

觸媒毒の化學構造と毒性度

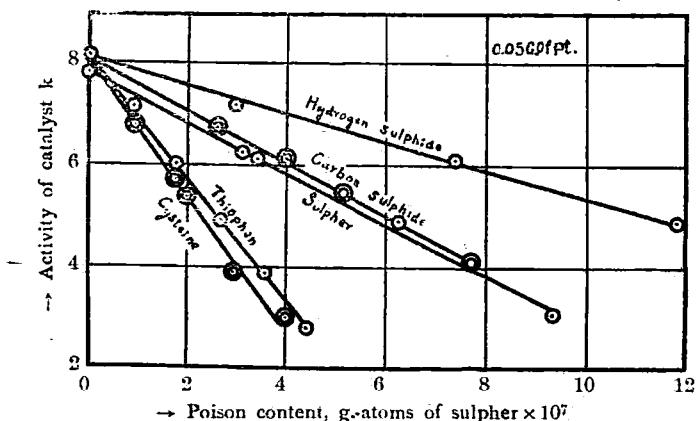
小野宗三郎*

- | | |
|------------------|--------------|
| I 硫黄化合物の化學構造と毒性度 | IV 有毒硫化物の解毒法 |
| II 原子半径と毒性度 | V 金屬イオンの毒性度 |
| III 陰イオンの毒性度 | |

吾々が觸媒反応を取扱つて居る時に、一時的か或は永久的か何れかの被毒現象の起る事が避け難いものと考へられる。従つて觸媒反応を自由自在に使ひこなす爲には、此被毒の問題に通曉する事が少く共一つの不可缺要件であらうと考へる譯である。此意味に於て、永久被毒の場合、毒物の化學構造と毒性度との關係如何は、觸媒表面への毒物の吸着様式に關連して相當興味深いものである。Maxted 一派は 1937~1941 に涉つて、此方面に系統的な研究を行つたので、取纏めて御紹介しやうと思ふ。

Maxted 等は試験反応として、クロトン酸の H_2 瓦斯に依る還元反応を用ひ、觸媒として、Pt 黒或は硅酸ゲル貯持 Ni 觸媒を用ひた。Pt 黒は Mond, Ramsay & Schield の方法¹⁾、即ち鹽化白金酸を蟻酸アルカリで還元して造つたもので、よく洗滌後、200°C に加熱して安定化する。斯くして出来た Pt 觸媒は毒物に對し高い感度を持ち、且數週間も活性度の減少無くして貯蔵する事が出来る。Ni 觸媒は硅酸ゲルに貯持された $NiCO_3$ を H_2 で還元して造られる。此場合も安定度をよくする爲に活性度は最高は望まれぬ。出来たものはステアリン酸中で貯蔵する。Pt 及 Ni 觸媒は個々の實驗毎に新しいのと取換へるが、一連の實驗系列中は同一の貯蔵物のものを用ひる。

毒物の毒性度 (Toxicity) の比較には、毒性係數²⁾ (Poisoning coefficient) α を用ひる。第一圖に於て、縦軸に觸媒の活性度を横軸に毒物の濃度を取ると、活性度は毒物の濃度の増加と共に



第一圖 Pt 觸媒に對する S 化合物の毒性比較(クロトン酸の水素化反応)

* 京都帝國大學化學研究所(京都在勤)。

に直線的に減少し、次式が成立する。

$$k_c = k_0(1 - \alpha c)$$

茲に k_0 は毒物の存在しない時の活性度、 k_c は毒物の濃度 c なる時の活性度であつて、 α は此直線の傾きである。

此關係式は被毒曲線の大部分に於て當嵌るのであつて、其限界濃度は入れた毒が完全には觸媒に吸着されなくて一部液中に残り出す濃度である。以下断りの無い時は毒物は全部吸着してゐるとしてよい場合に就て活性度を測定するのである。即ち毒物を入れた系で觸媒を沈降させて其上澄液に毒物が無い事を試験反応で確めてある譯である。従つて便宜上毒量を bulk conc. で表はしてある。

I 硫黄化合物の化學構造と毒性度

先づ水素添加反応に問題となる代表的な各種硫黄化合物の毒性度を比較した所其等の被毒曲線は第一圖の如くなり、 α の値を第一表に示す。

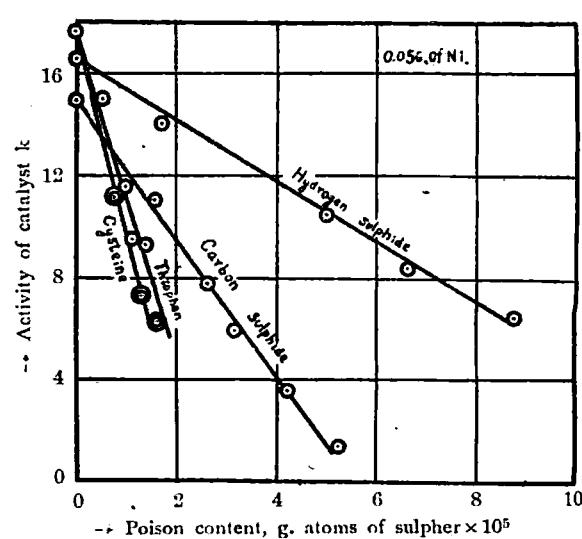
實驗條件は、0.05 瓦 Pt 黒、冰醋酸中の 1-N クロトン酸 10 c.c. 及毒物を醋酸 10 c.c. に溶解したものと混合して、27°C で H_2 の吸收量を測定する。

