

第2章 電気滲透速度

電気泳動速度測定の結果より白土粒子を固定すれば水は陰極に向つて移動し電気滲透現象を起すは明らかである、而して此場合の滲透速度はヘルムホルツ氏の式 $U = \frac{\xi \cdot D \cdot E}{4\pi \eta}$ に依つて表される、此式中 U は電気滲透速度 (C.G.S 制単位にては c.c./sec.) にして単位電圧勾配 (v/cm) の電場に置かれたる時に流れる液の容積を以て示し得られる、猶分散媒の滲透力と上昇度とが平衡に達したる場合には次の関係式が成立する

$$P = \frac{2\xi \cdot E \cdot D}{\pi r^2}$$

此處には P 分散媒の上昇により滲透力と平衡に達したる時の水圧である。
山本研一氏は電気泳動速度実験に引續き本実験を行はれた、(前記報告と同じ) シウクロン氏装置 (F. Choucron's Endosmometer) を使用された、其結果は次の如くである。

試料	兩極間の負荷電圧 (V)	毎分液上昇度 (cm)	電気滲透速度
小戸白土 (黄)	180	1.15	1.01 ($\times 10^{-5}$)
糸魚川白土 (黄)	194	1.20	0.97
同 (白)	180	1.35	1.18
同 粒 状	?	1.70	1.48
蛙目陶土	194	1.10	0.89
局方白陶土	180	0.75	0.65
コロチオン膜 (空試験トシテ)	195	0.01	0.00

右電気滲透速度は単位電圧勾配下に於ける速度 (c.c./sec.) である。
氏の考察の概要を記すれば次の如くである、本実験に於て電気滲透速度は白土又は陶土に吸著せられ居る微量の電解質又はイオンの影響を受くる事甚

だしく測定開始後數分にして兩極よりガスを發生し装置の構造上より上昇度に著しき影響を及ぼし來る、故に本実験に於ける測定は開始後ガス發生の起る迄の數分間の測定値の平均を採用したのである。各試料は浮游懸濁液を可及的除去して比較的粒子の大なるものを集め充分沈降せしめて滲透速度を測定したるも猶粒子の泳動起りたる爲めか其測定結果はヘルムホルツ式が要求するよりも上昇度乃至滲透速度は遙かに小であつた、前記表の滲透速度はヘルムホルツ式によつて計算した値で單に参考の一資料に供したのである。本実験の結果は充分正確のものではない、然し本装置に於ける上昇度より考察するに酸性白土の電気滲透速度はカオリナイトの夫れに比しては少しく大である事は云ひ得る。

第3章 懸濁液の粘度及懸濁液中に分散せる粒子のξ電位

山本研一氏の報文の概要を要記する(同上)。一般に懸濁液乃至サスペンソイドの粘度は分散媒(Dispersion Medium)の粘度と等しく分散質(Dispersed Substance)の濃度が一定値以上に達する時は其値を増大するも其増加率は極めて僅かである。本実験は白土の懸濁水溶液中に於ける白土粒子のξ電位を求むる目的を以て懸濁液の粘度を測定したものである。粘度測定法はオストワルド氏の粘度計を使用して恒温槽中にて15度、20度、25度の温度にて各供試品に就て測定した、其一例25度の場合を表記する。

	濃土(%)	粘度(秒)
小戸白土(黄)	0.025	222.4
糸魚川白土(黄)	0.082	227.4
蛙目陶土	0.226	231.0
苗木陶土	0.026	226.0
コロイド状水酸化鐵	0.342	218.8
活性炭(カルコリット)	0.409	232.6

山本氏は前表より各試料の比粘度及絶対粘度(g.cm.sec.)を計算表記し且アインシュタイン氏(Einstein; Kolloidzeitschr., 1920, 27, 137; Freundlich; Colloid and Capillary Chemistry, 367~379)の式を挙げられた。

懸濁液の粘度=分散媒の粘度(1+2.5×懸濁液の単位容積中の粒子の容積)

之を基礎として各供試料の0.1%の懸濁液1珎中の分散質の容積と比粘度及び絶対粘度を計算表記された。

要するに本実験の結果酸性白土懸濁液の粘度はカオリナイト屬粘土其他のサスペンソイドの夫れと大差無く、懸濁液の濃度範囲小なる場合には純分散

媒の粘度に近き値を有し居れりと考察された。

	0.1% 懸濁液1珎中の分散質の容積	比粘度	絶対粘度
蒸溜水	—	1.000	8.95 (×10 ³)
小戸白土(黄)	0.0608	1.152	10.31
糸魚川白土(黄)	0.0292	1.073	9.60
蛙目陶土	0.0137	1.034	9.25
苗木陶土	0.0815	1.203	10.77
コロイド水酸化鐵	0.0026	1.007	9.02
活性炭(カルコリット)	0.0085	1.021	9.13

次にξ電位に關し次の如く報告された、電気泳動及電気滲透に關するヘルムホルツ氏の式に於て分散媒が純水の場合には誘電恒數D=81(20°C)、而して純水の絶対粘度η=0.01(20°C)である、之等を代入し且常用電気單位に換算すれば單位電壓勾配下に於ける電気泳動速度U(cm/sec.)及び電気滲透速度V(c.c./sec.)は共に $\frac{\xi \cdot D}{4\pi\eta}$ であるを以て次式の如くなる、

$$U(\text{cm/sec.}) \text{ 又は } V(\text{c.c./sec.}) = 0.007 \cdot \xi$$

但し本式中のξは實用單位のボルトを以て示したのである、上式によつて電気泳動速度(U)又は電気滲透速度(V)を知れば直ちに二重層のξ電位を計算し得られる、然れども懸濁液の場合にはD及ηは夫々分散系の數値を採用せねばならない、而してDは稀薄懸濁水溶液の場合には純水の誘電恒數と大差なしと考へ得るを以て純水の値を採用しηは前項に記したるアインシュタイン式に依り測定懸濁液濃度の絶対粘度を求めた。

次に前項電気泳動速度の測定に於て求めた酸性白土屬粘土其他の測定値を基礎として次の計算式に依り各試料のξ電位を算出して表記した、

$$\xi = \frac{4\pi\eta \cdot U(300)^2}{1 \times D}$$

試料	懸濁液濃度 (%)	泳動速度 (U)	絶対粘度 (η)	ξ 電位 (ボルト)
小戸白土 (黄)	0.211	41.0 ($\times 10^{-5}$)	11.64 ($\times 10^{-3}$)	(-) 0.066
同 (最黄)	0.204	39.9	11.51	(-) 0.065
糸魚川白土 (黄)	0.082	43.9	9.48	(-) 0.058
同 (赤)	0.119	42.7	9.74	(-) 0.059
蛙目陶土	0.165	17.2	9.25	(-) 0.023
苗木陶土	0.026	22.4	9.43	(-) 0.030
コロイド状活性炭	0.409	22.3	9.72	(-) 0.031
同 水酸化鐵	0.342	(-) 8.7	9.04	(+) 0.011

上表に於ては電位の符號は粒子荷電の符號を取つたものである、測定温度は 25 度である。本實驗の結果本邦産酸性白土懸濁液の粒子の表面に於ける二重層電位差はカオリナイト屬粘土の夫れに比し著しく大なる事を知り得た。

従來界面に於ける二重層電位差の原因に關しては數多の學說があれど今日の處所謂イオン吸着説が最も有力と信ぜられて居る、即ち固相界面に於て液相中の (+)(-) 兩イオンが撰擇的に吸着せられて (+)(-) の帯電現象を起すものと説明されて居るのである。

本邦産酸性白土粒子の水中に於ける ξ 電位は陶土類其他の陰性コロイド質の夫れよりも大である、其原因の考察は白土の水中に於ける二重層電位差の考察に外ならないのである、同時に白土の酸性原因並に吸着の本性にも關聯して來る所のものである。酸性白土は元來陰性基乃至陰性イオンに對する撰擇的吸着性の大なる結果白土は純水に接して先づ微量に電離せる水分子の水酸イオン [OH] を撰擇的に吸着して粒子の外周に水素イオン [H] の層を作りて此處に電氣的二重層を形成するのである、従つて酸性白土屬粘土は水中に於て水酸イオンに對する撰擇的吸着作用が通常のカオリナイト屬粘土に比しては強きものである事が判明すると考へられる、云々。

第 4 章 限外顯微鏡觀察

通常の顯微鏡にては其最大の倍率を以てしても認め得る最小微粒子の大きさは其直徑に於ては約 $2.5 (\times 10^{-5})$ 種である。元來顯微鏡が微粒子を識別する能力は其微粒子の大きさに並に媒質中に於ける微粒子相互の距離に關係して居る、此微粒子相互の距離は顯微鏡の所謂分解能 (Resolving Power) に限界がある爲めに 2 個の微粒子を別々に認める事が出来ないのである、此 2 個の微粒子の距離が 2×10^{-5} cm 以上でなければ認められないのである、然し此場合に限外顯微鏡 (Ultramicroscope) を使用すれば 2.5×10^{-5} cm 以上の微粒子でも認むる事が出来る。

日光が戸の細隙より又は微細の孔を通じて暗室に入り來る時は其日光の通路は明るい一條の光束となつて空氣中に浮游する塵の存在を確認せしむる事が出来るのである、是れは照明が著しく強く微子に反射された結果である、之と同様に今暗室に置かれた懸濁液に一條の強い光を入射せしめ之を入射方向と直角の方向より觀察する時は通常の顯微鏡にては見られない膠質粒子の存在も容易に確認する事が出来るのである、之は光束が液中の浮游膠質に反射して種々なる方向に散亂する爲である、此現象をティンダル効果 (Tyndall Effect) と云ふのである、ティンダル効果は光が粒子に當つて後光束と直角の方向に散亂して出て來る光が平面的に偏つて居ると云ふ事である、純粹の溶媒又は眞正溶液に於てはティンダル効果は現れぬのであるがコロイド溶液殊に懸濁質に於てのみ此現象が現れる、乳濁質に於ては認められぬ。限外顯微鏡は此ティンダル効果を現はすために構成された装置である。光は順次第一の集光用レンズ、細隙、第二の集光レンズを通じてコロイド溶液を入れたる器の中に強く入射される、之を光束に對して直角に置かれてある上方の通常

の顕微鏡によつて垂直の方向より観察されるのである、此際明確に暗視野を通ずる光束中にきらきらと星が運動しつゝ輝く様な粒子像が出没する事を認め得る。

植物學者ブラウン (Robert Brown) は顕微鏡下に於て或植物の細胞を観察した時細胞内の微粒子が活潑な運動をして居ることに気が付いた、限外顕微鏡で膠質粒子を観察するときは粒子が間断なく微動して居るがブラウンの観察した現象と同一の微粒子に特有のものである、此現象は所謂ブラウン運動 (Brownian Motion) と呼ばれて居る。此ブラウン運動の起る原因は媒質たる液體分子の間断なき分子運動により粒子が衝撃を受くる結果であると解釋されて居る、ブラウン運動は粒子の小さい程活潑となる理である。

酸性白土を蒸溜水に加へて懸濁状となし之を限外顕微鏡下にて観察する時はブラウン運動の現象が現はれるのである。白土が微粒子より成る事を示すのである。

著者及山本研一氏は酸性白土の物理化学的性質 (第1報) と題し工化第30編第353號 (昭和2年7月) に報告した、實驗に使用した限外顕微鏡はツアイス製間隙限外顕微鏡及カーチノイド限外顕微鏡寫真機にして前者にて白土粒子の大きさを計算し後者にて限外顕微鏡寫真を撮影したのである。供試品としては小戸白土3種、糸魚川白土2種、フロリダ・アース2種、フーラス・アース、大槻粘土、米國合衆國製酸處理粘土、酸性蠟石、白陶土(局方)、赤土、珪藻土、血炭(メルク製)カルコリット(三共の醫藥用炭)、珪酸ゲル二種に就て檢した。

コロイド粒子の大きさの測定法はチグモンデー第1法に依つた、視野に活潑なブラウン運動をなし測定に困難を感じた、其主要なる粒子の大きさを次表に示す、赤色金ゾルは比較のために實測した結果である。

供 試 液	濃度(%)	半径(μ)	1 珪中の粒子數
赤 色 金 ゾ ル	0.003 %	3.47 ($\times 10^{-6}$)	8.50 ($\times 10^9$)
小 戸 白 土 (黄)	0.025	1.67 ($\times 10^{-5}$)	4.72 "
苗 木 陶 土	0.0248	1.79 "	4.21 "
小 戸 白 土 (白)	0.0286	3.10 "	8.70 ($\times 10^8$)
フロリダ・アース	0.0302	3.40 "	7.60 "
フーラス・アース	0.0180	3.80 "	3.10 "
フロリダ・アース V	0.030	4.60 ($\times 10^{-5}$)	3.00 "
カルコリット(活性炭)	0.016	3.10 "	4.90 "
珪 酸 ゲ ル	0.029	5.20 "	1.90 "

以下白陶土・コロイド壤土、蠟石、赤土、陶土等は表記を略するが何れも半径の大きさは表記の數字に比して大である。

總括の一部を記すれば次の如くである。

酸性白土屬粘土は微細なる粒子より成る、其小粒子の半径は大體 1×10^{-5} cm $\sim 2 \times 10^{-5}$ cm の範囲にある。酸性白土を 300 度に煨焼するも未だ著しき組織の變化は見られざれど 500 度に煨焼する時は組織一變し顕微鏡下に窺ふに特有の粉雪狀構造を消滅し塊狀透明物質を形成する。

F. Krczil 氏は懸濁物質の沈澱速度を Köhn pipet 装置にて測定したる結果活性炭は 0.01 \sim 0.05 mm にしてフロリダ・アース及び珪酸ゲルは 0.001 \sim 0.05 mm なりと報じて居る。(Kolloid-Z. 55, 25 \sim 30, 1931)

第5章 X線研究

1895年レントゲン(W. C. Röntgen)は陰極線(Cathode Ray)の研究中其真空管を黒紙で包んでも猶周圍にある螢光性物質に作用し螢光を發せしめる事を發見した、之は真空管から發生する特異の輻射線によるもので、物體で遮つても極めて滲透性の強いため更に寫眞の乾板に感光作用や氣體をイオン化する能力が強い事が判つた、此本體たる輻射線は當時未知であつたので之をX線と呼ばれたのである、又今日はレントゲン線とも呼ばれて居る、其後此輻射線は陰極線が金屬其他の物質の表面に衝突し二次的に發生する一種の電磁波(Electromagnetic wave)であり従つて陰極線のカナル線の様に電場又は磁場で其進路を曲げられる事がない事も證明された、今日では強力なX線を得る所のX線發生管が製造されて居る。ラウエ(M. V. Laue)はX線が普通の可視光線と同様の電磁波であつて唯其波長が極めて小なるを理論的に誘導し而してX線の推定波長と結晶を構成する各原子間の距離(10^{-8} cm程度)とは同一程度のものである事の推定の下にX線を結晶面に入射せしむる時は廻折現象を惹起する事の理論に到達したのは實に1912年の事であつた。翌年此考察はラウエ氏指導の下にフリードリツヒ氏(Friedrich)とクニツピング氏(Knipping)が方解石の結晶に依るX線廻折の結果を寫眞に撮りて前記の理論的結果を證明したのである、次で有名なるブラッグ父子(W. H. Bragg & W. L. Bragg)は巧妙なる方法によりX線を結晶面に入射せしめ干涉により反射X線の強まる方向角を求め、此結果より既知の面間隔を有する結晶を使用してX線の波長を決定する装置を考案したのである、此装置によつて一方に於て結晶の微細なる分子構造が究明され同時に他方に於て各種X線の波長測定が確立され現在原子物理学の基礎を

築いたのである。

X線と結晶の構造に關して以下少しく説明して見る。固體物質は一般に一定の結晶形を示す、昔時は結晶の最小の單位も通常の結晶と相似形をなして居るもので是等の單位が積み重ねられて吾人が通常見る所の大なる結晶形となるのであると説いた。其後原子説や分子説が唱へられる様になつて此處に原子や分子による結晶の構造と云ふ事が考へられる様になつた、即ち原子や分子の配列方法を考察する事によつて種々な結晶形を現はさうとする考へ方に進んで來た、此原子や分子が配列し得べく考察さるゝ骨組を空間格子(Space Lattice)と呼んで居る、此空間格子の組立方法を更に詳しく研究し之と實在する結晶形の對稱性との關係を確立し今日では是等の凡ての場合を再現せしめる事が出来る様になつたのである。前記ラウエ氏が結晶に依るX線の廻折現象を寫眞に撮る事が出来る様になつてから急速に進歩したのである、結晶によるX線の廻折される事はブラッグ氏の考察によつても能く理解される。

ブラッグ氏の方法及びラウエ氏の寫眞の方法何れにもせよ使用する結晶は單一な立派に成長した結晶を必要とする。然るに其後研究の結果今日では粉狀になつた結晶についても同様に取扱ふ事の出来る装置が案出された、即ちデバイ氏及シェラー氏(Debye and Scherrer)の方法等がある。現在一般に行はれて居るのは結晶の粉末を薄い細いガラス管又は其他無色透明非晶質管に入れ其管を軸とする圓筒に感光フィルムを置き此結晶の粉末に細隙を通過した單波長のX線をあてゝ其X線の干涉を寫眞に撮り検討するのである。此デバイ-シェラーの方法の發達により從來非晶質と考えられたコロイド狀の粒子や單晶を作り難い種々の金屬又は合金類の結晶學的研究が非常に進歩したのである。

著者は従来物理及化學的性質より酸性白土なるものは非晶質の包水珪酸アルミニウム鹽と非晶質珪酸より成る一種の複合體としコロイド状粒子なりと考察して居つたのである、然るに以下記載する如く磯部甫氏や龜山直人・岡俊平兩氏や山本研一氏等の X 線研究行はるゝに及び酸性白土は X 線廻折現象を現はし従つて結晶物質を包含する事が判明したのである。

龜山直人氏岡俊平氏は「酸性白土の X 線観察」と題し工化・第33編第1冊(昭和5年1月)に研究報告を發表されてゐる。

磯部甫氏・渡邊得之助氏は「白土の X 線的研究」と題し夫々第1報第2報を理研報第9冊昭和5年1月及2月號に報告發表されて居る、又同磯部甫氏は「X 線による白土の結晶構造」と題し同上同紙上に報告發表されてゐる。

山本研一氏は拾數種の酸性白土、岩石及び鑛物等數種を供試品とし精細且廣範圍に亘りて研究し X 線観察を施された、今其綜括を下に掲ぐる、(工化・第34編第35編)(昭和6年・7年)

(1) 酸性白土十數種及び其成因上より之に關聯する岩石、鑛物類數十種陶土類、蠟石類、ハロイサイト、蛋白石等に関し廣く X 線観察を行ひたり。

(2) 酸性白土屬粘土は産地の相違に依り多少の差異を生ずれども、其特別固有の X 線廻折線を現す點に於ては皆同一なり、故に白土は皆同一の結晶物質を含有す。

(3) 該結晶物質は白土中に混在し居れる原成鑛物類ならずして之れが分解せる變成物なるべし。

(4) 英國フーラス・アース、獨逸活性白土の廻折線は我國酸性白土の夫れと全く同一なり、米國フロリダ・アースの夫れは多少廻折線に相違あり、恐らく該結晶物質を多少含有する爲め其廻折線弱しと思はる。

(5) 白土屬粘土の與ふる廻折線は獨り白土屬粘土に限らずして白土屬以

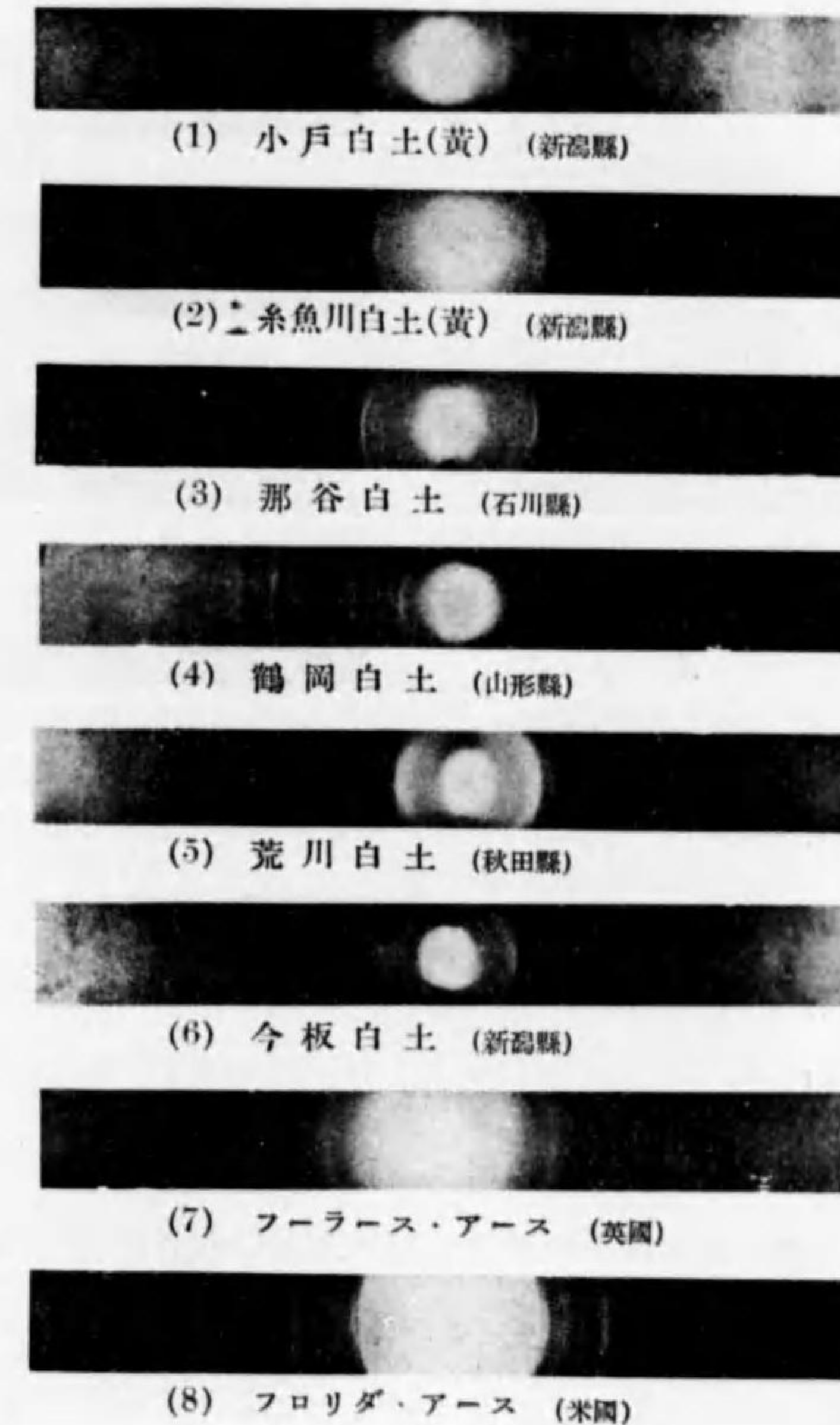
外の或種粘土類即ち石英粗面岩の分解岩、凝灰岩の分解物にも存在する事を認めたり。

(6) 従来ハロイサイト ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{aq}$) は非晶質なりと考ひられたるが是亦 X 線的には結晶質なる事を認めたり、而して其廻折線は酸性白土の夫れと全く一致す。

(7) 邦産蛋白石も従来偏光顯微鏡下には非晶質と認められ居りしも X 線観察の結果是亦結晶質にして石英の廻折線とは異なる特異の線を與ふる事を認めたり、而して酸性白土の廻折線に類似す。

(8) 白土はアルカリ溶液に作用されて先づ其内の珪酸のみを溶出しアルカリ濃度の増大するに従ひ漸次其溶出量を増し或點に於て急にアルミナ及び珪酸共に溶出し來る。此事實より白土は結晶性珪酸アルミニウムの單一相にあらずして非晶

第17圖 酸性白土類及び他の X 線廻折圖(山本研一氏に依る)



質珪酸及び結晶性珪酸アルミニウムより成立すと考へざる可らず。

(9) アルカリ處理白土の X 線の廻折線は處理アルカリ濃度約 10%迄は (90 度に於て) 全く同一にして 20% にて少しく相違し來り 30% に於ては全く異なるを見る、此點より考察して處理アルカリ濃度約 20% 迄は該結晶珪酸アルミニウムの結晶系は變化せざるものと思ふ。

(10) 該結晶物質は加熱に對しても比較的安定なり、約 600 度迄は其結晶系は全く同一なれど 900 度に熱したるものは少しく其構造を變形し、1,200 度に熱したるものは全く結晶系を變ず。

(11) 白土の主要なる本體は龜山博士、岡兩氏の所説及び磯部博士の所説の如く單一なる結晶物質と認むる能はず、又小林博士は最初より一種の非晶珪酸アルミニウム及び非晶質珪酸の複合物なりと考察し居られたるも是亦適當ならず、予は白土の本質は結晶性恐らくマイクロ・クリプタクリスティン状態の珪酸アルミニウム (恐らくハロイサイトに近き) と非晶質珪酸 (蛋白石



(9) 活性白土 (獨逸)

酸性白土成因に關係ある鑛物岩石類の X 線廻折圖



(10) 石英粗面岩 (白土に接觸せるもの)
(新潟縣北蒲原郡大槻)



(11) 石英粗面岩 (秋田縣仙北郡荒川村)



(12) 石英 (臺灣金瓜石草山坑)



(13) 正長石 (岐阜縣苗木)



(14) 曹長石 (瑞西產)



(1) 糸魚川白土 (粉末)
約 300 倍



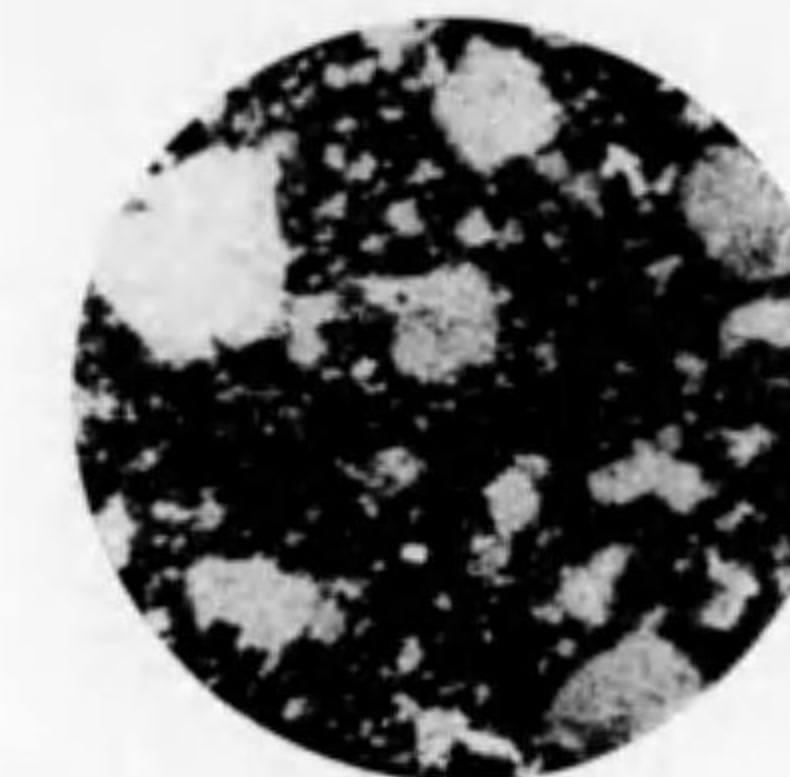
(2) 糸魚川白土 (斷面)
約 300 倍



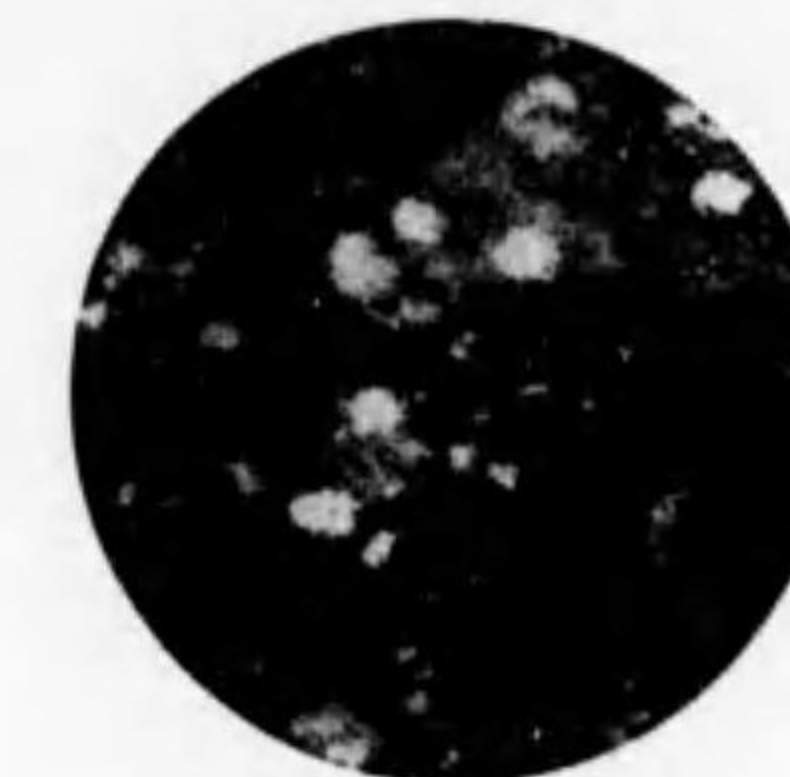
(3) 今板白土 (斷面)
約 300 倍



(4) Tonsil (粉末)
(獨逸活性土) 約 300 倍



(5) Frankonit S. (粉末)
(獨逸活性土原料土)
約 300 倍



(6) Clarit (粉末)
(獨逸活性土)
約 300 倍

第 19 圖 酸性白土顯微鏡寫眞

に近き状態)より成立するものと考えらるなり。(著者附記,此山本氏の總括(11)は其後の研究にて修正されて居る)。

第 17 圖は酸性白土類其他の X 線廻折線圖である,第 18 圖は白土の偏光顯微鏡天然色寫眞である。又第 19 圖は顯微鏡寫眞である,何れも山本氏の調製に係はる。

第 6 章 偏光顯微鏡觀察

酸性白土の鑛物顯微鏡實驗に關しては磯部甫氏等の研究報告がある(理研報,昭和8年456頁)但し供試白土は2~3に過ぎず且消光に關する記述のみである,山本研一氏は本邦産酸性白土數十種其他外國産アース及び酸性白土原土,黑色頁岩,アルカリ處理白土,加熱處理白土等廣汎の供試品に就て偏光顯微鏡觀察を行ひ特に所含結晶性珪酸アルミニウム鑛物の光學的性質の2~3を闡明された。本報告は工化・昭和9年2月號に「酸性白土の理化学的性質」第8報及第9報として詳記してある。

参考のため此處には試料の調製法に就きての分のみを記し他は大體の記載に止むる。觀察は粉末試料と薄片試料の2である,原土は之を粉末として粉末試料とした,又市販白土製品は其儘粉末試料とした,是等粉末は120度乃至130度に充分乾燥し純アルコール中にて水簸し出來得る限り鑛物質を除去したものを取り之をカナダ・バルサムを以て常法の如くして試料を調製した,水簸せざるものに就ても同様に試料を調製した,調製の際バルサムの加熱溫度少しく高きに過ぐる時は白土の觸媒作用により白土は青色の呈色反應をなし且バルサムの分解によつてガスを發生し顯微鏡觀察に不便を來す恐れがある,故に少量のアルコールをバルサムに添加し出來得る限り低溫度にてプレパレート調製するを可とする,又薄片試料の調製は常法の如くバルサム・シエラツクの混合物(混合の割合は J. P. Iddings; Rock Minerals. p. 31 参照)を使用した,塊狀白土は岩石と異なり質軟かなるを以て薄片の調製には工夫を要する,即ち此混合物を以て白土を煮沸する時は前記同様バルサム・シエラツクが分解せらるゝを以てバルサム・シエラツクをアルコール・エーテルに溶解せしめ適當の粘稠度となし之を試験管に取り此中に適當の大きに

切斷したる乾燥白土塊を投入し數時間放置し後湯煎上にて加熱し溶劑を蒸發せしめ更に減壓下に加熱して完全に溶劑を除去し白土の間隙をバルサム・シエラツクにて充填せしめ之を常法の如く細粉狀カーボランダムにて磨きて薄片とするのである、薄片試料は一種類の白土に就て 3~4 個を調製して觀察に供した。天然白土の偏光顯微鏡觀察に關しては (1) 白土の色及外觀 (2) ベツケ試験 (3) 形状 (Forms) (4) 白土中の不純物 (5) 消光位 (6) 晶帶性 (Character of Zone) (7) 最高干涉色 (Highest Interference Colour) (8) 複屈折率差 (Birefringence) (9) 收斂鏡 (Conoscope) に依る觀察を施し是等實驗結果より結局酸性白土類は横の方向に延長を有する一軸性結晶である、即ち軸率 (Axial Ratio) 1 より小なる結晶である事を確めたのである。

續いて加熱處理白土、活性白土及アルカリ處理白土の偏光顯微鏡觀察を施し次の如く總括として報告された。

(1) 本邦産天然酸性白土、外國産酸性白土屬粘土其他に就て偏光顯微鏡觀察を行つた。

(2) 天然産酸性白土は十字ニコル下に全體としては結晶質にして纖維狀組織、細粒狀組織、均一塊狀組織をなし延長の方向の認めらるゝ結晶に於ては直消光をなす。

(3) 白土の結晶は光學的には全體としては結晶質にして其結晶の大きは大なるものにもありても隱微晶質をなし收斂鏡にて色環を缺けるも黒十字の像の 1 部を出さしめ得たのである。

(4) 白土中の結晶礦物は 1 軸性結晶にして晶帶光學性正にして結晶は負性を示した、即ち軸率 1 より小なる結晶換言すれば横軸の方向に發達せる結晶である、該結晶礦物が六方晶系に屬するものなるか正方晶系に屬するものなるかは光學的には結晶系小にして判別し得ない、X 線研究を待ちて解決し

第 18 圖
偏光顯微鏡觀察(天然色寫眞)

(1) 石川縣山代白土(粉末)



オートクローム、
倍率80倍
十字ニコル、ギブス板フィルター使用撮影

(2) 新潟縣糸魚川白土(粉末)



オートクローム、
倍率200倍
十字ニコル、ギブス板フィルター下

(3) 新潟縣今板白土(薄片断面)



薄片断面は層理に平行
倍率250倍
十字ニコル、ギブス板フィルター下

(4) 新潟縣今板白土(薄片断面)



倍率300倍
十字ニコル、ギブスフィルター下
575μの色少し、
結晶質集合をなす。結晶の延長はZに平行

酸性白土偏光顯微鏡天然色寫眞
(山本研一氏に據る)

得るものと思惟する。

(5) 天然産酸性白土中には主成分たる珪酸アルミニウム礦物以外に多種の不純礦物を含有して居る、其内最も普通に觀察せらるゝものとしては石英、非晶質酸化鐵、斜長石、方解石、滑石、雲母、輝石等である。

第 9 報は酸性白土の屈折率と偏光顕微鏡研究結果の考察である、其測定結果の 1 例を挙げれば次の如くである。

	屈 折 率	複屈折率差 ($\epsilon - \omega$)
小 戸 白 土 (黄)	1.5152~1.5213	0.0061
糸魚川白土 (淡黄) A	1.4939~1.5009	0.0070
同 B	1.5005~1.5068	0.0063
同 C	1.4982~1.5062	0.0080
同 D	1.5041~1.5127	0.0086
活 性 白 土	1.4815~1.4850	0.0035
アルカリ処理白土	1.5050~1.5150	0.0100
珪 酸 ゲ ル	1.4180	—

總括の概要は次の如くである。

(1) 酸性白土の屈折率、複屈折率差は其組成により異なつて居る、一般にアルミナ含量の高きもの程其値は大である、此事實は酸処理白土、アルカリ処理白土に於ても認められる、酸性白土が結晶性珪酸アルミニウム礦物と非晶質含水珪酸より成るとの考察を肯定せしむるのである、此考察は又白土の X 線研究、酸アルカリ溶液に對する溶解度其他よりも妥當なる考察と思惟する。

(2) 酸性白土中の結晶礦物は 500~700 度に於て其 1 分子の結晶水を失ふと共に結晶形を崩壊し光學的に不透明體に變化する、従つて是以上に加熱せる白土の光學的性質は顯微鏡的には闡明し得ない、X 線的研究を待ちて初めて解決し得らるべく其一部は既に報告した所である。

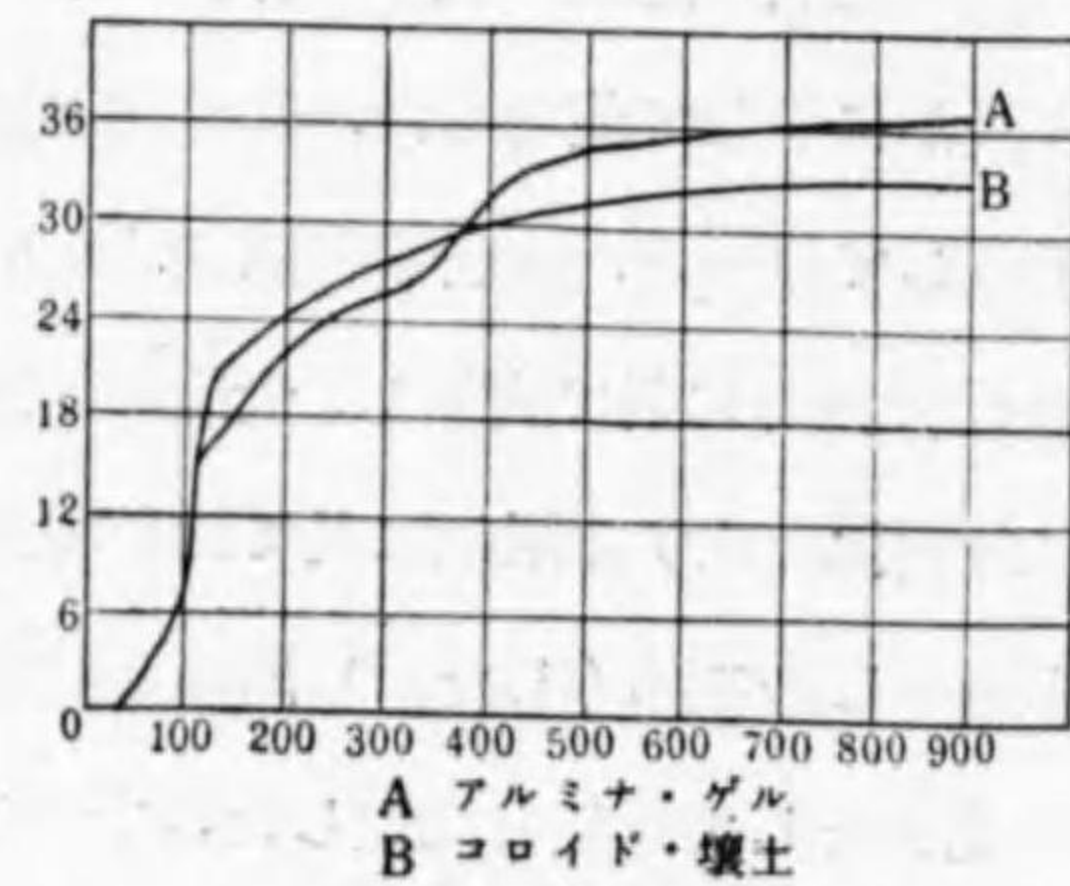
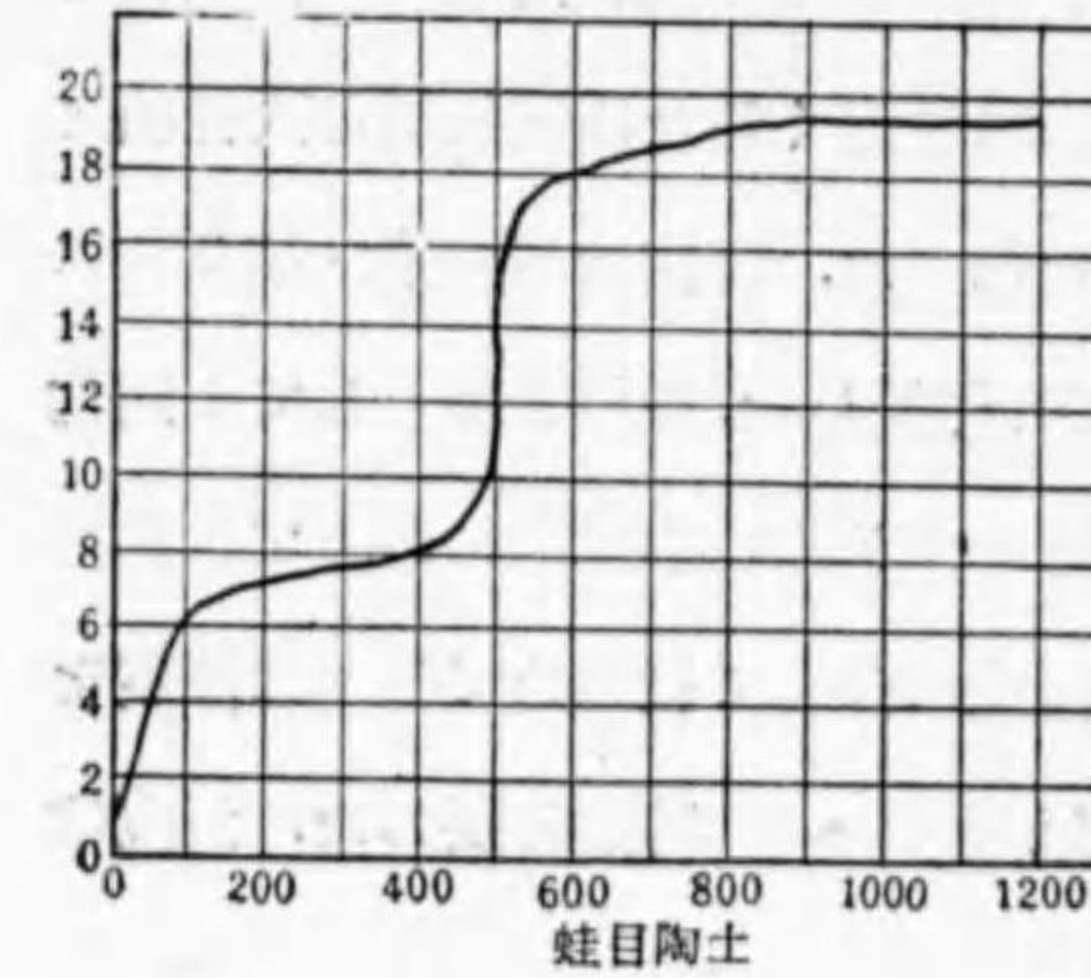
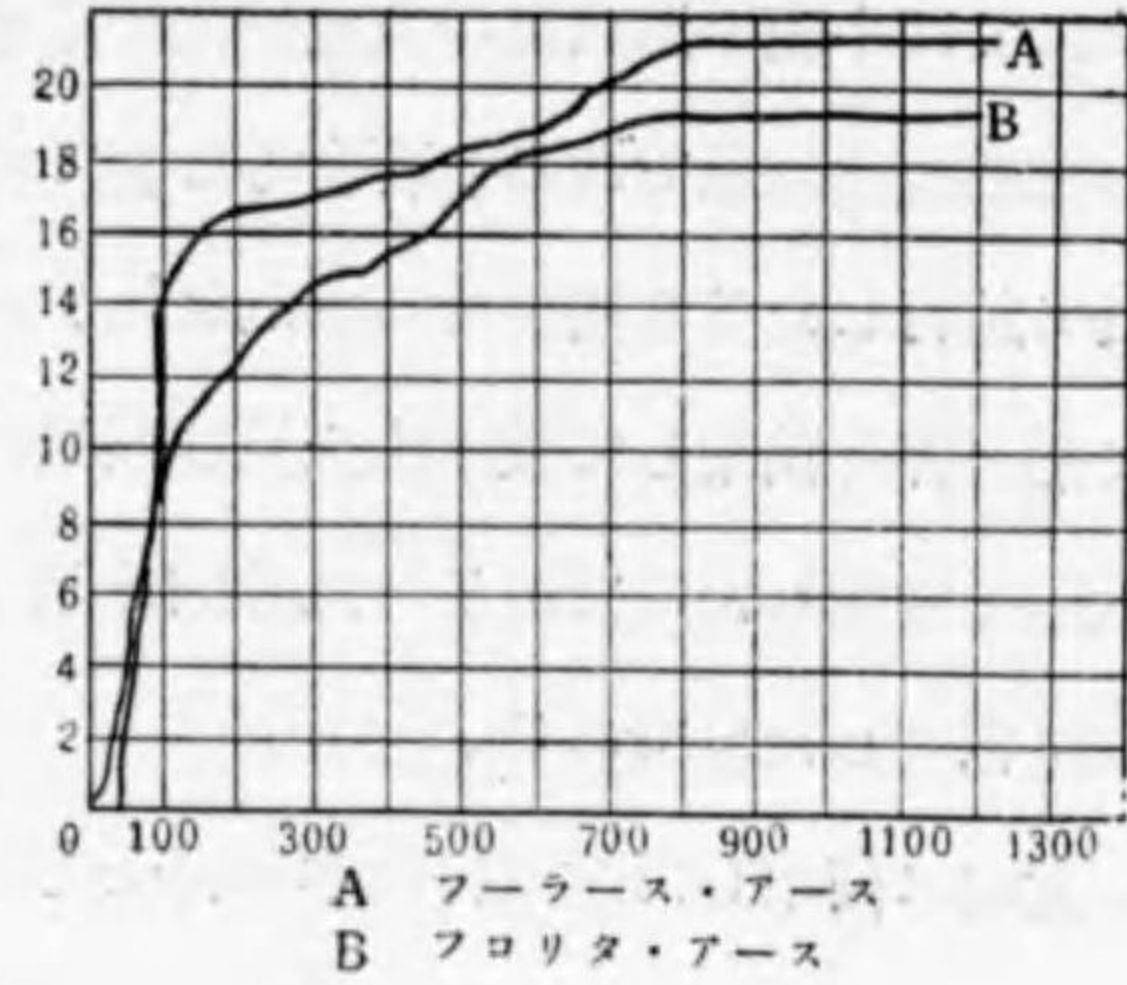
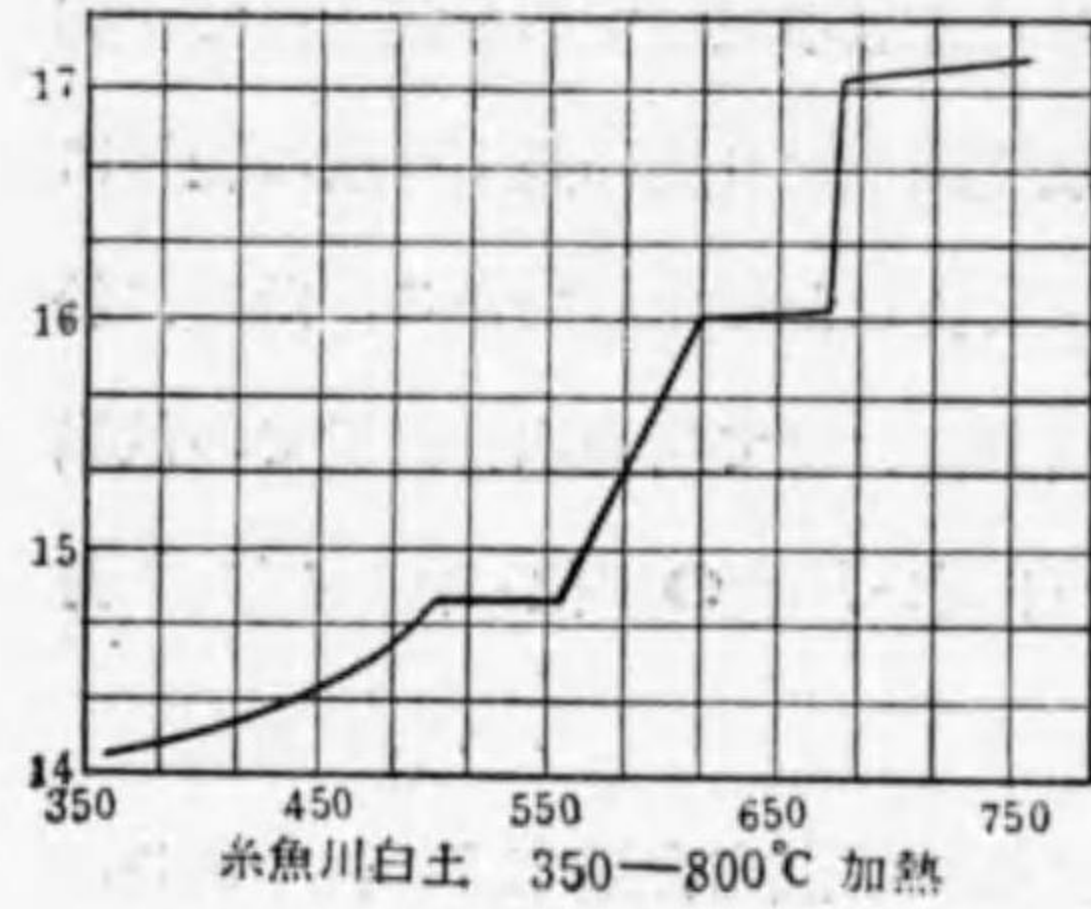
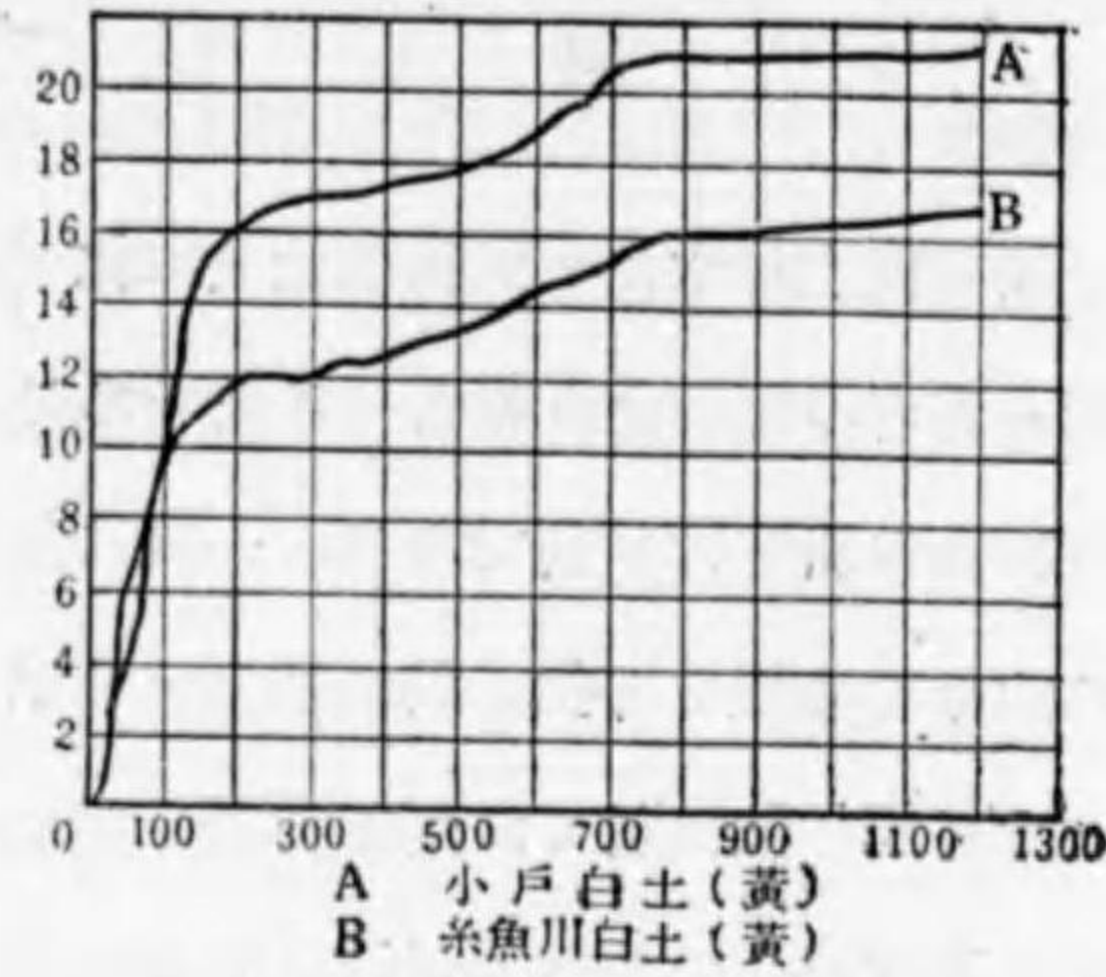
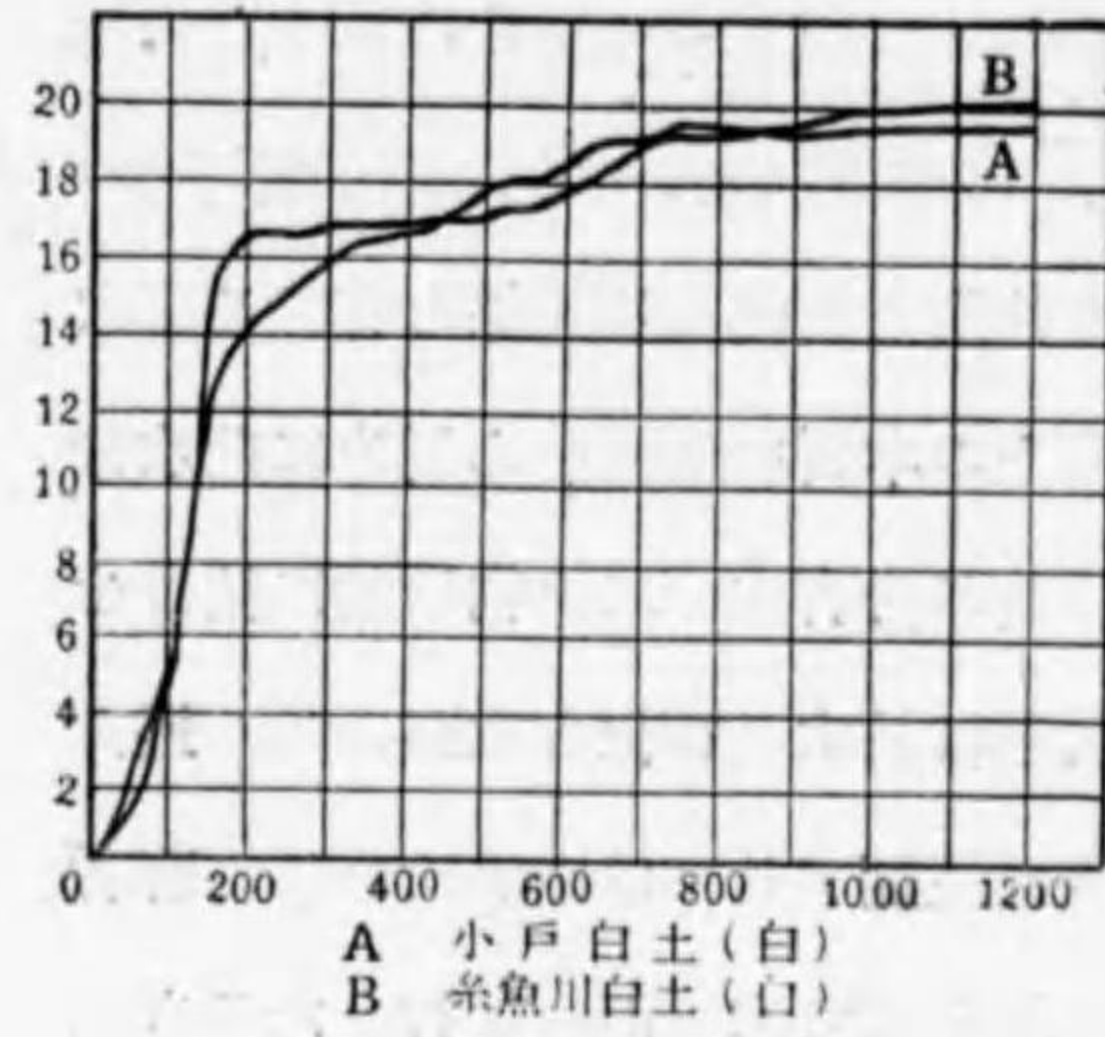
(3) 白土の偏光顯微鏡研究の結果によつて得たる内の一は白土屬粘土は偏光顯微鏡により容易に鑒識し得らるゝ事である。猶白土屬粘土中の結晶性珪酸アルミニウムの鑛物としての命名に就ては更に後にて報告する、云々。

第 7 章 酸性白土内の水分子

酸性白土の水分が其物理的並に化學的諸作用と密接なる關係を有する事は屢々著者の従前より報告せる所である、白土の本質を闡明せん爲めに此水分の特性の研究は肝要である、一般に無機物質の含有水分には物理的に結合せる水分即ち濕分と化學的に結合せる水分所謂結晶水及び化合水がある、通例の水分測定法に於ては到底前記 2 者を明瞭に區別する事は困難である、著者等も從來普通の加熱秤量法又は蒸氣壓測定法を以て水分測定を行ひたるも前法にては小範圍溫度毎の重量變化測定頗る繁雜且不正確であり後者にては高溫度測定は困難である、著者等も嘗て蒸氣壓測定を 0 度乃至 150 度の範圍に於て施行したるも期待せる目的を達する事を得なかつたのである、此處に於て熱天秤を使用して酸性白土及び類似物質數種に就て所含水分に就ての放出状態を實驗したのである、此詳細は著者・山本・尾藤の工化・昭和 4 年 11 月號に報告した處である。

實驗に使用した熱天秤は本多博士考案にして成瀬商會製第 71 號である、(金屬の研究, 第 1 編 544 頁, 東北帝大理科報告 4 號, 97 頁参照) 而して高溫度にて生ずる空氣の對流に依る天秤桿の不規則振動を避くるため電氣爐を天秤箱より遙かに離して使用した、其他種々變更を加へた、詳細は早應化・第 9 號に掲載して置いた、試料は毎回 0.4~0.6 瓦を秤量した、豫備實驗として 1 回約 20 時間内外に於て實驗し、大體の加熱曲線を求め次の本實驗にありては曲線に急變化を生ずる附近に於て猶數時間其溫度に保ちて後始めて徐々に溫度を上昇せしむる如くした、1 回の實驗には通例 20~30 時間を要した、溫度は 20 度毎として重量を測定したのである、

供試白土は小戸白土(黄), 同(白), 糸魚川白土(白), フーラース・アース,



第20圖 加熱による脱水曲線

フロリダ・アース、蛙目陶土、珪酸ゲル等である、又参考比較のために人工珪酸アルミニウム、人工アルミナ・ゲル及びコロイド壤土に就ても測定し何れも加熱曲線を調製した、第20圖に示すが如くである。

水分測定の結果を大観するに大體次の3様式に別たれる。

第1種 蛙目陶土。

第2種 小戸白土(黄), 同(白), 糸魚川白土(黄), 同(白), フーラス・アース, フロリダ・アース, 人工珪酸ゲル, 人工珪酸アルミニウム。

第3種 人工アルミナ・ゲル, コロイド壤土(小金井産)。

蛙目陶土は 450~600 度間に於て結晶水を放出する。

酸性白土屬粘土は何れも同一曲線の状態で示される, 人工珪酸ゲルは 400~600 度間に不規則の階段状變化を示す。

第2種の本邦白土, フーラス・アース, フロリダ・アースの含有水の大部分は 170 度以下 (其内大部分は 100 度以下) にて放出せらる, 而して 400 度迄は極めて少量の水分が放出せらるゝに過ぎないが 400~700 度間には段階的に少量宛放出され竟に無水の状態に達する, 是等の水分は陶土又はカオリナイトの如き一定せる結晶水分であるとは見做されない。

