

# 温泉中の錯イオンについて

—酸性鉄泉の酸化還元電位, 吸収スペクトル,  
およびカタラーゼ作用と錯イオンの関係—

中央温泉研究所\* 益子 安, 甘露寺 泰雄  
(昭和 40 年 8 月 30 日受理)

## On the Complex Ions in Mineral Springs

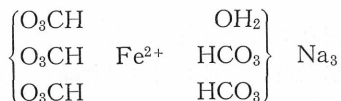
—On the relation between the complex ions and oxidation reduction potential,  
absorption spectra, and catalase like activity of acidic iron springs—

Yasushi MASHIKO and Yasuo KANROJI  
(Hot Spring Research Center)

### まえがき

温泉中に含まれる錯イオンは, 老化現象や触媒作用などに関連してはじめて重要な問題として取り上げられ, その後酸化還元電位や吸収スペクトル, 或はカタラーゼ作用の面から色々研究が行われるようになった。

Baudish<sup>1)</sup> 等は天然温泉水にみられる触媒作用などの特異性を説明するのに ウェルナーの配位説を導入して溶液中における金属イオンが配位結合を起しているためであるとした。たとえば, 鉱泉水中の鉄イオンはつぎのような錯塩の形で存在し, 特種な活性を有するという。湧出



後は錯塩分子内の構造の変化によって, 中心の鉄原子はその特種な活性を失い沈澱してしまうと述べられたが, 興味ある説にとどまった。

これに対して, Frsenius<sup>2)</sup>, Simon<sup>3)</sup> 等は温泉の湧出直後における特種な活性は錯形成にもとづくものではないという説を出した。

これが有名な Baudish と Fresenius の論争で, これを契機として老化現象, 触媒作用などに関する多くの研究が行われるようになった。

我が国では触媒作用に関しては, 服部<sup>4)</sup>, 岡部<sup>5)</sup> をはじめとして多くの研究があり, 触媒作用は重碳酸亜酸化鉄や炭酸マンガンが大きな役割をはたしていることが強調されたが, これ等金属の溶存状態, 錯形成の問題については言及されていない。

坂口, 山根, 田口等<sup>6)</sup> は, 酸性の領域のカタラーゼ作用の研究において, 老化現象は助触媒作用をいとなむ不安定な鉄錯塩の分解に起因し, また  $\text{F}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  などが負触媒になるのは鉄と安定な錯塩を形成するからであると報告した。

芦沢<sup>7)</sup> は緑礬泉を空气中に放置したときの吸収スペクトルの変化から鉄の多核錯塩について

\* 東京都豊島区高田南町 2 の 593

言及し、古賀<sup>9)</sup>等は、2, 3の温泉水の吸収スペクトルについて報告を行ったが、錯イオンの種類や溶存状態については推定の域を脱していない。

なお地下水や地表水の鉄の溶存状態については、大蔵<sup>9)</sup>、後藤、田中<sup>10) 11)</sup>等の報告があり、大蔵らは溶存状態として(1)イオン状(例えば、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ )、(2)コロイド状の鉄(例えば、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、或は吸着した鉄等)、(3)有機鉄(例えばフミン酸鉄)の3種類があることを述べ、この中イオン状の鉄は総鉄のおよそ30%程度で割合に少ない点を明らかにした。

最近酸性鉄泉中の錯イオンについて、著者等<sup>12) 13)</sup>によって酸化還元電位と吸収スペクトルの面から、鈴木<sup>14)</sup>によってカタラーゼ作用と錯イオンの関係について種々研究が行われた。

本報告は、これ等の研究を中心にして酸性鉄泉中の主として鉄の溶存状態について論じたものである。

### 1. 温泉水の吸収スペクトルと錯イオン

温泉水はしばしば紫外部可視部にかけて吸収が見られる。この事は既に芦沢<sup>7)</sup>、古賀<sup>9)</sup>等によって指摘された。

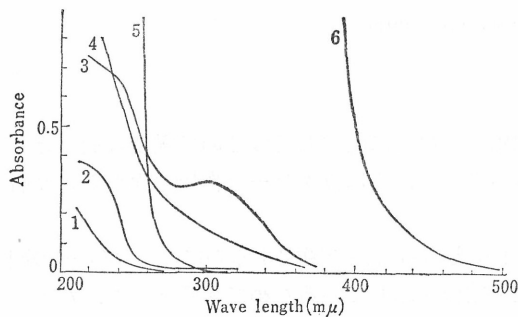


Fig. 1

#### Absorption Spectra of Various Mineral Springs

- 1 Shima Shio-no-yu  
(weak common salt spring)
- 2 Tamagawa Ōbuki-no-yu  
(acidic vitriol spring containing hydrogen sulfide)
- 3 Nasu Gyōnin-no-yu (acidic vitriol spring)
- 4 Beppu Umijigoku  
(acidic common salt spring)
- 5 Hakone Ashi-no-yu  
(hydrogen sulfide spring)
- 6 Maka (acidic alum-vitriol spring)

Fig. 1 に数種の温泉水の吸収スペクトルを示す。(四万：弱食塩泉、玉川：含硫化水素・酸性緑礬泉、那須湯本：酸性緑礬泉、箱根芦の湯：硫化水素泉、摩訶：酸性明礬緑礬泉)

そこで泉質(含有成分)と吸収スペクトルの関係を少しくわしくしらべてみた。温泉水を構成する主要な成分としては、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HSO}_4^-$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{HS}^-$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HBO}_2$ 、 $\text{BO}_2^-$ 、 $\text{H}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{HSiO}_3^-$ 、 $\text{HAsO}_2$ 、 $\text{AsO}_2^-$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ などがあげられる。これ以外に特種なものとして有機物(主として腐植質)がある。

これら成分より構成される塩類溶液各々について吸収スペクトルを測定した結果、普通温泉水にみられる濃度範囲で、紫外部～可視部にかけて吸収を与える成分は、主として鉄化合物(第2鉄塩)、硫黄化合物( $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{HS}^-$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ )、および腐植質であることが判明した。

#### (1) 第1鉄( $\text{Fe}^{2+}$ )、第2鉄( $\text{Fe}^{3+}$ ) 溶夜およびこれ等を含む温泉水の吸収スペクトル

第1鉄塩は Jorgensen<sup>15)</sup>によれば、可視部のおよそ  $960\text{m}\mu$  にヘキサアコ鉄(II)イオン  $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  による弱い吸収があるという。しかしながら温泉水ではこの吸収は殆んど認められない。これは温泉水中では第1鉄イオン( $\text{Fe}^{2+}$ )は第2鉄イオンや硫化水素と共存する場合が多く、 $\text{Fe}^{2+}$ のみが高濃度で存在することはないからであろう。ちなみに  $\text{Fe}^{2+}$  がおよそ  $10\text{g/l}$  以下では緑礬泉のみどりは認められない。

第2鉄塩は、過塩素酸塩、硫酸塩、塩化物で夫々吸収スペクトルの形や極大の位置が異って

くる。また pH によってもスペクトルの形がちがう。

過塩素酸第2鉄溶液の吸収スペクトルを Fig. 2 に示す。この吸収スペクトルについては多くの報告<sup>16)</sup>があり、Rabinowitch 等によれば、240m $\mu$  附近の  $\lambda_{max}$  は  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  (以下単に  $\text{Fe}^{3+}$  と記す) によるものという。同報告には、この溶液は 408, 550, 770m $\mu$  にも  $\lambda_{max}$  があることが述べられているが、吸収が弱いので濃厚な溶液でないといふと観察されにくい。

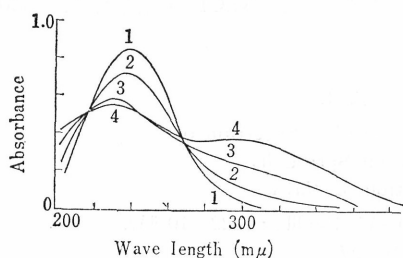
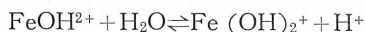
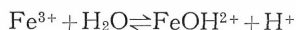


Fig. 2.  
Absorption Spectra of Ferric Perchlorate Solution under Various Acidity

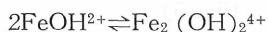
| pH |      |
|----|------|
| 1  | 1.10 |
| 2  | 1.70 |
| 3  | 2.35 |
| 4  | 2.80 |

Fe (III) :  $2 \times 10^{-4} M$ ,  $\text{HClO}_4$  :  $10^{-1} M$

過塩素酸第2鉄溶液の pH 値を変えると吸収は変化する。酸性を弱めると 240m $\mu$  附近の吸収は減少し、300m $\mu$  附近の吸収は増加する。この事は石橋ら<sup>17)</sup>の報告にも述べられており、鉄の定量分析に利用され得るという。300m $\mu$  附近の吸収は  $\text{FeOH}^{2+}$ 、其の他に基因するといわれている。すなわち、



Sidall, Bosburgh, Milburn 等<sup>16)</sup>によれば、 $\text{Fe}^{3+}$  が高濃度のときはつぎの平衡もあるという。



温泉水では  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$  の存在は確認されなかった。また  $\text{Fe}^{3+}$  や  $\text{FeOH}^{2+}$  夫々単独の吸収は殆んど観察されない。これは温泉水では多くの場合  $\text{SO}_4^{2-}$  が含まれているので、つぎに述べる  $\text{FeSO}_4^+$  の吸収と重なってしまうからであろう。硫酸第2鉄溶液については、Kiss<sup>18)</sup>、Whiteker<sup>18)</sup>、能井<sup>18)</sup>、等により、塩化第2鉄溶液については、Kiss<sup>18)</sup>、Rabinowitch<sup>16)</sup>をはじめ多くの研究<sup>19)</sup>がある。過塩素酸第2鉄溶液に pH 一定のもとで  $\text{H}_2\text{SO}_4$  或は  $\text{HCl}$  を加えてゆくと、吸収スペクトルは  $\text{SO}_4^{2-}$ 、或は  $\text{Cl}^-$  の濃度の増加につれて変化する (Fig. 3)。 $\text{SO}_4^{2-}$  の場合は 300m $\mu$  附近に、 $\text{Cl}^-$  の場合は 330m $\mu$  附近をピークとする吸収が増大する。

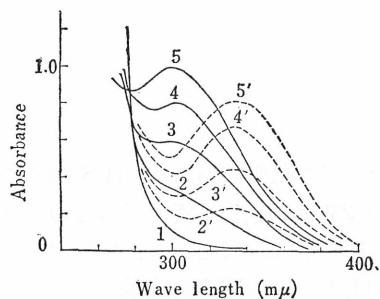


Fig. 3.  
Absorption Spectra of Ferric Perchlorate Solution containing Sulfate or Chlorine Ion

|                      |                                                                                                                     |
|----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Fe (III) :           | $4.5 \times 10^{-4} M$ , $\text{HClO}_4$ : $10^{-1} M$                                                              |
| $\text{SO}_4^{2-}$ : | 1...0, $2 \dots 10^{-2}$ , $3 \dots 4 \times 10^{-2}$ , $4 \dots 10^{-1}$ ,<br>$5 \dots 4 \times 10^{-1} (M)$       |
| $\text{Cl}^-$ :      | $2' \dots 4 \times 10^{-2}$ , $3' \dots 10^{-1}$ , $4' \dots 2 \times 10^{-1}$ ,<br>$5' \dots 4 \times 10^{-1} (M)$ |

前者は、 $\text{Fe}^{3+} + n\text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SO}_4)_n^{(3-2n)+}$ 、後者は  $\text{Fe}^{3+} + n\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{Cl})_n^{(3-n)+}$  各平衡が関係

\*  $\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{ClO}_4^-$  との間に  $\text{FeClO}_4^{2+}$  なる錯イオンが形成されるという報告もある。例えば、Sutton : Nature, 169, 71 (1952); Horne : Ibid, 181, 410 (1958)

し、夫々陰イオン濃度の増大につれて  $\lambda_{\max}$  が長波長側に若干づれていく。

酸性緑礬泉ではしばしば  $300\text{m}\mu$  附近に  $\text{FeSO}_4^+$  にもとづく吸収が観察される。しかしながら、 $330\text{m}\mu$  附近の  $\text{FeCl}^{2+}$  にもとづく  $\lambda_{\max}$  は殆んど観察されない。ただし、 $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$  である酸性緑礬泉（例えば、玉川大噴の湯）では  $300\text{m}\mu$  附近のピークが  $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$  である酸性緑礬泉（例えば那須行人の湯）ほど顕著でない。（Fig. 1, および Fig. 4 参照）。いま玉川大噴の湯に  $\text{NaCl}$  を添加すると Fig. 4 にみられるように吸収の形が変わり、 $\text{NaCl}$  の大過乗では  $330\text{m}\mu$  附近に  $\text{FeCl}^{2+}$  の  $\lambda_{\max}$  があらわれてくる。

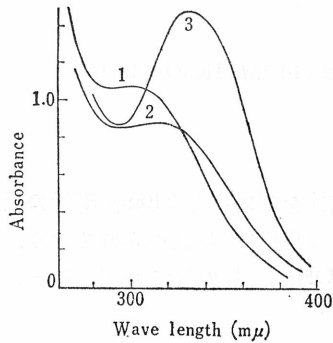


Fig. 4.

