

# 化学史研究

第22卷 第1号 1995年

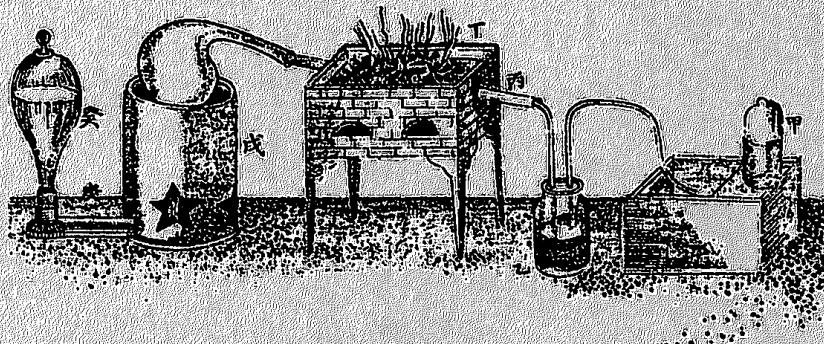
(通巻第70号)

論 文 トーマス・グレアムのコロイド研究再考 立花太郎 1(1)

特 集 技術史シリーズ 第11回  
アンモニア合成技術（I） 江崎正直 15(15)

雑 報 旧制高校教師 山岡望先生について 鶴田禎二 50(50)

年会特集 1995年度化学史研究発表会講演要旨 53(53)



化 学 史 学 会

# 会 告

## 1995年度化学史研究発表会プログラム

日時と場所 5月20日(土)・21日(日) 日本大学商学部(〒157 東京都世田谷区砧5-2-1, 索引課電話03-3749-6711) 図書館3階LL教室

参加費 2千円(会員・非会員とも), 学生無料

5月20日(土)

開会挨拶(9時30分~) 芝 哲夫(化学史学会会長), 紫藤 貞昭(年会準備委員)

シンポジウム「回想:日本の高分子化学」(高分子学会共催)

座長 古川 安(9時40分~10時40分)

開演挨拶

1. 高分子学会の歴史と役割

座長 鎌谷 親善(10時50分~12時30分)

2. 桜田一郎と日本の高分子化学—科学史の一つの見方—

3. 日本の合成ゴム研究史

座長 飯島 孝(13時30分~15時30分)

4. わが国のプラスチック時代到来までの概要

5. 日本の高分子産業史のひとこま—化学繊維技術成立事情—

一般講演(1)

座長 小塙 玄也(15時40分~16時40分)

6. 東北大学金研の設立事情、とくに臨時理化研究所について

7. ライナス・ボーリング—20世紀最大の化学者—

総会 17時より 懇親会(5千円) 18時より

5月21日(日) 一般講演(2)

座長 橋本 賀彦(9時30分~11時)

8. 文化史におけるボイルーボイル研究の新動向—

9. イングランド科学の環境について—若干のコメント—

10. イギリス北部、エディンバラ・マンチェスター・グラスゴーの  
化学と日本の密接—ヘンリーのグラント・デザインが1798  
年のマンチェスターで行われた連続公開講演のシラバスにあ  
ることについて—

一般講演(3)

座長 八耳 傘文(11時10分~12時10分)

11. 佐賀藩武雄領における科学攝取—木村仲兵衛関係文書を中心に—

12. 魏武とラジウム

鎌谷 親善(東洋大学)

芦田 玉一(名古屋大学)

吉本 秀之(東京外国语大学)

柏木 肇(名古屋大学名誉教授)

塚原 東吾(東海大学)

土井 康弘(法政大学大学院)

橋本南都子(東海大学)

特別講演「ハーバーと日本」

座長 立花 太郎(13時20分~15時)

13. 父田丸節郎とハーバー

14. ハーバー一族と日本

田丸 謙二(東京理科大学)

佐藤 正弥(千葉経済大学)

一般講演(4)

座長 亀山 哲也(15時10分~16時40分)

15. 1-アミノアントラキノンの無公害型製法の開発とそれをめぐる  
研究者たち

16. 硝酸式硫酸製造プロセスの盛衰

17. アンモニア合成の低圧化

上仲 博(広榮化学工業㈱)

鶴田 利行(硫酸協会)

江崎 正直(関東天然瓦斯開発㈱)

### 会場案内

(交通機関)

小田急線:新宿駅 約25分 祖師ヶ谷大  
(各駅停車)  
蔵駅下車 徒歩約12分

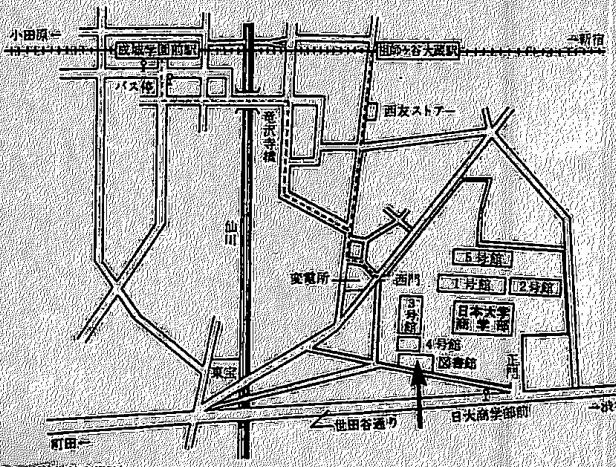
新宿駅 約20分 成城学園  
(急行・準急)  
前駅下車 徒歩約18分

成城学園前駅より

東急バス 渋谷駅 約10分  
小田急バス 等々力駅 行乗車 約10分  
都立大学駅北口

日大商学部前下車  
図書館は正門入ってすぐ左です。

【同封の出欠および委任状を必ずお出し下さい】



〔論 文〕

## トーマス・グレアムのコロイド研究再考

立 花 太 郎\*

### 1. 緒 言

コロイドの研究はイギリスの化学者トーマス・グレアム (Thomas Graham, 1805-1869) が1861年に発表した論文「液体拡散の物質分離への応用」<sup>1)</sup> が原典とされてる(以下この論文を引用するときは“原典”と略す)。爾来コロイド研究の内容は様々な変容を経て今日に至っている。その間の歴史の概要は Partington の『化学史』<sup>2)</sup>、あるいはコロイド化学の専門書<sup>3)</sup>に記述されているが、その歴史が単独で化学史研究の対象にされたことは、これまでほとんどなかった。

コロイド研究は直接あるいは間に今日の化学の形成に大きく寄与してきたが、とりわけその研究の過程で多数の新しい専門分野を誕生させたことは、その歴史の顕著な特徴といえるであろう。すなわち高分子化学、界面化学、レオロジー、あるいは生物物理化学の中のある部門などは、そのルーツをコロイド研究の歴史のなかに見出すことができる。

しかしそれらの新分野の成立は、すべて20世紀になってからの出来事であった。グレアム以後、残る19世紀の40年間、コロイド研究が化学の表舞台に登場することはなかった。ある化学史家の言葉<sup>4,5)</sup>をかりて言えば、その間のコロイド研究は“esoteric”(限られた少数者だけに伝えられた; 秘儀的な)領域に属していた。

今世紀の初頭、コロイド研究は大きな転期を迎えた。それには同時期の物理学や化学や工業にお

ける動向を反映しての外在的誘因に負うところが大きいとしても、それまでのコロイド研究に固有の内在的誘因については、まだ化学史のなかで十分解き明かされていない。

グレアムが研究の対象として取り上げたコロイド物質とは一般の化学者からみれば「かたちが不定で、組成や物性も定まらず、一般に取り扱いにくいもの」<sup>6)</sup> であり、また一般の実験室では、調製に失敗した試料であり、汚物であり、廃棄物に等しいものであった。それにもかかわらず、コロイド研究が20世紀に至ってにわかに化学者の夢をかきたて、多彩な成果を生み出したそもそもその素因は、すでにグレアムの“原典”の中に書きこまれているのかもしれない。その意味で“原典”を再読し、再考し、その上でその後のコロイド研究の動向を見直してみると、コロイド研究の歴史を新しく叙述してゆくための糸口を作ることにもなるであろう。

### 2. グレアムによる気体拡散の研究

グレアムのコロイド研究をその起源から調べようと思えば、彼の拡散研究の文献にまで溯らなければならない。それによると<sup>7)</sup>、彼が気体拡散の研究を始めた動機はガラス容器の中の水素ガスが亀裂をとおして漏洩してゆく現象の原因の解明にあった。この現象は1823年にドイツの化学者 Johann Wolfgang Döbereiner (1780-1849) によって最初に報告されたが機構は明らかでなかった。グレアムは実験によって、そのとき空気が水素ガスに入れかわって侵入することを見出し、拡散という現象を始めて認識した。それから彼は種々の気体の拡散速度を相対的に測定する実験を

1995年2月22日受理

\* お茶の水女子大学名誉教授

行い、1829年に最初の報告を発表した。その時点で早くも拡散法則を得ていたが、それは1831年に口頭で発表し、さらに実験例を追加して得た結果を1833年の *Philosophical Magazine* に発表<sup>8)</sup>した。その中で以下のように記された拡散法則が、その後一般に広く彼の名とともに知られるようになったのである。

接触する二つの気体の拡散、すなわち自然の混合は気体の無限小の体積が位置を交換することから生ずる。交換する体積は必ずしも等しくはなく、各気体の密度の平方根に逆比例する。

グレアムは「この法則は単なる現象の記述であって、仮説的なものは一切加えず、現代の粒子哲学を取り入れていない」と述べ、この先の研究を将来に委ねた。しかし彼は真の拡散過程は「ある大きさの体積間の交換ではなく、気体の究極の粒子間で行われる」と記しており、粒子論的解釈をしていたことがわかる。粒子論による拡散過程の解析はイギリスの数理物理学者 John James Herapath (1790–1868) がその著作『数理物理学』<sup>9)</sup> (1847) のなかで行っていた。グレアムは1863年の論文<sup>10)</sup>のなかで、そのことに触れて彼の功績を認めている。

グレアムは気体の拡散過程が液体の蒸発過程や動物の呼吸とも深くかかわっていることも指摘した<sup>11)</sup>、そのことはドイツの生理学者 Adolf Fick (1829–1901) の注意を喚起した。彼は熱伝導と拡散が現象として類似している点に着目して、1855年に拡散を記述する一般方程式を発表した<sup>12)</sup>。

### 3. 物質分離のための拡散法の起源

気体の拡散法則は気体の種類による拡散能の差違を定量的に明らかにした。グレアムは、この法則について発表した1833年の論文の中で、はやくもそれが混合気体の分離に応用できることを次のように示唆した<sup>13)</sup>。

物質の分離には蒸気圧の差を利用して蒸留を行うが、それと同じ原理は拡散にも適用できるであろう。

この可能性を検証した実験は、それから30年後の1863年になってから行われた<sup>14)</sup>。このように拡散現象に対するグレアムの研究態度は物理学的であったと同時にまた化学的であった。

グレアムは拡散研究を気体から液体に拡げた。その結果は1850年に発表された<sup>15)</sup>。そこでは簡単な装置を使って水に溶解している塩類および他の溶質の拡散能のデータが豊富に集められた。この論文の冒頭で彼は次のように記している。

気体の場合のように、もし液体においても拡散能が存在するならば、それは拡散能を異にする物質の分離および分解<sup>16)</sup>の手段を提供するであろう……。

実験の結果は、この期待を大きく前進させるものであった。それは albumen (卵白の主成分タンパク質) の拡散が塩類のそれに比較して異常に低い結果からも明らかであった。

かくしてコロイド概念の源流となった液体拡散による物質分離の実験は、コロイドの“原典”的発表される10年前に行われたことがわかる。

### 4. コロイド概念の成立 (1861)

拡散研究からコロイド概念が成立するまでの経緯はグレアムの“原典”冒頭の序文の中に次のように記されている(図1)。

非常に多くの物質が互いに異なった揮発性を持つという性質は蒸発や蒸留の循環操作で見られるように貴重な分離方法を与える。すべての液体物質の持つ拡散能はそのように揮発性と類似の特性であるから、それから同様な分析手段を期待できる。物質による拡散性の相違の範囲もまた蒸気圧の大きさの度合いと同様に幅広いように見える。例えば、水酸化カリウムは硫酸カリウムの2倍の拡散速度を

X. *Liquid Diffusion applied to Analysis.*  
By THOMAS GRAHAM, F.R.S., Master of the Mint.

Received May 8,—Read June 13, 1861.

The property of volatility, possessed in various degrees by so many substances, affords invaluable means of separation, as is seen in the ever-recurring processes of evaporation and distillation. So similar in character to volatility is the Diffusive power possessed by all liquid substances, that we may fairly reckon upon a class of analogous analytical resources to arise from it. The range also in the degree of diffusive mobility exhibited by different substances appears to be as wide as the scale of vapour tensions. Thus hydrate of potash may be said to possess double the velocity of diffusion of sulphate of potash, and sulphate of potash again double the velocity of sugar, alcohol, and sulphate of magnesia. But the substances named belong all, as regards diffusion, to the more "volatile" class. The comparatively "fixed" class, as regards diffusion, is represented by a different order of chemical substances, marked out by the absence of the power to crystallize, which are slow in the extreme. Among the latter are hydrated silicic acid, hydrated alumina, and other metallic peroxides of the aluminous class, when they exist in the soluble form; with starch, dextrin and the gums, caramel, tannin, albumen, gelatine, vegetable and animal extractive matters. Low diffusibility is not the only property which the bodies last enumerated possess in common. They are distinguished by the gelatinous character of their hydrates. Although often largely soluble in water, they are held in solution by a most feeble force. They appear singularly inert in the capacity of acids and bases, and in all the ordinary chemical relations. But, on the other hand, their peculiar physical aggregation with the chemical indifference referred to, appears to be required in substances that can intervene in the organic processes of life. The plastic elements of the animal body are found in this class. As gelatine appears to be its type, it is proposed to designate substances of the class as *colloids*, and to speak of their peculiar form of aggregation as the *colloidal condition of matter*. Opposed to the colloidal is the crystalline condition. Substances affecting the latter form will be classed as *crystalloids*. The distinction is no doubt one of intimate molecular constitution.

Although chemically inert in the ordinary sense, colloids possess a compensating activity of their own arising out of their physical properties. While the rigidity of the crystalline structure shuts out external impressions, the softness of the gelatinous colloid partakes of fluidity, and enables the colloid to become a medium for liquid diffusion, like water itself. The same penetrability appears to take the form of cementation in

図1 コロイド化学の原典とされているトマス・グレアムの  
論文 (1861)<sup>1)</sup>

持ち、硫酸カリウムはショ糖、アルコール、および硫酸マグネシウムの拡散速度の2倍を示す。しかしここに挙げた物質はすべて拡散に関しては“揮発性”的大きい部類に属する。拡散が極端に緩慢な別種の化学物質は、拡散性の比較的“不揮発性”な部類に属し、結晶化する能力を欠いているのが特徴である。それに属するのは溶解状態にあるときのケイ酸、アルミナ、およびそれと同類の他の金属酸化物の水和物であり、またデンプン、デキストリン、およびガム質、カラメル、タンニン、卵白タンパク質、ゼラチン、動植物からの抽出物である。これらに共通な性質は

低拡散能だけではなく、それらの水和物がゼリー状態になる性質もまた特徴的である。これらは水への溶解性がしばしば非常に大きいが、溶解状態を保持する力はきわめて弱い。酸性、塩基性、および化学作用には異常なほど不活性である。しかしその一方で、上記の化学的に不活性な特徴を備えた物理的集合状態は生命の有機的過程のなかに介在する物質には必要なもののようにみえる。動物体の組織形成物質もこの部類に属する。ゼラチンはこの典型であるようにみえるから、この部類の物質を“コロイド”(colloids, 訳注：原報には語源についての説明はない)と命名

し、それが示す独特の集合形式 (aggregation, 訳注：集合, aggregation とは物質種の集合) を“物質のコロイド状態”と名づけよう。コロイド状態に対向するものは結晶状態である。この状態をとる傾向のある物質は“クリスタロイド” (crystalloids) と分類される。この区別は疑いもなく細部にわたる分子構造上の相違である。

グレアムは続いて、ゼリー状態が外力によって変形しやすいこと、また液体拡散の媒体になること、そして特にコロイド状態そのものが変化の途上にある (dynamic) 状態であること、その点でクリスタロイドは静的な (statical) 状態であることを述べている。そして、そのようなコロイド状態には生命力の源泉であるエネルギー (Energia) が宿っていると考えた。論文はこのあと、透析法と各種コロイド試料の調製法に移り、最後にコロイド状態と浸透現象の考察を行っている。

これに續いて1864年には「ケイ酸およびコロイド物質の性質について」の表題の論文<sup>17)</sup>を発表し、その中でグレアムはコロイドの記述に必要な用語を作った。ゾル (sol), ゲル (gel), ペプチゼーション (peptization), シネレシス (syneresis) などはその例である。

グレアムのコロイドに関する論文は上記の2篇にとどまっている。前報の“原典”は総論にあたり、後報は無機ゾルを扱った各論に近い。

## 5. グレアムのコロイド概念の両義性

グレアムは物質界をクリスタロイドとコロイドに二分してみせた。それはあたかも物質界が無機物と有機物とに二分されるのと同様であるという。

彼はまたクリスタロイドもコロイドも溶液で共通の現象を示すこと、ただコロイドでは現象の現れ方が非常に微弱で、しかも時間をかけて緩慢に

現れるという特徴に注目した。彼は両者を一応別種の物質として区分したが、その間に見られる共通性に関しては、次のように分子論的な言葉で見解<sup>18)</sup>を述べている。

あるコロイドは元素組成比が簡単ではあるが、その当量は常に高いように思われる。例えばゴム酸 (gummic acid, 訳註：アラビアゴムの酸性成分) は  $C_{12}H_{11}O_{11}$  (訳註：文献によって式は異なる) で示されるが、この酸を中和するに足る石灰あるいは炭酸カリウムの割合は小さい。それから判断すると真の式量はそれより数倍も大きいはずである。特にその高い数値がある低い数値の倍数のようにみえる場合には、高い当量値とコロイドの化学的不活性とを結びつけざるを得ない。コロイド分子が多数のそれより小さなクリスタロイド分子の集合によって構成されているのではないか、またこのような分子の複合性がコロイドの性質の基礎になっているのではないいか、という問い合わせが自ずと生じてくるのである。

ここで当量（中和当量）は分子量に比例する量である。そこでグレアムがわずかな手振りから想像したのは次の二つのことであった。

- (1) コロイド分子は高分子量の分子である。
- (2) コロイド分子は低分子量のクリスタロイドの分子の集合体である。

ただし(2)における集合体が化学結合によって形成されているか、非化学結合（物理的な分子間力による結合）によって形成されているかは不問に付されている。いずれにしても(2)はコロイド分子が独立した重合分子か、小さな分子の会合体かという二つの可能性を提示した結果になった。それこそグレアム以後60年を経て1920年代に行われた“高分子論争”の争点になった問題である。

“高分子論争”が科学史のなかで扱われるとき、グレアムのコロイド分子論は、あるときは重合体

論の<sup>19)</sup>、またあるときは会合体論の<sup>20)</sup>、祖型のように扱われてきた。実際には、グレアムの文章はどちらともつかぬ、両義性をもった表現になっているのである。

グレアムのコロイド分子論は、そのあいまいさにもかかわらず、やはり将来の物質構造論に向けて新しい理念を暗示していた。そのことは有機構造論の確立の中心にあった August Kekulé (1829-1896) が1878年にボン (Bonn) 大学で行った講演<sup>21)</sup>のなかの次の次の一節がよく物語っている。

化学的原子価説からいうと、かなり多数の單一分子が多価原子によって網状の集団へ、そしてもし言い得るならば、スポンジ状の集団にまで結合する。それは拡散に抵抗する分子状の集団であって、グレアムのいうところのコロイド状の集団であると想像することができる。

この見解は、しかし、その後40年間正統な有機化学の主題になることはなかった。それはその間の化学界におけるコロイド研究の地位をもよく示している。

グレアムのコロイド概念には、また別の意味の両義性がこめられている。彼はコロイド性を特定の構造をもった物質（コロイド物質）の性質としたが、その一方でクリスタロイドでも、ある条件下ではコロイド状態になるとも述べている。例えばケイ酸は石英として結晶化するクリスタロイドではあるが、ある条件下ではケイ酸ゼリーにもなるコロイドである<sup>22)</sup>。

このようにグレアムのコロイド概念はゼラチンのような有機コロイドには“物質”，ケイ酸のような無機コロイドには“状態”という両義性を示している。コロイド概念の両義性は1890年代の〈コロイド溶液は眞の溶液か、それとも懸濁液の一種か〉という論議をとおして、コロイド研究史を構成する基軸となっている。

## 6. グレアムの“分子化学”

グレアムは拡散およびコロイドの研究にあたって、一貫して分子論の立場をとっていた。彼はまたその時代の化学者に見られる先駆的な粒子論<sup>23)</sup>の信奉者であったが、自己の拡散の分子論とは結びつけていない。両者の唯一の共通点は“運動する分子”であり“運動する粒子”である。彼の粒子論<sup>24)</sup>によれば、物質の固体、液体、気体という状態の差は、それぞれの粒子の運動範囲の相違によるもので、それがまた、それぞれの状態の密度の差違となっているとした。そしてコロイドに関しても、次のような粒子論による説明を試みている。

コロイド状態は液体と固体の中間に介在し、それは両者の範囲にまで拡がって存在している。そのことは、あらゆる固体および液体物質に多少とも影響を与えているかもしれない。

グレアムの粒子論では、コロイド分子にはそれに固有の運動範囲があることになっている。コロイド状態とはコロイド物質に特有な状態として現れるのか、それともいかなる物質も本来、固体と液体の中間状態としてのコロイド状態をとることができると解すべきか、グレアムの粒子論はそこまで言及はしていない。

グレアムは拡散運動をしている粒子を常に念頭においているので、その立場は物理的原子論である。その一方で、彼は溶液中の分子の分子量を当量の数値から推測しており、その立場は化学的原子論である。それゆえ彼は物理的原子（分子）と化学的原子（分子）とを同一視していたとみることができる。両者の同一性の問題はアヴォガドロの仮説を承認した1860年の国際化学者会議（カルスルーエ）を経た後も、物理化学者の出現する1880年の末まで化学者の意識にはのぼらなかつた。

グレアムは1869年にロンドンで死去した。同年その追悼文がロンドン大学における彼の後継者 Alexander William Williamson (1824-1904)<sup>25)</sup> とグレアムの指導を受けたこともあるドイツの August Wilhelm von Hofmann (1818-1892)<sup>26)</sup> によって発表された。両者ともグレアムの代表的業績を拡散の研究であるとし、それは“分子化学”(molecular chemistry)への貢献であると讃えた。この語は彼の液体拡散の論文<sup>27)</sup>のなかで使われていたのである。

今世紀になってフランスの Jean Perrin (1870-1942) が懸濁粒子のブラウン運動を解析し、粒子が分子運動論の法則およびアヴォガドロの法則に従っていることを明らかにした。すなわちコロイド粒子も巨大な物理的分子とみなすことができた<sup>28)</sup>。ここにおいてコロイド化学はグレアムの“分子化学”的な領分となったといえよう。

## 7. コロイド発掘の環境：19世紀のイギリスの化学

イギリスの化学史家 D. M. Knight は19世紀のイギリスの化学は大陸における化学の主流——無機化学および有機化学の記述科学としての体系化——からは、かなり掛け離れた状況にあったとして、次のように記している<sup>29)</sup>。

19世紀初期に最も活発だった分野は電気化学、分析化学、原子論、および結晶学であった。それらは、Davy, Faraday, Wollaston、および Dalton の名と結びつけられる。19世紀中期以来、研究の多くは物理と化学との間に引かれた境界線に跨るものであった。

この状況はグレアムの拡散研究が展開してゆくには最適の環境であったといえよう。さらに Knight は次のように記している。

イギリスにおいて物理学は、この世紀の間に決定的に数理科学となったが、化学の方は19世紀を通じて大部分は実験科学的な分野で

あった。化学での理論は定性的な範囲に留まっていた。……多くの物理学者には、化学はむしろ原始的な科学のように思われた： Dalton, Davy, Faraday、そして Thomas Young は種々の仕方で化学を数量的に作りあげようと試みてきたが成功しなかった。化学は Kepler や Newton を必要とするようにみえた。……物理学者には、また化学者のすべてが、しばしばあまりにも細かい部分にこだわりすぎているようにみえた……。

このように描写されたイギリスの化学事情であったからこそ、コロイドのような無定形物質がその国の化学者によって発掘されたのではなかろうか。

一方、大陸における化学は蒸留または結晶化によって得られた純物質を対象として、その分子量および構造式を決定するという方法論をすでに定式化していた。このような学問的規範の整った段階になると、コロイドはもはや化学の対象外におかれたとしても不思議ではない。

実際にフランスの有機化学者 Jean Baptiste André Dumas (1800-1884) は既に1835年に「化学の対象を純物質に制限」し、純物質としての特質を欠き、また合成の不可能な生体物質 (Dumas の用語では *les substances organisées*) を一応有機化合物とは別扱いした<sup>30)</sup>というの大陸の化学の雰囲気をよく伝えている。

同様な趣旨の言葉は Kekulé の著書『有機化学教科書』(1861)<sup>31)</sup>の中にも次のように出ている。

有機化学は植物や動物の器官における化学研究とは何の関係もない。かような研究は生理化学の対象である。

生理化学の研究は、ドイツの Felix Hoppe-Seyler (1825-1895) が、1877年にこの分野の最初の専門雑誌 *Zeitschrift für physiologische Chemie* を創刊して以来さかんになった。なかでも生命現象と深く結びついていると考えられたタ

ンパク質が特に研究者の関心をひきつけた。以後グレアムのコロイド研究は、有機コロイドに関しては生理化学者、農芸化学者らに引き継がれることになった。しかし無機系のコロイド物質については1880年代になるまで、その調製法以外に新しい知見を加えることはなかった。

## 8. グレアム以後のコロイド研究

グレアム以後、19世紀を通じてコロイド研究が一つの専門分野に成長することはなかった。その理由は前節に述べた19世紀の化学事情によるものではあるが、グレアムによるコロイド概念のあいまいさも災いしていたかもしれない。例えばゼラチンもケイ酸もコロイド物質とされながら、前者は物質そのもの、後者は物質のある状態をコロイドとしているからである。

グレアムのコロイド概念の不分明さにもかかわらず、彼の挙げているコロイド物質には明らかに、クリスタロイド一般と異なる共通の特性がある。それはその溶液の粘稠性である。グレアムは1864年の論文で「コロイド溶液を流動させる毛細管を一種のコロイドスコープ (colloidscope) として応用できるかもしれない」<sup>32)</sup>と述べている。この事実はグレアムのコロイドが、今日の用語でいう親水コロイドを主としていることを意味している。

グレアムの論文には有名な“Faraday の金のコロイド”(1857) は引用されていない。Faraday はその赤色液をルビー液体<sup>33)</sup>と記していた。実際に粘度が水とそれ程変わらぬその試料はグレアムの“コロイドスコープ”にかかるとコロイドから逃れてしまうであろう。

グレアム以後しばらく沈滞していたコロイド研究も80年代に入って、ようやく動きを見せ始めた。それは同時代の科学のいくつもの新しい潮流と深くかかわっている。

その流れの第一は生理化学や農芸化学など医

学、生物学の諸分野から生化学という分野の芽が育ち始めたことである。そこでは生命現象の根源とかかわっているとみられたタンパク質の精製法（おもに塩析法）とグレアムの指摘したコロイド的特性（ゾル・ゲル変化など）の研究が進んだ。イオンの塩析効果を示す離液系列もその間の発見(1886)の一つである。

第二は古典物理学が諸分野にわたって完成に近づき、同時にその対象と方法を科学の広い範囲に拡げてきたことである。その中で特に次の主題の研究は、コロイド研究の新たな展開を準備することになった。

- a. 濁った媒質の光散乱 (Rayleigh, 1871)
- b. 顕微鏡的粒子の電気泳動、広くは動電現象 (Quincke, 1861; Helmholtz, 1879, その他)。
- c. ブラウン運動 (Gouy, 1888, その他)
- d. 軟らかい固体（ゲル、液晶、粘土など）の物性。
- e. 表面張力および吸着現象 (Gibbs, 1876)

第三は新しい専門分野として物理化学が成立したことである。その中心課題の一つは溶液論であった。ただし、それはすべてクリスタロイドの溶液を対象にしたもので、本態の定かでないコロイド溶液は度外視された。

物理化学の体系化に主導的役割を果たしたドイツの化学者 Wilhelm Ostwald (1853-1932) は、物理化学の教科書の原型とされている著書『一般化学教科書』(1884)<sup>34)</sup> のなかで次のように記している。

クリスタロイドは水に溶解するとき、多少の温度変化を伴い、また沸点を上昇させ、氷点を降下させ、そして一般に溶液の性質に強い影響を与えるが、コロイド物質はそのような性質を持っていない。この点がコロイド物質をクリスタロイドから区別するのである。それゆえ、コロイド溶液は化合物（訳注：均一

混合物) というよりは機械的混合物である。しかし Ostwald が J. H. van't Hoff (1852-1911) とともに創刊した最初の物理化学の専門誌 *Zeitschrift für physikalische Chemie* はコロイド研究の論文の発表の場ともなった。

### 9. コロイド概念の転換とその誘因

19世紀のコロイド研究には80年代の終りから90年代にかけて、二つの顕著な動きが見られる。

第一はタンパク質など有機コロイドの溶液にクリスタロイドの溶液の法則を適用して分子量の測定が行われたこと、第二はグレアムが扱わなかつた金属および硫化物の分散液が新しく研究の対象に取りあげられ、その本態をめぐって論議がかわされたことである。

#### I. 有機コロイドの分子量の測定

物理化学の成立の重要な成果の一つとして、溶質分子の分子量の決定が可能になると、その方法はただちにコロイド溶液に適用された。前述の Ostwald の教科書について有名なドイツの Walter Nernst (1864-1941) の著書『理論化学』(1895)<sup>35)</sup> には氷点降下法で測定されたコロイドの分子量のデータが収集されている。

表1はその引用で、その結果は Nernst のいうとおり「確実ではないがコロイドは大きな分子量を示している」。同じ結論は浸透圧の測定からも

表1 コロイド物質の分子量（氷点降下法）

物 質	分子量(大略)	発 表 者
イヌリン	2,200	
麦芽デキストリン	965	Brown and Morris (1889)
デンプン	25,000	
ガム	1,800	Gladstone and Hibbert (1889)
カラメル	1,700	
水酸化鉄	6,000	
タンゲステン酸	800	Sabanejeff (1891)
グリコーゲン	1,625	
ケイ酸	49,000	
タンニン	1,100	

Nernst, *Theoretical Chemistry* (1895)<sup>35)</sup> より引用。

得られていた。これから推測して「コロイド溶液は粗い機械的な懸濁液よりは、はるかに真の溶液に近い」と彼は記している。ここでは無機コロイドも有機コロイドも差別なく扱われていた。いずれにしてもこのような分子量測定法は試料の純度の影響を鋭敏に受ける。それに煩わされない、しかも高分子量物質にも適用できる分子量測定法の確立が当面の課題であった。

#### II. 金属および硫化物の分散液

グレアムは無機コロイドとしてケイ酸のほかに金属の水酸化物のコロイドの調製法を記述しているが、金属ゾルやイオウおよび硫化物のゾルについては触れていない。これらのゾルは、実際にはグレアム以前から知られていた。有名なのは Faraday の金のゾル (1857) であるが、イオウや硫化ヒ素のゾルに相当するものも、すでに古くから調製されていた<sup>36)</sup>。しかしそれらを真にゾルとして扱った論文はグレアム以後長らく発表されなかった。

1889年になってドイツの Wilhelm Muthmann (1861-1913) が銀塩の水溶液に還元剤を加えて赤色の液体を作り、それを透析した<sup>37)</sup>。同年、写真的感光材料を研究していたアメリカの Matthew Carey Lea (1823-1897)<sup>38)</sup> は同様の方法で銀を含む着色溶液を得た。彼はそれが安定なことから、それを金属銀の水溶性同素体の真の溶液とみなしめた。

一方、アメリカの C. Barus と E.A. Schneider<sup>39)</sup> は1891年に同様な方法で調製した銀の“溶液”は、顕微鏡では見ることの不可能な小さな銀の微粒子の懸濁液であると主張した。根拠の一つは試料が典型的な懸濁液と同様にチンドル現象を示したことであった。

これが契機となって無機コロイド溶液の本態に関する研究者の見解は“真の溶液（均一系）説”と“懸濁液（不均一系）説”との二つに分かれた<sup>40)</sup>。

この問題を解く重要な鍵となるような事実が、1892年にロンドン大学の Harold Picton (1867-1956) と Samuel Ernest Linder (1868-?) によって発表された<sup>41)</sup>。彼等は硫化物の溶存状態が調製法によって異なることに気づいた。そこであらためて 6 種類の無機物と 6 種類の有機物について溶存状態の異なる試料を調製して、顕微鏡観察、透析、濾過、チンドル効果、電場効果などを調査した。その結果、それらの物質は細分化の段階に応じて次の三つの状態の系列をとおって、最終的にはイオン溶液にまでなるものもあるとした。

- (i) 懸濁液 (suspension)
- (ii) 擬似溶液 (pseudo-solution)
- (iii) 分子溶液 (molecular solution)

ここで(i)の粒子のみが顕微鏡下で観察可能である。特に硫化水銀の場合は、粒子の振動運動（ブラウン運動）が観察された。(ii)はグレアムのコロイド溶液と同じ性質を示す溶液である。擬似溶液とは、グレアム以前にイタリーの Francesco Selmi (1817-1881) が1847年にブルシアンブルー（紺青）などによってグレアムのいうコロイド溶液を作ったときに用いた名称である。(iii)はグレアムのいうクリスタロイドの溶液に相当する。特に硫化ヒ素の場合には調製法によって、上記三つの状態を連續的に実現することができた。このような事実から、彼等は次のように述べている。

物質の異なる状態相互を鋭く線引きできると考える理由はない。すべて現代の研究傾向は、自然界には境界線のようなものは何もなく、この場合も状態間の境界はよく調べれば消失するようみえる。

同じ主旨の言葉はグレアムの“原典”にも出ており<sup>42)</sup>、コロイドの世界はそのような自然界の構成の連続性に対する当時の科学者の信念<sup>43)</sup>の産物のようでもある。

Picton と Linder の研究はグレアム以来のコロ

イド研究を総括しており、それは当面二つの問題の解決を要請していたように読みとれる。

第一はコロイド溶液の中の粒子の存在を確認すること。これはドイツの Richard Zsigmondy (1865-1929) がおもに金のゾルを試料として1903年に確証した。

第二はコロイド状態が物質に固有の性質ではなく、クリスタロイドでも適当な条件下ではコロイド状態になることを一般的に示すこと。これはロシアの Peter Petrovitsch von Weimarn (1879-1935) による 200 個以上の試料を用いた実験によって1907年頃までに確証された。

ここにおいて Wolfgang Ostwald (1883-1943, Wilhelm Ostwald の息子) と Weimarn とは、コロイドとはコロイド粒子（直径 1 nm ~ 1 μm）<sup>44)</sup> が媒質のなかに分散している状態（コロイド分散系）と定義した。以後、コロイド研究はこの定義に従って歩み出す。その時期は Wo. Ostwald がコロイド化学の名を付した最初の教科書 (1909) を刊行した頃とみられている。その教科書のなかで彼は「コロイド化学はコロイド物質の学 (Die Lehre von den kolloiden Stoffen) ではなく、むしろ物質のコロイド状態の学 (Die Lehre von dem kolloiden Zustande der Stoffe) である」と宣言<sup>45)</sup>した。

このようにみると、コロイド概念転換の誘因となったのは、19世紀末に突然のように現れた金属（金と銀）および硫化物のコロイド溶液の研究であったといえるであろう。それらはグレアムが“原典”で取りあげなかったコロイドであった。

## 10. コロイド物質論の伝統

コロイド分散系論において、タンパク質などの有機コロイドの溶液は懸濁液または乳濁液に分類された。この見地からは、グレアムが発想したようなコロイドの特性を分子構造と結びつけるという研究プログラムが生まれることはなかった。実

際にも、1910年代にはそれを可能にするほど有機コロイド物質の構造研究は進んでいなかった。

有機コロイド溶液の研究は1920年頃、二つの面で新しい段階に入ろうとしていた。

第一、石けん（長鎖脂肪酸のアルカリ金属塩）の水溶液のなかでは、石けん分子の会合体粒子（ミセル）が生成しており、それが石けん溶液のコロイド性の原因になっていることがアメリカの James W. McBain (1882-1959) その他の研究者によって次第に確実になっていった。

第二、ドイツの有機化学者 Hermann Staudinger (1881-1965) はかねてから天然および合成ゴムの研究を行っていたが、1920年になって、それらの分子や合成重合物のポリスチロールなどは「何百という基本分子が主原子価で結合している長鎖状分子構造」をもつとする巨大分子説を提案した<sup>46)</sup>。巨大分子 (Makromolekül) というのは1922年に作られた言葉である。

巨大分子説はやがて多くの研究者から批判を受けることになった。反対者は有機コロイド分子は低分子量分子の会合体（ミセル）であると主張した。このいわゆる“高分子論争”は1926年から30年にかけて頂点に達した。この論争はやがて巨大分子説の勝利に帰するのであるが、Staudinger の回顧録<sup>47)</sup>はその間の消息を、特にコロイドとの関連においてよく伝えている。巨大分子説が十分な根拠をもつ前にはミセル説が優勢であったが、それは当時の化学界の一般的風潮の反映<sup>48)</sup>であった。

興味あることには、ゴムやポリスチロールなどの鎖状高重合体の溶液と石けんのミセル溶液とは性質が酷似している。前者がミセル溶液とされた一因はこの類似性にもあった。

この論争を通じて Wo. Ostwald のようなコロイド化学者はミセル説側にあったが、金属コロイドの代表的研究者であったスウェーデンの Theodor Svedberg (1884-1971) は超遠心法を開発

し、それによって1924年には金のコロイド粒子、1926年にはヘモグロビンの粒子の質量（物理的分子量）を測定することに成功し、グレアム以来問題であったコロイド分子の高分子量を最終的に確認した<sup>49)</sup>。この方法はその後、合成鎖状重合体の巨大分子性の実証にも用いられた。結局 Svedberg は最も基本的な問題を扱うことによって分散系論にもコロイド物質論にも大きく寄与したのである。

高分子論争以後、すなわち1930年代になって高分子化学は量子化学と並んで、20世紀を代表する化学の二大分野に成長する。巨大分子説の前にミセル説は敗れたが、その源流となった石けん分子のミセルに関する研究は1930年代に急速に進み、やがて分子組織体の化学<sup>50)</sup>を開拓するのである。それには“両親媒性” (amphiphilic)<sup>51)</sup> とよばれる概念が基礎になった。この概念によって多種類の界面活性剤が有機化学者によって合成された。

合成高分子およびミセル形成物質としての界面活性剤はグレアムの有機コロイド物質論から生まれたものである。そのような物質論も歴史を溯れば、化学者の土着の思想ともいうべき科学のなかの materialism<sup>52)</sup> に帰着するであろう。

有機化学者 Staudinger はゴムの構造研究が機縁となって、一般の有機化学者からみて「面白味のない、はっきりした定義もされない化合物、…… “ねばっこい、きたならしい化学”」のコロイド化学に興味をひかれるようになった。その興味は巨大分子概念が確立し、高分子化学が発展し始めた後も継続していた。彼は“コロイドスコープ”によってコロイドを研究し、彼の名でよばれている粘度則を見出した。彼こそグレアムの真の後継者といえるかもしれない。

彼は1940年に『有機コロイド化学』<sup>53)</sup> を著し、そのなかで Wo. Ostwald の分散系の形式に巨大分子が加わるように、コロイド粒子を“原子数が  $10^3$  ないし  $10^9$  個からなる粒子”と定義した。そ

してコロイド全体を(1)分散コロイド（粒子は固体または液体）、(2)分子コロイド（粒子は巨大分子）、(3)ミセルコロイド（粒子は低分子量の分子会合体）と分類した。そして Wo. Ostwald が分散コロイドにおける粒子と媒質との間の界面エネルギーの重要性を指摘<sup>54)</sup>したように、Staudinger は分子コロイドにおける分子の内部構造の重要な強調した。

有機コロイド化学、あるいは有機コロイド物質（これはグレアムの用語）の名称は今日の化学用語にはない。それは、あいまいなコロイド用語によってではなく、一般的物理や化学の分子用語によって論ずることができるからである。現在のコロイド化学の教科書は Wo. Ostwald の系統の分散系とミセル溶液を主な内容とし、体系的には統一を欠いた形式になっている。

Wo. Ostwald は彼が定義したコロイド粒子（直径  $1\text{ nm}-1\mu\text{m}$ ）の概念を拡張して、この長さを“コロイド次元”<sup>55)</sup>とよび、この次元を厚さにもつ薄膜と太さにもつ微細纖維とをコロイド系に取りこんだ。さらにこの次元の空孔をもつ多孔体などもコロイド系に加えられた。

コロイド次元の概念が導入された意義は深い。前世紀末から今世紀にかけて、物理学では原子核、電子、中性子の発見以後、研究は極微の素粒子に向かって進められたのに対して、同じ時期に化学ではコロイド粒子の発見（1903）を端緒として、以後コロイド次元のミセル、巨大分子、さらにはそれらの作る一層高次の組織体、構造体、そして超分子構造と、次第に大きな粒子や構造体に向かって研究が進められた。そこには物理学者の統一性志向と化学者の多様性志向がよく現れている。また化学のこの傾向は“分子化学”と生物学の接近してゆく過程をもよく映している。思えば物質と生命の問題も、またグレアムがコロイドに託した夢であった。

グレアムが“原典”のなかに書きつらねた言葉

の数々を、それから約百年後ある化学者は“グレアムの予言”であると語ったことがある<sup>56)</sup>。

寺田寅彦は隨筆『物理学圈外の物理的現象』<sup>57)</sup>のなかで「当代の流行問題とは何の関係もなくて物理学の圈外にあるように見える事柄の研究でも、将来意外にも重要な第一線の問題への最初の歩みとなり得ないとは限らない」と記して、現在の物理学では問題にならないような物理的現象を研究することの意義を論じている。グレアムのコロイド研究は、まさにその意味での“化学圈外の化学的現象”的研究例であったといえるのではなかろうか。

### 注と文献

- 1) T. Graham, 'Liquid Diffusion applied to Analysis', *Phil. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A*, **151** (1861) : 183-224.
- 2) J. R. Partington, *A History of Chemistry*, vol. 4 (London, 1964), pp. 729-746.
- 3) A. E. Alexander and P. Johnson, *Colloid Science* vol. 1 (Oxford, 1949), pp. 1-20. その他
- 4) A. Ede, 'When is a tool not a tool? Understanding the role of laboratory equipment in the early colloid chemistry laboratory', *Ambix*, **40** (1993) : 11-24, p. 11.
- 5) J. W. Servos, *Physical Chemistry from Ostwald to Pauling* (Princeton, 1990), p. 300.
- 6) E. S. Hedges, *Colloids* (London, 1931) : Preface.
- 7) T. Graham, 'On the Law of the Diffusion of Gases', *Phil. Mag.*, Ser. 3, **2** (1833) : 175-190, p. 175.
- 8) T. Graham, *ibid.*
- 9) 関連文献の邦訳として次のものがある。J. ヘラーパース（阿部裕子訳）「熱、気体、重力などの原因、法則および主な現象に関する数学的研究」、化学史学会編、『原子論・分子論の原典 3』（学会出版センター、1993），151-188頁。
- 10) T. Graham, 'On the Molecular Mobility of Gases,' *Proc. Roy. Soc., London*, **12** (1863) : 611-623, p. 613.
- 11) T. Graham, 'On the Law of the Diffusion of Gases (continued)', *Phil. Mag.*, Ser. 3, **2** (1833) : 351-358, p. 354.
- 12) A. Fick, 'Ueber Diffusion', *Ann. Phys. (Leipzig)*, [4], **94** (1855) : 59-86.
- 13) T. Graham, 前出(11).