本實驗法に依つて水分を測定して加熱曲線を検討する時は各種粘土相互間の性狀を比較する事が出来る, 簡單にして便利の方法と云ひ得る。

酸性白土を乾燥劑又は脱色劑として使用する場合には 150 度内外に加熱乾燥すれば宜しかるべしと思はれる。

酸性白土の特質の一は他粘土に比し灼熱減量のなる事である, 氣乾酸性白土に就ての灼熱減量總量は大約 15~25% の範圍である, 此減量の大部分は勿論水分である, 然かも此水分の大半は所謂可逆的性質のもので之を利用して理研の乾燥劑「アドソール」が製造されて居るのである, 磯部氏, 岡澤

氏の報告がある、主として乾燥剤に使用する場合の水分の含有量並に比較的低温度に於ける場合の蒸気圧に就て測定されたものである。磯部甫氏の報告は理研報2輯542頁, 548頁, 同3輯319頁, 同4輯173頁, 同7輯1,133頁に掲載されて居る、岡澤鶴治氏の蒸気圧に關す報告は理研報第7輯199頁に掲載されてある。

O. Eckart 氏はフーラス・アースの脱水曲線 (Dehydration Curve) は殆んど直線であるが 400°C 以上に至ると失量に特種の性質がある。カオリン及び通例の粘土は水分の失量は少ない、アース中の Fe_2O_3 及び Al_2O_3 は 0.5N 鹽酸を以て3時間處理する時は其 16~18% は溶出する、要するにアースの特性は水分の減量多き事と酸にて Fe 及び Al が溶出せられ易き點にありと。(Z. Angew. Chem. 42, 1929)

第8章 水に對する吸濕熱

吸濕熱 (Heat of Wetting) と云ふは固體が液體によつて濕ふさるゝ際に發生する熱量である、パークス氏は吸濕熱は固體と液體との接觸表面積に比例する事を實驗によりて證明した、(Parks; Phil. Mag., 1902, 6, 4247) 又マーシェル氏 (Mashell) は吸濕熱量は液體蒸氣の飽和壓下に於ける吸著熱に相等すると説いて居る、蓋し同氏は之れにより固體と液體間の吸著と固體と氣體間の吸著との關係を指摘せんとせるものゝ如くである、一般に懸濁質の水に對する吸濕熱は比較的小である、(Freundlich; Colloid and Capillary Chemistry p. 168) 其後ラム氏等は木炭による種々の有機溶劑の蒸氣の吸著熱を測定した (Lamb and Coolidge, J. Am. Chem. Soc., 1920, 1146) 又グリム氏等は珪酸ゲルによる吸濕熱を測定した、(Grimm and Patrik, J. Am. Chem. Soc. 1921, 2144) 著者及び山本研一氏は白土の吸濕熱を測定した。工化・昭和3年5月號に報告して置いた。

本實驗に使用した熱量計はフィツシャー氏考案になれるものと略同一である、(U. Fischer; Z. Anorg. Chem. 1912, 78, 59) (Taylor; A. Treatise on Physical Chemistry, Vol. 1, 187) (松井, 酒卷兩氏報文, 工化・昭和2年) (同, 早應化・第4號昭和2年等參照)。實驗によつて得た結果は次表の如くである。

	供試量 (g)	上昇温度 (補正)	熱量計熱容量	吸濕熱 (カロリー/g)
フーラス・アース	6.2755	0.453°C	291.36 カロリ	21.03
フロリダ・アース	2.5925	0.149	?	16.75
糸魚川白土 (黃)	4.0750	0.175	?	12.51
小戸白土 (黃)	4.2275	0.162	?	11.14
蛙目陶土	4.4400	0.089	?	5.84
獸炭 (メルク製)	2.1900	0.043	?	5.72

(1) 邦産酸性白土2種, 陶土, フーラス・アース, フロリダ・アースに對し電気熱量計を使用して水に對する吸濕熱を測定した。

(2) フーラス・アース, フロリダ・アース及酸性白土の吸濕熱は概して高く1グラムに就き10カロリー以上を示して居るが陶土其他は約其半量である。

(3) 著者等は酸性白土屬粘土は微細なる粒子より成立し其小粒子の半徑は大體 1×10^{-5} cm 乃至 2×10^{-5} cm の範圍にして他粘土類に比し限外顯微鏡下の状態を異にせる事を報告したるが, 此實驗結果も亦大體之を證するものゝ如くである。パークス氏の吸濕熱は表面積に比例するとの説にも符合するものゝ如くである。

本實驗装置及び測定法其他算式に關しては此處に省略する, 原報文参照せられん事を望む。

第9章 テレピン油並に α -ピネンに對する反應熱

著者及び山口榮一氏はテレピン油に乾燥酸性白土を加ふる時は著しく發熱し竟にテレピン油を沸騰せしめるに至る事を報告しテレピン油より石油炭化水素を生成せしめ得且其機構は重合作用なるを説いた, (工化・大正12年463頁) 又グルウイツチ氏はフロリダ・アースの α -ピネンに對する發熱反應に就て報告して居る, (The Scientific Principles of Petroleum Technology p. 75) 著者は山本研一氏と共に前章記載の吸濕熱測定装置を以て本問題に關して精確なる實驗を施した。(工化・昭和3年5月)

テレピン油に對する實驗の結果を次表に掲ぐ。

	試量 (g)	上昇温度 (補正)	熱容量 カロリー/g	反應熱 カロリー/g
糸魚川白土 (水神)	0.1085	1.360°C	128.68	1623.6
同 (赤)	0.1155	0.725	〃	807.7
同 (黄)	0.8222	2.694	127.75	418.6
小戸白土 (黄)	0.1730	0.081	128.68	60.2
フロリダ・アース	0.6750	0.258	127.75	48.8
蛙目陶土	3.2972	0.488	128.68	19.0
珪酸ゲル	0.1250	0.023	149.00	27.4
獸炭 (メルク製)	1.1735	0.196	127.75	21.3

α -ピネンに對する實驗の結果を次表に掲ぐ。

	試量 (g)	上昇温度 (補正)	熱容量 カロリー/g	反應熱 カロリー/g
糸魚川白土 (黄)	0.0840	1.386°C	128.7	2065.8
同 (赤)	0.0590	1.988	〃	2154.5
同 (水神)	0.1036	1.317	149.1	1894.1
小戸白土 (黄)	0.2417	0.073	128.7	38.8
珪酸ゲル	0.1290	0.025	149.1	28.8

供試品中の珪酸ゲルは岡俊平氏調製寄贈のものである。

前 2 表に示される如く糸魚川白土は反應熱量大である，果して如何なる原因に基くものなりや猶研究を要する。總括の一部を次に掲ぐる。

(1) 酸性白土屬粘土は何れも陶土・脱色炭・珪酸ゲル等に比し反應熱は高い。

(2) 常溫 98 度乾燥及び 130 度乾燥の試料 3 種に就て反應熱を検するに酸性白土屬粘土は何れも乾燥溫度高きに従ひ上昇度の増加するを見る，然るに陶土其他は之れが増加は著しくない。

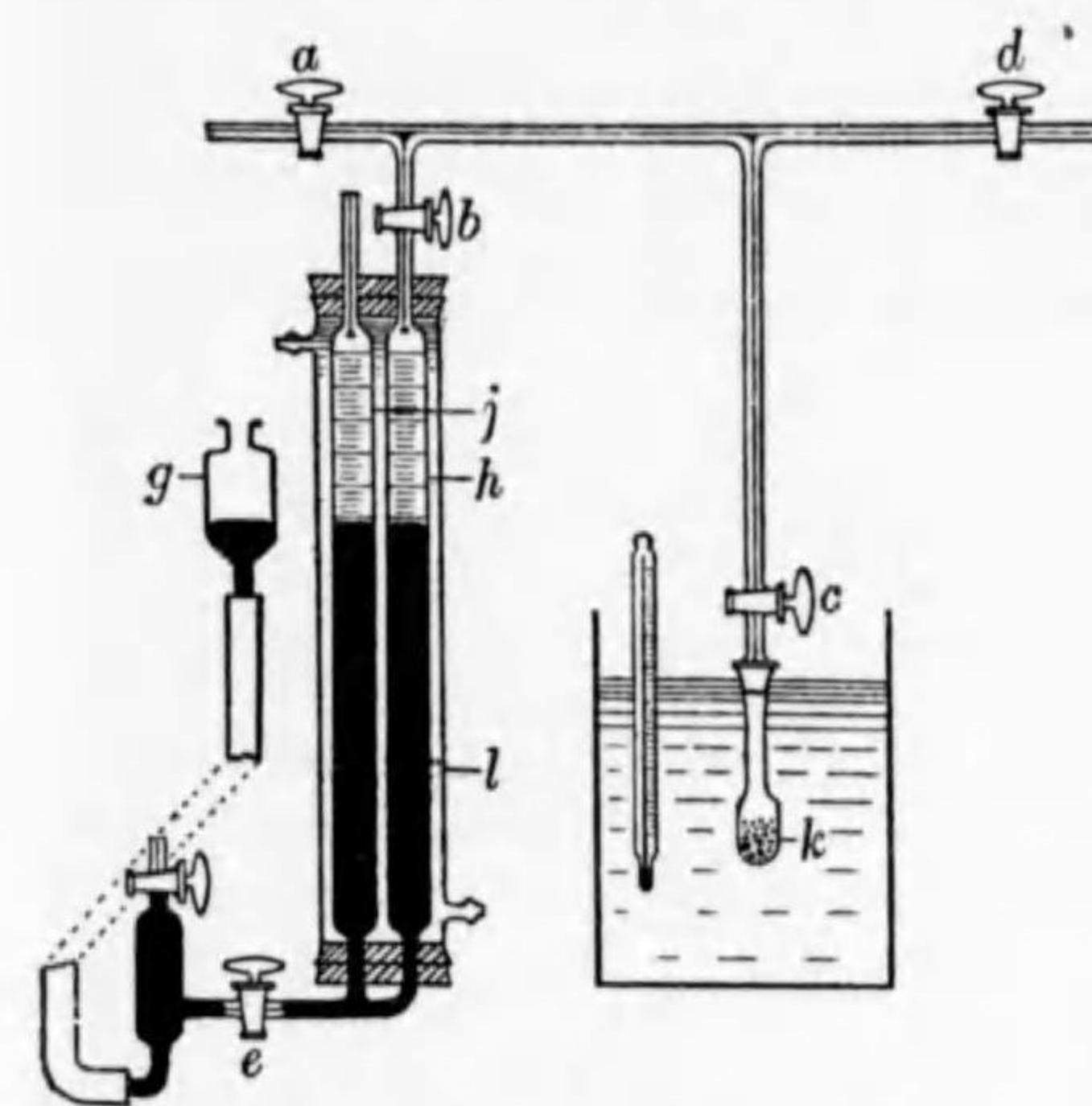
(3) 白土屬粘土中にありても糸魚川白土は概して反應熱量大である，小戸白土に比して格段の相違がある，又反應状態を見るに其反應時間長くして數時間に亘り發熱を繼續する，此點は水に對する吸濕熱の場合と全く異なつて居る，蓋し本實驗と吸濕實驗とは作用が全く異なつて居るに基因するのであらう。

第 10 章 氣體收著

酸性白土の氣體吸著に關する實驗報文としては磯部甫氏等の「酸性白土の水，ベンゾール，ガソリン，蒸氣の吸著（日本學術協會報告第 4 卷昭和 3 年）「水及ベンゾール蒸氣の共存せる場合の吸著速度」（理研報，第 8 輯，第 10 號昭和 4 年 10 月）「白土のガソリン及ベンゾール蒸氣の吸著」（同上）等がある。

山本研一氏大坪義雄氏の酸性白土の氣體收著に就ての報文がある。（工化・昭和 8 年 4 月）此等は實驗結果より考察し固體表面に氣體が吸著せられ其一部分が固體内に溶解又は分散すると云ふマツクベイン氏（McBein, Z. Physik. Chem, 68 471）の使用せる收著（Sorptions）なる語を便宜上使用せりと，酸性白土の純氣體收著に關する研究は一般に白土の吸著機構に關する理論的考察に資するのみならず工業的用途の上よりも意義があるものである。

供試收著劑は (1) 糸魚川白土(黃)，(2) 鶴岡白土，(3) 活性白土，(7) フラン



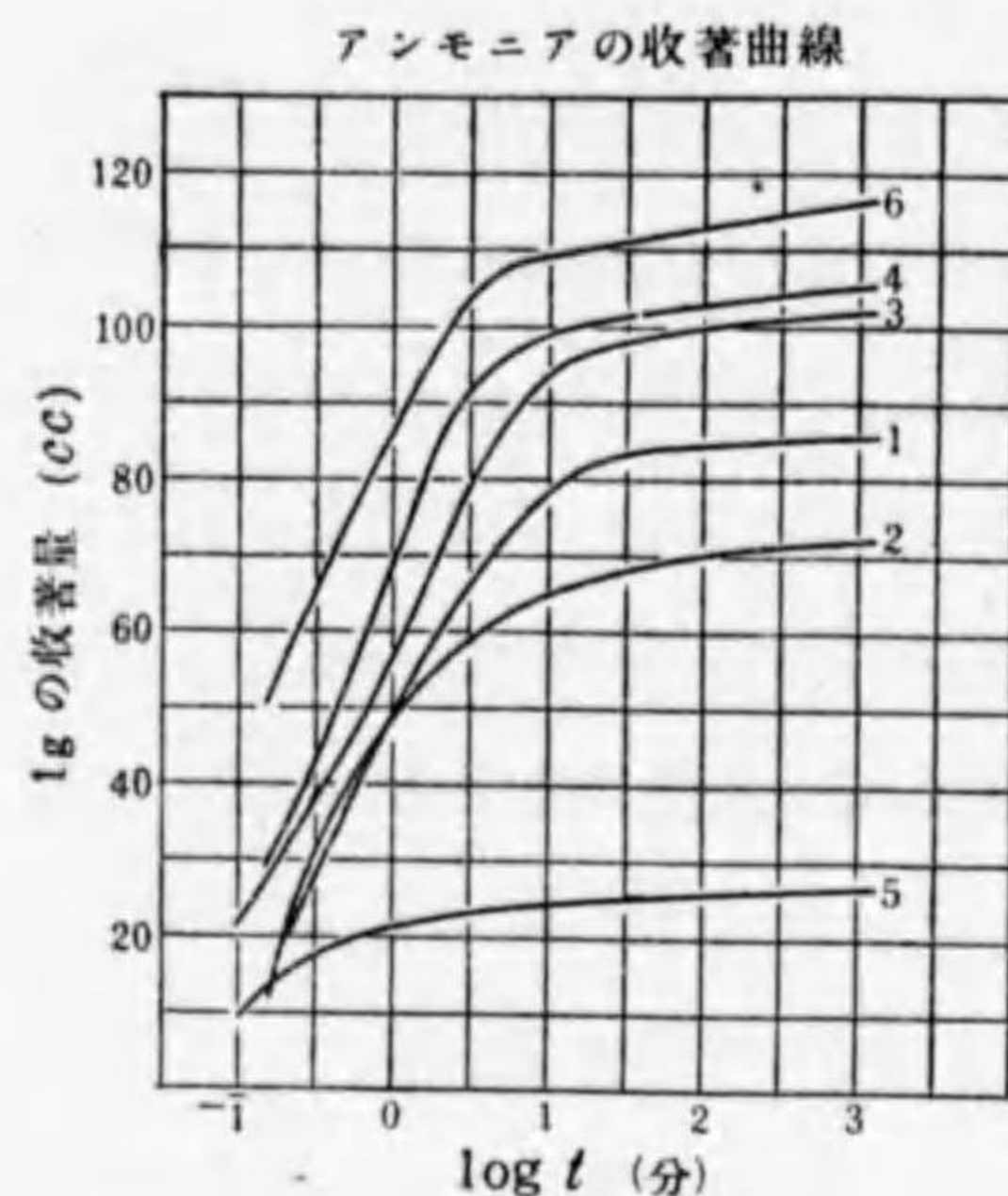
第 21 圖 氣體收著實驗裝置

コニツト K・L，(5) 珪酸ゲル及び (6) ノーリツトである。

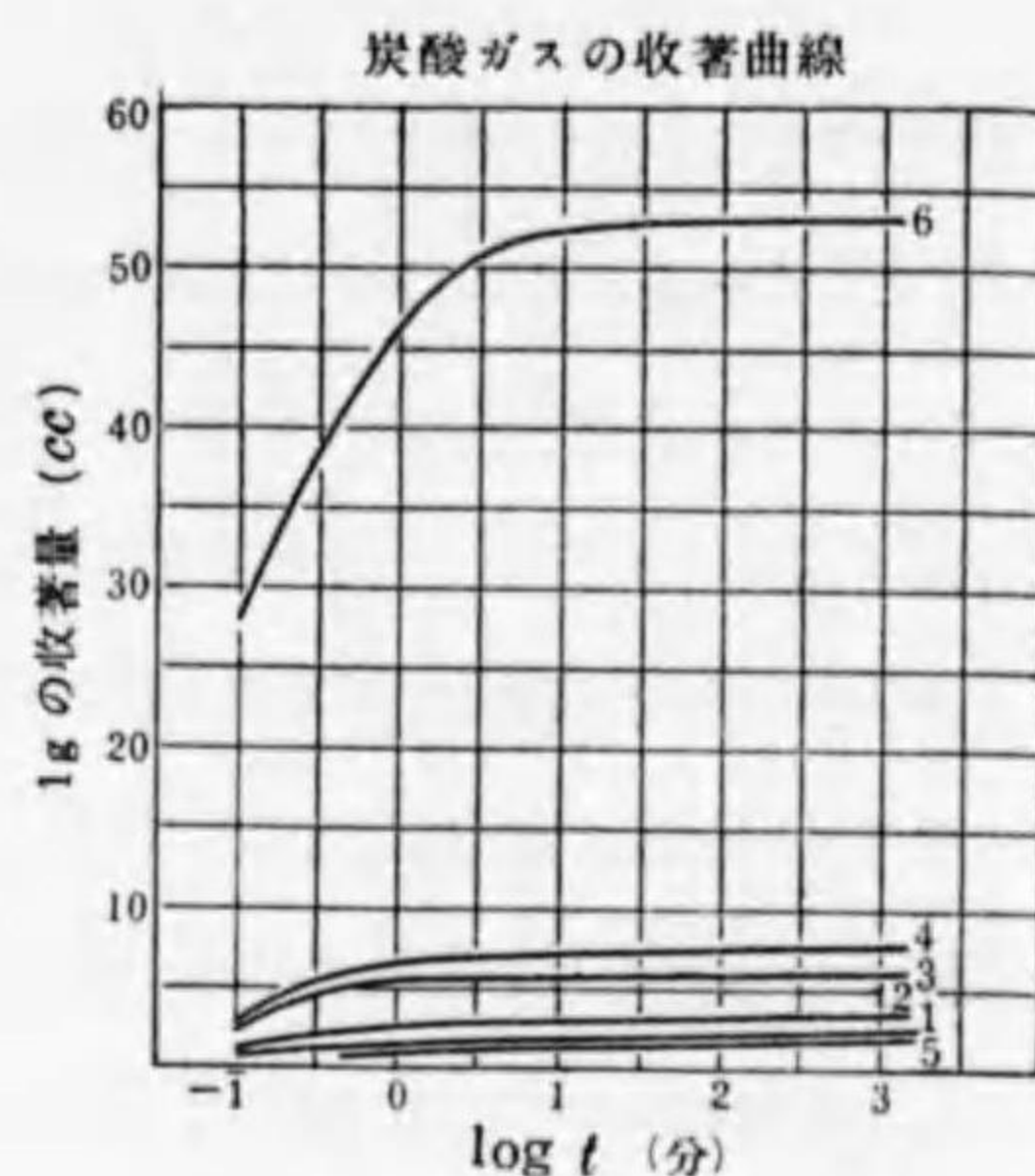
實驗裝置は容量的に收著量を測定する方法を採用したのである。

各種收著劑の氣體收著實驗裝置及び結果は夫々第 21 圖第 22 圖に示すが如くである，横軸に時間(分)の對數値を取り縦軸に乾燥收

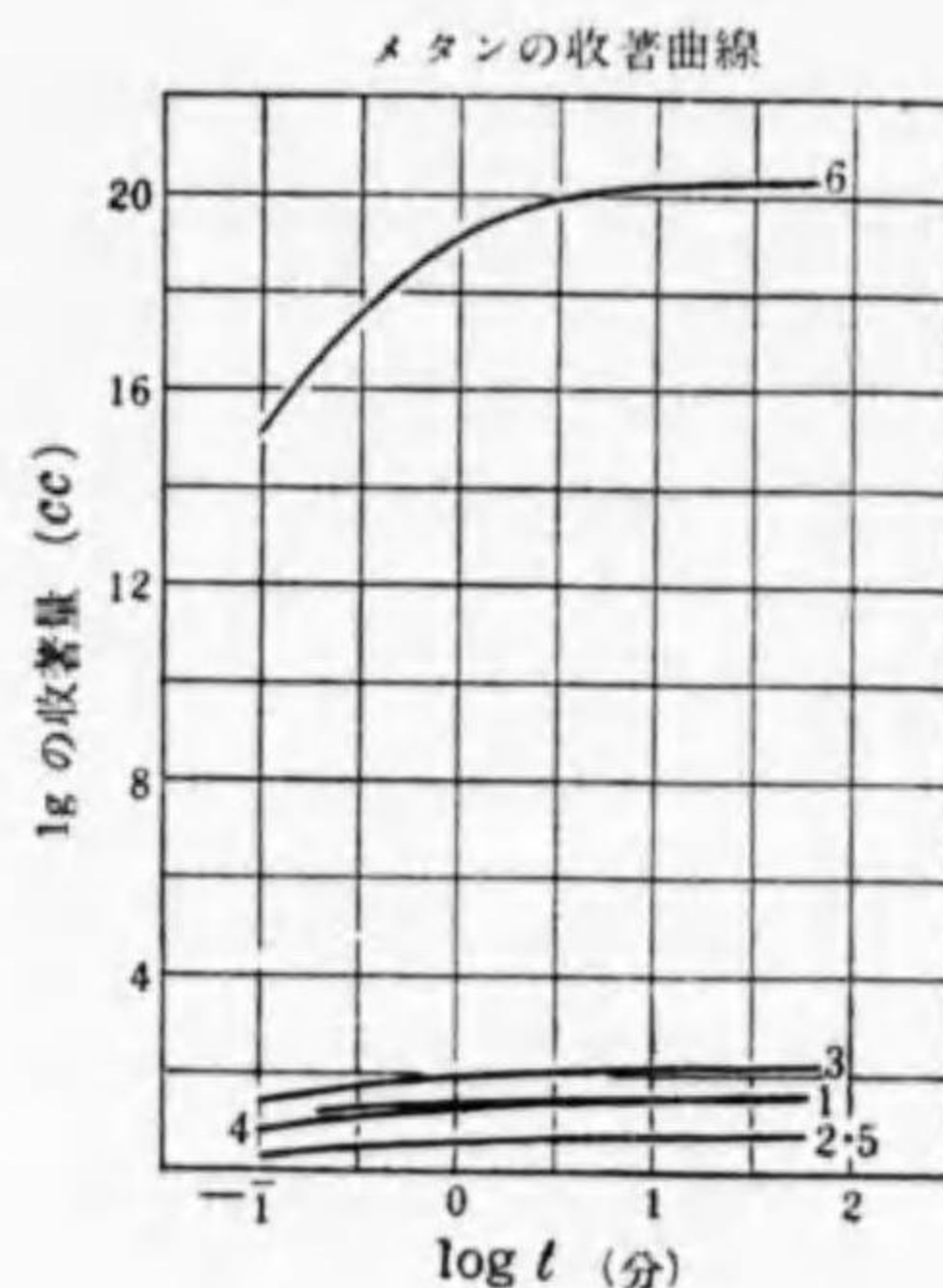
第22圖 酸性白土類のガス收着曲線



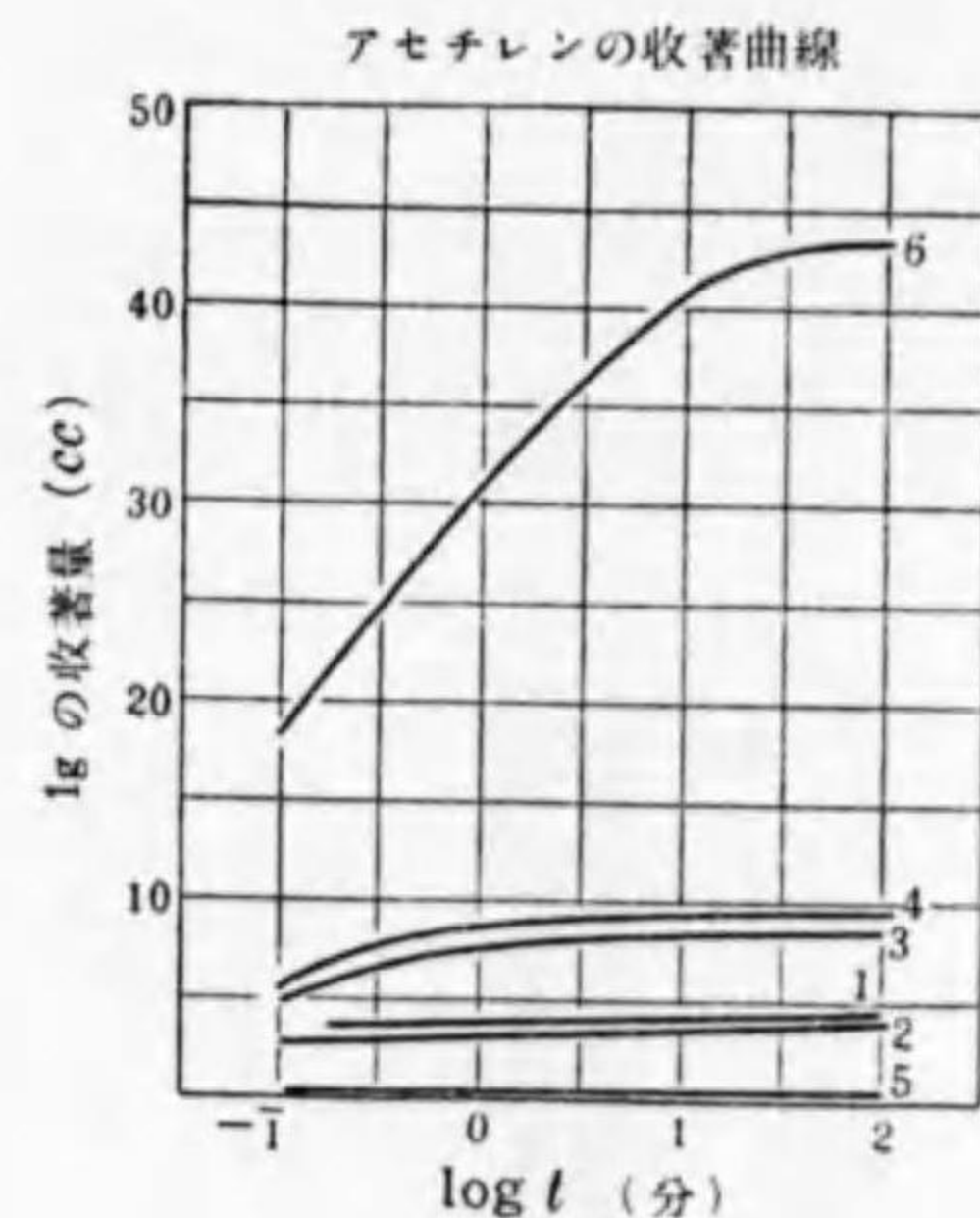
(1) 糸魚川白土



(2) 鶴岡白土

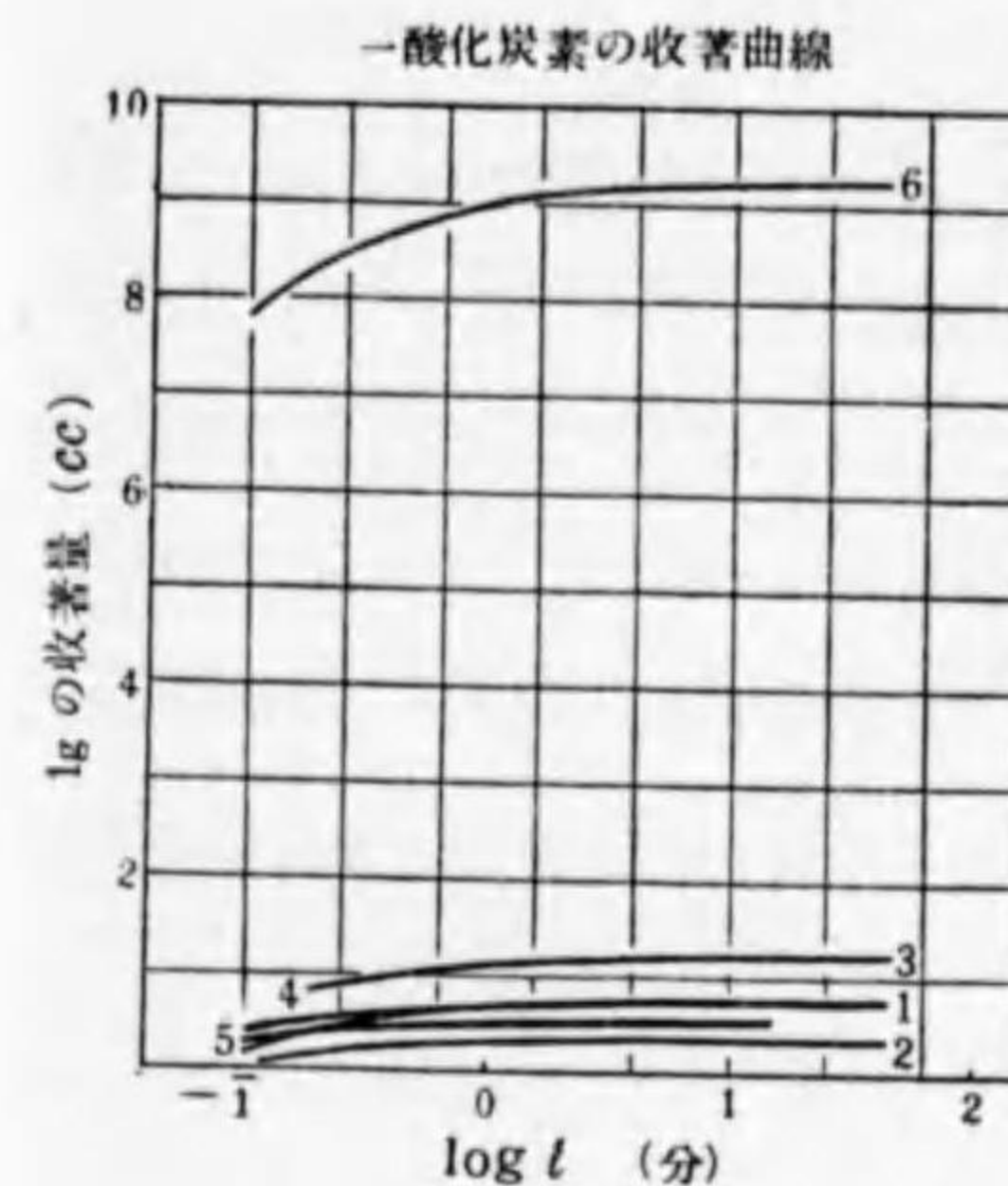


(3) 活性白土

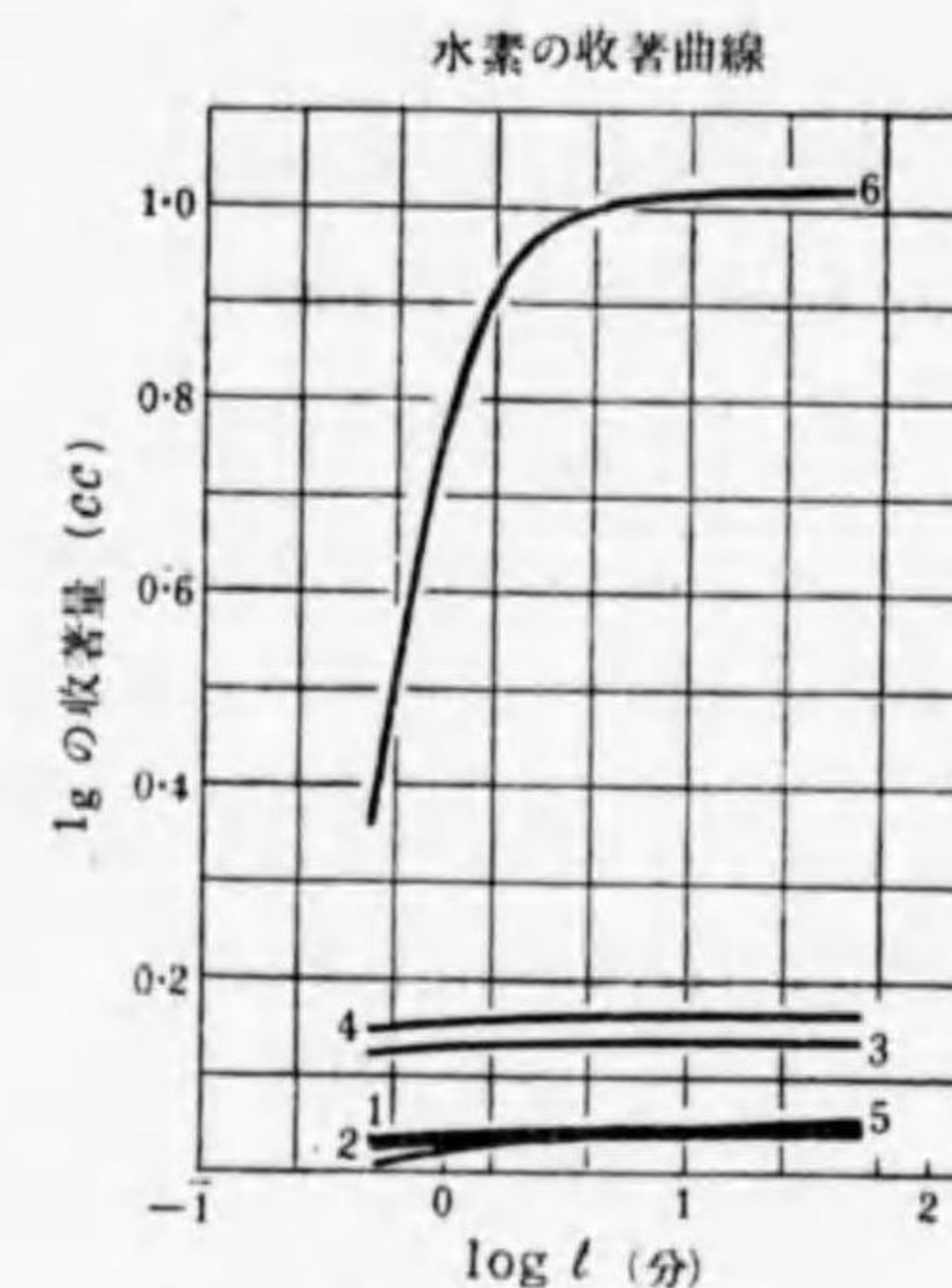


(4) フランコニット K. L.

第22圖 續 き



(5) 珪酸ゲル



(6) ノーリット

著劑1瓦により收着せられたる標準状態に於ける氣體の容積(cc)を示すものである。

酸性白土・珪酸ゲル等の收着劑に一定壓の氣體を接觸せしむる時は初めは急激に收着が起り次に數分後には速度遲減して平衡状態に達したるかの如く見ゆる、更に長時間測定を續行する時は收着現象が猶繼續せられ居る事が判る、即ち氣體收着現象は二段に行はれるものの如くである。第一段は急激に第二段は緩慢である。酸性白土・珪酸ゲル等は加熱乾燥前に水分は吸着水として存在する、此水分の部分に先づ氣體分子が進入して其周囲の表面に氣體の收着が行はれる、之れが第1段の收着である、次に表面に收着せられたる氣體分子が固体分子内に分散するに至る、之れが第2段の收着であらう。従つて第2段の速度は緩慢である。フランコニット K.L.にアンモニヤを收着せしめたる場合の收着速度實驗式を算出せしに

$$v_1 = 68.42 + 54.4 \log t, \quad v_2 = 97.91 + 2.43 \log t.$$

前者は第 1 段、後者は第 2 段の收著速度を表はし得べしと考ふと。

本実験に於ては氣體收著量は凡て 1 瓦に付きての收著量 (銚) を示したるものである。實際にノーリットの假比重は酸性白土に比して 3 分の 1 である、故に若し夫々單位容積の收著劑に依る收著量 (銚) を以て表示すれば酸性白土屬粘土もノーリットも互に近似の數値となるのである。

供試せる氣體としてはアンモニア・ガス、炭酸ガス、メタン、アセチレン、一酸化炭素、水素及び空氣である。各種ガスに對する收著力多きものより順次に記すれば次表の如くである。

供試ガス	第 1 位	第 2 位	第 3 位	第 4 位	第 5 位	第 6 位
アンモニア ガス	ノーリット	フランコ ニット	活性白土	糸魚川白土	鶴岡白土	珪酸ゲル
炭酸ガス	ノーリット	フランコ ニット	活性白土	鶴岡白土	糸魚川白土	珪酸ゲル
メタン	ノーリット	活性白土	糸魚川白土	鶴岡白土	—	珪酸ゲル
アセチレン	ノーリット	フランコ ニット	活性白土	糸魚川白土	鶴岡白土	珪酸ゲル
一酸化炭素	ノーリット	活性白土	フランコ ニット	糸魚川白土	珪酸ゲル	鶴岡白土
水素	ノーリット	フランコ ニット	活性白土	糸魚川白土	鶴岡白土	珪酸ゲル

又收著せられ易きガスの順序を記すれば、アンモニア、炭酸ガス、アセチレン等である、一酸化炭素、メタン、水素は收著せらるゝ量は少量である。

第 11 章 吸著及び解膠

著者及び山本は第 3 編「酸性及反應及其理論」中及び第 5 編「酸性白土の諸作用」中に於て吸著作用に關し説明を試みたるが田中芳雄、桑田勉氏は「酸性白土類の吸著作用」と題し工化・昭和 4 年 10 月に詳細報告された。

兩氏の研究第 1 報は主として非水性溶媒中に於ける乾燥白土の吸著作用に關するもので其結果得られたる理論は次の如くである、白土の吸著作用は活性炭のそれと著しく異なつて居る、即ち被吸著體の界面張力等に關係なく強き陰性團を有する化合物を選択的に吸著するものである、従つて白土の脱色効力は溶媒の種類即ち陰性團の有無に依り著しき影響を受くるものにして例へばアミン或はアルコール類は白土が色素を吸著する以前に夫々アミン基又は水酸基に於て選擇吸著を受け従つて白土の色素に對する吸著力は甚しく減少する、依つて白土の應用又は脱色力試験に於て被吸著體の性質を考究するに先だち先づ溶媒と白土との關係を考慮するの必要あり、而して斯の如き白土類の陰性團吸著には化學的又は原子價的力の存在を推定すと云ふにある。

酸性白土の吸著作用に關する 2~3 の考察としては次の如く報ぜられて居る。一般に吸著と稱せらるゝ現象は決して簡單なる事柄にあらず現在に於ては著者等は未だ白土吸著作用の根本を云々するを避くると雖其吸著作用は從來一般に理解せられたる活性炭の吸著作用と異なることは明らかである、即ち白土類の吸著は界面張力に支配せらるゝ事なくして被吸著體の化學性に支配せらるゝものである、其結果例へばベンゾール中にて吸著されたる色素はヘキサンにて溶出する事は困難であるが表面張力の遙かに大なるアルコール又はアミンの如きものに依つては容易に溶出せらるゝ、又アルコール類に於ては分子量最小なるメチル・アルコールは最も強く吸著せられ分子量増すに

従ひて吸着力を減少する、是等の事實は従來の活性炭に依つて得たる吸着概念と相反せる結果を示して居る。

酸と鹽基との反應に於て酸が殆んど不溶性なる場合を假定すれば其處に起る中和反應は1種の吸着現象である、其場合の吸着力は専ら化学的力或は原子價的力に支配せられる、白土類が膠質的微粒より成立する以上界面エネルギー現象の存在を否定し得ざれど白土類が陰性團の選擇的吸着する化学的に特殊なる方向の吸着力を示す事實は明らかに其吸着に化学的力の存在を示せるものにして之を化学的吸着 (Chemical Adsorption) 或は原子價的吸着 (Valence adsorption) と稱し得べしと信ずる。以上は脱水せる白土の吸着作用に関するものである。

水は溶媒中最も極性 (Polarity) の發達せる化合物にして其中には強い陰極部と陽極部とが存在し1部は全くイオンに解離せるは既知の事である、即ち水の分子は強き陰性團ヒドロキシル基を有すれども同時に之と同量の強き陽性團の水素基を有する、これが爲め水の性状は全く中性である、従つて水素基をアルキル基にて置換せるアルコールが鹽基的性状を有するは容易に想像し得らるゝ處である、水溶液中の白土は水のヒドロキシル基を選擇的に吸着 (化学的に吸着) せる結果白土粒子の周圍は多數の水素基或は水素イオンを以て圍繞せられ白土或は珪酸ゲルの酸性の1原因をなすものと想像する、斯の如き状態に於ける白土の色素吸着作用が無水状態の色素脱色作用と一致せざるは寧ろ當然にして然かも白土類の水溶液中の色素吸着作用は單なる吸着と考へ得ざる事實がある。近時バーテル氏等 (F. E. Bartell and E. J. Miller, J. phys. Chem., 1924, **18**, 992; E. J. Miller, J. phys. Chem., 1926, **30**, 1162; 1927, **31**, 1197) は無灰活性炭も水中に於ては加水分解的選擇吸着をなすことを示せるも吸着方向は被吸着體の條件により必ずしも一定せず、白土類が常に鹽

基類を吸着するのとは稍趣きを異にする。第1報綜括の要旨は次の如くである。

(1) 脱水せる酸性白土及び珪酸ゲルの吸着作用に就て研究した。

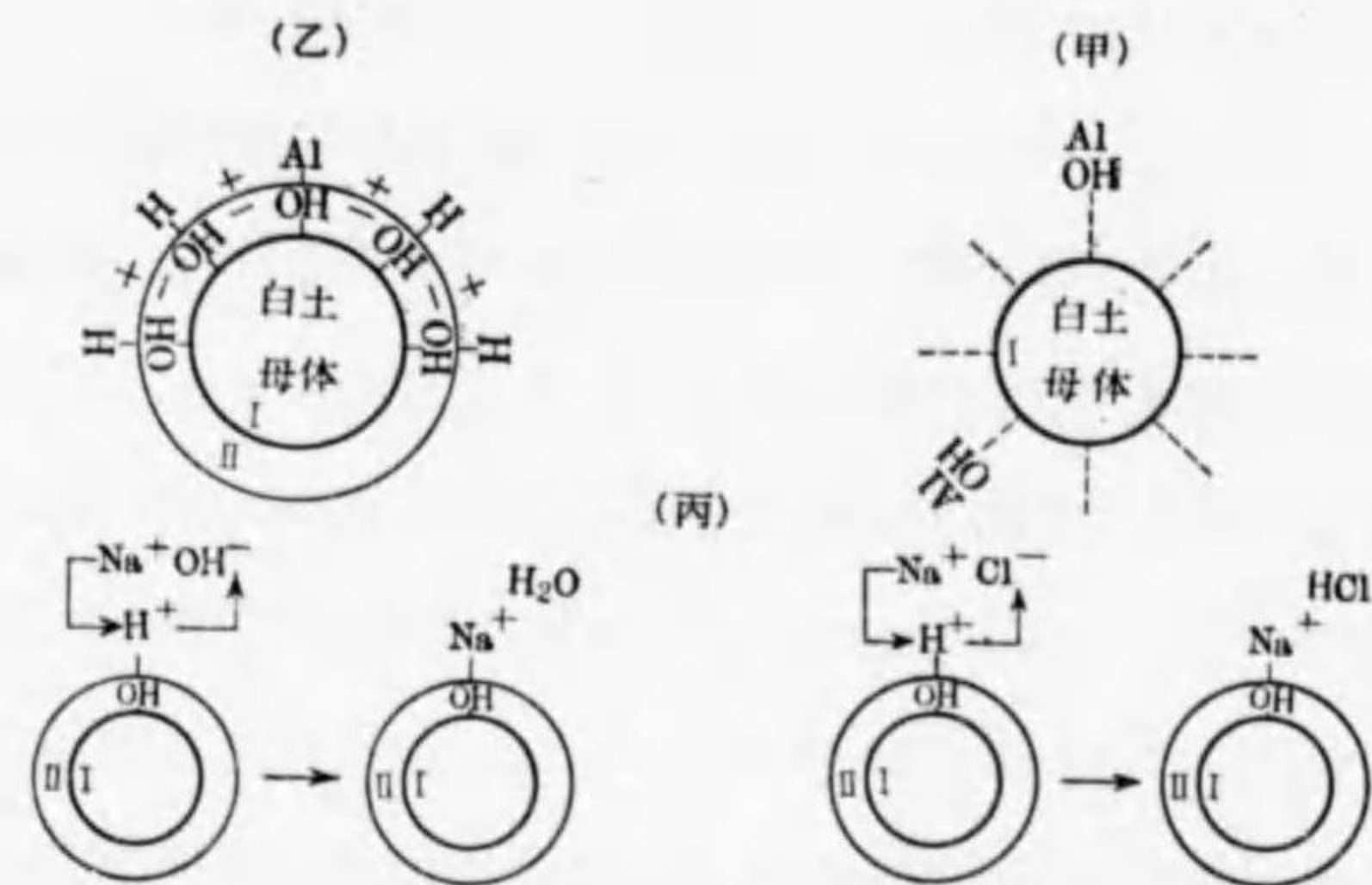
(2) 脱水白土類の色素に對する吸着力はベンゾール、ヘキサン等の炭化水素溶液中に於て最大である、之に他の溶媒を存在せしむる時は一般に吸着力は減退する、而して是等添加溶媒の白土吸着力の阻害作用はアミン類、アルコール類、ケント類、ハロゲン化合物等に於て顯著である、又同族體にありては分子量の小なるもの程影響が大である。

(3) 色素のベンゾール溶液に他種溶媒を添加する事に依る白土類の吸着力減退の現象を考察して白土類は溶媒の陰性團の選擇吸着をなす事を示した。

(4) 白土類の陰性團選擇吸着には化学的或は原子價的力の存在せるを認め、白土、珪酸ゲルの吸着は化学的吸着又は原子價的吸着と稱し得ることを示した。(附記) 本實驗は供試白土としては小戸白土(黄)を、又色素としてはインドフェノール(鹽基性色素)パラニトロアニリン(酸性色素)を使用されたものである。添加溶劑としてベンゾール、ヘキサン、ヘプタン(以上炭化水素)メチル・アルコール、エチル・アルコール、イソプロピル・アルコール、正ブチル・アルコール、イソブチル・アルコール、イソアミル・アルコール、(以上アルコール類)アセトン、メチル・エチル・ケトン(以上ケトン類)、トリ・エチル・アミン、アニリン、ピリジン、(以上アミン類)臭化エチル、沃化エチル、クロ、フォルム、四鹽化炭素、クロロ・ベンゾール、(以上ハロゲン化合物)エチル・エーテル、二硫化炭素、フェノール、ニトロベンゾール(以上雜類)を使用されたのである。

第2報は田中・桑田・古田迪氏の報文である、(工業化学雜誌昭和7年6月)報

文中水溶液中に於ける酸性白土の吸着機構に關しては左の如く記載せられて居る、大體に於て著者等が嘗つて酸性反應を呈する理論並びに色素吸着に於て二重層を引用して説明したる處と一致する、但し其説明の方式は異なつて居る。



第23圖 酸性白土の吸着作用説明

(甲)は脱水せる酸性白土の吸着性を示す、活性面 [I] は活性珪酸の残存原子價に依る強力なる陰性團吸着力を有する、アムモニアの如きは發熱して吸着せらる、白土の活性面に於ける吸水及び脱水の可逆的作用は主として此力に依つて起るものと考へらる。天然産酸性白土は珪酸以外にアルミナ、鐵其他の物質を含む、其等の1部は [I] なる活性面上にあつて活性珪酸の作用を妨害するのである、従つて是等を鹽素ガス等にて處理して活性化して除去すれば陰性團吸着力は著しく増加せらる、又鹽酸ガス等を使用して活性化する代りに反對にアルカリを以て中和すれば結合せるアルカリは不揮發性なるを以て加熱するも最早活性珪酸の残存原子價を生ぜざるを以て白土吸着力を減退する。

次に酸性白土を水中に投ずれば [I] 活性面の陰性團吸着作用は水の [OH] 基

を吸着し、爲めに水分子は電離して他方に [H] を放つ其結果此處に新らしく [H] にて覆はれた面 [II] を形成する、水溶液中に於ける吸着性は主として酸度及びアルミナ類に支配せらるゝ事實より考ふれば水溶液中に於ける白土の活性面は [I] にあらずして (乙) の [II] である、[II] 面の内部は分子量大なる一種の陰イオンと考へ得べく白土の全體は一種の不溶性酸であると考へられる。

酸性白土をアルカリにて中和することは酸をアルカリにて中和すると同意義である、[II] 面上の [H] をアルカリイオンにて置換することである、白土を中性鹽例へば NaCl にて處理すれば一部の [H] は [Na] と交代して一定の平衡關係を保つべきである、而して此處に吸着せられた [Na] が白土をアルカリにて中和せる場合の [Na] と同一状態にある事は (丙) に示すが如くである、即ち中性鹽にて處理せる白土とアルカリにて中和せる白土の諸性状が一致する所以である。

[II] 面上に吸着せられた [Na] は [I] 面より考ふれば NaOH の形をとり酸に對しては依然としてアルカリとして作用し得べきを想像せらる、實際に於て白土の鹽基性染料吸着に際し色素吸着力と白土の酸度とが逆行しアルカリ中和又は中性鹽處理白土が原土に比し更に強き吸着力を示せるは全く前記の如き状態に吸着せられたる [Na] が NaOH として作用し、鹽基性染料の酸を中和し遊離色素鹽基を生成せしむる結果にして酸性染料に於て之れと反對にアルカリ中和白土の吸着力が著減せしは [II] 面上の [H] の量が減少した爲めである。

酸性白土に存在するアルミナ類は色素吸着に際し常に中和又は中性鹽處理にて吸着せられたるアルカリと全く同一の行動を取る、中性鹽處理に依つて若し [Al] のみが [Na] と置換するものならば白土の酸度は減少する事なく又

鹽基性色素に對する吸著力も増大せざる筈である、即ち白土中のアルミナ類は恰も白土を中和せる際のアルカリの如き極めて反應し易き状態に結合して存在し且白土を中性鹽にて處理する場合はアルカリ陽イオンはアルミナのみならず [H] をも置換し一方中性鹽の陰イオンは白土の [H] と酸を形成し之れが更にアルミナ、鐵等の鹽基性物質に作用すると考ふるを至當とする。

結論として次の如く報告されて居る。

(1) 水溶液中より酸性白土の鹽基性染料の吸著は主として色素鹽基と酸性白土の表面に於ける活性珪酸との造鹽反應に依つて起る、此際アルミナの如き非酸性質は色素に結合せる酸を中和し色素吸著を増進せしむる作用がある。

(2) 酸性白土の酸性染料の吸著は主として色素なる色素酸鹽より色素酸を遊離せしむることに依つて起り嚴密なる意味の色素吸着でない、従つて酸性染料が白土に吸著せらるゝや否やは専ら該色素酸の水に對する溶解性に關係する、但し色素の種類により白土のアルミナ類と結合し或は鹽基性團を有する酸性染料に於ては該鹽基性團に基因する少量の吸著は起り得るものと考へらる。

(3) 直接木綿染料コンゴ赤は紫色となりて強固に吸著せられ媒染染料アリザリンは酸性白土のアルミナ類と結合して赤色を呈する。

(4) 中性鹽にて處理せる白土はアルカリ中和白土と同様の吸著性状を有する。

(5) 酸性白土の非水溶媒に於ける活性面と水中に於ける活性面とは同一にあらずして前者は活性珪酸の殘存原子價に依り、後者は水素イオン、アルミナ等により夫々の吸著性を呈することより酸性白土の水中に於ける諸性状に説明を與へた。

糖業に關係して吸著劑の活性度を測定した報告がある、K. Skunmburdis 氏 *Kolloid-Z.*, 55, 150-5(1931)。吸著劑の活性度を N/8 溶液よりの Iso-Amyl-alcohol の吸著によつて測定したのである、糖炭、ブナ炭、ノーリットは全く作用がない、活性で作用せるものを強弱の順次に列記すればフロリデン XXS, テラナ (Terana), 骨炭, Carboraffin ($ZnCl_2$ にて活性化せる脱色炭) 血炭, Carbo-Medicinalis 及び Supranorite (蒸氣にて活性化せる脱色炭) である、内フロリデン及び Supranorite はアルカリ性であり、他は凡て酸の様である、酸度又はアルカリ度を測定するには中性の石炭酸カリ又は鹽酸キノロン溶液を以て能く洗滌したる炭を處理して其の濾液の反應を見るにある、炭の存在にありて 25% の蔗糖を夫々 25°C 及び 60°C に於て檢したるが僅かに轉化せるを見る、之は吸著炭の酸度に基因すると思ふ。觸媒的には影響せぬ。糖業に於ては吸著劑の使用は酸及び糖蜜色素を吸著すべき酸及びアルカリ吸著劑を共に具備する事を要する。

Herald Phelps 氏は種々の P_{II} の下に Proponic acid, Hexoic acid, Oxalic acid, *n*-propylamine, *n*-butylamine 等に對するフーラス・アース吸著に關して實驗して報告して居る。(Chem, Abst, 1931)

E. V. Boguslawski 氏は粘土の膨潤に關する研究を發表して居る、最大の膨潤は NH_4OH , $LiOH$ 及び KOH の順序で起る、鹽基の作用は眞の吸著に基因する、鹽基の Ionization の度は膨潤と密接な關係がある、吸著は Ion exchange を招來する。蓆酸アンモニア $(NH_4)_2C_2O_4$ は強い膨潤作用を有する。(Kolloid Beihefte 34, 1932) (Chem, Abst, 1932)

D. P. Grellie 氏はフーラス・アースの有機化合物に對する吸著に就て次の如く報じて居る、18種の有機化合物に就て檢し珪酸ゲルの吸著は有機化合物の鹽基の強さに、アルミナは酸の強さに比例する、水酸化鐵は不規則であ

る、フーラス・アースの吸着は大體珪酸ゲル型である、吸着の強弱は吸着劑調製法の如何により著しく異なるものである、(J. Am. Chem. Soc, 50, 688, 1928)

J. D. Haseman 氏はフーラス・アースの脱色作用は Disilicic acid に基因する、此酸は電氣的エネルギーを分離するにより色素を油より沈澱せしむる力がある、處理後濾別すれば炭素の如き形成物を油より除去する事が出来る。油中の色素は Azohumic nature のものである、此物は酸には影響せられる、又加熱に依つても變化せられる、此物はフミン酸 (Humic acid) と全く同一のものである、良質のフーラス・アースは地下の水準下に於て硫酸の作用によつて活性化されたものである、此硫酸は第一次的に地中の硫化鐵又は Marcasite より生成されたものである。脱色力は比重、可塑性、硬度、粉末度、吸着性等に直接關係するものではない、要するに Disilicic acid と色素の兩者の作用にて放たれたる H イオンに關係する、或はコロイド的の酸又は多少固體に於て接觸する事によるラヂウム (Ra) が作用するが如く電氣的エネルギーを放散する事に關係すると思はれる、アースの脱色力を回復すると云ふ事は吸収されたアルカリを驅逐し Disilicic acid よりイオンを多く放出せしめるにある云々。(J. Phy. Chem, 33, 1929)(Chem, Abst, 1930)氏の説く所は甚だ判明を缺くも吸着理論は著者の發表せる二重層説に類し又成因も同様であるかの如くである。

O. Eckart 氏はアース中の有機物が脱色力に影響せざるや否に就て檢した、有機物の測定としては KMnO_4 酸化滴定法を取つた、供試料5種を檢し夫々アース5gを取つたのである、其結果フミン酸として計算し0.00064~0.00136gとなつた、結局之等の有機物は脱色力には影響なきものと云ふ事に結論して居る。(Chem, Abst, 1934)

第12章 酸性白土に於けるテイキソトロビー及關聯現象

玉蟲文一・鈴木英雄氏はテイキソトロビーに關し日本化學會誌第58巻(昭和12年)に報告されて居る、其實験法概略及び總括を下記する、酸性白土本質に關する論議の一資料で重要な研究であると思ふ。

酸性白土の5~10% 蒸留水中懸濁液を作り分別沈降によつて比重大きく粗大の部分並に上部の浮游物を除去したる殘部を採取した、之の分析結果は下表の左側に示す、次に此物の懸濁液を Mattson 型電氣透析器によつて電壓110Vの下に電氣透析すること毎回8~10日間、此際懸濁質は陽極に於て沈著する、かくして電氣透析を経たものは沈降又は遠心沈降によつて液と分離し110°Cに於て乾燥し瑪瑙乳鉢の上で充分に微細に粉碎し之を實驗に供した、此白土の分析値は下表の右側に示す、電氣透析の結果自然白土の中に鹽基性部分(特にアルカリ及びアルカリ土)が部分的に除かれる、此除去を充分進める爲めには長時間の透析を必要とするのであるが上記の電氣透析の條件の下では大體1週間位經過すると定常状態となつて其以上の除去は困難の如くに見えたので8~10日で透析を打切つたのである。

	自然白土	透析白土
SiO_2	69.39 %	69.71 %
Al_2O_3	14.40	13.43
Fe_2O_3	3.50	3.79
CaO	3.01	2.63
Mg ₆	1.99	1.42
$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	1.20	1.06
灼熱減量	8.56	8.15

次に總括を記する。

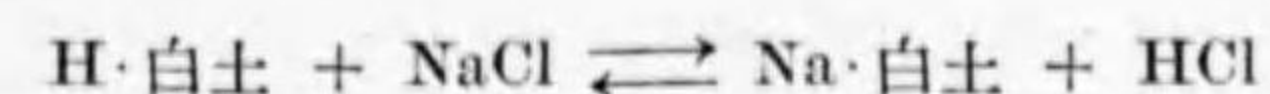
(1) 自然酸性白土は電気透析によつて其中のアルカリ及びアルカリ土金属を失ひ同時に其懸濁液の pH は減少する、この故に酸性白土はベントナイトの如き 1 の鹽基交換性の物質である、然しベントナイトに比すれば酸性白土は既に自然界に於て相當の鹽基交換を経たものゝ如く思はれ寧ろ一種の水素粘土と見做さるべきものである。

(2) 電気透析を施した酸性白土は電解液溶液中に於て多かれ少かれ膨潤の現象を示す、この事は懸濁液の沈降容積の測定によつて知られる、アルカリ鹽の溶液中に於ては中間的の濃度の所で沈降容積の最大が示され且つ $Li > Na > K$ の順位が認められる、アルカリ土鹽に於ては沈降容積が高濃度に至るに従つて徐々に増大する、アルカリ鹽基に就ては極低濃度に於て懸濁液は却つて混濁を生じ沈降容積の測定が困難であるが測定の可能の範圍で沈降容積は低濃度に於て大となつてゐる、且つ $Li > Na > K$ の順位がある、アルカリ土鹽基も同様に低濃度に於て沈降容積の最大を示すが一價のものに比すれば小さい。酸性白土は其膨潤性に於てベントナイトと水晶との中間的性質を有すると思はれる。

