

染料中間體之分析

編 者 周 雲 程

校閱者 仇 鐵 儁

上海中外書局出版

染料中間體之分析

編者 周雲程

校閱者 仇鐵儁

江苏工业学院图书馆
藏书章

上海中外書局出版

書號：0022

25 開

100用紙面

定價：¥8,500

書 名	染 料 中 間 體 之 分 析
編 者	周 雲 程
校閱者	伉 鐵 儔
出版者	中 外 書 局
	上海中山東一路十八號
印刷者	協 興 印 刷 廠
	上海海寧路七八八號
發行者	中 外 書 局
經售處	全 國 各 地 公 私 營 書 店

1953年9月初版(印數)0001—1500冊

序 言

國內染料工業，在最近數年來已有相當之進步，但染料中間體除少數能自行製造外，大部仍依靠外貨之供給，故嚴格言之，我國現有之染料工業，尚不能完全獨立。今後欲發展染料工業，必需注重於中間體之製造。

中間體之純度對染料之色澤及產量，均有相當之影響。國內關於中間體分析之參考書籍尚少，而此項分析工作在發展染料製造工業上甚為重要。本書大部材料係採自日本“染料中間體及助劑品位檢定法”一書，該書內容雖不甚完備，但其所述之中間體分析方法尚為實用，故將其擇譯為中文，以供染料工業界之參考。

原書中有部份中間體不常用者，均行刪去，並參考有關文獻，補充內容；將中間體分為苯、萘、蒽三系，並將主要之分析方法，試劑之配製，各列一章專門討論。

本書蒙仇鐵儁同志予以校正，實深感激，併此誌謝。

周 雲 程 一九五三年七月

附言：本書所述中間體種類不多，今後如有更完備之分析材料時，當隨時在中國染化工程學會所出版之染化月刊上介紹，如各先進同志有所指正及質疑，亦請函染化月刊是盼。

參考文獻：

1. 日本振興學會編：染料中間體及助劑品位檢定法
2. 檜山八郎：硫化染料及其中間體
3. 日本化學會：工業化學雜誌
4. Ullmann: Enzyklopadie der technischen Chemie

5. Hans Meyer: Nachweis und Bestimmung organischer Verbindungen

6. Fierz-David und Blangey: Farbenchemie

7. Thorpe: Dictionary of Applied Chemistry.

8. 其他: J. Ind. & Eng. Chem.

J. Soc. Chem. Ind.

J. Chem. Soc.

C. A. 等

目 錄

第一章 分析方法概論.....	1
第一節 溴代法.....	1
第二節 重氮化法.....	3
第三節 偶合法.....	7
第四節 還原法.....	10
第二章 分析用試劑之製備.....	14
第一節 $N/2$ 亞硝酸鈉標準溶液.....	14
第二節 $N/10$ 溴酸鉀標準溶液.....	15
第三節 $N/10$ 對位甲苯胺重氮鹽標準溶液.....	15
第四節 $N/10$ 對位氯代苯胺重氮鹽標準溶液.....	16
第五節 $N/10$ 對位硝代苯胺重氮鹽標準溶液.....	16
第六節 $N/20$ 對位磺酸苯胺重氮鹽標準溶液.....	16
第七節 $N/10$ 苯胺重氮鹽標準溶液.....	16
第八節 $N/10$ 三氯化鈦標準溶液.....	16
第三章 苯系中間體之分析.....	18
第一節 苯及甲苯.....	18
(甲) 苯 (Benzene).....	18
(乙) 甲苯 (Toluene).....	25
第二節 苯酚 (Phenol).....	26
第三節 間位苯二酚 (Resorcinol).....	28
第四節 苯胺 (Aniline).....	29
第五節 苯胺鹽酸鹽 (Aniline hydrochloride).....	31

