

温泉の触媒作用に関する研究 (第5報)

山形県姥湯温泉について

山形大学教育学部化学教室 加藤 武雄

(昭和42年2月21日受理)

Studies on the Catalytic Action of Mineral Springs. V.

On Ubayu Hot Spring, Yamagata Prefecture

Takeo KATŌ

(Chemical Laboratory, Faculty of Education, Yamagata University)

The author has continued the investigations on the catalytic activity of the acid springs in Tohoku district since 1951. In this paper, he treats a catalytic decomposition of hydrogen peroxide of the Ubayu thermal water. The water of this hot spring contains considerable amounts of aluminum and iron sulfates.

The experimental results reveal that this reaction is of first order and the following equation is found to exist between the catalytic activity (k') and absolute temperature ($T^{\circ}\text{K}$):

$$\log k' = -\frac{3.73 \times 10^3}{T} + 9.34.$$

From this equation, the activation energy at the initial stage is determined to be 17.1 Kcal/mole. Catalytic activity of water decreases with time after it has been collected from the orifice.

1. 緒言

ある泉質の温泉が過酸化水素の分解反応に関して触媒作用を有し、しかもその触媒能が時間の経過とともに低下してゆくことは、はやくから知られていた¹⁾。本邦の温泉については、岡部²⁾がこの方面の先駆的研究をなし、ついで筆者³⁾が東北地方の二、三の温泉についてこの種の触媒作用を観測してきた*。最近しばらくこの研究が絶えていたが、このたび筆者が機会を得て、山形県姥湯温泉³⁾について過酸化水素の分解反応を観測することができた。この温泉は表1(筆者分析)に示されるように、泉温 51.3°C, pH 2.3 の酸性泉で、 Fe^{2+} , Mn^{2+} など、触媒作用と関係のあるカチオンを含む。本報では、この温泉の過酸化水素分解反応とその際の触媒能の温度依存性ならびにその老化現象などについて報告する。

2. 実験方法

これまでと同じ要領で行なったが、つぎに略記する。前もって容量 21 のポリエチレン製試験薬ビン3個を用意して、それぞれに湧出直後の源泉水を採取し、それらをただちに 30% 特級

* これらに関しては Y. UZUMASA⁴⁾のすぐれた総説がある。

表1 姥湯温泉分析表

所在地	山形県米沢市姥湯1番地			
採水日時	1966年10月20日14時00分			
気温	6.0°C			
泉温	51.3°C			
全蒸発残留物	758 mg/l,	pH 2.3		
イオン表				
(カチオン)	mg/l	mg. ion/l	meq/l	eq %
H ⁺	0.70	0.70	0.70	5.1
Na ⁺	33.8	1.47	1.47	10.4
K ⁺	7.5	0.19	0.19	1.4
Ca ²⁺	79.0	1.97	3.94	28.8
Mg ²⁺	50.2	2.06	4.12	30.2
Fe ²⁺	10.6	0.19	0.38	2.8
Mn ²⁺	0.84	0.015	0.03	0.2
Al ³⁺	14.5	0.95	2.85	20.8
計	197.1	7.55	13.68	100.0
(アニオン)	mg/l	mg. ion/l	meq/l	eq %
Cl ⁻	27.6	0.78	0.78	5.7
HSO ₄ ⁻	67.6	0.70	0.70	5.1
SO ₄ ²⁻	586.7	6.11	12.2	89.2
計	681.9	7.59	13.68	100.0

過酸化水素水にて処理する。おのおのにつき過酸化水素の濃度を約 N/10 に調節してから、その一つを 43.3°C の温泉浴槽に浸し、他の二つをそれぞれ人為的に 28.9°C, 9.4°C の恒温に保つ。その後、一定時間ごとに各ビンから試水（過酸化水素水）を 10 ml 採り、それを N/10 過マンガン酸カリウム溶液で滴定する。この際、触媒能としては過酸化水素分解反応の速度定数に 0.4343 を乗じた値を採用し、これを活性度と呼ぶことにする。これは、つぎの一次反応の式から計算して得られる。

$$k' = \frac{1}{t} \log_{10} \frac{k_0}{k}$$

ここに、 k' は活性度で k_0 は反応当初に要した過マンガン酸カリウム溶液の滴定数 (ml) で、 k は t 分後に必要とした同 ml 数である。

3. 実験結果および考察

この実験における過酸化水素分解反応：



が過酸化水素についての一次反応であれば、

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k[\text{H}_2\text{O}_2] \quad (2)$$

