

人工腐植と其應用に就て (第1報)

徳岡松雄・徐水泉

Ueber den „Kunsthumus“ und seine Anwendung. (I)

M. TOKUOKA und S. DYU.

(昭和十三年三月七日受理)

序 言

腐植が地力維持、土性改良上極めて重要な役割を演ずる事は土壤學に於ける常識である。彼の厩肥堆肥の問題の如きも其核心は實に腐植給與に在る。畜糞を用ざる所謂人工厩肥の製造も此問題解決上の一方策に過ぎない。然し之等の諸法に於ても其根本機構をなすものは微生物の作用であつて化學的作用を基本とする解決策は未だ提案されてをらない。著者等は此腐植或は之と極めて性質の類似せる物質を化學的方法を以て製造し併せて之等の人工腐植の主なる理化學性質を明かにし腐植問題解決の一端に資する目的を以て此研究を開始したのである。

I. 蔗糖より人工腐植の製造と其陽イオン置換

緒 論

腐植の概念

腐植の語源は古くローマ時代に始まり屢々土壤の意味に用ひられ、THEOPHARASTUS¹⁾ から WALLERIUS²⁾ までは「油」の意味に使用された。LINNAEUS³⁾ は植物分類と同様に土壤分類の時にも腐植を使用した。1761年 WALLERIUS²⁾ は腐植を有機物の分解物なりとし、JE FAUSSURE⁴⁾ により腐植は均一物質にあらずして例へば油、鹽等を含む不均一物質であると考へられ始めて腐植にはアルカリに可溶にして酸に不溶なる物質即ち今日の所謂 HIS の存在が認められた。それ故 LIEBIG⁵⁾ は腐植を一種の黑色物質にして容易にアルカリに溶けるが水には殆んど溶けないもので酸及アルカリの作用で植物體から分解して生ずるものであるとした。尙最近一部の學者は腐植を臭化アセチルの作用を受けない土壤有機物の一部分なりとし、

本報文に於ては記載の便宜上次の略號を用ふ。

HYS = Hymatomelansäure; HM = Humin; HIS = Huminsäure; HS = Humussäure;

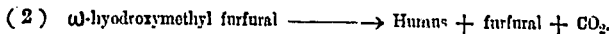
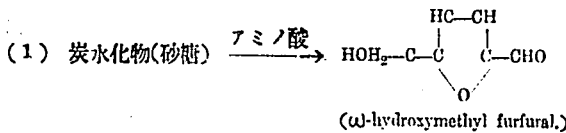
MA = Millinequivalent; HT = Humat.

OLIEGH⁶⁾によれば腐植とは動植物死骸の有機物が分解醗酵及所謂腐植化作用によりて生ずる物質及化學藥品の分解を受けて生ずる物質の總稱にして、非揮發性、非芳香性なる黒褐色不定形の物質である。又 RAMANN⁷⁾は腐植とは炭素に富める一種の膠質複合體なりと。S. ODEN⁸⁾の定義に従へば腐植とは大氣及藥品によりて有機物から生ずる組成不定なる黒褐色の物質なりと云はれ、今日では即ち腐植を廣義に解すれば土壤中の有機物全體を指し、狹義に用ふれば土壤有機物の分解中間過程にある黒褐色物質の總稱であると云ふ。

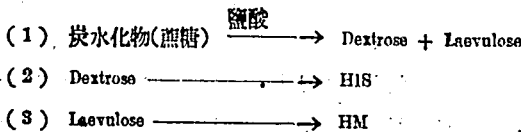
然るに昔の化學者の多くは之を簡単な有機物の集合體と考へ之れより一定組成の物質を得ようと試み就中 SCHREINER と SHOREY⁴⁾が最も多くの研究を發表し、腐植中より30餘種の有機物を分離したが何れも微量であつた故腐植を特性づける物質は依然として SPRENGEL⁹⁾の示せる如く HIS と HM¹⁰⁾であつた。BERZELIUS, MULDER, HERMANN¹¹⁾等を経て1889年 HOPPE-SYLER¹²⁾に至り更に HIS から酒精可溶なる HYS を分離して腐植を HS, HM, HYS の三種に分類した。

フミン酸 (HIS) 研究略史

土壤腐植から HIS を取り出したのは1786年 ACHARD¹⁴⁾を以て嚆矢とし、彼は土壤のアルカリ浸出液に硫酸を加へて HIS を得た。併し當時は HIS と命名せず且又調製方法は粗雑にして調製せる腐植酸は今から考へると實に不純なものであつた。その後多くの學者の研究を経て來たが何れも天然 HIS は收量少く純粹なものは容易に得られないといふ結論に到達した爲め、之れを人工的に得ようとする試みが盛んとなつた。人工 HIS の最初の研究者は BRACONNIT¹⁵⁾にして1819年始めて澱粉或は蔗糖に鹽酸又は硫酸を加へて加熱すると HIS の得られる事を報告した。MALAGUTI¹⁶⁾も蔗糖と鹽酸とから HIS を調製した。最近又 BECKLEY¹⁷⁾は砂糖とアミノ酸との縮合作用によりて腐植の出来る事を報告し、その生成過程を次の如く説明してゐる。



尙1915年に FORTMLEY¹⁸⁾により炭水化物と鹽酸とから HIS を調製し其生成過程を次の如く説明した。



此生成過程は土壤中の腐植生成過程を暗示し酒精處理によりて天然 HS. と同一なる事を證明した。然るに FISCHER 及 SCHRADER¹⁹⁾等は石炭の成因と關聯して土壤中の腐植生成過程を次の如く述べた。即植物残滓に由來する纖維素の大部分は土壤中で細菌の作用を受けて分解され、比較的抵抗の強いリグニン部が腐植化作用によりて變形重合して HIS を形成すると云ふ。尙此の腐植化作用が進むと褐炭の生成を見途に硬炭になる事を述べた。1826年 SPRENGEL²⁰⁾の廣汎な研究により HIS は植物が分解して形成せられ大部分の炭素が大氣の酸素と結合する機構は凡て植物残滓を苛性加里、アムモニア水等で處理する時の機構と同一であらうと報じ、土壤中に鹽基多ければ HIS は中性を呈し鹽基に乏しければ遊離の状態となる。又 MULDER, BERZELIUS¹¹⁾等¹⁰⁾は HIS は遊離のまま、土壤中に存在し得ず必ず Ulmin 又は HM なる中性母體として存在すると主張した。

次に HS は酸であるか否かの問題に關しては二つの意見がある。即ち SPRENGEL²⁰⁾等は之を眞の酸なりと述べたが VAN BEMMELEN²⁰⁾は HS を一種の膠質複合體とし、その酸性は膠質性による事を主張し CAMERON²¹⁾も HS の存在は假説的のもので何等實驗的證據がないと云ひ、又 BAUMANN, GULLY²²⁾も同じく膠質説を主張した。之等に反して TACKE, SCHÜCHTING²³⁾等は HS の存在を認めた。之等論争の後にもなく S. ODEN²⁴⁾の研究が現はれ純粋な HS の調製に成功し、HS のアムモニヤ水溶液の傳導度はアムモニヤ水の傳導度よりも大きい事を見出し、之れにより HS はアムモニヤ水の解離度よりも大きい解離度を有する鹽を形成しつゝアムモニヤと化合する事を假定した。更に EHRENBURG, BAHR²⁵⁾等は HS とアムモニヤ水の化合物の解離等温線を色々の壓力の下で研究し、之がステアリン酸及アラヒン酸のアムモニヤ鹽から得た結果と比較して腐植酸を眞の酸なりと結論した。又川村²⁶⁾は HS と鹽基、及酸との吸着平衡を研究し、ステアリン酸と類似する事からやはり眞の酸なりと結論した。

