業化の例として英国ICI社が年産5万t規模で生産を華々しく開始したのが、上記と同じ1970年代のニュースであった。同時代に開発された石油蛋白と比較して、品質的にも人類に対して問題が無いことから今後とも注目していきたい。

燃料メタノール問題は代替燃料として、また環境にやさしいクリーン燃料として、世界的にいろいろな場所で現在でも実用化試験が行われ報告されている。その詳細はさておき、メタノールが燃料として評価・注目される要因を要約すれば

- (1) 石油に代わって大量かつ安価に供給できる生産体制が可能な化学製品の中で最も経済的である。
- (2) 発電・自動車・燃料電池の燃料として使用可能であり、環境改善に役立つ。

しかし問題は安定供給体制の確立、即ち燃料並みの価格・供給量の見通しが未だ明確でないことが将来の展開に影を落としている。もちろん開発段階においては現在の化学用メタノールの製造法の延長線上での議論で充分であるが、本格的な燃料向けに供給する場合は生産技術の抜本的見直しが不可欠である。既存の超大型設備1基日産2,000~3,000tのスケールアップでは大幅なコストダウンは期待できない。

新合成技術の開発は世界的に行われているが、圧縮動力の大幅削減、工程簡略化による設備費の節減などの観点から「液相合成法」の実用化が期待されている。一例として第8図に液相流動層法の製造工程図を示す¹⁷⁾。

いずれにせよ大量かつ安価な原料炭化水素の確保、1系列日産2万t級のメタノール新製造法の出現、輸送貯蔵方法の合理化等の課題が解決されてこそ、本格的な燃料メタノール時代が到来するといえる。

世界的に種々の試みがなされている中で、Mobil社(米)が開発したMTG法即ち天然ガス→メタノール→合成ガソリン/ZSM-5触媒は画期的な試みとして世界に賛否両論を招いた。いま現在必ずしも当初の目論見どおり推移していない。現実にはメタノール誘導品であるMTBEが米国

における排ガス規制と相まって、含酸素燃料・高オクタン化剤としての需要は確実に増大しており、近年は日本市場でも高オクタン価ガソリンの分野で密かなブームを呼んでいる。これら利用技術研究の進展とともに、まだメタノール技術屋の取り組む課題は山積みしており、宝の山として21世紀の夢としたい。

おわりに

アンモニア合成が Haber-Bosch により第1次大戦勃発の1914年、ドイツのオッパウで年産7,500t のプラントが工業化されてから9年後の1923年、日本では宮崎県延岡で日本窒素肥料㈱により企業化された。メタノールもこれに準じて、冒頭に述べたようにドイツ BASF ロイナ工場で1923年、年産3,000t の工場がスタートした。日本では合成工業㈱彦島（下関市）において1933年に企業化されたから、外国の企業化に遅れることわずかに10年であった。

アンモニア合成は外国からの導入技術が主であるが、メタノール合成は純国産技術が主である。

外国の企業化に刺激されたとはいえ、メタノール合成は戦前、日本人が創りあげた数少ない国産技術の一つである。しかも東工試法と海軍法の二つの技術が、殆ど時を同じくして独立に工業化されたのも特筆に値する。技術格差が大きく、外国導入技術が幅をきかせていた時代において、日本人のパイオニア精神がいかんなく發揮された事業といえよう。軍の要請で国家的事業として推進されたことが、合成メタノール工業を急速に成長させた理由でもある。特に太平洋戦争の戦局が不利になってからの軍の取り組みは、戦争遂行という至上目的があるとはいえ狂気じみていた。

戦前におけるこのような技術の蓄積が戦後のメタノール製造技術の進歩、海外技術の吸収に大きく貢献した。昭和20年代後半から始まった天然ガスを中心とする流体原料への転換と大型化で生産

能力は急増した。海外からの安値メタノールに対抗すべく、既存プラントを集約して東・西メタノールセンターを建設した。

大型メタノールプラントが消費地立地から原料立地へと移る時代の流れはいかんともしがたく、集約した国産メタノール工場は急速に競争力を失うに至った。その象徴的な出来事が日本・サウジアラビアメタノール㈱の設立で、同社の生産開始とともに東西両センターは1983年生産停止した。わずか10年余の寿命だった。

平成5年現在、国産メーカーは1社のみで、国内需要メタノール190万tのうち98%が輸入されている。

夢よもう一度といいたいところであるが、残念ながら日本へはメタノール生産の昔の栄光は永久に戻ってこないだろう。世は国際化時代であるから、メタノールの世界的需要がさらに拡大されることを願うものである。

おわりに、資料提供にご協力賜ったメタノール・ホルマリン協会事務局長澤村武生氏および三菱瓦斯化学㈱殿に深甚の謝意を表する。執筆に当たり有益なご助言を頂いた山本為親氏、秋常研二氏にも謝意を表したい。

引 用 文 献

- 1) L.F. ハーバー著（佐藤正弥・北村美都穂訳）『世界巨大化学企業形成史』（日本評論社、1984年）186頁、575頁。
- 2) 柴田勝太郎『触媒化学・メタノール合成』（尚賢堂、1938年）1頁。
- 3) 安達龍作『尿素肥料をひらく・柴田勝太郎の道』（化学工業技術同友会、昭和44年）303頁。
- 4) メタノール・ホルマリン協会『メタノール・ホルマリン最近十年史』（昭和31年）6頁。
- 5) 亀山哲也・鎌谷親善「臨時窒素研究所の10年」『化学工業資料』13(1979) 別冊、210。
三井東圧化学㈱ 彦島工業所『彦工六十年史』（昭和60年）66～72頁。
- 6) 東京工業試験所『東京工業試験所六十年史』（昭和35年）143頁。
- 7) 江口孝明『江口 孝回想録』（記念追悼集、昭和

- 61年).
- 8) 日本化成㈱『日本化成株式会社五十年史』(昭和62年)
 - 9) 東邦理化工業㈱『東邦理化工業30年史』(昭和56年) 40頁.
 - 10) 宗像英二『化学工業』1989年2月号, 77~87頁.
 - 11) 安部薰一『化学工業』1989年3月号, 79~87頁.
 - 12) 三菱製紙㈱『三菱製紙六十年史』(昭和37年) 426~434頁.
 - 13) 住友化学工業㈱『住友化学工業株式会社史』(昭和56年) 69頁.
 - 14) 柴田勝太郎, 前出, 68頁.
 - 15) 日本・サウジアラビア・メタノール㈱『十年小史』(1992年).
 - 16) A F T 国内委員会編『代替エネルギーとしての燃料アルコールの問題』第2集(開発社, 1981年).
 - 17) 富永博夫・吉田邦夫監修『新メタノール技術』(サイエンス・フォーラム, 昭和62年).
 - 18) 柴田勝太郎, 前出, 31頁.

History of Methanol Synthesis

Masanao ESAKI

(Kanto Natural Gas Development Co., Ltd)

Masao OHTANI

(Ohtaki Gas Co., Ltd.)

Before the Second World War, the technology for manufacturing methanol was one of a few chemical processes successfully developed by Japanese people.

There were two different processes, one was developed by Tokyo Industrial Institute and the other by the Japanese Navy.

The former process was industrialized by a plant of 5 metric tons per day in 1933 at Gosei Kogyo Co., Ltd. located in Hikoshima (Yamaguchi Prefecture), which was 10 years behind the time when the German company, BASF, constructed a commercial plant in 1923 at Leuna in Germany. The latter process was industrialized by a plant of 3 metric tons per day at Navy Fuel Institute located in Tokuyama (Yamaguchi Prefecture). The both processes used coal as a raw material.

After the Second World War, the raw material was changed from coal to natural gas, subsequently to liquefied petroleum gas and the plant capacity became larger. A plant capacity of one train had been increased from 10 metric tons per day to 100 metric tons per

day. With increase in demand for methanol, the number of methanol plants in Japan had become 12 and the overall plant capacity had been 1 million metric tons per year.

In order to cope with lower prices methanol imported from abroad, a plant capacity further became larger and the whole production in Japan concentrated in two methanol centers in the East and West Japan. Total production capacity in Japan was expanded to 1.5 million metric tons per year in 1975. But, as low prices offensive from abroad persisted, Japanese methanol manufacturers were forced to move the plant location abroad. Japan Saudi Arabia Methanol Co. which was jointly established by Japanese manufacturers and Saudi Arabia started production of methanol in 1983 and at the same time the above East and West methanol centers stopped production. At present, Japan is importing from abroad 98% of 1.9 million metric tons of methanol which is equal to the domestic annual demand.

[研究回顧]

理学界から工学界にわたる私の触媒研究遍歴

廣田 鋼 藏*

まえがき

本稿は東大理学部化学科に入學するや早くも反応速度論専攻を決意した筆者が紅余曲折の末、幸いにも目的を達した研究経歴前半の告白的記録である。と共に職場が大学から満鉄にも及び、その間には大戦を挟むため、昭和初期から同35年頃までの我が国の理工学界の反応関連分野の状況をあわせて紹介し、本誌の読者のご参考に供した。

1. 反応速度屋志願

触媒現象を含む広義の反応速度は物理化学の片隅に19世紀末に芽生えたが、昭和4(1929)年4月に私が東大理学部化学科に入學の頃、やっと陽があたり生育しだしていた。というのはその基本概念の活性化エネルギーが1889年にS. Arrheniusにより発表されたが、当時の情勢は次の如くであったからである。

1884年出版のJ.H. van't Hoff, *Études de dynamique chimique* の記載によれば、反応速度式は、平衡を理解するための資料としていたことがわかる。触媒現象が物理化学者の興味をひき出したのは、それから少し経た20世紀初頭で、接触法硫酸法の完成、さらに元素からのアンモニア合成法の成功からである。

他方、反応速度式が今日のように反応機構決定に重要と考えられだしたのは1910年代からといえよう。この年代末に連鎖反応機構なる重要概念が得られた。これには生涯この分野で活躍したM. Bodensteinの水素と各種のハロゲン気体との反応速度研究などがきっかけとなり、やがて複雑なまたは予想外な反応次数が得られたので、ある中間体の生成消滅を仮定する提案が生じてきた。だが当時の分析技術では、この種の反応中間体はその存在も否定もできぬ状態であった。実際に、いかが

わしい中間体説を強く主張した学者も中にはいたらしい。

このような状況下に、触媒研究者も反応速度論的手法を採用し、この分野に同法が登場してきた。その一因はアンモニア合成に成功したFritz Haberがたどったように、熱力学的に可能な反応でも速度を増加する触媒発見の必要がわかったからである。こうとわかると、各種の反応の触媒研究者も同じ手法を採用し始め、その数は理学者よりも工学者の方が優勢となり出した。

さてこの間にOxford大学で、こつこつと気体反応速度を研究していたC. Hinshelwoodが、1926年に*Kinetics of Chemical Change of Gaseous Systems*(第2版)を出版したが、その中に連鎖反応と共に、すでに固体触媒に章をさいいている。ちなみに彼は約30年後の1956年にこの分野への寄与でノーベル化学賞を受けることになる。

このような状勢にあって我が国では、1902年ライプチヒのWilhelm Ostwald研究室から帰国した東大¹⁾の池田菊苗教授が触媒の重要性を率先して唱えた。だが、これを発展する意欲はなかったと思われる。しかし1930年頃に、京大理学部の堀場信吉教授が理学者として反応速度論の分野の研究を開拓した。これに対し、臨時窒素研究所(後に東京工業試験所に吸収される)では、ハーバー法追試のため多数の若手研究者が、この分野に大正末期から着手した。

私は学界の状況など知らずに東大に入學、1年の秋に鮫島実三郎教授から化学通論の一部として早速反応速度論を教えられた。高校時代から、この分野に関心を抱いていた私は、そこで先生の教室に参上、将来は反応速度論を専攻したい意志を披瀝した。もちろん先生のこの方面へのご指導を今後期待しての行動であった。ところが、先生の返答は意外にも叱責に近かった。“物理化学にはいろいろな分野がある。入学草々で何もわからないのに、今から方向を決めるのはよくない。” こういう趣旨の訓戒であった。今にして思えば先生はその頃コロイ

1993年12月4日受理

* 大阪大学名誉教授

ド学の推進者として努力中であった。だが、多分それ以上の理由が実はあった。

それから40年後のある日、同級会の席で、こんな事実を知った。先生は反応速度の講義を担当したが、“こんな疑問だらけの内容を説明するのは面白くない。”こう門下生にはもらしておられたとのこと、なお、先生とのこのやりとりに関連して思い出すのは、その少し前に私は日本橋の丸善で Hinshelwood (前述) の著書の独訳版を覗いて刺激を受けたことである。

“三つ子の魂百までも”とか、敢えて意地を張った覚えはなかったが、その後、半世紀の間、私は反応速度分野に従事することになった。ところが当時はまだ先端的とは思われなかつた分野なので、関連邦書などなく、自分で研究方針から築く必要があった。幸いにその頃やっと二、三の先輩が反応速度に関心を抱きだしていた。1940年にこの分野の最初の邦書『反応速度』(岩波書店) を出版した千谷利三博士はその一人である。ただし、これは私の大学卒業数年後なので、講義その他で知つた興味ある研究の詳細は、原文献にあたる必要があり、その多くはドイツ文で、苦労を余儀なくされた。

2. 我が国の研究萌芽期に学んで

前章に言及したように、触媒なる概念は池田菊苗氏により、我が国に紹介された。すなわち氏はライプチヒで G. Bredig と共に亜硫酸ガスの酸化触媒として有効な白金ゾルによる過酸化水素の接触分解反応を研究、その結果、この物質が本反応では、酵素類似の作用を示すことを発見した。この成果は『東京化学会誌』23 (1902) 423 に「膠状白金の接触作用に対する諸物質の毒性」と題し発表され、無機酵素の出現として氏は一躍有名になった。その後東大教授の職にあった氏は、前述の研究を土台に酵素自体の研究に進み、「酵素の適温について」と題する論文を『東化誌』に発表した。しかしそれ以後は十余年後の退官に至るまで反応速度論に無関心のようだが、門下生の卒業論文に関連テーマを何人かに与えている²⁾。

こんな速度論不在の状況は他の 2 帝大理科大学でも同じであった。唯一の例外に眞島利行氏がうるし成分の抽出研究で明治45年に白金触媒を用いた成功例がある。

なお反応速度において我が国の開祖といえる池田氏が明治末期から、この分野への寄与がなくなったのは、氏が化学調味料の発見とその企業化にのめりこんだためで、

停年まで何年かを残して1923年の退官も同じ理由と広く考えられている。そのために彼が1933年に触媒学界に再登場したのは意外とする人もある。すなわち1932年12月に (旧) 日本学術振興会が設置され、氏がその第 5 常置委員会(化学) 委員長に任命されるとまもなく、触媒小委員会を設け、自らその長となつたからである。ただしその期間は短く、1936年の池田氏の急死後、小委員長は片山正夫先生が継承することになる。

という事情で東大での触媒関係の研究は池田氏の後任の鮫島先生に移ることになる。先生は1920年代後半から各種の天然ゼオライトの気体吸着能を測定し始めた。その終局目的は気体用分子篩作成にあった。この研究は十余年つき1940年頃に終わっている。同種の研究が英国でも行われ、合成ゼオライトが造られたことが、戦後わかつた。そしてさらに、これが触媒として利用されだしていた。まさかこうなろうとは1930年頃には誰も予想しなかつたようであった。こうして鮫島先生の着想が海外で完成したのは、当時の我が国では結晶の X 線解析学が未発達なため、先生は研究の壁にぶちあたり、しかも準戦時となり、それ以後の研究を中止したとも考えてよからう。

触媒研究といえば、当時、助教授の久保田勉之助氏の指導を私は受けてもよかった。氏は1912年ノーベル化学賞者の P. Sabatier の許に留学し、各種金属による触媒水素還元法を学び帰国、(旧)理研でニッケルの接触能の段階的被毒作用の発見者として知られていた。だが、反応速度論に興味一辺倒だった私は、そうとは知らず、久保田氏の講義すら選択せずに、物理化学者片山正夫先生を卒論指導者に選んだのである。

それから約30年後、私は(新)理化学研究所の触媒研究室の責任者を兼務ながら命じられた。これは旧理研久保田研の触媒部門が奇しくも改組されたものであった。

この当時の他大学の状況に言及すれば、京大理学部では堀場信吉研究室がコロイド学から、すでに反応速度論へと研究を拡げ、『反応速度の熱解析法』でやがて堀場氏は日本学士院賞を受けることになる。工業界では、大正末期からようやく触媒利用工程が多く採用されだしたので、これへの関心が本分野に高まっていた。(魚油の硬化、硫酸や硝酸の接触合成、アンモニア合成工業がその代表)

反復になるが、理学部学生だった私は触媒には当時さほどの関心をよせなかつた。宇宙の真理探究にあこがれ

て理学の道を選んだ一人として、むしろ物理学へ興味をよせ、化学科の講義を聽かずに、物理学科のそれを実は聴いていた。そして一時は専攻の選択を誤ったと信じ、これに精神上の悩みも加わり有機と無機化学の試験さえ受けなかった。翌年追試験で単位をとったが、私は先生方には不良学生だったろう。幸いにも3ヶ年で卒業できたのは木村健二郎先生のご助力によることを、この機会に感謝申し上げたい。だが、これが学界遍歴の前兆であった。

このように、大変な無茶な学生期を過ごしたが、その動機が新物理学へのあこがれからであり、専攻した反応速度論の研究にその新物理学がその後不可欠となったので、結果的には、不毛の学生時代にはならなかった。それでは到来した新物理学とは、どんな内容だったかを次章に述べるが、その前に、当時の学生生活を記そう。

