新鮮な石炭の常温空気酸化の ESR による研究

(昭和 43 年 2 月 28 日 受理)

大内 日出夫^{*1}・塩 谷 優^{*2}・相馬 純吉^{*2}

炭鉱における炭層の自然発火と炭じん爆発の防止を目的として、新鮮な石炭が常温空気酸化を受けた場合の遊離基の挙動を ESR スペクトルの変化から考察した。できるだけ空気に触れないようにして採取された石炭試料の ESR を観測し、その試料に空気を接触させることによって生ずる ESR スペクトルの変化を追跡した。この ESR スペクトルの変化を解析し、石炭の常温空気酸化過程を考察して、次の結論を得た。

(1) 石炭の磁気中心濃度は、石炭化の進んだ石炭ほど高い。(2) 新鮮な石炭は常温の空気と接触すると、その遊離基濃度を増加させる。この濃度増加量は低石炭化炭ほど大きい。(3) 新鮮な石炭の ESR シグナルの線幅は空気と接触後も不変であった。(4) 新鮮な石炭の常温空気酸化は、遊離基のスピン-格子緩和時間には大きな影響を与えず、石炭中に化学変化を起こしていると考えられる。(5) 新鮮な石炭が空気に接触後、増加する遊離基の量は、石炭の炭素含有率の増加とともに減少し、酸素含有率とともに増加する。(6) ESR スペクトルを与える磁気中心には、石炭内に 2 種類あると考えられるが、空気接触後に生成増加する磁気中心は縮合した芳香族環状化合物の欠陥ではなく、石炭中の外側基群の成分が酸素と反応することによって生成された遊離基であろうと推測される。

1 緒 言

炭層の自然発火あるいは炭じん爆発に、その反応の中間体としての遊離基が関与することは、多くの有機物の反応から類推して当然考えられることである。自然発火および炭じん爆発防止のために、酸化過程の遊離基の挙動を研究する必要がある。

石炭中の遊離基がどのように存在し、反応過程でいかなる役割を演じているかと言うことは、石炭自身の構造のあいまいさと相まって未だはっきりしていない。石炭類の遊離基に関する研究は約十数年前から始められたばかりで、反応過程の本質を究明するには至っていない。むしろ、石炭の構造あるいは性質を遊離基の挙動から解明しようとしているのが現状である。

石炭類の電子スピン共鳴に関する研究は、Uebersfeld ら¹⁾ や Ingram ら²⁾ の先駆者的業績以来、豊田³⁻⁶⁾、Singer ら⁷⁾ によって、短期間に非常に多くの業績が積み重ねられつつある。しかし、これらの業績は、いずれも空気に長時間接触した後の石炭に関する研究であり、空気に触れない石炭中の遊離基、あるいは空気に接触することによる石炭中の遊離基の変化については何の知見をも与えない。しかも、炭層の自然発火あるいは炭じん爆発の現象で、空気に触れていない新鮮な石炭が空気に触れることによって起こる石炭の初期酸化過程は、それらの発生初期段階においてきわめて重要なものである。

著者らは、この石炭の常温における空気酸化過程を解明するた

めに、空気に触れていない新鮮な石炭の ESR スペクトルを観測し、さらにこのスペクトルの空気と接触後の変化を追跡した。その実験に基づいて、石炭の空気酸化過程を考察した。

2 実 験

2.1 石炭試料採集と ESR 実験試料

石炭試料採集箇所と石炭の元素分析値を表 1 に示す。採取箇所は各炭坑のできるだけ地山部分の炭壁を選び、ピック等で炭壁を約 50 cm 掘って、2~10 cm 程度の小塊炭を市販の水枕にできるだけ早く入れてその栓をした。水枕の水は溶存酸素の除去された蒸留水である。

