

斯株式會社技師長上田工學士に試験を依頼したる事あり、同氏の說に由れば生成品の内輕油類に對しては毫も脱色の效果なきものの如しと。

ナフタリン、クレオソート又は石炭酸等の精製脱色等に關し酸性白土の效果は如何、未だ試験を経ざれども興味ある問題ならんと思ふ。

ナフタリンの精製

酸化ニッケルを觸媒としてナフタリンに水素を添加する時はテトラリンとデカリンを生ず、之等の水素添加物は世界大戰の結果出現せる新液體燃料にして獨逸にてはガソリン代用として盛んに使用せらるると云ふ。

東京工業試験所理學士井上春成氏は「テトラリンの製造に就て」と題し工業化學雜誌第二六編(大正一二年一二月)に其結果を報告せられたり、報告中ナフタリンの精製に關し酸性白土を使用せられたり。

「余はメルク會社の特許たる硫酸精製法並に獨逸テトラリン會社の特許たる金屬曹達法によりてナフタリンを精製せしに五―六回の精製を繰返したるものも水素添加の目的としては不純にして不適當なり(後略)

酸性白土を蒸發皿(工業的には爐)に入れ徐々に熱して約三〇〇度にして脱水し其一定量を取り粉末にせる工業用ナフタリンと能く混合し蒸餾フラスコに入れ油槽中にて乾留す、油槽の溫度二二〇度―二六〇度に於て蒸留せば少しく

ナフタリンの精製

井上春成氏

綠色を帯べるナフタリンの結晶を得、二六〇度を越ゆる時は黄色の特臭ある(ナフタリンと異なる)ナフタリンを得、二二〇度―二六〇度間に出でたるナフタリンはテトラリン製造用として適當なるものなり。

種々の方法又は條件にて精製せるナフタリンをボムベ酸化法にて硫酸の定量を行ひ其結果を左に示さむ、表中酸性白土とあるは使用せる白土のナフタリンに對する百分率にして硫酸呈色反應とあるはナフタリンの純度を見る最も簡單なる方法なり、即ち濃硫酸中にナフタリンの一粒を加ふる時ナフタリンは紫色を呈す、其遲速によりて其純度を見るを得べく紫色を呈すること遲き程純粹にして水素添加に適す、此實驗に於て試料ナフタリンは常に一〇〇瓦を使用せり。

酸性白土使用(%)	收得率(%)	硫酸量(%)	硫酸呈色反應
一二〇	七五―八八	〇・〇一	ナ
一〇〇	、	〇・〇五	暫
五〇	八〇―八九	〇・〇七	時
三〇	九四―九六	〇・〇四	呈
二〇	九四―九六	〇・〇六	色
一〇	約 九五	一・〇〇	シ
五	九五―九八	〇・〇四	

工業用ナフタリンの硫酸量は一・九一%、メルク製品は同〇・一〇%、東京瓦斯會社製上等品は同〇・一二%なり。又金屬曹達法(一〇%)にて精製したるも同〇・〇六%なりとす。此

結果より見るに5%の酸性白土を使用することは最も適當なり云々。

右報文に依つて見るにナフタリン中の硫黄分を除去するに當り酸性白土を使用すれば大に有效なるべし。

第三章 糖業及び製飴業と酸性白土

糖業

一 糖業

酸性白土を骨炭代用品として砂糖液の脱色用として使用する事能はざるやに就き數回試験したり、多少脱色の効果ありと雖工業上使用に不便の事情ありと思推す、原來糖業にありては出來得る限り糖液の濃度を高め置く必要あり、糖液を稀薄ならしむる事を避けざる可らず酸性白土を骨炭の如く使用せんには粒狀を使用するを要す、若し粉末狀白土を使用せんにはノーリット等の如く後に濾過機を使用するを要す、要するに白土を糖液の脱色用たらしめんには更に研究を要するなるべし。

糖密

二 糖密の精製

臺灣産廉價の糖密を原料としカラメルを製造し之を醬油の著色劑に供するを得るときは大

に便利なりと云ふ、然れども斯くして製したる醬油は食鹽を加ふるときは直ちに溷濁するの缺點あり、此場合に酸性白土粉末を以て糖密を精製し置き然る後前記法に由つてカラメルを製し之を著色劑に使用するときには食鹽を加ふるも溷濁を生成せざるに至ると云ふ。

製飴業

三 製飴業

甘薯澱粉を原料として飴を製造する場合に脱色劑として且浮滓沈澱劑として酸性白土粉末を使用するなり。著者嘗て千葉縣匝差郡八日市場町近藤製飴所に至り實地を視察したることあり、製飴業者は古昔より一種の白土末を使用し來りたるが如し、今日各地の製飴業は主に酸性白土を使用するものの如し。

第四章 醸造業と酸性白土

醬油

一 醬油脱色劑として酸性白土の應用

著者十餘年前單に脱色の目的を以て濃色醬油に乾燥酸性白土粉末を加へ之を濾過し種々實驗したる事あり、脱色の效力ありしも醬油中の蛋白質物を吸著脱除するにより風味大に減せらるるを感せり。

聞く處によるとに當業者は醬油に火入れを行ふに際し其色相濃厚なるに至り且多少浮游物生成す、脱色及び清澄の目的を達する爲めに酸性白土、又は酸性白土と木炭末等とを混和して使用すと云ふ。

二 味淋濁除去劑として酸性白土の應用

味淋は細微バクテリア發生のために往々濁濁を生じ不透明狀に變化する事あり、著者は酸性白土を以て處理し之れが微生物を除去せんと試みたり、最初は充分なる効果を擧ぐるを得ざりしも大正一二年に至り其或物に對しては完全に濁濁物を除去するを得たり、著者の考案は加温状態に於て酸性白土を作用せしめ其揮發性物質の逃散を防ぐために適當なる逆流裝置を設くるにあり。

三 日本酒中フーゼル油除去

酸性白土を作用せしめ日本酒中のフーゼル油を除去し得ば誠に妙なりと思考し斯方面に多少の實驗を試みたれども未だ奏效の域に達せず。

四 醸造場の廢水清淨用として酸性白土

粘土の或種類は複雑なる色素膠性溶液中の凡ての物質即ち澱粉、アキストリン、蛋白質物等及び惡臭を溶液より吸着

工場廢水清淨

味淋

する性質を有す。是等の粘土は各種の鹽類の鹽基性成分及び CaH_2 又は CaH_2 の不飽和炭化水素を溶液より除去す。其粘土の成分は左の如し

	A	B	C	D
珪酸	三八・五七	五二・五三	四六・六一	六一・三一
礬土	二二・五五	二九・〇一	三六・四七	一七・〇三
酸化鐵	〇・八五	三・四三	二・八一	四・九九
石灰	〇・三一	一・〇〇	〇・八一	一・二二
苦土	〇・二二	〇・〇二	〇・〇四	一・五三
加里	〇・七〇	一・〇〇	一・四四	一・一五
曹達	二四・〇〇			〇・七〇
其他				三・七四
水及灼熱減	二・八〇	一三・四〇		八・二六
計	一〇〇・〇〇	一〇〇・三九	一〇〇・二七	九九・九三

其成分の陶土に類似せるものは不適當なり (Jour. Inst. Brew, 1913: 350) (著者曰ふ右の内Dは酸性白土に屬するものならんか、又多少應用上参照とならん)

五 酒類の脱色上酸性白土の應用試驗

第四章 醸造業と酸性白土

清酒の脱色

帝國酒造株式會社技師長保坂泰藏氏は「酒類の脱色に酸性白土の應用試驗並に清酒の防腐に酸性白土の應用」と題し化學工藝第八卷第四號(大正一三年四月)と報告せられたり、左に其要項を摘記して參考に供す。

應用に至る論據及び白土の處理法 白土は極めて微細の分子粒より構成せられ表面張力により色素吸着力偉大なり、其成分は珪酸鹽なるを以て他の脱色劑の如く酒類に溶解せずして脱色作用を行ふが故に香氣及び風味を絶對に害せず、白土中に石灰苦土あれば酒類中の酸を中和する恐れあるも若しありとするも極微量なり、酸性白土を使用する前に長時間蒸留水を以て白土を煮沸すれば完全に所含石灰苦土は除去するを得べし、酸性白土は酒類に對し何等理化學的變化なきを以て飲食物取締規則に抵触せず、現今の稅則に違反せざるものと信ず、酸性白土は蒸留水を以て長時間煮沸し溶解性鹽類を全く除去して然る後之を熱し二〇〇度—二五〇度に至らしめ水を充分に驅逐するを要す。

酒類の脱色試驗供試清油の化學的成分は下記のとおり、如し比重〇・九八八、酒精分一七%、總酸(琥珀酸として)〇・一五九五、越幾斯分三・九八、色澤二番火入を行ひ色澤濃厚なるものにして香氣及び風味に何等異狀なし。

右清酒三六〇銚を入れたる壺二本を準備し一方のものに酸性白土を應用し脱色を行ひ兩者を比較したるものとす、酸性白土は清酒三六〇銚に對し〇・〇六多(一石に對し三〇多)の割合に混和し約五分間振盪し充分攪拌し靜置したり、約一時間靜置する時は酸性白土は器底に沈降密着す、上澄液を取り濾紙にて濾過し透明ならしめ之を處理せざる清酒と比較す。

變化を及ぼすべく推定せらるる酸量には何等の増減なきを認めたり、又口中試驗を行ふに當り喇酒の達人をして之を喇酒せしめたるも香氣及び風味に於て何等變化なきを認めたり、色澤の比較試驗並に清酒鑑定用喇酒口を用ひたるに明かに脱色作用を行はれたるを認めたり、更に清酒一石量に對し一〇多目、一五多目、二〇多目及び五〇多目の割合を以て酸性白土を添加して脱色試驗を行ひたり。

味淋の脱色試驗 供試味淋の化學的成分は下記のとおり、如し比重一・二二二、酒精分一八%、酸(琥珀酸として)〇・〇一七八、越幾斯分三・八・三・五三、色澤古味淋にして香氣及風味に異狀なきも色澤濃厚なり。

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

焼酎の脱色試驗 供試焼酎の成分比重〇・九五九二、酒精分三五%、色澤黄金清酒味淋の場合と同様種々の割合に酸性白土の應用試驗を行ひたり、脱色の効果充分なるを認めたり。

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

實地使用分量並に使用方法 清酒、味淋、焼酎共に普通の色澤に對しては一石量に對し三〇多目、色澤濃厚なるものに對しては五〇多目の割合に増加するを要す、實地使用に當り脱色すべき酒類を桶等に入れ之に酸性白土を混和するに當り一斗餘の酒類を試桶に取出し之に投入し充分手を以て混和したる後原容器に投入するを可とす、充分攪玉を以て五分間混和攪拌し一晝夜靜置す、上澄液は呑口より流出せしめ濾液透明ならしむるものとす。

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

第五章 鹽類精製に酸性白土の應用

醋酸鉛

醋酸鉛の美麗なる白色透明の結晶を得んには豫め其母液を酸性白土粉末一〇%位にて清淨ならしめ、濾液の澄明なるものより結晶せしむればなり。

醋酸曹達

醋酸曹達の製造法も亦同一なり。

アンチヘブリン

アセト・アニリド即ちアンチヘブリンの精製結晶法にも亦酸性白土を利用するときは純白のものを收め得べし。

以上三者は余が實驗せる處なるが此他各種の有機及び無機鹽類の精製法として酸性白土の效ある場合多からんと信ず。

食鹽

食鹽の精製 我國に輸送し來る關東州天日製鹽の如きは結晶粒大にして多くの微細なる泥土を含有す、其儘之を食用に供する能はざるなり、山口縣下松の鹽業試験所にありては之を海水にて洗滌し其泥土を洗去する方法を取るなり、著者嘗て下松試験所に至り酸性白土を以て之れが精製を試み頗る好結果を得たり、但し經濟上到底之を實地に行ふ能はざるを認めたり。特種の目的に向つて純白なる食鹽を收めんとする場合、又は苦鹽を除去してテーブル・サル

ルトを製造せんとする場合等には酸性白土を使用せば可なるべきを信ず、將來研究の必要あるべし。

第六章 レーキ顔料

レーキ顔料

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

赤色レーキに就てはダイヤモンド・マゼンタ最も適當なり。サフラニン、スカレット、サフラニン・エキストラ、サフラニン・モモエキストラ、インヂェリン・スカレット、タンニン・レッド、レザール・スカレット等は孰れも不適當なりとす。

青色レーキに就てはコリン・ブルウ、クリオゲン・ブルウ等最も適當なり。

紫色レーキに就てはクリスタル・バイオレット、メチル・バイオレット等最も適當なり。

黄色レーキに就てはオトラミンを可とす。

樋口濱藏氏

製出せられたるレーキ顔料の品質に就ては未だ充分なる試験をなさずと雖兎も角此くの如き簡單なる方法にて得たるレーキ顔料は或目的に向つては使用され得べきものならんと思惟す、其價格非常に廉價なればなり。

一九〇五年ポリクromaチック・プリンテング法改良法と題する英國特許第一二、一二八號あり。

従前は凡てポリクromaチック・プリンテングに使用すべき固形塊又は板を製造するには蠟、脂肪、石鹼、セラチン其他凡て融解性物體を使用したるものなるが本發明はフーラー・ス・アース、陶土、フレンチ・チョコレート、水酸化マグネシウム又は水酸化アルミニウム又は同一類似の不溶性物體を添加して製造するにあり、色素の粉末は機械的に生成物體の實質内に單に浮遊狀として支持せらるるに過ぎざるを以て全く不溶性なり、従前の如く蠟、脂肪又は石鹼等の物體を使用するときは溶劑の爲めに溶解せらるるにより色素の粉末は其生成物の表面等に不溶解の物質を形成するに缺點あり、隨つて實地使用に不便なりとす。

發明改良法の一例を擧ぐれば赤色泥狀二〇%アリザリン一〇封度、水牛ガロン、アンモニヤ(トワッドル八〇度)一封度、フーラー・ス・アース一封度、混合物體に更に蠟、石鹼、ゴム又はセラチン等を二封度添加し、完全なる混合物體を製造するにあり、而して豫め媒染せられたる織物に適用する事通常法の如し。

フラビン、ガロシヤミン等の染料に對しても同一なり、又アニリン染料に對する一例はメチレン・アルウ一封度・フーラー・ス・アース四封度醋酸一封度、水一ガロンを混合し、乾燥し、且之を粉末にす、之に蠟五封度を加ふるにあり、メチル・グリーン、サフラニン、ローダミン等の染料に對する應用法も亦同一なり云々。

ローランド氏

ローランド氏の報告に由れば粘土、陶土及び滑石に由つて複雑したる色素を吸収せしめて得たる顔料は其色素のみの状態に於けるよりも日光に對しては強し、又其被覆力に對しては滑石のものは粘土又は陶土よりのものに比して劣れり、云々 (Rohland Farben Zeit, 1912, 18, 522—523)

第七章 濾過淨水用

一 丹礬注入用水

丹礬注入用水
齋藤正平氏

齋藤正平氏は「丹礬注入用水」と題し工業化學雜誌第八編八七號(明治三八年五月)に氏の試験結果を報告せられたり。内淨水法に就て酸性白土と關係深き興味ある記事あり。左に其大要を報す。

酸性白土の詳細に就ては既に小林工學士本會誌上に報告せし所なり。其主なる特性を摘記せば本土は英國フーラー・ス・アース又は米國産フロリダ・アースに等しきものにして一種奇異なる性状を有す。即ち該白土を濕潤せしめリトマス紙に置くときは酸性反應を呈するも該白土を蒸留水中に浸漬振盪するも蒸留水は酸性反應を呈せず。該土を濾過淨水用に應用せしに其の結果見るべきものあるを以て其實験の概要を次に記す。

(一) アルカリ性反應を呈する不淨水を栓付硝子製圓筒に入れ之れに酸性白土を加へ後振盪すること數回之れを濾紙

にて濾過し濾液と丹礬を混和せしめたるも微濁も起らず。(二) 酸性白土と砂とを等分に混合せし層を通じて不淨水を濾過せしむるに幾分か其効果あるべしと雖ども完全なる効果を認めず。(三) 二重漏斗装置に依り六號水及九號水を酸性白土にて濾過せしめ丹礬液を混和せしむるも毫も沈澱物なく又微濁だもなし。本試験は單に實驗室の實驗にして大規模の實驗を経たるにあらず。故に該法を實驗注入工場に應用せんとせば二個の濾桶を使用せば可ならん。(四) 六號水を濾過せしめ前記丹礬を混和せしむるに潤濁又は微濁なし。(五) 結論、丹礬注入用水は從來の砂濾過法に據るも清淨ならしむるを得ると雖ども本用途に最も適當なるは明礬を使用し、汚物其他の炭酸亞爾加里土類を分解沈降せしめ、後砂濾過法に據るか又は從來の砂濾過樽中に酸性白土を使用し濾過するにあり。明礬と云ひ酸性白土と云ひ其價格に於ては頗る低廉且つ操作に於ても從來の方法に比し煩累なし、特に酸性白土は幾回使用するも毫も差支なきの利便あり云々。

鉛分除去

パンス氏報告

二 飲料水中鉛分の除去用として

大正三年一月 マーシャル・ビー・クラム氏及びヘンリー・デー・パンス氏の吸著力を利用して飲料水を清淨ならしむる試験報告豫報あり、左に其大意を記載す。

フリーラース・アース又は他の吸著性に富む物體を水に加へて充分能く振盪し、然る後濾紙を以て濾過するとき該水中に存在する鉛分を除去するを得べし。供試水は鉛管を通過し來りたる水にして無色透明然かも一立中に一・五厘の鉛分を含有す。水は毫も潤濁し居らざりし點より見れば鉛は恐らく眞の溶液として存在せるものならん、フリーラース・アースの使用量は一〇〇珎につき〇・〇五珎なりしも鉛分の全部を除去する事を得たり。飲料水中の鉛分は骨炭・輕石粉末等に由つて殺菌せんとする場合に二つの事情を考察せざる可からず、第一是等吸著性に富む物體の使用量の多

少、第二水と接觸せしめ置く時間の長短なり。

要するに水中所含の鉛分を除去するにはフリーラース・アース最も有効にして殺菌の目的を達するには骨炭粉末最も有効なり。

フリーラース・アースにて水を處理するときには水に一種の土臭き臭氣を與ふ、此弊を豫防するにはアースを熱して使用するか又は豫め少量の硝酸を含有する強鹽酸を以てアースを浸出し、後沸騰水にて充分能く清洗し、然る後使用すれば防ぐ事を得べし。骨炭末粉を以て水を處理する場合には毫も臭を水に與へざるものなり、但し取扱ひは困難なり、濾紙には多くの種類あり、是亦一種の臭氣を水に與ふる場合あり、故に豫め抽出し來るものあらば浸出し置きて使用せざる可からず。

吸著性に富む物體を以て水を處理し、且濾紙にて濾過するときには少量の水なれば直ちに飲料用水として適するに至る事を認む。旅行者(特に傳染病流行の際には)に此くの如き水の處理法も亦必要なるべきを信す云々(Jour. Ind. Eng. Chem., (1914 Jan. 7))

三 新濾水材料に就て

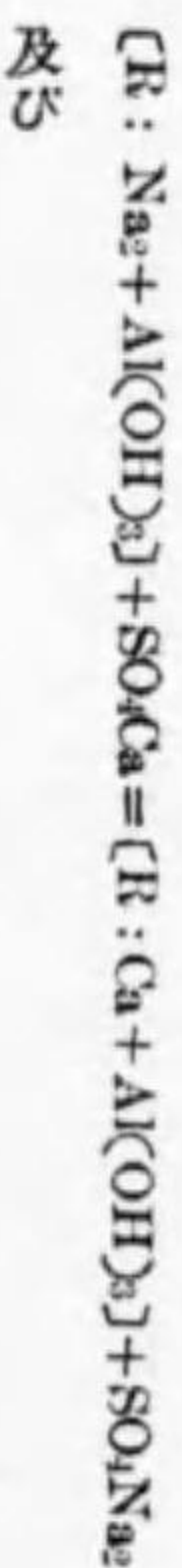
理化學研究所岡澤鶴治氏は「新濾水材料に就て」と題し大正一三年五月工學化學會第二十七年會に於て講演せられたり、講演要旨として同會六月號に掲載せられたるものを左に記す。

酸性白土の所謂酸性は之を構成する成分中のアルミナの幾分かが溶出し易き形態に於て化合し居るに依ること其主因なり、今白土を構成する主要なる根をRにて表はし是に鹽類溶液の鹽基と置換され易きアルミナが結合し居るものと考へ即ち白土を $R: AlOH$ と表はすと假定し是に炭酸曹達溶液を作用せしむれば

新濾水材料
岡澤鶴治氏



の如く反應してナトリウムは白土の組成中に結合す、其量白土に依りて異なれ共酸性強きものに於ては重量にて白土の一―二%のナトリウムを吸收す、斯くしてナトリウムを吸收化合せしめたるものを五〇〇度以下にて煨焼し（煨焼温度高きに過ぐればナトリウムは働かず低きに過ぐれば水にて崩解し坭狀となる）是を用ゐて硬水を濾過せば濾水は軟化するなり、軟化能消失せる時食鹽水を用ゐて濾過材を洗滌せば再び軟化能を回復するを見たり、反應平衡を略定せる結果に依れば此作用は恐らく



の如き置換反應なるべしと推斷せらる、而して酸性強き白土を原料として製造せば工業上の使用に堪ふる材料を製し得べし。

次にマンガン鹽溶液を以て白土(式一)若しくはナトリウムを化合せしめたる白土を處理すれば(式二)



の如く作用してマンガンを化合せる白土に變ず、是を更に過錳酸加里にて處理すれば



の如く作用して右式括弧内の如く物質を生成す、此物にて水を濾過せば有機物第一鐵鹽の如き物質は酸化除去せらる尤もナトリウムを化合せる白土より出發せばナトリウムは猶幾分殘存するが故にアムモニア等の如くナトリウムと

置換され得べき鹽酸も多少同時に吸收す、又白土質の吸着力も與り作用するが故に濾過水はバクテリアの大部分も吸着除去されて淨化せらる、是等の濾過量を略定せり、多量の水を濾過して遂に酸化作用微弱となるに至れば過マンガン酸加里の溶液を加へ數時間放置す、然る時は恐らくは次式の如く反應して再び酸化力を回復す。



然れども酸化マンガンが果して如何なる程度の酸化物になれるか又酸化力を消失せる時幾何の酸素を失ふかに就ては猶未だ定量的試験を了せず。

理化學研究所にては右新濾過材料を濾水劑クラリット (Clarite) と命名したり、東洋瓦斯試験所にて之を發賣し居れり。クラリットは強き吸着力と酸化力とを有する濾水劑にして溷濁、有色、臭氣、有機物、鐵分、アンモニア等を含有する爲め飲料として不良なる水を濾過するときは是等不純物は或は吸著され或は酸化せられ且バクテリアを同時に吸著除去するを得と云ふ。

最近理化學研究所彙報第三輯第二號(大正十三年四月)に猶右に關する岡澤氏の報告あり、クラリット製法は酸性白土に少量の水を加へ泥狀となし之れに微アルカリ性を呈するに至る迄炭酸曹達を加へ能く煉捏したる後乾燥す、此乾燥固塊を碎き二―三種の粒狀とし四〇〇度内外に於て一時間煨焼したるものなり、此物は即ち硬水を軟化するに效力ある濾水劑なり

B ヴィタミン

セーダール氏

第八章 ヴィタミンB吸著劑

大正七年一月アサートン・セーダール氏(Aherton Seidal)は「化學的分離法としてフリーラース・アースの應用」報文を米國化學會誌に掲げられたり一八頁に亙る長文なり、興味ある問題なるにより其大要を掲載することとせり。

近年に至りフリーラース・アースは脱色用として使用せらるゝのみならず、化合物の分離に用ひられんとする傾向あり。即ち

- 一、植物又は其浸出液よりアルカロイドの分離
- 二、複雑なる化合物よりヴィタミン(Vitamin)を完全に分離する事

前者に就いてはシグモンド・ワルドボルト氏(Sigmond Waldboh)の報告あり、一九一三年發行米國化學會誌三五篇八三七頁にあり、然れども従前は右二問題に就て溶液の如何なる状態の基に吸著劑を作用せしむる事が最も適當なるや等の事を論ぜず簡単に各種のフリーラース・アースをアルカロイド又はヴィタミンを含有する所の溶液と振盪吸著せしめたる實驗に過ぎざるなり、隨つて振盪時間、攪拌時間、濃度、他の物體の存在の影響等に關しては詳細なる記述を缺けり、産地異なるフリーラース・アースの吸著力試驗に就てはベルナート・ファンタス氏(Bernard Fantus)が一五年米國醫事協會第六四編一、八三八頁に報告せり、此報告の結果ロイド、リアセント(Lloyd's Reagent)と稱する

フリーラース・アース最も吸著力強大なり、(以下各種フリーラース・アースの吸著力の比較あり、第三編第三章に記載すれば此處に省略す。)

最近セーダール氏は醸造底面酵母よりヴィタミンBをフリーラース・アースに吸著せしむる方法を發表したり、大要次の如し。

新鮮なる醸造底面酵母に約同容の水を混じ之を九〇度に加熱し五分間此温度に保ちて後冷却を待ちて濾過す濾液一立に對し三〇瓦の割合にてフリーラース・アースを加へ三〇分間烈しく攪拌す、次に濾過するか又は遠心分離機を使用して固形分を分取す、之を水及び酒精にて充分能洗滌し完全に乾燥せしむ、此くして得たるものは約一・五%の窒素を含有しアデニンを含有せず、此物を以て鳩を飼育し實驗せるに自己醱酵せる酵母より普通の方法に依りて得たるものに比しヴィタミンBの含有量は約二倍なり(Our Ins, Brew, 1922, 744)

米糠及胡蘿蔔中のヴィタミン
衣笠豊氏
服部安藏氏

東京衛生試験所藥學士衣笠豊氏及び服部安藏氏は「米糠及胡蘿蔔中のヴィタミン研究報告」と題し藥學雜誌第五〇八號(大正一三年六月)に實驗結果を報告せられたり、酸性白土吸著法に依る有効成分の抽出に關する事項にして詳細なる動物試験結果をも附記せり。

フリーラース・アースをヴィタミン吸著劑として應用したるは一九一六年アサートン・セーダール氏を以て嚆矢となす、此事項に關しては大正八年二月著書第一版「酸性白土」中にフリーラース・アースを化學的分離法に應用する事の章下に記載し置きたり、今回衣笠、服部兩氏の精

細なる實驗報告は頗る興味あり且有益なりと信ず、左に其大要を摘録す。

フリーラース・アース及酸性白土は從來油脂工業等に於て有効なる脱色劑として應用せらるゝものなるが之をビタミンの吸著劑として應用したるは一九一六年シーデル氏を以て嚆矢となす。

一九一九年ウイリアムス氏は其成長にビタミンを必要とする、或一種の菌 (*Xerophilus Chieria*) (梅實、桃果等に發生する褐赤色の菌) を用ひてビタミン含量の比較定量試験を施行し其際種々なるビタミン含有原料より六五%酒精浸液を製出し之を稀硫酸酸性に於てロイド氏試薬 (Lloyd's Reagent) (酸性白土の事なり) と共に振盪しビタミンを吸著せしめ飽和バリット水を用ひて再び之を分離せしめたり。

一九二二年シーデル氏は酵母の自己消化液よりビタミンを吸著せしめたるフリーラース・アースをバリット水にて處理しビタミンを分離せしめ醋酸鉛を以て不純物を除去したる後其濃厚液に初め硝酸銀次にアムモニア性硝酸銀を加へて分割沈澱を行ひ精製したるに前者の沈澱中には主としてアデニンを含有し後者の沈澱中には鳩に對し強度の抗神經炎性成分を含有し其中より融點二〇五度を有するヒスチチンに酷似せる不明鹽基の硝酸鹽を粒狀結晶として捕へたるも本品は鳩に對し有效ならざりし。

一九二二年同氏は酵母に熱湯を加へ數分間加熱浸出するときは自己消化に於けるよりもビタミン含量多き溶液を得且つアデニン及自己消化によりて生ずる他の成分を除去するを得、前記と同様に處理し醋酸鉛にて夾雜物を除去したる後の乾燥エキスは僅かに其〇・〇一瓦を以て鳩の白米病を豫防し得べし、次に之より硝酸銀及アムモニア性硝酸銀を用ひて分割沈澱を行ふに乾燥エキスの約三分の一は銀化合物として沈澱せられ此中には抗神經炎ビタミンの約二分の一を含有せり、而して銀法によるビタミン沈澱の不充分なるは其銀化合物の稍水に溶け易き由るもの如しとなす、猶同氏はコロチウム膜を用ひて抗神經炎ビタミンの滲透性なることを確めビタミン分子の比較的簡單なる組成を有すべきを認めたり。

一九二二年ファンク及ツピン兩氏はシーデル氏のフリーラース・アース吸著法を應用し酵母の自己消化液よりビタミンB及びDを分離し得たり。

余等も亦米糠を主なる原料とし邦産酸性白土を用ひてビタミン吸著法の研究を行ひたるものなり、此報告の大部分は大正一一年三月藥學會例會に於て第一回報告として發表せしものなり。

實驗報告の項目は(一)酸性白土吸著法により米糠中の有効成分の抽出(二)米糠より得たる酸性白土吸著製品の動物試験(三)酸性白土吸著法により胡蘿蔔中の有効成分の抽出並動物試験(四)酸性白土吸著製品に對する呈色反應(五)酸性白土吸著製品の酵母増殖試験(六)酸性白土吸著成分のアルカリ類に依る分離試験(七)抗神經炎動物發育促進性並に酵母成長促進性各要素の關係に就て(八)結論なりとす左に右の内(一)(二)及び(八)の大要を按記す。

一 酸性白土吸著法により米糠中の有効成分の抽出 脱脂糠一〇斤を約三〇〇立の水に混じ約八〇度に於て三時間温浸し放冷後鹽基性醋酸鉛液を加へて不純物を沈澱せしむ、濾液中過剰の鉛は稀硫酸を以て之を除去す。

濾液を減壓のもとに蒸發濃縮し乾燥エキス状態となす、之に九五%酒精を加へて浸出液を製す、而して浸液の四分の一に相當する酸性白土を加へて二時間振盪し吸引濾過す、此際浸液は有機酸々性を呈す。

有効成分を吸著せる白土は之を乾燥しアセトンで洗滌しバリット水を加へて微アルカリ性となす、一時間振盪し吸引濾過して濾液を收む、此濾液を硫酸にて中和し低温にて蒸發濃厚ならしむ、此際多量の硫酸カリウムの結晶を析出したり、依つて之を濾別し酒精にて精製したり、本製品は糖固有の香味と苦味とを有し中性なるか又は微かに酸性を呈す、燐ウオルフラム酸又はタンニン酸によりて多量の沈澱を析出し直ちにピクラーチンを形成す。

脱脂糠一斤を温浸し浸液を鹽基性醋酸鉛にて處理し硫酸にて過剰の鉛を除去し低温に蒸發して少量となし酸性白土

を加へて振盪し吸引濾過し三%稀硫酸水にて洗滌し常法によりてパリット水にて分解し八%酒精にて精製す。
本品を三%の稀硫酸に溶解し三〇%の燐ウオルフラム酸にて沈澱を析出せしめ常法によりてパリット水にて分解精製するときはエキスの約半量に相當する製品を得たり。

二 酸性白土吸著製品の動物試験 體量三〇〇瓦を有する第二〇號の鳩を洗白米及水のみにて飼養し豫定の如く漸次衰弱せしめ二四日目に於て七五瓦を減じ危険状態に陥り其數日前より食慾なく脚部に障礙を生じ同目床上に自立不能となれり、同日午前一〇時水浸液より得たる酸性白土吸著製品〇・一瓦を注射せるに食慾増進して午後に於て體量三〇瓦を増加し爾後脚部の障礙も徐々に快復せり、原報には第一表甲乙の詳細なる表あれど此處に之を略して大要結果表示に止む。

日 數	白 米 飼 養	白土吸著製品〇・一瓦注射	休 止	同前同量注射
一日	二二日	二三日	二四日	二五日
二日	二二日	二二四夕	二四五夕	二四五夕
三日	二二日	二二四夕	二四五夕	二四五夕
四日	二二日	二二四夕	二四五夕	二四五夕
五日	二二日	二二四夕	二四五夕	二四五夕
六日	二二日	二二四夕	二四五夕	二四五夕
七日	二二日	二二四夕	二四五夕	二四五夕
八日	二二日	二二四夕	二四五夕	二四五夕
九日	二二日	二二四夕	二四五夕	二四五夕
十日	二二日	二二四夕	二四五夕	二四五夕

結論 上記試験成績に基き次の結論を得べし

一 酸性白土は米糠及び胡蘿蔔の水浸液より抗神経炎グイタミン並に酵母成長刺戟性要素を完全に吸著し之に石灰、パリット類を以て処理するときは兩成分共に分離せしむるを得べく其〇・一瓦は鳩の白米病を治癒し更に之より得たるピクラーチ分解製品は〇・〇一瓦にて效力確實にしてアルカリ類を以て処理せる後の白土中には抗神経炎成分を残存せず。

