

# 染料化学

程泳 王建晨

上册

天津纺织工学院纺化系

# 目 录

|     |                         |        |
|-----|-------------------------|--------|
| 第一章 | 绪 论 .....               | 1 - 1  |
| 第一节 | 染料的概念 .....             | 1 - 1  |
| 第二节 | 染料的分类 .....             | 1 - 1  |
| 第三节 | 染料的命名 .....             | 1 - 3  |
| 第四节 | 染色牢度 .....              | 1 - 4  |
| 第五节 | 染料的商品化 .....            | 1 - 5  |
| 第六节 | 染料工业的发展 .....           | 1 - 6  |
| 第二章 | 染料的颜色和结构 .....          | 2 - 1  |
| 第一节 | Witt 发色理论 .....         | 2 - 1  |
| 第二节 | 分子轨道理论简介 .....          | 2 - 1  |
| 第三节 | 染料颜色的深浅及吸收定律 .....      | 2 - 4  |
| 第四节 | 染料颜色的浓淡及选律 .....        | 2 - 6  |
| 第五节 | 染料颜色的亮暗及法兰克——康登原理 ..... | 2 - 10 |
| 第六节 | 染料的颜色和结构的关系 .....       | 2 - 12 |
| 第七节 | 外界因素对吸收光谱的影响 .....      | 2 - 17 |
| 第三章 | 染料中间体的合成 .....          | 3 - 1  |
| 第一节 | 磺化 .....                | 3 - 1  |
| 第二节 | 硝化 .....                | 3 - 3  |
| 第三节 | 卤化 .....                | 3 - 5  |
| 第四节 | 氨基化 .....               | 3 - 6  |
| 第五节 | 烃胺基化和 N-酰化 .....        | 3 - 8  |
| 第六节 | 羟基化和烷氧基化 .....          | 3 - 11 |
| 第七节 | 成环缩合反应 .....            | 3 - 14 |
| 第四章 | 偶氮染料的合成和性质 .....        | 4 - 1  |
| 第一节 | 重氮化反应 .....             | 4 - 1  |
| 第二节 | 偶合反应 .....              | 4 - 6  |
| 第三节 | 合成偶氮染料的其它方法 .....       | 4 - 11 |
| 第四节 | 偶氮染料的结构和性质 .....        | 4 - 12 |
| 第五章 | 分散染料 .....              | 5 - 1  |
| 第一节 | 偶氮分散染料 .....            | 5 - 1  |
| 第二节 | 蒽醌分散染料 .....            | 5 - 12 |
| 第三节 | 其它类型分散染料 .....          | 5 - 18 |
| 第四节 | 分散染料的商品加工 .....         | 5 - 20 |

|      |                               |       |
|------|-------------------------------|-------|
| 第五节  | 分散染料的发展 .....                 | 5-21  |
| 第六章  | 酸性染料、酸性媒染染料<br>和酸性含金属染料 ..... | 6-1   |
| 第一节  | 酸性染料 .....                    | 6-1   |
| 第二节  | 酸性媒染染料 .....                  | 6-9   |
| 第三节  | 酸性含金属染料 .....                 | 6-12  |
| 第七章  | 直接染料 .....                    | 7-1   |
| 第一节  | 偶氮类直接染料 .....                 | 7-1   |
| 第二节  | 酞菁类直接染料 .....                 | 7-7   |
| 第三节  | 噻嗪类直接染料 .....                 | 7-7   |
| 第四节  | 直接染料的性质 .....                 | 7-8   |
| 第五节  | 直接染料的发展 .....                 | 7-10  |
| 第八章  | 不溶性偶氮染料 .....                 | 8-1   |
| 第一节  | 色酚的结构和性质 .....                | 8-1   |
| 第二节  | 色基和色盐 .....                   | 8-7   |
| 第三节  | 印花用不溶性偶氮染料 .....              | 8-9   |
| 第四节  | 不溶性偶氮染料的发展 .....              | 8-16  |
| 第九章  | 还原染料 .....                    | 9-1   |
| 第一节  | 引言 .....                      | 9-1   |
| 第二节  | 醌类还原染料 .....                  | 9-1   |
| 第三节  | 稠环酮类还原染料 .....                | 9-9   |
| 第四节  | 可溶性还原染料 .....                 | 9-22  |
| 第五节  | 还原染料的性质 .....                 | 9-24  |
| 第十章  | 硫化染料和缩聚染料 .....               | 10-1  |
| 第一节  | 硫化染料 .....                    | 10-1  |
| 第二节  | 硫化还原染料 .....                  | 10-4  |
| 第三节  | 缩聚染料 .....                    | 10-5  |
| 第十一章 | 活性染料 .....                    | 11-1  |
| 第一节  | 引言 .....                      | 11-1  |
| 第二节  | 活性染料分类及反应机理 .....             | 11-2  |
| 第三节  | 活性染料的母体结构<br>及染料合成 .....      | 11-5  |
| 第四节  | 活性染料的性质 .....                 | 11-15 |
| 第五节  | 其它纤维用活性染料 .....               | 11-29 |
| 第十二章 | 阳离子染料 .....                   | 12-1  |
| 第一节  | 引言 .....                      | 12-1  |
| 第二节  | 阳离子染料的化学分类 .....              | 12-3  |
| 第三节  | 阳离子染料的性质 .....                | 12-15 |

