

化学工業部沈阳化学工業研究院

**第三屆染料專業技術會議
報告專輯**

化学工業出版社

前 言

1956年11月瀋陽化工研究院舉行的第三屆染料專業技術會議上，共宣讀了三十一篇技術報告。這些報告涉及染料、中間體的研究、生產，染料應用和分析鑑定等各方面。其中有一部分是綜合性的報導，另一部分是研究試驗或生產的總結。從整個會議的豐富內容可以反映出我們的染料事業正在迅速成長。我們根據大會出席代表們的要求和大會的總結，將這些技術報告整理出來印成專輯出版，供廣大讀者參考。

本專輯中包括綜合報導7篇，研究試驗及生產報告12篇，共19篇。而其它報告則因尚待充實數據或其它原因，不能列入本書中。

、在黨和政府的領導和關懷下，有染料及中間體的製造者與應用者們熱情支持，這樣的技術會議以後還將按期召開。無疑的，會議的內容與技術報告的質量必將更加提高。因此，這個專輯將為我國顏色工業發展的標誌之一。

限于編者的能力，同時工作聯系也不夠努力，致使本書一再延期，謹向讀者致歉。另外還希望讀者多多提出批評、意見，以便將來的改進。有關意見請逕與瀋陽化學工業研究院染料部聯系，我們是非常感謝的。

瀋陽化學工業研究院染料部

目 录

前 言	1
电化过程在染料及中间体合成方面的应用(孙令衡)	3
近年来络合金属染料的概况(张兆麟)	16
染料吸收光谱测定及其应用(王軒孙)	37
可溶性还原染料(胡曼誠)	54
我国硫化青制造技术的成就(上海市染料工业公司)	74
硫化藍染料制造中硫化-氧化反应的試驗情况分析(青島染料厂中央 試驗室)	95
硫醇基苯腙間硫氮杂茂及其衍生物(史宝珠)	103
鉄粉还原硝基苯制取氧化鉄顏料(許宝昌, 黃敏庄, 王永朴)	115
顏料酞菁綠合成的研究(任繩武, 叶伯俊)	122
快色素染料的試驗和生产(上海市染料工业公司)	136
直接冻黃染料的合成(天津染料化学工业公司)	149
对乙酰氨基苯酚的制备(大連染料厂中央試驗室)	154
用氯甲基化法合成 ω -氯代甲苯的試驗(高榕, 鮑乃鐸, 李世綯, 富文久)	163
4,4'-二氨基二苯硫醚-2,2'-二磺酸合成过程中的控制分析(高榕, 鮑乃鐸, 富文久, 刘杏文)	165
对氨基苯酚及对硝基苯酚的試制(吳樹民, 郝国璋)	171
4-硝基-2-氨基苯酚的制备(王書金)	176
吐氏酸的扩大試驗(許宝昌, 陈兆保, 楊偉芳, 王永朴)	183
扩散剂 H Φ 的試制(許宝昌, 黃敏庄, 胡榮森, 金鳳萊)	192
磷(位)甲苯胺工業品的純度測定法的研究(孙履厚, 顏士偉)	199

电化过程在染料及中間体合成方面的应用

孙令衡 (天津大学化工系)

电化过程在有机化学方面的应用可追溯到十九世紀初年，而在本世紀中才在理論和實踐方面获得了迅速的發展。近年来陸續發表了好几篇文献綜述^[1-7]，在这些綜述里包括有染料和中間体合成方面的資料可供参考。这里只提出一些我認为是比较重要的研究成果和我們可以着手研究的方向进行討論。

(一)主要的研究成果

电化过程在我們專業方面的应用范围是很广的，要把以往的研究成果綜結归納，需要有一个有系統性的分类方法。以下我試圖把有关的电化过程，参照染料及中間体合成过程的分类体系来进行分类，并分別指出各类中最近的一些主要研究成果；凡是在那些文献綜述中已經提到过的，这里除非必要就不再重复了。