二 燐ウオルフラム酸沈澱法、フォリン反應、ミロン反應及びチアツオ反應の應用により抗神経炎グイタミン製品

の純雜の程度を概測し得べきを信ず。

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

第九章 アルカロイドの吸著劑

一 解毒劑

ベナルト・ファンタス氏は一九一五年報告して曰く

アルカロイダル・フーラス・アース化合物は胃に作用せず、然れども徐々に腸内にて分解せらるゝ、遲緩に且温和なる作用なりとす、フーラス・アースはモルヒネ、コカイン、ニコチン等に對し解毒劑の效を有す、但しストリキニン及びアニコチンに對しては其效薄し、ロイド・リアセントと稱して販賣するフーラス・アースはアルカロイドを吸著する力最も強大なり。(Bernard Fantus, Absorptive Power of Fuller's Earth, and Its Antidotal Value for Alkaloids, Jour. Med Assoc. 1915, 1338)

二 鹽酸モルヒネ製造上に於ける應用其他

東京衛生試験所製薬部石川靜逸氏及び高松吉太郎氏は「酸性白土によるアルカロイドの吸

アルカロイ

ド

解毒劑

鹽酸モルヒ

ネ

石川靜逸氏

高松吉太郎氏

著並にモルヒネ鹽及天然コデインの製造上に於ける其應用」と題し藥學雜誌第五〇五號(大正一三年三月)に實驗報告を載せられたり。

衛生試驗所に於ては曩にヌチブチン及びヌチブール製造試驗の際原料なるニコチンを阿片浸出液渣より分離抽出するの際酸性白土を使用し良好なる成績を得たるを以て兩氏は猶他のアルカロイドの分離抽出にも之を利用せんと企てモルヒネ製造の副産物たる天然コデインの製造に酸性白土を使用すること及び鹽酸モルヒネ製造の際最後に殘留する處の汚染母液よりモルヒネを回收精製するに酸性白土を使用することの良好なる成績を報告せられたるものなり、報文は簡潔明確なる要を得たるものにして第一章アルカロイドに對する酸性白土の作用第二章酸性白土中に吸著せられたるアルカロイドの抽出、第三章製薬上に於ける酸性白土の應用とし記述したり、報告中の一二を左に記載す。

一 鹽酸モルヒネ製造上に於ける應用 鹽酸モルヒネの製造を行ふの際多量に生ずる母液にして其最後に殘留するものは濃褐色越幾斯狀を呈し且モルヒネの含有量少く蒸發して放置する方法に依りては既に鹽酸モルヒネの結晶を得る事難きに至るべし、茲に於て鹽基として回収せんがためにアルカリ類を注加せんか全液樹脂狀となりて其處置に窮するに至るべし、かゝる場合の精製法としては從來明礬、石粉等を使用し來りしが何れも完全なる結果を得る能はず、此際酸性白土を使用すれば良好なる結果を得べし。

モルヒネ製造の際最後に殘留する褐色濃稠の母液は之を一旦冷却し析出する樹脂様物質を濾過し去りたる後約三倍量の水を加へて稀釋し之に酸性白土を加へ時々攪拌しつゝ、約三時間放置す、酸性白土の使用量は其場合に依りて一定せずと雖溶液一〇立に付三〇〇瓦を使用せば充分なり、後之を濾過す、モルヒネを吸著せる酸性白土は一回水を注ぎて洗滌し乾燥す、之よりモルヒネを抽出せんとせば煨製石灰(酸性白土五斤に付煨製石灰一斤)を適當なる容器に取り水を注ぎ乳狀となし之にモルヒネを吸著せしめて乾燥したる白土を加へ約五時間浸出の後濾過し濾液にクロールア

ムモニウムを加ふる時はモルヒネは類白色結晶粉末となりて析出し來るを以て之を濾集し乾燥に付すべし、此方法に據る時は樹脂様物質は白土中に殘留しモルヒネのみ抽出せられ爾後一―二回の再結晶により容易に精製鹽酸モルヒネを製する事を得べし。

コデイン

二 酸性白土の吸著性を利用し天然コデイン抽出製造試験

(イ) コデインの抽出及精製

モルヒネ製造後の母液に少時加温して遊離せるアムモニアを驅除したる後必要あらば之を濾過し、乾燥せる酸性白土を加へ攪拌しつゝ、約三時間放置(酸性白土の使用量は阿片二〇斤分の母液約一〇立に付五斤なりとす)したる後コデインを吸著せる酸性白土を濾集し乾燥して均等の粉末となすべし、次に適當の鹽中にて煨製石灰一斤に水を注加して石灰乳を製し之に前記コデインを吸著せる酸性白土の乾燥粉末を加へ攪拌したる後熱湯二〇立を加へ絶へず攪拌しつゝ、五時間攪拌の後濾過して之を合併し鹽酸を加へて弱酸性となす、茲に得たる鹽酸コデインの水溶液は最初使用せるモルヒネ母液の色相の濃淡に依り黄褐色乃至赤褐色を呈す、而して樹脂様物質其他の雜分は浸出の際白土中に殘留し溶液中に混有し來るものは極少量なり、次に此水溶液を減壓蒸發器中に於て濃厚となし約三立となるに至らば一旦蒸餾を停止して冷却すべし、然る時は器底に多少の沈澱物を生ずるを以て之を濾去し更に蒸發して溶液幾分粘稠となるに至り放冷し之に既製鹽酸コデイン結晶の少量を加へ攪拌放冷する時に鹽酸コデインは褐色泥狀をなして析出す、之を吸引濾過し充分に母液を去り、結晶を小なる蒸發皿に移し匙を以て粉碎するの後少量の酒精を注ぎて搓捏し吸引濾過を行へば鹽酸コデインの結晶は殆ど白色の外觀を呈するに至る。

鹽酸コデインの結晶は之を熱湯に溶解し獸炭を加へて脱色したる後放冷結晶せしめ吸引濾過す(濕潤結晶一分に對し熱湯二―五倍獸炭使用量二五瓦なり)之をA號結晶と稱す、母液は之を蒸發濃厚となし放冷結晶せしめ吸引濾過した

る後アルコール洗滌法を行ふ時は外觀殆んどA號と同一なるものを得、之を假にB號結晶とす。

以上A號及びB號結晶は之を水に溶解する時は尙幾分の著色を免れず、依て是等濕潤結晶一分に對し五分の温湯を加へ溶解せしめ之に獸炭二五瓦を加へ脱色すべし、清澄液をベツヘル内に移し充分冷却したる後三〇%ナトロン濾液を攪拌しつゝ、徐々に注加し溶液又消失せざる白濁を呈するに至らば注加を止め硝子棒にて器壁を摩擦するときコデインは細微の結晶となりて析出し來るべし、一時間放置したる後吸引濾過し充分に母液を滴下せしめたる後少量の蒸餾水を以て結晶を洗滌し洗液にクロールの反應なきに至らしむ。

上記の製造試験に據ればモルヒネ製造後の母液よりコデインを製出し得る量は原料阿片一〇〇瓦に對し平均〇・三七一%に相當す。

(ロ) 磷酸コデインの製造 右精製コデイン三四一瓦を使用して磷酸コデインの製造を試みたるに三九二瓦を收得せり、日本藥局方所定の試験に合格せり。

以上試験成績に依りモルヒネ製造後の母液五〇〇立(阿片一〇〇瓦)を使用して磷酸コデインを製造するに要する原料並に藥品の價格を算出すれば合計一一圓六六錢となる、本品一オンスの價格は〇・圓七四錢となる、猶副産物を利用すれば此價格を幾分低減せしめ得べし。

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

第一〇章 脱水縮合剤として酸性白土の應用

山本研一氏

アルコール
の脱水

著者は山本研一氏と共に酸性白土の肝油類に對する呈色反應を試験し酸性白土は從來知られたる作用の外に又或有機化合物に對して脱水、縮合作用をなすものなるを發見したり、肝油類以外の物質に對し猶二―三實驗したる事を左に報告すべし。

エチル・アルコールの脱水 酸性白土粒狀品を燃焼管中に充填し電氣爐に入れ豫熱して其水分の大半を驅逐し置き一方よりエチル・アルコールの蒸氣を吹送しつゝ、二五〇度附近に加熱し他方より發生する蒸氣を凝縮せしめたるに此處にエーテルの生成を見たり、此實驗に使用したる酸性白土使用量は二五〇瓦なりし、エチル・アルコール(九六%)使用量一〇〇瓦にして餾出液六六瓦なり、アルコール及びエーテルの混液なり、比重〇・八〇〇なり、此比重の大きなりしは酸性白土及びアルコールの脱水作用より生ずる水分ありしに基因す、餾液を分餾し七〇度迄の比重を検したるに〇・七八〇〇なりし。其後の研究結果は卷末付記に報す。

酸性白土による石炭酸とフォルマリンとの縮合 石炭酸四七瓦フォルマリン一〇〇瓦及び酸性白土二〇瓦の割合に取り之を圓底フラスコに收め湯煎上に逆流冷却装置を付して熱す、暫時にして酸性白土の層は黄色に變り最後に淡紅色を呈す、更に直火にて煮詰むるときは全く不透明なる煉瓦赤色の堅硬なる固形物を得たり、此物質はアセトンと振盪すれば其一部之

石炭酸とフ
ォルマリン
の縮合

に溶解するを以て未だ完全なるベークライトの如きものにあらずと雖其縮合樹脂物質なる事は明らかなり、收量六六瓦あり、之と全く平行試験として局方陶土粉末に就て試験したるも毫も此くの如き反應なきを見たり、酸性白土特有の脱水縮合作用なりとす。

將來興味ある應用方面は蓋し酸性白土を縮合劑として使用する點にあり、肝油の呈色反應の章に記したる如く強硫酸、酸性白土、無水鹽化亞鉛、無水鹽化アルミニウム、四鹽化錫、磷酸及び五酸化磷等は相互或有機化合物に對し同一作用をなすにより互に代用置換反應を試験する事を得べし。

第一章 空氣乾燥劑アドソール

酸性白土を空氣乾燥劑として使用せられたるは池田菊苗博士の發見考案に基くものとす、理學士磯部甫氏は「吸著による多量の空氣乾燥に付きて」と題し工人化學雜誌第一卷第二號(大正一〇年七月)に其實驗報告を記載せられたり、其後今日に至る迄アドソールに關する研究報告は理化學研究所彙報に數回收録せられあり、題及び研究者氏名を擧ぐれば左の如し。

○乾燥空氣に依る繭の乾燥貯藏に就きて(第二輯第一號)(岡澤鶴治氏) ○アドソールに關する

アドソール

磯部甫氏

海老原宗太

郎氏

研究(其一) 温度の透過度について(第二輯第五號)(磯部甫氏海老原宗太郎氏) ○アドソールに關する研究(其二) 印刷工場に於ける湿度の調節に就きて(第二輯第五號)(磯部甫氏) ○アドソールに關する研究(其三) 一般品物の乾燥について(第三輯第三號)(磯部甫氏) ○アドソールに關する研究(其四) 乾燥空氣による室内の冷却(第三輯第四號)(磯部甫氏海老原宗太郎氏)

右報告中の實驗方法及び試験成績は非常に興味あれども此處に一々之を記するを得ず、但しアドソールとは如何なるものか又其應用如何等に就いては此處に報告せざる可らず、城東生なる名にて「アドソールと其應用」と題し發明の日本(大正一二年六月號)に掲載しあるもの簡潔明瞭を得たり、大要を左に摘録す。

アドソールとはどんなものかそれは酸性白土を精製加工したもので濕氣を吸著する力が強い所から吸著(Absorption)よりとつてアドソールと命名したのだ、勿論理化學研究所で名づけたものであつて外國語では無いのである、酸性白土は工學博士小林久平氏の研究によつて世に廣まつたもので新潟縣北、東、南の各蒲原郡西頸城郡糸魚川地方、福島縣西白河郡、石川縣江沼郡、静岡縣加茂郡、青森縣南津輕及び中津輕郡、三重郡伊賀、山形縣鶴岡地方から産出してゐる、今後調査したら猶各地方に産出する見込が充分あるといふことである。

アドソールは無味、無臭且つ絶対に無毒無害で永久に變質腐敗の悞がない、そしてその濕分の吸著力は非常なものである、今次に理化學研究所で研究した諸物質ミアドソールの濕分吸著比較を示せば

諸物の水分吸着率

(全く乾燥せしめた目方で)

磁器粉	〇・三五%	アランダム	〇・四六六%	硝子粉	〇・五六七%
酸化クロム	〇・六六〇	アルミナ	一・一一〇	素焼	一・五〇〇
珪藻土	五・〇〇〇	粘土	七・〇〇〇	輕石粉	八・八八〇
杏實炭	八・三〇〇	胡桃實炭	一〇・〇〇〇	椰子實炭	一〇・〇〇〇
骨炭	一〇・四〇〇	松炭	一二・〇〇〇	朴炭	一二・六〇〇
檜炭	一二・七〇〇	煤	一八・〇〇〇	竹炭	二〇・〇〇〇
アドソール	二五・〇〇〇				

アドソールは理化學研究所で多大の費用と長年月の努力とを費して發明したもので、これを利用して常温度に於て完全に防濕乾燥の偉効を収むることが出来るのである、さうして本品は空氣中の水分を吸着するから細菌の生息に必要な濕氣を奪ひ従つて細菌の生存播殖を不可能ならしむるばかりでなく同時にアドソールそれ自身が細菌を吸着して死滅せしむる威力を持つてゐる、又アドソール應用の乾燥法は所謂無熱乾燥法で従來行はれたやうな火氣又は熱氣を用ふる乾燥と異つて熱度の爲めに蒙る腐敗變質損傷危險等の憂ひが絶対にないのである、であるから其用途も頗る廣く小は家庭の食料品、衣類、雜品の防濕乾燥から大は農産物、海産物類の乾燥、各種製造工業上の乾燥倉庫船艙、火藥庫等の防濕乾燥にまでも用ゐられる、さうしてアドソールは自身の重量の約三割に相當する水分を吸着する偉効があるから今假りに温度華氏八六度で湿度八〇%の空氣を四〇%の乾燥程度に、減ずるには一立方時に付約二匁、一立方呎に付約五〇〇匁のアドソールを用ふれば充分なのである、又特殊の裝置を應用すると物品若しくは空氣の湿度を低下することが出来るから室内冷却用としても用ゐられ夏季華氏九〇度の室内を七〇度位に低下することは極めて容

易である、事務室、劇場各種興業場、俱樂部、公會堂等に設備すると最も理想的の文化設備が出来るのである。

空氣が乾燥したかどうかを知るには鹽化コバルトを塗つた紙で試せば宜しい、此紙は濕つた空氣中では桃紅色をして居るが乾燥した空氣中では青色となる、此紙が赤くなればアドソールは已に充分水分を吸着し飽和の状態では以上吸着能力を持つて居ない、しかし能力がないと云つて之を棄てるには及ばない、之を一〇度—二〇度に熱すると吸着水分を發散してしまふのである、即ち炮烙が金網様のものに入れ火から少し離して熱し充分乾いた時に直ぐ罐か箱に入れて蓋をしてなるべく外氣に觸れぬ様にして冷すと再び吸着能力を恢復する、簡單に幾回となく能力を更新して反覆使用出来るのである、そこに又本品の特長がある。云々。

酸性白土を以て土藏内の普通の温度の空氣の全く濕つて居るのを充分に乾燥せしむるにはどの位の分量で足りるかと云ふに由來白土の濕氣の吸收力は其目方の約二割であるが假りに一割吸收するものとして一坪に對し一升二合あれば宜し、以上の割合で土藏内の面積に應じて酸性白土の量を増して行くのである、酸性白土を筒に入れ空氣を通じて乾燥せしむる時は乾燥と同時に空氣中にある極めて多數の細菌は殆んど全く吸着し去られて非常に健康に適する空氣となる、斯くして乾燥した空氣を倉庫に送れば貯藏品の濕潤を防ぎ細菌の發生を豫防することが出来る。

アドソール應用の乾燥機は東洋瓦斯試驗所長山本榮男氏に依つて發明された、工業用、家庭用の二種がある、其主要部分は乾燥室、通風機、吸着塔及びアドソール更新裝置から成つて居る、其應用の適例は(一)海産物の乾燥(二)農産物の乾燥(三)温室の乾燥及び湿度調節(四)菓子類の乾燥又は保存(五)石鹼工業此他製茶、製菓、染料製造、印刷、染色、製紙、紡績、火藥製造、寫真工業等應用の範圍は頗る廣く、電氣會社の變壓器などは組立てた儘簡單に而も完全に乾燥が出来る、又これ迄困難だつた船艙の乾燥も容易に出来る、土藏倉庫、書庫の乾燥などには本機を置いて他に其方法は無いのである、病院などにも是非備へ付ける必要があらう。云々。

第一二章 古新聞紙漂白劑ケラモコール

ケラモコール
岡澤鶴治氏

岡澤鶴治氏はケラモコールに依る古印刷紙漂白方法に關し理化學研究所彙報第三輯第二號(大正一三年四月)に其豫報を報告せられたり、大要左の如し。

酸性強き白土を稀薄なる蓚酸溶液に加へ之を少時振盪又は攪拌する時は膠狀物質を生ず、濃度は適宜に調節するを得べし、其濃厚なるものは恰も澱粉糊泥の如き状態をなし水にて稀釋するときは石鹼液又は牛乳様なる乳濁溶液を呈す、膠狀溶液の諸性質を具備したるものにして白土の解膠によつて生成したるものなり、此膠狀溶液をケラモコール(Ceramocoll)と命名す。

ケラモコールの原料としては酸性強き越後蒲原郡女堂産の白土を使用したり、重量にて酸性白土五部、蓚酸一・二部、水三〇部の割合の混合物を振盪し充分解膠したるものを試験に供し以て古印刷紙の漂白を試みたり。

先づ古新聞紙に水を加へ激しく攪拌し糜狀を呈したる時にケラモコールを加へて再び攪拌し、纖維に附着せる印刷インキは遂時ケラモコールに奪取され纖維は液よりも白く見ゆるに至る、攪拌を繼續し一方より新らしき水を加へ汚水を流出せしめ洗滌を行ふときは古新聞紙は次第に漂白せられ白紙抄造の原料に供し得るに至るべし、試験の結果古新聞紙漂白の際には其重量の四分の一乃至三分の一の白土を含有するケラモコールを使用すれば可なるを知るに至れり。

米國にては一九二二年コロイド狀粘土ベントナイト粉末を使用して古新聞紙漂白回收方法を講じたり、昨大正一二年二―三月の頃著者は山本研一氏と酸性白土粉末を以て古新聞紙の

漂白實驗を試みたり、酸性白土粉末のみを以て漂白するも可成漂白を得らるゝことを認めたり、勿論最初に充分能くビーターにかけて纖維を分離し置くこと肝要なり。岡澤氏の蓚酸溶液を加へて膠狀溶液とし之を使用する考案は最も興味あるものならん。

第一三章 其他の應用

石鹼

石鹼材料

十數年前石鹼付加材料として酸性白土を使用する事に就き實驗したり、當時牛込安永舎石鹼工場に於ても化粧用石鹼に實地添加することを試みられたり、然れども外觀肌目不良なりしたために到底發賣し能はざりしを以て休止せられたり、外國にては特にフリーラス・アース石鹼なるもの販賣せらる、此石鹼は五〇%のアースを調査せるものなり、特種の用途例へば機械研磨用としての石鹼の如きは酸性白土を添加するを得べし。エフ・エ・ウ・エ・ストーン氏(F. Weston)はコロイド狀粘土及び油脂の加水分解と題し一昨々年報告して曰くコロイド狀粘土を配合したる石鹼は水に溶解し易く又速かに泡立つ、又製造後直に使用に適す乾燥速かなり、又粘土の吸著性により遊離アルカリを吸著し石鹼のアルカリを減少せしむるものゝ如し、

又永く貯藏に耐ゆ是等の點より見るもコロイド狀粘土を石鹼に配合することは單に充填剤の役をなすものにあらず特種的美點を與ふるものなりと(Colloidal Clay and the Hydrolysis of oils and fats: Chem. Abst., p. 2734, 1921)酸性白土を石鹼に混和するときはその所含の游離アルカリを吸著し得るの利點あることに關し著者等も實驗せることあり。

粉末石鹼

大島恭平氏

粉末石鹼材料

大島恭平氏は數年前より特種の製法により粉末石鹼を製し之に酸性白土を配合しコロイド粉末石鹼なる名稱を付し發賣せられ居れり、粉末石鹼の用途は獨り衣類洗滌用に止まらず或ひは殺蟲用石鹼液原料として廣く用ひられ或はコンクリート施工の際に枠板分離用石鹼としても用ひらるゝに至れり。

食器洗滌用

食器洗滌用

粉末の儘食器洗滌用に適す、動植物油脂を吸著する力大なるを以て特に西洋料理に使用する器皿洗滌用に適す。

帝國ホテルの如きは廢棄油脂及び廢棄肉の量多し、是等より油脂を絞りに酸性白土を加へて脱色し油脂を回収し之を原料とし下等石鹼を製造したることあり。

洗粉用

洗粉用

髮洗粉は從來椿實殻の如きものを細末にせるものか又は布海苔、澱粉等を主原料とするものなりと聞く、近來澱粉と酸性白土等を使用するものあり、酸性白土のみを洗粉用として發賣するものもあり。

古ボロ漂白劑

古襪洗滌用

各工場にて一旦使用したる油浸みたる廢棄襪縷を集め之を清洗回收する業者あり、從來は襪縷を釜に入れ苛性曹達及び漂白粉液を併用して脱油したるものなり、數年前日暮里の斯業工場に於て苛性曹達の代りに酸性白土を使用せしめたることあり、結果頗る有效なりし何んとなれば工場よりの廢棄襪縷は主に機械油等の礦物油にて汚染せられ居るものなればなり。

製絨用

製絨用

古昔は製絨の目を充填するに使用せられたるなり、製絨の際地質を損傷せず少量の油垢を除去するに適用せらるゝものゝ如し、我陸軍製絨所等にも酸性白土を使用す。

水硝子

水硝子製造原料

酸性白土の特性の一は苛性曹達又は炭酸曹達の稀薄液の煮沸液に容易に作用されて水硝子

の溶液を形成するにあり此理より考察し酸性白土を水硝子製造原料に供せんと試み數回の實驗を行ひたり、但白土中の鐵分妨害をなし溶液褐色を呈し到底純良なる製品を簡易に得る能はざりし、然れども此方面に關しては猶研究の餘地あるべし。

滑石粉代用

滑石粉の代用

化粧料としてタルコン・パウダー盛んに使用せらる、近時此方面の代用品として酸性白土を試驗するものあり、ゴム工業に滑石又はカオリンを使用す、此代用にも亦供せらる。

充填材料

充填材料

製紙工業及びゴム工業の充填材用としても亦應用の望みあり、前者にありては先づ酸性白土の沈降速度を遅緩ならしむるために解膠作用を受けしめたるものを使用せざる可らずと思考す、壁紙の充填材料としても同一なり。此他外國にては蓄音機板の充填材又は絶縁成型物の充填材等にもフーラス・アースを使用すと云ふ。

アスフハルト充填料

石油アスフハルト充填劑

石油アスフハルト充填劑として酸性白土を混和することに就ては大正元年頃樋口濱藏氏實驗せられ又實行せられたることあり、寒水石、酸性白土及び廢棄炭酸石灰(日本醋酸製造株式會社アセトン製造の際生成せるもの)等に就て試験せられたるが

高桑藤代吉
氏
岸文雄氏

粉末状態の比重の關係より寒水石粉末を最良と断定せられたり。大正一二年九月工學士高桑藤代吉氏指導の下に岸文雄氏は石油アスフハルトに就て實驗せられ其充填劑に就ては左の如く報告せられ居れり。

充填材は實驗の結果余は非品質微細末にして石油アスフハルト中にてコロイドの性質を有するものを最も適當と認む、此條件の下にて余の實驗せる範圍にては酸性白土を最良と認む、猶充填材として加へたる物質が後に或種の化學變化を受けて硬化作用をなすが如きものあり、是等も共に良好なる充填材なりと認む云々。

糖化力増進
喜多源逸氏

酵素の糖化力増進

工學博士喜多源逸氏等は――二加水分解酵素に對する蒲原白土の影響と題し報告されたり糖化の際に蒲原白土の水浸液を加ふるも酵素糖化力に對し何等の作用を呈せざるも白土其儘を添加するときは一の酸の如く作用し糖化力を増す此性質は工業的糖化を行ふに酵素を活性化せしむるに利用し得べし何んとなれば鹽酸使用の場合と異なり後處理法としてアルカリにて中和する必要なく頗る便利なればなり。(京都大學紀要)

其他 製革工場に於て脱石灰工程に於ける應用、巴布用、食品著色料色素の鑒定劑、冷水ペイントの材料等にも亦使用せらるべし。

第一 事業・工場産額及び価格

酸性白土工業 現時酸性白土は石油工業及び油脂工業(特に硬化油工業)には必要無く可からざるものとなれり、此他酸性白土の應用せらるべき方面實に多きに達せり、而して酸性白土其物は研究の價值ある興味深きものなり、酸性白土は通常の粘土類と全く異なり一種特別の性質を具備す、近年に至り同人山本研一氏のX線觀察研究により邦産酸性白土の構成は英フーラー・ス・アース及び二三年前より製出發賣せる獨逸産脱色用土等と全く同一なる事確定さるゝに至れり、而して外國に於ては白土屬に關する研究極めて少く其構成に於て其成因に於て其應用に於て本邦に於けるが如き詳細なる研究を見ざるなり、白土屬粘土類の成分・成因及び性質を闡明ならしむる事は一面理論化學・粘土化學又は土壤化學上に非常に光明を與ふるものと信ず、幸本邦に於ては酸性白土の研究者頗る多し、従つて是等研究の成果は各種各方面の應用を發見誘導するに至れり、著者の切望する處は一方研究者は益々研究を進むべく一方當業者は益々優良なる製品を製するに努力せられん事にあり、將來は獨り今日の如く南洋及び支那・印度方面に輸出するのみならず進んで北米・南米及び歐洲にも我酸性白土

工場

の輸出を實現せん事を待望するものなり。

工場 大正一五年以降從來の工場にして休止せるあり、又は組織を變更せるあり、又新に新潟・福島・宮城・岡山・静岡・廣島の諸縣に白土工場を設置せるものあり、今一々是等を掲載せず、單に現今主要なる營業者・採掘地・各工場一ヶ年生産能力(俵數)及び著者等が夫々研究報文に記載せる「白土名稱」を併記すれば左表の如し。

營業者	稼行地	著者の所稱	工場一ヶ年生産能力(俵)
白土專賣商會	新潟縣北蒲原郡川東村小戸字白坂	小戸白土	九六、〇〇〇俵
蒲原白土工業所	字大澤	小戸大澤白土	一二、〇〇〇
東柏商會	東蒲原郡三川村字岡澤	岡澤白土	一二、〇〇〇
樋口商會	字五十澤	同	一二、〇〇〇
三共商會	字佃越	同	六、〇〇〇
越後酸性白土工業所	西頸城郡今井村字須澤	糸魚川白土	五〇、〇〇〇
水神白土合資會社	同	同	三〇、〇〇〇
帝國白土株式會社	同	同	二四、〇〇〇

帝國白土株式會社	石川縣江沼郡那谷村	那谷白土	三六、〇〇〇
加賀白土工業所	同 勅使村字榮谷	山代白土	一二、〇〇〇
山形礦產物商會	山形縣東田川郡黒川村松根	鶴岡白土	三二、三〇〇
昭和自土合資會社	岡山縣苫田郡院ノ庄	岡山白土	一三、〇〇〇

右の外各散在せる工場の製造能力を一四、七〇〇俵と見るときは合計一ヶ年生産能力三五萬俵となるべし、今實際の生産高は能力の八〇%に相當するものと見做せば二七萬俵となる、一俵二〇貫入れとすれば一ヶ年生産量約二萬英噸となるべし、右表記生産能力は夫々營業者より報告を受けたる數字を掲げたるものなり、但し東柏・樋口・三共の三社は著者の推定量なり。

商品名 各製造所に於て區々の名稱を付す、小戸^{オド}地方にては「蒲原白土」又は「酸性白土」と稱し糸魚川地方にては全部「酸性白土」の名稱を使用し石川縣那谷産は「アドサイト」と稱し榮谷産は「アドリット」と稱す、輸出品は「Japanese Acid Clay」と稱す。

脱色用土 産額

脱色用土産額 著者等は米國フロリダ・アース英國フーラー・アース及び獨逸のプライへ

商品名

- 日本 (酸性白土) 二二、〇〇〇英噸
- 英國 (フーラー・アース) 二五、〇〇〇
- 米國 (フロリダ・アース) 三二〇、〇〇〇
- 獨逸 (脱色用土) 四二、〇〇〇

エルデ(昔時はワルケル・エルデと稱せり)等は共に我酸性白土と類を同一にするものなる事を確定したり、是等脱色用土類の一ヶ年生産數量を推定比較すれば左の如し。

獨逸脱色土 用

獨逸脱色用土 (Breicherde)に關し記する必要あり、一九〇九年獨逸バイエルン地方に一種の粘土發見され「ババリット」なる名稱の下に脱色用土として發賣されたり、大正一一年著者之を入手檢せるが脱色力は遙かに我酸性白土に及ばざりし、然るに昭和六年春獨逸産フランユニット(S)を入手檢せるも是亦同一結果なりし、著者は昭和三年紐育市サルモン兄弟商會より獨逸活性土(German activated clay)を入手したり、又其後大阪武田長兵衛商店輸入の「獨逸酸性白土」を入手したり、本年に至り更に直接獨逸より「フランユニット(KL)」「テラナ」「トンジル」等の脱色土を入手したり、是等は何れも前記バイエルン産粘土を活性化して製造せしものなる事明記しあり、是等に就て實驗せしに石油類に對する脱色力は

何れも遙かに従來のフロリス・アース、フロリダ・アース又は我酸性白土よりも優れり、活性化の方法は單に鹽酸を以て粘土を處理し酸化鐵等の不純物質を除去するにありて既に昔時より知られたる方法なるが工業的大規模に之を製出版賣するに至りし事は推賞に價するものと思はる、元來脱色用土に關係しての單行本としては著者の「酸性白土」のみなりしも近年獨逸に二―三の單行本發刊さるゝに至れり、但し其内容記事は簡單にして用途は専ら脱色用の事項に限られ著者の記載せる各種の用途竝に學術的方面の研究事項等極めて少きものなり、後章文獻に其書名を記し置きたり。

種類

製品の種類 著者の入手せる米國フロリダ・アースは大體粒の大小により五種類に種別され居れり、本邦に於ける製品は粉末及び粒狀の二種なり、一般石油脱色用には粉末を石蠟精製には粒狀を使用す、獨逸活性土各種は何れも皆粉末なり。

價格

價格 年々多少の高低ありて一様ならず、米國フロリダ・アースを見るに一九二八年一年山元元に於ける平均價格一噸二三弗五七仙なり、今我二〇貫入一三俵半を以て一噸に相當すると見るときはフロリダ・アース一俵の山元價格は約二圓に當る、而して現時我酸性白土山元元に於ける一俵の價格は大體一圓二〇錢―一圓五〇錢位なるべし、東京大阪等の市場に於け

る價格は山元よりの運賃を加算す、従つて市價一俵は大體二圓内外なり、小口販賣の場合は多少高價なり、又輸出品は二重俵包装なるを以て是亦稍高價を示せり、今大量生産を圖り燃料の節約・機械装置の改善をなし合理的經營法を取らば遙かに白土の生産費を減じ得べく輸出は獨り支那・南洋諸島に限られず露國及び合衆國迄も輸出を見るに至るべし、而して一面白土工場に於て速かに酸處理法により獨逸産活性化土に匹敵する品位のものを製造するを急務とす。

販路

販路 海外輸出先はマニラ・英領ボルネオ・メダン・シドニー・印度方面・ハルビン及び南滿洲等なり、内地に於ける販賣先は石油工場・製蠟工場・硬化油製造工場其他白土應用各種工場なり。

包装

荷造り法 輸向きは二重俵、ハトロン紙入れ、夕方正味二一貫入一三俵を以て英一噸とす、内地向きは一重俵、ハトロン紙袋入れ、夕方正味二〇貫入一三俵半を以て英一噸とす。

第二 製造法及び活性化法

製造法 本篇に記せる如く我國の白土製造装置は極めて簡單なり、即ち粘土を採掘し鐵板上にて直火加熱乾燥し次に之をロールにて小豆大に碎き更に石臼にて磨碎して粉末とし之を回轉絹篩にて篩別して粉末製品となすにあり、粒狀製品は其篩目を適宜撰擇すれば可なり、白土專賣商會にては原土の一部分乾燥に小型回轉爐を使用せり、又加賀白土工業所にては石臼を使用せず鐵製デスインテグレーター及び風箏を使用す、又那谷に於ける帝國白土株式會社は原土の一部分を乾燥するに電熱を利用せり。合衆國に於けるフロリダ・アース工場は多くは大石油會社の經營する處なるを以て頗る大規模のものなり、合衆國には酸處理粘土(Acid treated clay)あれど未だ廣く使用せられざるが如し。

