(昭和49年1月10日受理)

水溶液中の塩基性染料と2-ナフタレン スルホン酸ナトリウムの相互作用

岐阜大学工学部 矢留智津子・高瀬福巳

INTERACTION BETWEEN BASIC DYES AND 2-NAPHTHALENE SULFONIC ACID SODIUM SALT IN AQUEOUS SOLUTIONS

By Chizuko Yatome and Yoshimi Takase

(Faculty of Engineering, Gifu University,
Kagamigahara City, Gifu Prefecture, Japan)

The absorption spectra of complexes of basic dyes with 2-naphthalene sulfonic acid sodium salt were measured in aqueous solution at 5°, 15°, 25°, 35° and 45° C. In dilute solutions, the spectral changes are explained as forming 1:1 complex. The association of such oppositely charged ions is generally enthalpic, however, that of C. I. Basic Violet 10 with 2-naphthalene sulfonic acid sodium salt is entropic. The association of C. I. Basic Violet 10 may be interpreted by considering the solute-water interaction.

The degree of association is decreased by small amounts of added quarternary ammonium salts in aqueous solutions. The effect of the additives is in the increasing order of $\text{Et}_3\text{NBeCl} > \text{Me}_3\text{NBeCl} > \text{Et}_4\text{NCl} > \text{Me}_4\text{NCl}$.

(Received January 10, 1974)

1. 緒 言

有機化合物の異種イオン間の会合は、主として、静電的結合、ファンデルワールス力、水素結合などに起因し、熱力学的には、エンタルピー項の寄与によるものと考えられていた。しかし、最近、水溶液中において、同種イオン間の会合は、エンタルピー項の寄与と疎水相互作用とを考慮する必要性が論じられている¹⁾。われわれも、前報²⁾において、塩基性染料の同種イオン間の会合で、同じ知見を得た。そこで、本実験は、同種イオン間の会合で、比較的エンタルピー項の寄与が大きいと思われる染料と、比較的疎水相互作用の寄与が大きいと思われる染料を選び、その染料と2-ナフタレンスルホン酸ナトリウムの異種イオン間の会合において、熱力学的に、疎水相互作用の寄与を考慮しなければならないか、否かを検討することを目的とした。

2. 実験方法

2.1 試料

試料は、つぎに示す市販品を再結晶して用いた。再結晶溶媒として、染料には、エチルアルコールを、2-ナフタレンスルホン酸ナトリウムには、水-エチルアルコール混合溶媒を、また、第四級アンモニウム塩には、エ

チルアルコールまたは、エチルアルコール-アセトン混合溶媒を使用した。

塩基性染料；C.I. Basic Blue 9 (Methylene Blue)
C.I. Basic Violet 10 (Rhodamine B)
C.I. Basic Red 1 (Rhodamine 6G)
C.I. Basic Violet 3 (Crystal Violet)

2-ナフタレンスルホン酸ナトリウム

第四級アンモニウム塩；

塩化テトラメチルアンモニウム

〃 テトラエチルアンモニウム

〃 トリメチルベンジルアンモニウム

〃 トリエチルベンジルアンモニウム

(以下それぞれ Me_4NCl , Et_4NCl ,
 Me_3NBeCl , Et_3NBeCl と略す。)

2.2 方法

試料溶液は、4日間恒温槽中に放置後、肉眼で沈殿が生成していないことを確認してから、自記分光光度計(日立製 EPS-3T)で、可視吸収スペクトルを測定した。それらの結果から、平衡定数と熱力学的パラメータをつぎのように計算した。

溶液中でA, Bが、つぎのような平衡状態にあるとす

$$\text{と}, \quad \frac{mA}{[a-mx]} + \frac{nB}{[b-nx]} \xrightleftharpoons{K} \frac{AmBn}{x} \quad (1)$$

A : 2-ナフタレンスルホン酸ナトリウム

B : 塩基性染料

a, b : AおよびBの初濃度

(溶媒である水のモル数を 55.5 mol/l と考え、モル分率にとった)

x : $AmBn$ の濃度

(1) 式が成立する。(1) 式より、

$$K = x / \{ (a - mx)^m (b - nx)^n \} \quad (2)$$

(2) 式を得る。ここで $m = n = 1$, $a \gg b$ とすると、

可視吸収スペクトルの結果から

$$b / (d - d_0) = 1 / \{ K(\kappa_{AB} - \kappa_B)a \} + 1 / (\kappa_{AB} - \kappa_B) \quad (3)$$

