

微量元素の触媒作用に関する研究 (第14報)

無機及び有機化合物の触媒作用に就いて

中央温泉研究所 服部安蔵

(昭和43年12月1日受理)

Untersuchungen über die Katalytische Wirkung von Spurelementen 14. Mitteilung

Über die Katalytische Wirkung von Anorganischen sowie
Organischen Kobalt-Verbindungen bzw. solche für
die medizinische Anwendung

Yasuzo HATORI

Heisse Quelle Forschungszentrum

Da es in Japan sehr wenig Naturquellen gibt, die Kobalt enthalten, wurde angeregt, Kobalt Verbindung eventuell künstlich dem Quellwasser hinzuzufügen. Im Hinblick auf diese Anregung haben wir Kobaltsalze von anorganischen sowie organischen Säuren experimentell hergestellt und ihre katalytischen Wirkungen und Beständigkeit untersucht. Im folgenden werden die Untersuchungsergebnisse mitgeteilt.

1. Um den Mechanismus der Phenolphthalin-Reaktion zu erklären, haben wir bei der Untersuchung statt der gebräuchlichen Essigsäure Natrium Aceticum angewandt. Es kam dabei gar nicht zur Färbung. Mit Formaldehyd sowie Acetaldehyd kam es jedoch zur Färbung, obwohl die Farbe nicht so deutlich wie bei Essigsäure war. Daraus ist zu

schließen, daß die Doppelbindung in der Aldehyd-Gruppe $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{=O}$ und Carboxyl-Gruppe $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{—OH}$ dissoziiert in die Struktur $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{—O—}$ ähnlich wie die Struktur O=O in die Form —O—O— dissoziiert und im Anfangsstadium der Reaktion bewirkt das eine Stimulation wie ein Detonator.

2. Wir haben verschiedene Kobaltsalze von Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Kohlensäure, Bicarbonsäure, Hydroxyl bzw. Borsäure experimentell hergestellt und ihre katalytischen Wirkungen miteinander verglichen.

Der katalytische Wert, der für den Normalwert gehalten wird, betrug 10^{-2} ppm beim Oxydase-Wert und 10^{-3} ppm beim Peroxydase-Wert. Diese Werte waren gemeinsam sowohl bei den organischen als auch bei den anorganischen Säuren. Die Werte, die über diesen Normalwerten liegen, wurden als abnormaler Wert angenommen.

In Bezug auf die Kobaltsalze die abnormen Wert zeigten, waren sowohl die Molekulargewichtsladung als auch die elektrolytische Dissoziation der mit Kobalt bindenden Säuren gering.

3. Kobaltsalze von verschiedenen Säuren, u.zw. von aliphatischen Säuren Ameisensäure, Essigsäure, Glykolsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Glyoxalsäure, Weinsäure bzw. von aromatischen Säuren Benzoesäure, Salicylsäure, o-, m- bzw. p-Phthalsäure, Protocatechinsäure sowie Gallussäure wurden experimentell hergestellt und ihre katalytische Wirkung und Beständigkeit wurden verglichen.

4. Aus den Ergebnissen der oben erwähnten Untersuchungen konnten wir feststellen, daß auch bei den organischen Kobaltsalzen ebenso wie bei den anorganischen Kobaltsalzen die Molekulargewichtsladung, pH sowie die Reduktionsfähigkeit (0, 1 N Chameleonlösung Verbrauchsmenge) auf ihre katalytische Wirkung bedeutenden Einfluß ausüben. Wir haben dann die Verbindungen nach diesen drei Faktoren beurteilt und mit der Zahl dargestellt. Dabei war 10 die höchste Zahl. Bei den Säuren, die abnormen Wert zeigten, betrug sie über 5 und bei den Säuren, die normalen Wert zeigten, blieb sie unter 3.

Es ist daraus zu schließen, daß die katalytische Fähigkeit im allgemeinen zu dieser gewonnenen Zahl parallel läuft, und daß diese drei Faktoren Hauptursache der katalytischen Wirkung sind.

5. Die Beständigkeit von Kobaltsalzen der anorganischen bzw. organischen Säuren bei Erwärmung und Stehenlassen wurde untersucht. Während die Salze der starken Mineralsäuren in der Regel unbeständig bei Erwärmung waren, waren sie von Borsäure bzw. Phosphorsäure oder Hydroxyd verhältnismäßig beständig. Beim Stehenlassen waren Kobaltsalze von Salzsäure oder Borsäure auch nach 24 Stunden gar nicht verändert. Bei Carbonat bzw. Bicarbonat war die katalytische Wirkung leicht herabgesetzt. Bei Sulfat, Nitrat, Phosphat bzw. Hydroxyd waren die Herabsetzung wesentlich. Bei aliphatischen Verbindungen waren Glycolat bzw. Maleat sowohl bei Erwärmung als auch beim Stehenlassen beständig und die Kobaltsalze von Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Fumarsäure relativ unbeständig bei Erwärmung. Die Salze von Bernsteinsäure bzw. Glyoxalsäure veränderten sich bei Temperatur bis 50-70°C nicht.

