

染料化学

鮑·米·鮑戈斯洛夫斯基 著

本书系根据苏联国立轻工业出版社 (Государственное научно-техническое издательство литературы по легкой промышленности) 1957年出版的鲍·米·鲍戈斯洛夫斯基 (Б. М. Богословский) 及尼·格·拉普捷夫 (Н. Г. Лаптев) 著“染料化学”(Химия красителей) 一书译出。原书经苏联高等教育部审定作为纺织工业和轻工业高等学校的教科书。

书中介绍了最典型的并且应用最广的染料的分类、合成方法、性质和用途,也论述了关于染料的结构、颜色和性质之间的关系方面的问题。在讨论染料之前,还有中间体化学概论一章,对中间体的各种制造过程的原理作了扼要的叙述。

本书可供我国高等纺织工业学校印染专业作为教材,并可供高等工业学校化工院系中间体及染料专业作教学参考。同时,由于本书内容简明扼要,也可供函授及业余高等工业学校采用。本书对于纺织及化工中等专业学校师生及纺织工业、轻工业、化学工业中从事有关染料的工作的工程技术人员也有助益。

## 染 料 化 学

鲍·米·鲍戈斯洛夫斯基 著  
尼·格·拉普捷夫 著

高 榕 译

人民教育出版社出版 高等学校教材编辑组  
北京宣武门内承恩寺7号  
(北京市书刊出版业营业许可证出字第2号)

上海市印刷六厂印刷  
新华书店上海发行所发行  
各地新华书店经售

统一书号15010·916 开本787×1092 1/16 印张22 2/8  
字数499,000 印数1-7,000 定价(4) 2.10  
1960年9月第1版 1960年9月上海第1次印刷

## 序

在这本染料化学教程中，还包括了有关中间体化学的一章作为一个独立的部分。本教程适宜于作为高等学校化学工艺专业用的教科书，在这类专业的教学计划中，“染料化学”课程系作为研究专业课程入门。

象纺织工业和轻工业高等学校中，以培养纤维材料染整方面、毛皮和皮革的染色工艺方面，以及一系列其他方面的专门人材为目的的化学工艺专业，就是适用本教程的这样一类科系。

同时，本教程也可以作为上述化工专业的函授学校学生的教科书。此外，并可以作为纺织工业和轻工业中等专业学校的教学参考书。

到目前为止，苏联高等学校中的上述专业，在染料和中间体化学方面还没有适合的教科书，本书就是著者试图填补这个极其重要的空白的初次尝试。

在编写本教程时，著者曾参考了广泛知名而值得推荐的两本著作：H. H. 伏洛茹卓夫“中间体及染料合成原理”（国立化学科技书籍出版社，1955）和И. M. 柯岗“染料化学”（国立化学科技书籍出版社，1956），这两本书是以染料化学领域为专业的学生和研究生学习用书，同时也可供广大的科学工作者和工程技术人员参考。

在本教程中，没有把注意力放到中间体和染料制造工艺学的问题上去，因为纺织工业和轻工业方面的专业人员对此不感兴趣。如果要熟悉制造中间体和染料的主要工艺过程和为此目的而使用的设备和控制-计量仪器，则可以介绍参考下列著作：H. H. 卡萨特金“化学工业过程与设备教程”（国立化学科技书籍出版社，1956）和H. H. 伏隆卓夫“苯胺染料工业的中间体”（国立化学科技书籍出版社，1956）。

考虑到纺织工业工作人员对于合成助剂、荧光增白剂和防蛀剂（照例是以苯胺染料工业所生产的中间体为基础而制得的）所表现出来的巨大兴趣，作者认为有必要在本书之末添入这些物质的简短叙述（第十四章）。

第一、二、三、四、五、七、八、九、十一、十四诸章是技术科学博士B. M. 波哥斯拉夫斯基所编写的，第六、十、十二、十三诸章是化学科学博士H. P. 拉浦节夫所编写的。

B. Ф. 鲍罗特金、И. B. 莫理加诺夫和M. A. 乞卡林在审阅本书原稿时曾提出了一系列有价值的意见，著者特在此致以谢意。

最后，希望在纺织工业和轻工业高等学校中讲授染料化学这门课程的同志，对本书提出批评意见和要求，著者将以感谢的心情予以考虑。

# 目 录

序	1
第一章 緒論	1
第二章 中間体化学概論	5
煤焦油和它的加工	5
輕油的加工	6
中油的加工	6
重油的加工	6
葷油的加工	6
吡啶	7
与获得芳香烴的来源	7
体时所用的轉变方法	8
反应	8
反应	24
化反应	30
反应	33
氨基的方法	37
基的还原而生成氨基	37
硝基化合物在电解质存在下的还原	38
硝基化合物在酸性介质中的还原	40
硝基化合物在碱性介质中的还原	41
含氨基(特别是硝基)还原成胺类的其他方法	44
通过酚性羧基的取代而生成氨基	45
通过取代連接在芳香核上的卤素(氯)而生成氨基	47
性羧基的生成方法	48
用芳香族磺酸鈉盐的碱熔法而生成酚羧基	48
过取代与芳香核相連的卤素原子而生成酚羧基	52
过芳香胺中伯氨基的水解而生成酚羧基	54
物的反应	56
	58
胺化反应(生成脂胺基、芳胺基和烴氧基的反应)	62
	67
反应	74
縮合反应	74
同时有水放出或失去氢的縮合反应	74
进行时有卤化氢放出的縮合反应	80
重排反应	83
催化反应以及它們在中間体和染料合成方面的应用	86
第三章 有机化合物的发色理論	92

