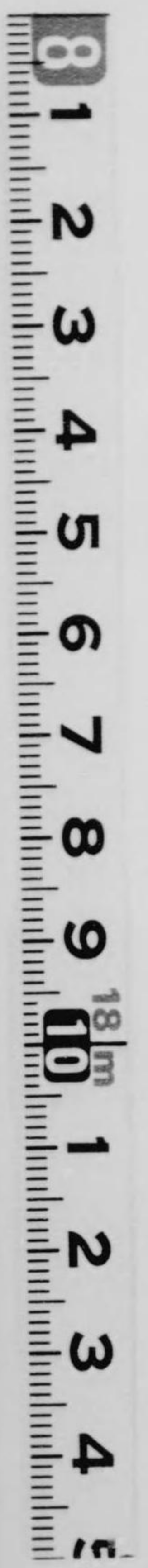
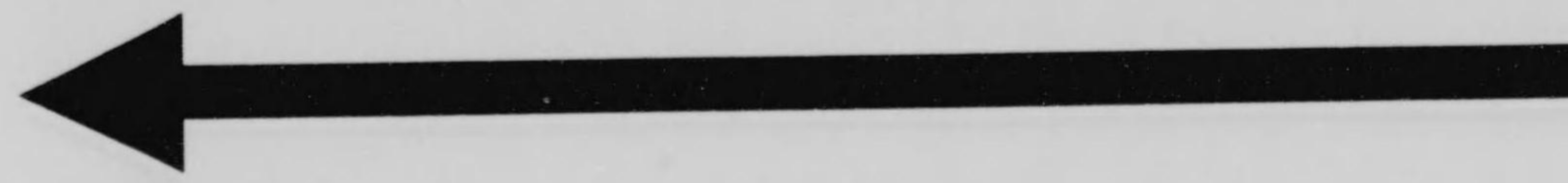




101  
10



始



38/16

工學士 小林 冬平 著

酸性白土

東京 丸善株式會社

38/16



# 酸性白土

工學士小林久平著

東京 丸善株式會社

大正  
8. 6. 24  
内交

38/16

工學士小林久平著

酸性白土

東京 丸善株式會社

## 序

余が最初所謂蒲原粘土なるものを入手せるは實に明治三十二年(西曆一八九九年)八月なり、當時余は工科大学にありて石油工業に關し試験しつつありしを以て蒲原粘土の鑛油類に對する精製脫色効力の有無に就て試験したり。其結果鑛油特に中性油(俗稱輕油)機械油及び石蠟類の精製脫色劑として頗る有效なるを認めたり。由つて進んで其性質、成分及び炭化水素に對する作用等に就て試験し、其成績を明治三十四年、同三十五年及び同三十六年に互り工業化學雜誌及び東京化學會誌に報告し置きたり。其後一九一二年

に至り蒲原土 (Kambara Earth) と題し、該白土に關する試験成績を米國工業化學雜誌 (The Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 4, No. 12) に報告したり。

余は蒲原粘土屬に屬する本邦産白土を試験し、米國産フローラス・アース又は米國産フロリダ・アースと同一種屬なるべきを斷定したり。而して蒲原粘土及びフローラス・アースは余の命名したる酸性白土に屬し、青色リトマス試験紙を赤變し、且諸試薬又は色素に對し酸性反應を呈する事、並びに其主成分は非晶質含水珪酸の最も微細なる粒子の聚合より成る事を發表記述したり。

余の試験と同時代に米國に於てデイー・ティー・デイ氏 (D. H. Day) はフロリダ・アースに就て研究を開始せり。其後一九〇四年にヒルツェル氏 (Hirzel) 一九〇六年にジョン・ティー・ポーター氏 (John. T. Porter) 一九〇七年にエドワード・グレーフェ氏 (Ed. Graefe) 一九〇七年及び一九一三年にチャールス・エル・パーソンズ氏 (Charles L. Parsons) 等相踵いで夫々フローラス・アースに關する試験成績を報告せり。然れども斯白土屬の主成分を非晶質珪酸と認定したる報告に接せざるなり。且酸性反應を呈する事に就て報告せるは獨り前記パーソンズ氏あるのみ。蓋白土の酸性反應を呈する事實に關する余の發

表記述は各國を通じて最も早かりしものならんと思考す。蒲原粘土發見以來茲に十有八年を經過せり。而して年産額大約七、〇〇〇米噸に達し、漸く世人の注意を惹くに至れり。然れども之を米國の産額に比すれば猶及ばざる遠し。即ち大正六年度に於ける合衆國內フロリダ・アースの産額は七二、八二〇米噸に達し、山元に於ける價格七七六、六三二弗に上るを見る。然かも猶米本國內に於ける需要を充たすに足らずして同年英國より一六、九九四噸を輸入し居れり。

現時我國に於ける酸性白土の産量の三分の二は海外に輸出せられ居れり。余は酸性白土に關する試験成績を外國

雜誌に報告せし以來歐米に於ても亦我酸性白土に注目し見本の寄贈を請求せるものあり。余は夫々英獨米に向つて見本を送付したり。英米よりは品位良好ならざるが如く回答し來りたるも獨逸よりは大に品質の優良なるを賞讚し、歐洲に於ける專賣に就て交渉し來れり。

吾人の最も喜ぶべきは我白土の品質優良なる點にあり。我酸性白土は英國のフーラー・ス・アース、米國のフロリダ・アース又は獨逸のワルケル・エルデ等より遙かに勝れりと斷定す。是蓋し我東北地方の特種地質上の構成によるならん。詳しく云へば第三紀層下部層に於て石英粗面岩及び玄武

岩の猛烈なる噴出ありたるに基因するならん。

石油工業にありてはスピンドル油、變壓器用油、及び各種機械油製造法の發達改良。油脂工業にありては硬化油製造の勃興進歩等あり。共に將來益、酸性白土の需要を増加すべき傾向ありとす。又各種の方面に其應用の途講ぜられんとするの機運にあり。一昨年十二月には酸性白土をアルカロイド又はビタミンの分離に應用せんと企つる學者あり。又アルカロイド解毒劑として白土を利用せんとする醫學者あるに至れり。

本書は余が試験成績及び内外諸學者の各種學術雜誌に

寄せられたる研究報告を汎く蒐集して一冊子となし、酸性白土の如何なるものなるやを廣く世人に知らしめんとするにあり。蓋海外にありても各國産酸性白土一般に關し、統一的の記述をなしたる刊行書あらざればなり。

余は我石油工業又は油脂工業に従事せらるる友人より屢、酸性白土に關する書籍著述の勸誘を受けたり。是余が不學を顧みず、此處に本書を編纂せし所以なりとす。思ふに我國に於ても酸性白土に就て試験し、其應用の方面に工夫せられたる人士少からざるべし。本書に遺漏せるものも亦多からん。研究者諸彦の報告を待ち他日改版の際訂正せんこ

とを期す。

昨一九一八年刊行アンドリュー・カムプベル氏著石油精製法<sub>2</sub> (Andrew Campbell, Petroleum Refining.) 中には日本酸性白土 (Japanese acid clay) なる名稱を特記せられたり。

酸性白土の地質學上の分布、成因、酸性反應及び脱色理論等に關することは猶充分に討究を要すべき興味ある問題なり。余は更に研究の歩を進めんとす。深く讀者諸彦の示教を與へられんことを期待す。

本篇を著述するに當り多くの参考書籍を貸與せられ且多大の勞を煩はしたる辻本滿丸博士に深厚なる感謝の意

を表す。又工科大学にありて蒲原粘土試験に際し示教を受けたる河喜多能達博士、外國雜誌寄稿に就て助言を與へられたる鴨居武博士及び出版に際し助力せられたる田中芳雄博士に對し深く感謝の意を表す。

大正八年二月

著 者 識



## 凡例

一、本書中數量を表はす文字左の如し。

瓦 (グラム)	甎 (ミリグラム)	樽 (バレル)
米 (メートル)	糖 (センチメートル)	耗 (ミリメートル)
坳 (立方センチメートル)	立 (リートル)	% (ヘルセント)

一、本書に引用せる主なる外國雑誌の略稱は左の如し(括弧内は略稱なり)

Journal of American Chemical Society ..... (Journ. Amer. Chem. Soc.)  
Journal of Chemical Society ..... (Journ. Chem. Soc.)  
Journal of the Society of Chemical Industry ..... (Journ. Soc. Chem. Ind.)  
Journal of Industrial and Engineering Chemistry ..... (Journ. Ind. Eng. Chem.)  
Zeitschrift für angewandte Chemie ..... (Zeits. f. angew. Chemie.)  
Chemische Revue über die Fette und Harz Industrie ..... (Chem. Rev.)

一、本書の編纂に當り参考に供せし書籍及び雑誌の主なるものは左の如し。

Bedwood, A Treatise on Petroleum.  
 Bacon and Hamor, The American Petroleum Industry.  
 Engler and Häfer, Das Erdöl.  
 L. Ubbelohde, Chemie u. Technologie Öle und Fette.  
 G. Hefter, Technologie der Fette und Öle.  
 Der Seifen Fabrikant.  
 Ries, Clays.  
 Martin, Industrial Chemistry.  
 Ostward and Fischer, Theoretical and Applied Colloid Chemistry.  
 Andrew Campbell, Petroleum Refining.  
 工學博士辻本滿丸著 「日本植物油脂」及「海産動物油」  
 農商務省編纂 「新潟圖幅地質説明書」及「工業試驗所報告」  
 「工業化學雜誌」  
 「東京化學會誌」

# 酸性白土目次

## 第一章 總說

一 名稱に就て.....	一
二 產地.....	四
三 事業の沿革.....	一三
四 用途.....	二一
五 産額及び價格.....	二五
六 製造法及び現況.....	三三
七 産地の地質.....	四二
八 成因.....	五三
九 性質.....	六三
一〇 成分.....	六六
一一 特性及び鑒識法.....	八〇

30-50

目次

二

- 一二 酸性反應及び酸度……………八三
- 一三 粉末度……………九〇
- 一四 色素に對する作用……………九二
- 一五 硫酸アニリン溶液に對する作用……………一〇二
- 一六 瘡瘡木丁幾に對する作用……………一〇三
- 一七 酸性白土中の非晶質珪酸……………一〇五
- 一八 酸性反應を呈する理論……………一二二
- 一九 吸著作用……………一三〇
- 二〇 脱色效力に關する學說……………一四三
- 二一 試験法……………一四八
- 二二 評價方式……………一六五

第二章 石油に對する酸性白土の作用……………一七五

- 一 石油脱色精製に關する白土應用試験報告……………一七五
- 二 酸性白土による石油濾別試験報告……………一九四

目次

三

- 三 米國石油工場に於ける白土應用……………二〇九
- 四 我國石油工場に於ける白土應用……………二一六
- 五 獨逸産フーラー・ス・アースに關する試験報告……………二一九

第三章 石油脱色劑及び最近の記録……………二二三

第四章 コロイド壤土……………二二三

第五章 油脂に對する酸性白土の作用……………二三八

- 一 荏油……………二三八
- 二 亞麻仁油……………二三九
- 三 桐油……………二四〇
- 四 大豆油……………二四一
- 五 醬油の油……………二五〇
- 六 綿實油……………二五二
- 七 糠油……………二五四

八 菜種油……………二五六

九 落花生油……………二六〇

一〇 椿油……………二六〇

一一 茶油……………二六二

一二 蓖麻子油……………二六三

一三 蛹油……………二六三

一四 魚油……………二六六

一五 ヒルツェル氏報告……………二七〇

一六 上野誠一氏報告……………二七三

一七 我國油脂工場に於ける酸性白土應用……………二八三

**第六章 他方面に關する酸性白土の用途……………二八四**

一 木材乾餾生成品……………二八四

二 コールター蒸餾生成品……………二八八

三 飲料水中鉛分の除去……………二八九

四 濾過淨水……………二九一

五 レーキ顔料……………二九三

六 糖業及び醸造業……………二九七

七 鹽類精製用……………三〇〇

八 化學的分離法に關する應用……………三〇〇

九 解毒劑……………三〇九

一〇 雜種應用……………三一〇

**第七章 酸性白土に關する特許……………三一二**

**第八章 一般粘土の吸著に關する近年の研究報告……………三三〇**

附 錄

酸性白土に關する文獻……………一一四

圖版

- 第一 フロリダ州クインシー白土乾燥場及び同白土露頭
- 第二 新潟縣北蒲原郡川東村白土採掘場及び白土乾燥場  
(蒲原白土組合)
- 第三 新潟縣北蒲原郡赤谷村白土採掘場及び白土乾燥場  
(大正白土興業社)

插圖目次

- 第壹圖 新潟縣酸性白土產地圖
- 第貳圖 製粉用石臼
- 第參圖 製粉傳働裝置
- 第四圖 新潟縣酸性白土產地附近地質圖(新潟圖幅に從ふ)
- 第五圖 福島縣喜多方酸性白土產地附近地質圖(同)

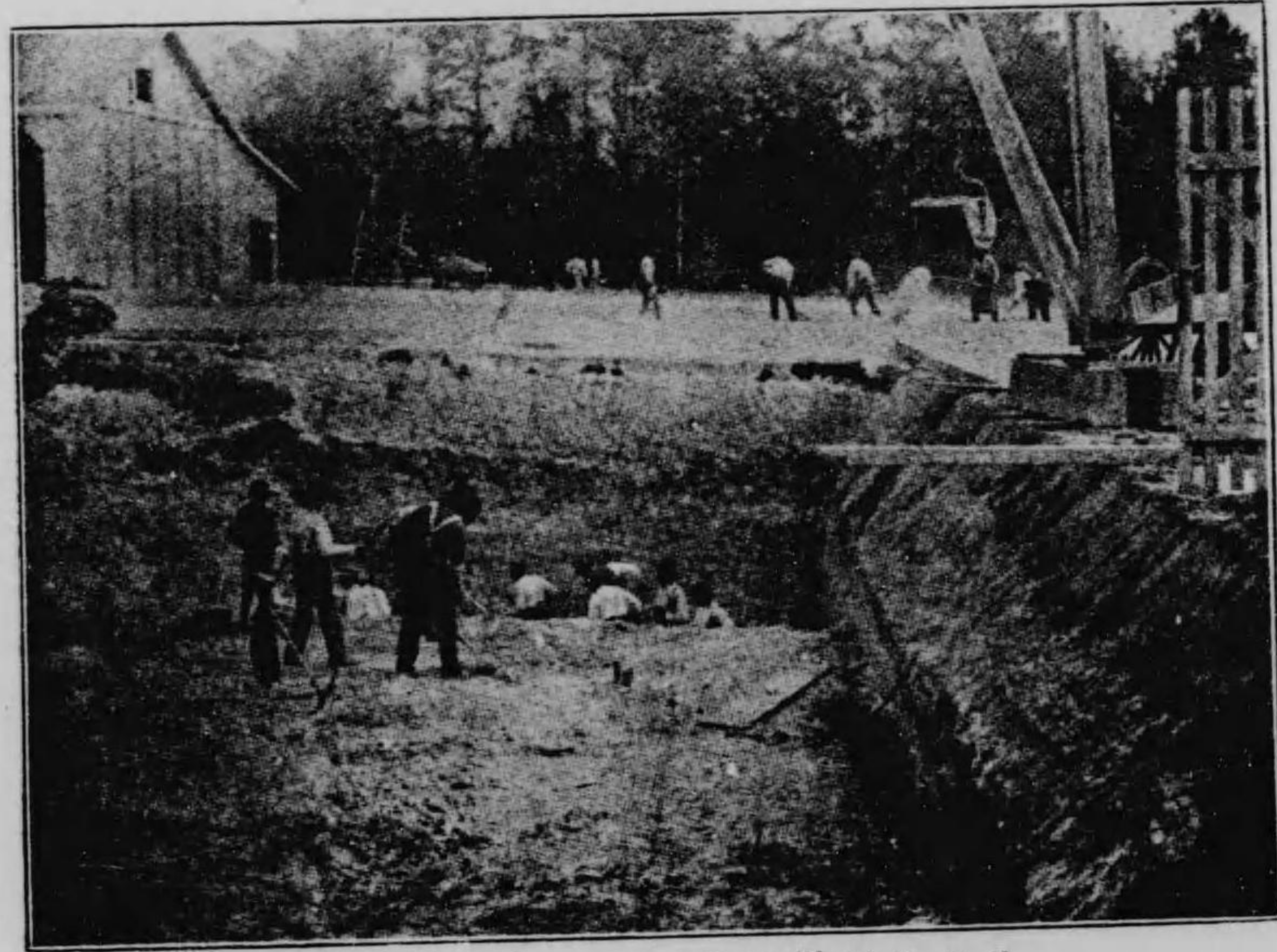
- 第六圖 石川縣江沼郡酸性白土產地附近地質圖(同)
- 第七圖 產地附近地質推想圖
- 第八圖 評價曲線表
- 第九圖 評價曲線表
- 第壹〇圖 試驗濾過裝置
- 第壹壹圖 白土焙燒爐
- 第壹貳圖 回轉式白土焙燒爐
- 第壹參圖 石油脫色用濾過圓筒
- 第壹四圖 壓濾機
- 第壹五圖 試驗濾過裝置
- 第壹六圖 白土乾燥窯
- 第壹七圖 曲線表
- 第壹八圖 白土應用裝置配置圖
- 第壹九圖 白土精製裝置

插圖目次

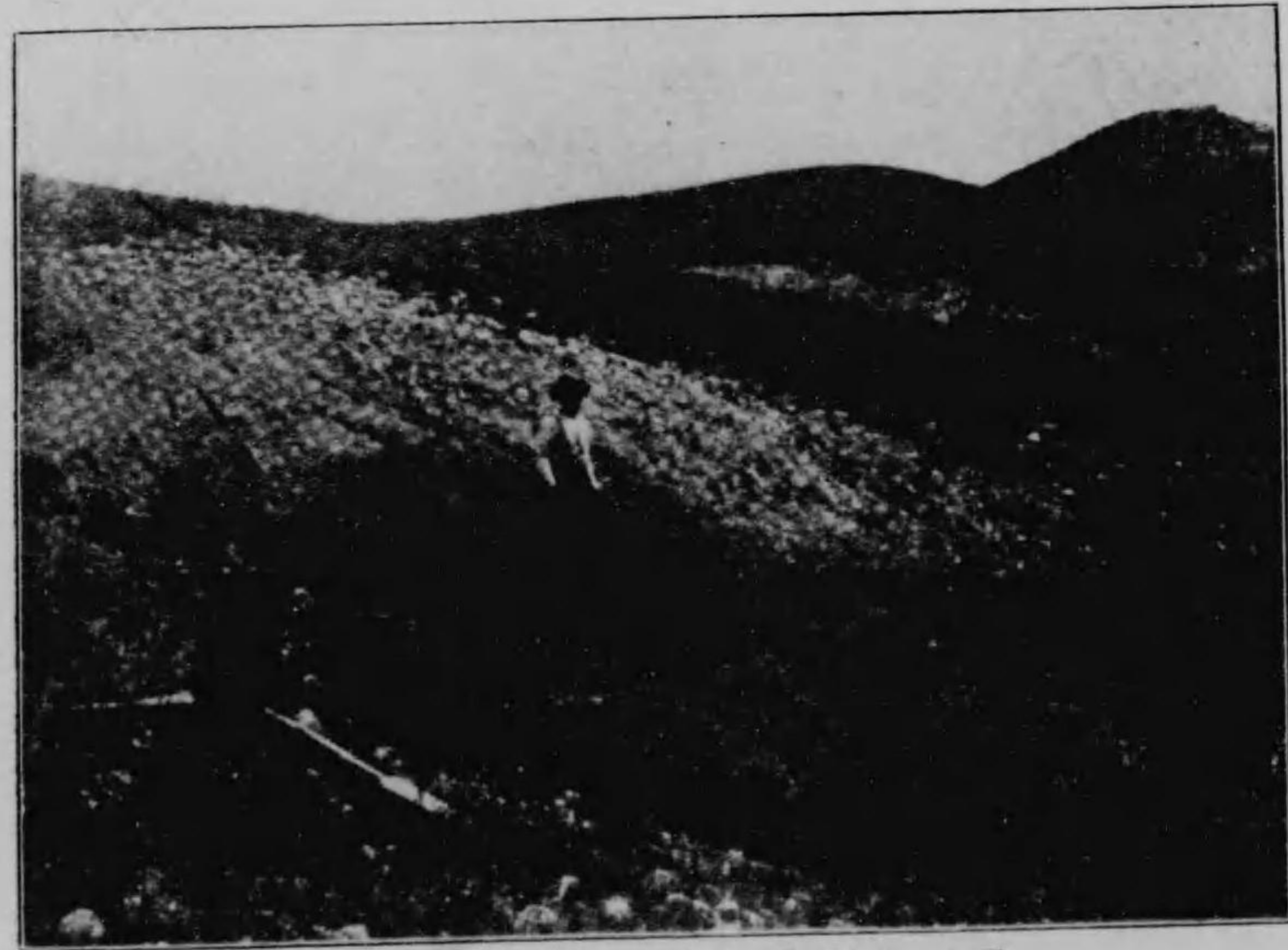
酸性白土目次終

八

版 圖 壹 第



場燥乾土白ーシンイ州ダリロフ

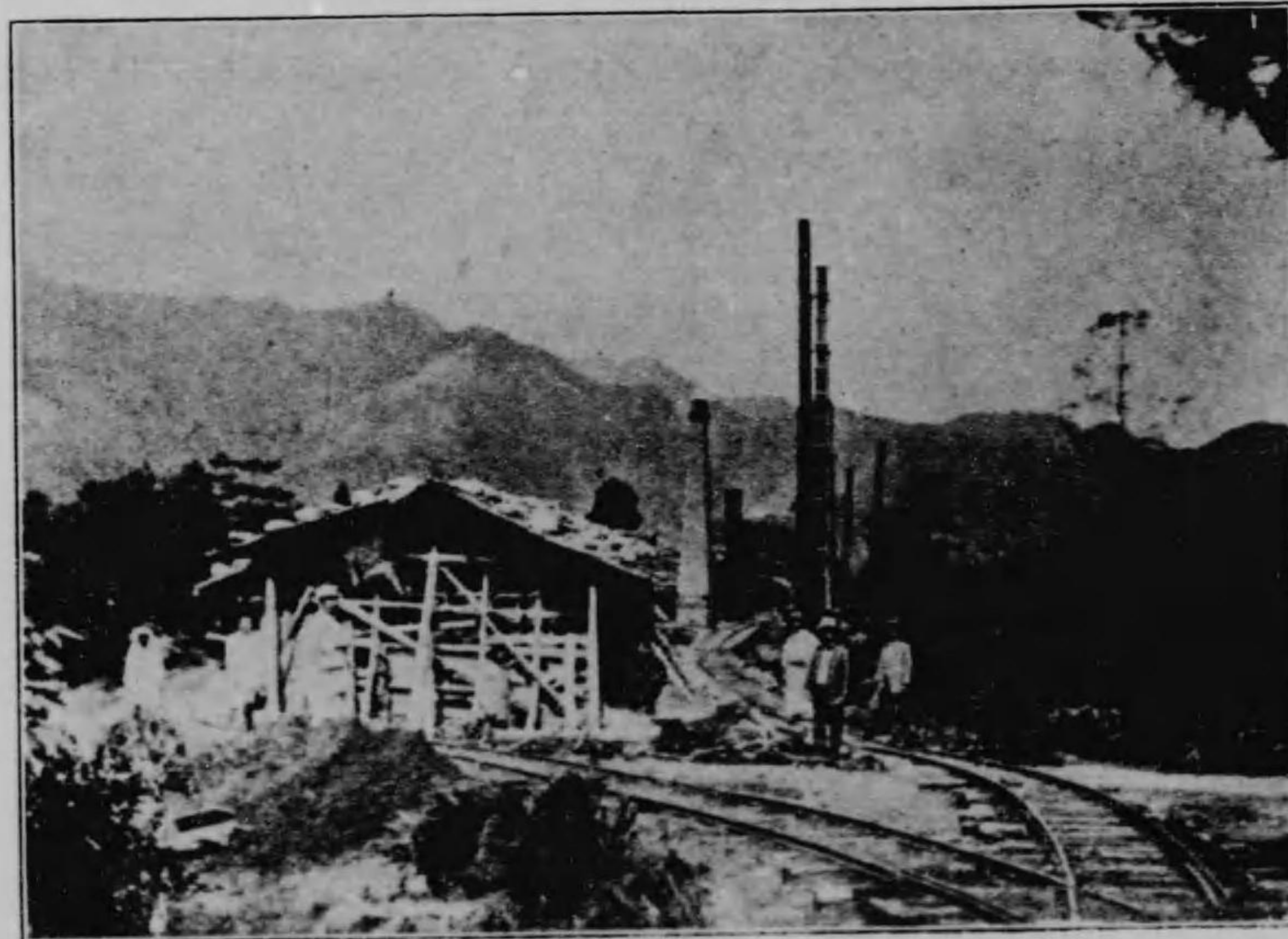


頭露土白ーシンイ州ダリロフ

版圖貳第



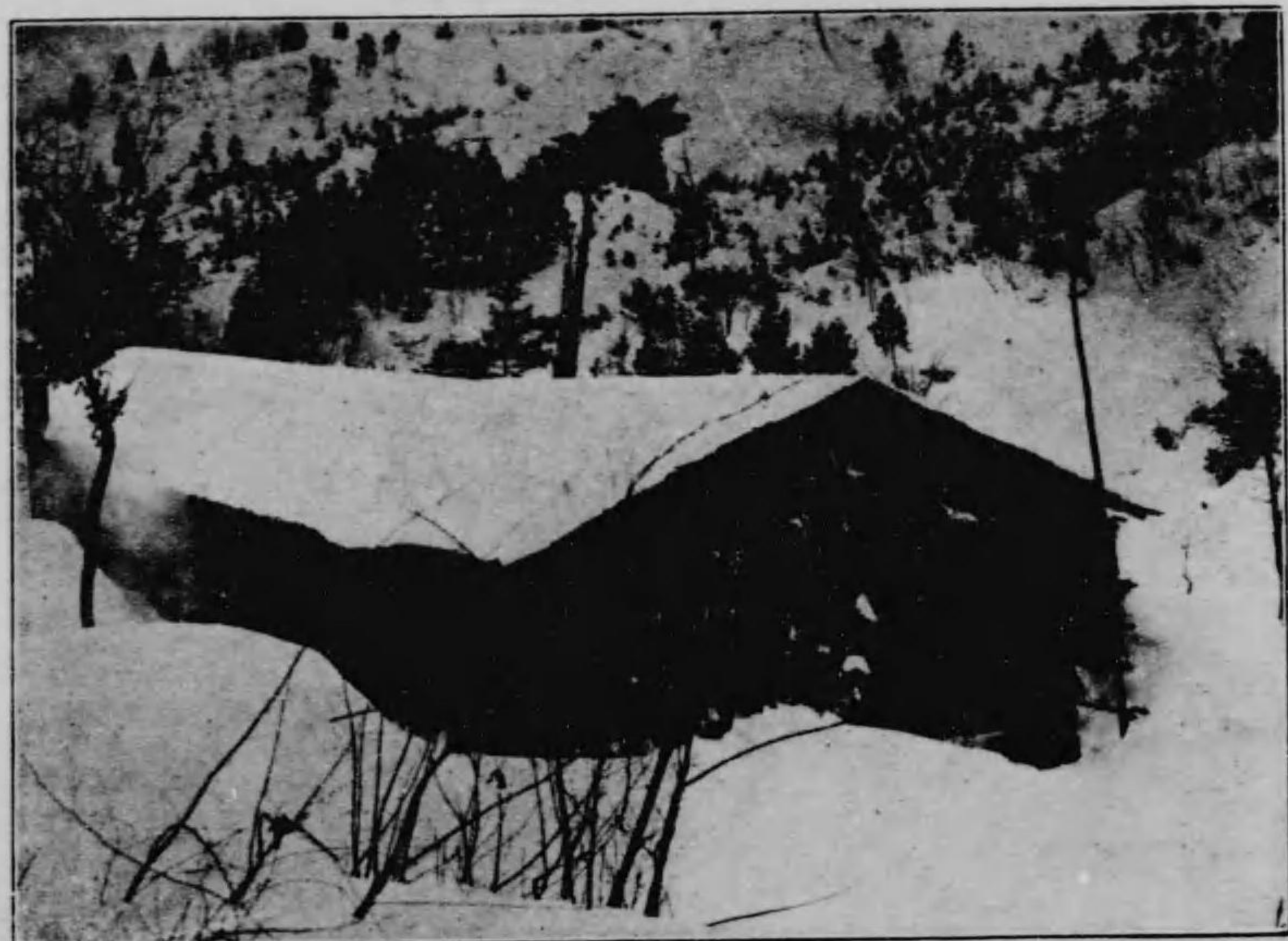
場掘採土白村東川郡原蒲北縣鴻新  
(合組土白原蒲)



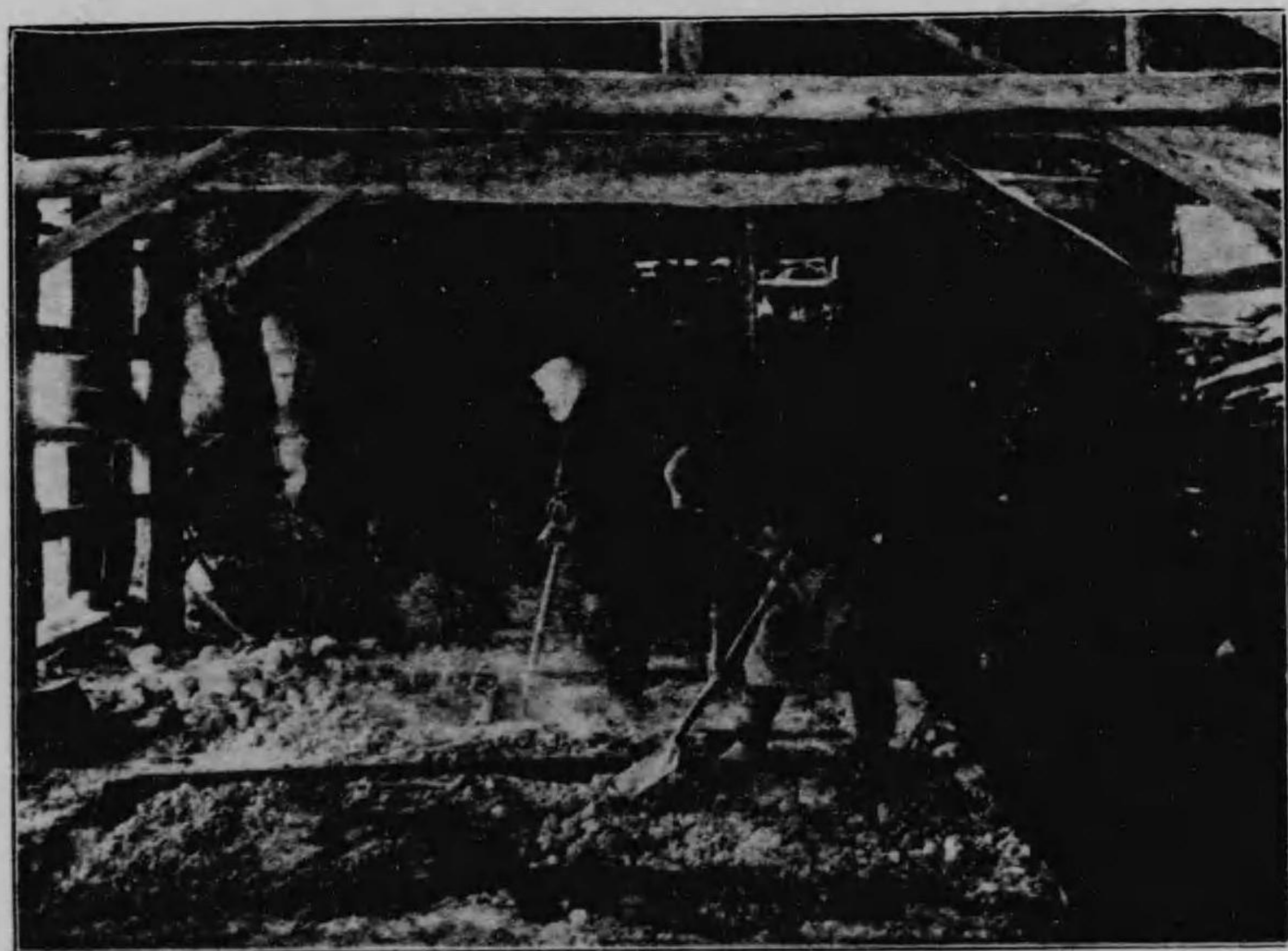
場燥乾土白上同  
(合組土白原蒲)