(3) 透析酸性白土はアルカリ鹽溶液中 33% の懸濁液に於て顯著なるテイキソトロピーを示す、而してテイキソトロピーを特徴づくべき固化時間は各鹽につき中間濃度に於て最小となる、固化時間の最小は大體に於て沈降容積の最大と對應してゐる、アルカリ鹽基に就ては固化時間が懸濁液生成後時間と共に變化する傾向があるが約 1 ヶ月後何れも低濃度 50 ミリモルに固化時間の最小が現はれる、但し懸濁液の濃度は 16% である、そして此固化時間の最小は大體に於て沈降容積の最大に對應してゐる。

鹽、鹽基何れの場合もカチオンのテイキソトロピー的效果に於て $Li > Na > K$ の順位が認められる、二價カチオンの影響は著しく小さい。

(4) 電解質溶液中に於ける透析白土懸濁液の P_H は電解質の濃度と共に變化する、NaCl 溶液中 10% の懸濁液を作り其限外濾過によつて得る濾液に就て P_H を測定すると P_H の値は NaCl の濃度の増加と共に初め稍急に後徐々に減少する其有様は



なる中和反應を裏書する。

而して何れの場合もテイキソトロピーの最大條件は上記反應に於て Na·白土が最大量生成し且之れが最も解離した状態に在ることによつて與へられると考へられる。電解質が過剰にあると Na·白土の電離が阻害されて粒子の凝結が促される。

(5) 透析白土の 0.5% 及び 2% の稀薄懸濁液につき電解質 LiCl, NaCl, LiOH, NaOH による凝結を觀察すると鹽の場合は何れの濃度に於ても外見上同様の凝結が行はれる、唯中間濃度に於て凝結體の沈降容積が最大となり此位置が略テイキソトロピー最大の位置と一致する、鹽基の場合は高濃度より低濃度に移るに従つて凝結體の沈降は緩慢となり且沈降容積は大となる、30 ミリモルに於て最大沈降容積が示されるが之以下の濃度になると最早凝結は部分的に行はれるに過ぎず、懸濁液は粗大粒子の沈降した部分と永く混濁する部分とに分かれる、濃度による此限界は相當顯著に認められる、此場合も凝結體の沈降容積の大なることがテイキソトロピーの大なることと相對應する。

(6) 電解質溶液中の白土懸濁液は之を毛細管中に加壓流動せしめると所謂可塑性流動を行ふ、各濃度の NaCl 溶液及び NaOH 溶液中の懸濁液 (10%) に就て測定し所謂收量値 (Yield value) 及び流動度を決定する、其結果 NaOH 溶液に就て收量値は中間濃度に於て最大値を示し且此位置は略

テイキソトロビー最大の位置と合致する事が知られる、又 NaOH に於ても略同様の結果が得られる、流動度の變化は收量値の夫れと殆んど正しく相反的に示され前者の最小が後者の最大に對應する、故に白土懸濁液の可塑性は其のテイキソトロビーと大體に於て併行してゐると認めてよい。

以上を總括し酸性白土懸濁液に就てテイキソトロビーの大なることは沈降容積の大なること従つて粒子間の填充の緊密でないことも可塑性が大きく流動度の小さいことも互に相關聯してゐることが明らかであり従つて水素白土が特に水和度の大きなカチオンを交換的に採入れて最も解離した状態の鹽基白土となるとき顯著なテイキソトロブ性を得るといふ事實が理解されるのである。

氏等は懸濁液の P_H の値は略電流の強さと併行して時間の経過につれて次第に低下して來る事實より酸性白土中のアルカリ及びアルカリ土イオンが溶媒中の水素イオンと交代することを推定されて居る、而して酸性白土も亦パームチット、ゼオライト、ペントナイト等と同様に一の鹽基交代性の物質と考察して居られる、酸性白土は天然の儘で其懸濁液は酸性を呈し天然界に於て既に或程度迄鹽基交代を経たものとし、酸性白土は寧ろ天然の水素粘土 (Wasserstoffton) と呼び得るであらうと記せられて居る。

(付記) 著者はテイキソトロビー及關聯現象に就ては全く智識を缺く、従つて此處に完全に要記する事が出來ない、此興味ある現象に對し研究者は充分に原報文を熟讀されん事を望むものである。

第6編 石油工業と酸性白土

第1章 總 說

現今酸性白土又は活性白土の生産量の90%は石油工業に向つて使用されて居る、既に第4編に於て説明した如く酸性白土は實に數多特種の作用を呈する、而して其根本は吸著性の大きなるに基因するのである、石油工業への最初の應用は脱色にあつた。吸著は一物質の表面に於ける物質の集積又は捕收の現象である、古來より木炭、骨炭等は石油脱色用に供せられたものであるが酸性白土は之等に代りて使用されるに至つたのである。

吸著性と觸媒とは密接なる關係がある、酸性白土は石油炭化水素を重合する、又之を接觸分解 (Contact Cracking) する機能を有する、此重合及び分解作用は石油の氣相に於ても亦液相に於ても共に應用されて居る。

要するに酸性白土の石油工業に應用される範圍は頗る廣い、其主なるものを擧ぐれば次の如くである。石油中に僅かに殘存する水分の除去。製油の色相の改善。不飽和炭化水素特にダイオレフィンの吸著除去即ち變色防止。抗乳化度の増進。石油中或種硫黃化合物の除去。氣相及液相に於ける重質油の分解。オレフィンガスの重合。變壓器油の回収。藥用ペトロラタムの製造其他最輕揮發油の捕收。人造石油の製造等である。而して將來酸性白土又は活性白土の應用は氣相に於ける接觸分解又は接觸重合の方面に向ふであらうと推定する、次の第2章以下に於て酸性白土の應用に就て記する。

第2章 石油の脱水及び脱色

石油を水洗ひにかけた後に往々少量の水分を洗油中に混存する事がある、此水分を除去するには少量の乾燥白土を添加攪拌然る後静置するか又は濾過すれば除水する事が出来る、之れは周知の事で石油工場にて実施して居る、此處に説くを要しない。

石油脱色剤の今日に至る迄の變遷を記する事とする。

1811年フィヨール氏 (Fignier) は初めて石油類の脱色剤として骨炭を使用した、1828年にデウモン氏 (Dumon) 粒状骨炭を使用しポール氏 (Poul) は之れが回収法を實行した、1867年ホッホステッテル氏 (Hochstetter) は赤色血滴鹽製造残滓を脱色剤として推奨した、此物の成分は炭素=19.20%、石灰=14.82%、苦土=0.94%、鐵及礬土=13.83%、珪酸=12.84%、無水硫酸=9.90%、炭酸=3.05%、水分=11.87%、不溶解分=13.65%である。1873年スミス氏 (Smith) 等は水ガラス溶液に鐵及び滿俺の鹽類を加へて得たる沈澱物を脱色剤に推奨して居る。1890年ステルン氏 (Stern) は人工的に製した珪酸を石油の脱色剤として使用する特許を得て居る (英特許 7,142 號)。同年獨逸サウダー氏 (Sauder) は鼓風爐よりの爐滓加工品を石油脱色剤に使用する特許を得て居る (獨特許 11,951 號)。1892年スコレー氏 (G. W. Scollay) は磁鐵礦又は褐鐵礦を硼砂或は鹽化石灰と熔融して1種の脱色剤を得た (米特許 474,864 號)。1893年フロリダ州クインシー地方より1種の珪酸アルミニウム-マグネシウム鹽を發見し之を英國産のフーラス・アースと考へて脱色用に供した、1895年初めて今日のフロリダ・アースを發見するに至つたが廣く應用されるに至つたのは1900年以降である。ヒルツェル氏 (Hilzer) の1904年フロリダ・アースに関する報告は前章に記載して置いた。

1898年にはレーエ (E. Reye) 氏の鹽化石灰煨焼物の特許がある、又1900年ヘルレル氏 (O. Heller) の煨焼マグネシヤの特許がある。1901年 (明治34年4月) 著者は酸性白土を使用する石油精製法に就て本邦特許 4,671 號を得た。著者は燈油・中性油・潤滑油等の夫々未洗油及び仕上油に對し蒲原白土、白河白土、加賀白土、賀茂土・蛙目陶土、白陶土、木節粘土其他を脱色剤として使用して其効力を比較したるに酸性白土に屬するもののみが著しく脱色力有効である事を確めたのである。

弱酸性白土の不飽和炭化水素に對する作用、白土の粉末度と脱色力及び加熱度と脱色力、操作回数と脱色力との關係、及び白土應用装置及び試験等にて實驗報告した (工化・34編明治36年) 前刊行の「酸性白土」に記載せるも此處には省略する事とした。

グイセリン氏等 (Guiselin) はフーラス・アースに最も高き脱色力を與ふるには完全に加熱乾燥するを要すと。ウエルシュ氏 (M. J. Welsh) は1915年米特許 1,159,450 號を得て居る、此方法は原土を溫鹽酸にて處理しアース内に含有せられ居るアルカリアース化合物及び不純物を溶解し去り後之を焙焼洗滌以て脱色力を増進すると云ふのである。(Bacon and Hamor; The American Petroleum Industry Vol. II, 1916) グレーフェ氏 (Graef) は獨シレシア産アースを 400°C に加熱して脱色力を増進せりと報じ (Petroleum, 3, 1907) 之に反してウェスソン氏 (Wesson) はアースの化合水を全部加熱驅逐すれば植物油の脱色力を減退すと (Min. Eng. World, 37, 667) パーソンス氏 (Parson) は化合水の有無は凡てフーラス・アースの脱色力の良否の因子でない、或物は化合水を除去するも亦効力があると。1915年テラー氏 (Tayler) は焙焼せる石灰質砂岩を脱色剤とする英特許 20,409 號を得た。1915年ゴウチエ氏 (Gautier) はボーキサイトを焙焼したるものを脱色剤とするを推奨した。

1918年カムベル氏 (Campbell) 著 "Petroleum Refining" 中に左の記事がある。今日広く使用せられて居る石油脱色剤には

- (1) 骨炭 (Bone Charcoal)
- (2) 日本酸性白土 (Japanese acid clay)
- (3) フーラス・アース (Fuller's earth)
- (4) ボーキサイト (Bauxite)
- (6) 活性炭 (Active charcoal)

氏は特にボーキサイトは石蠟の脱色剤として有効なる事を記して居る、著者は大正14年5月印度産ボーキサイトを焙焼粉末とし種々石油類に試みたが其効力は酸性白土に及ばざる事を認めた。1924年カウフマン氏 (H. I. Kauffman) は石油精製上に於ける吸着剤と題し次の如く記して居る。

「酸処理粘土 (Acid treated clay) は石油工場に於て接觸濾過法 (Contact filtration) に依つて使用せられる、此法は石油に粉末粘土を混和し加熱濾過機にかけて濾過澄明とするのである。加州産粘土ハロイサイト (Halloysite) 同パイロヒライト (Pyrophyllite) 又はモンモリロナイト (Montmorillonite) の如きは其儘にては脱色効力を有せざるも之等を酸にて処理する時は大に脱色力に富むものとなる。

珪酸ゲルはガソリン及び燈油の精製用に使用せらる、之れは硫黄化合物を除去し且又或度迄石蠟を除去して製品の凝固点を低下する事が出来るからである、又乳化を惹起する基因をなす化合物をも除去する事が出来る。

脱色用土は通例 260°C~490°C に加熱する、操作を「テムパー」(Temper) と云ふ、但し土の種類に依つては「テムパー」を行ふと却つて脱色効力を失ふものもある。

ガソリン又は燈油分を精製するには通例之等を攪拌機を具備する貯槽に收

め之に白土を添加して攪拌する、然る後静置して上澄油を収むるか又は直に濾過機にかけて濾別する、斯る方法を接觸法 (Contact process) と云ふ。此方法にありては製品の種類は1種である、接觸時間と吸着力との関係曲線はロガリズム的である。潤滑油の場合には温度は120°C~180°Cにて処理する。處理時間は15分内外とする、加温處理の際は白土中より水蒸氣を發生する、攪拌機の攪拌作用の外に此水蒸氣は攪拌を助くる効果がある、又同時に油の酸化を防止する、加温の儘濾過機にかけて濾過して白土と油を分離する、廢白土は540°C~760°Cに煨焼して再用する。石蠟の脱色又はコルザ油精製の場合には粒狀白土を充填せる濾過筒を通過せしむる、此場合は所謂濾過法 (Filtration process) と稱する。蒸氣精製潤滑油原料に此法を應用する場合には數種比重の異なりたる潤滑油を収め得る、粒狀白土にて濾過する場合にはフロイドリッヒ氏吸着現象に従ふ。」

グラーフ氏 (Graefe) は獨逸シレシア産白土に關して報告して居るが實驗の結果シレシア産白土は其脱色効力に於て到底 フーラス・アースに及ばずと。氏は燈油、ワセリン、石蠟及地蠟等に試みたのである、詳細は「酸性白土」第2版に記載して置いた、今此處には省略する、獨逸に活性白土の製造の始まりたるは蓋し良質天然産アースなき結果と思はれる。

其後各種の名稱を付して石油油脂其他に對する脱色剤として販賣され居るもの及び在來よりのものを要記すれば次の如くである。

- (1) フーラス・アース (英國産) (Fuller's earth)
- (2) フロリダ・アース (別名フロリデン) (米國) (Floridin)
- (3) 日本酸性白土 (Japanese Acid Clay)
- (4) ロイドリアゼント (Lloyd's Reagent) (フーラス・アースの事)
- (5) シリトニット (Silitonit F. 及び同 F. S) (獨逸)

- (6) ババリット (Babarit) (獨逸)
- (7) カムブリン (Cambrin)
- (8) ヒルトロール (Filtrol) (英國)

活性白土に屬するもの

- (1) 酸處理粘土 (Acid treated Clay) (米國)
- (2) 日本活性白土
- (3) トンシル (Tonsil) (獨逸)
- (4) フランコニット (Franconit) (獨逸)
- (5) テラナ (Terana)

此他に珪酸ゲル、ポーキサイト及びベントナイト等が提唱されて居るが是等は未だ多量には使用されて居らない状態である。

要するに廣く使用されて居るものは所謂酸性白土屬粘土である。

近來は又酸性白土の表面に各種の無機鹽類を定著して化學的に精製脱硫の目的を達成せんとする考案が數多提唱されるに至つた事は注目に値する。

脱色又は精製に當つて具備すべき酸性白土の性質は蓋し次の如くであると考ふる。

- (1) 一定の色相迄脱色するに要する使用量の少なき事。
- (2) 沈澱法に依る場合には均一に速かに沈降する事、攪拌法による場合には濾過し易き事。
- (3) 油の失量大ならざる事。
- (4) 處理白土より油を回収するに困難ならざる事。
- (5) 價格の低廉なる事。

等である。

元來石油は各種沸點を異にせる炭化水素の混合物である、沸點高き部分に

至るに従つて有色となる、蓋し沸點高き部分には或種の有色の炭化水素が溶存するならんと思はる、此種の有色化合物は酸性白土を非常に多量に使用するにあらざれば水白色に仕上げる事は困難である。低沸點の揮發油分又は燈油分の有色又は變色するは多くは不飽和炭化水素特にダイ・オレフィン類の溶存に基因する事は著者が米國チャスタ印燈油に對する脱色試験結果の結論に依つて明らかである。斯かる場合には酸性白土を使用すれば容易に色相を水白色たらしめ且つ變色の憂ひなきに至らしめ得るのである。石油類は一般に特種の螢光を有する。是又一種の炭化水素の溶存に基因すと思はれる、此螢光を消失せしむるにはトリ・ニトロ・ナフタリンの極微量を添加すれば宜しいのである。

白土の粉末度は脱色効力に著しく影響する、細微なれば細微なる程効力が多い。又加熱度も影響する、白土の種類に依り夫々適度がある、詳言すれば150~250°Cに加熱乾燥せしものは最も効力が大である事を見た。

脱色試験装置 著者は明治34年4種の装置に依つて脱色試験を施した。

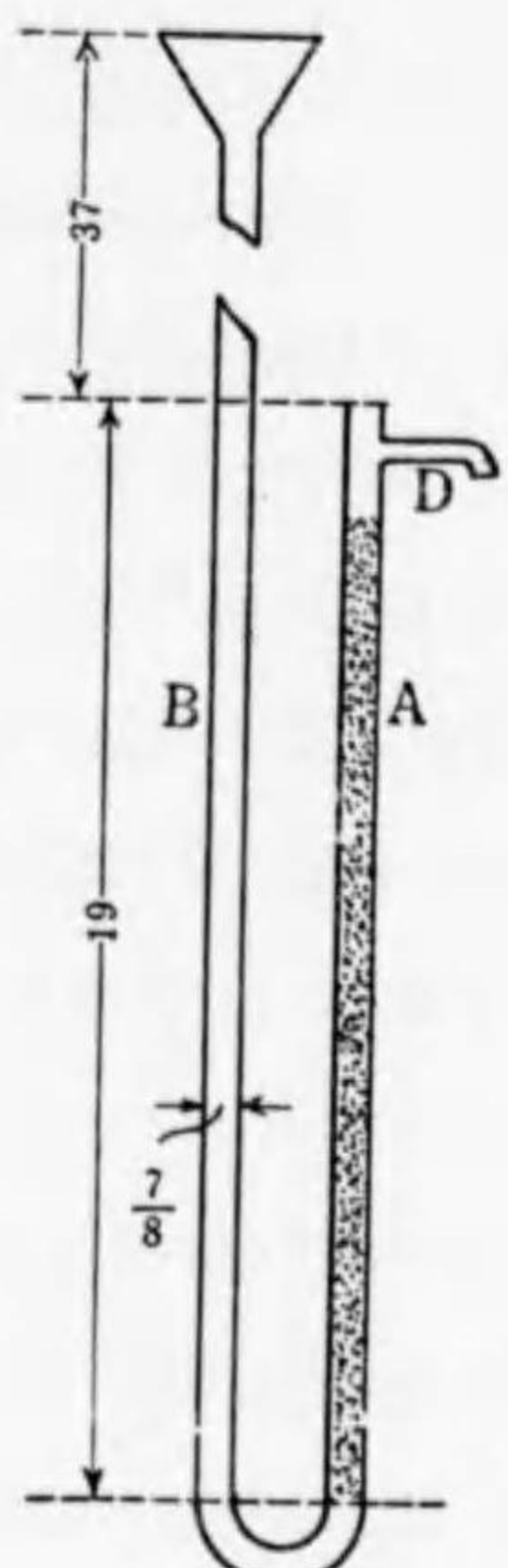
- 第1種 石油を酸性白土層の下部より油壓に由つて上に向つて濾過する装置。
- 第2種 石油を酸性白土層の上部より下に向つて濾過する装置。
- 第3種 石油に酸性白土粉末を添加し攪拌し後之を濾別する装置。
- 第4種 石油に酸性白土を添加し之を蒸溜する装置。

第1装置は第24圖に、第2装置は第25圖に之を示す、

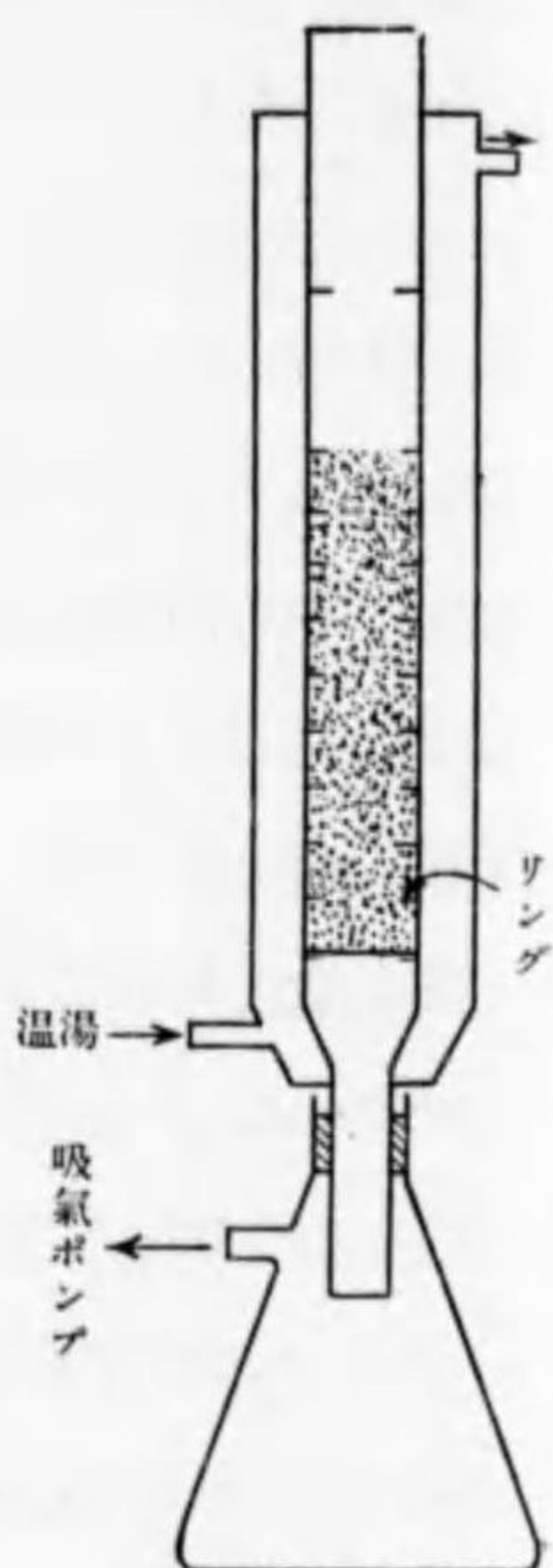
第24圖の装置にありて原油に就て試験せるに最初に無色透明なる揮發油分、次に燈油分、次に重油を收むる事となるも到底大装置に實地に行ふ事は出來ない、原油濾別試験成績あれど此處には省略する。第25圖の装置は工業的に行はれ居る装置にして特に粗石蠟の脱色等に應用され居る、通例は圓

筒を用ゆるも若し圖の如くリングを設ければ猶結果良好であるを見た。第3装置は一般廣く「水切り」及び脱色に用ゐられ居る處である、第4装置は特別の場合である。

前記原油の濾別試験は興味がある、黒褐色を呈する東山原油を濾別するに其結果色相は略西山原油に類する濃綠色を呈する、北野原油(比重0.871) 200 c.c. を取り厚さ 3" の白土層を通過せしむる時は最初より濾別油 30 c.c. 比重 0.850, 琥珀色, 次 20 c.c. 0.855 琥珀色, 次 25 c.c. は同 0.860 淡黄色, 次 35 c.c. は同 0.870 淡黄褐色であつた。又此白土の厚さを2倍にして實驗した。此他原村原油(比重0.8173) 及小千谷原油(比重0.8033) に就ても濾別試験を試みた。要するに比重大ならざる原油, 輕油及潤滑油等に対し應用し得んかと思はれる。著者は寶田石油會社保土ヶ谷製油所在勤中潤滑油の濾別に應用せんとし半工業的規模に試みたるも成功し得ざりし事を遺憾とする。第3装置に依つては各種の燈油, 輕油及び潤滑油の脱色精製に應用した。北海道石狩國五ノ澤産原油は全く白色透明であると聞く、又臺灣苗栗の原油の如きは琥珀色である、是等は脱色力に富める地層を通過する際に濾別されたるものと思はれる。



第24圖
石油濾別實驗裝置



第25圖
石油濾過實驗裝置

我石油工業にありて石油類の脱色に向つて酸性白土を使用するに3種の別がある。

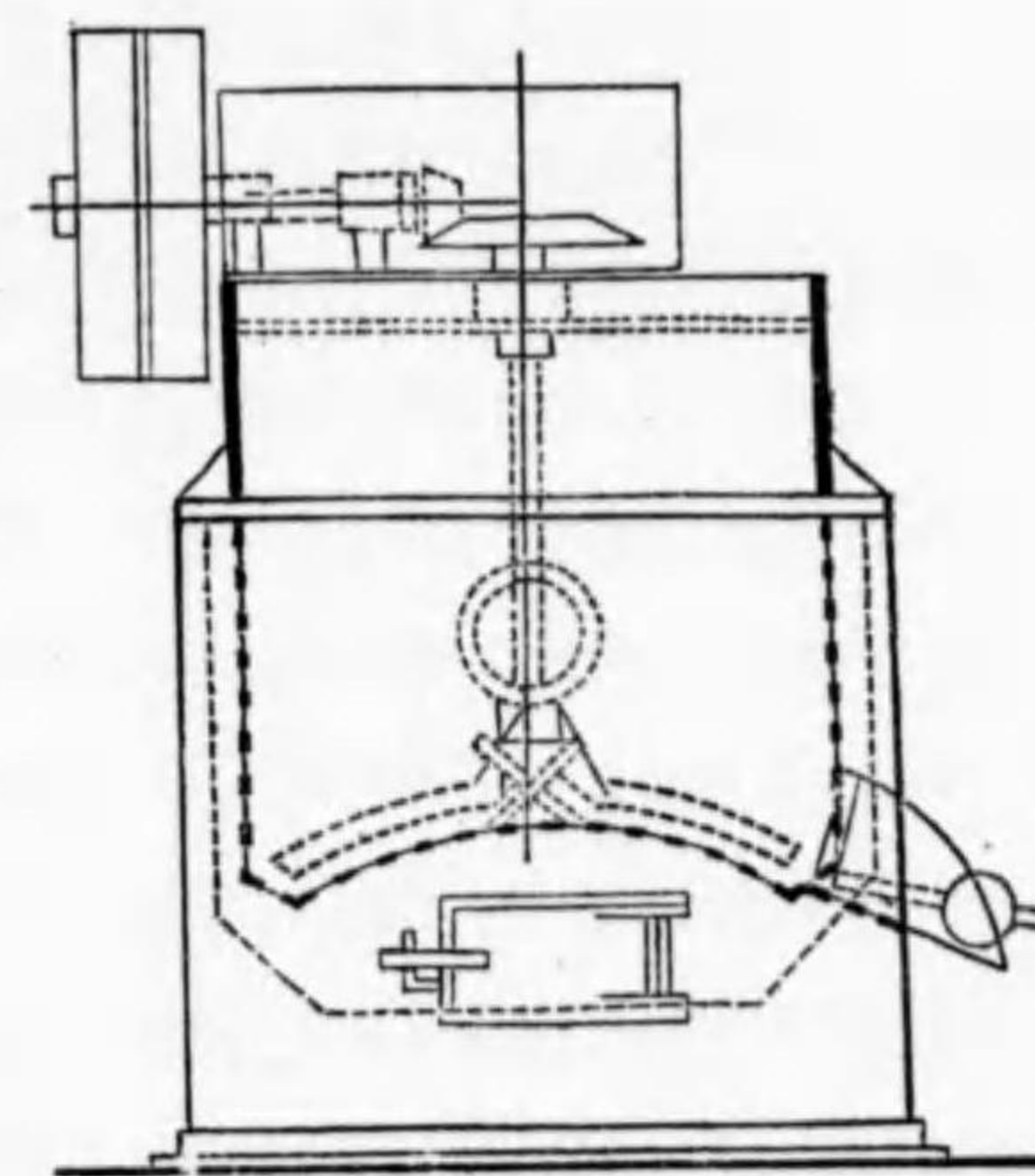
(1) 溜出油に對し順次硫酸, アルカリ清洗及び水洗を行ひたる所謂仕上油に對し白土を添加し攪拌清洗する方法。

(2) 同上仕上油の未だ全く沈澄せず, 微量の水分を混在するものに對し白土を加へ沈降を速かならしめ作業能力を促進する方法。

(3) 硫酸清洗の後廢酸を抜き去り直ちに白土を添加攪拌し然る後アルカリ清洗を行ふ方法。此場合には苛性ソーダの量を減する事を得。

脱色用酸性白土 本邦にありては酸性白土に関する學理的研究は大に進んで居るが應用方面に關しては石油の主要産地たる合衆國に遠く及ばないのである。本邦市販品は粉末及粒狀の2種がある、合衆國には粉末品の外に粒狀品としては 20~30「メツシ」, 30~60「メツシ」, 60~90「メツシ」の3種、此外に 20~90「メツシ」のものもある。

酸性白土の乾燥 酸性白土は使用に先だち豫め之を加熱して其濕分を除去するを要する、若し工場内に餘熱ガスあれば之を乾燥用に充つる、鐵製2重圓筒とし内部圓筒内にはプロペラを備へて白土を推進する装置とし内外圓筒間に熱氣ガスを送る、又既に第4圖に示せるが如き回轉式白土乾燥濾を使用する、小製油所にては第26圖に示すが如く攪拌機を備ふる鐵鍋



第26圖 酸性白土乾燥鍋

を使用して直火にて乾燥するも簡単で便利である。

酸性白土使用法 脱色精製せんとする石油の種類其他により夫々白土の使用法に別がある、大別して次の2種とする。

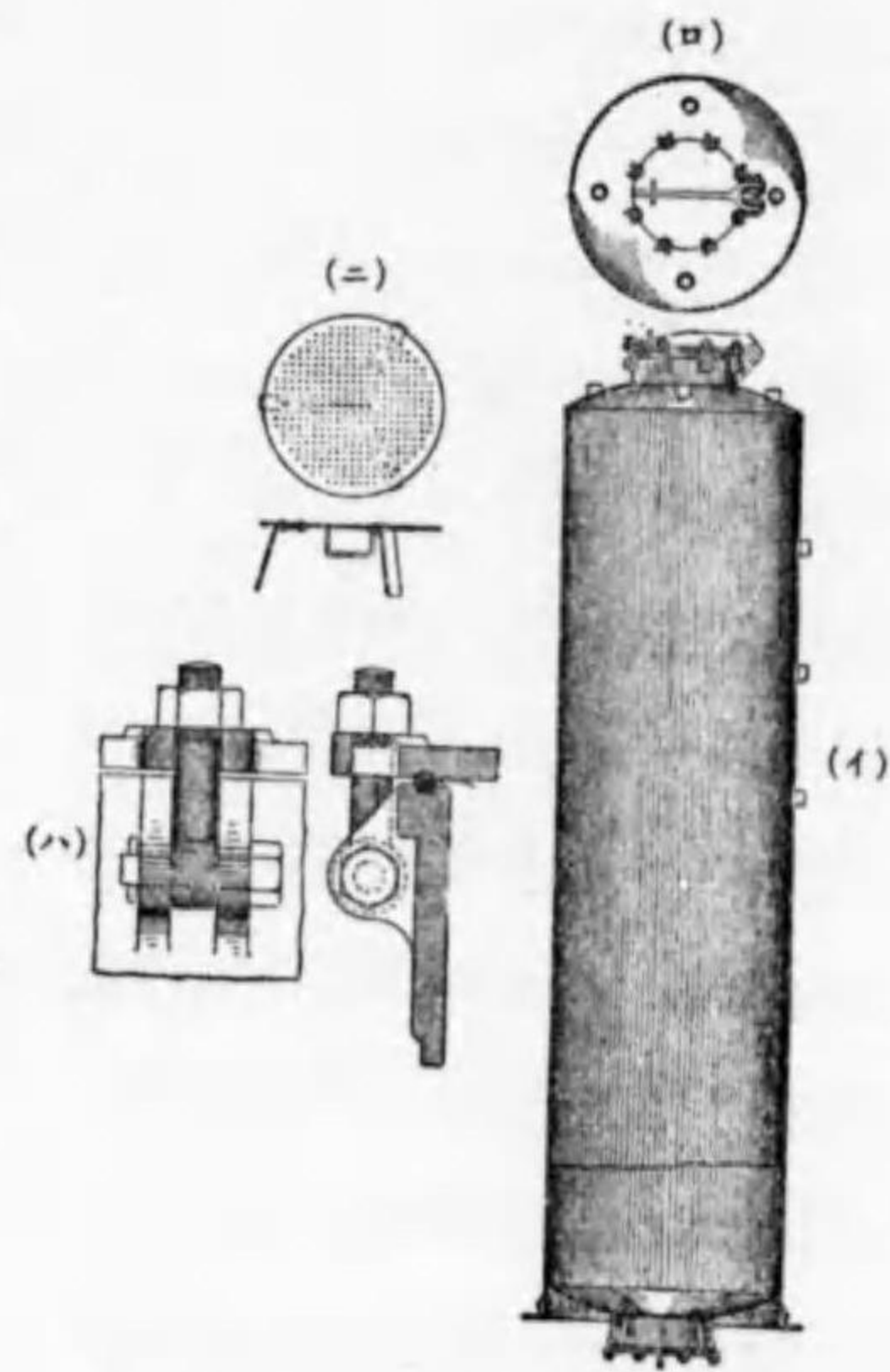
(1) 濾過法 (Percolation or Filtration process)

(2) 混合攪拌法 (Contact process)

上記(1)濾過法は濾過圓筒内に粒状白土を充填し石油をして斯層を通過せしむるのである、従つて比較的粗粒白土を使用する、石油又は石蠟等夫々處理すべき物に對し濾過筒の構造は異にすべきである、石蠟の場合の如きは二重圓筒の構造を成し蒸氣を以て加熱しながら濾過せねばならない、普通の濾過筒は第27圖に示すが如くである。

圖中(イ)は鐵製圓筒にして其底部には目皿(虚底)(=)を設く、粒状白土は此上に充填せらる、(ロ)は「カバー」の構造を(ハ)は其取付け部の構造を示すのである。石油は上部より下方に向つて通過するのである。

米國に於て今日使用されて居る濾過筒は底部圓錐形をなす、直徑は6呎乃至12呎高さは40呎内外である、入孔、注油口、流油口を備ふる、酸性白土は目皿の上に充填され其深さは實際上30呎に制限されて居る、白土層厚きに過ぐる時は層内に油の通過し易き溝が出来る、油は此溝に沿ふて素通りする恐れがある。又側壁に



第27圖 石油濾過圓筒装置

沿ふて素通りする。著者は實驗に依り側壁よりの素通りを防ぐ爲には内部に鐵輪を3~4箇設くれば宜しき事を見た(第23圖)。

濾過筒内の白土の厚さは大體濾過す可き石油の性質、白土の粒状度、石油より除去すべき不純物の性質及び仕上の色相等に依つて決定せねばならない。

普通濾過圓筒は數筒連結して循環的に使用するのである、然らざれば効果が薄い、通例斯る場合には濾過筒の高さは10~20呎である、又粘稠油、石蠟等を濾過する場合には筒内に加熱蒸氣管を備ふるか、又は二重蒸氣套の構造とする、加熱度は37°~93°C位である、或種粘稠性油に向つては更に高温加熱が必要である。

通例油は上より下に向つて濾過するが比重小なる非粘稠油の場合には下より上に向つて濾過せしむる事もある(第22圖)。

濾過層通過の時間は(1)白土粒の大小(2)油の粘度の如何に由つて最適条件を見出さねばならない、餘り粒状の細かなるものは濾過に長時間を要す、但し微粒の方は脱色効力は宜しい、ブロックウイー氏(Brockway)1927年の報に依るに30~60「メツシ」のものは20~30「メツシ」のものより効力20%多く、60~90「メツシ」のものは30~60「メツシ」ものより更に効力15%多いと、今日米國では20~30「メツシ」30~60「メツシ」及び60~90「メツシ」の3種が各種の油類に對し適當に選擇使用されて居る。濾過装置は米國に於て4~5年前より大に研究され、改良された、10年前に比して同容量装置で其構造を改めた結果40%の處理量の増加を見るに至つたとの事である。

1933年ベル氏(Bell)は對流法装置(Counter-Current method)を考案したと云ふ、之れはアースは一方より次第に充填されて他方より取り出される装置となつて居るとの事である、此装置によればシリンダー・ストック又は潤滑油の如きは濾過面1平方米に對し1日0.6~0.8柘、石蠟は同4~6柘を處

理し得ると、1937年フンステン氏(Funsten)は循環濾過法としては次の操作を必要とすると記して居る。(1)濾過器に白土を充填する事(2)処理油及白土を加温する事(3)濾過器を通過せしむる事(4)揮発油を以て器内を洗滌して油を回収する事(5)更に蒸氣を通じて残揮発油分を驅逐する事(6)白土を取出し効力を回復せしむる事(7)揮発油を回収する事。

濾過効力に関しては白土中の水分、筒内の温度、壓力並に白土の吸油性質等にも関係する。或研究者は0.1%の水分も白土の効力に著しく阻害を與ふるものであると説いて居る。

元來濾過法は専ら高價なる製油の製出に應用せられる事が多い、主として潤滑油に向つてあるが沸點の異なりたる潤滑油に向つて白土濾過を行ふよりも之を夫々分溜したる各種品位の潤滑油分に對し別個に行ふ方結局有効である、即ち全體として使用量少くして同一効果を擧げ得らるのである。

潤滑油を一旦揮発油例へばプロパン(Propane)の如きものにて稀釋し然る後白土處理にて脱色し後溶劑を驅逐する方法もある、此方法を propane-refining と云ふ。

濾過筒の白土全く効力を失ふ時は溶劑揮発油を以て洗滌する、白土附著の油を溶出する、之を蒸溜して吸著汚油と揮発油を回収する、一方白土は之を取出し焙焼する、但し此際粉末状になるを以て之を其儘濾過法に利用する事が出来ないので此粉末は下記する接觸混合用にて使用するのである、但し効力は減退するを以て新しき粉末白土に少量宛添加するのである、一般に粘稠度高き潤滑油濾過には16~30「メッシュ」の粒状白土を、又燈油、輕油の場合には20~90「メッシュ」又は60~90「メッシュ」の粒状白土を使用する。接觸時間の長短は無論脱色力に影響する、又白土の吸油性の強弱は油の失量に關係がある。

(2) 接觸混合法(Contact filtration process)は又單に接觸法とも云ふ、

前章に記した如く油槽に粉末白土を添加攪拌し之を靜置して上澄油を收むるか又は濾過機にかけ油を分離するのである、濾過法にては方法に依つて比重の異なつた數種の油を收取することが出来るが接觸法の製品は一種である。本邦石油工場に於ては専ら此接觸混合法が採用されて居る。従つて粉末白土が主要なる白土市販品となつて居る、大體に就て論ずれば粉末白土使用の方粒状白土使用の場合に比して効力は著しく大であると云ひ得ると思ふ。即ち接觸攪拌法の特に有利なる點は

- (1) 脱色効力の大なる事。
- (2) 油中の酸を中和し且吸著する事。
- (3) 廢白土を利用し得る事。である。

米國に於ける混合攪拌法の大装置のものには1日1,000 柘を處理するものがある、又加温装置を具備する大装置のものもある。

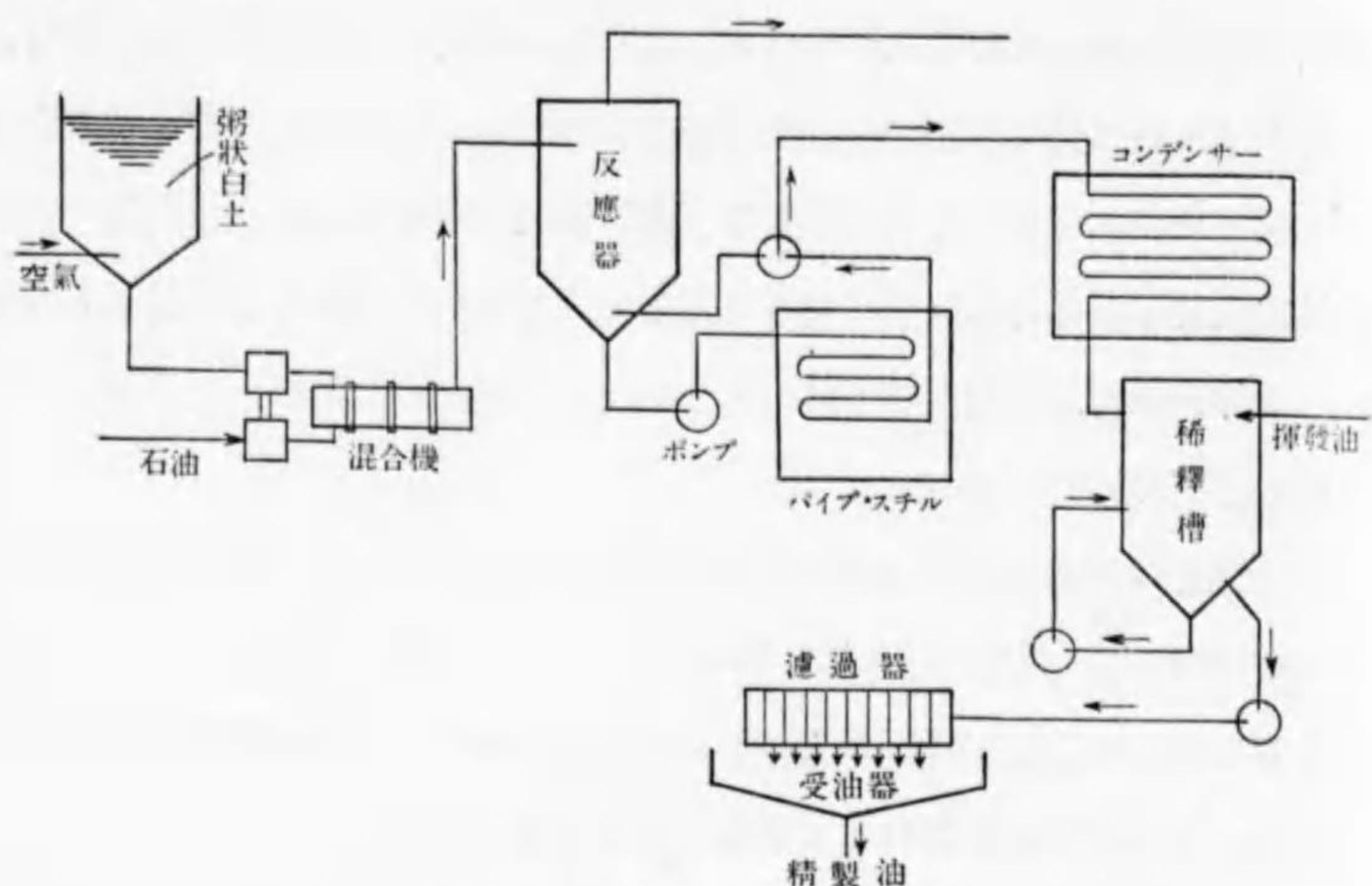
通例酸處理粘土又は活性白土は何れも粉末にして粒状品でない、従つて是等の多くは接觸攪拌法に向つて使用される。

近來活性白土を泥漿の儘連續的に使用する方法が考案された、(第28圖參照)。元來活性白土は硫酸又は鹽酸を以て原土を處理し所含酸化鐵其他の夾雜物を溶解、除去し之を完全に洗滌し、然る後濾過し、乾燥の上細粉末に調製するものである。若し濾過、乾燥の手數を省略し泥漿の儘之を石油工業に使用し得ば非常に便利である。

米國に於ては活性白土製造操作中の粥状白土をクレ-・パルプ(Clay pulp)と稱す、之を連續的に使用する方法をパルプ・コンタクト法(Pulp-Contact method)と云ふ、而して前記の普通の接觸法はドライ・コンタクト法(Dry contact method)と稱するに至つた。

連續的方法とは粥状白土と石油とを混合し之をパイプ・スチルに送り込み

反応室に至らしむ、更に冷却器に然る後濾過装置に至らしめて油と白土とを分収するのである。

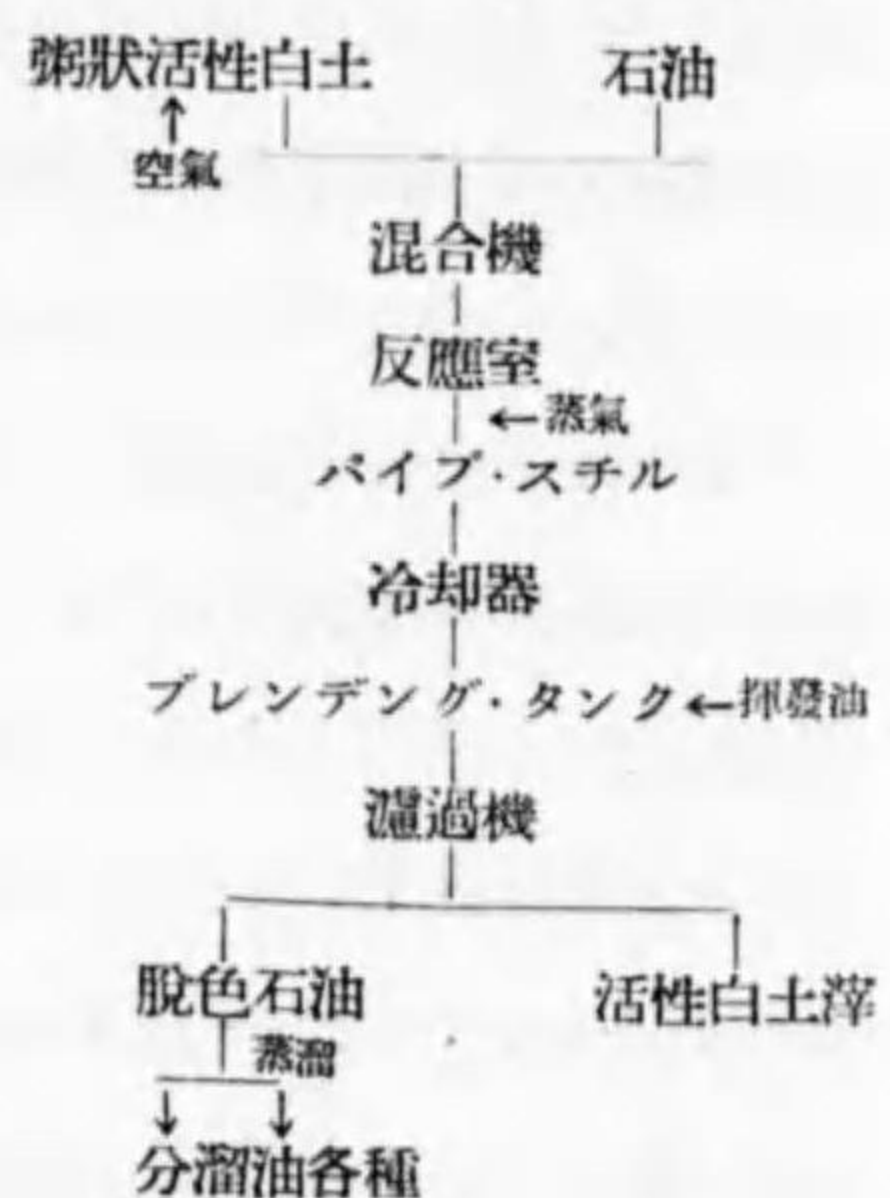


第 28 圖 白土接觸濾過精製装置

粘稠度大なる潤滑油処理には豫め揮發油にて稀釋し置き前記の如く操作するのである。此場合濾過油は蒸溜して溶劑を回収する事は云ふを俟たない。

此濾過精製法の順序を表示すれば右表の如くである。

粥状白土を使用する場合には水分蒸發により泡立が起る、先づ適量の割合に粥状白土と石油とを夫々定量して混合する、最初フラッシュ塔 (Flash tower or separator) に入れる、塔内の油水液面は常に一定するが如き装置となつて居る、塔の下底よりは油は連続的に溢流す



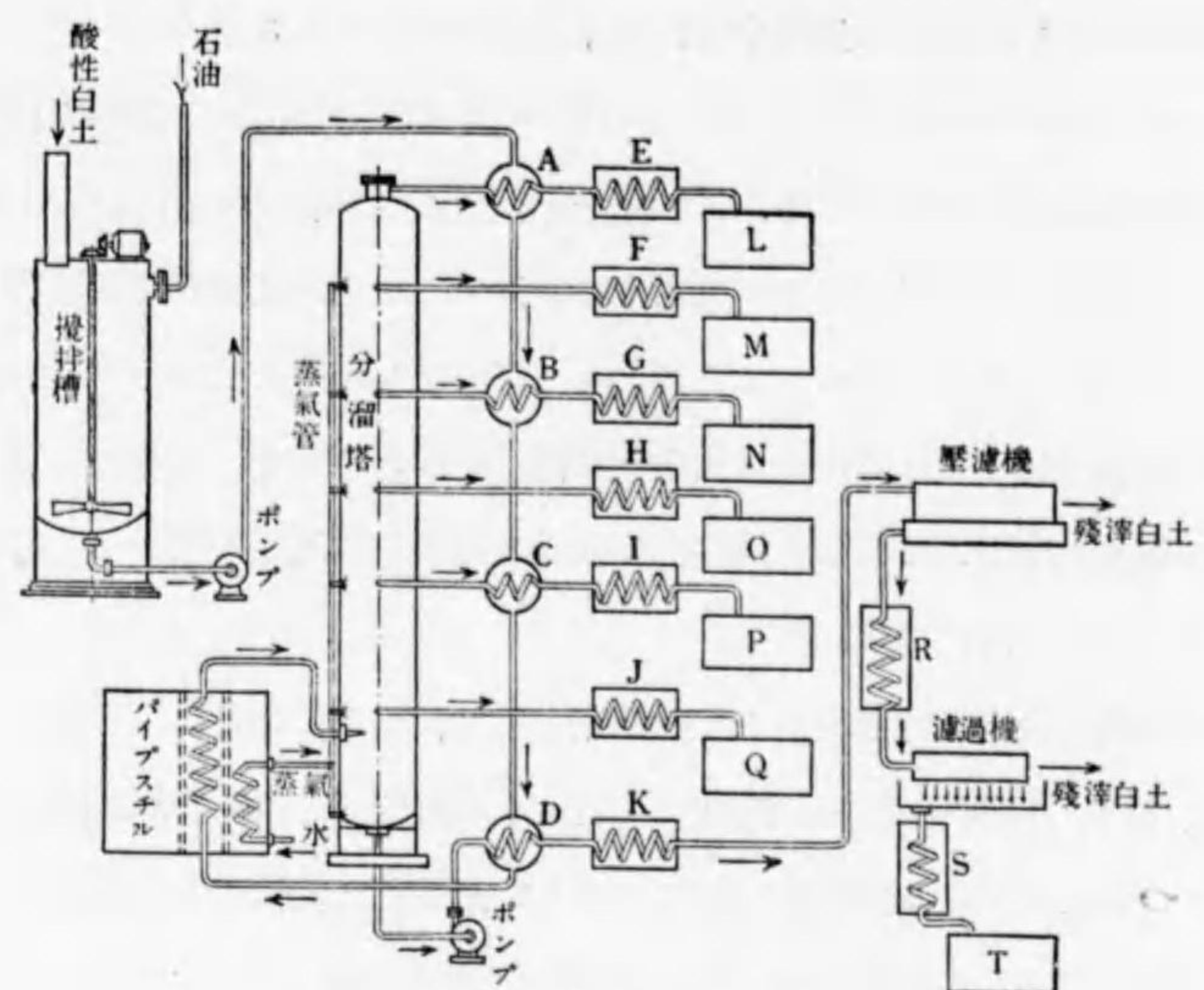
る、次にパイプスチルを通過する、以下表記の如くである。

パイプ・スチルの温度は 215°C, 243°C 又は 276°C である、石油と白土の接觸時間は通例 2 時間である、活性白土は微量の酸を含有する、従つて此装置にありては容器の材料について考慮せねばならない、硫酸處理の活性白土に對してはデュリロン、モーネルメタル、眞鑄又は鑄鐵を宜しとする。活性白土の種類に依つては珪砂又は火山灰を混するものがある、是等の存在はポンプの磨耗を來すのである。活性白土製造の際最後の風箏装置にて是等を除却したものなれば此憂ひはない。

一般に酸性白土又は活性白土を脱色劑として使用する場合には石油中の有色物質 (Chromophors) を脱除し且又石油中の酸性分を除く事が出来る、場合によつてはアルカリ清洗を省略する事も出来る、又乳化性を惹起し易い成分をも除去し得るものである。又廢硫酸を分離せず直ちに 0.5~2.0% の白土を添加し脱色する方法も或油に對しては實施され得る。

接觸蒸溜法 混合攪拌法の一種として近年接觸蒸溜法 (Contact distillation) が提唱されて來た、今日斯法は未だ廣く行はれて居らないが將來は發達するであらうと思はれる。此方法は石油と酸性白土との混合物をパイプスチルにて蒸溜するのである。而して溜油は常法の如く凝縮し底流即ち白土・石油は濾過器に依つて分離するのである。白土を粥状態として適當の割合を以て石油の流れと混合する、之をパイプ・スチルに送入する、而して之をフラッシュ塔に導く此フラッシュ塔は常壓又は眞空とする、氣化せざる部分の石油と白土とは塔底に残留する、絶えず之を抜き取り濾過器にかけて石油と白土とを分収するのである、第 29 圖は此装置を示すものである。

第 29 圖中 A, B, C, D は熱交換器, E, F, G, H, I, J, K, R, S は冷却器, L, M, N, O, P, Q, は受器, P はシリンダー・ストックの受器である。



第 29 圖 白土接觸蒸溜装置

Filtrol Fractionation は前記酸性白土に代ゆるに活性白土を使用するのである。

従来の白土使用方法は間歇的であつたが今日では次第に連続的のものを考案採用する様になつた。而して前記濾過法及び混合攪拌法の原理を相互連結採用する傾向となつた。

ガソリン 直溜ガソリンに對し白土を使用する事は稀であるが分解ガソリンに對しては氣相液相共に白土使用の考案がある。

分解ガソリン蒸氣をして粒狀白土類を充填せる所謂グレー塔を通過せしめ硫黄化合物の一部を吸著除去し、且不飽和炭化水素の一部を重合せしむる精製法は 1930 年ルーマニアのステアー・ロマナ製油所に實施せられ、爾來合衆國に於ても盛んに實行され居るは周知の事である。此法に關しては第 3 章

に詳記する。

プライス氏 (Price) 及ブランド氏 (Brandt) は昭和 10 年 3 月東部テキサス州産原油 1 日 32,000 粘を處理する分解工場について此装置を報告して居る。使用白土はフロリデン (Floridin clay) とフロリダ州ミッドランド産フーラス・アースを等分に混合した粒狀物である。30~60「メツシ」のものを使用する。グレー塔 1 個には粒狀白土 25 噸を收容する。4 個のグレー塔を使用する。處理速度は 1 時間 1 噸に付き 5.54 粘である。即ちガソリン蒸氣と白土との接觸時間は約 40 秒である。

ジョーン氏 (Jones) はアルゼンチン國に於ける製油所のグレー塔使用及其装置に關して報告して居る。此處では良質の白土なきためか凝灰岩粒を使用する、脱色力は白土の半分以下である。

ウイルソン氏 (Wilson) は分解ガソリンに對し初め苛性ソーダ (ボーム 21 度) にて洗滌し次に廢酸を半ば混和せる強硫酸にて洗滌し酸を分離し最後に 1 粘に對し 3 封度の白土にて處理してスウィートランドフィルターにて濾過するの特許を得て居る (ユニオン石油會社: 米 1,695,251 號)。初めに 10% 苛性曹達、次に硫酸清洗最後に白土處理をなす方法は著者が既に 1901 年本邦特許を得たる方法であるが此法は略之と同一である。

遠藤永次郎氏の研究によるに分解ガソリン中に硫黄がマーカブタン形態として含有され居る時は 4 エチル鉛効果が十分に現はれない、分解ガソリンを酸性白土にて處理する事によつて幾分脱硫が出来ると報告されて居る。

グレー塔 (Gray's tower)——氣相分解法に於てはグレー塔 (Gray's tower) を使用して精製する事が賞用される様になつた。之を Highly effective vapour-phase earth treatment と云ふのである。グレー塔と云ふはユニオン石油會社 1923 年の特許で粒狀フーラス・アースを充填せる特殊構造の塔で、

分解装置と凝縮装置との中間に設け、分解ガスをして此塔を通過せしむるのである。硫黄化合物を除去する効果があり、又著しく不飽和の變質變色を起し易い炭化水素を重合して所謂ポリマーとして除去する効果がある。我國にては斯る場合に粒狀酸性白土或は活性白土を使用すれば宜しいのである。早山石油會社ではシュワルツ式重油分解法(液相)を採用して居るが、油氣精製に酸性白土充填槽を使用して居る。原理は前記同様である。

モーレル及エグロフ氏(Morrell and Egloff)は脱硫劑に關して報告して居る、其の中にアースの記事がある、参考に供する。SO₂とO₂とを混じ之を分解油の處理に使用するのである、

即ち分解加州溜油1箱に付きSO₂の4lbsと之を酸化するに足る量よりは少しく過劑のO₂及1箱に付2lbsの水蒸氣を使用する事とした、處理溫度は120~315°Cである、前記混合氣體をフーラス・アース上に定着したる硫酸亞鉛粉の如き觸媒を通過せしむるのである、此操作に依れば溜油中の硫黄含量は0.25~0.10%に迄減少し得と云ふにある、又脱硫法としてフーラス・アース觸媒の下に酸素及磷酸を使用する考案もある云々。(Chem, Abs. 1934, 28, 2888)。兩氏は又脱硫法としてオゾン使用を記して居る、石油蒸氣をしてオゾンの少量と共に砂、粘土、フーラス・アース又は珪酸鹽を充填せる塔を通過せしむと云ふにある、凝縮白油1箱に對しオゾン化空氣は10立方呎を使用する、此際同時にアルカリ液(ソヂウム・プランバイト、ソヂウムシリケート又はソヂウムアルミネート等)を逆方向より撤流下せしめる、云々。(Chem, Abst. 1934, 28, 4218)

燈油 燈油は日光に晒す時又は貯藏中に往々變色する事がある、之れは洗滌不充分に於て燈油中にダイオレフィン等の如き不安定の化合物の混在するものと思はれる、酸性白土を以て變色燈油を清洗すれば容易に脱色する

事が出来る。

輕油 此場合に於ける白土使用の目的は主として脱水及中和である、輕油洗滌には場合に依り苛性ソーダ洗滌を省略する事が出来る、即ち硫酸洗滌の後直ちに白土洗滌を行ふのである。

白色油 數年前石油が肺病患者の醫藥として効果ありと傳へられた事がある、金澤醫大の谷野富有夫氏の依頼により著者は石川平七氏と水白色無臭の燈油分炭化水素2種を試製して送付した事がある、原料としては米國産燈油チャスタ印及び日本石油會社の燈油を撰んだ。精製法の大要を記するに最初に90%硫酸、次に96%硫酸を以て拾數回洗滌し所含芳香族及不飽和炭化水素を完全に除去し水洗後苛性ソーダ(濃度20%)洗數回更に水洗と温水洗をなし最後に酸性白土を添加して水分を除去したものである。試製品(P)印はチャスターを原料とせるもの無螢光、澄明、微かに石油臭を有す、比重は0.7892、(N)印は邦産燈油を原料とせるもの、比重0.8048である。兩油共に猶96%硫酸にて處理する時は微かに微黃色を呈する、分溜試験成績其他次の如くである。

(P)印試製油

分溜溫度	比重 (15°C/4°C)	屈折率
178~180°C	—	—
180~190°C	0.7593	1.4231
190~200°C	0.7675	1.4255
200~210°C	0.7752	1.4283
210~220°C	0.7818	1.4314
220~230°C	0.7885	1.4344
230~240°C	0.7941	1.4374
240~250°C	0.7988	1.4401
250~260°C	0.8055	1.4422
260~275°C	0.8131	1.4475
殘油	0.8751	1.4865

(N)印試製油

分溜溫度	比重 (15°C/4°C)	屈折率
165~175°C	—	1.4265
175~185°C	0.7765	1.4304
185~195°C	0.7884	1.4344
195~205°C	0.7943	1.4378
205~215°C	0.8004	1.4411
215~225°C	0.8052	1.4446
225~235°C	0.8121	1.4473
235~245°C	0.8200	1.4515
殘油	0.8355	1.4594

豫定の如く (P) 印は主成分パラフィン族である、即ち大體アニリン點法に依つて其成分を測定せるに (P) 印はナフテン族炭化水素 29.6% 及パラフィン族炭化水素 70.4% より成立する、又 (N) 印は主成分ナフテン族である、即ちナフテン族炭化水素 82.6% 及パラフィン族炭化水素 17.4% より成立する事を見た。