活性化法 酸類にて粘土を處理し吸著力或は脱色力を増進する特許法は昔時より數多あり、ペラニ氏、ロイブ氏、エッカルト氏、ヒブラ氏、ポーター氏等の特許あり、東北大學・八木次男氏は酸性白土に對し酸又は王水を以て本質以外の鹽基を除くときは吸著力を増進すと説けり、東大・田中芳雄博士・桑田勉氏の特許方法は白土を鹽酸瓦斯にて處理し之をアルコールにて洗滌し完全に濕分を去るにあり、理化學研究所・磯部甫博士の特許方法は濕分及瓦斯分を吸著する強力なるものを製する法として白土に吸著せられ居る酸性鹽又は鹽基性鹽を水に

て溶出除去するか又は酸或は酸性鹽若くはアルカリ或は鹽基性鹽にて中和せしむるにあり、東京工業試験所・重宗亮一氏の特許方法は白土をコロイド・ミルにて細粉にし水中に分散せしむるにあり、日本石油株式會社・水田政吉氏等の特許方法は硫酸にて白土を處理するにあり。一定の酸處理法を以て直に種類を異にする原粘土に對し一様に應用して同一良好結果を得べしと思はれず、従つて處理せんとする原土の成分・性質等を先づ研究するの必要あり、著者等は獨逸産原料粘土は我酸性白土と同一のX線廻折線を示すものなるを見たり、著者等は酸處理法に關し精細に研究しつゝあり既に大體完了せるを以て近日中に報文として發表すべし、山本研一氏・大坪義雄氏の實驗結果は大體下記の如し、酸性白土類活性化に對しアルカリ溶液處理は白土中の非晶質珪酸を溶出するを以て活性化せず、活性化は酸を必要とす、無機酸としては鹽酸、有機酸としては稀酸最も適す、鹽酸の濃度は20%を最適とす、處理溫度は少くとも九〇度以上を必要とす、此度以下にては活性化度著しく減退す、酸の使用量は原料白土の種類に依り差違あれども大體上記濃度のもの原土に對し二―四倍を要す、此處に活性化度と言ふは石油及び油脂類に對する脱色度・吸著度を意味す。

大島恭平氏は漂白粉溶液により酸性白土を處理する方法實驗中なり、此處理によれば白土

中より滿俺のみ溶出せらる、著者の經驗に依るに桃紅色白土は脱色力劣れるを見る、白土成因に於て滿俺現存する時は其結晶形狀に影響を與ふるものにあらざるか。

獨逸活性化土の製法 其一例の概要を記すべし、先づ原土(南部ババリヤ産)を採掘し(場合に依り水篩して砂土を除く)之を木製樽に收め水を加へて適當の稠度となし適當量の鹽酸を添加す、鹽酸は乾燥粘土一〇〇に對し鹽酸(HCl)として二八—三〇%を要すと言ふ(假りに一日一〇噸の粘土を處理すとせば工業用鹽酸二〇度のもの約一〇噸を要する割合となる)木製樽内に二—三氣壓の蒸氣を吹送して二—三時間煮沸加熱し溫度約一〇五度に至らしむ、次に之を濾過機にかけ三氣壓内外の壓力にて壓搾して水を去り泥片となす、約六時間に互り數回水にて洗滌し酸を洗ひ去り後約一三〇度位に乾燥し之を篩にかけて一八〇「メツシ」粉末とするにあり、精細は Ascar Kausch "Das Kieselauflagel und die Bleiherden" にあり、又本年七月發刊の Industrial and Engineering chemistry 誌上 O. Burghardt "Activated Bleaching Layer" に掲記しあり、上記一例の原土の成分は珪酸五三・九%、礬土一六・三%、酸化鐵三・八%、石灰〇・九%、苦土〇・八%、アリカリ其他〇・八%、熱灼減量一一・四%、水分一一・一%なり。本邦に於ける酸性白土工場の現況は餘白なきを以て省略す。

合成白土 合成白土に關しては磯部博士及び龜山博士等の報文あり、龜山・岡兩氏に分を記す(要旨)(一)電解透析法により純粹なる珪酸溶液を作り其より珪酸ゲルを作り之にて酸性白土の諸作用を検したるに大部分の作用を具備せり唯酸化酵素的作用を有せず(二)珪酸溶液に膠狀質水酸化アルミニウムを添加しアルミナ含有珪酸ゲルを作れり(一)の場合に比し酸性強く沈降性優れど肝油呈色反應稍劣れり酸化酵素的作用なし(三)省略、以上の如く酸化酵素的作用以外の諸作用を具備せる白土類似物質を得たり、云々。

第三 產地・地質及び成因

產地 著者は其後山本研一氏と共に各地踏査の結果新に白土產地と確認したる主なる個所左の如し。

秋田縣仙北郡荒川村地内——秋田縣羽後境驛より荒川銅山に至る通路附近數個所に露頭あり、即ち上荒川米森山・面日・横道・畑山等一帶是れなり、特に横道大切通しの黑色頁岩厚層は酸性白土と粘土の混合物にして石油成因説に關聯し注意すべきものと思惟す、斯產地の探究に際し進藤彦松氏を煩はせし事多し、此產地の白土の詳細は早稻田應用化學會報(昭和五

年六月分)に記載せり。

鶴岡白土

山形縣東田川郡黒川村松根——斯産地は既に一〇餘年前に發見採掘せられ居りし個處なるが予等四邊一帯を猶踏査し其の賦存を認めたり、而して黒色頁岩・燧石質頁岩の存在を知り白土の成因を説明するに大なる便利を得たり、斯白土は現在山形礦産物商會豊田仁藏氏の手により採掘販賣せられ居れり。

那谷白土

石川縣江沼郡那谷村地内——斯産地は一〇年有餘年前著者の踏査せる個所なり、原土は桃紅色を呈す、新潟縣南蒲原郡森町村字名下産と同一なり、採掘地には蛋白石を産す、帝國白土株式會社の稼行地なり。

山代白土

石川縣江沼郡勅使村榮谷地内——現今の採掘地は昔時の採掘地の南方丘陵一帯に互りし個所なり、加賀白土工業所の採掘地にして昔時は山上郁太郎氏の經營なりしも今日は出口王仁三郎氏の經營する所なり。

小松白土

石川縣能美郡苗代村地内——小松町の南方一里餘の丘陵中に白土を産す、西田源六氏の導により探究せり。

能美白土

石川縣能美郡山上村地内——辰口鑛泉を距る數町の個所に白土を産す、斯白土は品質佳良

なるが如し、四隣に瓦焼き工場多し、鶴來町中泉一次氏の導によりて探究せり。

加茂白土

静岡縣加茂郡朝日村大加茂地方——加茂郡内各所に酸性白土を産す、大加茂産のものは桃紅色を呈し前記森町村名下産又は那谷産白土と同一種なり、又淡黄色のものも産す、概論すれば伊豆地方は新潟縣・石川縣等に於けるが如く量豊富ならざるが如し、又概して石油脱色力に於て市販白土に一步を譲るべしと思はる、同縣大仁町近傍にも亦白土を産し採掘せるものあり、予等未だ探究せず、大仁白土に關しては理化學研究所彙報に屢引用しあるを以て同所に就いて聞合せ見たるも其産地の詳報を知るを得ざりし、又數年前同縣磐田郡敷地村に於て日東白土工業所なるものあり、斯産地を踏査せるが賦存量少く到底採掘の價値なしと斷定したり。

右之外其後實驗の結果品質の良否は論せずとし酸性白土なりと斷定したる粘土産地を擧ぐれば、新潟縣北蒲原郡笹岡村今板地方、同縣南魚沼郡中之嶋村柄澤地内(高橋中氏寄贈)、宮城縣刈田郡白川村内親(宮城白土合資會社)、福島縣信夫郡飯坂町近傍中野村、同縣猪苗代湖近傍、青森縣西津輕郡深浦村湯澤、岡山縣苫田郡院庄村、岡山縣都窪郡妹尾町箕嶋村、鳥取縣岩美郡本庄村、島根縣簸川郡田儀村、群馬縣北甘樂郡富岡町近傍黒岩村、茨城縣那珂郡長

倉村等なり。又東北大の高橋純一氏は能登半島の白土産地を報せられ九大の奥野俊郎氏は福岡縣の白土に就て報せられ居れり、又臺灣にも白土を産するが如く之に關しては臺灣總督府中央試験所畑忠太氏の報告あり、酸性白土は石英粗面岩賦存地に廣く分布され居るも其品質優良なるものは少し、従つて今日の處先づ酸性白土の産地としては新潟縣北蒲原郡地方並に西頸城郡地方、石川縣及び山形縣等なるべし。

地質及成因

地質及成因 酸性白土産地の地質及び成因に關しては本篇中に詳記せるが昭和年間に入り山本研一氏と共に前記各産地其他を踏査し著者の所説を益々確むる事を得たり。

酸性白土産地地質を大觀するに殆んど皆石英粗面岩の露出地附近にあり、而して第三紀層に相接する地點に多し、白土産地附近には眞珠岩及び瀝青岩を産す、是等は皆石英粗面岩の一種に屬す又玉髓及び蛋白石等の非晶質珪酸を産す、又産地附近には温泉ある場合多し、又附近には陶土、磁土を産す、是等の實例は此處に省略す。

酸性白土も普通の粘度と同様に(一)残留白土(第一次白土)及び(二)漂積白土(第二次白土)の二種あり、産地の多くは残留白土(塊狀)にして漂積白土は少し、漂積白土として産出するは獨り小戸大澤白土あるのみ他は何れも塊狀をなして産す、第一次酸性白土の礦床は地質學上

石英粗面岩と第三紀層との接觸地點に産出するものなる事益々判明せり、母岩は主として石英粗面岩なり、加藤武夫博士によれば東北地方に於ける石英粗面岩の迸發は第三紀下部層(miocene)の生成時なりと、前記第三紀層は即ち第三期下部層を意味す、此事は本邦石油成因に關係ありと思惟するを以て此處に附記す。結局酸性白土の分布地帯は石英粗面岩の分布地點と同一にして特に本邦特産の黒礦礦床の生成時代と或關係を有するものと考へらる、油田地下層に存在する所謂黒色頁岩なるものは酸性白土及び粘土の推積變化したるものなり、此の事に關しては更に後に記すべし、一般に礦床の生成には岩漿分化作用・氣體作用・接觸變質作用・交代作用・化學的沈澱作用・風化作用及び堆積作用等あり、而して多くの場合に前掲の作用互に錯綜して礦床を形成するものなりと稱せらる、予は酸性白土の生成は右の内主として岩漿分化作用・氣體作用及び化學的沈澱作用等に依り完成せられたるものと考えらるものなり。第三紀層を貫きて今日の石英粗面岩を形成すべき所の岩漿迸發したる當時を想像するに、熱水も亦作用に預るべし、而して是等は多くの場合に高壓高熱を受く、冷却し且壓力減退するに従ひ結晶を成すべきものは順次其成分の如何により次第に結晶形を取るべし、此際曹達長石を形成すべき成分と熱水とに互に作用して此處に一種の複化合物たる酸性白土(珪酸ア

ルミニウム鹽と非晶質珪酸)を形成し外觀ゲル状を呈する物質を生成せる事を想像し得べし、一方には又石英粗面岩にして長石の部分丈けが酸性白土化せるもの亦多く見受くる處なり、是等は其生成當時曹達長石・石英・雲母等の集成略成れる際に形成せられたるものと見做すべきものと思惟す、北蒲原郡大槻産白土に接する縞状流紋岩、糸魚川白土に夾雜する微粒酸化鐵、那谷白土中の蛋白石等は成因上大に好資料と思はる、酸性白土に接し食鹽の如き中性鹽存在し高熱の作用を受くれば此處に鹽酸瓦斯等の酸を形成す、是等發生瓦斯は礦物集成上大に考究に値すべき事と思はる。

猶著者及山本氏報「酸性白土の成因及本質」工化第三七六號昭和四年六月參照あらん事を望む。

第四 物理化學的性質

酸性白土の物理化學的性質に關しては著者及び共同研究者の研究報文あり、其主要を記すべし。

電氣泳動

(一)電氣泳動 白土の粉末を水中に浮遊せしめ置き之を電場に置くときは粉末は水中を泳動

す、此際白土粉末は陽極の方に移動す、即ち白土は陰性ゾルに屬す、活性炭素粉末とは全く反對なり。電氣泳動速度は每單位電位降下に就て毎秒次の速度を有す、小戸白坂白土 1.10×10^{-6} cm 蛙目陶土 14.7×10^{-6} cm. 苗木陶土 22.4×10^{-6} cm. 之によつて見るも白土は他粘土と異なれり、詳細略す。

電氣滲透

(二)電氣滲透 F. Choucrours Endosmometer を用ひ各種粘土及び白土類に關し實驗したり、白土類は他粘土類に比し最も滲透度大なり。

蒸氣壓

(三)蒸氣壓 Isoteniscope を使用し測定したり、白土類は他粘土に比し一般に蒸氣壓大なり、蒸氣壓測定に關しては理化學研究所岡澤鶴治氏の報文あり。

電解質添加による凝結

(四)電解質添加に依る凝結 白土を懸濁状態に保ち之に電解質を加ふるときは白土沈澱を促進す、此場合白土は陽イオンを吸著して電荷に變化を起すに基因するものなり。元來白土は水中にて沈降し易し然れども數回洗滌電解質を去れば沈降せざるに至る。

吸著現象

(五)吸著現象 鹽基性色素溶液・硫酸キニーネ溶液又は鹽化バリウム溶液に對し白土の吸著現象を検したり、其結果白土は吸著現象を示しフロインドリッヒ氏の吸著平衡式に合致せるを見たり、猶山本・石川兩氏は石油類に對する脱色力に關し詳報せられたり、又斯現象に關し

限外顯微鏡
實驗

ては九大奥野俊郎氏の報告あり。

(六)限外顯微鏡に依る實驗 (結論) (一)酸性白土屬數種及粘土類・コロイド狀炭素・シリカゲル・其他に對しカーチオイド限外顯微鏡に依り寫眞を撮影したり、又ツァイス製間隙限外顯微鏡に依り各供試品の粒子の大きさを測定したり (二)暗視野下に於て白土を視るときは多數の膜層ある粉雪狀膠質にして他粘土類と異なる事寫眞に示す如し (三)白土屬は微細なる粒子より成り立し其小粒子の半徑は大體 1×10^{-5} cm. $\rightarrow 2 \times 10^{-5}$ cm. の範圍内にあり (四)白土屬を三〇〇度煨焼するも未だ著しき組織の變化を見ざれども五〇〇度に煨焼するときは組織一變し特有の粉雪樣構造を消失し塊狀透明質を形成す。

(七)水に對する吸濕熱 (結論要旨) (一)酸性白土二種・陶土・フローラスアース・及びフロリダアースに對し電氣熱量計を使用して水に對する吸濕熱を測定したり (二)フローラスアース・フロリダアース及び酸性白土の吸濕熱は概して高く 10 cal/g 以上を示し陶土其他は約其半量なり (三)前報の如き酸性白土は小粒子より成る、バーフス氏は吸濕熱は表面積に比例するとの説を唱導せるが此實驗の結果も亦大體之に符合するを見たり。

(八)テレピン油並にaピネンに對する反應熱 (結論要旨) (一)吸濕熱測定と同一なる装置を使

吸濕熱

テレピン油
に對する反
應熱

用し白土數種・フロリダアース・フローラスアース・蛙目陶土・珪酸ゲル及び獸炭等を使用しテレピン油並にaピネンに對する反應熱を測定したり (二)酸性白土屬は何れも他の陶土・脱色炭・珪酸ゲル等に比し著しく反應熱高きを特徴とす (三)常溫・九八度乾燥・一三〇度乾燥の白土試料に就て反應熱を検するに白土屬は乾燥度高きに從ひ上昇度増加す、然るに陶土其他は其増加少し (四)酸性白土中にありて糸魚川白土は概して反應熱量高く小戸白坂白土に比し格段の相違あり、又其反應状態を検するに極めて反應時間永く數時間に及ぶも猶發熱を繼續す、此點は水に對する吸濕熱と全く異なるを見たり。

(九)熱天秤に依る酸性白土中の水分測定 (結論要旨) (一)酸性白土四種・フローラスアース・フロリダアース・蛙目陶土・珪酸アルミニウム・珪酸ゲル・コロイド壤土及びアルミナゲルを供試品として是等に對し熱天秤に依り水分放出量を測定し夫々其等加熱曲線を調製したり。

(二)酸性白土四種・フローラスアース及びフロリダアースは大體加熱曲線の形狀を同ふす、何れも一〇〇—一七〇度に含水分の大部分(所謂ゲル状態の水分)を放出す、後暫らく水分放出量減少し四〇〇—七〇〇度の間に於て加熱曲線に階段狀變化を與へて殘餘の水分を放出す (三)陶土の加熱曲線と酸性白土の加熱曲線とは全く其形狀を異にす、前者は結晶水を放出する狀

白土中の水
分

態を明かに看取し得べきも白土に於ては此の如き曲線を見る與はざるなり、而して白土屬の加熱曲線は珪酸ゲル又は珪酸アルミニウムゲルと極めて類似するを見る、此事實は酸性白土屬は元來其成因に於てゲル狀物質なりし事を肯定せしむるものと思惟す。

(一) 吸著に依る石油類の脱色 (第一報)(結論)(一)酸性白土に依る石油類の脱色にフロインドリツヒ氏吸著式を適用するに能く實驗結果と一致することを確めたり (二)被吸著劑の量を一定して初濃度を種々に變更したる場合と初濃度を同一にとりて吸著劑の量を變更したる場合に就て實驗したる結果兩者能く一致したり、此結果石油類並に動植物油脂の如き溶劑を以て初濃度を變更し能はざるものに付ては後者を採用する方便なり、但し此場合には吸著曲線の範圍通例擴大せらるゝを以て平衡濃度を餘り過大或は過少ならしめざるを要す。(第二報)(結論)(一)酸性白土五種・小金井壤土・フローラスアース・フロリダアース・獨逸活性土・珪酸ゲル・脱色炭・及びノーリツト等の石油類に對する脱色作用に就て實驗したり、而して白土類の石油に對する脱色作用は主として吸著に基因することを確めたり、其脱色度はフロインドリツヒ氏吸著實驗式に能く適合す (二)石油類の脱色力を比較するには脱色後に於ける最終濃度を考察せざる可らず、即ち可及的同一の最終平衡濃度の下に其脱色力を比較するを要す、正

確なる脱色力を求めんにはフロインドリツヒ氏式に依り其示性恒數 k 及 a を決定せざる可らざるも便宜上種々の異なる最終濃度に於ける脱色力を同一最終濃度の下に於て比較決定し得べき計算式を使用し得べし (三)系を異にせる石油炭化水素例へば西山産重油・秋田産重油・加州産重油の如きもの、脱色曲線を求むるに最終濃度の餘り大ならざる所に於ては又上記吸著實驗式に大體適合するを見たり (四)機械油中に含有せられ居る有色物質を白土にて吸著後之を溶劑にて抽出して燈油溶液とせる脱色用油に對する酸性白土等の吸著曲線は能く吸著式に適合す (五)被吸著物質として溶油性色素(例へばオイル・エローの如き)をベンゾールに溶解したるものを使用した場合の脱色に就て實驗し吸著式に一層能く適合するを見たり、但し此場合に於ても平衡濃度少しく大なる時は比色に依る誤差と吸著式の性質上實驗式に一致せず、實驗に依るに最終平衡濃度は石油脱色の場合は初濃度を一としたる場合に〇・五以下なるを適當とすべし。(第三報)(結論)(一)系を異にする原油類、其等の各分溜油類並に製油類に對する各種酸性白土の脱色力の順位は大體に於て相對應す (二)鹽基性色素水溶液に對する酸性白土の脱色力は石油類に對する脱色力と比例するものにあらず (三)溶油性色素(ベンゾール溶液)に對する各種酸性白土の脱色力又は溶油性色素(燈油溶液)に對する各種酸性白土

の脱色力は石油類に對する脱色力と比例せず、従つて溶油性色素を使用して脱色力を批判する事は不適當なり (四)石油類より有色物質を抽出し之を無色の燈油に溶解し之を供試脱色用試験液とし此物に對する各種酸性白土の脱色力を比するに最も能く石油類に對する脱色力に比例す (五)著者等は脱色試験用油として石油アスファルトを無色の燈油に溶解したるものを撰定したり (六)各種酸性白土に就て脱色處理時の温度と脱色度を檢せるに温度上昇と共に多少脱色度増進するも其差大ならず (七)酸性白土の加熱度と石油に對する脱色力との關係を檢せるに一五〇度迄乾燥する時は脱色力増進する傾向あるも其以上加熱する時は脱色力減退するを認めたり。

猶酸性白土の石油脱色力に就ては山本研一氏・石川平七氏の報文あり、左に結論を掲ぐ、
 (第一報)(結論)(一)酸性白土類の石油類に對する脱色力は同一酸性白土なれば其粉末に影響せらる、従來白土工業者の使用せる絹篩即ち一〇〇目篩(吋)(1900 $\text{E}/1\text{cm}^2$)を通過せるものと之を更に篩別して一七〇目篩(吋)(1900 $\text{E}/1\text{cm}^2$)を通過せるものとを比較するに後者は著しく脱色力大なり (二)脱色力劣れる酸性白土は如何に微粉にし之を篩別するも其効力を同一細末度の優良酸性白土より優らしむるを得ず (三)白土工業者に風簾装置を具ふる事を推奨す

粉末度と脱色力

酸度と脱色力

白土加熱度と脱色力

(四)酸性白土の酸度の強弱は石油脱色力とは比例せず、然れども同一種の酸性白土にありては粉末度と酸度とは或關係を有するものゝ如し。(第二報)(結論)(一)一〇〇度より一、〇〇〇度に至る間の一五種の加熱白土を調製し其酸度の變化を檢したり、白土の酸度は加熱により次第に遞減し一、〇〇〇度に加熱せるものは殆んど酸度零に近し (二)上記一五種の白土の脱色力を測定したり、一〇〇—二五〇度間に加熱したるものは脱色力大體同一なり、高度加熱のもの程脱色力減退し六〇〇度加熱のものは急激に減少す。

(二)吸著に依る動植物油類の脱色 (總括)(一)大豆油及び綿實油に對し白土類の脱色力は互に平行す (二)油脂類に溶劑としてベンゾールを添加する事に依り脱色力増加せり故に或適當なる溶劑の使用は油脂精製の際に使用せられ得べし (三)油脂類に對して酸性白土は脱色作用の外青色の呈色反應を示し而も其呈色の強弱は脱色力の強弱に一致す。以上は山本研一氏阿部二郎氏の報文なり。白土處理による油脂の特數の蒙る影響に關しては山口榮一氏の報文あり (結論)(一)酸性白土五種に就き毎回一一〇度に二時間乾燥せるものを菜種油に對し一・五・一〇・一五%を混じ一三〇度に一時間烈しく攪拌し白土を濾別せる菜種油の色度・比重・屈折率・酸價・鹼化價・沃素價・不鹼化物を檢したり (二)色度を除くの外は特に著しき變化なし、比重の

油脂類の脱色

減少は水分の除去せられたるためなるべし (三) 不鹼化物含量は殆んど影響なきが如し。

(三) X線研究 磯部・渡邊・國末氏等は酸性白土のX線研究を試み白土の結晶構造より構造式を假定されたり、又龜山・岡氏等同じくX線観察の結果白土の本體即ち質量の大部分をなす物質は結晶體なる事を指摘されたり、而して其構造に關し兩報告者の間に議論あり。

山本研一氏は各十數種の酸性白土・岩石及び礦物等を供試し精細明確なるX線観察を行ひ左の總括を報告せり (一) 酸性白土十數種及び其成因上より之に關聯する岩石・礦物類數十種・陶土類・蠟石類・ハロイサイト・蛋白石等に關し廣くX線観察を行ひたり (二) 酸性白土屬粘土は産地の相違に依り多少の差違を生ずれども其特別固有のX線廻折線に於ては何れも皆同一なり、故に白土は皆同一の結晶物質を含有す (三) 該結晶物質は白土中に混在し居れる原成礦物類ならずして之が分解せる變成礦物なるべし (四) 英國フラスアース・獨逸活性土の廻折線も我白土の夫れと全く同一なり、米國フロリダアースは多少廻折線を異にす、恐らく該結晶物質を少量含有せる爲めに廻折線弱しと思はる (五) 白土屬粘土の與ふる廻折線は獨り白土屬粘土に限らずして白土屬以外の或種粘土類・石英粗面岩の分解岩及び凝灰岩の分解物中にも之と同一なる廻折線を與ふるもの存在す (六) 從來ハロイサイト ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) は非晶質

なりと考へられたるが是亦X線的に結晶質なることを認めたり、而して其線は酸性白土の夫れと全く一致す (七) 邦産蛋白石も從來偏光顯微鏡下に非晶質として認定せられ居れるがX線観察の結果是亦結晶質にして石英の廻折線と異なる特異の線を與ふる事を見たり、而して酸性白土の線に類似す (八) 白土はアルカリ溶液に作用せられて先づ其内の珪酸のみを溶出しアルカリ濃度の増大するに従ひ漸次其量を増し或點に於て急にアルミナ及び珪酸共に溶出し來る、此事實より酸性白土は結晶性珪酸アルミニウムの單一相にあらずして非晶質珪酸及び結晶性珪酸アルミニウムより成立すと考へざるべからず (九) アルカリ處理白土のX線の廻折線は處理アルカリ濃度約一〇%迄(九〇度)に於ては全く同一にして二〇%にて少しく相違し來り三〇%に於ては全く異なるを見る、此點より考察して處理アルカリ濃度約二〇%迄は該結晶珪酸アルミニウムの結晶系は變化せざるものと思ふ (一〇) 該結晶物質は加熱に對しても比較的安定なり、約六〇〇度迄は其結晶系は全く同一なれど九〇〇度に熱したるものは少しく其構造を變形し一、二〇〇度に熱したるものは全く結晶系を變ず (二) 酸性白土の主要なる本體は龜山博士・岡俊平氏の所説及び磯部博士の所説の如く單一なる結晶物質と認むる能はず、又小林博士は最初より一種の非晶質珪酸アルミニウム及び非晶質珪酸の複合物と考察し

居られたるも是亦適當ならず、予は酸性白土の本質は結晶性、恐らくミクロクリプト・クリスタリン状態の珪酸アルミニウム(恐らくハロイサイトに近き)と非晶質珪酸(蛋白石に近き状態の)より成立するものと考えふるなり。(本實驗は帝國學士院より研究補助費を交付せられて小林博士の指導の下に施行したるものゝ一部なり、X線管球使用に就ては東京電氣株式會社研究部松島清氏の御厚志を、又礦物の偏光顯微鏡觀察に就ては早大探鑛冶金科飯塚實氏に深謝す)

猶他の物理化學的研究に就ては引續き研究中なり。要するに物理化學的見地より觀察し酸性白土の本體も次第に闡明せらるゝに至れり、邦産各種酸性白土はX線觀察に依りフーラー・スアース・獨逸活性土と同一物質なり、而して白土と同一類似作用を呈するものを擧ぐれば白陶土・活性炭・珪酸ゲル等なるが其間電氣的性質等異なれり。一面吸濕性・縮合脱水性・接觸劑として作用する性質等の方面より觀察すれば既に本篇に記載せる如く強硫酸・鹽化カルシウム・無水鹽化アルミニウム・無水鹽化亞鉛等と其作用を同じうするものなり、是等に關しては後章記すべし、目下猶酸性白土の本體を化學的方法により含水珪酸アルミニウムと非晶質珪酸の二に別ち夫々其作用及び能力に關し研究中なり。

吸著現象に關する他の報文を掲ぐれば左の如し。田中芳雄博士・桑田勉氏の酸性白土類の吸著作用(第一報)の總括を掲げて參考に供す。(一)脱水せる酸性白土及珪酸ゲルの吸著作用に就て研究せり。(二)脱水白土類の色素に對する吸著力はベンゾール・ヘキサンの炭化水素溶液中に於て最大にして之に他溶媒を存在せしむれば一般に吸著力を減少す、而して是等添加溶媒の白土吸著力阻害作用はアミン類・アルコール類・ケトン類・ハロゲン化合物等に於て顯著にして同族體にありて分子量小なるもの程影響大なり。(三)色素のベンゾール溶液に他種溶媒を添加することに依り白土類の吸著力減退の現象を考察し白土類は溶媒の陰性團の選擇吸著をなすことを示せり。(四)白土類の陰性團選擇吸著には化學的或は原子價的力の存在せるを認め白土・珪酸ゲルの吸著は化學的吸著又は原子價的吸著と稱し得るものなることを示せり。(五)脱水せる白土類と水中に於ける白土類に於て二―三の考察を行へり。

猶吸著現象に關する報文としては磯部甫氏「酸性白土に吸著せられたる水分の分子状態に就て」。奥野俊郎・今泉威雄氏「九州産酸性白土の脱色能力の比較」。富田英之助氏「酸性白土の吸著作用とカルシウム・チアミドの分解」。磯部甫氏「酸性・中性及アルカリ性の白土の水分吸著と蒸氣壓曲線」。磯部・遠藤・國末氏「白土のガンリン及びベンゾール蒸氣の吸著」。磯

部甫氏「白土に依る水の吸著」。田中・桑田氏「日本産酸性白土の有機溶剤中の吸著能力(英文)」。上野誠一氏「酸性白土の一吸著作用」。田中・中村氏「酸性白土の水分並に其活面」等の數多の報文あり、是等の文獻は卷末に記せるを以て詳細を知らんには原報文を参照閱讀せられんことを望む。

第五 酸性白土の本體

著者は本篇に於て既記せる如く酸性白土のアルカリに對する溶解し易き點並に其成因等より論じ其本體は非晶質なる含水珪酸アルミニウムと同非晶質なる含水珪酸の複合物質にして其構成より言へば $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot xH_2O + 4SiO_2 \cdot yH_2O$ として之を一括して表示すれば $Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot xH_2O$ なる事を述べコロイド状態の物理化學的諸作用を呈するものなりと記し置きたり。磯部・渡邊兩氏はX線觀察に依り白土を検討し其廻折線が結晶を示す事實より直に論斷し、白土は單一の物質より成立し一の結晶物質なりとし氏の供試白土北蒲原郡小戸産は左記の構造式を與ふべしとなし小戸白土に「カムバライト」A、同Bなる

カムバライトA



同 B



名稱を付するの議を提案せられたり、此式に依るにマグネシウムも一主要成分たり、著者は數多の考察より右説に賛する能はざるなり。

龜山・岡二氏のX線の觀察の結論は下記の如し (一)酸性白土がX線的に結晶性を示すを見出せり (二)産地を異にせる三種の酸性白土の廻折圖を比較し皆同一結晶物質を有する事を見出せり (三)酸性白土の粒子を其大小に依り分離せるもの、廻折圖を比較し皆同一結晶物質を有する事を見出せり (四)以上の結果より此結晶物質が酸性白土中に普遍的に存在するものなりと結論せり (五)此結晶物質は珪酸ゲルに非ざる事を確めたり (六)此結晶物質が石英・陶土・各種含水酸化鐵及び含水アルミナに非ざる事を確めたり (七)以上の如く此結晶物質は酸性白土中に夾雜する可能性多き物質に非ざるを以て恐らく酸性白土の質量の大部分をなす本體なるべしと結論せり。要するに白土は單一結晶物質より構成せらるゝものとなし恐らく $Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O$ の如きものにして曹達長石 $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ の (Na_2O) の代りに (H_2O) が入り

たる如きものなるべしと報ぜらる、兩氏は猶酸性白土類似物質の合成に就て報告せられたり。
 山本研一氏は廣く前記の如く各種の白土及び岩石・礦物の多數に就きX線觀察を遂げ且又アルカリに對し次第に珪酸が溶出し行く曲線等を基礎とし白土の本體に關し論及したり。結局酸性白土は結晶物質たる含水珪酸アルミニウムと非晶物質なる含水珪酸の複合物なりとするにあり、而して數十種の白土に就て精密なる分析の結果平均の其總合式は略 $Al_2O_3 \cdot 8SiO_2 \cdot xH_2O (x=2 \sim 3)$ を以て表示するを至當とすと論じられたり。

右山本氏の實驗結果を記して参考に供す、酸性白土は濃厚苛性アルカリ溶液(四〇—五〇%)と煮沸する時は少量の砂・礦物類・水酸化鐵を殘留して殆んど全く溶解す、アルカリ濃度を減する時は其溶解度次第に減すれど猶一〇%苛性曹達液(25N)に於て三〇—四〇%の珪酸(白土全珪酸量の $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$)を溶解す、而して鐵及びアルミナの溶出量は僅に〇・五%以下なり、苦土及石灰の溶出量は夫々〇・一—〇・三%にして不溶解殘滓をX線觀察を行へるに原酸性白土の廻折線と全く同一なり、此點に於て白土は普通の陶土・粘土類と甚だ相違す、猶セメント類規定分析法中の可溶性珪酸定量法たる五%炭酸曹達溶液による溶出量は一〇—二〇%、一〇%の炭酸曹達溶液による溶出量は一五—二五%なり、而して此場合にアルミナ及

