

績正當なりとせば是等土壤の浸出液に付ても亦同一なるべし、何故に土壤の浸出液に就て行はざりしか、推想するに氏等は土壤中より溶解し來りたる一種の酸を測定し居りしにあらざるか。

酸性土壤

大杉繁氏

酸性白土と酸性土壤は後章記するが如く直接の關係を有するものと思惟す。

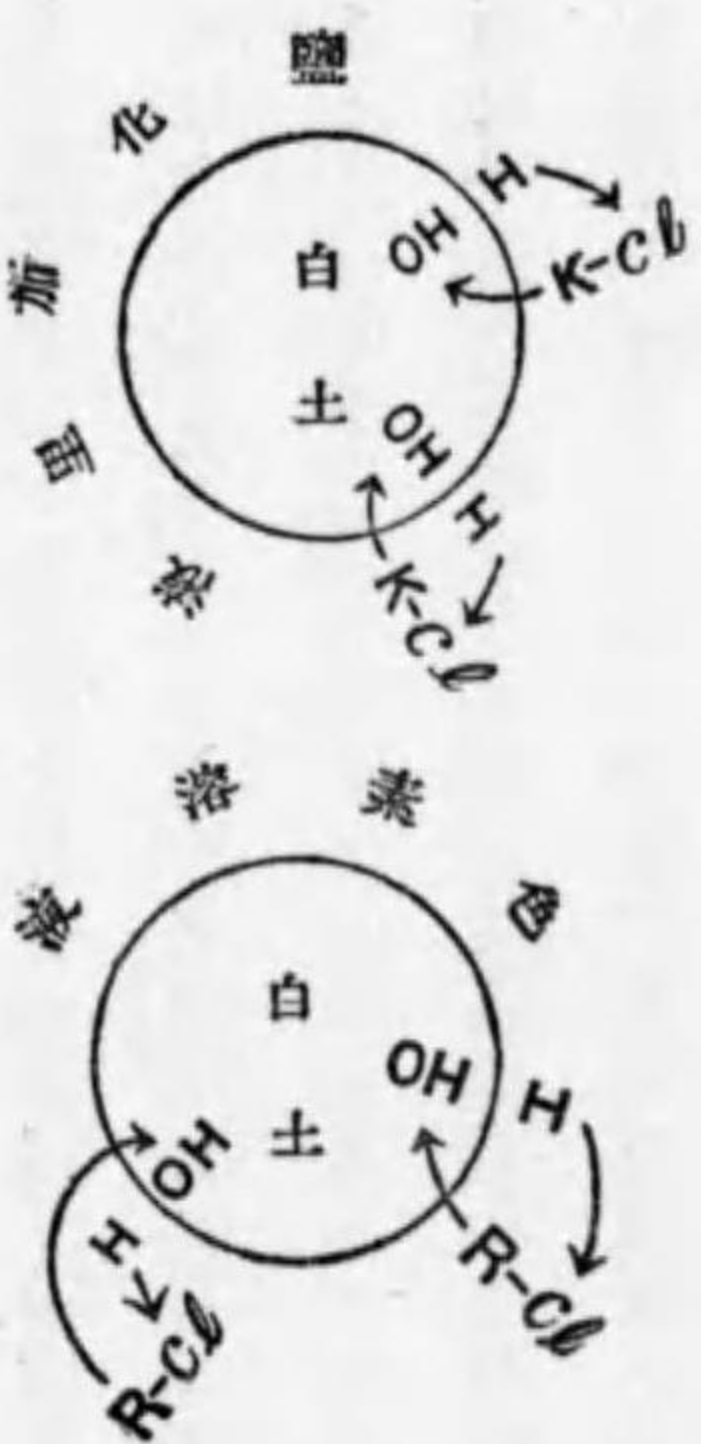
農學博士大杉繁氏は蔗糖の轉化作用によりて無機質酸性土壤中には眞の酸性物質現存し此物は鹽基に缺乏せる珪酸化合物なりと斷定せられたり。然れども蔗糖の轉化作用のみを以て眞の酸性物質と斷定し得るや否や疑なき能はず、氏は猶エステル鹼化試験を施されたり、此場合には醋酸エチルを使用せり、醋酸エチルを使用するときは吸著作用によりて醋酸を游離す、此醋酸を測定し居るものにして本體夫れ自身の眞酸性物質たるや否やを検する方法とは認むべからずと思惟す。沃度加里及び沃度酸加里を使用して沃素の游離より酸を認められし方法も亦然り、吸著の爲めに沃化水素游離し此水素イオンのために沃素を游離すべければなり。

余は以上の論據により酸性白土(恐らく酸性土壤中の無機珪礬化合物も)及び珪酸ゲルも眞酸性物質にあらざることを推定するものなり、隨つて酸性反應を呈する理由を他に求めざる可らず。

絹及び羊毛の纖維

(六)余は試みに絹又は羊毛の纖維を青色リトマス試験紙上に置き二―三滴の蒸餾水を加へ少しく壓搾して靜置せるに恰も酸性白土の場合の如く其纖維の接觸したる部分丈け赤變するを見たり、又絹又は羊毛の纖維をリトマス溶液内に浸漬するときは酸性白土の場合の如く次第に紅色に染付く現象を見たり、リトマスの成分未だ判明し居らざるを以て其化學的作用を説明すること能はざれども要するに次に説明する如く吸著によりて游離酸を生成して紅色に變じたるものと推定し得べし。

酸性白土は鹽基性色素に對し著しく吸著性を有す、而して吸著後の濾液は酸性を呈す、此酸を滴定せるに各種白土の酸度に正比例す、絹又は羊毛の纖維を染浴に投ずるときは色素を吸著して染浴内に酸を生成することは知られたる事實なり、酸性白土は鹽基性及び直接木綿



色素を能く吸著するも酸性色素を吸著せず、此關係も亦絹又は羊毛と同一なり、余は是等の現象を吸著説にて説明するを得と思惟す、コロイド化學にありては酸性或は鹽基性ゲルの吸著効果を呈することに就て次の如く説明



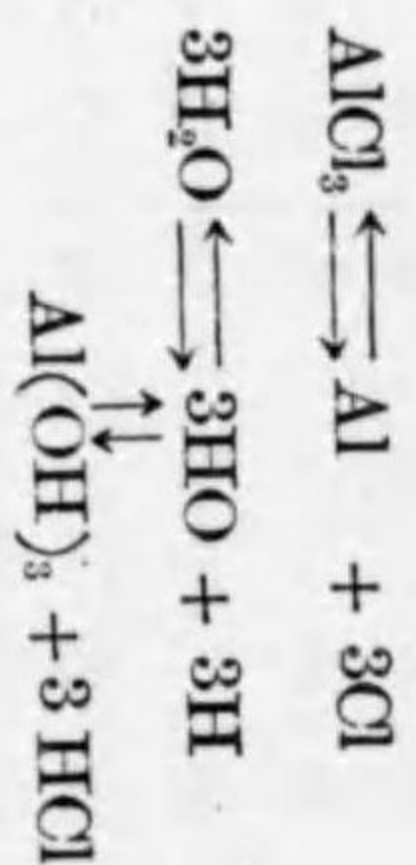
す、酸性ゲルは(一)電荷を有するを以て陽性膠液を其表面に沈著せしむ、之に反して鹽基性ゲルは(十)電荷を有するを以て陰性膠液を其表面に沈著せしむ、ゲルに由つて鹽類が吸著せらるるときは吸著に伴ふて鹽の分解を起し一方のイオンは吸著せらるれども他方のイオンは溶液中に残留す、此際水は常に反應に與る、例令へば珪酸ゲルを炭酸加里と振盪するときにはアルカリを吸著して夫れに相當する量の酸性炭酸加里を溶液中に残留す云々。

著者は酸性白土浮游溶液に電氣を通じ其(十)極に移動するを見たり、即ち酸性ゲルなり、酸性ゲルは(一)電荷を有し此際水は(十)電荷を有す、而して鹽基性色素は鹽なり。之をR-OHと見做し得べし、説明するに方便上吸著媒の表面にヘルンホルツ氏の二重層成立するものとす、此層にありては水は水素イオンと水酸イオンとに分離して現存する物とす、鹽基性色素に白土を投ずる場合には圖示する如く白土の表面にRを吸著してR-OHとなり水素イオンは色素のOと化合して鹽酸を生成す、リトマス赤變の理及び白土の吸著する色素は原色其儘ならざる事實を説明するに足るなり。

酸性白土を中性鹽化加里溶液に加ふる場合も亦同一に説明するを得べし、即ち鹽化加里のカリウムは吸著せられてR-OHとなり水素は鹽素と化合して鹽酸を生成す、苛性加里は

色素吸著理  
論

非晶質珪酸に作用す、鹽酸は白土中のアルミニウムを溶出して鹽化アルミニウムを生成す、是即ち其濾液にアルミニウムの現存する所以なり、而して此處に生成したる鹽化アルミニウムは加水分解によりて鹽酸を生成す



要するに酸性白土の青色リトマス試験紙を赤變し又は色素溶液に對し酸性反應を呈するは其吸著作用によりて生成せらるる處の酸の作用に基因するものなり。

酸性白土を中性鹽液に加ふるときは前同一の反應によりて此處に游離の鹽酸を生成するものなり、酸性白土を中性鹽と共に混合して加熱するときも亦同一なり、地下深處より鹽酸、硫酸又は炭酸瓦斯等の噴騰する理由も或ひは之によりて説明せらるることならんと思惟す、假りに地殻内深處に酸性白土の如きコロイド物質が食鹽と共に存して高熱に熱せらるるとすれば此處に鹽酸を生成すべし、又石膏の如き硫酸鹽と共に存して高熱に熱せらるるとすれば此處に硫酸を生成すべし、又石灰石の如き炭酸鹽と共に存して高熱に熱せらるるとすれば此處

地殻内のコロ  
イド物質



に炭酸を生成すべし。

右等の現象は余が實驗より推定し得べき事實なりとす、是等推定は鑛物學、岩石學及び地質學上多少參考資料になるべしと思惟す。

理化學研究所岡澤鶴治氏は酸性白土の酸性反應を呈する現象に就て研究せられ其結果を同所彙報第二輯第二號及び第三號に報告せられたり、著者は氏の得られたる結果を隨意摘録排列して酸性白土研究者の参照に供す、但結論のみは報告書の儘毫も變更せずして記載したり。

岡澤鶴治氏

氏の第一回試料は左記の如し、併せて規定アルカリ滴定要量及び鹽酸に依る溶出量等をも表記す。

新 潟 縣	中 山	赤 谷	深 澤	小 戸	糸 魚 川	岡 澤
女 堂	山	谷	澤	戸	川	澤
微	同	微	微	微	白	微
褐	同	黃	褐	黃	青	青
強	同	弱	強	弱	同	同
一三・二五	九・二三	六・八四	三・〇一	二・八三	一・九四	〇・四〇
〇・二一八	〇・二五二	〇・一一三	—	〇・〇九一	〇・一七〇	〇・〇八九

宮 城 縣	新 潟 縣	長 野 縣	同	市 販
遠 刈 田	岩 船	川 中 島	同	白 陶 土
淡	微	白	濃	白
桃	青	白	赤	同
紅	白	同	褐	同
無	同	同	同	同
一滴にて赤變	同	同	同	同
〇・二四九	〇・二二九	〇・〇四六	〇・三八七	〇・〇三一

右表中滴定要量は所謂鹽化加里溶液に於ける酸度を示したるものにして其測定方法は左の如し。

供試試料五瓦宛コニカルフラスコに採り之に〇・三四規定鹽化カリウム溶液一〇〇珪宛を加へ直ちに振盪器に納めて二〇度に一時間振盪し溶液を濾別し濾液五〇珪宛を採りてフェノルフタレンを指示薬とし水酸化バリウム〇・一〇五規定液を用ゐて酸度を測定せるなり、又鹽酸溶出量の測定は試料各五瓦をコニカルフラスコに採りて鹽酸五%溶液一〇〇珪宛を加へ軽くコルク栓を施し八五度の温湯中に九〇分間浸漬し置きたる後溶液を濾別し鹽化アムモニウム溶液及びアムモニア水を以てアルミナを沈澱せしめ(少量の鐵を含む)燒きて酸化物に變じ秤定せるものなり。

右結果より考察し既述推定の如く酸性白土赤谷、小戸、岡澤、女堂、中山、深澤及び糸魚川は一般に鹽酸にて溶出し得るアルミナを多量に含有す、但し其溶出量は酸度に比例せず、他の粘土の中遠刈田及び岩船の二種の如く溶出量多きものと川中島(白)及び白陶土の如き甚だ少きものと二種存すること愈明となれり。

次に溶液の濃度と酸度との關係に就て試験し鹽化カリウム溶液の場合には〇・三四規定以下の濃度に於ては規定アルカリ滴定所要量は濃度に對應して變化すれども是れ以上の濃度にては其増加に對して所要量の増加割合僅少なり、而して此點は何れの試料にても皆同様なり。



次に加ふる試料の重量と酸度の關係に就て試験し其結果酸度は同一液量に對しては加ふる試料粘土の重量に比例すと見做し得べし。

第二回供試試料は左の如し、先づ酸度と使用鹽類との關係を試験せり。

岩宮岡糸小伊中赤深石靜熊女	手城號川戸仁山谷澤號號出堂	(A)鹽化カリウム	(B)鹽化ナトリウム	(C)鹽化マグネシウム	(D)鹽化バリウム
○	○	○	○	○	○
		一・〇四	〇・九〇	一・七六	
		二・五三	二・一九	三・一五	三・四九
		三・四三	三・二八	三・八四	
		四・四一	五・一六	五・六六	五・二八
		六・一六	六・五八	七・三五	一・〇六二
		六・六五	六・四一	七・五二	七・〇〇
		七・六六	八・一〇	一三・三三	八・二三
		一〇・一五	一〇・〇七	二〇・九二	
		一一・四四	一〇・九二	二一・一八	五・七八
		一一・三二一	一一・三〇一	三一・五八	一四・五二
		一五・六二	一二・〇二	二六・二九	一五・六三

岩川同白普通	船(白)(赤)土(赤)土	(A)鹽化カリウム	(B)鹽化ナトリウム	(C)鹽化マグネシウム	(D)鹽化バリウム
○	○	○	○	○	○
		〇・一二	〇・二〇	〇・五〇	
		〇・一九	〇・〇九	〇・五〇	

右表は(A)試料各〇・五瓦をとり鹽化カリウムの一・七規定液を一〇〇珎宛加へ二五度に於て振盪五時間の後濾液五〇珎を取り其酸度を測定したるなり(B)は鹽化ナトリウム三・〇規定液にて前と同じく水酸化バリウム〇・一〇五規定液にて測定したるなり(C)は鹽化マグネシウム溶液三・〇規定液にて同一に實驗し(D)は鹽化バリウム〇・二五二規定液にて測定したるなり。

右結果を見るに其呈する酸度は各鹽に特異にして其鹽基の原子價とは簡單なる關係なきが如し、加ふるに未だ半定量的の試験なれば茲に數値を擧ぐるを憚れ共上記と同様に振盪せる後溶液中の鹽素イオンの濃度の變化を測定せる結果は溶液中の鹽類の濃度大なる場合には常に可なり量の鹽素イオン濃度の減少を認めたり、淡き時は質吸着をなすが鹽類より溶出し來るか明ならざれども逆の結果を表はしたり)是等の結果より余は此反應の甚だ複雑微妙にして又單に複分解のみにあらず溶液中より鹽類の兩イオンを吸収する即ち鹽類其儘と見做すべき吸著も加はり來るべく此吸著量は亦各鹽類に就きて特異なるべく到底短日月にては研究を完了し得べきに非ざること悟りたれども豫想せるが如く複分解が反應の大部分なるや否やを確むべく實驗を繼續せり。

鹽化マグネシウム溶液は最も反應強く且溶液中の陽イオンの定量はカリウム・ナトリウム等と比較して容易なる理

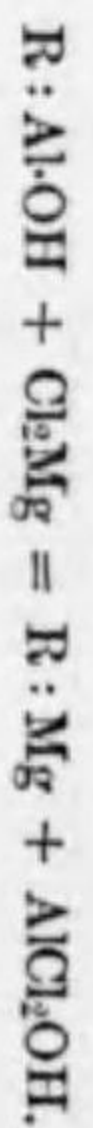


由によりて以下の實驗に於ては鹽化マグネシウム溶液を使用することとせり、云々。  
次に酸度と溶出するアルミニウムの量との關係等を検し結論に記せるが如き考察を下されたり、氏は又煨焼と酸性の減退に就て試驗せられたり。

岡澤氏の結論は左の如し

一 酸性を呈する理由 粘土と稱し得べき土類は其外觀多趣多様なるが如く其性状又互に相同じからず、酸性白土と稱せらるるものは又粘土の一種にして通常の方法にて分析を行ふ時は其成分中に普通粘土に比し特別の成分を含む事なく又其各成分の割合特に異なるにも非ず、唯異なる所は鹽類溶液に混和する時は其溶液酸性を呈するに至ること是れなり、其理由の梗概は次の如し。

粘土状土類を鹽類水溶液に混すれば量に多少の差はあれ共一般に水及び鹽類を吸著す、實驗に依るに酸性白土の場合に於ては其包有するアルミナは加へたる中性鹽の陽根と置換され得べき結合状態にあるを以て吸著せられたる鹽の陽根は其儘粘土分子に入り是れと置換してアルミニウムは對應する鹽となりて溶液中に溶解し來るものなり、今中性鹽の中鹽化マグネシウムを加へたる場合につき説かんに粘土分子の主要なる根をRを以つて示し上記の反應を示せば



の如くなるべし、而して茲に生じたる鹽化アルミニウムは加水分解に依りて鹽酸を生成し爲に溶液は酸性を呈するものなり。

要するに此反應は一部分の吸著作用と大部分の複分解とに依るものと推斷す、従つて此現象は加ふるに鹽類の性状に依り異なる結果を示し今種々の鹽類を加へたる場合に適應し得べき普通の數量的結論を下し得ず、輒ち此現象に關與するところ加へたる鹽類溶液の成分、此等の成分に對する粘土の吸著の親和力、置換反應の親和力、反應生成物

の安定程度及び反應速度等の因子多く各々の因子につきて詳細の實驗的論據を得ざれば確實にして普遍なる結論を下し得べきに非ざれ共茲には概略上述の如き推斷を下し置かんとす。

二 所謂酸度に就て 酸性を呈する理由は上に説けるが如し、従つて此酸性程度を比較試驗せんとしてアルカリ溶液を以て測定を行ふ場合には實は遊離せる酸のみを測定し得るに非ず寧ろアルカリに依り中和せらるゝ酸は僅少にして(勿論例外の場合あり、例へば加へたる鹽類醋酸鹽の場合などにして詳しくは更に發表する期あるべし)測定に要するアルカリ溶液の大部分は其處に生成せるアルミニウム鹽と反應するものなり。

例へば加ふる鹽類鹽化物の場合には



又は



又は



なるが如し、而してAl(OH)<sub>3</sub>は更に加ふるアルカリと作用し對應せるアルミナを生ずることとなるべく測定の際終結點は多くの場合明瞭ならざるを普通とす。

酸性の説明叙上の如く従つて酸度は又條件を決定せざれば意味をなさざる量にして酸度につきても猶甚だ多くの場合につき實驗せざれば此現象を詳述し得ざるなり。



三 煨焼と酸性の減退 酸性白土は煨焼せば温度の上昇に従ひ其所謂酸性は減退し七〇〇度—八〇〇度に一時間煨焼するに及び遂に酸性を呈せざるに至る、是れ恐らく白土の分子結合の状態に變化を來し此温度に煨焼せば中性鹽溶液にては其含有するアルミナ溶出し得ざる状態のものに變ずるものなるべしと推定す。

四 煨焼と酸に對するアルミナの溶出量 酸性白土は酸類にて處理すれば溶解すべきアルミナを多分に含有し煨焼と溶出量との關係は其白土の酸性を呈せざるに至る、附近の温度七〇〇度—八〇〇度に於て煨焼せるもの其溶出量極大に達するもの如く其溶出量の増加は他の粘土の夫れに比し一般に大なるが如し、而して九〇〇度以上に於ては溶出量激減す(大正二二年三月二〇日稿)

岡澤氏は第二輯第三號に於て酸性白土の酸性を呈する現象に關しての補遺と題し酸性磷酸ナトリウム溶液に於ける酸度及びアルミニウム溶出量、磷酸鹽溶液に酸性白土を加へたる場合、磷酸溶液に於ける實驗及び鹽類溶液に依る粘土の解膠等に就て試験し左の如く結論せられたり。

一 或種粘土が中性鹽溶液を酸性ならしむる理由は粘土中に溶出し易きアルミナ存在し加へたる中性鹽と複分解を起すことに因るとの前報の結論を有機酸鹽溶液を用ふる場合につきて驗し又其妥當なることを確めたり、唯複分解に依り生じたるアルミニウム鹽の溶解度及び加水分解の程度の異なるに従ひ用ふる鹽に特殊の現象の如く見ゆれ共總じてアルミナの溶解し易きに依ると見ること一般的にして適當なりと結論す。

二 粘土類に或鹽類又は酸類の溶液を加ふる時は一般に解膠作用を受く殊に不溶解性アルミニウム鹽を生ずる場合に於て顯著なり、此問題は猶研究續行中なり(大正二二年四月末)

岡澤氏は酸性白土と稱せらるるものは又粘土の一種にして通常の方法にて分析を行ふ時は其成分中に普通粘土に比し特別の成分を含む事なく、又其成分の割合特に異なるにも非ず、唯其異なる所は鹽類溶液に混和する時は其溶液酸性を呈するに至ること是れなりと記述せられたり、此記述は最も誤解され易きにあらざるなきか著者は化學的成分の章に記載したる如く酸性白土に屬せしむべきものは其化學的成分に於て他の粘土又は陶土と異なれり、其含水量詳しく云ひは化合状態にある水分多量に且所含硅酸量と礬土量との對比普通粘土と異なるなり、大體に於て酸性白土なるものは普通粘土類とは成分に於て既に異なる點ある事は確實なり。此成分上の相違に基づき其物理化學的性質が他と著しく異なるものなるや亦明らかなりと信ず。而して余の假定構造式より見るもアルミニウムの結合状態は他の粘土類と異なるや明らかにして酸性白土が各般の不思議なる作用を表はす處の根本原因は全く其珪酸鹽のコロイド狀物質なることに歸著す、即ち結局含水珪酸、アルミニウム結合状態に關す。

最近九州大學應用化學科奥野俊郎氏田崎吉秀氏は「酸性白土の酸性原因の研究(第一報)」と題し工業化學雜誌第二七編第八冊(大正十三年八月)に精細なる實驗成績を報告せられたり、其主旨、實驗項目及び結論の概要を左に抜記す

奥野俊郎氏  
田崎吉秀氏



酸性白土の酸性反應の原因に就ては小林博士の吸着説あり、バンククロフト氏も亦フリーラース・アースの酸性原因を同じく選擇的吸着作用に歸せり(Baneroff, Applied Colloid Chem.)然れ共共に實驗的證明充分ならざるを以て著者は之を補はんとす本研究を企てたり、又本研究中間澤氏は化學作用による鹽基交換を主とすることを發表せられたり、著者の研究の方法としては先づ酸性白土を中性鹽類溶液を以て抽出し其濾液中の水素イオン濃度を水素電極を用ひて直接に測定し以て規定アルカリ液にて滴定する時に起る化學反應を避け溶液中にある水素イオンの濃度を求め而して普通酸度と唱へらるるアルカリ滴定の價が果して遊離酸によるか或は二次的の化學反應の結果をも含めるものなるかを決定し次に水素電極器中の抽出液に一方の口よりアルカリを添加して電壓測定を行ひ以て中和作用の機構を求めたり、又抽出操作の前後に抽出液の組成の變化を定量し恒溫吸着曲線を求めたり、試料としては新潟縣北蒲原郡川東村小戸産を用ひたり、天然産出品なる故其產地により又同產地にても其地質的差異により異なる性質を有すべければ此一試料に付論断するは早計なれども又以て一斑を窺ふを得ん乎。

氏の實驗報告の項目を擧ぐれば第一章白土の中性鹽類抽出液中の水素イオンの考察、第一節水素電極による水素イオンの濃度の測定、第二節鹽化バリウム抽出液、第三節鹽化加里抽出溶液の電壓測定、第四節鹽化アルミニウム溶液の電壓測定、第五節鹽化バリウム、抽出溶液の電壓測定、第六節鹽化石灰抽出溶液の電壓測定、第七節純鹽化アルミニウム溶液電壓測定曲線と諸種の中性鹽白土抽出溶液の電壓曲線との比較、第八節鹽化アルミニウム溶液及び之に鹽酸添加溶液中の水素イオンの濃度と溶出せるアルミニウムの量との比較、第九節鹽化アルミニウム溶液及び之に鹽酸添加溶液の電壓測定曲線の比較、第一〇節度外顯微鏡試驗、第一一節中性鹽類の影響、第二章吸着作用、第一節鹽化バリウム抽出液、第二節硫酸銅溶液の抽出液、第三節鹽化石灰の抽出液、第四節硫酸苦土抽出溶液。而して第二章實驗の結果を綜合し

酸性白土は中性鹽類水溶液中に攪拌する時は其溶液より陰イオンに比して遙かに大なる陽イオンの五當量を吸着す、而して其濃度とイオン減少量とより考察する時は明に吸着現象なり、即白土は陽イオンに對して選擇吸着をなす、而して流出せるアルミニウムの量と中性鹽の濃度との間にも吸着式成立す、故にアルミニウムの溶出し來るは吸着作用の結果に歸すべし、尙其當量數は陽イオンの當量數より陰イオンの夫を減じたるものより小なり。

總括及び結論は左の如し

(一) 著者は酸性白土の種々の中性鹽類抽出液に就て水素電極に依り遊離水素イオンの濃度を求め、一方フェノルフタレンを指示薬として規定アルカリ滴定により全酸度を求めたり而して兩者を比較するに前者は甚だ小にして[ $\text{H}^+$ ]  $\approx 10^{-4}$  程度なり後者は之に數十倍す。

(二) 電壓測定曲線を求め純鹽酸アルミニウム溶液の夫と比較しアルカリ滴定の時示す大なる酸度は白土より溶出せるアルミニウム鹽の大部分の加水分解による、而して此曲線よりフェノルフタレンを指示薬としてアルカリ滴定を行ふ時反應の終點不明瞭なる理由を明にす。

(三) 抽出液中の遊離水素イオンの濃度は同量のアルミニウムを含む鹽化アルミニウムの溶液中の夫よりも稍大なり。(四) 抽出液中のアルミニウムはアルカリ滴定にて $\text{pH}$ の變化鹽化アルミニウムの場合と少しく異りアルミニウム鹽の加水分解を妨げらるるもの如し。

(五) 抽出液を限外顯微鏡及び透析試験を行ふにコロイドアルミナを含有せず、又アルミニオートを含まず。

(六) 鹽化アルミニウムに中性鹽を加ふればその加水分解を妨げ(四)と同方向の影響を與ふれ共甚だ小なり、又遊離酸を $10^{-4}$  程度に添加して電壓測定曲線を求めたれ共(四)程の影響を認めず、(四)の原因に就ては尙斷定し能はず。

(七) 鹽化バリウム、硫酸銅、鹽化石灰、鹽化苦土の各種の濃度に就き恒溫度にて抽出後の元素の減量より考察する



に白土は陽イオンの攪拌吸着を行ふものなり。  
 (八) 溶出せるアルミニウムは吸着作用の結果なり、而してその當量数は陽イオンを攪拌吸着し白土微粒子の表面にて水の分解を起し遊離水素イオンを生ず、此酸により白土中よりアルミニウムを溶出し之と平衡を保てる殘餘の水素イオンとアルミニウム鹽の加水分解により生じたる水素イオンとにて遊離水素イオンを形り酸性を呈する事小林博士の説の如し、又アルカリ滴定による酸度は水素イオンを中和するに従ひ前述の如き三段の加水分解益々進行してアルカリを消費するを以て多量のアルカリを要し恰も強酸性物の觀を呈するなり。  
 吸着の原因及び抽出液中アルミニウム鹽の加水分解の困難なる理由 (四) に關しては尙種々の試料に就て研究し後日の解決に待たん。(大正一三年五月二七日)

最近フランケルト氏等のコロイド狀フェロ青化銅による鹽類溶液の吸着に就ての報告あり、  
 多少参考に供すべきに付き左に大意を記せり (M. Frankert and J. A. Williamson, J. Phy. Chem, 1924, 615)

フェロ青化銅は鹽化銅及び黃血鹽の當量を溶液中に混合し後充分水洗し五〇度にて乾燥し乳鉢にて細末になし二〇メツシの篩にて篩分して調製したる粉末なり、此粉末をU字管に取り水を加へ懸濁状態に保持し之に一一〇ボルトの電流を通じ泳動作用を試みる時は粉末は陽極に向つて移動するを見る故に此粉末は陰性の荷電體なるを知るなり、此物を種々中性鹽溶液に加へて實驗したり、即ち鹽化加里、硝酸加里、硫酸加里、醋酸加里、硝酸バリウム、苛性曹達、酸性磷酸加里、鹽化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム等に就て實驗したり、アルミニウム鹽の場合にはアリザリンを指示薬とし其他の場合にはフェノール・フタレンを指示薬とせり、先づ一定年度の鹽類溶液

フランケルト氏

中に右種々の量のコロイド狀フェロ青化銅を液加して平衡成立後酸度を定量し酸度とコロイド溶液量との曲線を探めたり、又種々の濃度の鹽類溶液中に溶解せし銅量を求めて曲線を畫けり、之等の關係を検し最後に攪拌吸着説を肯定せり、攪拌吸着説とは水中の水酸基及び鹽類中の金屬元素を攪拌的に強く吸着し其結果水素イオンを遊離し酸性反應を呈すると云ふ説なり)

岡澤鶴治氏は大正十三年一月二日理化學研究所報告講演會に於て「再び白土の酸性に就て」と題し講演せられたり、講演後著者直接に同氏に其要旨を聞き且同氏より大要の報告を得たり、下記の如し

岡澤鶴治氏

白土酸性、非酸性の互變と鹽基性硫酸銅の分解  
 白土類の粉末試料を空氣浴中にて三時間一〇〇度にて乾燥し後放冷す、其一〇瓦宛を秤取し鹽化ナトリウム三規定溶液一〇〇珎宛に加へ之れを三〇度の恒温槽中に於て振盪す、振盪四時間の後取出し溶液を濾過す、二回濾過し濾液の澄明なるを確めたる後其溶液中へ溶出し來れる鐵、アルミニウム、マグネシウム、カルシウムを秤定す、秤定數を一〇〇珎に換算せる値次の如し

産地名	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Mg <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	鹽基性硫酸銅分解力	グロイヤック呈色	肝油呈色
小戸(褐)	・〇四八	・〇〇一	・〇四〇	・〇二三	弱	濃青	濃青
女堂(褐)	・〇六一	・〇三五	・〇一四	・〇〇六	強	濃青	濃紫
糸魚川(微黃)	・〇〇〇	・〇九七	・〇二一	・〇〇六	同	濃青	濃青









酸性白土 非酸性白土



酸性白土 非酸性白土

右圖式中Rは白土中の核にして今其構造に就ては全く未知なり、唯主要の根を表はすとす、而して其根に溶出し易きAl又はMg、Ca等結合し居るものと考ふるなり、而してAl又はFeを含めるものは酸性白土にして之を含まざるものは酸性に非ざるなり、而して三番目の式は實驗的に左より右へは充分進めども逆行は極く微少なり、上の二式は充分逆行し得る可逆反應なるが故に一旦鹽化ナトリウム溶液を以て處理したる非酸性白土は次いで鹽化アルミニウム溶液にて處理すれば充分強く酸性化する、即ち充分アルミニウムを結合せしめ得るなり、白土の酸性、非酸性が溶出し易きAl又はFeの存否に依ること明にして其酸性非酸性を變換せしむる反應が上述の如く完全なる可逆變化にあらざる、こと實驗上確實となれり、斯の如き反應は到底吸著説を以てしては説明し得ざる所にして遡つて白土酸性の原因も複分解なりと主張する所以なり。

次に酸性白土を試験管中に採り之に鹽基性硫酸銅を加へ蒸溜水を加へ振盪し濾過し濾液を検するに其中に  $BO_2$ 、 $CO_2$ 、 $Al$ …の秤定し得べき量の存在を検出し得べし、而して鹽基性硫酸銅は殆んど實際的に不溶性と稱し得べき程溶解度の少なるものなるに拘はらず直ちに溶解し來るは夫自身興味ある反應なり。されど前表中の非酸性白土例へば田方粘土又は糸魚川陶土等を加へて處理するも毫も該鹽基性硫酸銅は分解されず、然るに夫等非酸性白土を酸性化せるものを以て處理すれば直ちに該鹽は分解さるるなり、(中略)此の如き反應を呈するを以て白土の酸性原因即ちアルミナ(又は鐵)を溶出する機作は斷じて吸著作用に基因するに非ず複分解が原因なりと論斷を下すものなり。

隨つて一般粘土には然く弱き親和手を有するアルミの珪酸の存在を假想し天然には其親和手にAl、Fe、Ca、Mg等を結合し居るものにして時にAl、Feを結合せるものは酸性白土にして其然らざるものは非酸性白土(即ち一般粘土)なり、Ca、Mgは時に夾雜物と稱せらるると雖前記の如き實驗的論證よりすれば之等を單に混合夾雜物とせばAlも亦夾雜物と稱せざる可らざるに至る(無論Ca、Mgは水酸化物又は酸化物として夾雜する場合もあれど)一般にはアルミノ珪酸の中に或弱き親和手を考へざれば妥當なる解釋を下し得ざるべしと思惟す。

一般の脱色作用に於ては白土の酸性に比例せざること小林博士も著書中に記述せられたり、されど概して酸性白土の脱色力の強く吸濕性の大なるは確實にして其効力は眞に吸著作用を以て説明せられ得べしと雖決して白土の酸性其物と直接關係ある性質又は現象には非ざるべし、又前表附記の呈色反應は小林博士の方法に則り試験を試みたる結果にして樹脂類又は肝油に對する呈色反應も決して白土の酸性なることが必要條件にはあらざることを見たり、故に斯くの如き呈色反應の原因も亦酸性とは別個の性質に基くものなるべし、此原因に就ても將來大に研究を要すべし、余は一步一步前述中Rの構造に就て研究せんとするものなり(大正一三年一月四日手柬)

上記の如く酸性白土の酸性を呈する理論詳しく云へばリトマス試験紙に對する酸性反應及び中性鹽溶液に對する現象理論に就ては著者の吸著説あり、奥野氏の吸著説あり、岡澤氏の複分解説あり、未だ確定するに至らずと稱すべし、將來猶研究を要する問題なるべし、此關係は土壤酸性(Soil Acidity)の問題とも相關聯すと思惟す。著者は目下山本研一氏と共に他の方面より斯問題を解決し工業化學會年會(大正一四年四月)に講演せんとす。



エ・デー・ミルラー氏 (E. J. Miller) は活性糖炭の吸著に就て報告せり。活性糖炭は (+) に荷電せらる、之を有機鹽類 (安息香酸曹達、安息香酸バリウム、ザルチル酸曹達、琥珀酸曹達、蔞酸加里、醋酸曹達等) 並に無機鹽類 (鹽化ナトリウム、鹽化加里、硝酸加里、硫酸加里等) に加ふるときは吸著により此處に加水分解的吸著 (Hydrolytic Adsorption) 起り中性鹽より酸を吸著しアルカリを液中に游離することを實驗に依つて證明せり。此報文は参考に供すべきものなり。(題は Adsorption by activated Sugar charcoal. I. Proof of hydrolytic Adsorption として Jour. Amer. Chem. Soc. No. 5 May, 1924, p. 1150—1158) (著者付記酸性白土は (-) に荷電せらるゝことは實驗の示す處なり。丁度荷電は糖炭と正反對なり。従つて吸著の作用結果も亦反す)

酸化酵素的作用

## 第八章 酸化酵素的作用

余は明治三四年酸性白土の癒瘡木丁幾に對する作用に就て試験し之を報告し且大正三年出版の「蒲原白土」なる小冊子に掲載したり、大要左の如し。

余は酸性白土中に活性酸素の如きもの存在して酸化作用するものにあらざるかと思惟し癒瘡木丁幾に對する作用に

就て検したり、酸素の存在せざるは判明したるも呈色反應として興味あり。

グワイヤック丁幾二五匹をエルレンマイヤー・フラスコに入れ各種白土三五を精密に秤量して之に加へ其液色及び白土の色を検したり、丁幾はグワイヤック二〇瓦に無水アルコール三〇〇匹を加へ攪拌し一晝夜間放置して分取したり、淡黄色を呈す、日光を避くるために著色罐に貯ひ置きて使用に供したり、酸性白土中の蒲原郡産は注加と同時に綠色を帯ぶるに至り液色は脱色す、白河産のものは直ちに淡綠色を帯び次第に濃綠色を呈す、加賀産も同一なり、蛙目陶土は少しく淡綠色を呈するも石粉及び石英粉末は毫も呈色作用をなさず、伊豆産加茂土は青色に變じ次第に綠色に變ず、此他岡山縣粘土、陶土、米澤産粘土、木節、ギヤマン又は大谷石の粉末等に就て廣く試験したるも孰れも酸性白土の如き呈色をなさざるを見たり、但此試験結果は實驗時と二四時間後の二期に分ちて其呈色結果を記すを要す。呈色反應と加熱度との關係を検するに一〇〇度及び二〇〇度に熱したるもの最も濃綠色を呈す、赤熱度に灼熱したるものは毫も呈色をなさざるを見たり、グワイヤック丁幾の黄色液を脱色し白土の色は美青綠色に變ずる事は白土中の鐵分が大關係を有す、鐵分多きものは綠色を呈す、但此處に最奇なる現象は吸著力強き特に非晶質珪酸を主成分として多量に之を含む白土は呈色作用を呈する迄の時間短少なる事なり、白土とグワイヤック丁幾との反應に就て猶研究の價値ありとす。

蒲原白土の硫酸アニリン溶液に對する呈色反應を序に試験したり、供試硫酸アニリン溶液は一%溶液にして無色なり、日光を避くるために著色罐に貯ふ、調製後直ちに使用に供したり、蒲原白土、白河白土、加賀白土、加茂白土及びフリーラース・アースと稱するものは共に皆青綠色を呈して沈降す、就中蒲原白土は特に濃綠色を呈して沈降せり、蛙目陶土は僅かに綠色を帯ぶるのみ、石粉及び播州太平山産蠟石は毫も呈色をなさず、白色の儘沈降するのみなり、一晝夜放置するときは呈色漸次濃厚となるべし、呈色反應は一時間以内に檢するを便とす、石粉、蠟石の如きは數日な

硫酸アニリンに對する作用



山本研一氏

經るも呈色をなすものにあらざるを見たり、此呈色關係は前記グワイヤック丁幾の呈色關係と強弱相比例するを覺ゆ。  
大正一二年著者は山本研一氏と共同研究し酸性白土の酸化酵素的作用と題し工業化學雜誌  
第二六編第三〇一號(大正一二年三月)に報告したり、左に其梗概を摘録すべし。

通例酸化し難き物質は高温度並に強烈なる化學作用に遇ふて初めて酸化せらる、然るに生物體內に於て蛋白質の如き物質は毫も高温度並に強烈なる化學作用の助けを藉らずして容易に酸化分解せらる、是頗る奇異なる現象と云はざる可らず、従つて此現象は古へより多くの學者の注意を惹きたり、一八九九年シエーンバイン氏及シユミット氏は動物物の組織中には接觸作用によりて酸化作用を媒介する處の一種の物質ある事を證明し此くの如き物質を酸化酵素と稱したり、氏の説に曰く動物物の組織又は浸液をグワイヤック丁幾に加ふるときは其液を青變すべし、蓋し動物物の組織又は浸液は過酸化水素より活性の酸素を遊離し此酸素はグワイヤック丁幾を青變するものなり、而して單に分子狀の酸素をグワイヤック丁幾に加ふるも之を青變するの力なしと、酸化酵素に關する研究報告は生理化學の部門に屬し近來頗る發達進歩せりと雖猶其機能に關し判明せる處少きが如し。

一九一五年シヨールト氏(B. Sjollema)は無機鹽類のコロイド溶液も酸化酵素と同一の反應を呈することを唱導したり、氏は硫酸マンガンを若くは醋酸マンガンの溶液に酒石酸カリウムナトリウム液を加へ更に少量の過酸化水素と稀薄なる苛性曹達液を加へて水酸化マンガンのコロイド溶液を調製し此物に就て酸化酵素檢出に對する各種の反應を檢したり、即ち右に調製したる水酸化マンガんに水を加へて極めて稀薄にならしめ之にグワイヤック丁幾を加へて其青變するを見たり、又之にパラフェニレン二アミンの鹽酸溶液を加へて紫色又は青紫色を呈するを見たり、著者等も前記の如き水酸化マンガンを調製し前記反應を試験したるに全く記載と同じ結果を得たり。

理學博士柴田雄次氏等は金屬錯鹽の酸化酵素的作用と題し其第一報を日本化學會誌第四一號第三五六頁に同第二報

を第四三號第八三三頁に第三報を第四四號第一六七頁(大正一二年二月)報告せられ居れり。

酸化酵素の反應を檢するに數多の方法あり、其主要なるものを掲ぐれば(一)グワイヤック樹脂に對する呈色(二)インドフェノール反應(三)シユミテベルグ氏法(四)沃度加里に對する酸化(五)マラカイト・グリーン白色鹽基に對する酸化等是なり、柴田理學博士は各種金屬錯鹽の酸化作用の強度を比較するに常にミリセチン・アルコール液を用ひられたり。

著者等は酸性白土屬數種、珪藻土、陶土及び通常粘土其他數種に就き前記中四、五の反應を試験し且つ其他の實驗をも施したり。

(一)グワイヤック丁幾に對する酸化酵素及び各種鹽類の反應

酸化酵素 グワイヤック丁幾は酸化酵素檢出の鋭敏なる反應なることは廣く知られ居れり、之に對し實驗を施せるも今此處に記載するの要なし。

鹽化第二級溶液 グワイヤック丁幾に加ふるときは青色を呈す、是亦廣く知られ居る現象なり。

水酸化マンガンの前記シヨールト氏の報告する處にしてコロイド狀水酸化マンガンをグワイヤック丁幾に加ふるときは青色を呈す。

鹽化アルミニウム、著者等は水酸基を有する不安定の無機鹽類にしてコロイド狀をなすものは前記水酸化マンガンの同じくグワイヤック丁幾を青變するにあらずやと思惟し鹽化アルミニウムをグワイヤック丁幾に加へ同じく青變するを見たり、蓋し鹽化アルミニウムは加水分解を惹起し水酸化アルミニウムを形成し此物の機能に基因せるならんと推定せり。

發生機の鹽素 漂白粉溶液の少量をグワイヤック丁幾に加ふるときは青變す又重クロム酸加里溶液に鹽酸を加へ得



たる鹽素瓦斯をグワイヤック丁機に通ずるも亦直ちに青變するを見たり要するに遊離鹽素の現存に於て活性酸素生成し此物のために酸化せらるゝに基因するなり

過酸化水素 グワイヤック丁機は過酸化水素に逢ふも青變せず、數回實驗を重ねしも同一なり。

酸素 酸素をグワイヤック丁機に通ずるも毫も青變せず、此事實は既に數多學者の承認せる處なり。

(二)グワイヤック丁機に對する粘土類の反應

グワイヤック樹脂五瓦を純アルコール七〇珩に溶解し之に水を加へて一〇〇珩としたる微黃褐色溶液を試薬とす、斯試薬一〇珩宛を試験管に取り之に供試各種粘土粉末二瓦宛を加へて振盪し靜置の上其液色並に沈降せる粉末の色を検したり。