1934 年ヌゲー氏 (Nugoy) は白色油の調製に當り下記の方法を報告して居る、(1)93% 硫酸 2% を以て洗滌、(2)50% 發烟硫酸 50% を以て洗滌、(3)硫酸滓の分離、(4)苛性ソーダ洗滌及廢ソーダ液分離、(5)メチルアルコールを使用して石鹼の除去 (6)水洗ひ及水分離、(7)粒狀フーラーズ・アースを混和攪拌し次に水分離の爲に濾過する事。

白色スピンドル油 白色スピンドル油を製せんにはスピンドル油を硫酸洗滌に付し直ちに豫め 130~150°C に加熱したる酸性白土 2.5% を添加し攪拌濾過すれば宜しい、但し原料の色相に依り硫酸及白土の分量は變更するを要する。

一般潤滑油 潤滑油原料たる釜殘油を酸性白土にて處理して脱色する、マシン油及びシリンダー油等の精製には多く酸性白土又は活性白土が應用せらるる、白土の使用法は既に記載したる各装置に依る、スタンダード石油會社ベヨン工場、アトランチック工場、ユニオン石油會社のオレウム工場、アッシーテッド石油會社のエボン工場其他何れも大規模装置にて白土を使用して居る、某工場にては白土濾過のみによつては油の失量大なるを以て豫め少量の硫酸を以て洗滌し然る後白土を應用する、シリンダー油の如きは最初 1 粘に對し 20 lbs の硫酸を使用して洗滌し後白土を以て處理する。又或工場にては 97% 硫酸及苛性ソーダ洗滌後粉末白土にて高濃にて洗滌しドラム・フィルターにかける、仕上油に猶白土を混在する憂ひある時は更にシャープ

レス遠心分離機にかけて白土を分離する。

ブライト・ストック (Bright stock) ブライト・ストックの製法には 2 種の方法がある、(1)稀釋濾過法 (2)高温加熱濾過法何れの方法に依るも處理せんとする油の比重、粘度、粘度示數、殘留炭素、沃素價及硫黄量等を豫め測定し置き洗滌効果を檢する事が肝要である、處理後は油の光澤を増し安定度を高め且抗乳化度を大にするものである。(1)稀釋濾過法—處理せんとする油は通例潤滑油の如く粘度大であるにより溶劑として揮發油を使用するのである、脱蠟には大に効果がある、但し揮發油を回収する爲には蒸溜を行はなければならない、従つて揮發油の失量がある譯である。(2)は單に高温にて處理して濾過するにある。多くの工場にては (1) (2) 共に併用する、1931 年スタレー氏 (Staley) の報告を例示する、ペンシルヴァニア産原油よりのセーボルト・ユニバーサル粘度計にて 80~90 秒の油に加州産白土を添加し 311~343 度に加熱する、原油による熱交換器に依つて冷却される、次に等量の揮發油を加へて稀釋する、濾過器にて濾過して白土を分離する、次に脱蠟装置に移し脱蠟し後揮發油回収蒸溜釜に收め蒸氣蒸溜を行ふ 175 度迄加熱する。又最後の仕上油を良好にする爲めには 15~30「メツシ」の白土 12 噸を充填する濾過圓筒にて濾過するのである、1 日數千バレルを取扱ふに適すると云ふ。毫も酸、アルカリ洗を施さないのである。又テキサス・オイル・パシフィック・コール會社の實施する方法は次の如く報ぜられて居る、90~95 セーボルト・ユニバーサル粘度の油 (210°F に於て) 1 粘に對し 98% 硫酸 30~40 lbs を以て洗滌する、廢酸分離にはド・ラバル遠心分離機 (De Laval Centrifuge) を使用する、硫酸洗滌を経たる油の酸度は油 1 g. に對し苛性カリ約 6 mg. を以て中和するが如き程度である、次に粉狀酸處理粘土 (活性白土の事) を混和する、其量は油 1 ガロンに對し乾燥白土約 $\frac{2}{3}$ lbs である、分

離槽に入る次にパイプ・スチルに入る、(第26圖参照)此處にて226°Cに加熱せらるる、油の大部分は再び分離槽に復歸する。加熱の目的は新に分離槽に來る油の含水分を蒸發せん爲である、仕込量と等量の油の流れが連続的にパイプ・スチルと分離槽との中間にある循環用パイプの一端より取出されるのである、此混合液は冷却され、次に揮發油を以て稀釋され、後濾過器にて濾過されるのである、脱蠟装置にかけて完全に脱蠟し、次に連続パイプ・スチルを通過し揮發油を蒸散回収すると同時に残油として重質ブライト・ストックを製造するのである。

白土(Cake)内に含有されたる油は温揮發油を溶劑として抽出し後蒸溜して揮發油及び油を回収するのである。

ツエルング氏(W. S. Zehring)氏の報に依るにシリンダー・ストックを精製せんには先づ一旦之を揮發油にて稀釋し後之を脱色するを要す、此際は密閉タンクを使用する、極めて低温にて行ふを要する。空氣攪拌は酸化を來す故行はざるを宜しとする、濾過は加壓濾過機一種(Sweetland filter)を使用する、之に依れば90°Cにて處理し、且50lbs以上の壓を加ふる事が出来る、猶ケルレー型(Kelley type)のものにても宜しい、此物は更に高温高壓にて濾過する事が出来る。

絶縁油 松島正藏氏(古河電氣工業會社)は酸性白土に依る市販重質礦油の接觸濾過精製に關し實驗報告された(古河電工第5號昭和11年3月)此研究の目的は市販潤滑用重質礦油に對し酸性白土に依る接觸精製を施し優良なる絶縁油(紙絶縁電纜に於ける浸潤油)を得んとしたのである、實驗方法は直径15寸の磁製圓筒型のものにガラス棒で適當のプロペラー型にせる攪拌器を備へ1分間約1,000回位回轉する様に供試礦油を容器に入れ所定の温度まで上昇し、150度に1時間焙燒せる酸性白土を添加し、混合物を一定

の温度で數時間連続加熱攪拌、後ブフネル氏漏斗に依つて白土を濾別し精製礦油を得、接觸時間、接觸温度及白土の添加量等の變化に依る精製効果を検したのである、其總括中の要旨は次の如くである、

(1) 接觸温度は150~180度が最も適當である、此温度より低き時は礦油と白土との反應不充分である。又200度以上に於ては劣化現象が伴ふ事を認めた。(2)接觸時間は1時間で充分である、長時間に亘る時は劣化現象が起る、(3)接觸温度並に接觸時間を異にして精製した礦油は物理的並に化學的特性には殆んど影響はないが電氣的特性に著しい影響を認める。(4)白土の添加量を變化して精製せる礦油は白土量を増加するに従ひ漸次優良なる電氣的特性を示し、物理的並に化學的には僅かの變化を與へるのみである。(5)精製礦油の加熱に依る劣化傾向は加熱前の特性と殆んど同一傾向である。

劣化變壓器油の回収 廣島電氣株式會社武安森一氏は劣化變壓器油回収法に關し實地工業的に酸性白土を使用し良好なる成績を挙げ得たりと、方法は(1)強硫酸清洗、(2)稀アルカリ液及水洗、(3)酸性白土處理、(4)濾過、1ガロン當り清洗費大約10錢未滿にして1函分1圓に相當すと。(電氣雜誌OHM第7卷昭和5年5月)

山田貞吉氏は「絶縁用礦油の劣化成分に對する酸性白土の吸著性」と題し電氣試驗所彙報第1卷第8號(昭和12年8月)に報告された。劣化成分の代表的なものはスラツヂ及び酸である、スラツヂは遠心分離機又は濾過法によつて除去する事が出来るが油溶性の劣化成分は化學的方法によらなければ除去出来ない、然し化學的方法を應用して劣化油の再生を行ふ事は經費其他の問題も入つて來る、多くの場合單に白土處理によつて再生が行はれる。再生油は外觀は新油に匹敵する程ではあるが尙溶油性の劣化成分を含有する、爲めに其壽命は著しく短い事は常に經驗せられる、劣化成分には酸、アルコー

ル、エステル、酸無水物、アルデヒド及ケトン等がある、白土類は是等化合物に對して夫々異なる吸著性を有する事も考へられる、又酸性白土は使用前に加熱乾燥する事が常識となつて居るが果して此場合効果的であるか等。即ち

(1) 油溶性劣化成分中何れの化合物が最も白土によつて吸著され易きか (2) 遊離酸に對する酸性白土並に活性白土の吸著特性 (3) 酸性白土の乾燥温度と遊離酸に對する吸著性との關係に關して研究すつて試料、實驗方法、を記し次に(1)ナフテン酸、ナフテンアルコール、及びナフテン酸エチルに對する酸性白土の吸著性と吸著性に及ぼす處理温度並處理時間の影響、(2)ナフテン酸に對する酸性白土並活性白土の吸著特性、(3)酸性白土及活性白土の乾燥温度とナフテン酸に對する吸著性との關係の結果を報告されて居る、實驗方法の一部を記する、供試油 100g に對し 20% の酸性白土を加へて攪拌機にて攪拌しながら一定温度の油槽中に保ち 30 分毎に試料の 1 部を取出しナフテン酸含有試料の場合には酸價を、ナフテンアルコールの場合はアセチル價を又ナフテン・エチルの場合には鹼化價を測定して白土(20%)に對する吸著量を求めたのである、處理温度は 50°C, 70°C, 100°C 及び 120°C とし、處理時間は最大 2.5 時間としたのである。結論は下記の如くである。

(1) 酸性白土は酸、アルコール、エステルの中酸に對して最も大なる吸著性を有する。(2) 遊離ナフテン酸に對する酸性白土及活性白土の吸著性は或濃度範圍では何れもフロイドリツヒ氏吸著式に適合するが其以上の高濃度では飽和現象が起る。(3) 酸性白土並に活性白土は何れも使用前に加熱、脱水する時は却つて酸に對する吸著力を減ずる。

分解ガソリンに對する白土處理法 本編第3章に記載する。

石蠟及びヘトロラタム 合衆國に於ける製油工場にありては凡て石蠟の脱色劑として酸性白土を使用する、鐵製二重圓筒、底部倒圓錐形のものであ

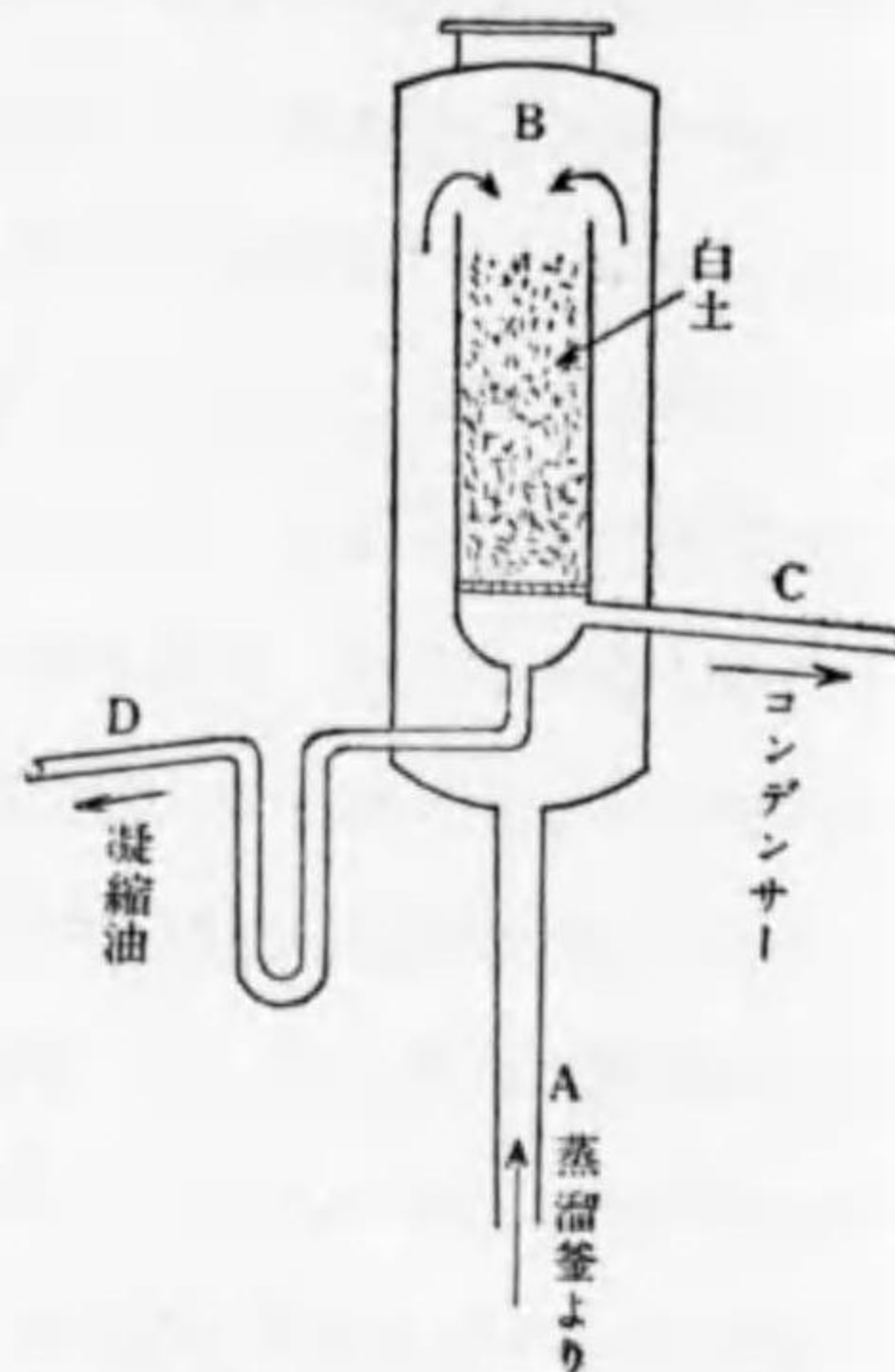
る、加温しながら白土層を以て濾過するのである、通例數箇の濾過筒を設け順次石蠟を循環せしむるのである、本邦にありても日本石油、小倉石油、日本精蠟會社等凡て酸性白土又は活性白土を使用して居る、ヘトロラタムに對する白土の使用法も大體石蠟の場合の如くである、白土濾過に先ち硫酸洗滌等を行ふを要する事は勿論である、ピッツバーグ市の 1 製油所にては冬季原油タンク底に沈澱せる非晶質蠟を原料とし其輕質油分を去り其釜殘を白土又は骨炭濾過にかけペトロラタム又はワセリンを製出して居る。

クランクケース油 容器は小は 5 ガロンより大は 100 ガロンである、油を 204~342 度に加熱する、生蒸氣を吹送して攪拌する、稀釋其他前掲と同一である、濾過には濾紙を使用する。

ナフテン酸 Rabinovich 及び Osenova 氏はナフテン酸の脱臭、脱色用として吸著用白土ガムブリン (Gamburin) を推奨して居る、ガムブリンはフロリデンと同一種のもので酸性白土であると思ふ、方法は粗ナフテン酸をガソリンに溶解して 50% 液とする、少量の強硫酸にて洗滌し、廢酸を分離しガソリン溶液を 50~60 度の下に 5~10% のガムブリンを加へて處理する、次に鹽化亞鉛又は鹽化カルシウムの如き電解質溶液を以て洗滌するのである、此方法によれば均一旦安定、しかも粗酸よりは稍酸度弱きナフテン酸を調製し得られる。(Chem, Abst, 1936, 29, 8304)

グレー塔 (Gray's Tower) 氣相に於て石油蒸氣に酸性白土を接觸せしむる時は所定の不飽和炭化水素を重合せしめ所謂ポリマー (Polymer) として之を除去する事が出来る、同時に又硫黄分を多少共除去する事が出来る、今日石油蒸溜装置の一部分にグレー塔を付するは此理に由るのである。グレー塔の考案者はグレー氏及マンデルバウム氏 (M. R. Mandelbaum) にして大正 13 年(1924) である、兩氏の使用した最初の實驗装置を第 30 圖に示す。

第 30 圖に於て(A)は蒸溜器の頂部より石油蒸氣の上昇し來るを示す、(B)はグレー塔にして2重圓筒の構造をなし内圓筒は粒狀酸性白土を充填するものである、(C)は導油氣管にして凝縮器に連結する、(D)は内圓筒の下部に連結する鐵管にしてポリマーの流出管である。此實驗装置に依れば白土 23g を使用し 500~1,5000 c.c. の油を處理し得、(D)管に凝縮し來る油は黄色乃至暗綠色、蒸溜原料油の 15% に相當する (C) よりの溜出油は全く水白色である、此装置は始め大規模にミッドコンチネント製油所に設けられ初めは白土 3 噸の充填塔を以て成功し次に 8 噸の充填塔にも亦成功したるものにて今日は廣く應用されて居る。分解ガソリンに對し實施したる成績の 1 を擧ぐれば次の如くである。



第 30 圖 グレー塔

分解ガソリン (0.7624)	(B) ガソリン (89.5%)	0.7507	ガソリン (7%)	(0.7905)	
	(D) 重合ガソリン (8.1%)	0.7972		軽油 (0.5%)	(0.8309)
	塔内残油 (2.2%)	0.8319		釜残油 (0.6%)	(0.9300)
	白土内残油 (2%)				

上記分解ガソリンはバートン氏加壓罐にて分解したる分解油である、今日はパイプ・スチル使用の分解装置廣く行はれ居り従つて之等分解装置にグレー塔を備ふるのである。猶詳細は第 3 章に記する。

促進剤としての應用 反應促進剤として白土を利用する事は文献に屢々見る所である、一酸化炭素及水素よりの合成石油製造法に於て喜多源逸氏、常岡俊三氏の觸媒研究に依るに酸性白土を促進剤 (Promoter) として觸媒に添加する時は効果ありと。

ブラール氏 (Prah) は鐵を含まざるフーラス・アースを鹽化第 1 銅と共に觸媒として使用すれば蒸氣に依るクロロベンゼンの加水分解作用を完全に遂行する事が出來ると報じて居る、反應溫度は 300~650°C である、鹽化第 1 銅は促進剤として使用するのである、リットラー氏 (Rittler) はトンシル (Tonsil) フランコニット (Frankonit), フーラス・アース, 酸處理粘土又はベントナイト等も前記反應を遂行し得ると。(Chem, Abst, 1934, 28, 779)

異性化作用に應用 Lebedev 及 Kudryavtzev 氏は活性白土 (活性フロリデン) が石油の異性化 (Isomerization) 作用をなす事を報告して居る、活性白土は 150~270°C に於て高級オレフィン中にある、第 4 ブチル基 (Tertiary butyl radical) を顯著に異性化する、Ter-Butylethylene の 47.4% は tetra-methylethylene に變化する、又 Unsym-methane-ter-butyle-ethylene の 54.0% は Tri-methylethylene に變化する、兩生成物は共に活性白土には作用されない、又活性白土は高級オレフィン類を再重合 (Depolymerize) すると報じて居る。(Chem, Abs, 1936, 30 3402)(同 1934, 28 5398)

芳香族化合物に對しては酸性白土が異性化作用をなすも石油炭化水素に對しては果して異性化作用をなすや否や著者は疑問とするものである。

石油ガスより芳香族炭化水素 グリーンストリート氏 (Greenstreet) は各種の觸媒を使用しガス状態炭化水素を 600~1,200°C に加熱すれば芳香族炭化水素を得る事を記して居る、チエスニー氏 (Chesny) はプロパン含有ガスを液狀に變ずるには光輝ある炭素を觸媒とし 900~925°C に加熱するにあり

と又ガス状パラフィンより芳香族炭化水素を得る際水蒸氣を吹送する事なく熱処理を行ふ場合には觸媒として酸化アルミニウム、酸化タングステン、酸化ヴァナジウム、酸化ウラニウムが使用され得べしと、トウネ氏 (Towne) は上記の場合に酸性白土又はポーキサイトも使用され得べしと (Chem, Abs, 1934, 28 1842) 又擔物として珪酸ゲル、アルミナ、輕石等が使用され得べしと (Chem, Abst, 1933, 27, 5531)

撫順頁岩油 撫順産頁岩油は實に不快臭烈しきものである、嘗て大島恭平氏と共に之より 1 種の殺蟲劑を製せんとしドラム罐 10 筒を入手して精製を試みた事がある、本油は酸性油、鹽基性油を含有し中性油には多量の不飽和炭化水素と硫黄化合物を含有する、著者は初めに湯洗にかけ次に酸性白土添加乾溜法を施し酸性油、鹽基性油を分収すれば精製可能なるも到底失量多きに上り經濟的ならざるを見た。田中芳雄、小林良之助氏の撫順頁岩油に対する白土應用の報文がある、原料油は内熱式試験爐よりの乾溜油にして比重 0.8864、屈折率 1.4985、パラフィン含有量約 14% (ホルデ氏法による) 處理法の一として次の記載がある、頁岩油分溜油中の石蠟の結晶を妨害する物質を除去する方法として吸著劑を使用する、要は蒸溜に際し適當量の酸性白土、珪酸ゲル又は活性炭を添加する方法である。

第 3 章 分解ガソリンの精製

分解ガソリンはダイオレフィンを含有するを以て酸化され易くゴム物質を形成沈降する、不安定である、又硫黄を含有するを以て不快臭を發散する、又アンチノック性を減退する、モノオレフインはダイオレフィンの如き不良の性質がない、故に分解ガソリン中のダイオレフィンのみを除去する精製法が研究されるに至つた。

1924 年頃迄は分解ガソリンの精製法としては普通従來通りの硫酸アルカリ及水洗の後再蒸溜してガソリンに仕上げたものである、此場合には洗滌減りは 4~5% に達する、今日では酸性白土を使用する様になつた、其油の失量も僅かに 1% に止まるに至つた、白土處理法は獨り油の失量を減ずるのみならず、オクタン價を保たしむるに必要な或程度のモノオレフインを除去する事なく、且變色又はゴム質形成の素因をなすダイオレフィンを重合して除去する能力を有する、合衆國各製油所にありては現在 1 日白土處理法を以て 20 萬石の分解ガソリンを精製して居る。白土處理法の主なる式にはグレー法 (Gray Process) オステルストローム法 (Osterstrom Process) 及びストラドフォード法 (Stradford Process) 等がある。

グレー法は最も盛んであつて 1 日 17 萬 5 千石を處理すると云ふ。前記 3 法多少異なるが其理法前 2 者は油蒸氣を吸著物質と接觸せしめ不良性を油に與ふる不飽和化合物を撰擇的に吸著して之を重合して除去するにある。即ち氣相處理法である、後者は液相處理である、1914 年グレー氏は氣相處理に關し米國特許を得た、英國にてはハル氏 (Hall) の同時代の考案が發表されて居る、但しグレー氏特許の實際工場に施行されたるは 1924 年である、氏が 1933 年發表されたのが今日行はれて居るのである。一般に氣相處理の作

業工程は次の如くである。

- (1) 加熱してガソリン蒸気とする事。
- (2) 適当なる温度及壓力により重合作用を促進する事。即ち不安定化合物を白土に吸著せしむる事。
- (3) 重合生成物(ポリマーと稱す)をガソリンと分離する事、且又各種沸點のものを分溜して夫々製品とする事。

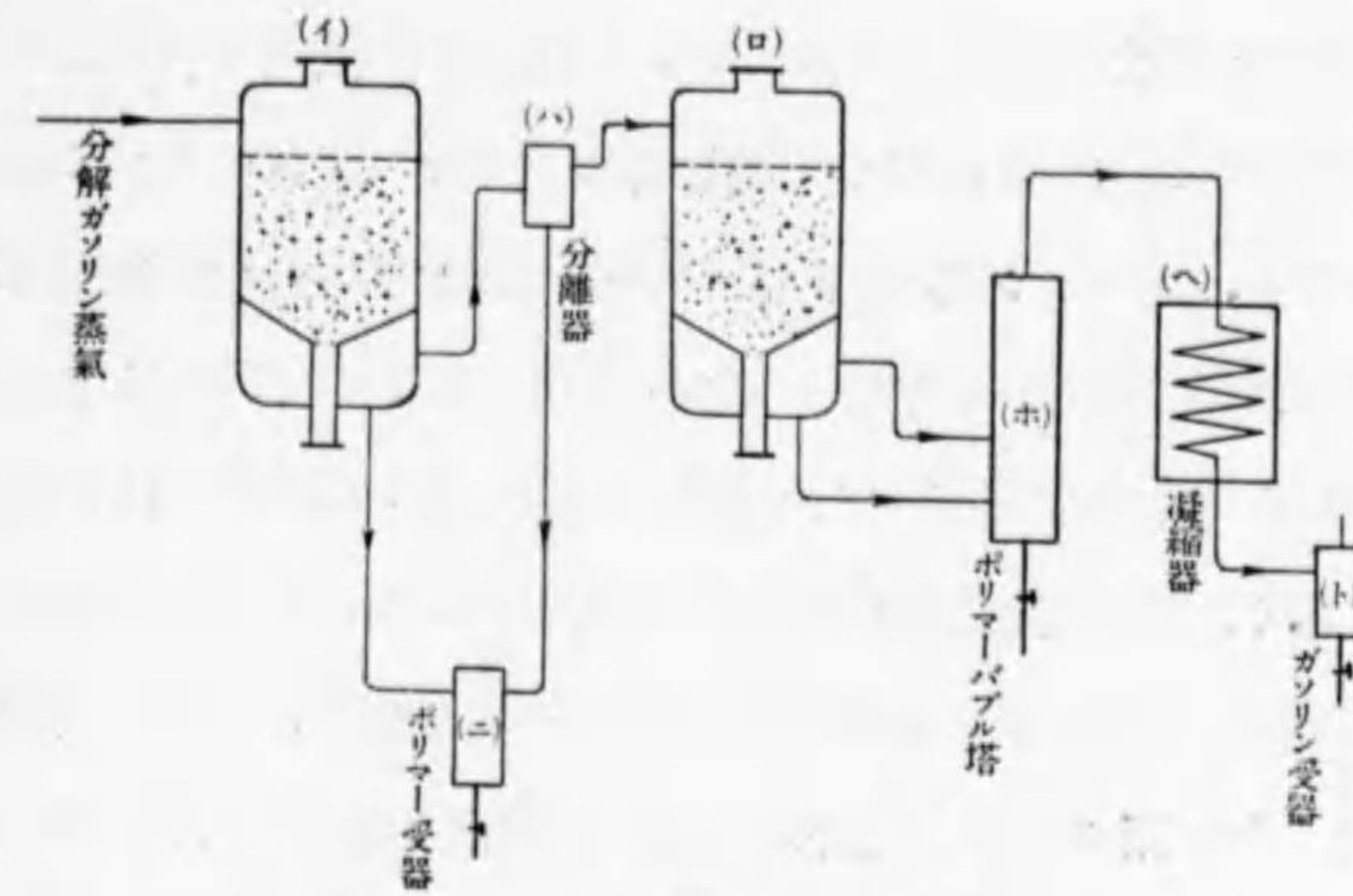
グレー法には所謂グレー塔がある、塔内には30~60「メッシュ」の粒状酸性白土を充填し置き石油蒸気の1部分が凝縮するが如き温度に保持しつゝ分解ガソリンの蒸気を通過せしめる、此1部分が凝縮する爲めに此物がポリマーの溶剤の如き役目をなすのである、ポリマーは比較的沸點が高い、従つて之を分溜すれば容易にポリマーと1部ガソリンを分収する事が出来る。グレー法は加壓熱分解に付屬して使用せられて居る。重合は發熱反應である、故に新に充填したるグレー塔に分解ガソリン蒸気を通過すると30°F發熱する、但し數回通過すれば發熱温度は5~10°Fである、従つて入口の油氣より出口の油氣は15~30°F高い。

グレー塔には常壓操作のものもあるも通例は加壓下操作である、壓力は50~100lbs時には400lbsである、高壓を使用すればする程重合作用は進み經濟的に有利であると云はれて居る。

第31圖はグレー塔を示す、(イ)(ロ)グレー塔、(ハ)分離器、(ニ)重合油(ポリマー)受器、(ホ)精溜塔(ヘ)凝縮装置、(ト)ガソリン受器。

グレー塔にては處理温度は140~250°Cである、油氣通過の速度は處理油によつて差があるが大體1時間酸性白土容積1噸當り1~4粒である、稀れに6粒の事もあるが通過速度を大ならしむると其効果がない事となる。

但しグレー塔を使用後更に特に酸化防止剤を使用する装置を付したるもの



第31圖 分解装置に對せるグレー塔

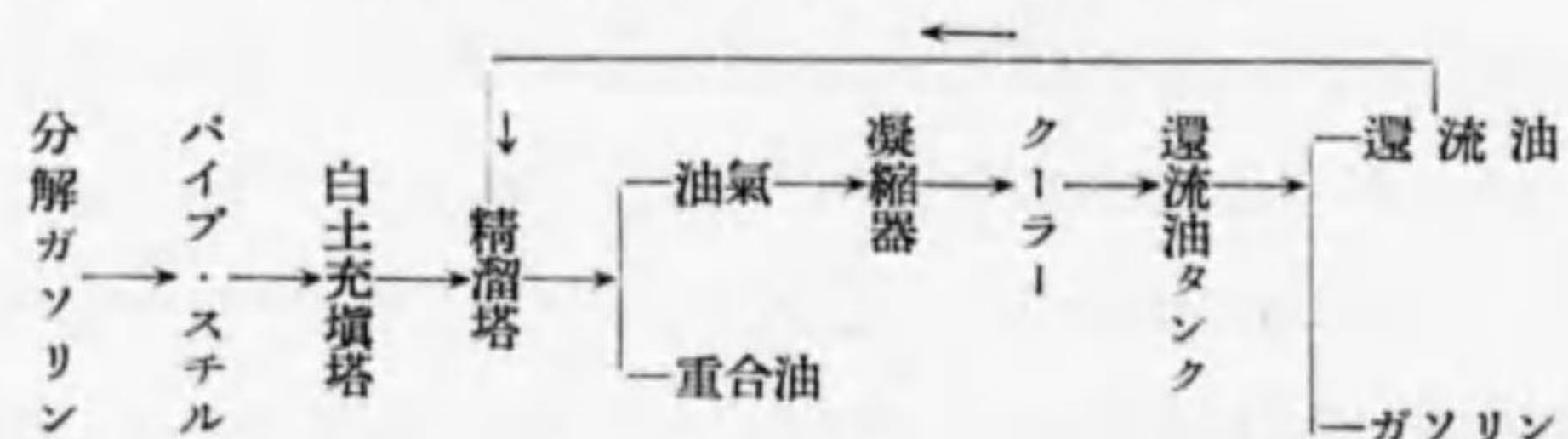
は流過速度を大にしても宜しいのである、グレー塔は通例圓筒狀にして徑6~8呎、高さ25~28呎のものである、充填白土量は小は4噸より大は100噸に及ぶ、グレー塔に於ける白土は大體に於て20回の油蒸氣の通過に耐ゆる、後焙燒して潤滑油の精製用に供する。グレー塔は合衆國、カナダ、アルゼンチン、ルーマニヤ及び本邦の各製油所に實施されて居る、其多くは重油分解装置に付屬して居る。

グレー塔實際の1例を挙げれば處理温度は213~225°C、壓力は150~175lbsである。

ストラットフォード法にはバツブル塔 (Bubble tower) がある、塔の下底より分解ガソリン蒸氣が上昇進入する、塔の頂部よりは酸性白土の懸濁揮發油が撒流下向する、即ち對流をなして兩者互に接觸する、ガソリン蒸氣は塔頂より導氣管により凝縮器を通じて凝縮されて受器に集まる、白土及ポリマーは塔底に集まる、此装置は分解蒸溜及再溜装置の單位装置に附屬して設けられるのである。

オステルストローム法は前記二者とは全く異なつて液相處理である、ガソ

リンは 1,000 lbs 壓力の下に 250~315°C に加熱され液相を保持しつゝ酸性白土層を通過するのである、従つて此場合はポリマーはガソリン中に溶存して居るのである、フラツシ塔(精溜塔)によつてガソリン分を分収する、更に白土処理を行ふのである、最初にパイプ・スチルによつて原料油を加熱するのである。白土充填塔は徑 2'~3' の小型である、30~60「メツシ」のもの 2~4 噸を充填し置く、處理塔の壓力は前記の如く 1,000 lbs であるが塔の出口に於ては 25 lbs の低壓に下らしめて精溜塔に至らしめる、1 日分解ガソリンの處理量は 2,500 糎である、重合は發熱反應故白土塔内にては 40~50°F の溫度上昇がある、此法の作業系統圖は下記の如くである、



此装置はジャイロ分解装置 (Gyro process) よりの分解ガソリンに應用されて居ると見ゆる、白土 1 疋當りガソリン 70,000 糎を精製する能力があると。仕上ガソリンの色相は良好でないが之れは改善する事が出来る、ゴム質量は少ない、其量はガソリン 100 c.c. 内に 5 mg 以下である、重合油の失量は 5~7% であると。此法はオクタン價の低下を防ぐとも云はれ、次第に廣く行はれんとしつゝあると。

前記の外にラッヒマン (Lachman process) がある、之れは白土を擔物とし鹽化亞鉛を定着したもので脱硫を目的とするものゝ如くである、又白土使用法としては二段法 (Two step process) と稱し初め氣相にて前記の如く處理し後に液相にて處理する法もある。又酸性白土の層上に第二硫酸鐵を積み重ね之を通過せしむる考案もある。

白土處理法は或種の硫黄化合物をも除去する事が出来る、従前の分解ガソリン精製法としてはアルカリ洗滌及所謂ドクター法も行はれて居つた、然し之等處理の後更に酸化防止劑を添加し日光に對する安定度を高むる必要がありとされて居つた、然し白土處理法によれば特に酸化防止劑添加の必要は認めないと云はれて居る、**フードリー法** (Foudry process) には白土を觸媒とする、此際白土が脱硫作用を行ふとの事であるが硫黄化合物の種類によつては白土にては到底除却出来ないものがあると思ふのである。フードリー法に關しては第5章「重質油の分解」中に記述する。

廢白土の處理

廢白土は 480~740°C に焙燒して再用するとあるが本邦産白土は高熱に焙燒しては効力が著しく減退すると思はれる。

第4章 天然ガスよりガソリンの採收

理化學研究所池田菊苗、磯部甫、岡澤鶴治、海老原宗太郎氏はアドソールを使用して天然ガスよりガソリンを吸著採收するの事を提唱し次の實驗結果を同所彙報に掲載された。

管内にアドソールを充填する、之を 200°C に加熱し後空気を少量宛送りて充分乾燥し後冷却する、次に天然ガス又は石炭ガスを送る時は所含最輕揮發性油を吸著する、其割合は水の時と同様に揮發油を多く含有すればする程吸著量は増加する、通例のガス中には揮發油の外に水蒸氣も含有せられて居る、此水蒸氣も亦アドソールに吸著せられる、此兩者の關係を實驗に依つて知るには濕潤ガスと油蒸氣を含有するガスを混合して兩者のアドソールに吸著せらるゝ割合を見るのである。

一定時間吸著反應を行はしめたる後、加熱し、揮發油氣及び水蒸氣を夫々放出せしめ、水分は鹽化石灰に吸収せしめて定量する、實驗の結果によるに揮發油と水蒸氣は各無關係に共に吸著せらるゝ、入れ替る事がない但し相異なる油の蒸氣は初め輕質油分が吸著せられ、後次第に重質油分と置換せらるゝのであるが之は油が溶解するからであると。磯部氏等は右理法を應用し新潟縣尼瀨の一ガス井よりの天然ガスに向つて半工業的採收装置を設備された、更に柏崎町に於ては壓縮法、吸著法を併用せる採收装置を考案し設備されたのである、是に關する實驗結果は理研彙報に詳記してある。磯部甫・森琇一氏「アドソールによるガソリン分の採收につきて」(昭和3年7月號)。磯部甫氏「酸性白土の水・ベンゾール・ガソリン蒸氣の吸著」(日本學術協會報告、第4卷昭和3年)。磯部甫・遠藤義臣・國末伊太郎氏「白土のガソリン及ベンゾール蒸氣の吸著」(理研彙報第8輯第10號昭和4年10月)等に詳記されて居る。

第5章 重質油の分解

石油工業に於ける重要研究の一は如何にして經濟的に重質油を變じてガソリン分になし得るやにある、米國にありては之に關する特許實に數百に上つて居る、然し實際工業的に實施されて居るものは恐らく拾數を出てないであらう、廣く今日行はれて居る方法はダツブス法、クロツス法等及び之等の改良法である、之等方法は何れも高壓下に於て液相にて重質油を分解するのである、而して常壓液相にての分解法は獨りマツカアフェー法(McAfee process)即ち無水鹽化アルミニウム添加蒸溜法あるのみである、但し此法はガルフ石油會社以外には採用されて居らぬ様である。

著者は魚油に酸性白土を添加乾溜してガソリン分を包含する人造石油を製出した、其機構は魚油が分解して脂肪酸とグリセリンとなり、脂肪酸が脱炭酸及び脱水を受け重質油と變じ、更に白土の爲に分解してガソリン溜分となる事と考察したのである、之より推論して原油又は殘滓重油を原料とし、之に白土添加乾溜を施せば分解してガソリン分を得らるべきを思ひ白土に依る重質油の分解に關し數多實驗を施したのである。其結果本邦特許を出願せるが出願前1~2ヶ月前に英國に於てシーレ氏(C. F. Thiele)が著者と全く同一なる考案を *Petroleum Age* 7. No. 9, 45~47, Sept, 1920 に報告發表せるを以て遺憾ながら特許を得るに至らざりしものである。

著者は原達一氏に重油分解試験を行はしめた、供試油は日本石油會社柏崎製油所バートン氏分解装置よりの分解用重油である、比重 0.9153 (ボーマ 23 度 1 分)、實驗は試験室小規模實驗にして枝付フラスコに重油と白土を各種割合に調合し(其1部分は被覆用とす)乾溜したるのである。此處に單に其一例を記する、白土添加量と溜油分との關係は次表の如くである。

白土添加量 重油:白土	揮発油分 150°C以下	燈油分 150~275°C	軽油分 275~325°C
0	0.9% (0.7584)	18.5% (0.8423)	27.3% (0.8943)
1:0.5	6.9% (0.8131)	31.9% (0.8670)	36.7% (0.9012)
1:1	8.3% (0.8153)	42.2% (0.8599)	—
1:1.5	9.3% (0.8157)	42.2% (0.8584)	—
1:2	14.0% (0.8235)	5.0% (0.8795)	—
1:2.5	20.0% (0.8385)	—	—
1:3	30.0% (0.8373)	—	—

猶硬質硝子中に粒状酸性白土を充填し之に重油の分解ガスを通過せしめての分解実験をも試みたのである。炭素定著して結果良好でなかつた。

要するに酸性白土は一種の觸媒作用を有するものにして重油に白土を混じ更に其上に白土を以て被覆し之を乾溜する時は軽質油を溜收する事が出来る事を確めたのである。

シーレ氏は蘇格蘭の頁岩を研究し之を分析した、其結果組成は

SiO ₂ —58.38%	Al ₂ O ₃ —15.47%	Fe ₂ O ₃ —6.49%
CaO—3.12%	MgO—2.45%	Na ₂ O—1.31%
K ₂ O—3.25%	水分—1.34%	H ₂ O—3.68%

表中の水分の H₂O は 110°C 以上加熱に依つて放出するもの、猶白土中には Ti, P 及び S を微量含有する。氏は此分析結果より フーラス・アースに酷似し居るを見た、頁岩油工業に於て乾溜に當り分解に預つて効力あるは頁岩なりとせば重質油にフーラス・アースを添加乾溜すれば同様に重質油を軽質油に分解するものならんと推定して実験を進められたものである。氏の方法は次の如くである。

原油 (比重 0.842) に等量のフーラス・アースを加へ逆流冷却器を付し 6 時間 100°C に加熱する、原油の色は初め褐黒色なるが次第に淡緑色となる、アースと分離して劃温蒸溜に付する、ガソリン分大約 11~43% を増加する、

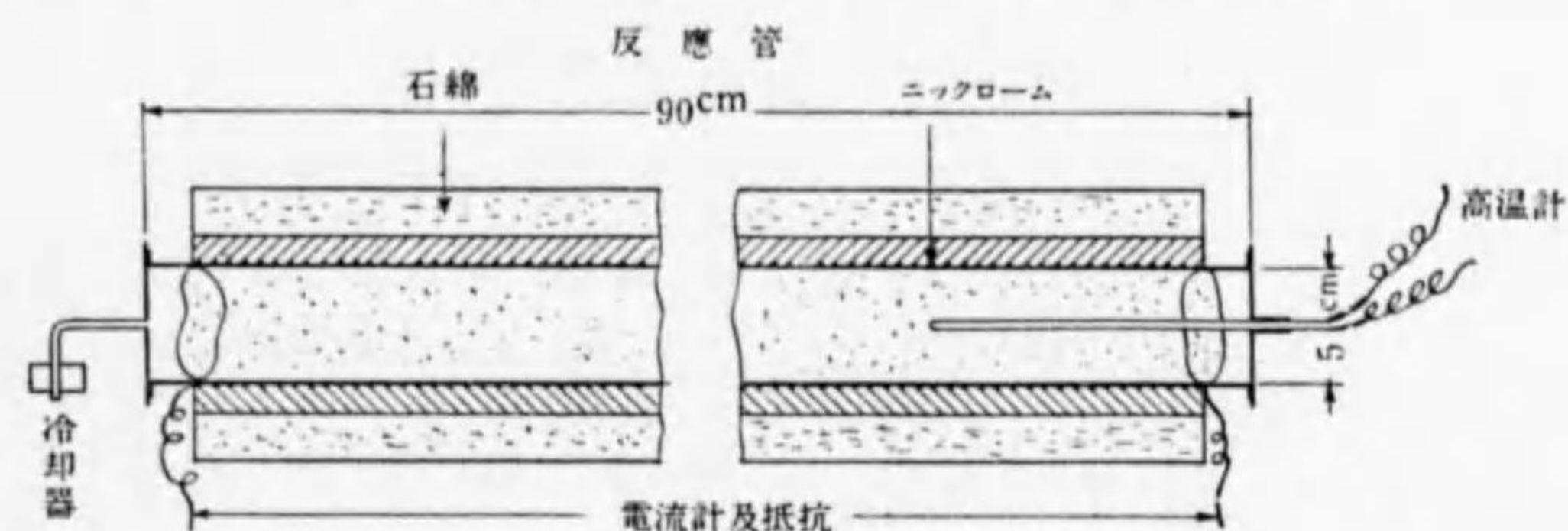
此分解作用中 1~3% の水分が形成される、水分は原油中の酸素化合物の分解に由るならん、水分中には遊離硫酸、ナフテン酸及び窒素化合物が存在する、残滓白土を揮発油次に四鹽化炭素にて洗滌し所含油分を抽出する、抽出物の量は原油に對し 9.8% に相當する、内 8.82% はフェノール化合物、又 0.2% は黄色樹脂、又 0.96% はアスファルトである、此フェノール化合物はヒドロ・オキシ・ナフテン類にして C₆H₁₀O ならん、此生成式は



フェノール化合物は又次式の如く作用して水を形成するならん、云々。



著者及山本は第 32 圖に示すが如き電熱装置を使用して重質油分解実験を行つた「酸性白土による重質油の分解」(工化, 30, 昭和 2 年 1 月)



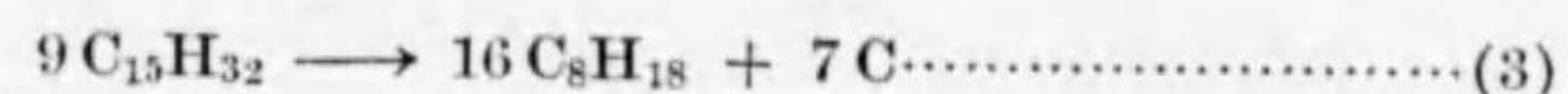
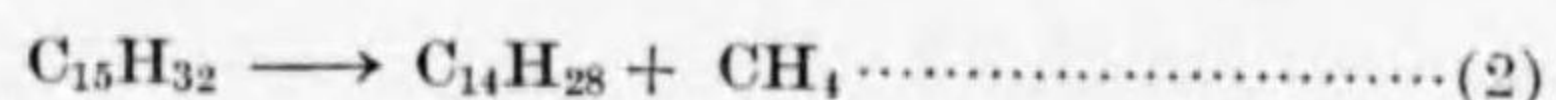
第 32 圖 白土添加重油分解 (實驗装置)

原料は加州産ピッチ拔重油、同重油、西山産軽油の 3 種に就て行つた、酸性白土は小戸白土を使用した、加熱度は徐々に高め 1 時間には 200°C、3 時間には 500°C、4 時間には 600°C に達せしむる様にした、ピッチ拔含蠟重油を 1 例として記するに次表の如くである、他原料の分は省略する。

白土添加量を増加する時は比重小なる軽質油を得るも全體の溜出油量は減少する、但し今回の実験に依り白土調合を完全にし加熱度を適宜に調節して部分的過熱を防止せば全體の溜出油量も相當の歩留まりとなるを見たのであ

白土 添加量	揮発油分 150°C以下	燈油分 150~275°C	軽油分 275~325°C	重油	白土内残油 + 失量
0	1.3% (—)	13.6% (0.8249)	47.0% (0.8969)	38.1% (—)	—
1:2	8.0% (0.7541)	29.6% (0.8332)	26.6% (0.8863)	10.2% (—)	25.6%
1:3	10.8% (0.7508)	29.9% (0.8376)	25.1% (0.8925)	8.2% (—)	26.0%
1:5	12.8% (0.7450)	35.5% (0.8396)	25.4% (0.8887)	0.3% (—)	26.0%
1:7	14.6% (0.7394)	37.4% (0.8361)	15.9% (0.8885)	—	31.1%
1:10	15.9% (0.7317)	37.2% (0.8249)	14.5% (0.8835)	—	32.4%

る。10倍量を使用するが如きは到底工業的には實行は出来ぬ、但し興味あるは10倍量を使用する時は其分解能率は略ダブス氏加壓分解法の能率に相當する事である、本實驗の結果に鑑み之を工業化せんとする事は困難であるが常壓に於ては白土が重油を分解する力を有する事は注目すべきである。下に重質パラフィン油の分解様式3種を掲ぐる。



酸性白土添加乾溜に於て分解時間を長くし低温度を用ゆれば(1)の反應に近き結果となる、急熱を用ゆれば(2)の如くガスを發生する、更に部分的過熱すれば(3)の如く炭素を遊離する反應となるであらうと推定する。

三井嗣喜氏は酸性白土に依る重質油の分解に就て半工業的装置を以て實驗された、明治専門學校學報第3巻第2號に報告されて居る。

著者及山本は「酸性白土に依る重質油の分解」と題し燃料協會誌大正15年12月に記載して置いた。此内に三井嗣喜氏の装置をも併記して置いた。

要するに重質油を分解して軽質油に變ずる方法としては高壓下に液相に於て蒸溜する方法即ちダブス法クロス法等の如き。又常壓下に液相に於て蒸溜する方法即ちマツカーフェー氏法(無水鹽化アルミニウム使用)。著者又は

シーレ氏法(酸性白土使用)がある。現時は高壓熱分解法が採用されて居る。氣相分解の方面にありてはジヤイロ氏法がある、著者、原達一、阿部二郎等は氣相に於て即ち酸性白土を充填せる管内を油蒸氣を通過分解せしめ實驗を試みしが白土上に炭素定著量にして收得量少量なりしを以て到底工業的應用は不經濟なりと見たのである。

フードリー法 (Foudry process) 1938年11月米國石油協會(A. P. I)第19回協議會に於てフードリー法(Foudry process)が發表報告された、此方法は佛人ユーゲン・フードリー氏が考案したものである、重油或は輕油を分解して高オクタン價ガソリンを得る方法で目下盛んに宣傳せられて居る、此方法は觸媒としては下記の粘土を使用するとある。

SiO ₂	76.0%	MgO.....	1.3%
Al ₂ O ₃	16.8%	CaO.....	2.4%
Fe ₂ O ₃	1.6%		

此結果に見るに觸媒としては恐らく酸性白土又は活性白土を使用するものと思はれる、此法は從來のダブス法又はクロス法の如き高壓熱分解に代ゆるに氣相に於て觸媒の接觸分解を以てせんとするにある、フードリー法は殆んど常壓下に482°Cに加熱するのである、サン石油會社(Sun Oil Co)は此方法によつて1ヶ月15,000 粘の殘滓油を處理して高度ガソリン及重油を製出し更にソコニーバキウム社と提携し新に10箇所の工場を建設せんとし其總建設費は35,000 萬弗であると。ガス油を原料として74%のガソリンと28%の燃料重油及びアスファルトを製出し得と云はれて居る。

フードリー氏の報によれば現在天然原油よりガソリンはオクタン價60である、之に四エチル鉛を添加してオクタン價を70~72にする(Regular gasoline)或は78~80にする(Premium gasoline)、然るにフードリー法によ

ればオクタン價 78~80 のものが得られる。直溜ガソリンは 100 オクタン價ガソリンのベースガソリン (Base gasoline) に供する事が出来るも其數量は僅少である、而して一方重油の熱分解によつてはベースガソリンを製出する事は困難である。上記の如く直溜ガソリン 73 オクタン價のものもイソ・オクタンを混合し、且 4・エチル鉛を添加して始めて航空用ガソリンとなるのである、フードリー法に依つて製出するガソリンも亦同様にイソ・オクタンを混合し且 4・エチル鉛を添加し始めて航空用ガソリンとするのである。但し此場合イソ・オクタンの混合量は前者の場合の半量しか要せない、従つて国防上有利の方法であると云ふのである。

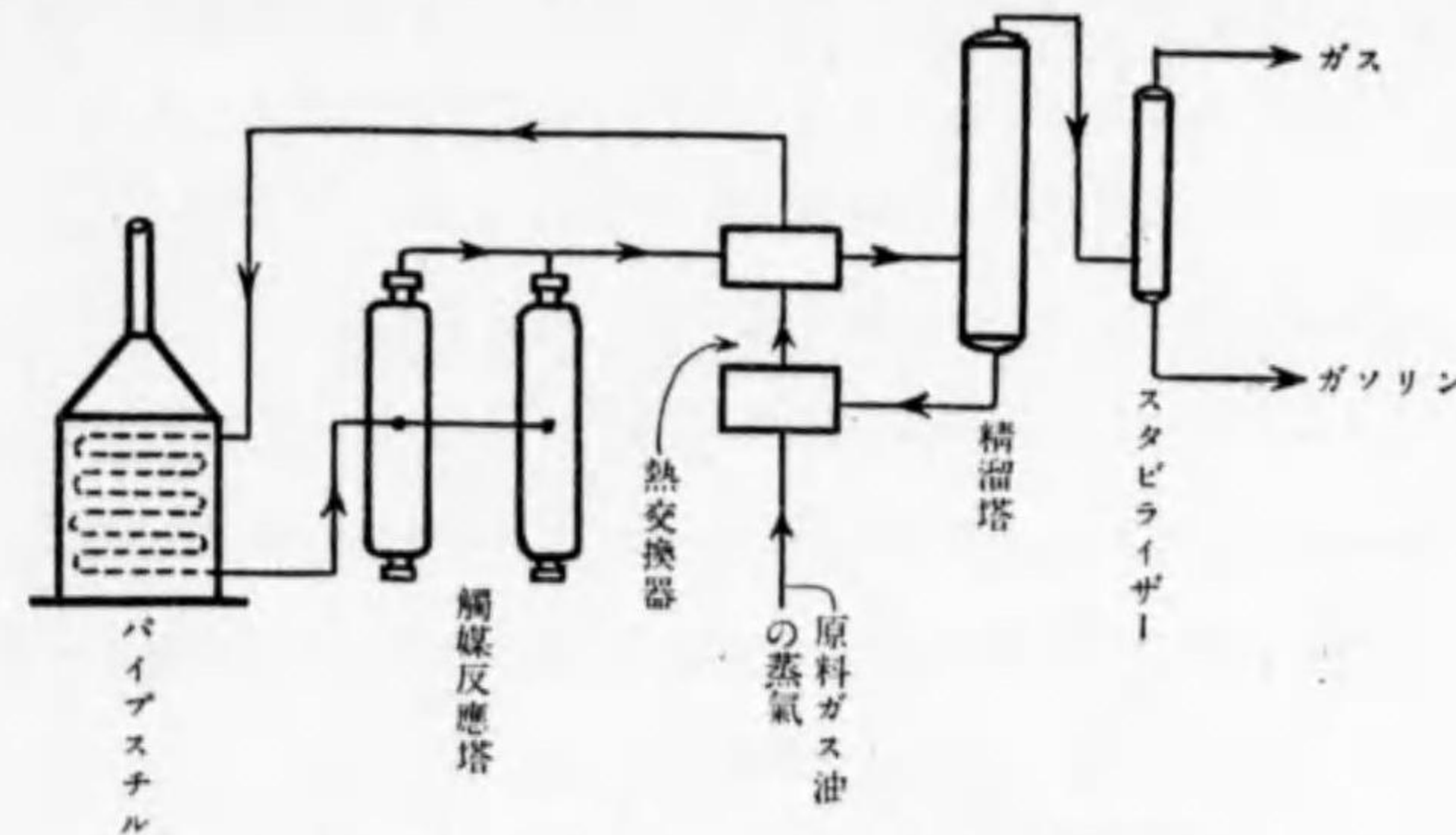
フードリー法は氣相分解である、石油の蒸氣を觸媒粘土層を通過せしめるのである、觸媒は中空マカロニー状である、反應筒即ち觸媒充填塔は 2 箇ある、交互に使用するのである、反應終了せる筒には空氣又は蒸氣を吹送する、而して觸媒に定着せる硫黄及び炭素を焼却し觸媒の作用を回復せしめるのである。1937 年 3 月にサン石油會社で初めて大規模に作業を開始した、設備費は 325 萬弗と稱せられて居る、1 ヶ月 15,000 粘の殘滓重油(?)を處理する、ピュア石油會社 (Pure oil Co.) 技師の報に依るに最初原料油をパイプ・ステルを通過せしめ 480°C に加熱して石油蒸氣とする、之を鋼鐵製の觸媒充填反應筒に入らしむ、此際壓縮機を使用するのである。原料油の 48% は 81 オクタン價ガソリンとなり、他の 52% はガス油となると。

フードリー法の實施權はフードリープロセス・コーポレーションで所有して居る、觸媒のみも調製販賣すると云はれて居る、40 萬封度の觸媒を以て 15,000 粘の原料油を 6 ヶ月間處理するに足ると、而してその觸媒の價格は 36,000 弗である、即ち 1 粘約 180 弗に相當する。

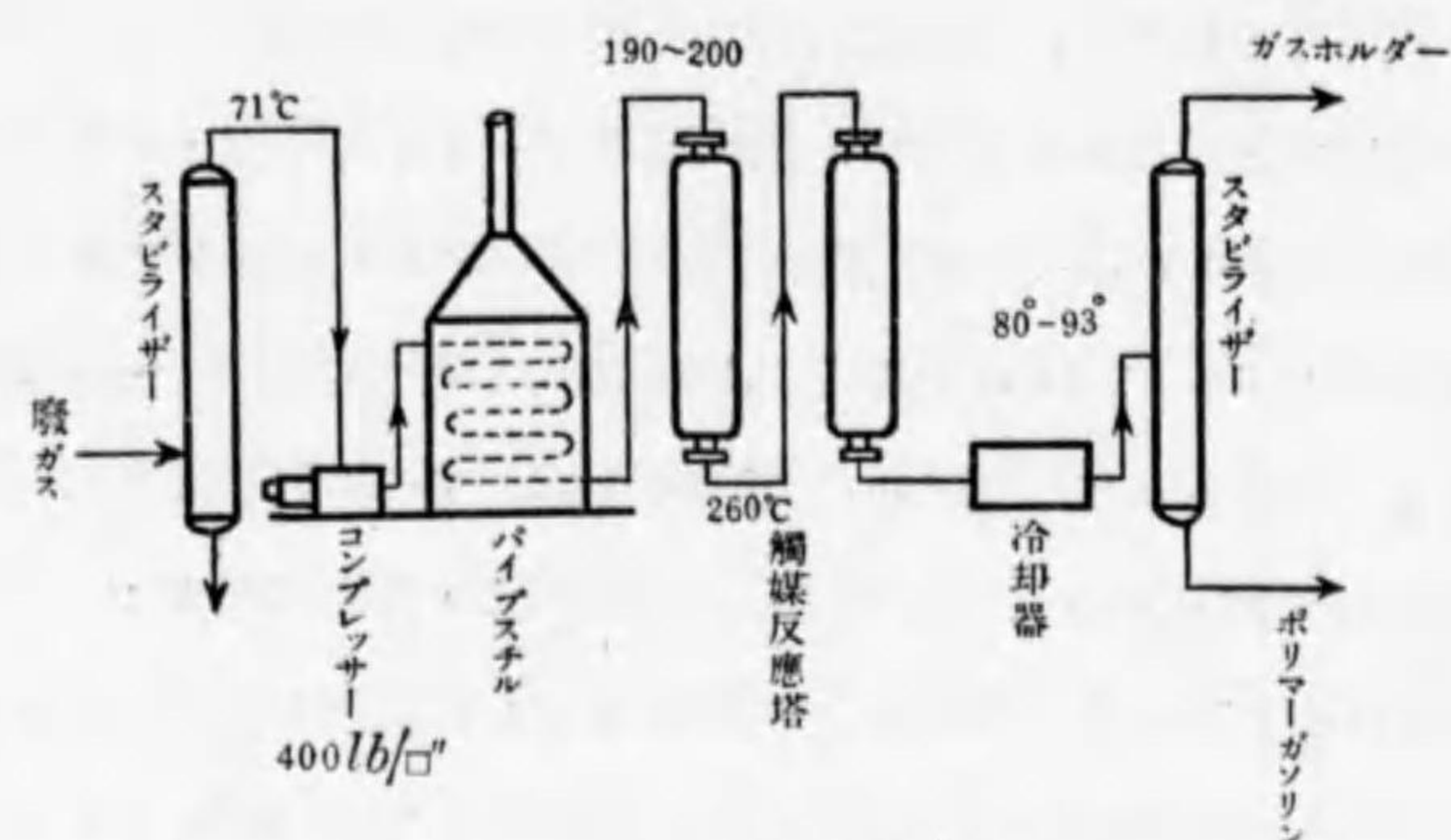
又 1 報告に依れば加州スタンダード石油會社は 1,000 萬弗の特許料を投じ

て斯法の實施權を得たと、斯法は含硫黄石油をも原料に供する事が出来る、常壓なるを以て建設に困難でない、製出するガソリンにイソ・オクタン 10~20% 外に 4 エチル鉛 3 c.c./gal 添加すれば 100 オクタン價ガソリンとなる、又單に製出ガソリンに 4・エチル鉛 0.1% 添加したものは 92~94 オクタン價であると。1 装置にて普通 4,000 粘内外を處理するが新設工場にありては 12,000~28,000 粘處理のものもある、50,000 粘の自動車用ガソリンより 25,000~30,000 粘の航空用高オクタン價ガソリンに轉換し得ると。フードリー法に類する考案には U.O.P. 法がある。是も亦半工業的に成功したと云はれて居る。フードリー法に關しヒッツゲラルド氏 (G. F. Fitzgerald) の報文がある。(Chem, Met, Eng, 1939, April, 196) 報文中に作業系統表があるにより参考の爲めに要記する、第 33 圖はフードリー法によるガス油の接觸分解装置又第 34 圖は同装置よりの不凝縮石油ガスの接觸重合装置の運行大要を示すものである。

原料ガス油は 480~500°C にパイプ・ヒーター (Pipeheater) にて熱せられ氣相にて 2 箇の觸媒塔の 1 箇に送られる、觸媒塔には炭素定着するを以て 30