Change of Absorption Spectrum of  
Obuki-no-yu Spring by  
Addition of  $\text{NaCl}$

$\text{Fe(II)} : 8 \times 10^{-4}M$ ,  $\text{Fe(III)} : 1.22 \times 10^{-3}M$ ,  
 $\text{SO}_4^{2-} : 1.25 \times 10^{-2}M$

|   | Concn. of<br>$\text{Cl}^- (M)$ | pH   |
|---|--------------------------------|------|
| 1 | $7.95 \times 10^{-2}$          | 1.20 |
| 2 | $2.79 \times 10^{-1}$          | 1.20 |
| 3 | 2.0                            | 1.15 |

硫酸第2鉄、および塩化第2鉄溶液の pH を変えた時も吸収スペクトルの形は変化する。前者の場合は吸収の形はあまり変わらない。酸性を弱めると、およそ  $260\text{m}\mu$  より短波長側では吸収が若干減少、長波長側では若干増加する。後者では  $300\text{m}\mu$  附近の吸収が次第に増加する。これは  $\text{FeCl}^{2+}$  と  $\text{FeOH}^{2+}$  両者の共存によるためであろう。（Fig. 5）

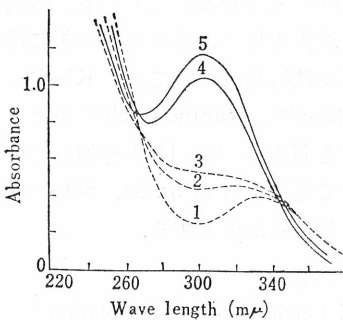


Fig. 5.

Absorption Spectra of Ferric Sulfate or Chloride  
Solution in Various Acidity

| pH     |                                                                        |
|--------|------------------------------------------------------------------------|
| 1 1.10 | .... Ferric chloride soln.                                             |
| 2 1.85 | — $\text{Fe(II)} : 5 \times 10^{-4}M$ , $\text{Cl}^- : 10^{-1}M$       |
| 3 2.25 | — Ferric sulfate soln.                                                 |
| 4 1.00 | — $\text{Fe(III)} : 5 \times 10^{-4}M$ , $\text{SO}_4^{2-} : 10^{-1}M$ |
| 5 1.60 |                                                                        |

## (2) 硫黄化合物および硫黄泉の吸収スペクトル

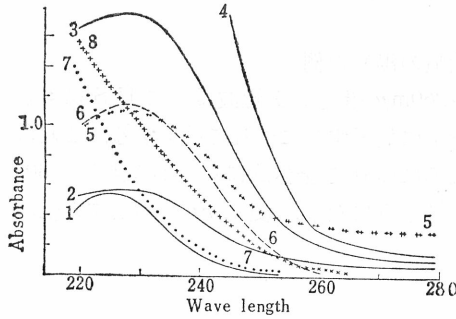
硫黄化合物と硫黄泉の吸収スペクトルを Fig. 6 に示す。

$\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_m$  (多硫化物),  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  各水溶液は紫外部に吸収がある。 $\text{H}_2\text{S}$  溶液では酸性を弱めてゆくと吸収が増加し、中性弱アルカリ性では  $230\text{m}\mu$  附近に極大がみとめられるようになる (Fig. 7)。これは Ellis, Golding<sup>20)</sup> によれば  $\text{HS}^-$  に基づくという。多硫化物では紫外部から可視部にかけてはづの広い吸収がある。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3^{21)}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3^*$  は中性かつ低濃度では極大がない。 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液は殆んど著しい吸収がない。

\* 酸性、例えば N.  $\text{H}_2\text{SO}_3$  溶液中では  $\text{SO}_2$  による極大が  $275\text{m}\mu$  附近にある。〔M. Ishibashi, et al., : Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 37, (I) 1. (1960)〕

硫黄泉では紫外部に吸収があり、230m $\mu$  附近に前記 HS<sup>-</sup> による  $\lambda_{max}$  が認められることがある。

Fig. 6.



Absorption Spectra of the Solutions of Sulfur Compounds and Sulfur Springs

| No. | Name                          | pH   | H <sub>2</sub> S mg./l. |
|-----|-------------------------------|------|-------------------------|
| 1   | Tamagawa Ōbuki-no-yu          | 1.2  | 5.8                     |
| 2   | Hakone Ashi-no yu (Seneki)    | 7.3  | 6.6                     |
| 3   | Nikko Yumoto                  | 6.85 | 19.8                    |
| 4   | Hakone Ashi-no-yu (Ashi-kari) | 8.0  | 21                      |

| No. | Name                                                   | Concn. (M)           | pH  |
|-----|--------------------------------------------------------|----------------------|-----|
| 5   | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Solution                | 2×10 <sup>-4</sup>   | 7.5 |
| 6   | Na <sub>2</sub> S Solution                             | 2.5×10 <sup>-4</sup> | 7.6 |
| 7   | Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> Solution               | 10 <sup>-3</sup>     | 8.0 |
| 8   | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Solution | 5×10 <sup>-4</sup>   | 7.0 |

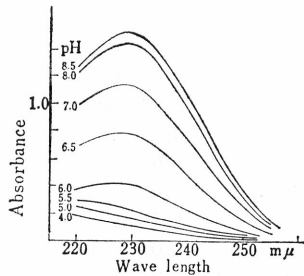


Fig. 7.

Change of Absorption Spectrum of H<sub>2</sub>S Solution with pH  
H<sub>2</sub>S: 2.5×10<sup>-4</sup>M

(3) 腐植質を含む温泉水の吸収スペクトル

腐植質を含む温泉水の吸収スペクトルを Fig. 8 示す。この種の温泉は千葉県（茂原，東金附近），東京都（江東，芝浦，大森），神奈川（鶴見，川崎，横浜，綱島）などに広く分布し，泉質は食塩泉或は重曹泉である。重曹泉の方が概して着色が著しい。

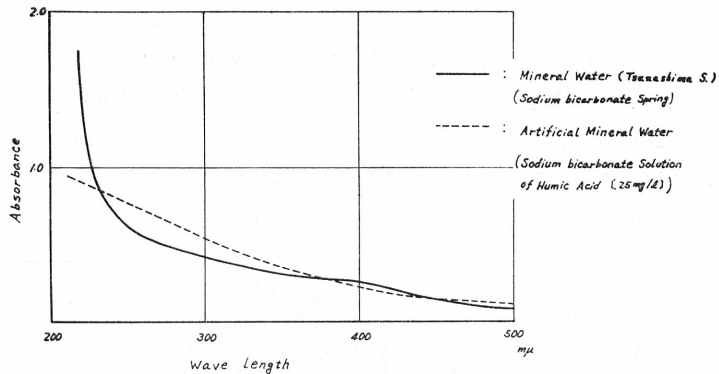


Fig. 8. Absorption Spectra of Mineral Waters containing Humic Acid

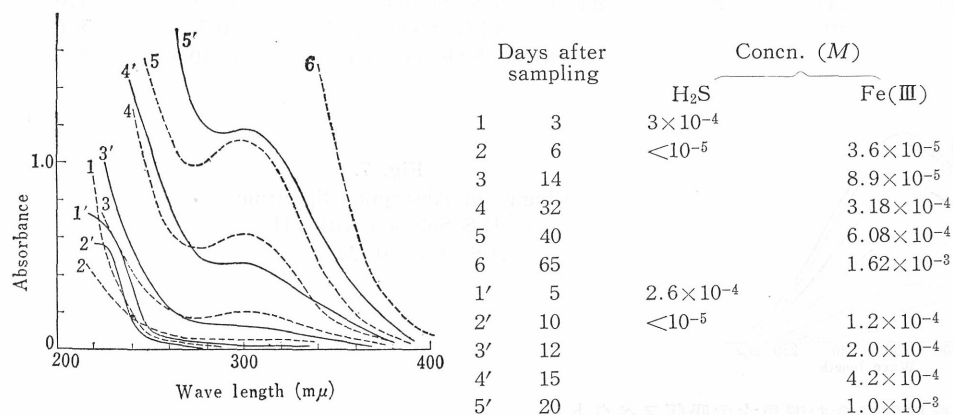
腐植質の主要成分はフミン酸であるといわれる。市販のフミン酸を NaHCO<sub>3</sub> 溶液にとかしたものと，温泉水の両者を比較しておると，Fig. 8 に示すようにスペクトルの形がよく似てい

る。土壌の腐植質溶液については熊田<sup>22)</sup>の詳細な研究があるが、温泉水についてはあまり報告がない。腐植質を含む温泉水中にはしばしば  $\text{Fe}^{3+}$  が含まれることがあり、 $\text{Fe}^{3+}$  はフミン酸と錯化合物<sup>9)</sup>を形成しているといわれているが詳細は不明である。

#### (4) 老化現象と吸収スペクトルの変化

(イ) 含硫化水素・酸性緑礬泉(蔵王大湯, 王川大噴の湯)の例

Fig. 9 にみられるように、新鮮な温泉水では  $240\sim 260\text{m}\mu$  附近より短波長側に  $\text{H}_2\text{S}$  にもとづく吸収のみが観察される。この吸収は温泉水を空气中に放置するにつれて減少する。これは  $\text{H}_2\text{S}$  が失われるためである。ついで  $\text{Fe}^{2+}\rightarrow\text{Fe}^{3+}$  となるにつれて全体的に吸収が増大し、 $300\text{m}\mu$  附近に主として  $\text{FeSO}_4^+$  による  $\lambda_{\text{max}}$  が認められるようになり、更に  $\text{Fe}^{3+}$  が増すと吸収帯は長波長側にひろがってゆく。



.... Zao Ōyu Spring (pH: 1.4)

— Tamagawa Ōbuki-no-yu Spring (pH: 1.2)

Fig. 9 Changes of Absorption Spectra of Acidic Vitriol Springs containing Hydrogen Sulfide when the Spring Water is Left to Stand in Contact with Air (at room temp.)

(ロ) 硫黄泉の例

Fig. 10 にみられるように、日光湯本温泉(点線で示す)では  $230\text{m}\mu$  附近の  $\text{HS}^-$  による吸収は温泉水を空气中に放置することによって減少し、 $\lambda_{\text{max}}$  はなくなりなだから  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  の吸収があらわれてくる。一方箱根芦の湯(実線で示す)では、およそ  $255\text{m}\mu$  附近より短波長側では減少するが、長波長側では途中で一旦増加した後減少する。これは  $\text{HS}^-$  が  $\text{S}_m^{2-}$  (多硫化物) となった後  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  となる過程をとっているように思われる。

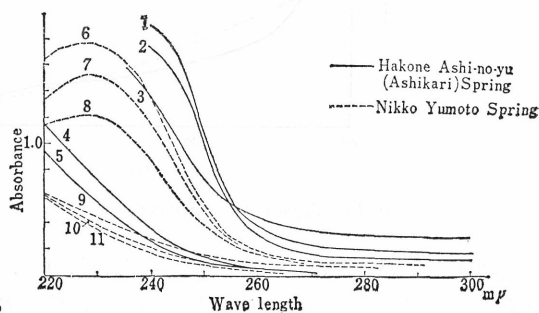
Fig. 10.

