

現代工業小叢書

人造染料

朱積煊編



現代工業叢書

人 造 染 料

朱 積 煊 編

江苏工业学院图书馆
藏书章

商 務 印 書 館 出 版

(388339)

現代工業
小叢書 人造染料

★版權所有★

編纂者 朱 積 煊

出版者 商務印書館
上海河南中路二一號

發行者 三聯 中華 商務 開明 聯營聯合組織
中國圖書發行公司
北京鐵線胡同六十六號

發行所 三聯書店 中華書局
商務印書館 開明書店
聯營書店 各地分店

印刷者 商務印書館印刷廠

1935年9月初版
1951年7月4版(增補) 定價人民幣10,000元

(滬)3501-6500

例 言

人造染料爲極有趣之化學。試展開煤膠產物中各種環狀烴之構造式而考察之，增減其氫、氧、碳原子等，則可使其變成種種色彩之化合物，更加酸基或鹼基，則可助其與布帛之親和力，乃成華艷雅素、深淺齊全之染料，不論絲毛、麻棉纖維各得其宜。

本書初編在 1934 年，距今已十餘年。當時編譯着重在染料製造之概觀方面，因其時國內染料工業尙在計劃時期，卽有之亦操諸日人之手。而今時代改觀，煤膠工業已興，染料工業正在走向猛進之途，爰增添原料及半製品編，按基本製法序述之；染料篇在偶氮染料、蒽醌染料、靛藍及硫化染料增刪尤多。對於理論之檢討仍加以注意。

染料名稱以無標準，仍採用英文名，容後更正。

本書材料採諸下列各書：

J. F. Thorpe and R. P. Linstead: Cain and Thorpe's
The Synthetic Dyestuffs. (7 版)

Cain: Manufacture of Intermediate Products for Dyes.

Davidson: Intermediates for Dyestuffs.

書中如有錯誤或疑義之處，倘荷讀者指正，尤所感幸。

一九五〇年十二月增訂——編者

專 刊 簡 寫

E. P. (或 B. P.)	<u>英</u> 專利
F. P.	<u>法</u> 專利
G. P.	<u>德</u> 專利
U. S. P.	<u>美</u> 專利

國 外 製 造 廠 名 簡 寫

- (A) Aktien-Gesellschaft für Aniline-Fabrikation, Berlin.
- (B) Badische Anilin-und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a./Rhein.
- (BAC) British Alizarine Co. Ltd., London and Manchester.
- (BDC) British Dyestuffs Corporation Ltd., Huddersfield and Manchester.
- (Br) Brotherton & Co. Ltd., Birkenhead.
- (BS) British Synthetics Ltd.
- (By) Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co., Leverkusen.
- (C) Leopold Cassella & Co., Frankfurt a./Main.
- (CAC) Clayton Aniline Co. Ltd., Manchester.

-
- (DH) Durand, Huguenin & Co., Basel.
- (DuP) Du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware.
- (GCC) Grasselli Chemical Co., Albany.
- (GrE) Chemische Fabrik Griesheim Elektron, Frankfurt a./Main.
- (Gy) J. R. Geigy S. A., Basel.
- (ICI) Imperial Chemical Industries Ltd., London.
- (IG) Interessen Gemeinschaft für Farbenindustrie, Frankfurt a./Main.
- (JWL) J. W. Leitch & Co. Ltd., Huddersfield.
- (K) Kalle & Co. A. G., Biebrich a./Rhein.
- (L) Farbwerke Mühlheim, vorm. A. Leonhardt & Co., Frankfurt a./Main.
- (LBH) L. B. Holliday & Co. Ltd., Huddersfield.
- (Lev) Levinsten Ltd., Manchester.
- (MLB) Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a./Main.
- (NAC) National Aniline and Chemical Co. Inc., New York.
- (NCW) Newport Chemical Works Inc., Passaic, New Jersey.
- (RW) R. Wedekind & Co., m. b. H. Uerdingen, Niederrhein.
- (S) Sandoz Chemical Works, Basel.