次に HS の鹽基置換に關する研究は EICHORN²⁷⁾の研究が最初であつて HS と鹽化アンモン、鹽化ナトリウムを反應さす遊離酸の生ずる事を認めた。KÖNIG²⁸⁾は硫酸が腐植と置換作用を営む事を認め、BAUMANN²⁹⁾は腐植は硫酸亞鉛から亞鉛を吸收置換する事を知つた。而して之等置換は VAN BEMMELEN³⁰⁾によれば吸收化合物の生成に基因するものとされ、KAPLEN³¹⁾に従へば HS 中の酸性水素原子と鹽基とがイオン置換をするに基因すると主張した。次に HS の置換容量に關しては S. ODEN, 川村, MATTSO³²⁾等の研究によりて大約 300 MA/100 g HS 内外である。Mc. GEORGE³⁴⁾は鑽質土壤 100 g. の置換容量は 50 MA を超過するものは極めて稀で有機質土壤に於ては殆ど 200 MA に達すると云ふた。斯くの如く無機膠質よりも有機膠質の方が遙かに大きく而かも主として LIGNIN-HUMUS によつて營まれる事は MITCHELL³⁵⁾の認めたところである。又 ALBEN³⁶⁾に従へば HS の置換容量はペントナイト

の7倍なりと云ふ。1936年³⁶⁾ IRVIN は腐植を臭素化處理すれば一種の結晶生成物 Tetra brom hydroquinon が得られると報告したが、之は單に HS が構造上芳香族結合を有する事を示すに過ぎない。

研究の目的

人工的に他の有機物より製造せられた黑色物質中天然腐植に類似する物質のある事並に蔗糖より得たる黑色物質が天然腐植と殆んど同様の性質を有する事は屢々報告せられた所である。因つて著者等は先づ従來の研究結果を再検討する事とした。

又人工腐植の諸性質に關する研究も少からざれども腐植の官能中最も重要と考へらるゝ陽イオン置換に關する研究は比較的少し。著者等は無機膠質の陽イオン置換現象に於てその根本をなす各種陽イオンの置換能力とその和永度との關係が果して人工腐植の場合にも成立し得るや否やを明かにする事を主なる目的として此の研究を開始したのである。而して著者等は先づ實驗材料たる人工腐植酸を蔗糖と鹽酸とより製造するに好適なる條件を決定し、次で陽イオン置換實驗に對する基礎的事項として陽イオン置換平衡に對する各種物理化學的因子の影響を決定したる後本實驗として1價及び2價の和永度の異なる陽イオンの侵入置換力並に浸出置換力を比較し、最後に異なる陽イオンを保持せる各種 HT の二三の重要な性質を比較して陽イオン差異が HT の性質に及ぼす影響を明かにした。

實 驗 之 部

[1] 人工腐植並に各種の Humat の製造

A. 腐植酸 (HS) の調製及其組成

イ、人工腐植酸調製好適條件決定

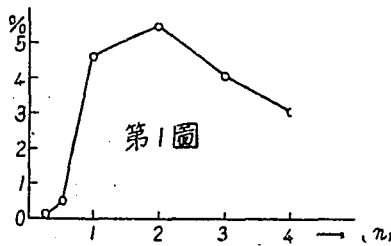
蔗糖と鹽酸とから天然腐植に最も近き物質の得られる事は従來多數の學者に認められ又此人工 HS は天然 HS と同様な性質を有する事は BOTTOMLEY¹⁸⁾ の研究によりて明かである。著者等は大日本製糖会社の臺灣耕地白糖と鹽酸とを用ひて人工 HS を調製したのであるが、先づ調製好適條件決定の爲め次の實驗を行つた。

1. 鹽酸濃度と收量との關係

實驗の都合上溫度を 100°C、時間は 3 時間、鹽酸 100 c.c. に對し砂糖 10 g. の割合で濃度と收量との關係を見た。今その結果を示せば第 1 表の通りである。即ち大體 2 N の時が最高收量を示せる故以下全て 2 N の濃度を用ふる事とした。之等の結果を圖示すれば第一圖の通りである。

第 1 表

條 件		100°C, 3 時間, 鹽酸 100 c.c., 中砂糖 10 g.					
鹽析程度	N	0.2815	0.4827	0.9654	2.1441	3.06	4.288
HIS	收 量 g	0.01	0.055	0.466	0.554	0.41	0.31
	收得率%	0.1	0.5	4.6	5.54	4.1	3.1

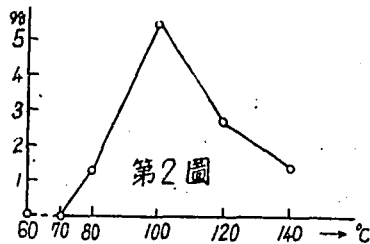


2. 加熱温度と收量との關係

實驗結果を第 2 表と第 2 圖に示した。即 100°C までの實驗には調節器付の電気浴を使用し 100°C 以上の場合は油浴を使用した。70°C 以下では殆んど HIS の生成を見ない。且つ温度の高き程收量減少の傾向を示してゐる。

第 2 表

條 件		2 N 鹽酸 100 c.c., 砂糖 10 g., 加熱時間 3 時間					
温 度	°C	60	70	80	100	120	140
HIS	收 量 g	0	痕跡	0.125	0.554	0.278	0.15
	收得率%	0	0	1.25	5.54	2.78	1.5

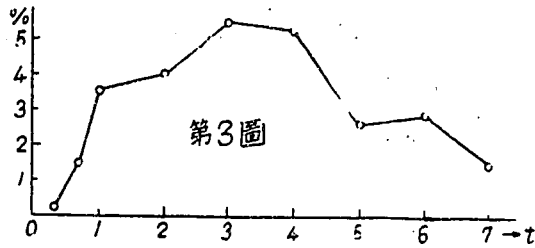


3. 加熱時間と收量との關係

實驗結果を第 3 表と第 3 圖に示した。即加熱時間の 1—4 時間の範圍内にて收量多く、之れを過ぎると急に減少する傾向がある。

第 3 表

條 件		2 N 鹽酸 100 c.c., 砂糖 10 g, 100°C									
		1/3	2/3	1	2	3	4	5	6	7	
HIS	收量 g	0.021	0.146	0.356	0.4	0.554	0.531	0.263	0.287	0.15	
	收得率 %	0.21	1.46	3.56	4.00	5.54	5.31	2.63	2.87	1.5	



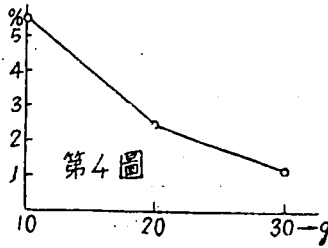
4. 砂糖含量と收量との關係

實驗結果を示せば第 4 表と第 4 圖の通りである。

第 4 表

條 件		2 N 鹽酸 100 c.c, 加熱 3 時間, 100°C		
		10	20	30
含有砂糖	g	10	20	30
HIS	收量 g	0.554	0.446	0.342
	收得率 %	5.54	2.23	1.14

