

现代 化学试剂手册

• 无机离子显色剂 •

曹士麟 曹华山 陈震华 编



化学工业出版社

现代化学试剂手册

第四分册

无机离子显色剂

曾云鹗 张华山 陈震华 编

化学工业出版社

内 容 提 要

本书为《现代化学试剂手册》的第四分册。全书共分二十五章,第一章绪论,其余二十四章对1000余种较新的、常见的有机显色剂按母体结构或特征基团分为偶氮类(包括变色酸偶氮、吡啶偶氮、噻唑偶氮、喹啉偶氮及其它类)、三苯甲烷类酸性染料、阳离子染料、含硫试剂、大环化合物、安替比林类、黄酮类、 β -二酮类、腈类、脲类和氧脲酸类、亚硝基酚类和羟基蒽醌类、联吡啶类、菲啉类和联喹啉类、席夫碱类等。分别对每种显色剂的名称、结构式、理化性质、理化参数、合成方法与提纯方法、用途及贮存与安全等内容进行了较系统而详细地介绍,并附有参考文献。书后附有中、英文索引。

本书供从事各种分析检验、合成制备、实验研究科技人员的工具书及大、中专院校师生的参考书。

现代化学试剂手册

第四分册

无机离子显色剂

曾云鹗 张华山 陈震华 编

责任编辑:王秀鸾

封面设计:许立

*

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

开本 $787 \times 1092^{1/16}$ 印张 $59^{3/4}$ 字数1,520千字

1989年9月第1版 1989年9月北京第1次印刷

印 数 1—9,000

ISBN 7-5025-0353-6/TQ·259

定 价 26.00 元

出版者的话

化学试剂是品种繁多、用途广泛的一大类精细化学品。在国际上，已生产过的化学试剂已多达五万余种，而且随着科学技术的发展和生活的现代化，试剂类别在不断变化，品种在不断增加。经典意义的化学试剂，是指那些在化验室使用的各种标准纯度的纯化学物质。随着科学技术的发展，化学试剂的范围早已大大突破了这种经典定义。目前广泛使用的化学试剂，除了用于金属、非金属和有机化合物的定性，定量分析与分离的大量传统品种外，还有用于化学合成的各种反应性试剂。特别是现代科学技术，如光纤通讯、电子工业、核技术、能源、遗传工程、材料科学等的发展，均需要多种标准物质，纯工业原料、高纯试剂、特纯功能材料、生化试剂等等。

为了使广大化学试剂使用者能在浩瀚的试剂海洋中方便地获取有用的信息和资料，我们决定组织出版大型工具书——《现代化学试剂手册》。为了方便，本书基本按应用情况划类分册出版。全书拟含通用试剂、化学分析试剂、仪器分析试剂、无机离子显色剂试剂、生化试剂、临床试剂、高纯试剂、元素有机化合物试剂和总索引等分册（书名与册数暂定）。

与同类书相比，本书的主要特点是：

1. 读者对象以试剂应用者为主，兼顾生产者，适用面十分广泛；
2. 收集品种数量多，数据资料齐全；
3. 每个品种均有合成和提纯方法，对于用户十分必要；
4. 尽量收集别名，便于查阅；

5. 各分册都编有中文名称笔划索引、中文名称拼音索引和英文名称索引，最后一册编制总索引，可兼作英汉化学试剂名称词典使用，对于读者检索查阅十分方便。

为了随时解决各分册在编写过程中遇到的各种问题，我社组织了《现代化学试剂手册》的组织协调委员会，主要负责整套书的统筹计划，各分册内容协调和解决手册中出现的共性问题。该委员会的成员有：梁树权、王夔、曹庭礼、张泰、时雨。

编写这套化学试剂多卷大型工具书，乃初次尝试。因此，一定会有这样或那样的问题，希望广大读者批评指正。

化学工业出版社

1986年1月

前 言

化学试剂是科学研究、工农业生产、文教卫生和国防建设各部门必不可少的化学药品。无机离子显色剂是化学试剂的主要种类之一，特别是有机显色剂近30年来发展非常迅速，引起了科学研究人员和应用者的很大兴趣，所以本书重点讨论有机显色剂。

各种有机显色剂的合成、应用、性质和有关理化参数等资料分散在浩如烟海的各种文献中，至今还缺少较全面、系统的归纳和总结。为了能对从事科学研究和应用的科学工作者和生产技术人员有所裨益，我们编写了这本书。对1000余种显色剂按照母体结构或特征基团进行了分类，包括有：变色酸偶氮化合物、杂环偶氮化合物、三苯甲烷类化合物、含硫试剂、大环化合物、胍类和氧胍酸类、 β -二酮类、联吡啶类和联喹啉类、菲啰啉类、亚硝基酚类、羟基恩醌类和席夫碱类化合物等。分别对每个品种的显色剂的名称、结构式、分子式和分子量、理化性质和理化参数、合成和提纯方法、用途等进行叙述。