版圖參第



場掘採土白村谷赤郡原蒲北縣鴻新  
(社業興土白正大)



內場燥乾土白上同  
(社業興土白正大)

# 酸性白土

工學士 小林久平 著

## 第一章 總說

### 一 名稱に就て



俗に蒲原粘土と稱するものは新潟縣北蒲原郡内に産す。採掘したる儘の原土状態は外觀木蠟の如く石鹼様の觸覺ありて通例の粘土又は陶土と異なれども之を加工し製品としたる粉末状態に就て見るときは通例世人の所謂粘土又は陶土と稱するものに酷似す。然れども余の試験の結果、蒲原粘土の主要なる成分は分散度の大なる非晶質珪酸にして通例の粘土と全く異なる事、指示薬又は色素に對し酸性反應を呈する事、吸著作用著しき事及び礦油又は油

脂に對する精製脱色劑として最も適當なる事等より推論し蒲原粘土なる名稱は學術上適當ならざるべしと思考す。

發見年月

英國產フルラーズ・アース (Fuller's earth) 米國產フロリダ・アース (Florida earth)

同ダコタ・アース (Dakota earth) 及び獨逸産ワルケル・エルデ (Walker erde) の最初の産地及び發見年月等を擧ぐれば左の如し。

名 稱	産 地	發見年	用途 其他
日本 蒲 原 粘 土	新潟縣北蒲原郡川東村小戸(彌五郎谷)	一八九三年	—
同	同 縣 同 郡 同村小戸(白坂)	一八九九年	石油脱色用(一九〇〇年)
英 國	フルラーズ・アース	一八〇〇年	植物油脱色用(一八八九年)
米 國	フロリダ・アース	一八三三年	石油脱色用(一九〇〇年)
同	フルラーズ・アース	一九〇〇年	同
同	同州タラハッシー (Tallahassee)	一九〇〇年	同
獨 逸	ダコタ州 (Dakota)	一九〇〇年	同
	ワルケル・エルデ	一八九三年	—
	シレシア (Schlesia)	—	—

右の内フロリダ州クインシー産一八九三年發見のもの外、他の六種は凡て後章記載の如く同一種屬に屬するものと思はる。

余は「蒲原粘土」に代ゆるに「蒲原土」なる名稱を採用する事、換言すれば粘土 (Clay) に代ゆるに土 (Earth) なる名稱を採用する事最も適切至當なりと思考せり。然れども單に蒲原土にては稱呼上面白からず故に大正三年發行の余の小冊子報告には「蒲原白土」と題し置きたり。

原土の色には白、淡黄、黄綠、桃紅、青綠等各種あり。然れども加熱して其水分を除去したる製品の色相は白色にあらざれば淡黄色なり。故に蒲原白土と稱するも毫も差支なかるべし。分析上必要の場合には特に蒲原黄色土又は蒲原紅色土等と稱する事夫の米國に於てフロリダ黄色土又はフロリダ青色土と稱するが如くせば可なるべし。現今にありては蒲原白土と同一種に屬すべきもの各地に發見せらるるに至れり。即ち新潟縣下に於ても獨り北蒲原郡内のみならず、東、中、南三蒲原郡の外、中頸城郡、魚沼郡にも産す。其他山形、福島、秋田、青森、石川、静岡、三重等の各縣にも産出す。

余は酸性を呈する特種の徵あるを以て酸性白土なる名稱を此種類白土の統括的名稱たらしめんとす。蓋し産地の如何を論せず、試験の上同一種に屬し

一定の定義に符合せば悉く酸性白土と稱するを得るに付き大に便利なるべければなり。但し斯白土の礦物油及び動植物油に對し精製脱色用として使用せらるる場合に其効果は必ずしも酸性反應の強弱に比例するものにあらざる事及び英國産フローラスアース及び我彌五郎谷産土は植物油に對する效果著しく、米國フロリダアース及び我白坂並びに赤谷産白土は礦物油に對し效果著しき事をも記憶せられん事を望む。

數年前には蒲原白土に屬すべきものの産地少なかりしも今日は前記の如く各處に發見せらるるに至れり。因つて本篇を著はすに當り斷然酸性白土なる名稱を採用したり。余は江湖に向つて一般に酸性白土 (Acid earth) なる名稱を使用せられん事を切望す。

## 二 産地

明治三十四年四月余は酸性白土に就て試験し其結果を報告せし以來各地方より續々粘土類を寄贈せられ或ひは我酸性白土と同一種ならざるやに付

日本に於ける産地

き照會せらるる向き多かりし。特に近來酸性白土は海外に輸出せられ内地にありても獨り礦物油のみならず動植物油の脱色精製用に供せらるるに至り、照會質問益増加するに至れり。余が實地産地を踏査し、試験の上酸性白土なる名稱の下に包含し得べしと信せる主要なるものの産地を擧ぐれば左の如し。

- 新潟縣北蒲原郡川東村小戸<sup>ナド</sup>地内
- 同 縣 同 郡米倉村中々山地内
- 同 縣 同 郡赤谷村上赤谷地内
- 同 縣 同 郡赤谷村上赤谷地内
- 同 縣 同 郡川内村笹目地内
- 同 縣 同 郡南蒲原郡森町<sup>ムラ</sup>名下地内
- 同 縣 同 郡南蒲原郡森町<sup>ムラ</sup>名下地内
- 福島縣耶麻郡岩月村入田付地内

右の外各地に酸性白土の散在を認めたり。即ち北蒲原郡菅谷地方、東蒲原郡三川村、吉津地方、同十全村、南蒲原郡森町、濁澤地方及び大谷地方、秋田縣北秋田郡七日市地方等是れなり。

酸性白土

六

余が最初に蒲原粘土を試験したる當時に已に酸性白土と断定し置きたる新潟縣以外の産地を擧ぐれば左の如し。

福島縣西白河郡小田川字石山地内

石川縣江沼郡榮谷村地内

静岡縣加茂郡朝日村大加茂地内

等なりとす。其後辻本滿丸氏が東京工業試験所に於て試験の上酸性白土と断定せられしもの

青森縣南津輕郡袋村地内

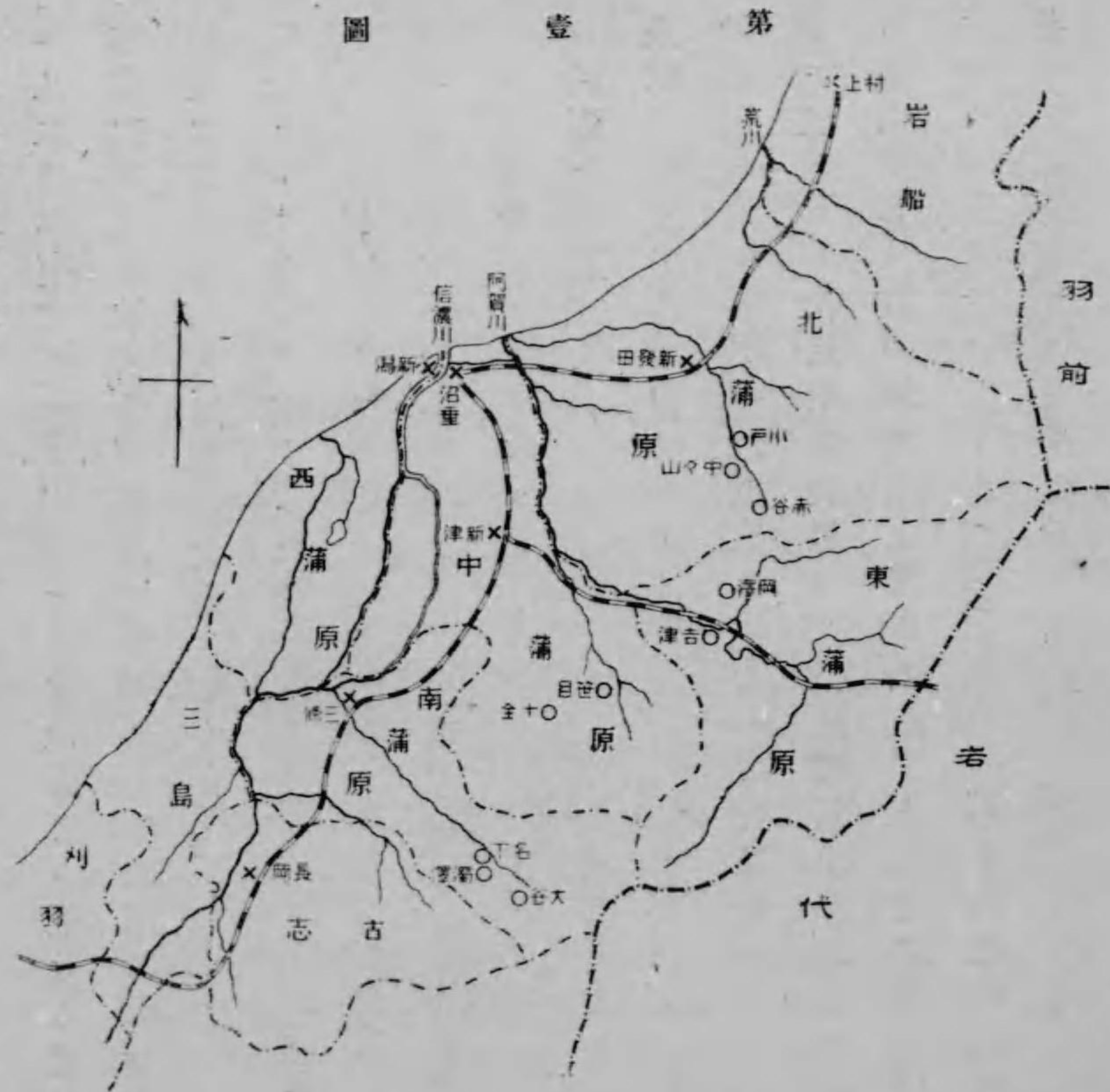
同 縣中津輕郡小澤村地内

同 縣 同 郡相馬村地内

福島縣西白河郡小田川村地内

産等なりとす。上野誠一氏の報告に由れば三重縣伊賀にも亦酸性白土を産す。余は最近に於て山形縣鶴岡地方、新潟縣中頸城郡糸魚川地方及び福島縣東白河郡内、石川縣江沼郡内にも亦酸性白土を産出するを認むるに至れり。蓋し世

英國に於ける産地



(一ノ分萬百尺縮) 圖布分地産土白性酸縣新潟

人一般に酸性白土の如何なるものかを會得し探究せんか酸性白土は各地方より續續發見せらるべしと思惟す。第一圖に余が踏査せる産地を掲げたり。英國に於けるフリーライスの發見

酸性白土

八

は一八二〇年頃なり。ハムプシャイア地方より産せる記事あり。但し植物油特に亞麻仁油又は綿實油の精製脱色剤として使用に供せられたるは一八九八年前後なるが如し。其産地の主要なるものは

- サーレー州レーゲート地方 (Reigate, in Surrey)
- ケント州メードストーン地方 (Maidstone, in Kent)
- ベッドフォードシャイア州ウオバーン地方 (Woburn, in Bedfordshire)
- バース附近オールルド・タウン (Old Town, near Bath)
- 愛蘭土北東部 (North-east of Ireland)

米國にありては最初は英國よりフリーラース・アースを輸入して綿實油の精製脱色用に供せしが一八九三年に初めて合衆國フロリダ州クインシー地方 (Quincy, Fla.) より代用土を發見せり。但此代用土は珪酸アルミニウム・マグネシウム鹽類にして眞の酸性白土屬にあらずと思考す。續いて其後一九〇〇年八月に至り同州タラハシー市 (Tallahassee) の西十四哩の地點にて眞の酸性白土を發見したり。現今の産地は左の如し。

米國に於ける産地

- ジョージヤ州デカター (Decatur County, Ga.)
- フロリダ州ガットステン (Gadsden County, Fla.)
- 同州レオン (Leon County, Fla.)
- 南カロライナ州スムター (Sumter, S. Carolina)
- 北カロライナ州 (North Carolina)
- ヴァージニア州 (Virginia)
- ニューヨーク州 (New York)
- アルカンサス州 (Arkansas)
- 南ダコタ州カスター (Custer County, S. Dakota)
- カリフォルニア州カーン (Kern County, California)

ジョージヤ州及びフロリダ州の白土に關し最初報告せるはリース氏 (Ries) にして次にボウグハン氏 (Vaughan) 及びデー・デー氏 (D. T. Day) あり。

ジョージヤ州にては白土はデカター區南方に産す。フロリダ州にてはガットステン區及びレオン區西方に産す。ボウグハン氏の報告に由るにアラクア區 (Alachua County) を

酸性白土

除くの外凡て白土の産出する地層は上部漸新期にして産地に由り層を異にすれども大體其平均を擧ぐれば

上土即ち砂質粘土層

五尺乃至二〇尺

フリラーズ・アース

六尺乃至一〇尺

方解石又は霰石とを雜へたる砂岩層

三尺乃至四尺

フリラーズ・アース

三尺乃至五尺

原土の乾燥したるものは純白色にして脆く舌端に著しく吸著するの性あり。

南カロライナ州及北カロライナ州の白土に關しては

南カロライナ州スムター地方に産するもの品質不良且つ其量多からず北カロライナ州及びヴァージニヤ州産のものも亦砂を雜へ品質佳良ならず。

ニューヨーク州及びダコタ州の白土に關しては一八九八年及び一九〇〇年リース氏の報告あり。

紐育州にては白土はローム (Rome) の北十二哩マクコンネルスヴィル (Mc Connellsville) に産す層は二吋乃至八吋に過ぎず砂層と互層をなす。斯白土は單に毛織物の清淨用に使用せらるゝに過ぎず。

白土は南ダコタ州フリーヤバーンの南東五哩の地にも産す其白土の層は

雲母質砂質粘土

六尺

フリラーズ・アース

九尺

雲母質砂岩

.....

原土は黄色を帯び砂を夾雜す塊狀をなす。此他アヂール (Argyle) 及びミネカタ (Minakata) 地方にも産す孰れも侏羅紀に現はる。

カリフォルニヤ州にては白土はカーン區及びサン・ベルナルディノー區 (San Bernardino) に産す然れども採掘せるは前者のみ。斯白土層は厚さ十五尺乃至五十尺にして産出地質年代は白堊紀第三紀及び洪積層なり。

要するに米國合衆國に於ける酸性白土産地は各州に分布廣きも其品質の佳良なるものは極めて少く其世に知られ居るは所謂フロリダ・アースの一種に過ぎざるべし。

獨逸に於ける産地

獨逸に於ては一八九三年アルサス州内に米國フロリダ州クインシー地方産と同一のものを發見したる記事あり然れども詳細なる報告等毫も見當らず。随つて獨逸に於ける昔時の酸性白土の状態は全く判明せず。獨逸に於けるフリラーズ・アースに關しては一九〇八年唯グレイフ氏 (Dr. Ed. Gräbe) の報告あるのみ。氏は獨逸産アースの脱色力を米國産フロリダ・アースに比較せられ

たり。但し其成分、性質等に關しては記述あらず。氏の比較試験法及び其結果等は第二章に記載すべし。氏の報文に由れば獨逸産フリーリース・アースの産地はフラウス・タット州シレシア (Schlesia, Traustadt) にして厚層をなして産出す。原土を粉碎し、乾燥し、然る後篩分して粉狀及び粒狀各種を製す。最も細末なるを得るには風簾を用ふ。原土の性質及び成分に關しては毫も記述なきを以て如何なるものなるやを詳にするを得ざれども要するに氏の結論は脱色力はフロリダ・アースに劣ると云ふにあり。由つて見るに現今も猶獨逸にありては未だ英國産フリーリース・アース、米のフロリダ・アース又は我酸性白土の如き良好なる脱色用白土を發見せざるもの如し。

大正四年の記事に由るに獨逸に於ては盛んに米國よりフロリダ・アースを輸入せるもの如し。其取扱者の主要なるものは

取扱商

- ルドルフ・クロセベルグ (Rudolf Krosenberg) (伯林)
- アドルフ・トール (Adolf Thol) (ハンノーバー)

- オイルウエルク・ステルン・コンネホルン商會 (Ölwerke Stern-Connhorn, G.G.) (ハンブルヒ)
  - マックス・ブロー (Max Bülow) (伯林)
  - ビー・グロバーマン會社 (B. Groverman & Co.) (フレンメン)
  - アドルフ・アッヘンバッハ (Adolf Achenbach) (キルン)
  - ドエッシエ・フーラー・ユルデウキルケ (Deutsche Fullende Werke) (ハンブルヒ)
- 等なり。

三 事業の沿革

蒲原粘土の最初の發見者は黒崎彌助氏なるが如し。氏は明治二十年北蒲原郡菅谷村藏光地方に白色粘土を發見し、之を乾燥し、製粉し、月々四五十俵宛洗粉用として東京に向け販賣せられたり。但此白色粘土は所謂陶土に屬し酸性白土にあらず。同氏は明治二十六年初めて眞の酸性白土を同郡川東村小戸地内彌五郎谷に發見せられたり。當初は原土の色純白なりしを以て製紙用、洗粉用、石鹼混合用又は陶土原料用として販賣を試みられしも孰れも失敗に終りしと云ふ。明治三十二年に至り初めて現今の稼行地方たる白坂産粘土を採掘

日本  
蒲原白土



するに至り、毎月百俵餘洗粉用として販賣し、一面製油業者に向つて是れが用途に就き照會せられたるも世人の注意を拂ふものなかりしと云ふ。

余が蒲原粘土を入手せるは明治三十二年八月なり。新潟縣柏崎町寶田石油株式會社製油所試験室に於て田代技師より見本を得初めて試験を開始したり。同三十四年一月前記産地に出張し親しく其狀況を視察したり。同年工科大学にありて試験の結果、蒲原粘土は石油類の精製脱色用として必要なるべきを確知し、特許を出願し、明治三十四年四月特許第四六七一號石油精製法を得たり。余の特許世に發表せられし以來漸く一般の注意を惹くに至れり。當時福島縣西白河郡に産する白河粘土なるものあり。是亦酸性白土たる事を認めたり。中島徳次氏等本所區太平町に一小工場を設け余の指導の下に白河粘土を廢棄機械油の再製に使用したり。是れ蓋し東京に於ける酸性白土使用嚆矢ならん。余は其結果を見るに至らず三十八年四月清國湖南省長沙府に赴任したり。明治三十九年三月小林傳作氏、今井慶作氏等余の特許權に基き蒲原白土專賣組合なるものを組織し、黒崎彌助氏に其製造を請負はしめ、組合は専ら粘土

の販賣に従事したり。當時該組合の外、他に三、四の同業者ありしも孰れも次第次第に專賣組合に合併買収せらるるに至れり。

余は支那より歸朝後米國に航し、四十一年九月歸國し、寶田石油株式會社技師として程谷製油所に在勤せり。同四十三年七月頃平沼に於けるライジンクサン石油會社油槽所に於て同社輸入の燈油の一部、油槽内に貯藏中變色し、其處置に苦しみしと聞き、同社技師グラウンド・ウオター氏に向つて蒲原白土の使用を勧誘したり。同社は實際に使用せるに結果大に佳良なりしに見て爾來事ある毎に之を賞用するに至れり。程谷製油所の事業は外國より原油を輸入して製造するものなりしが四十三年九月我政府は内地産石油保護の爲め従前より遙かに原油輸入税率を引上ぐるに至れり。爲めに製油所は大打撃を受くるに至り、四十四年には原油輸入を斷念し、ライジンクサン石油會社と契約し、一ケ年間同社より南米秘露又は南洋スマトラ産原油の供給を仰ぎ、同社の委託製造をなすの境遇に陥れり。當時同社スマトラ製油所技師長來朝し、程谷製油所を視察したり。余は又技師長と共に同社所屬九州博多灣頭西戸崎製油

所に出張したることあり、同氏に向つて余は極力我蒲原白土の石油精製脱色に必要なるを勸告したり。四十五年五月程、谷製油所閉鎖と共に余は寶田石油會社を退きたり。

前記蒲原白土專賣組合は創立當初は其産額極めて微々たりしも四十三年頃ライジング・サン商會に白土を供給するに至り次第に其製産を増加し、工場も亦増築せられ、大正元年以降は毎月五千俵乃至六千俵一俵は二十貫匁入を製出販賣するに至れり。同組合は大正三年中組織を合資會社に改め、資本金を十萬圓に増加したり。其後歐洲戰亂の結果船腹不足のため輸出量殆んど半減せられしと云ふ。目下の製造高は毎月六、七千俵にして輸出はライジング・サン商會主たるものなりと云ふ。大正六年十一月、資本金十五萬圓を以て日本白土株式會社創立せられたり。酸性白土原産地は中蒲原郡川内村笹目なり。同郡村松町に製粉工場を設く。大正七年十月、大正白土興業組合創立せられたり。酸性白土原産地は北蒲原郡赤谷村地内なり。赤谷地内の酸性白土は其分布頗る廣く、六、七年前横濱市田中某探掘販賣せるものなるが、遠藤産作氏の手に移り、後

英國フーラー  
リース・ア  
ース

目下右組合の經營する處となれり。

英國にては一八二〇年ハムプシャイア地方にてフーラー・リース・アース發見の事あり。然れども之を植物油の漂白用として使用したるは蓋し一八九八年頃ならん。一八九八年亞麻仁油の脱色に使用したる記事あり。而して其特性として舌端に密著する事、油の灰色を脱色せしめ、且つ又油中の混合水分を能く奪去する事を記せり。此以前一八八九年シェパード氏(W. A. Sheppard)はフーラー・リース・アース洗滌及び精製装置と題し、英國特許二〇、五六一號を受け居れり。一八九三年にクリーフ附近ダンニンング地方の白土工場に關する記事あり。此處には長八十尺、幅五十尺の白土沈澱槽を使用す。汽罐室あり、乾燥は凡て爐に於て蒸氣を使用す。長八十四尺の包装室を有す云々。英國に於けるフーラー・リース・アースに關する記事極めて少く、今之を詳かにする事能はざるを遺憾とす。

米國合衆國に於ては一八九三年初めてフロリダ州クインシーより酸性白土を發見したり(The Mineral Resources of the United State, 1909, 738)。

然るにゼー・シー・ブランナー氏(J. O. Branner)は右記事は誤謬にして訂正の

米國フロリ  
ダ・アース

必要なる事を論じ、左の如く報告し居れり。(Bull. Amer. Inst. Min. Eng. 1912, 747)

一八九一年四月余はアルカンサス州の地質技師に奉職せる頃リットルロックの南部に住せる瑞典人ジョン・オルゼン氏 (John Olsen) フーラー・ス・アースなるべしと考へたる試料を携へ來り、其産地はアレキサンダー市の近傍にして南一線、西一三線、第八區なる旨を報じたり。右試料を余が分析助手ブラケット (R. N. Brackett) に命じ分析せしめたるに左の結果を得たり。

	甲 品	乙 品
珪 酸	六二・九二%	六三・一九%
礬 土	一八・二四	一八・七六
酸化鐵	七・六二	七・〇五
石 灰	〇・七六	〇・七八
苦 土	一・七七	一・六八
加 里	〇・五四	〇・二一
曹 達	一・四四	一・五〇
灼熱減量	七・五五	七・七七
水分(一一〇度—一一五度にて)	六・九五	七・八四

右分析と同時に外國より輸入せるフーラー・ス・アースの分析を行ひたるに其成分酷似

せるを認め、之を實用に供せるに其效力も亦同一なるを知るに至れり。是等の事は一八九一年五月南部綿實油會社の支配人に報告し、同社リットルロック工場にて専ら試用せられたり。次で余は同年九月自から産地なるアレキサンダー市及びニー・マイヤー市に出張し、試料を採集し、ブラケット氏をして再び分析せしめたるに左の結果を得たり。

珪 酸	六四・三八%	礬 土	一七・二九%
酸化鐵	八・二五	石 灰	一・一一
苦 土	〇・八〇	加 里	一・四一
曹 達	〇・四二	灼熱減量	六・九五
水(一一〇度—一一五度)	九・〇二		

種々の點に於てフーラー・ス・アースに類似したるを以て支配人リットルジョン氏は其應用に就て盡萃したり。然るに同年十二月同氏死去したるを以て其實験那邊まで進行したるやを知るを得ず。オルゼン氏の云ふ所によれば會社は該品の使用を中止したりと。余の見解によるに當時使用せるものは採掘不完全なりしを以て品質不良なりしが如し。該地に産するものはリットルロック市の南部及南西部に互れる小丘を走れる第三期層の殆んど水平なるものの風化せるものなるを以て通例の礫石の如く其深き部分より採掘せるものは品質良好なるべきなり。試用當時良好なる結果を呈せざりしは即ち此理に基くものなるべし。現今アルカンサス州に於けるフーラー・ス・アース工業著々進歩

酸性白土

を示しつつあるは次第々々に良層に近ける爲なるべし云々。

米國ダコタ  
アイズ

合衆國ダコタ州ダコタアイズの發見は一九〇〇年十一月なるが如し、一九一一年に於ける合衆國內酸性白土製造會社數一〇社、其工場所在地左の如し、アトランチック精製會社(Atlantic Ref. Co.) フロリダ州エレントン(Ellenton)、フロリダ・フリーリース・アイズ會社 (Florida Fuller's earth Co.) 同

同 フロリダ州エレントン(Ellenton)

同 フロリデン會社(Floridin Co.) 同クインシー(Quincy)

同 レスター・クレイ會社(Lester Clay Co.) 同ガットステン(Gadsten)

同 ゼネラル・レダクション會社(General Reduction Co.) 同ドライブラウチ(Drybranch)

同 アルカンサス・フリーリース・アイズ會社(Alkanass Fuller's earth Co.) 同ドライブラウチ(Drybranch)

同 アルカンサス州フェアプレー(Fair play)

同 テキサス州ファエッチ(Fawich)

同 コンマーシャル・パルヴァライジング會社(Commercial pulverizing Co.) 同ブルレンソン(Brulson)

同 フーラー・ス・アイズ會社(Fuller's earth Co.) 同ブルレンソン(Brulson)

同 大正六年の記事に就て見るに製造者の主なるものは右の内フロリデン會社、

ジョルジア・レダクション會社、レスター・クレイ會社及びジョン・オルソン氏等なり

と。

獨逸にありてはシレシヤ州フラウスタットにフリーリース・アイズを産するも

其沿革に關する記事を得る能はざりし。

四 用 途

英國にては昔時製絨の目を充填する目的を以て酸性白土を使用せり、故に

フリーリース・アイズなる名稱を得たり。此他昔時には衣類の油垢を脱除する洗

濯用、製紙用、群青附加材料に使用せられたり。其後十餘年前より亞麻仁油の脱

色用に供せられたり。

英國

獨逸  
アルケ  
ル・エル  
テ

米國にては初め英國よりフローラス・アースを輸入し、綿實油の精製脱色用に供せるが、フロリダ・アース及びダクタ・アースを發見するに至り之を代用するに至れり。然れども猶輸入數量も多きものの如し。其後礦油類の精製脱色用として効果あるを知り、斯方面に盛んに用ひらるるに至れり。如何にせば酸性白土の脱色効果を一層強大ならしむべきかに就き考案工夫するもの多く是れに關する五―六種の特許あり、由つて見るに米國に於て其需要は蓋し多大に増加すべき傾向ありとす。

我國にて酸性白土發見當初は唯洗粉用、鬢付油製造業者用として僅かに使用せられたるに過ぎざりし。其後石油業者之を使用し初めたり。現今にては實田石油會社、日本石油會社及び小倉製油所等皆之を使用するに至れり。近年需要一時に増加したるは、第一戰亂の結果硫酸及び苛性曹達の暴騰、第二新津原油、秋田原油の如き比重大なる原油産額の増加、第三機械油其他一般製品價格の騰貴、第四製油技術上の進歩等に基因せるなるべし。

十餘年前在品川日本ベイント株式會社にて酸性白土を亞麻仁油の精製に

使用し、其廢棄白土を焙焼し、一種の黑色塗料を製造發賣せられたる事あり。但該塗料は時日に對する耐久性弱く、佳良ならざりし爲め久しからずして中止せられたりと聞く。

上島理學士は滿鐵試驗所に於て稍大規模に酸性白土を大豆油の精製脱色用に供せられたり。關西地方の動植物油脂製造業は昔時より白土を使用するを知得せるものの如し。多分石川縣江沼郡地方より産出する酸性白土の一種なる加賀粘土を使用せるものならんかと思はる。横濱魚油株式會社及び旭電化工業株式會社等も酸性白土を使用す。

左に從來報告に表はれたる内外酸性白土の用途並びに余が期待せる用途等を一括して記載す。余は米獨化學者の説く如く白土は單に漂白作用をのみ呈するものと認めず、一種の精製作用を兼ねるものと思考せるに付き精製脱色なる語を使用する事とせり。

### (一) 精製脱色用

(イ) 礦油類 燈油、輕油、スピンドル油、中性油、トランスフォーマー油

酸性白土

各種機械油、石蠟

(ロ) 動植物油脂

- 荏油、亞麻仁油、桐油、大油豆、醬油の油
- 綿實油、胡麻油、糠油、菜種油、芥子油
- 落花生油、椿油、茶油、蓖麻子油、椰子油
- 棕櫚油、橄欖油、木蠟
- 骨油、馬油、魚油、肝油、蛹油

