

## 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

II 原子半徑と毒性度

III 陰イオンの毒性度

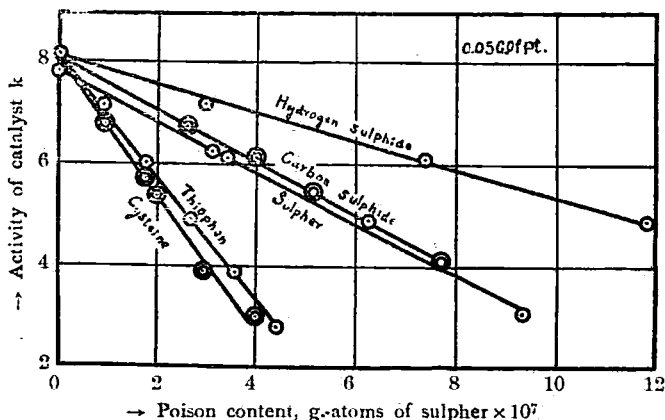
IV 有毒硫化物の解毒法

V 金屬イオンの毒性度

吾々が觸媒反應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。従つて觸媒反應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、取纏めて御紹介しようと思ふ。

Maxted 等は試験反應として、クロトン酸の  $H_2$  瓦斯に依る還元反應を用ひ、觸媒として、Pt 黒或は硅酸ゲル担持 Ni 觸媒を用ひた。Pt 黒は Mond, Ramsay & Schield の方法<sup>1)</sup>、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、 $200^\circ C$  に加熱して安定化する。斯くして出來た Pt 觸媒は毒物に對しい高い感度を持ち、且數週間も活性度の減少無くして貯藏する事が出来る。Ni 觸媒は硅酸ゲルに担持された  $NiCO_3$  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。出來たものはステアリン酸中で貯藏する。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藏物のものを用ひる。

毒物の毒性度 (Toxicity) の比較には、毒性係數<sup>2)</sup> (Poisoning coefficient)  $a$  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應)

\* 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、 $\alpha$  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。以下斷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毒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應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

先づ水素添加反應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、 $\alpha$  の値を第一表に示す。

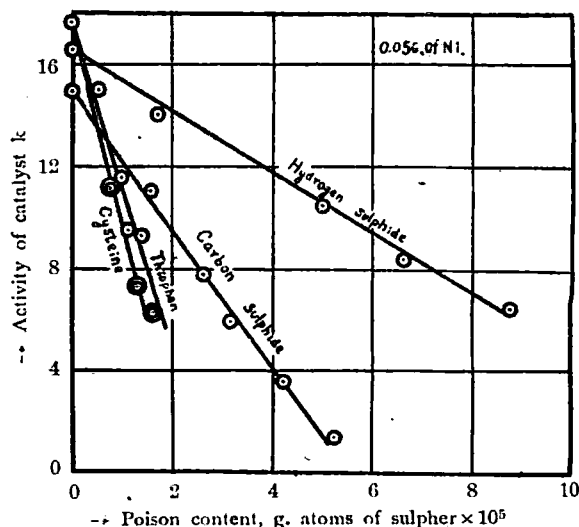
實驗條件は、0.05 瓦 Pt 黒、氷醋酸中の 1-N クロトン酸 10 c.c. 及毒物を醋酸 10 c.c. に溶解したものゝを混合して、27°C で  $H_2$  の吸収量を測定する。

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
硫黄	(32) <sub>n</sub>	6.4	1.9
二硫化炭素	76	6.4	1.9
チオフェン	84	14.8	4.4
システイン	121	16.7	5.0

分子の大きいと毒性度<sup>3)</sup>：今硫化水素の毒性度を假に 1 とし、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、 $\alpha$  の値に大差のあるのは、活性度及分散度が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 觸媒に對する S 化合物の毒性比較  
(クロトン酸の水素化反應)