第一表

毒 物	分子量	$\alpha \times 10^{-5}$	相對毒性度 瓦原子硫黄
硫化水素	34	3.4	1.0
硫 黃	(32) _n	6.4	1.9
二硫化炭素	76	6.4	1.9
チオフエン	84	14.8	4.4
システィン	121	16.7	5.0

分子の大きさと毒性度³⁾： 今硫化水素の毒性度を假に 1 として、各毒物の相對的毒性度を出すと、上表第四列目に示す如くなる。分子が大きく且複雑になればなる程毒性度は非常に大になる事が分る。

次に觸媒を Ni にすれば、第二圖に示す如き被毒曲線が得られ、毒性度は第二表に示す通りになる。Pt の場合と比較すると、 α の値に大差のあるのは、活性度及分散度に大差のあるのに基づくものであるが、相對毒性度が略同一である事が分る。之は相對毒性度といふものが毒物に依る表面上の活性點の相對的被覆力を表はすものと考へるならば、上の Ni 及 Pt に対する相



第二圖 Ni 觸媒に対する S 化合物の毒性比較
(クロトン酸の水素化反応)

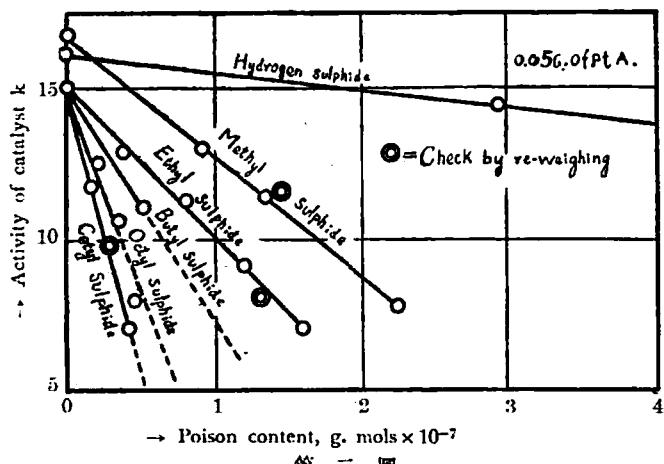
第二表

毒 物	$\alpha \times 10^{-5}$	相對毒性度 瓦原子硫黃
硫化水素	7.5	1.0
二硫化炭素	18.2	2.4
チオフェン	33.3	4.5
システィン	40.0	5.4

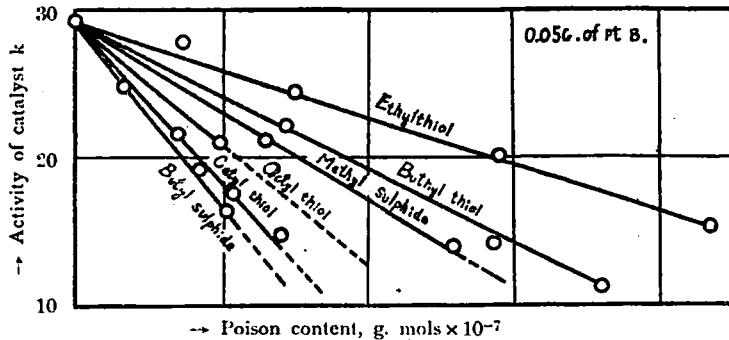
對的毒性度の相似性は Ni 及 Pt の結晶格子常数がよく似てゐる ($Ni=3.5 \text{ \AA}$, $Pt=3.9 \text{ \AA}$) 事から期待し得られる事である。以下の実験では Pt のみを用ひた。

さて永久毒物は一般に吸着面よりの蒸発速度は無視出来る位小なるものと考へられる。毒物が或長さの毒性のない元素群よりなる鎖を持つてゐるならば、此鎖は本來自由に觸媒表面に吸着したり、蒸発したりするものであるが、一端が永久結合してゐる爲に此自由なるべき部分も制約を受けて自由蒸発が妨げられてゐる。斯くの如くして一點に於ける永久結合が残りの普通では無毒の分子部分を毒性化せしめるかの如く見えるのである。上述の如く分子の大きいもの程毒性度が大であるのは、斯る誘起毒性 (Induced Toxicity) の考へで説明がつきそうである。そこで分子の大きいの增加による毒性度の増加を専一層系統的に調べる爲に、硫化アルキル系列及チオアルコール系列に就て実験した。

硫化アルキルとアルキル・チオアルコールとの比較⁴⁾：兩系列の毒物に依る被毒曲線は夫々



第三圖

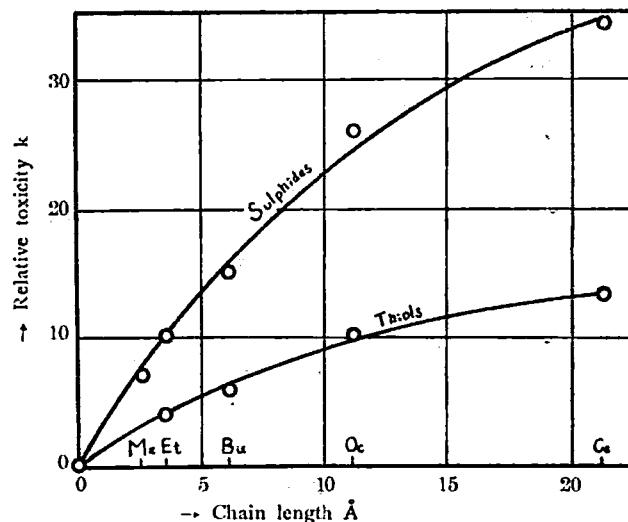


第四圖

第三圖及第四圖の如くなり、兩系列の毒性度を比較すれば第三表及第五圖に示す如くなる。

第三表

毒 物	分子量	鎖長 (Å)	相對毒性度
硫化水素	35	—	1.0
エチル・チオアルコール	62	3.50	3.9
ブチル・チオアルコール	90	6.08	6.0
オクチル・チオアルコール	146	11.12	10.1
セチル・チオアルコール	258	21.20	13.1
硫化メチル	62	2.58	7.1
硫化エチル	90	3.50	10.0
硫化ブチル	146	6.05	15.1
硫化オクチル	258	11.12	25.8
硫化セチル	482	21.20	34.1

