

緑礬泉に関する研究(第6報)

岡山大学温泉研究所化学部

芦 沢 峻

目 次

1. 微量アンチモンンの比色法及び柵原温泉のアンチモン含有量
2. 非結合遊離酸の定量法
3. 柵原温泉水及びその温泉鉱物の鐵並に銅
4. 第二族硫化物の検出法
5. ペーパークロマトグラフィーの応用

〔研究1〕微量アンチモンンの比色法及び柵原温泉のアンチモン含有量

温泉に含まれるSbは極めて微量な為、過マンガン酸カリで滴定出来ない。其故に硫化物による比色法を検討し、砒素を除去した後、Polyvinyl alcoholを保護コロイドに用い、プルフリツヒ光度計で測定する方法を考案した。

Sb以外の第二族金属を含まざる試料溶液5ccに10%ポリビニールアルコール水溶液0.2ccを加え、塩酸濃度を約1Nに調節する。

次に硫化水素水1ccを加え振盪後、プルフリツヒで測定する。フィルターはNo. 11 (45 μ)を用いる。

この方法によつてSb 0.01mg乃至0.5mg迄が最高誤差 $\pm 10\%$ で比色される。測定時間は20分間以内なら変化はない。ポリビニールアルコールを添加すると被験液は透明となり、濁濁は概ね30分以上経過して起る。ポリビニールアルコールは0.1ccでもよいが、0.2ccなら極めて充分である。併しアルカリ性にして保存すると速かに空氣の酸素で酸化され粘濁を失う。測定時の酸度は1N酸以下なら硫化水素を加えると、直ちに黄色乃至橙に発

色する。2N以上では白濁味を帯びる。そして硫化物の生成が遅くなる。硫化鐵による着色は無い。

砒素の除去には次の方法を用いた。試料水を硫酸を2%含む様調節し、加温後硫化水素を通じ、得られる硫化物は硫化アンモンとアンモニア水又は硫化ソーダと苛性ソーダに溶解し濾過する。濾液を酸で処理し硫化物を沈澱させて後、硝酸と塩酸を加えて蒸発乾涸する。稀塩酸5ccづつ数回加え蒸発乾涸を繰返すとSb 0.2mg存在で検討するに10mgの砒素は完全に除去される。そして砒素による着色は現われない。塩酸に蒸発皿の内容を溶解し、上記の方法で比色する。

柵原温泉(57°C)の緑礬泉を10cc用い上記の方法により定量するに11中Sb 0.1 \pm 0.03gなる値を得た。この値は本邦温泉のSb含有量の最高と思はれる。

ローダミン系色素による比色法を種々試みたが成功しなかつた。

〔研究2〕非結合遊離酸の定量法

硫酸鐵及び硫酸アルミニウムは水に溶解し加水分解して硫酸を遊離し、メチルオレンジ等に酸性を示す。これらの塩を含む酸性泉では普通に行う如く直接メチルオレンジ等で測定すると、硫酸鐵又はアルミニウムとして結合している硫酸イオンからの硫酸と、結合せずに遊離して存在する非結酸との区別は出来ない。又これらの塩が存在すると終点が不明瞭になるので、大体同じ程度にこれらの純

粹な塩を含む対照液に指示薬を加え、それと同じ色に變色する迄アルカリで滴定する方法を用いねばならない。それで次の様な方法を検討し満足な結果を得た。但し標準となる鐵明礬等の正確なる調整が不可能なので正しい意味づけの検討は出来なかつた。

本法の原理は鉄、アルミニウムを弗化物錯塩として沈澱させ、硫酸イオンを硫酸アルカリに変じ、加水分解して酸を遊離しない型にしてアルカリで滴定するにある。即ち弗化カリ約2gに過硫酸アンモン1g加え、水50cc加えて溶解し、フェノールレッドを指示薬として0.1Nアルカリで橙色になる迄中和する。鉄、アルミニウムを0.1g以下含む様に試水を上記の弗化物溶液を加えて、攪拌しつつ0.1Nアルカリで紅色になる迄滴定する。

この方法による時は純粹と思われる明礬、鐵明礬では遊離酸は測定されなかつた。第一鉄イオンを14.6g/l含む柵原温泉水2cc用いて上記の方法で滴定するに0.084N-KOHを8.5±0.2cc消費したが、たゞメチルオレンジで滴定した際は終点不明瞭で約9ccを消費した。本法の誤差は完全な条件の検討が不可能なので最大5±%あるかもしれないが、従来のように単に指示薬のみで滴定する法よりは優れている。第一表に応用例として鉄泉1l中の水素イオンの互数を示す。

第一表

柵原 綠礬温泉	0.36
全上坑道水	0.02以下
藤野 鉄泉	0.02以下
三石 鉄泉	0.02以下

〔研究3〕柵原温泉及び温泉鉱物

岡山県勝田郡柵原町の柵原硫化鉄鉄々山の4番坑内より温泉が湧出している。泉温は約57

°Cである。近くを流れる吉井川の増減により泉温は變化するらしい。温泉熱の成因としては硫化鉄の機械的磨擦による空氣酸化熱も考慮される従つて此の温泉には多量の硫酸鉄を含有する。又硫酸アルミニウムは含有されない。近くには坑道内湧泉として硫酸銅鉄泉がある。自然銅を産し、温泉附近の坑壁には多量に鐘乳状等をなして、綠礬、銅綠礬等を析出している。鉄泉水1l中の鉄のg数を示すと第二表の如し。