- 14) T. Graham, 前出(10).
- 15) T. Graham, 'On the Diffusion of Liquid', *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, **140** (1850) : 1-46, 805-836.
- 16) 分解の意味：たとえばミヨウバンの水溶液を純水のなかに拡散させて、硫酸カリウムと硫酸アルミニウムを拡散速度の差によって分離すること (T. Graham, 'On the Application of Liquid Diffusion to produce Decompositions', *J. Chem. Soc.*, **3** (1851) : 60-67).
- 17) T. Graham, 'On the Properties of Silicic Acid and Other Colloidal Substances', *J. Chem. Soc.*, **17** (1864) : 318-327.
- 18) T. Graham, 前出(1), p. 221
- 19) L. M. Pritykin, 'The Role of Concepts of Structure in the Development of the Physical Chemistry of Polymers', *Isis*, **72** (1981) : 446-456.
- 20) Yasu Furukawa, 'Hermann Staudinger and the Emergence of Macromolecular Concept', *Historia Scientium*, No. 22 (1982) : 1-18, pp. 2-6.
- 21) Kekulé の講演の英訳：'The Scientific Aims and Achievements of Chemistry', *Nature*, **1878** (June, 20) : 210-213, p. 212.
- 22) T. Graham, 前出(1), p. 184.
- 23) D. M. Knight, *The Transcendental Part of Chemistry* (Kent, 1978), chapt. 1. (邦訳：藤井清久, 『化学の超経験的部分』, 章 1. 内田老鶴園, 1988).
- 24) T. Graham, 前出(10), pp. 620-623.
- 25) A. W. Williamson, *Nature*, **1** (1869) : 20-22.
- 26) A. W. Hofmann, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **2** (1869) : 753-780.
- 27) T. Graham, 前出(15), p. 35.
- 28) S. G. Mokruskin, 'Thomas Graham and the Definition of Colloids', *Nature*, **1962** (Sept. 1) : 861.
- 29) D. M. Knigt, 'Chemistry in Britain at the End of the Nineteenth Century', 『本誌』, No. 8 (1978) : 7-13.
- 30) Jacques Duclaux, *La Chimie de la Matière vivante* (Paris, 1920) : 邦訳：菅原健, 仁田勇訳, 『生體の化学』(岩波, 1927), 46-47 頁.
- 31) J. S. Fruton, *Molecules and Life*, (New York, 1972) : 邦訳水上茂樹訳, 『フルートン生化学史—分子と生命』(共立出版, 1978), 95-96 頁.
- 32) T. Graham, 前出(17), p. 319.
- 33) M. Faraday, 'Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light', *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, **147** (1857) : 145-181.
- 34) Wil. Ostwald, *Lehrbuch der allgemeinen Chemie*, I. (Leipzig, 1884) : p. 527. 同じ文章は次の文献に引  
用されている: E. Paternò, *Z. phys. Chem.*, **4** (1889), 457-461.
- 35) W. Nernst, *Theoretical Chemistry, From the standpoint of Avogadro's Rule and Thermodynamics* (trans. C. S. Palmer, 1895), p. 343.
- 36) 水に不溶な物質を水に溶解する技術として, 古くより知られていた.
- 37) W. Muthmann, 'Zur Frage der Silberoxydulverbindungen', *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **20** (1887) : 983-990.
- 38) M. Carey Lea, 'On Allotropic Forms of Silver', *Am. J. Sci.*, **37** (1889) : 476 (本論文は次の文献集に収録されている: E. Hatschek, *The Foundations of Colloid Chemistry. A Selection of Early Papers Bearing On the Subject*, London 1925).
- 39) C. Barus and E. A. Schneider, 'Über die Natur der kolloiden Lösungen', *Z. phy. Chem.*, **8** (1891) : 278-298. グレアムのコロイドの論文はこの文献に引用されているが, 文献(37)と(38)には引用されていない.
- 40) Wo. Ostwald の学派に属するハンガリーのコロイド化学者 A. von Buzágh は著書 *Kolloidik* (Dresden und Leipzig, 1936) の序文で次のように当時の状況を述べている。「Barus と Schneider のいう意味でのコロイド溶液不均一説を代表したのは G. Bredig, K. Stoeki, L. Vannino, A. Coehn らであった。他の一派はコロイド溶液が細かい沈でん, つまり機械的分散ではなく, 異常に大きな分子量の“真の溶液”であると強調する。H. Picton と Linder, H. Schulze, Grimaux, G. Bruni, N. Pappada, R. D. Zachariás たち, 特に R. Zsigmondy は1898年から1903年まで“溶液説”的最も著名な代表者であった」。
- 41) H. Picton and S.E. Linder, 'Solution and Pseudo-Solution, Part 1', *J. Chem. Soc.*, **61** (1892) : 148-172.
- 42) T. Graham の文献(1)の p. 223 に次のように記されている。「いわゆる Funke の血液結晶（訳注：ヘモグロビン）においては, 軟らかくゼラチン状の卵白様タンパク質が結晶状の外形をとるようにみえる。自然界には突然の転移は存在しないこと, 種別は絶対的なものでは決してないこと, この格言をこれ以上に著しく例示している事実はあるだろうか」。
- 43) グレアムは彼の粒子論（6節）において, 結晶状態と液体状態の中間にコロイド状態があると想定した。20世紀の始め Wo. Ostwald は物質界に分散系の概念を導入して粗大分散系と分子分散系の中間にコロイド分散系をおいた。これは Picton と Linder の溶存状態の分類を原型としているように考えられる。いずれも自然の構造の連続性をあらわしている。

- 科学思想としての連続性については次の文献参照のこと：島尾永康訳『キリストリー 科学思想の歴史』(みすず, 1971)。なお元素の周期律にも連続性の原理がみられる〔島原健三訳『J. W. ファン スプロンセン周期系の歴史 上巻』(三共出版, 1978), 22 頁。〕。
- 44) この数字はナノメータ単位では (1 nm~100 nm) である。国際純粋・応用化学連合 (IUPAC) の関係委員会の提案によるコロイド粒子の大きさの範囲は (1 nm~1000 nm) である。いずれもおよその範囲を示している。
- 45) Wo. Ostwald, *Grundriss der Kolloidchemie* (Dresden und Leipzig, 1922), p. 139.
- 46) H. Staudinger, 'Über Polymerisation', *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 53 (1920) : 1073-1085.
- 47) H. Staudinger (小林義郎訳), 『スタウディンガー 研究回顧』(岩波, 1966).
- 48) 古川, 前出<sup>20)</sup>, pp. 6-9.
- 49) Laylin K. James (ed), *Nobel Laureates in Chemistry 1901-1992* (ACS and CHF, 1993), pp. 158-163.
- 50) 分子組織体とは、両親媒性分子の配向集合体のこと。ミセル, 単分子膜, 二分子膜小胞体, 累積膜など。
- 51) 両親媒性とは、化合物（その分子）が親水性と親油性の両方の性質を共有していること。アメリカの P. A. Winsor (1954) が用いて以来一般化した用語。
- 52) 化学者の活動によって、記載される化合物の数は

増加の一路をたどり、現在その数は 1 千万を越えている。このような化学者の活動の動因となっている思想は科学の枠のなかでの materialism と考える。それは認識論的な意味での「物在論」(柏木肇, 『科学史研究』II, 12 (1973), 53 頁) を根源とする。

- 53) H. Staudinger, *Organische Kolloidchemie* (Braunschweig, 1940).
- 54) Wo. Ostwald, 'Zur Systematik der Kolloide', *Kolloid-Z.*, 1 (1907) : 291-300; 331-341. Ostwald のコロイド体系の全容。
- 55) Wo. Ostwald, *Die Welt dervernachlässigt Dimensionen* (1915). 本書はコロイド化学の普及書。題名の“見すごされた次元の世界”とはコロイド次元の世界のこと。
- 56) 赤松秀雄, ‘コロイド・界面化学に何を期待するか—Graham の予言’, 第28回コロイドおよび界面化学討論会 (岡山, 1975), 特別講演; 『表面』, 同題目, 1976 (No. 4). 演者はここで「彼（グレアム）のコロイド説は不分明な漠然とした概念の表現であって、その内容をいかようにも解釈することを許す性格のものである。事実後世の学者がこれにいろいろの解釈を与えて今日のコロイド化学が形成されているのである。それゆえ Graham の提唱の効果はあたかも「預言者」にみるようなものである……」と述べている。
- 57) 『寺田寅彦全集 文学篇』(岩波, 1950), 第三巻 348-359 頁。

## A Historical Note on the Colloid Researches of Thomas Graham

Taro TACHIBANA

(Professor Emeritus, Ochanomizu University)

The study of colloids began with the researches of Thomas Graham in the middle of the 19th century. His concept of colloids bore a double interpretation : one regards colloids as particular substances such as gelatin, and the other a state of substances such as silicic acid in its jelly.

Until the 1880's, the "substance" concept had led biochemists to the study of natural organic colloids. Thereafter, metal sols were re-examined and the presence of colloidal particles in them was confirmed using the ultramicroscope by Zsigmondy (1903).

In 1907, a new concept of colloids was proposed by Weimarn and Wo. Ostwald : colloids

were defined as a state of substances in which are dispersed particles with a size in the range of ca. 1-100 nm in a medium. This definition corresponds to the "state" concept. Thereby, organic colloids were classified into an emulsion. In the 1920's there was a controversy as to whether particles in the colloidal solutions of synthetic and natural polymers are macromolecules or micelles. This point of dispute had been, though ambiguously, presented in Graham's view on the constitution of colloid molecules.

Historically, colloid researches have developed towards clarifying ambiguities in Graham's 1861 paper.

[技術史シリーズ 第11回]

## アンモニア合成技術（I）

江崎正直\*

### アンモニア合成技術 目次

1. はじめに	究所
2. 前史	6.4 臨時窒素研究所
2.1 マルサス『人口の原理』	6.5 相次ぐ企業化
2.2 肥料の効用	7. 技術開発の三巨人
2.3 永遠の窒素源を	7.1 ハーバー法を出し抜く
2.4 空中窒素の固定	7.2 文献からみた三巨人の比較
1. 電弧法 2. 石灰窒素法 3. アンモニア直	7.3 ジョルジュ・クロード
接合成法	7.4 ルイジ・カザレー
3. 研究の歴史	7.5 ジャコモ・ファウザー
3.1 初期の研究	8. アンモニア合成の国産化
3.2 化学理論の応用	8.1 カザレー法 日本窒素肥料・延岡
4. ハーバー・ボッシュ法	1. 野口の慧眼 2. 契約締結まで 3. 契約の
4.1 実験成功	概要 4. 立地と地鎮祭 5. 建設と試運転 6.
4.2 触媒研究	増設 7. 急成長したカザレー法
4.3 工業化のあゆみ	8.2 クロード法 鈴木商店・彦島
4.4 プロセスの確立	1. 動機 2. 契約 3. 工場立地 4. 工場建
4.5 装置材料の克服	設 5. アンモニア製造の流れ 6. 創業者の苦
4.6 大戦を支えた技術	労
4.7 賠償より肥料増産を	8.3. ファウザー法
4.8 工業化の意義	8.3.1 大日本人造肥料・富山
4.9 偉業を称えて	1. 動機 2. 契約交渉 3. プロセス選定
5. 草創期のアンモニア合成工業	4. 立地 5. 工場建設 6. 硫安の暴落 7.
5.1 技術の乱立	宇部計画 8. ガス法導入 9. 戦後の展開
5.2 世界の工場分布	8.3.2 宇部窒素工業・宇部
5.3 水素源	1. 硫安工場誘致を 2. 満鉄の提案 3.
6. 国産化の動き	ウーデ法よりファウザー法を 4. 工場建設と
6.1 明治・大正期の肥料	試運転 5. その後の展開
6.2 ハーバー法の特許をめぐる企業化の動き	8.4 東工試法 昭和肥料・川崎
6.3 民間研究機関	1. 採用の動機 2. 契約 3. 国産機械の採用
1. 横浜舎密研究所（横浜組） 2. 渡辺化学研	4. 川崎立地と着工 5. 国産技術による硫安の
1994年8月3日受理	誕生 6. 水素生産方式の多様化 7. 戦後の展
* 関東天然瓦斯開発㈱	開
連絡先 〒103 東京都中央区日本橋室町3-1-20	8.5 NEC法 住友肥料製造所・新居浜
(三井別館)	1. 煙害防止に硫安工場を 2. NEC法導入

3. 建設と試運転 4. 戦後の展開
- 8.6 ウーデ法
- 8.6.1 概要
  - 8.6.2 矢作工業・名古屋
  - 8.6.3 日本水素・小名浜
    - 1. 創立の趣旨と立地 2. 建設から試運転
    - 3. その後のあゆみ
  - 8.6.4 帝国高圧工業・秋田
- 8.7 ハーバー法
- 8.7.1 技術導入のおくれ
  - 8.7.2 多木製肥所・別府
    - 1. 執念 2. 契約 3. 建設と試運転 4. 経過
  - 8.7.3 矢作工業・名古屋
  - 8.7.4 日本タール工業・黒崎
    - 1. 発端 2. 契約交渉 3. 最新技術の採用 4. 試運転で難航
  - 8.7.5 大日本特許肥料・横浜
  - 8.7.6 日東化学・八戸
9. 技術の複雑さ
- 9.1 基本フローの推移
  - 9.2 原料ガスの製造
    - 1. 水素 2. 窒素
  - 9.3 原料ガスの精製
    - 1. 石炭系ガス中の固体物およびタール質の除去 2. 硫化物の除去 3. CO<sub>2</sub>除去 4. CO除去 5. NO除去
  - 9.4 合成管
    - 1. 高圧合成 2. 中低圧合成
  - 9.5 草創期のプロセス紹介
    - 1. ウーデ法 2. ファウザー法 3. クロード法
- 9.6 東洋高圧工業のプロセス変遷
- 1. 工場建設のあゆみ 2. COの有効利用と除去 3. 彦島工業所 4. 三池窒素工業 5. 大牟田工業所 6. 北海道工業所 7. 千葉工業所 8. 大阪工業所
  - 10. 戦後のあゆみ
  - 10.1 天国から地獄へ
    - 1. 戦後復興と肥料二法 2. 報いられない合理化 3. 肥料市場の飽和
  - 10.2 技術の交流
    - 1. 硫安技術分科会 2. レベルアップに貢献 3. 官の指導による技術向上
  - 10.3 戦後に新設された工場
    - 1. 天然ガス利用 2. 鉄鋼 COG 利用 3. ソーダメーカーの進出
  - 10.4 ガス源転換
  - 10.5 大型化
    - 1. 第1次大型化 2. 第2次大型化
  - 11. 技術の進歩
    - 11.1 ガス源転換
    - 11.2 大型化技術
      - 1. プロセス 2. ガス化 3. CO転化 4. CO<sub>2</sub>除去 5. CO除去 6. アンモニア合成 7. 関連技術の進歩
    - 11.3 触媒
  - 12. 今後の展望
    - 12.1 原料
    - 12.2 技術
      - 1. 合成ガスの製造 2. ガス精製 3. アンモニア合成 4. 省エネルギーへの努力
  - 13. おわりに

## 1. はじめに

有史以来今日に至るまで、食糧確保は人類にとって常に重要課題であったし、今後ともその重要さは変わらないであろう。

18世紀半ばイギリスに興った産業革命を契機として人口が急増し始めた。食糧確保のため農業技術が改良され、農作物の収量増加には肥料が不可欠のものとなった。19世紀にはペルーのグアノや

チリ硝石が欧州で歓迎されたが、同世紀末になるとこれら天然資源の枯渇が心配され、飢餓の到来近しと警鐘が鳴らされるに至った。

この問題を解決したのは化学の力、空中窒素固定法である。20世紀に入るや電弧法、石灰窒素法が相次いで工業化され、間もなく出現したアンモニア直接合成、つまりハーバー・ボッシュ法が決め手となった。

平時は肥料、戦時は火薬のつくれる空中窒素固

定法によるアンモニア合成こそは、チリ硝石に依存せずに爆薬がつくれることで、ドイツ皇帝カイザー・ヴィルヘルムⅡ世が第一次大戦を決意したという話はあまりにも有名である。ハーバーらによるアンモニア合成の成功は、人類を大量飢餓の恐怖から解放した代わりに、地球上における膨大な人口増加の圧力を抱え込むことになった。

画期的なハーバー・ボッシュ法の技術は、世界の企業家の垂涎の的であった。特に日本では第一次大戦後の肥料ブームを反映して、他社に先がけて何とかして企業化したいと多くの企業が意欲をもやした。本家の BASF 社は製品疏安を輸出する方針を堅持し、技術輸出には消極的であった。この間隙を縫って分家に当たるカザレー法、クロード法、ファウザー法など当時まだ搖籃期の技術を、日本の企業家たちは勇敢に導入して企業化した。その慧眼には頭の下がる思いがする。時代の最先端をゆく高度技術にもかかわらず、アンモニア工場は戦前の日本で16工場を数え、世界の技術博覧会の観を呈した。アンモニア工業こそはわが国化学工業の草分け的存在である。

技術史は生みの苦しみの時がおもしろく、成熟期に入ると話題が減り興味が半減する。本稿は単なる事実の羅列にとどまらず、空中窒素固定法の決定版であるアンモニア合成という未知で困難な技術に向かって、古今東西の先輩たちがいかに情熱と執念にもえて挑戦し、どのような苦労、努力を重ねて技術を確立していったかを、できるだけ具体的に述べるよう心掛けた。とはいえたんでもう少し詳しく、膨大なアンモニア工業技術史のごく表面だけをなでたに過ぎないことをあらかじめおことわりしておきたい。

温故知新、先人の足跡は新技術をこれから開発しようとする若い技術者に多くの教訓と示唆を与えてくれることを期待する。

## 2. 前 史

### 2.1 マルサス『人口の原理』

18世紀になるとイギリスでは人口が増加し、産業革命と並行して農業革命も同様に進行した。それまで人力に頼っていた生産手段が機械化されて、人間の生産性が著しく向上した。

18世紀後半から約100年近くの間にイギリスで行われた第二次エンクロージャーと呼ばれる農業革命は、全農地の半分近くが対象となるほどの大規模なものであった。地主の囲い込みで1区画の耕地が広まり、穀物生産のための資本主義大農経営が可能となった。産業革命に伴う機械化で、農業生産力は大幅に向上し肥料の需要が増大した。特に1793-1815年のナポレオン戦争は、国内市場および軍用食糧需要の増大をもたらしたので農業は繁栄し、それがなお一層エンクロージャーを促進していった<sup>1)</sup>。

生産性向上で農村にとどまれなくなった貧農は都市へと流れ込み、工場労働者となったり浮浪者と化し、みじめな生活を送らねばならなかった。因みにイギリスの農業人口は1750年ごろ70%であったのが1831年には24.6%，1851年には21.7%と激減している。欧州の人口は1700年は1億2500万人に満たなかったのが1800年には1億8700万人となり、1850年にはさらに2億2600万人に達した。

産業革命および農業革命の進行と、ナポレオン戦争の混乱とに起因する貧困な世相の中で警鐘を鳴らしたのがマルサス（Robert Marthus 1766-1834）であった<sup>2)</sup>。彼は『人口の原理』を著し、「人口は幾何級数的にふえるが、食糧をはじめ生活資料の増加は算術級数的であるから、この世の中から貧困は永久にならない。救貧制度などは人口増加を助長しかえって害がある」との悲観論を発表し、早婚の禁止と禁欲を説いた。まさに現代中国の政策を2世紀近く先取りした卓見だった。

人口がふえつづける現実を前にして、『人口の

原理』が唱えるように本当に食糧の供給が追いつかずには飢餓が到来するのではないかとの危機感から社会不安はつのり、食糧増産のための肥料への関心は年とともに高まっていった。

## 2.2 肥料の効用<sup>3,4)</sup>

肥料は植物の成育に有益であり農作物の増収になるので、昔から各種の肥料が使われてきた。

南米ペルーの島にある海鳥糞でできた巨大なグアノの堆積物が、有効な肥料であることをインカの人々は早くから知っていた。有機物のほかに窒素や磷を含むグアノの見本を、地理学者のフンボルト (Alexander von Humboldt 1769–1859) は1804年欧州へ持ち帰った。追肥としてのグアノは農産物の飛躍的な増収をもたらしたので、1840年ごろになって欧米への輸入は急増し、その後35年で掘りつくされて資源が枯渇してしまった。代わって現れたのがチリ硝石である。

土質改良剤としての骨粉や木灰の役割は以前から知られていた。著名な化学者リービッヒ (Justus Liebig 1803–73) は『有機化学の農業および生理学への応用』(1840) の中で肥料三要素の窒素、磷、カリが農作物の成育に著効があり、増収につながると述べた。これを契機に骨粉や磷鉱石を硫酸で処理して過磷酸石灰として使うことや、石炭乾溜コークス工場から出るアンモニアを硫安として回収し、肥料に供することが始まった。

1856年ザクセンでシュタスフルトのカリ鉱床がみつかり、これで肥料三要素の天然資源が出揃った。

因みに1864年から工業生産が始まったアンモニアソーダ法 (ソルベー法) のソーダ灰工場では、石炭乾溜工業のコークス炉で副生するアンモニアが使われた。

1886年にはドイツのヘルリーゲル (Hermann Hellriegel) とウィルファルト (H. Wilfarth) はマメ科植物の根が根瘤菌との共生によって空中窒

素を固定していることを突き止めた。

## 2.3 永遠の窒素源を

1840年頃チリの砂漠の堆積物から硝酸ナトリウムが抽出され、15–16%の窒素を含んだ新しい資源のチリ硝石が登場した。雨の少ない欧州では1870年ごろから速効性の窒素肥料として広く使用されるとともに、独占的な硝酸原料でもあったので、欧米のメーカーは競ってチリ硝石の輸入に走った。チリ硝石の輸出は1880年22万t、1890年106万t、1900年145万tと急増し、第一次大戦勃発の前年・1913年には274万tに達した<sup>5)</sup>。

19世紀後半になると世界人口のさらなる増大、そして機械化に伴う耕作面積の拡大について肥料の需要が急増した。なかでも窒素肥料が収量増に大きな役割を持つことが実証されてその需要が一段と増大した。

アンモニアの肥料への期待に加えて、19世紀後半には爆薬や火薬の新用途が生まれて硝酸の消費が急増した。軍需用爆薬はそれまでずっと使われてきたが、鉱山や鉄道など土木関係の新規開発工事がこの時期から世界中一斉に始まり、それが莫大な爆薬の需要を生むことになった。このおかげでダイナマイトを発明したノーベル (Alfred Nobel 1833–96) は巨万の富を築き、ノーベル賞の創設につながったことは周知のところである。

消費が急増したにもかかわらず、重要な原料である硝酸の製法は依然としてチリ硝石を硫酸で分解してつくるのが唯一の方法であった。当時窒素源は二つで、石炭乾溜によってえられるガス液と南米産のチリ硝石だった。石炭が有限の資源であるのはもちろんのこと、むしろそれにも増してチリ硝石は限りある短命の天然資源であるから枯渇するのは明白であり、そのあとどうしたらいいのかという心配が次第に強まった。

加熱した白金触媒上にアンモニアと空気を通すと酸化窒素が得られることは1839年クールマン (Frederick Kuhlmann) が既に指摘していた。

オストワルド（Wilhelm Ostwald 1853-1932）はこの反応の最適条件を検討し、1902年に特許を取ったので、アンモニアさえ合成できれば火薬問題も解決できる道が開かれた。

このような社会環境の中でイギリスの有名な物理学者・化学者クルックス卿（Sir William Crookes 1832-1919）は1898年秋ブリストルで開かれた英國学術協会の年会の席上で会長講演を行い、窒素問題の解決が焦眉の急であることを聴衆に強くアピールした<sup>6)</sup>。

「窒素から導かれるアンモニア、硝酸は爆薬、染料、医薬などの製造の必需品、特に肥料の原料である。……すべての文明諸国はいま食糧危機に直面している。人口が増加するのに土地は限られており食糧供給源は減少している……この暗黒と失望の中にも一條の光明はある。空中窒素の固定である。これこそ化学者の才能に待つべき偉大な発見の一つである」

と空中窒素の固定こそが地球上から飢餓を追放する鍵を握ることを力説した。

前出のオストワルドは当時ドイツ化学界の泰斗で、1903年「生活（死活）問題の窒素」<Der Stickstoff eine Lebensfrage>と題する論文を発表し、著名人の相次ぐ警告に世論は危機感を強めた。

ここに全世界の化学者に空中窒素固定という重大問題を解決する責任が委ねられたのである。

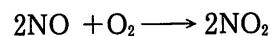
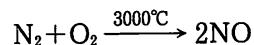
クルックス卿が警鐘を鳴らしてから僅か10年そこそこの短期間で幸いにも化学者はその重責を果たし、窒素の安定供給源として空中窒素固定技術が開発されたのだった。20世紀初頭には電力の豊富な地域で高電圧電弧法（1903年）および石灰窒素法（1906年）が相次いで工業化された。しかし最も期待されたのは窒素と水素からのアンモニア直接合成である。

## 2.4 空中窒素の固定<sup>7)</sup>

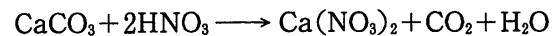
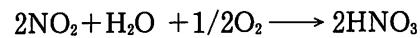
### 2.4.1 電弧法（ビルケランド・アイデ法）

高電圧下で窒素と酸素を化合させ酸化窒素をつくる空中窒素固定法は、1892年マンチェスターの試験設備でクルックス卿が電気アークを使って実証した。元来これは自然現象の雷雨とともに空中において起きている反応であり、また後述の如く18世紀末キャベンディッシュ以来知られていた有名な実験でもある。

二人のノルウェー人ビルケランド（Kristian Birkeland 1867-1917）とアイデ（Samuel Eyde 1871-1960）が電弧法の特許を取ったのは1903年であった。電弧法では3000°Cで酸化物のNOをつくり600°C以下まで冷やしたのち空气中で酸化する。



できたNO<sub>2</sub>は吸収塔へ送られ、水と反応して希硝酸になる。これを石灰石と化合させて硝酸カルシウムとし肥料に供した。



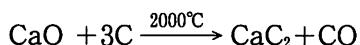
ソシエテ・ノルヴェジエンヌ・ド・ラゾト社（のちのノルスク・ヒドロ社）はフランス資本の援助を受けてアイデが設立し、1905年から生産を開始した。最初に市販された硝酸カルシウムは約13%の窒素が含まれていた。最終的には年間15万tの硝酸塩生産能力があった。ノルウェーで工業化されたので、硝酸カルシウムCa(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>にノルウェー硝石の異称がある。

この方法では空気、水、石灰石といった安価な原料で間にあうが、NOはほんの1-2%しか得られず、電力消費が莫大に多い。一方、次に述べる石灰窒素法は消費電力も必要な原料もさほど多くなかった。この理由から電弧法は電力が安くて豊富なノルウェー以外では採用されなかった。

ノルウェーの炉は1940年に閉鎖され、電弧法はその使命を終えた。

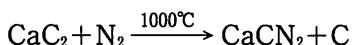
### 2.4.2 石灰窒素法（フランク・カロ法）

1862年ドイツの化学者ウェーラー (Friedrich Wöhler 1800-82) によって発見されたカルシウムカーバイド通称カーバイドは、30年後の1892年に工業的製法がフランスではモアッサン (Ferdinand Frédéric Henri Moissan 1852-1907), アメリカではウィルソン (T. L. Wilson) によって同時に開発された。

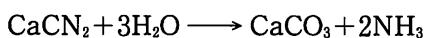


世界各地に工場が建設され生産量が急増した。カーバイドから得られるアセチレンはまず灯火用に、次に酸素アセチレントーチとして金属熔接に使われ始めた。1900年になると電灯の普及につれて、灯火用のアセチレン需要は衰退し始め、カーバイドの新たな市場を見つける必要に迫られた。

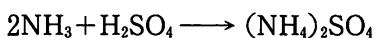
ドイツのフランク (Adolf Frank 1834-1916) とカロ (Nikodem Caro 1871-1958) はタイムリーに1901年カーバイドを700-1100°Cで窒化させて石灰窒素 (カルシウムシアナミド) を合成することに成功した。フランク・カロ法である。



石灰窒素を過熱蒸気で加水分解するとアンモニアが発生する。



これが世界で初めての工業的なアンモニア製造法である。これを硫酸に吸収させてつくった硫安は变成硫安と呼ばれた。



空中窒素固定法が今か今かと待たれていた折から、フランク・カロ法の工業化はカーバイドの有効利用も兼ねた一石二鳥のプロセスとして大歓迎され、一躍脚光を浴びることになる。石灰窒素は20%の窒素を含み、直接肥料として、また硝酸用アンモニアを製造するのに使うことができるので、貴重な窒素源となった。

フランク・カロ法により石灰窒素を工業的に製造するために、初めてイタリアのピアノ・ドルタに1906年本格工場が建設されて以来、フランス

(ソシエテ・デ・プロデュイ・アゾーテ社1906年), ノルウェー (オッダ社1907年), アメリカ (アメリカン・サイアナミッド社1907年), ドイツ (バイエリッシュ・シュティックシュトッフ・ヴェルケ社1908年), 日本 (日本窒素肥料1909年) など、電力の豊富な世界各国に続々と工場が建設された。

これに必要な窒素はドイツのリンデ (Karl Paul Gottfried von Linde 1842-1934) が1895年に開発した空気の液化分離法により供給された。1914年までは石灰窒素が主要な合成窒素源であった。

#### 2.4.3 アンモニア直接合成法<sup>⑧</sup>

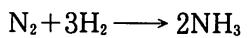
研究と工業化の詳細は次頁以下にゆずるとして、空中窒素固定の最後のそして最善の決め手となったアンモニア直接合成について簡単に触れておく。

20世紀に入ってすぐ空中窒素固定法が開花し、まず電弧法が工業化されたが、コストが高く、硝酸のみならず肥料原料としても一般に普及するには至らなかった。ほぼ時を同じくして工業化された石灰窒素法は、アンモニアガスをはじめて工業的に製造するプロセスとして世界から注目されたが、コストに問題が残っていた。

1902年にはオストワルドがアンモニア酸化による硝酸製造法を確立したので、安くて大量のアンモニアを硝酸原料に供給してほしいとの声が強まった。この頃になると実験室的に水素と窒素からのアンモニア合成研究が盛んに行われ、その工業化がいまや遅しと待たれた。

ここに登場したのがハーバー法で、1913年工業化に成功したのである。

窒素と水素からアンモニアができる反応



は発熱反応であるから、化学平衡上は低温ほど有利である。また4容積のガスが2容積のガスに変わる容積減少の反応であるから、反応は圧力が高

いほどよく進行する。ゆえにできるだけ高い圧力で、かつ低い温度の方が化学平衡上は有利であるが、温度を下げる反応速度が遅くなるから、反応促進に触媒を必要とする。

ハーバー法の成功はちょうど第一次世界大戦の直前であり、しかもこの方法はドイツに最も好ましい空中窒素固定法であった。このアンモニアはオストワルドの開発した技術に従い、白金の接触作用の下に酸素で酸化して硝酸に変えることができる。硝酸は爆薬製造の必須原料、ドイツは空気から爆薬を製造しつつありといって敵国を怖れしめたものであった。爆薬に限らない、空気中の窒素固定法が成功するや否や、いかにこれが各方面に利用せられてドイツの危機を救ったかわからぬ。

クルックス卿の提案した窒素問題は僅か十数年の間にかくの如く見事に解決されて、近世無機化学の一つの花々しい勝ちいくさとたたえられた。

### 3. 研究の歴史

#### 3.1 初期の研究<sup>1)</sup>

アンモニアそのものは近世の所産であるが、その塩化物および炭酸塩は相当古くから知られており、エジプトおよび古代ギリシアでは“Sal ammoniacum”（アンモニアの塩）と呼ばれていた。アンモニアの語源はこれに由来する。

プリーストリー（Joseph Priestley 1733-1804）は1774年、塩化アンモニウムに生石灰を加えて蒸溜することにより初めてアンモニアガスを発見した。彼はまた水封された空気に電気火花を飛ばすと、空気の容積が減少して水は酸性をおびることを見出ましたが、フロギ斯顿説に惑わされてそれ以上突っこまなかった。

キャベンディッシュ（Henry Cavendish 1731-1810）はプリーストリーの実験を追試して発展させ、さらにラヴォアジェ（Antoine Laurent Lavoisier 1743-94）の意見も入れて、酸素 5 と

空気 3 をアルカリ溶液に封じたままスパークを続けるとガスはほとんど完全になくなってしまい、アルカリ溶液は亜硝酸塩と硝酸塩の混合溶液に変わることを発見した。前述の電弧法のはしりである。

ベルトレー（Claude Louis Berthollet 1748-1822）は1784年アンモニアを電気火花で分解して  $0.725 \text{ H}_2$  と  $0.275 \text{ N}_2$  を得、アンモニア  $\text{NH}_3$  の組成を明らかにした。1795年ヒルデブランド（G.F. Hildebrandt）は初めて常圧下で元素の  $\text{N}_2$  と  $\text{H}_2$  とからの  $\text{NH}_3$  合成実験を行った。

ビオ（Jean Baptiste Biot 1774-1862）とデラローシュ（Delaroche）は1811年深海に住む魚の浮袋の中にある空気の成分は高圧のために恐らく結合しているに違いないとの奇抜な発想のもとに、ガラス容器の中に  $\text{HgO-N}_2$ ,  $\text{O}_2-\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2-\text{H}_2$  の各混合物を封入し 540 m (54気圧) の深海に沈めた。結果ははずれたが、これが  $\text{H}_2-\text{N}_2$  の加圧下におけるアンモニア合成研究の嚆矢をなすものとされている。

1823年デベライネル（Johann Wolfgang Döbereiner 1780-1849）は水素と空気との混合ガスに点火し、白金酸化物触媒上を通すと水素と酸素の急速な結合がおこり、過剰の水素は窒素と結合してアンモニアができると述べた。彼は恐らく使用した触媒中に鉄が混入していたことを見落としたものと思われる。1865年デビル（Deville）は水素と窒素の混合ガスを1300°Cに加熱した磁製管を通して微量のアンモニアをつくった。

