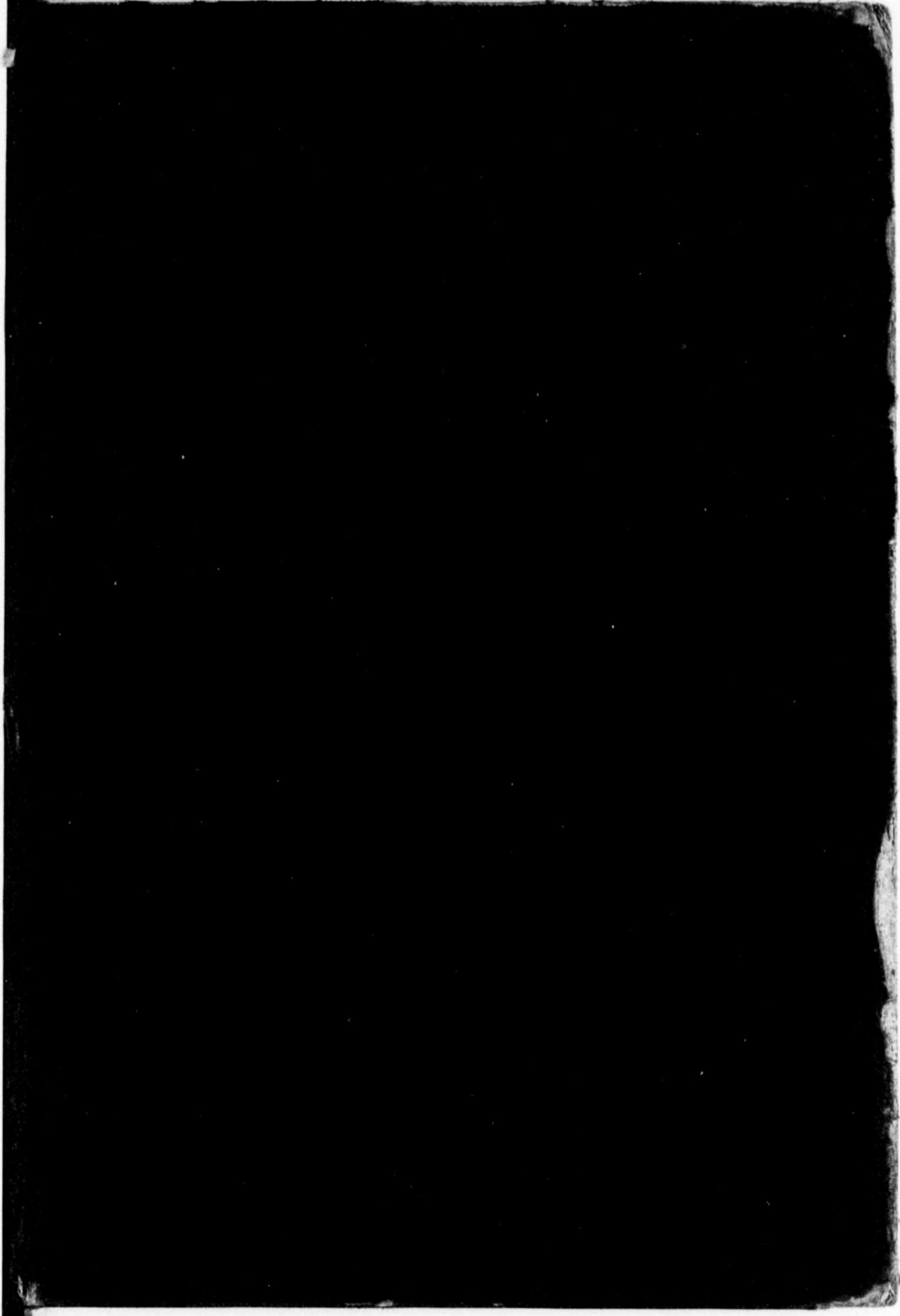




始



381
16

346

納
本

省務內
15. 6. 16
(版出通普)

酸性白土



工學博士

小林久平
著

全訂改版

東京

丸善株式會社



381
16三

改版(第5版)序

酸性白土は粘土中にありて特種の性質、成分を有するもので之れが研究は頗る興味がある。

従つて著者及び同人以外に各大學研究所又は試験所等に於て各方面より之れが研究の成果を發表報告されたものも亦少なくない、蓋し酸性白土の應用範圍は獨り石油工業及び油脂工業に限られず且理論化學検討上頗る興味ある對象物であるからである。

今日我酸性白土は日本酸性白土 (Japanese acid clay) の名稱を以て英國產フーラス・アース (Fuller's earth) 及び米國產フロリダ・アース (Florida earth) と併稱され歐米諸國の文献に掲載されて居る、而して歐米に於ける斯種粘土に關する研究報文を見るに其數は少く寧ろ本邦に於て其多きを認むるのである事は吾人の大に意を強ふする點である。

日本活性白土は酸性白土を原料として製出される、數年前より既に工業化され其用途益擴大され酸性白土と同じく南洋諸島、支那及び印度地方に迄輸出さるゝに至つた。

「酸性白土」第4版は昭和7年6月の發刊にして爾來今日に至る迄7年有餘を経たのである。

今回第5版を刊行するに當り全部を改版し縦組を改めて横組とし且最近に於ける斯種粘土に關する内外の研究報文の要旨を摘録し之れが編纂上の完璧を期した次第である。但し著者は教務の傍

寸暇を惜しみ執筆改版校正に當りしを以て誤謬、脱漏の點少からず且又書中往々偏見の學說も定めて多からんと思はる、讀者諸兄の叱正を請ひ他日の訂正を期する。本書幸ひに本邦學術界・工業界の爲に多少なりとも貢獻するを得ば著者の欣幸之に過ぎないのである。

本書初版の刊行は 15 年前の大正 8 年であつた。今や 5 版を重ねるに至つた。此處に編纂を終るに臨み往時を追想し感慨無量である。初版以來間接に直接に多大の好意と援助を與へられたる故河喜多能達先生を初め鴨居武、田中芳雄、辻本満丸、龜山直人、山本研一諸博士及び其他酸性白土に關して研究せられたる各位に厚く感謝の意を表するのである。第 5 編酸性白土の物理化學的性質及び X 線研究に關しては主として山本研一氏の研究報文を參照し其大意を要記したものである。また本書刊行に當り製圖の勞に盡力された村井資長氏に謝意を表する。

昭和 15 年 3 月

著 者 識

目 次

第 1 編 總 說	1
第 1 章 酸性白土の名稱と意義	1
第 2 章 酸性白土工業の沿革	4
第 3 章 酸性白土の特性及び用途	12
第 4 章 物理的一般性質	15
第 5 章 化學的成分及び構造式	20
第 6 章 酸性白土の本體	30
第 7 章 外國産脱色用アース	36
第 8 章 酸性白土製造法	44
第 2 編 産地、地質及び成因	51
第 1 章 酸性白土産地	51
第 2 章 産地の地質	56
第 3 章 酸性白土の成因	64
第 4 章 外國産脱色用アース産地、地質及び成因説	74
第 3 編 酸性反應及び其理論	81
第 1 章 酸性白土に對する酸又はアルカリの作用	81
第 2 章 酸性反應を呈する理論	88
第 3 章 色素に對する酸性白土の作用	107
第 4 編 酸性白土の諸作用	113
第 1 章 吸濕性	113
第 2 章 アルカロイドに對する作用	115

第3章	肝油又はビタミンAに對する呈色反應	116
第4章	カロチン (C ₄₀ H ₅₆) に對する呈色反應	121
第5章	ビタミンBに對する吸著	126
第6章	酸化酵素的作用	134
第7章	蔗糖轉化作用	140
第8章	澱粉糖化作用	144
第9章	脱水作用	150
	(其1) アルコールよりエーテル又はエチレンの生成	150
	(其2) 醋酸エステル生成	153
	(其3) アセトニトリルの生成	155
	(其4) メチルアニリン及びパラトルイチンの生成	157
第10章	脱水縮合作用	161
第11章	石油, 油脂及び色素に對する脱色作用	163
	(其1) 石油類に對する脱色作用	163
	(其2) 油脂類に對する脱色作用	167
	(其3) メチレンブルーに對する脱色作用	171
第12章	接觸分解, 重合及び異性化作用	174
第5編	物理化學的性質	181
第1章	電氣泳動速度	181
第2章	電氣滲透速度	184
第3章	懸濁液の粘土及び其中に分散せる粒子のζ電位	186
第4章	限外顯微鏡觀察	189
第5章	X線研究	192
第6章	偏光顯微鏡觀察	199

第7章	酸性白土内の水分子	203
第8章	水に對する吸濕熱	207
第9章	テレピン油並にα-ピネーンに對する反應熱	209
第10章	氣體收著	211
第11章	吸著及び解膠	215
第12章	酸性白土に於けるテイキソトロビー	223
第6編	石油工業と酸性白土	227
第1章	總説	227
第2章	脱水及び脱色	228
第3章	分解ガソリンの精製	255
第4章	天然ガスよりガソリンの採收	260
第5章	重質油の分解	261
第6章	石蠟又は頁岩蠟の分解	270
第7章	人造石油	271
第8章	白土添加石炭低温乾溜	289
第7編	油脂工業と酸性白土	293
第1章	油脂の脱色	293
第2章	白土處理による油脂精製装置	305
第3章	油脂脱色作用及び加水分解作用	307
第4章	接觸分解作用	310
第8編	酸性白土應用製品と應用研究	311
第1章	石油及び油脂	311
第2章	芳香油	312

第3章	醫藥品	321
第4章	乾溜製品	328
第5章	澱粉, 糖類及び醸造製品	332
第6章	無機鹽類及びレーキ顔料	338
第7章	濾水劑	342
第8章	乾燥劑	346
第9章	雜應用	350
第9編	鑒識法及び效力試驗法	355
第1章	鑒識法	355
第2章	脱色效力試驗法	367
第10編	本邦石油成因説	375
第11編	コロイド壤土	389
第12編	酸性土壤	393
第13編	日本活性白土	399
第14編	廢白土の處理	409
第15編	文献集	417
	補遺	435

挿圖目次

第1圖	酸性白土粉末の色相	卷頭
第2圖	原土乾燥用平鍋	45
第3圖	石白	47
第4圖	酸性白土製粉裝置	48
第5圖	回轉式白土乾燥爐	50
第6圖	越後油田と酸性白土產地	53
第7圖	越後東・北・南蒲原郡白土產地付近地質圖(新潟圖幅による)	57
第8圖	福島縣喜多方付近白土產地付近地質圖(同上)	57
第9圖	石川縣山代付近白土產地付近地質圖(金澤圖幅による)	57
第10圖	酸性白土生成状態推定地質圖	70
第11圖	酸性白土表面に於ける電氣的二重層説明	94
第12圖	酸性白土を觸媒とする脱水裝置	150
第13圖	アセトニトリル生成實驗裝置	156
第14圖	大豆油に對する酸性白土の脱色能力曲線	168
第15圖	棉實油に對する酸性白土の脱色能力曲線	169
第16圖	鱈油及び鯨油に對する酸性白土の脱色能力曲線	170
第17圖	酸性白土其他のX線廻折圖(山本研一氏による)	195
第18圖	酸性白土偏光顯微鏡天然寫眞(同上)	197
第19圖	酸性白土顯微鏡寫眞(同上)	197
第20圖	加熱による脱水曲線	204
第21圖	氣體收著實驗裝置	211
第22圖	酸性白土のガス收著曲線	212
第23圖	酸性白土の吸著作用説明(田中・桑田氏による)	218
第24圖	石油濾別實驗裝置	234
第25圖	石油濾過實驗裝置	234
第26圖	白土乾燥鍋	235

第 27 圖	石油濾過圓筒装置	236
第 28 圖	白土接觸濾過精製装置	240
第 29 圖	白土接觸蒸溜装置	242
第 30 圖	グレー塔	252
第 31 圖	石油分解装置に付せるグレー塔	257
第 32 圖	白土添加重油分解実験装置	263
第 33 圖	フードリー法ガス油の氣相接觸分解装置	267
第 34 圖	フードリー法装置よりの廢ガス重合装置	268
第 35 圖	白土添加乾溜実験装置	288
第 36 圖	白土添加石炭乾溜実験装置	290
第 37 圖	白土處理による油脂精製装置	305
第 38 圖	地質, 油田, 酸性白土關係圖	380
第 39 圖	浮魚油根原説説明圖 (石油成因)	383
第 40 圖	活性白土製造装置 (活性化)	403
第 41 圖	活性白土製造装置 (乾燥, 製粉)	403



第 1 編 總 説

第 1 章 名稱と意義

名稱 明治 32 年 (1899 年) 新潟縣北蒲原郡川東村小戸地内に蒲原粘土なるものが發見された、原土は木蠟の如き外觀を呈するも乾燥し粉末とする時は外觀は通常の粘土陶土等と同一であつて識別が困難である、著者は實驗の結果此蒲原粘土なるものは後章に詳記するが如く特種の成分、特異の性質を有する事を認むるに至つた。

著者は海外にありても蒲原粘土と同一様の成分を有する粘土分布するにあらざるやと思考しデーナ氏著述の礦物學に就て検討し其内に記載しあるフーラス・アースが或ひは同一種屬にあらざるやと考へた。數年後英國フーラス・アースの見本數種を入手するに及び其成因等は全く異なるものゝ如きも其成分並に性質等は略同一種に屬すべき事を推定した。合衆國にありては著者が蒲原粘土研究中にフロリダ・アースなるものが發見された、是亦同一種屬ならんと推定した。近年に至り著者の共同研究者山本研一氏は是等各見本に就て X 線觀察其他物理化學的性質を詳細研究し共通せる特異性を發見し是等粘土類に對し酸性白土屬粘土なる名稱の下に英、米及獨等に於ける是等の粘土と蒲原粘土とを同一物として總括するに至つた、勿論産地の異なるに従つて其品位性質に多少の差異はある、天然産物なる故一様に論ずる事の出來得ない點もある、然れども何れも通例の粘土、陶土とは性質成分を全く異にして居るのである。

著者は蒲原粘土研究當初にありて當時入手せる石川縣江沼郡榮谷村(山代)産、福島縣西白河郡小田村石山(白河)産及び静岡縣加茂郡大加茂(加茂土)産

の三種も亦其成分性質に於て蒲原粘土と同一種屬である事を推定したのである、其後獨り新潟縣北蒲原郡のみならず各縣に亘り廣く賦存する事を知つた、此結果「蒲原粘土」の名稱は甚だ不便である事を感じたのである。天然産原土其儘の色には白、淡黄、桃紅、黄綠及び青色等がある、然し原土を乾燥して粉末にする時は其多くは淡黄色となる。粘土の本質は白色であるが各種の色相を呈し産する理は微量に含有せらるゝ鐵、マンガン、コバルト等の夾雜物の汚染によるものである。従つて粘土の代りに白土と稱するを便とする、普通の粘土と區別する事が多少出來ると思ふ。

外國に於ける酸性白土類の發見年月は恐らく左表の如くであららと思はれる。

	發見年	産 地
フーラス・アース	1820	英國ハンプシャイア (Hampshire)
蒲原粘土	1892	新潟縣北蒲原郡小戸地内彌五郎谷
フロリダ・アース	1892	米國フロリダ州クインシー (Quincy)
ワルケル・エルデ	1893	獨逸シレシヤ (Schlesia)
酸性白土	1899	新潟縣北蒲原郡小戸地内(白坂)
ダコダ・アース	1900	米國ダコタ州カスター (Custer)
米國フーラス・アース	1900	米國フロリダ州タラハシー (Tallahassee)

英フーラス・アースの發見は 1820 年であるが植物油の脱色用に使用された記事は 1889 年である。我酸性白土及びフロリダ・アースガ鑛油の脱色用に使用されたのは 1900 年である。表中フロリダ州クインシー産のものは定量分析の結果に見るに酸性白土にあらざるやに思はれ居るもフロリダ・アースの名稱を冠せる濫觴なるを以て表記したのである。獨逸のワルケル・エルデは單に文献に基づき記したのである。

著者は當初「蒲原粘土」なる名稱を使用せるが普通粘土と區別する爲めに

「蒲原白土」なる名稱に改めた大正三年「蒲原白土」と題し小冊子を刊行した外國への報文には 'Kambara Earth' と題した (Jour. Ind. Eng. Chem., No. 12, 1912) 其後研究進むに従ひ是等白土の特性を表徴する爲めに更に「酸性白土」(Acid Clay) なる名稱を與ふる事としたのである。

酸性白土の意義 酸性白土は硫酸又は鹽酸の如き鑛酸を含有して居らない、然るに少許の白土粉末を青色リトマス試験紙上に載せ之に一滴の水を注ぐ時は白土がリトマス紙面上に接觸する部分が赤變するのである。此の如き現象は從來一般岩石や鑛物粉末には毫も見受けられざりし現象である。著者は此奇現象を検討追究せんとして次第に酸性白土の研究に興味を感じたのである。更に又酸性白土の特種の性質がある、即ち酸性白土粉末を鹽化加里、鹽化バリウム、硫酸加里等の中性鹽溶液に加へ之を攪拌し後濾紙にて濾過し其濾液を検する時は濾液は酸性を呈し遊離鑛酸を有するのである。此の如き現象も亦特種の土壤以外には從來一般岩石や鑛物粉末には見受けられざりし現象である。著者は上記の特性を表示するために「酸性白土」なる名稱を此種作用を呈する粘土の總稱に使用したのである。往々酸性白土に屬しながら毫も上記の反應を呈せざるものもあるがこれは本邦にありては極めて稀れであつて特種後處理變化に基づいて出來たのである。従つて著者は酸性白土を次の如く定義する。

酸性白土なる名稱は通例の指示藥に對して酸性を呈する粘土に與へたものである。但し粘土夫れ自身は遊離水素イオンを含有するものでない。粘土粉末が中性鹽溶液と接觸し然る後初めて水中に水素イオンを遊離する如き一種の特性を有する粘土種屬に與へた名稱である。而して一般粘土、陶土類に比して格段に吸着力及び脱色力に富み數多特種の物理的並に化學的作用を營むものである。

第2章 酸性白土工業の沿革

沿革 明治20年黒崎彌助氏は新潟縣北蒲原郡菅谷村字藏光地内に一種の白色粘土を發見し之を洗粉用として販賣した。此粘土は陶土であつて酸性白土ではなかつた。同氏は明治26年に同郡川東村小戸地内の彌五郎谷にも亦白色粘土あるを發見し、之を洗粉又は石鹼混合用として販賣したが失敗に終つた。此彌五郎谷の粘土は酸性白土である。明治32年に同村白坂の粘土を採掘し始め、毎月50俵内外を洗粉用として販賣した。此白坂産のものは現今の白土專賣商會の蒲原粘土稼行地である、我酸性白土發祥の地である。

著者が前記蒲原粘土を入手せるは明治32年8月(1899年)であつた。予は當時東京帝國大學在學中であつたが、石油實習の爲めに新潟縣柏崎町比角の日本製油株式會社に赴いたのである。同所實驗室に一種の粘土あるを見た。同所技師田代孝氏の言に蒲原粘土であるとの事であつた。予は卒業論文に硫黄除去に關する製油法を撰ばんとした際の事として此粘土類亦脱硫法の一資料たらざるやと考察したのである。歸校後直ちに斯粘土に關して實驗を開始した。大學院在學中も引續ひて研究した。明治34年1月に産地に出張して親しく産出狀況等を視察した。研究の結果蒲原粘土(彌五郎谷、白坂其他附近一帶の産)は一種特別の性質成分を有し、石油類の精製特に脱色、脱水としては必要缺く可らざるものである事を認めた。明治34年4月石油精製法(特許第4671號)の特許を得た。此精製法は主として東山原油の如き硫黄分を多く含有する原油に對する精製法であつて、從來の精製法と異なり溜出油を最初に苛性ソーダを以て洗滌し、次に常法の如く硫酸洗滌、苛性ソーダ洗滌及び水洗滌を施し、且最後に酸性白土を使用して澄明に仕上げる方法である。新潟縣新津各製油所は白土産地に比較的近きを以て次第に白土が使用せらる

ゝ様になつた。

當時福島縣西白河郡に白河粘土なるものが産出して居つた。中島徳藏氏より入手した試験の結果是亦酸性白土である事を知つた。中島徳藏氏等は予の指導の下に木所區太平町に一小工場を設け白河産白土を以て廢棄機械油の回收を試みたのである。東京に於て工業的に白土を脱色用として石油類に應用した最初の工場であらうと思はれる。

又當時石川縣山代温泉場に近く山代粘土なるものを産し、昔時より種油の精製に秘傳として使用されて居るを聞き同地に赴き調査した。其結果是亦酸性白土である事を知つた。

明治39年3月(1906年)予が父傳作は今井慶作氏等と共に新潟縣長岡市に蒲原白土專賣組合なるものを組織し、白土の製造を黒崎彌助氏に請負はしめ、組合は専ら販賣の任に當り各地製油所に白土の使用を勧誘したのである。

予は明治39年4月故河喜多能達博士の推薦により清國に於ける化學工業の實況視察旁同國化學工業教育の任に當る爲め湖南省巡撫端方氏の招聘に應じ、新設された湖南省長沙に於ける游學豫備科の教習として同地に赴任した。又同地湖南實業學堂にも教鞭を執つた、其間漢口、北京に於ける化學工業の現況を調査し且又四川省自流井の鹽井火井及び石油等をも調査した。翌年12月故淺野總一郎氏の招きにより歸朝し淺野石油會社に入社した。當時神奈川縣保土ヶ谷には外國原油輸入精製業に従事せる南北石油會社の製油所があつた。此會社に向つて原料を供給するのが淺野石油會社の目的であり、又南北石油會社の製造に係る重油を東洋汽船會社の天津丸・地洋丸等に積載するのが役目であつた。

予は専ら斯方面に従事して居つたが間もなく南北石油會社の技師となり、

南北石油會社が寶田石油會社に合併されるに至つて明治41年9月には寶田石油會社に入社し、横濱製油所に勤務する事となつたのである。平沼町には油槽所及び製罐所があつた。在勤中白土の應用を實施した。

明治43年7月偶平沼町ライジングサン石油會社内油槽に於て輸入燈油貯藏中變色を來し、其儘にては販賣が不可能になつた。油槽所には蒸溜設備がないのでライ社では之れが處置に苦しんで居つた。同所技師グラウンド・ウォーター氏が予を訪問し處理法に就て相談された。予は其見本に就て酸性白土を使用すれば直ちに脱色し得る事を實驗によつて示した。同氏は早速酸性白土を買入れ之を油槽内の變色燈油に投入し、攪拌し其水白色の上澄燈油を得て市販品に供する事に成功した。之れが外人が我酸性白土に注目せる初めてであつた。

予が勤務せる寶田石油會社横濱製油所は外國原油輸入精製事業を行つて居つたのである。予は潤滑油に酸性白土の使用を試みた。然るに政府は明治43年9月(1910年)内地石油業保護の爲めと稱し原油に對する輸入稅率を引上げる事となつた、之れが爲め製油所は經濟上大打撃を受け、翌年には直接に原油を輸入精製する事を中止し、ライジングサン石油會社より南米秘露或は南洋スマトラ産原油の供給を受け、同社の製油委託を行ふ事となつた、當時ライジングサン石油會社は自己の製油所を九州博多灣對岸の西戸崎に設けて居つた、スマトラには自己の大製油所があつた。偶スマトラ製油所の技師長來朝した、我横濱製油所並に西戸崎製油所を視察する事となつた、兩製油所共に同一品質のスマトラ原油を精製するの故を以て予も亦同氏と共に暫らく西戸崎製油所の作業を比較調査した、此機會に際し同技師長に向つて酸性白土が如何に精製に必要であるかを力説した。同氏歸島後酸性白土の使用を開始したのである。其結果同社より多量の注文あり、我國より毎月3,000俵を

輸出するに至つたのである。此需要が我酸性白土工業樹立の基礎をなしたものと云ひ得る。

前記長岡市に於ける蒲原白土專賣組合は創立當初は事業甚だ振はざりしも上記スマトラ製油所の白土使用開始に伴ひライジングサン石油會社より、月3,000俵づゝの注文を引受くるに及び大正元年(1912年)以降は毎月5,000俵(1俵20貫入)を製造販賣するに至つた。大正3年合資會社白土專賣商會となり歐洲大戰後は益生産を増加するに至つた。其後組合は解散し黒崎彌助氏個人の經營に歸した。輸出先はライジングサン石油會社及びデビス・サムマー商會等である。

大正6年11月、日本白土株式會社が創立された。予が踏査せる新潟縣中蒲原郡川内村笹目産白土を稼行し、村松町に製粉工場を設けたが經營其宜しきを得ず間もなく解散してしまつた。

大正7年10月大正白土興業社が創立された。予も創立者の一人である。最初は北蒲原郡米倉村大槻、次に同郡赤谷村に、又福島縣耶麻郡岩月村入田村に稼行し製粉所を夫々産地附近に設けたが事業經營困難となり其後解散する事となつた。

故遠藤産作氏は初め黒崎彌助氏の製粉所に居られたが、後獨立して酸性白土の探査に従事したのである。氏は前記大槻産白土を次に小戸地内大澤産白土を原料に供し、大槻に製粉所を設けて蒲原白土工業所を起した。製品は主として理化學研究所の乾燥劑アドソールの原料に供したのである。アドソールは理研磯部甫氏の研究する處で、工場は新潟縣柏崎町に設けられた。

大正8年6月予は踏査の結果新潟縣西頸城郡今井村(糸魚川町の西一里餘)にも亦酸性白土の賦存を認めた。最初に故佐藤由太郎氏が稼行し後東京白土商會となつたが、其後解散された。其後故渡邊繁次郎氏の工場と水神白土合

資會社及び帝國白土株式會社の三社が出来た。故渡邊氏の工場（越後酸性白土工業所）は今日は日本活性白土株式會社の工場となつて居る、後二者は今日引續いて猶同所にて稼行して居る。

大正より昭和に入り各地に小規模の酸性白土工場が出来た様になつた。予は石川縣に於ては予は地質學的の考察に基づき江沼郡那谷の白土を發見したのである。能登方面の酸性白土に關しては高橋純一氏の發見がある。又山形縣の酸性白土に關しては渡邊久吉氏の地質學雜誌への報告がある。

昭和元年（1926年）頃に於ける白土製造業者は次表の如くである。

白土專賣商會	新潟縣	北蒲原郡	川東村	小戸
蒲原白土工業所	同	同	同	大澤
東柏商會	同	東蒲原郡	三川村	岡澤
樋口商會	同	同	同	五十澤
三共商會	同	同	同	細越
越後酸性白土工業所	同	西頸城郡	今井村	須澤
水神白土合資會社		同	上	
帝國白土株式會社		同	上	
加賀白土工業所	石川縣	江沼郡	勸使村	榮谷
帝國白土株式會社	同	同	同	那谷村
山形鑛產物商會	山形縣	東田川郡	黒川村	松根
昭和自土合資會社	岡山縣	苫田郡	院ノ庄	

右の他福島縣猪苗代附近にも1~2の工場があつたとの事である。1ヶ年の生産數量は推定2萬噸内外で其3分の1は輸出と推定されて居る。

酸性白土工業の現況 昨年山本研一氏の調査により化學工業時報に掲載された白土業者及び生産額は次の表の如くである。

業者名	稼行地	生産額 (昭和12年)
白土專賣商會	新潟縣北蒲原郡川東村小戸	7,615 噸
蒲原白土工業所	同 小戸大澤	50 噸
日本活性白土株式會社	同 縣西頸城郡今井村須澤	4,000 噸

帝國白土株式會社	同 上	2,300 噸
同	石川縣江沼郡那谷村	2,300 噸
東洋活性白土株式會社	新潟縣西頸城郡糸魚川町	3,000 噸
加賀白土工業所	石川縣江沼郡勸使村榮谷	1,000 噸
山形鑛產物商會	山形縣東田川郡黒川村松根	4,700 噸
日本酸性白土工業所	同 縣 同 郡東村東岩本	2,000 噸
飯島商庫	岡山縣久米郡龜甲驛	1,500 噸
佐恒鑛業所	宮城縣宮城郡廣瀬村	920 噸
高崎白土鑛業株式會社	群馬縣北甘樂郡小野村	4,500 噸
合 計		33,885 噸

上表は山本氏より直接業者に問合して得たる數字の内である。大體の生産數量が判明する。

生産費と價格 著者が明治34年前記小戸産地を視察調査せる當時は製造費は1俵僅かに37錢5厘に止まつた。其後年々勞銀、燃料、包装材料等騰貴し生産費は次第に高まるに至つた、現時の1俵生産費は各地方に依つて異なるが、山本研一氏の報告によれば次の如くである。工場生産費を100として其内譯を百分率にて示す。

原料費（採掘・運搬費共）25%、燃料費22%、工賃20%、動力費8%、包裝費15%、修繕費及消耗品費6%、其他4%、合計100%。

價格は1俵又は1米噸或は1英噸を標準とする。1俵は20貫（165封度）。

1米噸は2,000封度なるを以て1米噸は12俵である。又1英噸は13俵半に相當する。新潟縣各産地より東京迄の運賃は大體1俵45錢内外より50錢内外である。大正2年頃より同5年頃迄は東京渡1俵の價格は1圓6~70錢を唱ふるに至つた。其後生産過剰に陥り價格も亦低落した、但し現今は東京渡し1俵1圓50錢~2圓以上となつた。

輸出向きの包裝は二重俵と稱し2個の米俵を使用するのである。従つて包

装費が高むのである。大正元年より大正 14 年頃迄年々の生産數量の殆んど半量は南洋スマトラ其他に輸出されて居つた。恐らく今日にありても亦生産の過半は輸出されて居るであらうと思はれる。輸出はライジングサン石油會社、三井物産會社等の手で行はれ直接業者よりの輸出は稀であると思はれる。輸出先きは支那、マニラ、英領ボルネオ、シドニー、印度方面等である。

第 3 章 特性 及び 用途

酸性白土の特性及用途に關しては後編に於て逐次記載するが、之れが大要を豫め報じて置く必要がある。此處には著者が研究著手當初に於て報告せる極めて概略摘要の分を掲ぐる事とする。

著者は初めに蒲原粘土を入手し實驗し之を普通粘土と區別せんとして蒲原白土と稱した。而して福島縣白河粘土や石川縣山代粘土（加賀粘土と稱したもの）や又静岡縣大加茂粘土（加茂土と稱したもの）は共に同一種屬であるとし後酸性白土の名稱を用ひた。而して一方英フーラス・アース及び米フロリダ・アースも亦恐らく同一種ならんと推定した。而して其特性として次の如く報じた。

(1) 物理的特性

- (イ) 天然産原土は木蠟の如き外觀を呈し滑らかである。小刀で削るときは鯉節の如き觸覺がある。
- (ロ) 原土の色には白・淡黄・桃紅・青綠等があるが、普通多く賦存して居るものは淡黄色のものである。
- (ハ) 原土の一塊を乾燥し之を水中に投入する時は砂糖の一塊を投じたる時の如く忽ちに吸水してバラ々となりて崩れる。
- (ニ) 水を加へて捏和するも毫も粘ばらない。普通の粘土と模様が著しく異なる。
- (ホ) 原土は非常な細微な粒子の集合より成る。粉末を蒸發皿に入れ、加熱すると水分蒸散の爲め火山噴出の如き状態を呈する。又舌端に強く吸着する。

(2) 化學的性質

- (イ) 定量分析の結果珪酸 (SiO_2) 60% 内外, アルミナ (Al_2O_3) 15% 内外, 灼熱減量 20% 内外, 外に少量の酸化鐵, 石灰, 苦土, アルカリ酸化物を含有する。特長は粘土に比してアルミナ含量少なく珪酸量多く且灼熱減量多き點にある。
- (ロ) 青色リトマス紙の上に乾燥白土粉末を載せ之に一滴の水を注ぐ時は其紙に接觸する部分は赤變する。
- 極く稀薄のアルカリ溶液に指示薬フェノールブタレンを加へて桃紅色となし置き之に白土粉末を添加し行く時は其桃紅色は次第に褪消する。
- (ハ) 鹽化加里の如き中性鹽溶液に白土粉末を添加し攪拌し、後濾過して濾液を收め、之を檢するに濾液は酸性を呈する。
- (ニ) 色素粉末或は色素溶液特に指示薬用のものに對しては酸性反應を呈する。
- (ホ) 有色の石油, 石蠟又は油脂に對する脱色力が強い。
- (ヘ) 高温に加熱する時は脱色力を失ふ。

(3) 酸性白土の用途

日本在來の鬚付は菜種油と木蠟とを原料としたものと云はれて居るが、此際菜種油を脱色するに上記の加賀粘土を使用したものであるとの事である。蒲原粘土が石油精製用として使用されるに至つたのは著者が唱導したものである。然し最初は新津附近の小製油所のみが使用した、元日本石油會社や元寶田石油會社は何れも初めは使用せなかつたのである。

關西地方の油脂業者は白絞油を製造するに白土を利用した。但し食用油として土臭を恐れて一切使用せざる所もあつた。

豐年製油株式會社は一時盛んに大豆油の精製脱色に酸性白土を使用した

其後今日は加熱方法を發見して白土を使用する事を廢止した。

日本ペイント株式會社は昔時亞麻仁油の精製脱色に白土を使用し、其廢棄白土を焙燒して油と練合せ黑色塗料「萬國の譽」を製出したが、此物は年月を經過するに従ひ變色の缺點あるを認め製造を中止した。

今日硬化油の製造に當つては酸性白土は必要缺く可らざるものとなつて居る、此方面の利用を唱導して普及せしめられたのは實に辻本滿丸氏及び上野誠一氏である。

乾燥劑アドソールは酸性白土を原料としたものである、理化學研究所磯部甫氏等の研究製造に係はるものである。

醫藥アドソルピンは三共株式會社の製品である。同アベリーは第一製藥株式會社の製品である。何れも吸著劑として白土を應用したものである。

右の外粉末石鹼混和用並に食器洗滌用其他各般の製造工程中に廣く應用されて居る。

左に現に應用され居るもの並に應用し得ると思考されるものを列挙する。

(1)石油, 石蠟類の精製, 脱色, 脱水 (2)分解ガスの脱硫と重合ポリマーの生成 (3)重質油の分解及び重合 (4)動植物油脂より潤滑油の製造 (5)人造石油の製造及び精製 (6)動植物油脂の精製脱色 (7)硬化油製造 (8)粉末石鹼又は洗滌劑 (9)アルコールよりエーテル又はエチレンの製造 (10)醋酸アミルの製造 (11)吸着醫藥原料 (12)アルカロイドに對する解毒劑 (13)肝油の鑒識 (14)ビタミンBの吸着 (15)乾燥劑, 濾水劑の原料 (16)古新聞紙より紙料の回收 (17)鹽類の精製 (18)食料品の精製脱色

右の他レーキ顔料原料。製絨用。羊毛洗滌液よりラノリンの精製。製飴作業。味淋の濁り除去等がある。

フーラーズ・アースの用途 参考の爲めに英國フーラーズ・アースの用

途に就て記す。英國にありて最初アースを製絨の目を填充する目的を以て使用したものである、従つてフーラーズ・アース (Fuller's earth) の名稱を附したのである、フーラーは職名である。其後洗濯用、製紙用、群青添加剤等に應用され更に亞麻仁油の精製用として使用されるに至つた。後次第に合衆國へ輸出されるに至つたが用途は凡て綿實油の精製脱色用であつた。石油に應用されたのは比較的近年である。大正7年(1918年)セーデル氏 (Artherton Seidell) はフーラーズ・アースをアルカロイドの吸着剤として且ホビタミンBの吸着剤として使用する事に關し報告した。而してアースの主要なる用途を次の如く記載して居る。

(1)油脂、ココアナツト、バタ、オレオマルガリンの精製 (2)水性ペイントの原料 (3)壁紙 (4)食品著色物の鑒定 (5)滑石粉の代用 (6)巴布製造原料 (7)アルカロイドに對する解毒劑 (8)製革作業中の脱石灰用

右の他廢白土の利用としては手洗石鹼、コンクリート防水用及びアスファルト混和用等が記載されて居る。

酸性白土研究は本邦が最も進んで居る様である。之れが應用も各方面に亘り研究されて居る。米國に於けるフロリダ・アースの如きは其生産近年著しく増加せるも殆んど石油工業に應用されて居るのみである。又フーラーズ・アースやフロリダ・アースに關する纏つた研究の單行本も出版されて居らない。日本酸性白土 (Japanese Acid Clay) は英國フーラーズ・アース (Fuller's earth) 及び米國フロリダ・アース (Florida earth) (Floridin) と併稱されてケミカル・アブストラクト (Chemical Abstract) に年々本邦人の之に關する研究と應用の事項が要記されて居る。

第4章 物理的一般性質

(1) 色 掘出した儘の生土 (原ち原土) は多く濕潤して居る。従つて色相が能く判明する。然し永く空氣中に曝され乾燥せるものは表面は粉末と化し、普通の粘土、陶土等と同様の外觀を呈する。原土の色には白、淡黄、赤褐、桃紅、淡青、淡綠等がある。最も普通多く産出するは淡黄色のものである。但し同じく淡黄色のものでも帶赤黄色又は煉瓦色のものもある。色によつて産地を見別くる事も出来る。

第1圖は黄色土及び青色土の標準型を示すものである。

新潟縣南蒲原郡森町村名^{ムツガ}下、静岡縣朝日村大賀茂、石川縣江沼郡那谷 (帝國白土會社採掘地の原土) 等は美桃紅色を呈する。原土の黄色は酸化鐵、水酸化鐵等の汚染による。青綠色は亞酸化鐵による。又桃紅色は滿俺化合物によるものと思はれる。

小戸白土、糸魚川白土産地等上層は黄色土であるが下層には青色土がある。又往々黄色土の内に青色白土が塊をなして點在する個所がある。基岩の如何によつて色を異にするものと思はれる。一般に黄色土は脱色力が強いのである。然し黄色を呈するの故ではない、小戸白土を供試とし其酸化鐵によつて汚染された黄褐色の部分を除き比較的最も淡色のみを原料として製粉する時は殆んど純白の粉末となる。此物は原土よりは遙かに脱色力が強いのである。酸化鐵にて汚染された部は脱色力は劣るのである。

(2) 臭 陶土と同じく酸性白土にも土臭がある。食用油の脱色精製用に妨げをなすのである。白土を沸騰水中に投じ後清洗するか、或は過熱蒸氣を以て處理する時は土臭を除く事が出来る。灼熱すれば或程度迄は土臭が除かれる。但し脱色効力は著しく減退される。

(3) 粉末度 酸性白土は均一微細なる粒子の集合より成る。簡單なる篩分試験にても判明する。他の粘土、陶土等とは全く結果が異なつて居る。次表に之を示す。

	0.1 耗以下	0.1~0.25 耗	0.25~0.5 耗	0.5 耗以上	計
酸性白土	29.3%	69.2%	1.5%	—%	100.00
蛙目陶土	14.5	36.4	23.6	25.5	100.00
石 粉	7.1	21.2	35.5	26.2	100.00
木節粘土	3.0	45.2	31.7	20.1	100.00
大谷粘土	0.5	38.8	38.5	22.2	100.00

山本研一氏の限外顯微鏡試験結果によるに酸性白土の小粒子の半徑は大體 $1\sim 2 \times 10^{-5}$ cm の範圍にあると。又最近市場に販賣されて居る製品の粉末度は次の如し。

白 土	1,600~4,900 目 cm ²	4,900~6,400 目 cm ²	6,400~10,000 目 cm ²	10,000 目 cm ² 以上	計
A	19.9%	8.6%	12.7%	58.8%	100
B	10.9	7.9	11.8	69.4	100
C	9.1	5.8	6.9	78.2	100
D	22.9	7.4	8.9	60.8	100

(4) 外觀・硬度 原土は一般に軟かい。外觀は木蠟の如くである。小刀で削ると鏗節又石鹼を削るが如き触感を呈する。此試験にて細微の石英砂の夾雜するや否が判明する。原土を鍋上で乾燥する時は非常に硬質となる。

(5) 吸水崩壊性 原土を乾燥し其一小塊を水を盛れる器中に投下するときは直ちに粉末狀に崩壊する。酸性白土の特徴である。石油中に投入すれば此現象は顯著でない。此現象は蓋し白土の水分を吸着する性質頗る強大にして毛細管引力の作用亦之に加はる結果である。

(6) 可塑性 白土粉末に水を加へ捏練するもクレーの如き粘著性が認

第 1 圖

(酸性白土粉末の色相)



青 色 土
(小戸酸性白土)

黄 色 土
(小戸酸性白土)

青 色 土
(糸魚川酸性白土)

黄 色 土
(糸魚川酸性白土)

められない。依つて可塑性がないと報告したのであるが近年京都陶磁器試験所磯松嶺松氏の研究に依るに小戸白土、糸魚川白土は相當に可塑性を有するとの事である。

(7) **比重及び孔竅量** 一定容量の白土の重量を同容量の水の重量を以て除したる數を假比重とする、又空氣を全く包含せざる状態にて白土粉末の有する重量を同容量の水の重量を以て除した數を眞比重とする。孔竅量は土壤に對する計算方法と同じく下式による。 $C = \left(1 - \frac{A}{B}\right) \times 100$, A は假比重, B は眞比重, C は孔竅量(%)である。以上三者著者の測定の結果は次の如くである。

	假 比 重	眞 比 重	孔 竅 量 %
大 槻 白 土	1.366	2.766	49.54
野 澤 白 土	1.327	2.874	53.82
喜 多 方 白 土	1.032	2.714	61.97
小 戸 白 土	0.999	2.714	63.17
榮 谷 白 土	0.983	2.917	66.25
赤 谷 白 土	0.783	2.857	72.45
信 濃 白 土	0.773	3.112	75.22
小 金 井 壤 土	0.674	2.576	73.80
玉 髓	1.600	3.562	55.64
ボ ー キ サ イ ト	1.265	4.833	73.83

即ち酸性白土の眞比重は大體 2.7~2.9 の間にある。表中信濃粘土とあるはデアスポア産地附近のものであつた。粘土又は陶土類の孔竅量は通例30%と稱せらる。依つて白土は一般に孔竅量が大なる事が判つた。

磯部甫氏の比重測定の結果も亦著者と同様の結果であつた。近年山本研一氏の精細な比重測定に依れば酸性白土の眞比重は 2.4~2.6 であると。恐らく山本研一氏の報告の方正確ならんと思はれる。

(8) **溶液中に於ける沈澱状態** 白土を色素溶液又は著色石油溶液に添加し攪拌し其沈澱状態を検するに、優良なる白土は其状態恰もアルミニウム塩又は鐵塩溶液にアンモニア溶液を添加する場合に起る處の水酸化アルミニウム又は水酸化鐵の絮狀沈澱の如き觀を呈して沈澱し行くを見る。而して其沈澱速度は普通の粘土、陶土に比し著しく速かである。稀薄なる色素溶液又は變色せる石油は白土添加に依つて澄明となる。此現象も亦酸性白土の一特徴である。白土中に普通粘土又は陶土を混在するものは沈澱状態は前記の如くではない。吸著性其他は物理化學的性質の章に記載する。

外國産アースの性質 フーラス・アース及びフロリダ・アースの物理學性質に關しては詳記したるものがない。左に1—2を掲げて参考に供する。ワグネル氏の工業化學書(1904年)に「英國産フーラス・アースは軟質滑らかであつて閃綠岩の風化作用で出來たものである。可塑性はない、アルカリの少量を含有し油垢を脱除する。此作用は物理的性質である云々」又デーナー氏の鑛物學には「フーラス・アースは滑石に類する粘土の總稱である。薄片狀、鱗片狀、時としては塊狀をなして産出する。色は白又は黄色である。最も薄きものは透明である。成因は黒耀石ならん云々」リース氏の報に(1914年)に依るに「フーラス・アースの色相には數種ある。比重は1.75~2.5で吸収性を有する特種の粘土である。可塑性はない。通例の粘土と異つて化合水が多い。從來の出版物の報告は何れも不正確である。脱色力は定量分析の結果よりは判断する事は出來ない云々」フロリダ・アースに關してはデー・デー・デイ(D. T. Day)の報告(1900年)がある。「アースは殆んど同一成分の集成より成る。組織均一にして石鹼様の觸覺を與ふ。油脂を脱色す云々」パーソン氏(C. L. Parson)の報告(1913年)は左の如くである。「フーラス・アースなりや否やを決定するには大體其可塑性なき事。

水に遇ふて崩壊する事。油垢を除去し得る事。水分含有量多き事。舌端に強く吸著する事等である。アースの色(市販粉末)には淡褐、灰、赤、黄、クリーム色がある。南大西洋沿岸諸州の産は鱗片構造をなすも他のものは然らず脈狀構造をなして産す。比重は他粘土類と大差なきも先づ小にして氣孔多い。英國フーラス・アースとアルカンサス産のものは比重が大である。アースの一定重量の占むる容積は各種によつて異なる。フロリダ州及びジョージヤ州産のものは英國産及びアルカンサス州産のものより一定容積に對する重量は小である(表は省略)。アースには土味、土臭があるが之を防ぐ方法がある。従つて食用油脂の脱色にも應用せられる。アースをリトマス試験紙に載す時は赤變する。塩基性色素溶液を脱色する云々」

(附記) 鱗片狀構造をなして産するは著者及山本氏の踏査によれば本邦にもある。即ち東蒲原郡今板及び村杉地内のものは之れならんと思はる。

地質及び成因に關しての報文を見るに外國産アースは何れも本邦酸性白土とは異なるが如く感ぜらるゝも物理的性質に關する報文を見るに殆んど我酸性白土に酷似するのである。入手せる數種のフーラス・アース及びフロリダ・アースを實驗するに及んで其結果外國産アースも本邦酸性白土も殆んど同一種に屬すべきものと推定したのである。

第 5 章 化學的成分及び構造式

化學的成分 左記定量分析表 (第 1) は大正年代に著者が入手したる本邦産各種酸性白土と思はるゝもの。其他フーラス・アース及びフロリダ・アースとして寄贈を受けたるものに就て分析したる結果である。其後著者及び山本研一氏が蒐集したる各産地の白土の定量分析の結果があるが、是等は夫々工業化學雜誌に報告されて居る。此處に省略する事とした。

下表中フロリダ・アース (A) 及び (B) はテキサス州在留岸吉松氏より寄贈のもの。

フーラス・アース及びフロリダ・アース (C) は大正 11 年 6 月賀田立二氏より寄贈のもの。

フロリダ・アース (D) は同上岸氏寄贈、紐育州オイル・シテ製油所使用品。

フロリダ・アース (E) は大正 9 年 7 月水田政吉氏寄贈 エメリー製油所使用品。

フロリダ・アース (F) 及 (G) は大正 10 年高桑藤代吉氏寄贈、(F) はテキサス州ガルフ・レフハイニング 會社使用品。同上 (G) は エメリー製油所使用品。

信濃粘土は辻本満丸氏寄贈、長野縣上高井郡平穩村産である。

下記定量分析表 (第 2) は外國文献に徴し各書に散見せるフーラス・アース及びフロリダ・アース其他獨逸白土に関する定量分析の結果を網羅列記したものである。表記中には白土にあらざるが如きものも亦多きも其儘記載したのである。

ババリット (Bavarit) は獨逸産である。(J) 印は石油用。(E) 印は油脂

用。(E・J) 印は特に植物油用である。何れもフーラス・アース代用品と記されて居る。

定量分析表 (第 1) 及 (第 2) を通覽すれば大體酸性白土なるものゝ成分が了解される。而して左記三點に於て普通のクレイ又は陶土とは異なるものである。

- (1) 珪酸 (SiO_2) の含有量大なる事。
- (2) アルミナ (Al_2O_3) の含有量小なる事。
- (3) 灼熱減量 (H_2O) 一般に多き事。

灼熱減量の多き事が特徴である、此事實は又非品質珪酸ゲル及び包水珪酸アルミニウム鹽を含有するを意味するのである。單に定量分析表のみによつては酸性白土たるや否やを判斷し能はざる場合頗る多い。蓋しクレイ又は陶土の如きが珪砂 (SiO_2) を夾雜物として含有する場合は略白土と同一様の定量分析の結果を與ふるからである。元來酸性白土の成分に珪酸分の多きは非品質珪酸の多き爲めである。従つて一面アルカリ溶液による珪酸の溶出量を測定觀察するを要するのである。

酸性白土の定量分析表によつて其吸着力又は脱色力を相互判定する事は不可能である。然し大體酸性白土の定量分析の結果は

珪 酸 (SiO_2)	60% 以上
アルミナ (Al_2O_3)	15% 以下
灼熱減量	10% 内外

外に酸化鐵 (Fe_2O_3)、苦土 (MgO)、アルカリ ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) 1~5% 宛を夾雜物として含有するものと見做し得るのである。

各地産酸性白土の定量分析結果數多あれども前記と大同小異なるを以て省略する。

分析表 (第1)

Table with columns: 産地 (Origin), 珪酸 (Silica), 礬土 (Alumina), 酸化鐵 (Iron Oxide), 石灰 (Lime), 苦土 (Magnesia), アルカリ (Alkali), 灼熱減量 (Ignition Loss), 合計 (Total), 備考 (Remarks), 分析者 (Analyst).

分析表 (第2)

Table with columns: 産地又は名稱 (Origin or Name), 珪酸 (Silica), 礬土 (Alumina), 酸化鐵 (Iron Oxide), 石灰 (Lime), 苦土 (Magnesia), アルカリ (Alkali), 灼熱減量 (Ignition Loss), 合計 (Total), 備考 (Remarks), 分析者 (Analyst).