|      |                       |         |
|------|-----------------------|---------|
| 第四节  | 阳离子染料的最近发展 .....      | 12 - 20 |
| 第十三章 | 有机颜料 .....            | 13 - 1  |
| 第一节  | 偶氮类颜料 .....           | 13 - 1  |
| 第二节  | 酞菁类颜料 .....           | 13 - 4  |
| 第三节  | 蒽醌和蒽系颜料 .....         | 13 - 5  |
| 第四节  | 吡啶衍生物 .....           | 13 - 6  |
| 第五节  | 喹吖啶酮类颜料 .....         | 13 - 7  |
| 第六节  | 吡嗪衍生物 .....           | 13 - 8  |
| 第七节  | 有机荧光颜料 .....          | 13 - 9  |
| 第十四章 | 荧光增白剂 .....           | 14 - 1  |
| 第一节  | 具有芪(二苯乙烯)结构的增白剂 ..... | 14 - 2  |
| 第二节  | 香豆素衍生物 .....          | 14 - 5  |
| 第三节  | 次亚乙烯基杂环化合物 .....      | 14 - 7  |
| 第四节  | 1,3 - 二苯吡唑啉衍生物 .....  | 14 - 8  |
| 第五节  | 其它结构的荧光增白剂 .....      | 14 - 9  |

## 第一章 绪 论

### 第一节 染料的概念

我们生活在绚丽多彩的有颜色的世界当中，许多有色制品都是人工制成的，如色布、花布、塑料纸张等等。能够使其他物质染上颜色的着色剂叫做染料或颜料。

染料——能够溶于水或其他的溶剂，特别是在一定条件下，对某种纤维具有染着性（亲和力），它主要用于纺织品的染色和印花。此外，也用于皮革、纸张的染色，有些染料可溶于有机溶剂，用于油蜡、塑料等物质的着色。

颜料——不溶于水和一般的有机溶剂，特别是对被染物没有染着性（亲和力），必须靠粘合剂，机械地固着于物质的表面或内部。它主要用于油漆、油墨、橡胶，合纤的原液着色或涂料印花。

染料和颜料之间并没有严格的界限，但它们的共同的条件是：颜色鲜艳，染色简便，牢度优良。由于染料的光谱范围广，目前除了用于纤维，服装着色以满足人民的物质和文化生活需要外，它越来越用于更多的领域，如功能性染料。

### 第二节 染料的分类

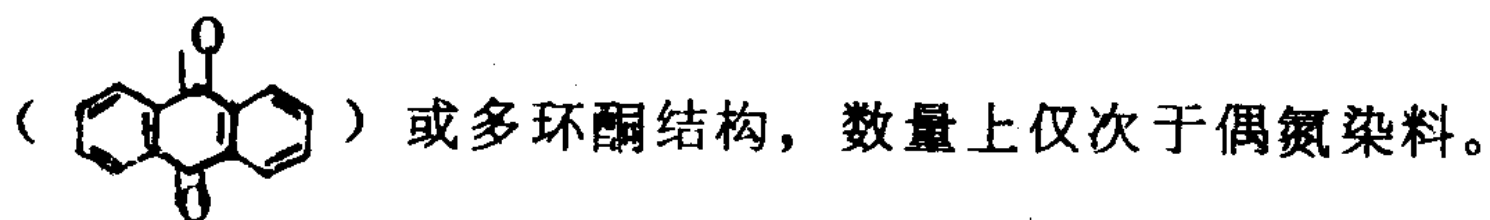
染料的分类方法有两种：一种是根据染料的化学结构分类；一种是按照染料的应用方法分类。目前后者是较常用的分类方法。