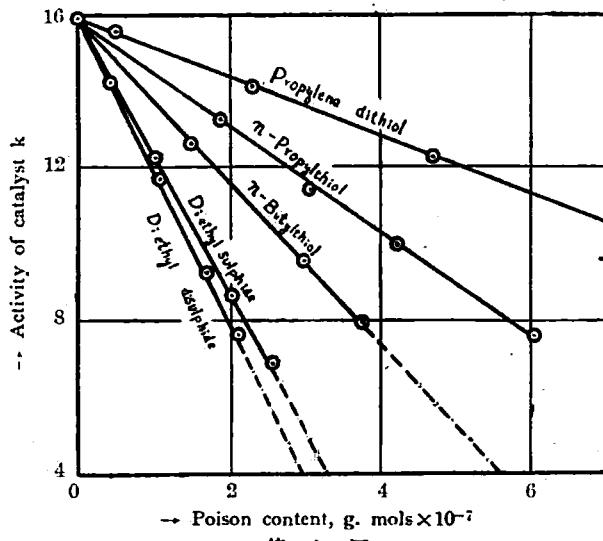


第五圖

二つの炭化水素直鎖を有する硫化物は、之に對應する同じ長さの直鎖一個を有するチオアルコールと比較すると、毒性度が2.5~2.6倍になつてゐる。非常に短い直鎖が硫黄原子に結合してゐる時にも毒性度が大變大きいのは興味ある事である。Ptの結晶は格子常數が3.91 Åなる面心立方體であり、Ptの原子半徑は1.38 Åである。従つてPt上に硫化メチルがくつついてゐる場合、此鎖長が2.58 Åであるから、此被覆力の及ぶ範囲は高々吸着Pt原子を中心として9個のPt原子内である。然るに實驗の結果は、硫化水素の毒性度を1として7といふ値であるから、少くとも7つの活性な吸着素域(Elementary space)を被覆する力があると考へられる。一端がくつついてゐる時自由に動く炭化水素直鎖部分が到達し得る範囲内にある吸着素域の全部を被覆するものではなくして、1より小さい或係數の掛つたものが有效被覆力となる譯である。勿論一つの硫化水素に依つて、Pt上の吸着素域一つを被覆すると假定してあるが、之は先づ無理でないと考へられる。従つて硫黄原子はPtに吸着し、其硫黄含有毒物の被覆する最大可能面積は大體鎖長を半徑とする範囲である。然し長い直鎖になる程其鎖に依る表面被覆の有效度が減小して來ると考へられる。何故ならば第五圖に見られる如く、

毒性度は直鎖の長さの平方に比例して増加せず、長くなる程増加率は急に減小してゐるからである。又硫化物の被覆力が其異性體であるチオアルコールよりは遙に大であるのは、前者の硫黄原子が分子の中心にあつて、被覆力を有する直鎖が二つあるので被覆が有效である爲と考へられる。

分子中に S が二個ある場合⁵⁾： 以上は先端に一つの硫黄原子がある分子の場合であるが、次は分子の兩端に硫黄が一つ宛くつついてゐる如き分子では、毒性度は如何に變るかといふ問題である。硫黄が一つの場合には炭化水素直鎖は全體として自由に運動し得るから表面被覆力は鎖長を半徑とする廣さに比例すると考へられるが、之に反し兩端に硫黄がある場合には、二つの硫黄原子が共に表面に固く吸着されるから、表面被覆力は大いに減するものと期待される。實際第六圖に示す如く、S が二つあるプロピレン・ヂチオールが S 一つであるプロピル・チオアルコールやブチル・チオアルコールよりも毒性度が遙に小であつて、上述の期待を満足したのである。



第六圖

次に同じく二つの S がある場合でも、それが分子の兩端ではなくして中央にある場合には、S が一つの場合と大差がない。即ち二硫化エチル $(C_2H_5)_2S_2$ と硫化エチル $(C_2H_5)_2S$ とは其毒性度が餘り差がない事は第四表に示す通りである。

第四表

毒 物	$a \times 10^{-5}$	相對毒性度 モル毒物
プロピル・チオアルコール	8.7	0.65
ブチル・チオアルコール	7.3	1.00
プロピレン・ヂチオアルコール	5.1	0.38
硫化エチル	2.7	1.00
二硫化エチル	25.0	1.10

二重結合のある場合： S が一端にある場合で、炭素直鎖中に一つの二重結合があるものは、之に對應する飽和のものに比べて毒性度が小であらうと期待される。何故ならば、不飽和基の方が長い吸着生命を持ち從つて移動度が小であり表面被覆力が小であると考へられるからで

ある。然るに實驗結果は第五表に示す如く差が分らぬ。

第五表

毒 物	$\alpha \times 10^{-5}$	相對毒性度
硫化プロピル	19.8	1.00
硫化アリル	20.6	1.04
硫化イソプロピル	17.6	0.89