構造式 最初に著者が大正8年6月に發表報告したる酸性白土の本體に關する研究を記し、先づ參考に供する。前掲の定量分析(第1表)にありては水分の含有量一様ならざるを以て相互組成分の比較に不便である。故に之を一様とする爲めに白土を100度に乾燥したるものとし、之を基準として各白土の重量示性分析百分率を示す事とした。其結果は次の表の如くである。

	珪酸	礬土	酸化鐵	石灰	苦土	アルカリ	灼熱減量	合計
小戸白土	72.19%	16.39%	2.73%	1.16%	1.17%	0.70%	5.07%	99.41%
大槻白土	71.53	17.74	2.63	0.62	1.65	1.07	6.48	101.72
赤谷白土	72.24	16.31	2.40	2.12	2.80	0.78	3.95	100.60
岡澤白土	68.30	17.51	2.71	1.07	0.85	1.29	6.64	98.40
笹目白土	68.48	14.34	2.95	1.13	1.71	1.19	9.96	99.76
糸魚川白土	68.60	14.13	3.04	1.32	3.78	0.66	9.63	101.16
喜多方白土	67.86	16.72	3.14	2.31	3.41	1.06	6.90	101.40
野澤白土	66.74	16.93	2.50	2.37	2.42	1.40	8.61	100.97
陸前白土	67.13	18.40	3.50	1.03	0.69	1.77	7.39	99.89
榮谷白土	64.11	19.78	2.73	2.08	1.53	0.69	9.65	100.57
フーラス アース	61.00	15.10	4.56	2.46	4.69	0.62	11.31	99.74
(A) フロリ ダ・アース	58.41	24.94	4.20	1.99	0.55	0.55	9.79	100.43
(B) フロリ ダ・アース	57.57	25.91	4.18	2.39	0.56	0.66	9.72	100.99
信濃陶土	45.27	38.42	0	0.14	0.04	0.60	15.96	100.43
小金井壤土	43.33	33.63	3.65	1.96	0.44	0.68	17.85	101.54
火山灰	53.01	27.97	3.85	2.68	0.30	1.84	11.34	100.99
玉 髓	94.92	1.32	1.07	0.83	0	0.78	1.20	100.12

右定量分析表は頗る興味がある。地質上の分布に従つて整然と白土の成分に差異ある事である。小戸区内の大槻・赤谷・岡澤産白土は略同一にして喜多方・野澤區の分は夫々又略同一である。

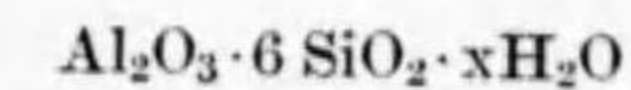
予は酸性白土の化學式を推定するに當つてクラーク氏(Clark)の方法を採用した。(The Constitution of the natural Silicate) 基本分析の結果を左表に掲ぐ。

	珪酸	礬土	酸化鐵	石灰	苦土	アルカリ	水分	計
(甲)小戸原 土4種平均	62.36%	14.35%	2.36%	1.16%	1.07%	0.56%	18.27%	100.13
(乙)小戸白 土製品(1)	66.35	15.07	2.51	1.07	1.08	0.64	12.74	99.46
(丙)小戸白 土製品(2)	71.99	16.81	2.58	1.30	1.87	0.85	5.16	100.56

酸化鐵以下を礬土に改算し其近似數値を求め之に對する化學式を計算するときは次の如くである。

	實驗數	換算數	近似數	近似數の化學式
甲 { 珪酸 礬土	62.36% 14.35	62.42% 19.30	63.25% 17.87	$Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 6H_2O$
乙 { 珪酸 礬土	66.35 15.07	66.91 20.23	67.50 19.07	$Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 4H_2O$
丙 { 珪酸 礬土	71.99 16.81	71.08 23.81	72.36 20.44	$Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$

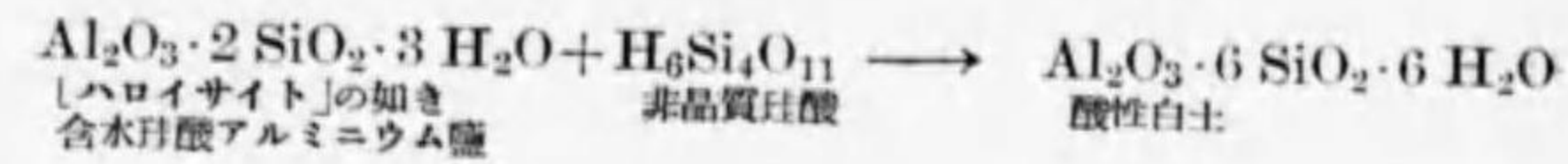
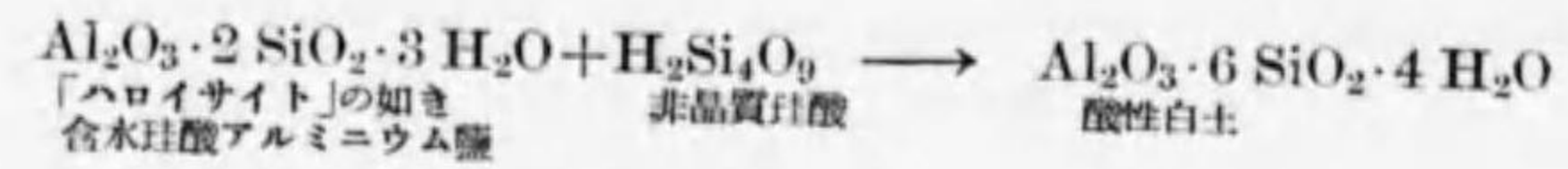
即ち小戸酸性白土中礬土と珪酸との比は1對6の比である。水分の含有量は乾燥加熱の度合に依つて異なるのである。依つて酸性白土の代表白土たるものゝ綜合式は



と推定するのである。

綜合式は前記の如くであるが、後章に記するアルカリに對する溶解度其他

よりして既に成因に於て記したる如く、白土は包水珪酸アルミニウム鹽（ハロイサイトと假定する）と非晶質珪酸との複合物である。此關係を化學式にも表示し得るのである。



次に各産地の製品に就て前記同一の計算法によつて礬土と珪酸との比を見るに前記小戸白土とは相違する。即ち

	珪 酸	礬 土	水 分
小戸區酸性白土四種平均	71.08 %	23.81	5.11 %
笹目區酸性白土二種平均	68.12	23.18	8.70
喜多方白土・野澤白土平均	65.46	26.98	7.56
石川縣茶谷産酸性白土	63.40	27.05	9.55
フーラーズ・アース	59.86	29.03	11.11
フロリダ・アース二種平均	57.92	32.33	9.75

是等に就て見るに礬土對珪酸の比は必ずしも1對6ではない。蓋し成因の章に記したる如く産地を異にするもの、内には純粹なるもの少なく夫々陶土、玉髓又は基岩の成分類を夾雜するに歸因するならんと推定するのである。而して不純物を夾雜するに伴ひ珪酸の量は減じ礬土量を増加し、定量分析の結果は陶土に近きものとなるにあらずやと思はる。

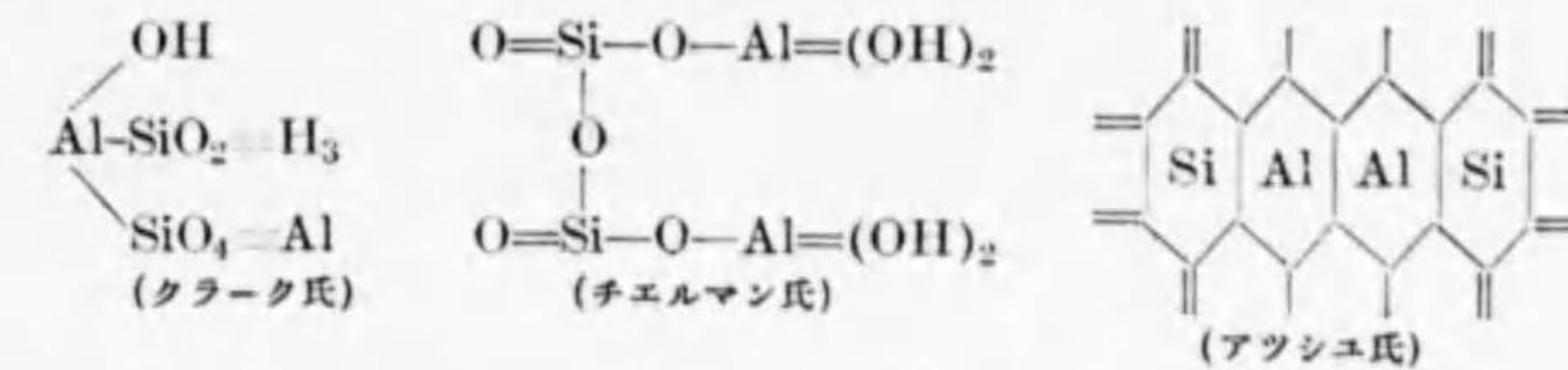
小戸白土の如きは従來石油類の脱色に於ては品位優良である。而して其外觀よりするも均一性にして先づ酸性白土としては理想的良質品と思はれるのである。

前に記したる如く今日粘土礦物として表記さるゝものには左記がある。

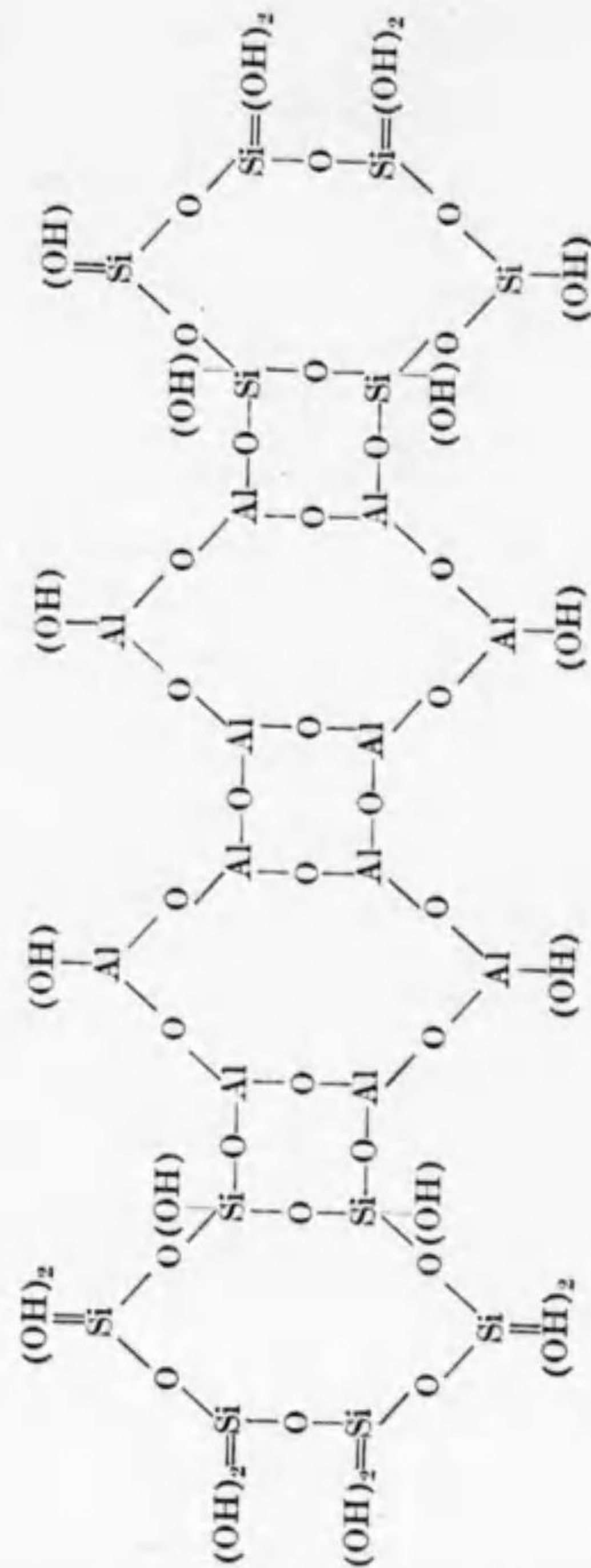
	礦 物 名	化 學 式
カオリナイト	Kaolinite	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
ハロイサイト	Holloysite	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{aq}$
ニュートナイト	Newtonite	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
シモライト	Cimolite	$2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
モンモリロナイト	Montmorillonite	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{ap}$
ポロヒライト	Phorophyllite	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
アロフアン	Allophane	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
コリライト	Collyrite	$2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
シュリュツテライト	Schröterite	$8\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

上表の内第一のカオリナイトは分布廣く陶磁器其他粘土工業に關係あるを以て比較的研究されて居るも、之を除く以外の包水珪酸アルミニウム鹽に關しては殆んど研究されて居らない有様である。又カオリナイトと雖其化學的構造式は全く判明して居らないのである。之に關し數多の報告があるが参考の爲めに下にカオリナイトの構造式を記する。

カオリナイトに對する推定構造式には左記三氏のものがある。



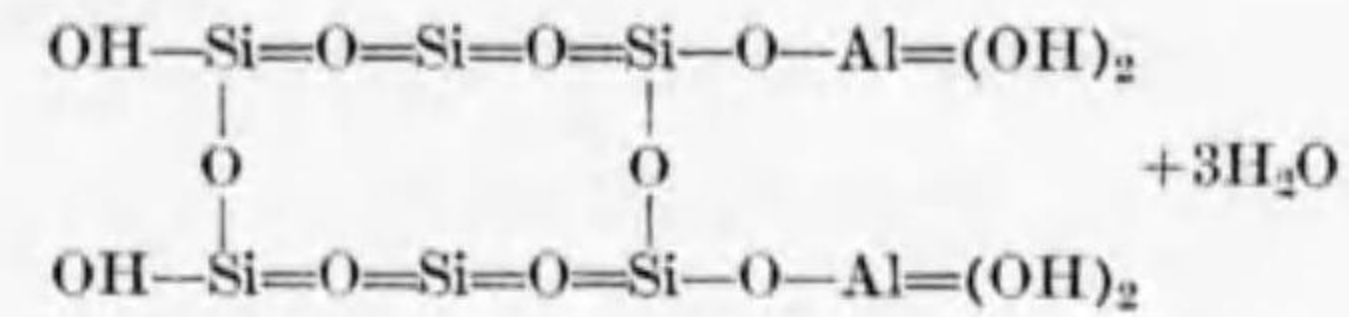
式の内 W. Asch and D. Asch 氏のものゝは1911年の發表にして所謂ヘキサイト及ペンタイト説である。SiもAlも亦炭素の如く環狀化合物の構造を取り得るものと説き前式を與へたるものである。詳しく記せば左の如くである。



上三種の構造式は勿論假定的なものにして何れが眞に近きか判明せぬ。唯諸反應を説明するに便利の爲めに假定されたものと思はれる。

予は最初酸性白土は非晶質包水珪酸アルミニウムのハロイサイト ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{aq}$) とナルト・4・珪酸無水物との緊密なる一種の複合體なる

事を主唱した。而して眞の化合物にはあらざるを以て構造式は記し得せざる事勿論であるが其諸反應を説明するには恐らく次の如き状態にて複合物を構成し居るならんと考へたのである。



酸性白土の綜合化學式は $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ なるも其實は構造式を有せず非晶質包水珪酸 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{aq}$) の如きと同じく非晶質包水珪酸 $4\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ との緊密なる混合物又は複合物であると推定した。

其後外國にありてフーラス・アースの主要成分を研究せる鑛物學者があり其主要鑛物は恐らくモンモリナイト (Montmorillonite) なるべしと。山本研一氏の各方面よりの精細なる研究によつて酸性白土は晶質モンモリナイト ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) + aq と非晶質珪酸 $x\text{SiO}_2 \cdot y(\text{H}_2\text{O})$ との複合物ならんと推定されるに至つたのである。但し此モンモリナイトの化學成分には種々の異説がある。其構造式も従つて無論判明せない。従つて今日の處酸性白土に関する構造式を論及するが如きは不可能であるが著者の昔時の報文を其儘前記の如く記念的に記載したのである。猶次の第五章中本體たる鑛物に関する記事を参照されん事を望む。

第 6 章 酸性白土の本體

本體を記するに先ち玉髓、酸性白土、陶土、コロイド壤土及ボーキサイト等の Al_2O_3 對 SiO_2 の關係を表記する。表中 (1) より (6) に進むに従ひ珪酸の量は減少し其反對にアルミナの量は増加する((3) は除外)

		綜合示性式	組成式
(1)	玉 髓	$(\text{SiO}_2)_x$	
(2)	酸 性 白 土	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] + [4\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$
(3)	一般包水珪酸塩	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$	
(4)	カオリナイト	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
(5)	コロイド壤土	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}] + [a\text{SiO}_2 \cdot b\text{H}_2\text{O}]$
(6)	ボーキサイト	$(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$	

上表中酸性白土の主構成礦物をモンモリロナイトとすれば $[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}] + [x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}]$ である。

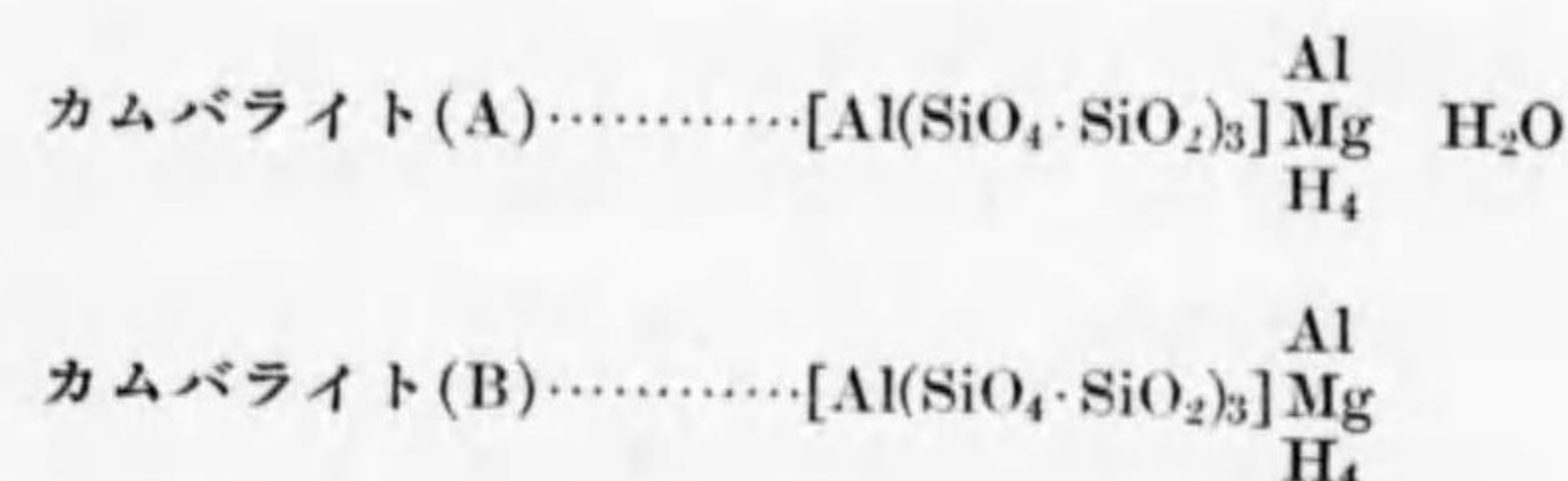
酸性白土は水酸基を多く含有する點に於て特徴があると思ふ。酸性白土が或る物質に對して作用する場合に水酸化鐵又は水酸化アルミニウム等と同一類似反應を呈する點は此點によると思はれる。

著者は數多實驗結果酸性白土のアルカリに對し溶解し易き點並に後記地質成因等より推定して酸性白土なるものは單一の包水珪酸アルミニウム鹽ではない。包水珪酸アルミニウム鹽と非晶質珪酸との複合物であるとした。即ち定量分析の結果示性式としては $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ であるが其實は $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (例へばハロイサイトの如き) と $4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (オルト四珪酸無水物の如き) との如きが緊密に結合したものであるとしたのである。

以下其後酸性白土の本體に關する研究者の論斷を記載する。但し其要點のみを記する。詳細は卷末に附記せる各研究者の報文を参照されん事を望

む。

磯部甫、渡邊得之助氏は X 線觀察に依り酸性白土は皆同様なるスペクトル廻折線を生じ結晶質なる事を示す事實より直ちに論斷し酸性白土は一種の粘土礦物であるとされた。磯部氏は北蒲原郡小戸白土には左記の構造式を與ふべしとされ其の礦物名は「カムバライト」A 及び「カムバライト」B と付された。



上式によれば Mg も亦一主要成分となつてゐる。著者は前記の如く酸性白土は單一の礦物にあらざるを推定せるを以つて磯部氏の結論とは全く相違するものである。氏等は又合成白土に就て研究報告された。

龜山直人氏、岡俊平氏は同じく X 線觀察の結果下の如く結論されて居る。

(1) 酸性白土は X 線的に結晶性を示すを見た。(2) 産地を異にせる三種の酸性白土の廻折圖を比較し皆同一結晶物質を有する事を見出した。(3) 酸性白土の粒子を其大小に依り分離せるものの廻折圖を比較し皆同一結晶物質を有する事を見出した。(4) 以上の結果より此結晶物質が酸性白土に普遍的に存在するものであると結論した。(5) 此結晶物質は珪酸ゲルでない事を確めた。(6) 此結晶物質は石英・陶土・各種含水酸化鐵及び含水アルミナでない事を確めた。(7) 以上の如く此結晶物質は酸性白土中に夾雜する可能性多き物質に非ざるを以つて恐らく酸性白土の質量の大部分をなす本體なるべし。

龜山・岡氏は次に白土及び其作用に就て報告されて居る。本體が結晶體で

ある事を認めたので此本體を假定して白土に就て從來知られたる諸性質が此假定の本體で矛盾するか否かを論述した。即ち小林久平氏等の研究から酸性白土の礬土と珪酸の分子比が1:6であること。天然に長石 $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ 又は $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ などの1:6の分子比のものが多く此長石のアルカリ (K_2O , Na_2O) を水を以つてした $H_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ 一種の礬土珪酸水和物 (Alumino-Silicate hydrate 又は Hydroaluminosilicate) を假定し此假定の礬土珪酸水和物の結晶粒とした時、酸性白土の比重 (2.7~2.9)。屈折率1.52。酸性作用。粒子の大きさ。アルミニウム溶出量。吸着作用。色素吸着量より粒子の大いさの算出。加熱による變化其他の作用等を説明し得るや否やを論じ大體に無理のないことを結論されて居る。

要するに龜山氏等は磯部氏等の如く X 線によつて結晶を認めたる點より白土を單一の結晶物質と見做されてゐる。而して $Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O$ の如くなるを以つて曹達長石 $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ の内 $[Na_2O]$ が $[H_2O]$ に置き換はりたるが如きものと斷定されて居る。猶進んで酸性白土類似物質の合成に關して報告されてゐる。

山本研一氏は各種白土・岩石及び鑛物の多數に就て X 線觀察を施し且又アルカリに對する非晶質珪酸の溶出度曲線。熱天秤に依る研究。定量分析の結果等を基礎として白土の本體を論じ結局酸性白土は含水珪酸アルミニウム鹽(結晶)と含水珪酸(非晶質)の複合物であると斷定し酸性白土の定量示性式は $Al_2O_3 \cdot 8SiO_2 \cdot xH_2O$ を以つて表示し得るとした。此 x は 2~3 である。而して晶質珪酸アルミニウム鹽と非晶質珪酸の兩者を區別せんとし小戸、糸魚川及び鶴岡三種の酸性白土を供試品とし各 5g を取り、之を恒温槽 (70度) に於て苛性曹達液 (2 規定) にて處理し後鹽酸 (6 規定) にて水酸化鐵等の不純物を除去し充分水箆して少量の砂質分及基岩鑛物質を分離し、之を乾燥

細末し之等に就て定量分析を行ふた。此物は大體 $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$ に相當する。一方溶出したる珪酸量は白土に對し 20~40% にして分子量對比は (2~5) SiO_2 である。市販酸性白土十數種定量の結果アルミナ對珪酸の比は 1:6 乃至 1:11 であつて一定しては居らぬ。恐らく非晶質珪酸の量は白土成生期に於ける状態によつて變化する結果と思はれる。要するに酸性白土の本體は $[Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O]$ と $(2\sim5) SiO_2 \cdot yH_2O$ とより成るものであると。

酸性白土は産地の相違による異種夾雜物の影響により弱き廻折線に差あれども總てを通じて同じ特殊の X 線廻折線の存在するを認めた。是は酸性白土屬粘土 (邦産酸性白土, フーラス・アース, 米國産酸處理土の原土, 獨逸産活性白土の原土, 或種石英粗面岩又は凝灰岩よりの分解成生物, 或種黑色頁岩等を包含するは常に同一の結晶性物質を含有する證據である。此結晶物質の結晶構造を知らん爲め X 線粉末結晶分析法を應用して其格子常數を求め、更に定量分析及びアルカリ溶液に對する溶解現象を參酌して之を検討し、其結果該結晶物質は珪酸アルミニウム鑛物にして化學式としては $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ である事を發表報告した。此結晶鑛物の比重は 2.6 である。X 線分析の結果によれば此結晶物質は 6 方晶系に屬する。單位體の容積、分子量、比重等を基礎として計算すれば 1 個の 6 方單位體中に包含せらるゝ分子數 4 よりなる。従つて單位體中には $8H; 8Al; 16Si$ 即ち $8+8+16 \times 4=80$ 個の原子が存在する。又酸性白土の光學的性質を偏光顯微鏡により觀察するに一軸性結晶である。晶帶光學性は正にして結晶は負性を示す。即ち軸率 1 より小、横軸の方向に發達せる結晶であるが微細の爲めに六方晶形なるか、正方晶形なるかを決定する事は出来ない。然し前記の如く X 線的觀察によつて前者たる事が判明したのである。一方熱天秤に依る白土水分失量の測定其他よりして白土の一成分は (3~5) SiO_2 なる事を確定したのである。

研究の結果は次の如くである。酸性白土は結晶性珪酸アルミニウム及び非晶質珪酸より成る、前者の實驗式は $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ に相當する。此示性式の天然粘土礦物中にはパイロフィライト及びモンモリナイトがある。然るに前者は X 線的には酸性白土中の結晶物質とは異なつて居る。従つて白土中の結晶礦物は恐らくモンモリロナイトならんと云ふにある。

天然に産する岩石・礦物は環境により種々の夾雜物を伴ふ。酸性白土本體として結晶性珪酸アルミニウムが骨格をなし種々の割合に非晶質珪酸が緊密なる同伴者として存在するものにして酸性白土の價値は後者非晶質珪酸の質及び量に重大なる關係を有するものである。山本氏は非晶質珪酸含有量多きもの程一般に吸著、脱色力大であると結論されて居る。

要するに酸性白土の本體に關しては著者は其綜合式を $Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot xH_2O$ とし、然かも其内容はハロイサイトの如き珪酸アルミニウム鹽 ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot xH_2O$) と非晶質珪酸 ($4SiO_2 \cdot xH_2O$) の緊密なる複合物であると推定して居つたのである。之に對し X 線研究の結果酸性白土が廻折線を與へ結晶を示す點より龜山氏等は本體は $H_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ならんとし又磯部氏等は粘土類礦物にしてマグネシウムが其一成分をなすものとして之に「カム巴拉イト A」及び「カム巴拉イト B」なる名稱を與ふべきものであるとされたのである。然るに山本研一氏は數多の實驗を基礎として酸性白土の本體はモンモリロナイトの如き結晶粘土礦物 ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$) と $(2 \sim 5) SiO_2 \cdot yH_2O$ の如き非晶質珪酸の複合物であると推定されたのである。

著者は當初酸性白土研究に當り酸性白土は包水非晶質珪酸鹽並に包水非晶質珪酸より成るゲルより成り此水分が酸性白土に一種特有の諸性質を賦與するものと考へた。山本氏は白土内の非晶質珪酸は白土の諸作用に重大な關係を及ぼすものであるに依り、白土本體を論ずるに當つては之を無視する事は

出來ないと説いて居る。

著者は又最初酸性反應を呈する現象は、含有珪酸ゲルに基因するにあらずやと考察し、各種の製法に依り夫々各種の珪酸ゲルを調製して夫々其酸性反應の有無に就て實驗したるも、竟に明瞭なる斷定を下す事が出來なかつたのである。蓋し當時の製法は何れも調製工程に於て、鑛酸を使用するの故であつた。然るに龜山氏及岡氏は電氣透析法によつて純粹なる珪酸ゲルを調製され、之れに就いて種々研究された。而して人工的な酸性白土を得んとし所謂合成白土の製造を實驗され、此物に就て天然酸性白土の諸性質作用を比較された。磯部市氏も亦合成白土を調製研究された。是等は興味あるも此處に省略する。右掲記の報文は文献集に記載してある。山本氏の「酸性白土中の結晶性珪酸アルミニウムの實驗式」は工業化學雜誌昭和9年5月號にある。前記報文類は本體に關係深きを以て一讀されん事を望む。

之を要するに酸性白土は主として石英粗面岩逆發期に於ける曹達長石の變成物にして其本體は包水珪酸アルミニウム鹽の一たるモンモリナイト (Montmorillonite) ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O + aq$) と非晶質珪酸 ($xSiO_2 \cdot yH_2O$) との複合物であると推定するのである。

酸性白土と邦産ベントナイトとの關係は後編に記載する。



第7章 外國産脱色用アース類

予は物理的性質及び化學的性質より推定し、英フーラーズ・アース及び米フロリダ・アース等は我酸性白土に類似のものである事を實驗の結果により知つた。其後獨逸産活性白土數種並に其原土フランコニツト (Frankonit) を入手したのである。予の共同研究者山本研一氏は十數年引續き酸性白土に關する數多物理化學的の研究を行はれた。而して十數種の外國産脱色土に就き X 線的研究其他の實驗を精細に施し其結果フーラーズ・アース、フロリダ・アース、酸處理粘土、フランコニツト等の多數は皆同一の廻折線を呈し、從つて同一種屬の結晶構造を有する事を確め、更に是等結晶礦物の化學的組成、酸アルカリに對する性質等を綜合し、前記數多の脱色土は我酸性白土と同様に同一礦物を主成分とする粘土類なる事を總括し、是等を酸性白土屬粘土と稱すべきを主唱された。之等外國産粘土類に關する外國に於ける文献報告は各編各章に挿入記載して、我酸性白土と比較參考に供するも此處には先づ其沿革を略記する。

フーラーズ・アース (Fuller's earth) (英) 1820年英國ハムプシャイヤ州地内にフーラーズ・アースを初めて發見すとある。1898年之を亞麻仁油の精製脱色に供せりと云ふ。之に先だち 1889年シェツパード氏 (W. A. Sheppard) は既にアースの洗滌及び精製装置に關する特許を得て居る。1893年にクリーフ附近ダンニグ地方のアース工場に關する記事がある。デーナ氏 (Dena) 著礦物學中フーラーズ・アースに關する記事があるが、極めて簡單のものである。英國は最初合衆國及び獨逸に向つて年々多量のフーラーズ・アースを輸出して居つたが、米國でフロリダ・アースが産出する様になつて次第に其生産も輸出も減する様になつた。英國フーラーズ・アースの

90% 迄はサーレー州のレーゲート地方に産し、フーラーズ・アース・ユニオン會社の手で製出されて居る。此外にナットフィールド地方に産するサーレー・フーラーズ・アース會社が經營して居る。全英國アースの生産額を見るに大正2年 (1913年) には 31,609 噸、大正8年 (1919年) には 24,784 噸と減少して居る。

フロリダ・アース (Florida earth) (米) 1893年フロリダ州クインシー地方にフロリダ・アースを發見すとある。(The Mineral Resources of the United State, 1909, 738) 然るに之れより先き 1891年にブランナー氏 (J. C. Branner) は同州アレキサンダー市附近より既にフーラーズ・アースに酷似せる粘土を發見し居れりと發表して居る。此ブランナー氏の報告は定量分析の結果もあり、興味ありしを以て再訂増補の「酸性白土」に掲載して置いたが此處には省略する。

明治44年 (1911年) に於ける米國內アース (フロリダ・アース並にダコタ・アース) の生産會社は 10社であつて其産地は次の如くであつた。

フロリダ州エレントン (Ellenton, Fla.) 同州ミッドウェー (Midway, Fla.) 同州クインシー (Quincy, Fla.) 同州ガツドステン (Gadsten, Fla.) ジョルジャ州アプルガス (Apulgas, Ga.) 同州ドライブラウチ (Drybrauch, Ga.) アルカンサス州フェーヤプレー (Fahrplay, Ark.) テキサス州ファウエツチ (Fawich, Tex.) 同州ブルレソン (Bruleson, Tex.)

大正6年 (1917年) の記事に依るに生産業者の主なるものはフロリデン會社 (商品名フロリデン (Floridin) ゼネラル・レダクシオン會社、レスター・クレー會社及びジョン・オルソン氏等である。

大正11年 (1922年) の記事に依るにシカゴ市のフハネス會社はペンシルヴァニア州マーサー郡クラークスビルに於てアースを發見し、製粉工場を新

設した。工場の原動力150馬力である。粉碎用ミル、2個のクムマー式回轉乾燥機及び100封度のハンマー・ミル等がある。ハンマー・ミルは1日乾燥原土5~8噸を粉碎する能力である。ハンマー・シャフトの速度は1分間400~600回轉である。次に白土はブルベライザーにかゝりて微細末に粉碎され篩にて篩別され製品となるのである。工場生産能力毎8時間60噸である云々。(Chem. Met. Eng. March, 29, 1922) 又スタンダード石油會社は同年イリノイ州のオルムステット近傍のカレドニア地方にフロリダ・アースの産地を買収し製造に着手したりと。

米國フーラス・アースの大正元年(1912年)以降の年産額及び価格は次の如くである。

	フロリダ・アース 産額(噸)	同上價格(弗)	山元=於ケル平均 一噸當價格(弗)
1912年	32,715	255,177	7.80
1915	47,901	375,368	7.92
1919	106,145	1,457,370	13.73
1922	138,944	1,699,285	12.23
1931	149,134	2,247,623	15.07
1933	234,152	3,356,482	14.34
1934	335,644	4,326,705	12.89
1935	227,745	2,230,229	9.79

大正元年以降4~5年に亘り英國よりのフーラス・アースの輸入は年々約2萬噸であつた。後漸減して大正11年頃には1萬噸に下つた。フロリダ・アース紐育渡しの價格は當時は噸16弗であつた。

最近に於ける米國産フーラス・アース(主産地はフロリダ)の年生産販賣數量は次の如くである。

	年平均生産販賣量	輸入數量
1925~1929年	261,640米噸	8,118米噸
1930~1934年	259,354	4,708
1935~1937年	228,242	2,651

最近各年の生産量及價格

	生産數量	價格
1935年	227,745米噸	2,230,229弗
1936年	230,814	2,264,978
1937年	226,165	2,296,094

用途別(米噸)

	鐵油用	植物油用	其他	合計
1935年	202,525	21,496	3,724	227,745
1936年	202,809	22,489	5,516	230,814
1937年	200,705	20,404	5,056	226,165

生産量の65%内外はフロリダ州及ジョルジャ州産である。

ワルケル・エルデ (Warker-erde) (獨) 獨逸産で布を晒す土と云ふ名稱である。1909年バイエルン地方で發見され商品名はババリット (Babarit) である。斯種粘土の生産額を見るに1910年は16,997米噸、價格133,040弗平均1噸の價格7.9弗、同1912年は17,960米噸、價格143,594弗、平均一噸の價格8弗であると報ぜられて居つた。大正11年(1922年)ババリット二種を入手し、我酸性白土の脱色力と比較せるに其品位は劣等である事を知つた。昭和6年5月(1931年)當時獨逸留學中の永井彰一郎氏の好意により、獨逸活性白土の見本數種、並に其一原料たる粘土フランコニット S (Frankonit S) を入手する事が出来た。此原土を常法の如く處理し、粉末と

し、其脱色力を我酸性白土に比較せるに是亦前記と同じく其品位は我酸性白土より劣等である事を知つた。

要するに獨逸にありては我酸性白土の如き天産品其儘の優秀なる脱色土は産出せざるものゝ様である。此處に於て獨逸にては酸を以て處理して優秀なる脱色土の製出に志し、今日の活性白土 (German Activated Clay) の生産を見るに至つたものである。フランコニツト S 其他適當なる粘土を撰び各商品名の活性白土を製出して居る。是等の記事は本編活性白土の章に記載する事とする。附記するが米國に於ても酸處理粘土 (Acid Treated Clay) が商品として發賣され、是亦入手試験せるが我國産の活性白土の功果には、遙かに及ばないのである。

酸性白土屬粘土の生産額 要するに予は酸性白土の生産額を次の如く推定するものである。

		名 稱	推 定 年 産 額 (英噸)
日	本	酸 性 白 土	30,000 噸
英	國	フーラース・アース	25,000
合	衆	フロリダ・アース等	300,000
獨	逸	ワルケル・エルデ	30,000

表記の外に本邦及び獨逸に於ては活性白土を産するのである。活性白土の原料粘土は酸性白土の一種である。

本體たる鑛物 著者は既記の如く酸性白土は包水珪酸アルミニウム鹽と非晶質珪酸の複合物なると説き、此包水珪酸鹽は恐らく Halloysite なるべしと推定したものである。然るに山本研一氏の研究進むに従ひ、或は Montmorillonite ならんと考察したが、山本研一氏は各方面より精細な検討を加へ Montmorillonite なる事を略斷定せられたのである。

最近外國に於て漸くフーラース・アース又はフロリダ・アースの主成分たる鑛物の研究が始まつた。其報告を調査したるに是亦 Montmorillonite なりとの説が多い様である。之に反する説もある。以下是等を参考資料として記する。

F. Kerr 氏の報文。化學分析光學的研究及び X 綫析線の研究の結果 Montmorillonite はフーラース・アースの主要成分として採用して可なり、從來 Smectite をフーラース・アースの主要成分として記載したるが今後は Montmorillonite と改め、Smectite は鑛物名より削除すべきであると。(Am. mineral. 17, 1932)

R. E. Grim 氏。イリノイス州 オルムステツド産フーラース・アースは暗灰色乃至は淡褐色を呈し、裂目は介殼狀であつて塊狀で産し層をなしては居らない。化學分析、加熱による脱水曲線、光學的及 X 綫の諸研究の結果、此のアースの主要鑛物は Montmorillonite なる事を確めた。又共存鑛物を其の多量のものより順次に記すれば石英、Muscovite、Glauconite 及び非晶質珪酸の順である。フーラース・アースの成因は Bentonite origine である。又イリノイス州産以外のフーラース・アース 14 種に就いて實驗せるに何れも同一の結果である。(Econ Geol, 28, 1933) (Chem. Abst. 1933)

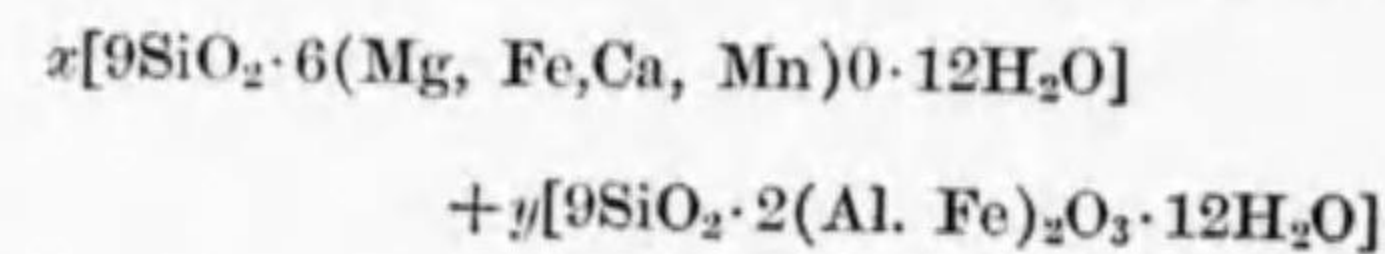
V. T. Allon 氏のフーラース・アースの鑛物學的考察及び成因と題する報告は前記と同一様の報告であると思はるれど、参考の爲に記載する。Stoddard 及び Scott 地方にはイリノイス州と層位を同じふする鑛床に粘土の厚層がある。光學的觀察の結果、此粘土は 80~90% が Montmorillonite である、共存鑛物として石英、Muscovite、Glaunite 及び非晶質珪酸がある。猶少量含有せられて居る鑛物を挙げれば長石、Tourmaline、Kyanite、Epidote、Rutile、Zircon 及び Leucoxene がある。鑛床の下部層の状態より察するに

此鑛床の成因は主として火山ガラス (Volcanic glass) の交替 (Alteration) によつてあらう。(Econ, Geol, 29, 1934)

フーラス・アースの鑛物に関しては又 Congress Intn, met, 1935. に下記の如き記事がある。フーラス・アースは3種の型がある。即ち

- (1) ハロイサイト型 (Halloysite)
- (2) モンモリロナイト型 (Montmorillonite)
- (3) アタプルジャイト型 (Attapulgite)

ピライト (phyllite) は全くハロイサイト又はモンモリロナイトと異なるものである。但し Al の含有量が次第に減じてセピオライト (Sepiolite) に移行する傾向がある點に於ては同類型の鑛物である。アタプルジャイトは10Aで之れに相當するものがピライトで其の化學式は $\text{Si}_3\text{O}_2(\text{Al}_{12}\text{O}_3\text{Mg})_2\text{H}_8$ である。フーラス・アースの主成分と題して Chem Abst, 1935 に下記の記事がある。原報は Jacques de Lapparent Compt, rend, 201, 481~3 (1935) とある。淡綠色の吸収劑粘土 (phyllite) に "Attapalgite" なる名稱を付與せんとする。此物は2種ある。(I) 佛國 Vaucluse 産 (II) Georgia 産。兩國共 Kaolinite, halloysite 又は Montmorillonite とは全く異なるものである。其組成は



である $x:y$ は1より小である。若し1より大なる時は即ち鑛物 Sepolite となるのである。定量分析の結果は次の如くである。

	I	II
SiO ₂	53.6 %	53.7 %
Al ₂ O ₃	10.6	9.0
Fe ₂ O ₃	6.5	3.6
FeO	0.3	0.2
MgO	4.6	9.6

CaO	2.1	1.2
Na ₂ O	0.8	0.9
K ₂ O	0.5	0.5
H ₂ O	11.6	9.7
H ₂ O +	9.4	11.6

加熱による脱水曲線は paligarshites に類似する。但し "Attapalgite" は毫も Kaolinite を含有せざる點に於て之と異つて居る "Attapalgite" は Alkaline magnesia mica より形成されたものにして其水の分子が Zeolitic なるを以て吸着力を有するべしと。(著書思ふに此 Attapalgite は Mg を多く含有する點に於て酸性白土屬粘土の内には入らざるものと考へられる。最初合衆國に於てフロリダ・アース 發見當初は何れも之をアルミニウム・マグネシウム珪酸鹽なりと記載されて居たのである。酸性白土屬粘土以外に或は脱色力強きマグネシウム含有の粘土鑛物存在するならんかとも思はるれど、本邦にありては其成因上より斯かるものは未だ發見されて居らないと思ふのである。

第8章 酸性白土の製造法

酸性白土の市販品には粉末品と粒状品との二種がある。粒状品には 20~30「メツシ」、30~60「メツシ」、60~90「メツシ」及び大小粒混合の20~90「メツシ」等の種類がある。両品とも製造法は略同一である。唯粒状品は篩別に際して使用する篩目を異にするのみである。但し原土の性質によつては粒状品の製造が困難のものもある。

一般製造工程の順序は次の如くである。

- (1) 原土の採掘及び撰土
- (2) 原土乾燥及び粉碎
- (3) 篩分及び包装

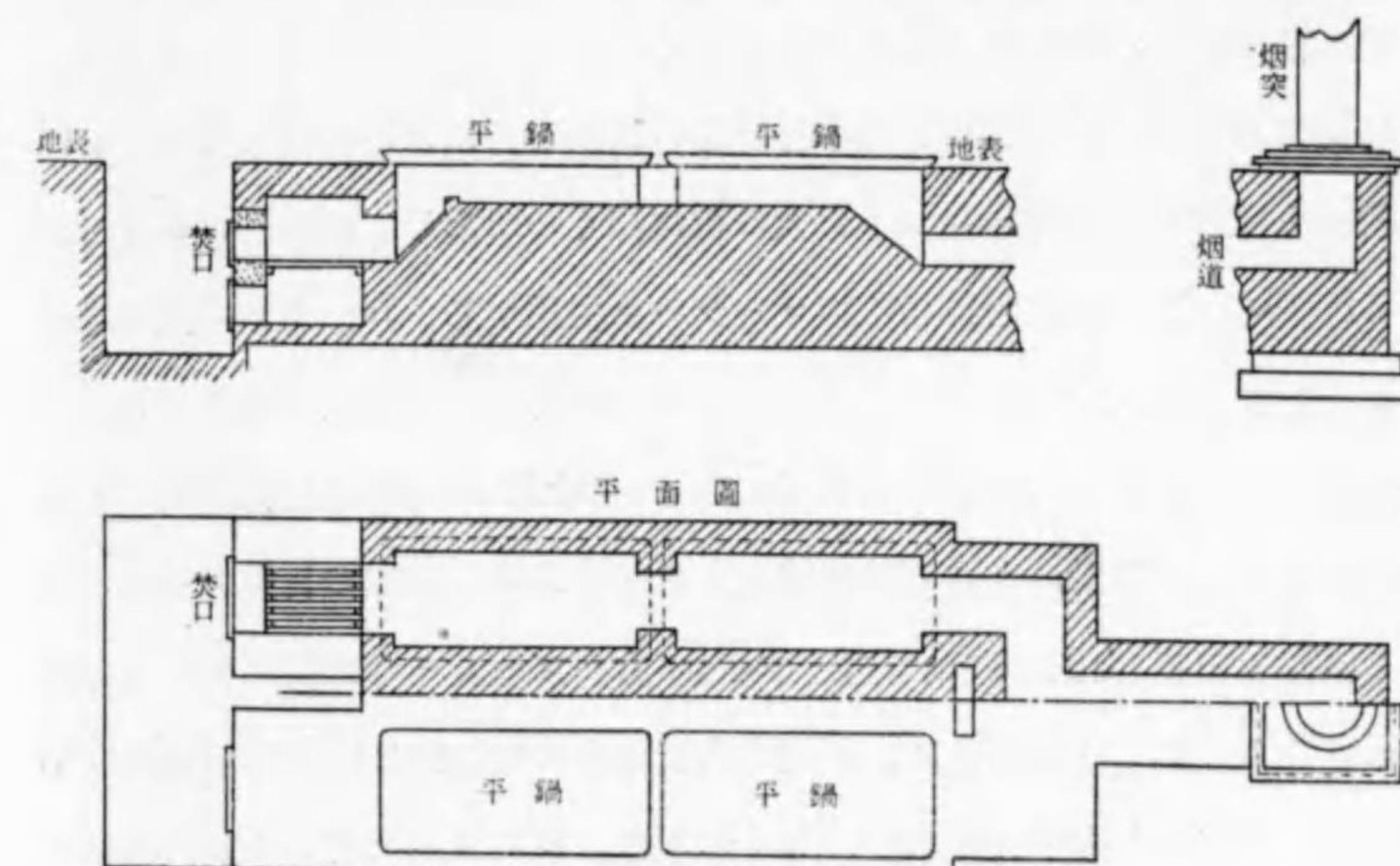
稼行に當つては最も注意して原土の採掘場所を撰定せねばならない。本邦の酸性白土は英米と異なつて多くは塊状をなして産出する。水平の互層をなして産出するものは極めて稀れである。其結果均一品位のもを大量に産する個所は少ない。従つて良質の原土を得んには充分地質探究の上稼行せねばならない。豫め産地の各處 5~10 間を隔てて深さ 4~5 尺の試掘穿孔をなし各孔より夫々見本を集め、之れが良否を検し、大體の白土量を計算し、然る後有望と見ば始めて事業に着手するを宜しとする。大塊床を産出する場合と雖も多くは數多の裂罅がある。之等の裂罅は酸化鐵等其他礦物によつて汚染されてゐる。是等接近原土は酸化鐵を多く含有する。又酸性白土所在地には之に接近して砂岩、頁岩若しくは礫岩の互層がある。往々白土中に珪砂又は礫を交ゆる事がある。夾雜物あるものは撰土の際完全に除却せねばならない。

酸性白土は多く表土を以て覆はれて居る。表土の厚さ拾數呎に達する時は

採掘に費用を要することが大である。考慮を要する。

(1) 原土の採掘及び撰土 通例は皆露天掘である。鍬又は鋤を以つて表土を除去し、白土を塊状として掘り出すのである。前記の如く往々品位不良のものも接近して産するを以て、之等は採掘後撰土によつて除去するのである。

(2) 原土乾燥及び粉碎 生土即ち原土は通例 30~40% の水分を有する。乾燥して之等の一部の水分を除くを要する。通例使用され居る乾燥装置は極めて原始的のものである。鐵板製の平鍋を使用する。即ち鍊鐵板(5×10) (即ち長さ 10 尺、幅 5 尺、厚さ 1 分 5 厘乃至 2 分) を取り其四周邊を折り曲げて高さ 3 寸余の縁を造り四隅を鉄鉸して長方形の平鍋とするのである。爐は土石又は煉瓦にて築造し、此爐上に平鍋を載せて直火にて加熱乾燥するのである。多くは 1 個の爐に 2 個又は 3 個の平鍋を載す。煙突には徑 8 寸土管を用ひ高さは 30~35 尺とする。大なる白土工場にありては斯る爐十數



第2圖 酸性白土乾燥用平鍋

個を一系列に設くるのである(第2圖参照)。

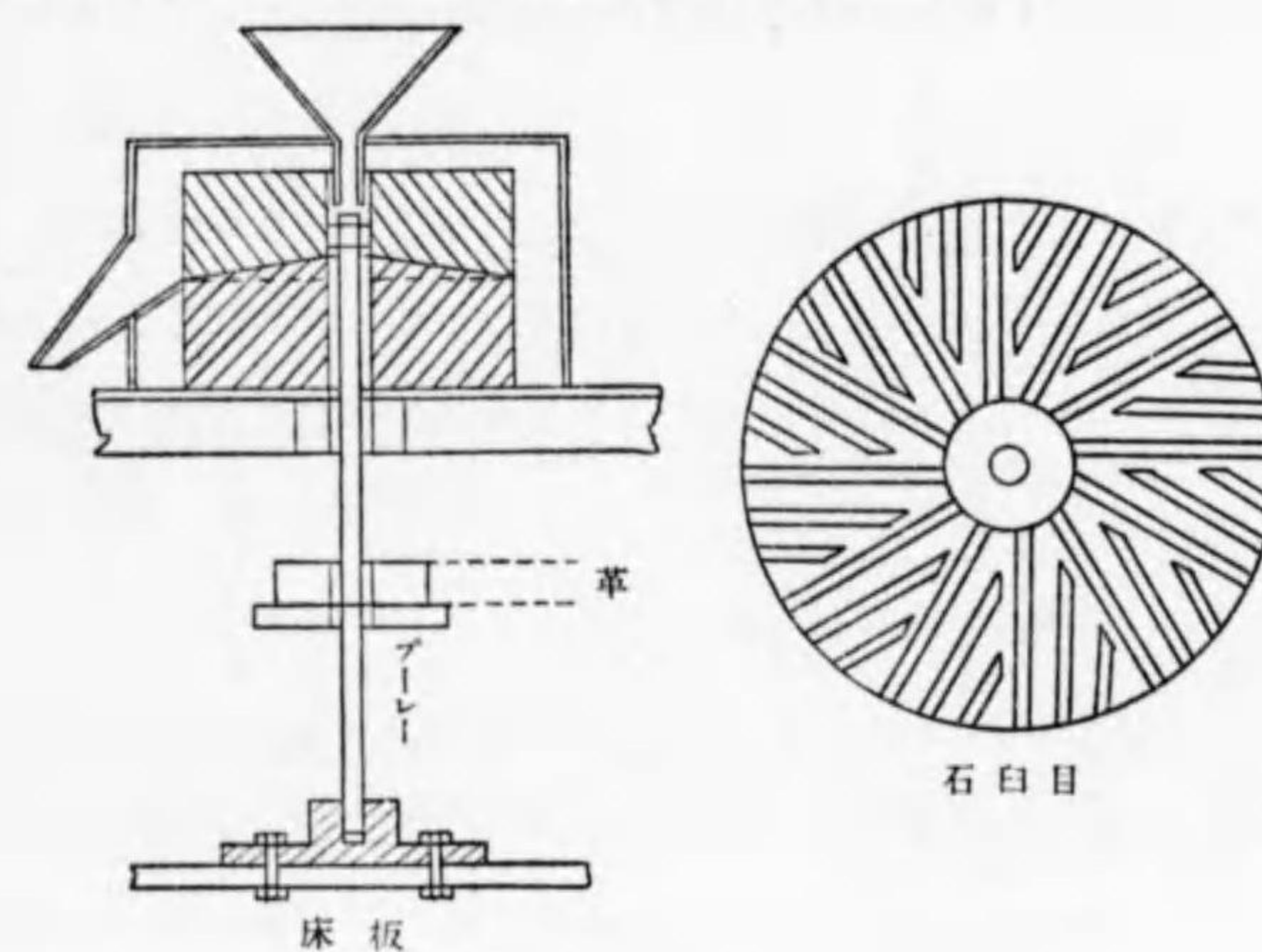
平鍋一枚には生土 50 貫匁を浅く載せ得る。乾燥すると 25 貫匁内外となる。順次平鍋2個の乾燥には 4~5 時間を要する。凡て晝夜作業なるを以つて平鍋2枚當り1日120貫(1俵20貫故大略6俵分に當る)を乾燥する事が出来る。乾燥作業前に生土を上屋に收容して天日乾燥を行ひ、水分を成る可く減ずる事が經濟上有利である。又鍋上の乾燥作業に於ても生土を拳大に破碎して乾燥する事も有利である。是等の方法を採用する時は、大に乾燥時間を短縮し燃料を節約する事が出来るは云ふ迄もない。加熱度高きに失する時は白土の脱色力、吸著力は減退する。150度内外を適當とする。