昭和初期の理学部学生の心境は現在のそれと大いに違っていた。というのはまだ化学が未発達であったため、学ぶことがまだ少なく、興味を他に注ぐ時間的余裕があったからである。物理化学の状況はさておき、無機化学では金属錯体とか地球化学が先端テーマで、有機化学ではようやくカロチンの構造決定が話題となっていた。したがって余暇には漱石や寅彦などを私は愛読した。そこで寺田教授の“物理学に於ける統計的現象”なる講義³⁾を何度も聴いた。内容よりも氏がどんな人か知りたかったため、それがわかったのか、変な学生とばかりに教壇からジロリとにらまれた覚えがある。

しかし私が卒業する頃には、大正デモクラシ期は終わり、状況が一変したが、1年生期には山岡望『化学史伝』はまだしも、小倉金之助の数学の階級性に関する諸論文を読みあさったりしていた。

3. 化学に新時代の曙到来

私が化学の手ほどきを受けた中学校後半から旧制高校の期間は、20世紀の第1四半期の終わる頃である。その頃の化学教育はオストワルド創始の体系によるのが主流であった。すなわち原子・分子なる術語は使うが、これらは物理的実在を意味せず、いわば“説明の方便”として教えられた。そして反応の方向を支配する原理として熱力学を中心においていた。この立場にあって『化学本論』を1915年に片山正夫先生は出版した。熱力学を平易で正確に説いた同書は当時の化学系大学生の必読書となつたが、先生の化学に基づく世界観までも感じられる。こ

れが宮沢賢治の机上に『化学本論』と法華經とが愛読書として並べられていた理由であろう⁴⁾。

とはいえる、私共は物理学で分子の実在を示すアインシュタインのブラウン運動理論（1905）とペランによるその実験的支持を他方で教わっていた。また N. Bohr の水素原子模型の提案（1913）も高校で知っていた。にもかかわらず、大学生は熱力学中心の化学を学ばされ、3年生の特論でやっと最新の原子論を学んだ。ただし『化学本論』序文に原子・分子の実在を認めないのは《全く仮説なきは寧ろ玉の杯に底なき心地がする》と先生は心境をもらしている。では当時の教育者はどんな心持で講義していたのか。この疑念を抱く人のために、私は以前「ボーア理論に関する仮想対談」なる一文を草しておいた⁵⁾。

何はともあれ、化学に原子・分子の実在がどうやら認められ、教育の中核となるのは、さらに10年余も後になる。この点も我が国化学の後進性の象徴だと“進歩的史家”は槍玉に以前あげたが、実際に当時の学者連は熱力学の修得が精一杯であったときく。教育者がこんな実情とて、原子・分子の実在には手が廻らぬ状況で、ひとまず棚上げして、これらを仮説として使用する便法が採用されたのであった。他方、今日と異なり、当時の技術的要望から、この程度の化学で充分だったから、考え方によっては賢明な採択だった。この一見、歯がゆい教育法をすでに化学先進国となっていた米国でも採用していた。すなわち同国で、Lewis と Randall 共著の *Thermodynamics* (1923) が大学の物理化学教科書として長く採用されていたからである。

その反面、原子価の本体を何とか解明する努力も海外では行われ、前述の G. N. Lewis が共有結合の説明に八隅説を提案したのはその一例である。その頃我が国では、NO のような化合物に原子価説という方便では学生を納得させられぬまま、化学教育者は泰平の夢をむさぼっていた。ところが、工業界では第一次大戦を契機として生産を拡大していたから、熱力学中心の化学では不満足となりだしていた。具体的には反応速度促進のための触媒の開発が、その中でも関心事となつた。しかしこの実現の方策は化学自体からは生まれそうになかった。

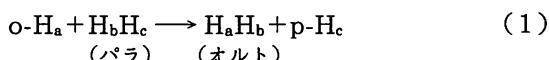
このように化学が各方面でゆきづまりに直面していた1925年に物理学界から光がさしてきた。すなわち、W. Heisenberg の量子力学の発表で、これはボーア理論の改訂に端を発したが、やがて物理学全般に影響を及ぼす

ことになった。これに続いて波動力学を E. Schrödinger が発表し、その他の新進学者も彼らと同立場の理論を発表したためである。その結果、原子スペクトルと分子スペクトル理論が樹立され、ひいては原子・分子の構造までも議論可能となり、原子・分子はもはや方便として教えなくてよくなった。

これだけではない。これまで電磁気学で説明不能な共有結合すら解明された。1927年の W. Heitler と F. London の水素分子の結合研究がきっかけである。この研究は後で必要なので少し詳述する。

二人は Schrödinger 提案の波動方程式を 2 個の陽子と 2 個の電子より成る系（すなわち 2 個の H 原子系）に適用したところ、安定状態が生ずることを発見、これが水素の共有結合の本体とわかった。そしてオルトとパラの 2 様種があることも解明された。二人の成功は他の学者により直ちに、より複雑な分子についても適用され、宿題とされた原子価のペールが遂に開かれた。

London はつづいて反応速度のペールを開く努力に直ちに移った。すなわち前述の手法を 3 個の H 原子系にあたる H 原子による o-H₂ の p-H₂ への転換反応にも採用した。



具体的には、系のポテンシャルエネルギー面を Schrödinger 波動方程式に基づき書き、始原系から生成系への移行に、活性化エネルギー E_0 の存在を発見したのである。この研究の発展はさらに第 5 章に述べる。

こんな学界の状況によって、化学者、特に物理化学者は新物理学理論の理解のために、大変な勉強を突然に要求されだした。というのは波動方程式の理解には線型二次常微分方程式の解法の会得が必要だからである。現在と違い、これに関する邦文の化学の教科書が全くない上にその頃、東大理学部では化学科の入試科目に数学がなかったほど、化学は高等数学不用とされた時期であった。実際にも機器分析等まだ無縁であった有機化学専攻者ならば中学校の数学に習熟していれば、研究には充分だった。という事情で、物理化学専攻者も数学の勉強を再開する状況になった。

この化学の新時代到来で、やっと欧米先進国に追いついたかにみえた我が国の化学界に、再び引き離される危険が生じてきた。というのは以上の新たな法則や事実の発見が、欧米では論文出版以前に口頭連絡により学者間

にいち早く伝わったからである。特に発見の中心地のドイツではこの傾向が激しかったと聞く。したがって航空路未開設の時代とて、極東の我が国の方の学者には、新情報の入手が遅い時には数ヶ月おくれるのだった。そのため、我が国でこんな発見があったのかと驚いている時、欧州では、それを基礎にした進展がさらになされ発表されている実情だった。

したがって私など一人で研究していたならば、途方にくれたであろう。が、幸いにも1931年から片山研究室の一員になれたので、毎週水曜日夜に開かれる理研の片山研スタッフと同席のゼミ参加のお陰で、化学界にさしこんだ曙をいち早くうかがうことができた。同ゼミには駒込の理研の関連研究者も多数参加し、その何人かは欧洲の留学地から帰国したばかりなおさらであった。

という次第で興奮状態にあったドイツ物理化学界の状況を私は垣間見る思いがした。そのため社会主義運動の盛り上がりの時期とて、理学専攻の何人かの友人に誘われても、私は全くその方面に足を踏み入れる気になれなかった。だがこの関心は何十年後、否応なしに満たされることになる。

4. 重水素発見の衝撃

前章で詳述した如く、化学界が原子説無視の立場一色に安住していたのに反し、お隣りの物理学界は遙か先に進んでいた。すでに原子・分子の実在を前提に、それらを具体的対象として別途にそれらの確認に乗り出していた。

たとえば J. J. Thomson は1913年陽極線分析法により、ネオンは20と22の原子量の異なる原子から成る元素であることを発見し、それまで重い放射性元素のみと考えられた同位体が軽元素にも存在することを示した。つづいて Aston は質量分析法を開発、多数の低原子量元素が同位体より成ることを確認、例えば35.5と端数の原子量を有する塩素は、35と37の原子量の同位体が 1 : 3 の割合で混合していることがわかった。

ところが、やがて大問題が登場してきた。というのは当時、その 1/16 を原子量の基準としていた酸素が16以外に17と18の同位体から成るのみならず、重要な水素にも原子量 1 以上の同位体の存在が僅かとはいえ、予想されるに至ったからである。

この重大予想を確認し、²H の発見者になったのは H. C. Urey であった。彼はきわめて微量とされる重い水

素²H の存在量を高めるため、液体水素を分別分離し、その残留分の発光スペクトル中のバルマー線を調べ、目的を達成した。それは1931年12月のことであるが、さらに Urey は濃縮を続け 100% の²H の取得にも成功した。この新同位体は Deuterium と命名され、D という記号が与えられた。この画期的発見により、1934年に若き Urey にノーベル化学賞が与えられた。

さて D の天然存在量は微少（現在では 1/7000）なので、高濃度重水取得は今でも容易でない。しかし、やがてやや容易な電解濃縮法が G. N. Lewis により開拓された。

後章への布石として本法の内容を説明する。電解の際に、陰極から発生する水素中の D 含量は液中のそれの数分の一と必ず少ないために、電解を継続すれば液量の減少につれて、液中の D 濃度は上昇していく。このように原理的に簡単な方法なので、多くの研究者が報告を書き、世界中で私ももと重水取得に着手した。だが目的を達した者は世界全体でも十指を少し越える程度であったらしい。原因は大量の¹H を除去する関係で長時間の努力を要する以外に、初めは重水濃度が低く濃度測定が当時は困難なためであった。

以上の問題を克服して早くも目的に到達したのは我が国では多分、2 研究室であった。その第一は北大工学部理科教室の堀義路研究室で、そこでは 70% までの濃縮到達を赤外線分析法で、確認し報告している。だが残念にもさらに濃縮中、爆発により、中止してしまった。すでにノルウェイと米国から高価ながら 100% D₂O が商品として輸入されだしたから、と聞く。だが、氏により重水国産の道が確立された。

他方、阪大理学部千谷利三研究室でも濃縮に成功していた。しかし同研究室ではトレーサー利用を目的としたため、3% 程度の“半重水”(HDO) の大量取得に止まつた。これをを利用して千谷氏は、小泉（原田）正夫、森田徳義氏らを共著者とした多数の報告を発表し、欧米の学者と発表の先陣争いをした。その状況はその頃の日本化学会の欧文誌と邦文誌を参照すればわかる。

争いの相手は、ソ連の Frumkin、ドイツの Bonhoeffer、アメリカの H. S. Taylor、それにイギリスの Polanyi の諸研究室であった。彼らの報告の中で片山ゼミで話題となったのは Polanyi の協同研究者で片山門下の堀内寿郎氏のそれであった。というのは氏が昭和7年春まで私の向かいの研究室で同級の菟原逸郎氏を指

導しつつ研究していた人であった。その彼がやがてドイツへ私費留学し、ついで Polanyi と共にマンチェスターに移り、直ちに重水素利用の興味ある研究を *Nature* などに続々と発表したからである。それは1933年のことであった。

彼らの研究中で特に評判となつたのは、白金による水素と水との接触的同位体交換反応



である。この研究は可逆水素電極の作用から着想され、陰極としての白金の水素発生をはじめ、接触的水素化反応の機構解明に役立つと予想されたからである。やがてそれは順次証明される。

その頃、私は無給院生として酸化物の吸着実験をテーマに実験に取り組み中で、関連があり、しかもゼミの輪講でもちょうど Hinshelwood の著書の第3版がテキストとなり、いよいよ反応速度論に関連したからである。なお、世人にも重水が評判だった例として、ある日ゼミでこんな噂が立つた。それは重水製造が米国では大成功し、大量生産に移り、すでに重水の氷上をスケートしているとのこと。ただしこのニュースは現在 3.8°C とされる D₂O の融点が当時は 10°C と報じられ、またニュースの日付が4月1日だったとの落ちがついていた。

こんな噂や研究成果を聞くその頃の片山ゼミの中心話題は、今日の構造化学の分野であった。というのは、助教授の水島三一郎先生が帰国してラマン効果の研究に着手、また理研の仁田勇先生(X線解析学)、今西直氏(分子分光学)もこのゼミに参加し発表したからである。しかも一年先輩の森野米三氏がラマン効果研究の一員として、いち早くアセチレンの基準振動の理論的研究を始め出した。この最先端テーマに興味を持ち、私もこの分野に多少転身し出したのであった。ちなみに当時、分子の基準振動なる考えはやっと化学界に登場したばかりで、この研究には小振動理論を説いた歐文の力学書から、またもや独学する必要があった。これがやがて私に役立つとは気付かず、また Hinshelwood 以前に輪講書だった原子分光学と分子分光学の専門書も熟読する日が続くことになった。

とはいえる、私は依然として家庭教師のアルバイトをしながらの身分で、将来何のあてもない境遇にあった。何せ入学半年後に始まった1929年の世界大不況は日本にも及び、さらに卒業時は満洲事変に続く上海事変と不景氣

の連続。したがって同級生で卒業時点で就職口の決まったのは1/4位に過ぎなかった。それにしても私自身は不思議にも特にあせてもいなかった気がする。こんな心境でいられたのは、大学入学後間もなく来日したHeisenbergとDiracの講演を聞いた感激が残っていたためかも知れない。

ところが横道にそれたようだったが、構造化学を基礎から学んでおいたことが、その後の研究遍歴に何度も役立つことになる。戦後これを武器として触媒や高分子の研究に早くも進むことができたからである。H/Dの値の測定にUreyのスペクトル法を利用し成果をあげることも第12章に、あわせて述べる。研究のもう一つの武器の重水素利用についても、次章で詳述するように、反応理論と共に耳学問できたのは、幸いであった。しかも2~3年後には意外な事情で我が国の重水素研究の3開祖に接触することになる。こうなろうとは露知らず研究室に通っていたのである。戦争の足音がかすかにきこえだしていたが、学界の進歩発展の面白さに夢中だったためだろう。

5. 幻の師ポラニイとの出会い

私の研究方向をそれ以後凡そ20年余支配したMichel Polanyiの論文に私が初めて接したのも片山ゼミであった。紹介者は理研在籍の小島顕男先輩で、氏の何回かに亘る話を私は克明にノートし、これを製本した。それほどこの紹介は大変に丁寧でわかりやすく、ポラニイの反応に関する思想がよくわかった。このノートはその後大連に置いてくるまで、その引用文献に至るまで利用できた。

紹介は第3章末に言及したLondonの反応理論から始まった。というのはポラニイ理論はロンドン理論を一般化し、対象を1個のs電子をもつ3から4個の原子系に適用した内容だからである。すなわち第3章の(1)式を一般化した反応(3a)

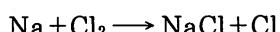


と(3b)



への適用である。ここで、A, B, C, Dは上述条件をみたす原子である。

彼が実算した対象系はHを含む系以外にアルカリ元素とハロゲン元素で、たとえば、



などで、どれもすでに彼によって実験された希薄炎反応として、創刊されたZ. physikalische Chemie Bシリーズの第1ページから数十ページに亘り掲載されてある。それ程有名な系であった。さてこの一連の研究報告も同誌にされている⁶⁾。

理論の検討はLondonと同じく、系のポテンシャル面を書き、これから求められる活性化エネルギー値を実測値と比べて行われている。その結果は満足すべきものとされたが、計算上に多くの仮定があるので批判はあった。たとえばハロゲン元素が1個のs原子価電子を一つ有するとした点、さらに、原子間ポテンシャルを分子スペクトルから推定した点など。

この研究はH. Eyringが共著となっているが、これは米国からPolanyiがいたベルリンのハーバー研究所に研究にきたEyringにこのテーマを与えたためである。というのは、Polanyiはこのような解析的計算は不得意だったので、鉱山学出身で、これが得意のEyringの力を借りたのである。実際何でもなかった、と死去2カ年前にEyringはユタ大学で私に直接に語ってくれた。

1931年に発表されたこの研究は、ハーバー研究所ですべて行われた。ナチ独裁政権成立直前であるが、その頃にどうやら学界で反応の進行経路が論じ始められたといえる。

さてPolanyi-Eyring論文の完全理解には、前述の説明のように量子化学ばかりか分子スペクトル関係事項の理解も不可欠だった。ところが片山ゼミではすでにこの方面的紹介と関連図書の輪講がそれぞれあり、討論を通じ私はよく吸収できた。

片山研に入ってから、私は1編の予報すら発表できずに終わったが、真空技術の体得と共に以上の知識を会得できた。その間指導者は私の実験室に顔をほとんど出しがないので、私は全く野放しに育ったのである。したがって私は実験の遂行策、ましてや研究成果の発表法などは全く教えられなかった。ただ幸いにも府立高校へ臨時講師として1934年から1カ年の職を得たのは、大変に嬉しかった。これにより、物理化学入門を講義する体験も得たからである。

さて前章末に意外な事情と書いたのは、第4章で言及した堀内先輩が1934年末に帰国、片山ゼミに姿を現し、講演した事に関連する。講演内容は、前述の白金による水素と水の接触同位体交換反応で、私は大いに感銘を受けた。ところが彼がゼミに出席したのは帰国報告以外に、

富永斉教授が東北大へ転出のため、欠員となった北大理学部物理化学講座教授に着任の挨拶も兼ねていた。こうして堀内氏が大学同級生として親友で、すでに阪大教授となっていた千谷氏と日本の北と南で提携して研究協力することになった。

この機会に堀内・ポラニイの名声を博し得た一因として、彼らが 0.01ml 位の少量の重水試料の迅速分析可能な変圧式浮き秤法の開発を私は指摘しておく。他の研究者は、これより百倍位の試料を用い長時間をする変温浮き秤法によっていたのである。この新法修得のためにドイツ出国前、ポラニイは堀内氏をゲッティンゲンからベルリンに呼んで、同法を習熟させた後、彼一人をつれて渡英、それだけに信頼した彼をポラニイは大学の無給の名誉講師とし、研究費を自由に使わせ、またあらゆる知識を授けたように思える。