Changes of Absorption Spectra of Sulfur Springs on Exposure to the Air (at Room Temp.)

| Hakone Ashi-no-yn |     |     |     |     |     |
|-------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Curve No.         | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   |
| Time (hr.)        | 0   | 1   | 3   | 19  | 72  |
| pH                | 8.0 | 7.9 | 8.2 | 8.2 | 8.3 |

| Nikko Yumoto |      |     |     |     |     |     |
|--------------|------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Curve No.    | 6    | 7   | 8   | 9   | 10  | 11  |
| Time (hr.)   | 0    | 1   | 2   | 3   | 20  | 120 |
| pH           | 6.85 | 6.9 | 6.9 | 7.5 | 7.5 | 7.5 |



2. 酸性鉄泉を空气中に放置した時の吸収スペクトルと酸化還元電位の変化の解析

(1) 吸光度の解析

酸性緑礬泉を空气中に放置した時には紫外部の吸収は全体的に増加することは前にも述べたが、この際 pH 変化がわづかであるならば、吸光度 D と第 2 鉄の濃度  $C_{Fe^{3+}}$  (総第 2 鉄濃度と称する) との間には Fig. 11, 12 に示すように実験的に直線関係が認められる。すなわち、

$$D = k \cdot C_{Fe^{3+}}$$

(但し k は定数)

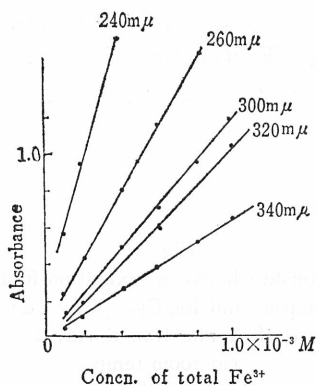


Fig. 11 Relationship between Absorbance and Concentration of Total  $Fe^{3+}$  during Exposure of Ōbuki-no-yu Spring to the Air (at room temp.)

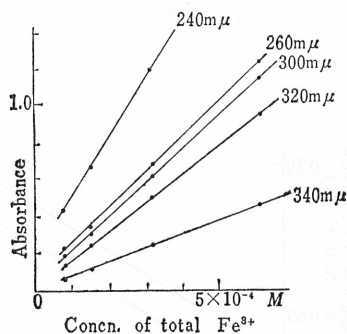


Fig. 12 Relationship between Absorbance and Concentration of Total  $Fe^{3+}$  during Exposure of Zao Ōyu Spring to the Air (at room temp.)

そこで、吸収が  $Fe^{3+}$ ,  $FeSO_4^+$ ,  $FeCl^{2+}$ ,  $FeOH^{2+}$  などの鉄 [Fe(III)] 錯イオンにもとづくものとしてつぎのように解析をしてみた。

いま吸光度を D とすれば、D は次式で表わされる。

$$D = \epsilon_0 \cdot Fe^{3+} + \epsilon_1 \cdot FeSO_4^+ + \epsilon_2 \cdot FeCl^{2+} + \epsilon_3 \cdot FeOH^{2+} + \dots \quad (1)$$

(ただし  $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$  はそれぞれ錯イオンのモル吸光係数である.)

また溶存する錯イオンの安定度定数は、

$$\frac{[FeSO_4^+]}{[Fe^{3+}][SO_4^{2-}]} = K_{FeSO_4^+} \quad (2)$$

$$\frac{[FeCl^{2+}]}{[Fe^{3+}][Cl^-]} = K_{FeCl^{2+}} \quad (3)$$

$$\frac{[FeOH^{2+}][H^+]}{[Fe^{3+}]} = K_{FeOH^{2+}} \quad (4)$$

(2), (3), (4) 式を (1) 式に入れて

$$D = Fe^{3+} \{ \epsilon_0 + \epsilon_1 \cdot K_{FeSO_4^+} \cdot SO_4^{2-} + \epsilon_2 \cdot K_{FeCl^{2+}} \cdot Cl^- + \epsilon_3 \cdot K_{FeOH^{2+}} / [H^+] + \dots \} \quad (5)$$

また総第 2 鉄濃度  $C_{Fe^{3+}}$  は

$$C_{Fe^{3+}} = Fe^{3+} + FeSO_4^+ + FeCl^{2+} + FeOH^{2+} + \dots$$

$$= \text{Fe}^{3+} \{ 1 + K_{\text{FeSO}_4} \cdot \text{SO}_4^{2-} + K_{\text{FeCl}^{2+}} \cdot \text{Cl} + K_{\text{FeOH}^{2+}} / [\text{H}^+] + \dots \} \quad (6)$$

$\text{SO}_4^{2-} \gg \text{Fe}^{3+}$ ,  $[\text{H}^+]$  を一定とすれば, 括弧の中は一定となる. したがって (6) 式は

$$C_{\text{Fe}^{3+}} = \text{Fe}^{3+} \cdot K'$$

故に  $D = C_{\text{Fe}^{3+}} \cdot K / K' = k \cdot C_{\text{Fe}^{3+}}$

すなわち, 吸光度  $D$  と  $C_{\text{Fe}^{3+}}$  との間に直線関係が成り立つことになる.

(2) 電位の解析 ( $\text{H}_2\text{S}$  が含まれない時)

酸性鉄泉を空气中に放置するとき, pH 変化がわづかであるならば,  $\log[C_{\text{Fe}^{3+}}/C_{\text{Fe}^{2+}}]$  に対する電位  $E$  の変化は Fig. 13 に示すように直線となり,  $\partial E / \partial (\log C_{\text{Fe}^{3+}}/C_{\text{Fe}^{2+}})$  はおよそ 60 mV. となる. この時, 放置によって pH が変わるようであれば直線とならない.

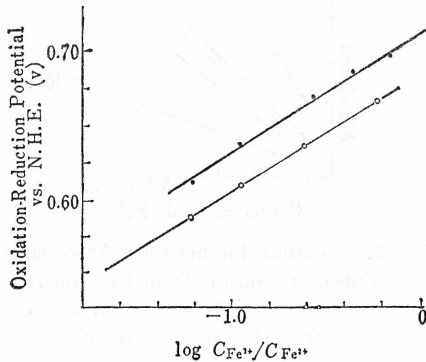


Fig. 13  
Relationship between Oxidation-Reduction Potential and  $\log C_{\text{Fe}^{3+}}/C_{\text{Fe}^{2+}}$  during Exposure of Acidic Iron Spring to the Air (at room temp.)  
—●—: Ōbuki-no-yu;  
—○—: Zaō-Ōyu

$\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  を含む溶液の電位  $E$  は次式で示される.

$$E = E_0 + 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}] \cdot f_{\text{Fe}^{3+}}}{[\text{Fe}^{2+}] \cdot f_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (7)$$

(但し, 温度は  $25^\circ\text{C}$ ,  $[\text{Fe}^{3+}]$ ,  $[\text{Fe}^{2+}]$  は夫々の濃度,  $f_{\text{Fe}^{3+}}$ ,  $f_{\text{Fe}^{2+}}$  は夫々の活量係数,  $E_0$  は標準電位)

(7) 式は, つぎのように変えられる.

$$E = E_0' + 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (8)$$

( $E_0'$  は見かけの電位 Formal Potential)

(6) 式より

$$\text{Fe}^{3+} = \frac{C_{\text{Fe}^{3+}}}{\{ 1 + K_{\text{FeSO}_4} \cdot \text{SO}_4^{2-} + K_{\text{FeCl}^{2+}} \cdot \text{Cl} + K_{\text{FeOH}^{2+}} / [\text{H}^+] \}}$$

前述したように pH 変化がわづかで,  $\text{SO}_4^{2-} \gg \text{Fe}^{3+}$  であれば括弧の中は一定とみなされる故  $\text{Fe}^{3+} = k' C_{\text{Fe}^{3+}}$  となる. また,  $\text{Fe}^{2+}$  の陰イオンとの錯形成を無視すれば,  $\text{Fe}^{2+} = C_{\text{Fe}^{2+}}$  すなわち

$$E = E_0'' + 0.59 \log \frac{C_{\text{Fe}^{3+}}}{C_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (9)$$

( $E_0''$  は定数)

となり,  $\partial E / \partial (\log C_{\text{Fe}^{3+}}/C_{\text{Fe}^{2+}})$  は 60 mV. に近い値となることが理解される.



(3) 電位の解析 (H<sub>2</sub>S が含まれる時)

酸性の H<sub>2</sub>S 溶液でも、含硫化水素酸性緑礬泉(例えば蔵王大湯)でも、pH 変化に対する電位の変化 ( $\partial E/\partial \text{pH}$ ) は、H<sub>2</sub>S の濃度が一定であれば Fig. 14 に示すようにおよそ 57 mV. になる。

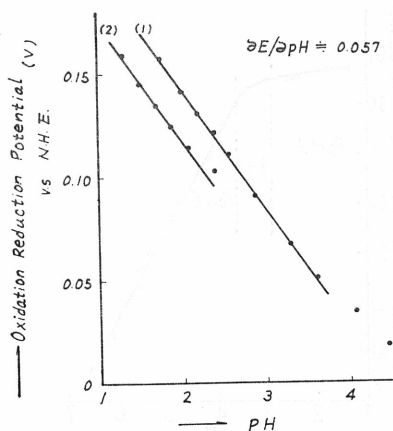


Fig. 14

Relationship between Oxidation Reduction Potential and pH of Acidic H<sub>2</sub>S Solution  
 (1) H<sub>2</sub>S-HCl Solution (H<sub>2</sub>S:  $3 \times 10^{-3}$  mol)  
 (2) Zaō Ōyu Spring

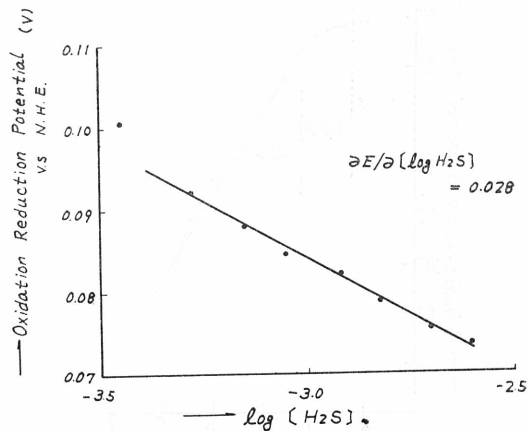


Fig. 15

Change of Oxidation Reduction Potential of Acidic H<sub>2</sub>S Solution by the Exposure to the Air (at room temp.)