K : 平衡定数

κ_A : Aの分子吸光係数

κ_B : Bの分子吸光係数

κ_{AB} : ABの分子吸光係数

d : AにBを加えたときの吸光度

d_0 : Bの吸光度

(3) 式の関係が成立し、傾きより、 K が求まる。熱力学的パラメーターは、つぎの式より求めた。

$$\left. \begin{aligned} \Delta F_u &= -RT \ln K \\ \Delta H &= -d[R \ln K] / d[1/T] \\ \Delta S_u &= (\Delta H - \Delta F_u) / T \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

(添字の u は "unitary term" を示す。)

3. 結果および考察

3.1 塩基性染料と2-ナフタレンスルホン酸ナトリウムの混合水溶液中の溶質-溶質間の相互作用

塩基性染料と2-ナフタレンスルホン酸ナトリウムの混合水溶液は、染料が単量体のみで存在する希薄溶液で、一方、2-ナフタレンスルホン酸ナトリウムも希薄溶液であるとき、図1に示すように、可視吸収スペクトル的に、(1)式が成立すると思われる。また、この会合体の生成は、図2に示す、C.I. Basic Violet 10との会合体の伝導度測定(図中の染料のモル分率は、溶媒である水のモル数を考えないで計算した。)および、図3と表1に示す、C.I. Basic Blue 9との会合体のクロロホルム抽出とろ紙電気泳動の結果からも推定される。したがって、これらの会合体の平衡定数および熱力学的パラメーターを(1)~(4)式で、 $m = n = 1$ として計算した。その結果を表2に示す。表より、C.I. Basic Blue 9と2-ナフタレンスルホン酸ナトリウムの会合体は、エンタルピー項とエントロピー項の寄与により、安定していると思われる。また、C.I. Basic Violet 10との会合体は、エントロピー項の寄与で、C.I. Basic Red 1または

Fig. 1. Effects of additive 2-naphthalene sulfonic acid sodium salt on the absorption spectra of dyes in aqueous solution.

- a. C.I. Basic Blue 9 (dye conc. = $1.13 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$) at 10°C concentration of 2-naphthalene sulfonic acid sodium salt (mol/l)
 0. nil. 1. 0.82×10^{-3} 2. 1.63×10^{-3}
 3. 2.04×10^{-3} 4. 2.85×10^{-3} 5. 4.08×10^{-3}
- b. C.I. Basic Violet 10 (dye conc. = $0.82 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$) at 20°C concentration of 2-naphthalene sulfonic acid sodium salt (mol/l)
 0. nil. 1. 0.41×10^{-3} 2. 0.82×10^{-3}
 3. 1.23×10^{-3} 4. 1.64×10^{-3} 5. 2.05×10^{-3}

Fig. 2. Changes of conductance with the formation of C.I. Basic Violet 10 - 2-naphthalene sulfonic acid sodium salt complex in aqueous solution. Total concentration of dye and 2-naphthalene sulfonic acid is $6.58 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$

Violet 3との会合体は、エンタルピー項の寄与で、それぞれ安定していると思われる。このような、染料と2-ナフタレンスルホン酸ナトリウムとの相互作用において、会合体が、熱力学的に、エンタルピー項の寄与により安定している相互作用は、静電的結合、水素結合、ファンデルワールス力などの寄与に基づくものと思われる。一方、会合体が、エントロピー項の寄与により、安定して

Table 1. Effects of 2-naphthalene sulfonic acid sodium salt on the paper electrophoresis of C.I. Basic Blue 9 in aqueous solution.

C.I. Basic Blue 9 (mol/l)	2-naphthalene sulfonic acid sodium salt (mol/l)	Electrophoresis direction
1.21×10^{-5}	0	—
	0.011	±
4.83×10^{-5}	0	—
	0.011	±

Table 2. Thermodynamic functions for complex of the dye and 2-naphthalene sulfonic acid sodium salt in aqueous solution.

