

電解還元による現像薬の調製

— 発色現像薬ジエチルパラミンの調製 —

菊池 眞一・本多 健一 (應化)

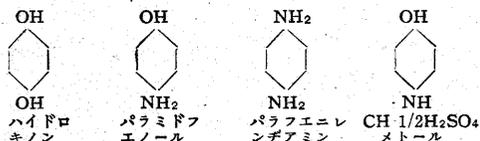
天然色寫眞の現像薬として用いられるジエチルパラミンは、普通化学的な還元方法によつとニトロソジエチルアニリンから作られる。この化学的方法を電氣分解法によつておきかえようというのが筆者のねらいであるが、實驗の結果をまとめて報告しあわせて兩方法の利害得失に論及した。

1. 緒 言

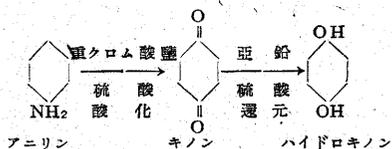
本研究室においては電解還元による現像薬の調製に関する研究を行つている。現像薬は通常次のような特殊の構造を持つ有機化合物である。すなわち

- (1) ベンゼン核またはナフタリン核に、2つまたは2つ以上の水酸基 -OH またはアミノ基 -NH₂ を含む
- (2) これらの基が互にオルソまたはパラに入つているものは現像能力を持つているが、メタに入つたものは現像能力がない。

パラミドフェノールのアミノ基の水素1個をメチル CH₃ で置換したものがメトールである。



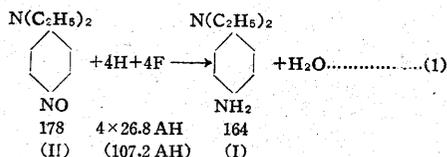
これらの現像薬はベンゼン、アニリンなどから化学的操作で作ることができる。ハイドロキノンを例にとるとアニリンを原料として重クロム酸鹽と硫酸で酸化してキノンをつくり、これを亜鉛と硫酸で水素を發生させて還元してハイドロキノンにする。



しかし筆者の一人菊池と眞砂宏⁽¹⁾はキノンからハイドロキノンに還元する工程を電解で行つて良好な成績を得た。

前圖のパラフェニレンジアミンの -NH₂ 基の2つの水素をメチル基またはエチル基で置換したジメチルまたはジエチルパラミンは天然色の發色現像薬に使われるもので、その化学反應については本誌前月號の天然色寫眞の項を参照して頂きたい。

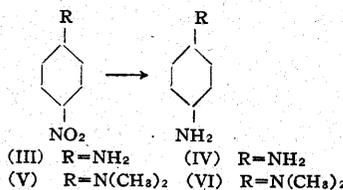
ジエチルパラミン (正しくは p-aminodiethylaniline) (I) は p-nitrosodiethylaniline (II) から作られる。この還元は亜鉛と硫酸を用いて化学的に行うのが普通であるが、本研究においては電解法によつて行つた。その反應式は次のごとくである。



構造式の下に數字は分子量である。4F はこの1分子に4 Faraday を必要とすることを示す。

2. 過去におけるこの種の研究

この電解還元に関する研究は相當古くから行われてい



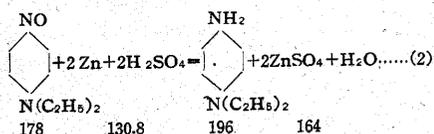
Noyes および Dorrance は⁽²⁾ ニトロアニリン (III) を濃硫酸溶液中で電解還元して、パラフェニレンジアミン (IV) を得ている。Rhode⁽³⁾ も同様の實驗をこころみ、ニッケル陰極を用い酢酸ナトリウム溶液から86%の收率にて (IV) を得ている。Rhode は更に⁽⁴⁾ ニッケル陰極を用い酒精性酢酸ナトリウム溶液において (V) を還元したが、(VI) を分離するには至らず、メチレンブルー反應によりその生成を認めたと過ぎなかつた。ニトロソジメチルアニリン (VII) については、Frank が⁽⁵⁾ ニッケル陰極を用いて 20°C 以下では目的の (VIII) を得たが、40~50°C ではパラアミノフェノール (IX) が得られた。