また、酸性の H<sub>2</sub>S 溶液を空气中に放置する時は H<sub>2</sub>S は次第に失われてゆくが、pH 変化がわづかであれば、電位 E と log(H<sub>2</sub>S) とは直線となり、 $\partial E/\partial(\log(H_2S))$  はおよそ 28mV. となった (Fig. 15)。

このことは酸性領域では H<sub>2</sub>S の酸化還元\* に関してつぎの平衡が関与しているためであろう。



酸性の H<sub>2</sub>S 溶液の電位 E は、

$$E = E_0' + \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{S}][\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad (11)$$

[S], [H<sub>2</sub>S] が一定のもとでは

$$E = E_0'' + 0.059 \log [\text{H}^+] = E_0'' - 0.059 \text{pH} \quad (12)$$

また [S], [H<sup>+</sup>] が一定のもとでは

$$E = E_0''' - \frac{0.059}{2} \log [\text{H}_2\text{S}] \quad (13)$$

[E<sub>0</sub>' , E<sub>0</sub>'' , E<sub>0</sub>''' は夫々定数]

したがって pH 変化に対する電位の変化  $\partial E/\partial \text{pH}$  は 59 mV., H<sub>2</sub>S 濃度変化に対する電位の変化  $\partial E/\partial(\log [\text{H}_2\text{S}])$  は 28 mV., に近い値となることが (12), (13) 式より理解される。

\* つぎの著書を参照した。Latimer: The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions. 2nd Ed. pp.70~73 (1952)

## 3. 酸性鉄泉の pH 変化に対する電位と吸収スペクトルの変化の解析

## (1) 電位の変化と解析

$\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  を含む  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液\* に  $\text{CO}_2$  を通じつつ  $\text{NaHCO}_3$  を加えて pH を少しずつ変えた際の電位の変化を Fig. 16, 17 に示す。

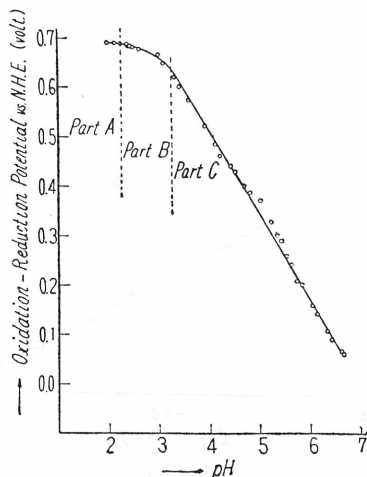


Fig. 16

pH-Potential Curve of Artificial Iron Spring (No. 1)

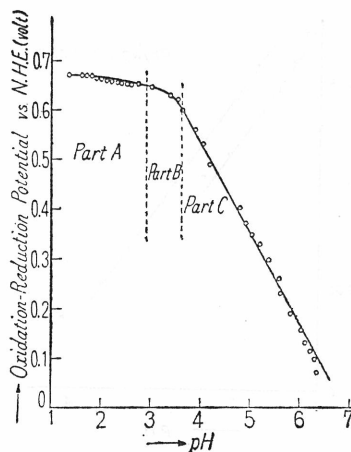


Fig. 17

pH-Potential Curve of Artificial Iron Spring (No. 2)

## (i) 強酸性領域 (Fig. 中 Part A の部) の解析

この部分は pH 変化に対して電位の変化はわづかである。

$\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{SO}_4^{2-}$  との平衡は,



硫酸溶液では,



$$\text{また} \frac{[\text{Fe}(\text{SO}_4)_n^{(3-2n)+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SO}_4^{2-}]^n} = K_1 \quad (17)$$

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_4^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_4]} = k_1 \quad (18) \quad \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = k_2 \quad (19)$$

これらを (8) 式に入れると,

$$\begin{aligned} E &= E_0' + 0.059 \log [\text{Fe}(\text{SO}_4)_n^{(3-2n)+}] - 0.059 \log K_1 \\ &\quad - 0.059 \log [\text{Fe}^{2+}] - n \times 0.059 \log \{C_{\text{SO}_4^{2-}} - n[\text{Fe}(\text{SO}_4)_n^{(3-2n)+}]\} \\ &\quad + n \times 0.059 \log \left\{ 1 + \frac{[\text{H}^+]}{k_2} + \frac{[\text{H}^+]^2}{k_1 \cdot k_2} \right\} \quad (20) \end{aligned}$$

(ただし  $C_{\text{SO}_4^{2-}} \doteq \text{SO}_4^{2-}$ ) とする)

また,  $C_{\text{SO}_4^{2-}} \gg C_{\text{Fe}^{3+}}$ , かつ強酸性では  $C_{\text{Fe}^{3+}} \doteq \text{Fe}^{3+}$  とみなせば, (20) 式はつぎのようになる。

\* この溶液の酸化還元電位と,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  の酸化還元反応の速度論については Willix: Trans. Faraday Soc., 59, 1315 (1963) 参照。

$$E = E_0' + 0.059 \log C_{Fe^{3+}} - 0.059 \log K_1 - 0.059 \log [Fe^{2+}] - n \times 0.059 \log C_{SO_4^{2-}} + n \times 0.059 \log \left\{ 1 + \frac{[H^+]}{k_2} + \frac{[H^+]^2}{k_1 \cdot k_2} \right\} \quad (21)$$

Table I. Initial Composition of Artificial Iron Spring

| Component <sup>a)</sup>             | No. 1 (mole/l.) | No. 2 (mole/l.) | No. 3 (mole/l.) |
|-------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Total SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 0.0095          | 0.0441          | 0.483           |
| Fe <sup>2+</sup>                    | 0.00165         | 0.001773        | 0.00112         |
| Total Fe <sup>3+</sup>              | 0.001108        | 0.00052         | 0.000831        |
| pH                                  | 2.0             | 1.35            | 0.8             |

a) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> was determined gravimetrically by BaSO<sub>4</sub> method.

Fe<sup>2+</sup> was titrated with 0.01N KMnO<sub>4</sub>.

Fe<sup>3+</sup> was determined by iodometry after reduction with Cu<sub>2</sub>I<sub>2</sub>.

Table I に示すような組成の酸性硫酸第 1 鉄, 第 2 鉄溶液に CO<sub>2</sub> ガスを通じながら, NaHCO<sub>3</sub> を添加して pH を変えて電位を測定した結果は Table II に示される.

具体的な値を (21) 式に入れると,

$$E_2 = E_0' - 0.059 \log 0.00052 - 0.059 \times \log K_1 - n \times 0.059 \log 0.00441 + n \times 0.059 \times \log \left\{ 1 + \frac{[H^+]}{k_2} + \frac{[H^+]^2}{k_1 \cdot k_2} \right\} - 0.059 \times \log 0.00177 \quad (22)$$

$$E_3 = E_0' + 0.059 \log 0.000831 - 0.059 \log K_1 - n \times 0.059 \log 0.483 + n \times 0.059 \log \left\{ 1 + \frac{[H^+]}{k_2} + \frac{[H^+]^2}{k_1 \cdot k_2} \right\} - 0.059 \times \log 0.00112 \quad (23)$$

(22), (23) 式より

$$n = \frac{(E_2 - E_3) + 0.024}{0.061} \quad (24)$$

(但し, E<sub>2</sub>, E<sub>3</sub> は Table I の No. 2, No. 3 の溶液の電位である)

Table II.

| pH   | E <sub>2</sub> | E <sub>3</sub> | n   |
|------|----------------|----------------|-----|
| 1.35 | 0.668          | 0.646          | 0.8 |
| 1.5  | 0.668          | 0.646          | 0.8 |
| 2.0  | 0.661          | 0.644          | 0.7 |
| 2.5  | 0.652          | 0.642          | 0.6 |

(24) 式に Table II の値を入れて n を求めるとおよそ 1 となる. すなわち, 強酸性領域 (Fig. 16, 17 の A の領域) では FeSO<sub>4</sub><sup>+</sup> が支配的であることが示される.

(ロ) 微弱酸性領域 (Fig. 16, 17 中 Part C の領域) の解析

この部では pH 変化に対して電位がほぼ直線的に著しく変化する. 溶液中に赤褐色の沈澱 Fe(OH)<sub>3</sub> が生成しているが, CO<sub>2</sub> を通じながら行う時は Fe<sup>2+</sup> は殆んど酸化されない.

いま Fe(OH)<sub>3</sub> の溶解積を S とすると,

$$[Fe^{3+}][OH^-]^3 = S \quad (25)$$

電位は次式で示される.

$$E = E_0' + 0.059 \log S \cdot K_w^{-3} - 3 \times 0.059 \log \frac{1}{[H^+]} - 0.059 \log [Fe^{2+}] \quad (26)$$

この式で, 第1, 第2, 第4項は不変とみなし得る  
故,  $\partial E/\partial \text{pH} = 0.177 \text{ V}$  となる.

実際に Fig. 16, 17 の傾斜より  $\partial E/\partial \text{pH}$  を実測するとこれに近い値が得られる.

(b) 弱酸性領域 (Fig. 16, 17 中 Part B の領域)

この領域では,  $\text{FeSO}_4^+$  の他に  $\text{FeOH}^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  などが関与しているものと思われる.  
電位は次式で与えらる.

$$E = E_0' + 0.059 \log C_{\text{Fe}^{3+}} - 0.059 \log \{ (\text{SO}_4^{2-}) \cdot K_1 + [\text{H}^+]^{-1} \cdot K_{\text{FeOH}^{2+}} + [\text{H}^+]^{-2} \cdot K_{\text{Fe}(\text{OH})_2^+} \cdot K_{\text{Fe}(\text{OH})_2^+} \} - 0.059 \log [\text{Fe}^{2+}] \quad (27)$$

ただし

$$C_{\text{Fe}^{3+}} = [\text{FeSO}_4^+] + [\text{FeOH}^{2+}] + [\text{Fe}(\text{OH})_2^+] \quad (28)$$

$$[\text{H}^+] [\text{Fe}(\text{OH})_2^+] / [\text{FeOH}^{2+}] = K_{\text{Fe}(\text{OH})_2^+} \quad (29)$$

酸性鉄泉の数例について, 同様の手段で pH を変えた時の電位の変化を Fig 18~20 に示す.

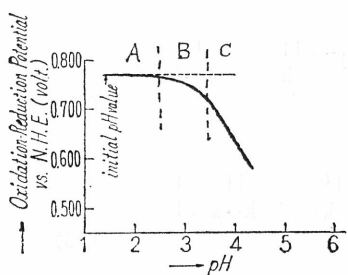


Fig. 18 pH-Potential Curve of Yubatake Spring

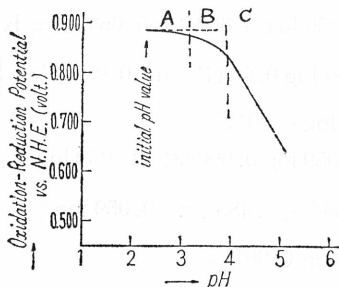


Fig. 19 pH-Potential Curve of Maka Spring

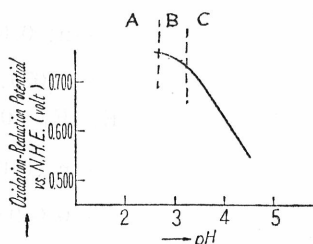


Fig. 20 pH-Potential Curve of Tsurugi Spring

(2) 吸光度の変化と解析

酸性鉄泉\* に  $\text{CO}_2$  を通じながら  $\text{NaHCO}_3$  を添加して酸性を弱めてゆくと,  $270\text{m}\mu$  附近よ

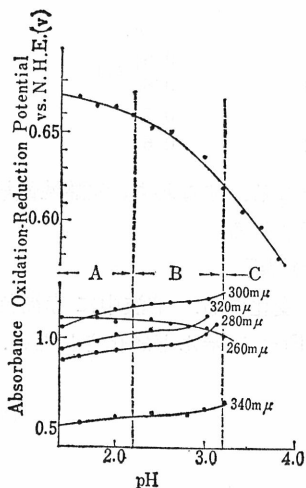


Fig. 21  
Changes of Oxidation-Reduction Potential and Absorbance of Zaō Ōyu Spring with Increase of pH (pH value is varied by Addition of  $\text{NaHCO}_3$ )

\* 酸性鉄泉を空气中に放置して  $\text{Fe}^{2+}$  の一部が酸化されて  $\text{Fe}^{3+}$  となり紫外部に  $\text{FeSO}_4^+$  の吸収があらわれたものを試料とした.

り長波長側では吸収は増加，短波長側では吸収は減少する (Fig. 21).