Dye	t(°C)	$K \times 10^{-4}$	$\log K$	ΔF_u (kcal/mol)	ΔH (kcal/mol)	ΔS_u (e.u.)
C. I. Basic Blue 9	5	1.72	4.24	-5.39	-2.1	12
	15	1.67	4.22	-5.56		
	25	1.59	4.20	-5.73		
	35	1.23	4.09	-5.76		
	45	1.12	4.05	-5.89		
C. I. Basic Violet 10	5	0.53	3.72	-4.73	1.5	23
	10	0.57	3.76	-4.87		
	20	0.67	3.83	-5.14		
	30	0.57	3.76	-5.21		
	45	0.57	3.76	-5.21		
C. I. Basic Red 1	5	1.04	4.02	-5.11	-6.9	-6
	10	0.85	3.93	-5.09		
	20	0.52	3.72	-4.99		
	30	0.38	3.58	-4.96		
	45	0.38	3.58	-4.96		
C. I. Basic Violet 3	15	2.86	4.46	-5.88	-8.2	-7
	25	2.59	4.41	-6.02		
	35	1.75	4.24	-5.97		
	45	0.88	3.94	-5.73		
	45	0.88	3.94	-5.73

Fig. 3. Changes of dye concentration in aqueous solution by transfer of complex from water to chloroform. C.I. Basic Blue 9 (1.21×10^{-4} mol/l) at $664m\mu$.

いる相互作用については、染料および2-ナフタレンスルホン酸ナトリウムと水間の相互作用を考慮しなければならないと思われる。

つぎに、この異種イオン間の会合を、すでに報告した³⁾、同種イオン間の会合、すなわち、染料の集合および集合におよぼす、尿素、アミド類、テトラアルキルアンモニウム塩の影響についての結果と比較して検討する。

まず、集合過程の自由エネルギーについては、C. I. Basic Violet 10, Red 1, Blue 9は、エンタルピー項とエントロピー項の寄与が大であり、Violet 10は、エントロピー項の寄与が、比較的大きい結果を得た。また、これらの染料の解集合におよぼす、尿素アミド類の寄与は、Violet 10については、エントロピー項の寄与が大であり、Red 1については、エンタルピー項の寄与が大となった。テトラアルキルアンモニウム塩との相互作用は、Violet 10 > Red 1 > Blue 9の順に増大した。これらのことから、三種の染料の集合機構の相異が認められた。すなわち、C. I. Basic Violet 10については、その集合が他の二種の染料と比較して、エントロピー項の寄与が大であるものと推定した。そこで、表2に示すように、Violet 10と2-ナフタレンスルホン酸ナトリウムとの相互作用においても、エントロピー項の寄与が大きいことから、Violet 10は、同種イオンまたは、異種イオン間の会合のいずれにおいても、エントロピー項の寄与を考慮しなければならないように思われる。また、Blue 9およびRed 1についても、2-ナフタレンスルホン酸との相互作用において、比較的、エンタルピー項の寄与が大きいことは、これらの染料の同種イオン間の会合において、Violet 10に比して、エンタルピー項の寄与が大きいことと対応して、考えることができるものと思われる。

3.2 第四級アンモニウム塩添加による塩基性染料と2-ナフタレンスルホン酸ナトリウムの混合水溶液中の溶質-溶質間の相互作用

染料と2-ナフタレンスルホン酸ナトリウムの混合水溶液に、脂肪族および芳香族第四級アンモニウム塩を添加したときの可視吸収スペクトル変化の代表的な例を図4に示す。図より、染料と2-ナフタレンスルホン酸ナトリウムの混合水溶液のスペクトル変化は、第四級アン

Fig. 4. Effects of additive quarternary ammonium salts on the absorption spectra of dye- 2-naphthalene sulfonic acid sodium salt in aqueous solution.
a. C.I. Basic Blue 9 (dye conc. $\approx 0.95 \times 10^{-5}$ mol/l)
b. C.I. Basic Violet 10 (dye conc. $\approx 0.81 \times 10^{-5}$ mol/l) at 15 °C

	2-naphthalene sulfonic acid sodium salt (mol/l)	Et ₄ NCl (mol/l)	Et ₃ NBeCl (mol/l)
1	0	0	0
2	2.16×10^{-3}	0	0
3	0	0.1	0
4	2.16×10^{-3}	0.1	0
5	0	0	0.1
6	2.16×10^{-3}	0	0.1