したがって

$$\log_{10}[\text{H}_2\text{O}_2] = -0.4343 kt + C \quad (3)$$

が成立する。ここに C は定数である。過酸化水素溶液のモル濃度 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ は過マンガン酸カリウムの滴定数 (k ml) に正比例するから、(3) 式より

$$\log_{10} k = -k't + C' \quad (4)$$

となるはずである。上式にて、 $k' = 0.4343k$ 、 C' は定数である。

ところが、この実験において得た k 、 t 間の関係を表わすと表 2、図 1 のような結果になる。

表 2 N/10 ($f=1.054$) KMnO_4 滴定値と時間との関係

時 間 (分)	43.3°C		28.9°C		9.4°C	
	K (ml)	$\log_{10} K$	K (ml)	$\log_{10} K$	K (ml)	$\log_{10} K$
0	6.81	0.8331	7.80	0.8921	7.86	0.8954
10	6.40	0.8062	7.55	0.8779	7.88	0.8965
20	5.89	0.7701	7.41	0.8698	7.96	0.9009
30	5.60	0.7482	7.30	0.8633	7.81	0.8927
40	5.25	0.7202	7.19	0.8567	7.93	0.8993
50	4.86	0.6866	7.08	0.8500	7.77	0.8904
60	4.58	0.6609	6.96	0.8426	7.74	0.8887
70	4.22	0.6253	6.96	0.8426	7.82	0.8932
80	3.92	0.5933	6.78	0.8312	7.76	0.8899
100	3.56	0.5515	6.59	0.8189	7.71	0.8871
120	3.20	0.5058	6.51	0.8136	7.74	0.8887
140	2.76	0.4409	6.60	0.8195	7.79	0.8915
170	2.15	0.3324	6.41	0.8069	7.66	0.8842
200	1.75	0.2430	6.32	0.8007	7.66	0.8842

これらによると、どの実験温度においても反応開始後すくなくとも約 2 時間後までは、 $\log_{10} k$ と t との間に直線関係が成立する。すなわち、この温泉による過酸化水素の分解反応は一次反応である。したがって、この範囲内において $[\text{H}_2\text{O}_2]$ と t との関係を最小二乗法により求めると (5) 式ようになる。

$$\left. \begin{aligned} 43.3^\circ\text{C}: \log_{10} [\text{H}_2\text{O}_2] &= -0.00278 t - 1.150 \\ 28.9^\circ\text{C}: \log_{10} [\text{H}_2\text{O}_2] &= -0.000631 t - 1.095 \\ 9.4^\circ\text{C}: \log_{10} [\text{H}_2\text{O}_2] &= -0.000105 t - 1.080 \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

式中の $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 、 t の単位はそれぞれ当量/l、分である。

つぎに、この反応の初期段階における活性度と温度との関係を検討する。表 3、図 2 に両者の関係を示してあるが、 $\log_{10} k'$ と $1/T$ との間に直線関係が見出される。ただし T は実験

