

活性白土と酸性白土との判定

井 上 昭 朗*

1 緒 論

各種吸着剤のうち、関税率表税番 3802-2 に属する活性白土は、税番 2507-1 の酸性白土を主原料として製造されるが、その外観的性状及び用途はほとんど同一で、簡単に区別出来ない。しかも税率は異なる。(3803-2 は 10%、2507-1 は無税) 本研究は、これの税関分析として迅速簡便な区別法を見つけることを目的とする。

本研究は、今般輸入された、Filtrol24 の分析依頼を受けたため検討したものをもととしている。

2 酸性白土について

酸性白土は、シリカーアルミナーシリカの三層構造のモンモリロナイト粘土と可溶性ケイ酸を主成分とした粘土である。モンモリロナイトは $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ であらわされ、酸性白土は Al の一部がアルカリやアルカリ土類イオンで置換されている Mg-モンモリロナイトであるが、産地により、又同一産地内でも産出個所でも、外観、化学組成、性質、性能が異なる。その性質としては、その懸濁液の pH は 5～6 の微酸性を呈する。結晶は長さ 30～50 μ 、厚さ 6～8 μ で細かく、かつ不定形である。比表面積が大きく、天然のまゝで活性をもっている。膨潤性を示さない。

我国では新潟、山形、石川の各県で採掘されている。Fuller's earth, Florida earth, Waker erde, Bleich erde は酸性白土である。

3 活性白土について

活性白土は、酸性白土を酸（通常硫酸、まれに塩酸）で処理し、塩基性成分（ Al_2O_3 、 MgO 、 Fe_2O_3 、 CaO ）の一部を溶出させて、酸性白土のもっている活性を更に強めたものである。

模式的には次図 (Fig 1) のようである。

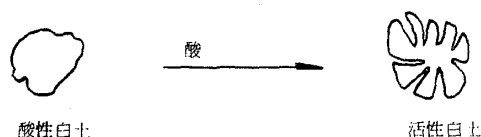


Fig 1

結局酸性白土の表面が酸によつて、溶かされて、細孔が多くできると考えられる。

活性白土の製造法は次の通りである。

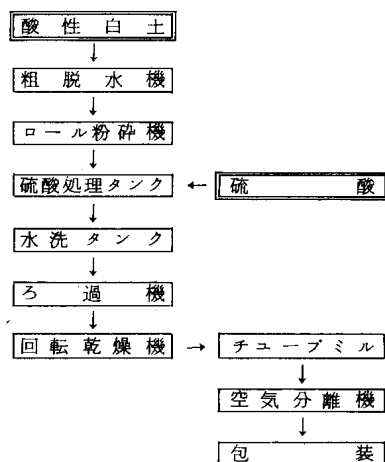


Fig 2

硫酸は濃度 25～45%、80～105℃の温度で 6～12 時間処理する。

4 酸性白土と活性白土の定性試験

酸性白土と活性白土は次の試験によつて他の粘土類より区別出来る。

(1) リトマス試験紙又はリスト溶液により、青色リトマス試験紙を蒸留水でしめし、試料をつけると接触部分は赤変する。又試料にリトマス液を加えると赤変する。

(2) グアヤチンキ（グアヤ粗粉末のアルコール溶液）を試料に加えると青緑色となる。

(3) ベンジンのアルコール溶液を加えると酸性白土又

*横浜税関分析室：神奈川県横浜市海岸通り 1 の 1

活性白土と酸性白土との判定

は活性白土であると濃青色を呈する。

(4) ビタミンA又は肝油のベンゾール溶液に酸性白土を加えると、白土は青藍色を呈する。

以上の判定で酸性白土又は活性白土の存在が認められる。

5 酸性白土と活性白土との判定

以上のようにして他の粘土と白土との区別が着いたが両者間の区別を更に検討してみる。

5.1 色より考察

色は活性白土必ずしも白くなく、酸性白土よりも赤味を帯びたものがあり、酸処理で Fe_2O_3 を除去してあるが、程度問題であり又原料より白くなっていると考えられるが、色では全く区別は不可能である。

5.2 化学組成よりの考察

化学組成については、中沢氏の文献よりデータをひらってみると次のようである。

Table 1 活性白土および酸性白土の化学組成

	酸 性 白 土			活 性 麦 土		
	A	B	C	A	B	C
SiO_2	73.41	61.46	80.37	73.64	83.98	67.10
Al_2O_3	13.84	21.65	24.83	12.75	8.38	15.04
Fe_2O_3	2.90	3.41	2.74	2.48	1.75	1.92
MgO	2.73	5.13	3.22	4.01	1.75	4.70
CaO	1.22	1.15	2.66	0.85	0.69	2.06

製造法のところで、硫酸処理又は塩酸処理をして、アルカリ性成分を除去して作るので、 SiO_2 に対するアルカリ性成分の割合を比較してみると、

Table 2 活性白土および酸性白土の化学組成変化

	酸性白土			活性白土		
	A	B	C	A	B	C
$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	5.30	2.84	2.43	5.73	10.00	4.46
$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{CaO}}$	3.55	1.96	1.80	3.67	6.98	2.83

$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 及び $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{CaO}}$ の数値をみても一般には活性白土は大きい方が、酸性白土より小さい値のものもあり、両者の数値の間にはつきりした線を引くことはできない。

活性白土がそのものより作られている酸性白土との比較であるならば差が出るものと考えられるが、輸入品ではその原料がわからないので、化学組成よりの判定は困難であると考えられる。