モニウム塩を添加すると、染料のみのスペクトルに近づくことが認められ、染料と2-ナフタレンスルホン酸ナトリウムの会合体が減少したことが推定される。これらと同じ現象は、Methylene BlueとOrange IIの会合体の生成が、ドデシル硫酸ナトリウムや塩化ドデシルトリメチルアンモニウムによって抑制されるという山本⁴⁾の報告がある。図5に、第四級アンモニウム塩添加による染料の極大吸収波長での吸光度の変化を示す。第四級アンモニウム塩による会合体生成を抑制する効果は、Et₃NBeCl > Me₃NBeCl > Et₄NCl > Me₄NClの順となった。

つぎに、染料と2-ナフタレンスルホン酸ナトリウムの会合体の減少を定性的に調べるために、C. I. Basic Blue 9との会合体について、水-クロロホルム溶媒で分配した。すなわち、C. I. Basic Blue 9と2-ナフタレンスルホン酸ナトリウムを水-クロロホルムで分配すると、水相とクロロホルム相のいずれも、染料の色を呈し、会合体生成が認められた。ここへ、Et₃NBeCl水溶液を添加すると、クロロホルム相の染料の色が減少し、水相へ移行することが認められた(C. I. Basic Blue 9およびC. I. Basic Blue 9とEt₃NBeCl混合溶液のいずれも、水-クロロホルム溶媒の分配で、クロロホルム相は無色である)。この結果からも、C. I. Basic Blue 9と2-ナフタレンスルホン酸ナトリウムの会合体生成がEt₃NBeCl添加によって抑制されることが明らかである。

Fig. 5. Effects of additive quarternary ammonium salts on the optical density of dye- 2-naphthalene sulfonic acid sodium salt in aqueous solution.
dye conc. (mol/l)

- a. C.I. Basic Violet 10 0.81×10^{-5} at 552 mμ
b. C.I. Basic Red 1 0.80×10^{-5} at 518 mμ
c. C.I. Basic Blue 9 0.95×10^{-5} at 662 mμ

したがって、これらの現象は、つぎのように

D^+ ; 染料カチオン

N^- ; 2-ナフタレンスルホン酸アニオン

A^+ ; 第四級アンモニウムカチオン

示されると考えられる。

ここで、第四級アンモニウム塩添加による、染料と2-ナフタレンスルホン酸の会合体生成が抑制される場合は(5)式が成立するとき、熱力学的に、 A^+N^- の熱力学的パラメーター(ΔH および ΔS)が、 D^+N^- の熱力学的パラメーターより有利でなければならないことが考えられる。そこで(5)式の D^+N^- 、 A^+N^- の会合体生成の熱力学的パラメーター、染料と第四級アンモニウム塩との相互作用および第四級アンモニウム塩の水溶液の性質について、検討しなければならない。

D^+N^- の会合体生成の熱力学的パラメーターは、表2に示した。

A^+N^- の会合体生成は、紫外スペクトル変化から求めた。すなわち、スペクトルは、第四級アンモニウム塩の0.5mol/l溶液までの濃度範囲で等吸収点を有するが、2-ナフタレンスルホン酸ナトリウムの極大吸収波長での吸光度変化は小さい。したがって、その中でも、特に吸光度変化の大きい、2-ナフタレンスルホン酸ナトリウムと Et_4NCl および Et_3NBeCl の混合水溶液の熱力学的パラメーターを計算した。 Et_4NCl との相互作用のパラメーターは、 $\Delta F_u^{30^\circ} = -4.7$ (kcal/mole), $\Delta F_u^{25^\circ} = -4.4$, $\Delta F_u^{15^\circ} = -4.3$, $\Delta H = 3$ (kcal/mole), $\Delta S_u = 25$ e.u.となった。また、 Et_3NBeCl との相互作用のパラメーターは、 $\Delta F_u^{30^\circ} = -5.2$ (kcal/mole), $\Delta F_u^{25^\circ} = -5.1$, $\Delta F_u^{15^\circ} = -4.9$, $\Delta H = 1$ (kcal/mole), $\Delta S = 20$ e.u.となった。いずれも、この範囲内ではわずかに吸熱的に系が安定するものと思われる。片山、黒木ら⁷⁾は、2,7-ナフタレンジスルホン酸と臭化テトラアルキルアンモニウムのNMR測定による、メチル基およびメチレン基の化学シフトから、2,7-ナフタレンジスルホン酸アニオンと R_4N^+ との間に、静電的相互作用は、ほとんど働かないことを報告している。

