IV 実際の近海汚染度の測定例

北海道釧路及び苫小牧市近海は、いずれも製紙工場廃水が流入しているので、この測定方法を用いて汚染程度を推定して見た。

多数の点で採水を行い、泡の安定性の実験から第4図の如き結果によって KMnO_4 消費量を求め、別に実施した KMnO_4 消費量と比較した。結果を第5図に示す。

縦軸に KMnO_4 消費量を、横軸に泡立ち測定から求めた KMnO_4 消費量を示した。

この図に見られる如く KMnO_4 消費量 10 mg/l 以上では両者の値が殆ど一致しているので、この方法は実際の近海の汚染度の判定に用い得ることが結論される。

KMnO_4 消費量の測定には少くとも数十分間を要し、加熱、滴定等の操作を行わねばならないが、泡立ちの測

定は極めて簡単で試料採取しながらでも行い得るので、実際に用いて非常に便利であろう。

V 総括

製紙廃水（特に亜硫酸パルプ廃水）が自然水に放流される場合の泡立ちの激しいことに注目し、この現象を利用する迅速測定の方法を提案した。

試料水約 50 cc を 100 cc の酸素びんにとり、振とうして発生する泡の持続時間を測定すると云う極めて簡単な方法によって、廃水の稀釈度 10 ppm 程度迄の半定量が可能であった。

この測定は水温の低い方が感度大きく、また淡水と海水とは感度が異なるが、海水の稀釈の程度によっては海水そのものと殆ど変化が無かった。

廃水の種類によって泡の安定性が異なるので、予め対象になる工場の廃水に対し、稀釈度と泡の安定性の関係を求めておく必要がある。そしてこの関係を利用すれば、 KMnO_4 消費量の測定を行わなくても、簡単な泡の持続時間の測定によって、十分汚染度の判定を行う事が可能であった。

終りに臨み御指導戴いた北大工応化岡本剛先生に厚く御礼申し上げる。又実験を援助された後藤克己、大竹好美、中山勝氏に感謝する。

研究費の一部は北海道庁の援助を得た、ここに記して感謝する。

文 献

- 1) 岡本、大蔵、藤田：セメント技術年報，VI，287（昭和27年）。
板倉、大齊：同上，VI，238（昭和27年）。

（東京大学工学部工業分析化学教室*）（昭和30年9月23日受理）

ナフタレン核二置換体の赤外線吸収スペクトル

鎌 田 仁・田 中 誠 之

Infrared Absorption Spectrum of Disubstituent of Naphthalene Nucleus

HITOSHI KAMADA and SHIGEYUKI TANAKA

(Institute of Techno-Analytical Chemistry, Faculty of Eng., Univ. of Tokyo)

Infrared absorption spectrum of large numbers of disubstituted naphthalenes mainly used for dye intermediates were measured and following results were obtained: (1). They showed the characteristic absorption wave length between 10.5 to 14 μ , respectively. Those were 1,2-substituent at 12.3~12.4 μ , and 13.4~13.5 μ ; 1,4-substituent at 11.9~12.1 μ , and 13.1~13.2 μ ; 1,5-substituent at 12.7~12.9 μ ; 1,7-substituent at 11.3~11.5 μ , around 12.1 μ , and around 13.3 μ ; 2,3-substituent at 11.4~11.5 μ ; 2,6-substituent at 12.1~12.4 μ , and 2,7-substituent at 10.9~11.0 μ and 11.8~12.0 μ . (2). Naphthalene disubstitution product having substituent groups only in β -position and sulfo-group or its salt on either position showed always a strong absorption at 9.1 μ .

(Received September 23, 1955)

ナフタレン核二置換体は、染料中間体其他の用途に種々合成利用されているが、これらの反応生成物は必ずしも単一なものではなく、その異性体等が同時に生成され

* 東京都文京区本富士町

るのが普通であり、従来の方法ではこれらを判別し、分析することは非常に困難であった。

そこで著者等は、赤外線吸収スペクトルを用いてこれらを判別しようと試みた。そしてこの類似的現象として

すでに、ベンゼン核二置換体¹⁾、ナフタレン核一置換体²⁾については、その特性吸収波長にある一定の規則性を有することが見出されているので、このナフタレン核二置換体についても規則性があるか否かを調べるため、まず数十種のナフタレン核二置換体につき、その吸収を測定して検討してみた。