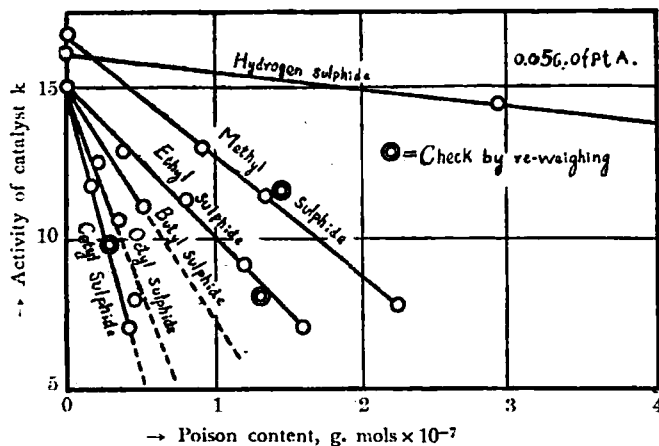
第 二 表

毒 物	$a \times 10^{-5}$	相對毒性度 瓦原子硫黄
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 イ ン	40.0	5.4

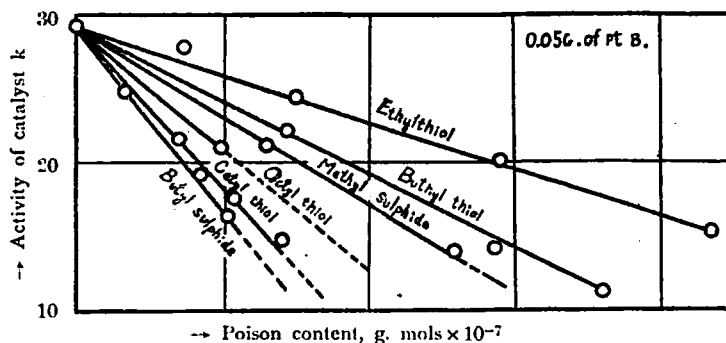
對的毒性度の相似性は Ni 及 Pt の結晶格子常數がよく似てゐる (Ni=3.5 Å, Pt=3.9 Å) 事から期待し得られる事である。以下の實驗では Pt のみを用ひた。

さて永久毒物は一般に吸着面よりの蒸發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、蒸發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發が妨げられてゐる。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さの増加による毒性度の増加を尙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實驗した。

硫化アルキルとアルキル・チオアルコールとの比較<sup>1)</sup>：兩系列の毒物に依る被毒曲線は夫々



第 三 圖

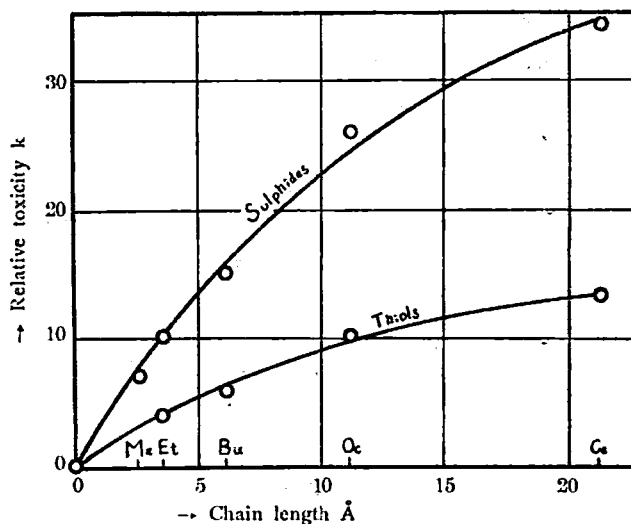


第 四 圖

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・チオール	62	3.50	3.9
ブチル・チオール	90	6.08	6.0
オクチル・チオール	146	11.12	10.1
セチル・チオール	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