在编写本书过程中，中国科学院化学研究所梁树权教授、北京医学院王夔教授、北京大学慈云祥教授提出了宝贵意见，许多其它单位和同志也给予了支持和帮助，在此表示衷心感谢。

由于我们水平不高，书中肯定有不少缺点和不足之处，恳请读者提出批评和指正。

编者

1987年1月

目 录

前言	
第一章 绪论	1
第二章 变色酸偶氮化合物	3
第一节 变色酸单偶氮化合物	3
第二节 变色酸双偶氮化合物	23
第三章 吡啶偶氮类化合物	105
第四章 噻唑偶氮类化合物	184
第五章 噻啉偶氮类化合物	241
第六章 其它偶氮类化合物	269
第七章 三苯甲烷类酸性染料	332
第八章 阳离子染料	398
第一节 三苯甲烷类碱性染料	398
第二节 靛亚胺类及其它	421
第九章 含硫化合物	436
第一节 双硫脲类	436
第二节 氨基羧酸类	458
第三节 其它	472
第十章 羧酸类化合物	520
第十一章 肟类化合物	535
第十二章 菲啉类、联吡啶类和联噻啉类化合物	571
第十三章 安替比林类化合物	597
第十四章 羟基蒽醌类化合物	620
第十五章 甲脞类化合物	639
第十六章 脲类化合物	660
第十七章 含亚硝基化合物	690
第十八章 8-羟基噻啉类化合物	715
第十九章 β -二酮类	729
第二十章 若丹宁类化合物	740
第二十一章 席夫碱类	750
第二十二章 酚类和芳胺类化合物	763
第二十三章 大环化合物	778
第二十四章 黄酮类化合物	801
第二十五章 其它	813
缩写表	844
符号表	844

中文名称笔画索引.....	845
中文名称汉语拼音索引.....	877
英文名称索引.....	912

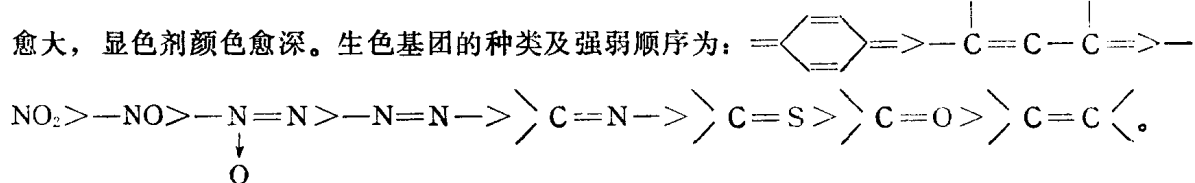
第一章 绪 论

化学试剂中的无机离子显色剂一般分为无机显色剂和有机显色剂两大类，无机显色剂包括硫氰酸盐、钼酸盐、过氧化氢、卤素离子等；有机显色剂的种类和数量大大超过无机显色剂，并且某些性能特别是反应灵敏度和选择性优于无机显色剂。

几乎所有的无机离子（特别是金属离子）都能与显色剂发生反应，生成盐或络合物，呈现出明显的颜色或荧光，或者发生颜色、荧光的变化。这些反应为：络合反应，成盐反应，氧化还原反应以及合成显色反应。常利用它们定性检验无机离子和测定微量组分，也用于指示络合滴定、氧化还原滴定以及某些反应的终点。

应用无机离子与显色剂的反应始于18世纪中叶，至今已有二百多年的历史、其间有机结构理论、有机合成理论和络合化学理论的发展促进了显色剂与无机离子反应性能的研究和应用，每年都有几百篇论文报道新显色剂和利用分光光度分析法（尤其与预富集和现代仪器结合在一起）在冶金、地质、机械、化学化工、医药卫生、环境保护、电子工业材料、建筑材料、农业、食品、外贸和侦破等方面的应用研究。

通过实践发现，显色剂与无机离子的反应除受中心体（离子、原子或分子）影响外，还受到配位体即显色剂本身的影响。对于有机显色剂，具体地说要受到显色剂分子中各基团、共轭体系及空间效应的影响。为研究和总结这些影响，人们把有机显色剂中的一些基团分为配位基团、生色基团和助色基团，并得出了经验性规律。一般生色基团愈多愈强或共轭体系愈大，显色剂颜色愈深。生色基团的种类及强弱顺序为：



助色基团分为电子给予体和电子接受体或叫斥电子基和吸电子基，电子给予体种类及作用大小顺序为： $-\text{O}^- > -\text{NHC}_6\text{H}_5 > -\text{N}(\text{CH}_3)_2 > -\text{NHCH}_3 > -\text{NH}_2 > -\text{OCH}_3 > -\text{OH} > -\text{Br} > -\text{Cl} > -\text{CH}_3 > -\text{F}$ 。电子接受体种类及作用大小顺序为： $-\text{NO}_2 > -\text{CHO} > -\text{COCH}_3 > -\text{COOH} > -\text{CN} > -\text{COO}^- > -\text{SO}_2\text{NH}_2 > -\text{NH}_3$ 。配位基团是直接无机离子反应的基团或原子，如： $-\text{AsO}_3\text{H}_2$ ， $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ， $-\text{COOH}$ ， $-\text{SO}_3\text{H}$ ， $-\text{OH}$ ， $-\text{SH}$ ， $-\text{N}=\text{N}-$ 和 $-\text{NH}_2$ 等，配位基团的反应是通过基团中的键合原子如N、O、S等与无机离子结合的。上述的某些基团既可以是配位基团、也可以是生色基团或助色基团。在显色剂分子结构中所处的位置不同、所起的作用也不一样，但都不同程度地影响显色剂与无机离子的反应性能和颜色。本书所介绍的多种显色的理化性质及理化参数可明显看出影响变化的规律。

