UDC 553.73 : 542.97 : 546.226

227. 鈴木美智雄：温泉の触媒作用の研究(第1報) 人工酸性緑ばん泉の
カタラーゼ作用について その1 SO_4^{2-} の作用

Michio Suzuki: Studies on the Catalytic Action of Mineral Springs. I.
Catalatic Action of Artificial Acidic Iron Solution. (1).
Inhibitory Action of Sulfate Ion.

(Tokyo College of Pharmacy*¹)

Sulfate ion in the artificial springs containing iron* inhibits catalatic action of iron(III) ion. The rate constant of catalytic decomposition of hydrogen peroxide is not only proportional to a 1.23 power of $[\text{Fe}]$ and inversely proportional to $[\text{H}^+]$, but also inversely proportional to $\frac{1}{2}$ power of $[\Sigma\text{SO}_4^{2-}]$. Further, it is evident that oxidation-reduction potential of the same spring is proportional to the negative logarithm of $\frac{1}{2}$ power of $[\Sigma\text{SO}_4^{2-}]$, from the analysis of the relation between $[\Sigma\text{SO}_4^{2-}]$ and oxidation-reduction potential.

* Iron alum solution containing sodium sulfate in the sulfuric acid acidity; brown-yellowish colored aqueous solution of iron alum; supernatant liquid of hydrolyzed iron alum solution.

(Received December 20, 1960)

酸性緑ばん泉のカタラーゼ作用の研究は服部¹⁾, 岡部²⁾, 坂口等³⁾, 鈴木⁴⁾, 加藤⁵⁾, 川上等⁶⁾ によつて行なわれて現在におよんでいる。そして溶存鉄がカタラーゼ作用の本体であることが判明し, 老化現象を起こす原因もやや明らかになつた。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, わずかに坂口等³⁾ の報告があるだけである。著者は天然泉のカタラーゼ作用と溶存成分との関係を解明するために, まず人工泉を用いてこの関係を調べた。

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である。ところが速度定数は鉄イオン濃度が等しくても Fe^{2+} と Fe^{3+} とでは違つており, 反応初期とそれ以後とでも違いがある。そこでこの現象を再検討してから SO_4^{2-} の作用について報告する。

実験結果と考察

Table I は人工酸性鉄泉のカタラーゼ作用の変化を速度定数によつてあらわしたものである。ただし $K_v^{25^\circ}$ は 25° のときの速度定数とする。

Table I. Time Course of Velocity Constant ($K_v^{25^\circ}$) of Catalatic Action
of Artificial Spring containing Iron

Time (min.)	Velocity const. ($K_v^{25^\circ} \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)		Time (min.)	Velocity const. ($K_v^{25^\circ} \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	
	No. 1	No. 2		No. 1	No. 2
6	1.95		30	1.67	1.33
10		1.01	45	1.69	1.53
12	1.65		60	1.69	1.53
18	1.65		90		1.49
20		1.22	120		1.53

*¹ Kashiwagi, Shinjuku-ku, Tokyo.

1) 服部：衛生試験 53, 1(1940); 58, 93(1942); 60, 7, 15, 29(1943).

2) 岡部：日化 62, 300, 612, 843(1941); 63, 27, 629, 793, 1025(1942).

3) 坂口, 山根：日本温泉気候 15, 91(1950); 坂口, 田口：本誌 73, 551, 558(1953).

4) 鈴木：“山形県の温泉” 1, 17(1953).

5) 加藤：山形大自然 1, 381(1951); 2, 215(1953).

6) 川上：日化 79, 1280(1953).

Composition of Artificial Spring containing Iron

Spring	Component (M)		pH ^{a)}	Total SO ₄ ²⁻ (-log[ΣSO ₄ ²⁻])
	Fe	NaHSO ₄		
No. 1	0.001 (Fe ²⁺)	0.01	2.23	1.92
No. 2	0.001 (Fe ³⁺)	0.01	2.20	1.92

a) After addition of H₂O₂

Table I において人工泉 No. 1 の速度定数は反応の初期に大きく、ただちに低下し、約 12 分後に低下が止まりその後は一定値 $1.67 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ を保つた。人工泉 No. 2 の速度定数は初期には小さいが、次第に増大し、約 45 分後に増大は止まり一定値 $1.53 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ を保つた。Haber⁷⁾ によると Fe²⁺ および Fe³⁺ の過酸化水素分解速度はそれぞれ (1), (2) 式でしめされる。

$$-d[\text{H}_2\text{O}_2]/dt = K[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2] \dots\dots\dots (1)$$

$$-d[\text{H}_2\text{O}_2]/dt = K'[\text{Fe}^{3+}][\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{H}^+] \dots\dots\dots (2)$$

