

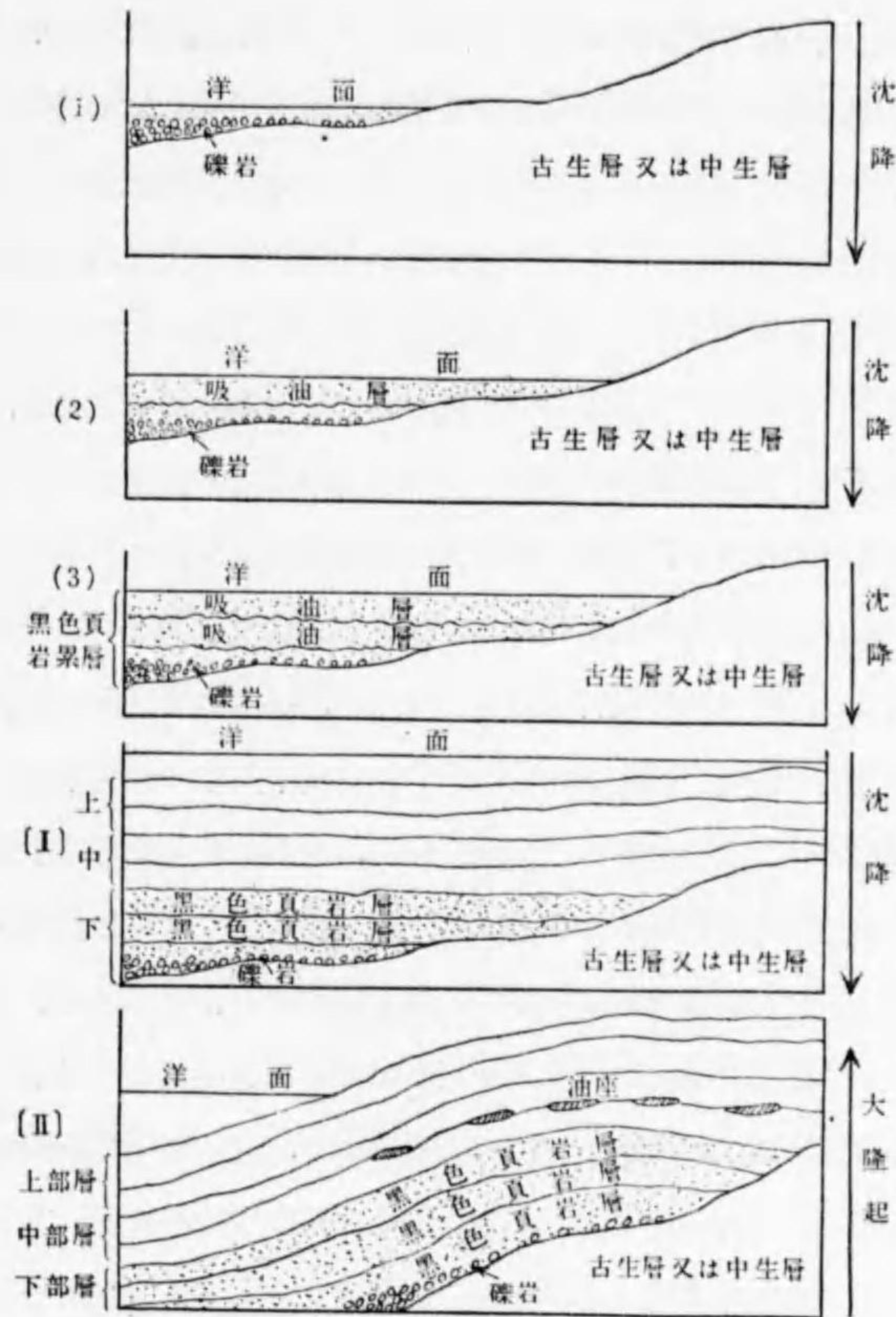
に魚油を強く吸著し波浪の爲に淘汰水簸作用を受け粗粒なる石英細砂，火山屑碎物は沈澱して深海に運び去られ，比較的多量の吸油白土は沿岸に堆積するものと思はれる，此處に一つの吸油層を形成する，即ち地層としては一つの汀線を劃するに至る。上記の火山噴出期は本邦にありては連続沈降時代 (progressive submerge period) と稱せられて居る。

著者等は秋田縣荒川地方の酸性白土産地及び黑色頁岩を視察調査した事がある，黑色頁岩の累層換言すれば數百乃至數千の汀線を認めた，黑色頁岩は厚層をなして賦存する，汀線は連続沈降時代なるを以つて常に一退又一退を繼續する斯る數百乃至數千反覆さるゝ時は順次厚層を形成する，勿論此層中には凝灰岩層も又夾在する，時としては粘土層礫岩層も亦夾在する事があるは云ふを俟たない。

連続沈降時代終了して次に第三紀時代に於ける大隆起時代となり今日の第三紀層を構成せりとの事なれば數百數千の汀線を印する成層内に吸著されたる魚油の量は蓋し莫大である事が想像せられる，斯の如き頁岩層が地壓，地熱の爲め緩除なる分解作用を受けて脱水及脱炭酸等の反應に依り石油となり，此石油は成層の裂目或は斷層に沿ふて上昇し層の蓋岩下に達し其の下部の貯油に適合せる砂岩等に止まり湛油坐として今日の位置を占むるに至つたものと推定するのである。

第 39 圖に浮油根原説の説明圖を示す。

圖中(1) (2) (3)……等は陸地次第に沈降せる状態を示すものである，其最終の結果は [I] 圖の如くである。下層は主として浮游魚油を吸著せざる成層即ち主として黑色頁岩。中層及び上層は其後成層せる頁岩，砂岩又は凝灰岩等の互層である，[II] は第三紀の陸地大隆起をなせる今日見る處の本邦陸地の成層を示すものにして中部層は介在する油坐等を推定圖示したものである。



第 39 圖 浮魚油根原説説明圖

魚油根原説の地質學者に承認せられざる主なる理由に 2 つある (1) は量的關係即ち石油を形成する量として魚油では充分豊富でないといふ點 (2) は油田には魚類化石の少き事である。著者は之に對して次の解釋を與へるのである。

(1) 量的關係 大體各種魚體の容積平均 1 立方尺よりは 1.7 升の魚油を



收め得、人造石油製造の場合白土添加乾溜法によれば魚油の60~70%は石油に化成し得、従つて大體に論ずれば魚體1立方尺よりは約1升の石油が出来る割合である、今海岸又は海洋上にありて1ヶ年鯨又は鱈魚其他が長5里幅5町深6尺の集團をなして天然に死するか又は海底火山爆發の影響を受け偶發的に死滅したと假定し肉肝臓及骨等は破壊散逸し最も化學的に安定なる魚油のみ海上に浮游散在すると假定すれば其の量は700萬石となる、魚油は肉肝臓骨等と異り燒盡するか又はアルカリと化合して石鹼となるにあらざれば消滅するものではない、前記の700萬石なる數量は單に1ヶ年1回の數量である、本邦に於ける黑色頁岩層は夫々厚さを異にするも平均4,000尺と推定されて居る、之等の層は數百の累層よりなる、一つの累層が一時代を表はす故に實に魚油の偶發的死滅及び自然的死滅は幾十萬年の地質年代と共に幾萬回なりや測り知る可らざるものと思はれる、之等の點より考察すれば量的關係に於て魚油の資源は決して少量なりと斷定すべきでないと推定する。

(2) 化石 動物の遺骸見當らざるを以て該動物の存在を否定すべからざると同様魚化石存在せざるにより魚類根原説を否定することは出来ない、其の狀況によつて魚類化石に缺く場合あるによる、若し魚類の集團が海洋上に一時に偶發的に火山灰によりて被覆埋没せば其の個處に於ては魚化石の推積を認むべきも魚族が偶發的又は自然的に死滅したりとせば腐敗し易き魚體は解體され魚骨等は散逸し唯毫も分解せざる魚油のみは海上面に浮游する事となる、前記の如く之が成層をなすとせば此推積層中には魚化石の殘存せざるは理の當然である、故に魚化石の殘存せざるを以つて魚類根原説を否定する事は當を得ないと考ふるのである。

著者の浮油根原説は本邦地質上層部並に地層の沈降及び大陸隆起時代と矛盾せざるものと思ふ、要するに著者は浮魚油を根原とし之が吸着體として酸

性白土又は類似物質を以つてし所謂石油の胚胎層は黑色頁岩層でありとするものである。而して此黑色頁岩層は其の大部分は酸性白土屬粘土であると見做すのである。黑色頁岩層は一種の乾溜殘滓に相當するを以て斯層に達すれば石油は得られざるものと考へるのである。

石川鐵彌、馬場駿群氏の石油成因説がある、本邦油田地鹹水の成分各種動物血清中の鹽類等の實驗結果を基礎とされて居る、其一節を記する。「現在本邦石油成因説に有力なる説がある、其1は高橋純二氏によつて主張せられる腐泥根元説である、氏は本邦各地の含有層に就て調査した結果、何れも其中の主要腐泥岩が微量ながらケロシンを含み、屢プランクトン、魚類、海藻等の化石を含有することより之等を含んで埋設した腐泥が石油を生成すると認むべきものとした、其證左の1として石油に伴ふ鹹水は腐泥中に元來含有せられた海水の變成物であるとしてゐる、即ち海底中の腐泥は既に海水とは稍異つた鹽類成分を保有すると云ふ事實に基き、含有層形成時に當つては既に海水本來の成分としてではなく、異つた成分の海水として埋没し、其儘現在に至つたと云ふのである。謂はゞ此説も亦海水説の1變形であつて海水其物が地中で現在の如くにまで變化すると云ふことは否定し、其代りに其埋没以前に既に海水成分の變化を認める點に於て前に述べた著者等の海水説に對する難點を巧みに説明し得るやうに思はれるが惜しい哉高橋氏は其論據として油田地の鹹水が腐泥中の鹽類成分と同じくアルカリ土類を多量に含有する云々と述べてゐるに對し事實は全く之に反してゐる、本邦の鹹水は何れも少量のアルカリ土類を含有するに過ぎない。故に其所説とは根本的に矛盾してゐると云はねばならない。

他の1説は小林久平氏に依つて提唱せられる魚油根元説であつて氏は魚油と酸性白土の混合乾溜により常壓下にも容易に石油炭化水素を生成すると



云ふ事實に立脚し且本邦油田が何れも往昔江灣又は沿海にて魚類の棲息に適したと思はれる上に油田地帯の分布と酸性白土の産地の分布とが略一致してゐる關係等より魚油が根元であると推論してゐる。實際に果して石油の生成全部が酸性白土に依つたかどうかは甚だ疑問であるが其根元であると云ふ點に就ては相當の根據を見出し得る、地質學的に見ても第3紀の初期に於ては本邦内地殊に此日本の大部分は海水面下にあり魚類が夥しく棲息したとは想像に難くない、しかも當時水陸の活動激しく天變地異の頻發した時代である故に魚類が殊に近海に密集して(寺田寅彦、地震と漁獲、帝國學士院紀事、昭7~8, 83) 其沿岸地方に埋没集積したまゝ石油源となることは考へ得ることである。(後略)

以上の見地から現今魚類殊に鯨類が石油の根元として最も可能性の大なるものであるは最早動かし得ぬところであるが他方先述の如く油田鹹水成分比に不思議な統制を見出し得ることは又何等かの結論を暗示するやうに思はれる、即ち石油礦床より出る鹹水は少くとも本邦産のもので其成分比から云つて魚類の血液鹽類の成分とよく似てゐることは既に言及したところであるが之等魚類の血液中には  $Mg$  イオンと  $SO_4$  イオンとは其含量極めて少く、殊に鯨油の如き軟骨魚類は  $SO_4$  イオンは殆んど微量に過ぎないことまで驚く程類似してゐる。

デボン紀又は石炭紀の如く甚だ古い時代に發生した之等軟骨魚類が概ねジュラ紀以後に發生した他の魚類や高等動物に對して  $SO_4$  イオンの少ないことは近時生物體内の新陳代謝論に於て重要な意義を有する S 化合物の存在と關聯せしめても興味あることであるが上記の事實は鹹水なるものが元來海水に埋藏されたもの或は其變成したものでなく又地中に存在する無機鹽類が地下水に溶解したものでなく寧ろ石油を生成するに至つた魚類殊に鯨油等の

軟骨魚類の體液が地層の影響によつて壓搾分離され現在の如き鹹水を生ずるに至つたことを語るものでは無からうか。(中略) 魚類就中軟骨魚類の血清の鹽類成分比に類似すべきことは疑ふまでもないことである、而して此論據により田中、桑田兩氏の所説の如く鯨類を鯨油と同様に本邦産石油の根元動物中に包含せしめることは不當であると思はれる。要するに油田地の鹹水中の成分比は鯨油等の軟骨魚類の血液鹽類成分と極めて能く類似する、之より直ちに之等魚類を石油根源なりと斷するには猶検討を要するも從來唱ひられてゐる魚類根源説並に其歸著する所と能く符合する事を知るに足ると云ふにある。(工化・第35編、昭和7年12月「本邦各地油田鹹水より見たる石油成因に對する魚油説の一證左」)

著者は前記の如く魚油根原説を提唱せるが魚油と共に魚體も亦一部根原に加ふべき事を推定するに至つた。天然石油のガソリン中には少量ではあるが高オクタン價のものが含有されて居る、而して之等は何れもイソオクタンの如き枝鎖アルキル基を有する炭化水素である。元來魚油は脂肪酸グリセリッドで直鎖状化合物である、直鎖状化合物よりは容易にイソ化合物は形成せざる事を實驗したのである。然らば天然石油中のイソ化合物は如何にて由來したものであるか、予は恐らく之れは魚體内の蛋白、魚鱗、血精等の分解物たるロイシン或は鯨肝臓中のスクアレン(辻本氏發見命名)等の白土接觸分解によつて生成したるものと考察するものである、何んとなればロイシン中にはイソ・ロイシンがある、又スクアレンの構造式内には二枝鎖の  $(CH_3)$  基があるからである。猶之等に関しては他日報告せんとする。

予は去る2月25日辻本氏を訪問してスクアレンが石油根原と關係あらざるか等に関して話した、氏は外人が之に関して既に詳記せりと説き、氏は J. M. Macfarlane 氏著 "Quantity and Sources of Our Petroleum Supplies"



(1931) を予に贈られた、書中各處にスクアレンが魚油根原説の一證左として引用されて居る事を示され且又此序文中の一節に予が提唱せる根原説と能く符合せる記事ある事をも示された。之れを次に抜記する、……魚、珪藻及び類似物質が密閉された後之等物質は各種状態の下に壓力又は化學的變化を受けて分解し Colloid Aluminosilicic Substances と相互に結合して “An Alumino-Silicate of oil and protein” となる、之等が蓋岩の下にありて數億萬年を経過する、次第に硬岩を形成する、之れを予は “Kerogenite” と稱する、云々。大體著者の説く所と一致する様であると思ふ。辻本氏は 4 月 24 日長逝された、前記の談話が永遠の訣れとなつた事を痛惜する。

## 第 11 編 コロイド壤土

酸性白土以外に低廉なる天然産粘土を原料とし之を加工して相當の脱色土を得られざるやに關して種々の實驗を試みた。東京附近の高臺特に城北戸塚町、目白臺、西大久保、又は落合高地に産出する成層粘土(黄色粗鬆のもの)を坩堝又は鐵製レトルトに硫酸鐵を添加し又は添加せず乾溜するときは脱色力が處理前より増加する事を見た。原料によつては輕油類に對する脱色力は酸性白土に酸似するものがあつた。植物油に對しては胡麻油以外には効力は著しくない。又魚油に對しても同様である。加工したる脱色土をコロイド壤土 (Colloidal earth) と命名した。但し原料壤土の方一定せず、其賦存區域も限られ工業化は困難なるを知つた。壤土中には非晶質珪酸、水酸化アルミニウム、珪酸鹽類の外腐蝕有機物等を含有するに依り之を乾溜する時は水分は驅逐され微粉末は其儘に残留し且有機物よりの炭素粉之に加はり特種の油に對しては相當の脱色力を現はすものと思はれる。

東京市高臺一帯を構成する土壤は所謂ローム (Loam) である。著者は大島恭平氏と前記試驗に従事せる際大工職中西某傍らにありて斯る土壤は予が郷里栃木縣下都賀郡國分寺村小金井(小金井驛附近)及び藥師寺附近に極めて多く露出し有名なる干瓢栽培地の地下には 6~10 尺の地層をなし居れりと。予は大正八年同地を調査し其土壤を得て歸京した、黄褐色を呈し實に驚くべき程軽く河水に浮んで流れるのである。此物を粉碎、篩分して其脱色力を檢せるに石油類特に輕油に對しては酸性白土に優るを見る。但し容量嵩張り沈澱の速度頗る遅く濾過機を使用するにあらざれば到底實用に適せない。靜置法にては永時間を要するを以て實用出来ない。

小金井壤土の原土及び其加工粉末の定量分析結果は次の如くである。



		小金井壤土(原土)	同 (加工粉末)
珪	酸	43.33 %	45.58 %
礬	土	33.63	29.54
酸	化 鐵	3.65	4.78
石	灰	1.96	3.01
苦	土	0.44	0.75
ア	ル カ リ	0.68	0.95
灼	熱 減 量	17.87	14.69
合	計	101.54	99.30

小金井壤土も亦一種のローム (Loam) である點から之をもコロイド壤土の部類に入れるとした。

**コロイド壤土の特性** 非常に輕質粗鬆である。稀薄苛性ソーダを加ふる時は容易にアルミナを溶出してアルミ酸ソーダが出来る。又稀薄鹽酸を加へ加熱すれば鹽化アルミニウムが出来る。簡易な試験にて興味あるは試験管に此壤土を 1g. 位入れ之に稀硫酸 10 c.c. 位を注加して少しく加温する時は表面にあるアルミナ及び酸化鐵は極めて容易に溶解する。中心の美麗な非晶質珪酸のみが管底に残留するのである。

小金井壤土は前記加工壤土と同じく輕油類に對しては脱色効力あるも動植物油には効力がない。酸性白土とは組成に於て異つて居る。著者は主成分は非晶質珪酸と非晶質水酸化アルミニウムとの混合物であると推定するのである。SiO<sub>2</sub>: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の比のみより見て列記すれば次の順となる。

玉 髓	.....[SiO <sub>2</sub> ] <sub>x</sub>
酸性白土	.....[Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·6SiO <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O]
カオリン	.....[Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O]
小金井壤土	.....[Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O]
ボーキサイト	.....[Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O]

小金井壤土は所謂アロフヘン屬 (Allophane) に屬すと推定する。

小金井壤土には稀硫酸に極めて容易に溶解するアルミナを含有するを以て著者は之を棚橋寅五郎氏に報じた、氏は之が多量を硫酸アルミニウムの原料として使用する事を實驗された、然しアルミナの含量が當時使用せられ居りし粘土に比して少量なる點及び酸化鐵の含量多き點を以て不適當なりと斷定されたのである。使用されたコロイド壤土は前記國分寺村字藥師寺産であつた。