不但要研究和应用已有的显色剂，还要不断地研究合成性能优良的新显色剂。在掌握坚实的基础理论、研究前沿领域和熟练的操作技能基础上，通过合理改变生色母体、取代基种类及所在位置，是能够获得优良显色剂的。为了对合成新的优良显色剂提供预言和指导，研究显色剂及其络合物的结构、以及它们在溶液中的存在形式及平衡状态和理化参数、为此研究制备高纯显色剂的方法都是至关重要的。

本书对章、节基本上是按显色剂的母体结构或特征基团划分的,由于分子结构中的主要组成部分互有交叉重复、这种编排方式也不令人十分满意。试剂的名称是一个难以处理的问题,系统命名虽然确切,但由于名称太长、使用不便和难于记忆。特殊命名和俗名虽然弥补了系统命名的不足,但难以从名称推断出显色剂的结构。基于上述原因,我们选择人们通常称呼的名称为正名、其它名称均列入别名中。分子式的元素符号排列顺序采用Hill体系。分子量按1979年公布的国际原子量表中的原子量计算,精确到百分位。理化性质主要介绍显色剂的形态、颜色、熔点、沸点、密度、折射率、溶解性、溶液中的颜色变化和络合反应性能等。理化参数包括:溶解度、显色剂及其络合物的吸收光谱性质、离解常数、质子化常数、分配常数、络合物稳定常数、溶度积常数和萃取平衡常数等。吸收光谱性质含有最大吸收波长、摩尔吸收系数和测定条件。引用这些数据的原则是尽可能引用可靠和附有条件的参数。显色剂的合成方法多为实验室方法,并附参考文献,可供读者查阅。用途一项是介绍显色剂在分析化学方面的用途,其次为其它方面的用途。另外还对某些显色剂的贮存和安全作了简要说明。

为了节省篇幅和简单明确起见,文中采用缩写,它所代表的具体意义可参见书后附的缩写表。书中理化参数的物理意义和单位请参看书后的符号表。

本书中采用的计量单位为国际单位制。

第二章 变色酸偶氮化合物

第一节 变色酸单偶氮化合物

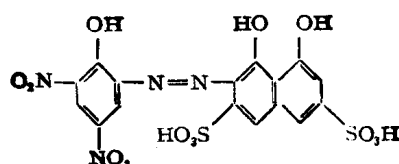
苦 氮 CA

W-2(1)-0001

Picramine CA

别名 2-(1-羟基-4,6-二硝基-2-苯偶氮)-1,8-二羟基-3,6-萘二磺酸 2-(1-Hydroxy-4,6-dinitro-2-phenylazo)-1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulfonic acid; 苦氮偶氮变色酸
Picramazo chrom

结构式



分子式 $C_{16}H_{10}N_4O_{13}S_2$

分子量 530.40

理化性质 紫红色固体。溶于水呈紫色，酸性中显红色，中性及碱性中呈紫色，浓硫酸中呈蓝紫色。与 Zr^{4+} 、 Th^{4+} 等生成紫蓝色水溶性络合物。

理化参数 试剂吸收光谱性质

酸度	pH<1.5	中或碱性	浓 H_2SO_4
λ_{max}	500~510	550~570	590

合成方法^[1,2] 5g苦氮酸溶于 150mL乙醇中，加入1:1的盐酸 30mL，冷至0℃，搅拌下滴加10%的 $NaNO_2$ 水溶液，过15~30分钟后，析出重氮盐，滤出，冰水洗涤。再将重氮盐悬浮在30mL冷水中，搅拌下加进含有5g碳酸钠和9g变色酸的50mL水溶液中，进行偶合反应，得深紫色溶液，用浓盐酸酸化、滤出沉淀、用稀盐酸洗涤。用50%乙醇水溶液重结晶，90℃干燥，得产品。

用途 光度测定 Zr^{4+} (0.5mol/L HCl, $\lambda_{max}=545$, $\epsilon_{545}=2.9 \times 10^4$) 和 Th^{4+} 的显色剂。

参 考 文 献

- (1) Бусев А. И.: "Синтез новых органических реагентов для неорганического анализа" М. изд-во МГУ., С. 37, 1972.
- (2) Goyal S. S.: *Talanta*, 15, 895 (1968).