Beim Stehenlassen waren einerseits die Salze von Bernsteinsäure, Maleinsäure, Glyoxalsäure bzw. Glykolsäure beständig, andererseits war die katalytische Wirkung bei den Salzen von Essigsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Fumarsäure bzw. Weinsäure etwas herabgesetzt und die von Ameisensäure am unbeständigsten. Kobaltsalze von aromatischen Säuren, mit einigen Ausnahmen, waren im allgemeinen sowohl bei Erwärmung als auch beim Stehenlassen beständig.

6. Es wurde festgestellt, daß die katalytische Wirkung dieser Verbindungen von der Stelle der Substitutionsgruppe bei Isomeren der organischen Verbindungen wie cis, trans, ortho, meta oder para, ganz unabhängig ist.

緒 言

前報¹⁾ でコバルトは強い O, P 値を有し放置するも安定に保たれることを認めたが, 天然泉中には, その含量極めて少なく, 温泉療法では人為的に添加して用うるよりほかないので無機或は有機化合物との関連性を比較した.

1. フタリン反応機構に就て

本反応は 1903 年 Kastle,²⁾ Meyer³⁾ によって H₂O₂ の存在下血液の鑑識のために創案されたもので, 1909 年 Deleard,⁴⁾ Slowzow⁵⁾ は現行法に改め, 1911 年 Rivat⁶⁾ はオキシヘモグロビン等の触媒作用の測定に応用し, 1915 年 Boas⁷⁾ は糞便の純アルコール浸液に約同量のアルコール共存下紅色輪帯をつくらせ微量の血液の検出に成功した.

川上等⁸⁾ はフタリン反応に関し別府温泉の 43 の検水に就いて Fe, Cu, Mn の呈色を検し本反応には Mn が最も密接に関与することを報告した.

太秦, 赤岩等⁹⁾ は本反応の Cu 量と呈色の強さに対しフェーノールレッド指示薬標準系列 pH 7.6 を標準とし強度を-, (+), +, ++, +++ の 5 段階に分け表示の結果 75 r/5 ml は+, 400 r/5 ml は +++ を示し Cu 量と呈色の強度は比例したが, 酢酸を加えないフタリン試薬と H₂O₂ 液だけでは Pb, Fe, Zn および Pb+Fe+Zn+Mn は陰性に止るが, Mn は

100 r/5ml で陽性 (+) を示した。この (+) はイオンがフタリンの空気酸化触媒として若干作用した疑いを示したものである。登別温泉に就て行なった成績ではその呈色度が Cu 量に比例した。老化吸着現象の試験では銅イオンは Fe 及び Al の水酸化物の沈殿、器壁その他の物質による吸着によって減退するであろうと指摘した。

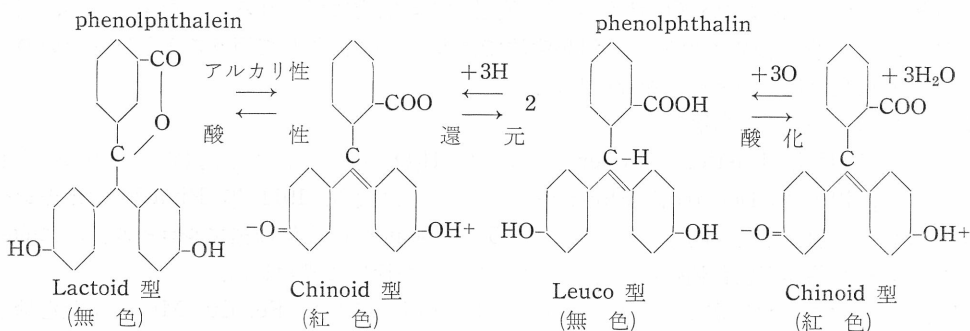
さらにフタリン試薬中の酢酸が反応機構に及ぼす関係の究明を企図しカルボオキシ基がラクトン化を促進し、Mn は触媒として作用しフェノールフタリンの空気酸化を容易ならしめるものと認め酢酸以外の有機酸に属する蔞酸、クエン酸、モノクロル酢酸、スルホサリチル酸、酒石酸等を用いて試験したがいずれも酢酸と同様に陽性を示したので、酢酸の添加は呈色度を強めることを認めたが触媒のない場合に呈色する事実に疑惑を感じ鳴子および鹿部の 2 温泉に就て実験し酢酸を加えない場合は呈色度は Cu 量に比例するが、これを加えた場合は Mn 量に比例することからフタリン反応は必しも温泉水特有の反応とは認め難く、かつ経験に頼ることが多いため、概測の尺度たるに足り Mn あるいは Cu というように予め条件を決めて用いることが大切であると述べた。