第 33 圖 フードリー法—ガス油接觸分解装置



第 34 圖 フードリー法—分解ガス接触重合装置

分間毎に交互に使用する，使用せる塔には空気が蒸気を送り炭素を焼却するのである，觸媒は活性化せる包水珪酸アルミニウム (Activated hydrosilicate of Alumina) を使用する，6 ヶ月乃至 1 ヶ年の使用に耐ゆる，觸媒塔を出た分解生成物は熱交換器を経て精溜塔に至る，此處にてガソリンと残ガス油が分離される，残ガス油は通例の加圧熱分解装置の場合と異なり殆んど原料ガス油と同一である，従つて初めの原料油に調合して循環し使用するか又は他の加圧熱分解装置の原料に供する，此残ガス油を加熱分解装置にかくる時は通例のガス油をかける場合よりも高オクタン價ガソリンが得られる，何れにせよガソリン收得率は全部にては原料油の 90% に達する，仕上油はオクタン價 78~80 である，此仕上油 75% にイソ・オクタン 25%，之にエチル鉛 3 c.c./gallon を添加すれば航空機用 110 オクタン價ガソリンを得る，第 32 圖は分解ガスの重合装置である，スタビライザーより出づるガスの温度は 70°C，觸媒反応塔内ガスの温度は 260°C である，此處にてポリマー・ガソリンが得られる，不凝縮ガスは燃料に供せらる。

現時高オクタン價燃料の製出法として大別しては合成と熱分解の 2 とな

る，而して重合，水素添加，接觸的レフォーミング，環化アルキル化等凡ての方面が研究され且水素添加の如きは大規模に實施されて居る，若しフードリー法の如き其宣傳される如き良好のものとなれば水素添加を行ふの必要もなく 1 種の革命的な新法と云ふ可きであると思ふ，但し其理法は極めて簡單にして酸性白土又は活性白土の接觸的作用を巧みに装置の上に應用したのである，但し今日此觸媒充填塔内部の構造は秘密となつて居る様である，白土分解は高温且炭素定著の爲めに能率忽ち減する，又生成油はオレフィンを含む。フードリー法の特長は反應筒温度を一定にし空気を蒸気又は揮發油氣(?)を吹送するにある様である，揮發油吹送は白土表面に活性炭を形成するにあらずやと推定する，著者はテレピン油氣相分解にて類似現象を見た，フードリー法は水素添加を施さずして優良ガソリンを得と稱せらる，果して然るや否や。序に記するがフードリー法に相對し U. O. P. 會社 (Union Oil Product Co.) の分解装置がある，エグロフ氏の研究になるものである，觸媒は固體磷酸である，無水磷酸を珪酸に附着させたものである，觸媒塔金屬腐蝕防止の爲弱アルカリ液を觸媒塔の下底に送つて居る，高パラフィン系ガス油を原料とし氣相に於て觸媒塔内にて反應せしめ，オクタン價 80~82 のガソリンを收め残油は熱分解装置にかくる，又分解ガスよりはポリマーを製出する。

將來フードリー法が盛んに行はるゝか又は U. O. P. 法が盛んに行はるゝか興味ある問題であると思ふ。

第6章 石蠟・頁岩蠟の分解

パラフィンの分解 川合誠治氏は石蠟に酸性白土を添加乾溜し其實験結果を工化第26編大正12年3月に報告された、其要旨は次の如くである、酸性白土はパラフィン蠟に對し強力なる接觸劑として作用し輕質油を化成せしむ、該輕質油はパラフィン系炭化水素より成り少量のオレフィン系炭化水素を含有す、白土の添加量を増すに従ひて分解作用能く行はれ生成油中のガソリン含有量を増大す、白土は約140°Cに於てパラフィン蠟に作用す、又白土を約200°C以上に加熱するときは次第に其分解作用を減退す云々。

著者等は3年前より高オクタン價ガソリンの製法に就て實驗を施して居る、一般に高オクタン價ガソリンは2, 2, 4 Trimethyl-pentaneの如きイソ化合物である、若し結晶石蠟中にイソ型の炭化水素存在すとすれば之を酸性白土又は活性白土を以て接觸分解すれば高オクタン價ガソリンを得らる可きを推定して實驗したのである、供試品として市販石油よりの石蠟及撫順産頁岩蠟の2種に就て實驗したのである、然し高オクタン價ガソリンの收量は實に僅少である、之等に関しては實驗結果あれど他日發表する事とする。

第7章 人造石油

魚油より人造石油製造の動機 著者は酸性白土が或場合には強硫酸の如き作用を呈する事を見た、鹽酸の製法は食鹽に強硫酸を混和して加熱するのである、今強硫酸の代りに酸性白土を加へて加熱せば同一結果鹽酸を形成するにあらずやと考察し之れが實驗を行つた、其結果確かに少量ではあるが加熱と共に初めに鹽酸生成する事を認めた、加熱進行すれば白土は効力を失ふ故且又水分あらざるを以て連続的に鹽酸は出來ないのである。一方原油の産出は常に鹽水を伴ふ事を知つて居る。

地殻内部に今食鹽の如き中性鹽類存在し之に接して酸性白土賦存すとすれば地壓と地熱との作用を受け此處に遊離鹽酸を形成する理である、石膏の如き中性鹽の場合には遊離硫酸を形成する理である、之等遊離鹽酸又は硫酸は白土中のアルミナに作用して鹽化アルミニウムを形成すべく考へられる。

重質油を分解して輕質油に變ずる方法にマツカーフィー氏法 (Mc.Afee) がある、此方法は重質油に5~10%内外の無水鹽化アルミニウムを添加して攪拌混和しつゝ蒸溜するのである、今酸性白土、食鹽及び魚油の三者を混和し之に被覆するに酸性白土を以てして乾溜せば此處に分解起りて石油炭化水素を製造し得らるゝにあらずやと考察したのである、實驗の結果推定通り全く天然産原油と同一なるものを製し得た、其後食鹽の添加を省略する事とした、即ち酸性白土の觸媒分解作用のみで石油炭化水素に變化する事を知つた、エングレー氏 (Engler) は魚油を加壓下に加熱蒸溜する事に依り石油炭化水素を得て石油成因説を提唱したが加壓下にあらざるも酸性白土の如き吸著力強き物質が地殻に存すれば又魚油より石油が生成される事を知つたのである。予は實驗によつて得たる石油に人造石油 (Artificial Petroleum) なる

名稱を付する事とした。魚油を資料に供したるは歐洲大戰中魚油の價格著しく低落したからである。

魚油より人造石油 著者は「魚油より石油の製造實驗報告並に石油の成因に就て」と題し工化第24編(大正10年1月)に同じく第2報を工化第24編(大正10年12月)又2~3植物油より人造石油製造實驗報告(同上)を發表した、此處には詳細なる報告は省略し唯其一實驗と酸性白土の魚油に對する反應作用の機構推定の概略を此處に記するに止むる、詳細は原報又は「石油及其工業」下巻人造石油を一讀せられん事を望む。

魚油としては鱈油、鯨油、鯨油、雜魚油(小物油又は黒油とも云ふ)其他2~3に就て夫々實驗せるも此處には鱈油に就ての一實驗成績のみを例示する。鱈油4,000 耗を内容1斗の鑄鐵製試驗乾溜釜に收め酸性白土4,000 瓦を加ふ、混合し然る後更に其上に同量を被覆添加して乾溜する、溜油を2種に分收する。

	溜出油量(耗)	比重	鹼化價	備考
第1溜油	1,000耗	0.8074	14.79	紫褐色(東山原油と同一)
第2溜油	750耗	0.8275	16.89	綠色(西山原油と同一)

右兩者を併合したるものを乾溜魚油と稱す、外觀は全く天然産原油と同一である、收得量は鱈油に對し43.75%に相當する、比重0.8160、鹼化價15.1である、此實驗は第二溜油の溜出を以て止めたれど猶進んで長時間加熱

番號	色	比重	鹼化價	番號	色	比重	鹼化價
1	水白色	0.6984	0	6	淡黄色	0.8331	9.82
2	同	0.7321	0	7	同	0.8485	18.30
3	同	0.7532	4.12	8	同	0.8655	20.60
4	同	0.7870	7.34	9	黄褐色	0.8857	34.16
5	同	0.8205	9.54	10	黒褐色	0.9211	22.71

を持続すれば全收得量は鱈油より55~70%の收量を得るのである、乾溜油の色は暗褐色である、強硫酸に吸収せらるゝ量は14.5%又此500 耗の分溜試験の結果は次の如くである。

	溜出温度	溜油量 c.c.	色	比重	酸度
(1)	45~75度	20 c.c.	水白	0.6885	0.70
(2)	75~100度	20		0.7346	3.80
(3)	100~125度	15		0.7472	3.93
(4)	125~150度	20		0.7573	4.27
(5)	150~175度	22	淡黄	0.7815	6.32
(6)	175~200度	20	同	0.8055	11.32
(7)	200~225度	25	黄	0.8186	13.87
(8)	225~250度	20	同	0.8323	16.70
(9)	250~275度	23	同	0.8474	19.34
(10)	275度以上	61	黄褐	0.8868	—

右溜出油の内150度以下の溜油分を揮發油分、150~275度間の溜油分を燈油分、又275度以上の溜油分を重油分となすときは各油分の%は次の如し。

	溜油量	比重	(ボーマ度)
人造揮發油分	30%	0.7310	(61.5度)
人造燈油分	44	0.8172	(41.0度)
人造重油分	16	0.8868	(28.0度)
計	100		

乾溜魚油の分溜油と其比重との關係を西山及び東山原油の夫れと對比すれば次表の如くである、乾溜魚油中には石油酸及び脂肪酸含有され居るを以て比較は正確ならざれど大要を知るには差支へなからん、表中東山及西山分溜油と其比重は夫々清洗せる仕上市販燈油よりのものにして予が明治33年頃精確に實驗して得たる結果である。

右に就て見るに分溜油の沸點と共に比重の関係は大體に於て東山又は西山よりの夫れと能く符合する、著者の實驗結果に依れば東山及び西山原油は確實にナフテン系炭化水素を主成分とするものである。

蒸溜温度	乾溜魚油	東山燈油	西山燈油
100~125度	0.7413	—	—
125~150度	0.7604	0.7679	0.7727
150~175度	0.7841	0.7811	0.7928
175~200度	0.8053	0.8085	0.8138
200~225度	0.8225	0.8322	0.8394
225~250度	0.8347	0.8492	0.8492
250~275度	0.8461	0.8565	0.8647

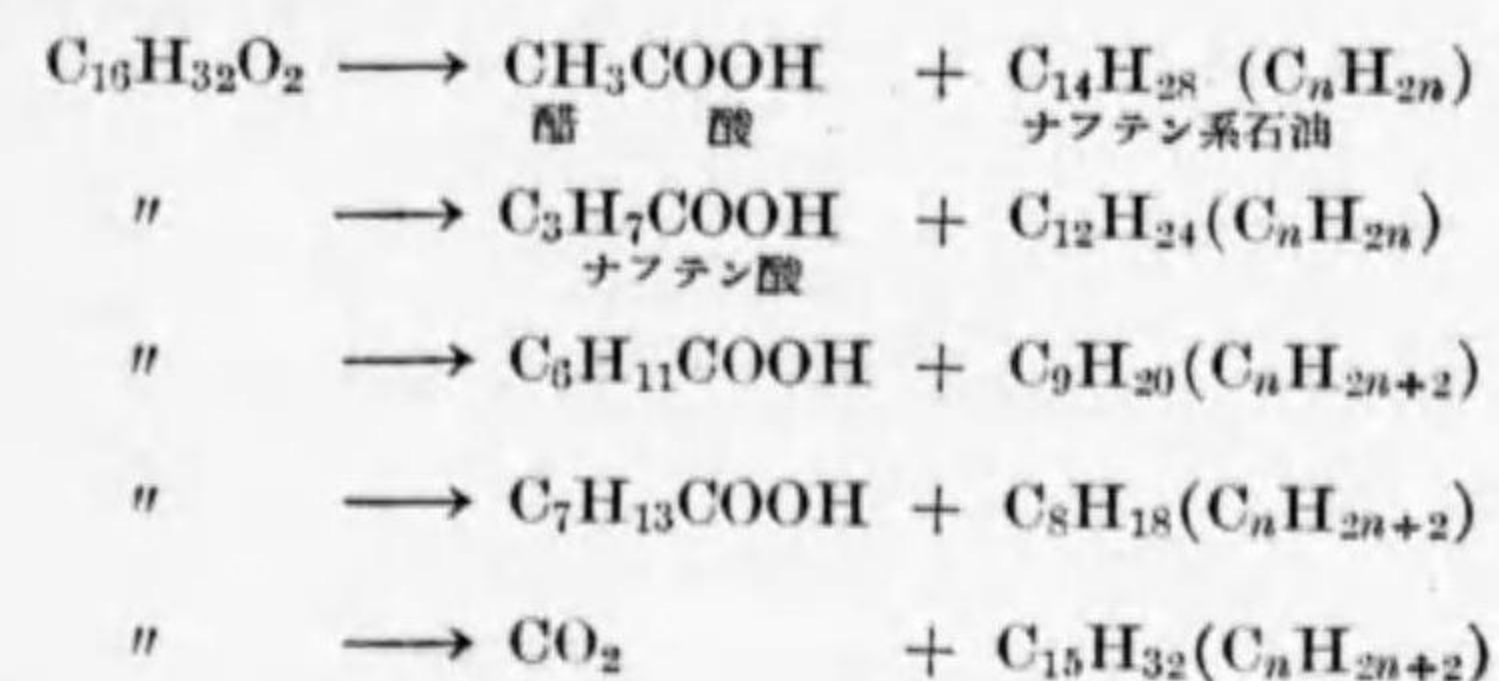
(「石油及其工業」上巻393頁参照) 従つて魚油より斯法に由る人造石油の主成分は同じくナフテン系炭化水素を主成分とするものなる事を推定するのである。猶此事實より本邦産原油の成因に論及した。

魚油より人造石油生成理論 酸性白土は非常に細微の粒子より成る、體積に比し表面積は著しく大である、一種の觸媒分解作用をする、魚油の成分は通例飽和又は不飽和脂肪酸の混合グリセリドである、白土添加乾溜の場合魚油は先づ分解して脂肪酸及グリセリンとなる、グリセリンは分解してアクロレンの如き不凝縮ガスとなる、一方脂肪酸は酸性白土の爲めに脱炭酸ガス脱水等を受けてガス状物質より固體物質(石蠟)迄を包含する石油を形成するのである。辻本満丸氏によれば鯨油の中の脂肪酸の成分は次の如くである。

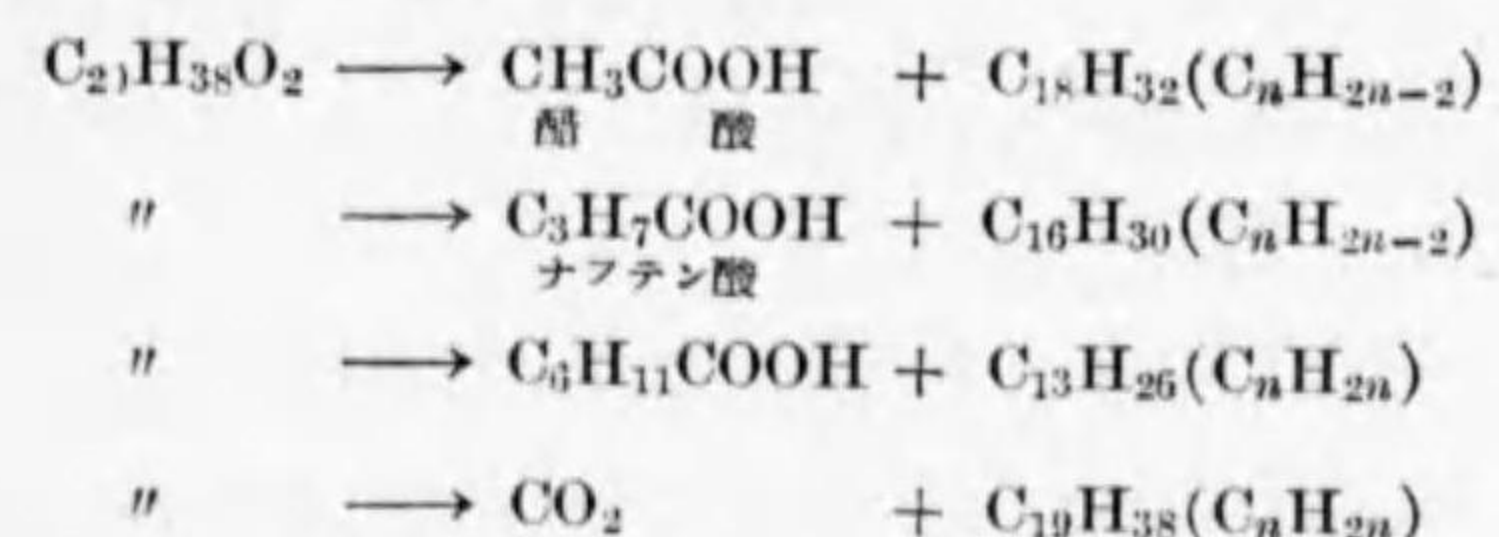
飽和脂肪酸(パルミチン酸及びステアリン酸).....	約 30%
低度不飽和脂肪酸(オレイン酸及びガドレイン酸).....	約 60%
高度不飽和脂肪酸(鯨酸).....	約 10%

今鯨油より石油形成の場合には醋酸の如き可溶性脂肪酸、ナフテン系炭化水素及び炭酸ガスを形成する事を認めた、此結果より次の如く生成化學式を推定するのである、勿論下記推定式以外にも數多の分解作用行はれる事は勿論であるが下記は其主要なる一反應機構であらんと推定する。

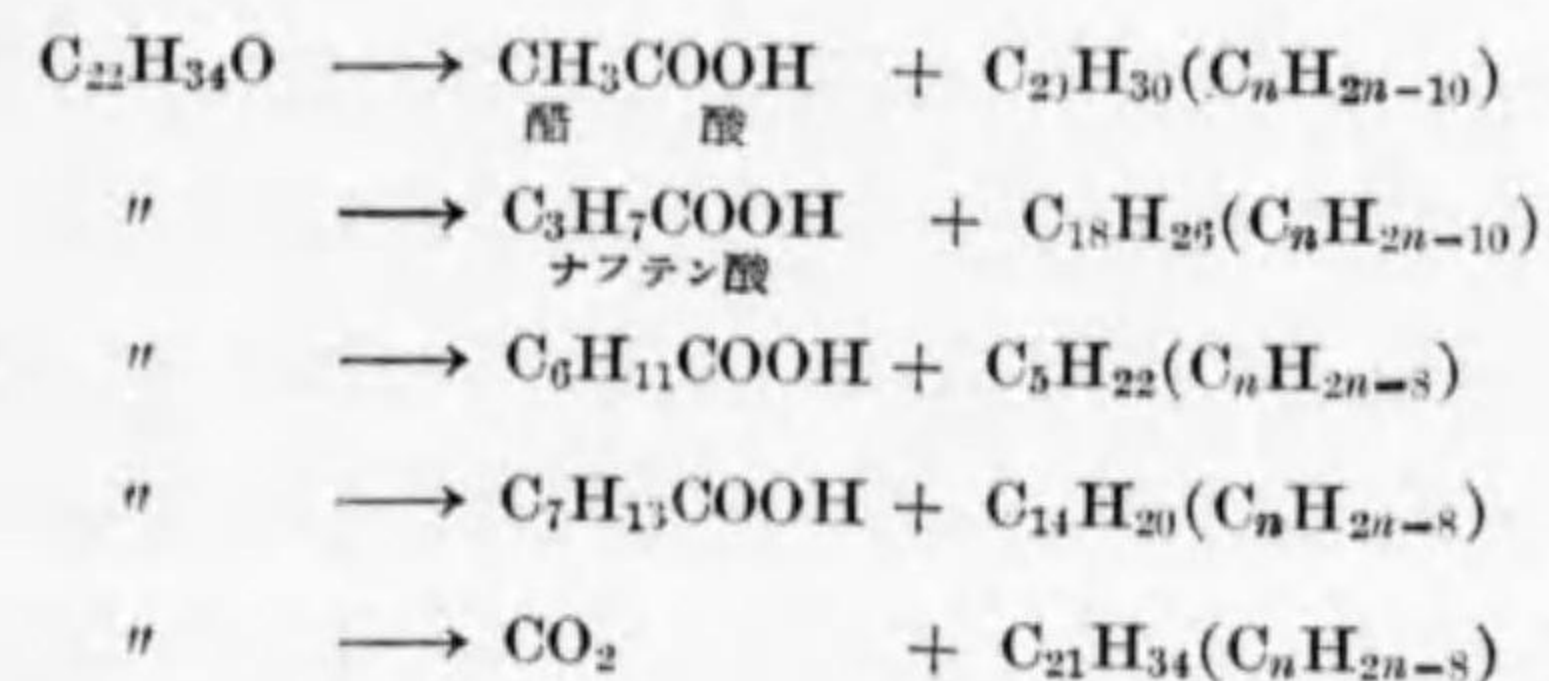
(1) パルミチン酸より



(2) ガドレイン酸より



(3) 鯨酸より



上記は醋酸、ナフテン酸及び炭酸ガスの生成を基礎として例を挙げたものである、然れども實際に就て見るに醋酸及びナフテン酸の生成は極めて少量に過ぎないのである、従つて此作用の主なる機構は脱炭酸ガスが主と見るべきである、山本研一氏によるに此際脱水作用も亦行はる、即ち脂肪酸より水及炭酸ガスが分離し且高分子の石油が分解して低分子の石油を形成するものであると。

上記鯨酸の成分は辻本満丸氏によつて決定されたものである。此處に興味

あるは飽和脂肪酸、低度不飽和脂肪酸及び高度不飽和脂肪酸によりて生成石油の成分を異にすると思はるゝ點である。即ち

	石油炭化水素		
	CO ₂ 脱離分解	CH ₃ COOH 脱離分解	ナフテン酸 脱離分解
飽和脂肪酸(パルミチン酸)より	C _n H _{2n+2}	C _n H _{2n}	C _n H _{2n+2}
低度不飽和脂肪酸(ガドレイン酸)より	C _n H _{2n}	C _n H _{2n}	C _n H _{2n-2}
高度不飽和脂肪酸(鯷酸)より	C _n H _{2n-8}	C _n H _{2n-10}	C _n H _{2n-8}

勿論上表は第1次生成のものにして更に接觸分解を受けてパラフィン系はパラフィン系とオレフィン系、而してナフテン系も亦1部オレフィン系に変化するは云ふ迄もないのである。

新潟縣産原油の内西頸城郡榑池村北野(北野原油)及び東頸城郡川邊村原産(原村原油)2種は實驗の結果全く他の東山・西山又は新津産原油と異なる事を確めた、之れが製油法に關し著者は明治34年高田町に於ける一製油所に於て種々研究した、されど適當なる處理法を發見する事が出来なかつた。北野及び原村原油溜分は通常精製法を施すも其燈油は黒烟を發生して點燈に適せざるのである、發烟硝酸に作用される部分は他燈油に比して著しく多量であるを見た、恐らく C_nH_{2n-2}, C_nH_{2n-4}……等の水素比少なき炭化水素にあらずやと推定したのである、若し然りとせば是等頸城産原油は其成因をなす魚油は鯷油の如く極めて高度不飽和脂肪酸のグリセリドであらざりしかと推定せざるを得ない。

實驗結果の概要

- (1) 魚油に酸性白土を混和し更に白土を被覆し添加し之を乾溜する時は醋酸、ナフテン酸、脂肪酸、炭酸ガス、水及び石油炭化水素を生成する。
- (2) 魚油原料に對し少くとも50%の乾溜油を得、主成分はナフテン系炭化水素である、乾溜油を分溜する時は揮發油分(150度以下)約30%

燈油分(150~275度)約50%、輕油分(275~300度)約10%、殘滓重油約5%を得らる。揮發油分は通常の如く清洗する、燈油分に對しては初め苛性ソーダ液にて處理しナフテン酸及脂肪酸を除去し然る後常法の如く清洗する、此際出来るソーダ石鹼は別に又利用するものである、輕油分及び重油分は更に酸性白土添加法によりて輕質油化する。

- (3) 乾溜魚油は頁岩油又は分解油の如く酸化重合され易き不飽和炭化水素を含有するも頁岩油又は分解油に比し精製は困難ではない。
- (4) 本邦本土に於ける石油の根原は海産動物魚類であらう、而して魚類の種類によりて原油の性質・成分に差異を生ずると考ふる。
- (5) 魚類より石油の生成は高壓及び高温の作用によつてのみ生成するものにあらず、酸性白土の如き觸媒物質の現存によれば常壓に於ても生成するものである。

著者は斯法に依る小規模の工場を荒川區尾久に建設せんとし先づ6石容の乾溜釜及び扁平釜に就て下落合の試験所に於て半工業的實驗を施した。之等の實驗成績は工化第24編誌上「人造石油製造實驗報告」と題して報告しあるを以て此處には省略する事とする。

植物油より人造石油 著者は「植物油及鯷油より人造石油」と題し工化第24編(大正10年12月)に報告した。

大豆油 比重0.9268、鹼化價192.3の滿洲産大豆油に就て酸性白土添加乾溜を試みた、其一例として添加用等量被覆用等量の場合を記する、乾溜

	溜分沸點	大豆油に對する 收得率	比 重	鹼 化 價
人造揮發油分	150度以下	8.2%	0.7382	7.5
人造燈油分	150~250度	15.2	0.8155	11.4
人造輕油・重油分	250度以上	32.1	0.8791	19.9
計		56.0%		

油收量は 55% である、其比重は 0.830、鹼化價 23.10

劃温蒸溜の試験成績其他は省略する。

椰子油 比重 0.9242, 鹼化價 253.2 の白色固體の椰子油に就て前記同様の實驗を試みた、乾溜油の收率は 55%, 其比重 0.8176, 鹼化價 83.50。

	溜分沸點	椰子油に對する收得率	比 重	鹼 化 價
人造揮發油分	150 度以下	9.6 %	0.7679	11.0
人造燈油分	150~250度	34.7	0.8244	98.1
人造輕油・重油分	250 度以上	10.4	0.9060	89.3
計				

ステアリン 融點 54 度、中和價 211 のステアリンを原料とし前記同一の實驗を試みた、乾溜油の收量は 61.4% である。結局人造揮發油分(比重 0.7160)の收量は 11.62%, 人造燈油(比重 0.8041)の收量は 19.64%, 而して人造輕油・重油分(比重 0.8668)の收量は 32.11% 合計 63.37% である。

上記實驗によつて植物油脂も亦魚油と同じく酸性白土添加乾溜に依つて石油炭化水素を生成するものなるを確めた。

蝸油 供試蝸油は赤褐色を呈し上層は澄明なれど下層には固體が沈降して居つた、前橋市共同製絲場中村義次氏の寄贈に係はるものである、比重 0.9256, 鹼化價 200.5, 前記と略同一に實驗した。乾溜油の收率 56.6%, 比重は 0.8500, 鹼化價 41.8 である。

要するに蝸油の如きも亦同様に石油を生成し得る事を確めたのである。

山本研一氏は大豆油に對する白土添加乾溜に就て詳細に實驗された、其成績を早應化(大正 11 年 12 月)に報告された。其一例を記すれば酸性白土倍量使用の乾溜油の得率は 48% である。其比重 0.8302, 鹼化價 15.9 である。比重と沸點との關係及び劃温蒸溜清洗後の元素分析等により考察して乾溜油中

低沸點の成分は恐らくパラフィン系炭化水素なるべしと。

分解機構は炭酸ガスを發生する變化の外に油脂中の酸素を水として分離せしむる作用があると。

テレピン油より人造石油 潤葉樹木材を乾溜すれば木ガス、粗醋酸、粗木精、其他木炭を産する、此際若し酸性白土を添加乾溜すれば如何なる結果となるかと考ひ大正 10 年に鶴見淺野製材工場よりの鋸屑に 2 倍量白土を混合して乾溜實驗を試みた、然るに不思議にも溜出液に石油臭を認めたのである、數回實驗せるも同一の結果を得た、此原因を攻究せるに結局供試鋸屑は針葉樹たる松及び杉の鋸屑にして之れが乾溜によつてテレピン油を生じ此テレピン油が酸性白土によつて石油に變化するにあらずやと氣付いたのである。従つて直ちにテレピン油に酸性白土を添加乾溜する實驗に着手したのである。著者は山口榮一氏と「テレピン油より石油炭化水素の生成に就て」と題し工化第 26 編(大正 11 年 4 月)に其實験結果を報告した、其項目は (1)テレピン油と白土混合乾溜實驗 (2)テレピン油主成分と脱水酸性白土混合乾溜試験 (3)白土を被覆した時の乾溜試験 (4)乾溜油の成分 (5)酸性白土の作用に就て (6)總括である、次に(3)(4)及び(5)の大要を記する、

供試テレピン油は微黄色、比重 0.8642, 屈折率 1.4725(於 20 度)、沃素價 325 である、小戸白土を使用し豫め加熱脱水したものを使用した、添加の際著しく發熱するにより、注意を要する。毎回右二原料各 165 瓦を 1 立容枝付フラスコに收め猶白土 165 瓦を以て被覆して乾溜實驗を行ふた、此乾溜を 18 回施行した、テレピン油使用量合計 2.970 瓦に對し乾溜油は 2.650 瓦であつた收得率は即ち 86.3% に相當する。

乾溜油は螢光を有し淡黄綠色を呈す、石油臭、比重 0.8788, 3 回に別つて劃温蒸溜を行つた。

	沸 點	色	比 重	收 得 率
1	37- 60°C	水 白	0.7079	0.27 %
2	- 70°C	同	0.7221	0.19
3	- 80°C	同	0.7382	0.36
4	- 90°C	同	0.7480	0.30
5	-100°C	同	0.7526	0.48
6	-110°C	同	0.7699	0.32
7	-120°C	同	0.7820	0.42
8	-130°C	同	0.7933	0.70
9	-140°C	同	0.8054	1.14
10	-150°C	蒼 光	0.8170	2.96
11	-160°C	同	0.8273	5.78
12	-170°C	淡 黄	0.8362	12.92
13	-180°C	黄	0.8439	11.91
14	-190°C	同	0.8509	6.97
15	-200°C	同	0.8608	6.27
16	-210°C	同	0.8749	2.28
17	-220°C	同	0.8900	0.76
18	-230°C	同	0.9040	0.76
19	-240°C	濃 黄	0.9137	0.56
20	-250°C	同	0.9138	0.73
21	250°C 以上	同	0.9737	29.63
	失 量	—	—	0.59
	合 計			86.30 %

右の結果を綜合する時は

沸 點	色	比 重	得 率
150°C 以下	水 白 色	0.7906	7.14 %
150~250°C	淡 黄 色	0.8480	48.94
250°C 以上	黄 褐 色	0.9737	29.63
			85.71

表中第 13 番 (170~180°C 溜油) の元素分析の結果は炭素 89.11 %, 水素

11.98 % である, 又乾溜油中には著量の芳香族炭化水素が含有されて居る事が判明した。

供試テレピン油は市販品を豫め分溜に付し沸點 158~161 度の間即ち α -ピネンに相當するものを収めたものである, 比重は前記の如く 0.8642 である。此主成分は $C_{10}H_{16}$ である, 然るに乾溜油は實に各種の沸點を異にせる炭化水素の混合物にして初溜は 37 度にして終溜は 250 度を示して居る。而して其乾溜油の大部は 150~190 度の沸點のものである, 此沸點に相等する溜分の多き事はテレピン油の主成分が $C_{10}H_{16}$ に基づくものと思はれる, 此點は後章に記するが如き魚油より人造石油を得るに際する乾溜油の場合と趣きを異にし興味ある現象である。

前記の分溜油に更に硝化及び硫酸洗滌を施し芳香族及不飽和炭化水素を除去し殘餘の油に付き沸點と比重との關係を検したるが西山原油に就て試験した結果を著者が嘗て “On the Properties of Japanese Petroleum” と題し California Derrick, Vol. I. No. 1. Jan 1909 に報じたものと併記する。

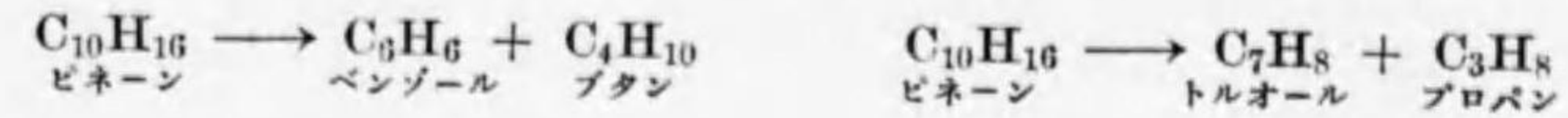
沸 點	テレピン乾溜油の硝化精製後の比重	西山蒸溜油の硝化精製後の比重
150~160 度	0.8097	0.7925
161~166 度	0.8141	0.8124
170~180 度	0.8200	0.8127
190~200 度	0.8304	0.8332

即ち沸點と比重との關係は大體に於て西山原油よりの分溜油のそれと一致する。

テレピン油に乾燥白土を混和する場合には激烈なる發熱を起しテレピン油は直ちに暗紫褐色を呈する, 此發熱の反應は重合熱と推定するのである。

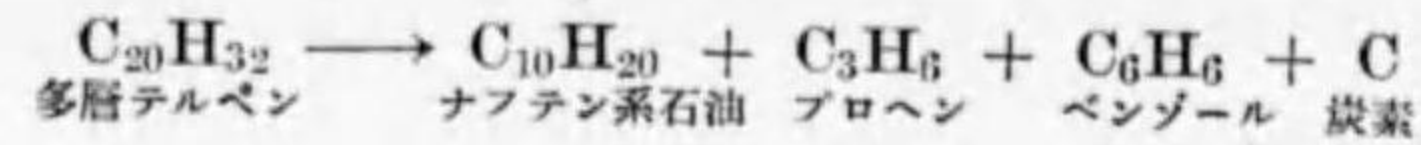
テレピン油乾溜油の半量内外は芳香族ベンゾール類及び不飽和炭化水素な

る點より見てテレピン油より石油生成の反應は恐らく次の式によるならん。



即ちテレピン油はベンゾール、又はトルオールの如き芳香族炭化水素と低級のパラフィン系炭化水素とに分解するならん。

乾溜油の半量内外がナフテン系炭化水素よりなる點より見ればテレピン油の主成分ピネン (C₁₀H₁₆) カムフェン (C₁₀H₁₆) 等が重合して一半テルペン (C₁₀H₂₄) 又は多層テルペン (C₁₀H₁₆)_x に變化し而して之等が分解して石油系炭化水素 (沸點 150~190 度) を形成するものと思はれる。



即ちテレピン油は初め白土の爲めに重合作用を受け多層テルペンとなり之れが分解して主としてナフテン系炭化水素となるものならん、勿論實際には數多のガスの重合作用も行はれるのである。總括すれば次の如くである。

(1) テレピン油に乾燥白土を混する時は烈しく發熱する。此作用は重合熱なるべし。(2) テレピン油—白土等量混合物に更に白土を被覆して乾溜する時は石油炭化水素を生成する。(3) 乾溜油の成分は芳香族及び不飽和炭化水素 50% 内外、ナフテン系炭化水素 50% 内外である。(4) 白土の作用を考察するに一面にはテレピン油の主成分たるピネンの分解より芳香族及び低級のパラフィン系炭化水素を形成し他面ピネンの重合により多層テルペンを生じ此物は分解してナフテン系炭化水素等となるものなるべし。

テレピンより石油炭化水素の生成の實驗は著者等が嚆矢であらうと思ふ。

松脂より石油 川合誠治氏は松脂より石油及び其旋光性と題し、工化第 25 編 (大正 11 年 12 月) に報告された、松脂粉末と乾燥白土の混合物を枝付フラスコに入れ砂浴内に徐々に加熱する、溫度約 160°C に達する時は油

分は水分と共に溜出し來る、350°C 内外にて溜出終る、此間約 3 時間。溜出油は石油臭、螢光著し、下に 1 實驗結果を表示する。

番 號	原 料		溜 油 (%)	色	比 重	酸 價	沃 素 價
	松 肪	酸性白土					
1	50 g	25 g	63	淡 綠	0.9025	1.8	25.9
2	50	50	57	水 白	0.8898	0.9	24.2
3	50	100	44	同	0.8751	—	—
4	200	200	57	同	0.9009	2.2	24.3
5	200	300	42	同	0.8739	0.6	19.0

總括は省略する、組成に於て乾溜油は不飽和炭化水素約 10%、芳香族約 40%、ナフテン族炭化水素約 50% よりなると報ぜられた。

氏は又「酸性白土を觸媒とせる人造石油の旋光性」と題し第 1 報を工化第 27 編 (大正 13 年 3 月) 第 2 報 (同 7 月) に發表された、川合氏報告の要領は蓋し下記の如く推定する、エングラール氏等は石油の動物根原説を主張する一證左として天然産石油に旋光性あるを指摘し之れは動物脂中のコレステリンより來るものとした、川合氏は羊毛脂 (コレステリン含有物并に松脂を同一試験法によりて酸性白土添加乾溜を行ひ白土使用量を僅少ならしめた場合又は急激に加熱したる場合には共に同一に人造石油は旋光性を有し然かも其状態は天然石油の分溜油と同一であるを見た、故に石油の旋光性は獨りコレステリンより來るものにあらず松脂よりの石油も亦旋光性ある事を報じたのである、又テレピン油 (左旋性) を原料とすれば其よりの人造石油の高沸點の部分は右旋性を示す、テレピン油 (右旋性) を原料とすれば左旋性となる、酸性白土の使用量を増加すれば人造石油の旋光性を次第に失ひ竟には非旋光性となるを見た、何れの場合にありても旋光性の點は沸點 200°C 内外の分溜油である、此事實は能く天然産石油とも一致する、又葦切鮫肝油 (主として不飽

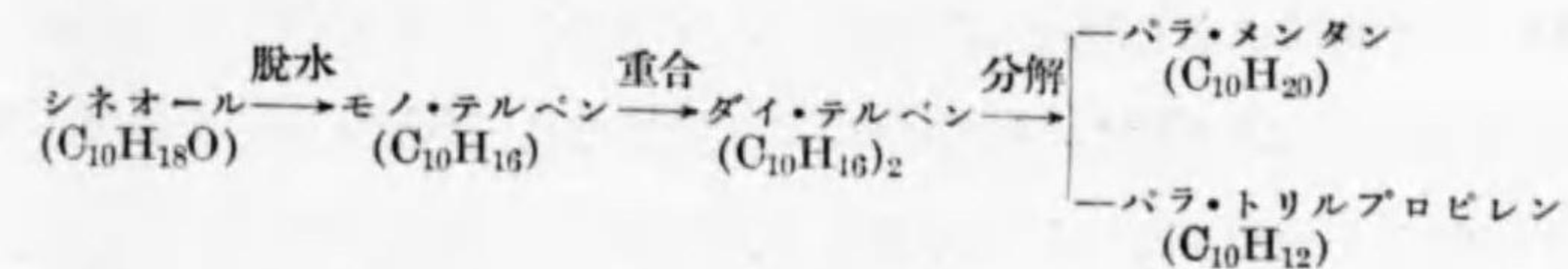
化物コレステロール 5% 含有) に就て同一実験を行つた、此場合には毫も旋光性の溜分は出来ない、是等の実験結果天然産石油の旋光性は寧ろテルペン類に基因するものゝ如くである、高等植物を以て石油の根原とする成因に頗る都合宜しき證左であると思ふと云ふにある。

飯盛里安、鈴木鑛二氏は松脂に酸性白土を添加乾溜して軽質油を得、之に「ソルベンチン」なる商品名を付し溶剤に供せんとせられた、詳細なる報告は理研報第2輯第5號(大正13年3月)にある。其大要を記する、松脂と白土との混合物を乾溜して先づ乾溜原油を収むる、此乾溜原油を分溜して(1)樹脂軽油(初溜 \sim 200°C)(2)ソルベンチン(第1號)(200 \sim 250°C)(3)樹脂重油(250 \sim 350°C)とし樹脂重油は又白土を添加し乾溜してソルベンチン溜分を収むる事等を施すのである、下記は作業法の一例である、原料松脂に等量の酸性白土を添加乾溜する時は水分は平均18%、乾溜油の酸性度0.15 \sim 0.19である、酸の大部分は醋酸である、又アルデヒドを含有する、ソルベンチンの得量は約14 \sim 15%、中油・重油は約20%粘稠重油は約5 \sim 10%である。ソルベンチン第3號の主溜分(230 \sim 235°C)は $C_{2n}H_{3n}$ 、同第1號の主溜分(230 \sim 235°C)は C_nH_{2n} には酸素化合物の少量を含有する、これは元素分析の結果にて判明した、 $C_{2n}H_{3n}$ は C_nH_n と C_nH_{2n} との中間化合物で特殊の水素加芳香族なるか若しくは芳香族とナフテン族又はオレフィン族の混合物であらう、後者の C_nH_{2n} はオレフィン族であらう、ソルベンチンの溶解力に関する詳細の報告があるも此處に省略する、飯盛氏は此実験結果を基礎として本邦石油の根原は樹脂類にあらずやとの説を提唱されて居る。

樟腦白油より石油炭化水素($C_{10}H_{20}$) 小野嘉七氏は樟腦白油、リモネン、シネオール等他の芳香油化合物等に對し酸性白土添加乾溜実験を施された。

今其一例を下記する、樟腦白油 400g に酸性白土 600g を混和し加熱する、乾溜油約 76% を得た、乾溜油中所含のテルペン及不飽和化合物を除去し過マンガン酸カリ、硫酸、苛性ソーダ及び水にて順次洗滌したるに比重は 0.8531 となつた、之を 10°C 毎に劃温蒸溜したるに沸点 170 \sim 180°C の溜分が最も多量であり 32.33% に相當する事を見た、此溜分を硫酸、發烟硫酸、アルカリ等にて順次洗滌處理し數回劃温蒸溜の結果沸点 168 \sim 170°C の分溜油を収めた、比重 0.8070、元素分析結果デカ・ナフテン($C_{10}H_{20}$)なる事を確めた、165 \sim 168°C の分溜油は前記の同分異性體なるべし、云々。氏は著者及び山口が提出したるテレピン油より石油に化成する機構説を肯定されて居る。

氏は又右旋性リモネン及びシネオールに對して同上実験を施し沸点 170 \sim 180°C の部分にパラサイメン及びパラメンタンの存在する事を證明し之等化成機構を次の如く説明されて居る(原報の構造式は省略する)。



此他小野氏の實驗報文は多數あるも省略する。

藍色樟腦油より石油 臺灣總督府中央試験所土橋力太氏は藍色樟腦油に對し白土添加乾溜を施しガソリン代用製品の製造を研究され同所工業部報告第4號(大正13年7月)に報告された、乾溜には鑄鐵製レトルトを使用された、樟腦油に等量の酸性白土を添加乾溜したる場合のみを略記する、乾溜油の分溜成績 180°C 以下 13.44%、180 \sim 210°C 14.68%、210 \sim 240°C、7.68%、240 \sim 270°C、7.43% 合計 43.23% である。180°C 以下溜分を再蒸溜する時は大部分は 120 \sim 160°C 溜油である事が判る、此溜油は比重 0.7826、屈折率

1.4462, 臭素價 144.43 である, 此組成はオレフィン族炭化水素に近似する, ガソリン代用品として使用し得と思ふ, 藍色油に 20% の酸性白土を添加し之を加熱する時は其初溜 \sim 210°C の溜油は樟腦白油の混和用に供する事が出来る, 云々。

著者及び山内眞三雄は大正 12 年藍色油の白土添加乾溜を行つた事がある, 著者等は常に添加量の $\frac{1}{2}$ 又は $\frac{1}{3}$ を被覆用として使用したのである, 藍色油も亦石油に化成し得る事を認めたのである。

田中芳雄氏等は藍色油よりのガソリン分をアルコールの變成剤に供する實驗を行はれたのである。

コーパル油より石油 川合誠治氏は「コーパル油の新利用法」と題し工化第 27 偏(大正 12 年 12 月)に報告された, コーパル油は通例ワニス製造工場に於てコーパル熔融の際の副産廢棄凝縮油である, 生成量はコーパル原料の 20~30% に相當する, コーパル油は粘稠油, 黄褐色液, 比重 1.0258, 之れに 1 倍半量の酸性白土を添加して乾溜する, 乾溜油の收得率は約 65% である, 帯黄紫色螢光, 石油臭, 比重 0.8758, 酸價 3.8, 沃素價 26.5, 硫酸(95%)に吸収される量 35.6%, 同(98%)に吸収される量は 19.6% である。乾溜油の分溜成績は下表の如くである。

溜出温度	溜油(容量%)	比重	溜出温度	溜油(容量%)	比重
48-75°C	2.5%	0.7163	175°C-200°C	7.0%	0.8676
-100°C	5.5	0.7290	-250°C	36.0	0.9069
-125°C	6.5	0.7763	-300°C	30.0	0.9358
-150°C	5.5	0.8080	残油+失量	2.5	—
-175°C	4.5	0.8432			

氏は沸點と比重との關係より考察して乾溜油の主成分はナフテン族にして之に稍多量の芳香族及不飽和族炭化水素を含有するものと推定された。

琥珀油より石油 著者は勝屋疆氏と共に昭和 11 年より同 12 年に亘り高オクタン價ガソリン製造の目的を以て岩手縣産「薰陸」(琥珀)を原料とし琥珀塗料を製造する際に生ずる廢棄凝縮油, 即ち琥珀油 (Amber oil) に 2 倍量の白土を添加乾溜して乾溜油を得, 更に之を分収してガソリン溜分を収め夫等仕上油に對してオクタン價を測定した。

撫順産琥珀より石油 大正 12 年震災以前に著者は山内眞三雄氏と共に撫順産琥珀を入手し之れが白土添加乾溜を試み石油を収めた, 原料琥珀は半ば石炭粒を夾雜せるものであつた。近年に至り高オクタン價ガソリン製造の原料に適せざるかと思ひ再び之れが實驗に當ることとした。撫順炭礦製油課長大橋頼三氏より食鹽水により炭粉の大部分を除去したる琥珀粒の寄贈を受け實驗に著手した, 實驗終了して其成績あれど他日報告する事とする。此處には單に其機構の推定のみを記する, 生成ガソリンの主成分は芳香族及びナフテン族炭化水素である, 琥珀の主成分は數多の説があつて未だ一定して居らぬが要するにトラキル油酸 $[C_{54}H_{86}O_3(COOH)_2]$ 。イソ・トラキル油酸 [同上] ベタコーパル酸 $(C_{25}H_{38}O_5)$ 等何れも高分子量の環式化合物が其主成分である, 之等化合物が酸性白土の爲めに接觸分解及び接觸重合を受けて石油炭化水素を形成するのである, 琥珀の主成分内構造式にはメチル基を有するにより之れより變化せる石油も或はイソ化合物を含有し高オクタン價を示す溜油分を形成するものと推定して實驗したのである。

スクアレンより石油 川合誠治, 小林修明氏は東京工業試験所報告第 18 回第 1 號(大正 12 年 4 月)本題に就て報告されて居る, 酸性白土添加乾溜によるのである, スクアレン (Squalene) $(C_{30}H_{50})$ は辻本満丸氏が鮫肝油中より初めて發見分取して命名されたる炭化水素である, 氏は之れが化學的構造をも決定されたのである, 白土添加乾溜すればスクアレンよりも亦輕質石

油が得られる、生成軽質油の主成分はナフテン族にして少量の芳香族及び不飽和炭化水素を含有すとの報告である。

著者は近年高オクタン價ガソリンの製造に就て研究しつゝある、一般に油脂類の脂肪酸は直鎖状化合物である、メチル基を側鎖に有するイソ型のものゝ殆んど見當らない、

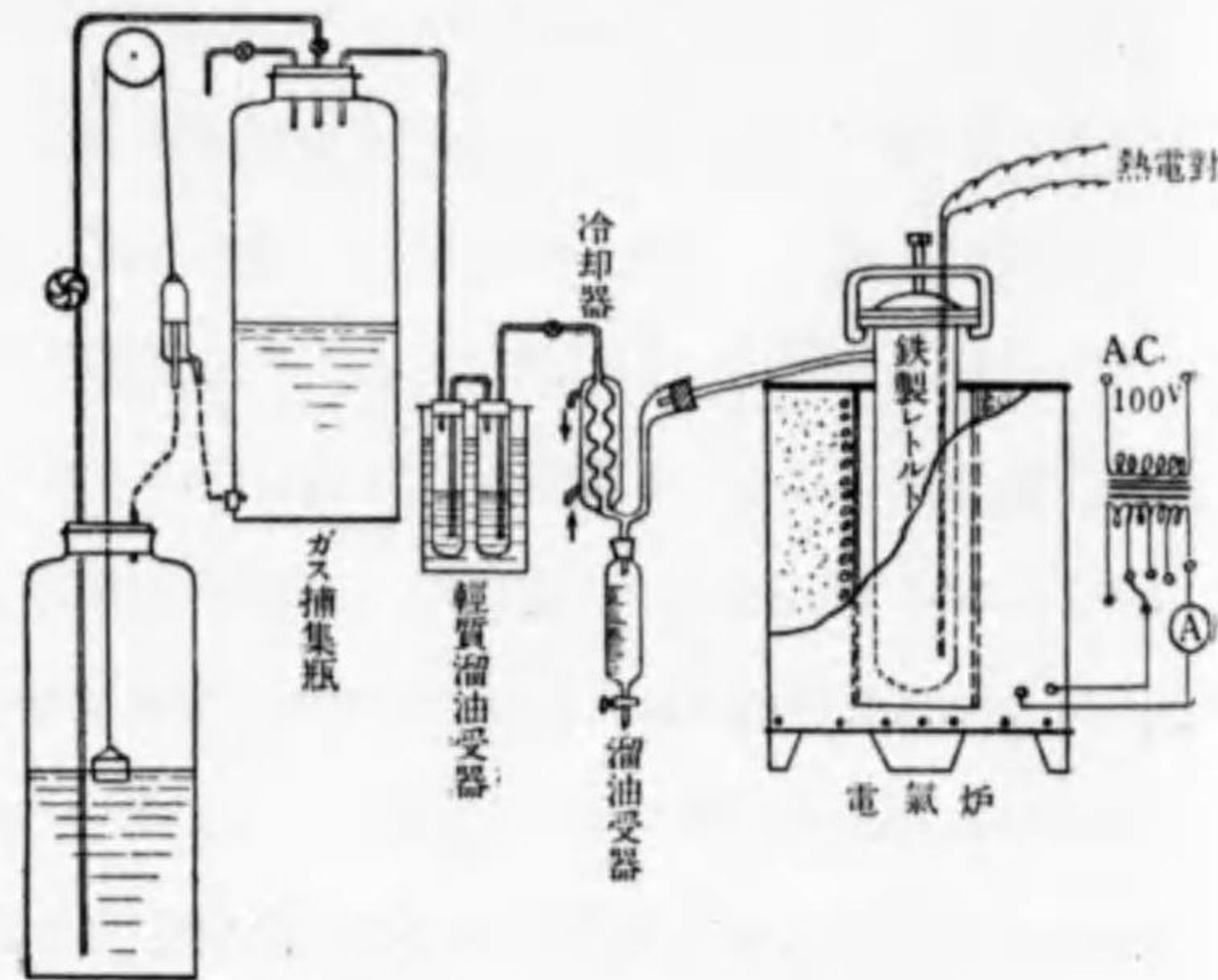
然るにスクアレンの構造式には $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{C} =$ を含有する、由つて之を分解して軽質ガソリンを得其オクタン價を検する事は興味ありと思ふ、然しスクアレンの如きは實際工業的原料として實施し得ざる事は云ふ迄もない。

コレステリンより石油 川合、小林 2 氏の報告 (前掲) である、コレステリンよりの生成石油の主成分はナフテン族である、但し低沸點の部分にはパラフィン族を混する、芳香族は含有して居らぬ、不飽和炭化水素は少量存在する、旋光性は認められないとある。

白土添加乾溜實驗裝置 白土添加乾溜實驗裝置として従前は枝付フラスコ等を使用しガス焰を以て加熱せるものであるが一部分過熱され且内部迄熱

充分透達せず従つて正確なる結果を得る能はざるを見た、數年前より此實驗裝置を考案し第 35 圖に示す如く電熱を以て加熱し且鑄鐵製圓筒状のものを使用する事とした。

上記の如き裝置に



第 35 圖 白土添加乾溜實驗裝置

よれば加熱度を正確に記録する事が出来る、又溜出油及び水分の量、生成ガス量及び残滓量等も充分正確を期し得ると思ふ。實驗者の爲めに第 35 圖に圖示する事とした。

白土添加石炭低温乾溜 著者及共同研究者は石炭に多量の酸性白土を添加乾溜すれば石炭中の樹脂又は其變性物質に作用し極めて低温にて低温タールを溜出し得べきを豫想し實驗を行つた、結果は工化第 36 編 (昭和 8 年 7 月・8 月號) に報告して置いた。供試炭としては朝鮮咸鏡北道古乾源、同生氣嶺、茨城縣重内及び撫順炭等を撰んだ、酸性白土は糸魚川産を使用した。

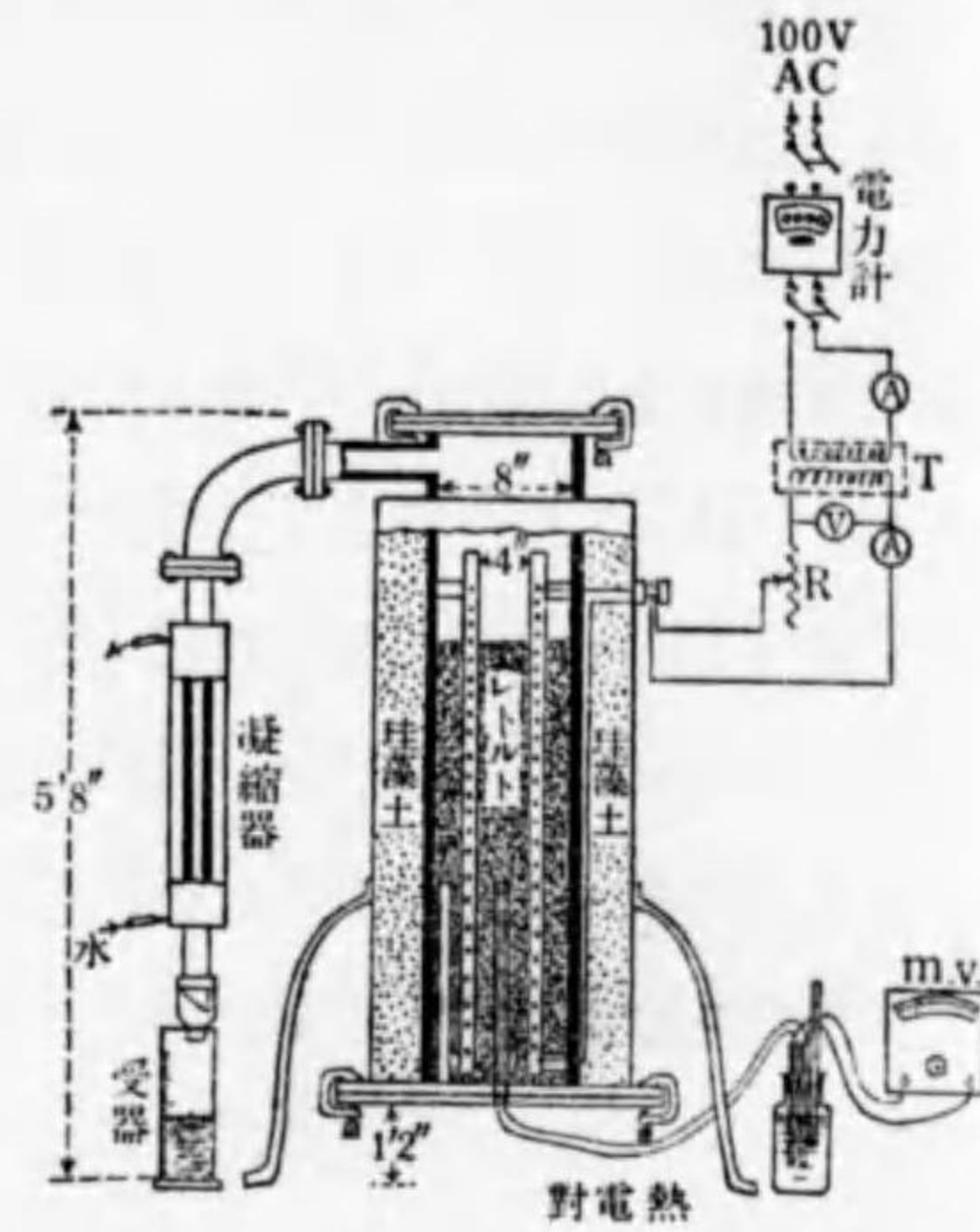
溜出油量及び品位 白土添加量を增加する時は低温タールの收得量は次第に減少する、然れども低温タールの比重は小となり其品質は著しく良好となる、此關係は油脂又は樹脂類に白土を添加して乾溜せる場合と全く同一である、白土添加量の増加に伴つてガス發生量は増加する。

白土添加量	低温タール溜收量 (%)	低温タール比重	ガス發生量 (對 10 瓦)
無添加	10.0	0.9475	3.0 立
等量添加	9.0	0.8890	3.5
2 倍量添加	8.3	0.8632	3.5
3 倍量添加	7.0	0.8538	3.8
4 倍量添加	6.0	0.8445	4.0
5 倍量添加	5.0	0.8358	4.2

溜出温度 白土添加乾溜は著しく溜出温度を低下する、此現象は最も注意すべき事である、空試験即ち白土無添加の場合には 300°C に加熱せざれば低温タールを溜出せざるも倍量の白土添加の場合には 150°C に加熱すれば既に低温タールの溜出を認むるのである。著者等は最初に米國燃料研究所採用のものと同原理の豫備試験裝置を以て試験し次に此處に第 36 圖に示す如き 1 回に供試炭約 5 疋を取り得る電熱加熱裝置の直立式レトルトを設け

て実験した。

乾溜装置 レトルトは直径 8" 長さ 4' 6" の直立鍊鐵管で管内部には同心圓筒を入れ其間にニクロム加熱線(8 番線)約 3lbs を巻いて之に電流を通じた, 電源は 200 ボルトで之を變壓器にて任意電壓に下げ温度を調節した, 最高温度約 800°C に達する事が出来る, 外部は約 4" の厚さに珪藻土で被覆して断熱した, 加熱温度はベース・メタルのサーモカップルをミ



第 36 圖 酸性白土添加石炭乾溜実験装置

リボルト計に接続してレトルトの中心と外側の 2 箇所で測定した, 大體 30~70°C の差がある, 加熱線の外壁は恐らく更に若干高い温度であらう, 原料は頂部から装入して乾溜終了後残滓は下底から抜取るのである, 毎回石炭 1 貫匁 (3.75 kg) 及酸性白土 2 貫匁 (7.5 kg) 此他少量の旋盤屑を混合して乾溜に付し 10 數回乾溜を行つた, 大體 1 回の乾溜油量は 250~300 c.c. である。

乾溜タールの組成 200°C 以下の溜分と 200°C 以上の残油とに別ち之が性質成分を検した, 前者は黄色澄明比重 0.8215 である, 低温タールの 62% に相當する,

	200°C 以下溜分	200°C 以上溜分
中性油分	81.6 %	74.3 %
内		
不飽和炭化水素	14.8	16.7
芳香族 同	16.9	17.0
ナフテン族 同	15.3	40.6
パラフィン族 同	34.6	
酸性油分	16.2	17.5
鹽基性油分	2.2	3.0
合計	100.0	94.8

後者は黒褐色・不透明粘稠性にして比重 0.9359 である, 之は低温タールの 38% に相當する。200°C 以下溜分及び 200°C 以上溜分の大體の組成は前の表の如くである, 但し 200°C 以上溜分の方は組成分析法不確實なるを以て甚だ信を措き難しと雖測定の儘を表記せるのである。

