

## 櫻島噴出物礫砂鑛に就て

農學得業士 福 谷 君 貞

秀麗愛すべしと讚へられたる櫻島が突如爆發して鳴動天地を動搖し噴煙濛々盛に灰を降らして天地晦冥咫尺を辨ぜざる程の慘狀を呈し世人をして轉た其の偉大なる自然力に驚嘆せしめたるも早五年の昔となり今は只その麓に堆高く噴出したる熔岩に白く立昇る湯氣と蒼白く瀰散せる白煙(後に説明する礫砂の微晶)とを名残りに鳴動噴煙供に終熄せるが爾來櫻島は學術研究の焦點となり或は物理學的に或は化學的に或は地質學的に各方面より研究せらるゝも其の多くは物理學的研究に屬し化學的方面の研究としては火山灰をセメント工業に應用せんとする研究及び熔岩を利用して硝子瓶を製造せんとする研究などあるに過ぎず而かも此等は未だ以て工業的に應用する運に至らざるものゝ如し。余は先年櫻島熔岩内に礫砂鑛の存在を認めこれが工業的利用法を研究し多少の製品を市場に出すことを得たり。仍て茲に該鑛物發見の顛末其の精製法竝に原鑛生成に關する卑見を述べて櫻島噴火山の化學的研究資料の一端に供せんとす。

### 礫砂鑛發見の顛末

大正五年の春なりき一日學友鹿兒島縣立第二中學校教諭大須賀君は同校の生徒より貰ひたりとして白色結晶體の一塊を紙片に包みて余等の實驗室に持ち來られしかば余は不取敢定性

試験を行ひしに不思議にも善く水に溶解し稍々強き酸性反應を呈し定性分析の結果アニオンにはクロール、カチオンにはアムモニア、鐵、硫黃等あり尙少量の石灰を混在せるを認めれば更に進んで之が定量分析を行ひ次の如き結果を得たり。

水	分	一・五八
クロール	(Cl)	四五・〇七
アムモニア	(NH <sub>3</sub> )	二五・二九
酸化鐵	(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	〇・五七
硫黃	(S)	一・六九
石灰	(CaO)	痕跡
不溶解物		二四・〇七
合計		九八・二七
水	分	一・五八
鹽化アムモニア		六八・八六
鹽化鐵		一・四五
硫化アムモニウム		三・五八
砂及其の他の不溶解物		二四・〇七
合計		九九・五四

今之を鹽類の形にて表せば次の如し。

式品... 可... 産出... なる... 當時全... 不明... 之より先余が櫻

右の供試品は果して何處より産出したるものなるか當時全く不明なりしも之より先余が櫻島に遊びし節目撃したりしことある白色結晶體の鑛物に彷彿したる記憶ありければ次の日曜日を利用して櫻島熔岩上を跋渉し愈々噴火口附近の熔岩堆積内に右の物質と同一物の存在するを認め得たり。

礫砂鑛は一般鑛物の如く鑛脈を成して産出することなく所謂ポケット式鑛床に現はれ多きは數噸少きは一噸足りずを包滅す。而して此等熔岩中に點在する鑛床は何れも累々たる巨岩の間に挾在するを常とす。

元來礫砂は水に可溶性なるを以て雨水に曝露せる所には決して存することなく必ずや上面熔岩を以て覆はれたる洞窟の内部に存す。而して其の内部には尙ほ地熱甚だ高く又絶えず鹽化水素瓦斯とアムモニア瓦斯とを揮散すること多き爲め労働者の衣類は忽ち腐蝕せられてボロ／＼となり採掘に使用する鐵器は錆びて赤褐色に變じ此の瓦斯に數時間晒したる木片は漂白せられて白色となる。斯の如く礫砂を産する場所は常に地中より鹽化水素酸瓦斯とアムモニア瓦斯とを發散するが故に此等二種の瓦斯は空中に於て化合し微細なる鹽化アムモニウムの結晶となりて瀰蔓し宛然白煙の空中に飄舞けるが如き觀を呈するなり。

前述の動機により余輩は櫻島熔岩内に多量の礫砂鑛を發見したるを以て大正五年七月の頃より之が採集に着手し鹽化アムモニアの製造を開始するに至れり。

### 礫砂鑛より鹽化アムモニアの製造法

現今我が國に於て電池及び製菓用に使用する鹽化アムモニア(礫砂)は殆ど皆海外殊に米國よ

りの輸入に係り内地に於て製造するもの極めて鮮し。而して又これが原料たるや殆んど皆  
 瓦斯液に限られ従来天産物より製造せられたる例あるを知らず。仍て余輩は次の如き極め  
 て簡單なる方法に依り原鑛より鹽化アムモニアを製出することに成功せり。