(二) 其他の用途

- (イ) 顔料製造
- (ロ) ポリクロマチックプリンチング加工用
- (ハ) 群青附加材料
- (ニ) 製用
- (ホ) 木醋酸又は中和液中のタール除去
- (ヘ) 溶液中の不純物を去り純結晶を收得する場合
- (ト) 淨水用及飲料水中の鉛分除去用
- (チ) 醸造工場の廢棄水清淨用
- (リ) カラメル及糖液脱色及び水飴精製用

日本

産額統計

- (ヌ) 醬油の清澄劑
- (ル) 水硝子製造用
- (オ) 洗粉用及食器洗滌用
- (ワ) 特種石鹼の原料
- (カ) 汽罐用水より炭酸石灰の除去用
- (ヨ) アルカロイド及びビタミンの分離用
- (タ) アルカロイド解毒劑

右列舉せる用途の内果して眞に利用せられ得るや否や疑はしきもの又少からざれども記して参考に供せるなり。

五 産額及び價格

我酸性白土の産額及び價格に關する統計を缺くを以て正確に此處に報告すること能はざるを憾憾なりとす。今蒲原白土組合の産額を基本とし、是れに余が推定による産額を加へて計算するときは大體に於て左の如くなるべし。我酸性白土は内地に於ける販賣數量よりは寧ろ海外に向つて輸出する數

量多し、故に別記する事とせり。

年	内地販賣數量(米噸)	輸出數量(米噸)	全產額(米噸)
大正元年	六三八	二二一	八四九
同 二年	八九一	二七五七	三、六四八
同 三年	一、二二三	二、四一三	三、六三六
同 五年	一、三五二	二、〇〇〇	三、三五二

米噸にて表記したるは外國產額に比較し易きためなり、一米噸は二〇〇〇封度とす。一二俵を以て一米噸とす。十三俵半を以て一英噸とす。

大正二年に於ける東京渡し一俵の平均價格は一圓七十二錢、同四年に於ける價格は一圓六十七錢なり。而して現今は三圓十錢なり。輸出數量は歐州戰爭開始と同時に減少したるも内地販賣數量は逐年増加せり。

目下各製造業者の製造能力より一ケ年間の製產數量を豫想するに恐らく百四十四萬貫内外(即ち六〇〇〇米噸)一俵二十貫入れとすれば七萬二千俵なるべし。

明治三十四年余が北蒲原郡川東村小戸にて實地調査したる頃の生産費營

製產數量

生産費

米國

産額統計

業費を含まずは一俵僅かに三十七錢五厘に過ぎざりし。然るに現時は當時に比し人夫賃銀二倍若しくは三倍に高まり、燃料には石炭を使用するに至り、其他包装材料等も著しく騰貴したるに由り現今にては一俵に對する生産費山元にて一圓八十錢を要すと云ふ。  
米國に於けるフーラー・ス・アースの產量及び價格の統計を擧ぐれば次の如し、價格は山元に於ける價格なりとす。

年	產額(米噸)	價格(弗)	一貫匁の價格(圓)
明治三十三年	九六九八	六七五〇〇	〇〇五八
同 三十八年	二五、一七八	二二四、五〇〇	〇〇七一
同 三十九年	三二、〇四〇	二六五、四〇〇	〇〇六九
同 四十年	三二、八五一	二九一、八〇〇	〇〇七四
同 四十一年	二九、七一四	二七八、四〇〇	〇〇七八
同 四十二年	三三、四八六	三〇一、六〇〇	〇〇七五
同 四十三年	三二、八二三	二九三、七〇〇	〇〇七四
同 四十四年	四〇、六九七	三八三、一〇〇	〇〇七八
大正元年	三二、七一五	三〇五、五〇〇	〇〇七八

酸性白土

大正二年	四〇、九八一	—	—
同三年	—	—	—
同四年	—	—	—
同五年	六七、八三二	七〇六、九五二	〇〇八七
同六年	七二、八七〇	七七六、六三一	〇〇八九

産額と輸入量

備考 欄内数量の記入なきものは余が報告材料を見出すこと能はざるによる。米國は年々自國産フリーライース・アースのみにて自國の需要を充たすこと能はざるため英國より盛んにフリーライース・アースを輸入し居れり。即ち對比するに左の如し。但し次第に自國産の産額を増加し、輸入數量を減するの傾向あるは明らかなり。數量は米噸にて表はす。

年 度	米國自國産量	英國よりの輸入數量	全 量
明治四十年	四〇、六九七	二〇、四五一	六一、一四八
大正六年	七二、八七〇	一六、九九四	八九、八六四

獨逸に於けるフリーライース・アースの産額及價格の統計は左の如し。

獨逸

年 度	産 額 量(米噸)	價 格(弗)	山元一貫匁價
明治四十三年	一六、九九七	一三三、〇四〇	〇〇六五
同四十四年	一七、九六〇	一四三、五九四	〇〇六五

山元にての價格

獨逸に於ける其後の産額の報告を得ず、又現時の状態を知る能はずと雖獨逸産フリーライース・アースは品質劣等なりとのグレーフェ氏の報告あり、將來恐らく米國或は英國より年々多量のフリーライース・アースを輸入するならん。價格を比較すれば左の如し。但し各國共に山元に於ける一貫匁の價格とす。

年 度	日 本	米 國	獨 逸
明治四十年	〇〇六〇	〇〇七四	—
同四十二年	〇〇六五	〇〇七五	—
同四十三年	〇〇六〇	〇〇七四	〇〇六五
同四十四年	〇〇五九	〇〇七八	〇〇六五
大正三年	〇〇八〇	—	—
同六年	〇〇八〇	〇〇八九	—



酸性白土

三〇

市上價格

市場の價格は山元の價格と相違するは無論の事なり。

大正三年にありては紐育渡し一噸一六弗乃至一七弗なり。即ち一貫匁に付き〇・一二四乃至〇・一四〇に相當す。

獨逸ハンブルヒ渡し一噸六〇馬克乃至七〇馬克なり。即ち一貫匁に付き〇・一二四乃至〇・一四五に相當す。

大正六年十月にありては紐育渡し一噸三五弗に騰貴せり。一貫匁に付き〇・二八九なり。

大正七年十二月にありては紐育渡し一噸二五弗乃至三〇弗なり。即ち一貫匁に付き〇・二〇七乃至〇・二四八なり。

我酸性白土一俵は目下東京渡し相場通例三・一〇〇内外なり。即ち一貫匁に付き〇・一二五となる。

大正六年に於ける米國フローライース・アースの産額及び價格を特に左に記して參考に供す。

産量

價額

山元原價一噸價格

七二、八七〇噸

七七六、六三二弗

一〇弗六六仙

之を前年度に比較するに數量に於て五、〇四八噸を増加したり。即ち七%に相當す。又價格に於て六九、六八一弗を増加したり。即ち約一〇%に相當す。

一八九五年以來此工業は次第に確實に發達したるを見る。産量價格共に大正六年は従前に比して最も多しとす。フローライース・アースは多くの州に發見せらる。然れども大正六年度に於て實際採收稼行せるものは六ヶ所に過ぎず。内フロリダ州は主産地にして全産出量の四分の三を占む。第二位ジョルジア州、第三位テキサス州、第四位マッサチューセツ州、第五位アルカンサス州、第六位カリフォルニア州なりとす。即ち南方諸州は大正六年度に市場に販賣せられたる内地産量の九八%を供給せり。

英國よりフローライース・アースの輸入數量も亦増加し、一六、九九四噸に達せり。此數量は全消費量の一九%に相當す。フローライース・アースの主要なる生産業者はフロリデン會社(フロリダ州クエンシー)、ジョルジア・レダクシオン會社(ジョルジア州ドライブランチ)、レスター・クレイ會社(フロリダ州ジャクソンビル)及びジ

米國に於ける状態

ヨン・オルソン(アルカンサス州ベントン)等なり(Chem. Met. Eng., 1918, 682)

### 六 製造法及び現況

酸性白土の製造法は大略左記順序に依るものとす。

- (一) 原土採掘
- (二) 撰土
- (三) 乾燥
- (四) 製粉
- (五) 篩分
- (六) 包装

#### 原土採掘

(一) 原土採掘 通例上土を鍬又は鋤にて除き白土を採掘す。上土十尺以上もあるが如き場合にして採掘困難なる時は有利たる能はざるべし、蓋し白土の價格たる他の礦物に比し低廉なるものなればなり、且又地形上採掘に難易あり、是等の關係は實際稼行せんとするものの深く注意すべき事項なりとす。

#### 撰土

(二) 撰土 如何に純粹なる構成をなすと雖多少の裂罅あり、而して酸化鐵等に由り汚染せらるる場所あり、大塊床をなす場合の外多くは左右兩盤に接近して砂質粘土又は礫を難ゆ、採掘の上充分鑿別し良質均一なる白土のみを撰別する事を要す。

#### 乾燥

(三) 乾燥 次に原土中の水分を乾燥するを要す。米國にては非常に廣き木板床上に併べ最初に天日乾燥を行ふ、新潟縣各地にて乾燥を行ふには鐵製鍋を用ゆ。厚さ一分乃至二分にして幅五尺長一〇尺の鐵板を取り、四周邊を折曲げて高三寸乃至四寸とし、紙鉸して淺き四角の平鍋を製作す。之を爐上に定置す。通例山元にては土石を集めて築造し別に煉瓦等を使用せず、構造頗る簡單なり。烟突は前記二個の鐵鍋に對し一本を用ゆ。徑八寸土管高三五尺位にて可なり。燃料には薪材又は石炭を使用す。

前記大の鐵鍋には掘出し原土即ち生土五〇貫匁を載すを得。通例生土は三〇%乃至四〇%の水分を含有するを以て乾燥仕上げ後は二四―二五貫匁に減す。一回の乾燥終了時間は四時間乃至五時間とす。由つて晝夜業とすれば鐵板一枚にて一二〇貫匁を乾燥するを得べし。乾燥作業中最も困難なるは生土を適當の拳大又は其以下に破碎するにあり。酸性白土の特性として乾燥するときは次第に堅硬に變じ、殆んど岩石状態を呈するに至る。乾燥の際、鐵錘又は鐵棒にて之を打碎するものとす。

乾燥工程は産地山元にて之を行ふを便とす。何んとなれば勞銀比較的低廉なる事及び薪材を容易に廉價に得らるるの便あればなり。乾燥工程は製造業者に取りては最も留意せざる可らず。乾燥の適不適が著しく白土の精製脱色力に影響を及ぼすものなればなり。若し焙焼し過ぐるときは白土中の主成分たる非晶質珪酸は通例の晶質珪酸に變化し毫も脱色力を呈せざるに至る。又焙焼不充分なるときは水分全く放散驅逐せられず爲めに脱色力强からざるなり。此加熱度は攝氏一五〇度内外を可とすべしと思考す。要は原土乾燥の際に豆大とし、其粒を略一定し、吋嚙に攝氏一五〇度内外に乾燥する事を推賞す。鑄鐵製丸鍋を用ひ、攪拌機を備へ攪拌しながら乾燥を行ふも可なり。一方より煽風機に由りて風を鍋上に送り、發散する處の水分を驅逐し、乾燥時間を短縮せしむるも亦一考案なるべし。乾燥装置は成るべく簡單なるを得策とす。米國にて行ふ装置は第二章に圖示せり。

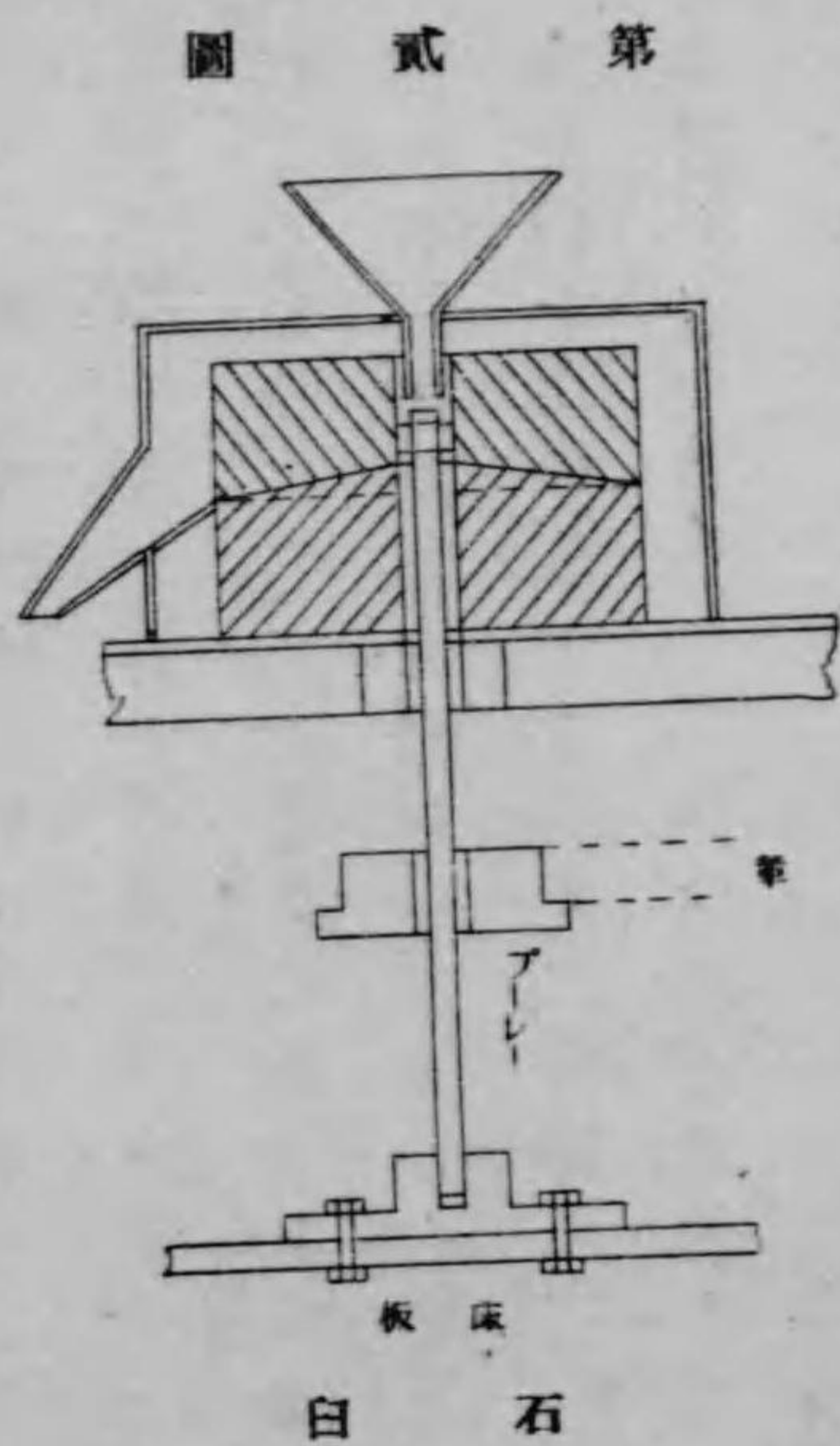
製粉

(四)製粉 製粉には二法あり(イ)搗碎即ちスタンプ(ロ)粉碎用ローラー及び碎磨用石臼併用法是れなり。(イ)は通例の米麥搗碎と同一にして山地にて水車を

利用し、酸性白土を細末に搗くものなり。此方法は余の經驗に依つて見るに不適當なりとす。現時の各製造業者は概して(ロ)法を採用す。

粉碎用ローラーは鐵製同徑のもの二本を一組とす。徑五寸長一尺二三寸なり。ローラー間の距離通例二分とす。適宜に加減するを得べし。

碎磨用石臼は良質堅緻なる御影石より成る。上下二個の組合せにして各徑三尺、高八、九寸なり。下臼は定著し、上臼は回轉す。石臼の目深六分、八區劃に目立てあり。石臼は全く木枠を以て被覆せらる。上臼は臼の縦軸に定著する下方の



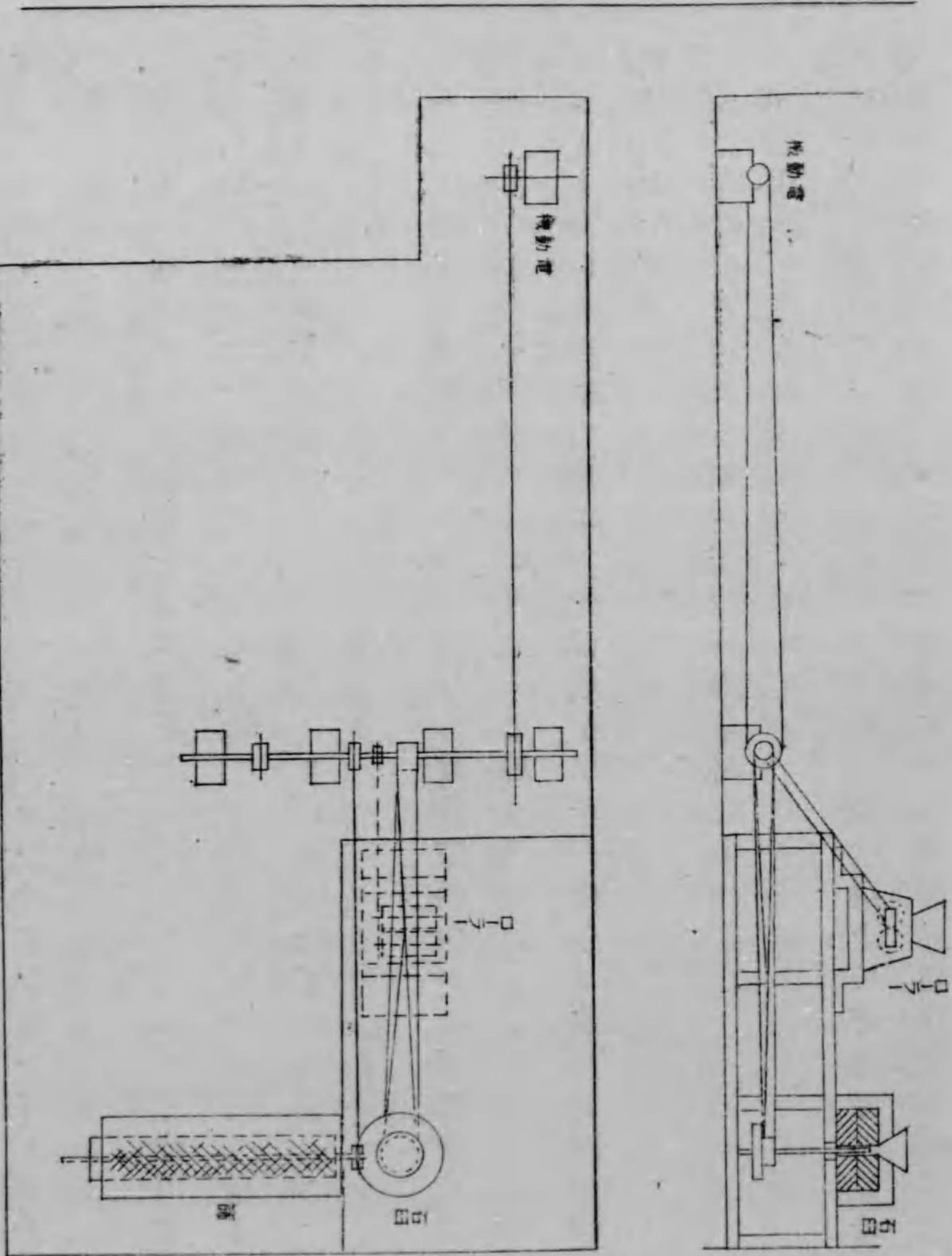
ブーリーの回轉に由り、每一分間約百五十回轉をなすものとす。石臼の上端には初め粉碎用ローラーにて細粒にせられたる白土の受入口あり。又下側部には細碎せられたる白土の出口あり。此出口より篩に移るものとす。石臼を使

用するの便は其細粉にするの能力大なるにあり然れども其目常に磨滅し易きを以て少くも一月二回以上目立を行はざる可らざるの不便を伴ふ。白土中に撰土不完全にして砂粒又は礫土を夾雜するが如き場合には石臼を損す。第二圖は石臼構造の大體を示すものとす。

右石臼を用ゆるときは十二時間に三〇〇貫乃至四〇〇貫を細末にするに足る。若し晝夜業をなす場合には其效率高まり其三倍量又は四倍量を細末にするに足る。

(五)篩分 篩は直径一尺八寸長八尺の圓筒形にして中軸には鐵管を用ゆ。六尺に付き四寸の勾配に傾けて定置す。二尺置きに木枠を設け、之に幅三尺の絹を張る。篩の回轉速度は一分間三五回とす。篩用絹には數種あれども通例二十四番又は二十五番を使用す。篩全体は木函に收めらる。此箱枠と絹篩との距離は五寸内外とす。篩は石臼と接近したる位置に設け、石臼よりの細末白土が直ちに篩箱の側方より入り來るが如き装置とす。通例白土粉末の三分の二は前記絹篩目を通過す。白土の細末度は最も精製脱色の效果に影響するものとす。

篩分



第參圖 酸性白土製粉工場(正面圖及平面圖)

故に一番篩又は二番篩と區別し製品に等級を付する事を可とす。と思考す。(第三圖参照)

包装

(六)包装 仕上りたる製粉を口径二尺七八寸高二尺四五寸位の丈夫なる澁紙袋に納め、更に之を米俵に入るものとす。内容正味十九貫匁強、通例之を二十貫匁入りと稱す。又近來メリケン袋に入れ内容を正味六貫匁として販賣するものもあり。

以上は粉末狀酸性白土の製造法なり。粒狀酸性白土の製造法は篩分の際目の稍大なるものを使用すれば可なり。米獨にては主として粒狀を使用す。余の外國より得たる數種の見本も皆粒狀を呈せり。現今日本石油株式會社にては粒狀白土を使用す。

製造現況

左に現時の産地及び製造所の状態を略記すべし。

小戸

(一)新潟縣北蒲原郡川東村小戸地内

小戸村は新發田町を距る東南三里に在り。酸性白土の産地は小戸村落を距る三四町内倉川に沿ふたる丘陵に位す。外方、白坂、彌五郎谷、城山、熊谷地、黒石、川原

等の字數處に露出す。然れども現に採掘せらるるは白坂なりとす。上土二尺乃至三尺あり。酸化鐵にて汚染せらる。原土の色は随つて稍黄色を帶ぶ。蒲原白土組合は山地に原土乾燥場を設け鐵鍋四十二個を備ふ。對岸に製粉工場あり。工場にはローラー一個、石臼三個、篩三個を設く。加治川の水力を利用して動力とす。製品は新發田町に出し各地に輸送す。

(二)新潟縣北蒲原郡赤谷村上赤谷

酸性白土の露出は新發田町より津川を経て會津に達する縣道の東側丘陵にあり。現時の採掘地は字桶小清水及び郡界の二ヶ處にして孰れも縣道路傍なり。上土は僅かに一二尺に過ぎず。東南郡界に近き處品質佳良なり。大正興業組合は上赤谷村に乾燥場を設く。鐵鍋六個を備ふ。製粉所は沼垂町にあり。東京にも製粉所を設置せり。

(三)新潟縣東蒲原郡川内村笹目

笹目村は村松町を距る東南四里餘にあり。白土の産地は權現山を中心とし、田川内、戸板澤等にあり。日本白土株式會社は村松町に工場を有す。鐵鍋三、ローラ

赤谷

笹目

一、石臼一篩一個を備ふ。製品は五泉に出し各地に輸送す。粉末及び粒状の二種を製す。

喜多方

(四) 福島縣耶麻郡岩月村字入田付  
産地丘陵は喜多方町の北一里半の處にあり。喜多方町停車場附近に原土乾燥場あり。

白河

(五) 福島縣西白河郡小田川村  
白土は小田川村大字小田川字石山山林地内に産す。白河停車場を距る東北二里縣道に接し、運搬の便宜し。坑道を鑿ち採掘す。上土二尺餘は赤褐色の土砂にして白土は此下層を成す。現今稼行製造の状態を知らざれども昔時は天日乾燥を行ひ水簸法に由り粉末を收めたり。製品は白河驛に出し各地に輸送す。採掘を始めたは明治三十五年なり。現今白土を採掘し居るや明らかならず。

加賀

(六) 石川縣江沼郡榮谷村  
昔時より採掘し主に菜種油精製又は洗粉用として越前、大阪地方に出せりとも云ふ。現状を審かにせず。

米國に於ける製造現況

(七) 静岡縣加茂郡朝日村大字大加茂  
大加茂の白土は故理學士櫻井廣三郎氏の採收に係り、余は酸性白土たるを認めたり。附近の農民洗濯用として使用すと云ふ。前記(六)(七)兩産地は著者未踏査なるを以て其狀況を報ずるを得ず。  
最近に至り新潟縣中頸城郡糸魚川附近及び山形縣鶴岡地方にも亦酸性白土を産するを確めたり。

米國フロリダ州クインシー地方に於ける製造法の概略を摘記し參考に供す。

米國フロリダ州にては州の中央沖積層にフローラス、アースを露出す。主成分は水化珪酸アルミニウム、アゲネシウムなり。産地の面積五十七平方畝、土壌三尺三寸、普通粘土層一尺七寸乃至六尺六寸の地層下に存在し、層の厚さ一尺五、六寸より一三尺餘に至る。生土は水分を含有し、稍緑色を帯ぶ。先づ砂土を除去し、日光に曝し、後加熱して水分を放散せしむ。生土を乾燥するときは半量となるべし。製品は篩分して細末度を調ふ。XXE印は一時に一〇〇目の篩を通過したるものにして、又XXS印は一時に六〇乃至一〇〇目の篩を通過したるものなり。製品を濕潤地に置くとときは著しく水分を吸収す (Hirzel, 1901)。

Chem. Revue. f. Feltz-u-Harz. Int. 1904, 116)

フロリダアースは通例鶴嘴又は鋤にて採掘せらる。然れども最も便利なるはマトクスにて採收するにあり。然るときは白土は薄片状となす事を得べく、後にて破碎するの必要なし。直ちに乾燥床の上に載す。乾燥床は厚一吋半乃至四吋半の木板より成る。天日に乾燥す。天日乾燥に由り生土は約半量となるべし。乾燥を速かにせんには熱したる圓筒内を白土をして通過せしむるを便とす云々。(Ries, Clay, 1912)

バーソンス氏の報告によれば

先づ上土を鶴嘴又はシヨベルにて取除くものとす。時にはダイナマイトを爆發せしめ蒸氣シヨベルを使用することもあり。小屋の内にアースを入れて自然に乾燥せしめ、水分の含有量を四乃至五%とす。大装置の處にては回轉式乾燥窯にて乾燥するものとす。アースを粉末にするにはバーミル(Burr mill)又はボールミル(Ball mill)を用ゆ。粉末にしたる後篩分す。綿實油及び豚脂の脱色用には一三〇メッシュに仕上ぐ。石油濾過用としては二〇乃至五〇メッシュに仕上ぐるなり。(英國産フリーラースアースは一〇〇メッシュなりとす)

## 七 産地の地質

地質學上酸性白土と他岩との關係を研究する事は趣味あり、且最も必要な

る事項なりと思ふ。余は地質學上の智識に乏しきを以て是等事項に就て深く論ずる事能はざるを遺憾とす。然れども大正六年十二月發行の新潟圖幅及び同説明書を熟讀し、昨年中新潟縣及福島縣に於ける酸性白土の産地を實地踏査し、其現出せる状態を見て大に了解する處ありたり。

余は化學上の見地より推斷するに酸性白土の主成分は非晶質珪酸にして夫の玉滴石又は蛋白石と同一成分なるも後章論ずるが如く前者は酸性反應を呈するに後二者は毫も其反應を呈せざるより見て前者と後二者との成因に異なる點あらんと思推す。所謂分散度を異にするものならん。

余は新潟圖幅中にある酸性白土産地踏査の結果之れを産する地層は孰れも皆第三紀層と石英粗面岩と相接觸する地點に現存する事を見たり。北蒲原郡川東村小戸、同郡米倉村中々山、同郡赤谷村上赤谷、東蒲原郡三川村岡澤、同郡川内村笹目、南蒲原郡森町村名下、福島縣耶麻郡岩月村入田付等皆然らざるなし。猶余の特に注意を惹きたるは玄武岩の露出にあり。前記小戸、中々山及び上赤谷産地の西方に玄武岩露出す、又前記笹目の西方にも玄武岩露出するを見

非晶質珪酸

地質

酸性白土

四四

たり。由つて余は玄武岩の露出せる地帯附近にありて第三紀層と石英粗面岩が相接觸する處の地帯が或は酸性白土を産するものにあらざるやと推測し此方針を以て産地を探究したるに果して前記名下、濁澤及び耶麻郡岩月村の産地を發見したり。但前記岡澤、其南方吉津の如き又は秋田縣北秋田郡七日市附近の如きは地表に玄武岩の現出を見ずと雖是等は或は多少深處に迸流して現存するものにあらざるかと思はる。

