

## 温泉の化学的研究 第56報

### 温泉水の触媒作用に関する知見—主としてフェノール フタリン反応について

太 秦 康 光、 赤 岩 英 夫

(北海道大学理学部化学教室)

(昭和34年11月5日受理)

**緒 言** 温泉水がある種の触媒作用(オキシダーゼ、パーオキシダーゼなど)を持っていることは古くから認められて来たことであるし、<sup>1)</sup>現在もなお研究がつけられており、これらの作用を微量金属成分との関係において解決しようという試みがいくつか成されて来た。

われわれはこれまで温泉水中の微量成分の含量とその消長、起源などにつき研究を行つて来たので<sup>2)</sup>これに関連して温泉水の触媒作用についても若干の実験と考察を行つた。

**ベンチジン反応** 温泉水の触媒作用を検定するのにベンチジン反応がよく利用されるがこれは Freseniusによつてもすでにこの反応が第1鉄イオンに起因することが明らかにされており、われわれも実験室におけるモデル実験、登別温泉水についての現地測定によつてこの反応に関する老化現象が第2鉄イオンへの酸化に伴つて起ることを見た。すなわち、登別 No. 5 泉 (pH7.4, Fe含量 0.14mg/ℓ) においてはこの反応は見られず、地獄谷の混合泉X (pH3.4, Fe含量 6.6mg/ℓ) の水についてはいちぢるしいベンチジン反応が見られたのである。そしてその呈色強度は泉水を空气中に放置した時間経過に伴つて減少して行くことは第1鉄が第2鉄へ酸化されるに伴う変化と見てよからう。

実験室において塩化第1鉄溶液について実験を行ない予想通りの結果を得たがその詳細は省略する。

**フェノールフタリン反応** この反応は上記ベンチジン反応のように原因が明らかでないので少なからず興味を覚え、詳しく検討して見た。

これまでこの反応はオキシダーゼ、パーオキシダーゼと関連して考えられており、川上ら<sup>3)</sup>はこの反応の呈色強度とMn、Cu、Feとの関係などを指摘している。

フェノールフタリン反応とはフェノールフタリン試薬(フェノールフタレインを亜鉛末で還元したもの)および30%酢酸、1、2滴を温泉水に加えて桃色に着色すればオキシダーゼ、しない場合更に3%過酸化水素数滴を滴下してフェノールフタレインの桃色が現われるとパーオキシダーゼを含有するとしたものである。<sup>4)</sup>

しかしこの試薬は Kastle & Meyer 試薬として、Cu の定性、定量にも利用されているものであることから過酸化水素滴下後のこの反応の活性は Cu イオンのみによるものではないかとの見通しをたて、また酢酸を添加することの意味について検討する目的で後述する実験を行つた。

#### 試 薬

フェノールフタリン試薬：フェノールフタレイン 2g、KOH 20g を 100c.c. の水にとかし、1gの

亜鉛末で還元脱色、褐色瓶中に金属亜鉛を入れて保存。

過酸化水素：30%水溶液

酢酸：特級

銅標準溶液：特級硫酸銅結晶を精秤して調製。

その他使用した有機酸類などはすべて特級試薬を用いた。

### 実験 1 Cu 含量と呈色強度の関係

Cu 含量を75 $\gamma$ /5 ml から400 $\gamma$ /5ml まで変えた溶液にフェノールフタリン試薬と30% $H_2O_2$  3滴を加えて呈色強度を比べた結果が第1表に示してある。ここに呈色強度を定量的に表わす適当な方法がないのでフェノールレッド指示薬の標準系列pH7.6のものと比較して強度に応じて-、(+), ++, +++の5段階に分けて表わした。以下これに準ずる。