び鐵の溶出量は僅かに〇・三%以下なり、猶本邦酸性白土一二種其他に就て汎く五%苛性曹達液處理による溶出量を測定したる結果は左の如し。

酸性白土類珪酸溶出量	二〇—五〇%	フーラーズアース	五—一〇%
フロリダアース	五—一〇%	獨逸活性土	二〇—四〇%
小金井壤土	一〇%		

次に苛性アルカリ液の濃度を變更し溶出珪酸・同アルミナ・鐵・石灰・苦土等の量を定量し並に殘留白土のX線觀察を行ひたり、次に處理溫度を一〇〇度とし五—五〇%迄數種濃度の苛性曹達溶液を以て溶出試験を行ひしに濃度二〇%使用以上は殘留白土のX線廻折圖は變化せり、是蓋し白土の本體の一構成成分たる結晶質珪酸アルミニウムが破壊せられたる結果なるべし、以上の結果に依り酸性白土の大體は單一の結晶物質にあらずして結晶珪酸アルミニウムと非晶質珪酸より成立すと考ふ、而して後者の量並に結晶珪酸アルミニウムの性質を決定せんとし小戸大澤白土・糸魚川白土(黃)及鶴岡白土を供試品とし各五瓦を取り之を七〇度の恒溫槽に數回苛性曹達液(25N)にて處理し後鹽酸(25N)にて水酸化鐵等を去り充分水漉して少量の砂質物並に礦物類を除去分離し之を乾燥粉碎して常法に依り是等物質の定量分析を行ひ實

驗式を求めたるに大約 $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$ を得たり、酸化鐵・石灰及び苦土等の量は極めて僅少にして其外見より見るも是等は夾雜物と考へて可なる結果となりたり、分離したる珪酸アルミニウム等の物理化學的性質は目下研究中なり、溶出珪酸量は原白土中の珪酸量の二〇—四〇%にして其分子量對比は $(2 \sim 5)SiO_2$ なり、而して此溶出珪酸曹達に鹽酸を添加しコロイド狀珪酸を收めたるものは乾燥後石油・油脂に對し吸著・脱色力強きを見たり、一方市販酸性白土十數種に就き定量分析を施したり即ち一〇五度乾燥物を基調とし計算するにアルミナ對珪酸比は 1:6~11 にして一定せず、恐らく非晶質珪酸の量白土の成生時に於て状態を異にせるにより起れる相違に基づくものなるべし、要之酸性白土の本體は結晶質の珪酸アルミニウム ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$) と非晶質珪酸 [$2 \sim 5(SiO_2 \cdot xH_2O)$] より成ると思惟す、兩者が單に混合物ならざることば偏光顯微鏡觀察に依りても明らかなるが果して如何に結合の状態をなすかは今後の研究に待たざる可らず。

第六 酸性白土の各種作用

酸性白土は實に種々の作用を呈す、之を要約し其主要なるものを擧ぐれば左の如し。

接觸分解作用

(一) 接觸分解作用 油脂類に酸性白土を調合し之を乾溜するときは石油炭化水素を生成す、著者の考案せる人造石油製法是れなり、此時白土の作用は油脂を蒸溜釜に入れ加壓下に蒸溜すると同一なり、或は又油脂に鹽化アルミニウムを添加して蒸溜すると同一なり、要するに此場合は酸性白土の作用は力に強弱の差あれども加壓蒸溜若くは鹽化アルミニウム添加蒸溜の作用と同じ。

重質油分解作用

(二) 重油・石蠟類分解作用 前記油脂分解作用と同じく重油又は石蠟に白土を添加し加熱するときは輕質油を生成す、此作用も亦加壓下の加熱或は鹽化アルミニウム添加加熱と同一なり。

脱色作用

(三) 吸著・脱色作用 色素溶液より色素を吸著脱色する強大なる力を有す、又油脂・石油類の色を除却す、此作用は木炭・骨炭・脱色炭・珪酸ゲル等の作用と同じ。

吸濕、吸瓦斯作用

(四) 吸濕・吸瓦斯作用 空氣中の濕分を吸著除去し又は天然瓦斯中所含のガソリン分を吸著し又は空氣中の不純微菌類を吸著除去する作用を有す、此作用も亦前記木炭・骨炭・脱色炭・珪酸ゲル等と同じ。

縮合脱水作用

(五) 縮合・脱水作用 アルコール蒸氣を適當に加熱せる粒狀酸性白土を充填せる管中を通過

せしむる時はアルコール分子は脱水せられてエーテルを形成す、此作用はアルミナ的作用と同一なり、斯方法は著者の考案せるものにしてエーテル製造法に採用し得べし、醋酸蒸氣とアミルアルコール蒸氣を混じて同一操作を行ふときは醋酸アミルを形成すべし。又アンストラキノンの縮合作用をなす。

重合作用

(六)重合作用 アセチレン瓦斯を適當に加熱せる白土を充填せる管を通過せしむれば重合してベンゾールを形成す、此作用は陶土片・アルミナ又は珪酸ゲル等と同じ。

グイタミン A 呈色反應

(七)グイタミン A 又は肝油に對する呈色反應 此反應には必らず酸性白土を豫め乾燥し置くを要す、此呈色反應は恐らく縮合作用と推定せり、所謂強硫酸・無水鹽化アルミニウム・無水鹽化亞鉛等の如き縮合脱水劑の作用と同一なり。

カロチン呈色反應

(八)カロチンに對する呈色反應 此反應は著者の創意になる、酸性白土は豫め乾燥し置くを要す、此呈色反應は恐らく重合作用と推定せり、是亦所謂各種縮合脱水劑のカロチンに對する作用と同一なり。

觸媒作用

(九)觸媒作用 テレピン油に鹽酸瓦斯を通じて鹽酸ビネオンを製造する時に少許の酸性白土を添加し置くときは其の收得量を増加する事は田中博士・桑田氏の報告せられたる處なり、

此場合は白土は一種の觸媒作用をなすものと思はる、此作用は珪酸ゲル等と同じ。

加水分解作用

(一〇)加水分解作用 多量ならざる白土を油脂に添加し加熱するときは油脂は加水分解を受く、蛋白質も同様なり。

蔗糖轉化作用

(一一)蔗糖轉化作用 轉化力は微弱なれども白土は稀酸又は轉化酵素の作用と同様に蔗糖を轉化す。

澱粉糖化作用

(一二)澱粉糖化作用 糖化力は微弱なれども白土は稀酸又はタカチアスターゼの作用と同様に澱粉を糖化す、既に著者・山本氏の報文あり、又奥野氏の報文あり、其後加藤辨三郎氏報文要旨は (一)酸性白土は澱粉を加水分解する能あり (二)其分解は白土添加量の多き程、反應溫度高き程及時間長き程多し (三)鹽化カリウム又は食鹽の如き中性鹽は右作用を促進す (四)中性鹽添加量多き程促進作用大なり (五)何れの場合にも分解率高かりしものは反應後の酸度亦高し (六)白陶土若くは酸性白土の抽出液は不活性なり。

鹽類分解

(一三)鹽類分解 食鹽等の鹽類に白土を混合し加熱するときは鹽酸を生成す、此機構は最初鹽化アルミニウム形成し後分解して鹽酸となるものなり。

分子構造の轉位

右之外白土はホッフマン轉位、ベックマン氏轉位、炭化水素の分子構造の轉位等の作用等

あり(本篇参照)。

著者は本篇に於て酸性白土は酸化酵素・水酸基を有する無機鹽(例へば水酸化滿俺の如き)或は錯鹽の如きものと同様に酸化酵素的微妙なる作用を呈するものなる事を發表報告せり、然るに龜山・岡兩氏は研究の結果白土の斯作用は白土本體の有する作用にあらずして白土中の不純物と稱すべき滿俺化合物の呈する作用なる事を實驗上證明されたり、兩氏の所説を正説とし著者の所説を此處に訂正す、兩氏に感謝の意を表す。

第七 酸性反應を呈する理論

酸性白土を中性鹽溶液に加へ振盪し之を濾過するときは濾液酸性を呈す、此理論の闡明は最も物理化學の見地より見て肝要なるものなり、又斯問題は土壤酸性の原因と關聯して深く研究を要すべきものなり、本理論に關しては本篇に於て説明せる如く著者の吸著説あり、奥野俊郎氏の吸著説あり、又岡澤鶴治氏の複分解説あり、奥野氏は更に昨年「日本産酸性白土の研究」と題し佛文にて其一部に於て酸性反應を呈する理論を次の如く説明せられたり、白土の細粉せるものを KCl , $NaCl$, $BaCl_2$, $Pb(NO_3)_2$, $CuSO_4$ 等の中性鹽溶液にて振盪濾液中の酸

度を苛性曹達液を以て滴定すると共に同液中の pH を電氣的に決定し前者が遙かに後者より大なることを發見し、又是等液のアルミニウム及びアルカリ土金屬の量が全酸性と一致し且同じ液を電氣滴定したるときの滴定曲線がアルミニウム鹽溶液の之れに一致することより白土の酸性中性鹽處理の結果白土より溶出せる是等の鹽類の加水分解によるものなることを明にせり、次いで有機酸鹽類水溶液を用ひて白土を振盪したるに前の場合と異り殆んどアルミニウム其他を含まず全酸性又弱きこと又 $Pb(NO_3)_2$, $CuSO_4$, $BaCl_2$ 等を白土に吸著せしむるときカチオンの吸著量がアニオンの吸著量より遙かに大なる事等より上記のアルミニウム及びアルカリ土金屬イオンは白土に中性鹽のカチオンが吸著せられ、是れに水分子中の (OH^-) イオンが附着し其爲に水中に H^+ イオンが生じこれが白土中の Al , Mg , Ca 等を溶液解して生ずるものと説明せり。

昭和三年八月 磯部甫氏・遠藤義臣氏は白土の酸性に就て「酸及酸性鹽吸著説とアルカリ性白土に就て」と題し報告せられたり、結論 (一)酸性白土の酸性を呈する原因は白土自身が極めて吸著力強き爲め微量の酸及び酸性鹽を吸著し居るものにしてアルカリ性を呈する原因は白土が微量のアルカリ性鹽を吸著し居る事に原因す (二)白土に吸著さるゝ鹽類の一部分は複

鹽の如き形に於て化學的に結合せるならんも主には物理的に吸著するものにして酸性白土及アルカリ性白土は共に煮沸蒸溜水によりて極めて微量宛鹽類を溶解する事を得て酸性及アルカリ性を減する事を得 (三) 酸及び酸性鹽の生ずる原因は風化によるものにして上層に含まるゝ鹽化アルミニウムは海水と白土自身の反應し易き Al と反應して生じたものにして炭酸は空氣中に含まる炭酸及び有機物の分解によつて生じたものが水に溶解して持ち來たされ白土に吸著されたものである、又糸魚川酸性白土の深部の酸性白土は硫化物が空氣又は空氣を含みたる水によりて酸化され硫酸を生じ主として硫酸アルミニウム鹽を生じたものならん (四) 苛性曹達の溶液にて酸性白土の酸度を測定する事は主に反應し易き Al を測定してゐる、即ち此測定は酸、酸性鹽及び反應し易き Al の三者を同時に測定して居るのである (五) アルカリ性白土にて作りたる中性の白土にも反應し易き Al を含有するを以て、反應し易き Al はリトマス試験紙に對して酸性及びアルカリ性を呈せず (六) アルカリ性より作りたる中性の白土は吸著作用に就ては特別の變化を認めず。其後訂正あり附記す、中性の白土及中性になしたる白土は其後數多の實驗によるに中性鹽溶液にて處理するも酸性を呈せざる事を確めたるにより此處に訂正す。云々

要之磯部氏等の所説は酸性白土の中性鹽溶液に遇ふて濾液酸性を呈する原因は天然白土に最初より微量の遊離硫酸(硫酸の如き)或は酸性鹽(鹽化アルミニウムの如き)が含有吸著され居るに基因するものとするなり、斯の如き考察は酸性白土を實驗せるものゝ最初に皆考ふる處なるが實驗の進行するに従ひ到底其然らざる事を曉るに至り此處に吸著説或は岡澤氏の鹽基置換説を提唱するに至れるものなり、磯部氏の所説にては到底中性鹽溶液に遇ふて濾液格段に前より強く酸性を呈するの理を説明し能はざるなり。

猶酸性白土の酸性反應を呈する理論に關しては著者及山本研一氏は大正一四年四月工業化學會年會に於て研究成績を發表したり、實驗は (一) 鹽化バリウム溶液に對する吸著曲線と其濾液中のアルミニウム溶出量及水素イオン濃度との關係 (二) 鹽基性色素吸著曲線と其濾液中の水素イオン濃度との關係 (三) 硫酸キニーネ吸著曲線と其濾液中の水素イオン濃度との關係 (四) 蔗糖溶液に對する白土の轉化作用 (五) エステル類に對する白土の加水分解作用、總括 (一) 中性鹽溶液に白土を添加したる際濾液酸性を呈するは既に小林・奥野氏の説けるが如く吸著説可なるが如し、本實驗に於て鹽化バリウム溶液に關する結果之を證す (二) メチレンブルーに白土を添加したる際濾液の酸性反應を呈する理由も本實驗吸著曲線と其溶液中の水素イオン

濃度との關係より推定し前同一吸著作用に基因せるものと思惟す (三)白土は蔗糖を轉化す、其力は大體所謂酸度に比例す (四)白土は醋酸メチル及び醋酸エチルの如きエステルを加水分解す而して其分解力は大體所謂酸度と比例す (五)白土の水溶液は毫も水素イオンを有せず、如上の現象を説明せんには勢ひ吸著現象により白土微粒子の表面に最も接近せる水の一分子が電離され水素イオンと水酸イオンに分離する事を肯定せざるを得ず、要之白土の無機中性鹽に對する場合は著者が本篇中に記載したる結論と同一なり。

第八 ヴィタミンBに對する吸著

ヴィタミンAに關しては本篇に記せり、此處にはヴィタミンBに就て記すべし。藥學博士衣笠豊・服部安藏氏は大正一三年六月既に「米糠及胡蘿蔔中のヴィタミン研究報告」と題し酸性白土を吸著劑として使用し得る事を報告せられたり (本篇參照) 其後引續き研究を續けられ「米糠中の抗神經炎ヴィタミン及びビオス性成分に關する研究」と題し衛生試驗所彙報第三二號(昭和三年三月)に報告せり。

米糠の兩有効成分は其浸出液中より本邦産酸性白土を以て吸著採集し得べし。本吸著物の

A
B
ヴィタミン

稀アンモニア水處置によりて分離溶解したる溶液に直にファンク氏燐ウオルフラム酸沈澱法を施す時は損失徒らに多くして目的に添はず、然れども先づバレット水と鉛糖水との交互添加による著者の鉛糖バレット沈澱法を施したる後燐ウオルフラム酸を以てアセトンにより鳩白米病有効成分を完全に且容易に分離抽出するを得たり、猶該沈澱母液は酵母有効成分を含む云々。第一製藥株式會社發賣の粉末狀アベリー並に注射用アベリーは脚氣病患者の醫藥なるが衣笠博士の方法により米糠液を原料とし酸性白土を吸著劑として製造したるものなり。又農學博士大嶽了氏は米糠よりオリザニン(ヴィタミンB)結晶を分離されたり、此結晶を調製さるゝ道程に吸著劑として酸性白土を使用されたり。(猶後記醫藥と酸性白土の章參照)

第九 カロチンに對する呈色反應並にカロチンの抽出

動植物界に廣く存在する黄色・橙色・赤色の色素は大體四種に大別さる即ち (一)ルテイン (二)リポクローム (三)リポキサニン (四)クロモリポイド是れなり、上記のリポクロームをクロモリポイドと同一と見做す學者もあり。

カロチノイド (Carotinoid)なるものは前記クロモリポイドの一部に屬す、一般にクロモリ

カロチン

ポイドは溶剤に對しては油脂と同一の性質を有し生物組織中の細胞及びリポイド中に存在し酸素と結合する性質を有す、而してバルマー氏に従つてカロチノイドを定義すればカロチノイドはクロモリポイドの一種にして黄・橙又は赤色の一團なり、其主要なる通有性は(一)動物油脂中の不飽和物質中に存在する事(二)強硫酸又は鹽化第二鐵溶液にて青色反應を呈する事(三)酸素に依り容易に酸化せらるゝ事等なり。カロチノイド色素の内主要なるものを擧ぐれば(一)人蔘又は綠葉中に存するカロチン(二)トマト中に存するリコピン(三)卵黃又は玉蜀黍中に存するキサントフィル(四)海藻の綠葉中に存するフコキサナンチン等なり。

著者及び山本研一氏は大正一三年五月酸性白土が肝油又はビタミンAに對し呈色反應を認めたるを以て葉綠素も亦同じく呈色反應を呈せざるやを檢したり、然るに葉綠素は毫も呈色せざるを見たり、次にカロチンに對する呈色反應を檢したるに美青藍色の呈色をなす事を見たり、當時の實驗を記すべし、公孫樹の若葉をアルコールにて抽出し之を蒸發濃縮して一種の粘稠樹脂物質を收めたり、之をベンゾールに溶解す、上澄液は黄色なり、之に乾燥酸性白土を加ふるに綠色を呈するを見たり、吸著白土を濾過しベンゾールにて洗滌し更にアルコールを添加せるにアルコールは黄色を帯びたり、此アルコール液を分收し完全にアルコール

を蒸發驅逐し粘稠液となし再びベンゾールに溶解し乾燥白土を添加せるに再び綠色を呈せるを見たり、各種の綠葉中セリ・ミツバ・白菜・青紫蘇・葱青・韭・赤蕪等の綠葉は何れも皆同一なるを見たり。

人蔘カロチン

昭和四年四月阿部二郎氏參加し本題に關し實驗したり、(總括)(一)西洋人蔘より純粹のカロチンの結晶を調製したり(二)カロチンのベンゾール溶液を調製し別にウイリステッター氏及びシュトール氏法に則り重クロム酸加里の標準比色液を製し此物との比色に依りカロチン含量を定むるが如き方法を取り白土の呈色作用を檢したり(三)白土屬は他の粘土、陶土類と異なり何れもカロチン・ベンゾール溶液に對して呈色し白土自身は青色となりて沈澱す、溶劑がアルコール又はエーテルの場合には全く呈色せず(四)白土屬中夫々種類により呈色に強弱あり、其強弱の順位は肝油又はビタミンAに對する呈色の強弱と殆んど同一なり(五)白土以外にカロチンベンゾール溶液に對し呈色反應をなすものには強硫酸・無水鹽化アルミニウム・無水鹽化亞鉛等あり、此點も亦肝油又はビタミンAに對する呈色反應と同一なり(六)同一種の白土に就て見るに一五〇度に二時間乾燥したるもの最も呈色反應強し(七)カロチンは炭化水素 $C_{40}H_{56}$ なる事判明し居れり、白土は如何なる機構を以て呈色をなすか明らかならず

研究を要す (八) 油脂類の多くは通例黄橙色を帯ぶ、是等色素は恐らく主成分は原料子種中のカロチノイドより來りしものなるべし、白土の油脂に對する脱色力は溶劑の種類と油脂の粘度に影響せらるゝ事多し、適當なる溶劑を撰定しアルカリを以てキサントフィル色素を除去し後乾燥白土を以てカロチン色素を除去し最後に溶劑を驅逐するが如き脱色法も亦興味ある一案たるべし。

棕櫚油カロチン

本年に入り著者等は棕櫚油に付て檢し下記の結論を得たり、(總括) (一) 人參よりの結晶カロチン溶液及棕櫚油に對する各種縮合劑の呈色反應を檢せり (二) 人參よりの結晶カロチン及棕櫚油の各種の溶媒の溶液の色を相互比較せり (三) 結晶純カロチン及び棕櫚油ベンゾール溶液に於ける可視光線部吸收曲線を測定し兩者殆んど同一の吸收曲線を得たり(中略)又カロチン及び棕櫚油石油テール溶液に就ての可視部吸收曲線も亦兩者殆んど同一にして共に其第一吸收帯の中心は $4760-4780\text{\AA}$ 第二吸收帯の中心 $4460-4480\text{\AA}$ にあり (四) 上記實驗結果として棕櫚油中の主なる色素はカロチンなりと推定したり。

同じく第二報の結論の内 (一)(二)は省略し(三)以下を記す (三) ヴィタミン A 及び肝油類に對する呈色の場合と同様に縮合脱水劑として考へらるゝ強硫酸・無水鹽化アルミニウム・無水鹽

化亞鉛・無水鹽化鐵・無水鹽化アンチモニー・五酸化磷等も酸性白土と全く同一にカロチンに對し呈色す (四) 棕櫚油並に純カロチン結晶のベンゾール溶液より白土に依り吸著せられたる色素はアルコール類・エーテル類・アセトン等により容易に再び黄色溶液として抽出せらる、該色素はアルコール類の溶劑を蒸散せしめたる後再び之をベンゾール溶液となすときは、白土又は上記の縮合劑によつて呈色す、而して此操作を數回連續的に繰り返すも其呈色度毎回殆んど同一なり、由つて見るにアルコール類により抽出せられたる色素は恐らく原カロチンとして大部分現存するものと思考す (五) 上記吸著・呈色抽出色素のベンゾール又は二硫化炭素溶液の吸收帯を測定したるに夫等吸收帯の中心は原棕櫚油或は原カロチンの同溶液の中心と一致するを見たり、之を以て見るに抽出色素は大部分の原カロチンとして存在すと思はる、此結果に鑒みれば油脂又は果實等のカロチン含有物質より最初に白土によつてカロチンを吸著抽出し、次にアルコール類を以て處理し白土吸著色素を轉溶せしめ是れよりカロチンを製出する方法を取れば從來の方法より最も簡單にカロチンを抽出し得べし (六) カロチンに對する白土の呈色反應は脱水縮合作用又は酸化作用と考ふるを得ず、該呈色反應は恐らく重合作用ならんか。

第一〇 縮合・脱水作用の應用

エーテルの製造

○酒精よりエーテルの製造 著者及山口榮一氏は大正一四年四月本題に就て實驗し報告せり。
 (總括) (一)酒精(九九・五%、九一・一五%、八五・六%、八一・四%)の蒸氣を粒狀酸性白土を充填せる反應管を通過せしむ、反應溫度は一五〇度・二一〇度・二四〇度・二六五度・二九〇度等の各場合にて行ひたり、通過蒸氣を冷却し其凝縮液に就て所含エーテル量及び酒精量を測定したり (二)反應溫度の高低は著しくエーテル生成量及び酒精失量に影響を及ぼす、然れども酒精の濃度は大なる影響を及ぼさず、濃度の如何に關せず大體反應溫度は二四五—二六五度を適當とす、此際エーテル生成量は最多量なり (三)工業的見地より考察するに市販酒精(九一・一五%)を原料とし反應溫度を二四五度内外に取る事得策なるべし、今假りに右原料一、〇〇〇珎を使用すとせば第一回作業にてエーテル三四〇珎と回收酒精五二二珎を得べし、更に此回收酒精を原料とし第二回作業にてエーテル一九一珎と回收酒精三一五珎を得べし、猶同一に回收酒精を原料とせば第三回作業にてエーテル一〇七珎と回收酒精一七六珎を得べし、回收酒精の濃度は何れも九一・一五%なり。結局三回の作業にて一、〇〇

○珎の酒精よりエーテル生成量六三七珎回收酒精一七六珎を得る割合となる、失量を計算するに原料純酒精に對し二・二五%に相當す、酸性白土の使用量は原料酒精に對し一一%に當る (四)此反應理論を考察するに酒精蒸氣は白土粒子の表面に強く吸著せられ此處に縮合作用起り後脱水作用を受けエーテルを形成するものの如し、化學式を表示すれば $2C_2H_5OH \rightarrow (C_2H_5)_2O + H_2O$ 反應溫度高ければエチレン瓦斯となる即ち $(C_2H_5)_2O \rightarrow 2C_2H_4 + H_2O$ 或は $2C_2H_5OH \rightarrow 2C_2H_4 + 2H_2O$ なり。

エチレン

鹿島孝三博士はアルコール蒸氣を豫め酸性白土を充填せる反應管内を通過して之を全部エチレンに變化せしむる事に關し報告され其方法は陸軍大臣名義の特許となり居れり。著者等は嘗つて石炭酸とフォルマリンとの縮合に際し酸性白土を添加したる事あり、此他有機化合物處理に於て縮合脱水作用を起す場合に酸性白土を應用し得る事多し。田中宗愛、渡邊進氏はアンストラキノンの縮合作用に就て報告せり。

第一一 瓦斯工業と酸性白土

現時瓦斯工業には酸性白土の應用を見ざれども將來は次第に使用せらるゝに至るならんと

思はる、今其三―四を記すべし。

石炭瓦斯中の硫黄除去 著者及び大島恭平氏は粒状酸性白土を充填せる管内に硫化水素を通過せしめて其状態を検せる事あり、其結果よりして酸性白土を脱硫及び脱タールの目的に使用し得べしと考へたり、外國にては脱硫にロータイト又はノーリットを使用し石炭中の硫黄分を八分の一含量に減じたる報告あり、又珪酸ゲルに約二・五%の酸化鐵を加へて練り固めたるものを使用せる報告あり。

ベンゾールの脱硫 チオフェン等の硫黄化合物を含有する時は内燃機關用又は染料製造原料に適せず、脱硫精製を要す、此目的に鹽化アルミニウムを使用して實驗するものあり、酸性白土は縮合剤としては鹽化アルミニウムと同一作用をなすを以て酸性白土を以て試験する事も亦一方法ならん。

ナフタリンの脱硫 ナフタリンに水素添加を施しテトラリン或はデカリンを製す、此際微量に含有せらるゝ硫黄を除去する要あり、良法なし、井上春成氏及び伊木貞雄氏は別々に報文を發表せられ居るが酸性白土添加蒸溜法を推奨せられ居れり。

アセチレンの重合によるベンゾールの製造 活性炭・珪酸ゲル・アドゾール・耐火煉瓦・

陶土片・粒状酸性白土等を充填せる反應管を適度に加熱し此内をアセチレン瓦斯を通過せしむる時はベンゾールを收め得べし。(「石油及び其工業」參照)
タール蒸溜油の精製 褐炭タール蒸溜油中含蠟重質油に對しては白土處理にて脱色の効果あり、但し輕質油に對しては効力弱し。

第二二 石油工業に酸性白土

酸性白土の應用方面は頗る廣汎なるも其消費數量の點より見れば石油工業に關係のもの最も多し、生産量の九〇%は斯方面に應用せらる。其主要應用を掲ぐれば左の如し。

- 一、ガソリン・燈油・輕油類の脱硫・脱水及び脱色精製、
- 一、機械油・石蠟・セレンシン及びワセリンの精製、
- 一、機械油・變壓器油の回收、
- 一、藥用石油の製造、
- 一、アセチレン瓦斯より石油炭化水素の製造、
- 一、重質油の分解による輕質油の製造、
- 一、動植物油脂より人造石油の製造、

- 一、撫順産頁岩油の處理、
- 一、天然瓦斯よりガソリンの採收、
- 一、清澄・沈澱劑としての應用、

右の項目に關しては「石油及其工業」に詳記しあるを以て参照せられん事を望む、又最近に於ける事項に關しては燃料協會誌第八五號昭和四年一〇月號に「燃料工業に於ける酸性白土の應用」と題し (一)酸性白土 (二)名稱 (三)白土活性化法 (四)廢白土の回收法 (五)石油類脱色理論 (六)白土試験法等に關し報告せるを以て併せて参照せられん事を望む。

要するに酸性白土は益、燃料工業に利用せらるゝに至れり。而して一方に獨逸に於ては最近天然産粘土を加工して強力なる活性土を製出するに至れり、合衆國・墨西哥等の製油所は専らフロリダアースを、西歐諸國製油所はフリースアースを、露國製油所は次第に獨逸式製油法に則り活性土を利用せんとする傾向にあり、脱色精製の場合には從來は専ら濾過法によりしも近來接觸法考案され連續作業をなし得る點より益、白土の應用を喚起せり、又脱硫・重合又は分解等の目的に白土を應用する方法にも氣相を以てする改良装置出づるに至れり、酸性白土はボーキサイト・珪酸ゲル又は活性炭等に比し價格頗る廉なるの點も應得益、盛ん

なるに至れる一因なり。極言すれば將來製油所の能率如何は酸性白土の利用如何に由つて決すと言ふも過言にあらざる時代來るべし。

左に最近に於ける三―四酸性白土應用法を記すべし。

分解ガソリンに對する白土處理法 ウイルソン氏方法、分解ガソリン毎三ガロンに對しポ―メニ一度の苛性曹達にて清洗し次に廢酸を半ば混ぜる強硫酸にて清洗し硫酸滓を分離し最後に一パーレルに對し三封度のフリースアースにて處理しスウィートランド・フィルター (Sweetland filter) にて濾過するにあり、ユニオン石油會社の特許 (米一、六九五、二五一號) も略同一にして最初一〇%苛性曹達液清洗、次に硫酸清洗最後にアースにて處理するにあり、是等の方法の如き最初に脱硫の目的の爲にアルカリ清洗を施し最後に酸性白土を以て處理する方法は著者が一九〇一年 (明治三四年) に既に考案し特許を得たる方法なり。

撫順産頁岩油の處理 田中博士、小林良之助二氏の研究報文あり、原料油は撫順炭礦に於て内熱式試験爐にての乾溜品にして比重〇・八八六四、屈折率一・四九八五、パラフィン含量約一四% (ホルデ氏法) のものなり、處理法の一として頁岩油分溜油中の石蠟の結晶形成を妨ぐる物質除去として吸著劑を使用するにあり、即ち蒸溜に對し適當量の酸性白土・珪酸

ゲル又は活性炭を添加し蒸溜するにあり、特許は「石油・原油・頁岩油又は是等分溜油に酸性白土・汚性炭・骨炭又は同一物質の一種又は數種を微量に混和して加熱又は蒸溜し優良なる固形石蠟・機械油其他の諸製品を製する法」とあり。

頁岩油の蒸溜油の内軽油分(比重〇・八五五九内外)は非常に不快臭あり、現今其處理法に苦しみ居れり、著者は是に關し研究中なり。予の實驗によるに斯頁岩油は内熱式によれるにより石炭乾溜時タール成分を含有す、酸性分・鹽基性分及び中性油中の最も不飽和なる炭化水素を除去したる後酸性白土混和乾溜法を施すを便とす。

粗石蠟の處理 畑忠太氏は臺灣産粘土を粗製石蠟の精製に使用する實驗を試み次の如く結論せられたり、臺灣産粘土中にも北投・七星・大坑産の如きものは其脱色効力に於て現在苗栗にて使用せる指定白土に對し多少劣るも其吸著失量に大差なく量の豊富なる點、價格の低廉なる點より之を利用化するに最も有望と信す、云々。

劣化變壓器油の回收 廣島電氣株式會社武安森一氏は劣化變壓器油回收法に關し實地工業的に酸性白土を使用し良好なる成績を挙げ居られり、方法は (一)強硫酸清洗 (二)稀アルカリ液及び水洗 (三)酸性白土處理 (四)濾過是れなり、一ガロン當り清洗費大約一〇錢未滿にして

粗石蠟

劣化變壓器油

一函分一圓に相當すと。

絶縁用鑛油

絶縁用鑛油處理法 福田勝・郷末茂氏は市販絶縁用鑛油の絶縁耐力を検し (一)何等處理せざるもの (二)濾紙或は酸性白土にて濾過したるもの及 (三)減壓下に數時間一〇〇度内外に加熱せしもの等に就き絶縁耐力は (三)最も良好 (二)之に次ぐを見たり、之より推して塵芥及水分が絶縁耐力を低下せしむるものにして其等が自由炭素ストラッチの生成を促す、ストラッチの生成は電壓の高低に影響せず、長年使用せし鑛油の絶縁耐力を復舊せんには還元ニッケルを加へ水素を長時間通ずる事によりなし得べし、但し水素の作用に就いては今日猶不明なり、云々。

各種製品製造法に關しフリーライアス其他使用特許は枚舉に遑あらず、是等は一切省略す、本邦の使用狀況は水田政吉氏、佐藤健三氏、木村乾氏の報文に詳記しあり。(文献参照) 佐藤健三氏は昭和四年六月「最近進歩發達せる石油精製技術」と題し日本鑛業會誌に報告せられ居れり、其一節を左に摘録して参考に供す。

氣相に於ける白土洗滌法 古くから知られて居る事であるが近來は分解ガンソリンの洗滌に多く使用さるゝ様になつた。之はグレー博士の特許でグレー塔と稱し第三圖クロッス式にあ

る通りである。従来分解ガソリンは硫酸及苛性曹達で洗滌するは普通であるが硫酸を使用する時は不飽和炭化水素は著しく重合し又アンチノックガソリンとして必要なる不飽和炭化水素又は芳香族炭化水素に作用又は吸収する爲め洗滌減が多く且仕上油も重い炭化水素が多く出来る故に再蒸溜によりて重い部分を分つ事が必要である。グレー塔を通す時は右分解ガソリンの内硫黄化合物其他の有害物取られダイオレフィン等が重合されて取られるのみなる故に其洗滌減が少なく又僅か許りの重合物が出来てもそれがグレー塔の底部より分たると故に再蒸溜の必要がないのである。即ちグレー塔の勝れるは重合又は吸収により取らるゝ量少なく又再蒸溜の必要もなき故に揮發油の收得率もよく又燃料消費が少なく又芳香族及不飽和炭化水素の大部分が残つて居るからアンチノックガソリンとして優良である。参考の爲め揮發油中の各炭化水素の性質を記せば左の如くである。