第六節	苯二甲胺 (Dimethylaniline).....	32
第七節	間位苯二胺 (m-Phenylene diamine).....	35
第八節	對位苯二胺 (p-Phenylene diamine).....	37
第九節	鄰位甲苯胺 (o-Toluidine).....	38
第十節	間位甲苯二胺 (m-Toluylene diamine).....	41
第十一節	二苯基胺 (Diphenylamine).....	41
第十二節	聯苯胺 (Benzidine).....	43
第十三節	鄰位雙甲基聯苯胺 (Tolidine).....	44
第十四節	鄰位雙甲醚聯苯胺 (Dianisidine).....	44
第十五節	對位苯胺磺酸及其鈉鹽 (Sulfanilic acid).....	44
第十六節	對位硝代苯胺 (p-Nitroaniline).....	45
第十七節	間位硝代苯胺 (m-Nitroaniline).....	47
第十八節	硝代苯 (Nitrobenzene).....	47
第十九節	鄰位及對位硝代甲苯.....	49
	(甲)鄰位硝代甲苯 (o-Nitrotoluene).....	49
	(乙)對位硝代甲苯 (p-Nitrotoluene).....	51
第二十節	亞硝基酚 (p-Nitrosophenol).....	52
第二十一節	苦味酸 (picric acid).....	52
第二十二節	二硝基氯化苯 (2:4-Dinitrochlorobenzene).....	53
第二十三節	苯甲醛 (Benzaldehyde).....	54
第二十四節	米克盧酮 (Michler ketone).....	56
第二十五節	苯甲酸 (Benzoic acid).....	59
第二十六節	柳楊酸 (Salicylic acid).....	61
第二十七節	賽酸酐 (Phthalicanhydride).....	62
第二十八節	苄氯 (Benzylchloride).....	64

第四章	萘系中間體之分析.....	66
-----	---------------	----

第一節	萘 (Naphthalene).....	66
第二節	β -及 α -萘酚 (β -and α -Naphthol)	67
第三節	α -及 β -萘胺.....	68
	(甲) α -萘胺 (α -Naphthylamine).....	68
	(乙) β -萘胺 (β -Naphthylamine).....	69
第四節	萘胺磺酸鈉 (Sodium naphthionate).....	70
第五節	NW 酸 (NW-Acid).....	70
第六節	G 酸 (G-Acid).....	71
第七節	R 酸 (R-Acid).....	73
第八節	J 酸 (J-Acid).....	75
第九節	γ 酸 (γ -Acid).....	76
第十節	H 酸 (H-Acid).....	77
第十一節	β -酚3-萘甲酸 (β -Oxy3-naphthoic acid)	79
第十二節	萘酚-AS (Naphthol-AS).....	80
第五章	蒽系中間體之分析.....	81
第一節	蒽 (Anthracene).....	81
第二節	蒽醌 (Anthraquinone).....	83
第三節	2-胺基蒽醌 (2-Aminoanthraquinone).....	85
第四節	咔唑 (Carbazol).....	86

第一章 分析方法概論

染料中間體普通均指有機物而言，但事實上在染料製造過程中，無機原料之應用亦甚多，關於無機性原料之分析，因一般工業分析書籍中均可查考，故本書專以有機中間體之分析為主。

中間體之分析可分為二部，第一為各項物理常數之測定，次則為中間體化學定性及定量；前者比較簡單，故將其分別述於苯系中間體分析各節內，不再單獨討論。

普通染料中間體製造時，所應用之中間體大約可分為下述數類：

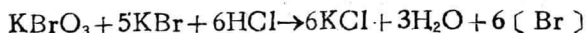
1. 含有硝基或亞硝基者：如硝代苯，亞硝代苯酚等。
2. 含有胺基者：如苯胺，二甲苯胺等。
3. 含有羥基者：如苯酚，萘酚等。
4. 同時含有羥基及胺基者：如H-酸，J-酸等。
5. 其他：如有機酸，芳香族鹵代物，磺酸化物等。

以上各類尤以2,3,及4最為常用，而其分析方法亦較難，故特別將其分析方法及操作時應注意之事項分述於下。

第一節 溴代法(Bromination Method)