#### 一、染料的化学结构分类：

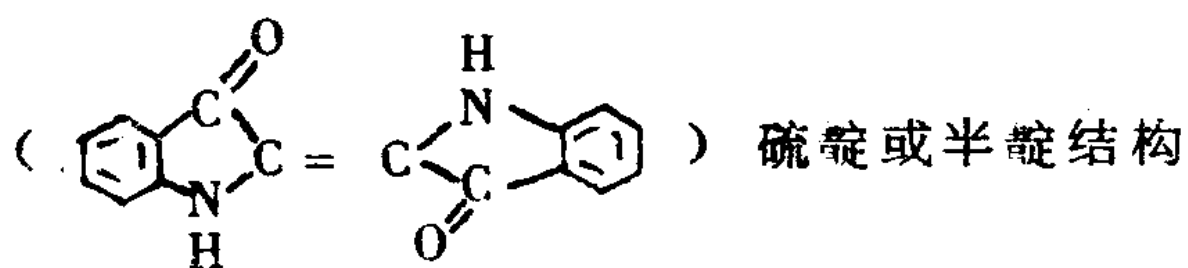
根据染料分子中基本发色结构，共同的基团，共同的制备方法及相同的化学性能等进行分类：

1、偶氮染料（Azo Dyes）：凡染料分子中含有偶氮基（ $-N=N-$ ）的都叫做偶氮染料。这类染料是整个染料品种中最最多的一类，约占全部染料的50%左右。

2、蒽醌染料（Anthraquinone Dyes）：染料分子中都含有蒽醌结构



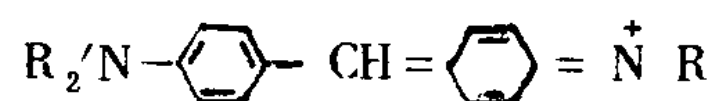
3、靛类染料（Indigo Dyes）：染料分子中都含有靛兰



4、硫化染料（Sulphur Dyes）：是某些有机化合物与硫化钠或硫磺经加热

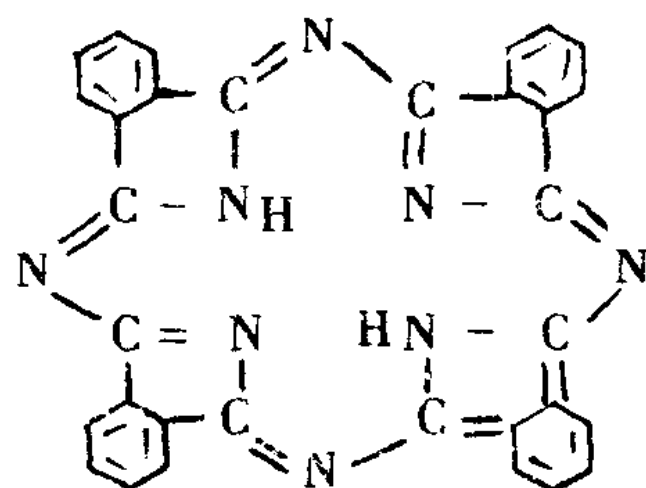
而制得的染料。分子中具有比较复杂的含硫结构。

5、芳甲烷染料 (Diphenylmethanes Triphenylmethanes Dyes)：中心一个碳原子联接二个或三个芳环形成共扼体系：



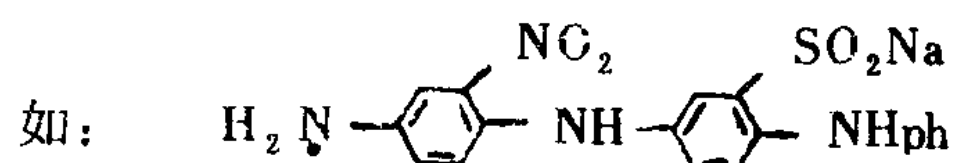
6、次甲基染料 (Polymethine Dyes)：染料分子中含有次甲基 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 结构，这类染料也叫菁染料或甲川类染料。