表 1 ESR 実験試料

試 料 採 集 箇 所	水分	灰分	C*	H*	O*
三菱大夕張夕張炭層下層奥部南 1 片沿層	1.0	9.6	85.4	6.3	6.4
三井砂川奥奈井江坑異人沢部内 3 番層引立	2.4	18.0	78.0	5.2	15.7
太平洋沼尻号本層ロング	5.0	10.2	76.1	6.4	16.3
羽根築別坑右 7 片弘築別東翼本層	7.6	9.3	76.0	6.0	15.9
北拓小石南坑 3.5 片 1 番層立入	14.6	13.0	70.6	5.5	22.9

* 元素分析値 (無水無分ベース)

実験試料の作成は次のようにする。坑内から石炭をもち帰った後、水枕に入れた石炭をできるだけ手早く濡れたままとり出す。あらかじめ窒素ガスで置換されたドライボックスの中へ石炭をできるだけ早く入れる。塊状の石炭をボックス内で真空乾燥し、次いでボックス内に窒素ガスを入れ常圧にもどす。窒素ガス充填のボックスの中で石炭を 28~48 メッシュに破碎する。粉碎した石炭をボックス内で、図 1 のようなサンプルチューブに入れ、コック B を閉じて、石炭を空気に触れさせないで真空系に A 部のすり合わせで接続する。その後、コック B を開いて脱気し、約 1 昼夜真空度 10^{-5} Torr に保ち、図 1 の C 部で溶封する。

図 1 サンプルチューブ
A, A': 共通すり合せ, B: コック,
C: 溶断箇所, D: 石炭試料 (0.4 ~ 0.8 g)

*1 Hideo OHUCHI 北海道大学工学部鉱山工学教室：現在、資源技術試験所北海道支所：札幌市白石町平和通 3 丁目。

*2 Masaru SHIOTANI, Junkichi SOHMA 北海道大学工学部合成化学工学教室：札幌市北 12 条西 8 丁目。

1) J. Uebersfeld, A. Eienne, J. Combrison, *Nature*, 174, 614 (1954).

2) D. J. E. Ingram, J. G. Taplay, R. Jackson, R. L. Bond, A. R. Murnaghan, *Nature*, 174, 797 (1954).

3) H. Honda, K. Egi, S. Toyoda, Y. Sanada, T. Furuta, *Carbon*, 1, 155 (1964).

4) 豊田貞治, 本田英昌, 燃協, 44, 697 (1965).

5) 豊田貞治, 燃協, 45, 422 (1966).

6) 豊田貞治, 菅原幸子, 本田英昌, 燃協, 45, 876 (1966).

7) L. S. Singer, "Proceedings of the Fifth Carbon Conference", Vol. 2, 37 (1963).

このようにして調製された石炭試料は、空気に触れていない石炭と考えることができる。この実験では、空気に触れていないと考えられる石炭を“新鮮な石炭”と呼ぶ。さらに新鮮な石炭を空気に接触させるときには試料管の溶封を破って空気を導入した。

2.2 ESR 測定装置と測定方法

ESR の測定には、日本電子製 3 BX-ESR スペクトロメーターを用いた。ESR 測定温度は室温 (18~21°C) である。磁気中心の濃度測定には、ESR 飽和現象の起こらない範囲のマイクロ波出力 (本装置では 16 db) を常用した。図的積分で得た面積は遊離基濃度に比例する量であるので、標準物質 DPPH の面積と対比して石炭中の全磁気中心濃度を求めた。単位重量当りの絶対濃度 ($N_R/g\text{-Coal}$) は、サンプルチューブの内径、サンプル重量、サンプルの真比重および灰分含有率等の補正を行なって求めた。

石炭の ESR 飽和効果の観測は、小さなマイクロ波出力から漸次出力を上げ、微分吸収曲線のピークの高さの減少を目安として行なった。常温空気酸化に伴う遊離基濃度の変化を追跡するために、新鮮な石炭の真空中での磁気中心濃度を計測したのち、空気をサンプルチューブ内に導入し、所定の時間ごとに ESR スペクトルを観測した。

