

熊本大学水俣病学術資料調査研究推進室

第5回セミナー

日本人は19世紀にロンドンで起きた有機水銀中毒症をいつ知り得たか

大学は地域社会を知で守るべき責任をどこまで有するか

平成25年2月27日(水)

熊本大学法文棟メディア演習室

入口 紀男

本セミナーの内容

1. 1906年『東京化学会誌』第27巻が刊行され、アセトアルデヒドの製造工程で有機水銀が副生することが国内で周知となる。
2. 遅くとも1927年までに『Chemical News』第12巻(1865)第13巻(1866)が国内の図書館に收藏され、メチル水銀が重篤な障害を起こすこと(聖バーソロミュー病院中毒事件)が国内で公知となる。
3. 1931年、ヘップ論文「有機水銀化合物並びに有機水銀中毒と金属水銀中毒の比較について」Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 第23巻(1887)が熊本医科大学に收藏され、メチル水銀が中枢神経系に重篤な障害を起こすこと(『聖バーソロミュー病院報告書』)を引用。

その後

1908年8月20日(木) 日本窒素肥料株式会社創立

1932年5月7日(土) 日本窒素アセトアルデヒド酢酸製造開始

以上を時系列的に検証する



Sir Edward Frankland (1825-1899)
メチル水銀中毒症の発見者 (1865年)



Saint Bartholomew's Hospital
(19世紀 ロンドン)

エドワード・フランクランド

聖バーソロミュー医科大学病院教授

1863年 メチル水銀の製造方法を確立

1864年 英国王立研究所教授に就任

1863年(文久3年) 徳川家茂・新撰組・奇兵隊・薩英戦争・ゲティスバーグの戦い(米)



William Odling (1829-1921)
メチル水銀中毒症の発見者 (1865年)

ウィリアム・オドゥリング

聖バーソロミュー医科大学病院講師

**1864年 メチル水銀の製造実験を引き継ぐ
実験室員3名が重篤なメチル水銀中毒症に陥る**

1864年(文久4年・元治1年)

カール・ウルリッヒ (Dr. Carl Ulrich) 30歳

1864年11月メチル水銀製造実験を始める

だんだんと両手がしびれるようになる
耳が聞こえ難くなる 眼もよく見えなくなる
動きがにぶくなる
足どりが不安定になる
言葉が不明瞭になる

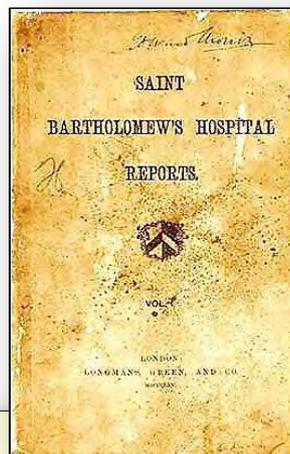
1865年1月中旬
試験管を誤って割り、吸気した

1865年2月3日 激しい症状
マタイ棟に収容
主治医ヘンリー・ジェファーンソン
(Henry Jeaffreson 1810-1866)

身体をばたばたさせて叫び声
質問にも答えることができない
尿を失禁しながら昏睡を繰り返す

1865年2月14日 死亡
世界最初のメチル水銀中毒死

1865年(元治2年・慶応1年)



『聖バーソロミュー病院報告書』(ロンドン)
第1巻(1865年)

Poisoning by Mercuric Methide.

141

ARTICLE VIII.—*Two Cases of Poisoning by Mercuric Methide.* By GEORGE N. EDWARDS, M.D. Cantab.

CASE I.

C. U., æt. 30, admitted into Matthew Ward, February 3rd, 1865, under the care of Dr. Jeaffreson.

A well-nourished man of fair complexion and somewhat listless expression; pupils slightly dilated and brows knitted; skin hot and dry; pulse 86, easily compressed; tongue large, coated, and moist; appetite impaired; no thirst; bowels confined, but open last night; urine albuminous, and contains triple phosphate crystals, and casts.

Patient slept badly last night, but did not wander. He complains of a feeling of general debility and inability to stand without support, and states that his feet feel very cold, although they are quite warm to the touch. He moves both arms and legs slowly and with some difficulty, but sensation in them is unimpaired. He speaks indistinctly, and is deaf. Has no headache. Gums are somewhat swollen and tender on pressure.