以上は太秦博士等の報告の大意であるが本法は本来血液の鑑識試薬であり Rivat のオキシヘモグロビンの定量から次第に Cu の定性、定量にまで応用されるに至ったが、著者は Rivat の血液標準液を CuSO_4 液にかえ試薬感度を一定に保ち盲験の呈色と比較し呈色の有無により稀釈倍率を決め、±, +, ++... 等の表示を用いたが本報では紙面の節約上最終倍率だけを記載した。

太秦博士等の疑惑とされた触媒成分のない場合の呈色は試験法中に述べたように試液中に白金線を投じて呈色することがあるので管壁流下等の空気との接触酸化を可及的避けることが必要でこれ等の支障は適確な操作上の注意を守れば盲験で発色することはない。

著者は既に実験完了後に本文献を読む機会を得て有機酸が触媒機構の究明に密接な関係をもつことが偶然にも同じ見解に達したもので 10 余年前にこの事実に着目されたことは非常に卓見と思う。

前記の疑義に対し著者の見解を述べる。まづ本反応の機構を示せば次の如くである。



以上のように p-作用の場合は H_2O_2 液を用いるが O-作用の場合は酢酸を用いるだけでイオン状の酸素は自体から発しななければならない、その発色は酢酸とフタリンアルカリ性液との接界面に生ずるので酢酸は単に酸性として関与するものではなく、その化学反応に対して理論的説明を必要とするのでこの関係の究明の必要上次の実験を行なった。

塩化コバルト 1000 ppm 液を稀釈し、これに酢酸ナトリウム液またはホルムアルデヒドあるいはアセトアルデヒド液を加え、従来の酢酸法と比較し次の成績を得た。

第 1 表

供 試 料	CH ₃ COOH		CH ₃ COONa		HCHO		CH ₃ CHO	
	O 値	P 値	O 値	P 値	O 値	P 値	O 値	P 値
(ppm)	10 ⁻²	10 ⁻³	—	—	—	I	I	10 ⁻¹

前表を看るに酢酸法は最も鋭敏であるが、酢酸ナトリウム液は 1000 ppm 液でも全く呈色せず、ホルムアルデヒド液は O 値は 1000 ppm 液では発色しないが P 値は 1 ppm 液で発色し、アセトアルデヒド液は O 値は 1 ppm 液、P 値は 10⁻¹ ppm で発色した、この事実は酢酸は 0.1 N 液の電離度は 0.013 であるが、その Na 塩は同じく 0.1 N 液で 0.79 という

ように強いことと、これ等の化合物は、いずれもその構造中にカルボニル基 $\begin{array}{c} | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \end{array}$ を有し触媒液中では $\begin{array}{c} | \\ \text{C}-\text{O}- \\ | \end{array}$ に解離すること、Na 塩の場合は、この解離が困難であること等が想像される。

本来触媒作用は分子状の酸素 $\text{O}=\text{O}$ をイオン状の酸素 $\text{O}-\text{O}-$ に解離する作用であるが $\begin{array}{c} | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \end{array}$ の場合も $\text{O}=\text{O}$ の場合と同様に $\begin{array}{c} | \\ \text{C}-\text{O}- \\ | \end{array}$ の作用が起こる、このような作用は有機酸 $\begin{array}{c} \text{C} \\ || \\ \text{O}-\text{OH} \end{array}$ 全般のカルボキシル基 $\begin{array}{c} \text{C} \\ || \\ \text{O}-\text{OH} \end{array}$ に対しても考えられるので酢酸の添加は特に O-作用の場合は試液自体が開裂して 拾も起爆剤のように反応の初期に 1 種の刺激を与うる役目を果しているのではあるまいか。ともかくこのような 2 重結合を有することは無機化合物に就ても、ある意味では共通で、また Na のような強いイオンが弱酸に結合すると電離度を著るしく高めることは触媒能を弱めると共に反応機構に密接な関係を与えるものと思う。

2. 無機コバルト化合物の触媒作用

有機コバルト化合物の触媒作用究明に関連し無機性コバルト化合物の触媒作用吟味の必要上次の実験を行なった。

a 実 施 方 法

CoSO₄, CoCl₂, CoCO₃, 2CoCO₃·3Co(OH)₂ は市販の特級品に就き、その他は試験着手直前自製した。Co(OH)₂ あるいは CoCO₃ に計算量より僅に過剰の各無機酸を加え液相等の外観。pH の変化により判断し Co(HCO₃)₂ は CoCO₃ 液に CO₂ ガスを氷冷下で飽和した、Co(H₂BO₃)₂ のように弱酸との結合は、いったん水酸化コバルトとして作用させた、有機コバルト化合物の調製も概ねこの方法に準じた。調製直後の 1000 ppm 液は pH 5.0-6.0 の間にあり、その稀釈液は pH 7.0 であった。