成因

第三紀層

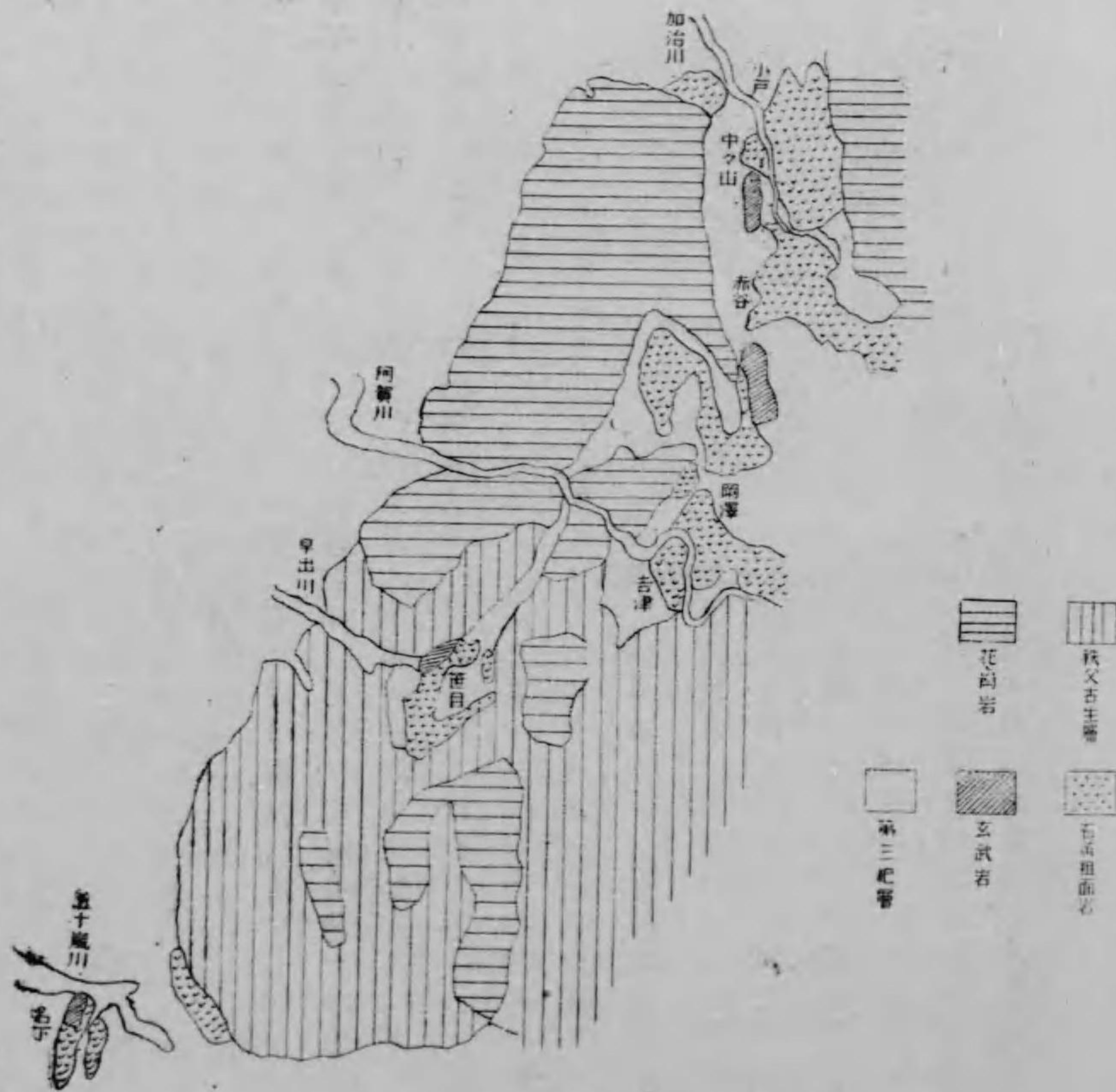
余は第三紀層、石英粗面岩及び玄武岩の三者が酸性白土の成因に大に關係を有するものならんと推想す。左に新潟圖幅中酸性白土産地に關係あるべく思はるる前記三者に就ての記述を摘記し、探究者の參考に供す。

(一) 第三紀層に對する記述中(新潟圖幅説明書)

〔新谷區域〕著者曰ふ小戸、中々山、上赤谷産地之に屬すに於ける第三紀層は其下部層に屬し、上赤谷より南方新谷に互り向斜構造を形成す、下部層は之を上中下の三層に區別するを得、赤谷より新谷に互れる向斜軸に沿ひ上層に露出す。

〔津川區域〕岡澤、吉津産地之に屬すに於ける第三紀層は中部層及び下部層に該當す、下部層の基底疊岩は五十澤の北方白崎驛附近に露出し、白色、灰色乃至雜色を呈す。

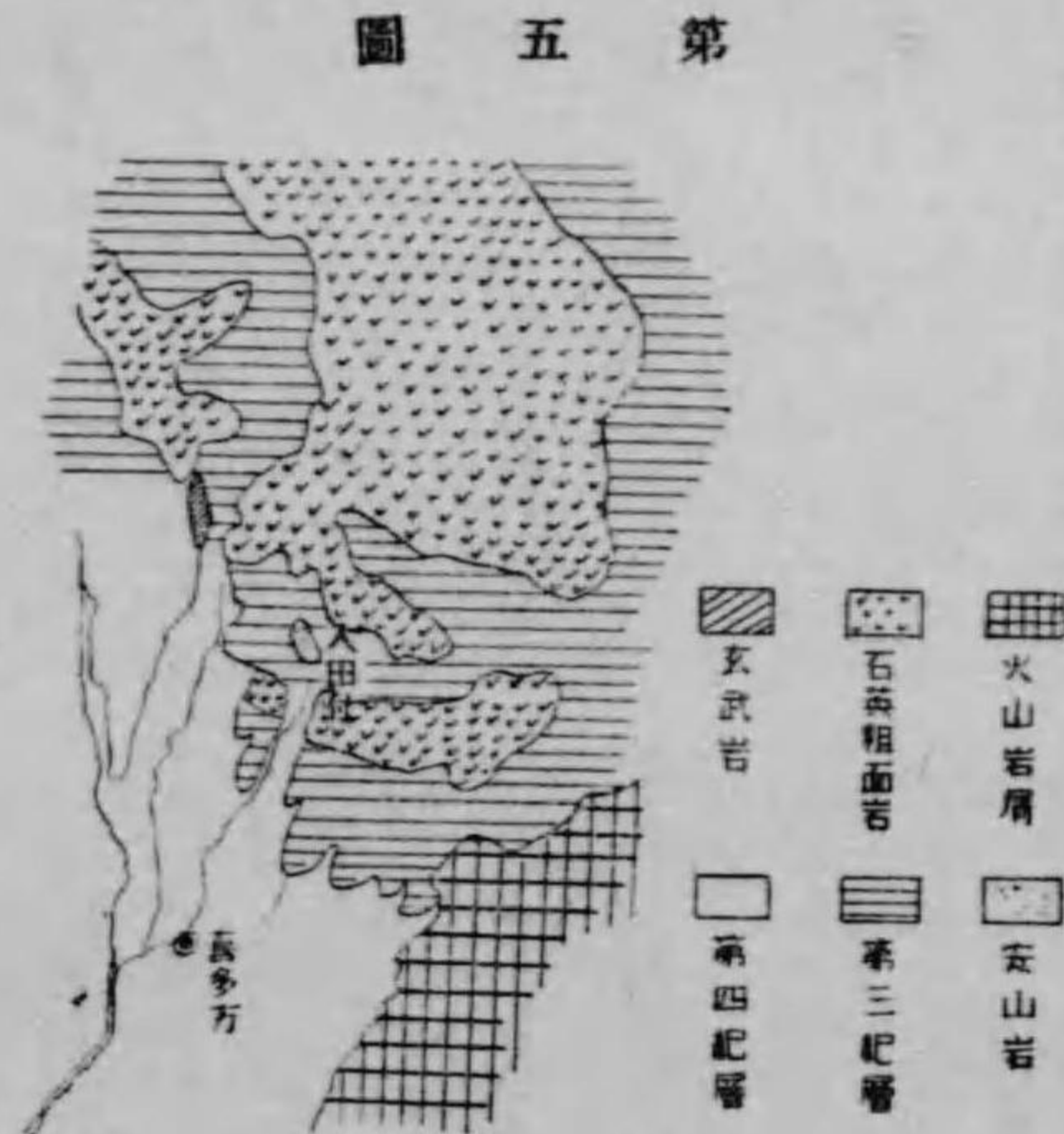
第四圖



新潟縣酸性白土産地附近地質圖  
(新潟圖幅に由る)



〔川内谷區域〕笹目、田川内産地之に屬すは東蒲原郡長谷の南方より沼越峠を越へ南蒲原郡川内村、田川内及び釜ヶ鐔に至る地帯なり、本區域の第三紀層は下部層に該當す。〔新津區域〕名下及び濁澤産地之に屬す第三紀層は三部に區別せらる、上部層、中部層及び下部層なり、下部層は本區域の東部即ち粟ヶ嶽山塊に接する山地に露出す。……下部層は又之を上下の二層に區別するを得、下層は厚き凝灰岩層にして中蒲原郡高柳の東方、南蒲原郡五十嵐川支流拂川及び親澤流域に發達す、上層は薄き砂岩を挾める頁岩及び凝灰岩の互層にして中蒲原郡戸倉、上大谷、宮寄上、南蒲原郡五百川及び守門川沿岸に露出す、凝灰岩は白色又は淡綠色にして稍堅緻なり、其堅緻なるものは石英粗面岩と區別し易からず、頁岩は黑色板狀なるもの普通にして又帶褐灰色、凝灰質なるものあり。……



福島縣酸性白土産地附近地質圖

〔野澤加納區〕耶麻郡岩月村産地は之に屬す第三紀層下部層は分布の區域廣く奥川中流、陣ヶ峯、花崗岩地の西側の地帯、五牧澤上流より加納嶺山、一の戸川中流を経て陣ヶ峯、花崗岩地の東側の地帯、阿賀川畔、漆窪より東松峠、只見川畔、椿を経て柳津に互る地帯より以西の山地並に野澤町の西方及び南方の山地に賦存す。

云々。

右記述報告に由り前記各處の酸性白土の産地を探究するに其附近は孰れも第三紀層の下部層に屬するもの、如し。

花崗岩

(二) 花崗岩に對する記述中

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云々。

石英粗面岩

(三) 石英粗面岩に對する記述中

石英粗面岩は花崗岩に次ぎ廣潤なる區域を占む、殊に第三紀下部層の地に多く悉く之を地質圖上に塗色する事能はず。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如く、小部は中部層の堆積時代に起れるが如く、是等地層中に同質の凝灰岩の多量に介在せらるるによりて之を識るを得べし。現出の状態には種々あり、或は基盤を成せる古生層、中生層及花崗岩を貫き、熔岩流となりて迸發し、或は其中に貫入して岩脈及岩床等となり、或は地上に迸流して之を被覆し、或は第三紀層中に迸流岩床として挾在し、或は已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。



石川縣酸性白土產地附近地質圖

石英粗面岩の古生層を貫けるものは阿賀川畔小  
花地の東方にありて岩脈を成す其西方白崎驛附  
近の石英粗面岩は蓋し裂罅噴出によりて前記岩  
脈の存在する處より逆流せしものならん。  
熔岩流となり古生層を被覆せるは東蒲原郡大元  
嶺山旭坑口の山上にて之を目撃せり。  
逆流岩床として第三紀層中に挾在するは新潟圖  
幅地内に於て最も普通なる現出状態にして岩石  
は多くは著しき流理又は縞狀構造を示し、屢石英  
粗面岩質角礫岩及凝灰岩を伴ふ、逆流岩床の少な  
るものは其噴出の中心地を知ること能はざるも大區域を占むる石英粗面岩は其地又  
は其附近の地に於て噴出したるものなるべし。

第三紀層に貫入せる石英粗面岩は東蒲原郡草倉嶺山、耶麻郡野邊川等にありて下部層  
中に岩脈又は岩株を成す、岩石は不完全なる柱狀節理を有し逆流岩床に於けるが如き  
流理を示さず、之に接觸せる第三紀層の礫岩、砂岩、頁岩及凝灰岩は硅化し著しく堅硬と  
なれり。

石英粗面岩には半晶質のものより玻璃質のものに至るまで種々あり、就中縞狀構造を

呈し流理を示し斑晶少なき玻璃質のもの及リソダイト岩に屬するもの最も多く緻密  
なる石基中に石英及長石の斑晶を有するもの之に次ぎ、其他多孔質なるもの角礫岩狀  
を呈するもの多量の斑晶を含みネバダ岩に屬するもの松香石、眞珠岩等あり。  
本岩を顯微鏡下に檢するに斑晶は石英、長石及黑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。

石基は潜晶質乃至玻璃質にして珪長質構造、微珪長質構造、球顆構造、眞珠構造、玻璃基流  
晶質構造を呈す、是等種々の外貌及岩質を呈する石英粗面岩は往々一熔岩中に交雜し  
て現出すれども岩脈、岩床又は岩頸を成すものは緊緻にして斑晶を有し、其石基は珪長  
質構造を呈すること多く、逆流岩床を成すものは多孔質或は玻璃質にして斑晶少く流  
理を示すこと多し。

斑晶の多量なる石英粗面岩は樺形山脈の南部岩崎山採石場附近、耶麻郡大鹽村附近に  
在り、耶麻郡押切川沿岸三軒在家の北に露出するものは粗鬆多孔質にして一見凝灰岩  
に類す、東蒲原郡鹿瀬深戸間に於ける球顆狀石英粗面岩は著しく多孔質なり、角礫岩狀  
を成せるものは北蒲原郡米倉村白森山、西置賜郡小玉川流域の諸處にあり。

松香石は北蒲原郡小戸の東方、東蒲原郡諏訪峠、同郡西川嶺山附近、西置賜郡岩倉の南方  
等に在り、諏訪峠に於けるものは灰色を呈し、石英、斜長石、玻璃長石及び雲母の斑晶を有

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。深戸の南方山地に於ける眞珠岩中の球顆は其大さ徑二三寸に達し中に玉髓を含む。河沼郡寶坂村屋敷附近より南東方阿賀川畔に互りて露出する石英粗面岩は阿賀川畔にては堅緻にして斑晶を有する岩石なるも屋敷附近にては眞珠岩より成る。該眞珠岩は緑黑色乃至黝色にして表面乳房狀を成せる團塊を含有す。團塊は即ち球顆にして顕微鏡下にては球顆狀構造を呈し、少量の斑晶を含み其中には球形、算盤珠形又は扁豆形を成せる蛋白石を包藏す。

以上の記述報告及び余の踏査の結果に由り推想するに

- (イ) 小戸、中々山、上赤谷酸性白土産地附近の石英粗面岩は第三紀に於て其附近に噴出し、逆流岩床として第三紀層中に突出したるものなるべし。原土には白、黄、紅、青綠色等あり。
- (ロ) 岡澤、吉津酸性白土産地附近の石英粗面岩は古生層を貫き、裂罅噴出に由りて岩脈をなしたるもの逆流して阿賀川畔に至りしものなるべし。吉津附近は成層を爲し、其中に蛋白石の碎屑を認めたり。

(ハ) 笹目、田川内酸性白土産地附近の石英粗面岩は前記(ロ)と同一なるべし。白土は最高點權現山の頂上附近に現存するを見れば蓋し岩脈の迸出の中心點ならんか。

(ニ) 名下、濁澤、大谷酸性白土産地附近の石英粗面岩は第三紀層の裂罅に沿ふて噴出したるものなるべし。前記(イ)と同じく種々なる色相の原土を産す。

(ホ) 耶麻郡岩月村酸性白土産地附近の石英粗面岩は第三紀層下部層中に岩脈又は岩株をなす。此地の原土中には著しく粗鬆多孔質なるものあり。又石英粗面岩の一部が酸性白土に變化し居るものもあり。

## 玄武岩

## (四) 玄武岩に對する記述中

玄武岩は東蒲原郡黒谷の南方より安用の南東方に互り稍廣き地積を占む。同郡檜山の北方、蟬平の西方、中蒲原郡川内村小面谷、河沼郡檜木平及耶麻郡野邊澤に小區域に露出し、第三紀下部層を貫き岩脈又は岩株をなし、北蒲原郡上赤谷の西方、東蒲原郡下網木、東蒲原郡長坂の北方及南蒲原郡長野に於ては第三紀下部層の頁岩層中に逆流岩床となりて現出す。小面谷及野邊澤に於けるものは玉葱狀に崩壊し、長野に於けるものは角礫岩狀を呈し有孔質にして方解石の晶洞を有す。

上赤谷野邊澤及安用の南方に於けるものは黑色緻密なるも亦杏仁狀多孔質なることあり之を顯微鏡に檢するに石基は柘木狀斜長石粒狀の輝石磁鐵礦及玻璃より成り、

間構造を示し、其中に斜長石輝石及橄欖石の斑晶あり、斜長石は曹灰長石乃至亞灰長石に屬す、下綱木、小面谷、檜木、蟬平の西方及黒谷の南方に於ける玄武岩は綠色乃至綠黑色にして緻密なる部分と粗粒の部分とあり、顯微鏡下に於ては共に殆んど完晶質にして柘木狀斜長石輝石及橄欖石より成り、緻密なるものは填間構造を呈し、粗粒なるものは輝綠岩狀構造又はドレリチック構造を示し、粗粒玄武岩に屬す、前に記したる如く余は第三紀層下部層石英粗面岩及び玄武岩の三者は酸性白土の成因に大なる關係を有するものと思推す、即ち新潟縣北東、中及び南蒲原郡並びに福島縣耶麻郡に於ける產地附近皆孰れも前記三者の露出を見るべし、酸性白土產地附近の地質断面圖を推想する

探査方針



酸性白土產地附近地質推想圖

に第七圖に圖示するが如き状態をなすものならんか。

余は次の如く推定す

酸性白土の産地を探究するには第三紀下部層、石英粗面岩及び玄武岩の三層の露出地を求め、地層に於て第三紀層と石英粗面岩との接觸點附近を探ぐる事を便とすべし、若し此推理にして誤らずとせば他に數多の産地を發見する事ならんと信す。

未だ踏査せざれども福島縣河沼郡檜木平に玄武岩あり、其北方屋敷を挟みて第三紀層中に石英粗面岩の露出するあり、由つて此附近にも亦酸性白土を産するならんと推定す。

### 八 成因

新潟圖幅説明書に由れば北蒲原郡川東村小戸産の所謂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の記述あり。

玄武岩

デーナ氏の鑛物學にはフリーラース・アースはマルササイト (Malincheite) スメクタイト (Smectite) 或はカオリナイト (Kaolinite) 等を指すものにして其根元は玄武岩にありとあり。

閃綠岩

ワグネル氏著一九〇四年發行の化學工業書中にはフリーラース・アースは閃綠岩 (Diortite) の風化作用に由つて生成したるものなりと記せり。

メリル氏一九〇一年の報告には下の如く記載せらる。英國産フリーラース・アースを顯微鏡にて檢するに非常に不規則に色取られたる珪質鑛物より成る、而して最も其變化せられざる部分は無色なり、殆んど凡ての場合に綠坭質又は滑石質狀 (Chloritic or Talcose alteration) の變化を受く、随つて粒は微かに黃綠色に變化す、各粒は〇・〇七耗以上にして均一同大なり、細微なる無色のものは〇・〇一耗乃至其以下のものあり、是等無色の細微粉末あるに由り是れが基因たる鑛物の性質を決定する事能はず、然れども其劈開片の外観より察するに恐らく曹灰長石 (Soda-lime feldspar) よりならん、フロリダ州ガッドズデン區産のものを顯微鏡下に檢するに英國産フリーラース・アースと同一に同じく綠色にして

曹灰長石

微かに重屈折をなす粒子あり、石英の數多の角狀粒子を混合す。(Merill Guide to the Study of Non-metallic Minerals, 1901, 337)

輝石  
角閃石

ポーター氏は一九〇七年フロリダ・アース及ダコタ・アースに關し報告したり、氏は輝石、角閃石、橄欖石及び磁鐵鑛の如き岩石中に共通の鑛物も亦アース中に存在し得る事を論じ、此推論に由り六二種の各鑛物の名稱を挙げ、是等は皆アース中に發見せらるべきものなりとせり、猶此他一四種の非晶質珪酸も又發見せらるべきものなりとせり、氏はアース中にマグネシウムを含む多き理由を以て氏の根源説の確證とせり、氏はアースの成分とアースが最も能く有効に脱色する色素の種類との關係を明らかにせんと務めたり、氏は又左の二種の白土の組成を決定し且つ酸類に對する溶解度の差違を檢したり、然れども氏の示性的分析の結果は正確に定量分析と符合せず、又酸類に對する溶解度の結果あれども其酸の濃度を記載せず (J. T. Porter U. S. Geol. Surv., Bull., 1907, 315-368)。

フロリダ州クインシー産

成分	計	珪酸	礬土	酸化鐵	石灰	苦土	炭酸	水	酸化燐
燐灰石	二・六三				一・四三				
方解石	一・六八				九・四三		七・四〇		一・二〇
菱苦土	一・〇二				〇・四八		〇・五三		
モントモリロナイト	三・〇四	二・七二		九・七〇			〇・五三		
無水珪酸	五・四六	五・〇					〇・四六		
酸化鐵	〇・八三			〇・八三					
苦土	一・二四					一・二四			
輝石類	五・九〇	一・九三				一・四二			
長石及石英	九・七三	九・三		〇・四四					
アナウキサイト	二・四四	一・四八		六・二五					
合計	一〇〇・〇〇	四八・三〇	一七・八〇	二・二九	一〇・八四	三・三三	七・九三	八・九一	一・二〇

ダコタ州フーヤバンク産

成分	計	珪酸	礬土	酸化鐵	石灰	苦土	炭酸	水	酸化燐
燐灰石	〇・二四				〇・八				〇・〇〇
無水珪酸	二・九七	二・九〇						〇・〇七	〇・〇〇
アナウキサイト	二・〇六	四・四三	二・五四		二・七五			〇・四四	
沸石類	二・〇七	〇・五七			〇・二二	一・五九			
合計									〇・〇六

成分	計	珪酸	礬土	酸化鐵	石灰	苦土	炭酸	水	酸化燐
酸化鐵	二・二二			二・二二					
アナウキサイト	四・五八	二・七六	二・七四						
輝石類	一・九七	九・六一	三・三〇	四・九一	〇・四三	一・五			
石英及長石	七・四三	五・〇〇	二・三三	〇・二					
合計	九・五三	五・四一	一・九六	七・二四	三・三七	二・九〇		六・五	〇・〇六

アイメル及びアメンド會社のフーライース・アースの組成を左の如しとせり。

- 無水珪酸 一〇・八八%
- 酸化鐵 三・八〇
- 沸石類 七・二二
- アウキサイト 二・九四四
- 輝石 一四・五五
- アイモライト 二七七〇
- 石英及長石 八・二七
- 合計 一〇一・八六

氏は右示性分析を表記してフロリダ・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けり、然れども氏の右等アースの定量結果を見るに右示性分析とは符合せず。定量結果は成分の項に表記し置きたるを以て参照せらるべし。

氏の酸類及びアルカリに對する溶解度の試験成績は左の如し、但し濃度記載

なきを以て有益なるものにあらず。  
フロリダ州クインシー産

原	珪酸	礬土	酸化鐵	石灰	苦土	炭酸	水	磷酸	計
稀鹽酸ニ不溶	四八・〇	一七・八〇	二・〇九	一〇・八四	三・三三	七・八三	八・八九	一・三〇	一〇〇・〇〇
稀鹽酸ニ不溶	七四・二	二二・九〇	一・九四	〇・五	—	—	九・六	—	九八・三七
苛性曹達ニ不溶	七〇・七	二五・八〇	一・七〇	〇・八	—	—	九・三六	—	九七・六四
稀鹽酸ニ不溶	九七・七	一〇・五三	—	—	—	—	九・五八	—	九九・八二
強鹽酸ニ不溶	九〇・八	三・四〇	—	〇・五	—	—	五・二四	—	九九・四七
硫酸ニ不溶	九二・〇	四・五五	一・〇九	三・六六	—	—	—	—	一〇〇・〇〇
苛性曹達ニ不溶	八三・七	二・八	—	一・四二	—	—	—	—	一〇〇・〇〇
苛性曹達ニ溶	八二・四〇	一七・七〇	—	—	—	—	—	—	一〇〇・〇〇

ダコタ州フーヤバンクス産

原	珪酸	礬土	酸化鐵	石灰	苦土	炭酸	水	磷酸	計
稀鹽酸ニ不溶	五九・四	一九・九〇	七・二四	三・元	二・九〇	〇・〇三	六・七五	〇・〇六	九八・四九
稀鹽酸ニ不溶	六六・〇	一九・〇〇	五・五四	〇・八八	一・六七	—	七・二	—	一〇〇・六〇

稀鹽酸ニ不溶	一八・〇	—	—	—	—	—	—	—	—
苛性曹達ニ不溶	八六・〇	五・九〇	〇・九〇	〇・七	〇・二七	—	四・五五	—	九八・七四
硫酸ニ不溶	九二・九五	三・六六	一・三	—	—	—	—	—	九六・四四
苛性曹達ニ不溶	七五・七五	一・三九	一・六七	〇・八〇	—	—	—	—	九二・〇一
苛性曹達ニ溶	二・八九	—	—	—	—	—	—	—	—

米國アルカンサス州のフリーリース・アースの礦床に就てエッチ・デー・マイサー氏 (H. D. Mieser) 一九一二年の報告あり。

フリーリース・アースは綿實油又は其他の油の脱色用に使用せらる。比重は一七五乃至二・五〇なり。通例可塑性を有す。多量の化合水分を含有し、通常の陶土と異なり礬土少量にして珪酸含量多し。

従來フリーリース・アースは長石の分解生成物にあらずして角閃石及び輝石の分解生成物として考ひられ居れり。アルカンサス州フリーリース・アースの礦床は玄武岩なりとす。而して温泉地方とペントン(斜面)の中間に存在す。フリーリース・アース内には未だ完全に變化し了らざる玄武岩の組織を認むるを得るものあり。岩石はビオタイト(Biotite)なり。深層に行くに随ひフリーリース・アースは可塑性を失ふ。フリーリース・アースと共産するものには石灰石、石英、黄銅礦、硫化鐵礦及び褐鐵礦あり。岩石にはオウアキタ頁岩(Ouachita)

酸性白土

六〇

shale) オウアキタイト (Onachiite) 正長石 (Syenite dike) 黒雲母 (biotite) 等あり云々 (U. S. Geol. Survey, Bull., 1912)

エッチ・ヘイト氏 (H. Hecht) は一九一六年フリーラース・アースに關しトイン・インダストリー、ツァイツュングに左の如く記載し居れり。

フリーラース・アースは玄武岩及び斑禰岩の如き火山岩の分解生成物なり。合衆國、土耳其、印度、英國及び獨逸に産す。油類脱色用としては英國産最も良質なり。一定の化合物を有するものにあらず。多分珪酸アルミニウム鹽 ( $Al_2O_3 \cdot 7SiO_2 \cdot 12H_2O$ ) ならん。其油脂の色を吸著するは物理學的作用によるならん。

著者成因説

玄武岩  
斑禰岩

余の酸性白土成因に關する推定は左の如し。

先づ酸性白土の産地に關係ありと思推する黒雲母、花崗岩、斜長石、石英粗面岩及び玄武岩を集成する主要なる鑛物を見るに

- 黒雲母花崗岩 —— 石英、正長石、斜長石、黒雲母の四種の集成
- 斜長石、石英粗面岩 —— 石英、斜長石、黒雲母の三種の集成
- 玄武岩 —— 斜長石、輝石、橄欖石の三種の集成

而して右列舉の鑛物の化合物を擧ぐれば

- 石英.....( $SiO_2$ )
- 黒雲母.....( $(KH)_{2/3}(Mg,Fe)_2(AlFe)_2(SiO_2)_3$ )
- 斜長石の内曹長石.....( $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ )
- 同 灰長石.....( $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ )
- 輝石.....( $Mg,Fe$ ) $SiO_3$
- 橄欖石.....( $Mg,Fe$ ) $_2SiO_4$

斜長石の内には猶灰曹長石、中性長石及び曹灰長石等の種類あれども是等は前記曹長石及び灰長石の組成の中間にあるものなれば今詳記せず。

石英粗面岩を構成せる斜長石及び玄武岩を構成せる斜長石が酸性白土の成因に關係を有するものならんと思推す。斜長石は主としてソヂウム及びアルミニウムの珪酸鹽にして少量のカルシウムの珪酸鹽を雜ゆるものなり。

第三紀層下部層出來上りたる後斜長石の成分に富む處の石英粗面岩及び其後に至り玄武岩が深處より噴出迸流したる際に是等珪酸鹽類は凡て地熱



の爲めに熔融状態を呈しつつありしや疑ひなし。若し此際に炭酸瓦斯又は鹽酸瓦斯の如きもの第三紀層と噴出岩との接觸部に浴ふて噴騰すると假定するときは此處に余が唱ふる酸性白土の主成分たる分散度の大なる非晶質珪酸生成せられ、一方に陶土の如き珪酸アルミニウム鹽類生成せらるべしと思推す。

余は北蒲原郡川東村小戸の北方藏光及び三光等に産出する陶土は斯くの如くにして生成せられたるものにあらざるかと思推す。又余は秋田縣北秋田郡七日市米代川畔に於て酸性白土及び陶土を共に共存する石英粗面岩を得たり。

前記分解度の大なる非晶質珪酸の意義は後章非晶質珪酸の説明中に詳記せり。

以上は單に成因の一端に就き余の推想を記したるに過ぎず。他日地質學者及び礦物學者是等成因に關し研究報告せられん事を切望す。天然に産する珪酸類は各其生成當時の状態に由り分散の度を異にすとはコロイド化學の説

く處なり、故に成因の研究にはコロイド化學と關係あるべし。

## 九 性質

性質

酸性白土生土の色には、白、淡黄、黄褐、桃紅、青、青綠等あり。極めて均一なる組織を有するあるも時として砂礫を夾雜するものあり。性状に多少の相違あるも大體に於て余の觀察したる共通の點は左の如し。

- (一) 原土は一般に堅硬にして木蠟の如き外觀を呈す。随つて小刀を以て削るときは恰も蠟を削ると同一の感を與ふ。
  - (二) 空氣中に曝す時は次第に其水分を失ひ外面は白粉状態に變じ、其帶ぶる固有色を失ふ。
  - (三) 水中に原土の小塊を投入するときは直ちに崩壊する性あり。
  - (四) 毫も可塑性を有せず。
  - (五) 非常に細微なる粒子の集合より成る。
- 從來フローラス・アース等に關する記事には誤れる點多し。然れども其性質

等の記述多少参照となる點もあり。左に之を掲載すべし。

ワグネル氏

ワグネル氏化學工業書(一九〇四年)には

英國産フリーラス・アースは軟かき滑かなる物體なり。閃綠岩の風化作用に由つて生成す。水を加ふるときは粉末となる。然れども毫も可塑性を有せず。紙面に付著したる油脂の汚點を除去するに用ひらる。昔時は布帛の目を充填するに使用せられたるによりフリーラス・アースの名を得たり。又製紙工業に使用せらる。且群青に附加する材料として用ひらる。アルカリの少量を含有す。其油垢を洗除するの効力は物理學的作用に基因す。デーナ氏の礦物學には

フリーラス・アースなる名稱は滑石に類する粘土の總稱にして其物は灰色乃至濃綠色を呈す。マルササイト、スメクタイト又はカオリナイト等より成る。マルササイトは通例薄片狀又は鱗狀をなして産出す。又時として塊狀をなして産出す。白色あり、黄色あり、其最も薄層なるものは透明なり。成因は恐らく基岩黑曜石ならん。スメクタイトは綠色を呈す。往々帶灰綠色を呈す。マルササイトは溶融度高し。然れどもスメクタイトは不純物を多く含有するを以て容易に熔融す。鹽酸に由りて孰れも分解せらる。

デー・デー・デー氏

フロリダ・アース及びダゴタ・アースに關し、デー・デー・デー氏の報告(一九〇〇年十一月)には

デー氏

フロリダ・アース及びダゴタ・アースは普通粘土の如く粗粒を雜へず殆んど同一成分の集合より成る。一様に細微粉末なり。組織均一にして手に石鹼様の感覺を與ふ。油脂類の褐色を脱色す。水を加ふる時は容易に混和して坭狀となる。

