新法合成二苯胺磺酸钠及其表证*

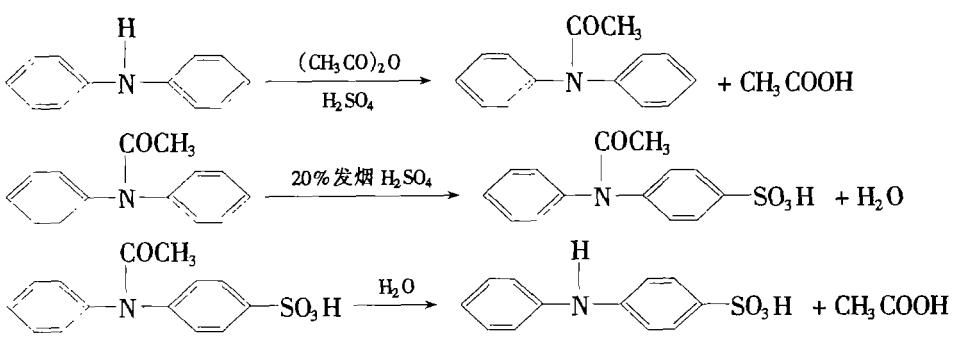
王京平
(盐城师范学院 化学系,江苏 盐城　224002)

摘　要:报告了以浓硫酸为磺化剂,二苯胺为原料一步磺化合成二苯胺磺酸钠指示剂的实验方法,探讨了反应物配比,反应温度,反应时间等对磺化产物的影响,研究了磺化产物的游离酸的处理及产物最佳 pH 范围的控制,采用干柱层析法及盐析法对产品提纯,获得纯度大于 99.12% 的产品,提供了简便、快速、可行的二苯胺磺酸钠的制备方法,结果令人满意。

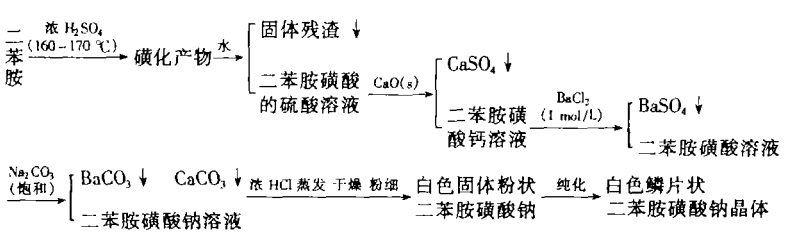
关键词:二苯胺磺酸钠; 磺化; 纯化
分类号:O625.63　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1008 - 5092(2000)03 - 0021 - 04

重铬酸钾滴定法是经典的氧化还原滴定法之一。它起源于 1850 年,却没能推广,原因在于当时仅能采用外指示剂 SCN-来确定滴定终点,极不理想,方法的使用受到了极大的限制。1924 年 Knop 等[1]提出了以二苯胺为指示剂,第一次采用了内指示剂法,然而由于二苯胺的水溶性极差,难以实际使用。1931 年 kolthoff[2] 等将二苯胺分子中引入磺酸基,设计出水溶性极好的二苯胺磺酸钠指示剂,从而完善了重铬酸钾测定铁的滴定方法,同时也揭开了氧化还原指示剂的本质,并大大地加快了氧化还原滴定法的发展。

Kolthoff 合成方法,是从二苯胺出发,通过醋酸酐与浓硫酸先合成 N - 乙酰基二苯胺,然后用 20% 发烟硫酸进行磺化,水解而最终得到产物二苯胺磺酸,最后经过碳酸钡中和及加入碳酸钠获得其钠盐。反应式如下所示:



这种方法实验步骤繁琐,操作复杂,副反应产物多,产品质量较差,产率不高。为了便于实验室的制备,我们将此合成方法改用以 98% 浓硫酸直接磺化,简化了实验步骤,取得了满意的结果。简单流程如下表示:



* **收稿日期**:2000 - 03 - 14
作者简介:王京平(1963-),女,江苏东台市人,硕士,盐城师范学院讲师,研究方向为有机分析试剂。

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

二苯胺;液相色谱仪,岛津 LC - 6A 型;红外光谱仪,岛津 IR - 408 型。

1.2 合成步骤

1.2.1 二苯胺磺酸钙的制备

在三颈瓶中加入 60 g 二苯胺及 70 ml,ω 为 98%浓硫酸,启动搅拌器,边搅拌边升温,维持反应温度 160 ~ 170 ℃,在不断搅拌下进行磺化 2 ~ 3 h,当混合物出现稠粘状的蓝色现象时,放慢搅拌速度,随时取少许反应物滴加到水中,搅拌,观察有无白色丝状残渣,如全溶解而无残渣,说明已磺化完全,终止反应,趁热将磺化产物慢慢倾入 2000 ml水中,搅拌使之溶解,过滤,固体残渣为未作用的二苯胺及副产物,再用水浸取数次,滤液合并。在所得溶液中,边搅拌边缓慢加入研磨过的约 112 gCaO 固体,然后剧烈搅拌片刻,此时整个溶液从灰绿刚刚变白,即 pH 控制在 7 ~ 8 间,静止 1 h,过滤,滤液进行下一步处理。

1.2.2 二苯胺磺酸钠制备

将滤液加热近沸腾,边搅拌边滴加 1 mol/LBaCl$_2$ 溶液,至白色沉淀,继续加热 5 min,使沉淀颗粒长大,易于沉降,静置 0.5 h,取清液并在其中滴加几滴 BaCl$_2$ 溶液,直至无混浊止,过滤,残渣弃之,滤液继续加热近沸腾,同样,边搅拌边滴加饱和 Na$_2$CO$_3$ 溶液至无白色沉淀止,多加 0.5 ml,静置 0.5 h,取清液,滴加一滴 Na$_2$CO$_3$ 溶液,无混浊止。过滤。在滤液中,小心逐滴加入浓盐酸至溶液 pH 达 7 ~ 8 止。将溶液蒸发至半固体状,然后将半固体状的二苯胺磺酸钠在 105 ℃以下烘干 4 h,粉细即成产品,称重 72 g,产率为 70%。

1.2.3 纯化

取一根内径 2 ~ 3 cm,长约 10 cm 的玻管,下端用玻璃棉封住,将活化处理过的层析硅胶(200 目 ~ 300 目)倒入柱中,在硬表面上振动填实,并使柱顶平整。另取本方法所获的 0.3000 g 二苯胺磺酸钠粗品平整均匀地加入柱顶,覆盖一层玻璃棉,用蒸馏水淋洗柱子,逐渐分出不同色段,分离完全后,截下主色段,用蒸馏水浸取,抽滤,滤液浓缩再用 1 mLNaCl(饱)溶液在 80 ℃保温后冷至 30 ℃,盐析出鳞片状晶体,小心抽滤,用 10% NaCl 溶液洗涤,在 105 ℃下烘干 4 h,称重 0.1258 克,收率 42%。

1.2.4 结构鉴定

将纯化获得的产品经真空干燥,与 KBr(s)按 1:100 混合压片并作红外光谱分析,结果如图 1,以美国 Sadtler Research Lab.,Inc.标准图谱图相比相一致。

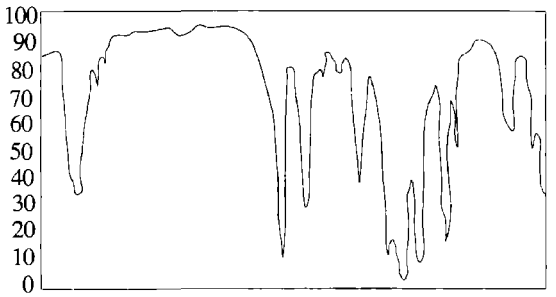
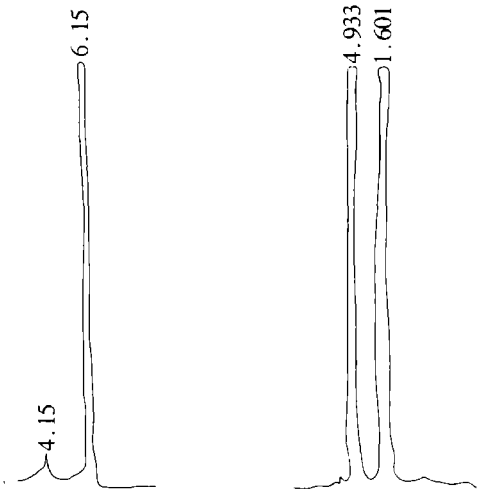