b 試 験 成 績

第 2 表中触媒作用に直接関係する負荷分子量および電離度を付記した。

第 2 表

No.	供 試 科	構 造 式	負荷 分子量	0.1N 液 電離度	触 媒 値	
					O 値	P 値
1	硫酸コバルト CoSO_4		96	0.61	10^{-2}	10^{-3}
2	塩化コバルト CoCl_2		70	0.92	10^{-2}	10^{-3}
3	硝酸コバルト $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$		124	0.92	10^{-2}	10^{-3}
4	磷酸コバルト $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$		190	0.27	10^{-2}	10^{-6}
5	炭酸コバルト CoCO_3		60	0.017	10^{-4}	10^{-20}
6	ヒドロ炭酸コバルト $\text{Co}(\text{HCO}_3)_2$		122		10^{-5}	10^{-17}
7	水酸化コバルト $\text{Co}(\text{OH})_2$		34		10^{-4}	10^{-10}
8	ホウ酸コバルト $\text{Co}(\text{H}_2\text{BO}_3)_2$		63	0.0001	10^{-3}	10^{-8}
9	塩基性炭酸コバルト $2\text{CoCO}_3 + 3\text{Co}(\text{OH})_2$				10^{-9}	10^{-20}

(注) 磷酸コバルトはそのカルシウム塩同様水に溶けるのは第 1 塩で自然界では多くは第 1 塩として存するので $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ として扱った $\text{Co}(\text{H}_2\text{BO}_3)_2$ も同様である。

硫酸、塩酸、硝酸塩は共に O 値は 10^{-2} 、P 値は 10^{-3} で、これを仮りに常値とみれば磷酸、炭酸、ヒドロ炭酸、水酸、ホウ酸塩は、いずれもこれより遙に強く異常値とみるべきである。なお P 値 10^{-3} の数値はこれ迄 CuSO_4 液でみられたこの種触媒性金属の最高値である。いま両群の相違点中異常値に関し共通と認められるものは電離度が低いこと、負荷分子量が小さいこと、その多くは構造中に酸素の 2 重結合を有することである。即ち常値を示すものは、いずれも電離度大で例えば塩化コバルトは負荷分子量比較的小であるが、電離度は著るしく大である。また異常値を示した磷酸コバルトは負荷分子量大であるが、電離度は小である。このような場合両者は必ず +、- の相殺関係がある異常値中最大の O、P 値を示した炭酸系コ

バルト塩は負荷分子量も電離度も最低値を示しヒドロ炭酸塩は炭酸塩につぎ、水酸塩は多くのこの種金属にみられるようにアルカリ性では水酸化物として直接触媒性を發揮することは先人によって説明済みであり、 CoCl_2 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ もアルカリ性フタリン液中では $\text{Co}(\text{OH})_2$ に変化するものとみてよく、この際負荷分子量最小なる点も軽視できない、このように観察すると無機化合物では、負荷分子量と電離度が触媒作用の主因たることは否定できない。

3. 有機コバルト化合物の触媒作用

a. 実施方法

コバルトの有機化合物の調製は前記無機化合物同様 Co として 1000 ppm に相当する CoCO_3 量を秤取し、それに計算量より僅に過剰の当該酸を加え、 30° 以下の低温で温め pH, 変色, 溶解度 (1000 ppm CoCO_3 液は著量の橙褐色不溶物を沈澱するが有機酸を加えると多くは pH 5.0-6.0 で溶解しかつコバルト塩は結合する酸によって夫々独特の桃一紫一青色系の色彩を呈して溶ける) 等から当該コバルト塩の化成の徴とした。なお弱酸では CoCO_3 に計算量の NaOH を加え、いったん水酸化物としてから結合せしめた。化成時の溶液は pH 5.0-6.0 の間にあり無機塩同様これを稀釈すると pH 7.0 となった。

b. 供試検体

脂肪族化合物

一塩基性酸 義酸, 酢酸, グリコール酸,

二塩基性酸 蔞酸, マロン酸, コハク酸,

不飽和二塩基性酸, マレイン酸, フマル酸,

アルデヒド酸, グリオキシル酸 (グリオキザル酸)

多塩基性オキシ酸, 酒石酸,

芳香族化合物 安息香酸, サリチル酸, o, m, p-フタル酸, プロトカテキユ酸, 没食子酸

c. 試験成績

第3, 4表を見るに脂肪族化合物は無機化合物同様常値とみるべきものは O 値 10^{-2} , P 値 10^{-5} でコハク酸, グリコール酸, グリオキザル酸のコバルト塩は、これに属し、他は異常値を示した。その原因は無機塩同様負荷分子量, 結合酸の強さを支配する電離度 (pH), 酸化還元に関するカメレオン液消費量等の3因子と認められる、試みにこれを明かにするために指標として、この3項目をとりあげ (a) 負荷分子量は 120-200 を (1点), 111-119 を (2点), 0-110 を (3点) (b) 電離度は pH 2.6 台以下を (1点), pH 2.7 台を (2点), pH 2.8 台を (3点), pH 2.9 台以上を (4点), (c) 0.1 N カメレオン液消費量は 1-19 cc を (1点), 20-24 cc を (2点), 25 cc 以上を (3点) として満点を 10点 として加算し第5表の成績を得た。