鹽水港製糖會社は澎湖島 (?) の赤色土を糖液清淨劑として試験せるに結果良好なりし由にて内地にも同様の粘土を産出せざるやに就て照會があつた、予はコロイド壤土の試験を勧めた、同社東京工場 (芝浦) に於て熱心に之れが研究に従事され可成の良果を得られた様であるが未だ實用化はされぬ様である。

著者及び山本は同社技師と共に昭和 5 年其分賦地を踏査し其良否及び層の厚薄を検した。其賦存地域は頗る廣い、日光街道 (今市、文挾付近) 鹿沼町、小金井町、藥師寺村、西は眞岡町等である。盆栽用として賞用されて居る鹿沼土は此コロイド壤土の一種であるを知つた。地質學者の説に依るに壤土は男體山の火山灰が噴出當時直ちに海底に落ちて其處に堆積、其後隆起したものであると、日光を距るに従つて薄層となるが其代りに均一なる粒狀を呈する眞岡町産のものは好例である。猶記すべきあれど省略する。

其後予が命名したるコロイド壤土は川村一水、原田正夫氏等が浮石土と稱して研究されて居るものと判明した。(土壤肥料學雜誌 6, 411)(同上, 11, 3, 242)(日本農藝化學會誌 11, 3, 242)。



## 第12編 酸性土壌

本邦に於ける酸性土壌の研究者には大工原銀次郎氏、關豊太郎氏、大杉繁氏其他がある。

耕土、未耕土共に土壌の種類により青色リトマス試験紙を赤變し酸性反應を呈するものがある。又赤變する程度に至らざるも之を中性鹽たる鹽化カリ溶液に添加して其濾液を檢すれば酸性を呈するものがある。其作用に強弱こそあれ殆んど酸性白土に記載したものと同一である。

従來一般に土壌中の酸は腐植質有機酸（恐らくフミン酸の如きを云ふならんか）の存在と思はれ居れるが大工原氏は無機質の酸性鹽あることを唱導されたのである。此無機質の酸性物質の本性は如何、又酸性を呈する原因は如何等に關し夫々研究者の間に所説を異にして居るのである。此點も亦酸性白土と同様である。但し酸性土壌に關しての研究の目的は各地の土壌に就て適當なる酸度測定法を施し適當なる中和方法を攻究して多收多獲たらしめんとするのである。

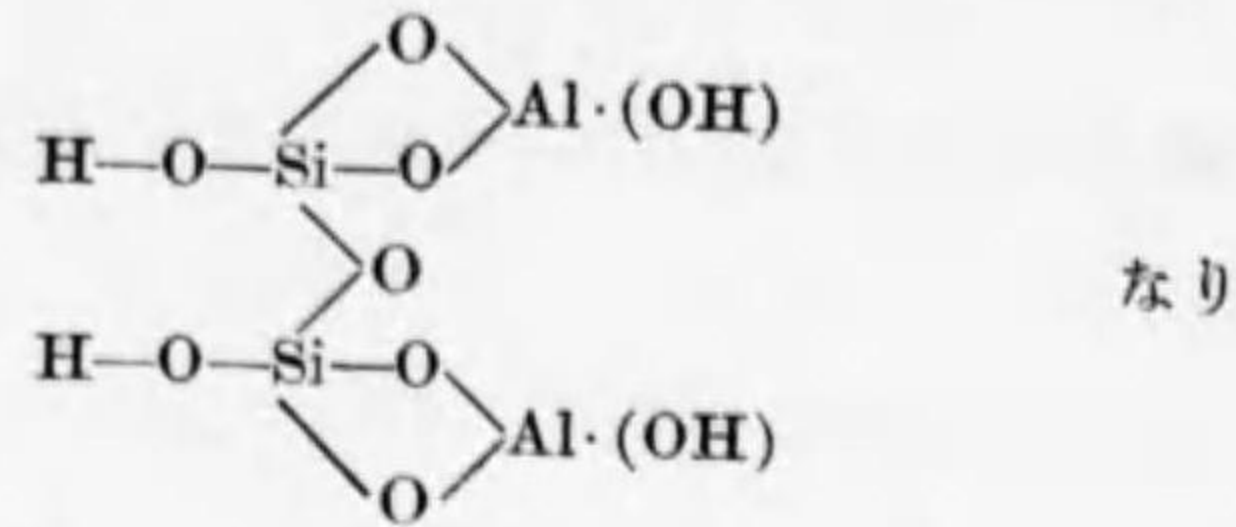
酸性白土と酸性土壌とは密接の關係があると思ふのである。従つて後者に就て此處に記載して參考に資する。

酸性土壌なる名稱は大工原氏の興へられたのである。米國にては之を“Soil Acidity”と稱してゐる。之に關する研究學者は頗る多い。然し未だ解決されて居らぬ。著者の見る所を以てすれば土壌(Soil)は頗る漠然たるもので成分は一定するにあらず、採收地にて夫々本體を異にする、従つて之れが研究も頗る困難と思はれる。次に酸性土壌の所謂土壌酸性の原因に關する主要なる説を略記する。(大工原氏著土壌學講義中卷及び農學會報より要記)

ロイブ博士(Loev)の說 酸性土壌の酸性原因は土壌中に酸性粘土の現存



するに由る、此酸性粘土は  $H_4Si_2Al_2O_9$  にして其構造式は



ハリス氏 (Harris) 説 土壌は炭酸、醋酸の如き稀薄酸類の作用を受くるときは其吸収保持する鹽基を流失す。随つて此の如き土壌は鹽基に對する吸收力を有せず、然れども之を酸と處理し其鹽基を去るときは鹽基に對する吸收力を生ず、此鹽基に對する吸收力が即ち酸性を呈する原因なり。

ラマン氏 (Ramann) 説 土壌を2種とす、1は鹽基に飽和せられたるものにして他は鹽基に缺乏せるものなり、酸性土壌は後者なるを以て鹽基に對する吸收力を有す、此の如き土壌は膠狀にして酸性土壌の原因なり。

コンナー氏 (Conner) 説 土壌酸性の原因はアルミニウム及び鐵の酸性鹽類が土壌中に現存するに由る、土壌に中性鹽類 (鹽化加里又は硫酸加里) 等を加へて浸出したる溶液が酸性反應を呈するは化學的鹽基交換作用に基因するなり。

シャープ氏及ホーグランド氏 (Sharp and Hoagland) 説 土壌を浮游状態に保持し檢電装置にて其水素イオンの濃度を測定したるに酸性土壌溶液中には過剰の水素イオン現存せりと (酸性土壌は眞の酸性物質なりと斷定せるにあるが如し)

ギレスピー氏 (Gillespie) 説 22種の土壌浮游液に就て其水素イオンの濃度を測定したるに其指數は 4.4~8.6 にして内 17種は酸性反應を呈することを認めたりと。(同上)

大工原氏説 (明治43年報告) 多數の陶土は酸性反應を呈し之に中性鹽溶液を注加せる濾液は直ちに酸性を呈することを認む。酸性の原因は陶土又は之に類せる珪酸鹽類の存在に基因す、而して中性鹽液を以て酸性土壌を處理し、其濾液を分析せるに其アルミニウム量は土壌の酸度と正比例を存するのみならず、滴定に要せしアルカリ液量より算出するアルミニウム量は分析成績と全く相一致することを知るに至れり、故に酸性土壌中に存する酸性物質はアルミニウム包水珪酸鹽類なるべしと、近年に至り博士は所説を訂正せられたり、即ち酸性の原因は土壌中に吸収せられ居るアルミニウム及び鐵鹽が中性鹽液によりて再び液中に放出せらるるなりと。

大杉氏説 土壌酸性の原因は風化作用に依つて鹽基流失の結果鹽基に缺乏せる膠狀珪礬化合物の生成によるものとす。土壌不毛の原因は一ならずして酸性は其一原因に過ぎず、從來行はれたる土壌酸度の檢出若しくは定量に關する諸種の方法は一般に土壌中の酸を檢定するにはあらずして酸度と交渉なきものを測り居るに過ぎざるなり、土壌の蔗糖轉化力檢出法は其酸の多少を測定し得べく恐らく土壌の原因の固相に結合せる土壌中眞の酸度を定量するに足るべき唯一の方法たるべし。

ノエス氏 (Noyes) 説 土壌に炭酸瓦斯を通ずるときは土壌より鹽基を取りて次第に酸度を増加することを實驗したり、植物は絶えず炭酸瓦斯と密接なる關係を有す。

スパークウエー氏 (Spurway) 説 土壌に他の鹽類を添加することによりて生成する酸性物質は鐵及びアルミニウム鹽類の加水分解によりて生ず、酸性土壌の酸度はアルカリ土類金屬鹽とアルミニウム及び鐵鹽との加水比 (Hydrolytic Ratio) に歸著するものなりと。

要するに大工原氏説は陶土又は其1種屬が土壌に混在せると云ふ説である



其後の説は更に鐵及びアルミニウム鹽類の土壌に混在せるといふ説の様である。又大杉氏説は鹽基に缺乏せる珪酸化合物の土壌に混在すると云ふ説の様である。著者は直接土壌に關し酸度を測定した以外は研究して居らない、唯酸性白土、小金井壤土及び火山灰等の研究實驗により推論するのであるにより果して當を得て居るか否やは疑問であるが聊か之に關して記する。

土壌とは地球最上部に位せる軟かき物質にして地殻を構成せる岩石の崩壊せるもの及び分解せるものより成り猶多量の生物體朽廢物を混し植物を支持し且つ之に養料を供給するものである。酸性土壌とは1種特別のものである。酸性土壌中にも亦酸性白土又はコロイド壤土の混在がある、而して酸性白土又はコロイド壤土を産する地方は一般に地味豊沃でない。

土壌は各種岩石及び礦物の崩壊又は分解よりなる、而して其成因より論ずれば直接火山作用により地表に露出するもある、又河流に運搬せられたる泥砂の成層より成るもある、又は火山噴煙の推積による成層壤土よりなるもある。千差萬別決して一樣なるものでない、著者は酸性土壌中には酸性白土又はコロイド壤土を含有するものも亦存在するならんと思ふ、前者の成分は  $(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot xH_2O + Si_4O_8 \cdot xH_2O)$  即ち  $Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot xH_2O$ 。後者は  $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot xH_2O$ 。兩者共に吸著力に富む、一方より論ずれば酸性白土は珪酸ゲルが陶土の或種を吸著したるもの、コロイド壤土は珪酸ゲルが水酸化アルミニウム及び水酸化鐵を吸著したるものと稱し得る。

前記學説の内ロイブ氏ギレスピー氏、シャープ氏、ホーランド氏、大杉氏等の説は土壌酸性反應を化學的現象に歸するものにして即ち土壌中に眞の酸性珪酸存在して酸性反應を呈すると説くもの、コンナー氏説も亦化學的説なれど稍々趣きを異にし鹽基交換説。ラマン氏及ハリス氏等の説は理學的現象に歸するもの。是等に對し大工原氏は氏の著「土壌學・中卷」に次の如く

記載せられた。

「之を要するに土壌酸性反應に關しては理學的現象説と化學的現象説の2派ありて余の説は後者中の鹽基交換説に屬するが如しと雖も他の諸氏或は中性珪酸鹽類若くは酸性鹽類の存在を説けるに反し余は土壌膠質物に理學的に吸著せられたる鐵若しくはアルミニウムの吸著化合物存在し此物自身酸性反應を呈するのみならず中性鹽類溶液の作用により化學的に鹽基の交換行はれ鹽基の吸収せられると同時に鐵若しくはアルミニウムの可溶性鹽類は溶液中に生成せられ爲に液を酸性ならしむるものなりとするを異なりとす、但しライス、大杉兩氏の説の余の説に類似の點あるは前述の如し、蓋し土壌膠質物の組成未だ明らかならざるのみならず、之を精製すること頗る困難なるもの多く従て土壌酸性の原因に關係ある物質を各分離精製して其成分を檢定するが如きは到底不可能なるべきが故に何れの酸性原因説も未だ徹底的に解決を與ふるに足らず多少疑義を狭むべき餘地あるを免かれず、尙最近水素イオン濃度の測定に依り酸性土壌溶液は實際に眞の酸性を有するものなることを證明せられたるが如しと雖も酸性の如何なる物質に基因するやは自ら別問題に屬すべし、云々。」

著者は土壌中に酸性白土或はコロイド壤土の如きもの存在するものありと假定して立論するを以て或は普通の土壌に對する論議と見るべからざるやも計られず、酸性白土の組成は陶土の一種なる包水珪酸アルミニウム及び含水珪酸よりの吸著複合體にして最も鹽基に缺乏せる包水珪酸鹽類の代表的物體であると信ず、又コロイド壤土は非晶質珪酸の表面にアルミナ及び水酸化鐵を吸著する物質である。此事實は實驗により直ちに看取し得る。

土壌酸性反應を化學的現象に歸する各學説は主に酸性白土の物質の混在する土壌に就て試験したる結果にあらざるか、又之を理學的現象に歸する各學



説は主にコロイド壤土的物質の混在する土壌に就て試験したる結果にあらざるか化學的現象に歸する多くの學者は何れも鹽基に缺乏せる珪礬化合物を其原因に數ふ、是余も亦然りとする、何となれば鹽基に缺乏するの度大なれば其膠質を増加し吸著力大であるからである、然れども多くの學者は珪礬化合物夫れ自身が眞の酸性物質にしてリトマス試験紙を赤變するが如く思考するは甚だ誤れると思ふ、要は吸著によりて鑛酸を遊離し鹽化アルミニウムを形成し加水分解して生ずる酸のためにリトマス試験紙を赤變するのであると考ふる。

農學上よりの説は土壌中に無機酸性物質あり、此酸度高きがため農作物に有害なりと云ふ。

救済策として石灰を添加するを常法として居る。正確に云へば之れは土壤其物の酸性の酸性物質を中和するのではなく酸性土壌の吸著力を減耗せしめるのである、但し酸度の多少は吸著力と全く比例するものでないと思ふ。又酸性土壌地に硫酸カリ又は硫安の如き肥料を施すとせば之等中性鹽よりは結局稀薄の遊離酸を放出する事となり土壌は特に酸性を呈する事となる、之を救ふにはやはり石灰を添加する事となる、結局硫酸石灰が次第に蓄積さるる事となる。

酸性土壌と酸性白土及びコロイド壤土とは密接の関係があると思ふ。酸性白土の研究に當つて大工原、關及大杉三氏の研究報文は大に参考となつた、又麻生慶次郎氏より本邦酸性土壌の數多の寄贈を受け其酸度を檢した。酸性土壌の酸度は酸性白土の酸度に比しては實に微かで比較にならない程であつた。

## 第13編 活性白土

多孔質の固體物質は其の構造の特異性に基き能く種々の物質を溶液より吸著する性質がある、由つて吸着劑として知られてゐる、此吸著性に基き脱色劑或は觸媒としても亦使用せられてゐる。吸著劑を分類すれば次の如くである。

- (1) 動物性原料——骨炭、獸炭、血炭等
- (2) 植物性原料——木炭、糖炭、活性炭等
- (3) 鑛物質原料——酸性白土、フーラス・アース等

鑛物質原料に化學的處理を施して製したる強力な吸著劑には珪酸ゲル、アルミナゲルがある、**活性白土**も亦此種に屬する。

活性白土は酸性白土の一種を原料とし之に化學的處理を施し加工し其の吸著力を大ならしめたる製品である、即ち活性化 (Activation) したる點より見て活性白土 (Activated clay) と稱するのである。石油、油脂等に對する脱色力は天然産酸性白土に比し 3~5 倍に達する。

**フーラス・アース脱色力増進法** 昔時よりフーラス・アース其の他天然産粘土の脱色力増進法としては種々の考案があつた、(1)は物理的に其の不純物を除去する方法である、(2)は化學的に處理する方法である。前者には細末のみを收むる法又はルプレヒト氏 (C. Ruprecht) の電氣的精製法 1911 年米國特許 1,024,104 號がある、(本書前版 476~477 頁) 又後者にはウエルシュ氏 (M. J. Welsh) 1915 年米國特許 1,159,450 號。ケルン氏 (L. Kern) 1917 年獨逸特許 305,896 號。スタンダード石油會社 1919 年米國特許 1,317,372 號。コルンドニルフェル氏 (J. Kohndörfer) 1914 年獨逸特許 305,352 號等がある (本書前版 10 編記載)。之等は何れも亞硫酸ガス、醋酸、亞硫酸、硝



酸を使用し後処理として水洗又はアンモニア水洗を施すのである。又シュワイツリッヘ・ソーダ・フハブリックの1922年4月英國特許176,353號によればフォーラス・アース又はフロリダ・アースの如きを鹽酸又は硫酸の冷1%溶液にて処理し後之を濾過し水洗の後乾燥すると云ふのである。従來酸類にて不純物の酸化鐵、石灰又は苦土を溶出除去することは何人も考ふる處なれど實際に當り處理原料粘土の撰擇、酸の種類、濃度及添加量、處理溫度、處理時間等を夫々適當にするにあらざれば優良なる活性白土は得られざるのである、本邦にありては山本研一氏及び共同研究者が酸性白土の物理化學的性質を精細に研究し鹽酸又は硫酸を使用して優良なる活性白土を製造するに成功して數多の特許を得られたのである。

**事業の沿革** 合衆國にありては十數年前に酸處理土 (Acid treated clay) なるものが市販された、之を入手して其の石油類に對する脱色効力を檢したる事があるが酸性白土より遙かに優れると云ふ事が出来なかつた、石油工場にても廣く使用せられざりしものゝ如くであつた。蓋し高價なると共にフロリダ・アースの如き廉價なるものが多量に産出するによるものと思はれる、日本石油會社にありても酸處理粘土の相當量を見本として使用に供した事があると聞く。然るに獨逸にありては天然産優良なる脱色土が産出せない、研究の結果フランコニット (Frankonit) を原料とし酸處理を施して優良なる脱色土トンシル (Tonsil) 等を製出するに至つた。但し之も亦高價なる爲め特種の石油製品又は醫藥等の精製脱色劑に限り使用されるに至つた様である。本邦にありては武田長兵衛商店にありて之を輸入して獨逸活性白土の名稱にて之を販賣するに至つたが其價格は高く一般大工場には使用不可能なる状態であつた。

元來一面より見れば天然産酸性白土は天然に酸處理を受けて形成されたも

のと云ひ得る、活性白土の原料土は脱色力顯著ならざる一種の酸性白土を原料に供するのである、之が處理に要する酸は多量を要するのである、従つて活性白土の工業化に於ては酸類の價格が著しく低廉なる事を必要條件とする。然るに昭和6~7年頃我國電解ソーダ工業隆盛を極め其結果副産する合成鹽酸の生産は過剰に陥り價格1lb僅かに5厘に低落するに至つた、而して硫酸の價格よりも低價となつた、活性化には鹽酸處理が最も適當なる方法である、此機會に際し活性白土製造法の特許が出現されたのである。工業化の可能を確信したのである。