History.—He is a German, assistant in the Laboratory at St. Bartholomew's Hospital, and of irregular habits. Has

第1巻(1865年) 141-144 頁 5

T. スロウパ (T. Sloper) 23歳

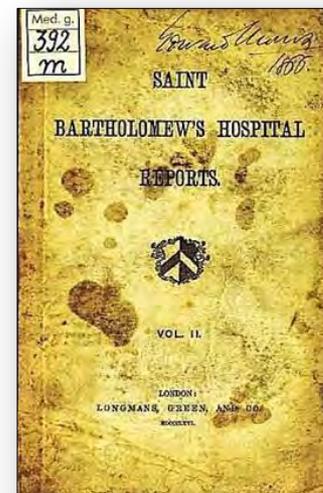
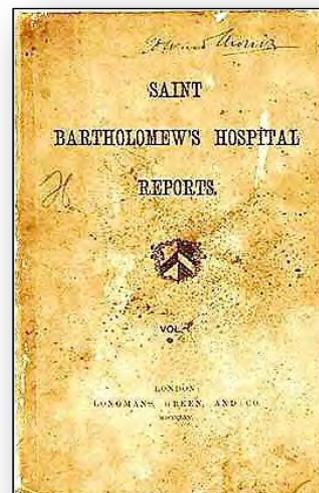
メチル水銀製造実験に2週間従事
その1か月後に発症

よだれを流す
両手両足舌がしびれる
耳が聞こえ難い
眼が見え難い
質問にはゆっくりと不明瞭に答える
歩行困難

1865年3月25日(発症3週間後)
マタイ棟に収容

ものを飲み込めない
話せない
尿と便を失禁する
激しい震え
叫び声をあげる
身体をばたばたさせる
錯乱状態

1866年4月7日 死亡



CASE II.

T. S., æt. 23, admitted into Matthew Ward, March 25th 1865, under the care of Dr. Jeaffreson.

A delicate-looking young man, of fair complexion; expression somewhat dull, but he appears to take notice of what is going on around him; his cheeks sometimes flushed, sometimes pale; a dark margin round his eyes, pupils dilated, but act equally to light, conjunctivæ rather injected, sclerotics slightly yellow; there is no drooping of either lid, and no squint; breathing natural, respirations 20; skin generally warm and dry, that of hands and feet cold; pulse 90, regular, and of fair volume; lips dry, gums rather spongy, and of whitish colour; tongue protruded naturally, moist, coated on the dorsum with a white fur, red at tip and edges; breath offensive, the odour closely resembling that of the patient whose case has been previously recorded; appetite tolerable; he has

『聖バーソロミュー病院報告書』(ロンドン)

第1巻 (1865年) 144-150 頁 第2巻 (1866年) 211-212 頁



Thomas L. Phipson (1833-1904)

**トーマス・フィプソン
英国化学会フェロー**

**ロンドンで起きたメチル水銀中毒証を
「ぞっとするような報告」として詳しく紹介
フランスの一般大衆雑誌『コスモス』
1865年11月号 548-549頁**

専門誌『化学ニュース』1865年, 1866年に繰り返し掲載

『化学ニュース』 第12巻 第276-277頁1865年12月8日

『化学ニュース』パリ特派員 11月30日

聖バーソロミュー病院で起きた中毒事件(1名死亡1名重体)について
フィプソンがフランスの雑誌『コスモス』に投稿した。

フィプソンは、フランクランドが故意に行ったと報告する。オドゥリングは、
事件は自らの実験室で起きたと名乗り出る。

CORRESPONDENCE.

Continental Science.

PARIS, November 30.

ON resuming my letters, it is most disagreeable to find that the first thing which I think demands notice is some correspondence from England, published in *Cosmos*, which reflects no credit on one of the parties concerned. There is no necessity for the suppression of names, so I may state plainly that in relating the poisoning of the two assistants at St. Bartholomew's, Dr. Phipson took occasion to make a most uncalled-for attack on Dr. Frankland, who is represented as wilfully causing the death of one and the illness of the other gentleman. The letter

『化学ニュース』 第12巻 第289-290頁
1865年12月15日

『コスモス』とメチル水銀中毒症

The “Cosmos” and the Poisoning by Mercuric Methide

T. フィプソン

聖バーソロミュー病院化学実験室で起きたDr. C. U. とT. Sの中毒事件は、前任教授であったフランクランドの研究方針のもとで起きたと述べただけである(釈明)。

CORRESPONDENCE.

The "Cosmos" and the Poisoning by Mercuric Methide.

To the Editor of the CHEMICAL NEWS.

SIR,—Your French correspondent, referring, in your last number, to the recent letters in the *Cosmos* about the poisoning of the two assistants, Dr. C. U—— and Mr. T. C——, in the chemical laboratory at St. Bartholomew's Hospital, has given a very extraordinary misrepresentation of the facts, which I can hardly attribute to his imperfect

knowledge of the French language. In my usual "English Correspondence" in the *Cosmos*, I stated that this sad affair occurred under the direction of Dr. Frankland, who was Professor at the Hospital, a mistake corrected immediately.

I am, &c.

T. L. PHIPSON, Ph.D., F.C.S.,

One of the Editors of the *Cosmos*.

CORRESPONDENCE.

A Word of Explanation to Young Chemists.

To the Editor of the CHEMICAL NEWS.

SIR,—I beg to enclose you a printed copy of a letter by Dr. Hofmann, published in the *Berlin News* (*Berlinische Nachrichten*), on the subject of Dr. Phipson's account of the poisonings by mercuric methide at St. Bartholomew's Hospital. Dr. Phipson's article having been copied from *Cosmos* into several German journals, it naturally excited a very powerful sensation, not only in scientific, but in general circles throughout Germany, which Dr. Hofmann, as will be seen, has endeavoured to allay. Thinking that many of your readers may be interested in his letter, I forward it to you. I am, &c. CHEMISTS.

