

この式によれば必要な塩酸は、約5.9mlになってくる。また、発生した水素が全部還元反応に利用されることは考えられない。それは、C社の場合反応したスズの量と不足なく反応するニトロベンゼンは、計算上0.74mlになるが、実際反応に用いたのは0.5mlである。しかも、完全にアニリンになっていないで未反応のニトロベンゼンも含まれているので、発生した水素のごく一部分が還元反応に用いられていることがわかる。加熱によって失われる量まで見込めば当然6ml以上の濃塩酸を加えなければならない。同様に、スズも計算値の1.74g以上必要になってくる。

C社とE社はニトロベンゼンが0.5mlなのでA社、B社のように1mlに換算すると、C社の場合スズが6g、濃塩酸は10mlになる。(教科書では、3mlと指示されているので、ちょうど6mlに相当する。)スズの6gは大過剰になっている。このためアニリンの生成量は非常に多くなるが、それでも反応は完全に終了していないで未反応のニトロベンゼンが残っている。しかし、これは加熱中の溶液が一様になっているので、肉眼では認められない。TLCで展開すると識別できる。

5. スズおよび塩酸の量を変化させた場合

前に述べた計算からニトロベンゼン1ml(1.20g)に対してスズは1.74g、濃塩酸は6ml以上必要ことがわかった。ここでは、スズの量および塩酸の量を変化させた場合、生成物の組成がどのように変化するか調べてみた。

実験、ニトロベンゼン1mlに濃塩酸8mlを加える。

スズの質量を2gから始めて6gまで1gずつ増加させる。

加熱は、アルコールランプを用いて教科書の指示よりは若干激しく加熱した。

反応終了後の取り扱いとは前述と同様に行

なった。

結果と考察

エーテル抽出液中の生成物のモル比は表8のようになった。

№	スズの量	反応したスズ	アニリン	ニトロベンゼン	o-クロロアニリン	p-クロロアニリン
1	2.00 g	1.51 g	0.63	0.23	0.07	0.02
2	3.00	1.64	0.84	0.10	0.06	0.08
3	4.00	1.82	0.80	0.08	0.05	0.07
4	5.00	2.00	0.90	0.01	0.03	0.05
5	6.00	2.14	0.90	0.02	0.04	0.04

表8 スズの量を変化させたときの生成量

反応終了後№1はやや不透明だが、それ以外は透明な溶液になっており、未反応のニトロベンゼンは認められなかった。

しかし、GC(図6)

およびTLC(図5)で検出すると、それぞれ検出確認できる。

塩酸の体積は8mlと一定になっているのに、反応したスズの質量は増加している。スズの粒度はほぼ等しいが、質量が多くなって反応面積が増加して激しく反応するためと

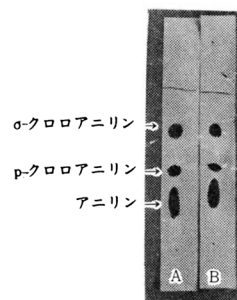
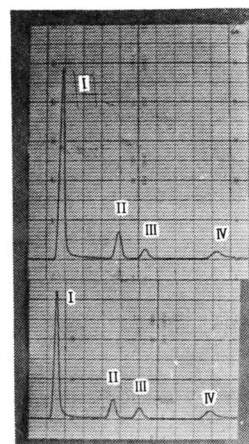


図5 スズを変化させたときの生成物 A: №1 B: №2



I: アニリン
II: ニトロベンゼン
III: o-クロロアニリン
IV: p-クロロアニリン

図6 スズを変化させたときのGC

上 №2 下 №1