新潟縣西頸城郡青梅町田海には従前より越後酸性白土工業所があつた、昭和6年12月所長渡邊繁次郎氏の懇請により著者及び山本氏は同氏をして活性白土の製造法を實現化するに力めた、東頸城郡二本木日本曹達會社より鹽酸の供給を受くる事とした、然し資金の豊富ならざると全く新規の工業なるを以つて非常の苦難に遭遇した。昭和8年4月日本活性白土會社が創立された資本金10萬圓である、渡邊氏の工場は之に併合されるに至つた、社長は岡本剛氏 (現今の社長は木間瀬策三氏)。昭和8年8月製造を開始する事となつた、8月29日著者は山本氏と共に開始状態を視察した。昭和8年10月には商工省に於て第1回の發明展覽會があつた、之を機會に活性白土の製品數種を陳列する事とした。然るに其後鹽酸の價格騰り竟に鹽酸使用を廢するの餘儀なきに至つた。之れより先き山本氏は石川平七氏等と共に更に硫酸處理法を攻究せられ居りしを以つて之を應用する事とし硫酸法を採用し以つて今日に及んでゐるのである。日本活性白土の外に越後糸魚川町には東洋活性白土株式會社 (元の水神白土株式會社) がある。又前記武田氏支援の下に山形縣鶴岡市を距る里餘の地に活性白土の一工場がある、恐らく硫酸處理法を採用して居るものではないかと思はれる、武田活性白土株式會社と云ふ。

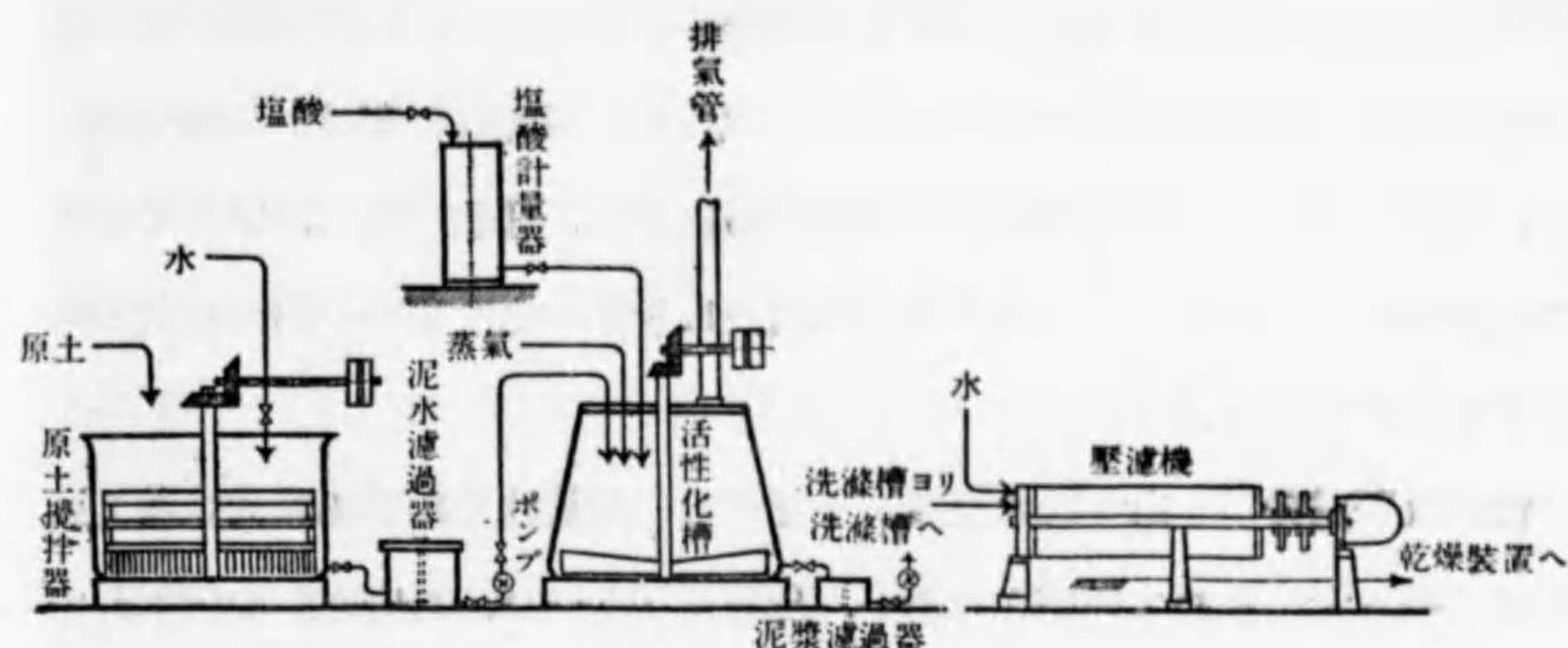


**活性白土の製造法** 山本研一氏、大坪義雄氏の最初の「酸性白土活性化の方法」特第 97,688 號の要領は次の如くである「酸性白土或は之に類似せる粘土類を原土の儘又は之を乾燥粉末にして常壓又は加壓の下に攝氏 90 度以上の温度にて 0.5~5 規定の濃度の稀鹽酸又は之に少量の硝酸を添加したる稀薄酸の適當量にて數時間加熱攪拌後アルカリ溶液にて殘存せる酸を中和し又は中和せずして其儘濾過洗滌後 120~200 度に乾燥し其の後粉砕篩別する事を特徴とする酸性白土活性化の方法に係り其目的とするところは石油類油脂類有毒瓦斯其他の吸着及び脱色劑として用ゆる極めて活性化せる強力なる酸性白土を得んとするためにあり」山本氏は硫酸處理法其他數多の特許を其後得られて居る。酸の濃度、酸の使用量、反應時間等を規定されて居るのである。

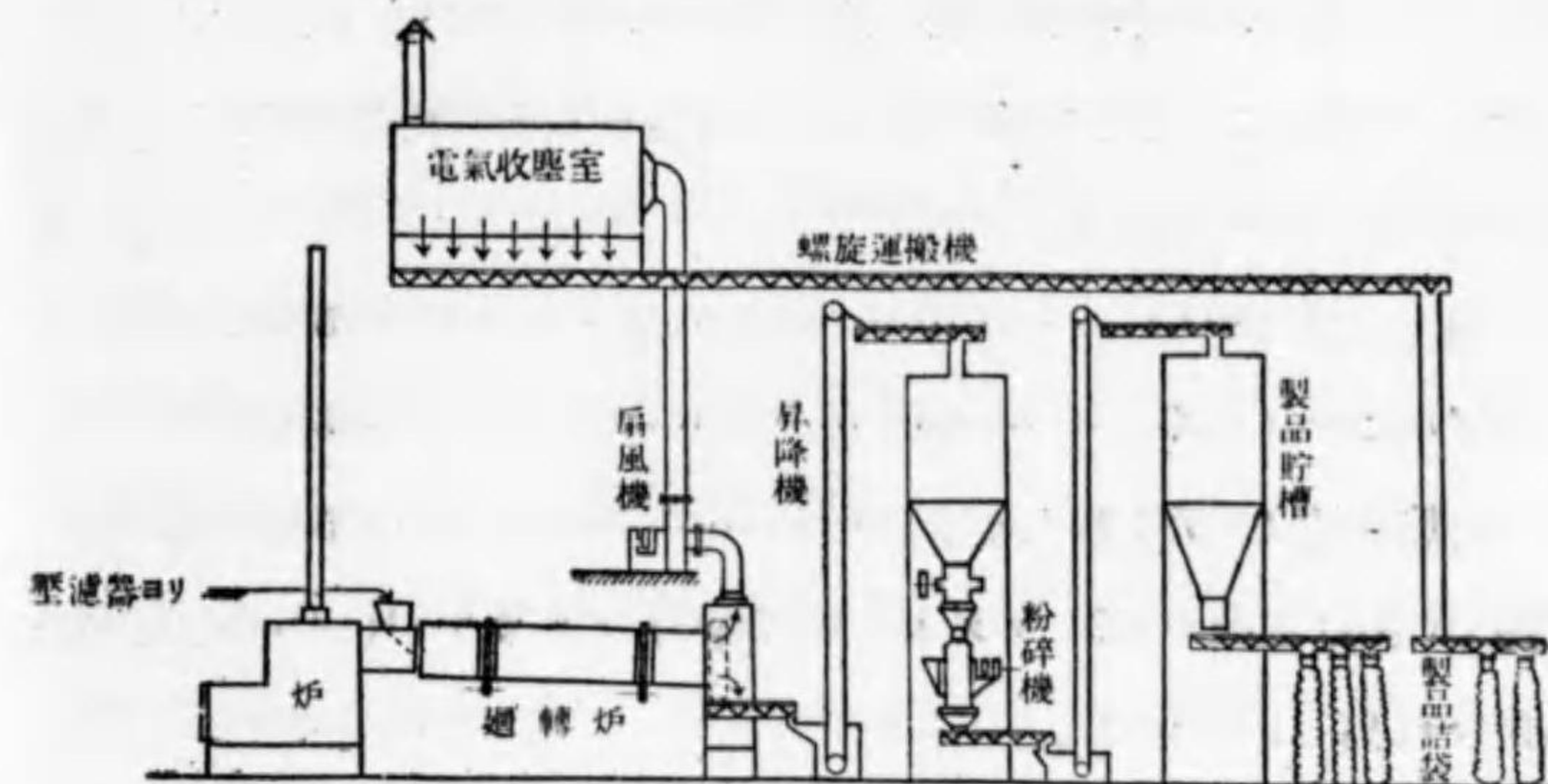
**原料土** 原料土は酸性白土の一種である、一般に酸性白土に比しては効力大ならざる白土である、外觀も稍異つて居る原料土の撰定が肝要である、適當なる原料土を處理すれば市販酸性白土の 5 倍の脱色力を有するものを製造し得る。最近獨逸にありてはクラリット (Klarit) フランコニット (Frankonit) トンジル (Tonsil) テラナ (Terrana) 等の獨逸活性白土が市場に販賣されて居る、著者は數年前獨逸留學中の永井彰一郎氏の好意により是等市販品を入手することを得て試験した事がある、之等の内にはフランコニットの原料土と稱せられたものがあつた、此物は酸性白土と X 線廻折線は殆ど同一であるが普通の酸性白土に比すれば脱色力は劣つて居る、然るに之れを酸處理する時は酸性白土の 2~3 倍の効力あるものとなるを見た、トンジル及びテラナの如きは脱色力は優秀で普通酸性白土の 5 倍の効力を有する。山本氏の研究に依れば本邦に於ても之れに劣らぬ活性白土を製出し得ると。

**活性化装置** 日本活性白土會社の製造装置は主として渡邊繁次郎氏の設

計に成るものであるが此の處には省略する。然るに其後外國に於ける活性白土製造装置が文献に現はれた、第 38 圖は活性化装置、第 39 圖は乾燥製粉装置である。



第 38 圖 活性白土製造装置 (活性化)



第 39 圖 活性白土製造装置 (乾燥—製粉)

圖示によつて明らかなる如く原土に水を加へて泥漿となし之を活性化槽に送る、此處にて酸を加へて處理する、次に數個の泥漿濾過器及び沈澱水洗槽を経て壓濾機に送られる、壓濾機にて壓搾されたケーキ(塊)は回轉爐に入り乾燥され次に粉砕機にて細末にされるのである。



**活性化理論** 山本研一氏の説を下記する、酸性白土中の結晶本體をなす特殊矽酸水化物 ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) を分解してアルミナを除き、其の表面に含水度高き非晶質含水珪酸即ち珪酸ゲルを新生せしめ次に水洗して溶出鹽類を除き適温に加熱乾燥してゲルの化合水を放出せしむれば此處に表面積極めて廣き且遊離觸手 (Free bond) 多き強力なる活性面を形成して活性化す、猶原土中に含有せられ居る不純物たる酸化鐵、苦土、石灰、アルカリ等も酸處理により同時に除去されて活性白土は純粹となり更に一層活性化せらるゝと云ふにある。

**性状及び成分** 山本氏の記事を下記する。活性白土は表面積大吸着力強く氣孔率も大、極めて粉碎され易い、比重は 0.5~0.8、眞比重は 2.2~2.4 である、極微量の遊離酸を有する、獨逸活性白土の市販品は遊離酸約 0.04% は許容されて居る、日本酸性白土は約遊離酸 0.01~0.02% を含有する。

原料土の種類及び活性化法如何により多少活性白土の成分は異なれど其定量分析結果の一例を表示する。

珪酸 ( $\text{SiO}_2$ )	75~85%
アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	5~10%
灼熱減量 (105°C 以上の水分)	5~10%

酸化鐵 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 石灰 ( $\text{CaO}$ ) マグネシヤ ( $\text{MgO}$ ) アルカリ ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ) は何れも夫々 1% 以下である。

**活性白土の特色** (1) 活性白土は吸著、脱色力強きを以つて石油又は油脂脱色に當つて油の失量少ない、(2) 白土の使用量僅少にて脱色等の目的を達するを以つて處理装置の大きさを小にすることが出来る、又貯藏面積を少にすることが出来る、(3) 處理に對する人件費、動力費其他の作業費を減ずることが出来る、(4) 廢棄白土の容積小なるを以つて之が處分に便利である、(5)

土味、土臭なきを以つて食用油の脱色精製にも使用し得る、(6) 酸化鐵其他酸に可溶性鹽物を含有せざるを以つて油脂工場に於て脂肪酸の吸着精製に最適である、脂肪酸に色を付與せない。

特に石油類に對する活性白土の作用及び使用利益は次の點にある。酸性白土に比して強力である。

- (1) 石油中に懸濁状態にある遊離炭素を除去する事。
- (2) 石油に溶存するゴム形成物質を吸著除去する事。
- (3) 不飽和、不安定の高分子量の炭化水素類又は色素を吸著除去する事。而して石油の安定度を高むる事。
- (4) 或種の硫黄化合物及び窒素化合物を吸著除去し得る事。
- (5) 硫酸を吸著する力強き爲め場合によりては未洗石油を硫酸洗滌し其後のアルカリ洗滌及び水洗を全く省略し單に硫酸洗滌に續いて活性白土にて處理して仕上げる事を得る事。

其他は凡て酸性白土の各章にて記載したると同一である。

活性白土の諸作用は殆ど全く酸性白土と同一である、多くの場合には其の作用が酸性白土に比して強大なる事である。

活性白土の一特質は工業的に大量の品位均一なる製品を製造し得る點にある。人造石油工業の發展、觸媒化學工業の進歩に伴ひ活性白土の用途は將來益擴大されんとしつゝある。今日活性白土の工業化せるを見たる事は誠に慶賀すべき事である。

**歐米に於ける酸處理粘土** 著者及山本は數年前既に渡邊繁次郎氏と共に酸性白土の特種のもを酸處理して脱色力の優良なる所謂日本活性白土を製出した事は既記の如くである。合衆國に於ては酸處理粘土 (Acid treated clay) と稱し之に商品名を付して發賣して居る、Filtrol も亦其一種である。



此酸處理粘土に関しては“*The Science of Petroleum*” Vol. III (1938) に其大要が記してある、参考の爲に此處に記載する。

特種粘土を鹽酸又は硫酸を以て處理する時は良質の濾過用アースの2倍の脱色力を有するものとなる、活性化の方法は原アースの種類により異なるも5%の強硫酸使用にて可なるものなれど又、アースの倍量の強硫酸を使用せねばならぬものもある、通例強硫酸の使用量は25~60%である、鹽酸を使用する時は所含Caを溶出するに易きを以て可なるも高價なるを以て通例酸處理には硫酸を使用するのである。酸處理によるアースの失量は5~50%である。California palex 又は Oklohoma Woodite の如きを酸處理する時は其失量は20%に上る。

原料土の良否撰擇法としては(1)脱色力、(2)酸の消費量、(3)酸處理の難易(4)煮沸費(5)洗滌費(6)失量を考慮すること。Filtrolの製造法として次の如く記されて居る、原料アースを採掘し乾燥して適當の水分含有量とする。其80~90%が200メツシ篩を通過するが如き細末度とする、煮沸槽(Cooker)は内部鉛張り底部は圓錐形圓筒である、内には蒸氣蛇管と生蒸氣を噴出する穿孔蛇管を具備する、最初10~20%の硫酸を計量器を通じて煮沸槽に入れ次に原料アースを入れ攪拌しながら8~10時間70~94°C煮沸する、然る時は粥狀パルプ(Thick pulp)となる、之を洗滌用のタンクに流し込む、タンクとして木製槽又はDorrthicknerのものを使用する、水の大量にて洗滌するのである、フェノルブタレンを指示薬として酸度を檢する、硫酸含量1%以下を標準とする。洗滌し得る壓濾機を使用する事最も宜しい、酸は無論全く殘存せざるのが宜しい、次に洗滌完全なる粥狀パルプを真空乾燥器にて乾燥し然る後包装しFiltrolとする、活性白土に多量の遊離酸殘存する時は石油脱色用として使用する際石油の安定度を不良ならしめ且著色し

又抗乳化性を小にする恐れがある、活性白土の効力は石油の品種に依り著しく異なるものである。

活性白土の製造法に關しては數多ある。果して効力良好なるものを得らるべきか否やは疑問であるが参考の爲に之を付記して趨勢を知るに便にする。R. R. Rosenbaum氏は液態亞硫酸を以つてアースを處理すると云ふにある。(Eng. P. 288,327. 1927)。又 Fonwerk Moosburg A. U. M. Ger, P. 485,771. 1926)は天然産アースに水硝子又はアルカリを捏和し之を加熱して蒸發乾固し後酸にて處理すると云ふ方法である。

Pfirsching Mineralwerk (Ger, P. 507,760. 1925)は或種の粘土を適當の粒狀とし之を真空下又は加壓下に20%の鹽酸及び30%の硫酸の混合酸液にて處理して活性化する方法である。

I. G. Farbenind, A-G (Ger. P. 552,956)は酸にて前處理したるフーラー・アースを懸濁状態に支持し之をアルカリ溶液にて處理すると云ふにある、但し其アルカリの量は懸濁アースの沈澱速度を出來得る丈遅からしむるに足る量を使用すと云ふにある。

J. C. Marrell (U. O. Products Co.) U. S. P. 1,844,476. 1932)石油脱色用アース製造に適するために稀薄なる弗化水素にてフーラー・アースを處理する方法である。

ヒルトロール (Filtrol) は米國加州ヒルトロール會社の市販活性白土である、同社は1933年“Principles of use with Filtrol for re-refining lubricating oils”なる小冊子を刊行して居る、製造法は記載してはないが使用法と使用装置は詳細に記載し且効力の比較曲線等も掲げてある。

V. Salmi氏はヒルトロール會社の技師であるが1926年にベントナイトを原料として脱色用粘土を試験室に於て試製して居る、ベントナイト1kgに



17%濃度の硫酸 2,000 kl を以て3時間處理し蒸溜水にて洗ひ、洗滌水が0.2~0.5%の酸含量になる迄とし、之を濾過し15%含水量となる迄乾燥する、篩分し200メツシとなす。軟水にて洗滌する、硬水を使用する時は水より鹽基イオンを吸収する故に効力を減退す。原土成分は

SiO <sub>2</sub> .....47.38 %	MgO.....4.12 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....15.38	CaO.....2.25
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..... 2.57	Na <sub>2</sub> O .....0.59
水分 (105°C 以下).....20.50	水分 (105°C 以上).....7.10