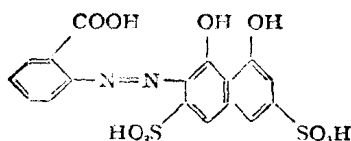
变色酸 2C

W-2(1)-0002

Chromotrope 2C

别名 变色酸2S Chromotrope 2S; 2-(2-羧苯偶氮)-1,8-二羟基-3,6-萘二磺酸 2-(2-Carboxyphenylazo)-1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulfonic acid

结构式

分子式 $C_{17}H_{12}N_2O_{10}S_2$

分子量 468.41

理化性质 橙色粉末。易溶于水，显粉红色；微溶于乙醇；不溶于乙醚、丙酮等。弱酸中显红色。与 Th^{4+} 、 Al^{3+} 、 Be^{2+} 、 Zr^{4+} 、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等生成溶于水的蓝紫色或紫蓝色水溶性络合物。

理化参数 络合物吸收光谱性质

M	pH	λ_{max}	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	M:L
Th^{4+}	3.0	590	2.14	1:1
Al^{3+}	5.0	590	2.15	1:1
Be^{2+}	6.0	580	1.35	1:1
Zr^{4+}	1.5mol/L $HClO_4$	580	0.34	1:1

合成方法^[1] 2g邻氨基苯甲酸溶于6mL水中，加入4mL浓盐酸，冷至0~5℃，搅拌下滴加溶有1.2g亚硝酸钠的3mL水溶液，滤去不溶物，得重氮盐溶液，5℃下保存。将5.4g变色酸二钠盐溶于水中，加入1.5g氢氧化钠，冷至5℃，搅拌下滴加上述制备的重氮盐，加完后再搅拌2小时，加热至沸，冷却，加入乙酸钠，搅拌，盐析，滤出产品沉淀。将沉淀溶于60mL沸水中，滤去不溶物，滤液与100mL乙醇混合，滤出析出的结晶，用乙醇洗涤，空气干燥，得产品4.5g。

用途 光度测定矿石中的钍、锆及 Be^{2+} 、 Al^{3+} 。络合滴定 Fe^{3+} (pH2~3.8)， Th^{4+} (pH2~3.6)， Zr^{4+} (pH1.4~2.8) 的金属指示剂。

参 考 文 献

[1] Majumdar A. K.; *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 174, 197(1960)。

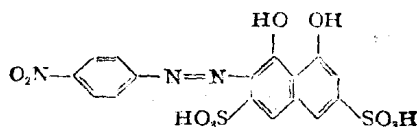
变色酸 2B

N-2(1)-0003

Chromotrope 2B

别名 Acid red 2B extra; Empire acid red 2B; 变色酸红4B Chromotrope red 4B; 2-(4-硝基苯偶氮)-1,8-二羟基-3,6-萘二磺酸 2-(4-Nitrophenylazo)-1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulfonic acid; C. I. 16575; 对硝基偶氮变色酸 *p*-Nitrophenylazochromotropic acid; Chromotropic acid 2B; C. I. Acid red 176

结构式

分子式 $C_{16}H_{11}N_3O_{10}S_2$

分子量 469.40

理化性质 橙红色固体。溶于水呈红色；稍溶于乙醇、丙酮；不溶于乙醚、三氯甲烷等有机溶剂。碱性中呈紫红色，弱酸中呈红紫色。弱酸中及中性或弱碱性中，与 Mg^{2+} 、 Sc^{3+} 、稀土和

Th⁴⁺等生成水溶性紫色络合物。

理化参数 试剂吸收光谱性质

pH	1~6.5	7~10
λ_{max}	520	540

络合物吸收光谱性质

M	pH	λ_{max}	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	M	pH	λ_{max}	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
BO ₂ ⁻	18mol/LH ₂ SO ₄	650	0.11	Eu ³⁺	4.0~8.0	530	0.19
Mg ²⁺	F ⁻ 存在	580	1.30	Gd ³⁺	5.5~7.5	530	0.16
	12	570	—	Pb ²⁺	5.0~8.0	540	0.16
Sc ³⁺	3.0~7.5	530	0.2	Dv ³⁺	5.0~8.0	530	0.16
Y ³⁺	3.5~9.5	530	0.2	Ho ³⁺	5.5~7.4	545	0.20
La ³⁺	4.0~7.0	540	0.1	Tm ³⁺	5.0~7.5	540	0.20
Ce ³⁺	5.5~7.5	540	0.15	Yb ³⁺	5.0~7.5	540	0.20
Pr ³⁺	5.5~7.5	535	0.20	Lu ³⁺	5.0~7.5	540	0.20
Nd ³⁺	5.0~8.2	540	0.21	Th ⁴⁺	3.0~5.0	530	0.1
Sm ³⁺	5.0~7.5	530	0.22				

离解常数 (25℃)

	H ₄ L	H ₃ L	H ₂ L ⁻	HL ²⁻
pK	3.86	6.80	9.3	9.86

络合物稳定常数 (lgK) (25℃)

M	pH	lgK
Cu ²⁺	6	9.9
Sc ³⁺	4.5	4.9
Y ³⁺	6.0	4.6

合成方法 0.01mol对硝基苯胺悬浮于30mL水中, 加入3mL浓盐酸, 加热尽可能使之溶解, 然后冷至0℃。于该温度下滴加入0.7g亚硝酸钠的5mL水溶液, 加完后, 于0℃搅拌30分钟, 得重氮盐, 备用。

取0.01mol变色酸二钠盐和5g碳酸钠溶于50mL水中, 冷至0℃, 搅拌下缓慢加入重氮盐, 反应温度不大于5℃, 加完搅拌一会儿, 放置过夜。次日, 吸滤除去不溶物, 滤液用浓盐酸酸化, 加入氯化钠盐析、滤出红色产品、用稀盐酸洗涤、空气干燥, 得2g产品。