5.3 かさ比重

活性白土は、硫酸処理によつて細孔が多くできるため、かさ比重に変化が起こるとの考えよりかさ比重を測定した。簡単にかさ比重を測定するように色々工夫してみたが、次のように測定を行つた。

50mlのメスシリンダーに、粒度を一定(200メッシュ)にした白土を漏斗より静かに落下させて50mlにつまったら、あらかじめ重量を測定してあるビーカーに移し、重量を測定して2倍して100mlの重量を求めた。容積としては50mlが適当で、これより少ないと誤差が大きいようである。

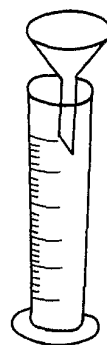


Fig 3

結果は次表のようである。(Table 3)

Table 3 活性白土および酸性白土のかさ比重

	$\text{g}/100\text{ml}$
活 性 白 土 A	53.8
B	73.4
C	76.5
D	73.3
活 性 白 土 A	82.9
B	83.7
C	98.0

表のように80を境として活性白土と酸性白土との差

が認められる。

5.4 硫酸根の定性

前にのべたように、硫酸処理をするため、硫酸根が残留すると考えられるので、塩化バリウムの10%水溶液を、白土ろ過液に滴下して定性を行った。活性白土は全部検出されたが、酸性白土は一点検出されたが残り全部陰性であった。

この結果硫酸根の存在も有力のファクターである。ただし、塩酸処理で製造される活性白土もあるので、この試験の陰性は、直ちに活性白土ではないと云えない。

5.5 酸 度

酸度は試料 1g 中に含有される水可溶性酸性成分によって消費される KOH の mg 数を云うのである。

白土 5g を 30 分 100ml の蒸留水と煮沸し、ろ過後洗滌し、フェノールフタン指示薬で $\frac{N}{10}$ NaOH で滴定して次式で算出する。

$$\text{酸度} = \frac{5.61 \times \text{要した } \frac{N}{10} \text{NaOH 溶液の } m\ell \text{ 数} \times \frac{N}{10} \text{NaOH}}{\text{試料 g 数}}$$

溶液の力価

結果は次表のようである。(Table 4)

Table 4 活性白土および酸性白土の酸度

		酸 度
活 性 白 土	A	0.99
	B	1.14
	C	0.45
	D	1.03
酸 性 白 土	A	0.24
	B	0.08
	C	0.08

以上のように酸性白土と活性白土とは 0.5 を境として判定しようと考えられる。

活性白土を製造している国内会社のカタログにも活性白土の酸度は 2.5 以下となっており、市販のものは 0.5~2 のものが多いようであり、アメリカ製活性白土は 10~15 のものもある。

一方酸性白土の酸度は 0.3 以下であり、はつきりと区別が出来る。

5.6 X線回折

酸性白土と活性白土との X 線回折図はその含有する無

定形シリカのため等により、ピークも弱い。

X 線回折線を図示してみると Fig4 のようである。

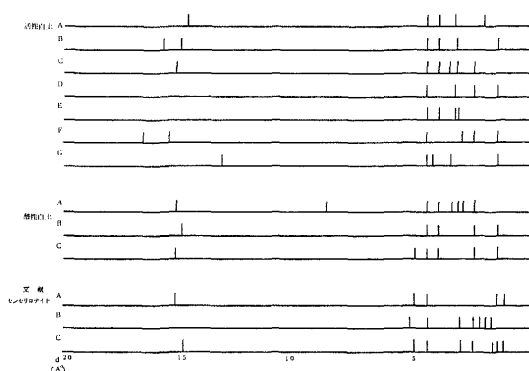


Fig 4 酸性白土および活性白土 X 線回折図

図に示されるごとく、両者には明らかに区別しうる回折線は得られなかつた。又 ASTM カード等よりもモンモリロナイトは多くの種類がある。

以上より又製造か程よりも考えられるが、両者には結晶(構造)上の差がないことがわかり、X 線回折よりの判定は出来なかつた。

6 結 論

以上のような化学的処理ではあるが、その附加された性質は吸着力の増大と云う、判然としない物理的性質であるので、その明らかな判定は出来にくい。が、「かさ比重」、「酸度」、「硫酸根の存在」の 3 点より、活性白土との判定ができることがわかつた。

すなわち

- (1) かさ比重 80g/100ml 以上
- (2) 酸 度 0.5 以上
- (3) 硫 酸 根 +

以上の 3 点より活性白土が酸性白土より区別される。

7 終 り に

更に pH, 比表面積, 臭素価, 電子顕微鏡的考察についても検討したいと考えている。

活性白土, 酸性白土の試料, 関係資料をいただいた、水沢化学の油谷氏、日本活性白土の小林氏に感謝致します。

文 献

- 1) 中沢忠久 日本油化学協会誌 9 483 (1963)
- 2) 小林久平 酸性白土

活性白土と酸性白土との判定

- 3) 水沢化学工業株式会社 ガレオンアースの規格ならびに試験法
- 4) 日本活性白土株式会社 活性白土の規格及び試験法
- 5) 化学工学便覧
- 6) Chemical Technology
- 7) ASTM Card



**Analysis of Acid Earth and
Activated Earth (Clay,)
(Tentative Customs Method)**

TERUO INOUE

(Yokohama Customs Laboratory, 1-1,
Kaigandōri Nakaku Yokohama City)
(Received Feb.15, 1966)