次に獨逸脱色用粘土 (Bleicherde) の名稱及び製造會社名を記す。

Tonsil (Tonwerke Moosburg, Oberbayern)

Terrana (Siriuswerke A-G., Deggendorf a. d. D., Niederbayern)

Clarit (Bayrische A-G. für chemische und landwirtschaftliche chemische

Fabrikate, Heufeld, Oberbayern)

Alsil (Bergbaugesellschaft Ravensberg, Baierbrunn im Isartal)

Silhydrol (Erdwerke München, Otto Lietzmeyer)

Isarit (Dr. Ivo Dieglmeyer, München)

Frankonit (Pferschinger Mineralwerke, Kitzingen)

此外 Lenkosit, Albanit, Lunit 等の商品名も記載されてある。

活性白土に關して猶記すべき事多きも他日に譲る。斯工業は益盛んなるべし。山本研一、渡邊繁次郎氏等は活性白土製造の廢液より硫酸アルミニウム製造を實驗研究された、現時は日本活性白土會社にて工業化して居る。武田活性白土會社も亦硫酸アルミニウムを製すと、石川莊吉氏が擔當者である。

## 第14編 廢白土の處理法

酸性白土を以て石油又は油脂を脱色精製する際に生ずる沈降白土又は壓濾白土を廢白土と稱する事とする、廢白土の内には色素化合物は無論の事なるが其他幾分かの石油又は油脂も亦吸着せられて居る、潤滑油又は高價油脂類は廢白土中より回収する必要がある、一方廢白土も更に再用する必要がある、本邦にありては1~2石油會社は之等回収を実施して居るが多くの製油所は無關心である、油脂に使用せる廢白土は發火の危險がある、従つて此方面より見るも相當研究を要する、魚油に使用せる廢白土の如きを檢したるに油の吸着含有量は10%内外に達して居る、之を乾溜すれば其半量は石油炭化水素を得べきにより斯くの如き方法の實行を勧めた事もあれど實行されるに至らなかつた。

廢白土を焙燒する時は白土、炭素末共に殘留する、之を黑色インキ材料に使用を試みたる人あれど半歳の後次第に褪色するを以て中止された。

以下主として石油工場の廢白土の處理法に就て記す。油脂工場も亦同一處理法にて可なる場合が多い。處理法としては

- (1) 廢白土中に含有する石油又は溶劑を除去する事
- (2) 廢白土層に吸着されし物質を除去する事

(1)に對しては通例揮發油を以て洗滌し石油分を溶出し續いて蒸氣を吹送するのであるが壓濾器にかけた時は廢白土は塊となる、棒より取出し然る後揮發油にて處理するのである、壓濾器の儘之を行ひ得る装置もあると。溶解劑にて洗滌する際に塊間に通路を生じ揮發油にての溶出が均一ならざる事がある、又微粉末が濾過葉を充填する事もある、オルセン氏 (Olsen) は揮發油の代りにガス油又はスピンドル油を使用する方宜しいと報じて居る、ダンハ



ム氏 (Dunham) は冷水をハル氏 (Hall) は温水をローリー氏 (Loury) は高温に加熱しながらアルカリ液の使用法を推奨して居る。(U. P. S. 1,763,167)。

揮發油を溶劑とする場合は處理時間と其温度が溶出効果に影響する。廢白土塊に蒸氣を吹送する場合には目皿 (Screens) を充填する、特に金屬製網目の場合には然りである、モーネルメタル製は多少宜しい、目の填まるのはアスファルト的物質が白土微粉末と緊密なる混合粘稠物質を形成するによるのである、此物は物理的又は化學的何れの操作にても容易に分離し難いのである、之を分離するには過熱蒸氣を吹送するか又は混合溶劑と攪拌處理するより外に途がない。

(2) に對しては 2 法がある (1) は焙焼 (Roasting, Oxidation) (2) 溶劑抽出である、前者は昔時より行はれ居る方法で粒狀白土に向つて應用されて居る、燒直して 40 回も使用するのである、但し効力は次第に減退する、又燒直し毎に微粉末を形成して失量を生ずる、但し此微粉末白土は混合攪拌法にて再用する事が出来る、燒直すや否やの可否の決定には次の條件に依る、(1) 粒狀白土の價格 (2) 燒直しによる失量 (3) 白土効力の減退及び (4) 燒直しに要する費用等である。

本邦に於ては酸性白土の燒直しは行つて居らぬ様である、従つて文献がないが海外にあつては種々の報文がある、Shepard 氏は 1934 年報じて居る、燒直す毎に脱色力は減退する、初めの効力を 100 とすれば第 1 回の燒直しにて効力は 58 となり、第 10 回目は 18.52 に下る、此燒直しによる効力の減退は Sintering に基づくとして居る、即ち白土の比重は次第に大となる、氏は Concentrating table を使用して比重大なるもののみを分離すれば 50% 効力あるもののみを集め得と。

燒直しには通例回轉爐 (Rotary kiln) 又 Multiple hearth type furnace を

使用する、燒直し温度は 380~540°C である、加熱は通例酸素を多く含有する温ガスを燃焼し廢白土層を接觸通過せしめるのである。

Wilson 氏は廢白土に付着せる油類を焚焼し且不活性ガスにて空氣を稀釋して加熱度を調節すべしと説き、Lowers 氏は酸素に欠乏せる空氣内に於て燒き、蒸溜を受けしめ、此白土を氣中に曝し酸化により殘留炭素物質を除去すべしと説いて居る。

油 2% 以上を有する粒狀白土を燒直す事は粉末になり易い、無理である、又粒狀白土でも細かい粒狀のものを燒直す事も無理である、何れも特種の裝置にせねばならない。粉末白土の燒直しも同様である。

白土の性質により 205°C 位に燒くと既に効力の減退するものがあるが一方には又 920°C 位に燒いても然らざるものがある。一般には燒直し温度は爐の關係上 370°C 位であるにより此温度位にて脱色力減退するものは燒直しがきかない白土と思つて宜しい。粉末白土は燒直すと大抵其効力は 75% 内外低下する。

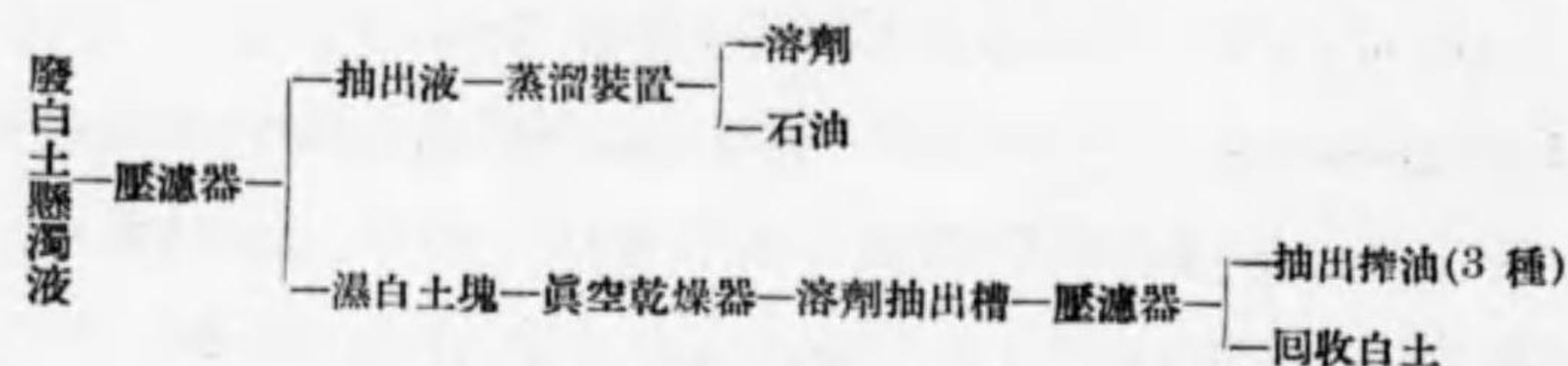
溶劑抽出法に就て記する、最初に半工學的に實行したのは Goslin-Birmingham Manufacturing Co. である、(1931 年) 1 噸の回收費は 6~8 弗にして回收白土の効力は 60~80% なりしとある、吸著物質は多くは不安定の化合物である廢白土と共存する時は特に酸化重合され易い、従つて廢白土を永く貯藏する時は次第に著色變化し難溶性となる、廢白土處理溶劑としては吸著物質と置換し易いもの、且吸著物質に對して優秀なる溶解能を有する事、且煮沸により容易に揮散する物でなければならぬ、Gurwich 氏は白土の吸濕熱 (Heat of wetting) が溶劑と吸著物質との置換の難易を表示するとの説を立て居る、此點より氏はアルコール、ベンゾール、又はアセトン・ベンゾールが適當な溶劑と説いて居る。一般に抽出溶劑としてはアルコール、アル



デヒド、エステル類及ピリヂン、硫化炭素等が擧げられて居る。

壓濾器は數個を連続的に使用する場合が多い、最初壓濾器よりの油は微粉末白土を雜ゆる、然れど壓濾器内に白土層が成立する時には澄明油が出て来る、毫も微粉末白土を雜へざる油を得んには Blotter-press 又は Press pre-coated with a filter-acid を使用すれば宜しいと、之等は高價なれど全處理油量に比すれば僅かの費用に過ぎないと。

廢白土處理の1種の作業系統圖を記すれば次の如くである。抽出液はパイプ・スチルを通じて分溜塔に送る、溶劑を回収し且油を收むるのである。



廢白土の塊片が高温下に置かるゝ時は往々發火する事がある。此危険を豫め防ぐには Closed-type presses 又は Leaf and Rotary vacuum presses を使用するを可とする、壓濾器内の枠 Screen には適當の材料を撰定せねばならない、Screen は前に記した如く Monel-metal が宜しいと云はれて居る。

廢白土を其儘利用する事も亦考へられて居る、加州ロスアンゼルス市の Evans process Co. はセメントに混用を試みて居るとの事である。

歐米にありては廢白土の處理法に關し多くの特許がある、之等の内合理的のものは多くはない様であるが或は何等かの参考ともなるべしと考へ、最近10有餘年前よりの海外特許を次に列擧する。又之に關する研究をも記する。

**脱色力回復法** Batafische pet. Co. (Maatochappij)。數種の鹽素化物及び1種又は數種の溶劑を以て常溫又は高温を以て廢白土を處理すると云ふのである、鹽素化物としては  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CHClCCl}_2$ ,  $\text{CCl}_4$  等、溶

劑としてはアルコール類  $(\text{CH}_2)_5\text{CHOH}$ 、ペンチルアルコール、ターペンアルコール等を擧げて居る、之等兩者の混合液を使用すれば脱色力を回復せしめ得と云ふにある。(Chem. Abst. 1928)

F. W. Hall 氏 U. S. 1,709,261 號は廢白土内にあるアスファルト質物を除くにガソリンとアルコールの混液を使用すると云ふのである、テキサス石油會社が特許權者である。(Chem. Abst, 1928)。又 R. E. Manley 氏 U. S. 1,702,738 號は蒸氣及び空氣を以て廢白土を處理するといふにある、(同上)

L. Selskii 氏は石蠟脱色に使用した廢白土は沸點  $90\sim 130^\circ\text{C}$  のナフサを白土の3倍量使用して石蠟を溶出し、殘滓白土は之を赤熱に熱すと云ふにある。分離した石蠟は融點  $52\sim 53^\circ\text{C}$  で良質である、而して石蠟の回収は70%に達する。(Chem. Abst, 1928)

Hans Heller 氏はフーラス・アースに吸著された油量は次の如く  $(x)$  として計算せらるべし  $x = A \cdot r (100 - p)$ 。A は白土使用量、p は壓濾機内のアース内に保有殘存する油の量の % である。(Allgem, Oel u. Fett-Ztg, 246, 1927) (Chem, Abst, 1928)

H. Lewery 氏 (スタンダード石油會社) U. S. 1,763,167 號。(1930) 廢白土を炭酸ソーダ液にて洗滌する、此際  $80\sim 90^\circ\text{C}$  に加熱する、靜置して油及液を分離する、殘滓白土は水にて猶十分に洗滌し、乾燥し後焙焼する。

H. J. Hartley 氏 (=コールス銅會社) U. S. 1,768,465 號 (1930) Multiple hearth furnace に廢白土を入れ攪拌しながら充分に空氣を吹送して加熱し含炭素物質を燃盡すると云ふのである。

L. Gurwisch 氏は廢白土より油の回収に關し次の報文を出して居る、(Chem, Abst, 4033, 1927) 溶劑が吸著劑に依つて吸著せらるれば其丈け吸著物質は僅か吸著せられるに過ぎない、従つて吸著物の溶出は困難である、各種溶劑の



吸著物に吸著せられる度合を“Heat of Wetting”を利用して測定した、吸著劑フーラス・アースに対しては次の順次になつた、即ち揮發油<ベンゾール<クロロホルム<エチルアルコールである。ロジンを吸著したフーラス・アースに就て檢せるに其抽出力は揮發油よりはベンゾールの方が宜しい、又ベンゾールよりもクロロホルムの方が宜しい、エチルアルコールは“Agent of removal”として使用せられる。ベンゾールは好抽出劑である、2.383gのロジン吸著アース30gにアルコール7.5gを添加し此混和物をベンゾールを溶劑としてゾーレー抽出器(Soxlet apparatus)にて抽出する、然る時は2.372gは完全に抽出し得る事を見た、フーラス・アースに保有された溶劑は130~140°Cに加熱する事により回収せられる、斯くして一方アースの脱色力は回復される。

F. W. Hall 氏(カナダ特許 271,630 號)(1927)は廢白土をガソリンの多量にアセトンの少量を加へたものを以て處理する方法である。

L. F. Farbox 氏(U. S. 1,613,311 號)は廢白土に空氣を通じて加熱して炭素質を燒盡する方法である。

N. F. Lemmon 氏(スタンダード石油會社) U. S. 1,805,178 號(1931)廢白土を石油ナフサ、ベンゾール及びアルコールの混液を以て洗滌して油を回収し且白土の脱色力を回復すると云ふのである。

R. C. Palmer 氏(U. S. 1,794,537 號)はロジン精製の際の廢白土の處理法である、壓力下に適温に於てアルコール、石油ナフサ又はアセトンで洗滌する方法である。

C. Ellis 氏(U. S. 1,828,035 號)(1920)脂肪油脱色用に供した廢白土に約2%の苛性ソーダ、約10%の食鹽の混温液の約等量を以て攪拌し、後5~6倍量の温水にて能く洗滌し脂肪油を回収する方法である。

Max, Geobel 氏(U. S. 1,905,087 號)(1933)メチルアルコールの如きアルコール、アセトンの如きケトン、ベンゾールの如き芳香族炭化水素の混液を低沸點の石油に添加して廢白土を處理すると云ふにある。

I. G. Farbenind, A-G. (Ger 576,852 號)(1933)の方法は廢白土に包含され居る有機物を分離するに當り吸著力及び溶解力大なる物質と同時に乳化劑を使用する方法である。即ち活性炭と軟石鹼の混合にて廢白土を處理し温水を添加して攪拌し上層に浮ぶ油を回収すると云ふのである。

A. E. Pew 氏(U. S. 1,982,828 號)(1935)(サン石油會社)フーラス・アースに吸著されて居る石油を除去する爲に不活性ガス(燃燒ガス)を吹送して石油をガスと置換するのである、而してナフサを以て之を洗滌し後更に又不活性ガスを吹送してナフサをガスで置換すると云ふのである、水分はアース内にて凝縮するが如き状態に置かれざるを條件とすると、此特許は恐らくフーリー法に關聯して居るのでないかと思はれるのである。

E. R. Mitchell 氏(U. S. 2,006,088 號)廢白土より油を分離する方法である、食鹽溶液を添加し其沸點迄加熱處理する、次に4~6%の溶液となる迄になしアースを分離するのである。

Troyanovskii 氏は硬化油製造の廢白土處理法として次の如く報じて居る。廢白土500kgに對しボーメ20度の苛性ソーダ溶液60~80lを加ふ、次に水を加へて流動し易くなし30分~2時間攪拌しながら加熱する、然る時に鹼化は完成する、石鹼液を鉛製鍋に移し之に強硫酸を加へて分解し油脂を回収する。此際Niも亦硫酸によつて回収することが出来る。常法によればNiの回収率は64~70%であるが斯法によれば92~94%に達すべしと云ふにある。(Chem. Abst. 1935)



## 第 15 編 文 献

酸性白土関係の報文・書籍を掲げて参考資料に便にする。

### 外国雑誌及び刊行物

- 1898.—H. Ries: Fuller's earth in South Dakota (Amer. Inst. Ming. Engrs., p. 333)
- 1899.—H. Ries: The Clays of New York. (N. Y. State Museum, Bull., p. 870)  
" —D. T. Day: (Jour. Frank. Inst., CL, 1900)
- 1901.—C. Engler and E. Albrecht: Über den Vorgang beider Filtration von Petroleum durch Florida Erde. (Zeit angew Chem., p. 889)
- 1903.—T. W. Vaughan: (U. S. Geol. Survey., Mineral Resources of U. S., p. 922)
- 1904.—Hirtzel: Decolorisation of Oils with Al-Mg-hydrosilicate. (Chem. Revue., p. 145)
- 1906.—Pyhåla: (Petroleum., p. 1527)
- 1907.—J. T. Porter: Properties and Tests of Fuller's Earth. (U. S. Geol. Surv., Bull. p. 268)  
" —Ed. Gräefe: Über Entfärber mit besonderer Berücksichtigung der deutschen Fuller Erde (Chem. Revue)  
" —C. L. Parsons: Fuller's Earth and Its Application to the Bleaching of Oils. (Jour. Amer. Chem. Soc., p. 598)  
" —A. Loeb: Mineral decolorizers (Chem. Revue., p. 80)
- 1908.—J. E. Gilpin and Gram. (Amer. Chem. Jour., p. 405)
- 1910.—J. E. Gilpin and O. E. Bransky: Fractionation Petroleum by diffusion through Fuller's Earth (Amer Chem. Jour., p. 944)  
" —V. F. Herr: Filtration of Baku Petroleum through Full er's Earth. (Petroleum. 4., p. 1284)
- 1911.—D. Wesson: Bleaching Oil with Fuller's Earth. (Min. Eng. World., p. 667)