それはさておき、翌年4月に片山先生から私は助手として堀内研に赴任の話をすすめられた。そこで近く府立高等講師が任期切れの私は有難く、即座に承諾した。こうして私の後半生を支配する転機がくると共に、堀内氏の口を通じポラニイの人となりを詳しく知り、しかも彼の反応速度論に深く接する事になった。

やがて札幌着任後の話であるが、教授室の机上にあったポラニイの写真を見て、その聰明そうな顔に、いよいよ私は彼に親しみさえ覚えた。しかし戦後になっても彼に会う機会はなかった。理由は彼がすでに社会学者として専門を異にしたためである。この意味でポラニイは私の幻の師である。

数年前に栗本慎一郎、慶伊富長両氏らと共に著で『創発の暗黙知』(1987、青玄社)と題し、社会学者としてのポラニイに関する著書を出版した。そのなかで私は「ポラニイの学問的分野遍歴の背景」と題し、約100枚分にわたり、彼を生んだドイツのユダヤ民族の歴史を書いておいた。また同書の巻頭に、前述の若き日のポラニイの写真が掲げてある。これにはまた堀内氏に関する写真も多くのっている。

6. 札幌における新体験

1935年6月に、東京で生育した私は初めて白河の閑を越え、さらに海を越えてアカシヤの花咲く最中の北都札幌に着いた。そして見上げるばかりのボプラの埠の南端にあった北大正門を通り、直ちに新職場に直行した。理学部は瀟洒なチョコレート色煉瓦壁の3階建てで、それ

を鬱蒼たるエルムの林が覆っていた。理学部の裏は当時は広い農場で、はるか向こうに北大寮歌で有名な手稻山が眺められた。堀内研はこの理学部1階右翼奥にあった。

教授室を訪れて挨拶が一まず済むと、談話室で待ってましたとばかりに、研究遂行の打合わせが岡本剛助教授と共に始まった。そして翌日から朝8時から夕8時まで研究に従事することになる。こうして市内観光など抜きに新生活へ抵抗なしに入ったのは、私自身の気持もあったが、それ以上に環境が自然にそうさせたのであった。

理由の第一は“大将”と愛称された堀内氏の意気込みにあった。彼は転勤のため失われた約半年の研究空白を埋めるべくあせっていた。彼の研究対象は第4章に紹介した重水素利用研究という先端分野であった。第二に彼は知る人ぞ知る有名なポートマンで、強健な体格の持主として疲れを知らぬ人物だった。こんな学者が着想を一日も早く具体化したい心境にあったから不思議でない。

しかも協力を約したサッカーマン岡本氏もまた似た心境で、後述する事情で、これに加え理学部の全スタッフが程度の差はあれ、研究成果の向上に熱心であったからである。

という状況下で発足した堀内研究室の成果は自画自賛になるが、素晴らしかった。客観的には昭和15年に堀内教授に学士院恩賜賞が湯川秀樹氏と共に与えられたこと、さらにその3年後、北大に触媒研究所が設置され、実質的に堀内研拡充が実現した事実が示している。だが実情を言えば、研究規模のわりには、堀内研のその後の成果は拡充に伴わなかった、と私は考える。しかし戦中戦後期なのでやむを得なかったともいえる。これに対し反論はあるが、確かなことは、この重要な堀内研の時期に私が、その成果の一端を担った点が学会に知られ、また私自身が研究の方法を体得した事実である。この点は大将に感謝しなければなるまい。

堀内研で私が寄与した主な成果は第7章で紹介するし、その前に私は触媒研究所のスタッフに一時期なったとの誤解を解消する必要がある。この誤解は、私の氏名が数年後に同所報告の何編かに共著者として登場し、中には1950年頃の発表報文にすらあるからであろう。触研創立3年前に堀内研を去ったのに、こういうことになったのは、堀内研を去るにあたり、ほとんど完成した成果を何編か原稿として残しておいたためである。

こういう次第なので、強いて言えば私は触研にとり、

岡本氏と共に神代(かみよ)期のカミガミの一人である。そこで「触媒研究所の神代」と題して拙文をものしたことがある(同化学科同窓会報『るつば』)(以下「神代」と題し引用)。そこで「神代」にはふれなかったが、関連する当時の理学部全般の状況を次章に記す。

そもそも同学部は東京・京都・東北について我が国第4の帝大理学部として、まだ未開の北辺開拓のために設立され、1933年に第1回卒業生を出した。これは数学・物理学・化学・動物学・植物学・地質鉱物学の6学科から組織され、従来の帝大と異なり全学科が一つの建物に納められ、図書室、工作室がそれぞれ一ヵ所にまとめられていた。したがって他学科の文献利用に便利であった。同様の好都合さは他学科のスタッフと顔をあわす機会が多く、何かと相談しやすかった。具体的には次章にゆずり、つぎに当時の北大理学部スタッフから多数の優れた業績をあげ得た別の理由を述べたい。

反復になるが北大は、北海道・樺太・千島列島を含む我が国北方領土の学問の中心として建てられ、帝大としては第5番目である。そして理学部は十数年前の東北帝大につき創立されただけに多彩な人材が集まった上、私が着任の頃でも創立意気に全スタッフが燃えていた。しかも少数を除けば、教授はまだ40歳以下であったから、以下助手に至るまで元気溌剌たる青壯年であった。また学風の異なる他帝大から移ってきた学者らが競争的努力をする上に、各講座が助教授1、講師1、助手2の構成となっていて、業績があがったのは当然であった。ちなみに完全講座と呼ばれるこの構成が東京と京都に採用されたのはやっと昭和15年頃からである。

他方、建物は理研にならい当時として最新の設備を具え、防寒対策も完全で、寒地という不利を補った。なおこの建物は札幌としても最新式で、水洗トイレ設備を見学に来た市民があったという。ただし不便の点もあった。たとえばドライアイスが市販されないので、ボンベから自製の必要があった。機器薬品入手には、東京・大阪へ注文する場合が多く、また海外からの文献・情報入手がおくれるのも不利の例であった。ただし、理研にならい工作室は相当のものを作ってくれたので助かった。

さらに冬期に雪に閉ざされ生活上の不便はあったが、青壯年のスタッフらは余暇にはスキーを楽しみ、また音楽を共に楽しむ機会を得て、結局互いの交流が研究上のそれにつながった。ただし堀内研には協同歩調という少し異なった点があった。冬以外の晴天の日曜日には必ず

茨戸(バラト)にボート漕ぎに行くこと、しかも昼休みは一緒に学内を散歩したので、口さがない人から堀内牧場の日課の放牧と言われたとのこと。また原稿の校正は堀内氏宅で夜半まで食事後にコーヒーを飲みつつ行った。したがって当初3年位、私は毎日毎日たえず大将と顔を合わせていた。

同一の建物にあるため、他学科のゼミ出席の機会が多かった。この点で、記憶に残るのは、1936年頃、物理教室ゼミでの朝永振一郎氏の核物理学の講演である。まずこのお蔭でおぼろげながら初めて湯川理論を早くも知った。さらにすでに知名となっていた茅誠司氏、中谷宇吉郎氏らの討論を聴いたことが今も脳裡に残っている。堀内研の他との交流として、当初2年位は工学部の堀義路氏(前出)と物理教室のH₂分子スペクトルで有名となった堀健夫氏両教授の参加討論があった。これが縁となって後に私の進路が大きく変わることになる。

この機会に極めて凄まじかった堀内研ゼミの状況を述べる。この噂が有名になった一因は学内のアンテナの一人と言われた隣室の茅さんが喧嘩と思い仲裁にゼミ室にとびこんだ事件である。これについては「神代」に事情を詳しく紹介しておいたが、実は耳のわるい学生の研究発表のため話がかみあわず、平常でも激しい討論が一層大声になったためで、決して喧嘩ではなかった。だがわかるまでお互いに徹底的に論ずるこの方式は長所であった。この習慣がずっと受けつがれ、ついに今日の触媒学会の討論に恐らく残っているのである。

上述のような理学部の環境から得た研究上の個人的恩恵を書けば、地質学の渡辺武男君と分光学の古市二郎君との交遊であった。というのは赴任から2~3年は兩人は共に私と同じく独身で、特に渡辺君とは同じアパートに住む関係で気軽に休日はスキーに、またレコードと共に楽しむ仲間であったからである。ちなみに渡辺君は茅氏と同じく、やがて東大へ転任する。

7. 水素電極理論の研究余話

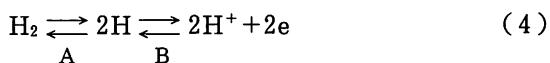
堀内研時代の私の業績は計9編ある。その中には今日話題のパラジウム中のプロトンの挙動もあるが、本章では触媒に縁のあるニッケルの水素電極研究を記そう。これは堀内氏の反応速度理論の出発点となつたし、私自身にとっても、意義ある業績であったから。

これは着任後まず着手したパラジウムの電気伝動について与えられたが、目的は水と水素との接触的同位体交

換を白金パラジウム以外の金属としてまずニッケルで検討するにあった。続いてこの実験的研究はさらにより弱活性の銅、銀、金へと拡大され、これらの接触能順位と水素電極の過電圧や水素化触媒能との関連を調べることになった。が、その中でニッケルが最重点であった。これ以上の紹介は省略し、以下私が担当した堀内理論形成の余談を述べよう。

まず、当時パラジウムを除けば、金属上の吸着水素が解離しているか否か不明で、それだけに水素過電圧の本体解明は研究者の興味の対象であった。しかしこの問題は重水素が電解濃縮される事実に関連するので、解明に拍車がかけられていた。

こんな状況下にポラニイは、白金が可逆水素電極として作用する性質は白金面上に解離吸着した水素分子と同じく溶液から吸着した水素イオンとの間に、(4)式の示す過程 A, B 二つの可逆平衡段階



が成立するため、と推定した。そして交換反応も同じように水素分子の D が水中に、また水中の D が水素中にそれぞれに入りこむ、と説明した。つぎに電解による水素発生は経路は同じだが、右から左へのみ一方向きに進む上、A と B の活性化エネルギーの高い方が律速的となり、そこを通る際に H の方が D よりも生成しやすくなる、とした。

以上の前提の下に、堀内・ポラニイは A より B の活性化エネルギーが高いとして（放電律速説）、電解による D/H の生成比が約 1/2 となる事実を見事に説明した。そしてこの論文を二人の共著として発表して間もなく堀内氏はイギリスを去った。

さて北大教授となった彼はニッケルについても同じ機構を考えていたが、岡本氏の陽極電流の実験結果からニッケルでは式(4)ではあるが、むしろ A が律速段階とせざるを得ぬ結論に到達した（脱着律速説）。しかも後の詳細な論文で、こうしても電解分離率 1/2 を説明できるとわかったからである。こうして金属により律速段階が異なるとする二重機構説を世界で初めて提唱した。

研究がこのように進展している最中に、海外から重要な関連論文が二つ送られてきた。一つはマンチェスター大学からの Polanyi と Evans との共著の「遷移状態理論」で、他はプリンストン大学に戻った Eyring からの「絶対反応速度理論」である。両者は思想が似た上に、

共に1935年の発表であった。Polanyi と Eyring が同じハーバー研究所で素反応速度理論の発展を討論していたが、ようやくそれぞれが独自に同年に発表段階となつたためであった。しかし定量的な点は Eyring の方が勝り、その後より引用され、利用されることになる。そうなった理由は、それを起点に Eyring が多数の統報を発表し、さらに有名な *Theory of Rate Processes* (1938) を出版し、理論の集大成を行ったためである。

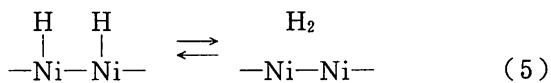
両論文の出現を知って“大将”がいよいよ研究にハッパをかけ、自らも独自の理論発表に取り組んだ。実はすでに Polanyi の思想は熟知し、その発展も考えていたらしい。これが早くも翌年の1936年にニッケル電極理論を主題に堀内研のその後の中心となる反応理論を発表し得た理由である。すなわち岡本、堀内、廣田連名の‘Application of Transition State Method to the Heterogeneous Reaction on Hydrogen Electrode’として『理研欧文報告』(Scientific Papers of IPCR 21, p. 223–251) に発表された。本論文は細かい誤りが残念にも何ヶ所もある。が、いち早く出版できたのは幸いで、Eyring の前掲書に引用されている。これは本論文が基本に Grand Partition Function を早くも導入し、Eyring 理論で不可能な不均一系反応へも適用できる点と触媒作用を初めて結晶面と具体的に結び付けた点とで優れていたからであろう。

この先の堀内-ポラニイ機構と異なる主旨の論文に対し、ポラニイは不満で“科学と政治とをごっちゃにするのか”という意味の返事がきたとか。時期がまさに日独防共協定成立の頃だったが、教授室からあのポラニイの写真が消えたのもこの頃であった。

さてこの重要論文への私の寄与は具体的実算を担当し結晶面の重要性をとり入れた点であるが、彼にとり、まさにうってつけの助手を選んだことになった。このように私自身信じている。というのは、偶然にも着任前に片山研で関連理論の理解に必要な事項をすべて修得していたことから改めて説明不要であろう。Eyring 理論の核心を成す鞍点付近のポテンシャル面の曲率から遷移状態にある反応系の分配関数を算出し、これを原系のそれとの比を求めるにある。小島氏の解説になかった、両分配関数の算出も第 6 章の安定分子の基準振動の勉強で修得ずみだったから。ただしその間、何度か特別講義で来札の小谷正雄氏の教示にあづかった。こんなことから小谷氏が触媒小委員会委員として戦後もしばらくこの分野に

参加したのであろう。また脱・吸着の活性化エネルギーの計算に要求される Ni-H のボテンシャル曲線決定に必要な最新データは堀健夫氏に教示された。

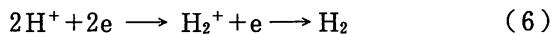
さて同論文では触媒上の反応とはいえ、計算上は 2 個のニッケル原子と 2 個の水素原子により成る 4 原子反応、すなわち



に示される反応とした。そして Ni と Ni の間は結晶面上の距離として 3 種を検討し、その中で 2.49\AA のみの (111) 面より 3.52\AA もある (110) 面が反応の活性化エネルギーが最小とする結論となった。これがその後、水素反応でも Taylor の突起原子説を堀内理論で否定する根拠となった。この結晶面の役割を主張したのは本論文が世界で始めてであるが、それは渡辺武男君の教示のおかげである。

さて Taylor 説検討のため、ゼミで何度か Taylor 研から発表される重水素トレーサー法利用の水素化反応の報文が討論された。そこで同研に当時留学中の森川清氏、Turkevich らの活動をこの時知った。またその余波というか日本化学会では堀内研の発表で、Taylor 説を奉ずる堀場研の李泰圭氏と大論争となったこともあった。

さて岡本・堀内・廣田のニッケル電極理論が1937年末にめでたく完了したので、ついで私に与えられたテーマは水銀電極の理論的解明であった。ただし同電極での水素発生機構は、すでに“大将”により、つぎの



経路をとり、第 2 段階を律速とすると予報されていた。そこで、この推定に合うように種々基礎数値を選んで計算したが、どうやってもよい結果は得られなかった。そこで 2 カ年近く努力の後、私はこの研究の中止を申し出た。

ところがこれを命令不服従と感じてか、大将と意見対立となり、1939 年 9 月頃遂に私は辞意を申し出て実行に移った。そして堀健夫・古市二郎氏を介し、再び海を渡り、大陸の満鉄中央試験所への入所をまもなく決意した。今にして思えば、日米開戦の噂のある頃に渡航とは大変驚くべき決断であった。ただし赴任は翌年 4 月ということであった。また、この決裂事件は助手につづき、岡本助教授の応召で、二人が共に多忙になり、イライラして

いたためという原因もあったろう。

以上を要するに私が一時師と仰いだ堀内氏の許を去ったのは、私的感覚のもつれではないし、ましてやそれまでの氏の優れた業績の批判によるものでもない。さらにこの機会に付記すべきは、昭和 12 年から理研・片山研究室嘱託として春秋の同所の成果発表会で講演したので、会後に大河内所長の招待夕食会に列席した体験である。というのは同会では所長の両側の主賓席に長岡半太郎、鈴木梅太郎、本多光太郎、眞島利行、片山正夫、西川正治、仁科芳雄など有名な学者が談笑し、演説するのを聴聽できたからで今も忘れられない。

8. 熱拡散の研究へ転進

何はともあれ、私は堀内寿郎氏の協同研究者として化学における市民権を得、また自身も研究者としての自信を得た。だが前章末に付記の事情で堀内“先生”から破門され、同研を去った。これには 32 歳となった研究者として独自の道を歩みたい気持もあった。大将は前に述べたように、翌年恩賜賞を受けるが、その仕事の一端を担ったので、指導に対する恩返しはした、と今も信じている。

さて私の辞意表明が研究室外に洩れると、意外にも方々から転勤の誘いがきた。他帝大から助教授への話もあったが、結局工学部堀義路研の講師に一まず転勤することになった。ただし残務処理のため堀内研兼任となつたので、昭和 12 年 4 月に講師に昇任してから担当した化学通論の講義は続ける多忙の身分になった。また何編かの未完成研究の仕上げをこの間に行って、同研にこの時残した。