SIR,—Under the title "A Warning to Young Chemists," several German newspapers have extracted an article by Dr. Phipson, published in the Parisian journal *Cosmos*.

This warning is connected with a narrative of the unfortunate fate of two young chemists—one a German from Marburg, Dr. C. Ulrich; the other an Englishman, Mr. T. Sloper—who have been the victims of poisoning by mercuric methide, in consequence of which the former has died, and the other lies ill beyond all hope of recovery.

パリの雑誌『コスモス』の聖バーソロミュー病院で起きたメチル水銀中毒症についてのフィプソンの記事が、ドイツでも幾つかの新聞等に転載された。

科学分野の人々だけでなく一般の人々の間でも、国中で (throughout Germany) センセーション (a very powerful sensation) を起こしている。

『ベルリン・ニュース』 (Berlinische Nachrichten) では、ホフマンが以下のように寄稿して騒ぎを収めようとしている。

『化学ニュース』 第13巻 第23頁
1866年1月12日

ホフマンへの回答
T. フィブソン

オドゥリングは「無知 *ignorance*」の責任はないが
「無視 *negligence*」の責任はあったといえる。

Dr. Hofmann has evidently been misinformed.
1st. I did *not* accuse Professor William Odling of
ignorance, but of *negligence* (*Cosmos*, November 29). How
could I imagine him ignorant of the toxic properties of a
substance containing 87 *per cent.* of mercury?

August Wilhelm von Hofmann (1818-1892)
1845-1864 ロンドン王立化学大学教授。1865- ベルリン大学教授。

—Miscellaneous.

47

On the Toxic Properties of Mercuric Methide.

To the Editor of the CHEMICAL NEWS.

SIR,—In a letter by Dr. Hofmann, communicated a little time back to the CHEMICAL NEWS (to which I have before alluded), this chemist speaks of the "*altogether exceptionally poisonous nature*" of mercuric methide, and states that other chemists who have worked upon it do not appear to have suffered or even to have been annoyed by it.

Now, if Dr. Hofmann will kindly furnish me with an instance of any chemist who, like the late Dr. Ulrich, has

メチル水銀の有毒性について

On the Toxic Properties of Mercuric Methide

T. フィプソン

真に並外れた有毒性(altogether exceptionally poisonous nature)

1866年（慶応2年）薩長同盟・寺田屋事件

メチル水銀の「真に並外れた有毒性」は周知となったか？

(仏)『コスモス』(1865) (パリの一般大衆雑誌)

(独)『ベルリン・ニュース』ほか幾つかの新聞等(1865)

(英)『化学ニュース』第12巻(1865) (定期刊行誌)

(英)『聖バーソロミュー病院報告書』第1巻(1865) (専門書)

(英)『化学ニュース』第13巻(1866) (定期刊行誌)

(英)『聖バーソロミュー病院報告書』第2巻(1866) (専門書)



東京工業大学附属図書館 大岡山本館（2012年10月）



『化学ニュース』

730



CHEMICAL NEWS

JOURNAL OF PHYSICAL SCIENCE:

(WITH WHICH IS INCORPORATED THE "CHEMICAL GAZETTE")

A Journal of Practical Chemistry

IN ALL ITS APPLICATIONS TO

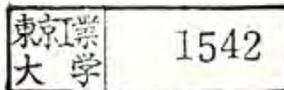
PHARMACY, ARTS, AND MANUFACTURES.

EDITED BY

WILLIAM CROOKES, F.R.S.



VOLUME XI.—1865.



LONDON:
J. H. DUTTON, 1, WINE OFFICE COURT, FLEET STREET, E.C.;
AND SOLD BY ALL BOOKSELLERS.

『化学ニュース』
第11巻 (1865年)

当時化学の唯一の定期刊行誌

東京高等工業学校(蔵前)
附属図書館

1923年関東大震災
(蔵前蔵書全焼)

1927年(昭和2年)購入
(大岡山木造新館)

**『化学ニュース』
第12巻(1865年) 第13巻(1866年)
所蔵公開する図書館**

北大附属図書館

産業技術総合研究所つくば中央第6図書室

東京大学附属図書館理学部化学図書室

東京大学附属図書館柏図書館

東京工業大学附属図書館

理化学研究所図書館

東京都立産業技術研究センター図書室

長岡技術科学大学附属図書館

京都大学附属図書館

立命館大学図書館

産業技術総合研究所関西センター図書室

金沢大学附属図書館

関東大震災(1923年)で全焼して再収蔵されたものもある

メチル水銀の中樞神経障害に関するその他の重要な文献

ヘップ論文「有機水銀化合物並びに有機水銀中毒と金属水銀中毒の比較について」
P. Hepp, “Ueber Quecksilberaethylverbindungen und ueber das Verhaeltniss der
Quecksilberaethyl- zur Quecksilbervergiftung.” Archive fuer experimentalle
Pathologie und Pharmakologie , 23: 91-128, 1887