また、塩基性染料と第四級アンモニウム塩との相互作用³⁾は、たとえば Et_4NCl は、染料カチオン- Et_4N^+ 間の疎水相互作用によって、染料集合体の生成を抑制する。そして、染料カチオン- Et_4N^+ の間の相互作用は、C. I. Basic Violet 10 > C. I. Basic Red 1 > C. I. Basic Blue 9の順に増大することを明らかにした。しかし、本実験の染料濃度(希薄溶液)では、染料カチオン-第四級アンモニウムカチオン間の相互作用は、ほとんど無視できる。

第四級アンモニウム塩の水溶液の性質については、多くの報告がある。たとえば、粘度 B 係数の負の温度依存性⁵⁾は、 $Et_3NBe^+ > Me_3NBe^+$, $Et_4N^+ > Me_4N^+$ の順に増大し、また、Walden productの正の温度依存性^{5,6)}は、 $Et_3NBe^+ > Me_3NBe^+ > Et_4N^+ > Me_4N^+$ の順に増大する。これらの結果は、すべて、溶質周辺の水の構造の規則性で説明され、この順序で、規則性が増大することが明らかにされている。また、 R_4NCl は、かさばったアルキル鎖のために、 N^+ は遮へいされているので、通常のイオンより、カチオン性が小さい。

以上のことより、(5)式で D^+N^- の会合体の生成が、静電的相互作用による場合には、第四級アンモニウム塩の添加によって、著しく会合体の生成が抑制されることは予想されない。そこで、再び図4と5の結果の考察を行なう。まず、 Et_4NCl および Et_3NBeCl とC. I. Basic Violet 10と2-ナフタレンスルホン酸ナトリウムとの相

互作用を熱力学的に検討すると、つぎのように考えられる。すなわち、Violet 10と2-ナフタレンスルホン酸ナトリウムの相互作用に関する熱力学的パラメーターは、表2に示したように、測定温度範囲内で $\Delta H = 1.5$ (kcal/mole), $\Delta S_u = 23$ e.u.である。また、2-ナフタレンスルホン酸ナトリウムと Et_4NCl および Et_3NBeCl の相互作用に関する熱力学的パラメーターは、それぞれ $\Delta H = 3$ (kcal/mole), $\Delta S_u = 25$ e.u., $\Delta H = 1$ (kcal/mole), $\Delta S_u = 20$ e.u.となった。これらの熱力学的パラメーターは、それぞれほぼ近似している。したがって、 Et_4NCl および Et_3NBeCl とViolet 10と2-ナフタレンスルホン酸ナトリウム混合水溶液の、実験結果(図4と5)は、Violet 10と2-ナフタレンスルホン酸ナトリウムの会合体生成を抑制するために、それぞれ、わずかに系がエンタルピー的に有利である方向に、または、エントロピー的に安定な方向に、二種の溶質間の相互作用の競い合いが生じ、Violet 10と2-ナフタレンスルホン酸ナトリウムの相互作用が減少したものと推定される。一方、C. I. Basic Blue 9とRed 1については、エンタルピー項に関して、いずれも、染料と2-ナフタレンスルホン酸ナトリウムの方が、負の大きな値(有利)となった。したがって、この結果(図4と5)は、エンタルピー項のみで、十分に説明できない。また、エントロピー項に関しては、混合溶液中で、 Et_4NCl または Et_3NBeCl と2-ナフタレンスルホン酸ナトリウムとの相互作用により、系がエントロピー的に安定する結果となった。いずれにしても、みかけ上、(5)式の A^+N^- が生成することにより、 D^+N^- の生成が抑制されたと考えれば、 D^+N^- の生成が、強い静電的相互作用によることでは説明できないものと思われる。