配置換は 10 月 1 日付で、翌年 3 月末に退官となつたので、僅か半年間私は北大工学部教員だったが、この短期間はその後の私の研究を各方面から大きく支配した。

第一に私は新設の燃料工学科の学生実験をも担当したので、日本の燃料化学の大御所と称された東大との兼任の大島義清氏と専任の大塚博氏らと接触することになり、燃料化学が何たるかを知った。第二に堀先生から工学と理学との差を熱心に教示されたことである。これは彼が新設予定の藤原工大（慶應大学工学部の前身）の工業化学科創立委員をすでに委嘱されていたので、そちらへ私を部下として予定していたように思われる。

先生は、工学専攻者とはいえ 1920 年東大工学部亀山研出身とて真理探究に熱意を燃やす人柄で中谷氏の親友であった。この点に私は感銘を受けた。彼が重水製造で

日本のパイオニアであることは前述したが、新工学分野開拓に生涯をかけ、最後は新型原子炉開発のため出張中、米国で惜しくも航空機事故で悲劇的死をとげた。それまでの彼の足跡は私がすでに発表しておいたが、これは理学部から工学部遍歴を私に可能にして頂いたお礼の気持からである。ちなみに僅か半年間しか師事しなかった身分でこの顕彰記的な文を二つも⁷⁾草したのは、共通教室担当だったため門下生がないので、不肖ながら私が紹介役を引き受けたのである。このような性格なので彼は理学者のように発見者を目指す気持がなく、重水製造に関する報告はほとんどない。ましてや本章主題の熱拡散分離法に我が国で早くも着手したことも知られていない。

さて熱拡散法、正確には Clusius の熱拡散現象利用の分離法に私が接したのは堀内研に辞意表明の 2 カ月位前のゼミで、前年（1938）*Naturwissenschaften* に発表されたこの新分離法の紹介があった。それは簡単にいえばリーピッヒ冷却管を直立させ、その中心軸に沿って電熱線をたらし、外壁を水冷する機構である。その中に混合気体を入れると、対流に加え水平方向に生じた温度勾配による熱拡散効果とで、管内の混合気体が上下方向に成分差を生ずる。もし装置の寸法を適当にすると、同位体さえ分離可能という性能を有するという。この研究に私は直ちに関心を持って、基本原理の熱拡散まで詳しく勉強した。工学部に移り、この話をすると堀先生は直ちにやってみようということになった。果たしてクルジウス法の分離能力は大きく、手作りの僅か 1 メートル位の塔でも $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ (1 : 1) 系なら、1 時間たらずで 99% の H_2 を上部に、99% の CO_2 を下部に分離できた。この簡単な追試で確認後、彼の提案で SO_3 ミストや、たばこのエアゾルの分離ができた。このエアゾル分離の結果は翌年春の東大における工学協会大会の予稿に発表されている。これに力を得て私は満鉄で、この研究の新分野への発展を決意した。といっても反応速度論者としての初心貫徹の心は捨てたわけではなかった。

こうして1940年3月に象牙の塔を離れ、“人間到る所青山あり”と S 教授に励まされて、妻と幼児一人を連れ、南方では未だ戦場の中国大陸へと内地を去った。数年後に敗戦により帰国するとは夢にも思わず、大陸開拓に骨を埋める決心を固めていた。

さて、内地を私が去った1940年頃の我が国の反応速度論研究の大略を述べよう。

大まかに言って、当時この分野を最も熱心に取り上げ

ていたのは、北大堀内研と阪大千谷研、これについて老舗京大堀場研位であった。しかしこの分野に応用的立場から関心を抱く研究室はすでにいくつか生まれていた。このことは1940年7月に札幌で開催の日本化学会大会で、始めて誕生した特殊問題討論会の一つに“反応速度論”があり、その参加者から答を得ることができる。幸いに同討論会の講演要旨と主な討論記録が日本化学会誌の同年9月号に載っていて、その参加者には例えば佐々木申二氏（京大）、小谷正雄氏（東大）、赤堀四郎氏（阪大）などの氏名がのっている。

これに対し児玉信次郎氏のような工学分野の人々も反応速度論に、研究推進の必要から関心を抱き始め、その傾向が順次高まるにつれ、以後毎年開催の同討論会に参加している。しかし同会は堀内・千谷指導型のきびしい討論が行われるので、大部分の聴衆は半ば怖いもの見たさに参加したらしい。こういう噂は大陸に移った私にも伝わってきた。

世界に目を転ずると、先進各国でこの分野はいよいよ活発になり、新着海外誌を開くのは興味と共に先を越されるかの恐ろしさも混ざっていた。しかし間もなく、戦時下となって、時たま風の便の情報で海外の状況を知ることになる。

最後に研究者の数について述べよう。1940年には既設の東大、京大、東北大、北大、阪大、台北大に東京と広島の両文理大に加え、九大と名大、京城大に化学科が開設された。また東大と京大では完全講座となり、東京工大も関連講座が増え、スタッフが充実した。しかし卒業生が増したわりには、この分野への理学研究者は増えなかつた。理由は工業界で軍需産業の拡大につれ、大学卒の求人が増し、理学卒を工業界が大量に採用したためである。これには1938年からは総動員法の適用により、大卒者採用に割当て制度が施行されたために、企業が必要な工学卒が得られないでの、理学卒を止むなく採用したのが一因である。こんな事情で私の後輩の一人は入社先で代用品と呼ばれたと洩らしてくれた。満鉄でも同様な理由で私を中試へすぐに入れたかも知れない。ところが満鉄は、意外にも私には恵まれた仕事場であった、とやがてわかる。

9. 満鉄中央試験所における体験

満鉄中央試験所（中試）は大連に明治40年10月に關東州都督府立として誕生し、3 年後の同43年 5 月に満鉄に

移管、以後終戦まで本来の使命たる旧満洲から内蒙古の開発に尽くした。上層部には別の意図があったとしても、この使命に基づく満鉄精神が全社員にあった。これが終戦後中国側の要望に応じ、中試人をふくめ家族を入れて何千人の旧社員が同地から華北にかけて残留し、その結果、内戦とソ連の進駐によって廃墟になった同地の工業再建に奉仕した理由である。その詳細は拙著『満鉄の終焉とその後』(1990) に詳述した。なお、同書の主人公とした最後の中試所長丸沢常哉先生のごときは、60歳を越す身で残留して最後は四川省の田園工場で働き、昭和30年2月に帰国している。これは満鉄精神の代表といえよう。また同書には中試が開設されてからの拡大の状況と主要な開拓への寄与も記してある。また終戦近くの同所の人員・規模なども紹介し、それらが旧理研や旧東京工業試験所と同程度な点を指摘しておいた。ただし中試の成果を満鉄自体が多数企業化⁸⁾した点で、理研と理研興業KKとの関係に似た点も指摘した。そこで本稿では、私の入所以後の中試の状況の内、本稿に関係する私の体験を中心に紹介する⁹⁾。

私が正式に中試所員であったのは昭和15年4月から終戦時点までであるが、ソ連進駐後留用されて同所に勤務し、同23年7月に退所し帰国した。その間、軍事研究を強制されなかつたので、同所の状況を客観的に眺めることができた。しかも戦後も時間的余裕があったので、我が国の化学技術史執筆の許可を得て着手した。実は同所の荒廃を避けるためかソ連がわずかな給与の代わりに、連日出所させたが、大して仕事がなかったからである。これがきっかけで科学史の分野にいよいよ興味を抱き、遂に本稿執筆に至ったといえる。

さて話を戻すと、着任してみると、私を特に待ちうけていたテーマはなかった。所属は無機化学所属の一般無機研究室（主任田中泰夫氏）で、私の希望する研究が許可された。多分、これは丸沢常哉所長、吉村倫之助課長の好意と信ずる。このような理学的研究に専心できたのはそれから1年半後に、あの大戦に突入するとは思われなかつたからであろう。実際着任当時は内地と異なり、大連は物質がまだ豊富でのんびりしていた。この状況は漸次悪くなるのだが、初めの2~3年は幸運な研究者だった。もちろん研究では私とは違つて大抵の所員は石炭液化や軽金属製造関係であった。

熱拡散研究は2方向に分け開始された。一つは電解質溶液への適用で、これまで未着手分野とて、いくつかの

新知見を得たが、興味あることは2成分系の異常分離位しかなかった。他は中軸の加熱線を触媒とし、反応生成物の自動的分離を同時に行う試みであった。そのため、もっとも適当な系としてメタンの重合を選んだ。その頃撫順炭鉱からボンベ入りメタン入手できたのも理由の一つであるが、すでに国内内外でメタンから重合油入手が各所で着手されたが未成功だったからである。

電熱線をタングステンとし、これを赤熱して、外壁を水冷すると、長さ数10センチの垂直ガラス管の内壁下部に、試料を下方から導入すると間もなく油状物質が溜まりだした。これはベンゼン・ナフタレンなどの芳香族化合物で、従来法によると多量に生ずる炭素状物質は皆無に近かった。同様にして、エチレン、アセチレンも研究対象にしたが、同様な成果が得られた。なお上部からの排出ガスはガスクロなどまだなく、詳しいガス分析ができなかつたので水素のみと思った。また上方からメタンを導入すると下方からのガスは無変化に近いとした。だが、下方出口から多量のエチレン、エタンが生成していることが約50年後に山口達明君によって発見された¹⁰⁾。

ちなみに $\text{CH}_4 \rightarrow x\text{C}_n\text{H}_m + y\text{H}_2$ と自由エネルギーが増加する反応が進行するのは非恒温系反応だからで、熱力学と矛盾しない。

以上の結果を“熱拡散の研究”と題してまとめ、水島三一郎教授に提出し、1943年、理学博士の学位を頂き、一人前の科学者と自称できることになった。この中試の研究の一部は戦後、Grew, Ibbs, *Thermal Diffusion in Gases* (1952, Cambridge Univ. Press) などに紹介されている。

その頃は戦争だけなわとなっていた。そこで週2回位軍事教練を受けつつ、おくればせながら関東軍委託の野戦用の大量水素発生法と課の重要テーマの金属マグネシウム製造、やがてマルロ（濃厚過酸化水素製造）などの研究に参加した。これらの研究の詳細はさておき、所内の状況を紹介する。

その第一に同所では大学と違い自由闊達に上司にも口がきける雰囲気があった点をあげたい。これは鉄道現場では多くの性格、習慣の異なる諸民族に接し、一つ一つ上司と連絡・了解をとれぬ場合が多い。そこで、独断専行の習慣が全社内にみなぎっていて、中試ではこの気風が研究遂行に現れた、と推定される。

第二に入所間もなく、私共クラスで月例ゼミができた点をあげる。これも第一の状況を反映し、相互の研究に

に対するあけすけの討論、その中には上司の研究批判もあり、中試の過去の業績にまで及んだ。特に米国帰り前出の燃料課の森川清氏は中々の論客であるのをこの時に知った。さてこの会のお蔭で私はそれら成果の真の評価を知り、さらに内地の関連研究の実情をも知ることができた。大広場近くのロシヤ風レストランで夕食後のこの会は、昭和19年中頃まで続いたと記憶するが、同僚との友情を深める点でも極めて有益であった。

戦後の混乱についても拙著にゆづるが、試験所の研究業績をソ連に報告する仕事に参加したので、ここでも中試の過去の業績内容に接することになった。さらに共産主義体制下の3カ年の生活で、それがどんな実情かを私は知り得た。そうなった一因は私は率先して社会主義を勉強したため、中試では進歩的分子として勤労者組合の役員にまで選ばれ、わずか半年位とはいえ、組合運動の内情を多少知り得た。この体験は帰国後に大学人に戻って早速役立つことになる。なおこの新分野の学習は町角に燃料用に売り出された専門書と共に昔の発禁本が入手できたおかげである。これらを読みつつ、他方とぎれとぎれのラジオ放送を聞き内地の状況に一喜一憂している内に1948年7月に帰国できることになり、帰国すると共同研究者高橋昭君がさきに持ち帰り投稿した粘性に関する量子力学的研究が復刊日化欧文誌の最初の論文としてのっていた。

つぎに一つ重要体験を付記する必要がある。終戦後まもなく、接収ソ連軍は各自の研究を報告させ、その結果、私の熱拡散の研究に彼らは目をつけた。当時彼らは原子爆弾作成にのりだすべく熱中していたからである。そのためソ連へ連行される意向がある、と人づてに伝えられた。私も覚悟してロシア語と共産主義の研究に熱を一段と入れたのであった。結局、原子力研究者との誤解がとけて多少興味があった“ロシア留学”的夢は消えた。こうして中試勤務期は私の研究生活で、海外にあって大学を外から眺め、かつ工業界遍歴の機会となり、しかも千載一遇の体験ができたのである。

最後に重要事項をさらに付記する。私の入所少し前に田豊鎮氏なる研究者がいたが、廣田晃三と改氏名し、『工業化学雑誌』に繊維関係の多数の報文を出した。ところが欧文名は私と同じ綴 Kozo Hirota なので、戦後の *Chemical Abstracts* では私と同一人となっている。彼は戦後に故国京城に戻り、旧氏名に復し、学長となるほどの名士となった。このため、終戦日の彼の行動を私

のように思わせる記載の書すら出版された。あまりに反目的行動なので、誤解をおそれ、私は「三角野郎の弁」と題する一文を『本誌』1987, p. 178 に発表し、事情を説明しておいた。

10. 応用電気研究所における研究体験

昭和23年7月末に帰国した私は、翌8月にGHQ科学技術課顧問に就職。この一年後に北大へ赴任するまで、ここで内地や海外の学術情報を知り得たのは有り難かった。気体分析に苦労した私が質量分析計が米国で、この目的にすでに広く利用されていることを知ったのもこの時である。

北大応用電気研究所助教授の発令は昭和24年8月31日付であったが、実際の赴任は10月に入ってからと記憶する。同所は触研と同じく、超短波研究所として軍事目的上から創立され、改名されて再発足したのである（その後改組拡充され、現在の電子科学研究所）。当時の構成は生理学2、電気工学2、物理学、化学、数学とまさに多彩であった。その化学部担当の東健一教授が病気中で助教授は欠員になったので、私に後任の白羽の矢が立ったのであった。お目見えが済んでから、翌年1月に教授に私は昇進したが、ポストの関係で欠員の生理部門に属することになった。これがその後、生理学の研究を手伝い、結果として2編の関連論文（何れも神経の興奮伝導）を執筆、発表することになった。

本務の化学部門では糖沢建次君と千徳一夫君の援助で待望の質量分析計を自作できて嬉しかった¹¹⁾。やっと日立製作所で国産器が販売される直前であったからである。なお我が国各所でも同器の試作が行われていたので、これに関心ある人びとが集まり研究会ができ、やがてこれが質量分析学会として発足することになる。

さて、質量分析計試作の着手意図は、クルジウス分離管で濃縮した同位体試料の分析用で、さらに取得同位体を反応トレーサー分析に利用するのが最終意図であった。自作質量分析計の分解能は約200位で通常の気体分析に使用できたが、製作実費（材料費のみ）はわずか60万円であった。何せ磁石用軟鉄を購入し、町工場で必要な形態に加工させ、電磁コイルを自らこれに巻くなどしたからである¹²⁾。以上、その昔の研究者の苦労を余談として紹介した¹²⁾。

熱拡散研究は小林康司君に担当してもらった。初めて金属製の長さ3メートル位の分離管を試作したが完全利

用に至らぬ内に、私の阪大転任のため中止した。

他方、我が国の触媒研究のメッカとなっていた触媒研究所は応電から100メートル以内にあった。その上に私が無関心だったとしても紹介すべき事項がいくつか生じた。私が北大に再着任し、応電裏の小屋に単身で仮住居した1年位の期間、未知の触媒研究所員までが何人ももたずねてきた。その内容は研究上から政治上の相談もあったが、困ったことは同所内の対立についての相談で、しかも両派からの働きかけもあった。味方にと考えてか、中には触研への転任をすすめた者もいたが、これには全く興味がなかった。対立には思想的立場もからんでいた。当時の北大は民主主義学者集団の拠点として我が国屈指の大学で、その中核が理学部と触研とであった。だが、この種の対立は大連で人民裁判さえ耳目で体験済みの上、これが解決困難なことを知っていた私はこの民主科学者集団への入会を何度も誘われたが断った。この立場を阪大に移ってからも私は一貫して保ちつづけ、遂に今日に至った。これがその頃触研を中心に全国規模に結成された触媒談話会にも不参加だった理由と無縁ではない。

それでも反応については、東健一氏との共著『理論有機化学』(1951、朝倉書店)の反応速度部門を担当したように内心では大いに関心があった。またこの分野の研究に入る前段階として同位体濃縮と分離に着手したことは前述した。当時、結合水とか電気生理学をふくめ、研究対象を触媒以外の反応分野にむけていたのは、トラブルを恐れ、その昔の師から離れていたかったのであろう。

とはいっても米軍占領政策反対の民主主義運動の先鋒として、イールス事件など学内における堀内寿郎氏は“大将”の本領を發揮し、氏の言動は否応なしに自然と聞こえ、見えてきた。ひいてはこれを支持する触研若手研究者の行動、さらには研究状況も知れてくるのであった。としても彼らの行動に同調できなかった。私が堀内氏と学問上で対話したのは、わずかに触研で質量分析に関する講演依頼のとき位であった。

むしろ私は理学部に電気化学の講義を依頼された関係で、そのスタッフと再び親しくなった。したがって戦前を合わせて私は同学部と縁ができるようであった。ところが昭和28年1月中旬、阪大千谷利三先生から自らが転任するので私を後任に推薦し、私のOKを待つばかりとの急な知らせがあった。東氏の健康回復により北大では実際には不用となる身分とて、もちろんこれに承諾したので、状況が一変することになる。