この時，吸光度の逆数  $1/D$  と水素イオン濃度  $[H^+]$  は，A の領域では実験的に直線となる (Fig. 22). 水素イオン濃度変化と吸光度の関係についてつぎのような解析をこころみは，

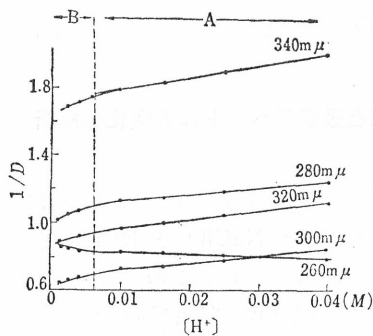


Fig. 22  
Relationship between Reciprocal of Absorbance,  $1/D$ , and Concentration of Hydrogen Ion,  $H^+$ , in Zaō Ōyu Spring

いま  $270m\mu$  より長波長側の吸収は主として  $FeSO_4^+$  にもとづくものとすれば，吸光度  $D$  は，

$$D = \epsilon_1 \cdot [FeSO_4^+] \quad (30)$$

総硫酸濃度  $C_{SO_4^{2-}}$  は強酸性の場合を除けば，

$$C_{SO_4^{2-}} = HSO_4^- + SO_4^{2-} \quad (31)$$

総第2鉄濃度  $C_{Fe^{3+}}$  は

$$C_{Fe^{3+}} = Fe^{3+} + FeSO_4^+ \quad (32)$$

$$\text{また, } \frac{[FeSO_4^+]}{[Fe^{3+}][SO_4^{2-}]} = K_{FeSO_4^+} \quad (33)$$

(32), (33) 式より

$$FeSO_4^+ = \frac{K_{FeSO_4^+} \cdot SO_4^{2-} \cdot C_{Fe^{3+}}}{1 + K_{FeSO_4^+} \cdot SO_4^{2-}} \quad (34)$$

(34) 式を (30) 式に入れて

$$D = \frac{\epsilon_1 \cdot K_{FeSO_4^+} \cdot SO_4^{2-} \cdot C_{Fe^{3+}}}{1 + K_{FeSO_4^+} \cdot SO_4^{2-}} \quad (35)$$

(35) 式を書き換えれば

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{\epsilon_1 \cdot C_{Fe^{3+}}} \left\{ 1 + \frac{1}{K_{FeSO_4^+} \cdot SO_4^{2-}} \right\} \quad (36)$$

また (19) 式と (31) 式より

$$SO_4^{2-} = \frac{k_2 \cdot C_{SO_4^{2-}}}{[H^+] + k_2} \quad (37)$$

(37) 式を (36) 式に入れると，

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{\epsilon_1 \cdot C_{Fe^{3+}}} \left\{ 1 + \frac{[H^+] + k_2}{K_{FeSO_4^+} \cdot k_2 \cdot C_{SO_4^{2-}}} \right\} \quad (38)$$

(38) 式で， $\epsilon_1$ ,  $K_{FeSO_4^+}$ ,  $k_2$  は定数である。

また  $[H^+]$  を変えて吸光度  $D$  の変化を解析する時は， $C_{Fe^{3+}}$  および  $C_{SO_4^{2-}}$  は実験中一定に保たれる。故に (38) 式はつぎのようになる。

$$\frac{1}{D} = a + b [H^+] \quad (39)$$

(但し, a, b は定数)

すなわち, Fig. 22 に示すように A の部では  $1/D$  と  $[H^+]$  とが直線となることが理解される. このことは A の部では主として  $FeSO_4^+$  が支配的であるという電位解析の結果とよく一致する. ちなみに B の部にくると  $FeSO_4^+$  の他に  $FeOH^{2+}$  などが加わってくるために直線とならないのであろう.

#### 4. 酸性鉄泉の $SO_4^{2-}$ 濃度を変えた時の電位と吸収スペクトルの変化の解析

##### (1) 電位の解析

pH を一定にして硫酸濃度の増加に対する電位の変化をみると Fig. 23 に示すように,  $\partial E/\partial (\log C_{SO_4^{2-}})$  は  $30 \sim 60 \text{ mV}$ . となる. イオン強度を一定にした ( $NaClO_4$  と  $HClO_4$  でイオン強度と水素イオン濃度を一定に保つ) 場合は, Fig. 23, a に示したように  $57 \text{ mV}$  となり, ただ水素イオン濃度のみを一定にしてイオン強度を考慮しないと  $\partial E/\partial (\log C_{SO_4^{2-}})$  はこれより低く, およそ  $30 \text{ mV}$ . となる (Fig. 23, b).

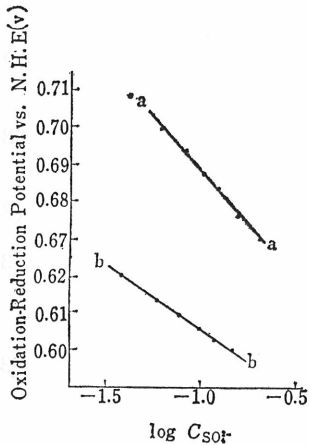


Fig. 23

Relationship between Oxidation-Reduction Potential and  $\log (C_{SO_4^{2-}})$  in Kagamizawa Spring by Addition of Sodium Sulfate

- (1) Ionic strength and concentration of hydrogen ion are kept constant by addition of  $NaCl$  and  $HClO_4$
- (2) Concentration of hydrogen ion alone is kept constant by addition of  $HClO_4$

これは先の (21) 式で,  $E_0'$ ,  $C_{Fe^{3+}}$ ,  $K_1$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $[H^+]$  は変わらないので定数となる故, 電位  $E$  は

$$E = k' - n \times 0.059 \log C_{SO_4^{2-}} \quad (k' \text{ は定数}) \quad (39)$$

で表わされ, ここで強酸性領域では  $n \doteq 1$  である故,  $\partial E/\partial (\log C_{SO_4^{2-}})$  は  $59 \text{ mV}$ . となり, 実験値の  $57 \text{ mV}$ . (a の場合) とよく一致することになる.

##### (2) 吸光度の解析

pH およびイオン強度を一定に保ちながら,  $SO_4^{2-}$  変化に対する吸光度の変化をみると,  $1/D$  と  $1/C_{SO_4^{2-}}$  とは Fig. 24 に示されるように直線となる. このとき pH のみを一定にして, イオン強度を考えないと Fig. 25 に示すように両者の関係は直線とならない.

これは  $270 \mu\text{m}$  附近より長波長側の吸収が  $FeSO_4^+$  によるものとして導いた前述の (38) 式で

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{\epsilon_1 \cdot C_{Fe^{3+}}} \left\{ 1 + \frac{[H^+] + k_2}{K_{FeSO_4^+} + k_2 \cdot C_{SO_4^{2-}}} \right\}$$

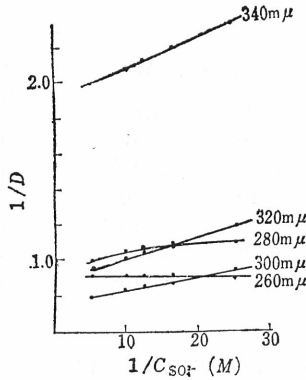


Fig. 24 Relationship between Reciprocal of Absorbance,  $1/D$ , and Concentration of Total Sulfate Ion,  $1/C_{SO_4^{2-}}$  in Kagamizawa Spring by Addition of Sodium Sulfate (Ionic strength and concentration of hydrogen ion are kept constant by addition of  $NaCl$  and  $HClO_4$ )

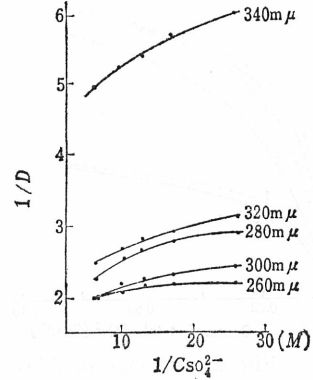


Fig. 25 Relationship between Reciprocal of Absorbance,  $1/D$ , and Concentration of Total Sulfate Ion,  $1/C_{SO_4^{2-}}$ , in Kagamizawa Spring by Addition of Sodium Sulfate (Concentration of hydrogen ion alone is kept constant by addition of  $HClO_4$ )

$\epsilon_1$ ,  $C_{Fe^{3+}}$ ,  $[H^+]$ ,  $k_2$ ,  $K_{FeSO_4^+}$  が一定である故

$$\frac{1}{D} = a' + \frac{b'}{C_{SO_4^{2-}}} \quad (40)$$

となり、これから  $1/D$  と  $1/C_{SO_4^{2-}}$  とが実験的に直線となることが理解される。

### 5. $FeSO_4^+$ および $FeCl^{2+}$ の安定度定数について

$FeSO_4^+$  についてはすでに Sykes<sup>23)</sup>, Whiteker, Davidson<sup>18)</sup>, 能井<sup>15)</sup> などによって、吸収スペクトル法, イオン交換樹脂法, 其の他の方法によって安定度定数が求められている。

そこで、著者等は  $FeSO_4^+$  の安定度定数と同時に硫酸の第2解離定数  $k_2$  をも求める計算を試みた。

$FeCl^{2+}$  についてはすでに Rabinowitch, Stockmayer 等<sup>16)</sup> によって行われているが、ここでは  $330m\mu$  の波長を使用して解析を行い定数を決定した。

#### (1) 実験操作

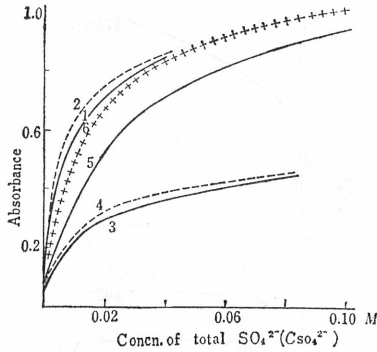
$Fe(ClO_4)_3$  溶液に種々の濃度の  $H_2SO_4$  或は  $NaCl$  を共存させた溶液の吸収スペクトルを測定した。試料溶液は、総第2鉄濃度  $C_{Fe^{3+}}$ , 水素イオン濃度, イオン強度が一定で,  $H_2SO_4$  或は  $Cl^-$  濃度のみが変化するよう調製した。

またイオン強度, および水素イオン濃度は  $NaClO_4$  と  $HClO_4$  によって一定にした。

#### (2) 吸収スペクトルの解析

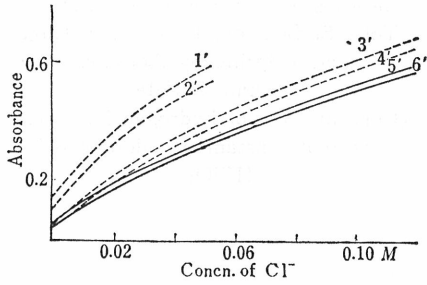
硫酸第2鉄および塩化第2鉄溶液の吸収スペクトルについては、すでに述べたようにそれぞれ  $300$  および  $330m\mu$  に極大吸収があって、酸性が強い範囲では  $FeOH^{2+}$  の吸収は無視し得る。

総第2鉄濃度を一定にして  $SO_4^{2-}$ , 或は  $Cl^-$  濃度を変えた時の吸光度 (層長  $10mm$  において測定) の変化を Fig. 26, 27 に示す。



| Curve No. | Concn. (M)     |                              | Ionic strength |
|-----------|----------------|------------------------------|----------------|
|           | H <sup>+</sup> | C <sub>Fe<sup>3+</sup></sub> |                |
| 1         | 0.10           | 4×10 <sup>-4</sup>           | 0.13           |
| 2         | 0.042          | 4×10 <sup>-4</sup>           | 0.13           |
| 3         | 0.10           | 4×10 <sup>-4</sup>           | 0.30           |
| 4         | 0.05           | 4×10 <sup>-4</sup>           | 0.30           |
| 5         | 0.12           | 5×10 <sup>-4</sup>           | 1.0            |
| 6         | 0.025          | 5×10 <sup>-4</sup>           | 1.0            |

Fig. 26 Change of Absorbance (at 300mμ) of Ferric Solution with Concentration of Sulfate Ion



| Curve No. | Concn. (M)                   |                | Ionic strength |
|-----------|------------------------------|----------------|----------------|
|           | C <sub>Fe<sup>3+</sup></sub> | H <sup>+</sup> |                |
| 1'        | 10 <sup>-3</sup>             | 0.05           | 0.05           |
| 2'        | 10 <sup>-3</sup>             | 0.05           | 0.05           |
| 3'        | 10 <sup>-3</sup>             | 0.10           | 0.20           |
| 4'        | 10 <sup>-3</sup>             | 0.10           | 0.20           |
| 5'        | 10 <sup>-3</sup>             | 0.10           | 1.0            |
| 6'        | 10 <sup>-3</sup>             | 0.10           | 1.0            |

Fig. 27 Change of Absorbance of Ferric Solution with Concentration of Chloride Ion

1', 3', 5': 330mμ; 2', 4', 5': 340 mμ.