I. 陰極过程

1. 硝基和其他含氨基的还原 这是研究得最早和最广泛的一类过程，其中有些已經工業化了，例如从相应的硝基化合物經過电解还原来生产对位和隣位氨基苯酚，2,4-二氨基苯酚，对氨基苯甲醚和乙醚等等。近年来發表的研究报导涉及：隣硝基苯甲酸甲酯的电解还原为相应的氨基化合物^[8]；苦味酸的电解还原^[9]；間二硝基苯在液氨中的电解还原^[10]；硝基苯悬浮在NaOH水溶液中，用鉄为陰極的电解还原为氫化偶氮苯^[11,12]；偶氮-和氧化偶氮化合物的分子結構对电解还原性能的关系^[13]；从硝基苯及其衍生物在适当濃度的硫酸介質中进行电解还原从而制得相应的經基芳胺（OH基常在NH₂基的对位

上),例如 2,4-二氨基苯酚^[16], 2-氯-3-甲-4-氨基苯酚^[16]; 以及从电解还原得到的羟基芳胺再制成酮类的过程^[16]; 亚硝基 R 鹽的电解还原^[17], $C_6H_5CH_2CN$ 的还原为 $C_6H_5CH_2CH_2CN$ ^[18], $HO-Ar''-N=CHAr$ 的还原为 $HO-Ar''-NH-CH_2Ar$ ^[19]; 以及重氮化合物的还原为 $Ar-NHNNH_2$ ^[20]等。

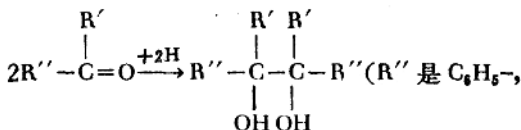
2. 芳烃的氢化(包括杂环及不饱和的侧键在内) 例如蒽、蒎和一些杂环化合物^[21]以及吡啶^[22]等的电解氢化。

3. 酚、醇、醛、酮、羧酸以及它们的衍生物的还原 例如从糠醛还原为糠醇^[1]; 从磷羟基苯甲酸制备磷羟基苯甲醛以及从磷苯二甲酰制备磷羧基苯甲醛^[7]; 从苯乙酮制备苯乙醇^[23]等。

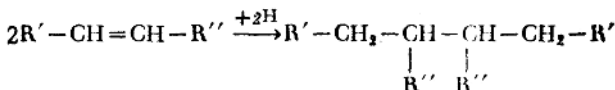
4. 磺基和其他含硫基的还原 例如对甲苯磺酰氯的电解还原, 通过亚磺酸等中间产物, 最后生成甲苯硫醇^[24]。

5. 电解脱卤 例如从 2-氨基-4-氯-6-甲基吡啶的电解脱氯为 2-氨基-6-甲基吡啶^[25]。Elvin^[26]综述了有关电解脱卤的一些文献, 主要是关于 α -溴代羧酸及其酯类的脱卤反应。

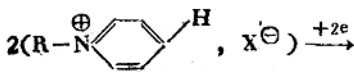
6. 陰極縮合 例如:

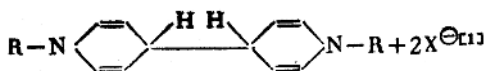


R' 是 CH_3 和 $-C_6H_4-CH_3$)^[27]

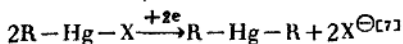


(R' 是 $COOH$)^[27]



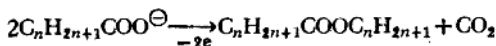
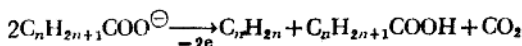
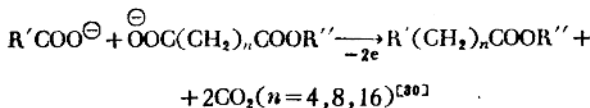
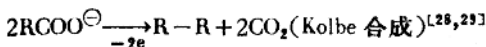