原本参照

(所蔵館) 北大 東北大
東大 慶大 慈大 千大
新大 阪大 神大 岡大
長大 熊大

聖バーソロミュー病院報告を引用
中枢神経系(Centralnervensystems)に重篤障害

ツァンガー論文「水銀中毒の経験」H. Zangger, “Erfahrungen ueber Quecksilb
ervergiftungen.” Archiv fuer Gewerbepathologie und Gewerbehygiene 1: 539-560,
1930

(所蔵館) 北大 札医大 東北大
山形大 東大 千大 東農大
労研 新大 金大 岡大

アセトアルデヒド製造工場
有機水銀による中枢神経系障害

浅岡美恵1987年京都訴訟甲号証

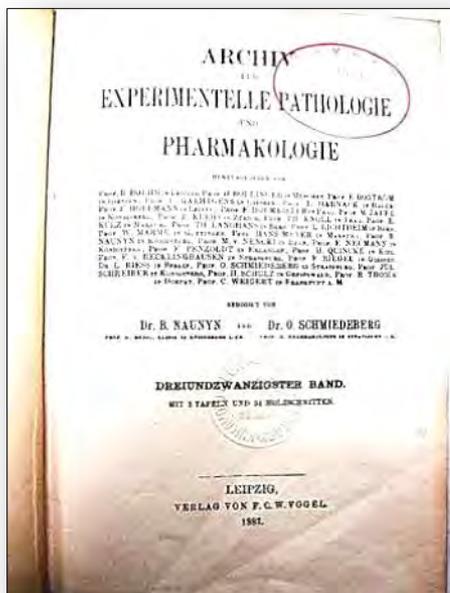


ヘップ論文

「有機水銀化合物並びに有機水銀中毒と金属水銀の中毒の比較について」
P. Hepp, Archive fuer experimentalle Pathologie und Pharmakologie , 23: 91-128, 1887

熊本医科大学附属図書館
昭和6年(1931年)3月30日收藏

聖バーソロミュー病院報告引用
中枢神経系重篤障害



原本参照

中表紙のオモテとウラ

「ハンター・ボンフォード・ラッセル論文」(1940年)

Quart. J. Med. 9: 193-213

1. 1865年の「聖バーソロミュー病院報告」の内容を具体的に引用して紹介
2. 1887年の「ヘップ論文」の内容を具体的に引用して紹介
3. 1937年にイギリスの種子処理工場で起きたメチル水銀中毒4症例を報告
聖バーソロミュー病院で起きた中毒の症状(symptoms)としている。

原本参照

REFERENCES

- Duncan, D., *Journ. Comp. Neurol.*, Philad., 1930, li. 197.
- Edwards, G. N., *St. Barth. Hosp. Rep.*, Lond., 1865, i. 141 ; 1866, ii. 211.
- Frankland, E., and Duppa, B. F., *Journ. Chem. Soc.*, Lond., 1863, N.S. i. 415.
- Gassner, G., and Esdorn, I., *Arbeiten aus der Biologischen Reichsanstalt*, Berl., 1923, xi. 373.
- Hepp, P., *Archiv f. exper. Pathol. u. Pharmakol.*, Leipz., 1887, xxiii. 91.
- Martin, H., *The Scientific Principles of Plant Protection*, Lond., 1936, p. 268.
- Penfield, W., and Cone, W., *Arch. Neurol. and Psychiat.*, Chicago, 1926, xvi. 131.
- Richter, H., *Handb. der Neurol.* (Bunke, O., and Foerster, O.), Berl., 1935, xii. 443.
- Riehm, E., *Ztschr. angew. Chem.*, Leipz., 1923, xxxvi. 3.
- Weston, W. A. R. D., and Booer, J. R., *Journ. Agric. Sci.*, Cambridge, 1935, xxv. 628.
- Wintrobe, M. M., Shumacker, H. B., and Schmidt, W. J., *Amer. Journ. Physiol.*, Balt., 1935-36, cxiv. 502.

2. 日本人は有機水銀の副生をいつ知り得たか

アセトアルデヒド製法の発明

1881年 ミカイル・クチェロフ

ロシア帝国・聖ペテルスブルグ王立森林研究所

クチェロフ自筆画



M. Kutscheroff, "Ueber eine neue Methode direkter Addition von Wasser (Hidratisation) an die Kohlenwasserstoffe der Acetylenereihe, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 14: 1540-1542, 1881