	原粉末の色	沈降白土の色	色順位
糸魚川白土	白	濃青	一
野澤白土	白	濃青	二
フロリダ・アース A	淡黄	淡青	三
同 B	淡黄	淡青	四
小戸白土	淡黄	淡青	五
菅谷白土	淡黄	淡青	六
フーラス・アース	淡黄	淡青	七
コロイド壤土、珪藻土、白陶土、村上陶土、火山灰、獨逸産油脂脱色用パーバット等は孰れも青變反應を呈せず。 グワイヤック丁機の青變するは斯溶液中の樹脂が活性の酸素によりて酸化せられてグワイヤック酸を生成するに			

基つくとせられ居れり、隨つて酸性白土屬は本試薬を用ひたるときは酸化酵素的反應をなすものと推定す。

(三)インドフェニールに對する粘土類の反應

インドフェニールの反應は酸化酵素檢出に使用せらるる鋭敏なる反應の一なり、各供試粘土粉末一瓦を試験管に入れ之に蒸溜水一〇珩を加へ別に一%のバラフェニレン二アミン一分、 $\alpha$ ナフトール一%を含有する五〇%アルコール二分及び一〇%の炭酸曹達溶液二分を調合したる試薬所謂インドフェニール試薬を調製し置き斯試薬五滴宛を前記試験管に加へて呈色反應を檢するにあり。

	原粉末の色	沈降白土の色	色順位
糸魚川白土	白	紫	一
野澤白土	白	紫	二
大槻白土	白	紫	三
小戸白土	淡黄	紫	四

此他フロリダ・アース(A)、同(B)岡澤白土、フーラス・アース及び菅谷白土は孰れも沈降白土の色紫色を呈し上層液色は葡萄酒赤色に變ず、珪藻土、白陶土、村上陶土、信濃陶土、壤土、火山灰等は毫も右呈色反應を現はさざるなり。單にバラフェニレン二アミン溶液のみに就て試験するも同一の呈色反應をなし酸性白土屬の沈降白土は最初濃青色を次に紫色に變ず、其強弱順序は大體前記に等し。

動植物組織若しくは浸液を本試薬に混するときは酸素を取りてインドフェニールを生じ隨つて紫色を呈するものなりと記載せられ居れり、酸性白土屬は本試薬を用ひたる時も酸化酵素的反應をなすものと推定す。

(四)沃度加里に對する粘土類の反應



沃度加里一〇%溶液に醋酸を加へて酸性溶液たらしめ之を試薬とす、之に澱粉液を豫め加へ置くものとす、溶液一〇珪宛を試験管に取り各供試粘土二瓦宛を加へて呈色反應を檢したり。

糸魚川白土、野澤白土、大槻白土、小戸白土、フロリダ・アース二種、フーラー・アース等所謂酸性白土屬は孰れも沃素を遊離して呈色反應を示すも此以外の陶土、粘土及び壤土は毫も呈色反應を示さざるなり。

斯反應は酸化酵素の檢出に使用せられ然も定量的に其強弱を知るを得るなり、現時著者等は酸性白土屬に對し定量的に試験しつゝあり、鹽化加里、硝酸加里の如き中性鹽類溶液に對する酸性白土の作用は別に記載し置きたり。

(五) マラカイト・グリーン白色鹽基に對する粘土類の反應

ダイメチル・アニリン、鹽酸及びベンゾアルデヒドよりマラカイト・グリーンの白色鹽基を調製し鹽酸を加へて試薬とす、斯試薬一〇珪宛を試験管に取り各供試粘土粉末二瓦宛を加へて試験したり、酸性白土屬前記各種は孰れも白色鹽基を酸化して綠色に變ず、隨つて白土は次第に綠色を帯ぶるに至る粘土陶土及び壤土類は毫も此呈色反應をなさず、斯反應も亦酸化酵素の檢出に應用せられ居る處なり。

(六) 鹽酸アニリンに對する粘土類の反應(省略)

(七) 過マンガン酸加里に對する粘土類の反應(省略)

(八) グワイヤック丁幾其他試薬に電流を通ずる實驗

著者等は酸化酵素に對する試薬グワイヤック丁幾以下が果して活性酸素によりて呈色反應をなすものとせば是等溶液に電流を通ずるときは其陽極に接する溶液色が次第に變色すべしと推定し次の簡單なる實驗を施したり。

一、直径二種高約一八種のU字管内にグワイヤック丁幾を入れ置き白金を極とし一〇ヴォルト、〇・〇一アムペアの電流を通じたり、推定の如く最初白金陽極先づ青色を帯び次に其の接する溶液より次第に下方に向つて青變するを

見たり、即ち陽極に活性酸素發生の爲に丁幾は酸化せらるるものなること明らかなり。

二、U字管に鹽酸アニリン溶液を注加し同一に試験せり、此際も亦陽極に接する溶液より次第に青綠色を呈するを見たり。

三、U字管にインドフェノール反應に使用せる試薬を注加し同一に試験せり、此際も陽極に接する溶液より次第に葡萄酒色に變ずることを見たり。

是等の現象に就て考察するに本實驗に供したる多くの試薬は活性の酸素によりて酸化せらるると云ふて可なるべし、酸性白土を假に水中に懸垂せりと假定せば恰も陽極を懸垂せると同一の現象を惹起せしめ得と云ふを得べし。

(九) 灼熱酸性白土の反應

酸性白土屬粘土の主成分は非晶質珪酸( $H_2SiO_4$ )及び包水珪酸アルミニウム( $Al_2O_3 \cdot Si_2O_5 \cdot 2H_2O$ )的の複合物にして其化學式を合すれば $Al_2O_3 \cdot Si_2O_5 \cdot 2H_2O$ によつて表示せらるるものとせり、要するに白土は水酸基を含有する處のコロイド狀物質なりとす、酸性白土を灼熱するときは其包水を失ひ脱色力減退するは已に報告せる處なり、灼熱せる酸性白土は前記酸化酵素的反應を呈するや否やに就て夫々試験せるに灼熱せるものは毫も酸化をなさず隨つて呈色反應を呈せざるを見たり、但し攝氏三〇〇度に熱したるものは尙呈色反應を呈す。

前記の實驗成績により左の如く推定するものなり

前記各試薬に對する酸性白土の反應を見るに酸化酵素の爲す反應と全く同一なりとす、由つて酸性白土は酸化酵素的作用をなすものとするも誤りなかるべし。

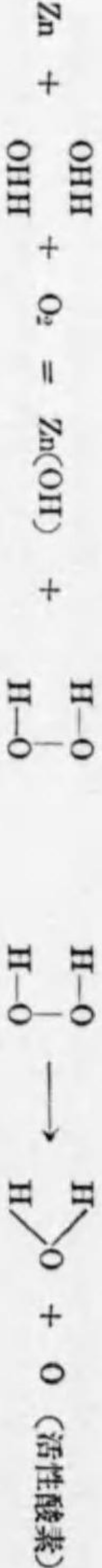
酸化酵素は特種の酸化作用をなすものにして其機能に就ては學者の間に種々の説あり、而して現今はトラウマ氏(Traube)等の唱導する自働酸化説最も有力なるものの如く記載せられ居れり、此説によれば其直接原因を水分子の働



きに歸するものなり、即ち水分子は空氣中の酸素のために其水素を失ひて中間生成物として一度過酸化水素を形成し此過酸化水素が更に活性酸素を放出し各種試薬は此酸素のために酸化呈色するものと説くにあり



酸化酵素なるものは空氣中の酸素を取りて之を原子状に變じ一旦過酸化水素を形成するの機能を有するものと考察せらるるが如し、又自動酸化の例に引用せらるる最も簡單なる一例は金屬亞鉛粉末なり、金屬亞鉛粉末を水と振盪するときは亞鉛は水酸化亞鉛となり一方に過酸化水素を生じ此場合に被酸化物存在するときは之を同時に酸化す、此反應は即ち自動酸化にして空氣中の酸素が入りて過酸化水素を形成す、空氣中の酸素をして斯くの如き作用を發生せしむるものは亞鉛粉末に外ならずと左の式を與へ居れり

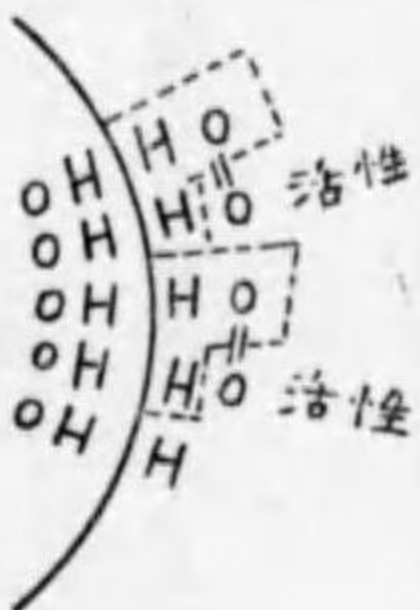


而して自動酸化は必ず水分子の作用によりて行はるるものなるをトラウベ氏は説き居れり、水分子存在の必要なるは明らかなるべきも中間生成物として過酸化水素形成せらるるものなりや疑ひなき能はず、著者等は生理化學の方面には全く門外漢なるを以て之等に就き論議するの要なく唯酸性白土の機能に就て推定を下さんとするにあり。

酸性白土がリトマス試験紙を赤變する現象、酸性白土を中性鹽溶液に加へて濾過し得たる濾液中に酸の現存する現象及び酸性白土が羊毛、絹等と同じく鹽基性色素溶液を強く吸着して染浴内に酸を遊離する現象を説明するために酸性白土が水中にありたる場合に白土の個々微粒子に最も密接せる水分子はヘルムホルツ氏の二重層説を假定して此處に水素イオンと水酸イオンとが分離して存在して白土の浮游液に電流を通ずるときは白土は負に荷電して陽極に動く

現象より水酸イオンは水素イオンに比し白土粒子内部に近く一列にあり又水素イオンは粒子の外圍に一列にあるものと考察し前記現象を説明するを得たり。(圖示するが如し)

若し酸性白土が酸化酵素的作用をなし空氣中の酸素を活性酸素に變ずる機能ありとせば同一にヘルムホルツ氏の二重層説を採用すれば説明するを得べし、左圖に示すが如く一粒子の周圍の水は水素イオンと水酸イオンとに別れ、空氣中の酸素は二原子に別れ一は水素イオンと化合して水を形成し、一は活性酸素として酸化作用を呈するものにあらざるか、此くの如しとすれば必ずしも過酸化水素の状態を経ざるも説明し得べし。



- (一) 酸化に預る處の酸素が空氣より來るにあらずとすれば反對に吸着せる二個水酸イオンより遊離する活性酸素の作用と云はざる可らず、眞空内に於ても果して酸化酵素的作用行はるるや否や精密なる實驗を経ざれば斷定するを得ざるも恐らく酸化に預る酸素は空氣中よりなるべしと思ふ、要するに本實驗によりて左の結論を得たり。
- (二) 酸性白土層は孰れも酸化酵素的作用をなす、而して此作用には空氣が必要なるべし。
- (三) 酸性白土たるや否やの鑒識には酸化酵素檢出用試薬を使用すべき機能を有す、此機能は酸性白土を水中浮游状態に保有すれば活性酸素を遊離すべき機能を有す、此機能は密接なる關係を有するなるべし。

白土粒子の表面にヘルムホルツ氏二重層の成立を假定する事によりて解説することを得べし。

(四) 以下四者即ち**酸化酵素**、**水酸基を含有する無機鹽**、**金屬錯鹽**及び**酸性白土**は孰れも微妙なる作用を有し其間共通

其後酸化酵素檢出試薬の一たるベンチデンに就て前記各種の粘土及び酸性白土に就て試験したり、酸性白土は孰れも鮮美なる藍色を呈す、鑒識薬としてベンチデン及び前記インドフェノールの二者最も適當なるべし。



第九章 蔗糖の轉化作用

蔗糖の轉化

蔗糖水溶液に酸類を作用せしむるか或はインヴェルターゼ(轉化酵素)を作用せしむれば葡萄糖及び果糖の混合物を得べし、此變化を轉化と稱し生成混合物を特に轉化糖と稱す、轉化に關する機能に對しては未だ完全に解説せられ居らず唯次の如き化學式を以て表示さるのみ。



山本研一氏

余は山本研一氏と酸性白土の蔗糖轉化及び酸度に就き聊か實驗を施したり、試驗法左の如し

供試粘土、陶土、酸性白土、及び酸性土壤類六三種(詳細はヴィタミン呈色反應の章參照)を夫々細末にし、五瓦宛を磁製皿に取り之に一〇%の蔗糖溶液五〇ㄆを加へ絶えず攪拌しながら湯煎上に八〇—八五度に一時間加温し手早く濾過し濾液を滴液管より一定量のフェーリング溶液中に滴下し行き常法の如く轉化糖量を測定し供試土五瓦に對する蔗糖轉化力として計算表示したり、又酸度の測定試驗法は下記の如くせり、各供試土一瓦を取り之に蒸溜水二

〇ㄆを加へ能く振盪し之にフェノール・フタレン一滴を指示薬として注加し滴液管より一〇分の一定苛性加里溶液を滴下し行き桃紅色を呈する點を以て假りに中和度と見做し滴下ㄆ數を比較酸度數と假定したり、酸度測定法としては中性鹽化加里法あるも大體兩者相比例するを以て此處には右の簡單なる方法を採用したり、勿論眞の酸度を現はすものとは思惟せざるも大體の比較には差支ひなかるべし、供試土六三種の内主要なるもののみを抜記すれば左表の如し

分	轉化力(%)	酸度(ㄆ)	轉化力(%)	酸度(ㄆ)
分解岩	一二・三〇	三・六	一〇・八二	二・〇
大槻白土	一〇・六六	三・七	一〇・四四	三・三
榮谷白土	七・七〇	二・〇	七・七二	三・五
赤谷白土	五・八〇	〇・九	四・九八	一・〇
上ノ山白土	四・六二	〇・八	三・七六	〇・八
小戸白土	三・七二	〇・二	二・七八	〇・七
酸性土壤	一・七二	〇・六	一・一〇	〇・七
同	一・〇四	一・一	〇・九〇	一・四



火山灰	○・四二	白陶土	○・三六	○・一
苗木長石	○・三八	三石蠟石	○・三八	○
白繪土	○・二六	フロリダ・アース	○・二二	○・二
フリーリス・アース	○・二〇	灼熱小戸白土	○・二六	○・二

右試験の結果を通覧するに一般に酸性白土類は他に比して明らかに蔗糖轉化力大なり、而して其轉化力は所謂前記試験法に依る酸度なるものと精密に比例すと云ふを得ざれども大體に於て酸度高きものは轉化力大にして之に反するものは轉化力小なるものの如く思惟せらる。又右結果に就て見るに脱色力に有效なる小戸白土の如き糸魚川白土の如きは轉化力大なるものにあらず、却つて分解岩の如き半ば酸性白土に變成しつゝある岩石の轉化力大なるは奇なる現象と云ふべし、是等の關係は將來研究を要す。

蔗糖の轉化力なるものは白土の使用量、蔗糖の濃度等によつて無論異なるべし、蔗糖轉化の機構に就ては今日猶未だ判明せざれども恐らく酸類の作用若しくはインヅェルターゼの作用にて現出せらるる現象と稱せらる、著者は後章記載する如く酸性白土は眞の酸性物質にあらずと推定し居るものなり、然らば酸性白土の蔗糖轉化はインヅェルターゼ的作用に基因

鈴木文助氏

するにあらざるか進んで酸性白土轉化作用の反應速度恒數等を實驗するの必要あるべし、又一方にはインヅェルターゼの反應に關する説明を知るを要す、農學士鈴木文助氏は「インヅェルターゼ反應機作に關する一考察に就て」と題し日本化學會誌第四四巻第三號(大正一二年三月)に氏の實驗と結論を報告せられたり、此問題の研究者には有益なる資料なるべしと信す。

### 第一〇章 肝油類、市販ヱイタミンA其他に對する酸性白土の呈色反應

肝油に對する呈色反應  
ヱイタミンAに對する呈色反應

一八八七年サルコスキ一氏は鱈肝油の鑑識法として所謂硫酸呈色反應を報告し今日各國共に之を採用し居れり、大正四年上野誠一氏魚油の脱色に酸性白土を應用せる際酸性白土も亦鱈肝油に對し美青藍色を呈するを見肝油鑑識法として適當なる旨を報告せられたり、近年ヱイタミンAの研究盛んなるに至り其原料が肝油なるを以て高橋克己氏辻本滿丸氏も亦肝油類其他の呈色反應に就て夫々報告せられ居れり、海外にありては酸性白土の肝油呈色反應に就て論じたる文獻なきものと思惟す、著者は山本研一氏と共に斯題に就て研究し其結果を工業化學雜誌第二七編(大正一三年九月及び一〇月)に報告したり概要左の如し。

山本研一氏

#### 第一〇章

肝油類、市販ヱイタミンA其他に對する酸性白土の呈色反應



(一)酸性白土類其他粘土類の呈色反應試驗 各種粘土類中獨り酸性白土屬のみが呈色反應なすものなりやに就て實驗したり(二)呈色反應に對する白土加熱度の影響 一五度—一五八度に加熱したるもの最も呈色鮮かにして濃美青藍色を呈す、酸性白土の水分を含有するもの又は之に反し赤熱度に灼熱したるものは最も呈色せず(三)呈色反應に對する溶劑の影響 肝油其儘にては呈色濃きに過ぐ溶劑にて之を稀釋するを例とす如何なる溶劑が白土呈色反應に最適なるやを知るを要す、溶劑としては四鹽化炭素、二硫化炭素、石油エーテル、ベンゾール、クロロフォルム、エーテル、アルコール及アセトンの七種に就き檢したり、局方肝油〇・一瓦、一瓦及び二瓦宛を右各種溶劑夫々一珽、一〇珽及び二〇珽に溶解し置き之に乾燥白土一瓦宛を加へて振盪し沈降したる白土の呈色を檢したり、孰れの場合も呈色の濃淡順位は同一にして第一位は四鹽化炭素、二硫化炭素、ベンゾール、孰れも濃青藍色、第二位は石油エーテル青藍色、第三位クロロフォルム綠青色、第四位エーテル、アセトン、アルコール等は呈色反應を現はさず、濕潤せる酸性白土は最も呈色反應を現はさざるか又は極めて微かに現はすのみ、是白土の肝油中の呈色物質に對する基礎的作用(脱水縮合作用と推定す)を水分が阻害するものなるべし、(四)酸性白土に依る呈色限度試驗法(五)加熱に依る肝油呈色反應の減退(六)肝油中に現存する呈色物質 凡て動物體中にある物質にして水に不溶にして酒精、エーテル、ベンゾール其他の溶劑にて浸出分離するを得べきもの數多あり、其主要なるものは油脂なり、他の物質は孰れも微量にして油脂中に溶在し居るものとす、肝油は肝臟を細截し之を水と煮沸し浮びたる油を收めたるものなり、従つて肝油の成分として之に入り込み得べしと思考せらるるものを擧ぐれば(イ)脂肪(ロ)脂肪酸(ハ)レシチン類の如きフォスホ・リポイド(ニ)ケラシン類の如きセラプロサイド(ホ)コレステリン類の如きステノ・リポイド(ヘ)カロチン、クサントフィル又はルテイン等の如きクロモ・リポイド(即ちリボクローム所謂動物物質の固有の色素を云ふ)(ト)新たに發見を見たるビタミン(或は高橋克己氏の調製せられたるピオステリン)なり、右列記の内酸性白土添加の呈色物質は(イ)(ロ)(ハ)(ニ)(ホ)の既知

の六物質にあらざる事は高橋氏辻本氏の是迄發表せられたる諸報文に依つて推察する事を得べし、結局呈色物質は未知のリボクロームなるか又はビタミンAなるかの二者に歸着すべし、著者等は酸性白土を以て數回肝油を脱色せるに其色次第に脱色せられ最後に純白を呈するに至る、此純白状態のものは最も硫酸呈色反應をなさず、蓋し呈色物質が一回毎に白土の爲めに脱除せられたるによると思惟す、最も呈色反應著しきイシナギ肝油の如きは之を局方肝油に比すれば黄色を帯ぶるの度甚し、肝油の色と呈色反應の強弱と或關係を有するものにあらざるか、未知のリボクロームの反應にあらざるなきが、是等の點は大に研究の價値あるべきも著者等の研究主眼は酸性白土にありてビタミンA其他にあらざるを以て進んで攻究するをなさざりし(七)白土呈色反應と硫酸呈色反應の關係(八)酸性白土の呈色反應をなす作用 酸性白土を肝油類に加ふるときは直ちに鮮美青藍色を呈す、此青藍色物質は時を経るに従ひ次第に褪消變化して竟に褐色となる、此褐色物質は青藍物質とは全く異なるものと推定す、今ベンゾールを溶劑としたる場合に得たる青藍色土を拾數回ベンゾールを以て浸出し完全に油脂を除去したる後之を更にアルコールを加へて振盪するときは一種の黄色を呈する物質がアルコール中に溶解し來るべし、之を濾過し濾液を收めて蒸發しアルコールを驅逐するときには樹脂様物質を殘留す、此物質は全く青藍色物質と異なるものにして恐らく青藍物質の樹脂化したるものなるべし。

前記の如く肝油中の如何なる物質が果して硫酸又は酸性白土反應を現はすものなりや全く判明せざれども結局未知のリボクロームか又はビタミンAに依るなるべし、高橋克己氏は自身調製せられたるピオステリンの分子式は  $C_{15}H_{24}O_2$  とし此酸素二個はテルベン類に酷似したる二價のアルコールなりとせられ又辻本博士のステロール抜き不飽和物肝臟樹脂は  $C_{26}H_{44}O$  又は  $C_{26}H_{42}O$  の分子式に相當し其物質は恐らく此分子式の二倍程度のものにしてセスキ・テルペン・アルコールに類似するなるべしと報告せられたり、兩氏の貴重なる實驗に依り呈色物質は先づテルペン・アル、

高橋克己氏  
辻本滿丸氏



コト類なるべしと推想するを得べし。(詳細は原報を参照せられん事を望む)

著者等は先づ第一に此呈色反應作用は酸化酵素的作用と多少關係ありしが如き結果を得たるを以て單なる酸化作用にあらざるやと思考し各種酸化劑に依る變化を検したるも毫も呈色をなさざりき。

第二に此呈色反應作用は重合作用に由つて起るものにあらずやと思考したり、テルペン類に乾燥無水酸性白土を添加するときは著しく發熱して重合作用起る事は著者が山口榮一氏と發表報告したる處なり、元來重合作用の行はれ易きは炭化水素類にしてアルコール類にあらず、此場合に於ては呈色物質はテルペン・アルコールなるが如く従つて重合作用と認め難し、且又肝油類及ヴィタミンAに就て白土を添加して其發熱上昇度を檢したるも一定の規則正しき發熱反應を認めざりし。

第三に上記の如く酸化作用にあらず又重合作用にもあらずと推定したる結果或は此呈色作用は縮合作用に基因するものにあらざるやと思考し縮合劑の各種を取りて肝油に試みたり、先づ無水鹽化亞鉛を肝油又は肝油一滴をベンゾール一〇珪に溶解したるものに添加したり、然るに酸性白土を添加せる場合と毫も異ならずして美鮮青藍色を呈したり、猶之を確めんと

め更にフラスコ内に肝油を取り之に粉末亞鉛を加へ置き一方より之に鹽素瓦斯を通過せしめたり、此際も前と同じく青藍色を呈するを見たり、無水鹽化アルミニウムも亦然り、無水四鹽化錫も亦然り、此他磷酸及び五酸化磷も亦同一なるを知るに至れり、是等五種は皆有機化學上縮合作用を營む所の所謂縮合劑として知らるるものなり。總括として左を得たり。

一 酸性白土、フローラス・アース、フロリダアース、酸性土壤其他粘土類合計五九種に就き肝油類に對する呈色反應を檢したるに酸性白土、フローラス・アース、フロリダ・アースの三者三二種は著しく呈色反應即ち鮮美青藍色を呈す。

二 酸性白土は獨り鱈肝油のみならず各種魚肝油類、市販ヴィタミンA類及び所謂ヴィタミンAを含有する物質(例へばカズノコ又は鰻肝臟)と稱せらるるものの浸出油に對しても鮮美青藍色を呈す、余の假りに撰びたる白土呈色試驗法によれば市販ヴィタミンA一號は市販肝油一號の一〇倍の呈色物質を含有し同二號は約三〇倍の呈色物質を含有し辻本博士のイシナギ肝油は實に二五〇倍の呈色物質を含有する割合となる。

三 一〇〇度—一五〇度に加熱乾燥したる酸性白土は特に呈色反應強し。

四 肝油其儘にては著色濃きに過ぐ溶劑にて之を稀釋し白土を添加するを要す、各種溶劑



中ベンゾール、二硫化炭素、四鹽化炭素は最も著しき呈色反應を與ふるもアルコール、エーテル及びアセトンは著しからず、石油エーテル及びクロロフォルムは兩者の中間に位す、ベンゾールを使用するを便とす。

五 肝油類に對する從來よりの鑑識法たる硫酸呈色反應なるものと酸性白土呈色反應とは全く同一併行作用なるが如し、唯前者は後者に比して反應の速度非常に大なるのみ。

六 著者等は肝油中の呈色物質の多少を測定する一方法を定めたり。

七 肝油類に添加して鮮美青藍物質を形成するもの七種を發見したり。

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 五酸化磷 磷酸

八 肝油中の呈色物質は果してビタミンAなるや否や判明せざれども先づ其物質は酸性白土の爲めに吸著せられ此處に脱水作用を伴ふ縮合作用を受けて青藍色物質を形成するものなるべし。

九 酸性白土が縮合作用をなす事を他の二―三實驗にて證明したり。將來酸性白土を脱水縮合作用劑として應用すべき興味ある研究起るなるべしと思惟す、一例を擧ぐればアルコールよりエーテルの製造、フェノールとフォルマリンの縮合劑等なり。

## 第一章 重合・縮合・接觸分解及び加水分解作用

酸性白土は前各章に列擧したる外各種の作用を呈するものなり。

著者は山口榮一氏と共に實驗の結果テレピン油に脱水酸性白土を混和して乾溜するとき石油炭化水素を得ることを知るに至れり、而して此際分解と共に重合作用の行はるることを説明せり。(第七編第一章參照)

著者は山本研一氏と共に實驗の結果酸性白土が肝油類及び市販ビタミンA等に對し呈色反應をなすを確め此場合に於ける機作は一種の脱水縮合作用なることを論じたり。(前第一章參照)

著者は動植物油脂に酸性白土を添加し更に酸性白土を被覆して之を乾溜し石油炭化水素を得、之を人造石油と稱したり、此際の機作は吸著に基因する接觸分解作用なりとせり、山本研一氏は大豆油より石油炭化水素の製造に就て實驗せられ此際脂肪酸の脱水作用起るものなりと説かれたり。

酸性白土は又油脂に對し加水分解作用をなすことは田中芳雄博士の實驗せられし處なり。

重合作用

縮合作用

分解作用

加水分解作用



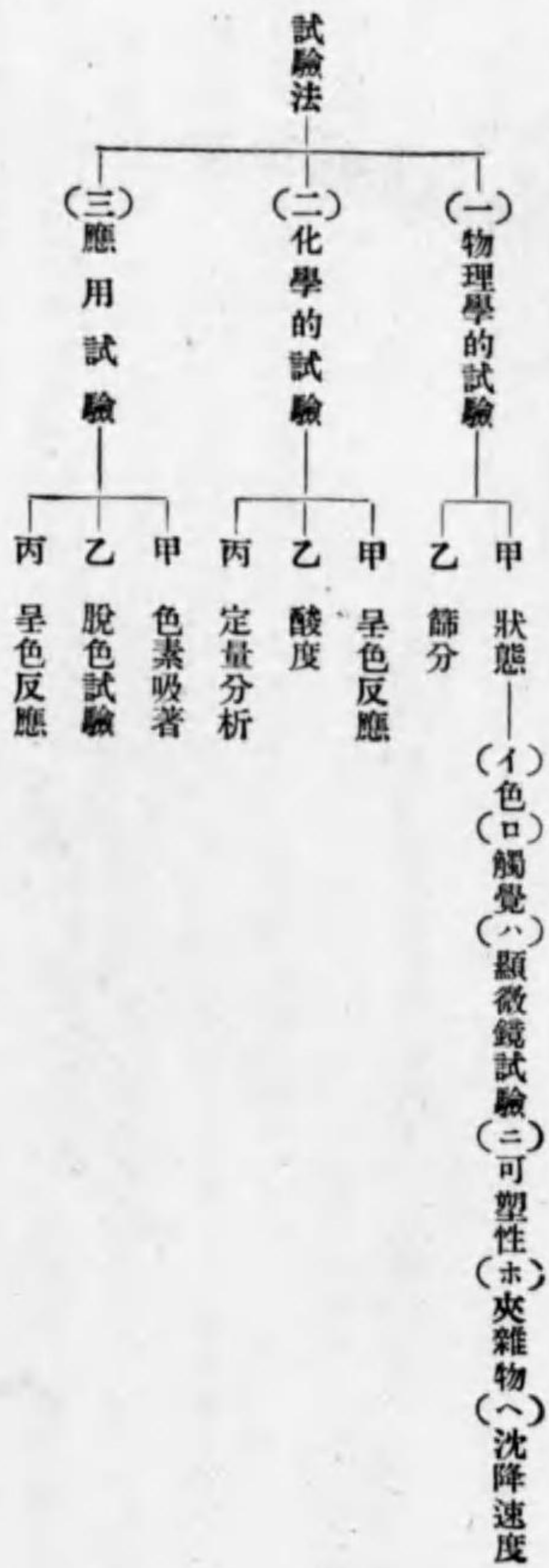




### 第四編 試驗及鑒識法

#### 第一章 一般試驗法

余は酸性白土一般試驗法として左の如く分別す。



物理學的試驗

色相

#### (一) 物理學的試驗

##### 甲 狀態

イ 色相 酸性白土の原土の色を検すべし、氣乾するときは表面次第に白粉狀に變ず、濕潤狀にありては各種の色相を能く觀取するを得、通例は淡黄色なり、原土産出の狀態は各産地によりて異なり而して白土の品質も亦産出狀態

によつて略一定するやの感あり、酸性白土に就て考究せんとする人士は産地現況を觀察する事を要す。

ロ 觸覺 外觀は木蠟の如し、小刀にて薄片に削り得、鏝節を削る狀態の如し、切口面均一なるもの品位佳良なり、切口面に珪砂粒を現はすものは製造困難にして且品位も宜しからず。

ハ 顯微鏡試驗 酸性白土は石英粉を含有せざるを可とす、精密に其分解の狀態を知らんには岩石實驗用顯微鏡を以て檢するを要す。

ニ 可塑性 他の粘土、陶土類に比し全く可塑性を有せず、原土を乾燥し之を水中に投入するときは直ちに崩壊す、其狀態頗る奇なり。

ホ 夾雜物 砂粒又は頁岩粒等を混合するときは其効力は大に劣る、手觸りに由り熟練すれば之を察知するを得べし。

ヘ 沈降速度 陶土の如きは沈降速度の最も遅きものを貴ぶも酸性白土にありては之に反して速かなるを貴ぶものとす、且其沈降の狀態水酸化アルミニウム或は水酸化鐵の如き狀態たるを要す、之を檢するには鹽基性色素の稀薄溶液を試験管に取り供試白土一定量を之に加へ振盪後放置し其沈降狀態と沈降時間を察すれば可なり、沈降狀態の陶土に類するが如きは脱色効力極めて可ならざるを見る。

##### 乙 篩分試驗

ウルフ氏篩分器を用ゆるを可とす、粉末製品を此器にて檢する際其供試量三分の一以上が容易に〇・一耗以下の篩目を通過するが如き狀態にあるを要す、篩分試驗は又已知の篩孔を有する各種の絹篩を用ひて檢するも可なり、例へば一時に一〇〇目、一二〇目、又は一五〇目と云ふが如き各種の絹篩を準備し置き之にて篩分するも可なり、英國製ブーラリス・アースは多くは一三〇目篩分品なり、各種の大きさの粒狀品は専ら濾過用に供せらる、是等に對しては適

篩分試驗



當なる篩目にて檢すべし。

(二) 化學的試驗

甲 リトマス反應 白土粉末の微量を青色リトマス試験紙上に載せ其上に蒸溜水一—二滴を滴下すべし而して白土の接觸したる點が赤色に變ずるや否やを檢すべし、赤變せば先づ酸性白土なるべし。(赤變せざるものにして同じく酸性白土なる事あるも此くの如きは極めて稀れなり)(野澤白土及び加州産 Acid treated clay は赤變せず)

乙 酸度 苛性曹達の規定液二五珎を取るべし、此溶液中には苛性曹達一瓦含有せらる、之をコニカル・フラスコに入れ一定量のフェノール・フタレンを加へ深紅色に著色し置き白土粉末を極微量宛注しながら振盪す、次第々々に加へ行き深紅色が一時に褪消する點を檢すべし、而して白土粉末の添加量を檢すべし、此添加量は即ち苛性曹達一瓦を中和するに要する白土の分量と見做し之を以て一を除したるものを余は酸度と稱したり。(前章参照)

酸性白土を中性鹽溶液に加へ振盪し其濾液の酸度を檢するも亦鑒識法の一たり、但し勿論上記酸度とは意味異なるなり、岡澤鶴治氏の施行せられたる方法は左の如し。

左記濃度の鹽化カリウム及び鹽化バリウムの溶液を作り最初其全く中性なることを檢した

リトマス反

應

る後各一〇〇珎をコニカル・フラスコに取り之に酸性白土各五瓦を加へて二〇度(増減一度)にて振盪し五時間の後靜止す、溶液を濾別し濾液五〇珎宛をとりて水酸化バリウム〇・一〇五規定液を以て其中和に要する量を滴定す、氏が小戸白土に就て行はれたる實驗成績の一例は左の如し。

鹽化加里濃度	滴定所要規定液量	鹽化バリウム濃度	滴定所要規定液量
〇・一七〇	一・〇八珎	〇・一二六	一・四四珎
〇・三三九	二・〇三	〇・二五二	二・一〇
〇・五〇九	二・五三	〇・三七八	二・〇九
〇・六七八	二・五四	〇・五〇四	二・三三

丙 定量分析

通例の粘土類に對する分析法を施すものとす、此處には單に其概略を記するに止む。

- (イ) 水分 供試原土を瑪瑙乳鉢に入れ能く粉末とし指間に摩するも毫も粗粒を感ぜざる程度になし置くを要す、供試粉末二瓦を精密に白金坩堝に取り一〇〇度—一〇五度に於て乾燥し減量一定なる點を檢す、其減量を水分とす。
- (ロ) 灼熱減量 前記白金坩堝を引續き最初は小焔にて加熱し徐々に焔を大にし赤熱度に至らしむ、加熱三〇分時にして其減量を測定すべし、猶減量の一定する點を檢すべし、此減量は化合水及び有機物の總量なり、若し存在すれば

定量分析



炭酸瓦斯及び三酸化硫黄も此内に包含せらるべし。

(ハ) 珪酸 白土粉末一瓦を炭酸曹達五瓦、硝酸加里〇・二五瓦と混合し之を白金坩堝に收め最初五分間小焔にて熱し次第に加熱を高めて内容物が熔融状態を呈し炭酸瓦斯の泡沫発生せざるに至りて加熱を止む、白金坩堝を放冷し内容物と共にピーカーに入れ蒸溜水を加へて煮沸し熔融物を白金坩堝より分離す、之に少量宛稀鹽酸を滴加し炭酸瓦斯の発生せざる點に至らしむ、湯煎上にて二〇珪位に煮詰む、坩堝を引上ぐ、充分蒸溜水にて之を洗滌し洗液はピーカー内に加ふ、全液を蒸發皿に移して蒸發乾固す、二―三回強鹽酸を加へては固形物を擦り潰すを要す、一一〇度に乾燥し鹽酸の臭なき度に至らしむ、次に鹽酸六珪位を加へ再び蒸發乾固す、最後に一〇%の鹽酸一五珪位を加へ一五分間湯煎上に温めて之を濾過す、最初少量の鹽酸を含有する温水にて濾滓を洗ひ次に蒸溜煮沸水を以て數回注加洗滌す、最後に濾液が硝酸銀に遇ふも白濁を生ぜざる程度迄完全に洗滌す、濾滓は珪酸なり、之を乾燥して白金坩堝に入れて灼熱し常法の如く珪酸を定量す、濾液はアルミニウム以下の鹽化物なり。

(ニ) 礬土及び酸化鐵 前記濾液に硝酸一―二滴を加へて少しく加熱す、少量の鹽化アンモニウムを加へたる後稍アルカリ性を呈するに至る迄アンモニヤ溶液を加ふ但し過剰のアンモニヤ溶液を加ふ可らず、アルミニウム及び鐵は水酸化物となりて沈澱す、濾過す、温水にて數回濾滓を洗滌す、濾液はカルシウム以下の定量用に供す。

濾紙上の沈澱に少量の温稀鹽酸を注加し沈澱を溶解せしめ之をピーカーに受け能く温水にて濾紙を洗滌す、鐵及びアルミニウムを鹽化物とし此液に稍過剰のアンモニヤ液を混じ再び水酸化物を沈澱せしむ、蒸溜水にて濾液が硝酸銀に白濁を生ぜざる迄に能く洗滌す、蒸氣浴にて沈澱を乾燥す、白金坩堝に收め常法の如く灼熱して定量す、是即ち礬土及び酸化鐵の含量なり、此含量物を取り之に八倍―一〇倍の重硫酸加里を混和し一時間餘り内容物全部熔融する迄加熱す、放冷し蒸發皿に移し少量の硫酸を加へ少許の水に溶解せしめ白金坩堝を取除き蒸發す、之に一―二滴の硝酸

を加へて酸化作用を増進せしめ放冷後液に過剰の飽和苛性曹達を注加す、酸化アルミニウムはアルミニウム酸曹達として溶解するも酸化鐵は沈澱となりて現はる、稀釋したる後濾過す、温水にて數回濾滓を洗滌す、常法の如く酸化鐵を定量し此量を前記含量より減じたる量を礬土の量とす。

又は兩者溶液を亞鉛(最も可なるは硫化水素にて)にて還元し過錳酸加里にて容量分析法にて鐵を滴定するも可なり。

(ホ) 石灰 前濾液中にはカルシウム以下の鹽化物を含有す、之を二〇〇珪に煮詰む、鹽化アンモニヤ約一瓦を加ふ、次にアンモニヤ液を注加し強アルカリ性となす、次に稀酸アンモニヤを加ふ、通例一〇%濃度なれば二〇珪を加ふべし、一晝夜靜置沈澱生成後之を濾過し温水にて數回洗滌し濾液が硝酸銀に白濁を生ぜざる程度迄完全に洗滌す、濾滓を乾燥し白金坩堝内に入れて焼き一〇分以上赤熱度に達せしむ、後放冷定量す、碳酸カルシウムを灼熱するときには初め炭酸カルシウムとなり次に石灰に變化するものなるを以て加熱は長時間を要すべし。

(ケ) 苦土 マグネシウムは磷酸鹽 ( $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ ) として沈澱せしめ此物を焼きて焦性磷酸マグネシウム ( $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) として秤量し此量を係數〇・三六〇三六を乗じて苦土 ( $\text{MgO}$ ) の量とするものなり。

前記濾液を少量宛蒸發皿に移して蒸發乾固せしむ、アンモニヤ瓦斯盛んに發散すべし、最後に毫も發烟せざるに至らしむ、若し過剰のアンモニヤ存在するときはマグネシウムの沈澱を妨ぐるものなればなり、蒸發乾固物に數滴の硝酸を加へ蒸溜水を注加して全部溶解せしむ、微量の鹽化アンモニヤを加へ次に過剰のアンモニヤを加へて強アルカリ性となす、此際夾雜不溶のものあらば濾過し去りて可なり、之に過剰の磷酸曹達を加へ二四時間以上靜置す、白色の沈澱生成す、之を濾過し完全に洗滌す、乾燥の上白金坩堝に收め赤熱に熱し放冷し然る後秤量す、之れ焦性磷酸マグネシウムの量なり、前記係數を乗じて苦土の量を求むるなり。



(ト) 加里及び曹達 豫め瑪瑙乳鉢にて細末になしたる供試白土〇・五瓦を秤量し之に約四瓦の純炭酸石灰及び〇・五瓦の鹽化アンモニヤを加へ能く混和し白金坩堝に入れ徐々に加熱す、一〇分間後白烟發散止むを見マッフルをかけ火熱を強くし坩堝の下部三分の一を赤熱度に達せしむ、四五分間持續す、放冷の後坩堝及び内容物を共にピーカーに移し煮沸す、瑪瑙筥にて破碎し坩堝と内容物とを分離せしめて坩堝を引上ぐ、充分煮沸の後濾過す、蒸溜温水にて濾液を洗滌し洗滌水は濾液に加ふ、此濾液はアルカリ及び其金屬を含有する鹽化物なり、此濾液にアンモニヤ液を加へて煮沸し次に約二瓦を含有する炭酸アンモニヤ五〇珎を加へて煮沸す、極少量の炭酸アンモニヤを加ふ、沈澱物の全く沈降するを待ち濾過す、少量宛ピーカーより蒸發皿に移し湯煎上にて蒸發し全部を五〇珎に蒸詰む、之を白金皿に移し蒸發乾固す、少量の水に溶解し之にアンモニヤ及び炭酸アンモニヤの二―三滴を加へ此處に溶解し來りたる恐れあるカルシウムを沈澱せしめて濾過す、濾液を豫め秤量せる白金皿に收む、鹽酸の二―三滴を加へ徐に湯煎上にて蒸發乾固す、アンモニヤは驅逐せられ残るは鹽化ナトリウム及び鹽化カリウムの含量なり。

右白金皿内容物に極微量の水を加へて溶解し之に鹽化白金を加ふ、粘稠性を呈する迄蒸詰む、八〇%酒精を加へ數回洗滌す、一〇〇度に乾燥したる後秤量す、是即ち鹽化白金と鹽化カリウムの複鹽なり、之に係數〇・三〇六五を乗するときは鹽化カリウムの量を得、此量を前記含量より減するときは鹽化ナトリウムの量となるべし、鹽化カリウムの量に〇・六三〇八を乗じ加里(%)とし鹽化ナトリウムの量に〇・五三〇を乗じて曹達(%)の量とす。

定量分析の外に示性分析 (Rational Analysis) を行ふ事は粘土類に對しては一般の方法なりとす、然れども酸性白土の如きものに對しては示性分析を行ふも意味を有するものにあらずと考察す、特に研究的方面より示性分析を行ふことは或は肝要ならんも通常試験としては其

必要を見ず、此處に省略す。

(三) 應用試験

應用試験

甲 色素吸著試験 一般に論ずれば色素吸著力の強き白土は脱色力に富むと云ふ事を得べし、然れども脱色精製の場合には其脱色精製せんとする物各異なるに由り其物に對して直ちに吸著力の強弱を以て是れが有效無効かを推定するを得ざるなり、由つて此試験は單に吸著力の強弱を見るのみに止めざる可らず、色素としてはメチル・オレンジ、メチル・バイオレット等任意の色素を取り各供試白土五%内外を用ひ其脱色を比較せば可なり、此試験は比較的簡單なるも大に興味ある問題なりとす、供試白土粉末は必ず一定温度に乾燥し且篩分して同一の細末度になしたるものを用ゆるを要す。(吸著作用の章参照)