酸性白土を乾燥する時は白土は非常に硬質となる。之に水蒸氣を吹送するときは直ちに粉末となつて崩壊する。或る工場にては小規模の廻轉式乾燥爐を試用したこともあるが、設備費に多額を要すると、燃料關係上不利の點がある。一般には實行されて居らない。要は生土を均一の大きさに碎き鍋上に於て絶えず攪拌し、均一に加熱乾燥するにある。

粉碎には豫備粉碎(粗碎)と本粉碎との二段を行はなければならない。豫備粉碎とは乾燥白土塊を先づ小豆大の粒に碎くのである。これには徑5寸長さ1尺2~3寸の2個の粉碎用鐵製ローラーを使用する。ローラーの間隙を適宜に調整して丁度小豆粒大とするのである。本粉碎には石臼を使用する。石材は堅緻の御影石である。各徑3尺高さ8~9寸上下2個の組合せより成る。下臼は固定して不動、上臼のみ廻轉をする式である。石臼の目深さ6分、目立8區劃である。上臼は縦軸に定著する。下方のブーレーの回轉に伴つて回轉する。毎1分間150回轉する。石臼は木製の枠にて覆はれ粉末の飛散を防いでゐる。石臼の上方中央に木製の漏斗がある。ローラーにての小豆大粒は漏斗より石臼の中央部に送られるのである。粉末となつた白土は木製の底に

集まり更に側面底邊に設けられたる漏斗より直接に篩の内方に移されるのである。

石臼使用の便は其の廉價なると比較的粉碎量大なるとにある。又粉碎の際に發熱少き點にある。但し臼目は磨滅し易く1個月2回以上も目立を行はなければならない。生土中に硬質の砂礫又は蛋白石等を混ずるときは特に臼目の磨耗が甚しいにより撰土に注意することが此方面よりも必要である。上記の石臼を使用する時は12時間に300~400貫匁の小豆大の白土を細末にすることが出来る。第3圖に石臼粉碎装置を示す。



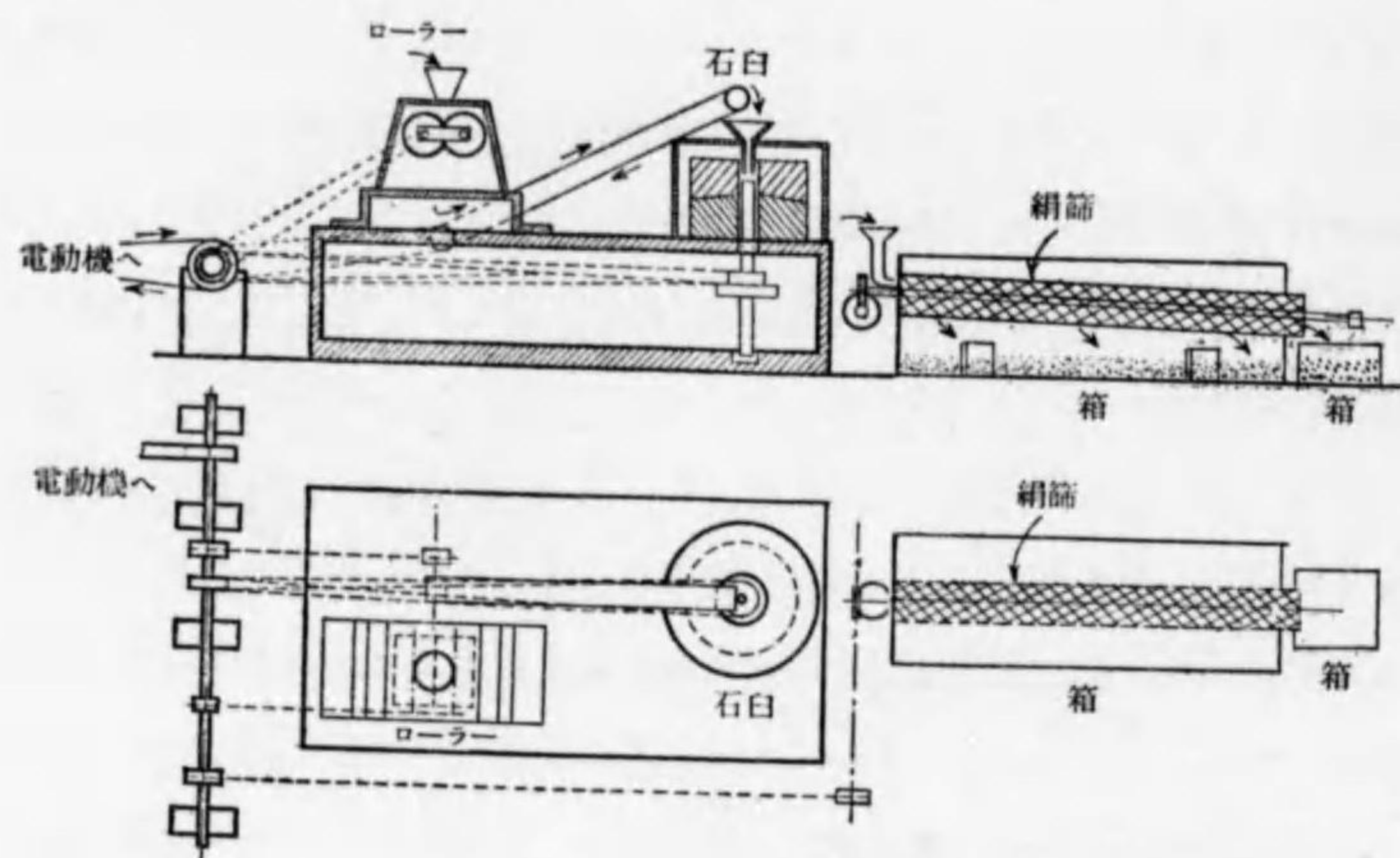
第3圖 石 臼

(3) 篩分及び包装 通例多く使用する篩は圓筒狀の絹篩である。直徑1尺8寸長8尺の圓筒に絹を張つたものである。中軸には鐵管を使用する。6尺に付き4寸の勾配を付する。2尺毎に木製枠を設け之に絹を張る。篩の回轉速度は1分間35回位である。絹篩には24番又は25番の糸絹を使用する。篩全部は木製の長方形の函に收められる。函枠と圓筒絹篩との距離は6寸内外である。篩函は石臼に近き場所に設け、石臼よりの粉末が直ちに篩

の上方より入り来る様に装置する。粉末の3分の2位は1回にて篩目を通過する。白土の細末度は効力に大影響を及ぼすを以つて絹篩の目の大きさには充分注意を要す。

篩目 100「メツシ」と稱するは一寸の距離に100の篩目があるを意味する。絹の太さと孔目の距離とは同一のものでない。故に正確を期するには使用すべき絹篩の一小片を顕微鏡下にて檢し、其絲の太さと其間隙即ち孔の距離を測定し置く事が肝要である。

第4圖は製粉装置の側面圖及平面圖である。



第4圖 酸性白土製粉装置

篩別した粉末は木函より取出し包装する。徑2尺7~8寸、高さ2尺4~6寸のハترون紙に納め、更に米俵に入れ正味19貫匁強又は20貫匁とする。是れが粉末市販品である。又輸出向きは此米俵を二重とするのである。近年は又セメント用紙袋又はメリケン袋を使用する。之等の場合正味6貫匁入りである。米俵二重輸出向きの場合は12俵を以つて1米噸とし13俵半を以

て1英噸とする。

粒状酸性白土 本邦にては粉末白土の使用が盛んであるが、米國に於ては粒状白土の使用が盛んである。前記の如く米國フロリダ・アース、英國フーラス・アースの如きは1~30「メツシ」、30~60「メツシ」、60~100「メツシ」等各種の粒状白土が市販されて居る。本邦に於ては粒状度一定し居らぬ。

外國に於ける粒状品は多くは鱗片状を呈して居る。原土が異なるものでないかとの感がある。又は特殊の製法に依るものかとも思はれる。予は福島縣野澤に發見せる白土の一種より外國産粒状白土に類似せるものを試製し得た経験がある。將來此點に猶研究を要する。我國にて粒状白土を製造する方法は單に小豆大粒状品を軽く石臼にて碎き、之を篩目の粗きものにて篩別し、其粒を調整するに過ぎぬのである。従つて外觀は鱗片状を呈して居らぬ。

フロリダ・アース フロリダ・アース製造に関する3~4報告を記載して参考に資する。

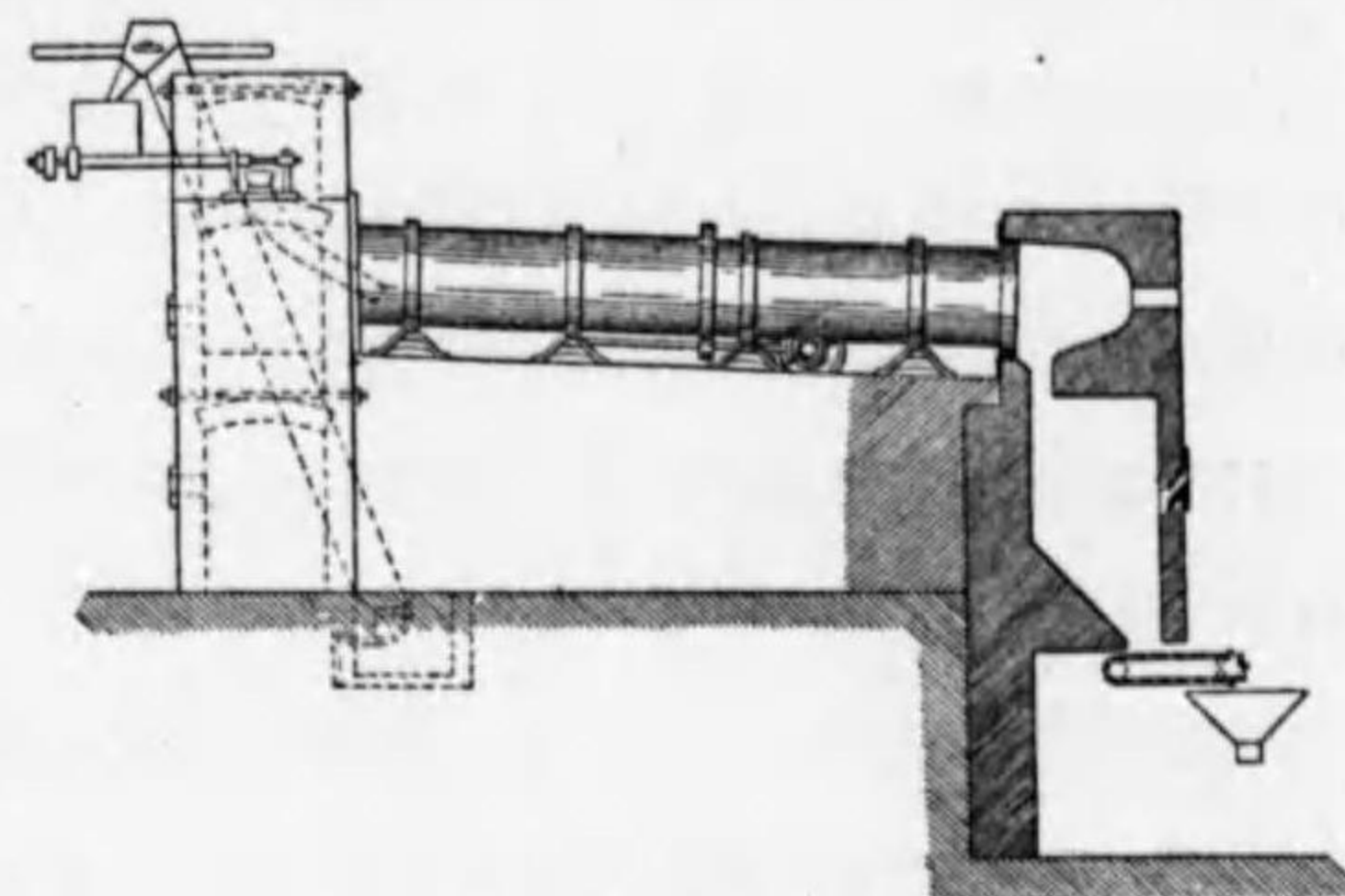
フロリダ州中部の沖積層にフーラス・アースが産する。其成分は水珪酸アルミニウム・マグネシウムである。表土3呎3吋、粘土層1呎7吋の下にアース層がある。層の厚さは1.5呎~13呎である。淡綠色である。砂土を除去し天日乾燥の後加熱して水分を除く、乾燥アースは生土の半量となる。篩分して細末とする。XXE印アースは一回篩分して100「メツシ」篩目を通過したものである。XXS印は60~100「メツシ」のものである。(Hirzel Chem, Review. f. Fette-u-Harz Jnd. 1904, 116)

フロリダ・アースは通例鶴嘴又は鋤で採掘する。又マトクスを以て採るのである。然る時はアースを薄片状とする事が出来る。塊を破碎する手数が省ける。天日乾燥にかける生土は約原土の半量となる。(Ries "Clay" 1912)

上土を除くにはダイナマイトを使用するか又は蒸氣ショベルを使用する。

床上に擴げ天日にて乾燥する。水分は 4~5% の含量とする。大工場にては第5圖に示すが如き回轉式の乾燥爐を使用する。

回轉爐は直徑6呎長さ60呎である。粉碎用にはバー・ミル (Bar mill) 又はボール・ミル (Ball mill) を使用する。粉碎後篩分する。鑛油用としては粗粒 20~50「メツ



第5圖 白土乾燥爐

シ」綿實油及び豚油用としては粉末品 130「メツシ」を供給する。

1922年スタンダード石油會社所屬イリノイス州オルムステット白土工場の作業は次の如くである。表土 10 呎其下に 3~4 呎のアース層がある。生土は褐色である。露天掘大塊の儘工場に運び入れる。ロールにて粉碎し1吋大となす。次に回轉式圓筒爐に入れ重油を燃料として加熱する。爐の加熱温度は最高 480 度である。アースが此回轉爐を通過する時間は .12 分間である。水分は 3~5% の含量となる。次にハムマー・ミルを以つて粉碎する 10「メツシ」大とする。更に傾斜篩にかけて 3 種の粒狀品となす。(1) 16~30「メツシ」(鑛油濾過用)。(2) 30~60「メツシ」(同上用)。(3) 60~130「メツシ」(豚油其他植物油用)。篩分後は直ちに包装する。頗る吸濕性に富むを以つて貯藏中又は船積中に水分を増加して 12% に達することがある。斯工場の能力 1 ヶ月生産約 350 噸である。(Parson, Chem. met. Eng. Jan, 25, 1922)

前記のアースは果して眞の酸性白土なるや否や判明せざるも、外國に於ける製造狀況を知るに便なるを以つて特に記したものである。

第2編 產地・地質及び成因

第1章 產地

次の第2章地質の部に記す如く我酸性白土の產地は石英粗面岩に深き關係を有する。本邦は第三紀層下部層時代に石英粗面岩の噴出盛んであつたと云はれて居る。而して到る處に該岩が賦存して居る。従つて酸性白土の賦存も亦廣いのである。予は明治 34 年 4 月蒲原粘土に關し最初の報文を出したる時に白河粘土、加賀粘土及び大賀茂粘土の 3 種も亦蒲原粘土と同一種屬であると斷定したのである。其後年々踏査の結果新に數多の產地を發見した。下記產地の多くは予及び共同研究者山本研一氏の踏査に係はるものである。

(1) 現今酸性白土を採掘稼行せる產地

新潟縣北蒲原郡川東村小戸地内白坂	石川縣江沼郡那谷村菩提
同 縣同 郡同 村同 地内大澤	同 縣同 郡勅使村榮谷
同 縣同 郡米倉村中々山	山形縣東田川郡黒川村松根
同 縣東蒲原郡三川村岡澤	同 縣同 郡東村東岩本
新潟縣西頸城郡今井村須澤	群馬縣北甘樂郡小野村

(2) 嘗つて酸性白土を採掘稼行せるも其後休止せる產地

新潟縣北蒲原郡米倉村大槻	新潟縣南蒲原郡森町村名下
同 縣同 郡赤谷村上赤谷	同 縣西蒲原郡彌彦村
同 縣東蒲原郡川内村笹目	福島縣耶麻郡岩付村入田付
同 縣同 郡十全村	同 縣西白河郡小田川村石山
同 縣同 郡三川村五十澤	岡山縣上道郡門田村

(3) (1) 及 (2) 以外に又其前後踏査の結果質及び量に關せず酸性白土を産する地方と認めたるもの。

新潟縣北蒲原郡笹岡村今板	宮城縣刈田郡刈田村遠刈田
同 縣同 郡同 村村杉	茨城縣那珂郡山方村
同 縣同 郡同 村女堂	同 縣同 郡長倉村
同 縣東蒲原郡三川村細越	群馬縣碓氷郡西上磯部
同 縣同 郡同 村吉津	同 縣北甘樂郡岩平村下奥平
同 縣中蒲原郡笹目村田川内	石川縣能美郡鳥越村河合(鶴來町より)
同 縣同 郡同 村權現山	同 縣同 郡來丸出村
同 縣西蒲原郡彌彦村狼ヶ馬場	同 縣同 郡苗代村勘定(小松町より)
福島縣河沼郡下谷村(野澤驛より)	同 縣江沼郡粟津村粟津
同 縣同 郡寶坂村(上野尻驛より)	同 縣同 郡山代町
山形縣東村山郡上ノ山町近傍	靜岡縣賀茂郡朝日村大賀茂
秋田縣北秋田郡七日市	同 縣同 郡竹麻村青市
同 縣河邊郡荒川村米森山	同 縣南設樂郡鳳來山
同 縣同 郡同 村横道及面日	同 縣磐田郡敷地村
宮城縣柴田郡川崎村大字前川字青根	

(4) 見本送附を受け試験の結果酸性白土と断定したるものゝ産地。

新潟縣南魚沼郡大卷村寺尾	宮城縣刈田郡福岡村藏本(白石町より)
福島縣北會津郡一箕村	同 縣同 郡白河村内親(同町より)
同 縣信夫郡中野村	北海道渡島國龜田郡長澤
秋田縣北秋田郡矢立村白澤(湯澤)	同 同 國余市町梅川
同 縣雄勝郡岩崎町袖森	石川縣鳳至郡南志見村
同 縣同 郡大澤村三梨	岡山縣苫田郡郷村
青森縣南津輕郡袋村	鳥取縣氣高郡豐實村野坂
同 縣中津輕郡相馬村	同 縣岩美郡網代村
同 縣下北郡川内村	朝鮮慶尙北道迎日郡浦項

右は著者及び山本研一氏が踏査又は實驗に係はるものである。右産地の外に廣島縣がある。又理化學研究所磯部甫氏・岡澤鶴治氏の試験により酸性白土産地と断定せられたる多くがある。同所彙報第二輯第二號に記載されて居



第6圖 越後油田と酸性白土産地

る。又能登半島の酸性白土に関し高橋純一氏の調査産地がある。

以上記載のものは單に産地たるを表示するに止まり、其品質の優劣及び其埋藏量の多少等は論じて記載したるものでないのである。酸性白土の産地は前に記したる如く、石英粗面岩と関係がある。東北地方には石英粗面岩が多い。従つて酸性白土産地も亦東北地方特に新潟縣、山形縣及び秋田縣に賦存する。此分賦は更に本邦油田と密接の関係があると推定するのである。第6圖は酸性白土の分賦地と油田との位置を併記したものである。

著者は大正11年11月神保小虎氏の依頼により酸性白土産地視察に同伴した。氏は其記事を地質學雜誌第352號(大正12年1月)同第353號(同年2月)に掲載された。其報告の一部に邦産酸性白土に関する地質學者の既知の分がある。依つて此處に其部分を抜記する。

『小林氏はフーラス・アース(英)、フロリダ・アース(米)及びワルケル・エルデ(獨)を酸性白土と同一種屬と斷じたるが、是迄是等は漠然と單に「粘土」の中に列記しありたるのである。本邦産此種粘土に関する研究は小林氏著「蒲原白土」(大正3年版)、「酸性白土」(大正8年版及び同11年版)にある。最初の報文は明治34年頃である。

鈴木敏氏の地質學雜誌第27卷178頁(大正9年)漂布土の記事には新潟縣小戸及び赤谷の外に青森圖幅によりて弘前市附近を載せて居る。平林武氏は青森縣下北郡に漂布土ありと、鈴木氏は同郡千年村字一ノ坂(渡)及び久渡寺及び西津輕郡南俣マンガン山をも載せて居る。佐藤傳藏氏は秋田縣北秋田郡七日市村を距る一里半の福田村には石英粗面岩よりの變成を明示せる酸性白土ありと。渡邊久吉氏は地學雜誌第29年568頁に山形縣東田川郡黒川村松根に就て記載して居る。

神保氏は静岡縣加茂郡朝日村大賀茂に産地あるを見た。鈴木敏氏は備前國

上道郡門田村及び備中國都窪郡箕島村に就て記載して居る。内藤匡氏は津山より約20町に酸性白土の産地あるが如しと云ふて居る。云々』

昭和14年12月南洋開發株式會社技師中島文彦氏我南洋委任統治領サイパン島電信山に酸性白土様のものを産するとて其標本を寄贈されたるが、一種は桃紅色を呈するものにして新潟縣名下産、静岡縣賀茂産又は石川縣那谷産の桃紅色酸性白土と同一のものであり、他の一種は黄色を呈し、小戸産地附近に産するもの劣質原土と同一なる事を知つた。

飯盛里安氏は長野縣山口村本澤の酸性白土の成因に就て報告されて居る。

(後章参照)

畑忠太氏は臺灣産粘土中にも北投七星、大抗産の如きものは、其脱色効力に於て現在苗栗石油工場にて使用せる指定白土に對し多少劣るも、其吸著質性に大差なく量の豊富なる點、價格の低廉なる點より之れを利用化するに最も望みあるものと信ずと報ぜられて居る。「臺灣産粘土に依る粗製パラフィンの脱色に就て」(臺灣總督府中央研究所工業部報告第51號昭和6年)

第2章 酸性白土地の地質

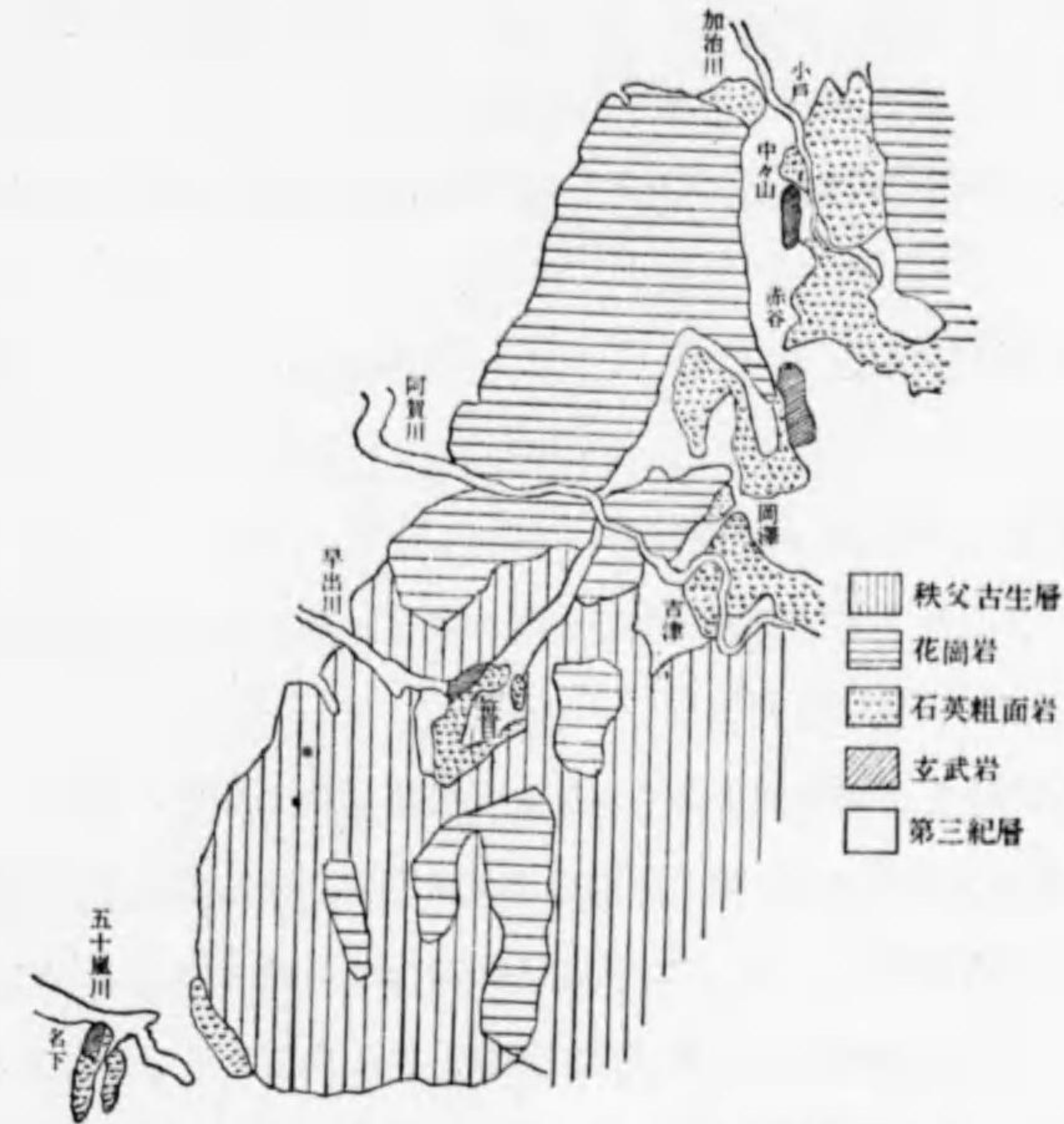
酸性白土は如何なる個所に於て産出するものなるやを究むる必要がある。予は新潟縣、福島縣及び石川縣に於ける最初の白土地を數回に亘り踏査して其現出状態を調査した。而して一方新潟圖幅、福井圖幅、金澤圖幅及び其等の説明書（地質調査所刊行）を参照し、其産出地の地質學的位置を攻究した。其結果次の如き推定を下した。

- (1) 酸性白土の露頭は何れも圖幅に於ける第三紀層（著色黄）と石英粗面岩（著色淡樺）と相接觸する地點近傍である事。
- (2) 酸性白土所産地の近傍には多くは玄武岩の賦存する事。

右の推定に基づき新潟、福井、金澤其他の圖幅に就て第三紀層と石英粗面岩の接觸地點を踏査し、新らたに 10 數個所の産地を發見したのである。即ち新潟縣南蒲原郡の名下・濁澤及び大谷地方、福島縣河沼郡野澤附近及び下野尻驛より入りたる寶坂附近、石川縣那谷の産地の分賦は此推定より確め得たものである。又新潟縣東蒲原郡三川村、秋田縣北秋田郡七日市、同縣河邊郡荒川村米森山の産地も亦同様である。但し是等産地附近には玄武岩の産出露頭は表示されて居らぬ。恐らく玄武岩は地層深く迸出岩となつて賦存して居るのではないかと思はれる。

第7圖には新潟縣蒲原白土地産地附近の地質圖を第8圖には福島縣喜多方白土地産地附近を又第9圖には石川縣榮谷白土地産地附近地質圖を掲ぐ、何れも地質調査所圖幅に依る。

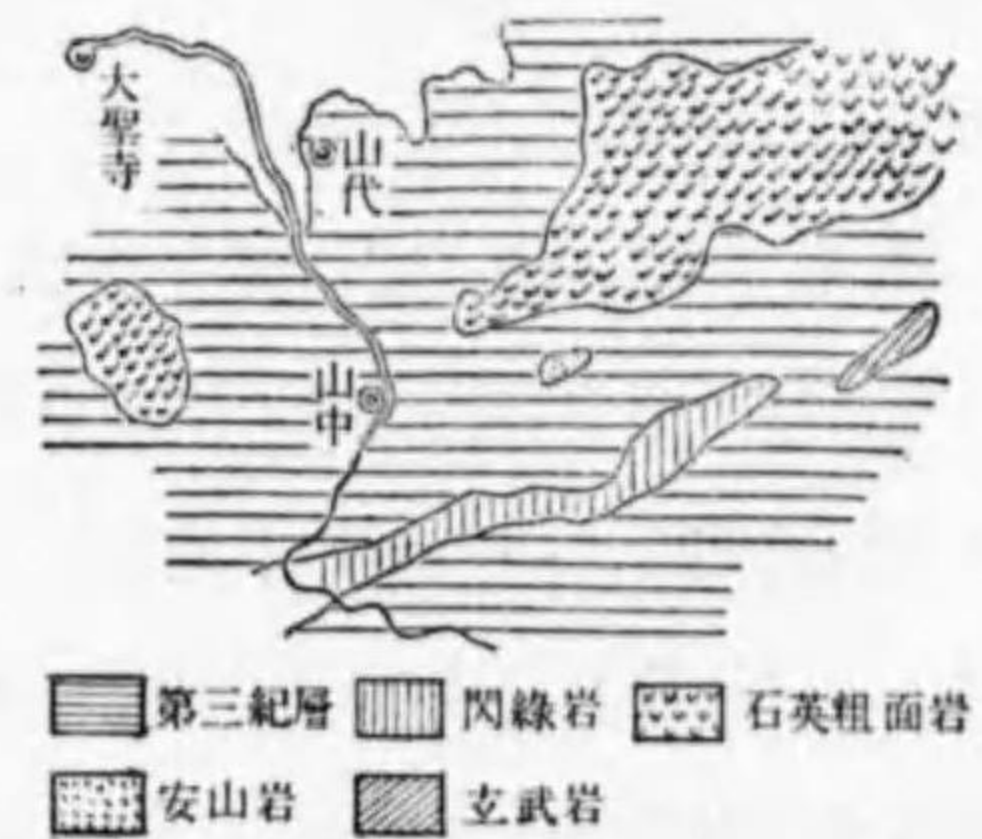
要するに酸性白土の産地は(1) 第三紀層、(2) 石英粗面岩、(3) 玄武岩と密接なる關係があると思はれる。此玄武岩との關係は予が想像に基づくもので、果して然るや否やは予も之が斷定に苦しむも後の研究者を待つ事とする。



第7圖 新潟縣東、北、南蒲原郡白土地地質圖



第8圖 福島縣喜多方附近白土地地質圖



第9圖 石川縣山代附近白土地地質圖

左に圖幅説明書中より是等白土産地地方に於ける第三紀層、花崗岩、石英粗面岩及び玄武岩の分賦に就て其主要部を抜記する。蓋し予が後章に於て本邦の石油成因説を論ずるに當つても最も必要なる参考資料であるからである。

新潟圖幅説明書中より

第三紀層

『新谷區域（著者記北蒲原郡小戸、中々山及び上赤谷の白土産地は此區域内にある）に於ける第三紀層は其下部層に屬す。第三紀層の下部層は又之を上中下の三層に區別するを得。

津川區域（東蒲原郡岡澤吉津白土産地は此區域内にある）に於ける第三紀層は中部層及下部層に該當す。下部層の基底變岩は白崎驛附近に露出す。

川内區域（東蒲原郡笹目、田川内白土産地は此區域内にある）東蒲原郡長谷の南方より沼越峠を越え東蒲原郡川内村、田川内及び釜ヶ鏝に至る地帯は第三紀層なり、第三紀層は何れも下部層に該當する。

新津區域（南蒲原郡名下、濁澤白土産地は此區域内にある）第三紀層は上中下三部層に區別さる、下部層は粟ヶ岳山塊に接する山地に露出す、下部層は又上下二層に區別するを得、下層は厚き凝灰岩層、上層は薄き砂岩を挟める頁岩及び凝灰岩の互層なり。

野澤、加納區域（福島縣喜多方、野澤白土産地は此區域内にある）第三紀層下部層は分布の區域廣く奥川中流、陣ヶ峯花崗岩地西側の地帯五枚澤上流より加納鑛山、一の戸川中流を経て陣ヶ峯花崗岩地の東側地帯、阿賀川畔漆窪より東松峠、只見川畔椿を経て柳津に亘る地帯より以西山地並に野澤町の西方及び南方山地に賦存す。』

花崗岩 『花崗岩は高峻なる山地を構成し、廣大なる面積を占む、本岩は

古生代後第三紀前に於て古生層中に貫入したるものなりと云々。』

石英粗面岩 『石英粗面岩は花崗岩に次ぎ廣濶なる區域を占む、殊に第三紀下部層の地に多し。石英粗面岩の噴出は主として第三紀下部層の堆積時代にありしものゝ如し。

石英粗面岩の現出状態には種々あり

(イ) 基盤を成せる古生層、中世層及び花崗岩を貫き熔岩流となりて迸發す。

(ロ) 或は其中に貫入して岩脈及び岩床等となる。

(ハ) 或は地上に逆流して之を被覆し。

(ニ) 或は第三紀層中に或は第三紀層中に逆流岩床として挟在し。

(ホ) 或は既に堆積せる第三紀層を貫き岩頸、岩脈岩床等となりて現出す。

新潟圖幅地内に於て最も普通なる現出状態は逆流岩床として第三紀層中に挟在するものなり。岩石は多くは著しき流理又は縞狀構造を示す。石英粗面岩には半品質のものより玻璃質のものに至る迄種々あり。本岩を顯微鏡下に檢するに斑晶は石英、長石及黒雲母にして岩石により其量に大小の差あり。長石は斜長石其大部分を占め玻璃長石は寧ろ少量なり、即ち本岩は斜長石石英粗面岩に屬す。球顆を含める石英粗面岩は處々に現出す、上赤谷の南方に於けるものは其中に玉髓質の算盤珠石を含有す、河沼郡寶坂村屋敷附近産の石英粗面岩は眞珠岩より成る該眞珠岩は球顆を含有す、其内に扁豆狀蛋白石を包藏す。』

玄武岩 『玄武岩は第三紀下部層を貫き岩脈又は岩株をなして上赤谷の西方下綱木長坂に現出す。又第三紀下部層の頁岩層中に逆流岩床となりて南蒲原郡長野に於て現出す。上赤谷の南方に於けるものを顯微鏡にて檢するに石基は柢木狀斜長石、粒狀輝石、磁鐵鑛及玻璃より成り填間構造を示し其内に

斜長石，輝石，橄欖石の斑晶。斜長石は曹灰長石乃至亞灰長石に屬す。』

金澤圖幅説明書中より

石英粗面岩 『石英粗面岩は加賀，越中の國境醫王山を構成するものを主なるものとす。石理は緻密若しくは微粒状のもの多し，往々玻璃質にして眞珠岩となるものあり，色は多くは紫褐色なるも眞珠構造のものは暗緑黝色を呈す，往々縞状を呈す。所謂葉片状石理(Laminated texture)と稱するものなり，此石理は殆んど均一の成分を有し不均一の構造を呈せる熔岩に生ずるものにして即ち熔岩の色及石理を異にせる緻密部と有孔部とが熔岩流動の際水平に相擴延せる結果遂に薄層をなして相重疊するに至りしものなり，長石類は多く分解して其性質を知る可らざるも玻璃長石に加ふるに斜長石を以てすること少なからざるが如し。石英粗面岩の表面部は急激に冷却凝固したる結果著しく玻璃質を帯び且つ岩漿冷却の際收縮によりて生じたる裂罅を有し所謂眞珠岩となれり，眞珠岩は暗緑，暗黝，灰黒等の色を帯び眞珠岩構造は肉眼にても之を見るを得べく，破面は脂肪光澤に加ふるに特有の眞珠光澤を放つものあり，大部玻璃質なるも其中に石英，長石，黒雲母及稀に斜方輝石を認むる事あり。此他多くの毛状，線状，球状等を呈せる晶子に富む。』

醫王山の絶頂より少く南部に屬する白兀シラハツに露出する石英粗面岩は表面多く分解して其空隙に玉髓脈を胚胎す，玉髓は或は算盤玉形或は葡萄状の表面を有し多くは白色乃至淡灰色を呈す。』

玄武岩 『玄武岩は圖幅の北端に近き能登羽昨郡大島の海岸に小區域をなして露出す，岩體沖積砂を以て被覆せらるゝ處多きを以て基盤をなせる他岩層との關係を詳にするを得ず，之を石理に徴し又之を附近の地質に照すに蓋し岩脈をなして片麻岩及第三紀層を貫通するものゝ如し，板状節理能く發達し板面は殊んど直立するものあり，岩石は暗青黝色を帯ぶ。』

産地地質の考察 著者の酸性白土産地附近に於ける地質的考察は次の如くである。

(1) 北蒲原郡小戸・大槻・中々山及び上赤谷の各白土産地附近の石英粗面岩は第三紀に於て噴出し逆流岩床として賦存する，其後更に附近に玄武岩が岩床の裂罅に沿ふて噴出したものゝ如くである，白土は凡て石英粗面岩と第三紀層の接觸附近に大塊をなして賦存する，大槻の白土産地丘上には石英粗面岩の一部白土化せるものを能く觀察し得。

(2) 東蒲原郡岡澤，五十澤及び吉津の各白土産地附近の石英粗面岩は古生層(五十澤驛附近に露出する)を貫き裂罅噴出により岩脈をなし阿賀野川畔に至りしものゝ如くである，吉津川畔には酸性白土と混じて碎片の玉髓多く存在するを認めた。此區域内の白土は品質區々である。

(3) 東蒲原郡笹目，田川内白土産地の中心は權現山である，頂上に露頭がある，埋藏量は大ならんと思はれる，第三紀層を貫いて石英粗面岩の噴出がある。又權現山の北西部には玄武岩の露出が圖示されてある。

(4) 南蒲原郡名下ナツタ，濁澤及び大谷白土産地附近の石英粗面岩は第三紀層を貫いて居る，此産地附近にも玄武岩の露出がある，此産地白土の分賦は何れも小區域であるが，特徴は各種の色相の白土を産する事を發見したのである，紅色，青色，綠色等のものがある，名下産のものは美しい桃紅色を呈して居る。又大谷白土も附近にマンガンの鑛床があるためか桃紅色を呈して居る，大谷地方には石膏をも産出する，予は先代松風嘉定氏及北村彌一郎氏と同伴して之を視察調査した事があるが上記白土産地は何れも之が通路に當るのである。後に至り静岡縣大賀茂産及び石川縣那谷産(帝國白土會社稼行地の分)の二種が全く名下産や大谷産と同一に桃紅色をなして居る事を知つた。恐らく滿俺の爲め桃紅色となつたものと思はれる。

(5) 西頸城郡糸魚川酸性白土産地附近の石英粗面岩も亦第3紀層を貫き迸出したものであるが、此附近には玄武岩の露頭が表示されて居らない、前記(1)の地方(上赤谷を除く)の産地には玉髓又は蛋白石の産出が見當らないが此糸魚川白土産地には比較的多く白土に夾雜して玉髓が現出する。

(6) 西蒲原郡彌彦山麓に白土を産するが品質は優良ではない様である。多くの白土産地は信濃川の東部に賦存するに對し斯く西部にも産出する事は興味ある事と思ふ。

(7) 福島縣喜多方白土産地其他野澤、下野尻驛附近白土産地近傍の石英粗面岩は何れも第三紀層を貫いて居り且玄武岩の露頭がある。

(8) 石川縣江沼郡那谷の白土は大正9年予が踏査の結果初めて発見したものである、圖幅説明書に依るに石英粗面岩は岩株をなして第三紀層中にありと記載してある、附近に蛋白石の産地ありと云ふ。那谷寺の門前の茶店にて名物として販賣して居る。(試験の結果玉髓と認む) 現今帝國白土株式會社の稼行せる個所は予の発見せる産地よりは遙か隔つて居る、同社の白土は桃紅色のものである、此採掘地には多くの玉髓を産する。

(9) 秋田縣北秋田郡荒川村地内の白土産地附近も亦前同一石英粗面岩の分布がある。

(10) 水成層をなして産出する酸性白土がある、北蒲原郡小戸地内字大澤の白土が此一種である、又山形縣東田川郡黒川村松根も此種と思はれる、又同縣東村山郡上ノ山温泉近傍の丘陵上にあるものも此種である。是等は酸性白土が河水の爲めに運ばれて沈積成層をなしたる所謂第二次粘土であらんと思はれる。此外凝灰岩や第三紀層中の頁岩が變質し、更に酸性白土化したものも亦見受けられるが之れは品質は劣等である。

酸性白土の産出状態 要するに酸性白土の産地は多くは石英粗面岩の噴

出と密接な關係がある、往々前掲(10)の如く成層をなして産出するものもあるが其大多數は所謂第一次粘土即ち残留白土として塊状をなして賦存するのである。

(1) 酸性白土は第三紀層と石英粗面岩の接觸點附近に多く産出する。

(2) 酸性白土産地附近には玄武岩の露頭がある事が多い、但し此關係は未だ判明せない。

(3) 酸性白土産地には往々玉髓又は蛋白石を産する。

(4) 酸性白土産地附近には陶土又はクレーを産する事が多い。

(5) 東北地方の銅鑛は石英粗面岩の迸發に伴隨するものが多い、又東北地方の温泉も亦石英粗面岩に關係がある。従つて酸性白土の産地は銅山又は温泉地方と關係がある。

(6) 第三紀層中の頁岩又は凝灰岩が變質して酸性白土的となつたものもある。

(7) 酸性白土は通例残留粘土として塊床をなして産出するも亦往々第二次粘土として成層をなして産出する。

酸性白土探究方針 酸性白土を探究するには大體に於て地質圖幅を参照し、第三紀層(下部層)と石英粗面岩との接觸地點を踏査すれば宜しい。多くは之等接觸點に近く玄武岩の露頭がある、圖幅によつて之を検する事も必要である。此簡單なる探究法によつて予は多くの産地を発見したのである。参考としては玉髓・蛋白石の産地・陶土、クレーの産地、銅鑛床附近及び温泉地帯等を觀察すべきである、産地踏査の際酸性白土たる否やを知らんには後編に記するが如く青色リトマス試験紙或はベンヂジン試薬によるを便とする。

第3章 酸性白土の成因

酸性白土の成因に關して論ずるには地質學的、鑛物學的及び化學的の三方面より考察せなければならぬと思ふ、而して最も肝要なるは現産地の状態を知る事にある、予は此見地より廣く白土産地を視察踏査したのである。

地質的分賦に就ては前章に記載して置いた。

産地と密接の關係ありと思はれる斜長石、石英粗面岩、玄武岩及び黒雲母花崗岩の集成主要鑛物は次の如くである。

岩	石	集成主鑛物
斜長石石英粗面岩		石英、斜長石、黒雲母
玄武岩		斜長石、輝石、橄欖石
黒雲母花崗岩		石英、正長石、斜長石、黒雲母

上記集成鑛物の化學式は次の如くである。

鑛物	化學式	鑛物	化學式
石英	SiO_2	斜長石(灰長石)	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
黒雲母	$(\text{KH})_2(\text{Mg} \cdot \text{Fe})_2(\text{Al} \cdot \text{Fe})_2(\text{SiO}_2)_3$	輝石	$(\text{Mg} \cdot \text{Fe})_2\text{SiO}_3$
正長石	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	橄欖石	$(\text{Mg} \cdot \text{Fe})_2\text{SiO}_4$
斜長石(曹長石)	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$		

斜長石の内には曹長石及び灰長石の外に灰曹長石、中性長石及び曹灰長石の三種がある、之等は表記兩者の中間成分を有するものであるが表には省略した。

前記主要鑛物の内酸性白土と密接の關係あるものは曹長石であると思ふ、酸性白土の主要産地たる新潟縣北蒲原郡川東村小戸より大槻、中々山、上赤谷等延長4里に亘り隨所に酸性白土を産する、其中心をなすものは小戸地内

であるが地質學者の調査せる地質圖にありては斑晶なき石英粗面岩と記載して居る、又新潟圖幅説明書中には小戸産蒲原粘土に關する記事がある、(大正6年版)之によるに蒲原粘土は眞珠岩の分解したるものにして其下部層は黝色を帯びて堅く、眞珠岩の全く粘土化せざるものなるべしとある、地質學的記載に徴するに小戸地方より上赤谷地方に亘り斜長石石英粗面岩の主成分をなす曹長石が大量に集塊賦存する事は判明する、小戸産地内の酸性白土は石英粗面岩中の曹長石が大塊をなして酸性白土化せるものと推定するのである。

東北地方の温泉地帯には石英粗面岩中の一成分たる長石が全く酸性白土化して居るものが認め得られる、山形縣南村山郡上ノ山温泉等には好個の標本的のものがある、又白土産地附近にも隨所に斯かる標本的のものを認むる事が出来る、即ち小戸産地に近き大槻の石英粗面岩、或は秋田縣北秋田郡七日市町米内川岸に於ける石英粗面岩の如き何れも其一例である、之等は何れも白土産地に最も接近せる石英粗面岩が小規模に變化したものの例であると思ふ、此變化が天然に非常に大規模に石英粗面岩の噴出當時に行はれたるものが即ち今日の酸性白土の賦存胚胎であらんと思はれるのである。又第三紀層中の頁岩又は凝灰岩が酸性白土化せるものを往々見受くるが、これは所含斜長石が白土化したものであると思ふ、而して是等賦存は酸性白土産地附近に限りての現象と思はれる、酸性白土の成因には鑛酸の存在が必要條件である。後に之を説明する。

酸性白土の基礎は石英粗面岩中の曹長石にある事は既に推定して置いたが猶神保小虎氏の報告(地質學雜誌第352號及第354號)(大正12年1月)を掲ぐると下の如くである。

『余が小林氏の案内を得て實視した所は大槻・小戸・中々山及び赤谷にし

て特に大規模に於て石英粗面岩よりの移り変りを見ることを得たり、又佐藤傳藏氏によれば前に記したる如く同様の事を秋田縣福田村にて見るなり、渡邊氏も亦同様の成因を地質雑誌第29年に記したり。静岡縣大賀茂の白土は恐らく凝灰岩の變質せるものゝ如し。又山形縣上ノ山のものゝ早稻田大學の應用化學教室に於ける標本を見るに石英粗面岩の變質したるものゝ如し。平林武氏によれば弘前市附近のものゝ下北郡のものゝは流紋岩に關係ある凝灰岩の中にありて第三紀のマンガン鑛床と酸性白土とは關係ありと云ふ。小林氏の記事によるに本邦の酸性白土は石英粗面岩と玄武岩の兩者に關係あるが如しとあり、又兵庫縣にては明礬石と關係あるが如しと。酸性白土化したる石英粗面岩の流理は酸性白土化したる後にも猶存じ又粗き網狀の裂罅は岩石の風化したる後之に依つて稜巒岩の如き觀を生ず、又更に土壤の如くに變じたるものも同様の觀を存す、云々。』

右記事に見ゆるは前記の如く極めて小規模の變化のものを指せるものと思ふ、酸性白土の大塊床をなして産出するは斯變化る極めて地質的大規模のものであると推定するのである。

酸性白土の成因説 予は次の如き成因説を提唱する。

邦産多くの酸性白土の基岩は斜長石石英粗面岩である、斯岩石は特に東北地方に於て第三紀の下部層構成後之を貫きて迸發する、其凝集の際所含石英斜長石並に黒雲母は中心部と外接部にて偏在状態を示す事がある、概ね外接部即ち第三紀層に接する地點に於ては斜長石特に曹長石が集積するものと思はれる、斯かる迸發の場合には裂罅は斜長石と第三紀層岩石との接觸點に多く存在する、今斯かる場合に地壓加はり同時に炭酸、硫酸又は鹽酸等の鑛産ガス地球深處より奔騰すれば裂罅に沿ふて上昇する事が想像される、前記外接部に於て塊狀集成する曹長石 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) は鑛酸の爲めに加壓

力下に作用されて化學的變化を受けて酸性白土に變化するものと思はれる。

外接部、裂罅附近に曹長石に富む第三紀層の頁岩又は凝灰岩等あれば是等も亦酸性白土化されるものと思はれる。

玄武岩は石英粗面岩噴出後に當つて噴出せるものと考察されて居る、此迸發時亦酸性白土の成生に何等か關係あるならんと思はれるも此點は判明せぬ。

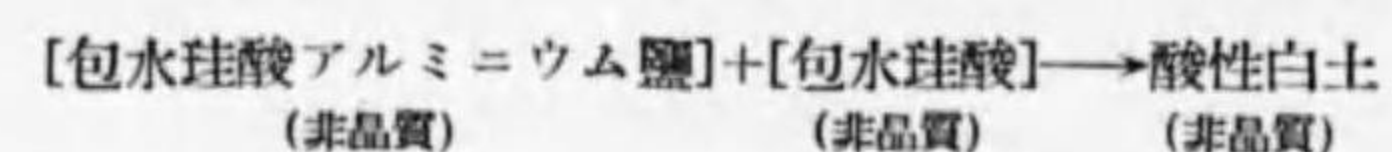
化學的考察 粘土鑛物としては數種ある、普通吾人のクレー（粘土）と稱するものは分賦は最も廣い、此主要成分は鑛物としてのカオリナイト (Kaolinite) である、此鑛物は微粒結晶であつて正長石の分解生成物として知られ其成因も亦多くの研究者によつて研究發表されて居る、正長石 ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) は風化作用即ち空氣中の炭酸及び水蒸氣の爲めに次第に變化され竟にはカオリナイト ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) と珪酸並に炭酸加里となる、珪酸及び炭酸加里は他に運び去られ多くは第二次粘土として沈積成層して産出するものである。カオリナイトの他に數多の粘土鑛物が掲げられて居るが、之等に就ては成因は無論のこと性質等餘り詳しくは判明して居らぬ様である、然し之等の粘土鑛物と其示性分析を表示すれば次の如くである。