- (SCI) Society of Chemical Industry, Basel.
- (SD) Scottish Dyes Ltd., Grangemouth, Stirlingshire.
- (St. D) Société Anonyme des Matières Colorantes et Produits
Chémiques de St. Denis, Seine.
- (W) Williams Brothers & Co., Hounslow, Middlesex.
- (日染; N. S. K.) 日本染料製造株式會社, 大阪市。
- (三井) 三池染料工業所, 大牟田市。
- (帝染) 帝國染料製造株式會社, 福山市。

染料名稱及其略號

染料名稱由冠稱與色語二者組合而成, 例如 Diamine violet 及 Indanthrene blue 二種染料中, Diamine 及 Indanthrene 爲其冠稱, blue 及 violet 係其色語。冠稱用以區別染料之部屬, 色語用示色相。

染料名稱後之符號如 Methyl violet B 或 R 等, 普通其意義如次:

R(Red)	紅味	W(Wool)	適於羊毛
Y(Yellow), J(Jaune)	黃味	S(Soluble)	可溶性
G(Green)	綠味	S(Silk)	適於絲
G(Gelb)	黃味	S, W	可溶於水
V(Violet)	紫味	K(Kalt)	適於冷染液

B(Blue) 藍味 O, K, X, Strong,
Extra, Conc. 濃度強大

附註 本書所指之溫度一般均爲攝氏。

目 錄

第一編	總論	1
第一章	染料工業之重要性	1
第二章	人造染料之創造簡史	3
第三章	吾國染料工業概況	12
第二編	原料及半製品	15
第四章	原料	15
第五章	半製品	23
第六章	鹵化合物	24
第七章	硝基化合物	26
第八章	芳香族氨基化合物	36
第九章	重氮化合物	42
第十章	羥基化合物	46
第十一章	磺酸類	50
第十二章	其他半製品	64
第三編	染料	69
第十三章	人造染料之構成及其分類	69
第十四章	亞硝基與硝基染料	74

第十五章	偶氮染料	80
第十六章	吡唑酮染料	101
第十七章	金絲雀黃	103
第十八章	三苯甲烷染料	105
第十九章	兩苯嘧啶噻吩染料	117
第二十章	靛素染料	126
第二十一章	蒽醌染料	139
第二十二章	喹啉染料	158
第二十三章	吡啶染料	159
第二十四章	醌亞胺及吡嗪染料	162
第二十五章	噻吩染料	177
第二十六章	噻唑染料	178
第二十七章	硫化染料	180
染料索引		185

人造染料

第一編 總論

第一章 染料工業之重要性

染料之基源，分天然與人造二種。今日最廣用者厥爲人造染料。

人造染料，爲煤膠產物之變化體，始創於 1856 年，爲英人 Perkin 所發明。迄今所發明之染料不下數千種，各種鮮麗色彩，無不應有盡有。而今後之闡明與發展更難知其底止。布帛染色，可任意選配，彩印圖案，莫不適宜；他如糖菓飲料，因有艷麗之色彩，食慾頓增，此非天然染料所可逮。

製造染料，實爲一種大化學工業，其有關於他業者至巨。如苦味酚(Picric acid)不特爲黃色染料，且係爆炸之品；而火傷防腐又可用爲藥劑。此其一例，他若此者甚多。如 Methylene violet 及 Victoria blue 等，爲外科醫生所樂用之優良的裹傷消毒藥物。

微菌乃致病之源，可用石炭酸(酚)以殺菌。德人 Paul Ehrlich 教授研究最有效之染料防腐劑，定爲 Flavine (氯化二氨基甲吡啶)，係一種黃色之染料，能助血清之分泌。溶液雖爲水量二

十萬分之一，尚能殺膿瘡毒菌。

染料在有機工業中是極複雜的一門製造工程，由於其本身之發展，即迅速發生無機化學原料之供應問題。且染料不但堪供醫藥品，尚可製造炸藥及與軍事有關的化學品；三硝基甲苯，俗稱 T N T，即其一例。所以染料工業又是軍火製造工業。在我國就紡織工業已有之基礎上，更須及時建立染料工業。

人造染料，既為煤膠產物之變化體，則吾國應有煤膠工廠之創設，實急不可緩。否則有機化學工業終無發展之日，因一切製造染料所需之有機原料，盡借重於國外之輸入，則吾生命猶操諸外人之手，危險極了！

今日我東北、華北已有煤膠工業之建立，基本原料之分餉部分不久當可逐步完成，例如苯與甲苯之精煉，萘及蒽之精製，吡啶之提煉等等工作。如何利用此種基本原料，建立大規模的半製品工廠，在今日為最感切要之問題。聞鞍山鋼鐵公司對苯之生產，即因無法貯藏，產生極大的困難。據沈鼎三氏：染料自給問題（紡織建設月刊，第三卷第八期，一三頁）指出目前我國煤膠副產品之生產，已超過全部國產染料所需原料全部自製所需之有機原料之三倍至五倍。如今基本有機原料有了，則半製品工業之急待發展，正為我國染料工業基本之所需。