3 測定結果

3.1 磁気中心濃度と線幅

新鮮な石炭の ESR スペクトルと、空気酸化後のスペクトルの経時変化の代表例を図 2 に示す。いずれの炭種についても、ESR スペクトルは、線幅が 8~9 gauss の単純な一本線である。この図例で示されるように、新鮮な石炭の ESR スペクトルの線幅は、空気酸化を受けた石炭で観測される ESR スペクトルの線幅とほとんど相違がない。この空気酸化によって線幅が影響されないと言う事実は各炭種について共通であった。 $\Delta H_{1/2}/\Delta H_{msl}$ 値も空気酸化による変化が認められなかった。各炭種によって、若干の相違はあるが、 $\Delta H_{1/2}/\Delta H_{msl}$ 値は 1.39~1.47 である。ガウス型の理論値は 1.18 であるから、実験された総ての石炭の ESR スペクトルはガウス型とローレンツ型の中間である。

ESR スペクトルから求めた磁気中心濃度の空気酸化による変化を各炭種別に図 3 に示す。図 3 に示す事実をまとめると次のようになる。

- 1) 新鮮な石炭の磁気中心濃度は、石炭化の進んだ石炭ほど大

図 2 新鮮な石炭の常温空気酸化による ESR シグナル変化
(a): 北拓小石炭, 真空中, 28~48 メッシュ, 常温
(b): 同上, 空気酸化後 30 min

である。これは豊田ら⁸⁾および Smidt ら⁹⁾の観測事実とよく一致している。

- 2) 新鮮な石炭では酸化によって遊離基濃度が増加する。その増加割合は、石炭化が進むにつれて少なくなる傾向にあった。

3.2 石炭の ESR 飽和現象

図 4 のように、横軸にマイクロ波減衰器の読みの平方根をとり、縦軸に ESR スペクトルの強度をとる。マイクロ波の発振しているクライストロンの出力は、近似的に一定と考えてよいから、この読みが大きいほど、試料に入射するマイクロ波のエネルギーは小さい。真空中では、石炭化の進んだ石炭ほど飽和しやすくなる傾向が認められた。空気中では、大夕張炭だけが真空中のそれに比べて若干飽和しにくくなる傾向にあった。

図 3 常温空気酸化時間と磁気中心濃度

○: 大夕張炭, □: 砂川炭, ●: 築別炭
■: 太平洋炭, ◇: 小石炭

図 4 石炭の ESR 飽和曲線

(記号は図 3 に同じ)

4 考察

4.1 新鮮な石炭中に存在する磁気中心

空気に触れていない新鮮な石炭から ESR スペクトルが観測される事実は、石炭中には当然なんらかの磁気中心、この場合は不対電子が存在することを意味している。石炭中の不対電子としては、黒鉛的な大きな縮合環状化合物中の欠陥^{1,2)}、あるいは石炭中に天然に捕捉されている遊離基、この二つの可能性が考えられる。新鮮な石炭から観測される ESR スペクトルは単純な一本線でなんの構造も示さないで、ESR スペクトルからは、そのいずれとも判定し難い。

しかし、石炭のピリジン抽出物からも一本線の ESR スペクトルが観測され、またピリジンで抽出されない残分からも、構造を持たない一本線の ESR スペクトルが観測された⁹⁾。ピリジンで石炭から抽出される物質は比較的低分子量のものであり、4 環以上の環状化合物は含まれないことが見い出されている¹⁰⁾。したが

8) J. Smidt, D. W. van Krevelen, *Fuel*, 38, 355 (1959).

9) 相馬純吉, 塩谷 優, 未発表.

10) 横山 晋, 私信.

って、石炭のピリジン抽出物から観測される ESR スペクトルは、比較的低分子の遊離基に由来するものである。一方、ピリジン残分が示す ESR スペクトルは 5 環以上の縮合多環化合物に帰せられるべきものであり、その中には黒鉛的な大きな縮合環状化合物も含まれていると考えるのが自然であろう。

上述の事実は、石炭中には低分子の遊離基と黒鉛構造に似た多環縮合化合物に由来する不対電子の 2 種類の磁気中心が共存していることを示していると考えるのが妥当であろう。