阪大への転任は、いよいよ反応速度論の研究に積極的に乗り出すことを意味した。というのは同位体利用を土台に反応の研究を継続するようにとの千谷先生から棚ぼた式依頼があり、触媒談話会に当然参加することになった。

そこで終戦時から昭和28年頃までの我が国の広義の触媒学－反応速度論－の状況をここで述べてみたい。まず文献によれば海外の発展はめざましく、質量分析計ばかりか各種の機器利用が化学界全般に行われていた。だが触媒分野には、まだそれほど普及していないこともわかった。これに対し我が国では研究が停滞していた。わずかに、東工大の斯波忠夫氏を中心として、やがて森川氏の加わる触媒研究グループが成長してはいたが、それだけに戦後いち早く不定期ながら出版された北隆館編集の『触媒』に発表された触研の成果に驚いた人もあった。だが実は戦前から戦時中完成した研究の報文化であった。第7章で言及の誤解の原因となった私を共著者とした論文がこの好例である。研究条件悪化とはいえ数講座分のスタッフを擁する触研で戦後に業績がわずかであったのは、第一線の若手に学内・学外の民主化運動に熱心な人が多かったためであろう。菅孝男氏や田部浩三氏のように着々と優れた成果をあげた例外もあったが。

他の多くの研究機関でも、戦災の心理的ショックも加わり、当然ながら沈滞していた。空爆下に防空壕にこもった経験のない私ら大陸引揚者が、大いに祖国復興に張り切っていたのとは対比的であった。

我が国の触媒学界は以上の如くであったから、私にとってこの転任は有難く、幸運というべきだった。この転任は鈴木桃太郎教授が新設の防衛大学へ移り空席となった東京都立大学理学部へ千谷教授の転任の結果であって、その昔、いみじくも書いたように“風の吹きまわし”的お蔭であった。そこで後任には新進の馬場宏明氏を助教授に推薦し、北大にも迷惑をかけずに白鳥事件騒ぎ直後の騒然たる札幌を去った。

11. 阪大理学部における研究の出発

私の研究生活は大学卒業以来、数年毎に転々と場所を移している。東京から札幌、大連、再び札幌、今度は大阪、最後に千葉と。ただし大阪のみは20年近く留まり、実質的にここで私の理学研究生活は終わることになる。さて赴任当時の阪大理学部は国内外にその存在が知られた学部になっていた。ここで世界的業績をあげた湯川

秀樹氏は京大へすでに転任していたが、何人の学界の第一人者が在任していた。そこで本誌の性格を考えて、さきに言及した北大のそれと比較しつつ、その間の事情を書いておこう。

阪大理学部は北大理学部より3年おくれて、昭和11年に数学、物理学、化学3学科の第1回卒業生を出した。創立時の教授陣は北大同様、ほとんど30歳代の若手であったが、私の赴任時点には、それから20年ほど経ていた。すでに初代教授陣は老齢化し、化学の真島利行氏はすでに引退していた。しかし数学の正田建次郎氏、物理の菊池正士氏、化学の赤堀四郎氏、小竹無二雄氏、仁田勇氏は現役であり、これに加え各学科で私と同年輩の若手教授が活躍していた。という次第で、私は恐る恐る阪大へ赴任してみると、学部の空気は内外共に北大とは大違いだった。まずその創立動機が北大と全く異なっていたためである。

そもそも北大理学部の創立目的は我が国北辺の学術振興という漠然としたものだったのでに対し、阪大のそれは、世界的大不況と満洲問題という当時の国の政治経済状勢を開拓するために考えられた関西財界の要望に応じた産物であった。この点は学科構成に示され、また設立後に何度も多額の寄付が財界から支出されたことにも示される。実は財界と共に大阪府も先端技術の開発の必要に早くも気付いた。そこで高等工業の昇格による国立大阪工業大学ができたが、財界は新たに帝大新設を要望した。そのために大阪府立医大を国に移管し、理学部を新設し、2学部で発足の計画をし、遂に目的を達した。そのために医大付属の財団法人塩見理化学研究所の基金を半分供出、その他の支援をした。こうして生まれた大阪帝国大学の初代総長には長岡半太郎氏を任命し、設立目的を明らかにしている。なお、その後大阪工大を吸収し、3学部で発足し、まもなく産業科学研究所を付置している。これも伊藤忠などの資金援助により、英文名が Institute of Science and Industry となって、その使命を示している。

このような設立経緯があるだけに、誕生後も理学部に何かと資金援助があり、例えば菊池正士研の大サイクロotronの建設、さらに戦後にもその再建の資金援助、さらに化学科へは高分子講座の寄付など、いろいろ財界からの支援があった。このように、以前は学者を穀潰しと称した世評は大いに変わった。

私の研究室にも千谷研継承とあってか、かなりの額の

寄付金が依頼しないのに毎年いただけた。その代わりに何かと学外からの相談に応ずることになり、それが研究テーマに反映した。高分子重合はその一例である。この点は、東大理学部出身とはいえ、会社員体験者として対応できたと思う。しかし必ずしもすべてが興味あるテーマでなかった。こんな事情で、テーマを少数に絞り、徹底的に解明しなかったのを今も深く反省している。

とはいえ、中には職務上止むを得ない事柄もあった。好例は昭和31年秋にはじまり、以後10年近く続いた関西原子炉問題の初期に参加したことである。その前年国會で我が国でも原子力平和利用の推進が決議され、東海村に原子力研究所の設置が決まった。文部省でも京大付属下に京都府宇治に研究用原子炉設置をきめた。ここに至るには、湯川秀樹氏を委員長とし、京大と阪大、これに学術会議から伏見氏らの関係学者と学部長よりなる15人委員会の承認で決定され、すでに市民の大反対の声があつたのに一応の結論であった。

この発表に今日以上に核アレルギー状態だった関西市民は心配した噂が現実化したとし、大衝撃を受け、早速大問題となつた。特にこの地が上水道源の淀川上流とあって、阪神間の市民の驚きは大変であった。しかも宇治付近はかねて何回も大洪水をおこした地でもあるだけに、放射性汚染水流出が起きる可能性が大である。そうなつたらば打つ対策なしで大阪府知事を始め、府議会、市議会、さらに多くの阪神間諸市町議会でも問題として取り上げた。だが、当時の市民は原子力の知識を全く欠いていたので設置に反論できなかった。

こんな状況下に阪大各学部では、強烈な市民の要望に応じ、反対が賛成かの態度決定を迫られた。各教授会で討論の結果、理学部では推進者の伏見康治氏の説得は効を奏せず、他学部と同じく、反対を議決した。以後私は反対派の最先端植田竜太郎氏と共に世界最初の原子炉設置反対者とからかわれつつ、論争により宇治の地以外の安全な場所に移るまでその立場をとり、京大との折衝委員の一人となった。そして翌年阿武山など他へ候補地が移ってから、阪大側委員を辞退した。結局、宇治原子炉は現在の京大熊取原子炉となって数年後に陽の目を見ることになった。この頃から、労働者団体、市民団体も原子炉問題に取り組みだしたが、これらも反対は安全対策について学術的論争による習慣をとり、これが我が国で今に続いているのは嬉しい¹³⁾。

この原子炉設置問題に足を突っ込んだ関係から、私は

原子力平和利用研究に足を踏み入れることになった。まずその前置から述べよう。江戸時代から関西には、政治力に頼らぬ気風があり、戦後になってもそれが連綿として残っていた。特に繊維業、今日の高分子業界にはその傾向が大であった。原子力平和利用解禁となると、早速これへの関心が同業界に高まった。中でも放射線の高分子工業への応用に関する情報が欧米各国から聞こえ、すでに我が国への関連した特許出願があったとの噂もあつたからである。

だが企業には原子力の知識が皆無とて、具体的対策を学界に相談した。その結果、昭和34年に生まれたのが財団法人放射線高分子研究協会で、その傘下に東京と大阪に産学共同の研究所を設けることになった。これには全く政府資金が入らず、主として関西の関連会社の出資金で賄われた。

研究所の規模は東京：大阪=1:2でこの大阪に5研究室がおかれ、私はその一つの責任者として兼務を、人事院の許しのもとに頼まれた。以後10カ年この研究所は活動を続け、日本原子力研究所大阪支所に改組され今に至っている。この研究所の設置意義に関しては、すでに私が科学史的立場に基づいて「日本放射線高分子協会誕生の意義」と題し、詳しく発表した¹⁴⁾。

話を本筋に戻すと、この放射線高分子協会研究所の兼務は、高分子学界の大御所桜田一郎所長と接触の機会を得るという余沢をも私にもたらした。また私が主任の指名を受けたのは仁田勇氏の推薦で、同先輩に感謝する。なお、同研究所の私の部門は反応論的研究が担当で、畠田元義君との協力で多数の論文を発表したが、内容はすでにまとめておいた¹⁵⁾。

最後に前述の塩見研は大正初期、塩見政次なる企業家の寄付により生まれた財団法人で、基金の半分を阪大に提供した後も存続したが、昭和30年代に完全に阪大理学部に吸収された。なお、それまでの所長は我が国の科学史学の元老の小倉金之助氏であった。また千谷氏は同研研究員だったので、同所を兼任し、さきに言及の重水の生産をここで着手したのであった。

12. 反応物理化学講座の運営

阪大理学部化学第四講座を継承するにあたり、前任者から私への申し入れにより、反応速度論の研究を継続した。実は申し入れも道理、人員も機器施設も揃っていたのである。ある同僚が住宅難の当時の流行語でいうと私

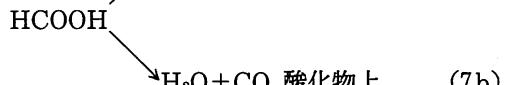
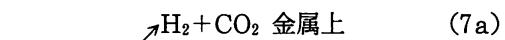
は“造作付きの住宅”に移ったのだった。したがってこの転勤は私にとっては誠に有難かったが、これまで未知の高分子化学分野も研究室員のテーマとなっていて私は新たな勉強をすることになり、はからずも前章末に言及した放高研の兼務に役立つことになった。

施設中でも同位体分離用に全長30m位の金属製熱拡散装置さえもすでに運転され、同位体測定用に日立製作所の市販第1号機が運転を待っていた。なお、全長10m位の重酸素濃縮用水精留塔も運転可能であった。さらに新任者のためにか、数年後に数百万円の特別費が学部長の配慮で配当された。

こうして、私はその後講座費以外に特別研究費を文部省に請求することはなかった。放射線高分子協会からの研究費と企業からのそれで充分であった。だが、宇治原子炉反対者の私に文部省は多分特別研究費を何の名目にせよ与えなかっただろう。海外渡航費も遂に貰えなかつたから。

さてこのような環境で学生時代に志した研究に足をふみ入れた。しかもHinshelwoodがその頃この分野の研究でノーベル化学賞を受け、やっと反応速度論が物性・構造と並び物理化学の3部門の一つとなった。こう私は思われ勇気づけられた。そんな状況下で執筆した『反応速度』(1957、共立社)も好評であった。しかし着任後2~3年は、独自の研究テーマが見付からず苦労していた。同位体トレーサー利用法だけでは、もはや陳腐すぎてよい研究対象がないからであった。とりあえず世界的に少ない重酸素を重水素と共に利用し、反応機構研究に着手した。その内に、R.P. Eishens提案の赤外線吸収法を採用し、独自の研究の道に歩み出すことになった。そのきっかけは戦後海外で興味ある研究対象の蟻酸の接触分解の研究であった。

興味あるのは、これが金属上と酸化物上とで、次の異なる2種類の反応生成物を生ずるからである。



院生の大滝忠昭君は大量の銀触媒を用い、この問題を追及し、従来どおりH₂とCO₂を生成物として得、かつ零次の反応次数たることを確かめた。そして新たにH₂>COの事実を見出すと共に、HCOOD及びDCOOH

の分解生成物で $H_2:HD:D_2$ の値が 1:2:1 からずれる事実を見付けた。これは銀面上に $HCOO^-$ のラジカルかイオンかが生成していると結論できた。そこで私はその判定に Eishens 法の適用を思いついた。幸いにも理学部の共通機器として Hilgar の万能赤外分光器が戦後早くも設備されていた上、研究室員の桑田敬治君がその利用に習熟していた。果たして予想どおり桑田君は工夫をこらし、見事に $HCOO^-$ の存在を捕らえた。なお、それに役立ったのは東大宮沢辰雄氏が少し前に溶液中の同イオンの吸収帯を報告していたお蔭であった¹⁶⁾。

この成果は Eishens の二番煎じのようだが、全く意義を異にする。というのは彼は、赤外線法により、各種の有機化合物の吸着状態を報告したが、いずれも触媒学者の推定事実の確認にとどまった。これに対し私共は本法により未解決であった蟻酸の分解機構を確定できたからである。この主張は、次章の国際会議の討論で明らかとなる。

それとしても、今再び原報¹⁶⁾の吸収帯スペクトル図を眺めると、よくもこんな小さな吸収で大胆な結論を出したと驚く。しかしその後、計器の進歩によりこれは正しいと確認された。数年後に田丸謙二氏らの研究室で、これを土台にこの成果を発展されたことはよく知られている。それだけに桑田君の能力の高さが、その後高く評価されないのは残念である。

これに力を得て、以後各種の新物理的機器の物理化学的研究への導入に着手した。世界的にいっても最初の例がいくつかあるが、着想の多くは私であるとしても、実施に成功したのは赤外線の場合のように研究室員諸氏である。その好例をあげれば、笛木賢二氏らの NMR 法によるアルミナへの吸着アミンの状態¹⁷⁾、弘中(北山)淑江氏のマイクロ波吸収法による生成物中の同位体分布の決定¹⁸⁾があげられる。この方法によるオレフィン水素化機構の研究が、第 5 回国際会議(フロリダ)における私の招待講演の中心となった。さらに、また飯塚義助君が Szwarc とは独自に発見したリビングポリマーの本性解明のため、ESR 法を適用したのは桑田君の提案である。その結果予想を見事確かめたのであった¹⁹⁾。

なお、酸素同位体の濃縮は小林康司君、ついで山本正夫君の担当で、数 10% まで成功した。これの利用の成果は 1960 年以後となるので省略する。

放高研に縁がついてから、阪大でも放射線化学の研究を開始した。その第一着手は飯塚君提案のメタノールの

分解で、D 置換体の使用により、O-H と C-H の結合が同等にされることを発見した²⁰⁾。なお、この推定は、後年 CH_3OD の分解中に生ずる H と D とのバルマー線強度比の決定から、小川禎一郎君によりさらに確定された²¹⁾。話題が歴史の域を大いに越えだしたので、ここで遍歴の話を終える。

13. 国際触媒会議への出席

去る昭和 28 年に発足した触媒談話会はその後順調に発展し、たまたま私が会長の折の同 33 年には触媒学会に改組された。会員数も大会講演数も共に増え、学会の名称にふさわしくなったからである。ちなみにこの蝉脱は、戦後多数の新制大学の誕生に伴い、化学系学科の卒業生の増加に加え、戦中に始まった企業の研究重視と関連がある。

理系化学卒の数でいえば、私の大学卒業の昭和 7 年には全国合計で毎年やっと 50 名位で、その後の状況は第 8 章末に記しておいた。それが昭和 30 年頃には、大抵の府県に 1 個の国立理系化学科があった上、東京のように国・公・私あわせて数個のそれが生まれた。しかも大抵が一学科 40 名定員なので全国で約 2,000 名の理系化学者が毎年生まれ、その多くが大学か企業での研究従事者として吸収されたからである。

我が国の化学界がこのように盛大になった 1960 年(昭和 35 年)7 月、パリで第 2 回国際触媒会議が開かれた。これに我が国からも多数の研究者が参加し、講演発表者だけでも十指を越した。なお、その第 1 回会議は 1953 年 New York で開かれて、堀内寿郎氏のみが参加した。

さて私も第 2 回会議に参加し、蟻酸の接触分解と題し桑田、大滝両君と共に著で発表した。ところがこれは IR 利用法紹介の Eishens の発表につづいていた。同位体と共に IR 利用の私共の研究につづいて、さらに W.H. M. Sachtler と J. Fahrenfort の類似の研究が発表された。この一致は偶然ではない。私共の成果を『日化欧文誌』すでに 1958 年に知った Sachtler が追試を始め、銀以外の各種の触媒の場合にまで発展し新法則を得ていたからである。実は Sachtler は、この 1 年位前に私共の蟻酸イオンの触媒上の存在確認を知って電報で、喜びを伝えてきていた。当時の学界の権威者 G.M. Schwab の機構に対立していた彼は自説を支持する私共の結果に大喜びしたのだった。そこで私と彼は旧知のよ

うに感じ、講演前に面会するや否や共同して Schwab 理論に反対することになった。会議では前述の 3 人の講演発表後に討論となったので、先ず彼が蟻酸イオン存在を大いに強調し、Schwab 門下の J. Block と大論戦してくれた。お蔭で私の討論時間がほとんどなく、敢えて詳しく意見を述べずにすんでしまった。

という次第で、海外初発表は円満に終わり一安心した私は、70余日かけてかねて待望の欧州各国の観光と各地の大学訪問を楽しんだ。その中で脳裏に残るのは、爆撃を免れたダーレムの Fritz-Haber 研究所で、特にハーバー司会のコロキウムが行われた大講堂に入った時であった。第4~6章などで言及した1930年頃の物理化学の大発見の多くがここでいち早く紹介され、世界に拡がったからである。これに対比して印象的なのはベルリンのウンテル・デン・リンデン通が戦後15年というのに、殆ど復旧するに至らず、特に大学向いの州立劇場の屋根には草が生えた無残な姿であった。ただし1983年に同市再訪の折りには、まだ東西の壁はあったがフレデリック大王凱旋の銅像などさえ殆ど戦前の姿に戻ったこの通りを見ることができた。