用途 光度测定Th⁴⁺、RE和BO₂⁻的显色剂。EDTA络合滴定Th⁴⁺(pH2.7)的金属指示剂。

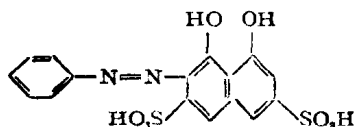
变色酸2R

N-2(1)-0004

Chromotrope 2R

别名 变色酸红2R Chromotrope red 2R; 铬变蓝2R; Acidphloxin GR; Chromotrope blue 2R; Chromotrope N-2R; Fast fuchsin G; C. I. 16570; C. I. Acid red 29; 2-苯偶氮-1,8-二羟基萘-3,6-二磺酸 2-Phenylazo-1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulfonic acid

结构式

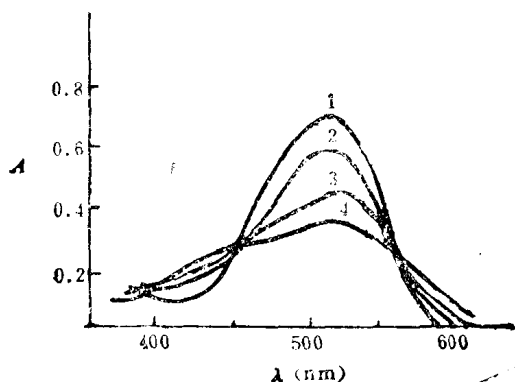


分子式 C₁₆H₁₂N₂O₈S₂

分子量 424.40

理化性质 棕红色粉末。溶于水呈洋红色；微溶于乙醇；不溶于乙醚，三氯甲烷及四氯化碳。与 Be^{2+} 、 Ce^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Th^{4+} 、 UO_2^{2+} 等生成水溶性紫红色络合物。络合物组成比一般为1:1。

理化参数 试剂吸收光谱性质



- | | |
|---|-----------|
| 1 | pH1.8~6 |
| 2 | pH8.3 |
| 3 | pH9.3 |
| 4 | pH11~12.4 |

络合物吸收光谱性质

M	pH	$\lambda_{\max}$	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	M	pH	$\lambda_{\max}$	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$
Be^{2+}	6.0~8.8	533	—	Pr^{3+}	6.0	550	—
Ce^{3+}	5.6~6.4	550	0.67	Nd^{3+}	6.0	550	—
Mg^{2+}	10.5~11	507	3.70	Sm^{3+}	6.0	550	—
Pd^{2+}	2.1~5.1	574	—	Eu^{3+}	6.0	550	—
Sc^{3+}	4.5	560	—	Th^{4+}	1.0~3.2	565	—
Y^{3+}	6.0	560	—	UO_2^{2+}	5.2~6.4	574	—

离解常数 ($I=0.1$, 25°C)

$\text{p}K(\text{H}_2\text{L}^-)$

9.3

合成方法^{〔1〕} 将4.7 g 苯胺溶于10.5mL浓盐酸及250mL水的混合溶液中，冷至 0°C ，搅拌下逐滴加入4 g 亚硝酸钠与10mL水配成的溶液，30分钟后，加入冷至 $3\sim 4^\circ\text{C}$ 的变色酸二钠盐 (18 g 变色酸二钠盐溶于100mL水中)，加完后再搅拌3~4小时，用氯化钠盐析，滤出析出的产品，于 $40\sim 50^\circ\text{C}$ 干燥。

用途 用于光度测定铝合金中的镁^{〔2〕}及 UO_2^{2+} ；络合滴定 Th^{4+} 的金属指示剂。

参 考 文 献

- 〔1〕 罗基奥诺夫B. M., 马玉甲等译, :《中间体及染料化学实验指导》, 高等教育出版社, 177, 1955。
〔2〕 潘教麦等:《显色剂及其在冶金分析中的应用》, 上海科学出版社, 143, 1981。

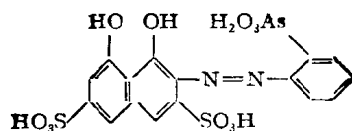
偶 氮 肿 I

N-2(1)-0005

Arsenazo I

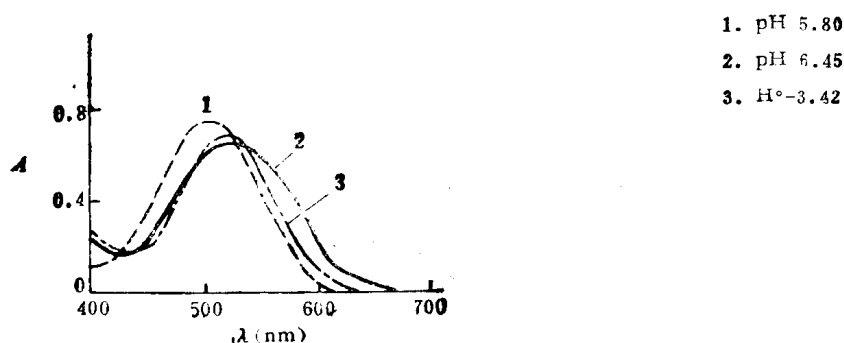
别名 Arsenazo 肿偶氮；新钍灵 Neothorin; Neothoron; Uranon; 2-(邻肿酸基苯偶氮)-1,8-二羟基-3,6-萘二磺酸钠 2-(*o*-Arsonophenylazo)-1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulfonic acid, disodium salt; 铀试剂 I

