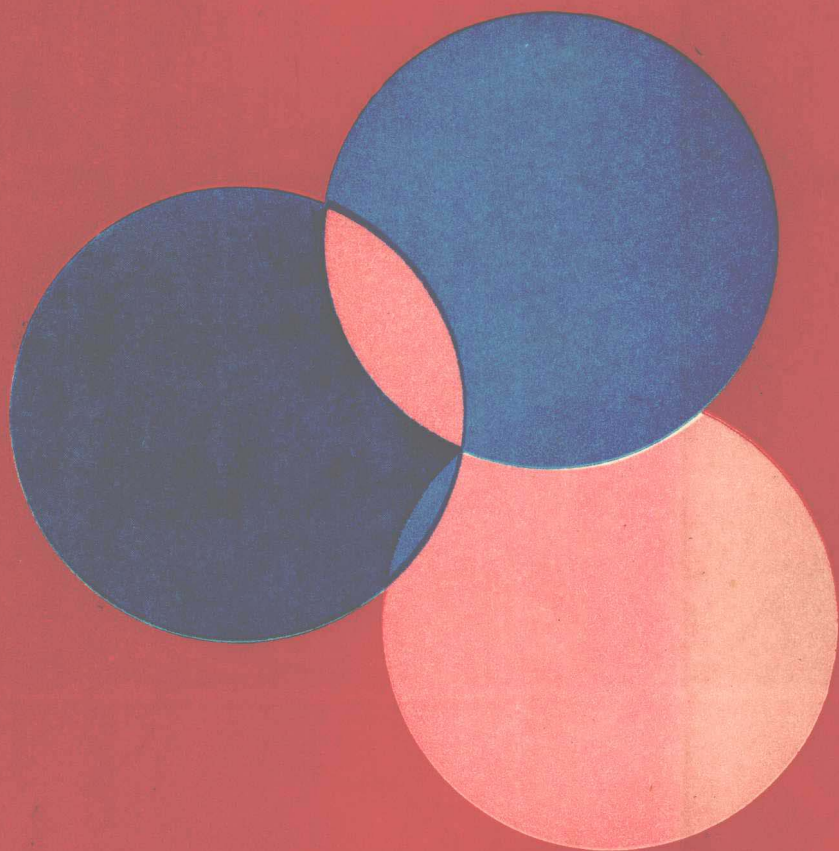


染料化學

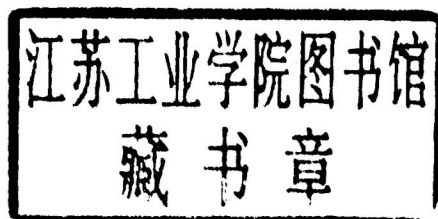
王椿編著



香港金文書店出版

染料化學

王椿編著



香港金文書店出版

染料化學

定價四十元正

編著者：王 椿

出版者：香港金文書店出版

九龍運動場道十五號地下

經售處：港澳及海外各大書局

承印者：大華印刷廠

九龍偉晴街七十號地下

版權所有 翻印必究

一九七五年七月版

目 录

第二版序

第一章 緒論	1
第一节 染料定义	1
第二节 染料化学和染料工业的发展过程	1
第三节 染料化学的内容	4
第二章 制造染料用的重要原料——芳香烃的来源概述	6
第一节 煤的化学本质	6
第二节 煤焦油各分馏段的主要产物	7
第三节 芳香化合物中的发癌素概述	9
第四节 由石油中的脂肪烃合成芳香烃	10
第三章 染料及染料中间体合成的基本原理	12
第一节 历史上苯核替代反应定律概述	12
第二节 从替代反应速度研究芳香核上原有基对于代入基的指向性	14
第三节 化学反应的分类	15
第四节 分子中共价键的分布情况分类	17
第五节 诱导效应	18
第六节 共轭效应	20
第七节 诱导效应和共轭效应对于芳香族替代反应的影响	26
第八节 芳香族替代反应的分类	29
第九节 芳香环的构造和替代反应的关系	33
第四章 卤化及卤化中间体	37
第一节 卤化在染料化学上的应用	37
第二节 芳香核卤化替代反应的机理	38
第三节 应用元素氯的芳香核替代反应	39
第四节 应用其他氯化剂的芳香核替代反应	40
第五节 置换的氯化反应	42
第六节 芳香核侧键的氯化及其反应机理	42
第七节 溴化和碘化	44
第八节 桑特迈耶反应	46

第九节 氟化、氟化中间体和染料	48
第五章 硝化及硝基中间体(附:亚硝化中间体)	52
第一节 硝化的目的及各项硝化方法概述	52
第二节 混酸硝化的重要性及其反应机理	52
第三节 苯、甲苯、氯化苯的硝化	55
第四节 芳香胺类的硝化	58
第五节 萘类和蒽醌类化合物的硝化	60
第六节 应用其他硝化剂的硝化	63
第七节 置换硝化反应	66
第八节 亚硝化	68
第六章 由还原法合成氨基中间体	71
第一节 氨基中间体在染料合成中的重要性	71
第二节 硝基芳香化合物的还原产物	71
第三节 应用铁的还原	72
第四节 应用锌的还原	76
第五节 应用硫化盐类的还原	79
第六节 应用其他还原剂的还原	83
第七章 应用氨化法合成氨基中间体	85
第一节 磺酸基的氨代	85
第二节 氯基的氨代	87
第三节 羟基的氨代和勃契勒反应	89
第四节 霍夫門反应	93
第八章 磺化及磺酸中间体	95
第一节 磺化目的及磺化方法概述	95
第二节 磺化的反应机理	96
第三节 应用硫酸及发烟硫酸对苯环类化合物的磺化	96
第四节 应用硫酸和发烟硫酸对萘的磺化	101
第五节 萘酚和萘胺类的磺化产物	104
第六节 蒽醌的磺化	108
第七节 应用氯磺酸的磺化	110
第八节 应用亚硫酸盐的置换及还原磺化反应	111
第九章 羟基芳香化合物及各种氨基萘酚磺酸的合成	115
第一节 羟基芳香化合物在染料化学上的重要性及羟基代入方法概說	115