硫酸第2鉄溶液の場合、液中の錯イオンは Fe<sup>3+</sup> と FeSO<sub>4</sub><sup>+</sup> のみであるとすれば吸光度 D は

$$D = \epsilon_0 \cdot [\text{Fe}^{3+}] + \epsilon_1 \cdot [\text{FeSO}_4^+] \quad (41)$$

(ε<sub>0</sub>, ε<sub>1</sub> は Fe<sup>3+</sup>, FeSO<sub>4</sub><sup>+</sup> の吸光係数)

(32), (33), (41) 式より D は

$$D = \frac{C_{\text{Fe}^{3+}} (\epsilon_1 \cdot K_{\text{FeSO}_4^+} \cdot \text{SO}_4^{2-} + \epsilon_0)}{(1 + K_{\text{FeSO}_4^+} \cdot \text{SO}_4^{2-})} \quad (42)$$

いま SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 濃度が 0 の時の吸光度を D<sub>0</sub> とすれば

$$D_0 = \epsilon_0 \cdot C_{\text{Fe}^{3+}} \quad (43)$$

したがって (42) 式は

$$D = \epsilon_1 \cdot C_{\text{Fe}^{3+}} - \frac{(D - D_0)}{K_{\text{FeSO}_4^+} \cdot \text{SO}_4^{2-}} \quad (44)$$

また (37) 式より

$$\text{SO}_4^{2-} = \frac{k_2 \cdot C_{\text{SO}_4^{2-}}}{[\text{H}^+] + k_2}$$

これを (44) 式に入れて

$$D = \epsilon_1 \cdot C_{\text{Fe}^{3+}} - \frac{([\text{H}^+] + k_2)(D - D_0)}{K_{\text{FeSO}_4^+} \cdot k_2 \cdot C_{\text{SO}_4^{2-}}} \quad (45)$$

(45) 式において, K<sub>FeSO<sub>4</sub><sup>+</sup></sub>, ε<sub>1</sub>, k<sub>2</sub> は定数で, H<sup>+</sup> と C<sub>Fe<sup>3+</sup></sub> は実験中一定である。したがって, (D - D<sub>0</sub>)/C<sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub> と D との関係は直線となり (Fig. 28), その傾斜より ([H<sup>+</sup>] + k<sub>2</sub>)/K<sub>FeSO<sub>4</sub><sup>+</sup></sub>



• $k_2$  を求めることが出来る.

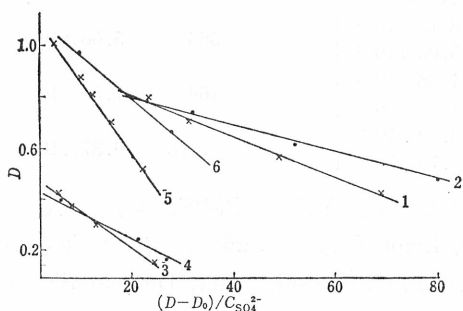


Fig. 28 Relationship between  $D$  and  $(D-D_0)/C_{SO_4^{2-}}$

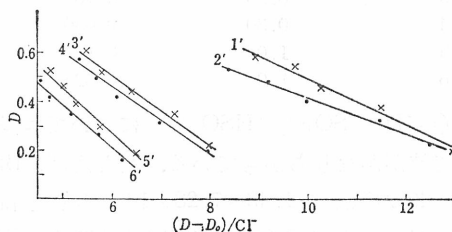


Fig. 29. Relationship between  $D$  and  $(D-D_0)/Cl^-$

さらに  $[H^+]$  をちがえて同様のことを行えば  $K_{FeSO_4^+}$ ,  $k_2$  を計算することが出来る.

塩化第2鉄溶液の場合は、溶液中の錯イオンが  $Fe^{3+}$  と  $FeCl^{2+}$  のみであると、他を無視すれば吸光度  $D$  は

$$D = \epsilon_0 \cdot [Fe^{3+}] + \epsilon_2 \cdot [FeCl^{2+}] \quad (46)$$

( $\epsilon_2$  は  $FeCl^{2+}$  の吸光係数)

また

$$\frac{[FeCl^{2+}]}{[Fe^{3+}][Cl^-]} = K_{FeCl^{2+}} \quad (47)$$

総第2鉄濃度  $C_{Fe^{3+}}$  は

$$C_{Fe^{3+}} = Fe^{3+} + FeCl^{2+} \quad (48)$$

(46), (47), (48) 式より

$$D = \frac{C_{Fe^{3+}}(\epsilon_2 \cdot K_{FeCl^{2+}} \cdot Cl^- + \epsilon_0)}{(1 + K_{FeCl^{2+}} \cdot Cl^-)} \quad (49)$$

$D_0 = \epsilon_0 \cdot C_{Fe^{3+}}$  である故

$$D = \epsilon_2 \cdot C_{Fe^{3+}} \cdot \frac{(D-D_0)}{K_{FeCl^{2+}} \cdot Cl^-} \quad (50)$$

したがって  $(D-D_0)/Cl^-$  と  $D$  との関係は Fig. 29 に示すように直線となり、その傾斜から  $K_{FeCl^{2+}}$  を計算することが出来る.

### (3) 実験結果および考察

$(D-D_0)/C_{SO_4^{2-}}$  と  $D$  との関係をイオン強度 0.13, 0.3, 1.0 の各場合について求めれば Fig. 28 に示すように直線となり、また  $[H^+]$  を変えて同様の関係を求め、 $K_{FeSO_4^+}$ ,  $k_2$  を計算した結果を Table III に示す.

先に述べたように  $K_{FeSO_4^+}$  については Sykes<sup>23)</sup> は  $Fe^{3+}$  と  $I^-$  との反応速度測定からイオン強度が 0.066, 18°C で  $K_{FeSO_4^+} = 1.04 \times 10^3$  を得た, また Whiteker ら<sup>18)</sup> はイオン交換法と吸収スペクトル法からイオン強度 1.0, 27°C で  $K_{FeSO_4^+} = 107 \pm 20$  を得た. 能井<sup>18)</sup> は吸収スペクトル法で, 20°C, イオン強度 1.0, 0.69, 0.40, 0.20, 0.10 各場合について,  $67.7 \pm 1$ ,  $94.5 \pm 1$ ,  $131 \pm 2$ ,  $243 \pm 4$ ,  $417 \pm 8$  を報告した. 著者等の得た値はこの能井の実験値に最もよく一致した.

Table III

| No. | Ionic strength | [H <sup>+</sup> ] | $\frac{[H^+] + k_2}{K_{FeSO_4^+} \cdot k_2}$ | K <sub>FeSO<sub>4</sub><sup>+</sup></sub> | k <sub>2</sub>          |
|-----|----------------|-------------------|----------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------|
| 1   | 0.13           | 0.10              | 8.12 × 10 <sup>-3</sup>                      | 366                                       | 5.06 × 10 <sup>-2</sup> |
| 2   | 0.13           | 0.042             | 5.00 × 10 <sup>-3</sup>                      |                                           |                         |
| 3   | 0.30           | 0.10              | 1.38 × 10 <sup>-2</sup>                      |                                           |                         |
| 4   | 0.30           | 0.050             | 1.00 × 10 <sup>-2</sup>                      | 164                                       | 7.86 × 10 <sup>-2</sup> |
| 5   | 1.0            | 0.12              | 3.10 × 10 <sup>-2</sup>                      |                                           |                         |
| 6   | 1.0            | 0.025             | 1.74 × 10 <sup>-2</sup>                      | 71.6                                      | 9.87 × 10 <sup>-2</sup> |

k<sub>2</sub> (= [H<sup>+</sup>][SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]/[HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>]) については多くの報告があるが、測定温度、実験法などが異なるので値がかなりちがっている。たとえば、Bray, Liebafsky<sup>24)</sup> は 25°C, イオン強度 0.00 25~0.49 の範囲で 1.43~7.28 × 10<sup>-2</sup> の値を得た。また Zebroski, Alter, Heumann<sup>25)</sup> 等は 25°C, イオン強度 2.0 で 0.084 ± 0.020 を、Eicheler, Rabideau<sup>26)</sup> は 25°C, イオン強度 1.0 で 8.4~30 × 10<sup>-2</sup> を報告した。なお鉱泉分析法指針<sup>27)</sup> で使用されている値は 3.0 × 10<sup>-2</sup> である。したがって今回の測定値はこれ等文献の記載値と大差がないものといえよう。

K<sub>FeCl<sup>2+</sup></sub> については、(D-D<sub>0</sub>)/Cl<sup>-</sup> と D との関係 (Fig. 29) より、イオン強度 0.05, 0.2, 1.0 においてそれぞれ 11.7, 6.5, 5.2 の値が得られた。これ等は Rabinowitch<sup>16)</sup> 等の測定値と大差はない。

6. Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> を含む溶液に pH 一定のもとで、NaCl を加えた場合の電位の変化

Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> を含む塩酸溶液に pH 一定のもとで NaCl を加えると、Fig. 30 に示すように電位は変化する。Cl<sup>-</sup> が 0.06~0.6 M まで変えた時の電位の変化はおよそ 22m.V. であった。

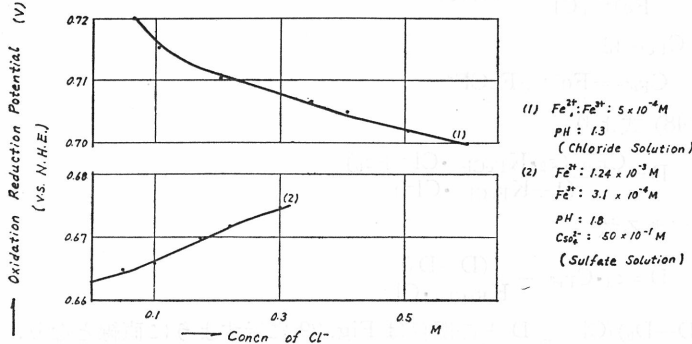


Fig. 30 Change of Oxidation Reduction Potential of Iron (Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>) Solution by Addition of NaCl.