7. 其他 例如: $2R-Mg-X \xrightarrow{+2e} R-Mg-R + 2X^{\ominus}$



II. 隔極过程

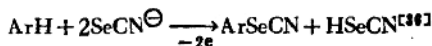
1. 羧酸的电解 例如:



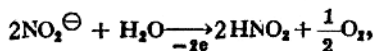
2. 鹵基取代 $ArH + 2X^{\ominus} \xrightarrow{-2e} ArX + HX$ 例如: 电解氟

代^[31], 苯的氯代^[32], 萘的氯代^[33], β -苯基丙酸的核上氯代^[34], 以及 8-羟基喹啉的 5, 7-二碘代^[35]等。

3. 硫氰基和硒氰基取代 例如:

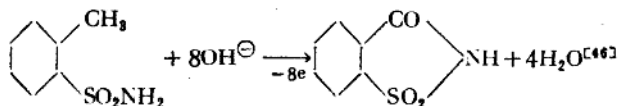


4. 亚硝基取代 例如:



例如：甲苯的硝代^[38]和 2,4-二硝基苯酚等的硝代^[39]。

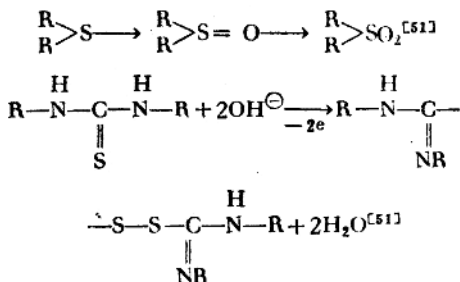
6. 芳烴的氧化 (包括側鏈的氧化) 例如: 苯^[40, 41]、甲苯^[42]、萘^[43]和蒽^[44]的氧化, 以及 $\text{ArCH}=\text{CHCH}_3 \longrightarrow \text{ArCHO}$ ^[45]



7. 杂环化合物的氧化^[47]。

8. 醇^[48]、醛^[49]、酮^[50]等的氧化。

9. 含硫基的氧化 例如:



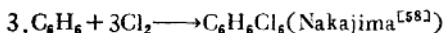
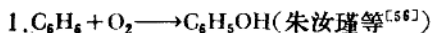
10. 胺类的氧化^[52]。

11. 偶氮染料的电解合成 Brockman 和 Griffin^[53] 以相应的有机化合物(芳胺磺酸盐与偶联组份)和 NaNO_2 的水溶液作为阳极电解液放在有隔膜的电解槽中并用铂、镍等作阳极进行电解, 他们合成了黄光酸性红 (rocelline)、酸性橙 (oran-

ge II)、剛果紅、鹼性棕 (Bismark Brown) 和直接菊黃。Sitaraman 和 Raman^[54] 根据上法又深入研究了黃光酸性紅、酸性橙、酸性猩紅 (Ponceau R, 2R) 的電解合成条件。美国專利^[55] 又提出在电视受像紙上利用这个方法的可能性。

12. 其他陽極过程。

III. 利用無声放电法的合成



从上面提到的資料可見電化过程在染料中間体和与其相关的工業中之应用范围，而近年来这方面的研究工作（尤其是在印度、日本和苏联）吸引了愈来愈多的注意。在電化設備方面可以參考江見浩^[27]，Swann^[1] 和其他学者的著作。印度的 Krishnamurthy^[59] 提到了一种新的電解槽；美国專利^[60] 提出了一种多孔性電極。在有机物的还原中，使用往复运动^[12] 或高速旋轉^[61] 的陰極可以大大提高电流效率。这方面当然还有改进的余地。

(二) 今后研究方向的展望

1. 在研究電化合成中要注意的一些因素

在電化合成的研究中我們总希望研究的成果会具有实用价值，因此，一切影响产品质量和产率以及影响电能消耗率的因素都应该加以注意。其中比較重要的是：

(1) 電極電势 这是影响電極过程的方向和所制得的产品品种的首要因素。以硝基苯的陰極还原为例，Haber 証明^[62]，它的水-醇溶液在鉍極上的最低还原电势是 0.72 伏。如果由于超电压現象而电势上升到 1.29 伏，那就会在陰極上放出氫气。因此，我們可以把陰極电势調节在这两个数字之間而得到各种