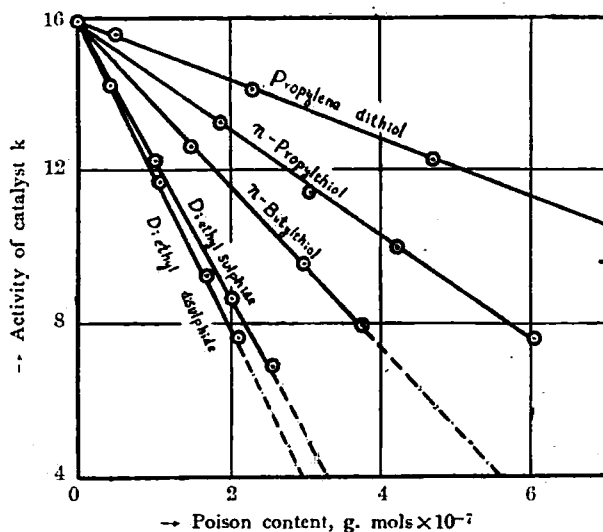


第五圖

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の結晶は格子常数が3.91 Åなる面心立方體であり、Ptの原子半径は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より小さい或係数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径とする範囲である。然し長い直鎖になる程其鎖に依る表面被覆の有効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少してゐるからである。又硫化物の被覆力が共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<sup>3)</sup>： 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、次は分子の両端に硫黄が一つ宛くつ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径とする廣さに比例すると考へられるが、之に反し両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ず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・ジチオールが 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、上述の期待を滿足したのである。



第六圖

次に同じく二つの S がある場合でも、それが分子の両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	$\alpha \times 10^{-5}$	相対毒性度 瓦モル毒物
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	3.3	1.00
プロピレン・ジチオアルコール	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従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	$\alpha \times 10^{-5}$	相対毒性度
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エンの如き5員環よりもチオフエノールの如き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 $\beta$ -フェニル・エチル・チオアルコールの場合は、チオフエ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	$\alpha \times 10^{-5}$	相対毒性度
チオフエン	9.9	1.00
チオフエノール	16.1	1.63
$\beta$ -フェニル・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。

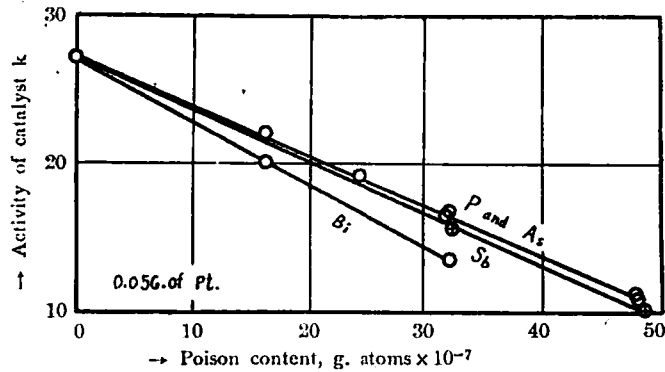
以上は硫黄化合物を例に取り、其化學構造と毒性度との關係を調べたのであるが、S原子がPt原子に強固に吸着されてゐる爲に他の分子部分に何等の毒性ある元素が無いにも拘らず誘起毒性が生ずると言ふ考へで、大體よく説明出来たのである。

## II 原子半徑と毒性度<sup>6)</sup>

次は毒元素の原子半徑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丈簡単な構造のものを撰ぶ必要があるから、磷、砒素、アンチモニー及砒鉛の夫々水素化合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合物に變ずるから、斯くして水素化合物の比較が出来る。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の有効原子半徑を比較すると、 $P=0.87 \text{ \AA}$ 、 $As=1.25 \text{ \AA}$ 、 $Pt=1.38 \text{ \AA}$ 、 $Sb=1.45 \text{ \AA}$ 、 $Bi=1.55 \text{ \AA}$ であつて、Ptよりも半徑の小さいPやAsの毒性度が小さくして等しい。Ptより半徑の大きいSb及BiはP等よりは大きな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<sup>7)</sup>