7、酞菁染料 (Phthalocyanine Dyes)：染料分子中具有酞菁结构：



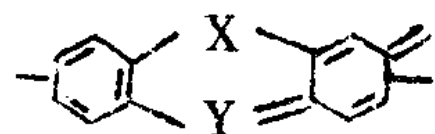
这类染料色泽鲜艳，化学稳定性好，可做高级染料和颜料。

8、硝基和亚硝基染料 (Nitro Nitroso Dyes)：在染料的结构中，硝基构成发色体系的关键组成部分。但品种不多。



酸性黄 E

9、杂环染料主要有以下结构：



X, Y = N, O, S 等,

还有其他一些杂环。

## 二、染料的应用分类：

根据染料所适用的纤维和应用性质，可将它们分为以下类别：

1、分散染料 (Disperse Dyes)：分子中不含离子化基团，用分散剂使染料成胶体分散液而进行染色，主要用于疏水纤维，如涤纶、锦纶、醋酸纤维等。

2、酸性染料、酸性络合染料、中性染料 (染料索引统称 Acid Dyes)：在酸性或中性介质中上染羊毛、聚酰胺纤维及皮革等。

3、酸性媒介染料 (Mordant Dyes)：这类染料与酸性染料性质近似，用于染羊毛。这类染料的特征在于具有能与金属螯合的基团，经金属媒染剂处理后，染料能和金属离子生成坚牢的络合物。

4、直接染料 (Direct Dyes)：染料分子对纤维素纤维具有较强的亲和力，不需任何媒染剂，可直接上染棉纤维。

5、二冰染料 (Azoic Dyes)：在棉纤维上发生化学反应生成不溶性的偶氮染料，从而使棉纤维染色。

6、还原染料 (Vat Dyes)：在碱性保险粉 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) 的条件下使染料还原上染纤维素然后显色。

7、硫化和硫化缩聚染料 (Sulfur Dyes)：在硫化碱液中染料上染棉及维纶。

8、活性染料 (Reactive Dyes)：染料和纤维发生化学反应，生成共价键。可用于纤维素纤维、羊毛、锦纶等染色。

9、阳离子染料 (Cation Dyes)：染料母体上带有正电荷，主要用于腈纶纤维的染色。

10、有机颜料 (Organic Pigments)：用于油漆、油墨、塑料或涂料印花。

11、荧光增白剂 (Fluorescent Brighteners)：用于各种纤维的增白。

这两种分类方法是相互交叠的，每一化学分类中还可有若干应用类别，每一应用类别中还可有若干化学类别，但应用分类是较常用的分类方法，不论是染料的生产厂还是染料的应用厂，都主要用这一分类方法。

### 第三节 染料的命名

染料分子往往结构复杂，甚至有些染料结构不清，而且商品染料往往是几个染料的混合物。因此，一般的化学命名法不适用于染料，染料的命名一般用三段法，即冠称 + 色称 + 字尾。

1、冠称：表示染料的应用类别，如分散、直接、阳离子等。

2、色称：表示染料染色后，在纤维上所呈现的颜色，如红、艳兰、嫩黄、深棕、橄榄绿等。

3、字尾：补充说明染料的性能、色光、牢度和用途。通常用字母表示。常用字母及其含意如下：

B——代表兰光。

C——代表耐氯、棉用。

D——代表稍暗、印花用。

Ex—— (Extra) 染料浓度高。

F——代表亮、坚牢度高。

G——代表黄光或绿光。

J——代表萤光。

K——代表冷染（用于还原染料），活性染料的一类。

L——代表耐光牢度较好。

M——代表混合物。

N——代表新型，或色光特殊，与标准色卡不符。

P——适用于印花。

S——升华牢度好、水溶性、丝用，标准浓度品。

R——代表红光。

T——代表深。

U——混纺用。

V——代表紫光。

W——羊毛用、温染法。

X——代表高浓度。

染料的形态，如细粉、超细粉、浆状等，可用“粉”、“细粉”、“超细粉”、“浆”等字加在整个名词之后。

商品染料的名称后面有时加注 100%、300%。“超浓”等字样。这表示染料的浓度，叫做“力份”。染料的力份是将一定浓度的染料做为标准，将它在规定条件下染色，定该染料的力份为 100%。其他浓度的染料和标准染样相比，而定出其力份。如，200%即表示此标准染料得色浓一倍。50%表示为标准染料得色的一半浓。这是一个相对值，它绝不表示产品中纯染料的含量。