- 1912.—H. D. Miser: Deposits of Fuller's Earth in Arkansas. (U. S. Geol. Surv., Bull., p. 530)
- " —K. Kobayashi: **Kambara Earth**. (Jour. Ind. Eng. Chem., No. 12)
- 1913.—J. E. Gilpin and P. Schneeberger: Fractionation Petroleum by Diffusion through Fuller's Earth. (Amer. Chem. Jour., p. 59)
- " —C. L. Parsons: Florida Fuller's Earth. (Bureau of Mines., Bull. p. 71)
- " —A. Guiselin and M. Haudricourt: Filtration Petroleum by Diffusion through Fuller's Earth. (Amer. Chem. Jour. Pet. Rev., p. 151)
- 1915.—Bernard Fantus: Adsorption Power of Fuller's Earth and Its Antidotal Value for Alkaloid. (Jour. Amer. Med. Assoc., p. 1838)
- " —E. H. Sellards: Production and Imports of Fuller's Earth. (Min. Ind., p. 263)
- 1917.—T. G. Reichert: The Utilization of the Adsorptive Power of Fuller's Earth for Chemical Separations. (Jour. Amer. Chem. Soc., p. 312)
- " —A. Seidell: Solid Combination of Vitamine from Brewer's Yeast and Process of Making same. (Jour. Soc. Chem. Ind., 1916., 653)
- " —A. Seidell: Vitamine Content of Brewer's Yeast. (Jour. Soc. Chem. Ind., p. 235)
- 1918.—A. D. Emmett: Value of the Yeast-Vitamine Fraction as a supplement to a rice diet. (Jour. Soc. Chem. Ind., p. 105 A)
- 1920.—J. Willaman: Function of Vitamines, in metabolism of Sclerotinea Cinerea. (Jour. Amer. Chem. Soc., p. 549—585)
- " —C. F. Thiele: Absorption Clays and Oils. (petroleum Age. Sept., 1920)
- 1922.—A. Seidell: Further Experiments on the Isolation of the Antineuritic Vitamine. (Jour. Amer. Chem. Soc., p. 2042—205.)
- " —M. A. Rakusin: The Limits of the Adsorption receptivity of Florida Earth. (petroleum., p. 792—798)
- " —E. K. Rideal: Adsorption and Catalysis in Fuller's Earth. (Jour. Chem. Soc., p. 2119)
- 1923.—C. S. Venable: The Effect of Fuller's Earth on Pinene and Other Ter-

- penes. (Jour. Chem. Soc., p. 735)
- 1924.—H. L. Kauffman: The Rôle of Adsorption in Petroleum Refining. (Chem. and Met. Jan. 28.)
- " —W. S. Zehring: Contact filtration likely to become important feature in refining. (Nat. petr. News 16, No. 23. 27—30)
- " —C. J. Bibra: Preparation and Use of Adsorptive Clays in Refining. (Refiner and Nat. Gasoline mfr. 3, No. 7, 15—24)
- 1923.—Percy F. Spielmann: "The Genesis of Petroleum." 1923.
- 1931.—J. M. Macfarlane: "Quantity and Sources of our Petroleum Supplies." 1931.
- 1927.—A. Rauch: Fuller's earth and its uses in petroleum industry. (J. Inst. Pet. Tech., 13, 325—30, 1927.)
- " —Anon: New Principle in contact filtration. (Oil & Gas J., 26, No. 18, 210, 396, 1927.)
- " —E. C. Biere: Advantage of contact filtration. (Oil & Gas, & J., 26, No. 19, 191, 1927.)
- " —J. M. Wadsworth: Contact filtration of lubricants. (Oil & Gas J., 26, No. 18, 56, 1927.)
- 1928.—P. G. Nutting: Nature of Petroleum filtering earths. (Oil & Gas J., 27, No. 6, 138—9, 1928.)
- " —C. E. Kern: Important investigations under way relative to filtering clay. (Oil & Gas J., 26, No. 50, 126—128, 1928.)
- 1929.—C. O. Willson: Clay treatment of refining gasoline. (Oil & Gas J., 27, No. 13, 130—1, 1929.)
- 1927.—H. L. Kauffmann: Results of acid treatment of fuller's earth. (Refiner Natural Gasoline Mfr., 6, No. 10, 60, 62, 1927.)
- 1928.—B. Neumann u. S. Kober: Über die Breichwirkung von Bleicherde auf Öle. (Z. Angew. Chem., 40, 337—49, 1927.)
- " —Typke: Über die Verwendung der Bleicherden in der Mineralölindustrie. (Petrol. Z., 24, 673—692, 1928.)



- 1928.—O. Eckart: Die Verwendung der Bleicherden in der Mineralölindustrie. (Petrol. Z., 24, 1441—1443, 1928.)  
 " —K. Kostrin: Treatment of Baku lubricating oil distillates by German Plants. (Chem. Abst., 2833, 1928.)  
 1927.—Oscar Kausch: "Das Kieselsäuregel und die Bleicherden." 1927.  
 1929.—K. Kobayashi: **On Study of Japanese Acid Clay** (World Engineering Congress. Tokyo, 1929. Proceeding. Vol. XXXI.)  
 1931.—O. Burghardt: Activated bleaching clays. (Ind. & Eng. Chem. 23, No. 7, 1931.)

## 邦人研究報文書籍

- 明治 33・8 — 著 者 燈油の白煙並に石油精製法 (工化第3編第12冊)  
 " 34・4 — 著 者 蒲原粘土に就て (工化第4編第4冊)  
 " 35・8 — 著 者 蒲原粘土試験報告 (同第5編第8冊)  
 " 36・4 — 著 者 蒲原粘土の酸性反應を呈する理論 (同第6編第4冊)  
 " 36・5 — 著 者 蒲原粘土の脱色作用に就て (東京化學會誌第24巻第5冊)  
 大正 2・10 — 上野誠一 蒲原粘土の業態 (工化第16編第10冊)  
 " 3・5 — 著 者 「蒲原白土」  
 " 8・2 — 著 者 「酸性白土」第1版  
 " 9・6 — 著 者 酸性白土の酸性反應を呈する理論 (工化第23編第6冊)  
 " — 著 者 酸性白土と酸性土壤 (同第23編第6冊)  
 " 10 — 上野誠一 酸性白土の一性質及其應用 (同第10冊)  
 " 10・1 — 著 者 魚油より石油の製造實驗報告及び石油の成因 (同第24編第1冊)  
 " 2 — 岩本義虎 油脂に對する酸性白土の差別的吸著作用 (同第2冊)  
 " 12 — 著者・山口榮一 魚油より人造石油の製造實驗報告 (第2報) (同第23編第12冊)  
 " — 著 者 二、三植物油及び餛油より人造石油の製造實驗報告 (同

- 上)  
 大正 10・6 — 著 者 酸性白土の性状, 應用並に石油の成因 (工人化學雜誌第1卷第1號)  
 " 7 — 磯部 甫 吸著に依る多量の空氣乾燥 (同第1卷第2號)  
 " 11・7 — 著 者 「酸性白土」再版  
 " 12 — 川合誠治 松脂より石油の製造 (東京工業試驗所報告第18冊第1號) (工化12月)  
 " — 著 者 人造石油 (工人化學雜誌第2卷第12號)  
 " 12・1 — 神保小虎 小林久平氏の調査に基きたる本邦酸性白土の智識 (地質學雜誌第352號, 第354號)  
 " 2 — 著 者 人造石油發明の徑路 (工化第26編第2冊)  
 " — 池田菊苗等 吸著に依る空氣の乾燥 (工人化學雜誌第3卷第2號)  
 " 3 — 池田菊苗等 アドソールに依る天然瓦斯又は石炭瓦斯中より揮發油分の吸著 (同第3號)  
 " — 著者・山本研一 酸性白土の酸化酵素的作用 (工化第26編第3冊)  
 " — 衣笠 豊・服部安藏 米糠及び胡蘿蔔中のビタミン研究報告 (藥學雜誌第508號)  
 " — 川合誠治 酸性白土の石油に對する二、三の性質 (工化第27編第6冊)  
 " 7 — 山本研一 大豆油より石油の生成 (早稻田應用化學會誌第1號)  
 " — 井上正一 酸性白土を觸媒とする人造石油製造に關する文献 (工化第26編第10冊)  
 " 8 — 奥野俊郎・田崎吉秀 酸性白土の酸性原因の研究 (第一報) (工化第27編第8冊)  
 " 9 — 岡澤鶴治 新瀧水材料に就て (理化學研究所彙報第3輯第4號)  
 " — 土橋力太 藍色樟腦油變質製造實驗報告 (臺灣總督府中央試驗所工業部報告第4號)  
 " — 小野嘉七 α-ピネンに對する硫酸の作用に就て (日本化學會誌第45巻第1號)  
 " 9 — 著者・山本研一 肝油類市販品ビタミンA其他に對する酸性白土



- の呈色反應(其一)(工化第27編第9册)(其二)(同上第10册)
- 大正12・10——柴田雄次・金子英雄 コロイド物質の酸化作用研究(其一)(日本化学會誌第45巻第3號)
- 〃 ——金子英雄 金屬水酸化物及び珪酸鹽コロイドの酸化作用(同上)
- 〃 13・11——保坂泰藏 酸性白土に依る味淋除濁法(日本醸造協會雜誌第19年第11號)
- 〃 ——小野嘉七 テレピン化合物と酸性白土との反應(再製樟腦會社報告第一回)
- 〃 14・1——川合誠治 ステアリン酸等の酸性白土に依る接觸分解(工化第18編第1册)
- 〃 ・2——及川周 淨水に関する研究(第2報)酸性白土に依るアムモニア・亞硝酸及び有機物の吸著(醫學中央雜誌第439號)
- 〃 ・2——磯部甫・海老原宗太郎 濕分吸著に関する研究(理研報第4輯第2號)
- 〃 ——磯部甫 酸性白土の比重と比熱、粒子の空氣抵抗(同上)
- 〃 ——木村六郎 新潟縣下漂布土・陶石及白土調査(地質調査所、工業原料用鑛物調査報告第20號)
- 〃 ・4——井上春成 酸性白土の觸媒作用(第1報)ホフマン氏轉位(工化第28編第4册)
- 〃 ——奥野俊郎・齋藤謙介 酸性白土に依る蔗糖の轉化(工化第28編第4册)
- 〃 ・5——廣瀬正雄 油脂精製に於ける廢棄酸性白土の利用(工化第28編第5册)
- 〃 ——奥野俊郎 酸性白土の酸性原因の研究(第2及第3報)(同上)
- 〃 ・6——井上春成 酸性白土の觸媒作用(第2報)ベックマン氏轉位(工化第28號第6册)
- 〃 ——同 同 (第3報)炭化水素の分子構造の轉移(同上)
- 〃 ——加藤辨三郎 酸性白土に依る澱粉の加水分解中性鹽添加に依る其促進作用(醸造學雜誌第2卷第11號)

- 大正14・7——及川周 淨水に関する研究(第3報)酸性白土に依る細菌の吸著(醫學中央雜誌第448號)
- 〃 ——川合誠治 少量の酸性白土の存在に於ける油脂の乾溜(工化第28編第7册)
- 〃 ・8——著者・山口榮一 酸性白土の脱水作用に依る酒精よりエーテルの製造(工化第28編第8册)
- 〃 ——岡澤鶴治 粘土類に関する研究(第5報)珪酸鹽類の陽基可換性(理研報第4輯第4號)
- 〃 ・9——田中芳雄・小林良之助 撫順産頁岩油の精製に関する研究(燃料協會誌第84號)
- 昭和元・3——著者・山本研一 酸性白土に依る澱粒の糖化及其機構(工化第29編第3册)
- 〃 ・5——岡澤鶴治 粘土類に関する研究(第7報)白土類に依る醋酸メチルの加水分解と其機構(理研報第5輯第5號)
- 〃 ——同 同 (第8報)酸性を示す蠟石類(同上)
- 〃 ・8——同 同 (第9報)粘土類中含有稀土類元素族(理研報第5輯第8號)
- 〃 ——小野嘉七 オキシム類に対する酸性白土の接觸作用(第1報)(再製樟腦株式會社研究報告第二回)
- 〃 ——小野嘉七・木村清三 同 (第2報)(同上)
- 〃 ——小野嘉七・宮崎秀榮 テレピン化合物と酸性白土との反應に関する研究(第7報)シネオールに対する酸性白土の接觸作用(同上)
- 〃 ・9——三井嗣喜 酸性白土の石油脱色作用と接觸分解作用(明治専門學校學報第3卷第2號)
- 〃 ・10——上野誠一・岡村善策 硬化用脂油の白土精製に於て酸性白土の脱毒素の作用に及ぼす種々の物質の影響(工化28, 1096)
- 〃 ・12——奥野俊郎・今泉威雄 酸性白土の二、三の應用(九大工學部第3卷第



- 昭和2・1 — 著者・山本研一 酸性白土に依る重質油の分解 (工化第30編第1册)  
 〃 〃 7 — 同 酸性白土の物理化学的性質 (第1報) 限外顕微鏡に依る実験 (工化第30編第7册)  
 〃 〃 7 — 同 酸性白土の性質と作用 (早應化第5號)  
 〃 〃 — 富田英之助 カルシウム・チアナムド溶液と酸性白土との作用 (工化第30編第7册)  
 〃 〃 — 同 酸性白土の吸着作用とカルシウム・チアナムドの分解 (同上)  
 〃 〃 8 — 増野 實・穴戸忠雄 大豆蛋白質の分解 (第7報) 酸性白土に依る分解 (工化第30編第8册)  
 〃 〃 — 八木次男 酸性白土の物理化学的本質と本質に就て (地質學雜誌第8册)  
 〃 3・2 — 岡澤鶴治 粘土類に関する研究 (第10報) 所謂濕分に就て (理研報第7輯第2號)  
 〃 〃 3 — 衣笠 豊 米糠中抗神經炎ビタミン及ビオス性分研究 (衛生試験所彙報第32號)  
 〃 〃 5 — 著者・山本研一 酸性白土の物理化学的性質 (第2報) 水に対する吸濕熱 (工化第31編第5册)  
 〃 〃 — 同 同 (第3報) テレピン油及ビネンに対する反應熱 (工化第3編第5册)  
 〃 〃 7 — 岡澤鶴治 粘土類に関する研究 (第11報) 風化に依る白土の酸性化 (豫報) (理研報第7輯第7號)  
 〃 〃 9 — 同 同 (第12號) 風化に依る白土の酸性化 (承前) (同第9號)  
 〃 〃 8 — 磯部 甫 酸及酸性鹽吸着説及アルカリ白土 (理研報第7輯第8號) (日化)  
 〃 〃 11 — 同 酸性・中性及アルカリ性白土の濕分吸着と蒸氣壓曲線 (理研報第7輯第11號)  
 〃 〃 — 山口榮一 脱色用として酸性白土を使用せる場合油脂の特數の蒙

- る影響 (早應化, 第8號)  
 昭和3・11 — 龜山直人・岡 俊平 酸性白土類似物質の合成 (第1報) (工化第31編第11册)  
 〃 4・4 — 同 同 (第2報) (工化第32編第4册)  
 〃 〃 — 同 酸性白土のベンゼン呈色反應 (同上)  
 〃 〃 5 — 岡澤鶴治・佐野照吉 粘土類に関する研究 (第13報) 保護膠質の影響及其應用 (理研報, 第8輯第5號)  
 〃 〃 — 著者・山本研一・阿部二郎 カロチンに対する酸性白土の呈色反應 (工化, 第32編第5册)  
 〃 〃 — 著者・山本研一 酸性白土の成因及本質 (工化第32編第5册)  
 〃 〃 7 — 龜山直人・岡 俊平 酸性白土のマラカイト・グリーン白色鹽基呈色反應 (工化第32編第7册)  
 〃 〃 10 — 田中芳雄・桑田 勉 酸性白土類の吸着作用 (第1報) 陰性團の撰擇吸着 (工化第32編第10册)  
 〃 〃 — 磯部 甫・遠藤義臣・國末伊太郎 白土のガソリン及ベンゼン蒸氣の吸着 (理研報第8輯第10號) (日本學術協會報告第4卷)  
 〃 〃 — 著 者 燃料工業に於ける酸性白土の應用 (燃料協會誌第85號)  
 〃 〃 11 — 著者・山本研一・尾藤 堅 酸性白土の物理學的性質 (第4報) 熱天秤に依る酸性白土の水分測定 (工化第32編第11册)  
 〃 〃 12 — 桑田 勉 テレピン類に対する酸性白土の接觸作用 (第1報)  $\alpha$ -ビネンの異性化 (工化第32編第12册)  
 〃 〃 — 猪俣修二郎 同功滿防止劑として酸性白土使用試験結果 (農學會報第321號)  
 〃 〃 8 — 中本 實・佐野龜年 小戸酸性白土の水分 (日化第50巻第12册)  
 〃 5・1 — 龜山直人・岡 俊平 酸性白土のX線觀察 (工化第33編第1册)  
 〃 〃 — 上野誠一 酸性白土の一吸着作用 (同上)  
 〃 〃 1-2 — 磯部 甫・渡邊得之助 白土のX線的研究 (第1報, 第2報) (理研



報第9冊, 1月, 2月)

- 昭和5・1-2 — 磯部 甫 X線に依る白土の結晶構造(第1報, 第2報)(同上)
- ” ・3 — 龜山直人・岡 俊平 酸性白土の本體及其諸作用(工化, 第33編第3冊)
- ” — 磯部 甫 合成白土(理研報, 第9輯3月)
- ” ・5 — 武安森一 劣化變壓器油の還元使用法(電氣雜誌ホーム第17卷5月號)
- ” ・6 — 山本研一・石川平七 酸性白土の石油脱色力に就て(第1報)(早應化, 第13號)
- ” — 磯部 甫 龜山・岡兩氏の假定されたる白土の分子式に就て(理研報, 第6號)(日化51, 385)
- ” ・7 — 磯部 甫・渡邊得之助 白土の礦物名として「カムバライト」A・Bなる名稱を附するにつきて(同上)(日化第51巻第7號)
- ” ・9 — 龜山直人・岡 俊平 酸性白土の本體に付き磯部 甫君の批評に答ふ(理研報, 9輯, 9月)(日化第51巻第11號)
- ” — 同 酸性白土のマラカイト・グリーン白色鹽基呈色反應(補遺)(工化第33編第9冊)
- ” — 田中芳雄・中村三男 酸性白土の水分並に其活性面(工化, 第33編第9冊)
- ” ・10 — 飯盛里安 酸性白土及二、三礦物のヴァナヂン含有量(理研報第9輯10月)
- ” — 磯部 甫 白土に依る水の吸著に関する研究(理研報第9輯10月)(日化第51巻第11號)
- ” ・11 — 山本研一・石川平七 酸性白土の石油脱色力に就て(第2報)(早應化第13號)
- ” — 同 同 (第3報)(同上)
- ” — 著者・山本研一 酸性白土の物理化學的性質(第5報)吸著に依る石油類脱色(其一)(工化第33編第11冊)
- ” — 同 同 (其二)(同上)