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。

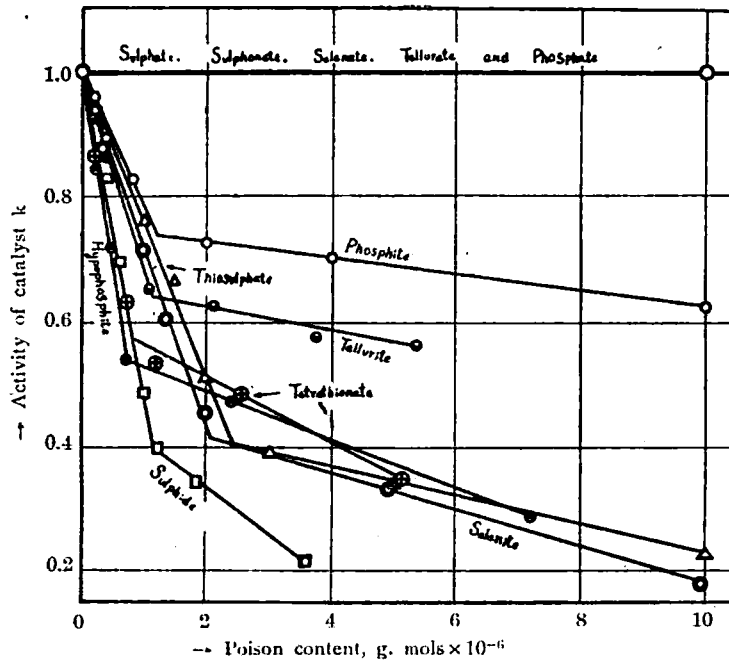


第七圖

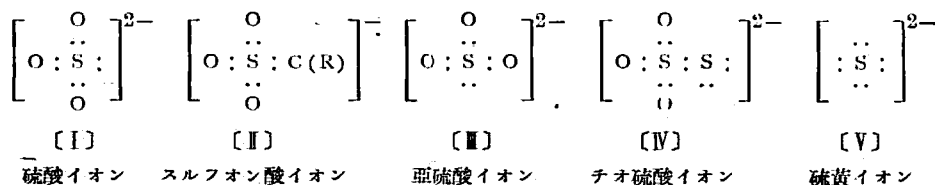
第七表

イオン	$\alpha \times 10^{-5}$	相對毒性度
亞磷酸	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
次亞磷酸	6.25	2.75

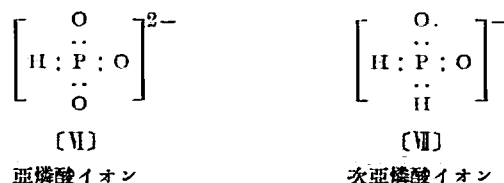
今ナトリウム鹽を用ひて各種の陰イオンの被毒曲線を求めると第八圖の如くなる。硫酸、スルホン酸、セレン酸、テルル酸及磷酸の各イオンの夫は何れも横軸に平行であつて、之等は



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  $\text{O}_2$  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  $\text{O}_2$  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ないもの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  $\text{H}_2$  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きい。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鹽溶液と Pt 黒とを混じて振盪すると、 $\text{H}_2$  瓦斯が出て来る事或は亞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来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眞空に引けば、硫化水素よりも寧ろ  $\text{H}_2$  が出て来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 Megaw<sup>7)</sup> 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、從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徑内に居るといふのである。斯くの如く亞磷酸や次亜磷酸のイオン中の H は P の p 殻(原子價殻)中に横つてゐて、從つて 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<sup>9)</sup>