即 10 % の場合が最高收量である。

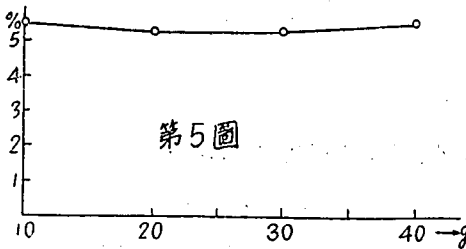


5. 溶液量と収量との関係

実験結果は第5表と第5圖の通りである。即溶液量は収得率に影響せず。

第5表

条件		2 N 鹽酸, 加熱 3 時間, 100°C			
溶液量		砂糖 10 g 鹽酸 100 c.c.	砂糖 20 g 鹽酸 200 c.c.	砂糖 30 g 鹽酸 300 c.c.	砂糖 40 g 鹽酸 400 c.c.
HS	収量 g	0.554	1.05	1.605	2.208
	収得率%	5.54	5.25	5.35	5.52



上記五項目の実験結果から各条件を次の如く選ぶを最適とす。

1. 鹽酸濃度.....2 N
2. 加熱時間.....2—4時間 (3時間を最適とす)
3. 加熱温度.....100°C 内外
4. 砂糖含量.....10%
5. 溶液量.....2,000 c.c. 鹽酸に對し砂糖 200 g の割合

以下此条件に於ける HS 調製の實施操作を示せば次の如くである。

□、人工腐植酸の調製操作

2 L 入の圓底フラスコに砂糖を 200 g 入れ 2 N 鹽酸 2,000 c.c. を加へよく振盪溶解し、之を水浴中にて 100°C 内外にて 3 時間加熱する。此際フラスコの上にはコルク栓をなし、凝縮管を附ける。加熱と共に液は漸次黄色となり、褐色を経て遂に黒色を呈するに至る。加熱中時々フラスコの内容を振盪する。3 時間後内容物をビーカーに移し次で濾過する。十分水洗して鹽素反應なきに至らしめ濾紙上に HIS を得る。

次に此 HIS をビーカーに戻し約 3% アムモニヤ水 200 c.c. を注加し攪拌後再び濾過し殘液を濾液が黄色を呈する迄水洗する。濾紙上の殘液は 40—60°C にて乾燥して保存する。此の殘液は便宜上之を HM と呼ぶ事にする。濾液には鹽酸を徐々に加へて酸性にすれば HIS は絮狀に沈澱して上澄液は黄色を呈する。沈澱を濾別し鹽素反應なき迄水洗し濾紙上に HIS を得る。之れを 40—60°C に乾燥して乳鉢で粉末にしたものが所謂人工 HIS である。

最初蔗糖と鹽酸混合物を加熱し腐植を分けて得た濾液は更に加熱を続けると少量の HIS の回収が可能である。之に就て調べた結果を示せば第 6 表の通りである。

第 6 表

	第 1 回 加熱	第 2 回 加熱
HIS 收得率 %	0.3 — 0.5	0.1 — 痕跡

腐植酸の精製

上述の人工 HIS は之れを更に 95% 酒精を加へ 100°C の水浴上で凝縮器を附して 3 時間加熱したる後酒精を濾別し、更に又酒精を加へて浸出を續け遂に酒精が黄色を呈するに至らば之れを止めて殘渣をエーテルで洗ひ乾燥すれば純粹な HIS を得る。斯く精製せるものを實驗材料に供した。此酒精濾液に約 10 倍量の水を加ふれば HIS の沈澱を得る。其量的關係を示せば第 7 表の通りである。

第 7 表

HIS 收得量 (g) / HIS 10 g	
1 回	2 回
0.521	0.4826

即 HYS は HIS 中約 5 % 含まる。

Humins の處理

上記方法で得た HM を 3 % アムモニヤ水で反覆處理して HIS の回收を試みた。今此の數字的結果を示せば第 8 表の通りである。

第 8 表

	HIS 收得率
第 1 回 處 理	3.21 %
第 2 回 處 理	3.20 %
第 3 回 處 理	3.10 %

即 HM から尙量こそ少いが HIS の回收が可能である。而かも茲に得た HIS は外觀は勿論その鹽基置換容量も第一次の HIS と似てゐる事は後記の數字が示してゐる。而して上記の現象は即 HM が空氣中で自己酸化をなし HIS に變化するものと假定し更に過酸化水素を用ひて人工的に酸化した結果を示せば第 9 表の如し。

第 9 表

	無 處 理	24 時間 處 理	74 時間 處 理
HIS 收得率 (%)	3.25	11.00	18.2

(但し 1 g HM に對し 3 % H_2O_2 50 c.c. 3 % アムモニヤ液 50 c.c. の割合)

此結果より見れば HM は明かに過酸化水素で酸化されて HIS に變化し又處理時間の長い程收量を増加せる事を認める。

ハ、天然腐植酸の精製

Merck 製の Acidum huminum を使用して前同様に酒精處理で HYS を分離して實驗材料に充てた。

ニ、元素分析

斯くして得た調製品に就てその分析を行ひ炭素水素はマクロ元素分析法、窒素は蒸溜法、水分及灰分等は常法に従つて行つた。其結果を示せば第 10 表の通りである。

第 10 表 (乾物量%)

	炭素	水素	酸素	窒素	水分	灰分
人工 H S.	60.07	3.61	36.32	1.15	9.15	0
人工 H M.	59.44	6.05	34.51	1.80	10.23	0
Merck. H Y S.	58.00	6.69	35.31	1.33	10.31	0.37

尙上記の結果より實驗式を出し S. ODEN⁴¹⁾の著書「Die Huminsäuren」中に集録せる實驗式と比較對照すれば第 11 表の如し。

第 11 表

	由 來	研 究 者	炭素%	水素%	實 驗 式	
HS	砂 糖	MOLAGUTI.	{ 57.48 57.64	{ 4.76 4.70	$C_2H_2O_1$	
	土 壤	S. ODEN.	58.2	4.3	$C_2H_{1.6}O_1$	
	砂 糖	TOKUOKA. & DYO.	60.07	3.61	$C_2H_{21.4}O_1$	$C_{11}H_4O_5$
HM	土 壤	BERTHELOT u. ANDRE.	60.24	4.33	$C_2H_{1.55}O_{0.67}$	
	砂 糖	TOKUOKA. & DYO.	59.44	6.05	$C_{2.9}H_{2.8}O_1$	$C_{11}H_{14}O_5$
HYS	土 壤	S. ODEN.	62.20	5.28	$C_2H_2O_1$	
	E. Merck	TOKUOKA. & DYO.	58.00	6.69	$C_{2.2}H_3O_1$	

B. 各種 Humat の調製及其組成

1. 調 製

便宜上悉く鹽化物溶液を用ひ先に調製せる砂糖 HS 10 g に對し中性鹽化物溶液 (1 N) 200 c.c. の割合で加へよく攪拌して一夜放置したる後濾過し、濾液の PH をキンヒドロノ電極で測定し反覆處理して濾液の PH が不變或は原液と同一の PH に達すれば中止し、鹽素反應の消失するまで洗滌し殘渣を風乾保存して實驗材料に供した。