第二节	芳香磺酸盐类的碱熔融	115
第三节	从氯化物水解而生成中间体	121
第四节	从芳香胺类合成酚类	122
第五节	应用氧化法代入羟基	125
第六节	各种氨基萘酚磺酸类中间体合成概说	127
第十章	芳香胺类和酚类的烃化和芳烃化	134
第一节	酚类及芳香胺类的烃化和芳烃化物在染料化学上的重要性	134
第二节	氨基的烃化和芳烃化	136
第三节	羟基的烃化	139
第十一章	由氧化及缩合反应生成的中间体和重要的杂环中间体	142
第一节	由氧化反应生成的中间体	142
第二节	应用考尔培反应缩合而成的酚酸类中间体	146
第三节	由弗利特-克拉夫兹反应所缩合而成的中间体	148
第四节	其他中间体合成上有用的缩合反应	153
第五节	重要的杂环中间体的合成	155
第十二章	有机化合物的化学构造与吸收光谱的关系	160
第一节	历史上关于有机染料的构造与颜色关系的学说概述	160
第二节	染料对光的选择吸收与呈色的关系	164
第三节	现代的染料发色理论概述	166
第四节	染料的化学构造对吸收光谱的影响	173
第五节	外界因素对吸收光谱的影响	182
第十三章	染料的分类、命名及构成染料的条件	187
第一节	染料的化学分类	187
第二节	染料的应用分类	187
第三节	染料的命名概论	195
第四节	构成染料的各项条件概述	196
第十四章	偶氮染料之一——重氮化,偶联,偶氮化合物的结构、生成及分类	199
第一节	重氮化反应	199
第二节	偶联反应	208
第三节	偶氮染料的构造概述	216
第四节	偶氮染料的化学结构与颜色的关系	217
第五节	偶氮染料的生成和分类	218
第十五章	偶氮染料之二——偶氮染料各论	225
第一节	具有偶氮结构的酸性染料	225

第二节	具有偶氮结构的酸性媒染染料	232
第三节	含有金属的酸性染料	239
第四节	偶氮分散染料及化学纤维应用的金属偶氮染料	242
第五节	具有偶氮结构的碱性染料	247
第六节	具有偶氮结构的色淀颜料及有机溶剂染料	248
第十六章	偶氮染料之三——直接染料	253
第一节	联苯胺型直接染料	253
第二节	其他具有共轭系统连贯的多偶氮直接染料	257
第三节	具有脲素结构、三聚氰酰结构及含金属的直接染料	259
第四节	具有噻唑结构及茈结构的偶氮直接染料	263
第五节	直接染料对纤维素具有直接性的原因	268
第六节	对直接染料染色织物的固色处理	271
第十七章	偶氮染料之四——活性染料	276
第一节	活性染料的发展概况	276
第二节	三聚氰酰型活性染料	278
第三节	具有砒型结构的活性染料	283
第四节	其他与纤维素易起化合作用的基团	285
第十八章	偶氮染料之五——不溶性偶氮染料	287
第一节	不溶性偶氮染料概说	287
第二节	不溶性偶氮染料的偶联剂	288
第三节	不溶性偶氮染料的重氮剂	298
第四节	印花用不溶性偶氮染料之一——快色素和快磺素	305
第五节	印花用不溶性偶氮染料之二——快胺素	309
第六节	暂溶性印花用不溶性偶氮染料	312
第七节	化学纤维用的不溶性偶氮染料	314
第十九章	靛系染料	318
第一节	靛系染料的分类和命名	318
第二节	靛青类染料	321
第三节	硫靛类染料	327
第四节	2-吡啶-2'-苯基噻吩靛类染料	331
第五节	各项不对称的靛类染料	336
第二十章	具有蒽醌结构的媒染染料、毛用染料和分散染料	341
第一节	蒽醌上替代基团对颜色的关系	341
第二节	具有蒽醌结构的媒染染料	344

第二节 罗达明类染料	457
第三节 其他咕啉类染料	461
第二十七章 吡啶染料和吡嗪染料	464
第一节 吡啶染料	464
第二节 吡嗪类染料概說及碱性与酸性吡嗪类染料	468
第三节 苯胺黑、醇溶性吡嗪藍色染料及吡嗪黑色染料	471
第二十八章 噁嗪染料、二噁嗪染料及噻嗪染料	475
第一节 噁嗪染料	475
第二节 二噁嗪染料	476
第三节 噻嗪染料	479
第二十九章 喹啉染料、菁型染料、硝基染料及亚硝基染料	482
第一节 喹啉染料及菁型染料	482
第二节 硝基染料及亚硝基染料	487
第三十章 染料的褪色因素及对纖維的光脆性	490
第一节 影响染料耐光坚牢度的各种因素	490
第二节 染料促进光对纖維脆化現象概說	492
第三节 产生光脆性現象的原因	497
附录一 有关染料化学方面的各項重要参考資料	499
附录二 汉姆美脫公式的簡單介紹	500