图 1 二苯胺磺钠的红外光谱图

Fig.1 IR of Diphenylamine - 4 - sulfonic Acid sodium salt

1.2.5 纯度测定

将本方法所获晶体样品(2A)一份,另取市售的指示剂二苯胺磺酸钠(2B)一份,以液相色谱测定其含量,结果如图 2 所示,图中显示用此法所获得的产品纯度达 99.12%,而市售产品的含量仅为 62.93%。



(a)本实验室产品 (b)市售产品

(a) Laboratory product (b)market product

图 2 二苯胺磺酸钠的液相色谱图

Fig.2 high performance liquid chromatography of Diphenylamine - 4 - sulfonic Acid sodium salt

2 结果与讨论

一般地讲,直接磺化法比合成方法有着极大优势,它方便,简单,快速,经济,产品产率高,副反应少。因此,对于一些优良试剂,要采用增加磺酸

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

基来改善试剂的水溶性性能,可通过浓 H_2SO_4、发烟硫酸等磺化剂直接磺化,一步合成所需产品,尤其对于实验室制备具有现实意义。本文就是尝试采用浓 H_2SO_4 为磺化剂,以二苯胺为原料一步磺化合成目标产品——二苯胺磺酸钠,本文在改进传统的二苯胺磺酸钠的合成方法的基础上,改进了纯化方法,采用硅胶干柱层析法及盐析提纯,产品质量符合分析纯标准,结果令人满意。此法不仅适合于实验室制备,更适用于工业化生产。在制备过程中尤其应注意以下几个关键问题。

2.1 磺化时原料的比值

由于芳环上磺化反应是可逆的,因此反应物的浓度要加大,其 H_2SO_4 的用量要比理论值高,同时也要防止二苯胺磺酸盐 $(C_6H_5)_2NH\cdot H_2SO_4$ 的形成,因此原料的配比如表1所示,二苯胺与98% H_2SO_4 重量比为1:1.5为佳,且硫酸的浓度高一些,宜采用98% H_2SO_4,否则浓度过小,水分也就较多,不利于反应,其副反应产物多,产品质量不高。

表1　原料的比值

Table 1　material proparation

二苯胺用量(g)	60	60	60
98%浓硫酸(ml)	45	70	95
产品重(g)	28	72	57
产率:%	31	79	62

2.2 磺化的温度

磺化的温度是磺化反应的关键所在,如磺化的温度太低,磺化往往不完全,造成副反应产物增多,降低了产品质量;如磺化的温度太高,一则磺化产物易气化,加大了与空气接触氧化的可能性,易生成氧化产物4,4′—二苯胺磺酸钠,降低了产品质量;二则,温度过高,二苯胺蒸气压加大,易弥漫于空气之中,造成有毒气体对空气污染,有碍于工作者的身体健康。因此温度宜控制在160~170℃。

表2　磺化的温度

Table 2　sulfonic temperature

磺化温度/℃	140~150	160~170	190~200
产品重/g	31	72	27

2.3 磺化时间

磺化时间应予控制,太短,磺化不完全,产品质量差;太长,产物易被氧化,同样产品质量差。实验证明:磺化时间易控制在2~3h之间。

表3　磺化时间

Table 3　sulfonic time

磺化时间/h	1.0	2.0	3.0	4.0
产品重/g	32	71	73	28
产率/%	35	78	80	31

2.4.操作要素

为了缩短磺化时间,促进磺化的完全,防止产品被氧化,实验证明:磺化反应需要自始自终不断地搅拌,以加速磺化反应速度,提高产品质量。另外,在产品的后处理过程中,为了缩短过滤时间,一般可采用加热溶液接近沸腾时,加入沉淀剂,边加边搅拌,使反应完全,然后再继续加热5 min,以利于沉淀颗粒的凝聚和长大,易于沉降,利于快速过滤,防止胶体的生成而造成的过滤困难。