つづいて訪れたミュンヘン大学のSchwab研究所は建物こそそのままとはいえ、そのみじめな施設は、その昔崇拜したドイツ化学の栄光を知る一人として感慨無量であった。なお、ここで熱拡散分離を開始したクルジウスはすでにZürichへ去っていた。

海外旅行の後、私は9月中旬、羽田に着いたが、出発直前に安保騒動であれほど危機的だった我が国はすでに池田新首相の所得倍増計画が発表され、実行に着手されていた。この方針が見事に成功して、今日の我が国の経済的繁栄をもたらした。この経緯を成す原因となったのは、我が国の工業発展で、その一端を担う触媒学界も大きく発展してきた。残念なことは出発前にお会いした片山先生に帰国報告しない内に、翌年6月1日、先生が死去されたことである。

以上のように状況分析すると、昭和35（1960）年は我が触媒学界が国際的に存在を認められるまでに成長した転機の年である。それと同時に53歳となった私が片山先生（1877—1961）の教えにならい、後進の指導養成にあたるべき年齢になったと感じた時期でもある。その意味で私自身にとっても研究転機の年で、これが綱渡りつづきに似た私の回想をこの年で終わりとする理由である。

むすびと謝辞

我が国の工業は明治期の人材不足、資源不足、特許の外圧、安政関税不平等条約などの重苦下から歐州大戦の余慶で大正期に発展し、昭和期に入り先進国を目指し努力を始めた。本稿はこの初期からようやく目的達成に近づいた昭和35年頃までの反応速度論専攻者としての自分史たると共に、その間の化学界の苦闘を紹介せんと試みたものである。この点に関連し、この期間の中頃、石原純氏が『現代日本文明史 第13巻』に執筆の「科学史」(1943、東洋経済新報社)に当時の我が国の科学の後進性を鋭く指摘した事実を注意したい。そしてこの状況からの脱皮を強く希望した氏の、しかも3年後に死去した氏の同書末尾にある次の記載をもって本論文のむすびとする。

この記述からまさに半世紀経た現在、国の前途を必死に憂えていた石原氏の心境がうかがえてならない。果たして私共はこの期待に答えたであろうか。

『今後数十年の後に我が国の科学がどんな状態に進んでいるか、且つそれがどのような有用な技術を生み得たかは、この書の記述に次ぐ新たな科学史の頁を埋めるに違いないのであり、その輝かしい内容を期待しつゝ、こゝに筆を擱くこととする。』

本稿作成に御援助頂いた先輩・同僚諸兄と協同研究者の皆様及びレフェリー氏の労苦に感謝の意を表し、清書を担当した妻歎と長女杉本和の兩人にお礼申し上げる。

本稿は1991年9月に日本化学会（札幌大会）で化学史学会との共同討論会における特別講演の内容をまとめたものである。

注 文 献

- 明治10年に創立された東京大学理学部は、同19年に帝国大学理科大学に改組、同30年に東京帝國大学と改称され、大正8年に理科大学は理学部に、さらに昭和22年に再び初めの名称となる。そこで両者を使いわけることがあるが、共通名として東大を多く使用した。他帝大についても同様である。
 - 佐々木行美、立花太郎『本誌』18(1991), p. 85.
 - レフェリー氏によれば、寺田門下の福島浩氏に同題名の著書ありとのこと(昭和12、岩波書店)。

- 4) 廣田「大正期の物理化学」『現代化学』1989年2月号, p. 56.
- 5) 廣田『本誌』17 (1990), p. 80.
- 6) *Z. physik. Chem.* 12B (1931), p. 279.
- 7) 廣田『日本原子力学会誌』24 (1982), p. 542; 『北大工学部教員会誌』(「エルム」) (1980).
- 8) その中で独創的とされる礫土頁岩からの金属アルミニウム製造と鞍山の貧鉱よりの製鉄は戦時中に、満洲重工業 KK に移管、また撫順の頁岩油製造は満鉄直営。
- 9) 廣田「我が国の昭和初期における研究」『触媒』33 (1991), p. 583.
- 10) T. Yamaguchi, C. Saito; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 61 (1988), p. 2649.
- 11) これには電流增幅担当の早世された糠沢建次君の努力が極めて大である。
- 12) 廣田, 千徳『化学の領域』増刊 8 (1953).
- 13) その概要; 阪上正信『日本原子力学会誌』38 (1993), p. 203; 目下さらに「宇治原子炉設置論争」と題する文を投稿中。
- 14) 岡村誠三編『放射線化学の歴史と未来』, 三十周年記念事業委員会.
- 15) 上掲書, p. 165~7.
- 16) 廣田, 大滝『日化』79 (1958), p. 1288; Hirota, Kuwata, Nakai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 31 (1958), p. 861; *Z. physik. Chem.* n.F. 21 (1959), p. 438.
- 17) Hirota, Fueki, Shindo, Nakai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 32 (1959), p. 1201; 『日化』80 (1959), p. 1215.
- 18) Hirota, Hironaka and E. Hirota; *Tetrahedron Letters*, No. 25 (1964), p. 1645; Hirota and Hironaka; *J. Catalysis* 4 (1965), p. 602. 測定は廣田栄治が担当した。
- 19) Hirota, Kuwata, Morigaki; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 32, (1959), p. 100.
- 20) 飯塚, 大内, 廣田, 楠本『日化』77 (1957), p. 128.
- 21) Hirota and Ogawa; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 44 (1971), p. 659. なお, 第4章参照.

[追 悼]

竹林松二先生を偲んで

—東京帝国大学理学部・旧制大阪高等学校時代を中心に—

稻 本 直 樹*

筆者が旧制大阪高等学校（以下、旧制大高と略す）時代の恩師である竹林松二先生（1908–1994）に最後にお会いしたのは、『化学と工業』誌のラジカル特集号¹⁾に「わが国におけるラジカル化学事始め」を執筆する必要上、東京帝国大学におられた頃のお話を聞きするため、1992年1月半ばに竹林先生のお宅におうかがいした時であった。その折は、先生は非常にお元気で、わざわざ途中までお出迎えをいただき、お話を色々はずんだのに、本年6月27日に亡くなられたと聞き、非常に驚いた次第です。

竹林先生は、松原行一教授のもとで5-ビスチアゾロ-4の誘導体について卒業研究²⁾をし、1932年3月に東京帝国大学理学部化学科を卒業、資生堂に就職されました。漆原義之先生（1901–1972）が英国 Oxford 大学の R. Robinson 教授（1886–1975）のもとでの留学から帰国してしばらくたった1935年（と思いますが）に東京帝国大学に戻られ、漆原先生が留学中（1933年）に見出したオレフィンに対する臭化水素の付加における配向の異常性を解明するための研究を開始された。この間の詳しい事情については前述の『化学と工業』誌¹⁾を参照していただきたい。このように、竹林先生は、わが国におけるラジカル反応機構の開拓者といえる。

研究上のライバルとなった米国 Chicago 大学の M. S. Kharasch 教授（1895–1957）が F. R. Mayo とともに、1929年より臭化アリルへの臭化水素の付加の配向性を研究しており、1933年には、この異常付加（反 Markovnikov 付加）の原因が酸素や過酸化物に起因することを発表した。

帰国後、助教授になられた漆原先生が片山正夫（1877–1961）研究室に在籍の玉蟲文一氏（1898–1982、当時、旧制武蔵高等学校教授）から、当時物理化学上でのホットな話題であったオルト・パラ水素変換反応に酸素分子

が有効に作用するのはその常磁性のためであると聞き、これにヒントを得て、酸素が異常付加を起こす原因がその常磁性に関係しているとするならば、強磁性金属である還元ニッケル、還元鉄なども同様な効果を示すかも知れないと考え、竹林先生とともにこの問題の研究から始めた。実験の結果はまさに予想どおりで、還元ニッケルや還元鉄は異常付加を起こさせることができた。また、臭化アリルと臭化水素との反応を詳細に検討し、異常付加には酸素が必須であり、過酸化物でも起こるが、過酸化物の種類によっては臭化水素で分解されることもわかり、酸素は過酸化物を生成した後に作用するのではないことをきれいに証明した。この結果、この異常付加は酸素効果とよばれることになった。

1937年からは、筆者の東京大学での恩師である島村修先生（1912–1993）も酸素効果の機構研究に参加するが、時あたかも、米国 Kharasch グループが異常付加に対して臭素原子を連鎖担体とするラジカル連鎖機構を提唱し、臭素原子は、臭化水素と酸素からオレフィンの存在で生成するとされた。

竹林先生、島村先生はこの連鎖機構を支持する実験事実を次々と発表したが、還元ニッケルや還元鉄の効果も、酸素の場合と同様に、カテコールなどの抗酸化剤により抑制されることなどから、この場合も臭素原子が生成し、これによる連鎖機構が支持された。ケイ皮酸への臭素付加反応が酸素により抑制されることも反応速度の測定から明らかにされた。これもラジカル的付加によるためである。これらの結果は、1936年から1938年までに漆原先生との連名で12報発表されている。

この間、磁場の作用で異常付加が起こるかどうかを調べるために、物理化学研究室で遊んでいた磁石を借り、磁石の間で長時間反応をさせたところ、肯定的な結果は得られなかったので記録には残されていないことであるが、これは、最近話題になっているラジカル反応に対する磁場効果の先駆的研究といえる。

1939年3月、旧制大高の化学担当の妻木徳一教授が九

1994年8月5日受理

* 東京大学名誉教授

州帝国大学理学部へ転出された後を受けて旧制大高に移られ、1949年6月に大阪大学南校として大阪大学教養部の一部となるまで、10年にわたり旧制大高で化学教授として活躍された。

研究面では、1, 2-二置換オレフィンへの臭化水素の付加配向から置換基の分極効果の大小関係を明らかにし、また、異常付加に対する還元ニッケルの作用をより明らかにするため、臭化水素の吸着量を測定し、カテコールの抑制効果を臭化アリルを用いて研究し、還元ニッケルによる臭素原子の生成機構、カテコールによる抑制が臭素原子との反応によることなどを明らかにした。また、ニトロエチレンはその酸化力のため臭化水素から臭素を生成させることを見出し、臭素原子の生成が考えされることから、漆原先生からの示唆により、ニトロエチレンが酸素と同様に異常付加を起こさせる触媒となることを実証し、臭素原子連鎖機構を実証した。1939年から1943年までに13報の報文を発表している。

戦後は先ずラジカル重合の開始機構などの研究を始められたが、後にその理由をお聞きしたところ、旧制大高に着任した頃、当時、日本化学会近畿支部長の喜多源逸（1883-1952）京都帝国大学工学部教授によばれて、「東京では役に立たないことをやっていたようだが、関西では役に立つことをやるよう」と言われたので、ラジカル反応と関連があり、少しでも役に立つことをということで、戦後急速に発展した重合に着目したそうです。また、今後一生研究するテーマとして有機硫黄化合物を選び、特にチオールなどをよく用いておられた。

筆者は1945年の終戦直前に旧制大高に入学したがすぐに工場動員となり、授業が始まのは終戦直後の9月10日からであった。竹林先生は、きちんと整理された、非常に明解な講義を楽しそうにされ、「チクリンさん」と愛称されており、文科の学生にも非常に親しみをもたれていた。したがって、先生の人柄や講義に接して化学の分野に進む学生が多かった。

ある時、一年先輩の山口正雄氏（和歌山県立医科大学教授でしたが1988年死去）に、化学が好きで特に有機化学に興味があると話したら、竹林先生は有機反応が専門なので、是非質問に行って親しくなるようにすすめられ、講義の後で、オレフィンへのハロゲン化水素付加の機構を聞きに教授室にうかがい、御自身の研究結果を含め、

非常にわかりやすく説明していただいたのが先生と直接話をした最初であった。

将来、小田良平教授のもとで研究したいので京都大学工学部を受験したいと相談にうかがったところ、「君は早生まれで4年卒業だし、1-2年浪人してもそうもおくれないので、君のためにも是非東京大学理学部を受けるように」と説得され、受ける決心をしたが、漆原先生出題の問題（入学後知った）のおかげで、幸い合格することができた。東京大学入学後の最初の講義が漆原先生の有機化学で、講義の最後に教授室にくるようによばれて、「竹林さんのところからでしょう。卒論は是非私の所へ来るよう」といわれてびっくりした。また、アルケンの講義の折には、竹林先生を非常にほめ、酸素効果の詳細な研究内容が紹介され、竹林先生に対する漆原先生の大きな信頼、竹林先生の素晴らしいを改めて認識した次第です。

東大入学後も、2年間は拙宅が甲子園にあったので帰省のたびに先生をおたずねし、色々お話をした。その後も日化年会や討論会の折にお会いし、時々はお酒を飲みながら談笑し、時間の経つのも忘れたこともあった。これ迄の先生の御厚情に対して心から感謝する次第です。

述べてきたように、先生は研究のみならず、教育に関しても非常に熱心で、多くの学生に化学への関心を与え、また、化学教育の面でも多方面に活躍され、これらの業績に対して1980年4月に日本化学会化学教育賞を授与された。

さらに、有機化学における種々の概念の発展経過や経験則などの提出への過程などを調査し、化学史の分野でも大いに貢献した。

大阪大学教養部教授、近畿大学理工学部教授を歴任され、この間ジアゾケトンの分解反応、特に銅錯体存在下での分解、カルベンの反応性など活発に研究を発展させた。

最後に、先生のご功績とご人徳を偲び、謹んでご冥福をお祈り申し上げます。

文 献

- 1) 杉森 彰、稻本直樹『化学と工業』45 (1992) 2044-2045.
- 2) 佐佐木行美、立花太郎『本誌』18 (1991) 29頁.

[追 悼]

竹林松二先生を偲んで

井 畑 敏 一*

竹林松二先生は去る6月27日未明、お住まい近くの東大阪市の病院において心不全のために亡くなられた。享年86歳であった。先生は、4年前の平成2年11月に東京で行われた化学史学会に出席のために学士会館に滞在された折、心臓の不調を訴えられて急速入院された。約3週間後、無事退院して大阪に帰られたが、その後も体調は完全には回復されず入退院を繰り返され、ついには、私たちの前にお元気な姿を見せて下さることなく逝ってしまった。今は、これまでのご恩に感謝すると同時に、心からご冥福をお祈りするのみである。

先生は明治41年2月22日、新潟県にお生まれになり、昭和7年3月東京帝国大学理学部を卒業後、同大学大学院に進み、昭和10年3月同大学院を満期退学の後、私立東京開城中学勤務を経て、昭和14年3月に旧制大阪高等学校教授に任せられた。以後10年間同校教授として勤務された後、昭和24年6月新制大学発足によって同校が大阪大学に吸収合併されると同時に大阪大学教授に就任し、爾来46年3月に停年退官されるまで大阪大学において教育と研究にあたられた。この間先生は、教養部教授として化学の講義を担当して大学前期課程の学生に対する化学教育に尽力される一方、理学部教授を併任され、大学院理学研究科も担当されて専門課程の学生および大学院生の教育と研究指導にあたられた。このように、必ずしも十分とは言えない研究条件の下で有機化学の研究に努められて優れた成果を挙げられると同時に、教育活動の面でも活躍されたのである。大阪大学を停年退官後は理工学部教授として近畿大学に迎えられ、昭和58年3月に同大学を退職するまで私学教育に尽力し、その後も化学史研究を通じて後進の教育と啓発に情熱を注いで来られた。ここでは、在りし日の竹林先生を偲ぶために、先生の残された足跡をたどって見よう。

1994年8月5日受理

* 大阪大学理学部化学科(勤務先)
連絡先 〒560 豊中市待山町1-16
共通教育化学棟



竹林先生は、研究の面ではわが国における有機反応論研究の草分けの一人として、エチレン系化合物に対する臭化水素の異常付加、光学活性ポリマーの合成、チルラジカルの反応、カルベンの反応、ナイトレンの反応など、不安定中間体を経由する有機反応の反応機構に関する研究を行い、有機化学反応論の研究において幾多の業績を挙げられ、80編をこえる論文、総説を発表されている。まず最初に取り組まれたエチレン系化合物に対する臭化水素の異常付加の研究は、漆原助教授の指導のもとに東京大学大学院在学中に行われたもので、反応に及ぼす酸素、過酸化物、還元ニッケル等の影響や溶媒効果を詳細に調べて反応機構を解明したものである。この研究は、日本化学会の欧文誌に3年間に12報の論文として、当時としてはかなりのハイペースで発表され、学会の注目を集めると同時にその後の有機反応機構の研究に大きな影響を与えた。この反応がラジカル中間体を経由することから、引き続いてラジカル重合による光学活性ポリマー合成やチルラジカルの反応に関する研究を行い、興味深い結果を得ておられる。さらに、ラジカルと同様に電子不足型の中間体であるカルベンやナイトレンに興味を持ち研究を行われた。カルベンに関しては、イリドの生成と反応を中心として研究を展開され、ナイトレンの研究では、詳細なデータを基にC-H結合への挿入反応の機構を確立するなどの成果を挙げられた。その間、ラジカル討論会の設立に関係されるなど、学会に対する寄与も大きい。

また先生は、化学教育にも強い関心を持たれた。まず、大阪高等学校では、戦中戦後のきわめて厳しい条件の下に、化学教育に全力を注がれた。先生の深い学識と広い教養とに裏打ちされた明解かつ緻密な講義と化学に対する熱意とは、今なお同校卒業生の語り草となっており、

多くの若者の化学への情熱をかきたてたものであった。このことは、先生の教えを受けた者の中から、わが国の化学界で活躍している人材が輩出していることからもうかがわれる。

