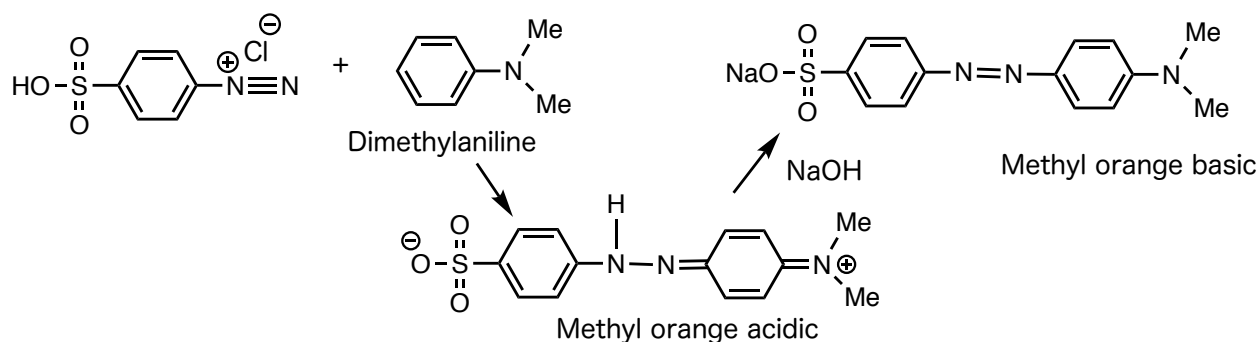
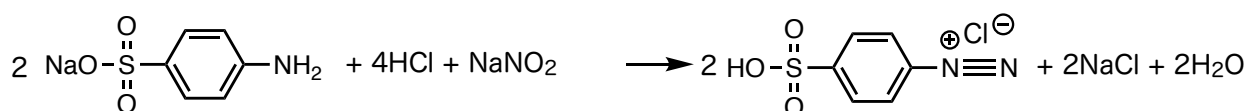
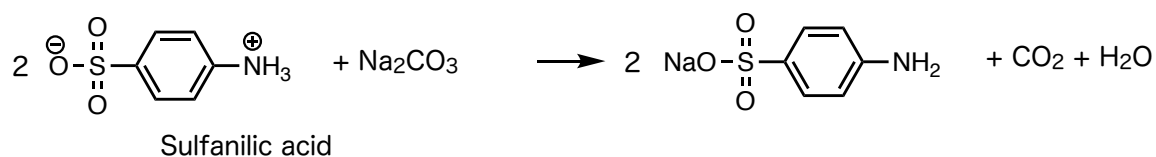


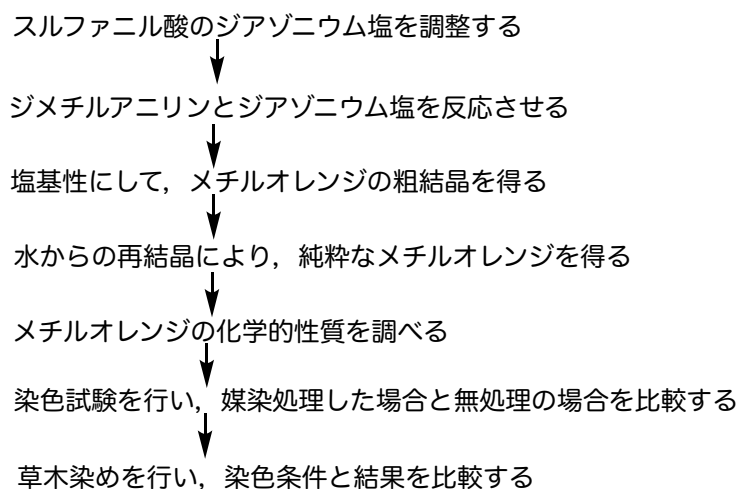
B-3,4: 染色と染料

反応



Sulfanilic acid (173.19)	-----	0.55 g (3.2 mmol)
2.5% Na ₂ CO ₃ (0.242 M)	-----	6.8 ml (Na ⁺ : 3.3 mmol)
NaNO ₂ (69.00)	-----	0.25 g (3.6 mmol)
6M塩酸	-----	1.4 ml (8.4 mmol)
Dimethylaniline (121.18, d=0.956)	-----	0.80 ml (3.15 mmol)
Acetic acid (60.05, d=1.049)	-----	0.70 ml (6.1 mmol)
10% NaOH (2.78 M)	-----	5.0 ml (14.4 mmol)