Cu含量 $\gamma$ /5ml	呈色強度
75	+
100	+
200	++
300	+++
400	+++

この実験事実は呈色強度が Cu 含量に比例することを示している。

### 実験 2 イオンの種類と呈色強度

Cu イオン以外の金属イオンがこの反応に関与するかどうかをたしかめた(第2表)。この場合も酢酸は添加せず、フェノールフタリン試薬、30% $H_2O_2$ を溶液に加えた。

第2表に示した結果はこの反応が他のイオンの影響を受けず、Cuイオンのみによることを示している。

添加イオン $\gamma$ /5ml	呈色強度	
Pb 100	-	
Fe 300	-	
Mn 100	(+)	
Zn 100	-	
Pb } Fe } Zn } Mn }	各 100	-

Mn における (+) は後述するようにこのイオンがフェノールフタリンの空気酸化触媒として若干働いた疑いを示しているものである。

### 実験 3 Cuイオンの経時変化と呈色強度

上記2実験と同じ方法を実際の温泉水に適用、登別温泉の2泉源について Cu 含量の経時変化と呈色強度との関係を第3表に示した、この結果も例外なくこの反応の呈色強度が Cu 含量に比例していることを示している。この温泉では CuがZn、Pb、Fe と若干異つた経時変化をすることは先に著者によつて観察されている。

第 3 表

登別 No. 5 泉

日 付	Cu mg/ℓ	呈 色 強 度
1958. 5.14	0.06	+
7.31	0.07	++
11.20	0.03	(+)
1959. 1.21	<0.03	-

登別 X 泉

日 付	Cu mg/ℓ	呈 色 強 度
1958. 11.20	0.05	+
1959. 1.21	0.04	+

以上3実験の結果はこの試薬が Kastle & Meyer 試薬として Cu の定性、定量に用いられることを考えると当然であるが、温泉水のフェノールフタリン反応についていろいろのイオンがいわれられているので実験的にたしかめて見たものである。

### 実験 4 老化現象と吸着損失

この反応に関する老化現象をしらべる目的で温泉水(登別 No. 5 泉)をビニールバケツにとり、その中にガラスの破片を入れて放置し、時間の経過に従つて汲み出した温泉水についてこの反応を行ない、呈色強度、Cu含量の変化を見た結果(第4表)老化現象はCuイオンが鉄、アルミニウムの水酸化物の沈でん、器壁その他の物質に吸着、減少することによつて起るのであらうと推定するに至つた。

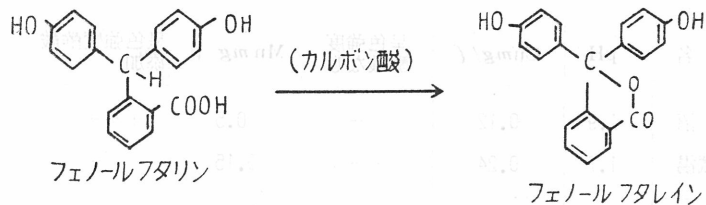
ここに微量陽イオン( $10^{-6}$ ~ $10^{-8}$ mol程度)の吸着損失は約1時間で平衡に達することが著者らによつて知られている<sup>5)</sup>のでこのような実験時間をえらんだのである。

第 4 表

時間 (分)	Cu mg/ℓ	呈 色 強 度	試薬添加後発色までに要した時間 (秒)
0	0.07	++	0
5	0.06	++	15
15	0.06	+	40
30	0.04	+	30
60	0.04	(+)	(30)

### 実験 5 有機酸添加の影響

過酸化水素添加以前に酢酸を添加すると Mn イオンの存在によつても桃色を呈する反応が見られるが、これは酢酸のカルボキシル基がラクトン化（フェノールフタリンをフェノールフタレインにもどすのもこの一種）を促進することが有機化学の知識で知られており、この結果 Mn を触媒とするフェノールフタリンの空気酸化を容易にするためと考えられる。