	硫酸に對し	酸性白土に對し
パラフィン族炭化水素	安定	安定
ナフテン族	同	同
オレフィン族	重合又は吸収	同

芳香族	同	サルフォン酸生成	同
ダイオレフィン族	同	重合されタール生成	重合

粉狀白土にて機械油の洗滌 従来機械油洗滌には白土は粒狀で使用さるゝ場合が多かつた。然し粉狀で使用の方が有效なるは明かである。只粉狀で使用する場合にはそれを油より分ける事が困難で廣く行はれて居なかつた。其後減壓又は壓搾濾過によつて分ける装置が出来てから近來盛んに利用さるゝに至つた粒狀白土を使用する方法を Percolation と稱し粉狀白土を使用する方法を Contact filtration と稱して居る。

此粉狀白土は大低の場合高熱にて作用させる方が有效である故に例へば釜殘油を機械油とする蒸溜の際には原料油に白土を混する方法を實行して居る所がある。さすれば釜殘油が優良なるのみならず溜出油も優良なるものが出来る。

又機械油を硫酸清沈後全然苛性曹達を使用せず直ちに粉狀白土にて處理する方法を有効に實行して居る所もある。

粉狀白土は其儘使用する場合あり、又白土の種類により其白土を硫酸處理して使用する場合がある。之を白土の Activation と稱する。

第三 油脂工業と酸性白土

四四二

油脂工業に於ける酸性白土の應用は益、盛んなるに至れり、各種動植物油を處理する工場特に硬化油製造業者等何れも酸性白土を使用す。其後此方面に關する研究報文には川合誠治氏、廣瀬正雄氏、山口榮一氏、上野誠一氏、山本研一氏、阿部二郎氏等のものあり(文獻参照)目下山本研一氏、鴻田道治二氏は各種の酸性白土類其他(小戸白坂白土・同大澤白土・糸魚川白土二種・秋田白土・鶴岡白土・那谷白土・フーラーヌアース・フロリダアース・獨逸活性土・珪酸ゲル・各種脱色炭等)を取り夫々大豆油・菜種油・亞麻仁油・綿實油・鱒油等に對する脱色力を測定比較し且如何なる吸著曲線を表示するやを實驗し且又是等酸性白土の動植物油脂に對する脱色能力は石油類に對する脱色能力と相互比例するものなりや否やを決定せんとせられつゝあり、近日是等結果を報告せられんとす。大體に於て動植物油脂に對する脱色力も蠟油に對する脱色力も比例するものにして從來フーラーヌアースは綿實油に有效なるも蠟油に不適に又フロリダアースは蠟油に適し綿實油には不適當なるが如く報ぜられ居るが兩氏試験の結果は是等の關係を闡明にするに力あるべし。

寺島高矩氏は酸性白土の少量を混和し減壓下に於て高温に加熱し醬油の油を重合せしむる方法に就て特許を得られたりと聞く、重合作用を利用する事も亦興味ある問題なるべし。

第一四 芳香油と酸性白土

芳香油に對する酸性白土の作用其他に關しては本篇に於て五章に別ち細説し置きたり。以後斯方面に關しては桑田勉氏左の研究報文あり。テルペン類に對する酸性白土の接觸作用(第一報)αピネンの異性化(要旨)αピネンに一五〇—一六〇度に乾燥せる酸性白土四〇%を一〇度にて二—三時間作用せしむれば約八〇%を變化す。其内八〇%はモノテルペン、二〇%はヂテルペンにして前者の組成は大約αカムフェン六〇%、βリモネン三五%、テルビネン五%と推定さる、後者は三一三—三二〇度にて溜出する微黄色粘稠液體なり、ポリテルペンは極微量にしてセスキテルペン及びテルピネオールは存在せず、是等の異性化の機構を論じ先づ一はピネン環の變化によりカムフェンを、一はピネン環の開裂によりリモネン及びテルピネンを生じ次に縮合してヂテルペンを生ず。(第二報)シトロネールの環化(要旨)著者はシトロネールが種々の溶媒中に於て酸性白土により受くる接觸變化を研究し次の如

四四三

き結果を得たり、即ち溶媒にアルコールを使用せば環化してイソブレゴールを生ずる外にアセター型化合物を得又エーテルを使用せばイソブレゴール及び $C_{12}H_{22}O_{11}$ なるエーテルを生じ水の場合にはメントグリコールを傍生す、實驗の方法は酸性白土一〇瓦を溶媒一〇〇瓦に懸垂し一〇度に保ち攪拌しつゝ一〇〇瓦のシトロネラルを滴加し後一五—二〇度に五時間半處理し生成物を分溜するにあり。

第一五 糖業及製飴業に酸性白土

本篇に於て大體記述したるが其後奥野俊郎・今泉威雄氏は廢糖蜜の精製並に其糖分の回収及び粗製溶液の清澄に就て實驗せられたり、使用白土は糸魚川白土・小戸白土及び氏等の採收せる香推（福岡）鳥取、成川（鹿兒島）大谷土（佐賀、志佐（長崎）、青江（大分）白土等拾數種なり、（要旨）（一）蔗糖の廢糖蜜中には猶三〇—四〇%の糖分を含有すれども其回収は共存せる不純物の爲め甚だ困難とせらる、然るに酸性白土を以て處理する時は不純物を除き粘稠度及色相を減じ然かも糖分の損失殆んどなきを以てかくして得たる精製糖蜜溶液よりストロンシア法及石灰法を以て糖分の回収を企てたり、云々。（二）不快の黒褐色の糖蜜液を淡黄色

に漂白し同時に非糖性不純物を除くを得ば清涼飲料・調味料・製菓業等に其需要一層大なるべし、今酸性白土及骨炭を以て此試驗を行ふ（中略）斯くの如く酸性白土にて豫め精製したる後五—一〇%の骨炭を使用するときは淡黄色又は無色の漂白糖蜜液を得、之を其儘販賣するか又は煮詰めて優良糖蜜となす事を得べし（三）粗製糖溶液の清澄に就き記せんに今市販ザラメ糖五〇〇瓦を水二、〇〇〇瓦に溶解し（蔗糖含量二六・一四%）其五〇〇瓦に糸魚川白土一五〇瓦を加へ四〇度に三〇分攪拌して後濾過す、色相は初め褐色にして濁濁せるも後黄色清澄液となる。之に〇・五%の骨炭を加ふれば全く無色透明に脱色せられ優良蔗糖液と同一の状態となる、清涼飲料水用として充分使用せられ得べし。猶九州産白土に就て粗糖液の脱色、清酒の清澄並脱色、變壓器油の脱色、石油の脱色、椿油の脱色、濕度吸收能力の比較等を試験附記せられたり。

第一六 乾燥用及濾過淨水用

理化學研究所製品アドソールは酸性白土を原料として製造せられたるものなり、工場は新潟縣柏崎町にあり、大なる用途は紡績工場・フィルム工場・蠶室・電話交換室・劇場其他室

内等なり、小規模の用途は食品・薬品・毛皮類等の乾燥にあり。磯部甫博士の詳細なるアドソールに關する研究あり。

近年山形縣東田川郡松根産白土（鶴岡白土）を原料としてアドラインなる乾燥劑を製出版賣せり、大體前記アドソールに類するものなり。

理化學研究所製品濾水劑クラリットに關しては本篇中に詳記せるが其後製法を變化せられたるものゝ如し、即ち酸性白土の表面に過滿俺酸加里を定著せしめしものゝ如し、此淨水劑は硬水を軟水に變化せしむる能力なきも鐵分を含有し空氣に觸れて酸化鐵を形成沈澱するが如き又は有機物を含有して飲料水に適せざるが如き不純水を濾過清淨ならしむる効果ありと稱せらる。

醫學博士及川周氏は淨水に關する研究に於て下記の如く報告せられ居り、アンモニヤは酸性白土にて著しく吸著せらる。亞硝酸曹達は中性の場合は何れの吸著劑にも全然吸著せられず、但し鹽酸にて弱酸性となしたる場合には血炭及び白陶土によりて多少吸著せらるゝが如し、水中の有機物の吸著は中性の場合は極微弱なれども之を酸性となすときは吸著量著しく増大するを知る。而して其適度なる酸度は $\text{PH} = 1.4 - 3.0$ の範圍にあり、元來水中の

淨水

アドライン

クラリット

フラムスは蛋白質コロイド等に見らるゝと同様酸を加ふれば正荷電となり白土中の吸著有効成分コロイド狀珪酸により吸著を容易ならしむるものなるべし、云々。

第一七 醫藥に酸性白土

胃酸過多症又は胃潰瘍等の病症は胃液内に遊離鹽酸並に有機酸過多なるにより生ずるものなり、是等病患者への療法としては從來重曹其他アルカリ劑を用ひて酸を中和除去する方法を取れるが近年に至り木炭末或は酸性白土の如き吸著劑を飲用せしめ水素イオンを吸著し酸の作用を活動圈内より驅逐せんと努むる所謂吸著療法行はるゝに至れり。湯川蜻洋博士の創案に係はり三共株式會社製造のアドソルピンは即ち吸著療法の醫藥なり、此アドソルピンは酸性白土粉末を更に精製加工して製したるものなり、酸性白土粉末は酸中和以外に酵素・細菌・アルカロイド等を吸著す、最近大阪醫大・小澤博士の報告によるに胃酸過多症・胃潰瘍患者には食前三〇分—一時間空腹時に重曹を與へ食後には吸著劑を與ふる時は能く制酸の目的を達するを得べしと。

ビタミンB（オリザニン）は鈴木梅太郎博士の發見に係り水溶性にして米糠中にあり、

アドソルピン

オリザニン

又麥酒製造の際の底面酵母中に含有せらるゝ、グイタミンBは一般の榮養障害及び脚氣病患者の治療劑なり、鈴木梅太郎博士のオリザニン、衣笠豊博士のアベリー、大日本麥酒株式會社のエビオス等は何れもグイタミンB含有劑なり、此内前二者は原料を米糠浸出液に取りたるものなり、アベリーは酸性白土を吸著劑として製造工程中に使用したるものなり、オリザニンも亦然りと聞く、アベリーは第一製藥株式會社の製品なり。

衣笠博士の米糠中の有効成分を酸性白土に吸著せしめたるものを以てせる研究中的一部に左の記事あり、混砂米糠一〇〇斤を取り一〇斤宛を一〇個の甕に容れ夫々二%硫酸水三五立を加へ數日間冷浸の後其上澄液を吸取し麻袋を以て濾過し透明の液を集め其一〇立に對し酸性白土五〇〇瓦を加へ能く混攪し暫時靜置の後上澄液を分取し沈定せる白土を吸引濾過し水洗の上更に酒精にて洗滌し乾燥す(之を第一回吸著白土とす)次に其濾液三〇立に對し七〇〇瓦の白土を加へ同様に處理す(之を第二回吸著白土とす)前記第一回吸著白土一・八斤を取り其三〇〇瓦に對し飽和バリット水二・七立を加へ三〇分間強く振盪したる後吸引濾過し其濾液に鉛糖溶液を加へ弱酸性に於て析出する灰白色沈澱を濾別し黄色の濾液を五%硫酸にて中和し過剰の鉛を濾去し濾液を減壓濃縮して適度の濃厚液となし稀硫酸を加へて五%の濃

度となし五%硫酸に溶解せる五%燐ウオルフラム酸溶液を加へ析出せる沈澱を吸引濾過し五%硫酸にて能く洗滌したる後之を陶土板上に乾燥し粉末となし純アセトンにて反復冷浸し以て可溶部分と不溶部分に別ち可溶分は之よりアセトンを低温にて餾去したる後常法に従ひバリット水にて分解し炭酸鹽として濃縮し微弱酸性の褐色エキス五瓦を得たり、アセトン不溶部も亦同様に處理し全く中性の褐色エキス二瓦を得たり、云々。

又要説としては下記の如し、脱脂糠の温浸液に鹽基性醋酸鉛を使用して不純分を除去し硫酸を以て過剰の鉛を除去し減壓下に濃縮して乾燥エキス状態として九五%アルコールを加へて浸出液を製す、次に酸性白土を加へて有効成分を吸著せしむ、吸著白土を乾燥しアセトンにて洗滌しバリット水を加ふ、有効成分はバリット水に轉ず、之を硫酸にて中和し低温度にて蒸發濃厚ならしめアルコールを以て精製するものなりと云ふ。

農學博士大嶽了氏はオリザニン結晶の分離に就て報告されたり、其方法は次の如し、新鮮なる米糠一〇〇斤(約一俵)を取り之に〇・二%硫酸八〇〇立を加へ攪拌しつゝ約三時間温室にて浸出せる後壓搾濾過して其透明なる浸出液を集め之に邦産酸性白土七斤を加へ能く攪拌せる後二時間靜置沈定せしめ上澄液を傾斜し去り猶一回硫酸を以て酸性となせる多量の水

に分布し暫時沈定せしめたる後上澄液を去り遠心分離機を以て水分を除去する時は一三一—四盞の沈澱を得、之によつて糠中の有効成分は白土に吸著せらる。之より有効成分を遊離せしめん爲少量の水に分布し〇・五%バリタ水約一五〇立を加へ暫時攪拌静置し其上澄液を集め沈澱には更に〇・五%バリタ水約一〇〇立を加へ同様に操作して其浸出液を集め、得たる濾液に硫酸を加へ微酸性ならしめ精密に硫酸の過剰をバリタ水を以て除去せる後濃縮して約一盞内外となし酒精を加へ其含有量を約八〇%たらしむる時は稍多量の暗色沈澱を成生し有効成分は溶液中に存在するを以て一晝夜の後其沈澱を濾別し、得たる透明液を再び濃縮して酒精を除去し舍利別状たらしむ、之によつて普通三〇%の水分を含有するオリザニン・エキス約二五〇瓦を得、其効力鳩を以て試験の結果一三「ミリグラム」は能く病鳩を治癒せしむるに足る(以下之を原料として強力オリザニンの製法等あれど此處に之を略す)氏は有効成分を結晶として得られ分析の結果オリザニンの鹽酸鹽は $C_{12}H_{15}NO_2 \cdot HCl$ なる旨報告せられたり、氏は大正一三年以來鈴木研究室に於て研究せられたるなり。

昭和二年一月(1927) Jansen and Donuth 氏はジャバに於て酸性白土(Acid clay)を以て米糠液を處理し有効成分を鹽酸鹽として結晶せしめ得たり。恐らく我國より輸出せる酸性白

土を應用したるものなるべし。

炎症治療用

馬の蹄に炎症ある場合昔時より一種の粘土を蹄に充填する療法あり、宮本氏は軍馬の關節炎に酸性白土を應用する事を研究せられ居れり。

アンチフロチスチン或はエキホスの如き巴布用醫藥は或種の粘土を原料とし之に和するにグリセリン及び樟腦等を以てしたるものなりと云ふ。酸性白土のみを使用するときは徒らにグリセリンを吸著し其多量を消費せざる可らず不經濟なりと言ふ、前記炎症治療藥は陶土に白土様粘土を調合したるものを原料とせるにあらずやと考へらる。

右の外酸性白土を浴用を使用せんと試むる人もあり、又著者の見る處に依れば齒磨粉製造原料にも供し得べし、又濕疹・水蟲等の皮膚に塗布するに治療の効ありと云ふ。

第一八 人造色素レーキ顔料

人造色素レーキの製造には色素の外に(一)沈澱劑(二)助劑(三)體質劑の三者を要す、昔時より硫酸バリウム・硫酸カルシウム・炭酸鉛等は何れも體質劑として使用せらる。而してカオリンも亦一種の體質劑なり。レーキ生成の理論を見るに色素と體質劑の關係は恰も色素と

人造色素 レーキ顔料

纖維との關係と同じ、カオリンの體質劑として使用せらるゝは鹽基性色素を吸著するによるものなり、又水酸化アルミニウムの使用せらるゝは酸性色素を吸著するによる、今酸性白土を見るに其鹽基性色素を吸著するの力は實に大なり。此點より考察して本篇に於て酸性白土を人造色素レーキ製造の一原料に供し得ざるやを記述し置きたり。

獨逸にては水繪具を製するにホワイト・アース又はグリーン・アースを使用す。是等アースは酸性白土とは異なれども參考の爲めに簡單に記すべし。ホワイト・アースはポヘミアアグレッズ・サクソニー等に産す。就中グレッズ産優良なり、是等は何れも鹽基性色素を固定し日光に對する褪色度を減する効力ありと、從來是等粘土は單に色素を吸著するものと考へられたるが今日は色素と化合して一の錯鹽(Complex salt)を形成すと見做さるゝに至れり。而して此色素固定力はアース内の珪酸含量の多少に關するものと考察せられ居れり、アース產地にはレーキ工場ありて極めて廉價の水繪具を製造す。其製造法の一例を擧ぐればアース一〇〇「キロ」に水一〇〇「キロ」を加へて泥漿となし之に染料一―二「キロ」を三〇度位の温湯一〇〇倍量を加へて溶解し放冷後前記泥漿に加ふ。充分混和し後濾過機にて絞り、吸著ケ―キとなし乾燥爐に入れて乾燥し更に粉碎機にかけて細末となすにあり、粉末仕上りの頃鹽

化カルシウム・グリセリンの如き吸濕性物質を加へ色彩を美ならしむと云ふ。
最廉價なるドライカラーの製品

綠色 グリーンアース 五〇〇「キロ」
ダイヤモンドグリーン G.X. 三・八「キロ」
右仕上品一〇〇「キロ」に對し鹽化カルシウム液(水二五に付き一「キロ」溶液にて處理して色澤を佳良ならしむ。

綠色 グリーンアース 五〇〇「キロ」
オーラミンO 二〇〇「キロ」
ダイヤモンドグリーン G.X. 二〇〇「キロ」
紫色 グリーンアース 五〇〇「キロ」
メチル・バイオレット R.EX. 三・七五〃
赤 グリーン・アース 五〇〇「キロ」
パウダー・フクシンA 三・九〃
青色 グリーンアース 五〇〇「キロ」
ピクトリアブルB 七・八〇〃
(醋酸處理)

右ホワイト・アース又はグリーン・アースの如く酸性白土を利用し得るや否や實驗せざれば判明せざれど參考の爲めに記載せるものなり。

第一九 其他の應用

玉繭防止劑

玉繭防止劑 元東京府蠶業試驗場長原岱氏は白土を玉繭防止劑として考案せられたり、其方法は熟蠶に酸性白土粉末をふりかけ蠶兒の氣門を塞ぎ之を上簇せしむるときは蠶兒の勢力に著しき相違を來しセルシン多く附著せず爲めに玉繭を生ずる事減少す、一例を擧ぐれば日支交配にありては一五—二〇%、日歐交配にありては〇・八—一%、其他は僅か〇・六—〇・七%の玉繭を生ずるのみなり、要するに玉繭生成を平均六〇—七〇%も減少するを以て長野縣のみにても一ヶ年平均二〇〇萬圓の利益となるべしと。(大正一四年)

鳥取高農猪俣修二氏は「同功繭防止劑として酸性白土を使用したる試験結果並に之が同功繭を減少せしむる理由と題し農學會報三二一號(昭和四年)に報告せられたり。其要旨は下記の如し。酸性白土を使用する時は同功繭の減少を見るは疑ひの餘地なきも其原因は白土の吸濕性に關係なく又粉末の作用にのみ歸し難し、要は酸性白土独自の作用によりて一時蠶兒の運動を遅緩ならしめ爲めに營繭の當初に於て相互に接近する機會を少からしむるにありと信ぜらる。而して理由は著者兩度の實驗のみにては何等知る所なきも蠶兒の生理的機能に障

殺蟲劑石鹼

害あるは疑ふ可らざる事實にして白土の附著によつて蠶體は特に前半身の屈身に自由を缺き繭の兩端に吐絲する機會少く繭層の兩端に薄く兩側に厚き繭を生じ且繭層歩合良好なり、又蠶繭は著色し手觸り粗剛となり絲長、解繭の大小及び目方に好影響を與ふるものと認むることを得ずと云ふにあり。斯問題は猶研究を要すべし。

殺蟲劑石鹼 大嶋恭平氏製の殺蟲劑石鹼は酸性白土を原料とす、其大要はアルカロイドを含有する植物例へば除蟲菊又はデリス根等の浸出液に酸性白土を添加し有効成分を吸著せしめ後之を石鹼、重炭酸曹達又は炭酸曹達其他と配合し以て取扱ひに便利なる殺蟲劑を製するにあり。

石鹼材料

石鹼材料 理化學研究所磯部甫氏は酸性白土を藥品にて處理し所含アルミナ等を除去したる白土を石鹼調合用として使用するの特許を得られたり。

右の外酸性白土を利用せるの特許頗る多きも餘白なきを以て一切省略す。

蛋白質分解 増野實氏は蛋白質を分解してアミノ酸を生成し得ざるやに就て實驗せられたり、到底不適なるも左に其要を摘録す、大豆蛋白質を白土と水とのみにて或は食鹽と共存にて加壓下にて分解するときはアムモニアは相當に發生せるを認む。即ち白土が水に接して生

する水素イオンの濃度により大豆蛋白質の分解にてアムモニアを發生するに大體足るものと思惟す、されどアミノ酸の生成量は少量なり、是白土と水と或は白土と中性鹽類と水にて生ずる水素イオンの濃度にてはアミノ酸を生成するに充分ならざるものと思惟す。云々。

印刷インキ
除去

印刷インキ除去 外國にてはフリーラスアース又はベントナイトを使用して古新聞紙を處理しインキを除去しバルブとして再用し居ると云ふ。我國にては古新聞紙には實行され居らず、唯我特種製紙工場に於て參謀本部の古地圖をビーターにて叩解する際に酸性白土粉末を添加し其附著インキを除却しバルブを得之を再び製紙用原料に供し居れり。

製絨用

製絨用 昔時より我陸軍製絨所等にて酸性白土を購入し得れるが製絨工程中如何なる點に之を應用し居るかを審かにせず、我モスリン會社等には濠洲より生羊毛を輸入し最初に精練漂白の工程を取る。精練工程は一般に石鹼液及び炭酸曹達液を使用し汚物を去り且脱脂の目的を達す、著者嘗つて生羊毛原料に對し右藥液の代りに酸性白土粉末の使用を試みたる事あり、羊毛の地質を損傷せず脱脂の目的を達するにあらずやと思考す、漂白の上羊毛の強度並に染料に對する染著等を完全に比較検査せば興味あるべきか。

ビタミン
Aの鑒識

ビタミンAの鑒識 ヴィタミンAを含有する醫藥又は肝油等をベンゾール又は石油エー

テルに溶解し、之に乾燥せる酸性白土粉末を添加振盪する時は沈底白土は美青藍色を呈すべし。

カロチンの
鑒識

カロチンの鑒識及抽出 棕櫚油にカロチンを含有する事は著者等報告したり、カロチン含有物も前記同様酸性白土を以て鑒識するを得べし。吸著白土を酒精にて處理するときはカロチンは酒精に轉溶す、之より濃縮せるカロチンを抽出し得べし、將來興味ある問題なりと思惟す。

アルカロイ
ド吸著

アルカロイド吸著 本篇に詳記したるが斯方面に對しては更に數多の應用あるべし。

味淋除濁法 著者も除濁法に關し報じたるが其後略同一様詳細なる報文をなしたるは保坂泰藏氏なり、先づ除濁味淋を六〇—七〇度に加熱し遊離性蛋白質を遊離せしむ、普通の火入釜にて可なれども可成清酒火入の時用ふる蛇管式火入機を用ふるを可とす、味淋が蛇管を通過する際熱湯又は蒸氣にて所要の溫度に加熱せらるゝ如くするを良とす、加熱せられたる味淋は直に冷却用コンデンサーに連結して二〇度位に冷却す可し、斯くて桶等の容器に注入したる後石當り五〇—二〇〇分の割合に酸性白土を添加し充分攪拌し密閉靜置す、白土は蛋白質を吸著し四—五日經過の後は全く器底に沈澱す、同時に味淋の色相も亦良好となる、著者の

方法は味淋に白土を添加し湯煎にて加熱し後濾過するにあり但し逆流コンデンサーを器上に設くるものとす。

右の外、無機鹽類の結晶精製用、有機藥品精製用、其他水産食品工業にも應用せられ居れり。

酸性白土を應用せる特許法亦尠なからざるが如きも是等一々列擧するを省略す。

第二〇 市販酸性白土の品位鑒定法

酸性白土は石油類及び油脂類脱色用として益、使用せらるゝに至れり、従つて市販酸性白土の品位優劣を試験判定するの必要あり。

學術研究上よりの脱色力比較法 著者等は次の方法を採用す、先づ供試用脱色油を調製す、之はアスフハルト一〇瓦を市販チエスター燈油三立に溶解し之を濾過したる油なり、内容三〇珪の共口試験管に上記油一五珪宛を取り之に白土〇・五—一瓦宛を加へ振盪機にて三〇分攪拌振盪したる後上澄油をデユボスク氏比色計にて比色し原液を一とし脱色後濃度を比較し之より其供試白土一瓦に對する吸著量を算出するにあり、實例を掲ぐべし。

脱色力試験

尙吸著力は粉末度に影響せらるる次表は粉末度と吸著量との關係を検せるものなり。

粉末度 (一平方cm.に對し)	某白土(黃)		某白土(黃)		某白土	
	最終濃度	吸著量	最終濃度	吸著量	最終濃度	吸著量
四、九〇〇 目以下	〇、二九四	〇、七〇六	〇、二五六	〇、七四四	〇、一一三	〇、八八七
四、九〇〇— 六、四〇〇 目粉	〇、一〇五	〇、八〇五	〇、一〇一	〇、八九九	〇、一〇四	〇、八九六
六、四〇〇— 一〇、〇〇〇 目粉	〇、〇八六	〇、九一四	〇、〇六六	〇、九三四	〇、〇七六	〇、九二四
一〇、〇〇〇 目以上粉	〇、〇五一	〇、九四九	〇、〇四八	〇、九五二	〇、〇五五	〇、九四五

右表中の吸著量の數字を脱色度と見做し比較値と取るものなり、右試験は市販白土を篩別して檢したる成績なり、通例は篩分せずして試験すべきなり、甲乙及び丙三種ありて其結果夫夫〇、七五〇、〇、八六〇及び〇、九五一の數を得たりとせば丙種最も品位佳良にして甲種最も劣等なるを意味するものなり。但し右表の吸著量の數字よりして各種の白土の吸著力又は脱色力を直に數字的に比較するは誤りなり、是吸著力は最終濃度(平衡濃度)に依り拋物曲線的に増大するものなれば最終濃度を同一に爲す如く吸著劑を加へたる場合其吸著劑の量の比が其濃度に於ける吸著力の比となるものなり、斯くして得られたる吸著力の比は其被吸著

果顯著なるものは、又機械油各種に對しても顯著なり、然れども實際工場にありては其使用せんとする目的の石油存するにより此石油類に對し脱色効力を相互比較すれば可なり、但し勿論市販白土は同一温度に乾燥し且同一處理の下に試験を遂行するを要す、且供試油中には絶體的に水分を除去し置くを要す、何となれば吸著現象は鋭敏なる作用にして微妙なる状態によつて影響を受くるものなればなり、供試油一五ㄲを内容三〇ㄲの共口試験管に取る。必要に應じ一〇本乃至二〇本を調製す、鑒定せんとする酸性白土粉末を例へば一瓦、〇・七五瓦、〇・五瓦、〇・二五瓦、〇・一瓦等と分量を異にし夫々添加し振盪機にて正確に三〇分間攪拌振盪し後其上澄液の色相を眼にて相互比較するにあり、最も宜しきはデュボスク氏比色計にて觀測するにあり、甲乙二種の白土の脱力効力を比較せんには前記の實驗方法を甲乙二種に對し施せば同一の脱色効果に至るまでの甲の白土使用量と乙の白土使用量とを知るを得べし、往々工場又は試験場に於て色素水溶液を使用するあるは不合理なり。

油脂工場に於ける試験法も亦大體上記に同じ、石蠟製造以外の石油工場にありては試験の際加温の必要なきも油脂工場にては脱色試験に際し恆温槽（九〇—一二〇度）を使用して一定時間加温の上之を濾過し濾油の色相を比較するを要す。

酸性白土の物理化學的性質を利用して直に脱色効果を判定するを得ば最も簡便なり、例へば吸濕に依る温度測定、テレピンに依る重合熱測定、ビタミンAに對する呈色反應、或は又定量分析の結果或は又アルカリに對する溶解度等測定是れなり、不幸にして是等性質の一として脱色効果に正比例するを見出し能はざるなり、最近吸油値測定法を考案せり、此吸油値は脱色効力に比例する事を發見し一道の光明を得たる感あり。

加工活性土の酸度測定 此事項は石油工業には關係淺きも油脂工業其他の應用方面には必要なり、邦産酸性白土の如き天然産のものは中性鹽溶液に入るゝにあらざれば酸を遊離するものにあらず、白土其れ自身に遊離酸を含有せず、然るに米國産酸處理粘土 (Acid treated clay) 又は獨逸産活性土 (German activated clay) の如きものは硫酸又は鹽酸にて天然粘土を洗滌處理するを以て遊離酸の微量は白土に残存するの憂ひあり、遊離酸の存在は應用上大なる支障をなすことあり、従つて之が定量法を規定するの必要あり、獨逸エカルト氏の方法は供試加工土一〇〇瓦を蒸餾水一、〇〇〇瓦と混合攪拌し之を濾過し濾液を一〇分の一規定苛性曹達にて滴定するにあり、而して一〇〇瓦の白土に對し一〇分の一規定鹽酸に換算して一〇ㄲ以上の酸を含有す可らずと説けり、即ち酸含量を鹽酸にて表せば〇・〇三六%の鹽酸含量

を限度とせり。

吸油量 白土の種類に依り油を多く吸収し分離せざるものあり、此種白土使用の際は油の失量多し、従つて工場内に於ける白土使用操作及び装置の如何によつて場合に依つては吸油量を測る必要あるべし、通例の方法は供試油一〇〇瓦ビーカーに收め必要な場合は加温し之に白土五瓦を加へ攪拌機にて一五分間攪拌し豫め定量せる濾紙を使用して濾過し油滴全く滴下せざるを認めて定量し白土の増量を油吸収量と見做すものなり。

塗料工業にては顔料の吸油價なるものを測定するに種々の方法あり、著者は酸性白土の吸油量も亦同一考案によるを可とすと思惟す。即ちガートナー氏法に則り下記の如くせば可なるべし。酸性白土粉末五瓦を小型の圓底フラスコ又は特別の圓底ビーカーに取り豫めビュレットに收めたる供試石油又は油脂を一滴宛滴下す、一滴滴下毎にフラスコを振盪す、然る時は白土粉末は油と混じて一の團子状態となる、此團子様塊は次第に其形大となり、白土粉末全部附著し且其表面最後の一滴の滴下により表面汗バム點 (Sweating point) に達するを認むべし、而して油量を讀む、酸性白土一〇〇瓦に對する油滴下量を以て其吸油價と定む、此の如くして白土相互の吸油價を比較し得べし。

水分 此處に云ふ水分は濕分を意味す、白土は吸濕性なるを以て空氣中に放置するとき水分を吸収し重量を増加す、使用の際は少くとも此水分を除去するを要す、水分測定は常法に依り白土一二瓦を取り恆溫槽にて一〇五度に二時間位乾燥して之を測定す。

同一種の白土なれば粉末度小なるもの程効果あり、セメント試験用標準篩にて分別すれば其構成粒子を分別し得べし、其他使用の目的により白土の沈澱速度又は吸著沈澱白土の容量等も考察するの要あるべきも此處に省略す。白土の鑒別法に困難を感ずる人尠からざるを以て其大要を記して參考に供す。

第二一 本邦含油地層と酸性白土の關係

著者は本題目の下に昭和六年三月工業化學雜誌に報告したり、(要旨) (一本邦油田地に於ける地層序を説明せり。大體を論ずれば本邦油田に於ける地層の下部層を見るに其下部層を構成する主要岩層は黑色頁岩層・珪質頁岩層・綠色凝灰岩層にして大體順序も上記の如し、而して最下部に變岩あり以下火山岩に終ると稱せらる。而して是等層序の岩層間の移過境界は多くは明らかならず、又層序も水平的に整然たらざる個處多く錯雜して賦存する多し

是等主要岩層中には數多の介在層あり、且下部層中には玄武岩等の突入せる場合もあり、一方又黑色頁岩と稱せらるゝも軟質外觀木節粘土に類するものもあり、其稍硬きものは珪質頁岩と稱せらる、其最も硬きものは燧石質頁岩と稱せらる、是等の間一定の標準的區劃あるにあらざるが如し、著者等が踏査せる秋田縣仙北郡荒川村一帶の層序は北行するに従ひ酸性白土層より黑色頁岩層に入り珪質頁岩層に達する道程なり、而して是等下部層形成期にありては火山噴出作用旺盛なりしを以て假りに同時代堆積層の水平層を見るも酸性白土・黑色頁岩・珪質頁岩・凝灰岩・火山岩床等が錯雜して堆積せる個所ある事も明瞭に亦看取し得たり、