不同的还原强度。例如在 0.9 伏以下，氯化偶氮苯将是主要的产物；而在这个数值以上，则氯化偶氮苯将成为主要产物，后者的进一步还原为苯胺要困难得多。遇到难于还原的硝基化合物（或其他），如果需要高于 1.29 伏的还原电势，那就不宜采用铂极，而应采用氢超电压更高的阴极，如汞或铅汞齐。

从电能的消耗来看，在实现一个具体的电化合成时，应该争取采用最低的分解电势，但这常常会迫使我們非采用很低的电流密度不可，从而会大大降低设备的生产能力。因而必须研究最适宜的条件，使电势和电流密度得到一个最经济的配合。

(2) 电极材料 这也是一个极重要的因素。例如己二烯-[2,4]-酸 (Sorbic acid) 在各种阴极上的还原效率顺序^[63]是 $\text{Cu}, \text{Hg} > \text{Cd} > \text{Sn} > \text{Zn} > \text{Tl} \gg \text{Pb}, \text{Ag}$ 。Cu 极的特殊有效性亦反映在硝基苯的还原上。在硝基苯的还原过程中，Cu 是最有效的阴极^[64]。电极材料本身还可能对电极反应起催化作用。

电极材料的纯度必须保证，尤其对于需要高超电压的被还原物质来讲特别是如此。少量的杂质常常会大大降低一种阴极材料的氢超电压。就是对于电解液，也必须注意其中有無这类杂质，因为它们也可能沉积在阴极上而影响后者的表面。

在电解氧化中，可用作阳极而又能耐受腐蚀的材料品种较少。可用的是铂、钽、钼、碳、铅、铁和镍。这里，铁和镍的氢超电压最低。一般说来，在硫酸介质中常常使用的是铅，在氯化物溶液中是石墨，而在碱性介质中则常用纯镍或高镍钢。

因此对电化合成的每个具体例子，应该研究最适宜的电极材料。

(3) 电极的物理状态和运动状态 电极材料的晶体结构、晶体大小和所受过的机械处理（应变）都会影响电极的活性。以硝基苯在各种电极上的还原为例，随着电极内部应变的逐渐增大，生成苯胺的电流效率会先慢慢上升而后下降^[65]。在苯

甲酸还原为苯甲醇的过程中，采用压延的鉛陰極就会比澆鑄的（純度都是 99.99+ %）得到更高的产率^[66]。

電極的几何形状和表面状态也会影响電極电势、电流密度及其分佈情况^[67]。在硝基苯的还原中曾用过多孔性的碳極，憑它的毛細管作用吸入硝基苯而有利于还原反应的进行^[68]。也有人把萘調和在組成電極的材料中来完成它的氧化^[69]。

使電極作往复或旋轉运动，对电化合成是有利的。电解反应的順利进行往往决定于反应剂从介質中向電極表面的扩散以及反应产物自電極表面向外的扩散。使電極运动將減低電極上滯留膜層的厚度，因而有助于这些扩散。有人应用快速旋轉的陰極来进行許多化合物的电解还原，得到了很好的电流效率和产品收率^[61]。也有人应用作往复运动的陰極来进行氫化偶氮苯的电化合成，这样做时可以采用很大的电流密度（20~30 安/分米²），因而可以得到很高的产率（96~97%）和相当高的电流效率（80% 左右）^[12]。