名 稱	示 性 式	組 成 割 合			
		珪 酸	アルミナ	水	計
Kaolinite	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	46.5	39.6	14.0	100
Halloysite	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{aq}$	43.5	36.9	19.6	100
Newtonite	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	38.5	32.7	28.8	100
Cimolite	$2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	63.4	23.9	12.7	100
Montmorillonite	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{aq}$	42.3	19.2	38.5	100
Phyrophyllite	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	66.7	28.3	5.0	100
Allophane	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	23.8	40.5	35.7	100
Collyrite	$2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	14.1	47.8	38.0	100
Schröterite	$8\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	11.7	53.1	35.2	100

上表示法に準じて酸性白土の示性分析の結果を記すれば次の如くである。

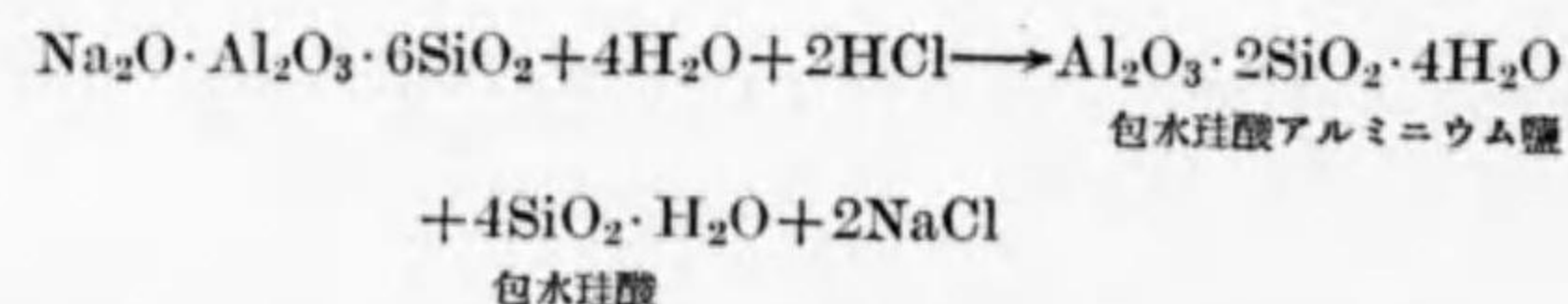
	示 性 式	組 成 割 合 %			
		珪 酸	アルミナ	水	計
酸 性 白 土	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	72.4	20.4	7.2	100

酸性白土を上記粘土礦物と併記対照すると一見酸性白土も礦物の如く見ゆる、然るに予は最初より酸性白土はコロイド状物質にしてカオリナイト等と全く異なつて稀薄アルカリ溶液にて溶出される高度の非晶質含水珪酸を多く含有する実験結果より次の如く酸性白土を説明したのである。

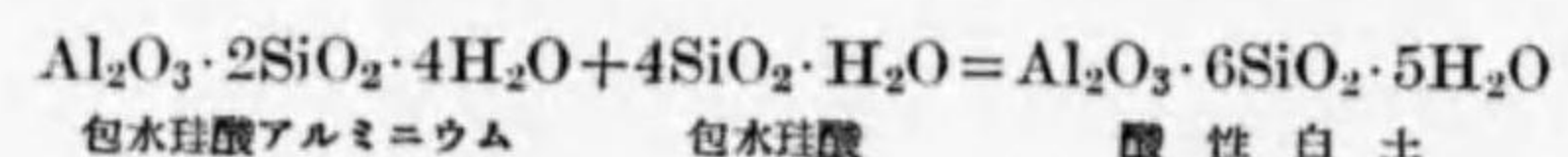


要するに包水珪酸アルミニウム鹽と包水珪酸との複合物であると断定したのである。而して此包水珪酸アルミニウム鹽及び包水珪酸は如何なるものなるかは判明せざるも恐らくハロイサイト (Halloysite) の如き非晶質粘土ならんと推定して置いたのである。

今斜長石が熱蒸氣及び鹽酸ガスによつて分解するとすれば次の如く化學反應するものと推定する事が出来る。天然には壓力下に於て該反應が更に容易に促進される。



斯くの如き包水珪酸アルミニウム鹽の非晶質のものと包水珪酸 (非晶質) とが密接に複合したものが酸性白土であるとしたのである。

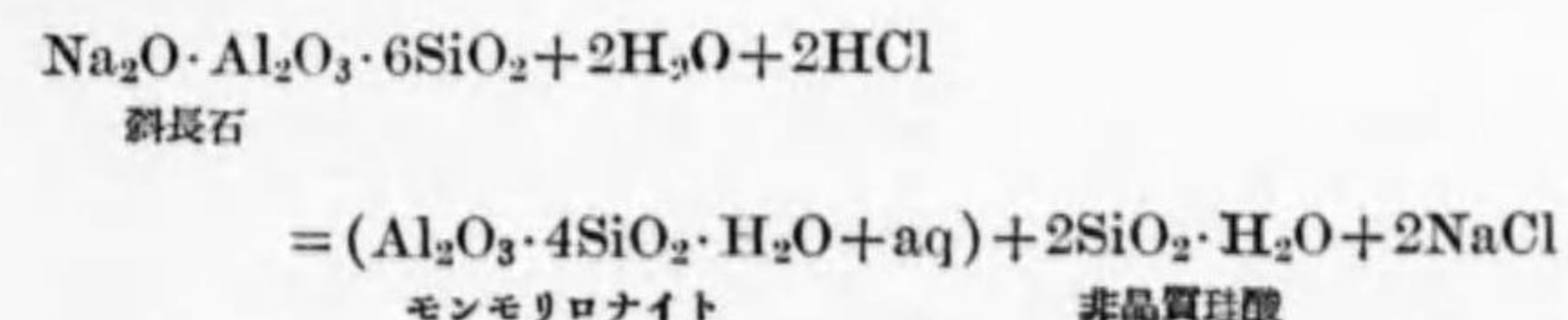


前記熱蒸氣と鹽酸ガスが斜長石に作用する場合に其蒸氣の化合する量が異

なる時は生成する包水珪酸の種類が異なるのである。前記4分子の場合には $4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 5分子の場合には $4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 6分子なれば $4\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 7分子なれば $4\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ となるのである、是等の非晶質珪酸即ちゲルは其含水量によつて夫々吸着力を異にするのである、此點は酸性白土の本質に重大な関係があり且興味があるのである、酸性白土の化合水又は複合水なるものは生成時に於ける熱蒸氣の多寡によるものにあらずやと考察する。

昭和5年1月龜山直人氏岡俊平氏は酸性白土の X 線観察と題し工業化學雜誌に又磯部甫氏渡邊得之助氏は白土の X 線的研究と題し同年1月及2月に理研彙報に夫々報告されて居る、之等の報告は共に酸性白土の主成分は結晶物質であると断定された、而して磯部氏は結晶物質なるの故を以て酸性白土は粘土礦物なりとし之に「カムバライト」なる名稱を附されたのであるが、検討の餘地あるものとして予は之に賛成する事が出来ない。

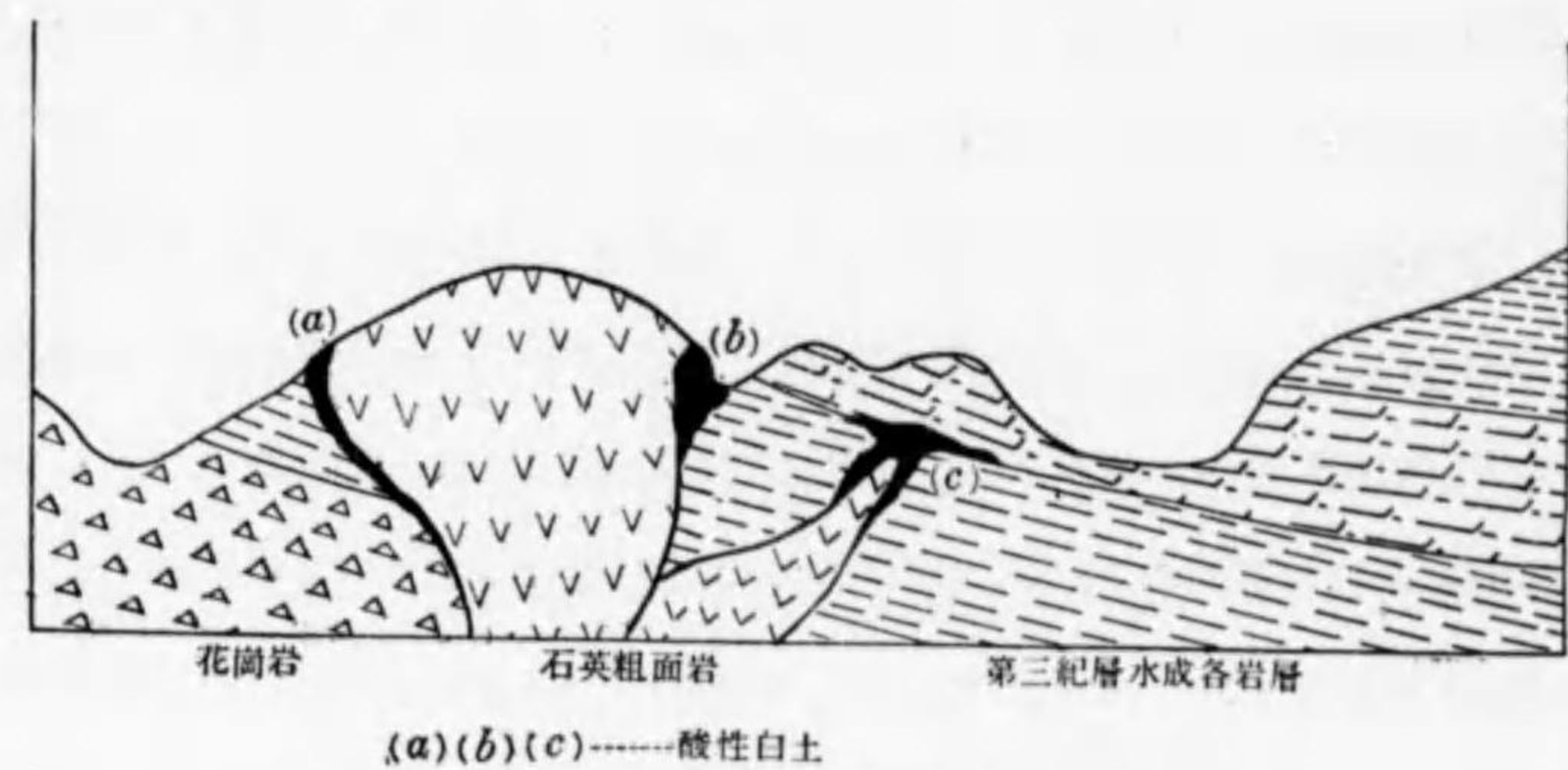
山本研一氏も亦拾數種の酸性白土及び其他粘土類に就て精細なる X 線的研究を遂げ結局酸性白土は或種の結晶性の粘土礦物と非晶質珪酸との緊密なる複合物であらんと推定された、而して此粘土礦物は恐らくモンモリロナイト (Montmorillonite) ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{aq}$) なるべしと考察された。予は氏の説を妥當とするものである、而して酸性白土の成生の順序としては前に示したる化學式と同一様の方式を以て説明するを得るのである。即ち例示すれば次の如くである。



此場合も反應に加はる熱蒸氣の多寡により生成非晶質珪酸の種類が異なり従つて酸性白土の化合水も亦異なつて來るのであると思ふ。

本邦には蛙目粘土なるものが産出する、陶磁器の原料である、此物は酸性白土に比しては著しく酸性反應弱きも亦白土の一種と見做し得る。従來鑛物學者は長石の分解生成物は前に記した如く單一の陶土 (Kaoline) にして分解生成物たる珪酸は皆結晶珪酸にして炭酸アルカリ等と共に他に運び去らるゝか或は又之等は其儘陶土中に夾雜物として殘留するものゝ如く考へて居つたのである。然し實際は然るが如き簡單のものでない。或場合には其一部は酸性白土的反應を受け非晶質珪酸を伴ひ其一部は酸性白土を構成するが如き場合もあるべしと思はれる、蛙目粘土は殘留粘土にして基岩は石英粗面岩である。

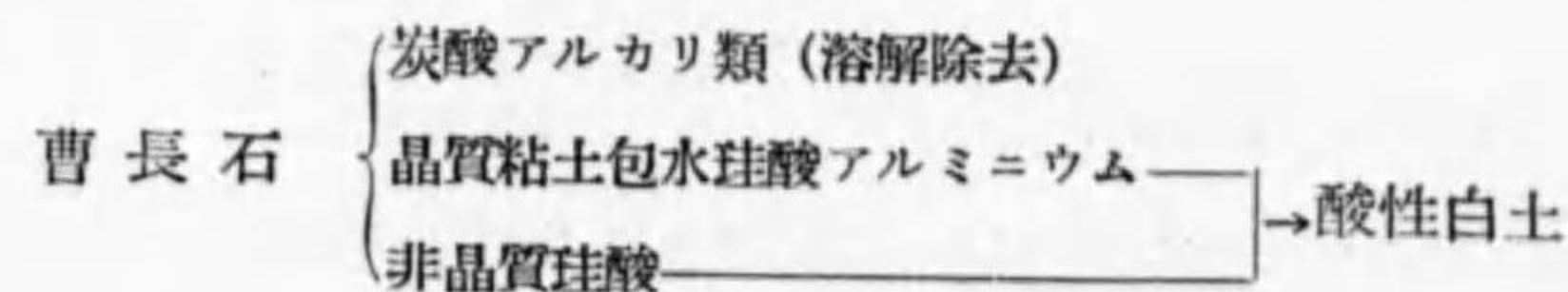
以上を綜合して酸性白土の生成状態を第10圖に示す。



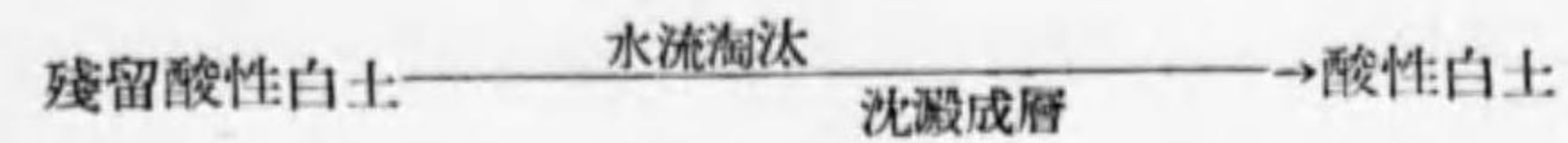
(a)(b)(c)-----酸性白土
第10圖 酸性白土生成状態推定地質圖

猶表示すれば次の如き場合となる。

(甲) 殘留白土として賦存する酸性白土



(乙) 成層白土として賦存する酸性白土



曹長石の分解は地熱、地壓、熱蒸氣及び鹽酸、硫酸の如き蒸氣の作用を受くるものと考へられる。斯る作用を受けて酸性白土を形成せるものと考へられる。而して著しき高熱を受くるときは其内一部珪酸ゲルは玉髓、蛋白石に變化し又陶土、特種粘土にも變化する。酸性白土がアルカリの作用を受くる時はペントナイトと變化すると思はれる、之等の關係は酸性白土産地を踏査する時は十分に看取し得らるゝのである。

飯盛里安氏等は昭和9年9月理研報第9輯に於て「パーサイトに由來する酸性白土」と題し左の如く報ぜられて居る。

「酸性白土の成因に關する小林久平博士の説によれば従來調査せられし多くの例に於ては石英粗面岩に接觸して玄武岩等が噴出した場合に其接觸部に於ける石英粗面岩中の曹長石が是等噴出岩の迸出時に於ける熱及び水と炭酸との作用に依つて非晶質オルト珪酸、非晶質珪酸及び炭酸曹達に分解し更に是等の成果物中の前二者が二次的に結合して酸性白土を生成するとせられた。之を前記長野縣山口村木澤産酸性白土の場合に就いて考ふるに此産地一帯の地質は深成岩より成り其附近を踏査した際にも疎略な視察ではあるが石英粗面岩及び玄武岩等の如き噴出岩の證據は一向見當らず少くとも上述の酸性白土の周邊は全然深成岩のみである。随つて其産狀並に微量成分の一致等より見て此酸性白土は前報 (理研報) の長石即ち微斜長石パーサイトの變化に依て生成せるものと斷定し得る、故に酸性白土の原岩は必ずしも石英粗面岩の如き噴出岩のみとは限られず、又其生成に際しても玄武岩等の噴出接觸して作用することが缺くべからざる要因であるとするの必要もない、即ち深成岩としての長石にしても成分として曹長石を含有するパーサイトの類ならば比

較的容易に同化作用を受けて直に酸性白土に變成すると考へらる、此事實はパーサイトの礦物學的構造並に其化學的組成等より視るも當然期待し得らるゝ處である。尙多くの例に於て認めらるゝ如く微量成分として往々比較的著量の稀土類を含有することは酸性白土の原岩として明かに或種の深成岩を除外し能はざる所以の一つと見做し得る」と。

ベントナイト (Bentonite) は特種コロイド質粘土である約 30 年前合衆國ワイオミン州ロツククリークのベントン層中であつてナイト氏 (W. C. Knight) が初めて研究命名したものである、ベントン層なるものは白堊紀に屬する一分類層で主に砂岩層、頁岩層より成る、層中には褐炭層介在するを特徴とし兩者密接の關係があると記せられて居る。

重宗亮一氏は山形縣南村山郡地方に産出する特種コロイド粘土に就て研究せられたる結果此粘土は米國又はカナダ産ベントナイトと全く同様な諸性質を具備せることを認められ本邦産ベントナイトと稱し報告されて居る。

東京工業試験所報告第 25 回第 10 號 (昭和 5 年 12 月) 此處には米國及びカナダ産ベントナイト并に重宗氏邦産ベントナイトの化學分析表のみを示す。

	合衆國及カナダ産ベントナイト	山形産ベントナイト		合衆國及カナダ産ベントナイト	山形産ベントナイト
SiO ₂	53.90~69.70%	58.79 %	MgO	1.01~ 3.61	1.28 %
Al ₂ O ₃	11.84~26.58	14.27	Na ₂ O	0.66~ 4.33	3.42
Fe ₂ O ₃ +FeO	0.90~ 3.72	2.99	K ₂ O	0.14~ 2.34	0.76
CaO	0.23~ 2.90	0.70	灼熱減量	3.92~11.91	17.06

ベントナイトは其後各地に發見されて居る、青森縣南津輕郡山形村其他がある。

酸性白土とベントナイトの關係 著者は山本研一氏と多くの酸性白土産地を視察した、群馬縣甘樂郡奥平地方の産地踏査中屬白土産地附近に少量のベ

ントナイトが形成されて岩石内に賦存する状態を見た、酸性白土もベントナイトも共に石英粗面岩の長石が基礎であると推定した、前者は鑛酸の作用を受けて天然に賦存されるに至つた事と考へた。山本研一氏は酸性白土をアルカリに處理する事に依り次第に之がベントナイトに移變し行く事を實驗的に證明されたのである。最近 P. G. Nutting 氏も又同一の事を發表して居る (J. Franklin Inst. 1937) フロリダ・アースの酸に對する溶解度研究中ベントナイトを鑛酸にて處理する時は次第にフーラース・アースに變化し行くを見た」と (Chem. Abst. 8840, 1937)。

第4章 外國産脱色用アースの 産地・地質及び成因

フーラス・アース 賀田立二氏大正 11 年 4 月 6 日倫敦地質局に於て調査せられたるものを予に寄せられた、先づ参考書としては (1) Fuller's earth imperial mineral resources, Bureau, London. (2) U. S. geological survey bulletin 364. (3) Engineering and mining Journal of New York, Vol. 112., p. 890, (4) Queensland mining Journal Vol. 22., p. 407 等であるとし次に産地を列挙された、産地は Bedfordshire; at Apsley Buckinghamshire; at Warendon near Waburn. Beckshire; at Catsgrove near Reading. Kent, at Deptling near Maidstone. Somerset; at Old Town near Bath. Surrey; at the "Cormongers" and "Cocking" pits. Surrey; at Nutfield near Reigate Surrey; at Bletchingly. Sessex; at Tillington and Petworth. 又蘇格蘭に於ける産地は Morayshire; in Sundstone at Surraywood. Pebbleshire; at Bridgehouse である。猶氏の好意により Nutfield 産の原土を入手する事が出来た、此原土は頁岩的のものである、購入先は James R. Gregory & Co., Fullham Road South Kensington S. W. 3. である。又米國紐育市の取扱業者は Wards, Natural Science Establishment 84-102 College Ave Rochester N. Y. であると。フーラス・アースの地質及び成因に関しては甚だ漠然たる記事あるのみである、デーナ氏 (Dana) 鑛物學にはフーラス・アースは Malthacite, Smectite. 或は Kaolinite を指すものにして其根元は玄武岩であると。ワグネル氏は閃綠岩 (Diorite) の風化生成物なりと記して居る。メリル氏 (Merill) はフーラス・アースは珪質鑛物にして綠泥的又は滑石的變化を受けて居る、基本的鑛物の性質を決定する

能はず、然れども其劈開片の外観より見るに恐らく曹灰長石 (Soda-lime Feldspar) より成れるならんと。又コックス氏 (A. H. Cox) は下記の如く報告して居る。フーラス・アース全産額の 90% はサーレー州レーゲートにてフーラス・ユニオン會社の生産する所である。アースは白堊紀層にある、上層フーラス・アース 10 呎、中層青色砂岩 20-25 呎、下層は粘土質砂である。又ソマーセツト州産はオーライト (Oolite) にて被覆せらる、第 1 層は青色又は黄色の粘土層 30-40 呎、第 2 層は劣質フーラス・アース 3-5 呎、第 3 層良質フーラス・アース 2-3 呎、第 4 層劣質フーラス・アースを混ずる粘土 100 呎である。アースは炭酸石灰を多く含有する。

上記により且其後入手したるフーラス・アースの標本に就て見るに英國産フーラス・アースは黝黒色である、凡て成層をなして産出すと云ふ、記事に徴するに全く本邦産と趣きを異にするものゝ如くである。地質及び成因共我酸性白土とは異なる様に思はれる。然れども後章記する如く、フーラス・アースの性質及成分は我酸性白土と類する點が多い。

フロリダ・アース (米國フーラス・アース) 合衆國に於けるフロリダ・アースの産地は次の如くである、Gadsden County, Fla; Leon County, Fla; Decater County, Ga; Kern County, Cal; Custer County, S. Dakota; Sumter County, S. Carolina; Olmstead. Ill; Clarksirille, Mercer County, Pa; 其他アルカンサス・アラバマ・マツサチュセツト州にも亦産出すと報ぜられて居る。フロリダ・ジョルジャ 2 州にて全産量の 60% を生産する。

地質及成因に關して確たる記事がない、リース氏 (Ries) はフロリダ州の前記産地は上部漸新期に屬す、上層は砂質粘土層 5-20 呎、其下にフロリダ・アース 6-10 呎あり、其下に砂岩層 (方解石又は霰石を夾雜す) 3-4 呎、猶其下にフロリダ・アース 3-5 呎層ありと。南ダコタ州白土産地はフェ



ーヤバークの南東5哩にあり、上層は雲母質、砂質粘土6呎層、其下に白土層9呎層あり、原土には砂を雜ゆ。アルヂール及びミネカタの産地は侏羅記に屬すと。カリフォルニア州カーン區の白土層は15~50呎なり、地質年代は白堊紀、第三紀及び洪積層なりと。他州の産は何れも品質優良ならずと。

ポーター (Porter) 氏は1907年フロリダ・アースに關して報告して居る。輝石、角閃石、橄欖石及び磁鐵鑛の内にある鑛物の多くはフロリダ・アース中にある、又一種の非晶質珪酸もある、氏は酸類に對する溶解度を測定した、氏は之れによつて鑛物學的の示性分析を行つて居る、報告には不判明矛盾せる點が多い様であるが、参考のため之を掲ぐ、

	フロリダ州クイン シー産白土	ダコタ州フェーヤ バーン産	アイメル・アメン D會社白土
煨 灰 石	2.62 %	— %	— %
方 解 石	16.82	11.90	—
菱 苦 土 鑛	1.01	—	—
モンモリナイト	32.04	—	—
珪 酸	5.46	11.90	10.88
酸 化 鐵	0.82	2.12	3.80
苦 土	1.24	—	—
輝 石 類	5.90	19.76	14.55
長 石 及 石 英	9.73	7.43	8.27
アナウキサイト	24.41	45.88	29.44
ブレナイト	—	10.16	—
沸 石 類	—	2.07	7.02
アイモライト	—	—	27.07
計	100.00 %	99.53	101.86 %

上の結果及び示性分析より氏はフーラス・アース及びダコタ・アースは輝石及び角閃石の分解生成物なりと説いた、詳細は U. S. Geol. Surv., Bull., 1907, 315~368) にある。

マイサー氏 (Miser) は1912年アルカンサス州アースに關し報して居る、比重1.75~2.50なり。陶土に比しアルミナ量少く珪酸量多し。角閃石又は輝石の分解物にあらず、鑛床は玄武岩なり。産地は温泉地方とベントンの中間にあり、白土の或物は玄武岩の組織を認む。深層の白土は可塑性なし、白土と共産する鑛物には石灰石、石英、黄銅鐵鑛、硫化鐵鑛、褐鐵鑛あり、岩石にはオウアキタイト頁岩 (Ouachitite Shale) 及びオウアキタイト・正長石 (Syenite dike) 及び黒雲母 (Biotite) 等あり。(U. S. Geol. Surv., Bull., 1912)

ヘヒト氏 (Hecht) は1916年報じてフーラス・アースは玄武岩及び斑禰岩の如き火山岩の分解生成物である。一定の化合物を有せざるべきも恐らく $Al_2O_3 \cdot 7SiO_2 \cdot 12H_2O$ にて表示されるならんと。

上の記事を見るにフロリダ・アースも亦其地質及び成因に就ては邦産酸性白土と異なるが如く思はれる、然し後章記するが如くフロリダ・アースも亦我酸性白土と大體に於て其性質及び作用を同じふするのである。猶近年の研究は本體の章に記して置いた。

獨逸産フーラス・アース 1908年グレーフェ氏 (Graefe) 初めて獨逸産アースに就て報告した、但し成分・性質等の記述がない、單に脱色力比較法を記して居るのみである、獨逸産地はフラウスタット州シレシア (Schlesia, Fraustadt) である、粉碎、乾燥、篩分の後粉末及粒狀の2種を製する、最も細末の粉末を製するには風簾装置を使用する、脱色力はフロリダ・アースより劣る云々。大正4年米國よりフロリダ・アースを盛んに輸入したと見ゆる、伯林市其他に數多のフロリダ・アース取扱商會がある、伯林市の Raedolf Kroseberg 及び Max Bülow, ハンノーバ市 Adolf Thol 又ハンブルヒ市 Ölwerk Stern-Conneborn。G, G, Deutsche Fuller-erde Werke。プレ

メン市 B, Groverman & Co. キルノ市 Adoef Achenbach 等である。1921年頃は商品名シリトニット (Silitonit) があつた、之に関してスタイナウ氏 (Stainau) の脱色力試験報告がある。産地の地質、成因等に関する報告は殆んど見當らない、1927年になつて Oscar Kausch 氏の單行本 "Das Kieselsäuregel und die Bleicherden" が出版されて居る。

ニュージーランド 産地は Gren Massey, Waikats district; Croydon near Gore; Hokonui Southland の3個所であると報告されて居るが品質其他毫も記載がない。

印度 中部Katni, in Jubbulpore. に産す、ヴァインドフェアン紀層 (Lower Vindhyan Series) に屬すと、産額は僅かに年 200噸内外。又 Bikanir and Jaiselmer in Rajputana に Multani-matte を産す、これはフーラース・アースの事である、一ヶ年約 1,000噸を産すと、何れも衣類の洗濯用に供せらる、又土人の食用にも供せられると。

濠州 産地は Wingen, New-South Wales である、Permo-Carboniferous Coal Measures 中に産する、又 Narrabri Division よりも産すと。

J. Westerved 氏は Java 島の Nanglan と同 Sentola の2ヶ處にフーラース・アースの産出する事を報じて居る。(Chem. Abst, 1936)

A. Non 氏はニュージーランド産アースに関し報告して居る、Auckland の Whangarei に産する、英國産の優良なアース3種と比較試験を行つた、此アースは4時間 600°C に焙焼するも作用に變化はない、中性の棉實油に對し脱色比較試験を施したるが英國産フーラース・アースに劣る事はなかつた、(Chem. Abst, 3742, 1928)

A. M. Markman 氏の報に依るに露國コーカサスの Katai にフーラース・アースを産する、此物は石油の精製及び水素添加用觸媒として効力がある、

定量分析の結果は SiO_2 ……71.68%, Al_2O_3 ……7.15%, Fe_2O_3 ……4.37%, CaO ……2.65%, MgO ……1.52%, 又 105°C に於ける H_2O の減量 11.05%, 熱灼減量……16.10% である、350°C 迄加熱するも脱色力は減退せない (Chem. Abst, 3611, 1930)

要するに外國産脱色用アース即ちフーラース・アース (英), フロリダアース (米), ダコタ・アース (米), フーラース・アース (獨), 其他の地質・成因に関しては纏つた研究報告がない様である。各産地により其基礎たる岩石・礦物が異なるが要するに長石類が重要な要素である事丈は認められると思ふ。性状・性質に関しては大體に一致して居る記事が多い。但し酸性反應に關しての研究は一般に注意されて居らないのである。

第3編 酸性反應及び其理論

第1章 酸性白土に對するアルカリ 又は酸の作用

著者は酸性白土研究當初に於ては白土の主成分は非晶質物質なりと推定して居つたのである。(大正3年6月刊行「蒲原白土」) 蓋し其理由は白土は極めて稀薄なるアルカリ溶液によつて溶出される非晶質珪酸の多量が現存するを確めたからである、此推定は今日より見るに誤れるも兎に角白土中の非晶質珪酸に關して當初考察したる事項の概要を此處に報じて參考とする。

天然に産する珪酸の種類は頗る多いと云はれて居る、一方には大なる結晶形態を以て現出する石英があるが、他方には非常に微細にして顯微鏡によるも到底結晶を認め得ざるが如き所謂珪酸ゲルがある、珪酸ゲルは各種の方法によつて實驗室に於て調製する事が出来る、此石英と珪酸ゲルの中間に位する非晶質珪酸中には玉髓、玉滴石、珪華及び蛋白石等がある、是等中間にあるものは化學的方法例へばアルカリに對する溶解度等によつて類別する事は不可能である、但し是等は夫々其内部分子配列即ち分散度の相違によるものにして此分散度は外力例へば熱其他により或程度迄變換し得るのである、故に之等をコロイド化學又は X 線の見地より論ずる時は上記諸礦物を類別する事が出来る、(Ostwald and Fischer; Theoretical and Applied Colloid Chemistry, 1917, 147)

上記分散度は或範圍に於て或種の藥劑に對する溶解度に關係する事は一般に認められて居る、而して前記珪酸鹽類に於ても其分散度の異なるもの程アルカリに可溶性なる事は亦コロイド化學の認むる所である、即ち石英は最も

不溶性にして順次玉髓、玉滴石、珪華、蛋白石及各種人工的珪酸ゲルと其可溶性を増大するのである。此見地に立脚して白土を考察すると白土中には分散度を異にする多くの珪酸ゲルの物質存在するものと思考さる。此處に於て白土類には特別の示性分析 (Rational analysis) を施す必要を認めたのである。

通常粘土類に対する分析法は單に珪酸全量を測定するを普通とする。然し酸性白土の場合には白土の特性上非晶質珪酸の幾何量なるやを知る事が最も肝要である、而して此非晶質珪酸たるやアルカリの種類、濃度、分量其他溶解操作條件により其溶解度を異にするのである。正確なる測定は到底困難である。然れど比較的の分析法として著者は次の方法を施したのである。其大要を記すれば要するに白土2瓦に對しボーメ15度の苛性ソーダ溶液50 鈞を使用したのである、下記の結果を得たが無論此數値は正確のものでない、且又此内には一部のアルミナをも溶出含有する數値で比較的數値である。

種 別	産 地 名	非晶質珪酸
酸 性 白 土	新潟縣小戸産(白坂)	29.35 %
同	同 (黒石)	29.30
同	同 (彌五郎谷)	21.24
同	福島縣白河産	24.54
同	石川縣榮谷産	18.03
フーラス・アース	英 國	24.72
蛙 目 陶 土	愛知縣瀬戸	6.62
三 石 蠟 石	岡 山 縣	2.93

ペンス氏は1910年結晶珪酸と非晶質珪酸とを分離する方法に關し左の如く報じて居る、(Trans. Amer. Ceramic. Soc., 1910, 12, 43~53)

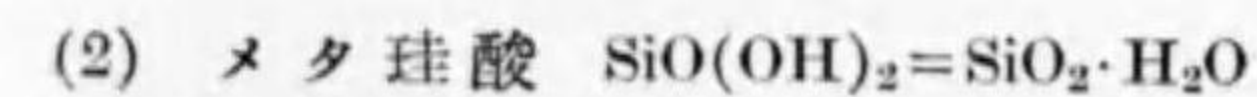
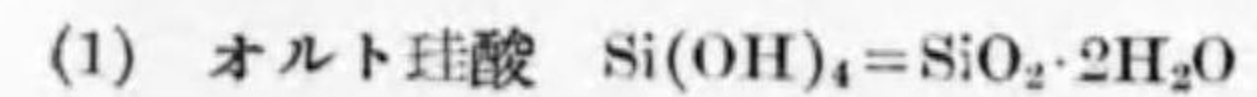
ショーレマ氏 (Sjollem) の2・エシラミン法又はヘルマン氏 (Herman) のパラ・タングステン酸曹達法は之を工業的に施すには高價なるを以て適せ

ず、苛性曹達は1%の溶液にても結晶珪酸に作用する恐れあるにより使用すべからず、炭酸ソーダを使用する方法を可とす。即ち供試粉末粘土5瓦を取り5%の炭酸ソーダ溶液120 鈞と10分間煮沸し暫時静置の上、上澄液を傾注す、二回此操作を繰返し、次に濾過し温稀薄炭酸ソーダ溶液にて洗滌し常法の如く是等珪酸溶解液に酸を加へ完全に酸性としたるものを蒸發乾固して珪酸を定量するにあり、但し非晶質珪酸含量多き場合には供試粘土は5瓦以下を採るべし、云々。

ワット氏 (Watt) の記する所は左の如くである。加熱度によつて區別したる人工珪酸ゲルの含水量及可溶性を實驗したものである。

加 熱 度 C°	含水分量 %	化 合 式	溶 解 性
大 氣 乾 燥	16.65	3SiO ₂ ·2H ₂ O	苛性ソーダ(1%溶液)と15~30分間煮沸すると可溶
100 度	13.60	2SiO ₂ ·H ₂ O	炭酸ソーダ(1%溶液)と15分間煮沸すると可溶
200 〃	5.66	5SiO ₂ ·H ₂ O	—
300 〃	3.33	SiO ₂ ·H ₂ O	苛性ソーダ(1%溶液)と1時間煮沸すると可溶
弱 赤 熱 度	0	SiO ₂	苛性ソーダ(1~5%溶液)と2時間煮沸すると可溶
強 赤 熱 度	0	SiO ₂	同上永く煮沸すると初めて可溶

非晶質珪酸には2種の型の化學式がある、



オルト珪酸は亞硫酸 (SO₂·H₂O) 又は炭酸 (CO₂·H₂O) に對應し容易に水と酸化物に分離する傾向がある、珪酸ソーダ溶液に鹽酸を加へて酸性たらしむる時は珪酸の一部はコロイド状珪酸となる、但し此場合珪酸ソーダの溶液が非常に稀薄なる時はコロイド状珪酸を形成析出せずして溶液中にはオルト

珪酸、鹽酸及び鹽化ナトリウムを含有する、透析法によつて珪酸5%を含有する溶液を調製する事が出来る、之を煮詰めて其濃度を14%とする事が出来る、但し直ちにゲル狀物質に變化し易いのである、斯くして調製した珪酸は弱酸性を呈し無色無味である、數日間放置する時は液はゼリー狀に變化する、15度に於て真空罐にて蒸發する時はガラス狀物質を得此物は即ちメタ珪酸(H_2SiO_3)に該當するものであると。要するに非晶質珪酸としては其含水量の異なるに従ひ數種のもの存在する事が推定されて居る、判明して居るものを挙げれば $SiO_2 \cdot H_2O$, $SiO_2 \cdot 2H_2O$, $3SiO_2 \cdot 2H_2O$, $2SiO_2 \cdot H_2O$, $3SiO_2 \cdot H_2O$, $9SiO_2 \cdot 2H_2O$, $6SiO_2 \cdot H_2O$ 等である。

著者は小戸産白土に就て加熱度上昇による水分の減量との關係を實驗した、100度加熱に於ける水分減量は12.43%、100~200度間の減量は2.44%、200~250度間減量2.66%、250度—強赤熱度迄の減量6.69%であつた、以上は大正8年版「酸性白土」よりの抜記であるが當時は石油に對する脱色力は白土中の非晶質珪酸に基因するものゝ如く推定して居つたのである。而して酸性白土中の所含珪酸ゲルは吾人の人工的珪酸ゲルとは異なる如く考察して居つたのである。

著者は各種の人工珪酸ゲルを調製した、(1)珪酸ソーダ溶液に鹽酸を添加して收めたるもの2種、(2)珪酸ソーダ溶液に炭酸ガスを通じて收めた羽毛狀珪酸ゲル、(3)珪酸ソーダ溶液に弗化水素(ガラス粉末一部、氷晶石二部及び強硫酸四部を加熱して發生せしめたもの)を通じて收めた前同様の羽毛狀珪酸ゲル等に就てアルカリの可溶解度を檢した、要するに含水量の多きもの程直ちに弱アルカリ溶液にも溶解する事を知つた、同時に又リトマス試験紙に對する酸性をも檢したが何れも赤變せざる様に思はれた、又非晶質珪酸としての礦物としては玉滴石(富山縣立山産)蛋白石(福島縣二本松産)(石

川縣那谷産)(新潟縣東蒲原郡三川村産)玉髓(新潟縣相川産)燧石(茨城縣茨城郡西金佐産)を供試品としてアルカリに對する溶解度を檢したが何れも溶出分が殆んどなかつた、又酸性反應も認むる事が出来なかつた。是等の點から酸性白土の主成分を非晶質珪酸とする事及び其リトマス試験紙に對する酸性反應を呈する理論及びアルカリに對する溶解度には一段の研究を要する事を痛感したのである。

著者及山本は酸性白土及び他の粘土類に亘り十數種に對し種々の濃度のアルカリ溶液を以て處理し其溶解度を測定し其結果を報告した、(工化・昭和7年1月號)大要下の如し。

酸性白土屬粘土は稀アルカリ溶液により多量の珪酸分を溶出し來る、コロイド壤土は多量の珪酸とアルミナを溶出し來る、珪藻土、味噌土、邦産ベントナイトは是又多量の珪酸を溶出し來る、前列記の粘土類に對しては特に可溶性珪酸分を測定するの要ありと考ふ。

カオリナイト屬粘土に屬するものは稀アルカリ溶液による珪酸量は極めて僅かである、濃度を増すも其可溶分は酸性白土の如く増加せない。

一般に各種粘土類のアルカリ溶液に對する溶解程度を檢する時は其粘土の本質を略推察する事が出来る、酸性白土屬とカオリナイト屬とを區別し得る、將來各種の粘土類は獨り陶磁器其他窯業方面のみならず、あらゆる方面に使用せらるゝに依り粘土類に對するアルカリ溶液の可溶性成分の定量は其本質を闡明ならしむる點に於て頗る意義ありと思ふ。酸性白土其他前記粘土に對しては普通粘土類に對する示性分析法の外に特にアルカリ溶液を以て處理して其溶出成分を檢討する試験法を併用するを可とする。

Otto Fekard氏はフーラス・アースに對するアルカリの作用に就て次の如く報じて居る、活性フーラス・アース又は天然アースの所含微量の酸を

アルカリ又はアルカリ鹽にて中和する時は吸着力は減退する、之は中和によつて所含 Fe 及び Al を沈澱するによる、又強アルカリを使用すればアルカリ珪酸鹽が生成するによる、(Chem, Abst, 1414, 1928)

氏は又酸の作用に就て次の如く報じて居る、酸にて處理して活性となるは含水珪酸の形成に基因するものとは考へられない、何んとなれば液中には毫も珪酸が存在せざる故である、強く分解すれば其脱色力が不良となる、酸の濃度及び分量が最も大切の條件である。

有機酸は無機酸に比して活性化の力が弱い、蓋しアース中の Ca 及び Al を溶出せないからである。製品は 130°C に乾燥する事が肝要である、天然産アースの場合と同様である。過剰の酸處理はアースの骨格 (Skeleton) を破壊する、又アースの表面積は小となる其結果脱色力は減退する。(Chem, Abst, 3023, 1928)

F. Weldes 氏は脱色土に對する酸及アルカリの作用に就て報告して居る、鹽酸の脱色土に對する作用によつて活性化する事を實驗し適當なる粘土にありては單に Fe_2O_3 の除去によつて活性化するを得れど之れは一般に通用せないのである、活性化せられるは天然産珪酸鹽が一部分か又は其大部分が包水珪酸に變化せられるからである、粘土を鹽酸處理する時は最初 Al_2O_3 及び Fe_2O_3 が溶出される、其比は 3:1 より 4:1 である、而して粘土の構造はスポンジ的となり表面積が廣大となる、包水珪酸の形成は正常的には起らぬ、若し起る場合には脱色力が強大となる云々。氏は又有機酸代表として酒石酸處理を試驗して居る、酒石酸では Al_2O_3 が除去されない、従つて活性化が出来ないと、又アンモニヤ、炭酸ソーダ、苛性カリ及びアンモニヤ酒石酸等にて處理して其實験結果を記して居る、(OH) の濃度が増加すれば脱色力は減退すると、活性化したるものゝ酸を中和すればアルカリ珪酸鹽が出来る、強

アルカリで處理すればスポンジ状態の孔竅を充填する、即ち活性の構造を破壊する事となる云々と。(Z. Angew, Chem, 40, 1927) (Chem, Abst, 1927)

第 2 章 酸性反應を呈する理論

酸性白土を中性鹽溶液(例へば鹽化加里, 硫酸ソーダ又は硝酸加里の如き)に添加し充分能く攪拌振盪し後之を濾過し其濾液を検する時は濾液中には對應する酸を放出し酸性反應を呈する, 此性質より酸性白土なる名稱を付した事は既に記したる所である, 此處に此酸性を呈する機構に就て著者の推定説を記せんとする。

以上は酸性白土の中性鹽溶液に對する反應なるが白土は普通の指示薬に對しても亦酸性反應を呈するのである, 先づ指示薬に對する事項に關して記する。

明治 34 年 (1901 年) 著者は青色リトマス試験紙に對する白土の作用に就て報告した, 青色リトマス試験紙に少許の乾燥白土粉末を載せ之に 1~2 滴の蒸溜水を滴下する時は其試験紙と粉末白土の接觸する部分丈けが赤變する事を見た, 此現象は恐らく酸性白土中に硫酸の如き遊離酸含有され居るものと思推し先づ之を確めんと數多の實驗を施したのである, 即ち白土粉末を永く蒸溜水と煮沸し, 之を濾過し其濾液を濃縮し遊離酸の有無を検した, 然るに毫も酸の存在せざる事を確定した, 且其濾液を蒸發乾固し其固形分を検せるに極く少量の鹽化ナトリウムを検出したるのみであつた。遊離酸を含有せず, 然かも天然産物又は岩石粉末が青色リトマス試験紙を赤變する事は殆んど當時の文献には見當らざる奇異の現象であるのであつた, 著者は此點に深く興味を有し酸性白土の研究に没頭するに至つたのである。

青色リトマス試験紙と同一理にて指示薬溶液に對しても酸性白土は酸性反應を呈する, 即ち豫めフェノールフタレン溶液を以て桃紅色となしたる微アルカリ溶液に白土粉末を少量宛添加し行く時は其桃紅色は次第に褪消するに

至るのである。メチルオレンジ溶液に酸性白土を添加する時は白土は赤色を呈する, 但し液は元來の色相其儘である。

上記試験に使用したる粘土は小戸, 赤谷, 白河, 榮谷, 大賀茂, フーラーズ・アース等。此他蛙目陶土, 及び蠟石等であつたが酸性白土と推定され得るものは凡て酸性反應を呈するを見たのである, 蛙目陶土は石英粗面岩の分解生成物であるが微弱の反應とは云ひ白土同様酸性反應を呈するのである。此他多數の粘土に就て實驗せるも何れも酸性反應を呈せない。

1905 年コルヌー氏 (Cornu) は珪酸鹽類の酸性反應を考察したる報告をなして居る, 即ち包水珪酸化合物にしてヒブシット (Hibschit) ($H_4Ca \cdot Al_2Si_2O_{10}$) は明らかに酸性反應を呈する, 之を灼熱する時はアルカリ性に變化するが之を醋酸にて處理し然る後完全に水洗し酸を除去したるものは酸性反應は更に強烈となると。又パイロヒライト (Pyrophyllite), ハロイサイト (Halloysite), ホレリット (Pholerit), レクトリット (Rectrit) 及びニュートラニット (Neutranit) ($H_4Fe_2Si_2O_7$) は何れも青色リトマス試験紙を赤變す, 特にニュートラニットは最も其力大なりと。

1907 年パーソンス氏 (Parsons) はフーラーズ・アースに關して次の如く報告して居る, 南方産のアースに對し土壤試験法の如くに實驗せるに何れも強き酸性を示す興味ある事實を發見した, アース内には毫も酸を含有しては居らない, 此處に予が酸度 (Acidity) と云ふは石灰に對する吸着力を意味するものである, 但し脱色力とは比例するものではない。又酸は吸着によつて起る, 強き酸性的アース ("Acidic earth") が水に懸濁せらるゝ時は電氣的に (+) に荷電される, 而して所謂コロイド的作用を呈し徐々に (-) 電極に該コロイド微粒子は移動するのである。又鹽類溶液とアースとを振盪して濾過し濾液を検するに酸性を呈する。アースは油類よりアゾ色素を吸収する性質を有

し丁度遊離状の酸を以て直接に該色素に化合した様な状態を呈する。アースを油と混する時は空気とも接触する故に油自身の酸化が促進される、而して最も此作用の烈しい時は壓濾機内の油が一時に發火する事がある。云々。

酸性反應は加熱度によつて變化する、100度、150度、200度に加熱する時は酸性反應は遞減する、赤熱度に煨焼する時は全く酸性反應を失ふ、之れは化合水を失ふて白土の内部組織全く變化するに至るからである。

酸度測定 簡易酸度測定法として次の三方法を撰んだ。

(第1法) 10分の1規定苛性ソーダ溶液 10 銖を取り之にフェノルフタレンを加へ深桃紅色とし極く微量宛供試白土粉末を加へ振盪し其桃紅色が俄然褪消する點を検し添加白土量を以て酸度の強弱を表示するにある。

(第2法) 氣乾供試白土各1瓦を取り小形エルレンマイヤー・フラスコに取り豫めフェノルフタレンを以て深桃紅色としたる100分の1規定苛性ソーダ溶液を滴定管より滴下し絶えず振盪し溶液が微淡紅色を呈するの度を検し其時迄に消費せられた規定液の銖數を読み酸度の強弱を表示するにある。

(第3法) 氣乾白土粉末各1瓦をエルレンマイヤー・フラスコに取り、之に規定中性鹽化加里溶液 25 銖を加へ絶えず攪拌振盪し 24 時間靜置の後之を濾過し其内濾液 10 銖を取り 100分の1規定苛性ソーダ溶液を以て酸を滴定するにある。鹽化加里溶液の代りに硝酸加里溶液を使用する方法は土壤酸性の場合に使用する方法である。

以上三法の内第三法が最も正しき方法である。中性鹽溶液なれば何れも略

産地別	0.01 規定苛性ソーダ溶液	産地別	0.01 規定苛性ソーダ溶液	産地別	0.01 規定苛性ソーダ溶液
大槻白土	109.6 銖	喜多方白土	16.6 銖	蛙目陶土	0
榮谷白土	51.0 〃	小戸白土	0.9 〃	野澤白土	0
赤谷白土	17.6 〃	壤土	0.4 〃	普通粘土	0

同一である、鹽化加里法の場合の結果はの上記の如くである。

酸度の強弱は實際石油又は植物油の脱色の場合に關係はない様である、従つて此酸度の測定には重點を置く必要はないと思ふ、但し酸度なるものは酸性白土中に存在するアルミニウムに關係があると推定する。

酸性反應を呈する理論 (著者) 酸性白土がリトマス等の色素に對して酸性反應を呈する原因として推定列挙し得べきは、

- (1) 有機酸又は無機鹽酸の現存、
- (2) 陶土又は玉髓の現存、
- (3) 包水珪酸アルミニウム鹽類の現存、
- (4) 非晶質珪酸の現存、
- (5) 酸性白土本體の酸性物質、
- (6) 酸性白土本體の吸着性、

等ならんと思はる、精細なる實驗結果によつて酸性反應の現象は之等(1)及(2)に基因するものでない事が判定した。

數十種の酸性白土を供試品とし各種濃度の苛性ソーダ溶液にて處理し其殘留白土を能く煮沸水にて數回洗滌する、之を白土構成の1部たる包水珪酸アルミニウム鹽と推定し之に對し酸性反應を呈するや否やに關して試験するに毫も酸性を呈せない、此點から見て(3)に基因するものでないと斷定した。

次に所含非晶質珪酸ゲルに基因するものにあらずやと考察し此點に最も深き關心を以て各種の實驗を施したのである、珪酸ゲルの調製には數多の方法がある、之等の各種製法(前掲)によつて各種の人工珪酸ゲルを調製し之に就て酸性反應を呈するや否やを検した、予の方法は何れも調製中に酸を使用せる故に果して完全に脱酸せるや否やを確むる事が出来ないのであつた、或物は微かに酸性を呈するやの感ありしも充分に明らかでない、又若し酸性を