2. 分 析

各陽イオン含量定量は 1 g の HT を取り 1 N 鹽酸 100 c.c. で浸出する事一夜にして濾別

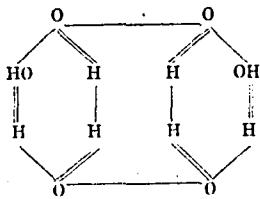
し残液を反覆浸出して遂に濾液をして陽イオンの定性反應なきに至らしむ。次に鹽酸浸出液より各種陽イオンを定量するに 1 價のものは浸出液を蒸發乾固して鹽化物となし、2 價のものは常法に従つて定量した。今此結果を示せば第 12 表の通りである。

第 12 表

HT の 種 類	氣乾 HT 100 g 中陽イオンの MA	水 分 %
NH ₄ -HT	32.63	10.99
K-HT	30.11	10.55
Na-HT	28.26	9.34
Li-HT	20.46	9.14
Ca-HT	42.76	9.79
Mg-HT	131.90	9.74
Ba-HT	140.96	10.82

3. 各種 Humat の陽イオン含量に對する検討

最近 HS の酸性は從來の如くその COOH 基によるものでなくて Phenol 基に起因するとして S. A. WAKSMAN⁴³⁾ は HS の實驗式を $x(C_6H_3O_3)_2$ なりとし、その基本構造は大體次の如き Ring を有すると考へた。



然れども著者等は置換容量算出の便宜上從來の説の如く COOH 基が 4 個存在する事を土臺にし分子量は一般に認めたる如く 1400⁴⁴⁾ を用ひて次の計算をなした。

即 $(COOH)_4$ の H 1 個丈を Li イオンで置換させたと假定し之れを 100 g の HS に換算すれば次の如くなる。

Li の 1 g 當量……………(6.94 g) = 1,000 MA

故に 1,400 g 中の H 1 個置換されたとせば (6.94 g) 即 1,000 MA

換言せば H₁ 置換されたとせば 71.42 MA/100 g HS,

H ₂	≧	142.84	≧
H ₃	≧	214.26	≧
H ₄	≧	285.68	≧

故に之れを以て各 HT の各陽イオン含有量に相當する置換性水素の浸出された數を求め

ると第 13 表の如くである。

第 13 表

Li—HT	20.46 MA/100 g HS	H の 数 = 0.3
Na—HT	28.26 /	/ 0.4
K—HT	30.11 /	/ 0.4
Ca—HT	42.76 /	/ 0.6
Mg—HT	131.90 /	/ 2.0
Ba—HT	140.96 /	/ 2.0
NH ₄ —HT	32.63 /	/ 0.5
H—HT	285.68 /	/ 4.0

S. ⁴⁵⁾ODÉN に依れば HS を 4 價の酸として考へ得る場合に Na 及 K は其の H 1 個を置換したる場合即ち KH_3RHum 及 NaH_3RHum 。換言すれば HS 100 g に對し Na 或は K が 71.42 MA 侵入置換した場合には可溶性となるものである。著者等の得たる Na 及 K の HT は夫々 28.26 と 30.11 MA を侵入置換せしものにして此の程度の量の Na 及 K を保有せる HT は不溶性にして、他の陽イオンを保有せる HT も上記の範囲内に於ける侵入置換量に於ては同様に不溶性なるものと考へ得る。又前記の計算で H の 4 個全部が置換されるには 285.68 MA/100 g を要するとなつてゐるが、これは即ち HS の置換容量は 285.68 MA/100 g なる事を示し S. ⁴⁶⁾MATTSON が見出した置換容量 285.70 MA/100 g と非常に似てゐる。又著者等の見出した HS の置換容量 270.6 MA/100 g とも大體似たる結果である。然るに此値を S. MATTSON は天然 HS に就て見出し著者等は人工 HS で見出したものなる故著者等の得たる人工 HS は天然 HS とは此點に於て極めて類似せる物質であると云へる。

[11] 陽イオン置換に對する豫備實驗

陽イオンの置換平衡測定の結果に影響を及ぼすと考へらるゝ各種理化學的因子が果して影響を及ぼすや否や並にその程度を明かにする目的で豫備實驗を行つた。今その實驗結果を示せば次の如くである。尙自製竝に Merck 製の HS 及 HYS の鹽基置換容量の測定結果をも此の中に記載した。

1. 鹽基置換容量の測定

HS の鹽基置換容量の測定を行ふには ³³⁾MATTSON の方法を多少變形して醋酸バリウムの規定溶液を試料 2 g に對して 200 c.c. の割合で前記の HT 調製法に従つて Ba—HT にした。此時の PH の變化を示せば第 14 表の通りである。

第 14 表

日 数	砂糖 Ba—HT (原液 6.82)	砂糖 Ba—HYS (原液 7.20)	Merck. Ba—HT (原液 7.20)	Merck. Ba—HYS (原液 7.20)
1	4.62	5.99	5.88	5.87
2	5.06	6.75	6.54	6.32
3	5.52	6.77	6.92	6.80
4	4.20	6.82	6.78	6.80
5	5.90	6.94	6.84	6.80
6	5.99	7.21	7.06	6.94
7	5.99		7.17	7.01
8	6.18			7.15
9	6.28			
10	6.80			

各調製品の Ba 分析結果

即ち N 鹽酸で 2—3 回浸出して Ba の定性反應なきに至らしめる。第 15 表は各試料 1 g に對する Ba の量 (MA) である。

第 15 表

	砂糖 Ba—HS	砂糖 Ba—HYS.	Merck. Ba—HS	Merck. Ba—HYS.
MA/1 g	2.706	2.2784	2.7228	2.0728

上記の結果によれば HS の容量は兩方共に大體に於て MATISON の得た ^{4.6)} 2.857 MA と同一である事を知る。即ち天然 HS と人工 HS とは此點から見ても亦同性質の物質であると云へる。更に二次 HS に對しても同様にその置換容量を測定した結果を示せば第 16 表の通りである。

第 16 表

日 数	調製時の PH 變化(原液7.20)	置 換 容 量
1	5.95	
2	6.44	
3	6.80	
4	6.80	
5	6.94	
6	7.14	2.6952 MA/1 g.

上記の結果より見れば二次 HS も一次 HS と略同様な置換容量を有する事が明かである。

2. 置換浸出侵入の量的關係

無機膠質に於ては置換浸出侵入量の當量的である事は多數學者の實驗證明せる所である。⁵²⁾ T. WAY は土壤と鹽基との置換に於て浸出 Ca と侵入鹽基との等しき事を認め、又⁴²⁾ H. KAPPEN は Ca-Bentonit と NH₄Cl 液との置換に於て同様の事實を認めた。著者等が HS³¹⁾ に就て得た結果を示せば第 17 表の通りである。以下侵入浸出量は便宜上 100 g HT に對する MA を以て表す。

第 17 表 (100 c.c. NH₄Cl 溶液 + 0.5 g HT)

	Ca-HT		Ba-HT	
	侵入 NH ₄ (MA)	浸出 Ca(MA)	侵入 NH ₄ (MA)	浸出 Ba(MA)
0.25 n	21.19	20.18	30.75	32.60
0.1	17.16	17.00	24.67	24.71
0.05	9.96	10.07	18.60	18.28

3. 陽イオン置換平衡に及ぼす時間の影響

T. WAY⁴²⁾ は土壤の鹽基置換に於て之れが瞬間的に行はれる事を認め、又 H. KAPPEN, W. HÜMMELCHEN³¹⁾ 等も HS と K₂SO₄ との置換研究に於て約 1/2 時間で平衡に達するを見た。著者等も亦時間の影響を見る爲めに次に示す實驗を行ひその結果は第 18, 19, 20, 21 表に示した。

第 18 表 (0.5 g Na-HT + 0.2531 N NH₄Cl 液 (PH = 5.33) 100 c.c.)