(4) 电流密度 电流密度的对数($\log I$)和電極电势(E)的关系可用極化曲綫来表示。 I 增大时， E 亦增大。如果 E 大于氫（或氧）的超电压，那么電極上就不仅会发生我們所需要的反应，而且还有氫气（或氧气）放出，这样就会降低电流效率。 E 的增大和电流效率的降低都將使电能的消耗增大。一般說来，电流密度愈低，則还原反应进行愈完全，电能效率和电流效率都可增大。但电流密度是設備生产能力的指标，从这方面考虑又不应采用太低的电流密度。因此，應該通过实验来决定最适宜的电流密度和其他操作条件。

(5) 电解液組成 由于有机化合物一般都不是电解質，不能导电，故必須以电解質的溶液为介質。电解液的組成不仅能影响電極电势和导电度，而且还会影响产物的性質（例如由于 pH 值的不同）。

在一般电解过程中都采用水作为介质。但有机化合物一般在水中的溶解度都不大。曾经研究过在水中加入乙醇、丙酮和冰醋酸等来增加有机物的溶解度，但同时亦增加了电阻（因为它们起了电化反应而降低了电流效率）。使用有机酸钠盐的浓溶液是有利的，并且已经实际应用于硝基化合物的还原上^[70]。除了设法使有机物溶解得更好以外，还可以采用悬浮体或乳浊体的形式。不过使用了分散剂后的效果，对电流效率来说都不好。曾经有人用过液态氨作为电解液的介质。此外如吡啶、溴、液态 SO_2 等介质在无机物的电解中已经用过，在有机物电解中亦值得一试。介电常数大的介质如甲酰胺、乙醇胺、丁二胺等都可试用。介电常数太低的介质一般是不合适的。当然，必须针对着电化合成的具体例子来选择介质及适于这种介质的电解质。

总之，在电化合成的研究中应该注意的因素很多，只有通过许多实验，累积了充分的资料才能加以正确的分析来确定实际操作中的最好条件，而正确的分析又必须有理论的指导。下面约略提一下在理论研究上据我看来似乎应该注意到的一些方面。

2. 理论研究

(1) 离子问题 离子的溶剂化、离子间的静电作用和迁移速度等因素都影响到电解液的导电度。电解液的电阻太大，不仅限制了设备的生产能力，而且因电阻而发生的热量亦是一种损失，有时还会造成对反应不利的温度条件。因此，从理论上来说这些影响导电度的因素似乎是必要的。

(2) 电极过程的机理、超电压的根源和界面电位问题 这些理论问题对于正确了解和实现每种电化合成的重要性是易见的。曾有人提出过这样的问题^[71]：究竟有机物在水溶液中的阴极还原反应是通过原子态氢呢？还是通过电子的作用呢？铂

木信^[73]曾使用換向器的方法来研究硝基化合物的电解还原机理。Антропов^[73]在电解还原的机理方面提出了重要的理論。陰極的氫超电压和陽極的氧超电压是我們在还原和氧化过程中要加以掌握的一个因素，如果我們對它們了解得更多，我們就能够掌握得更好。我們在染料及中間体的电化合成中，还要进行一些取代反应（例如鹵代）的研究，因此我們也要注意鹵素在陽極上的超电压問題。对于界面电位問題的研究能闡明吸附在金屬表面上的原子層的規律，因而也是研究金屬本身的表面状态的有力武器。Фрумкин 学派^[74]根据这点曾經研究了 Pt、Pd、Ag、Au、Cu 等金屬对于电化、吸附和非均相催化作用之間的联系。这类研究当然可以推广到具有更多实际意义的金屬，如 Ni、Pb、Zn、Fe 等。由此可見，電極表面的电化研究还能对接触催化过程的了解有所帮助。此外，以某种金屬作陰極进行电解还原的研究結果对于以同一金屬作化学还原剂的效果亦有联系^[75]。

(3) 電極过程的动力学研究 参考 Фрумкин 等所著“電極过程动力学”一書（1952，莫斯科大学出版社），这方面的研究牵涉到扩散动力学（包括濃差極化），極譜，各种電極过程的速率，電極的鈍化，气泡在電極上的形成过程，金屬的溶解速率等等。这些方面在研究染料和中間体的电化合成时也要注意。而且动力学研究又是了解電極过程的机理的基础。