第 2 表

陰 極	陽 極	ニトロソジエチルアニリン g 數	陰 極 液 cc	陽 極 液 cc	DK A/cm ²	温 度 °C	ジエチル パラミン 生成量 g 數	物質收量 %	電流効率 %
Pb	Pb	10.04	10% H ₂ SO ₄ 100 CuSO ₄ 0.5 g	10% H ₂ SO ₄ 40	13.6	25	2.75	33.6	25.2
Pb	Pb	5.03	5% H ₂ SO ₄ 100	5% H ₂ SO ₄ 40	9	18	2.26	48.6	32.6
Cu	Pb	5.03	10% H ₂ SO ₄ 100	10% H ₂ SO ₄ 40	2.78	45	1.16	24.8	14.8
Cu	Pb	5.03	5% H ₂ SO ₄ 100	5% H ₂ SO ₄ 40	4.18	10	2.09	43.4	31.3
Cu	Pb	5.04	5% H ₂ SO ₄ 100	5% H ₂ SO ₄ 40	2.78	30	2.29	49.4	29.9

5. 化學的還元と電解還元の比較

(I) を (II) から得るには通常化學的還元によるすなわち亜鉛と硫酸によつて次式のごとく行ふ。



この化學的還元と電解還元を比較してみると次の長短がある。電解還元の長所

- 1 鐵、亜鉛、などの原料を必要としない。
- 2 これ等の物質から生じる ZnCl₂、ZnSO₄ 等の不純物が混ざることがない。

3 電極と電解液を選ぶことによつて強力な還元を行うことができ、化學法のような高壓釜を必要としない。

電解法の短所

- 1 直流の電力を必要とする。
- 2 電極材料その他電氣器具を必要とする。
- 3 電解用隔膜を必要とし、大規模に行う場合隔膜材料は製作困難である。

4 電解液にある程度の電導度がなければ電解できない。

5 還元の度合が色々であつてこれを分離しにくい事がある。

5 反應が電極表面という二次元の空間で行われるから反應容器全體で行われる化學反應よりも速度が小である。

本實驗の結果から電解法と化學法を原單位を比較すると、次の第3表のごとくである。

第3表 電解法、化學法原單位比較

(ジエチルパラミン 1kg 生成に對して)

	電解法	化學法
ジエチルアニリン	2.0 kg	1.6 kg
HCl conc.	0.5 l	0.5 l
NaNO ₂	0.4 kg	0.4 kg
NaOH	1.0 kg	1.0 kg
H ₂ SO ₄ conc.	2.0 kg	1.5 kg
Zn	—	0.8 kg
電 氣 量	20 kWh	—
還 元 時 間	15 時間	3 時間

本表はある部分は實驗値によつて計算し、他の部分は理論的に計算した値であるが、化學法が鹽酸、亜鉛を必要とするのに對し、電解法は電氣および硫酸を必要とし反應時間は電解の方が長くかかるが、收量が 80% 程度に上昇できればジエチルアニリンの必要量が減少して電解法が有利になるものと思ふ。

文 獻

1. 菊池・眞砂 日本寫眞學會誌 (印刷中)
2. Noyes & Dorrance, Ber. 28 2349 (1895)
Jahrb. d. Elektroch. 2 254 (1896)
3. A. Rhode, J.d. Elektroch. 6 331 (1900)
4. A. Rhode, J.d. Elektroch. 7 468 (1901)
5. Frank, J.d. Elektroch. 12 688 (1906)
6. Bayer & Co., D. R. P. 81625 (1894)

次 號 豫 告 (7 月 號)

論 說	題未定.....	山縣 昌夫	氣候區と防暑對策.....	渡邊 要
講 義	送電線と雷.....	藤高 周平	微分解析機 II.....	渡邊 勝
調 査	鑄造作業の最近の發展.....	小川 岩雄	その他	三井田純一
研 究	ヨットの帆の實驗.....	元良 誠三	速報, 技術史ノート, 隨筆, トピック, 生研=ニュース等.....	