水俣湾魚介中の有機水銀とその有毒化機転に関する研究

第 7 報 メチル硫酸水銀の合成とその化学的性状

Studies on the Organomercury Compound in the Fish and Shellfish
from Minamata Bay and its Origin

Report VII Synthesis of Methylmercury Sulfate and its Chemical Properties

熊本大学医学部衛生学教室

入 鹿 山 且 朗・近 藤 孝 子

Katsuro Irukayama and Takako Kondo

Department of Hygiene, Kumamoto University Medical School

Methylmercury sulfate was synthesized by the reaction of methylmercury hydroxide with sulfuric acid. It was identified as $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{SO}_4$ from results of elementary analyses and infrared absorption spectrum. It is decomposed at 245°C , and is easily soluble in water, but it is hardly or not soluble in organic solvents. It is not steam-distillable in water or sulfuric acid. It changes to CH_3HgCl in the existence of chloride in the solution.

ま え が き

さきに私達は種々のメチルおよびエチル水銀化合物の赤外吸収¹⁾と化学的性状²⁾について報告した。しかし $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{SO}_4$ の性状については、これが CH_3HgNO_3 と同様にイオン化し易く、水溶性に富むことが記載されているが^{3,4)}、その他については詳細な記載が見当らない。よって今回メチル硫酸水銀 $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{SO}_4$ を合成したので、その性状と赤外吸収について述べる。この所以は水銀を触媒とするアセトアルデヒド設備内で $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{SO}_4$ の生成が考えられないかとの疑念があり、そのためには本物質の性状を明確にする必要があるからである。

 $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{SO}_4$ の合成

CH_3HgI と湿潤させた Ag_2O とをメタノール中で強振し、生成する AgI および未反応物を濾過して除き、濾過したメタノール溶液をドライヤーで蒸発乾固すると粗製の CH_3HgOH が得られる。これに最小量のメタノールを加えると、 CH_3HgOH が析出する^{5,6)}。この操作を2回繰返して精製した。かくして得た CH_3HgOH (m.p. $102\sim 3^\circ$) の約 1g を少量のメタノールに溶解した後、濾過し、このメタノール溶液に 6N- H_2SO_4 の計算量を滴下しながら揺動していると光沢のある白色の結晶性物質

が析出した。これを適量のメタノールで数回洗滌して、殆んど純粋なアルキル水銀化合物特有の匂いがある鱗片状結晶を得た。

本物質の収率 97.3% (1.1g)・m.p. 245° 以上で分解。元素分析値：炭素 4.66%, 水素 1.20%, 水銀 74.03% は $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{SO}_4$ の理論値：炭素 4.56%, 水素 1.14%, 水銀 76.04% と殆んど一致する。また組成元素分析で硫酸陽性を示した。なお本実験で炭素および水素の分析は本学薬学部で行なわれ、水銀の定量はキレート滴定法⁷⁾(逆滴定法)により当教室で行なった。

赤外吸収スペクトルは本学薬学部で測定された。第 1 図に示すように、 $1090\text{-}1\text{cm}$ と $1106\text{-}1\text{cm}$ に強い吸収と、 $668\text{-}1\text{cm}$ に弱い吸収がある。これらは硫酸塩^{8,9)} (SO_4^{2-}) に由来する吸収である。また SO_4^{2-} による強い吸収のため shoulder として現われているが、 $1164\text{-}1\text{cm}$ と $796\text{-}1\text{cm}$ の吸収は $\text{CH}_3\text{(-Hg)}$ に由来する特性吸収¹⁾とみられる。以上の元素分析の結果および赤外吸収より得られた物質は $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{SO}_4$ と同定された。

 $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{SO}_4$ の化学的性状

$(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{SO}_4$ に水に易溶で、その 1% 水溶液は酸性でチモールブルーに対して pH 2 を示す。メタノールおよびエタノールに難溶、エーテル、クロロホルムに不溶