19世紀初期には白金の触媒作用が発見され、二酸化硫黄  $\text{SO}_2$  の酸化（1831）、アンモニアの酸化による硝酸の製造（F. Kuhlmann 1839）などの応用面が開拓されたので、当然アンモニアの直接合成にも白金触媒を応用しようとの研究は盛んであった。19世紀後半になるとフランスとドイツでは Ti, Fe, Pt, Bi, Sb, アルカリおよびアルカリ土金属等からなる触媒によるアンモニア合成法

の特許が出されたが、いずれも実用には至らなかった。

1884年ラムゼー (William Ramsay 1852-1916) とヤング (Sydney Young 1857-1937) は500-830°Cでアンモニアの分解速度を研究し、反応に及ぼす鉄の触媒作用を観察した。両人は赤熱管にアンモニアを通して微量のアンモニアは分解されずに残ることから、分解とともに水素と窒素の再結合がおきていると、アンモニア合成の可逆反応を示唆した。

アンモニアをその構成元素からつくる試みは失敗していたが、代わりに間接的な方法が登場した。それは鉄やアルミニウムなどの金属を加熱すると窒素と結合して窒化物となり、これを水蒸気で処理するとアンモニアが得られるという知見にもとづいていた。1869年にシャルル・テリエ

(Charles Tellier) は窒化鉄からアンモニアをつくる方法の特許を取得し、その後しばらくたって1880年にこの方法の実施権供与を行うためソシエテ・ラゾート社 (Société l'Azote) を設立した<sup>2)</sup>。この会社はまちがいなく人工的窒素固定を専門とする企業の最初のものであったが、不成功に終わった。BASF社も初め窒化物の研究に手をつけていたが、ハーバー法の工業化がすべてに優先した。

### 3.2 化学理論の応用<sup>3)</sup>

19世紀後半から20世紀初頭にかけては化学の基礎である物理化学や熱力学が著しく進歩し、アンモニア直接合成の研究を促進した。この時期にファントホフ (Jacobus van't Hoff 1852-1911), ルシャトリエ (Henry Louis Le Chatelier 1850-1936), アレニウス (Svante August Arrhe-

表 3.1 世界の窒素工業発達史

年代	研 究 者	研 究 事 項
1774	Priestley	・純アンモニアガスの分離
1784	Berthollet	・アンモニアの組成を確かめる
1795	Hildebrandt	・アンモニア合成の最初の研究をなす
1811	Biot et Delaroche	・圧力下のアンモニア合成を最初に研究
1823	Doebereiner	・元素より触媒によるアンモニア合成の最初の研究
1856	Firmin	・触媒によるアンモニア製造の最初の特許
1869	Tellier	・窒化鉄からアンモニアを得る特許
1884	Ramsay and Young	・Feによるアンモニア分解が不完全なるを知る
1901	Le Chatelier	・爆発あるいは圧力下の触媒的結合によるアンモニア生成を提唱する
1904	Perman	・触媒的アンモニア分離と痕跡の触媒的生成を認めた
1904	Haber und van Oordt	・常圧下の熱的アンモニアの平衡
1906	Nernst und Jost	・75気圧までの圧力下に触媒的アンモニア生成
1906~1908	Haber und Le Rossignol	・OsとUを用い小規模で高圧下にアンモニアの触媒合成を行う
1909以降	BASF	・高圧下の工業的アンモニア接触合成の基礎に対するBoschの仕事
1911	BASF	・アンモニア製造工業開始 (日産1t)
1913	BASF	・オッパウのアンモニア工場操業開始 (1914欧州大戦勃発) (日産30t)
1917	BASF	・ロイナのアンモニア工場操業開始 (日産100t)
1917	Claude	・1000気圧下のアンモニア製造研究開始
1920	Casale	・テルニ (イタリア) にカザレー法の試験工場設置
1920	Claude	・モントロー (フランス) にクロードの試験工場設置
1924	BASF	・年産30万Nt固定に達す
1924~1927		・各文明国に小工場簇立
1926	I.G. Farbenindustrie A.G.	・オッパウおよびロイナ両工場合わせて年産45万Ntとなる

柴田勝太郎『触媒化学—アンモニア合成』尚賢堂, 1938年, p. 5. 第6表に一部加筆

nius 1859–1927), オストワルド (Friedrich Wilhelm Ostwald 1853–1932), ネルンスト (Walter Hermann Nernst 1864–1941) らの業績のおかげで, 反応速度論および化学平衡論の研究が進み, 化学反応の基礎理論が体系化されてアンモニア直接合成反応に応用された。

ルシャトリエは1900年, アンモニア合成の化学平衡を論じ,



によるアンモニア合成は圧力を上げ, 温度を下げるこことによって反応はおこりやすくなるが, 低温では反応が遅くなるから反応促進のため触媒を必要とすると述べた。

カールスルーエ工科大学の教授で電気化学者のハーバー (Fritz Haber 1868–1934) はアンモニア直接合成に興味をもち, 鉄触媒を用いて平衡値を測定し1気圧, 1020°Cで0.012%のアンモニア濃度が得られた (1905年)。

ネルンストは自分が見出した熱定理 (熱力学第三法則) の原理を多くの気体反応に適用して平衡値を算出したところ, 先にハーバーらが発表した平衡アンモニア濃度0.012%は, 理論値と比べて著しく高いことがわかった。ネルンストは1907年白金, 鉄, マンガンなどの触媒を使って確認実験を行い, 30–75気圧, 700–1000°Cでの平衡値を測定し685°C, 50気圧で最高0.896%のアンモニア濃度を得た。その結果から推算すると1気圧, 1020°Cでの真の平衡濃度はハーバーが得た値の5分の1で0.0026%に訂正すべきとの結論に達した。ネルンストはハーバーに高圧下で再実験するようすすめた。ハーバーは実験をやり直し, 自分の測定値が過大であることを認めた。

#### 4. ハーバー法

この方法はハーバーが実験的に成功し, ボッシュの献身的努力により工業化されたので, 正式にはハーバー・ボッシュ法と呼ばれているが, 本

稿では単にハーバー法で通すことにする。

##### 4.1 実験成功<sup>1)</sup>

ネルンストに激励されたハーバーは, 100–300気圧の高圧下で触媒にオスミウムとウラニウムを使い, アンモニア直接合成の実験を再開した。その後実用触媒の探索と反応試験を続け, 高圧下でのアンモニアの連続分離, 未反応ガスの循環, 反応器排ガスと送入ガスの熱交換など精力的に研究を続けた。1908年には「混合未反応ガスの循環」1909年には BASF 社 (Badische Anilin- und Soda-Fabrik AG) と共同で「循環速度を大にして合成能力を増大させる」という, いまでもアンモニア合成技術の基本となっている二つの特許が取られている。

1909年7月2日, ハーバーは実験室規模とはいえ98gの非晶質オスミウム触媒を用いて175気圧, 550°Cの条件で毎時80gの液体アンモニアをえた。

ハーバーの研究に興味を持った BASF 社会長ブルンク (Heinrich von Brunk 1847–1912) は優秀な冶金技術者のボッシュ (Carl Bosch 1874–1940) を伴って, カールスルーエ工科大学にあるハーバーの実験室を見学した。必要圧力についてハーバーが100気圧以上と答えたのにブルンク会長は大変驚いたという。当時 BASF 社の工場で扱っている装置の最高圧力は7気圧に過ぎなかつたからである。しかしボッシュが「構造的にも操作的にも可能だ」と判断したのに意を強くしてブルンク会長は工業化を決心した。それまで BASF 社で研究してきた電弧法に見切りをつけてハーバー法を工業化することに賭け, BASF 社は大ばくちを打つことになった。

合成反応の鍵をにぎる実用触媒さえまだ見出されていない時期にあえて工業化に踏み切ったのは, ブルンク会長自身が十数年前にインジゴ合成技術を確立したという華々しい成功体験の持主であったこと, そして BASF 社も多くの新技術を

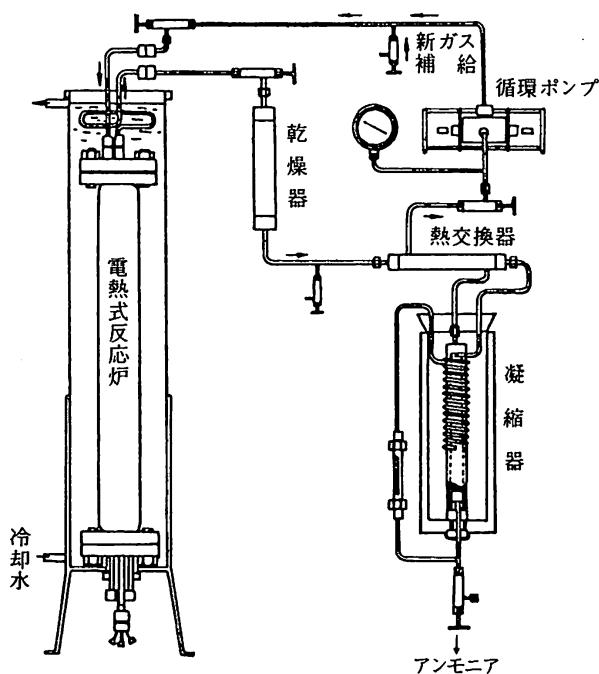


図 4.1 アンモニア合成実験装置

〔日本硫安工業協会報, No. 128, 1961, 10, p. 41〕

開発して成長してきた実績に支えられての決断であった<sup>2)</sup>。

1910年3月18日, カールスルーエで開催された自然科学協会の講演会で, ハーバーは図4.1の実験装置<sup>3)</sup>を使ってアンモニア合成の実験を公開した。これは高さ75cm, 内径数cmの反応管に水素3, 窒素1の体積比の混合ガスを185気圧で循環し, 毎時90gのアンモニアを生成する規模のものであった。この日はアンモニア合成の工業的可能性が初めて世界に示された日として技術史上に永遠に記録されねばならない。

#### 4.2 触媒研究<sup>4)</sup>

実験に成功したとはいえ, しかし工業化のためには原料ガスの製造, 合成触媒, 反応器の材質, 構造など, いずれも困難な諸問題が山積していた。特に耐熱性のある高圧装置をつくること, ハーバーが使用していた高価なオスミウムやウラニウム触媒に代わる安定した安価な工業触媒を見ること, の二つが緊急課題であった。

触媒の探索はミッタシュ (Alwin Mittasch 1870-1953) が担当した。ライプチヒのウィル

表 4.1 促進剤の効果

sv 5000, 450°C, 100 atm  
poison < 0.0001%, 3H<sub>2</sub>+1N<sub>2</sub>

	出口 NH <sub>3</sub>
鉄単味	3~5%
Fe+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (一重促進)	8~9%
Fe+K <sub>2</sub> O ( " )	5%
Fe+K <sub>2</sub> O+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (二重促進)	13~14%

A.T. Larson and A.P. Brooks: IEC 18, 1305-1307 (1926)

ヘルム・オストワルド物理化学研究所でニッケルカーボニルの研究をしていたミッタシュは1904年 BASF社に入社した。彼は莫大な数の触媒サンプルを効率よく試験するため、昼夜連続運転が可能で触媒2gを入れて取替ができる小型高圧反応器を30台作って並べた。1909年から1912年の間に2500種類の各種金属触媒を製造し100気圧、550°Cの合成試験を6,500回繰り返した。1910年1月、最初の直観によって的を絞っていた磁性酸化鉄に2-6%のアルミナと0.2-0.6%の酸化カリウムを加えた多元触媒で特に活性が高く寿命も長いことを発見した。

1922年まで合計2万回の試験を行ったがボッシュの直感とミッタシュの指先の勘によって初期に発見された鉄触媒ほど優れたものは出てこなかった。

促進剤の効果は表4.1のとおりである。

#### 4.3 工業化のあゆみ

ハーバーの実験で見通しを得た BASF社は、他社に先がけて1911年初めルードヴィッヒスハーフェンに世界で初めて日産100kgのアンモニア合成試験工場を稼働させ、翌1912年には日産1tに増強した。前者では300気圧、400-550°C、後者では200気圧、600°Cで運転された。

これらの試験で工業化に自信を得た BASF社はルードヴィッヒスハーフェンに隣接するオッパウ町から広大な土地を購入し、アンモニア合成の本格工場建設に着手し、1913年9月9日、日産

表 4.2 反応器のスケールアップ

暦年	反応器仕様		生産能力/基	備 考
	高さ	重量		
1911	1.8 m	1 t	100 kg/d	工業化試験
1912	1.4	3.5	1 t/d	"
1913	8	8.5	10 t/d	工 業 化

30 t, 年産 8,700 t の工業生産を開始し、翌1914年フル生産になった。

この間の反応器のスケールアップは表 4.2 のとおりで、毎年10倍の生産量アップで日産 10 t に到達している<sup>5)</sup>。

1913年に工業化した当時の合成管内径 500 mm を1915年には 800 mm と大きくしたので、生産能力の増加と増設で1915年には日産 120 t, 1916年には 250 t とアンモニア生産量は毎年増加していった。

この頃になるとオッパウ工場は航空機による爆撃を受けるようになったので、BASF 社は新たにメルセブルグ Merseburg に近いロイナ Leuna に立地することにした。敷地面積は600ヘクタール（約2.5平方マイル）で大規模な褐炭地帯で

あった。1916年4月28日着工、突貫工事で進められ、第1号反応器は1917年4月27日に操業開始した。窒素年産 3 万 6000 t であった。大戦終結時の生産能力は窒素換算年産オッパウが 5 万 t, ロイナが 13 万 t であった<sup>6)</sup>。

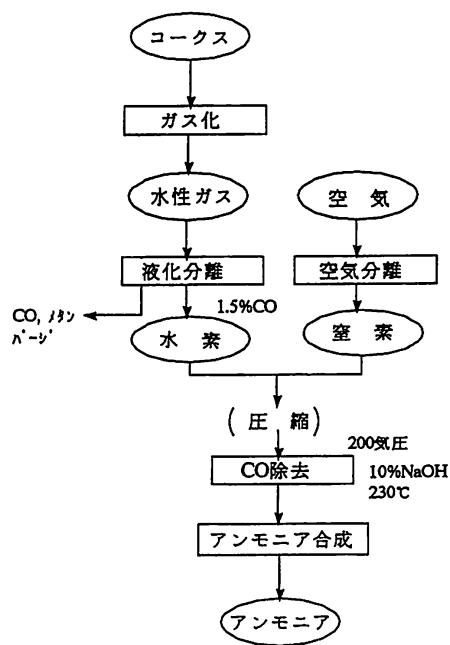
その後この工場は驚くべきスピードで増強され、10年後の1928年の能力は年産 60 万 t（表 5.4）でずば抜けて大きく、1 工場で世界アンモニア生産の 60% を生産していた。

#### 4.4 プロセスの確立

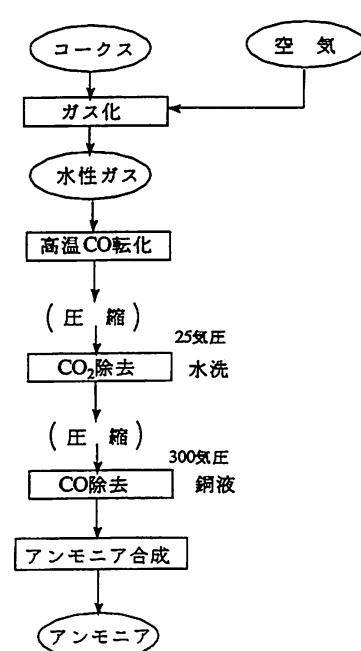
前人未踏の技術を確立するには、できるだけ単純化してスタートするのが成功への近道である。

原料の水素と窒素を安価にかつ大量に製造することがハーバー法最大の課題であった。既に石灰窒素からアンモニアは工業的につくられていたので、それより安くなくては新しく企業化する意味がない。

窒素は10数年前にリンデが開発した空気の液化分離により得られるからよいとして、問題は水素であった。水の電気分解で簡単に水素をつくることができるものの、ドイツでは電力代が高い。豊



A. 日産能力 1 t



B. 日産能力 30 t

図 4.2 ハーバー法基本系統図

富に埋蔵する石炭をなんとか原料にできないものか、 BASF 社は迷いながらも検討を進めた。ちょうどその頃石灰窯素法を工業化したフランクとカロは、コークス炉ガスの液化を研究していたリンデの協力を得て、水性ガスを液化分離して水素を得る方法を開発(1910年)、BASF 社はこの採用に踏み切った<sup>7,8)</sup>。

CO はアンモニア合成の触媒毒であることがわかつっていた。液化分離でえられる水素中には 1.5% の CO が残るので、200気圧に昇圧後 230°C の 10% 苛性ソーダ水溶液で CO を蟻酸ソーダにして除去した<sup>9)</sup>。当時銅液洗浄用の耐蝕材料がまだなかったからである。このようにして固まったアンモニア日産 1t のプロセスを図 4.2 A に示す。

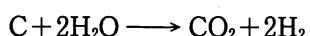
図 4.2 A では CO は廃棄されて水素代が高くつく。1912 年ヴィルト (Wild) が鉄・クロム触媒を使った CO 転化反応を開発したので、1913年の工業化に当たってはリンデの液化分離に代えて早速水性ガス転化反応炉を設置、新材料の開発で CO の銅液洗浄も可能となり水素の大規模製造プロセスが確立された<sup>10)</sup>。これがハーバー法の原型

として公表されているもので第 4.2 B 図に示す。図 4.3 は 1940 年オッパウでアンモニア日産 800 t 製造していた当時のフローである<sup>11)</sup>。

灼熱したコークス上にスチームを通すと次の反応が進む(ラン)。

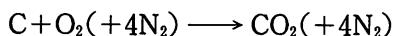


$$(\Delta H_{298K}^{\circ} = +118.7 \text{ kJ/mole})$$

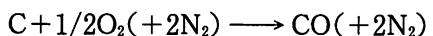


$$(\Delta H_{298K}^{\circ} = +77.6 \text{ kJ/mole})$$

両反応とも吸熱反応であるから、温度がさがるとスチームを止めて空気を吹きこむ(ブロー)。



$$(\Delta H_{298K}^{\circ} = -405.8 \text{ kJ/mole})$$



$$(\Delta H_{298K}^{\circ} = -123.1 \text{ kJ/mole})$$

このようにしてえられる水性ガスは 5% CO<sub>2</sub>, 40% CO, 50% H<sub>2</sub>, 5% N<sub>2</sub> からなる。N<sub>2</sub> はブローからランに切り替える時に少量混入してくる。

別の発生炉で発生炉ガスをつくる。このガス組成は 32% CO, 2% CO<sub>2</sub>, 4% H<sub>2</sub>, 62% N<sub>2</sub> で、窒素源として水性ガスに混合してアンモニア合成の原

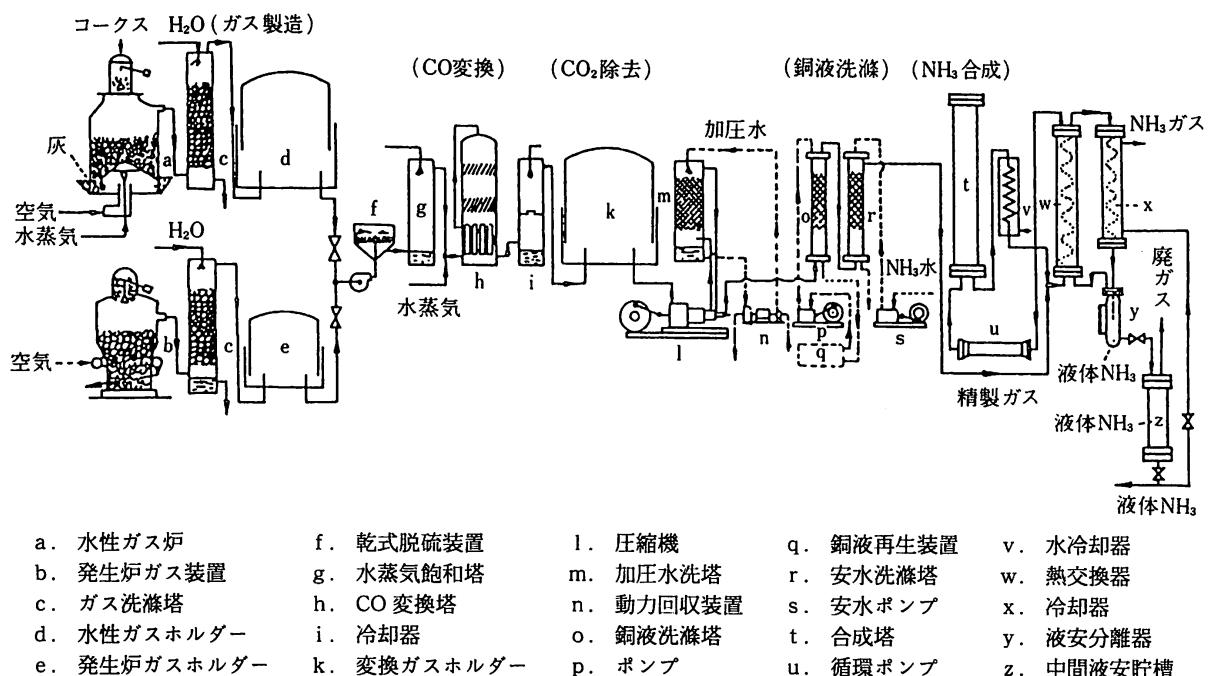
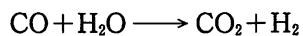


図 4.3 ハーバー法系統図  
〔堀省一郎、岡部泰二郎：無機工業化学、p. 55 (昭 41)，金原出版(株)〕

料ガスがえられる。

CO 転化では次の反応でさらに水素が生産される。



$$(\Delta H_{298K}^{\circ} = -41.2 \text{ kJ/mole})$$

新プロセスの採用により水性ガスからの水素効率は大幅に向上了し、電力を大量に消費する水素分離、空気分離両装置が不要となり水素コストが著しく改善された<sup>12)</sup>。

後述のクロード法では CO 1 %以下であれば銅液洗浄なしでアンモニア合成ができる。これがクロード法（高圧法）の長所で、ハーバー法（厳密に言えば中・低圧法）ではクリーンガスでないと合成触媒が被毒されてすぐだめになるから銅液による CO 除去が絶対必要であった。クロード法は銅液洗浄装置が不要になるから建設費が安く済み、小規模でも装置代は安くなり採算がとれるといわれた。

#### 4.5 装置材料の克服<sup>13)</sup>

高温高圧装置の製作には元来冶金技術者のボッシュが自ら当たった。

初めの間、合成管や鋼管が数日で破裂して使用に耐えなくなった。アンモニア合成の運転条件 200気圧、500~600°Cでは高圧の水素が鋼鉄中の炭素をメタンの形で引き抜いて脱炭素し、脆弱な水素化鉄を生成（水素脆性）して亀裂を生じるためであった。高温高圧水素に耐える材料の探索に苦心し、このため専属の機械工作工場を設け、この反応用のみの合成管、圧縮機を試作し試験した。

合成管の壁の機能を、ガス漏れ防止と高圧保持の二つに分けて考えた。低炭素の軟鉄を内張りとし、その外側の普通鋼で圧力を持たせるとともに、高圧保持の強度を損なわないように多数の小孔を開けて水素の蓄積を防ぐという二重管構造を 1911年3月15日に採用した（図4.4）。約1ヶ月間破裂せずに無事運転できたのを見届けて、ブル

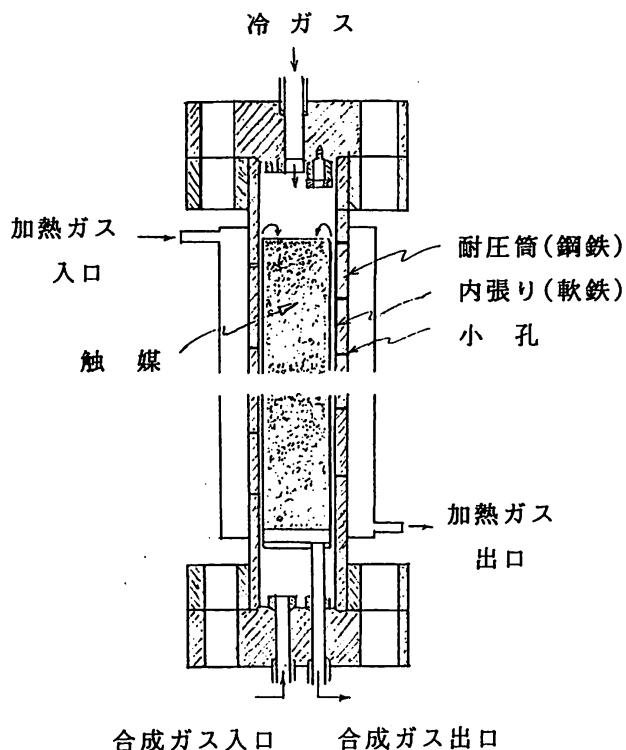


図4.4 最初の二重管式反応筒

ンク会長は彼にとってインジゴ染料開発に次いで生涯二度目の大きな賭けを決意した。隣接するオッパウ町から広大な土地を買い入れ、工業的規模のアンモニア合成工場建設に着手したのである。

合成管だけでなく圧縮機、配管、計器、ポンプなど高圧付属装置および部品の破損も多く、1911年秋ごろは事故のために運転が2日以上続くことはなく、1kgのアンモニア生産に1kg以上の鉄鋼がスクラップ化されたという。ボッシュはこれらの材料も構造も、この反応の目的だけのために特別に考察し、計測と材料試験を徹底させ、10万種類を下らない高圧部品のそれぞれの規格を決めた。

1911年春～12年秋の1年半の間にボッシュは大規模工場への予備的仕事の全てをやりとげた。温度、圧力、流量の調節のための自動記録装置80台、温度検出端2171ヶ所であったといわれる。

複雑な工程を合理的に組み立て、技術改良しながら毎年10倍のスケールアップで工業化までこぎ

つけるには不屈の闘志、大変な忍耐と努力を要したことはいうまでもない。

付随問題を次々に解決している最中の1912年4月ブルンク会長が急死した。重役会はボッシュを支配人に任命して仕事を継続させることにした。

中試験の開始からわずか4年たらずの間に困難なアンモニア合成技術の工業化が可能になったのは、ボッシュを中心とするチームワークのおかげであった。しかし何といってもボッシュという適材を得たことが大きかった。そして第一次大戦を目前に控えて緊迫した世相であったからこそ、爆薬原料を何としても確保しなければならないとの国家的要請で、前人未到の画期的技術であるアンモニア合成の工業化が短期間のうちに可能になったといえよう。

#### 4.6 大戦を支えた技術

アンモニア合成法の完成とともに、アンモニアを酸化して硝酸をつくるオストワルドの硝酸製造法もすぐに工業化され、硝酸の安定供給が可能となった。

戦争のためチリ硝石の輸入が壮絶しても、硝酸から爆薬を造るのに支障がなくなったので、皇帝カイザー・ヴィルヘルムⅡ世は連合国を向うに回して第一次大戦を決意したということは既に述べた。大戦勃発が1914年7月であり、前年の1913年9月タイムリーにアンモニア年産8700tのオッパウ工場が稼働し始めていたから、ドイツ国家の戦争遂行に大きく貢献することができた。

20世紀に入り第一次大戦前の世界の肥料用窒素消費の5分の4は硫安と石灰窒素で、チリ硝石が残り5分の1であった。チリ硝石の全消費の3分の1が肥料用、3分の2が爆薬用の硝酸製造に向けられた。

ドイツ軍は緒戦で電撃戦を想定していたので、大量の爆薬を必要とし備蓄だけでは不十分であった。ドイツ海軍はチリから連合国へのチリ硝石輸送を阻止する予定であったが、開戦の年の1914年

末に英國艦隊に敗北したため逆に英國から海上封鎖にあい、チリ硝石の輸入も困難になってしまった<sup>14)</sup>。

そこで緊急策として石灰窒素の増産を図るとともに、オッパウの合成アンモニア工場を増強、そして新たにロイナに大規模工場を建設した。1918年には合成アンモニアはドイツ帝国の窒素生産量(年間18万5000t)の50%に達し<sup>15)</sup>、オストワルド法は爆薬用硝酸製造の唯一の方法として寄与した。ドイツが1918年11月まで戦争を継続できたのは紛れもなくハーバー法のおかげであった。

#### 4.7 賠償より肥料増産を<sup>16)</sup>

1919年 BASF社の社長になったばかりのボッシュは、大戦後の休戦条約交渉に敗戦国ドイツの技術者代表として出席した。勝利者たちがドイツの専門家に対して優越性を誇示する停戦交渉会議に臨んで、ボッシュは強靭で不屈の粘りを見せた。平和条約の決定事項はすべての軍需工場の破壊を規定しており、多くの化学工場、特にアンモニア工場が標的にされていたが、ボッシュの粘りによって撤回されることに成功した。

世界の食糧確保のためにはアンモニア工場が絶対必要なことをボッシュは強調して次のように提案した。「ドイツ側には少なくとも10年の先進した知的資本と技術の蓄積があるから、勝利者たちが没収した特許や奪い取った工場だけでは何事もできないであろう。しかし連合国がドイツの知識と経験を利用しようと決心するならば莫大な利益を生むだろう」と。

このような経過から BASF社はフランス政府を助けてフランスにアンモニア工場を建設し設備を供給するとともに、全ての知識と経験さらに熟練した技術者まで派遣した。

クロード法を開発したクロードは、大戦末期の1917年からアンモニア合成実験に着手して1921年には早くも日産5tの試験工場の稼働に成功している。後述のクロード法のプロセス(図8.2)を

みれば、水性ガスを深冷分離して水素を得るという BASF 社の日産 1t の試験工場と全く同じプロセスであるから、1000気圧という高圧装置も含めて BASF 社の技術がかなり取り入れられたと想像される。

このように実のある技術協力の代償としてドイツの主力 2 工場、オッパウとロイナの存続を認めさせることに成功した。しかし当時のドイツ国会、世論のフランス憎しの感情からすれば、ドイツ側としては受け容れられない条件であり、BASF 社は世論から非難攻撃された。

しかしそれが最も賢明な道であることが間もなくわかった。存続された両工場は順調にアンモニア生産を続け、有能な専門家を温存して後継者を育てた。両工場はアンモニアの生産を増大し、ドイツ農民が必要とする肥料を安価に供給したのみならず、さらに海外に輸出して外貨を稼ぎ、ドイツの経済復興に大きく貢献したのである。

#### 4.8 工業化の意義

経済と技術の両面からハーバー法工業化の意義を考えてみたい。

ハーバー法は電弧法、石灰窒素法のいずれに比べても安価な電力に依存することが少なく、これまで不適当と考えられたような国または地域にさえ窒素固定工場の建設を可能にした。この方法は各国に肥料および工業用窒素について自給体制をとる手段を提供し、クルックス卿の提言した生存の脅威に対する問題に解答を与えるものであった。第一次大戦後アンモニア合成工場の数は増加し、欧州、北米および日本で模倣した合成法も工業化された。アンモニア合成工場こそは両大戦間の化学工業の花形分野であった。

ハーバー法の出現によりチリ硝石、副生硫安あるいは石灰窒素からの変成硫安に代わって、純白の合成硫安が窒素肥料供給の王座を占めることになった。

ポリット (G. P. Pollitt)<sup>17)</sup> は各種窒素固定法の

総エネルギー必要量を石炭換算で表した。それによれば窒素 1t 当たりのエネルギーは電弧法では 64 t、石灰窒素法は 12.7 t、アンモニア直接合成は 6.3-7.3 t となっている。ハーバーのアンモニア合成法の成功によって、ほかの窒素固定法は全て経済性を失ってしまった。

技術面からながめると原料ガスとしての純粋な水素ガスの製造、工業触媒の開発、高温高圧装置材料の確立、高温高圧反応の工業的制御など、いずれもこれまでにない画期的な技術の固まりであった。ハーバー法の工業化は社会に福音をもたらしたのみならず、技術的観点からも高圧化学工業という新技術分野を開花させる画期的なものであった。

新技術をベースに尿素合成 (1922)、メタノール合成 (1923)、石炭液化 (1927)、ガソリン合成 (1934) といった高圧化学工業が BASF 社で花を開くことになる<sup>18)</sup>。当時社長だったボッシュは BASF 社の高圧技術を積極的に工業化へと推進していった。

高圧下で水素添加する着想はイパチエフ (Vladimir Nikolaevich Ipatieff 1867-1952) が 1911 年に考えていた。サバチエ (Paul Sabatier 1854-1941) は 1905 年接触水素添加を研究し、一酸化炭素からメタノールを合成する工夫をしていた。1919 年からパタル (Patart) はメタノール合成の研究に着手し、1921 年触媒存在下で一酸化炭素に高圧をかけて水素を添加し、メタノールを合成する方法の特許を取った。



1923 年にこの製法をロイナで工業規模に開発したのは BASF 社のピアであった<sup>19)</sup>。

石油資源のないドイツでは豊富に得られる石炭や褐炭を、高温高圧下で水素と反応させて合成ガソリンを製造することに強い関心があった。ベルギウス (Friedrich Bergius 1884-1949) は 1913 年石炭の水素添加反応に関する特許を取り、2 年

後にはロイナに日産 30 t のガソリンを製造する実験設備をつくった。この装置はその後改造されて 1931 年には年間 10 万 t の生産に達した<sup>20)</sup>。フィッシャー (Franz Fischer 1877-1947) とトロップシュ (Hans Tropsch 1889-1935) は BASF 社で 1913 年から行われていた研究にヒントを得て、1923 年水性ガスを 15-20 気圧、200°C で触媒酸化鉄の上に通すとガソリンが得られることを見出し、1934 年からルール・ヘミー社で工業生産が開始された<sup>21)</sup>。この技術は日本にも導入され、第二次大戦前および大戦中に工業化された。

#### 4.9 偉業を称えて

ハーバーの基礎研究の努力とボッシュの工業化への執念が稔り、画期的なアンモニア直接合成の技術が確立され、空中窒素固定という待望の課題が解決された。

この成功でハーバーの名声は高まり、1912 年ベルリンのカイザー・ヴィルヘルム研究所（第二次大戦後マックス・プランク研究所となる）の物理化学・電気化学研究所長兼ベルリン大学教授に招かれ、1933 年ナチスのユダヤ人追放までその職にあった。その功績でハーバーは 1918 年、そしてボッシュは 1931 年それぞれノーベル化学賞に輝いた。

筆者は新入社員でクロード法 1,000 気圧アンモニア合成工場の現場に配属された縁で、アンモニア合成工業の歴史に関心を持ち続けてきた。各種のアンモニア合成法が発表され企業化されているものの、そのルーツはハーバー・ボッシュ法である。その記念碑がドイツ BASF 本社に建っていると仄聞したので、一度見たいという強い願望を持っていた。この念願は 1991 年 9 月 25 日実現した。

高さ 12 m、重さ 60 t の合成管は世界で初めて工業的アンモニア合成に成功した記念に、BASF 本社ルードヴィッヒスハーフェンのゲストハウスの前庭に 1979 年建てられた。碑文には次の記載が

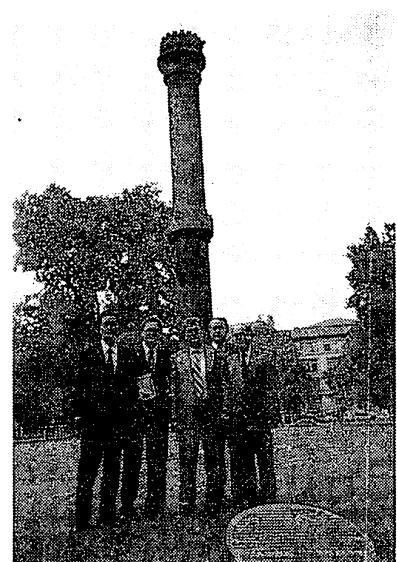


写真 1 BASF 本社ルードヴィッヒスハーフェンのゲストハウスの前庭にある合成管記念碑（手前に碑文が見える）

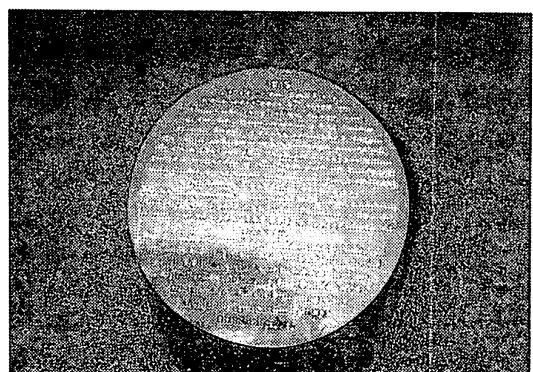


写真 2 碑 文

ある。

「1913 年 BASF 社は世界最初のアンモニア合成工場の運転を開始した。ハーバーの基礎研究にもとづき、ボッシュが先頭に立って技術を開発し、その功績で彼は 1931 年ノーベル賞に輝いた。ミッタシュが発明した鉄触媒を用い、高圧合成管の中で水素と窒素が化合してアンモニアが合成される。ここに飾られた合成管はボッシュにより 1920 年に建設されて以来 55 年間稼働し 80 万 t のアンモニアを生産した。世界のアンモニア生産量は年々増加し、間もなく年間 1 億 t に達するであろう。肥料生産に空気中の窒素が利用されなかったら、飢餓との闘いは絶望的であったにちがいな

い」とハーバー、ボッシュ、ミッタシュの三人の偉業を称えている。

ハーバー法の工業化は1913年であるから、読者は記念碑の合成管が1920年製に疑問を抱かれるかも知れない。記念碑には創業当時のものを残すのが常識であるが、実は1920年 BASF 社オッパウの硫安工場で大爆発が起り、ほとんどの工場建造物が吹っ飛び多数の死傷者を出して工場全体が焦土と化した。この時1913年創業の合成管も相当な損傷を受けて使用に耐えなくなり、1920年に全面更新されたものと思われる。

1952年12月9日ハーバーの誕生日に、研究所長として21年間栄光の日を過ごした彼のゆかりの地、ベルリンのダーレム Dahlem の研究所で追悼式を兼ねた記念レリーフの除幕式が行われた<sup>22)</sup>。ハーバーは1933年ナチスのユダヤ人追放でドイツを追われ、1934年バーゼルで客死してから終戦まで、彼の追悼式は正式に行えなかったのである。そのレリーフの中に彼を「空気からパン」を作った人と称えてある。これがアンモニア合成反応発見の真の意義を示していると思う。

## 5. 草創期のアンモニア合成工場

### 5.1 技術の乱立

第一次大戦後の1919年、連合国は敗戦国ドイツの最も重要な化学技術であるアンモニア合成法を公開させ、オッパウ工場を視察することが可能となつたが、BASF 社は特許を所有し、技術上のノウハウと触媒の詳しい組成を固く秘密にしていた。不十分な情報をもとに1920年代にいくつかの合成法が開発された。企業化されたプロセスと操作条件は表 5.1 のとおりである。

各国における企業化の時期を表 5.2 に示す。フランスの一例を別とすれば、操業開始は1920年代に入ってからであった。これはアンモニア合成技術が、当時としては他の化学技術と比較にならないほど特殊で高度なものであり、単なる技術導入では消化しきれないほど困難なものであったからである。ドイツとフランスは歴史的に犬猿の仲といわれてきたが、アンモニア合成法に関する限り例外で、ハーバー法とクロード法が1920年代後半、相互に1基ずつ企業化しているのが興味深い。

表 5.2 ではハーバー法のほかにも多くの合成法があるようにみえるが、これらはいずれもハーバー法の変形であり、原料ガスの製造方法、反応

表 5.1 アンモニア合成法の技術

	圧 力 (atm)	温 度 (°C)	触 媒	合 成 管 出 口 NH <sub>3</sub> 濃度 (%)
低圧法				
モンスニ・ウーデ	90-150	400-450	鉄・アルミのシアン錯塩からつくった鉄	8-12
中圧法				
ハーバー・ボッシュ (1913, BASF)	200-350	500	活性鉄 Fe-K <sub>2</sub> O(-CaO)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10-15
NEC (アメリカ)	250-350	500	マグネタイトからの活性鉄	10-15
ファウザー (1921, ノバラ)	200-300	500	活性鉄	10-16(20)
高圧法				
カザレー (1921, テルニ)	600-800	500	活性鉄	20
クロード (1924, モンテロー)	900-1000	500-650	活性鉄	25

出所) Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie 3. Band, Urban & Schwarzenberg-München-Berlin 1953, p. 583.