第一章 緒 論

第一节 染料の定义

所謂染料,是指某一类有色的化合物而言;构成这类化合物的主要条件,不但需要具有丰富美丽的各种色彩,而且与色彩同样重要的,是对于某一类物质——主要为纤维材料,如植物纤维、羊毛、蚕丝、合成纤维等——具有亲和力,唯有这样,才能不借任何粘着剂而直接固着于被染物。与此相对的便是颜料,这一类有色物质对于被着色的物体并无亲和力,而需用粘着剂与被着色体連結起来。染料的对象,主要是各种纤维纤维,次为与各种纤维纤维具有相同化学成分的物品,如纸张、皮革、可塑体等;颜料的对象,主要是作为各种涂料——如油漆、油墨、墙干粉等——的赋色剂。同一有色物质,由于使用条件的不同,在某一场合可以作为染料应用,在另一场合则又能作为颜料应用,例如由可溶性染料与金属盐类所制成的色淀,不溶性偶氮染料和还原染料作为高贵的油画用油墨的赋色剂,便是以染料作为颜料应用的例子。

合于作为染料应用的有色化合物,绝大多数是有机化合物。它们的来源,又可分为天然的和人工合成的。研究染料的提取合成,对各种纤维的亲和力,分子结构与颜色的关系,耐光耐洗的坚牢度及一切其他性能,与根据染色的需要和根据业已掌握的构成染料的条件从事于新染料的寻求,都称为染料化学。由于从十九世纪末叶以来,天然染料的应用被逐渐淘汰,至今已几乎至绝迹,现在所应用的染料,绝大部分都是人工合成染料,所以一般说来,除特别声明是天然染料的化学外,染料化学的重心,也放在合成染料上了。本书的内容,也以讨论有关合成染料的化学为主。

第二节 染料化学和染料工业的发展过程

染料的主要对象,是纤维物。我国的纤维物制品,发展得很早,而有色衣着的记载,已于最古典的文词中可以查到,以我国最古老的诗经而言,就有不少对于染色织物的描写和记载,如邶风绿衣:“绿兮衣兮,绿衣黄裳”,指出我们的祖先,在几千年以前,已经把衣服染得丰富多彩;而郑风缁衣:“缁衣之宜兮,敝予又改为兮”,这是对染色衣服经久耐用的最恰当的赞美,又如郑风:“青青子衿,悠悠我心”,甚至成为后世称读书人(秀才)为“青衿”的一个典故,可见染料的应用,在我们祖国有着非常悠长的历史。而我国从天然染料植物制得的绿色染料——绿膏,颜色优良而坚牢,在十九世纪中叶,曾行销于欧洲。在其他文化发展得早的民族,染料的应用也是很早的,如在埃及发掘出来的木乃伊上,往往得到颜色很好的衣服,这些衣服的纤维纤维由于年代久远已经风化了,而颜色却还保持着,可见当时对选择染料和应用染料的技术已是很好的。不过在十九世纪中叶以前,无论那一种民族,所用的染料,全部是从天然物——植物和动物——中提取而来的,其中如靛叶中提出的靛青,茜草中提出的茜素,胭脂虫中提出的胭脂红,

薑中提出的薑黃素, 苏木中提出的苏木色素, 都是应用最广的和最著名的, 其中苏木色素至今还沿用着作为黑色染料, 靛青和茜素由于性能的优良, 至今在染色工业上还应用着, 不过不再由植物中提取, 而象其他合成染料一样是从煤焦油蒸馏产物中合成了。

在十九世紀中叶, 欧洲的炼鋼工业已发展至相当的規模, 由于炼鋼的需要便引起制造焦煤的煤的干餾工业。而煤的干餾工业中的副产物——煤焦油, 却没有适当的用处, 主要是由于当时对于煤焦油的各項蒸馏产物的化学性能和化学构造还没有明了, 整个的芳香族有机化学也还没有建立起来的緣故。但是化学家們对煤焦油成分进行不断的研究, 却是为人工合成染料的誕生进行着准备工作, 而 1842 年俄国化学家齐宁从硝基苯合成苯胺, 可說是整个染料工业的开端。在 1856 年, 英国青年潘根^①将粗制的苯胺用鉻酸氧化, 希望由此得到奎宁, 但和他的期望相反, 却得到了一种紫紅色的物质, 經試驗后, 这一物质却可染絲, 乃取名“冒猷”^②于 1857 年作为染料出卖, 这可說是人工合成染料工业的开始。这一染料的合成虽然是在偶然的場合引起的, 但是煤焦油蒸馏产物的化学却吸引当时化学家更密切的注意。此后由于苯、萘等基本芳香烴类化合物的构造式的闡明, 重氮化合物、偶氮染料的合成和三苯甲烷类染料构造式的发现, 使整个染料化学和染料工业得到显著的进展。但是尤其重要的, 是在十九世紀六十年代俄国卓越的化学家波特列洛夫提出了化学結構的理論之后, 才使整个的有机化学, 包括染料化学在內, 有着飞跃的发展。在波特列洛夫的理論中, 指出了每一化合物, 即使是复杂的有机化合物, 其分子总是只含一个一定的結構, 而在一个分子中, 即使是不互相連接着的原子, 也是互相影响着的。由于这些理論和概念的指导, 使染料化学有着現在的成績; 也唯有建立起和应用着这些概念, 才能使今后染料化学的研究工作得以进展。