煤膠工業既興，除煤氣可供燃料外，復有焦煤可得，焦煤為煉鋼之至要原料。則一事之成，誠百業俱興。吾科技人士應急起直追，以完成吾國之染料工業。

第二章 人造染料之創造簡史

今日染料世界上之年耗量約在四千百萬磅左右，千紫萬紅隨人所欲。追念先賢，當首推英人 Perkin 氏之科學研究，而其進步則受了當年有機化學導師 Hofmann, Baeyer, Caro, Griess, Graebe, Lieberman, Otto 及 Emil Fischer, Witt 及 Nietzki 等氏的影響。當然有機染料之發展，通過更多研究化學師的手掌，而與工業有關者最著的要推崇 Sandmeyer, R. E. Schmidt, A. G. Green, Bohn 及 Vidal 氏等。

由於純粹科學與工業之間有聯系，不但純粹科學對工業有基本的價值，例如 Heumann 之合成靛藍，工業上也造成許多原料足可供普通科學之需。另外由於基本知識更幫助了推進；例如有了蔥醌創造了甾染染料。

人造染料之創造時代，當從 1856 年 W. H. Perkin 氏發明苯胺紫 (Mauve) 算起；由粗製苯胺 (Crude aniline) 從事工業製造是 Perkin & Sons 工廠設在英倫附近 Greenford Green 地方，時在 1857 年。工業上利用 Perkin 之發明，乃由於 A. W. Hofmann 和 Mansfield 氏能從煤膠分出苯 (Benzene) 之關係。人造染料之開始與英皇家化學學院何夫曼 (Hofmann) 研究學校的工作是分不開的，Perkin 氏就是那裏的學員。

粗製苯胺受氧化作用可發生色質，引起了當時研究這鹽基

成分與各種氧化劑之性質的熱潮，結果在 1859 年法化學家 Verguin 用氯化錫去氧化製成洋紅 (Fuchsine)，又名品紅 (Magenta)，於里昂之 Rénard Frères 工廠從事生產。於 1856 年 Natanson 氏由苯胺與 1,2-二氯乙烷又製成了品紅；1858 年何夫曼從苯胺及四氯化碳也製成了品紅。

1860 年 Girard 和 de Laire 氏製成第一種藍色人造染料玫瑰藍 (Rosaniline blue)，是由品紅與苯胺共作用製成。何夫曼試以烷基導入玫瑰色素 (Rosaniline) 分子去代替苯基，在 1863 年竟發明了何夫曼紫 (Hofmann violet)。

1862 年 Light foot 氏發明苯胺黑 (Aniline black)，這極有價值之黑色染料可以直接生成於棉纖維。

此時科學之研究已展開至存於粗製苯胺中甲基苯胺的二種異構物隣位和對位化合物的身上。

1861 年 Lauth 氏用二甲苯胺 (dimethyl aniline) 與氧化劑製成甲基紫 (Methyl violet)，不到 1866 年與 Ch. Bardy 氏完成其工業製法，在 1867 年由 Poirrier 與 Chappat 從事製造，很迅速的代替了『何夫曼紫』。

最早的綠色人造染料是醛綠 (Aldehyde green)，於 1862 年爲 Cherpin 氏所發明。相繼在 1866 年 Keisser 氏發明碘綠 (Iodine green)，Wischin 氏於 1873 年發明甲基綠 (Methyl green) 係氯化甲烷作用於甲基紫而成。在同一時期 Nicholson 氏從品紅熔質 (Magenta melt) 製成第一種吡啶 (Acridine) 染

料 Chrysaniline；其製成硝酸鹽者稱爲“Phosphine”。

1868 年 Cherpín 從硝基苯(Nitrobenzene)製成第一個水性印丟林(Induline)。雖然酒精溶的印丟林早在 1863 年就由 Dale 和 Caro 氏發明。

總結 1860—1870 年的時期，還有俾斯麥棕(Bismarck brown)(Martius 氏發明, 1863 年), 馬挑斯黃(Martius yellow)(1869 年)及 Magdala red(Clavel, 1868 年)等等的創造成功。