攪拌後(時)	鹼液 PH	侵入 NH ₄ (MA/100g HT)
直後	3.95	27.23
1	3.99	27.23
1.5	3.99	27.23
3	3.92	27.21
9	3.90	27.22
21	4.06	27.23
24	3.72	27.21
334	4.06	27.24

第 19 表 (0.5 g NH₄-HT + 0.2517 N 鹽酸 100 c.c.)

攪拌後(時)	濾液 P H	浸出 NH ₄ (MA/100g HT)
直後	3.46	12.08
1	3.37	20.14
2	3.37	30.10
4	3.42	30.14
20	3.39	30.56
24	3.42	30.65
74	3.41	30.10
334	3.39	30.62

第 20 表 (0.5 g Ba-HT + 0.25314 N NH₄Cl 液 100 c.c. (PH=5.33))

攪拌後(時)	濾液 P H	浸入 NH ₄ (MA/100g HT)
直後	5.31	11.23
0.5	5.11	22.42
1	5.11	24.34
3	4.68	30.32
6	4.66	30.62
24	4.41	30.79
48	5.13	30.30
96	4.88	30.60

第 21 表 (0.5 g Ba-HT + 0.2682 N NH₄Cl 液 100 c.c. (PH=6.30))

攪拌後(時)	濾液 P H	浸入 NH ₄ (MA/100g HT)
直後	4.72	14.05
1	4.73	29.15
2	4.41	29.19
3	4.13	29.25
5	4.06	29.58
7	4.20	30.16
24	3.96	30.14
173	3.76	30.64

上表中の攪拌直後とは攪拌 10 分後直ちに濾過したる場合にて、其他の場合には短時間

(大體 5 時間位迄)の時は所定の時間まで攪拌を繼續し、長時間の時は適宜に休止の時間を設けた。

4. 陽イオン置換平衡に及ぼす温度の影響

無機膠質の場合には置換平衡に對する温度の影響は著しくないが⁵³⁾、腐植に對しては未だ研究されて居らない。それ故之れに就て實驗した結果を第 22 表に示す。但し液の分離は 1 時間攪拌後に行つた。

第 22 表 (0.5 g Ba-HT+0.2315 N NH₄Cl 液 100 c.c. (PH = 5))

温 度 °C	滲 液 P H	侵 入 NH ₄ MA/100g HT
16	3.68	29.12
21	3.88	29.20
30	3.92	29.31
35	4.13	29.61
40	3.96	30.20
45.5	3.86	31.63

上記の結果によれば温度上昇と共に Ba の浸出量は僅に増加せるも大體に於て温度の影響少いと云へる。尙實驗の都合上 16°C の時は恒温室で行ひ、21°C 以上の場合は何れも恒温槽を使用しピペットで上澄液を素早く吸ひ取り固體を遠心分離器にて分離した。

5. 陽イオン置換平衡に及ぼす稀釋度の影響

無機膠質に對しても稀釋度の影響の有無は未解決の問題で、⁵⁴⁾ HS に對しては全然研究されて居らない。故に便宜上 Ca-HT 及 Ba-HT と NH₄Cl 液を用ひ NH₄ の侵入量を測定して稀釋度の影響を研究した。その結果は第 23, 24 表の通りである。

第 23 表 (Ca-HT 1 g+0.2502 N NH₄Cl 液 100 c.c. PH=6.2)

水 添 加 量 (c.c.)	滲 液 P H	侵 入 NH ₄ MA/g HT.
0	5.59	0.404
100	5.72	0.245
200	5.82	0.222
300	6.09	0.194
400	6.02	0.166
500	6.36 ⁵⁴⁾	0.134
1,000	6.21	0.0732

第 24 表 (Ba-HT 0.5 g + 0.2502 N NH₄Cl 液 100 c.c. PH=6.20)

水添加量 (c.c.)	過 液 P H	侵 入 NH ₄ MA/g HT
0	6.31	0.4199
100	6.14	0.4085
200	6.14	0.3434
300	6.14	0.3400
400	6.07	0.3376
500	6.01	0.2913
1,000	6.93	0.2588
2,000	6.81	0.2399

以上の結果より見れば上記の陽イオン組合せに於ては稀釋度の影響は明に認め得る。他の陽イオンの組合に於ても恐らく同様の結果を示すものと考へられるが其確定的結論を得るには更に多數の實驗を行ふ事が必要である。

[III] 各陽イオンの置換力

1. 陽イオンの侵入置換力

實驗材料には NH₄-HT を用ひ各種の鹽化物溶液の存在に於ける NH₄ の浸出量をフォルマリン法³⁸⁾で決定して各種陽イオンの侵入力を比較した。

第 25 表には上記の目的で用ひた鹽化物溶液の所期の濃度と實際濃度とを示した。但し濃度はモーア氏法³⁹⁾に依る Cl の定量で決定した。

第 25 表

種 類	濃 度			種 類	濃 度		
	0.25 N	0.1 N	0.05 N		0.25 N	0.1 N	0.05 N
HCl	0.2520	0.1008	0.0504	MgCl ₂	0.2509	0.10036	0.05018
KCl	0.2527	0.10108	0.05054	SrCl ₂	0.2510	0.1004	0.0502
NaCl	0.2504	0.10016	0.05008	CaCl ₂	0.2502	0.10044	0.05022
LiCl	0.2519	0.10076	0.05038	BaCl ₂	0.2515	0.1006	0.0503

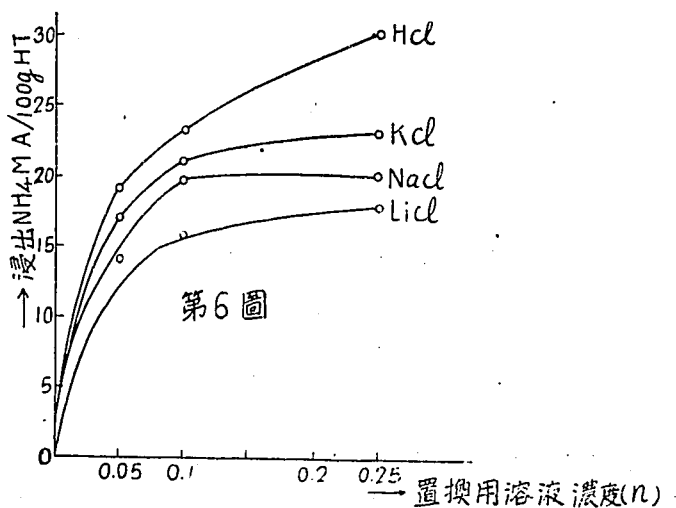
實驗方法 栓付三角フラスコに NH₄-HT を 0.5 g と上記の溶液 100 c.c. を入れ攪拌一夜放置の後濾過し濾液に就て PH 及 NH₄ の置換浸出量を定量す。其結果は次の如くにて第 26 表と第 6, 7 圖は NH₄ の置換浸出量を HT 100g (氣乾物) に對する MA にて示し第 27 表は置換前後の溶液の PH を示す。