表 5.2 合成アンモニア法による工業成立時期

区分	合成法		Haber-Bosch		Claude		Casale		Fauser		Mont Cenis (Uhde)		N.E.C.		その他	
	操業開始	工場数	操業開始	工場数	操業開始	工場数	操業開始	工場数	操業開始	工場数	操業開始	工場数	操業開始	工場数	操業開始	工場数
ドイツ	1910	2	1928	1	1928	21	1928	1	1927/28	3	1930	2	—	—	—	—
フランス	1927	1	1919	7	1925	11	—	—	1931	1	1930	2	—	—	—	—
イギリス	1924	1	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
イタリア	—	—	1924	2	1922/23	3	1923	6	—	—	—	—	—	—	—	—
ベルギー	—	—	試験工場 1925	1	1926	4	1928	2	—	—	1931	1	—	—	—	—
アランダ	—	—	—	—	—	—	1930	2	1929	1	—	—	—	—	—	—
スペイン	—	—	1923	2	1923	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
イスラエル	—	—	—	—	1926	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ノルウェー	1928	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
スウェーデン	—	—	—	—	—	—	—	—	1928	1	—	—	—	—	—	—
ロシア	1932	1	—	—	1928	1	建設 1931	1	—	—	—	—	—	—	—	—
チェコスロバキア	—	—	1928	1	—	—	—	—	—	—	1928	1	—	—	—	—
ユーゴスラビア	—	—	—	—	建設 1931	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ボランド	—	—	1927	1	—	—	1930	2	—	—	1929	2	—	—	—	—
アメリカ	—	—	1926	1	1928休止 1924	—	—	—	1931	1	?	1	—	—	—	—
カナダ	—	—	—	—	1930	1	1931	1	—	—	—	—	—	—	—	—
日本	—	—	1924	3	1924	3	1929	2	建設中 1933	2	1930	1	1931	1	—	—
計		7		19		29		18								

出所) 加藤邦興『化学の技術史』オーム社, 1980, p. 145.

表 5.3 製法別の世界のアンモニア生産量推定

	1926/7年		1928/9年	
	1000 Nt	%	1000 Nt	%
ハーバー	479	88	712	75
カザレー	29	5	106	11
ファウザー	13	2	42	4
クロード	19	4	47	5
モンスニ	—	—	31	3
その他	4	1	15	2

出所) L.F. ハーバー, 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, p. 148.

温度と圧力、装置の形態に差異があるに過ぎない。そしてアンモニア合成のこれら方式の経済性の優劣は、装置そのものよりも原料ガスの製造方法と立地条件の組合せが決定する。

ポリットは世界のアンモニア生産を製法別に推定した結果を表 5.3 のように発表している。他の製法を退けてハーバー法が断然トップを占めるのは創業者の貢献である。

ガス源は電解水素や水性ガスのほか COG (コークス炉ガス) も多く使用された。

窒素ガス 1 m<sup>3</sup> を製造するのに必要な電力は 0.2 KWH であるが、電解法による水素は 1 m<sup>3</sup> 5-5.5 KWH の電力を要し、しかも窒素ガスの 3 倍の水素ガスが必要である。したがってアンモニアコストは原料水素のコストに支配される。

大正末期から昭和初期にかけてノルウェー、スウェーデン、スイス、イタリアなどの諸国では 1 KWH 2-3 厘の安い電力を基盤に電解法アンモニア工業が成立した。日本では日本窒素肥料、大日

表 5.4 世界におけるアンモニア合成功場（昭和 3 年（1928）末）

国	工場所在地	社名	生産能力		水素源
			稼動中	建設中	
ドイツ	Oppau Merseburg	I.G. Farbenindustrie A.G. Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H. Leuna Werke (I.G.)	年産120,000 Nt 550,000		Water gas "
同上改良法					
イギリス	Billingham on Tees	Synthetic Ammonia & Nitrates Ltd.	日産 50 t		1930年日産200 t Water gas
G.C.法					
アメリカ	Syracuse N.Y. " Hopewell Va	Atmospheric Nitrogen Corp. "	年産 7,750 Nt 3,850 Nt	年産 35,000 Nt	Water gas 副生水素 Water gas
			計 11,550	35,000	
クロード法					
フランス	Montreau Béthune St-Etienne Décazeville	Société Chimique de la Grande Paroisse Cie des Mines de Béthune Sté des Houillères de St-Etienne Sté de Commentry-Fourchambault et Decazeville	日産 5 t 30 t 5 t 5 t	— — — —	— 40 t — —
ベルギー	Aniche (Waziers) Oúgree Bussi Vado Flix	L'Ammoniaque Synthétique Sté Belge de l'Azote Società Azogeno Società Azogeno Sociedad Iberica del Nitrogeno "	15 t 28 t 5 t 10 t 2 t 10 t	20 t 20 t — — — —	40 t 40 t — — — —
イタリア	Feuguer Knurow	Société Fermière des Mines Fiscales de l'Etat Polonaise Societé Tchécoslovaque de l'Azote Ignatz	10 t 10 t	— 10 t	— —
スペイン	ポーランド				
チエコスロバキア					

国	工場所在地	社名	稼動中	建設中	計画中	水素源
ドイツ アメリカ 日本	Rauxel Belle 彦島	Gewerkschaft Viktor-stickstoffwerke L'Azote, Inc. 第一窒素工業	— 25 t 10 t	60 t 75 t —	60 t — —	酸炭ガス 水性ガス "
		計	190 t	205 t	180 t	

## カザレー法

イタリア	Terni	Società Italiana Ricerche Industriali (S.I.R.I.) Terni (Società per l'Industria e l'elettricità)	年産 9,500 t	日産 30 t	電解 "
ユーローラヴィア	Mera Montoro	Sufid (Società Anonyma per la Utilizzazione delle Dalmazia)	—	45 t	"
フランス	Dalmazia	Cie de Produits Chimiques et Electrométallurgique Alais Froges et Camargue	3,500 t	12 t	電解アルカリ副生物
	Saint Auban	Sté des Mines de Dourges	5,000 t	15 t	酸炭ガス及鉄水蒸氣法
	Hénin-Lietard (Dourges)	Cie des Mines de Vicoigne Nœux et Drocourt	5,000 t	15 t	酸炭ガス
	"	Sté des Mines de Lens	7,000 t	22.5 t	酸炭ガス及鉄水蒸氣法
Pont-à-Vendin Anzin		Sté Anonyme de Produits Chimiques Anzin-Kuhlmann	30,000 t	15 t	前同
カルシ	Chocques (Marles)	Sté Houillère de Sarre et Moselle	—	22.5 t	前同
ソロム	Sołom	Sté des Mines de Marles	—	45 t	前同
トゥールーズ フィニニー	Toulouse Firminy	Sté de Engrais Azotés et Composés l'Azote	15,000 t	45 t	電解
ベルギー	Oostende	L'Office National Industrial de l'Azote Cie des Porduits Chimiques de Roche-La-Molière Sté Anonyme des Fours à Coke Semet-Solvay & Piette en liqu	40,000 t 4,500 t	180 t 22.5 t	Badische 法 酸炭ガス及鉄水蒸氣式
			9,000 t	52.5 t	酸炭ガス

国	工場所在地	社名	年産	生産能力	水素源
ベルギー	Selzaete	Sté des Fours à Coke de Selzaete (Establishments Kuhlmann)	—	日産 22.5 t	亜炭ガス
イギリス	Widness	United Alkali Co. Ltd.	—	10 t	電解副産物
スイス	Visp (Viege)	Elektrizitätswerk Lonza A.G.	7,000 t	22 t	電解
スペイン	Sabinanigq	Sociedad Energia e Industria Aragones	4,500 t	15 t	"
アメリカ	Niagara Falls	Niagara Ammonia Co.	2,000 t	22.5 t	"
日本	延岡	日本窒素肥料	20,000 t	60 t	電解及電解アルカリ副産
	水俣	"	20,000 t	100 t	電解
	興南	朝鮮窒素肥料	—	300 t	"
ドイツ	Bochum	Ruhrchemie	—	60 t	亜炭ガス
ロシア	Nijni-Novgorod	Severny Chimicecké Trust	—	22.5 t	水性ガス
	Moscow	"	—	60 t	"
	Kasan	"	—	40 t	"
		計	183,500 t	1,270.5 t	
<hr/>					
フツザーフ法					
イタリア	Novara Merano Mas Cotrone	Società Piemontese Ammonia Società Alto Adige Ammonia Società Italiana Ammonia Società Meridionale Ammonia e Prodotti Nitrici	年産 4,000 t 40,000 t 1,000 t 15,000 t	日産 12 t 70 t 3 t 60 t	電解 " " " "
スウェーデン	Coghinus Ljunga	Società Sarda Ammonia	3,000 t	10 t	
ベルギー	Willebroeck	Stockholm Superfosfat A.G.	2,500 t	8 t	"
ドイツ	Pieseritz	Sté Ammoniaque Synthétique et Dérivés	8,000 t	65 t	亜炭ガス
日本	富山	Gesellschaft für chem. Produkt	5,000 t	15 t	電解
ポーランド	Laziska Tarnov (Krakau付近)	大日本人造肥料 Ammonium Plessner Gruben Pansiwowa Fabryka Zwiazkow Azotowych (ポーランド政府)	6,000 t — —	36 t 12 t 60 t	"
オランダ	Heerlen Sluiskil	Mines d'Etat Soc Produits Azotés	— —	80 t 150 t	亜炭ガス " "
		計	84,500 t	581 t	

国	工場所在地	社名	生産能力		水素源
			稼動中	建設中	
<b>N.E.C.法 (Nitrogen Engineering Cooperation)</b>					
アメリカ ノルウェー	Niagara Falls Peoria Ill. Notodden	Mathieson Alkali Works Commercial Solvents Corp. Norsk Hydroelektrisk Kvaestof Aktie- selskab	15 t 15 t 30 t	— — —	電解副生 酸素副生 電解 電解アルカリ副生
チエコスロバキア	Aussig	Verein für Chemische & Metallurgische Produkte	10 t	—	—
ポーランド	Chorzow	Panstrowa Fabryka Zwiazkow Azoto- wych	—	20 t	水性ガス
	Wyrz Laziska Srednil Salzaete Tilleur	Group of the Prince of Pless Osevag Spolka Akcyjna Societe de Fours à Coke de Salzaete Societe des engrais et Produits Chimiques de la Neuse	25 t 20 t — —	— — 10 t 25 t	酸炭ガス 電解 酸炭ガス "
	Waldenburg Herten	Group of the Prince of Pless Gewerkschaft Ewald	— —	60 t 60 t	" "
	La Madelleine Courrieres	Establishments Kuhlmann Societe des Produits Chimiques Cour- rieres Kuhlmann	— —	25 t 25 t	" "
	Perm 日本	Sievierny Khimitshewski Trust 住友肥料	— —	100 t 25 t	水性ガス "
		計	115 t	365 t	
<b>F.N.R.L.法 (Fixed Nitrogen Research Laboratory)</b>					
アメリカ	Seattle Niagara Falls	Pacific Nitrogen Coop. Roessler-Hasslacher Chem. Co.	1,000 t 1,000 t	— —	電解 電解アルカリ副生
		計	2,000 t	1,000 t 1,000 t	
<b>ウーデ法</b>					
	Sodingen Hibernia ?	Gaveg " The Royal Dutch Shale Co. ?	25 t (日産アンモニア) 炉4基作業 " 同上建設中 ?	25 t (日産アンモニア) 炉4基作業 " 同上建設中 ?	酸炭ガス " " " " " 満鉄

( 36 )

本人造肥料、昭和肥料などが1KWH約1銭の電力で企業化し、欧米との間に同じ電解法でもハンディキャップを背負っていた。ドイツ、フランスなどではガス法が発達しており、ドイツ、オーストリアなど褐炭や石炭を直接ガス化する方法も研究され、BASF社でウィンクラー炉が開発された。

### 5.2 世界の工場分布

このたび物質工学工業技術研究所・亀山哲也室長のご好意で、東工試・横山武一氏の「ウーデ式、ファウザー式およびクロード式アムモニア合成功場視察記」(B5判袋とじ全文270ページ)を閲覧する機会に恵まれた。昭和3年10月22日東京を出発して往復ともシベリア鉄道経由で欧州の工場を視察、昭和4年2月19日帰国した報告書である。

三つの方式のうちファウザー法に的を絞り仮契約をして帰国したところ、その旅行中にモンテカチーニ社から昭和肥料本社に電報が届き「仮契約を破棄する。ファウザー法を実施したければすでに同法の特許を輸入している大日本人造肥料の承認を得よ」という連絡が入っていた。そこで昭和肥料としては急遽東工試法導入を決定するのだが、帰国直後の慌しい中にもかかわらず楷書で几帳面なレポートが残されているのは驚嘆に値する。

レポートの最後に「現時世界におけるアムモニア合成功場（昭和3年末）」があり、当時の状況を知る上で参考になる貴重な資料であるからそのままここに再録させていただく（表5.4）。

### 5.3 水素源

ハーバー法のドイツがオッパウとロイナ（メルセブルグ）の両巨大工場を擁し世界一である。表5-4では67万Ntであり表5-3に掲げたポリットの数値71万Ntとほぼ符号する。これだけで世界生産量の75%を占めるからドイツがいかに優位を保っていたかがわかる。

クロード法の工場は数においてフランスが5工場でトップなのは当然として、イタリアそしてドイツにまで建設されているのがおもしろい。かつCOG源が多いのが目立つ。

カザレー法の工場がフランスに多いのも奇異な感じがするが、これもCOG源が半数近くを占める。日本には電解方式のみ紹介されたのは幸運だった。鉄・水蒸気方式という変わった水素製法も採用されている。これは灼熱した鉄の上に水蒸気を吹きつけて水素を得る古典的方法である。

NEC法はアメリカのゼネラル・ケミカル社を退職した技術者が創立した会社で、昭和3年当時はまだ駆け出しの会社かと思っていたが、実績が多いのは意外だった。FNRLはアメリカ政府の窒素研究所で、工場建設、技術開発推進のため1919年（大正8年）設立された。本表にあるのは試験プラントであろう。

ウーデ法はこれから売り出す時期にさしかかっていた。

建設中のものも含め表5.4には82工場あり、このうち約半数に近い37工場がCOGである。これらはいずれも日産数tからせいぜい数10tの小規模なものばかりである。電弧法、石灰窒素法のように大量で安価な電力を必要とせず、どこにでも建設できるという歌い文句が功を奏して、COGを中心とする小規模工場が花盛りとなった。このあと大規模生産工場が増えるにつれてCOG源では不足を来し、石炭、コークスが主流となった。

クロード法を採用したベルギーのウーグレ工場では、COGを深冷分離して得た水素を水素燃焼炉で空気を燃やして窒素源としていた（図9.8）。

## 6. 国産化の動き

### 6.1 明治・大正期の肥料事情

多肥農業といわれる日本の農業は、すでに徳川時代から多くの肥料を使っていた。徳川中期までは人糞尿または家畜の下肥か堆肥などの自給肥料

が中心であった。中期からは綿作や藍作が普及して農作物の商品化が進むにつれて、干鰯（ほしか）や鰯粕（にしんかす）の魚肥の消費が拡まった。

化学肥料（当時は人造肥料と呼ばれた）の使用は明治17年高峰譲吉が過磷酸石灰6t、燐鉱石4tを試験輸入したのに始まる。肥効が著しかったので明治20年東京人造肥料会社（のちの大日本人造肥料、現日産化学工業）が創設され、翌21年3月から東京の深川釜屋堀で過磷酸石灰の生産が始まった。一方、明治18年兵庫県別府港で骨粉の製造を手掛けた多木久米次郎も、明治23年から骨粉を原料に過磷酸石灰の製造を開始した。多木製肥料所である<sup>1)</sup>。

化学肥料発売当時は、こんな石か砂のようなものにカネを出して買うなど馬鹿げているという風潮があり販売に苦労が多かったが、日清戦争を契機に人造肥料ブームが起り消費者の見方が変わった。獸骨に代わって明治30年代初めから燐鉱石が磷酸肥料の主原料になった。同時に大陸から大豆粕の輸入も始まった。日露開戦で肥料相場は高騰し、農産物の価格も急騰して農村の景気も著しく好転した。その影響で人造肥料業界もまた空前の活況を呈した。過磷酸石灰業界も既存メーカーの増設、新規メーカーの参入が相次いだ。

日露戦争によって日本は大豆の特産地満洲の権益を収め、大豆粕の輸入は一段と增加了。大豆粕の年間輸入量は明治36～40年平均が20万tに対し41～45年平均では50万tと2倍以上になった<sup>2)</sup>。

硫安は明治29年オーストラリアから副生硫安が初輸入されて間もなくの明治34年、東京瓦斯(株)の副生硫安で国産化が始まった。

石灰窒素は明治43年、日本窒素肥料(株)が水俣でフランク・カロ法を導入したが、施肥のむずかしさから石灰窒素自身は普及せず、变成硫安にして販路が拡大していった。

はじめのうちはこれら化学肥料の使用はごく限

られ、明治33年までは魚肥が主であった。このあと大豆粕、過磷酸石灰、そして硫安の消費が徐々にふえていった。

第一次大戦の勃発で日本の経済は未曾有の活況を呈したが、大正7年11月大戦終了とともに不況が到来した。しかしこの反動不況も半年足らずで収まり、8年4月ころには景気も回復して肥料業界もこの恩恵に浴し、大正8-9年度は空前の好景気となった。大正時代になって化学肥料の生産は次第に伸びているが、大豆粕や魚肥が窒素肥料の座を化学肥料に譲ったのは、昭和初期に硫安工業が興ってからである。

これより先明治32年ころチリ硝石が初めて輸入された。雨の少ない欧米では1870年ころから速効

表 6.1 大正7年硫安推定生産量  
(単位:t)

原 料	会 社 名	大正7年度 推定生産量	事業開始年月
石灰窒素	日本窒素肥料 電気化学工業 小 計	18,000 7,800 25,800	明治42年 大正4年5月
コークス 副生	枝光製鉄所 満鉄興業部 三池炭礦 三菱戸畠工場 小 計	5,000 3,250 1,800 480 10,530	
ガス副産 およびモントガス	東京瓦斯 大阪舎密工業 伊田炭礦 富士製紙 鉄道省(矢口) 名古屋瓦斯 上田瓦斯 大阪瓦斯 小 計	2,100 600 600 400 360 240 240 150 4,690	明治34年6月 明治31年11月 大正4年3月 明治41年5月
尿 尿	南山商会 東京硫安 小 計	600 250 850	
総 計 (16社)		41,870	

(西田博太郎編「大日本之化学工業」p. 266-7 ただし事業開始年月は一部訂正)

(日本硫安工業協会「日本硫安工業史」昭. 43.7.10. p. 53)]

性の窒素肥料として広く使用されていたが、チリ硝石は吸湿性が強く、日本の水田では窒素分の流失が多くて適せず受け入れられなかつた<sup>3)</sup>。

これに比べて硫安は窒素の流亡が少なく、肥効が顕著なため金肥と呼ばれるほどであったが、副生硫安、変成硫安では需要がまかなえず、かつ高価なため普及が芳しくなかった。大正時代に入り合成硫安が大量に輸入され価格も下がるにつれて急速に普及していった。大正から昭和にかけて合成硫安の企業化が相次ぎ、硫安全盛時代を迎えるのである。

この直前の大正12年、変成硫安の生産量は日本窒素肥料（鏡、水俣）5万6000t、電気化学工業（大牟田）3万4000t、大同肥料（現信越化学・武生工場）6,000t、苫小牧電化工業5,000t合計10万1000tであった。

硫安が多施された影響で硫酸根の蓄積が問題となり、昭和30年以降硫安は急速に尿素に置き替えられた。

## 6.2 ハーバー法の特許をめぐる企業化の動き

第一次大戦中にドイツでアンモニア直接合成によって硝酸の製造に成功したとの噂が拡がるや、空中窒素固定に対する各国の関心がにわかに高まり、わが国においても学界、財界こぞってこの方法の研究と特許権に大きな関心を示すことになった。

BASF社のアンモニア合成に関する日本特許は1909年（明治42年）10月に申請され、翌1910年（明治43年）3月に特許第17834号として認可されている。有効期間は15年で大正14年3月25日までとなっていた。

戦時中の大正6年（1917）7月21日に公布された工業所有権戦時法によりBASF社のアンモニア合成に関する特許は国に没収され、大正8年（1919）1月になって次の各社が専用権を許可された。臨時窒素研究所長小寺房治郎、三菱合資会社、渡辺勝三郎外1名、塩原又策外2名、日本化

学工業株、原富太郎外7名、住友吉左衛門、岸敬二郎および関東酸曹株、海軍省、日本製錬、竹田文吉である<sup>4)</sup>。

専有権者の中に三井合名会社の名が見えないのは意外である。三菱、住友など関係ある主要財閥企業並びに個人が軒並に入っているから、三井にも当然情報は流れたはずであるが、前年の大正7年8月、三井鉱山は染料事業を独立させ三池染料工業所としたばかりで染料事業の拡充に忙しく、アンモニア合成にまで手が回らなかったものと考えられる。

海外でも各国それぞれアンモニア合成について熱心に研究が進められた。そのなかでアメリカのゼネラル・ケミカル社（以下GC社と略す）がいち早く成功したと伝えられた。当時在ニューヨークの高峰譲吉は、ドイツを追われて高峰のもとに身を寄せていた田丸節郎（ハーバーの弟子）に調査検討させた結果、工業化が容易であることを認め、高峰はGC社に技術導入を申し入れた。大正6年（1917）の半ば高峰、田丸、三共の塩原又策の3者により硫安工業の工業化計画が進められた<sup>5)</sup>。

たまたま住友は硫安工業へ進出を考えていたので、高峰らのGC法による工業化計画に参加することになった。この共同企業化計画は硫安年産2万t、工場は新居浜に建設を決め、大正7年（1918）2月GC社との間にオプション契約を結び実地調査を行った。しかし住友はこの交渉を通じてアンモニア合成工業は技術的に非常に難しく、GC法、ハーバー法のいずれを採用しても多額の投資を必要とすることから、三井、三菱の参加を要請した。住友、三共、三井、三菱らはGC社の工場を見学に行ったが、小規模で技術的にも頼りにならずとしてGC社との交渉を打ち切った。

GC法導入を断念した住友、三井、三菱の一一行は大正8年（1919）5月ドイツのハーバー法導入

のため BASF 社オッパウ工場を視察した。技術譲渡に当たって BASF 社の提示した条件はライセンス料その他で6,800万円という法外なものであったので交渉は難行し、生産に支拂うロイヤリティ（硫安1tにつき25円）が販売価格の2割以上になるので交渉は決裂した<sup>6)</sup>。

第一次大戦は終了して大正9年（1920）1月講和条約が正式に発効した。ハーバー法特許権は賠償金の一部ということになり、専用権者はこの特許権を共同で買収するため東洋窒素組合を設立、大正10年（1921）4月譲渡金9,500円で東京府から特許第17834号他14件の拂下げを受けた。

東洋窒素組合では共同硫安工場の建設設計画を進めた。BASF 社の提案する硫安工場の経済規模は年産10万t、所要資金3,500万円といわれ、戦後の反動不況の中でこのような巨額の資金調達は困難であった。また国内の硫安消費年間約12万tに対し国内生産は5-6万tだったので、10万t規模の工場を建設すれば生産過剰となることは明らかであった。つまり日本では工業化の条件はまだ熟していないかったといえよう<sup>7)</sup>。

一方ドイツにおける硫安工業の復興は目ざましく、BASF 社のオッパウ工場は復旧、大正12年（1923）にはロイナのアンモニア工場は年産25万t、硫安100万tの大工場に増強された。こうして国内需要を充たしたうえ、急速に海外輸出の余力を持ちはじめた。

当時、副生硫安は赤安、合成硫安は白安と呼んだ。ドイツ硫安は東洋窒素組合に対して従価2-3%の特許使用料を支拂ったため、大正13年（1924）以降、それまで支配的立場にあったイギリス硫安の優位は崩れ去り、ドイツ硫安がどっと入ってきた。

ハーバー法は日本で工業化されないまま、特許権のうち基本特許の特許第17834号は大正14年（1925）3月に期限が切れることになった。そのため東洋窒素組合はさらに10年間の延長を政府に

申請し認められた。

経済事情も安定したので大正15年（1926）12月工業化計画を具体化するため組合を改組、住友合資会社、三菱合資会社、三井合名会社、三共㈱、日本化学工業㈱、大日本人造肥料㈱（旧関東酸曹㈱）、渡辺研究所、横浜組、以上8社の均等出資による資本金500万円の東洋窒素工業㈱が誕生することになった<sup>8)</sup>。しかし東洋窒素工業自身の企業化計画は容易に具体化しないままに、昭和2年（1927）11月に株主の大日本人造肥料㈱、翌3年（1928）10月（㈱）住友肥料製造所の申入れに対し、ハーバー法特許実施権を硫安年産3万tまで、それぞれ無償で提供することになった。また昭和4年（1929）2月に南満洲鉄道㈱が特許権使用を希望したため、渡辺化学研究所および横浜組の持株全部および三共の持株一部合計3万株を譲渡している。

東洋窒素組合ならびにその後の東洋窒素工業㈱は、戦時中に没収したハーバー法特許権の工業化を目的に設立されたにもかかわらず、その企業化は支障多く、ついに実現しないまま昭和7年（1932）4月特許権を政府に返還して解散した。

### 6.3 民間研究機関

ハーバー法特許の専用権を許可され、東洋窒素工業㈱に加盟した8社のうち住友、三井、三菱、三共、大日本化学工業はその後いずれも化学工業会社として発展しているが、今日ではすでに実態のない横浜組（代表・原富太郎）および渡辺化学研究所（代表・渡辺勝三郎）のアンモニア工業実現への努力について述べる。

#### 6.3.1 横浜舎密研究所（横浜組）<sup>9)</sup>

横浜組は空中窒素固定と人絹の研究を目的に、大正4年（1915）設立された横浜舎密研究所のグループである。このグループは横浜の財界人8名からなり、横浜発展のために新しいアンモニア合成工業を興そうという趣旨であった。ドイツ留学から帰ったばかりの蔵前高等工業教授・鈴木達治

を中心にアンモニア合成の研究を進めていた。

セルベック法なるいかがわしい窒素固定技術購入のため、組合は大正2年（1913）3月鈴木を訪欧させた。ドイツに赴いた鈴木は田丸節郎の紹介により、好運にもベルリンのドイツ化学会でハーバー法の公開発表を直接見聞する機会に恵まれた。大会の模様を鈴木はつぎのように述べている。

「講演が進行して合成実験に移り、アンモニアのにはひが満場に飛散するや、忽ちにして大拍手と喝采が湧き起った……、この会合は聴講者の一人として、私の終生忘れ得ぬ感激の光景であった。」（鈴木達治「煙州漫筆」昭和26年2月刊、169ページ）

このようないきさつからセルベック法の導入交渉はそこそこに、鈴木は田丸の協力でBASF社とハーバー法導入交渉に当たったが、当時はまだノウハウが確立していないため技術供与は時期尚早ということになり、「日本の他の企業家とハーバー法特許の交渉に応じない」との紳士協定をとりつけて帰国した。

大戦勃発後の大正4年、横浜組は鈴木を中心にアンモニア工業国産化のため神奈川県東神奈川に横浜専門研究所を設立、富山 保（当時戸畠の明治専門学校教授・現在の九州工業大学）を招いて研究陣を強化した。富山は大正7年（1918）7月戦争で中断したハーバー法導入のため訪欧、交渉したがまとまらず大正9年帰国した。

不運にもこの年戦後恐慌で出資者が倒産、そのあとを原富太郎が継いだが原も昭和2年経済恐慌で打撃を受け、研究所は昭和4年に東洋窒素工業（株）の持株を南満洲鉄道（株）に譲渡して解散した。

### 6.3.2 渡辺化学研究所<sup>10)</sup>

同研究所は第一次大戦中、空中窒素固定技術への関心から、渡辺銀行頭取・渡辺勝三郎が設立したものである。大正9年の恐慌で銀行倒産に伴い研究所も経営困難となり、大正13年に設備、所員

は全て大日本人造肥料（株）が引き継いだ。

渡辺化学研究所の責任者石坂剛二郎はドイツに留学して帰国し、大戦中アメリカの化学工学者ラルソンのアンモニア合成に関する報文を読んでアンモニアの研究を計画した。しかし資金がないため渡辺勝三郎の出資を求めてつくったのが渡辺化学研究所であり、東京府北豊島郡巣鴨村大字池袋に研究設備を設けた。研究所は職員5-6名、工員約30名からなり、元来機械専門の石坂は水性ガス炉やコンプレッサーはドイツ留学の経験をもとに自分でつくり、合成管は室蘭製鉄所から大砲の砲身を持ってくるなどの苦労を重ね、アンモニア1日50kgの中試験工場をつくった。

原料水素はボンベで買ってきて、窒素は空气中で水素を燃やしてつくり、とにかく液体アンモニアを合成している。また高圧水電解を研究、200気圧の高圧水電解で水素を発生させている。

石坂剛二郎によるアンモニア合成研究は大日本人造肥料によって引き継がれ、渡辺化学研究所は日本のアンモニア工業の発展に消すことのできない足跡を残すことになった。

### 6.4 臨時窒素研究所

欧洲での空中窒素固定による硝酸製造およびアンモニア直接合成の企業化に刺激されたこと、および第一次大戦の長期化に伴い輸入硫安は激減する一方、化学肥料の需要はふえたため、窒素肥料の自給と硝酸合成のために政府はハーバー法特許の実現を目指して大正7年（1918）5月東京工業試験所内に臨時窒素研究所を設立した。小寺房治郎が初代所長に就任し、翌年5月目黒に研究室を建設した<sup>11)</sup>。

アンモニア合成の研究機構は二つの部門に分かれていた。一つはアンモニア合成装置に関する実験部門で横山武一（のち昭和電工常務）を主任として中村健次郎（のち昭和電工常務）および徳岡松雄（のち名古屋大学教授）が参加した。もう一つの触媒の研究は柴田勝太郎（のち東洋高圧社

長) および莊司信守 (のち三菱化成取締役) が中心となり、小寺所長および北脇市太郎が総括した。

国内では京都大学に唯一部あったドイツ電気化学雑誌所載のハーバーの論文を唯一の手がかりに複写、熟読、解析、苦心して装置を組み立て、水素、窒素は保土谷化学、帝国酸素、日本窒素肥料・水俣工場からまで手当して大正9年(1920)小試験を始めた。触媒は熔融酸化鉄を自製して実験に供した<sup>12)</sup>。

横山武一は同年9月、合成技術視察のため欧米に出張したが、BASF社では警戒心強く満足に見せてくれなかった。たまたま大正10年(1921)神戸の鈴木商店がフランスのクロード法アンモニア合成装置購入のため磯部房信らを派遣しており、横山もその便宜によってクロード工場を見ることができた。クロードから直接5日間に亘って高圧合成の話を聞き大いに得るところがあった。柴田勝太郎も大正11年外遊の折鈴木商店ロンドン支店長高畠誠一の案内で、パリ滞在中の北白川宮や前田侯爵と同道してクロード工場を見学している。

大正15(1926)年には中規模試験の連続操業によって液体アンモニアの生産に成功し、臨時窒素研究所の研究はその使命を果たした。そして昭和3(1928)年5月31日勅令第101号で研究所は廃止、全所員は東京工業試験所に吸収、同試験所第6部として高圧化学工業に関する研究を開始することになった<sup>13)</sup>。

東信電気 (のちの昭和肥料、現昭和電工) の森齋は余剰電力をを利用してアンモニア合成を企業化することを思い立ち、昭和肥料株 (現昭和電工) を設立した。国産技術でもやれるとの見通しを得、昭和4年(1929)3月東京工業試験所の全面協力のもとに、川崎工場に東工試法を採用することになった。昭和6年(1931)3月水電解法による硫安15万t設備は完成した。装置の大部分は

神戸製鋼所、石川島造船所、日立製作所、日本製鋼所に発注した。日本の化学機械工業は立ち遅れていたが、昭和肥料のアンモニア、硫安設備の建設はこれら機械メーカーの化学機械へ進出する契機となり、その発展に大きく寄与した。

### 6.5 小寺所長の奮闘

臨時窒素研究所が手がけた合成アンモニアの研究は、わが国最初の大型プロジェクトで多額の国家予算を消費した。軍事面のみならず内政面からも重要なこの研究にかける期待は大きく、帝国議会からも注目された。通常の研究と異なり政治的にも利用されたため、担当者、特に全責任を一身に背負った小寺所長の苦労は並大抵でなく、多くの辛酸をなめさせられた。政治的な動きを中心に小寺所長苦労のあとをたどってみたい。

大正6年末の第40回帝国議会に臨時窒素研究所設立の予算が上程、翌大正7(1918)年5月14日勅令第141号により研究所は創立され、直ちに基盤研究に着手した<sup>14)</sup>。大正9(1920)年末の第43回帝国議会および大正11(1922)年の第45回帝国議会の協賛を得て、小規模並びに中規模試験に必要な追加予算が認められて研究所は拡充された<sup>15)</sup>。

中規模試験準備中の大正12(1923)年9月1日関東大震災が発生、予算の一部が設備や建物の復旧に回されたため、研究規模の縮小を余儀なくされた。加えて主要機器は欧米より調達せねばならず、計画は大幅に遅れて、小規模試験で日産2kgのアンモニアが連続的に合成されたのは大正14(1925)年に入ってからであった。

一方大正11年頃から農村の疲弊が社会問題となり、農村救済のため、大正14(1925)年の第50回帝国議会に「肥料政策確立に関する建議案」が提出審議された。〈大正7年から臨時窒素研究所を設けて7年間も研究しながらまだ完成していないのは遺憾である。窒素の研究を一日も早く完成させて安い窒素肥料を農業振興に供給せよ〉という

のである<sup>16)</sup>。

このため最高責任者的小寺所長は議会に出頭を命ぜられて研究の現状を詳しく説明した。〈実験室レベルでアンモニア合成に成功し、これから規模拡大の段階で震災、そして不況に見舞われ経費節減や減員を強いられながら、とにかく着実に準備は進んでいる〉旨を強調した。この答弁に不満の議員から〈百年河清を待つような研究に多額の予算を使うのはもったいない。既に技術導入でやっている民間企業を助成して拡充してはどうか〉と詰め寄られた。小寺所長は〈今後中規模試験を早急に実施し成功した暁には民間で一日も早く企業化して大量のアンモニアを生産したい〉と決意のほどを披瀝してその場を切り抜けた<sup>17)</sup>。

大正15（1926）年第51回帝国議会には中規模試験に必要な予算を計上し、小寺所長は再び議会に出席して答弁に立っている。この努力で予算も復活され定員も増員されて大正15年8月から中規模試験に取り組んだ。昭和2（1927）年には中規模試験は成功裡に終わったが、この年の第52回帝国議会で「空中窒素固定工業促進のための建議案」が上程されく大正6年以来約10年の間に160万円の多額の経費を使ったのに、まだ工業化されないのは何事か。政府は早く工業化を実現せよ〉とアンモニア合成研究に対する風当たりは相当厳しかった<sup>18)</sup>。

昭和2（1927）年11月29日メタノール合成の実施権が、東工試指令第1号として日本石油他3社（メタノール試製組合）に許諾された。使命感に燃える小寺所長はアンモニア合成についても民間の相手を積極的に探した。国産技術に不安を持つ各社は簡単には話に乗ってこないばかりか、ハーバー法の専用実施権を持つ東洋窒素工業㈱の中から、大日本人造肥料はファウザー法を、住友はNEC法をと外国技術導入へと傾いていった。

一日も早い企業化を帝国議会で約束させられた小寺所長は、アンモニア合成技術の帰趨は東工試

自体の存立にもかかわるとの認識から、東大以来の親友、三井鉱山㈱技術担当常務の牧田環を強引に勧誘した。牧田はすでに鈴木商店のクロード式窒素工業・彦島工場の委任経営を引き受け、クロード法導入に傾いていた時期だった。小寺所長の申入れを断れないとみた牧田は他社の同意を取りつけた結果、東工試指令第2号として昭和3（1928）年10月29日アンモニア合成の実施権がメタノール試製組合の4社に許諾された。この頃三井鉱山はほぼクロード法の導入を決めていたので、指令第2号は小寺所長の顔を立てるため、かなり無理な決定であったと思われる。幸いにも程なくして昭和肥料が森鷗外の大英断で東工試法を企業化することに決定し、実施権許諾にこぎつけたので小寺所長は帝国議会での約束を果たすことができた。

なお、この指令第2号については昭和4年12月付書状にてメタノール試製組合代表の三井鉱山社長・三井元之助から東工試小寺所長宛に「富山県伏木の北海曹達株式会社より水素ガスを受けてアンモニア合成試験設備の設置並びに事業開始しうるよう着々準備中……」との報告書が出されており、かつ柴田の著書<sup>19)</sup> p. 3 の第2表「本邦合成アンモニア工場」（1937年窒素協議会）に伏木の北海曹達株式会社がクロード法で年産1,500 Ntのアンモニア工場を稼働させ、800 Ntのアンモニアを生産し塩安をつくっているとの記載があるから、東工試指令第2号は結果的にはアンモニア企業化に結びついたとみてよい。

本プロジェクト・リーダーの横山武一は、昭和肥料を含む欧州アンモニア工場調査団の一員として昭和3年11月から翌年2月にかけて欧州のアンモニア合成技術を見学して、自分らの合成技術でも企業化できるとの自信を固めたようである。昭和肥料は外国からの技術導入でアンモニア合成を企業化する方針であったが<sup>20)</sup>、予定していたファウザー法の導入を断わられたため昭和4年4月12