第5表の評点値をみるに、常値を示すものは、いづれも評点値 3 点に止り、異常値を示すものは 5 点以上で最高の酢酸を始め次位のマレイン酸, フマル酸の各塩はすべて 6 点を示したが、ただ酒石酸, 義酸, 蔞酸の各塩だけは O, P 値は比較的大であるが、5 点に止まったのは異例である。概して触媒能は評点値に比例し 3 因子は触媒作用の主因をなすものと認められる。

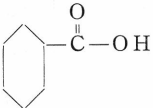
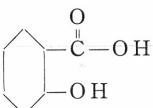
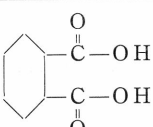
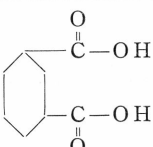
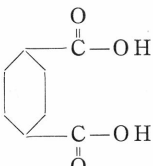
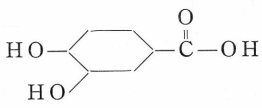
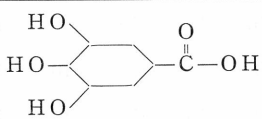
第 3 表

(1) 脂肪酸化合体

No.	供 試 品	結 合 酸 の 構 造	負 荷 分子 量 (酸の分子 量)	0.1 N 液 に対 する		触 媒 値	
				PH (電 離 度)	0.1N カメ レオン液消 費量(cc)	O 値	P 値
1	義酸コバルト Co(HCOO) ₂	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	90.038 (46.027)	2.2	1.2	10 ⁻⁵	10 ⁻⁷
2	酢酸コバルト Co(CH ₃ COO) ₂	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	118.084 (60.054)	3.0 (0.013)	0.6	10 ^{-8?}	10 ⁻¹⁷
3	ゲリコール酸コバルト Co(CH ₂ OHCOO) ₂	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	150.092 (76.054)	2.0	1.2	10 ⁻²	10 ⁻³
4	蔞酸コバルト Co(COO) ₂	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{C}-\text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	88.032 (90.038)	1.6	10	10 ⁻⁴	10 ⁻⁶
5	マロン酸コバルト CoCH ₂ (COO) ₂	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{C}-\text{OH} \\ \searrow \text{C}-\text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \end{array}$	102.044 (104.06)	1.8	2.2	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵
6	コハク酸コバルト Co(CH ₂ COO) ₂	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \parallel \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array}$	116.074 (118.09)	2.6	0.1	10 ⁻²	10 ⁻³
7	マレイン酸コバルト Co(CHCOO) ₂	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \parallel \quad \text{(Cis 型)} \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	114.064 (116.08)	1.8	47.2	10 ⁻³	10 ⁻⁴
8	フマル酸コバルト Co(CHCOO) ₂	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{(trans 型)} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{C}-\text{C} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	114.064 (116.08)	2.0	28.2	10 ⁻³	10 ⁻⁴
9	グリオキザル酸コバルト [(OH) ₂ CH · COO] ₂ Co	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{O} \\ \quad \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	180.156 (92.054)	1.8	19	—	10 ⁻³
10	酒石酸コバルト Co(CHOHCOO) ₂	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{O} \\ \quad \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \parallel \\ \text{OH} \quad \text{O} \end{array}$	148.076 (150.092)	2.2	29	10 ⁻³	10 ⁻⁷

(注) グリオキザル酸はグリオキシル酸 CHOCO₂H を用いたが水溶液ではグリオキザル酸 CH(OH)₂COOH となる

第 4 表

No.	供 試 品	結 合 酸 の 構 造	負荷分子量	触 媒 値	
				O 値	P 値
1	安息香酸コバルト $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$		242	10^{-2}	10^{-3}
2	サリチル酸コバルト $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO})_2$		276	10^{-2}	10^{-3}
3	o-フタル酸コバルト $\text{CoC}_6\text{H}_4(\text{COO})_2$		164	10^{-2}	10^{-3}
4	m-フタル酸コバルト $\text{CoC}_6\text{H}_4(\text{COO})_2$		164	10^{-2}	10^{-3}
5	p-フタル酸コバルト $\text{CoC}_6\text{H}_4(\text{COO})_2$		164	10^{-2}	10^{-3}
6	プロトカテキュ酸コバルト $\text{Co}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{COO}]_2$		306	10^{-2}	10^{-3}
7	没食子酸コバルト $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{COO}]_2\text{CO}$		338	10^{-2}	10^{-3}

芳香族化合物では、全部常値を示したことは負荷分子量いづれも過大なることとベンゾール核の特殊結合力によるものであろう。脂肪族化合物ではマレイン酸とフマル酸は cis と trans 型の異性体であるが芳香族化合物のフタル酸の o, m, p 体同様触媒値には影響を与えなかったが、マレイン酸塩は加熱に安定であるがフマル酸塩は不安定なる点は目につく。