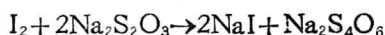
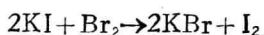
數種中間體，如苯酚，苯胺等，能與一定量之溴素作用，生成溴代物，由化合溴量之多寡，而決定中間體之純度。

用溴代法分析中間體時，因液體溴素之操作不便利，通常均避免用之，而以溴酸鉀與鹽酸作用發生溴素（有溴化鉀存在），其反應如下式所示：



在實際分析時，溴化鉀及鹽酸均使用過量，以使反應迅速。溴化鉀在分析時加入，或直接加至溴酸鉀標準液中亦可。

分析手續：取樣品加適量碱（或酸）及蒸餾水溶解後，再稀釋之，取此稀釋液一部，裝入有塞之錐形瓶中，再以適量蒸餾水及過量 $N/10$ 溴酸鉀標準溶液。稍加振盪後，加入濃鹽酸，迅速蓋上瓶塞，充份振盪相當時間後，再靜置 5—10 分鐘。使溴代作用完了後，急速加入碘化鉀溶液（10—20%），再密閉瓶塞振盪之，最後以 $N/10$ 硫代硫酸鈉標準液滴定，以澱粉為指示劑。



溴代法分析中間體時，亦可用 $N/10$ 溴酸鉀標準溶液直接滴加至欲分析之中間體溶液中（鹽酸溶液），在將近終點時，隨取反應液一滴，滴在碘化鉀澱粉試紙上，如反應液中有極微量之溴存在時，則碘化鉀澱粉試紙變藍。

溴代法之討論：

1. 溴代作用時，溴代入之位置：因胺基及羥基為一價，故溴代之位置，在鄰位或對位位置上，而無間位溴代物產生，如鄰位或對位位置上已有其他基存在，則溴代作用產生二溴代或一溴代物。

2. 原有代替基之性質：例如間位苯二胺，間位胺基苯酚可以用此法分析，但在對位苯二胺，及對位胺基酚因易被溴所氧化，故不能用此法分析。原有代替基所佔之位置亦有關，例如鄰位及對位甲苯酚（Cresol）只能有二溴代物產生，而間位體則可生成三溴代物。如原有對位或鄰位上代替基為磺酸基或羧基時，則溴可置換之，例如在苯胺磺酸，柳楊酸即是。

3. 溫度：反應溫度採用三種範圍，即室溫（15—20°C），30—40°C 及 60—70°C。中間體之不易起溴代作用者則應適當採取較高溫度（即

60—70°C)。例如在分析苯二甲胺時，在低溫只能產生一溴代物，而在40—50°C產生二溴代物，60—70°C則產生三溴代物。

純度計算之公式：

設 M.W. = 中間體分子量。

S.W. = 樣品重量。

K = 代入之溴原子數 × 2

$$\frac{\frac{M.W.}{10,000} \times (N/_{10}KBrO_3c.c. - N/_{10}Na_2S_2O_3c.c.)}{K \times S.W.} = \text{純度}\%$$

〔附註〕如所用標準溶液不恰好為 $N/_{10}$ 時，則上式中標準溶液用量應換算為 $N/_{10}$ 時之容積。

第二節 重氮化法 (Diazotization Method)

中間體含第一級胺者，大多採用重氮化法以定其純度。本法分析之原理係根據胺類在強酸性溶液中，能與亞硝酸作用，而生成重氮鹽。如有極微量之亞硝酸存在時，能使碘化鉀澱粉試紙變藍，由此可確定反應終點。此種反應一般均在低溫中進行，反應溫度高時，則亞硝酸易自溶液中逸出，同時，重氮鹽亦起分解作用。

分析手續：取樣品溶於 2.5-3 當量 (Equivalent) 強酸 (通常用鹽酸) 及適量水中，外用冰冷卻至指定溫度後，滴入亞硝酸鈉標準溶液，同時加以攪拌，維持反應溫度在指定範圍內。亞硝酸鈉液滴加至將近終點時，隨時取反應液一滴，滴於碘化鉀澱粉試紙上，如能立即呈藍色時，反應即達終點。