ハイネリッヒ・デー氏著、クレール(一九一四年)には

フリーラス・アースは凡ての物質に對し非常なる吸收性を有する一種特別の粘土なり。故に油脂其他の液體の脱色劑に使用せらる。通例の書籍には此物は毫も可塑性を有せず。随つて水中に投入すれば直ちに崩壊するを以て毫も價值なきものと記載せられ居れり。生土を乾燥するときには舌端に強く附著する事通例の粘土の如し。色相には數多あり。其比重は一・七五乃至二・二五なり。

定量分析の結果通例の粘土と異なるは其化合水の多き點にあり。定量分析上の結果に由り白土の脱色効力を推定する事能はず。其効力の多少優劣は實際應用試験の結果に待たざる可らず。從來の出版物の報告は甚だ不正確のもの多し。デー氏は又デーナ氏の起述に反對して曰く

スメクタイトなるものはローワー・ステリヤ中のシリイ附近に産す。山綠色、油綠色又は灰綠色の粘土なり。又マルササイトなるものは薄層鱗狀に又は塊狀をなして産出する。白色又は黄色の粘土なり。成因はローシツ中のスタインドール・フルに於ける玄武岩の分解の結果なり。又ボヘミヤ州のペラウムにも産出す。何故にデーナ氏はフリーラス・ア

酸性白土

六六

「スガ陶土及びスメクタイトより成立せし事を主張したるやは判明せず。定量分析の結果はスメクタイト又はマルササイトの夫れと類似せざるなり云々。

一〇成分

邦産各地酸性白土の定量分析の結果は左の如し。

分析者	合計	珪酸	礬酸	石炭酸	苦土	曹達及加里	灼熱減量
著者	一〇〇・一五	六〇・七一	一三・一八	三六・八	〇・六二	〇・三八	二二・〇四
同	九九・九五	六三・一七	一三・二八	一一・二〇	一・四四	一・〇九	一七・九五
同	一〇〇・八一	五五・六四	一八・八七	一一・一〇	〇・一九	二・六二	二二・〇一
同	一〇〇・八五	五八・一一	二〇・八六	一〇・四	〇・五六	一・二〇	一八・五八

分析者	合計	珪酸	礬酸	石炭酸	苦土	曹達及加里	灼熱減量
著者	一〇〇・一六	六三・七六	一四・三三	二二・二七	一・五四	二・二八	一五・五五
同	一〇〇・〇三	七〇・九九	一五・七六	二二・八六	一・八二	二・三八	五・七五
同	一〇〇・〇三	六八・四二	一五・三六	四・四八	一・二七	二・三八	六・五七
地質調査所	一〇〇・一一	六一・三八	一四・三九	二二・七六	〇・五八	一・五〇	一九・二七

酸性白土

六八

分析者	合計				
	灼熱減量	加里	曹達	苦土	石灰
藤原良一氏	二〇九七	〇二八	〇四〇	三〇八	〇八四
辻本満丸氏	二二三二	〇一一	〇一二	三九三	一一二
同	九九四五	〇二八	〇二三	三三七	〇七五
同	二二九八	〇一一	〇一一	二四五	一〇八
合計	一〇〇二二	一〇〇〇五	九九四五	一〇〇六四	

福島縣西白河郡小田川村

新潟縣北蒲原郡小戸白坂産

分析者	合計				
	灼熱減量	加里	曹達	苦土	石灰
藤原良一氏	二〇九七	〇二八	〇四〇	三〇八	〇八四
辻本満丸氏	二二三二	〇一一	〇一二	三九三	一一二
同	九九四五	〇二八	〇二三	三三七	〇七五
同	二二九八	〇一一	〇一一	二四五	一〇八
合計	一〇〇二二	一〇〇〇五	九九四五	一〇〇六四	

析者 辻本満丸氏 著者

次に参考の爲めに陶土、石粉及び蠟石等の定量分析を掲ぐ

分析者	合計				
	灼熱減量	曹達及加里	苦土	石灰	石粉
蛙目陶土	六八・一二	二一・五八	〇九・二	五・四四	七・九四
木節陶土	五・四四	三三・五八	三・八七	二・四一	二・四一
石粉	七・九四	二・四一	〇・四五	〇・三一	〇・二四
三石蠟石	五八・一六	三一・五二	〇・二四	〇・二七	一・二六
合計	一〇〇・二〇	一〇〇・〇九	一〇〇・一〇	一〇〇・三七	

以上に示す如く單に定量分析の結果のみに由れば酸性白土は一見別に通例の陶土又は粘土と稱するものの分析結果と異ならざるが如き觀あるも其内容に立入り能く觀察するときには此處に二種の相異なる點を發見すべし即ち

酸性白土

七〇

- (一) 珪酸含有量一般に多量なる事。
- (二) 灼熱減量多き事。

是れなり。是れをフリーラー・ス・アース又はフロリダ・アースに比するも亦同一の關係ありとす。

デーナ氏

デーナ氏の記述(一八四九年)に依るに左の如し。

珪酸	礬酸	石灰	苦土	曹達	灼熱減量	合計
五二・二一	二二・二五	二二・〇七	四・八九	二二・二三	二七・八九	一〇〇・四四
五三・〇〇	一〇・〇〇	九・七五	一・二五	〇・五〇	二四・〇〇	九八・五〇
五〇・一七	一〇・六六	三・一五	〇・二五	—	三五・八三	一〇〇・〇六
四四・五六	三六・五二	一・二二	〇・三一	—	一五・六四	九九・〇六
スメクタイト	同	マルササイト	カオリナイト			

デー・デー・デー氏

デー・デー・デー氏(一九〇〇年)の報告に依るに

珪酸	礬酸	石灰	苦土	曹達	灼熱減量	合計
五二・八一	一六・九二	三・七八	七・四〇	二二・二七	〇・七九	九八・二四
五九・三七	一一・八二	六・二七	六・二七	二・〇九	〇・九九	九九・九〇
五六・七三	一七・七八	三・二二	〇・八一	—	一九・五二	九八・六九
五八・七二	一六・九〇	四・〇〇	四・〇六	二・五六	二・二一	九六・四五
英國ナットヒル 産青色土	同 黄色土	米國 フロリダ州産	米國 ダコタ州産			

右青色土は〇・五%の食鹽、〇・二七%の五酸化磷、〇・五%の三酸化硫黄を含有す。又黄色土は〇・一四%の食鹽、〇・七%の三酸化硫黄を含有す。又フロリダ州産は三・六一%の有機物、一・二七%の酸化チタニウムを含有すと。

ヒルツェル氏

ヒルツェル氏(一九〇四年)フロリダ州クインシー地方のものに關して報告あり。白土は珪酸五六・五三%、礬酸一一・五七%、酸化鐵三・三二%、石灰三・〇六%、苦土六・二九%、アルカリ一・二八%、水分一七・九五%合計一〇〇%とせり。全く中性物に

して毫も油に作用すべき性あるを見ず。即ち之れが脱色作用は此アースと油に著色せしむる不純物との表面引力が油自身と不純物との表面引力よりも強大なるに由るべし。充分に脱色作用を有効ならしめんには豫め之を三〇〇度乃至五〇〇度に加熱すべし。然る時は色は灰色となり、水分及化合水を失ふて多孔質の状態を呈し脱色力強くなるべしと。

右ヒルツェル氏の説く處は甚だ正鵠を失すと思はる。氏の供試品は或ひは石鹼石の如きものにあらざるか。

ポーター氏

ポーター氏(一九〇八年)の報告に依るに  
 フーラー・アースに伴ふて産出する鑛物の分析結果に由つて見るにフーラー・アースは普通の粘土の如く長石より成生したるものにあらずして角閃石及び輝石の分解生成物なり。此事實はマグネシヤが常にフーラー・アースの一主要成分たる事並びに其量が普通粘土に於けるよりも大なることに由りて證明せらる。乾燥物質としての分析の結果は左の如し。

合 計	水	曹 達 及 加 里 分	苦 土	石 灰	酸 鐵	礬 土	珪 酸	英 國 レーゲルト黄色土	英 國 ウチバイン黄色土	同 國 青色土
		二四〇〇	一・二五	〇・五〇	九七五	一〇〇〇	五三〇〇	五五四八	一九一六	一〇・二二
		六・七五	三・七一	三・一〇	一一七八	一一〇〇	六〇・九〇	一九九八	一一七二	一八三四
		九八五〇								九九九五

曹 達 及 加 里	苦 土	石 灰	酸 鐵	礬 土	珪 酸	米 國 フロリダ州	同 國 ラステン州	同 國 ノルゲエー州	米 國 アルカンサス州
	〇・四七	〇・八七	三・四六	三〇〇〇	三九六六	六七三二	一一〇七	五九〇二	六四三三
	〇・七〇	〇・八七	二・六〇	二二六一	一一〇七	二二六一	七二四	一七二九	八二二七
	〇・七〇	〇・八七	二・六〇	二二六一	一一〇七	二二六一	七二四	一七二九	八二二七
	〇・四五	〇・七〇	二・六〇	二二六一	一一〇七	二二六一	七二四	一七二九	八二二七
									一九一
									一八三



酸性白土

七六

分析者	水分	
	灼熱減量	濕氣分
合計	九九・二五	五六・一
ジール・メルレル氏	九九・一〇	一一・〇五
エッチ・リース氏	九九・七五	五・八〇
	九九・九九	一一・八六

分析者	珪酸		礬土		石炭酸		苦土		加里		曹達		灼熱減量	
	珪	酸	礬	土	石	炭	苦	土	加	里	曹	達	灼	熱
合計	六三・一九	一八・七六	七〇・五	〇・七八	一・六八	〇・二一	一・五〇	七・五七						
米、アレキサンダー州産	五六・五二	一一・五七	三・三三	三〇・六	六・二九	一一・二八	一七・九五	九九・九九						
米、フロリダ州産	五三・二五	一一・六二	三七・五	四・二一	三・九五	一・〇〇	三・九五	九九・九九						
ウオミングトン産	九一・二二													

ワイソン氏

タビッド・ワイソン氏(一九一三年)の報告に依るに  
 フーラー・ス・アースの脱色力の強弱は化学分析上の成績に由つては判明せず、實際の脱色比較試験を施す事を宜しとす。但比較試験には粉末度を一定になし置く事を要す。又濾過の速度に就ても考察するを要す。フーラー・ス・アース七種に就き分析せるに各多少異なるも大體に於ては左の範圍内にあり。

珪酸	六四・〇〇%	七八・三五%
礬土	一三・一二	一七・四六
酸化鐵	五・八二	一一・八三
石灰	〇・三六	六・五八
苦土	〇・〇〇	四・〇九
灼熱減量	一〇・二三	二七・七七

右化合物を完全に焙焼して驅逐するときには植物油に對しては全く脱色效力を失ふ。但石油類に對しては然らざるもの如し。フーラー・ス・アースの脱



理想的成分

色力は全々物理學的作用にして複雑なる珪酸鹽酸の水和の度合に由る。右分析結果を通覽するに大體に於て我酸性白土屬、即ち蒲原白土、白河白土、加賀白土並びに加茂土の如きは其成分に於て前記のものと略相類す。酸性白土の成分は前に記したる如く定量分析表に由り珪酸含量及び灼熱減量の多き事の二點が著しく普通の陶土又は粘土類と異なると雖單に此二點のみを以て酸性白土なりと斷定す可らざるなり。余は明治三十四年試驗當時に於て酸性白土屬中には非晶質珪酸多量に含有せらるべきを信じ是れが定量を施したり、果して油類の精製脱色用として效果ある白土は孰れも非晶質珪酸の多量を含有する事を見たり。夫の陶土、木節粘土又は石粉の如きは全珪酸量多しと雖其大部分は結晶珪酸又はアルミニウム珪酸鹽類中よりの珪酸なり。是等は脱色力弱きか又は毫も脱色力なし。酸性白土の試験には非晶質珪酸の多少に就き注意を拂ふ事を要すべしと思考す。但脱色力の強弱と非晶質珪酸含量の多少が正比例的に關聯するや否やは研究中なり。恐らく他により以上に影響するものあるに由り或程度迄は關

係あるも必らずしも的確に比例するものにあらざるべし。此點は後章に説論すべし。

余は定量分析の結果理想的の酸性白土の成分としては左の如くあるべきを推奨す。

珪酸	(SiO <sub>2</sub> )	.....	六〇%以上
礬土	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	.....	一五%以下
酸化鐵	(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	.....	三%同
石灰	(CaO)	.....	一%同
苦土	(MgO)	.....	一%同
アルカリ	(Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O)	.....	一%同
灼熱減量	(Loss on Ignition)	.....	一〇度に於ける乾燥失量.....五%内外
可溶性珪酸	(著者撰定濃度アルカリにて)	.....	一五%以上
		.....	三〇%以上

## 一一 特性及び鑒識法

余は明治三十五年(一九〇二年)八月工業化學雜誌第五編第五十四號に於て蒲原粘土の性状、性質及び應用に就て報告し、英國産フーラス・アースは我蒲原白土と全く同一なりや否やを決定する事は更に鑛物學上の見解を待たざるを可らず、然れども余の試験に依り其性状、成分及び其用途等の殆んど同一なる點より見るに先づ同一種屬の物質なりと斷定するの不當ならざるを信ずと記し且青色リトマス試験紙其他數種の有機性色素に對し酸性反應を呈する事を報告し置きたり。

フーラス・アース等は從來應用の範圍狭かりしを以て之に關する記事報告極めて少し、且正確を缺くもの多し、近來此種白土を研究するもの多きに至りしも猶其特性等に關し完全に記載したるものあらざるが如し、余はフーラス・アース、フロリダ・アース、ダクタ・アース及び蒲原白土、白河白土、加賀白土等を酸性白土の名稱中に包括し其特性を左の如く定むるを可なりと思ふ。

### 特性

#### (一) 物理學的特性

- 一、原土は木蠟の如く滑かなり、色には白、淡黃、青、綠及び紅白色等あれども其分布最も廣きは淡黃色のものなりとす。
- 二、原土の一塊片を水中に投入するに速かに崩壊す、水を加へて捏和するも毫も可塑性を有せず。
- 三、原土は非常に細微なる粒子の集成より成る。
- 四、吸著作用に富む。

#### (二) 化學的特性

- 一、青色リトマス試験紙を赤變す、微量のアルカリ液にて桃紅色になし置きたるフェニルプタレイン溶液色を褪消して無色となす。
- 二、珪酸六〇%内外、礬土一五%内外、灼熱減量二〇%内外の成分なり。
- 三、非晶質珪酸三〇%以上を含有す。
- 四、色素粉末又は色素溶液に對し酸性反應を呈す。
- 五、油脂に對する脱色力強し。

ポーター氏

六、白熱度に熱するときはその脱色力を失ふ。  
以上列記したる特性に就ては後章詳しく説明すべし。

ポーター氏(一九〇七年)はフロリダ州クインシー産及び市俄古市フェーヤバ  
ンクス會社にて製造せられたる白土に就て其特性を左の如く記載し居れり。

- (一) フーラーズ・アーは含水珪酸アルミニウム鹽類より成立す。
- (二) 是等珪酸鹽類は化學上の組織を異にす、然れども孰れも一様に非晶質の  
コロイド構成(Colloid Structure)をなす。

- (三) 右コロイド構成は攝氏一三〇度又は恐らく其以上の熱度に乾燥するも  
變化を受けず。

- (四) 珪酸鹽類は有機性色素を吸収及び保有する力を有す、随つて油脂を漂白  
するに適す。

此處にコロイドと云ふはコロイド・ベクタイド及びハイドロ・ゲル等の言  
語にて表はさるる状態を綜合したるものなり。

ポーター氏は主成分を含水珪酸アルミニウムとせり。余は白土の成因及び分

析の結果より分散度の異なる非晶質珪酸なりと思考す。將來猶研究の餘地あ  
りとするも余の説く處の如く非晶質珪酸が酸性反應を呈し精製脱色に效力  
ありとせば非晶質珪酸を主成分とする事至當ならざるかと思考す。

### 一一一 酸性反應及び酸度

酸度

酸性白土は指示薬に對して酸性反應を呈し、其酸性反應の強弱即ち余の所  
謂酸度は豫め微弱なるアルカリ溶液を以て桃紅色となされたるフェニルфта  
レインの溶液に由つて定量的に測定せらる。但し此酸性白土中には毫も溶解  
の游離酸は含有せざるものとす。左に余が嘗て施したる實驗を列記すべし。

實驗第一

實驗第一、酸性白土を永く蒸溜水中に浸漬し攪拌したる後静置し、之を濾

別し濾液に就き定性分析を施したるも毫も游離酸の存在を發見せず。又此濾  
液を煮沸し濃厚ならしめ之れに青色リトマス試験紙を入れ檢したるも毫も  
赤變せず。由つて白土中には青色リトマス試験紙を赤變すべき可溶性酸類の  
存在せざるを知る。

酸性白土

實驗第二

實驗第二、酸性白土を永く蒸留水と煮沸し、濾過し、其濾液を濃厚にし定量分析を施せるに固形分僅かに〇・二三%なり。灰分量は〇・一%にして固形分は主に鹽化ナトリウムなり。前同様に酸の有無を検したるも毫も其存在を認めず。

實驗第三

實驗第三、粉末白土に微量の水を加へ之を青色リトマス試験紙上に載すときは其白土と接觸する試験紙の部分は次第に赤變す。

實驗第四

實驗第四、リトマス溶液三瓦を各試験管に取り之に左記各種の粘土各〇・五グラムを精密に秤量して加へ、白土類の全く沈降するを待ち、液色及び土色を検したり、使用に供したるは孰れも粉狀にして徑〇・一耗乃至〇・二五耗の篩孔を通過したるものなり。新潟縣内の白土に就ては數多同一に檢したるも同一結果に付き左に唯二種を記載するに止む。

産地	リトマス液色	沈降白土色	作用
北浦原郡川東村小戸	無色	葡萄酒赤	脱色せらる
同 郡赤谷村赤谷	同	同	同

福島縣西白河郡小田川	同	同	同
石川縣江沼郡榮谷村	同	同	同
静岡縣加茂郡大加茂	同	同	同
フーラーズ・アース	同	同	同
蛙目陶土	同	同	同
石粉	同	同	同
三石産蠟石	同	同	同

實驗第五

右結果に由つて見るに蛙目、石粉及び三石蠟石の如きは酸性白土と大に異なる事を知る。但蛙目のみは多少酸性白土の性質を幾分か具備するものとする。實驗第五、指示薬メチル・オレンジ溶液に對し前同様に試験せり。

産地	メチル・オレンジ液色	沈降白土色	作用
小戸、赤谷、笹目、名下等	無色	桃紅色	脱色
白河、加賀、加茂土等	同	同	同
フーラーズ・アース	同	同	同
蛙目陶土	淡黄色	淡紅色	稍脱色
米澤産陶土	同	同	同
石粉及三石蠟石	原色	原色	脱色せず

實驗第六

實驗第六 指示薬フェノルプタレインに極微量のアルカリを加へ淡紅色になし置きたる溶液に付き前同様に試験せり。

液	色	沈降白土色	作用
酸性白土屬全部	無	白	脱色す
陶土二種、石粉、蠟石	同	淡紅	脱色せず
無水珪酸	同	同	同

右の外メチルバイオレット其他後章記載する處の各種の有機性色素粉末及び溶液に對し試験したるに孰れも恰も酸性白土中に遊離の弱酸あるが如き反應を呈す。

パーソンス氏

パーソンス氏は一九〇七年初めてフローラー・アースの酸性云々を唱ふるに至れり、氏の報告に由るに

南方産アースに對し土壤試験法の如く是れが反應を検するに殆んど皆強き酸性たる事の興味ある事實を發見したり。然れどもアース夫れ自身は毫も酸を含有せず。余の所謂酸度(Acidity)とは石灰の如き鹽基に對する吸著力を意味するものにして油類より色を脱除する所謂脱色力とは毫も正比例するものにあらざるなり。各種のアースは酸度

實驗第七

を異にす。或一種のアースは所含酸度を中和する爲めには石灰一五%を要す。

實驗第七、一〇〇度、一五〇度、二〇〇度に加熱したる酸性白土は以上指示薬に對し猶酸性反應を呈するも其以上赤熱度に熱したるものは全く石粉又は蠟石の如く毫も酸性の反應を呈せざるを見たり。酸性白土は酸性反應を呈するとし其酸度の強弱を測定せば何等か得る處あるべきを期待し次の實驗を行ひたり。

實驗第八

實驗第八、余は種々實驗の結果酸度測定を左の如く定めたり。十分の一規定苛性曹達溶液一〇珪を取り之にフェノルプタレインを加へ深桃紅色たらしめ置き、極微量宛各種供試粉末を加へ行き、振盪し、其桃紅色が俄然褪消するの度を檢し、注加したる粉末白土の量を秤るにあり。斯量より改算して各供試白土を中和するに足るべき苛性曹達の瓦量を假りに酸度と稱する事とせり。數回實驗の結果左の如し。

産地	N <sub>10</sub> 苛性曹達一〇珪に對する白土注加量	白土一〇〇瓦中和に要する苛性曹達量
新潟縣中蒲原郡十全村	一一・一グラム	一九グラム

酸性白土

新潟縣北蒲原郡赤谷村	二九	一三八
同 東蒲原郡三川村岡澤	三一	一二九
著者製造 コロイド壤土	三一	一二九
某地産 火山灰	三七	一〇八
新潟縣北蒲原郡小戸	四一	〇九八
同 東蒲原郡笹目	四二	〇九五
福島縣耶麻郡岩月村	四三	〇九三
新潟縣南蒲原郡名下	四八	〇八三

實驗第九

實驗第九 右試驗に由り酸度強き順序を以て(一)十全(二)赤谷(三)小戸(四)笹目(五)名下産白土の五種を撰び此五種が各色素溶液其他に對する脱色の效果を檢したり内色素溶液は〇五%植物性色素は二五%溶液を使用した。

酸度	十全	赤谷	小戸	笹目	名下
メチル・オレンヂ	(一)	(二)	(三)	(四)	(五)
アルカリ・ブルー	(一)	(二)	(三)	(四)	(五)
アシッドグリーン	(一)	(二)	(三)	(四)	(五)

ライト・グリーン	苺安	梔	鬱金	石油未洗輕油
(一)	(一)	(二)	(二)	(三)
(二)	(二)	(三)	(三)	(四)
(三)	(三)	(四)	(四)	(五)
(四)	(四)	(五)	(五)	(五)

右結果に由つて見るに酸性色素及び植物性色素溶液に對する脱力は殆んど酸度に正比例するが如し。又輕油類に對しても同一ならんと思はる。此關係を猶鹽基性色素其他に及ぼし充分能く研究する事大に興味あらんと思はる。他日更に報告すべし。

余が此處に酸性反應又は酸度と云ふは學術的正確の意義にて酸なりと云ふにあらざるなり。吸著性の非常に強き物質にありては或は前記實驗に於て現はるるが如き現象例へばリトマス試験紙を赤變する事又は豫めフェノルフタレインにて著色せられたるアルカリ溶液を脱色するが如き現象を呈するものなるやも測られず。是等は將來研究せざるべからず。余が名稱を酸性白土となしたるは礦物學上岩石を區別して便宜上酸性岩、中性岩、鹽基性岩となすと

同様に輕き意味にて便宜上酸性白土と稱したるものなるを了解せられん事を希望す。

### 一三三 粉末度

酸性白土は非常に細微なる粒子より成立する事は篩分試験、水簸試験又は應用試験の際に他の多くの粘土類と比較する事に由つて充分證明せらる。余は地質學教室に於て顯微鏡的試験を行ひしも斯方面に對する智識なかりしを以て此處に報告すべき事項を得る能はざりし、將來コロイド化學に於ける限外顯微鏡試験及び電荷實驗等を施すときは大に興味あるべしと思はる。今一例として篩分試験を掲げ他の粘土と比較す。

粉末度

篩分試験

	〇・一耗以下	〇・一乃至〇・二五耗	〇・二五乃至〇・五耗	〇・五乃至一・〇耗	計
酸性白土(小戸)	一一九・三	六九・二	一・五	〇	一〇〇
同(同)	一二五・〇	七三・五	一・五	〇	一〇〇
蛙目陶土	一四五	三六・四	一・三六	二五・五	一〇〇

石粉	木節粘土	大谷粘土	石膏粉末	石膏
七一	三〇	〇・五	二二・二	二六・二
二二・二	四五・二	三八・八	三五・五	二〇・二
三・五	三一・七	三八・五	二六・二	二〇・二
〇〇	〇〇	〇〇	〇〇	〇〇

一 酸性白土の脱色力は其酸性白土の粉末度に比例す。後章石油に關する應用試験の章下に詳記するを以て此處に省略す。此他余が施行したる數十の試験皆之を證明す。

如何なる物質にても細微(此處に云ふ細微とはコロイド化學に云ふ微子、次微子又は超微子の意味にあらず。單に篩分試験程度の細微度を指すものなりなるものなれば脱色に有效なりやと云ふに全く然らざるを見る。石膏粉末の如き又は陶土の如き場合に由り非常に細微なるものあれども是等は酸性白土に比し脱色力著しく劣るか又は毫も脱色力なきものとす。

要するに非晶質珪酸にして細微なる粒子より成る酸性白土の如きものにおいて其物自身に就て云ふときは其脱色力は細末度に正比例す。石膏に就て種々試験したる結果に就て見るに如何に細微なるも晶質物は脱

晶質物

色力に乏しきか又は毫も脱色力なし。

余は今日迄得たる實驗の結果より推定するに脱色力は單に粒子の細微度の程度に關するものと思推す。但し其物質たる非晶質物に就て論するや勿論なり。後章コロイド壤土に就て猶論すべし。

#### 一四 色素に對する作用

余は鹽基性色素溶液に對する酸性白土の作用に就て試験したる結果左の如し。

- (イ) ローダミン溶液は原色赤褐色にしてイオシンの如く綠色の螢光を呈す。斯溶液に酸性白土を加ふる時は能く其色素を吸著し白土の色は濃紅色に變ず。
- 蛙目、石紛、其他の陶土は更に斯くの如き現象を呈せず。
- (ロ) マゼンタはローズアニリンの鹽酸鹽又は醋酸鹽にして金屬狀の光澤を有する結晶體なり。粉末狀マゼンタ五瓦に酸性白土二五瓦を加へ瑪瑙乳鉢内に入れ能く混合せしめ、相互接觸せしむるときはマゼンタ粉末は著しく變色す。

鹽基性色素

蛙目、石粉、其他の粘土は斯くの如き變色を起さず。

- (ハ) マゼンタ溶液に酸性白土を加ふるときは能く色素を吸著す。蛙目以下は吸著せず。

(ニ) マラカイト、グリーンの溶液は綠色なり。鹽酸に遇ふ時は帶黃綠色に變ず。酸性白土を加ふるときは白土は色素を吸著して濃綠色に變ず。蛙目以下は色素を吸著せず。

二、直接木綿染料に對する酸性白土の作用に就て試験したる結果左の如し。

- (イ) ベンゾアズリン溶液の色は帶青紫色なり。鹽酸にては變色せず。苛性曹達を加ふるときは赤色に變ず。今極微量の苛性曹達を加へて赤色を呈せしめ、之に酸性白土を少量宛加へ行く時は竟に液色褪消し白土は紫色を呈す。他のものは斯現象を呈せず。

(ロ) ベンゾブラオン、酸性白土は液色を吸著す。

(ハ) デルタ、パーブリン溶液の色は赤なり。酸に遇ふて暗赤色となる。酸性白土を加ふるときは色素を吸著し白土は暗赤色を呈す。蛙目以下は然らず。

直接木綿染料



(ニ) ベンゾブラック溶液は紫色なり、酸性白土は色素を吸著して紫色を呈す。  
 (ホ) コンゴレット溶液は酸に遇ふては青色を呈し、アルカリに遇ふては赤色を呈す。今此溶液に酸性白土を加ふるときは白土は暗紫色を呈す。蛙目陶土は紫色を呈し、石粉、米澤産陶土の如きは赤色を呈す。

## 酸性色素

三、酸性色素に對する酸性白土の作用に就て試験したる結果

(イ) メチル・オレンジ溶液は黄色なり、酸に遇ふときは紅色を呈す。酸性白土を加ふるときは液色少しく脱色せられ、白土は紅桃色を呈す。蛙目は稍桃紅色を呈するも石粉其他の粘土は毫も桃紅色を帯びず。

(ロ) アルカリブルーは鹽基性色素のスルフォ酸化合物なり、溶液青色なり。酸性白土を加ふるときは色素を吸著す。

(ハ) リューブルブルーも同一にスルフォ酸化合物なり。酸性白土は色素を吸著す。

(ニ) アシッド・グリーンも亦同一にスルフォ酸化合物なり。酸性白土は色素を吸著して綠色を呈す。

## 植物性染料

四、植物性染料溶液に對する作用に就ては前章記載したり、梔鬱金、苋安、三種の

浸出液は白土に對して能く吸著す。

以上數多色素溶液に對する作用を見るに比較的脱色の著しきは鹽基性色素にして最も薄弱なるは植物性色素なり、而して此處に注意すべきは其供試色素にして酸類に遇ふて變色するが如き場合には必らず酸性白土中に酸の存在する場合と同様なる現象を呈して白土は沈降し變色したる色素を帯ぶるに至るものとす。

以上の試験結果は明治三十五年小戸産、白河産、加賀産の酸性白土に就て施したる結果にして已に同年報告し置きたり、其後近年に至り發見したる笹目、名下、岡澤、喜多方等の酸性白土に就て同一に試験したるに同様の結果を得たるに就き前記の如く單に酸性白土と記したるものとす。

上野氏

上野誠一氏は脱色後の色相をロヴィボン比色計(Lovibond's Tintometer)にて比較し、有機色素に對する作用に就て左の如く報告せられたり。

(一) メチル・バイオレット、酒精液赤四九五青三〇・六を造り、之に種々の粘土二瓦宛を加へ振盪の後沈静せしめ濾過せり。

種類	メチルバイオレット液	濾液の色相		酒精にて洗滌したる粘土の色相
		赤	青	
蒲原粘土	二〇〇	二〇〇	一〇四	濕潤 紫輝 乾 青輝 蒸氣乾燥 紫青
同	一〇〇	三三三	三三三	同 同 同 同 同
越後産	一〇〇	一五〇	八四	同 同 同 同 同
伊賀産	一〇〇	三三五	二四〇	同 同 同 同 同
備中産(示)	一〇〇	三六五	一七〇	同 灰 董 淡淡 淡紫
同(黄)	一〇〇	一八五	二七	同 同 同 同 同

右の内越後産粘土は某地に産したるものにして蒲原粘土とは全く別物なり。此物は白色に近き結晶質にして青色リトマス紙を赤變せず、其他の粘土は孰れもリトマス紙を赤變せり。

メチルバイオレットは無機酸によりて綠色を呈し酸稀薄なるときは青色なり、然るに備中産伊賀産のみが綠色を呈するに關わらず、油類に對する脱色作用弱く、又油類の脱色力甚だ弱き越後産粘土が酸性反應を呈せざるに著色の状態、蒲原粘土に酷似せるは奇なり。