4.2 常温空気酸化による石炭中の磁気中心濃度の変化

新鮮な石炭は、常温で空気酸化を受けると磁気中心が増加すると言う事実が確認された。従来の石炭類の研究結果によれば¹¹⁻¹³⁾、常温での酸素の影響は、吸収線の線幅のブロードニングとして観測されることが報告されている。これは、酸素の常磁性のため、スピン-格子緩和時間 T_1 が減少し、そのため線幅が増加するものと解釈されている。この場合、酸素の影響は物理的なものである。

新鮮な石炭を試料とした本実験では、酸素の導入によっても、線幅の増加は見られず、ESR 強度だけが增加することが観測された。このような従来の観測結果との不一致は、従来の観測は新鮮でない試料を用い、この実験では新鮮な石炭を試料として用いたためと考えられる。すなわち、新鮮な石炭では、常温酸化初期に酸化性に富む反応表面があることを暗示している。また、図 3 で示されるように、約 12 時間後にはこの遊離基の増加が飽和する傾向にある。従来の観測は、この酸化性に富む反応表面が完全に覆われてしまった後の試料についての観測であり、そのため酸化による遊離基の増加は認められず、物理的な緩和時間への影響のみが観測されたものと思われる。

空気と接触後の石炭の ESR 強度の増加は、新鮮な石炭が酸化され、その結果磁気中心となる不対電子が増加したためである。したがって、この常温空気酸化による ESR 強度の増加は、石炭の酸化性の目安と見ることができる。

石炭の常温における酸化性は、石炭の磁気中心濃度とは無関係である。このことは、図 3 で示されるように、新鮮な石炭で始めの磁気中心濃度の高い炭種はかえって、酸化による ESR 強度の増加が少ないことでも示される。また、この事実は、石炭化の進んだ石炭ほど、酸化雰囲気における酸素消費量が少ないということ¹⁴⁻²¹⁾、さらに黒鉛状炭素あるいは石炭の芳香族縮合環にある不

対電子は酸化され難く、酸素と物理的相互作用をなすものと考えられていること^{1,2)}とを併せ考えれば、新鮮な石炭で観測される ESR スペクトルは、大部分芳香族性の縮合環中の欠陥に由来するものと考えられる。

Antonowicz²²⁾によれば、高温 (800°C) でのカーボンの酸化過程には、磁気中心をつくる生成機構と磁気中心を減少させる消滅機構があるとされている。すなわち、酸化によって黒鉛的な炭素の微結晶の炭素がうばわれ、その跡に不対電子を含む一種の“imperfection”が生ずれば、カーボンの結晶子中に一種の欠陥が生じて ESR で観測される磁気中心となる。また、炭素原子の“local surface diffusion”すなわち原子の再配列が起これば、不対電子を含むカーボン表面での欠陥が消滅するので、磁気中心は減少する。石炭中にはかなり大きい縮合芳香族化合物の存在が知られており、この大きい縮合芳香族化合物を近似的には黒鉛的と思なし得るので、空気と接触後、上述の Antonowicz の生成機構によって、磁気中心が増加し、ESR 強度が増加して観測されることが考えられる。もし、この機構によって ESR 強度が増加すれば、遊離基濃度の増加は縮合芳香族性と比例するはずである。図 5 は常温空気酸化による遊離基増加量を石炭の炭素含有率に対してプロットしたものである。空気に接触以前の遊離基量と、空気導入後 12 時間の遊離基量との差を遊離基増加量とした。ただし、大夕張炭と砂川炭は早く飽和するので、初期量と飽和時の遊離基量との差を遊離基増加量とした。この図に示されるように、常温空気酸化による遊離基増加量 ΔN_R は、炭素含有率が高まるにつれて少なくなる。こ

のことは、上述の予想と反対であり、新鮮な石炭の空気酸化による遊離基増加が Antonowicz 機構によるものではないことを示している。

図 6 は、常温空気酸化による遊離基の増加量 ΔN_R と石炭中の酸素含有率との関係を表わしたものである。図 7 は石炭の炭素原子数と酸素原子数との比 O/C に対して、

図 5 遊離基濃度増加量と炭素含有率 (d. a. f)

図 6 遊離基濃度増加量と酸素含有率 (d. a. f)

22) K. Antonowicz, *J. Chem. Phys.*, 36, 2046 (1962).