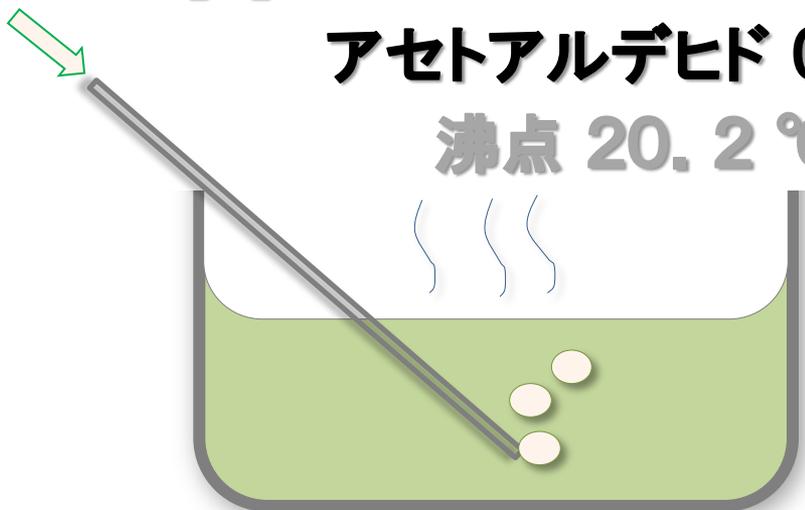
アセチレン C_2H_2

酸化すると

酢酸 CH_3COOH

アセトアルデヒド CH_3COH

沸点 $20.2\text{ }^\circ\text{C}$



硫酸水銀溶液

H_2SO_4 に Hg を溶かした液

「ホフマン・ザンド反応」(独1900年)

水銀塩は炭素水素鎖化合物(オレフィン)と反応して有機化する



K. A. Hofmann & J. Sand, “Über das Verhalten von Mercurisalzen gegen Olefine.” Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 33 : 1340-1353, 1900 「水銀塩のオレフィンに対する反応について」

アセチレン C_2H_2 を硫酸水銀溶液に通すと理論的推定として有機物が副生

『Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft』

第33卷(1900年)

「ホフマン・ザンド反応」を所蔵公開する図書館

北大理 北大工 北大農 産総研北海道 東北大附 東北大医
山形大工 筑大 農環研 産総研筑波 産技研 首都大 早大理工
上智大 星薬大 千大附 千大亥 東大教養 東大理 東大薬
東大柏 東工大 慶大医 北里白 日大薬 昭薬大 国衛研 理研
科博 都産技研 群大工 一薬大 神奈川県 横国大 横浜市大
静大浜 新潟大旭 産総研中部 自機構岡崎 名大 名薬大 名市大
名城大薬 城西大 岐薬大 三重大 京大理 京大医 京大人環
京大薬 京大宇治 京大農 京薬大 京府大 阪大附 阪大理工
阪大生命 阪薬大 大阪府 産総研関西 近大 金大 和医大
北陸大薬 富大 富山医薬 神大医 神薬大 甲南大 岡大附
岡大鹿田 岡大植研 広大附 広大東 取大 徳文大 九大理
九大農 九大伊都 福岡大 熊大医 熊大薬 佐大 長大附 長大医

ニューランド初期論文(米1906年)

『米国化学会誌』第28巻



Julius A. Nieuwland (1878-1976)

アセチレン C_2H_2 を硫酸水銀溶液に通すと実験的推定として有機物が副生

多くの水銀の酸性溶液にアセチレンを通じて得られる水銀化合物誘導体は、酸の種類により爆発性を有する。

爆発性をもつことから、**有機化合物**であろう。The compound was explosive and hence was supposed to be **a carbide**.

(炭素を有する化合物の総称)

J. A. Nieuwland & J. A. Magnire, “Reactions of Acetylene with Acidified Solutions of Mercury and Silver Salts.”

Journal of American Chemical Society 28 : 1025 – 1031, 1906

『Journal of American Chemical Society (米国化学会誌)』
第28巻(1906年)

「ニューランド初期論文」を所蔵公開する図書館

北大工 北大農 北農研 東北大 山形大工 産総研筑波 筑大
宇宙科研 自医大 生物研 東大工 東大農 東大生研 東大柏
東工大 理研 慶大理 早大理工 明大 上智大 日大薬 星薬大
北里大 東海大湘南 新潟大附 新潟大旭 鶴見大 神奈川県立
群大工 静大浜 一薬大 自機構岡崎 名大 名市大 岐阜薬大
産総研中部 城西大 富山医薬大 京大医 京大農 京薬大
阪大附 阪府大 阪教大 阪市工研 北陸大薬 近大附 近大医
近大産 摂大枚 神院大 岡大鹿田 岡大植研 広大 岡理大
文徳大 取大 山口大工 九大附 九大伊都 福岡大 熊大 琉大



東京化学會誌

第貳拾七帙第七册

明治三十七年四月廿七日
第三種郵便物認可
明治三十九年七月二十八日發售(毎月一回二十八日發行)

(禁轉載)