ただし K, K' は比例定数である。よつて (1) および (2) の反応速度定数 (K_v) はそれぞれ (3) および (4) 式でしめされる。

$$K_v = K[\text{Fe}^{2+}] \dots\dots\dots (3)$$

$$K_v = K'[\text{Fe}^{3+}]/[\text{H}^+] \dots\dots\dots (4)$$

人工泉 No. 1 の初期の反応速度定数の大きな値は (3) 式にもとづき、つづいて減弱して一定値となつた反応速度定数は (4) 式から導かれる値であると判断される。また人工泉 No. 2 の一定値をとつた反応速度定数も (4) 式から導かれると考えられる。人工泉 No. 1 および人工泉 No. 2 に含まれている総鉄濃度、総硫酸濃度および pH はほとんど等しいにもかかわらず、人工泉 No. 1 の反応速度定数は人工泉 No. 2 のそれよりも大きい。そこで人工泉 No. 1 の反応液の pH を精密に測定すると、人工泉 No. 2 のそれより少し上昇していることがわかつた。(4) 式は鉄の濃度が一定である場合には反応速度定数と水素イオン濃度との積は一定であることを示しているから、人工泉 No. 1 と No. 2 とからこの値 ($\text{pH} + \log 1/K_v$ の値として算出した) を算出すると前者からは 5.00、後者からは 5.01 が得られた。よつて総鉄濃度、総硫酸濃度および反応液の pH が等しい場合には反応が定常状態となつたときの速度定数 (一定値となつた速度定数) は緑ばん泉でも鉄明ばん泉でも同じであることがわかる。よつてカタラーゼ作用の研究には人工鉄明ばん泉を用い、反応が定常状態となつたときの速度定数によつてカタラーゼ作用の強さを示した。今後定常状態時の速度定数を活性度と呼び、反応温度 25° のときは $K_{I^{25}}$ と記し、定常状態とならない場合の速度定数 (K_v) と区別した。そして緑ばん泉の初期の強力なカタラーゼ作用の検討はつぎの機会に行なうこととした。

さて Whiteker, Davidson⁸⁾ によつて硫酸酸性液中の Fe³⁺ はほとんど FeSO₄⁺ となつていることが明らかにされ、つづいて益子⁹⁾ によつて酸性緑ばん泉中の鉄も酸化されて Fe³⁺ となると硫酸錯イオン FeSO₄⁺ に変化することが証明された。しかし緑ばん泉の常成分である SO₄²⁻ とカタラーゼ作用との関係は知られていない。そこで人工不老鉄泉 (硫酸酸性鉄明ばん液) を用いて活性度 ($K_{I^{25}}$) と硫酸濃度との関係を検討した。

(4) 式は成立するものとして Table II のデータを総硫酸濃度について整理すると Fig. 1 が得られた。

Table II. Velocity Constant ($K_{I^{25}}$) at Steady State for Sulfuric Acid Acidic Iron Alum Solution

Iron alum (M)	Total SO ₄ ²⁻ -log[ΣSO ₄ ²⁻] (M)	pH ^{a)}	Velocity const. ($K_{I^{25}} \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)
1×10^{-4}	2.87	2.98	1.390
	2.63	2.77	0.739
	2.49	3.01	1.150
	2.21	2.83	0.512
	2.04	2.87	0.556
1×10^{-3}	2.41	2.73	8.16
	2.17	2.46	3.55

7) F. Haber, J. Weiss: Naturwiss. **20**, 948(1932); Proc. Roy. Soc. (London) **A147**, 332(1934).8) R.A. Whiteker, N. Davidson: J. Am. Chem. Soc. **75**, 3081(1953).9) 益子: Pharm. Bull. (Tokyo) **5**, 354(1957).