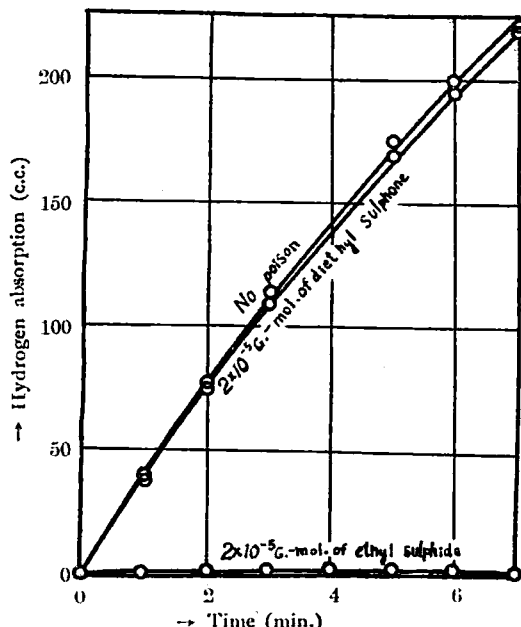
先に述べた如く、S, P, Te 及 Se の鹽類は毒元素を電子八隅子で包んだ構造のものにすれば、水素化反應に對して無毒になる。但し H の電子で包んだ場合は效力がないのであ



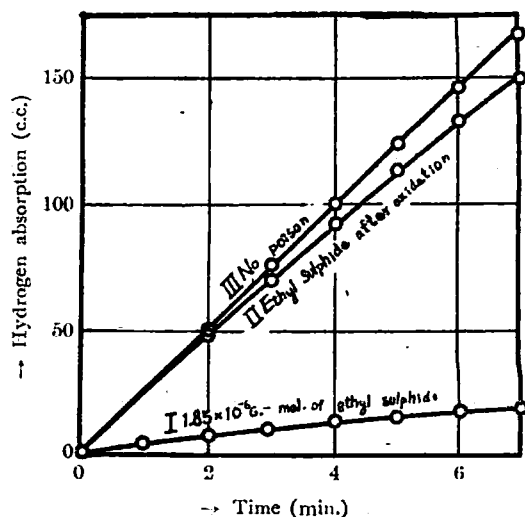
る。之に反して As や Sb は上の如き無毒な構造に比適するものは水素化反應中には不安定であつて毒性ある  $\text{AsH}_3$  や  $\text{SbH}_3$  に夫々變化するので、As や Sb に対しては、反應が水素化反應である限り電子八隅子で包む事は一般に有効でないのである。然し其他の毒元素の場合には有効であつて、觸媒毒の微量を水素化反應の前に取除く事が困難であるもの、例へば有機硫化物の如く吸着に依つては容易に取り去り難いものに對して、上の方法が利用出来る譯である。即ち毒物を取去る換りに電子八隅子で包まれた構造のものに變化せしめるのである。硫化アルキル等の場合には、之をアルキルスルホンにするのである。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ホンに出来ない、然しテトラヒドロチオフェンは容易にスルホンを作るから、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ホンに變ずればよい。



硫化エチルの解毒法：試験反應は矢張クロトン酸の水素化で、第九圖の如く反應經過は  $\text{H}_2$  の吸収量で示される。毒物硫化エチルを入れると反應は起らぬ。圖上の僅かの吸収は單なる物理的溶解に基づくものである。次亜鹽素酸ナトリウムを酸化剤として硫化エチルを酸化してジエチルスルホンにして後試験反應系に入れると、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、さて水素反應系に於て毒物硫化エチルが含まれてゐる時、硫化エチル及夫から變化するスルホン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) する爲に撰ぶべき酸化條件に



第九圖



第十圖

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変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 ( $\begin{smallmatrix} R \\ R \end{smallmatrix} > S=0$ ) の如き電子に依る包圍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、水素化反應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。