分枝鎖のある場合： 正常の方が鎖が長いから毒性が大であると推定されるが、實驗結果は第五表に示す通り正常の方が少し大であるが、其差は大した事がない。

環状化合物： 第六表に示す通りチオフェンの如き5員環よりもチオフェノールの如き6員環の方が毒性度が大である。Sに直接環が結合せず、短い鎖を間に置いてゐる β -フェニル・エチル・チオアルコールの場合は、チオフェノールよりも反つて毒性度が小である。之は恐らくはベンゼン環が觸媒から遠いので、之の優先的吸着に都合が悪くなる爲であらうと説明してゐる。

第六表

毒 物	$\alpha \times 10^{-5}$	相對毒性度
チオフェン	9.9	1.00
チオフェノール	16.1	1.63
β -フェニール・エチル・チオアルコール	12.0	1.21

チオ尿素系： 之に就ても實驗したが、此等は異性化を起すので、得られた毒性度が果して如何なる構造のものに依るのか明瞭でないから省略する。

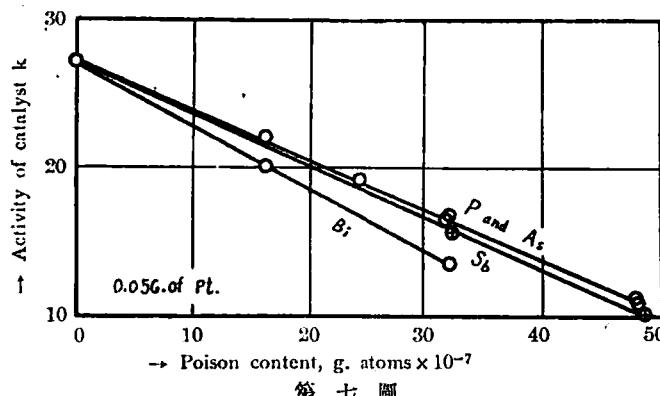
以上は硫黄化合物を例に取り、其化學構造と毒性度との關係を調べたのであるが、S原子がPt原子に強固に吸着されてゐる爲に他の分子部分に何等の毒性ある元素が無いにも拘らず誘起毒性が生ずると言ふ考へで、大體よく説明出來たのである。

II 原子半径と毒性度^④

次は毒元素の原子半径に依つて如何に毒性度が變るかを述べる。此爲に先に述べた如き誘起毒性に依る混亂を避ける爲に成る簡単な構造のものを撰ぶ必要があるから、磷、砒素、アンチモニー及亜鉛の夫々水素化物に依つて比較した。Pは沃化物とし、Asは As_2O_3 、Sbは酒石酸カリアンチモニル、Biは醋酸鹽として秤量し、反應系に入れると觸媒に依り活性化された水素の爲に直ちに各々水素化物に變するから、斯くして水素化物の比較が出來る。其結果は第七圖に示す通りであつて、PとAsの毒性度は略等しく、Sbは少し大であり、Biは更に大となつてゐる。今此等四元素及Ptの有效原子半径を比較すると、P=0.87 Å, As=1.25 Å, Pt=1.38 Å, Sb=1.45 Å, Bi=1.55 Å であつて、Ptよりも半径の小さいPやAsの毒性度が小さくして等しい。Ptより半径の大きいSb及BiはP等よりは大なる毒性度を持つてゐるが、Pの毒性度を1として、Biの夫は1.29であつて、其差は餘り大きくない事が分る。

III 陰イオンの毒性度^⑤

毒元素を持つてゐる總ての分子は必ずしも全部が毒物であるとは限らない。例へば硫黄化合物の大部分は金屬觸媒に對して毒物であるが、硫酸ナトリウムは毒性がない。同じ毒元素を含んでゐて一方は毒性があり、他方は毒性がないのであるが此差は構造上の如何なる差に基づくものであるかを系統的に決定する事は興味ある問題である。