结构式

分子式 $C_{16}H_{11}AsN_2Na_2O_{11}S_2$

分子量 592.29

理化性质 通常为二钠盐，呈暗红色晶形粉末。溶于水显红色；微溶于乙醇，不溶于乙醚、三氯甲烷和四氯化碳等一般有机溶剂。pH1~8呈红色，弱酸介质中与 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Be^{2+} 、 Th^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、RE等许多金属离子形成紫或蓝紫色的水溶性络合物。其带负电荷的络阴离子与阳离子有机试剂如二苯胍、长碳链季胺盐等形成可为有机溶剂萃取的离子缔合物。

理化参数 试剂吸收光谱性质

络合物吸收光谱性质

M	pH	λ_{max}	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	M	pH	λ_{max}	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
BO_2^-	浓 H_2SO_4	635	0.64	Ti^{4+}	2.5~3.0	580	—
Be^{2+}	11~12	580	—	UO_2^{2+}	3~7	600	2.12
Ca^{2+}	9.6	580	—	Pr^{3+}	8.0	570	2.57
Ce^{3+}	8	580	2.40	Nd^{3+}	8.0	570	2.56
Ga^{3+}	3~5.5	550	—	Sm^{3+}	8.0	570	2.54
In^{3+}	5.6~6.2	580	5.82	Er^{3+}	8.0	570	2.54
La^{3+}	8	555	2.47	Dy^{3+}	8.0	570	2.62
Pd^{2+}	2	560	1.15	Yb^{3+}	8.0	570	2.50
Ru^{3+}	6.0	580	—	Y^{3+}	8.0	570	2.55
Sc^{3+}	6.1~6.3	570	1.70	Pu^{3+}	2.5	600	0.07
TaO_3^-	1~2	580	—	Pu^{4+}	2.5	600	2.17
Th^{4+}	1.0	546	2.30	Zr^{4+}	1.6	570	0.76

络合物稳定常数 ($\lg K$) ($I=0.1$, KNO_3 , $25^\circ C$)

M	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	La^{3+}
$\lg K_{ML}$	5.58	5.09	4.41	4.15	28.8 ($\lg K_{ML2}$)

离解常数 ($I=0.1$, $20^\circ C$)

	H_6L	H_5L^-	H_4L^{2-}	H_3L^{3-}	H_2L^{4-}	HL^{5-}
pK	0.6	0.8	3.5	8.2	11.6	15

合成方法 ^(1~4) 合成路线类似于偶氮胂Ⅲ的制备。用邻氨基苯砷酸与亚硝酸钠于盐 酸中制备重氮盐、反应温度自始至终保持 $0\sim 2^\circ C$ ，于碳酸钠水溶液中溶解与邻氨基苯砷酸等mol 量的

变色酸二钠盐, 冷至5℃以下, 搅拌下逐滴加入邻氨基苯胂酸的重氮盐。立即产生红色, 加完后, 再搅拌1小时, 放置过夜, 滤去不溶物, 滤液用浓盐酸酸化, 吸滤出析出的产品, 用稀盐酸(3mol/L)洗涤, 空气干燥, 得粗品。

粗品溶于水, 制成饱和溶液, 缓慢滴加入到等体积的浓盐酸中, 沉淀出偶氮胂I、吸滤、用乙醇洗涤, 100℃干燥2小时, 纸色谱检查试剂纯度, 用3-甲基-1-丁醇饱和的2%的氨水为展开剂(20℃), $R_f=0.84$ 。纯偶氮胂I pH8.0时, $\lambda_{\max}=500\text{nm}$, $\varepsilon=2.67 \times 10^4$ 。

用途 光度测定铈、钢铁及矿石中的稀土元素、矿物岩石中的钍、天然水及矿物岩石中的铈, 也用于光度测定 Ca^{2+} , Sc^{3+} 及血清中的钙镁含量。络合滴定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Th^{4+} 和RE的金属指示剂。也用作沉淀滴定 SO_4^{2-} 的指示剂。

参 考 文 献

- 〔1〕 Кузнецов В. И. : *Донд. Ансер.*, 31, 895(1941). : *ЖОХ*, 14, 914(1944).
- 〔2〕 Emik et al *Nippon Kagaku Zasshi*, 79, 681(1958).
- 〔3〕 Friz J. S. et al. : *Anal. Chem.*, 30, 1776(1958).
- 〔4〕 Shibata S. et al. : *Anal. Chim. Acta*, 52, 305(1972).