第 5 表

No.	供 試 品 (脂 肪 族 化 合 体)	評 点				No.	供 試 品	評 点			
		a	b	c	計			a	b	c	計
1	義酸コバルト	3	1	1	5	6	コハク酸コバルト	2	1	0	3
2	酢酸コバルト	2	4	0	6	7	マレイン酸コバルト	2	1	3	6
3	グリコール酸コバルト	1	1	1	3	8	フマル酸コバルト	2	1	3	6
4	蓚酸コバルト	3	1	1	5	9	グリオキザル酸コバルト	1	1	1	3
5	マロン酸コバルト	3	1	1	5	10	酒石酸コバルト	1	1	3	5

4. 加 熱、放 置 試 験

コバルトの無機及び有機塩に就き加熱及び放置の場合の触媒能に対する影響を検した。その方法及び成績は次の如くである。

(a) 実 施 方 法

1000 ppm 液を 30°, 50°, 70°, 100° まで速に加熱し急冷したものと 24 時間放置後に試験した。

(b) 試 験 成 績

第 6 表 (無機コバルト化合物)

No.	供 試 品	溶解直後		30°		50°		70°		100°		24 時間後	
		O 値	P 値	O 値	P 値	O 値	P 値	O 値	P 値	O 値	P 値	O 値	P 値
1	硫酸コバルト	10 ^{-2?}	10 ^{-3?}	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻¹	10 ^{-2?}	10 ⁻¹	10 ^{-2?}	10 ^{-1?}	10 ^{-2?}	10 ^{-1?}	10 ^{-2?}
2	塩化コバルト	10 ^{-2?}	10 ^{-3?}	10 ^{-2?}	10 ⁻²	10 ^{-2?}	10 ⁻²	01 ^{-2?}	10 ⁻²	10 ^{-2?}	10 ⁻²	10 ^{-2?}	10 ^{-3?}
3	硝酸コバルト	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ^{-1?}	10 ⁻¹	10 ^{-1?}	10 ⁻¹	10 ^{-1?}	10 ^{-1?}	10 ⁻¹	10 ⁻¹
4	磷酸コバルト	10 ⁻²	10 ⁻⁶	10 ⁻²	10 ⁻⁵	10 ⁻²	10 ⁻⁴	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻³	1	10 ⁻¹
5	炭酸コバルト	10 ⁻⁴	10 ⁻²⁰	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	10 ⁻¹	10 ⁻⁴	10 ⁻¹	10 ⁻¹	1	10 ⁻¹	10 ⁻³	10 ⁻¹⁶
6	ヒドロ炭酸コバルト	10 ⁻⁵	10 ⁻¹⁷	10 ⁻²	10 ⁻⁶	10 ⁻²	10 ⁻²	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻⁴	10 ⁻¹⁶
7	水酸化コバルト	10 ⁻⁴	10 ⁻¹⁰	10 ⁻⁴	10 ⁻⁷	10 ⁻⁴	10 ⁻⁶	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻²	10 ⁻⁴	1	10 ⁻⁶
8	ホウ酸コバルト	10 ⁻³	10 ⁻⁸	10 ⁻³	10 ^{-8?}	10 ⁻²	10 ^{-8?}	10 ⁻²	10 ^{-7?}	10 ⁻²	10 ⁻⁷	10 ⁻³	10 ⁻⁸
9	塩基性炭酸コバルト	10 ⁻⁹	10 ⁻²⁰	10 ⁻¹	10 ⁻³	10 ⁻¹	10 ^{-3?}	10 ^{-1?}	10 ^{-1?}	1	10 ^{-1?}	10 ⁻³	10 ⁻⁴

