

ポリチオン酸の地球化学 (第1報)

箱根及び那須火山地帯の温泉におけるポリチオン酸の分布

池 田 長 生

〔東京大薬理學部化学教室〕

水中で亜硫酸ガスと硫化水素とを作用させて得られる所謂 Wackenrodet 氏溶液中にポリチオンが存在することは周知の通りであるが、天然に於て此の種の反應が行はれる可能性のあるものとして、硫化水素を含有する温泉、或は火山噴氣等が考へられる。それ故、之等のものについてポリチオン酸を検出し、或は定量することは甚だ興味のあることに思はれる。筆者はさきに箱根火山地帯の温泉水及び噴氣凝結水につけてポリチオン酸を定量し、表1に示す結果を得た。(1)

表1をみると、温泉の上昇、pHの減少とともに、テトラチオン酸は増加し、ペンタチオン酸は反對に減少し、且つトリチオン酸は中性に近い温泉に多く含まれてゐる傾向がうかがはれる。此の傾向が箱根温泉群のみに特有なことであるか、それとも、他の温泉群についても成立つことであるかを明らかにする爲、筆者は此の度、那須温泉地帯の二、三の温泉についてポリチオン酸を定量し、その分布状態をしらべた。

表 1 箱根温泉群に於けるポリチオン酸の分布

	蘆ノ湯温泉		湯ノ花澤温泉			硫黄山	
	黄金湯	泉液湯	権現湯	弘法湯	與右衛門湯	湧水	噴氣凝結水
温泉	38°C	42°C	38°C	47°C	88°C	94°C	94°C
pH	6.6	6.4	2.4	2.0	1.9	1.1	4.0
H ₂ S	0.0241g/l	0.0355g/l	0.2059g/l	0.0960g/l	0.0009g/l	0.0004g/l	0.7759g/l
SO ₂ //	0.0009	0.0009	0.0010	0.0012	0.0010	0.0009	0.0008
S ₂ O ₃ //	0.001	0.001	0.001	0.0004	0.001	0.001	0.000
S ₂ O ₆ //	0.010	0.027	0.005	0.001	0.003	0.004	0.000
S ₄ O ₆ //	0.006	0.007	0.005	0.008	0.009	0.010	0.000
S ₅ O ₆ //	0.007	0.005	0.003	0.003	0.004	0.001	0.000
SO ₄ //	0.5134	0.4246	0.6598	1.4638	2.0216	2.9332	0.014*

分析は箱根のときと同様、Kurtenackerの方法(2)に従つて行つた。得られた結果は表2の通りである。

湯本温泉元湯はpHが小さく、温泉が高い點、湯ノ花澤温泉に似て居り、之に對して高雄温泉はpHが大きく、且つ温泉が低い點、蘆ノ湯温泉に似てゐる。湯本温泉末廣湯は硫酸アルミニウムを多量に含む明礬泉であつて、硫化水素は含まれてゐない。結果を通覽すると、箱根の諸温泉に比して、全般的にポリチオン酸の含量は著しく少く且つ硫化水素を含有しない末廣湯には、ポリチオン酸の存在は認められなかつた。又、本湯にはトリチオン酸が検出されなかつた。又、元湯と高雄温泉とを比較すると、温泉が高く、pHの小さい前者にテ

(1) 第1報：黒田、池田、日本化学雑誌, 69 (1948), 171

(2) Kurtenacker, "Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels" Stuttgart. (1938)

表 2 那須温泉群に於けるポリチオン酸の分布

	湯本温泉元湯	湯本温泉末廣湯	高雄温泉
温 泉	69.9°C	34.8°C	33.8°C
PH	1.5	4.1	5.6
H ₂ S	0.0342g/l	0.0408g/l	0.0408g/l
SO ₃ //	0.0006	0.0004	0.0007
S ₂ O ₃ //	0.0003	0.00 ₃	0.000 ₄
S ₃ O ₆ //	0.00 ₀	0.00 ₀	0.00 ₅
S ₄ O ₆ //	0.002	0.00 ₀	0.000 ₄
S ₅ O ₆ //	0.00 ₃	0.00 ₀	0.002
SO ₄ //	2.0290	1.0203	1.2177

トラチオン酸が多く、ペンタチオン酸が少なくなつて居り、且つ、トリチオン酸は中性に近い後者に検出されたのみである。即ち此の場合も箱根温泉地帯でみられた様な傾向が存する様に思はれる。

ポリチオン酸の生成及び分布に関する模型実験

箱根及び那須の諸温泉水中のポリチオン酸の定量の結果、その分布に上述の如き興味ある傾向が見られたが、温泉水中のポリチオン酸の存在量は極めて小さく、且つ有効数字が一桁である爲、上記の結果を更に確かめる爲には分析法の検討、乃至は模型実験を行はなければならない。然るにポリチオン酸の個々についての標準溶液を分離して得ることの出来ない現在、我々は分析法としては、詳細に研究された Kurtenacker の方法に満足して居らねばならない。それ故筆者は模型実験として、次の様な実験を行つた。

微酸性及び中性附近の液を用意し、之に夫々同量の亜硫酸ガス及び硫化水素を通じて得られた液について、Kurtenacker の方法でポリチオン酸を定量し、両方の場合を比較した。実験は亜硫酸ガスの方を過剰に加へた場合と、硫化水素の方を過剰に加へた場合とについて行つたが、得られた結果は表3、並びに表4に示した通りである尙表中の pH の値は何れも亜硫酸ガス及び硫化水素を通した後の値である。

以上の結果よりみると、亜硫酸ガスが過剰の場合にはポリチオン酸は多量に生成するが、硫化水素が過剰の場合には生成量が甚だ少い。又、亜硫酸ガスが過剰の場合は、Kurtenacker の計算式によると、ヘキサチオン酸が存在することになる。箱根、那須の諸温泉は、何れも硫化水素の過剰な表4の型であるが、此の模型実験から推察される様に、温泉水中のポリチオン酸含量は温泉としては最高値の部類に属するものと思はれる。而して、表4より明らかな様に、トリチオン酸は pH 5.6 の方に多く、テトラチオン酸は pH 5.6 の方に多

表 3 亜硫酸ガスが過剰の場合

	pH 2.0	pH. 5.0
SO ₃ //	12.000 g/l	13.512 g/l
S ₂ O ₃ //	0.446	0.621
S ₃ O ₆ //	1.84	5.96
S ₅ O ₆ //	0.548	0.970
S ₆ O ₆ //	0.703	0.668

表 4 硫化水素が過剰の場合

	pH. 2.0	pH. 5.6
SO ₂ //	0.000 g/l	0.000 g/l
S ₂ O ₃ //	0.002	0.009
S ₂ O ₆ //	0.022	0.112
S ₄ O ₆ //	0.006	0.004
S ₅ O ₆ //	0.002	0.006

く、逆にペンタチオン酸は pH 2.0 の方に少なくなつてゐる。即ち箱根及び那須の兩温泉群についてみられた傾向が此の模型實驗に於いても成立してゐる。又、此の實驗により、温泉水中のポリチオン酸は、硫化水素と亜硫酸との相互作用により生成されたものであり、且つ、硫化水素の方が過剰である爲に、亜硫酸含量は極めて小さく、殆ど零であると結論される様に思はれる。

終りに臨み、終始御懇篤なる御指導を賜つた木村健二郎先生、並びに種種御配慮を賜つた酒井、谷平先生に心から感謝の意を表する。