光及顏色的物理性质簡述	94
有机化合物的发色理論	94
<b>第四章 染料生产中的成品加工 染料的分类、命名和用途</b>	<b>107</b>
染料生产中的成品加工	107
染料的分类	109
染料的命名	113
染料的应用	114
<b>第五章 硝基染料和亚硝基染料</b>	<b>118</b>
硝基染料	118
亚硝基染料	121
<b>第六章 偶氮染料</b>	<b>123</b>
重氮化合物和偶氮化合物	124
偶氮染料的分类	
偶氮染料的命名	
偶氮染料的性质	
单偶氮染料	
碱性单偶氮染料(氨基偶氮染料)	
酸性单偶氮染料	
吡唑酮染料	
不溶于水的(冰染)偶氮染料	
直接单偶氮染料	
可重氮化的直接单偶氮染料	
可铬化的和含金属的单偶氮染料	
从邻氨基苯酚衍生的染料	
从水楊酸、羟基甲苯甲酸和氨基水楊酸衍生的染料	
从变色酸(1,8-二羟基萘-3,6-二磺酸)衍生的染料	
单偶氮染料——顏料	
双偶氮染料	
三偶氮染料和多偶氮染料	
带有隔开的发色团的多偶氮染料	
可重氮化的直接多偶氮染料	
醋酸絲用偶氮染料	
<b>第七章 芳基甲烷染料</b>	
三芳基甲烷染料	
氨基三芳基甲烷染料	
二氨基三芳基甲烷染料(孔雀石綠系染料)	
三氨基三芳基甲烷染料(品紅系染料)	180
羟基三芳基甲烷染料	188
氧蒽染料	193
吖啶(氮蒽)染料	200
二芳基甲烷(酮亚胺)染料	202
由碱性芳基甲烷染料得来的色淀	204

第八章 醌亚胺染料	207
噻嗪染料	211
噻吩染料	216
吡嗪染料	218
組成中含有芳胺基而从 N-芳基二氮蒽衍生的吡嗪染料	222
引杜林	224
尼格洛辛	225
苯胺黑	226
毛皮染料	234
第九章 硫化染料	237
硫化染料概論	237
硫化染料的制造	237
硫化染料的性质	238
硫化染料的构造	239
硫化染料的几个品种	242
第十章 多甲炔染料(菁染料)	249
多甲炔染料	249
喹啉染料	254
第十一章 靛藍和靛族染料	256
植物性(天然)靛藍	256
靛藍构造的确定	257
靛藍的物理和化学性质	260
靛藍的合成	261
隱色靛藍(靛白)、溶靛素和隱色靛藍的苯甲基化产物	266
靛藍的同系物和衍生物	268
靛藍的异构物和类似物	271
不对称构造的靛族染料	274
第十二章 蒽醌系染料	277
羧基蒽醌染料	277
二羧基蒽醌	278
三羧基蒽醌和多羧基蒽醌	280
含氮的羧基蒽醌	281
酸性蒽醌染料	282
多环还原染料(多环酮还原染料)	290
蒽醌	296
蒽醌的衍生物	300
蒽醌吡啶酮的衍生物	302
苯嵌蒽醌和它的衍生物	303
紫蒽醌和异紫蒽醌	304
二苯并蒽醌	308
从萘四甲酸、苯嵌蒽醌周位二甲酸、萘四甲酸所衍生的还原染料	309
第十三章 酞菁染料	311

---

第十四章 合成助剂.....	319
表面活性剂.....	319
离子性表面活性剂.....	322
阴离子活性剂.....	322
阳离子活性剂.....	332
非离子性表面活性剂.....	337
两性表面活性剂.....	339
荧光增白剂.....	341
防蛀剂.....	344

## 第一章 緒論

合成染料发展的开端是被一些偶然的发现所标志着的,除了极少的例外,这些发现都没有实际的意义。

其原因,在大多数情况下,一方面是制造它们所需要的原料在当时不易获得并且价格高昂,另一方面,则是由于比起当时广泛采用的天然染料来,并没有重大的优越性。

人造(合成)染料由于具有价廉、使用方便、色调多种多样和其他的品质,所以在目前它们差不多完全排挤了天然染料。合成染料的制造是在上世紀的中叶开始的。

应当把开始使用易于获得而价廉的煤的干馏产品来制造合成染料的那个时候,作为合成染料生产的真正开端。煤的干馏产品是获得芳香烃类和它们的衍生物的来源。在这方面,И. И. 席宁的卓越工作起了非常巨大的作用,他在1842年发现了芳香族硝基化合物还原成胺的反应。因此,象苯胺、甲苯胺、联苯胺等一类物质就成为广泛地易于获得的了。