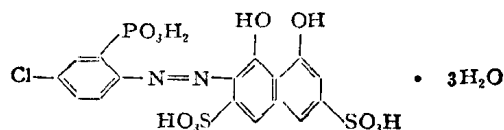
偶氮胂 I

W-2(1)-0008

Chlorophosphonazo I

别名 2-(4-氯-2-膦酸基苯偶氮)-1,8-二羟基-3,6-萘二磺酸 2-(4-Chloro-2-phosphonophenylazo)-1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulfonic acid

结构式

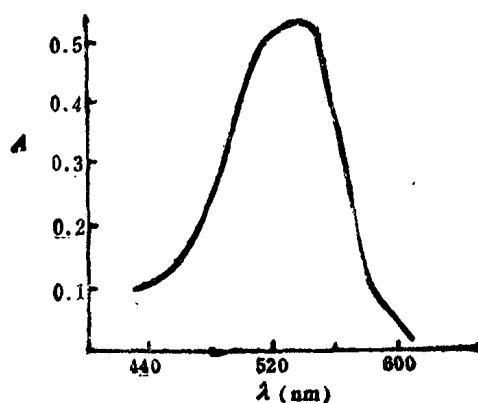


分子式 $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{ClN}_2\text{O}_{11}\text{PS}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

分子量 592.92

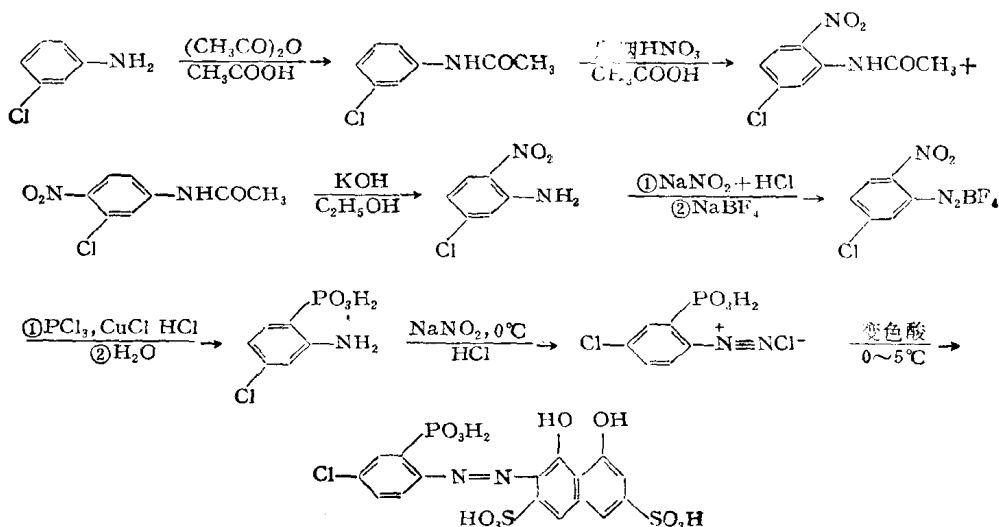
理化性质 暗红色粉末。易溶于水, 呈亮红色; 微溶于乙醇; 不溶于乙醚、三氯甲烷等非极性有机溶剂。中性及酸性中呈红色, 碱性中颜色加深。与 UO_2^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Th^{4+} 和 Zr^{4+} 等生成溶于水的蓝紫或蓝色络合物。

理化参数 试剂吸收光谱性质 (pH10)



络合物吸收光谱性质

M	pH	$\lambda_{\max}$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	M	pH	$\lambda_{\max}$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
Mg ²⁺	10	580	1.95	Th ⁴⁺	1.3	600	0.64
Cd ²⁺	7.7	580	0.17	UO ₂ ²⁺	5.2	605	2.31
Cu ²⁺	7.3	580	0.30	Y ³⁺	6.5	600	1.42
La ³⁺	6.5	600	—	Zr ⁴⁺	1.6	600	0.10

合成方法^(1~3)

1. 制备6-硝基-3-氯-乙酰苯胺 60 g 间氯苯胺和120 mL冰乙酸分别加入到 500 mL三口瓶中, 装上冷凝管、温度计、搅拌器及滴液漏斗(所用仪器均需干燥)。将三口瓶置于冷水浴中, 慢慢滴加144 mL乙酸酐, 反应温度保持在50℃左右, 加完后继续保温 1 小时, 然后冷至0℃, 缓慢滴加预先冷却的由40 mL发烟硝酸和50 mL冰乙酸配成的混合酸, 温度不超过 80℃, 继续搅拌 1 小时, 即有淡黄色结晶析出、冰冻下放置过夜、次日趁冷将析出的固体过滤(滤液保存), 尽量抽干, 水洗至中性、即得6-硝基-3-氯乙酰苯胺。熔点115℃。产率 50%。将滤液倾入大量水中, 使沉淀析出完全、该沉淀为6-硝基-3-氯乙酰苯胺与4-硝基-3-氯乙酰苯胺的混合物, 过滤、水洗至中性、干燥以备分离。

2. 制备6-硝基-3-氯苯胺 将50 g 6-硝基-3-氯乙酰苯胺置于1 L 烧杯中, 分别加入10%氢氧化钾和乙醇各300 mL, 在10~15℃搅拌 2 小时, 过滤、水洗至中性、干燥, 即得金黄色6-硝基-3-氯苯胺片状结晶产率80%, 熔点125.5~126.5℃。将上述6-硝基-3-氯乙酰苯胺和4-硝基-3-氯乙酰苯胺混合物经初步干燥, 尽量研细, 然后以每克混合物加入8~11 mL 体积比为1:1的10%氢氧化钾的乙醇溶液处理。先将处理液冷至0~20℃, 一次投入混合物, 搅拌浸泡30分钟后, 不溶物大部分为4-硝基-3-氯乙酰苯胺, 经过滤除去, 所得滤液放置过夜。滤出析出的沉淀、充分洗涤, 再用适量乙醇洗涤、干燥, 得6-硝基-3-氯苯胺。若熔点差距太大, 可用乙醇重结晶。