重氮化法之討論：

1. 取樣：因一般含胺基之中間體易為空氣所氧化，而影響其純度，故在取樣時如不加注意，則分析結果，雖為同一之包裝內，純度之高低亦極有上下。

(1) 中間體爲液體之取樣：用附有氣球之吸管吸取樣品。因一般胺類之蒸氣多具有毒性，故不得用口吸法吸取之。如無氣球式之吸管時，可用普通醫學上所用之注射器，連一細玻璃管吸取之。

(2) 中間體爲漿狀或固體時之取樣：在桶中採取不同深度之樣品，加以混合後再取樣（參考 Chemical Engineer's Handbook 3rd. edition p.1095）。

2. 溶解：樣品如爲液體時，大多數均易溶於強酸中，固體或漿狀時，一般均難溶解或不易作成清澈之溶液，在製備樣品溶液時可按照下法處理之。

(1) 先加過量之濃鹽酸及少量水，充分攪拌（必要時稍加熱），再以蒸餾水稀釋之。

(2) 含有造鹽性之基，如經基，磺酸基者。先加鹼液，使其溶解（稍加熱），再加足量酸。如樣品取量少，而溶液稀薄時，則樣品仍可存在於溶液中，或析出成極微細之小粒。

溶解樣品時應儘量避免加高熱，因多數含胺基中間體不甚穩定，尤其以含有其他基存在時，更應注意，例如鄰位甲醚聯苯胺（Dianisidine）。如與酸加熱時，可能起水解作用，故在溶解時加熱溫度最高不得超過 40°C 。

3. 滴定：

(1) 溫度：溫度高可使反應加速，換言之，可縮短分析時間。一般滴定时所採用之溫度範圍爲 $0-5^{\circ}\text{C}$ ，但有數種中間體之重氮鹽在較低溫度自溶液中析出，而此種沉澱可能包圍未重氮化之樣品，使分析結果數字低落，或是樣品在較低溫度時不易重氮化，因而需要延長分析時間。分析時，原則上以溫度較低爲宜，如果生成之重氮鹽穩定度高者，可稍提高滴定时溫度，但以不超過 20° 以上爲原則。如遇有重氮鹽在低溫度析出者，可採取較稀薄之溶液滴定，或採用後加鹽酸法（見下文）。

(2) 滴定方法：

(甲)除特殊情形外，一般均以亞硝酸鈉標準液滴入樣品鹽酸性溶液中，因亞硝酸鈉易為空氣所氧化，故最好將滴管出口端放至樣品溶液液面下，如覺工作不方便時，可用一漏斗，將漏斗腳伸入液面下，由滴管滴下之亞硝酸鈉溶液再由漏斗中流出，但至終點將近時，應隨時將漏斗上附着之亞硝酸鈉溶液，用洗瓶沖洗至反應液中。

(乙)亞硝酸鈉溶液滴入不可過速，否則溫度易上昇。

(丙)滴定時最好能用機械攪拌。

(丁)如 H- 酸以上述滴定方法定量時，分析結果純度較實際為低，故改良為將亞硝酸鈉標準溶液(稍過量)加至 H- 酸溶液中，再將濃鹽酸一次加入，充分攪拌後，用對位苯胺磺酸鈉(或銨)標準溶液行反滴定。J 酸及 γ 酸亦需用改良方法測定之。

(3) 時間：

(甲)替代基之影響：

A. 苯胺及其同族或有烷氧基 (Alkoxy) 者，其重氮化速度比較慢。

B. 含有負替代基 (Negative substituent) 時，對重氮化速度之影響甚大，替代

($\text{NO}_2 > \text{SO}_3\text{H} > \text{COOH} > \text{Cl}$) 基愈負者，重氮化速度愈快。

C. 與胺基鄰位有替代基時，可加速重氮化反應，但對位如有負替代基時，反應速度亦同樣可加速。

D. α - 及 β - 萘胺之重氮化速度較苯胺及其同族為快，又萘胺之磺酸衍生物重氮化反應速度，一般均相當快。

E. 聯苯胺類反應速度中等。

(乙)酸之濃度：

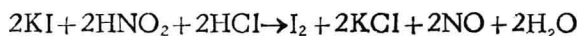
反應液中酸濃度高時，反應速度較快。

(丙)促進劑:

溴化鉀有促進重氮化反應速度之能力，遇中間體之不易重氮化者可加少量，以縮短分析時間。 $1/_{100}$ —克分子量之樣品約加 5 克即可，例如苯胺在加重氮化促進劑後，反應速度可增快約 10 倍，鄰位甲苯胺可增快 6 倍。

4. 終點:

(1) 極微量之亞硝酸能使碘化鉀澱粉試紙變藍色。



濃鹽酸亦能使試紙變藍，但前者顯色甚快，而色澤鮮明，極易與後者區別。

(2) 終點之決定：普通以亞硝酸液滴入樣品溶液 5 分鐘後，仍能使試紙變藍色為標準，樣品難以重氮化者，在滴定時應加強烈之攪拌，否則將誤認終點，而使分析結果降低。

(3) 碘化鉀澱粉試紙之靈敏度，如下表所示：(5 克澱粉及 2 克碘化鉀配合 1 呎，以濾紙浸此溶液後再陰乾之)。

溶液中鹽酸濃度(N)	試紙變藍色所需要 $N/2 NaNO_2$ 立方糎
0.05	0.082
0.25	0.037
0.50	0.027
1.00	0.027
2.00	0.026

由上表可看出，酸濃度大於 0.5N 時，試紙之靈敏度較高，一般在計算時均忽略不計。

5. 計算公式:

$$\frac{\frac{M.W.}{1,000} \times N \times V}{S.W.} \times 100 = \text{純度}\%$$

式中 $M.W.$ = 分子量
 $S.W.$ = 樣品重量
 N = 分析用標準溶液濃度
 V = 標準溶液用量(立方厘)

附註：如中間體爲二胺類時，如聯苯胺等，上式中 M 應除以2,000。

以後各節之分析計算公式中代表符號均如此，不再另述。

6. 有數種含胺基之中間體，或因其不易重氮化，或在反應中有副反應產生者，不適用重氮化法分析之。如間位苯二胺與亞硝酸作用時，能生成俾士麥棕(Bismark brown)，用此法定量時極難。

7. 中間體可用重氮化法確定其純度者，除本書中所載外尚有以下數種萘系中間體，因其分析方法大致相仿，故不再一一詳述。

- (1) 2-萘胺-1-磺酸(Tobias' acid)
- (2) 5-萘胺-1-磺酸(Laurent's acid)
- (3) 1-萘胺-6-磺酸(Cleve's acid)
- (4) 2-萘胺-5-磺酸(β -Naphthylamine-5-sulfonic acid)
- (5) 2-萘胺-6-磺酸(Brönner acid)
- (6) 2-萘胺-7-磺酸(S-acid)
- (7) 2-萘胺-8-磺酸(β -Naphthylamine-8-sulfonic acid)
- (8) 1-萘胺-3:8-二磺酸(ε -acid)
- (9) 1-萘胺-3:6-二磺酸(Freund's acid)
- (10) 1-萘胺-4:7-二磺酸(Dahl's acid)
- (11) 2-萘胺-3:6-二磺酸(β -Naphthylamine-3:6-disulfonic acid)
- (12) 1-萘胺-3:6:8-三磺酸(Koch's acid)

第三節 偶合法(Coupling Method)

