

アゾ染料合成時の中間生成物の着色について

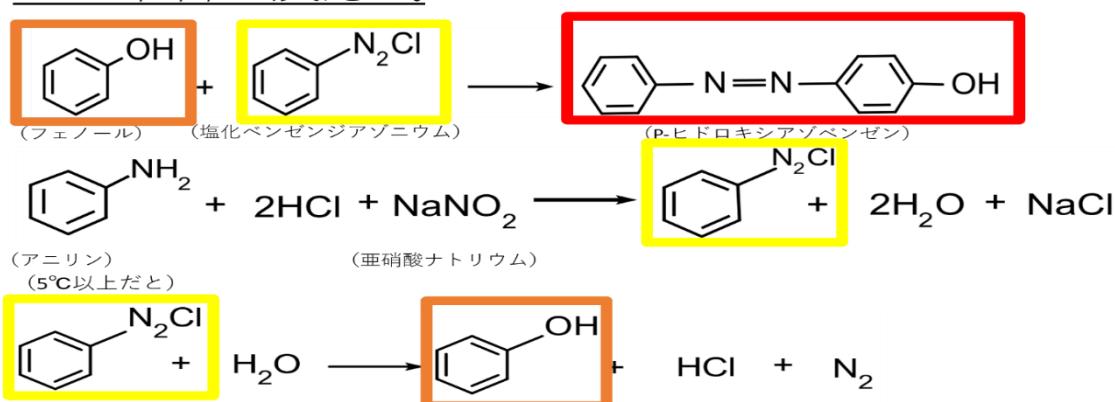
遠藤亮吾

要旨

様々な教科書を見ると、塩化ベンゼンジアゾニウムの色が薄かつたり、濃かつたりと違いが見られたのでその色の違いに及ぼす原因について探求した。

教科書（実教出版）ではアニリンの色がもともと黄色で塩化ベンゼンジアゾニウム溶液の色も黄色くなっていたが、実際に無色のアニリンを使用した場合でも塩化ベンゼンジアゾニウム溶液が黄色であったり沈殿物が生じたりしたためアニリン塩酸溶液と亜硝酸ナトリウム溶液による生成物に疑問を持ち、生成物について調べた。

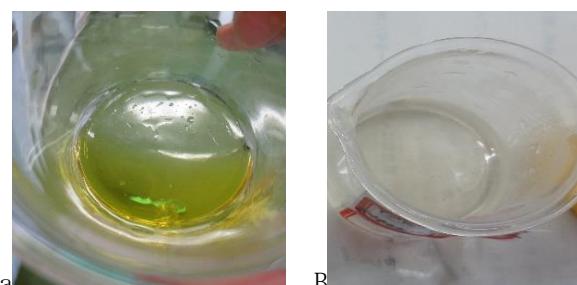
アゾ染料の反応式



方法 アニリン塩酸溶液と亜硝酸ナトリウム水溶液を様々な条件下で反応させ沈殿物や、その色の違いに及ぼす影響を考える

結果 実験①から5°C以上だと塩化ベンゼンジアゾニウムが熱分解し、水と反応することでフェノール、塩酸、窒素ができ、アニリン塩酸溶液と亜硝酸ナトリウム溶液の生成物が黄色く着色されたことがわかった。

	アニリン 溶液	亜硝酸ナ トリウム	塩酸	沈 殿
①	0.005mol	0.005mol	0.002mol	—
②	0.0054mol	0.0054mol	0.002mol	×
②	0.0058mol	0.0058mol	0.002mol	×
②	0.0062mol	0.0062mol	0.002mol	○
②	0.0060mol	0.0060mol	0.002mol	×
②	0.0061mol	0.0061mol	0.002mol	○
③	0.006mol	0.006mol	0.002mol	—



	アニリン 塩酸溶液	亜硝酸ナト リウム溶液	
温度	24°C	24°C	a
温度	2.8°C	1.3°C	B

温度が高いと a のように黄色に着色された一方温度が低いと B のように着色はされなかつた。実験②から 0.006mol より多くの亜硝酸ナトリウムとアニリン塩酸溶液を反応させると沈殿が生じることが分かった。0.0058mol の時も 0.0062mol のときも溶液の色自体に変化がなかったことから沈殿物が溶解したことが着色原因であり沈殿物が残っているということはその溶液は飽和状態であると考えられる。



沈殿物 (0.0062mol)

黄色着色 (沈殿なし) (0.0060mol)

実験③では塩化鉄Ⅲを用い、呈色反応を行ったところ生成物は反応を示したことから、フェノール類の沈殿物ができ、フェノールは飽和状態で下に沈むのに対し沈殿物は浮いていたため塩化ベンゼンジアゾニウムが生成されたと考える。また沈殿物をジアゾカップリングしたところ沈殿なしの方をジアゾカップリングした時よりもパラヒドロキシアゾベンゼンの色が薄かったことからも塩化ベンゼンジアゾニウムが熱分解して水と反応し自身から作られたフェノールと反応してしまったことで沈殿がないほうよりもフェノールを十分反応させジアゾカップリングした時の色が薄くなったことからも沈殿物はパラヒドロキシアゾベンゼンと考えられる。



フェノールの呈色反応

アニリン塩酸溶液と亜硝酸ナトリウム溶液の呈色反応

考 察 アニリン塩酸溶液と亜硝酸ナトリウム溶液の反応では 5°C 以下でも着色されたことがあったため塩化ベンゼンジアゾニウムが分解する条件は温度だけでなく濃度やアニリン塩酸溶液と亜硝酸ナトリウム溶液の加え方による反応速度も影響していると考えられ、生成物は塩化ベンゼンジアゾニウムの分解によるパラヒドロキシアゾベンゼンとわかった