呈するとするも酸性白土本來のものよりは遙かに酸度の弱い事丈けは明瞭であつた。

元來珪酸ゲルは其調製法、其生成の條件によつて各其含水量を異にする、よつて夫々性質を異にするものである、酸性白土の一組成をなす珪酸ゲルなるものは到底人工的に之を調製し能はざるものであると考へられる。非晶質珪酸は夫れ自身酸性であるとは思へない、若し酸性を呈するとすれば其物理的性質である吸着作用に基因するものと思はれるのである。(酸性白土中の非晶質珪酸参照)

(5) 酸性白土本體が酸性物質であるにより當然酸性反應を呈すべきであると云ふ事も亦考へられ得る、之に關しての考察を記する。

通例酸なる名稱を與へ得るものとしては下記の三性質を有するものとなつて居る、即ち

- (1) 酸味を有する事
- (2) リトマス試験紙を赤變する事
- (3) 亞鉛・マグネシウム等の金屬に遇ふて水素を發生する事

而して酸類の水素イオンは唯水中に於てのみ存在する事、即ち水素イオンは唯酸の水溶液に於てのみ之を見るを得とある。而して酸たるや否やを決定するには檢電装置によつて水素イオン濃度を測定する事が肝要である、此外蔗糖の轉化作用、エステルを鹼化作用及び沃度加里又は沃度酸加里溶液より沃素の遊離を測定する事より酸たるや否やを判定するのである。

酸性白土よりは毫も酸の水溶液を收むる能はざるにより其自身酸性物質にあらずと思推せるも猶水素イオン濃度測定即ち前記の檢電装置によつて之を確認する事が必要である、爲めに龜山直人氏を煩した。大槻白土は最も酸度高きを以て之を提供し且他に予が調製せる珪酸をも亦供試品とした。同氏實

驗の結果は次の如くであつた。

(1) 珪酸ゲルを蒸留水中に浮游状態に保持して試験せるも其抵抗著しく大なるため毛細管電氣計に感ぜず。

(2) 酸性白土に就ても亦殆んど同一である。鈍感にして精密に測定し得ない。

(3) 酸性白土を浮游状態に保持し之に小匙量の鹽化加里を加へて試験したるに酸の存在を明らかに認めた。

要は酸性白土も亦珪酸ゲルも共に溶出する酸分なく水素電極によりては其酸性物質たる事を確認する事が出来ないと云ふに歸着した。(3)の現象は當然の事實である。山本研一氏の檢電装置に依る實驗結果も亦龜山氏の結果と同様であつた。

上記の事實より酸性反應の現象は(5)に基因するものにあらざるものと斷定する。

大正8年著者は酸性白土の酸性反應は全く其吸着性に基因するものと結論したのである。

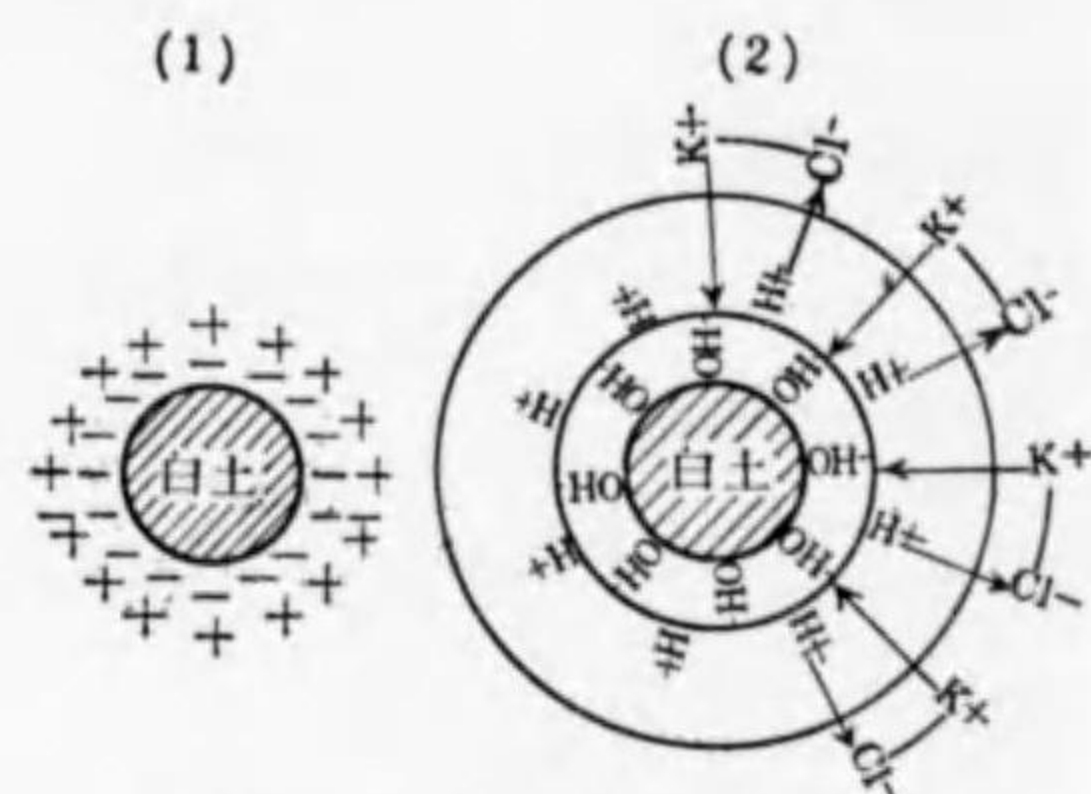
コロイド化學にありては酸性或は鹽基性ゲルの吸着効果を呈する事に就ては次の如く説明して居る、酸性ゲルは(1)電荷を有するを以て陽性膠液を其表面に沈着せしむる、之に反して鹽基性ゲルは(+)電荷を有するを以て陰性膠液を其表面に沈着せしむる、ゲルによつて鹽類が吸着される時は吸着に伴ふて分解を起し一方のイオンは吸着されるれど他方のイオンは溶液中に殘留する、此際水は常に反應に與かる、例へば珪酸ゲルを炭酸加里溶液と振盪する時はアルカリを吸着して夫れに相當する量の酸性炭酸加里を溶液中に殘留する。

著者は酸性白土浮游溶液に電流を通じ試験せるに白土は(+)極に移動す

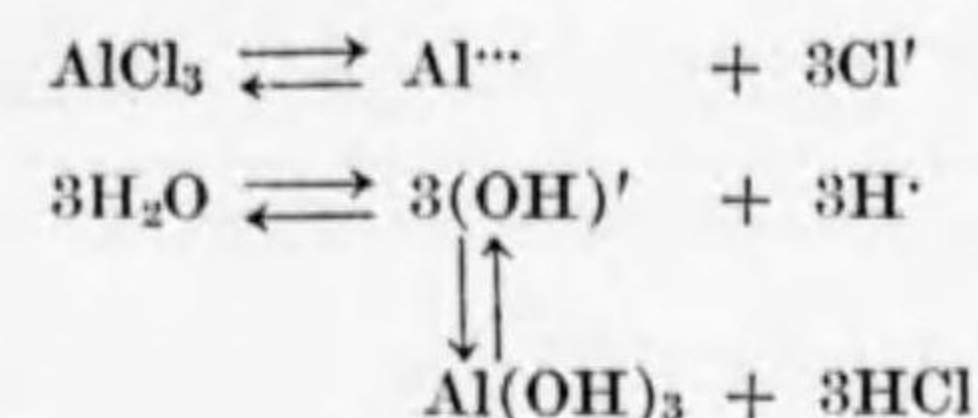
るを見た、酸性白土は(-)電荷を有し水は(+)電荷を有す、而して鹽基性色素吸着の場合には色素は鹽である、今之を RCl と見做す事が出来る、説明するに方便上予は吸着媒即ち白土の表面にヘルムホルツ氏の二重層(Double layer) 成立するものと假定する、二重層にありては水は [H] イオンと [OH] イオンとに分離して現存する、鹽基性色素に白土を投ずる場合には第 11 圖に示す如く酸性白土の表面に R 基を吸着して (ROH) となる、[H] イオンは色素の Cl と化合して (HCl) を形成する。リトマス紙を赤變するの理も亦同一であらう。白土が吸着せる色相は色素其自身本来の色相でない事によつても色素に變化が起つて居る事が判る、此吸着された色素は酸に作用されて色相を異にしたものである。

酸性白土を中性鹽溶液に加ふる際濾液に酸性を呈する場合も亦略

同様に説明するのである、例を鹽化加里溶液に取る、但し此場合には直接に濾液に鹽酸を形成するのではない、白土の表面に先づ鹽化加里が吸着される [K] イオンは [OH] イオンと結合して KOH となり又一方 [Cl] は [H] と結合して HCl となる、而して白土表面に於て生成された是等物質中 KOH は白土中の非晶質珪酸と反應する、又 HCl は包水珪酸アルミニウム鹽中のアルミニウムに作用して此處に Al_2Cl_6 を形成する、此 Al_2Cl_6 は加水分解して鹽酸を形成する、従つて濾液中には $Al(OH)_3$ が現存するのである。此現象を化學式にて示せば次の如くである。



第 11 圖 白土表面に於ける電氣的二重層説明



最近に至り山本研一氏の研究結果が發表された、即ち鹽酸は包水珪酸アルミニウム鹽の Al を溶出するものにあらずして酸性白土中に夾雜物として現存する一種のアルミナを溶出して $AlCl_3$ となり之が加水分解するものであると云ふ事が發表報告された、此事項に關しては後に記する、酸性反應は本體と無關係であると云ふ結論に達したのである。斯かる結論に到着するとすれば酸性白土中の此くの如きアルミナは更に大に研究を要すべきであると思ふのである。

著者は絹又は羊毛の纖維も亦或點に於て酸性白土と同一作用をなす事を觀察した。之等纖維は極めて作用は微弱であるが青色リトマス紙を赤變する、

又リトマス溶液中に浸漬する時は極く微かに紅色を呈するに至るのである、絹又は羊毛は鹽基性色素を能く吸着する、染色の際染浴は次第に酸性を帯ぶに至るは周知の事である、酸性白土を鹽基性色素溶液に添加する場合と全く同一の現象を呈するのである。

之を要するに酸性白土の酸性を呈するは其本體たる酸性白土の吸着力の旺盛なるに基因するものである、而してヘルムホルツ氏の二重層説を以て説明し得べく考へられるのである、中性鹽に對する場合は白土中の夾雜物と考へられたる水酸化アルミニウムが大なる役割をなして居るものゝ如くである。

酸性白土の酸性反應を呈する理論に關しては數多の研究者がある、岡澤鶴治氏、磯部甫氏、遠藤義臣氏、奥野俊郎氏、最近に至りては山本研一氏等がある。

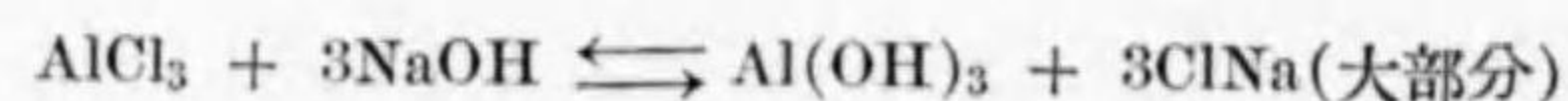
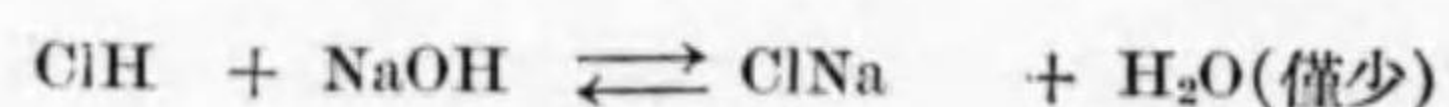
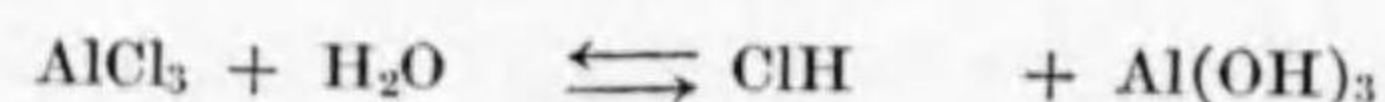
岡澤鶴治氏は「酸性白土の酸性を呈する現象」(理研彙報第2輯大正12年5月)に於て各種白土に對し規定アルカリ滴定要量, 鹽酸による溶出量, 溶液の濃度と酸度との關係其他より論じて結局所謂鹽基置換説とも云ふべき説を唱導されたのである。其主要なる部分のみを摘記する。

粘土を鹽類水溶液に混すれば一般に水及び鹽類を吸着す, 實驗によるに酸性白土の場合に於ては其包有するアルミナは加へたる中性鹽の陽根と置換され得べき結合状態にあるを以て吸着せられたる鹽の陽根は其儘粘土分子に入り之と置換してアルミニウムは對應する鹽となりて溶液中に溶解し來るものなり, 今中性鹽の中鹽化マグネシウムを加へたる場合につき説かんに粘土分子の主要なる根を R を以て示し上記の反應を示せば



の如くなるべし, 而して此處に生じたる鹽化アルミニウムは加水分解により鹽酸を生成し, 爲めに溶液は酸性を呈するなり。要するに此反應は一部分の吸着作用と大部分の複分解とによるものと推斷す, 云々。

酸性程度を比較せんとしてアルカリ溶液を以て滴定を行ふ場合には實は遊離せる酸のみを測定し得るにあらず, 寧ろアルカリに依り中和せらるゝ酸は少量にして滴定に要するアルカリ溶液の大部分は生成せるアルミニウム鹽と反應するものなり。例へば加ふる鹽類が鹽化物の場合には



なるが如し, 而して $Al(OH)_3$ 更に加ふるアルカリと作用して對應せるアルミナを生ず, 滴定の終點は多くの場合明瞭ならず,

第2輯第3號に於て補遺中下の如く報告されて居る。或種粘土が中性鹽溶

液を酸性ならしむる理由は粘土中に溶出し易すきアルミナ存在し加へたる中性鹽と複分解を起すことに因るとの前報の結論を有機酸鹽溶液(酸性蓚酸ナトリウム)を用ひたる場合に就て檢し其妥當なる事を確めたり。

奥野俊郎氏, 田崎吉秀氏は酸性白土の酸性原因の研究(第1報)と題し工業化學雜誌(大正13年8月)に報告されて居る。此研究を下に摘記する。

奥野氏等は研究の方法としては先づ酸性白土を中性鹽類溶液を以て抽出し其濾液中の水素イオン濃度を水素電極を用ひて直接に測定し以て規定アルカリ液にて滴定する時に起る化學反應を避け溶液中にある水素イオンの濃度を求め, 而して普通酸度と稱へらるゝアルカリ滴定の價が果して遊離酸によるか或は二次的の化學反應の結果をも含めるものなるかを決定し, 次に水素電極器中の抽出液に一方の口よりアルカリを添加して電壓滴定を行ひ以て中和作用の機構を求めたり, 又抽出操作の前後に抽出液の組成變化を定量し恒溫吸着曲線を求めたり。試料としては新潟縣北蒲原郡川東村小戸産を用ひたり, 天然産出品なる故其産地により又同一産地にても其地質的差異により異なる性質を有すべければ此一試料に付論斷するは早計なれど又以て一斑を窺ふを得ん哉。

氏の實驗報告の項目を擧ぐれば第1章白土の中性鹽類抽出液中の水素イオンの考察, 第1節水素電極による水素イオン濃度の測定, 第2節鹽化バリウム抽出液, 第3節鹽化加里抽出溶液の電壓滴定, 第4節鹽化アルミニウム溶液の電壓滴定, 第5節鹽化バリウム抽出溶液の電壓滴定, 第6節鹽化石灰抽出溶液の電壓滴定, 第7節純鹽化アルミニウム溶液電壓滴定曲線と諸種の中性鹽白土抽出溶液の電壓曲線との比較, 第8節鹽化アルミニウム溶液と抽出溶液中の水素イオンの濃度と溶出せるアルミニウムの量との比較, 第9節鹽化アルミニウム溶液及び之に鹽酸添加溶液の電壓滴定曲線の比較, 第10節

限外顯微鏡試験、第11節中性鹽類の影響。第2章吸着作用、第1節鹽化バリウム抽出液、第2節硫酸銅溶液の抽出液、第3節鹽化石灰の抽出液、第4節硫酸苦土抽出液。而して第2章實驗の結果を綜合し次の事實を認めた、と。

酸性白土は中性鹽類水溶液中に攪拌する時は其溶液より陰イオンに比して遙かに大なる陽イオンの瓦當量を吸着す、而して其濃度とイオン減少量とより考察する時は明瞭に吸着現象なり、即ち白土は陽イオンに對して撰擇吸着をなす、而して流出せるアルミニウムの量と中性鹽の濃度との間にも吸着式成立す、故にアルミニウムの溶出し來るは吸着作用の結果に歸すべし、尙其當量數は陽イオンの當量數より陰イオンの夫を減じたるものより小なり。

總括及結論は左の如し、

(1) 著者は酸性白土の種々の中性鹽類抽出液に就て水素電極により遊離水素イオンの濃度を求め、一方フェノルフタレンを指示薬として規定アルカリ滴定により全酸度を求めたり、而して兩者を比較するに前者は甚だ小にして $[H^+] = 10^{-4}n$ 程度なり後者は之に數十倍す。(2) 電壓滴定曲線を求め純鹽化アルミニウム溶液の夫と比較し、アルカリ滴定の時示す大なる酸度は白土より溶出せるアルミニウム鹽の大部分の加水分解による、而して此曲線よりフェノルフタレンを指示薬としてアルカリ滴定を行ふ時反應の終點不明瞭なる理由を明にす。(3) 抽出液中の遊離水素イオン濃度は同量のアルミニウムを含む鹽化アルミニウムの溶液中の夫よりも稍大なり。(4) 抽出液中のアルミニウムはアルカリ滴定にて P_H の變化鹽化アルミニウムの場合と少しく異り、アルミニウム鹽の加水分解を妨げらるゝものゝ如し。(5) 抽出液を限外顯微鏡及び透析試験を行ふにコロイド・アルミナを含有せず、又アルミネートを含まず。(6) 鹽化アルミニウムに中性鹽を加ふれば其加水分解を妨げ(4)と同方向の影響を與ふれども甚だ小なり、又遊離酸を $10^{-4}n$ 程度に添加して電

壓滴定曲線を求めたれども(4)程の影響を認めず、(4)の原因に就ては尙斷定し能はず。(7) 鹽化バリウム、硫酸銅、鹽化石灰、鹽化苦土の各種の濃度につき恒温度にて抽出後の元素の減量より考察するに白土は陽イオンの撰擇吸着を行ふものなり。(8) 溶出せるアルミニウムは吸着作用の結果なり、而して其當量數は陽イオンを撰擇吸着し白土微粒子の表面にて水の分解を起し遊離水素イオンを生ず、此酸により白土中よりアルミニウムを溶出し、之と平衡を保てる殘餘の水素イオンとアルミニウム鹽の加水分解により生じたる水素イオンとにて遊離水素イオンを形成し、酸性を呈する事小林博士の説の如し、又アルカリ滴定による酸度は水素イオンを中和するに従ひ、前述の如き3段の加水分解益々進行してアルカリを消費するを以て多量のアルカリを要し、恰も強酸性物の觀を呈するなり。

吸着の原因及び抽出液中アルミニウム鹽の加水分解の困難なる理由、4に關しては尙種々の試料に就て研究し後日の解決に待たん。(大正13年5月27日)猶同氏は日本産酸性白土の研究(佛文)と題し氏の結果を綜合せられた。其酸性反應理論は次の如くである。

白土の粉末を KCl , $NaCl$, $BaCl_2$, $Pb(NO_3)_2$, $Cu \cdot SO_4$ 等の中性鹽溶液にて振盪し濾液中の酸度を苛性ソーダ液を以て滴定すると共に同液中の pH を電氣的に決定し前者が遙かに後者より大なる事を發見した、而して又之等液のアルミニウム及びアルカリ土類金屬の量が全酸性と一致し且同じ液を電氣滴定したる時の滴定曲線がアルミニウム鹽溶液の之れに一致する事より酸性白土類の中性鹽處理抽出液中の酸性の原因は白土より溶出せる是等鹽類の加水分解によるものなる事を明にされた。

次に有機酸鹽類水溶液を用ひて白土を振盪したるに前の場合と異なり殆んどアルミニウム其他を含まない、全酸度も亦弱き事、更に又 $Pb(NO_3)_2$, Cu

SO₄, BaCl₂, 等を白土に吸着せしむる時カチオンの吸着量がアニオンの吸着量より遙かに大なる事等より上記のアルミニウム及アルカリ土類金属イオンは白土に中性鹽のカチオンが吸着せられ之れに水分子中の(OH)イオンが附着し其爲めに水中に(H)イオンが生じ之れは白土中のAl, Mg, Ca等を溶解して生ずるのである、云々。

フランケルト氏等のコロイド状フェロ青化銅による鹽類溶液の吸着に就ての報告がある、左に大意を記して参考に供する。(M. Frankert and J. A. Williamson, J. Phy. Chem, 1924, 615)

フェロ青化銅は鹽化銅及び黄血鹽の當量を溶液中に混合し後十分水洗し50度にて乾燥し乳鉢にて細末になし120「メツシ」の篩にて篩分して調製したる粉末なり、此粉末をU字管に取り水を加へ懸濁状態に保持し之に110ボルトの電流を通じ泳動作用を試みる時は粉末は陽極に向つて移動するを見る、故に此粉末は陰性の荷電體なるを知るなり、此物を種々中性鹽溶液中加入して實驗したり、即ち鹽化加里、硝酸加里、硫酸加里、蓆酸加里、硝酸バリウム、苛性ソーダ、酸性磷酸加里、鹽化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム等に就て實驗したり、アルミニウム鹽の場合にはアリザリンを指示薬として其他の場合にはフェノルフタレンを指示薬とせり、先づ一定濃度の鹽類溶液中に右種々の量のコロイド状フェロ青化銅を添加して平衡成立後酸度を定量し、酸度とコロイド溶液量との曲線を求めたり、又種々の濃度の鹽類溶液中に溶解せし銅量を求めて曲線を畫けり、之等の關係を検し最後に撰擇吸着説を肯定せり、(撰擇吸着説とは水中の水酸基及び鹽類中の金属元素を撰擇的に強く吸着し其結果水素イオンを遊離し、酸性反應を呈すると云ふ説なり)

岡澤鶴治氏は大正13年11月「再び白土の酸性に就て」と題し講演され

た、著者は其要旨の詳細を同氏より得た、其大要は次の如くである。

白土酸性・非酸性の互變と鹽基性硫酸銅の分解と云ふのである。

白土類の粉末試料を空氣浴中にて3時間100度に乾燥し後放冷す、其10瓦づゝを秤取しNaCl三規定溶液100cc宛に加へ之を30度の恒温槽中にて振盪す、4時間の後取出し溶液を濾過す、2回濾過し濾液の澄明なるを確かめたる後其溶液中へ溶出し來れるFe, Al, Mg, Caを秤定す、其値次の如し(表略)(著者記、酸性白土としては小戸、女堂、糸魚川、那谷、大仁、川中島、岡澤、中山、山代、秋田産10種に就て又非酸性白土は岩船、田方、氣仙、糸魚川陶土、秋田白粘土、蛙目陶土、局方白陶土の5種に就て實驗されたのである)其結果酸性白土は鹽化物に於て強く加水分解を起す處のFe及びAlをも溶出するが非酸性白土は之等を溶出せずしてCa及びMg等を溶出するのみである、氏は兩者の此現象は同一現象にして唯溶出する成分が異なるに過ぎずと考察されたのである、若し機作にして吸着作用に基因するとせば溶出物の溶出量と溶液濃度との間に吸着曲線的關係存せざるべからず、即ち溶液濃度の對數と溶出量の對數とを以て作圖せば直線にならざるべからず然るに實驗の結果直線にならず、曲線の型のみを以て直に吸着なるや否かを斷定する能はざるなりと説き、又氏は酸性白土と非酸性白土の互變の事より鹽基置換説を主張せられて居る、曰く酸性白土を中性鹽溶液を以て充分反覆處理し水洗する時は非酸性白土に變ず、例へば鹽化苦土溶液を以て那谷白土を前記の如く處理する時はAlは凡て溶出し去りてMgを結合す、次に此物を鹽化ソーダ溶液にて處理する時はMgはNaと置換して溶液中に溶出す、又非酸性白土をAlCl₃溶液にて處理すれば酸性白土に變ず、例へばAlCl₃溶液を以て糸魚川産白陶土を前記の如く處理する時は試験紙に對し酸性を呈し此物をNaCl溶液にて處理する時はアルミナを溶出す。判り易く言へば白

土中溶出し易すき Al, Ca, Mg は Na には充分置換さる、されど Al にて Ca, Mg を置換する事は困難なり、云々。酸性、非酸性を變換せしむる反應が完全なる可逆變化にあらざる事實驗上確實となれるを以て斯る反應は到底吸著説を以て説明するを得ず、故に前説の如く白土酸性の原因は複分解なりと主張す云々。

次に酸性白土を試験管中に採り之に鹽基性硫酸銅を加へ蒸溜水を加へ振盪し濾過し濾液を検するに其中に SO_4^{2-} , Cu^{2+} , Al^{3+} の秤定し得べき量の存在を検出し得べし、而して鹽基性硫酸銅は殆んど實際的に不溶性と稱し得べき程溶解度の少なるものなるに拘らず直ちに溶解し來るは夫自身興味ある反應なり、されど前表中の非酸性白土例へば田方粘土又は糸魚川陶土等を加へて處理するも毫も該鹽基性硫酸銅は分解されず、然るに夫等非酸性白土を酸性化せるものを以て處理すれば直ちに該鹽は分解さるゝなり、(中略) 此の如き反應を呈するを以て白土の酸性原因即ちアルミナ (又は鐵) を溶出する機作は斷じて吸著作用に基因するにあらず、複分解が原因なり。随つて一般粘土には然く弱き親和手を有するアルミの珪酸の存在を假想し、天然には其親和手に Al, Fe, Ca, Mg 等を結合し居るものにして時に Al, Fe を結合せるものは酸性白土にして其然らざるものは非酸性白土 (即ち一般粘土) なり、Ca, Mg は時に夾雜物と稱せらるゝも前記の如き實驗的論證よりすれば之等を單に混合夾雜物とせば Al も亦夾雜物と稱せざる可らざるに至る、(無論 Ca, Mg は水酸化物又は酸化物として夾雜する場合もあれど) 一般にはアルミの珪酸の内に或弱き親和手を考へざれば妥當なる解釋を下し得ざるべし、云々。

一般の脱色作用の強弱に於ては白土の酸性に比例せざる事は小林博士も著書中に記述せられたり、概して酸性白土の脱色力強く、吸濕性大なるは確實にして其効力は眞に吸著作用を以て説明せられ得べしと雖も決して白土の酸

性其物と直接關係ある性質又は現象にはあらざるべし。又前表附記の呈色反應は小林博士の方法に則り試験を試みたる結果にして樹脂類又は肝油に對する呈色反應も決して白土の酸性なる事が必要條件にあらざる事を見たり、故に斯くの如き呈色反應の原因も亦酸性とは別個の性質に基くものなるべし、此原因に就きても將來大に研究を要すべし、余は一步一步前述中 R'' の構造に就て研究せんとするものなり、(大正13年1月4日の書翰による)

前記岡澤氏の鹽基置換説には猶充分検討すべき點あるべく思はる。但し最後に報ぜられ居る一般の脱色作用に於ては白土の酸性其物と直接關係あるものにあらざる點又樹脂類及び肝油に對する呈色反應も同様白土の酸性其物と直接關係あるものにあらざる點は著者も同意する點である。

1924年ミルラー氏 (E. J. Miller) の活性炭の吸著に關する報文がある、類似現象なるを以て参考のために下記する。活性炭は (+) に荷電せらる、之を有機鹽類 (安息香酸ナトリウム、安息香酸バリウム、ザルチル酸ナトリウム、琥珀酸ナトリウム、蔞酸加里、醋酸ナトリウム等) 並に無機鹽類 (鹽化ナトリウム、鹽化加里、硝酸加里、硫酸加里等) に添加する時は吸著により加水分解的吸著起る、中性鹽より酸を吸著してアルカリを液中に遊離する事を實驗によつて證明した、(Jour. Amer. Chem. Soc. No. 5 May, 1924. 1150~1158)

磯部甫、遠藤義臣氏は白土の酸性に就て「酸及び酸性鹽吸著説とアルカリ性白土に就て」と題し理化學研究所彙報に報告された、其結論は次の如くである、(同彙報第7輯、第8號 (昭和3年8月))

(1) 酸性を呈する原因は白土自身が極めて吸著力強きため微量の酸及び酸性鹽を吸著し居るものにしてアルカリ性を呈する原因は白土が微量のアルカリ性鹽を吸著し居る事に原因す。(2) 白土に吸著さるる鹽類の一部分は複鹽

の如き形に於て化學的に結合せるならんも主としては物理的に吸著さるゝものにして酸性白土及びアルカリ性白土は共に煮沸蒸溜水により極めて微量づゝ鹽類を溶解する事を得て酸性及びアルカリ性を減する事を得。(3) 酸及び酸性鹽の生ずる原因は風化によるものにして上層に含まるゝ鹽化アルミニウムは海水と白土自身の反應し易き Al と反應して生じたるものにして炭酸は空氣中に含まるゝ炭酸及有機物の分解によつて生じたるものが水に溶解して持ち來たされ白土に吸著されたるものである、又糸魚川白土の深部の酸性白土は硫化物が空氣又は空氣を含みたる水によつて酸化され硫酸を生じ主として硫酸アルミニウム鹽を生じたるものならん。(4) 苛性曹達の溶液にて酸度を測定する時は主に反應し易き Al を測定して居る、即ち此測定は酸、酸性鹽及び反應し易き Al の三者を同時に測定して居るのである。(5) アルカリ性白土にて作りたる中性の白土にも反應し易き Al を含有するを以て反應し易き Al はリトマス試験紙に對し酸性及びアルカリ性を呈せず。(6) アルカリ性より作りたり中性白土は吸著作用に就ては特別の變化を認めず、其後訂正あり此處に附記す、中性の白土及中性になしたる白土は其後數多の實驗によるに中性鹽溶液にて處理するも酸性を呈せざるを確めた。

要之磯部氏等の所説は酸性白土の中性鹽溶液に遇ふて濾液が酸性を呈するは天然産酸性白土中に最初より微量の遊離鑛酸(硫酸)或は酸性鹽(鹽化アルミニウムの如き)が吸著されて存在し居るに基因するものとされて居るのである、至極簡單の説明である、勿論白土の產地附近の狀況により斯くの如きものも一部にあらん、糸魚川白土の如きは微細の硫化鑛を含有する。然し斯の如きものは定義せる酸性白土の意義に屬せないのである、又斯る考察は著者も亦研究の當初に試みたものである、且多くの實驗研究者も何れも最初に一應考察する處である、然し研究を進捗するに従ひ斯くの如き含酸とか含

アルカリとか云ふ簡單なるものでない事が判明し來るのである、此處に於て著者の吸著説・岡澤氏の鹽基置換説、奥野氏の吸著説等が提唱されるに至つたのである。著者の定義せる酸性白土中には毫も鑛酸を含有せざる事は予の實驗及び岡澤氏等の實驗等によつても明瞭である、糸魚川白土の如きは往々硫化鐵の微晶を含有する、酸性白土は其製造の際鍋上に乾燥する際亞硫酸の臭氣を發する、斯る場合には製品白土中には硫酸を含有する事あらん、又硫酸生成するとすれば硫酸アルミニウムも亦當然含有せられ居るならんと思はる、然し酸性白土としては其本質に關係せざる所である、又磯部氏等の説にては白土が中性鹽溶液に遇ふて濾液が特に著しく酸性反應を呈するの理を説明し得ないと思はれる。

著者及山本は更に大正 14 年 4 月工業化學會年會に於て研究成績を綜合して發表した。

- (1) 中性鹽溶液に白土を添加した場合、濾液酸性を呈するは既に小林、奥野氏の説ける如く吸著説可なるが如くである。
- (2) メチレンブルー溶液に白土を添加したる場合、液の酸性反應を呈する理由も本實驗吸著曲線と其溶液中の水素イオン濃度との關係より推定し前同様吸著作用に基因するものと推定する、
- (3) 白土の水溶液は毫も水素イオンを含有せず、
鹽化バリウム溶液に對する吸著曲線と其濾液中の Al 溶出量及水素イオン濃度との關係、鹽基性色素溶液吸著曲線と其濾液中の水素イオンとの關係、硫酸キーネの吸著曲線と其水素イオン濃度の關係等其他より前記説を結論し、而して其酸性反應機構は大體前記にある如くヘルムホルツの二重層説を以て説明したのである。(文獻參照)

山本研一氏は最近理論化學的研究法を基礎とし白土の諸性質を檢討し、前

第1編第5章に記せるが如く酸性白土の本體を説明されたのである、且其特異的性質たる酸性機構を最近發表報告されたのである。

山本研一氏の酸性反應を呈する理論説明は次の如くである。酸性反應を呈する直接の原因は酸性白土中に少量に含有せられ居る可溶性の非晶質アルミナ及び酸化鐵である。此兩者は共に酸、アルカリ又は中性鹽溶液によつて極めて容易に作用されて溶出されるものである。酸性反應は酸性白土の本體に基因するものでない、但し間接には關係がある、即ち酸性白土の一基礎たる非晶質珪酸の吸著力に關係する、此吸著現象はヘルムホルツ氏の二重層説にて説明する事が出来る、即ち酸性反應の現象は白土の特徴たる吸著作用に依つて其表面に酸を形成し此酸が白土中に含有される非晶質水酸化アルミニウム又は水酸化鐵に作用し鹽化アルミニウム又は鹽化鐵を形成し是等が加水分解によつて遊離酸を生じ濾液酸性を呈するものであると云ふ。即ち酸性の強弱は白土中に含有され居る夾雜物たるアルミナ又は鐵に關係すと云ふにあるとの見解である。

猶後編の吸著作用を参照されん事を望む。

第3章 色素に對する酸性白土の作用と其説明

著者は明治35年小戸、白河、榮谷及び大賀茂白土の4種に付き鹽基性色素(ローダミン、マゼンタ、マラカイト・グリーン)直接木綿色素(ベンゾアズリン、ベンゾブラウン BX、デルターパープリン及びコンゴレット)酸性色素(メチルオレンジ、アルカリブルー、ソリュブルブルー、アシッドグリーン)植物色素(梔、鬱金、刈安)に對する脱色試験を行ひ脱色の顯著なるは鹽基性色素である事又殆んど脱色せざるものは天然産植物色素である事を報告した、猶供試色素溶液が鑛酸に遇ふて色を變ずるか如き場合には該色素溶液に酸性白土を加へたる時の沈降白土の色相は鑛酸に遇ふて呈する色相と同一である事を注意して置いた。酸性白土を色素溶液に添加し、之を濾過したる時の色相は勿論色素溶液其儘の色相である。此點より見るも酸性白土中には遊離の鑛酸を含有せざる事がわかる、其後笹目、名下、岡澤及び喜多方等の各白土を前記同様實驗したるに何れも同様の結果であつた。又加熱に依る白土の脱色力減退に就ても實驗した、灼熱する時は脱色力を失ふ、200度内外に熱したるものは最も脱色力が強い、蓋し之れは含有する濕潤水を完全に驅逐し表面を大ならしめ物理的に吸著力を増進したためと思はれた、灼熱したるものゝ脱色力を消失するは白土本體が破壊され無水の結晶物質に變化したからであると斷定した。

上野誠一氏は各種白土に付きメチルバイオレット酒精液、アルカリブルー酒精液、メチルオレンジ水溶液(4)クロロフィル酒精液、クロロフィル及び綠色染料グリーンベースを白絞油に溶解したるもの等に對する酸性白土の脱色力を試験報告された。脱色前後の色相はロヴィボンD比色計(Lovibond's

tintmeter) で比較されたものである。(大正9年10月)

著者は大正8年以降更に供試白土の種類を増加し詳細なる實驗を行ふた、試験方法は各色素の500分の1及び1,000分の1又は2,000分の1溶液等を調製し其30 匁を比色計に取り豫め氣乾した供試白土粉末1瓦を加へ100回振盪した後静置し其上澄液の色相を相互デュボスク比色計にて比較した。脱色力の順位は大槻白土は最大にして以下順次赤谷、野澤、喜多方、小戸、信濃粘土、玉髓及びボーキサイトであつた。鹽基性色素としてはメチルバイオレット、マゼンタ及びローダミンの3種に付き檢した、其脱色効力の順位は大體に於て酸度に比例する。酸性色素としてはピクリン酸、ナフトールエロー、オレンジ II、アルカリブルー、ソリュブルブルー等に付き檢した、殆んど脱色力はない。直接木綿色素としてはコンゴレツド、クリサミン G、ベンゾパープリンに付き檢した。其結果酸性白土は直接木綿色素に對しては鹽基性色素に對する結果と殆んど同一である。

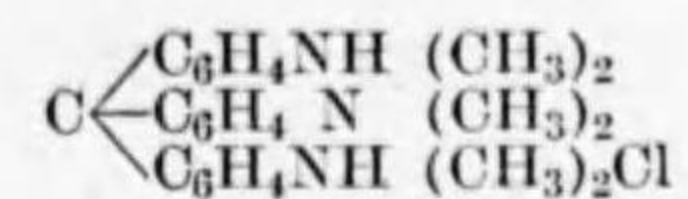
此實驗に依つて白土が鹽基性色素溶液を完全に吸著する時は其殘液は酸性を呈すると云ふ現象が判つた、染色法に於て絹又は羊毛の如き動物纖維は能く鹽基性色素を吸著して自身染著される、且其染浴は次第に酸性を呈するに依り染足を遅ふして均一に「ムラ」を防止する爲めに足留め劑(硫酸曹達の如き)を加ふる事は能く知られ居る事實である。

今メチルバイオレット100分の1溶液を取り其20 匁をエルレンマイヤーフラスコに入れ供試白土各1瓦を加へて充分振盪し、静置したる後之を濾過し其10 匁を取り100分の1規定苛性ソーダ液にて酸度を滴定するに大槻白土は0.4 匁、喜多方白土は0.3 匁、小戸白土は0.2 匁、野澤白土は0.1 匁にして殆んど白土の酸度と正比例するが如くである。

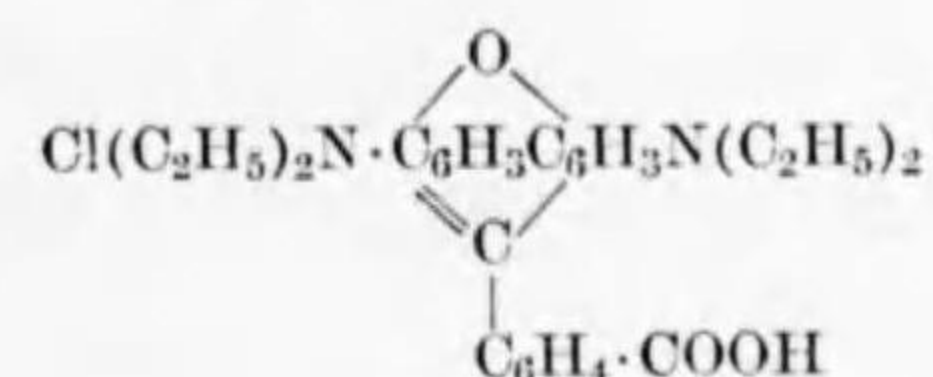
酸性白土を中性鹽溶液に加へ其濾液に加へ其濾液が酸性を呈する現象と動

物纖維たる絹又は羊毛が染浴に於て次第に遊離酸を生成する現象とは同一の理論にて説明する事が出来ると思ふのである。

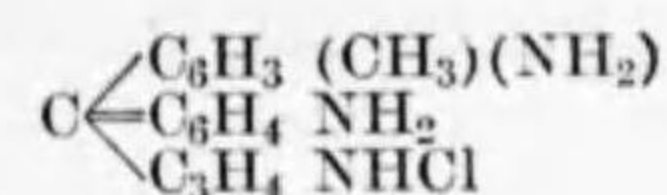
鹽基性色素も亦一種の中性鹽と見做し得ると思はれる、例へば鹽基性色素の内供試品なるメチルバイオレットの構造式は



にしてローダミンの構造式は



又マゼンタの構造式は



である、孰れも Cl を有す、従つて酸性白土が中性鹽化カリ溶液に添加されて濾液酸性を呈すると同一反應を以て説明する事が出来ると思ふ、即ち吸著に基因する現象と見るのである。

染色理論中には化學説、吸著説其他がある、其化學説を擧ぐれば次の如くである、絹又は羊毛の纖維は酸の性質を有す、而してマゼンタの色素はローズアニリンなる無色の鹽基 $\text{C}(\text{C}_2\text{H}_9\text{N}_6)$ と鹽酸 (HCl) との化合物である、此液中に絹又は羊毛の纖維を浸すときは纖維(酸と見る)とローズアニリン鹽基とが化合してマゼンタの如き有色化合物が生成する、依つて液中には鹽酸が形成されるとするのである。又更にマゼンタ溶液にアンモニア液を加へてローズアニリン無色鹽基を製し此液中に絹又は羊毛を浸せば次第に纖維は赤色を帯ぶるに至る、之れは纖維(酸)とローズアニリンとが直接に化合し

て有色鹽を生成するによると説いて居るのである。

予は前掲の如く染色理論に於ける吸著現象と酸性白土の鹽化カリ溶液に對する反應とを同一現象として説明し得と考ふるのである。

實驗の結果を綜合して次の結果を得た。

- (1) 酸性白土は一般に鹽基性又は直接木綿色素に對し吸著力大である。
- (2) 其吸著力は大體に於て各種白土の酸度と略比例する。
- (3) 絹又は羊毛纖維と酸性白土との鹽基鹽又は直接木綿色素に對する作用は同一であると推定する。
- (4) 酸性白土の色素に對する作用は化學的作用を隨伴する。此點より云へば擬吸著作用に屬するが如くである。
- (5) 色素に對する白土の吸著は毫も油脂又は石油の脱色力とは比例するものでない、從つて白土の酸度は石油又は油脂の脱色力とは全く無關係である。

以上は大正8年迄に得たる實驗結果である。猶羊毛の纖維に關し記すれば該纖維は表面一面に鱗狀物質を以て構成され纖維の長さ1時に付約2,300個の鱗狀物質がある、又絹及び羊毛は所謂縮絨作用を呈す、アルカリに遇ふ時は作用され易きも酸には比較的安定である、洗濯用としてはアルカリを含有せざるマルセーユ石鹼を使用せなければならぬのである、酸性白土も亦アルカリには容易に作用せられる。

一面に於て酸性白土は又タンニン酸の作用とも類似する、マゼンタ色素はタンニン酸 ($C_{14}H_{10}O_9$) と化合して不溶解性のタンニン酸ローズアニリンを生ずる、即ち一種のレーキを形成する、此點より酸性白土を色素に作用せしめて一種のレーキ顔料の資材とする事が出来るのである。

山本研一氏は「酸性白土のメチレンブルー水溶液及び有色石油に對する脱

色能の相違に就て」と題し早應化第24號(昭和10年)及び石油時報(同年)に報告されて居る。脱色能を比較する爲めに從來各地の工業試験所等に於てメチレンブルー溶液を使用されて居るが、此脱色力は實際酸性白土を油脂や石油に對して使用する場合の効力とは全然比例するものでない、從つてメチレンブルー溶液を脱色力比較に使用する事は無意味であると云はねばならない。

第4編 酸性白土の諸作用

第1章 吸 濕 性

岡澤鶴治氏は前記酸性白土の酸性を呈する現象に關しての補遺中粘土の種類と吸濕性に關して報告せられたり、左に其一部を摘録す。

30種の粘土粉末試料を各約10瓦宛秤量壺に秤取し空氣浴中に5時間150度にて乾燥し精秤したる後之を下底に10%の硫酸を入れたるデシケーターの圓板上に並べデシケーターは25度の恒温槽中に靜置せり、20時間の後取出して秤定し重量の増加を測り各試料の濕分吸著率を決定せり。(濕度90乃至100%の空氣を酸性白土を容れたる圓筒中を通過せしむる時は吸著率は30%内外の値に達すれども上述の如く靜置せる場合には其吸著平衡に達するに長時間を要し20時間にては猶吸著飽和度に達せず、されど相互の比較には足れり)

吸 著 率		吸 著 率		吸 著 率	
熊 出 白 土	16	糸 魚 川 2 號	10	ア ル ミ ナ	6
女 堂 白 土	13	岡 澤 2 號	10	川 中 島 腐 植 土	4
大 仁 白 土	13	赤 谷 3 號	9	市 販 粘 土	3
糸 魚 川 白 土	13	深 澤 白 土	9	市 販 白 陶 土	1
中 山 1 號	11	石 戸 3 號	9	氣 仙 白 土 2 號	1
岡 澤 1 號	11	氣 仙 白 土	8	米 國 ボ ー キ サ イ ド	0.5
人 工 膠 狀 珪 酸	10	金 倉 白 陶 土	6	長 石 末	0.5

上表の如く其吸濕性の強弱は鹽化物の溶液に於ける是等試料の酸度と稍一致す、されど全き一致に非ず、是れ恐らくは濕分の吸著は粘土質中のアルミナ又は其結合状態にのみ關聯するものに非ざるに依るものなるべし、其吸著の原因は又珪酸の状態に依るものならん。

次の一測定は此原因が珪酸の状態に依るものなるべきを想像せしむ、下記5種の白土20瓦宛を採り、22%の鹽酸100珎を加へて時計皿を以て覆ひ甚だ靜に沸騰する程度に10時間熱し、溶解し來る成分(主にアルミナ)を除きたる後残渣をよく水洗し前試験と同様に處理して濕分の吸著率を測定せり、其結果は此アルミナを除去せる試料に於ても前掲の同試料と略同等なる若しくは稍大なる數値を示せるを見たり。

即ち濕分の吸著は珪酸にも依るものと見做し得べし、但し珪酸が膠狀珪酸の形態となりて存在するが故なりと云ふにあらずして白土中の珪酸は副親和手又は殘留親和手と稱すべき親和價を有し居るものなるに依るべしと推斷する。

煨焼溫度400~500度に至れば濕分吸著率減退すること明らかなり、800~900度に1時間煨焼せるものは遂に水分を吸著せざる形態に變ず、乾燥劑として使用せられざるに至る。

酸性白土を煨焼する時は酸性は減退し、アルミナの溶出量は變化し、又濕分の吸著率も低減する、煨焼溫度800度にて其状態の變ずる事を推定せしむ、上述諸性質の變化に伴ひ色素吸著も亦變化すと。

空氣乾燥劑として酸性白土の應用は故池田菊苗氏等の創案にして後編「空氣乾燥劑アドソール」の部に記する。

濕分吸著に關する研究に關しては理研磯部甫氏の報文がある、即ち「濕分吸著の本性に關する研究」(理研彙報第4輯第2號、大正14年4月)。「酸性・中性及アルカリ性の白土の濕分吸著と蒸氣壓曲線」(同第7輯第11號、昭和3年11月)。「酸性白土の水、ベンゾール、ガソリン蒸氣の吸著」(同第4巻昭和3年)。「水及ベンゾール蒸氣の共存せる場合の吸著速度」(同第8輯第10號昭和4年11月)。此他アドソールに關する數多の研究報文がある。(文献参照)

第2章 アルカロイドに對する作用

モルヒネ・ニコチン等のアルカロイドは概して構造複雑なる分子量大なる化合物である、從つて其水溶液に酸性白土を添加する時は白土は能く之等を吸著するのである、此性質を利用してモルヒネの回收等又は解毒劑の調製に酸性白土を利用する事が出来る。大正4年(1915年)ベナルド・ファンタス氏(Benard Fantus)は報告して曰くフーラス・アース特に市販ロイドリアゼント(Loyd Reagent)はモルヒネ、コカイン、ニコチン等に對する吸著力強きを以て之等の解毒劑として使用し得べし、但しストリキニーネ及びアニコチンに對しては効力は薄い、アースが之等を吸著する時はアルカロイダルーフーラス・アースとなる、此物は最早胃に作用を及ぼさない、徐々に腸内にて分解せられる、然かも其作用は遅として且溫和である、云々。

(Absorption power of Fuller's earth, and Its antidotal value for Alkaloids, Jour. Med Assoc. 1915, 1838)

本書には右ファンタス氏の詳細なる報文を詳記せざるが「酸性白土」の初版には詳記して置いた。

アルカロイドに對する白土の吸著を利用して東京衛生試験所石川靜逸氏等はモルヒネ鹽及び天然コデインの製造に應用された、第8編第3章に記載する。

第3章 肝油又はビタミンA に対する呈色反應

1887年サルコースキ氏は鱈肝油の鑒試法として硫酸呈色反應を提唱し英獨等は此方法を採用して居ると聞く。大正4年(1915年)上野誠一氏は蒲原白土及び其油類に対する脱色作用試験報告(東工試第94報告)中に次の如く報告された、鱈肝油に白土を加へ振盪すれば白土は美青綠色を呈する、此反應は顯著にして他の油類に於て見ざるにより肝油鑒別の一助となすを得べしと、大正12年1月高橋克己氏著「ビタミン」第81頁には次の意味の記事がある、鱈肝油より分離した純粹のビタミンAに近き物質の極少量をクロロフォルムに溶解し濃硫酸を加ふる時は美青藍色を呈する、硝酸にては綠色を、又鹽酸にては赤色を呈する、之等の反應はリポクロームの反應に類するにより此極少量中に夾雜するリポクロームの爲めか又はビタミンA夫れ自身の反應なるや今後の研究を要する、猶又鱈肝油のクロロフォルム溶液に酸性白土を投ずる時は灰綠色を呈するも其不鹼化物は美鮮青色を呈する、然れども此反應はバターより得たる物質に對しては能く現はれない、以上の諸反應はビタミンAの効力と略平行するものである、云々。同氏は「ビタミンA」と題し大正12年6月日化第44帙第6號に「純粹ビタミンAに近き物質のクロロフォルム又は四鹽化炭素の溶液は所謂リポクローム反應を呈する、即ち硫酸にては青藍色、硝酸にては綠色又鹽酸にては赤色を呈し暫時放置すれば變色する、之等の反應はビタミンAの効力と相伴ふが如きも直ちに該ビタミン反應と見做す事は出来ない、該物質は酸性白土により青色を呈する。