	1.78	2.54	2.87
	1.44	2.67	2.59
	1.37	1.70	0.264
	1.11	1.49	0.132
	1.02	2.83	2.61
1.5×10^{-3}	1.28	1.36	0.180
5×10^{-3}	1.41	1.93	3.38
	1.23	1.69	1.50
1×10^{-2}	1.41	1.99	8.75
	1.23	1.75	4.06
	1.11	1.62	2.71
	0.896	1.88	3.92
	0.864	2.24	8.11
	0.670	2.32	8.17
4×10^{-2}	0.708	1.40	5.97

a) After addition of H_2O_2

Fig. 1.
Relationship between $pH + (-\log K_1^{25^\circ})$
and $-\log[\Sigma SO_4^{2-}]$; $[Fe^{3+}]$ varied

Fig. 1 の直線はつぎの (5) 式であらわされる.

$$pK_1^{25^\circ} = 2.27 + 1.23 \times pFe - (0.5 \times pSO_4 + pH) \quad (5)$$

ただし $pK_1^{25^\circ} = -\log K_1^{25^\circ}$, $pFe = -\log[\Sigma Fe]$, $pSO_4 = -\log[\Sigma SO_4^{2-}]$

$[\Sigma SO_4^{2-}]$ とは硫酸バリウムとして定量することができる硫酸イオンをさす.

$$(5) \text{ 式から } K_1^{25^\circ} = \frac{5.37 \times 10^{-3} \times [\Sigma Fe]^{1.23}}{[H^+][\Sigma SO_4^{2-}]^{0.5}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \quad (6)$$

そこで活性度は総鉄濃度にはほぼ正比例し水素イオン濃度に反比例するばかりでなく、総硫酸濃度の 0.5 乗にも反比例していることがわかった.

今度は常温でも老化され易い人工泉について調べた. ここにいう老化とは鉄塩の加水分解によつて Fe^{3+} 濃度の減少がおこることをさす. 鉄明ばんを $10^{-3}M$ に溶かした液は pH が比較的高いため、調製すると同時に加水分解が起こつた. そこで反応温度を 15° に下げたところ、加水分解はただちには起こらなかつたが、試料をかきまぜながら過酸化水素を加えると加水分解が起きた. この事実は反応速度定数が下降して行くことから明らかである. 鉄塩濃度を $5 \times 10^{-3}M$ に高めても 25° の測定では活性度は求められなかつた. 15° に下げたところ初めて速度定数が一定となり、活性度が求められた. 以上の経過を Fig. 2 に示した.

ここに得られた $K_1^{15^\circ}$ では (6) 式の適用可否を定めることはできないから、 $K_1^{25^\circ}$ に換算することが必要である. pH が比較的高くて加水分解し易い鉄泉の活性度の温度係数 ($K^{t+10^\circ}/K^{t^\circ}$) を実験によつて求めることは困難であるから、人工不老泉を用いて常法にしたがつて活性化エネルギーを求めた (Table III, Fig. 3). ここに得られた活性化エネルギーは Haber⁷⁾ のそれとよく一致していた (Table IV).

Fig. 2.
Velocity Constant (K_e^{ts})—Time Curve for
Iron Alum Solution

Table III. Relationship between Velocity Constant (K_e^{ts}) and Reaction Temperature for $10^{-4}M$ Iron Alum Solution containing $10^{-3}M$ Sodium Hydrogensulfate

Temp.		Velocity const.	
(°C)	$T^{-1} \times 10^{-3}$	$K_1 \times 10^3$	$\log K_1$
15	3.472	0.398	4.600
20	3.413	0.750	4.875
25	3.356	1.390	5.143
30	3.300	2.600	5.413
35	3.246	4.760	5.677

Fig. 3.
Graphical Calculation of the
Activation Energy

Table IV. Energy of Activation

Observer	Energy of activation (kcal)
Haber ⁷⁾	21.0
Okabe ²⁾	19.7
Author	21.3

活性度の温度係数は 3.5 と算出されたから、15° のときの活性度に 3.5 を乗じて 25° のそれに換算した。そして (6) 式からの計算値と比較すると実験誤差の範囲で一致していた (Table V)。