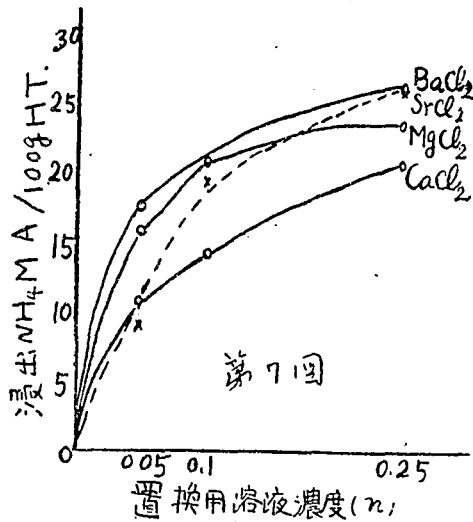
第 26 表

濃度 \ 種類	HCl	KCl	LiCl	NaCl	MgCl ₂	SrCl ₂	CaCl ₂	BaCl ₂
0.25 n	30.27	23.18	18.23	20.18	23.44	26.04	20.83	26.04
0.1 n	23.22	21.02	15.76	19.97	20.83	18.49	14.19	20.49
0.05 n	19.44	17.30	14.21	17.30	15.62	8.93	10.76	17.86

第 27 表

濃度 \ 種類	LiCl	KCl	NaCl	HCl	SrCl ₂	CaCl ₂	MgCl ₂	BaCl ₂	
0.25 n	前	6.47	7.09	6.80	3.28	6.23	6.94	7.60	6.88
	後	5.29	4.47	4.53	3.25	4.23	4.06	4.78	3.82
0.1 n	前	6.09	7.14	6.33	3.04	6.02	6.92	7.42	7.07
	後	4.90	5.40	5.60	2.94	4.74	4.30	5.11	4.27
0.05 n	前	6.48	6.40	7.17	2.84	6.43	6.77	7.14	6.87
	後	5.62	4.81	5.99	2.71	4.09	4.78	5.66	4.64





以上の結果より見ればHは最も侵入力強く、残余の陽イオンに就ては2價イオンは一般に1價イオンよりも侵入力強く、其順位は $H > Ba > Sr > Mg > K > Ca > Na > Li$ であつて、HOFMEISTERの離液順位と一定の關係を示し和水量小なる程侵入置換力は大である。

2. 陽イオン浸出置換力

實驗方法は3種の濃度の NH_4Cl 溶液 100 c.c. と各種の HT 0.5 g との間に置換平衡を起さしめ NH_4 の侵入置換量を定量して間接に各種陽イオンの浸出置換量を求めた。其結果は第28表の如くである。

第 28 表 侵入 NH_4 MA/100 g HT

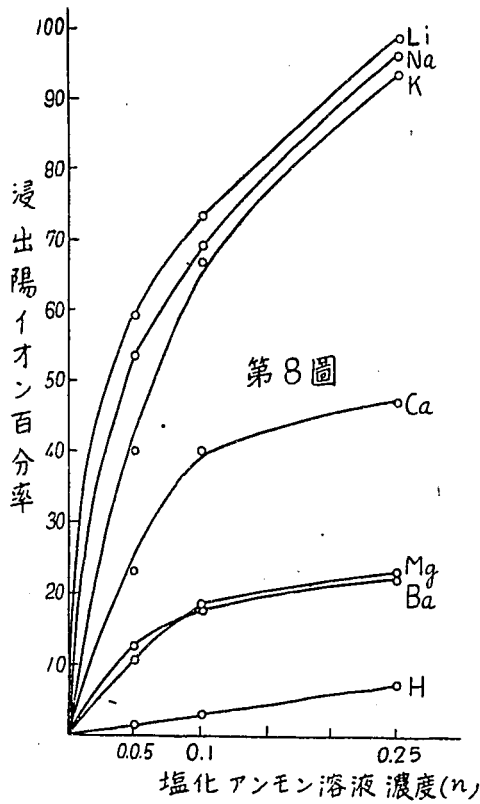
NH_4Cl 濃度 \ HT	Li-HT	K-HT	Na-HT	H-HT	Ca-HT	Mg-HT	Ba-HT
0.2502 n	20.24	28.29	27.29	20.24	20.23	30.39	31.66
0.1000 n	14.99	20.18	19.64	9.49	17.16	24.08	25.07
0.0500 n	12.10	12.10	15.12	4.60	8.70	14.17	18.00

此の數字丈では直ちに各陽イオン浸出力の比較は出来ない故之れを各種の HT 含有陽イオン量に對する百分率を算出して比較せねばならない。第29表及第8圖は此百分率を

示し第 30 表は處理前後に於ける NH_4Cl 液の PH を示す。

第 29 表

NH_4Cl 濃度 \ HT	Li-HT	Na-HT	K-HT	H-HT	Ca-HT	Mg-HT	Ba-HT
0.2502 n	98.92	96.56	93.95	7.08	47.31	23.04	22.46
0.1000 n	73.26	69.50	67.02	3.32	40.13	18.25	17.79
0.0500 n	59.14	53.50	40.18	1.61	23.59	10.74	12.76



第 30 表

NH ₄ Cl 濃 度	HT		Li-HT		Na-HT		K-HT		H-HT		Ca-HT		Mg-HT		Ba-HT	
	前	後	前	後	前	後	前	後	前	後	前	後	前	後	前	後
0.2502 n	5.26	3.85	5.26	3.76	5.26	4.29	5.26	2.20	5.26	3.76	5.26	3.76	5.26	3.76	5.26	5.52
0.1000 n	5.25	4.26	5.25	4.59	5.25	4.40	5.25	2.20	5.25	4.79	5.25	3.88	5.25	6.15		
0.0500 n	6.11	5.55	6.11	4.49	6.11	6.28	6.11	2.27	6.11	5.27	6.11	4.08	6.11	6.33		

⁴⁹⁾ BRINTZINGER 及 RATANARAT に依れば種々の金属イオンと結合せる水の分子数は次の如くである。

イオンの種類	Li	Na	K	NH ₄	Mg	Ca	Ba
結合水の分子数	15	8	4	4	21	22	14

之等の数値と著者等の実験材料たる各種の HT の金属イオン含有量とより各 HT の和水量の順位を示せば Mg-HT, Ba-HT, Ca-HT, Li-HT, Na-HT, NH₄-HT, K-HT となる。無機膠質に於てイオンの和水量が陽イオン置換と重大なる関係のある事は WIGNER⁵⁰⁾ が最初に稱えた處であつて、和水量の小なるイオン程は入置換力強く浸出置換力弱きが陽イオン置換の原則となつてをる。著者等の人工腐植に於て得たる結果に於ても之と同様の関係が見られる。