先生が大阪大学に移られた当時は、新学制の発足した時期であり、物質面においても精神面においてもたいへん困難な時期であったが、大学教養課程における一般教育としての化学教育について地道な努力を積み重ねられ、教養課程における化学教育の基本形を確立された。さらに、戦後の化学の急速な発展に適合すべく、教科内容の改善と充実に努められた。この間、日本学術振興会の委嘱により、前後2回の日米大学化学教育会議に、日本側代表として出席し、この成果を発表された。

先生の化学教育に対する貢献は大阪大学のみにとどまるものではなく、新制高等学校教育の向上に果たされた役割も忘れることがない。早くから、新制高等学校における化学教育の重要性に注目し、文部省の教科用図書検定調査審議会調査員、日本化学会化学教育委員会委員、大阪府学校教育審議会委員として活躍され、中等教育における化学教育の確立と改善に努められた。第一には、近畿地方における化学教育のまとめ役として、広範な活動を続けられた。特に、日本化学会発行『化学教育』誌を近畿地区で編集するにあたっては、その中心となって、魅力ある『化学教育』誌の実現に努力されると同時に、10編にものぼる論文を『化学教育』誌に掲載された。論文のテーマの殆どは化学の学生実験および講義実験に関するものである。第二に、大阪府のみならず、近県における高等学校教員の講習会や研修会に講師として参加され、教育現場からの声を聞くとともに、現場での諸問題について適切な助言を与えられた。また、教科書検定に参加され、高等学校化学の進むべき方向を示されたり、大阪府における化学教育振興委員や学生化学賞審査委員としての活躍も挙げなければならない。

先生はまた、著書を通じても化学教育に大きな貢献をされた。著作された書籍は翻訳書を含めると10冊にもおよぶが、専門分野では『有機化合物の結合と反応』及び『有機ラジカル』等を著し有機化学の進歩に多大の貢献をされたほか、一般教育の面では、長年にわたる大阪大学教養部における豊かな教育経験をもとにして昭和41年に出版された『有機化学概説』は有機化学の入門書として高く評価され、理・工学部の化学系学生のみならず、医・歯・薬学部学生の教科書として全国的に採用された。

以上のように、先生は戦中戦後の困難な時期に一般教育としての化学教育の確立と充実に寄与され、研究者、教育者として学内及び学外において幾多の大きな足跡を残し、化学の進歩発展、後進の育成に大きく貢献された。これらの多岐にわたる功績によって昭和58年に日本化学会化学教育賞を受賞されている。

さらに、後年になって取り組まれた化学史の研究も先生の教育活動の一つとして忘れることがない。このお仕事は、化学教育の見地から、有機化学の分野において飛躍的発展をもたらした新しい概念や反応がいかにして発見されたか、その経緯などを若い化学徒に紹介し啓発する事を目的としたもので、近畿大学に勤務されていた昭和50年ごろから始められている。そのきっかけについては直接に先生から伺ったわけではないので正確ではないが、化学の各分野で画期的な発展をもたらし、現代化学の体系の基盤をなしている重要な論文を翻訳して学部学生や大学院生の独創的研究の展開に役立たせようとの企画で行われた「化学原典」シリーズの『有機電子説』に先生が、有機電子論の創始者である R. Robinson の “Outline of an Electrochemical (Electronic) Theory of the Course of Organic Reactions” とルイス酸の提唱者である G.N. Lewis の “The Atom and the Molecule” を翻訳されたのがきっかけではないかと考えている。「なあに、ボケ防止のためですよ」とおっしゃりながら、文献調査のために大学の中央図書館に来られた折には研究室を尋ねて下さって楽しい話をして下さったのをこの間のことのように思い出す。このようにして、孫引きではなく原報にかえって正確に調査された結果を時代の背景を含めて整理され、化学史学会に口頭発表されたのちに、すぐに論文としてまとめておられた事は本誌の読者はよくご存知のことと思う。

このように書いて見ると、竹林先生は化学の教育と研究に凝り固まつた「仕事人間」のように思われるが、先生は豊かな趣味をもたれた「生活派の人」であった。御母堂の影響で中学生時代から亡くなられるまで、敬虔なキリスト教の信者であられた事とも関係するのかも知れないが、一言で言うと、先生は温厚で礼儀正しい紳士であった。音楽を愛され、御自身はピアノをよくされたが、沢山のレコードを収集されており、戦後の一時期には同好の士を集めてレコードコンサートを開かれたと聞いている。たまに飲めばドイツ語の歌も出るという愉快な方であった。もう一つの趣味は鉱物採集である。年に

1~2回は、日曜日に六甲の谷や野洲川の水晶、二上山のガーネットの採集などに連れて行って頂いた。このときには、先生は人数分のハンマーを用意してくださり、駅まで舟いで来て下さったことを覚えている。また先生は、大阪近辺だけではなく日本全国の何処にどんな鉱物が出るかをよく知っておられて、学会出張の折などにはちょっと寄り道しては鉱物採集にお供をさせて頂いた。研究室の卒業生の机の中には、折々に採集した鉱物の標本を、先生の思い出と一緒に、大切に保管している。また、忘れられないのは、私が先生の研究室に加えていただいた時に、教授室のヤカンの中には石ころが入っていて、これで沸かしたお茶を飲むと健康によいと聞かされたことである。この石は苗木石とかで、含まれているニオブ、タンセル、セリウムなどの稀土類元素が利くのか、放射性のトリウムが健康によいのかは、はっきりとお聞きしなかったが、これも、鉱物に対する先生の深い知識から来たものと思われる。しかし、ある年の新入生が先生に無断でこれを捨ててしまつて以来、この習慣が無くなつたことを見ると、先生はこの健康法にあまり重きを置いておられなかったのかも知れない。

最後に、竹林先生の数々の御業績のうちで、著書と化学教育および化学史に関する論文のリストを挙げさせて頂いて、先生を偲ぶ拙文の締めくくりとしたい。

竹林松二先生業績リスト (著書、化学教育、化学史)

著　書

1. 有機化合物の結合と反応 増進堂 (1949)
2. 化学序説 堀書店 (1949)
3. 有機化学概説 学術図書出版社 (1955)
4. 有機ラジカル(大有機化学 I) 朝倉書店 (1958)
5. 一般化学 学術図書出版社 (1960)
6. イオウラジカルの反応(有機反応機構の進歩、第3集) 権書店 (1963)
7. 新版 有機化学概説 学術図書出版社 (1966)

化学教育

1. 過酸化物の取扱い『化学教育』12(1964) 117.
2. 化学式『化学教育』15(1967) 14.
3. 金属アンシンイオンの組成(訳)『化学教育』15(1967) 167.
4. アセト酢酸エステルのケト・エノール平衡に及ぼす溶媒効果(訳)『化学教育』15(1967) 168.

5. 臭素、ヨウ素『化学教育』16(1968) 78, 81.
6. 学生実験およびセミナーの現状と問題点『化学教育』16(1968) 305.
7. 反応の進行過程『化学教育』17(1969) 69.
8. 講義実験『化学教育』17(1969) 212.
9. エチレン結合とアセチレン結合の反応性『化学教育』18(1970) 247.
10. ヨードメトリーを用いる有機化学実験『化学教育』18(1970) 293.

化　学　史

1. Markownikoff 則—その背景と趣意—『化学史研究』6号 (1977) 25.
2. 有機化学者 Cannizzaro とその時代『化学史研究』7号 (1978) 32.
3. 1980年度化学史研究会年会を顧みて『化学史研究』15号 (1981) 44.
4. 互変異性に関する概念の発展『化学史研究』16号 (1981) 1.
5. Sandmeyer 反応の100年に当たって—発見の経緯と反応の解明—『化学史研究』1984, 17.
6. 有機化合物に関する概念の発展『化学史研究』1984, 156.
7. L. Gattermann と有機合成—その発見をめぐって—『化学史研究』1985, 81.
8. ヴァルデン反転—その発見と解明の経過—『化学史研究』1986, 15.
9. フェーリング液とトレンス試薬『化学史研究』1987, 73.
10. アセチレンの水和反応—その発見と解明の経過—『化学史研究』1988, 8.
11. シス・トランスの命名百周年にあたって『化学史研究』16(1989), 4.
12. 酸アジドのクルチウス転移—その発見と解明の経過—『化学史研究』16(1989), 149.
13. ゴイターの「二塩化炭素」—ジクロロカルベンの化学の始まりと進展—『化学史研究』18(1991), 4.
14. フェントン試薬を用いる酸化反応—その発見と解明—『化学史研究』19(1992), 36.
15. アルミニウムアルコキシドを用いる還元反応—Meerwein-Ponndorf-Verley 還元の発見と解明の経過—『化学史研究』19(1992), 105.
16. L. クライゼンとその人名反応『化学史研究』19(1992), 262.
17. シップ塩基とシップ試薬『化学史研究』20(1993), 20.

[広 場]

Berzelius の呼び方の変遷

大 西 寛*

1. はじめに

筆者の経験では、理科教育にたずさわる人は、外国（主に欧米）人名はカナ書きにせよとよくいう。しかし、それをかなり正確に実行するのは必ずしも容易ではない。「現地の呼び方」を尊重する見地から、筆者は今まで Cannizzaro¹⁾, Guldberg と Waage²⁾, Berzelius³⁾ の呼び方（発音）について報告した。一般的に、外国（主に欧米）人名をカタカナ表記する場合は、元のつづりを併記するのがよいと思う。

Berzelius は、我が国では、ベルツェリウス、ベルセリウス、ベルセーリウスと呼ばれている。ベルツェリウスはもちろんドイツ語式である。ベルセリウス、ベルセーリウスはスウェーデンでの呼び方だろうと思ってきたが、現地ではベッシェーリウスと呼ばれることを知った³⁾。この報告の目的は J. J. Berzelius の呼び方の変遷をたどり、その変化の要因を探ろうとするものである。

2. Berzelius の呼び方の変遷

ベルツェリウスは最も古い呼び方であり、第二次世界大戦の終わり（1945年）ごろまではこれ以外の呼び方は見当たらないようである。これは Berzelius の業績がドイツ語を通じて最もよく知られたためであろう。

ベルセリウス、ベルセーリウスは1953年ごろからみられる。原 光雄『化学入門』（1953）ではベルセリウスが用いられ⁴⁾、『岩波西洋人名辞典』（1956）ではベルセーリウスが用いられている⁵⁾。

ここで原 光雄による Berzelius の呼び方の変遷を追ってみたい。彼は1951年の著書⁶⁾ではベルゼリウスを用い、1952年の雑誌⁷⁾では、スウェーデン流にベルゼリウスと呼ぶことにしたいと記した。しかし、1953年の著書⁴⁾ではベルセリウスに変わった。雑誌の記事⁷⁾を基にまとめられた『化学を築いた人々』では、なんの注釈もなしにベルセリウスが使われている⁸⁾。

1994年 7月16日受理

* 筑波大学名誉教授

原がスウェーデン流だといったベルゼリウスをベルセリウスに変えた理由は示されていない。では1952, 1953年に何が起きたのだろうか？

3. ベルセリウス、ベルセーリウスと呼ばれるようになった根拠

1952年の末に都築洋次郎が「読み難い化学の西洋人名」を『化学の領域』に発表した⁹⁾（『自然』と同様にこの雑誌も現在は廃刊になっている）。彼は、Lippincott や Webster の人名事典等を調べ、なるべく生国での発音をとりあげた、といっている。そしてカタカナと便宜的な発音記号が示されている。Berzelius はベルセーリウス [bér•sā'lī•üs] になっている。

その内容と発表時期から考えると、都築の記事⁹⁾が2で記した原（およびその他の人）の用いた呼び方に影響したと考えられる。

4. 不可解な発音記号

3に記した、都築の示した発音記号であるが、Webster's New Collegiate Dictionary¹⁰⁾でも Swedish としてまったく同じ発音記号が与えられている。また『研究社新英和大辞典』¹¹⁾では [Swed. bærse:lius] となっている。いずれの場合も r をルと発音するとすれば、都築がベルセーリウスとしたのは理解できる。

しかし、私の調査結果³⁾によれば、Berzelius はベッシェーリウスである。念のためつけ加えると、あるスウェーデン語学習書¹²⁾に載っている Berzelius の発音は [bæsé:liws], ベセーリウスである。

都築らの示した発音記号とベッシェーリウスとのくいちがいは、前者での r をルと発音しなければ解決される。スウェーデン語で r+s は [s] と発音される¹²⁾から、この仮定は妥当のように思われる。しかし、果たしてそのとおりかどうかは今の筆者には判断できない。

5. 終わりに

Berzelius の業績と知名度からみて、Berzelius をベッシェーリウスと表記すると、我が国の化学、化学史、

化学教育に混乱を招くかも知れない。従って、先に提案した³⁾ ように、今後 Berzelius をカナ書きする場合は、ベッシェーリウス（ベルセリウス）またはベッシェーリウス（Berzelius）とするのがよいと思う。

文 献

- 1) 大西 寛「Cannizzaro の呼び方」『化学と工業』46 (1993), 1440.
- 2) 大西 寛「Guldberg と Waage の呼び方と Mass Action Law の訳し方」『化学と工業』47 (1994), 190.
- 3) 大西 寛「Berzelius はベッシェーリウス」『化学と工業』47 (1994), 782–783.
- 4) 原 光雄『化学入門』岩波新書(岩波書店, 1953).
- 5) 『岩波西洋人名辞典』(岩波書店, 1956).
- 6) 原 光雄『近代化学の父—ジョン・ドールトン—』岩波新書(岩波書店, 1951).
- 7) 原 光雄「ヤコブ・ベルゼリウス—化学を築いた人々(5)ー」『自然』7, No. 4 (1952), 70–80.
- 8) 原 光雄『化学を築いた人々』自然選書(中央公論社, 1973).
- 9) 都築洋次郎「読み難い化学の西洋人名」『化学の領域』6 (1952), 766–768.
- 10) Webster's New Collegiate Dictionary (Springfield, Mass.: G. & C. Merriam Co., 1961).
- 11) 『研究社新英和大辞典, 第5版』(研究社, 1980).
- 12) 尾崎 義『スウェーデン語四週間』(大学書林, 1955).

表紙図説明

『舍密開宗』 第四十八章 水の分解 水を分解して水素を捕集する方法の図

甲：水素を捕集するガラス鐘	戊：水の入ったレトルトを熱する炉
乙：分解しないで出てくる水を受けるビン	癸：燈油を貯えたびん
丙：中に巻いた鉄線を入れた鉄の筒	庚：燈油を通す管
丁：鉄の筒を熱する炉	

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

〔雑 報〕

化学会館展示

Haber と亡父について

田 丸 謙 二

(東京理科大学)

私の家の歴史的資料を展示用に出してくれ、できたら亡父とハーバーのことについて書いてくれ、とのご依頼がありました。私は今まで父のことについて述べたことは一度もありませんでしたし、父が亡くなったのは私の学生時代でしたので、専門的なことは極く断片的なことしか聞いていません。一つの資料としては、Haber 夫妻が1924年に来日した折に鎌倉の私どもの家に寄られたときの写真があります。関東大震災の後で、余震に備えて家を材木で支えていたときのものですが、Haber 夫妻、私の両親、若くして亡くなった兄、それに母の腕の中に私がいますが、多分万国共通の赤ん坊言葉で Haber と話をしたことと思います（日本化学会の化学史の資料としては、父も日本化学会の会長をしましたので、この写真には二人の日本化学会の会長とハーバーが写っていることになります）。

亡父（節郎）は第一次世界大戦の前1908年2月に、当時 Karlsruhe の Haber の研究室に文部省外国留学生として留学し、アンモニア合成の研究に携わったそうです。

ハーバーの実験室で史上初めて、原料ガスを循環するアイディアで、アンモニア合成に成功したのが1909年7月2日でしたから、それは大変な感激だったと思います。Badische Anilin und Soda Fabrik の若い技師であった Bosch と Mittasch の二人が、Bosch が高圧装置の開発を、Mittasch が触媒の改良を受けもって、二年後には Oppau で初めて工業化に成功したわけです。

よく知られているように、前世紀の末にはチリ硝石は枯渇してくるし、火薬や肥料、染料などの原料になる窒素源が不足してきて、他方世界の人口は増える一方だし、人類の将来に飢餓が訪れるということで、「世紀末」的な暗い心配が世界を支配していたといいます。当時の化学者たちの多くはこの来るべき危機を乗り越えるため



に熱心に取り組んでいました。Ostwald, Nernst, Le Chatelier, Ramsay 等々一流の学者たちもその中に含まれます。その頃の大問題の一つは窒素、水素とアンモニアの間の平衡がどこにあるかということでした。窒素分子が不活性なだけに実験的に決め難かったからです。1907年に有名な Nernst と Haber の論争が Bunsen Gesellschaft の集まりであり、Nernst は「およそ熱力学を学んだもので窒素と水素からアンモニアが作れると思うものはいないだろう」と言い切ったといいます。Nernst の見積もった平衡点からすると、その頃の技術では到底不可能ということだったのですが、Haber は、高圧下での平衡点の結果はなかったのですが、常圧での結果からすると、全然不可能であると結論するほどではないということで争われました。私が1953年から1956年まで米国の Princeton 大学で大変お世話になった Sir Hugh Taylor 先生（Haber の研究室で亡父にも会わされている）は Haber がアンモニアの合成に成功したのは、Le Rossignol や Tamaru のような実験のうまい人たちが研究室にいたからだと話しておられました。とにかくその後、Haber の実験室で得られた平衡点の結果は当時の技術では実験室でもうまくできるかどうか、実験条件のギリギリのところであったわけですが、その頃の高圧の技術は常温で 200 気圧まででしたので、高圧下でしかも触媒の活性が低いために反応温度を上げなければいけなかつたこともあります、技術的に非常に難しかったわけです（鋼鉄を反応管に使っても、鋼鉄の中の炭素も水素で還元され、軟鉄になって爆発を起こすからで、特に工業化に際しては Bosch たちが開発した高圧化学