(二) 山形縣東田川郡黒川村松根産軟質黑色頁岩・秋田縣仙北郡荒川村地内字面目・字横道及字狹山産三種の黑色頁岩及び前記松根地内の燧石質頁岩・前記荒川村地内の燧石質頁岩等を定量分析したり (三) 前記松根産及び荒川産の酸性白土を定量分析したり (四) 石油産地たる頸城及び尼瀨産の黑色頁岩と稱せられ居るものを定量分析したり (五) 而して黑色頁岩・珪質頁岩及燧石質頁岩と酸性白土の化學的成分を比較したり (六) 更に黑色頁岩のアルカリに對する溶解度、ビタミンAに對する呈色反應、色素及び石油に對する脱色力及びX線觀察を施したり (七) 黑色頁岩を乾溜したり。(總括)是等實驗に依り本邦含油地層の下部に現るゝ所謂黑色

頁岩の内軟質蠟狀黑色頁岩は其性質成分に於て全く酸性白土に屬するものなり、兩者の相違は色相の點と有機物含有の有無にあり、黑色頁岩は極微量の有機物を含有し之を乾溜すれば微かに石油臭を發し且硫化水素臭著し、定量分析の結果より見れば黑色頁岩・珪質頁岩・燧石質頁岩に進むに従ひ灼熱減量を減じ珪酸對アルミナ ($\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$) の比に於てアルミ量比を減じ珪酸量比多きに達するを見る。

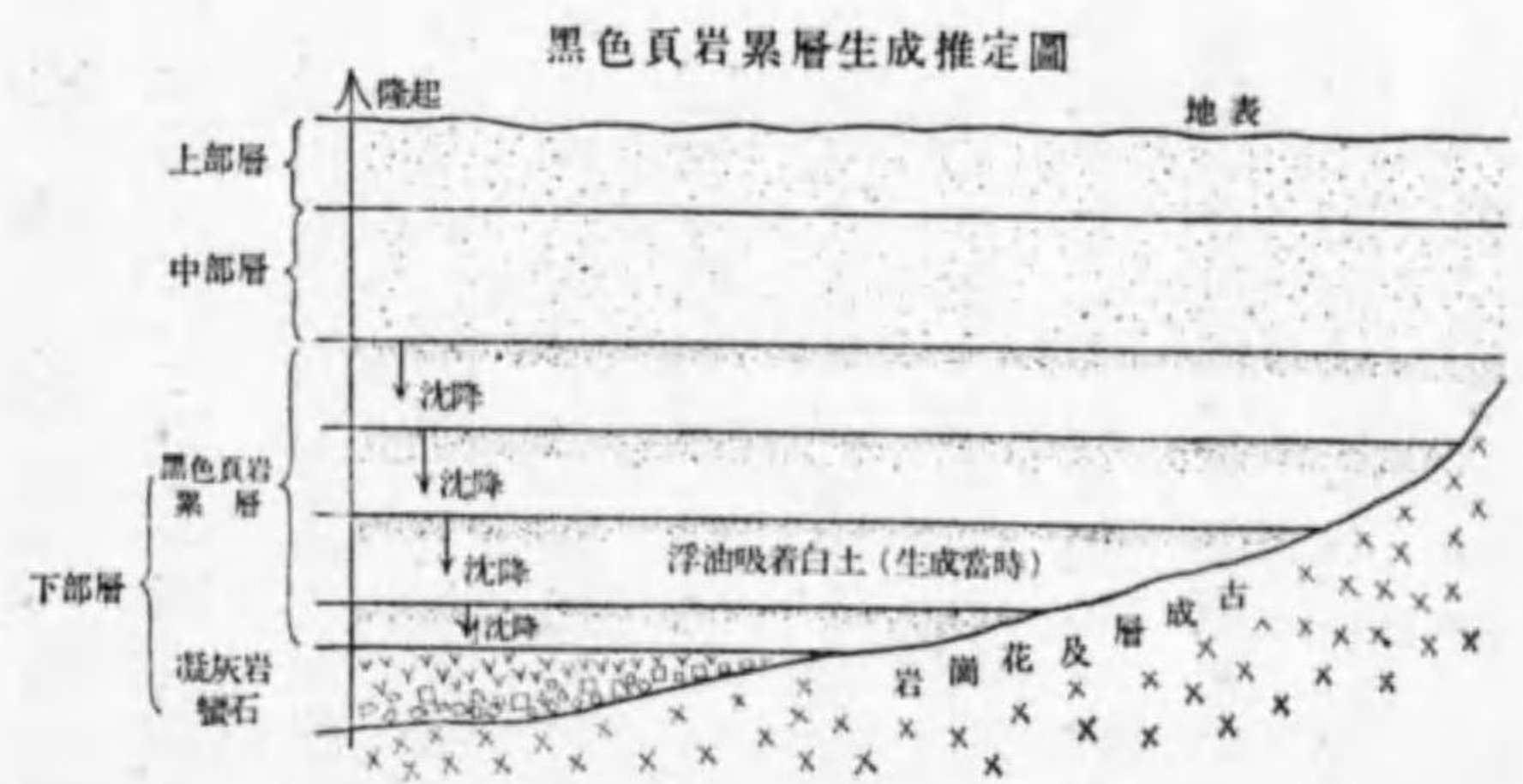
要するに油田地下部層を主に構成する處の數千呎の黑色頁岩累層は一時代毎に有機物特に著者の意見にては浮游魚油を吸著せる酸性白土若くは酸性白土及び普通粘土の混合粘土が地壓・地熱の兩作用に依つて加熱され其分解蒸散物を失ひたる處の殘渣物なりと考ふるものなり。従つて黑色頁岩なるものは或は純粹の酸性白土の變成物たる場合もあり、又白土及び粘土混合土の變成物たる場合もあるべし、要するに黑色頁岩と酸性白土とは密接なる關係を有す、著者は探油上將來重大なる意義を有せざるやと思惟するものなり。

第二二 本邦石油成因説

石油成因説と云ふは石油は主に如何なる物質より生成されたるものなりや且其物質が如何

なる機構によつて生成せられ今日の油坐に蓄積さるゝに至りしやを講究する部門なり、本邦石油の成因に關して大正九年著者發表せる魚油根原成因説あり、同一一年高橋純一博士の腐泥根原成因説あり、昭和四年に田中芳雄博士の魚油根原説あり。昭和四年以降著者は數回秋田・山形地方の酸性白土地方を踏査し且山本研一氏の白土X線觀察等の結果より結論し本邦含油下部層に廣く賦存埋藏せらるゝ所謂黑色頁岩と酸性白土の關係を闡明にしたり、酸性白土は第一次粘土にして黑色頁岩は白土又は白土及粘土の第二次推積粘土なり、是等關係は前章に説明したり、大正九年の著者の説に於ては其機構に關し詳説する能はざりしも今回は此處に浮遊魚油根原説なる一新説を提唱するに至れり、外國に於ても魚油根原成因説を唱ふる化學者少からず然れども多くの地質學者は量的關係に於て且又魚類の化石が油田地層中に僅少なるの點を以て魚油成因説に對し之を否定し居れり、而して之を論破する能はざりし、著者の新説を以てすれば是等を充分説破し得且能く實際と符合するものと信するなり、詳細なる事は工業化學雜誌昭和六年三月號に報告せり、此處に大要を記すべし (一)本邦石油の根原は魚油なる事——(イ)油脈は大體其地方海岸線に並行する淺海相なり (ロ)石油と鹽水とは常に共存す (ハ)魚油に白土を混合し之を加熱する時は容易に低溫度に於ても天然產原油と同一の

油を收め得 (ニ)鮫油の一種の内にはスクアレン ($C_{30}H_{50}$) なる炭化水素一六・五%含有さるゝ事辻本滿丸博士により闡明され居る事 (ホ)本邦石油中には高級脂肪酸ある事は田中芳雄博士・桑田勉氏の研究により明らかにせられ原油中よりパルミチン酸・ステアリン酸等を分取されたり (ヘ)酸性白土と食鹽を混合加熱するときは鹽酸を形成し生じたる鹽酸は白土のアルミニウムを溶解して鹽化アルミニウムを形成す、此鹽化アルミニウムは觸媒の作用を呈し魚油を石油炭化水素に變化せしむる一助となる事 (ト)高橋博士は石油成因説に於ては其根原を深く研究するに及ばずと論ぜらるゝ一方に又其根原は有機物にして其主體は要するに油脂にあるものゝ如く論ぜられ而して主に浮游生物 (海中の鞭毛蟲・渦蟲・滴蟲・鞭藻・珪藻等) を根原とするものゝ如しと結論せられたり、今是等浮游生物を見るに何れも油脂の含量は極微量なるを以て之を根原とするは少しく穩當ならずと思惟す (チ)飯盛里安博士は本邦石油根原は或は樹脂ならずやとの説を有せらるゝも地質學上より觀察し肯定し得可らざるものなり (リ)植物の胞子又は花粉等に脂肪酸を含有するものあり、撫順頁岩の如きは其根原を植物とす、本邦石油も或は是等根原をなすものにあらずやと考へ得ざるにあらず、然れども是亦本邦地質學上より觀察して肯定し得べからざるものなり、以上により本邦石油根原は海產動物特に



魚油なりと断定す。魚油根原説に反對するものは第一に魚油の量が少なき事、第二に含有地層下に魚油化石の存在せざる事の二點を唱ふ、第一量的關係に於て少しく記すべし、大體魚體の容量一立方尺より一升七合の魚油を得、人造石油(魚油に白土を添加し加熱す)の場合には魚油より六〇―七〇%の石油を得るにより若し魚體一立方尺あれば約一升の原油を收め得べし、今沿海又は海洋に於て一ケ年中練又は鱒が長五里幅五町深六尺の集團をなし天然に死するか又は氣候的關係又は海底・陸上火山爆發の影響を受け偶發的に死滅したりとし肉・肝臓・骨等は破壊消散し最も安定なる油脂のみ海岸に浮游存在すると假定して其量を計算するときは約七〇〇萬石の數量となるべし。此數量は單に一回の出來事に過ぎず、本邦に於ける黑色頁岩は新潟縣及秋田縣に於て其厚きを異にするも平均四、〇〇〇―五、〇〇〇尺の層ありと云ふ、是等成層は數百又は數千の累層より成る、一累層は一時代を表はすを

以て實に幾十萬年を経過せるや測知すべからず、魚類の偶然的又は自然的死滅は幾萬回なりしや之を計算せば其石油の生成量は實に莫大の量に達すべし、量的に於て決して魚油を不當と見做す事能はざるべし、且油脂は他の骨・臟腑・肉等の如く分解消散し易きものにあらず、アルカリと化合し石鹼を形成するか又は燒燼するにあらざれば他に變化するものにあらざるなり。第二魚類化石の殘存せざる理由を以て魚油根原ならずと断定す可らず、例へば動物の遺骸見當らざるを以て其動物の存在を否定す可ざると同一なり、若し魚類集團が一時偶發的に火山灰等に被覆されて地底に埋没せりとせば其個處に魚化石の堆積を認むべし、然れども魚族自然的又は偶發的に死滅し堆積條件に伴はざる状態に置かれたりとせば腐敗し易きものは腐敗解體し安定にして分解せざる油脂のみは海面に浮游すべし、此浮漂魚油は風のまにまに海岸に漂著され酸性白土又は凝灰等のために次第に吸著されて一の堆積成層を形成すべし、斯成層は互層をなし數千呎に達すと見るを得べし、斯の如き堆積層中には無論魚類化石は存在せざるべし、故に魚類化石の存在を認めざるの點を以て魚類を石油の根原ならずと断定すべからざるなり。上記の如き構成の下に含油下層成立したりと想像することは一方其汀渚相なる事實並に當時火山活動激甚なりし事及び油田地と酸性白土產地との關係等より推

定せらるべし。

本邦石油成生機構を記するに先ち本邦油田含油層序、黑色頁岩と酸性白土との關係、黑色頁岩と腐泥との關係等を記すべきなれど長きに互るを以て之を省略すべし、地質上の事實を列擧すれば (一) 油脈は大體に於て地方海岸線に平行し居る事、而して淺海相に於て生成せられし事 (二) 石油は第三紀の初期即ち中新世 (miocene) 又は鮮新世 (pliocene) に形成せられたる事、而して當時は火山迸發作用盛んなりし事 (三) 酸性白土は前記火山迸發作用の際形成されたるものなる事 (四) 酸性白土產地附近には陶土・玉髓・蛋白石・火山岩碎屑・石英粗面岩又は玄武岩現はれ居る事 (五) 油田地層序の下部黑色頁岩層は石油の胚胎基礎なる事 (六) 酸性白土の一特徴はアルカリ可溶性珪酸を多量に包含するにあるが黑色頁岩も大體に於て然り且又X線廻折線も兩者相類似し密接の關係ある事 (七) 越後油田黑色頁岩層の下部には釜淵蠻岩あり、其下には古生層及び花崗岩ある事と前記魚油を根原と考察して著者は生成機構を次の如く説明す。

本邦石油の主根原を魚油と認む、魚類の集群は或時期に自然に死滅するか或は海底火山噴出等の爲めに偶發的に死滅す、而して最も化學的に安定なる油脂のみは腐敗分解を受くるも

のにあらざるを以て海洋上に浮ぶ、而して風波の爲めに海岸に沿ふて漂ふに至る。當地質年代に本邦東北地方には盛んに火山迸發せり、是等は降灰となりて海洋を沈め或は汀線に沿ふて次第に海底に堆積す、是等は何れも酸性白土を伴隨す。而して沿岸に於ては絶えず波浪の爲めに一種の淘汰作用行はれ酸性白土の微粉は能く魚油を吸著し地層の上部及び沿岸に沿ふて堆積し比較的粗粒なる砂・凝灰質のものは層の下方及び海岸に遠き方に堆積すべし、是等は秋田縣荒川地方の厚層互層を観察するときには能く看取し得らる、猶此地質年代の地層は沈降に次ぐに沈降を以てせる時なるを以て汀線は一成層時代毎に海洋の方へ一退又一退す、黑色頁岩の數百乃至數千の成層を生ずるは實に數千萬年を経過したるなるべし。而して其一汀線を劃する成層毎に前記の如き作用を反覆したりとせば之に吸著されたる油脂の量は蓋し莫大の量に達すべし、此の如き成層が地壓及び地熱の作用を受くれば此處に極めて緩徐なる分解作用を受け著者が實驗室内に於て實驗せる魚油・白土混合實驗の結果と同様に徐々に原油を形成すべし、是等生成せし石油は成層の裂目又は斷層に沿ふて上昇し適當なる蓋岩に迄達し蓋岩下にある砂岩等に止まり今日の油坐として其位置を占むるに至りしものなるべし。本成因説は著者の始めて唱導せる處にて是を浮油根原成因説と稱すべし、本説明は我油田の地

層序並に地質學上の陸地沈降時代及び第三紀大陸起時代等と矛盾するものにあらず。猶地質・油田・白土關係及本邦油層生成推定圖（連續浸水の狀態）等は工業化學雜誌及び化學工業時報等に掲載し置きたり。本説は獨り越後・秋田の石油産地に止まらず北海道・樺太・臺灣の油田にも適すと思惟す。要するに著者の成因説は浮魚油を根原とし火山噴出生成物質たる無機コロイド質酸性白土を吸著物質とせるを特徴とせるものなり。

附記

著者は昭和六年一〇月九日服部奉公會より「酸性白土の研究」に對し感謝狀並に奉公賞を授與せられたり、酸性白土は著者の發見に係れるものなるも其研究に當つては同學辻本滿丸・田中芳雄・龜山直人三博士を始め文獻書目中に列記したる多數の研究者に負ふ所頗る多かりしものなり、此處に是等諸彦に深く感謝の意を表す。服部奉公會は服部金太郎翁古稀の齡に躋り家資三〇〇萬圓を割き本邦に於ける發明、發見、學術研究及び社會公益に關する事項の進歩發達に資せんとし設立せられたる財團法人なり、不肖の如き第一回奉公賞受賞の光榮を得たるは實に意外とする所にして汗顔に堪へず、深く厚く服部奉公會に對し感謝の意を表し將來益研鑽報公の誠を致さん事を期するものなり。（昭和六年一月一五日記）

〔終〕

第一〇編 參考資料

第一章 酸性白土に關係ある特許

特許集

左に内外に於ける酸性白土に關係ある特許を摘記し參考に供す。

一 石油精製法 著者一九〇一年四月、日本特許四、六七一號、酸性反應を呈する粘土粉末を應用して硫酸化合物を多く含有する石油を精製する方法なり、先づ石油を分留して揮發油、燈油、中性油及び重油とす、燈油分には約重量一〇%に相當する酸性粘土粉末を加へ攪拌し清洗したる後濾過して油分を收め更に再び蒸餾釜に入れて蒸餾し燈油を製するものとす、中性油分は初め約二%の苛性曹達液にて清洗し暫時靜置の後油分を收め之に約重量一〇%—一五%に相當する酸性粘土粉末を加へ燈油分に於けると同一に處理し再留し硫酸清洗及苛性清洗を経て比重輕きものと調合して燈油を製造するにあり。

二 フーラー・アース脱色力増進法 ケルロー氏 (Kellor) 一九〇二年五月の報告、フーラー・アースを一の加熱機に入れて温蒸氣、乾燥蒸氣又は過熱蒸氣を穿過せしめて加熱するにあり、加熱機にて熱するに先だち適當度迄蒸氣を吹送す、適當なる度を見計ひ加熱を中止す、蒸氣を續いて穿過せしむ後自然に放冷するにあり、但處理すべき物により多少其法を變化するも要は或る蒸氣を通して加熱し後放冷するにあり。

三 魚油脱臭法 ウェルフリング氏 (G. H. Welting) 一九〇七年十一月、佛國特許三九四、五三〇號、油を直立圓筒容器に四分の三位充たし圓筒を繞れる蒸氣又は水套によりて攝氏四〇度に温め底部よりアルコールを吹入す、アルコールの使用量は其取りたる油の六倍—八倍とす、器頂に浮べるアルコールは之を別器に流し取るものとす、而してア

ルコールの適量を吹込みたる時より油の温度を七〇度の高むべし、次に沈定し油を湯にて洗滌す、此目的を達するには油に水を加へ蒸氣蛇管にて加熱するにあり、アルコールを蒸發し油を水と別ち七五度―八〇度に於てフリーラース・アースを以て處理するにあり、アルコールは無論回收再用するものとす。

五 フリーラース・アース代用品 ジー・ヒル氏(G. Hill)一九〇七年二月、英國特許二七、五〇〇號、石板岩又は石板岩層を粉末状にして窯に入れて焙焼し以てフリーラース・アース代用品を製するにあり。

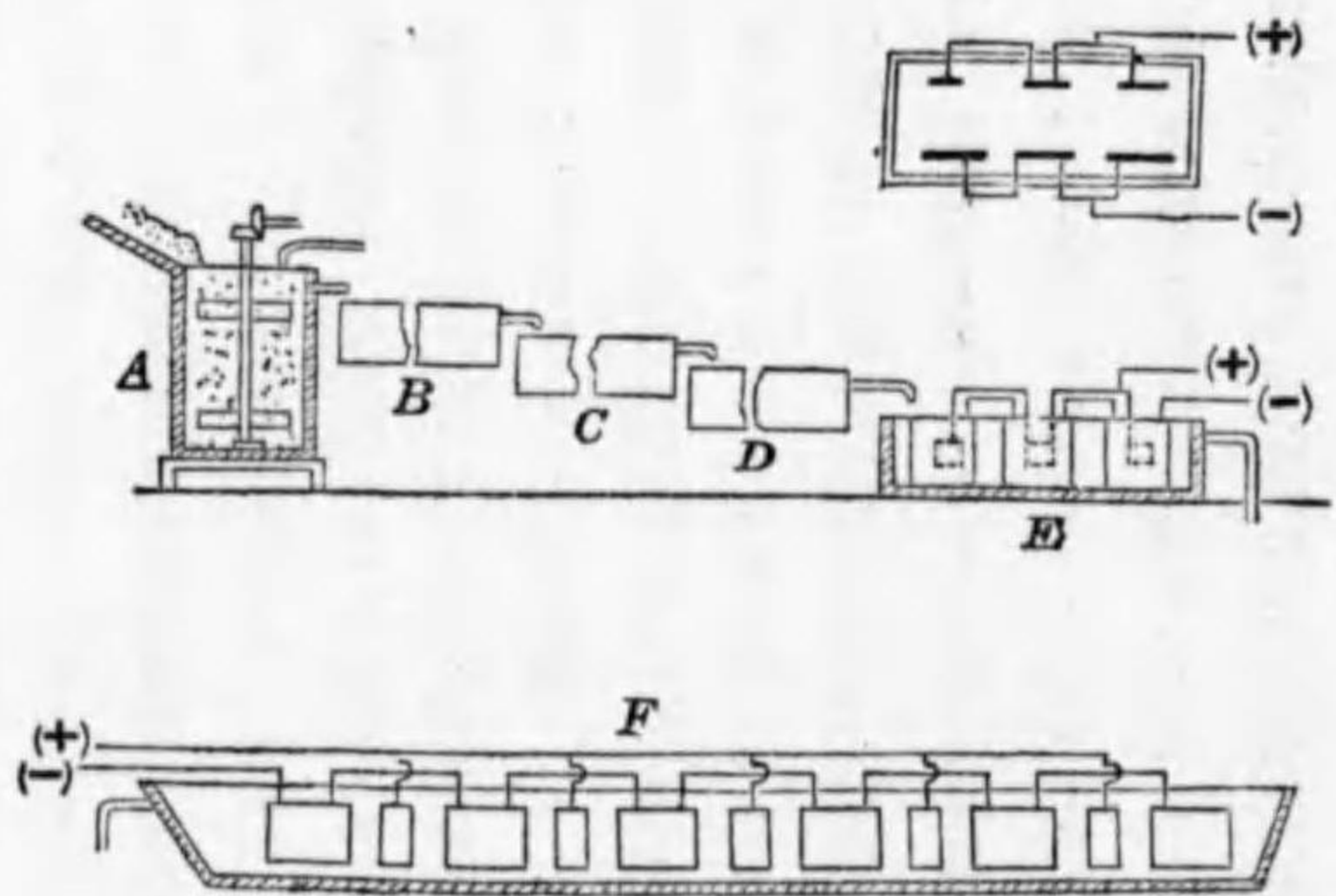
六 廢棄フリーラース・アース利用法 ナサン・サルツメルゲル氏(Nathan Salzbeger)一九〇七年八月、米國特許九六八、〇九二號、此特許は一旦使用したる廢棄フリーラース・アースを油質物と混和し、一種の石鹼を製し、洗濯用に供するにあり。

七 廢棄フリーラース・アース回收法 ルリアン油脂石鹼匿名會社一九二〇年一月、獨逸特許五、〇〇九號、廢棄白土に鹽水を加へ處理し後硫酸と炭酸曹達にて清洗するにあり。

八 フリーラース・アース焙焼法 オルソン・ニコルス(Oregon P. Nichols)一九一〇年二月、米國特許九七八六二五號。

九 フリーラース・アース電氣的精製法 シー・ルブレヒト氏(C. Kuprecht)一九一一年、米國特許一、〇二四、一〇四號、フリーラース・アースより有害なる鹽物及び有機物質を除去する事は其脱色力を増進する事に於て必要なり、圖中(A)は混和槽にしてフリーラース・アースを水に混和し細粉状となし混和槽より樋にて階段に配置したる沈澱槽(B)(C)(D)に順次流入通過せしむ、各沈澱槽は深三呎、幅六呎、長三〇呎なりとす、フリーラース・アースの夾雜物たる砂石類は是等各沈澱槽中に於て沈澱せしめ除去せらる、更に(E)なる槽に流入す、(E)槽は電氣作用を施すものにして此處にて有機物質は除去せらる、(E)槽は三呎角、長一六呎にして一槽壁に沿ふて陽極として炭素三個を又其對壁に沿ふて陰極として銅板三個を懸垂す、此炭素板は各一呎四吋角にして銅板は長四呎幅三呎の長方薄板なり、而して兩極間の距離は二

第一八圖



白土精製裝置

呎なり、フリーラース・アースの粉末は是等兩極間を急速に通過す、而して多量の沈澱なき様にす、電解液の電導度を増進せんため多少の食鹽又は硫酸を添加するを得、食鹽を用ふる場合には鹽素生成物を形成し、幾分はフリーラース・アースに殘留して晒白作用を助く、又硫酸を加ふる場合には有機物質を破壊するの效あるべし。使用電流は一〇〇ヴォルトに於て一五〇アンペヤにして充分なる電流密度は陽極面の一平方時に對し約五分の一アンペヤなりとす。(E)槽より流出せるフリーラース・アース粉末は更に大なる電解槽(F)に入る(F)は非常に大なる面積なるを以て流入したるアースは流入速度の遅きため並びに電流作用によりて沈澱す。(F)は長八〇呎、幅六〇呎、深五呎なり、炭素電極を一側面に置き他側には銅陰極を置く、兩電極面積は陽極面一〇〇平方呎及び陰極面一五〇平方呎にして一〇〇ヴォルトの電流を以てするを最良とす、(F)槽に沈

澱したるアースは取出して水分を除去するものとす。

一〇 廢棄白土より油回收法 フェリザット氏(L. Felzatt)一九一三年、米國特許一、〇七〇、四三五號、廢棄白土二、〇〇〇部に對しポーマー七―八度の食鹽水七〇〇部―八〇〇部を加へ約八五度に加熱す、次に結晶曹達一〇〇部―一一〇部を以て處理し硫酸一部を加ふべし其際炭酸瓦斯發生と同時に吸着せられたる油は分離すべし。

一 フーラーズ・アース回収法 シー・エル・パーソンズ氏(G. L. Parsons)一九一四年一月米國特許一、一二二、六五〇號、油類精製脱色用に使用したる廢棄白土を四鹽化水素の如き溶劑にて處理し最初其吸着したる油のみを抽出し、次に他の溶劑例へばアルコール又はアセトンの如きを以て更に吸着せる色素を抽出してフーラーズ・アースを回收するにあり。

二 フーラーズ・アース乾燥装置 ダブリュー・シー・ジー氏(W. J. Geo)一九一四年四月、英國特許八、八九二號、鐵桿に由りて支持せられたるアルミニウム板上に白土を振りながら落下し、電氣装置に由りて攝氏三〇〇度に加熱するにあり、而して白土は豫め熱空氣及蒸氣にて交互に加熱せらるる装置にて熱せらるるものとす。

三 フーラーズ・アース加工法 アール・クラウス氏(E. Kraus)一九一五年一月、米國特許一、一五六、四六六號、原土を水と練りて煉炭形となし、密閉したる室に入れ、攝氏一二〇度—三〇〇度に加熱したる瓦斯中に永く放置し、然る後煉瓦形を取出し、粉末狀に粉碎するにあり。

四 フーラーズ・アース回収法 エム・セー・ウエルシュ氏(M. J. Welsh)一九一五年三月、米國特許一、一三三、〇五四號、一旦使用したる廢棄白土を焙焼し、後硫酸鹽酸又は硝酸にて處理するにあり。

五 フーラーズ・アース加工法 エム・セー・ウエルシュ氏(M. J. Welsh)一九一五年一月、米國特許一、一五九、四五〇號。原土を最初酸にて處理し、洗滌し焙焼するにあり、但焙焼作業は酸處理以前に行ふことあり。

六 廢棄フーラーズ・アースより燃料製法 エヌ・スルツマルゲル氏(N. Sulzberger)一九一六年三月、米國特許一、一七四、一九九號、廢棄フーラーズ・アースを石炭粉と混合して一種の煉炭を製造するにあり。

七 醋酸石灰製造法 著者、大正六年一二月、日本特許三一、九〇五號、木醋酸より醋酸石灰を製造するに當り酸性白土を用ひ醋酸石灰溶液即ち中和液中に含有せるタール様物質、フォルモーゼ及び色素等の不純物を除去する方法

なり、其大要は先づ木醋酸に石灰を加へて中和す、之を砂濾にし、濾液を煮詰鍋に入れて煮詰む、液の濃度ボーメ一五度内外に至るを見計らひ、之に豫め攝氏一〇〇度に焙焼したる酸性白土一〇%内外を加へ充分能く攪拌し煮沸を繼續し、再び砂層にて濾過し、後蒸發鍋に移し蒸發乾固するにあり。

八 糖油精製法 片山富三郎氏、日本特許第二七、九四〇號、糖油の場合には先づ抽出液を沈定して糠の微細分の如き固體を容器の底部に沈澱せしめ、活栓より抜き捨て原料に對し稀硫酸(強硫酸に同量の水を加へて稀釋せしもの)五%内外を加へ、加熱攪拌すること約半時間の後、暫時靜置するときは液中の不純物は硫酸と共に沈降す、此際沈降物を去り温水を注加し、洗滌し、然る後蒲原白土五—一〇%を加へ、攪拌加熱すること一時間にして白土を沈降し、抽出液を別器に移し溶劑を蒸發せしむ。

九 ニッケルを使用して硬化油を製するに當り硬化油中に殘存せる痕跡ニッケル粉を除去する方法 ウェットカー氏(Whicker)米國特許一、二四六、六二四號、要は硬化油精製仕上げに際しフーラーズ・アース一—二%を使用し壓濾機にかけて濾過するにあり。

二〇 炭化水素に水素を添化する際フーラーズ・アースを水素吸劑として利用する法 ティー氏(Tay)米國特許八二六、〇八九號、蒸餾釜内に擬底を設けフーラーズ・アースを充填し、之に水素を吹送して白土を吸收媒として炭化水素に作用せしむるにあり。

二一 アスファルト混合物の製造 サバージ氏(W. Savard)一九一八年九月、米國特許一、二七九、九一八號、アスファルト又は類似物質を脆弱ならしめざるためにフーラーズ・アースを混合するにあり、フーラーズ・アースにアスファルトを加へ充分能く加熱混和す、時として之に硫黃華を加ふ。

二二 石油脱色後の廢棄白土處理法 シー・エム・ハステッド氏(C. M. Husted)一九一八年二月、米國特許一、二五六、

二二三號、同轉機により攪拌せらるる装置を有する槽あり、酸は此槽の内に連續的に送らる、此機内にて廢棄白土を洗滌して其不純物を除去す、白土は又他槽に移りて水洗の上乾燥せらるるなり、氏はスタンダード會社の技師なり。

二三 フーラー・アース脱色力増進法 エル・ケルン氏(J. Kern)一九一七年二月、獨逸特許三〇五、八九六號、乾燥したるアースを亞硫酸瓦斯にて處理し、後温空氣の流通にて右瓦斯を驅除するにあり、此特許は一九一六年同氏の得たる三〇四、〇七六號の追加なりとす、前特許法はアースを醋酸、亞硫酸又は硝酸にて處理し脱色力を妨ぐ處の有機物を除去するにあり。

二四 硬化油に對する觸媒の製法 エー・シユワールマン氏(A. Schwabmann)一九一八年六月、米國特許一、二八二二九六號、同一、二八二二、二九七號、A、B二種の觸媒あり、Aは粉末狀焙燒の石英粉末及びフーラー・アースより成る。Bは三〇〇—四〇〇メッシュ間の粉末度を有する非晶質天然產珪酸の粉末なり、之等に還元ニッケル又は膠狀ニッケルを吸着せしめたるものを觸媒として使用するにあり。

二五 油類精製法 エイ・ヂー・ムンロー氏(A. G. Munro)一九一八年二月、米國特許一、二八四、七五〇號、フーラー・アースにて油を處理す、廢棄白土は之をヒルター・プレスにて濾過す、濾過する時に空氣、水及び蒸氣を順次に吹送する装置なり。

二六 フーラー・アース處理裝置 スタンダード石油會社一九一九年九月、米國特許一、三二七、三七二號、硫酸にて廢棄白土を處理し次に同轉ドラムに入れ第一洗滌器に入れて水洗し傾斜底を有する槽よりスクリーン・コンベヤーにて第二洗滌器に送り次に同轉式乾燥器に送り乾燥するにあり。

二七 廢棄白土處理法 シー・エム・ハステット氏、一九一九年九月、米國特許一、三二七、三七二號、前一九に記したるもの追加の如し、酸及び白土を同轉ドラムに入れ洗滌及び靜置裝置に送るにあり。

二八 脱色用土の製法 ズユーイ・コルドユルフェル氏(J. Kohndorfer)一九一四年六月、獨逸特許三〇五、三五二號、粉末になしたる珪酸鹽岩石又は土類を八〇度—一〇〇度に於て稀硫酸と處理す、アムモニヤにて中和して沈澱を分離す、溶液よりは硫酸アンモニヤを副産物として收む。

二九 廢棄白土脱色力回復法 シー・エフ・ケンネデー氏(G. F. Kennedy)一九二〇年一〇月、米國特許一、三五六、六三一號、廢棄白土を石鹼の水溶液にて處理するにあり。