既に述べたるが如く櫻島産礮砂鑛は鹽化アムモニアの外に硫黄鐵遊離鹽酸等種々の夾雜物  
 を含有するが故に先づ原鑛を鉛製釜中にて熱湯に溶解し不溶解物たる硫黄其の他の夾雜物  
 を掬ひ去りたる後水溶液にアムモニア瓦斯(アムモニア瓦斯は礮砂鑛の劣等品又はアムモニ  
 アを含む廢液をば瓦斯發生器に入れ石灰と共に熱して發生せしめたり)を通ずる時は一方遊  
 離鹽酸を中和し鹽化アムモニアを生ずると同時に他方には其の酸性の中和せらるゝ爲に鹽  
 化鐵は鹽化アムモニアと水酸化鐵とに鹽化石灰は鹽化アムモニアと水酸化石灰とに變化せ  
 られて析出する水酸化鐵及水酸化石灰を除き濾液を蒸發濃厚ならしめ熱飽和液を結晶に移  
 して放冷するときは漸次鹽化アムモニアの結晶を析出す。

斯くして鹽化アムモニアを分離せる母液は更に蒸發濃縮して結晶せしむるか若しくは原鑛  
 の溶解用に供するを可とす。

前記の方法に依つて製したる鹽化アムモニアの結晶は尙不純物を含むこと少からざるを以  
 て再び之を蒸溜水に溶解し再結せしめて精製す。

此の際礮砂の結晶を細微ならしめんと欲せば結晶器に入れて放冷する際冷水を以て周圍よ  
 り冷却し絶えず攪拌して迅速に放冷せしむるに在り。之に反して結晶の大なるものを得ん  
 と欲せば可成結晶器の大なるものを用ひ長時間に亘りて放冷せしむべし。製造中に注意すべし。

結晶は可成結晶器の大なるものを用ひ長時間に亘りて放冷せしむべし。製造中注意すべし。  
きは原鑛礫砂が遊離鹽酸の爲め稍々強き酸性を呈するを以て之が精製に使用する容器其の他器具は皆鉛製若しくは珫瑯引器を用ひ決して鐵器を用ふ可からず。蓋し鐵器を用ふる時は遊離鹽酸を含める原鑛溶液は固より純粹なる鹽化アムモニアの水溶液にありても加水分解の結果弱酸性を呈するを以て之を腐蝕して鹽化鐵を生じ製品を粗惡ならしむると同時に鐵器を破損する事甚だしければなり。

斯くして得たる製品は鹽化アムモニア約九八%を含有し電池用及び製菓用に適す。尙ほ之より藥用即ち日本藥局方に適合する製品を得んと欲せば昇華法に依りて精製すれば可なり

### 鹽化アムモニアの成因—遊離窒素を固定する火山力

礫砂鑛は櫻島爆發の際流出せし溶岩と同時に噴出したる火山産物にあらずして爆發後に發生したる火山産物なり。礫砂鑛生産地は常に地下より鹽化水素瓦斯とアムモニア瓦斯とを發散せるを以て此等兩瓦斯體が外氣又は地表の冷却せる溶岩に觸れて茲に鹽化アムモニア(NH<sub>4</sub>Cl)の結晶を現すに至れるものなり。蓋し鹽化アムモニアは攝氏四百五十度内外に於て次の如く鹽化瓦斯とアムモニア瓦斯とに解離すれども再び四百五十度以下に放冷する時は水蒸氣の接觸作用に促進せられて元の鹽化アムモニアとなる性質あればなり

$$\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HCl}$$

茲に研究を要すべき點は噴火口附近の溶岩の間隙より噴出する鹽化水素瓦斯とアムモニア瓦斯とは如何にして地中より發生せらるゝかの問題なりとす。右兩瓦斯體中鹽化水素瓦斯は櫻島を圍繞せる海水中に多量に含有せらるゝ鹽化物特に食鹽の分解によりて發生せらる

るものなるべしとは何人も容易に想像し得る所なりとす。されどアムモニア瓦斯の成因に至りては更に深く考究するの價值ありと信ず。鹽化水素瓦斯の成因に就ては更めて説明する必要なからんや。今順序として簡単に述べんに恰も地上に於て金屬を精鍊する際硫化金屬が熱の爲めに二酸化硫黄(の)を生じ終に硫酸と成り此の硫酸が芒硝の製造に於けるが如く食鹽に作用するとき置換作用の結果硫酸曹達と鹽化水素瓦斯とを發生すると等しく地下に於ても火山熱即ち地熱の爲めに之と同様の化學變化を惹起し鹽化水素瓦斯を發生するに至れるものなるべし。

次に來るべき問題のアムモニア瓦斯は如何にして生成せらるゝか。或人の想像せるが如く含窒素動植物體が溶岩の底部に存在しこれよりアムモニア瓦斯を發生するものと解するときは極めて簡単に説明し得べしと雖も余は溶岩下に埋没せられたる含窒素有機物が今尙存在し斯くも多量のアムモニア瓦斯を發生し得べしとは信ずる事能はず是非とも他にこれが成因を認めざるを得ず。

余はアムモニアの成因を地下殊に火山道(脈)中に存する窒素に歸す可きものと信ず。蓋し櫻島熔岩内に發生せるアムモニア瓦斯にして火山噴出物が空氣中の窒素瓦斯と接觸するに當り生ずるものならざる以上窒素の根源を地下に認めざるべからざればなり。今地下殊に火山道(脈)中に存在する窒素の形態に就き考ふるに概ね次の三種を出でざるべし。