到目前为止,还碰到有人断言说,从煤的干馏产品(苯胺)得来的最早一种合成染料是由英国人B. 柏琴制得的。我们并不否认,在1856年的八月,柏琴的确制成了红紫色的染料(莫甫紫),但应当指出,就在同一年,波兰的化学家,华沙大学教授納坦逊也从苯胺得到了亮红色的染料品红。

納坦逊、柏琴以及稍迟一些的许多其他研究者,他们的制成染料都带有偶然的性质,因为当时不存在有机化合物的结构理论。A. M. 波特列洛夫在1861年创造了这种理论,这就使得有可能开始更有规律地来研究染料和制造染料,而O. 威特在1876年所发表的发色理论则在了解染料的构造和它们的颜色之间的关系方面(虽然还不过是初步的了解)有力地推进了一步。

在上世紀的60年代中开始的,新型偶氮染料的制造,以及在上世紀末开始发展的,硫化染料的制造,在合成染料发展的历史上具有重大的意义。

在苯胺染料工业发展的第一时期中,这种工业主要是集中在法国和英国。但是德意志帝国的技术和经济的巨大发展,使得在化学工业中,特别是苯胺染料工业中的霸权,在上世紀的80—90年代便转移到了德意志帝国的手中。德国的苯胺染料工业的发展也是在十九世紀的60年代中开始的。在世界大战(1914—1918年)开始时,德国无可争辩地是世界市场的壟断者,当时它的染料供应了差不多所有的欧洲和美洲国家。

与德国的情形相反,截至1914年战争之前,在其他的国家中,在苯胺染料工业方面差不多没有作出任何成就。瑞士的情况算是比较好的,它甚至于出口了它本国生产的染料中的大部分。至于美国、意大利、日本和法国这些国家,则虽然都有合成染料工业,但差不多完全是靠进口的(从德国)中间体来生产染料,并且不能满足他们国内市场的需要。

在1914—1918年这一时期中,那些没有它自己的苯胺染料工业的国家,在战时不能满足它



國內市場的需要和保證軍隊的供應，不得不有效地來關心它本國的合成染料製造工業的建立。事實上，在大多數國家中，到第一次世界大戰將結束時，這種工業是建立起來了（在老企業基礎上）。

如果不提到中間體（染料合成所必需的）的化學，則這種關於世界染料工業發展情況的簡短敘述就不能算是全面的。比起從中間體製造染料來，中間體本身的製造在化學方面說往往更加複雜，並且要用遠為更加現代化和昂貴的設備。

中間體化學的發展是在上一世紀 60 年代開始的，並且差不多完全是以煤焦油加工時所獲得的原料為基礎。在這些年代和以後的年代中，發現了含在焦爐氣和煤焦油中的有價值產品，也決定了這些產品的提取、分離和精制條件。從這個時候開始，煤焦油就從原是煤氣廠和煉焦廠的一種負擔沉重的廢產物一變而成為新生的苯胺染料工業的有價值而必需的原料了。

起先，英國是其他國家的煤焦油供應者，它擁有充分發展的照明用煤氣的生產。在這些從英國進口焦油的國家中，也有德國在內。在以後的年代中，為了滿足迅速地增長着的冶金工業的需要，煉焦工業發展起來了，這就使德國，以及某幾個自己生產染料的國家，能完全靠本國的煤焦油來供應自己的需要。

於是很明显，如果沒有本國的原料——煤焦油，而整個說來，如果沒有強大的、發達的本國煉焦工業，要發展獨立的本國苯胺染料工業，是不可能的。

在俄國，染料的生產和苯胺染料工業發展的情況又是怎樣呢？

在俄國，合成的染料生產在何時開始是難於確定的。我們只知道，從上世紀的 80--90 年代開始，在俄國許多城市中出現了許多生產力不大的染料工廠，它們的產品曾不只一次地在俄國的展覽會上獲得過很高的評價。

在俄國所生產的一系列合成染料（品紅，夜天藍，靛胭脂紅，剛果紅，苯紅紫等）中，茜素的生產受到了極大的注意。例如，在紹爾科夫附近的拉本耐克工廠，曾經在 M. A. 伊林斯基的指導下，開始從進口的蒽醌生產茜素，年產量達 3000 普特。在 1875 年到 1890 年這段時期中，在俄國出現了許多茜素生產和茜素加工的其他企業。

根據 1888 年的統計數字，在俄國有 16 個工廠，每年生產約 1700 噸的合成染料，產值超過 2000000 盧布。根據許多研究者的材料，這些工廠大多是从事於國外產品的加工。