辻本満丸氏は大正12年6月東工試第18回報告中「イシナギ及び油坊主

の肝油」中に「イシナギ肝油に酸性白土を混する時は白土が暗青色を呈する事は已に前文に記せるが油を豫め溶劑を可及的速かに揮散せしむる時特に顯著なる呈色を認め得べし、溶劑としてはエーテル、石油エーテル、ベンゼール、二硫化炭素、クロロフォルム、四鹽化炭素等の何れをも使用し得べきも石油エーテル又はクロロフォルムを便利とす、余の行へる方法に油0.1瓦(約3~4滴)を溶劑1~2瓦に溶解し之に酸性白土粉末(120度に乾燥せるもの)1瓦を混和せり、イシナギ肝油に就ては白土は初めベレンス様濃青色となり溶劑の揮發するに従ひ暫時色彩鮮麗となり遂に群青様の極めて美しき青色を呈せり、但し着色は變移し約1時間後には灰綠色となる、エーテルの場合には初め餘り著色せざるも溶劑エーテルガ揮發するに従ひ突然群青色を呈するは奇觀なり、イシナギ肝油の不鹼化物も勿論同様にして一層濃厚なる呈色をなせり、又油坊主鱈肝油及びメカチキ肝油も同様に呈色せり、マンダイ油は保存中酸化せられる爲めか呈色鮮明ならざりき、鱈肝油は白土に灰綠色を與ふるのみなるも其不鹼化物はイシナギ肝油等と同様なる群青色の呈色をなせり、此呈色は余の所謂肝臟樹脂に依りて惹起せらるゝものにして呈色物質は白土に依り吸著せられアルコールにより再び之を白土より分離し得べし、此呈色は硫酸呈色に比例するものゝ如く其著色少時ながら持續する事は硫酸呈色反應の場合の瞬時に急變するよりも著色比較上には便利なり、小林久平氏は目下多數の油脂に就き酸性白土の呈色反應を研究し居られ硫酸呈色反應并に酸性白土呈色反應の關係に就き已に同様の事實を認められたり、云々。

外國に於てはフーラス・アースの肝油又はビタミンAに對する呈色反應に關する研究文献はない様に思はれる。

著者及び山本は本問題に關して工化第27編9號及び10號に第1報及び第2報を報告した、(大正13年9月及び10月)

呈色試験に使用せるものは酸性白土、粘土、陶土類 59 種類である。是等は何れも豫め蒸氣浴内に正確に 1 時間乾燥したるものを使用した、肝油は日本薬局方肝油、東京薬品株式会社製肝油、眼鏡印肝油及び三共株式会社製肝油の 4 種を取つた。

酸性白土の内糸魚川白土中の最も白色なるものを撰びて呈色結果比較用に供した、又辻本氏よりイシナギ、メカジキ、マンボウ、ツバクロ、エビ、カスベ、ヒゲツノ、相鯨油、ノザメ及び樺太産鰹の是等肝油の寄贈を受けた。是等肝油各 2 滴をクロロフォルム 5 匁に溶解し之に糸魚川白土 1 瓦を加へ振盪し後沈澱せる白土の色相を検した、イシナギ肝油は實に著しく濃青藍色を呈す、メカジキ、ツノザメ、鰹肝油も亦呈色せるもマンボウ其他は呈色反應を現はさない事を知つた。

市販ビタミン A 2 種 (理研ビタミン及び三共ビタミン A) に就ても前記同一の呈色試験法に依つて試験した。其綜括を下に記する。

(1) 酸性白土類其他粘土類 59 種の呈色反應試験を施せるに酸性白土屬粘土のみが呈色する。

(2) 呈色反應に對する白土加熱の影響を見るに 115~158 度に加熱したるものは最も呈色鮮明にして濃美青藍色を呈する、又水分を有するもの又灼熱したものは毫も呈色せない、絶対に乾燥が必要である。

(3) 溶剤の影響を検した、肝油其儘にては呈色濃きに過ぐる、溶剤にて稀釋する事が必要である、溶剤としては四鹽化炭素、二硫化炭素、石油エーテル、ベンゾール、クロロフォルム、エーテル、アルコール及アセトンの 7 種を就て檢した、局方肝油 0.1 瓦、1 瓦、2 瓦宛を上記各種溶剤夫々 1 匁、10 匁及び 20 匁に溶解し置き之に乾燥白土 1 瓦宛を加へて振盪し沈降白土の呈色を検したが何れの場合にも呈色の濃淡の順位は同一である、第 1 位は四鹽

化炭素、二硫化炭素、ベンゾールである、第 2 位は石油エーテル、第 3 位はクロロフォルムである。而してエーテル、アルコール、アセトンは呈色反應を呈せないのである。水分を含有する白土は毫も呈色反應を呈せない、酸性白土の肝油中の呈色物質に對する作用は水分子によつて阻害されるものならん。

(4) 酸性白土に依る呈色限度に關する試験法に就て實驗した。

(5) 加熱に依る肝油呈色反應の減退に就て實驗した。

(6) 肝油中に現存する呈色物質に就て攻究した、凡て動植物體中にある物質にして水に不溶にしてアルコール、エーテル、ベンゾール其他の溶剤にて浸出分離せられるもの、内主要なるは油脂である、油脂の内には數多の物質が存在する、肝油中には次の如き物質の現存が推定されて居る。

(イ)脂肪 (ロ)脂肪酸 (ハ)レシチン類 (=)ケラシン類 (ホ)コレステリン類 (ヘ)カロチン類 (リボクローム) (ト)ビタミン A (高橋克己氏のビオステリン)

呈色物質は前記(イ)(ロ)(ハ)(=)(ホ)にあらざる事は高橋克己氏、辻本満丸氏の發表報文に依つて明らかである。結局肝油中の呈色物質はリボクロームなるか又はビタミン A なるかの 2 者に歸著すると思はる。酸性白土を以數回に亘り鰹肝油を脱色する時は竟には無色となる、無色肝油は硫酸に對しては呈色せない、又白土に對し強き呈色を呈するイシナギ肝油及びビタミン A を脱色する時は竟に淡黄色となる、肝油の色と白土呈色反應の強弱は相關聯するものと思はれる。従つて白土の呈色反應は油中のリボクローム(未知?)又はビタミン A 又は右兩者の現存に基づくものと思はれる。

(7) 白土呈色反應と硫酸呈色反應とは比例する。

(8) 白土の鮮美青藍色は時を経るに従ひ次第に變化して褐色となる。此褐色物質は青藍物質とは異なるのである。今ベンゾールを溶剤とした場合に

吸著白土を數十回ベンゾールにて浸出し完全に油脂を除去した後アルコールにて白土中の青藍色物質を轉溶せしめ後アルコールを蒸散驅逐する時は樹脂様物質残留する、此物質は全く青藍色物質とは異なる、恐らく青藍色物質の樹脂化したるものゝ様である、而して呈色物質も亦肝油中の有色物質の縮合樹脂物質にあらずやと思はれる。

著者等は白土反應と硫酸呈色反應との關係を検したるに呈色限度試験は兩者殆んど相平行せる事次表の如くである事を知つた。

	白土呈色限度 (%)	硫酸呈色限度 (%)
市販肝油 (1號)	0.170	0.102
市販肝油 (2號)	0.102	0.068
市販肝油 (3號)	0.034	0.034
市販ビタミンA (1號)	0.015	0.015
市販ビタミン (2號)	0.006	0.006
イシナギ肝油	0.0007	0.0011
ヨシキリザメ肝油	0.076	0.038
油角鮫肝油	0.076	0.038
星鮫肝油	0.076	0.038

上表限度とあるは斯かる稀薄の含有量にても呈色するを意味するのである、イシナギ肝油の如きは實に100萬分の1の含有量にても呈色する。

辻本満丸氏の研究に依れば、ステロール抜き不飽和物たる肝臓樹脂は $C_{15}H_{24}O$ 又は $C_{15}H_{23}O$ の分子式に相當するものにして其或倍數に當るセスキテルペン-アルコールに類似するものなりと。又高橋克己氏は自己調製のピオステリンの分子式は $C_{27}H_{44}O_2$ にして所含酸素の2個はテルペン類に酷似したる2價のアルコール構造であるならんと。

酸性白土に依つて青藍色を呈する物質は如何なるものか判明せざれど此呈色反應現象は酸性白土のテルペン類に對する作用等より推論すれば酸化作用或は重合作用等によるものにあらずして1種の脱水、縮合作用にあらずやと思ふのである、樹脂化作用が起ると思はれる。

第4章 カロチン ($C_{40}H_{56}$) に對する呈色反應

著者及び山本は大正13年5月酸性白土が肝油又はビタミンAに對し呈色反應を呈し然かも其等の鑒識に使用し得る事を報告した、更に葉綠素の如き植物色素に對し同様に呈色反應をなすものにあらずやと考察し、斯方面に實驗を開始したのである。されど葉綠素に對しては毫も呈色反應をなさざる事を認めた、但しカロチンに對してはビタミンAと略同様に美青藍色の呈色反應を現す事を發見した。

動植物界に廣く存在する黄、橙及び赤色の色素は大體4種に大別されて居る。

(1)ルテイン (2)リボクローム (3)リボキサンチン (4)クロモリポイド

但し或學者は上記(3)及び(4)を同1種と見做して居る。パルマー氏に依ると植物色素のカロチノイドはクロモリポイドに屬する1種である。而して黄、橙又は赤色色素の一團である。クロモリポイドに屬するものは溶劑に對しては動植物油脂と同一の性質を有し生物組織中の細胞及びリポイド中に存在し酸素と結合する性質がある、カロチノイドの通有性は

- (1) 動植物油脂中の不飽和物中に存する事
- (2) 強硫酸又は鹽化第二鐵溶液にて青色反應を呈する事
- (3) 酸素により容易に酸化せらるゝ事

カロチノイドの内主要なものは次の如くである。(1)人蔘又は綠葉中に存するカロチン。(2)トマト中に存するリコピン。(3)卵黄又は玉蜀黍中に存するキサントフィル。(4)海藻の綠葉中に存するフコキサンチン等である。

著者等は始め綠葉に對して實驗したのである。公孫樹の若葉を乾燥しアルコールにて處理しアルコール抽出液を收めた。之を蒸發濃縮して粘稠樹脂様物質を得た。之をベンゾールにて處理する、上澄液は黄色である、之に乾燥

せる酸性白土を添加するに美青綠色を呈するを見た、吸著白土を濾別し之をベンゾールにて能く洗滌し更にアルコールを添加せるにアルコール液は再び黄色を帯ぶ、アルコール液を収め之を蒸發濃縮する時は粘稠液となる、之をベンゾールにて溶解し酸性白土を添加するときは再び綠色を呈する。セリ、ミツバ、白菜、青紫蘇、葱青、菘、赤蕪等の綠葉に就て實驗せるも何れも同一の結果を得たのである。

昭和4年4月より本問題研究に關し阿部二郎氏の参加を得、人蔘中のカロチンに對する白土の呈色反應に就て實驗した、カロチン調製法等に關しては此處に省略する、報文に就て参照されん事を望む。「カロチン」に對する酸性白土の呈色反應(工化・第32編第5冊)下に其總括を掲ぐる。

- (1) 西洋人蔘より純粹の結晶カロチンを調製した。(2) カロチンのベンゾール溶液を調製し別にウイルスデッター氏及びシュートール氏法に則り重クロム酸カリの標準比色液を製し此物との比色に依りカロチン含量を定量するが如き方法を取り白土の呈色反應を檢した。(3) 酸性白土屬粘土は他の普通粘土、陶土類と異なり何れもカロチンベンゾール溶液に對して呈色する、白土自身は青色を帯びて沈澱する、溶劑がアルコール又はエーテルの場合には全く呈色せない。(4) 白土屬中にも斯呈色の度合には強弱がある、而して此強弱の順位は肝油又はビタミンAに對する呈色の強弱と殆んど同一である事を發見した。(5) 白土以外にカロチンベンゾール溶液に對し同様に呈色反應を呈するものには次の如きものがある事を認めた。強硫酸、無水鹽化アルミニウム及び無水鹽化亞鉛。(6) 同一種の酸性白土に就て見るに150度に2時間乾燥せるもの最も呈色反應が強い。濕潤白土は呈色せない。(7) 油脂の多くは通例黄橙色を帯びる、之は原料たる種子中に存在するカロチノイドより

來るものと思はれる、白土の油脂に對する脱色力は溶劑の種類と油脂の粘度に影響せられる事が多い、故に若し脱色に當つて適當なる溶劑を以て稀釋しアルカリを以て初めキサントフィル色素を除去し次に乾燥白土を以てカロチン色素を除去し最後に溶劑を驅逐するが如き方法を取らば相當に脱色効果あるものにあらざるかと思はれる。

昭和6年著者は某石鹼業者より南洋産棕櫚油の標本を入手した、之を一見するに其色相は殆んど人蔘と同一であつた、此色素はカロチンにあらざるやと考察し之に對して同じく實驗した。(棕櫚油に對する酸性白土の呈色反應)工化・第34編第11冊)其總括を掲ぐる。

- (1) 人蔘よりの結晶カロチン溶液及び棕櫚油に對する各種の縮合劑の呈色反應を實驗した。(2) 人蔘よりの結晶カロチン溶液及び棕櫚油に對し各種の溶媒を使用せる時の溶液の色相を相互比較した。(3) 結晶カロチン並に棕櫚油のベンゾール溶液に於ける可視光線部の吸收曲線を測定したるに兩者は殆んど同一であるを見た。(中略)又カロチン並に棕櫚油の石油エーテル溶液に就ての可視部吸收曲線も同一にして共に其第1吸收帶の中心は4.670~4.780 Å, 第2吸收帶の中心は4.460~4.480 Åにある。(4) 上記實驗の結果棕櫚油中の主要なる色素はカロチンである事を推定した。

同じく第2報の總括は次の如くである(工化・第35編第1冊)

- (1) 棕櫚油に對する呈色反應は酸性白土の特性である。而して酸性白土屬以外の普通粘土、陶土類は一般に棕櫚油に對して呈色せず、若し呈色するとするも甚だ微弱である。(2) 肝油又はビタミンAに對する白土の呈色の場合と同様に縮合脱水劑として考へらるゝ強硫酸、無水鹽化アルミニウム、無水鹽化亞鉛、無水鹽化鐵、無水鹽化アンチモン、五酸化磷も酸性白土と同一にカロチンに對して呈色反應する。(3) カロチン結晶並に棕

第 5 章 ヴィタミン B に對する吸著

1918 年 (大正 7 年 1 月) アサートン・セーダル氏 (Atherton Seidal) は「化學的分離法としてのフーラス・アースの應用」と題し下記を報告して居る。

近年フーラス・アースは脱色用として使用せらるゝのみならず化合物より或種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ヴィタミンの完全分離。

アルカロイドの分離法にアースを利用する事に就てはシグモンド・ワルドボルト氏 (Sigmond Waldbold) の報告がある。(Amer. Chem. Soc. 35, 1913, 837) 従來前記(1)及び(2)問題に關して溶液の如何なる状態下にアースを作用せしむる事が最も適當であるか等の事を論せず、唯單にアースをアルカロイド又はヴィタミン含有溶液と振盪して之等を吸著せしめた實驗に過ぎなかつたのである。振盪時間、攪拌時間、溶液の濃度、夾雜物の影響等に關しては詳細な研究の記述がなかつたのである。

産地の異なるアースの吸著試験に關してはベルナード・ファンタス氏 (Bernard Fantus) の報告がある。(Jour. Amer. Chem. Soc. 1918, 312~328)

其後セーダル氏は醸造底面酵母よりヴィタミン B をアースに吸著する方法を發表した。其大要は下記の如くである。新鮮な醸造底面酵母に約同容の水を混じ之を 90 度に加熱し 5 分間此温度に保ち後冷却して濾過する。此濾液 1 立に對しフーラス・アース 30 瓦を加へ 30 分間烈しく攪拌する。次に濾過するか又は遠心分離機を使用してアースを分収する。

之れを水及びアルコールにて完全に洗滌し後に乾燥する。斯くして得たるものは約 1.5% の窒素を含有する物質にしてアデニンを含まない、此物質を以て鳩を飼育したるに自己醗酵せる酵母より普通法にて得たるものに比しヴィタミン B 含有量は 2 倍である。(Jour. Ins. Brew. 1922, 944)

オリザニン (ヴィタミン B) は鈴木梅太郎氏の發見に係はり水溶性にして米糠中にある。又麥酒醸造の際の底面酵母中にもある。是等ヴィタミン B は今日では一般の營養障害及び脚氣病患者の治療劑として使用されて居る。鈴木梅太郎氏の「オリザニン」衣笠豊氏の「アベリー」及び大日本麥酒會社の「エビオス」等は何れもヴィタミン B を含有する、前兩者は原料は米糠であるが後者の原料は麥酒酵母である、「アベリー」は後記の如く吸著劑として酸性白土を利用したものと稱せらる。

衣笠豊氏、服部安藏氏 (東京衛生試験所) は「米糠及胡蘿蔔中のヴィタミン研究報告」と題し藥學雜誌第 508 號 (大正 13 年 6 月) に其成績を報告されて居る。其大要を摘記する。

フーラス・アース及酸性白土は従來油脂工業等に於て有効なる脱色劑として應用せらるるものなるが之をヴィタミンの吸著劑として應用したるは 1916 年シーデル氏を以て嚆矢となす。

1919 年ウィリアム氏は其成長にヴィタミンを必要とする或 1 種の菌 (Sclerotinia Cineria) (梅實、桃果等に發生する褐赤色の菌) を用ひてヴィタミン含量の比較定量試験を施行し其際種々なるヴィタミン含有原料より 65% 酒精浸液を製出し之を稀硫酸酸性に於てロイド氏試藥 (Lloyd's Reagent) (フーラス・アースの事なり) と共に振盪しヴィタミンを吸著せしめ飽和バリット水を用ひて再び之を分離せしめたり。

1921 年シーデル氏は酵母の自己消化液よりヴィタミンを吸著せしめたる

フーラス・アースをバリット水にて処理しビタミンを分離せしめ醋酸鉛を以て不純物を除去したる後其濃厚液に初め硝酸銀、次にアンモニア性硝酸銀を加へて分割沈澱を行ひ精製したるに前者の沈澱中には主としてアデニンを含有し後者の沈澱には鳩に對し強度の抗神経炎性成分を含有し其中より融點 205 度を有するヒスチジンに酷似せる不明鹽基の硝酸鹽を粒狀結晶として捕へたるも本品は鳩に對し有効ならざりし。

1922 年同氏は酵母に熱湯を加へ數分間加熱浸出するときは自己消化に於けるよりもビタミン含量多き溶液を得且つアデニン及自己消化により生ずる他の成分を除去するを得、前記と同様に処理し醋酸鉛にて夾雜物を除去したる後の乾燥エキスは僅かに其 0.01 瓦を以て鳩の白米病を豫防し得べし、次に之より硝酸銀及アンモニア性硝酸銀を用ひて分割沈澱を行ふに乾燥エキスの約 3 分の 1 は銀化合物として沈澱せられ、此中には抗神経炎ビタミンの約 2 分の 1 含有せり、而して銀法によるビタミン沈澱の不充分なるは其銀化合物の稍水に溶け易きに由るものの如しとなす、猶同氏はコロヂウム膜を用ひて抗神経炎ビタミンの滲透性なることを確めビタミン分子の比較的簡單なる組成を有すべきを認めたり。

1921 年フランク及ヅピン兩氏はシーデル氏のフーラス・アース吸著法を應用し酵母の自己消化液よりビタミン B 及び D を分離し得たり。

余等も亦米糠を主なる原料とし邦産酸性白土を用ひてビタミン吸著法の研究を行ひたるものなり、此報告の大部分は大正 11 年 3 月藥學會例會に於て第 1 回報告として發表せしものなり。

實驗報告の項目は (1) 酸性白土吸著法により米糠中の有効成分の抽出 (2) 米糠より得たる酸性白土吸著製品の動物試験 (3) 酸性白土吸著法により胡蘿蔔中の有効成分の抽出並動物試験 (4) 酸性白土吸著製品に對する呈

色反應 (5) 酸性白土吸著製品の酵母増殖試験 (6) 酸性白土吸著成分のアルカリ類に依る分離試験 (7) 抗神経炎動物發育催進性並に酵母成長促進性各要素の關係に就て (8) 結論なりとす下に上記の内 (1)(2) 及び (8) の大要を抜記す。

(1) 酸性白土吸著法により米糠中の有効成分の抽出 脱脂糠 10 珎を約 300 立の水に混じ約 80 度に於て 3 時間温浸し放冷後鹽基性醋酸鉛を加へて不純物を沈澱せしむ。濾液中過剰の鉛は稀硫酸を以て之を除去す。次に此濾液を減壓のもとに蒸發濃縮し乾燥エキス状態となす、之に 95% 酒精を加へて浸出液を製す、而して浸液の 4 分の 1 に相當する酸性白土を加へて 2 時間振盪し吸引濾過す、此際浸液は有機酸々性を呈す。

有効成分を吸著せる白土は之を乾燥しアセトンを以て洗滌しバリット水を加へて微アルカリ性となす、1 時間振盪し吸引濾過して濾液を收む、此濾液を硫酸にて中和し低温にて蒸發濃厚ならしむ、此際多量の硫酸カリウムの結晶を析出したり、依つて之を濾別し酒精にて精製したり、本製品は糠固有の香味と苦味とを有し中性なるか又は微かに酸性を呈す、燐ウオルフラム酸又はタンニン酸によりて多量の沈澱を析出し直ちにビクラーを形成す。

脱脂糠 1 珎を温浸し浸液を鹽基性醋酸鉛にて処理し硫酸にて過剰の鉛を除去し低温にて蒸發して少量となし酸性白土を加へて振盪し吸引濾過し 3% 稀硫酸水にて洗滌し常法によりバリット水にて分解し 80% 酒精にて精製す。

本品を 3% の稀硫酸に溶解し 30% の燐ウオルフラム酸にて沈澱を析出せしめ常法によりてバリット水にて分解精製するときはエキスの約半量に相當する製品を得たり。

(2) 酸性白土吸著製品の動物試験 體重 300 瓦を有する第 20 號の鳩を洗白米及水のみにて飼養し豫定の如く漸次衰弱せしめ 24 日目に於て 75

瓦を減じ危険状態に陥り其数日前より食欲なく脚部に障害を生じ同日床上に自立不能となれり、同日午前10時水浸液より得たる酸性白土吸著製品0.1瓦を注射せるに食欲増進して午後に於て体重30瓦を増加し爾後脚部の障害も徐々に快復せり、原報には第1表(甲)(乙)の詳細なる表あれど此處に之を略して大要結果表示に止む。

日数 體量	白米飼養			白土吸著製品0.1瓦注射			休 止	同前同量注射	
	1日	11日	22日	23日	24日	25日	27日	31日	32日
	300匁	290匁	230匁	224匁	255匁	245匁	245匁	243匁	250匁

結論 上記試験成績に基き次の結論を得べし、

(1) 酸性白土は米糠及び胡蘿蔔の水浸液より抗神経炎ビタミン並に酵母成長刺激性要素を完全に吸著し之に石灰、バリット類を以て処理するときは兩成分共に分離せしむるを得べく其0.1瓦は鳩の白米病を治癒し更に之より得たるピクラー分解製品は0.01瓦にて効力確實にしてアルカリ類を以て処理せる後の白土中には抗神経炎性成分を残存せず。

(2) 燐ウルフラム酸沈澱法、フォルン反応、ミロン反応及びヂアツオ反應の應用により抗神経炎ビタミン製品の純粹又は雜物混在の程度を概測し得べきを信ず。

(3) 従來水可溶性ビタミンBと稱せられし物質は抗神経炎、動物發育促進及び酵母成長刺激の三作用を營爲するものゝ如く認められしが最近に至り後者の作用を有する要素は所謂ビタミンDなりとせらるゝに至れるが余等も亦抗神経炎ビタミンと酵母成長刺激要素とは異種物質なるべきを認むると共にエムメット氏等の主張の如く抗神経炎性及び動物發育促進ビタミンは果して同一物質なるや疑なき能はず、云々。

衣笠・服部兩氏は其後引續き研究を續けられ「米糠中の抗神経炎ビタミン

ン及びビオス性成分に関する研究」と題し衛生試験所彙報第32號(昭和3年3月)に報告された。其大要は次の如くである。

米糠中の抗神経炎ビタミン及びビオス兩有効成分は其浸出液中より本邦酸性白土を以て吸著採集し得べし。本吸著物の稀アンモニア水處理により分離溶解したる溶液に直ちにファンク氏燐酸ウルフラム酸沈澱法を施す時は損失徒らに多くして目的に添はず、然れども先づバリット水と鉛糖水との交互添加による著者の鉛糖バリット沈澱法を施したる後、燐ウルフラム酸を以てアセトンにより鳩白米病有効成分を完全に且容易に分離抽出するを得たり、

猶該沈澱母液は酵母有効成分を含む、云々。

第一製藥株式会社發賣の粉末狀の「アベリー」並に注射用「アベリー」は脚氣病患者の醫藥なるが之は衣笠氏方法により米糠液を原料とし酸性白土を吸著劑として調製したものであると。實驗方法中の一節を下記する、混砂米糠100匁を取り10匁宛を10個の甕に入れ夫々2%の硫酸水35立を加へ數日間冷浸の後其上澄液を吸取し麻袋を以て濾過し透明の液を集め其10立に對し酸性白土500瓦を加へ能く攪拌し暫時靜置の後上澄液を分取し沈定せる白土を吸引濾過し水洗の上更にアルコールにて洗滌して乾燥す(之を第1回の吸著白土とす)次に其濾液30立に對し700瓦の白土を加へ同様に処理す(之を第2回の吸著白土とす)前記第1回吸著白土1.8匁を取り其30瓦に對し飽和バリット水2.7立を加へ30分間強く振盪したる後吸引濾過し其濾液に鉛糖溶液を加へて弱酸性に於て析出する灰白色沈澱を濾別し黄色濾液を5%硫酸にて中和し過剰の鉛を濾過し濾液を減壓濃縮して濃厚液となし稀硫酸を加へて5%の濃度となし5%硫酸に溶解せる5%燐ウルフラム酸溶液を加へ析出せる沈澱を吸引濾過し5%硫酸にて能く洗滌したる

後之を陶土板上にて乾燥し粉末となし純アセトンにて反復冷浸し以て可溶部分と不溶部分に別ち可溶分は之よりアセトンを低温にて溜去したる後常法に従ひバリット水にて分解し炭酸鹽として濃縮し微弱酸性の褐色エキス5瓦を得たり、アセトン不溶部も亦同様に処理し全く中性の褐色エキス2瓦を得たり、云々。

要するに之等方法は脱脂糠の温浸液に鹽基性醋酸鉛を使用して不純分を除去し硫酸を以て過剰の鉛を除去し減壓下に濃縮して乾燥エキス状態とする、之に95%アルコールを加へて浸出液を製す、次に酸性白土を加へ有効成分を吸著せしむる、吸著白土を乾燥しアセトンにて洗滌しバリット水を加ふ、有効成分はバリット水に轉溶する、之を硫酸にて中和し低温度にて蒸發し濃厚ならしめ更にアルコールを以て精製するものである。

大嶽了氏はビタミンB(オリザニン)の結晶分離に就て報告された。其方法は次の如くである。

新鮮なる米糠100疋(約1俵)を取り之に0.2%硫酸800立を加へ攪拌しつゝ約3時間温室にて浸出せる後壓搾濾過して其透明なる浸出液を集め之に邦産酸性白土7疋を加へ能く攪拌せる後2時間静置沈定せしめ上澄液を傾斜し去り、猶1回硫酸を以て酸性となせる多量の水に分布し暫時沈定せしめたる後上澄液を去り遠心分離機を以て水分を除去する時は13~14疋の沈澱を得之によつて糠中の有効成分は酸性白土に吸著せらる。之れより有効成分を分離せしむる爲には少量の水に分布し0.5%バリタ水約150立を加へ暫時攪拌静置して其上澄液を集め沈澱には更に0.5%バリタ水約100立を加へ同様に操作して其浸出液を集め得たる濾液に硫酸を加へ微酸性ならしめ精密に硫酸の過剰をバリタ水を以て除去せる後濃縮して約1疋内外となしアルコールを加へ其含有量を約80%たらしむる時は稍多量の暗色沈澱を生成し有

効成分は溶液中に存在するを以て一晝夜の後其沈澱を濾別し得たる透明液を再び濃縮しアルコールを除去し舍利別状たらしむ、之によつて普通30%の水分を含有するオリザニンのエキス約250瓦を得。其効力を鳩を以て試験するに其13疋は能く病鳩を治癒せしむるに足る、云々。猶續いて右に得たるオリザニン・エキスを原料として強力なオリザニンの調製法が報告されて居る。大嶽氏は有効成分を結晶として得る事に成功し分析の結果オリザニンの鹽酸鹽は $C_6H_5N_2O_2 \cdot HCl$ である事を報告された、氏は大正13年以降理化學研究所鈴木梅太郎氏研究室に於て斯問題に就て研究されたのである。

昭和2年1月(1927年)ヂャンセン氏ドナー氏(Jansen and Donath)はジャバ島研究所にて米糠中の有効成分(ビタミンB)を鹽酸鹽として結晶せしむる事に成功した、此抽出方法には吸著劑として“Acid Clay”を使用したと記してある、ジャバ島方面には我國より多量の酸性白土が輸出され居り主として同地石油工場に使用されて居る、恐らく氏の使用“Acid Clay”は我國より輸出したる白土を應用されたものならんと思はれる。

之を要するにビタミンB含有溶液に酸性白土を添加する時は白土はビタミンBを吸著する、此吸著白土をアルカリ溶液(工業的には水酸化バリウムを使用する)を以て処理する時は白土に吸著されたるビタミンBは分離して水酸化バリウム液に轉溶するのである。斯かる分離法をビタミンBの調製法に應用するのである。

第6章 酸化酵素的作用

通例の酸化は多く高温度並に強烈なる化學作用によつて起るものである、然るに生物體內に於て蛋白質は高温又は強烈なる化學作用の助けを受けずして容易に酸化分解せられる、實に奇異の現象である、従つて此現象は昔時より多くの學者の注意を惹いて居る、1899年シェーンバイン氏及シュミット氏は動植物の組織中には觸媒作用によつて酸化作用を媒介する1種の物質がある、即ち酸化酵素であるとした、氏は曰く動植物の組織又は其浸出液をグワイヤツク丁幾(癒瘡木丁幾)に加ふる時はグワイヤツク液(黄褐色)を青色に變ずる、此作用の原因は動植物の組織又は其浸出液に基因する、動植物中の組織は過酸化水素より遊離する處の活性の酸素を有し、此酸素がグワイヤツク丁幾を青色に變ずるものであると説いて居る、而して分子状態の酸素は青變するの力を缺くと。

1915年ショーレマ氏は水酸化マンガンの溶液(硫酸マンガン又は醋酸マンガンの溶液に酒石酸カリウム・ナトリウム液を加へ更に少量の過酸化水素と稀薄苛性ソーダ液を加へて調製したるコロイド溶液)に就て酸化酵素検出に對する各種の反應を検した、即ち前記の稀釋水酸化マンガンにグワイヤツク丁幾を加へて其青變するを見、又此コロイド溶液はパラフェニレンジアミンの鹽酸溶液を紫色又は青紫色に呈色する事を見た。著者等も是等の實驗を施して呈色するを確めた。

柴田雄次氏等は金屬錯鹽の酸化酵素的作用と題し第1報を日本化學會誌第41巻356頁(大正9年)に第2報を第43巻833頁(大正11年)第3報を44巻167頁(大正12年)に報告されて居る。

酸化酵素の反應を検するには左記の方法が列記されて居る。(1)グワイ

ヤツク樹脂に對する反應。(2)インドフェノール反應。(3)シュミーデベルグ氏法。(4)沃度加里に對する酸化。(5)マラカイト・グリーン白色鹽基に對する酸化。

柴田雄次氏等はミリセチン・アルコール溶液を使用せられて居る。

著者等は酸性白土類が前掲の諸反應に對する作用を實驗したのである。初め著者は明治34年(1901)應用化學教室に於て酸性白土に關し研究中、白土中に酸化をなすべき物質存在せざるや否やに就て疑問を抱ける際同僚故宇佐美桂一郎氏は醱酵化學に關し研究中酸化酵素に關する指示藥としてグワイヤツク丁幾に對する反應を試驗されて居つた、予は早速同氏よりグワイヤツク丁幾を入手して之を酸性白土に試みたのである、其結果酸性白土はグワイヤツク丁幾を青變するを見た、大正3年版の「蒲原白土」にはグワイヤツク丁幾に對する各種白土の呈色反應結果に就て報告した、其後大正12年山本氏と再び斯問題に就て實驗したのである。

先づグワイヤツク丁幾に對する酸化酵素、鹽化第二鐵溶液、水酸化マンガン、鹽化アルミニウム、發生機の鹽素、鹽素ガス、過酸化水素び吹送酸素等の反應を實驗した過酸化水素及び吹送酸素はグワイヤツク丁幾を青變しない事を確めた。

(1) 酸性白土十數種に就てグワイヤツク丁幾に就て呈色を検した、グワイヤツク樹脂5瓦を純アルコール70匁に溶解し之を100匁に稀釋したる淡黄色液を試藥として使用した、白土は2瓦に對し試藥10匁を以て檢したのである、酸性白土は何れも濃青又は淡青色を呈して沈澱する事を確めた。

(2) インドフェノールに對する呈色を検した。此反應は酸化酵素の檢出に使用せらるる鋭敏の反應の1つである、供試白土粉末夫々1瓦を試験管に入れ之に蒸溜水10匁を加へ別に1%のパラフェニレンジアミン一部、又

ナフトール1%を含有する50%アルコール二部及び10%の炭酸ソーダ液2部を調合したる試薬(所謂インドフェノール試薬)を調製し此試薬5滴づゝを前記試験管に加へて呈色反応を検したのである、酸性白土は何れも紫色を呈する、動植物組織又は溶液を前記試薬に遇はしむるときは酸素を取り自からは酸化されインドフェノール(紫色)を形成すると説明されて居る。白土も亦紫色の呈色を現はすのである。

(3) 沃度加里に對する酸性白土類の呈色を検した、沃度加里10%溶液に醋酸を添加して酸性とする、之に澱粉液を豫め加へ置きて試薬とする、溶液を10 兪宛試験管に取り各種酸性白土類、其他粘土類各2瓦を加へて呈色反応を検した、白土類は何れも沃素を遊離して更に澱粉に吸着され特異の青色を呈する。此沃度加里の反應は酸化酵素の検出にも亦使用せられ居るのである、其強弱は此反應の強弱に依つて定量的に決定せられるとされて居る。

(4) マラカイト・グリーン白色鹽基に對する白土類の呈色反應デ・メチルアニリン鹽酸鹽、及びベンゾアルデヒドよりマラカイト・グリーン白色鹽基を調製し鹽酸を加へて試薬とする、之を10 兪宛試験管に取り各種酸性白土及び粘土類2瓦宛を加へて呈色を検する、白土類は凡て綠色に變ずる。

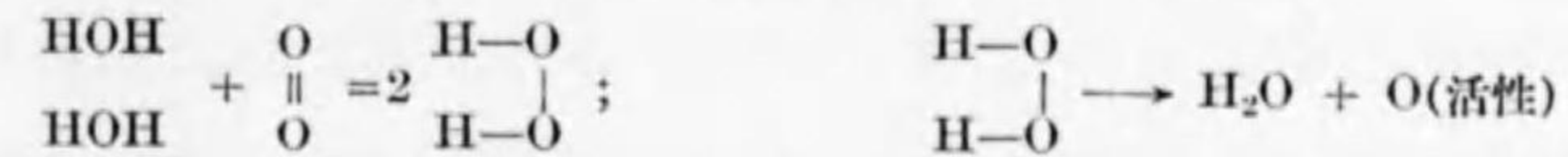
上記の外に酸性白土類の鹽酸アニリン、過滿俺酸加里に對する呈色反應をも檢したのである。

猶著者は次の實驗を施した、(1) 直径2 釐、高さ約18 釐のU字管内にグワイヤツク丁幾を入れ白金を極とし110 ヴォルト、0.01 アムペアの電流を通じた、初め白金陽極附近が先づ青色を帯び次に次第に下方に向つて液が青變するを見た、即ち陽極に活性酸素が発生し爲めにグワイヤツク液が酸化せられるのである、グワイヤツク丁幾の代りに鹽酸アニリン溶液を使用すれば陽極に接する溶液より青綠色に變ずる、インドフェノール溶液を使用すれば葡

萄赤色に變ずるを認めた。

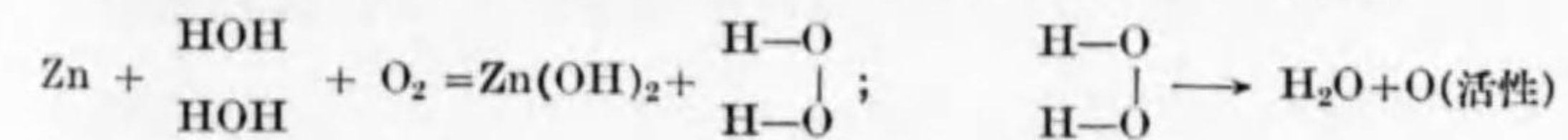
上記の實驗成績を考察するに酸性白土は自身に活性酸素を含有するが如き現象を呈すると云ひ得る、換言すれば酸化酵素的の作用を呈する様である。

酸化酵素は特種の酸化作用をなすものとして學者間に種々の解説が唱導されて居る、トラウベ氏(Traube)は自働酸化説を唱へて居る、此説によれば其直接原因を特種状態の水分子の働きとして居る、即ち水分子は空氣中の酸素の爲めに其水素を奪はれ、中間生成物として一旦過酸化水素が出来る、此過酸化水素が活性酸素を放出する、前記のグワイヤツク丁幾其他の諸試薬は此活性酸素の爲めに酸化されて呈色されると云ふのである。



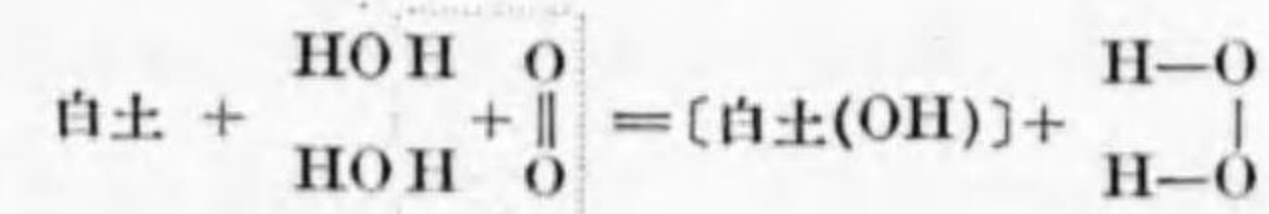
酸化酵素の存在が要するに水分子を特殊状態のものたらしめ之と空氣中の酸素とを反應せしめ活性酸素を生ずると云ふのである。

自働酸化の例として最も簡單なる例は金屬亞鉛粉末である、金屬亞鉛粉末を水と共に振盪する時は亞鉛は水酸化亞鉛となりて過酸化水素を生ず、此場合に此處に被酸化物存在する時は之を酸化すと云ふにある、空氣中の酸素が必要である、此場合の化學反應機構は次の如しと考へられて居る、



トラウベ氏は自働酸化は必ず水分子の作用を必要とすと説いてゐる。

前編に論じた如く酸性白土を水中に懸垂したる場合にヘルムホルツ氏の二重層の成立を假定すれば酸性白土も亦亞鉛粉末同一に考察し得、即ち白土は白土に接する水分子を(OH)⁻と(H)⁺とにする作用を有する。



而して此處に活性酸素を形成する事になる、但し果して中間生成物として過酸化水素が形成されるものかは疑問である、真空内に於ても果して酸化酵素的作用が行はれるや否やは精密なる実験を行はなければ断定する事は出来ない、兎に角予の實驗の程度としては次の如く推定したのである。

(1) 酸性白土は何れも酸化酵素的試薬に對し酸化酵素の反應と同様の呈色を與ふるにより酸化酵素的作用をなすものと思考する、而して此作用には空氣が必ず必要であらう。

(2) 逆に酸性白土たるや否やを知らんには即ち鑒識法として酸化酵素檢出用の諸試薬を使用するを便とする。

(3) 酸性白土を水中に浮游状態に保有すれば活性酸素を遊離し被酸化物あれば之を酸化し得べき機能を有す、此機能はヘルムホルツ氏二重層説を假定する事によつて解説せらると思はれる。

(4) 以上により酸化酵素、水酸基を含有する無機鹽、金屬錯鹽の外に酸性白土も亦是等同一の作用をなす事と推定する。

右報文發表の後酸化酵素檢出試薬の一たるベンチデン (Benzidin) に對し前記同様其呈色反應を檢した、鮮美なる藍色を現はし酸性白土鑒識用として最も適當なる事を確めた、此事項に關しては著者及石川平七氏の「酸性白土の呈色反應及之を利用する白土鑒識法」に詳記してある。(工化第38編, 昭和10年7月)

動植物の組織又は其浸出液(最も簡單の例は林檎の果實)には酸化酵素が現存する、故に果實にグワイヤック丁幾又は其他の檢出試薬を注ぐ時は其個處は直ちに青色に變ずるのである、酸性白土も亦是等試薬に遇ふて青變する。之を以て酸性白土は酸化酵素的作用をなすと推定したのである、然し此推定は次に記する龜山直人氏等の研究に依りて訂正を要する事となつた。

龜山直人及び岡俊平氏は本問題に就て研究され「酸性白土のベンチデン呈色反應」(工化第32編・昭和4年4月)「酸性白土のマラカイトグリーン白色鹽基呈色反應」(同32編昭和4年7月)等の報文を發表された。其要旨は次の如くである。酸性白土のベンチデン等試薬に對する酸化作用なるものは毫も空氣の存在せざる器中にて起る作用である事を實驗に依つて證した、主作用は酸性白土本體の作用にあらずして白土中に夾雜物として含有せられ居る所のマンガンは其類似化合物の作用である、詳記すれば酸性白土の酸化作用は2あり、即ちベンチデン溶液を加ふるや直ちに青色の現はるゝものと其後徐々に現はるゝものとの2である、前者は主要なるものにして酸性白土が含有する酸化性の化合物による、故に空氣の有無には影響されない、後者は空中酸素によりて生起するものにして一種の酵素的作用とも認め得べしと云ふにある。

飯盛里安氏は「酸性白土及び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應試薬に對する呈色結果を記せられて居る、而して試料成分としてのマンガが明らかに此反應の原因で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・セリウム又はコバルトを含有する場合に現はれると断定されたのである。

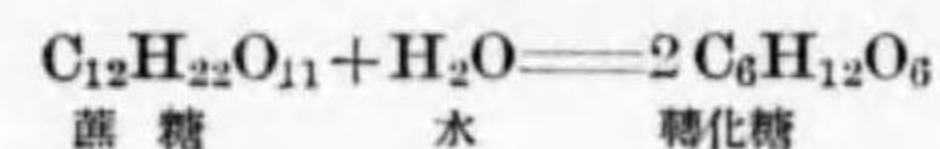
要するに酸化酵素檢出の諸試薬に對し白土の呈色する主反應は夾雜物たるマンガ化合物たるは其後著者等の實驗によつても明らかとなつた、然し本體の酸化酵素的作用を全然否定する事も出來ぬと信する、即ち酸化性物質の極微量を普通粘土に加へたる場合と酸性白土に加へたる場合との呈色強度には著しく強弱がある、是等に關しては白土鑒識法の編に於て説明する事とする。

第7章 蔗糖轉化作用

蔗糖の轉化作用は觸媒作用の例として表示せられて居る、元來蔗糖の中性溶液は常溫に於て非常に安定であつて不變の儘保存し得るのであるが少量の酸を加へると安定性は失はれて轉化作用が進行するのである。

觸媒作用の機作に關しては未だ充分闡明されて居らない、氣體又は液體內の反應が固體の觸媒の存在に於て進行する場合は所謂不均一系の觸媒作用であるが此場合二相の境界面に於ける特殊の事情が觸媒作用に於て重要な役目を演ずる事は疑ひなき處である、即ち觸媒作用と界面現象とは密接の關係があるのである、ラングミュア氏 (Langmuir) は此事に關し次の如く記して居る、即ち反應に與かる分子又は原子は觸媒の表面に接近する時一種の牽引力の爲に其表面に強く吸着される、吸着された分子又は原子は表面に於て屢々單一分子又は原子の薄層 (Monomolecular film) を形成する、然かも時に依つて其等分子又は原子は一定の方向に向つて配列をなすものと考へられる、これには數多の實驗の結果が例證として擧げられて居る。

蔗糖溶液に酸類を作用せしむるか或は轉化酵素 (インヴェルターゼ) を作用せしむる時は所謂轉化作用を起し轉化糖を形成する、轉化糖とは葡萄糖及び果糖の混合物である、此轉化の機構に關しては未だ明らかに解説されて居らない、唯次の化學式を以て表示されて居るのみである。



酸性白土は蔗糖液に對し斯くの如き轉化作用を起さざるものであるかと思ひ山本研一氏と共に更に之に就て實驗した、(工化・第29編, 昭和元年1月)。

供試品 (粘土, 陶土, 酸性白土及び酸性土壤等 63 種) を夫々粉末にし

瓦を磁製皿に採り之に10%の蔗糖溶液 50 珎を加へ絶えず攪拌しながら湯煎上にて 80~85 度に1時間加温し、速に濾過し濾液を滴定管より一定量のフェーリング溶液中に滴加し行き常法の如くに轉化糖量を測定する、而して供試品 5 瓦に對し蔗糖の轉化力を計算して表示した、又一方供試品の酸度を測定した、即ち供試品 1 瓦を取り之に蒸溜水 20 珎を添加し充分能く振盪し之にフェノールフタレン 1 滴を指示薬として添加し滴定管より 10 分の1規定苛性加里溶液を滴下し行き桃紅色を呈する點を以て假りに中和度と見做し滴下珎數を比較的概略の酸度と假りに見做した、供試品 63 種の内主要なるものを次に表示する。

	轉化力 (%)	酸 度 (珎)		轉化力 (%)	酸 度 (珎)
分解岩 (大視)	12.30	3.6	笹 目 白 土	4.98	1.0
大 視 白 土	10.66	3.7	上 ノ 山 白 土	4.62	0.8
岡 澤 白 土	10.82	2.0	糸 魚 川 白 土	3.76	0.8
喜 多 方 白 土	10.44	3.3	小 戸 白 土	3.72	0.2
榮 谷 白 土	7.70	2.0	菅 谷 白 土	2.78	0.7
酸 性 土 壤	7.72	3.5	酸 性 土 壤	1.72	0.6
赤 谷 白 土	5.80	0.9	酸 性 土 壤	1.10	0.7
酸 性 土 壤	1.04	1.1	蠟	0.38	0
コ ロ イ ド 壤 土	0.90	1.4	白 繪 土	0.26	0
火 山 灰	0.42	1.4	フ ロ リ ダ ・ ア ース	0.22	0.2
白 陶 土	0.36	0.1	フ ー ラ ース ・ ア ース	0.20	0.1
長 石 (苗 木 産)	0.38	0	小 戸 白 土 (灼 熱)	0.26	0.2

一般に酸性白土は明らかに蔗糖を轉化する。轉化力は大體酸度と比例するものゝ如くである。

市販小戸白土又は糸魚川白土の如きは轉化力は大でない、表記の内分解岩とあるは大槻白土に接近して産する石英粗面岩が半ば分解して長石分丈けが白土化したものである、此ものが酸度高きは注意すべき事と思はれる。

蔗糖の轉化機構は酸又はインヴェルターゼの作用に歸せられて居る、酸性白土は中性鹽に遇へば此處に遊離酸を生成する、此場合に遊離酸を生ずるや否やは疑問である、若し然らずとせばインヴェルターゼ的作用をなすと云はねばならない、猶進んで此場合に於ける反應速度恒數等を測定検討する必要があると思はれる。而して一方にはインヴェルターゼの機作に關する各種の學説を検討する要ありと思ふ。

鈴木文助氏は「インヴェルターゼ反應機作に關する一考察に就て」と題し日本化學會誌第44巻第3號(大正12年3月)に氏の實驗と結論とを報告されて居る。

本酸性白土の轉化作用に關しては猶充分検討の餘地があるも兎に角酸性白土は蔗糖を轉化する現象があるは事實である。

奥野俊郎氏は「酸性白土に依る蔗糖の轉化に就て」と題し報告されて居る(工化・第28編, 大正14年4月)本實驗の緒言には左の記事がある。

「著者は酸性白土の酸性原因の研究中に蔗糖溶液に酸性白土を加へて加熱する時は能く轉化作用を起し轉化糖を生ずる事を知りたり、此現象は興味ある問題なるのみならず工業的にも亦意義あり、即ち粘稠なる糖蜜を白土にて處理する時は非糖分其他の有機物は吸著せられ比較的能く脱色せられ糖分の損失なきを以て糖分回収法に利用すべきを知る、此際には蔗糖の轉化を最少に防止する必要あり、又糖蜜のアルコール醱酵にありては豫め轉化せしめ置く事却つて有利なるべし、斯くの如く蔗糖含有液を白土を以て處理する場合には其轉化作用は重要な關係を有す(著者の實驗中小林博士の下にて同様な研究遂行せられ同博士の著書「酸性白土、第三版發刊の原稿に編入せられし旨の通知に接せしを以て或は重複なる個所あらんも今後の糖蜜中の糖分回収研究に關し關聯せるを以つて茲に記する事とせり)」

氏の報文の總括は次の如くである。(1) 酸性白土は蔗糖液と共に煮沸する時は殆んど完全に之を轉化す。(2) 轉化率は白土の量及煮沸時間と共に増加し特に温度の影響は著大にして75度以下にては轉化力殆んどなし。(3) 非酸性白土類は轉化力殆んどなく、轉化力と無機鹽類抽出液の酸度とは正比例す。(4) 岩付白土に就て轉化速度恒數を求めたり。(5) 白土轉化糖液は酸性を呈す、而して其遊離水素イオンの濃度は 13^{-3} ~ 14^{-4} (モル/立)にして全酸度の2~4分の1なり。同一濃度の酸性を呈する鹽化アルミニウム及鹽酸よりも白土は轉化力大なり。(6) 白土の煮沸水抽出液は僅かに酸性を呈す、此濾液は轉化作用を起せども白土共存の時よりも著しく微弱なり。(7) 此轉化の原因は今後の研究に俟つべけれども白土は沸點にて微弱ながら酸性を呈して蔗糖の轉化を起し共存する白土(コロイド狀)が觸媒的に之を加速するに因らん、云々。