Table V の人工泉はどれも pH が高く、外観褐黄色を呈しているにもかかわらず、カタラーゼ作用の機構は不老泉と同じであると考えられる。

第 3 番目に沈殿老化が常温で行なわれた人工泉の上澄みについて検討を加えた。Table VI は鉄明ばん液を 25° で 50 時間放置し、老化を終わらせ、その上澄みについて活性度を測定したものである。上清中の SO_4^{2-} および Fe^{3+} はそれぞれバリウム塩、酸化物として定量した、この場合にも活性度の実測値は (6) 式からの計算値に近いことがわかった (Table VI)。

Table V. Velocity Constant ($K_1^{15^\circ}$) for Brown-Yellowish Colored Aqueous Solution of Iron Alum

Iron alum soln.	Velocity const. (mol.·L ⁻¹ ·min. ⁻¹)		
	$K_1^{25^\circ} \times 10^3$ (Calcd.)	$K_1^{15^\circ} \times 10^3$ (Found)	$K_1^{15^\circ} \times 10^3 \times 3.5$ (Found)
No. 1	39.4	10.82	37.9
No. 2	30.7	8.27	28.9

Composition of Iron Alum Solution

Iron alum soln.	Component (M)		pH ^{a)}	Total SO ₄ ²⁻ -log [$\sum$ SO ₄ ²⁻] (M)
	Iron alum	Na ₂ SO ₄		
No. 1	0.005		2.70	2.01
No. 2	0.005	0.05	2.98	1.23

a) After addition of H₂O₂Table VI. Velocity Constant ($K_1^{25^\circ}$) for Aged Aqueous Solution of Iron Alum

Iron alum soln.	Velocity const. ($K_1^{25^\circ} \times 10^3 \text{ mol.} \cdot \text{L.}^{-1} \cdot \text{min.}^{-1}$)		
	Calcd.		Found
	Author	Okabe ^{a)}	
No. 1	1.55	2.78	1.65
No. 2	11.2	6.65	13.4

a) $2.6 - 2\text{pH} = \log K_1^{25^\circ}$ $K_1^{25^\circ} \times 2.3$ (Calcd.)

Composition of Aged Aqueous Solution of Iron Alum

Iron alum soln.	Component (M)		pH ^{c)}
	Fe ³⁺ ^{a)}	Total SO ₄ ^{2-b)}	
No. 1	0.00015	0.015	2.76
No. 2	0.00236	0.00762	2.57

a) Fe³⁺ was determined as oxide.b) SO₄²⁻ was determined as BaSO₄.c) After addition of H₂O₂.

さきに岡部¹⁰⁾は沈殿老化後の鉄水の活性度は反応液の pH から算出できるとして (7) 式を提出した。

$$2.6 - 2 \times \text{pH} = \log K_1^{25^\circ} \quad \dots \dots \dots (7)$$

岡部による活性度を著者の値と比較するには (7) 式の $K_1^{25^\circ}$ に 2.3 を乗ずる必要がある。(7) 式を用いて算出した活性度は著者の得た実験値との間にかなりの隔りがあり、その隔りは著者の計算値と実測値との間より遙かに大きい。よつて著者の考えの方がより実際に近いと判断されよう。以上の実験結果から人工鉄泉の活性度は (6) 式を用いて算出すれば実測値とほぼ等しい値が得られることがわかつた。

温泉中の Fe³⁺ はほとんど FeSO₄⁺ となつて溶存していることが明らかにされているので、カタラーゼ作用を行なう鉄イオンを見出すためにまず SO₄²⁻ と酸化還元電位との関係を調べた。Fe³⁺ および Fe²⁺ を含んでいる人工泉に初期の pH を保たせながら硫酸を加えてゆくと酸化還元電位は減少してくる。この状態を Fig. 4 に示した。

Fig. 4 の直線を用いて $\Delta E / \Delta \text{pSO}_4$ の値を計算すると、強酸性の場合も水酸化鉄の沈殿が生成されない程度に酸性を弱めた場合もともにその値は 0.03 V/pSO₄·20° に近い。益子⁹⁾によると緑ばん泉の酸化還元電位 (E) は $[\sum \text{Fe}^{3+}]$, $[\text{Fe}^{2+}]$ および $[\text{H}^+]$ を一定に保つ場合には $[\sum \text{SO}_4^{2-}]$ だけの函数としてあらわされる。

$$\text{すなわち } E = E_0' + n \times 0.059 \times \text{pSO}_4 \quad 20^\circ \quad \dots \dots \dots (8)$$