実験方法

赤外線分光器として Baird 製の複光路式のものをを用い、ナフタレン核二置換体の標準純物質としては、dimethyl naphthalene 類以外は、第1表に示したものを使用した。これらのものはすべて、その赤外線吸収スペクトルより判定して、その特性吸収波長の決定に用いるに充分な程純粋であると考えられる。なお標準純物質の数が、置換基の種類に比して少いので、これを補うため dimethyl naphthalene 類の吸収を A. P. I. chart より参照して検討の一助とした。

測定状態は、使用した標準純物質の殆どが染料中間体であり、スルホン酸系統が主であるため、通常の赤外用溶媒には不溶又は難溶であるので、すべて Nujol paste として測定した。

実験結果

1. 10.5~14 μ 間の特性吸収

各標準純物質の測定結果は、10.5~14 μ 間における強い特性吸収を図示すると、第1表の如くであった。すなわち、ベンゼン核二置換体あるいはナフタレン核一置換体の如くには明確でないが、やはりその置換基の位置により、ある一定の規則性を有するものがみとめられたので、以下にこれを述べる。なお 1,3-置換体および 1,6-

第1表 ナフタレン核二置換体の 10.5~14 μ 間の特性吸収波長

試料番号	置換基の位置	第一置換基	第二置換基
1	1,2-	CH ₃	CH ₃
2	"	SO ₃ H	NH ₂
3	"	NH ₂	SO ₃ H
4	"	SO ₃ NH ₄	OH
5	"	SO ₃ Na	OH
6	"	NH ₂	SO ₃ NH ₄
7	"	NO	OH
8	1,3-	CH ₃	CH ₃
9	1,4-	CH ₃	CH ₃
10	"	NH ₂	SO ₃ Na
11	"	OH	SO ₃ H
12	"
13	"
14	"	OH	NO ₂
15	1,5-	CH ₃	CH ₃
16	"	NH ₂	SO ₃ Na
17	"	OH	OH
18	"	NO ₂	NO ₂
19	"	NH ₂	NH ₂
20	1,6-	CH ₃	CH ₃
21	"	SO ₃ H	NH ₂
22	1,7-	CH ₃	CH ₃
23	"	SO ₃ NH ₄	OH
24	"	SO ₃ Na	OH
25	"	SO ₃ H	NH ₂
26	1,8-	CH ₃	CH ₃
27	"	COOH	COOH
28	"	NO ₂	NO ₂
29	"	NH ₂	NH ₂
30	"	NH ₂ HCl	CH
31	2,3-	CH ₃	CH ₃
32	"	OH	COOH
33	"	OH	CONH
34	2,6-	CH ₃	CH ₃
35	"	OH	SO ₃ Na
36	"	OH	SO ₃ NH ₄
37	"	SO ₃ Na	SO ₃ Na
38	"	SO ₃ H	NH ₂
39	2,7-	CH ₃	CH ₃
40	"	NH ₂	SO ₃ H
41	"	OH	SO ₃ Na
42	"	SO ₃ Na	SO ₃ Na
43	(1,2-)	phenanthrene	
44	(1,8-)	acenaphthene	
45	(1,8-)	No. 27 anhydride	
46	(1,8-)	No. 45 imide	
47	(2,3-)	anthracene	

置換体はその測定数が非常に少いので、これらは単に表示するに止めた。

i) 1,2-置換体

これは7種の物質につき測定を行ったが、 α -トロソ β -ナフトールを除いては、12.3~12.4 μ および 13.4~13.5 μ 附近に一致した強い特性吸収を示すことを認めた。

この2特性波長を用いれば、1,2-置換体の推定はかなりの確に行い得る可能性がある。この12.3 μ 附近のばらつきは約0.05 μ 、13.4 μ 附近のばらつきは約0.07 μ であった。なお以上の結果はナフタレン2置換体ではないが、置換基の位置に関する状態においては丁度1,2-置換体と同様の意味を持つと思われるフェントレンの特性吸収が、第1表下段の如く12.36 μ および13.60 μ に存在する事実とも、大体一致している。 α -ニトロソ β -ナフトールのみは、この規則性が全くなく11.66 μ に非常に強い吸収を示した。これは置換基にニトロ基を有するベンゼン2置換体の際に見られた現象¹⁾と同様に、ニトロ基を有するため当然特性吸収を示すべき波長に吸収を示さずにその特性吸収がshiftしたものと考えられる。