このことをたしかめるため酢酸以外の有機酸を添加してこの反応を行わせて見た（第5表）

第 5 表

有 機 酸	操 作	呈 色 強 度
酢 酸	アルカリ性	+
し ゆ う 酸	"	+
酢 酸	+Mn、アルカリ性	+++
し ゆ う 酸	"	+
酢 酸	+Cu、アルカリ性	(+)
く え ん 酸	アルカリ性	+
"	+Mn、アルカリ性	++
モノクロル酢酸	アルカリ性	+++
スルフォサリチル酸	"	(+)
酒 石 酸	"	+
"	+Mn、アルカリ性	++

H<sub>2</sub>O: 5 ml、試薬: 3滴、酸30%、1 ml、Mn、Cu: 100r

この結果、酢酸以外の有機酸でも同様のことが起り、Mnが存在しなくとも有機酸の存在で呈色することが知られた。モノクロル酢酸のようなpKaの小さいもの 2.81、酢酸4.76、しゅう酸4.40)ほどラクトン化促進作用が強く、呈色の度合も強いことは当然であろうが実験結果にも現われている。

酢酸添加という操作は呈色度合を強めるためと考えられるが Mn なし(触媒なし)でも呈色する場面が多いのであるから、はなはだ意味のはつきりしないものである。

### 実験 6 鳴子、鹿部温泉についての測定

これらの反応を鳴子温泉の2泉源、鹿部温泉の7泉源について行い、それと Cu、Mn 含量との

関係を第6表に示した。

この実験事実は大凡、これまでの実験結果を裏書しており、酢酸を添加しない場合は呈色強度がCu含量に比例し、これを添加するとMn含量に比例することになる。ことに鳴子温泉の2例についてCu、Mnの含量の大小が逆になっていることと、フェノールフタリン反応の呈色度合に注目したい。

第 6 表 実試料測定例

泉 源 名	pH	Cu mg/ℓ	呈色強度 酢酸なし	Mn mg/ℓ	呈色強度酢酸 添加
鳴子、 鴻 沼	1.9	0.12	+	0.5	+++
源蔵湯	1.7	0.24	++	0.15	+
鹿部、					
きくの湯	7.5	0.07	+	0.09	(+)
しかの湯	7.1	0.05	+	0.17	+
よしの湯	6.9	0.06	+	0.19	+
かめの湯	7.4	0.04	(+)	0.07	-
池田4号	8.2	0.05	(+)	0.27	+
つるの湯	8.2	0.04	(+)	0.22	+
ししべの湯	7.5	<0.03	-	0.33	++

**結 語** 上述のごとくフェノールフタリン反応は必ずしも温泉水特有のものとはいえず、実験室にても再現出来るものであり、またその方法も経験に頼ること大で、問題があるが、この反応を温泉水中の微量金属含量を知るための大凡の尺度にすることは有用であろう。そして目的に応じて(対象をMnとするか、Cuとするかで)この方法の条件を決定するのがよいと考えられる。

## 文 献

- 1) たとえば O. Baudisch, D. Davidson: Archives of Internal Medicine, **40**, 496 (1927); L. Fresenius, A. Eichler, H. Lederer: Z. anorg. allgem. Chem, **160**, 273 (1927); 岡部建蔵: 日化, **62**, 300 (1941) など。
- 2) 太秦康光、赤岩英夫: 日化 **79**, 654 (1958), 同**79**, 1021 (1958), 1958年10月, 日化地球化学討論会講演。1959年4月 日化第12年会講演。
- 3) 川上 弘泰、古賀 昭人、梶原 滋代: 日化, **79**, 1276 (1958)
- 4) 服部 安蔵: 温泉化学, P.29 (1949) 南山堂
- 5) 太秦 康光、林 謙次郎、赤岩 英夫: 1957年12月、日本分析化学会、北海道地方研究会講演。

## Chemical Investigations of Hot Springs in Japan. No.56

### On the Catalytic Action of Hot Spring Waters.

Yasumitsu UZUMASA and Hideo AKAIWA

Faculty of Science, Hokkaido University