$\Delta E / \Delta \text{pSO}_4 = 0.03 \text{ V/pSO}_4 \cdot 20^\circ$ を (8) 式に代入して n 値を求めると $n \approx 0.5$ となる。また (5) 式において

10) 岡部：日化 63, 629(1942)。

Fig. 4.
Oxidation-Reduction Potential of
Artificial Iron Spring*¹ as a
Function of $-\log[\Sigma\text{SO}_4^{2-}]$;
pH varied by Graphical
Calculation

Ratio $\Delta E/\Delta p\text{SO}_4 = 0.03 \text{ V/pSO}_4$ (No. 1)
 $= 0.03 \text{ V/pSO}_4$ (No. 2)
 $= 0.028 \text{ V/pSO}_4$ (No. 3)

*¹ Initial Composition of Artificial Iron Spring

Component	$(M) \times 10^3$			pH
	Iron-Alum	Mohrs salt	Total SO_4^{2-}	
Iron Spring No. 1	0.5	0.5	54	1.23
No. 2	5.0	0.5	21.5	2.11
No. 3	0.5	0.5	4.8	2.45

も $[\Sigma\text{Fe}]$ および $[\text{H}^+]$ を一定に保つた場合には活性度は $[\Sigma\text{SO}_4^{2-}]$ だけの函数となる。

$$\text{すなわち } -pK_1^{25^\circ} = K'' + 0.5 \times p\text{SO}_4 \quad (9)$$

(8) 式と (9) 式とを比較すると $0.5 \times p\text{SO}_4$ は両式に共通の項であるから

$$E = E_0' - K''' + 0.059 \log K_1^{25^\circ} \quad (10)$$

ただし K'' および K''' は定数である。

さて Fe^{3+} , Fe^{2+} 間の酸化還元電位は 20° において (11) 式でしめされる。

$$E = E_0 + 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (11)$$

(11) 式において $[\text{Fe}^{2+}]$ は一定であると仮定すると、酸化還元電位は $[\text{Fe}^{3+}]$ だけの函数としてあらわされる。

$$E = E_0'' + 0.059 \log [\text{Fe}^{3+}] \quad (12)$$

ここで (10) 式と (12) 式とをみると、酸化還元電位は活性度 ($K_1^{25^\circ}$) の函数でもあり $[\text{Fe}^{3+}]$ の函数でもある。そしてその函数間係は両者よくにている。すなわち活性度が增大する場合には $[\text{Fe}^{3+}]$ も増大することがわかる。ゆえにカタラーゼ作用は Fe^{3+} と直接な関係があると判断される。以後本文では単純 Fe^{3+} のことを活性 Fe^{3+} と呼び、総 Fe(m) イオンは Fe^{3+} と記す。

つぎに鉱水の pH と酸化還元電位との関係を検討した。すでに益子⁹⁾ によつて沈殿老化中におけるこの関係は研究されたが、著者の場合は沈殿未生成の範囲内での関係である。Fig. 5 は不老泉の pH を増大させてゆくにしたがつて酸化還元電位が低下してゆく状態を示したものである。

Fig. 5.
Oxidation-Reduction Potential of Artificial
Iron Spring*² as a Function of pH by
Graphical Calculation

Ratio $\Delta E/\Delta \text{pH} = -0.01 \text{ V/pH} : 20^\circ$

*² Initial Composition of Artificial Iron Spring

Component	Iron Alum	Mohrs' salt	NaHSO ₄	HCl
Concentration (M)	0.001	0.0005	0.0425	0.02

Fig. 5 の直線部分について $\Delta E/4pH$ 比を図上計算すると $-0.01 \text{ V/pH} \cdot 20^\circ$ となった。すなわち鉄化合物の沈殿は生成されなくても、pH が増加するにしたがつて活性 Fe^{3+} の濃度は減少してゆくことがわかった。この原因としては鉄の水酸化物錯イオン (FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ 等) の増加が考えられる。しかしながら活性 Fe^{3+} が減少しても、その影響はカタラーゼ作用にはあらわれなかった。