現在将自十九世紀中叶以来染料化学和染料工业上的重要进展, 編次如下:

- 1842 H. H. 齐宁从硝基苯还原成苯胺为人工合成染料奠定基础。
- 1845 霍夫門^③自煤焦油中分离苯成功。
- 1856 納坦蓀首先合成“品紅”^④, 潘根自焦煤油产物制成人工合成染料——“冒猷”。
- 1858 噶礼斯^⑤发现芳香胺类的重氮化反应。
- 1859 佛琴^⑥合成“品紅”并正式使之工业化。
- 1860 A. M. 波特列洛夫建立了偉大的有机化合物的結構理論, 促进了包括染料化学在內的整个有机化学的进步。
- 第一个人造藍色染料——品紅碱藍(又名玫苯胺藍, Rosaniline Blue)——合成。
- 1863 賴愛脫甫脫^⑦发现苯胺黑。
- 1865 开果勒^⑧闡明苯的构造式, 对染料化学的进展是有帮助的。
- 1863 爱倫滿^⑨闡明萘的构造式。
- 1868 葛来勃^⑩及李勃曼^⑪应用合成方法制造茜素成功。
- 1871 拜耳^⑫合成螢光黃^⑬, 开罗^⑭合成曙紅。
- 人工合成茜素开始工业化。
- 1875 开罗应用重氮化和偶联反应, 合成简单的黄色染料——碱性菊黃——这是偶氮染料工

① H. W. Perkin ② Mauve ③ Hofmann ④ Magenta ⑤ Griess ⑥ Verguin
 ⑦ Lightfoot ⑧ Kekulé ⑨ Erlenmeyer ⑩ Graebe ⑪ Liebermann ⑫ Bayer
 ⑬ Fluorescein ⑭ Caro

业的开始。

- 1876 重要的酸性染料“橙 I”^①及“橙 II”^②合成。
- 1878 爱密儿^③和费喧^④发现三苯甲烷类染料的化学构造式。
- 1879 尼兹基^⑤合成第一只含二偶氮基的染料。
- 1880 在布上显色的“毛巾红”^⑥成功,这是不溶性偶氮染料的开始。
- 1883 拜耳合成靛青成功,并确定它的构造式。
- 1884 勃的格^⑦发现刚果红对棉织物具有很高的亲和力,因而引起一连串直接性偶氮染料的发现和合成。
- 1887 格林^⑧发现“樱草红”^⑨。
- 1888 波恩^⑩发现应用发烟硫酸与茜素及其衍生物作用,可代入羟基。这个发现引出了许多含有蒽醌核的媒染染料、酸性媒染染料,和酸性染料。
- 1891 依林斯基发现应用汞催化剂使蒽醌磺化时磺酸基代入 α 位置的反应规律。
- 1893 维特^⑪发现硫化黑染料。
- 1897 靛青的合成工业化成功,天然靛青开始被淘汰。
- 1901 波恩从蒽醌制成第一只最坚牢的蒽醌还原染料——蓝蒽酮^⑫。从此开始蒽醌还原染料得到迅速的发展。
- 1906 弗利特兰特^⑬发现硫代靛类染料,使还原染料之色种更趋完全。
- 1909 海昌蓝一类染料开始问世。
- 1911 纳夫妥 AS 类偶联剂问世,使不溶性偶氮染料进入高度的发展。
- 1915 含金属的酸性染料制成。
- 1920 二甲氧基紫蒽酮(即“克力登宝石绿”)合成,这是在合成染料中第一次得到既鲜艳又坚牢的绿色染料。
- 印花用的不溶性偶氮染料——“快色素”^⑭生成。
- 1921 溶性还原染料制成。
- 1923 染醋纤用的染料“伊洪纳明”^⑮类合成。
- 1924 具有三聚氰酰胺结构的偶氮型直接染料问世,这是具有三聚氰酰胺结构的染料的开始。
- 1927 提斯巴赫^⑯和范德维^⑰等发现酞菁蓝,随后由林斯德特^⑱等阐明其构造式,现已发展成为一类独特的蓝色和绿色染料。
- 染醋纤及其他合成纤维用的分散性染料问世,这类染料直到现在还是合成纤维用染料中最重要的品种。
- 1930 另一重要的印花用不溶性偶氮染料的品种——“快胺素”^⑲诞生。
- 1934 酞菁类化合物开始商品化。
- 1938 涂料印花剂开始商品化。
- 1942 含有酞菁结构的绿色硫化染料问世。

① Orange I ② Orange II ③ Emil ④ Otto Fischer ⑤ Nietzki ⑥ Para Red
 ⑦ Böttiger ⑧ A. G. Green ⑨ Primuline ⑩ Bohn ⑪ Vidal ⑫ Indanthrone
 ⑬ Friedländer ⑭ Rapid Fast ⑮ Ionamine ⑯ De Diesbach ⑰ Van der Weid
 ⑱ Linstead ⑲ Rapidogen

这一染料的鮮艳程度、耐光堅牢度和耐氯堅牢度在硫化染料中都是空前的。

- 1949 具有酞菁結構的高級染料問世，如还原型的酞菁染料以及堅牢的水溶性酞菁染料——**爱尔新藍 8G**。
- 1951 中性的含金属偶氮型染料陸續問世，这是一类性能极为良好的毛用及某些合成纖維用的染料。
- 1952 具有乙烯碱結構而能与纖維起化学結合的染料——“**萊瑪兰黃 GG**”^①生成。这是活性染料的先声。
- 1956 能与纖維起化学結合的各类活性染料正式問世，由于这类染料性能的优良，問世后即得到广泛的应用和发展。