- 11) J. Uebersfeld, E. Erd, "Proceedings of the Third Carbon Conference" (1959) p. 103.
- 12) D. J. E. Ingram, "Proceedings of the Third Carbon Conference" (1959) p. 93.
- 13) E. de Ruiter, *Fuel*, 41, 63(1962); *Fuel*, 44, 45(1965).
- 14) 松本敬信, 中村 昌二, 北 鈺, 13, 201 (1957); 14, 181 (1958).
- 15) 古谷敏夫, 渡辺伊温, 石橋一二, 北 鈺, 17, 155, 206(1961).
- 16) 中野貫一, 栗原一雄, 中村昌二, 菊地 昭, 採 鈺 と 保安, 11, 505 (1965).
- 17) B. K. Mazumdar, S. K. Chakrabartty, (MRS) M. Saha, K. S. Anand, A. Lahri, *Fuel*, 38, 469 (1959).
- 18) J. N. Bhowmik, P. N. Muknerjee, A. Lahri, *Fuel*, 38, 211 (1959).
- 19) P. G. Sevenster, *Fuel*, 40, 1 (1961).
- 20) P. B. Conrow, R. A. Durie, J. S. Shannon, S. Sternhell, *Fuel*, 42, 275 (1963).
- 21) D. L. Carpenter, D. G. Giddings, *Fuel*, 43, 247, 375 (1964).

図7 遊離基濃度増加量と O/C 値

図8 遊離基濃度増加量と〔揮発分＋固有水分〕(a. f)

ΔN_R をプロットしたものである。 ΔN_R は O/C 値とともに増加している。図6および図7で表わされる事実は、いずれも、常温空気酸化による磁気中心の増加は Antonowicz 的な機構によるものでないと言う上述の考察を支持している。

図8は ΔN_R が石炭中の揮発分と固有水分との総和に対して、どのように変化しているかを示す。同図に示されるように、両者は直線的な関係にあることが見いだされた。石炭の芳香族縮合環数とその炭素含有率 85~87% 位まではほとんど変化しない²³⁾にもかかわらず、図5のような関係があることは、石炭の常温空気酸化によっては、酸素が芳香族環に直接結びつかなかったことを示すものである。石炭の酸化温度 170~180°C 以下では、ほとんど芳香族縮合環の酸化は行なわれず、脂肪属または脂環属の部分においてのみ反応が起こるとされている^{17,18,20,24)}。これらの事実も新鮮な石炭の常温空気酸化による遊離基増加が揮発分および固有水分と関連して起こると言うことと同じ傾向にある。

上述した一連の事実は、新鮮な石炭の常温空気酸化による遊離基濃度の増加が新鮮な石炭の芳香族的な部分で行なわれるのではなく、その揮発分および水分に含まれる含酸素基あるいは側鎖部分の酸化による遊離基生成が原因であることを示している。

一方、石炭の電気伝導に関する研究によれば²⁵⁾、炭素含有率 85~87% 以下の炭種において、石炭の電気伝導のキャリアーの易動度は、芳香族的な部分よりも芳香族縮合環の周辺に存在する直鎖状部分または含酸素部分で主として支配されることが示され

た。遊離基の対電子は電気伝導のキャリアーともなり得るもので、ESR を示す対電子が電気伝導のキャリアーである可能性も十分考えられる。この考察によれば、常温空気酸化で増加する遊離基は、石炭の揮発分および水分の内、芳香族環の外側にある部分の酸化によって生成されたものと推測される。外側基群の大きさ、すなわち含酸素基あるいは側鎖等の大きさは固有水分および揮発分の多い低石炭化炭ほど多い^{26~29)}。したがって、低石炭化炭ほど、遊離基濃度増加量が多くなることも上記の考えから理解できる。