乙 應用試験 應用試験と云ふは實地に精製脱色せんとする供試品例へば鑛油又は動植物油を取り、之に白土を加へて一定時間振盪し(場合に由り一定時間一定温度に加熱す)靜置の後か又は濾過したる後其油色を検するにあり、通例供試油は五〇珎とし酸性白土使用量は其五%重量を便とす、但供試物の色相に由り任意變更を要す。

白土を検するに一〇〇度に乾燥し置くを要す、スピンドル油又は機械油を試験する場合に



は白土を添加し振盪したる後一定時間湯煎上に温め、温濾過器にて温めながら濾過するを便とす。又動植物の場合には必らず一二〇度—一三〇度に温むるを要す、温度を加へざれば動植物油に對する脱色力著しく發揮せざるものとす、此點礦物油の場合と大に相違あり。

余が石油に對したる一例を記すべし、供試油は東山原油を蒸餾して攝氏一五〇度以下の油を除き其次ぎの三〇%を收めたるものとす、此油の比重はポーマ三八度なり、酸性白土は直徑〇・一耗乃至〇・二五耗なり、供試油五〇耗を取り、之に白土五瓦を秤量し油に加ふ、百回振盪し五時間放置したる後油の色及び沈降白土の色を比較す、同一油色にして判然せざるものは次第に其白土の量を増減して試むるときは完全に白土の脱色力の強弱を知るを得るなり、余はスタンマー氏比色計を用ひたるがデュボスタ比色計猶可なり。簡單に相互の色を比較し其濃淡を列記し其脱色力の順次を記載するの便に如かざるなり。

此處に深く注意すべきは白土效力を試験する場合に當り先づ其白土を如何なる物の精製脱色に使用せんとするかを知る事であり。動植物油二—三種に就て應用せんには其二—三種に就て實地試験するを要す、スピンドル油に對して應用せんとせば實地スピンドル油に就て試験するを要す、余の經驗に由るに鑛油にあつては所謂分解油類に對し白土の脱色力は最も旺

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

リース氏及びバーソンス氏の應用試験法は左の如し。

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

ポーター氏の應用試験法左の如し。

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

余は數種の石油類に對する實驗より左の試験法を考案せり。此方法によればスタンマー比色計又はロブイボンド比色計等を要せず。簡單に供試油に對する市販白土の脱色效力を相互比較し得べし。又工業的に白土を使用する場合に最も適當なる使用量を求むる参考に供せられ得べし。

酸性白土を豫め攝氏一〇〇度に加熱し、密閉罐に貯へて供試品とす、酸性白土は非常に吸濕性なるを以て比較試験



を行ふには必らず同一に加熱し、罐内に入れ置きたるものに就て行ふを要す。

先づ割度比色筒約一五本を準備すべし、五耗、一〇耗、一五耗及び二〇耗の處に割度する事便なり、直徑及び高さ  
は通例の試験管大を便とす、且上に充分能く嵌合すべき硝子栓を備ふ、而して第一號より第九號に至る九種類の標準  
色(原則としては脱色せんとする油の色を標準とするも已むを得ざる場合には變更す)を調製して前記割度比色筒に収  
むるものとす。

標準色相

第〇號	脱色精製せんとする油
第一號	右供試油九部に揮發油一部を加へたるもの。
第二號	同 八部に揮發油二部を加へたるもの。
第三號	同 七部に揮發油三部を加へたるもの。
第四號	同 六部に揮發油四部を加へたるもの。
第五號	同 五部に揮發油五部を加へたるもの。
第六號	同 四部に揮發油六部を加へたるもの。
第七號	同 三部に揮發油七部を加へたるもの。
第八號	同 二部に揮發油八部を加へたるもの。
第九號	同 一部に揮發油九部を加へたるもの。
第一〇號	右調合用無色澄明の揮發油。

脱色精製せんとする油二〇耗を取り、之に酸性白土を加へ、百回振盪し、靜置し、濾過後其色相を前記比色筒の

色に比較し第何號の色相に相當匹敵するやを検するにあり、而して此結果により一方に白土使用割合を取り、一方に  
標準色度の番號を取り、何%の使用量にありては第何號の色相に匹敵するやの點を連結する所の曲線表を調製するに  
あり。

左に其一例を擧ぐ。

供試品ホーム二六度、市販淡黄色スピンドル油なり。(甲)二種の酸性白土を検したり。(甲)は一%使用の場合には第

五號色に相當し、二%使用の場合には第三號色に相當したり。然るに(乙)は一%使用の場合には第七號色に相當し、

二%使用の場合には第四號色に相當したり。

第一〇圖曲線表は此試験結果により得たるものなり、斯くの如き曲線表を調製するときは一目瞭然白土の脱色力の  
優劣を判定する事を得べし。

但し此處に注意すべきは前記の如く礦物油に對する効果多きもの必らずしも動植物油に對しても同一なりと云ふな  
得ず、同じく礦物油なるも分解油に對しては効果著しき白土あり、又スピンドル油に對し効果著しきものあり、一樣  
に論ず可らず、由つて脱色力云々を表はすには必らず使用したる油の名稱を附記せざる可らず。

理想とし原則としては供試油を其儘第〇號の標準色に攪定すべきも場合により不可能の場合生ず、分解油を供する  
場合の如き是れなり、分解油に就ては數種試みたるが孰れも赤褐色を帶ぶ、然るに酸性白土を用ひて脱色したる後は  
赤褐色は著しく脱色せられて淡黄色と變ず、脱色前後の色彩(Satide)全く異なりとす、斯る場合には止むを得ず標準  
色をスピンドル油の淡黄色を帶ぶるものに取りざる可らざるなり。

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

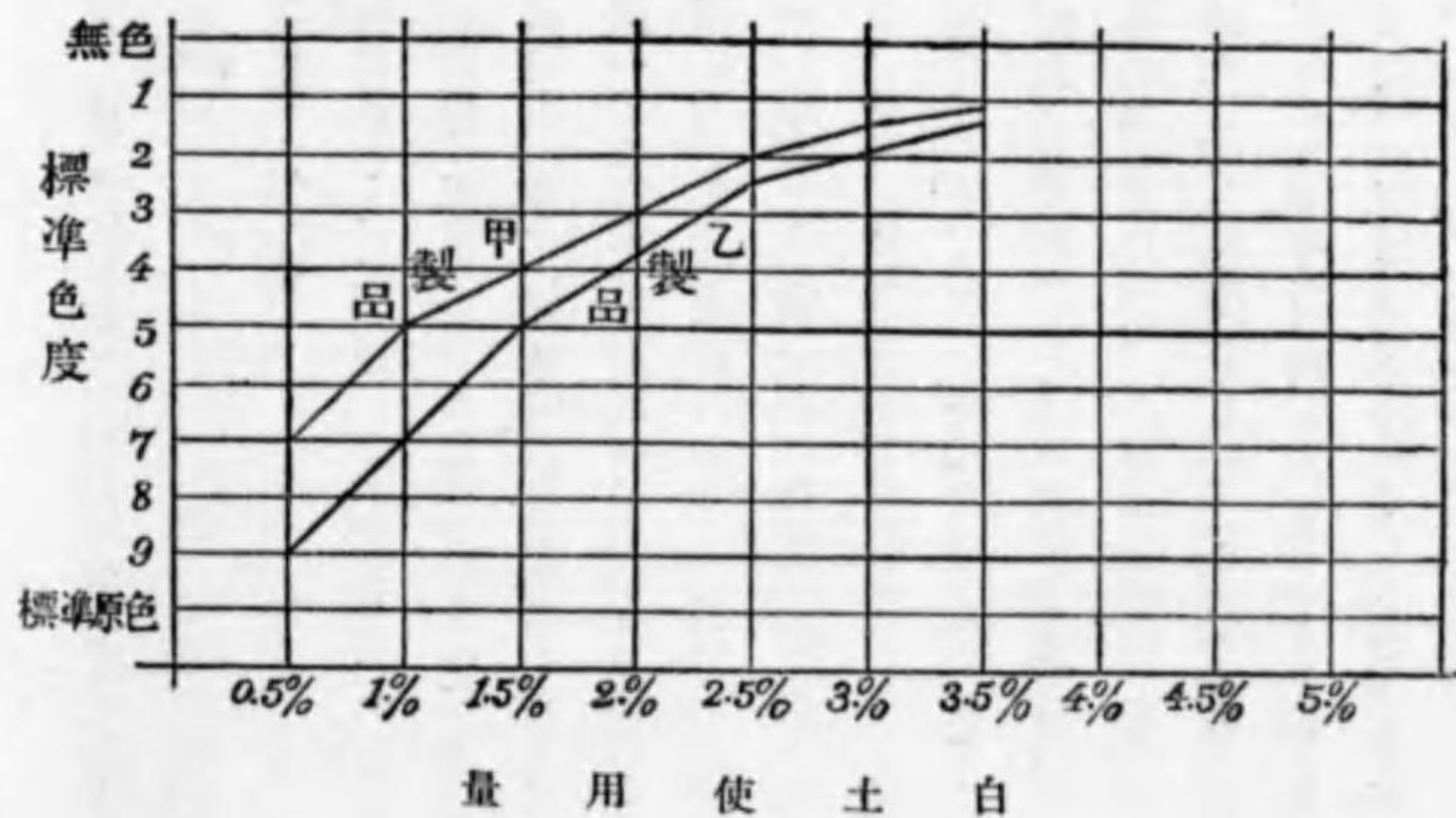


鑒識法  
肝油呈色反  
應  
ペンチデン  
反應

評價式

リヘルト氏

第一〇圖 評價曲線表



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

**丙 肝油呈色反應** 肝油に對する呈色反應も亦白土の一鑒識法たり、又ペンチデン其他酸化酵素試薬に對する白土の呈色反應も亦白土の一鑒識法なりとす、是等に就ては其章下を参照せられんことを望む。

### 第二章 酸性白土の評價方法

酸性白土の價格率を一定の方式を設けて計算數に由つて評價する事は頗る至難の事に屬す、蓋し余が前に述べたる如く其白土を應用せんとする物質の如何に由り其價値夫、同一なるものにあらざればなり、且其脱色装置の如何も亦大に影響すべければなり。

テオドル・ジー・リヘルト氏 (Theodore G. Richter)

一九一六年四種のアースを供試品とせり、(一)は産地不明(二)は米國産(三)は輸入英國産(四)は獨逸産とす、是等を綿實油の精製脱色の目的に使用し一定の方式に由り計算して油一〇〇封度に對する脱色價格を相互「仙」にて表はし、比較して四種の優劣を論評せる報告あり、左に大意を譯載して参考に供す。

近年植物油精製操作中主要なる點を占むるは脱色濾過部にあり、フリーラース・アースを使用し望む處の色相に仕上ぐるを得るに由り各處よりフリーラース・アースを提供するに至れり、隨つて試験室に於て迅速に其相互の效力を比較し評價する方法を案出する事必要となれり、食用油を脱色するに供せらるるは通例天然産白土なるが時としては又天然産のものに加工して脱色力を増進したるものもあり。是等脱色用土はアルミニウム、マグネシウム及びカルシウムの含水珪酸鹽類を主成分とし。而して鐵、ナトリウム、カリウムの少量を含有す。

フリーラース・アースはコロイド狀性質を有するに由り油の脱色用として用ひらるる場合にはコロイド狀石鹼及色素と共に一種のコロイド集成物を形成す、而して油をフリーラース・アースと分離するときは油に一種の土味を與ふ、且又フリーラース・アースは油の一部を吸収して失量を生ず、製油業者にありてフリーラース・アースを使用するに際し注意すべきは

- 一 精製の際油中に殘留する細末懸垂狀の石鹼を沈降する事。
- 二 不安定狀態となりて油中に含有せられ居る色素を除去し得る事。
- 三 油に付著せられたる土味は適當なる脱臭法に由つて除却せられ得るが如きものたる事。
- 四 吸著による油の失量少き事。



右四條件中(一)及び(三)は深く留意を要せず、何んとなれば多くのアースは沈降速かなり、又土臭あるも通例之を脱除する方法あるものなればなり、故に要するに脱色効力の強弱及び失量の多少、此二點を考察すれば可なるべし、脱色せんとする動植物油の種類及び精製脱色上の装置の如何等に由り白土の効力は大に左右せらるるは明らかなり、故に絶對的に白土の價値を決定する事は不可能なりとす、此處に新らに提供せられたる白土ありとせば同一種の油に就き同一の方法に由り已知の白土と其脱色作用等を比較して其價値を定むるより策なきなり。

各種白土脱色力を檢せし方法はソサイター・オフ・コットン・プロダクト・アナリスツにて規定したる試験法に由れり、各白土一八%を使用し其脱色後の色相をロブイボンド氏色度計にて檢するにあり、試験の結果は左表の如し。

使用量	(一) 產地不明		(二) 米國產		(三) 英國產		(四) 獨逸產	
	黄	赤	黄	赤	黄	赤	黄	赤
一%	三五・〇	五・四	三五・〇	三・二	三五・〇	四・〇	二〇・〇	二・四
二%	三五・〇	四・五	二〇・〇	二・六	三五・〇	三・〇	一八・〇	一・八
三%	三五・〇	四・〇	二〇・〇	二・六	二〇・〇	二・〇	一四・〇	一・四
四%	三五・〇	三・四	二〇・〇	二・四	一八・〇	一・八	一四・〇	一・四
五%	二〇・〇	二・六	二〇・〇	二・四	一六・〇	一・六	一六・〇	一・六
六%	二〇・〇	二・八	二〇・〇	二・四	一八・〇	一・八	一四・〇	一・四
七%	二〇・〇	二・二	二〇・〇	二・四	一六・〇	一・六	一四・〇	一・四
八%	二〇・〇	二・〇	二〇・〇	二・四	一六・〇	一・六	一六・〇	一・六

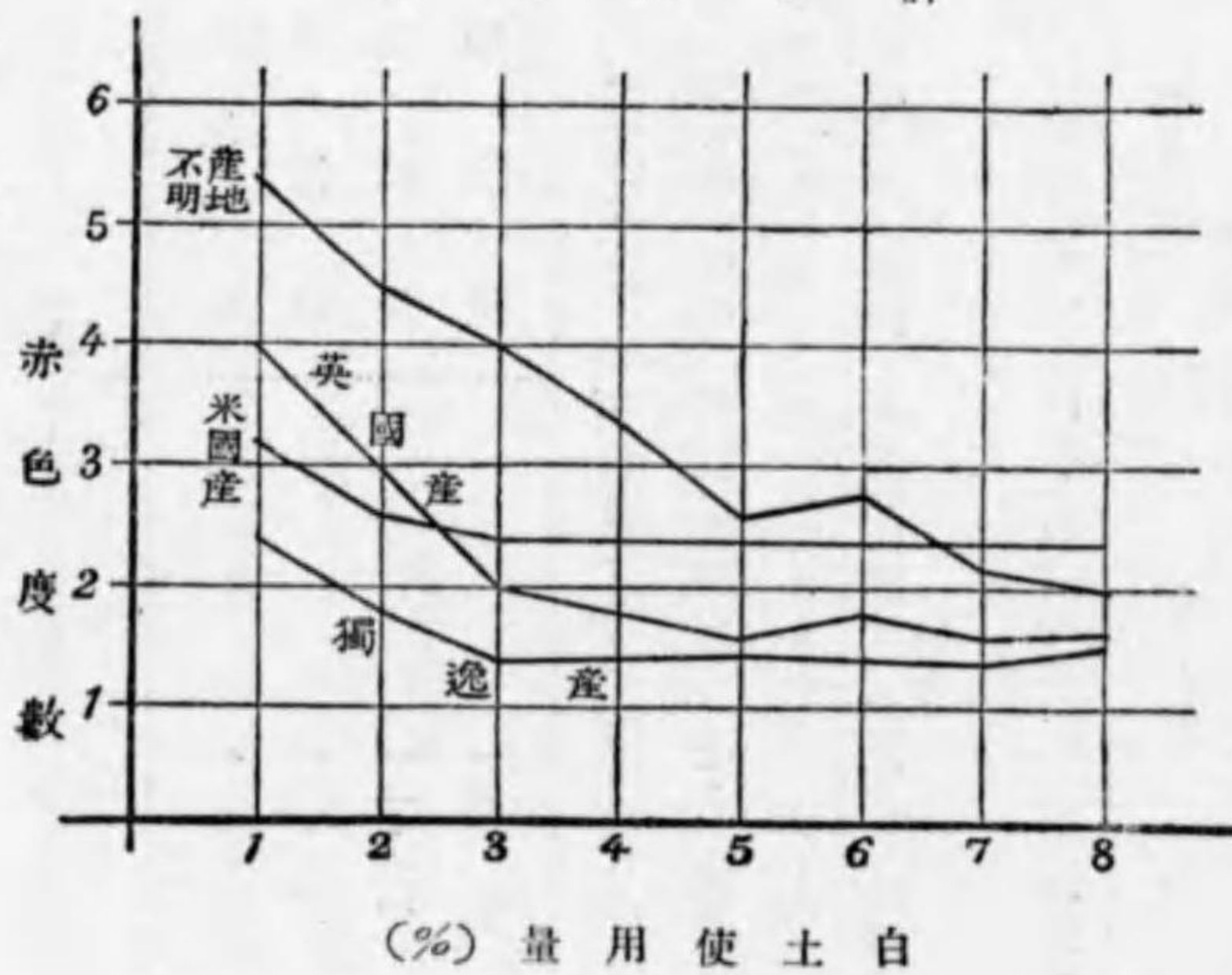
猶右の結果を判明ならしめん爲めに第一二圖に示す曲線にて表はす、水平線上に白土使用量を取り、上方に向ふ線上に色度計にて得たる赤色数を配す、白油(White oil)の色度は黄二〇・赤二・五なりとす、曲線表に就て見るに曲線が左方より直ちに下向して水平線に近づくものは脱色力強きを表はすものなり、此曲線表のみより見れば(四)獨逸産アースは最も脱色力強し(一)は次第に使用量を増す毎に其脱色力を表はす(二)は迅速に最大効力に達するを見る。今右

四種が白油(著者曰ふ此處にては之を標準となせるなり)の色相迄脱色するに消費さるるアースの使用量を見るに

- (一) 產地不明アース 五・八%
- (二) 米國產アース 三・〇%
- (三) 英國產輸入フローラス・アース 二・四%
- (四) 獨逸產 同 一・〇%

次に油の吸着失量を決定す、油三〇〇瓦を取り、之にフローラス・アース一〇瓦を加へ一定温度に一定時間保持し、一定時間振盪し、アフナー氏漏斗にて濾過す、アースが乾燥せる如く見へし時より猶真空を一五分鐘保ち乾燥す、アースを漏斗より分離して秤量す。アースに由る油の吸収は左の如し。

第一圖 評價曲線表





(一) 產地不明	(二) 米國產	(三) 英國產	(四) 獨逸產	白土及油全量	吸収せられたる油	推定失量
一・七七	一八・七三	一一・七一	一四・〇五	グラム	一七・七%	八・三%
					八七・三	四〇・八
					一七・一	八・〇
					四〇・五	一九・〇

(著者云ふ報告者は實際(三)を油に用ひて常に八%の失量あるを知れり、然るに吸収せられたる油の%は一七・一とあり、故に報告者は吸収せられたる油の%一七・一と實際の失量八・〇との比例を出し之を推して(一)及び(四)に改算應用して所謂推定失量として表はしたるものとす)フリーライス・アースの價值は市場に於ける價格、脱色力、白土に吸収せらるる失量、及び殘滓の利用等に關す、然れども殘滓の利用は各種を通じて同一なるべきを以て考察せざるも可なり。

油一〇〇封度を脱色するに足る費用を仙にて出す方式を左の如く定む。

$$V = \frac{x(100P + AO)}{100 + \frac{zA}{100}}$$

右方式の内

x ..... 白土使用量%

P ..... 白土一〇〇封度の價(弗)

A ..... 推定失量

O ..... 油一〇〇封度の價(弗)

分母中  $\frac{zA}{100}$  は一〇〇に比し少なるを以て省略しても差支ひなし

故に更に簡單となるべし。

$$V = \frac{x(100P + AO)}{100}$$

(一) 產地不明	(二) 米國產	(三) 英國產	(四) 獨逸產	使用白土	白土一〇〇封度價	推定失量	一〇〇封度脱色費(V)
五・八%	三・〇	二・四	一・〇		〇・七〇	八・三%	九・三六
					〇・六八	四〇・八	一五・五〇
					〇・七九	八・〇	四・〇一
					三・一五	一九・〇	五・二四

右白土の價格は米國ヴァージニア州ボウツマウス港渡しなり、白油の價格は一〇〇封度一弗として計算したり。  
 結論 獨逸産アースは脱色力は非常に強きも其不廉なるより使用に適せず、一〇〇封度一弗九〇仙に低落するか又は處理する綿質油一〇〇封度四弗五〇仙に下落するにあらざれば使用するも益なし、右に低落するときは其V脱色費は四仙となるに至る、英國産フリーライス・アースは最も可なり、アース使用量は多きの處れあれども油を吸込む量少き利點あり、米國産アースは徒らに油を吸収するの弊あり、随つて失量多し、(一)の產地不明のものは使用量多からざれば効果少し、大なる壓濾機を要するの缺點あり、試験室の試験結果よりも大装置工場内の實地操作の方脱色効果可なり、是蓋し油と白土とが完全に接觸し且作用するに由るものならん、故に實際の脱色費は前記計算の費用より五〇—七五%内外ならん云々。

上記の評價方式も可ならんも實際に於ては猶簡單に比較し得べし。即ち計算に入るべき項



目としては處理せんとする油の價格、使用酸性白土の價格及び失量油の價格の三者なり、猶此以外に沈降時間の長短沈澱の嵩張を考慮するを要す、作業能率に大影響あればなり。

フリーラース・アース脱色力判定法 一九二二年應用化學大會中石油分科會に於てパーソン氏及びチャーチル氏(L. W. Parsons and L. R. Churchill)の提言あり、其大要左の如し。

フリーラース・アースはヒネンと作用するときは激烈なる反應を呈し熱の多量を發生す、脱色効力の著しきものは熱の發生大なり、故に脱色力を比較せんには供試フリーラース・アースの一定量をヒネンに加へて其發生熱量を測定すれば可なるべしと。

著者嘗てテレピン油に酸性白土を添加して之を乾溜する事に依つて石油炭化水素を製し得たり(後章參照) 其際最初テレピン油に酸性白土を混和する場合に烈しき熱發生するを見たり、此結果より恐らく脱色効力の大なる白土は表面擴張力も亦大なるべしとの推想の下に此場合の發生熱を測定せば逆に白土の効力を比較し得ざるやと考察し之に關する實驗を試みたり、然れども一方固體粉末、一方液體なるを以て取扱上不便の點多く妙案なかりし、右は前報文に符合するが果して發生熱量を正確に測定し得るや否や疑なき能はず。

## 第五編 コロイド壤土及び酸性土壤

### 第一章 コロイド壤土

第一如何にして酸性白土の脱色精製効力を猶一層増進せしめ得べきか、第二酸性白土以外の低廉なる原料を以て之れに脱色力を與へ以て酸性白土と同等か又は夫れ以上に脱色精製効力を發揮せしめ得べきかを研究する事は頗る有益にして且興味ある問題ならんと信す。

余は右第一の問題に關して種々の試験を行ひ百方考案したるも竟に充分なる成效を見る能はざりし、然れども第二の問題に關しては稍其曙光を得たり、余は酸性白土の精製脱色力は主として其非晶質珪酸鹽の微子状態にあるに基因するより推想し且其成分として珪素は水酸化物を構造する點より推想し非常に微細なる微子の集成より成り且金屬又は非金屬の水酸化物を含有する粘土、土壤又は壤土を原料に供し適當なる方法を施さば或ひは酸性白土と同一なる性質を發揮せしめ得ざるかと思考したり。

右の著眼よりし東京附近高臺特に余が居住地城北戸塚町、目白臺、西大久保又は落合村附近高臺に産出する成層を構成する粘土、土壤又は壤土に就て試験したり、而して是等は孰れも酸性白土製造法の如き方法にて處理して到底脱色の効力なく使用に適せざるを見たり、次に黄土(水酸化鐵)の脱色力と加熱度を試験したり、坩堝又は鐵製レトルトに黄土又は硫酸鐵を入れて乾溜するときは黄土の脱色力が以前より増進せらるるを見るに至れり、此理を壤土に試みたり、即ち壤土を坩堝又は鐵製レトルトに入れて乾溜し其の水分を驅逐するときは著しく脱色力を發揮するの事實



を見たり、斯試験を數十回施行したる結果此處に一種の脱色力の優れる粉末土を得たり、余は之にコロイド壤土と命名したり、製法は極めて簡單なり、先づ壤土を乾燥して其濕氣を去り、之を搗碎したる後篩分し、粉末壤土を坩堝又は鐵製レトルトの如き密閉器に收め爐中に投じ二〇〇度——二五〇度に加熱乾燥するにあり、此加熱温度は正確に測定したるものにあらず、實際は猶高熱なるやも測られず、加熱したる後は爐中より取出し、全く放冷したるを見て内容物を引出すべし、壤土中には多少の有機物含有せらる、随つて是等は乾留の結果炭素末に變ず、強熱せられたる部分は暗黒色を呈せざれども然らざる部分は暗黒色を呈す、故に引出したる粉末は部分により色相異なるものとす、之を能く混合したる後篩分して製品となすものとす。

壤土中には非晶質珪酸、珪酸鹽類、水酸化アルミニウム及び腐蝕有機物を含有す、之を單に粉末にし加熱するとき其多くは空氣に觸れて酸化物と變ずるを以て其微子の状態に變化を生じ脱色力を缺く、然るに密閉器中に收めて乾燥するときには含有水分は驅逐せられ、非晶質珪酸、水酸化鐵、水酸化アルミニウムは共に充分に其微子状態或ひはコロイド状態を發揮す、且所含有機物は炭粉に變化す、是等原因綜合して此處に有效なる脱色用粉末を生成するものならんと思考す、壤土をレトルト又は坩堝に入れて加熱する際に菜種油の如きものを層間に撒布して加熱するときには生成したる脱色粉末土は大に炭素末に富む灰黒のものとなる。

コロイド壤土の脱色試験として輕油、分解油、榨油、落花生油、胡麻油、菜種油、白絞油、糟液、鉛槽母液等を使用したり、其結果として、

- 一 石油製品中分解油に對しては最も有効に脱色す、殆んど酸性白土に劣らず、或場合には酸性白土の優良製品より脱色力強大なり。
- 二 植物油の或物に對しては、例へば胡麻油の如きに對しては脱色力佳なるも其以外のものに對しては酸性白土の

如く脱色力著しからず。

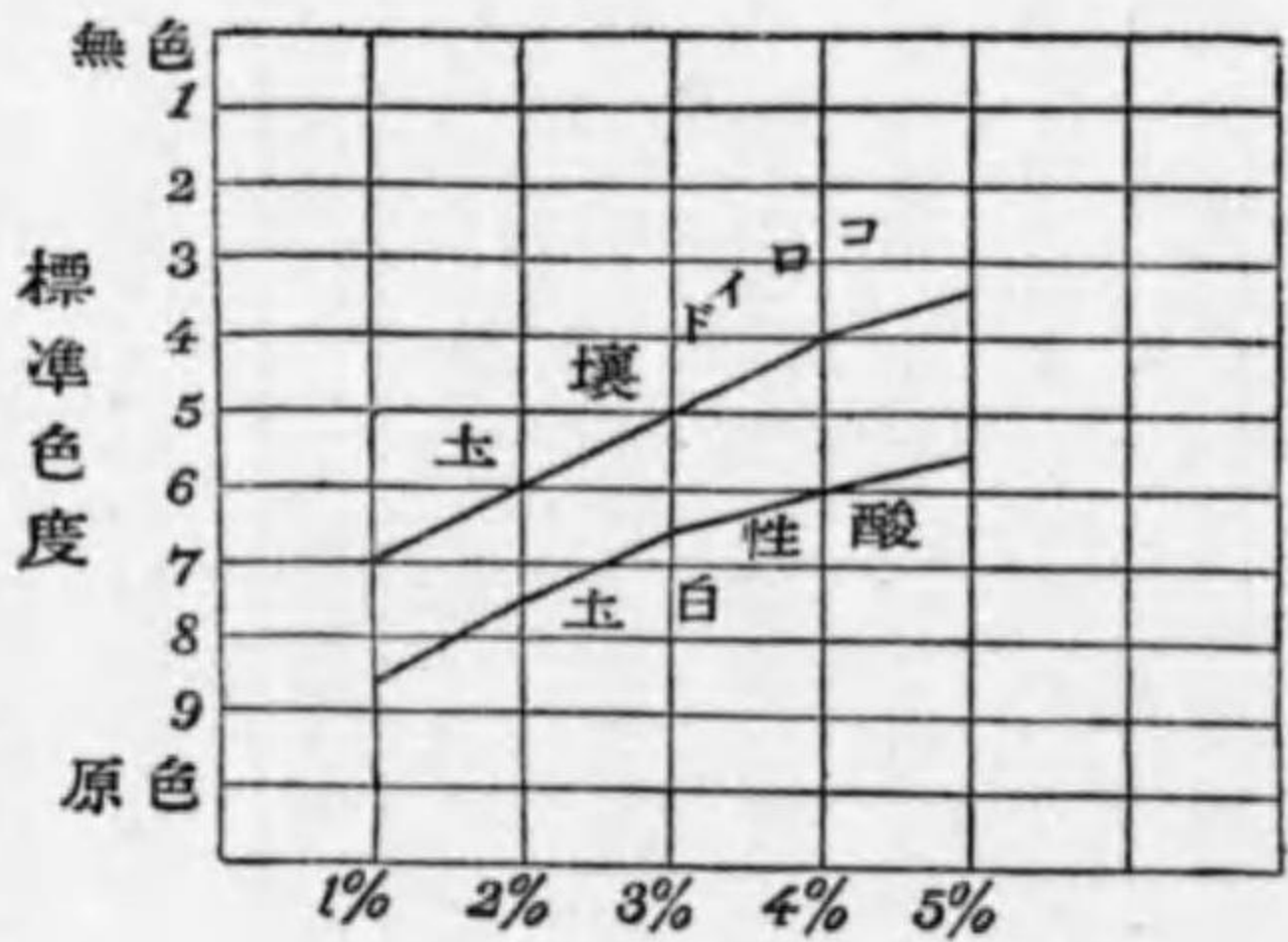
三 魚油に對しては一般に酸性白土の如く脱色力著しからず。

コロイド壤土の性質成分等に關しては目下研究中なりとす、其脱色効力の如きも猶充分に精密に酸性白土と比較するの必要あらんも分解油に對する脱色比較曲線表を第一八圖に掲ぐ、此曲線表に由つて見れば其分解油に對する脱色力の強大なるを見るべし。

壤土 (Loam) の分布は一般に都會附近平原にあり、採掘運搬共に至便なり、壤土を加工して脱色用粉末を製し得ば非常に工業上有利ならんと信す。

余は群馬縣磯部附近に斯壤土に類せるものあるを想起し同地に至り之を得たり、一種火山灰的のものなり、之を脱色用に試みたれども脱色力到底酸性白土に及ばず、但し参考の爲め次に分折表を掲ぐ、余が是等實驗を施し居る際に栃木縣の人中

第一八圖 評價曲線表



西氏傍にあり、此の如き土は栃木縣下都賀郡國分寺村小金井及び藥師寺附近に多く露出す、地肥沃ならず四近は皆干瓢を栽培すと、其言を聞き余は直ちに同地附近を視察調査し數多の



標本を得たり、此壤土は黄褐色を呈し非常に輕質粗鬆なり、此物に就て脱色力を檢するに石油類特に輕油に對しては酸性白土に優れるを知るに至れり、但し沈澱の速度頗る遅し、又容量<sup>カサ</sup>高るを以て使用に便ならず、余は之を小金井壤土と稱し置きたり、其成分は左の如し、表中生原土の分析表は理學士山下潤藏氏の報告なり。

	磯部火山灰	小金井壤土製品	小金井生原土
珪酸	五三・〇一	四三・三三	四五・五八
礬土	二七・九七	三三・六三	二九・五四
酸化鐵	三・八五	三・六五	四・七八
石灰土	二・六八	一・九六	三・〇一
苦土	〇・三〇	〇・四四	〇・七五
アルカリ	一・八四	〇・六八	〇・九五
灼熱減量	一一・三四	一七・八五	一四・六九
合計	一〇〇・九九	一〇一・五四	九九・三〇

小金井壤土は稀薄なる苛性曹達液に遇ふてアルミ酸曹達を生成す、又稀鹽酸に遇ふときは鹽化アルミニウムを生成す、稀硫酸にて處理するときにはアルミニウム及び鐵は溶解せられ後

酸性白土と  
コロイド壤  
土の別

に美麗なる非晶質珪酸を殘留す、小金井壤土は非晶質珪酸及び水酸化アルミニウムを主成分とするものなることを發見したり、本邦にありては未だ類例を見ざるものと思考す、余は之にコロイド壤土の名稱を用ひんとす、此物は石油に對して脱色力強きも動植物油脂に對しては脱色力弱し、油脂に添加したる時の沈澱状態は酸性白土の場合と異ならざるなり、唯其容量の嵩張れる爲め使用に困難なりとす、斯壤土の物理學的性質等は白土と併記し置きたり、其組成を酸性白土と對照すると頗る興味ありと思惟す即ち

酸性白土は非晶質珪酸と膠狀包水珪酸アルミニウム鹽との複合物と見るを得。

小金井壤土は非晶質珪酸と膠狀水酸アルミニウムとの複合物と見るを得。

即ち珪酸に對する礬土の量の比が次第に増加し行く順位は玉髓( $\text{SiO}_2$ )、酸性白土( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )、包水陶土( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )、小金井壤土( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )、ボーキサイト( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )なりとす、小金井壤土は所謂アロphan屬(Allophane)なるべしと推定す。

小金井壤土は他に應用の途多からんと信ず、常温にて之に硫酸を添加するときには硫酸アルミニウムの結晶を生成す、工業的に硫酸アルミニウムの原料に供せらるべし、但し酸化鐵の含量稍多きに過ぐる缺點ありとす、是等に關して理學士山下潤一氏を煩はしたり、







性鹽類(鹽化加里又は硫酸加里)等を加へて浸出したる溶液が酸性反應を呈するは化學的鹽基交換作用に基因するなり。シャープ氏及ホーランド氏(Sharp and Hoiland)説 土壤を浮游状態に保持し檢電裝置にて其水素イオンの濃度を測定したるに酸性土壤溶液中には過剰の水素イオン現存せりと(酸性土壤は眞の酸性物質なりと断定せるにあるが如し)

ギレスビー氏(Gillespie)説 二二種の土壤浮游液に就て其水素イオンの濃度を測定したるに其指數は四・四—八・六にして内一七種は酸性反應を呈することを認めたりと(同上)

大工原銀太郎氏

大工原博士説 (明治四三年報) 多數陶土は酸性反應を呈し之に中性鹽溶液を注加せる濾液は直ちに酸性を呈することを認む、酸性の原因は陶土又は之に類せる珪酸鹽類の存在に基因す、而して中性鹽液を以て酸性土壤を處理し其濾液を分析せるに其アルミニウム量は土壤の酸度と正比例をなすのみならず滴定に要せしアルカリ液量より算出するアルミニウム量は分析成績と全く相一致することを知るに至れり、故に酸性土壤中に存する酸性物質はアルミニウム包水珪酸鹽類なるべしと、近年に至り博士は所説を訂正せられたり、即ち酸性の原因は土壤中に吸収せられ居るアルミニウム及び鐵鹽が中性鹽液によりて再び液中に放出せらるなりと。

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

ノエス氏(Noyes)説 土壤に炭酸瓦斯を通ずるときは土壤より鹽基を取りて次第に酸度を増加することを實驗した

大杉繁氏

り、植物は絶えず炭酸瓦斯と密接なる關係を有す。

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

余は一般土壤に就て試験したることなし、但し一般脱色に效果ある小金井壤土(余の所謂コロイド壤土)其他一二火山灰に就て試験したり、一般土壤に關する知識を缺くを以て此處に酸性土壤に就て論ずるは自から當らずと思惟す、然ども酸性白土及びコロイド壤土研究の傍ら酸性土壤に關する學說と論議を讀むに酸性白土と酸性土壤其間密接なる關係あるを推定するものなり。

土壤とは地球最上部に位せる軟かき物質にして地殻を構成せる岩石の崩壊せるもの及び分解せるものより成り猶多少の生物體朽廢物を混合し植物を支持し且つ之に養料を供給するものなり、酸性土壤は其土壤中の一種特別のものなり、酸性土壤中にも亦酸性白土又はコロイド壤土の混在を否定すること能はざるべし、而して酸性白土又はコロイド壤土を産する地方は一般に地味豊沃ならざるなり。

土壤は各種岩石及び礦物の崩壊又は分解よりなるあり、而して其成因より論ずれば直接火



山作用により地表に露出するあり、又河流に運搬せられたる泥砂の成層より成るあり、又は火山噴煙の堆積による成層壤土よりなるあり、千差萬別決して一樣なるものにあらずと思惟す、甲學者の研究する土壤は果して乙學者の研究する土壤に等しきか、今異なりたる土壤に就き甲乙論議せんか其所説の合致せざるは理の當然なるべし、余は大工原博士説（陶土又は其一種の土壤混在並びに改訂説（鐵及びアルミニウム鹽類混在）も大杉博士説（鹽基に缺乏せる珪酸化合物混在）も共に道理あるものならんと信ず、但其酸性反應を呈する理論に就ては猶大に研究の餘地あらずやと思惟す。

余は酸性土壤中には前記の如く酸性白土又はコロイド壤土を含有するものあらんと思考す、前者の成分は  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot xH_2O + SiO_2 \cdot xH_2O = Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot xH_2O$  なり、コロイド壤土は  $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot xH_2O$  なり、兩者共に膠質物質にして吸著力に富む、一方より論ずれば酸性白土は珪酸ゲルに陶土の一種を吸著したるもの、コロイド壤土は珪酸ゲルに水酸化アルミニウム及び水酸化鐵を吸著したるものと稱し得るなり。

前記學説の内ロイブ氏、ギレスビー氏、シャープ氏、ホーランド氏、大杉氏等の説は土壤酸性反應を化學的現象に歸するものにして即ち土壤中に眞の酸性珪酸鹽存在して酸性反應

を呈すると説くものなり、コンナー氏説も亦化學的説なれど稍、趣きを異にし鹽基交換説なり、ラマン氏及ハリス氏等の説は理學的現象に歸するものなり、是等に對し大工原氏は氏の著土壤學中卷に左の如く記載せられたり。

「之を要するに土壤酸性反應に關しては理學的現象説と化學的現象説の二派ありて余の説は後者中の鹽基交換説に屬するが如しと雖も他の諸氏或は中性珪酸鹽類若くは酸性珪酸鹽類の存在を説けるに反し余は土壤膠質物に理學的に吸著せられたる鐵若しくはアルミニウムの吸著化合物存在し此物自身酸性反應を呈するのみならず中性鹽類溶液の作用により化學的に鹽基の交換行はれ鹽基の吸收せらるると同時に鐵若しくはアルミニウムの可溶性鹽類は溶液中に生成せられ爲に液を酸性ならしむるものなりとするを異なれりとす、但しライス、大杉兩氏の説の余の説に類似の點あるは前述の如し、蓋し土壤膠質物の組成未だ明らかならざるのみならず之を精製すること頗る困難なるもの多く従て土壤酸性の原因に關係ある物質を各分離精製して其成分を檢定するが如きは到底不可能なるべきが故に何れの酸性原因説も未だ徹底的に解決を與ふるに足らず多少疑義を挟むべき餘地あるを免かれず、尙最近水素イオン濃度の測定に依り酸性土壤溶液は實際に眞の酸性を有するものなることを證明せられたるが如しと雖も酸性の如何なる物質に基因するやは自ら別問題に屬すべし云々」

余は土壤中に酸性白土或はコロイド壤土の如きもの存在するものありと假定して立論するを以て或は普通の土壤に對する論議と見るべからざるやも計られず、唯多少土壤學者の資料に供せられ得ば幸ひなり、酸性白土の組成は陶土の一種なる包水珪酸アルミニウム及オルト



四・珪酸よりの吸著複合體にして最も鹽基に缺乏せる包水珪酸鹽類の代表的物質なりと信ず、又コロイド壤土は非晶質珪酸の表面にアルミニウム及び鐵化合物を吸著する物質なり、此事實は實驗により直ちに看取し得るなり、化學的分析成分は前章中に記載したり。

土壤酸性反應を化學的現象に歸する各學説は主に酸性白土の物質の混在する土壤に就て試験したる結果にあらざるか、又之を理學的現象に歸する各學説は主にコロイド土壤の物質の混在する土壤に就て試験したる結果にあらざるか、化學的現象に歸する多くの學者は孰れも鹽基に缺乏せる珪酸化合物を其原因に數ふ、是余も亦然りとす、何んとなれば鹽基に缺乏するの度大なれば其膠質を増加し吸著力大なればなり、然れども多くの學者は珪酸化合物夫れ自身が眞の酸性物質にしてリトマス試験紙を赤變するが如き酸性反應を呈するが如く思考するは甚だ誤れるにあらざるか、此點に關して第三編第七章に説明せり、酸性は吸著體其物の吸著力の強弱に基因す、色素液に對する吸著力は余が測定せる酸度に略、正比例す、又大工原博士の鹽化加里法にて測定せる酸度とも正比例す、要は吸著によりて鑛酸を遊離し鹽化アルミニウムを形成し加水分解して生ずる酸のためにリトマス試験紙を赤變するなり。

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

余は之に對して寧ろ農作物に有害なるは土壤の吸著力大に過ぐる點なりと云ふを至當なりと思考す、(勿論施肥の結果可溶性酸混在する場合は論外なるは云ふを俟たず)若し吸著力大なる酸性白土又はコロイド壤土の如きを含有する酸性土壤ありとし此處に硫酸加里又は硫酸アルミニウムを施すとせば吸著のために硫酸を生成して農作物に有害なりとす、夫の救治策として石灰を酸性土壤地に添加するは蓋し土壤中の眞酸性物質を中和するにあらずして此處に遊離生成したる硫酸を中和するの意味にあらざるかと思考す。

要するに酸性土壤の研究には一面酸性白土及び所謂コロイド壤土の如きものをも併せて試験研究せば大に参考とならんと信ず、余は思ふに酸性土壤なるものも酸性白土の如く夫れ自身は眞の酸性物質にはあらざるべしと思考す、其吸著性を有する爲めに此處に中性鹽を會して酸を遊離し此酸が植物生育に作用するものなるべし、由つて酸性土壤の救治策としては一方吸著より來る遊離酸を中和撲滅するか又は直接に其吸著性を破壊消滅又は輕減せしむるにありと信ず、本項研究に對し大工原、關、大杉三博士の研究發表に負ふ處頗る多し、深く謝する處なり。又本邦酸性土壤の見本を寄贈せられたる農學博士麻生慶次郎氏に謝意を表す。







石油不飽和炭化水素に對する作用

(二) 白土の不飽和炭化水素に對する作用

米國ペンシルヴァニア州産油は主にパラフィン族炭化水素より成立し、露國バクー産油は主としてナフテン族炭化水素より成立す、是等組成に關する事項は此處に記載するの必要を認めざるも沃素吸収量に就て少しく説くべし。我國に輸入する處の米油チャスター印は不飽和炭化水素を多量に含有す、露油錨印、ボルネオ油、東山、西山及び北野燈油は然らず、左に余がヒューブル氏法に由つて測定したる沃素吸収量を擧ぐ。

燈油種別	沃素吸収量	燈油種別	沃素吸収量
米國チャスター	二六・〇五	東山油	一・五八
露油錨	〇・八七	西山油	一・五八
ボルネオ油	〇・六四	北野油	一・七五