の技術が不可欠だったわけです)。

その後1911年ハーバーはベルリンに創設された Kaiser Wilhelm Institut の所長に任命され、父もその正式のスタッフとして一緒にベルリンに移っています。現在この研究所はハーバーの名を取って Haber Institut と名づけられ、現在その所長をしている Ertl 教授は先年 Japan Prize を贈られています。

1914年に第一次世界大戦が勃発して、日本とドイツとは敵国関係になったので、父は6年間滞在したドイツを逃げ出したわけですが、日本に帰って理化学研究所の設立のお手伝いをしたそうです。当時の理研の1号館は亡父の設計で、ドイツ式の凝った建物で凝り過ぎではないかとまでいわれたそうですが、程なく関東大震災が起こり、ガラス一枚割れなかったと鈴木梅太郎博士が書いておられました。

亡父が Haber との関係として言えることに学術の振興があります。Haber が第一次世界大戦にドイツの復興に大変な努力をし、学術の振興のために国家が援助する組織を作りました。ドイツで基礎科学の推進が直接工業の振興に寄与してきた伝統を踏まえて、敗戦で疲弊したドイツを救うために学術の振興が急務であるということで奔走し、苦労して実現にこぎつけたそうです。昭和の始め我が国が不景気のどん底にあった頃「世界の産業的経済的竞争に優位を確保する唯一の根本的国策として」桜井錠二先生をお担ぎして、その頃のいわゆる「学術振興会」を作るのに父が奔走したのもその影響で、ドイツの例を挙げながら学術の振興を説いていました。桜井先生の遺稿集にそのことに関して次のような文を特に残し

ておられます。『学術振興の運動を起こしてより約二カ年の間終始一貫尋常ならざる熱意を以てこの運動に参与し而も好んで豫の下の力持に任じられた田丸節郎君の努力に対して自分は常に感謝の念を禁ずること能わざるものである』。その頃の不景気もあり、並大抵の苦労ではなかったとのことでしたが、最後には天皇陛下が「自分の身の廻りのことは何程節約しても宜しいから出来る丈けの援助を学術振興の為に与へよ」と申されて御下賜金150万円を賜ったことが成功への決定的な鍵になり、政府もこれに応えて、研究費の助成が飛躍的に増えたことが桜井先生の遺稿集にも出ています。ついでに申せば、桜井先生は昭和6年の資料で、Haber と父との関係について、「師弟の間柄であり、学会の僚友であり、二十余年間の親友であるのみならず、相携えて世界を周り、日夜起居を共にした間柄でもある」「ハーバーが日本を正解し、其發展に驚嘆し、帰国後日独文化の連絡並に日独工業の提携に奔走し、以て著しき効果を挙げたのも誠に宜ベなりというべきである」と書いておられます。

(わが家には父が求めてきたいくつかの有名人の直筆の手紙類があります。Lavoisier, Berthollet, Liebig, James Wattなど、それに私に直接当てた、Einstein の手紙もあります。歴史的な資料としての其の一部を出させていただきます) (1994年6月)。

展示期間：1994年10月初旬～1995年2月下旬

展示場所：化学会館 3階、化学図書・情報センター

(〒101 千代田区神田駿河台1-5)

電話 03-3292-6171 FAX 03-3292-6319

[資 料]

化学史および周辺分野の新刊書(1993)

編・著 者	書 名	版・ページ数	定価(円)	出 版 社
高内壮介	湯川秀樹論	B 6・374	2,800	第三文明社
西尾成子	現代物理学の父ニールス・ボーア(中公新書1135)	B 40・288	820	中央公論社
オルギュルト・ヴォウチェック =小原いせ子	キュリー夫人	B 6・222	2,300	恒文社
E.P. フィッシャー, C.リブソン=石館三枝子	分子生物学の誕生 M.デルブリュックの生涯	B 6・450	2,900	朝日新聞社
ユルゲン・レン編・ 三品隆司他編	<図解>アインシュタインの世界	A 5・165	1,300	PHP研究所
後藤憲一	ファラデーとマクスウェル(Century books)	B 6・214	620	清水書院
スタイルマン・ドレイク =赤木昭夫	ガリレオの思考をたどる	B 6・359	3,605	産業図書
M.バルデルミ=マドール =横山輝雄・寺田元一	ラマルクと進化論	B 6・241	2,400	朝日新聞社
リチャード S.ウェストフォール =田中一郎・大谷隆砦	アイザック・ニュートン 1・2	A 5・591+550	@8,700	平凡社
ブルーノ・ロッシ=小田 稔	物理学者ブルーノ・ロッシ自伝(中公新書1145)	B 40・239	720	中央公論社
中村量空	シュレーディンガーの思索と生涯	B 6・197	2,472	工作舎
ウォルフガング・ゲンショレク =真岩啓子	評伝シーボルト 日出づる国に魅せられて	B 6・294	2,800	講談社
丸石照機編著	「見えども見えず」に挑戦	A 5・248	2,500	新生出版
磯 直道	科学思想史入門	B 5・143	1,957	東京教学社
板倉聖宣	科学はどのようにしてつくられてきたのか	A 5・264	2,000	仮説社
一戸良行	古代がみえてくる本 (のぎへんのほん)	B 6・204	1,236	研成社
金子 務	さらばアリストテレス (自然叢書18)	B 6・275	2,480	平凡社
矢島祐利	科学史とともに五十年 (中公文庫)	A 6・273	640	中央公論社
バーナード・コーエン総編集	マクミラン世界科学史百科図鑑 2, 3	B 5・321+439	@9,800	原書房
G. シャピロ=新閑暢一	創造的発見と偶然 (科学のとびら17)	B 6・205	1,400	東京化学同人
有坂隆道, 浅井允晶編	論集 日本の洋学 1	A 5・298	4,841	清文堂出版
片桐一男	蘭学、その江戸と北陸	B 6・331	9,064	思文閣出版
佐藤昌介	洋学史論考 (思文閣史学叢書)	A 5・408	8,034	思文閣出版
実学資料研究会編	実学史研究 9	A 5・300	5,974	思文閣出版
中山 茂	近世日本の科学思想 (講談社学術文庫1093)	A 6・270	800	講談社
幕末・明治初期における西洋 文明の導入に関する研究会編	洋学事始 幕末・維新时期西洋文明の導入	A 5・281	2,900	文化書房博文社
洋学史学会	洋学 1 洋学史学会研究年報	A 5・239	4,800	八坂書房
吉川芳秋・木村陽二郎・ 遠藤正治編	医学・洋学・本草学者の研究	A 5・462	13,000	八坂書房
任 正燐編著	朝鮮の科学と技術	B 6・300	3,090	明石書房
デービブラサド・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 2	A 5・606	18,540	東方出版
Alexander Hellemans =Bryan Bunch	MARUZEN 科学年表 知の5000年史	B 5・580	21,630	丸善
糸魚川淳二	日本の自然史博物館	A 5・228	4,120	東京大学出版会
スチュアート・ホーリング デール=岡部恒治	数学を築いた天才たち 上・下(ブルーバックス)	B 40・358+331	@880	講談社
A.F. モンナ =鶴見和之・新井理生	現代数学発展史	A 5・237	3,090	東京電機大出版局
林 隆夫	インドの数学(中公新書1155)	B 40・299	860	中央公論社

編・著 者	書 名	版・ページ数	定価(円)	出 版 社
V.A.ニキフォロスキイ =馬場良知	積分の歴史	A 5・222	2,575	現代数学社
平山 誠	和算の誕生	A 5・211	3,800	恒星社厚生閣
百川治兵衛他	江戸初期和算選書 第3巻1~3	A 5・3冊	11,330	研成社
渡辺 愈	身近な物理学の歴史	B 6・361	1,800	東洋書店
アーミン・ヘルマン =杉元賢治・一口捷二	アインシュタインの時代	A 5・246	3,090	地人書館
スタンスラウ・クロソウ スキー・ド・ローラ =磯田富夫・松本夏樹	鍊金術図像大全	B 5・371	15,000	平凡社
化学史学会	原子論・分子論の原典 3	A 5・226	4,500	学会出版センター
小池猪一	図説 日本の“医”の歴史	A 4・2冊	48,000	大空社
中西 啓	長崎のオランダ医たち(岩波新書の江戸時代)	B 6・234	1,500	岩波書店
日本医師会	医界風土記 近畿編	B 6・190	1,900	思文閣出版
楳 佐知子	今昔物語と医術と呪術	B 6・272	2,472	築地書館
丸山 博	アーユルヴェーダへの道	B 6・288	2,800	東方出版社
宗田 一	渡来薬の文化誌	B 6・334	3,200	八坂書店
蕭培根主編=真柳誠訳編	中国本草図録巻2~10	A 4・9冊(232~278)	@15,000	中央公論社
〃	中国本草図録 別巻	A 4・209	10,000	中央公論社
難波恒雄	和漢薬百科図鑑 1	B 5・606	18,000	保育社
雨宮正彦	エンジニア物語	A 5・315	2,000	ジャストシステム
奥村正二	火縄銃から黒船まで(岩波新書の江戸時代)	B 6・206	1,500	岩波書店
『科学朝日』編	独創技術たちの苦闘(朝日選書485)	B 6・261	1,400	朝日新聞社
九州産学官協力会議	頭脳列島「日本」の創成	B 6・209	1,980	工業調査会
黒岩俊郎編	技術文化史(技術文化ブックス 2)	A 5・289	3,500	アグネ社
研究産業協会編	まっ白なバトン	A 5・192	1,900	通商産業調査会
志村央夫	ハイテク国家日本の「知的」選択	B 6・294	1,600	講談社
志村幸雄	日本の技術が世界を制覇する理由	B 6・242	1,600	PHP研究所
西沢潤一	「技術大国・日本」の未来(朝日文庫)	A 6・278	550	朝日新聞社
三田出版会編	科学技術の最前線 13・14	B 6・208×2	@1,400	ダイヤモンド
種田 明	ドイツ技術史の散歩道	A 5・218	2,600	同文館出版
金谷信之	日本近代産業小史	A 5・167	1,751	啓文社
金田秀治	日本の製造業はこう変わる	B 6・285	2,000	ぱる出版
工学会編	大正工業史 上・下巻(明治百年史叢書)	A 5・461+1冊	@18,540	原書房
鉱山懇話会編	日本鉱業発達史 上中下各1・2(明治百年史叢書)	A 5・6冊	@18,540	原書房
山中雅夫	オーストラリア鉱業経営史研究	A 5・267	3,600	千倉書房
小葉田淳	日本銅鉱業史の研究	A 5・852	19,570	思文閣出版
藤本鉄雄	「明治期」の別子そして住友	A 5・317	3,296	御茶ノ水書房
朝岡康二	日本の鉄器文化(考古民俗叢書)	A 5・539	12,000	慶友社
フレッド・アフタリオン =柳田博明	国際化学産業史	A 5・501	6,500	日経サイエンス社
馬場 哲	ドイツ農村工業史	A 5・265	5,974	東京大学出版会
吉田集而	東方アジアの酒の起源	B 6・349	3,605	ドメス出版
丸山工作	生化学の夜明け(中公新書1125)	B 40・209	700	中央公論社
産業考古学会他	日本の産業遺跡300選 1	A 5・214	4,800	同文館出版
盛永俊太郎・安田健	享保元文諸国物産帳集成 第18巻	B 5・634	51,500	科学院書院
剣持一巳	イギリス産業革命史の旅	B 6・346	2,575	日本評論社
編纂委員会	昭和農業技術発達史 第2巻	A 5・490	8,500	農林水産技術情報協会
野口一雄他校注	日本農書全集 45	A 5・467	5,500	農山漁村文化協会

編 集 後 記

☆酷暑の余韻もそろそろ去ったと思ったら、初雪の知らせ。今年はことのほか季節の移り行きを速く感じます。

☆現住所の調査表を綴じ込みました。どうぞご協力下さい。技術史シリーズは回を重ね第9回までになりました。ご投稿ありがとうございます。伝統技術のシリーズは次号に掲載される予定です。また、論文のご投稿をお願い申しあげます。

☆『化学史研究』の編集の仕事に携わり半年になります。不慣れなために、ご迷惑をおかけすることもあり恐縮しております。どうぞご容赦ください。(橋本)

複写される方に

本誌に掲載された著作物を複写したい方は、著作権者から複写権の委託をうけている次の団体から許諾を受けて下さい。

学協会著作権協議会

〒107 東京都港区赤坂9-6-41

社団法人 日本工学会内

Phone: 03-3475-4621

Fax : 03-3403-1738

各種問合わせ先

○入会その他 → 化学史学会事務局

郵便: 〒101 東京都千代田区神田錦町2-2
東京電機大学工学部人文社会系列
古川研究室
(下線部を必ず明記して下さい)

振替口座: 東京 8-175468

電話: 03-5280-1288 (FAX 兼用)

事務連絡はなるべく FAX でお願いします。

○投稿先 → 『化学史研究』編集委員会

〒153 東京都目黒区駒場3-8-1
東京大学教養学部科学史・科学哲学研究室
橋本毅彦(気付)

○別刷・広告扱い → 大和印刷(奥付参照)

○定期購読・バックナンバー → (書店経由)内田老鶴園

編 集 委 員

委員長: 鎌谷 親善 顧問: 柏木 肇
飯島 孝 大野 誠 亀山哲也
川崎 勝 小塩玄也 田中浩朗
橋本毅彦 林 良重 藤井清久
古川 安 武藤 伸 吉本秀之

維 持 会 員

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

贊 助 会 員

(株)内田老鶴園	武田科学振興財団
三共(株)	(株)東京教学社
三共出版(株)	肥料科学研究所
(株)第一学習社	和光純薬工業(株)

(1994年10月1日現在)

化学史研究 第21巻 第3号(通巻68号)

1994年10月31日発行

KAGAKUSHI Vol. 21, No. 3. (1994)

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

東京電機大学工学部人文社会系列古川研究室

c/o Yasu FURUKAWA, Tokyo Denki University, 2-2 Nishiki-cho, Chiyoda-ku, Tokyo 101, Japan
Phone 03-5280-1288

印刷 (株)大和印刷

〒173 東京都板橋区栄町25-16

TEL. 03-3963-8011(代) FAX 03-3963-8260

発売 (書店扱い) (株)内田老鶴園

〒112 文京区大塚3-34-3

TEL 03-3945-6781(代)

Overseas Distributor: Maruzen Co., Ltd.

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

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

昭和52年3月24日 郵政省学術刊行物指定

『化学史研究』投稿規程 (1992年3月21日改訂)

化学史学会編集委員会

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

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

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

—論文・寄書・総説・解説・原典翻訳・紹介・資料・雑報・広場・討論—

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

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

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

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

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

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

なお投稿先は変更される場合があるので、最近号の会告に注意すること。

執筆要項

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

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

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

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

5. 原稿は横書き、現代かなづかいによる。

6. 読点はヨンマ（、），句点はピリオド（。）を用い、文中の引用は「」の中に入れる。

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

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

9. 欧語は、タイプまたは活字体で記すこと。

10. 引用文が長いときは、行を改め本文より2字下げて記す。

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

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

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

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

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

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

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

18. 引用文献の書き方は、以下に示す実例に準ずる。

例

〈論文〉

- 仁田 勇「化学史周辺雑感」『本誌』1983, 123-126頁。
- 辻本満丸「姥鮫肝油中の新炭化水素について」『日本化学会誌』(以下『日化』と略す) 55 (1934), 702.
- Wallace H. Carothers, 'Polymerization', *Chemical Reviews* (以下 *Chem. Rev.* と略す) 8 (1931): 353-426, p. 355.

〈書籍〉

- 日本化学会編『日本の化学百年史——化学と化学工業のあゆみ』(東京化学同人, 1978), 580-597頁。
- Arnold Thackray, *Atoms and Powers: An Essay on Newtonian Matter-Theory and the Development of Chemistry* (Cambridge, Mass: Harvard University Press, 1970), pp. 14-18.

投稿先 〒153 東京都目黒区駒場3-8-1

東京大学教養学部科学史・科学哲学

研究室 橋本毅彦（気付）

『化学史研究』編集委員会

KAGAKUSHI

The Journal of the Japanese Society
for the History of Chemistry

Volume 21 Number 3 1994
(Number 68)

CONTENTS

REVIEW

- Hideo YAMATERA: Historical Review of Theories of the Coordinate Bond 219 (1)

TRADITIONAL TECHNOLOGY AND CHEMISTRY IN JAPAN

- Masaya SATO: A Social History of the Poly-Vinylidene-chloride Film 234 (16)
Masanao ESAKI and Masao OHTANI: History of Methanol Synthesis 250 (32)

REMINISCENCE

- Kozo HIROTA: My Career of Catalysis Research from Science to Industry 278 (60)

ELOGE

- Naoki INAMOTO: In Memory of Professor Takeji MATSUBAYASHI 297 (79)
Toshikazu IBATA: In Memory of Professor Takeji MATSUBAYASHI 299 (81)

FORUM

- Hiroshi ONISHI: The Transition of the Syllabism of 'Berzelius' 302 (84)

NEWS

- 304 (86)

LIST OF NEW BOOKS (1993)

- 306 (88)

Edited and Published by
The Japanese Society for the History of Chemistry

c/o Yasu Furukawa, Tokyo Denki University

2-2 Nishiki-cho, Chiyoda-ku, Tokyo 101, Japan

Overseas Distributor: Maruzen Co. Ltd.,

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