其時 1865 年刻庫勒(Kekulé)創立了苯構造的理論，展開了人造染料的新紀元。從純經驗的研究漸漸轉向到更科學的合成，生產各種化合物的結構，遂逐漸有了闡明。

新型合成的第一個例，可舉出 1868 年 Graebe 和 Liebermann 氏的製造茜素(Alizarine)，次年即由 Graebe, Liebermann 和 Parkin 氏等進行商業的生產。在這工作中開始承認了磺酸基($-\text{SO}_3$)爲羥基($-\text{OH}$)代換的通法的價值。工業的又生產了樹脂酚(Resorcinol)，在 1871 年被 Baeyer 氏製成螢光黃(Fluorescein)，Caro 氏製成曙紅(Eosine)。

在化學師們着重注意合成茜素的時期，又創造了一族偶氮染料(Azo-dyestuffs)，於 1876 年成爲商業製品。偶氮化合物早由 Griess 氏發明，其成分由刻庫勒氏測定；且也屬於偶氮染料的俾斯麥棕在 1863 年已進行商業的生產。1875 年 Caro 氏發明 Chrysoidine，也證實了製造偶氮化合物 Griess 法的技術價

值。同時 Roussin 氏製成桔黃色染料，Liebermann 與 Ulrich 氏完成變茜素爲其磺酸化合物。

當時的偶氮染料所得，僅在桔黃以至黃色方面的色素。在 1878 年內 Caro 氏才發明 Fast red A，同年又發明了許多染料，最著的有茜藍(Alizarine blue)，孔雀石綠(Malachite green)及 Ponceaux。由 Ponceaux 的製造，重要的在萘酚(Naphthol)及萘胺磺酸類初次應用於商業的生產，而作爲生成偶氮染料的第二成分，這是極大的收穫。

1871 年 Baeyer 氏製成之 Galleine 與 Coeruleine 染料，於 1878 年進行商業的生產。

1879 年 Nietzki 氏製偶氮染料 Biebrich Scarlet，Caro 氏製成重要之硝基染料萘酚黃 S (Naphthol yellow S)。

在 1877—1879 年開始研究製造吲哚(Indamine)及吡嗪(Azine)染料，因此在 1885 年合成了四甲基藍(Methylene blue)。

吾人應認清，偶氮染料之磺酸基是重要的部分，對一族三苯甲烷(Triphenyl methane)系應用 Nicholson 的磺化法，能使 Caro 氏於 1887 年完成製造酸性品紅(Acid magenta)，酸性紫(Acid violet)等。

磺酸基能增加染料在水中之溶解度，因此染料應用可以便利；染料沒有這樣的可溶基，會得發明直接產生於纖維的底染染料(Ingrain colours)。最早的對硝基苯胺紅(Paranitraniline

red) 是 Read, Holliday & Sons 工廠於 1880 年發明的,而且是非常耐用。

1880 年證實 Baeyer 氏合成靛藍的完成。1883 年 Caro 與 Kern 氏應用光氣造成光氣染料 (Phosgene colours) 之第一個晶紫 (Crystal violet)。1884 年創造了金絲雀黃 (Auramine), 同年 Böttiger 氏有極重要的發明, 創造了直接染棉之剛果紅 (Congo red), 由對對二氮聯苯及其同系鹽基成分之偶氮化合物製成。而這些成分正是直接染棉的偶氮染料之基本原料。

在 1888 年 Bohn 氏發明通過了發煙硫酸導入羥基於茜素及其衍生物, 次年 R. E. Schmidt 應用這方法製成許多有價值的染料。同年 O. Fischer 及 Hepp 創造了 Oxazines 和 Rosindulines。

同一時期由另一方法直接生成不溶性偶氮化合物於纖維, 就是在 1887 年 A. G. Green 氏發明櫻草黃 (Primuline) 使其經過重氮化, 於纖維上進行耦合作用, 顯出了櫻草紅 (Primuline red) 及其類似化合物。

這時期有很多磺化的三苯甲烷染料已享盛名, 且注意到對光及鹼之耐用度, 製成了 Hermann 的 "Patent Blues"。同時對耐用度又極大地發展, 現在舉出鉻染料 (Chrome colours) 為例, 即應用如 Diamond black F 的偶氮染料, 經過鉻鹽處理而成。

1893 年染料工業又大有改進, Vidal 氏發明第一個硫化黑