表 6.2 アンモニア合成功場発展過程（生産開始順）

会社名	設立時	現在地	工場所在地	会社設立年	成合	生産方式	水素発生装置	当初の生産開始年月	当初の硫安年产能力(1,000t)	アソニア能力の推移(1,000t)	
										大正12.10	大正13.10
日本窒素肥料 クロード式窒素 (第1窒素工業)	旭化成	宮崎県延岡	山口県彦島	明治39.1	カザレー	水解	炉	大正12.10	12.5	不明	当初:1.8, 賽14:4.3
日本窒素肥料	三井東庄化学 チッソ	熊本県水俣	明治39.1	クロード	水解	電解	炉	大正13.10	9.0	当初:15.0	当初:8.8, 逐次増強, 昭13.10ウインクラー
大日本人造肥料	日本化學	富山県速星	明治20.2	カザレー	ファウザー	ウインクラー	炉	大正15.12	60	当初:20.6増設	クラー
朝鮮窒素肥料	—	朝鮮興南	昭和2.5	カザレー	水解	電解	炉	昭和3.3	30	当初:8.8, 逐次増強, 昭13.10ウインクラー	6.5
昭和肥料	昭和電工	神奈川県川崎	昭和3.10	東工試	水解	電解	炉	昭和5.1	120	当初:6.6, 昭9.1:半水性ガス法, 賽12.2:水性ガス法	6.5
住友肥料製造所	住友化學	愛媛県新居浜	大正14.6	N E C	水解	電解	炉	昭和6.3	150	当初:6.6, 昭9.1:半水性ガス法と合計46.0, 賽12.2:水性ガス法	6.5
三池窒素工業	三井東庄化学 東亜合成化学	福岡県大牟田	昭和6.8	クロード	水解	電解	炉	昭和7.1	30	当初:8.55	当初:8.64, 昭12.17.28, 賽13:IG
矢作工業	宇部興産	愛知県名古屋	昭和8.5	ウーデ	水解	電解	炉	昭和8.12	36	当初:8.64, 昭12.17.28, 賽13:IG	当初:31.68となる
(44) 满洲化學工業	東洋合資 東菱化業	山口県宇部連	昭和8.4	ファウザー	コッパース乾留炉	電解	炉	昭和9.7	50	当初:14.6	当初:14.6
新潟	新潟	新潟県新潟	昭和8.5	ウーデ	水解	電解	炉	昭和10.	100	不明	当初:21
多木製肥所	三製鐵化學	福岡県黒崎	明治29.9	クロード	水解	電解	炉	昭和12.4	10	不明	当初:21
大日本特許肥料	日東化學	兵庫県別府	昭和9.8	ハーバー	ウインクラー	電解	炉	昭和12.9	80	不明	当初:21
日東化學工業	日東化學	神奈川県横浜	明治18.3	ハーバー	水解	電解	炉	昭和13.4	50	不明	当初:12
帝國高圧工業 (朝日化学工業)	東北肥料	青森県八戸	大正8.	ハーバー	水解	電解	炉	昭和14.2	50	当初:12	当初:12
日本水素工業	日本化成	秋田県秋田	昭和12.8	新ウーデ	フィアーグ	電解	炉	昭和15.2	50	当初:13	当初:13
		福島県小名浜	昭和12.9	新ウーデ	フィアーグ	電解	炉	昭和15.7	100	不明	当初:13

注) 東洋高圧工業（のち三井東庄化学）の北海道砂川計画（クロード法による硫安75）、満洲硫安工業の壱蘆島計画（イーゲー法による硫安200）および宇部油化工業（のち協和醸酵）の山口県宇部計画（ファウザー法による硫安150）の計画は除いた。

〔日本硫安工業協会「日本硫安工業史」p.136、アンモニアの能力推移は硫安各社工場の沿革より記入した〕

出所) 阿部圭佑くアンモニア工業のあゆみへアンモニアと工業別冊、p.15、日本硫安工業協会、昭和50年3月31日。

日急遽東工試法で企業化することを決めた。この決定を受けて東工試指令第3号でもって同年6月24日関連技術並びに特許をほとんど無料で昭和肥料へ譲渡することになり<sup>21)</sup>、小寺所長の10年来の苦労がやっと報いられたのであった。

### 6.6 相次ぐ企業化

空中窒素の直接固定によるアンモニア合成、合成硫安の企業化は、第一次大戦中から戦後にかけて各企業家の最大の夢であった。外国技術導入の努力、国内での自主的な研究などの陣痛期を経て、大正12年（1923）10月日本窒素肥料㈱が宮崎県延岡でカザレー法による日本最初のアンモニア合成功場を完成、1年遅れて大正13年（1924）10月鈴木商店がクロード法のアンモニア合成功場を山口県彦島に完成、アンモニアと硫安の生産を開始した。原料として前者は水力電気からの電解水素を、後者は石炭ガス化による水素を使うという基本的な違いがあった。鈴木商店が石炭ガス化法で技術の確立に大変な苦労を強いられているうちに、日本窒素肥料の野口遵は水俣次いで朝鮮の興南と電解法で大工場を作っていた。

昭和3年（1928）には大日本人造肥料のファウザー法、昭和6年（1931）には国産技術の昭和肥料、住友のNEC法など戦前16工場が建設され、さながら日本は世界アンモニア合成技術の博覧会場の観を呈した。

第二次大戦前のアンモニア合成功場を生産開始順に表6.2に示す。水素源は前半では電解法が後半では石炭ガス化法が主に採用された。

## 7. 技術開発の三巨人

### 7.1 ハーバー法を出し抜く

空中窒素固定法の切り札として最初に工業化されたアンモニア直接合成のハーバー法はあまりにも有名である。年産8,700tの工場はBASF社のオッパウに建設され1913年に稼働した。開発者のハーバーとボッシュの両名は有名すぎて伝記にも

なり、ハーバー法の項でかなり詳しく述べたからひとまず置き、ここでいうアンモニア合成の三巨人はカザレー、クロードおよびファウザーの三人である。

大戦の混乱でハーバー法の特許組合ができたり、BASF社および統合されたイーゲー社が6,800万円という法外な技術料を要求してもたついている間に、機を見るに敏な日本企業はドイツ以外のこれら三氏のアンモニア合成法を相次いで導入した。しかも本国では実験室規模であったにもかかわらず、事業意欲に燃える企業家によって世界に先がけて日本で最初に工業化されたという栄光の歴史に輝く。日本では後輩に完全に先を越されたハーバー法は、カザレー法が企業化された14年後の昭和12年に、やっと多木製肥所別府工場で第1号プラントが実現した。

カザレー、クロード、ファウザー三氏を対比しながら、その足跡を紹介したい。

### 7.2 文献数からみた三氏の比較

カザレー、クロード、ファウザー3氏の業績をケミカル・アブストラクト(CA)の著者索引から調べた。

氏名	(調査期間)	特許	論文
カザレー	(1920-32)	36	0
クロード	(1906-52)	67	64
ファウザー	(1923-68)	26	30

CAは1906年から始まっているので、それ以前にクロードが出したものについては不明である。19世紀末から20世紀半ばにかけて約50年にわたる彼の文献数は170ぐらいにのぼるのではなかろうか。精力的によく出したものである。

クロードはアセチレンのアセトンへの溶解を発見し、ガスの液化も手がけ、空気の液化分離からネオン灯の研究がライフワークだった。そのせいかAsimov<sup>1)</sup>他二つ<sup>2,3)</sup>の「科学者・技術者経歴辞典」のクロードの項ではクロード法アンモニア合成の創始者ということにひとことも触れられて

ないのは全く奇異に感じる。つまり辞典の筆者からみればアンモニア合成はクロードのライフワークでなく副業に過ぎなかったのだ。

とはいっても1915-24の10年間ネオン灯に関する文献はゼロだから、この期間クロードはアンモニア合成の研究に没頭していたことになる。殊に1919～24年の6年間の働きはものすごく、文献数46を数え、アメリカとカナダの特許が26件もある。このくらいアンモニア合成にも力を入れているので、経歴辞典の中の業績にアンモニア合成の記事が1行もないのは片手落ちといえよう。

クロードは発明家であって、技術の工業化には極めて関心が薄かったようである。工業化はすべてレール・リキッド社にまかせ、試験プラントとはいってもクロード法アンモニア合成の第1号機が下関市彦島でスタートするに当たって来日することはなかった。

カザレーについてはCAの調査期間のせいか特許（それも英、米、カナダの3ヵ国のみ）36件で、尿素が2件メタノールが3件あるほかはアンモニア合成に関するものばかりである。大学の研究にはきっぱりと見切りをつけてアンモニア合成一本に打ち込んだ様子がうかがえる。カザレー法の工業化に当たっては日本の延岡までわざわざ立合いに来るほどの熱心さだった。

ファウザーは文献数こそ56で決して多いとはいえないが技術は広汎多岐にわたり、生涯中に365にものぼる各種ファウザー法の技術導出の実績は断然トップで、他の追随を許さない。

### 7.3 ジョルジュ・クロード<sup>4)</sup>

クロード (George Claude 1870-1960) はフランスの技術者。パリに生まれエコル・ド・フィジック・エ・ド・シミー・アンデュストリエル (EPCI, 工業物理化学専門学校) を1886年に卒業、1889年からパリ市の電気技術者となった。1896年から1902年までフランセーズ・ハウストン・トムソン社で働き、1897年アセチレンをアセ

トンに溶解して安全に貯蔵・運搬する方法で特許を取り、アセチレン工業に貢献した。

ライフワークは空気液化分離とガス関連分野である。

ドイツのリンデに対抗して1902年に断熱膨脹によるクロード式空気液化分離装置を考案したので、学友のポール・ドロルムは同年、レール・リキッド社を創設、以降、装置の設計と工業化は同社が担当することになる。1910年には不活性気体中の放電による蛍光を発見してネオン管を発明、これが広く広告灯に使用されて大きな収入を得た。第一次大戦下では液体酸素による火薬製造に関与した。

空気中の希ガスの工業的分離法を完成し、水素分離装置へと発展させた。水素と窒素からアンモニアを直接合成するハーバー法が1913年ドイツで工業化されたことに刺激されて、クロードは1917年から1,000気圧という超高压下の合成研究に着手した。彼の実験はソシエテ・デ・ラ・グランド・パロワス社 (Société de la Grande Paroisse) のモントロー (Montereau) にある日産5tの中試験工場で行われ、1921年に成功した。同社はレール・リキッド社が1919年に設立し、後年サン・ゴバン社 (Saint Gobain) が引き継ぐことになる。

1922-27年の6年間に日産5tのアンモニア合成功場がフランス、ベルギー、イタリア、スペイン、日本、ポーランド、チェコスロバキア、米国に建設された。デュポン社はクロード法の米国における独占使用権を取得した。

1926年からは新しいエネルギー源の研究に没頭、深海層と海水表面の温度差を利用した海水温度差発電の研究も手掛けた。1924年クロードは科学アカデミー会員に選ばれた。

クロードはこのように偉大な業績を残したにもかかわらず血の気が多すぎたのであろう、第二次大戦中ドイツのナチ政権に協力した罪を問われて

終身刑に処せられ、4年半で釈放されたものの、戦後は不遇のうちに1960年5月21日死去した。享年89歳。

#### 7.4 ルイジ・カザレー<sup>5)</sup>

イタリア北部ミラノの南30kmにあるパヴィアの町に生まれたカザレー（Luigi Casale 1882-1927）は1908年トリノ大学の工業化学科を卒業した後、最初は助手そして後にフィレティ教授（M. Fileti）の補佐として1915年まで同大学に留まつた。この間ドイツの有名な理論化学者でベルリン大学教授のネルンストの研究室に1年留学した。帰国後、トリノ大学に短期間勤めた後、ナポリ大学付属製薬化学研究所で補佐として過ごし（1915-17年），當時軍事的に最も重要であった窒息ガスの合成を目的とした有機化学の研究を行い、いくつかの報文を発表した。

アンモニアの工業的合成には並外れた設備と、経験そして組織が絶対に欠かせないという説がまだ一般に信じられていた時期にカザレーは自らの研究を開始した。ネルンストのもとの研究が縁である。大戦が終わったころ BASF 社の技術者によって故意に漏された情報も彼が研究を開始するきっかけとなった。問題点は主として材料（合成管に使用する特殊鋼）と高圧装置であった。

カザレーは1917年から1919年まで精力的な研究と独創的な実験を行い、ミラノ西北100kmスイス国境の町ドモドッソラ（Domodossola）近郊のルミアンカ工場（Rumianca）において日産100kgの無水アンモニアを生産できる試験設備を開発し運転した。この設備は600-800気圧、450-500°Cで運転された。アンモニアが少し残ったガスを循環させることにより、触媒の温度を制御し触媒の寿命延長に役立った。

1921年イタリアとアメリカの合併によりカザレー・アンモニア会社（Società Casale Ammonia）が設立され、世界中へプラント輸出を始めた。1921年に第1号機を製作し1927年までに22機

に達した。カザレー法は優れた特性と経済性のおかげでハーバー法、ファウザー法、クロード法と肩を並べる製法である。運転圧力はハーバー法、ファウザー法の300気圧とクロード法の1000気圧の中間である。カザレーはイタリアおよび海外で30件以上の特許を取得した。これらの特許はアンモニア合成に関するものが大部分であるが、尿素合成やメタノール合成にまでおよんでいる。

日本窒素肥料・延岡のスタートにはよほど期するところがあったのであろう。はるばる東洋の果てまで運転指導にやってくるほどの熱心さだった。

発明者カザレーが社長のレプレスターと大正12年（1923）9月1日横浜に着いたものの、折からの関東大震災で上陸できず、神戸経由で延岡に到着したのは9月10日であった。機器の据付はほぼ終わり試運転に入っていたのでその指導に当たり、10月5日に待望のアンモニアを得ることができた。これが日本における合成アンモニア第1号である。その後1ヵ月間、部分的なトラブルはあったが、概ね順調になったのを見届けてカザレーは11月10日延岡をあとにした。

カザレー本人はカザレー法の工業化に全精力を使い果たしたのか、日本から帰国して4年後の1927年45歳で亡くなった。

#### 7.5 ジャコモ・ファウザー<sup>6)</sup>

ファウザー（Giacomo Fauser 1892-1971）の父はミラノ西方50kmのノバラ Novara で鉄工所を営んでいた。ファウザーは若いころから発明の才に富み、早くも1913年ミラノ工科大学の学生のとき独創的な電解セルの特許を取った。このセルで父の鉄工所に必要なアセチレン用の酸素を、夜間電力を使って安く供給することに成功した。10年後このセルはカザレー法の日本窒素肥料・延岡工場に輸出されることになる。

第一次大戦後、食糧増産のため肥料が世界的に不足し特に窒素肥料が注目された。当時世界中で

合成アンモニアを製造していたのはドイツの BASF 社のみであった。ファウザーは副生する電解水素の活用をはかるべく、BASF 社にアンモニア合成特許の譲渡を申し入れたが、素っ気なく断わられた。やむをえず自力でアンモニア合成プロセスを開発することを決心した。

1920年ファウザーはパイロットプラントでアンモニア毎時 4 kg の生産に成功した。1921年モンテカチーニ社 (Montecatini Società Generale per l'Industria Mineralia ed Agricola) と合弁会社を設立、本社をノバラに置き、1924年日産 10 t の工業化にこぎつけた。折からアンモニアブームのおかげで数年足らずして合弁会社は急成長し、後にモンテカチーニ社に吸収合併された。同社をバックに研究開発を続けたので、それ以降ファウザーの開発したプロセスはファウザー・モンテカチーニ法と呼ばれる。

1924年アンモニアの工業化に成功したあともファウザーは電解や合成のプロセス改良を続けるとともに、アンモニア誘導品のプロセス改良を始め、数年のうちに硝酸、硝安、硝酸カルシウム、尿素など、窒素工業の全分野にわたって独自プロセスを開発した。また電解水素に代わって天然ガス、コークス炉ガスからの水素製造プロセスも開発した。

1936年モンテカチーニ社がイタリア政府と合弁で作ったアニチ社 (Anic) の技術責任者となり、石油化学の分野でもパイオニアとしてアルバニアの炭化水素を活用する仕事に従事した。1938年ファウザーはメタノール合成で有機化学の分野にも手を伸ばし始める。まさに八面六臂の大活躍であった。

第二次大戦後の1949年には c 重油を部分酸化するプロセスを開発した。1950年イタリア北部ポー河流域に天然ガスが発見されるや天然ガスの部分酸化プロセスを開発した。同年ファウザーはアンモニア合成管で発生する反応熱を回収してスチー

ムを発生させる省エネ方式を開発した。

ファウザーによって開発されたこれらの技術は戦前から全世界へ輸出され、イタリアの外貨獲得に大きく貢献した。日本にライセンスされたファウザー・モンテカチーニ法は1927年大日本人造肥料（現日産化学）のアンモニアを皮切りにアンモニアだけで戦前 3 工場、戦後 19 工場、合計 22 工場になる。その他エタノール、尿素、硝酸など日本へのライセンスのみで 67 工場におよぶ。これを世界全体では 1971 年までに建設されたプラント数は合計 365 にのぼるというからまさに驚異的な数字である。一個人の技術輸出では最多不倒のギネスブックものである。

偉大な業績を残したファウザーは 1971 年 12 月 7 日ノバラのマンションで 79 歳の輝かしい生涯を閉じた。

## 文 献

### 2章

- 1) 「エンクロージャー」『平凡社世界大百科事典』④、1981年4月20日、p. 64.
- 2) 「マルサス」『ブリタニカ国際大百科事典』⑯、1984年10月、p. 783.
- 3) 「肥料」『平凡社世界大百科事典』⑯、1988年4月25日、p. 182.
- 4) フレッド・アフタリオン、柳田博明監訳『国際化学生産業史』日経サイエンス社、1993年10月25日、p. 44-46.
- 5) L. F. ハーバー、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、p. 153.
- 6) L. F. ハーバー、同上、p. 130-131.
- 7) フレッド・アフタリオン、前出、p. 119-120.
- 8) 山岡望『化学史伝』内田老鶴園、1968、p. 438.

### 3章

- 1) P. H. Emmett *Fixed Nitrogen*, H. A. Curtis editor, Chemical Catalog Co. New York 1932.
- 2) L. F. ハーバー：前出、p. 141.
- 3) 広田鋼蔵「アンモニア合成反応の発見」『触媒』13, 225-230 (1971).

### 4章

- 1) 岡崎達也「アンモニア合成技術開発物語に学ぶ」『化学工学』52 (11), 846 (1988).
- 2) 広田鋼蔵：前出、p. 227.
- 3) 阿部圭祐「アンモニア工業のあゆみ」『アンモニ

- アと工業』別冊、日本硫安工業協会、昭和50年3月31日、p.1.
- 4) 岡崎達也：前出、p.847.
  - 5) L. F. ハーバー：前出、p.145.
  - 6) L. F. ハーバー：前出、p.309.
  - 7) F. アフタリオン：前出、p.122.
  - 8) L. F. ハーバー：前出、p.145.
  - 9) Max Appl, 'A brief history of ammonia production from the early days to the present' *Nitrogen* No. 100 March/April 1976. p.48.
  - 10) Max Appl: 同上、p.49.
  - 11) Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie 3. Band, Urban & Schwarzenberg. München. Berlin 1953, s. 584.
  - 12) Max Appl: 前出、p.49-50.
  - 13) 岡崎達也：前出、p.847.
  - 14) F. アフタリオン：前出、p.162.
  - 15) L. F. ハーバー：前出、p.306.
  - 16) 岡崎達也：前出、p.848.
  - 17) L. F. ハーバー：前出、p.149.
  - 18) 岡崎達也：前出、p.848.
  - 19) F. アフタリオン：前出、p.176.
  - 20) F. アフタリオン：前出、p.177.
  - 21) F. アフタリオン：前出、p.178.
  - 22) 広田鋼藏：前出、p.230.
- 5章**
- 6章**
- 1) 日本硫安工業協会『日本硫安工業史』昭和43年7月10日、p.39.
  - 2) 同上、p.43.
  - 3) 同上、p.46.
  - 4) 亀山哲也、鎌谷親善「臨時窒素研究所の10年」『東工試ニュース』化学工業資料13, No. 8. 昭和54年3月19日、p.11.
  - 5) 日本硫安工業協会：前出、p.60.
  - 6) 日本硫安工業協会：前出、p.62.
  - 7) 日本硫安工業協会：前出、p.63.
  - 8) 日本硫安工業協会：前出、p.65.
  - 9) 日本硫安工業協会：前出、p.125.
  - 10) 日本硫安工業協会：前出、p.127.
  - 11) 亀山哲也・鎌谷親善：前出、p.13.
  - 12) 亀山哲也・鎌谷親善：前出、p.18.
  - 13) 亀山哲也・鎌谷親善：前出、p.32.
  - 14) 亀山哲也・鎌谷親善：前出、p.8.
  - 15) 亀山哲也・鎌谷親善：前出、p.21.
  - 16) 亀山哲也・鎌谷親善：前出、p.27.
  - 17) 亀山哲也・鎌谷親善：前出、p.28.
  - 18) 亀山哲也・鎌谷親善：前出、p.33.
  - 19) 柴田勝太郎『触媒化学・アンモニア合成』尚賢堂、1938年.
  - 20) 昭和電工株式会社『昭和電工五十年史』昭和52年4月30日、p.30.
  - 21) 亀山哲也、鎌谷親善：前出、p.33.
- 7章**
- 1) Asimov's Biographical Encyclopedia of Science and Technology, New Revised Edition, Isaac Asimov, New York, 1976, p.551.
  - 2) A Biographical Encyclopedia of Scientiste, John Daintith, Sarah Mitchell, Elizabeth Tootill Edition, New York, Factsón File, 1981,
  - 3) Dictionary of Scientific Biography, Charles Coulston Gillispie Edition. New York, Charles Scriber's Sons, 1970-76.
  - 4) F. アフタリオン：前出、p.125, 126.
  - 5) Dizionario Biografico Degli Italiani p. 50-52.
  - 6) ウグスト・リーギ、敷田正義訳「ファウザー博士と日本の窒素肥料工業、No. 1~7」『化学装置』1993年4, 5, 6, 7, 8, 9, 10月号.

## 〔雑 報〕

## 旧制高校教師 山岡望先生について

鶴 田 祢 二

(東京理科大学)

数ヵ月前、日本化学会から「化学史資料展示」の第8回目（期間：1995年3月～8月）として「山岡望先生に関する資料」を一般公開する旨の企画のお知らせを頂き、筆者はその担当を依頼された。山岡先生（1892-1978）は生涯娶らず、明治、大正、昭和と狂瀾怒濤の時代を生きぬき、旧制高校（六高）の教授として新しい化学教育を創始・実践したばかりでなく、教え子たちとの全人間的な触れ合いに惜しみなく一身を投じられた比類のない先生であった。

戦後の学制改革により旧制高校が消滅して以来すでに四十余年経過した現在、大多数の人々にとって、もはや旧制高校はすでに遠い過去の霧の中に埋もれた存在になりつつある。時代思潮が大きく転回し、価値観も変わった今日、かつての旧制高校のような性格の学校が存在し得ないことは確かである。しかし、このような現代だからこそ「教育」の本質が各方面で改めて問い合わせられているのである。もともと「教育」という日本語が「education」や「Erziehung」という言葉のもつ本来の内容を表していないことは、しばしば指摘されるところである。「一方的に教育てる」という概念は若い人たちの自立性、独創性を抑圧してしまう恐れがある。一方、山岡先生によって極められた「教育」の原点は「人の能力を引き出す (draw out)」という意味において「education」の本質に迫ったものであり、現在もなお時代を越えて生き続けている。今回「山岡先生に関する資料」の展示ができるだけ多数の方に見て頂き、化学教師としての、そして人間としての山岡望先生を一人でも多くの人に識って頂くことができれば筆者にとってこの上ない喜びである。以下、見学される方々のために、主な展示品の内容について、その背景を簡単に解説し御参考に供したい。

## 1. 講義実験を主体とした授業

山岡先生の授業は実験とともに始まる。生徒たちが階段教室の席につき、始業のベルが鳴りやむころ、きちんと組み立てられた水蒸気蒸留の装置からは水蒸気が発生

寸前の状態にある。ウォーターバスからはシュンシュンと湯気が立ち昇り、先生の演示実験を待ち構えている。鮮やかな発色が現れたり、消えたり、生徒たちは手品のような演示実験に思わず引き込まれ時間を忘れる。終業ベルが鳴って我にかえると、教科の内容は、いつの間にか遙か先まで進んでいた。

マレイン酸とフマル酸を用いるシス、トランス立体異性の解説は先生の最も得意とするところであった。先生はまず、分子模型を用いて、立体異性に関する van't Hoff や Wislicenus の業績を讃えたのち、その昔、自ら買い求めたドイツ Kahlbaum 製の試薬瓶（25 g 入り）のコルク栓とレッテルの傷み工合などから、フマル酸に比べ、マレイン酸の方が遙かに反応性に富むことをまず示し、さらに両試薬を少量ずつ試験管にとって、融点や水への溶解性を比べ、また過マンガン酸カリウム水溶液の紫色の脱色の速さのちがいを教え子たちの目の前で比較して見せた。この実験は比較的簡単に演示でき、しかも構造論的にも反応論的にも重要で豊富な内容を持っているので、先生は戦後も様々な機会にこの実験を演示した。昭和52年4月、近畿大学で行われた日本化学会春の年会において、先生は第一回化学教育賞の受賞講演をされたが、このときもマレイン酸、フマル酸の立体模型を、やや震える手つきで操作し、いつもの実験シリーズを演示して満場を感歎させた。

先生の教科書『わが有機化学』は、必要最小限のことが箇条書きにしてあるに過ぎず、白紙の部分が多い。生徒が自分で実験し、観察し、調査したことを書き込むようになっている。彼らがそれぞれ独自のやり方で書き込み、この本を完成した暁には、「山岡望」著の名前を消して「自分自身」の名前を入れよと序文に書いてある。実にユニークな教科書である。草稿に当たるガリ版プリントとともに展示する予定である。

## 2. 生徒実験と廊下実験室

当時の旧制高校では、化学の生徒実験は、3年生のときに行われ、その内容は定性分析を主体とすることになっていたが、六高では、もうすこし進んだ実験が取り入れられていた。年間の実験時間約30時間のうち、前半を定性分析のほか応用問題に、後半の15時間は有機化学実験、滴定、および当量・分子量測定などに当てられる。実験テキストは手製であり、陽イオン定性分析、陰イオン定性分析、物理化学実験および有機化学実験の全4部で1セットになっていた。実物を二、三展示する予

定である。

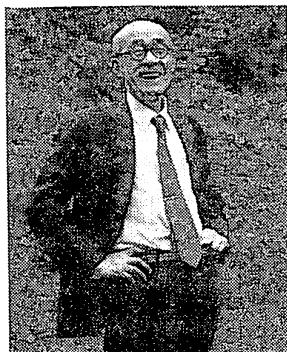
生徒実験の内容を補うため、先生はさらに化学教室の廊下に有志実験用の設備をととのえた。先生が演示した講義実験を生徒自身の手で体験してもらいたいとの意図もあった。ガラス細工や水質の検査から、旋光作用や反応速度まで約40の項目を生徒が自由に実験できるようにしてあった。その項目も1週間ごとに取りかえ、年間休みなしの状態である。ここにはまた英独書を含め代表的な参考書を並べてあった。さらには、近代化学を築いた著名化学者30人の肖像写真も並び、生徒たちを見守っていた。そのほか、廊下の壁には様々な目的を持って何枚もの大きなビラが貼られていた。二、三の実例を展示する予定である。

### 3. 山岡先生と化学史

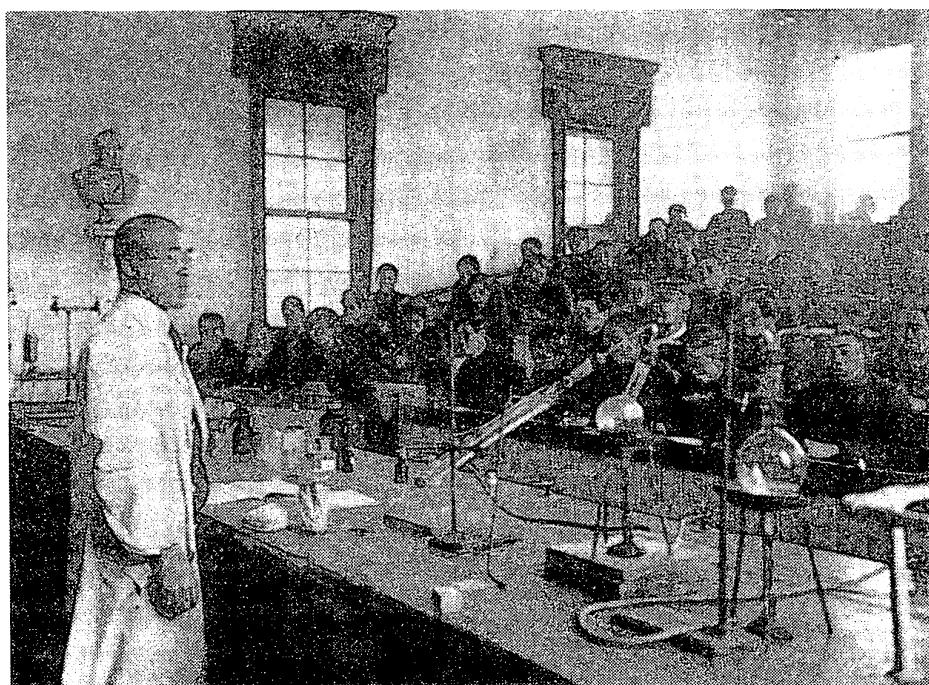
先生の講義では、でき上がった化学よりも、化学ができる上がるまでの人間の苦悩と歓びが語られていた。いつの場合も、人間愛に満ちた語りぐちで化学者の群像が生き生きと描かれていた。なかでも、ベンゼンの六角構造25年を祝うベンゼン祭（1890年）における August Kekulé の講演のうち、"Lernen wir träumen, meine Herren, dann finden wir vielleicht die Wahrheit:" 「諸君、夢を見るべし、あるいは眞理を見出すことも出

来るでしょう」に始まる一節は山岡講義のハイライトであった。昭和53年8月、先生は死の6日前、Kekulé の講演全文（9ページ）とその和訳を小冊子に作成し、見舞いに訪れる教え子たちに配布した（实物展示）。

すでに昭和2年、山岡先生は『化学史伝』を著していた。この本では、17世紀以降、各時代の代表的化学者10人の生涯と業績が流麗な文章で平易に解説されている。しかも、この本を読了すると、科学が進展してきた軌跡を正確に把握できるようになっている。先生が戦後（1951-1970）心血を注いだ著作『化学史談』全9巻の内



晩年の山岡先生  
(昭和48年5月13日高松、栗林公園にて)



戦前の講義室。実験はアニリンの水蒸気蒸留。

理科3年生のクラス、水渡英二氏（京大名誉教授、界面化学とくに電子顕微鏡で先駆的業績。日本化学会元副会長）や故榎原 仟氏（心臓外科の権威で榎原記念病院を創設。筑波大学元副学長）らの顔がみられる。

容も人物中心の化学史物語となっており、ひとたびこの本を手にとると、ついつい引き込まれて了うぐらい面白い。授業のとき、『史談』の中の話をさしはさむと、学生たちの眠気は霧散し、授業の能率の上がること必定である。ただ、化学史の専門家の立場から「山岡化学史の世界」の特質や限界を指摘する向きもあるにはあるが……。

このたびは化学史関係を含め、先生の全著作（21冊）が展示される予定である。

#### 4. その他

山岡先生の恩師新渡戸稻造博士との触れ合い；東京帝國大学在学中（1913-1916）の化学教室の様子；時代を先取りした著書『有機化学構造論』；山岡先生の蔵書目

録；先生の手書き原稿やビラ類など。できれば、関係資料を冊子にまとめ、見学者の御参考に供したいと思っている。

今回の展示のため、種々有益な助言を頂いた化学史学会 芝 哲夫先生並びに古川 安先生に感謝いたします。また、関係資料の収集や借り出しを担当し、多大の努力を払われた六高同窓会事務局石井壽子さんに深甚の謝意を表明いたします。（平成6年11月記）

本稿は、化学会館の展示「旧制高校教師 山岡望先生について」（展示期間：3月～8月）に際して、ご寄稿いただいたもので、日本化学会『化学と工業』Vol. 48, (1995年2月号) 185-187頁にも掲載されました。

#### 会員訃報

本会会員古前恒氏は平成7年2月28日、心筋梗塞のため逝去されました。  
享年67歳。本会は謹んで哀悼の意を表し、御冥福を祈ります。

## 〔シンポジウム〕

## 1. 高分子学会の歴史と役割

岩倉 義男

(東京大学・成蹊大学名誉教授)  
高分子学会元会長

## 1. はじめに

「回想：日本の高分子化学」と題するシンポジウムにおいて筆者に与えられたテーマは「高分子学会の歴史と役割」であり、そこでは自身の体験と見聞に基づき、高分子化学の黎明期についての回想を話すようにとのことであった。この趣旨に沿って話を進めることになると高分子学会の前身である日本合成纖維研究協会と高分子化学協会時代から少しく詳細にまず語らねばならぬ。なお稿を草するに当たり、往時をつらつら回想してみて、高分子学会の創立、運営、発展に、一人の人間性豊かな先達荒井溪吉の寄与がいかに大きかったかを再認識したので、彼に焦点をあてつつ語ることにする。

## 2. 日本合成纖維研究協会時代

昭和13年（1938）アメリカ、デュポン社は新合成纖維ナイロンを工業化した。当時富士紡機械技師で、大阪駐在だった荒井溪吉（1907・2・12～1971・6・12）は、津田鐘紡社長からの数本のナイロン短纖維を手渡されたが、これにより彼の運命は大きく変わった。この纖維を中心に、京大桜田一郎教授、阪大呉祐吉教授らと協議を重ねた結果、当時の輸出の大宗、生糸が危ない、日本の織維産業も危ないと結論を得た。その後は彼の持前の情熱と実行力により、官・産・学の歴々を説得して回り、足かけ3年の年月の後、結論として昭15年初夏、岸信介商工次官の司会のもとの会議で、官庁と産業界と大学の関係者が協力して合成纖維の研究協同体制を作り、共同の研究機関を持って迅速に研究を推進することになった<sup>1)</sup>。昭和16年2月7日工業俱楽部で財団法人日本合成纖維協会（基本金50万円、政府補助30万円、民間寄付約300万円）の設立が披露された<sup>2)</sup>。初代理事長は小島新一商工次官であり、副理事長に厚木勝基、喜多源逸、眞島利行、常任理事に桜田一郎、呉祐吉、星野敏雄等の名が連なり、理事として産業界の重鎮が名を連ねた<sup>2)</sup>。まず協会の事業として高槻中間試験場、高槻研究室（京大化研構内）、大阪研究室（阪大産研構内）およ

び大岡山研究室（東工大構内）が設立され<sup>2)</sup>、ついで専任研究員を擁して、基礎研究および工業化研究に懸命の努力が重ねられた。

ナイロンの出現は上述の動きの中で、大学の研究者を刺激したところも大であった。筆者は昭和14年東工大助手に任官した。指導教授星野敏雄は卒論学生中井周二とともに、東工大中村学長より手渡された数mのナイロン纖維を塩酸分解し、ナイロンがアジピン酸とヘキサメチレンジアミンから合成されていることを確認し、14年3月12日付化学工業時報に速報した。さらに彼等はアジピン酸とテトラメチレンジアミンから44ナイロンを合成し、その紡糸性を確認した。高分子合成に興味を感じた星野教授は助手岩倉に合成纖維研究を懇意にした。かくして筆者の高分子研究は14年4月から始まった。星野、岩倉のポリウレタン纖維ポルランの合成は、15年5月下旬の研究成果であった。一方京大でのポリビニルアルコール纖維、いわゆる合成1号が桜田一郎、李升基、岡村誠三らの名で発表されたのはすでに14のことであった。

協会設立後は研究費、研究者そして研究室も増え、大学はじめ官公立研究機関および民間研究所は、成果を競って合成纖維研究に邁進していった。

一方時局は風雲急を告げ、荒井溪吉は16年9月に立川飛行聯隊に召集され、南方戦線に向かっていた。16年1月協会入りした奥田平は、主事として協会の、その後の運営を取り仕切った。協会設立からわずか10ヶ月後、16年12月8日、日本は第二次世界大戦に突入した。

## 3. 高分子化学協会時代

戦時体制下、学産官の高分子研究者達は献身的に各自の研究を続行し、各分野において見るべき成果を挙げていた。しかし戦局が次第に苛烈に推移するとき、時局を反映して協会の所管は商工省の纖維局から化学局に移り、18年1月には合成纖維研究協会の名称は高分子化学協会に変更した。一方18年、協会は年報編輯委員会（厚木、桜田、星野（敏）、村橋、稻見、村井、奥田）を設け、研究者の研究報文をまとめて順次発刊することにした。

かくして戦時中合成纖維研究協会および高分子化学協会年報として『合成纖維研究』第一巻（昭和17年版）第1冊、第2冊、『合成纖維研究』第二巻（18年版）1～4が発刊された。

当時の協会理事長椎名悦三郎商工次官は、一巻1冊の序に年報刊行の趣旨を述べている<sup>3)</sup>がその一部を記す。“我が国における技術新体制の先駆者として、官学民一

体の協力研究機関たる本会が生まれてより当に三年、此間関係者一同の真摯熱心なる努力に依り着々所期の効果を上げ、ここに彫琢の研究報文として世に問い合わせたるは我々の深く欣びとするところである。……従って今後の喫緊事はいかにして研究を工業化に結びつけるかの問題にある……18年11月……”

ついで高分子化学協会の機関誌として『高分子化学』第1巻第1号が19年10月創刊された<sup>4)</sup>。引き続き『高分子化学』の出版は高分子化学協会発行で東京で行われていたが、20年春からは、その印刷出版は京都で行われた<sup>5)</sup>。因みに創刊号には研究報文は4編で、これは世界で一番早い高分子化学の専門誌に載った論文であった。

この時代注目された研究として、合成1号と時をほぼ同じくして鐘紡の矢沢将英はカネビアンの研究を開始し、その工業化研究に独創性を發揮していた。また大岡山研究室では神原、間宮、松井らがポリアクリロニトリルの分散媒として濃硫酸が使用できることを見出し<sup>6)</sup>、その硫酸透明溶液から紡糸した繊維を“シンセン”と命名した<sup>7)</sup>。

昭和20年8月15日をもって第二次世界大戦は終焉を迎えた。敗戦を契機として、協会への商工省指導も終わり、役人の理事長、専務理事は去り、政府援助金も打ち切られた。高分子化学協会の本部事務所（20坪）は銀座に残り、出版部は京都でその運営に当たった。なお、終戦とともに奇跡的に生還した<sup>1)</sup>荒井溪吉は、推されて厚木理事長の下で、事務局長として高分子化学協会の再建に全力を傾注した。しかし、その彼が23年3月末日戦犯容疑者として巣鴨に拘置される事態がおきた。これから満1年の後、彼が不起訴無罪釈放になる<sup>1)</sup>までの間、杉田辰男、奥田 平らが協力して協会の運営に当たった。24年10月協会は『高分子化学』創刊5周年記念に『高分子の化学と工業』<sup>5)</sup>を発刊した。そこには当時の高分子化学の研究と工業の実態がよく記述され、広告欄には協会加盟の22会社名が記されている。この協会は戦中に引き続き戦後も学界並びに産業界の研究者を団結させ、特に若い研究者層を抱き込んで協力体制のもとしかも自由に研究を推進していく機運を作り出していた。

戦後高分子化学工業界では合成繊維、合成ゴムや合成樹脂工業が漸次進展し、一方高分子科学の基礎面の充実も著しくなり、財団法人の協会でなく学会の設立を望む気運が増大して行き、遂に協会は発展的に解消して高分子学会の設立に至った。この時も荒井溪吉はその先頭に