ii) 1,4-置換体

6物質の測定結果より、11.9~12.1 μ および13.1~13.2 μ 附近に一致した強い特性吸収を認めた。この12 μ 附近のばらつきは約0.12 μ 、13.1 μ 附近のばらつきは約0.05 μ で、この2波長における特性吸収の有無の測定は、1,4-置換体の定性分析に有力であると考えられる。なおこの際 α -ナフチルアミノスルホン酸ナトリウム(4)は13.1 μ 域に、 α -ナフトール β - p -ニトロベンゼン(4)は12 μ および13.1 μ 域にそれぞれdoubletを示した。

iii) 1,5-置換体

5物質の測定結果より見るに、一般に吸収帯の数が少く、特性吸収も12.7~12.9 μ に一波長認め得るに過ぎない。このばらつきは約0.13 μ 程度で、この附近には他種のナフタレン2置換体の特性吸収はみられないので、一波長ではやや信頼性が劣るが、1,5-置換体の判定の一つの材料として有力と思われる。なおジアミノナフタレンはこの特性吸収波長においてdoubletを示した。

iv) 1,7-置換体

4種の測定結果より得られなかったが、この結果は、11.3~11.5 μ 、12.1 μ 附近および13.3 μ 附近に非常によく一致した特性吸収を示した。これより1,7-置換体は、かなりの信頼度を以て定性分析し得ると考えられる。

v) 1,8-置換体

5種の試料の測定結果は、各試料毎に、強い吸収の位置が大分動く傾向があり、どの波長域を1,8-置換体の特性吸収波長域と定めるかは判定出来なかった。これは、その標準純物質の種類が、同種の置換基を有する2置換体を主とし、しかもその中には普通の場合でも吸収位置のshiftを生ずるおそれのあるジニトロ等が含まれているため、一般の1,8-置換体を代表出来なかったためであろう。いずれにしても、これに属するものは、各波長に相当数の吸収を示し、判定を下すに当たってまぎらわしいものの一つである。なお、参考のため測定したフルオレン、ナフタレン酸無水物等3種の特性吸収を第1表下段に示したが、これらを1,8-置換体と同様な意味に解するならば、少なくとも1,8-の位置の両方が炭素原子で置換されたものは、12.8~13.0 μ に特性吸収を示すように考えられる。

vi) 2,3-置換体

この異性体は測定数が少ないので確認は出来ないが、ア

ントラセンも一種の2,3-置換体と考えると、これをも加えた4種の試料の特性吸収を比較してみると、共に11.4~11.5 μ 附近に吸収を示し、他の2,3-置換体もこの波長域に特性吸収を示す事を予想し得る。

vii) 2,6-置換体

5種の測定結果からは、僅かに12.1~12.4 μ 附近に特性吸収を認めるのみで、そのばらつきも0.11 μ 程度あり、この波長域には、以上述べた1,2-, 1,4- および1,7-置換体等も特性吸収を示すので、この吸収のみで、2,6-置換体であることを明確に判定することは困難である。

viii) 2,7-置換体

4種の測定結果は、かなり良好な一致を示し、10.9~11.0 μ 域および11.8~12.0 μ 域に特性吸収が認められた。この約11 μ の吸収は比較的弱く、約12 μ の吸収は比較的強いのが特徴で、またそれよりも長波長側には何等強い吸収を示さず、割合に簡単な吸収であることも、もし未知試料が純物質であるならば2,7-置換体判定の材料となる。これは、2,6-置換体の時も同様で $\beta\beta'$ 二置換体においては、一般に長波長側の吸収が弱いような傾向が見受けられる。

2. 置換基の一方がスルホン酸であるようなナフタレン核2置換体の9~10 μ 間の特性吸収

次に第1表に掲げた物質のうちその置換基の一方が少

第2表 置換基にスルホン基を有するナフタレン核2置換体の9~10 μ 間の特性吸収

試料番号	置換基の位置	特性吸収波長(μ)
2	1,2-($\alpha^*\beta$)	
3	1,2-($\alpha^*\beta^*$)	
4	1,2-($\alpha^*\beta$)	
5	1,2-($\alpha^*\beta^*$)	
6	1,2-($\alpha^*\beta^*$)	
10	1,4-($\alpha^*\alpha^*$)	
11	1,4-($\alpha^*\alpha^*$)	
16	1,5-($\alpha^*\alpha^*$)	
21	1,6-($\alpha^*\beta$)	
23	1,7-($\alpha^*\beta$)	
24	1,7-($\alpha^*\beta$)	
25	1,7-($\alpha^*\beta$)	
35	2,6-($\beta^*\beta$)	
36	2,6-($\beta^*\beta$)	
37	2,6-($\beta^*\beta^*$)	
38	2,6-($\beta^*\beta$)	
40	2,7-($\beta^*\beta$)	
41	2,7-($\beta^*\beta$)	
42	2,7-($\beta^*\beta^*$)	
48	(α -ナフタレンスルホン酸アモン)	
49	(β -ナフタレンスルホン酸アモン)	