(二)アルカリブルーの酒精溶液に蒲原粘土を混じ能く振盪せるに粘土は董青色となり、液は大部分脱色せらる、著色粘土を酒精にて數回洗滌すれば濾液は著色す、著色粘土の

乾燥せるものを油と混合するも色相變化せざる故に最早油中の色素を吸著又は吸收せざるべし。

(三)メチルオレンジ水溶液の稀薄なるものは粘土によりて脱色せらる、蒲原粘土は桃色に、伊賀産越後産及備中産は褐色乃至赤褐色に著色す、濃溶液にて行ひしものは孰れも橙赤色を呈せり。

(四)綠葉をエーテルにて抽出し、蒸發し、酒精にて抽出せるクロ、フィルを白絞油赤〇〇黄〇四二に溶解せるに赤〇七四黄二〇二青〇一六となれり、之に蒲原白土五%を加へて一〇〇度に加熱して脱色を行ひたるに赤〇七〇黄四五青〇〇となりたり、但クロロフィル溶液は加熱により變色したるやの疑ひあり。

(五)クロ、フィルを酒精に溶解したるものは黄二三青〇八六なり、之れに蒲原白土五%を加へ二二度にて攪拌すること一〇分間の後濾過せるに黄一七五青〇一六となれり、(六)綠色染料グリーンコリベースを上記白絞油に溶解せるものは黄一九青三一なり、之に蒲原白土五%を加へ二二度にて一〇分間處理し濾過せるものは黄〇六〇青〇〇なり云々。

余の實驗に由るに色素吸著後の沈澱白土の色相は其供試白土粉末の固有の色相(例ひば白色とか淡黄色とか又は紅色とか)に由り影響せらるるを見る

アルコールにて洗滌せる白土の色相等も亦同一ならん。故に沈降したる白土の色相を考察するには原白土の色相を付記せざる可らずと思考す。上野氏實驗の(四)(五)(六)等は猶深く研究せば大に植物油脱色工程に興味あり且有益ならんと信ず。

スイダ氏(一九〇四年)はコールター色素の澱粉、珪酸及珪酸鹽に對する作用と題し氏の研究の結果を報告せられたり。中に頗る余の結果と符合する點少からず。左に其一節を抄録す。(W. Suida: Jour. of Chem. Soc., 1904)

余は硫黄華、硫酸石灰、硫酸ストロンシウム、硫酸バリウム、炭酸石灰、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸マンガン、炭酸鉛、アルミニ(一部分水酸化物)、磷酸アルミニウム、滑石、輕石、粉珪藻土、亞鉛華等を各鹽基性色素に加へて其著色を研究したり。右數種の内に於て陶土、滑石、輕石、珪藻土のみは著色し、他は毫も著色せず。温液にて試みたるも又同一の結果なり。珪酸鹽は最も著色甚し、但し酸性色素にて試験するに珪酸鹽を染むることなし。或種のダイアミン類は除外例にて之を染むる事を得たり。又多くの珪酸鹽類を檢せし内にて水酸基を有するもののみは鹽基性色素メチレンブルー及びダイヤモンドフグシソニテ著しく著色せらるるも中性又は鹽基性の珪酸鹽類又は單に結晶水を有するも

スイダ氏

ローランド氏

のは毫も染付かざるか又は僅かに著色するを見る。一例を擧ぐれば珪酸の水化物例ひば玉滴石又は蛋白石等は鹽基性色素に遇ふて著色するも石英又は燧石等は毫も著色せざるなり。ジャチート及びベタライトは但例外なり。是等は水酸基を含有せざれども著色す。且是等は水化作用と伴ひて容易に變化を受く。如此容易に著色せらるる礦物も又加熱するときは此性質を失ふ。染付けたる礦物は鹽酸、アルコール又はアセトンにて處理する時は色素は浸出脱離せらるる但迅速に又完全には脱離せられざるものなり云々。

ローランド氏(P. Rohland)(一九一三年)はコロイド狀粘土の色素吸着力を精密に試験せられたり。氏の試験せられたる色素溶液はアニリンブルー、ピクトリヤンブルー、バイオレット、ダイヤモンドグリーン、メタニル、エルロー、オレンジ、ベスピン等を檢し、且アゾ及びダイアゾ色素は吸着力微弱なりと報告し、一九一四年に於て粘土の可塑性との關係を説けり。

余はブラオン及びモントゴメリー氏の説に反對す。氏等は凡ての粘土は之を攝氏五九〇度乃至六二〇度に加熱するときは其可塑性を失ふ。九五〇度以上に加熱するときは其化合水は驅逐せらる。粘土に由つて吸收せられたる熱量は收縮と比例す。即ち温度の上昇と共に收縮は進行すと云ふに在り。然れども可塑性なるものは粘土の化合水とは

關係なかるべし其關係あるは游離狀の水分に關係す。粘土の乾燥に伴ふ收縮は又コロイド状態にあるを以てなり。故に此收縮はクリスタロイドには起らず、多くの場合には粘土のコロイドは有機質物に基因す。然れども毫も有機物を含むせずして可塑性あるものはアルミニウム、珪酸及び鐵の水酸化物あるが故なり。

一九〇三年頃より粘土工業に於て粘土主として陶土の有機性色素に對する作用を試験研究する學者多く出づるに至れり、是亦參照となるべきに就き其概略を記す。

グランヂャウ氏

グランヂャウ氏 (E. Grandjean: Chem. Zentr., 1910, 1.)

粘土は強く多くのアニリン色素に由つて著色せらる。此色は溶劑に由つて除去するを得ず。二つの色素の混合する場合には粘土は一樣に兩者を吸収せず、メチルグリーン及びサフラニンの兩混合液か又はメチルグリーン及びゼニシアン、バイオレットの兩混合液の場合には兩者共粘土に由り吸収せらる。然れどもメチレンブルー及びサフラニンの兩混合液か又はメチレンブルー及びメチルグリーンの兩混合液の場合には粘土は單に青色を吸収するなり。且又サフラニン又はメチルグリーンに由つて吸収せられたる粘土の色はメチレンブルーに由つて置換せらる。凡て是等の實驗即ち九〇%アルコール溶液にて色素吸収の試験を行ふ際は凡ての粘土は此色素吸収性を有す。然れど

著者結論

も其吸收度は異なるものとす。眞の非晶質粘土 (Terrierite, Allophan) は最も吸收力強く、結晶質粘土は吸收度最も弱し。而して成層粘土 (Sedimentary Clay) は兩者の中間にあり。自然界に於て粘土は各種の鹽物溶液に接す。然るときは之を吸収す。時として或イオンは特に吸収せらるるものとす。即ち過滿飽酸加里より二酸化滿飽は粘土に吸収せられ又重炭酸鐵より水酸化鐵は粘土に吸収せらる。斯く論ずるときは天然の粘土は必ず各種の夾雜物を含む珪酸アルミニウムなり。故に眞に結晶形の陶土カオリンのみが全く純粹にして他の非晶質物を有するものは非常に其成分に差異あるべし。之を要するに酸性白土に屬するものは孰れも能く有機色素を吸著す。殊に鹽基性色素に於て然るを見る。之れを通例の陶土又は粘土と比すれば非常の差異あり。而して色素を吸著するの力は酸性白土に含有せらるる非晶質珪酸の分散度の強弱に正比例すと思惟す。余の説く非晶質珪酸に就ては後章に詳記すべし。

ローランド氏は色素吸着力と粘土の可塑性との間に密接なる關係を有するが如く説かれ居るも著者の了解する能はざる處なり。何んとなれば酸性白土の如きは毫も可塑性なきに係はらず非常に色素を吸著するものなればな

加熱度と吸著

余は次に加熱度と色素吸著力との關係を試験したり。酸性白土を取り常溫、一〇〇度、一五〇度、二〇〇度、二五〇度に加熱したるもの及び灼熱したる各種に分ち前記の各實驗を行ひたり。灼熱したるものは普通石粉又は石英粉末等と同じく毫も白土の特性を有せず。色素を吸著せざるなり。其最も特性を發揮するものは二〇〇度乃至二五〇度に加熱したるものなり。今一々其實験を此處に記載せず。蓋し二〇〇度に加熱するときは含有する處の濕潤水を完全に驅逐し白土粒子間を疎鬆ならしめ以て表面を大ならしめ、物理學的に吸著力を増進するにあらん之れを灼熱するときは含水非晶質珪酸の本領を失はしめ、通例の無水結晶珪酸に變化するに由るならんと思はる。

### 一五 硫酸アニリン溶液に對する作用

硫酸アニリン

酸性白土は硫酸アニリン溶液に對し特種の呈色反應を呈するを見たり。供試硫酸アニリンの溶液は一%にして無色なり。日光を避くる爲めに著色罐に

貯ふ。調製後直ちに使用するを要す。其白土呈色の度合は次の如し。

名	稱	名	稱
酸性白土(蒲原)	濃綠色	同(白河)	青綠色
同(加賀)	青綠色	同(加茂)	青綠色
フーラー・ス・アース	白色	蛙目陶土	淡綠色
石粉	白色	蠟石粉	白色

右呈色反應は白土を加へたる後三十分に檢したる結果なり。一晝夜放置するも呈色に大なる變化なきも數日を経る間に次第に呈色濃厚となるべし。故に此呈色反應は一時間以内に比較檢査をなすを宜しとす。但石粉及び蠟石粉末等は數日を経るも更に呈色反應を起さず。依然として其原色を保つ。

### 一六 癒瘡木丁幾に對する作用

余は白土中に酸素の如きもの存在して酸性作用するものにあらざるかと思ひ癒瘡木丁幾に對する作用を試みたり。酸素等存在せざるは判明したるも

癒瘡木丁幾

呈色反應として興味ありしに就き左に記載すべし。

癒瘡木丁幾二五瓦をエルレンマイヤー・フラスコに入れ各種白土三瓦を精密に秤量して之に加へ其液色及び白土の色を検したり。此處に使用したる丁幾は癒瘡木二〇瓦に無水アルコール三〇〇瓦を加へ攪拌し一晝夜間放置して分取したる液なりとす。薄黄色を呈す。日光を避くる爲めに著色罐に貯ひ置きたり。

酸性白土中蒲原産は注加と同時に綠色を帯ぶるに至る。液色は脱色せらる。同白河産のものは直ちに淡綠色を帯び次第に濃綠色を呈す。加賀産も同一なり。蛙目陶土は稍淡綠色を呈するも石粉及び石英粉末は毫も呈色作用をなさず。伊豆産加茂土は青色に變じ次第に綠色に變ず。此他岡山産粘土、陶土、米澤産粘土、木節、ギヤマン、大谷石等の粉末に就て最も廣く試験したるも孰れも是等は呈色反應を起さざるを見たり。但此試験結果は實驗當時と二十四時間後の二期に分ち呈色を記するを要す。

此呈色反應と加熱度との關係を検せるに

酸性白土	一〇〇度に熱したるもの	青 濃 灰 原	當 初 白 土 色	二 四 時 間 同 上
	二〇〇度に熱したるもの	青 濃 灰 原	色 色 綠 色	色 綠 綠 色
	赤熱度に熱したるもの			

癒瘡木丁幾の黄色を脱色し白土自身は美麗なる青綠色に變ずる事は白土中含有の鐵分に關係あり。鐵分多きものは綠色を呈す。但此處に最も注意すべきは吸着力強き特に非晶質珪酸を主成分として多量に之れを含有する白土は此呈色反應を呈する時間短き事に在り。白土と癒瘡木丁幾との反應に就ては猶將來研究の價值ありと信ず。

### 一七 酸性白土中の非晶質珪酸

余が此處に非晶質珪酸と稱するは(OH)水酸基を含有する各階級の珪酸を總稱するものにして其一般化學式を $Si_2(OH)_2$ とす。礦物學上已に知らるる如く

非晶質珪酸  
意義

珪酸中には結晶形をなす處の石英あり。又其非晶質を雜ゆるか又は非晶質のものには玉髓あり、玉滴石あり、珪華あり、燧石あり、蛋白石あり。而して余は此以外に又數多の非晶質珪酸類ありと思推す。此數多の非晶質珪酸類とは即ち酸性白土中に含有せらるるものを指すものなり。次項酸性反應を呈する理論中に説明する如く余の實驗に由つて見るに玉髓、玉滴石、珪華、燧石及び蛋白石は同じく非晶質珪酸なるも其多くは酸性反應を呈せず。且色素を吸著するの力微弱なるか又は全く色素を吸著せざるものとす。單に非晶質珪酸と云へば無論玉髓、玉滴石又は蛋白石等を包含すべきも余の此處に云ふ非晶質珪酸とは是等を包含し猶且つ非晶質の度高き階級のものを指すものなり。斯る事柄を論究せんにはコロイド化學に由らざる可らずと思考す。

オストワルド氏の著書 *Ostwald and Fischer, Theoretical and Applied Colloid Chemistry, 1917, 147* 中に左の意味の記事あり。

天然に産する珪酸の種類頗る多し。一極端には大なる結晶形態を以て現出する石英あり。一極端には非常に細微にして到底顯微鏡に由るも結晶を見る能はざる珪酸ゲルあり。

り、之は試験室にて調製せられ得べし。而して玉髓、玉滴石、珪華、蛋白石等は此中間に位す。是等の類別法としては到底化學的方法例へばアルカリニ對する溶解等によりては不可能なりとす。コロイド化學の見地より論ずるにあらざれば是等礦物を類別する事は不可能なり。何んとなれば是等は夫れ々々其分散度を異にし次第に變化し行くが爲めに形態を異にするものなればなり。

石英、玉髓、玉滴石、珪華、蛋白石、珪酸ゲル(人工)の順にて分散度を異にす。分散度の如何に由つて其アルカリに對する溶解度も又異なり。即ち其溶解性のものより列記すれば珪酸ゲル、蛋白石、珪華、玉滴石、玉髓及び石英なりとす。

余は由つて推想するに酸性白土中所含の非晶質珪酸は前記人工的珪酸ゲルに相當し、蛋白石より猶分散度の大きなるものならん。即ち分散度の大きなるものより擧ぐれば石英を首として次の如き排列をなすものならん。

石英、玉髓、玉滴石、珪華、蛋白石、酸性白土所含非晶質珪酸

故に普通の化學的方法に由つて酸性白土中の非晶質珪酸量を判別する事能はざる理明らかなり。何んとなればアルカリに對する溶解度は是等相互分散度の度合により各異なるものなればなり。詳しく云へば酸性白土中非晶質珪

酸も亦數多分散度を異にするものの集合體なればなり。要するにコロイド化學の精細なる研究を経るにあらざれば酸性白土中の非晶質珪酸の本體を究むること能はざるべし。

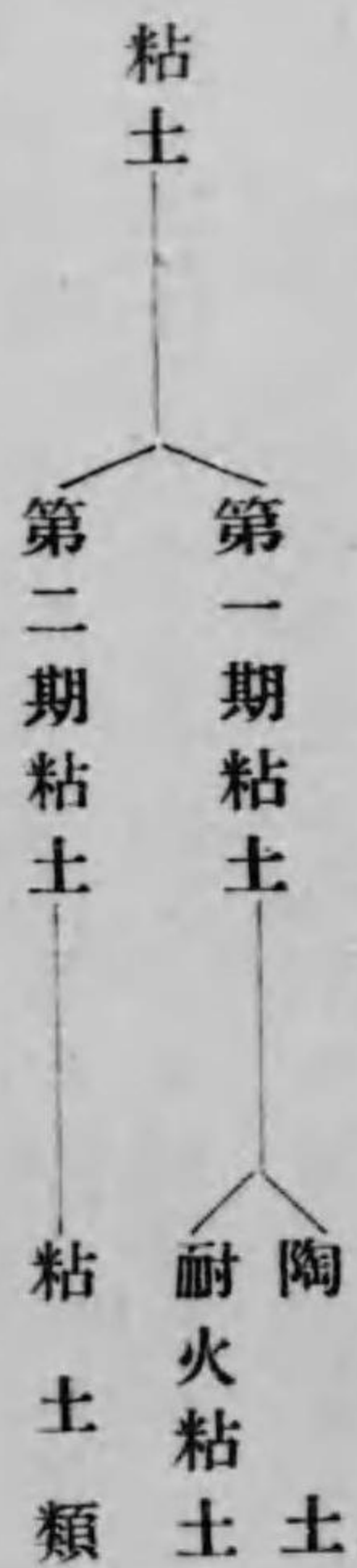
陶土

通例陶土(Kaolin)なるものは長石又は花崗岩が天然作用詳言すれば空氣中の炭酸瓦斯及び風雨霜雪のため又は他の化學的作用のために次第に作用せられて分解したる一の生成物なりとす。風雨霜雪は機械的に長石又は花崗岩を破壊し、炭酸瓦斯其他の瓦斯は化學的に長石又は花崗岩を分解するものなり、世人の知るが如く炭酸瓦斯に由り長石の分解せらるる作用を方程式にて示すときは  $Al_2O_3 \cdot K_2O \cdot 6SiO_2 + CO_2 + H_2O = Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O + 4SiO_2 + K_2CO_3$  即ち長石は分解して粘土、珪酸及び炭酸加里となる。内炭酸加里は可溶性なるを以て母岩中より洗ひ去らる、而して後に陶土及び珪酸を殘留す。斯くして生じたる化學上純粹粘土の成分は珪酸礬土にして其成分は

珪酸 四七・一〇% 礬土 三九・二〇% 水分 一三・七〇%

なりとす。然れども吾人が通例俗に粘土なる語を以て稱ふるものは決して獨

り前記の如き純粹なる成分を有するもののみを指すものにあらず、一般に單に珪酸礬土を主成分とする長石又は花崗岩の分解生成物を指すものなり。故に其種類極めて多く或は母岩の性質に由り或は生成の状態に由り、珪酸を多く含有するあり、酸化鐵を多く含有するあり、又は石灰、苦土を多く含有するありて一様ならず、而して其純粹なるものを陶土と云ふものとす。又粘土工業にありては其成因より左の如く分類す。



右第一期粘土とは分解生成物が其儘母岩の位置に殘留沈積したるものを指し、第二期粘土とは分解生成物が雨水、河水等のために運搬せられて全く其母岩の位置を去り他の場處に沈積して地層をなすものを指すが如し。陶土及び粘土類は其主成分は珪酸アルミニウム鹽類にして之れに結晶珪酸を雜へたるものなり。



フーラーズ・アースの主成分を含水珪酸アルミニウム鹽類とする學者多し。然れども余は其成因性質等より論じ其主成分を分散度の異なる非晶質珪酸となすものなり。此非晶質珪酸あるが爲めに酸性反應を呈するものと思考す。已に成因の章に於て記載したる如く第三紀層下部層時代に石英粗面岩噴出し、次で玄武岩噴騰したる場合に其接觸部に沿ふて瓦斯迸出し非晶質珪酸の溶液より此處にオストワルド氏の人工的珪酸ゲルの如き珪酸現出沈積したるものと思考す。

一般粘土特に酸性白土等を分析するに當り單に定量分析のみにては其本質を識別する事能はざるべし。故に粘土工業にありても示性分析を行ふものとす。珪酸の存在する状態に左の種別あり。

- (一) 非晶質珪酸  $(XSi(OH)_y)$
- (二) 結晶珪酸  $(SiO_2)$
- (三) 珪酸アルミニウム  $(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O)$
- (四) 基岩中珪酸  $(Al_2O_3 \cdot K_2O \cdot SiO_2)$  (例として長石を掲ぐ)

通例粘土工業に於ける分析は珪酸全量を測定するものとす。酸性白土の場合には少くとも其非晶質珪酸の幾何量なるやを知るを要す。然れども此非晶質珪酸たる前記の如き理由により果して幾何量の化合水を有する種属のものなるやを知る能はず、其アルカリに對する溶解度等各異なるにより精密に測定する方法なし、此方法に就てはコロイド化學の力を籍らざるべからずと思考す。然れども余の取敢へず比較的試験法として施したるは左の如し。

白土二瓦を精密に秤量し白金皿に收む。但定量を施すには豫め瑪瑙乳鉢にて能く粉末とし指間に磨するも粗粒を感せざる程度になし置きたり。之にボーム一五度の苛性曹達液五〇珪を附加し、湯煎上にて正しく五時間温む。次に放冷を待つて濾過し、水溶液を收む。此際數回洗滌す。洗滌水は濾液に加ふ。此濾液を一〇〇珪に煮詰め之に稀鹽酸を加ふ。而して通常の方法の如く珪酸を測定す。即ち蒸發乾固し、時々玻璃棒を以て攪拌し、全く乾固する時は又強鹽酸を注加して反復し、洗滌し、固形物を擦り潰し、充分に乾燥したる時に一一〇度の空氣浴に入れて熱し、全く鹽酸の臭氣なきに至らしむ。蒸餾水を加へて攪拌

濾過し且沸騰水にて固形體を洗滌し濾液が硝酸銀に遇ふも白濁を生ぜざる度に至らしむ。洗滌したる後乾燥し濾紙と共に坩堝に入れて熱し、常法の如く定量す。之れを非晶質として存在する珪酸量と假定す。學理上より云へば此量は全非晶質珪酸量の一部分なりとす。何んとなれば此處には右の如くボーメ一五度の苛性曹達液五〇珪を使用したるも此濃度及び使用量を増減するときは其定量の結果に差異あるは明らかかなればなり。故に比較的の試験法なりとす。此結果左の如し。

	非晶質として存在する珪酸	酸性白土(白坂)	酸性白土(黒石)	非晶質として存在する珪酸
同 (彌五郎谷)	二九.三五%	同 (白河)	二九.三〇%	二四.五四
同 (加賀)	一一.二四	フーラー・ス・アース	二四.七二	二四.七二
蛙目陶土	一八.〇三	三石蠟石	二九.三	二九.三
	六六.二			

ペンス氏

ペンス氏(一九一〇年)は結晶珪酸を非晶質珪酸と分離する方法に就て左の如く報告せり(Trans. Amer. Ceram. Soc., 1910, 12, 43-53)

シヨールマ氏(Sjollem)のニ・エシラミン方法及びヘルマン氏(Herman)のバラ・タンゲステン

酸曹達法は共に非晶質珪酸を結晶珪酸と分離する方法なるも工業的に施すには高價にして適せざるなり。苛性曹達は一%の溶液にても結晶珪酸に作用する故に之を使用するは宜しからず。寧ろ炭酸曹達を使用するを可とす。粉末粘土五瓦を取り五%の炭酸曹達溶液一〇珪と一〇分間煮沸し、暫時静置の上溶液を傾注す。而して二回此作用を反覆す。次に濾紙にて濾過し、温稀薄炭酸曹達液にて洗滌し、常法の如く酸を加へ蒸發乾固し珪酸を測定するにあり。但非晶質珪酸含量多き場合には少量の供試粘土を取るべし云々。

余は未だ右の方法に就て實驗せざるを以て果して正確なるや否やは斷定すべからずと雖非晶質珪酸の種類は實に數十乃至數百にしてアルカリに對する溶解度各異なり、故に適法なりと云ひ難かたからんと思考す。

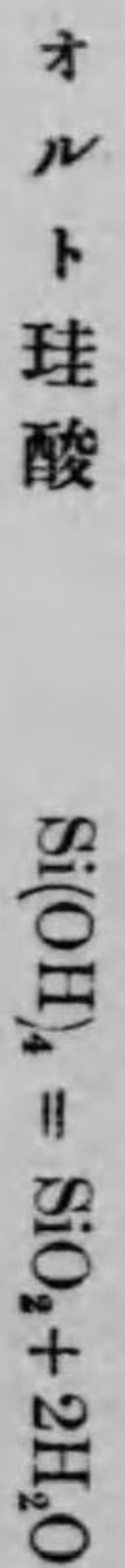
非晶質含水珪酸には數種あり。含水分の多少に由り各其性状を異にす。原來珪素と炭素とは相對し地上に分布最も廣し、而して炭素化合物の研究は十八世紀の終末より大に進歩し以て現今の有機化學の基礎確立するに至れり。然るに反之珪素化合物に就ては其研究甚だ淺く、隨つて現今にありても其各種化合物の性質明らかならざるもの多し。珪酸特に非晶質珪酸の方面に就ての

記述は實に精細を缺くものの如し。ワット氏の記載に由れば非品質珪酸を次の如く分類し居れり。

加 熱 度	化 合 式	含 水 分 量	溶 解 度
大 氣 中 乾 燥	$3SiO_2 \cdot 3H_2O$	一六・六五%	苛性曹達一%溶液と一五分—三〇分間煮沸するときは溶解す。
一〇〇度に熱したるもの	$2SiO_2 \cdot H_2O$	一三・六〇	炭酸曹達一%溶液と一五分煮沸するときは溶解す。
二〇〇度 同	$SiO_2 \cdot H_2O$	五・六六	苛性曹達一%溶液と一時間煮沸するときは溶解す。
三〇〇度 同	$SiO_2 \cdot H_2O$	三・三三	苛性曹達一%乃至五%溶液と二時間煮沸するときは溶解す。
弱赤熱度 同	$SiO_2$	—	同上永く煮沸する時初めて溶解す。
強赤熱度 同	$SiO_2$	—	同上永く煮沸する時初めて溶解す。

以上の如き記載あれども溶解度たる頗る明瞭を缺くの感あり。

非品質珪酸は次の孰れかの化學方程式を有するものと考へらる。



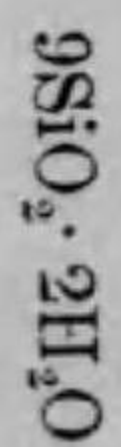
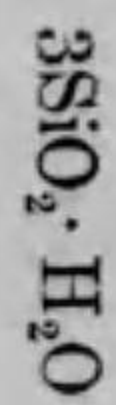
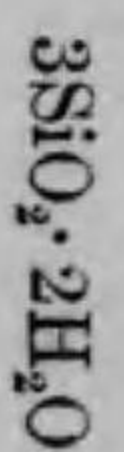
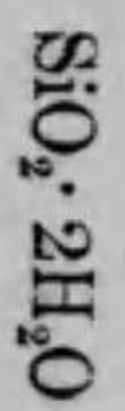
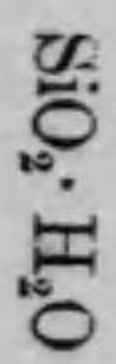
オルト珪酸は恰も亞硫酸又は炭酸に對する如く容易に水及び酸を構成する

酸化物の二つに分離する傾向を有するものなり。水硝子として知られ居る珪酸アルカリ溶液に鹽酸を加へて酸性たらしむるときは珪酸の一部は膠狀物質として分離し、他の一部は殘液中に殘留す。若し此際珪酸アルカリの溶液非常に稀薄なるときは毫も膠狀物質は生起せざるなり、隨つて溶液中には珪酸、鹽酸及び鹽化ナトリウムを含有す。後二者を珪酸より分離するには溶液を平たき器物に取り其底を動物膜若くは擬革紙より成る隔膜にて作り其溶液上に浮游せしむるときは鹽化ナトリウム及び鹽酸の過剰は動物膜を通過す。而して液には珪酸の透明なる溶液殘留す。此溶液は膠狀物質なり。蓋し眞の溶液にあらずして非常に細微なる粒子が液中に散亂せるものとす。右法は透析法と稱しグラハム氏に由つて發見せられ氏は結晶質物は疎鬆なる皮膜を通過するを得れども珪酸の如き膠狀物質は是等を通過するの力を有せず。隨つて此性質を利用して兩者を區別する事を論せり。斯法にて珪酸五%を含有する純粹なる珪酸溶液を收むるを得、而してフラスコ内に收め、之を煮沸することにより一四%迄は濃度を高むる事を得ると云ふ。但蒸發皿の如き廣き面を有

する器に入れて加熱するときは液面の器物に觸るる所に膠狀物固著し、全部の凝膠を生起する恐れあり。由つて必らずフラスコを用ゆるを要す。斯くして得たる珪酸は弱酸性を呈す。無色無味清澄なり。數日間放置するときは溶液は次第に透明なるゼリーに變ず。此膠化は鹽酸の二、三滴を注加し置くときは大に妨ぐるを得べし。又は苛性アルカリ又は炭酸加里の少量を附加するも同様なり。攝氏一五度に於て真空罐内にて透明なる溶液を煮沸する時は硝子狀物體殘留す。想像の式は  $H_2SiO_3$  にしてメタ珪酸なり。

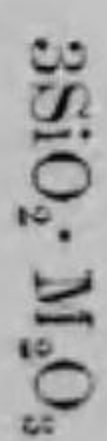
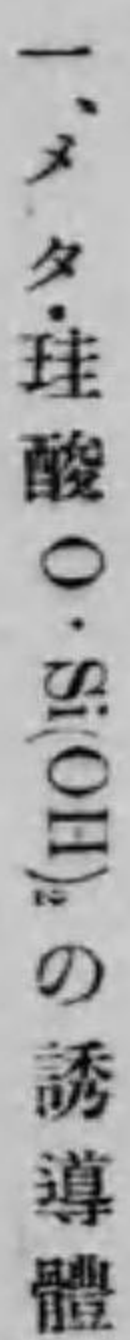
膠狀珪酸を常溫にて乾燥するときは一定組織を有する含水珪酸を得べしと考へらる。蛋白石の種類は斯くの如き成分として考へられ居れり。含水珪酸及び水は結合最も弱く單に機械的に結合して存在し、化學的に化合して存在し居るものにあらずと考へられ居れり。

要するに含水非晶質珪酸種類は非常に多く其判明したるもののみにても左の如し。

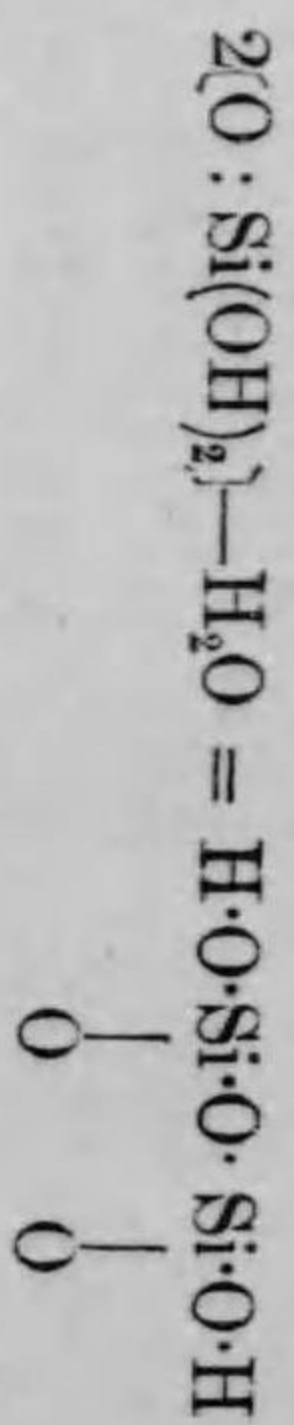


次に参考の爲めに非晶質珪酸と鹽基性基との化合物即ち珪酸鹽類に就て記すべし。

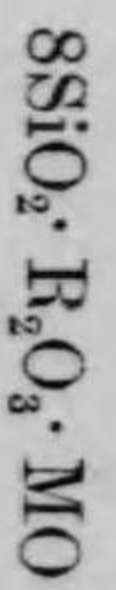
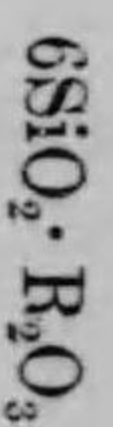
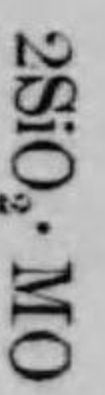
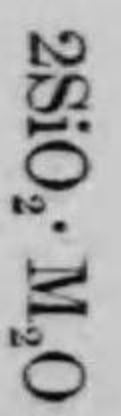
右珪酸鹽類の鹽基性基は一般に酸素を含有する屬なり。此金屬はアルミニウム、カリウム、ナトリウム、カルシウム、鐵、滿淹にして礦物界に於ける主要なる成分なりとす。前記の珪酸各種よりの誘導體として夫々考へられ、正鹽、鹽基性鹽及び酸性鹽あり。左に其一例を擧げ其組成を略記す。