遊離基増加量 ΔN_R が0になる点は、図8で示されるように、揮発分と固有水分との総和が 30% になるところである。この値は炭素含有率に換算しておよそ 90% C に相当し、芳香族性が非常に発達するところである。すなわち、このような高石炭化炭は常温空気酸化では遊離基増加を示さず、酸素に対して化学的に安定な石炭構造である。この事実も常温空気酸化が芳香族部分で起こらないと言う考察を支持している。

結局、石炭には次の二つの種類の活性点、すなわち対電子があるものと考えられる。

1) 酸素に対して、常温では化学的に安定で、単に吸着等の物理的相互作用をもち、緩和にのみ影響を与えるもの。これは芳香族縮合環内にある対電子であって、縮合環の発達に伴って、より安定に存在しうようになる。

2) 遊離基の対電子である。これには新鮮な石炭に酸素と接触する以前から存在していたものと、酸素と接触後に酸化で生成されるものとがある。常温で空気酸化によって生成される遊離基は、石炭の揮発分および固有水分と密接な関係にあり、芳香族縮合環の外側にある含酸素基や側鎖の部分の酸化で生成されるものと推測される。

5 結 論

1) 空気に触れていない新鮮な石炭から明瞭な ESR スペクトルが観測された。ESR スペクトルを示す磁気中心としては、黒鉛的な芳香族縮合環中の欠陥と、遊離基の双方が石炭中に共存している。

2) 新鮮な石炭を常温で空気酸化させると、その磁気中心濃度は増加する。その増加割合は低石炭化炭ほど大きいことが確認された。

3) 常温空気酸化の実験範囲内（酸化時間 12 時間）では、真空中の新鮮な石炭の ESR スペクトルの線幅と、酸化炭のそれとの間には差は認められない。

4) 新鮮な石炭の酸化による遊離基濃度の増加は、石炭中の炭素酸素原子数比 O/C 値とともに増加する。また、この増加量は揮発分と固有水分との総和に比例して大きくなる。酸化によって生成される遊離基は、芳香族縮合環の外側にある含酸素部分または直鎖状部分によるものと推測される。

26) 杉村秀彦, 真田雄三, 燃協, 45, 884 (1966).

27) 武谷 愿, 伊藤光臣, 鈴木 章, 横山 晋, 燃協, 43, 837 (1964).

28) L. Blom, L. Edelhäusen, D. W. van Krevelen, *Fuel*, 36, 135 (1957).

29) 馬場有政, 照井秋生, 本田英昌, “石炭化学工業”, 産業図書 (1960) p.70.

23) 馬場有政, 照井秋生, 本田英昌, “石炭化学工業”, 産業図書 (1960) p.66.

24) 藤井修治, 燃協, 38, 98 (1959); 43, 181, 821 (1964).

25) 大内日出夫, 磯部俊郎, 相馬純吉, 未発表 (燃協誌投稿予定).

本研究にさいして、石炭試料を供与された北拓小石鉱業所、羽幌別鉱業所、太平洋鋳路炭礦、三井砂川鉱業所並びに三菱大夕張鉱業所の皆様に深く謝意を表します。資源技術試験所北海道

支所長栗原一雄氏、同所第二課長 田代襄氏 には万般にわたり御配慮を頂きお礼申し上げます。終始御教導を賜った北海道大学工学部磯部俊郎教授に心から感謝致します。

1-ナフトールとジアゾアニリンとの反応速度ならびに異性体の生成割合^{*1}

(昭和 43 年 2 月 12 日 受理)

岸 本 諭・平 島 恒 亮・真 鍋 修・檜 山 八 郎^{*2}

1-ナフトールにジアゾアニリンを作用すると 4-フェニルアゾ-1-ナフトール (4-体色素と略称) と 2-体色素および 2,4-ビス体色素が生成し、その生成割合は pH とともに変化した。pH が增大するにつれて 4-体色素の生成割合は増加し、pH が 8 以上では 4-体色素の溶解度が増加するため、2,4-ビス体色素の生成割合が急激に増大した。なお、2,4-ビス体色素は主として 4-体色素より生成することが明らかとなった。