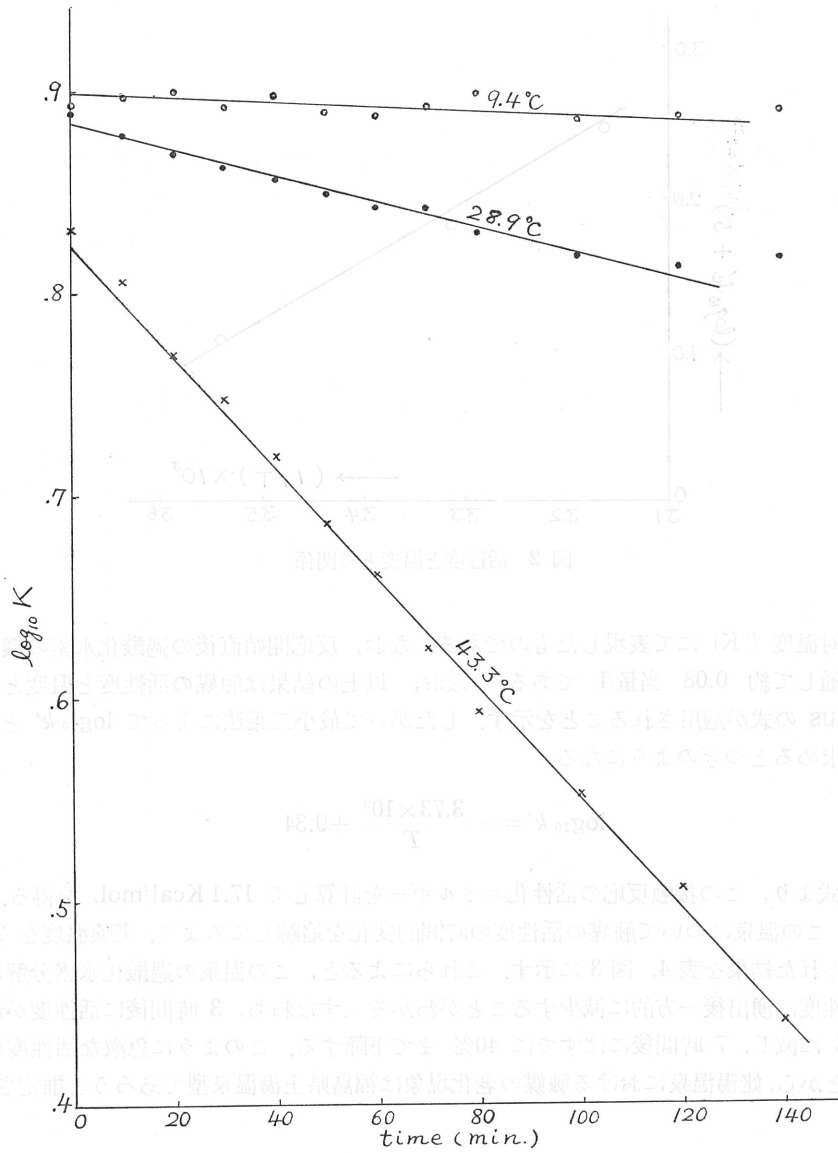


図1 N/10 (f=1.054) KMnO₄ 滴定値と時間との関係

表3 活性度と温度との関係

温度 (°C)	絶対温度 T (°K)	(1/T) × 10 ³	k' × 10 ⁴	log ₁₀ k' + 5
43.3	316.5	3.16	27.8	2.445
28.9	302.1	3.31	6.31	1.800
9.4	282.6	3.54	1.05	1.017

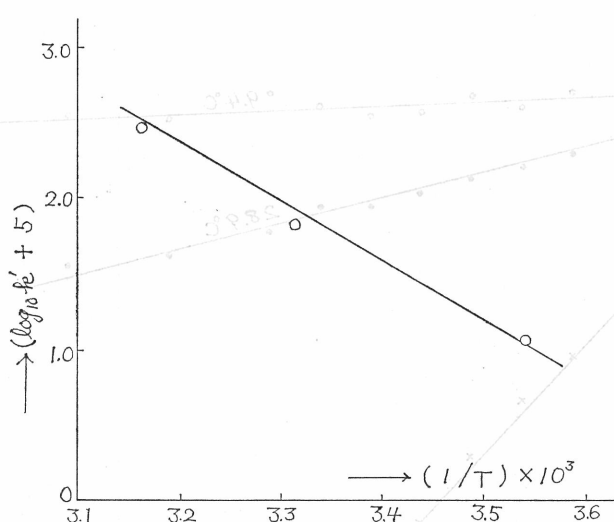


図2 活性度と温度との関係

温度を絶対温度 (°K) にて表現したものである。なお、反応開始直後の過酸化水素の濃度は各実験に共通して約 0.08 当量/l である。なお、以上の結果は触媒の活性度と温度との間に ARRHENIUS の式が適用されることを示す。したがって最小二乗法によって $\log_{10} k'$ と T との関係を求めるとつぎのようになる。