(4) 電極过程的热力学 根据电化研究可以确定有关反应的 ΔH 和 ΔF ，有关物質的生成热 ΔH 和生成自由能 ΔF ，以及溶液稀釋的 ΔF 和 ΔH 等，这些对于一般的有机合成也都是很重要的数据。

(5) 極譜研究 有机化合物的極譜研究近年来已有很大进展^[76]。这方面的应用不仅仅限于有机化合物的分析。極譜研究既是动力学研究的一部分，而且在确定最宜电解条件和电位

上亦是一种探索性的試驗技术。在預測化学还原的可能性上，極譜研究亦会起輔助作用^[77]。Elofson 等^[78](1950)又曾利用滴汞电極来研究重氮化合物的还原。因此，这方面的研究对于有机物的电化合成是相当重要的。

(6) 电解中的扩散和对流现象。这是化工方面的问题。扩散和对流的结果直接影响到电解设备的生产能力，因此这方面的研究是有它重大意义的。Tobias 等(1952)^[67]曾發表过一篇理論性的綜述可資参考。

(7) 交流电对于电解过程的作用原理 Goodwin 和 Knobel^[79]很早(1920)就証明：在直流电通过电槽的同时，如果接上交流电，則金属上的氢超电压能够下降。H. A. Изгаришев 等^[7]研究过高頻高压交流电对镍在陰極上沉积的影响，并且得出有关陰極过程受交流电的影响的結論。另一些研究者指出在电解氧化过程中，外加的交流电通常会增强直流电的有效作用。因此，在染料和中间体合成方面也应该注意这方面的研究。

总之，对于有机物的电化合成来说，需要进行許多理論方面的研究工作。

3. 提出商榷的一些研究方向及題目

根据以上的討論，我們認為可以提出以下的一些題目作为今后研究的方向：

- (1) 联苯胺系衍生物的电解合成。
- (2) 采用电解法进行硝基取代反应。
- (3) 采用电解法进行磺基取代反应。
- (4) 萘、蒽、菲等的电解氧化。
- (5) 滴汞电極在重氮物化学方面的应用。
- (6) 接触催化剂表面活性的电化学研究。
- (7) 偶氮染料电化合成。

这些研究方向及題目是否现实；在进行时孰先孰后；重点

應該放在那里？希望各方面多加指正。

参考文献

1. S. Swann Jr., Trans. Electrochem. Soc., 1936, 69, 287; 1940, 77, 459; 1945, 88, 13; J. of Electro-chem. Soc., 1952, 99, 219; Technique of Org. Chem., Vol. II, edited by A. Weissberger, 1948. London.
2. Н. Н. Мельников, Успехи химии, 1937, 6, 4.
3. Н. Е. Хомутов, ЖФХ, 1945, 19, 566; 1951, 24, 1030.
4. А. Н. Фрумкин, Успехи химии, 1953, 22, 355.
5. Н. J. Creighton, J. Electro-Chem. Soc., 1952, 99, 127 c.
6. W. J. Hamer, *ibid.*, 1952, 99, 331 c.
7. Н. А. Изгарышев, М. Я. Флошин, Успехи химии, 1956, 25, 486.
8. М. Я. Флошин, К. К. Бабиновский, Н. А. Изгарышев, Докл. АН СССР, 1955, 104, 744.
9. 大石行理, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., 1953, 56, 545.
10. J. D. Farr, C. C. Bard, G. W. Wheland, J. Am. Chem. Soc., 1949, 71, 2013.
11. Dey, Govindachari Rajagopalan, J. Sci. & Ind. Res. (India), 1946, 4, 559, 569, 574, 637 642, 645; *ibid.*, 1946, 5B, №6, 75, 77.
12. T. Sekine, J. Chem. Soc. Japan, 1953, 77, 57.
13. G. Costa, Gazz. chim. ital., 1953, 83, 875; Chem. Abs., 1954, 48, 1456^b.
14. Dey, Udupa, Pai, Curr. Sci. (India), 1947, 16, 186.
15. C. L. Wilson, H. V. Urupe, J. Electro-chem. Soc., 1952, 99, 289.
16. R. E. Harman, J. Cason, J. Org. Chem., 1952, 17, 147.
17. P. Goldschmidt, F. Lucena, Chem. Abs., 1950, 44, 7678d.
18. F. Kawamura, S. Suzuki, J. Ch. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., 1952, 55, 476.
19. F. R. Bean, Chem. Abs., 1946, 40, 2078².
20. P. Rüetschi, G. Triimpler, Helv. Chim. Acta., 1953, 36, 1649.
21. В. В. Ловченко, ЖОХ, 1948, 18, 1237; 1950, 20, 831; 1952, 22, 271.
22. Н. С. Дроздов, ЖОХ, 1933, 3, 351.
23. Z. Futaki, Chem. Abs., 1950, 44, 962f.