立つ推進者の一人であった。

#### 4. 高分子学会設立とその10年の歩み

昭和26年12月2日、東大工・大講堂において設立総会が行われた。その設立趣意書中には“設立の趣旨は新興高分子科学およびその応用の諸研究を迅速に推進するため、研究者縦横の連絡を円滑化する組織をつくり知識の交換を期することにあります……”と謳っている<sup>8)</sup>。また高分子学会発起人名簿には浅原照三はじめより和田野基におわる実に300名に近い関係者名が記されている。当日会長厚木勝基、副会長岡小天、桜田一郎、星野敏雄が選任され、常務理事荒井溪吉、支部長栗山捨三、荒木鶴雄、上田嘉助、祖父江寛、仁田 勇および会誌編集委員長雨宮綾夫、論文集編集委員長金丸 競が選任され、なおその他理事、監事、評議員、支部理事など多数が選任されており、荒井溪吉一流の華々しさが浮彫りされていた。

さて学会の事業計画<sup>8)</sup>としては会誌『高分子』の刊行、論文集『高分子化学』刊行のほか、綜合研究発表会、共同講演会、特別講演会、研究会、講習会、見学会の開催および海外文献に関する調査、出版計画などが挙げられた。

この諸計画はその後逆境の中苦労しつつ順次実行に移されていった。学会の事務室は日本橋本町の繊維会館内に設営され、後年事務局長になった南 治夫、高彦 武らもこの時点で就職し、荒井常務理事を補佐した。荒井溪吉の八面六臂の活躍が、水を得た魚のように、設立当初から始まっていた。

定期刊行物についてみると、会誌『高分子』1巻1号は、27年3月に創刊され、研究論文誌は27年3~4月号から、高分子化学協会で創刊した『高分子化学』を高分子学会が引き継いだ形で発行し続けた。なお『高分子化学』は49年より誌名を現在の『高分子論文集』に改称した。高分子編集委員会は当初その編集に大分苦心苦労を重ねたが、その一成果として抄録委員会からの海外文献抄録（アブストラクト）が誌上に掲載された。アブストラクトは随分長い間続いて会誌を賑わしていた。一方これとは別に関西支部では海外文献抄録誌として29年4月、『高分子文献集』を創刊したが、32年3月に誌名を『海外高分子研究』に改称した。因みに初代編集委員長は桜田教授であった。なお英文研究論文誌 *Polymer Journal* の創刊はずっと遅れて45年1月であった。

出版関係では単行本として『ポリビニルアルコール』（1956、高分子学会）があるが、高分子学会編集のもの

では『高分子実験学講座』(14巻)（また共立出版）,『接着一理論と応用一』などがあるが、その評価は高かった。筆者の編集委員長時代の出版でもあり、思い出深いものに『高分子物質データ集』があるが、これは高分子学会の10周年記念事業として『高分子』1962年11月号として発行された。

次は学会の行事についてである。学会の総会にあわせて年次大会が行われるが、設立総会の大会を第1回とし、2回目の年次大会は東大工学部の教室を借用して28年6月6, 7日行われた。研究発表件数は29件であった。爾来毎春東大、東工大、慶大（三田）、早大、学習院大、都大理、阪大での年次大会が行われた。研究発表は年毎に漸次増加し、10回の東大では件数232を数え、高分子研究発表者数も年毎に明らかに増大して行った。

高分子夏季大学は、呉教授の肝入りで、少壯氣銳の竹田政民、竹中治夫、立花太郎委員などの提案がいれられ、28年7月22～25日、新鹿沢温泉で第1回が開催された。先着順150名締切で始まったこの夏季大学は学会として本邦初公開であり、産学の研究者が一つ屋根の下で寝起きをともにしたもので、学会に新風を吹き込むものであった。その時の講演者は16人で、筆者もその1人で末席を汚していた。この夏季大学は爾来今日まで継続され、他の学協会でもこれに倣うものが出て、高野山、日光、摩耶山、箱根、雲仙、高山、土湯、妙高と続き、10年目は札幌で講演者数32人、参加者数377人であった。因みに高分子夏季大学10年皆勤者は荒井、井本（稔）、岩倉の僅か3人で木彫りの熊が記念品として授与された。今日学会の三大行事として言われているものは、上記年次大会、夏季大学の外に高分子討論会がある。学会設立後学会活動として数多くの研究会、講演会、討論会が開催され、若い高分子研究者が、研究成果を競って発表する傾向が強まったが、討論会については秋季の討論会の一つを学会の主行事として取り扱うようになった。27年11月20～22日京大で行った討論会を第1回（発表件数47）として、その後も毎年1回秋に、主として各大学を会場として続行されていった。

学会設立当初から一貫して、高分子や高分子化学編集委員会をはじめ、抄録委員会、関東支部理事会、専門委員会など各種委員会には少壯委員も適当に参加しており、委員会の食事には酒も出されて、各種委員会につづめて出席した荒井常務理事を中心に、それこそ自由に熱っぽく話題に花を咲かせていた。この風景は一種異様

でもあったが、新旧、産学一体となる様相を呈し、学会の活力を高めるのに役立っていた。

学会の役割という事業の一つとして海外交流の推進があった。それに対し学会はまず著名な高分子研究者の招聘につとめた。ノーベル賞受賞者 H. Staudinger, K. Ziegler, P. J. Floryらが招聘に応えて来日され、日本の高分子研究者に多大の感銘とともに親近感を与えた。ついで学会は調査団の海外派遣を積極的に行うようになった。その皮切りは第1回高分子産業調査団で、35年9月15日～11月中旬まで団長荒井溪吉、副団長桑原、辻、岩倉を含む36人が歐米2ヶ月にわたる長い調査旅行を敢行した。筆者はこの旅行で、G. Natta, H. Staudinger, P. J. Flory, H. F. Mark, C. S. Marvel教授らとの交歓の機会を与えられ<sup>9)</sup>、その後の筆者の人生を豊かにすることができた。この種の海外交流は後にIUPAC国際高分子化学シンポジウム日本開催などへと華々しく展開した<sup>10)</sup>。

終わりに総括的な筆者の感懐を述べる。官学産または産学体制をとった日本合成繊維研究協会および高分子化学協会を前身とする高分子学会は、その会長を、初代厚木、二代星野（敏）、そして三代桜田とつないだ。この三人の会長は高分子化学協会時代の理事長、副理事長であり、それに荒井常務理事が参画することにより、学会は上下の見事な連係を保ちつつ、若手の研究者、技術者を抱き込んで漸次バランスのとれた産学協同態勢へと推進していった感が深い、そしてそれが今日の高分子学会の充実した発展につながったと思う。

（文中敬称略）

## 文 献

- 1) 荒井溪吉：高分子，11, p. 727, 荒井溪吉遺稿一戦時追憶の記一, p. 34～35.
- 2) 合成繊維研究：第1巻, 2 (昭19.8.15) p. 795～801.
- 3) 合成繊維研究：第1巻, 1 (昭19.2.15) 序.
- 4) 奥田 平：高分子, 10 p. 37, p.17.
- 5) 奥田 平：高分子の化学と工業 (昭25.3.1), p. 193, 桜田一郎：高分子, 31, p. 405.
- 6) 松井, 間宮, 神原：工化, 45, p. 1013, 工化, 47, p. 63, p. 378.
- 7) 合成繊維研究：第2巻, 1, 日特, 158, 847, 日特, 160, 942.
- 8) 高分子, 1, p. 51～53.
- 9) 岩倉義男：高分子, 10, p. 1023.
- 10) 高分子 : 31, p. 409～412, p. 468.

## 〔シンポジウム〕

## 2. 櫻田一郎と日本の高分子化学 —科学史の一つの見方—

岡 村 誠 三  
(京都大学名誉教授)

櫻田一郎（先生）は精神面でも現実面でも筆者にとって忘れられない存在であった。ここで高分子化学の研究の歴史を吟味する方法として主として櫻田の研究業績を中心に置いて、できるだけ今までの考え方とにらわれないで自由な立場から回顧してみたいと思う。一方では身辺の体験から眺めるので片寄った見方になるとは思う。それを補うために歴史の軸（時間と空間）以外のいくつかの複雑な見方の重ね合わせを行い、歴史を単なる回想に止まらせることなく、将来にも生かしたいと考えた。一つでも新しい事実の掘り出しができれば望外の幸いと思う。

### 1. 概念の成立

専門分野の研究がある程度進むとその分野の一般概念が成立する。広義にとるとこれが歴史の開拓期であり、高分子化学でそれを振りに1920年からの半世紀（1970年まで）にあるとすると、筆者が体験として語り得るのは正にこの開拓史の一部分に過ぎない。

トーマス・クーン流の革命研究は1970年台から後の約30年間（今世紀末まで）にいま正に進行中であるように感じる。

さて日本の高分子化学研究は周知のようにドイツに留学されていた諸先輩によって時を移さずその開花が日本に伝えられた。そのためアメリカを始め欧州諸国とも肩を並べて開拓に参加できたわけである。ただ残念なことにはその後各国とも平和な状態が戦争のために暫くは中断され、そのために研究と産業化の関係がいろいろの環境で複雑化していった。このような歴史の中の時・空軸の複雑性は高分子研究の歴史にも始めから大きく影響していた。例えば H. Staudinger の高分子学説の成立期に於けるその「政治的葛藤」<sup>1)</sup> にみられるように、純粹な科学研究といえども種々の研究環境に強く左右される。日本の高分子研究の開始も複雑な事情に在ったことは十分に想像できる。広く解釈すれば科学は常に社会史に影響を与え、また逆に社会は科学史に大きい影響を与

え続ける<sup>2)</sup>。

ここでは櫻田のかつての日の言動の回想と彼の数多くの隨筆<sup>3)</sup>から当時の研究環境を、研究者の性格、当時の国情、研究組織などから割り出し、それらを研究業績に重ね合わせることで、日本の高分子化学の概念成立の歴史の姿を何とか描き出そうと試みてみた。

ここ最近の（15年間位の）新しい研究の歴史については別の機会に、教えて頂きたいと思っている。

### 2. 研究成果

普通に研究史として綴られた所（例えば叢書<sup>4)</sup>）によると、次のような 6 項目の櫻田の研究成果が挙げられている。

(i) セルロース化合物の合成：高級脂肪酸セルロース・エステルを始め、ナフテン酸セルロースのような珍しい化合物も合成され、ドイツのクルト・ヘッス教授の所へ留学する原因ともなった。

(ii) 高分子溶液の物性：酢酸セルロースを中心とする各種高分子溶液の透電的研究からその粘度的研究に進み、溶液の極限粘度数と分子量との間の関係式（後に Houwink-Mark-Sakurada の粘度式と呼ばれた）を提出した。この研究成果は高分子概念の確立に大きく貢献した。

(iii) 高分子固態の X 線図的研究：セルロース及びナイロンについて干渉图形のわずかな変化に注目し、いくつかの結晶変態の存在を明らかにした。同様にデン粉の  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  転位と水分共存の影響も解明した。さらに細心の注意の下に高分子結晶の弾性率を分子鎖軸並びにそれと直角な方向とに分けて実測することに成功し、分子鎖の平面ジクザク構造（伸び切り型）とラセン構造（巻き編み型）について吟味し、分子構造との関係を明らかにした。

(iv) 高分子の化学反応：大別して固相（とくに纖維状）での反応、溶液反応に於ける隣接基効果、さらに重合反応並びに共重合反応の動力学的研究を行った。共重合物の組成とモノマーの反応性との関係は、今日 Mayo-Walling-Sakurada の共重合理論として常用されているものがある。

(v) 放射線高分子化学：1956年のヘルマン・マークによるポリエチレンの  $\gamma$  線架橋化反応の発表に刺激されて、櫻田は高線量率・電子線によるビニル重合反応が条件の違いでラジカル機構でも、またイオン機構でも容易に進行し得ることを見出し、我が国の放射線高分子化学

研究の活性化に貢献した。

(vi) 化学並びに合成繊維の研究 昭和初期から大戦前にかけて遭遇した我が国の国際事情に強く影響を受けて、酢酸セルロース人造繊維の繊維状酢化（液相並びに気相）法の基礎並びに応用研究と、合成繊維ビニロンの製造に関する広範囲な基礎研究と開発応用研究を行った。とくにビニロンの原料であるポリビニルアルコールの化学（同名、英文の著書（1985）がある）については分子構造（タクティシティ）、結晶構造、溶液物性（とくに濃厚溶液の粘度や曳糸性）、化学反応や結晶化による熱水不溶化並びに強度変化、ビニロンの染色性や諸物性の向上など多方面の研究が行われた。

さてここに記述した研究成果は昭和初期から約半世紀にわたって櫻田の辿った研究の道筋である。これは主として発表論文を時間軸に配列して成立するものであり、当時の多数の研究発表、つまりそれぞれのサクセス・ストリーが集大成されて1つの時代の研究史が形成されることになる。それはいかにも教科書的であり、あくまでも無機的であって、研究者個人のいろいろの研究姿勢やその時代の周囲の空気は加味されていない憾みがある。ここではその点を少しでも補う意味から次の5項目について別の見方（考える軸）を加えてみた。

### 3. いろいろの見方

ここでは一応次の五つの項目について見方を変えて一つの研究成果（ここでは例として櫻田を中心に）の周辺を眺め直してみる。

**A. 裏からみる歴史：**櫻田の指導教授であった喜多源逸が、ドイツ留学の相手研究室にクルト・ヘッス教授研究室を選んだのは、当時のセルロース化学に最も活発な研究活動を行っていたゆえであった。同じ観点から企業研究室からは、友成九十九（クラレ）、和田野基（大セル）、大学からは櫻田のほか、祖父江寛（東大）、呉祐吉（阪大）がヘッスの所へ行った。多分その際低分子学説としての一方の勇将という意味は全く無かったであろう。同様に京大から野津竜三郎（理学）、東大から落合英二（薬学）はヘルマン・スタウディンガー教授の所へ留学し、両氏ともドイツではパラフィンの溶液粘度の研究に従事し、高分子学説の成立に寄与した。

**B. 交叉する歴史：**櫻田が大学卒業後に研究職を得た（1926）のも、ドイツ留学から帰任（1931）したのも理化学研究所の喜多研究室であった。その後オーストラリアの羊毛不買（1936）に始まる“羊毛代替繊維”への要

求気運から、財団法人「日本化学繊維研究所」が同年8月に設立され、種々の繊維研究に便宜が与えられた。ここで酢酸人造繊維の研究（1937）が中間試験にまで進み、一方、たん白人造繊維も筆者らが分担し、ホルマリン処理による水・不溶化も調べられた。丁度その頃アメリカでナイロンの出現（1938年10月）が報じられた。時の官界、産業界の強い要求から「日本合成繊維研究協会」が多くの人々（岸信介、椎名悦三郎、荒井渥吉、呉祐吉、喜多源逸、真島利行、厚木勝基、星野敏雄、櫻田一郎、神原周、祖父江寛、小田良平ら）の応援で設立（1941年1月）された。

同年の4月には京大に繊維化学科が新設され、これが高分子化学科として改組拡充が終わるのが1961年であった。櫻田グループや日本の高分子研究にはいくつかの組織化が重なり合った。

大戦後にこの研究協会は「高分子化学協会」に改名され、さらに「高分子学会」（1952）として今日に至っていることは、先に岩倉先生が詳述されたとおりである。なお学会誌（『高分子化学』）の第1巻を1944年に出している。

このように日本の高分子化学はいくつかの大きい研究組織の傘の下で好条裡元に誕生していることは念頭に止めて置く必要があろう。

**C. 研究環境の歴史：**研究者の個人あるいはその群れの努力はその周辺の研究環境に大きく加速されることも減速されることもある。それが（+）に働くか（-）になるかは複雑であって単純ではないところに今後の課題がある。とくに高分子化学史として直接に参考になるのは古川 安「シュタウディンガーの政治的葛藤」<sup>1)</sup>であろう。

**D. 個人史：**研究者個人から直接指導を受けた後続の研究者を持っている資料や研究者の研究発表以外の著述などから知られる個人史は研究環境の中でも最重要項目となる。櫻田に例をとると、実験に対する厳密な正確性の欲求と逆に誤った時の正直な反省、合織への強靭な自信とそれを柔軟にするユーモア精神、往々にして起こる化学的詐欺事件への正当な対応とその中にみられる心優しい人情などが側面を知っていた一人として筆者の頭の中に残っている。今までにはやや偉人伝的に扱ってもきたがそれがあまり心の中に抵抗として残らなかったのも個人的な人柄もその理由の一つであったのであろう。

**E. 鏡の中の歴史：**所詮歴史は自分の鏡の中に映る自

分だけの映像から出発せざるを得ないものらしい。後からできるだけ色収差は取り除き、付着しているゴミは拭き取ることを心掛けるとしても、始めの印象はやはり自分勝手なものとなる。筆者は「化学的詐欺事件」当時大豆たん白からの人造纖維研究に従事しており、このことでビニロンのホルマリン処理にも参加できた。さらにX線図解析から結晶の単位胞の大きさを計算し、比重の実測値と比較することで、水・セルロースが水分子2個（グルコース基当たり）を結晶水として結合して持っていることを確かめた。後にビニロンの乾熱処理の条件決定に役立つことになったことは、基礎と応用との関連性を考える上に、大きい力添えとなった。さらに次のような図式の類似性は、師弟関係に一つのパターンとして記憶に残っている。(a)喜多一櫻田一X線研究、(b)櫻田一岡

村一エマルジョン研究、(c)岡村一林一放射線研究。

終わりにこの機会を与えられた古川 安氏に感謝する。

#### 註

- 1) 古川 安、「シャウディンガーの科学活動と政治的葛藤」、『本誌』20, pp. 1~19 (1993).
- 2) 古川 安、『科学の社会史』、南窓社、1989.
- 3) 櫻田一郎、『第三の纖維』、高分子化学刊行会、1955. 『纖維・放射線・高分子』高分子化学刊行会、1961. 『高分子化学とともに』、紀伊国屋新書C-24、1969. 『化学の道草』高分子刊行会、1979.
- 4) 第14巻、岡村誠三、「高分子化学—ビニロンを独創開発した櫻田一郎」『日本の「創造力」』p. 250~262、NHK出版 (1992).

## 〔シンポジウム〕

## 3. 日本の合成ゴム研究史

古川淳二  
(京大名誉教授)

表記の題目について依頼を受けたが化学史を書くことは難しい。歴史は事実であるが、これを書くのは人があるので事実の選択、評価に個人の意見がはいるからである。私は今まで書いたものもある<sup>1)</sup>が歴史物語りである。今回も神原周先生、吉田従教氏（元日本合成ゴム役員）にも御相談していろいろ資料をお借りしてまとめたが、やはり私の見た「物語り」の域を出ないものである。

1. 世界における天然ゴム研究の始まり<sup>11,12)</sup>

ゴムの歴史はコロンブスがハイチ島で原住民のゴム球を見た1490頃とされているが、弾性と伸びの優れた今までにない材料で興味を引いた。ゴム引布が作られた（マキントッシュ社、英1823年）。ゴム加硫が C. Goodyear (米)、T. Hancock (英) により1839年に発見され、粘着性が改良された。タイヤーが Dunlop (英、1888年) による発明され、ダイムラー・ベンツの自動車 (1883年)、フォードの大衆車 (米、1908年) に採用され世界的な産業になった。天然ゴムの研究も進み、Faraday,

Dumas, Williams, Wallach, Tilden, Harries らの研究でイソプレンが成分であることがわかったのは1901年である。しかし、これが高分子であることは Staudinger の高分子説 (1920年) による。メチルゴムは第一次大戦中2350トンもつくられたのは驚異である。

2. 合成ゴム研究の始まり<sup>11,12,7,3)</sup>

ゴムは戦略物資として重要で第一次大戦のときにはジメチルブタジエンゴムがドイツの潜航艇の電池ケース用に大量作られた。過酸化物触媒による重合であるが、この触媒が発見されるまでは数ヶ月の重合時間もかかる熱重合であった。金属ナトリウムの触媒は1910年に発見されたが、その後、K. Ziegler がカリウムによる重合を研究しており、これが有機アルミニウム、有機チタンによるチーグラー法のオレフィンへの重合へと進展していく。第1表にまとめた。

## 3. ドイツにおける合成ゴム (第2表)

第2次大戦の直前にブタジエンの Na 重合 (商品名 Buna)，乳化重合が完成した (第2表)。ブタジエンはアセチレンによりアセトアルデヒド、アルドール、を経て作られた。旧東独のシュコパウ工場は月産200トンで1937年建設、年産7万トンの工場にまでなった。ポリウレタンゴムが O. Bayer により発明された (1937年)。

## 4. アメリカ (第3表)

デュポン社の Carothers がクロロブレンゴムを発明 (1930年)。エッソ社の Thomas がブチルゴムを発明

第1表 合成ゴムの始まり (第1期時代)

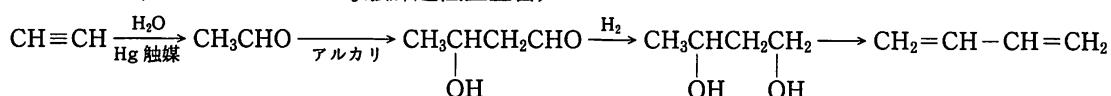
- (1) バイエル社 F. Bayer と C. Duisberg が F. Hofmann に合成ゴムの研究を命令 (1901年)
- (2) 3年後加熱法でゴム状物を得る  
90~200°Cで10~150時間加熱、特許 (1909年)
- (3) C. Harries イソプレンと氷酢酸を100°Cで8日間加熱して重合する。71頁の報告を出す (1911年)。ブタジエン、2-3ジメチルブタジエンの重合も可能
- (4) Strange-Graham 商会の Strange, Mathews, それに Perking 子息ら14人の技師とイソプレンゴムの開発計画  
Weizmann がジメチルアレンより金属ナトリウムでイソプレンをつくることを提案 (1910年)、重合触媒となることを発見  
封管中で2ヵ月後コハク色のゴムを発見 (1910年特許、独より1.5ヵ月前)
- (5) 英、独で発明の大論争 (Great Controversy) に発展
- (6) ロシアの Kondakov らの研究総合発表 (1912年)
- (7) 仏 Dubosc-Luttringer も論争に参加
- (8) バイエル社メチルゴムの生産開始 (1911年)  
カイゼルの車に使用
- (9) Heinemann は英國でイソプレンのオゾンによる重合特許 (1910年)
- (10) Holt-Steimring 過酸化物開始剤発見 (1911年) (BPO や硫酸セリウム)
- (11) Holt が Na-CO<sub>2</sub> 系触媒開発 (1912年)、ドイツ特許 (1913年)

第2表 ドイツの合成ゴム

ブナ数字 (Na重合)

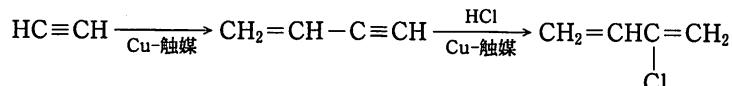
ブナS (ブタジエン-スチレン乳化重合)

ブナN (ブタジエン-アクリロニトリル乳化重合)

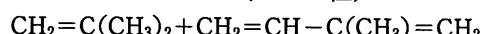
オパノール (イソブテンの  $\text{AlCl}_3$ 触媒超低温重合)

第3表 米国の合成ゴム

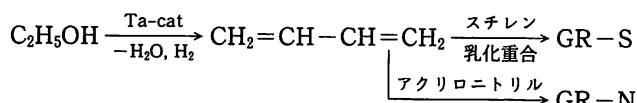
クロロプレンゴム (Duprene, Neoprene) Carothers (Du Pont社)



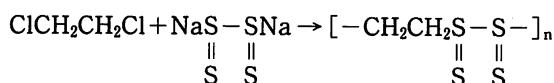
ブチルゴム Thomas (ESSO社)



GR-S GR-N



多硫化物ポリマー



(1930年頃).

## 5. ソ連

1932年にブタジエン-ナトリウムゴム (Sovpol) 生産開始される。ブタジエンはアルコールの脱水素でつくる Levedev 法によった。

6. 日本<sup>1,2,4,6)</sup> (第4表)

学術振興会に合成ゴムの部会が1938年に作られた。田中芳雄、喜多源逸先生が中心で神原周先生が幹事である。

帝國発明協会が1935年(昭和11年)に恩賜賞による合成ゴムの懸賞募集をしたが当選者はなかった。ニトリル

ゴムが耐油性ゴムとして軍用に作られた。ブタジエンはアルドール法、アルコール法の他、ビニルアセチレンの部分水素添加法で作られた(第4表)。ことにビニルアセチレンを鉄塩触媒とアルカリ-亜鉛末で還元する方法が京大で発明され、これとビニルアセチレンの水添加によるメチルビニルケトンとの共重合で可塑性のよいゴムが発明され、帝國発明協会の第2回懸賞に当選した。

戦時中、クロロプレンゴムが日本カーバイド、日本タイヤ、東芝で作られ、総計12トン、アクリロニトリルゴムが三井化学、日本化成、住友化学、鐘ヶ淵工業、日窒、満洲電化で作られ総計316トン生産された(第5

第4表 日本の合成ゴム

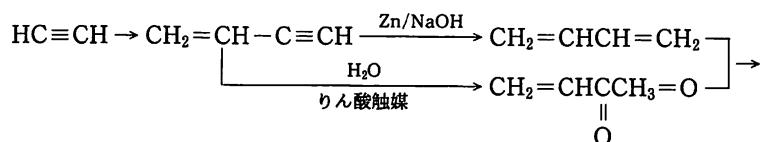
## ニトリルゴム

アルドール法—日本窒素、三井化学

アルコール法—大工試

ビニルアセチレン法—京大—住友化学—三菱化成、鐘化

ビニルケトンゴム 京大



第5表 日本の戦時中における合成ゴムの生産量

## (1) クロロプレン系合成ゴム

会社名	工場名	製造方式	生産能力(トン/年)		生産実績 キロ/年				
			公称	実働	昭16	昭17	昭18	昭19	昭20
(内地)									
日本カーバイド	魚津		200	<sup>1/3</sup> 注1	—	—	2,883	27,039	12,048
日本タイヤ	横浜		5	試験工場	—	3,500	4,800	4,200	2,100
"	久留米		300	注2	—	—	—	—	—
東芝	砂町		300	注3			不明	不明	不明
計			805			3,500	7,683	31,239	14,148
(外地)									
満洲合成ゴム	吉林 (満洲)		5トン/日	注4	—	—	—	—	—

## (2) アクリロニトリル・ブタジエン系合成ゴム

会社名	工場名	製造方式	生産能力(トン/年)		生産実績 キロ/年				
			公称	実働	昭16	昭17	昭18	昭19	昭20
(内地)									
三井化学	三池	アルドール法	300	<sup>1/2</sup> 注5	3,105	6,117	8,500	79,512	6月まで 40,467
日本化成	黒崎	アルコール法と MVA法	300	<sup>1/2</sup> 注6	—	—	14,338	80,725	8月まで 28,935
住友化学	新居浜	MVA法	60	<sup>1/2</sup> 注7	—	—	3,086	11,636	8月まで 2,828
鐘淵工業	兵庫	MVA法	30	試験工場	—	—	2,000	16,500	1月まで 1,000
"	鳥飼	MVA法	600	第1期300 トンのみ 完成注8	—	—	—	—	7月のみ 600
計			1,590		3,105	6,117	27,924	188,373	73,830
(外地)									
日窒ゴム	南山 (朝鮮)	アルドール法	300	部分的に 完了	—	—	—	10月より 1,980	3~5月 2,944
日窒	興南 (朝鮮)	"	30	試験工場	—	—	9月より 7,500	4~8月 4,600	—
満洲電化	吉林 (満洲)	アルコール法と MVA法	1,000	第1期注9	—	—	—	—	—
計			1,330		—	—	7,500	6,580	2,944
内外地合計			2,920		3,105	6,117	35,424	194,953	76,774
									316,373

## (3) 総 計

総 計					3,105	9,617	43,107	226,192	90,922	372,943
-----	--	--	--	--	-------	-------	--------	---------	--------	---------

表)<sup>2,3,5,6)</sup>.7. 日本の合成ゴム工業<sup>4,5)</sup>

戦後、石油コンビナートが各地にでき、ガソリンの副生物 C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub> 溶分の利用として合成ゴム工業が発達した。シスピリブタジエンは TiLi<sub>4</sub> を触媒とするフィリップス

法はシス含量が低く、95%以上はコバルト触媒が米、伊で、ニッケル触媒が日本で開発され世界に広まった[1-d]。ステレン-ブタジエンゴム (SBR) アクリロニトリル-ブタジエンゴム (NBR) のプラントが建設された。

8. 新しい合成ゴム<sup>16)</sup>

エチレン-プロピレン-ジエンゴム (EPDM) が新しく開発された。耐候性に優れている。ステレン-ブタジエン-スチレンのブロックコポリマーゴム (SBS) などの熱可塑性ゴムは射出成型ができるので急速に進歩した<sup>13)</sup>。EPDM、ポリプロピレンを架橋剤とともに高温ブレンドして新しい熱可塑性ゴムがモンサント社で開発された<sup>14)</sup>。

一方、ブタジエン-アクリロニトリル、ブタジエン-プロピレンの交互共重合ゴムが日本で発明された [1-d]。

シリコーンゴム<sup>15)</sup>、フッ素ゴム<sup>16)</sup>、ホスファゼンゴム<sup>17)</sup>が工業化された。耐油、耐候性がよく、電子機器、人工臓器材料に用いられている。

SBR はタイヤ用に多く用いられているが、一方、天然ゴムは強度が高く、ラジアルタイヤ用に多く用いられる。伸張時、配向結晶化し高い強度を示す。

ゴム産業はゴムの他、繊維、充填剤（カーボンブラック）、接着剤を副資材とする加工業である。日本では、生ゴムは年間165万トン（内63万トンは天然ゴム）。製品は（タイヤが80%）2兆円を超え、従業者は10万人に達する大工業である。

## 文 献

- 1) 古川淳二 [1-a] 『ポリマーダイジェスト』1992年3月号30-42；[1-b]、『ゴム協』57, 37-48 (1984)；[1-c] 同誌62, 193 (1989)；[1-d] J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp. 50, 5-13 (1992), [1-e]
- 日本化学会『化学便覧』応用化学編 II-331～337 (丸善, 平成7年3月15日)。
- 2) 『ゴム技術十年史』ゴム時報社 (1949), p. 105～114 (神原周)
- 3) ポリマーダイジェスト, 40, No. 10, No. 11 (河合忠久)。
- 4) 『日本合成ゴム株式会社十年史』(昭43)。
- 5) 浅井治梅, 『合成ゴム概念』, 朝倉書店 (1971)。
- 6) 吉田從教『戦時中の日本の合成ゴム工業』(放送大学卒業論文, 昭和63, 12月) 1-67p.
- 7) 神原周『合成ゴム』工業化学雑誌附録第20号 (昭和14年)。
- 8) 下光太郎『合成ゴム』丸善 (昭15)。
- 9) F. A. Howard, *Buna Rubber*, Nostrand, Co. N. Y.
- 10) A. Talalay, M. Magat, Synthetic Rubber from Alcohol, Inter Science Publ. N. Y (1945).
- 11) Whitby, *Synthetic Rubber*, J. Wiley, 1954, Chapter 2 (32～56), (R. F. Dunbrook).
- 12) *Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers*, Part 1, Inter-Science Publishers, 1968, Chapter 2 (21～90) (Törnqvist)
- 13) Encyclopedia Chem. Tech., 3rd ed. Vol. 8, 626p. John Wiley (1982).
- 14) A. Y. Coran et al. *Rubber Chem. Techn.* 53, 141, 780 (1980).
- 15) Encyclopedia Chem. Tech. 3rd., ed. Vol. 20, 922p. John Wiley (1982).
- 16) 高分子編集委員会『高分子』31, 1059-1070 (1982)。
- 17) D. P. Tate, 同10, 936.

## 〔シンポジウム〕

## 4. わが国のプラスチック時代 到来までの概要

大島 敬治

筆者が最初に希望された演題は『日本のプラスチック研究史』というのだったが、その道の現職にあったのは今から25年程前までのことなのでその任に非ずと辞退したので、結局“日本のプラスチック時代到来までの追

想”をということになった。従って筆者の話は古い憶い出を漫談的にお話しすることになるので、それを本欄に記すのは相応しくないと思う。

従ってここには講演で触れないプラスチック誕生のことと、これが隆盛となり始めた頃までの諸データを参考までに記すこととした。なおこのデータの多くは1978年(昭53)に発刊された『日本の化学百年史』(日本化学会編)の「プラスチック工業」の部に筆者が担当して記載してあるものが大部分であることを御諒承願いたい。

表1 プラスチック工業化年譜

	工 業 化 開 始 年		
	外 国		日 本
セルロイド	1870(明 3)	米	1910(明 43)
カゼイン角質物	1900(明 33)	独	1929(昭 4)
フェノール樹脂	1909(明 42)	米	1914(大 3)
アルキド樹脂	1911(明 44)	米	1934(昭 9)
ニリア樹脂	1918(大 7)	独	1929(昭 4)
酢酸セルロース	1924(大 13)	米	1950(昭 25)
酢酸ビニル樹脂	1928(昭 3)	米, 独	1936(昭 11)
メタクリル樹脂	1930(昭 5)	独	1938(昭 13)
ステレン樹脂	1930(昭 5)	独	1941(昭 16)
塩化ビニル樹脂	1931(昭 6)	独	1941(昭 16)
メラミン樹脂	1935(昭 10)	独, スイス	1943(昭 18)
塩化ビニリデン樹脂	1937(昭 12)	米	1954(昭 29)
ポリウレタン	1939(昭 14)	独	1955(昭 30)
ポリエチレン	1939(昭 14)	英	1958(昭 33)
ポリアミド樹脂	1941(昭 16)	米	1943(昭 18)
不飽和ポリエステル樹脂	1942(昭 17)	米	1953(昭 28)
フッ素樹脂	1942(昭 17)	米	1954(昭 29)
シリコーン樹脂	1943(昭 18)	米	1952(昭 27)
エポキシ樹脂	1943(昭 18)	米, スイス	1962(昭 37)
ジアリルフタレート樹脂	1946(昭 21)	米	1962(昭 37)
ABS樹脂	1948(昭 23)	米	1961(昭 36)
ポリアセタール樹脂	1953(昭 28)	米	1968(昭 43)
ポリカーボネート	1957(昭 32)	独	1961(昭 36)
ポリブロビレン	1958(昭 33)	米, 独, 伊	1962(昭 37)
ポリイミド樹脂	1961(昭 36)	米	(現在試作中)
アイオノマー樹脂	1964(昭 39)	米	—
PPO樹脂	1966(昭 41)	米	1969(昭 44)
ポリスルホン	1966(昭 41)	米	—
PBT樹脂	1970(昭 45)	米	1974(昭 49)
PPS樹脂	1970(昭 45)	米	—

注) この年譜は試作生産での市販開始を記したものだが、外国の例では本格的工業化のときを開始としたものが含まれているかも知れない。

### 1. プラスチックの始まり

プラスチックといえばセルロイドを挙げるべきかかも知れないが、ここでは合成樹脂と限定して考えると、その最初の誕生は1872年（明治5）ドイツのストラスブルグ大学のバイエル教授が、フェノールとフォルムアルデヒドを反応させて造ったフェノール樹脂ということになる。

これは他の研究者等によりシェラック代用品、電気絶縁材料に使用できることが実証されたが、その工業化に成功したのはベルギー生まれのバークランドである。

彼は1910年（明43）ベルリン郊外にドイツ・バークライト社、同年末にはニューヨークにゼネラルベークライト社を設立、社長となって商品名を“バークライト”と名付けて本格的製造に着手したのだった。

研究者達を率いて二段法成型材料、積層板や油溶性レジン等を次々と開発、会社としても成功を納めていった。

日本に於けるバークライトの生産はタカジアスターで著名な高峰譲吉博士（アメリカに永住、夫人も同國の方）がバークランドと親しかったので、関係の深かった

表2（量はトン）

西暦年	昭和年	フェノール樹脂	ユリア樹脂	フタル酸樹脂	メラミン樹脂	メタクリル樹脂	塩化ビニル樹脂	酢酸ビニル樹脂	ポリビニルコール	ポリアミド樹脂
1928	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
29	4	20	—	—	—	—	—	—	—	—
1930	5	270	—	—	—	—	—	—	—	—
31	6	340	—	—	—	—	—	—	—	—
32	7	1,400	—	—	—	—	—	—	—	—
33	8	1,600	10	—	—	—	—	—	—	—
34	9	2,100	22	—	—	—	—	—	—	—
1935	10	3,400	30	30	—	—	—	—	—	—
36	11	3,900	44	44	—	—	—	2	—	—
37	12	4,200	60	75	—	—	—	3	—	—
38	13	4,500	24	97	—	63	—	21	—	—
39	14	5,000	32	123	—	56	—	58	—	—
1940	15	7,000	42	152	—	163	—	106	—	—
41	16	8,100	96	102	—	277	7	138	—	—
42	17	9,200	240	112	—	533	45	206	52	—
43	18	10,200	1,300	68	33	738	77	298	120	1
44	19	10,600	2,980	51	162	1,088	126	458	255	7
1945	20	4,100	1,180	23	17	442	16	110	79	5
46	21	2,888	736	50	—	90	0	33	6	4
47	22	2,993	1,102	87	13	84	3	153	20	10
48	23	3,172	1,397	146	0	77	4	412	51	15
49	24	4,278	2,406	236	0.3	54	68	627	79	30
1950	25	4,890	5,920	387	24	99	1,208	2,343	594	178

三共製薬に日本でもベークライトを造るように奨められたのに始まった。最初は特許料は無償で合弁会社形式で大正3年（1914年）からだといわれている。（日本ベークライト（株）の前身）

最初は電気絶縁材料が中心で、耐酸器具、食器、塗料、日用雑貨等がつくられたが、昭和年代に入り人絹スピニングボットの需要が急増し始め、他社も参入、それにつれ小規模の各種成型品メーカーが誕生し始めたのだった。

## 2. 各種プラスチックの生産

次に新しいプラスチックが開発され生産化され始めたが、1970年（昭45）までに諸外国で、次いでわが国でもその生産が始まったのはいつ頃であったかを表1に示した。又1950年（昭25）までにわが国の各合成樹脂の生産量の伸びはどれ位であったかを表2に示した。