総 括

人工酸性緑ばん泉中の Fe^{2+} は過酸化水素によつてただちに酸化され、 SO_4^{2-} と結合して FeSO_4^+ となる。活性 Fe^{3+} は FeSO_4^+ の電離によつて生成されるとしてさしつかえないから、総硫酸の函数である。一方活性 Fe^{3+} がカタラーゼ作用と関係し、 FeSO_4^+ はカタラーゼ作用と直接の関係は無い。それゆえに硫酸はカタラーゼ作用に対して阻害的にはたらく。すなわち活性度 (K_1) は総鉄濃度にはほぼ比例し、水素イオン濃度と総硫酸濃度の 0.5 乗との積に反比例する。この関係は不老泉、易老泉および老化後の鉱水に適用することができる。

実 験 の 部

試 料 試薬特級の H_2SO_4 および Na_2CO_3 を用いて $0.8M \text{ NaHSO}_4$ および $0.4M \text{ Na}_2\text{SO}_4$ をつくり、試薬特級鉄明ばんあるいは試薬特級モル塩を $0.8M \text{ NaHSO}_4$ に溶解して鉄塩原液とし、この原液に $0.8M \text{ NaHSO}_4$ をさらに加えたり、あるいは $0.8M \text{ NaHSO}_4$ と $0.4M \text{ Na}_2\text{SO}_4$ とを加えて、鉄塩濃度、総 H_2SO_4 濃度および pH の異なるついている各種の人工鉄泉を調整した。老化され易い人工 Fe^{3+} 泉を調製するには、 $0.05M \text{ KMnO}_4$ で未分解の H_2O_2 を測定した。以後の滴定は任意の時間をおいて第1回目の滴定と同様に操作した。一次反応速度定数の算出は (13) 式によつた。

試 薬 H_2O_2 水：分析用 30% H_2O_2 を減圧蒸留して、その留液を氷室に貯え、使用前に水で薄めて約 $2.5M$ 試液とした。

$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ 混液：常法にしたがつて調製。

活性度測定法 温度計 (50°) および攪拌器をそなえた内容 300 cc の三頸フラスコに検水 200 cc を採り、定温槽に浸して 25° に保つ。攪拌されている検水に $2.5M \text{ H}_2\text{O}_2$ を 5 cc 加える。2 min 後に反応液 5 cc を $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ 混液 3 cc 中に分取してカタラーゼ作用を停止させ、10 cc の精密ビュレットを用いて $0.05N \text{ KMnO}_4$ で未分解の H_2O_2 を滴定した。以後の滴定は任意の時間をおいて第1回目の滴定と同様に操作した。一次反応速度定数の算出は (13) 式によつた。

$$K_v^{25^\circ} = \frac{2.303}{t} \log \frac{A}{B} \dots\dots\dots (13)$$

ただし A は前回の滴定値、 B は次回の滴定値、 t は A と B との滴定間の時間 (min) である。 $K_v^{25^\circ}$ が一定となるまで反応をつづけて、一定となつたときの $K_v^{25^\circ}$ をもつて、その人工泉の活性度 ($K_1^{25^\circ}$) と定めた。別に反応液の pH をベックマン pH 計 (Model G) を用いて測つた。

酸化還元電位測定法 益子⁹⁾ の方法にしたがつて操作した。すなわち Fe^{2+} および Fe^{3+} を含む人工泉 (総 H_2SO_4 濃度既知) に CO_2 を通して Fe^{2+} の空気酸化を防ぎながら、 $0.8M \text{ NaHSO}_4$ の任意量を加えるたびに酸化還元電位を測つた。 $0.8M \text{ NaHSO}_4$ を加えると pH は小さくなるから、そのつど NaHCO_3 粉末を加えて、つねに反応初期の pH を維持させた。酸化還元電位および pH の測定には pH 計 (東亜電波製 Model HM-3 pH meter) を用いた。反応液中の増加する総 H_2SO_4 の量は計算によつて求めた。

本研究にあたり御指導を賜つた恩師 石館東大名誉教授および服部共立薬大学長に厚く感謝致します。また御援助を与えられた村山東京薬大学長に謝意を表します。

東京薬科大学