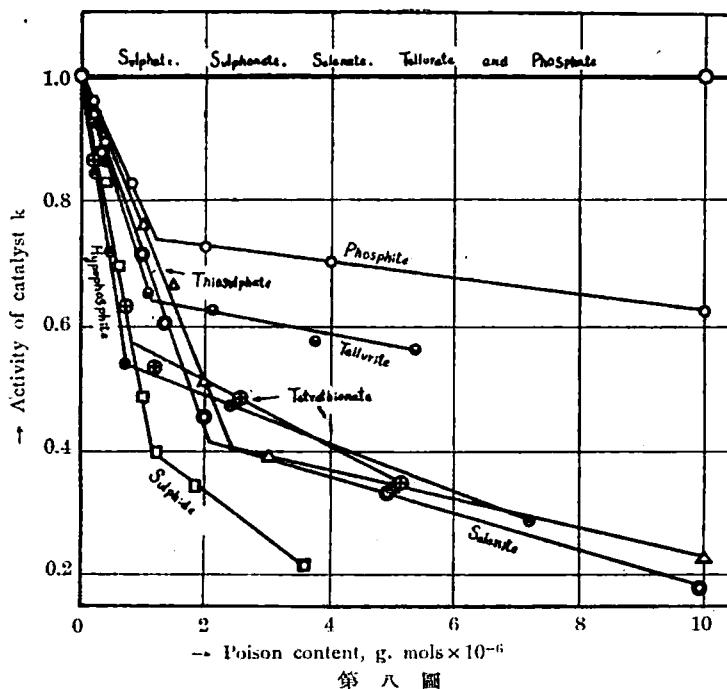


第七圖

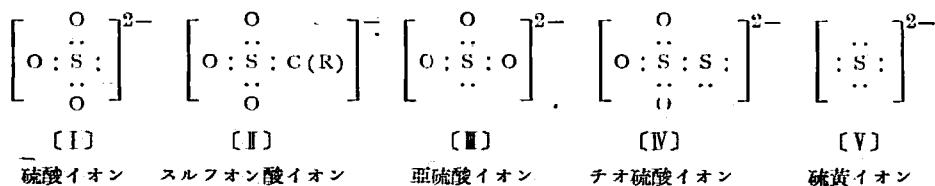
第七表

イオン	$a \times 10^{-5}$	相對毒性度
亞 燐 酸	2.27	1.00
チオ 硫 酸	2.38	1.05
亞セレン 酸	2.86	1.26
亞 テルル 酸	3.12	1.37
亞 硫 酸	3.23	1.42
四チオン 酸	5.13	2.26
硫 化 鹽	5.18	2.26
次 亞 燐 酸	6.25	2.75

今ナトリウム鹽を用ひて各種の陰イオンの被毒曲線を求めるに第八圖の如くなる。硫酸、スルファン酸、セレン酸、テルル酸及磷酸の各イオンの夫はこれも横軸に平行であつて、之等は



第八圖



一様に無毒である。其他のものは全部毒性があつて、最初の直線の傾きから毒性度が計算される。例へば亜磷酸イオンの相対毒性度を 1 とすれば、硫黄イオンの夫は 2.26 である。亜硫酸イオンも普通の状態では液中に共存する O_2 の爲に酸化されて見掛上無毒の様に見えるが、Pt 黒もクロトン酸溶液も O_2 を除いてやると、矢張り毒性がある事が分る。硫黄系のイオンで毒性のあるものとないものとの構造を比較すると、[I], [II] の如く S 原子が共有電子八隅子 (Shared electron octet) に依つて包まれてゐる時は無毒であるが、完全には包まれてゐない [III], [IV] 及 [V] の如き場合には強い毒性を持つてゐる。四チオン酸イオンは H_2 の存在に於て直ちに二個のチオ硫酸イオンになるので、チオ硫酸イオンの倍の毒性度を持つてゐる。



次に磷系のイオンに於ては、磷酸イオンの如きものは無毒であるのは當然であるが、[VI] 及 [VII] の如きものは共有電子八隅子に依つて包まれてゐるから無毒であると期待されるにも拘らず毒性がある、特に次亜磷酸イオンの方は第八圖に見る如く甚だしく毒性度が大である。之に對して二様の説明が與へられる。

Pt に結合する H は Pt との結合が弱くて切れ易いものであるので、Pt と P との直接結合を妨げる力が缺けてゐるといふ考へ方が其内の一つである。Pt と H との結合の弱い事は次亜磷酸溶液と Pt 黒とを混じて振盪すると、 H_2 瓦斯が出て來る事或は亜磷酸鹽及次亜磷酸鹽溶液に還元力がある事、或は銅鹽に次亜磷酸鹽を働かせると所謂水素化銅が出來るといふ事に依つても説明される。又氣相實驗に於て、Pd や Pt に硫化水素を吸着させて後真空中に引けば、硫化水素よりも寧ろ H_2 が出て來る事實に依つても上の考へが支持される。

以上の如き考へ方は恐らく正しいものと考へられるが、今一つの考へ方でも説明出来る。即ち Bernard 及 Megaw⁷⁾ が OH の構造に對して發展せしめた見地から考へる。彼等に依れば、H 原子は内部電子を持たないといふ獨特の性質を持つてゐる爲に、従つて反撥力に干與し得ないので、共有結合によつて結合する原子の有效半径内に居るといふのである。斯くの如く亜磷酸や次亜磷酸のイオン中の H は P の p 裂(原子價裂)中に横つてゐて、従つて P は Pt に直接に結び付き得ると考へられる。

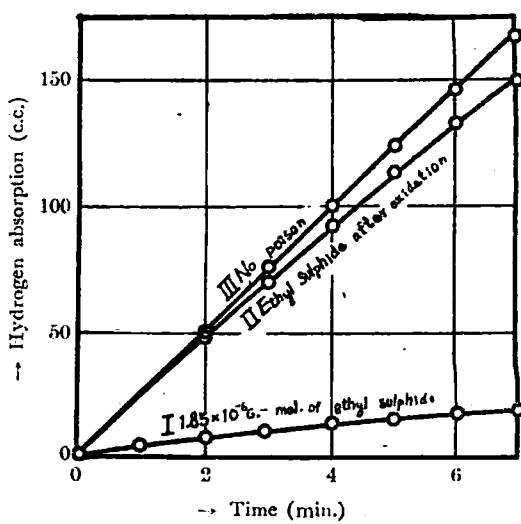
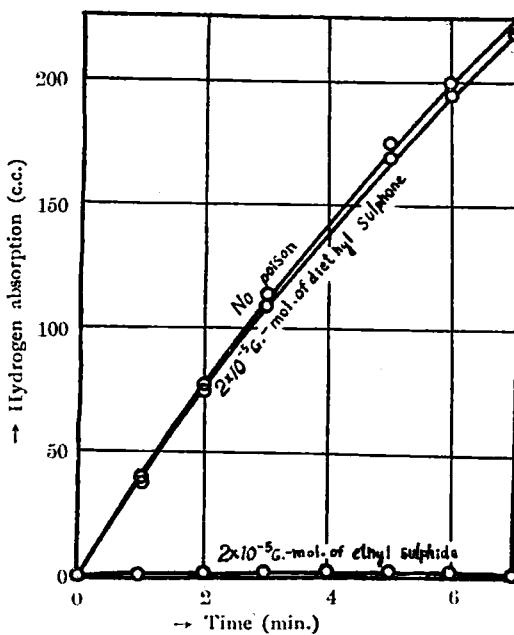
IV 有毒硫化物の解毒法⁸⁾