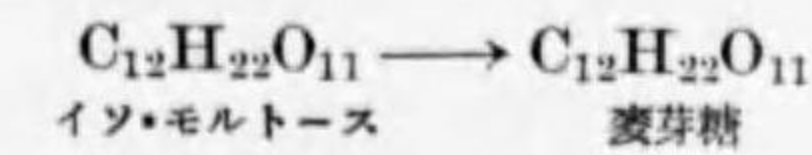
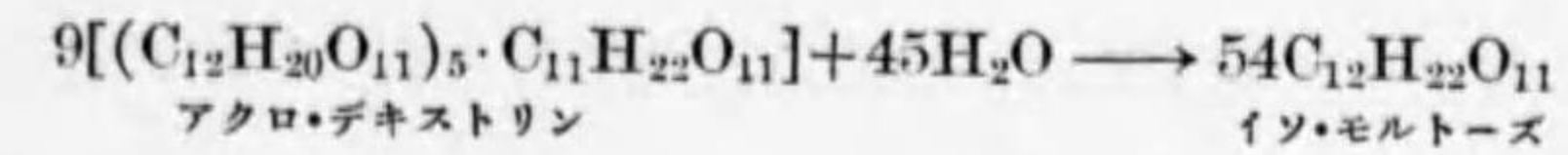
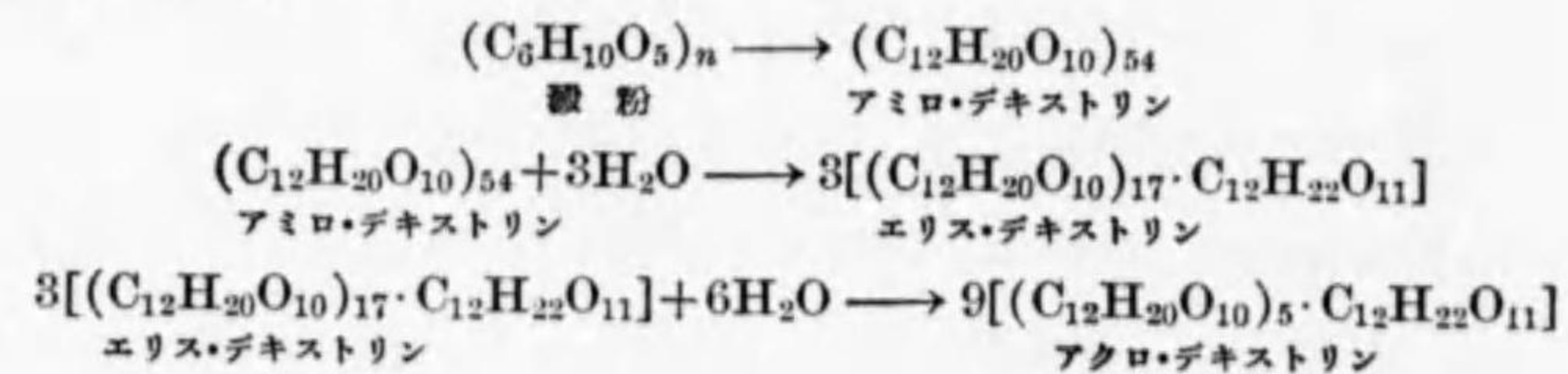
酸性白土の蔗糖轉化作用に關しては猶検討すべき點ありと思はるゝも此處には先づ從來の報文を其儘要記して參考に供した。

第 8 章 澱粉糖化作用

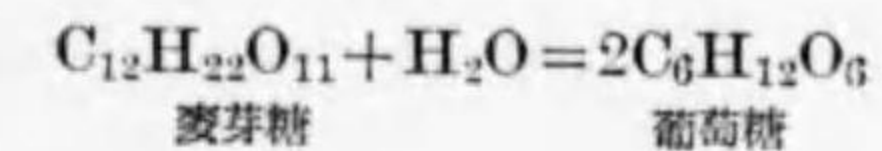
澱粉は麦芽中に含有さるゝデアスターゼ又は唾液中に含有さるゝプチアリンの如き糖化酵素エンチームに依つて糖化される、又鹽酸、硫酸の如き酸類の作用によつても亦糖化せらるゝことは周知の現象である。酸性白土による澱粉の糖化及び其機構に關し著者及び山本研一は工化〜第 29 編第 337 號(大正 15 年 3 月)に報告した、總括を下に記する。

(1) 澱粉に酸性白土を加へ加壓罐内に收めて加熱する時は澱粉は加水分解を受けて糖化せらる。 (2) 酸性白土の糖化力は略白土の酸度に比例する、蔗糖を轉化する場合と同一である。 (3) 馬鈴薯澱粉に就き白土使用量、加壓度、加熱時間、澱粉の濃度が糖化率に及ぼす影響を検した、又各種の澱粉に就て實驗を試みたが大體糖化條件としては白土使用量は澱粉の半量、氣壓は 5~6 氣壓、加熱時間は 1~2 時間、使用水量は澱粉の 3 倍を可とする。 (4) 酸性白土には遊離酸を含有せない、酸性白土の水に接觸する場合には其表面に二重層を形成し白土自身は酸性物質にあらざれども白土表面には $[H]^+ [(OH) \cdot 白土]^-$ の形態を取るものと考へられる、白土の糖化作用は此特別の $[H]^+$ によつて營まれるものかと推定される。

デアスターゼ又はプチアリンの糖化機構は一種の觸媒作用にして加水分解によりて糖分が形成するものなりと考察されてゐるに過ぎず、詳細の機構に就ては猶充分解説されて居ない、但し澱粉が麦芽糖に變化し行く道程は次の化學式によるものとされて居る。

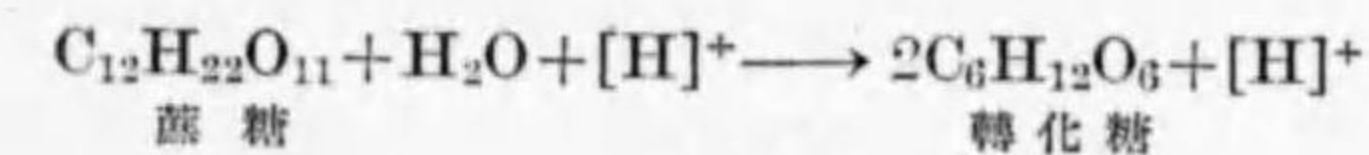


澱粉は又稀酸類と共に加壓罐内にて加熱さるる時は糖化せらる、今日廣く酸糖化法として澱粉糖の製法として工業的に應用されてゐる、但し此際の機構も充分に闡明されては居らぬのである、唯同じく觸媒的作用にして加水分解を起す、加水分解は極めて短時間に行はれ澱粉はデキストリン及び麦芽糖に變じ又葡萄糖に變ずと説くのみである、而して麦芽糖が葡萄糖に變ずる式は次の如く表示されてゐる、



酵素は生物によつて形成せられたる一種の有機觸媒として認められてゐる、而してブレディツヒ氏 (Bredig) はコロイド狀金屬又は或種金屬酸化物も亦酵素と同一なる作用をなし得ると説き之等を無機酵素と稱して居る。

先に蔗糖の轉化作用に就て記したるが此轉化作用は酵母中のインベルターゼ又は動物腸液、植物體内の轉化酵素によつて行はれ此際も亦鹽酸、硫酸の如き稀酸類によつて行はる、其化學式は次の如くである。



轉化酵素の機構は未だ闡明されて居らぬ、酸による蔗糖の轉化速度はオストワルド氏の表示の如く各酸の親和力電導度に正比例する、而して酸の方より論ずれば轉化力、親和力及び電導度は全く其酸のイオニゼーションの度に基因する、換言すれば其轉化力大なるもの程溶液中にある $[H]^+$ イオンの量多しと云ふにある。

コロイド狀粒子の特性の一は其粒子が電荷を有し居る事である、此現象は

電気泳動の現象より実験する事が出来る、此電荷を有する事は粒子の表面に二重層が形成され居るに基因すと推定されて居る、之れは一種の假定説であるが、今日はレオネル・ミハエリス氏の實驗により之れが實在を略立證された域に達して居る。(北大醫化學教室發刊「生化學の研究」13—22頁参照)

澱粉の糖化作用は麥芽中のヂアスターゼ又は唾液中のプチアリンの如き糖化酵素エンチームによつて行はれ一方又酸によつても同一の作用を受く、而して蔗糖の轉化作用は、酵母中の轉化酵素(インベルターゼ)又は動植物體中の轉化酵素によつて行はれ是亦酸によつても同一の作用を受くるのである。酸性白土の場合を考察し果して酵素的機構なりや又は酸類的の機構なりや甚だ興味ある問題である、酸性白土は水に全く不溶解にして白土夫れ自身は毫も遊離酸を含有するものにあらずとは著者が屢々説く所である、然れども或種酸性白土には夾雜物として硫化鐵鑛の微晶を有す、之を加熱乾燥するに當つては空氣中の酸素と化合し亞硫酸を發生する、是等の極微量が市販酸性白土に含有せられ居るとせば本實驗に當つて稀酸の作用をなすものであるにより酸性白土の澱粉糖化作用は白土中所含微量の鑛酸に基因するのである。前章の蔗糖の轉化作用も同様である。又同様に天然産酸性白土中に食鹽の如き中性鹽微量混入するとせば此實驗中即白土と中性鹽との反應にて遊離鹽酸を生ずるを以て是又前記の如くである事は注意せなければならぬ。従つて本實驗の供試白土は最も能く撰擇する必要がある、然らざれば無意味である。

鹽酸又は硫酸の澱粉糖化作用は $[H]^+$ による事は明らかである、酸性白土の作用が之れと同一であるとせば二重層假定説を假りて白土は $[H]^+[OH \cdot 白土]^-$ 形態を取り $[H]^+$ が作用に與かると見るより外はない、然れども酸類は液體であるが白土は固體微粒子である、寧ろ酵素の作用と同一であると云ふ

を至當とするにあらざるやと考へられる。

加藤辨三郎氏は奥野俊郎氏の「酸性白土による蔗糖の加水分解に就いて」興味を感じ直ちに實驗に著手し其結果を「酸性白土による澱粉の加水分解及中性鹽添加による其促進作用」と題し醸造學雜誌第2卷第11號大正14年6月號に報告された。第1に酸性白土による加水分解中白土の添加量と分解率に就き次の如く報ぜられて居る、2% 澱粉溶液 30 c.c. 宛を小エルレンマイヤーフラスコに取り之に白土を次の如く加へ加壓罐にて4氣壓3時間蒸煮したる後冷却濾過其 100 c.c. を取り N/10 苛性ソーダにて酸度を滴定し又生成せる砂糖を定量する、砂糖の定量はベルトラン氏法による、表示せる數字は所要過マンガン酸カリ溶液の c.c. 數にして其大なる程多量の砂糖を生成せるものなる事を示す。

實驗番號	澱粉 (c.c.)	白土量 (g)	酸度(滴數)	過マンガン酸カリ (c.c.)	沃度反應
1	30	1	1	0.6	青
2	"	3	"	1.3	"
3	"	5	"	1.8	"
4	"	7	"	2.3	"
5	"	10	"	2.8	"
6	"	15	"	2.9	"

此結果を鹽酸又は酵素による澱粉の加水分解の模様と比較された、使用酸性白土は新潟縣蒲原郡とある恐らく小戸白土であらう、實驗結果より考察して (1) 酸性白土は澱粉を加水分解する能を有す。(2) 酸性白土による澱粉の加水分率は鹽酸によるものとは異り白土の添加量に正比例せずして $X = KE^n$ 式に適應するものゝ如し、 X は生成せる糖量、 E は白土添加にして K 及び n は夫々恒數なり、即ち其模様は鹽酸による加水分解よりも寧ろ酵素によるものと相似たり、但し酵素の場合には n は 2 なる數値をとる

が著者の用ひたる白土は凡そ1.5なる數値をとれり、(後略)(3)鹽酸、白土共に使用せる場合は鹽酸のみの場合より遙かに分解速度小なれども其生成糖量は鹽酸の添加量に比例せり、云々。此他反應時間と分解率、反應溫度(壓力)と分解率、白土浸水液による試験を行はれて居る。又中性鹽添加に依る促進作用に關してはアルカリ及アルカリ土類の鹽化物添加の場合に於ける溫度の影響、白土浸出液に中性鹽添加、白陶土に依る試験を實驗され、最後に分解機構に關する見解を記せられて居る。要するに下の如く結論されたのである、(1)酸性白土は澱粉を加水分解する能あり、(2)其分解は白土添加量の多き程反應溫度の高き程及び反應時間の長き程多し、(3)鹽化カリウム又は食鹽の如き中性鹽は右作用を促進す、(4)中性鹽の添加量多き程右促進作用大なり、(5)何れの場合にも分解率高かりしものは反應後の酸度又高し、(6)白陶土若しくは酸性白土の抽出液は不活性なり。

前章の蔗糖の轉化作用と云ひ本章の澱粉糖化作用と云ひ果して然るや否やは將來更に深き精密なる實驗結果によつて判定するの要あると思ふのである。酵素は一種の蛋白質であり、白土は無機質であり全く異なつて居る、然し兩者に共通する性質も皆無とは云へない、酵素の通性として觸媒作用、酵素の本質、膠質として酵素、電解質としての酵素、酵素反應の速度、酵素反應と溫度との關係、酵素反應の平衡、酵素の特殊性、酵素の賦活質、阻害質並に破壊質等をも參照すると頗る興味がある。

フドル氏(Fodor)に依れば酵素は蛋白質又は其分解物の混合である、特殊の分散態を有して居る、膠狀のアニオン若くはカチオンが電荷を帯びた状態物に過ぎない、酵素毎に別種の化學的物質はないと報じて居る、之に反してウィルスツテル氏(Willstätter)は酵素は夫々異なる物質より成立する。其純粹ならざるものでも一つの物質系統から成立して居る、化學的一定構造

を有する物質、所謂作用團(Wirkgruppe)が膠狀支持團(Kolloide Träger)と稱する蛋白質の表面に緊密に結合して居るものと考察して居る、又酵素系統から其作用團又は膠狀支持團を除くか又は破壊する時は全系統の活性は失はれると説いて居る。

要するに酸性白土を通じて澱粉の糖化等に關し進んで研究する事は興味ありと信するのである。

第9章 脱水作用(Dehydration)

(其1) アルコールよりエーテル又はエチレン

酸性白土は強硫酸の如き作用をなし又一面には無水鹽化アルミニウムの如き作用をなす事を知つた、而して山本氏と共に酸性白土はビタミンAに對して呈色反應を呈する機構は恐らく脱水縮合作用に基因するものと推定したのである、此處に於てアルコール類の脱水の可能如何に就て實驗を施したのである。

先づ最初に豫備實驗を試みた燃焼管中に粒狀酸性白土を充填し之を圍繞するにニクロム線を以てし電氣爐を形成す、電流を通じて豫熱し白土中の水分の大半を驅逐し置き一方よりアルコール蒸氣を吹送しつゝ250度内外に加熱し他端に凝縮装置を設けて被反應ガスの凝縮液を収めて之を検したるに其液はエーテルなる事を認め、又發生不凝縮ガスはエチレンなる事を認めしたのである、其使用装置は第12圖に表すが如くである。

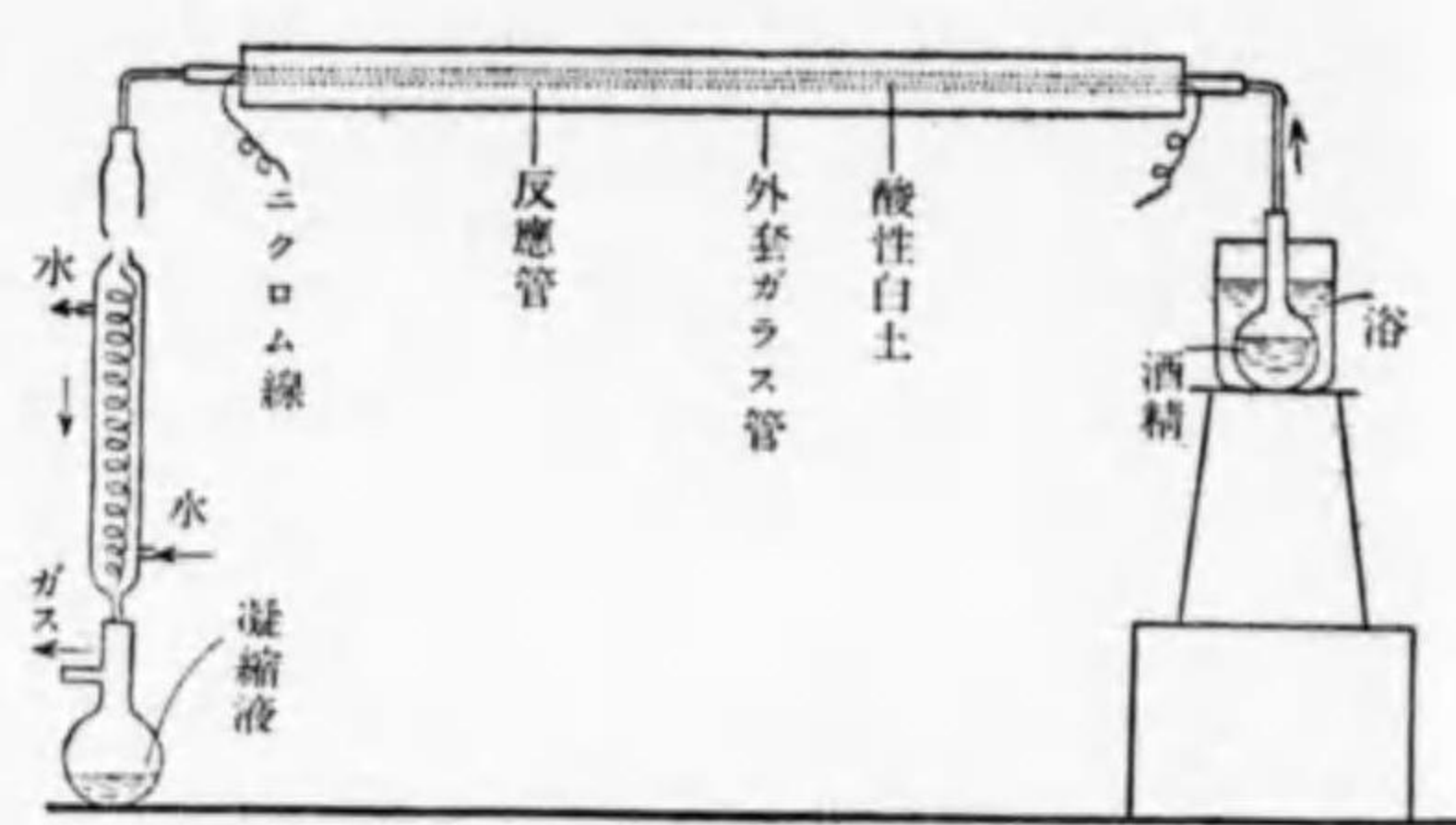
著者及び山口榮一

は「酸性白土に依るアルコールよりエーテルの製造」

と題し工化・第28編(大正14年8月)に詳細報告して置いた、今

此處に其總括要旨のみを記載する。

(1) 夫々99.5%、91.15%、85.6%及び81.4%のアルコール蒸氣を粒



第12圖 酸性白土を觸媒とする脱水装置

狀白土を充填せる反應管を通過せしめる、反應溫度は夫々150度、210度、240度、265度及び290度の各場合にて行つた、通過せる蒸氣を冷却し、其凝縮液に就て所含生成エーテル量及びアルコール量を測定した。

(2) 反應溫度の高低は著しくエーテルの生成量及びアルコール失量に影響を及ぼす、然れども此際アルコールの濃度は影響を及ぼさない、アルコールの濃度の如何に關せず、大體に於て反應溫度245~265度を適度とする。

(3) 工業的見地より考察するに市販アルコール(91.15%)を原料とし反應溫度を245度以外に取る事が得策である。

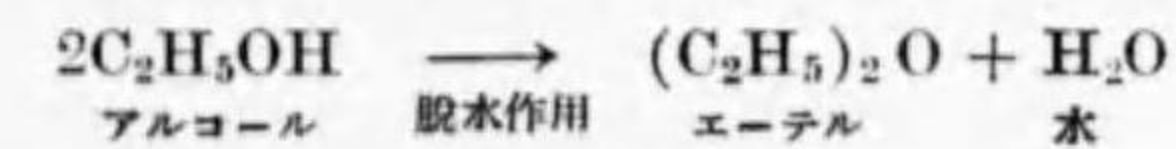
今假りに上記原料1立を使用すとせば第1回の通過作業にてはエーテル……340 匁、回収アルコール……512 匁を得、更に此回収原料を原料とし第2回通過作業を行ふ時はエーテル……191 匁、回収アルコール……315 匁、猶第3回に上記回収アルコールを原料とすればエーテル……107 匁、回収アルコール……176 匁を得るのである。結局3回の反覆作業にては下記の收量となる。

1立のアルコール	→	-エーテル………638 匁
		-回収アルコール………176 匁

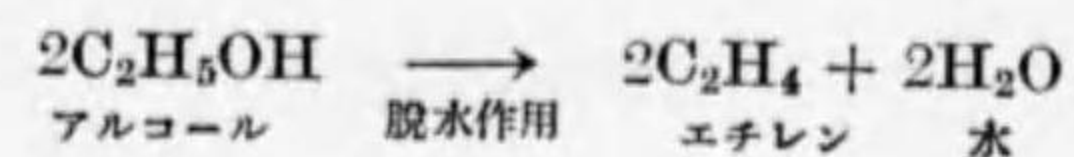
失量を計算するに原料アルコールに對し2.25%に相當する、酸性白土の使用量はアルコールに對し11%に相當する。

(4) 凝縮液は生成エーテルとアルコール液の混合である、之を分離するには食鹽を投じ飽和食鹽溶液とする、エーテルは食鹽液に不溶解なるを以て上層に分離する。

(5) 此場合の反應理論を考察するにアルコール蒸氣は白土粒子の表面に強く吸着せられ、此處に脱水作用起りエーテルを生成するものと思はれる。化學式は次の如く表示する事が出来る。



反應温度高きに過ぐればエーテルを生成せずして全部がエチレン・ガスとなるのである。化學式は



故に烈しき温度の上昇を防ぐ事が肝要である。

著者はアルコールよりエーテルの製造法と題し特許 4,693 號を得たのであるが未だ工業化されて居らぬのである。

従前より今日に至る迄エーテルの製造法は脱水剤として強硫酸を使用するのである、此場合にはアルコールは純無水に近きものを使用するを要する、然るに酸性白土を觸媒として使用する場合には濃度低きアルコールをも使用し得る便がある、且装置も亦簡單であると思ふ、半工業的試験を施す必要があると思はれるも未だ其機会を得ざるを憾みとする、外國にありては前記同様の装置にてアルミナを觸媒としてエーテルの生成を研究せる報文がある、アルミナ使用も未だ工業化され居らぬ様である。將來斯問題は更に研究すべき價値ありと思ふのである。

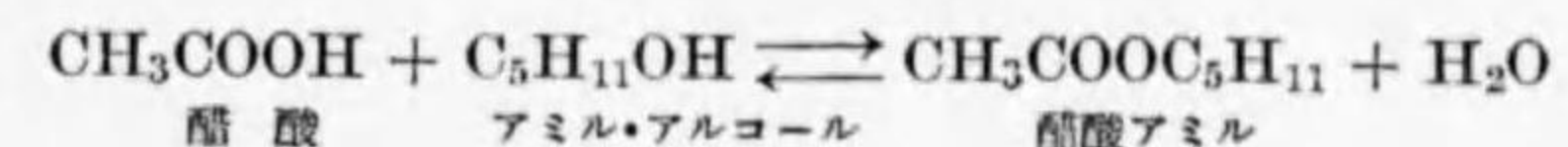
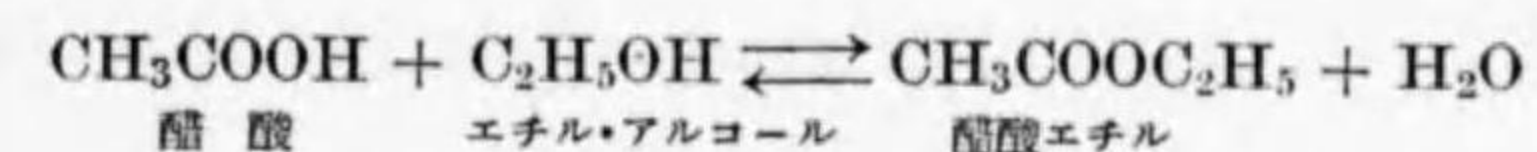
アルコールよりエチレンの製法に關しては久村種樹、今岡米一郎氏の報告がある。(陸軍科學研究所報告第7號、大正12年、1923年、陸軍大臣特許第42,368號) 其大要を次に記す。

アルコールの蒸氣を觸媒上を通過せしむるのである、觸媒としてはメルク製のアルミナ及びアドソール(酸性白土)等を試験した、反應温度は390~400度である、生成エチレンの純度はアルミナの場合は85%、アドソール使用の場合は95%である、反應温度が昇り過ぐる時は黄色油(恐らくオレフィン族炭化水素)が生成する、觸媒として酸性白土を使用する時最も良果である、此際エチレンの收得率は83% 純度98%である、觸媒充填反應管は

電氣的に加熱する、アルコール蒸氣通過速度は1時間に60~80 耗である、觸媒の層は7 糧である、10 時間通過を繼續する時は收得率は71%に減退する、但し觸媒の作用を回復するには空氣を吹送して30 分間650~700 度に加熱すれば宜しい、6 時間に於けるエチレン收量3.5 疋に對し電力は0.62 キロワット時を要すると、元同所技師鹿島孝三氏は右工業的方面に従事され之を實際に施行してエチレンを製造し之より鹽化エチレン其他各種の化合物の製造に従事されたと聞く。

(其2) 醋酸エステル生成

醋酸アミル、醋酸エチル等の醋酸エステル類は昔時より少量の硫酸を觸媒として是等アルコールと醋酸を原料として次の反應によりて工業的に製造されて居る。



此際硫酸を使用するは脱水剤としてエステル化反應を進行せしめる爲である。

醋酸アミルは芳香を有する。又醋酸エチルは溶劑としては安價、沸點低くして77 度である、従つて是等エステルは工業的にブタノール又はアセトン等と共に溶劑としてラッカー用、擬革工業用其他に使用せられるのである、醋酸アミルは需要量も年々増加の傾向にある。

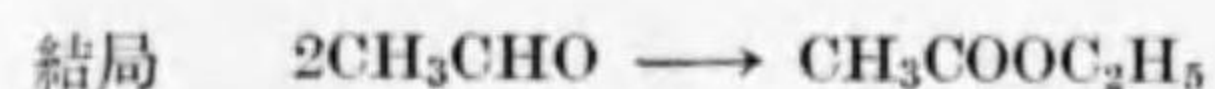
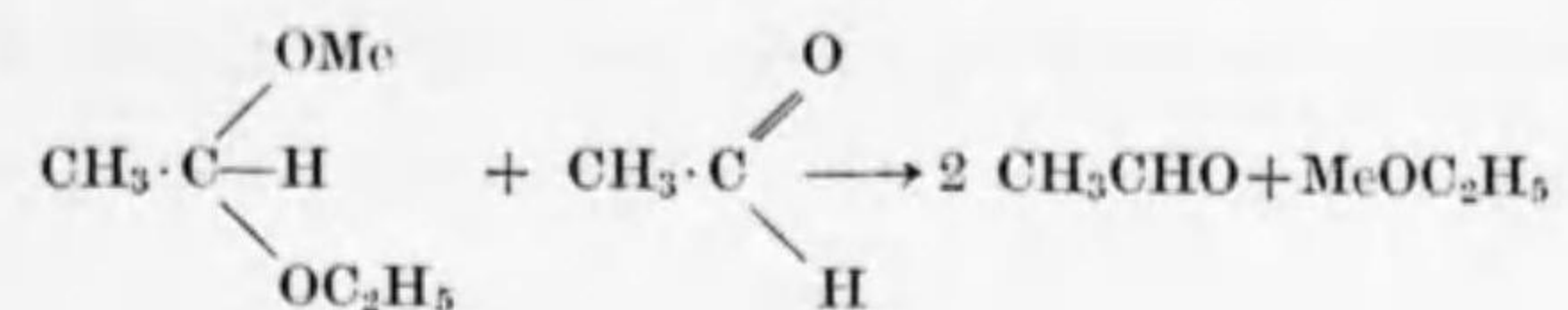
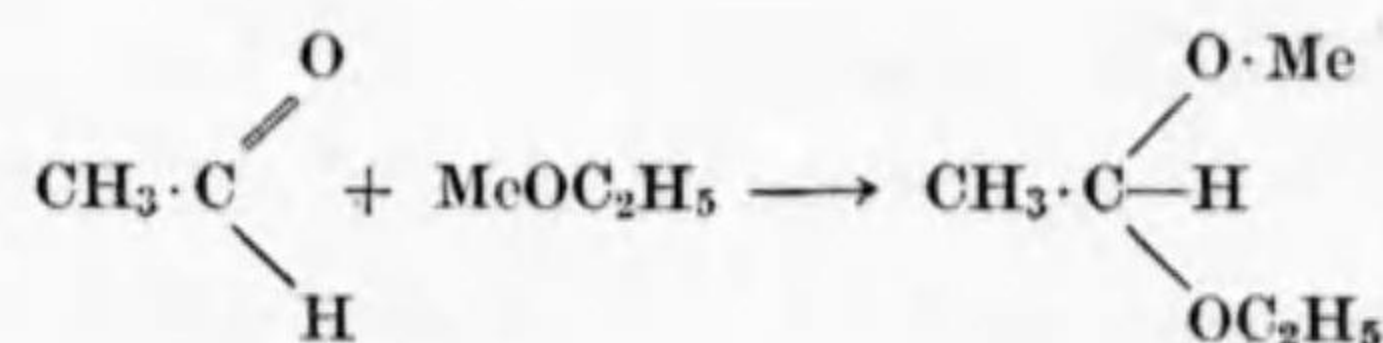
通例醋酸エチルの製造法は氷醋酸に計算量より過剰のエチル・アルコールを加へ更に少量の強硫酸を觸媒として添加し、加熱し反應せしめ、粗製のエステルを得る、粗製エステルは醋酸エチル、アルコール、水及び少量の醋酸の混合液である、粗醋酸エチル中醋酸は炭酸ソーダ溶液にて洗滌中和して除

去する、アルコールは食鹽水にて洗滌除去する、又水は鹽化石灰の如き脱水剤にて脱水し最後に精溜して醋酸エチルを収める、原料調合の割合は醋酸2疋、アルコール1.90~1.95疋、強硫酸0.255疋の割合である、加熱罐にて逆流冷却器を附する、反應時間は7時間である、次に之を蒸溜して粗製醋酸エチル3.2疋を得る、次に粗製醋酸エチル1疋に對し水0.8疋を添加して蒸溜する、沸點71度迄の溜分を収むる時はアルコールは除去されて醋酸エチルと水との混合物が得られる、之に炭酸加里を脱水剤として加へて蒸溜すれば無水の醋酸エチルが得られるのである。

著者はアミルアルコール又はエチルアルコールと醋酸との混合蒸氣を加熱せる粒狀酸性白土を充填せる反應管を通過せしめ實驗を試みたのである、装置は殆んど前記アルコールよりエーテルの生成實驗の場合と同一である、(前記参照) 實驗には山内眞三雄氏を煩はした、數回實驗の結果反應管に兩者の混合蒸氣を通過せしむる時は容易に夫々醋酸アミル又は醋酸エチルの生成する事を認めた。

海外にありてはシリカゲルを使用する方法が報告されてある、然し工業的には實施されて居らぬ様である。

現今は醋酸エチルを製造する方法としてはアルミニウム・アルコレートを觸媒としてアセトアルデヒドに作用せしめて工業的に醋酸エチルを製造しつつありとの事である。其反應式は次の如くである、金屬アルコレートを $\text{MeO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ にて表示する、



上記の外に醋酸エステルの製法は數多の提案がある、然し前記酸性白土を觸媒とし氣相に於て醋酸エステルを製造せんとする方法も亦一の興味ある問題である様に思はれる。

(其3) アセトニトリルの生成

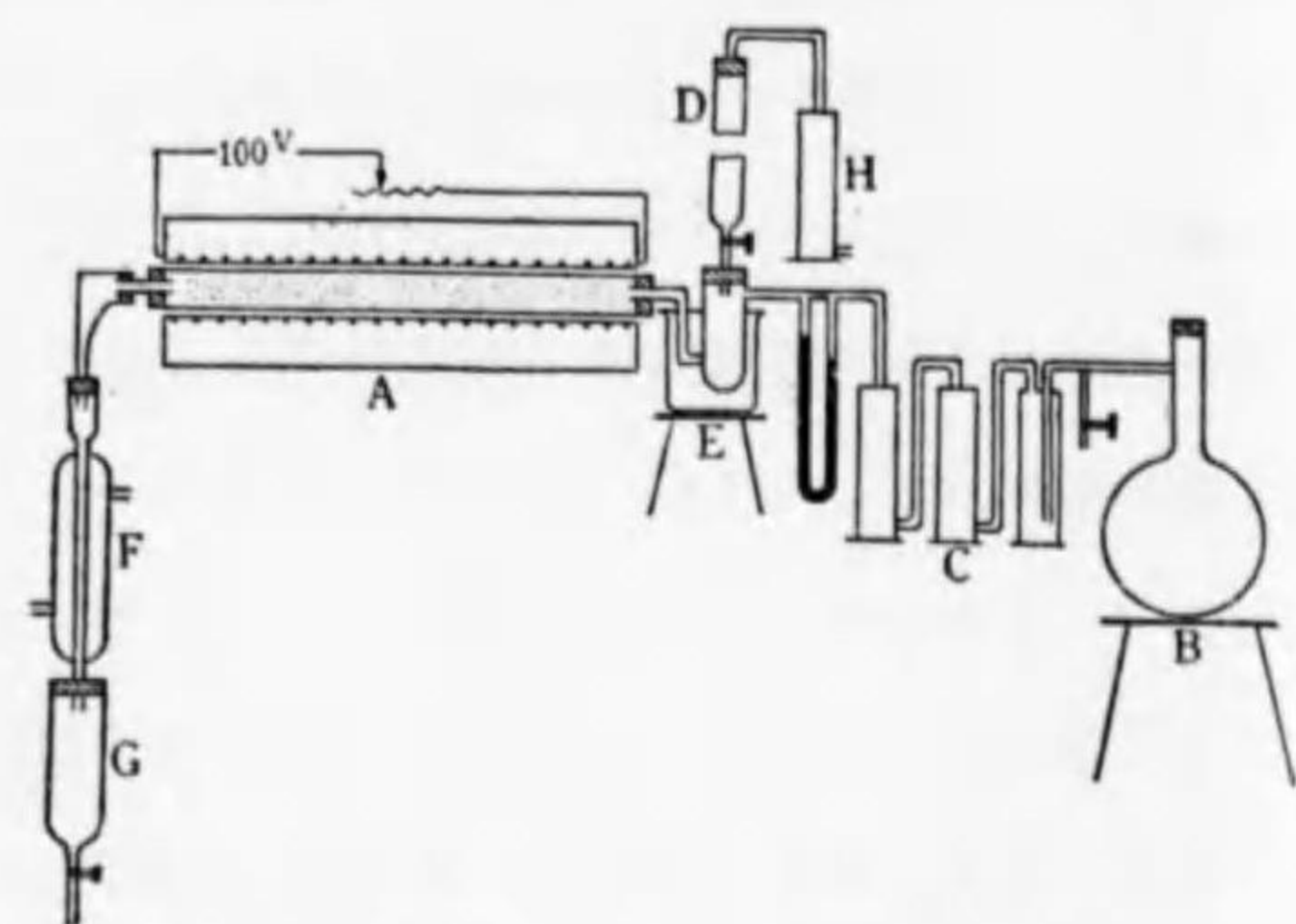
ニトリルは一般に RCN なる構造式を有し普通アルキル・ハライド特にアルキル・アイオダイドに靑酸ガスを作用せしめて得られる、然るに1916年ヴァン・エツプ氏及びリード氏等 (Van Epp, and Emmet Reid) は醋酸アンモニアのガスを加熱せるアルミナ上を通過せしめてアセトニトリルの合成を行へ最適温度500度に於て85%の得量ありと報じた (J. Amer. Chem. Soc., 1916, 38, 2128) 又ミツチエル氏 (Michell) は珪酸ゲルを使用して報告した。 (J. Amer. Chem. Soc., 1931, 321)。酸及びアンモニアよりニトリル生成の化學式は次の如くである、



著者は阿部二郎氏と共に酸性白土を使用して上記反應を完成せしめ得べしと思ひ實驗を施したのである、(工化・第36編, 昭和8年2月)。實驗装置及操作は次の如くした、第12圖には其装置を示す、(A)は電熱爐で内部に燃焼管がある、此管内には粒狀酸性白土を充填する、(B)はアンモニア發生装置フラスコ内には鹽化アムモニア及苛性ソーダを収め之を加熱してアムモニアガスを發生せしむ、發生ガスは初め苛性ソーダ濃溶液次に2個連結せる苛性

ソーダ濃溶液次に2個連結せる苛性ソーダ洗滌塔を通過せしめ完全にガス中の水分を奪ひて乾燥せるガスとする、(C) 洗滌塔(D)はビュレットにして氷醋酸を収む(E)は混気

器にして油浴内にあらしむ、醋酸とアンモニアガスは此處に混合する、(F)は凝縮器(G)は受器である、(H)は特に無水醋酸を實驗せる場合に使用せるものにして外部より湿分の流入を防止せるものである。



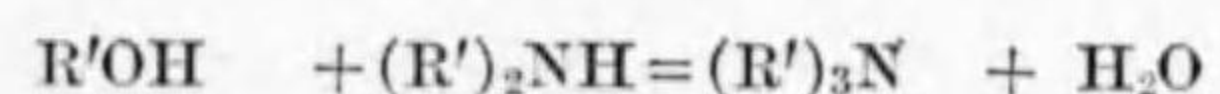
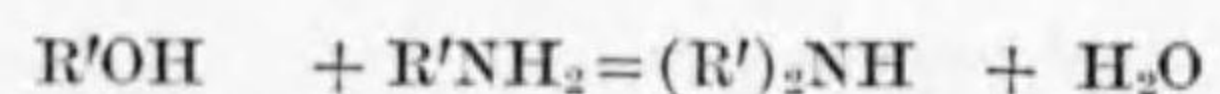
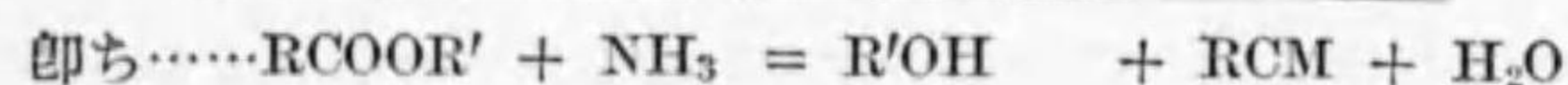
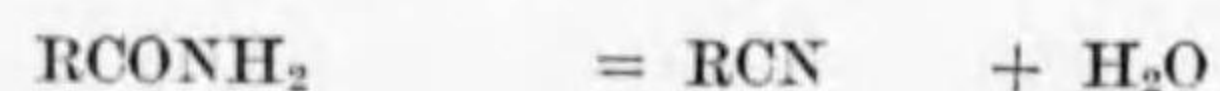
第12圖 アセトニトリル生成實驗装置

酸性白土は糸魚川粒状白土を約8時間150度に乾燥せるものである、一回の操作に約150瓦を使用した、氷醋酸は純良醋酸(99.4%)を使用した、溜出液に對するニトリルの試験方法は Van Epp 氏の蒸溜法に則り比重及び屈折率を測定したのである。詳細は此處に記載を省略し單に總括のみを掲ぐ。

(1) 醋酸とアンモニアを原料として氣相に於て酸性白土を接觸脱水劑としてアセトニトリルを合成した、醋酸蒸氣の速度 0.231 瓦(毎分)アンモニアの速度 230 耗(毎分)なる際に反應最適温度は 420~430 度である事を認めた、其得量は 95% に達した。(2) 無水醋酸とアンモニアを原料として前記同様の實驗を施した、無水醋酸速度 1 分間 0.288 瓦、アンモニア速度 1 分間 300 耗の際最適反應温度 370~380 度である事を認めた、其得量は 95% に達した。(3) 酸性白土は最適温度に於て使用する場合可成永く數回に亘り反覆使用する事が出来る。(4) 前記(其1)の如くアルコール

蒸氣を適度に加熱せる粒状白土層を通過せしむればエーテルを生成する、此際加熱を高ふすればエチレンを生成する。又前記(其2)の如き醋酸及びアミル・アルコール蒸氣を加熱せる粒状白土層を通過せしむれば醋酸アミルを生成する、今本實驗に於ては醋酸とアンモニアの蒸氣を加熱せる粒状白土層を通過せしめてアセトニトリルを生成せしめ得たのである。此處に於て酸性白土はアルミナ又は珪酸ゲルと同様に觸媒として脱水作用をなすものである事が確められた。

阿部二郎氏は「酸性白土によるエステルよりニトリルの製法」と題し報告された。(早應化第21號,昭和8年12月)同氏は醋酸エチル又は安息香酸エチルより夫々アセトニトリル又はベンゾニトリルを合成されたのである。其反應は次の如くである。R, R' はアルキルを示す。



實驗装置及び操作等は大體前記の如くである。總括は此處に省略するがアセトニトリルの最高得量 87.6%, ベンゾニトリルの得量は 89.6% である。醋酸とアンモニアを使用せる場合よりは得量少く且酸性白土の接觸脱水力速かに減退するを認むと。

(其4) メチルアニリン及びパラ・トルイチンの生成

井上春成氏は酸性白土を觸媒としてアニリンとメチル・アルコールの混合蒸氣を反應させメチル・アニリン及び p・トルエチンの生成を認められた、

而して分溜に依つてメチル・アニリンを最も多く含有する部分を収め更に300度以上に加熱せる白土充填反応管を通過せしめて *p*-トルイジン 90%を得たと報ぜられて居る、此際アルキル基はホッフマン氏轉位をなしパラの位置に轉ずるものであると報ぜられた(工化・第28編, 大正14年)。

アニリンとメチル・アルコールの接觸反應に關しアルミナを使用する報文又は珪酸ゲルを使用する報文又は酸化トリウム (ThO₂) を使用する報文は海外化學者の手によつて研究發表されて居る。

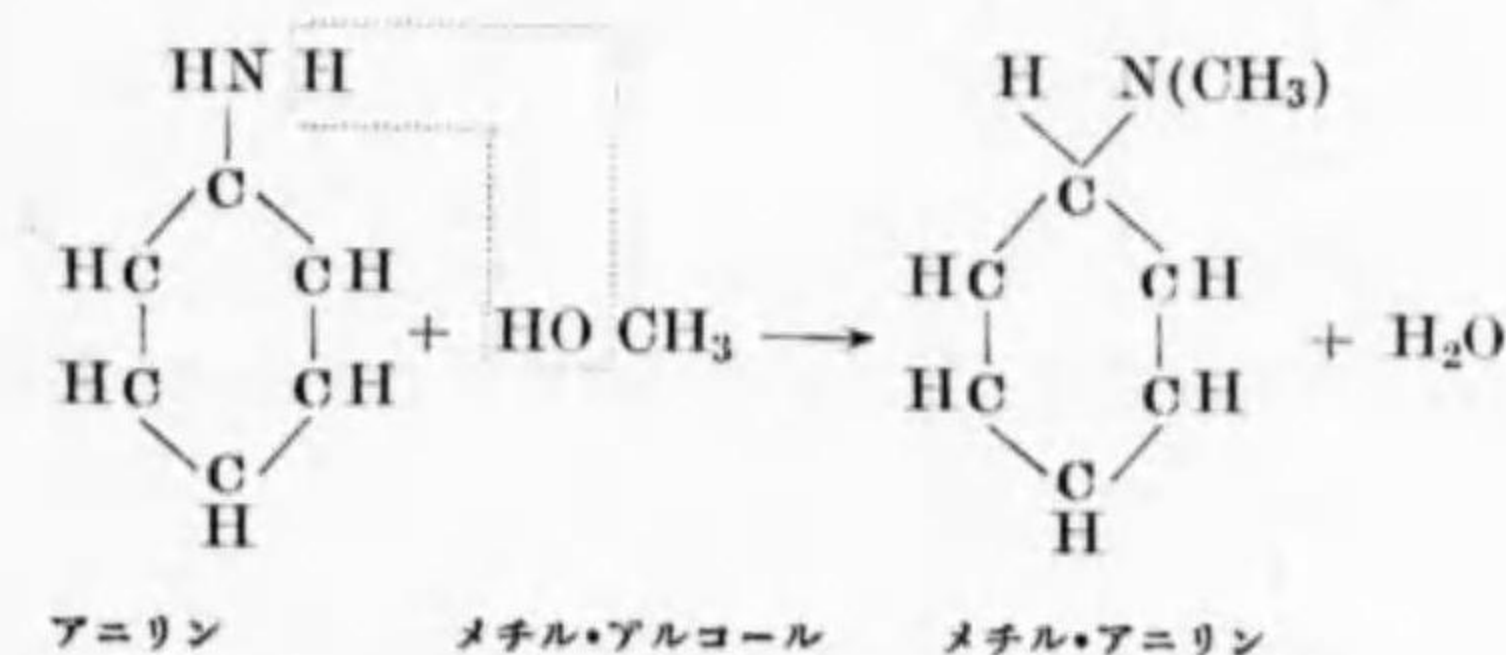
井上春成氏は右實驗の結果より酸性白土の本體はアルミナ及珪酸ゲル兩者の混合物であるかの如く考察されて居る、井上氏の本生成機構に關する推定に就ては猶檢討の餘地があると思ふ。

此反應によつて生成する主成分たるメチル・アニリンはベンジル・メチル・アニリンの原料である、此ベンジル・メチル・アニリンよりは數多の染料が得られる。又此反應の副成分たるチ・メチル・アニリンよりも數多の染料が得られる、而して又メチル・アニリンより生成さる、*p*-トルイジンはフクシンやプリムリン等の染料の主要原料である。従つて今日メチル・アニリン又はチ・メチル・アニリンの製造法は大に研究されて居る、現今の製法はアニリンとメチルアルコールとを鹽酸と共に加壓下に熱する方法である、反應は鹽化メチルが最初形成され之れが更にアニリンと作用してメチル・アニリンの鹽酸鹽が生成されるものと考察されて居る、而して又 *p*-トルイジンはトルインのニトロ化よりのニトロ・トルインを還元して製造するのである、今若し酸性白土を觸媒として之等の製造が出来るとせば學術的興味あるのみならず、工業上にも有益であると信ずる。

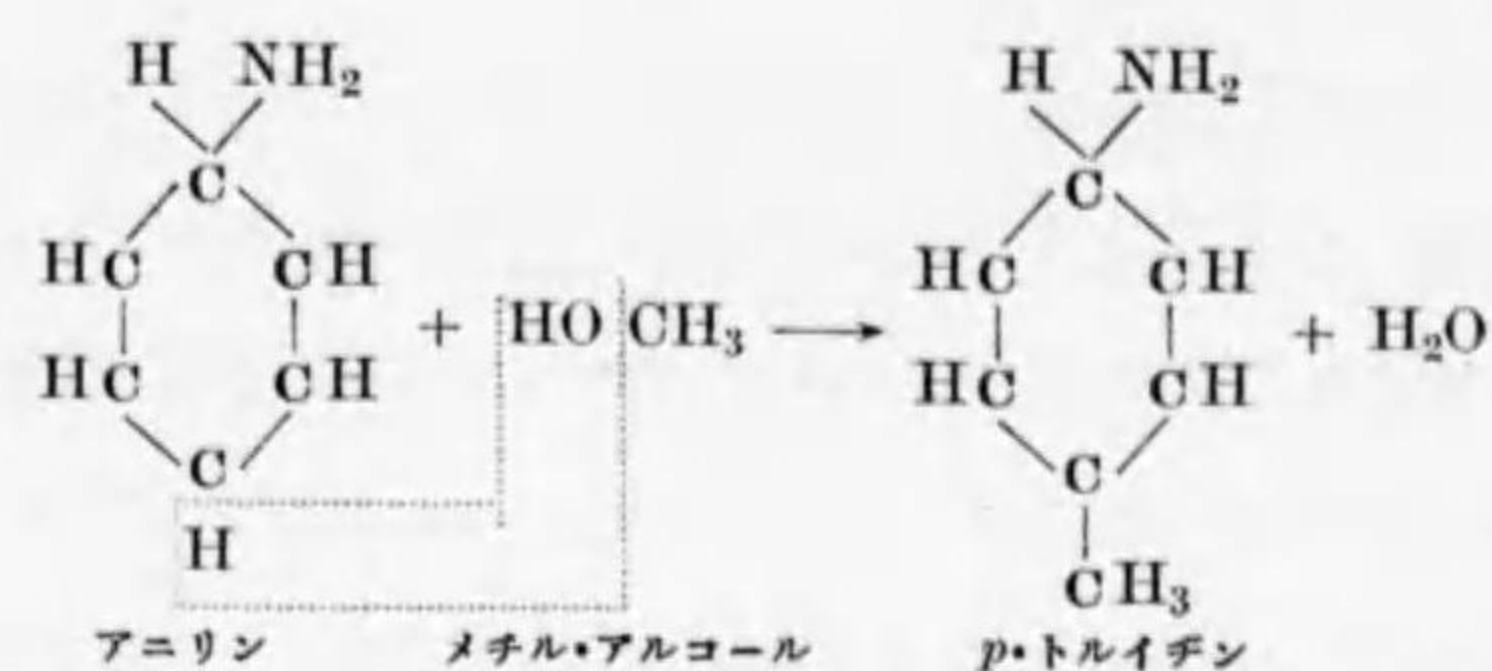
著者及び水科元安氏は「酸性白土によるアニリンとメチル・アルコールの接觸反應及び其機構に就て」と題して第一報及び第二報を報告した、(早應化・

第30號, 昭和12年1月) 詳細は原報に譲り此處に其總括のみを掲ぐる。

(1) 第1報に於て實驗裝置, 實驗操作, 豫備實驗成績を記し, 白土を觸媒とし氣相に於てアニリンとメチル・アルコールとを作用せしむる時は *p*-トルイジンを主成分とし一部分メチル・アニリンを生成する事を確めた。
(2) 第2報に於てメチル・アニリン及び *p*-トルイジンの製造に就て實驗し收得率に及ぼす反應溫度の影響, 各反應溫度に於ける生成物の種類及び生成割合及び反應機構に就て報告した。
(3) 反應溫度 250度内外に於てメチル・アニリン及び *p*-トルイジンは共に生成するも前者は溫度上昇に伴つて生成量は遞減する, 然るに後者は溫度上昇に伴つて益生成量を増加する。但し 350度以上に於てはキシリジンの生成を見る。
(4) *p*-トルイジンはメチル・アニリンよりホッフマン氏轉位によりて生成されるものとは考へられない, 直接アニリンの [NH₂] に對し *p* の位置の [H] とメチル・アルコールの [OH] の結合によつて水を形成し此水分が酸性白土によつて脱水されるものと考へられる, 通例アミン [NH₂] 中の [H] が最初に作用されるものなれど白土の吸著作用は [NH₂] 基に強く撰擇的結合して居るために之と正反對の位置即ち *p*- の位置の [H] と化合して [H₂O] を分離するものと考へられる, 即ちメチル・アニリン生成は次式の如くであると推定する。