[IV] 陽イオンの種類が HT の理化学的性質に及ぼす影響

陽イオンの種類が HT の重要な理化学性質即ち膨潤度、吸濕能、潤熱等に及ぼす影響を検討するために次の如き実験を行つた。

1) 膨潤度

⁴⁷⁾ ANDERSON の方法を採用し、各種 HT 0.5 g を用ひて得たる結果を示せば第 31 表の如くである。

第 31 表

HT	Li-HT	H-HT	Na-HT	K-HT	NH ₄ -HT	Ba-HT	Mg-HT	Ca-HT
%	30.43	16.45	13.75	11.63	10.96	22.36	12.16	8.22

2) 吸濕能

⁴⁸⁾ MITSCHERLICH 法に従つて 16.3—17.5°C に於て測定した結果を示せば第 32 表の通りであ

る。

第 32 表

HT	Li-HT	H-HT	Na-HT	K-HT	NH ₄ -HT	Mg-HT	Ca-HT	Ba-HT
%	22.01	20.05	17.79	15.57	15.52	28.99	21.41	21.61

3) 潤熱

LANERT⁴⁸⁾の装置にて測定し其結果は第 33 表の通りである。但し各種 HT の比熱は 0.3 として計算した。

第 33 表

HT	Li-HT	H-HT	Na-HT	K-HT	NH ₄ -HT	Mg-HT	Ca-HT	Ba-HT
潤熱	10.59	14.04	11.10	9.71	10.28	11.15	7.69	10.84

考 察

以上の實驗結果を考察するに當り先づ第一次實驗材料に就て考察する。蔗糖と鹽酸との反應生成物たる人工 HS はその元素分析の結果及その最大鹽基置換容量に於て天然の HS と極めて類似せる事は從來の研究とよく一致するものである。従つて著者等の得たる陽イオン置換の實驗結果は大體に於て天然 HS に對しても適用し得るものと考へらる。

次に陽イオン置換實驗に直接用ひたる各種 HT に就て考察する。

S. ODEN によれば 2 價の陽イオン例へば Ba, Ca 等を保持せる HT は比較的安定なれども 1 價の陽イオン特に Na, K 等を保持する HT は Na 及 K の量が 100 g の HS に對し 71.42 MA に達すれば既に可溶性となり最早陽イオン置換實驗には不適當となる。著者等の實驗に使用せる HT の鹽基保有量は夫々に 28.26 MA (Na-HT) と 30.11 MA (K-HT) にてその不溶性は實驗的に證明せられ陽イオン置換實驗に使用して何等支障ないものと信ずる。此の關係は著者等の使用せる他の HT に對しても同様である。而して HS と結合せる陽イオンの種類及その飽和度の相違によりて HT の溶解性の著しく異なる點は無機膠質に於ける陽イオン置換現象とは全然趣を異にし、従つて HS が各種陽イオンと結合する力及機構等も著しく異なる事も豫想せられ HS の場合に於てはより多く化學的傾向を示して居る様である。

豫備實驗として行つた各種の理化學的條件の陽イオン置換平衡に對する影響を検討せる

実験の結果を見るに HT の安定なる範囲内に於てはパーミット及粘土等の無機膠質の場合と大體同一の結果を示してゐる。即ち置換の當量的關係、置換平衡に對する温度の影響に就ては無機膠質の場合と全然同一であるが、平衡に達する迄の時間と稀釋度の影響に就ては多少異なる結果を示してゐる。稀釋度の影響に就ては無機膠質の場合に於ても未だ定説なき故之れを除外するが、平衡に達する迄の時間に於ては HS の場合には 1 價イオンは 2 價イオンよりも短時間である。活性強き 1 價イオンの方が短時間で平衡に達する点より見れば此の場合に陽イオンの活性の相違が影響を現はしてゐるものと考へらる。此の點に於ても HS の陽イオン置換はより多く化學的である様に考へらる。

次に各種陽イオンの置換力に關する実験結果を見るに NH_4^+ -HT より NH_3 を追出す力、換言すれば各種陽イオンの侵入置換力は 1 價及 2 價のイオンの夫々に於て EOPHEISTER の離液順位が明かに侵入置換力の順位を支配して居る事を認める。即ち殆んど和水しない H^+ が最大にして以下 K^+ , Na^+ , Li^+ の順位となる。2 價イオンに於ても略同様の結果を示して居るが唯 Sr^{2+} が之れより和水度の小なる Ba^{2+} と略同様の値を示せる事は著者等の稍意外とする所であるが、その原因を明かにするには更に詳細なる研究を必要とする。

又各種 HT の保持せる陽イオンが NH_4^+ によつて追出さるゝ關係即ち之等の陽イオンの置換浸出能力に於ても和水度大なるものは浸出置換力も亦大であつて、此の場合にも全體の關係がイオンの離液順位に支配される事を示してゐる。

以上の事實より見て嘗て WIEGNER が無機膠質の鹽基置換に於てイオン置換能力を支配するものはそのイオンの和水度であると稱したが、此の原則は人工 HS に於ける陽イオン置換の場合にも明かに成立する事が認められてゐる。

最後に行つた陽イオンの種類が HT の性質特に膨潤度、吸濕能、潤熱等に及ぼす影響を調べたが、此の実験に於てはその影響は結局 HT の保持する陽イオンの和水度の相違より來る事が明かである。

本實驗中偶然見出された HM と HS との關係は極めて興味ある問題である。蔗糖より得たる HM は酸化すれば HS に變化するが此の事實は元素分析より得た HM と HS の實驗式に於る相異と合致する。即ち前者は $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_6$ 後者は $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_6$ にて HM の方が水素に富み、之を過酸化水素の如き酸化劑で酸化すれば HS に變化する様に考へらる。但し此の人工 HM と天然 HM との其他の諸性質を更によく比較研究すれば HM と HS との關係を知る上に得る處が少くないであらう。

總 括

1. 蔗糖と鹽酸より人工 HS を製するに當り次の如き條件を調べた。即ち鹽酸濃度、加熱

温度、加熱時間、砂糖含量及び溶液量の HS 收量に對する影響を研究し、且此の人工 HS の元素分析の結果が天然 HS の其に極めて近き事を認めた。

2. 蔗糖と鹽酸とから人工 HS 製造の際に生ずるアムモニヤ不溶物 (HM と假稱する) が空氣酸化或は過酸化水素酸化によりて HS に變化する事を認めた。

3. 醋酸バリウムを用ひて測定した HS の最大置換容量は 100 g に對し 270.6 MA にして大體 MATTSON の得た結果と一致する。

4. 實驗に供した各種 HT は何れも鹽化物の中性溶液を用ひて製し且つ其等が水及供試溶液に對して安定なる事を認めた。

5. 豫備實驗として次の實驗を行つた。即ち浸出竝に侵入置換量の當量的關係、陽イオン置換平衡に及ぼす時間、温度及び稀釋度の影響に就て調べた。その結果は大體從來の無機膠質と同様であつたが稀釋度の影響は明に認められた。