三〇 魚油より石油製造法 著者、大正一〇年一月、特許第三七、八九七號、發明の性質及び目的の要領—本發明は魚油に酸性白土を混じり高熱にて分解して石油を製造する方法にして其目的とする處は魚油より石油を製造するに在り、發明の詳細なる説明—鱈油、鯖油又は鮭油の如き魚油に酸性白土を加へて乾燥し魚油を分解して石油を收得するに在り、本法を實施する作業工程の一例を説明すれば左の如し。

魚油一石に酸性白土五〇貫匁を加へ充分攪拌混合して鑄鐵製蒸餾釜に入れ其上に更に酸性白土五〇貫匁を添加被覆して乾燥す、然るときは攝氏一〇〇度以下にて既に分解を初め一〇〇度—一五〇度附近にて水と共に油を溜出し來る、乾燥終了は三六〇度以上なり、是等溜出油は螢光色を帯び石油臭を有する各沸騰點を異にする炭化水素の混合物にして少量の脂肪酸を含有す、其收得量は原料魚油の五〇%内外に相當す、之を粗乾餾油と稱す、此粗乾餾油は石油工業に於ける原油に相當するものとす、斯原油を蒸餾して一五〇度以下(揮發油分)一五〇度—二七五度(燈油分)及び二七五度以上の溜出油(重油分)に區分し石油清洗法と全く同一に夫々適當の強硫酸、苛性曹達を使用し清洗し最後に水洗ひをなし揮發油、燈油、重油の三者に仕上ぐるものとす、其收量の主要を擧ぐれば粗蒸餾油分に對し揮發油分は約三〇%、燈油分は約五〇%、重油分は約二〇%に相當す。

本發明の理論は次の如し、酸性白土は英國產フーラー・アースと同一種に屬する土類にして非常に微細なる粒子

の集合より成立しコロイド状物質なり、随つて接觸媒の作用を呈するものとす、魚油は高熱に遇ふて分解して脂肪酸及びグリセリンとなる、即ち此際の分解は酸性白土中の非晶質珪酸及び包水珪酸礬土化合物中の含水量(一八%内外)を有す、是れ全く此白土の一の特性なり)が非常に此分解作用を助くるを見たり、即ち一種の加水分解を惹起するものなり、脂肪酸の瓦斯は上昇して赤熱せられたる酸性白土に接觸し、分解して炭酸瓦斯、一酸化炭素、水及び重質炭化水素を形成す、重質炭化水素は又蒸留釜内の上部にある赤熱せられたる酸性白土の爲めに益分解せられて輕質炭化水素を形成し随つて各種沸騰點を異にする揮發油、燈油分等を留收することを得るものとす、特許請求の範圍—本文に記載せる目的を以て酸性白土を魚油に添加混合し之を高熱にて分解して石油を製造する方法。

三一 植物油より石油製造法 著者、大正一〇年一〇月、特許第六九、九七八號、大意は前記魚油より石油製造法に同一なるを以て略す。

三二 フーラー・アース成形法 ヒル氏(L. G. Hill)一九二〇年三月、英國特許一六一、四一九號、フーラー・アースを水硝子の稀薄溶液と混して成型し乾燥して塊状となし使用の場合水と處理し再び元の微粉末状になすにあり。

三三 脂肪油精製法 クロネル氏(E. Crocher)一九二〇年一月、獨逸特許第三八八、一九三號、脂肪又は脂肪油にフーラー・アースを添加しながら數時間真空又は炭酸瓦斯の如き不活の氣體を通じながら二四〇度内外に加熱す、然る時は油脂は分解せずして脱色脱臭せらる。

三四 フーラー・アース回收法 ボルトン氏及びブルッシュユ氏(E. R. Bolton and E. J. Lush)一九二一年五月、英國特許一八五、一七四號、廢棄フーラー・アースに初め過熱蒸氣を通じ二三〇度—三〇〇度に加熱す、之を加壓の下に行ひ脂肪酸とグリセリンとに分解せしむ、油を除去したる白土中の有機物を炭化するために空氣を通じながら過熱蒸氣を以て加熱するにあり。

三五 醫藥用石油の製法

ロッパ氏(E. B. Cobb)一九二一年八月、米國特許一、三八八、五一七號、三八八度に於て四〇秒以上滴下の粘稠なる石油を原料とす、最初硫酸にて清洗し硫酸滓を取去り次に乾燥蒸氣にて蒸留して分解を防ぎ其適當なる留油分を硫酸清洗に付し然る後フロリダ・アースにて濾過す、生成油は藥用に適するものとなるべし。

三六 家庭用漂白劑 富永伊介氏、特許四〇、一三八號、漂白粉に重曹及び酸性白土を乾燥粉末状態にて密和したる漂白劑。

三七 粗製蓖麻子油精製法 久米美文氏、特許四〇、一九一號、油に柿澱を加へ不純分を分離し、氷醋酸を加へ加熱蒸氣室に噴入し殘餘の不純分を除き、母液中和油を分離し、水洗後蒲原白土にて處理し之に弱アムモニア・ソーダ水を加へ遊離酸を除去し熱風を吹込み粘稠度を増加するにあり。

三八 酸性白土に依る天然瓦斯及び石炭瓦斯等の中に含まれたる揮發油分を採收する方法 池田菊苗氏、磯部甫氏、岡澤鶴治氏、特許四一、四三六號、

三九 高度真空乾燥法 理化學研究所、特許四四、四七七號、酸性白土が高度の真空中にても猶盛に水蒸氣其他の氣化物を吸着する性質を利用したるにあり。

四〇 吸着に依る空氣乾燥法 理化學研究所特許四四、五七四號、多孔性なる酸性白土の乾燥せるものを脱濕劑とするにあり。

四一 酸性白土に依るアスファルト類固結法 理化學研究所、發明者磯部甫氏、海老原宗太郎氏、特許四四、六三八號、大正一二年二月、

四二 空氣乾燥用吸着劑製造法 理化學研究所、發明者山本榮男氏、特許五〇、三四五號、大正一二年五月、

四三 廢棄フーラー・アース回收法 ロブソン氏(G. I. Robinson)一九二二年一月、米國特許一、四〇三、一九

八號、石油精製用に使したる廢棄白土を八〇%以上のイソプロピルアルコールにて處理するにあり。

四四 白土脱色力増進法 シュワイツリフ・ヘンダー・フハブリッダ、一九二二年四月、英國特許一七六、三五三號、フーラー・アース又はフロリダ・アースの如き珪酸アルミニウム鹽を鹽酸又は硫酸の冷一%溶液にて處理し後濾過し水洗し然る後乾燥するにあり、又特許中にトシシル(Tosil)及びフランコナイト(Franconite)の製法をも記せり。

四五 手洗用ペースト製造法 ヒツギンス氏(E. A. W. Higgins)一九二二年七月、英國特許二〇一、三九三號、脂肪酸八封度に苛性曹達(水三部に溶解したるもの)二封度を加へ化合せしめ之にホワイテング二封度、フーラー・アース一封度、バナマ木皮一封度、重曹〇・二五封度、重炭酸加里〇・二五封度、アンモニヤ一・五部を加へ適量の水を添加して糊状となしたるもの。

四六 フーラー・アースに依る氣體の濾過 ウェレット氏ウエル氏(G. Willett and E. Wells)米國特許一、四三三、〇五一號、一九二二年一〇月、石油を蒸留するの際石油の蒸氣をしてフーラー・アースの層を通過せしむるにあり、而して所含タール物質を除き溜油の色を佳良ならしむるにあり。

四七 松柏科植物の樹脂若くは同植物の樹脂液よりテレピン油を取り去りたる殘渣等より一種の油を製造する方法 理化學研究所、發明者飯盛里安氏、鈴木鐵二氏、特許五〇、五三八號。

四八 魚油より液體炭化水素製造法 著者、英國特許第一七〇、二六四號、一九二二年七月二四日、

四九 石油類に對する精製劑の調製法 オルソン氏(N. Olson)一九二二年、米國特許一、四三五、九七二號、焙燒ホーキサイド七五%、メントナイト五%、澱粉、二〇%を煉固め七〇〇度に焙燒し濾過に適する形狀に成形せる石油類に對する精製劑。

五〇 フーラー・アース回收法 マンニング氏(F. W. Manning)一九二二年、米國特許一、四七五、五〇二號廢棄

粉末狀フーラー・アースを重油又は微粉炭と調合し豫め熱せられたる壓搾空氣にてノツヅルを使用して直立爐内にて焚燒するにあり、燃料は完全に燃焼しフーラー・アースは再用するに適する状態となるべし。

五一 フーラー・アース回收法 スタンダード石油會社チャペル氏(M. L. Chappell)等、一九二二年、米國特許一、四八八、八九五號、廢棄フーラー・アースをアセトン或は、或酸より成る色素溶解劑にて處理するにあり。

五二 コロイド狀粘土處理法 ウェア氏及びブラック氏(J. W. Weir and J. C. Black)一九二四年、米國特許一、四九二、一八四號、石油又は動物植物油脂の精製用に供するためにコロイド狀粘土を一〇%を超へざる酸にて處理し精製效力を増すにあり。

右の外一九二二年中には廢棄白土の處理法としてはホルトン氏、ミューレル氏、テリイル氏及びロビンソン氏等あり、之を省略す、本邦に於ても猶酸性白土に關する特許多からんも一々此處に記載せず。

五三 石油精製法 ウェルス氏(W. C. Wells)一九二二年米國特許一、四三三、〇五〇號石油を蒸留釜に收め之に石油には無作用の瓦斯を通じて蒸留し其油氣をしてフーラー・アース又は其他の吸著劑アースの層を通過せしめ脱色凝縮せしむるにあり。

五四 粗製パラフィン精製法 バアッシュ・アニリン・アンド・ソーダフハブリック會社一九二二年獨逸特許三七九、九五號粗製パラフィンに豫め一一〇度に乾燥したるフーラー・アース五一一〇%を添加し減壓の下に一四〇度一七〇度にて處理し精製脱臭するにあり。

五五 石油精製装置 クレモンズ氏(U. F. Clemens)一九二三年米國特許一四、四九、七三四號原油其他の炭化水素を加壓蒸留釜に入れて蒸留し、釜の頂部にフーラー・アースの層床を設け油氣をして此層を通過せしむるにあり。

五六 燃料油の精製法 ホフサッス氏(M. Hoffmann)一九二三年英國特許二二三、六六一號ベンギン會社の特許に

屬す重油に金屬ナトリウム、カリウム等を加へ且促進劑としてフーラーズ・アース、ダイアトマイト、炭素、マグネシア又は鐵屑を入れ置き加壓の下に水素添加を行ひ不飽和炭化水素を飽和炭化水素に變するにあり。石炭粉とタール油の混合物を原料としてガソリンを製せんには一〇〇氣壓、四三〇度に於てすれば可なり。又ナフタレンを原料に供し金屬ナトリウム及びフーラーズ・アースの現存に於て一〇〇氣壓三〇〇度に於て水素添加を行ふときはテトラハイドロ・ナフタレンを生成す。又アントラセンの場合にはアントラセン・テカヒドリドを生成すべし。

第二章 酸性白土に關する文獻

酸性白土に關し發表せられたる報文報告者を掲げて參考に供す

外國雜誌の部

- 1898.—H. Ries: Fuller's earth in South Dakota (Amer. Inst. Min. 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: Ueber den Vorgang beider Filtration von Petroleum durch Florida Erde. (Zeit. angew. Chem., p. 889)
 1903.—T. W. Vaughan: (U. S. Geol. Surv., Mineral Resources of U. S., p. 922)
 1904.—Hirtzel: Decoloration of Oils with Al-Mg-hydrsilicate. (Chem. Revue, p. 145)
 1906.—Pyhäla: (Petroleum, p. 1527)

- 1907.—J. T. Porter: Properties and Tests of Fuller's Earth. (U. S. Geol. Surv., Bull. p. 268)
 * —Ed. Gräfe: Ueber Entfärbung 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 O. E. Bransky: (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 Raku Petroleum through Fuller's Earth. (Petroleum, 4, p. 1234)
 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. Ch. m., No. 12)
 1913.—J. E. Gilpin and P. Schmeberger: Fractionation Petroleum by Diffusion through Fuller's Earth. (Amer. Chem. Jour., p. 59)
 * —C. L. Parsons: Florida Fuller's Earth. (Bureau of Mines, Bull. 71)
 * —A. Guisein 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, p. 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. Willman : 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 Terpenes. (Jour. Chem. Soc., p. 735)
 1924.—H. L. Kauffman : The Role of Adsorption in Petroleum Refining. (Chem. and Met. Jan. 28.)
 # W. S. Zehrung : Contact filtration likely to become important feature in refining. (Nat. petr. News 16, No.

23. 27—30)

- # C. J. Bihra : Preparation and Use of Adsorptive Clays in Refining. (Refiner and Nat. Gasoline mfr. 3, No. 7, 15—24)
 # E. J. Miller : Adsorption by activated sugar Charcoal. I. Proof of Hydrolytic-adsorption. (Jour. Amer. Chem. Soc. No. 5, p. 1150—1158)
 内地雜誌の部

- 明治三十三年八月—著者 燈油の白煙並に石油精製法(工業化學雜誌第三編第一二冊)
 同 三十四年四月—著者 蒲原粘土に就く(工業化學雜誌第四編第四冊)
 同 三十五年八月—著者 蒲原粘土試験報告(同第五編第八冊)
 同 三十六年四月—著者 蒲原粘土の酸性反應を呈する理論(同第六編第四冊)
 同 三十六年五月—著者 蒲原粘土の脱色作用に就く(東京化學會誌第二四帙第五冊)
 大正二年一〇月—上野誠一氏 蒲原粘土の業態(工業化學雜誌第一六編第一〇冊)
 同 一月—上野誠一氏 油類に對する蒲原粘土の脱色作用(同第一六編第一一冊)
 同 三年 五月—著者 「蒲原白土」
 同 八年 二月—著者 「酸性白土」第一版
 同 九年 六月—著者 酸性白土の酸性反應を呈する理論(工業化學雜誌第三編第六冊)
 同 一著者 酸性白土と酸性土壤(同第三編第六冊)
 同 一月—上野誠一氏 酸性白土の一性質及其應用(同第一〇冊)

- 同 一〇年一月—著者 魚油より石油の製造實驗報告及石油の成因(同第二四編第一冊)
- 同 二月—岩本義虎氏 油脂に對する酸性白土の差別的吸着作用(同第二冊)
- 同 二月—著者・山口榮一氏 魚油より人造石油の製造實驗報告(第二報)(同第二四編第一二冊)
- 同 一著者 二—三植物油及び蝸油より人造石油の製造實驗報告(同上)
- 同 六月—著者 酸性白土の性状、應用並に石油の成因(工人化學雜誌第一卷第一號)
- 同 七月—磯部 甫氏 吸着に依る多量の空氣乾燥(同第一卷第二號)
- 同 一〇年七月—著者 「酸性白土」再版
- 同 一二月—川合誠治氏 松脂より石油の製造(東京工業試驗所報告第一八冊第一號)(工化一二月)
- 同 一著者 人造石油(工人化學雜誌第二卷第一二號)
- 同 一〇年一月—神保小虎氏 小林久平氏の調査に基きたる本邦酸性白土の智識(地質學雜誌第三五二號、第三五四號)
- 同 二月—著者 人造石油發明の経路(工業化學雜誌第二六編第二冊)
- 同 池田菊苗氏等 吸着に依る空氣の乾燥(工人化學雜誌第三卷第二號)
- 同 三月—池田菊苗氏等 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着(同第三號)
- 同 一著者・山本研一氏 酸性白土の酸化酵素的作用(工業化學雜誌第二六編第三冊)
- 同 川合誠治氏 酸性白土のパラフィン蠟に對する作用(同上)(東京工業試驗所報告第一八回第一號)
- 同 四月—著者・山口榮一氏 テレピン油より石油の生成(工業化學雜誌第二六編第四冊)
- 同 川合誠治氏 二—三樹脂より石油の生成(東京工業試驗所報告第一九回第一號)

- 同 四月—川合誠治氏・小林修明氏 スクアレン及びコレステリンより石油の生成(同上)
- 同 五月—井上正一氏 酸性白土を觸媒とする人造石油製造に關する文獻(工業化學雜誌第二六編第五冊)
- 同 岡澤鶴治氏 酸性白土の酸性を呈する現象(理化學研究所彙報第二輯第二號)(同第三號)
- 同 六月—辻本滿丸氏 「イシナギ」及び油坊主の肝油(東京工業試驗所報告第一八回第二號)
- 同 一二月—岡澤鶴治氏 粘土類に關する研究(第二報)(可塑性増加法)(同四號)
- 同 一二月—磯部 甫氏・海老原宗太郎氏 アドソールに關する研究(其一)(濕度の透過度)(同上第五號)
- 同 磯部甫氏 アドソールに關する研究(其二)(印刷工場に於ける濕度調節)(同上)
- 同 飯盛里安氏・鈴木鑰二氏 新有機溶劑ソルマンチン(同上)
- 同 川合誠治氏 コーバル油の新利用法(工業化學雜誌第二六編)
- 同 飯盛里安氏・磯野忠雄氏 樹脂瓦斯及び木瓦斯の組成(理化學研究所彙報第二輯第五號)
- 同 喜多源逸氏 二—三醇素に對する蒲原白土の影響(京都帝國大學紀要三卷四號)
- 同 一〇年三月—川合誠治氏 人造石油の旋光性(工業化學雜誌第二七編第三冊及第七冊)
- 同 石川靜逸氏・高松吉太郎氏 酸性白土に依るアルカロイドの吸着並にモルヒネ鹽及び天然コチニンの製造上に於ける其應用(藥學雜誌第五〇五號)
- 同 四月—保坂泰藏氏 酒類の脱色並に清酒防腐に酸性白土の應用(化學工藝第八卷第四號)
- 同 岡澤鶴治氏 酸性白土の新應用一—二(理化學研究所彙報第三輯第二號)
- 同 五月—村山善温氏・阿部桂藏氏・山岸貞良氏 テレピン油よりホルネオールの生成(藥學雜誌第五〇七號)
- 同 六月—磯部 甫氏 アドソールに關する研究(其三)(一般品物の乾燥)(理化學研究所彙報第三輯第三號)

- 同 一衣笠 豊氏・服部安藏氏 米糠及び胡蘿蔔中のウイタミン研究報告(藥學雜誌第五〇八號)
 - 同 一川合誠治氏 酸性白土の石油に對する二・三の性質(工業化學雜誌第二七編第六冊)
 - 同 七月 山本研一氏 大豆油より石油の生成(早稻田應用化學會誌第一號)
 - 同 八月 奥野俊郎氏 酸性白土の酸性原因の研究(第一報)(工業化學雜誌第二七編第八冊)
 - 同 九月 岡澤鶴治氏 新濾水材料に就て(理化學研究所彙報第三輯第四號)
 - 同 一土橋力太氏 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四號)
 - 同 一小野嘉七氏 ユビネンに對する硫酸の作用に就て(日本化學會誌第四五帙第一號)
 - 同 九月 著者・山本研一氏 肝油類市販品ウイタミンA其他に對する酸性白土の呈色反應(其一)(工業化學雜誌第二七編第九冊 其二(同上第一〇冊))
 - 同 一〇月 柴田雄次氏・金子英雄氏 コロイド物質の酸化作用研究(其一)(日本化學會誌第四五帙第三號)
 - 同 一金子英雄氏 金屬水酸化物及び珪酸鹽コロイドの酸化作用(同上)
- 其後に於ける研究報告は卷末の「補遺」に記したり。

「酸性白土」論文要旨

第三章 「酸性白土」論文要旨

余は從來の研究事項を取纏め「酸性白土」なる論文を東京帝國大學工學部に提出して學位を得たり、左記官報所載同學部の審査報文を見るに最も簡潔明瞭に余が論文の要旨を摘録しありと思ふ、由つて左に之を掲ぐ

酸性白土

本論文は七編より成り第一編に於ては酸性白土の名稱、工業的採製法、産地、成因、物理學的性質、成分及び構造式、酸性白土中の非晶質珪酸、酸度及び酸性反應並に酸性反應を呈する理論、酸性土壌に關する學說の批評、酸性白土の色素等に對する作用、酸性白土の吸著試験法及び評價法等に就て研究論述し第二編に於ては石油工業に對する酸性白土の應用に關する研究酸性白土による石油の濾別、石油脱色劑としてのコロイド壤土等に就て記述し第三編に於ては石油及油脂類に對する酸性白土の應用並にヒルツェル氏白土應用裝置等を論述し第四編に於ては石油及油脂工業以外の各種化學工業に對する酸性白土の應用に關して説き第五編は酸性白土に關する特許を蒐集したるもの第六編はコロイド壤土の研究に關するもの第七編は結論なり。

酸性白土は一名之れを蒲原粘土と稱し初めて新潟縣北蒲原郡に産出せる特種の粘土を指せるものなるが明治三十二年著者が初めて該粘土に就て研究に著手せし以來著者の新たに發見せる新産地尠からず、従つて著者は此等粘土の特性より酸性白土と改稱し此名稱は現今専ら行はるゝに至れり。

酸性白土は英國のフーラス・アース及び米國のフロリダ・アース等に比すべきものにして主として石油工業及び油脂工業等に於て油類の精製及び脱色用として缺くべからざるものなり、而かも此等白土類の組成酸性反應を呈する理論併に油類に對する精製脱色作用の理論等に關しては從來二・三の研究ありしも充分判明する所なかりき、著者は先づ酸性白土産地の地質並に該白土の成因に就て研究せり、著者は新潟縣、長野縣、石川縣、秋田縣等の多數の産地を踏査し其結果酸性白土の産出は孰れも皆第三紀層にして之を貫きて噴出せる石英粗面岩と地表に於て相接觸する地點なることを發見し常に附近に特徴として玄武岩の露出を認めたり、而して著者は斯の如き地點附近に於ては必ず酸性白土を産出するものならんとの推想より各地を探究し推想適中して更に多數の新産地を發見したり、是に依つて著

者は酸性白土の産地を探究するには第三紀層下部層、石英粗面岩(主として斜長石英粗面岩)及び玄武岩の三者の露出地を求め而して第三紀層と石英粗面岩との接觸地附近を踏査すべしとし又酸性白土産地附近には玉髓又は陶土を産すること多きを認め斯くして酸性白土の産地探究に便宜を興へたり。

酸性白土、フローリス・アース、フロリダ・アース等に關し其成因説多しと雖未だ其生成の理論及び生成變化の順序を説明したるものなし、著者は本邦酸性白土産地は皆石英粗面岩及び玄武岩の噴出と重大なる關係を有することを認め且酸性白土に關する詳密なる化學的研究より此等岩石の主成分たる曹達長石を以て其根原と認めたり、即ち第三紀層が生成せる後石英粗面岩が露出して第三紀層を貫き流走したる際其主成分たるソチウム・アルミニウム・珪酸鹽は熔融状態なし其接觸部に於ける裂罅より噴出せる炭酸瓦斯又は硫酸瓦斯等の作用を受け先づ酸性白土の基礎たる陶土の一種即ち包水珪酸アルミニウム(ハロイジット、 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$ の如き陶土より一分子水を多く含有するもの)及び各種の非晶質珪酸即ちオルト・第四珪酸の無水物 H_2SiO_3 ; H_4SiO_4 ; H_6SiO_7 ; H_8SiO_{10} 等を生成す、而して此兩者は後に起りし玄武岩の噴起による火山作用の爲めに最も堅固に結合せる複合物 $Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 4H_2O$; $Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 6H_2O$; $Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 8H_2O$; $Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 10H_2O$ 等即ち酸性白土を生成す、即ち著者は陶土が一般に長石類の風化作用に依て生成せらるゝに反し酸性白土は火山作用に依て生成せらるゝを主張せり、而して酸性白土又は其産地附近に發見せらるゝ玉髓の成因は上記の各種非晶質珪酸に基くものにして曹達長石を基點とし次第に變化するを考ふる時は其鹽基たる礬土の量を次第に失ひ珪酸に富むに到り酸性白土を經過し終に其極端に進みたるものを玉髓とす。

著者は實に本邦産酸性白土の多數に就て其成分を檢定したり、之れに依るに本邦産酸性白土が外國産フローリス・アース、フロリダ・アース等に比し其成分に於て著しく異なる點は包水量及び珪酸に富み礬土少きに在り、而して著者は代表的酸性白土として新潟縣北蒲原郡川東村小戸産白土を取り其原土風乾品、製品白土、風乾品、及び攝氏一〇〇

度にて乾燥せる製品白土の三種に就て其成分を檢定し、クラーク氏法に従ひ其組成を定めたるに原土風乾品は $Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 6H_2O$ 、製品白土風乾品は $Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 4H_2O$ 、攝氏一〇〇度にて乾燥せる製品白土は $Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$ に相當するを認め、珪酸に對する礬土の分子比 $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ は 1:6 なるを認めたり、従つて酸性白土の化學式は一般に $Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot xH_2O$ を記載するを得べし、然れども實際の酸性白土は既記の如く一種の包水珪酸アルミニウムとオルト・第四珪酸無水物との緊密なる複合物なるべきことは其成因理論並に酸及アルカリ等に對する溶解度、脱色力等の關係より推定せらるゝ、ハツとして著者は $Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 6H_2O$ 化學式を有する酸性白土原土の成分は $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 3H_2O + H_6Si_2O_7$ なる組成を以て示さるべきものにして同様に $Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 4H_2O$ なる化學式を有する酸性白土製品は $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O + H_6Si_2O_7$ として示さるべきものなりとせり、著者は猶各種の酸性白土に就て同様の實驗を行ひ同一の結果を得たり、而して天然には同時に陶土を夾雜するを以て此場合に於ては其結果として上式より珪酸量少く礬土量多きは當然なりとす。

著者は實に以上の理論且つ進んで酸性白土の脱色作用並に酸性を呈する理論を研究せり、著者は特別の注意を以て珪酸ゲルを製し水又は稀薄アムモニア水にて充分に洗滌し之を試験したるに青色リトマス試験紙を赤變し又脱色作用を有する等酸性白土に類似せる性状を呈せり、而して著者は珪酸ゲルのアルカリ規定液に對する溶解度を定め是より酸性白土中の非晶質珪酸の比較量を行ひ此等の結果より石油及油脂に對する酸性白土の脱色作用は含有する所の非晶質珪酸の吸着作用に基くものにして其脱色力は非晶質珪酸の量に比例することを認めたり。

蒲原粘土が酸性反應を呈することは明治三十四年著者に依つて報告せられたり、著者は更に多數の酸性白土に於て各種の實驗を行ひ其結果一二の例外を除き多くの酸性白土は何れも青色リトマス試験紙を赤變し又リトマス溶液の色素を吸収して白土は紅色を呈す、而して絹及羊毛が又同様の性質を有するを發見したり、上記例外の場合に於ては

夾雜物として鹽基性物質を含有するに依るものなりとせり。

著者は更に酸性白土が酸性を呈する理論に就て實驗を行ひたり、之れに依るに酸性白土がリトマスに對して酸性反應を呈するは白土中に可溶性の有機酸又は無機酸を含有するに基くものにあらず、又白土中に含まるべき陶土の現存によるものにあらず、又恐らく包水珪酸アルミニウムに原因するものにあらざるを推定し又非晶質珪酸或は珪酸ゲルが水に溶解性の物質を含まず且水素イオンの濃度測定に依るも毫も其酸性反應を呈す可き酸性物質たるを認むること能はず、著者は酸性白土が一種の酸性ゲルに屬すべきものにして負電荷を有し従つて陽性コロイドを吸着する性に富むものとす、若白土をリトマス水溶液に接觸せしむるときは吸着媒の表面にヘルンホルツ氏の二重層を形成し白土表面には水酸イオンあり而してリトマスの如き鹽基性色素を R^+ を以て示すとせば R は白土表面に吸着せられ従つて液中には鹽酸を殘留し以て酸性反應を呈するに至るものなりとせり。

著者は各種の鹽基性色素、酸性色素、直接木綿色素、植物性色素等に對する酸性白土の脱色作用を研究し酸性白土は他の陶土又は粘土と異なり鹽基性色素及び直接木綿色素に對し吸着脱色の作用著大にして其殘留溶液には酸を現存することを認むれども酸性色素及び植物性色素に對しては其作用微弱なること恰も絹及び羊毛に類似することを認めたり、又酸性白土を中性鹽化加里水溶液に添加する場合に於て溶液が酸性となるを認めたり、著者は此現象が以上と同様に依り白土によりポタツシウムの吸着せらるゝ結果鹽酸の生成するに基くものなることを確定せり、斯くして從來酸性白土又は酸性土壤の酸度を測定するがために多くの人に依つて行はれたる蔗糖轉化法、エステル鹼化法、沃度及沃度酸加里法の如き何れも直接に白土又は土壤の酸性を證明するものにあらず、又酸度を測定するものにあらずして此等白土又は土壤の吸着作用の結果新たに生成せる酸類を測定せるに過ぎざりしことを指摘せり。

著者は上記の如く酸性白土の酸性反應並に脱色作用はゲルなる非晶質珪酸鹽の吸着作用の結果に基くことを認め且

此吸着作用は酸性白土が分散度の大きな微粒子より成るものなることを推定せり、而して水溶液に於ける脱色作用に於ては物理的即ち吸着作用並に酸分離による化學的作用の俱に與るものにして油脂の如き物質の脱色は主として物理學的作用に歸すべきものとせり。

著者は更に酸性白土の主要工業に於ける應用上の研究を行ひたり、石油精製上に於ける本邦酸性白土の應用は初めて著者に依つて明治三十四年以來研究せられたるものなり、著者は各種酸性白土の石油分留油に對する脱色力、不飽和炭化水素に對する作用並に白土の粉末度、非晶質珪酸含量、白土の加熱度等の脱色力に及ぼす關係等に就て多くの研究を行ひたり、此等研究に依るに石油類に對する本邦産酸性白土の脱色力は外國産フローラス・アース等に比し遙かに強大にして殊に小戸産白土の如き其最たるものなり、而して興味あるは石油類中の不飽和炭化水素が酸性白土に依つて特に吸着せられ易きに在り、白土の粉末度並に非晶質珪酸ゲル含量大なるに従つて脱色力を増加し又白土は豫め適當に加熱するときは其脱色力を増加するものにして其適當なる温度は白土の種類に依つて異なるものなるを認めたり、石油製品の精製に酸性白土を應用することは著者の研究以來本邦石油工業に於て一般に行はるゝ、又近來歐米に於ても本邦産酸性白土を輸入して同様目的に供するに至れり。

著者は更に酸性白土が油脂工業、木材乾留工業、コールド蒸留工業、顔料製造、製糖及蒸留工業、製鉛、醬油、石鹼、製絨、製鹽等に於ける應用に關する記録を集録し實驗に依つて其應用の適否を批判せり。

最後に著者は酸性白土の精製及び脱色作用は主として其含む所のコロイド狀非晶質珪酸鹽の微粒子狀態に基くより推定し極微なる微粒子の集積を有し且金屬又は非金屬の水酸化物を含める土類を原料とし適當なる方法を施すときは酸性白土と同様な物質を得べしと東京附近高桑特に戸塚町目白臺、西大久保又は落合村附近臺地の成層を構成する壤土を乾燥し密閉器中に適當に加熱し以て非晶質珪酸、水酸化アルミニウム、水酸化鐵及び腐植質有機酸を含める

物質を得、是れが強大なる脱色作用を呈することを發見し著者は之れをコロイド壤土と命名せり、而して著者は斯くの如きコロイド壤土が群馬縣及び栃木縣に天然に存在するを發見したり、此等天然のコロイド壤土は陶土類を含むこと極めて少量なり、而して其主成分は非晶質珪酸にして其表面にコロイド狀水酸化アルミニウムを吸着せる物質にして $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ なる化學式にて示し得べきものなりとせり。

以上論文は本邦産酸性白土の成因、性質、成分、酸性反應を呈する理論並に各種工業上に於ける應用に關する重要な研究並に著者の新たに發見せるコロイド壤土の研究に關するものにして著者の主張する理論並に發見せる新事實は學術上に極めて有益なるのみならず著者の研究に基き今や工業上の應用擴大し殊に石油及油脂工業上に於て酸性白土は缺く可からざる原料たるに至り猶著者の研究は海外に知られて酸性白土の應用は益多く工業上著者の研究に貢ふ所極めて多し。

第四章 米國フーラー・アースに關する最近の報告

フーラー・アース
最近報告

英米諸國にありては我國の如く酸性白土の研究少く其應用も亦進歩せざるもの如し、依然として従來の記録を繰返すに過ぎず、されど左に米國フーラー・アースに關する最近の報告ありしに付き大要を摘記して參考に供す。

フーラー・アースは高度珪酸粘土として知らる、通例粉末狀をなす、動植物油より色素を吸着する性質あるを以て全く他の粘土と區別するを得、其脱色力の多少は實際一々其處理せんとする油に就て試験するにあらざれば之を知るを得ず、米國アースは石油類の脱色に適し英國アースは食用油の脱色に適すと稱せらる、前者中其或物は英國アースに優るものあるも如何せん市販品一様ならざるを以て英國フーラー・アースを全く驅逐する能はざる状態にあり。