$$\log_{10} k' = -\frac{3.73 \times 10^3}{T} + 9.34 \quad (6)$$

また (6) 式より、この接触反応の活性化エネルギーを計算して 17.1 Kcal/mol. を得る。

つぎに、この温泉について触媒の活性度の時間的変化を追跡してみよう。実験温度を 28.9°C として得られた結果を表 4、図 3 に示す。これらによると、この温泉の過酸化水素分解に関する触媒活性度は湧出後一方的に減少することがわかる。すなわち、3 時間後に活性度が湧出直後の 80% に減じ、7 時間後にはすでに 40% まで下降する。このように急激な活性度の減少を示すことから、姥湯温泉における触媒の老化現象は福島県土湯温泉型であろうと推定される。

表 4 活性度の時間による変化 (28.9°C)

測定時刻	経過時間(分)	活性度 (k') $\times 10^4$	活性度比
1966. X. 20. 14:40	0	6.31	100
17:00	140	5.18	82.0
17:30	170	5.01	79.4
18:00	200	4.57	72.7
19:00	260	3.52	55.8
20:00	320	3.65	57.8
22:00	440	2.46	39.0

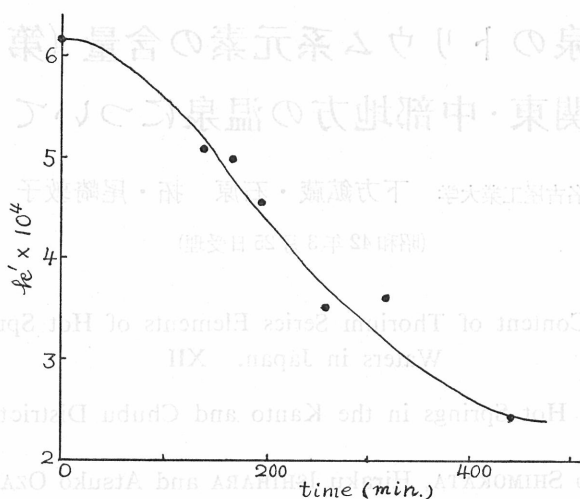


図3 活性度の時間変化

4. 結 言

山形県姥湯温泉は過酸化水素の分解反応に関して触媒作用を呈する。この反応は一次反応で、その初期段階における活性化エネルギーは 17.1 Kcal/mol. である。その段階において活性度 k' と絶対温度 T (°K) と間にはつぎの式が成り立つ。

$$\log_{10} k' = -\frac{3.73 \times 10^3}{T} + 9.34$$

また、活性度は時間の経過とともに急激な減少を示し、その老化型は福島県土湯温泉の型式に類似する。

この研究をなすに当り、当教室の中嶋郁子嬢をはじめ教室員が実験に協力した。記して深謝の意を表するしだいである。

文 献

- 1) FRESENIUS L., EICHLER A., LEDER H.: *Z. anorg. allgem. Chem.*, **160**, 273 (1927).
- 2) 岡部健蔵: 日化, **62**, 300, 537, 612, 843 (1941); **63**, 27, 629, 793, 1025, 1030, 1144 (1942); **64**, 1351, 1450 (1943).
- 3) 加藤武雄: 山形大学紀要 (自然科学), **1**, 381 (1951); **2**, 215, 275, 279 (1953).
- 4) UZUMASA Y.: "Chemical Investigations of Hot Springs in Japan", p. 144 (1965), Tsukiji Shokan Co., Tokyo.
- 5) 加藤武雄: 温泉科学, **13**, 84 (1963).