雖然早在十八世紀末在俄國就已經開始制得煤焦油，但是前面已經提到，由於加工工業沒有得到發展，因而阻礙了俄國從煤焦油獲得染料合成所需要的芳香族原料。在十九世紀的 60 年代中，在俄國已經有許多煤氣和煉焦工廠，並且在 1900 年，從這些工廠中獲得約 8500 噸的焦油，質量並不次於國外產品。但是當時在俄國加工的焦油中，有更大一部分是从國外進口的。例如，就在 1900 這一年，一共輸入了 11800 噸煤焦油，或者是俄國加工的煤焦油總量的 57%。除了煤焦油之外，俄國也輸入了粗苯（也就是未經精制的苯）、苯酚和蒽，再在本國的工廠中加工。

在俄國，也曾經在以石油或石油殘渣裂解時所得到的焦油為基礎而制得芳香族原料（苯，甲苯，二甲苯，萘，蒽等）方面作過認真的嘗試（巴庫附近的 A. A. 列特尼工廠，伏爾加河畔的拉果秦工廠，喀山的工廠等）。十九世紀末，在俄國也曾經進行了許多關於從石油製造芳香烴方面的重

要的理论研究 (A. A. 列特尼, B. B. 馬尔科夫尼柯夫, H. И. 席林斯基等人的工作), 这些工作对于有机化学中某些部門的以后发展有巨大的影响。

从上世紀的 80 年代开始, 德国的各个工业公司在俄国(也在其他国家)組織了許多完全用德国中間体来进行生产的分厂。例如, 在莫斯科曾开办了五个这样的工厂, 每年出产的染料值一百万卢布。这些分厂的技术人員完全是由德国专门人材組成的; 生产規模小, 而装备則是简单和落后的。这些工厂只生产結構简单的偶氮染料和容易制得的硫化染料, 并且当然不能滿足俄国工业在染料方面的需要。因此, 从德国輸入了大量的染料和中間体。例如在 1912 年約輸入 2250 吨的染料, 并另有 8400 吨染料是在德国的分厂中用进口的中間体制成的。

俄国与德国在經濟上的愈来愈靠近, 在 1904—1905 年的日俄战争之后特別显著。这种情况在很大程度上促进了这些德国分厂的发展和誕生于某些地方的本国染料工业的消灭。俄国对外經濟政策的后果之一, 就是輸入染料的关税降低, 终于完全破坏了发展本国染料工业的可能性, 因为在当时, 俄国的染料还不能与廉价的德国染料竞争。

与国防工业关系最为密切的苯胺染料化学工业的重要性, 仅仅是在 1914—1918 年的帝国主义战争时期才得到了充分的估价。如果我们記得, 用于生产染料的有机中間体在国民經济的其他工业部門中也有用处的話, 則上述这种情况就可以了解了。例如以这些中間体为基础, 后来又成长了下列工业: 塑料工业, 香料工业, 照相化学工业, 化学制葯工业等, 其中也包括制造炸葯和毒剂的工业。

由于有机中間体的多种多样用途, 以及它在国家的經濟生活中的巨大意义, 中間体制造工业已从苯胺染料工业的必要补充部門一变而为首要的国民經济部門之一。

在 1914—1918 年这个时期中, 在俄国由于进口染料的輸入停止了, 因此, 在建立本国的染料和中間体合成的工业方面产生了迫切的需要。由于利用了原来制造軍事定貨的, 为数不多的小企业作为基础, 这个問題得到了部分解决。

在苏联苯胺染料工业的建立方面, 奠基者有: 科学院院士 M. A. 伊林斯基、H. M. 寇慈耐尔、B. M. 罗将諾夫、A. E. 波拉-柯希茲, 教授老 H. H. 伏洛茹卓夫、B. B. 夏尔文、B. A. 伊慈瑪依尔斯基、P. K. 爱赫曼和許多其他的人。

以前只掌握几种最簡單的中間体(硝基苯, 苯胺, 2-萘酚, 4-硝基苯胺和其他一些)的生产。所制造出来的染料的品种(最簡單的偶氮染料和硫化染料)同样也是不多的, 它們在結構上非常簡單并且在制造它們时不需要复杂的設備。

仍然应当指出, 这些较为不平凡的结果使俄国能显著地减少国内市場上的危机, 并且使得在战争时期内生产人民和俄国軍隊所需要的色布成为可能。

作为化学生产中的一个新部門的苯胺染料工业, 只是在苏維埃政权时代才建立起来的。在第一个五年計劃时期, 苯胺染料工业就已經差不多完全不依靠进口, 并且能保証以各类染料的許多品种供应紡織工业和其他工业部門。除此之外, 在这个时期内, 还建立了一支人数众多的, 苯胺染料工业专门人材——技术員和工程师的队伍, 并且这个队伍还經常从一些高等工业学校和中等专业学校的专业教研組得到新干部的补充; 最后, 还掌握了苯胺染料企业所用的, 复杂而多种