第 7 表

有機コバルト化合物
(1) 脂肪族化合物

No.	供 試 品	溶解直後		30°		50°		70°		100°		24 時間後	
		O 値	P 値	O 値	P 値	O 値	P 値	O 値	P 値	O 値	P 値	O 値	P 値
1	義酸コバルト	10 ⁻⁵	10 ⁻⁷	1	10 ⁻⁵	1	10 ⁻⁵	1	10 ⁻⁴	1	10 ⁻³	10 ⁻¹	10 ⁻¹
2	酢酸コバルト	10 ⁻⁸	10 ⁻¹⁷	10 ⁻³	10 ⁻⁷	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻¹	10 ⁻¹	1	10 ⁻¹	10 ⁻⁸	10 ⁻¹⁶
3	グリコール酸コバルト	10 ^{-2?}	10 ⁻³	10 ^{-2?}	10 ^{-3?}	10 ^{-2?}	10 ^{-3?}	10 ^{-2?}	10 ^{-3?}	10 ^{-2?}	10 ⁻²	10 ^{-2?}	10 ^{-3?}
4	蓊酸コバルト	10 ⁻⁴	10 ⁻⁶	10 ⁻⁴	10 ⁻⁶	10 ⁻²	10 ⁻⁴	10 ^{-1?}	10 ⁻²	10 ^{-1?}	10 ^{-2?}	10 ^{-2?}	10 ⁻⁴
5	マロン酸コバルト	10 ^{-4?}	10 ^{-5?}	10 ^{-2?}	10 ^{-3?}	10 ^{-2?}	10 ^{-3?}	10 ^{-2?}	10 ^{-3?}	10 ^{-2?}	10 ^{-3?}	10 ^{-2?}	10 ^{-3?}
6	コハク酸コバルト	10 ⁻²	10 ^{-3?}	10 ⁻²	10 ^{-3?}	10 ^{-2?}	10 ^{-3?}	10 ^{-2?}	10 ^{-3?}	10 ^{-1?}	10 ⁻²	10 ^{-2?}	10 ⁻³
7	マレイン酸コバルト	10 ⁻²	10 ^{-4?}	10 ^{-2?}	10 ^{-4?}	10 ^{-2?}	10 ^{-4?}	10 ^{-2?}	10 ^{-4?}	10 ^{-2?}	10 ⁻⁴	10 ⁻²	10 ⁻⁴
8	フマル酸コバルト	10 ^{-3?}	10 ^{-4?}	10 ^{-1?}	10 ^{-4?}	10 ^{-1?}	10 ⁻²	10 ^{-1?}	10 ⁻²	10 ^{-1?}	10 ⁻²	10 ^{-2?}	10 ^{-4?}
9	グリオキザル酸コバルト	—	10 ⁻³	—	10 ^{-3?}	—	10 ^{-3?}	—	10 ^{-2?}	—	10 ^{-2?}	—	10 ^{-3?}
10	酒石酸コバルト	10 ^{-3?}	10 ^{-7?}	10 ^{-3?}	10 ⁻⁷	10 ^{-3?}	10 ^{-7?}	10 ^{-2?}	10 ^{-6?}	10 ^{-2?}	10 ⁻⁶	10 ⁻²	10 ⁻⁷

(注) ホウ酸コバルトは水に極めて難溶性で 100 ppm 液でも静置すると相当著量の帯桃白色の沈殿を析出するこの均等混濁液を取り希釈して試験に供した。

第 8 表

(2) 芳香族化合物

No.	供 試 品	溶解直後		30°		50°		70°		100°		24 時間後	
		O 値	P 値	O 値	P 値	O 値	P 値	O 値	P 値	O 値	P 値	O 値	P 値
1	安息香酸コバルト	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻²	10 ⁻²	10 ⁻²	10 ⁻²	10 ⁻²	10 ^{-2?}	10 ^{-2?}	10 ^{-2?}	10 ^{-2?}
2	サリチル酸コバルト	10 ^{-2?}	10 ^{-3?}	10 ^{-2?}	10 ^{-3?}	10 ^{-2?}	10 ^{-3?}	10 ^{-2?}	10 ^{-3?}	10 ^{-2?}	10 ^{-2?}	10 ^{-2?}	10 ^{-3?}
3	o-フタル酸コバルト	10 ⁻²	10 ^{-3?}	10 ^{-2?}	10 ^{-3?}	10 ⁻²	10 ^{-3?}	10 ^{-2?}	10 ^{-3?}	10 ^{-2?}	10 ^{-3?}	10 ^{-2?}	10 ⁻³
4	m-フタル酸コバルト	10 ^{-2?}	10 ^{-3?}	10 ^{-2?}	10 ^{-3?}	10 ^{-2?}	10 ^{-3?}	10 ^{-2?}	10 ^{-3?}	10 ^{-2?}	10 ^{-3?}	10 ^{-2?}	10 ⁻³
5	p-フタル酸コバルト	10 ^{-2?}	10 ^{-3?}	10 ^{-2?}	10 ^{-3?}	10 ^{-2?}	10 ^{-3?}	10 ^{-2?}	10 ^{-3?}	10 ^{-2?}	10 ^{-3?}	10 ^{-2?}	10 ⁻³
6	プロトカテキユ酸コバルト	10 ^{-2?}	10 ^{-3?}	10 ^{-2?}	10 ^{-3?}	10 ^{-2?}	10 ^{-3?}	10 ^{-2?}	10 ^{-3?}	10 ^{-2?}	10 ⁻³	10 ^{-2?}	10 ⁻²
7	没食子酸コバルト	10 ^{-2?}	10 ^{-3?}	10 ^{-2?}	10 ^{-3?}	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ^{-2?}	10 ^{-2?}

前表をみるに無機酸のコバルト塩中硫酸塩及び塩化物は加熱により緩徐に触媒能を減弱した、また硝酸塩は 30° の加熱でやや著しい減退を示したが、その後 100° 迄の加熱では変化しなかった。ホウ酸塩は加熱に対してP値は比較的強く 70° 以上の加熱で僅に低下するに過ぎなかった。これに反し炭酸及び塩基性炭酸塩は 30° の加熱で既に著しい減弱を示し、その後は加熱とほぼ比例して低減を示した、炭酸系化合物のように触媒能の強いものは分子内の結合力微弱で熱に対する安定性を欠くものと認められる。燐酸及び水酸塩は、これに較べ遙に安定であった。