東京大学 79

『東京化学会誌』
第27卷第7号
1906年7月28日発行

ニューランド初期論文
『米国化学会誌』第28卷
(1906)
抄録として日本語で紹介

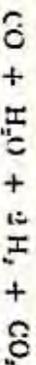
此の反應は可逆的にして、水素の鹽酸が一酸化炭素の體積の二倍となるときに平衡状態に達す。

$$3CO + 2H_2O \rightleftharpoons 2CO_2 + 2H_2 + CO$$
 同時に蟻酸の痕跡を生ず。

此の逆反應即ち水素によりて炭酸瓦斯の還元は一三〇〇度に於て容易に行はれ一酸化炭素の體積が水素の體積の二分の一となるときに平衡状態に達す。



之によりて水蒸氣、炭酸瓦斯、一酸化炭素及び水素の混合物が次の割合なるときは赤熱に於て平衡状態を保持すべきを知るべし。



此の事實は火山の噴出氣體中に以上の四種の氣體の共存せることと噴出氣及び火山泉の中に蟻酸の存在せるを説明するものなり。
 (池田清)

有機化學

アセチレンの酸性銀及び水銀溶液に對する作用

J. A. Nieuwland & J. A. Maguire : Amer. Chem. Jour., 1906, 38, 1025—81.

キマン(K. A. Hoffmann : Ber., 1905, 1906—1907)は過鹽素酸水銀溶液にアセチレンを通じ得る白色の爆發性固體は $ClO_2Hg(HgO) : : COHO$ の構造を有し又硝酸第二水銀に過剰の硝酸加里と少量の硝酸を混せる溶液に久しくアセチレンを通じて生ずる黄色の爆發性固體は $NO_2Hg(Hg) : : CCOH$ の構造を有することを示せり。

著者等は多の銀及び水銀の酸性溶液にアセチレンを通じて其誘導體を作りたるに銀化合物の多くは爆發性を有し水銀化合物は其含む酸根の種類により爆發性あるを見たり。之等化合物の多くは其組成明かならざるも熱すれば概ねアルデヒドを發生す。
 (岩崎啓)

蒼鉛鹽類に對する多價アルコールの作用及び硝酸蒼鉛ニマン

ニット溶液に依る蒼鉛鹽類の生成に就て

L. Varinio & F. Harvi: Jour. Prak. Chem., 1906, (2), 71, 142—52.

(一)硝酸蒼鉛に對するニット、ソルビット及びダルシットの作用。

硝酸蒼鉛 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 四八、四瓦とマンニット一八、二瓦とを乳鉢に於て密に混和すれば除々に粘りたる物質に變ず、一—二時の後之に一〇〇—三〇〇ccの水を加へて溶液となし多量のアセチレンを加ふれば白色沈澱を生ずも沈澱物を水に溶かしアセチレンを加へて再び沈澱せしむれば結晶性物質を得、其組成は $C_2H_5O_2Bi(NO_3)_2$ に相當す。

越智主一郎 小野澤與一
「アセチレンよりアセトアル
デヒドの製造に就て」

工業化学雑誌
第23巻 935—954頁
1920年

「副生する白色沈殿は
 $\text{SO}_4(\text{HgO})_2\text{HgC}_2\text{H}_4\text{O}$
の組成を有すと称せらる」

浅岡美恵1987年京都訴訟甲号証

大正九年

(紀元二五八〇年
西曆一九二〇年)

水津教授寄贈

工業化学雑誌

第貳拾參編

自第貳百六拾參號
至第貳百七拾四號



[CONTRIBUTION FROM THE CHEMICAL LABORATORY OF THE UNIVERSITY OF NOTRE DAME.]

THE ROLE OF MERCURY SALTS IN THE CATALYTIC TRANSFORMATION OF ACETYLENE INTO ACETALDEHYDE, AND A NEW COMMERCIAL PROCESS FOR THE MANUFACTURE OF PARALDEHYDE.

BY RICHARD R. VOGT AND JULIUS A. NIEUWLAND.

Received April 28, 1921.

It is well known that acetaldehyde can be prepared commercially from acetylene and water by the use of mercury salts as catalysts. A drawback to the process lies in the ease with which the mercury salt is reduced to the metallic state, and this rate of reduction depends upon the specific mercury salt used and the acidity and temperature of the solution in which it is dissolved. It seemed desirable to determine which type of mercury salt solution can best be used in this process and to investigate the mechanism of the reactions involved as the exact nature of the changes taking place is not as yet known. A study was accordingly made of the rate and duration of the reaction of acetylene using various mercury salts in solutions of the corresponding acids at different concentrations and temperatures. Mercuric sulfate in dil. sulfuric acid solution was found to be most suitable for this purpose on account of the cheapness, activity, and lasting qualities of this catalytic solution. It was found, however, that in these solutions the mercury did not long remain in the form of the sulfate but was converted to an organic compound, and this compound acted as the catalyst.

J. A. ニューランド
『米国化学会誌』
第43巻第7号
2071-2081頁
(1921年)

有機水銀の生成は
製造反応に関与す

“It was found, however, that in these solutions the mercury did not long remain in the form of the sulfate but was converted to an organic compound, and this compound acted as the catalyst.”