#### 染料名称举例

|                    |                  |                   |                            |                            |
|--------------------|------------------|-------------------|----------------------------|----------------------------|
| 还 原<br> <br>冠<br>称 | 兰<br> <br>色<br>称 | R<br> <br>红<br>光  | S<br> <br>标<br>准<br>浓<br>度 | N<br> <br>色<br>光<br>偏<br>差 |
| 分 散<br> <br>冠<br>称 | 兰<br> <br>色<br>称 | 2B<br> <br>兰<br>光 | L<br> <br>耐<br>暗           | N<br> <br>标<br>准<br>品      |

表示色光的符号前加上数字时，代表色光的强弱。

如：2B 比 B偏兰                      3B 比 2B 偏兰

目前国际上染料的名称比较混乱，同一染料，出自不同的国家或厂家，就会有不同的名称。我国的染料统一命名，是按化工部 1965年 1月试行的《染料产品名词命名草案》执行的。

#### 第四节 染色牢度

染色牢度是指染色制品在使用中或在染色后的加工过程中，染料在各种外界因素周围环境的影响下，能保持原来色泽的能力。

一、消费过程中所要求的牢度：

1、耐晒牢度：在日光作用下，染色织物上染料颜色改变的程度。其测定，一般需要与各级标准样品同时按规定在日光照射下或在特定灯光的褪色仪中照射，

然后比较决定。每一级的标准样品都是用一定的染料，一定的浓度和一定的染色条件，对一定的纤维染色而得。我国使用的标准样品是“部颁兰色标准”。它是按规定染成的八块羊毛织物。日晒牢度共分 8 级，1 级最差，8 级最优。

同一染料在织物上的日晒牢度，随纤维的种类及染色浓度而异。所以谈到某一染料的日晒牢度时，须指出纤维的种类和染料的染色浓度。

2、气候牢度：染色物在潮湿条件下光照，染料的稳定程度。

3、皂洗牢度：染色物经皂洗或搓洗后掉色的程度。其测定是根据染料品种的不同，选择不同的温度（ $40^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$  或  $95^{\circ}\text{C}$ ）进行皂洗，淋洗凉干后，与灰色标准样卡（褪色样卡）比较评定。

4、汗渍牢度：染色物经汗渍作用后改变的程度。

5、摩擦牢度：染色物在干或湿的条件下，经多次机械摩擦后，褪色的程度。其他还有耐熨烫、耐烟褪、耐海水、耐干洗等特殊牢度要求。

染整加工过程中所需要的牢度：

1、耐氯漂牢度：经含氯的漂液处理后，染色物的褪色程度。

2、耐酸、碱牢度：染色物在加工过程中会接触到酸性或碱性物质。如，车间内的酸性气体、碱性退浆、碱性皂洗等，这种条件下，染色物的褪色程度。

3、耐缩绒牢度：厚羊毛织物染色后，在碱和肥皂溶液中机械挤压，使表面毡化成呢。经此过程后，染色物的褪色程度。

4、耐升华牢度：在高温（ $180 - 210^{\circ}\text{C}$ ）干热空气下，染料的升华程度，主要指分散染料。

除日晒牢度外，其他牢度一般都分为 5 级，1 级最差，5 级最优。

和日晒牢度一样，不同的染色浓度，其牢度不同，一般要指明染色纤维和染色浓度。

## 第五节 染料的商品化

合成染料必须经过一系列后处理，才能加工成商品染料，染料的商品化工作主要是粉碎和标准化。

一、粉碎：是根据不同的染料和不同的应用要求，制成各种物理状态的商品染料。

如，超细粉状染料——即染料要研磨。直径 1 微米左右，主要用于不溶性染料，如还原染料、分散染料、颜料等。这种超细粉状染料比普通细粉及粉状染料的染色产品质量高，耐摩擦牢度高，并节约染料。

另外，目前比较好的剂型有，无粉尘或低粉尘的粉状染料，空心颗粒状染料和液状染料。

这都是为了改善劳动条件和应用性能而加入一些防尘剂（如石蜡油、烷基苯等），增溶剂、乳化剂或制成各种颗粒状，以达到粉尘飞扬少和易化料的目的。

染料的物理状态，将直接影响染料的染色性能和染色产品的质量如不溶性染料，颗粒越细，而且颗粒大小越匀一，即粒度分布越窄，（如，大多数都为1微米，而及少有0.5、1.5或2微米的）则越易匀染，且不易出现色斑，色点等染疵。