前述の (8), (48) 式より、電位 E は

$$E = E_0'' - 0.059 \log. (1 + Cl^- \cdot K_{FeCl^{2+}}) \tag{51}$$

で表はされる。この式に Cl, K<sub>FeCl<sup>2+</sup></sub> を入れて電位の変化を求めてみると (Table VI参照)

Table IV

| Cl <sup>-</sup> (M.) | μ [Ionic Strength] | K <sub>FeCl<sup>2+</sup></sub> | 0.059 × log (1 + Cl <sup>-</sup> · K <sub>FeCl<sup>2+</sup></sub> ) | ΔE      |
|----------------------|--------------------|--------------------------------|---------------------------------------------------------------------|---------|
| 0.06                 | 0.06               | 11                             | 0.013                                                               | } 0.025 |
| 0.10                 | 0.1                | 8.2                            | 0.015                                                               |         |
| 0.2                  | 0.2                | 6.5                            | 0.021                                                               |         |
| 0.4                  | 0.4                | 5.8                            | 0.031                                                               |         |
| 0.6                  | 0.6                | 5.6                            | 0.038                                                               |         |

$\Delta E$  は 0.025 V と計算され、実測値と大体一致する。すなわち、NaCl を加えた際の電位の変化は  $FeCl^{2+}$  の形成にもとづくものである。

$Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  を含む  $H_2SO_4$  溶液に pH 一定のもとで NaCl を加えると Fig. 30 に示すように、電位は HCl 溶液の場合と逆の方向に変化する。

これについても電位は

$$E = E_0''' - 0.059 \log (1 + Cl^- \cdot K_{FeCl^{2+}} + SO_4^{2-} \cdot K_{FeSO_4}) \quad (52)$$

で表はされ、同様の計算を行うことが出来るが省略した。

7.  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  を含む  $H_2SO_4$  溶液に pH 一定のもとで  $H_3PO_4$  を加えた時の電位の変化

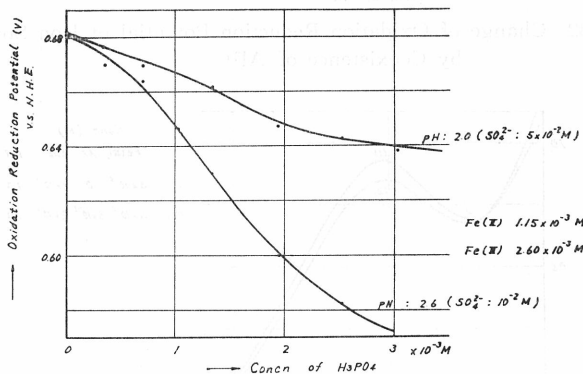


Fig. 31 Change of Oxidation Reduction Potential of Iron (II) (III) Sulfate Solution by Addition of  $H_3PO_4$  at Constant pH

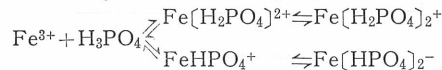


Fig. 31 に示すように  $H_3PO_4$  を加えることによって電位は著しく変わり、また酸性が弱いほど電位の変化が著しい。

これは  $Fe^{3+}$  と  $H_3PO_4$  との間に次の平衡<sup>26)</sup> が関係すると思われる。



何れの経路をとるかはその時の条件 (例えば酸性度や共存イオンなど) によって異なるようである。

酸性鉄泉中のリン酸の錯イオンについてはまだ不明な点が多い。

8.  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  を含む  $H_2SO_4$  溶液に pH を一定に保ちながら  $Al^{3+}$  (Perchlorate) を加えた時の電位、および吸収スペクトルの変化

Fig. 32 に示すように  $Al^{3+}$  の増加によって電位は変化する。

Fig. 33 に示すように  $Al^{3+}$  の共存で  $FeSO_4^+$  の吸収が減少する。

以上2つの現象は、 $Al^{3+}$  と  $SO_4^{2-}$  との間の会合 (例へば  $Al^{3+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons AlSO_4^{+*}$ ) が関係し、 $SO_4^{2-}$  の濃度が減少するためと考えられる。

\* これについては未だ報告がなく推定の域を脱しない。

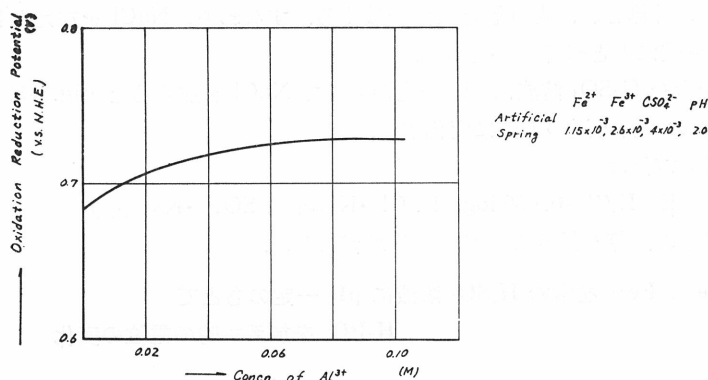


Fig. 32 Change of Oxidation Reduction Potential of Iron Spring by Coexistence of Al<sup>3+</sup>

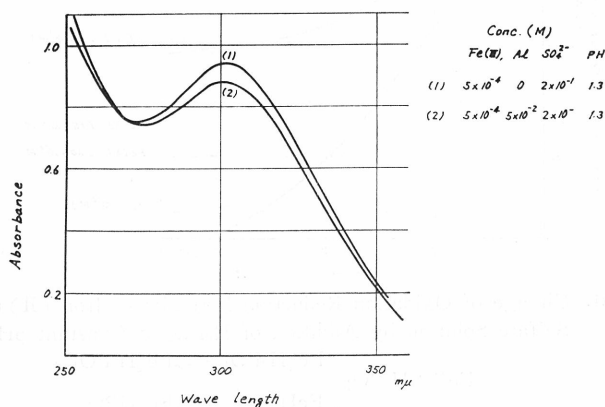


Fig. 33 Change of Absorption Spectrum of Iron (III) Sulfate Solution by Coexistence of Al<sup>3+</sup> (Perchlorate)

### 9. Katalase 作用と錯イオン

酸性緑礮泉のカタラーゼ作用については多くの報告<sup>20)</sup>があり、溶存鉄がカタラーゼ作用の本体であることが判明している。しかしながら、共存イオンのカタラーゼ作用に与える影響についてはあまり報告されていない。ここでは鈴木<sup>14)</sup>によって報告されたカタラーゼ作用に対する SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Al<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, リン酸などの影響に関する研究を錯形成と関連して紹介する。

先づカタラーゼ作用の強さを比較するには過酸化水素分解反応を一次反応とみなして、その速度定数によるのが一般的とされている。

ところが、速度定数は、鉄濃度が同じでも Fe<sup>2+</sup> と Fe<sup>3+</sup> とでは違っており、また反応初期とそれ以後でも違いがある。

例えば、Fe<sup>2+</sup>, 或は Fe<sup>3+</sup> の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液について比較してみると (Fig. 34), Curve 1 は Fe<sup>2+</sup> の場合で、反応初期に大ききただちに低下し、やがてほぼ一定値となる。Curve 2. では初期は小さくやがて増大しほぼ一定値となる。

Haber<sup>30)</sup> によると H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の分解速度は

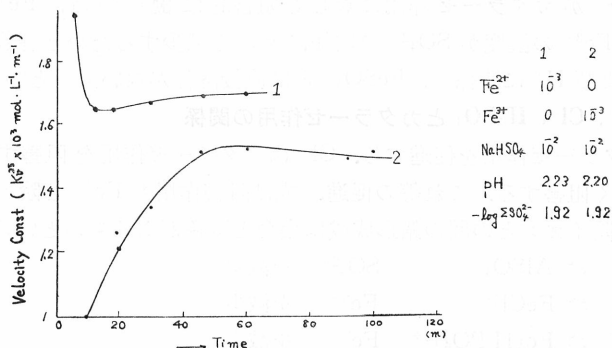


Fig. 34 Change of Velocity Constant (Kv<sup>25</sup>) of Catalatic Action of Artificial Spring

$$-d [H_2O_2]/dt = K [Fe^{2+}] [H_2O_2] \tag{53}$$

$$-d [H_2O_2]/dt = K' [Fe^{3+}] [H_2O_2] / [H^+] \tag{54}$$

故に,  $kv = K [Fe^{2+}]$  (55)

$$Kv' = K' [Fe^{3+}] / [H^+] \tag{56}$$

(但し K, K' は定数 Kv, Kv' は反応速度定数)

Curve 1 の初期の反応速度の大きな値は (55) 式にもとづき、つづいて減弱して一定値となった状態は (56) 式から導かれるものと判断される。また Curve 2 の一定値となった反応速度も (56) 式から導かれるものと判断される。

すなわち、定常状態となったときの速度定数は Fe<sup>2+</sup> でも Fe<sup>3+</sup> でも同じであることがわかる。そこで、実験には人工酸性鉄泉 [Fe (III)] を用い、定常状態となった時の速度定数 (活性度とよぶ) を比較することにした。

(1) Fe<sup>3+</sup> の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液の活性度 (K<sub>1</sub><sup>25°</sup>) と、pH, Fe<sup>3+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 濃度との関係

鉄明ばん液を用いて、Fe<sup>3+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, pH を種々変えて K<sub>1</sub><sup>25°</sup> を実測すると、実験的につぎの関係が成立する (Fig. 35)。

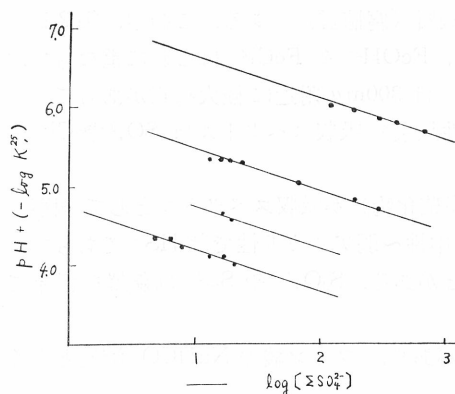


Fig. 35

$$pK_1^{25^\circ} = 2.27 + 1.23 \times pFe - (0.5 \times pSO_4 + pH)$$

ただし  $pK_1^{25^\circ}, pFe = -\log[\Sigma Fe]$ ,

$$pSO_4^{2-} = -\log[\Sigma SO_4^{2-}]$$

$$K_1^{25^\circ} = \frac{5.37 \times 10^{-3} [\Sigma Fe]^{1.23}}{[H^+] [\Sigma SO_4^{2-}]^{0.5}} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

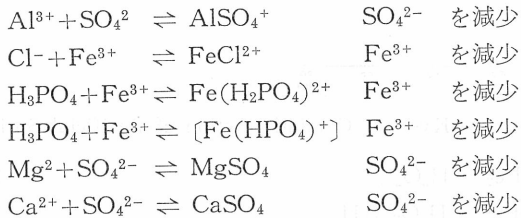
$$K_1^{25^\circ} = \frac{5.37 \times 10^{-3} \times [\Sigma Fe]^{1.23}}{[H^+] [\Sigma SO_4^{2-}]^{0.5}} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

すなわち、活性度は総鉄濃度に比例し、水素イオン濃度および硫酸イオン 0.5 の乗に反比例していることがわかる。

このように、 $\text{SO}_4^{2-}$  がカタラーゼ作用に対して阻害的に働くのは、 $\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{SO}_4^{2-}$  とが  $\text{FeSO}_4^+$  を形成して  $\text{Fe}^{3+}$  の濃度が  $\text{SO}_4^{2-}$  の増加によって減少するためと解釈される。カタラーゼ作用は  $\text{Fe}^{3+}$  および  $\text{H}^+$  に関係し、 $\text{FeSO}_4^+$  とは直接関係がないものといえる。

## (2) $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{H}_3\text{PO}_4$ とカタラーゼ作用の関係

$\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  はカタラーゼ作用を促進する。 $\text{Cl}^-$  はカタラーゼ作用を阻害する。 $\text{H}_3\text{PO}_4$  はカタラーゼ作用を著しく阻害する。これ等の促進、或は阻害作用も  $\text{Fe}^{3+}$  と陰イオン、或いは共存する金属イオンと陰イオンとの間の錯形成或は会合と関係があるものといえる。



すなわち、共存イオンによって  $\text{SO}_4^{2-}$  や  $\text{Fe}^{3+}$  の濃度の増加或は減少するために、カタラーゼ作用が阻害されたり促進されたりする。ただし  $\text{Cl}^-$  の阻害作用は  $\text{FeCl}^{2+}$  の形成だけでは説明出来ない現象がある。例えば、 $\text{Cl}^-$  を一定にして  $\text{SO}_4^{2-}$  を増加させると、 $\text{SO}_4^{2-}$  が増加するにつれて  $\text{Cl}^-$  の阻害作用があらわれ極大を示すような形で変化するという。

これ等、金属イオン、陰イオンの錯形成とカタラーゼ作用との関係は今後更に検討さるべき問題である。

## ま と め

本論文は著者等および鈴木によって最近発表された報告を中心として酸性鉄泉の吸収スペクトル、酸化還元電位、Katalase 作用と化学成分の溶存状態、特に錯イオンとの関係をまとめたものである。

### (1) 吸収スペクトルについて

温泉水の紫外部、可視部にあらわれる吸収と成分の関係をしらべてみると、吸収を与える成分は主として、第2鉄化合物、硫黄化合物および有機質（腐植質）である。この中、第2鉄化合物としては、 $\text{Fe}^{3+}$  や  $\text{FeSO}_4^+$  など錯イオンが主で、 $\text{FeOH}^{2+}$  や  $\text{FeCl}^{2+}$  はこれに重なっており単独ではそのスペクトルは観察されない。 $\text{FeSO}_4^+$  は  $300\text{m}\mu$  附近に極大吸収があって、酸性鉄泉ではしばしば観察される。 $\text{Cl}^- \gg \text{SO}_4^{2-}$  の酸性鉄泉の吸収スペクトルは  $\text{SO}_4^{2-} \gg \text{Cl}^-$  のそれと若干相異なる。