多样的設備的生产,而在此不久以前,这些設備还是由国外輸入苏联的。

到第三个五年計劃开始时,苏联的苯胺染料工业已經生产了所有各种类型的染料,其中包括生产过程很复杂的靛族染料和葱醌系的还原染料。掌握和生产大量結構如此复杂的染料这一事实,又一次强有力地指出了我們所获得的成果,并且使苏联在苯胺染料工业成为世界前列之一。

1941年秋天法西斯分子对于苏联的背信弃义的攻击,当然使得各企业在中間体和染料合成方面的有益而有建設性的工作暂时停頓,并且不得不在很大程度上把它們的工作轉換到为滿足前綫的需要上面去。

在偉大的卫国战争年代里,苯胺染料工业受到了严重的損害。

在1946—1950年国民經济恢复和发展的第一个五年計劃中,規定了苯胺染料工业的新的、很大的增长。例如,在1950年,染料的生产为43000吨,为战前的1.3倍;同时,生产出来的染料品种的数目也增加了(与1940年的186种比較,在1950年达到320种),并且其中堅牢的和高度堅牢的染料,特别是还原染料、堅牢的媒染染料、酸性染料和直接染料还占有显著的地位。

苏联染料工业的增长(与1913年比較的%)

1913年.....	100
1940年.....	377
1950年.....	480

在1946—1950年的国民經济发展和恢复的五年計劃中所規定的染料品种的增加,当然同时也使生产出来的中間体的品种相应地丰富起来。

苏联国民經济发展的第五个五年計劃,包括了从1951到1955年这个时期,它給苏联苯胺染料的发展带来了新的成就。可以举出国家計劃委员会关于染料生产方面的下述資料作为例証。

染料生产方面执行第五个五年計劃的总結(以%計)

1951年为1950年的.....	115
1952年为1951年的.....	108
1954年为1953年的.....	107
1955年为1954年的.....	116

1956年的染料生产为77000吨,或者相当于1955年的105%。

在苏共第二十次代表大会的指示中,規定在1956—1960年苏联国民經济发展的第六个五年計劃中,染料生产要有进一步的大的增长,并且染料的品种也要大为增加。

## 第二章 中間体化学概論

为了合成所謂中間体,特别是制造染料用的中間体,用作基本原料的是芳香烴类——苯、甲苯、萘、蒽等。获得芳香原料的主要来源首先是煤焦油,它是煤炭干餾时(焦化过程)的副产品;而次要的来源則是石油。

在討論将芳香烴类变为中間体的各种方法之前,宜先一般地熟悉一下获得芳香族原料的来源。

### 煤焦油和它的加工

在煤的干餾或者所謂焦化过程(进行时沒有空气进入)中,生成一系列的不同产物:气态的、液态的和固态的,这些产物对于各个国民經济部門都有重大的价值。

气态的产物就是焦炉气,主要由氫和甲烷組成,并混有少量的一氧化碳、芳香烴类(其中包括苯和甲苯)、硫化氫、氨、氰化氫等。

焦炉气中所含的苯和它的同系物,可用有机溶剂吸收,然后加以蒸餾的办法而提取出来。如此得到的粗苯是由60—70%的苯、6—8%的甲苯、5—8%的二甲苯和10—14%的高沸点物质所組成的。将粗苯經過进一步分餾,便可制得純粹状态的烴类。

煤干餾的液态产物是由在靜置时分就为两层的两部分所組成的:氨水(焦油上层)和煤焦油。氨水的比重較輕,含有多量的氨(游离的和化合的),因此是获得氨的重要原料。煤焦油是液态的,深棕色或者甚至于黑色的不溶于水的物质,带有令人不愉快的气味,并且比重是1.1—1.28。

分出气态和液态部分之后留下来的固体产物,差不多是純粹的碳,并且称为焦炭。它主要用于冶金工业中。

煤焦油的产率为被处理的煤的重量的3—5%。煤焦油在脫水以后,再进行加工,即分餾成几个餾分。

下列这种划分和截取餾分的方案(表1),一般來說,是已經得到公認的。

表 1

餾 分	餾出溫度 (°C)	餾分的产率, 焦油重量的%	餾分的比重
輕油.....	180 之前	1—5	0.91—0.95
中油.....	180—230	8—12	1.00—1.01
重油.....	230—270	10—12	1.04
蒽油.....	270—360	15—20	1.10
瀝青(残渣).....	—	45—55	—

在初餾时所得到的每个餾分,要进一步經過加工,以便使其中所含的各种产物成为純粹状态而分离出来。

### 輕油的加工

不久以前,輕油是获得苯和它的最接近的同系物的唯一来源。目前,苯主要是从焦炉气中捕集来的,所以輕油的重要性就大大地降低了,而且輕油的量以及輕油中的苯含量都不大。輕油是流动性的液体,具有刺激的气味和各种不同的顏色(从黄到棕)。輕油从  $80^{\circ}$  起开始餾出,  $80^{\circ}$  即相当于苯的沸点,終餾点在  $180-200^{\circ}$  左右,这时在組成中含有萘的餾分开始餾出。