実験の流れ図



[器具]

100 ml 三角フラスコ、スパチュラー、10 ml 駒込ピペット 5 個、200 ml ビーカー 1 個、10 x 100 mm 試験管、2 ml 駒込ピペット 3 個、小型ブフナーロート、ろ過瓶、90 mm ろ紙、パスツールピペット、100 ml ビーカー 4 個、50 ml ビーカー 2 個、100 ml メスシリンダー、ピンセット

[共通機器]

アスピレーター、ホットプレート

[試薬]

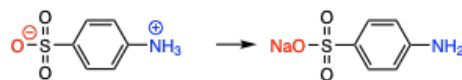
スルファニル酸、2.5%炭酸ナトリウム溶液、亜硝酸ナトリウム、濃塩酸、ジメチルアニリン、酢酸、10%水酸化ナトリウム水溶液、飽和食塩水、タンニン酸、アンチモニル酒石酸カリウム、硫酸銅 (II) 五水和物、塩化鉄 (III)、10%硫酸ナトリウム水溶液、多織交織布、タマネギ

[操作]

染料合成

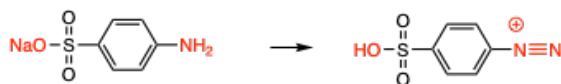
1. スルファニル酸のジアゾ化

- 1) 50 ml 三角フラスコ中に秤量したスルファニル酸の結晶 0.55 g および 2.5% 炭酸ナトリウム溶液 6.8 ml を入れた後、加熱して溶解させる。この際、発泡するので注意すること。(pH チェック, 塩基性)



- 2) 水道水で溶液を室温まで冷却した後、亜硝酸ナトリウム 0.25 g を加え、完全に溶解するまで振り混ぜる。

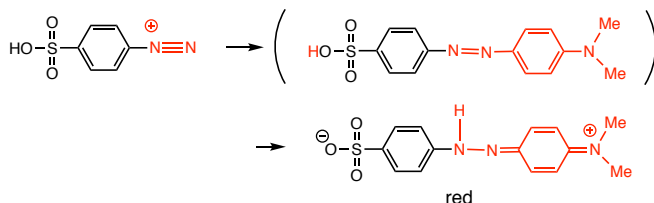
この溶液を、氷約 3 g と 6M 塩酸 1.4 ml の入った 100 ml ビーカーに注入する。3~5 分のうちにジアゾニウム塩の白色粉末状沈殿が析出する。この生成物は、ろ取せず、懸濁液のまま用いる。この化合物はジアゾニウム塩としては比較的安定で、数時間保存できる。(pH チェック, 酸性)



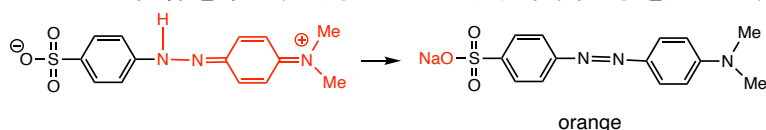
2. メチルオレンジ (*p*-スルホンベンゼンアゾ-4-ジメチルアニリンナトリウム塩)

- 1) 10 x 100 mm 試験管中で、ジメチルアニリン 0.4 ml と酢酸 0.4 ml を混合する。
- 2) 100 ml ビーカーに入れたジアゾ化スルファニル酸の懸濁液を薬さじでかき混ぜながら、1) で調製したジメチルアニリン酢酸塩溶液を加え、さらにかき混ぜ続ける。数分のうちにメチルオレンジが酸に安定な赤色型として析出し、5-10 分すると固いのり状になる。

(pH チェック, 酸性)



- 3) 10% 水酸化ナトリウム水溶液 5 ml を加えて、オレンジ色のナトリウム塩をつくる。突沸を防ぐようによくかき混ぜながら混合物を沸点まで加熱すると、染料の大部分は溶解する。ビーカーを氷浴を用いて冷却すると、固体が析出する。(pH チェック, 塩基性) 小型ブフナーロートで吸引ろ過をおこない固体を集め、(水ではなく) 飽和食塩水を用いて、ビーカー内をすすぎ、固体を洗浄する。



- 4) 得られた粗結晶を 100 ml ビーカーに移し、水約 20 ml を加える。突沸を防ぐようによくかき混ぜながら混合物を沸点まで加熱し、粗結晶を一度全て溶解させる。ビーカーを氷浴を用いて冷却すると結晶が析出する。(再結晶) これを小型ブフナーロートを用いて吸引ろ過をおこない集め、水で洗浄する。ろ紙上に集められた結晶は、もう一枚のろ紙とはさんで、次の実験の日まで風乾し、秤量する。(収量 0.65~0.75 g : 理論収量ではない)