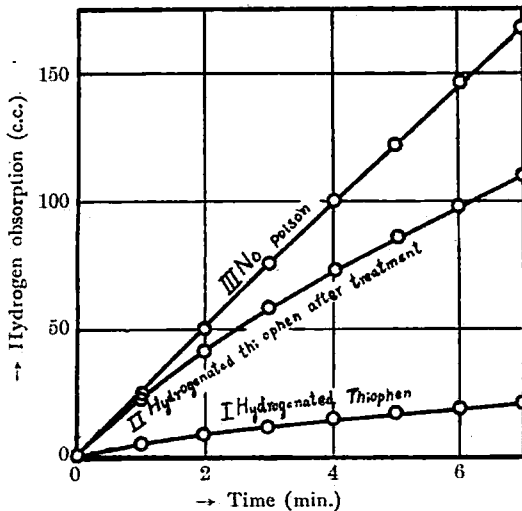
第十圖は酸化剤として次亜鹽素酸ナトリウムを用いた結果を示すもので、反應系は 2N クロトン酸の醋酸溶液 5 c.c. と Pt 黒 0.05 瓦と毒物を醋酸 5 c.c. に溶解したものとの混合物である。曲線 I は  $1.85 \times 10^{-6}$  瓦モルの硫化エチルを毒物として入れた時で水素化は殆んど起つてゐない。之に對して  $1.85 \times 10^{-6}$  瓦モルの硫化エチルと  $1 \times 10^{-3}$  瓦モルの次亜鹽素酸ナトリウムを用いた時は曲線 II の如くなる。又毒物の全然無い時は曲線 III の如くなる。圖より明かな如く硫化エチルは次亜鹽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應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舉げてある。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。然し二つの補正を考慮せねばならぬ。一つは未反應の次亜鹽素酸ナトリウムが接觸的に水素化する爲に  $H_2$  を吸収する事に對して補正しなければならぬ。之を吟味した所、 $1 \times 10^{-3}$  瓦モルの次亜鹽素酸ナトリウムは 23 c.c. の  $H_2$  を吸収するのであるが、クロトン酸の方は 230 c.c. の  $H_2$  を吸収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鹽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。此處理の有効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  $1 \times 10^{-4}$  瓦モルのチオフエンを 10 c.c. の醋酸に溶解し、Pt の存在で室温 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  $2 \times 10^{-6}$  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應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  $8.5 \times 10^{-4}$  瓦モルの次亜鹽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。

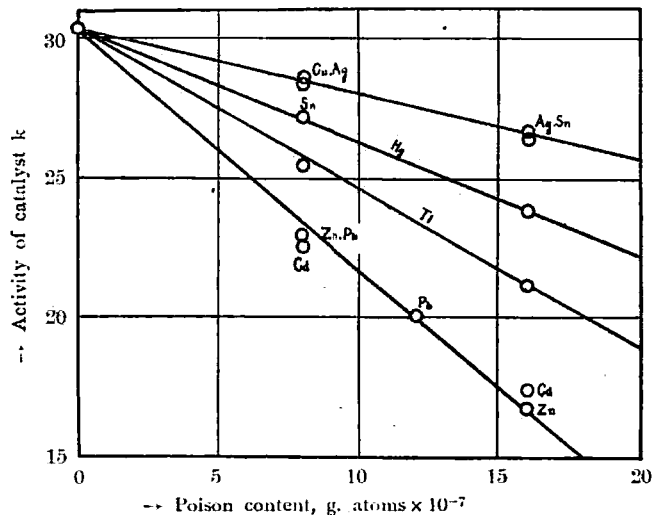


第十一

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。全體として有効解毒度は毒物のない時の反應速度の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圍を出ないが、チオフェンが觸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。

### V 金屬イオンの毒性度<sup>10)</sup>

Hg, Zn 其他の金屬イオンが白金其他の金屬觸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、毒金屬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い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。其爲觸媒に吸着された毒物の單位量當りの毒性度(眞正毒性度 (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を含めて存在する全毒物の單位量當りの毒性度を有効毒性度 (Effective toxicity) として區別する。此有効毒性度は毒物の大いさ 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、吸着相と液相とへ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

場合は100%吸着相側にすれてゐる如き濃度範囲で實驗してゐるから、有効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<sup>11)</sup>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。今第十二圖より有効毒性度を算出し  $K_1$  で除して真正毒性度  $a_r$  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と第五列の如くなる。