200°C 以上の方には未測定のもの残油 5.2% がある。

第 3 報として酸性白土添加乾溜に於ける機構に就て記した。

半工業的試験結果の一例 原料古乾源炭を使用し 2 倍の酸性白土を添加した, 低温タール即ち乾溜油の收得量は約 11% で其比重は 0.840 であつた, 乾溜油の成分は次の如くである。

石油	ガソリン分 (200 度以下)	51.6 %
	燈油分 (200~300 度)	23.3 %
	重油・石蠟分 (300 度以上)	8.1 %
酸性油 (主としてクレゾール溜分)		10.0 %
鹽基性油		7.0 %
合計		100.0 %

又乾溜油中の中性油(石油)劃温蒸溜表は

	色 相	比重(於 20 度)	乾溜油に對する %
100°C 以下	無 色 澄 明	0.7568	13.4
100~150°C	同 上	0.7908	14.8
150~200°C	淡 黄 色 澄 明	0.8203	16.2
200~250°C	黄 色 澄 明	0.8695	19.7
250~300°C	褐 色 澄 明	—	9.3
300°C 以上	赤 褐 色	—	8.6
計			82.0 %

石炭 1 匁當りに換算するに大體に於て次の如し。

石炭ガス (低温ガス) 約 4,000~4,500 立方呎
乾溜油 (低温タール) 20~22 ガロン (原料炭の 10% 内外に相當する)

硫 安	約3封度
低沸點の酸性油 (石炭酸・クレゾール等)	若干
半成コークス	0.6 甬 (粒狀)
外に脱色用白土滓	1.5 甬

乾溜油の内 80% は石油炭化水素で 20% は酸性油及鹽基性油である、又 80% の内約 50% は揮發油分である、白土添加法は工業的に可能なるや否やは 1 に原料の價格とガソリンの價格とによるものである。本法によつて製出せられたるガソリンは或ひはオクタン價の高きものを得らるべきかとも思はる、此點更に將來の研究に待つべきであると思ふ。

機構に關しての著者等の説は原報に詳記して置いた、参照されん事を望む。猶斯法の作業系統圖を掲ぐれば次の如くである。



第7編 油脂工業と酸性白土

第1章 油脂の脱色・精製

酸性白土は動植物油脂及び脂肪酸等の脱色精製に効果がある、之に關し應用方面に就ては多くの研究者の報文がある。

荏 油 木村惠吉郎氏は荏油に對する應用實驗を報告せられ、酸性白土は脱色用に適當なりとされた。(工化第7編明治37年)

亞麻仁油 フーラース・アースの最初世に用ひられたるは石油への應用にあらずして亞麻仁油脱色劑としてである、本邦にありては辻本満丸氏の報告がある、新しき亞麻仁油は永く保存して夾雜物を沈澱せしむるか又は之を 270~300°C に加熱し然る後析出物を分離し白土法又は硫酸法にて精製する、云々。

樋口濱藏氏は小樽製油會社の亞麻仁油に就て試験し白土使用量 2.5% にては原色と大差なきも 10% を使用する時は淡黄色に精製することが出来る、粉末添加攪拌法にして加温は 90°C である。

桐 油 樋口啓一氏の報告がある (工化・第2編明治32年) 乾燥白土粉末の約 8~10% を桐油に添加して 50°C に於て約 30 分間油と能く攪拌し静置の上沈滓を分離するにある。

大豆油 上島五一郎氏は滿洲産大豆油の精製に關して報ぜられて居る。(工化・第13編明治43年5月) 氏は比較上大豆油綿實油及びオリーブ油の3種を又脱色劑としては酸性白土、フロリダ・アース、フーラース・アース、脱色炭の2種及び珪酸ゲルに就て試験されて居る。氏は總括として下記の如く報ぜられた (1)大豆油精製法はアルカリ法を適當とする、本法に於ては約 6~9% の

沈澱を生じ脱色不完全なりと雖製品の風味佳良にして遊離酸なく其品質に變化又少きを以て單に食用とするに止らず、一般輸出油の精製に適するものと云ふべし、此際生じたる沈澱は主に石鹼質なるを以て工業上相當の價値を有す、(2)白土漂白法は漂白減比較的少ならず又不快臭氣を油に附するの恐れあるを以て單に油色の漂白を目的とする場合の外一般に應用するには更に研究を要す、(3)酸類精製法及び酸化漂白法等は一般の場合には不適當なり、唯蠟灰を使用する白絞法は之を應用する事を得べし、云々。

大豆油精製法に關しては又西山榮氏の報文がある、(工化第11編明治41年)酸性白土は大豆油の精製法に最も適當なりと記せられて居る、使用量は大豆油に對し10%、溫度約80°C攪拌時間30分放置2日間とある、油の失量は10%である、完全に脱色するには15%以上を必要とするも油の失量も亦多し、云々。

著者は往年小畑彌八郎氏より大豆油(鈴木商店鳴尾工場)の寄贈を受け脱色試験を施した事がある、大豆油の脱色は實に困難である、椿油菜種油又は胡麻油の場合に比すれば容易でない、15%以上の白土を使用せざれば脱色せない、又土味を與ふる缺點がある事を知つた、豊年製油會社に於ては十數余年前盛んに大豆油の脱色用として酸性白土を使用せられ居りしも其の後製法を改め煮沸して脱色し今日は全く酸性白土を使用せざる事となつて居る。

棉實油 棉實油は酸性白土によつて最も脱色され易き一である、夏白油(Summer white oil)と冬白油(Winter white oil)夏黄油(Summer yellow oil)冬黄油(Winter yellow oil)がある、白油は夫々黄油を白土にて脱色したものである、パーソン氏の研究報文がある、合衆國及び英國産フーラス・アース23種に就て實驗して居る、100°Cに乾燥したる白土を篩分して100「メツシ」細粉とし供試棉實油に夫々5%を添加3分間振盪し蒸氣套を具備せ

る漏斗にて濾過し其濾過油の色相をロビボンド氏色度計にて測定したるのである。

我國に於ける現況の一端を下記する、白土1.5~6.0%を使用する、3%を使用する工場が多い、溫度は出來得る丈け低きにする、油質を損せざる爲めである、斯る場合には白土使用量を增加する、烈しく攪拌し1~2分後直ちに濾過機にて濾過する、永く白土に接觸せしむる時は油に土臭を與ふるによるものなるべし。(上野誠一氏報)

胡麻油 シェーフェル氏(W. Schaefer)は胡麻油の最良精製法として下記の如く報告して居る、最初冷温にし苛性ソーダ液(ボーマ30度)(比重1.260)にて處理し次に50°Cに温め沈澱物を分離除去し油に稀鹽酸(13.14%)の0.4%を添加し70~90°Cに加温し後靜置し最後にフーラス・アースにて脱色するにありと(Chem. Umschau, 1919)。今日我國に於ける胡麻油の工場の多くは何れも酸性白土、活性白土、又は活性炭等を單獨に使用するか、又は之等を適宜に併用して居る。

糠油 糠油の精製に酸性白土を使用する特許は片山富三郎氏第27,940號である、原料油に對し稀硫酸5%内外を加へ加熱攪拌する事約30分間沈澱物を分離し温水を注加し洗滌し後白土5~10%を加へ攪拌加熱する事1時間、靜置して白土を沈降せしめて之を分離す、云々。

菜種油 我國にては従前より菜種油より白絞油を製造する法に「灰直し法」と云ふがあつたが其後「土直し法」が行はれるに至つた、辻本滿丸氏著「日本植物油脂」に下の記事がある、「土直し法」に依る白絞油製法は其起原を詳にせざるも大坂にて之を行ふに至りしは今より20年許り以前陸奥弘前の人來りて此法を傳へしに始まると云ふ、云々。著者は此法に使用せる土は恐らく石川縣江沼郡榮谷村山代産の酸性白土ならんと推定する、著者は市

販茶種油に各地酸性白土を使用し其脱色力を比較した、10~20%を使用すれば白絞油に仕上ぐる事が出来る、コロイド壤土の如き(後編にあり参照)は石油類に對しては著しく脱色効果あれど茶種油に對して毫も効果がない、「土直し法」は豫め120~160°Cに白土を乾燥し、之を鐵釜(内容1~2石)の内の茶種油に入る、其量は油1石に對し白土は3~5升である、直火にて加熱し攪にて能く攪拌し白土の釜底に焦げ付くを防止する爲に白土と同量又は半量の水を添加する事もある、白土が黒褐色となるを待ち加熱を止め白土を分離する。

加熱高きに過ぐるか又は長時間に亘る時は油は却つて著色を帯ぶるに至ると云ふのである。

大坂市の攝津製油會社は以前は茶種油の精製用として多量の酸性白土を使用せるが小口義賢氏の談によるに土味を與ふる缺點あるの故を以て其後使用せざるに至つたとの事である。

落花生油 「日本植物油脂」に依るに下記の如し、臺灣に於ては莢を除かず其儘粉碎して搾油する、此方法に依る油は品質劣る、搾取せる油は靜置して浮游物を除去する、精製を行ふ場合には酸性白土を使用するを可とす、云々。

千葉縣は落花生油の主産地であるが白土を使用する工場ありと。

椿油 三角愛三氏は椿油の精製法に就て研究され白土精製法が硫酸法、ソーダ法又は日光直射法に勝る事を結論された。(工化・第9編明治38年)

辻本滿丸氏の「日本植物油脂」には下記がある。

「椿油は通常特別の精製を行ふ事なく單に沈定せるものを市上に出して販賣す、然れども混濁せるまゝの油を自然に沈定に任して澄明ならしむる時は時日を要する事多く、従つて油の變敗を來たし、遊離酸の量を増加し品質を損すること甚だ大なる虞あり、椿油の精製は酸性白土(油の品位に依り5~

10%)を用ひ、約100°Cに於て處理するを最も簡單にして有効なるものとす、一層淡色又は無色のものを得んとする場合には白土精製を経たる油を日光にて漂白すべし、若し又油中の遊離酸を除去する必要あらば苛性曹達又は貝灰等を使用する事茶種白絞油の場合の如くすべし。

茶油 茶油は黄色又は橙黄色を呈し不快なる臭を有す、且滋味がある、支那の湖南省等が有名の産地である、本邦の山々花の實よりの油である、酸性白土に依れば黄色には仕上ぐる事が出来るが不快臭は容易に除去し難しとの事である。茶油は我茶實よりではない、山々花實よりである。

蓖麻子油 溫壓にて得たる惡臭油は2回水と煮沸し略水を分離したる後100°C以上に加熱する時は殘留水分の蒸發に伴ひ有臭物を揮散し臭氣は減少する、簡單なる精製法としては酸性白土を以て100°C内外にて處理するを可とす。(日本植物油脂)

醬油の油 辻本滿丸氏、上野武夫氏の研究報文がある、(工化・第18編大正4年)「醬油の油の一般精製法」としては下記還元及び白土併用法を最も有効なりとす、油100分に對し稀硫酸(重量にて強硫酸1分水2分の混合液)20分及び亞鉛末3分を加へ約90~100°Cに保温しつゝ30分~1時間烈しく攪拌し還元脱色する、後數回溫水にて洗滌し油分を別つ、次に此精製油100分に酸性白土5~10分を加へて通常の場合の如く精製する、最終溫度は120°Cとす、云々。

寺島高矩氏は油に白土の少量を混和し減壓下に高溫度に加熱し油を重合せしむる方法の特許を得られたと聞く。

蛹油 蛹油の精製並に硬化蛹油に關しては辻本滿丸氏の研究報文がある、(工化・第17編大正3年1月)精製法中下記がある。「本方法の基づく處は油を稀硫酸と混じ、加熱攪拌し酸性白土の脱色作用を障害する蛋白質其他の夾

雑物を凝固或は分解せしめ水洗して硫酸及析出物を除き酸性白土を用ひて精製するにあり、白土は原蝸油には作用極めて微弱なれども夾雑物を去りたる油には著しく精製効果を呈す、且硫酸處理に依り水洗の際乳狀液成生の困難は全く除去せらるるの利あり。硫酸の濃度の適否は最も必要にして強硫酸は油に作用するを以て可ならず、又餘りに稀釋せる硫酸は夾雑物に充分作用を呈せざるを以て又不可なり、種々の濃度の硫酸に就き試験せる結果普通の強硫酸（比重約 1.84）を同重量の水にて稀釋せるもの比重約 1.39 を以て適當なるものと認めたり、精製に要する主なる器具は硫酸混和器及白土精製器の二つなり、硫酸混和器は攪拌及加熱の装置を備へ下部には内容物排出管を付し且密閉し得る事を要す加熱は蒸氣外套又は蛇管の孰れにても可なれども前者を便利とす、硫酸を使用するを以て内部は鉛張り、其他耐酸材料を要すること勿論なり、白土精製器は菜種白絞油製造に使用する如き普通の鐵釜にて可なり、加熱は注意すれば直火にて差支なし、精製操作は下記の如くす。

硫酸混和器に硫酸を入れ、之に 5~10%（容量）の稀硫酸（前記濃度）を添加し、加熱装置に依りて 100°C 度内外に温め攪拌器を動かして 30分~1時間充分混和す、器は密閉す、然らざれば水分蒸發の爲硫酸濃厚となり油に作用する虞れあり、此處理に依り油は外觀殆んど黒色となり蛋白質其他の不純物は凝固分解し、多量のタール狀析出物を生ずべし、右終れば熱湯を加へ反覆洗滌して硫酸を除去し、放置して可及的水分を沈定せしむ、洗滌水は其都度抽出管より抜取る。次に油を白土精製器に移し、酸性白土 10~20%（重量）を加へ攪拌しつゝ、徐々に温度を上昇し、120~130°C に至つて止む、要するに此操作は白絞油の土直し法と同様なり、以下白土を沈定し油を濾過する事總て又白絞油の場合に等し、本方法に依り普通市販の蝸油（多くは品質劣等にして色は赤褐）は大低帶赤黄色及至淡黄色となり、不快の臭氣も殆

んど除去せらる、原油の品質優良なる時は効果殊に著し、抽出油に就ては實驗を試みざりしか抽出油は概して壓搾油よりも良品なる故其精製も恐らく一層容易なるべし、但し孰れの場合も酸性白土の撰擇最も必要なり、精製に因る減量は小仕掛の實驗にては確實なる數を知り難きも 2~3 の結果に據れば稀硫酸 5% と白土 10% 使用せる場合に於て硫酸處理及水洗に因る減量約 2~3% 白土精製の減量 9~10% 合計 11~14% なり、白土滓はベンジン抽出或は其他の方法に依り含有せる油の大部分又は一部分を回収し得べし、本方法の硫酸洗ひの時重クロム酸加里、過硫酸鹽等の酸化劑を添加すれば一層好結果を得らるゝ如く考へらるるも實はさしたる効果なく時としては却つて悪結果を生じたり、云々。

魚油 辻本満丸氏は各種魚油の臭氣に對し酸性白土の作用を研究せられた、同氏著「海産動物油」中之に關する記事を下記す。〔海産動物油〕は採取後水洗處理を経たるものも猶少量の不純物特に蛋白質、色素、有臭物等を含有するを以て之を精製する必要あり、就中硬化油製造の原料に使用する油は最も此必要あり、茲に注意すべきは油脂を脱色若くは脱臭する事は必ずしも精製の意義に伴はざることなり、例へば魚油を日光に曝し晒白するときは著色少き油を得れども油の成分は甚しく變化す、又魚油を水素にて處理する時は臭氣少き所謂硬化油を得れども勿論此物は原油より單に有臭物を除けるものとは同一ならず。海産動物油の最も簡單にして而かも有効なる精製は之を酸性白土にて處理するにあり、其方法は菜種白絞油の製造中所謂土直し法に等し、白土の用量は劣等の油にありては 10% 内外を要す、而して加熱温度は植物油よりも稍低く 120°C 以内位を可とす、云々。同第4章「海産動物油の一般性狀」中魚油の色は新鮮なるものは淡黄色若くは黄色なるも時日を経るに従ひ概ね褐色又は赤色を帶ぶ、然れども或種の魚油（例へば比重低き鯨

肝油)は著色増加する事甚だ少し、又他の魚油は新鮮なるものも著しく赤彩を帯ぶ(例へばエヒ肝油、マンボウ肝油)劣等の油にありては殆んど黒色に近きものあり、魚油の褐彩又は赤彩を帯ぶるもの多きは成分中の高度不飽和酸の酸化に基づくこと多し、魚油を精製減色するには已に記せる如く酸性白土使用は操作簡単にして而かも有効なる場合多し、酸化酸多きものはアルカリにて処理するを可とす、云々。

辻本氏は又トルテリ及びヤツフェ氏魚油検出法に於て供試油脂の著色多きものに對しては豫め酸性白土又は其他の方法にて之を精製し然る後呈色を行はれたり、即ち植物油にありては亞麻仁油、魚油にありては鯨油、鱈油、ヒシコ油、鯉油、鱒油、サンマ油、鰈油に就て夫々白土にて豫め精製したるものと其然らざるものに就て呈色反應を比較せられたり。

又ヒシコ油に就きては下の如く記載報告せられたり、酸性白土 5% (重量)にて普通の如く精製したるに白土は充分効果を呈し、淡黄赤色の油を得たり、此際白土は始め著しく綠色を帯ぶ、此精製油は硬化油原料として使用し得べし、云々。

烏賊油に酸性白土 10% を用ひたるに効果著しからず、依てアルカリ法を試みたるに頗る好結果を得たり、云々。

上野誠一氏の報には下記がある、「魚油の精製」に當りて使用する白土の量は種類品質竝に製油所の慣例及び技術家の技能に由りて異なれり、魚油には通例重量3%の白土を用ふ、初め魚油を鐵製二重釜に入れて蒸氣を通じて加熱し、攝氏 120°C 位にし、之れに豫め乾燥せる白土を入れ、機械的に攪拌するか、又手にて能く攪拌し、白土の脱色作用を促進す、攪拌時間は 30~50 分とす、次に之を静置し、白土を沈降せしめ、後壓濾機にかけて濾過するか又は袋濾機によりて濾過す、加熱度は食用油の場合には低きを宜しとす、

米國に於てフーラス・アースを用ひて豚脂を精製するを見るに其品質により異なれども通例 0.5~3.0% を用ひ、溫度は 150°F~160°F なり、良質の豚脂には白土 1.5% を用ふ、溫度低きに過ぐる時は品質は變せざれども脱色充分ならず、之に反して溫度高きに過ぐるときは品質を損傷するの虞れあり。氏は上野康清氏と共に魚油精製工場に於て精製最も困難なりと見做されたる劣等魚油の蓄積物たる所謂土肉油に對し前記精製法を試み工業的規模に成功したりと。

豚油 著者の實驗によれば黄褐を呈する豚油(酸化法によりて處理したる後のもの)も亦酸性白土を以て常法の如く處理すれば脱色する事が出来る、但し純白に仕上ぐるには實に多量の白土を使用せねばならない、従つて失量は多量となるは免れない、特種の高價代用品製出の場合の外は應用出来ないと思ふ。

ヒルツェル氏の報文 ヒルツェル氏(Hirzel)はフロリダ・アースを動植物油脂の脱色劑として使用し詳細に報告して居る、好資料なるを以て此處に要記する。(Chem, Rev, über Fett-und-Harz-Ind, 1904, 145)

骨油、馬油、魚油及肝油の如きも或程度迄は先づ之を冷却して沈底物を濾過後フロリダ・アースを用ひ 100~120°C に加熱すれば精製する事を得、**牛脂、豚脂**等は 125°C にて 30 分加熱して蛋白質を去り後精製するを宜しとす、植物油も 60~80°C 以下に加熱し、アース 2~3% と共に處理すべし、**椰子油、棕櫚油、芥子油、オリーブ油**の如きは上記にて可なるも**菜種油、落花生油、棉實油、亞麻仁油**の如きは 5~10% のアースを要す、特に亞麻仁油の場合に淡白色ワニスを得んとせば 15% を使用すべし、是は一見甚だ高價の如く見ゆるも脱色用に供せしアースの殘滓は顔料製造用として有効なる材料なるに由り結局損失を補ふに足る、食用油等の漂白には 60~65°C を超

過せざるを可とす、又漂白によりて生ずる土臭き味は10%食鹽溶液又は重曹の粉末1~1.5%を加ふれば取り去る事を得。

要するに此脱色作用はアースの乾燥程度、處理の溫度、使用量等に大に關係を有するの外、細末度にも關するものの如し、濾過の方法は甚だ簡單なり然れどもアースの層400耗以上なる時は濾過に長時間を要す、故にアースはXXS印位のものを用ふべし、之より微細なるものを用ゐんとせば熱湯浴蒸氣浴其他の加熱法を取るべし、混合法は油を熱して適度の熱に達せしめ、アースを加へて攪拌し後濾過すべし、攪拌の時間は20分位とす。

漂白に用ふるアースは濾過の後猶其重量に對し80%の油を有す、例へば1,000kgの油にアース50kgを混じたりとせんに濾過の後アースは其重量90kgとなり、油は960kgとなるべし、亞麻仁油の如き乾性油の濾滓は用途あるも他の油の場合に生ずるものは全く用途なき故に之を強く壓搾するか又は水と共に加熱して油を分ち取る時は其内3分の1位の油は回収するを得べし、又ベンゼンの如き溶劑にて抽出せしむるを得べし、而して斯油猶著色するにより更にアースを加へて脱色せしむべし、又斯くて分たれたる廢アースは之を400~500°Cに加熱すれば再び其脱色作用を回復するを得べし、此回収アースは石油の輕油などの漂白には差支なきも植物油に對しては効力少きが如し、故に此時に新たなるアース15~20%と混じたるものを用ふべし。

硬化油の原料 硬化油原料としては植物油と魚油がある、本邦にて魚油より硬化油製造が今日の如く盛んになつた基礎は辻本滿丸氏、上野誠一氏等の研究であると思ふ。

辻本氏の報文の一節を記する、魚油を硬化することは概して植物又は陸産動物油よりも困難なり、是れ魚油中には屢觸媒の作用を妨害する物質を含める故なり、故に硬化に先だち完全なる精製を行ふ事は極めて必要なり、觸媒

作用を妨害する油中の物質については未だ充分研究せられたる事無きも酸化酸及金屬石鹼（容器等より來れる）は其中に數ふる事を得べし、此等は精製により除去する事困難ならず、酸化酸はアルカリ精製に依り之を除くを可とす、多數の魚油は白土精製に依り硬化油原料として適當の品位のものとなるも特種の魚油に就ては成るべく夫々精製法を研究する必要あり、云々。硬化油製造の際往々ニツケルの微細末融解油中に混在して分離し難き事あり、此くの如き場合にフーラース・アース1~2%を使用して沈降分離せしむる外人の考案特許あり、又フーラース・アースを觸媒ニツケル化合物と混和してアースの表面に不溶解性ニツケル水酸物を沈著せしめ之を觸媒に使用する考案もある。」

上野誠一氏の工化・第23編(大正9年10月)中には次の記事がある、「硬化油製造に於て原油を酸性白土と處理する時は其色相を淡色ならしめ蛋白質粘質物を除去するに止まず、脂油硬化の負觸媒たる金屬石鹼類を除去するを得べし、又硬化油に酸性白土を10%加へ120°Cに於て20分時間處理する時は硬化油の色澤を良好ならしむる外硬化油中に溶存し來るニツケルを除去し若くは減少せしむることを得べし、」云々。

土味及び土臭 要するに動植物油脂に對して酸性白土は其脱色精製に顯著な効果がある、食用油に供するものゝ精製法として白土は之に土味土臭を與ふる缺點がある、斯かる場合には最初沸湯の内にて白土を處理し其臭を除去し然る後使用せば可ならんと思ふ、更に將來研究を要する。

チフェレル氏(Z. J. Zifferer)は油脂に對する脱色劑としての効力に就て獸炭、血炭、骨炭、膠炭、糖炭、木炭及びフロリダ・アースを夫々比較せるにフロリダ・アースが最良なりと報じて居る、サラダ油は脱色さるゝも臭を不良ならしめる。

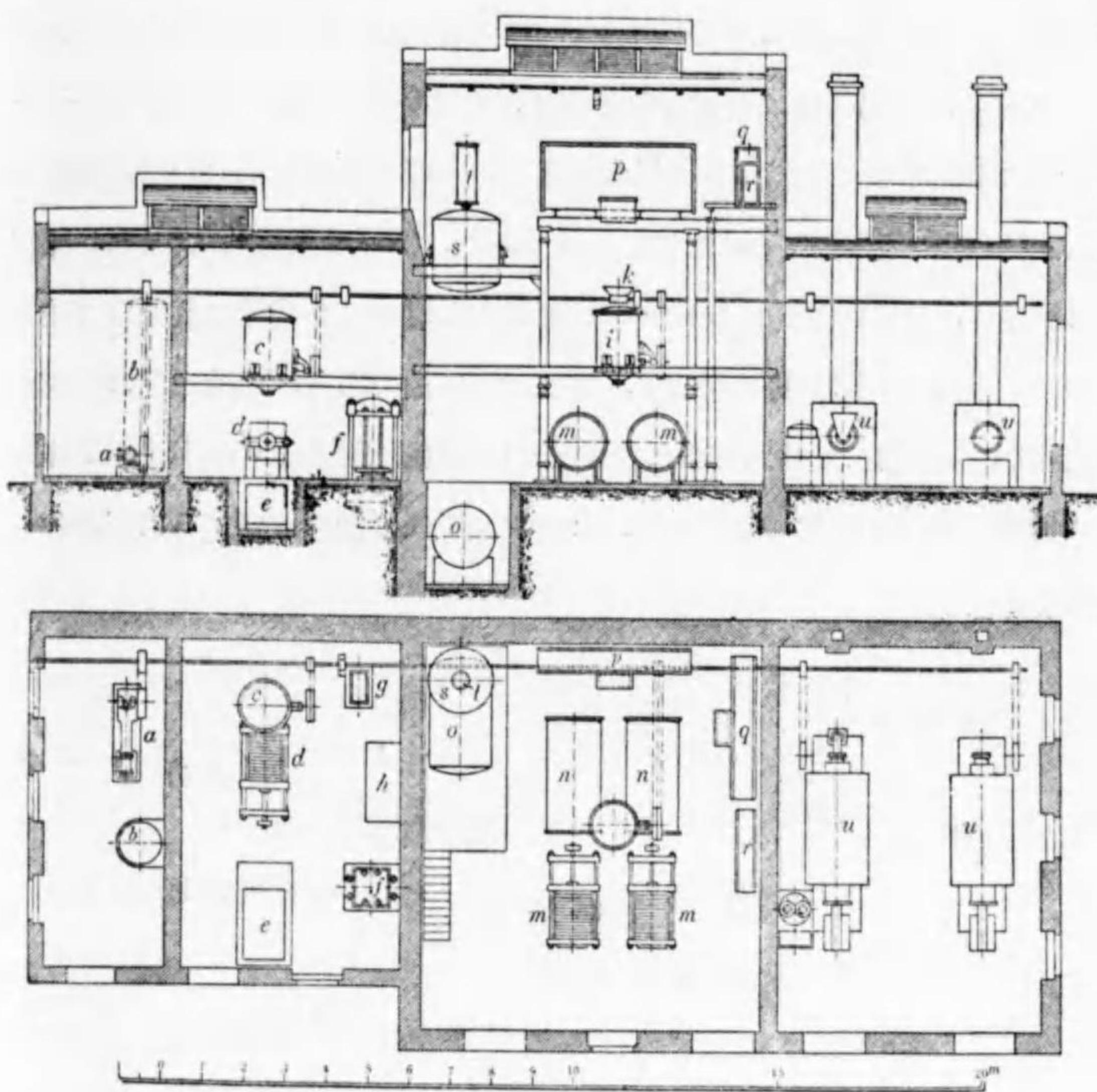
此際炭酸ソーダを使用する、又土臭を除くには食鹽水を以て洗滌するを可とすと報じて居る、(Oil-u-Fettind, 1920, 2) 著者の考察によるに動植物油脂は夫々其含有有色素化合物を異にするを以て酸性白土又は植物炭を適宜併用する事可ならずやと思ふ。又油脂自身の粘稠度、色素の種類、酸及び水分、蛋白質含量等夫々異なるを以て之れに對する白土の使用量、處理方法等も適宜に實驗するを要する、近來活性白土も本邦に於て盛んに製出さるゝに至つた、動植物油脂は石油に比して其價格は著しく高い、油の失量が重大の問題である、活性白土の使用は失量少くして効果著しい、將來活性白土の使用が酸性白土に代はるであらうと思はれる。

現在本邦に於て酸性白土を以て精製する油の種類は荏油、亞麻仁油、棉實油、落花生油、椿油、茶油、蝸油及び各種魚油類である。

羊毛脂 (ラノリン) 濠洲より生羊毛を輸入して本邦に於ては毛織物諸會社が之を精練漂白して羊毛糸を製し然る後毛織物を製造して居る、此際汚褐色の羊毛脂が産出する、之を純白色に仕上げて利用する事が得策である、大倉商事會社川上洋一氏の言に依り聊か之に關して實驗した事がある、本格的の研究ではないが参考の爲に之を記して置く、原料は同社所屬の毛織會社の副産物である、脱色劑としては日本酸性白土、日本活性白土及び獨逸産 Terrana-extra を使用した、酸性白土は非常に多量を要するにより不適當と認め、酸性白土と Terrana extra は略同一の効果があつたが失量の點に於て後者が稍勝れて居る。大體の方法を記すれば先づ羊毛脂 1 部をガソリン (B, P, 90°C 以下) 4 部 (重量) にて稀釋する、次に羊毛脂の倍量の活性白土を添加し充分能く攪拌し然る後靜置する、之を保温濾過して白土を分離する、濾液を蒸溜に付してガソリンを回收し後にラノリンを殘留せしむるのである、純白色のラノリンが得られる、但し實驗にありては其收率は僅かに 30~35% に過ぎなかつたのである、實際工業化するには猶進んで研究すべきである。

第2章 白土處理による油脂の精製装置

ヒルツェル氏の報告せる米國に於ける植物油脱色装置を記して参考に供する、第 37 圖に示す。



第 37 圖 白土處理による油脂精製装置

(a)は空氣壓縮装置にして(b)は空氣貯槽、壓縮空氣は酸性白土を伴ひて鐵管にて(c)なる混合槽に入る、(c)は内部に攪拌機を備ふ、此處にて植物油と白土と完全に攪拌せらるる、油と白土との混合物は(d)なる濾過機に入り濾

過せらる、清澄油は(e)なる貯油槽に集まる、而して唧筒にて他の大なる貯油槽に送らるる。

濾過機内に残留したる残土を濾布に包み(f₁)たる水壓機にかく、水壓機は(g)なる唧筒にて壓搾せらる、水壓機によりて残土に含有せる油を回収する。次に残土を抽出室に送る、初め残土を(k)なる粉碎機にかけて細末になし抽出機(i)に送る、抽出機内には攪拌機を備ふ、抽出には揮發油を使用す、残土と揮發油は攪拌機によりて完全に混合せらる、兩者の混合泥は(m)なる濾過機に入り此處にて濾過す、(n)は加熱用釜である、揮發油及び油は(o)なる蒸溜釜に送らる、(s)(t)(p)(q)(r)(t)等は蒸溜釜に附屬せる各種の凝縮冷却装置である、蒸溜して揮發油を回収す、釜残は回収油である、此油は釜の底部より抜取る、揮發油にて抽出せられたる残土は回轉式焙燒爐(u)に送られ、赤熱度に加熱し再び脱色用に供せらる、ヒルツェル氏の操作は要するに下の如くである。



第3章 油脂脱色作用及び加水分解作用

酸性白土の油脂脱色作用に就て著者初め數多の研究者がある。上野誠一氏は「油類に對する蒲原粘土の脱色作用」と題し工化第16編(大正2年11月)に報告されて居る、供試油としては荏油、亞麻仁油、大豆油、菜種油、杏仁油、椿油、鱈油、粗グリセリン及びオレインに就て實驗された、各供試油に對し5%の蒲原粘土を加へ150°Cに加熱し濾過し各油の色をロビボンD比色計にて測定されたのである。其大要を摘記する。低温度にても脱色作用をなす、温度上昇するに隨ひ脱色作用は増進する、但し140°C附近が最も適當である。

一種白土の各種油脂に對する脱色効果は夫々異なる。供試原油の酸價及び特數は脱色油の夫れと同一で略變化はない。脱色油の色は數ヶ月間放置するも戻る事はない。10%以上の濕分を有する白土は脱色効果著しく減退する。菜種油脱色の場合添加無機酸の存在は脱色作用を減退する、有機酸の存在は然らず。アルカリ(炭酸曹達又は石灰)を豫め添加したるものは脱色力を減退する。白土を肝油に混和し少しく加熱すれば白土は美麗なる青綠色を呈する。此呈色は頗る顯著なるが故に肝油の檢出に應用するを得べし等である。

岩本義虎氏は「油脂に對する酸性白土の差別的吸著作用」と題し工化第24編(大正10年2月)に報告された。其結論の大要は次の如くである。(1)酸性白土の油脂に及ぼす吸著作用は殆んど或ひは全く均等にして差別的にあらず(2)白土は油脂中の酸化酸其他の遊離脂肪酸に對して差別的吸著作用を有す、即ち油脂中より是等脂肪酸を多量に脱却する、而して其吸著度は處理温度に反比例するものゝ如し、(3)白土は混合脂肪酸中の脂肪酸の飽和度如何に關して何等差別的吸著作用なし、然れども其炭素原子數の甚だしく少なるもの

よりは比較的大なるもの程多量に吸著する性質を有するが如く考へらる、(4) 酸性白土は油脂中に含有せらるる不鹼化物殊に高級アルコール類に對して何等差別的吸著作用なし、脂肪酸無水物ラクトンの如きに對しても亦同様なり。

ウェソン氏 (D. Wesson) は棉實油に對するフーラス・アース其他の脱色効力併びに其際の油の失量又脱色上の効力試験法等興味ある報告をして居る、(Cotton oil press, 7, No, 6 1923) 大要を下に記す。

「棉實油の脱色用に供したるアースより油を回収抽出する溶劑としては揮發油を最も可なりとす、次にアセトン又はアルコールを以て抽出するときは褐色の粘稠性物質を得、此物質は以前は棉實油の著色色素なりと考へられて居りしものなるが能く之を検するに酸化せられたる油である、精製棉實油に對して數回連続的にフーラス・アースを以て脱色し且夫々抽出油に就て檢した。

フーラス・アース7種に就て試験したるに其油に吸著せらるる量は平均重量8~10%である、7種の内ヒルトロール (Filtrol) を使用する時は吸著量16.6%に上る、又米國加州デスバレー産 (Death Valley) の時は31.4%に上る。アースを壓搾して眞の油の失量を検したるに全體の平均は1.15%~1.73%である、但しヒルトロールの場合は2.49%にしてデツスバレー産の場合にて4.71%に上る。

フーラス・アースの懸濁液に硫酸鐵アンモニウム溶液を加へて然る後滴定する時は効力の優劣を比較する事を得、最上のアースは此液に對し最低の酸化力を有す、又最高の吸著失量を示す、又最上のアースは最も多く脂肪の酸性度を増加する。云々。

山本研一氏、阿部二郎氏は「油脂類に對する酸性白土の脱色作用」と題し早稲化・第15號 (昭和6年10月) に報告された、(前掲) 又山本氏は鴻田道治氏

と同一題の研究をされた、供試白土は小戸白坂白土、同大澤白土、糸魚川白土(黄)、同(白)、秋田白土、鶴岡白土、那谷白土、フーラス・アース、フロリダ・アース、獨逸活性白土、珪酸ゲル及脱色炭等に就て廣く檢し且供試油としては大豆油、菜種油、亞麻仁油、棉實油、鱈油等に對して實驗された、是等實驗結果に依る吸著曲線を製作され且石油に對する脱色効果と油脂に對する脱色効果等に就て比較検討されたのである。(前出)。

加水分解作用 田中芳雄氏は酸性白土は油脂を加水分解して酸價を増加する事を著者に報ぜられた(大正11年) 其要旨は次の如くである。精製落花生油に酸性白土を加へ100°Cに於て10時間攪拌しつゝ加熱し得たる油の酸價を測定したるに著しく酸價の増加を認めたり、其例下の如し。

油 量 (g)	白土添加量 (g)	水添加量 (g)	加 熱 時 間	酸 價
100 g	0	5	10	0.3
"	2	5	"	3.8
"	5	5	"	7.5

即ち微弱なれども明かに油脂を加水分解する作用を認む、此事實は學術上興味あるのみならず、實際に工業上酸性白土を使用し最後の仕上げを行ふ場合に多少酸價の増加することに留意するを要す、殊に酸價の僅少なるを要する食用油脂の精製業に於ては白土清洗後アルカリ精製を行ふ方適當なるべし、實際實驗に徴するに白土精製後アルカリ精製を施すときは其然らざる場合に比し酸敗の現象を來すこと遅し、猶白土清洗の場合には出來得る限り水分の存在を防ぐことを要す、云々。

第4章 油脂に対する白土の接觸分解作用

前編第7章に於て人造石油の製造法を記載した、動植物油脂と白土を混合して之を加熱乾溜すれば油脂より石油を収むる事が出来る事を記した、此際的作用は油脂が白土の爲めに接觸分解を受くる爲である。

川合誠治氏はステアリン酸、オレイン酸及び高度不飽和酸の白土添加分解を實驗し大要次の如く報ぜられた。

(1)酸性白土を觸媒としステアリン酸、オレイン酸及高度不飽和酸を分解すれば少量の酸素化合物を含有する炭化水素油を溜出す。(2)ステアリン酸及びオレイン酸より得たる溜出油中の飽和炭化水素は主としてパラフィン族より成り高沸點溜油中にはナフテン族炭化水素を含有す。(3)高度不飽和酸よりの溜出油はナフテン族炭化水素及び芳香族炭化水素なるべく考へらるる所の比重極めて高き炭化水素を含有す。(4)不飽和炭化水素の含有量は各溜出油ともに大差なし。(5)生成油量はステアリン酸最も多くオレイン酸之に次ぎ高度不飽和酸最も少し、又品質も之に準ず、故に魚油又は植物油を人造石油の原料に供するには成るべく飽和脂肪酸又は低度不飽和脂肪酸の含量多きものを選ぶを宜しとす。(6)脂肪酸を酸性白土に混和し加熱するに當り水、炭酸瓦斯及び低級脂肪酸を生じ種々の飽和及び不飽和炭化水素に分解し不飽和度高きものは更に重合して高沸點の炭化水素を形成するものなるべし。

著者の如き又は川合氏の如き従來の研究者は何れも油脂に多量の白土を添加して接觸分解によつてガソリンの如き輕質油を得んとしたのである、然るに永井雄三郎氏は鯨油の如きを原料とし之に少量の活性白土を添加し攪拌しつゝ適温に處理する方法に依り優良なる潤滑油を得るに成功せられたるは實に新なる有益の發明である。

第8編 白土應用に關する研究と應用製品

第1章 石油及び油脂

石油及び油脂に關する白土應用の研究と白土應用製品に就ては第6編「石油工業と酸性白土」及び第7編「油脂工業と酸性白土」と題し詳記したのである。前2編を精讀されたい。

前編に記した如く酸性白土の應用は主として石油工業及び油脂工業である、而して前者の場合にありては白土は石油の氣相及び液相の状態共に應用せられ居るも後者の場合にありては殆んど液態に於てのみ應用されて居る。

石油工業又は油脂工業に使用される酸性白土は廢白土と稱せらる、廢白土中に含有され居る潤滑油又は植物油は本邦工場にありても回收され居るも廢白土其物は回收されては居らぬ様である。外國にありては廢白土の回收は盛んである。廢白土を大装置にて焙燒して再三再四反覆して使用に供して居る。

廢白土を處理して石油又は油脂を回收する方法併びに廢白土回收法等に關しては第14編に記載する事とした。

第2章 芳香油

テレピン油 著者は偶然鋸屑(針葉樹の)に酸性白土を混和乾溜して石油臭を帯びたる液を得たるに端を發してテレピン油に酸性白土を混和して之を乾溜して石油炭化水素を得た、此事項は第6編「人造石油」に記載した。ピネンに白土添加蒸溜を施しヂ・ペンテン又はテルピネオール等の成生を研究せるはベネーブル氏 (C, Venable) である。(Jour, Am, Chem, Soc. 45, 728~734, 1923) 氏の報文を下記する、氏は之によつて先きにグルウイッチ氏 (L. Gurwisch) が此反應に於てピネンよりカムフェンを生成するとの説を否定した。

供試ピネンはテレピン油を精製蒸溜し 155.5~157.5°C 度の蒸溜分(屈折率 1.4671) を使用し、フロリダ・アース 30~60「メッシュ」篩分のもを 400°C に熱し其水分含量を 6% としたものを使用した。

フロリダ・アース 50g をピネン 100g に加へ若し稀釋剤を用ふる場合には豫めピネンに稀釋剤を加へたる後之をフロリダ・アースに加ふるものである、其温度は -20°C, -5°C, 25°C 及び 158°C の數種の温度にて試験す、4時間作用したる後は濾過してアースを分ち白土殘渣をエーテルにて洗滌する、作用せしめたる液を蒸溜して6種とし各溜油を試験した、(1) 150°C 以下の溜油分、之は稀釋剤である、試験に使用したるはアセトン、アルコール、エーテル等なるが是等はピネンに對する白土の作用を著しく妨ぐ、又極微量の水分も然りである、四鹽化炭素及びベンゾールは白土の作用を妨ぐることが少ない、(2) 150°C~160°C の溜油分は供試ピネンの作用せられざるものである、(3) 160°C~200°C の溜油分は之を再蒸溜すれば 175°C~180°C の部分最も多量にして明かにピネン以外の種々のテレペン(モノ・テレペン)にして少くとも其 50% は沸點 175°C~176°C を有するダイ・ペンテンである、猶少

量のテルピネン(沸點 180°C~181°C) 及びパラサイメン(沸點 175°C) を含有する、然れどもグルウイッチ氏の報告せる如くカムフェンは検出せない、又サビネン及びノピネンをも検出せない、(4) 200°C~300°C の溜油分は之を再蒸溜すれば 200°C~220°C の部分最も多い、其沸點、比重、70% 酒精に對する溶解度等よりテルピネオールなるを知る、此物の沸點は 218°C~220°C である、モノ・テルペンの酸化に依りて生じたるものなるべし、(5) 300°C~340°C 分の溜油分は之を再蒸溜すれば主部分は 315°C~335°C なるを知る、元素分析による分子量、沃素價より1個の2重結合を有するデイピネンなる事を知るに至つた、此物を更にアースと反覆作用せしむるときはパラフィン系炭化水素及びパラ・サイメンを生成する、(6) 360°C 以上のものはデイピネン(C₁₀H₁₆) 及び各種の多層テルペンより成立する、是等實驗の結果ピネンがフーラス・アースに依りて受くる變化はピネン→モノ・テレペン類→デイピネン→ポリ・テルペン分類となる、高温度にありてはデイピネン→パラフィン系炭化水素及びパラサイメンを傍生する。アースの代りに鐵ゲル、珪酸ゲル又は活性炭を以てせるものは毫もアースの如き反應を起さなかつた。猶ノピネン、デイペンテン、リモネン、テルピン、カムフェン、サビネン、テルピネオール及びボルネオールに對するアースの作用を實驗したるが孰れも 40~70% のデイピネン及び多層テレペンを生成した、之に反しチネオール及びパラサイメンは同一に處理せるも重合作用を受けざりし。

グルウイッチ氏は「不均一物質の接觸反應」と題し報告して居る、其内フロリダ・アースに關する記事の概要を下記する。

ピネンに脱水フロリダ・アースを作用せしむる時はピネンは重合して多量の熱を發生する、其際カムフィン及びポリ・テルペンを生成する、反應の温度低ければポリ・テルペンの生成量は少い、フロリダ・アースの含水量小な

れば小なる程反應温度高まり多量のポリ・テルペンを生成する。

ポリ・テルペンはピネンがフロリダ・アースに吸著せられて生ずる第 1 次の生成物である、ポリ・テルペンは次は分解せられてイソメリック・モノ・テルペンと變化する。

ウイスリセナス氏法 (Wislicenus's process) によりて調製したる 1 部脱水したるアルミナ (Grown Alumina) は 2 硫化炭素及び水の間の反應を接觸的に起すものである、而して此處に硫化水素及び炭酸瓦斯を發生する、同一に鹽化エチル及び水の間の反應を起して此處にエチルアルコール及び鹽化アルミニウムを形成する、然るに沈澱法によつて得たるアルミナ (Moist grown Alumina) は毫も前記の如き反應を起さない、前アルミナの場合にはアルミナは最初に二硫化炭素又は鹽化エチルを吸著し次に水と能く接觸する事に依つて此處に上記の反應を起すものと考察する。

過酸化水素の分解を減ずる場合にガラス器の内面にパラフィン塗付することがある、元來高分子量のパラフィン類は低分子量のパラフィン類より遙かに大なる吸著力を有するものである、前者は後者より多く接觸的に過酸化水素の分解を助くるものである、又大なる物理化學的エネルギーを有する酸素含有の有機化合物はパラフィンに比し更に大なる吸著力を有する、従つて是等有機化合物はパラフィンに比し更に大なる過酸化水素分解力を有する。

上記關係あるによつて見るに吸著力 (Adsorption power) と接觸的作用 (Catalytic power) とは相併行するものである、即ち吸著力強大なれば又接觸作用力も亦強大である、此結論は實驗によつて證明することが出来る、一例を擧ぐれば過酸化水素を分解する際に其分解力の異なるものより記載すれば (1)セロチン酸、(2)融點 88°C のパラフィン、(3)パルミチン酸、(4)融點 52°C のパラフィンの順である。

鹽酸ピネン 田中芳雄氏等はテレピン油を精製蒸溜してピネンを収め之に 5~10% の乾燥酸性白土を觸媒として添加し攪拌しつゝ鹽酸ガスを吹送する事によつて容易に鹽酸ピネンの結晶を生成せしめ得る事を報ぜられた。著者等も亦之に就て實驗した、興味ある問題であると思ふ。

テレピン油よりボルネオール 村山義温、阿部桂藏、山岸貞長氏は「テレピン油よりボルネオール (龍腦) の生成」(報文中第 2 報) (藥學雜誌第 507 號大正 13 年 5 月) 酸性白土を觸媒とせる實驗がある、之を下記する。先づ

獨逸特許 208,487 號原法の大要を下記する、テレピン油を 4 鹽化炭素又はベンゾールにて稀釋し脱水蓚酸に鹽化アルミニウム、5 鹽化アンチモン、5 鹽化磷、4 鹽化錫等を添加して反應せしむ、例へばテレピン油 100 分に 4 鹽化炭素 200 分を加へ 50 度に温めて少量宛 50 分の脱水蓚酸と 5 分の鹽化アルミニウムとの密和せるものを加へ後 2~3 時間温度を 70°C に越えざる様注意して放置し溶劑を溜收するときは蓚酸ボルネオールを残す、之を酸化してボルネオールとするのである。

文献を案ずるに 5 鹽化アンチモンはクロロフォルム溶液にて脱水蓚酸と作用して始めて $C_2H_2O_4 + 2SbCl_5$ なる付加體を生じ加温によりて遂に $Cl_4Sb \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot SbCl_5$ となる、クロロフォルムに代ふるに 4 鹽化炭素を以てするも同様の結果を生ずることは想像に難くない、5 鹽化磷 1 分子は蓚酸 1 分子に作用して遂に 1 酸化炭素、炭酸及びオキシクロール磷となる。

$C_2H_2O_4 + PCl_5 = CO + CO_2 + 2HCl + POCl_3$ 又レオンス・バール氏によればピネンは 5 鹽化磷に作用してバラ・シモール等に變化すると。

最近ベネーブル氏はピネンに對するフーラス・アースの作用を研究し主としてヂ・ペンテンとテルピネンを生じ高温にてはパラフィン炭化水素及びバラ・シモールを傍生すべき旨を報じた。(J. Am. Chem. Soc. 45, 728~734,

1923) 又工學博士小林久平氏等はテレピン油と酸性白土を乾溜して石油炭化水素を得たることを報ぜり。(工業化學雜誌大正12年4月) 是等によりて考ふるにピネンは酸性白土が低温に作用して他のテルペンに變ずることベネーブル氏の得たる成績の如くならんことは想像に難くない。

余等は今テレピン油と脱水蓚酸との作用に接觸劑として鹽化アルミニウム、4 鹽化錫、5 鹽化磷、クロール亞鉛、過クロール鐵、酸性白土、木炭等を作作用せしめたるに夫々ボルネオールの得量として平均 22%, 21%, 0%, 11.5%, 25%, 11%, 6.6% なる數を得た、是等の成績によりて鹽化アルミニウム、4 鹽化錫及過クロール鐵を最も推奨するに足るものとした、然れども5 鹽化磷を除ける他の接觸劑は之を用ひざる場合よりも遙かに反應を推進せしめたること明かなるが故にボルネオールの生成を妨げたるものと見做し得べきこと如上の文獻の示すが如くなるべく殊に5 鹽化磷の場合はボルネオールの生成せざりしはゲルハルト氏の研究によりて能く説明することが出来る、酸性白土及木炭がテレピン油よりボルネオールの生成の場合に接觸劑として有効なることは興味ある事實である。

余等の實驗は凡て下の如く施行した、テレピン油を倍量の4 鹽化炭素にて稀釋し、之を三頭を有する攪拌器付コルベンに容れ約 50°C に溫め脱水蓚酸と接觸劑とを密和し又は別々に徐々に投入し操作中絶えず攪拌し4 鹽化炭素が緩和に沸騰を保つ程度 (70°C~80°C) に溫め後一旦放冷し濾過して未反應の蓚酸其他を除き濾液を炭酸ソーダ溶液にて洗滌したる後水蒸氣蒸溜に附して溶劑及テレピン油を除き殘留物 (ボルネオールエステル) に酒精製カリ液を加へて約1時間煮沸し再び水蒸氣蒸溜に附してボルネオールを採取す、之を素焼板上にて能く乾燥して秤量す、其熔融點 170°C~190°C なり、原料及供試藥品の數量及反應時間等は實驗の部に記す。

實驗の部には (1)蓚酸のみの場合 (2)蓚酸とアルミニウムクロリドの場合 (3)蓚酸と4 鹽化錫との場合、(4)蓚酸と5 鹽化磷との場合、(5)蓚酸とクロール亞鉛との場合、(6)蓚酸と過クロール鐵との場合、(7)蓚酸と酸性白土との場合、(8)蓚酸と木炭との場合の報告がある、内(7)を抜記す。

テレピン油 400g と4 鹽化炭素 800g との混合液中に脱水蓚酸 100g と豫め熱して除水せる酸性白土 100g を徐々に加へ絶えず攪拌しつゝ殆んど半量を加へたる時溫度を約 45°C としたるに俄かに反應せり、此時加溫を止め反應の終結を待ちて更に他の半量を徐々に加へ約 50°C に溫め注意して反應せしめ後溫度を4 鹽化炭素の微かに沸騰する程度に高め前後合せて約5時間作用せしめ、如上の方法により處理せり、7 回の平均粗製ボルネオールの得量 44g 即ち原料テレピン油に對し 11% なり。斯原料テレピン油は紐育スタンダード會社の商標あるテレピン油に金屬ナトリウムを加へて蒸溜し 158°C~161°C の溜分を集めたるものなり、供試原料は比重 0.8644 (於 15 度)、旋光度同 6 度 (94.1 ミリ管)、鹽化水素により殆んど全部 125°C に熔融する鹽化水素ピネンを生じ又ニトロジールクロリドにより多量のニトロンクロリドを生ず。(付記本題の第1報は藥學雜誌第493號大正13年3月にある)。

樟腦白油 樟腦白油に白土添加乾溜を施して乾溜油中より石油炭化水素デカナフテン $C_{10}H_{20}$ を分收せられたる小野嘉七氏の報告に關しては第6編第7章人造石油の部に記載した。又リモネン及びシネオールに對しても實驗され進んで抱水テルペン、テルピネオール、メントール、ボルネオール、カムフィン等に對しても夫々同一實驗を施された。

藍色樟腦油 藍色樟腦油に白土添加乾溜を施してガソリン代用燃料を得られたる實驗報告は臺灣總督府中央研究所土橋力太氏によつて報告された。斯事項も亦前記と同じく人造石油の章に記載した。

ソルベンチン 理化學研究所飯盛里安、鈴木鑛二氏は松脂と酸性白土を混和し乾溜油の内沸點 200~250°C を分收し之に新有機溶劑ソルベンチンなる名稱を與へられた、實驗報告は理研報第 2 輯第 5 號大正 13 年 3 月にある。本報に關しては第 6 編第 7 章人造石油の部に記して置いた、此處には唯報文の緒言のみを記する。

ソルベンチンは松脂より化成したる 1 種の液體なり、松脂若くはコロフォニウムを其儘乾溜するときは所謂樹脂油と稱する暗褐色粘稠性油を得、此物は實質並に用途に於て殆んど取るに足らざるものなり、依つて松脂又は樹脂油を適當なる方法により分解し是等分解物の化學的組成を考察し同時に其用途の新方面を啓かんことを期し此研究に著手したり、分解の方法としては先年獨逸の N, C, Hviid (Chem. Abst., 5, 1511, 1911) 及び C, Engler u. E. Severin (Chem. Abst., 6, 1360, 1912); Zeit. angew. Chem., 35, 153, 1912) 等がステアリン及びオレイン等に就き又近時本邦に於て工學博士小林久平氏が魚油及び植物油等に就いて試みられ頗る満足なる効果を收められし白土を用ゆる碎解乾溜法を適用したるものとす、此實驗の結果甚だ見るべきものあり、

本研究は前に理化學研究所研究報告講演會(大正 11 年 11 月 2 日)に發表したり、後同種類の研究に就て川合誠治氏實驗せられ工化第 25 編(大正 12 年)に報告せられ此結果愈堅實に確定せられたるは予等の最も欣幸とする處なり、云々。

ソルベンチンの溶解力に付ては下記の如く報告せられて居る。(1)下記液體物質とは無制限に混和す。エチル・アルコール、アミル・アルコール、エーテル、アセトン、石油エーテル、クロロフォルム、氷醋酸、ベンゼン、ニトロベンゼン、アニリン、トルエン、二硫化炭素、4 鹽化炭素、テレピン油、亞麻仁油其他油類等、(2)下記固體を極めて能く溶解す。沃素、ナフタリン、

ゴム、樹脂、バルサム、樟腦、ピッチ、アスファルト、蜜蜂、木蠟、牛豚脂等。(3)下記固體物質は低温にて比較的少量溶解するに過ぎざれども少しく高温にすれば多量に溶解す。硫黄、パラフィン、アントラセン、フェナントストレン等。(4)下記の物質の少量又は 1 部を溶解す。黄磷、醋酸纖維素、琥珀、コーバル等。

以上の外木精は容積にて約 7 倍以上のソルベンチンと無制限に混和するも水及びグリセリンは殆んど全く混和せず、云々。

川合誠治氏の松脂又はコーバル油白土添加乾溜の實驗報告に關しては同じく人造石油の部に記載して置いた。又著者の琥珀油に關する實驗に就ても同様である。

テルペン類に對する酸性白土の接觸作用(桑田勉氏)(第 1 報)(工化第 32 編昭和 4 年)に於て α -ピネンの異性化に就て報告されて居る、其要旨は α -ピネンに 150~160°C に乾燥せる酸性白土 40% を添加し 10°C にて 2~3 時間反應せしむる時は α -ピネンの 80% は變化する、其内の 80% はモノ・テルペンにして 20% はチ・テルペンである、而してモノ・テルペンの組成を見るに約 60% は α -カムフェン、約 35% は α -リモネン、約 5% はテルピネンであると推定する。

チ・テルペンの方は沸點 313~320°C にして微黄色の粘稠液である、ポリテルペンは極微量しか形成されず、セスキ・テルペン及びテルピネオールは存在せずと、氏は之等の異性化の機構を論じ先づ 1 はピネン環の變化によつてカムフェンを、1 はピネン環の開裂によつてリモネン及びテルピネンを生じ次で縮合してチテルペンを形成するものとせられたのである。第 2 報にとしてはシトロネラルの環化に就て報告された、(工化第 34 編昭和 6 年)其要旨を記すれば次の如くである、シトロネラルが種々の溶媒中に於て酸性白土

により受くる接觸變化を見るに溶媒にアルコールを使用せば環化してイソ・プレゴールを生ずる外にアセタール型化合物を得る、又エーテルを使用せばイソ・プレゴール及び $C_{20}H_{36}O_2$ なるエーテルを生じ、水を使用する場合にはメントグリコールを傍生する。實驗の方法は酸性白土 10g を溶媒 100g に懸垂し $10^{\circ}C$ に保ち攪拌しつゝ 100g のシトロネラールを滴加し後 $15\sim 20^{\circ}C$ に 5 時間半處理し生成物を分溜するにあり、云々。又第 3 報 (工化第 36 編昭和 8 年) はカンフェンの 2 分子重合と其機構。第 4 報 (同上) ゲラニオールの異性化。第 5 報 (工化第 39 編昭和 11 年) α -ピネンの醋酸附加反應 (同上) である。

上記第 3 報の機構説明の概要は次の如くである、カンフェンが酸性白土と接觸するは二重結合の部分に於て白土に吸著せられ付加化合物の如き結合を形成する、カンフェンは不齊の不飽和炭化水素なるが故に白土表面に於て活性化され之等カンフェンがエチレン基の部分に於て相接近する結果白土の特殊の接觸作用と相俟つてカンフェン相互間に分子重合を起すものなるべし、此現象はシーレ氏 (Thiele) の "Partial Valency" の説にて説明し得らるゝと云ふにある。

鹽酸ピネンよりカンフェンの製法には植田一氏等特許 99167 號がある、クレゾール、NaOH、酸性白土を使用するのである。

第 3 章 醫 藥

ビタミン B 吸著劑 1918 年 (大正 7 年 1 月) セーダル氏 (A. Seidal) は「化學的分離法としてフーラーズ・アースの應用」と題し米國化學會誌 (Jour. of Am. Chem. Soc.) に報告された、其大要を下記する。近年フーラーズ・アースは脱色用の外に化合物の分離に用ひられんとする傾向がある、即ち (1) 植物又は其浸出液よりアルカロイドの分離 (2) 複雑なる化合物よりビタミンを完全に分離する事。之等分離法に關してはワルドボルト氏 (S. Waldbolt) の 1913 年米國化學會誌第 35 編の報告がある。

又アルカロイドの分離に關してはファンタス氏 (B. Fantus) の 1915 年米國醫事協會第 64 編の報告がある、然し何れも實驗は溶液の如何なる状態の下に於て吸著劑アースが最も有効であるか等の最適條件には論及せざりしものである、云々。

セーダル氏は吸著に對し振盪時間、攪拌時間、液の濃度、他の物體の存在の影響等に關し詳細に實驗せられたのである、其結果は此處に省略する。(本書前版に記してある)。

酵母よりビタミン B 1922 年セーダル氏は醸造底面酵母よりビタミン B をフーラーズ・アースに吸著せしむる方法を發表報告した、(Jour. Ins. Brew, 1922, 744) 其大要は次の如くである。新鮮醸造底面酵母に約同容の水を混じ之を $90^{\circ}C$ に加温し 5 分間此温度に保ち後冷却するを待ち濾過する、濾液 1l に對し 30g の割合にてフーラーズ・アースを添加し 30 分間烈しく攪拌する、次に濾過するか又は遠心分離機にかけて固形分を收む、此物を水及びアルコールにて完全に洗滌して後乾燥するのである、此方法にて得たる固形物はビタミン B を含有す、窒素の約 1.5% を有す、アデニンは

含有せない、此物を以て鳩を飼育し實驗せるに自己醱酵せる酵母より普通法にて得たるものに比しビタミン B 含量は 2 倍に相當すると。

米糠及び胡蘿蔔よりビタミン 衣笠豊、服部安藏氏は「米糠及胡蘿蔔中のビタミン研究報告」と題し藥學雜誌第 508 號(大正 13 年 6 月)に報告された、第 4 編第 5 章に掲記して置いた。