3. 制备6-硝基-3-氯氟硼重氮盐 在300 mL烧杯中, 加入研细的42 g 6-硝基-3-氯苯胺和配好的盐酸溶液(74 mL浓盐酸加52 mL水), 搅拌, 冷却至0~2℃, 缓慢加入溶有 21 g 硝酸钠的50 mL水溶液, 加完后再搅拌30分钟, 趁冷迅速过滤, 滤液再倒回烧杯中, 仍在此温度下缓慢加入42 g 研细的氟硼酸钠, 即有沉淀产生, 继续搅拌 1 小时, 过滤, 固体用 50 mL冰水和50 mL乙醇各分三次洗涤, 抽干, 再用20 mL无水乙醚分两次洗涤, 得淡黄色氟硼酸重

氮盐，存于干燥品（硅胶作干燥剂）中干燥待用，产率83%。

4. 制备2-氨基-5-氯苯膦酸 在500mL三口烧瓶中，装上搅拌器、冷凝管、温度计和滴液漏斗，加入150mL乙酸乙酯和17mL浓盐酸，在冷却下滴加66mL三氯化磷（此反应产生大量刺激性酸雾，需在通风橱中进行，所用仪器和药品必须干燥），勿使温度超过30℃，加完后，冷却至0℃左右，先加第一份新鲜制备的氯化亚铜6g，然后保持在该温度下慢慢地将第二份新鲜制备的氯化亚铜44g和6-硝基-3-氯氟硼重氮盐55g分批交替加入，温度不宜超过8℃。加完后，温度可逐步升至30℃，搅拌1小时，反应物由黄棕色变为黑色，再冷至10℃，缓慢地将137mL水加入，控制温度在30℃以下。水加完后，逐渐升至50℃，保温1小时，放置过夜，次日滤去不溶物。滤液可先用无水碳酸钠调节至pH3，冷却，即有结晶析出、过滤、水洗和醇洗涤，即得2-氨基-5-氯苯膦酸粗品。将粗品用2倍量的1:2盐酸浸泡，搅拌放置片刻后过滤（滤液加Na₂S至不再有CuS沉淀为止）滤去硫化铜，其滤液用活性炭脱色，以无水碳酸钠调节至pH3，过滤，沉淀用水和乙醇洗涤，又可得少量2-氨基-5-氯苯膦酸），再用水和乙醇洗涤，抽干，将固体溶于1:2氨水中，此时pH>10，经活性炭脱色，过滤，滤液用浓盐酸调节至pH3，然后将析出的固体过滤，用水和乙醇洗涤，干燥，得浅黄色粉末2-氨基-5-氯苯膦酸，产率40%。

5. 制备偶氮氯膦 I 将16.6g 2-氨基-5-氯苯膦酸和240mL水，16mL浓盐酸分别加到1L烧杯中，保持温度0~5℃，在快速搅拌下滴加亚硝酸钠溶液（6.8gNaNO₂溶于40mL水中），加完后再搅拌片刻，并过滤重氮盐溶液。然后将重氮盐溶液于2~4℃时，滴加到29.2g变色酸二钠溶于600mL10%乙酸钠的溶液中，加完后于8~10℃，继续搅拌2小时，放置过夜，将析出的固体过滤，在温热下再溶于240mL水中，过滤、经冷却再以80mL浓盐酸酸化，放置过夜，过滤，抽干，以1:1盐酸浸泡处理，沉淀过滤，并用同样浓度盐酸洗涤，于80~100℃干燥、即得深红色偶氮氯膦 I 33g左右，产率76%。以5%柠檬酸钠与25%氨水混合液（5:1）为展开剂，薄层色谱检查产品纯度，偶氮氯膦 I 为红色斑点， $R_f=0.53$ ，无杂质层为合格。用途 光度测定铝合金、铸铁中的镁（pH10， $\lambda_{\max}=580\text{nm}$ ， $\epsilon=1.95\times 10^4$ ），也用于光度测定稀土球墨铸铁中的钇（pH6.5， $\lambda_{\max}=600\text{nm}$ ， $\epsilon=1.42\times 10^4$ ）。合成变色酸磷酸型双偶氮化合物的中间体。

参 考 文 献

- [1] Лукин А. М. и др: ЖОХ, 30, 4072 (1960).
 [2] 刘恒棣等: 理化检验 (化学分册), (2), 31 (1979).
 [3] Немодрок А. А. и др: ЖАХ, 16, 292 (1961).

1,8-二羟基-2-{2'-[(邻甲苯基)膦]-苯偶氮}-3,6-萘二磺酸钠 IV-2(1)-0007
 1,8-Dihydroxy-2-{2'-[(o-methylphenyl)-phosphonyl]-phenylazo}
 naphthalene-3,6-disulfonate, disodium salt

结构式