6. NH_4 -HT に對して Li, Na, K, Ba, Ca, Mg, Sr, 等の中性鹽化物溶液を用ひて侵入力を決定し HOFMEISTER の離液順位に支配される事を認めた。

7. Li, Na, K, Ba, Ca, Mg 等の各種鹽化物を用ひて製したる各種 HT 及 NH_4Cl 溶液によりて陽イオン浸出力を決定し之れも亦大體 HOFMEISTER の離液順位に支配される事を認めた。

8. 各種 HT に就て膨潤度、吸濕能、潤熱等を調べたが各 HT 間に於ける性質の相異は結局 HT の保持せる陽イオンの和水量の相違より來たる事が明かであつた。

(臺北帝國大學理農學部土壤肥料學教室)

引用文献

- 1) 3) S. A. WAKSMAN, "Humus." 4. 1936.
- 2) J. G. WALLERIUS, *Agriculturae fundamenta chemica spec. De Humo*, Diss. Upsala 1761.; S. A. WAKSMAN, "Humus." 4. 1936.
- 4) T. DE SAUSSURE, *Recherches chimiques sur la végétation*. Paris. 1804.; S. A. WAKSMAN, "Humus." 4. 1936.
- 5) J. V. LIEBIG, *Organic chemistry in its applications to agriculture and Physiology*. Tr. J. W. WEBSTER, J. OWEN. Cambridge. 1841, *Die chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und physiologie*. 8. aufl. 11. Bd. F. Vieweg. Braunschweig 1865.; S. A. WAKSMAN, "Humus." 4. 1936.
- 6) H. V. OLLECH, *über den Humus und seine Beziehungen zur Bodenfruchtbarkeit*, Grundmann, Berlin. 1890.
- 7) E. RAMANN, *Edenkunde*. 3. aufl. Berlin. 1911.
- 8) S. ODEN, *Kolloidchem. Beilhefte*. 11, 75—200, 1919.

- 9) C. SPRENGEL, KASTNERS Arch. f. d. ges. Naturl. 8, 145—220, Nürnberg 1826. ; S. A. WAKSMAN, "Humus," 24—26, 1936.
- 10) J. J. BERZELIUS, Undersökning of vattnet ; Porla Källa. Kgl. Svenska Vet. Akad. Stockholm (1833) ; 18—92, 1834 ; Ann. Phys. Chem. 105, 3—44, 238—273, 1833. ; S. A. WAKSMAN. "Humus," 26, 1936.
- 11) G. J. MULDER, J. Prakt. Chem. 16, 495—497, 17, 444—453, (1839). 21, 203—240, 321—370, (1840), 32, 321—344, (1844).
- 12) R. HERMANN, J. Prakt. Chem. 12, 277—292, 1837, 22, 65—81, 1841, 23, 375—386, 25, 165—188, 189—206, 1842, 27, 165—177, 1842, 34, 156—163, 1845.
- 13) F. HOPPE-SEYLER, Z. Physiol. Chem. 13, 66—121, 1889.
- 14) F. K. ACHARD, Croll's Chem. Ann. 2, 391—493, 1786 ; S. A. WAKSMAN, "Humus," 68, 1936.
- 15) H. BRACONNOT, Ann. Chim. Phys. 12, 172—195. (1819).
- 16) M. MALAGUTI, Ann. Chim. Phys. 59, 407—423. (1835).
- 17) V. A. BECKLEY, J. Agric. Sc. 11, 66—69, 1921.
- 18) W. B. BOTTOMLEY, J. Biochem. 9, 260, 1915.
- 19) F. FISCHER. u. H. SCHRADER, Brennstoffchemie. 2, 37—45 (1921) ; 3, 65—72, 341—343, 1922; 14, 147—149. (1933).
- 20) Van. J. M. BEMMELEN, Die Absorption, Presden, 1910.
- 21) F. K. CAMERON, The Soil Solution, 55, (1911).
- 22) A. RAUMANN, and F. GULLY, Mitt. K. Bayr. Moorkult. 4, 31—156, (1910).
- 23) B. TACKE, and H. SÜCHTING, Landw. Jahrbücher, 41, 717, (1911).
- 24) K. KAWAMURA, J. Phys. Chem. 30, 1365, 1926.
- 25) P. EHRENBURG, and F. BAHR, J. Landw. 61, 427, (1913).
- 26) K. KAWAMURA, J. Phys. Chem. 30, 1364, 1926.
- 27) H. EICHHORN, Hof. J, ber, 2, 195, (1861), 20, 68, (1887). ; 川村一水. 土壤膠質化學 61. 1934.
- 28) A. KÖNIG, Landw. Jahr. 9, 200 (1882).
- 29) A. BAUMANN, Landw. Versuchs-Stat, 31, 200, (1885).
- 30) Van J. M. BEMMELEN, Die Absorption, 1910.
- 31) H. KAPPEN, Z. Pfl. Düng. 3A, 318, (1924).
- 32) K. KAWAMURA, J. Phys. Chem. 30, 1364, (1926).
- 33) S. MATTSON, Soil. Sc. 31, 57, (1931).
- 34) W. T. MC. GEORGE, Arizona Agric. Exp. Stat. Tech. Bull. 30, (1930), 31, (1931) ; 川村一水, 土壤膠質化學 1934.

- 35) J. MITCHELL, J. Amer. Soc. Agron. 24, 256, (1932).
 - 36) C. F. IRVIN, H. G. BYRNS, Soil. Sc. 42, 11, (1936).
 - 37) A. ALBEN, J. Amer. Soc. Agron. 22, 311, (1930).
 - 38) G. WIEGNER, Anleitung zum quantitativen agrrikultur chemischen Praktikum. 101, 1926.
 - 39) 加藤虎郎, 標準定量分析法 153. (1935).
 - 40) O. SCHREINER, and E. C. SHOREY, U. S. Dept. Agr. Bur. of Soils, Bull. 53, (1909); J. Phys. Chem. 30, 1364, 1926.
 - 41) S. ODEN, "Die Huminsäure." 100, (1922).
 - 42) T. WAY, J. R. Agric. Sc. Eng. 11, 13, (1850).
 - 43) S. A. WAKSMAN, "Humme." 52, (1936).
 - 44) K. ZEILE, Koll. Z. 72, 212, (1935).
 - 45) S. ODEN, Die "Huminsäure." 102, (1922).
 - 46) E. MATTSON, Soil. Sc. 31, 314, (1931).
 - 47) M. S. ANDERSON, J. Agric. Res. 38, 565, (1929).
 - 48) O. LENNEMERMANN, Methoden für der Untersuch des Bodaus. 47, (1932).
 - 49) H. BRINTZINGER, and C. RATANARAT, Z. Anorg. Allgem. Chem. 222, 120, (1935).
 - 50) G WIEGNER, J. Landw. 60, 209—211, (1912).
 - 15) 川村一水, 純近土壤膠質化學 81. (1934).
 - 52) L. WEISZ, Der Kationumtausch an Permutiten u. Seine Formulierung, 6, (E. T. H. Zürich. 1932).
 - 53) I. ZOCH, Ueber der Basenaustausch Kristallisierter Zeolithe gegen neutrale Salz-Lösungen. Dissertation, Berlin. 47, (1915).
 - 54) C. E. MARSHALL, and R. S. GUPTA, J. S. C. I. 436, (1933).
 - 55) 川村一水, 純近土壤膠質化學 73, (1934).
-