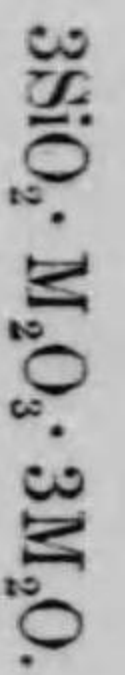
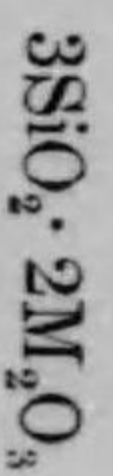
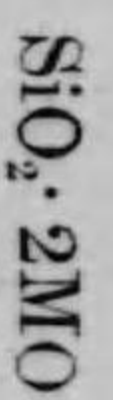
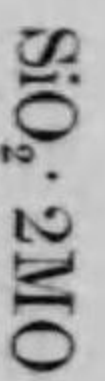
二、メタ・二珪酸なるものは二分子のメタ珪酸より一分子の水を除きたるもの組成と假定したるものなり、即ち



是れよりの誘導體は



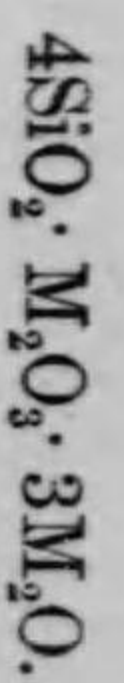
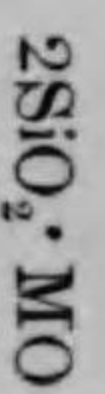
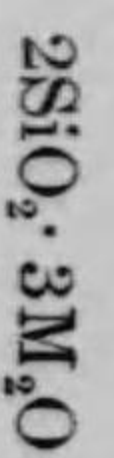
三オルト珪酸  $\text{Si}(\text{OH})_4$ よりの誘導體



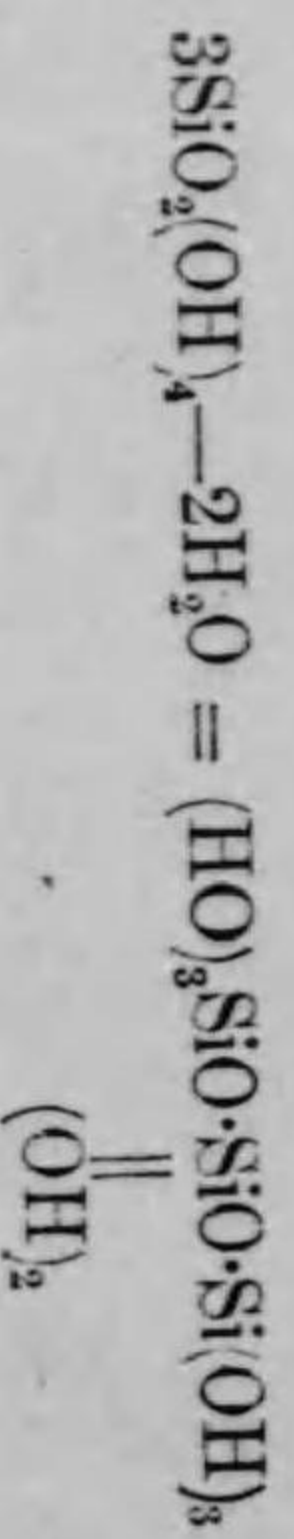
四、オルト・二珪酸なるものは二分子のオルト珪酸より一分子の水を除きたるもの組成と假定したるものなり、即ち



此物よりの誘導體



五、オルト・三珪酸なるものはオルト珪酸三分子より二分子の水を除き去りたるものとして假定せらる、即ち



此物よりの誘導體は



前記の例を擧ぐれば左の如し。

- (一) 白榴岩 (Tencite)  $\text{O} : (\text{SiO}_2)_4 \text{Al}_2\text{K}_2$   
シリシアス・カマニン (Silicious Camanin)  $\text{O} : \text{Si}(\text{OAlO})_2$   
藍晶石 (Kyanite)  $\text{O} : \text{Si}(\text{OAlO})_2$
- (二) 橄欖石 (Olivine)  $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{MgO}$   
デアブテース (Diaptase)  $\text{SiO}_2 \cdot \text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$   
紅柱石 (Andalusite)  $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$
- (三) 蛇紋石 (Serpentine)  $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{MgO}$

オケナイト (Okelite)  $2SiO_2 \cdot CaO \cdot 2H_2O$

(五) 海泡石 (Meerschaum)  $3SiO_2 \cdot 2MgO \cdot 2H_2O$

長石の如きは前記五種の孰れの誘導體とも見做す能はざるなり、グロース氏は此物はメタ珪酸及びメタ二珪酸の誘導體として説明し且其構造式を與ひ居れり。

要するに珪酸の内非晶質珪酸は數非常に多く存在し随つて又是に對應する珪酸鹽類は殆んど無限と云ふも可なりとす。

然れどもオストワルド氏の所説の如く珪酸は其分散度を異にするにより石英、玉髓、玉滴石、蛋白石又は珪酸ゲルの如き形態を呈し、天然に産するものとせば前記記載するが如き非晶質珪酸に一定の化學式を與ふる事の説明理論は將來舊説として遇せらるるの運命に至るなきかと思推す。

余は灼熱度と灼熱減量の關係を小戸産白土に就き試験したり。

灼熱減量

一〇〇度以下にて失ふ量

白土全量に對し

一二・四三%

一〇〇度—二〇〇度にて同

二・四四

二〇〇度—二五〇度にて同

二・六六

二五〇度—強赤熱度にて同

六・六九

灼熱減量を精密に試験する事は大に必要なるべしと信ず

脱色力

非晶質珪酸を多く含有するものは正比例的に石油類の脱色効果と一致するものなりやに就て檢するに石油の種類により差違あり、然れども大體に於てスピンドル油の如き又は薄マシソンの如き硫酸清洗及び苛性曹達清洗を経たるものに對しては殆んど正比例するを見る。又夫の各種色素(酸度の章に記載したる如き)の溶液に就て試験したるに酸性色素にありては殊に此珪酸含量に殆んど正比例するを見る。夫の蛙目陶土の如きは三石蠟石より勝るも著しく酸性白土の脱色力に及ばざるなり。(石油章下参照)

要するに特別の餾油(分解油の如き)を除きては精製脱色力は非晶質珪酸の含量に正比例するものの如し、而して前章説く處の酸度の多少とも正比例するものの如し。

要するにオストワルド氏の説く如く天然に産出する珪酸を鑛物學上又は化學上の方法に由つて類別する事能はざるべし。必らずコロイド化學の説明を藉るを要するならん。ポルター氏の説くが如くフリーラー・ス・アースの脱色作用を含水珪酸アルミニウム鹽のコロイド構成(Colloid Structure)に歸するの事實も猶充分なるコロイド化學上の研究を経ざれば斷言し能はざるべし。余の豫想に由れば酸性白土の脱色作用は所含非晶質珪酸(オストワルド氏の實驗室に於て調製せられたる珪酸ゲルの如き蛋白石よりは一層分散度大なるもの)に基づくものなるべし。但人工的珪酸と天然産出物は其間性狀に相違あるべし。

### 一八 酸性反應を呈する理論

余は酸性白土の青色リトマス試験紙を赤變する事及び有機性色素に對し酸を含有するものの如く作用する事等より見て此現象を酸性反應を呈するものと假定す。或は酸性白土はコロイド状態を呈す、表面張力等の關係より吸著作用を呈し、電荷の關係より前記の反應を呈するものにして決して化學的

酸性反應

反應にあらず、随つて此現象を稱して酸性反應を呈するものと云ふ能はずとの議論あらんも此兩者の見解は解決するに困難ならん。是等に關しては猶次章に説述すべきも余は之れを酸性反應を呈するものとして論じ、白土に冠するに便宜上酸性白土なる名稱を與へんとするなり。

然らば余の所謂酸性反應を呈する理由如何。余は前章に説く處により白土中に含有せらるる分散度の異なる非晶質珪酸の存在に歸因するならんと推想す。

理由

論者或は曰はん(一)岩石學上輕石、黑曜石、石英、長石又は花崗岩の如き珪酸含量六五%乃至八〇%に達するものを酸性岩と稱し、石英粗面岩、安山岩又は閃綠岩の如き珪酸含量五五%乃至六五%なるものを中性岩と稱し、玄武岩の如き珪酸含量四五%乃至五五%なるものを鹽基性岩と稱す。然れども是れ決して酸性反應を呈する意味にあらざるなり。若し著者の説の如く青色リトマス試験紙を赤變するものとせば必らず白土中より酸性反應を呈すべき或物體の溶液溶解し來り此溶液が試験紙を赤變するものにあらずや。又曰はん(二)非

晶質含水珪酸の含有に由つて酸性反應を呈するものとせば純粹に之を製造して試験に供さば同一の結果を得べし。此結果如何。又曰はん(三)玉滴石、玉髓又は蛋白石の如きは同じく非晶質含水珪酸より成る是等は果して酸性白土と同一反應を呈するものなりや如何。

第一疑問は前章已に實驗に由つて溶解性物質溶解し來らざるを證したり。從來地質學者及鑛物學者が岩石或は粘土屬等に關し指示薬に對する酸性反應等に就て毫も留意せざりし結果なりとす。

第二疑問に對しては次の實驗を施したり。

實驗第一 珪酸ソヂウムの水溶液に徐々に稀鹽酸を注加す、然る時は此處に白色の膠狀沈澱を生ず。此物はオルト珪酸なるか又はメタ珪酸なるや又は複雑なるものなるか判明せざれども兎に角水酸基を有する非晶質珪酸なるや疑ひなし。濾過に由り液と別ち、充分に洗滌し、後乾燥す。此物に就て試験せるに毫も酸性反應を呈せず。或化學者は微酸性を呈し、リトマス試験紙を赤變すと記す、余の施したるは乾燥度過ぎたるに由るか。

## 實驗第二

實驗第二 珪酸ソヂウムの水溶液に徐々に稀鹽酸を注加し、全溶液を酸性たらしむる程度に至らしめずして注加を止め、生成したる膠狀白澱を收め、充分に洗滌し、後乾燥す。同上の如く此物も亦酸性反應を呈せず。

## 實驗第三

實驗第三 珪酸ソヂウムの水溶液に炭酸瓦斯を通す。然るときは次第に羽毛狀の白澱を生ず。此沈澱を收め、洗滌して乾燥す。是亦酸性反應を呈せず。

## 實驗第四

實驗第四 硝子粉末一分、水晶石二分及び強硫酸四分をフラスコに收め、徐に加熱し、弗化珪素瓦斯を發生せしめ、此瓦斯を導きて蒸餾水と作用せしむ。然るときは此處に羽毛狀の白色珪酸を生成す。之を液と別ち、充分に洗滌し、且乾燥し、後其反應を検す。斯くして收めたる珪酸はリトマス試験紙を赤變し、且メチルオレンジ溶液に入るときは美なる桃紅色を吸著す。

非晶質珪酸の種類極めて多く水酸基を含有する數各異なり。實驗(一)(二)(三)(四)に由つて得たる珪酸各異なるやも計られず。或は膠狀となり、或は羽毛狀となり、或は鱗片狀となりて析出するに由つて察するも物理的狀態が如何に異なるかを知るに足るべし。隨つて又化學的成分も亦異なるべく思惟せらる。一は



酸性反應を呈し。他は酸性反應を呈せざるより見るに非晶質珪酸の或種類のものは酸性反應を呈するものなりと結論するを至當とす。而してコロイド化學によれば是等珪酸は皆其分散度を異にするより當然其性質各異なるものなりと論ずるなり。第三疑問に對しては次の實驗を施したり。左記天然産非晶質珪酸又は非晶質珪酸と結晶珪酸との混合物を試験したり。

富山縣立山産	玉滴石	一種
福嶋縣安達郡二本松産	蛋白石	二種
石川縣江沼郡産	同	二種
新潟縣東蒲原郡三川村産	同	一種
新潟縣相川産	玉髓	一種
茨城縣茨城郡西金佐産	燧石	一種

孰れも粉碎し、ウルフ氏篩分器にて篩分し、○一耗乃至○二五耗のものを收め、前記酸性反應を検したり。右の内江沼郡産のものは稍酸性反應を呈し鹽基性色素を吸著するも其他の各種は皆全く酸性反應を呈せず。

此實驗に由り大體に論ずれば蛋白石、玉滴石の如きは酸性反應を呈せず。故に酸性白土所含の非晶質珪酸は蛋白石の如き含水珪酸よりは分散度を異にするものなりと論ずるより外なし。

猶余の稱する酸性反應の意義を説明すべし。何んとなれば通例の場合と異なり溶液と固體直接に相互反應するものなればなり。前章余が指示薬に對して試験したる結果を説明す。

各種の指示薬又は色素の一定量を試験管に取り、之に豫め篩分に由つて細末度を整へたる各種白土の一定量を加へ、充分能く振盪し、後靜置し、白土粉末の全く悉く管底に沈降せるを待ち、液色及び沈降したる白土の色を検したり。試験に供したるものはメチル・オレンジ、フェニルフタレイン、リトマス、コンゴレッド、ベンゾアズリン、ベンゾパーブリン、エオシン、ヨードエオシン、ブルムリン、ローダミン、サフラニン、マラカイトグリーン、オキサミン、ブルウ、ベンゾブラオンダイアミン、スカレット等なり。供試白土は蒲原白土、蛙目陶土、米澤産陶土、石粉等なり。此他實驗に由つて得たる非晶質珪酸三種を用ひたり。孰れも同一結

果の事實に歸著するを以て之を擧げず。其主要なるもの三四を記載す。

メチルオレンジは強き酸性の指示薬なり。其イオン色黄色にして解離せざる分子の色は赤色なり。強き酸は孰れもメチルオレンジ液の解離作用を妨ぐるに由り赤色を呈する理なり。供試メチルオレンジ溶液の色は淡黄色なりし然るに沈降せる酸性白土は桃紅色を呈す。液色は悉く脱色せられて無色となれり。由つて考ふるに最初非晶質珪酸の最微子粒が固體の儘酸として溶液に作用し解離作用を妨ぐ、而して同時に表面張力の關係より吸著せらるるものと思はる。

コンゴレットドも同様に酸性指示薬なり。アルカリにて赤色を呈し、酸に遇ふては青色を呈す。此指示薬の特色は遊離の無機酸の滴定に最も適するにあり。供試溶液の色は褐赤色なり。然るに沈降せる酸性白土の色は紫色を呈す。白土は原色淡黄色なり。青色を奪取したるを以て紫色を呈せるなり。溶液色は褪せられたり。他の陶土類は斯る反應を呈せず。是亦前同様に説明するを得べし。

ローダミンは酸に遇ふときは固有の螢光を失ひ、赤色變じて桃紅色となる。供試溶液の色はエオシンの如く強螢光を有したる美しき色彩なり。試験の結果沈降白土は桃紅色を呈し、液色は褪色せられ且螢光を失ひたり。蛙目陶土は稍紅色を呈す。他のものは毫も作用を呈せず。

フェニルフタレインは弱酸性指示薬なり。解離せざる分子の色は無色なり。酸の存在は解離作用を妨ぐ之れ酸に遇ふも無色を呈する理なり。然るにアルカリに遇ふときは化合して鹽を生成す。此鹽の生成と同時に解離作用起る、而して此鹽の解離したるイオンの色は紅色なりとす。之アルカリに遇ふて紅色を呈する理なり。余の用ひたる供試液はフェニルフタレイン液に苛性曹達を加へて紅色を呈せしめたるものなり。然るに酸性白土は沈降し液色は脱色せられて無色となれり。他の粘土類は液色を變せず。前章酸度測定之處参照せらるべし。酸性白土中の酸が苛性曹達を中和し鹽を吸著するに由るならん。

以上記載したる説明方法を與ふるときは可ならん、即ち酸性白土は酸性反應を呈し、最初に化學的變化を與へ、次に其非晶質珪酸固有のコロイド状態分

散度の大きな状態に由る吸著現象起り、色素を吸著するものと思考す。即ち結論としては

酸性白土は特種の含水非晶質珪酸(蛋白石等に比し一層分散度大なる)を含有す、由つて、酸性反應を呈す。

特種の含水非晶質珪酸はコロイド状態にあり、懸濁質なり、由つて吸著作用を呈す。

油脂又は礦油類精製脱色の場合には化學的作用及び物理學的作用並びに起るものなり即ち

(一) 化學的精製作用は非晶質珪酸の酸性反應に由る。

(二) 物理學的精製作用は非晶質珪酸の吸著作用に由る。

ものと断定す。

### 一九 吸著作用

酸性白土は前に記載したる如く骨炭等と同一に色素を吸著し能く油脂の

酸性白土の本質

色を奪ふ力を有す、此處に於て酸性白土は如何なる理由に由り此くの如く吸著力強大なるやを究むるを要す。

余は前に述べたる如く酸性白土の成因を石英粗面岩及び玄武岩の主要成分たる斜長石類に歸するものなり。其一例を挙げれば斜長石中の曹長石の如し、曹長石の化學成分は  $(\text{Na}, \text{O}^{16}, \text{O}^{18}, \text{O}^{17}, \text{O}^{19})$  なり、此くの如き成分を有するものは地熱及び地壓作用のために珪酸アルミニウム鹽、結晶珪酸、非晶質珪酸、炭酸曹達又は珪酸曹達等となり得べし、而して其珪酸又は珪酸鹽は地熱のために熔融状態にあり得べく、天然蒸發若しくは噴出瓦斯作用の爲めに此處に一種の分散度の大きな非晶質珪酸を沈降し得るならん。即ちコロイド化學に説く所の微子、次微子或は超微子、語を換へて曰へば百万分の七耗と云ふが如き極微の粒子の聚合より成る分散度の最も大なる物質、余の所謂非晶質珪酸を形成し得るならんと推定す。

バイソンス氏はフーラー・ス・アースは一種のコロイドなりと唱導したるも果して之をコロイドなりと稱し得べきや疑ひなき能はざるなり。コロイド珪

酸の蒸發乾固又は其他の作用に由つて形成せられたる物質なりと稱し得んもコロイドなりと稱するは早計ならんと思惟す。

吸著の作用  
基因

余は左の如く推定す

酸性白土は非晶質珪酸所謂凝膠(ゲル)の蒸發乾固に由つて生成したる最も分散度の大きなるもの、簡易なる語にて現はせば殆んど百萬分の七耗と云ふが如き細微の粒子の聚成を主成分とする粘土なり。

此くの如く分散度の大きなるものを主成分とする故に此粉末を油脂又は色素溶液に加ふるときは此處にコロイド化學の説く所の所謂表面エネルギーの現象起り、其白土の表面に色素を吸著するものなり。

玉滴石又は蛋白石の如きは非晶質の點に於ては同一なるも其分散の度に於て遙かに白土に劣るを以て是等は其吸著力遙かに酸性白土に及ばざるものなり。

吸著作用に關する理論は工業的に酸性白土を應用するに當り最も必要なるに就き左にコロイド化學の説く所を籍りて説明すべし。

吸著

骨炭は多孔性にして溶液より溶解物質を攝取する能力を有す。例へば葡萄酒、リトマス溶液又は同様の有色溶液に骨炭を加へて之を振盪し、其液を濾過する時は濾液は全く無色となる。然らざるも其色大に減すべし。又骨炭を以て溷濁惡臭ある水を濾過すれば其臭氣を失ひ若しくは大に之を減じて清澄なる水を得べし。此くの如き作用を吸著と稱するものなり。酸性白土も全く右と同一なる作用を呈するものとす。即ち吸著なる現象を呈するものとす。

吸著作用の基づく所は固體を液體に混じたる際其固體と溶液との接觸面に於て溶質の濃度が液の内部に於ける濃度と異なるに歸因す。換言すれば液體が固體を濕潤せしむると同一にして固體、液體間の境界面に於て表面擴張即ち表面エネルギーなる特殊の作用あるに歸因するものとす。

或種類の物質は特別に境界面に密集する性質あり、故に溶液内に此くの如き境界面を生ずる時は其物質は溶液より除去せられざる可からず。今酸性白土を石油の脱色用に供する場合には石油中に存在する部分と白土の表面に吸著せられたる部分の間に一定の平衡状態を呈し、其タール分は大部分白土

の表面に集まるべし。一般に吸著の場合には複雑なる組成を有する物質にありては通例境界面に密集する性質殊に顯著なるに反し、簡單なる物質は主として溶液中に残留すと説けるが是亦酸性白土を石油脱色用に供する場合に然るを見る。余の實驗に由るも英米石油學者の實驗に由るも酸性白土はパラフィン族炭化水素よりはオレフィン族炭化水素を吸著し、且複雑なるタール物質、硫黄化合物及び窒素化合物を吸著するものなり。酸性白土が能く色素を吸著するも是れ色素は概ね甚だ複雑なる組成を有するがためなり。

オストワルド氏は晶質物とコロイドとは物質の異なる種類にあらずして物質の異なる状態なりと説き、製造する時の状況に由り同一の物質と雖或は晶質として之を得べく、或はコロイドとして之を得る事可能なりと説けり。而して天然産珪産中石英、玉滴石、玉髓、蛋白石等は孰れも其生成の状態を異にせるより生じ、各分散度を異にするものなるを説き、人工的に珪酸ゲルを製したり。此事に關しては已に前章記載したり。酸性白土の主成分は蓋し右人工的に製したる珪酸ゲルの如きものならん。

珪酸コロイド

表面エネルギー

前記表面エネルギーなる意味を説明せん、表面エネルギーは比面と關係す。此處に比面と稱するは面積と容積との比を云ふものにて、其一物質の容積を以て其一物質の面積を除したるものを云ふなり。粉末に就て考ふれば其細微なるものは其體積に比し表面積は大なるべし。體積に比し其表面積大なれば大なる程表面エネルギーの現象起るは明らかなるべし。即ち酸性白土の場合にありても其粒子微細なれば微細なる程表面エネルギーの現象起る隨つて吸著作用強く行はるるものなり。

前に屢記載したる分散度なる意味を説明せん、分散度とは平たく云へば細微の度合の事なり。但此處に云ふ細微度とは篩分に由る細末度等にあらず。チグモンデー氏の所謂何萬分の一耗の細さコマカと云ふが如き細さの度合の事なり。學術的に云へば分散相のダイメンションが如何なる程度迄小なりとなりたるかと云ふ度合なり。チグモンデー氏は一、〇〇〇分の一耗と一、〇〇〇、〇〇〇分の一耗間の大きさの粒子を微子(Micron)と稱し、一、〇〇〇、〇〇〇分の一耗と二、〇〇〇、〇〇〇分の一耗間の大きさの粒子を次微子(Sub-micron)と稱し、又氏は或間接の

分散度

方法にて直徑約一〇、〇〇〇、〇〇〇分の一耗なる粒子の存在を明らかにし此大さの粒子を超微子 (Amicron) と稱したり而して是れ以下に來るもの即ち分散度の大きなものを眞の溶液とせり。

余は前に酸性白土の主成分は天然に生成したる珪酸凝膠(ゲル)の蒸發乾固に由つて生成したる分散度の大きな非晶質珪酸なる事を記したり凝膠(Gel)なる意味を説明せん。コロイド化學にては分散度増大したる場合に分散相が液體且分散媒も同一に液體なるときに之を乳濁狀コロイド (Emulsoid) と云ひ、分散相が液體にして分散媒が固體なる場合に懸濁狀コロイド (Suspensoid) と云ふ。然れども分散相の状態より判然と兩者を區別する事は不充分なりとし、二相間の親和力の強弱に基き其親和力大なる化學系には可凝膠液 (Tyophile) (但し廣義に云へば乳濁狀コロイドの事)の名を與へ、此くの如き場合に生成するものを凝膠 (Gel) と稱するなり。

コロイド化學にては

吸著は界面の現象なる故に其界面の大なるに隨ひ吸著力は大なるは明ら

吸著理論と  
應用

かなりと。

即ち一定量の溶液中に白土を入れて脱色せしむる場合に其量大なれば大なる丈吸著脱色力は大なるべし。又白土の同量を使用するも一方は粗にして一方は細きときは其細末なる方吸著效果著しかるべし。但實際工業的に使用する場合には吸著效果の外に其沈降の速度等も無論考察せざる可らずとす。

吸著は一つの平衡状態なり。故に一定量の吸著體を一定濃度の溶液に加へて振盪する時は一定量を吸著して平衡状態に達すと。

酸性白土を工業的に使用する場合に精製せんとする目的溶液の性質を考察し、其使用量を決定するを要す。徒らに多量に使用するときには油の失量を大ならしめ全く無益なりとす。

吸著は界面の大きさに關す、故に吸著體の性質には無關係なりと。

右理論も亦實際に適合す。余は市外戸塚町附近及び目白高臺地に産する黄褐色の壤土を取り、之を乾燥し、水分を去り、次にレトルトに收めて乾留し、一種の黄褐粉末土を得たり。余は之を假りにコロイド壤土と名づけたり。此コロイド

壤土は主として非晶質珪酸、水酸化鐵及び水酸化アルミニウムより成立す。此物はリトマス青色紙を赤變するの力判明せざるも其酸度は白土と同じ程度にあり。此物は酸性白土の如く非常に微細なる粒子の聚合より成る。而して其石油及び動植物油脂に對する脱色吸著力も亦強大なるを見たり。

吸著は吸著體の性質には關係なきも溶液の性質には關係すと。

酸性白土を用ひて脱色する場合に夫々精製せんとする油の種類に由り各異なる分量を使用せざる可らざるは明らかなり。溶液の性質に關する事は無論の事なり。

吸著は溶媒に關する事大なり、吸著はアルコール溶液よりも水溶液に於て強く起ると。

右理論も亦酸性白土が色素溶液に對する作用に檢せらるる所なり。色素のアルコール溶液を吸著せしむるよりは色素の水溶液を吸著せしむる方効果大なり。

右理論の例としてはあらざるも序なるを以て左の事實を附記す。

木材乾留工業生成品たる粗木精、アセトン及びフォルマリン等の脱色に白土を使用するも其効力は弱し。然れどもアセト、アニリド、醋酸鉛又は醋酸曹達等の粗製品を精製する場合に其溶液を脱色せしめ置き、結晶せしむるときは純白なる結晶を收め得べし。

石油類に對しても比重輕き揮發油の如きには効力弱く、最も有效なるはタール狀物質を含有する分解輕油の如きものなりとす。

酸性白土の効力を全からしめんには將來は石油類又は動植物油脂有色の原因を學術的に闡明ならしむる事肝要ならんと思考す。

一方より論ずれば油脂類の著色素を一旦酸性白土を以て吸著せしめ置き、溶劑を以て白土を處理して其吸著せられたる色素を抽出し、此物に就き精細なる試験をなす事も興味ある事ならんと思考す。

多くの有機物、有機酸及び鹽基類殊に芳香族化合物、色素等は中位の強さに或は著しく吸著せらるるものなりと。

酸性白土の場合には有機酸及び鹽基類は吸著せらるる事弱きものの如し、是

等に對する實驗は未だ試みず。

芳香族化合物及び色素は著しく吸著せらるる事は已に記載したる所なり。余は一九〇一年已に石油中の硫黄化合物及びオレフィン族炭化水素が比較的少量に白土に吸著せられたる事を報告せり。

溶液より吸著せられたる物質を其溶媒を以て洗ふ事に由り吸著媒より分離するは甚だ困難なれども其溶媒よりも小なる表面張力を有する溶媒を用ふれば容易に之を抽出し得るを常とすと。

右理論は工業的に酸性白土を使用する場合に實際應用せられ居れり。即ち植物油を脱色したる廢棄白土中の油を回収する爲めに壓濾機にかけて油を搾收したる後之に揮發油を加へて含有せる油を抽出し、更に溶劑を驅逐して油を回収するにあり。第三章參照せらるべし。

マシン油の脱色用に供したる酸性白土を取り、之に揮發油を加ふるときは奪取吸収せられたる油の大部分は再び揮發油に溶解し來るものとす。但石油工業にありては經濟上揮發油の價格高きを以て工業的に此くの如き方法を

用する事不利なりとす。但し水を加へて油を回収す。

コロイド化學に於ては又擬吸著現象なる事を説き居れり。而して吸著現象も擬吸著現象も共に前記の如く表面エネルギーの起る現象として説明し、毫も化學的作用なく、單に物理學的作用に歸因するものと説き居れり。

酸性白土の精製脱色理論に重大なる關係を有するに就き、コロイド化學が擬吸著現象に對する説明を左に摘記すべし。

眞の吸著は一つの平衡状態にして随つて可逆的のものなり、然るに不可逆的の現象を呈するものあり、之を擬吸著現象と稱す。

木炭が金屬鹽類を吸著する場合、色素が濕潤したる紙の纖維間に容易に沈澱する場合の如き、又は酸性或は鹼基性の凝膠が甚しく吸著効果を呈する場合等は是れなり。木炭が金屬鹽類を吸著する場合には第一次に吸著作用起り、第二次に不可逆作用起る。此不可逆的作用を左の如く説明す。

木炭は甚だ多孔性にして水と接觸するときは一に荷電せられ、一方に水は(+)に荷電せらる。Mなる金屬イオンは彌散せんとするときに木炭の(-)電氣に由りて中和せられ得るがため此處に金屬として析出せらるるなりと。

又色素が濕潤したる紙の纖維間に容易に沈澱する場合に左の如く説明す。



紙は(一)にして水は(+)なり。故に色素は電氣的中性の粒として沈澱し、水を以て洗滌するも除去せられざる程強固に附著するものなりと。  
又酸性或は鹽基性の凝膠が甚しく吸著効果を呈する事に就ては左の如く説明し居れり。

鹽基性凝膠は(+)電荷を有し随つて(一)電荷を有する膠液を其表面に沈澱せしめ、酸性凝膠は(一)電荷を有するを以て陽性膠液を其表面に沈著せしむ。此種の吸著媒は甚だ強き吸著を起す事あり。此種の吸著媒に由つて鹽類が吸著せらるる時は吸著に伴ひて鹽の分解を起し一方のイオンは吸著せらるれども他方のイオンは溶液中に残留す。此際水は常に反應に與る。例へば珪酸の膠液は炭酸加里と振盪する時はアルカリを吸著して夫れに相當する量の酸性炭酸加里を溶液中に残留す云々。

要するに吸著現象も擬吸著現象もコロイド化學今日の進歩に於ては表面エネルギーの現象として物理學的作用に外ならずと論斷するが如し。

論者或は曰はん、著者は酸性白土の酸性を呈する事を主張するも是酸性白土の吸著現象か又は擬吸著現象に由るに外ならず。酸性反應を呈するが如く外觀徴候を呈するに過ぎざるものにあらずと。

右の論決に對しては猶充分討究の餘地あるべしと思考す。

## 二〇 脱色效力に關する學說

グレイフェ  
氏

グレイフェ氏は獨逸シレシア州フラウスタット産フローラス・アースに就て試験したる結果、フローラス・アース、骨炭又は珪藻土等に由る溶液の脱色は單に物理學的の性質に基き化學的作用をなすものにあらず。フローラス・アースは鑛物油又は其生成品の最良なる脱色劑なり。氏の供試品は攝氏四〇〇度に灼熱したる淡灰色のものにして三%乃至五%の水分を含有せるものなり。氏は鑛油、ワセリン、脂肪及び脂肪油の脱色にアースを試みたり。(E. Gräfe: Petrochem, 1907, 3, 292—295)。

グイセリン氏及びハンドリック氏(Guiselin & Handricourt)も前記と同じく白土の脱色作用は單に物理學的作用なりと説けり。

ポーター氏はフロリダ・アースの脱色作用は其内に含まるる處の含水珪酸アルミニウム(Aluminium Hydroxide)のコロイド状態に基因するものと説きたり。且此コロイド状態は攝氏一三〇度位に加熱せらるるも破壊せらるるもの

グイセリン  
氏  
ハンドリック  
氏  
ポーター氏

にあらず。又精製の際に永く油と白土とを接觸せしめ置くは不可なりと論せり。

ウエスソン氏

ウエスソン氏は白土の脱色作用は複雑なる珪酸鹽類の水和作用 (Hydration) の量と密接なる關係を有す。而して脱色作用は全く物理學的現象なりと (Vasson: Min. Eng. World, 37, 667)

ロイブ氏

ロイブ氏は白土の脱色作用は所含珪酸鹽類の爲めなりと説き、此珪酸鹽類中に一種のものあり。此物が油類中に存在する著色素と化合して不溶性物體を形成するものなり。故に脱色作用は機械的現象にして同時に化學的ならんと。氏は鱗片狀パラフィンに就て脱色體各種五%を使用し、一五分間攝氏一〇度乃至一五〇度に加熱し試験したり。而して其各種の有効順序を左の如しと報告せり。

- (一) 灼熱せざるババリア産フローラー・ス・アース。
- (二) 赤血鹽製造の際生成する残渣。
- (三) 灼熱せざるフロリダ産フローラー・ス・アース。
- (四) 灼熱せる 同

- (五) 灼熱せるババリア産フローラー・ス・アース。
- (六) 灼熱せざるシレシア産フローラー・ス・アース。
- (七) 灼熱せる 同

右の如き有効順を有す。處理の後濾過し濾液パラフィンに付き同一法にて猶一回試験し其有効順を見るに(二)の残渣は第四位に下れりと (Loeb: Chem. Rev. Fat-Harz Ind. 15, 80.)