第1図 $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{SO}_4$ の赤外吸収スペクトル

である。この水溶液に 6N-HCl または 10%-NaCl を滴加することによって生ずる白色沈澱は、いずれも CH_3HgCl であることを融点 (174°)、混融試験および赤外吸収より確認した。またこれを蒸留水および 0.09N- H_2SO_4 に溶解 (100ml 中水銀 100~200 μg を含む濃度) し、以上の水溶液および硫酸酸性溶液を水蒸気蒸溜すると水銀は溜出しない。これに対して 0.09N-HCl 溶液からは水蒸気蒸溜によって殆ど水銀が溜出する。以上のことから $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{SO}_4$ は水溶液中においてつぎの反応が成立する。

また水溶液に HCl または NaCl を添加するときつぎの如く反応し、 CH_3HgCl を生成する。

上述のように $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{SO}_4$ が水溶性で、有機溶媒に溶けず、水蒸気蒸溜で溜出しないためこれを含む水溶液または硫酸酸性の溶液より抽出することが困難である。水銀を触媒として用いるアセトアルデヒド設備において、水俣工場の場合 CH_3CHO より水和反応により CH_3CHO を合成するに際し、触媒として HgO を H_2SO_4 にと化したもの、さらに第一および第二鉄塩や MnO_2 を用いている。これらの触媒と CH_3CHO との混液にさらに塩素イオンが加わることによって CH_3HgCl が生成されることが実験的に証明¹⁰⁾される。この反応において $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{SO}_4$ が生成され、ついでこれが塩化物と反応して CH_3HgCl ができるか、あるいは他の反応機序によって CH_3HgCl が生成されるかという問題が残されるが、この点については本研究第8報¹⁰⁾において論ずる。

む す び

CH_3HgOH と H_2SO_4 との反応より $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{SO}_4$ を合成し、これを元素分析および赤外吸収より同定した。

本物質は 245°C で分解し、水に易溶、有機溶媒に難溶または不溶であり、その水溶液または硫酸溶液中より水蒸気蒸溜で溜出しない。この溶液中に塩化物が存在するとき CH_3HgCl に変化する。

文 献

- 1) 入鹿山且朗, 他: 水俣湾魚介中の有機水銀とその有毒化機転に関する研究, 第5報, アルキル水銀化合物の赤外線吸収スペクトル, 日本衛生学雑誌, 19(4); 238, 1964
- 2) 入鹿山且朗, 他: 水俣湾魚介中の有機水銀とその有毒化機転に関する研究, 第6報, 水俣湾魚介中の有機水銀の性状と水俣病原物質に対する考察, 日本衛生学雑誌, 19(4); 246, 1964
- 3) Rochow, D. G., Hurd, D. T. and Lewis, R. N.: The Chemistry of Organometallic Compounds, New York. John Wiley and Sons, Inc. 117, 1957
- 4) Sneed, M. C. and Maynard, J. L.: The preparation of methylmercuric acetate and isolation of methylmercuric hydroxide, J. Am. Chem. Soc., 44; 2942, 1922
- 5) 近藤孝子: 水俣病原物質の有毒化の経路とくに水俣酢酸工場水銀滓中の有機水銀と水俣産貝中の有機水銀, 熊本医学会誌, 38(5); 353, 1963
- 6) Maynard, J. L. and Howard, H. C.: An Electrolytic Method for Preparation of Mercury Dimethyl, J. Chem. Soc., 123; 960, 1923
- 7) 上野景平: キレート滴定法, 南江堂, 270, 1964
- 8) Bellamy, L. J.: The Infra-red Spectra of Complex Molecules, 344, 2nd. Ed., 1958
- 9) Miller, F. A. and Wilkins, C. H.: Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions, Anal. Chem., 24; 1251, 1952
- 10) 入鹿山且朗, 藤木素土, 田島静子: 水俣湾魚介中の有機水銀とその有毒化機転に関する研究, 第8報 アセトアルデヒド生成施設内におけるメチル水銀化合物の生成機構, 本誌発表予定

(受付 1966年6月25日)