『Journal of American Chemical Society (米国化学会誌)』

第43卷(1921年)

所蔵公開する図書館

北大附 北大工 北大水 北大農 北農研 札医大 産総研北海道 室工大
東北大 山形大附 山形大工 福島医大 産総研筑波 筑大 宇宙科研
森林総研 酒総研 国衛研 自医大 生物研 農水情セ 東大工 東大薬
東大理 東大農 東大生研 東大柏 一橋大 東理大 東工大附
東工大すずかけ 理研 海洋大 首都大 慶大理 慶大医 慶大薬 昭薬大
明薬大 早大理工 明大 日大薬 星薬大 北里白 東海大湘南 日大生命
神奈工大 新潟大附 新潟大旭 長岡技大 鶴見大 神奈川県 群大工
信大工 信大織 静岡県 静大附 静大浜 一薬大 豊橋技大 自機構岡崎
名大 名市大 名工大 名市大田辺 岐阜薬大 三重大 産総研中部 城西大
富山医薬大 富山高専 京大医 京大理 京大農 京大薬 京大宇治 京薬大
同大 阪大附 阪大理工 阪大生命 阪府大 阪教大 阪市工研 金大
北陸大薬 近大附 近大医 近大産 関西院大 甲南大 武庫女薬 摂大枚
和大 神院大 岡大鹿田 岡大植研 広大 岡理大 文徳大 取大 徳大
高大 高県大 山口大工 九大附 九大伊都 九工大 福岡大 西日工大
佐大 長大 熊大附 熊大工 崇城大 宮大 鹿大 琉大

Vol. 43.

JULY, 1921.

No. 7.



THE JOURNAL

OF THE

American Chemical Society

with which has been incorporated the

American Chemical Journal

(Founded by Ira Remsen)



[CONTRIBUTION FROM MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY, LABORATORIES OF INORGANIC CHEMISTRY.]

THE ACTION OF ULTRA-VIOLET LIGHT ON COLLOIDAL PLATINUM.

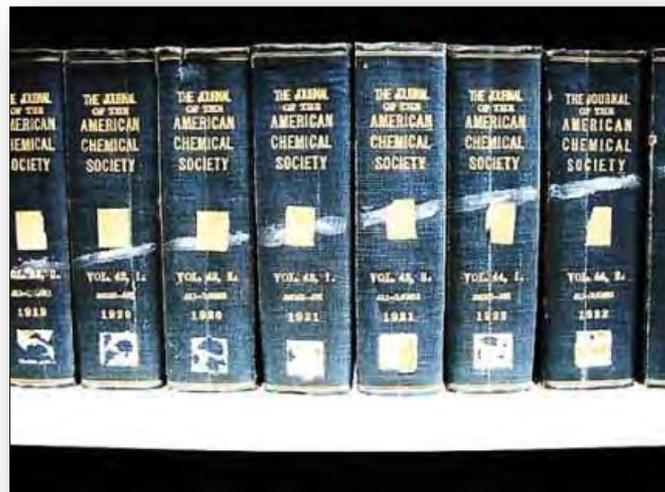
BY ELLWOOD B. SPEAR, P. F. JONES, A. S. NEAVE AND M. SHLAGER.

Received December 31, 1919.

Considerable experimental work has been recorded in the literature on the curious and as yet unexplained coagulating action of ultra-violet, β -, and X-rays on substances in the colloidal state.¹ Extraordinary as this effect appears, the case is still more complicated by the fact that these same rays have been employed by many investigators to produce certain hydrosols from the corresponding metals.² Moreover in some respects the evidence of one author often contradicts the results obtained by others, so that the entire subject is in a decidedly unsatisfactory state.

¹ Carey-Lea, "Kolloidales Silber und die Photohaloide." Doelter, "Das Radium und die Farben," Henri and Mayer, *Compt. rend.*, 138, 521 (1903); Jorissen and Woudstra, *Z. Chem. Ind. Kolloide*, 8, 8-11 (1911); Farmer and Parker, *THIS JOURNAL*, 35, 1524 (1913); Long, *Kolloid-Z.*, 14, 136-8 (1914); Stintzing, *Kolloidchem. Beihefte*, 6, 231 (1914); Schaum, *Kolloid-Z.*, 15, 103 (1914); Nordenson, *Z. physik. Chem.*, 90, 603-37 (1915); Pihlbald, *ibid.*, 92, 471-95 (1917).

² Leonard and Wolf, *Ann. Phys.*, [3] 37, 443 (1889); Svedberg, *Ber.*, 42, 4375 (1909); Zwaardemaker and Hagewind, *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, 21, 131-7 (1918).