第九表

金屬イオン	$K_1$	$K_2 \times 10^{-2}$	$a_r \times 10^{-5}$	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

今逆使つてゐた Pt 黒が切れたので別のものを用ひて、Zn, Cd, Mn, Fe, Ni 及 Co を比較すると第十表の如くなる。 $a_e$  は有効毒性度を表はす。

第十表

金屬イオン	$a_e \times 10^{-5}$	$K_1$	$a_r \times 10^{-5}$	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 黒を以て實驗した結果を第十一表に示す。

第十一表

金屬イオン	$a_e \times 10^{-5}$	$K_1$	$a_r \times 10^{-5}$	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

斯くし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。尙金屬の原子半徑、イオン半徑及原子價の値を一緒に掲げてある、

先述の非金属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	金属イオン	相対真正 毒性度	原子半径 $r_a$ (Å)	イオン半径 $r_i$ (Å)	有効原子價 $n$	$r_a^2 n$
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	$3.92 \left( \begin{smallmatrix} n=1 \\ 1.96 \end{smallmatrix} \right)$
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	$6.06 \left( \begin{smallmatrix} n=1 \\ 3.03 \end{smallmatrix} \right)$
	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、金属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。例へば毒性度の大きな金属の多くは毒性度の小さな金属よりも其半径が大でないものである、然し有効原子價を考慮に入れる時は、定性的な規則性が出て来る。但し有効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  $v_a^2 n$  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。試験金属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  $v_a^2 n$  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

TOXIC AND NON-TOXIC ELEMENTS									
PERIOD	GROUP	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1									
2			B <sub>2</sub>						
3		Na	Mg	Al			P	S	
4		K	Cu	Ga	Zn	Ti	As	Se	Fe
5		Rb	Ag	Sr	Cd	Zr	Sb	Te	Cu
6		Cs	Au	Ba	Hg	* Ti	Pb		Ni
7									

\* RARE EARTH

は亜氧化物或  $PbCl$  の如きものが文献に出てゐるから、 $n=1$  の存在は多少根拠がある。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属間化合物  $KSn$  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

- |   |  |
|---|--|
| <ol style="list-style-type: none"> <li>1) Mond, Ramsay &amp; Schield, <i>Phil. Trans.</i>, <b>A186</b>, 657 (1895).</li> <li>2) E. B. Maxted, <i>J. Chem. Soc.</i>, 119, 225 (1921);<br/>E. B. Maxted &amp; C. H. Moon, <i>ibid.</i>, 393 及 1190 (1935).</li> <li>3) E. B. Maxted &amp; H. C. Evans, <i>J. Chem. Soc.</i>, 603 (1937).</li> <li>4) E. B. Maxted &amp; H. C. Evans, <i>J. Chem. Soc.</i>, 1004 (1937).</li> <li>5) E. B. Maxted &amp; H. C. Evans, <i>J. Chem. Soc.</i>, 455 (1938).</li> <li>6) E. B. Maxted &amp; A. Marsden, <i>J. Chem. Soc.</i>,</li> </ol> | <ol style="list-style-type: none"> <li>839 (1938).</li> <li>7) E. B. Maxted &amp; R. W. D. Morrish, <i>J. Chem. Soc.</i>, 252 (1940).</li> <li>8) Bernal &amp; Megaw, <i>Proc. Roy Soc.</i>, <b>151</b>, 384 (1935).</li> <li>9) E. B. Maxted &amp; R. W. D. Morrish, <i>J. Chem. Soc.</i>, 132 (1941).</li> <li>10) E. B. Maxted &amp; A. Marsden, <i>J. Chem. Soc.</i>, 469 (1940).</li> <li>11) E. B. Maxted &amp; H. C. Evans, <i>J. Chem. Soc.</i>, 2071 (1938).</li> </ol> |
|---|--|