24. S. Takagi 等, J. Pharm. Soc. Japan, 1951, 71, 126.
25. K. Sugino 等, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1950, 71, 396.
26. P. J. Elving, Rec. Chem. Progr., 1953, 14, № 3, 99—115.
27. 江見浩一, 有机电气化学实验法, 日本河出書房, 1951.
28. 南, 小野, 外山, 工業化学雑誌(日本), 1950, 53, 291, 393.
29. 丸茂, 外山, 同一雑誌, 1951, 54, 48.
30. Greave 等, J. Chem. Soc. (London), 1950, 3326.
31. Simons, J. Electro-Chem. Soc., 1949, 95, 47.
32. Ghosh 等, Curr. Sci. (India), 1947, 16, 87.
33. G. Bionda, Ann. Chim. applicata., 1916, 36, 204; Chem. Abs., 1947, 41, 3701c, 7276c; 1952, 46, 7908f.
34. Mülhofer, Dissertation. Univ. of Munich (1905); 参考(27).
35. Brown, Berkowits, Trans. Electrochem. Soc., 1939, 75, 385.
36. Н. Н. Мольников 等, ЖОХ, 1939, 9, 1819.
37. 江見, 大坂工業試験所報告, 1935, 15, 13, 19; 16, 9, 14, 23; 1938, 19, 8.
38. G. Edwards, J. Royal Tech. College (Glaskow), 1950, 5, 122; Chem. Abs 1950, 44, 6751d.
39. X. B. Медицинский, Труды Средне-азиатского гос. ун-та., 6, 1933.
40. Ghosh 等, J. Sci. & Ind. Res. (India), 1952, 11B, 356.
41. З. М. Чорбрикова, РЖХ, 1955, 42704D.
42. B. B. Dey, R. K. Maller, J. Sci. & Ind. Res. (India), 1953, 12B, 255.
43. С. В. Горбачев, Я. И. Вабаль. ЖФХ, 1955, 29, 15.
44. В. И. Жищенко, Диссертация, 参考[7]
45. Fichter, Christen, Helv. chim. acta., 1925, 8, 332.
46. J. Eisenbach, Z. Elektro-chem. 1950, 54, 314-8; Michael 等, Chem. Abs., 1953, 47, 12066^b; Durkes K., РЖХ, 1956, 30307п.
47. J. B. Conn, Chem. Abs., 1950, 44, 8853^a; Fichter, Kern, Helv. Chim. acta., 1926, 9, 429; Bludworth 等, Chem. Abs., 1948, 42, 8546^c; Isham, Chem. Abs, 1947, 41, 4727^c.
48. М. А. Яхлювич, Успехи химии, 1956, 24, №4, 504.