第二表

	第一鉄	第二鉄	全鉄	Fe ^{II} :Fe ^{III}
綠礬温泉	14.6	0.8	15.4	18
硫酸銅泉	1.12	1.11	2.23	1
全坑道水	0.78	1.62	2.40	0.5

第一鉄含有量の日本最高は兵庫県錦城鉄泉の8.903gであるが柵原温泉は温泉としても日本最高である。

銅の含有量は綠礬温泉は0.44g、硫酸銅泉は1.83gである。併し鉄泉と考えられる坑内水にはそれ以上の含銅量を示すものが多数存在するはずであるし、一時的にも量的變化は大きいはずである。従つて温泉としてのみ問題にすると現在日本最高含銅量を示すのは前記錦城鉄泉の0.2265gである。併し柵原温泉は0.44gで日本最高である。硫酸銅泉の程度に銅を含有するならば、第一鉄から第二鉄への空氣酸化に対して銅が触媒作用を示す事は確實である。銅、亜鉛、マンガン、コバルト、ニッケルの触媒作用については銅のみが最も強力である。これについては別に報告した。温泉附近に析出している鉄物は青綠色から綠色にわたつている。その最も青綠色なものの組成は(Cu_{0.25}Fe_{0.75})SO₄· $\frac{8}{3}$ H₂Oを示した。これは銅綠礬(Pisarnite)の銅の少ない変

種に属すると思はれる。緑色のものは殆ど純粋な $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を示し緑礬鉄 (Melanterite) である。分析結果を第三表に示す。

第三表

Fe ^{II}	13.2	17.8
Cu	5.4	00.7
So ₄	30.8	30.6
(H ₂ O)	50.6	51.5
	100.0	100.0

〔研究4〕第二族硫化物の検出法

試水が第二鉄を含む際、直接硫化水素を通ずると硫化水素は酸化されて、硫黄を析出し、黄白色に濁濁し、第二族の検出を誤るが困難になる。種々の方法を試み、亜鉛アマルガム法が好適なる事を認めた。

試水に1~2%になる様に硫酸を加えて、分液ロートにとる。亜鉛アマルガム約100gを加えて約35秒以上激しく振盪した後、アマルガムを分離し、水層はNo.3の濾紙で迅速に濾過し、これに硫化水素を通じると全く硫黄を遊離せず従つて、砒素、アンチモン、錫の様な黄橙色の硫化物も容易に検出される。但し金属に還元されアマルガムになる元素については考慮すべき点もあるので定量については検討してない。

亜鉛アマルガムは粒状亜鉛20gを稀硫酸で洗滌後、水銀中に入れて放置した後、分液ロ

ートに入れて固体と液体とに分離し、液体アマルガムを使用する。

〔研究5〕ペーパークロマトグラフの応用例
デチゾンクロマトグラフで銅、亜鉛、ニッケル、コバルトを検出し得る試水を用いてペーパークロマトグラフを試みた。

巾1cmの濾紙片を用い、試水0.1~0.05ccを下端より約1cmの所に附着させ、10cm迄展開させた後、黄血塩又は硫化水素で顕色した。

藤野鉄泉、三石鉄泉、柵原緑礬泉、柵原硫酸銅泉の4種類で試みるに、展開溶媒として1) 水、2) ブタノールと無水エタノール等容混液3) それに醋酸0.1の割に加えた混液、4) ブタノールと20%醋酸の等容混液で展開した時、硫酸銅泉のみから、鉄以外に銅が検出された。鉄は銅より移動速度が遅い。アンチモンはより速いがアンチモンは検出されなかつた。ブタノール塩酸では分離されなかつた。銅、亜鉛、ニッケル、コバルト等の検出にはデチゾンクロマトグラフが優れている。第二族の錫、アンチモン、砒素の検出にはペーパークロマトグラフは優れた点を持つ様に考えられる。濃縮された緑礬泉からの硫化物ではアンチモンが検出された。

(本研究は昭和25年10月日本化学会地球化学分析化学討論会にて報告した)。

STUDIES ON THE VITRIOL SPRINGS. (6)

BY TAKASHI ASHIZAWA

a) Colorimetric determination of the minute amount of antimony and antimony content of Yanahara Hot Spring.

To 5cc of sample soln., not containing the second family other than antimony, add 0.2 cc of 10% polyvinyl alcohol aqueous solution.

Adjust HCl concentration to approximately 1 N.

Add 1 cc of hydrogen sulfide solution and shake. Then measure the resulting yellow or orange color by photometer. Antimony content of Yanahara Hot Spring was 0.1 ± 0.03 g per liter by the above mentioned method.

b) Quantitative determination of the free mineral acid.

Precipitate iron and aluminum as complex fluorine salts and change the sulfate ion into alkali sulfate, so that it can not liberate free acid. Then titrate with alkali using phenol red as an indicator.

c) Iron and copper in thermal waters and minerals of Yanahara Hot Spring.

Ferrous ion content of Yanahara Hot Spring (60°C) was 14.6g per liter and its copper content was 0.44g per liter, both being the highest record in Japan.

A green and a bluish green minerals were found, crystallized near the Hot Spring. The latter was apatite ($\text{Cu}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{SO}_4 \cdot 8.8\text{H}_2\text{O}$) and the former proved to be a pure melanterite ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

d) A modified method to detect sulfides of the second family.

Using zinc-amalgam the author succeeded to avoid the liberation of sulphur and to detect the yellowish or orange colored sulfides, such as arsenic, antimony or tin sulfide.

e) Paper chromatography applied to the analysis of heavy metals in vitriol waters.

4 kinds of vitriol waters were investigated. Paper chromatography proved to be excellent in detecting the metals of the second family, such as tin, antimony, and arsenic.