白土が燈油中不飽和炭化水素に對する作用を研究する事は興味ある問題なりとす、余は米油及び東山産燈油に就て白土を以て清洗したる前後に於て其吸收量を數回測定したり、其結果として白土は著しく不飽和炭化水素を除去するの力を有する事を知るに至れり、即ち

米國チャスター 東山三分引 東山燈油	清洗前沃素吸收量	白土(五〇%)清洗後同	差
	二六・〇五	一八・五九	七・四六
	二・三七	一・六〇	〇・七七
	一・八五	一・一三	〇・三八

右東山三分引は餾油に付試験したるものなり、右結果に就て見るに明らかに白土清洗前後に於ける沃素吸收量に相違ある事を知るに足る、石油類に對し脱色の場合には常に高沸點の着色油を吸着す、白土の效力著しきものにおいて紫色を呈す。

(三) 白土の粉末度と脱色力

第一章「酸性白土の粉末度」の項下に記載せり、要するに細微なれば細微なる程其脱色效力著しきを見る。

(四) 加熱度と脱色力

小戸白土を取り種々の温度に熱し、直ちに前記方法に従つて脱色效力を比較したり。

加熱一時間	餾油色	白土色	效果
常溫	淡黄	紫色	(五)
一〇度	無	同	(四)
一五度	同	同	(三)
二〇度	同	紫褐	(一)
二五度	同	同	(二)
赤熱度	淡黄	同	(六)

即ち二〇〇度及び二五〇度に熱したるもの效力最も著し、蓋し白土の水分を完全に驅逐し、白土粒子間を一層疎鬆ならしめ、其吸着力を増加するに基因するものならん、二五〇度以上赤熱度に熱する時は白土固有の性質を失ひ、通

粉末度と脱色力  
加熱度と脱色力



常の珪酸即ち砂粉に變するを以て脱色力を失ふに至るならんと思惟す。

### (五) 操作回数と脱色力

操作回数例へば五%宛白土を二度清洗に供すると一〇%の白土を一時に清洗に供すると其脱色効果に如何なる差ありや、是實際上に起る問題ならん、白土を以て脱色せんとする液體に由つて異なるべしと思はる、石油類にありては兩者共孰れも大差なきを見たり、又著色せる木精液に試みたるも同一結果を得たり。

### (六) 白土應用裝置及試験

酸性白土を應用するに當り處理する處の石油の比重、種類及び收得物の如何に由つて應用裝置を異にせざる可らず、余は之を四種に大別し第一、第二、第三及第四裝置と名づく、第三裝置は「燈油の白煙及製油法」中に記載したる事あり。(工業化學雜誌第三編三四號一九〇三年)

第一裝置—處理せんとする油をして白土層の下部より油壓に由つて上部に向つて濾過せしむる裝置。

第二裝置—處理せんとする油をして白土層の上部より油壓に由つて下部に向つて濾過せしむる裝置。

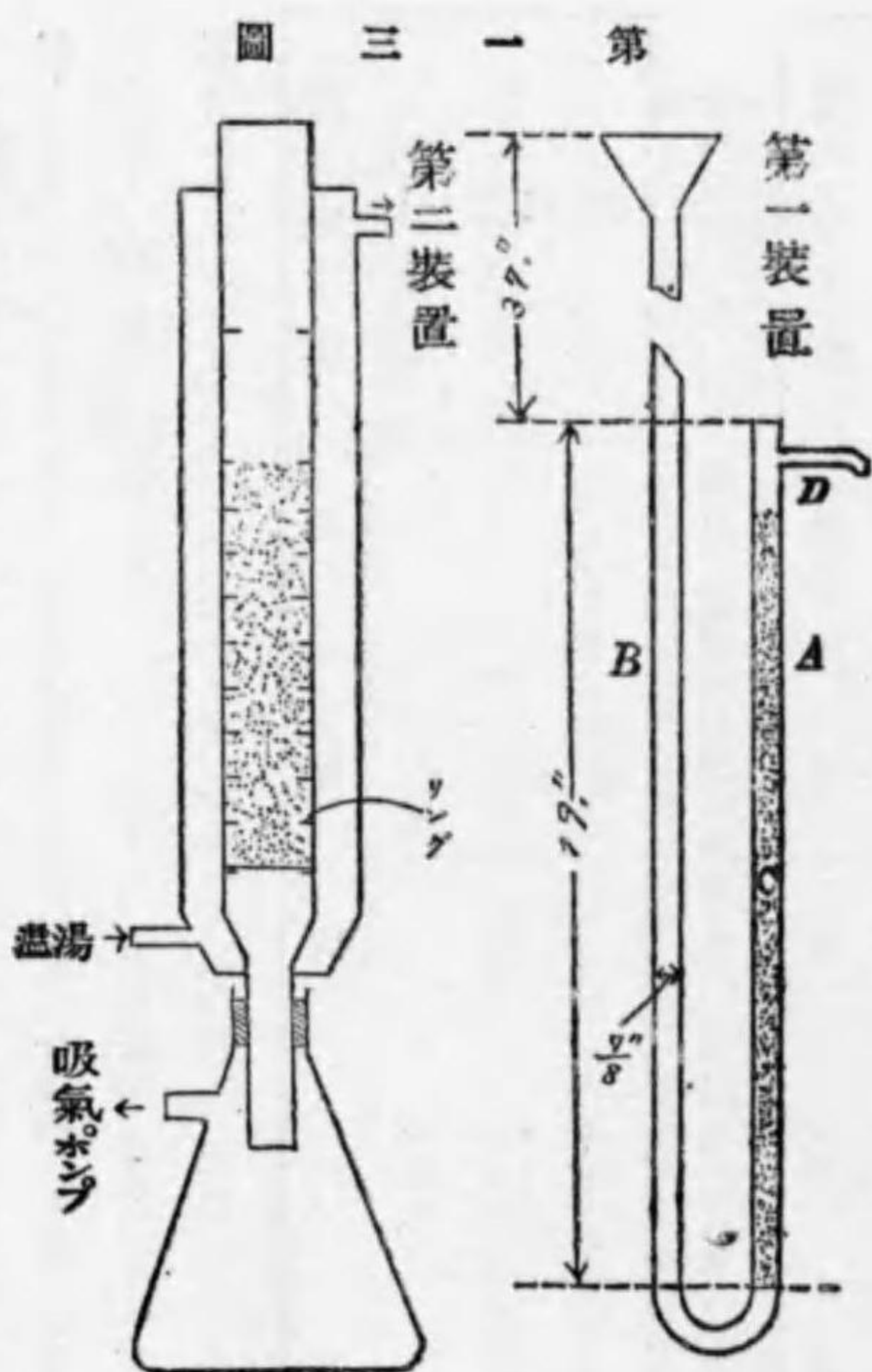
第三裝置—處理せんとする油を白土と共に攪拌し、後之を濾別する裝置、又は攪拌し後靜置して上液を拔去る裝置。

第四裝置—處理せんとする油に白土を添加して共に蒸餾する裝置此場合にありては白土は釜残りとなりて殘留す。

第一裝置を試験的になすには第一三圖の如くなせば可なり(A)及び(B)共に玻璃管にして下端はU字形を以て相通するものとす、(B)の頂端には漏斗を供ふ、(B)は(A)より大凡そ三七吋長くす、(C)の部には白土を填充し置き(B)の上端よりは處理せんとする油を注入するに在り、(D)には栓を設けて濾過し來る處の油を收むるに便ならしむ。

第二裝置を試験的に試みんと欲し最初余は通例の直徑一寸位の圓筒に虚底を設けたるものを取り、之に乾燥したる

酸性白土を填充し置き、之を濾過用縁に緊著し、吸氣ポンプにて受器内の壓力を減じ以て濾過し易からしめたり、然るに濾過せんとする油は最も通過し易き部分即ち圓筒の側壁に沿ふて速かに下り、如何に白土を均一に充填するも中部にある白土層は依然として油を濾過する用をなさざりし、故に毫も濾過清洗の目的を達する事はざりし、次に余



第一三圖 石油濾別試驗裝置

は此の側壁に沿ふて速かに流下するを防ぐ目的を以て第一三圖に示す如き裝置を設けたり、即ち側壁に沿ふて圓筒の下部に位して數多の障壁を設け通路を塞ぎたり、其結果大に良好にして其く余が目的を達する事を得たり、故に余は凡て此裝置にて實驗したり、比重大なるものを應用するに當つては圓筒を二重にし、外周圓筒を湯煎に供したり。

第三裝置を試験的になすには別に特別の裝置を要せず、フラスコ又はピーカー内に油を取り之に白土を加へ充分によく振盪攪拌し、後布巾又は濾紙にて濾過するか又は上澄燈油を傾注するに在り。

### 第一裝置に由る實驗

第一裝置の理論を原油に應用せば分留試験の結果の如く初めに無色透明なる揮發油、次に燈油、次に重油を收むる



事を得。但し到底大装置を以て實地に行ひ得可き方法にあらざるべし。

第二装置に由る實驗(濾別法)

一 原油濾別試驗

東山原油及び西山原油の二種に就き濾過を試みたるも單に多少原油の著色を變ずるに止まり清洗の効を奏せざりし、但し此處に面白き事實あり、即ち黒褐色なる東山原油を濾過する時は色度全く西山原油と同一なる濃綠色なる油を得るに在り、地質學上の一資料ならんかと思はる、北野原油(比重 $\cdot$ 八七一)二〇〇珩を取り、濾過筒に乾燥白土五〇瓦(白土層の厚さは大凡一寸五分位とす)を取りて試みたり、其結果は左の如し。

濾別順	油	量	同	(%)	比	重	色
一		三〇珩			一五・〇	〇・八五〇	琥珀色
二		二〇			一〇・〇	〇・八五五	同
三		二五			一二・五	〇・八六〇	淡褐色
四		三五			一七・五	〇・八七〇	同

北野原油二五〇珩を取り、濾過層の厚さを前より二倍になして試みたるに左の結果を得たり。

濾別順	油	量	同	(%)	比	重	色
一		六〇珩			二四・〇	〇・八六〇	淡褐色
二		六〇			二四・〇	〇・八七一	同
三		三五			一四・〇	〇・八七六	同

原村原油

小千谷原油

此結果に依るに大凡三八%の原油は白土層中に留まれり、更に上より原油二五〇珩を附加せるに濾過し來りしものは二五五珩にして其比重は $\cdot$ 八七五なりし。

原村原油(比重 $\cdot$ 八一七三)二〇〇瓦を取り、白土一〇〇瓦を充填して試む、二二〇珩(六〇%)を收めたり、比重 $\cdot$ 八二七五、淡黄色なる油を得たり。

小千谷原油(比重 $\cdot$ 八〇三三)一〇〇瓦を取り、同様に試みたり、二〇珩迄の濾過油は純白透明なりし。

要するに比重大ならざる原油、器械油及び中性油等に對しても應用の望みあり、學術上としては濾過筒を稍大にして原油を多量に取り、一〇%宛の濾過油を集め、其比重を比較せば或は其結果大に興味あるものならん。

濾過筒を用ふる目的は主として輕重各部分に濾別するに在り故に濾過油の清洗には適當ならざりし。

二 留油濾過清洗

留油(比重 $\cdot$ 八八四)二〇〇珩を取り濾過筒内には白土一〇〇瓦を取りて試驗したり、一四〇珩(七〇%)を濾別し得たり。

第三装置に由る實驗

一 原油清洗

第三装置は第二装置と大に趣きを異にす、第二装置に據れば分餾試驗の如く種々の比重の異なりたる油に收め得可しと雖も第三装置の方法にては收得するものは唯一種に過ぎず、隨つて比重大なる原油を應用する事は最も不適當なり、東山及び西山原油を應用するに更に其效なし、然れども比重小なる小千谷原油の如きには應用する事を得、美麗に清洗する事を得たり。

第一章 脱色、精製に関する應用試驗

第三装置に由る實驗  
原油清洗



小千谷原油(比重 $0.8033$ ) $250$ 瓦を取り、白土 $50$ 瓦を用ひ、攪拌したる後放置濾過す、收めたる油は淡綠色、比重 $0.8112$ 、收得量 $77\%$ に相當せり、蓋し此實驗には乾燥したる白土を未だ全く放冷せざる中に注加せるを以て原油中の揮發分逃去し、以て損失量を増し、同時に比重を著しく増加したるなる可し、更に濾過油 $100$ 瓦に白土 $20$ 瓦を附加し清洗す、比重 $0.8225$ を得たり、油色淡黃色にて脱色効果著し。

次に同原油 $660$ 瓦に對し $20\%$ の白土を用ひて試験したり收得量 $75\%$ なり比重 $0.801$ 引火點 $70$ 度以下點燈試験に供せるに不適當なり。

## 二 留油清洗

留油に就ては數十回の實驗を行ひたり詳細なる成績あれども今此處に省略す、必要あらば「酸性白土」第二版一八七頁—一九四頁参照せられんことを望む。

要するに酸性白土は不飽和炭化水素を吸著し且タール著色物質及び硫黄化合物を除去する作用をなすものとす。

### 中性油に對する酸性白土の應用

酸性白土の應用せらるるは燈油分よりは寧ろ中性油分(俗稱輕油)の脱色、脱水にあり、供試輕油には深川瀨島製油所未洗輕油比重 $0.882$ 寶田石油株式會社の未洗赤全勝比重 $0.838$ 、小倉製油所未洗輕油二種、同スピンドル油一種に就き脱色試験を施したり、結局是等の結果を綜合するに中性油に對する白土類の脱力効力の順位は

輕油清洗

留油清洗

- 一 小金井産コロイド壤土
- 二 新潟縣第一區白土
- 三 福島縣第一區白土
- 四 石川縣榮谷白土
- 五 外品産フーラー・ス・アース

なるを見たり但し小金井産コロイド壤土は其容積嵩張りて使用に便ならざるなり、使用裝置を考案するにあらざれば不適當なり。

石油類に向つて白土を使用するに三種の別あり。

一、蒸留油に對し硫酸清洗、曹達清洗及び水洗ひを行ひたる所謂仕上油に白土の一定量を加へ、攪拌清洗して脱色すること。

二、同上仕上油の未だ全く沈澄せず、多少微量の水分子を含有するものに對し白土を加へて其沈澄時間を速かならしめ脱水を速に行ひて作業能力を促進せしむること。

三、蒸留油に硫酸清洗を行ひたる後廢酸を抜去り、直ちに白土を添加攪拌し、然る後常法の如く曹達清洗及び水洗ひを行ふこと、此場合には微量の殘留硫酸を除去するを以て苛性曹達の使用量を節約するを得るなり。

スピンドル油、トランスフォーマー油其他の機械油に對しては粒狀白土を使用し濾過法に由る可とす。



白土中に殘留する油分を回復するには遠心分離機を使用す、日本石油株式會社沼垂製油所にては良結果を收めつゝあり。

ダブルユー・シー・ブレン氏(W. C. Phalen)は石油に對するフーライス・アースの脱色力に關し次の如く報告せり、フーライス・アースの脱色力は全く其化學的成分に關係せず唯其選擇吸收力に關す、濾過の際濾過層長ければ其效果大、アースの粒狀粗なれば流通速かなるも效果小なり、又温度高ければ同じく流通速かなれども效果著しからずと、故に温度は出来る丈低きを宜しとす、アースを最初焼く處の適當の温度は三五〇度―三七〇度なり、廢棄白土を焙焼する温度は五六五度―五九〇度を可とす、但しフロリダ・アースの場合には五九〇度―六五〇度を可とすと  
(Preparation of Fuller's earth. Chem. and Met. Eng. 1919 21. 469)

### 酸性白土の石油に對する二―三の性質

川合誠治氏

川合誠治氏は「酸性白土の石油に對する二―三の性質」と題し工業化學雜誌第二七編第六冊

(大正一三年六月)に實驗成績を發表せられたり、左に之を掲載す。

酸性白土の油類に對する脱色作用に就ては小林氏上野氏等に依りて詳細に研究せられたれども脱色作用以外の二―三性質に關しては尙今後の研究に俟つべきもの尠からず、上野誠一氏は硬化油製造に於て原油を酸性白土にて處理するときは脂油硬化の眞觸媒たる金屬石鹼類を除去し得られ、又硬化油中に混在せるニツケルを除去し得る性質あるを述べられ、岩本義虎氏は酸性白土が脂油中に含有せらるる酸化酸及其他の遊離脂肪酸を吸着する性質あるを認められたり、酸性白土の石油に對する作用に關しては小林久平氏の研究あり、即ち酸性白土は石油中の不飽和炭化水素を吸收し且タール分、着色物體及び硫黄化合物等を除去する作用をなす云々と述べられたり、又外國産の酸性白土即ち

フロリス土及びフロリダ土等の石油に對する作用に關しても多數の研究あり、然れども是等は何れも石油の常温に於て又少しく加温の下に酸性白土と共に處理して所含の不純物等に對する吸着性如何等を論述したるものに他ならずして其結果は要するに前記小林久平氏の所説と殆んど異なる所なし、著者は石油(燈油溜分)を常温に於て酸性白土にて處理するときは所含の重質物及び硫黄化合物を除去する性質あるも不飽和炭化水素に對しては特に著しき作用なきを認めたり、然るに之を一五〇度内外に於て數時間加熱したるに常温に於て處理したる場合に比し甚だしく異なる結果を得たり、即ち其不飽和度を著しく減少するのみならず顯著なる螢光を發現するを認めたり。

酸性白土が一般の不飽和炭化水素に對して重合作用を呈する事はグルウイチ氏(Gurwisch, J. Chem. Soc., 1915, 1933)がフロリダ土に就て行へる實驗に依りて明らかにせられ小林久平氏及び山口榮一氏(工業化學雜誌大正一二年四六三頁)は酸性白土がテレペン油に對して重合作用あるを述べられヴェネーブル氏(Venable, J. Amer. Chem. Soc., 1923, 107, 235)はエノン等に對するフーライス土の重合作用に就て研究せり、又最近グルウイチ氏(Gurwisch, Z. Physik. Chem., 1923, 107, 235)の研究報告に接せり。

總括として左の如く報告せられたり。

(一) 酸性白土は常温に於て石油(燈油溜分)中所含の重質油及び硫黄化合物を吸着すれども不飽和炭化水素に對しては著しき吸着作用を呈せず(二) 酸性白土を添加したる石油を長時間加熱するときは著しく螢光を發現す、該螢光は加熱時間長きに從ひて益顯著となる(三) 酸性白土を添加したる石油を數時間一五〇度内外に於て加熱する時は重質油及び硫黄化合物は吸着せらるるのみならず著しく其不飽和度を減少す、此現象は不飽和物に對する酸性白土の重合作用に歸する事を得べし。



第二章 石油濾別試験

石油濾別の  
意義

石油をして酸性白土層を通過せしむるときは最初比重小なる油を得、次に比重大なる油を得るに至る、恰も蒸餾温度により揮發油、燈油又は重油を區別し得るが如き關係となるなり、余は此酸性白土層を通過せしむる事に由り分別し得る現象を簡單に濾別と名づくる事とせり、余は前記報告中には第二種装置を使用して各地原油の濾別試験を行ひたるものとす。外國にありてもフローラース・アース及びフロリダ・アース等を發見したる當初石油學者は之を利用して原油を各種比重の異なる輕、重油に分別するを得ば蒸餾を施さずして容易に揮發油、燈油又は重油の如きに區別し得るならんと考へ、専ら此方面に力を盡したるもの如し、此濾別試験たる工業的には不可能なるも學術的各種原油の性質を討究するに甚だ有用なるものなりと思ふ。

濾別に就て報告したる主なる人々を擧ぐればエングララー氏(Engler)エ・アルプレヒト氏(E. Albrecht)エフ・ヘル氏(F. Herr)ギルピン氏(Gilpin)ブランスキ氏(Blansky)シュネーベルゲル氏(Schneberger)グイゼリン氏(Guiselin)ハウドリコート氏(Haudricourt)等あり。

エングララー  
氏

エングララー氏及びアルプレヒト氏一九〇一年の報告は左の如し(同氏著石油篇にもあり) 兩氏は高サ八六種直徑四種の圓管筒にフロリダ・アースを充填し置き之を濾過せしめたり、供試石油は半透明褐色にして比重〇・七九二九なり、濾別の結果は左の如し。

濾別順	比重(一五度にて)	容量(珪)	色
一	〇・七八二二	七〇	水白 (螢光)
二	〇・七八七〇	六五	同
三	〇・七八九七	一二〇	同
四	〇・七九〇五	七〇	同
五	〇・七九一三	五〇	同
六	〇・七九一九	一一〇	淡黄(螢光)
七	〇・七九二〇	一〇〇	同
八	〇・七九六五	四〇〇	黄綠(螢光)
九	〇・八〇二〇	五〇	同
一〇	〇・八〇三三	一〇〇	同
一一	〇・七九七六	三〇〇	橙黄綠(螢光)
一二	〇・七九六二	三〇〇	同

兩氏は濾別作用は全く化學的作用にあらずして毛細管引刀即ち物理的作用に基づくものとして結論し居れり。



ヘル氏

エフ・ヘル氏は一九一〇年フリーラース・アースにて露國バクー産原油を濾別したる報告をなせり、大要左の如し。

バクー地方スラハニー (Surachany) 上層原油を蒸餾する時には攝氏三〇〇度以上の残滓油は僅に二、三%に過ぎず、然るに深層原油は濃重なるを以て其残滓油は一四%に達す、ヘル氏は此後者の原油を供試品とし濾別試験を行ひたり、且ナスヂウコフ氏試験を同時に行ひたり。

ナスヂウコフ氏試験 (Naschukoff Test) とは原油に同重量の強硫酸を加へ振盪し後に其半量の四〇%フォルマリン溶液を加へアンモニアにて中和す。然るときは此處に嵩張る所の沈澱を得べし。之を分取し、水にて能く洗滌し、後ベンチンにて洗滌し、乾燥して其重量を秤り原油一〇〇gより得られたる此重量を計算し、之をフォルモリット數 (Formolitt Number) と稱するなり。

フォルマリンを強硫酸の存在に於て石油に作用せしむるときは所含不飽和炭化水素は黄色固體となりて沈澱す、之をフォルモリットと名づくるなり。

パラフィン族炭化水素及び飽和ナフテン族炭化水素は強硫酸及びフォルマリンに作用せられず、然れどもオレフィン族炭化水素は赤褐色の糖蜜狀物質を生成す。又不飽和ナフテン族炭化水素は可溶性赤褐色沈澱を生成す。而して芳香族炭化水素は不溶性の輝赤色又は輝綠色の沈澱を生成す。(著者附記)

ビビエーバット産 (Bibi-Eibat) 原油比重〇・八八〇にしてフォルモリット數二八・三なるものを取りフリーラース・アースにて濾別するに

濾別順	比	重	フォルモリット數
一		〇・八三五	—
二		〇・八五六	一一・〇〇
三		〇・九〇〇	四〇・〇〇
四		〇・九一六	六三・三〇

ピナチー産 (Pinatry) 原油の元素分析の結果は

炭素—八五・五% 水素—一二・六% 酸素及び硫黄—二・九%

なり、今右原油をフリーラース・アースにて濾別し、其(甲)最初に来るものと其(乙)最後に来るものの元素分析の結果は

(甲) 炭素—八四・二% 水素—一五・六% 酸素及び硫黄—〇・二%

(乙) 炭素—八四・〇% 水素—一三・四% 酸素及び硫黄—二・六%

となるを見る。

又バラハニー産 (Balachany) 原油を同一に濾別して比重〇・九二〇のものの粘度を見るに一〇・八なり、原油を蒸餾して得たる比重〇・九二〇のものの粘度は僅かに一・九なりとす。

要之フリーラース・アースにて原油を濾別する際は高級複雑なる分子量を有する不飽和芳香族炭化水素はフリーラース・アースの層に保留せられ、ナフテン族及びパラフィン族炭化水素は容易にフリーラース・アース層を通過する事の結論に到達すと。

ギルビン氏及びフランススキー氏一九一〇年の報告は左の如し。

ギルビン氏  
フランススキー氏



原油を濾過し得たるフリーラース・アースを取り、水にて処理して含まれたる油を別ち、是に就て臭素置換を行ひ、含有せられたる油は不飽和炭化水素なるを記したり、又濾過管の底部には不飽和炭化水素蓄積せられ其上部にはパラフィン族炭化水素蓄積せざるを證したり、又硫黄含量を検するに濾過管の底部油層に多くして上部油層に少き事を證したり、又フリーラース・アースを取出しエーテルにて浸出し其油を検したるに甚だ濃重にして比重大なるを得たり、而して結論として硫黄及び窒素に乏しきベンシルヴァニヤ原油と硫黄を多量に含有する重き加州原油との區別は従來は前者は植物根元説により後者は動物根元説により説明せらるる處なるがフリーラース・アース濾別試験結果に由つて見るに右根元説を二になす事は誤謬ならん。

オハヨー州原油、テキサス州原油又は加州原油をしてフリーラース・アース層を浸透せしむるときはベンシルヴァニヤ州産原油と著しく類似する原油となるべし、是等原油は元來同一根元のものなり、單に其遭遇する地層の如何により各其成分を異にする原油を産出するに至るものに過ぎずと、今芳香族炭化水素とパラフィン族炭化水素を混じたるものを取りフリーラース・アースを充たせる管を下より上に向つて通過せしむるときは芳香族炭化水素は下部に集りパラフィン族炭化水素は上部層に集まるを見るべし。

原油をしてフリーラース・アースを充たせる層を下より上に向つて濾過せしむるときは比重異なる部分に分別するを得べし、此際比重小なるものより順次に濾過し來るべし、最初に出で來る油中の不飽和炭化水素及び硫化物の含有量は後より出で來る油中よりのものより少量なりとす、換言すれば不飽和炭化水素及び硫黄化合物はフリーラース・アース中に保有せらる。

フリーラース・アースは一種の隔膜として作用す、パラフィン族炭化水素はフリーラース・アースに吸着せらる、分別に於ける効果はフ

フリーラース・アースの量詳言すれば表面積に關係す、又瀝青質に吸着せられて其状態に變化を生ず、何んとなれば濾別後エーテル又は四鹽化炭素を以てアースを浸出するも完全に再び全く原状の瀝青物質を收むる事能はざるなりと、兩氏は主に加州原油比重〇・九二〇の如き濃重なる油に就て試験せられたるものとす、濾過圓筒は二重壁とし攝氏七〇度に温めながら濾別試験を行はれり、此他イリノイス州原油に就ても行はれたり、一九〇八年にも又一九〇九年にも報告せられ居れり。

ギルピン氏及びシヨネーベルグ氏一九一三年の報告あり。

加州産原油比重〇・九一二なるものを取り、室温にてフリーラース・アースにて濾別したるも毫も分別する事を得ざりし、然るに攝氏七五度に熱しながら行ひたるに濾別することを得たり、而して四種に濾別し比重及び硫黄量を定めたり。

濾別順	比重	硫黄量
一	〇・八六九五	〇・一一%
二	〇・八八二〇	〇・二四四
三	〇・九〇二五	〇・一七九
四	〇・九〇四〇	〇・二九〇

試験法はフリーラース・アースを充填したる管内の上部より原油を注加し、受器内を減壓し濾別したるものとす、最初原油中に含有せられし硫黄量は〇・五四一なり、此結果に由つて見るにフリーラース・アースは硫黄を吸着す、濾別に供したるフリーラース・アースをエーテルにて浸出し、其油を抽出するに頗る濃重なる油を得たり。

ギルピン氏  
シヨネーベルグ氏



加州原油比重〇・八八九なるものを取りフーラー・アースを充填せる圓筒の下部より上部に向つて濾過せしめ濾別し左の分別油を得たり、且夫々其窒素含有量を測定したり。

濾別順	比	重	窒素量
一		〇・八二六四	〇・〇八%
二		〇・八四二一	〇・一一六
三		〇・八五二〇	〇・二八九
四		〇・八六一四	三・一五〇
五		〇・八七三七	三・三二〇

此結果に由り見るにフーラー・アースは窒素化合物を吸着するを知る、濾別の目的に使用せられたる圓筒内のフーラー・アースの上中下三部層を取り、其アース中に含有せられたる油を夫々抽出し其含窒素量を測定せるに

層	窒素量
上部層	〇・二〇五%
中部層	〇・四三〇
下部層	〇・九四〇

ベンジン及びパラフィン油の混合油を製し、同一法にて濾別し、前の如く上下層のアースを抽出し検したるに上部層にはベンジン少し、又オレフィン及びベンジンの含有量は強硫酸吸収法にて検したり、上部層には其三・七%なる

に下部層には三二・七%なるを見たり、又オレフィン族又は不飽和炭化水素の含有量は臭素置換に由つて測定したり、上部には二・七九%に下部層には一九・三五%なるを見たり。

要するにフーラー・アースにてベンジン族及びオレフィン族炭化水素を多く含有する原油を濾別する時は比重の増すに隨ひ是等の含量多量となる、即ちパラフィン油は隨意にフーラー・アースを通過す、(著者云ふ此報告の結論は前記と同じ多分報告者同一なるを以て二三回に互り同じく結論を發表したるものならん)

イ・グイセリン氏及びエム・ハウドリコー氏一九一三年の報告あり。

兩氏は白土攪拌法及び白土濾過法の二法を試験したり、アースに吸着せられたる油を回収するに(一)壓搾に由る事(二)水にて置換する事(三)ベンジンを以て抽出する事の三法を試みたり、結論に曰くフーラー・アースの油類に對する脱色作用は吸着及び吸収の結合作用に基づくものなり。フーラー・アース内に吸着含蓄せられたる油は粘力大に比重亦大なり、不飽和炭素は強く吸着せらる、石油を濾別する際最初の小部分は完全に脱色せられて出て来るも其後は著色せる不飽和炭化水素が混合して出て来るものぞす。氏等はルーマニヤ原油及び精製燈油、オクラホマ原油及び精製燈油等に就て脱色試験を行ひ且蒸餾殘滓及びワセリンの處理法等に就ても試験せり。

パーソンズ氏一九一三年報告中の一節を掲ぐれば左の如し。

酸性白土の一定量を濾別層に充填し置き上より石油類を通過せしめ、一定量を濾過する毎に其粘度及び比重を検したり、氏はスピンドル油一〇〇樽を用ひたり、粘度計はセーボルト氏を使用し、華氏七〇度に於て検したり、其結果を約すれば次の表の如し。(樽はパール)

グイセリン氏  
ハウドリコー氏

パーソンズ氏



	粘	度	ポ	ー	メ
最初よりの	二五樽分	二二四			二九・六度
同	五〇樽分	二四六			二八・四
同	七五樽分	二五八			二八・〇
同	一〇〇樽分	二五九			二七・八

石油類の脱色用として粒状アースを用ゆ、即ち一五—三〇メッシュのもの、及び三〇—六〇メッシュのもの、或ひは六〇—八〇メッシュのもの等を用ゆ、ワセリンに對しては粉末状を用ゆるを可とす、燈油に對しては少量の白土を使用す、パラフィン、ペトロラム、スピンドル油又は機械油等の脱色には濾過法を採用す、且つ濾過筒は加熱装置を具備するを要す、濾過筒は圓の底徑一五呎にして白土の充填は一〇噸—二五噸を容るるに足る、壓力を加へて石油類を濾過せしむ、最後に空氣を吹送して油を絞り出し、次に揮發油を注加し、更に蒸氣を吹送す。用ひざる揮發油は他に運びて蒸留し以て揮發油を回收す、濾過用に供したる白土は圓筒より取出し同轉爐に入れて赤熱に焙焼す、新たな白土一〇—一六%を附加して前同一に圓筒に收めて濾過用に供するものとす。(後章参照)

濾別に關する報告は大要前記の如し近年之に關する報告は少しと雖將來は之を或形式の下に工業的に應用し得るならんかとも考察す。

前記各研究者及び余の試験の結果を綜合すれば

酸性白土は原油中のパラフィン族及びナフテン族炭化水素を容易に通過せしむるもオレフィ

ン族炭化水素、硫黄化合物、窒素化合物、タール狀物質等は通過せしめず、(比較的の語なり)即ち前者より後者の吸著せらるる量大なり。

### 第三章 人造石油

人造石油

#### 第一節 魚油より石油

魚油より人造石油

余は「魚油より石油の製造實驗報告並に石油の成因に就て」と題し工業化學雜誌第二四編第二七五號(大正一〇年一月)に同じく其第二報を同誌二四編第二八六號(大正一〇年二月)又同號に「二—三植物油より人造石油製造實驗報告」を記載したり、斯法に使用する原料は酸性白土なりとす、詳細なることを此處に省略し唯其一實驗及び其酸性白土の魚油に對する反應作用等の概略を此所に記す。詳細は原報を一讀せられん事を望む。

實驗 鯨油四、〇〇〇珎を内容一斗の鑄鐵製試驗蒸餾釜に收め、酸性白土四、〇〇〇珎を加へ混合し更に其四、〇〇〇珎を添加し、石炭燃料にて乾餾す、最初其餾油を二種に收む。

第一餾油	量	比重	鹼化價	色
	一〇〇〇珎(〇・八〇七四)		一四・七九	紫褐(東山原油と同一)

第三章 人造石油



第二留油

七五〇号(〇・八二七五)

一六・八九

紫綠(西山原油と同一)

右兩者を併合したるものを乾餾魚油と稱す。此物は天然産原油に匹敵するものなり、魚油に對して四三・七五%に相當し、比重〇・八一六〇、鹼化價一五・一なり、此試験にありては收得量四三・七五%に止めたれども實際猶加熱を持続すれば五五%—七〇%を收むるを得るものとす。

右乾餾魚油の色は東山原油に酷似し螢光著しく暗紫褐色なり、比重〇・八一六〇にして強硫酸によつて吸収せらるる量一四・五%なり。

分餾試験 乾餾魚油五〇〇号を取り分餾試験を行ふ 其結果左の如し。餾收油量は各五〇号宛なり。

番號	色	比重	鹼化價
一	水白	〇・六九八四	〇
二	同	〇・七三二一	〇
三	同	〇・七五三二	四・一二
四	同	〇・七八七〇	七・三四
五	同	〇・八二〇五	九・五四

六	淡黄	〇・八三三一	九・八二
七	同	〇・八四八五	一八・三〇
八	同	〇・八六五五	二〇・六〇
九	黄褐	〇・八八五七	三四・一六
一〇	黑褐	〇・九二一一	三二・七一

劃溫蒸餾試験 乾餾魚油五〇〇号を取り劃溫蒸餾試験を行ふ。其結果左の如し。

番號	蒸餾溫度	餾出油量	色	比重	鹼化價	酸度
一	四五—七五度	二〇号	水白	〇・六八八五	〇・七〇	
二	七五—一〇〇度	二〇	同	〇・七三四六	三・八〇	
三	一〇〇—一二五度	一五	同	〇・七四七二	三・九三	
四	一二五—一五〇度	二〇	同	〇・七五七三	四・二七	
五	一五〇—一七五度	二二	淡黄	〇・七八一五	六・三二	
六	一七五—二〇〇度	二〇	同	〇・八〇五五	一一・三二	
七	二〇〇—二二五度	二五	黄	〇・八一八六	一三・八七	
八	二二五—二五〇度	二〇	同	〇・八三二三	一六・七〇	
九	二五〇—二七五度	二三	同	〇・八四七四	一九・三四	
一〇	二七五度以上	六一	黄褐	〇・八八六八		

右餾出油の内一五〇度以下の餾油分を揮發油分とし一五〇度—二七五度の餾油を燈油分と



なすときは

	餾油量(%)	比重	ボーム
人造揮發油分	三〇%	〇・七三一〇	六一・五度
同 燈油分	四四	〇・八一七二	四一・〇度
殘 滓 油	一六	〇・八八六八	二八・〇度
合計	一〇〇		

各種試験の後乾餾魚油の沸點と比重との關係を西山原油の夫と對比すれば左の如し。

蒸餾温度	乾餾魚油比重	西山原油比重
一〇一—一二五度	〇・七四一三	〇・七五一二
一二五—一五〇度	〇・七六〇四	〇・七八五四
一五〇—一七五度	〇・七八四一	〇・八一三五
一七五—二〇〇度	〇・八〇五三	〇・八三五一
二〇〇—二二五度	〇・八二二五	〇・八六一六
二二五—二五〇度	〇・八三四七	〇・八七八七
二五〇—二七五度	〇・八四六一	

乾餾魚油中には石油酸及び脂肪酸を夾雜するを以て單に右數字を以て彼是論議すること能はずと雖亦多少の參考に資するを得べし。邦産原油中臺灣産及び頸城産を除く以外の東山、

西山及び新津産原油は揮發油、燈油含有量等には相違あれども其炭化水素の沸點と比重との關係に於ては全然同一と云ふも可なることは余が嘗て報告したる處なり、由つて右表には是が代表として西山原油を記載したるなり、大體に於て論ずれば若し同一沸點間の餾出油を「分引」として揮發油又は燈油分を製造するものとせば乾餾魚油よりの製品は必ず西山又は東山原油よりの製品よりも比重小なるものを得べし、特に二〇〇度以上の蒸餾油に就て然りとす、此事實は人造揮發油及び人造燈油の製品試験に徴すれば一層明瞭なりとす。

**魚油より石油生成理論** 酸性白土は細微なる粉末より成り其體積に比し其表面積は非常に大なり、表面エネルギーの現象起り吸著作用強く行はるるものとす、随つて分解作用等を行はしむるに當りて所謂觸媒的作用を營むものと思はる、魚油の特有なる成分を一般に論ずれば飽和脂肪酸又は不飽和脂肪酸の混合グリセリドなりとす、魚油を酸性白土と混合し更に酸性白土を上層に添加して加熱乾餾するときは魚油は先づ分解して脂肪酸及びグリセリンとなるべし、而して此分解作用は恐らく酸性白土特有の含水珪酸礬土及び非晶質珪酸中よりの水分の爲め加水分解を惹起する結果なるべし、分解によりて生じたるグリセリンは更に分解してアクロレンの如き不凝縮瓦斯となりて逃散す。



一方分解によつて生成したる脂肪酸は醋酸の如き可溶性脂肪酸列、石油酸列、及び炭酸瓦斯を分離して何れも各種系列の炭化水素を生成す、其内重質炭化水素は更に上層被覆の酸性白土の灼熱面に接觸し丁度石油蒸餾釜内に起る分解作用(クラッキング)と同一にして而かも其數百又は數千倍の強烈なる分解作用を受けて輕質炭化水素即ちガソリン又はナフサ類に變化し是等は冷却管を通じて受器に凝縮收取せらるるものとす、是等の事實は魚油より得たる石油炭化水素内には比較的少量の不飽和オレフィン族炭化水素を包含するより見るも明かなりとす。

鯨油の中の脂肪酸の成分は辻本博士によれば左の如し。

- 一、飽和脂肪酸(パルミチン酸及びステアリン酸)……………約三〇%
- 二、低度不飽和脂肪酸(オレイン酸及びガトレイン酸)……………約六〇%
- 三、高度不飽和脂肪酸(鯨酸)……………約一〇%

今鯨油を分解する際に實際醋酸の如き可溶性脂肪酸、石油酸列及び炭酸瓦斯を發生せし事實に基き其炭化水素の生成化學式を推定すれば左の如し(勿論此以外に數多の分解作用起り魚油の一部は炭化せられて炭素となりて釜内に残留するにより左に示す推定式は全部の化學

は全部の化學反應を網羅する意味にあらざるなり)(詳細の化學反應式は此處に略す)

	醋酸類生成の時生成する炭化水素	石油酸生成の時生成する炭化水素	炭酸瓦斯生成の時生成する炭化水素
パルミチン酸 <sub>18</sub>	$C_{17}H_{34}$	$C_{17}H_{34+2}$	$C_{17}H_{34+2}$
ガトレイン酸 <sub>18</sub>	$C_{17}H_{32+2}$	$C_{17}H_{32}$	$C_{17}H_{32}$
鯨酸 <sub>20</sub>	$C_{19}H_{38+10}$	$C_{19}H_{38-8}$	$C_{19}H_{38-8}$

實驗に徴し醋酸類及び石油酸の生成量は少量なるを以て主要なる化學反應は炭酸瓦斯生成によつて炭化水素の生成する反應なりとす、大體に就て推定すれば飽和脂肪酸を主成分とする魚油よりは第一次生成物はパラフィン族炭化水素にして高度不飽和脂肪酸を主成分とする魚油例へば鯨油よりは第一次生成物はナフテン族炭化水素にして高度不飽和脂肪酸を主成分とする魚油よりは比較的水素に乏し $C_{17}H_{34} \rightarrow C_{17}H_{32} \rightarrow C_{17}H_{30} \dots$ の如き炭化水素を生成するものならん、鯨油より石油炭化水素を得る場合に其主成分がナフテン族炭化水素なるべしとの事實と能く相符合するを見る、オレフィン族炭化水素の多寡は蓋し分解作用の強弱に基くものと思はる。

純粹なるパルミチン酸又はオレイン酸を原料として前同様の方法にて酸性白土を添加して



乾餾する場合に果して如何なる系列の炭化水素を生成し得らるるかを決定するを要す、此の如き研究は將來大に生成理論に興味あるべし即ち魚油の成分に由つて石油の成分を異にすとの結論に到達すべし。

石油成因説

## 邦産石油成因説

余は以上の實驗に基き本邦石油の成因に就て左の如く推定するものなり。

- 一、本邦本土に於ける石油の根元は海産動物魚類なるべし。
- 二、海底に埋没せる魚類の遺骸より魚油の生成するは高壓、水又は腐敗作用等ならん、或地質年代にありて魚油は酸性白土の如きコロイド狀物質によりて混合被覆せられ地熱の爲めに乾餾作用を受け此處に石油炭化水素を生成するものならん、此際鹽水及び酸性白土の接觸加熱によつて生成せらるる遊離鹽酸及び鹽化アルミニウム等も亦特殊の作用をなして變化に與るものなるべし、是等炭化水素は斷層面又は龜裂面に沿ふて上騰し偶々含油に適する地層例へば砂岩層の如きに至るときは之に浸入し其處に新らしき油層を構成したるものなるべし。
- 三、エングララー氏の成因説によれば魚油よりの脂肪が高壓、高熱の爲に分解せられて石油を生成せるものなりとあれども余の方法による實驗成績とエングララー氏の得たる實驗成績とは殆んど其揮發油分及び燈油分等の收得量同一なる點等より見て石油の生成は高壓を要せざ

るも酸性白土の如き觸媒的作用を有する物質の現存に於ても亦生成するものを知るに至れり。

四、新潟縣に於て産する原油の内東山、西山及新津産原油はナフタン族炭化水素に屬し頸城、魚沼産原油は水素に乏し $\text{C}_{12}\text{H}_{22}$ 、 $\text{C}_{14}\text{H}_{26}$ ……の如き系列の炭化水素に屬することは余が嘗て報告したる處なり恐らく後者は高度不飽和脂肪酸を主成分とする魚脂肪より生成せるものなるべし。

五、余は今回の實驗により魚油より石油を製出する際に同時に石油酸を生成するものなることを發見したり、米國に於けるパラフィン族石油中には石油酸の含有量絶無なるか又は甚しく微量にして露國バクー産原油中には石油酸の含有量多量なるの事實は兩者其根元に於て著しく相違あるものならんと推定す。

## 魚油乾餾釜

實地に魚油より人造石油を製造せんとする場合に最も注意すべきは魚油乾餾

釜並びに築窯法にありとす、詳細の事は工業化學雜誌第二四編第二八六號(大正一〇年一月)に掲載せり。

魚油よりの硬化油も亦酸性白土を添加乾溜すれば人造石油を得べし。

## 第二節 大豆油より人造石油の製造法

大豆油より  
石油



山本研一氏

著者は「二―三植物油より人造石油製造實驗報告」と題し工業化學雜誌第二四編第二八六號（大正一〇年二月）に報告したる中に大豆油に關し極めて簡單なる試驗成績を發表し置きたり、今回山本研一氏此問題に就て精細なる實驗を施し早稻田應用化學會報第一號に報告せられたり、左に其の研究の概要を摘録す。