解毒劑 第 4 篇第 2 章アルカロイドに對する酸性白土の作用の部に於て掲記して置いた。

アドソルビン 胃酸過多症又は胃潰瘍等の病症は胃液内に遊離鹽酸並に有機酸過多なるより生ずるものであると云ふ、之等患者への療法としては從來重曹其他のアルカリ劑を與へ其等酸を中和せんとせるが此法は却つて胃を刺戟する等の缺點あり、近年は本炭末又は酸性白土の如き吸著劑を患者に與へ酸の作用を活動圈内より驅逐せんとする所謂吸著療法なるもの盛んに行はるゝに至つた。アドソルビンは酸性白土で三共株式會社の製品である、京都大學醫學部湯川靖洋氏の創製されたものである。

アドソルビンは吸著療法に使用せられる、一般に吸著療法の外用藥としては(1)皮膚撒布藥(2)吸膿藥(3)創面治療として又内用としては(1)胃消化障礙(2)腸消化不良(3)胃腸カタル(4)赤痢類疾患(5)チフス(6)コレラ(7)藥品中毒症(8)食餌中毒に應用せられるのである。従前より炭末等が使用されて居つたが次第に吸著白土が應用される傾向になつた、湯川靖洋氏の報告に依れば吸著劑使用に當つて他の作用を附加すれば猶實績を擧げ得べしと其 1~2 例を擧ぐる、急性腸炎に當つては發熱下痢の場合には(1)アドソルビン 6g, 煨製マグ 1.5g, ロート X 0.05g, (以上分 3 食前) (2)アドソルビン 4g, ファゴール 1.5g, タカチアスターゼ 1g(以上分 3 食後) 又發熱なき場合(1)アドソルビン 5g, ラクトスターゼ 1.5g (以上分 3 食前) (2)重曹 3g, ケン末 1g,

次亞磷酸カルチウム 1g (以上分 3 食後) 慢性腸炎には止瀉劑を用ふる方が的確である、アドソルビンだけでは粘液排除の目的は達し易いが便通の回数を少なくする目的には收斂劑を使用する方が宜しい、私は收斂劑として蒼鉛劑を使用する、アドソルビンの 1.5~3g は實に便通を滑らかならしめる。移動性盲腸患者は下痢を主訴とするが止瀉劑のみでは秘結する、アドソルビン 4g 位を用ゆる、下痢が多ければ止瀉劑を配する、煨製マグ 1~1.5g をアドソルビン 4g に配すれで宜しい。赤痢殊に小兒赤痢又は疫痢等の如き腸内に於ける細菌及び毒素を吸著排除するには大量のアドソルビンを用ひ度い。アドソルビン振盪劑の灌腸等は理想的である、云々。

アペリー オリザニン(ビタミン B) エビオス及びアペリー等は何れも一般の營養障害及び脚氣病患者の治療劑である、オリザニンは鈴木梅太郎氏の發見に係り水溶性にして米糠中より攝取されたるものにして有名である、エビオスは大日本麥酒株式會社の製品にして麥酒醸造の際の底面酵母を原料とせるものである。アペリーは衣笠豊氏の創製にして脱脂糠の浸出液より製造されたものである。此アペリーの製造に吸著劑として酸性白土を使用されたものである。同氏の記事に依り恐らく次の如くならんと推定する。脱脂糠の温浸液に鹽基性醋鉛を使用して不純分を除去し硫酸を以て過剰の鉛を除き減壓下に濃縮して乾燥エキス状態となす、次に 95% アルコールを以て浸出し浸出液を製す、之に酸性白土を添加し有効成分を吸著せしめ、次で吸著白土を乾燥し然る後アセトンにて洗滌し之にバリット水を加ふ、然る時は有効成分は此バリット水に轉溶する之を硫酸にて中和し沈澱を分離し低温度にて液を蒸發濃厚ならしめ更にアルコールを以て精製するのである。

オリザニンの研究 大嶽了氏は「オリザニン結晶の分離」に就て報告されて居る、酸性白土を吸著劑に使用されて居る、第 4 編第 5 章に記載して置

いた。又 1927 年 (昭和2年1月) ジヤンセン氏及びドナー氏 (Jansen and Donath) はジャバに於て米糠液より有効成分の鹽酸鹽を結晶形として得る事に成功し有効成分の化學的組成を明らかにした、此研究の際吸著劑としては Acid Clay を使用されたとある、恐らく本邦より輸出せる酸性白土を使用したものであらう。

炎症治療劑 昔時より馬の蹄に炎症を起せし場合には或種の粘土を蹄に充填すれば治癒すと傳へられて居る。宮本氏は軍馬の此種炎症に對し酸性白土の應用を研究せられ居ると聞く。

鹽酸モルヒネ製造上に於ける應用 東京衛生試験所石川靜逸氏、高松吉太郎氏は「酸性白土によるアルカロイドの吸著並にモルヒネ鹽及天然コデインの製造上に於ける其應用」と題し藥學雜誌第 505 號 (大正 13 年 3 月) に實驗報告を載せられた。

東京衛生試験所に於てはスチブチン及スチトブル製造試験の際原料なるニコチンを阿片浸出殘渣より分離抽出する際酸性白土を使用し良成績を得たるを以て兩氏は猶他のアルカロイドの分離抽出にも之を利用せんと企てモルヒネ製造の副産物たる天然コデインの製造に酸性白土を使用する事及鹽酸モルヒネ製造の際最後に殘留する處の汚染母液よりモルヒネを回收精製するに酸性白土を使用する事的良好なる成績を報告せられたるものである。報文は簡潔明確頗る要を得たるものにして第 1 章アルカロイドに對する酸性白土の作用、第 2 章酸性白土中に吸著せられたるアルカロイドの抽出、第 3 章製藥上に於ける酸性白土の應用として記述された、報告中の 1~2 を下に記載する。

(1) 鹽酸モルヒネ製造上に於ける應用 鹽酸モルヒネの製造を行ふ際多量に生ずる母液にして其最後に殘留するものは濃褐色越幾斯狀を呈し且モルヒネの含有量少く蒸發して放置する方法に依りては既に鹽酸モルヒネの

結晶を得る事難きに至るべし、茲に於て鹽基として回收せんがためにアルカリ類を注加せんか全液樹脂狀となりて其の處置に窮するに至るべし、かゝる場合の精製法としては從來明礬、石粉等を使用し來りしが何れも完全なる結果を得る能はず、然るに此際酸性白土を使用すれば良好なる結果を得べし。

モルヒネ製造に際し最後に殘留する褐色濃稠の母液は之を一旦冷却し析出する樹脂様物質を濾過し去りたる後約 3 倍量の水を加へて稀釋し之に酸性白土を加へ時々攪拌しつゝ約 3 時間放置す、酸性白土の使用量は其場合に依りて一定せずと雖溶液 10 立に付 300 瓦を使用せば充分なり、後之を濾過す、モルヒネを吸著せる酸性白土は 1 回水を注ぎて洗滌し乾燥す、之よりモルヒネを抽出せんとせば煨製白土 (酸性白土 5 珎に付煨製石灰 1 珎を適當なる容器に取り水を注ぎ乳狀となしたるもの) に前記モルヒネを吸著せしめて乾燥したる白土を加へ約 5 時間浸出の後濾過し、濾液にクロールアムモニウムを加ふる時はモルヒネは類白色結晶粉末となりて析出し來るを以て之を濾集し乾燥に付すべし、此方法に據る時は樹脂様物質は白土中に殘留しモルヒネのみ抽出せられ爾後 1~2 回の再結晶により容易に精製鹽酸モルヒネを製する事を得べし。

(2) 酸性白土の吸著性を利用し天然コデイン抽出製造試験

(イ) コデインの抽出及精製 モルヒネ製造後の母液に少時加温して遊離せるアムモニヤを驅除したる後必要あらば之を濾過し、乾燥せる酸性白土を加へ屢攪拌しつゝ約 3 時間放置 (酸性白土の使用量は阿片 20 珎分の母液約 10 立に付 5 珎なりとす) したる後コデインを吸著せる酸性白土を濾集し乾燥して均等の粉末となすべし、次に適當の甕中にて煨製石灰 1 珎に水を注加して石灰乳を製し之に前記コデインを吸著せる酸性白土の乾燥粉末を加へ混攪したる後熱湯 20 立を加へ、絶えず攪拌しつゝ 5 時間攪拌の後濾過して

之を合併し、鹽酸を加へて弱酸性となす、茲に得たる鹽酸コデインの水溶液は最初使用せるモルヒネ母液の色相の濃淡に依り黄褐乃至赤褐色を呈す、而して樹脂様物質其他の雜分は浸出の際白土中に残留す、其溶液中に混有し來るものは極少量なり、次に此水溶液を減壓蒸發器中に於て濃厚となし約 3 立なるに至らば一旦蒸餾を停止して冷却すべし、然る時は器底に多少の沈澱物を生ずるを以て之を濾去し更に蒸發して溶液幾分粘稠となるに至り放冷し之に既製鹽酸コデイン結晶の少量を加へ攪拌放冷する時は鹽酸コデインは褐色泥狀をなして析出す、之を吸引濾過し充分に母液を去り、結晶を小なる蒸發皿に移し匙を以て粉碎するのち少量の酒精を注ぎて捏和し吸引濾過を行へば鹽酸コデインの結晶は殆ど白色の外觀を呈するに至る。

鹽酸コデインの結晶は之を熱湯に溶解し獸炭を加へ脱色したる後、放冷結晶せしめ吸引濾過す、(濕潤結晶 1 分に對し熱湯 2.5 倍獸炭使用量 25 瓦なり) 之を A 號結晶と稱す、母液は之を蒸發濃厚となし放冷結晶せしめ吸引濾過したる後アルコール洗滌法を行ふ時は外觀殆んど A 號と同一なるものを得、之を假に B 號結晶とす。

以上 A 號及び B 號結晶は之を水に溶解する時は尙幾分の著色を免れず、依て是等濕潤結晶 1 分に對し 5 分の温湯を加へ溶解せしめ之に獸炭 25 瓦を加へ脱色すべし、清澄液をベツヘル内に移し充分冷却したる後 30% ナトロソ濾液を攪拌しつゝ徐々に注加し溶液は消失せざる白濁を呈するに至らば注加を止め硝子棒にて器壁を摩擦する時はコデインは細微の結晶となりて析出し來るべし、1 時間放置したる後吸引濾過し充分に母液を滴下せしめたる後少量の蒸餾水を以て結晶を洗滌し洗液にクロールの反應なきに至らしむ。

上記の製造試験に據ればモルヒネ製造後の母液よりコデインを製出し得る量は原料阿片 100 瓦に對し平均 0.371% に相當す。

(ロ) 磷酸コデインの製造 右精製コデイン 341 瓦を使用して磷酸コデインの製造を試みたるに 392 瓦を收得せり、日本藥局方所定試験に合格せり。

以上試験成績に依りモルヒネ製造後の母液 500 立 (阿片 100 瓦) を使用して磷酸コデインを製造するに要する原料並に藥品の價格を算出すれば合計 11 圓 66 錢となる、本品 1 オンスの價格は 74 錢となる、猶副産物を利用すれば此價格を幾分低減せしめ得べし。

本文の方法は製造費用極めて少額にして且つコデインをして酸性白土中に吸著乾燥せしめ永く保存する事を得るが故に従來の如く多量に副生するモルヒネ母液の處理に窮する事なく前回の報告による製法に比すれば勞力及費用を著しく節減し得るの利益あるものとす。

雜種用 上記の外に酸性白土を浴用で使用せんと試み居る人もある。又濕疹水蟲患者の皮膚に塗布用として試み居る人もあると聞く。

齒磨粉の特種原料としての應用も亦考慮せられると思ふ。巴布用醫藥としてはアンチフロヂスチン又はエキホス等がある。是等是一種特別の粘土にグリセリン及び樟腦等を和したものである。此場合酸性白土を代用出來ざるかと考へ各地産の酸性白土を試験に供し實驗を依頼せるも其の性狀に不満足の點ありて實際には使用に適せざる結論を得た。然し猶研究の余地あらんと思はれる。

酸性白土はアルカロイドを能く吸著する事は既記の如くであるが D. Ackermann 氏等も此性質の利用に就て報告して居る、即ちロイド・リアゼント (フーラス・アースの事) は 5% 硫酸溶液中にありての含窒素化合物を能く吸著する。而して吸著物より之を取出すには燐タングステン酸を以てすればよろしい、ロイド・リアゼントは價格低廉なると以て多量の含窒素化合物溶液に向つて使用するを得べしと。(Z. phys. Chem, 240, 1936)

第4章 乾溜製品

木材乾溜工業よりの半製品又は精製品 各種溶液に對して酸性白土の脱色又は精製効果を試験せるが大要下記の如くにして著しき効果はない、参考の爲め簡単に記する、(1)供試木醋液(日本醋酸製造會社鹽原工場産)5~10% 白土使用多少タールを除去し得るも著しい効力はない、(2)70% 粗木精(同上)脱色困難(3)95% 粗木精(同上)之れも亦効力少ない、(4)米國産95% 精木精(コロンビヤ・スピリット)の變色して黄褐色を帯びたもの、之に對しては効果がある、但し白土は原料に對し50%の多きを加ふるにあらざれば全然無色透明にすることが出来ない(5)永く貯藏して變色したるアセトン油。白土50%にて處理する時は螢光消褪して黄色となるも之れ以上多量の白土を使用するも無色となすことは困難である、(6)黄色アセトン(高級ケトン)。白土を使用處理するも殆んど効果はない。要するに木精、アセトンの如きに對しては効果微弱。木醋液中のタール除去には多少効果を認められる。

輕油(コールタールよりのもの) 之れに對しても亦白土處理は何等脱色の効果はない。

ナフタリンの精製 酸化ニツケルを觸媒としてナフタリンに水素を添加する時はテトラリン又はデカリンを生成する、世界大戰中獨逸は之等を新液體燃料としてガソリン代用に供したとのことである、井上春成氏は「テトラリン製造に就て」と題し工化第26編(大正12年12月)に報ぜられたが其の内にナフタレンの精製に對し酸性白土使用の効果ある事を記せられてゐる、下記の如くである「余はメルク會社の特許たる金屬曹達法によりてナフタリンを精製せしに5~6回の精製を繰返したのも水素添加の目的としては不純にして不適當なり(後略)酸性白土を蒸發皿(工業的には爐)に入れ徐々に熱

して約300°Cにして脱水し其一定量を取り粉末にせる工業用ナフタリンと能く混合し蒸餾フラスコに入れ油浴中にて乾溜す、油浴の温度220°C~260°Cに於て蒸餾せば少しく綠色を帯べるナフタリンの結晶を得、260°Cを超ゆる時は黄色の特臭ある(ナフタリンと異なる)ナフタリンを得、220°C~260°C間に出たるナフタリンはテトラリン製造用として適當なるものなり。」又「種々の方法又は條件にて精製せるナフタリンをボムベ酸化法にて硫黄の定量を行ひ其の結果を次表に示さむ、表中酸性白土とあるは使用せるナフタリンに對する百分率にして硫酸定色反應とあるはナフタリンの純度を見る最も簡單なる方法なり、即ち濃硫酸中にナフタリンの1粒を加ふる時ナフタリンは紫色を呈す、其の遲速によりて其の純度を見るを得べく紫色を呈すること遅き程純粹にして水素添加に適す、此實驗に於て試料ナフタリンは常に100gを使用せり。

酸性白土使用(%)	收得率(%)	硫黄量(%)	硫酸色反應
120	75~88	0.01	ナシ
100	—	0.05	暫時呈色
50	80~89	0.07	〃
30	94~96	0.04	〃
20	94~96	0.06	〃
10	約95	1.00	〃
5	95~98	0.04	〃

工業用ナフタリンの硫黄量は1.9%、メルク製品は同0.10%、東京瓦斯會社製上等品は同0.12%なり。又金屬曹達法(10%)にて精製したるも同0.06%なりとす。此結果より見るに5%の酸性白土を使用することは最も適當なり。

伊木貞雄氏も亦ナフタリンの精製には白土添加精製法を可とすることを報告された。

ガス中の硫化水素除去 著者及び大島恭平は或る目的の爲めに酸性白土を充填せる鐵管内に硫化水素を通過せしめて其の状態を検した事がある、硫化水素は或程度迄變化する、此の結果より考察して硫化水素は酸性白土を通過する事によつて其大部分は除去さるゝものにあらずやと考へらる、英米諸國にありてはロータイト又はノーリット(脱色炭)を使用する吸着法にて石炭ガス所含の硫黄分を其 $\frac{1}{8}$ 量に減少し居ると聞く、又は珪酸ゲルに約 2.5% の酸化鐵を混合して練り固めたるものを使用し前同様吸着法にて硫化水素等を除去し居ると。

ベンゾールの精製 内燃機關用としてのベンゾール又は染料製造用としてのベンゾール中にチオフエンの如き硫黄化合物あるときは其の使用に適せざるといふ、此際無水珪酸アルミニウムを以つて處理して之を實驗研究するものがある、元來酸性白土の作用は無水鹽化アルミニウムに比すれば甚だ弱い事は著者の實驗する處であるが一應酸性白土を以つて試みる事も亦無益でないと思ふのである。

アセチレンの重合 粒狀酸性白土を充填せる反應管に適當の溫度下に精製せるアセチレンガスを通過する時は次の如く重合してベンゾールを生成する。

$[C_2H_2 \longrightarrow C_6H_6]$ 此際の凝縮油は黒褐タール狀である、10 余年前海軍燃料廠に於て最初實驗が行はれ居つた、著者等も亦同一の實驗を施した、東京工業試験所にも亦行はれてゐる、其後海軍燃料廠の報告に依れば此場合は酸性白土又はアドソールのみならず、活性炭、珪酸ゲル、耐火煉瓦片、陶土片等にも使用に供し得べしとある、但し此反應は重合熱の發生著しきを以つて之れを適當に調整し冷却し加熱度を一定ならしむるの必要がある。

(「石油及石油工業」參照)

含蠟重質油の精製 タール蒸餾油の内輕質油分に對しては酸性白土の精製効果は著しからざれども含蠟重質油に對しては相當の脱色精製効果がある。

油頁岩乾溜製品 油頁岩乾溜よりの各種粗製油の精製に關しては石油各製品同様に酸性白土又は活性白土の應用は頗る廣い。

第5章 澱粉・糖類及び醸造製品

澱粉の糖化に関しては著者及び山本，奥野俊郎，加藤辨三郎氏の報文がある，第4編第8章に記載した，學理上興味ある問題と云ふに留まる，應用は單に其一部に限られて居るのである。

糖液，糖蜜の脱色 糖業にありては出來得る限り糖液の濃度を高め置き脱色精製後の煮詰めの燃料費を軽減する事が必要である，酸性白土を骨炭代用に使用する事は困難である。

臺灣産廉價の糖蜜よりカラメルを製し之を醬油の著色料に供するを得ば大に便利なるとの事なるが斯る著色料を加へたる醬油に食鹽を加ふる時は直ちに濁濁を生ずる缺點ありとの事である，或人の研究に依るに此際糖蜜を豫め酸性白土を以て處理し置きカラメルを製し之れを著色料とすれば此缺點を防ぐを得べしとの事である。

奥野俊郎，今泉威雄氏は「廢糖蜜の精製並に其糖分の回収及び粗製溶液の清澄に就て」報告された，(九州大學工學彙報) 使用白土は小戸白土，糸魚川白土及び氏等の採收された香椎(福岡縣)，鳥取，成川(鹿兒島縣)大谷土(佐賀縣)志佐(長崎縣)青江(大分縣)等の白土 10 數種である。

(1) 蔗糖の廢糖蜜中には猶 30~40% の糖分を含有すれど其回収は共存する不純物の爲めに甚だ困難とせらる，然るに酸性白土を以つて處理する時は不純物を除き粘稠度及び色相を減じ然かも糖分の損失殆んどなきを以つて得たる精製糖蜜溶液よりストロンシャ法及石灰法を以て糖分の回収を企てた。
(2) 黒褐色の糖蜜液を淡黄液に漂白し同時に非液性不純物を除くを得ば清涼飲料，調味料，製菓業等に其需要一層大なるべし，(中略) 酸性白土にて豫め精製したる後 5~10% の骨炭を使用する時は淡黄乃至無色の糖蜜液を得。

(3) 粗製糖溶液の清澄に就て記せんに今市販ザラメ糖 500g を水 2,000c.c. に溶解し(蔗糖含量 26.14%) 共 500 c.c. に糸魚川白土 150g を加へて 40°C に 30 分間攪拌して後濾過す，色相は黄色となる，之に 0.5% の骨炭を加ふれば全く無色澄明に脱色せられて優良の蔗糖液と同一の状態となる，清涼飲料水用として充分使用され得べし。

奥野氏等は猶九州産の白土を以て粗糖液の脱色，清酒の清澄並に脱色，變壓器油の脱色，一般石油類の脱色，椿油の脱色及濕氣吸收能力等を試験して従來の市販酸性白土に比較されたのである。

製飴 甘蔗澱粉より飴を製造する場合に酸性白土を脱色且つ浮滓沈澱劑として使用して居る，著者は曾て千葉縣匝差郡八日市場町近藤製飴所の招きに應じ實地酸性白土使用の状況を視察した事がある，製飴業者は昔時より或種の粘土を使用し居りしとの事である。

醬油の脱色 濃色醬油に乾燥酸性白土を添加し之を濾過する時は淡色となる事を見た，但し此際醬油中の蛋白質をも吸着するに依り醬油の風味は大いに害されるとの事であつた。

聞く處によるに當業者は火入を行ふに際し其色相濃厚に過ぐる時は且多少浮滓を形成する時は脱色，清澄の目的を以つて酸性白土或は白土に木炭末を和したるものを使用すると言ふ。

味淋 味淋は貯藏中細菌バクテリアの發生の爲めに往々濁濁を生じて不澄明となる，著者の實驗結果に依れば逆流コンデンサーを付したるフラスコ内に濁濁味淋を収め之に酸性白土少量を添加し少しく加温し後之を濾過すれば細微の濁濁浮游物を除き得る事を知つた。

醸造工場廢水處理 醸造工場の廢水を其儘流す時は有害なる場合がある，或種の粘土を使用するを可とす，此粘土は色素，膠性液，澱粉，デキス。

トリン、蛋白質物及び惡臭物質を吸著するに効がある、陶土は不適當である、分析結果 SiO_2 —61.31 %、 Al_2O_3 —17.03 %、 Fe_2O_3 —4.99 %、 CaO —1.22 %、 MgO —1.53 %、 K_2O —1.15 %、 Na_2O —0.76 %、水及び灼熱減量 8.26 % が有効である、云々。(Jour, Inst, Brew, 1913, 320) 此表示の成分は全く我酸性白土に類するのである。

酒類の脱色 保坂泰藏氏は「酒類の脱色に酸性白土の應用試験並に清酒の防腐に酸性白土の應用」と題し化學工藝第8巻第4號(大正13年4月)に報告された、其要項を摘記する。

應用に至る論據及白土處理法—白土は極めて微細の分子粒より構成せられ表面張力により色素吸著力偉大なり、其成分は珪酸鹽なるを以て他の脱色劑の如く酒類に溶解せずして脱色作用を行ふが故に香氣及び風味を絶対に害せず、白土中に石灰苦土あれば酒類中の酸を中和する恐れあるも若しありとするも極微量なり、酸性白土を使用する前に長時間蒸餾水を以て白土を煮沸すれば完全に所含石灰苦土は除去するを得べし、酸性白土は酒類に對し何等理化學的變化なきを以つて飲料物取締規則に抵觸せず、現今の稅則に違反せざるものと信ず、酸性白土は蒸餾水を以て長時間煮沸し溶解性鹽類を全く除去して然る後之を熱し $200^\circ\sim 250^\circ\text{C}$ に至らしめ水を充分に驅逐するを要す。

酒類の脱色試験供試清酒の化學的成分は下記の如し、比重 0.988、酒精分 17 %、總酸(琥珀酸として) 0.1595、越幾斯分 3.98、色澤二番火入を行ひ色澤濃厚なるものにして香氣及び風味に何等異狀なし。

右清酒 360 匁を入れたる壺 2 本を準備し一方のものに酸性白土を應用して脱色を行ひ兩者を比較したるものとす、酸性白土は清酒 360 匁に對し 0.06 匁(1 石に對し 30 匁)の割合に混和し約 5 分間振盪し充分攪拌し靜置したり、約 1 時間靜置する時は酸性白土は器底に沈降密着す、上澄液を取り濾紙にて

濾過し透明ならしめ之を處理せざる清酒と比較す。

變化を及ぼすべく推定せらるる酸量には何等の増減なきを認めたり、又口中試験を行ふに當り喇酒の達人をして之を喇酒せしめたるも香氣及び風味に於て何等變化なきを認めたり、

色澤の比較試験並に清酒鑑定用喇猪口を用ひたるに脱色作用を行はれたるを認めたり、更に清酒 1 石量に對し 10 匁目、15 匁目、20 匁目及び 50 匁目の割合を以て酸性白土を添加して脱色試験を行ひたり。

味淋の脱色試験、供試味淋の化學的成分は下記の如し比重 1.122、酒精分 18 %、酸(琥珀酸として) 0.0178、越幾斯分 38.353、古味淋にして香氣及び風味に異狀なきも色澤濃厚なり。

脱色實驗法略前記と同じ、結果は清酒と同一なり、但清酒の場合に比し稍脱色力弱き感あり、清酒と味淋とは含有酸量異なり、酸性白土の脱色力は酸性の強きものに於て色素吸著力強き故なり。

燒酎の脱色試験、供試燒酎の成分比重 0.9592、酒精分 35 %、色澤黄金清酒味淋の場合と同様種々の割合にて酸性白土の應用試験を行ひたり、脱色の効果充分なるを認めたり。

食酢、醬油及び乳酸、フーゼル油並に醋酸等の醸造に關係ある物質に就て試験を行ひたるに何れも充分なる効果あるを認む、特に酸量多き食酢及び醋酸に於て最も顯著なり、又葡萄酒にも同一の結果あり。

實地使用分量並に使用方法 清酒、味淋、燒酎共に普通の色澤に對しては 1 石量に對し 30 匁目、色澤濃厚なるものに對しては 50 匁目迄の割に増加するを要す、實地使用に當り脱色すべき酒類を桶等に入れ之に酸性白土を混和するに當り 1 斗余の酒類を試桶に取出し之に投入し充分手を以つて混和したる後原容器に投入するを可とす、充分權玉を以て 5 分間攪拌し 1 晝夜靜置

す、上澄液は呑口より流出せしめ濾液透明ならしむるものとす。

清酒の防腐に白土の應用 前述せる如く酸性白土分子の有する強大なる表面張力を利用する時は清酒の貯藏に當りて清酒貯藏桶中に浸入し來りて之が腐敗並に火落の原因をなす所の細菌をも吸収して撲滅せしめ清酒の防腐に効果あるべしとの論據の基に目下種々なる方面に亙り研究試験を續行しつゝあり、此結果は極めて有望なるが故に他日稿を新にし報告すべし、云々。

V. Kneaseff 氏は糖類及び窒素化合物の吸著と題し報告してゐる (J. phy. Chem, 36, 1932) 糖類としては麦芽糖、乳糖、蔗糖、グルコース、ガラクトース及レブロースを、又含窒素化合物としてはカフェイン、ピペリデン、及び尿素を供試品とし吸著剤としてはノーリット及びフーラス・アースを使用した、ノーリットの吸著は數分間にして平等に達するもフーラス・アースは1時間にして初めて平等に達する。ノーリットは撰擇的吸著ではないがフーラス・アースは撰擇的吸著である。ラクトースに就て檢するにノーリットの時 P_H が低下すると吸著は大となるフーラス・アースの方は之に反する。グルコースに就いて檢するに P_H の低下に伴つてフーラス・アースによる吸著は大となる、カフェインの吸著は振盪數分時にして平等に達する、 P_H には無關係である、水溶液よりはアルコール液の方が吸著大である、 P_H はフーラス・アースの使用量に比例して變化する、カフェインとアースを振盪する時は極めて微量の Ca が濾液中から見出される、これは P_H の爲めでもなければ又吸著されたカフェインの量の爲でもない。(Chem, Abst 1930)

F. M. Kuen 氏はフーラス・アースの表面に於ける酸化と題しフラクトースに就いて實驗してゐる、中性反應に於ける果糖 (1% 溶液) 10 c.c. にフーラス・アース 0.5 g を加ふる、體温に於て8時間後は 136 立方ミリの酸素を吸収する、云々。此報文は長編である、著者は此方面に通曉せざるを以

つて充分其要旨を抜記することが出来ないのである。(Chem, Zentr. 1933)

(Chem, Abst. 1934)

Bernard Segal 氏はグルコース工業に於けるフーラス・アースの應用と題し數回に亙りて報告して居る、(J. Soc. Chem. Ind. 53, 1934) 先づ其應用各方面を擧げてゐる、大體著者が別記したるものと同一である、即ち玉蜀黍澱粉の加水分解液の清淨劑グルコース蜜の製造、コロイド狀蛋白質物の除去其他である、又活性ゲル製造方法としてはフーラス・アース 5 lbs 炭酸ソーダ (5% 液) 1 ガロンを混和し之に水 2 ガロンを加へ 24 時間靜置すれば宜しいと。氏は第 2 報を記して居る、糖蜜洗液にフーラス・アースを添加して蛋白質を凝固せしめて清淨液とし蒸溜に便ならしめる、一方蛋白質物を吸著したるアースは乾燥して肥料に供すれば宜しいと。(同上, 1934)

増野實氏は蛋白の分解に酸性白土を試みられた、研究報告は東京工業試験報告及び工業雑誌に掲載されて居る。

第 6 章 無機鹽類 及び レーキ顔料

無機鹽類 醋酸鉛又は醋酸ソーダの美麗なる純白の結晶を得んには豫め其粗液に粉末酸性白土の 5~10% を加へ攪拌濾過して清澄液を収め之を濃縮して結晶を生成せしめ後遠心分離機に入れ清水にて手早く洗滌し結晶を分離し然る後軽く乾燥すれば宜しい。獨り無機鹽のみならずアンチヘプリン(アセトアニリド)の如きにも亦同一に應用する事が出来る。

關東州の天日製鹽は結晶粒大である、而して多くの微泥粉を含有する之を其の儘食用に供する事は出来ない、山口縣下の下松鹽業試験所に於ては大なるコンクリートのタンクに天日製鹽を收容し之に海水を撒流して洗滌し其の微泥物を洗ひ去つて市場に送るのである、著者は曾つて下松鹽業試験所に至り同所試験室にて酸性白土を以つて前記天日鹽を處理し純白なる結晶を得る實驗を施した事がある、但し經濟上酸性白土を以つて多くの食鹽結晶を精製するが如き事は到底不可能である故工業的には無論實行が出来ない。特殊の場合例へば少量に最純白なる食鹽を収めんとするか又は苦汁を除去してテーブル・サルトを製せんとする場合等には白土處理の應用も研究の餘地があると思はれる。

レーキ顔料 余は酸性白土の吸著性に富む性質を利用して各種色相のレーキ顔料を製造し能はざるやに就き樋口濱藏氏を煩はした。其製造は最も簡單である、即ち色素を適當の濃度に溶解し置き、之に適量の酸性白土を添加し充分能く攪拌し全色素を吸著せしめ、之を濾過し、吸著したる白土を數回洗滌し、後水箒法により微細分子を収め乾燥するのである。

赤色レーキに就てはダイヤモンド・マゼンタ最も適當である。サフラニン・スカーレット、サフラニン・エキストラ、サフラニン p・p・エキストラ、イ

ンヂユリン・スカーレット、タンニン・レッド、レザー・スカーレット等は孰れも不適當である。

青色レーキに就てはコーリン・ブルウ、クリオゲン、ブルウ等最も適當である。

紫色レーキに就いてはクリスタル・バイオレット、メチル・バイオレット等最も適當である。

黄色レーキに就てはオーラミンが適當である。

製出せられたるレーキ顔料の品質に就いては未だ充分の試験をせない、兎も角此の如き簡單なる方法にて得たるレーキ顔料は或目的に向つては使用され得べきものならんと思ふ、其價格は非常に廉價である。

1905 年「ポリクロマチツク・プリンテング法改良法」と題する英國特許 12,128 號がある。

従前凡てポリクロマチツク・プリンテングに使用すべき固形塊又は板を製造するには蠟、脂肪、石鹼、ゼラチン其他凡て溶解性物を使用したるものなるが本發明はフーラス・アース、陶土、フレンチ・チョーク、水酸化マグネシウム又はアルミナ又は同一類似の不溶解性物體を添加して製造するのである。色素の粉末は機械的に生成物體の實質内に單に浮游狀として支持せらるゝに過ぎざるを以つて全く不溶解である。従前の如く蠟、脂肪又は石鹼等の物體を使用するときは溶剤の爲めに溶解せらるゝにより色素の粉末は其生成物の表面を汚す缺點がある、従つて實地使用に不便である、發明改良法の一例を擧ぐれば赤色泥狀 20% アリザリン 10 封度、水半ガロン、アンモニヤ(トワッドル 80 度) 1 度封、フーラス・アース 1 封度、混合物體に更に蠟石鹼、ゴム又はゼラチン等を二封度添加し、完全なる混合物體を製するのである。而して豫め媒染せられたる織物に適用する事は通常の方法通り行ふの

である。

フラビン、カロシヤミン等の染料に対しても同一である、又アニリン染料に対する一例はメチレン・ブルウ1封度、フーラス・アース4封度、醋酸1封度、水1ガロンを混合し、乾燥し、且之を粉末にする、之に蠟5封度を加ふるのである、メチル・グリーン、サフラニン、ローダミン等の染料に対する應用法も亦同一である、云々。

ローランド氏 (Rohland) の報文によれば粘土、陶土、又は滑石によつて色素を吸収せしめて得たる顔料は其の色素のみの状態に於けるよりも日光に對して強く且亦被覆力も優つて居る、云々。Farben. Zeit, 1912, 18, 522~523)。

人造色素レーキの製造には色素の外に(1)沈澱劑(2)助劑(3)體質劑の3者を必要とする、昔時より $BaSO_4$, $CaSO_4$, $PbCO_3$ 等は何れも體質劑として使用されて居る、而して陶土も亦1種の體質劑である、レーキ生成の理論を見るに色素と纖維との關係は恰も色素と纖維との關係と同じである、カオリンの體質劑として使用せらるゝは鹽基性色素を吸著するによるものである、又水酸化アルミニウムの使用せらるゝは酸性色素を吸著するによる、今酸性白土を見るに其鹽基性色素の吸著するの力は實に大である。

獨逸にては水繪具を製するにホワイト・アース又はグリーン・アースを使用する。是等アースは酸性白土とは異なるけれども參考の爲に簡単に記す。ホワイト・アースはボヘミア、グレート、サクソニー等に産する。是等は何れも鹽基性色素を固定し、日光に對する褪色度を減する効力があると、從來是等粘土は單に色素を吸著するものと考へられたが今日では色素と化合して一の錯鹽 (Complex salt) を形成すると見做さる、而して此色素固定力はアース内の珪酸含量の多少に關するものと考察されて居る、アース産地にレーキ工場があつて極めて廉價の水彩繪具を製して居る。其製造法の一例を擧ぐればア

ース100kgを加へて泥漿となし、之に染料1—2kgを30°C位の温湯100倍量を加へて溶解し後放冷後前記泥漿に加ふ。充分混和し後濾過機にて絞り、吸著レーキとなし、乾燥爐に入れて乾燥し、更に粉碎機にかけて細末とするものである、粉末仕上りの頃鹽化カルシウム、グリセリンの如き吸濕性物質を加へ色彩を美ならしむ。最廉價なるドライ・カラーの製品原料は

綠色——グリーン・アース(500kg)+ダイヤモンドグリーン(3.8kg)

綠色——同上+オーラミン(2kg)+ダイヤモンドグリーン(2kg)

紫色——同上+メチル・バイオレット(3.75kg)

赤色——同上+フクシン(3.9kg)(醋酸處理)

青色——同上+ビクトリア・ブルー-B(7.8kg)(醋酸處理)

上記ホワイト・アース又はグリーン・アースは如何なる粘土なるか判明せざれど酸性白土も之等代用に供せられずやと參考の爲めに記したのである。

H. L. Kaffmann氏は廢白土の新らしき用途として之を原料としてプラスター・モルタル、耐水性高級プラスター・コンクリート又は顔料材料に供し得べしと報じて居る (Natl. pet. New, 1935)

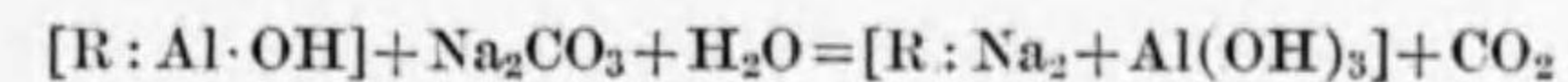
第7章 濾水劑

丹礬注入水の清淨 齋藤正平氏は「丹礬注入水」と題し工化第8編(明治38年5月)に報告されて居る、報告中用水に酸性白土を加へて清淨する事項がある、詳細は略する、其大要は下記の如くである、丹礬注入水は従來の砂濾によるも清淨ならしめ得るも本用途に最も適當なるは明礬を使用して汚物其他の炭酸アルカリ土類を沈澱せしめ後砂濾法によるか又は酸性白土を使用して濾過するにある、酸性白土は幾回使用するも毫も差支なき利便あり、云々。

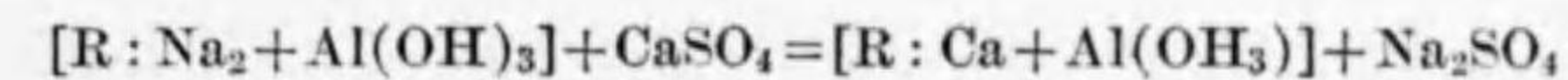
飲料水中の鉛分の除去 1914年(大正3年)クラム氏及びパンス氏は飲料水清淨法に就て報告して居る(Jour, Ind, Eng, Chem, 1914, Jan. 7) 参考に資すべきものがあるにより其の大要を記す。フーラス・アースを飲料水に加へて能く振盪し濾紙にて濾過する時は飲料水中に存在する鉛分を除去する事が出来る、供試水は鉛管を通過し來りたる水にして無色透明1l中に1.5mgの鉛を含有する、鉛は恐らく眞の溶液として存在せるならん、フーラス・アースの使用量は水100c.c.に對し0.05mgであるが鉛の全量を除去する事が出来る、要するに水中殺菌を目的とするには骨炭粉末が最も有効であるが、鉛分除去にはフーラス・アースが最も適當である、云々。

フーラス・アースにて水を處理する時は一種の土臭を水に與ふる缺點がある、之を防ぐには豫めアースを加熱するか又少量の硝酸を添加せる鹽酸にてアースを處理し後沸湯にて充分能く清洗し然る後使用すれば宜しい、濾紙の種類によつては又一種の臭を水に與へる事がある、斯る場合には豫め水にて抽出物を溶出し置き然る後使用すれば宜しい、傳染病流行地にありては酸性白土及び骨炭併用の淨水器を携帯し行く事可ならんかとも思はる。

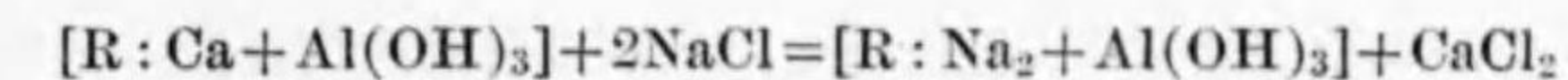
クラリット(Clarit) 理化學研究所岡澤鶴治氏が命名創製された一種の新濾水劑である、理研報第3輯第2號(大正13年4月)に之に關する報告がある。クラリットの製法として記せられ居るは次の如くである、酸性白土に少量の水を加へ之に微アルカリ性を呈する迄炭酸ソーダを加へ能く捏練して後乾燥する、此乾固物を碎き2~3m.m.の粒状にし400°C内外に一時間煨焼したものである。此物は硬水を軟化するに効ある濾水劑である、云々。(著者付記) 此他過マンガン酸にて處理したものもある、氏は酸性白土の酸性反應を呈するは鹽基置換によるものとの論者である、硬水の軟化劑たるの理論に關して次の如く説明されて居る。酸性白土を[R·Al·OH]にて表示する、之に炭酸ソーダを作用せしむる時は



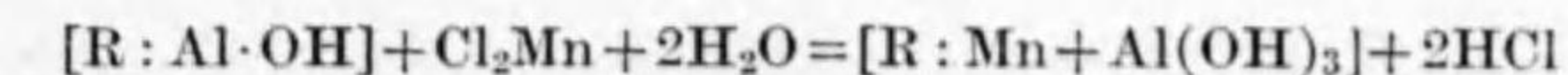
ナトリウムは白土の組成中に結合する、酸性強き白土に於てはナトリウムは白土の1~2% 吸収せらる、ナトリウムを吸収したる白土を500°C以下にて煨焼する、此物にて硬水を濾過する時は軟水となす事が出来る、硬水がCaSO₄による均合は次の式の如く反應する。



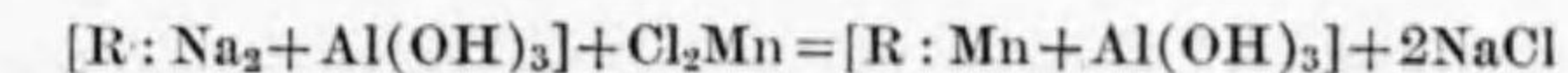
即ちNaはCaと置換する。若し濾水劑の軟化力消失する時は食鹽水を以つて之を洗滌するのである。CaもNaと置換して再び軟化力を回復する、其化學式は



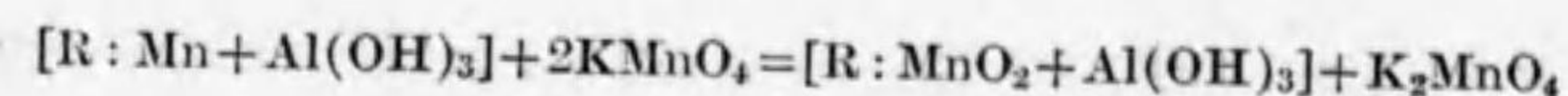
マンガン鹽溶液を以つて白土を處理すれば



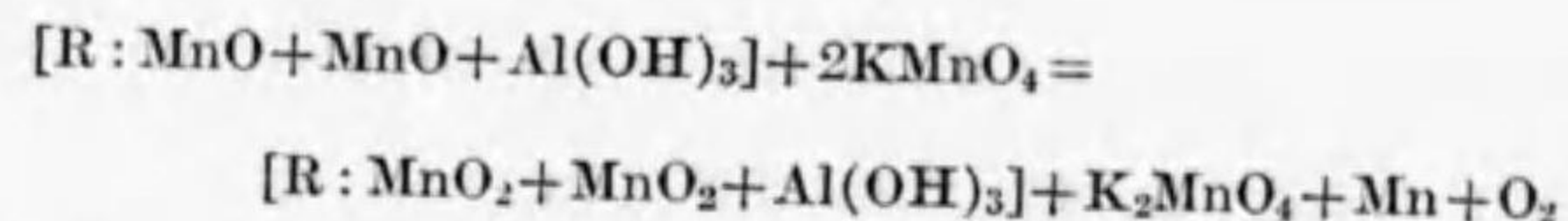
又Naを化合せしめたる白土を處理すれば



即ちマンガンを化合せる白土を生ずる、此物を更に過マンガン酸カリにて處理すれば



となる、此物にて水を濾過する時は有害有機物第 1 鐵鹽類の如きは酸化されて除去される、若し又 $[R : Na_2 + Al(OH)_3]$ を原料として過マンガン酸カリにて處理すればナトリウムは猶幾分残存する故に處理水にアンモニアあれば此アンモニアと置換され得べき鹽酸も多少同時に吸収する、又白土質の吸着力も與り作用するが故に處理水中のバクテリアの大部分も吸著除去される、若し酸化力微弱となる時は過マンガン酸カリ液を加へ數時間放置する、此場合は恐らく次式の如く反應するならん。



酸化マンガスが如何なる程度の酸化物であるか又酸化力消失せる時には幾何の酸素を失ふかに就いては猶未だ定量的の試験を試みて居らない、云々。此濾水劑は濁濁、有色、有臭の因をなす有機物、其他鐵分、アンモニア等を吸著し、酸化し且バクテリアを吸著除去する効力があると記されて居る。

及川周氏は淨水に関する研究に於て下記の如く報告されて居る。アンモニアは酸性白土にて著しく吸著せらる。亞硝酸曹達は中性の場合は何れの吸著劑にも全然吸著せられない、但し鹽酸にて微酸性とする場合には血炭及び白陶土によりて多少吸著せらるゝ様である、水中の有機物の吸著は中性の場合には極微弱なれども之を酸性とする時は吸著量著しく増大する事が判明した。而して其適當な酸度は $P_H 1.4 \sim 3.0$ の範圍である、元來水中のフラムスは蛋白コロイド等に見らるゝと同様に酸を加ふれば正荷電となる。白土中の吸著に効果ある成分即ちコロイド狀珪酸によつて吸著を容易ならしむるものであ

らう、云々。(新潟醫大)

M. E. Fogle 氏のフーラース・アースの脱色作用に関する説明は下記の如くである。溶液に於けるフーラース・アースの清淨力は其コロイド狀物質たるに基因する、然し其一部分は溶液より Ca^{++} を分離するに基因する、詳しく云へば溶液及び Ca-Zeolite 兩者間の鹽基置換に依る凝因の結果 Ca 及び Fe を遊離するに基因する。フーラース・アースの種類により此の Ca-Zeolite の量が異なるのであると。要するにフーラース・アースの清淨力は吸著力と鹽基置換力の比に基因すると。(Ind, Eng, Chem, 25, 1933)

第 8 章 乾 燥 劑

酸性白土の吸著性を利用して之を空氣乾燥劑に使用せんと考案されたのは池田菊苗氏であると思ふ。磯部甫氏は工人第 1 卷第 2 號 (大正 10 年 7 月) に吸著による多量の空氣乾燥に付きて」と題し報告され後數年間實驗を繼續され酸性白土を加工して乾燥劑を製し之をアドソール (Adsol) と命名され理化學研究所の販賣品として今日に至つて居る、アドソールに関する研究報文は全部理研報に収録されて居る、磯部甫氏の共同研究者としては岡澤鶴治氏、海老原宗太郎氏等がある、其主報文を掲ぐれば岡澤氏「乾燥空氣に依る菌の乾燥」(第 2 輯第 1 號) 磯部・海老原氏「アドソールに関する研究(其 1)」(第 2 輯第 5 號) 磯部氏其他「同上(其 4)」(第 3 輯第 4 號) 等である、其 1 は湿度の透過度、其 2 は印刷工場に於ける湿度の調節、其 3 は一般品物の乾燥、其 4 は空氣乾燥による室内の冷却である。城東生なる名にて「アドソールと其應用」と題し大正 12 年 6 號の「發明の日本」に掲げある記事の大意を記する、

アドソールとは酸性白土を精製加工したもので濕氣を吸著する力が強い所から吸著 (Adsorption) よりとつてアドソールと命名したのである、理化學研究所で名づけたもので外國語でない、酸性白土は小林久平氏の研究によつ

諸物の濕分吸著率 (全く乾燥せしめた目方で)

磁器粉	0.035 %	アランダム	0.466 %	硝子粉	0.567 %
酸化クロム	0.660	アルミナ	1.110	素焼	1.500
珪藻土	5.000	粘土	7.000	軽石焼	8.880
杏實炭	8.300	胡桃實炭	10.000	椰子實炭	10.000
骨炭	10.400	松炭	12.000	朴炭	12.600
桤炭	12.700	煤	18.000	竹炭	20.000
アドソール	25.000				

て世に廣まつたもので新潟縣・北・東・南の各蒲原郡、西頸城郡糸魚川地方、福島縣西白河郡、石川縣江沼郡、静岡縣加茂郡、山形縣鶴岡地方から産出して居る。

アドソールの濕分の吸著力は非常に強大である、理化學研究所で研究した諸物質とアドソールとの濕分吸著比較を示せば表の如し。(前頁参照)

アドソールは理化學研究所で多大の費用と長年月の努力とを費して發明したもので、これを利用すると常温度に於て完全に防濕乾燥の偉効を収むることが出来るのである、そうして本品は空氣中の水分を吸著するから細菌の生息に必要な濕氣を奪ひ従つて細菌の生存播殖を不可能ならしむるばかりでなく同時にアドソールそれ自身が細菌を吸著して死滅せしむる威力を持つてゐる、又アドソール應用の乾燥法は所謂無熱乾燥法で従來行はれたやうな火氣又は熱氣を用ふる乾燥と異つて熱度の爲めに蒙る腐敗變質損傷危険等の憂ひが絶対にないのである、であるから其用途も頗る廣く小は家庭の食料品、衣類、雜品の防濕乾燥から大は農産物、海産物類の乾燥各種製造工業上の乾燥倉庫、船艙火藥倉庫等の防濕乾燥にまでも用ひられる、さうしてアドソール自身の重量の約 3 割に相當する水分を吸著する、今假りに温度華氏 86 度で湿度 80 % の空氣を 40 % の乾燥程度に減ずるには 1 立方時に付約 2 匁、1 立方呎に付約 500 匁のアドソールを用ふれば充分なのである、又特殊の裝置を應用すると物品若しくは空氣の温度を低下することが出来るから室内冷却用として用ゐられ夏季 90°F の室内を 70°F 位に低下することは極めて容易である、事務室、劇場各種興業場、俱樂部、公會堂等に設備すると最も理想的の文化設備が出来るのである。

空氣が乾燥したかどうかを知るには鹽化コバルトを塗つた紙で試せば宜しい、紙は濕つた空氣中では桃紅色をして居るが乾燥した空氣中では青色と

なる、此紙が赤くなればアドソールは已に十分に水分を吸著し飽和の状態では以上吸著能力を持つて居ない、しかし能力がないと云つて之を棄てるには及ばない、之を $120^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ に熱すると吸著水を發散してしまうのであるそこに本品の特長がある、云々。

酸性白土を以つて土藏内の普通の温度の空氣の全く濕つて居るのを充分に乾燥せしむるにはどの位の分量で足りるか云ふに由來白土の濕氣の吸収力は其目方の約2割であるが假りに1割吸収するものとして1坪に對し1升2合あれば宜し、以上の割合で土藏内の面積に應じて酸性白土の量を増して行くのである、酸性白土を筒に入れ空氣を通じて乾燥せしむる時は乾燥と同時に空氣中にある極めて多量の細菌は殆んど全く吸著し去られて非常に健康に適する空氣となる、斯くして乾燥した空氣を倉庫に送れば貯藏品の濕潤を防ぎ黴菌の發生を豫防することが出来る。

アドソール應用の乾燥機は東洋瓦斯試験所長山本榮男氏に依つて發明された、工業用、家庭用の二種がある、其主要部分は乾燥室、通風機、吸著塔及びアドソール更新装置から成つて居る、其應用の適例は(1)海産物の乾燥(2)農産物の乾燥(3)蠶室の乾燥及び湿度調節(4)菓子乾燥又は保存(5)石鹼工業、此他製茶、製菓、染料製造、印刷、染色、製紙、紡績、火藥製造、寫眞工業等應用の範圍頗る廣い、電氣會社の變壓器などは組立てた儘簡単に而も完全に乾燥が出来る、又これまで困難だつた船艙の乾燥も容易に出来る、土藏、倉庫書庫の乾燥などには本機を措いて他に良方法は無いのである、病院などにも是非備へ付ける必要があらう、云々。

アドソールの製造工場は新潟縣柏崎町にある、北蒲原郡小戸地内大澤白土又は西頸城郡糸魚川白土を原料に供して居る、酸性白土を水と捏和し徑1.5分位の棒狀(Stick like form)に突出し之を3分位の長さに斷ち $150^{\circ}\sim 600^{\circ}\text{C}$

に加熱するとある。此外國特許は池田菊苗、磯部甫及び岡澤鶴治三氏の名義となつて居る。

山形縣鶴岡市外の山形礦産物商會豐田仁藏氏は同市外東田川郡黒川村松根産鶴岡白土を原料として乾燥劑アドラインを製造販賣して居つたが今日は中止して居る様である。

第9章 雑 應 用

古新聞紙漂白剤 岡澤鶴治氏はケラモコールに依る古印刷紙漂白方法に
關し理研報第3輯第2號(大正13年4月)に其豫報を報告せられた、大要次の
如くである。酸性強き白土を稀薄なる蓚酸溶液に加へ之を少時振盪する時は
牛乳様なる乳濁溶液を呈す、膠狀溶液の諸性質を具備したるものにして白土
の解膠によつて生成したるものである、此膠狀溶液をケラモコール(Ceramo-
coll)と命名する。ケラモコールの原料としては酸性強き越後蒲原郡女堂産
白土を使用した、重量にて酸性白土5部、蓚酸1.2部、水30部の割合の混
合物を振盪し充分解膠したるものを試験に供し以つて古印刷紙漂白を試み
た。先づ古新聞紙に水を加へ激しく攪拌し糜狀を呈したる時にケラモコール
を加へて再び攪拌する繊維に附著せる印刷インキは次第にケラモコールに奪
取され繊維は液よりも白く見ゆるに至る、攪拌を繼續し一方より新らしき水
を加へ汚水を流出せしめ洗滌を行ふ時は古新聞紙は次第に漂白せられ白紙抄
造の原料に供し得るに至る、試験の結果古新聞紙漂白の際は其重量の5分の
1乃至3分の1の白土を含有するケラモコールを使用すれば宜しい。云々。

米國にては1922年コロイド狀粘土、ベントナイト粉末を使用して古新聞
紙漂白回收方法を研究したとある。大正12年3月著者は山木氏と酸性白土
粉末のみを以つて古新聞紙の漂白實驗を試みた、酸性白土粉末のみを以つて
漂白するも可成漂白し得らるゝことを認めた。勿論最初に充分能くビーター
にかけて繊維を分離し置く事肝要である。

石鹼混和 大正6年石鹼付加材料として酸性白土を使用する事に就き實
驗した、當時牛込の安永舎石鹼工場に於ても化粧用石鹼に實地添加する事を
試みた、されど外觀肌目不良なりしたために到底發賣し能はざりしを以つて中

止されたのである、外國にては特にフーラス・アース石鹼なるものが發賣
されて居る、此石鹼は50%のアースを石鹼に調合せるものである。特殊の
用途例へば機械研磨用としての石鹼の如きは酸性白土を添加する事を得。エ
フ・エ・ウエトン氏(F. E. Weston)は「コロイド狀粘土及油脂の加水分解」
と題し報告して曰くコロイド狀粘土を配合したる石鹼は水に溶解し易く又速
に泡立つ、又製造後直ちに使用に適する、乾燥速かである、又粘土の吸著性
により遊離アルカリを吸著し石鹼のアルカリを減少せしむるもの様であ
る、又永く貯藏に耐ゆる、是等の點より見るもコロイド狀粘土を石鹼に配合す
ることは單に充填方付の役をなすものにあらずして特種的美點を與ふるも
のであると。(Colloidal Clay and the hydrolysis of oil and fats; Chem. Abst.
2734, 1921)。

粉末石鹼 大島恭平氏は大正8年頃より醬油の油を原料として石鹼を製
し之に酸性白土粉末を適當量調合して粉末石鹼を製しコロイド石鹼なる名稱
を以つて發賣今日に及んで居る。用途は衣類の洗滌用である。

此粉末石鹼を原料として之にデリス溶液(デリス根の浸出液)等を振りかけ
て殺虫劑を製出して居る。又此粉末石鹼をコンクリート施行の際の枠板分離
用液にも供して居る。

食器洗滌用 酸性白土は粉末その儘食器洗滌としても使用さる、特に西
洋料理に使用される食器の洗滌に適す。又帝國ホテルに於ては油脂を回収し
之に酸性白土を加へて脱色して石鹼の製造原料に供せし事ありと云ふ。

古襪の除油 各種機械又は化學工場にて一旦使用した油ボロを集めて
之を清洗して其付着油類を除き再用に供する業者がある、斯る業者は市内日
暮里に多い、廢棄油ボロを直径3~4尺の鍋に入れ苛性ソーダ液及び漂白粉
液を順次併用して脱油してゐる、數年前余は一斯業者よりの依頼を受け苛性

ソーダの代りに酸性白土を使用せしめた事がある、油ボロの油は主に鑛油なるにより除油には効があつた、唯經費の點に於て當む缺點があつて其後は使用せざる様であるが、各種大工場にありては相當の油ボロを廢棄すると思はれる、之が回收も時局柄必要でないかと思はれる。

製絨用 製絨の目を充填するに使用せらるゝもの様である、我陸軍製絨所にも酸性白土を使用されて居ると聞く。

粗製水ガラス 酸性白土の一の特性は苛性ソーダ又は炭酸ソーダの稀薄液に遇ふて容易に水ガラスを形成する點である、可溶性珪酸を含有するに基因する、但し濃縮に多量燃料を要する。

滑石粉の代用 化粧用として所謂タルコン・パウダーが一部には盛んに使用せられてゐる、之が代用品に白土を使用するものがある。ゴム工業には滑石が使用されて居る、此代用品として白土は或場合使用されると思ふ。

充填材料 海外諸國にありてはフーラス・アースを蓄音器板又は電氣絶縁用成形物の充填劑に使用すると文獻がある。白土の解膠作用を受けしめたるものは製紙工業の工程中パルプ沈降を遅ふする爲め使用する事が出来る、アスファルト混和用充填材としては寒水石粉、酸性白土及炭酸石灰（アセトン製造の際の廢棄物）の3者に就て比較せるに比重の關係より寒水石粉末が好適なるを知り得た。大正 12 年 9 月高桑藤代吉氏岸文雄氏の研究によるに石油アスファルトの充填としてコロイド状の物質たる各種を検せるに其内酸性白土は最も良好の性状を示せりと。

玉繭防止劑 原岱氏は熟慮に白土粉末をふりかけ蠶兒の氣門を塞ぎ之を上簇せしむるときは蠶の勢力に著しき相違を來しセルシン多く付着せずして玉繭を生ずる事減少する、此理により酸性白土を玉繭防止劑とするを可とすと稱して「タマドメツク」を發賣せられた氏は云ふ玉繭の生成を平均 60~70

% 減少するを得ば長野縣のみにても平均 200 萬圓の利ありと。

猪俣修二氏は「同功繭防止劑として酸性白土を使用したる試験結果並に之れが同功繭を減少せしむる理由」と題し農學會報第 321 號（昭和 4 年）に報告された、白土を使用する時は同功繭の減少を見るは疑ひの余地がないが其原因は白土の吸濕性又は粉末の作用にのみ歸する事が出来ない、要するに白土獨自の作用により一時蠶兒の運動を遅緩ならしめるために營繭當初相互に接近する機會を少なからしむるによる、白土の付著により蠶體は特に前半身の屈身に自由を缺き繭の兩端の吐絲する機會を少なくし繭層の兩端に薄く兩側に厚き繭を生じ且繭層歩合良好である、然し蠶繭は著色して手觸は粗剛となり又絲長解繭の大小及び目方に好影響を與へるものとは認むる事は出来ないと云ふにある。昔時より此目的に石灰等を使用したりと聞くが一時は酸性白土が玉繭防止劑として宣傳使用されたが今日では全く使用されぬ様である。

印刷インキ除去 前に理化學研究所の「ケラモコール」に就いて記したが外國にありてはフーラス・アース又はベントナイトを使用してビーターで古新聞紙を處理して其インキを除去しパルプとして再用して居ると聞く、之をデインキング (Deinking) と云ふ。今日本邦にては斯法による回收法は行はれて居らない様である。

