

緑礬泉に関する研究 (第5報)*

緑礬泉に含まれる鐵の多核錯鹽

岡山大學放射能泉研究所

芦 澤 峻

緒言 緑礬泉は採水後放置すると、硫酸第一鐵が酸化されるために、沈澱を生じ、溶液は赤橙色になり、液の酸性が強くなる。これらの變化の機構について考察を試みた。

1. 緑礬泉の成因についての考察：

これには火山性の一次的のもの他に、硫化鐵である黄鐵礦、白鐵礦、磁硫鐵礦、黄銅礦、砒鐵礦、其他の礦物が水と空氣と火山の熱や酸等々のために分解し、硫酸第一鐵を第二鐵と共に生成するものと、周圍の岩石が遊離酸によつて溶解し、混入するものが主として考へられる。酸性緑礬泉は普通硫酸アルミニウムを含有し、硫酸第一鐵の形で鐵が溶存する事は、岩石中の2價の鐵が溶解したと考へることもできる。又特に白鐵礦は容易に酸化され分解し、緑礬を生成し、磁硫鐵礦は屢々著量のニツケル、コバルトを含有する。砒鐵礦は天然にも砒酸鹽に變化する。この様にしてできた緑礬泉はアルカリ金屬等に乏しい礦泉となるであらう。

2. 泉水放置による變化：

無色に近い緑礬泉を放置すれば次第に着色してくる。普通簡単に加水分解により鹽基性硫酸第二鐵を生ずるものと考へられている。併し筆者は次の如き實驗成績にもとずき以下の如き變化を考へてみた。第1圖に示す如く、硫酸第一鐵は酸素と多量の水によつてデオ-

ル鹽を生成する。テトラオールは不安定で存在しないだらう。硫酸鐵もデオール鹽も水が存在しなければ比較的安定である。デオール鹽を生成する際には硫酸を遊離しない。

筆者の發見せる從來本邦未産のシルクフェライト $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ はデオール鹽と考へられるものである。此の結晶は極めて淡く黄綠色に着色した殆ど白色の結晶であり、水及び稀酸にも比較的難溶である。水を加へると徐々に加水分解してアクオ化し、硫酸を遊離し、溶液の酸性度を充めつつ、トリオール、ペントール、を経てヘキソール鹽になると想像せられる。又は直接ヘキソールになるかもしれない。鐵と硫酸根の比は理論的にデオールが1:1、トリオール4:3、ペントール3:2、ヘキソール2:1である。此の天然デオール鹽と思はれる結晶を用いて實驗するに、結晶1gに水100ccを加え放置すると次第に深色的となり黄褐色の沈澱を生ずる。此の沈澱につき鐵と硫酸根の比を調べると1.7:1を示した。又之を40°Cで3時間處理したものは3.2:1を示し、煮沸したものは4.6:1を示した。これらの溶液は始め中性近くから後にはpH 1.5~2になる。天然礦泉の三石では沈澱物のFeと SO_4 の比が1.3:1を示した。沈澱は第二鐵であるのでこれらよりしてもデオール鹽からヘキソール鹽に至る間

* 第1-4報は日本溫泉氣候學會雜誌に掲載される豫定である。

荷電している。正のコロイドは極めて硫酸イオンに鋭敏なために特に硫酸イオンの多い緑礬泉では、たとえ一時的にコロイド状の多核錯鹽が生成されても直ちに凝析沈澱がおきる

はずである。著者は次の如き方法で藤野礬泉につきコロイドの検出を試みたが否定の結果をえた。コロイド溶液は3gの結晶鹽化鐵を煮沸しつつある水500ccに注加してつくつ

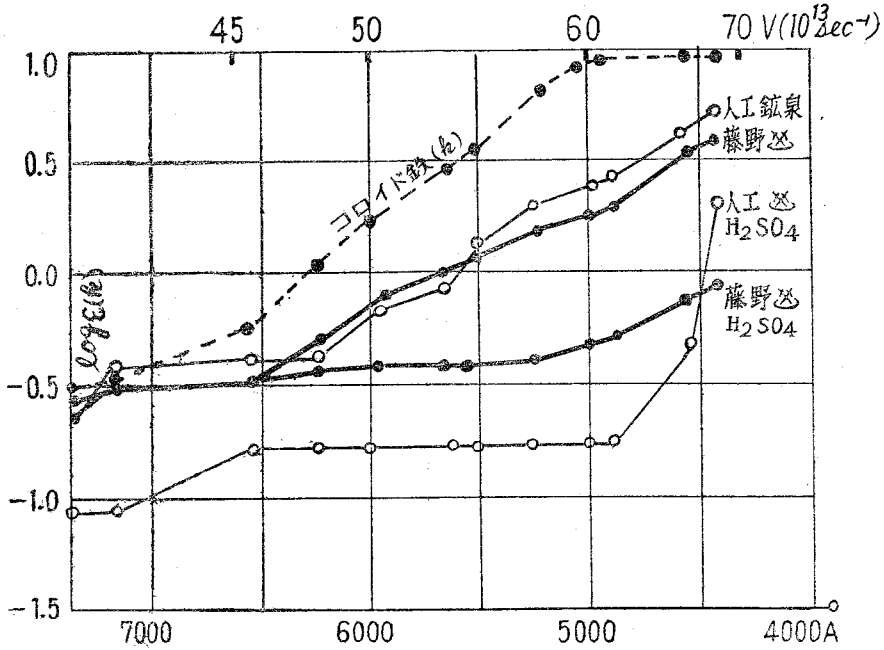


Fig. 2.

た。この液1ccは1.2mgの鐵を含有した。濾紙片を礬泉水及びコロイド液に浸し、液が3cm上昇後、濾紙を檢液より取出して蒸溜水に浸し、液の先端が6cmになる迄吸上げさせ乾燥後、毛筆で黃血鹽を塗布し、鹽酸ガス中に放置して、青色に顯色せしめた。被檢液の酸度にはコロイド及び鐵イオンの上昇度は殆ど左右されない。鐵イオンは濾紙を上昇するがコロイド鐵は濾紙片の下端に停滯して上昇しない。藤野礬泉では濾紙の最下端部に薄い着色を見たから、之がコロイド鐵による着色と考えれば礬泉中にもコロイド鐵が存在することになるが、その量はごく僅にすぎない。(第3圖)

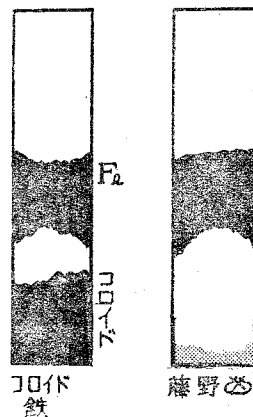


Fig. 3.

結言： 緑礬泉を放置すると、硫酸鐵が空氣で酸化されて、デオール鹽をつくり、硫酸を遊離しつつ漸次複雑な多核錯鹽へと分解し

て行く。従つて色は次第に深色的になり、泉水の pH が減少する。沈渣はデオール鹽からヘキソール鹽に亘る鐵の錯鹽であらう。正の

鐵コロイドは硫酸イオンに鋭敏に反應するので綠礬泉中における存在は困難であると考えられる。