2.5 溶液的pH值控制

在磺化后的游离酸处理过程中,pH值过低,所得产品带蓝色,产品质量差;如pH值过高,同样产品质量差,颜色上表现为粉红色。原因在于,二苯胺磺酸钠溶液在氧化电势0.38 V以上时,被氧化则带蓝色,而氧化电势在0.38 V以下时,产品才是无色;对氧化剂来说,尤其是含氧元素,一般pH越小,即$[H^+]$大时,氧化电势相对越高,氧化能力越强,因而二苯胺磺酸钠在酸性溶液中易被氧化,色带红。所以pH值最好控制为7~8,所得产品为无色晶状物。因此在加入石灰及中和溶液时,pH值必严格控制在7~8,否则产品质量较差。

表4　磺化的pH值

Table 4　sulfonic pH value

pH	6~7	7~8	8~10
产品外观	蓝色	白色	红色

2.6 纯化

一般固态有机试剂常以水重结晶为纯化手段,但对于水溶性有机试剂,由于在水中的溶解度较大,用降低或蒸发浓缩的方法使产欠从溶液中

表5　盐析的最佳条件

Table 5　salting-out condition

	盐析前的质量分数/ω%	加盐温度	盐析后的质量分数/ω%	盐析终点温度
二苯胺磺酸钠	25	70~80 ℃	16	30 ℃

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

结晶析出,但因溶解度大和母液的浓度过高,往往重结晶效果不好,杂质易包藏在产品的晶体之中。用硅胶干柱层析和盐析的方法,可先用蒸馏水淋洗硅胶柱,得到的提取液溶液中加入强电解质以降低溶质在溶液中的溶解度,此可大大地改善产品纯度。

2.7 环境因素

在整个制备过程中,应该注意隔绝与氧化剂(如含氧的氧化剂,HNO_3 蒸气等)的接触,同时避免阳光强烈照射,以防氧化。

参考文献:

[1] Knop J. diphenylamine as indicator in the titration of Fe with dichromate soln[J]. Am. Chem. Soc., 1924, 46: 263 ~ 265.

[2] Kolthoff I M, Sarver L A. Diphenylamine sulfonic acid as a new oxidation ~ reduction indicator[J]. Am. Chem. Soc. 1931. 53: 2902, 2906.

A Novel Synthesis of Diphenylamine-4-sulfonic acid sodium salt & its characterization

WANG Jing-ping

(Jiang Shu Yancheng Teacher College, Jiangsu Yancheng 224002, PRC)

Abstract: In the present thesis, a research is made of how to synthesize at one step the indicator Diphenylamine - 4 - sulfonic acid sodium salt, by adopting concentrated sulfuric acid as sulfonic reagent and Diphenylamine as material, by examining the possible influences of material proparation, temperatune and time on sulfonic reaction, and the disposal of free sulfuric acid, and purity of the purified this reagent is over 99.12% . the paper offers asimple, prompt and feasible method of preparation Diphenylamine - 4 - sulfonic acid sodium salt as a indicator.

Keywords: diphenylamine sulfonate sodium; sulfonation method; sulfonation method

声 明

为适应我国学术期刊文献数字化和信息化建设的需要,扩大作者学术交流渠道,促进科技成果的迅速转化,我院《学报》已加入《中国学术期刊(光盘版)》、《中国期刊网》,并成为其全文收录期刊。凡向本《学报》所投稿件,均视为愿意加入《中国学术期刊(光盘版)》、《中国期刊网》,其作者著作权使用费由我院学报编辑部一次性所发稿酬所给付。若有作者不同意将其论文编入该数据库,请在来稿时申明,本刊将做适当处理。

盐城工学院学报编辑部

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net