- 昭和5・11 — 同 同 (其三)(同上)
- ” ・12 — 磯部 甫 白土に依る水の吸著に関する研究(承前・完)(日化51, 755)
- ” 6・2 — 桑田 勉 テレピン類に對する酸性白土類の接觸作用(第2報)シトロネラルの環化(工化第34編第2冊)
- ” ・3 — 著者・山本研一 本邦石油地層と酸性白土の關係(同上第3冊)
- ” 6・3 — 著 者 本邦石油の根元及生成機構(同上)
- ” ・6 — 畑 忠太 臺灣産粘土に依る粗製石蠟脱色(臺灣中央研究所工業部報告第51號)(石油時報第627號)
- ” ・7 — 山本研一 酸性白土の物理化學的性質(第6報)酸性白土のX線研究(第1報)(工化第34編第7冊)
- ” ・9 — 著 者 酸性白土工業(工政第140號, 新潟縣の工業編)
- ” ・11 — 著者・山本研一・阿部二郎 棕桐油のカロチンに就て(工化第34編第11冊)
- ” — 著 者 酸性白土と其應用(工化第34編第11冊)
- ” ・10 — 山本研一・阿部二郎 油脂類に對する酸性白土の脱色作用に就て(第1報)(早應化, 第15號)
- ” — 上野誠一・行森孝男・上田清五郎 加壓下に於ける脂油の硬化2元觸媒の行爲(工化34, 952)
- ” ・12 — 同 不飽和酸の選擇的水素添加(工化34, 1254)
- ” 7・1 — 著者・山本研一・阿部二郎 棕桐油のカロチンに對する酸性白土の呈色反應(工化, 第35編第1冊)
- ” — 田中芳雄・小林夏之助 反應メチウム中に於ける酸性白土の特殊作用(工化35, 52)
- ” ・6 — 田中芳雄・桑田 勉・古田 迪 酸性白土類の吸著作用, 水溶液より色素の吸著並に其機構理論(工化35, 649)
- ” ・7 — 山本研一・石川平七 酸性白土の比重(早應化第17冊)
- ” ・11 — 著者・山本研一 粘土類のアルカリ溶液に對する溶解度(第12報)



- (工化 35, 1282, 1288)
- 昭和 7・12 — 石川鐵彌・馬場駿彥 本邦各地油田鹹水より見たる石油成因に對する魚油説の一證左 (工化 35, 1419)
- 7・8・2 — 著者・阿部二郎 酸性白土に依るアセトニトリルの生成 (工化第 36, 163)
- 7・4 — 山本研一・大坪義雄 酸性白土の氣體收著 (工化 36, 447)
- 7 — 阿部二郎 酸性白土に依る 2-3 ニトリルの生成 (早應化第 19 册)
- 7・5 — 桑田 勉 テルペン類に對する酸性白土の接觸作用 (3) カンフェンの 2 分子重合と其機構 (工化 36, 668)
- 7・5 — 磯部 甫 白土及フラス・アースを 1,000°C 以上に加熱したる時分離する水分につきて (理研報第 13 輯, 441)
- 7 — 同 白土の置換性と Mg, Ca の Wandrung に就て (同上 446)
- 7 — 同 白土の合成と酸性及アルカリ性につきて (同上, 448)
- 7 — 同 蒲原白土とフラス・アースの X 線による觀察 (同 444)
- 7 — 磯部 甫・今井真雀 白土の鏡物顯微鏡による觀察 (同, 456)
- 7・8 — 中本 實 無機化合物の水分研究 (第 2 報) 小戸酸性白土 (日化第 54 巻, 717)
- 7 — 山本研一 アルカリ溶液に對する溶解度と酸性白土の本體 (第 1 報) (第 2 報) (工化 36, 1141)
- 7 — 著者・山本研一・石川平七 酸性白土添加 石炭低温乾溜試験報告 (第 1 報) (工化 36, 1028) (第 2 報) (第 3 報) (同, 1035, 1040)
- 7・9 — 中本 實 無機化合物水分の研究 (第 3 報) 小戸酸性白土のローダミン水溶液に對する脱色力 (日化第 54 巻, 772)
- 7・10 — 桑田 勉 テルペン類に對する酸性白土の接觸作用・ゲラニオールの異性化 (工化 36, 1416)
- 7・12 — 阿部二郎 酸性白土によるエステルよりニトリルの製法 (早應化第 21 册)

- 昭和 9・1 — 木村正次 酸性白土によるメクレイン酸の分離 (工化 37, 15)
- 7・2 — 山本研一 酸性白土の偏光顯微鏡研究 (工化 37, 194)
- 7・4 — 石村幸四郎 酸性白土の接觸作用 (工化 37, 412)
- 7 — 著者・山本研一 活性白土に關する研究 (工化 37, 414)
- 7・5 — 山本研一 酸性白土中の結晶性珪酸アルミニウムの實驗式 (同上, 595)
- 7・9 — 飯盛里安・吉村恂一・畑 晋 バーサイトに由來する酸性白土 (理研報第 9 輯, 1094)
- 7・10・3 — 山本研一・石川平七 酸性白土のメチレンブルー水溶液及有色石油に對する脱色能の相違 (早應化第 24 册)
- 7・3 — 山田貞吉 酸性白土による蓖麻子油の脱色 (工化 38, 273)
- 7・4 — 小野嘉七・井本 稔 フェノール・エーテルの分解に就て (第 3 報) 砂・活性炭・酸性白土の存在に於てビペロニル酸の熱分解 (日化第 56 巻, 347)
- 7・7 — 著者・石川平七 酸性白土の呈色反應及び之を利用する白土鑒識法 (第 1 報) (工化 38, 757) (第 2 報) (工化 38, 763)
- 7・10 — 桑田 勉 酸性白土類の接觸作用 (1) 鹽化ベンジルとベンゾールの縮合 (工化 38, 1153)
- 7 — 玉虫文一 酸性白土の懸濁液のテイキソトロビーに就て (豫報) (日化第 56 巻, 778)
- 7・11・1 — 山本研一・石川平七 石油に對する各種吸著剤の示性實驗式 (早應化第 26 册)
- 7・10 — 柴田雄三郎 酸性白土懸濁液の沈降速度と水素イオン濃度との關係 (第 1 報) (日化第 57 巻, 1079)
- 7・11 — 桑田 勉 テルペン類に對する酸性白土の作用 (5)  $\alpha$ -ピネンの醋酸付加反應 (工化 39, 811)
- 7・3 — 増野 實・鹿園直治 アミノ酸分離に關する研究 (2) 酸性白土に依る單獨アミノ酸の吸著 (工化 39, 149)
- 7 — 同 アミノ酸分離に關する研究 (3) グルタミン酸製造殘液より酸性白土に依るアミノ酸の吸著



- (工化 39, 149)
- 昭和11・3 — 同 アミノ酸分解に関する研究(4) 酸性白土吸着  
アミノ酸の溶出に就て(工化 39, 151)
- 〃 〃 4 — 桑田 勉・加藤 理 酸性白土類の接觸作用・アセチレンと醋酸の縮  
合(工化 39, 228)
- 〃 — 増野 實・鹿園直治 アミノ酸分解に関する研究(5) 酸性白土の回  
收(工化 39, 246)
- 〃 〃 7 — 庄司眞治・山口恒太 酸性白土に依る廢モビール油の再製(早應化第  
32册)
- 〃 11・1 — 小野嘉七 酸性白土の存在に於てピペロニル酸の熱分解(日化  
1935, 56, 347-352)
- 〃 〃 9 — 山本研一・石川平七・町田欣二郎 酸性白土活性化廢液より無水鹽化  
アルミニウムの製造(工化 39,  
664)
- 〃 〃 10 — 山本研一 酸性白土屬粘土懸濁液の電気泳動速度, 電気滲透速度  
及びジータ-電位(早應化第29册)
- 〃 〃 10 — 柴田雄三郎 酸性白土懸濁液の沈降速度と水素イオン濃度との關係  
(日化)
- 〃 12・1 — 著者・水科元安 酸性白土に依るアニリンとメチルアルコールとの  
接觸反應機構に就て(第1報)(第2報)(早應化第  
30册)
- 〃 〃 2 — 上野誠一 酸性白土・活性白土精製の油脂變敗に及ぼす影響(工化  
40, 125)
- 〃 〃 5 — 玉蟲文一・鈴木英雄 酸性白土に於けるティキソトロピー及關聯現象  
(日化第58巻, 507)
- 〃 〃 7 — 吉川吉男・小杉喜久雄 鯉節微に就て(日本水産學會誌第6巻第2  
號)
- 〃 13・1 — 増本文吉・松浦多聞 酸性白土に依るリナロールの脱水(日本學術  
協會報告第13巻第1號)
- 〃 〃 7 — 山本研一・鴻田道治 油脂類に對する酸性白土の脱色作用(第3報)

(早應化第36册)

- 昭和14・6 — 川崎近太郎 ステリン類に對する酸性白土の作用(日本藥報)
- 〃 15・3 — 柴田雄三郎 酸性白土懸濁液の沈降速度と水素イオン濃度との關係  
(日化)

### 歐文にて報告せられたる文献

- 1912 — 著 者 — Kambara Earth (Jour. Ind. Eng. Chem., No. 12. 1912)
- 1923 — 喜多源邊 — Einfluss der Kambaraerde (Saure Breicherde) auf einige  
hydrolytische Enzyme (京大紀要, Vol. III. No. 4. 1923)
- 1925 — 及川 周 — Die Adsorption von Säure und Alkali durch Kambara-  
erde. (Journal of Biochemistry. Vol. V. No. 1, April,  
1925)
- 1926 — 井上春成 — On the Catalytic Action of Japanese Acid Earth. (I)  
The Action on a Mixture of Aniline and Methyl Al-  
cohol. (日化. 英文. Vol. I. No. 7. 1926)
- 同 — (II) Action on Oximes. (同上 No. 8. 1926)
- 同 — (III) Action on primary Aliphatic Alcohols. (同上 No.  
9. 1926)
- 同 — (IV) Action on Cyclohexanol and its Derivative. (同上  
No. 10. 1926)
- 1926 — 小野嘉七 — La Déshydratation des Alcools Terpéniques par La Terre  
Acide Japonaise (日化. 佛文. Vol. I. No. 11. 1926)
- 1927 — 小野嘉七・武田善助 — Action Catalique de la Terre Acide Japonaise  
sur le l-linalol. (日化. 佛文. Vol. II. No. 2. 1927)
- 〃 — 小野嘉七・宮崎秀榮 — On the Catalytic Action of Japanese Acid Clay  
upon Cineol. (日化. 英文. Vol. II. No. 7. 1927)
- 〃 — 磯部 甫 — On the State of Moisture adsorbed on Acid Earth. (理  
研. 英文. Vol. 5. 1927)
- 〃 — 著 者 — On Study of Japanese Acid Clay. (World Engineering  
Congress, Tokyo, 1929. Proceedings. Vol. XXXI.



Chemical Industry, No. 4, 434)

- 1927 — 著者・山本研一 — The Memoirs of the Faculty of Science and Engineering. (Waseda University, Japan. No. 4, 1927)
- 1928 — 田中宗愛・渡邊 進 — Dehydrate Wirkung von Japanischer Säureerde in Anthrachinonreihe. (日化. 獨文. Vol. 3, No. 11, 1928)
- 1929 — 田中芳雄・桑田 勉 — Adsorption from organic solvents by Japanese acid clay. (東大紀要. Vol. 18, No. 3, Oct. 1929)
- 1930 — 奥野俊郎 — Etude des argiles acide du Japon. (九大紀要. Vol. 5, No. 3, 1930)
- 〃 — 著者・山本研一 — The Memoirs of the Faculty of Science and Engineering. (Waseda University, Japan. No. 7, 1930)

## 参考に資すべき文献

- 大正13・4 — 磯部 甫・海老原宗太郎 — アドソールに関する研究 (其四) 乾燥空気  
に依る室内の冷却 (理研報, 第3輯, 第4  
號)
- 〃 14・2 — 磯部 甫 同 (其五) 養蠶に就て (同第4輯第2號)
- 昭和2・1 — 同 同 (其六) アドソールに依る冷房 (同第6輯第1號)
- 〃 〃 2 — 同 同 (其七) アドソール装置に依る暖房 (同第2號)
- 〃 〃 — 同 同 (其八) 倉庫類の乾燥 (同上)
- 〃 〃 9 — 飯盛里安・磯部忠雄 — 樹脂軽油の主成分 (日化第48巻第9號)
- 〃 〃 10 — 飯盛里安・菊地宇宙 — 越後牧産石油の1—2成分 (日化第48巻第10  
號)
- 〃 〃 3 — 同 — アドソール乾藁の煮藁及繰絲 (同第3號)
- 〃 3・7 — 同 — アドソールに依るガソリン分の採集 (理研報, 第7輯,  
第7號)
- 〃 〃 1 — 鮫島實三郎 — Sorption of Gas by Charcoal (日化. 英文. Vol. II,  
No. I.)
- 〃 〃 12 — 岡 俊平 — 電解透析に依る珪酸溶液の製法及性質 (第1報) (第2

- 報) (工化, 第31編, 第12冊)
- 昭和3・12 — 塚本 赴夫 — コレステリンの活性炭素乾溜 (薬学雑誌第48冊)
- 〃 4・1 — 田中芳雄・桑田 勉 — 天然石油中に高級固體脂肪酸の存在並に石油  
の根原 (工化, 第32編, 第1冊)
- 〃 〃 4 — 同 — Sorption of Gas by Mineral (I) Heulandite and  
Chabazite. (日化. 英文. Vol. 4, No. 4)
- 〃 〃 5 — 鮫島實三郎 — Sorption of Gas by the Porous Matter. (日化. 英  
文. Vol. 5, No. 6)
- 〃 5・5 — 同 — Sorption of Ammonia by Charcoal. (日化. 英文.  
Vol. 5, No. 5)
- 〃 〃 7 — 田中芳雄・中村三男 — 斜方沸石の水分並に2—3の性質 (工化, 第33  
編, 第7冊)
- 〃 〃 4 — 川上行蔵・金 良環 — カロチノイドの生理的作用 (理研報, 第9輯, 第  
4號)
- 〃 〃 — 重宗 亮一 — 本邦産ベントナイトの研究 (東工試第25回第10號)
- 〃 〃 6 — 鮫島實三郎 — Sorption of Vapour by Chabazite. (日化. 英文.  
Vol. 5, No. 6)
- 〃 〃 10 — 同 — Sorption of Gas by Mineral (2) Laumontite. (日  
化. 英文. Vol. 5, No. 10)
- 〃 6・9 — 大 嶽 了 — オリザニン (ビタミンB) 結晶の分離 (農藝化, 第7  
巻, 第9冊) (日本學術協會報告)
- 〃 〃 — 福田 勝・郷 末茂 — 絶縁用礦油に関する2—3の問題 (第1報)  
(電氣學會雜誌, 第51巻)
- 大正10・2 — 西川 亮一 — 最近米國加州製油業 (石油時報)
- 大正15・7 — 水田 政吉 — 本邦製油業の進歩 (日本鑛業會誌)
- 昭和4・5-7 — 木村 乾 — 石油の精製, 第2章, 白土處理 (石油時報)
- 〃 〃 6 — 佐藤 健三 — 最近進歩發達せる石油精製技術 (日本鑛業會誌)
- 〃 2・4 — 千谷好之助 — 「本邦に於ける油田」
- 〃 4・6 — 大村 一藏 — 日本油田地質及鑛床 (日本鑛業會誌, 第45巻, 第530  
號)



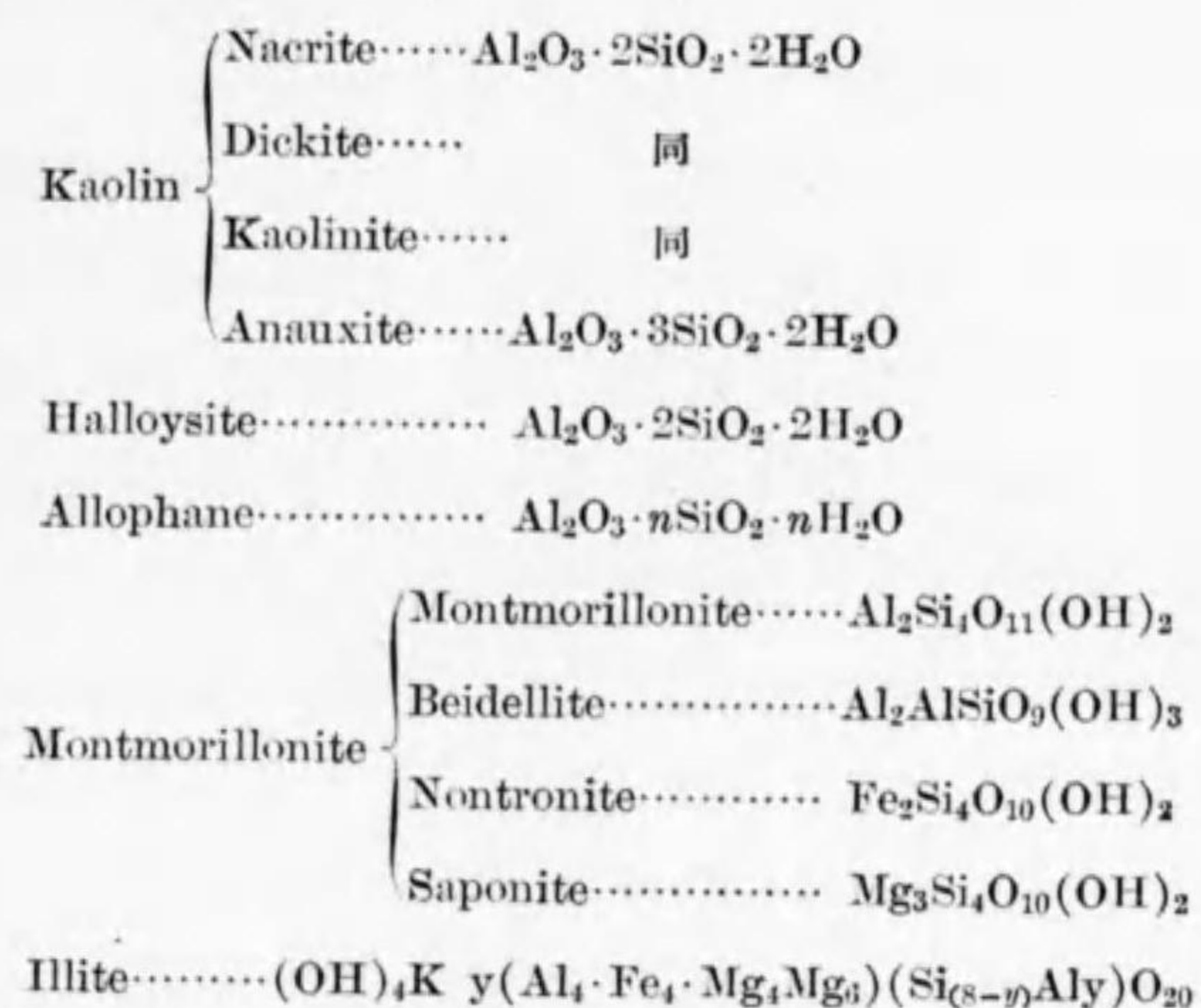
- 昭和5・10——高橋純一 ヴェルナドスキーのカオリン核説に就て(岩石鑛物鑛床學第4卷第3・4號)
- 7・6——川村一水・原田正夫 關東地方東北部浮石土の分布並に其理化學的性質(土壤肥料學雜誌 411)
- 7・9——原田正夫 關東西北部浮石土の分布並に其鑛物的分類に就て(同上 54; 189)
- 7・10・3——木村修 ベントナイト懸濁液の流動性・油滑性ティクソトロピー(日化. 56, 1346)
- 7・4——磯松嶺造 ベントナイトの性質及其應用(工化. 38, 395)
- 7・10——内田宗義 山形膨潤土に関する報文(工化. 38, 1170, 1174)(同 39, 928)
- 7・11・3——原田正夫 關東ロームの成因に就て(日本農藝化學會誌 242)