又 *p*-トルイジンの生成は次式の如くであると推定する。



(5) メチル・アニリンは少量の水の存在に於ても容易に加水分解を受けアニリンとメチル・アルコールとに戻る。併し此際生成したるメチル・アルコールは反応温度を高むるに従へ前記の如く直接に p-トルイヂンを形成し此際生成したる水は再びメチル・アニリンを加水分解し斯くして反応を反覆するものと考へられる。(6) 酸性白土はアルミナ又は珪酸ゲルと同一の觸媒作用をなす、但し本體は含水珪酸アルミニウムを骨髄とし其上に特殊珪酸ゲルが緊密に附着せるものである。

附記参考のため本實驗に關係ある醋酸誘導體の沸點(從來の文献中の最高最低温度)を表示する。

	分子式	沸點(度)	醋酸誘導體の融點(度)
アニリン	$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2$	183.7~184.25	113~114
メチル・アニリン	$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}(\text{CH}_3)$	193.5~194.36	101~104
ジメチル・アニリン	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$	194	—
o-トルイヂン	$\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2$	196.5~199.7	110~107
m-トルイヂン	"	197 ~194.5	65.5~66
p-トルイヂン	"	198 ~200.4	145~153

本問題は化學構造式の變化に關し學術的に興味あるものと考ふる、將來の研究に期待する。

第10章 脱水縮合作用

染料工業に於て中間生成物より色素を製造する場合に脱水縮合剤としては無水鹽化亞鉛 (ZnCl_2) 等が主として使用されて居る、一例を挙げればエオシンの製造の場合の如くである、今此場合に無水鹽化亞鉛の代りに酸性白土粉末を使用するも亦同一の結果となる事を知つた、勿論此場合には毫も鹽化亞鉛又は酸性白土の如き觸媒を加へざるもエオシンは生成する、然し其反應は極めて遅々たるものである、従つて工業的には無水鹽化亞鉛を使用するのである、此場合に酸性白土を使用する事能はざれども酸性白土は無水鹽化亞鉛と同様脱水、縮合作用をなし得る事を確めたのである。

前記の場合とは趣きを異にすれど縮合の觸媒として下記の實驗を施した。石炭酸とフォルマリン縮合に依るペークライト製造の場合である、此際は少量の酸又はアルカリを觸媒として使用する、之等觸媒を添加せずして白土粉末を添加して實驗を試みた、山本研一氏の實驗結果を記する。

石炭酸 47 g, フォルマリン 100 g, 酸性白土粉末 20 g を圓底フラスコに收めて逆流冷却装置を付し湯煎上にて加熱する、暫時にして白土層は黄色に變じ最後に淡紅色を呈する、更に急に直火にて加熱する時は最後に煉瓦赤色を呈し不透明なる硬質物質となる、此物をアセトンに入れ振盪する時は其一小部分は溶解するも大部分はペークライト様縮合物が得られる、其重量は 66 g であつた、生成したるペークライトは不透明にして堅塊である。此實驗に於て酸性白土に代ゆるに普通粘土又は局方白陶土を使用せるも酸性白土の如き結果は得られざるのである、従つて此場合酸性白土は脱水縮合の作用をなすものと思はれる。但し之も亦工業的には應用する事能はず、單に斯の如き作用ありと云ふに止まるのである。

水と二酸化炭素とよりフオルムアルデヒドの合成反応は紫外線の波長小なる光線 ($200\mu\mu\sim 290\mu\mu$) の作用を利用して居る、酸性白土 50 g に水 150 g をフラスコに入れ置き之に純粹なる炭酸ガスを數時間吹送し液が多少なりと變化せざるや否やを檢した、即ちフオルムアルデヒドはフクシアルデヒド試薬にて又糖類はレゾルシンにて驗した、此實驗は或は加温の下に、或は日光直射の下に、或はクロ、ヒル (葉綠素) 添加の下に數多實驗を施した。結局毫も反應が起らなかつた。然し此處に興味ある事實を發見するに至つた、此實驗中公孫樹葉より葉綠素を抽出するに際しカロチンも亦分離される、而して此カロチンは酸性白土に依り黄色より美青藍色に變化する事が判明した、此發見が第4編第4章カロチン ($C_{40}H_{56}$) に對する呈色反應研究の導火線となつたのである。

第11章 石油・油脂及色素に對する脱色作用

(其1) 石油類に對する脱色作用

フーラス・アース、フロリダ・アース及邦産酸性白土の主要なる用途は石油類の脱色にある、邦産酸性白土の全産量の3分の1内外は南洋方面に輸出せらるゝが是は同地方に於ける製油所にて使用せらるゝものである、邦産白土類の石油類に對する脱色能、精製度及び評價法等に關して詳細に研究し置く必要がある、フロリダ・アースに關してはグルウィチ氏の記述がある。(C. L. Gurwitsch; The Scientific Principles of Petroleum Technology 1926, p. 397~416) 又はノイマン氏 (B. Neuman) 等の報文 Über die Bleichwirkung von Bleicherde auf Öle と題する報文がある、(Z. Angew. Chem. 1927, 40 337~349) 又エツカルト氏 (O. Eckart) の Die Verwendung der Bleicherden in der Mineralölindustrie と題する報文がある。(Petrol, Z. 1928, 24 1441~1443) 此外著者の之に關する報告もある、然し何れも皆部分的記述に止まり完全のものでない様に思はれる、此處に於て著者及び山本は改めて各種の脱色用粘土其他に就て研究を進め「吸著に依る石油類の脱色」と題し工業化學雜誌 (昭和5年8月號) に報告したのである。

酸性白土試料の調製及び實驗方法を記す。酸性白土類は本邦産5種を外國産としてはフーラス・アース、フロリダ・アース、又加工脱色用粘土として獨逸産活性土 (German Activated Clay) を其他コロイド壤土、市販珪酸ゲル、脱色用炭 (ノーリット) を試料とした、内獨逸産活性土は Salomon 商會又ノーリットは和蘭 General Norit 會社製である、又珪酸ゲルは獨逸 Bichter 會社製粒狀品を粉末にしたものである。

試料は粉碎後何れも 170 メッシ (1 平方糎に付 4,900 目、實測結果孔の大

さ 0.09 耗, 糸の太さ 0.06 耗) 金網篩にて篩分して得たものを蒸気浴中に同時に入れ約 5~6 時間 97~98 度に乾燥した後デシケータ中の密栓壺内に貯藏せるものである, 脱色試験には之等試料一定量を秤量し 30 耗内容の硬質共口試験管中の脱色すべき石油 15 耗中に投じ之を振盪機中に並べて 30 分以上振盪し吸著平衡に達せしめたる後必要に應じ濾過し此濾液を比色し原油の濃度を 1 として脱色度を算出したのである, 比色計はデュボスク比色計 (Dubosque Colorimeter) を使用した。

實際に就て見るに各種石油類の脱色試験に際して或一定不變の標準著色石油があれば頗る好都合である, 例へば白色澄明の石油に或種の溶油性色素を添加し之を標準比色用石油になすを得れば好都合である, 之に就て數多實驗したるが何れも結果は思はしくなかつたのである, 結局被吸著有色物質としてはアスファルトを撰ぶ事としたのである。即ち脱色用標準著色石油としては比較的脱色せられ易く且脱色後の油の比色容易の點よりアスファルト 10g を市販チエスター印燈油 30 l に溶解し濾紙にて 1 回之を濾過したものを使用した。

初濃度を一定にして吸著劑の量を變更せる場合, 初濃度を變更して吸著劑の量を一定せる場合等に就て實驗數値を檢しフロイドリツヒ氏の恒溫吸著實驗式

$$\frac{x}{m} = \alpha C^n$$

に適合するや否やを検討した。第 1 報の總括は次の如くである。

(1) 酸性白土による人工著色石油脱色にフロイドリツヒ氏恒溫吸著實驗式を適用するに能く實驗結果と一致する事を認めた。(2) 初吸著劑の量を一定して初濃度を種々に變更した場合と初濃度を同一にし吸著劑の量を

變更した場合に就て實驗したるに其結果は兩者能く一致した, 實際の場合石油類は溶劑を以て初濃度を變更する能はざるにより後の場合即ち酸性白土添加量を變更して實驗するを可とする。但し此場合吸著曲線の範圍は通例擴大せらるゝ故に平衡濃度を餘り過大又は過少ならしめざるを要する。

吸著現象が或一種の吸著劑, 被吸著物質並に溶劑の 3 者間に起る場合は最も普通である, 例へば珪酸ゲル又は脱色炭を以て水又はベンゾールに溶解せる色素を吸著する場合の如きである, 此場合の如きは吸著劑, 溶劑及び被吸著物質三者共に一定の成分を有するを以て相互間の關係は比較的簡單である, 其脱色作用も吸著作用たる事確定せられて居る。

酸性白土を以て未洗石油類を脱色する場合は石油類中には被吸著物質としては硫黄化合物, 酸素化合物, 樹脂, アスファルト類, ナフテン酸等の帶色物質がある, 又溶劑に該當する石油類は系列を異にする炭化水素の混合物である, 是等が吸著に及ぼす影響も一樣ではないと考へられる, 又未洗石油類中の被吸著物質としては前記帶色物質ならざるものも亦存在すべく考へられる, 假りに帶色物質が被吸著物質とするも吸著劑の種類に依りては之等に對して撰擇的な事もあり, 又化學的作用を受けて褪色さるゝ事もあるべく到底簡單なる吸著現象にあらざるやに思はれる, 然しながら本實驗に依りて前記調製の石油の脱色作用は能くフロイドリツヒ氏の曲線に合致して吸著現象なる事を確めたのである。

次に第 2 報としては産地を異にせる西山産よりの重油 (沸點 250~300 度 間溜油) 秋田産重油 (沸點 275~325 度) 加州産重油 (沸點 250~300 度) に就て前記同様の實驗を施した, 又石油中の帶色物質のみに對する吸著曲線を決定せんとし石油中の帶色物質を酸性白土に吸著せしめ後之を多量の石油エーテルにて洗滌し完全に石油を分離し後エーテルを以て帶色物質を抽出し

樹脂状褐黒物質を得、之を無色燈油に溶解したものに就て前記同様実験した、更に溶油性色素の一種たるオイル・エロー (Oil yellow) をベンゾールに溶解したるものに対して同様に脱色実験した。總括は次の如くである。

(1) 邦産酸性白土5種、コロイド壤土、フーラス・アース、フロリダ・アース、獨逸活性土、珪酸ゲル及脱色炭ノーリット等の一般石油類に対する脱色作用は何れも主として吸著現象に基因する事を確めた。

(2) 脱色力を比較するには脱色後に於ける最終濃度を考察する事が必要である、即ち同一の最終平衡濃度の下にありて其脱色力を比較せねばならない。正確なる脱色能力を求めんにはフロイドリツヒ氏式により其示性恒数 $1/n$ 及 n を決定せねばならない、然し便宜上種々の異なる最終濃度に於ける脱色力を同一最終濃度の下に於て比較決定し得べき計算式を使用し得る。

(早應化・第12號昭和5年6月號)

(3) 産地を異にせる石油例へば西山・秋田・加州重油の如きものの脱色曲線を求めるに最終濃度の餘り大ならざる所にありては大體吸著実験式に適合する。

(4) 潤滑油中に含有され居る帯色物質を白土にて吸著後之をエーテルにて抽出し燈油に添加したる脱色用油に対する酸性白土の吸著曲線は最も能くフロイドリツヒ氏恒温吸著式に合致する。

(5) 被吸著物質として溶油性色素の一種たるオイル・エローを採り又溶剤としてベンゾールを使用したる場合の脱色試験は一層能くフロイドリツヒ氏吸著式に合致するを見た、但し此場合にも平衡濃度少しく大なる時は比色に依る誤差と吸著式の性質上実験式には合致せない、石油類脱色の場合は最終の平衡濃度は初濃度を一としたる場合に 0.5 以下なるを適當とする。

第三報に於ては各種酸性白土の各種原油 (秋田産、西山産及び加州産) よ

りの 200~250 度、250~300 度、300~350 度間溜油に対する脱色試験、各種石油製品に対する脱色試験其他。且又處理温度の脱色効果に及ぼす影響、白土加熱度の脱色効果に及ぼす影響等に就て検討して次の總括を得た。

(1) 産地を異にする原油類、其等の各分溜油類、並に製油類に対する各種酸性白土の脱色力の有効順位は大體に於て相對應するを見た。

(2) 鹽基性色素水溶液例へばメチレンブルーの如きに対する酸性白土の脱色力は石油類に対する脱色力とは毫も比例するものではない。

(3) 各種酸性白土の溶油性色素のベンゾール又は燈油溶液に対する脱色力は石油類に対する脱色力と比例するものではない、故に溶油性色素を以て無色燈油又はベンゾールに著色したる液を以て供試標準脱色用油に供する事は出来ない。

(4) 石油より帯色物質を抽出し之を無色燈油に溶解して供試標準脱色用油を調製すれば理想的である、然し實際は煩雜である、依つて著者等は石油アスファルトを無色燈油に溶解したるものを標準脱色用油に供した。

(5) 處理温度上昇と共に幾分か其脱色度は増進するも大なる影響を認めない。

(6) 150 度に乾燥する時は酸性白土の脱色力は増進する傾向あるも夫以上加熱する時は脱色力は減退するを認めた。

(其2) 油脂類に対する脱色作用

油脂類の著色原因を考察するに勿論油脂の種類に由つて異なるは勿論なるも多くは脂肪油中に溶解し來れるリポイド中主としてカロチノイドに基因する場合が多いと思はれる、カロチノイド色素は酸性白土によつて吸著脱色せられ時としては呈色反應を呈する。一般に吸著後は著しく脱色せらる。酸性白土は動植物油脂脱色用としても多量に使用されて居る、是等の點より油脂

類に対する脱色作用も亦研究を要する。之に關して此處には(第一報)山本研一氏阿部二郎氏の報文大要を掲ぐる。(早應化・昭和6年10月號)

酸性白土試料の調製及び實驗方法は大体石油類に対する時と同一である。供試油は大豆油及び棉實油の2種である、比較標準色溶液としては0.05%の重クロム酸カリ液を撰んだ。

大豆油に対する酸性白土類の脱色曲線は第14圖に表示する。

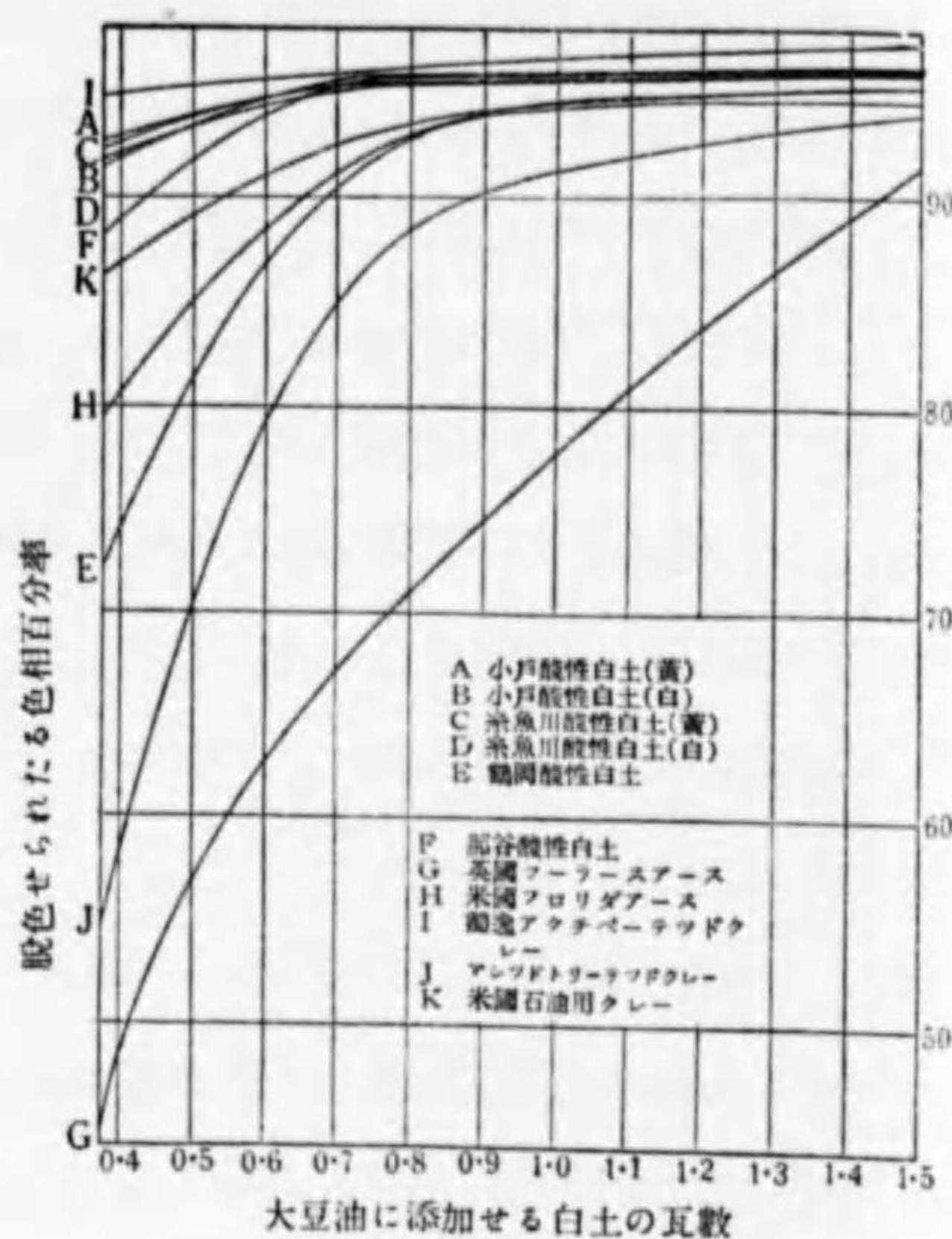
獨逸産活性白土は最も脱色力が強い、酸性白土類は之に次く、而してフーラス・アースは最も弱い。

棉實油に対する酸性白土類の脱色示線は第15圖に示すが如くである。(A)は白土0.25瓦使用、(B)は同0.5瓦使用の場合である。

棉實油に対する各種脱色剤の脱色効力順位は大豆油と殆んど一致するを見た。

油脂類に溶剤としてベンゼンを添加する時は其脱色力を増進する、故に經濟上可能ならば適當なる溶剤を使用し油を稀釋し粘度を下げ後脱色剤を應用する事も亦考慮せらるべしと思ふ。

油脂類に對し酸性白土は脱水作用の外に呈色をなす場合がある。此際の呈



第14圖 大豆油に対する酸性白土の脱色能力曲線

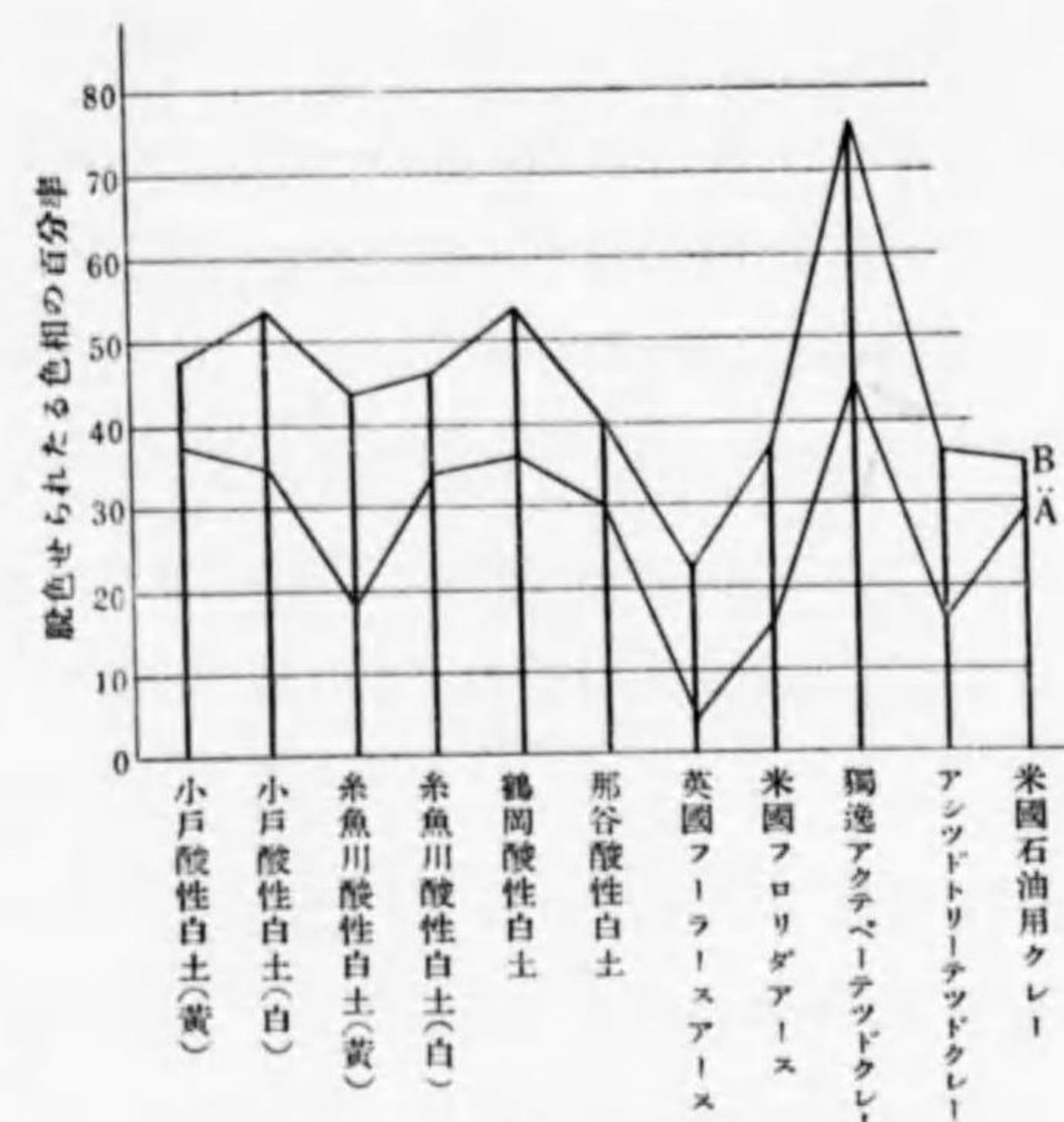
色の強弱は脱色効果に比例する。

第2報は山本研一氏鴻田道治氏(早應化・昭和13年6月號)の報文である、總括のみを掲ぐ。

(1) 本邦産代表的酸性白土七種、フーラス・アース、フロリダ・アース、獨逸活性土、コロイド壤土、珪酸ゲル、陶土珪藻土、獸炭、活性炭等

の各種吸著剤16種に就て前報に引續き油脂類に対する脱色力と石油類に対する脱色力との比較。油脂類の脱色時に於ける温度の影響。油脂類の脱色特數に及ぼす影響。油脂類の吸油價と脱色効果の關係等を実験した。(2) 動植物油類に對すると石油類に對するとに就て各種吸著剤の吸著恒數は著しく異なるも吸著剤中酸性白土類の脱色力は兩者の場合には殆んど互に比例する。(3) 酸性白土類の吸油價なるものは其等脱色効力と殆んど比例する。(4) 脱色の前後に於ける油脂類の特數(比重・酸價・鹼化價・沃素價)は殆んど大なる變化を認めない。(5) 處理温度の上昇は吸著速度を増進する、而して吸著力を減少する、此場合の吸著は發熱的のものなるべしと思はる。

第3報(應早化・昭和13年5月號)には各種吸著剤の菜種油、大豆油、亞麻仁油、荏油、鱈油及び鯨油に對する吸著恒數 1/n 及び α を實驗によつて求



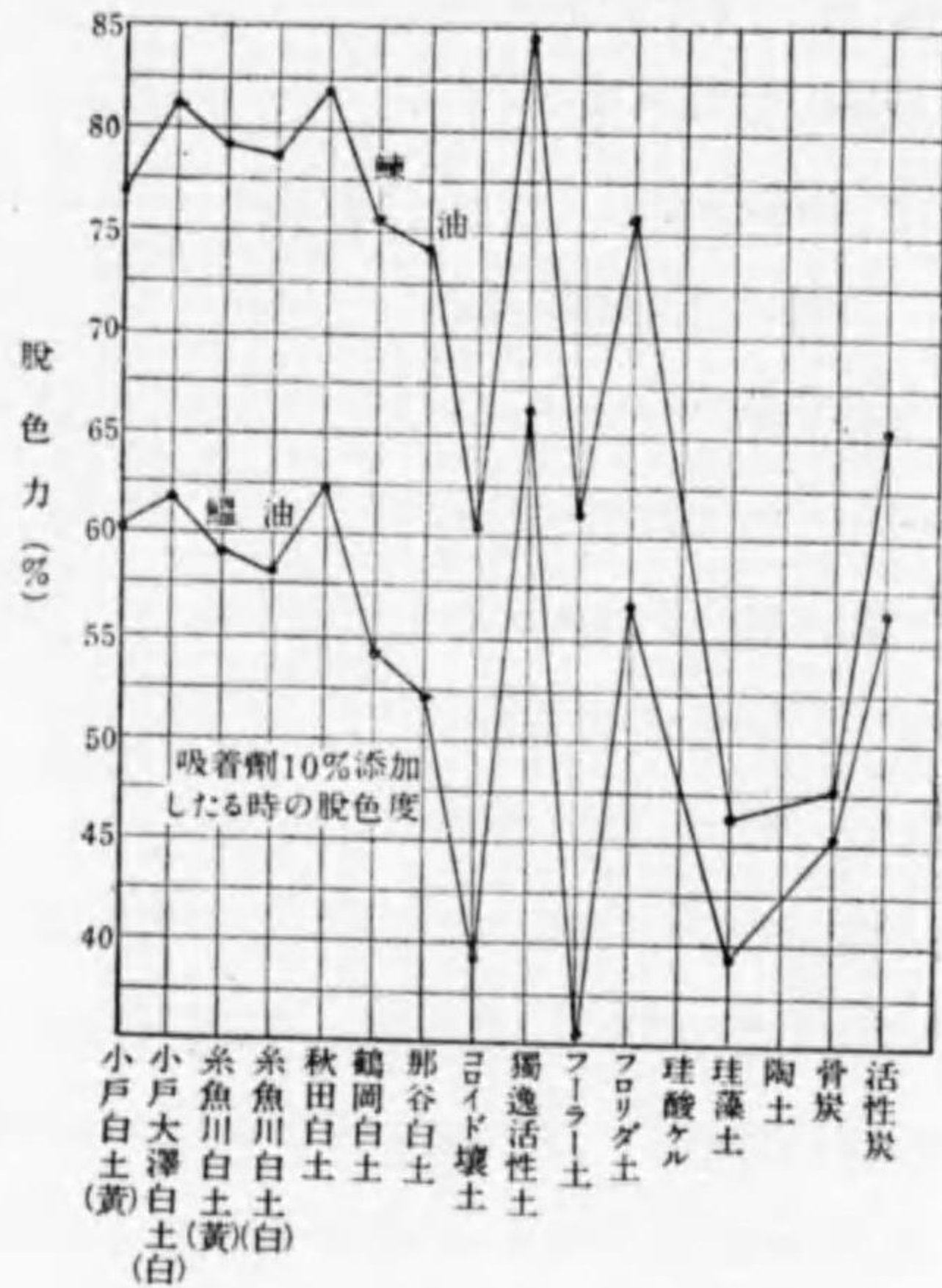
第15圖 棉實油に対する酸性白土の脱色能力曲線

めたる数値があり又夫々對數を取りたる直線表があるも此處には省略し單に鱈油及び鯨油に對する脱色度表を第 16 圖に表示する。

第 16 圖に於て明らかなる如く脱色用粘土類の各油脂に對する脱色能力は夫々略相同じく比例するのである。優良の脱色力を有する酸性白土に就て見るに脱色恒數 $1/n$ は 1~2 の間の數値である。

一般に油脂に對する脱色力はノーリットの如き脱色炭は甚だ微弱である、然れども著者は動植油脂中には 2 種の有色物質がある、1 は酸性白土に依り脱色さるゝもの、他は脱色炭に依つて脱色さるゝものと思ふ、従つて兩者を適當に配合使用する事効果ありと考ふるのである。

H. Mielek 氏は脱色土類の油脂脱色作用は O. Eckart 氏の説くが如く吸著作用に非ずして化學的作用であると説明してゐる、即ち油脂の色素中には Fe 及び Ca が存在する、此物がアース中の Mg と置換するのであると。トンシル又はフランコニットの如き活性白土 15% を使用する際椰子油は 90% にては脱色し得ないが 120°C にありては 5% の使用にて充分に脱色し得る、之は油脂中の色素物質が 120°C に於て分解酸化されるに依るもの



第 16 圖 鱈油及鯨油に對する酸性白土の脱色能力曲線

である、アースは其爲に綠色を帯ぶるに至る。植物油脂の色素は種子より來るものである、棉實又は大豆は他の植物種子に比して含油量が少量である、従つて色素は此少量の油中に集中して著色する、故に棉實油、大豆油は豫め加熱して色素を分解し置き然る後アースを以て精製することが肝要である。

(Chem. Abst. 1927)

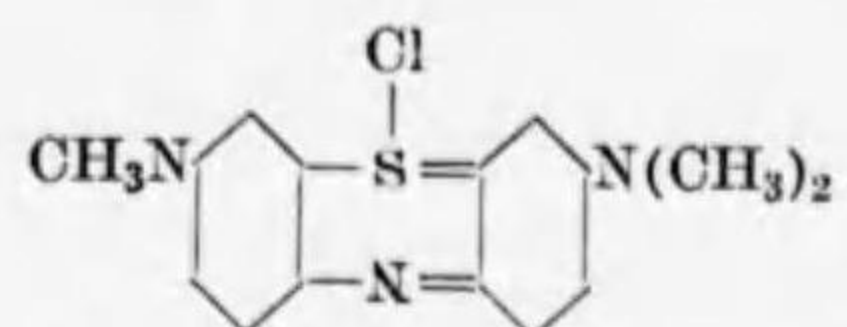
B. Neumann 氏はアースを豫め 600°C に加熱すれば其の油脂に對する脱色力は全く減退する、300~400°C に加熱する時はアース内の水分驅逐されて表面積が増大する、脱色効果は之に基因するのである。(Z. Angew. Chem. 1927) (Chem. Abst. 1927)。又 S. Schaefer 氏はフーラス・アースを以つて油脂を精製する場合には油脂の中に微量の石鹼又は游離の苛性ソーダ残存する時はアースの精製効力を減ずるのみならず、時としては油脂に褐色を與ふる事もありと。

(其 3) メチレン・ブルーに對する脱色作用

各種脱色用アースの石油又は油脂に對する脱色力評價法として諸外國にありてはメチレン・ブルー水溶液に對する脱色力と比較するを普通とする、蓋し脱色炭又は活性炭の脱色力評價法に準じたるものである、此方法は大に誤れるものである。何んとなれば酸性白土類の脱色作用は活性炭等と相違して居るからである。此點は著者は以前より唱導したる點であるが其後詳細の實驗は山本、石川兩氏に依つて行はれた、(早應化昭和 10 年 3 月) 實驗結果の考察と總括の要點を下記する。

メチレン・ブルーの如き鹽基性色素に對する酸性白土類の脱色能は石油類に對する脱色能とは全く相違するものである。一般に色素水溶液にては被吸著物質たる色素の吸著は溶液中に共存するイオン特に水素イオン及水酸イオンに依り影響せらるゝ事容易に考察せらるゝ。メチレン・ブルーの化學構造

式は



である、[R]—Cl の形態で一種の中性鹽と見做す事が出来る、従つて屢記したる如く此場合には白土の中性鹽に對する作用が起り簡單なる吸著又は脱色作用と見做す事が出来ないのである、又メチレン・ブルーは極めて弱き酸又は特に弱きアルカリ液にても容易に色相に變化を生じ且沈澱を形成するが如き不安定の色素である。メチレン・ブルー中の[R]基は白土中の主要成分と吸著結合して溶液中には HCl を遊離し従つて鹽化アルミニウム等の鹽化物生成し之と共存する化學的反應を惹起する、故に此際の脱色作用は共存する所の水素イオン濃度に依つて著しく影響せられるのである、本實驗の結果酸性白土中酸度の高きもの程其脱色作用は少ない、之に反してアルカリ性大なる程其脱色作用は大である、但し此脱色現象は眞の脱色作用でない。

田中芳雄氏桑田勉氏(工化・昭和7年649頁)に於てメチレン・ブルーの如き鹽基性色素水溶液に對する酸性白土類の脱色作用は純粹なる物理的吸著作用にあらずして色素との造鹽反應即ち化學反應であると報告されて居る。下に兩氏の總括の要旨を記する。

(1) 代表的酸性白土3種、活性白土(鹽酸處理白土)1種及アルカリ白土1種に就きメチレン・ブルー水溶液と石油に對する脱色力比較試驗 其他數多實驗の結果酸性白土類の脱色能説明機構の一資料とした。(2) 脱色率又脱色力測定の方法を詳細説明した。(3) 酸を以て處理せる酸性白土(活性白土)とアルカリを以て處理せる酸性白土(アルカリ白土)とは夫々メチレン・ブルー又は石油に對する脱色能とは全く相反するを見た。前者は有色石油に對する脱色能は優秀なれどメチレン・ブルーに對する脱色能は

極めて小、後者は有色石油に對する脱色能は小なれどメチレン・ブルーに對する脱色能は大である。(4) 三石産の酸性白土及獨逸産フランコニツト S.(原土)の如きは之を通例市販酸性白土に比較すれば有色石油に對する脱色能は極めて小なれど一旦之等を酸處理、活性化する時は實に優秀なる脱色能を現出するものである。(5) 酸性白土を極めて稀薄なるアルカリ溶液にて其酸性度を充分中和してアルカリ性ならしむる時は其コロイド性を大いに増大して恰も所謂ベントナイトの如き性状を呈する。此事實より天産ベントナイトの成因も推察せられ、又人工的に酸性白土よりベントナイト類似物質の製造も亦可能である。(6) 酸性白土のメチレン・ブルーの如き鹽基性色素水溶液に對する脱色機構と有色石油に對する脱色機構は大いに其趣きを異にし前者は主として化學反應により色素の脱色を起すものにして後者は主として吸著現象に基くものである。(7) 現在酸性白土の主要なる用途は石油及油脂類の脱色精製にあるを以て之が評價法としてはメチレン・ブルー水溶液に依る脱色力の測定試験法は全く不適當である。

第 12 章 接觸分解・重合及び異性化作用

重質油，石蠟又は頁岩蠟等に酸性白土又は活性白土を添加し之を乾溜する時は分解して軽質油に変化する。此際複雑なる重合作用も同時に起る。

油脂，脂肪酸，テレピン油，松脂の如き樹脂類，琥珀の如き化石樹脂等に酸性白土を添加し之を乾溜する時も亦分解作用起る，此際酸素は水又は炭酸ガス等の形態となりて除却され石油炭化水素を形成する，著者の所謂人造石油の製法は此理に基づくものである。

前記の作用は氣相に於ても亦起るのである，即ち前記油脂類，重質油類の蒸氣を適當に加熱せる酸性白土充填塔を通過せしむる時は此處に分解及び重合作用起る。

酸性白土添加乾溜法の結果は加壓下乾溜の結果と同一である，要するに酸性白土は微粉末より成り其表面積非常に廣大にして吸着力大なるに基因すると思はれる，又酸性白土内の特種の水分は 100 度に於て全部蒸散するが如き普通の濕分にあらざるを以て乾溜中加熱上昇に従ひ次第に發生され分解又は重合機構に關與するものと思はれる。

酸性白土又は活性白土の石油工業に對する應用は從來は主として其等石油類の脱色，脱水，脱硫黄等の方面にありしも今日は次第に接觸分解及び接觸重合の方面に利用せられんとする傾向にあり，現に最近米國に於て盛んに工業化され居るフードリー氏法 (Foudry process) (重質油分解法) の如きは確かに酸性白土又は活性白土を應用し居るものと思はれる。

接觸分解作用及び接觸重合作用は石油工業と密接の關係がある，後偏石油工業と酸性白土の章に於て詳記する事とする。

C. Len 氏は水素添加用觸媒としてフロリダ・アースの使用に關する E.

Severin 氏の研究結果を報告して居る，フロリデン 10% をルーマニア産殘滓重油，褐炭又は石炭の水素添加の際に觸媒として使用した，而して無觸媒の場合並に 5% の $AlCl_3$ を觸媒とせる場合と比較した，高壓の下に油分子が分解し始る溫度はフロリデンの場合は $391^{\circ}C$ ， $AlCl_3$ の場合は $403^{\circ}C$ 無觸媒の場合は $423^{\circ}C$ でフロリデン添加の場合が最も分解溫度が低い。又分解時間及び壓力を見るに，

	時間	壓力	油の收率
フロリダ・アースの場合	90 分	60 氣壓下	33.8 %
$AlCl_3$ の 場 合	170 "	100 "	33.8 "
無 觸 媒 の 場 合	230 "	155 "	34.1 "

燈油の場合は夫々 35.0%，31.2% 及び 31.6% である，又同一の溜分の組成は次の如くであると，

	オレフィン 族炭化 水素	芳 香 族 炭化水素	ナフテン 族炭化水 素
フロリダ・アースの場合	14.0 %	12.9 %	73.1 %
$AlCl_3$ の 場 合	16.0 "	8.3 "	75.6 "
無 觸 媒 の 場 合	10.0 "	11.7 "	78.3 "

同一の溜分とあるのは如何なる溜分を検したるものなりや判明せず，又此組成の結果に疑ひなき能はざれど其儘記したものである。(Chem, Abst 1927)。

要するにフロリダ・アースも酸性白土と同じく分解溫度を低ふする事は著者等の實驗と符合する。

石村幸四郎氏は昭和 14 年 11 月工業化學會に於て「酸性白土の觸媒作用」と題し其要旨を下記の如く掲げられ講演せられた。

「乾燥劑，脱水劑若しくは吸着劑として知られて居る酸性白土は又種々の有機化合物に對して夫々特有の觸媒作用をなす。例へば (1) シクロヘキシルアミン及其誘導體に對しては脱アンモニア作用と共に炭素原子 6 の環狀化合物

から5の環状化合物へ分子内轉移及び吸水作用をなし(2)ナフタリンに對しては強力な重合作用を営み β 、 β' -チナフチルを生成せしめ、(3)種々のアルデヒド類に對しては分子内の基の移動による夫々相當するケトンへの轉移を行はしめる。

之等の觸媒作用は酸性白土の主成分たるシリカ、アルミナ及び水の3者の共同作用であつて、3者が適當な状態に於て適當に配列される時に始めて顯現するものである。而して酸性白土の成分の中でアルカリ及びアルカリ土類金屬の酸化物はこの觸媒作用に對して毒物として作用し、鐵、マグネシウム其他の金屬の酸化物は單なる稀釋劑である。

上の諸成分の中で水は一般に含酸素中性物質を以て置き換へることが出来る、又毒物としてはアルカリ類の他に含窒素化合物、含硫黄化合物がある。種々の炭化水素は稀釋劑として作用するのみである。之等諸物質の作用と共に諸々の物理恒數と又アルデヒドからケトンへの轉移作用から種々の有機基の移動性の大小が比較出来、有機化合物の分子構造論への1つの素材が得られるであらう。アルデヒドよりケトンへの轉移作用に關して次の如く説かれて居る、即ち300°Cに加熱乾燥したる酸性白土中にデアルキル又はデアリルアセトアルデヒドを通過せしむる時はアルキル基又はアリル基の分子内移動が起りケトン類を成生する、此際何れの基が移動するかにより2種ケトン異性體の生成の可能性がある、生成物中此2種のケトンの收量を比較する事に依りて種々の有機基の移動性の大小を比較する事が出来る。但し前記條件の下に於てある、云々。氏は此の研究に於て合成順序及び構造決定の順序を數多の化學式を擧げて説明し且又未だ文献に見えざりし新化合物なるものを報告されて居る。此研究報告は氏の東京工業試験所報告第29回第4號(昭和9年)に繼續するものであると。

V. Isajev 氏のボルニル・エステルに關する報文がある、英國特許251,147號ビネーン又はビネーンを含有する混合體を溶劑の役目をなす處の一の有機酸及び其有機酸のエステルと共にフロリデン、鹽化亞鉛又は鹽化アルミニウムの如き觸媒と共に加熱する方法である、例示を見るに安息香酸を其メチル、エチル、プロピルのエステルに溶解したるもの又はザルチル酸、蔞酸、フタル酸、テトラ・クロール・フタル酸を是等の中性又は酸性のエステルに溶解したる溶液をフロリデン、鹽化亞鉛又は鹽化アルミニウムを觸媒として加熱反應せしめたと云ふにある。(Chem. Abst. 1292, 1927)

H. I. Waterman 氏は不飽和炭化水素に對する各種脱色アースの重合作用に就て報告して居る、不飽和炭化水素としては Amylene, Hexylene, Octylene, Hexadecylene, Diallyl, d-limonene, l-limonene, Stilbene, d-pinene, l-pinene, Indene 等を又吸著劑としては Silica gel, Floridin, Fuller's earth, Filtrol, Bauxite, Carboraffin, Supra-norit を使用した、兩者を混合すると發熱して重合が起る、而して生成物は直ちに變化し行く、吸著劑の濕度 (Humidity) は大に影響がある、Amylene に對する場合は15%の水分を有する Norit は毫も作用せないが Floridin は作用する、Floridin も水分15%以上になると影響する、輕石 (Pumice) は重合を促進する、要するに Norit は重合には不適當であるが Floridin は重合に適する、Isobutylene の重合にも亦 Amylene の場合も同一であると。(J. Inst. Pet, Tech, 12, 1926) (Chem. Abst, 1927)

S. V. Lebedev 氏は Isobutylene に對するフロリダ・アースの重合作用に關し數多實驗を施して其結果を報告して居る。(Chem. Abst 1936)

F. M. Clark 氏は鹽素化 Biphenyl の如きをフーラーズ・アースと共に75~100°Cに於て1~8時間接觸反應を起さしむる時は電氣抵抗の大なる物

質を重合形成し得るとの米國特許 1994,302 號 (1935年) を得て居る。(ゼネラル・エレクトリック會社)

F. H. Gayer 氏はフロリデンの重合作用に就て報告して居る, プロピレンを常壓で 350°C に於てフロリデンと反應せしむるのである, 又觸媒としては沈澱により製したアルミナを珪酸ゲルに付したるものをも實驗に供して居る, 之等觸媒はプロピレンに 200°C に於ては鹽酸の付加をも成就する, イソ鹽化プロピレンが生ずる, 200°C 以上では分解する, 鹽化アンモニウムの微量をプロピレンと同時に導入する時は觸媒は活性になる, 且其活性は永く保有せられる, プロピレンの重合物は水白色でゴム形成物質を有せざるガソリン溜分である, 其オクタン價は 87 を示す, 主として C₆ の不飽和化合物である, C₅, C₇, C₈, C₉ の炭化水素も混合して居る。(Ind, Eng, Chem, 25, 1933)

異性化作用 (イソメリゼーション) (Isomerization)

Ya. M. Slobodin 氏は數回に亘り珪酸鹽類に依るアルレン炭化水素 (Allen hydrocarbon) の異性化に就ての研究結果を報告して居る, (1) は非シメトリカル構造式の Dimethylallene, をフロリデンを以て處理した報告である, 直徑 5 m.m 長 22 cm の反應管にフロリデン (325°C にて活性化したるもの) を充填し, 反應溫度を夫々 215°C, 232°C, 280°C, 334°C との四種の場合に變更して其結果を検したのである。

結局 Demethylallene は Isoprene と CH₃·CH·C:CH₂ の混合物に變化する, 反應溫度を 280°C とするとイソブレンの收量は最高 21% に達する, 但し 280°C 以上にては又減少する, 生成速度は重合速度と同等である, 不可逆的反應である, 溫度 334°C に上昇すればイソブレン及び CH₃·CHC:CH₂ の收率 60% に達する, 此反應は可逆的である, フロリデン觸媒では炭化水素の部分的重合が起り生成物は主に Isoprene の Dimer である。第2

報には Methylallene の異性實驗が報ぜられて居る。

酸性白土が芳香族化合物又はアルデヒド類に對し分子内轉移を起す事に関しては井上春成氏, 桑田勉氏, 及び石村幸四郎氏等の研究發表がある, 是等は第4編第9章及び第8編第2章に記載する, 此處には外人の研究報文のみの要旨を記する。

F. V. Pigulvski 氏はフロリデン又は活性フロリデンを觸媒としたる d-linalool の異性化に關し報告して居る (Chem. Abst 5756, 1937)。

N. J. Foivoneu 氏は活性フロリデンを觸媒として Tricyclic Hydrocarbons の異性化を研究した, Cyclofenchene は容易に且迅速に Terpene 族に移變する, 又 Tricyclene 及び Apocyclene は徐々に Terpene 族に移變する。(Chem, Abst 2195, 1927)

M. Slododin 氏は Tert-butyl allene の蒸氣を豫め 230~235°C に加熱したるフロリデンを通過反應せしむる時は 2·4-dimethyl 1·3-pentadien を生成する, 此物は不安定であるにより終局の生成物は Tetramethyl allene となると。(Chem, Abst 4264, 1936) 氏は allene 炭化水素の Isomerization なる題下にて順次研究報告を發表してゐる。

要するにフロリデン又は酸性白土は氣相に於て石油炭化水素に接觸せしむれば重合分解又は縮合作用をなす事は明らかである。芳香族炭化水素に對しては或種の異性化作用 (Isomerization) をなす事も判明して居る。若し酸性白土又は活性白土が石油炭化水素の内パラフィン族又はナフテン族等の異性化作用に力あるものとすれば高オクタン價ガソリン等の製造には最も好都合である, 果して異性化作用あるや否やは疑問である。著者は此點に關し實驗中である。プロピルアルコール又はブチルアルコール等は酸性白土を觸媒とすれば脱水作用によつて夫々プロピレン又はブテンとなるが, 之等は何れ

も正化合物である、之を異性化して重合すれば高オクタン價ガソリンを得られ得る事は周知である、然るに此異性化が仲々困難であると思はれる。兎に角將來酸性白土及び活性白土の此方面の研究は肝要である。

第5編 酸性白土の物理化學的性質

第1章 電氣泳動速度

山本研一氏は酸性白土の電氣泳動速度に就て實驗せられた、下に大要を摘記する、(早應化・第29號, 昭和11年10月)

白土屬粘土懸濁水溶液を電場に置けば浮游粒子は陽極に向ひ泳動し該粒子は負に帶電し居る事を示す、懸濁液を充分透析乃至電解透析して吸著イオンを可及的除去したるもの及白土懸濁液を長時間靜置し得たる上層液のサスペンソイドも粒子は陽極に向つて泳動する、従つて白土は何れも負に帶電する事は確實である、而して此場合粒子の泳動速度はヘルムホルツ氏により誘導せられたる二重層基礎的の理論式に基づき次式により計算する事が出来る。

$$U = \frac{\xi \cdot E \cdot D}{7 \pi \eta}$$

此處に U は泳動速度、 ξ は二重層間の電位、 D は液の透電恒數、 E は負荷電壓 (電極間の距離一極の場合) η は液の粘度である、電氣泳動速度はイオンの移動速度と同様に單位電壓勾配 (Unit potential gradient) に於ける速度 (cm/sec.) を以て表はす。

(1) 實驗装置並に測定法——ブルトン氏装置 (Burton's Apparatus) を使用し比較的好結果を得た、兩極白金板、兩極の距離約 30 極、ラヂオ用容量 2 アンペア時、電壓 90 ボルトの B 型蓄電池 2 個を直列に接続して電壓 180~195 ボルトとして使用した、泳動速度は秒速計を使用し測定は測定用 U 字管の裏面に黒紙を糊付し白色の白土懸濁液の最上層表面の位置を見易くしカセット・メーターを以て觀測した、觀測は 0.01 極迄は正確に看讀出來た、

測定温度は 25 度，電気恒温槽を使用した，供試白土類は後記の 10 種である。

(2) 供試白土の調製——白土は 1,600 目 (毎平方握當り) 篩を通過せしめたるものを 105 度に乾燥し其約 100 瓦を劃度圓筒に入れ之に蒸溜水 1 立を添加し攪拌し數回上澄液を除き混入さるゝ電解質の微量を完全に除去し白土微粒子が完全に水中に分散して數週間放置するも上層部分に上澄部を生ぜざるに至らしむる，斯くして實驗には此上層部分の懸濁液を用ひた，又此上澄液を更に遠心分離機にかけて 4,000 回 (毎分) の回轉速度の下に 30 分回轉してサスペンソイドを調製し之をも實驗に供した，之等粒子の大いさは既に報告した，前記懸濁液及サスペンソイドの濃度は各試料の一定量を蒸發乾燥して重量法により其濃度を測定した，此他供試品中の特種のものの特種の調製法によつたが此處には省略する。

電気泳動速度測定結果

試料	濃度 (%)	泳動速度	酸性度
小戸白土 (黄)	0.211 %	41.0 ($\times 10^{-5}$)	0.34
同 (最黄)	0.204	39.9	0.81
糸魚川白土 (黄)	0.082	43.9	3.70
同 (赤)	0.119	42.7	6.85
フラー土	0.062	22.0	0
蛙目陶土	0.166	17.2	0.10
苗木陶土	0.026	22.4	0.05
珪酸ゲル	0.409	21.2	—
活性炭素	0.409	22.3	—
水酸化鐵	0.342	8.7	—

右泳動速度 U は附加電壓 1 v/cm 當りの電位勾配に對する速度 (cm/sec.) である，又酸性度とは 1 瓦の白土を直接中和するに要する N/10 苛性加里の耗數である。

實驗結果に就て考察するに本邦産酸性白土粒子の電気泳動速度はカオリナイト屬粘土其他膠狀物質の速度より遙かに大である。本實驗に於ても各試料の泳動速度は時間の経過と共に漸次増大した，酸性白土屬粘土の ξ 電位はカオリナイト屬粘土の夫より大なる事を推定し得られる，其數値は後に記する。猶参考として白土の酸性度を測定し之と泳動速度との關係を見るに兩者の間には平行的關係は見られない。此實驗の結果白土粒子は純水中に於て何れも負に帯電す，従つて水は正に帯電する事判明した。