凡中間體含有胺基而不能以重氮化法定其純度，或中間體含有經

基，或兼有胺基及經基時，通常以偶合法測定純度。本法分析之原理為利用芳香族重氮鹽能與樣品經偶合作用，生成有色之偶氮染料。

分析手續：取樣品用蒸餾水及碱（或酸）溶解後，再加弱碱（或弱酸），冷却至指定溫度（一般在 0° 至 15°C ），用重氮鹽標準溶液滴定之，同時反應液加以攪拌，並加食鹽析出生成之染料，至將近終點時，隨時取反應一滴滴於濾紙上，再另取 H- 酸碱性溶液一滴滴於濾紙上，至二液滴在濾紙上相遇時呈色，即為終點（有時需用重氮鹽溶液為指示劑，則終點之決定為二液滴交界處不呈色時為終點）。

偶合法之討論：

1. 取樣：參考上節所述。

2. 重氮鹽標準溶液之選擇：

(1) 穩定度(Stability)應較高。

(2) 與樣品之偶合速度應迅速，而終點能明確看出。

(3) 僅能與樣品偶合成一元偶氮染料(Mono-azo-dye)，而無二元或多元偶氮染料(disazo-dye or polyazo-dye)產生。

(4) 在碱性液中不生成橫重氮鹽(Anti-diazotate)。

例如胺基萘酚磺酸類(Aminonaphthol sulphonic acid)，如用對位氯代苯胺重氮鹽標準溶液滴定时，所得純度較實際為高（可能生成二元偶氮染料之故），故通常用對位甲苯胺重氮鹽標準溶液滴定之。在間位甲苯二胺定量時，如用對位甲苯胺重氮鹽標準溶液，則結果反低0.3%。此原因當由於偶合能力之大小，以及溫度、反應液之濃度等諸因素左右之。

3. 滴定：

(1) 溫度：除特別指定外，一般在 $0-15^{\circ}\text{C}$ 。

(2) 重氮鹽標準溶液滴加之速度：重氮鹽因光及溫度之影響而易起分解作用，尤其在碱性液中更易發生此變化，而偶合反應速度比較

慢(尤其在酸性液中)。如滴加過速,使樣品溶液中有過剩之重氮鹽存在,則將受光及溫度雙層影響,使分析結果造成甚大之誤差,故滴加重氮鹽溶液時決不可操之過急,每次加入量最初為5—10立方厘左右,其後逐漸遞減為5立方厘,2立方厘,直至大部重氮鹽溶液加完後,再用 $\frac{1}{100}$ 刻度1立方厘之吸管,徐徐滴加,並隨時試驗終點之到達與否。

(3) 攪拌: 因偶合反應速度較小,最好能用機械攪拌,以促進反應之進行。

(4) 本書所用滴定方法適於中間體之純度在90%左右者,故大部之重氮鹽標準溶液係用一已經冰冷却過之吸管,徐徐加入,而最後之1—2立方厘用 $\frac{1}{100}$ 刻度之小吸管再滴加之。如樣品純度上下甚多,而用此法不方便時,可改用滴管,但滴管外部應套一較粗之玻璃管作夾層,並於夾層中通入冰水(如普通冷凝器式樣),如重氮鹽對光之穩定度較差者,則應儘量避免光綫之直射,如必要時可在夾層外包以黑色紙(須留出一狹縫以觀察滴定管之刻度)。

4. 終點: 終點之決定須在重氮鹽溶液加入1—2分鐘後再試之。通常用H酸之鹼性液為指示劑。亦有用R-鹽者,但前者靈敏度較高。

反應液與指示劑在濾紙上,兩液滴濕潤部交界處之呈色反應亦甚慢,故不能在極短之時間內決定是否有達終點,而需要間隔一相當時間後方可確定之。

如反應液經加食鹽鹽析後,滴於濾紙上,其由液滴擴散開之濕潤部,如仍為有色,可將反應液滴於一小撮鹽上,再以濾紙一端靠近鹽堆上,則濾紙濕潤部可完全無色。更簡便之方法為將濾紙先浸以飽和之食鹽溶液,乾後再用之。

5. 計算公式:

$$\frac{\frac{M.W.}{1,000} \times N \times V}{S.W.} \times 100 = \text{純度}\%$$