輕油的主要組成部分是:芳香烴类(苯,甲苯,二甲苯);酚类(苯酚,甲苯酚);吡啶碱(吡啶,甲基吡啶,二甲基吡啶等);伴生物(氧萘,萘等)。

为了把这些产物制成工业純的状态,使輕油先經過分餾,然后将得到的餾出物用化学方法提純。輕油加工时,得到大量的副产物称为溶剂石脑油;它是苯的各种高級同系物的混合物;沸点在  $170-180^{\circ}$  的範圍內。溶剂石脑油是极优良的溶剂,在各个国民經济部門中有广泛的用途。

### 中油的加工

粗中油是各种不同顏色(从黄到棕)的液体,在冷却时部分凝固,并于此时析出达 30% 的固态萘。

中油的主要組成部分是:苯系烴类(以二甲苯为主);萘,它的含量达到粗油重量的 30-35%;酚类(約 30% 的苯酚和約 70% 的甲苯酚),它們在粗油中的含量达到 15-20%;吡啶碱(吡啶和它的同系物)。要将这些产物制成純粹状态,須先分出結晶萘,然后进行蒸餾,并将餾出物用化学法提純。

### 重油的加工

新获得的重油带有輕微的綠色,在冷却时析出多量半固态的产物(达到粗油量的 15-20%)。固态产物的主要組成部分是萘;其中的杂质可以举出萘,芴等;液态部分含有 10-20% 的酚类(苯酚,甲苯酚,二甲苯酚等)和 2-3% 的碱类(吡啶的同系物,喹啉,异喹啉和它們的同系物)。

重油的加工过程包括它的分餾,以及在以后从得到的餾分中分出其中所含的产物。

### 蔥油的加工

粗蔥油为带綠色的、相当粘稠的液体,在冷却时由其中析出 5-6% (按粗油的重量計算) 的半固态产物,在工业上称为粗蔥。在粗蔥中真正蔥的含量只不过 25-30%。粗蔥中的主要杂质是非和咪唑。在蔥的其他伴生物中,可以举出萘、萘、苈、芴和氧芴等。

蔥是蔥油中最有价值的組成部分;用氧化法可将它加工制成蔥醌。蔥醌是用来合成一系列有价值染料的原料。

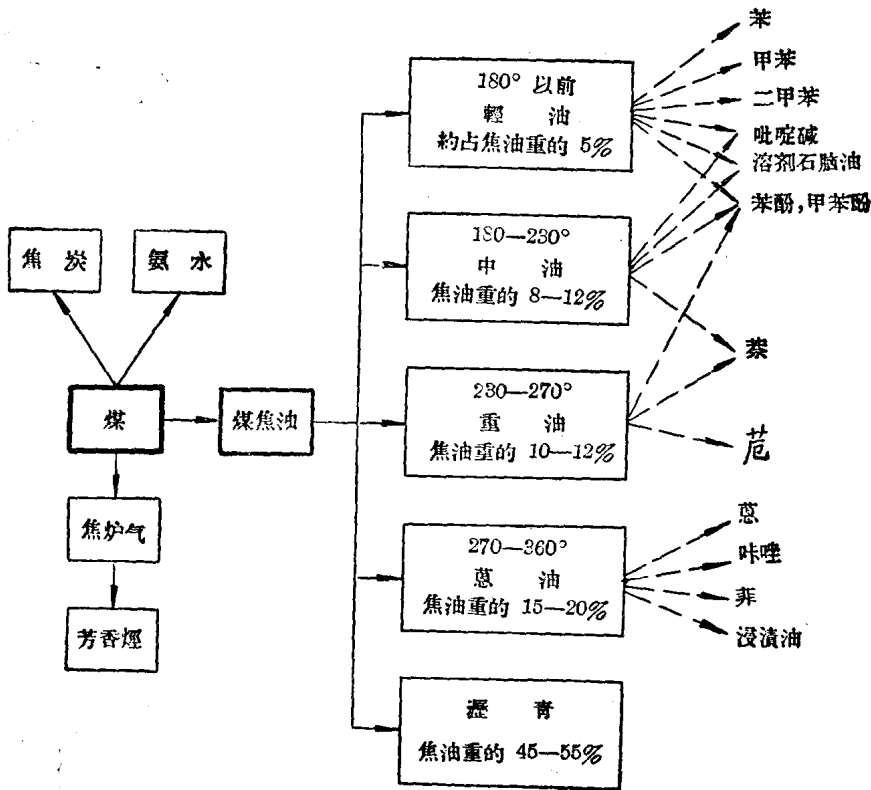
除此以外,将蔥油加工可获得非和咪唑,以及在工业上有价值的、不含固体析出物的油状部