先に述べた如く、S, P, Te 及 Se の鹽類は毒元素を電子八隅子で包んだ構造のものにすれば、水素化反應に對して無毒になる。但し H の電子で包んだ場合は效力がないのであ

る。之に反して As や Sb は上の如き無毒な構造に比適するものは水素化反応中には不安定であつて毒性ある AsH_3 や SbH_3 に夫々變化するので、As や Sb に對しては、反應が水素化反応である限り電子八隅子で包む事は一般に有效でないものである。然し其他の毒元素の場合には有效であつて、觸媒毒の微量を水素化反応の前に取除く事が困難であるもの、例へば有機硫化物の如く吸着に依つては容易に取り去り難いものに對して、上の方法が利用出来る譯である。即ち毒物を取去る換りに電子八隅子で包まれた構造のものに變化せしめるのである：硫化アルキル等の場合には、之をアルキルスルフオンにするのである。此物は硫化アルキルと異り飽和した電子構造を持つてゐて無毒である。チオフェン型の環状硫化物は直接にスルフオンに出来ない。然しテトラヒドロチオフェンは容易にスルフオンを造るから、チオフェン型の環状毒物を取扱ふには、一旦水素化して後スルフオンに變すればよい。



硫化エチルの解毒法：試験反応は矢張クロトン酸の水素化で、第九圖の如く反応經過は H_2 の吸收量で示される。毒物硫化エチルを入れると反応は起らぬ。圖上の僅かの吸收は單なる物理的溶解に基づくものである。次亜塩素酸ナトリウムを酸化剤として硫化エチルを酸化してデエチルスルfonylにして後試験反応系に入れると、硫黄含量に於て先の硫化エチルと同量の場合全然毒性が現はれない、さて水素反応系に於て毒物硫化エチルが含まれてゐる時、硫化エチル及びから變化するスルfonylの何れをも分離しないで硫化エチルの毒性を如何なる程度迄消す事が出来るかの吟味である。毒物を解毒 (Detoxication) する爲に擇ぶべき酸化條件に



第九圖

は次の考慮を拂ふ必要がある。硫化物自身を無毒のものに變化せしめる事は勿論必要であるが同時にスルフォキシド ($R_1^2 > S=O$) の如き電子に依る包囲が不完全なものが伴生する事を避けねばならぬ。何故なら構造上夫自身毒性を有するばかりでなく、水素化反応中還元されて元の硫化エチルに歸つてしまふからである。

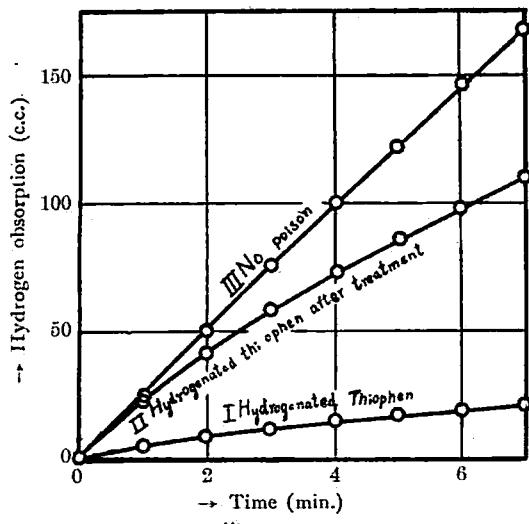
第十圖は酸化剤として次亜塩素酸ナトリウムを用ひた結果を示すもので、反応系は 2N クロトン酸の醋酸溶液 5 c.c. と Pt 黒 0.05 瓦と毒物を醋酸 5 c.c. に溶解したものとの混合物である。曲線 I は 1.85×10^{-4} 瓦モルの硫化エチルを毒物として入れた時で水素化は殆んど起つてゐない。之に對して 1.85×10^{-4} 瓦モルの硫化エチルと 1×10^{-3} 瓦モルの次亜塩素酸ナトリウムを用ひた時は曲線 II の如くなる。又毒物の全然無い時は曲線 III の如くなる。圖より明かな如く硫化エチルは次亜塩素酸ナトリウムの爲酸化されて大體毒性なきものに變つた事を示してゐる。次に酸化剤の量によつて此解毒度が如何に變化するかを調べた結果は第八表の通りである。二列目に酸化剤の量により反応速度が如何に變るかを示し、毒物の無い時の速度を以て除した値を三列目に擧げてある。之は觸媒活性度の相對値であり同時に解毒度を表はすものである。

第八表

NaOCl 添加量 瓦モル $\times 10^{-5}$	水素添加速度 c.c./分	觸媒の活性度
0	2.4	0.099
1.1	3.1	0.128
2.2	5.0	0.206
4.65	8.9	0.366
12.2	13.4	0.55
32.4	17.0	0.70
57.5	19.3	0.80
85.6	20.6	0.85
120.	22.7	0.93
毒物無	24.3	1.00

表より明かな如く、觸媒の活性度の回復度は酸化剤の量の増すにつれて大となる。然しこの補正を考慮せねばならぬ。一つは未反応の次亜塩素酸ナトリウムが接觸的に水素化する爲に H_2 を吸收する事に對して補正しなければならぬ。之を吟味した所、 1×10^{-3} 瓦モルの次亜塩素酸ナトリウムは 23 c.c. の H_2 を吸收するのであるが、クロトン酸の方は 230 c.c. の H_2 を吸收するから誤差は餘り大でない。他の一つの補正因子は次亜塩素酸ナトリウム自身がクロトン酸の水素添加速度に影響するかどうかであるが、之は餘り明瞭でない。