原料大豆油は滿洲産にして比重〇・九二四五、屈折率一・四七四〇（於二〇度）酸價一・一四、鹼化價一九一・三三、沃素價一三三・四（ヒューブル氏法）、酸性白土は新潟縣北蒲原郡川東村小戸産なり。

製造法は大豆油に酸性白土を混じ更に白土を被覆添加して乾溜する方法なり、白土添加量と乾溜油の收得率の關係は他の諸條件を同一にせるとき次の如し。

	大豆油量	白土添加量	收得率	溜油の比重	同酸價	同鹼化價
一	一〇〇銖	三〇〇瓦	四三%	〇・八二六一	八・九	一〇・五
二	同	二五〇	四五・〇	〇・八三〇五	一三・八	一五・六
三	同	二〇〇	四八・〇	〇・八三〇二	一三・六	一五・九
四	同	一八八	四九・五	〇・八三九九	一四・九	一七・三

	大豆油量	白土添加量	收得率	溜油の比重	同酸價	同鹼化價
五	同	一七五	四九・五	〇・八四一一	一六・七	一八・九
六	同	一五〇	五〇・〇	〇・八四三二	一八・六	二一・〇
七	同	一〇〇	六一・〇	〇・八五〇〇	三六・五	四〇・二
八	同	五〇	六六・〇	〇・八四四七	四二・一	四八・二
九	同	〇	八二・〇	〇・八五一一		六九・七

溜出油の收得率は酸性白土添加量の増加に伴つて減退す、而して添加量を増加するときは溜出油の品質は佳良となること明瞭なり。

乾溜當初溜出油の色は帶螢光透明美橙赤色なるも時を経るに従ひ暗緑青色に變じ天然産原油の色相に類似するに至る、原油は各種溶劑に孰れも能く溶解す、比重〇・八二〇―〇・八三〇（ボーメ四一度―三八度）屈折率一・四八〇内外、粘度レットウッド氏にて二〇度に於て三二秒同じく五〇度に於て二七秒なり、酸價五―二〇、鹼化價一〇―二〇、沃素價七〇―八〇なり、比重〇・八三〇、鹼化價二一・二〇乾溜油に就て其儘元素分析を施行せるに水素一四・三〇、炭素八四・一五、酸素一・五五%なり、發熱量を計算せるに一一、〇六六カロリーとなる、割温蒸溜の試験結果左の如し



計	一	二	三	四	五	六	七	八	九	一〇	一一	一二
九八・五五	一〇〇度以下	一〇〇度—一二五度	一二五度—一五〇度	一五〇度—一七五度	一七五度—二〇〇度	二〇〇度—二二五度	二二五度—二五〇度	二五〇度—二七五度	二七五度—三〇〇度	三〇〇度—三二五度	三二五度—三五〇度	三五〇度以上
九八・五五	一〇・〇一	八・一六	九・六一	六・〇五	四・五三	五・三二	七・二〇	五・七二	一一・九五	九・八〇	五・〇〇	一五・二八
	水	微	淡	黄	同	淡	橙	同	濃	同	同	黒
	白	黄	黄		橙				橙			褐
	〇・六九七九	〇・七四七五	〇・七八二六	〇・八一二〇	〇・八三六六	〇・八四六九	〇・八五五二	〇・八六四五	〇・八七二九	〇・八八九二	〇・九一七〇	

右の内一五〇度以下を揮發油分として一五〇度—二七五度を燈油とし二七五度—三五〇度を中性油分と假定するときは右の綜合結果は

揮發油分	燈油分	中性油分	殘滓重油	合計
二七・七八	二八・八三	二六・六六	一五・二八	九八・五五
〇・七四一六	〇・八三九八	〇・八九六九		
四・五	一七・三	一二・五		
五・八	一八・八	一四・〇		

大豆油五〇瓦白土添加量一〇〇瓦乾留の際發生せる瓦斯を分析せるに飽和炭化水素(メタンとして計算して)六四%、炭酸瓦斯三・二%、一酸化炭素五・四%、重質炭化水素一〇・四%にして四・五立の發生瓦斯を得たり、瓦斯の成分はエングラ―氏の魚油加壓乾留の際に發生する瓦斯の成分と異なり主としてメタン瓦斯なるが如し。

乾留油の成分は比重と沸騰點との關係及び割温蒸留清洗後の元素分析等によりて考察するに本乾留油の低沸騰點の分留油はパラフィン族炭化水素を主成分とするものの如し。

油脂類に酸性白土を添加乾留して石油を化生する際の生成機構に關しては白土の含有する水分には何等直接の關係あるなく單に油脂の熱分解作用によるものにして此くの如き分解作



用を惹起するものは酸性白土に特有なる吸着作用に基因す、即ち油脂は先づ白土に吸着せられ續いて加熱せらるるに及んで其結合の弱き部分より熱分解せられ各種の炭化水素に分解す、此際の變化に就ては先に小林博士の報告せられし處の炭酸瓦斯を發生する變化を主反應と認むることを得ず、余は乾留瓦斯竝に乾留油の成分に就て定量分析せる結果乾留時に於て溜出する水分は油脂中の酸素を水として放出する量と略相等しき事等より油脂類に酸性白土を添加乾留する際の主反應は白土の吸着に基き油脂中の酸素を水として溜出せしむるが如き熱分解作用なりと考察するものなり、此推定は酸性白土の代りに骨炭粉の如き吸着力大なるものを以てするも亦同様の變化あるより見るも疑ひなき點なりと考察す。(大正一一年一二月二〇日)

第三節 テレピン油より人造石油の製造法

著者は山口榮一氏と共同實驗し「テレピン油より石油炭化水素の生成に就て」と題し工業化學雜誌第二六編第四冊(大正一一年四月)に報告したり、其項目は(一)テレピン油と白土混合乾留試験(二)テレピン油主成分と脱水酸性白土混合乾留試験(三)白土を被覆したるテレピン油白土混合乾留試験(四)乾留油の成分(五)乾留時に於ける白土の作用(六)總括なりとす、此處には右(三)

テレピン油  
より石油  
山口榮一氏

(四)及び(五)の概要を記すべし。

供試テレピン油は極微黄色にして比重〇・八六四二、屈折率一・四七二五(於二〇度)沃素價三二五なり、又酸性白土は小戸白土にして豫め加熱脱水せるものを使用せり、毎回右二原料各一六五瓦を一立容技付フラスコに收め猶白土一六五瓦を以て被覆して乾留したり、之を一八回行ひたり、テレピン油使用量合計二九七〇瓦に對し乾留油二六五〇瓦を得たり、收得率八六・三%なり、乾留油は綠色螢光石油臭を帯べる黄色油にして比重〇・八七八八なり、之を三回に分ち劃温蒸留を行ひ左の平均結果を得たり。

	沸騰點	色	比重	テレピン油に對する收得率
一	三七度—六〇度	無	〇・七〇七九	〇・二七%
二	六〇度—七〇度	無	〇・七二二一	〇・一九
三	七〇度—八〇度	無	〇・七三八二	〇・三六
四	八〇度—九〇度	無	〇・七四八〇	〇・三〇
五	九〇度—一〇〇度	無	〇・七五二六	〇・四八
六	一〇〇度—一一〇度	無	〇・七六九九	〇・三二
七	一一〇度—一二〇度	無	〇・七八二〇	〇・四二



蒸溜失量	色	比重	收得率
一二〇度—一三〇度	無	〇・七九三三	〇・七〇
一三〇度—一四〇度	無	〇・八〇五四	一・一四
一四〇度—一五〇度	螢光	〇・八一七〇	二・九六
一五〇度—一六〇度	同	〇・八二七三	五・七八
一六〇度—一七〇度	螢光淡黃	〇・八三六二	一一・九二
一七〇度—一八〇度	同	〇・八四三九	一一・九一
一八〇度—一九〇度	螢光黃	〇・八五〇八	六・九七
一九〇度—二〇〇度	同	〇・八六〇八	六・二七
二〇〇度—二一〇度	同	〇・八七四九	二・二八
二一〇度—二二〇度	同	〇・八九〇〇	〇・七六
二二〇度—二三〇度	同	〇・九〇四〇	〇・七六
二三〇度—二四〇度	螢光濃黃	〇・九一三七	〇・五六
二四〇度—二五〇度	同	〇・九一三八	〇・七三
二五〇度以上	黃褐	〇・九七三七	二九・六三
合計			八六・三〇

以上の結果を綜合する時は

沸騰點	色	比重	收得率
揮發油分—(一五〇度以下)	水白	〇・七九〇六	七・一四%
燈油分—(一五〇度—二五〇度)	淡黃	〇・八四八〇	四八・九四
中性油及重油—(二五〇度以上)	黃褐	〇・九七三七	二九・六三
合計			八五・七一

前記第一三番の餾油の元素分析結果は炭素八九・二一%、水素一一・九八%、依つて乾餾油は著量の芳香族炭化水素を含有することを推定せり。

供試テレピン油は市販品を豫め分留し沸點一五八度—一六一度を集めたるものにして比重は〇・八六四二主要成分は  $C_{10}H_{16}$  なり、然るに乾餾油は初餾三七度終餾二五〇度なるが其大部分は一五〇度—一九〇度に集中す、是テレピン油の主成分  $C_{10}H_{16}$  に基因するものにして此點は夫の魚油又は大豆油より人造石油を生成する場合と大に趣きを異にし注意すべき點なり。前記分餾油に更に硝化及び硫酸清洗作用を施し全く芳香族及び不飽和炭化水素を除き殘餘の炭化水素に就き沸點と比重との關係を検し左の結果を得たり、猶參考の爲め小林が嘗て西山原油に就て試験したる結果を“On the Properties of Japanese Petroleum”と題し California



Derrick, Vol. I, No. Jan. 1909 に報告せる關係を併記す。

沸 點	テレピン乾餾油精製 硝化・清洗後の比重	西山蒸餾油精製 硝化・清洗後の比重
一五〇度—一六〇度	〇・八〇九七	〇・七九六五
一六一度—一六六度	〇・八一四一	〇・八二二四
一七〇度—一八〇度	〇・八二〇〇	〇・八二二七
一九〇度—二〇〇度	〇・八三〇四	〇・八三三二

即ち殆んど西山蒸餾油に合致す、猶バラフィン族とナフテン族炭化水素の沸點と比重の對照表に對照比較せば全く後者に近似するを知るべし。

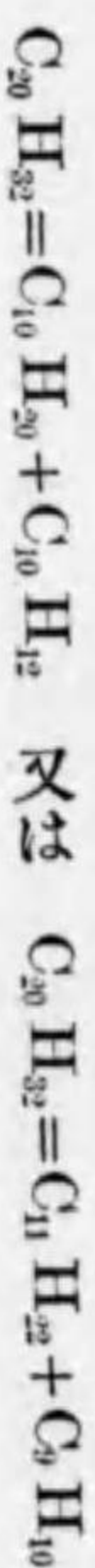
脱水酸性白土にテレピン油を加ふる際テレピン油は直ちに暗紫褐色を帯び同時に激烈に發熱す、此作用は通常の酸化作用なるか又は重合作用なるか興味ある問題なり。

前記の如くテレピン油乾餾油の五〇%内外は芳香族及び不飽和炭化水素なり、此生成は恐らく左記の反應式の如き分解作用に基くものなるべし。



即ちテレピン油はベンゾール又はトルオールの如き芳香族炭化水素及び低沸點のバラフィ

ン族炭化水素の二者に分解するものならん、又乾餾油の殘餘の五〇%内外はナフテン族炭化水素なるを見たるが是はテレピン油の主成分たるピネン  $C_{10}H_{16}$  カムファン  $C_{10}H_{16}$  等が重合して一半テルペン  $C_{10}H_{16}$  又は多層テルペン ( $C_{10}H_{16}$ )<sub>n</sub> に變化せるものなりと見るにあらざれば説明する能はざるなり、若し然りとせば次の如く分解するなるべし。



即ちテレピン油は先づ酸性白土の爲めに重合作用を受け然る後分解してナフテン族と特に水素含量少き不飽和炭化水素に化成せると考へらる。

余等が本研究をなしたる動機は松樹鋸屑と酸性白土の混合乾餾をなしたる際に石油臭を認めたるにあり、テレピン油と白土を乾餾して人造石油を化成したるは蓋し余等が最初なるべし、實驗の結果左の如き總括を得たり。

(一)テレピン油に脱水白土を混するときは烈しく發熱す、此作用は恐らく吸着に基く重合熱なるべし(二)テレピン油脱水酸性白土等量混合物を更に酸性白土にて被覆し乾餾するときには石油炭化水素を化成す(三)乾餾油の成分は芳香族及び不飽和炭化水素計五〇%内外、ナフテン族炭化水素約五〇%内外なるべし(四)酸性白土の作用を考察するに一面にはテレピン油主成分なるピネンの分解により芳香族を形成し一面にはピネンの重合を起し由つて生じたる多層テレピン類の分解によりナフテン族炭化水素を形成するものなるべし(五)被覆酸性白土の作用は重質炭化水素を輕質炭化水素に分解するにあり。

#### 第四節 松脂より石油及び其旋光性



松脂より石油

松脂と酸性白土を混和して之を乾餾する實驗を行はれたるは東京工業試験所において川合誠治氏、理化學研究所においては理學博士飯盛里安氏及び理學士鈴木鑛二氏なり、今此處には前者を記し後者は後章新有機溶劑ソルベンチンの章下に記載すべし。

川合誠治氏

東京工業試験所川合誠治氏は酸性白土と松脂を乾餾して石油を製造せられたり、報告は工業化學雜誌第二五編第一二冊(大正一二年二月)にあり、左に實驗の一―二と總括を抜萃す。細粉せる松脂と乾燥酸性白土の混合物を技付フラスコに入れ砂浴内に收め徐々に加熱す、熔融混合物の溫度約一六〇度に達すれば水分と共に油狀液を餾出す、溫度の上昇と共に餾出作用盛んとなり三五〇度附近に達すれば大部分の餾出を終る、此間約三時間なり、餾出油は水分を含有せる爲め稍白濁を呈す、石油臭あり、螢光著し、無水硫酸曹達にて脱水せるに外觀毫も市販燈油に異ならず、餾出水溶液の量は使用せる松脂の約一〇%にして酸性白土の使用量には關係せず、左に數回の實驗結果を表記すべし。

實驗番號	松脂(瓦)	白土(瓦)	松脂に對する 溜油重量%	外觀	比重	酸價	價	沃素價
一	五〇	二五	六三	稍綠色	〇・九〇二五	・	一・八	二五・九
二	五〇	五〇	五七	水白色	〇・八八九八	・	〇・九	二四・二

實驗番號	松脂(瓦)	白土(瓦)	松脂に對する 溜油重量%	外觀	比重	酸價	價	沃素價
三	五〇	一〇〇	四四	同	〇・八七五一	・	一	一
四	二〇〇	二〇〇	五七	同	〇・九〇〇九	・	二・二	二四・三
五	二〇〇	三〇〇	四二	同	〇・八七三九	・	〇・六	一九・〇

續いて乾餾油の性状及び成分乾餾殘滓及び餾出水溶液に就て實驗され總括として左の如く報告せられたり。

- (一) 松脂と酸性白土との混合物を乾餾して石油炭化水素を製造し得たり
- (二) 松脂と酸性白土との混合割合の如何に由りて生成油の比重沸點等に小異あり、收得率は原料松脂に對し平均約六〇%なり
- (三) 乾餾油は比重約〇・八八内外にして水分以外の夾雜物を含有せず、之を分餾すれば揮發油分約二五%、燈油分約七〇%を得
- (四) 硫酸處理及び元素分析の結果に依り乾餾油は大略次の如き成分を有することを知り得たり、不飽和炭化水素約一〇%、芳香族炭化水素約四〇%、ナフテン系炭化水素約五〇%なり。

**酸性白土を觸媒とせる人造石油の旋光性**

川合誠治氏は右題第一報を工業化學雜誌第二七編第三冊(大正一三年三月)に同第二報を同(大正一三年七月)に報告せられたり實驗報告の内一―二並に結論を左に抜萃す。

松脂に就ての實驗中の一を記す。

松脂一〇〇白土五〇〇の乾餾に依り得たる乾餾油を油浴に依り一五〇度以下を分取したる

人造石油の旋光性



に此物は左一・三度を示せり、一五〇度以上の油五〇珎をエングラ・フラスコに入れ一〇・五耗壓下に分留したるに

留出温度	留出量(珎)	外觀	比重	重	沃	素	價	サツカリメ タ―示度
一〇〇迄	三・〇	緑黄色						左 二・七
一〇〇—一五〇	一二・五	黄色	〇・九三三四					左 一・一
一五〇—一七五	七・〇	同	〇・九六八二					右 一・一
一七五—一八五	一三・〇	同						右 六・五
一八五—二〇〇	四・〇	同						右 九・五
二〇〇—二一五	六・五	同						右 一〇・〇
二一五—二二五	一・五	同						右 一二・〇
二二五—二三八	二・〇	赤黄色						右 一三・五

結論(第一報)以上行へる實驗に依り酸性白土を觸媒として羊毛脂(コレステリン含有物質)及び松脂より製せる人造石油にありては酸性白土の使用量を少量ならしむるか或は急激に加熱して分解を不充分ならしむる時は旋光性油を得る事明瞭にして其旋光性物質の分布等は頗るよく天然石油に類似せるを見る、是等の結果より考ふるに石油旋光性の主要原因をコレステリン及び其類似物質にのみ歸する事能はず、樹脂類も又同様これに關與せるものに非ざる無きやを想はしむ、殊に將來樹脂根元説の一般に承認せらるるに至らば本人造石油の旋光性は益有意義たるべきを信するも

のなり。

第二報はテレピン油に就て行へる實驗と葦切鯨肝油に就て行へる實驗報告なり、總括を其儘左に記す。

- 一 酸性白土を觸媒としてテレピン油より人造石油の製造に當りて左旋性テレピン油を使用せば生成油の高沸點留分は右旋性を示し右旋性テレピン油を使用せば左旋性を示すことを認めたり、酸性白土の使用量多量なるに従ひ生成油の旋光度は漸次減少し遂には非旋光性となる、而して孰れの場合にありても非旋光性部と旋光性部との境界は二〇度内外に存し旋光性物質の分布等は又能く天然石油の旋光性に類似せり。
- 二 不鹼化物(主としてコレステロール)含有量約五%の葦切鯨肝油を使用し旋光性油を得るや否やに就て實驗せる結果は此くの如き程度の量のコレステロールを含有する脂油よりは旋光性油を生成せざる事を知れり。
- 三 右の實驗結果は天然石油の旋光性物質がコレステロール及び其類似物質に原因するものに非ずして寧ろ樹脂或はテルペン類に基因するもの如く考へらるると同時に高等植物を以て根元とする石油の成因説に對し又頗る都合良き證左の一たると思考す。

### 二―三の樹脂より石油の生成

川合誠治氏は酸性白土とダムマー又はコーバルを乾留して石油を製造せられ「二―三の樹脂より石油の生成」と題し東京工業試験所報告第一八回第一號(大正一二年四月)に報告せられたり、結論左の如し。

ダムマー、コーバル、サンダラック其他殆ど總ての天然樹脂は酸性白土と混合して加熱すれば石油炭化水素を化成し該石油炭化水素は何れもナフテン系炭化水素を主成分として不飽和芳香族兩炭化水素を含有するものなるを認めたり。



川合誠治氏は其後實驗を繼續せられ「松脂より石油の製造に就て(追補)附コーバル油の新利用法」と題し工業化學雜誌第二六編(大正一二年一二月)に報告せられたり、大要左の如し。

酸性白土の使用量を増すに従ひて餾出油量を減少し又比重、酸價及び沃素價を低下す、又餾出油の揮發油分の含有量を増すも其初餾温度には殆ど變化を及ぼさざるを知る、又餾出油中の不飽和及び芳香族兩炭化水素の含有量を減じ反對にナフテン系炭化水素の含有量を増加する事を知る。

餾出油の揮發油分及び燈油分に就て實驗の結果二〇—二五〇度に於ける餾出量最大にして油の五三%に相當す、揮發油分は品質良好なるを以て揮發油として凡ゆる用途に供する事を得べく燈油分は芳香族炭化水素の含有量大なれば充分の精製を行ひたる後燈用に供するを得べく其他の用途に就ては更に研究を行ひたる後にあらざれば斷言し難し。松脂の主成分はアビエチン酸なり、川合氏は先づステイル氏の方法に従ひて松脂よりアビエチン酸を採製し此物と酸性白土の混合物を乾餾實驗されたり、此結果アビエチン酸より生成せる石油は松脂より得たるものに比し其性状を殆ど同じくすれども芳香族炭化水素の含有量は著しく少なるを知ると。コーバル油の新利用法として同氏の報告は別に記載す。

### 第五節 スクアレン及びコレステリンより石油の生成

スクアレン  
コレステリン  
川合誠治氏  
小林脩明氏

東京工業試験所川合誠治氏及び小林脩明氏は「スクアレン及びコレステリンより石油の生成」と題し東京工業試験所第一八回第一號(大正一二年四月)に報告せられたり、結論左の如し。

- 一 スクアレンに酸性白土を添加して加熱するときは石油炭化水素を化成す、該石油炭化水素はナフテン系炭化水素を主成分とし比較的少量の芳香族炭化水素及び不飽和炭化水素を含有す。
- 二 コレステリンよりも右と同様にして石油炭化水素を化成す、該石油炭化水素も亦ナフテン系炭化水素を主成分とすれども其低沸點にはパラフィン系炭化水素を混合するを認めたり、少量の不飽和炭化水素を含有すれども芳香族炭化水素は存在せざりき、エングラー氏等に依りて提唱せられたる石油の旋光性は本生成油につきては之を認むることを得ざりき。

### 第六節 硬化油より人造石油

硬化油より  
石油  
山口榮一氏

著者は山口榮一氏に硬化油と酸性白土とを混和し之を乾餾する實驗を依頼したり、得たる結果の一部左の如し。

供試硬化油は合同油脂工業の製品にして白色牛脂様固體なり、比重〇・九二九二、融點三九度二分、鹼化價一九一・二なり、毎回三〇〇瓦の硬化脂を内容一立の鐵製フラスコに收め五〇度附近にて融解状態になせる後六〇〇瓦の酸性白土を添加し直に乾餾に付せり、初めは湯煎にて加熱し後に初めて直火にて加熱せり、五回の乾餾實驗成績左の如し。

實驗回数	色	比重	得量(瓦)	得率%
一	淡黄色	〇・八〇六三	一八二	六〇・七



五	四	三	二
同	同	同	同
〇・八〇六三	〇・八〇七三	〇・八〇五五	〇・七九九二
一七五	一七五	一六四	一七二
五八・三	五八・三	五四・六	五七・三

乾餾油の色は右表記載の如く淡黄色なるも直ちに綠色螢光を帯ぶるに至り一日放置後は孰れも暗褐色を呈す。

毎回二五〇瓦を取り分餾試験を行ふ其平均結果左の如し。

(三) (二) (一)	平均得率	比	重	屈折率(20度)	鹼化價
一五〇度以下	一八・五%	〇・七一四二	一・四五一五	三〇・一	
一五〇度—二七五度	四五・六	〇・八〇五六	一・四六五〇	一九・五	
二七五度以上	三五・三	〇・八五五三	一・四七三四	一七・二	
失量	〇・六				

乾餾油の平均得率を六〇%とすれば硬化脂に對す(一は一・一・一% (二は二七・四% (三は二一・二%なるべし。

#### 第四章 石油分解法に酸性白土の應用

著者は魚油に酸性白土を添加し之を乾餾して輕質揮發油分を包含する人造石油を得其操作を考察したる結果其際生成する處の重質油は上層に添加現存する赤熱白土の爲めに分解作用を受けて揮發油分に化成するものなるを見たり、由つて此現象を應用して原油又は殘滓原油に酸性白土を添加し之を乾餾すれば此處に分解作用 (Cracking) 起り揮發油分を收め得べきを確信し之に向つて數多の實驗を施行したり、其結果未だ工業的に之を實施し果して有利なりや否や疑ひなき能はざりしも斯法に關する特許を出願したり、又一面寶田石油株式會社佐藤健三氏及び飯高信男氏等を煩はし半工業的實驗を依頼したり、又早稻田大學應用化學科に於ては原達一氏此實驗を施行し詳細なる報告を得たり、然るに特許出願の後一—二ヶ月にしてシーレ氏 (C. F. Thiele) 一九二〇年九月の報告に達し著者に先だち同一の考案を提出せられたるを以て特許は承認せられざりし、著者等の實驗報告あるも今此處に省略し左にシーレ氏の報告を摘記すべし、シーレ氏の考案せられたる經路興味あり、氏はスコットランド産頁岩油に就て研究せられ其頁岩を分析せる結果左の定量分析結果を得其岩石は頗るフリーラース・



アースの成分と類似せるを見頁岩油の乾餾に際しフーラー・アースは重大なる任務をなすものにあらずやと観取せられたるなり。

頁岩分析の結果は左の如し。

珪酸	五八・三八%	礬土	一五・四七%
酸化鐵	六・四九	石灰	三・一二
苦土	二・四五	酸化ナトリウム	一・三一
酸化カリウム	三・二五	水分	一・三四
一一〇度以上の水分	三・六八		

外にチタン、燐及び硫黄の微量を含有す。

氏の報告は非常に長きものなるも其大要を簡単に記す。

比重〇・八四二の原油に等量のフーラー・アースを加へ逆流冷却器を付し六時間一〇〇度に煮沸す、原油は最初不透明褐色なるが次第に淡綠色を呈するに至る、アースと分離して割温蒸餾に付するときは揮發油を收むることを得べし、ガソリンの收得量は原油の性質によりて異なれども大體一一％―四三％増加するを見る、而して此分解作用中一％―三％の水を形成す、恐らく原油中に現存せる酸素化合物の分解によつて形成せられたるものなるべし、此水分に就て檢するに遊離硫酸、ナフテン酸及び窒素化合物を含有す。  
ガソリンを以て分收せる殘滓白土を洗滌し次に四鹽化炭素を以て所含炭化水素を抽出するときは其油分は原油に對し九・八％に相當すべし、猶其物に就て詳細に檢せるにフェノールの化合物八・八二％、黄色樹脂物〇・二〇％、黑色アス

パラフィン  
蠟

川合誠治氏

ファルト質化合物〇・九六％なりとす、此フェノールの化合物は恐らくヒドロ・オキシ・ナフテン類ならん其化合物は



右の作用更に進行するときは水を形成するものならん



(Petroleum Age 7, No. 9, 45—47, Sept. 1920)

パラフィン蠟の分解

川合誠治氏はパラフィン蠟に酸性白土を添加し之を乾餾する實驗を行はれ其實驗結果を工業化學雜誌第二六編第三冊(大正一二年三月)に報告せられたり、第一はパラフィン蠟に對する酸性白土の添加量を種々に變更して分解したる試驗、第二は分解油の成分に關する試驗、第三は反應後の殘滓に對する試驗、第四は原油の蒸餾殘滓に對する試驗、第五は高熱したる酸性白土に依る分解試驗なりとす。

右第一の實驗の結果は左の如し

實驗 番号	石蠟 量對	抽出 重量	比 重	沃 素 價	ガソリン 含有率
一	一倍	四一・三八%	〇・七二三九	三五・八	四七・五
二	一倍半	八一・六	〇・七二二五	三三・九	五二・〇



三	二	六四・五	〇・七〇八七	二三・九	六四・〇
四	三	倍	〇・六八七七	一二・九	八〇・五

比重は總て一五度(水四度)とし沃度價はウィイス氏に據り試料一銖(比重より重量を算出す)を取り一五度にて一時開放せり、表中ガンリン含有分は一五〇度までの溜出油分なり。第二の實驗の結果本分解油はパラフィン系炭化水素より成るものなりと断定せられたり。

第三の實驗の結果パラフィン蠟は酸性白土の爲に一種顯著なる分解作用を受けて輕質炭化水素を生成し炭素を遊離する事明かにして其反應は次の一般式によると見て可なるべしと。



要旨 酸性白土はパラフィン蠟に對して強力なる接觸劑として作用し輕質石油を化成せしむ、該輕質石油はパラフィン系炭化水素より成り少量のオレフィン系炭化水素を含有す、パラフィン蠟に對する酸性白土の添加量を増すに從ひて分解作用よく行はれ生成油中のガンリン含有量を増大す、酸性白土は約一四〇度に於てパラフィン蠟に作用す、又酸性白土を約二〇〇度以上に加熱する時は漸次其分解作用を減退す。

工學士原達一氏は分解用重油に酸性白土を添加し之を乾留する實驗を行はれたり、供試重油は日本石油株式會社柏崎製油所分解用重油にして比重〇・九一五三(ポーマ二三度一分)のものなり、其成績の一部のみを示し他は略す。

原達一氏

白土添加量	揮發油分一五〇度以下	燈油一五〇度—二七五度分	輕油二七五度—三二五度分
〇	〇・九%(〇・七五八四)	一八・五%(〇・八四二三)	二七・三%(〇・八九四三)
半	六・九(〇・八一三一)	三一・九(〇・八六七〇)	三六・七(〇・九〇一二)
同	八・三(〇・八一五三)	四二・二(〇・八五九九)	
一	九・三(〇・八一五七)	四二・二(〇・八五八四)	
二	一四・〇(〇・八二三五)	五〇・〇(〇・八七九五)	
二	二〇・〇(〇・八三八五)		
三	三〇・〇(〇・八三七三)		

氏は猶硬質硝子管中に粒狀酸性白土を充填し之に重油瓦斯を通過せしめて分解する實驗其他詳細に互り實驗せられたり。

要するに重油の分解蒸餾に當りて酸性白土は一種の觸媒作用を有するものにして重油に酸性白土を混和し更に白土を以て被覆添加し之を乾留する時は著しく低沸點を有する油量を増加するものなるは明らかなり、石油成因に關しても興味ある問題なるべし。

第五章 天然瓦斯よりガンリンの採收

天然瓦斯よりガンリンの採收



池田菊苗氏  
岡澤鶴治氏  
海老原宗太  
耶氏

理化學研究所池田菊苗博士、磯部甫氏、岡澤鶴治氏、海老原宗太郎氏はアドソールを使用して天然瓦斯よりガソリンを吸著採收する方法を提唱せられ之に關する報告を理化學研究所彙報に掲載せられたり。

アドソールを能く乾燥するために二〇〇度に加熱し之に空氣を少量宛送り全く乾燥したる處にて取出し充分に冷却して後天然瓦斯又は石炭瓦斯を送り込むときは揮發性の油を吸著す、其割合は水の時と同様油の蒸氣を充分に含有し居れば夫丈吸著量は増加す、普通の瓦斯中には油の蒸氣の外に水蒸氣も同時に含有せらる、其水蒸氣も同時にアドソールに吸著せらるべし、之を實驗するには濕りある瓦斯と油の蒸氣を含有せる瓦斯を混じて其吸著の割合を見るなり、或時間吸著せしめたる後加減して揮發油と水分を驅逐し水分は之を鹽化石灰に吸著せしむるものとす、此結果によるに油と水とは各無關係に吸著せられ入れ替る事なし、然れども相異なる油の蒸氣は最初輕質油分吸著せられ次第に重質油分と置換せらる、是れは油が溶解するによる云々。

詳細理化學研究所彙報にあれば此處に省略す。

石油脱色劑  
歴史

## 第六章 石油脱色劑の變遷

一八一一年ヒニョー氏(Fignier)は初めて石油類の脱色劑として骨炭を使用したり。  
一八二八年に至りデュモン氏(Dumon)は粒狀骨炭を脱色劑として使用し使用骨炭の回收法を考案し、ポール氏(Paul)に由つて實行せられたり。

次に磷酸石灰約八〇%炭素約一〇%炭酸石灰八%等より或一種の脱色劑を考案せるものあり。

一八六七年ホッホステッター氏(Hochstetter)は赤色血鹵鹽殘渣を脱色劑として推賞せり。其成分は左の如し。

炭素	一九・二〇%	鐵及び礬土	一三・八三%
石灰	一四・八二	不溶解分	一三・六五
珪酸	一二・八四	無水硫酸	九・九〇
水分	一一・八七	炭酸	三・〇五
礬土	〇・九四		

一八七三年スミス氏及びフィールド氏(Smith and Field)は人工的珪酸即ち水硝子溶液に鐵



及び滿俺の鹽類を加へて得たる沈澱物を脱色劑に推賞したり。

一八九〇年ステルン氏 (Stern) は化學的に製造したる純粹なる珪酸を石油の脱色劑として使用するの特許を得たり。(英國特許七、一四二號)

同年サウダー氏 (Sander) は鼓風爐より生ずる爐滓を加工して一種の脱色劑を得たり。(獨國特許一一、九五二號)

一八九二年ジー・ダブリュー・スコレー氏 (G. W. Scollay) は磁鐵礦又は褐炭礦を礪砂又は鹽化石灰と處理して一種の脱色劑を得たり。(米國特許四七四、八六四號)

一八九三年フロリダ州クインシー地方より産出する珪酸アルミニウム・マグネシウム鹽を發見し、之をフローラス・アースの如く思惟し、石油脱色用に供したり。

一八九五年以降初めて眞成のフロリダ・アースを發見し、石油工業に應用するに至れるものの如し。即ち一八九五年の産額は六、九〇〇噸にして一八九八年には一四、八六〇噸との報告あり、然れどもフロリダ・アースの廣く用ひらるるに至りしは一九〇〇年以降なりとす。

一八九八年ヒル氏 (Hill) は一種の可塑性に富む粘土を脱色用に供するの特許を得たり。(英國特許七、八〇八號)

一八九八年エルント・レーエ氏 (Ernt Røye) は煨焼したる鹽化石灰を脱色用に供するの特許を得たり。(獨國特許一〇五、六七一號)

一九〇〇年オー・ヘルレル氏 (O. Heller) は焙焼マグネシヤを脱色用に供するを主張せり。

ヒルツェル氏

一九〇四年フロリダ・アースに關するヒルツェル氏の報告は左の如し。

フローラス・アースはフロリダ州に産す、半メートル乃至四メートルの層を成して現はる、砂層の上腐蝕壤土半メートル、粘土層半メートルニメートルの層の下に現存す、原土其儘は水分を帯ぶる綠色土なり、撰土して土砂を別ち、薄層に陳れて乾燥するときは五〇%の水分を失ふ、而して白色粉となる、此製品は猶一五%—一八%の化合水を有す、最後に水車にて粉末になし、數種の篩にて篩別す、製品は中性にして白色、綠色又は黄色粉末なり、非常に吸濕性なり、其成分左の如し。

珪酸	五六・五三%	礬土	一一・五七	苦土	六・二九
酸化鐵	三・三二	石灰	三・〇六	アルカリ	一・二八
水分	一七・九五				

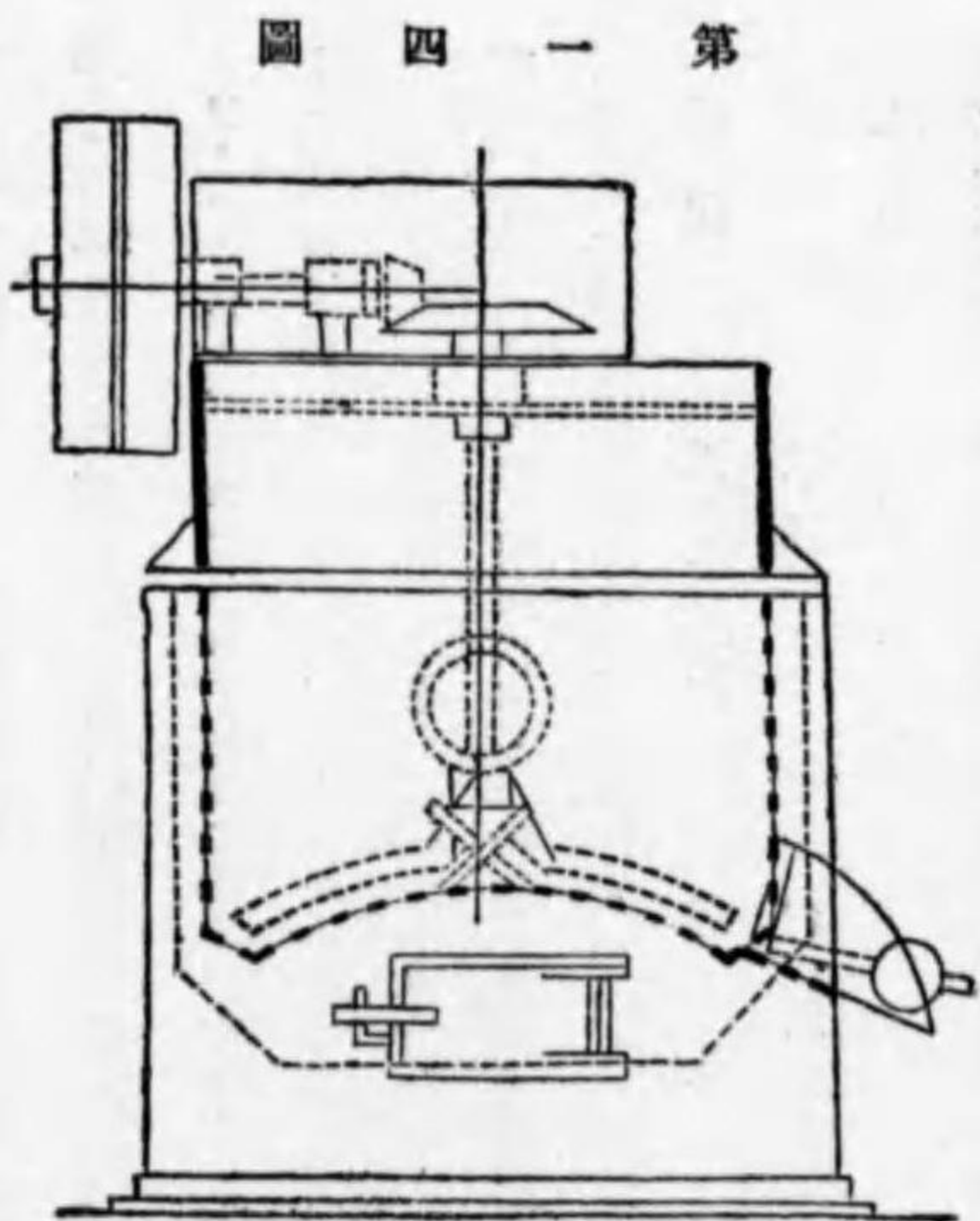
之を脱色用として使用する前に乾燥するを要す、此乾燥は出來得る丈空氣と遮斷せる特別なる裝置にて行はる、而して絶えず攝氏三〇〇度—五〇〇度に於て攪拌加熱す。(第一五圖)然る時は粉末は灰青色と變ず、斯る状態に達するときは混合水及化合水を失ふ、通例の場合には攝氏一二〇度に加熱して水分を去りて使用す、製品の脱色力佳良ならざるときは前記の如く高温に焙焼するを要するなり、油の脱色用として使用する場合には豫め如何なる温度にて處理する事必要なりやを試験するを要す、輕質石油例へば燈油及びワセリン油の如きは完全に攝氏一二度—一七度にて脱



色せらる、重質石油例へばシリンドル油の如きは攝氏一四〇度―一五〇度にて処理するを要す、アースの使用量は三―五%とす、又は七―一〇%に上る事あり、硫酸にて処理したる後の硬質パラフィン(Arsenite)はアース一・五―二%にて完全に脱色せらる、處理法の如何に由つて又アースの効力に差あり、濾過法は最も簡單にして廣く行はる、然れども濾過層四三〇耗に達するときは油通過せず、随つて粒狀白土を使用するを要す、又濾過は外部を温めながら行ふ装置を可

とす、混合法も亦用ひらる、此法は油に適量のアースを入れ二〇分間適當の温度に保ち攪拌混合の後静置し後壓濾器にかけて油を搾出するにあり、廢棄白土は攝氏四〇〇度―五〇〇度に加熱し汚暗灰色となし、之に新らたなる白土一五―二〇%を附加し再び使用に供するものなり。

最新刊「米國石油工業」のフリーラース・アースに關する記載は左の如し。(Bacon and Hamor: The American Petroleum Industry Vol. II. 1916)



白土乾燥機

フリーラース・アースの一種は油を以て吸收せらるる時一時に發火する事あり、大に注意を要す、グイセリン及びハウドリコード氏(Guisein and Haudricourt)説に由ればアースに最も高き脱色力と與ふるには完全に加熱乾燥するを要す。濕氣あるアースは單に油を吸收するのみにて脱色するものにあらずと、エム・セー・ウエルシェ氏(M. J. Wash)

は一九一五年十一月合衆國特許一、一五九、四五〇號にて一特許を得たり、此方法は原土を溫鹽酸にて處理しアース内に含有せらるるアルカリ・アース化合物及び他の不純物を溶解し去り、後之を熔融し焙焼し洗滌し、脱色力を増進するにあり。

グレイフェ氏  
ウエスソン氏  
パーソンズ氏

グレイフェ氏(Grife)は攝氏四〇〇度位の高熱に加熱し其化合物を驅逐する事に由つて其脱色力大に發揮せらるる事を獨逸國シレシア産アースに就て檢したりと報告せり、(Petroleum, 3, 1907) 然るにウエスソン氏(Wesson)氏は曰く化合物を全部驅逐するときは礦物油の場合には明らかならざれども植物油の場合には有效ならざる事を確めたりと、(Min. Eng. World, 37, 667) 然るに又パーソンズ氏(Parsons)は化合物の有無は凡てフリーラース・アースの脱色力の緊要なる因子にあらず、如何となれば或物は水分を驅逐するも前同様に脱色効果に變化なきあり、或物は水分を驅逐するときは全く其脱色効果を消失するものあればなりと。

一九一〇年フリーラー氏(Taylor)は粉末狀石灰質砂岩を焙焼する事に由り脱色劑を得たり。  
(英國特許二〇、四〇九號)

ゴウチエ氏

一九一五年ゴウチエ氏(Gautier)は粉末狀ボーキサイトを焙焼して石油脱色劑を得たり。

石油精製に於ける吸著劑と題しカウフマン氏(H. I. Kaufman)の報告あり最近一九二四年なり。

酸處理粘土(Acid treated Clay)は一般に石油工場に於ける接觸濾過法(Contact filtration)に應用せらるるに至れり接觸濾過法と云ふは油に粉末白土を混和し加熱後濾過機にて油を絞り出す法を云ふ。

加州粘土ハロイシット(Halloysite)ハイロライト(Pyrophyllite)及びモントモリロナイト(Montmorillonite)

第六章 石油脱色劑の變遷



等は脱色力に乏しきも酸處理を施すときは脱色力に富む處の白土に變化す、珪酸ゲルはガソリン及び燈油の精製用として使用せらる、蓋し所含硫黄化合物を除去し或範圍迄はパラフィンを除去し得て其凝固點を低下し得ればなり、又乳化を起す處の化合物をも除去するを得ればなり、アースは一般に二六〇度—四九〇度に加熱す、此操作を焼入れ (Temperd) と云ふ、然れどもアースの種類によりては加熱するときは全く脱色力を失ふものもあり。

ガソリン又は燈油分を精製するには通例攪拌槽内に油を収め之にアースを加へ空気を吹送して攪拌す、靜置法又は濾過機によりて油と白土とを分離するものとす、燈油又はコルザ油の精製には之をして粒狀フローラス・アースを充填せる濾過筒を通過せしむ、而して比重によりて品位の異なる油を分収するを得、接觸濾過法にありては粉末アースを使用す、此場合は製品は一樣一種に限らるべし、最も微細なる酸處理白土は同粉末度のフローラス・アースに比して數倍の脱色効力を有す、接觸時間と吸着力との曲線はロガリズム的なり、油をして粒狀白土を通過せしむる場合にはフロイントリフヒ氏の吸着現象に従ふ。