また、2-体色素および 4-体色素の生成反応の動力学的研究から 2-体色素の生成反応には塩基触媒効果が認められないが、4-体色素の生成反応ではそれが認められた。

これらの結果より、1-ナフトールの 2-位へのカップリング反応はジアゾニウムイオンが 1-ナフトレートイオンを攻撃し、 σ -コンプレックスを形成する段階が律速段階で、4-位へのカップリング反応は塩基濃度の小なるところでは σ -コンプレックスよりの脱プロトン化段階が反応を律速し、塩基濃度が高く pH が 9 付近以上では、むしろ σ -コンプレックスの形成段階が律速段階になることがわかった。

1 緒 言

1-ナフトールにジアゾアニリンを作用すると 4-フェニルアゾ-1-ナフトール (4-体色素と略称) と 2-体色素および 2,4-ビス体色素が生成することは周知のことであるが、その生成割合などに関する詳細は不明であるので、これらを明らかにするため、各 pH 溶液中での異性体の生成割合ならびに反応速度を測定し、あわせて反応温度による影響も調べ、活性化エネルギーならびにエントロピーを求めた。

2 実験および計算

2.1 2-体、4-体および 2,4-ビス体色素の合成と精製

2.1.1 2-体色素の合成と精製 純粋な 1,2-ナフトキノンとフェニルヒドラジンから合成¹⁾した 2-体色素をエチルアルコールから 2 回再結晶して純粋な 2-体色素 {分析値：C=77.4%，H=5.0%，N=11.0% (計算値：C=77.4%，H=4.8%，N=11.3%)}，mp 139°C を得た。

2.1.2 4-体色素の合成と精製 純粋な 1,4-ナフトキノンとフェニルヒドラジンから合成²⁾した 4-体色素を氷酢酸から 2 回再結晶して純粋な 4-体色素 {分析値：C=77.2%，H=4.8%，N=11.2% (計算値：C=77.4%，H=4.8%，N=11.3%)}，mp 206°C を得た。

2.1.3 2,4-ビス体色素の合成と精製 ジアゾアニリンと 1-ナフトールのアルカリ性カップリング反応生成物を 2% 水酸化ナト

リウム水溶液で 3 回可溶分を除去後、クロロホルムとエチルアルコールの混合溶液から 2 回再結晶して純粋な 2,4-ビス体色素 {分析値：C=74.8%，H=4.6%，N=15.7% (計算値：C=75.0%，H=4.6%，N=15.9%)}，mp 193°C を得た。

2.2 検量線の作製

2-体、4-体および 2,4-ビス体色素の 0.01 N NaOH 50% (Vol %) ピリジン水溶液中での可視 (紫外) 吸収スペクトルは図 1 で、定量には 2-体および 4-体色素の極大吸収である 510 m μ の波長、ならびに 600 m μ の波長を用いた。

なお、主成分である 4-体色素の吸収スペクトルの影響で 2,4-ビス体色素の極大吸収波長である 565 m μ より 600 m μ を用いる方が誤差が小さいことが予備実験より判明した。

2.2.1 2-体色素の検量線式 2.1.1 で精製した 2-体色素の 50% ピリジン水溶液中での検量線の式は (1) 式ようになるが、ペーパークロマトグラフィーでの回収率は 75~85% となり、か

図 1 2-体色素 (—○—: 3×10^{-5} mol/l), 4-体色素 (—●—: 3×10^{-5} mol/l) および 2,4-ビス体色素 (—△—: 3×10^{-5} mol/l) の 0.01 N NaOH 50% ピリジン水溶液中での吸収スペクトル

*1 この報文を「1-ナフトール類をアゾ成分とするカップリング反応に関する研究 (第 2 報)」とする。

*2 Satoshi KISHIMOTO, Tsuneaki HIRASHIMA, Osamu MANABE, Hachiro HIYAMA 大阪市立工業研究所：大阪市北区北扇町。

1) Th. Zinke, H. Bindewald, *Ber.*, 17, 3030 (1884).

2) Th. Zinke, H. Bindewald, *Ber.*, 17, 3026 (1884).