4. 総 括

(1) 塩基性染料と、2-ナフタレンスルホン酸ナトリウムの混合水溶液中の溶質-溶質間の相互作用は、熱力学的に、疎水相互作用の寄与を考慮しなければならない場合があることを明らかにした。すなわち、C. I. Basic Blue 9は、エンタルピー項とエントロピー項の両方の寄与による。また、C. I. Basic Violet 10は主としてエントロピー項の寄与による。C. I. Basic Red 1とViolet 3はエンタルピー項の寄与によって、それぞれ安定化することが明らかになった。エントロピー項の寄与は、溶質-水間の相互作用に起因することが推定される。

(2) 塩基性染料と2-ナフタレンスルホン酸の混合水溶液中の、溶質-溶質間の相互作用は、第四級アンモニウム塩を添加することによって抑制される。その効果は、 $Et_3NBeCl > Me_3NBeCl > Et_4NCl > Me_4NCl$ の順とな

った。また、この相互作用は、第四級アンモニウム塩を添加することによって抑制されることから、強い静電的相互作用が働いていることは、予想されない。

おわりに、本研究について、種々ご検討をいただきました、大阪府立大学工学部黒木宣彦教授ならびに片山明助教授に感謝申し上げます。

文 献

- 1) P. Mukerjee, A.K. Ghosh; *J. Phys. Chem.*, **67**, 193(1963)
K.K. Rohatgi, G.S. Singhal; *J. Phys. Chem.*, **70**, 1695(1966)
- 2) 矢留智津子, 小川利彦, 高瀬福巳, 織学誌, **27**, 525(1971)
- 3) 矢留智津子, 高瀬福巳, 片山 明, 黒木宣彦, 小西謙三, 織学誌, **24**, 127(1968), 矢留智津子, 小川利彦, 高瀬福巳, 織学誌, **27**, 533(1971), **29**, 556(1973)
- 4) 山木 清, 工化, **65**, 1861(1962)
- 5) R.L. Kay, T. Vituccio, C. Zawayski, D.F. Evans; *J. Phys. Chem.*, **70**, 2336(1966)
矢留智津子, 高瀬福巳, 織学誌, **30**, 30(1974)
- 6) R.L. Kay, D.F. Evans; *J. Phys. Chem.*, **70**, 2325(1966)
- 7) 片山 明, 石素 鈴, 黒木宣彦, 第12回染色化学討論会要旨集, p.12(1970)

(昭和49年5月17日受理)

活性汚泥微生物による塩基性染料の処理*

岐阜大学工学部 小川利彦・井高英一
山田芳郎

TREATMENTS OF BASIC DYES BY MICROBIAL POPULATIONS IN ACTIVATED SLUDGE*

By Toshihiko Ogawa, Eiichi Idaka and Yoshiro Yamada

(Faculty of Engineering, Gifu University,
Kagamigahara City, Gifu Prefecture, Japan)

To elucidate the culture conditions and the inhibitive mechanism in the biological treatments of basic dyes, the dye concentration, cell concentration and the uptake of oxygen in media were measured in the course of cultures on a reciprocating shaker. The cultures were performed at 30°C by the use of media prepared from peptone, meat extract, glucose and mineral salts. In order to treat effectively the dye solution of about 20 ppm, it was necessary to use media, that were the concentration of 100 times of the BOD in the usual sewerage and were adjusted to pH 7.5. Basic Violet 1 owing to the high bioflocculation despite the strong toxicity power induced the decrease ratio of 90% by the culture for 24 hours, while Basic Orange 22 did only about 10% owing to the low bioflocculation despite the weak toxicity power. This difference of the biofloculations led Basic Violet 1 and Basic Orange 22 respectively to non- and unantagonistic inhibition. By the repeated inoculations in media of the same composition containing a certain dye, lag phases of the growth curves of the microbes became shorter to result from the acclimatization of microbes to the media. When the microbes acclimated to Basic Violet 1 were inoculated to the medium containing the other dye, acclimatization of the microbes was maintained for the basic dyes of a homologous series with Basic Violet 1 that was a triphenylmethane derivatives, but not for the basic dyes of the other series, the acid dyes and the direct dyes.

(Received May 17, 1974)

*この報文を「色素類の生物化学的性質に関する研究(第2報), Studies on the biochemical behaviors of the colouring matters(II)」とする。