分,例如可用作木材浸渍剂。

### 煤焦油瀝青

这种产品是煤焦油分馏时的副产物,在常温下它是黑色的松脆固态物质,容易在加热下软化。瀝青的组成是极其复杂的,并且到现在为止很少研究。瀝青在工业上有许多不同的用途,例如用以生产各种铺屋顶用的材料,作为压块时用的粘剂;溶于有机溶剂中成为溶液状态而应用(即所谓铁漆)等;瀝青焦化的可能性也引起人们认真的注意。

下列的图表说明煤的干馏和煤焦油加工的流程。



### 以石油作为获得芳香烃的来源

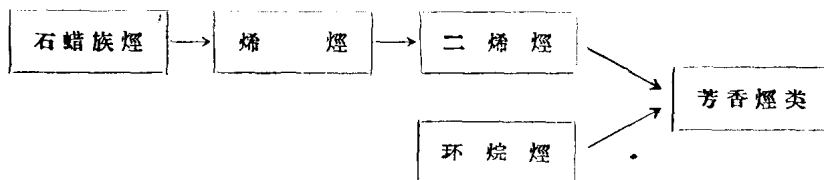
除了叙述用焦炉气和煤焦油作为原料以制造芳香烃类的方法之外,还应该补充说明目前广泛应用着的、从某几种石油以及通过原油热解或原油加工时所得到的某些馏分的热解,来制造它们的可能性。

在原油组成中颇少碰到有芳香烃类,并且在地球上的许多石油产地中,只有不多几处的石油可以作为制得芳香烃类的来源。制取芳香烃类的一个更为重要得多的方法,就是石油或石油的某些馏分的热解。用这种方法可以从原来不含芳香烃类的石油中制得芳香烃类。下面我们将概括地讨论一下热解过程,这种过程常常被称为石油的芳构化。

在 650—700° 时进行的芳构化过程中，起着主要作用的物质，看来是不饱和烃（烯炔），这些不饱和烃是在石油热解时大量生成的。

石油经过热聚合和失氢之后变成二烯类，其中包括带有共轭双键的二烯。后者能再与一个烯分子聚合，生成氢化芳香化合物，再失氢而变成芳香烃类。在热解过程（同时失氢）中，环烷烃类也能容易地变成芳香族烃。在某几种石油中，环烷烃的含量非常之大。

石油热解时芳香烃生成的顺序可以概括地用下列的图式来表示：



热解时得到气态的、液态的（焦油）和固态的产物。含有多量芳香化合物的焦油的产率达到原料重的 50%。热解焦油分馏时，可得到下列的馏分（表 2）。

表 2

馏 分	沸 点 (°C)	比 重
輕油.....	170 之前	0.845—0.875
萘油.....	170—240	0.900
洗油.....	240—300	0.950
瀝青.....	高于 300	—

再蒸馏时，可从輕油得到苯和甲苯，从萘油得到萘和其他的产品。苯和甲苯的总产率约为原料重的 10%。热解焦油瀝青焦化时可得几乎是无灰的焦炭，可用于生产电极和制造优质鋼。

### 制造中間体时所用的轉变方法

在熟悉了原始的、简单化合物的制法之后，我們现在来討論一下那些将芳香烃类变成中間体的过程。中間体有广泛的和多种多样的用途，其中有以它們为基础而生产出的合成染料，以及在紡織工业和其他工业部門中所用的助剂：橡胶工业用的促进剂；生产塑料、葯物和香料用的中間体；除草剂和治害虫的农葯以及許多其他的产品。

以下是从芳香族原料制造各种中間体时所用的最重要的轉变方法：磺化；硝化；亚硝化；卤化；氨基的生成；羟基的生成；重氮反应；酰基化；炔化，其中包括芳胺化；氧化；重排和縮合。

以下各节将分別讲述这些过程。

#### 磺化反应

磺化是最重要的反应之一，在合成各种中間体和制造染料时都广泛应用这一反应。在染料

組成中导入磺基可以有不同的目的：增加它們在水中的溶解度，加大染毛用染料的酸性等等。在葯物、合成鞣剂(人造单宁)的生产中，以及在紡織工业和其他工业部門中为了不同的目的而广泛使用的所謂助剂(潤湿剂，乳化剂，起泡剂)的生产中，磺酸都有重大的价值。

在制造中間体时，磺化反应既可用之于烴类，也可用之于它們的各种衍生物(胺类、酚类、卤素取代物等)。所得到的磺化产物也可以就这样使用，而不須再經過其他的变化。但是，它們往往只不过是結構更复杂的化合物的合成过程中的一定阶段。此时，原則上可分为两种情况：

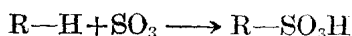
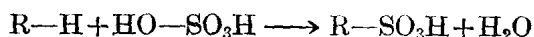
(1) 磺化时在化合物組成中所导入的磺基，在进一步变化的循环中仍然被保留着，并且进入最終产物的組成中；