なお筆者がプラスチックの研究を始めた頃のわが国の合成樹脂および同製品の生産量および金額は昭和8年（1933）に大阪市立工業研究所の調査室で行った次の報

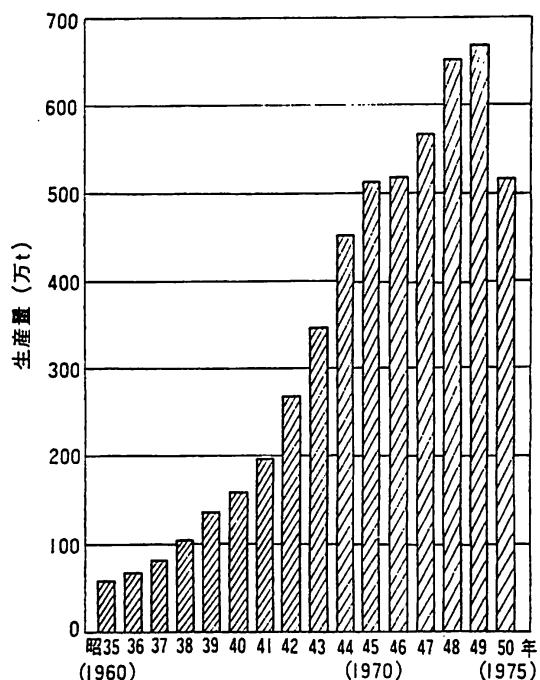


図1 我が国のプラスチック生産量

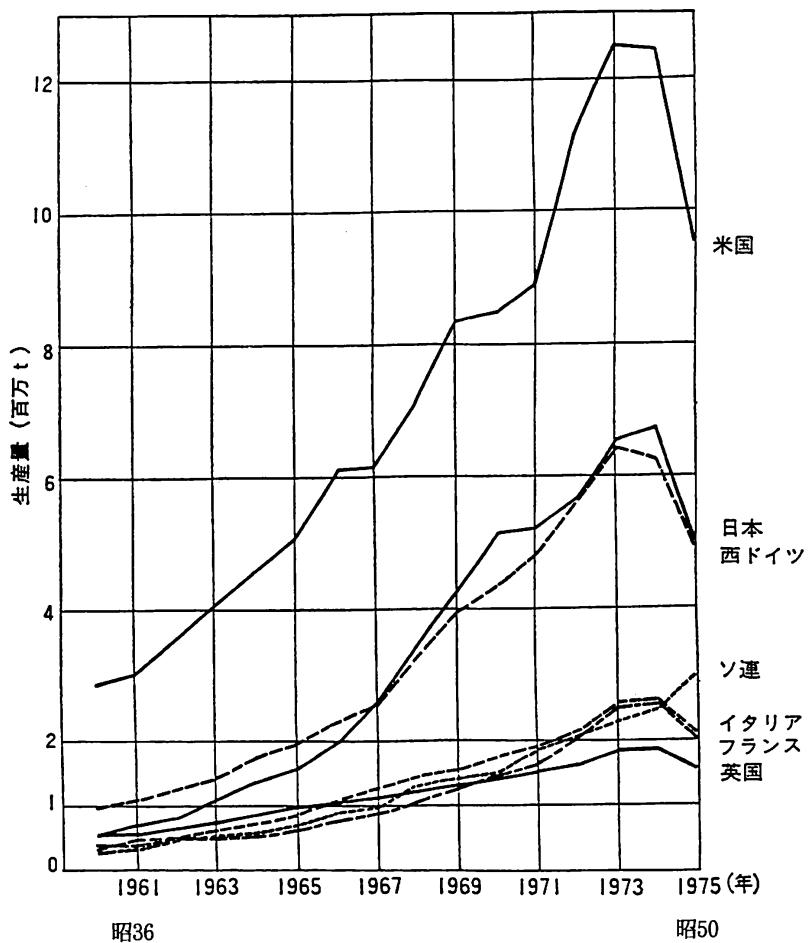


図2 世界主要国のプラスチック生産量推移

告がある。(量は表2と異なるが金額参照)

石炭酸樹脂工業	樹脂 1,127 t	85.9万円
	同製品 1,494 t	約400万円
カゼイン角質物	生地 300 t	45万円
	製品 ?	約90万円
ほかに		
酢酸せんい素工業	僅少工業生産中	
尿素樹脂工業	工業生産に進展中	
いかに乏しいものであったかが判かる訳で、参考までにこの年のわが国のセルロイドの生産量を示すと以下のごとくである。		
生地 7,000 t	1,000万円	
製品 ?	2,800万円	

戦後のプラスチック生産量は直後の数年間は5~6千

トンに低迷したが、1950年頃より漸次台頭し始め1955年には10万トンを超え、1960年には55万トンを超えるに至った。その後の増加振りを図1に示す。

昭和46年はドルショック、50年はオイルショックの影響を受けている。

また図1の期間におけるプラスチックの主要生産国の伸びは図2に示すごとくである。

敗戦後廃墟の中から日本がプラスチックに進出し始めた頃は、米国はわが国に約百倍する生産量だったがその後の日本の躍進は西独とともに凄かったことを示している。

またこの間におけるわが国の各種プラスチック別の生産量の伸びを示すと図3のごとくである。

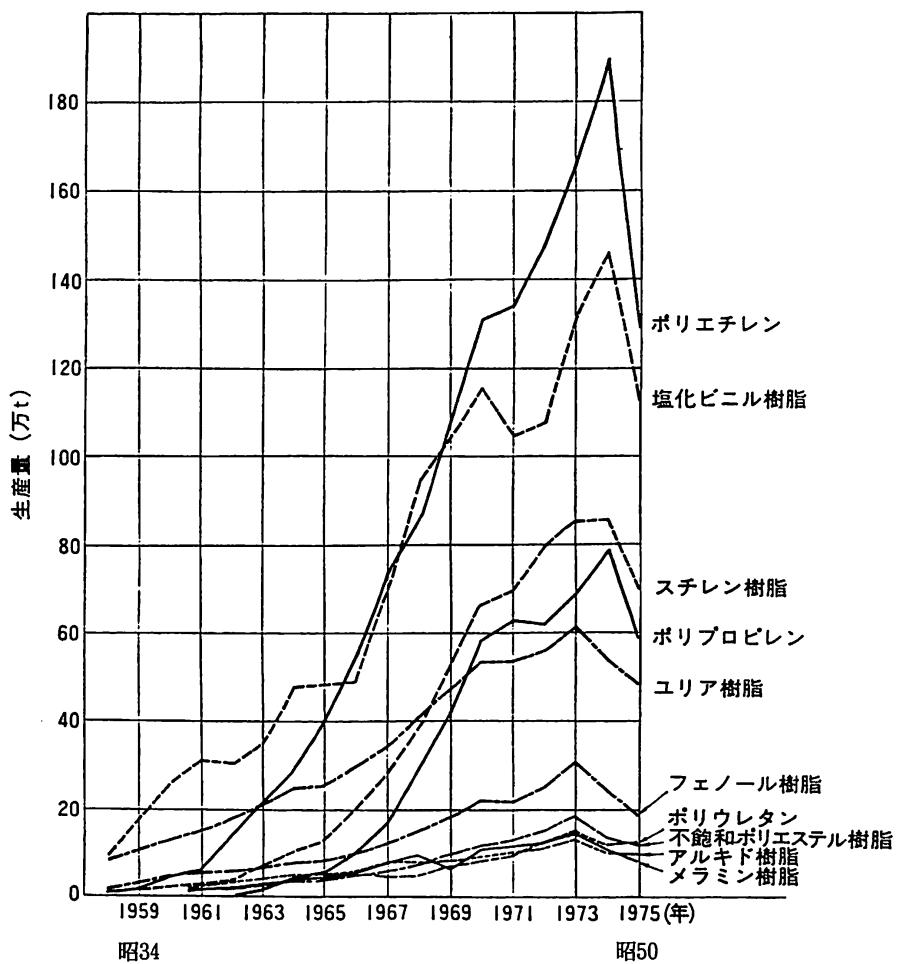


図3 日本の主要プラスチック生産量の伸び

## 〔シンポジウム〕

## 5. 日本の高分子産業史のひとこま —化学繊維技術成立事情—

丹沢 宏  
(元東レ基礎研究所)

### 1. はじめに

私達が日常使っている繊維には天然繊維と人造繊維がある。後者は化学繊維とも言い、今世紀に生まれ育った高分子化学の成果の一つと言えよう。

絹に代わる繊維を人工的に作りたいという人々の願望は、前世紀末ヨーロッパにおいて“再生セルロース”繊維となって花開く。人絹糸(レーヨン)の誕生であった。“高分子”的概念がまだ認識されていない時代である。

やがて“高分子説”が確立されると、天然には存在しない高分子が次々と合成され、新しい“合成繊維”が各國で競って育っていった。

天然繊維の産業基盤が機械技術であるのに対し、化学繊維(再生繊維と合成繊維)は化学と工学に支えられた化学産業に位置づけられる。日本の産業としてその技術は常に欧米のそれとのかかわりあいのもとに展開されてきた。その足あとを省みながら成立事情を探ってみたい。

### 2. レーヨンの盛衰

今世紀初頭、歐州のレーヨン糸が輸入されると直ちに、それを真似て作ってみようというベンチャー的個人事業家が現れるが、その多くは失敗に終わる。そんな中で1915年久村・秦(東工業)は米沢に、1919年朝比奈ら(旭人絹)は大津に、ビスコース法の本格的生産工場を設立する。当時の欧州におけるレーヨン製造技術を参考に、前者は自主技術、後者は外国技術導入による出発であった。

当時ヨーロッパでは既に確立されたビスコース法製造技術に様々な改良が加えられ、完成の度を深めていた。例えばアルカリセルロースの老成・ビスコースの熟成・紡糸浴の塩組成・紡糸機各部の改良などであるが、これらはそのまま日本でも採用された。高分子の存在など知らない当時のこととて、科学的根據よりも経験からくる技術であった。

先発2社の成功を見て日本では1925年頃から大手企業の新規参入が相次ぐ。いずれも外国技術導入(多くがド

イツ・オスカー・コーホン社からの機械設備購入と技術者派遣)に依存した。日本の産業近代化の典型である。そして1937年には、日本のレーヨン生産高世界第一位を誇るまでに成長する。

この間生産技術に日本独自の寄与があったとすれば、それは日本のお家芸である量産化・コスト低下が主要なものであったようだ。それでもこの時代いくつの新製品(ツヤ消糸、中空糸など)を生み出している。

戦争でダウンしたレーヨンは戦後いち早く復興し、技術的な進歩も見られたが、1960年以降は衰退の途を辿り、新しく出現した合成繊維に主役の座を渡すことになる。しかしレーヨンの紡糸以降の技術蓄積と利益がその後の合成繊維の開発には大いに役立った。

一方当時のレーヨン産業の繁栄を裏側から見ると、給排水、廃棄物、環境、安全など産業近代化にともなう社会問題対策にも多大の考慮を必要とした。

なお初期のレーヨン工業は完全に外国技術に依存したが、その時来日した外国人技術者の資質にはムラがあったようで、それが以後の企業の成否にかなり影響した。東レの場合リーダーのアントニオ・ミネリは大変優秀だったが、来日後1年余で自殺している。異文化との出会いの難しさは昔も今も変わらない。

### 3. ナイロンをめぐって

高分子説が定着した1930年代は合成繊維の夜明けと言える。その代表的なのがナイロンの開発にまつわるドラマかも知れない。

Staudinger が付加重合体を対象としたのに対し、Carothers (Du Pont) はポリエステル・ポリアミドなど縮合重合体を探りあげ、系統的な基礎研究を進めた。その結果、(1)脂肪族ポリエステルは融点が低く繊維にはむかない、(2) $\epsilon$ -カプロラクタムは重合しない、という結論を出し、1935年 Berchet が合成に成功したナイロン66に目的を絞って繊維化に成功する。その蔭には初めて溶融紡糸法を採用したことや、レーヨン事業部など他からの支援を受けたことが幸いしている。しかし彼は基本特許を提出した1937年4月9日の20日後に自殺してしまう。

1938年10月27日の Du Pont のあのセンセーション的なナイロンの公表は日本の繊維業界にも強烈なインパクトを与えた。翌年にはそのサンプルが日本にも入り、桜田(京大)、星野(東工大)、星野(東レ)らによって分析され、ポリヘキサメチレンアジパミドであることが判

明する。東レでは直ちにモノマー合成・重合が試みられ、少量のポリマーからローソク紡糸機によりモノフィラメントを得ている。星野はこの時、Du Pont のナイロン糸の断面が円形であったことから当時は知られていなかった溶融紡糸によることを推察したという。

東レは1941年にはナイロン66と6の両方の試験研究を行うまでに至ったが、諸事情からポリ $\epsilon$ -カプロラクタムに集中することになり、1943年頃には試験的生産が始まった。当初の製品はテグスであったが、次第に軍事用途に転換され敗戦を迎える。

戦後東レではレーヨンの復興が優先したが、それによってナイロンの再建も進み、1951年にはDu Pontと特許実施契約を結び、以後ナイロンは大きく展開することになる。Du Pontとの提携は直接指導を受けることはなかったが、技術情報や設備購入で役立つものがあった。

ところでカプロラクタムの重合特許を巡っては面白い話が伝えられている。Carothersの $\epsilon$ -カプロラクタムは重合しないという論文を読んでいなかったI.G.のSchlackは、少量の水の存在下でラクタムが重合することを見出す。彼が出願したドイツ特許は戦時下伏せられたが、イタリヤ特許が公開され、その内容を日本では小田（京大）が紹介し、東レではナイロン66をやめてナイロン6に集中する。

他方Du PontでもCarothersの死後ナイロン6の研究が再開され、Hanfordが水の存在下でカプロラクタムが重合する条件を見出す。興味深いのは、SchlackとHanfordの米国特許が同じ1941年5月6日に1番違いの番号で並んで成立していることである。さらに両者の相違は、水の存在量が前者が1/50当量以下、後者が1/10モル以上と請求範囲が全く逆で、両者の間にスキ間がある。東レはそのスキ間をねらった日本特許を出している。

#### 4. 3大合織とその後

ナイロンと同時代に生まれた合成繊維にビニロンとアクリルがある。その芽は欧州にあったとしても、両者が日本の高分子化学の研究に基づいて始められたことは特筆すべきであろう。前者は桜田（京大）、鐘紡、倉レによって、後者は神原（東工大）により、精力的に研究開発が進められたが、戦時下本格的工業化はままならず、戦後に持ちこすことになる。

戦後、ビニロンは日本の独壇場として進展するが、世界への拡散には至らなかった。アクリルはその特性が羊毛代替に適していることから、ナイロン・ポリエステル

と並んで3大合織の一つと言われるようになったが、共重合体組成や紡糸法の多様性のため、各社乱立となり苦戦を強いられる結果となる。

なおビニロンもアクリルも付加重合体であり、ともに湿式紡糸法により纖維化していることは、合成高分子の纖維構造と可紡性を考える上で新たな研究材料を提供してくれることになった。

ところでCarothersが見切りをつけたもう一方のポリエステルも英国Calico Printers社のWhinfieldらによって拾われ実を結ぶことになる。それまでの合織が主として合成化学者が重合した新ポリマーを纖維にしてみるという筋道を辿ったのに対し、彼らはどのような構造が糸を作るのに好ましいかという発想から出発し、ポリエチレンテレフタレートに到達する。これが“テリレン”(ICI)、“ダクロン”(Du Pont)として本格的に工業化されたのは1950年代に入ってからである。日本では帝人と東レが1956年にICIから技術導入し、順調に今日に至っている。現在ではポリエステルは3大合織の優等生である。

このポリエステルも1962年から約8年間、後発各社との間に特許訴訟問題を起こしている。要するに共重合体をどこまで独自のポリマーと認めるかということで、はからずも高分子特有の問題を提起することになった。

#### 5. まとめ

レーヨン産業は欧州で確立されてから約20年かかって日本に定着した。合成繊維の時代に入ると、欧米からわずかの遅れでスタートしたが、戦争のため本格的生産はアメリカに約10年の差をつけられた。その後の日本の高分子化学の進展に助けられて1960年代には最盛期を迎える。

天然繊維を念頭に始めた人造繊維は、レーヨンがナイロンにとって代わられ、やがてポリエステルにお株を奪われる。3大合織が生まれて以後は製品として育つ新ポリマーは現れず、産業技術としてはその力点が合成・重合から紡糸・加工に移って、その活路を開いて行ったように思われる。

#### 参 考 資 料 (2次資料の主なもの)

- 1) 上出健二：『纖維産業発達史概論』日本纖維機械学会(1993).
- 2) 化纖協会(編)：『日本纖維産業史』(1974).
- 3) 日本科学史学会(編)：『日本科学技術史大系』第21巻化学技術編、第一法規出版(1964).

〔一般講演〕

## 6. 東北大学金研の設立事情、 とくに臨時理化学研究所について

鎌 谷 親 善  
(東洋大学)

帝大附置研としての東北大附置金属材料研究所（金研）は、本多光太郎の名とともに多くの科学技術史の著作で採り上げられ、その創設事情や活動は広く知られている。しかし、その前身の東北大理科大学臨時理化学研究所に関しては短期間のうちに廃止されたため、言及されることがあるが、それについては十分に明らかであるとは言い難い。そこで、この臨時理化学研究所を探りあげ、検討を試みたい。

東北大理科大学に内部措置として臨時理化学研究所が設けられたのは大正4年8月のことである。これの契機となったのは、大正4年5月に三共専務取締役塩原又策が東北大工学専門部の教授佐藤定吉に対して不燃性セルロイドと当時呼ばれた、「満州」大豆を原料にした熱硬化性プラスチック、商品名「サトウライト」の研究に研究費1万5千円を寄付して助成したことである。塩原は、翌5年6月にもさらに研究費5千円、同年12月には1万円を寄付するなど、佐藤の研究に総額4万円を提供し、援助したのである。

研究所の名称に「理化学」を付けたのは、当時理化学研究所（理研）の設立が注目を集めていたこと、それにこの国民科学研究所-理化学研究所の設立運動の提唱者である高峰譲吉と三共の塩原又策が昵懇の間柄にあったことも無関係ではなかろう。

塩原又策が佐藤の研究を助成した背景には、三共のいち早いプラスチック製造業への進出がある。明治44年、ジェネラル・ベークライト社長ベークランドが来日したとき、高峰譲吉の斡旋でベークライトの日本特許専用権を得て、工業化に着手していた。これとの関連において塩原は、佐藤が研究していた不燃性セルロイドの研究に期待し、大正4年4月東北大総長北条時敬にその学術助成を申し出、承認された。その結果、上述のような経過を経て、臨時理化学研究所が設置されたのである。

東北大臨時理化学研究所の設立は、産業界が大学での研究助成をこの第一次大戦期に活発化するが、その事例の一つである。しかも、第一次大戦が化学戦であったことを反映して化学の分野における研究が刺戟され活発化

するが、その典型的な事例とも言える。

このような三共からの佐藤に対する研究助成が先例となり、本多光太郎の鉄鋼研究に対して住友家から研究費の寄付が実現した。東北大では既設の臨時理化学研究所の事業と統合することにし、大正5年4月に臨時理化学研究所の内部分掌を2分して、化学部門を第一部、物理学部門を第二部としたのである。

臨時理化学研究所第一部の主任、佐藤定吉による不燃性セルロイドの研究は極めて有望視されており、北条も熱心に援助した。佐藤は大正5年9月から翌6年5月までアメリカに渡り、研究を進めた。帰国後の佐藤はこの「サトウライト」の研究開発を積極化しており、大正6年9月に東北大理科大学に応用化学科が設置されたときに工学専門部教授から理科大学教授に昇任した。しかも、サトウライトの研究は嘱望されており、本多の研究とともに東北大での優れた成果として大学を訪ねる著名人に見学させていた。

塩原は佐藤の発明をもとに工業化のために「サトウライト」株式会社の設立を計画し、大正5年4月に渋沢栄一等の援助のもとにサトウライト株式会社（資本金200万円）を設立し、工業化に着手した。大正7年1月に佐藤は住居を東京に移し、会社と大学との両方の勤務をはじめ、翌2月には工業化に専念するために東北大を休職した。しかし、製品を出荷しはじめると、品質的に不安定で、期待外れの商品であった。そこで、塩原は大正8年1月に事業を中止した。このようにして事業が失敗したことで、佐藤も東北大を大正8年4月1日に休職満期で退職した。

臨時理化学研究所第一部の事業は、佐藤が去ったのちも、東北大理科大学応用化学科、のち工学部化学工学科の井上仁吉・原 龍三郎によって継承された。金研が発足した直後の同じ大正11年の12月に廃止されている。他方、第二部は、本多が研究主任となり、再び住友からの援助で、大正8年5月に東北大附属鉄鋼研究所、ついで大正11年8月に金研の創設へと進んでいった。

### 主要参考文献

東北大編・刊『東北大五十年史』上・下（昭和35年）。

『東北帝国大学一覧』各年度版。

三共六十年史刊行委員会編・刊『三共六十年史』（昭和35年）。

西田幾多郎編『廊堂片影』（教育研究会、昭和6年）。

鈴木馬左也翁伝記編纂会編・刊『鈴木馬左也』（昭和36年）。

## 〔一般講演〕

## 7. ライナス・ポーリング —20世紀最大の化学者

芦田 玉一  
(名古屋大学工学部)

ライナス・ポーリング (Linus C. Pauling, 1901.2.28 ~1994.8.19) は構造化学の生みの親であり、20世紀最大の化学者である。しかしながら、その活躍は化学に留まらず、理論物理学、鉱物学、薬学、分子生物学、医学と広範囲にわたっている。一方、後半生では核実験停止のために大いに奮闘している。彼は化学賞と平和賞の二つのノーベル賞を受賞した。

ポーリングは1901年にオレゴン州に生まれた。父と母方の祖父は薬剤師であった。幼少にして父を病で失い、経済的に苦しく、働きながら、勉強した。最初は医学に志したが、硫酸が砂糖をカーボンに変える化学反応を友人に見せられて、化学に興味が移った。1922年オレゴン農科大学を最優等 (summa cum laude) で卒業、カリフォルニア工科大学大学院に進み、1925年にはやはり最優等で Ph. D. を得た。その後 Guggenheim 奨学生としてヨーロッパに留学、当時新興の量子力学を Sommerfeld について学んだ。1931年、30歳の若さで母校カリフォルニア工科大学の教授として迎えられた。1963年同大学を退職、スタンフォード大学教授、1973年 Linus Pauling Institute of Science and Medicine 所長、1949年アメリカ化学会会長。

ポーリングは大学院では理論物理学も学んだが、結晶構造解析を専攻し、1923年に早くもモリブデナイト ( $\text{MoS}_2$ ) の構造解析の論文を発表している。無機物の結晶構造の研究は結晶中のイオン半径の見積り、さらに、複雑なイオン結晶の構造を支配するルールの提唱へと発展した。珪酸塩の解析では Bragg と並ぶ大きな成果を挙げ、それまで暗黒の大陸であった珪酸塩化学を系統化した。

1930年代には量子力学を化学に適用して化学結合論・原子価結合法を発展させた。構造化学分野での多くの業績がこの期間に挙げられている。化合物の構造への量子力学的共鳴の概念の導入、混成軌道、共有結合半径の見積り、電気陰性度の定義とその数値比、ファンデルワールス半径の見積り、電気的中性の原理、等である。金属

錯塩の電子配置と磁性・構造の関連も明らかにした。今日の構造化学の基礎がこの期間に彼によって築かれた。理論の発展だけではなく、多くの複雑な実験値を解析して簡明かつ有用な経験則を導き出すことにもとくに秀っていたと言える。この構造化学の研究の集大成が *The Nature of the Chemical Bond* (1939年、和訳『化学結合論』) で、1963年に大幅に増補された第3版は現在でも構造化学全般の絶好の入門書である。

1930年代後半からは、生物の構造化学的研究も始めた。同じ研究所のX線結晶解析グループがタンパク質の構造研究を最終目標として、アミノ酸および簡単なペプチドの結晶構造解析を始めたが、そのデータを基礎として1951年にタンパク質の  $\alpha$ らせん、 $\beta$ シートのモデルが作られた。1954年、彼の構造化学全般の業績「化学結合論の研究とその複雑な物質の構造研究への応用」に対してノーベル化学賞が授賞された。

医学薬学の面での研究も多い。1930年代中頃にはヘモグロビンの磁性 (と中心の Fe (II) の構造) の研究を行った。1942年抗原抗体反応のモデルを提出した。1949年、鎌状赤血球貧血のヘモグロビンを研究して分子の異状を発見し、「分子病」と命名した。分子生物学の名はこの命名に由来する。「分子進化」の研究分野も彼の研究を発端としている。その後も、麻酔作用の機構、ビタミン C の大量療法とか、多様な研究を行っている。以上多くのテーマがその後の新しい重要な研究分野の発展の契機となったことを考えると、彼の着眼と洞察が深く、真に独創的であったことが理解できる。

ポーリングの化学の教育面での業績は名著 *General Chemistry* (1947年、和訳『一般化学』) の著作で代表される。これは化学の教科書として真に革新的なものであった。初めて構造を基礎として化学を考えるテキストが現れたのである。これを用いて大学教養過程で化学を学んだ学生はかなりの数になろう。

ポーリングは科学に対して貪欲なまでに意欲的であった。独創性に満ちていた。今世紀の最も偉大な化学者であった。

## 注

- 1) Paradowski, R. J. "Linus Carl Pauling", in *Nobel Laureates in Chemistry 1901-1992*, L. K. James, Ed, American Chemical Society, p. 368-379, Washington, (1994).
- 2) Perutz, M. F. "Linus Pauling", *Nature Structural Biology*, 1, 667-671; 828 (1994).

## 〔一般講演〕

## 8. 文化史におけるボイル —ボイル研究の新動向—

吉本秀之  
(東京外国語大学)

ロバート・ボイル没後300年（1991年）を記念してイギリスで開かれたシンポジウムの論集<sup>1)</sup>の出版を皮切りに、1994年度にはボイルを主たる研究対象とする書籍が4点も出版された<sup>2)</sup>。これは、史上最大数の研究書がこの年に出版されたと言ってよい活況である。近年におけるこの活発な研究状況は、論文の数にもはっきりと現れている。「ボイル研究の新時代」と呼べる知的醸酵状態の資料的基盤は、4点のうち2点を編集したマイケル・ハンターの仕事が用意したものである。マイケル・ハンターは、整理の手が逆に全体を混乱させるということが幾度かあって、カオス状態に沈んでいた王立協会ボイル草稿を、史上初めて体系的に探査し、草稿の全体を分析的目録を付した形で16巻のマイクロフィルムとして出版する<sup>3)</sup>と同時に、体系的な草稿研究に基づく初めての批判的なボイル全集の編集作業に携わっている。

こうしたここ数年来のボイル研究は、文化史における新しいボイル像を描き出しつつあると言ってよい。今回の研究発表では、筆者自身の独創的見解を述べることよりも、この新しい研究動向を次の3点に分けて、できるだけ丁寧に紹介し、それが歴史研究に持つ意味を考えみたい。

1) モラリストとしてのボイル、またはボイルの宗教的コミットメント。a) ボイルの知的キャリアの出発点としての倫理的著作（J. Harwood, M. Hunter, B. E. Davis etc. の仕事）。b) ボイルの「日々の省察」と個人主義的知識論の形成（特に J. Paul Hunter の仕事）。

2) ボイルの最初期の科学活動の思想的コンテキスト（M. Hunter の仕事と、A. Clericuzio, L. M. Principe,

W. Newmann etc. による初期ボイルの鍊金術研究）。

3) 「ボイル講演」の思想的背景、ボイルのクエイカー、ユダヤ人、千年王国論者とのかかわりあい。

詳細な検討は発表時に譲り、ここでは、出発点として押さえておくべき事柄のみを簡単に指摘しておこう。

1) ボイルはその著述家としてのキャリアを、科学者として始めたのでは決してない。モラリストとして出発している。ボイルの日記の正確な分析が示すのは、1645年から49年までのボイルが科学を行っていないということである。従って、インヴィジブルカレッジの活動の性格付けには注意を要する。

2) 一世を風靡した J. R. ジェイコブのボイル像は、資料的裏付けをもたない虚構である。ヘルモントやヘルメス文献に対する好意的態度、クエイカーのベンジャミン・ファーリーとの交際、オランダのコレギアントの首謀アダム・ボリールの出版活動の支援、等、ボイルの態度は実はかなりセクトのものに近かった。慧眼なるソフトは、ボイルとその一党に対する揶揄においてこの点を見抜いている。

## 文 献

- 1) Michael Hunter, ed., *Robert Boyle Reconsidered*, Cambridge: Cambridge University Press, 1994.
- 2) この4点は、上記のもののほか次の3点、\*Steven Shapin, *A Social History of Truth: Civility and Science in Seventeenth-Century England*, Chicago and London: The University of Chicago Press, 1994.  
\*Robert Markley, *Fallen Languages: Crises of Representation in Newtonian England 1660-1740*, Ithaca and London: Cornell University Press, 1994. \*Michael Hunter, edited with an introduction, *Robert Boyle by Himself and His Friends with a fragment of William Wotton's lost Life of Boyle*, London: Pickering, 1994.
- 3) Michael Hunter, *Letters and Papers of Robert Boyle, A Guide to the Manuscripts and Microfilm*, Bethesda: University Publication of America, 1992.

## 〔一般講演〕

## 9. イングランド科学の環境について —若干のコメント—

柏木 肇  
(名古屋大学名誉教授)

科学は、人々の、ほとんど信仰に近い評価を集めながら、現代社会の中でかってないほど顕著な役割を果たしている。このような現代科学の特徴をなす諸要因が近代においていかに形成されたであろうか。その過程は異なる国家、社会によって多様であるが、ここではヴィクトリア期イングランドに注目する。

それには、ヴィクトリア社会が自ら科学の環境として機能する上で、前時代の遺産がこの社会でいかなる役割を演じたかを理解する必要がある。そこでとりあえづ「近代科学の成立を論ずる歴史」の中で重要な部分を占めるイギリスの関与について検証した。その結果、この種の歴史が、上記の目的を達するために、必ずしも有効ではないとみなされた。ここでは検討の結果について若干例を示すことにしたい。

### 1. 科学革命の概念について

それは、科学が人類の知的追求の方法の窮屈の姿であり、その発展は人類社会の進歩の方向に一致するという観念に基づき、近代科学を評価するヒストリオグラフィのもとで導入された。この概念はクロノロジカル・シークエンスに配慮して、その非歴史性を隠蔽するとともに、科学に内在するとみる固有の論理以外の要因（主として神学の役割）を極力排除して説明された。こうして17世紀のイングランド科学は、この概念を導入することによって、近代科学を評価するバイアスに適合して記述されるのが主流となったのである。

### 2. ロイヤル・ソサイエティ (R.S.) の起源

R.S. は上記科学革命を継承し、近代科学を導いた媒体とみなされ、その起源を求める多くの研究が行われた。起源論では、トマス・スプラットの標榜するベイコン主義が、ピューリタン革命が進行する間に、彼らの知識運動にインパクトを与えつつ、自らも鍛えられたそれではなく、ベイコンの著作から直接受容したものであると論ずるのが (pure Baconianism)，その典型であった。初期 F.R.S. の知的形成に関する事実は、明らかに

この見解と矛盾する。

### 3. ロンドンにおける商業、貿易の発展

ロンドンはチューダー期にはいり、商業、貿易の盛運に伴って大いに繁栄し、人口も急増して中世の面目を一新した。絹織物商組合 (Mercer's Co.) の指導者グレシャム (Thomas Gresham, 1519-79) は、チューダー朝歴代の王室の財務官として働き、アントワープの取引所の向こうを張って、1571年王立取引所 (Royal Exchange) を開設した。東インド会社の設立は1600年、さらに17世紀末にはイングランド銀行、株式取引所も開設され、ロンドンは当時すでにイマージング・マーケットを擁する近代商都となっていた。このロンドンで諸科学に対する実学的関心が育ったのは当然のなりゆきで、その一例を最初のロンドン大学とも言うべき Gresham College の創設 (1575) にみることができる。

### 4. 18世紀の科学

18世紀にはいると、R.S. のベイコン主義が急速に衰微し、科学がジェントルマン層のホビーと化したと言って歎くのは、前記ヒストリオグラフィがもたらした当然の帰結である。17世紀科学に関する学説史的記述で大いに充実感を味わった科学史家も、18世紀には、この方法が有効でないことを悟るからである。ロンドンではシティ地区の郊外における新たな住宅地、街区開発の増勢がとどまるなどを知らず、その中で優位を占める商工業者の実学への指向と、医療の合理化をめざす科学的研究の中に、次第に功利主義が着床してゆく経過に注目する必要がある。

### 5. バンクス体制再考

バンクス (Joseph Banks, 1743-1820) は経済植物学を確立し、産業革命と連動した農業改革を実現するために P.R.S. の権威と機能を最大限に利用して、バンクス産業自然誌複合体とも言うべきシステムを作りあげた。その影響と役割には極めて重要な意義がある。

### 6. BAAS 創設の意義

BAAS (イギリス科学振興協会) は新産業地域に興った澎湃たる科学運動に対するエリート大学人のレスポンスであった。しばしば BAAS と関連して論じられる科学の職業化という現象の原因は、都市化社会の合理的再編成のイデオロギーに基づく、その変貌がもらした雇用機会の創出と増大に求めなければならない。

### 7. ヒューエルの造語 scientist について 略。

## 〔一般講演〕

## 10. イギリス北部、エдинバラ・マンチェスター・グラスゴーの化学と日本の専門

—ヘンリーのグランド・デザインが  
1798年のマンチェスターで行われた  
連続公開講演のシラバスにあること  
について—

塙 原 東 吾  
(東海大学文学部)

本発表は、1992年化学史学会年会および1994年同年会において発表した内容に関して、内的科学史面 (internal history) の発展・緻密化を試みた。

本発表者はまず92年発表において、オランダ科学史の概観を行い、その思想的背景を、(1)ダッチ・ニュートニアニズム的・粒子論的伝統、(2)デカルト・カントらの影響下にあった流体論的・自然哲学的潮流、(3)アムステルダムの実用・実践的化学者の知的サークルでの道具主義的（便宜主義的）化学理解の、三つの分類が可能であることを指摘した。またこのことと蘭学における化学書のつながりを見出すことを試みた。この際に、基本的な方法論としては、文献の内容の対照を検討するという意味では内面史的 (internal) なアプローチをとったが、具体的なオランダ—日本の関連性の証明を個別的に行うまでには至らず、質疑応答においてその点の指摘を受けた。

また94年発表では、異文化接触としての日本科学史を

分析する方法論の検討として、ジョン・ザイマンによって提出された科学社会学的な枠組みが、蘭学の中での化学分野ではどのように可能であるかという点についての試論を提起した。ここでは科学史の外面史的側面 (external history) にあえて力点をおき、地理軸および時間軸を交錯させる x-y 平面モデルを提示したが、具体的なケース・スタディをどのように一般的モデルとすりあわせることができるのか、といった点の質問を受け、その後の課題として、持ち越された。

これらの示唆・議論を発展的に研究してゆく上で、今回は、特定の個別事例について、やや詳しくその背景をみてゆきたい。大筋としては、『専門開宗』の主な原本の一つである、ヘンリーの書を見てゆく。ヘンリーの書が、1801/2年に著されたことは坂口・田中らにより、従来より知られていたことに対し、本発表者は、92年および94年の発表で、それを1798年の公開講演のシラバスにさかのぼることができることを報告している。そこで今回はさらに、本書の書かれた化学史的位置づけや、社会的背景などについての分析をしてゆく。ここでは、英国での他の初等化学教科書との連続性や、各国での啓蒙書との関係を詳しくみてゆく。

やや付け足しとなるが、これらの分析の上で描きうる、「大きな絵」(Big Picture : BJHS, 1993, Dec.) として、特に本書のアメリカへの普及の状態を重要なパラメーターとしての参照項に取り、18世紀終盤から19世紀初頭のイギリスにおける「化学」の意味を照射したい。本発表では、科学史的論点として、このことを「科学と帝国主義」という視野で新たに論じ直してゆくという可能性はあるのかという点を検討・提起してゆきたい。

〔一般講演〕

## 11. 佐賀藩武雄領における科学摂取 —木村仲兵衛関係文書を中心として—

土 井 康 弘  
(法政大学大学院)

### 1. はじめに

日本における化学が、薬学からの分化であることに異論はあるが、学問として化学が加速度的に摂取されていくのは、幕末の海防の問題を抜きにしては語れまい。幕末期は、洋学が民間に根づき始めたことでも知られるが、文化期以降にわかつに強硬に日本へと来航してくる西洋列国に対応するため、その主体が軍事面へと変化していったことは周知のとおりである。特に佐賀藩では九州にあって長崎警護の関係に加え、フェートン号事件を契機に軍備を増強したが、拝領の武雄領領主鍋島茂義は、本藩の家老職を退いて後、本藩に先んじ西洋技術の導入に精力を注ぎ、本藩の技術指導を行う程の水準に発展させた。

### 2. 武雄領の科学摂取の背景

武雄領の洋学は、長崎の高島秋帆から西洋流砲術を導入する頃を発端とするようであるが、茂義は側近の木村仲兵衛（礼蔵、忠俊、娛山）をして洋学受容に関する全権を委ね、事務的処理を一任した。この木村仲兵衛に関する文書は現在佐賀県武雄市在住の子孫今泉信彦氏により整理され「今泉文書館」として閲覧に供されているが<sup>1)</sup>、「今泉文書館」の資料を一瞥すると木村のみならず、木村配下の人物に宛てられた書簡等が残されており、木村宅が任務にあたる人物の詰所であったことが推察される。このことから残されている資料も実務文書が多く、武雄領での洋学受容の実態を垣間見ることができる。その意味でいえば、これまで基礎資料として使用してきたもの<sup>2)</sup>とは別の視点を与えてくれるものとしてその資料価値は高い。

木村仲兵衛関係文書からみた特筆すべき木村配下の人物は、武雄ではじめて高島秋帆に入門し、武雄領主鍋島茂義の入門を斡旋した平山醇左衛門と化学を研究した蘭方医中村涼庵（公定、平太郎、群治）があげられる。2人は木村とともに長崎からの情報摂取につとめ、蘭書に

よる知識や物品の斡旋を長崎のオランダ通詞に依頼しており、以下の通詞の樺林栄建から木村にあてられた書簡にもその様子がみられる。

(今泉文書 611 A) 木村禮蔵様 樺林栄建

閏月十日出之華墨本月十五日相達忝拝見仕候如來諭春寒退兼候處愈御安康御勤被成奉賀上候然者蘭製マクネシヤ之義被仰越承知仕候早速吟味仕候處藥店等ニ無之出島ニ在之由ニ付取出差上候積ニ而彼是手数仕候へ共今日迄之間ニ合不申候是ハ後便差上候様可仕候只今ハ和製之品長崎ニ而澤山出来殊ニ昨年來蘭藥甚高直ニ相成候故マクネシヤ之類者多分和製ニ而相済候しかし御上向御用ニも相成義ニ御座候ハ、決而和製ニ而ハ不宜候故者なれハ是非蘭製吟味差上候様可仕候宜御取成可被下候  
御國產之美茗澤山ニ而 拝飲難有奉存候御序ニ宜被仰上可被下候右御答旁早々如此御座候以上

上記2人以外に蘭方医の清水宗安、長崎の輸入物品を扱う竹林祐作、後に本藩での船舶製造に係わる大工の馬場磯吉郎、武雄領主鍋島茂義の弟で本藩の弓術師に養子に入った坂部又右衛門らは武雄ならびに本藩の洋学摂取の役割を担っており、その存在も無視できない。本発表は以上の点を踏まえ、洋学史学会1994年度大会での「今泉文書館と木村仲兵衛の周辺」発表後、再び武雄領洋学関係資料の調査をもとにしたものであり、武雄「今泉文書館」の木村仲兵衛関係文書のほか、九州大学文学部九州文化史研究所蔵「武雄清水家文書」、武雄市教育委員会蔵「武雄鍋島家文書」、「中村家文書」などを参照して武雄領の科学摂取について考察する。なお本発表について格別なる御教授・御配慮を今泉信彦氏に賜ったことを明記し、末筆ながらお礼申し上げます。