(一)有機態窒素 石炭が有機態窒素を含有することは古來世人の周知する所なり。故に若し火山道が石炭層を貫ける場合には有機態窒素に歸因するアムモニア瓦斯發生すべきは當然

の現象なりとす。

(二)無機態窒素 地殻を構成せる岩石の一部に窒化鐵の如き還元容易なる金屬の窒化物が存在するものと假定するときは此の物が熱の爲めに分解せられてアムモニアを生ずる事を想像し得べし。されど果して地下殊に火山道の附近に窒化物なるもの存在するや否やは明言することを得ず。因に窒化鐵は約四六〇度位にて鐵にアムモニアを作用せしむる時に生ずる灰色の粉末にして真空式不活性瓦斯中に熱する時は分解して窒素と鐵とに成る。

又地表に於て有機物の分解其の他の原因に依りて成生したるアムモニア鹽類若しくは硝酸鹽類の如き可溶性窒素化合物が水と共に地中に浸入し遂にアムモニアの置換作用又は其他の化學變化に依り再び地上へ噴出するに至りしものあらんも斯の種の窒素給源は極めて僅少に止まるべきを以て櫻島産鹽化アムモニアの成因を悉く可溶性窒素化合物に歸せしむるは決して當を得たるものと云ふべからず。

(三)瓦斯態遊離窒素 空氣は地球上すべての空間を占有(填充)する性あるが故に火山道中にも亦空氣の存在するや想像するに難からず。此の空氣窒素が如何にしてアムモニア瓦斯と成るか尋ねるに余は之を或觸媒の存在と火山熱の作用とに歸するものなり。鐵の如き觸媒の存在に於て窒素瓦斯及び水素瓦斯に高壓を加ふることに依り直接接觸せしめてアムモニアを合成し得る事は既にハーバー氏の發明せる所なるが最近マクスデッド氏は高熱が此の反應に及ぼす影響に關する研究結果を發表しアムモニア合成上に一新機軸を劃するに至れり。余は櫻島噴火山の火山道中に於ても矢張り此のマクスデッド氏の發表せる反應行はれ

つゝある事を信ずるものなり。窒素と水素とよりアムモニアの合成せらるゝ場合を熱力學的に考ふるに平衡に於けるアムモニアの量は先づ温度の上昇に従ひ減少すれども或極少値を越ゆる時は却て温度の上昇に従ひ増加するものにして今此の關係を明にする爲め行はれたる實驗の成績を示せば次の如し。但し觸媒には加里鐵を用ひ壓力は百五十氣壓とす。

接觸時間	五三〇度の時		五八〇度の時	
	アムモニア收率	一立中に於て一時 間内に生ずるアム モニアの收量	アムモニア收率	一立中に於て一時 間内に生ずるアム モニアの收量
〇・六秒	〇・九六%	三・四基	一・五%	三・五基
一・〇秒	一・三	二・〇	二・四	三・三
一・五秒	一・七	一・七	三・二	二・九
二・〇秒	二・〇五	一・四	三・八	二・六

右表に據りてこれを觀れば數千度の地熱がアムモニア合成作用を妨げざるのみならず寧ろ此の反應を益々助成することを知るなり。尙ほ窒素と水素との兩瓦斯よりアムモニアを合成するに當り此の反應を妨ぐる作用を除去する觸媒の存在と適當なる壓力とを必要條件とするものなるが其の觸媒としては地下殊に火山道中に於ても或はハーバー氏の使用せる加里鐵の如き觸媒或はスターク氏の使用せる曹達・マグネシウム及び鐵(又はニツケル・コバルト・クロム・アルミニウム)等の如き觸媒ありてアムモニア合成反應を促進し以て多量のアムモニア瓦斯を發生するに至れるものなるべし。又高壓はアムモニア合成作用の速度を増加する

のみにならずアムモニアの平衡値を増加するの事實はハーバー氏の證明する所なるが今要略



ア瓦斯を發生するに至れるものなるべし。又高壓はアムモニア合成作用の速度を増加するのみならずアムモニアの平衡値を増加するの事實はハーバー氏の證明する所なるが如く、噴火の場合に於て巨岩を數十尺の高さに噴き上る程の高壓力が大にアムモニアの合成作用に與つて力ありしは勿論なり。斯く論じ來れば甚だ不可思議なるが如くに思惟せられたるアムモニア瓦斯の成因も容易く之を説明することを得べし。想ふにアムモニア瓦斯を噴出する噴火山は獨り櫻島のみならず、鹽化水素の給源たる鹽化物殊に海水中の食鹽に乏しき爲め、礫砂鑛の現出を見ざる場合多かるべきなり。現に鹿兒島縣指宿郡山川に於ける温泉地帯にもアムモニア瓦斯を噴出する所ありて、其の附近にアムモニア明礬を發見し得べし。要するに火山産鹽化アムモニアは海中の火山又は海岸に近き所の噴火山に於てのみ發見し得べきものにしてアムモニア瓦斯の噴出と共に海水に含有する鹽化物の分解に依りて生ずる鹽化水産を産出する火山にのみ現出するものなるべし。