産地、成因及び物理學的性質 フーラー・アースは合衆國中の一七州に發見せらる、然れども現今の主産地はフロリダ州ジョルジャ州なり、製品の過半は凡て石油工場に使用せらる、アースの脱色効果は其比容に基因す、余等は最近の探究により新たに多くの産地を發見したり、産地は古生紀後の生成物なり、是等礦床は元來海底にして石灰質粘土なり、海底隆起し地壓力の爲めに變化及び水蝕作用を受く、又礦床の凝固及び石灰の滲出作用起り第二次の珪酸富化現象を呈す、而して珪酸は膠狀珪酸及び膠狀珪酸アルミニウム鹽の形態となるものなり。

フーラー・アースの特性は其重量の輕き點にあり、通例砂、雲母又は炭酸石灰を夾雜す、破面は貝殻狀なり、脆弱にして粘着性を有せず、色は灰色より青色、褐色より綠色及び黄色に互る、黄色土は酸化を受けし事激しかりしもの、如し、同一産地にても黄色土は最も脱色效力著し、アースの眞比重は他の粘土類と大差なしと雖其疎鬆なる點著しく異なり、若し完全に乾燥するとき其孔數量は五〇%に上り水に浮ぶに至る。

化學的分析結果に依つて品位價值を定むること能はざるなり、但し不純分たる石灰及び硫化鐵等の多少を知るを得べし、所含膠狀物質を定量し得ば恐らく品位の優劣を決定し得べし、數多のアースを検するに全珪酸量五〇%—八〇%、礬土は五%—二〇%、結合水は五%—一二%なり、此三者は即ち主要なる成分なり、石灰及び苦土は少量なり、鐵分も亦含有せらる、アルカリ分は通例一%以下なり、機械的に水分を吸収する量大なり故に貯藏中に著しく水分を吸収す。

脱色力の效果の原因に就て種々の説唱導せらる、他の膠狀物質の如き恐らく機械的及び電氣的性質に基づくものなるんか、粒狀アースを脱色用として使用する場合には乾燥を要せざるも粉末狀製品を使用するには是非乾燥して水分を驅逐するを要す。

石油脱色用としてのアース 石油用にも動植物油用にも兩者共に適當なるフローラス・アースは蓋し稀れなり、多くのアースは一方に適當なれば他方には不適當なり、石油用としては高比容のもの最も良好なり、動植物油用としては之に反す、石油用として使用せらるゝ粒狀品は一五—三〇メツシなり、粒狀は三〇—六〇メツシ又は六〇—八〇メツシなり、原土を採掘し低熱に於て焙焼し後篩別す。一旦使用せる白土滓は之に壓力を加へて油を絞り出し後之を回轉爐に入れて焙焼し再用す、油の種類によりアースの使用量異なり、然れども大體中性油分に對しては油二五〇粘に對しアース一噸の割合を使用す。

植物油用脱色用としてのアース 先づ原料油をアルカリにて處理し遊離脂肪酸を除去し且所含色素物質を鹽基性形態に變化す、次にフローラス・アース一%—五%を加へ殆んど一〇〇度附近に加温す、然る時は能く脱色せらる、初め微アルカリ性なるも終りにありては微酸性を呈するに至る、粉末狀製品は二〇〇メツシなり、廢棄白土は之を絞りにて油を回收す、一九二一年の統計に見るに綿實油精製に際しフローラス・アースを使用する際の少量油の價格は實に二〇〇萬弗に達せりと云ふ。云々(T. Poole Maynard and L. E. Malley. Chem. Met. Eng., June 7, 1922)

日本酸性白土はフローラス・アース、フロリダ・アース等と同一種屬と斷定したれど其間亦差違あるを認む我白土の作用は英米産に比し別個の場合あり概して作用強し白土研究諸彦外國への報告には“Japanese Acid Clay”なる名稱を用ひられん事を望む。

文獻補遺

大正一三年一月 保坂泰藏氏 酸性白土に依る味淋除濁法(日本醸造協會雜誌一九年第一一號)
 大正一三年一月 小野嘉七氏 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)
 大正一四年一月 川合誠治氏 ステアリン酸等の酸性白土に依る接觸分解(工化第一八編第一冊)
 同 二月 及川 周氏 淨水に關する研究(第二報)酸性白土に依るアムモニア・亞硝酸及び有機物の吸着(醫學中央雜誌第四三九號)
 同 二月 磯部 甫氏 濕分吸着に關する研究(理研報第四輯第二號)
 同 二月 磯部 甫氏 海老原宗太郎氏 酸性白土の比重と比熱、粒子の空氣抵抗(同上)
 同 二月 木村六郎氏 新潟縣下漂布土・陶石及白土調査(地質調査所、工業原料用礦物調査報告第二〇號)
 同 四月 井上春成氏 酸性白土の觸媒作用(第一報)ホフマン氏轉位(工化、第二八編第四冊)
 同 四月 奥野俊郎氏 酸性白土に依る蔗糖の轉化(工化第二八編第四冊)
 同 四月 奥野俊郎氏 酸性白土に依る廢棄酸性白土の利用(工化第二八編第五冊)
 同 五月 廣瀬正雄氏 油脂精製に於ける廢棄酸性白土の利用(工化第二八編第五冊)
 同 五月 奥野俊郎氏 酸性白土の酸性原因の研究(第二及第三報)(同上)
 同 六月 井上春成氏 酸性白土の觸媒作用(第二報)ベックマン氏轉位(工化第二八編第六冊)
 同 六月 同 同 (第三報)炭化水素の分子構造の轉移(同上)
 同 六月 加藤辨三郎氏 酸性白土に依る澱粉の加水分解及中性鹽添加に依る其促進作用(醸造學雜誌第二卷第一一號)

大正一四年七月 及川 周氏 淨水に關する研究(第三報)酸性白土に依る細菌の吸着(醫學中央雜誌第四四八號)

同 七月 川合誠治氏 少量の酸性白土の存在に於ける油脂の乾溜(工化二八編第七冊)

同 八月 小林久平氏 酸性白土の脫水作用に依る酒精よりエーテルの製造(工化・第二八編第八冊)

同 八月 山口榮一氏 粘土類に關する研究(第五報)珪酸鹽類の陽基可換性(理研報第四輯第四號)

同 八月 岡澤鶴治氏 粘土類に關する研究(燃料協會誌第八四號)

同 九月 田中芳雄氏 撫順產頁岩油の精製に關する研究(燃料協會誌第八四號)

同 九月 小林良之助氏 酸性白土に依る澱粉の糖化及其機構(工化第二九編第三冊)

昭和元年三月 小林久平氏 粘土類に關する研究(第七報)白土類に依る醋酸メチルの加水分解及其機構(理研報第五輯第五號)

同 五月 岡澤鶴治氏 同 (第八報)酸性を示す蠟石類(同上)

同 五月 同 同 (第九報)粘土類中含有稀土類元素族(理研報第五輯第八號)

同 八月 同 同 オキシム類に對する酸性白土の接觸作用(第一報)(再製樟腦株式會社研究報告第二回)

同 八月 小野嘉七氏 同 (第二報) (同上)

同 八月 小野嘉七氏 テレピン化合物と酸性白土との反應に關する研究(第七報)シネオールに對する酸性白土の接觸作用(同上)

同 八月 小野嘉七氏 酸性白土の石油脫色作用と接觸分解作用(明治專門學校學報第三卷第二號)

同 九月 三井嗣喜氏 酸性白土の二―三の應用(九大工學部第三卷第四號)

同 九月 奧野俊郎氏 同

同 一二月 今泉威雄氏 同

昭和二年一月 小林久平氏 酸性白土に依る重質油の分解(工化第三〇編第一冊)

同 七月 同 酸性白土の物理化學的性質(第一報)限外顯微鏡に依る實驗(工化第三〇編第七冊)

同 七月 同 酸性白土の性質と作用(早應化第五號)

同 七月 富田英之助氏 カルシウム・チアナムド溶液と酸性白土との作用(工化第三〇編第七冊)

同 七月 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)

同 八月 增野實氏 大豆蛋白質の分解(第七報)酸性白土に依る分解(工化第三〇編第八冊)

同 八月 穴戸忠雄氏 酸性白土の物理化學的性質と本質に就て(地質學雜誌第三四冊)

昭和三年二月 岡澤鶴治氏 粘土類に關する研究(第一〇報)所謂濕分に就て(理研報第七輯第二號)

同 三月 衣笠 豊氏 米糠中の抗神經炎グイタミン及ピオス性成分研究(衛生試驗所彙報第三二號)

同 五月 小林久平氏 酸性白土の物理化學的性質(第二報)水に對する吸濕熱(工化第三一編第五冊)

同 五月 山本研一氏 同 (第三報)テレピン油及αピネンに對する反應熱(工化第三編第五冊)

同 七月 岡澤鶴治氏 粘土類に關する研究(第一一報)風化に依る白土の酸性化(豫報)(理研報第七輯第七號)

同 九月 同 同 (第一二號)風化に依る白土の酸性化(承前)(同第九號)

同 八月 磯部 甫氏 酸及酸性鹽吸着説及アルカリ白土(理研報第七輯第八號)(日化)

同 一月 同 酸性・中性及アルカリ性白土の濕分吸着と蒸氣壓曲線(理研報第七輯第一一號)

同 一月 山口榮一氏 脫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、第八號)

昭和三年一月 龜山直人氏 酸性白土類似物質の合成(第一報)(工化第三一編第一一冊)
 昭和四年四月 岡俊平氏 同 (第二報)(工化第三二編第四冊)
 同 四月 同 酸性白土のベンジチン呈色反應(同上)
 同 五月 岡澤鶴治氏 粘土類に關する研究(第一三報)保護膠質の影響及其應用(理研報、第八輯第五號)
 同 五月 佐野照吉氏 同
 同 五月 小林久平氏 同
 同 五月 山本研一氏 同
 同 五月 阿部二郎氏 同
 同 五月 小林久平氏 酸性白土の成因及本質(工化第三二編第五冊)
 同 五月 山本研一氏 同
 同 七月 龜山直人氏 酸性白土のマラカイト・グリーン白色鹽基呈色反應(工化第三二編第七冊)
 同 七月 岡俊平氏 同
 同 一〇月 田中芳雄氏 酸性白土類の吸着作用(第一報)陰性團の選擇吸着(工化第三二編第一〇冊)
 同 一〇月 桑田勉氏 同
 同 一〇月 磯部甫氏 同
 同 一〇月 遠藤義臣氏 白土のガソリン及ベンゾール蒸氣の吸着(理研報第八輯第一〇號)(日本學術協會報第四卷)
 同 一〇月 國末伊太郎氏 同
 同 一〇月 小林久平氏 燃料工業に於ける酸性白土の應用(燃料協會誌第八五號)
 同 一〇月 小林久平氏 酸性白土の物理化學的性質(第四報)熱天秤に依る酸性白土の水分測定(工化第三二編第一一冊)
 同 一二月 尾藤堅氏 同
 同 一二月 桑田勉氏 テレピン類に對する酸性白土の接觸作用(第一報)αピネンの異性化(工化第三二編第一二冊)
 同 一二月 猪俣修二郎氏 同功腐防止用劑として酸性白土使用試驗結果(農學會報第三二一號)

同 一二月 中本實氏 小戸酸性白土の水分(日化第五〇帙第一二冊)
 昭和五年一月 龜山直人氏 酸性白土のX線觀察(工化第三三編第一冊)
 同 一月 上野誠一氏 酸性白土の一吸着作用(同上)
 同 一十二月 磯部甫氏 白土のX線的研究(第一報、第二報)(理研報第九冊、一月、二月)
 同 一十二月 渡邊得之助氏 同
 同 一十二月 磯部甫氏 X線に依る白土の結晶構造(第一報、第二報)(同上)
 同 一二月 磯部甫氏 酸性白土の本體及其諸作用(工化、第三三編第三冊)
 同 三月 岡俊平氏 同
 同 三月 磯部甫氏 合成白土(理研報、第九輯三月)
 同 三月 磯部甫氏 劣化變壓器油の還元使用法(電氣雜誌オーム第一七卷五月號)
 同 五月 武安森一氏 同
 同 六月 山本研一氏 酸性白土の石油脱色力に就て(第一報)(早應化、第一二號)
 同 六月 石川平七氏 同
 同 六月 磯部甫氏 龜山・岡兩氏の假定されたる白土の分子式に就て(理研報、第六號)
 同 六月 磯部甫氏 白土の礦物名として「カム巴拉イト」A Bなる名稱を附するにつきて(同上)(日化第五一帖第七號)
 同 六月 渡邊得之助氏 同
 同 九月 龜山直人氏 酸性白土の本體に就き磯部甫君の批評に答ふ(理研報、九輯、九月)(日化第五一帖第一一號)
 同 九月 岡俊平氏 同
 同 九月 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)(工化第三三編第九冊)
 同 九月 中村芳雄氏 酸性白土の水分並に其活性面(工化、第三三編第九冊)
 同 九月 中村三男氏 同
 同 一〇月 飯盛里安氏 酸性白土及二―三礦物のゲアナチン含有量(理研報第九輯一〇月)

- 昭和五年一〇月 磯部 甫氏 白土に依る水の吸着に関する研究(理研報第九輯一〇月)(日化第五一帖第一一號)
- 同 一二月 山本研一氏 酸性白土の石油脱色力に就て(第二報)(早應化第一三號)
- 同 一二月 同 (第三報)(同上)
- 同 一二月 小林久平氏 酸性白土の物理化學的性質(第五報)吸着に依る石油類の脱色(其一)(工化第三三編第一一冊)
- 同 一二月 同 (其二)(同上)
- 同 一二月 同 (其三)(同上)
- 昭和六年二月 桑田 勉氏 テレピン類に對する酸性白土類の接觸作用(第二報)シトロネラールの環化(工化第三四編第二冊)
- 同 三月 小林久平氏 本邦含油地層と酸性白土の關係(同上第三冊)
- 同 三月 小林久平氏 本邦石油の根元及生成機構(同上)
- 同 六月 畑 忠太氏 台灣産粘土に依る粗製石蠟脱色(台灣中央研究所工業部報告第五一號)(石油時報第六二七號)
- 同 七月 山本研一氏 酸性白土の物理化學的性質(第六報)酸性白土のX線研究(第一報)(工化第三四編第七冊)
- 同 九月 小林久平氏 酸性白土工業(工政第一四〇號、新潟縣の工業編)
- 同 一二月 山本研一氏 阿部二郎氏 棕桐油のカロチンに就て(工化第三四編第一一冊)

- 同 一二月 小林久平氏 酸性白土と其應用(工化第三四編第一一冊)
- 同 一〇月 山本研一氏 阿部二郎氏 油脂類に對する酸性白土の脱色作用に就て(第一報)(早應化、第一五號)
- 昭和七年一月 小林久平氏 山本研一氏 阿部二郎氏 棕桐油のカロチンに對する酸性白土の呈色反應(工化、第三五編第一冊)
- 喜多源逸・鈴木 木 Einfluss der Kamharerde (Saure Breicherde) auf einige hydrolytische Enzyme (京大紀要、Vol. III. No. 4. 1923)
- 及川 周 Die Adsorption von Säure und Alkali durch Kamharerde. (Journal of Biochemistry. Vol. V. No. 1, April, 1925)
- 井上 泰成 On the Catalytic Action of Japanese Acid Earth. (I) The Action on a Mixture of Aniline and Methyl Alcohol. (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.)
- 小野 嘉七 La Dshydration des Alcools Terpéniques Cycliques par La Terre Acide Japonaise (日化、佛文、Vol. I. No. 11. 1926.)
- 小野嘉七・武田善助 Action Catalique de la Terre Acide Japonaise sur le 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.)

小林久平 On Study of Japanese Acid Clay. (World Engineering Congress, Tokyo, 1929. Proceedings, Vol. XXXI. Chemical Industry. No. 4. 434.)

小林久平・山本研一 The Memoirs of the Faculty of Science and Engineering. (Waseda University, Japan. No. 4. 1927.)

田中宗慶・渡邊 通 Dehydrate Wirkung von Japanischer Säureerde in Anthrachinonreihe. (日化. 獨文. Vol. 3. No. 11. 1928.)

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.)

奥野 俊 郎 Etude des argiles acides du Japon. (九大紀要. Vol. 5. No. 3. 1930.)

小林久平・山本研一 The Memoirs of the Faculty of Science and Engineering. (Waseda University, Japan. No. 7. 1930.)

参 照 報 文

大正一三年四月 磯部 甫氏 アドソールに関する研究(其四)乾燥空氣に依る室内の冷却(理研報,第三輯,第四號)

同 一四年二月 磯部 甫氏 同 (其五) 養蠶に就て (同第四輯第二號)

昭和二年一月 同 同 (其六) アドソールに依る冷房 (同第六輯第一號)

同 二月 同 同 (其七) アドソール装置に依る暖房 (同第二號)

同 二月 同 同 (其八) 倉庫類の乾燥 (同上)

同 三月 同 アドソール乾菌の煮菌及繰絲(同第三號)

同 三月七月 同 アドソールに依るガンリン分の採集(理研報,第七輯,第七號)

同 一月 較島賢三郎氏 Sorption of Gas by Charcoal (日化. 英文. Vol. II. No. 1.)

同 四年四月 同 Sorption of Gas by Mineral (I) Heulandite and Chabazite. (日化. 英文. Vol. 4. No. 4.)

同 五月 同 Sorption of Gas by the Porous Matter. (日化. 英文. Vol. 5. No. 6)

同 五年五月 同 Sorption of Ammonia by Charcoal. (日化. 英文. Vol. 5. No. 5)

同 六月 同 Sorption of Vapour by Chabazite. (日化. 英文. Vol. 5. No. 6)

同 一〇月 同 Sorption of Gas by Mineral (2) Laumontite. (日化. 英文. Vol. 5. No. 10)

同 二年九月 飯森里安氏 樹脂輕油の主成分(日化第四八帙第九號)

同 一〇月 飯森里安氏 越後牧産石油の一―二成分(日化第四八帙第一〇號)

同 三年一二月 岡 俊平氏 電解透析に依る珪酸溶液の製法及性質(第一報)(第二報)(工化第三二編第一二冊)

同 四年一月 塚本赴夫氏 コレスチリンの活性炭素乾溜(藥學雜誌第四八冊)

同 五年七月 田中芳雄氏 天然石油中に高級固體脂肪酸の存在并に石油の根原(工化,第三二編,第一冊)

同 五年七月 中村三男氏 斜方沸石の水分並に二―三の性質(工化,第三三編,第七冊)

同 五年四月 川上行藏氏 カロチノイドの生理的作用(理研報,第九輯,第四號)

同 五年 重宗亮一氏 本邦産ベントナイトの研究(東工試第二五回第一〇號)

昭和六年九月 大嶽 了氏 オリザニン(ビタミンB)結晶の分離(農藝化、第七卷、第九冊)(日本學術協會報告、第 卷)

同 六年 福田 勝氏 絶縁用礦油に關する二—三の問題(第一報)(電氣學會雜誌、第五一卷)
 同 六年 末 茂氏 本邦製油業の進歩(日本鑛業會誌)
 大正一五年七月 水田 政吉氏 石油の精製、第二章、白土處理(石油時報)
 昭和四年五月—七月 木村 乾氏 最近進歩發達せる石油精製技術(日本鑛業會誌)
 同 四年六月 佐藤 健三氏 最近進歩發達せる石油精製技術(日本鑛業會誌)
 同 二年四月 千谷 好之助氏 「本邦に於ける油田」
 同 四年六月 大村 一藏氏 日本油田の地質及鑛床(日本鑛業會誌、第四五卷、第五三〇號)
 同 五年一〇月 高橋 純一氏 ヴェルナドスキーのカオリン核説に就て(岩石鑛物鑛床學第四卷第三、四號)

Percy F. Spielmann :—"The Genesis of Petroleum." 1923.

J. M. Macfarlane :—"Quantity and Sources of our Petroleum Supplies." 1931.

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.

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.

C. O. Willson :—"Clay treatment of refining gasoline. Oil & Gas J., 27, No. 13, 130~1, 1929.

H. I. Kauffmann :—"Results of acid treatment of fuller's earth. Refiner Natural Gasoline Mfr., 6, No. 10, 60, 62, 1927.

B. Neumann u. S. Kober ; Uber die Bleichwirkung 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.

O. Eckart :—"Die Verwendung der Bleicherden in der Mineralölindustrie. Petrol. Z., 24, 1441~1443, 1928.

K. Kostin :—"Treatment of Baku lubricating oil distillates by German Plants. Chem. Abst., 2833, 1928.

Oscar Kausch :—"Das Kieselsäuregel und die Bleicherden." 1927.

O. Burghardt :—"Activated bleaching clays. Ind. & Eng. Chem., 23, No. 7, 1931.

(附)

索

引

改訂 酸性白土索引

亞麻仁油	三〇四	荏油	三〇四	吸著力	八三
アルコールの脱水變成劑	三七一、三九	鹽類精製	三六〇	吸著	一〇八
アルカロイド吸著	三七三	鹽酸モルヒネ	三七三	吸著作用	一〇七
アンチヘブリン	三六〇	小千谷原油	三三〇	吸著力試験法	一〇六
アドソール	三六八	應用裝置	三三〇	吸著性に關する近年研究	一〇三
アスファルト充填劑	三六六	應用試験	三三〇	吸著時間と脱色力	一〇五
鉛の脱色	三五五	價格	一六	吸濕性	一〇〇
イ、#		假比重	七九	クラーリット	九七
鹽基性色素	二四	可塑性	八二	偽吸著現象	一三
色相	七四、一六	乾燥	三〇	魚油	三三八、三八
一般性狀特性	元	加熱度と吸著力	三三、三三	魚油より石油	三五
烏賊油	三九	加水分解作用	一九五	玉髓と白土	一〇六
飲料水中鉛分除去	三六四	肝油に對する呈色反應	一八九	ケ	
印度産フーラス・アース	三	肝油呈色試験	三〇	輕油清洗原油清洗	三三八、三七
ウ		滑石代用	三三、三六	ケラモコール	三八二
グイタミンA呈色反應	一八九	鑑識法	三〇	珪酸コロイド	一〇八
グイタミンB吸著	三六	桐油	三三	解毒劑	三七三
エ、エ		絹及び羊毛	三五	工場廢水清淨	三五六
		北野原油	三六	コテイン	三七五
				硬度	七九
				コーバル油其の利用法	三七四、三七

コロイド壤土	三九	酸性土壤	一五、三三	脂肪酸	三九
コレステリンより石油	三九	酸性色素	三五	醸造業と酸性白土	三七
胡麻油	三二	酸化酵素的作用	一六	清酒の脱色	三七
硬化油原料	三九	酸性白土論文要旨	四〇	清酒の防腐	三九
構造式	九七	色素吸着理論	一五	食器洗滌用	三六
孔数量	八一	色素吸着力と油脂脱色力	一五	充填材料	三六
米糠及人參中ウイタミン	三九	色素に對する作用染色理論	二四	樟腦白油	三六
濠洲産フーラーズ・アース	三七	植物性色素	二六	新濾水材料	三六
硬化油より石油	二七	蔗糖の轉化	一六	スクアレンより石油	三六
蠟油	三六	重合作用	一五	水神白土會社	三六
産地製造現況	三六	縮合作用	一五	石油工場に於ける白土應用	三〇
産地の地質	四〇	觸媒作用	一六	石油中の不飽和炭化水素	三三
差別的吸着	三九	篩分試験	一九	石油脱色劑の歴史	二八
探掘	三〇	樹脂より石油	二五	石油脱色力試験	三〇
酸度	三〇	人造石油	二五	石油の濾別	二四
酸度測定法	四八	人造石油の旋光性	二七	石油分解法	二七
酸性反應	四七	事業の沿革	二五	石油成因説	二八
酸性反應の理論	四七、五一	眞比重	二九	石鹼、洗粉用	三六、三五
酸性白土の製造法	三〇	篩分	三三	石炭酸とフォルマリンの縮合	三七
酸性白土と普通粘土類	三〇	醬油の油	三〇		
酸處理粘土	三九	醬油の脱色	三五		

製絨用	三八五	沈澱状態	八二	ナフタレンの精製	三五
成分及び構造式	八七	樟油	三六	ニユージーランド・フーラーズ	七二
成因	五〇	テレピン油に對する作用	三三	アース	七二
性質作用及び理論	七四	テレピン油より石油	三四	西山原油	三六
攪土	三〇	定量分析	三〇	糠油	三三
製粉	三二	天然瓦斯よりガソリン	二八	パラフィン蠟の分解	二九
染色理論	三三	帝國白土會社	九	原村原油	三七
ソルベンチン	三四	糖業と酸性白土、糖化力	三五、三七	白土專賣商會	七
操作回数と脱色力	三三	糖蜜	三五	評價式	二〇
脱色理論	一元	糖炭の吸着	一六	蓖麻子油	三六
脱色力試験法	二〇七	土肉油	三九	東山原油	三六
脱色劑の別名	二九〇	土臭及び土味	七	ヒシコ油	三九
大豆油より石油	二五、三五	特許集録	二八	フーラーズ・アース事業沿革	一〇、三
膽嚢注入用水	三三	獨逸フーラーズ・アース	二四	同 産地	六
ダクタ・アース	二	同 産地	七	同 産額	一八
大正白土興業社	九	獨逸に於ける白土取扱商會	七	同 市價	一八
地殻内のコロイド物質	一五	東京白土商會	九	同 物理學的性質	八
茶油	三六	菜種油	三三		
直接木綿色素	二五				

フロリダ・アース事業沿革……………二〇〇
 同 産地……………二〇〇
 同 地質……………二〇〇
 同 産額製法……………二〇二
 同 価格……………二〇七
 同 物理學的性質……………二〇八
 同 分析表……………二〇八
 同 分解作用……………二〇九
 同 文獻……………二〇九
 豚脂……………二〇九
 粉末度……………二〇七
 粉末度と脱色力……………二〇七
 粉末石鹼……………二〇七
 古襪襪漂白用……………二〇七
 へ
 ベントナイト……………二〇九
 ベンチレン反應……………二〇九
 米國石油工場白土應用……………二〇九
 ホ
 包装……………二〇九
 崩壊性……………二〇九
 マ
 松脂より石油……………二七〇
 ミ
 水硝子……………二七〇
 味淋脱色濁濁除去……………二七〇
 メ
 名稱に就て……………二七〇
 名稱の意義……………二七〇
 綿質油……………二七〇
 モ
 木材乾留工業……………二七〇
 ユ
 油脂工業と酸性白土……………二七〇
 同 加水分解……………二七〇
 同 脱色作用……………二七〇
 同 接觸分解作用……………二七〇
 同 白土應用……………二七〇
 ヨ
 用途……………二七〇
 ラ
 落花生油……………二七〇
 藍色樟腦油……………二七〇
 リ
 龍腦……………二七〇
 リトマス呈色反應……………二七〇
 硫酸アニリンに對する作用……………二七〇
 餾油清洗……………二七〇
 理想的成分……………二七〇
 粒狀白土……………二七〇
 レ
 レーキ顔料……………二七〇
 ロ
 ロイド・リエーセント……………二七〇
 ワ
 渡邊工場……………二七〇

人名索引

ア
 阿部桂藏氏……………二七〇
 イ、井
 石川靜逸氏……………二七〇
 岩本義虎氏……………二七〇
 池田菊苗氏……………二七〇
 磯部甫氏……………二七〇
 ア
 齊藤正平氏……………二七〇
 佐藤健三氏……………二七〇
 シ
 柴田雄次氏……………二七〇
 シ
 シーレ氏……………二七〇
 ス
 鈴木鐵二氏……………二七〇
 鈴木文助氏……………二七〇
 ス
 スイダ氏……………二七〇
 セ
 關豐太郎氏……………二七〇
 セ
 セーアル氏……………二七〇
 タ
 田中芳雄氏……………二七〇
 田所哲太郎氏……………二七〇
 田崎秀吉氏……………二七〇
 田代孝氏……………二七〇
 高桑藤代吉氏……………二七〇
 大工原銀太郎氏……………二七〇
 高橋克己氏……………二七〇
 高橋吉太郎氏……………二七〇
 チ

海老原 宗太郎氏……………二六二
 飯盛里 安氏……………二六二
 井上春成氏……………二六二
 ウ
 上野誠一氏……………二六二
 上野武夫氏……………二六二
 上島五一郎氏……………二六二
 ウ
 ウイスン氏……………二六二
 エ、エ
 エングラー氏……………二六二
 エグロウ氏……………二六二
 エンデル氏……………二六二
 オ、ヲ
 岡澤鶴治氏……………二六二
 小野嘉七氏……………二六二
 奥野俊郎氏……………二六二
 大杉繁氏……………二六二
 大島恭平氏……………二六二
 小口義賢氏……………二六二
 カ
 賀田立二氏……………二六二
 金盛滋二郎氏……………二六二

金子篤壽氏……………二六二
 川合誠治氏……………二六二
 カ
 カウフマン氏……………二六二
 キ
 衣笠豐氏……………二六二
 木村惠吉郎氏……………二六二
 喜多源逸氏……………二六二
 ギ
 ギルピン氏……………二六二
 ク
 黒崎彌助氏……………二六二
 グ
 グルウキツチ氏……………二六二
 ク
 クラーク氏……………二六二
 ク
 クネヒト氏……………二六二
 グ
 グランチャウ氏……………二六二
 グ
 グレーフェ氏……………二六二
 グ
 グイセリン氏……………二六二
 コ
 小林修明氏……………二六二
 コ
 コックス氏……………二六二
 ゴ
 ゴウチエ氏……………二六二

サ
 齊藤正平氏……………二六二
 佐藤健三氏……………二六二
 シ
 柴田雄次氏……………二六二
 シ
 シーレ氏……………二六二
 ス
 鈴木鐵二氏……………二六二
 鈴木文助氏……………二六二
 ス
 スイダ氏……………二六二
 セ
 關豐太郎氏……………二六二
 セ
 セーアル氏……………二六二
 タ
 田中芳雄氏……………二六二
 田所哲太郎氏……………二六二
 田崎秀吉氏……………二六二
 田代孝氏……………二六二
 高桑藤代吉氏……………二六二
 大工原銀太郎氏……………二六二
 高橋克己氏……………二六二
 高橋吉太郎氏……………二六二

索引

チツフェレル氏……………三〇	フロインドリフヒ氏……………二二	モルレル氏……………一九
辻本満丸氏……………二九、三〇、三三、三六、三八	ファンタス氏……………二六	山内眞三雄氏……………三九
土橋力太氏……………三六	フランケルト氏……………一七	山口榮一氏……………三六、三七
ツエルング氏……………三九	ヘヒト氏……………七〇	山本研一氏……………二六、二八、二九、三〇、三七
テナ氏……………六、四	ペーコン氏……………二六	山本榮男氏……………六二
テラニ氏……………六七	ベネーアル氏……………三三	山岸貞真氏……………三〇
西山榮氏……………三九	ヘル氏……………二四	ラクシン氏……………二五
西川亮一氏……………九七	保坂泰造氏……………三八	リリス氏……………六五
服部安藏氏……………六九	ホールデ氏……………二九	リヘルト氏……………二〇
原達一氏……………二八〇	ホータ一氏……………六五、二七〇	ロイア氏……………三八
パーソンズ氏……………二九、四九、八七、三一	マイサー氏……………七〇	ローランド氏……………二二、二九、三三
樋口濱藏氏……………三二、三三	三角愛三氏……………三六	ワグネル氏……………八三
樋口春一氏……………三五	村山義温氏……………四〇	
ヒルツェル氏……………九四、九五、三三	モア氏……………一九	

索引終

大正八年六月二十日印刷
 大正十四年六月廿七日改訂増補印刷
 大正十四年六月三十日改訂増補印刷
 昭和七年六月一日再訂増補第四版印刷
 昭和七年六月五日再訂増補第四版發行

酸性白土
 定價金五圓五拾錢

著作權登録



著者 小林久平
 發行者 丸善株式會社
 印刷者 古橋照太郎

發行所

東京市日本橋區通二丁目
 振替口座東京第五番

丸善株式會社

丸善株式會社

支店及出張所



東京市 神田區 表神保町 振替口座(東京第二八一六番)	東京市 芝區 三田二丁目 振替口座(東京第一一八五二番)	東京市牛込區 早稻田區 龜巻町(早大正門前) 振替口座(東京第七五三七五番)	東京市 麹町區 (丸ノ内ビルディング) 階北通	大阪市 東區 博愛町四丁目 振替口座(大阪第七四番)	神戸市 神戶區 明石町三十一番(元居留地) 振替口座(大阪第六八六七番)	京都市 中京區 三條通 麩屋町西入 振替口座(大阪第一七三番)	名古屋市 中區 榮町六丁目 振替口座(名古屋第一〇三九番)	横浜市 中區 辨天通二丁目 振替口座(東京第七四番)	福岡市 博多區 多上西町 振替口座(福岡第五〇〇番)	仙台市 國分町五丁目 振替口座(仙臺第一五番)	札幌市 北區 西四丁目 振替口座(小樽第一〇八〇番)	京府 黃金町一丁目一六七 振替口座(京府第三四四番)
神田	三田	早稲田	丸ノ内	大阪	神戶	京都	名古屋	横浜	福岡	仙台	札幌	京府
支店	出張所	出張所	支店	支店	出張所	支店	支店	支店	支店	支店	出張所	出張所

終