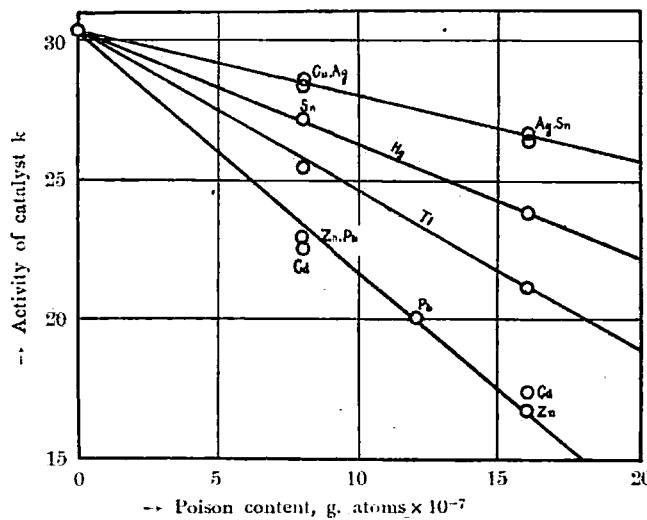
チオフエンの解毒法：チオフエン類の解毒には、先述の如く一、二、テトラハイドロチオフエンにして後、酸化して無毒のスルフォンに變するのである。此處理の有效度は第一段階のチオフエンの水素化が如何なる程度完全に行くかで定まる。先づ 1×10^{-4} 瓦モルのチオフエンを 10 c.c. の醋酸に溶解し、Pt の存在で空温 3 時間半 H_2 瓦斯と振盪する。而して觸媒を取去つて醋酸で稀釋して毒物濃度を約 2×10^{-6} 瓦モル/c.c. とする。斯る水素化處理毒物液の 10 c.c. を 2N クロトン酸の醋酸溶液 5 c.c. 及 0.05 瓦 Pt 黒とを混じて得られる反応曲線は第十一圖の曲線 I の様になる。然るに上の水素化處理毒物液に 8.5×10^{-4} 瓦モルの次亜塩素酸ナトリウムを加へクロトン酸及 Pt 黒と全部を混合し少くとも 20 分酸化剤と共に放置し(此際空氣の存在で振盪する方がよい)而して水素化する時は空氣を H_2 で置換して後之を行ふのである。



第十一圖

V 金属イオンの毒性度¹⁰⁾

Hg, Zn 其他の金属イオンが白金其他の金属触媒に對して毒物として働く事はよく知られてゐる所であるが、毒金属イオンの完全なリストは未だ出來てゐない様であり、又其等の相對的毒性度に就ては餘り知られてゐない。そこで毒原子或は分子の大きさ及原子價の二つの點に注目して毒性度を比較して見る。其爲触媒に吸着された毒物の単位量當りの毒性度(真正毒性度 (True toxicity))で比較しなければならぬ。之に對して吸着されずに液中に残るものと含めて存在する全毒物の単位量當りの毒性度を有效毒性度 (Effective toxicity) として區別する。此有效毒性度は毒物の大きさ 即ち有效表面被覆力に關するもの及吸着の生命に關するものとの二因子に左右されるものと考へられる。然るに一般に毒物の吸着生命は非常に長く、吸着相と液相との毒物の分配が完全に吸着相へすれてゐる場合が多い。先に述べた I 項及 II 項の



第十二圖

其結果は曲線 II に示す如く酸化處理をしたものは確かに毒性が大いに減少してゐるが未だ解毒が完全とは言へない。全體として有效解毒度は毒物のない時の反応速度の60%の恢復に相當する。之に對して先の硫化エチルの解毒度は約85%である。チオフェンの解毒操作は未だ豫備實驗の範囲を出ないが、チオフェンが触媒毒として工業的に重要であるのに鑑み今後一層の研究が期待される。

場合は100%吸着相側にすれてゐる如き濃度範囲で實験してゐるから、有效毒性度と真正毒性度とが一致してゐる場合である。が然し一般には或分配率がある譯であつて、此分配率を測定して又吸着生命を無限大として吸着生命の因子を除去すれば、毒性度が吸着状態に於ける毒物の瓦モル當りの毒作用の強さとして表現される事になる。今醋酸鹽を用ひて各金屬イオンの毒性度を比較すると第十二圖に示す通りの被毒曲線が得られる。次に毒物の觸媒及液相への分配率¹¹⁾を測定すると、第九表の K_1 , K_2 の如くなる。 K_1 とは毒物の全量の内吸着される割合であり、 K_2 は分配比であつて、Pt の單位表面積當りの吸着量を之と平衡にある液 1c.c. 中に遊離して存在する毒量で除したものである。但し 0.1 瓦の Pt 黒の表面積を 1 としてある。今第十二圖より有效毒性度を算出し K_1 で除して真正毒性度 α_r を求めると、第九表の第四列の値を得る。Cu, Ag 等の真正毒性度を 1 として真正毒性度の相對値を求める第五列の如くなる。

第九表

金屬イオン	K_1	$K_2 \times 10^{-2}$	$\alpha_r \times 10^{-5}$	相對真正毒性度
Cu	0.95	1.9	0.83	1.0
Ag	0.95	1.9	0.83	1.0
Sn	0.95	1.9	0.83	1.0
Hg	0.97	3.2	1.43	1.7
Tl	0.84	0.52	2.35	2.8
Pb	0.95	1.9	3.05	3.7
Zn	0.83	0.49	3.38	4.1
Cd	0.83	0.49	3.38	4.1