機械油は最初化學的處理を施し次に吸着劑にて處理する事多く行はるるに至れり、油をポンプにて攪拌槽に収め粘土を入れて攪拌機にて攪拌す、一〇分—一五分間、一二〇度—一八〇度に温む、粘土中より蒸氣を發生することは攪拌を助くるの効と酸化を防ぐ効とあり、油は温き内に濾過するものとす、濾過筒の下より上に油を押し上げて濾過する方法を採用すれば粘土の脱色力は殆んど二〇%増すを得べし、廢棄白土は之を五四〇度—七六〇度に焙焼して再用す、蒸氣精製機械油ストックを濾過するときは種々の比重粘力の機械油を分収するを得べし云々。

獨逸産フローラス・アースに就てはグレーフェ氏の實驗報告あり、氏は獨逸産とフロリダ・アースを比較し結局獨逸シレシア産フローラス・アースは脱色効力フロリダ・アースに及ばざ

グレーフェ  
氏

ることを報告せり、氏の供試品は燈油、ワセリン油、パラフィン油、セレンシン等なり、(Dr. F.L. Graefe, Chem. Revue, 1908, 13) 詳細なる譯文は「酸性白土」第二版に記載し置きたるも今此處に省略す。

之を要するに從來石油又は油脂の脱色用として各種の物提供せらると雖現今最も一般に賞用せらるるは蓋し酸性白土なるべし、而して酸性白土としての必要なる條件は左の如くなるべし。

- (一) 一定の色合迄脱色するに要する使用量の少き事。
- (二) 沈澱法に由る場合には速かに均一に沈降して油液澄明なるべき事。又攪拌法による場合には濾過し易き事。
- (三) 油の失量少き事
- (四) 白土より油を回收するに當り容易なる事。
- (五) 價格の低廉なる事。

一九一八年アンドリュー・カムプベル氏著「石油精製法」中には日本酸性白土なる名稱を採用せられたり。(Andrew Campbell: Petroleum Refining, 1918, Page 66, 162)

氏は今日廣く使用せられ居る石油脱色劑は

骨炭 (Charcoal)

日本酸性白土 (Japanese acid clay)



フルーラス・アース (Fuller's earth)      ボーキサイト (Bauxite)

四種なりと記し、ボーキサイト粉末(弱赤熱度に熱し結合水を驅逐したるもの)は特に石蠟の脱色劑として頗る有効なるを説き之を使用するスコット氏装置を掲げ居れり、製油業者の参考に資すべきものなり、ボーキサイトを脱色劑に使用する方法は一九〇八年フールド及びゴルドン・サラモン氏(J. J. Hood and A. Gordon Salmon)の英國特許一六、六一七號なり。

目下ボーキサイトを脱色劑を製造發賣するは英國グラスゴー市西チヨルジ街一七五番オイル・レファイニング・インプロフメント・コムパニー (Oil Refining Improvements Co., Ltd., 175 West George Street, Glasgow) なりと云ふ。

ボーキサイトの主成分は含水酸化アルミニウム  $[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ ,  $[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  又は  $[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  等なり、果して石油脱色劑として有效なりせば又興味ある問題なりとす、速かに是れが研究に著手せざるべからずと思惟す。

著者本年五月印度産ボーキサイトを入手し之を焙焼し、粉末にし、篩分し、分解油及び鯨油の二種に就て其脱色力を最も精密に我酸性白土と比較し、其結果ボーキサイトの脱色力は到底我酸性白土に及ばざる事を認めたり。

### 脱色劑の名稱

近來種々の名稱を付し石油、油脂其他の脱色劑として販賣するもの多きに至れり、單に其名稱のみにては果して如何なるものかを識別し能はざるもの多し、左に其三―四を説明すべし。

一 ロイド・リアゼント (Lloyd's Reagent) はフルーラス・アースの別名なり。

脱色劑の名稱

ロイド・リアゼント

酸處理粘土

二 フロリデン (Floridin) フロリダ・アースの別名。

三 酸處理粘土 (Acid treated Clay) 近時俄かに米國に於て石油精製脱色に非常に有効なるが如く宣傳せられつゝあり、工學士佐藤健三氏の好意に依り見本を入手せり、最近の報告によると此物は加州産モントモリナイト(?) (Montmorinite) を天日乾燥し一〇〇メツシに篩分し鉛内張りの容器に收め二五%の硫酸と生蒸氣とを以て處理し最後に充分に水洗ひし粉末になしたるものなりと云ふ。(本篇附記参照)

四 トンシル (Tonsil) 英國

五 フランコナイト (Franconite) 英國

六 シリトニット (Silikonit F and F. S) 獨逸

七 ババリット (Bavavit) 獨逸

八 ボーキサイト (Bauxite) 前出

九 シリカゲル (Silica gel)

一〇 ヒルター・セル (Filter Cel)

一一 ダルコ・カーボン (Dalco Carbon)



一二 ヒルトロール (Filterol)

一三 ベントナイト (Bentonite) ベントナイトに就て第一版酸性白土に於ても少しく記載したり、最近稍詳細なる報告に接したるに付き左に記して参考とす。

ベントナイトは淡黄色乃至淡橄欖綠色を呈す、蠟狀光澤あり、非常に微細の粒子より成る、濕潤したるものは石鹼様觸覺あり、水中に投ずればゼリー狀を呈す、其容積の二倍量の水を吸収す、水を吸収するときは重き硬き不透過性物質となる、土壤中に現存するときは農作物の生育を妨ぐ、道路に敷堅むることを得、ベントナイトは各種の方面に使用せらるべし(一)製紙工業には充填材(二)纖維工業にも充填材一般に陶土の代用として適かに勝れり(三)石鹼原料(四)ゴム工業に於けるヒルラー(五)製革工場用(六)蓄音器用(七)石膏付加材料(八)絶縁物添加用(九)窯業(一〇)硬水を軟水に變化する材料(一一)按壓膏の原料(一二)印刷用インキ(一三)フーラー・アース代用品等なり。(Chem. Met. Eng. Oct. 29, 1923) ラドゥ氏 (R. B. Ladoo) 一九二二年の報告に依れば左の如し。(Bur. of Mines, Repts of Invest. No. 2280, 5. 1921)

ベントナイトは成分不定の粘土物質中に屬す、其特長は其内の五十一〇%の成分が容易にアルカリ及びアルカリ土類により置換せらるることにあり、非常に微粒子より成立す、吸着力強し、膠狀物質なり、硫酸石灰を含有する水をして此層を通過せしむるときは軟水に變化す、ベントナイト八種の平均分析を擧ぐれば左の如し。	珪酸	五四・〇〇—六三・二〇%	礬土	一一・八四—二六・五八%
	酸化鐵	二・四六—三・九七	石灰	〇・五九—四・九四
	苦土	一・〇一—三・二四	酸化カリウム	〇・〇—二・三四

酸化ナトリウム

〇・六六—四・三三

其主なる用途はアンテ・ヒロジステン及び醫藥の製造原料、石膏壁紙、石膏硬化遲緩劑、製紙又は石鹼充填用、菓子調合材及び石鹼代用品等なり。云々。

別の報告に依るにベントナイトの産地は西方加奈多にしてコロイド狀粘土なり。

### 第七章 石油工場に於ける白土應用

#### (一) 米國石油工場

獨逸石油學大學ホルデ教授 (Prof. Holde) 一九二二年紐育市に開催せられたる萬國應用化學大會に出席し且東部各州の製油所を視察し製油法に就て記述せられたり、全文を此處に譯報するときは大に製油業者の資料たるべきも此處には唯白土に關する分のみを摘録することとなせり。

ベヨン製油所(スタンダード石油會社)(The Bayonne Refinery) 一日の製油力四萬樽<sup>バレル</sup>なり、世界中第二位の大製油所なり、油類及びパラフィンより分離したる油分の精製には凡て粗鬆なるフーラー・アースを使用す。

アトランチック製油所(ヒラアルヒヤ)(The Atlantic Refinery) 一日の製油力三萬樽なり、燈油及器械油の精製にはフーラー・アースを使用す、第一の蒸餾にて燈油及び中油分を餾出せしめたる後之を再蒸餾に付するなり、蒸餾釜は水平なり、蒸餾塔は大なるものにして完全に分解を妨ぐの裝置を具備す、再蒸餾を経たる釜殘油は即ち重質器械

米國石油工場  
の白土應用

ホルデ氏



油及びシリンドル油の原料たるべき暗黒濃重油なり、猶粘力及び引火點を考察して更に蒸留して輕質分を驅逐することあり、釜殘油はフリーラース・アースにて濾過す、然る時は綠色を呈す、フリーラース・アースにて仕上ぐる事は獨りシリンドル油のみならず多くのマシン油にも應用す、孰れも粒狀フリーラース・アースを使用す、之を使用するに當つては第四圖に示す如き先づ直徑五呎の回轉式圓筒内に白土を入れ回轉しながら焙燒するなり。燃料には石炭を用ふ乾燥したるアースは次に又回轉する處の圓筒内に落下せしむ、圓筒の上部には給水撒水管あり、絶へず冷水を圓筒の上に撒流し以て内部にあるアースを冷却す、斯くの如き方法にて迅速に乾燥す且又迅速に冷却せられたるフリーラース・アースは直ちに使用に供せらるるものとす。

フリーラース・アースにて油を濾過するに第一五圖に示す如き大なる底部圓錐狀を呈する圓筒内にて行ふ、白土を厚層に圓筒内に充填し置き、濾過すべき油は温めたる後圓筒内に注入す、然るときは油は濾過せられ、清淨となり、脱色せらるるものとす。

フリーラース・アースにて油を精製脱色せしむる方法は合衆國東部諸州製油所にて一般に行はるる方法にして燈油、マシン油及びシリンドル油の仕上げには硫酸及苛性曹達の代用品として廣く行はるるものとす、アース使用の利益は油の失量少なきに由る、アースの脱色效力を失ふに及んでは之を取り出し、高温度に温めながら壓濾機にかけ含有する處の油分を搾り出し、後焙燒して再用す、又は揮發油を用ひアース中に含有する油を抽出し、之を焙燒して再用す、又は白土滓を再び蒸餾釜に入れて蒸餾して含有する油分を餾出せしめ、油分を回收し、釜内に残りたる白土滓は焙燒して再用す。

#### アトランチック製油所(ピッツバーグ市)(同上)

一日製油量三千樽なる小なる製油所なり、器械油の一部はフリーラース・アースにて精製す、一部分は硫酸及び苛性

曹達にて精製す。

#### ホワイチング製油所(スタンダード石油會社)シカゴ市附近(Whiting Refinery) 一日製油力三萬五千樽なりとす。

ワセリンは原油より直接に收めず、重油を再餾したる釜殘油より收む、釜殘油は最初揮發油にて處理し、攝氏零度にて冷寒作用を受けしめ、次に油のみはサイフォンにて除去し、固形分のみを收む、此固形物をフリーラース・アースにて濾過してワセリンを製出す、溶劑として使用したる揮發油分は再蒸餾に付す、其釜残りアースにて清洗して上等なるシリンドル油を製造す、回收したる揮發油分は分餾装置を有する揮發装置に收め、蒸氣蒸餾に付して揮發油を回收す。製油所にてフリーラース・アースを用ひて油類を濾過するに非常に大装置の設備あり、一回に五噸のアースを容るに足る圓筒を使用す、フリーラース・アースの價格は一噸二十弗なりとす、同一アースの使用回数は六回乃至七回なり、即ち六、七回にて取換ゆるものとす、フリーラース・アースにて器械油を濾過する場合には適當なる温度に器械油を温めて施行するものとす、普通攝氏二〇度一五〇度に温むるを宜しとす、器械油の粘稠度に應じて其温度を異にせざる可らざるや明らかなり。

フリーラース・アース又は回收アースを焙燒するに厚き鐵板にて製したる長き回轉式圓筒を使用す、回轉式圓筒の内側は凡てセメント塗りとす、焙燒せられたる白土は爐より次の冷却用圓筒に落下す、冷却用圓筒は回轉式なり、上より撒水せらる、冷却したる白土はエレベーターにて運搬せられ、大なる濾過室に至り使用に供せらる、白土滓より油及白土を回收する事は前工場に記載せると同一なり。

リッチモンド製油所(スタンダード石油會社)(Richmond Refinery) 一日の製油力六萬樽なり、桑港に近きリッチモンドに在る大製油所なり。

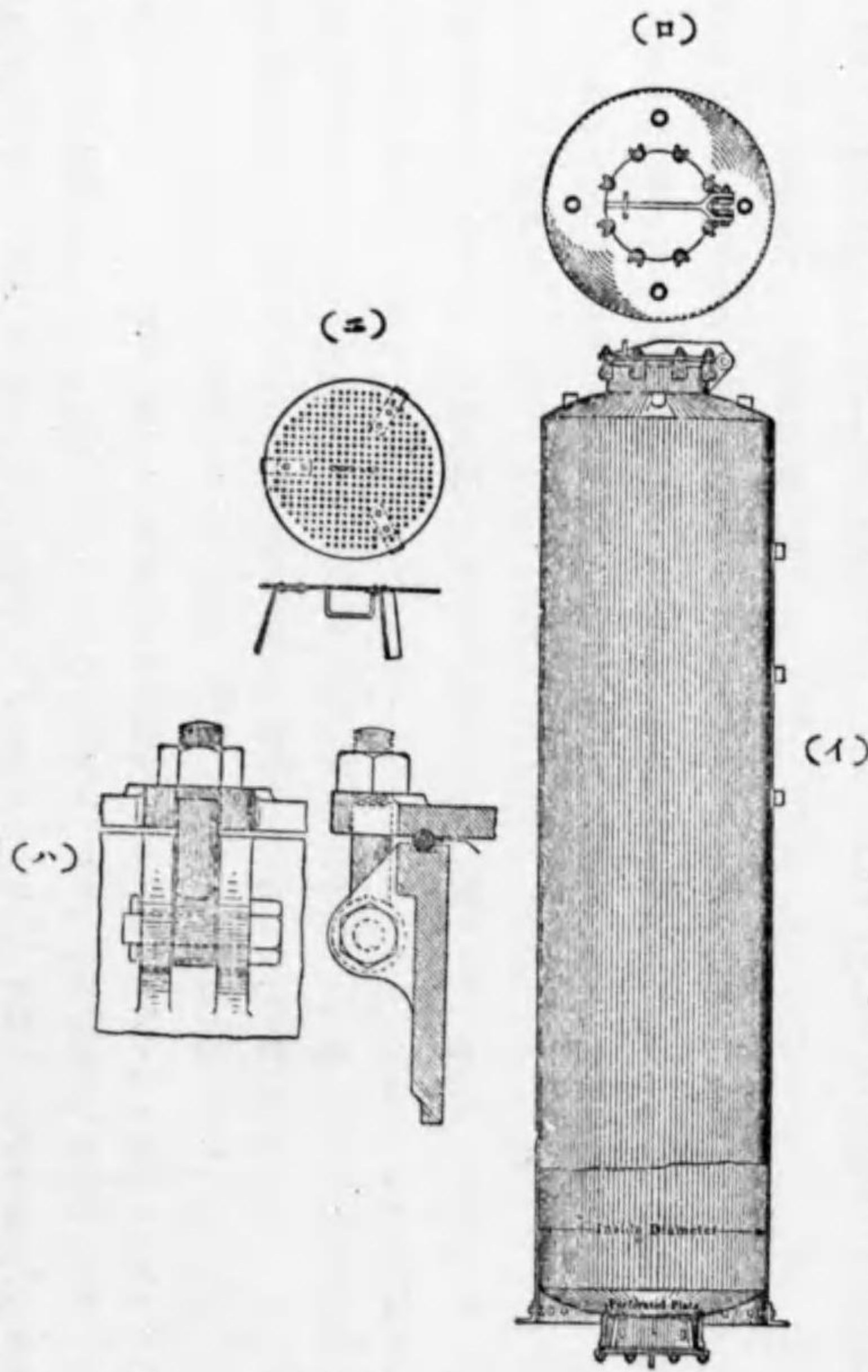
加州原油を原料に供す、製油所はフリーラース・アースを使用せず、蓋しアースの産地に遠き事及原油の成分がアース



ファルト質に富むの故なりと云ふ。

第四圖は回轉式白土焙焼爐なり、米國にて使用せらる、第一五圖は粒狀酸性白土を使用して

第一五圖



石油脱色用過濾圓筒

石油を濾過するに供する工場用濾過圓筒なりとす。(イ)は鐵製圓筒にして内底部に虛底(ニ)を置き上に白土を充填するものとす。(ロ)はカバーの構造を示し(ハ)は其取付部の構造を示すものと

す。濾過圓筒の底部には(ロ)と略同一構造の取出口を設く。

西川亮一氏

日本石油株式會社西川亮一氏「最近米國加州製油業」と題し石油時報(大正一〇年一二月)に

報告せられたる内に粘土濾過法に關する記事あり。

ユニオン社のオレウム工場及びアツシエーテッド社のエボン工場等にて粘土濾過法を行ふ、ヴェンチユラ社のフィルムモア工場の濾過機は徑六呎高一五呎にて粘土は八噸入總計八個あり、使用粘土は一時に付き三〇—六〇目、濾過油の温度は華氏一五〇度—二〇〇度なり、一回の濾過油量は種類によりて異なるも六〇石—一〇〇石なり、濾過油の色を見て各受タンクに切替ふ、使用後の粘土は揮發油にて殘留油を溶解す、油を去りたるものは直立爐の頂上よりZ字形に落下する間に重油パーナーにて焙焼せられ有機物を失ひて効力を回復す、焙焼の最高温度は華氏一、四〇〇度なりと云ふ、回收せる油は之を揮發油と分ちて燃料に供す、機械油の精製を粘土濾過のみによつて行ふときは大に收得量を減するを以て前に少量の硫酸を使用して洗滌し然る後粘土を用ひ、シリンダー油の如きは一粘に付き二〇封度の硫酸を使用し後粘土濾しにかくるものなり云々。

佐藤健三氏

同社佐藤健三氏「最近米國製油業」と題し石油時報(大正一二年一〇月)に報告せられたる記事に

機械油は九七%強硫酸及び曹達にて洗滌したる後或物は粉末粘土にて高温にて洗滌す、粘土を混ぜる機械油は布を張れるドラムの外に落ちドラムの内部を真空ポンプにて引く時は粘土はボサ々としたる状態となり油を含む、と少し、仕上機械油中猶粘土の残れる疑あるものはシャープレス・セントリフュージにかけて粘土を分つ、右に使用する粘土は特種のものにてデッス・ヴァレー・クレイ(Death Valley Clay)と稱するもの由、案内者に其成分等を尋れた



れどもよく知らず、フリーラース・アースより珪酸量多し、右粘土は始め粉末にし弱硫酸にて洗滌し乾燥し再び粉末として使用す。右はアッソシエテッド社エボン製油所にて見たる所なり。

ピッパグ市キヤンフィールド製油所にては冬期原油槽の底に沈澱せる非結晶蠟を取りて輕質油を去り釜殘を白土濾過或は骨炭濾過にかけてベトロタム又はワセリンを製す。云ふ。

ダンスタン氏

ダンスタン氏及びレムフリ氏 (A. D. Dunstan and F. G. P. Remy) 一九二一年英國特許一九〇、五五三號の方法は石油を豫め二五〇度—三〇〇度に焙焼したるフリーラース・アースを以て處理し後更にボーキサイト、アルミナ又は他の膠狀ゲルにて處理するにあり、石油中の硫黄は除去せられ且脱色せらるべしと云ふにあり。

エグロフ氏

エグロフ氏及びモレル氏 (G. Egloff and J. C. Morrell) は加州産分解油の精製法と題し昨一九二三年オイル・エーヂ誌上に報告して曰くボーメ四八度九分—五〇度二分の分解油を清洗するには初め通常法の如く硫酸清洗を施すも苛性曹達清洗は之を行はず直にフリーラース・アースを以て清洗すべし、極めて簡單にして分解油の色を淡くし不快臭を除去すべしと。ユニオン石油會社 (Union Oil Co.) 一九二三年英國特許二二三、八八一號はガソリン又は石油類を精製するに際し硫酸清洗及びフリーラース・アース清洗を併用するものなり。

グレー氏及びマンデルバウム氏 (T. T. Gray and M. R. Mandelbaum) は本年八月のイン

モレル氏

ダストリアル・アンド・エンヂニニアリング・ケミストリー誌上に「氣相に於て分解油の接觸的處理」と題しフリーラース・アースを應用することを報告せり、著者其大要を大正二三年一月發刊石油時報に譯載し置きたるを以て参考に資せられんことを望む。

モレル氏 (J. C. Morrell) は本年更にケミカル・メタラヂカル・エンヂニニアリング誌上に分解ガソリンの精製法と題し酸化鉛〇・〇五封度—〇・二封度を比重一・二二—一・二六の苛性曹達溶液に飽和溶解したるもの所謂酸化鉛溶液を油一石に對して使用し最後にフリーラース・アースを以て濾過する方法を推賞し居れり。

モア氏

モア氏 (H. Moore) は本年オイル・エンヂニニアリング誌上に報告して曰く白色スピンドル油を製造せんにはスピンドル油分を硫酸清洗に付し後直に豫め一三〇度—一五〇度に加熱したるフリーラース・アース二・五%を加へて攪拌濾過するにあり、若し壓濾機を使用すれば猶良好なり、苛性曹達清洗を廢する方却つて宜し、アースは完全にスルフォ酸を吸著除去するの効力あり云々。

ツエルング氏

ツエルング氏 (W. S. Zehring) は本年報告して曰くフリーラース・アースを使用する接觸濾過法は將來益製油上に主要の位置を占むるものなるべし、アースを精製脱色に使用するには



先づ第一に石油とアースを密接に觸れしむることを要し次には完全に之を分離することを要す、アースの品質を撰擇すること並に其作用時の溫度を適當になすことを要す、シリンダー・ストックの如きを精製脱色せんには先づ一旦之をナフサにて稀釋し後之を脱色するを要す、此際密閉槽を使用し極低温にて行ふを可とす、空氣にて攪拌することは避けざる可らず、何んとなれば油を酸化する恐れあればなり、スウェーランド型加壓濾過機 (Sweetland type) を使用するを可とす、此物は九〇度の溫度にて五〇封度以上の壓力加はりて濾過せらるるものなり、猶ケルレー型 (Kelley type) のものにも可なり、此物は前者よりも其壓力高溫度にて作用するなり。

猶最近に於けるフーラー・アースの應用に關する記事はイッチ・イス・ベル氏の米國石油精製法に詳記しあり。(H. S. Bell: "American Petroleum Refining" 1923)

#### 本邦石油工場の白土應用

最初酸性白土を石油類の脱色精製用に使用したるは新津地方の各製油業者及び舊寶田石油會社なりとす、今日に於ては日本石油株式會社の各製油所皆酸性白土を使用す、東京小倉製油所、千代田製油所等も酸性白土を使用す。

我國石油工  
場の白土應  
用

酸性白土を精製脱色用として使用する石油類の品種は燈油、輕油及び機械油及び石蠟の四種にして就中機械油中スピンドル油、トランスフォーマー油の如きは其主要なるものなり、余の實驗に由るに最も效果著しきは所謂輕油(中性油)の部分なりとす。

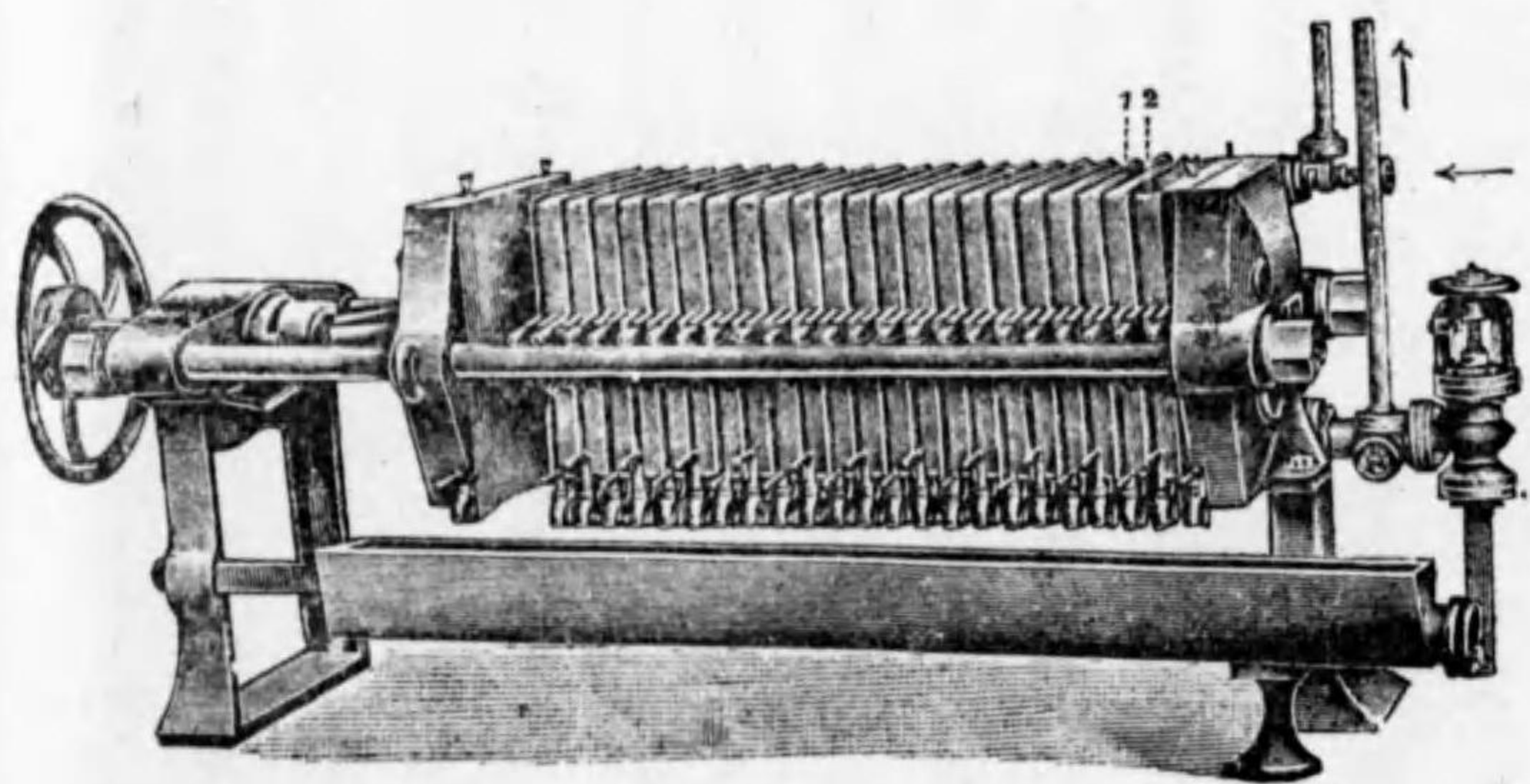
使用方法是大同小異なるを以て左に概略を記するに止む。

輕油ボーメ二八度—三二度の餾油を清洗したる後、曹達清洗用鐵槽又は油槽内に油を受入れ、豫め乾燥せる酸性白土(ボイラーの上又は烟道上等に布置して乾燥す)粉末を投入す、酸性白土の使用量は輕油の比重及び色により異れども通例一石に對し四升位とす、攪拌装置によりて攪拌するか又は空氣を吹送する事硫酸洗或は曹達洗の如くす、三〇分—一時間攪拌し、然る後二四時間靜置す、清澄したる後、上澄油を流出せしむるか又は沈降白土を器底より抜取るものとす、白土にて脱色精製したる石油類を第一六圖の壓濾機にかけて濾過するときは毫も白土の微細分を混有せざる清澄なる油を得べし。

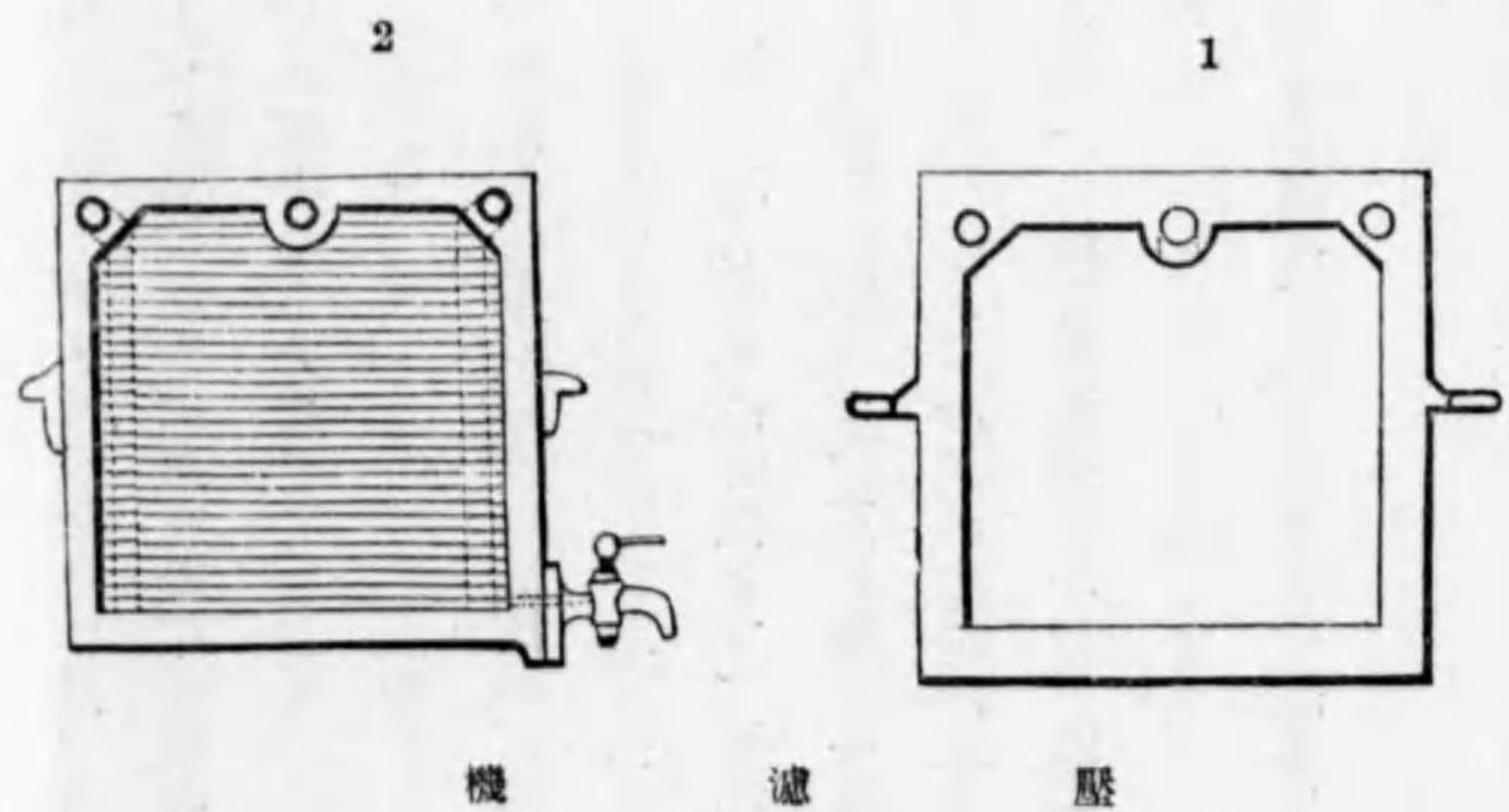
廢棄白土中には石油を含有するを以て壓搾して石油を回收す、又は蒸氣を吹送して上層に浮游し來る油を回收す、又は水を加へて油を回收す。

重質機械油に對しては五%以上の酸性白土を使用するも通例は二—五%なりとす。





第一六圖



三〇二

日本石油會社及び小倉製油所の製蠟所は粒狀酸性白土を使用す、此場合に濾過圓筒を使用す、一般に製油所は皆粉末狀酸性白土を使用す、余は米國產フローラス・アース及び英國產フローラス・アースの見本を四、五種得たるが孰れも効力は小戸産に及ばざるを見たり。輕質油に對しては攪拌混合法可ならんも重質油及び石蠟類に對しては濾過法適當するならんと思惟す、而して攪拌混合法によるも又は濾過法によるも最後の仕上げには第一六圖に示すが如き壓濾機を使用するを便とす。

スピンドル油よりホワイト・スピンドル油の製造、揮發油又は燈油を原料としてのテレピン油代用品の製造、良質トランスフォーマー油の製造及びパラフィン油の製造等は凡て脱色劑として酸性白土を使用するに如くはなし。

石油中所含微量の水分を除去するにも酸性白土を使用するを便とす。

東京小倉製油所にありて製蠟事業を開始せり脱色用として粒狀酸性白土を使用す。

外國にありては廢棄白土を揮發油にて處理して其所含油分を回收し又白土を焙燒再用する等に對し注意を拂ふも我國にては未だ斯域に達せざるなり。



### 第七編 油脂工業と酸性白土

#### 第一章 脱色精製に関する應用試験

一 荏油 工學士木村惠吉郎氏は荏油に對し蒲原白土を精製法に應用せられたり、(工業化學雜誌第七編第七一號)

白土法は極めて簡單にして硫酸法、曹達法の如く特別の注意と熟練を要せず、且我國にては價格低廉にして然かも僅少量にて其効顯著しく荏油精製用としては最も便利にして且つ適當のものなり、其應用手續に至りては水筈其他の方法に依り其微細部を除去し比較的粗粒を使用し、油分損失を來さざる様の濾過法を撰み、油の濾過を早まらむる爲め適當なる減壓装置を備ふれば一層好結果を得るなるべし。

二 亞麻仁油 フーラー・アースの世に廣まりたる起源は亞麻仁油の脱色劑として之を使用したるによると思惟す、一八九八年英國に於て亞麻仁油に應用したる記事あり、又辻本氏著「日本植物油脂」中には左の記事あり。

新しき亞麻仁油は長時間保存し、夾雜物を沈澱せしむるを要す、然らざれば之を二七〇—三〇〇度に加熱するとき析出物を生ずべし、精製法を行へば之を除去することを得普通行はるは粘土法、硫酸法なり。

三 桐油 工學士樋口眷一氏は桐油に對し白土を應用せられ次の如き報告あり、(工業化

油脂工業

荏油

木村惠吉郎氏

亞麻仁油

桐油

#### 學雜誌第二編第一六號)

白土は特別注意熟練を要することなく、價格低廉にして然かも奏効顯著なるが故に使用上利便之に勝るものなかるべし、其應用法は暫く予が實驗上の成績に考ふるに乾燥白土粉末の約八一〇%量を用ひ五〇度に於て凡半時間許油と善く混攪し後靜置して其汚穢の沈下物を分くるにあり、然れども操作の後清澄ならしむるに多數の日子を費し、濾過して尙濁濁を分つ能はずとせば實地應用上頗る考慮を要すべきものあり、予は白土を碎き之を水筈して其微細部を去り、比較的粗粒部を使用せば庶幾くば其効を減せずして使用の煩勞を除き得べしと信ず云々と。

四 大豆油 理學士上島五一郎氏は滿洲產大豆油に就てと題し工業化學雜誌第一三編第

一四七號(明治四三年五月)に於て氏の研究成果を報告せられたり、其要左の如し。  
白土を以て漂白するは大豆油に於ても有効なるが如し。

本實驗にありては酸性白土は本邦に於ける最初の研究者たる小林工學士の好意を以て特に品質純粋なるものを得、別に英獨米產等各種アースに就て實驗を施行せり。

大豆油色素は他の凡ての場合に於けるが如く漂白白土に對しても其頑強にして漂白せられ難し、原油の暗褐色をして市販サラダ油の淡黄色たらしめんには油の重量に約一〇%の白土を要す、(攝氏六〇度)今比較の爲め同一色度の暗褐色綿質油と大豆油とを同一程度迄漂白するに要する白土の量を記さんに蒲原白土にては左の如し。

暗褐色より淡黄色に漂白するに要する白土の重量(油一〇〇) 暗褐色より殆んど無色に漂白するに要する白土の重量(油一〇〇)

大豆油

一〇%

一八%

第一章 脱色、精製に関する應用試験

三〇五

樋口眷一氏

大豆油

上島五一郎氏



綿實油	四%	九%
オリブ油	原油淡黄色	五%

漂白白土中蒲原産白土は最漂白力に富み、ヒドロシリカト、米國及獨國産フロリダ・アース之に次ぎ、英國産フーラー・アース最劣等なり、大豆油の暗褐色より市販サラダ油淡黄色に漂白するに要する各種白土の重量左の如し、(油を100とす)

蒲原産酸性白土	10—12%	フロリダ・アース	21—15%
ヒドロシリカト	21—15%	フーラー・アース	15—18%
脱色炭(灰色種)	21—15%	脱色炭(黑色種)	21—15%

操作の方法は白土を豫め10—120度に熱して含水を除去したるもの。其他は軽く赤熱したるものにして所要量を50—155度に加温したる油中に徐々に投じ、激しく攪拌して細粉を油中に均等に分配せしめ、徐々に温度を高めて六五度とし、一五分間攪拌を連続し直に之を濾過す、之れ大豆油と白土と20分以上接觸する時は油に甚しく厭ふべき臭氣を附與する恐ある故なり。

漂白白土中蒲原白土は先に小林工學士の研究せられし如く之を赤熱以上に保持する時は其の脱色力の大半を失へども他の類は300度内外の高熱に於て全く其化合物を驅逐する時は其効力を増加す、白土の水分を含有するものは其効力を減する事は凡ての種類に於て同じ、白土の漂白作用は凡て反應温度の上昇に比例して増加すれども食品の如く風味を重するものに在りては油の温度を60度以上とするは宜しからず、90度以上になれば甚しく不快の臭氣を附與する恐あり。

漂白白土の脱色力が其酸性度と相比例する事は二三學者の既に唱導せる所なり、大豆油に就ての實驗も亦同様な

る事を認めたるのみならず油に臭氣を附與する性も亦白土の酸性度に比例する事を知れり、蒲原白土は酸性(酸度は簡單の爲に水にて粘土を混じ青色リトマス紙を以て檢したり)尤強く英國産フーラー・アースは最も弱きを以て脱色力亦之に比例し、臭氣も亦比例す、(上島氏は漂白白土の脱色力が其酸性度と相比例する事は二三學者の既に唱導せる所なりと記せられ居るも著者の調査によれば斯くの如く唱導せる學者なくパーソンズ氏に於て初めて酸性云々を報告せるも酸性度は決して脱色力と比例するものにあらずを説き居れり)

白土漂白法の最缺點とする所は其漂白減の大なる事なり、大豆油の漂白には他の植物油の場合に於けるより遙かに多量を要するを以て従つて油の漂白減は8—15%を下らず、且一種の不快なる臭氣を發し室内温度に於て數分間接觸せしむるも多少脱色作用を受けたるものは必ず該現象を呈す、此事實は綿實油に於て認むる事なれども後者に於ては稀薄なる鹽水を以て洗滌する時は容易に消滅せしめ得べし、然るに大豆油にては其目的を達する能はず珪酸曹達、炭酸及重炭酸曹達又は他の鹽類の溶液を以て或は酸又はアルカリ性を以て種々に洗滌脱臭の實驗を試みたれども著しき効果なし、只水蒸氣を油中に送りて10—15分間放置すれば多少脱臭の効あり、然れども爲に油色の濃度を大にして變質を促進する傾向あり、又フレセニウスの特許(D. K. P. 15127)の方法により微量のアルカリの存在に於て遊離酸の中和を試みしも著しき効果なく一時臭氣を脱すれども數月後再び臭氣を發し完全なる能はず、又豫め白土に重炭酸曹達一二%を混じて使用する方法又は之に類似の方法も研究したれども遂に好結果を得ざりき、此臭氣の原因に關し一種の酸化作用にはあらずかと思考し、全く水分を除去し真空中に於て豫め熱灼せる白土を以て處理したるものも空氣中に於けるものと差なく反て異様の腐敗臭を發せり、又炭酸瓦斯中に於て實驗せるものも腐敗臭は依然として發生する事を認めたり、(French Pat. 338,477)之に依て見れば大豆油の白土の爲に異臭を發するは白土自身の性質に依るにあらず、全く大豆油の特性なる事を知り得べし。



漂白白土の漂白作用は微細なる粒子面の吸着作用に基く事は既にカメロン(Cameron; Bull. 30 Bureau of Soil U. S. A. P.)及其他學者の説く所なり、白土が酸性を呈するは之を水に浮遊せしめたる時陰性コロイド性を帯ぶるものにしてアン染料の溶液に於て液中より染料を吸着し、恰もアン染料の酸類と結合したるが如き色彩を發せしむ、大豆油に於ても同一の趣味ある實驗を認め得べし、即ち大豆油は濃硫酸の微量により急に濃綠色に變化し、甘味様異臭を發し、數分間後徐々に褐色に移るを見る、然るに今白土を以て大豆油を處理するに全く同一の現象を呈し、白土の表面は濃綠色を呈するのみならず又甘味様異臭を發し温度の上昇と共に該作用の著しきを見るべく、蒲原白土の如き平温に於て直に作用を呈す、其原因の如何なるものなるやは不明なれども白土研究には趣味あり、要之白土を大豆油に應用せんは更に一段の研究を俟たざる可からず、以上の實驗は原油及アルカリ精製油に就て甘味を帯びず、一種特有のものなるも油の品質に變化を來すは何れも差なく精製品は粗油に比して其變化徐々たるのみ、以上種々の漂白法の外大豆油は舊來の白絞油の方法を應用して脱色せしめ得べしと雖操作高温度なる爲油質に變化を來し特有の刺激性を生ず、又單に大豆油を一二〇度以上の高温に保ち或は之に空氣を吹き込みて熱する事により比較的容易に脱色せしむる事を得べく又重クロム酸法、過錳酸加里法及オンソ脱色法も試みたれども凡て有効ならず、即ち是等は化學的變化を油に及ぼし其品質を害するを以て實行の價値なし。

以上の實驗結果を總括すれば左の如し。

(一)大豆油精製法はアルカリ法を適當とす、本法による時は原油の品質に應じ約六―九%沈澱を生じ脱色稍不完全なりと雖製品の風味佳良にして遊離酸なく、其品質の變化又少なきを以て單に食用とするに止らず、一般輸出油の精製に適するものと云ふべし、此際生ずる沈澱物は主として石鹼質のものなるを以て工業上相當の價値を有し操作適當なるを得ば經濟的に實地に應用し得べし。(二)白土漂白法は漂白比較的小なからず、又不快の臭氣を油に附するの恐あ

西山榮氏

工學士西山榮氏の報告は左の如し。

大豆油精製法中白土精製法 多くの場合に於ける如く白土は此大豆油にも最も適當なり、蒲原白土を能く粉粹し乾燥して用ひたり、白土一〇%を取り凡八〇度に温めたる油中に攪拌しつゝ投入し、尙三〇分間攪拌せる後二日間放置せるに白土は全く下底に沈降せり、之を濾過せるに油は全く透明なれり、油の損失は凡一〇%脱色は尙完全ならず、更に白土一五%を用ひたるに油は著しく脱色せられたり、油の損失は凡一四%なり、白土を多く用ふれば脱色は從つて完全なる然れども油の損失も從つて多くなるを免れず、普通一〇%にて可なれども脱色の目的を完全に達するには一五%以上を用ふるを要す、(工業化學雜誌第一編第二二六號)