米国化学会誌第43巻
(1921年)
熊大附属図書館
1930年12月6日收藏



工業化學雜誌

水津教授 寄贈

大正十一年
（紀元二五八二年
西曆一九二二年）

第貳拾五編

自貳百八拾七號
至貳百九拾八號

東京大学 21172

『工業化学雑誌』
第25卷第980—981頁(1922年)

R. R. Vogt & J. A. Nieuwland,
J. Amer. Chem. Soc.
43: 2071-2081

抄録(邦訳)

「水銀塩は直ちに還元せられ有機化合物となり此の者の接触作用により反応は進行す」

1958年の歴史認識

1908年 日本窒素肥料株式会社創立

1932年 日本窒素アセトアルデヒド製造開始

1937年 イギリスでハンター・ラッセル中毒事件

1956年 水俣病公式確認

1987年の歴史認識

1908年 日本窒素肥料株式会社創立

1920年 越智論文(有機水銀副生) 浅岡美恵京都訴訟甲号証

1930年 ツァンガー論文(アセトアルデヒド製造・中枢神経系障害)
浅岡美恵京都訴訟甲号証

1932年 日本窒素アセトアルデヒド製造開始

1937年 イギリスでハンター・ラッセル中毒事件

1956年 水俣病公式確認

以下の赤字の事実を本セミナーで初めて紹介した

- 1900年 「ホフマン・ザンド反応」(有機水銀副生)
- 1906年 ニューランド論文『米国化学会誌』第28巻(有機水銀副生)
- 1906年 『東京化学会誌』第27巻(ニューランド有機水銀副生を紹介)
- 1908年 日本窒素肥料株式会社創立
- 1920年 越智論文(有機水銀副生) 浅岡美恵京都訴訟甲号証
- 1922年 『工業化学雑誌』第25巻(ニューランド有機水銀生成を紹介)
- 1927年 までに 『Chemical News』第12巻(1865)第13巻(1866)
国内収蔵 (聖バーソロミュー病院事件)
- 1930年 熊本医専『米国化学会誌』第43巻(有機水銀生成)収蔵
- 1930年 ツァンガー論文(アセトアルデヒド製造・中枢神経系障害)
浅岡美恵京都訴訟甲号証
- 1931年 熊本医科大学「ヘップ論文」(1887)収蔵
(中枢神経重篤障害、『聖バーソロミュー病院報告書』を引用)
- 1932年 日本窒素アセトアルデヒド製造開始
- 1937年 イギリスでハンター・ラッセル中毒事件
- 1956年 水俣病公式確認

3. 大学は地域社会を知で守るべき責任をどこまで有するか

チューリヒ大学 1916年

ヨーロッパでは、1916年にコンソルティウム社(後のワッカーケミー社)がブルクハウゼンの森で世界最初にアセトアルデヒドの生産を始めた。チューリヒ大学のツァンガー教授は、直ちに従業員に有機水銀による中枢神経系障害が出ていることをその1916年に見出した。従業員はスラッジに触れて発症していた(1930年ツァンガー論文)。スラッジは近くのツアルツァハ川に流されることはなく、地中に埋められた。

ツァンガー教授は廃液の化学分析を行った訳でない。20年後にイギリスで起きる「ハンター・ボンフォード・ラッセルの論文」のことも知らなかった。当時は『聖バーソロミュー病院報告書』(1865-1866年)、「ヘップ論文」(1887年)、「ホフマン・ザンド反応」(1900年)、「ニューランド初期論文」(1906年)等の文献しかなく、それらを根拠にしたものと推定される。



Heinrich Zangger (1874-1957)
ハインリヒ・ツァンガー

結語

1. 1906年までにニューランド初期論文『米国化学会誌』第28巻と『東京化学会誌』第27巻により、アセトアルデヒドの製造工程で有機水銀が副生することが国内で周知となった。日本窒素の創立はその2年後(1908年)である。
2. 遅くとも1927年迄に『Chemical News』第12巻(1865)第13巻(1866)が国内の図書館に收藏され、メチル水銀の重篤障害(聖バーソロミュー病院中毒事件)が国内公知となった。
3. 1930年に熊本薬専にニューランドの『米国化学会誌』第43巻(有機水銀生成)が所蔵された。もっとも『工業化学雑誌』第25巻(1922年)によりその内容はすでに国内で周知となっていた。
4. 1931年に熊本医科大学にヘップ論文「有機水銀化合物並びに有機水銀中毒と金属水銀中毒の比較について」(1887)が收藏された。(メチル水銀の重篤な中枢神経系障害、『聖バーソロミュー病院報告書』を引用)

5. 1931年に熊本医科大学がヘップ論文「有機水銀化合物並びに有機水銀中毒と金属水銀中毒の比較」(1887年)を収蔵したとき、そこにメチル水銀が中枢神経系の重篤な障害を起こすと書かれていることに眼を通し、あるいはそこに詳細に記述された聖バーソロミューにおける中毒死についてほんの少しの注意を払っていたなら、1932年に日本窒素が県下で地域の産業としてアセトアルデヒド製造を始めたとき、もしくは遅くとも1956年に水俣病が公式確認されたとき、あるいはハンター・ボンフォード・ラッセルの論文の第1ページに『聖バーソロミュー病院報告書』の書名と「ヘップ論文」の論文名とその内容が詳しく記述されていることに眼を通していたなら、日本窒素に対して廃液を流さないよう勧告できた可能性がある。

入口紀男