古新聞紙には應用されて居らぬが特種の製紙工場にては行はれて居ると聞く、即ち我參謀本部の古い地圖は之をビーターにて叩解する、此際酸性白土を添加し其付著インキを分離除去してパルプとし之を再び良質の製紙用の原料に供し居れりと。

生羊毛の精練 羊毛會社は濠洲より生羊毛を輸入して之を精練漂白してモスリンに織上ぐるのである、精練には一般に石鹼及び炭酸ソーダの稀薄液を使用し尿等の汚物を除去し且脱脂の目的を達成するのである、著者は輸入

生羊毛の見本を大倉組より得て酸性白土の使用を試験した事がある、羊毛の性質を損傷せず適當の度合に脱脂する事が出来ると思ふ、之に關して外國文献にも亦フーラス・アースを精練の際アルカリと共に併用する記事がある、此際漂白後の羊毛の強度並に染料に對する染著の良否等の比較研究を要するとの事である。

上記の外化學工業に酸性白土を應用せる特許は多い様である、大島恭平氏は曹達ボルドーに白土を添加して植物殺虫劑を製造し又烟草、除虫菊或はデリス根よりベンゾールにて其等の有効成分を抽出し之を白土と和して一種の植物害虫驅除劑を製出されて居る、又琥珀塗料の色相を淡色にする爲め原料琥珀より塗料琥珀を製し之をベンゾールにて稀釋して然る後白土にて脱色し溶劑を驅逐して淡色琥珀を收め、然る後塗料を製出されてゐる。元燒津町水産學校吉川吉男氏は鯨節製造の際に脱脂用として酸性白土を應用され其實験結果を報告されて居る。最近聞く處によると同町水産業者は鯨節煮沸の際の液に酸性白土を加へて清澄液汁を收め、之を煮詰めてエキスを調製し居ると。此他各方面に於ける小なる應用は多くある。

第9編 酸性白土鑒識法及び効力試験法

第1章 鑒識法

酸性白土たるや否やを最も簡単な方法で鑒識する事が出来れば一般白土探究者のみならず地質鑛物學者にも頗る便利である。著者及び石川は従前より山木氏と各地を踏査し數ヶ所の産地を發見し之等に對し新たに考案せる標示藥の呈色を實驗した。詳細の報告は「酸性白土の呈色反應及び之を利用する白土鑒識法」と題し第1報及第2報と共に工化第38編(昭和10年7月)に報告した。其大要を記す。

先づ酸性白土の呈色標示藥として次の7種に就て試験した。簡単に之を記す。

(1) **リトマス溶液** 調製は次の如く定めた。即ちメルク製リトマス溶液 10 c.c. を取り豫め煮沸して炭酸ガスを除去した蒸溜水を以て稀釋し全容量を 500 c.c. とし濾紙を以て濾過した液である。實驗法は呈色用磁製皿に供試白土類 0.2g を取り之に前記リトマス液約 2 c.c. を滴下して夫々其色相を見るのである。(結果第2表本文参照)殆んど凡ての酸性白土はリトマス液に遇ふて自身赤變する。但し稀には赤變せないものがある。従つてリトマス液を呈色鑒識法の唯一の物とする事が出来ない缺點がある。

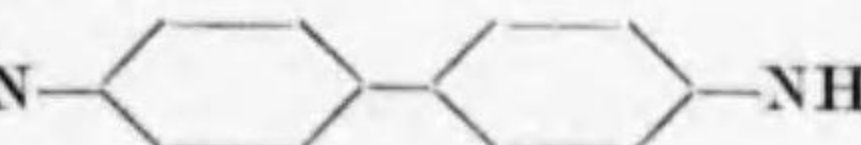
(2) **癒瘡木丁幾(グアヤツク)(Guajac tincture)** グアヤツク丁幾は褐色で酸化酵素に遇ふて青色を呈するから、其鑒識法として使用されて居るので有名である。鹽化第2鐵溶液又は其他の酸化劑クロム酸、オゾン、鹽素、臭素、沃素及硝酸によつて青色を呈する。是等の青色は還元劑の添加で容易に褪色する。小林は在學中酸性白土實驗當初同窓故宇佐美桂一郎氏よりグア

ヤツク丁幾を得て白土に對して實驗して其呈色を認めたのである。文献によればグアヤツク樹脂中には5種の樹脂酸が含有されて居るが其50~70%はグアヤコン酸で α 酸と β 酸の異性物質がある。前者は非晶質の $C_{22}H_{26}O_5$ 、後者は結晶質の $C_{21}H_{26}O_5$ で酸化剤に遇ふて青藍に呈色するのは α 酸の方で其酸化生成物はグアヤツク藍($C_{22}H_{24}O_9$)である。而して酸化縮合によつてグアキノーンが形成されたものと言はれて居る、猶構造式の記載は文献に徴するも見當らないが要するに7分子の酸素が添加されて1分子の H_2O が脱却された形である。

今回實驗に供したグアヤツク丁幾は日本藥局方で規定品である、グアヤツク粗末1部に對しアルコール5部で處理したものである。實驗に先ち丁幾2c.c.を反應磁製皿に採り各種酸化劑約1mol溶液3~5滴を滴下して色調變化、變移時間等を檢した。FeCl₃は最も鋭敏に色彩變化を起す。此他ZnCl₂、MnCl₂、K₂CrO₇も呈色する。AlCl₃は呈色しない。濃硫酸は呈色する。FeCl₃/mol溶液で生じた藍に稀酸10%溶液2滴を添加すると還元されて徐々に褪色する。酸性白土類は後記實驗表に示すが如く強弱の差こそあれど凡てグアヤツク丁幾に對して青綠色を呈色する。この呈色反應は後記ベンジジン呈色の處で説明するが如く白土本體の作用によるものでなく、白土中に夾雜しある水酸化マンガン鹽の如き酸化性物質の爲である。但し酸性白土本體の吸著力強き事が溶液中より其表面にグアヤツク酸を吸著し居る爲色彩を著しく濃厚にする事は事實である。酸性白土中に極く微量のFeCl₃があれば濃厚に呈色するも天然産白土中にはFeCl₃殆んど存在せざる事を認めたのである。一般にグアヤツク丁幾は呈色指示薬としても使用され得、其變色液はpH 7.0~8.0で無色乃至帶綠である。グアヤツク丁幾の酸性白土に對する關係はベンジジン酸性白土に對する關係と殆んど同一である。但し鑑識試

薬としては寧ろベンジジンの方が便利である。

(3) **ベンジジン** (Benzidine) ベンジジンは前記グアヤツク丁幾と同じく酸化酵素的作用をなすものとして知られて居る。酸化剤の多くは弱酸性又は中性にてベンジジンを濃青色化合物に變じ強酸性にては黄色化合物に變ず、クロム酸鹽、赤血鹽、鹽素、臭素等は中性液で青色乃至紫色を呈する。ベンジジンが或る一定の酸化電位差を有する物質に遇ふて初めて青色化合物に移行する事は第1鐵鹽と第2鐵鹽との混合溶液に對するベンジジンの呈色狀態を驗する事に依り明かにされてゐる。是等の關係はベンジジン醋酸鹽に對する呈色試験で行はれてゐる、即ち酸化剤の量の多少に關はらずして其酸化作用の強さに基因するのである。

ベンジジンの構造式は H_2N -- NH_2 であるが濃青色化合物の構造は1molのアミンが1molのイオンと共に2molの酸と結合して次の如き分子的化合物を形成するものなりと説かれてゐる。但し上記



の場合は恐らく鹽化第2鐵に依つてベンジジンより形成される青色化合物の事と思はれる。酸化酵素、錯鹽、酸性白土中の酸化性物質即ちコロイド狀水酸化金屬等による呈色青色化合物は恐らくベンジジンの酸化縮合物であらうとも思はれる。

小林及び山本は曩に酸性白土の酸化酵素的作用と題し其内にベンジジンに關する呈色を記した。龜山・岡兩氏は「酸性白土のベンジジンに對する呈色を報告され、此呈色反應は白土の主本體が呈するものにあらずして白土に含有せられ居る夾雜成分たる酸化性物質の酸化作用に基因すと説かれ要約とし

て次の如く結論された。「酸性白土の酸化作用は2あり、ベンジチン溶液を加ふるや直ちに現はるゝものと其後徐々に現はるゝものとなり。前者は主要なるものにして酸性白土が含有する酸化性化合物に因る故に空氣の存否に影響されず、後者は空中酸素に因り起るものにして一種の酵素的作用とも認め得べしと。」

元來酸化酵素的作用なるものは、空氣中の酸素を必要とするものなるが龜山・岡兩氏に依る白土の呈色には空氣の存在を要せざる事判明したるを以て、本體自身の作用にあらざる事は明かとなつたので、小林及び山木の酸化酵素的作用をなす事は誤つて居つた事が判明した。著者は此の酸化性物質が果して如何なる物質であるかを追究したのである。

猶此處に記すべきは普通粘土等に酸化性物質を添加しベンジチン呈色反應を検したる場合と、酸化性物質の極微量を酸性白土に添加して検したる場合の色彩を見るに後者は實に濃彩を現はす事である。之は吸著性强き酸性白土本體がベンジチン溶液中よりベンジチンを其表面に吸著し居り之に酸化性物質が接觸して酸化を強める爲である事が判明した。

酸性白土中の酸化性物質が果して何かと云ふ問題を解決する必要に到着した酸化性物質として鹽化第2鐵鹽の存在が考へられるが前記の如く白土中には酸化第2鐵を認むる事が出来ない。マンガン化合物が最も問題視されるのである。予等は此處に於て酸性白土としては北海道産4種、青森縣産2種、秋田縣産10種、山形縣産4種、宮城縣産7種、福島縣産7種、新潟縣産14種、群馬縣産2種、茨城縣産3種、石川縣産4種、静岡縣産6種、岡山縣産5種、愛知縣産1種、兵庫縣産2種、鳥取縣産3種、島根縣産1種、廣島縣産1種、其他福岡、鹿兒島、台灣及び朝鮮慶尙南道浦項産等に就いて一々マンガンの含有量を測定した。一方外國産白土4種及び邦産粘土類12種に就いてマン

ガンの含有量を測定したのである(結果は本文第2報中に表記)。結局呈色はマンガンの含有量には關係無く、其マンガン化合物の状態に依るものである事が判明した。元來マンガン鑛物として天然に産するものには硬マンガン鑛、軟マンガン鑛、水マンガン鑛、褐マンガン鑛、輝マンガン鑛、マンガン土及び菱マンガン鑛等があるが今回實驗の結果酸性白土中には比較的稀釋なる鹽酸に可溶性のものとならざるものがある。前者は恐らく水マンガン鑛(Manganite) $[MnO(OH)]$ であり後者は恐らく含水珪酸マンガン鑛であらう。

予等の供試含水珪酸マンガン鑛は帝大理學部加藤武夫氏より得たもの伊豆蓮台寺河津鑛山よりの産で Penwithite であり、 SiO_2 39.57%, MnO 31.81%, H_2O 24.30% で又水マンガン鑛は早大標本室より得て試験したのである。伊豆産の酸性白土の桃紅色を呈するは全く此ゲル状態の珪酸マンガン鑛に因すと思はれる、又新潟縣南蒲原郡大谷地内の桃紅色白土も同一であらう。附近にマンガン鑛床がある。Penwithite は黒曜石様輝黒光澤を有して居るが之を粉末として白土に混和すると桃紅色を呈するのである。但し此珪酸マンガンはベンジチンには呈色はない。ベンジチンに呈色するのは水マンガン鑛或は軟マンガン鑛である。軟マンガン鑛(Pyrolusite) は硬マンガン鑛又はマンガン鑛の變成物で其反應は $2MnO(OH) + O = 2MnO_2 + H_2O$ である。第3紀の火山岩の中に鑛脈又は塊状をなして産出すとある。供試水マンガン鑛を粉末にし之をベンジチンに加ふるときは美青藍色を呈す。日常化學室内備付の軟マンガン鑛粉末も亦同様であるが呈色は弱い。要するに酸性白土中の酸化性物質の一は水酸化マンガンである事は疑ふ余地がない。而して此呈色反應を特に強むるは白土の吸着能に依るのである。

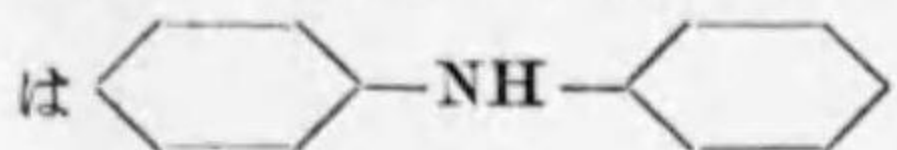
インドフェノールも亦酸化酵素檢出に使用される。小林及山本は之に就いても實驗結果を報告した(前掲報文)。飯盛里安氏は「酸性白土及2~3鑛物の

「ヴァナヂン含有量」と題し報告された(理研彙報・昭和5年10月)報告中に酸性白土のインドフェノール反応試薬に対する呈色結果を記せられてゐる。而して「試料成分としてのマンガンを明かに此反応の原因である、鐵及ヴァナヂンには無關係である、呈色は白土の成分若しくは夾雜物中にマンガンを、セリウム又はコバルトを含有する場合に現れると斷定された。」

酸性白土中のセリウム又はコバルトに関しては未だ検討せないが是等が呈色に預るとは思はれない。マンガンは前に記した如く確に一原因たるは疑ふ余地がない。此點に関しては猶第2報の後に記す事とした。

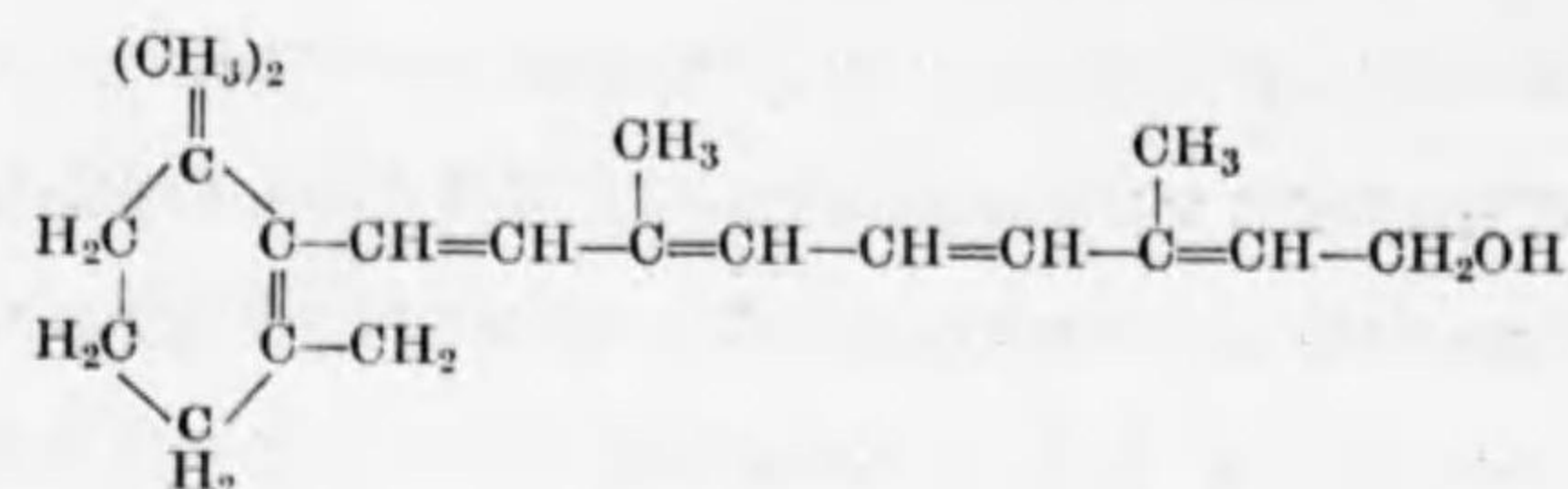
今回予等の實驗に使用したベンジチン溶液は數多實驗の結果に依つて適當の濃度を選定した。即ち常に0.05%のアルコール(50%)溶液のものを使用した。此結果は第2表の表に記載した。之に依れば凡て所謂酸性白土と稱し得るものは凡て呈色反應を呈するのである。而して普通粘土其他は呈色せないのである。此點から考察する時は本邦産の粘土、陶土等はマンガンを含有するも其化合物態は主として珪酸マンガンであつて軟マンガニ質又は水マンガニ質の状態で存在せぬもの様である。若し存在するとするも微量で此呈色指示薬には感ぜざる程度のもといはなければならない。酸性白土成因考察上或は興味あることと思はれる。但し産地に於ける原土の鑒識には0.1%濃度を宜しとする。要するに酸性白土のベンジチンに対する呈色は白土本體の作用でなく、其所含ゲル状の水酸化マンガンの酸化作用に依るものである。而して其呈色は白土本體の吸着能で著しく強めれる。一方本邦粘土と酸性白土を鑒別する呈色標示薬として、白土本體の具備する吸着性を利用すると云ふよりは主として所含夾雜成分の酸化性物質の酸化作用を利用するのであつて一見甚だ不合理の様であるが、標示薬中のベンジチンの濃度を適當に選定する事に依り實際には實驗上最も便利で簡單である。白土探究鑒定

の場合容易に産地にあつても實施し得るのである。

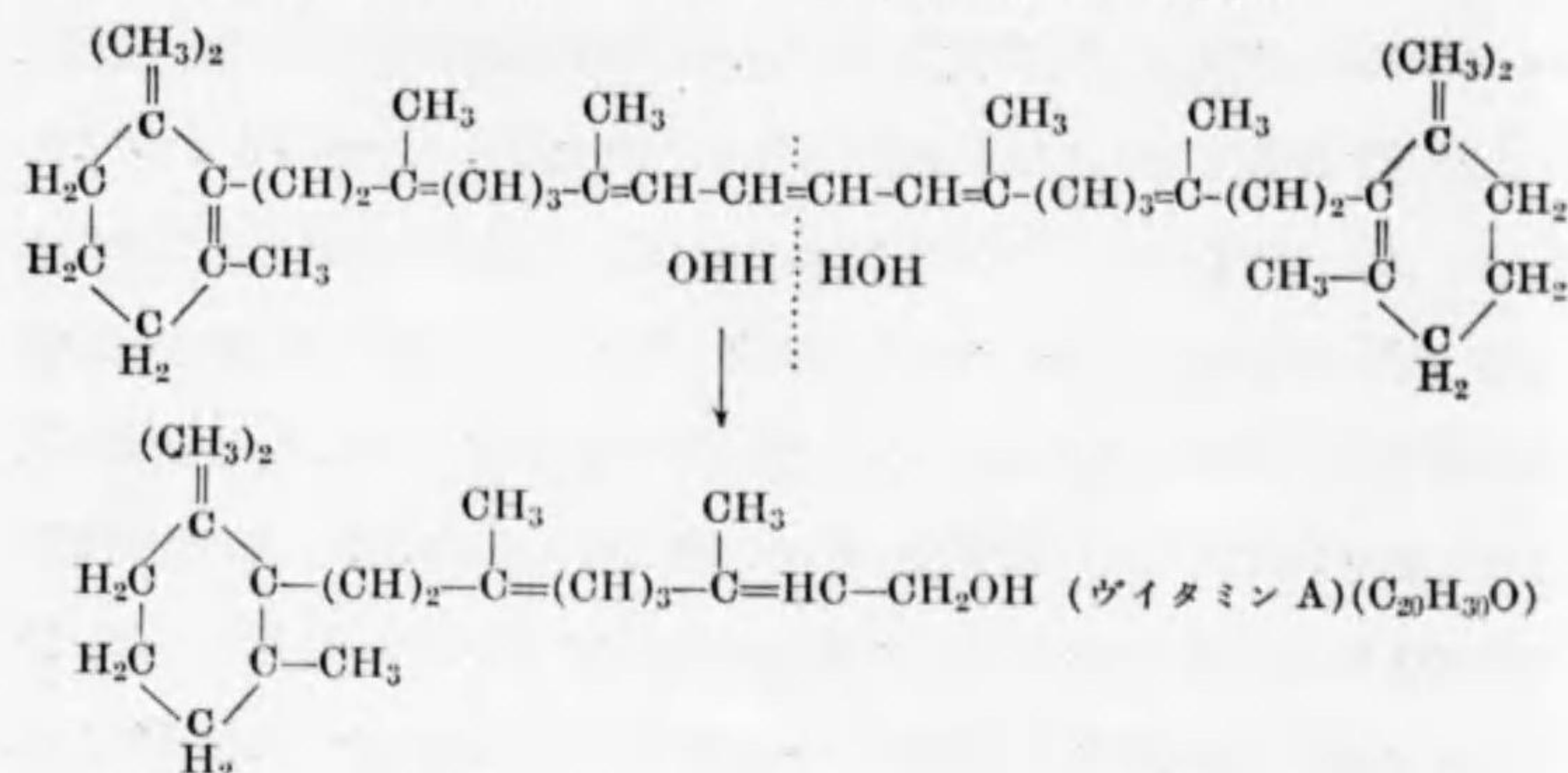
(4) **ヂーフエニルアミン**(Diphenylamine) 構造式より推察すればヂーフエニルアミンも亦ベンジチン同様に酸性白土の呈色試薬に適するものと思はれ之について實驗したのである。余等の實驗に使用したる供試用液の調製法は下記の如くである。ヂーフエニルアミン 0.2g を秤量し之を50%アルコール溶液中に溶解し更に溶液を100c.c.とし濾過したものである。實驗法は前と同様である。酸性白土は何れも青緑に呈色する、ヂーフエニルアミンは  なる構造式を有し近時容量分析に於て酸化還元滴定の際の内部指示薬として注目されるに至つたもので其硫酸鹽溶液は酸化剤の微量の過剰に於ても濃厚なる青紫色を呈するのである。呈色機構は明確でないがベンジチンの酸化重合呈色と同様に分子中のイミノ基の酸化及び脱水重合に依る發色團増加に依つて呈色を現はすに至るものと思はれる。酸性白土の此指示薬に対する呈色は全くベンジチン同様白土中の酸化性物質に基因するのである。

(6) **肝油類** 肝油類に対する呈色反應に関しては第4編第3章に記載して置いた。

(7) **ビタミンA** 小林及山本は嘗て市販のビタミンAに対する酸性白土の呈色反應に就て報告した、市販肝油に対する呈色反應實驗中能く精製せざる黄色肝油の方が却つて著しく呈色するを見て或はリポクロムに依つて呈色するにあらざるやと推論し、黄色を呈する人参カロチン(C₄₀H₅₆)に就て呈色反應を検して報告して置いたのである。然るに近年に至りビタミンAとカロチンの構造式判明し兩者の關係闡明されるに至つた。ビタミンAの構造式はC₂₀H₃₀Oで次の如くであるとせられて居る。



β カロチン ($\text{C}_{40}\text{H}_{56}$) よりビタミン A ($\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}$) への式は



丁度 β カロチンの構造式が其中央に於て均等に 2 重結合の點から切斷され (HOH) が添加されビタミン A が生じたものとされてゐる。即ちビタミン A ($\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}$) は β カロチン ($\text{C}_{40}\text{H}_{56}$) から變化されて出來たとも考へられてゐる。今日ビタミン A の定量法としては乾燥 SbCl_3 のクロロフォルム溶液 (30% 重量) を供試液に加へ其呈する青色々層 10mm に於てロビボン・チントメーターの標準硝子に比較して測定して居るのである。此呈色反應は獨り SbCl_3 のみでない所謂脱水縮合劑と稱せられる強硫酸、無水鹽化アルミニウム、無水鹽化亞鉛等何れも呈色反應を呈するのである。酸性白土も前記の如き脱水縮合劑の一たるは余等の屢報告した處である。

今回の實驗には理研ビタミン A 粒 10 個を 250 c.c. のベンゾールに溶解し之を濾過した液を酸性白土の呈色標示藥としたのである。酸性白土に屬

るものは何れも青藍色を呈す。リトマス液に對し酸性を呈せざるものも呈色する。第2報の後表に記載してある。予等はビタミン A の純粹なものに就て實驗したのでない。市販ビタミン A はリポクロムを含有して居るかも知れぬ、従つて此呈色反應を直ちに純粹ビタミン A の爲であると斷定出來ぬかも知れない。然し乍ら前記の如くビタミン A と β カロチンの關係が眞であれば少なくとも市販ビタミンの呈色は所含ビタミン A の脱水縮合作用に依ると云ひ得る、何となれば次に記すが如く小林及山本の實驗で β カロチンが呈色するからである。

市販ビタミン A は酸化される、酸化されると呈色反應が消褪する、又呈色試驗を行ふには酸性白土を 120°C 内外に乾燥し水分を驅逐し置く必要がある。原産地に於て直ちに試みるには不便である、又此呈色は色相の變移が速かである。是等の缺點の爲に肝油又は市販ビタミン A のベンゾール溶液を白土の呈色標示藥として使用する事は最も合理的であるが産地に於ては不便である。

(8) カロチン及棕櫚油 小林、山本、阿部は人參から結晶カロチンを抽出調装し之を各種溶劑に溶かし酸性白土の呈色反應を實驗して報告し市販ビタミン A と略同一の呈色反應を見て兩者相關聯する處なきやと報告して置いた。其後棕櫚油も亦人參と同一の色相である點から或は同一呈色反應を存すにあらすやと觀察し之に就いても實驗した。同一呈色をなす事を報告して置いた。近年に至つて前記の如くビタミン A は β カロチンが體內に於て變化したものであると云ふ事が明かになつた。カロチン ($\text{C}_{40}\text{H}_{56}$) は黄色を呈する植物體中にある、又綠葉中にもあるが其内では葉綠素の色相で消されて見えない。又人參とバター内にある、前記の如く棕櫚油中にもある。 β カロチンはイソブレン・ユニットから構成されてゐる。即ちテレピンに關係

がある、カロチン又は棕櫚油に對する呈色反應は殆んど市販ビタミンAと同一である、白土本體の強力な吸着重合作用に基因するものと推定する。白土がテレピン油を重合する場合と同一機構であると思はれる。カロチン又は棕櫚油を白土呈色標示薬とする事が出来るが肝油又は市販ビタミンAと同一の缺點があるから産地に於ては不便である。

上記(1)より(8)迄の試薬を調製し各種の酸性白土及粘土其他廣く天然産のものに就て呈色實驗を施し之を強弱の度に依つて列記して1表を作製した、(表省略)結局(1)リトマス溶液を呈色標示薬として使用する事は便利ではあるが中には酸性を呈せざるものも稀にある、此點で適當と云へぬ。(6)(7)(8)は其呈色が白土本體の脱水重合作用に基因するにより理論的には可なるも實際鑒識用としては不適當である、(2)(3)(4)の3者はいづれも呈色理論は同一である、即ち呈色の基因は本體所含のマンガン化合物主として MnO_2 又は $MnO(OH)$ の爲である、同時に夫自身吸着性の強い白土の本體に依つて著しく呈色を鮮明にする事が出来るのである、従つて著者は此等を鑒識用標示薬として使用する事に相當の理論的根據を有すると思考する、著者等の調製した濃度の試薬で充分に他種の粘土類と鑒別が出来る、3者の内ベンジデン最も適當である、シラミン類は微量の遊離酸に對しても直ちに呈色する特長があるが之は白土研究上他の方面に利用せらるべしと思はれる。

酸性白土中の酸化性物質が如何なるものであるかを實驗した、各種の酸性白土の所含のマンガンの量を定量した、而して結局酸性白土にはマンガン含有せないものはない、而してマンガンはパイロルーサイト(Pyrolusite) (MnO_2) 及マンガナイト(Manganite) [$MnO(OH)$] の鑛物として含有せられ居るものと推定する。酸性白土の桃紅色を呈するものには石川縣那谷白土、静岡縣大加茂白土、新潟縣南蒲原郡大谷白土がある、之等はいづれもマンガ

ンにて桃紅色を呈して居るのである、前記大谷村附近にはマンガン鑛があるのを見受けた。

酸性白土に依るベンジデンの呈色反應は主として其夾雜成分たるマンガンの酸化作用に依るのであつて酸性白土本體の吸着能は呈色作用を促進して色調を著しく強くする。而してマンガン鑛の内パイロルーサイト(MnO_2) 又はマンガナイト [$MnO(OH)$] に依るものでペンウイサイト(Penwithite) 又はアグノライト(Agnolite) の如き珪酸マンガン鑛に依るものでない様である。前者の鑛物は鹽酸に易溶であり後者の鑛物は難溶である。是等についても實驗したのである。

ベンジデン等の呈色反應は前記の如く主としてマンガン化合物に基因するが一面其呈色を強く現す原因は其母體が吸着能に富む物質であるからである。呈色標示薬液にマンガン除去した無呈色の酸性白土又は珪酸ゲルの如き吸着能大なるものに MnO_2 を加へたる場合と通例の無呈色粘土又は陶土に同量の MnO_2 を加へたる場合との呈色反應を見ると其間に著しく其色調に強弱がある。蓋し前者は吸着能大なる爲標示薬を其表面に吸着し其表面が濃度大となり此處に酸化性物質の酸化が著しく促進され従つて色調が強く現はれるものと思はれる。此點から云へばベンジデンを標示薬に使用する事は不合理でない。何となれば酸性白土、粘土、陶土類中の呈色に預るマンガ含有量は大體に於て微量であつて殊に固體と液體間の化學反應であるから此反應の進行は困難である、然るに其呈色結果に兩者に判然たる強弱の生ずるは一に吸着能の點に就いて非常に差異があるからである。

佐藤光次氏は著者等前記報文に基づきグアヤック丁幾、ベンジデン、デフェニルアミン、パラフェニレンデアミン、インドフェノール、肝油及びビタミンA等に對し福島縣西白河郡小田川村字石山山林地内に産する著者の命

名せる所謂白河白土に就て試験された、著者所報酸性白土と同一なる呈色反應を呈する事を認められた、同氏に依れば白河白土は SiO_2 63.14%, Al_2O_3 13.28%, Fe_2O_3 1.95%, CaO 1.12%, MgO 1.55%, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 0.40% であると。

鑒識法 著者等の撰定したる白土鑒識法は下記の如くである、供試薬はメルク製ベンジデン (Benzidinum Puriss) ($\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$) を 0.1g 及び 0.2g の2種を精秤し各々に 50% アルコール溶液(比重 0.9335, 150°C) 100 c.c. づゝ添加攪拌し溶解したる後濾過し更に同アルコール溶液 100 c.c. づゝを以て各々濾紙を洗滌しつゝ濾液を全部合併して各々 200 c.c. メスフラスコに收め更に同アルコール液にて其標線迄満して之を振盪静置し、然る後清浄なる密栓をした着色試薬壺又は着色滴定壺に入れ置き標示薬として暗所及冷所に貯ふ。而して前者(0.05% ベンジデン溶液 No. 1, 液)は実験室内用、後(0.1% 同溶液 No. 2, 液)は白土産地に於て使用するのである。

実験室内に於ては No. 1. 標示薬約 5 c.c. を試験管に取り之に供試白土粉末約 0.2g を加へ振盪し静置して其色相を検すれば宜しい。

白土産地に於ては供試粉末又は供試塊を取り直ちに之に No. 2. 標示薬を適量添加する。酸性白土なれば青色を呈する。若し供試粘土水分多き場合には呈色は徐々に現はれ 2~3 分間を要する。又遊離酸を含有する場合には多少黄色加はりて青緑色を呈するのである。

附記 ベンジデンは獨逸メルク會社製最純粋品にても 1 オンス約 1 圓 70 錢程度のものであるから經濟的にも安價であつて便利である。ベンジデンの 1 オンスから此標示薬 No. 1 液なれば 50 立, No. 2. 液なれば 25 立 を調製する事が出来る。

第2章 白土脱色効力試験法

白土工場に於ける試験法 既に前記したる如く白土の石油油脂に對する脱色力の効果をメチレンブルー溶液に對する脱色力と比較して論ずる事は不適當である。石油工場にありて燈油、輕油に對して脱色効果あるものは又潤滑油、石蠟に對しても効果がある。然し實際白土使用の製油所にありては白土にて處理脱色せんとする供試油は多量にあるのである。従つて直接に斯石油類に對し白土の脱色試験を施して各種酸性白土の効力を相互比較すれば宜しい。効力比較試験に於ては勿論同一温度に乾燥し、同一の脱色處理法によるは必要である、試験方法は下記の如くする。

供試油 15 c.c. を内容 30 c.c. の共口試験管に取り必要に應じ 10 本乃至 20 本を試験管台に併列す。効力を比較せんとする酸性白土は夫々割合の異なつた重量を取る、即 1g, 0.75g, 0.5g, 0.25g 及び 0.20 等を取る、前記 15 c.c. に對し夫々之等白土粉末を添加する、手にて 100 回なり 200 回なり回数を定めて上下に振盪するも可なれども振盪機械に前記試験管を縛して精確に 30 分乃至 1 時間振盪する、(振盪装置は極めて簡單である普通理化學器械業者が販賣して居る) 後静置して澄油の色相を見、相互番號を付し其脱色の度合を検するのである、猶上澄油の色相をデュボスク氏比色計にて測定すれば猶宜しい之にて一種の酸性白土の供試油に對する効果が判明する。

(甲)(乙)兩種又は二種以上の酸性白土の脱色効果の優劣を判定するには(甲)も(乙)も前記の如く試験し夫々各種白土の添加量の同量の分を互に比較すれば宜しい、即ち 0.1g と 0.1g, 0.25g と 0.25g……等を比較するのである。どの程度に脱色せんとするかを標準と決め其度迄脱色する爲には幾何量又は幾何% の酸性白土を要するやも前記の如くすれば容易に判断が出来る

のである。

効力の影響を及ぼすものは供試油中の水分である、勿論酸性白土内の湿分も然りである、此點常に注意を要する。石蠟の脱色には加温して融解状態にて白土を使用するのである。恒温槽を使用し實際白土使用の如き小型の試験装置を設備して脱色効力を比較する事が宜しい、一々説明の必要がない。

油脂工場に於ける酸性白土使用の目的は一定でない或は負觸媒を除去するため、或は單に脱色の爲など數種がある、従つて一様に白土の効力を云々する事は出来ないが脱色効力比較の場合は大體前記石油工場の場合の試験法に則れば宜しい。但し恒温槽に入れて 90~120°C に加温して振盪し一定時間静置又は濾過して其色相を比較せねばならない、而して前記の如く振盪機械を使用する事も亦不可能ではない。白土の物理化學的性質を利用して直接に脱色効力を判定し得れば最も宜しいが之等數多の性質と全然脱色効力と正比例するとは言ひ得ないのである、只著者は白土の吸油値を測定し一方脱色効果を検するに略脱色効力に比例するの感を得たが是も絶對的のものでない、又如何に脱色効力がありとするも徒らに嵩張る白土にては不適當である、白土にはあらゆるも夫のコロイド壤土の如き輕油等に對しては實に脱色効力あるも嵩張りて沈降せず爲めに實際の使用には不適當である。

吸油量 白土を使用する場合に油を吸収して分離し難き爲に油の失量を招く事がある。特に潤滑油又は植物油の場合に多い、白土の種類に依つて油の吸収量を異にする、此吸収量の多小は常法により容易に測定が出来る。

著者は常法に依らずして顔料の吸油價測定法を應用すれば殆んど白土の種類に依る吸油の多少を判定する事が出来ると思ふ。之に就て實驗を施し共可能なる事を認めた、ガードナー氏法 (Gardner's method) を採用する、酸性白土粉末 5g を小型の圓底フラスコ又は特別の圓底ビーカーに取り豫めビュ

ーレットに入れたる供試石油又は動植物油を 1 滴宛滴下する、滴下毎に圓底フラスコを振盪する、白土粉末は油と混合して團子状態となる。此團子塊は次第に滴下する毎に大となり粉末全部が附着し其表面が 1 滴の滴下に依つて「汗バム」點 (Sweating point) に達する點に至る、100g に對する油の滴下量を以て其白土の吸油價と認めんとするのである、此吸油價大なるもの程油の失量が大なるものである。(甲)(乙) 2 種の白土あれば斯試験法に依り吸油量の多少を比較し得べしと考ふるのである。

學理的脱色力比較 純學理的とは稱す可からざるも便宜上之に近きものとして著者等は次の方法を採用した。

供試用脱色油としてはアスファルト 10g を市販チエスター燈油 3l に溶解し之を濾過して着色せしめる之を供試油とする、内容 30 c.c. 宛の共口試験管に前記着色油 15 c.c. を取る、之に白土 0.5~1.0g を加へて振盪機械にて 30 分振盪、後上澄油をデュボスク比色計にて比色する、原着色油の濃度を 1 とし脱色後の液の濃度を比較する、此實驗結果より其供試着色油の白土 1g に吸着された量を算出するのである、此處では吸着量と脱色効力は正比例するものと假定して論ずるのである。

今市販白土 3 種を夫々篩分したるものに就て實驗を施したる例を掲ぐ。

粉末度/平方 cm	(甲) 白土		(乙) 白土		(丙) 白土	
	吸着量	最終濃度	吸着量	最終濃度	吸着量	最終濃度
4,900 同以下	0.706	0.294	0.744	0.256	0.887	0.113
4,900~6,400 同	0.805	0.105	0.899	0.101	0.896	0.104
6,400~10,000 同	0.914	0.086	0.934	0.066	0.924	0.076
10,000 同以上	0.949	0.051	0.952	0.048	0.945	0.055

吸着量 0.706, 0.805, 0.914, 及び 0.949 とあれば 0.949 のものが最も能く吸着されたもの即ち脱色されたものと見做すのである、粉末度の細かさに

依り脱色効力が増す事が明かである、而して(甲)(乙)及び(丙)3種の内では(丙)が最も脱色効力ある白土である、之れは曲線を畫けば明瞭となる、但し以上のみにては判定が出来ぬのである、最終の濃度(平衡濃度)が大に影響するからである、吸着力は平衡濃度に依り拋物線的に次第に白土添加量に依つて増加するものなるを以て最終濃度を常に同一になすが如く白土を加へたる場合共白土量の比が吸着力の比となるのである。

眞に精確に吸着量を決定するには次の方法に據らなければならない、此場合の吸着現象は吸着剤(白土)、被吸着物質(アスファルト)及び溶剤(石油)3者間に起る物理現象である、此場合アスファルトに對する吸着を考ふると共に石油に對する吸着量を考慮せねばならない、今日一般に吸着作用に關してはフロイドリツヒ氏式にて表はさる。

$$\frac{x}{m} = ac^{\frac{1}{n}}, \quad \log \frac{x}{m} = \log a + \frac{1}{n} \log c,$$

式中 x = 平衡濃度 c に於て白土 m 量に依り吸着されし量、 a と $\frac{1}{n}$ は各恒數である、 $\log c = 0$ の場合には $\log \frac{x}{m} = \log a$ である、即ち $\log a$ は吸着量の對數である、 a は白土及びアスファルトに關係する恒數である、又 $\frac{1}{n}$ は示性曲線が $\log c$ 線と爲す角の正切にして吸着温度並にアスファルトにより異なる恒數である、故に同一の $\frac{1}{n}$ に對しては $\log a$ の大なる程吸着力は大である、又 $\log a$ 同一なれば $\frac{1}{n}$ の大なるもの程濃度の増加に伴つて吸着力は増加する。

上記の理由に依り各種の吸着剤比較特に酸性白土の吸着力を精確に比較せんには實驗的に各種白土の脱色示性曲線を作成し a 及び $\frac{1}{n}$ を求むる事が必要である、又實驗の示すが如く最終濃度の過小又は過大なる處に於ては此吸着曲線は拋物線とはならないのである、之は吸着剤が被吸着物質並に溶剤

に對して吸着比を異にしそれだけ濃度に影響を及ぼす爲である、故に最終濃度は原溶液の30~80%程度になる様の範圍に吸着剤の量を使用せねばならないのである。(工化・第33編昭和5年11月)(早應化・第12號)

供試油としてアスファルトを水白色燈油に溶解したる著色油を選定したるは止むを得ざるに出でたるものにして他に方法なかりし爲である。若しアスファルトに代ふるにオイル・エルロー (Oil yellow) オイル・グリーン (Oil green) デープ・ブラオン・エキストラ (Deep brown extra) 又はセラシンオレンジ (Cerasine Orange G) 等の溶油性色素を使用し得ば最も不變にして都合宜しきも之等は實驗の結果石油の脱色力と比例するものにあらざる事を知つたのである。

解媒作用其他の効力比較に關しては將來研究發表の時期があらうと思ふ。

脱色力の測定法に關する文献は少ない、参照の爲めに1~2を記載する、H, Utermohlen 氏の報文を記する、フロリダ・アースは鹽類より鹽基を撰擇的に吸着する、此結果酸度は鹽基移動の測定標準とすることが出来る、酸度の測定法は通例土壤の酸度の測定法と同様である、但しフロリダ・アースの脱色力を酸度の強弱で云々する事は出来ぬ。

供試フロリダ・アース 100g を秤量し之を内容 500c.c. の Stohmann flask に入れ之に 250c.c. の醋酸ソーダを添加する、1時間振盪して其濾液を收めフェノールフタレンを指示薬として 0.1N の苛性ソーダを以つて滴定するのである、此際消費された 0.1N の苛性ソーダの c.c. 數を讀む、之を "Hydrolytic acidity" と稱す、此數値は最も能く脱色力と比例すと云ふにある。(Chem, Ztg, 155, 625~6, 1931) 此説には首肯しがたきものがあると思ふ。

P, G, Nutting 氏は各種粘土、フーラス・アース及びベントナイトの拾數種に對し酸處理法の結果を報告して居る、(Oil and Gas J, 31, 14~15, 1933)

(同上 32, 17~18)(The Bleaching clays, U. S. Dept of the Interior, Geological Survey, Circular 3, 51 pp. 1933)。氏は脱色力の強弱を“Bleach rating”なる語で表示して居る、脱色用供試油としては黒色の加州原油(ペンシルヴァニア州未洗シリンダー・ストックに等量のナフサを以て稀釋したる色相のもの)を使用して居る、脱色土は150メツシに篩分したるものを使用し1時間160~200°Cに乾燥する、常温に於て試験管の内に脱色土層厚さ1"に収めて供試著色油を通過せしめるのである。而して其色相を水白色、緑色、黄色及び赤色の4段に別ちて観察する、恐らく水白色を標準とするのであらう。

$$\text{脱色効力} = \frac{\text{脱色されたる油の容量}}{\text{使用脱色土の容量}}$$

此脱色効力を氏は“Bleach rating”と稱して居る、最良の脱色土は完全に其一容量で油の2倍の容量を脱色する力がある、即ち此際はBleach ratingが2なりとするのである、従つて此数値の大なる程脱色力が強い事を示す譯になる。

氏は30種の粘土類に對し酸處理を行つた、今此處に其内の主要なるものを摘記して参考に供する。

	脱色効力比		可 溶 成 分 率				溶出量
	原土	酸處理	Fe	Al	Ca	Ma	
加州デツスバレー産	1.8	1.2		1	1	8	24.9%
英フーラーズ・アース	1.2	2.0	5	4	1	0	19.9
日本産粘土	1.0	1.1	3	6	1	0	14.2
加州ベントナイト	0.5	1.8	2	8	0	0	31.3
ベントナイト(サンタリタ)	0.8	1.5	1	8	1	0	21.7
市販フーラーズ・アース	1.3	1.6	3	2	3	2	26.3
ハロイサイト	1.0	1.4	0	10	0	0	42.9
ベントナイト(ウッドワード)	0.6	1.7	5	4	1	0	41.0
同(サルニ)	0.8	1.6	3	5	2	0	29.5
同(ワイオミン)	0.7	1.3	3	5	2	0	19.7
同(ババリヤ)	0.7	2.0	3	4	3	0	21.9
グウコナイト(N.J)	1.2	1.5	9	1	0	0	43.3

表中日本産クレーとあるが如何なる粘土を處理したるものか判明せない、他の供試粘土は明確に記してある、橄欖石の分解物とか又はベントナイトの産地等詳記してある、此處に注意すべきは供試品として多数のベントナイトを試験して居る事である、其コロラド州産は桃紅色を呈すとある、又テンネツシー州産は緑色を呈すとある、米國にありては酸性白土の意味を了解して居らぬ様である、本邦には桃紅色の酸性白土、緑色の酸性白土もあるが或は之等米國にてBentoniteと稱するものは我國に産する桃紅色又は緑色の酸性白土を指すものでないかとも考へられる。

O, Burghardt氏は“Isarton”と稱せられて居る獨逸産脱色土は包水珪酸アルミニウム鹽にして疑ひもなく之れはBentnitである、ベントナイトを酸處理して活性化したものであるに相違ないと。(Ind, Eng. Chem, 23, 800-2, 1931)。

第 10 編 本邦石油成因説

石油成因説と云ふは石油は如何なる物質を根源として生成されたものであるか又其根源物質が如何なる機構によつて生成され今日の油坐に蓄積されるに至つたものであるかを攻究する部門である。本邦石油の成因に関しては大正9年著者の發表せる魚油根源成因説がある、同年高橋純一氏の腐泥根源成因説がある、昭和4年には田中芳雄氏の魚油根源説がある、又飯盛氏、川合氏等は樹脂根源説を贊して居らるゝものゝ如くである。

著者の最初に發表せる魚油根源説は次の如くであつた。

(1) 魚油と酸性白土を混合し常壓にて乾溜して石油炭化水素を得たる事、而して其石油は全く本邦東山・西山地方よりの原油と同一なりし事。此際脂肪酸の外ナフテン酸も生成する。

(2) 鹹水常に石油に伴ひて油井より出づる事。

(3) 石油産地と酸性白土の賦存地と關係ありと思はれる事。其例を擧ぐれば次の如くである。

石油産地の附近と記せるは一般に坑井を距る拾數哩の地點を云ふのである、酸性白土の産地は石英粗面岩地帯所謂火成岩帯なるを以つて勿論石油を産出せざる

油 田 名 稱	附近にある酸性白土の産地名
新 津 油 田	新潟縣蒲原各郡及福島縣耶麻郡等
東 山 油 田	同
西 山 油 田	同 縣西蒲原郡彌彦村
頸 城 油 田	同 縣西頸城郡糸魚川地方
秋 田 油 田	秋田縣北秋田郡荒川村地方
青 森 油 田	青森縣各津輕郡地方
相 良 油 田	靜岡縣加茂郡地方
渡島(泉谷, 小谷石)	渡島國長澤村
鳥 取 縣(蒲生嶺)	兵庫縣美方郡地方
岡 山 縣(油 水 下)	岡山縣吉備地方

地帯であるは云ふを俟たないのである。(第 38 圖參照)

(4) 地形より見るに本邦の石油産地は何れも昔時は沿海又は江灣にして魚族の棲息に適したる地と推定する事が出来る。

(5) 鹹水と酸性白土の混合物を乾溜する時は鹽酸を生成する、此の鹽酸は白土のアルミナを溶解し鹽化アルミニウムを形成する、鹽化アルミニウムは觸媒、重合、分解等の強力なる反應劑である。

(6) 魚肝油中にはスクアレン($C_{30}H_{50}$)の如き石油炭化水素がある(辻本滿九氏肝油の研究)

(7) 邦産石油中には脂肪酸及びナフテン酸も存在する。(田中芳雄氏報文)

(8) 第3紀層の水成岩を貫き石英粗面岩が噴出したる際に酸性白土が其接觸部に形成されたる事。

上記の事實より綜合して著者は下の如き本邦石油成因説を提唱したものである。

(第1) 本邦本土に於ける石油の根源は海産動物魚類の油なるべし。

(第2) 魚類殘遺は主として酸性白土の噴出時期に之に被覆され、魚油は吸著され、地熱の爲めに乾溜されて石油を形成せしものならん。

(第3) 東山、西山、及び新津原油の主成分はナフテン族炭化水素である、頸城、小千谷原油の如きは水素に猶乏しき炭化水素である。白土添加乾溜の結果低級飽和脂肪酸グリセリツドと高度不飽和酸グリセリツドとにより生成する石油炭化水素の系は異なるのである、推想を逞ふすれば東山、西山等のものは鯨油の如きものを主根源とし頸城、魚沼等のものは鱈油の如きを主根源とせるにあらずやと思はる。

(第4) 石油の生成には必ずしも高壓を必要とせず、常壓にても酸性白土の如き觸媒あれば分解して魚油は石油炭化水素に変化するものである。

上記著者の成因説に對しスヒールマン氏(P. E. Spielman)は其著“The

Genesis of Petroleum” 1923年に於て記して曰く「魚油より人造石油の製造は有機根源説を證するには充分なるも實驗室内にて實驗された加熱温度と實際の地質年代に於ける石油生成當時の地熱と果して一致するや否や疑問である。」著者の實驗結果を以てすれば觸媒存在すれば非常の低温にて分解反應起る、即ち魚油と酸性白土混合乾溜の場合には $150\sim 200^{\circ}C$ にて既に揮發油は溜出して來るのである、而して全乾溜は $400^{\circ}C$ 内外にて終了するのである、地壓と地熱加はらんか地殻内の温度も永年の間には相當高まるものにあらずやと思はれる。

高橋純一氏の所説は要するに邦産石油の根源は主として自然堆積による海生浮游生物(沿岸性)よりの腐泥でありとするのである(同氏著「石油礦床新論」第123頁)

石油の成分として脂肪酸の存在する事 田中芳雄・桑田勉氏は石狩石油中に存在するナフテン酸に固體脂肪酸の存在するを初めて發見し其主成分としてパルミチン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸を單離し確實に之等を證明された、兩氏は之等の固體脂肪酸は辻本、外山氏により發見された鮫肝油及び鯨油の固體脂肪酸と同一の割合である、此事實は石油の動物根源説を證明するものであると、猶秋田原油越後原油に就ても固體脂肪酸の存在を證明せられたと云ふ事である。

昭和4年以降著者及山本は數回に亘り秋田、山形地方の白土産地を踏査した、又山本氏の白土X線觀察等の結果より結論して本邦含油下部層に賦存する所謂黑色頁岩と酸性白土との關係を闡明にした。

(1) **黑色頁岩と酸性白土の關係** 本邦の含油層は何れも第3紀層に屬す而して便宜上、上部、中部及び下部層に別たれて居る、此下部層は主に黑色頁岩層の累層より成立するとされて居る、地質學者の説く所によれば此黑色

頁岩は今日の石油の胚胎層であると、而して此黑色層は越後油田にありては 5,000 呎、秋田油田にありては 3,000 呎に達すと、著者及山本は之等所謂黑色頁岩と稱せらるゝものを X 線的並に化學的に観察したるに其或物は全く酸性白土なる事を知つた、従つて黑色頁岩の一部又は全部は魚油を吸著したる酸性白土其他凝灰岩が地化學的作用を受けて石油を生成したる後の殘骸即ち乾溜殘滓であると推定するのである、即ち 1 種の油頁岩 (Oil Shale) であると推定する。

(2) 黑色頁岩と腐泥との關係 高橋純一氏腐泥説によれば石油は海洋、湖沼、潟等に堆積成層したる腐泥を根源とすと云ふにある、以下次の如く記されて居る様である、此腐泥は今日の黑色頁岩を構成する、腐泥は無機コロイド物質が有機物を吸著したるもので此の有機物の主體はプランクトンなるべし氏は黑色頁岩を研究され、其珪酸岩の珪酸成分として

(イ)石英屑碎 (ロ)珪藻、海綿、放散虫等の生物遺骸 (ハ)長石屑碎及海綠石 (ニ)火山性の細微硝子物質 (ホ)沈澱堆積及石基の浸潤せる珪酸即ち Silix, Chert, Gaizes, phthanite 等に相當するもの (ヘ)堆積後裂脈より二次的に浸入せる珪酸等を列挙されて居る、氏は秋田縣の所謂メタシエールは Gaize に相當し同縣の珪質頁岩は phthanite に類するとせられた、Silix は蛋白石玉髓を主成分とし phthanite はコロイド質珪酸を主成分とする而して之等はアルカリ可溶性成分に富むとせられてゐる、著者の考察によれば前掲の石英、長石、火山硝子屑玉髓、蛋白石、コロイド質珪酸等は何れも酸性白土産地附近に賦存するものにして酸性白土生成の際、形成されたものと思はれる、酸性白土成因に詳記して置いた處である。高橋氏は黑色頁岩等がアルカリ可溶物質に富む理由を次の如くに説明されて居る、「珪酸なれば無論コロイド質珪酸なるを以てアルカリ可溶性分に富む。又腐植酸は珪酸及び鐵を溶

解す、之等溶液が河水の爲めに運搬され海に注がる、而して海水の爲にコロイド質珪酸及鐵を沈澱す、之等堆積層が黑色頁岩を構成するを以つて黑色頁岩はアルカリ可溶性分に富むものなりと」著者の見る所を以つてすれば腐泥よりの黑色頁岩なるものは要するに酸性白土及び珪酸等の堆積層である、従つて酸性白土の組成上より見てアルカリ可溶性に富む事は當然である。

(3) 含油層の層部 越後油田に於ける含油層部は地質學者によるに下記の如しとされて居る上層より記する、

統	層	厚
魚沼統	塚山層, 和南津層	1,700 m
中越統	白岩層, 牛ヶ首層, 推谷層	2,000 m
頸城統	寺泊層, 七谷層, 高柳凝灰岩, 釜淵燧岩	2,850 m

釜淵燧岩の下部は古生層及び花崗岩であると、今日の地質圖幅に於て古生層及び中生層のみの分布を黑色に塗り之を假りに第 3 紀層堆積前の本邦海岸線と定め、而して今日の本邦油田の位置及び酸性白土の分布を記すれば第 38 圖の如くなる。

(4) 本邦本土石油生成の機構 著者の機構推定説は次の如くである、初めに數種の堆定事實及び實驗結果を擧ぐ。

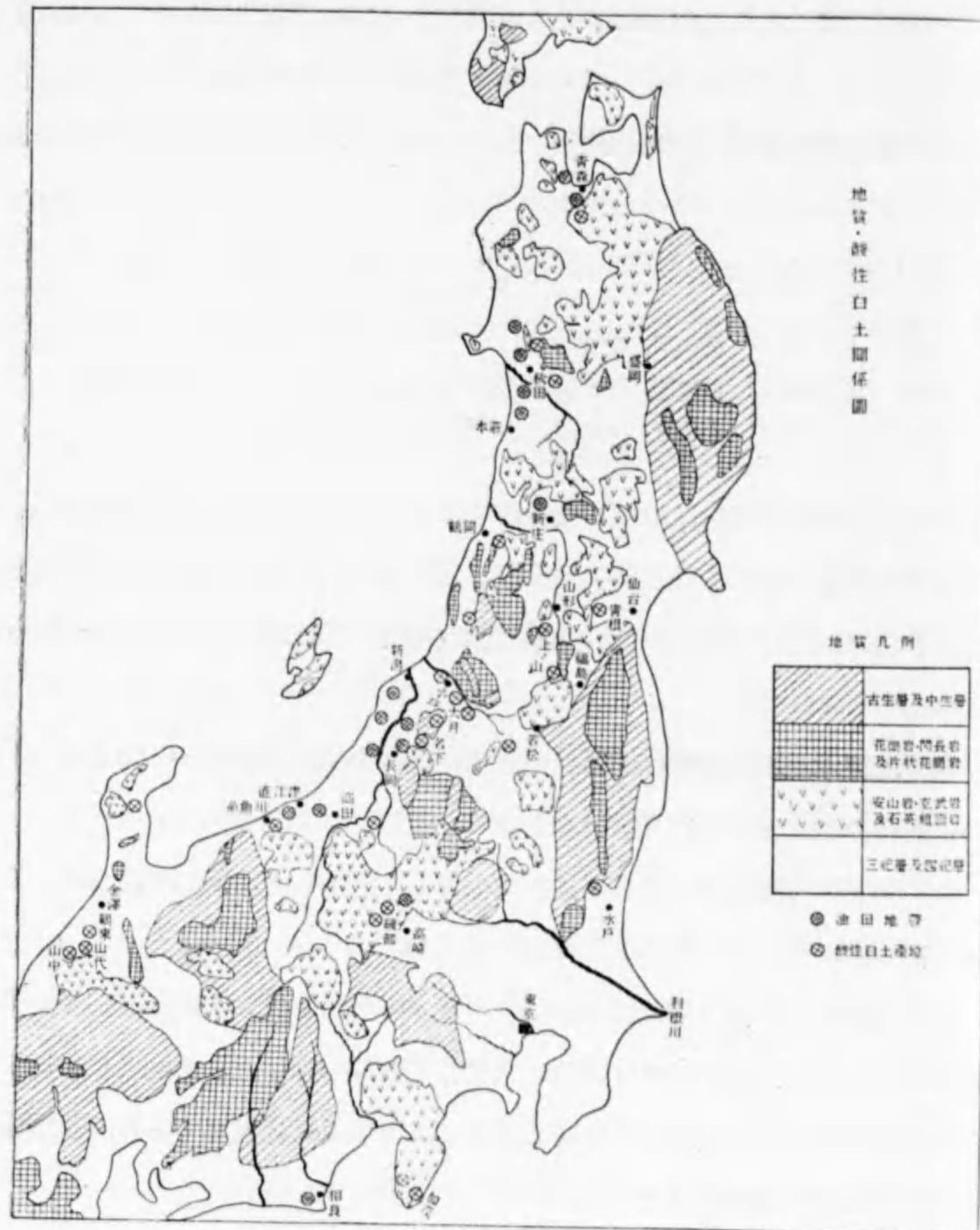
(1) 油脈は大體に於て地方海岸線に平行して居ること、而して淺海相に於て石油が生成せられたものと思はれる。

(2) 石油は第 3 紀の初期即ち中新世 (Miocene) 又は鮮新世 (Pliocene) に形成せられた、而して當時は火山の迸發作用旺盛であつた、含油層に露出する石英粗面岩又は玄武岩は含油層堆積より時々活動を繼續して或時期迄繼續した。(高橋純一氏記述による)

(3) 酸性白土は既に其成因に於て記したる如く火山の迸發作用に基因せる

産物である。

(3) 酸性白土産地附近には陶土, 砂, 玉髓, 蛋白石, 火山岩屑, 石英粗面岩又は玄武岩等賦存する事は既記の如くである。



第 38 圖 地質, 油田, 酸性白土関係図

(5) 下部の黑色頁岩層は恐らく石油の胚胎基礎層なるべし。白土の 1 特徴はアルカリ可溶性珪酸を包含するにある, 黑色頁岩も亦多くは同様である, 且又 X 線廻折線も二者同一のものが多い。

(6) 各種魚油と酸性白土との混合物を乾溜して天然産原油と同一なるものを得た。

(7) 鮫肝油中には石油炭化水素スクアレンを含有する。(辻本満丸氏による)

(8) 本邦石油中にはナフテン酸の外にステアリン酸等の魚油成分たる高級飽和脂肪酸を含有する。(田中芳雄, 桑田勉氏による)

(9) 酸性白土と食鹽とを混和して加熱する時は鹽化アルミニウムを生成する, 鹽化アルミニウムは接觸分解又は重合剤であり石油の形成を促進するものと推定する。

(10) 黑色頁岩層の下には釜淵變岩がある其下層は古生層及び花崗岩があつて石油胚胎に関係ない事。

上記の推定説及び實驗結果より推論して著者は下記の魚油成因説を提唱するものである。

本邦石油成因説 本邦石油の根原は主として魚油である。此魚油が石油に變化せる機構は次の如くであると推定する, 著者は浮油根原説と唱ふる。

魚油の集群は自然に死滅するか或は海底火山噴出等の地學的變動によりて偶發的に死滅する, 此の際最も化學的に安定なる魚油のみは毫も變化せずして海面に浮ぶ, 之等は自然に海岸に沿ふて漂ふ, 斯る際に火山爆發ある時は其迸發に伴つて生ずる火山的屑碎物(酸性白土も亦其の 1 種)は降下し來り直接沿岸に至る, 而して沿岸には絶えず波浪の爲に強く吸着され層の上層又は海岸に近き方に沿ふて堆積する, 此際比較的粗鬆なる凝灰質のものは層の下方又は海岸を距る遠き方に堆積する事となる。要するに酸性白土粉末は特