我国虽然在二十世紀的三十年代，已經开始产生了以制造硫化染料、偶氮染料等簡單品种的小型染料制造厂，但是在解放前，由于既沒有煉鋼工业而得不到原料——煤焦油产品的供应，又受着反动統治和帝国主义国家的双重压迫，因此經常处于风雨飄搖之中，根本談不到扩大和发展了。但是我国染料的使用量却是非常大，据抗战前的統計，我国染料进口数量差不多总是占世界各国的第一位，漏卮之大，可想而知了。自从解放以后，帝国主义和国内反动派压迫的因素已經完全除去，我国的鋼鐵工业却是用史无前例的速度飞快地发展着，因此制造染料的原始原料——煤焦油蒸餾产物，是完全能够自己供应了。目前我国已經能够生产从原料开始，一直到成品为止的各种硫化染料和大部分的偶氮染料、酞菁染料和一部分的高級还原染料。我国自解放以来，新建和扩建了很多具有一定規模的染料工厂，其中还包括着設備和規模都是世界第一流的工厂。現在我国的染料工业，已經能够基本上供应国内的需要，而且部分染料已能出口了。随着我国解放了的六亿人民生活的普遍地迅速的提高，我国的染料工业，还是需要大力发展的。但是要大力发展和提高染料工业，除了需要具备一定的工业条件外，还要对染料化学这一学科的各个部門，如染料的合成、染料的性能与其化学結構的关系、染料的应用等，进行深入而細致的研究，使这一学科的水平不断地得到提高，才能使这一工业的发展得到保証。

第三节 染料化学的内容

大家都知道，合成染料全部是由芳香环或具有芳香环性質的杂环构成的，所以基本上說来，是属于有机化学，尤其是芳香有机化合物的一部分。可是由于这一类化合物性質的特殊，数目的众多，和在分子构造上有其特殊的規律性，在一般的有机化学书籍中及課程中不可能进行比較詳細和全面的討論，因此把它划作为一个專門的学科进行学习和研究，是完全正常和必要的。

各种染料的分子构造是相当复杂的，它們都是由比較簡單的芳香化合物，如苯胺、萘酚、氨基萘酚的磺酸盐类、氨基蒽醌等化合物用一般有机合成的方法接連和縮合起来的；而这些用作染料合成的芳香有机化合物，是由更簡單的芳香化合物——煤焦油蒸餾产物——合成而得到的，因而在染料化学和染料工业中，为了便利起見，就把这三类化合物——煤焦油蒸餾产物，用作合成染料用的比較簡單的芳香化合物和染料——分別称为原料、中間体和染料。所謂染料的合成或合成染料化学，包括了中間体的合成和染料本身的合成，因此整个的染料化学，便包含着中間体学和染料学。由于中間体和染料都是由合成方法得来的，而不論中間体和染料都是有机化合物，所以一般的有机合成方法和理論，对研习和研究染料化学的人，便應該非常純熟

① Remalan yellow GG

地被掌握着。一个对有机合成不发生兴趣的人,是很难对整个染料化学发生兴趣的。

中间体和染料的合成虽然占着染料化学的大部分,但若认为研习染料化学只需注意其中的合成部分或染料化学仅是有机合成化学中的一部分,那也是一个相当严重的偏向。有机化合物是非常众多的,而具有各种颜色的有机化合物却只占一部分;合于作为染料之用的,却又只占有色有机化合物的一小部分;而所谓性能优良的染料,更占着全部染料中很少的数量。为什么有许多有机化合物没有颜色而一部分却能现出颜色呢?为什么所有有颜色的有机化合物不能完全作为染料之用呢?为什么所有染料不能具有相同的优良性能呢?这些问题应该都在染料化学中解决或讨论的。我们应该知道,一个有机化合物之是否能够作为一个染料,是要看这一化合物是否能满足构成染料所需要的一定条件而定的。有机化合物作为染料所需要的主要条件,有下列几项:

1. 需要对可视光波中的某一部分或数部分有强烈选择而吸收的能力;
2. 需要对某一类或几类纺织纤维具有亲和力;
3. 需要对光线的照射作用,对水的溶解作用,对酸、对碱、对热等的变性作用,具有相当的稳定性;
4. 需要具有能够用简单和便利的方法,使被染物着上颜色的性能。

我们要知道某一有机化合物是否可以作为染料,便需知道这一有机化合物是否具有这些条件。我们固然可以仅凭实验来决定一个有色的有机化合物是否具有这些条件,但是这种原始的和盲目的方法,已经不适用于现代的染料化学研究了。随着物理化学和理论有机化学的发展,我们已经初步的可以从染料的分子构造上,看出其所具的特性,并结合着实验的数据,解释其为何具有这些特性的原因,并从染料的分子构造和其特性的关系上,作为寻求合成新染料的指导和参考。我们研读染料化学,固然要密切地注意到染料的分子构造和其各种性质的关系,而从事于染料合成及染料制造的人,则更应深切地掌握着这些规律性,才不至于进行着盲目的合成研究和生产着不适于染色需要的染料。因此我们可以体会到,从事于染料化学的研究,并不是单指染料及中间体合成的研究,其他染料的各项性能的研究,如染料的分子构造与颜色关系,与各项纤维亲和力的关系,与耐光、耐洗坚牢度的关系等,都是属于染料化学研究范围之内的。