49. Д. А. Дерibas 等, Chem. Abs., 1936, 30, 7127.
50. С. В. Горбачев, Я. И. Вабаль, ЖФХ, 1955, 29, 23.
51. Fichter, Sjöstedt, Ber., 1910, 43, 3422; Fichter 等, Ber., 1914, 47, 1526.
52. Н. Е. Хомутов, ЖФХ, 1951, 25, 697; ЖОХ, 1952, 22, 563.
53. C. J. Brockman, J. W. Griffin Jr. Trans. Electro-chem. Soc., 1939, 75, 7.
54. M. V. Sitaraman, V. V. Raman, Curr. Sci. (India), 1948, 17, 234; 1949, 18, 291.
55. M. Solomon, Chem. Abs., 1948, 42, 7646c.
56. J. G. Chu (朱汝璜) 等, Ind. Eng. Chem., 1953, 45, 1266.
57. K. Sugino 等, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1950, 71, 343.
58. M. Nakajima, Chem. Abs., 1952, 46, 13014i.
59. G. S. Krishnamurthy 等, J. Sci. & Ind. Res. (India), 1956, 158, 47.
60. Winslow, Heise, Chem. Abs., 1948, 42, 46e.
61. H. V. K. Udupa, Ph. D. Dissertation, Ohio State University (1950).
62. Haber, Z. Elektro-Chem., 1898, 4, 506.
63. C. L. Wilson, Trans. Electro-chem. Soc., 1939, 75, 357.
64. S. Glasstone, 同上雜誌, 1939, 75, 410.
65. D. N. Solanki, 同上雜誌, 1945, 88, 97.
66. Swann, Lucker, 同上雜誌, 1939, 75, 411.
67. C. W. Tobias 等, J. Electro-chem. Soc., 1952, 99, No. 12, 359c.
68. Winslow, Trans. Electrochem. Soc., 1945, 88, 81.
69. Rasch, Lowy, 同上雜誌, 1929, 56, 477; 1932, 62, 223.
70. McKee 等, 同上雜誌, 1932, 62, 203; 1935, 68, 329.
71. M. V. Stackelberg, P. Weber, Z. Elektro-chem., 1952, 56, 836.
72. 鈴木信, J. Electro-chem. (Japan), 1954, 22, No.3, 112.
73. Л. И. Антропов, ЖОХ, 1951, 25, 49, 419.
74. А. Н. Торошин, ЖФХ, 1945, 19, 566.
75. A. G. Fouod, J. F. Herring, J. Chem. Soc. (London), 1954, 1207.

76. S. Wawzonek, J. Electro-chem. Soc., 1952, 99, No.6, 131c.
77. E. Ochiai, M. Katada, J. Pharm. Soc., Japan, 1943, 63, 186;
Chem. Abs., 1951, 45, 5151 h.
78. R. M. Eloffson 等, J. Electro-chem. Soc., 1950, 97, 166.
79. Goodwin, Knobel, Trans. Amer. Electro-chem. Soc., 1920, 37
617.

近年来絡合金屬染料的概况

張光麟 (天津大学化工系)

含有絡合金屬的染料，無論是酸性的或是直接性的，染天然纖維的或是染合成纖維的，在今天都已經取得了显著的重要性，并在不断地向前發展。这些染料的优点在于：它們具有相当优良的坚牢度，卓越的光澤和使用簡便。关于金屬絡合物的一般概念，形成机理和結構等問題，以及在成为工業染料以前的發展历史，自 1910 年起就有了丰富的文献資料可供參閱，本文一概从略。

本文介紹近年来工業上正在生产和繼續發展的染料，以及目前虽然还没有正式生产但有研究价值的金屬絡合物。根据染料的結構（有时兼顧应用）把它們分成为七类：

1. 偶氮化合物的絡合金屬染料；
2. 酰基乙腈化合物的絡合金屬染料；
3. N-偶氮联脲，芳基偶氮脲和 N,N-二芳基偶氮甲脲化合物的絡合金屬染料；
4. 磷酰脲化合物的絡合金屬染料；
5. 氮甲川基化合物的絡合金屬染料；
6. 磷羧基羰基和磷羧基羰基化合物的絡合金屬染料；
7. 酰肼化合物的絡合金屬染料。