### 注と参考文献

- 1) 今泉氏は、「今泉家文書と今泉文書館」(『西南地域史研究』第四輯), 「中村涼庵—長崎との交流—」(『湯か里』第四十三号), 「私設『今泉文書館』」(『西日本文化』184号) 等のほか、現在『今泉文書館報』を三十四号まで発行されている。
- 2) これまで武雄領の洋学摂取については、佐賀本藩を中心とした中野礼四郎編『鍋島直正公伝』、秀島成忠著『佐賀藩銃砲沿革史』、『佐賀藩海軍史』のほか、石井良一著『武雄史』、有馬成甫著『武雄の蘭学』などが基礎資料として使用してきた。

〔一般講演〕

## 12. 魯迅とラジウム

橋本 南都子  
(東海大学)

### 1. ラジウム発見の情報を最初に中国(清国)に伝えたのは誰か。

従来、中国の科学史家の間では著名な作家である魯迅であるということが通説であった。しかし、中国の科学史研究者の謝振声氏は1988年に発表した論文でこれを明確に否定し、この情報を最初に中国にもたらしたのは、清末の一青年科学者杜亞泉が自ら編集・発行した『亞泉雑誌』の第3号(1900年12月)であると指摘した。

### 2. 『亞泉雑誌』と『浙江潮』

『亞泉雑誌』は1900年11月に杜亞泉が発行した中国人自身の手による中国で最初の自然科学雑誌である。この雑誌は、甲午戦争(1894年清戦争)後、西学を日本を通じて受容する風潮が一挙に高まった時代を反映し、その記事の情報源をほとんど日本に求めている。ラジウム発見の最初の情報は、1900年12月の『亞泉雑誌』第3号で王琴希の寄稿により伝えられた。この記事は『東京物理学校雑誌102号』(1900年5月)に掲載された安田又一氏の「1899年上半期における化学界」から訳出されたもので、ポロニウムとラジウムが発見された事実を簡単に紹介している。

『浙江潮』は在日清国留学生の浙江省出身者の有志が集まり東京で出版した月刊誌で、当時、留学中だった魯迅は1903年8月号八期に、「自樹」のペンネームで学術の部に「説鉛」という題でラジウムの発見を伝えている。その内容はX線からラジウムの発見へ、放射元素ラ

ジウムの特性から電子論まで述べており、『亞泉雑誌』よりはかなり長いものである。

### 3. 魯迅全集七巻の序文と「説鉛」について

第七巻は1933年以前に魯迅が発表した雑文を集めたもので上記「説鉛」が含まれている。この第七巻の最初に魯迅の1934年の序文がついているが、魯迅はこの中で「説鉛」が訳文であり、原文をどこからもって来たか記憶がないし、当時の日本語や化学知識のレベルは低く、本を読んでもよくわからぬまま急いで訳したので、その内容も大いに疑わしいと率直に述べている。

しかし、「説鉛」本文の最初の数行は“新しい放射性元素の発見はそれまでの物質の観念を変える大きな契機となり、これにより思想界における大革命の風潮もますます満ち広がっていくのではないか……”という意味のことが述べられており、この部分は魯迅自身の言葉なのではないかと思われる。

### 4. ラジウムの漢語元素名について

『亞泉雑誌』が最初にラジウムの発見を伝えた時の記事にはラジウムの漢語名はまだなく、その音をとり、“拉地由姆”としている。一方、魯迅は『浙江潮』の中では“鉛”を使っている。これについて、魯迅は「従来の訳では“鉛”はゲルマニウムを指しているが、その発音と意味からいってラジウムにこそふさわしいと思うので、これを奪い取ることとし、ゲルマニウムは改めて命名すればよい。」と注をつけて述べている。当時、ゲルマニウムに“鉛”という漢語名をつけたのは、ほかならぬ杜亞泉であった。このことから魯迅は日本に留学する(1902)前に既にこのことを知っていたと推測される。

ラジウムの漢語元素名は、その後一時期“銻”と称したが、1918年には正式に“鐸”となり現在も使われている。

## 〔特別講演〕

## 13. 父田丸節郎とハーバー

田 丸 謙 二  
(東京理科大学)

私が父の田丸節郎についてお話をすることになって、いざ何をお話しされるのか考えてみると、なかなか難しいことを頼まれてしまったという気が先立ちます。父が亡くなつてからすでに半世紀以上経ってしまっている今日、昔のことを思い出してみましても、その頃の世界とは現在あまりにも違つております。それに、父が亡くなつたのは私が大学一年生の学生でしたので、父の仕事について正確に詳しく聞いていた訳ではありませんし、むしろいろいろの方々のお話を後で伺つたり、文献などで、そうだったのかと伺い知ることが多いというのが実状であります。

父は1879年11月に盛岡で生まれました。先祖は三重県にある田丸という町にその城跡の石垣が今でも残つてゐるそうですが、その城主であったとのことです。しかし、関ヶ原の合戦の折りに両方に義理を立ててどちらにもつかず、終わつてからおられなくなつて岩手の南部藩に仕えることになったとか申します。明治維新で侍が失職して、経済的にも苦しい家だったと聞いていますが、兄弟の多くはそれでも勉学のために上京しました。その中には父の兄が田丸卓郎（東京大学、理学部、物理学科の教授）、弟に田丸莞爾（京城大学、戦後大阪府立大学の教授）、妹が坂井英太郎（東京大学、理学部、数学科の教授）夫人など比較的学者に縁が深いことになっています。

父は盛岡中学、一高を経て東京帝国大学、理学部化学科を1904年7月に卒業し、東京高等師範、学習院などいくつかの学校で教鞭をとつたりしてから、1908年2月文部省海外留学生としてドイツに留学し、Karlsruhe の Haber の研究室に滞在しました。その留学はその頃でできる東北大学の教官になる予定として出かけたようです。その頃の Haber の研究室では例のアンモニアの合成の研究が行われていて、その少し前には Nernst と Haber の間でそれが可能であるかどうかについて、後述のような大論争があつたばかりでもありましたし、Haber が初めてアンモニアの合成に成功したのがそれ

から一年半後の頃でしたから、大変な感激の時期だったと想像されます。（現在でもその建物には、ここでアンモニア合成が初めて成功したと記した碑があります）その合成実験に立ちあつた BASF 会社の Bosch や Mittasch ら若い技術者達も非常に感激して、Bosch が高圧装置関係を（Bosch は1931年高压化学工業の開発でノーベル賞受賞）、Mittasch が触媒開発を、それぞれ担当して遂に1913年 Oppau で初めて工業化に成功しました。（Haber は1918年ノーベル賞を受けた）

空気中の窒素を固定してアンモニアを合成するということは今では高校生もその原理を理解し、当然のように理解し受け取っていますが、1898年秋になされた Sir William Crookes (The British Association for the Advancement of Science の会長演説) は次のように言っています。「イギリスなどの文明国は将来十分な食料が得られなくなるという危機に直面している。このような危機から抜け出るには化学者に頼るしかない。我々が実際に飢えるようになる時期を化学者たちがずっと引き延ばしてくれて、我々の子供たち、孫たちが将来やつて来る食糧難の心配なしに暮らせるようにすることである。空気中の窒素を固定すること、これこそ化学者の優れた才能を待ち受けている一大発見なのである」窒素肥料や火薬、染料などの原料になる窒素源がチリ硝石に頼っていたものが枯渇してきて、一方世界の人口が増えてくる。このままでは人類の前途には飢餓が待ち受けているという世紀末的な強い危機感をはっきりと読み取ることができます。

空気中の窒素を窒素源とすることは、 $\text{CaCN}_2$  法や空中放電で窒素の酸化物を作るなどの方法も試みられましたが、経済的に法外に高くつく。直接窒素と水素とからアンモニアを作る方法が可能かどうかが大きな問題になっていました。事実その頃の一流の学者たちの多く、例えば、Haber の他にも Nernst, Ostwald, Ramsay, Le Chatelier などなど沢山の人達がその研究に打ち込みました。その頃の最初の基本的問題は水素と窒素とアンモニアの間の平衡定数がどのくらいかということでした。Nernst は高圧下での平衡定数を測定する実験を試みましたし、Haber は常圧下の平衡定数を測りました。窒素ガスは不活性な気体であるし、優れた触媒もない時代に、正確な平衡定数を求めるためには極めて注意深い実験が不可欠です。1907年ブンゼン学会の席上で Nernst と Haber の間での有名な討論が残っています。

Nernst は自分の得た結果から、アンモニアの合成など到底できないという結論でしたし、Haber はそれでも自分たちの測った常圧下での平衡定数からすると必ずしも不可能ではないのではないかと、希望を捨てませんでした。Haber はその後高圧実験に手を括げて正確な平衡定数を測定し、結局成功した訳ですが、この辺りの研究の見通しや判断のつけ方など大変に興味ある話です。(Haber は非常に凝り性の人で、一年かかって得た結果を論文にするのにもう一年かけて文章を練りに練ってから投稿する、従って、非常な名文であると言います)私が1953年から3年近くの間米国の Princeton 大学で大変お世話になった Sir Hugh Taylor 先生(ドイツで亡父に会っておられる)が言われるのには、Haber がアンモニア合成に成功したのは、Le Rossignol や Tamaru のような実験の腕前の優れた研究者が研究室にいたからだ、とのことでした。研究室では Haber が、田丸は tot arbeiten(死ぬほど働く) するといわれていたそうですが、正に死ぬほど必死に研究に打ち込んでいたようです。1912年ハーバーがその頃初めてできた Kaiser Wilhelm 研究所の所長としてベルリンに招かれた時に、Karlsruhe の彼の研究室にいた大勢の中から、父を抜擢して新しい研究所の正式の職員として連れて行きました。第一次世界大戦が勃発して日本がドイツの敵国になってドイツから逃げ出さざるをえないようになるまでその職にとどまっていました。(その折、所長官舎の一隅にハーバー家の人は一緒に住んでいた時期もあったようで、その官舎が今でも残っています)その研究所は現在では Max-Planck Gesellschaft に属する Haber 研究所として残っており、現在その所長をしている Ertl 教授は数年前 Japan Prize を受けています。その所長室を訪ねると、昔のドイツの超一流の学者たちが集まっている写真が飾ってありました。Einstein, Planck, Haber, Laue, Willstätter 等々ドイツの学会が世界をリードしていた有様をはっきりと感じることができます。そのような雰囲気の中で、その頃の日本から留学して、しゃにむに研究に打ち込んだ父の気持ちもわかるような気がします。父はドイツを逃げ出してから Harvard 大学の Richards (1914年ノーベル賞受賞者) の研究室に滞在し、9年ぶりに帰国して、米国で親しくしていた高峰譲吉らと理研の設立に関与し、主任研究員を勤め、後に東京工業大学に移って、図書館長などを勤

めています。

1924年 Haber は星製薬の招きにより我が國を訪れ、鎌倉の我々の家にも寄られました。その時の写真が残っていますが、私は母の腕の中に写っています。父がハーバーの影響を受けたことの一つは学術振興への努力だと思います。第一次大戦の後で、膨大な賠償金を課せられたドイツが疲弊から立ち直るためにまずは学術の振興であるというハーバーの信念に基づいて、積極的に学術振興のための組織を作り、ドイツ復興へと立ち上がっています。学術の振興が直接経済の振興の基本であるというドイツの考え方方がはっきりと出ています。それまでにそれだけの歴史的実績があったためでもあるからであります。亡父がその影響を受けて、我が国の繁栄には学術の振興が不可欠であるということで、学術振興会を作るために、桜井錠二先生(東京大学の化学教室の実際上の創設者でもあり、後に男爵になられた)をお担ぎして、正に心血を注いだ様子を私は子供なりに見ていました。(父は1931年「ハーバー博士講演集」を翻訳して、ドイツにおける研究と国家の繁栄との有機的な関係を紹介しながら、その付録として、我が国における学術振興の必要性を力説しています)昭和の初期、当時の不況の真っ只中で大変に困難であったようですが、最後には、天皇陛下が「自分の身の回りの事は何程節約しても宜しいからできるだけの援助を学術振興の為に与えよ」と申されてご下賜金150万円を賜った事が成功への決定的な鍵になりました。政府もこれに応えて、学術振興会が1932年に発足し、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。その遺稿集の中に次の二節もあります。「学術振興の運動を起こしてより、約二ヶ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椽の下の力持ち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事能わざるものである」桜井先生は昭和6年の資料の中で、ハーバーと亡父の関係について、次の文章を残しておられます。「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ある」「ハーバー氏が日本を正解し、其の発展に驚嘆し、帰国後日独文化の連絡並び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べなりと言うべきであろう」

## 〔特別講演〕

## 14. ハーバー一族と日本

佐 藤 正 弥  
(千葉経済大学)

フリッツ・ハーバー (Fritz Haber) 博士といえば、カール・ボッシュ (Carl Bosch) 博士らとの共同研究によりアンモニア合成技術を開発し、その業績に対しノーベル化学賞を授与されたことは、化学研究者、化学工業関係者さらには農業関係者の間でよく知られている。

このフリッツ・ハーバー博士を含めハーバー一族と日本との関係について語るには、私事にわたって恐縮であるが、私がハーバー一族に関心を抱くに至った経緯について、まず触れなければならない。

周知のごとく、20世紀に入り自動車工業その他の機械工業は、テーラー・システムやベルト・コンベヤー・システムを採用して大量生産方式を実現した。化学工業はこれに匹敵する大量生産方式を、高温・高圧、触媒利用による反応促進技術を基盤として実現した。その代表例が、アンモニア合成技術である。

このような技術革新によってもたらされた化学工業の歴史的発展の姿を、国際的視野から比較的に考察されたのが、L. F. ハーバー博士であり、同博士は、父フリッツ・ハーバー博士の業績を、19世紀から20世紀の化学工業の歴史的発展のなかで位置づけるために、『19世紀の化学工業』と『20世紀の化学工業』を著わされた。『19世紀の化学工業』は、札幌大学の水野五郎教授により翻訳出版され、『20世紀の化学工業』は、北村美都穂氏と私の共訳で出版された。L. F. ハーバー博士は『20世紀の化学工業』の中で、『1924年にフリッツ・ハーバーの尽力により、ドイツと日本の学界の化学者の間に交流関係が開かれたが、業界においても同じような結び付きがみられた』と述べられている。この叙述に訳注を入れるため、種々調べたのが、ハーバー博士と日本の関係を知るきっかけである。

ハーバー博士と日本、とりわけ星製薬株式会社の創設者星一社長との巡り合いからその後の交友関係については、同氏のご子息でSF作家の星新一氏が、父の伝記物語『人民は弱し官吏は強し』で取り上げられている

ことは周知のとおりである。この点についてさらに詳しいきさつを知りたいとの衝動にかられて、星新一氏に手紙をしたためたのが昭和56年5月頃である。さっそく同氏から、ドイツのボッフム大学東アジア研究所のエーバーハルト・フリーゼ (Eberhard Friese) 博士が、ハーバー博士と星一との関係について調査研究されている旨の返事をいただいた。このフリーゼ博士から、当時カルルスルーエ工科大学で研究中の田丸節郎博士がハーバー博士のアンモニア合成研究の協力者であったと教えられた。これがハーバー博士と日本との最初の強いつながりではないかと思われる。

ところで、1914年（大正3年）6月に勃発し4年の長きにわたった第一次大戦も、1918年（大正7年）11月ドイツの降伏により終結したが、ドイツの学界では学問水準で世界に誇る科学者たちも、実験用のモルモット購入の資金にもこと欠くほど研究資金難に悩んでいた。この状況をかつての上司と自ら仰いでいた後藤新平から耳にした星一は、同社の隆盛は大戦の恩恵によるものであるとして、ドイツの学界に対し資金援助を申し出た。すなわち、星一は1920年（大正9年）頃、当時のドイツ学術緊急協会 (Notgemeinschaft deutscher Wissenschaft, 1930年にドイツ科学研究協会 Deutsche Forschungsgemeinschaft と改称) に約8万円（当時の価値で約2百万マルク）を寄付した。1922年（大正11年）、ドイツ政府の招待を受け訪独した星一はこの時ハーバー博士と知己を得、さらに約1万円（約4千万マルク）を寄付するとともに1923年1月から1925年12月に至る3年間にわたり、毎月2千円を寄付することとした。

当時のドイツ学術緊急協会理事長フリードリッヒ・シュミット＝オット (Friedrich Schmidt-Ott) は、寄付金の管理配分のため6人の委員による日本委員会 (Japan-Ausschuß), すなわち星委員会 (Hoshi-Ausschuß) を設置した。そのうち4人はノーベル賞学者であり、フリッツ・ハーバー博士が委員長、リヒャルト・ヴィルシュテッター (Richard Willstätter) 博士が副委員長、オットー・ハーン (Otto Hahn) 博士が事務局長を務めた。

この委員会は資金を、化学をはじめ原子物理学など97件の研究プロジェクトに配分したほか、9人の若い化学研究者に対して2年間にわたり研究奨励金を支給した。この基金による助成が終わった後も、シュミット＝オットは星基金のもとに集まつた有能な人材集団を離散させ

ないように、別途資金源を求めオットー・ハーンの巨額の資金を要するプロトアクチニウム研究計画に対し、1928年から33年に至るまで研究助成を行った。なお、この別途資金源の一つに、大正・昭和期の実業家望月軍四郎が1922年2月にカイゼル・ヴィルヘルム協会に寄付した約2万5,000円の基金運営のために設けられた望月委員会(Mochizuki-Ausschuss)があげられよう。この委員会にはフリッツ・ハーバー、マックス・プランクおよびオットー・ハーンが関与したといわれている。

星 新一氏から紹介していただいたフリーゼ博士は、シーボルト(Philipp Franz von Siebold)を研究されているドイツの日本学者(Japanolog)であり、1984年(昭和59年)2月から約3ヶ月間、国際交流基金の招聘により来日され、同年4月8日、星薬科大学の入学式において、「第一次世界大戦後の独日関係における星基金の意義」と題する特別講演をされた。この特別講演と84年3月5日付で同博士よりいただいた手紙とにより、シーボルト研究家であるフリーゼ博士が、星基金について深い関心をもたれるに至った経緯について、若干触れておきたい。

1922年(大正11年)11月改造社の招聘で来日し、いわゆる「AINSHUTAIN・ショック」を巻き起こしたAINSHUTAINの勧めと星 一の招待により1924年(大正13年)11月に来日したハーバー博士は、翌年春帰国されるや、政府当局やカイゼル・ヴィルヘルム協会(現在のマックス・プランク協会)の後援を得て、1926年(大正15年)5月18日ベルリンに日本学会を創設され、同年12月4日に開所式が行われた。星はこの学会に図書費および設備費として5万3,000RMを寄付した。同学会は、極めて高価かつ見事なシーボルトの著書『日本』(Nippon-Archiv zur Beschreibung von Japan)を、オーストリア皇帝フランツ1世の旧蔵書から購入した。星からの寄付金はかくようにドイツと日本におけるシーボルト研究を促したが、日本学会図書館は日本国外における日本に関する最も優れた蔵書をもつものの一つであった。この蔵書は、1945年(昭和20年)、第二次大戦によりその3分の2が焼失あるいは紛失した。残りの3分の1は一時米軍に接収されたが、後に旧西独に返還されて現在ボッフム大学の日本図書館に所蔵されている。ほとんど忘れ去られていた旧ベルリン日本学会についての調査を通じてフリーゼ博士は、ドイツ学術緊急協会等の資料から星基金に関する文献を発見され、ハーバー博士と

星 一との関係を知り、また文学事典で星 新一氏が星一のご子息であることを知り、文通を始めたと述べている。

ハーバー博士と日本との不思議な縁はこれだけにとどまらない。明治維新後まもない1874年(明治7年)2月、ドイツの函館領事として32歳の独身青年外交官ルードヴィッヒ・ハーバー(Ludwig Haber)が、前任地の中央アメリカから着任した。フリッツ・ハーバー博士の叔父である。彼は前任地でマラリアに感染し、しばらく静養を続けたが、8月11日、久しぶりに病床を離れ、函館の町に散歩に出たが、これが不運のもととなり、維新政府に対する不満分子の1人、旧秋田藩の下級士族田崎秀親により殺害された。このことについては星 新一氏が、『きまぐれフレンドシップ』の中で、ハーバー一族——ふしぎな縁——として触れられている。星 一は来日したハーバー博士夫妻を函館に案内されたが、函館に来訪したハーバー領事の外人関係者として記録に残されており、これはハーバー領事遭難50年後のことであった。

さきにフリッツ・ハーバー博士のご子息であるL.F.ハーバー博士の著書について触れたが、ご子息のハーバー博士も1979年(昭和54年)1月5~8日開催の経営史学会国際会議に出席のため経営史学会の招請で来日された際に、当時室蘭工業大学の水野五郎助教授の案内で函館に大叔父ハーバー領事の記念碑を訪ねられている。

L.F.ハーバー博士は、*Studies in the History of Chemistry*の著者ハートレイ(Hartley)卿からの化学戦争に関する正しい歴史的研究書を書くべきであるという勧めに従い、父フリッツ・ハーバー博士、ハートレイ卿が互に敵と味方に分かれて関与した第一次大戦中の毒ガス戦争に関する*The Poisonous Cloud*を著した。1986年(昭和61年)8月、同博士をBathのお宅に訪問した私に対し、この著書の邦訳を要請された。以来8年余を経て邦訳の第一稿を終えた。この間、訳者の10余回に及ぶ質問の手紙と4回にわたるお宅での質問に懇切に答えていただいた。そして邦訳のための質問が終わるに際して、10冊の文献と博士自身のノートの綴10数冊を私が勤務する千葉経済大学の図書館に御寄贈いただいたことに感謝しつつ結びとしたい。

#### 参考文献・資料

エバーハルト・フリーゼ博士よりの手紙、1981年7月日付及び1986年3月5日付

Eberhard Friese, FRITZ HABER UND JAPAN, Ein Vortrag zum des Begründers der Berliner Japaninstituts, Berlin, 1985年, Verlag Ute Schiller.

Eberhard Friese, *Deutschland-Japan Historische Kontakte*, 1985年 Dogakusha Verlag.

星 新一, 『人民は弱し官吏は強し』新潮文庫, 昭和53年.

星 新一, 『きまぐれフレンドシップ1980年』奇想天外社

ルードヴィッヒ・ハーバー記念会, 『ルードヴィッヒ・ハーバー関係資料目録』昭和49年.

Dietrich Stoltzenberg, *Fritz Haber, Chemiker, Nobelpreisträger, Deutscher, gude 1994年 VCH*

## 〔一般講演〕

## 15. 1-アミノアントラキノン の無公害型製法の開発とそれを めぐる研究者たち

上仲 博

(広栄化学工業株式会社)

1856年 W. H. パーキンが偶然取り出した結晶が織物類を紫色に染めることを見出し、人類による合成染料第1号の誕生となった。これが口火となりヨーロッパとくにドイツにおいて染料の合成へと多くの化学者をかりたてていった。1868年 C. グレーベ等によって天然染料茜の構造が 1, 2-ジヒドロキシアントラキノンであることが明らかにされ、これが染料分野にアントラキノン骨格が現れた最初のできごととなった。

アントラキノン系染料は濃色に仕上げにくい欠点を有

しているが、鮮明に染め上げられ、かつ堅牢度は抜群であり、高級染料の中心的地位を占めるに至った。そして 1-アミノアントラキノンが多くの染料への出発原料として重要な化合物となつたのである。

染料合成を出発点として1860年代に相ついでスタートしたドイツ三大化学企業 Bayer, Hoechst, BASF のうち Bayer では1899年から 1-アミノアントラキノンの工業的生産に着手している。当初はアントラキノンをニトロ化し、ついでニトロ基をアミノ基にかえる方法で製造されており、今日われわれの眼から見て十分な品質のものではなかったと考えられる。

Bayer では1902年図1に示すようにアントラキノンを水銀触媒の存在下濃硫酸と反応させ、よい選択性でアントラキノン-1-スルホン酸にし、ついでヒ酸の存在下アンモニアと加圧下に反応させて 1-アミノアントラキノンにする方法が見出され、1904年から工場生産にはいり、従来法に比して高品位の製品を供給するようになった。

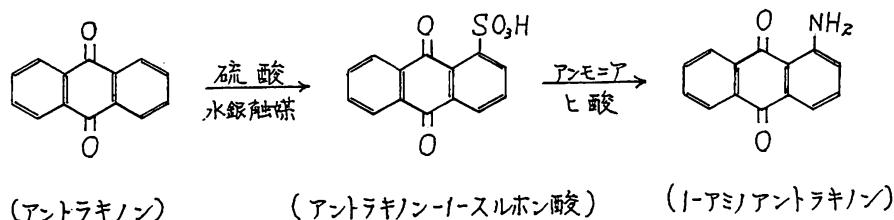


図1 スルホン化・アミノ化による 1-アミノアントラキノンの製法

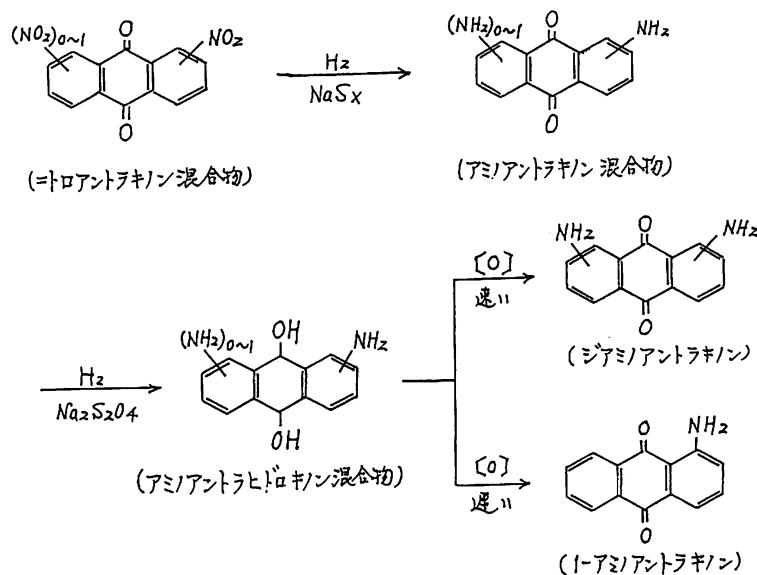


図2 還元酸化法（三井東庄）による 1-アミノアントラキノンの分離精製

その後この方法が1-アミノアントラキノンの生産の主流となりドイツで生産を拡大し、第一、第二世界大戦を乗りこえて続けられていった。この方法は米国へも広がり、さらに我が国でも採用され、とくに第二次大戦後'50～'53年にかけて三井東圧、住友化学で本格的製造が開始され、我が国経済の高度成長とともに生産量は拡大していった。

しかし水俣病、イタイイタイ病などの公害病の発生にともない'67年公害対策基本法、'71年水質環境基準が制定され、水銀を用いる方法は'73～'75年にかけて全ての工場が閉鎖されるに至った。

このような状況下'70年頃から世界の多くの化学会社が無公害型製法の開発に着手したが、工業化まで到達したのがBayer-CIBA・GEIGYの合弁会社であるSchelde、三井東圧、住友化学の三社である。三社ともアントラキノンのニトロ化反応からスタートしているので、1-ニトロ体あるいは1-アミノ体をどのような方法で分

離するかに各社の特色が現れている。

Schelde、住友化学では各異性体の物性を克明に調べ、物理的手法で分離する方法をとった。Scheldeでは精溜で1-ニトロ体を分離し、住友化学では精溜で1-アミノ体を分離している。これに対し三井東圧では克明に各異性体の化学反応性の差を追跡し、図2に示すような反応経路で1-アミノ体の分離に成功している。

この差は担当した研究者の経験、考え方、あるいはその企業のおかれた環境の違いに起因すると考えられる。三社とも'81～'82年にかけて新工場がスタートしたが、'82年にScheldeでは爆発事故が発生して工場を閉鎖したため、その後は日本の二社が全世界への供給を続けた。しかし、ここ数年来三井東圧法を利用したと思われる中国、印度の製品が低価格を壳物に急速に世界市場へ進出している。世界の化学工業界は急激に変化している。

〔一般講演〕

## 16. 硝酸式硫酸製造プロセスの盛衰

鶴田利行

硫酸は8世紀にアラビア人Jabir Ibn Hayyanが硝石の存在で緑ばんを乾留して作ったのが最初と伝えられ、硝酸式硫酸製造プロセスの一つである鉛室式による工業的な硫酸製造が創始されるまでは専ら緑ばんの乾留による製造が行われていた。18世紀頃のヨーロッパでは、ドイツのNordhausenがその乾留硫酸の生産の中心であり、別名をOil of Vitriol(緑ばんの油)と呼んだ。

日本でも江戸時代末期から明治初期にかけては緑ばんの乾留による硫酸の製造がわずかながら行われていたという。

硫酸の工業的製造法には、次の2種がある。

(1) 硝酸式 (Nitration process)

鉛室式 (Chamber system) 及び塔式 (Tower system)

(2) 接触式 (Contact process)

触媒；白金、酸化鉄、五酸化バナジウム

硫酸を工業的に初めて製造したプロセスは硝酸式のうちの鉛室式であった。それは1736年のことで、イングランドのリッチモンドで医師Wardがチリ硝石の存在で硫黄を燃焼し、そのガスをガラス鐘内に導き水に吸収させて硫酸を製造したという。ついで、イングランドのRoebuck博士は、1746年にガラス鐘に替えて鉛板を用い、これがいわゆる鉛室式の始めである。この硫酸は当時盛んであった織維産業において布の漂白に用いられたという。

わが国の硝酸式もイギリスからの設備と技術の導入であったから、当然鉛室式であり、明治5年大阪造幣寮に建設された1日400lbの硫酸を製造するプラントが創始であるが、能力不足のため翌6年操業開始した5t/日プラントが工業的には最初ということもできよう。

硝酸式とは、極めて簡単に言えば亜硫酸ガス( $\text{SO}_2$ )の酸化を酸化窒素ガス( $\text{NO}_2$ など)で行わせ、生成した三酸化硫黄( $\text{SO}_3$ )を水に吸収させて硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )を製造する方式であり、原理的には前述のWardの発明も当時すでに既知であったと言われ、 $\text{SO}_2$ の酸化に酸化窒素ガスを利用するという発想が何時、誰によって具體化したのか今では窺う術もない。

当時の鉛室式では、 $\text{SO}_2$ の半ば以上が未酸化であり、 $\text{NO}_2$ のほとんどすべてが反応後回収されなかったので、効率の低さと煙害の大きさの点でまさに不満足であった。そのため多くの技術開発が行われたが、1827年のゲイリュサック塔、1859年のグラバー塔の発明は画期的なものであった。この両塔の間で硫酸を循環することによって $\text{SO}_2$ 酸化効率及び $\text{NO}_2$ 回収効率の向上が計られ、鉛室式の原型が完成した。

鉛室式は膨大な内容積の鉛室を2~3個必要とし、単位装置内容積当たりの硫酸生産量は低い。鉛室を廃して塔のみで硫酸を製造するアイディアは20世紀の始めから研究され、1905年にはペターゼン塔式の特許が取得され、1909年にはオブル塔式が操業した。塔式についてもその後効率の向上を目標として多くの改善が行われた。

一方、我が国では大正6年住友肥料製造所がHartmann式をドイツから導入し、操業したのが最初である。その後大正12年頃までに大日本人造肥料などがオブル塔式を操業し、大正14年には住友別子でペターゼン塔式が操業を始めた。また、納五平はエンクローズドシステムと称する塔式を開発して特許をとり、大正12年から操業を始めた。これは独立した塔ではなく、鉛室のような大きな室を区切って9塔としたものが主流であり、床面積と資材の節減に特長があった。

わが国の硝酸式は、以上のように鉛室から塔式へと方式の転換とともに順調に生産を増加していくが、特に第二次世界大戦後は食糧増産のため必須の肥料原料として大量の硫酸が消費された。当時の肥料は硫安と過磷酸石灰が主であり、必要な硫酸の濃度は硝酸式の製品(濃度60~80%で、薄硫酸と称した)が最適であった。しかし、昭和30年代後半から、硫酸の需要構造は大きく変化し、肥料用は複合肥料原料としてのリン酸の製造用が主となり、酸化チタン、硫酸アルミニウム、カプロラクタムなどの新たな工業用として、濃硫酸、発煙硫酸の需要が大きく伸びてきた。一方、生産構造の面では、銅、鉛、亜鉛などの非鉄金属の精錬業が活発となってその工程から公害対策と適利の追及のため大量の硫酸が回収されるようになり、これはほとんどすべて需要家への販売を目標とした。このような需給構造から、硫酸は濃度と純度の高い製品が賞用され、輸送コストの面からも濃度は高い方が合理的なため、薄硫酸は生産も需要も減少し続け、昭和63年には最後まで残ったペターゼン塔式も休止し、明治5年以来116年続いてきた硝酸式というプロセスは数々のエピソードを残して幕を閉じたのである。

## 〔一般講演〕

## 17. アンモニア合成の低圧化

江 崎 正 直  
(関東天然瓦斯開発株)

1913年ハーバー・ボッシュ法が企業化されてから10数年の間に、いくつかのアンモニア合成法が出現した。アンモニア合成は圧力が高いほど反応率が高いので、ハーバー法の200気圧からクロード法のように1,000気圧で合成するものまで現れた。

その後80年を経たいま、採用されているアンモニア合成圧力は140-200気圧であるが、これは鉄触媒での話で、最近企業化されたルテニウム触媒では90気圧合成ができる。根瘤菌の窒素固定バクテリアのように常温常圧での合成は無理としても、21世紀にはガス化圧力の今まで、圧縮機を使わないアンモニア合成が実現する。

合成圧力が1,000気圧から140気圧までどのような経過で低圧化していったかを東洋高圧を例にとって説明する。

東洋高圧（現三井東圧化学）アンモニア合成管の変遷は次のとおりである。

## 彦島工業所 (1,000気圧合成)

① フランス導入 (1924年)	触媒量	20l
② 改 良 (1936年)		60l
大牟田工業所 (1937年)		120
北海道工業所 大型合成管の開発		

1基当たり日産 9→50t (1958年)

## 千葉工業所

① 第1期	530気圧	100 t/d (1958年)
② 第2期	400気圧	100 t/d (1960年)
大阪工業所		
① 500 t/d	360気圧	自社設計 (1966年)
② 1000 t/d	150気圧	Kellogg (1969年)
③ 950 t/d	140気圧	改良 Kellogg (1990年)

クロード法では1,000気圧という超高压を採用したため、アンモニア合成管は大砲に似せて造られた。砲身が耐圧筒であり弾丸に相当するのが触媒筒である。フランスから導入された合成管は1本当たりの触媒量は20lで、5本の合成管を直列に並べてガス循環なしでアンモニアが合成された。彦島の改良型で触媒量60l、大牟田で120lと合成管は徐々に大きくなったものの、触媒層に熱交換はなく、単純な構造のまま北海道工業所まで踏襲された。

戦後も1950年代になると外国の情報がもたらされ、金属材料の進歩と相俟って、クロード法でも触媒層の熱交換を採用するようになった。これに刺激されて北海道工業所では独自で大型合成管を開発したが、合成圧力は1,000気圧のままであった。

東洋高圧は新しいガス源を求めて千葉県に進出するに当たり、100 t/d のニュー・クロード法を採用した。本法は小型合成管を多数直列に並べる旧法と異なり、大型合成管1本だけで、圧力も古典的な1,000気圧から530気圧に下げてアンモニアを合成した。触媒層に多数の熱交換チューブを設置して管外に触媒を充填して、入口ガスとの熱交換で触媒層温度を制御したため、触媒の寿命が著しく延びた。

本来のクロード法では1,000気圧という超高压下でアンモニアを合成するのが特徴で、原料ガスの反応率が高く、何本かの小型合成管を直列に並べるだけで未反応ガスの循環を必要としなかった。530気圧に合成圧力を下げたので反応率が下がり、これを補うため高圧ガス循環器が初めて採用された。増設の100 t/d ではさらに低圧の400気圧を採用し、同じくガス循環方式としたので、ここで古典的なクロード法の特徴は全く失われてしまった。その後、大阪工業所の500 t/d では360気圧、1000 t/d では150気圧、改良合成管では140気圧が採用され現在に至っている。

合成管の構造がどう変わってきたかをOHPで説明する。

## 編集後記

☆年・総会を春にしての第2回目を日本大学商学部で開催することになり、関係各位のご尽力で別冊のようなプログラムで実施できることを慶ぶとともに、多数の会員の参加をお待ちしております。ぜひ、お知り合いの方をお誘いください。

☆会誌の編集を担当していて、論文ばかりではなく寄書や新刊書紹介など、投稿の少ないことが気掛かりです。特に若い気鋭の研究者からの投稿が少ないことが、化学史ばかりか、広く科学史・技術史を対象にした研究者の固定化、悪く言えば老齢化が進んでいるのか、あるいは科学史・技術史などは興味の対象でなくなりつつあるのが最近の趨勢なのか、あるいは編集委員会の努力不足が最大の原因なのかと、反省することばかりです。ご意見をお寄せください。

☆古典の研究会では、第一期計画を具体化して、執筆に入る予定で準備が進んでおります。また研究成果は会誌にも発表の予定です。ご期待ください。  
(鎌谷)

### 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 日本国学会内

Tel.: 03-3475-4621 Fax.: 03-3403-1738

## 各種問合せ先

○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  
吉川研究室  
(下線部を必ず明記してください)

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: 楠木 肇  
飯島 孝 大野 誠 亀山 哲也  
川崎 勝 小塙 玄也 國中 浩朗  
塙原 東吾 橋本 毅彦 林 良重  
藤井 清久 吉川 安 武藤 伸  
八耳 俊文 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  
味の素(株)  
出光興産中央研究所  
荏原製作所  
鐘淵化学工業(株)  
サントリー基礎研究所  
参天製薬(株)  
塩野香料(株)  
塩野義製薬(株)  
住友製薬(株)  
第一製薬(株)探索第一研究所  
ダイセル化学工業(株)  
田辺製薬(株)  
(株)ナード研究所  
富士レビオ(株)  
三菱ガス化学(株)

## 賛助会員

(株)内田老鶴園  
三共(株)  
三共出版(株)  
(株)第一習習社  
武田科学振興財團  
(株)東京教学社  
肥料科学研究所  
和光純薬工業(株)

(1994年10月1日現在)

## 化学史研究 第22巻 第1号(通巻70号)

1995年3月30日発行

KAGAKUSHI Vol. 22, No. 1. (1995)

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 Office

東京電機大学工学部人文社会系  
吉川研究室

% 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

# KAGAKUSHI

The Journal of the Japanese Society  
for the History of Chemistry

Volume 22 Number 1 1995  
(Number 70)

## CONTENTS

---

### ARTICLE

- Taro TACHIBANA: A Historical Note on the Colloid Researches  
of Thomas Graham 1 (1)

### THE HISTORY OF CHEMICAL TECHNOLOGY SERIES 11

- Masanao ESAKI: History of Ammonia Synthesis Technology ( I ) 15 (15)

### NEWS

- Teiji TSURUTA: On Higher School Professor Nozomu YAMAOKA 50 (50)

### 1995 ANNUAL GENERAL MEETING

- Program and Abstracts 53 (53)
- 

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