## 補 遺

最近に於ける酸性白土に関する 2~3 の参考に資すべき報文を此處に記する。

## フーラース・アース鑛床の地質學的特徴

G. A. Schroter & I. Campbell 氏の報文である。フーラース・アースと稱せらるゝものゝ化學成分は一定してゐないが一般に  $\text{SiO}_2$ -55~65%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -12~22%,  $\text{MgO}$  は比較的によく  $\text{CaCO}_3$  は極めて少ない事を要する。一般に粘土を構成する鑛物は



等であるがフーラース・アースは主として、モンモリロナイト 屬より成る。然し逆に斯屬より成る粘土は必ずしもフーラース・アースであるとは限らない、稀にはカオリン屬或はハロイサイト屬よりなるフーラース・アースもある。

フーラース・アースの原岩は酸性又は中性の岩石特に 碎屑岩が多い、然かし鹽基性侵入岩又は變成岩より變質生成したフーラース・アースもある。



粘土鑛物は原岩に酸性、中性、アルカリ性溶液が作用して出来るのであるが、フーラス・アースは酸性溶液が作用して生成したものに限られて居る。此事實は或種の粘土は其儘にては吸著作用がないが之を酸を以て處理する時は吸著作用を顯はすと云ふ事實に關聯して居る。

フーラス・アース鑛床を生成の方法より分類するときには下記の如くである。

(A) Authigenic Deposit (其位置で生成されたもの)

(1) 熱水鑛床……一般に酸性の熱水溶液により生成されたものである。カオリン屬は其主要のものであるが何れも吸著作用は不良である、熱水鑛床によるものは殆んど企業價値がない。

(2) 循環水により生成した鑛床……フーラス・アース鑛床は主として之に屬す。次の(B)の Allogenic Deposit の基礎は凡て之に屬する、適當なる成分を有する粘土は炭酸又は有機物の分解による種々の有機酸或は又黄鐵鑛の分解により生成する硫酸を含有する地下水に作用されて此處にフーラス・アースを形成するに至る。特に硫酸の作用に依つて生成したものが多様に思はれる。

(B) Allogenic Deposit……既に生成したフーラス・アースが二次的に運ばれて沈積したものである、之れには風の作用によつたもの、湖底に堆積したもの、海底に沈積したもの等の種類がある。然し果してフーラス・アースが堆積したものか或は堆積物が其後の作用によつてフーラス・アースになつたか不明のものが多い。(Mining Technology, Jan, 1940, 1~31) (日本鑛業會誌・昭和15年3月號摘録中の大意抜記) (付記・本記事を見るにフーラス・アースの鑛床は著書が邦産酸性白土の鑛床に關し與へたる考察と一致する部分が多い様である)

ステリン類に對する酸性白土の作用

川崎近太郎氏は「ステリン類に對する酸性白土の作用」に關し研究された、其學位論文の要旨は日本藥報昭和14年6月號に掲載されてある。

本報告はステリン類が溶媒中に於て酸性白土と共に處理せられたる場合には單に吸著のみならず、呈色、脱色、結合等種々なる反應を起し、而かも該反應がステリンの種類に依り時に著しく異なるを以てステリンの構造と斯反應との關係を研究されたのである。

(1) コレステリンのベンゾール溶液に酸性白土を加へ煮沸する時は白土は赤紫色を呈し溶液中にはチ・コレスリル・エーテルを生成する。

(2) 同上處理にて數時間煮沸する時は白土は青色に變し溶液より結晶性炭化水素 ( $C_{54}H_{88}$ ) を生じ且油狀物質を生ず、此油狀物質中には少量なるもフェニル・コレステレン ( $C_{27}H_{45} \cdot C_6H_5$ ) がある事を確めた。

(3) 上記炭化水素 ( $C_{54}H_{88}$ ) は Müller がコレステリンのプロピルアルコール溶液を硫酸處理して得たる炭化水素 ( $C_{27}H_{44}$ )<sub>2</sub> と類似する。

(4) Bills (1926) はコレステリンをフロリダ・アースと處理して一種の抗佝僂病性の物質を生ずる事を報告した。著者は酸性白土と處理したる生成物を數個のフラクションに分離し其内何れの部分が抗佝僂病物質として有効なるやを動物の治癒試験によつて検査した。其結果有効部分は油狀物質を減壓蒸溜に付して得たる溜液中の一成分なるを確認した、此物質はビタミンDと異なり光線の照射を受けずして生成され而も有効に作用するものとした。

(5)(6)(7)(8) 及び (9) は生成機構及生成物質の決定である。

(10) コレスタノールメチルエーテルのベンゾール溶液を白土と煮沸する場合は白土は染色されない、溶液中にフェニルコレスタンを生成する、斯くの如く比較的容易に  $-C_6H_5$  と  $-OCH_3$  とが置換する所以は是れ酸性白土



が  $\text{CH}_3\text{OH}$  を吸着する性能極めて強きによるものと解すべく、蓋し白土は  $\text{CH}_3\text{OH}$  の存在に於て色素其他物質の吸着を著しく阻害するの故である。

以上の諸事實を通覧するに白土がコレステリン又はコレスタノール（若くは其誘導體）に接觸的に作用する場合に其結果に著しき差異がある事を知り得た、即ち前者よりはチ・コレステリールエーテルを生じ後者よりはフェニルコンスタン及ネオコレステンを生ずる、此差異の一因は原物質が夫々不飽和なると飽和なるとによると考察する、又上の變化によりコレステリンは白土を紫色に染めコンスタノールは全く染めざる現象も亦同一原因と考察する、畢竟白土の接觸反應には吸着力の強弱及二重結合の有無が重要な關係にあるを看取し得る。

(11) 前記の如くベンゾール溶液中にてステリンと白土とが接觸する際に物質の種類及溫度により白土が著色する場合と然らざる場合とあつて著者の實驗によれば次の如く分類せられる。

(a) 室温に於て速かに白土を著色せしむるもの——Phenylcholesten ( $\text{C}_{54}\text{H}_{88}$ ) 其他。

(b) 室温に於て徐々に白土を著色せしむるもの——Cholesterin-Methyläther) 其他。

(c) 室温に於て呈色せず、加熱によりて初めて白土を著色せしむるもの——Cholesterin 其他。

(d) 加熱するも白土を著色せざるもの——Cholestanol 其他。

上記(a)に屬する物質は何れも、Rosenheim 反應及 Carr-Price 反應共に陽性なるのみならず後者に於ける反應の鋭敏度並びに色調は白土に於けるそれ等と殆んど平行した。故に之れ等の呈色反應はステリン類の鑑識及構造を推定する利用價値は少なくない、概説すれば白土を最も容易に著色するもの

は共軛二重結合を有する不飽和化合物に多く之れに反し著色せざるものは飽和化合物に屬する。

#### 酸性白土に依るリナロールの脱水

増本文吉・杉浦多聞氏の報文の概要を下記する（日本學術協會報告第 13 卷第 1 號昭和 13 年 1 月）。

リナロールが種々の脱水剤の作用に依つて單純に脱水される場合と同時に閉環を伴ふ場合とが知られて居る、小野嘉七氏はリナロールを酸性白土と加熱してリモネン、 $\alpha$ -テレビオールの生成を證明しミルセン、ゲラニオール及びセスキテルペンアルコールの生成を推定した。（Bull. Chem. Soc. Japan ; 2 (1927) 16. また木村清三氏はリナロールを活性炭と加熱してヂペンテンの生成を確證し、ミルセン及び  $\alpha$ -カンファレンの存在を推定した。（日化 53 (1932) 501.）

著者等は純醋酸リナロールを 3 回精製し之を 10% メチルアルコール加里にて加水分解し 2 回減壓、精溜して純リナロールを製し之を實驗に使用した。

酸性白土 40 g を燃焼管に入れ壓力 13~16 mm 溫度 125~135°C に保ち流速毎時 15 g の割合を以てリナロール（沸點 86.5~87.5°C）200 g を通じて反應させ、生成油 143 g と少量の水を収めた、此際相當量の重合物が白土に附著した。

反應生成油を水蒸氣にて蒸溜して溜出油 139.6 g を得た、之れに無水硫酸ソーダを加へて脱水し次にソーダアミド末 25 g を加へ冷却しながら反應せしめ、後減壓にて温浴上に温めながら反應を完結せしめた。之を減壓蒸溜（23 mm）に付しソーダアミドと反應せざりし油分を驅逐溜出せしめた、其量は 67.9 g（即ち 52%）に相當した。殘液をソーダアミド上にて減壓蒸溜して次の油を得た。



沸 點 56~72°C      屈折率 1.4832 ( $n_D^{25}$ )  
比 重 0.8101 ( $d_4^{25}$ )       $[\alpha]_D$   $\pm 0^\circ$

之に水素添加を試みた。

(1) 0.1446 g を 6 c.c. のアルコールに溶解し白金黒 0.0188 g を觸媒として常温常壓で水素添加すると 64 c.c. を吸収する,  $C_{10}H_{16}F_3$  ならば 71.4 c.c. を吸収する筈である, 従つて水素液吸収量は 2.7 mol に當る。

(2) 同じく試料 27.6 g を還元ニッケルを觸媒としオートクレープにて水素添加すれば 12.3 l 即ち  $C_{10}H_{16}F_3$  として 2.7 mol 吸収した。

水素添加油は臭素溶液を脱色せない, 油を濃硫酸と振盪後水洗しナトリウム上に蒸溜するときは次の恒数を示すものとなる。

沸 點 159~168°C;      屈折率 1.4219 ( $n_D^{25}$ );  
比 重 0.7525 ( $d_4^{25}$ )

水素添加油を精溜して 8 溜分に分ち其内の (2) 沸點 158~160°C のものを更に精溜して沸點 158~159°C, 屈折率 1.4126, 比重 0.7316 を得た, 此油は元素分析其他實驗(省略)より 2-6-Dimethyloctane ( $C_{10}H_{22}$ ) なる事を知つた。

又上記の内 (7) の溜分沸點 168~169.5°C のものを更に精溜し沸點 168~169°C, 屈折率 1.4405, 比重 0.7949 を得た, 此油は元素分析其他實驗(省略)より p-Menthane ( $C_{10}H_{20}$ ) なる事を知つた。

別に 2-6-Dimethyloctane 及び p-Menthane を調製し之等の種々の割合の混合物の比重, 屈折率を測定した, 結局水素添加油は 2-6-Dimethyloctane 68% と p-Menthane 32% より成る事を知つた。従つてソーダアミド不反應油は鎖状炭化水素 68% と單環炭化水素 32% から成る。

次に此ソーダアミド不反應油の一部 30 g を減壓蒸溜して(8)(9)(10)(11)及び(12)の 5 溜分に分けた, 此(8)を更に分溜して(13)(14)(15)(16)及び

(17)(残渣)を収めた, 溜分(18)を更に減壓蒸溜して沸點 67~68°C(at 22 mm) 屈折率 1.4700; 比重 0.8040 を得た, 數多の實驗結果より(18)溜分の大部分はミルセンより成る事を知つた。(下略)之を要するにリナロールを 13~16 mm の壓, 130°C に於て酸性白土に反應さずときは脱水作用を受けて 68% は鎖状の炭化水素となり大部分はミルセンなる事を確證し併せて Alloocimene を推定し, 32% は脱水と閉環作用を受けて大部分は Dipentene になる事を確めた, 此際  $\alpha$ -Terpineol, Geraniol の生成は認めなかつたと云ふにある。

木村清三氏は活性炭素の接觸作用に就て報告し活性炭素はゲラニオール及びリナロールに對し脱水作用, 環化作用及び重合作用を営む能力ある事を確認した。之を酸性白土の場合に比較するに反應頗る緩漫である。特に注意すべきは小野・武田氏(再製樟腦株式會社研究報告第 1 回 122 頁)は酸性白土はリナロールを脱水, 環化してリモネンを得たりと報告され居るも活性炭素はヂベンテンを生成してリモネンを生成せざる事なり, 云々。(日化・53 (1932) 501)

1937 年リナロールのフーラーズ・アースによる接觸的異性化に關する G. W. Pigulewski 氏等の報告がある, 鹽酸にて活性化せるフーラーズ・アース 10% とリナロールとを 105°C にて 1 時間半反應せしめ其反應生成物中より 1-テルピネオール, 1-リモネン, ヂベンテン, 抱水テルペン, 双環性ヂテルペン等を檢出し得なりと(日本香料年報第 5 號昭和 13 年版 209 頁)。

小野嘉七氏は酸性白土の存在に於てピペロニル酸の熱分解に於て報告された。ピペロニル酸の 10 g を酸性白土 15 g と共に乾溜し 0.3 g のブレンツカテキンを得たりと。(日化・1935, 56, 347~352)



## 酸性白土懸濁液の沈降速度と水素イオン濃度との関係

柴田雄三郎氏は表記の題にて其第1報(日化・昭和11年10月)及び第2報(日化昭和15年3月)を報告された、第1報の要旨は下記の如くである、「種々の水素イオン濃度に於て酸性白土(小戸白土)の各種大きさの粒子の懸濁液について沈降速度を測定した、一般にアルカリ性になるに従て沈降速度減ずるが $P_H$ 凡そ7以上では分散して著しく沈降速度減ず、 $P_H$ 約11で分散最も著しく $P_H$ 12以上では凝結して却つて沈降速くなる、 $P_H$ 凡4以下では凝結のために急に沈降速度を増す、 $P_H$ 3附近では沈降速度最大となり、それ以下では沈降速度再び多少減ずる傾向がある、猶粒子大きさの相違により現象に多少の差のあることを注意した」。第1報は沈降面の下降を目測する方法に依り酸性白土懸濁液に種々の量の酸又はアルカリを加へたる場合の沈降速度を測定せるが第2報は堆積重量法に依つたものである、第2報にては詳細にアルカリ(苛性ソーダ)添加の影響及び酸(鹽酸)添加の影響に就て記述され分散並びに凝結現象の機作に就ては下記の考察を下されて居る。「之等現象の主體となるものは謂ふまでもなく白土の第一次素粒子(Primary particle)なり、之は終極粒子(Ultimate particle)にはあらざるも相當安定なるものにして攪拌其他の機械的操作によりては變化を受けざるものゝ如し、此懸濁液に酸又はアルカリを添加するとき先づ第一にはそれ等のイオンの中の或ものを撰擇的に吸著し其イオン濃度に應じて吸著平衡に達し粒子表面は或一定の荷電状況に達すべし(此時主として吸著さるゝは $H^+$ イオン或は $OH^-$ イオンならん)此イオン吸著平衡は比較的速かに達せられ、且可逆的に行はるべきにつき、粒子の荷電状況の變化も比較的速かに又可逆的に行はるべし、そこで素粒子は次いで其荷電状況に應じ、或は分散を起し或は凝結を起すべし、分散は其素粒子より其中に拘束し居りし一部細微粒子を遊離せしむる現

象なり、素粒子が悉く細微粒子に分散するにあらず、次に凝結現象は懸濁液を攪拌して静置するとき若し粒子荷電が減ぜられて居るか或は中和され居る時其素粒子が次第に集合して第二次粗粒子を作り次で沈降する現象なり、其粗粒子を作るには若干の時間を要す、之前記の凝結時間として現はる、(中略)酸添加の場合の凝結は殆んど完全に可逆的なり、之は主として荷電状況の變化のみに基くためならん。アルカリに依る凝結の時は完全に可逆的にあらずして水洗後沈降速度は中性の時より遅くなる、之は此時は膨潤が主要原因にして膨潤は水洗してアルカリを除去するも完全に可逆的に原状に復せざるためならん、膨潤現象に就きては他にも多くの發表がある」。(後略)

## 本邦石油成因説補記

著者は本邦石油の主根原を魚油とした、酸性白土が觸媒的に作用したと説いた。最近著者は新津油田金津村の南菩提寺山の俗稱含油砂岩の露頭を視察した、露頭は砂岩でない、酸性白土化した石英安山岩又は粗面岩である、第3紀層と迸發岩との接觸裂罅地帯である、石油は此裂罅に上昇、土瀝青的露頭となつたものと思はれる。本邦根原魚油の石油への分解は恐らく地壓の外一部火山迸發熱に基因するならん、生成現象は全く化學實驗結果と同一と謂ふべきである。要するに本邦石油の産地は石英粗面岩其他新年代の迸發岩と密接の関係ある事は益々明らかであると思ふ。



## 索引

<b>ア</b>		<b>カ</b>	
アルカロイドに対する作用	115	肝油に対する呈色反応	116
アルコールよりエーテルの生成	150	カロチンに対する呈色反応	121
アルコールよりエチレンの生成	150	ガソリン	242
アセトニトリルの生成	155	鑒識法	355, 366
$\alpha$ -ピネンに対する反応熱	209	カロチン	362
アドソルビン(醫藥)	321	カムプリン	232
アペリー(醫藥)	323	酵母よりウイタミン B	321
アセチレンの重合	330	ガス中の硫化水素除去	330
アセトアニリド	338	活性白土	399
<b>イ・エ</b>		活性化装置	402
印度産フーラス・アース	78	鯨節の脱脂	354
異性化作用	174, 253	<b>キ</b>	
インドフェノール	359	吸濕性	113
印刷インキの脱除	383	吸濕熱	207
炎症治療剤	324	氣體收著	211
飲料水中の鉛分除去	342	吸著及び解膠	215
X 線観察	192	魚油より人造石油生成理論	272, 274
鹽酸ピネン	315	魚油	299
鹽酸モルヒネ等	324	吸油價	368
糸魚川白土	4	生羊毛の精練	353
<b>ウ</b>		<b>ク</b>	
ウイタミン A に対する呈色反応	116	外國産脱色用アース	18, 36, 74
ウイタミン B	126, 321	化學的成分及び構造	20
<b>オ・ヲ</b>		グレー塔及びグレー法	251, 255
小戸白土	4	グルコース工業への應用	337
オステルストローム法	257	クラーリット(濾水剤)	343



<b>ケ</b>		白河白土	5
限外顕微鏡観察	189	色素に対する作用	107, 163
軽油(発動機油)	245	蔗糖轉化作用	140
解毒剤	321	使用法	236
ケラモコール	350	潤滑油	246
<b>コ</b>		重質油の分解	261
工業の沿革	4	人造石油	271
工業の現況	8	植物油より人造石油	277
濠洲産フーラーズ・アース	78	樟腦油より人造石油	285
コーバル油より人造石油	286	醬油の油	297
琥珀油より人造石油	287	樟腦油(藍色)・樟腦白油	317
硬化油	302	棕櫚油	363
黑色頁岩・酸性白土・腐泥	377, 378	醬油の脱色	333
米糠よりビタミン B	127	醸造工場の廢水處理	333
コロイド壤土	389	清酒の防腐	336
<b>サ</b>		食鹽の精製	338
産地	51	淨水に関する研究	344
産出状態	62	<b>ス</b>	
酸性白土とベントナイトの関係	72	スピンドル油	246
酸性反應及び其理論	81, 88	ストラットフォード法	257
酸性白土の諸作用	113	スクアレン	287
酸化酵素的作用	134	<b>セ</b>	
醋酸エステル生成	153	生産費と價格	9
酸性白土内の水分子	203	生産額	40
蛹油	278, 297	製造法	44
酸性白土添加乾溜實驗装置	288	成因・成因説	64, 66
酸性白土添加石炭低温乾溜	289	石油類に対する脱色作用	163
酸度測定	90	石油接觸分解作用	174
酒類の脱色	334	石油工業と酸性白土	227
醋酸ソーダ及醋酸鉛	338	石油の脱水及び脱色	228
酸性土壤	393	石油脱色試験装置	233
<b>シ</b>		接觸混合法	241
		絶縁油	248
		石蠟	250