今迄使つてゐた Pt 黒が切れたので別のものを用ひて、Zn, Cd, Mn, Fe, Ni 及 C₆ を比較すると第十表の如くなる。 α_e は有效毒性度を表はす。

第十表

金屬イオン	$\alpha_e \times 10^{-5}$	K_1	$\alpha_r \times 10^{-5}$	相對真正毒性度
Zn	5.1	0.63	8.1	1.0
Cd	5.1	0.64	7.9	1.0
Mn	5.2	0.64	8.1	1.0
Fe	5.6	0.66	8.4	1.0
Co	6.7	0.66	10.1	1.2
Ni	4.8	0.66	7.2	0.9

更に Sn の値が非常に小であるので之を更に確める爲、且又 Cu に對する Cd の相對値を知る爲に、又別の Pt 黒を以て實験した結果を第十一表に示す。

第十一表

金屬イオン	$\alpha_e \times 10^{-5}$	K_1	$\alpha_r \times 10^{-5}$	相對真正毒性度
Cu	0.82	0.90	0.84	1.0
Sn	0.91	0.97	0.98	1.1
Cd	2.50	0.82	3.05	3.7

斯くて金屬イオンを其毒性度の順序に並べると、第十二表の通りになる。尚金屬の原子半径、イオン半径及原子價の値と一緒に掲げてある。

先述の非金屬イオンに依る毒作用の研究に於ては、毒元素が共有電子八隅子に依つて包まれてゐる時は毒性がなかつたのであるから金屬イオンの場合も毒元素と觸媒表面との結合は恐

第十二表

毒物群	金屬イオン	相對真正 毒性度	原子半径 r_a (Å)	イオン半径 r_i (Å)	有效原子價 n	$r_a^2 n$
I	Cu	1.0	1.27	約0.95	1	1.61
	Ag	1.0	1.44	1.13	1	2.07
	Sn	1.0—1.1	1.40	約1.2	2	$3.92(n=1)$ (1.96)
II	Hg	1.7	1.49	1.12	1	2.22
	Tl	2.8	1.99	1.47	1	2.89
III	Pb	3.7	1.74	1.32	2	$6.06(n=1)$ (3.03)
	Ni	3.7	1.25	0.78	2	3.08
	Fe	4.1	1.27	0.83	2	3.22
	Co	5.1	1.25	0.82	2	3.12
	Mn	4.0	1.18	0.91	2	2.8
	Zn	4.0	1.33	0.83	2	3.5
	Cd	4.0	1.49	1.03	2	4.4

らくは共有的なものである様に見えるが、金屬と觸媒との結合を簡単な電子結合で書き表はす事が困難である。第十二表の毒性度を原子半径のみでは説明出来ぬ。例へば毒性度の大なる金屬の多くは毒性度の小なる金屬よりも其半径が大である。然し有效原子價を考慮に入れる時は、定性的な規則性が出て来る。但し有效原子價は活性水素の存在下である故最低値を取り、例へば Fe は二價、Hg は一價といふ風にしてある。斯る原子價と毒原子の投影面積との積 $v_a \cdot n$ を取つて第十二表の最後の列に掲げる。此値は Sn と Pb とを別としては略毒性度に對應してゐる事が分る。試験金屬イオンは次の二つの極端の何れかに大體入る。即ち一價で毒性度が 1 であるものと、二價で毒性度が 4 であるものとである。Pb 及 Sn の $v_a \cdot n$ は毒性度から期待する値の倍になつてゐるので、原子價 n を 1 とすれば説明が付くが、Pb で

第十三表

は亜酸化物或 $PbCl$ の如きものが文献に出てゐるから, $n=1$ の存在は多少根據がある。一方 Sn は瓦斯中高温に於て $SnCl$ の如き短生命のもの或は金屬間化合物 KSn の如きものが存在するといふ報告もあるから, Sn に $n=1$ があり得ないとは言へぬ。斯くの如く Pb と Sn とに就ては多少疑問の點があるから將來更に研究すべきものと考へる。

最後に Maxted に依つて試験せられた全元素に就て其の毒性の有無を取纏めて週期率表上に印を付けたのが第十三表である。太い線で包まれた元素は毒性があり、細線で包まれた元素は毒性がないのである。

文 献

- 1) Mond, Ramsay & Schield, *Phil. Trans.*, A186, 657 (1895).
- 2) E. B. Maxted, *J. Chem. Soc.*, 119, 225 (1921); E. B. Maxted & C. H. Moon, *ibid.*, 393 及 1190 (1935).
- 3) E. B. Maxted & H. C. Evans, *J. Chem. Soc.*, 603 (1937).
- 4) E. B. Maxted & H. C. Evans, *J. Chem. Soc.*, 1004 (1937).
- 5) E. B. Maxted & H. C. Evans, *J. Chem. Soc.*, 455 (1938).
- 6) E. B. Maxted & A. Marsden, *J. Chem. Soc.*, 839 (1938).
- 7) E. B. Maxted & R. W. D. Morris, *J. Chem. Soc.*, 252 (1940).
- 8) Bernal & Megaw, *Proc. Roy. Soc.*, 151, 384 (1935).
- 9) E. B. Maxted & R. W. D. Morris, *J. Chem. Soc.*, 132 (1941).
- 10) E. B. Maxted & A. Marsden, *J. Chem. Soc.*, 469 (1940).
- 11) E. B. Maxted & H. C. Evans, *J. Chem. Soc.*, 2071 (1938).