ギルピン氏  
シヨネーベ  
ルゲル氏

ギルピン及びシヨネーベルゲル二氏はフローラー・ス・アースが加州産原油を擴散 (Diffuse) する事實に基き其脱色力の現象を説明せり。即ち原油を一の乳濁狀物質 (Emulsoid) と考ひ、フローラー・ス・アースを一の透析膜 (Dializing Septum) として考へたり。パラフィン油は自由にアースを通過するもビチューメンは凝固して通過する能はず。又硫黃、窒素化合物及びオレフィン族炭化水素は通過せず。由つて脱色の效生すと云ふにあり。 (Filpin and Schneberger: Amer. Chem. Jour. 50, 59.)

グルウイッ  
チ氏

グルウイッチ氏はフロリダ・アースの脱色作用は不飽和炭化水素の重合 (Polymerization) に由つて生ずるものなりと。氏は脱色用に使用したる沈澱白土を取

り、之をエーテルにて浸出す。此浸出液を蒸餾して溶劑を驅逐し殘液を收む。此物を原油に加ふるときは原供試油よりは一層濃厚なる色を呈す。由つてアースに吸収せられ居るは重合に由つて生成したるものなりと云ふにあり。(C. E. Witsch: J. Russ. Phys.-Chem. Soc. 1915, 47, 827)

パーソンズ  
氏

外國に於て白土の酸性に關して記載したるはパーソンズ氏一人あるのみ。一九〇七年なりとす。氏は酸性は吸著作用に由つて起るものなりと論じ居れり。即ち非常に強き酸性白土 "Acidic" earth は水に支持せらるる時に電氣を通ずるときは正に荷電せらるるコロイドとして作用す。徐々に負電極に移動す。鹽類の溶液と白土を振盪するときは濾液は酸性を呈す。又同一に油類よりアゾ色素を吸収す。恰も眞の酸を以て直接に化合したるが如き狀となる。或アースは油と共に混合するときには空氣と接觸する事に於て速かに且つ烈しく油を酸化す。往々壓濾機内の油が一時に發火する事あり。

氏は結論して曰く脱色の現象は單に吸著なり。如何んとなれば一旦吸収したる色素は再びアルコール・エーテル又は揮發油を以て浸出し得る故に、且白

著者

土は再び其吸著力を回復すと。氏は又曰く吸着力は油に對する漂白力に比例せざるものなり。吸着力は直接に白土が食用油に與ふる土臭の強弱に比例す。此土臭を除去せんには豫め使用せんとする白土がリトマス試験紙に酸として作用せざる迄石灰水を以て處置したるものを用ゆるか又は鹽類と共に振盪したる場合に酸性濾液を出さざるが如くなしたるものを用ゆるかに在り。然れども斯の如く處理したるものは同時に油の漂白力を失ふものなり云々。余の推定は左の如し。

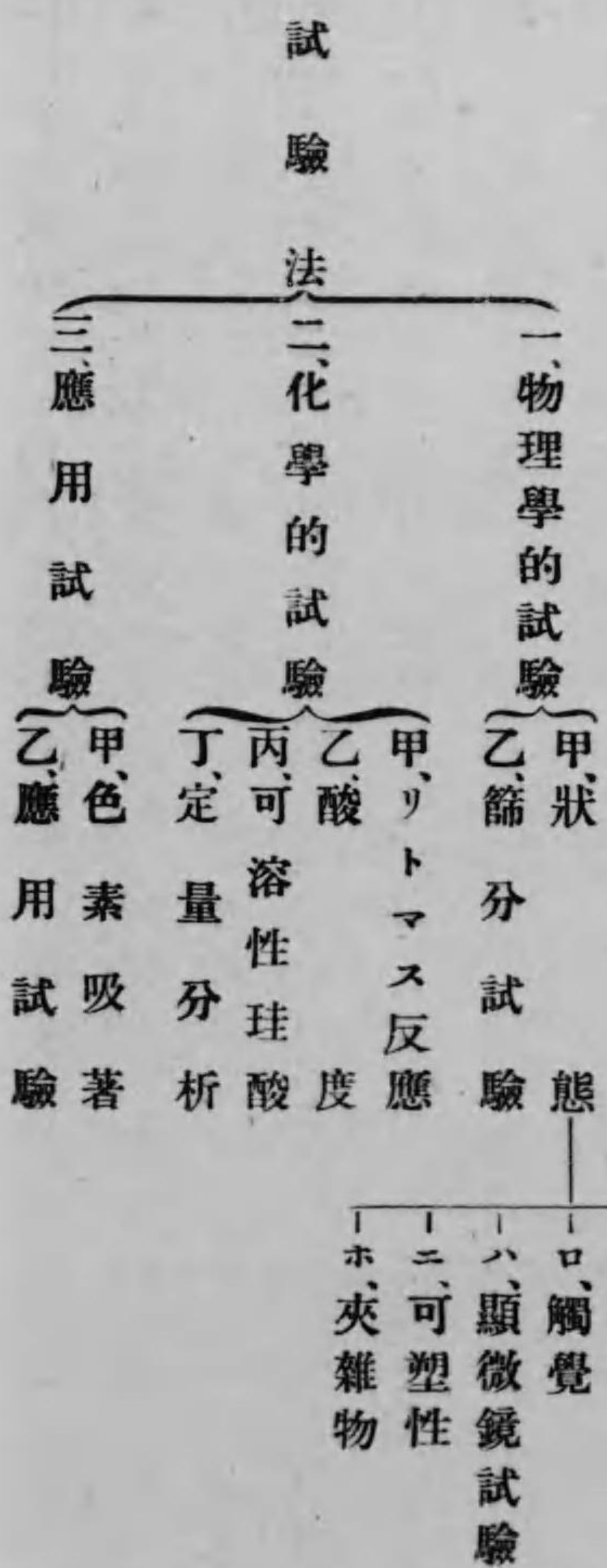
酸性白土は凝膠状態の珪酸の天然的蒸發乾固に由りて生成したる非常に細微なる粒子の集合より成る一種の分散度の大きな非晶質珪酸を主成分とするものなり。之を石油又は油脂の精製脱色に應用する場合には其表面積非常に大なるを以て白土粒子と油類との接觸面に於て所謂表面擴張生じ。此處に表面張力生ず。此結果吸著現象起るものとす。而して石油又は油脂内に含有せらるる處の比較的成分複雑なる有機性色素は酸性白土の爲めに吸著脱除せらるるものなり。此場合には前章述べたる如く第一次には酸性の爲めに化

學作用起り、第二次に於て此章に説く處の吸著作用起り、兩作用の爲めに石油又は油脂は精製脱色せらるるものとす。實驗に由るにアルカリ存在するときは大に酸性白土の脱色力を殺ぐの事實は顯著なることなり、是亦化學的作用行はれ居る證ならんと思はる。

### 二二 試験法

試験法

酸性白土を試験するに當り余は左の如く分別せんとす。



物理學的試験

### (一) 物理學的試験

#### 甲、状態

イ、色相 酸性白土の原土の色を検すべし。氣乾するときは表面次第に白粉狀に變するも濕潤狀にありては各種の色相を呈す。通例は淡黄色なり。  
ロ、觸覺 外觀を検すべし、木蠟の如く小刀にて薄片に削取するを得るを常とす。

ハ、顯微鏡試験 酸性白土は陶土類と異なり微分子より成る。又石英を殆んど含有せず。精密に其分解の状態を知らんには岩石實驗用顯微鏡にて檢する事可なるべし。

ニ、可塑性 他の粘土類と異なり可塑性を有せず。

ホ、夾雜物 砂粒又は頁岩質粒を混合するときは其效力大に劣等となるべし、手觸り等にて識別するを得べし。

乙、篩分試験 ウルフ氏篩分器を用ゆるを可とす。粉末製品酸性白土をウルフ氏篩分器にかくる際其供試量三分一以上が容易に〇・一耗以下の篩の目を

通過するが如き状態にあるを要す。

篩分試験は已知の篩孔を有する各種の絹篩を用ひて任意行ふも可なるべし。例へば一時に一〇〇目、一二〇目又は一五〇目と云ふが如き各種の絹篩を準備し試験するも可なり。英國製フローラス・アースは一三〇目篩分品なり。

## 化學的試験

## (二) 化學的試験

甲、リトマス反應　リトマス青色試験紙上に粉末の微量を載せ、蒸餾水一二滴を滴下すべし。其接觸したる點が赤色に變ずるや否やを試むべし。赤變せば酸性白土なるべし。

乙、酸度　苛性曹達の規定液二五瓦を取るべし。此溶液中には苛性曹達一瓦含有せらる。之をコニカル・フラスコに入れフェノルフタレンにて深紅色に著せしめ置き白土粉末を極微量宛注しながら振盪す。次第に加へ行き深紅色が一時に褪消する點を検すべし。而して白土粉末の添加量を検すべし。此添加量は即ち苛性曹達一瓦を中和するに要する白土の分量なり。此分量を以て一を除したるものを余は酸度と稱す。(前章參照)

## 丙、可溶性珪酸　第八章參照。

丁、定量分析　通例の粘土に對する分析法を施すものとする。其項目は水分、有機物及化合物(以上灼熱減量)、珪酸、酸化鐵、酸化アルミニウム、石灰、苦土、加里及曹達等なりとす。左に其大意を掲ぐ。分析表は攝氏一〇〇度に乾燥したるものを基本とす。

水分　供試原土を豫め瑪瑙の乳鉢にて能く粉末となし、指間に擦するも毫も粗粒を感ぜざる程度になし置くを要す。此供試粉末二瓦を精密に秤量し、攝氏一〇〇度に於て一時間乾燥し、其平均減量を水分とす。

(イ) 有機物及化合物即ち灼熱減量　前供試品水分を測定したる乾燥粉末の内一瓦を秤量し、白金坩堝に收め、最初は小焰にて熱し、徐々に焰を大にして赤熱度に熱す。加熱時間三十分にして止め、其減量を測定すべし。是即ち有機物及び化合物の含量なり。

(ロ) 珪酸　(ロ)の試験に引續きて施すを得。右供試粉末を收めたる白金坩堝を取り、五瓦の炭酸曹達及び〇・二五瓦の炭酸加里を混和す。最初五分間小焰にて熱

し、次第に加熱度を高む、内容粉末全部が熔融状態となり、透明状を呈し、且つ炭酸瓦斯の泡沫を発生せざるに至りて加熱を止む。白金坩堝を放冷し、後内容物と共にピーカーに入れ、蒸餾水を加へ煮沸し、熔融物を白金坩堝より分離せしむ。是に少量宛稀鹽酸を滴加し行くなり、而して炭酸瓦斯の発生せざる點に至らしむ。湯煎上にて二〇瓦位に煮詰む。白金坩堝を引上ぐ。充分蒸餾水にて洗滌す。此洗液をピーカーに加ふる事は勿論の事なり。次に全液を蒸發皿に移し蒸發乾固す。二、三回強鹽酸を加へて固形物を擦り潰す事を要す。攝氏一一〇度に於て乾燥し鹽酸の臭氣なき點迄乾固せしむ。次に鹽酸六瓦位を加へ再び蒸發乾固す。最後に一〇%の鹽酸液一五瓦位を加へ一五分間湯煎上に温め之を濾過す。最初少量の鹽酸を含有する温水にて濾滓を洗ひ、次に蒸餾煮沸水を以て數回注加洗滌す。最後に濾液が硝酸銀に遇ふも白澱を生せざる程度迄完全に洗滌す。濾紙上に止まりたる殘滓即ち不溶解物は珪酸なり。之を乾燥し、濾紙と共に白金坩堝に入れて灼熱し、常法の如く珪酸を定量するにあり。濾液はアルミニウム、鐵、カルシウム、マグネシウム、ナトリウム及カリウムの鹽化物の混合溶液なりとす。

合溶液なりとす。

(ハ) 礬土及酸化鐵 前記濾液を取り之に硝酸一、二滴を加へて少しく加熱す。少量の鹽化アンモニウムを加へたる後稍アルカリ性を呈する迄アンモニヤ溶液を加ふ。然るときはアルミニウム及び鐵は水酸化物となりて沈澱すべし。過剰のアンモニヤは水酸化アルミニウムを溶解する性あり。若し過剰を注加したる場合には湯煎にて蒸發し過剰のアンモニヤを驅逐するを要す。暫時靜置するときは沈澱は器底に沈降すべし。然る後濾過す。温水にて數回濾滓を洗滌す。濾液はカルシウム、マグネシウム以下の定量に供す。

前記濾紙上の沈澱に少量の温稀鹽酸を注加し沈澱を溶解せしめて清潔なるピーカーに受け能く温水にて濾紙を洗滌し、完全に鐵及アルミニウムを鹽化物として收む。此液に稍過剰のアンモニヤ液を注加し再びアルミニウム及び鐵の水酸化物を沈澱せしむ。蒸餾水にて洗滌し、濾液が硝酸銀に遇ふも白澱を生せざる程度迄鹽素イオンの存在なからしむ。蒸氣浴にて乾燥す。乾燥沈澱を白金坩堝に入れ常法の如く灼熱して定量す。即ち礬土  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及び酸化鐵  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。

の含量なりとす。

右含量に八倍乃至十倍の重硫酸加里を混和し。一時間餘全部熔融する迄加熱す。之を放冷し、蒸發皿に移し、少量の硫酸を加へ且出來る丈少許の水を以て溶解せしめ、白金坩堝を取去り、容量を小ならしむるために蒸發す。而して一、二滴の硝酸を加へて酸化作用を増進せしむ。放冷の後液に過剰の飽和苛性曹達液を注加す。然る時は酸化鐵は沈澱し、酸化アルミニウムは沈澱せず。アルミニウム酸曹達として溶解す。稀釋したる後濾過す。温水にて數回濾滓を洗滌す。沈澱を濾紙と共に乾燥し、白金坩堝に入れて焼き、數分間赤熱度に熱し、放冷の後秤量す。是即ち酸化鐵の量なり。此量を前記含量より減する時は礬土の量を得べし。

(二)石灰 前記の如く水酸化鐵及び水酸化アルミニウムを沈澱したる濾液中にはカルシウム以下の鹽化物を含有す。大なるビーカーに濾液を入れ煮沸し、鹽化アンモニヤ約一瓦を加ふ。次にアンモニヤを注加し強アルカリ性となす。次に稀酸アンモニヤを加ふ。通例一〇%濃度なれば二〇瓦を加ふべし。カルシ

ウム存在するときは稀酸カルシウムの沈澱を生ず。但し此沈澱は二十四時間の後初めて現はれ來る場合ある故少くも一晝夜は靜置すべし。沈澱生じたらば之を濾過し、温水にて數回洗滌し、濾液が硝酸銀に遇ふも變化なき程度迄完全に洗滌す。沈澱を乾燥し、白金坩堝中に入れて焼き一〇分間以上赤熱度に達せしむ。後デシケータに入れて放冷し、然る後秤量す。稀酸カルシウムを灼熱するときは最初は炭酸カルシウムとなり次に炭酸を失ふて初めて石灰となるものなれば加熱は永く行ふを要す。秤量して得たる量を石灰とす。

(ホ) 苦土 マグネシウムは磷酸アンモニウム・マグネシウム  $(\text{NH}_4\text{MgPO}_4 + 6\text{H}_2\text{O})$  として沈澱せしむるにあり。此物を加熱するときは六分子の水、分及びアンモニアを失ひ焦性磷酸マグネシウム  $(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)$  となる。此状態にて秤量し其量に係數〇・三六〇三六を乗じて苦土  $(\text{MgO})$  の量となすにあり。

前記稀酸カルシウムを沈澱せしめたる濾液を取り次第に少量宛蒸發皿に移し全部を蒸發乾固せしむ。アンモニヤ瓦斯盛んに發散す。蒸發を持続し毫も發烟せざるに至らしむ。此操作の必要なるは若し過剰のアンモニア存在する

ときはマグネシウムの沈澱を妨ぐるものなればなり。蒸發乾固したるものに數滴の硝酸を加へ、蒸餾水を注加し、乾固物を溶解せしむ。微量の鹽化アンモニヤを加へ、次に過剰のアンモニヤを加へ、強アルカリ性となす。此際夾雜不溶のものあらば濾過し去りて可なり。之れに過剰の磷酸曹達を加へ二十四時間以上放置すべし。白色の沈澱生ず。之を濾過し完全に洗滌す。乾燥の上白金坩堝に收め、赤熱度に熱しデシケータに入れて放冷し、然る後秤量す。此量は前記焦性磷酸マグネシウムの量なり。前記計算に由り苦土の量に換算するものとす。

(へ) 加里及び曹達 酸性白土の定量分析には特別の場合にあらざれば加里及び曹達を別々に秤量するの必要なし。合量を得れば足る。

豫め瑪瑙乳鉢にて細末になしたる酸性白土〇・五瓦を精密に秤量し、之に約四瓦の純炭酸石灰及び〇・五瓦の鹽化アンモニヤを加へ能く混和し、白金坩堝に收め、徐々に加熱す。アンモニヤ及び鹽化アンモニヤの白烟發散す。一〇分間後、其等白烟發散止むを見、マッフルをかけ、火熱を強くし、白金坩堝の下部三分の一部を赤熱度に達せしむ。四十五分間持續す。放冷の後、白金坩堝及び内容物を

共にビーカーに移し煮沸す。瑪瑙製筥にて破碎し、白金坩堝と内容物とを分離せしめ、白金坩堝を引上ぐ、充分煮沸したる後濾過す。蒸溜溫水を以て濾滓を洗滌し、洗水は濾液に加ふ。此濾液は鹽化物の状態をなすアルカリ金屬を含有するなり。此濾液にアンモニヤ液を加へ煮沸す。次に約二瓦を含有する炭酸アンモニヤ五〇珎を加へて煮沸す。極少量の磷酸アンモニヤを加ふ。沈澱物の全く沈降するを待ちて濾過す。少量宛ビーカーより蒸發皿に移し湯煎にて蒸發し、全部を五〇珎に煮詰む。之を白金皿に移し蒸發乾固す。時計皿にて覆ひをなし、砂浴にて徐々に熱す。然るときはアンモニヤ瓦斯發散す。蒸發乾固したる後少量の水に溶解し、之にアンモニヤ及び磷酸アンモニヤの二、三滴を加へ、此處に溶解し來りたる虞れあるカルシウムを沈澱せしめて濾過す。濾液は豫め秤量せる白金皿に收む。鹽酸の二、三滴を加へ、徐々に湯煎上にて蒸發乾固す。アンモニヤは驅逐せられ残るは鹽化ナトリウム及び鹽化カリウムの合量なり。

右白金皿内容物に水の極微量を加へて溶解す。之に鹽化白金を加ふ。粘稠性を呈する迄煮詰む。八〇%酒精を加へ數回洗滌す。攝氏一〇〇度に乾燥して然



る後秤量す。是即ち鹽化白金及び鹽化カリウムの複鹽なりとす。此量に係數〇・三〇六五を乗するときには鹽化カリウムの量となるべし。此量を前記含量より減するときには鹽化ナトリウムの量となるべし。鹽化カリウムの量に〇・六三〇八を乗じ加里(Ca)とし、鹽化ソヂウムの量に〇・五三を乗じて曹達(Na)の量とす。定量分析の外更に示性分析を行ふを可とす。今詳記せず。

注意最初水分丈けを秤量す。即ち細末試料を攝氏二〇〇度—一〇〇度に於て少くも二時間乾燥して其失量を水分となし、之を密封壘に貯藏し、之を試料に供し、此試料に對する百分率を分析によりて表記すべし。

## 應用試験

## (三) 應用試験

甲、色素吸著試験 一般に論ずれば色素吸著力の強き白土は脱色力に富むと云ふ事を得べし。然れども脱色精製の場合には其脱色精製せんとする物の状態種類各異なるに由り其物に對しては直ちに吸著力の強弱を以て是れが有效無効かを推定するを得ざるなり。由つて此試験は單に吸著力の強弱を見るのみに止めざる可らず。色素としてはメチル・オレンジ、メチル・パイオレット等

任意の色素を取り各供試白土五%内外を用ひ其脱色を比較せば可なり。此試験は比較的簡單なるも大に興味ある問題なりとす。供試白土粉末は必らず一定温度に乾燥し且篩分して同一の細末度になしたるものを用ゆるを要す。(吸著作用の章参照)

乙、應用試験 應用試験と云ふは實地に精製脱色せんとする供試品例へば蠟油又は動植物油を取り、之に白土を加へて一定時間振盪し(場合に由り一定時間一定温度に加熱す)静置の後か又は濾過したる後其油色を検するにあり。通例供試油は五〇ccとし酸性白土使用量は其五%重量を便とす。但供試物の色相に由り任意たるものとす。

白土を検するに攝氏一〇〇度に乾燥し置くを要す。スピンドル油又は機械油を試験する場合には白土を添加し振盪したる後一定時間湯煎上に温め、温濾過器にて温めながら濾過するを便とす。又動植物油の場合には必らず攝氏一二〇度乃至一三〇度に温むるを要す。温度を加へざれば動植物油に對する脱色力著しく發揮せざるものとす。此點蠟物油の場合と大に相違あり。

余が石油に對し施したる一例を記すべし。供試餾油は東山原油を蒸餾して攝氏一五〇度以下の餾油を除き其次ぎの三〇%を收めたるものとす。此餾油の比重はボーメ三八度なり。酸性白土は直徑〇・一耗乃至〇・二五耗なり。供試油五〇耗を取り、之に白土五瓦を秤量し餾油に加ふ。百回振盪し五時間放置したる後餾油の色及び沈降白土の色を比較す。同一油色にして判然せざるものは次第に其白土の量を増減して試むるときは完全に白土の脱色力の強弱を知るを得るなり。余はスタンマー氏比色計を用ひたるが石油の如き色相に對しては甚だ用ひ難し。寧ろ簡單に相互の色を比較し其濃淡を列記し其脱色力の順次を記載するの便に如かざるなり。

此處に深く注意すべきは白土效力を試験する場合に當り先づ其白土を如何なる物の精製脱色に使用せんとするかを知る事にあり。動植物油の二三種に就て應用せんには其二―三種に就て實地試験するを要す。スピンドル油に對して應用せんとせば實地スピンドル油に就て試験するを要す。余の經驗に由るに鑛油にあつては所謂分解油類に對し白土の脱色力は最も旺盛なり。鑛

油に對し脱色力強大なるの故を以て直ちに動植物油に有效なりとは断定すべからざるなり。一面より云へば是余が化學的作用及び物理學的作用の二者相待つて精製脱色の功を全ふすと云ふ論證ともなるべし。

リース氏及びバーソンス氏の應用試験法は左の如し。

供試油二〇〇耗を取り攝氏一〇〇度に熱し、白土の一定量例へば供試油綿實油なるときは六%供試油豚油なるときは一%を加へ三分間振盪す。出來得る丈け速かに濾過す。一二〇耗の油嚮に入れ之を色度計にて讀むものとす。色度計はロブイポンド氏を用ゆ。

ポーター氏の應用試験法左の如し。

綿實油五〇耗を一二〇耗の比色試験管に入れ湯煎にて華氏二二〇度に加熱す。之に二・五瓦の白土を加ふ。湯煎より取出し、五分間振盪し、溫き内に濾過し日光の直射を遮り之を標準油色に對照するにあり。

余は數種の石油類に對する實驗より左の試験法を考案せり。此方法によればスタンマー比色計又はロブイポンド比色計等を要せず。簡單に供試油に對す

る市販白土の脱色效力を相互比較し得べし。又工業的に白土を使用する場合に最も適當なる使用量を求むる参考に供せられ得べし。

酸性白土を豫め攝氏一〇〇度に加熱し、密閉罐に貯へて供試品とす。酸性白土は非常に吸濕性なるを以て比較試験を行ふには必らず同一に加熱し、罐内に入れ置きたるものに就て行ふを要す。

先づ劃度比色筒約一五本を準備すべし。五瓦、一〇瓦、一五瓦及び二〇瓦の處に劃度する事便なり、直徑及び高さは通例の試験管大を便とす、且上に充分能く嵌合すべき硝子栓を備ふ。而して第一號より第九號に至る九種の標準色(原則としては脱色せんとする油の色を標準とするも已むを得ざる場合には變更す)を調製して前記劃度比色筒に收むるものとす。

標準色相

- 第〇號 脱色精製せんとする油。
- 第一號 右供試油九部に揮發油一部を加へたるもの。
- 第二號 同 八部に揮發油二部を加へたるもの。

- 第三號 同 七部に揮發油三部を加へたるもの。
- 第四號 同 六部に揮發油四部を加へたるもの。
- 第五號 同 五部に揮發油五部を加へたるもの。
- 第六號 同 四部に揮發油六部を加へたるもの。
- 第七號 同 三部に揮發油七部を加へたるもの。
- 第八號 同 二部に揮發油八部を加へたるもの。
- 第九號 同 一部に揮發油九部を加へたるもの。
- 第一〇號 右調合用無色澄明の揮發油。

脱色精製せんとする油二〇瓦を取り、之に酸性白土を加へ、百回振盪し、静置し、濾過の後其色相を前記比色筒の色に比較し、第何號の色相に相當匹敵するやを検するにあり。而して此結果により一方に白土使用割合を取り、一方に標準色度の番號を取り、何%の使用量にありては第何號の色相に匹敵するやの點を連結する所の曲線表を調製するにあり。

左に其一例を擧ぐ。

供試品ボーメ二六度市販淡黄色スピンドル油なり。(甲)二種の酸性白土を  
検したり。(甲)は一%使用の場合には第五號色に相當し、二%使用の場合には第  
三號色に相當したり。然るに(乙)は一%使用の場合には第七號色に相當し、二%  
使用の場合には第四號色に相當したり。

第八圖曲線表は此試験結果により得たるものなり。斯くの如き曲線表を調  
製するときは一目瞭然白土の脱色力の優劣を判定する事を得べし。

但し此處に注意すべきは前記の如く礦物油に對する効果多きもの必らず  
しも動植物油に對しても同一なりと云ふを得ず。同じく礦物油なるも分解油  
に對しては効果著しき白土あり。又スピンドル油に對し効果著しきものあり。  
一様に論ず可らず。由つて脱色力云々を表はすには必らず使用したる油の名  
稱を附記せざる可らず。

理想とし原則としては供試油を其儘第〇號の標準色に撰定すべきも場合  
により不可能の場合生ず。分解油を試験に供する場合の如き是れなり。分解油  
に就ては數種試みたるが孰れも赤褐色を帯ぶ。然るに酸性白土を用ひて脱色

したる後は赤褐色は著しく脱色せられて淡黄色と變ず。脱色前後の色彩(Shade)  
(c)全く異なりとす。斯る場合には止むを得ず標準色をスピンドル油の淡黄色  
を帯ぶるものに取りざる可らざるなり。

一種の市販酸性白土を篩分して四種の粉末度に別ち、前記の如き試験を施  
したるに粉末度大なるもの程脱色力強大なるを見たり。曲線表あれども省略  
す。又後章説く所の余のコロイド壤土の如きは分解油に對する脱色力は非常  
に大なり。

酸性白土を判定するには單に其脱力のみによる能はざるなり。其密度(Dens)  
ity)及び沈澱速度等をも考察せざる可らず。

## 二二一 評價方式

酸性白土の價格率を一定の方式を設けて計算數に由つて評價することは  
頗る至難の事に屬す。蓋し余が前に述べたる如く其白土を應用せんとする物  
質の如何に由り其價值夫々同一なるものにあらざればなり。且其脱色装置の