著者は學友小畑彌八郎氏より大豆油を得て之れが脱色に付試験したり、大豆油は上島理學士の已に報告せられたるが如く椿油、胡麻油又は菜種油等に比し其脱色頗る困難なり、酸性白土一五%を使用するにあらざれば淡黄色となすこと能はざるなり、大豆油を食用に供する場合には土味を與ふ、大豆油より硬化油を製造せんとする場合に酸性白土を使用す、此場合は獨り脱色の目的のみならず所含微量の水分を除去し且つ所含の蛋白質等觸媒を害するものを除去するの効あればなり。

### 五 醬油の油

辻本工學博士及び上野武夫氏の研究に由れば酸性白土は醬油の油精製に

醬油の油  
辻本滿丸氏  
上野武夫氏



効力あるものの如し、即ち左に其一節を摘録す。

醬油の油は酸化法にては充分脱色せず、且日光法は油を變化する事甚だしきを以て適當ならざるものと認めたり、アルカリ法も亦不真なりき、酸性白土は劣等なる油には充分作用を呈せざるも比較的優良なる油(第二號油の如き)には効力あり、即ち左の如し。

第一號油一〇〇瓦に白土一〇瓦を加へ攪拌しつつ徐々に加熱したるに一〇〇度附近より發煙し一二〇度にて加熱を止め濾過せり、此温度に於ては著しく發煙せり、使用後の白土の色は眞黒ならずして帶褐黑色、濾過せる油は褐赤色にして原油に比し僅かに減色せるのみ臭氣の減少なし。

第二號油を前の如く處理したるに一〇〇度より發煙せり、白土は帶褐黄色、油は帶黄橙色にして臭氣は稍著しく減ぜり、要するに白土は本油の如き比較的良質の油には有効なり。多數實驗の結果醬油の油の一般精製法として下記還元及び白土併用法を最も有効なるものとして推賞せんを欲す。油一〇〇分に對し稀硫酸(重量にて強硫酸一分及水二分の混合物)二〇分及亞鉛末三分を加へ約九〇—一〇〇度に保ちつつ三〇分—一時間激しく攪拌し還元脱色す、後數回温湯にて洗滌し油分を分つ、次に此精製油一〇〇分に酸性白土五—一〇分を加へて常法の如く精製す。(最終温度一二〇度)

右方法中還元法のみにて既に充分脱色作用を呈し白土に依る後の脱色は其効果稍少なきを以て場合に依りては白土法を省略するも可なり、但臭氣は白土を用ひざれば著しく減少せず、(工業化學雜誌第一八編第二二二號)

六 綿實油 植物油中酸性白土に由つて最も著しく脱色せられ易きは綿實油なるべし、

是蓋し米國に於て盛んに綿實油の脱色劑として使用せられ居る所以ならん、綿實油中夏白油

綿實油

(Summer white Oil) と云ふあり、是れは夏黃油 (Summer yellow Oil) を晒白せるものにして著色少きものとす、此物はフーラーズ・アースを使用して脱色したるものなり、冬白油は右と同じく冬黃油を晒したるものなり。

パーソンズ氏

パーソンズ氏は各十數種のフーラーズ・アースを取り綿實油に對する脱色力比較試験を行ひたり、初め供試白土を一〇〇度にて乾燥し置き、一〇〇メッシュに篩分して細末度を一定にし、供試綿實油の一定量に各白土重量五%を加へ三分間同一方法にて振盪し、蒸氣浴を付せる漏斗にて濾過し、其濾過したる綿實油の色相をロブアイボンド氏色度計にて測定したり、其結果は次の如し。

	白	土	産	地	黄	赤
一	サンマーベル(テキサス)		(Sumnerville, Texas)		一六	一・六
二	パカビル(カリフォルニア)		(California)		三四	三・四
三	カリフォルニア		(California)		三五	五・〇
四	同		"		三五	四・八
五	同		"		一二	二・二
六	同		"		三五	四・二
七	英國				二〇	二・〇
八	スマター(南カロライナ)		(Sumter, South Carolina)		一六	一・六



九	モンテリー(ジョルジア)	(Montrie, Georgia)	一四	一・四
一〇	ピクス・ピーク(ジョルジア)	(Pickes Peak, Georgia)	一四	一・四
一一	同	"	一二	一・二
一二	ヒツパトリック(ジョルジア)	(Hitzpatrick, Georgia)	一四	一・四
一三	ジョルジア	(Georgia)	一四	一・四
一四	エレントン(フロリダ)	(Ellenton, Florida)	一二	一・二
一五	同	"	一〇	一・〇
一六	アタバルガス(ジョルジア)	(Atapulgas, Georgia)	一四	一・四
一七	ミッドウエー(フロリダ)	(Midway, Florida)	一六	一・六
一八	英國(商標 J. K. I.)		一〇	一・〇
一九	フェアヤブレイ(アルカンサス)	(Fairplay, Arkansas)	一六	一・六
二〇	クロンダイク(アルカンサス)	(Klondik, Arkansas)	二〇	二・〇
二一	ランカスター(マッサチユーセツ)	(Lancaster, Massachusetts)	三五	四・〇
二二	フォルトベーン(アラバマ)	(Fortwayne, Alabama)	一八	一・八
二三	アンダリユーシア(アラバマ)	(Andalusin, Arabama)	二八	二・〇

但し供試綿實油の原色は黄三五赤六・二なり。

七 胡麻油 ダブルユー・シエーフェル氏(W. Schaefer) は胡麻油の最良精製法として次

胡麻油

の如く報告せり、胡麻油は最初冷温にて苛性曹達液ボーメ三〇度(比重一・二六に)て処理し、次に五〇度に温めて沈澱物を沈降せしめ、上澄油を收め、更に稀鹽酸(二三・一四%)〇・四%を加へ七〇―九〇度に温め再び静置し最後にフリーラス・アースにて処理するにありと。

(Chem. Umschau, 1919)

八 糠油 糠油の主なる用途は石鹼の製造なり、硬軟孰れの石鹼にも使用し得べきも純白の素地は得ること能はず、多少黄色を帯ぶと云ふ。

酸性白土を糠油の精製に使用する本邦特許(片山富三郎氏)第二七九四〇號あり後章特許の記事中に記載し置きたり。

九 菜種油 工學士金子篤壽氏は嘗つて菜種油の精製法に就て試験せられ粘土法を可とすと結論せられたり。

菜種油  
金子篤壽氏

氏使用せられたる粘土は産地を詳かにせずと雖其分析結果は左の如し、珪酸六七・五〇%、礬土二二・一七%、酸化鐵一・三四%、石灰〇・〇三%、苦土二・二六%、加里〇・九九%、曹達二・九七%、熱灼減量二二・九七%合計一〇〇・二三%、推想するに石川縣地方より産出する酸性白土なりしならん。

其大要下記の如し、鐵釜に粗製菜種油を入れ手を入れて暫時堪へらるべき温度にて三〇分間熱し、泡沫を去り、油二石に付き凡三升の蜆灰及び三升の綿實灰に少量の水を加へたるものを投じ、四時間―五時間攪拌して後之を瓶に移し、放置し、大和宇陀の濾油紙を以て之を濾過し、釜に入れ一五〇度に加熱し、其中に油二石に付五勺許りの水を注入し、其蒸發に由り一時に油を攪拌沸騰せしめ、其色稍稀薄となりたるを見て桶に移し貯へ、市上に販賣す、是即ち



白絞油なり。如此精製したる油は猶不純物を含有し、時を経て遊離酸を生じ、金屬を侵し、或は潤濁し、或は異臭を放つ事あり、因つて余は種々の酸化劑、酸類、鹽基物、陶土、粘土、骨炭、木炭、竹炭等を以て不純物を除去する試験を行ひたり、好結果を得たるは下記の五種なり、(一)重クロム酸加里(二)強硫酸(三)比重一・二二五の苛性曹達液(四)粉末骨炭(五)粘土なり、而して此五種の内粘土法最も可なり、粘土法を行ふには油一石に對して乾燥粘土四升—五升を使用す、油に粘土を入れ攝氏八〇度—九〇度に熱し、攪拌し四時間—五時間の後濾過し他に移し半日間放置するにあり、失量は一〇%なり。

辻本滿丸氏

の辻本氏著(日本植物油脂)より白絞油製造法(一種粘土法(土直し法)の記事を左に抜粋す。

此方法に依る白絞油の製造は其起原を詳にせざるも大阪にて之を行ふに至りしは今より二〇年許り以前陸奥弘前の入來りて此法を傳へしに始まる云ふ、白土法の主なる操作は油に白土を混じり加熱するに止まるを以て之を灰直し法に比すれば操作簡單にして工費亦少なきも油中の遊離酸除去せらるることなく其儘殘留す、故に此法にて得たる白絞油は減摩用に適せず、主として食用、燈用及化粧用に供す(以下著者の酸性白土に關する試験報告の引用あり)酸性白土の所謂酸性を石灰或は其他のアルカリにて中和するときは脱色作用は減退消耗す、故に白土精製法はアルカリ精製を同一油に就き同時に施行することは不可能なり。

白土は之を使用するに先ち先づ碎きて細粉とす、細末の度は油の性質に従ひ一定ならざるも脂肪にありては後來濾過の際困難を起さざる範圍に於て可及的細微なるを可とす、尤も白土の種類に依り細微なるも濾過し易きものあり、又比較的粗大なるも濾過し難きものあり、要するに細粒の物理的狀態に關係するもの如し、又白土中に水分多きときは脱色作用不充分なる故豫め一二〇—一六〇度に加熱し脱水せるものを使用するを可とす、精製操作は油を鐵釜(容量一—二石)に容れ油一石に付白土三—五升を加へ直火を以て加熱し權にて良く攪拌す、白土の釜底に焦げ付くを防

ぐ爲め白土の半量—同量の水を添加することあり、白土は漸々着色し終には殆んど黒色となる、從つて釜の内容物も黒色を呈するに至る、此程度は若し水を添加したる場合には水分を蒸散し終る頃にして其時間は大約三分間程なり、是に於て加熱を止め油は濾過して白土と分つ、加熱の温度高きに過るか若くは長時間 unnecessary 加熱を續ければ油は却つて着色し螢光を帯びるに至るべし。

油の濾過は舊式の紙袋若くは壓搾濾過器を使用す、濾過器に集まる油と白土との混合物は之を布に包み立木にて壓搾す、此時搾出せられたる油(白土を混する故黒色なり)は精製釜の油に混和す、土直し法に依る油の減量は使用せる白土の容量の七〇—一〇〇%に當る、最後の殘滓は黒色土様の塊にして約三〇%の油を含有す、通常燃料に供す。

右殘滓は之れを水と共に煮沸すれば猶油を回收し得べし、之をベンジン其他の溶劑にて處理すれば全部の油を抽出し得べく而して脱油せる白土は之を焙焼すれば再び精製に使用することを得べし云々。

著者は市販菜種油に就き各地産酸性白土を使用して其脱色力を比較したり、一〇%—二〇%を使用するときは白絞油に仕上ぐることを得、喜多方、大槻、小戸白土等効力著し、小金井壤土は石油類に對しては非常に脱色力あるも植物油に對して効力少し、大阪市攝津製油株式會社にては以前益んに小戸白土を多量に使用したるが近來其使用を減するに至れり、同社技師長小口義賢氏の談に白絞油は主として食用に供せらる、白土を以て精製するときは油に土味を與ふる缺點ありと。

小口義賢氏

落花生油

一〇 落花生油 臺灣に於ては莢を除かず、其儘粉碎して搾油す、此方法に由る油は品質劣る、搾取せる油は沈



定し、浮游物を除去す、精製を行ふ場合には酸性白土を使用するを可とす。(日本植物油脂三七五頁)現今千葉縣の當業者は脱色用として酸性白土を使用す。

椿油 辻本滿丸氏

一 椿油 椿油は通常特別の精製を行ふこと無く單に沈定せるものを市上に出して販賣す、然れども混濁せるままの油を自然に沈定に任して澄明ならしむる時は時日を要すること多く、従つて油の變敗を來たし、遊離酸の量を増加し品質を損すること甚だ大なる虞れあり、椿油の精製は酸性白土(油の品位に依り五—一〇%)を用ひ、約一〇〇度精の溫度に於て處理するを最も簡單にして有効なるものとす、一層淡色又は無色のものを得んとする場合には白土精製を経たる油を日光にて漂白すべし、若し又油中の遊離酸を除去する必要あらば苛性曹達、炭酸曹達又は貝灰等を使用すること榮種白絞油の場合の如くすべし。(辻本博士著日本植物油脂四〇一頁)

三角愛三氏

工學士三角愛三氏は第一、硫酸精製法、第二、曹達精製法、第三、日光直射法、第四、白土精製法の四に別ち比較し下記の如く報告せられたり、工業化學雜誌第九編第九九號)第一及び第二、第三精製法各得失あれども遂に白土精製法に若かざるをみる、云々。

茶油

一 茶油 茶油は黄色又は橙黄色の流動し易き液體にして不快なる特臭著しき苦澁味を有す、酸性白土又は硫酸にて精製する時は淡黄白となすことを得れども不快臭は容易に除き難し云々。(日本植物油脂四二八頁)

蓖麻子油

一 蓖麻子油 溫壓にて得たる惡臭の油は二回水と煮沸し、終りに水を沈定除去し一〇〇度以上に熱すれば殘留する水分の蒸發に伴ひ有臭物を揮發して臭氣減少すべし、簡單なる精製を行ふには酸性白土を以て一〇〇度内外の溫度に於て處理すべし云々。(日本植物油脂四四三頁)

蝸油 辻本滿丸氏

一 蝸油 辻本氏は大正三年一月發行工業化學雜誌第一七編第一九一號に蝸油の精製竝に硬化蝸油と題し氏の研究を報告せられたり、其章中精製法の項は最も斯業者に緊要なる

きに付左に其一部を摘録す。

本方法の基づく處は油を稀硫酸と混じ、加熱攪拌し酸性白土の脱色作用を障害する蛋白質其他の夾雜物を凝固或は分解せしめ水洗して硫酸及析出物を除き酸性白土を用ひて精製するにあり、白土は原蝸油には作用極めて微弱なれども夾雜物を去りたる油には著しく精製効果を呈す且硫酸處理に依り水洗の際乳狀液生成の困難は全く除去せらるるの利あり。硫酸の濃度の適否は最も必要にして強硫酸は油に作用するを以て可ならず、又た餘りに稀釋せる硫酸は夾雜物に充分作用を呈せざるを以て又不可なり種々の濃度の硫酸に就き試験せる結果普通の強硫酸(比重約一・八四)を同重量の水にて稀釋せるもの比重約一・三九を以て適當なるものと認めたり、精製に要する主なる器具は硫酸混和器及白土精製器の二つなり、硫酸混和器は攪拌及加熱の裝置を備へ下部には内容物排出管を付し且つ密閉し得ることを要す加熱は蒸氣外套又は蛇管の孰れにても可なれども前者を便利とす、硫酸を使用するを以て内部は鉛張り其他耐酸材料を要すること勿論なり、白土精製器は榮種白絞油製造に使用する如き普通の鐵釜にて可なり、加熱は注意すれば直火にて差支なし、精製操作は左の如くす。

硫酸混和器に硫酸を入れ、之に五—一〇%(容量)の稀硫酸(前記濃度)を添加し、加熱裝置に依りて一〇〇度内外に溫め攪拌器を動かして三〇分—一時間充て混和す、此際器は密閉す、然らざれば水分蒸發の爲め硫酸濃厚となり油に作用する處あり、此處理に依り油は外觀殆んど黒色となり蛋白質其他の不純物は凝固分解し、多量のタール狀析出物を生ずべし、右終れば熱湯を加へ反覆洗滌して硫酸を除去し、放置して可及的水分を沈定せしむ、洗滌水は其都度抽出管より抜取る。次に油を白土精製器に移し、酸性白土一〇—二〇%(重量)を加へ攪拌しつつ徐々に溫度を上昇し、一〇—一三〇度に至つて止む、要するに此操作は白絞油の土直し法に同様なり、以下白土を沈定し、油を濾過して仕上ぐることに總て又た白絞油の場合に等し、本方法に依り普通市販の蝸油(多くは品質劣等にして色は赤褐)は大低帶赤



黄色及至淡黄色となり、不快の臭氣も殆んど除去せらる。原油の品質優良なるときは効果殊に著し、抽出油に就ては實驗を試みざりしが抽出油は概して壓搾油よりも良品なる故其精製も恐らく一層容易なるべし、但し孰れの場合も酸性白土の攪拌最も必要なり。精製に因る減量は小仕掛の實驗にては確實なる數を知り難きも二―三の結果の據れば稀硫酸五%と白土一〇%を使用せる場合に於て硫酸處理及水洗に因る減量約二―三%白土精製の減量九―一〇%合計一―一四%なり、白土滓はベンジン抽出或は其他の方法に依り含有せる油の大部分又は一部分を回收し得べし、本方法の硫酸洗ひの時重クロム酸加里、過硫酸鹽等の酸化劑を添加すれば一層好結果を得らるる如く考へらるるも實はさしたる効果なく時としては却て惡結果を生じたり云々。

### 一五 魚油 辻本氏は更に各種魚臭に對して酸性白土の作用を研究せられたり、同氏著

#### 「海産動物油」中参考となるべき部分を掲載すれば左の如し。

第二章「海産動物油の採製及び精製」中の一節に海産動物油は採取後水洗處理を経たるものも猶少量の不純物特に蛋白質、色素、有臭物等を含有するを以て之を精製する必要あり、就中硬化油製造の原料に使用する油は最も此必要あり、茲に注意すべきは油脂を脱色若くは脱臭する事は必しも精製の意義に伴はざることなり、例へば魚油を日光に曝し晒白するときは著色少なき油を得れども油の成分は甚しく變化す、又魚油を水素にて處理するときは臭氣少なき所謂硬化油を得れども勿論此物は原油より單に有臭物を除けるものとは同一ならず、海産動物油の最も簡單にして而かも有効なる精製は之を酸性白土にて處理するにあり、其方法は菜種白絞油の製造中所謂土直し法に等し、白土の用量は劣等の油にありては一〇%内外を要す、而して加熱温度は植物油よりも稍低く一二〇度以内位を可とす云々。

同第四章「海産動物油の一般性状」中魚油の色は新鮮なるものは淡黄色若くは黄色なるも時日を経るに従ひ概ね褐色又は赤色を帶ぶ、然れども或る種の魚油(例へば比重低き鯊肝油)は著色増加すること甚だ少なし、又他の魚油は新鮮

魚油  
辻本滿丸氏

なるものも著しく赤彩を帶ぶ(例へばエヒ肝油マンボウ肝油)劣等の油にありては殆んど黒色に近きものあり、魚油の褐彩又は赤彩を帶ぶるもの多きは成分中の高度不飽和酸の酸化に基づくこと多し、魚油を精製減色するには已に記せる如く酸性白土は操作簡單にして而かも有効なる場合多し、酸化酸多きものはアルカリにて處理する可とす云々。辻本氏は又トルテリ及びヤッフエ氏魚油檢出法に於て供試油脂の著色多きものに對しては豫め酸性白土又は其他の方法にて之を精製し然る後呈色を行はれたり、即ち植物油にありては亞麻仁油、魚油にありては鯨油、鰵油、ヒシコ油、鯨油、鱒油、サンマ油、鱒油に就て夫々白土にて豫め精製したるものと其然らざるものに就て呈色反應を比較せられたり。

ヒシコ油に就きては下の如く記載報告せられたり、酸性白土五%(重量)にて普通の如く精製したるに白土は充分効果を呈し、淡黄赤色の油を得たり、此際白土は始め著しく綠色を帶ぶ、此精製油は硬化油原料として使用し得べし云々。

鳥賊油に酸性白土一〇%を用ひたるに効果著しからず、依てアルカリ法を試みたるに頗る好結果を得たり云々。

一六 硬化油原料 魚油を硬化することは概して植物又は陸産動物油よりも困難なり、是れ魚油中には屢觸媒の作用を妨害する物質を含める故なり、故に硬化に先だち完全なる精製を行ふことは極めて必要なり、觸媒作用を障害する油中の物質に就ては未だ充分研究せられたること無きも酸化酸及び金屬石鹼(容器等より來れる)は其中に數ふることを得べし、此等は精製に依り除去すること困難ならず、酸化酸はアルカリ精製に依り之を除く可とす、多數の魚油は白土精製に依り硬化油原料として適當の品位のものとなるも特種の魚油に就ては成るべく夫々精製法を研究する必要あり云々、硬化油製造の際往々ニッケルの微細末融解油中に混在して分離し難きことあり、此くの如き場合にフーラー・ス・アース一二%を使用して沈降分離せしむる外人の考案特許あり、又フーラー・ス・アースを觸媒ニッケル化合物と混和してアースの表面に不溶性ニッケル水酸物を沈着せしめ之を觸媒に使用する考案もあり。

鳥賊油  
硬化油原料



上野誠一氏

上野誠一氏は曰く硬化油製造に於て原油を酸性白土と處理するとき其色相を淡色ならしめ蛋白質粘質物を除去するに止まず脂油硬化の質觸媒たる金屬石鹼類を除去するを得べし又硬化油に酸性白土を一〇%加へ一二〇度に於て二〇分時間處理するとき硬化油の色澤を良好ならしむる外硬化油中に溶存し來るニッケルを除去し若くは減少せしむることを得べし云々。(工業化學雜誌第二三編第二七二號大正九年一〇月)

チツフェレル氏

チツフェレル氏(N. J. Ziffer)は脂肪工業に於ける脱色劑と題し獸炭、血炭、骨炭、膠炭、木炭、糖炭及びフロリデンに關し論じて曰く最も有効なるは一二〇度に於てフロリデンを乾燥して使用するを可とす、又三〇〇—四〇〇度に脱水して使用するも可なり、使用量は二—五%にて宜し、廢棄白土を回收するも其脱色力は原來アースの三分の二に達せざるなり、云々、サラダ油は脱色せらるるも稍臭を不良ならしむ、此際重炭酸曹達を使用す、又土臭は食鹽水の洗滌によつて除去せらるべし。云々、(Oel- u. Fettind. 2, 63—4, 87—8, 112—113, 134—166, 183—4, 1920)

要するに數多の動植物油脂に對し酸性白土は精製脱色の効果顯著なり、余は食用油に對して、土味、土臭を與へざる方法に關し研究し稍曙光を認めたり、硬化油の製造には必要缺く可らざるものなり。

石油類の脱色に効力あるもの必らずしも動植物油脂に對し効力ありと云ふ可からず、又動植物油脂の内にも一種に効力あるを以て凡てのものに効力ありと云ふを得ざるなり、蓋し油脂夫れ自身夾雜する色素の種類、酸及び水分、蛋白質等各種類と量を異にするに基くならん。

油脂工場に於ける白土應用

## 一七 我國油脂工場に於ける酸性白土應用

現今我國油脂工場に於て酸性白土を利用する動植物油脂の種類は荏油、亞麻仁油、綿實油、落花生油、椿油、茶油、蛹油及び各種魚油等なり、一時酸性白土は菜種油に對して應用せられしも之を食用に供する場合には土味を伴ふ爲め現今は使用するを止めたりと云ふ、又椿油に對しても同一の關係あり、酸性白土の利用上食用油に對し土味を與ふる事は大なる缺點なりとす。

樋口濱藏氏

横濱市外彌富商會工場樋口濱藏氏は各種植物油に對する酸性白土の脱色效果に就て實地成績を余に報せられたり。

各原料油を釜に收め之に豫め乾燥せる酸性白土を投入し攪拌しながら九〇度に加熱し後沈降せしむるにあり。

原料亞麻仁油は小樽製油株式會社製品にして原油色は帶橙黄色なり此脱色用に使用したるものは糸魚川産酸性白土なり。原料荏油は四日市製油株式會社製品にして帶綠黄色なり。原料麻實油は弘前市關製油所の製品にして帶綠黄色にして厚層の時は黑色を呈す。又大豆油は產地不明にして橙黄色を帯びたるものなり。



白土添加量	亞麻仁油	荳油	麻實油	大豆油
二・五%	原色と大差なし	著しく脱色	原色と大差なし	原色と大差なし
五・〇	稍黄色となる	殆んど脱色	著しく脱色	著しく脱色
七・〇	著しく脱色	殆んど脱色	殆んど脱色	更に脱色
一〇・〇	淡黄色	淡黄色	淡黄色	淡黄色

脱色濾過後其酸價を測定せるに白土五%使用の場合亞麻油は一・八四荳油二・六麻實油三・一三なり七%使用の場合は更に其酸價を増加す。

亞鉛華五〇%と原油五〇%とを練り合せたるものの乾燥時間と亞鉛華五〇%と白土にて脱色したる油五〇%とを練合せたるものの乾燥時間を比較せるに結局亞麻仁油にては白土處理油は乾燥を速かならしめ荳油及び麻實油は之に反す大豆油は本質上共に乾燥せず。

## 第二章 ヒルツェル氏白土應用裝置

ヒルツェル氏の試験報告は大要左の如し。

骨油、馬油、魚油及肝油の如きも或る程度迄は先づ之を冷却してステアリンを濾過した後フロリダ・アースを用ひ

ヒルツェル氏

〇〇度—一二〇度に加熱すれば精製する事を得、牛脂、豚脂等は一二五度にて三〇度加熱して蛋白質を去り後精製するを宜しとす、植物油も六〇度—八〇度以下に加熱し、アース二・三%と共に處理すべし、椰子油、棕櫚油、芥子油、オリーブ油の如きは之にて可なるも菜種油、落花生油、綿實油、亞麻仁油の如きは五—一〇%のアースを要す、特に亞麻仁油の場合に淡白色ワニスを得んとせば一五%を使用すべし、是れは一見甚だ高價の如く見ゆるも脱色用に供せしアースの殘滓は顔料製造用として有効なる材料なるに由り結局損失を補ふに足る、食用油等の漂白には六〇—六五度を超過せざるを可とす、又漂白によりて生ずる土臭き味は一〇%食鹽溶液又は重曹の粉末一—一・五%を加ふれば取り去る事を得。

要するに此脱色作用はアースの乾燥程度、處理の溫度、使用量等に大に關係を有するの外、細末度にも關するもの如し、濾過の方法は甚だ簡單なり、然れどもアースの層四〇〇耗以上なる時は濾過に長時間を要す、故にアースはX X S印位のものを用ふべし、之より微細なるものを用ゐんとせば熱湯浴、蒸氣浴其他の加熱法を取るべし、混合法は油を熱して適度の熱に達せしめ、アースを加へて攪拌し後濾過すべし、攪拌の時間は二〇分位とす。

漂白に用ふるアースは濾過後猶其重量に對し八〇%の油を有す、例へば一、〇〇〇鈺の油にアース五〇鈺を混じたりとせんに濾過後はアースは其重量九〇鈺となり、油は九六〇鈺となるべし、亞麻仁油の如き乾性油の濾滓は用途あるも他の油の場合に生ずるものは全く用途なき故に之れを強く壓搾するか又は水と共に加熱して油を分ち取る時は其内三分の一位は回收するを得べし、又ベンジンの如き溶劑にて抽出せしむるを得べし、而して斯油猶著色するに より更にアースを加へて脱色せしむべし、又斯くて分たれたる廢アースは之を四〇〇度—五〇〇度に加熱すれば再び其脱色作用を回復するを得べし、此回收アースは石油の輕油などの漂白には差支なきも植物油に對しては効力少きが如し、故に此時に新たなアース一五—二〇%と混じたるものを用ふべし。(Dr. Hirzel, Chem. Rev über Fett-und

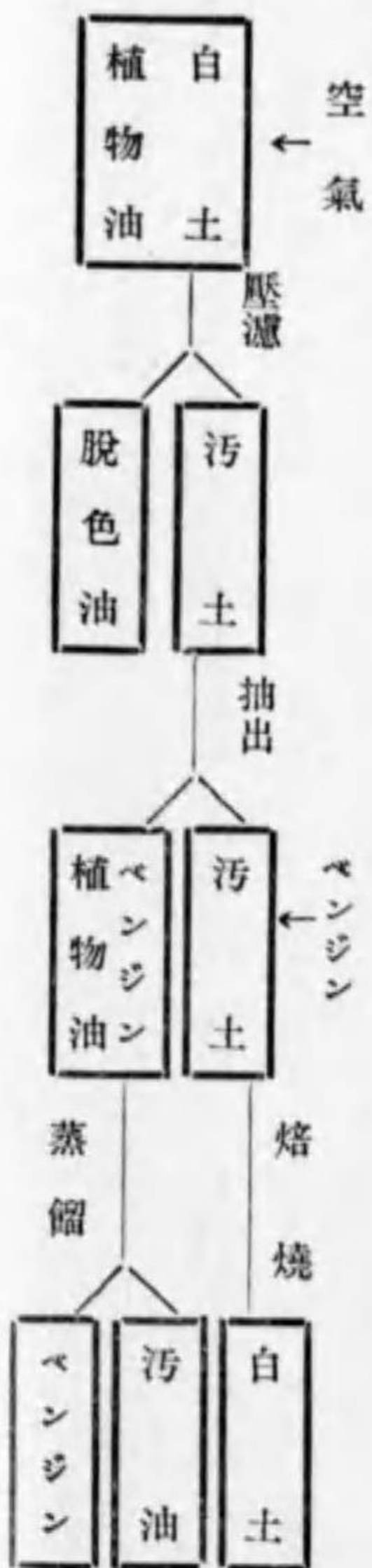


Harz-Ind, 1904 145)

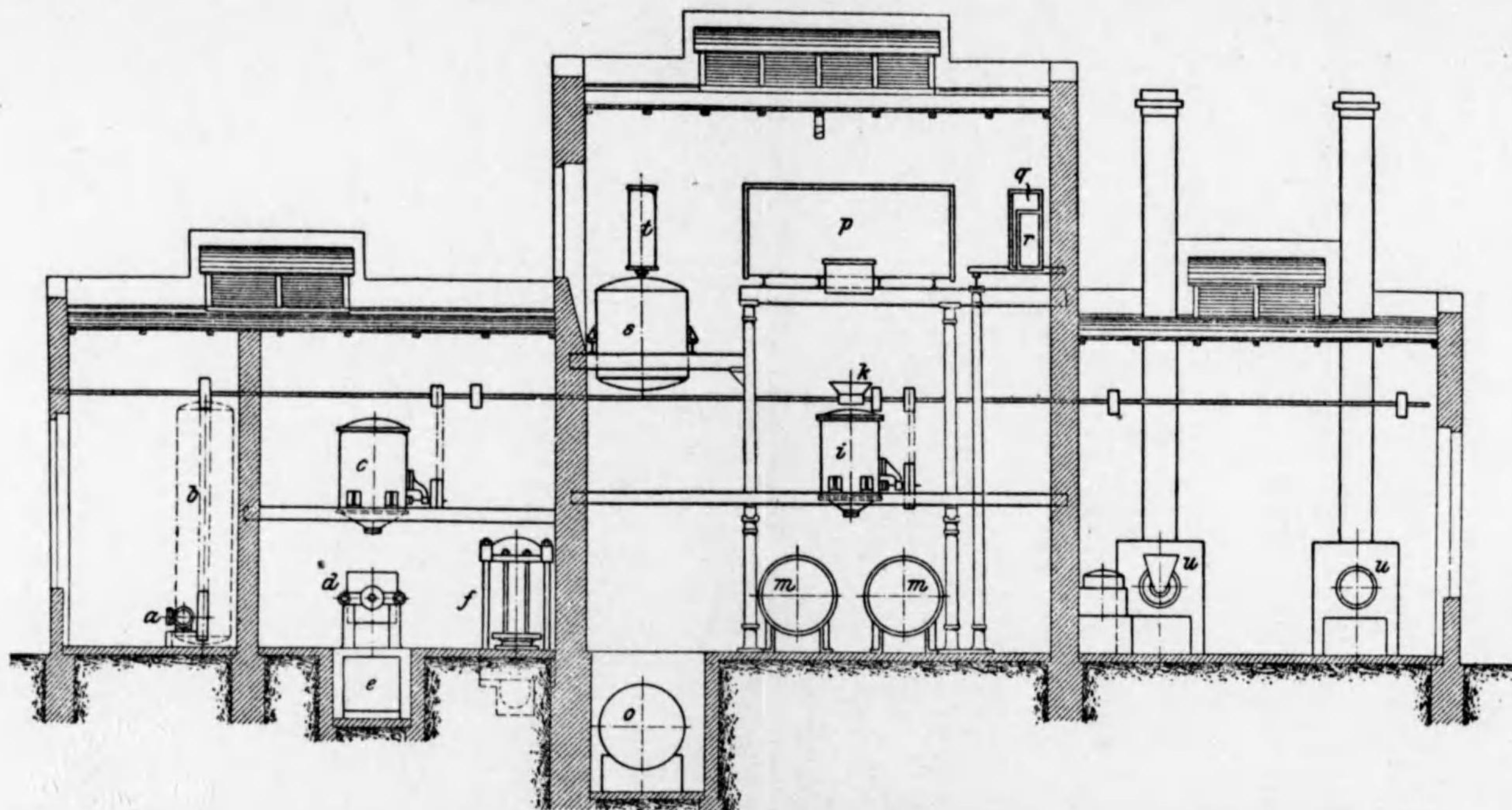
此ヒルツェル氏式酸性白土使用植物油脱色装置は第一七圖に示す如し。

(a)は空氣壓搾装置にして(b)は空氣貯槽なり、壓縮せられたる空氣は酸性白土を伴ひて鐵管にて(c)なる混合槽に入る、(c)は内部に攪拌機を備ふ、此處にて植物油と白土と完全に攪拌せらるるものとす、油と白土との混合物は(d)なる濾過機に入り濾過せらる、此處に脱色せられたる清澄油は(e)なる貯油槽に集まる、而して唧筒にて他の大なる貯油槽に送らるるものとす。

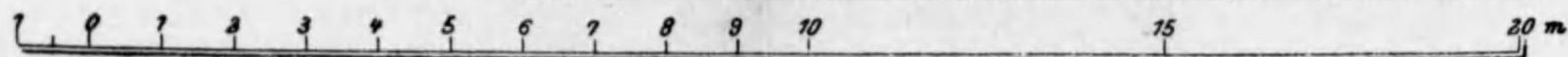
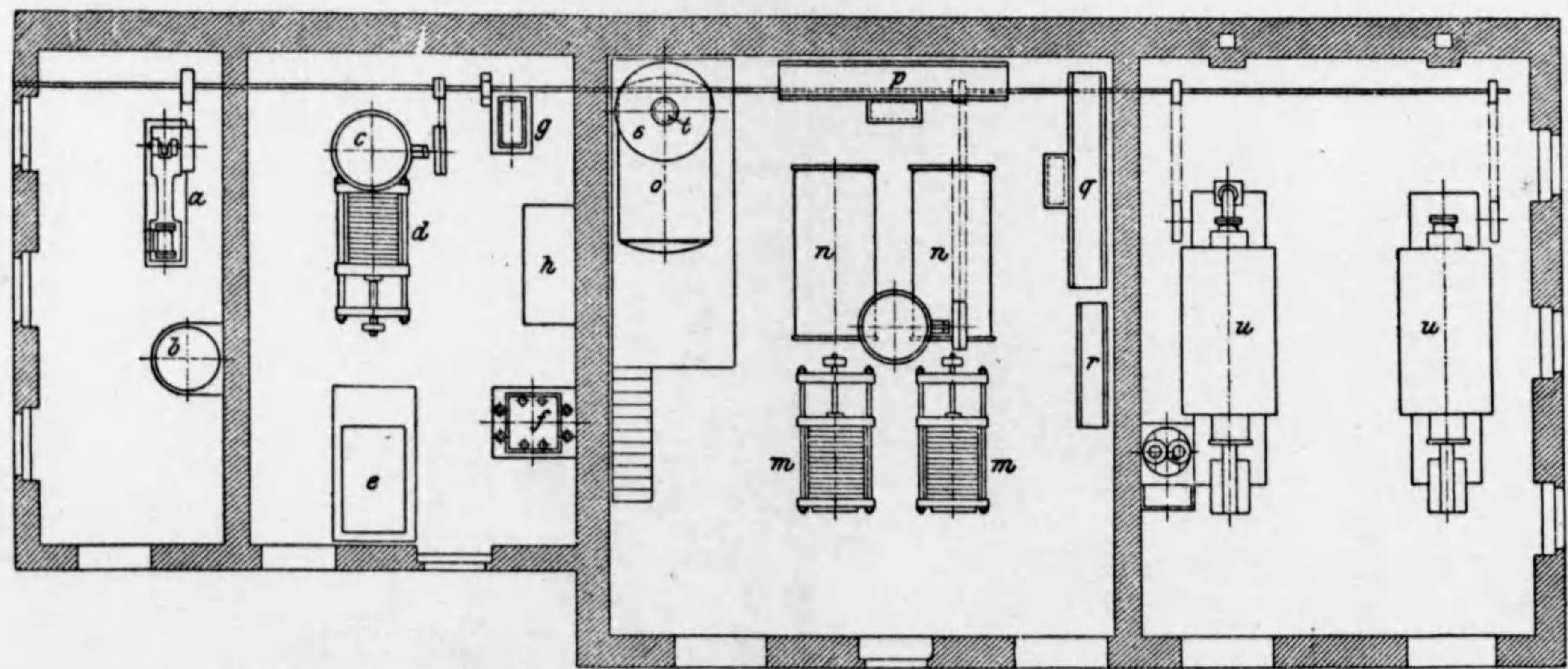
濾過機内に残留したる残土を濾布に包み(j)なる水壓機にかく、水壓機は(k)なる唧筒にて壓搾せらるるものとす、水壓機によりて残土に含有せる油を回收するなり、次に残土を抽出室に送る、初め残土を(l)なる粉碎機にかけて細末になし而して抽出機(i)に送るものとす、抽出機内には攪拌機を備ふ、抽出にはベンジンを使用す、残土とベンジンは攪拌機によりて完全に混合せらる、兩者の混合坭は(m)なる濾過機に入り此處にて濾過す、(n)は加熱用釜なり、ベンジンは油を抽出す、ベンジン及び油は(o)なる蒸餾釜に送らる、(s)(t)(p)(q)(r)等は蒸餾釜に付屬せる各種の凝縮冷却装置なりとす、蒸餾してベンジンを回收す、釜殘は回收油なり、此物は釜の底部より抜き取るものとす、ベンジンにて抽出せられたる残土は回轉式焙焼爐(u)に送られ赤熱度に加熱し再び脱色用に供せらる、ヒルツェル氏の操作は要するに左の如し。



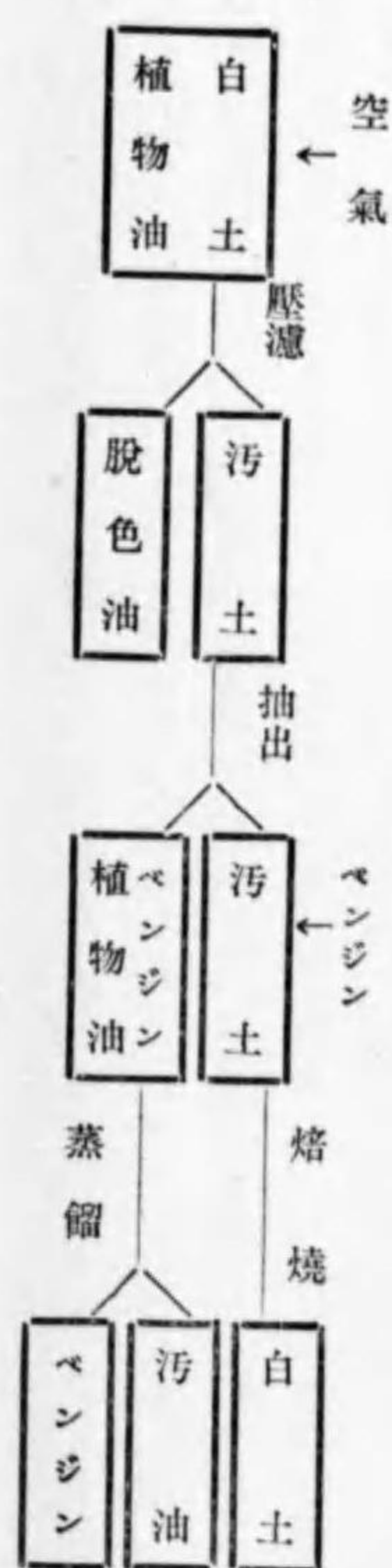




第一七圖 ヒルツェル氏白土應用装置配置圖



三三四—三三五



は油を抽出す、ベンジン及び油は(○)なる蒸餾釜に送らる、(st) (p) (q) (r) (t)等は蒸餾釜に付屬せる各種の凝縮冷却装置なりとす、蒸餾してベンジンを回収す、釜残は回収油なり、此物は釜の底部より抜き取るものとす、ベンジンにて抽出せられたる殘土は回轉式焙燒爐(u)に送られ赤熱度に加熱し再び脱色用に供せらる、ヒルツェル氏の操作は要するに左の如し。



### 第三章 油脂脱色作用と加水分解作用

上野誠一氏は油類に對する蒲原粘土の脱色作用と題し、工業化學雜誌第一六編第一八九號（大正二年一月）に氏の試験結果を報告せられたり。

氏は蒲原白土四種及び伊賀産粘土一種を試みられたり、菜種油を取り各種白土夫々一%、二・五%及び五%を加へ、攪拌しながら徐々に加熱し、一五〇度に至らしむ、但之に要する時間を六分—一〇分とす、放冷し蒸氣浴を具備せる漏斗にて濾過し、其色相をロヴィボンド比色計(Lovibond's Tintometer)にて比較せり、供試菜種油は比色計にて赤二・〇黄六五・一なり。

白土	使用量一%		使用量二・五%		使用量五%	
	赤	黄	赤	黄	赤	黄
黄色土	一・〇五	二六・二〇	〇・六〇	五・二〇	〇・〇七	一・四〇
褐色土	一・〇〇	二二・〇五	〇・七〇	五・二〇	〇・三四	二・五〇
青色土	一・六五	二六・〇〇	〇・七〇	五・五〇	〇・〇四	一・四〇
市販白土	〇・五二	四・七〇	〇・四〇	二・三〇	〇・〇四	一・六五
伊賀粘土					一・二〇	二五・六〇

青色土、黄色土に由り脱色力に相違ある事、伊賀粘土は著しく脱色力劣る事を記せり。

脱色力と時間及び温度の關係に就て試験せられたり、低温度に於ても白土は脱色作用を呈し、温度上昇するに隨ひ



其脱色作用を増進し、一四〇度附近に於て極限度に達す、此温度以上に加熱するときは油著色し來る。  
各種油脂に對し白土の脱色効果各異なる事を記せり、即ち供試各油に就き五%の白土を加へ、一五〇度に加熱し、左記の如く濾過し、各油の色度を比較したり。

油種	原油色相		脱色後色相		脱色比		残土色
	赤	黄	赤	黄	赤	黄	
荏油	一・三	一六・二	一・一	五・七	一・二四	二・八六	黒
亞麻仁油	一・〇	六・〇	〇・一	二・五	八・二八	二・四〇	黒
大豆油	三・二	四八・五	〇・五	三・〇	六・二八	一六・一七	黒
菜種油	二・〇	六五・一	—	一・四	五〇・〇〇	四六・六〇	同
杏仁油	〇・四	一・七	〇・一	〇・一	二・三八	二四・〇〇	暗
椿油	—	〇・四	—	〇・一	—	五・〇〇	褐
蠟油	八・二	三九・五	四・七	三七・〇	一・七四	一・六五	黒
粗グリセリン	黒	—	同	—	—	—	褐
オレイン	暗	—	同	—	—	—	同

脱色したる油と原供試油との酸價及び特徴は略變化なしと見て可なりと、又脱色したる油は數ヶ月間放置するも反色せずと。白土が水分を帶ぶるときは脱色効力減退する點に於て試験せられたり、菜種油に就ての結果濕潤量増加するに隨ひ脱色作用減退す、一〇%以上の水分を含有する白土は脱色効果非常に減退す、白土五%使用するも此くの如