石油ガスより芳香族炭化水素	253	テラナ及びトンジル(獨逸活性白土)	232, 233
石蠟の分解	270	<b>ト</b>	
石油成因説	375, 381	特性及び用途	11
石油生成機構	379	獨逸フーラーズ・アース	77
石鹼混和	350	燈油	244
製絨用	352	土味・土臭	303
<b>ソ</b>		糖及び糖蜜の脱色	332
促進剤としての應用	253	獨逸活性白土	408
ソルベンチン	318	<b>ニ</b>	
<b>タ</b>		ニュージーランド産フーラーズ・アース	78
探究方針	63	<b>ヌ</b>	
脱水作用	150	糠油	295
脱水・縮合作用	161	<b>ハ</b>	
大豆油	293	バルブ・コンタクト法	239
脱色效力試験法	367	白色石油	245
脱色力比較	369	パーサイト	71
ダコタ・アース	79	廢白土の處理法	409
玉滿防止剤	352	<b>ヒ・フ</b>	
<b>チ</b>		物理的一般性質	15
地質(産地の)	56	フーラーズ・アース	74
ヂ・フェニルアミン	361	フロリダ・アース(フロリデン)	49, 75
<b>ツ・テ</b>		物理化學的性質	181
澱粉糖化作用	144	ブライト・ストック	247
電氣泳動速度	181	浮石土	391
電氣滲透速度	184	撫順産頁岩油	254
テレピン油に対する反應熱	209	分解ガソリンの精製	255
タイキソトロビー	223	フードリー法	259, 265
天然ガスよりガソリン	260	撫順産頁岩蠟の分解	270
テレピン油より人造石油	279, 312	古新聞紙の漂白	350
テレピンよりボルネオール	315	粉末石鹼	351
テレペン類に対する接觸作用	319		



古ボロの除油 351

へ

偏光顕微鏡観察 199

ベトラタム 250

ベンジデン 357

ベントナイト 72

ベンゾールの精製 330

ホ

本体 30

芳香油に関する應用 312

マ

松脂より人造石油 282

ミ

味淋の濁り除去 333

メ

名稱と意義 1

メチルアニリン及パラトルイデン 157

メチレンブルーに対する脱色作用 171

棉質油 294

ユ

油脂に対する脱色作用 163, 167, 307

油脂工業と酸性白土 293

油脂の脱色精製装置 305

油脂の加水分解 309

油脂の接觸分解 310

ヨ

羊毛脂 304

ラ

落花生油 296

リ

粒状酸性白土 49

粒子のζ電位 186

リトマス溶液 355

レ

レーキ顔料 338

ロ

ロイドリアゼント 231

濾過法 237

濾水剤 342

人名索引

ア

V. T. Allon 41

阿部二郎 122, 155, 168, 265, 307

阿部桂藏 315

イ・キ

磯部市 17, 31, 69, 103, 114, 211, 260

飯盛里安 55, 71, 139, 318

今岡米一郎 152

井上春成 157, 328

石川平七 171, 401

石村幸四郎 175

池田菊苗 260

岩本義虎 307

今泉威雄 332

伊木貞雄 329

石川静逸 324

石川莊吉 408

石川鐵彌 385

猪俣修二郎 353

海老原宗太郎 (文献)

磯野忠雄 (文献)

井上正一 (文献)

ウ

上野誠一 13, 116, 307

上品五一郎 293

エ・エ

遠藤産作 7

O. Eckard 85, 163, 206

遠藤義臣 103

遠藤永次郎 243

オ・ヲ

岡俊平 31, 69, 139

岡澤鶴治 96, 100, 113, 260, 343, 350

奥野俊郎 97, 142, 332

大嶽了 132

大坪義雄 211

小野嘉七 284

大島恭平 351, 330

及川周 344

大杉繁 396

大村一藏 (文献)

カ

龜山直人 31, 69, 139

F. Kerr 41

賀田立二 20, 74

加藤辨三郎 147

H. L. Kauffman 230

川合誠治 270, 282, 286, 310

川村一水 391

金子英雄 (文献)

川上行藏 (文献)

川崎近太郎 437

キ

衣笠豊 321, 323

喜多源逸 (文献)



人名索引

木村六郎	(文献)
金良瑕	(文献)
木村乾	(文献)
木村清三	441
菊地宇宙	(文献)
岸吉松	20
ク	
黒崎彌助	4
Graefe	77, 231
C. L. Gurwitsch	163, 313
桑田勉	172, 215, 319
Guiselin	229
久村種樹	152
國末伊太郎	(文献)
コ	
小林久平	(省略)
鴻田道治	169
小林良之助	254
郷末藏	(文献)
サ	
佐藤傳藏	54
佐藤健三	(文献)
鮫島實三郎	(文献)
佐野照吉	(文献)
佐野堯年	(文献)
シ	
神保小虎	54, 65
A. Seidel	126, 321
柴田雄次	134, 135
柴田雄三郎	442
勝屋 飄	227
重宗亮一	(文献)

穴戸忠雄	(文献)
ス	
鈴木英雄	223
鈴木鐵二	318
セ	
關豊太郎	393
タ	
田代孝	4
高橋純一	8
田崎秀吉	97
高橋克己	116
田中芳雄	172, 215, 254, 309
玉蟲文一	223
谷野富有夫	245
武安森一	249
高橋吉太郎	324
大工原銀次郎	394
田中宗愛	(文献)
武田善助	(文献)
高桑藤代吉	20
チ	
千谷好之助	(文献)
ツ	
辻本満丸	13, 116, 299, 300, 302
土橋力太	285, 317
塚本赴夫	(文献)
テ	
D. T. Day	18
Thiele	262

ト	
富田英之助	(文献)
ナ	
永井彰一郎	39
永井雄三郎	310
内藤 匡	55
中島文彦	55
P. G. Nutting	73
長原 岱	352
中本 實	(文献)
中村三男	(文献)
ノ	
B. Neuman	163
ハ	
C. L. Parson	18
畑 忠太	55
服部安藏	127, 321
J. D. Haseman	222
原 達一	261, 265
原田正夫	391
馬場駿羣	385
ヒ	
F. V. Pigulvski	179
樋口濱藏	338
廣瀬正雄	(文献)
尾藤 堅	(文献)
フ	
B. Fantus	115, 321
福田 勝	(文献)

ホ	
E. V. Boguslawski	221
保坂泰藏	334
マ	
松島正藏	248
増野 實	337
J. M. Macfarlane	387
増本文吉	439
松浦多聞	439
ミ	
水科元安	158
三井嗣喜	264
水田政吉	(文献)
宮崎秀榮	(文献)
ム	
村山義温	315
ヤ	
山本研一	(省略)
山口榮一	150, 209
山内眞三雄	286, 287
山岸貞長	315
八木次男	(文献)
ユ	
湯川蜻洋	322
ヨ	
吉川吉男	354
ル	
S. V. Lebedev	177, 253



人名索引

ワ

渡邊繁次郎  
渡邊久吉

7, 408  
8, 54

渡邊得之助 31, 69  
H. I. Waterman 177  
渡邊 進 (文献)

酸性白土 · 定價金六圓

大正八年六月二十日初版印刷・大正八年六月二十三日初版發行  
昭和十五年六月十五日全訂改版(五版)印刷  
昭和十五年六月二十日全訂改版(五版)發行

著作權所有



著者 小林久平

東京市日本橋區通二丁目六番地

發行者 丸善株式會社

代表者 取締役 金澤末吉

東京市牛込區市谷加賀町一丁目十二番地

印刷者 刀禰太郎

發行所

東京市日本橋區通二丁目

丸善株式會社

振替口座東京第五番

大日本印刷株式會社・印刷



# 丸善株式會社

## 支店及出張所

東京市神田區小川町三丁目(駿河臺下) 振替口座(東京第二八二六番)	神田支店
東京市芝區三田二丁目(慶大前) 振替口座(東京第一一八五二番)	三田出張所
東京市牛込區早稲田鶴巻町(早大正門前) 振替口座(東京第七五三七五番)	早稲田出張所
横浜市港北區日吉町(慶大薬科前)	日吉出張所
東京市麹町區(丸ノ内ビルディング) 一階北邊	丸ノ内賣店
大阪市東區博愛町四丁目 振替口座(大阪第七四番)	大阪支店
神戸市神戶區明石町 振替口座(神戸第一五〇八番)	神戸支店
京都市中京區三條通麩屋町西入 振替口座(京都第一四八一番)	京都支店
名古屋市中区榮町三丁目 振替口座(名古屋第一〇二九番)	名古屋支店
横浜市中区舞臺通二丁目 振替口座(横浜第七四番)	横浜支店
福岡市上西町 振替口座(福岡第五〇〇番)	福岡支店
長崎市鍛冶屋町 振替口座(福岡第三九八八〇番)	長崎出張所
仙臺市國分町五丁目 振替口座(仙臺第一五番)	仙臺支店
札幌市北三條停車場通り 振替口座(小樽第一〇八〇〇番)	札幌支店
京城市府本町二丁目 振替口座(京城市第三四四番)	京城市支店
新東京特別市梅ヶ枝町一丁目 振替口座(新東京第三四十四番)	新東京出張所

## 丸善株式會社 發行・化學工業關係書

工學博士 小林久平著  
**石油及其工業**  
(再編版) 價上下(各) ¥6.50 送(各).22

工學博士 小林久平著  
**人造石油工業**  
價 ¥5.00 送.22

工學博士 小林久平著  
**木材乾溜工業**  
價 ¥4.00 送.14

工學博士 大島義清著  
**燃料及燃燒概説**  
(訂正増補版) 價 ¥2.80 送.14

燃料協會編  
最新  
**燃料大觀**  
價 ¥2.50 送.14

燃料協會編  
**實用燃料便覽**  
(訂正版) 價 ¥4.50 送.14

工學博士 栗原鐵司著  
**燃料工業**  
(増補版) 價 ¥4.50 送.14

工學博士 栗原鐵司著  
**石炭乾餾工業**  
價 ¥9.50 送.30

工學博士 遠藤永次郎著  
**航空燃料**  
價 ¥4.50 送.14

田中芳雄・安藤一雄共著  
最近  
**化學工業試驗法**  
價上 ¥6.00 中 ¥6.50 下 ¥5.00 送(各).22

田中芳雄・喜多誠造共著  
改版  
**有機製造工業化學**  
價上 ¥5.00 中 ¥6.50 下 ¥5.00 送(各).22

工學博士 辻本滿丸著  
**肝油の研究**  
價 ¥7.00 送.22

工學博士 上野誠一著  
**油脂化學及油脂各論**  
(訂正増補版) 價 ¥11.00 送.30

上野誠一・岡村義策共著  
**油脂實驗法**  
(増補版) 價 ¥6.00 送.22

工學博士 厚木勝基著  
**パルプ及紙**  
(改訂版) 價 ¥6.80 送.22

工學博士 厚木勝基著  
**人造絹絲**  
(改版) 價 ¥5.50 送.22

三浦伊八郎・西田純二共著  
**木材化學**  
(改訂増補版) 價 ¥7.50 送.22

農學博士 中島顯三著  
**膠着劑**  
價 ¥6.00 送.22

工學博士 桑田勉著  
**溶劑**  
價 ¥3.50 送.14

工學士 玉置徐步著  
**化學試藥純度試驗法**  
(訂正版) 價 ¥4.00 送.14

工學博士 龜山直人著  
**電氣化學の理論及應用**  
(訂正版) 價上 ¥6.50 送.22 中,下改版中

工學博士 向井參之充著  
**電氣分析**  
(増補版) 價 ¥5.30 送.22

工學博士 荒木鶴雄著  
**航空機の材料及化學**  
價 ¥4.00 送.14

工學博士 荒木鶴雄著  
**活性炭素**  
(改版) 價 ¥3.20 送.14



丸善株式發行・化學書類

龜高徳平・櫻本竹治 共編  
理論應用 **有機化學**  
(全訂改版) 價 ¥ 7.00 送 .22

龜高徳平・櫻本竹治 共編  
理論應用 **無機化學**  
(改訂增補版) 價 ¥ 7.50 送 .22

龜高徳平・櫻本竹治 共著  
要說 **有機化學**  
價 ¥ 3.70 送 .14

龜高徳平・櫻本竹治 共著  
要說 **新無機化學**  
價 ¥ 3.70 送 .14

朝比奈泰彦・柴田雄次 監修  
邦譯 **ORGANIC SYNTHESIS** 合册第一  
(訂正版) 價 ¥ 8.80 送 .22

朝比奈泰彦・坂内俊作 共著  
**炭素水素含量迅速計算表**  
價 ¥ 1.00 送 .14

パーキン及原著 龜高徳平 湯田重太郎 止  
キツピング 眞島利行 譯  
新說 **有機化學**  
價 ¥ 6.50 送 .22

理學士 青木芳彦 著  
**化學・通論**  
(改訂增補版) 價 ¥ 4.00 送 .14

理學士 青木芳彦 著  
**化學各論**  
價 ¥ 5.00 送 .22

理學士 青木芳彦 著  
**理論化學問題解義**  
(增訂版) 價 ¥ 1.80 送 .10

理學士 青木芳彦 著  
**高等化學提要**  
價 ¥ 2.30 送 .14

理學士 櫻本竹治 著  
**高等化學計算法**  
(增補版) 價 ¥ 1.80 送 .14

理・農學博士 田所哲太郎 編  
全訂 | 新編 **食品化學**  
改版 價 總論 ¥ 2.80 各論 ¥ 4.00 送 (各) .14

理・農學博士 田所哲太郎 編  
**營養化學**  
(全訂改版) 價 ¥ 8.50 送 .22

理・農學博士 田所哲太郎 編  
**蛋白質化學概論**  
(增補版) 價 ¥ 1.30 送 .10

理・農學博士 田所哲太郎 編  
**營養化學概論**  
價 1.50 送 .10

理・農學博士 田所哲太郎 編  
**酵素化學概論**  
價 ¥ 1.50 送 .10

理・農學博士 田所哲太郎 編  
**微生物化學概論**  
價 ¥ 1.80 送 .10

理・農學博士 田所哲太郎 編  
全訂 | 改版 **酵素化學**  
價 總論 ¥ 4.00 送 .14 各論 ¥ 5.00 送 .22

理・農學博士 田所哲太郎 編  
**續酵素化學**  
價 ¥ 4.00 送 .14

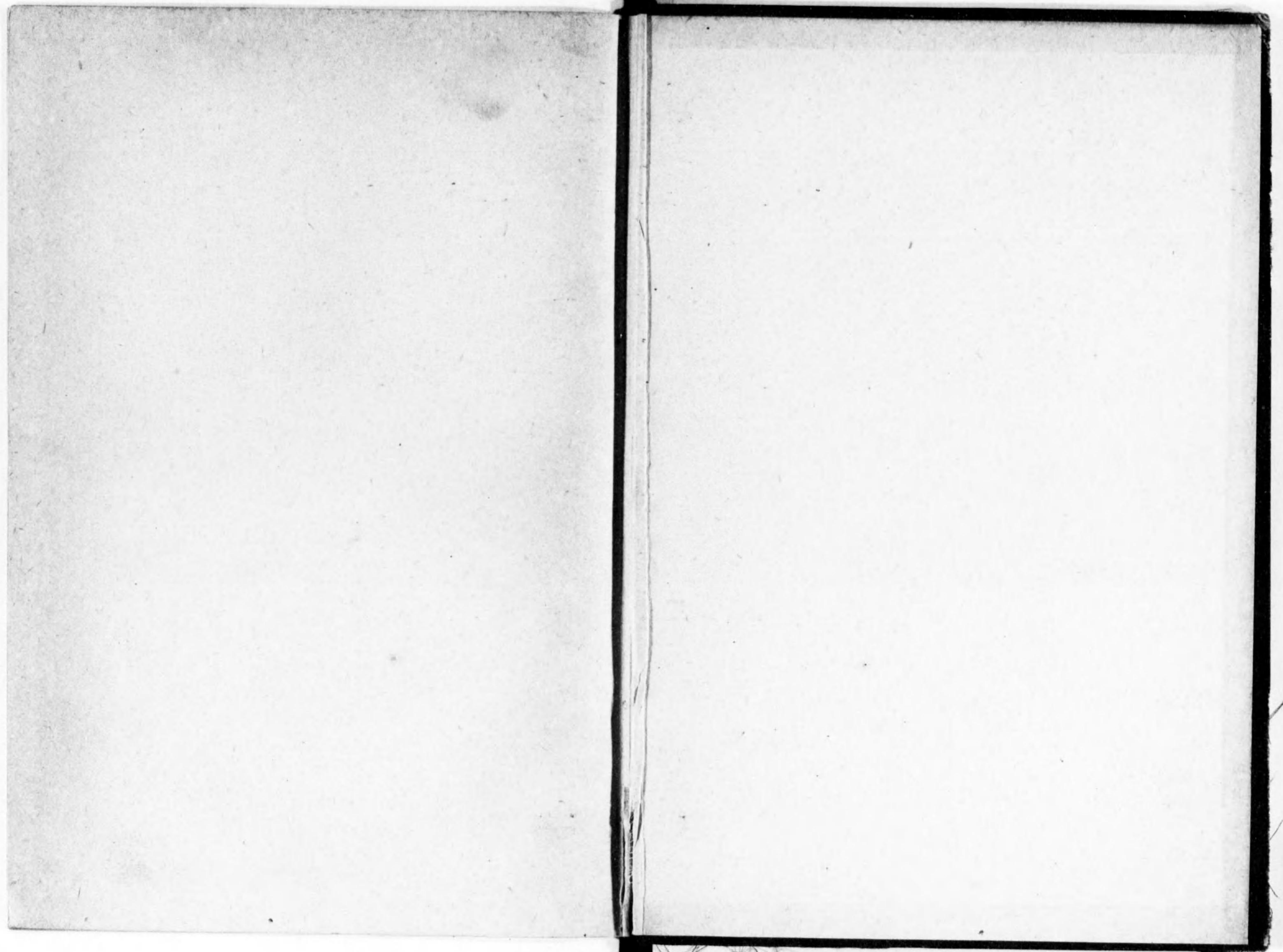
理・農學博士 田所哲太郎 編  
**酵素利用工業概論**  
價 ¥ 1.50 送 .14

A・A・ノイス原著・加藤與五郎譯  
**基本定性化學分析書**  
價 ¥ 2.80 送 .14

工學博士 織田經二 編著  
**分析化學原理**  
(增補版) 價 ¥ 2.50 送 .14

松井元興校閲・加藤虎郎著  
標準 **定量分析法**  
價 ¥ 7.50 送 .30







381-16二



1200501454157

281  
6二

終