24時間放置の場合全く変化しないものは塩化物とホウ酸塩で、やや減弱するものは炭酸塩とヒドロ炭酸塩、著しく減弱するものは硫酸、硝酸、燐酸、水酸、塩基性炭酸の各塩であった。

次に加熱の場合脂肪族コバルト化合物では著しい影響を認められないものはグリコール酸及びマレイン酸塩で 30° で変化するものは義酸、酢酸、蓚酸、マロン酸及びフマル酸の各塩で加熱に比較的強く 70° 迄耐ゆるものはコハク酸、マレイン酸、グリオキザル酸及びグリコール酸の各塩でやや減弱するものは酢酸、蓚酸、マロン酸、フマル酸、酒石酸の各塩で著しく減弱するものは義酸塩であった。

芳香族コバルト化合物では多少の例外はあるが一般にO, P値共加熱放置に対し極めて安定性が強いことは興味ある事実である。

以上の結果から全般的に判断して脂肪族より芳香族コバルト化合物となるにつれ触媒能は次第に減弱の傾向を示すが逆にその安定性を増すようになる。

要 旨

わが国にはコバルト含有天然泉は極めて少ないので人為的にこれを加えて利用する場合を考慮し、その無機酸及び有機酸の塩類を製し、これに就いて触媒能と、その安定性を試験した。その成績は次の如くである。

(1) フタリン反応の機構を調べるため従来常用の酢酸の代りに酢酸ナトリウムを用いたが全く呈色しなかった。しかしホルムアルデヒド、アセトアルデヒドは酢酸よりも弱いが発色した、これはアルデヒド基 $-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{O}$ とカルボオキシル基 $-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{OH}$ 中の2重結合が恰も $\text{O}=\text{O}$ が $-\text{O}-\text{O}-$ に解離して作用するように $-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{O}$ が $-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{O}-$ に解離して作用し反応の初期に起爆剤のような一種の刺激を与えるものと推論した。

(2) 硫酸、塩酸、硝酸、燐酸、炭酸、ヒドロ炭酸、水酸、ホウ酸等の各コバルト塩を製しその触媒作用を比較したが常値とみるべき触媒値はO値 10^{-2} 、P値 10^{-3} で、この数値は無機、有機塩に共通であった。この常値以上の高値を示すものを異常値と仮定すれば異常値を示すものはコバルトに結合する酸の負荷分子量、電離度共小さいことを認めた。

(3) 脂肪族酸類の義酸、酢酸、グリコール酸、蓚酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸、フマル酸、グリオキザル酸、酒石酸、芳香族酸類の安息香酸、サリチル酸、o, m, p フタル酸、プロドカテキュ酸、没食子酸の各コバルト塩を製し触媒作用とその安定性を比較した。

(4) 以上の成績から有機性コバルト塩は無機性コバルト塩同様負荷分子量、pH、還元力(カメレオン液消費量)が触媒作用に著しく影響することを認めた。そこで、これ等の3因子に評点を設け10点を満点とし判定したところが、異常値を示すものは5点以上、常値を示す

ものは3点以下でこの3因子は触媒機能の主因をなすことを認めた。

(5) 無機酸や有機酸のコバルト塩類の加熱、放置の際の安定性を試験の結果強鉍酸のコバルト塩類は一般に加熱に弱い、ホウ酸塩、燐酸塩及び水酸塩は比較的安定であった。放置の場合には24時間を経過するも塩酸及びホウ酸のコバルト塩は全く変化せず、炭酸及びヒドロ炭酸塩はやや減弱し、硫酸、硝酸、燐酸、水酸塩は著しく減弱した。脂肪族ではグリコール酸、マレイン酸塩は加熱、放置共安定で、義酸、酢酸、蔞酸、マロン酸、フマル酸塩は加熱に比較的弱く、コハク酸、グリオキザル酸は 50° - 70° まで変化しなかった、また放置により変化しないものはコハク酸、マレイン酸、グリオキザル酸、グリコール酸塩で、酢酸、蔞酸、マロン酸、フマル酸、酒石酸塩はやや減弱し、義酸は最も不安定であった。

芳香族酸類のコバルト塩では多少の例外はあるが、一般に加熱、放置に対して安定であった。

(6) 有機化合物の *cis*, *trans* 及び *ortho*, *meta*, *para* 等の異性体に属する置換基の位置の相違は触媒作用に全く無関係なることを認めた。

文 献

- 1) 日温気物医誌: **32**, 1, 昭 43.
- 2) Kastle: J. Biol. Chem., **12**, (1907).
- 3) Meyer: Münchner, med. Woch., 1492, (1903).
- 4) Deleard: Rübki, Wartsch., 641. (1909).
- 5) Slowzow: pharm., Ztg., 309, (1907).
- 6) Rivat: Merk's Bericht, 420, (1911).
- 7) Boas: Deutsche, med., Woch., 549, (1915).
- 8) 川上, 古賀, 梶原, 野崎: 日化誌, **79**, 1276, (1958).
- 9) 太素, 赤岩: 温泉科学, **10**, 92, (1959).