きものにては白絞油を仕上ぐる事能はずと、氏は豫め硫酸、鹽酸、磷酸、水醋酸、醋酸及びステアリン酸の各種酸を白土に添加し是等にて菜種油に就き脱色力を比較せられたり、其結果無機酸は白土の脱色作用を減退す反之磷酸の存在は却つて脱色力を増進す、又有機酸を注したる白土は脱色力に影響なきもの如しと、アルカリ(炭酸曹達又は石灰)を豫め加へ置きたる白土は脱色作用を減す。

此他加熱度と脱色力、操作回数と脱色度、白土使用率の性状、脂肪油及び脂肪酸に對する濾別作用有機色素に對する作用等に就て試験し、左の如く結論せられたり、(一) 蒲原白土は脂肪油に對し著しき脱色作用を有す、(二) 脱色油色相の濃淡は原油の色相と關係す、(三) 脱色作用は低温度に於ては時間永き程効力著しく一四〇度以上に於ては時間永き程作用悪し、加熱度の最も適當なるは一四〇度内外なり、(四) 白土中にある水分は脱色力を減退す、多きに比例して脱色力を減退す、(五) 無機酸の存在は脱色作用を妨ぐるも有機酸の存在は著しからず、(六) アルカリ現存は著しく脱色作用を減退せしむ、(七) 白土を暗赤熱に熱して使用するときには幾分脱色力を減退す、又輝赤熱に熱するときには脱色力は著しく減退す、(八) 白土の使用量同一なる場合には數回に別ちて使用する程幾分有効なり、然れども其差甚しからず、(九) 一旦使用したる白土滓は其儘にては脱色作用著しからざるも溶劑にて洗滌するときには脱色力を回復す、此物はリトマス試験紙に酸性反應を呈す、(一〇) 白土を肝油に混和し少しく加熱すれば白土は美麗なる青綠色を呈す、此呈色は頗る顯著なるが故に肝油檢出に應用するを得べし。

上野誠一氏酸性白土を用ふる油脂精製油に就て其後余に報告せられたり、録して當業者の參考に供す、白土使用に際し益する所多からんと信す。

白土を用ふる油脂の精製法は歐米に於ては盛んなるが本邦に於ては未だ盛んならず、然れども次第に此精製法を採用するもの増加せんとする傾向に達せり、蓋し現今油脂化學工業進歩の程度に於ては白土法の所謂アルカリ法と共に



油脂の品質を損傷せずして簡便に且經濟的に精製及び脱色の目的を達し得る最も良法の一なるを以てなり、坊間に販賣する本邦産白土の品質は區々にして一様ならず、時としては劣等にして、使用に耐えざるものあり、然れども其優良なるものは遙かにフローラス・アース又はフロリダ・アースより脱色力強し。

魚油の精製に當りて使用する白土の量は油の種類、品質並に製油所の慣例及び技術家の技能に由りて異なり、魚油には通例重量三%を用ふ、初め魚油を鐵製二重釜に入れて蒸氣を通じ加熱し、攝氏一二〇度位にし、之れに礫め乾燥せる白土を入れ、機械的に攪拌するか、又手にて能く攪拌し、白土の脱色作用を促進す、攪拌時間は三〇分―五〇分とす、次に之を静置し、白土を沈降せしめ、後壓濾機にかけて濾過するか又は袋濾機によりて濾過す、加熱度は食用油の場合には低きを宜しとす、米國に於てフローラス・アースを用ひ豚脂を精製するを見るに其品質により異なるれども通例〇・五―三・〇%を用ひ、温度は華氏にて一五〇度―一六〇度なり、其質の豚脂には白土一・五%を用ふ、温度低きに過ぐるときは品質は變ぜざれども脱色充分ならず、之れに反して温度高きに過ぐるときは品質を損傷するの虞あり。

綿實油の精製に於ては白土一・五―六・〇%を用ふ、三%を使用する工場最も多し、温度は出來得る丈低きを可とす、或工場の如きは特に油の品質を損せざることに腐心し、低温度にて處理し、其代りに白土は一〇%を用ふ、激烈に攪拌し、其時間を一分―二分に止め、速かに壓濾機にて濾過す、白土の過量を使用するときは油に不快の土臭を與へ本來の風味を害ふ、白土其物が油に對し酸化作用を呈するに基因するものなるべし、此性質は白土の酸度と關係あるものの如し、如何となれば白土を最初に石灰水を以て處理して使用するときには此作用は大に減退す然れども同時に白土の脱色作用を減殺す、隨つて斯くの如き方法は實際に採用すること能はざるなり。

粗製にして品質不良なる油脂例へば蛹油、糠油、醬油の油及び劣等油の如き油中に多量の不純物を含有するのみならず油自身も既に酸化作用、加水分解作用等を受けて著しく變質せるを以て單に直ちに白土法を應用するのみにては精製及び脱色の目的を達し難し。

土肉油

脂肪酸

余は上野康清氏と共に前記方法を魚油精製工場に於て精製最も困難にして殆んど不可能と見做されむる劣等魚油の蓄積物たる所謂土肉油に應用を試み工業的規模に於て精製したるに充分奏効せることを認めたり。余は酸性白土を脂肪酸類の精製及び脱色に試みたり、是亦充分奏効することを確認したり。之を要するに酸性白土を應用する油脂又は脱色加工その精製及び脱色方法は未だ充分世に普及せりと云ふべからず將來更に應用方面を擴張し研究の歩を進むるあらば或ひは意外の効果を見る場合あらんと信ず、酸性白土は油脂工業に殆んど必要無く可からざる精製劑の一なるを以て將來益其需要を増加すべし、酸性白土製造業者は酸性白土の性質及び應用に關する智識を得、優良なる製品を供給するに務め、製油業者は之れが應用に當り細心なる注意を拂ひ進んでは製油法の改良發達を計ること將來最も必要なるべしと。

差別的吸著

油脂に對する酸性白土の脱色作用 「油脂に對する酸性白土の差別的吸著作用に就て」と題

し工學士岩本義虎氏は工業化學雜誌第二四編第二七六號(大正一〇年二月)に氏の報文を記載せられたり、其結論大要は左の如し。

岩本義虎氏

- (一) 酸性白土の油脂の混合物に對して及ぼす吸著作用は殆んど或は全く均等にして差別的にあらず。
- (二) 酸性白土は油脂中所含酸化酸其他の遊離脂肪酸に對して差別的吸著作用を有す、即ち油脂中よりは等脂肪酸を多量に脱却する性質を有す、然して其吸著度は處理温度に反比例するもの如し。
- (三) 酸性白土は混合脂肪酸中の脂肪酸の飽和度の如何に關しては何等差別的吸著作用なし、然れども其炭素原子數の



甚しく小なるものよりは比較的大なるもの程多量に吸着する性質を有するが如く考へらる。

(四)酸性白土は油脂中に含有せらるる不鹼化物殊に高級アルコール類に對して何等差別的吸着作用なし、脂肪酸無水物ラクトンの如きに對しても亦同様なり。

ウェンソン氏

ウェンソン氏(D. Wesson)は植物油に對するフリーラース・アースの作用に就て報告せり其大要左の如し。

綿實油

綿實油の脱色用に供したるアースより油を回收抽出する溶劑としてはガソリンを最も可なりとす、次に又アセトン又はアルコールを以て抽出するときは褐色の粘稠性物質を得べし、此物質は前には綿實油の著色色素なりと考へられ居りしものなるが能く之を検するに酸化せられたる油なり、精製綿實油に對して三回連續的にフリーラース・アースを以て脱色し且夫々抽出油に就て檢したるなり。

フリーラース・アース七種に就て試験したるに其油に吸着せらるる量は平均重量八一〇%なり、七種の内ヒルトロール(Filtrol)を使用したる時は吸着量一六・六%に上り又デッス・バレー産(Death Valley)の時は三一・四%に上り、アースを壓搾して眞の油の失量を檢したるに全體の平均は一・一五%—一・七三%なり、但しヒルトロールの場合は二・四九%にしてテッスバレー産の場合にて四・七一%に上れり。

フリーラース・アースの浮遊液に硫酸鐵アンモニウム溶液を加へて然る後滴定するときは効力の優劣を比較することを得べし、最上のアースは此液に對し最低の酸化力を有す、又最高の吸着失量を示す、又最上のアースは最も多く脂肪の酸性度を増加す。(Cotton Oil Press 7, No. 6, 28—30, 1923)

解 油脂加水分

酸性白土の油脂加水分解作用

田中芳雄氏

工學博士田中芳雄氏は酸性白土が油脂加水分解を行ふことを余に報せられたり、大要左の如し。(大正一二年)

精製落花生油に酸性白土及び水を加へ一〇〇度に於て一〇時間攪拌しつつ加熱し得たる油の酸價を測定したるに著しく酸價の増加を認めたり、其例左の如し。

油 量	白土添加量(瓦)	水添加量(瓦)	加熱時間	酸 價
一〇〇瓦	〇	五	一〇	〇・三
同	二	五	同	三・八
同	五	五	同	七・五

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



油脂接觸分解作用  
川合誠治氏

### 接觸分解作用

川合誠治氏はステアリン酸、オレイン酸及び高度不飽和酸の酸性白土に依る接觸分解に就て試験せられたり、其結果左の如し、實驗方法は是等酸と酸性白土を混合して乾餾するにあり。

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

## 第八編 芳香油と酸性白土

### 第一章 テレピン油に對する作用と其應用

著者等はテレピン油に脱水せる酸性白土を混和し之を乾餾して石油炭化水素を得たり。

此事項に關しては既に第五編第八章に記述したり、而して酸性白土は重合作用をなすものと斷定したり。

チャールズ・ベネーブル氏はビネン及び其他テルペン類に對するフローラース・アースの作用に就て實驗し左の報告を發表せり (Charles. Venable: J. Am. Chem. Soc. 45, 728—734, 1923) グルウッチ氏はビネンをフローラース・アースにて處理するときカムフェンを得べしと報告したるが氏は此實驗によつて其然らざることを確めたるなり。

供試ビネンはテレピン油を精製蒸餾し一五・五度—一五七・五度の蒸餾分(屈折率六一・四六七二)を使用し、フロリダ・アース三〇—六〇メッシュ篩分のもの四〇〇度に熱し其水分含量を六%となしたるものを使用したり。フロリダ・アース五〇瓦をビネン一〇〇瓦に加へ若し稀釋劑を用ふる場合には豫めビネンに稀釋劑を加へたる後之をフロリダ・アースに加ふるものとす、其温度は零下二〇度、零下五度、二五度及び一五八度の數種の温度にて試験す、四時間作用したる後は濾過してアースを分ち白土殘渣をエーテルにて洗滌す、作用せしめたる液を蒸餾して六種

テレピン油に對する作用

ベネーブル氏



とし各留油を試験したり(一)一五〇度以下の留油分、之は稀釋劑なり、試験に使用したるはアセトン、アルコール、エーテル等なるが是等はビネンに對する白土の作用を著しく妨ぐ、又極微量の水分も然りとす、四鹽化炭素及びベンゾールは白土の作用を妨ぐるに少し(二)一五〇度—一六〇度の留油分は供試ビネンの作用せられざるものなり(三)一六〇度—二〇〇度の留油分は之を再蒸餾すれば一七五度—一八〇度の部分最も多量にして明かにビネン以外の種々のテルペン(モノテルペン)にして少くとも其五〇%は沸點一七五度—一七六度を有するダイペンテンなりとす、猶少量のテルペン(沸點一八〇度—一八一度)及びパラサイメン(沸點一七五度)を含有す、然れどもグルウイチ氏の報告せる如くカムフェンを検出せず、又サビネン及ノビネンをも検出せず(四)二〇〇度—三〇〇度の留油分は之を再蒸餾すれば二〇〇度—二二〇度の部分最も多し、其沸點、比重、七〇%酒精に對する溶解度等よりテルペンオールなるを知る、此物の沸點は二一八度—二二〇度なり、モノテルペンの酸化に依りて生成したるものなるべし(五)三〇〇度—三四〇度の留油分は之を再蒸餾すれば主部分は一三五度—三三五度なるを知る、元素分析、分子量、其他沃素價の測定の結果一個の二重結合を有するダイビネンなることを知るに至れり、此物を更にアースと反覆作用せしむるときはパラフィン系炭化水素及びバラ・サイメンを生成す(六)三六〇度以上のものはダイビネン(C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>)及び各種の多層テルペンより成立す、是等實驗の結果ビネンがフリーアース・アースに依りて受くる變化はビネン→モノテルペン類→ダイビネン→ポリテルペン類高温度においてダイビネンよりパラフィン系炭化水素及びバラサイメンを傍生す、アースの代りに鐵ゲル、珪酸ゲル又は活性木炭を以てせらるもアースの如き反應を起さざりし、猶ノビネン、ダイペンテン、リモネン、テルペン、カムフェン、サビネン、テルヒネオール及びボルネオールに對するアースの作用を實驗したるが孰れも四〇%—七〇%のダイビネン及び多層テルペンを生成せり、之に反しチネオール及びバラサイメンは同一に處理せらるも重合作用を受けざりし。

## グルウエツ氏の報告

グルウエツ氏

グルウエツ氏(I. Gurwitsch)は「不均一物質の接觸」と題し報告せり。其内フロリダ・アースに關する記事あり、大要左の如し

ビネンに脱水フロリダ・アースを作用せしむる時はビネンは重合して多量の熱を發生す、其際カムフィン及びポリテルペンを生成す、反應の温度低ければポリテルペンの生成量少し、フロリダ・アースの含水量低ければ低き程反應温度高まり多量のポリテルペンを生成す。

ポリテルペンはビネンがフロリダ・アースに吸着せられて生ずる第一次の生成物なり、ポリテルペンは次に分解せられてインメリック・モノテルペンとなる。

ウイスリセナス氏法(Wilkinson's process)によりて調製したる一部脱水したるアルミナ(Grown Alumina)は二硫化炭素及び水の間の反應を接觸的に引起すものなり、而して此處に硫化水素及び炭酸瓦斯を發生す、同一に鹽化エチル及び水の間の反應を引起して此處にエチル・アルコール及び鹽化アルミニウムを形成するなり、然るに沈澱法によつて得たるアルミナ(Moist Grown Alumina)は毫も前記の如き反應を引起さざるなり、前アルミナの場合にはアルミナは最初に二硫化炭素又は鹽化エチルを吸着し次に水と能く接觸する事に依つて此處に上記の反應を起すものと考察す。

過酸化水素の分解を減する場合にガラス器の内面にパラフィンを塗付することあり、元來高分子量のパラフィン類は低分子量のパラフィン類より遙かに大なる吸着力を有するものなり、前者は後者より多く接觸的に過酸化水素の分解を助くるものなり、又大なる物理化學的エネルギーを有する酸素含有の有機化合物はパラフィンに比し更に大なる



吸着力を有す、従つて是等有機化合物はパラフィンに比し更に大なる過酸化水素分解力を有す。

如斯關係あるによつて見るに吸着力(Adsorption power)と接觸的作用(Catalytic power)とは相併行するものなり、即ち吸着力強大なれば又接觸作用力も亦強大なり、此結論は實驗に依つて證明することを得べし、一例を擧ぐれば過酸化水素を分解する際に其分解力の異なるものより記載すれば、セロチン酸、融點八八度のパラフィン、バルミチン酸、融點五二度のパラフィンなりとす。

樟腦油

第二章 樟腦白油及び藍色樟腦油

小野嘉七氏

理學士小野嘉七氏は樟腦白油に酸性白土を添加し乾餾し得たる乾餾油中より石油(デカ・ナフテン  $C_{10}H_{22}$ )を分收せられたり、又リモノン及びシネオールに對しても實驗せられ進んで抱水テルペン、テルビネオール、メントール、ボルネオール、カンフィン等に對しても試験せられつつあり。

一例を擧ぐれば樟腦白油四〇〇瓦に酸性白土六〇〇瓦を混和し加熱し約七六%の乾餾油を得たり、最初所含のテルペン及び不飽和化合物を除去し次にカメレオン液、強硫酸、苛性曹達及び水にて順次清洗し比重〇・八五三一の油を得たり、之を一〇度毎に割温蒸餾せるに沸點一七〇度—一八〇度最多量にして三二・三三%に相當せり、此部分を硫酸、發烟硫酸、アルカリ等にて清洗處理し、數回割温蒸餾の上一六八度—一七〇度の分餾油を得たり、比重〇・八〇七〇なり、元素分析其他フリードマン氏法等に依り此分餾油はテカ・ナフテンなることを證明したり、又一六五度—一

六八度のもは此同分異性體なるべし。

氏は余及び山口榮一氏がテレピン油より石油炭化水素の生成に就て與へたる機構式



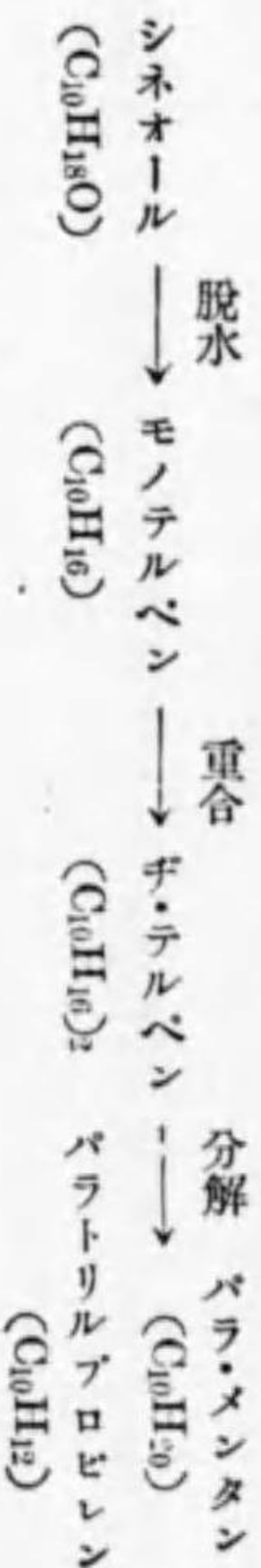
は恐らく正常なるべしとなし猶其構造式に就て詳細を説示せられたり(大正二年七月同氏報) 昨年五月工業化學會第二七年會に於て表題に就て講演せられたり、其要旨は左の如し

樟腦白油に酸性白土を作用せしめて石油臭著しき綠色螢光を發する油を得たり、其成分を研究し沸點一〇〇度迄の部分強くニトロ化しメタチニトベンゼンを得たり、沸點一七〇度—一八〇度の部分をニトロ化しニトロ化合物としてパラニトロチメンを分離せり、之を還元してアミドチメン酸化してオルソ・ニトロ・パラオキシ・イソプロピル安息香酸を得たり。

ニトロ化されざる部分を數回精餾しナフテン炭化水素を分離し、沸點一六八度—一七〇度、比重〇・八七〇、屈折率一・四三九六、分子屈折四五・七四(計算數  $C_{10}H_{16}$  四六・一八)の部分硫酸にて脱水酸化し之を酸化してパラ・オキシ・イソプロピル安息香酸を得、依つて該ナフテンがパラメンタンなることを證明したり。

右旋リモノン及びシネオールに酸性白土を作用せしめて沸點一七〇度—一八〇度の部にパラチメン及びパラメンタンの存在することを證明したり。

右の結果よりしてシネオールよりパラチメン及びパラメンタンの生成する機作を次の如く提案す





モノテルペンもヂテルペンも分解して更にパラチメンを生成するものなり。(原報には詳細なる構造式説あり)  
臺灣總督府中央研究所土橋力太氏等は藍色樟腦油に酸性白土を添加し之を乾餾し樟腦白油類似品又はガソリン代用品を製造せられ同所工業部報告第四號(大正一三年七月)に報告せられたり。

藍色油を變質して樟腦白油類似油又は更にガソリン類似油を生成せんがために前記の脫水法、分解蒸餾法、乾餾法及び鹽化アルミニウムに由る分解法等を試験したるに二一〇度以下にて餾出する油分の得量は原料油に對し脫水法によれば一一・四二%、酸性白土四〇%添加乾餾法によれば二九・九七%、酸性白土二〇%添加分解蒸餾法の場合には三三・二八%なり、最初試料に供せる藍色油の二一〇度以下餾出分は僅かに二・九%なりしものなり。

此處に乾餾試験と云ふは脫水試験と大體同様なれども最初より藍色油と酸性白土を鑄鐵製レトルト中に投じ直火にて之を蒸餾し餾出せる油分及び水分を分離し油分はアルカリ液及び水にて清洗し之を乾燥後割温蒸餾に對し原藍色油に比較したるなり。

乾餾試験の成績のみを掲ぐれば左の如し、(各油分餾の%は原料藍色油に對する收得率なり)

	第 一 回 白土添加一〇〇%	第 二 回 白土添加一〇〇%	第 三 回 白土添加五〇%	第 四 回 白土添加二〇%
一八〇度以下	一二・五一%	一三・四四%	九・三四%	一一・四八%
一八〇度—二一〇度	一三・七六	一四・六八	一三・六八	一八・四九
二一〇度—二四〇度	五・六三	七・六八	三・八八	一三・四一

	第 一 回 白土添加一〇〇%	第 二 回 白土添加一〇〇%	第 三 回 白土添加五〇%	第 四 回 白土添加二〇%
二四〇度—二七〇度	三・〇五	七・四三	九・四八	一七・二一
二七〇度—三六〇度	—	—	八・〇九	一四・〇三
合 計	三四・九五	四三・二三	四四・四七	七四・六二

右表によれば二一〇度迄に餾出する無色の油分(樟腦白油に混和し得るものと見做す)の最高得量は第四回の成績を最も宜しとす、然れども樟腦白油より更に沸點低き餾分ガソリン代用品を變成せんには更に酸性白土の添加量を一〇%に増加して乾餾するを要す、第二回の乾餾油を再蒸餾するときは沸點一二〇度—一六〇度にて大部分餾出し比重〇・七八二六、屈折率一・四四六二、臭素價一四四・四三を示し、其組成はテルペンより寧ろオレフィン系炭化水素に近似せるものにしてガソリン代用品として使用可能なるを思はしむ。近頃濠州にてユーカリプタス油を自動車發動機の燃料として使用試験を行ひたり、其結果の概要はユーカリプタス油はガソリン代用品として使用せらるると雖最初より冷たき發動機に對しては不可にして初めガソリンを使用して或程度迄發動機を温める必要あり、ユーカリプタス油の熱價はガソリンの熱價に比し大なるを以て燃料一ガロンに對する自動車の行程はユーカリプタス油の方一・五倍の行程を疾走し得と、樟腦白油はユーカリプタス油と共通成分チネオールを相當量含有す。以上の試験に依り白土添加乾餾により藍色樟腦油の一部を變化して樟腦白油類似品又はガソリン代用品を製造し得るを知れり云々。

著者及び山内眞三雄氏嘗て臺灣樟腦油と白土を混和し之を乾餾して石油を得たり、又東京帝國大學應用化學科にて田中博士等は藍色樟腦油と白土とを混和して之を乾餾し得たるガソリン分を酒精變成劑に使用の目的を以て實驗せられたり斯方面も亦興味ありと信す。



### 第三章 テレピン油よりボルネオール(龍腦)の生成

龍腦

村山義温氏  
阿部桂藏氏  
山岸貞良氏

東京衛生試験所製薬部薬學博士村山義温氏阿部桂藏氏山岸貞良氏は「テレピン油よりボルネオールの生成」(第二報)と題し薬學雜誌第五〇七號(大正一三年五月)に實驗報告を記載せられたり、内に酸性白土を觸媒とせられたる實驗あり、非常に興味あるに就て左に簡単に拔萃せり。

獨逸特許二〇八、四八七號原法の概要は下記の如し

テレピン油を四鹽化炭素又はベンツォールにて稀釋し脱水蓴酸に鹽化アルミニウム、五鹽化アンチモン、五鹽化燐、四鹽化錫等を添加して反應せしむ、例へばテレピン油一〇〇分に四鹽化炭素二〇〇分を加へ五〇度に温めて少量宛五分の脱水蓴酸と五分の鹽化アルミニウムとの密和せるものを加へ後二―三時間温度を七〇度に越えざる様注意して放置し溶劑を留收するときは蓴酸ボルネオールを残す、之を酸化してボルネオールとなす。

文献を案するに五鹽化アンチモンはクロロフォルム溶液にて脱水蓴酸と作用して始めて  $C_{15}H_{21}O_2 + 5SnCl_5$  なる付加體を生じ加温によりて遂に  $C_{15}H_{21}O_2 \cdot OCOCO_2 \cdot O_2 \cdot Sn$  となる、クロロフォルムに代ふるに四鹽化炭素を以てするも同様の結果を生ずることは想像に難からず、五鹽化燐一分子は蓴酸一分子に作用して遂に一酸化炭素、炭酸及びオキシクロール燐となる。



ル等に變化す。

最近ペネーブル氏はビネンに對するフリーラース・アースの作用を研究し主としてヂメンテンとテルピネンを生じ、高温にてはバラフィン炭化水素及バラ・シモールを傍生す、*ベネン*を報ずり。(J. Am. Chem. Soc. 45, 728-734, 1923) 又工學博士小林久平氏等はテレピン油と酸性白土を乾留して石油炭化水素を得たることを報ぜり。(工業化學雜誌大正一二年四月) 是等によりて考ふるにビネンは酸性白土が低温に作用して他のテルペンに變することペネーブル氏の得たる成績の如くならんことは想像に難からず。

余等は今テレピン油と脱水蓴酸との作用に接觸劑として鹽化アルミニウム、四鹽化錫、五鹽化燐、クロール亞鉛、過クロール鐵、酸性白土、木炭等を作用せしめたるに夫々ボルネオールの得量として平均二二%、二二%、〇%、一・五%、二・五%、一・一% 六・六%なる數を得たり、是等の成績によりて鹽化アルミニウム、四鹽化錫及過クロール鐵を最も推奨するに足るものとせり、然れども五鹽化燐を除ける他の接觸劑は之を用ゐざる場合よりも遙かに反應を推進せしめたること明らかなるが故にボルネオールの生成に與ると共に蓴酸又はテレピン油に對して他の反應を起し多少ボルネオールの生成を妨げたるものと見做し得べきこと如上の文献の示すが如くなるべく殊に五鹽化燐の場合にはボルネオールを生成せざりしはゲルハルト氏の研究によりて能く説明することを得べし、酸性白土及木炭がテレピン油よりボルネオールの生成の場合に接觸劑として有効なることは興味ある事實なり。

余等の實驗は凡て以下の如く施行せり、テレピン油を倍量の四鹽化炭素にて稀釋し、之を三頸を有する攪拌器付コルベンに容れ約五〇度に温め脱水蓴酸と接觸劑とな密和し又は別々に徐々に投入し操作中絶えず攪拌し四鹽化炭素が緩和に沸騰を保つ程度(七〇度―八〇度)に温め後一旦放冷し濾過して未反應の蓴酸其他を除き濾液を炭酸ソーダ溶液にて洗滌したる後水蒸氣蒸留に附して溶劑及テレピン油を除き殘留物(ボルネオールエステル)に酒精製カリ液を加へ



て約一時間煮沸し再び水蒸氣蒸留に附してホルネオールを採取す、之を素焼板上に能く乾燥して秤量す、其熔融點一七〇度—一九〇度なり、原料及供試藥品の數量及反應時間等は實驗の部に記す。

實驗の部には(一)蓆酸のみの場合(二)蓆酸とアルミニウムクロリドとの場合(三)蓆酸と四鹽化錫との場合(四)蓆酸と五鹽化磷との場合(五)蓆酸とクロール亞鉛との場合(六)蓆酸と過クロール鐵との場合(七)蓆酸と酸性白土との場合(八)蓆酸と木炭との場合の報告あり、内(七)を抜記す

テレピン油四〇〇瓦と四鹽化炭素八〇〇瓦との混液中に脱水蓆酸一〇〇瓦と豫め熱して除水せる酸性白土一〇〇瓦を徐々に加へ絶えず攪拌しつつ殆んど半量を加へたる時温度を約四五度としたるに俄かに反應せり、此時加温を止め反應の終結を待ちて更に他の半量を徐々に加へ約五〇度に温め注意して反應せしめ後温度を四鹽化炭素の微かに沸騰する程度に高め前後合せて約五時間作用せしめ如上の方法により處理せり、七回の平均粗製ホルネオールの得量四四瓦即ち原料テレピン油に對し一一%なり。斯原料は紐育スタンダード會社の商標あるテレピン油に金屬ナトリウムを加へて蒸留し一五八度—一六一度の馏分を集めたるものなり、供試原料は比重〇・八六四四(於一五度)、旋光度同六度(九四・一ミリ管)、鹽化水素により殆んど全部一二五度に溶融する鹽化水素ピネンを生じ又ニトロジールクロリドにより多量のニ

トロソクロリドを生ず。(著者附記兩氏テレピン油よりホルネオールの生成第一報は藥學雜誌第四九八號大正一二年八月にあり)

#### 第四章 新有機溶劑ソルベンチン

新有機溶劑ソルベンチンとは理化學研究所理學博士飯盛里安氏理學士鈴木鑛二氏の命名せられたるものにして松脂と酸性白土を混合し乾留したる油の分留油の一部なり、詳細の報告は理化學研究所彙報第二輯第五號(大正一三年三月)にあり、報告の項目(一)緒言(二)ソルベンチン原油(三)原油の分留(四)ソルベンチンの溶劑能(五)ソルベンチン馏分の收量(六)原油及び馏分の諸性質等なり。緒言其他要點を摘録す。

ソルベンチンは松脂より化成したる一種の液體なり、松脂若くはコロフォニウムを其儘乾燥するときは所謂樹脂油と稱する暗褐色粘稠性油を得、此物は實質並に用途に於て殆んど取るに足らざるものなり、依つて松脂又は樹脂油を適當なる方法により分解し是等分解物の化學的組成を考察し同時に其用途の新方面を啓かんことを期し此研究に著手したり、分解の方法としては先年獨逸の N. C. Hvidt (Chem. Abst., 5, 1511, 1911), 及び C. Kugler u. E. Severin (Chem., Abst., 9, 1360, 1912); Zeit. angew. Chem., 35, 153, 1912) 等がステアリン及びオレイン等に就き又近時本邦に於て工學博士小林久平氏が魚油及び植物油等に就いて試みられ頗る満足なる効果を認められし白土を用ゆる碎解

ソルベンチン  
飯盛里安氏  
鈴木鑛二氏

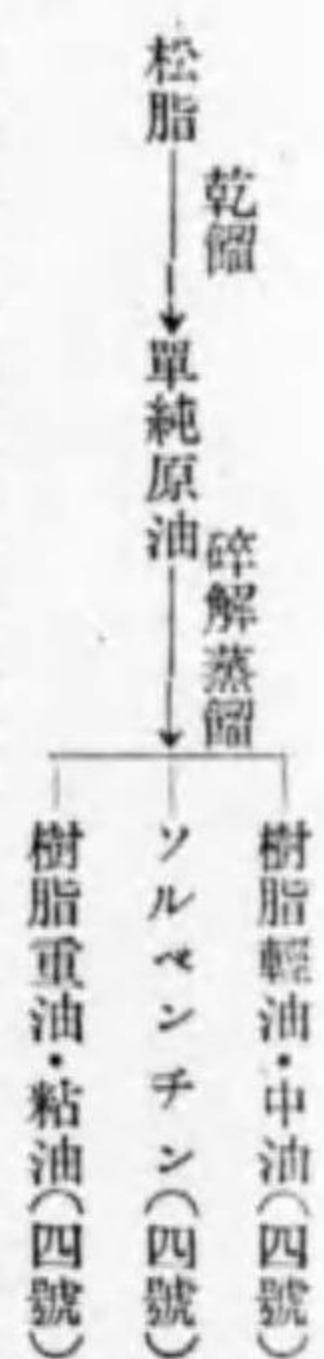


乾留法を適用したるものとす、此實驗の結果甚だ見るべきものあり、本研究は前に理化學研究所研究報告講演會（大正一一年一月二日）に發表したり、後同種類の研究に就て川合誠治氏實驗せられ工業化學雜誌第二五編（大正一二年）に報告せられ此結果愈堅實に確定せられたるは予等の最も欣幸とする處なり云々。

飯盛、鈴木兩氏は松脂又はコロフォエウムに酸性白土を添加して之を乾留し其乾留原油に對しソルベンチン原油なる名稱を與ひ之を割温蒸留に付し其留分温度範圍に付き左記の名稱を與ひられたり。

- 初 留—一二五度……樹脂輕油 一二五度—二〇〇度……樹脂中油
- 二〇〇度—二五〇度……ソルベンチン 二五〇度—三〇〇度……樹脂重油
- 三〇〇度—三二五度……青 油(粘油) 三二五度—三五〇度……綠油(粘油)

而して唯一回の乾留作業によつては到底ソルベンチンの收量を増加する能はざるにより沸點高き樹脂重油以下のものを再び酸性白土添加法によりて次第に分解輕質物質に化成せられたるなり、其一例は左表の如し



實驗には主に糸魚川白土を使用せられたるが小戸白土を用ゆるも其結果には著しき相違なかりしと云ふ、但し前者は水分八・三%、後者は九・二%なり、猶酸性白土を豫め三〇〇度前後に灼熱し水分を除去したるものを使用したり、是等の結果酸性白土の種類及び水分含量の如何等は收量の上に著しき影響を及ぼさずと、又酸性白土を醋酸鐵溶液にて處理し特に酸化鐵を吸蔵せしめたるもの等を試用したるも收量には影響なかりしと、然るに深澤産、石戸産白土の如く比較的礬土の含量大なるものありては碎解力幾分劣り其他白陶土、鑽坑粘土等も多少碎解力を有するも酸性白土に比較すれば其力弱しと。

乾留に際し生成する水量は不定なれども原料と等量の白土を使用したる場合には其量は原料に對し、平均約一八%に相當す、其酸性度は大型レットトを使用せる場合には約〇・一五—〇・一九に相當し大部分は醋酸及び其他の低級脂肪酸なり、アセトアルデヒドを含有する事は之をアルカリにて中和すれば褐色樹脂體を沈澱し又アムモニア性銀液を還元する事によつて知るを得べしと。

實驗の結果兩氏の推定製品の得量左の如し

一號・三號品 二號品 三號品	乾留純		乾留碎		分留	輕油	中油	ソルベンチン	重油	粘油	合計
	一回	二回	一回	二回							
一號・三號品	〇	二	〇	二	二	三・五%	九・五%	一五・〇%	三・〇%	一五・〇%	四六・〇
二號品	〇	二	〇	二	一	四・〇	八・五	一二・五	七・〇	二・〇	三四・〇
三號品	一	一	一	一	一	三・〇	六・五	一四・〇	一三・五	九・〇	四六・〇



要之各法夫々得失あり、中油又は粘油を多く得んには原料を直に碎解乾留に付し然る後重油分を再び碎解するを可とす、又ソルベンチンを比較的少量に収めんには寧ろ第四號製品の製法に據るを有利とするならん、要するに終局の收得量はソルベンチン一四—一五%輕油、中油及び重油合計約二〇%、粘油五—一〇%なりとす。即ち原料の四〇—五〇%が油として收められ五五—六〇%は瓦斯分ビッチ分として少量に歸するなり、原料として松脂を用ゐるもコロフォニウムを用ゐるも大差なし、是松脂中所含テルペン類も同様の處理により類似の碎解を受くるが爲めなるべし、テルペン類の白土に據る碎解はマネーブル氏(Jour. Am. Chem. Soc., 45, 728, 1923)及び小林久平氏等(工業化學雜誌第二六編四六三頁(大正一二年))の研究せられし所なり云々。

兩氏は猶一—二個油分の組成に就て研究せられ其豫報の一端をも併せて報告せられ居れど此處に之を省略す、元素分析の結果大體に於てソルベンチン第三號の主成分二三〇度—二三五度は $C_{25}H_{40}$ にしてソルベンチン第一號の主成分二三〇度—二三五度は $C_{25}H_{40}$ なる物質に多少の酸素含有化合物を混合するものと見做し得、併し少くとも後者はナフテン系又はオレフィン系炭化水素にして前者は恐らく $C_{25}H_{40}$ と $C_{25}H_{42}$ との中間の實驗式を有する特殊の水素加芳香族炭化水素なるか然らざればナフテン系又はオレフィン系炭化水素と芳香族炭化水素との混合物ならんと考へらる云々。

ソルベンチンの溶解力に付ては左の如く報告せられ居れり(一)下記液體物質とは無制限に混和す。エチル・アルコール、アミル・アルコール、エーテル、アセトン、石油エーテル、クロロフォルム、水醋酸、メンセン、ニトロマンセン、アニリン、トルエン、二硫化炭素、四鹽化炭素、テレピン油、亞麻仁油其他油類等(二)下記固體を極めて能く溶解す。沃素、ナフタリン、ゴム、樹脂、バルサム、樟腦、ビッチ、アスファルト、蜜蜂木蠟、牛豚脂等(三)下記固體物質は低温にては比較的少量溶解するに過ぎざれども少しく高温にすれば多量に溶解す。硫黄、パラフィン、アントラセン、

フェナントレン等(四)下記の物質の少量又は一部を溶解す。黄燐、醋酸纖維素、琥珀、コーバル等、以上の他木精は容積にて約七倍以上のソルベンチンと無制限に混和するも水及びグリセリンは殆んど全く混和せず云々。

川合誠治氏は松脂と酸性白土を混合し之を乾留して石油炭化水素を得られ其成分等に就て研究せられたり。第六編第三章第四節に記載したり。

## 第五章 コーバル油の新利用法

### 川合誠治氏の報告なり、工業化學雜誌(大正一二年一二月)

コーバル油は假漆製造工場に於てコーバル熔融の際副産する液體にして甚しき刺戟臭ある爲め何等の用途なく寧ろ廢棄の方法に困難するものとす、此コーバル油は通常コーバルに對し生成量は二〇—三〇%に相當す、コーバル油に酸性白土を添加して加熱する時は樹脂と同様に炭化水素油を生成するを認め實驗を行ひたり。

試料コーバル油は濃稠なる黄褐色の液體にして比重一・〇二五八を有す、其一〇〇瓦に酸性白土一五〇瓦を添加して加熱する操作を數回反覆したるに留出油毎回平均六五瓦を得たり、淡黄色紫色螢光あり、石油臭と共に一種の焦臭あり、比重〇・八七五八、酸價三・八、沃素價二六・五なり、九五%硫酸にて處理したるに吸收率三五・六%、九八%硫酸にては吸收率一九・六%なり、一〇〇瓦を分留したるに左の如し。

川合誠治氏

コーバル油

川合誠治氏



馏出温度	馏出容量 %	比	重
四八—七五度	二・五		〇・七一六三
七五—一〇〇度	五・五		〇・七二九〇
一〇〇—一二五度	六・五		〇・七七六三
一二五—一五〇度	五・五		〇・八〇八〇
一五〇—一七五度	四・五		〇・八四三二
一七五—二〇〇度	七・〇		〇・八六七六
二〇〇—二二五度	三六・〇		〇・九〇六九
二二五—二五〇度	三〇・〇		〇・九三五八
残滓及び損失	二・五		

又沸點と比重との關係を別に實驗せられ本馏出油はナフテン系炭化水素を主成分とし稍多量の芳香屬及び不飽和炭化水素を含有するもの、如しと、適當なる方法に依りてコーバル油の蒸餾を行はば塗料工場等に於て溶劑又は其他の目的に使用し得べき炭化水素油を製出し得べく從來用途なきコーバル油の一利用法たるべしと信ず云々。

## 第九編 他方面に對する酸性白土の應用

### 第一章 木材乾餾工業

木材乾餾工業

金盛滋次郎氏

余は日本醋酸製造株式會社にありし時白土利用の途あるべきを信じ、木醋酸、粗木精及びケトン類に向つて是れが應用を試みたり、果して其効力は石油類に對する如く強大ならざるも亦是等に向つては効力ある事を認むるに至れり、但し實地應用の可否に就ては少量其他の關係あるに由り直ちに斷定する事能はざるなり、同社技師金盛滋次郎氏の報告は左の如し。

供試品一〇〇瓦宛を取り、左記數量の酸性白土を加へて振盪し、濾過し、原供試品の色相と白土添加後の色相とを比較したり。

品名	原液色	白土五 %	白土一〇 %	吸著後白土色
木醋酸液	淡赤	淡黄	淡黄	煉瓦赤色
七〇%粗木精	赤褐	淡黄	赤褐	著しく汚染せらる
九〇%粗木精	帶赤黄	淡黄	黄	少く汚染せらる
九五%木精	同	同	同	著しく汚染せらる
アセトン油	帶赤黄	同	同	汚染せらる
黄色アセトン油	鮮黄	黄	黄	少しく汚染せらる



一、木醋酸液は鹽原木材乾留工場の製品にして醋酸石灰製造の原料なり、原液色と白土五%を以て處理したる液の色相の差は著し但し五%處理と一〇%處理との液の色差は著しからず、處理後の白土は木醋酸液中のタール分を吸著して煉瓦赤色を呈す。

二、七〇%粗木精、原液赤色を呈す、白土處理脱色は著しき差を見ず、元來粗木精中にはタール様物質及び一種の黄色々素を含有す。隨つて脱色は困難なり。

三、九〇%粗木精、原液前記七五%粗木精に比し大に淡色なり、白土は吸著作用を呈す、隨つて帶赤黄色は淡黄色と變ず、白土は汚染せらるる少し。白土の量を増加するも處理後液の色相に於て大なる差異なし。

四、米國産九五%木精、即ちコロンビアン・スピリットと稱するものにして久しき貯藏に由り變色したるものなり、之に對しては白土の脱色力は實に著しきものにして原液の色相、五%處理及び一〇%處理の時の液の色相の差は著しき懸隔ありとす。一〇%處理と一五%處理との差は顯著ならず。白土の添加量を増加するも脱色即ち前後色相の差は次第に接近す、五〇%を加ふるにあらざれば全く無色に脱色する事能はざりし。

五、アセトン油、供試品は特に永き貯藏と永き曝露に由つて變色したるものなり、帶赤黄褐色を呈し、螢光色を帶ぶ白土五%にて處理するときは螢光色消滅し黄色となる、一〇%にて處理するときは淡黄色となる、白土使用限度は一〇%にして夫れ以上多量に使用するも效果なし、無色に脱色する事困難なり、此白色油中には常に高級のケトン類を含有す、縮合に由りて更に高級ケトンを生成する結果黄色を呈するに至る、故に淡黄色は變色にあらずして元來液の性質に由るならんか。

六、黄色アセトン油、之に對する白土の脱色は極めて微弱なり、是れ前に記したる如く淡黄色は元來の性質に基き夾雜物又は變色の爲めにあらす。

以上の試験に付考察するに前記諸品に對する白土の脱色力は鑛油の如く著明ならざれども脱色する事は明らかかなり、特に四、五の如き貯藏後變色したるもの、一の如き可溶性タール油に由る著色等のものにあつては白土の脱色力は顯著なるを認む、一般に使用限度は白土約一〇%内外にして夫れ以上は效果著しからざるもの如し。

著者は前記試験の後に於て酸化鉛も亦酸性白土と略同一の脱色力を前記の諸品に對し有するを認めたり、特に四、五の如き變色したるものに對しては白土同一顯著なる脱色力を有す、但し酸化鉛は中性液體に限り使用し得べく木醋酸の如き酸性物には用ゆる能はざる事は勿論なり。

余は木醋中和液のタール除去用として酸性白土を使用するの效果を認め、且つ褐色醋酸石灰の品位を高め灰色醋酸石灰を收むるために白土を使用したる數十回の試験あれど此處に省略す。

## 第二章 コールター蒸留生成品

コールター蒸留生成品に就て酸性白土が脱色精製の效力ありや否やに就ては嘗て前東京瓦