備考 置換基の位置の肩についた*印は、その場所にスルホン基がある事を示す。なお試料番号は第1表と同じである。

くともスルホン酸又はスルホン酸の塩であるようなもの 19 種について 9~10 μ 間の吸収を調べた処、第 2 表の如くなった。すなわちこの表より、 α 位に少くとも 1 箇の置換基を有するものは、相当広範囲の波長にその特性吸収がばらつき、この範囲の吸収図よりの確に判定を下すことは不可能であるが、 β 位の上に置換基を有するナフタレン核二置換体で、しかも一方にスルホン基を有するものは 9.1 μ にすべて吸収を有する事が明かになった。これら 9.1 μ の特性波長のばらつきをこの 9 種の該当標準純物質より計算するに 9.09 $\mu \pm 0.015 \mu$ という極めて良好な一致を示した。この特性波長は第 2 表下段に示したナフタレン β スルホン酸の特性吸収と略一致し、 β 位にスルホン酸があり、 α 位には何等の置換基も有しない時の特性吸収であると思われる。そして第 2 表より、 α 位にも置換基を有し、しかもスルホン基を有するものは、すべてこの波長域よりもはるかに長波長側に特性吸収を有することが明かであるから、この現象を利用すれば、スルホン化した時のスルホン酸の入った位置の推定をする上に非常に有効であると考えられる。特にこの波長域と前述の 11~12 μ 域を並用すれば、 β 位の上に置換した二置換体のうちどれが存在するか迄判定可能である。

染料中間体其他合成績体には、合成反応後その異性体が同時に混入しているのが普通であり、従来の方法では、これらを判別し分析する事は非常に困難であったが、この予想される異性体混合物は、反応条件等より推論して必ずしも多種ではなく、二、三種例えば A か B か C かというような場合が多い。このような際にこの赤外線吸収スペクトルを利用すれば、以上の結果から充分分析が可能であると考えられる。

結 論

各種ナフタレン核二置換体の 10.5~14 μ 間および置換基の一方がスルホン酸またはその塩であるようなナフタレン核二置換体の 9~10 μ 間の赤外線吸収スペクトルを測定し、その特性吸収波長を研究した処、次の如き結

果を得た。

- (1) 1,2-置換体においては、12.3~12.4 μ および 13.4~13.5 μ に一致した強い特性吸収が見られた。
- (2) 1,4-置換体においては、11.9~12.1 μ および 13.1~13.2 μ に一致した強い特性吸収が見られた。
- (3) 1,5-置換体においては、12.7~12.9 μ に一致した強い特性吸収が見られ、一般に吸収帯の数が少かった。
- (4) 1,7-置換体においては、11.3~11.5 μ 、12.1 μ 附近および 13.3 μ 附近の三波長域に一致した特性吸収を示した。
- (5) 1,8-置換体においては、試料毎に特性吸収帯が大分動く傾向があり、この実験の範囲では一致した特性吸収波長は見られなかった。
- (6) 2,3-置換体においては、11.4~11.5 μ 域に特性吸収を有するものと思われる。
- (7) 2,6-置換体においては、12.1~12.4 μ 附近に特性吸収を認めたが、これのみでの確認は困難である。
- (8) 2,7-置換体においては、10.9~11.0 μ および 11.8~12.0 μ 域に一致した特性吸収が見られた。この前者は比較的弱く、後者は比較的強いのが特徴である。
- (9) β 位の上に置換基を有するナフタレン核二置換体でしかも一方がスルホン酸またはその塩であるようなものは必ず、9.1 μ に強い吸収を示すことが認められた。しかもその一致はすばらしく $\pm 0.02 \mu$ 以内で、この波長域を用いれば、このものの定性分析は確実に可能と思われる。

終りに本実験に種々御指導戴いた宗宮尙行教授、標準純物質を御提供頂いた東京工業試験所、小池栄二、大川勝昭両氏に厚く御礼申上げる。

(昭和 28 年 10 月日本分析化学会第 2 年會にて講演)

文 献

- 1) 鎌田仁：本誌，1，141 (1952)。
- 2) 鎌田仁，西野豊：本誌，2，338 (1953)。