3. pH 呈色試験

- 1) 合成したメチルオレンジを耳かき一杯程度を試験管に移した後、水を約 3 ml 加え、溶解させる。
- 2) 試験管に 1 N 塩酸、pH 4, 7, 9 の緩衝液を約 1 ml ずつ分注する。
- 3) メチルオレンジ水溶液をそれぞれの試験管に一滴ずつ加えていき、色の変化を観察する。

4. 還元

- 1) メチルオレンジ耳かき一杯程度(微量)を試験管に入れ、6M 塩酸 2 ml に溶解する。
- 2) 塩化スズ(II)二水和物 0.5 g を加えて、溶液の色の変化を観察する。

染色試験

4 枚の織布を使用しそれぞれを比較

織布 1	→媒染液 1-1	→媒染液 1-2	→簡単な乾燥	→染液	→洗浄, 簡単な乾燥, 流水洗浄, 乾燥
織布 2	→媒染液 2		→簡単な乾燥	→染液	→洗浄, 簡単な乾燥, 流水洗浄, 乾燥
織布 3	→媒染液 3		→簡単な乾燥	→染液	→洗浄, 簡単な乾燥, 流水洗浄, 乾燥
織布 4				→染液	→洗浄, 簡単な乾燥, 流水洗浄, 乾燥

1. メチルオレンジによる染色

- 1) 100 ml ビーカー中_で水 50 ml にタンニン酸 0.1 g を加え、加熱して溶かす。→媒染液 1-1
- 2) 50 ml ビーカー中_で水 20 ml に吐酒石 0.02 g を加え、加熱して溶かす。→媒染液 1-2
- 3) 100 ml ビーカー中_で水 50 ml に塩化鉄(III) 1.0 g を加え、加熱して溶かす。→媒染液 2
- 4) 100 ml ビーカー中_で水 50 ml に硫酸銅(II)五水和物 1.0 g を加え、加熱して溶かす。→媒染液 3
- 5) 50ml ビーカー中で水 15ml にメチルオレンジ 0.05g を加え、10%硫酸ナトリウム水溶液 0.5 ml、10%硫酸 5 滴を入れて、加熱して溶かす。→メチルオレンジ染液
- 6) 沸点近くまで熱した媒染液 1-1 に、織布 1 (1cm 幅) を 1 片入れて、10 分間以上媒染する。ついで沸点近くまで熱した媒染液 1-2 に移して 5 分間以上浸す

- 7) キムタオルにはさんで簡単に乾燥させ、メチルオレンジ染液に 5 分間以上浸した後、静水で洗浄し、キムタオルで簡単に乾燥した後、流水で十分に洗ってから乾燥する。
- 8) 沸点近くまで熱した媒染液 2 に、織布 2 (1cm 幅) を 1 片入れて、10 分間以上媒染する。
キムタオルにはさんで簡単に乾燥させ、メチルオレンジ染液に 5 分間以上浸した後、静水で洗浄し、キムタオルで簡単に乾燥した後、流水で十分に洗ってから乾燥する。
- 9) 織布 3, 織布 4 も同様に処理する。

2. 草木染め

- 1) タマネギの茶色の表皮 約 0.6 g と水 40 ml を容器に入れた後、約 15 分間煮沸し上澄みを 100 ml ビーカーに入れる。→玉ねぎ染液
- 2) メチルオレンジによる染色と同様に、媒染液 1-1→1-2, 媒染液 2, 媒染液 3 で処理した布と未処理の布を玉ねぎ染液で染色する
- 3) メチルオレンジと同様に洗浄, 乾燥する。染色が十分でない場合, 媒染, 染色を繰り返す。

[設問]

- 1) ジアゾニウム塩にジメチルアニリンを作用させた際、パラ位に対して付加反応が進行した理由を反応式を用いて説明せよ。
- 2) メチルオレンジが pH 指示薬として使われる理由を構造の点から述べよ。
- 3) 染色のされ易さは、何に由来するか説明せよ。
- 4) 媒染剤の作用について述べよ。
- 5) 還元の実験において、色に変化を生じた理由について考察せよ。
- 6) 染色した各繊維, 及び草木染めで抽出した色素 (材料によって異なる) の化学構造を調べよ。