硫黄化合物としては  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_m^{2-}$ （多硫化物）が吸収スペクトルとして観察される。この中、液性が酸性の場合は主として  $\text{H}_2\text{S}$ 、中性～弱アルカリ性では  $\text{HS}^-$  であって、 $230\text{m}\mu$  附近に  $\text{HS}^-$  にもとづく極大が観察されることがある。 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  や  $\text{S}_m^{2-}$  は新鮮な温泉ではみられず、放置した後にあらわれてくる。

腐植質を含む温泉水は紫外部可視部にかけて吸収があり、フミン酸の  $\text{NaHCO}_3$  溶液とよく似た吸収スペクトルを与える。

### (2) 老化現象と吸収スペクトルの変化

温泉水を空気中に放置すると吸収スペクトルは著しく変化する。例えば、含硫化水素、酸性緑礬泉では新鮮な中は主として  $\text{H}_2\text{S}$  にもとづく紫外部の吸収が支配的であるが、放置によってこれが減少し、 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  となるにしたがって吸収が全体的に増加し、かつ紫外部より可

視部の方へ吸収がひろがってゆく。

この時 pH 変化がわづかであるならば、吸光度  $D$  と、総第 2 鉄濃度  $C_{Fe^{3+}}$  とは実験的に直線関係が成り立つ。すなわち、 $D = k \cdot C_{Fe^{3+}}$ 、 $Fe^{3+}$  が溶存している時、pH を変えると  $Fe^{3+}$  の濃度が一定ならば、吸光度の逆数  $1/D$  と、水素イオン濃度  $[H^+]$  とは強酸性領域では実験的に直線関係が成り立つ。またイオン強度、水素イオン濃度を一定にして  $SO_4^{2-}$  濃度を変えると、吸光度の逆数  $1/D$  と総硫酸濃度の逆数  $1/C_{SO_4^{2-}}$  との間にも直線関係が成り立つ。

これは  $270m\mu$  附近より長波長側の吸収が、 $FeSO_4^+$  にもとづくものとして導いた関係式からも  $1/D$  と  $[H^+]$  或は  $1/D$  と  $1/C_{SO_4^{2-}}$  とが直線関係となることが示される。

中性微弱アルカリ性の硫黄泉では、 $H_2S$  が酸化される過程が吸収スペクトルの変化となって表われる。箱根と日光の硫黄泉について、 $HS^- \rightarrow S_2O_3^{2-}$ 、或は  $H_2S^-$  が一部多硫化物  $Sm^{2-}$  を経て  $S_2O_3^{2-}$ 、になる過程がスペクトルの変化としてとらえられた。

### (3) 酸化還元電位について

硫化水素を含む酸性緑礬泉では、新鮮な中は  $H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S + 2e^-$  の平衡が電位に関与しているものであろう。これは  $H_2S$  濃度が一定のもので  $\partial E / \partial pH$  が  $57mV$ 、酸性  $H_2S$  溶液で放置により  $\partial E / \partial (\log H_2S)$  が  $28mV$  なる実測値を得ることからも判定される。

$H_2S$  が失われた後は電位は  $Fe^{3+}$  と  $Fe^{2+}$  の比によって与えられる。すなわち

$$E = E_0' + 0.059 \log [C_{Fe^{3+}} / C_{Fe^{2+}}]$$

実際に放置する過程で第 1 鉄および第 2 鉄濃度を実測して  $\partial E / \partial [\log C_{Fe^{3+}} / C_{Fe^{2+}}]$  を求めると  $60mV$  近い値が得られる。

また pH を変えたときは、強酸性領域ではあまり電位は変わらないが、pH が或る値を越すと電位は急激に変化し、 $\partial E$  と  $\partial pH$  とは直線となり、 $\partial E / \partial pH$  はおよそ  $0.177 V$  となる。この電位変化を解析することによって、強酸性領域では  $FeSO_4^+$  が、これより弱酸性領域で  $\partial H$  と  $\partial pH$  とが直線となる部分では  $Fe(OH)_3$  が、中間の部分では  $FeSO_4^+$  の他に  $FeOH^{2+}$ 、 $Fe(OH)_2^+$  が形成されていることがたしかめられ、吸光度の変化と対比された。

また硫酸イオン濃度を変えた時は、イオン強度、pH が一定であれば  $\partial E / \partial (\log C_{SO_4^{2-}})$  は直線で  $60mV$  近い値が得られ、 $FeSO_4^+$  の形成と関係づけて解析され得た。

### (3) 錯イオンの安定度定数の決定

$FeSO_4^+$  と  $FeCl^{2+}$  の安定度定数が吸収スペクトル法によって求められた。同時に  $H_2SO_4$  の第 2 解離定数も実測された。これ等の値は Table III に要約される。また既存の文献記載値と比較された。

### (4) 酸性鉄泉に $NaCl$ 、 $H_3PO_4$ 、 $Al(ClO_4)_3$ を添加した際の電位或は吸光度の変化

これ等の物質を pH 一定のもとで添加すると電位は変し、特に  $H_3PO_4$  の添加によって電位は著しく変わる。

$NaCl$  の添加に際しては  $FeCl^{2+}$  の形成が関与し、 $H_3PO_4$  の添加に際しては  $Fe(H_2PO_4)^{2+}$ 、 $Fe(H_2PO_4)_2^+$ 、 $Fe(HPO_4)^+$ 、 $Fe(HPO_4)_2^-$  などの錯形成が推定される。また  $Al^{3+}$  の添加によって電位や吸収が変わるのは、 $Al^{3+}$  と  $SO_4^{2-}$  とが何等かの結合をおこしていることを暗示する。

### (5) 酸性鉄泉のカタラーゼ作用と錯イオン

酸性鉄泉のカタラーゼ作用は溶存鉄がその本体であることが判明している。ここでは、共存イオンである  $[H^+]$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $Cl^-$ 、リン酸、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Al^{3+}$  などのカタラーゼ作用に対する

影響が検討された。酸性鉄泉のカタラーゼ作用は  $\text{H}_2\text{O}_2$  の分解速度定数（活性度と称す）を尺度として表はされる。活性度は、実験的に次式で表はされる。

$$K_1^{25^\circ} = \frac{5.37 \times 10^{-3} \times [\sum \text{Fe}]^{1.23}}{[\text{H}^+][\sum \text{SO}_4^{2-}]^{0.5}} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

すなわち、 $\text{SO}_4^{2-}$  がカタラーゼ作用に対して阻害的に働く、これは  $\text{SO}_4^{2-}$  が  $\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{FeSO}_4^+$  を形成して  $\text{Fe}^{3+}$  の濃度を減少せしめるためと解釈される。

同様にカタラーゼ作用は、 $\text{Cl}^-$ 、特にリン酸イオンによって著しく阻害され、 $\text{Ca}^{3+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  は弱い促進作用、 $\text{Al}^{3+}$  は促進作用をもっている。これ等の現象も  $\text{Fe}^{3+}$  と陰イオン錯形成或は  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  と陰イオンとの会合を想定すれば解釈され得よう。

以上、本稿をまとめるにあたって、酸性鉄泉の研究に際して、終始御指導を賜わった石館東大名譽教授、服部中央温泉研究所長に厚く感謝致します。またカタラーゼ作用に関し種々御教示下さった鈴木東京薬大教授に感謝致します。

## 文 献

- 1) O. Bandish, L. A. Wello: J. Biol. chem., **64**, 753, 771 (1925); Chemiker Zeit., **95**, 661
- 2) L. Fresenius, A. Eichler, H. Lederer: Z. anorg. allgem. Chem., **160**, 273 (1927)
- 3) Simon: *ibid.* **164**, 101 (1927)
- 4) 服部: 衛生試報, **53**, 1 (1940); **58**, 93 (1942); **60**, 7, 15, 29. (1943)
- 5) 岡部: 日化, **62**, 300, 612, 843 (1941); **63**, 27, 629, 793, 1025 (1942)
- 6) 坂口, 山根: 日本温泉気候, **15**, 91 (1950); 坂口, 田口: 薬誌, **73**, 551, 558 (1953)
- 7) 芦沢: 放射能泉研究所報告 (岡山大), No. 3, 34 (1950)
- 8) 古賀, 川上, 野崎: 日化, **79**, 1280 (1958)
- 9) 大蔵: 用水と廃水, **1**, No. 7, 47, No. 8, 45, No. 9, 47, (1959) 大蔵, 後藤: 同誌, **3**, No. 10, 1 (1954)
- 10) Tanaka: Bull. Chem. Soc. Japan, **27**, 89 (1954)
- 11) 田中: 岡山大学温泉研究所報告, **20**, 42 (1958)
- 12) Mashiko: Pharm. Bull. (Tokyo), **5**, 4 (1957)
- 13) 益子, 甘露寺: 薬誌, **82**, 238 (1962); 甘露寺: 同誌, **83**, 424, 507 (1963)
- 14) 鈴木: 薬誌, **81**, 1119, 1126, 1130, 1136 (1961)
- 15) C. K. Jorgensen: Acta Chem. Scand., **8**, 1502 (1954)
- 16) E. Rabinowitch, W. H. Stockmayer: J. Am. Chem. Soc., **64**, 335 (1942); T. H. Sidall, W. C. Bosburgh: *ibid.* **73**, 4270 (1951); R. M. Milburn, W. C. Bosburgh: **77**, 1352 (1955); R. M. Milburn: *ibid.* **79**, 537 (1957)
- 17) M. Ishibashi, *et al.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **29**, 57 (1956)
- 18) A. Kiss, J. Abraham, I. Hegedüs: Z. anorg. allg. chem., **244**, 98 (1940); R. A. Whiteker, N. Davidson: J. Am. Chem. Soc., **75**, 3081 (1953); 能井: 日化, **81**, 1688 (1960)
- 19) H. Olerup: Svensk Kem. Tidskr. **55**, 324 (1943) G. A. Gamlen, D. O. Jordan: J. Chem. Soc. **1953**, 1435; P. W. West, H. Coll: Anal. Chem. **28**, 1834 (1956); H Coll, R. V. Nauman. P. W. West: J. Am. Chem. Soc. **81**, 1284 (1959)
- 20) A. J. Ellis, R. M. Golding: J. Chem. Soc., **1959** 127.
- 21) D. P. Ames, *et al.*, J. Am. Chem. Soc., **75**, 3267 (1953)
- 22) 熊田: 土肥誌, **25**, 217, 263 (1955)
- 23) K. W. Sykes: J. Chem. Soc., 124 (1952)
- 24) W. C. Bray, H. A. Liebhafsky: J. Am. Chem. Soc., **75**, 2449 (1953)
- 25) E. L. Zebroski, H. W. Alter. F. K. Heumann: *ibid.*, **73**, 5646 (1951)
- 26) E. Eicheler, S. Rabideau: *ibid.* **77**, 5501 (1955)
- 27) 厚生省編纂: 衛生検査指針VI, 鉱泉分析法指針 (改訂)
- 28) Jensen: Z. anorg. chem., **221**, 1 (1934); O. E. Lanford, S. S. Kiehl: J. Am. Chem. Soc., **64**, 291 (1942) J. E. Salmon: J. Chem. Soc., 2316 (1952); A. Holroyd, J. E. Salmon: *ibid.*,



- 269 (1956)
- 29) 鈴木:「山形県の温泉」**1**, 17 (1953);加藤:山形大自然 **1**, 381 (1951);**2**, 215 (1953);川上:日  
 化, **79**, 1280 (1953)
- 30) F. Haber, J. Weiss:Naturwiss. **20**. 948 (1932);Proc. Roy. Soc. (London) **AL** 47, 332  
 (1934)