印染化学研究者和印染工程师,也需要对染料化学有相当的認識,才能解决其在工作中所遇到的问题和困难。他们不但要知道各项染料的合成概要和熟悉重要的和常用的染料的分子构造,而且更重要的,还是要了解染料分子的构造与染料性质的关系,否则按方配料依样画葫芦,是难于解决工作中所遇到的较为复杂的有关使用染料的问题,而且也不容易进行科学的、系统的有关印染化学的研究,和在印染工业上作出重要的改进的。

有关染料化学的各项重要参考资料,可以参阅本书后面的附录。

第二章 制造染料用的重要原料—— 芳香烃的来源概述^[1]

合成染料中间体和染料所需要的原料是相当多的,例如硝酸、硫酸、发烟硫酸、盐酸、元素氯、三氯化铝、氢氧化钠、碳酸钠,以及各种氧化剂和还原剂等,使用量都是非常之大,但是这些仅是一般的化工原料。在合成染料工业中最重要的原料,是构成染料分子骨架的有机化合物——芳香烃类,我们可以这样说,假如没有芳香烃类原料的供应,便不存在现在应用着的各种合成染料。

芳香烃类到目前为止,主要是从煤焦油中经蒸馏分离得到的,因此合成染料有“煤焦油染料”之称。但是近年来,由于有机化学工业的发展,从煤焦油中取得的芳香烃,已有不敷需要的趋势,因而从其他资源解决芳香烃的来源,已日见重要。从石油中的脂肪烃类经过环化及脱氢的处理取得芳香烃,是原料最丰富而最有前途的方法,而且目前已部分工业化了。但是直到现在为止,芳香烃的来源(尤其是合成染料用的)主要还是依靠煤焦油的分馏得到的。因此在本章内,主要系讨论从煤的干馏得到芳香烃的过程,而适当地介绍一些从脂肪烃合成芳香烃的一些情况。

第一节 煤的化学本质

煤为很古时候的树木,埋沉在地壳中间,长时期受着高压和相当高的温度所逐渐变成的。由于埋沉的岁月不同,受的压力和温度不同,所以煤分着很多的等级——泥煤、褐煤、烟煤、白煤等;但是树木中所含的各种主要元素碳、氢、氧、氮、硫等却或多或少地依然存在于各级煤的中间。我们如将木质^①或纤维素一类的物质,在高温和高压时处理,很可证明煤的植物来源。有人曾用麦秆一类物质与石灰混和后,在数百大气压下加热至 300°C,结果得到一种和煤很相似的东西。

在煤的里面既然除碳外,还存在着氢、氧、氮、硫等其他元素,那末这些元素是以怎样方式存在的呢?经过各种化学试验,这些元素是以化合物的方式存在的。也就是说,煤并不象一部分人的想象一样,好象大部分是碳元素,事实上煤是一个很复杂的有机化合物,或者是个包含很多种化合物的混合物,因为它可以进行各项化学反应。下面是一些化学反应的例子:

(1) **氢化** 煤象其他不饱和化合物和含氧化合物一样,可以在适当催化剂的存在之下,于几百大气压力和 450°C 左右进行氢化,得到液体的烃类。在用烟煤或轻烟煤,或品质更低的煤氢化时,可将煤中所含的碳百分之七十转成液体。这便是人造液体燃料的方法之一。

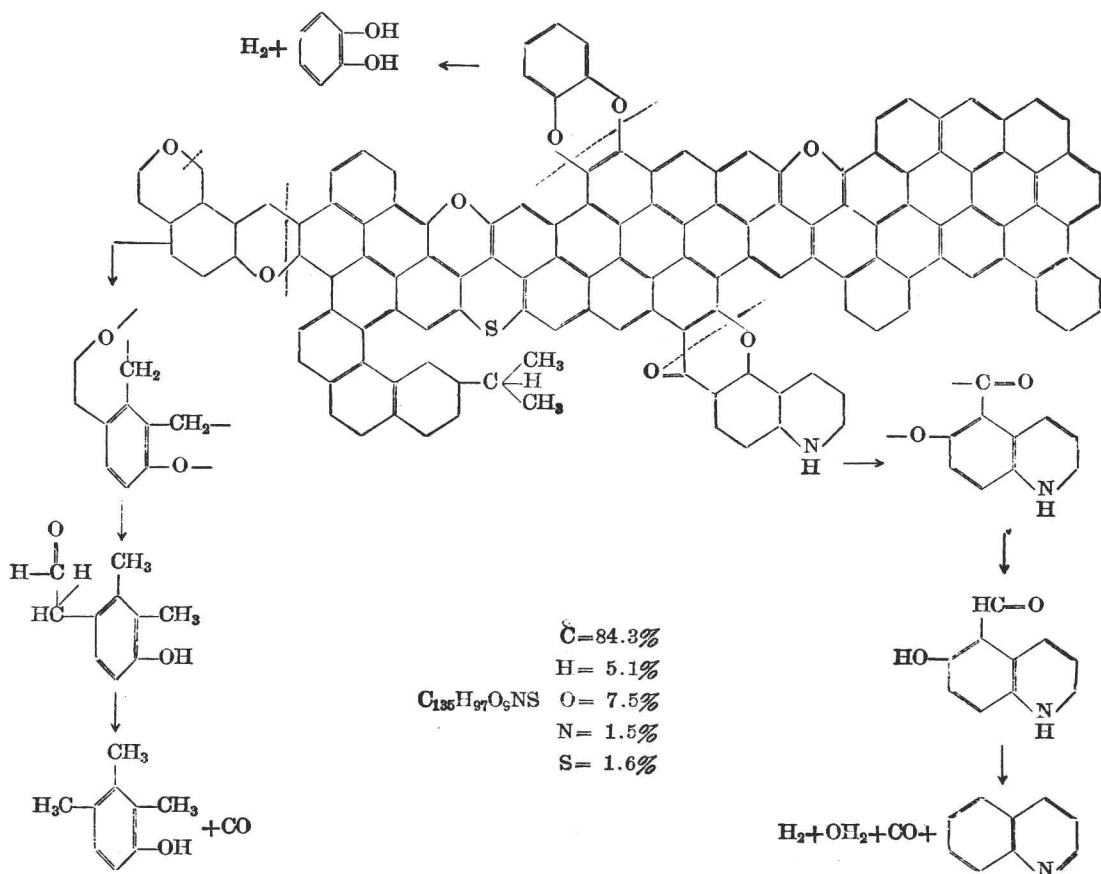
(2) **氧化** 煤能与氧化合,而生成具有羧基的各种腐殖酸^②。此类腐殖酸能溶解于氢氧化钠的溶液中,加酸中和则生成红褐色有如氢氧化铁状的沉淀而析出。其平均分子量,约为