(2) 导入化合物組成中的磺基，后来部分地或完全地被取代成其他的基(多半是羟基)。

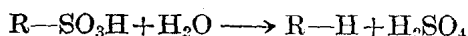
在对材料作进一步的研究时，就可遇到这两种情况的許多例子。

实际上最普通的和最常用的磺化剂是：濃度为 94-96% 的硫酸(綠矾油)，100% 的硫酸(即所謂一水合物)，以及各种  $\text{SO}_3$  含量的发烟硫酸(通常是 25% 的发烟硫酸或  $\text{SO}_3$  含量在 65% 左右的发烟硫酸；上述两种发烟硫酸在通常条件下都是液体，使用很方便)。

对于这些磺化剂，磺化反应可以用下列形式的方程式来表示：

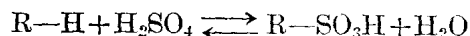


从方程式能看出，在磺化过程进行的同时有水放出(每导入一个磺基就放出一分子的水)，这就可能由于磺化剂濃度的减小，不仅减慢磺化过程，并且也引起水解过程而使磺基脫去：也就是去磺：



只有当生成的水被用某种方法結合起来时，例如用过量的发烟硫酸，它的  $\text{SO}_3$  将放出的水变成 100% 的硫酸，在这种情况下，水解作用才不会发生。

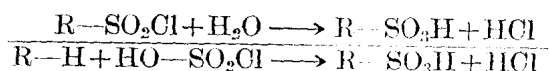
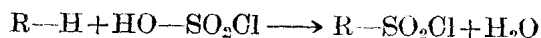
以上面所說明的为基础，磺化过程的通式应当表示成下列形式的可逆反应：



因此，在作用过程中保持必要的硫酸濃度是順利地进行磺化反应的基本条件之一。

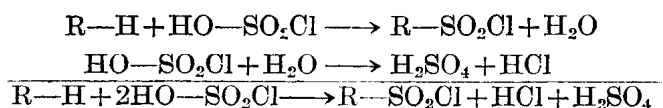
除了各种濃度的硫酸和发烟硫酸之外，还有其他一些物质也可用作磺化剂。这类物质中可以举出氯磺酸，即硫酸的不完全酰氯。应用氯磺酸时，有可能按两个方向来完成作用：

1. 当被磺化物与理論量的氯磺酸作用时，則有：



2. 当应用过量的氯磺酸时，放出的水被后者所結合，因而制得的不是磺酸本身而是它的酰氯：

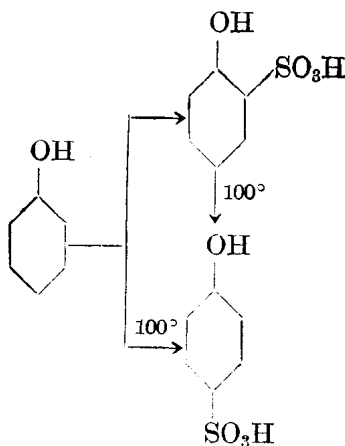




在上列的磺化剂中，綠矾油是最“弱”的，它广泛地用于磺化易于磺化的化合物。属于这类化合物的，例如有：具有活性基（分别为羟基和氨基）的各种酚类、萘酚类和胺类。

通过将化合物中原有的其他取代基（卤素原子，重氮基，巯基—SH等）取代或轉变成磺基的办法，也能制得磺酸（参看第 57、73 頁）。

除了已經指出的、酸浓度的影响之外，在磺化过程进行时，反应温度的控制也是非常重要的。当温度提高时，往往用浓度較低的硫酸就可以了。也必须注意到另一种情况，即对于每一个反应都有它的最适宜的反应温度，超过此温度时就可能发生各种我們所不希望的变化：多半是由于  $SO_3$  所引起的氧化，以及称为磺基移轉的现象，这种现象实质上是原始生成的磺酸的异构化。这种异构化过程就是根据温度的不同，而磺基能被固定到核上的各个不同 C-原子上；例如苯酚在冷的情况下磺化时，生成多量的 2-磺酸；而苯酚在  $100^\circ$  磺化时，則产生 4-磺酸，它是經過生成 2-苯酚磺酸的阶段而得到的：



在萘系化合物中，也能看到因反应温度的改变而引起的类似轉化。用一水合物将萘磺化成一磺酸是最简单的例子，在  $60^\circ$  以前所生的主要产物为 1-磺酸，而在  $160^\circ$  时，則主要生成异构的 2-磺酸。将純粹的 1-萘磺酸加热到  $160^\circ$ ，也能使它逐渐变成 2-磺酸。平衡之向生成某一异构体的方向移动的原因，在许多情况下，是由于磺化时放出的水也参加了反应，它使原始生成的磺酸上的磺基水解，并且同时再生出原来的物质。然后，在較高温下，后者就生成在該种高温时水解更为稳定的异构磺酸。

以上所述可用下式来说明：