① lignin ② humic acid

300 左右。如以较强烈的氧化剂将煤处理,则可生成较简单的芳香族酸类,如苯六甲酸^①等。如氧化过强,则可生成极简单的酸类,如醋酸及草酸,以至二氧化碳。

(3) 溶媒的处理 煤的一部分或大部分,可溶于甚多的有机溶媒中。苯、石油、氯仿、吡啶、乙醚、苯酚和 1, 2, 3, 4-四氢萘^②等,俱可作为煤的溶剂之用,其中以吡啶和 1, 2, 3, 4-四氢萘的溶剂效力最佳。

(4) 卤化 煤经各种卤化剂,如氯、溴、碘等,在不同条件下处理所得结果,认为大部分的碳素在煤的各项化合物中系以饱和的复环体结构存在着的。



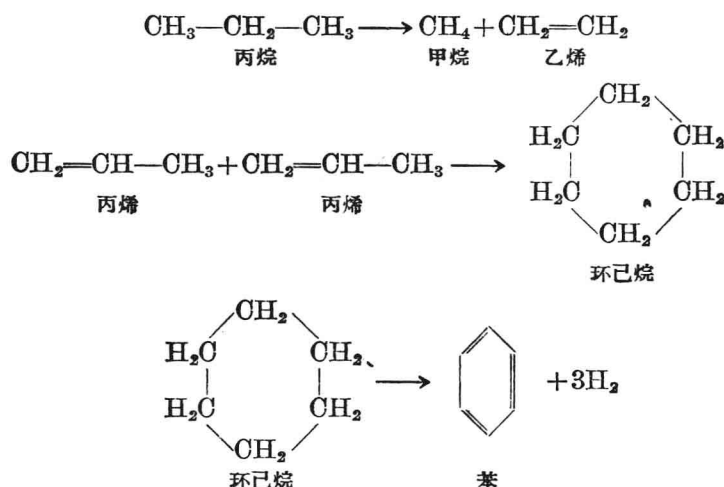
由于各种化学反应的证明,煤的成分,的确系由分子量很高而分子结构很复杂的环状化合物所组成。上面一个煤的分子式^[2],不过是煤的分子结构的一个范型,事实上,煤的各种分子结构可能系立体形的(图中虚线表示在热解时的分解状况)。

第二节 煤焦油各分馏段的主要产物

由于煤的分子构造的过于复杂,故加热后,即行热解^③而生成各种产物。产物的种类和成分,视干馏的温度而定,大致在 500°C 以下的较低温度时,所得产物除氢外主要为饱和的脂肪属烃类。温度渐高,芳香族的化合物逐渐增加,至 800°C 左右时,高级的芳香族化合物如萘、蒽、

① mellitic acid, $\text{C}_6(\text{COOH})_6$ ② tetralin ③ pyrolysis

非等复环体便出现了。这类芳香族复环体在 700°C 以下是并不生成的。一般认为煤干馏时复杂的化合物是由比较简单的化合物在高温时重行合成的,并不是煤热解时的直接产物:



1000 公斤的煤在焦炭炉高温干馏时,约可得 650~800 公斤的焦炭,160~330 立方米的煤气,2~3.5 公斤的氨和 38~50 升的轻油和煤焦油。

煤焦油中含着许许多多有机化合物,须经反复的分级蒸馏和酸碱溶液处理,始能将其逐一分开。初步的分级蒸馏,系将其自 200°C 起,每 50°C 为一级,分馏成五级称为:

轻油^① 沸点范围:自低沸点起至 200°C 止;比重 0.91~0.95

中油^② 沸点范围: $200\sim 250^{\circ}\text{C}$; 比重 1.01~1.02

重油^③ 沸点范围: $250\sim 300^{\circ}\text{C}$; 比重 1.035~1.040

绿油或蒽油^④ 沸点范围: $300\sim 350^{\circ}\text{C}$; 比重 1.085~1.090

焦油(俗称柏油)^⑤ 留在蒸馏锅中为残渣。

各级分馏物的主要成分,列表如下^[3]:

表 2-1 煤焦油蒸馏产物表
(数字系在煤焦油中所占之百分数)

轻油.....	5.0		碱性物质.....	2.0		蒽.....	1.1
苯.....		0.1	吡啶.....		0.1	喹啉.....	1.1
甲苯.....		0.2	其他有机碱类.....	1.9		菲 ^⑧	4.0
二甲苯.....		1.0	萘.....	10.9		芴 ^⑨	1.6
重质烃类溶剂 ^⑥		1.5	未确定物质.....	1.7		未确定物质.....	1.2
中油.....	17.0		重油.....	7		焦油(俗称柏油).....	62
酸性物质.....		2.5	甲苯(α 及 β).....	2.5		气体.....	2.0
苯酚.....		0.7	二甲苯类.....	3.4		重油.....	21.8
甲苯酚.....		1.1	萘 ^⑦	1.4		红蜡.....	7.0
二甲苯酚.....		0.2	未确定物质.....	1.0		碳素.....	32.0
其他高级酚类.....		0.5	蒽油(又称绿油).....	9			

① light oil ② middle oil ③ heavy oil ④ green oil or anthracene oil ⑤ pitch
⑥ heavy solvent naphtha ⑦ acenaphthene ⑧ phenanthrene ⑨ fluorene

在輕油中,主要成分如苯及甲苯外,尚有甚多的脂肪族烴类,如戊烷、己烷及戊烯、辛烯等;并有一部分的吡啶和其他有机碱类以及含硫化物,如噻吩^①及甲基噻吩等。工业用苯中,常含有少量的噻吩,因其沸点(85°C)与苯极近,故不易用分餾法自苯中除去,唯可用硫酸处理精制,因为噻吩是溶解于硫酸的。

在中油中,萘是主要产物。萘在煤焦油中是含量最丰富的芳香烴,在染料合成中的应用也很大。其他芳香烴类,尚有五₄甲苯、六甲苯及含氢萘等。中油中的酸性物质,主要是酚类,其中除苯酚外,尚有各种甲苯酚及二甲苯酚的混合物,它們可用氢氧化鈉溶液从中油中提取,作为防腐剂或消毒剂,或經分餾后取得它們的单体。不过苯酚由于需要量太大,仅靠煤焦油中提取是不够的,主要由苯磺酸鈉或氯化苯与氢氧化鈉作用而得。中油中的有机碱类,包括吡啶、各种甲吡啶^②、各种喹啉等^③,可用硫酸溶液提取后,再制成其游离碱类而分餾。其中以吡啶在工业上应用最大,从它出发可以合成很多重要的四級銨类盐^④的助剂,也是制造溶性还原染料时最好的溶剂,由于它在煤焦油中的含量很少,并且沒有适当的工业合成方法,所以很为名贵。

在重油中,蒽是很重要的染料原料,它經氧化制成蒽醌^⑤后,可用为合成某一类的还原染料。

在蔥油中,蔥和咪唑都是很宝贵的染料原料,菲也可作为合成染料之用,唯菲則所占成分最多,而应用最少,且很少在其他工业方面应用。

在焦油(即柏油)中,可分为二部分,一部分为能溶于苯者,是高級的芳香烴类,其中苯駢菲^⑥又名芘,系合成染料的重要原料,現在由于煤焦油分餾技术的改进,已能分出。另一部分不溶于苯者,则为元素碳。

苯和甲苯是染料工业、炸葯工业、制葯工业和其他有机芳香族化合物工业的主要原料,虽可用乙炔或其他方法合成,唯主要来源还在于煤的干餾产物。但是在煤焦油的輕油成分中,我們可以看到苯和甲苯的含量是很少的。事实上,苯和甲苯在煤的蒸餾产物中并不少,由于它們沸点較低,大部分并不凝結在焦油塔中,而留在煤气中。我們假如将煤气予以适当处理,可以收回相当于煤气体积百分之一(以气体体积計算)的“輕油”,在这一“輕油”中苯与甲苯的含量是很丰富的。收回煤气中的“輕油”普通主要有三个方法:第一法是以煤气通过重油,煤气中的輕油即溶于重油中,待吸收至一定数量后,以重油加热,即可取出所吸收的輕油;第二法是以煤气通过吸收力强的多孔性固体,如胶状二氧化硅等,“輕油”即被吸着,加热后,輕油即被蒸出;第三法是以煤气压缩而經過冷却,“輕油”即行凝結而出。在工业上收回“輕油”,主要用第一法。这样,在干餾 1000 公斤煤中,可以多得到約 4 公斤半的苯和 1.6 公斤的甲苯,也可以說这是目前工业上所用的苯和甲苯的主要来源。

第三节 芳香化合物中的发癌素概述^[4]

我們如使煤焦油中高沸点部分的化合物长期与皮肤接触,就有生皮肤癌的可能,这是由于高沸点煤焦油蒸餾产物中,具有很多的复环状芳香烴类,其中一部分的复环体,能够誘致动物生成癌肿的緣故。具有这种性能的化合物,称为发癌素^⑦。煤焦油中含量很微的 3,4-苯駢芘^⑧

① thiophene ② picolines ③ quinolines ④ quarternary ammonium salts ⑤ acenaphthene-quinone ⑥ pyrene ⑦ carcinogen ⑧ 3,4-benzpyrene