二、标准化：合成染料由于条件控制批与批之间难免在色光、力份等方面有差异。标准化就是使每批染料都能达到符合规定的均匀一致的色调、色泽深度，及其他物理性能。即靠加入稀释剂（如，硫酸钠、食盐、磷酸钠等）或扩散剂等助剂来调节染料的强度。这些助剂都是有助于染色或稳定染料的。商品染料中，实际含纯染料的另一般不超过10—20%，标准化使同种染料，相同用量时，可染得同浓度。

## 第六节 染料工业的发展

我国是世界上使用天然染料最早的国家之一，但解放前我国的染料工业得不到发展，只有少数小工厂生产硫化染料和直接染料几个品种，因此，成了帝国主义国家倾销染料的市场。

解放后，我国的染料工业不断发展，基本上形成了一个比较完整的工业体系，从设备、材料、原料、中间体、助剂到染料或高级染料都有生产。目前我国经常生产的染料有十二大类，近三百多个品种，从六十年代起我国染料产量就跃居世界第四位，仅次于西德、美国和苏联。

八十年代世界染料工业概况：

数量：据文献报导，1990年世界纤维量将达到4000~5000万吨，其中涤纶腈纶纤维增加速度较快，棉、毛较慢，染料需要量大约为90~110万吨。目前世界染料、颜料总产量为79.9~83万吨，我国染料占世界总产量约10%。

特点：染料属于精细化工，有品种多，质量好，技术密集度高的特点，当前这种表现将更加强烈：

①品种多、类型全、色谱齐。要求适用于各种纤维、和应用方法以及不同的印染工艺、使用范围、染色深度。

②质量好、剂型多。国外染料质量重量色光鲜艳，牢度优良和各种应用性能良好。尤其是非水溶性的分散染料，应用性能控制更为严格。如，高温分散稳定性等。对染料组成要求纯度高，杂质低。颗粒及颗粒分布控制严格。还有各种不同的剂型。如，粉状、粒状、液状染料及高力分染料。

③技术密集度高，进步快。染料属知识、技术密集度高，资本密集度居中的精细化工产品。国外技术进步快更新周期短。各厂家围绕节约能源，节省资源，减少三废，简化工艺，提高质量，降低成本，提高经济效益，而采用选进的工艺技术。

三十年来，我国染料工业发展基本上可分成三个年代：

五十年代：以天津上海为主，发展了硫化染料，酸性染料、直接染料、碱性

染料。

六十年代：随吉林染料厂建立，坚实了我国染料中间体工业，发展了还原染料，上海天津等地发展了活性染料。

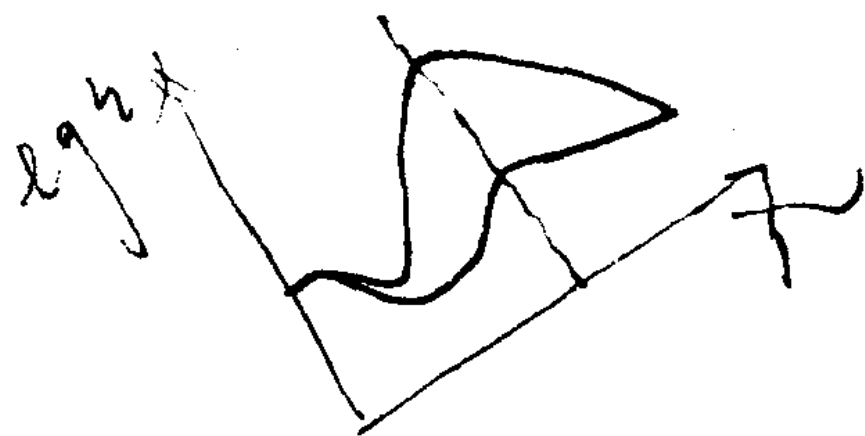
七十年代：全国各地建厂较多，普遍发展了分散染料，个别地区发展了阳离子染料。

目前，我国还需从西德、瑞士、英、法、日等国进口部分染料。

我国染料工业，从商品的品种、剂型、质量和应用技术，都还需要有一个很大的进步和发展。

### 练习题与思考题

- 1、染料和颜料是否有本质的区别，如果有指出它们的本质区别是什么。
- 2、染料的化学分类和应用分类的基本依据是什么，如，化学分类中有硝基、亚硝基染料、次甲基染料等，相应能否有磺酸基染料和甲基染料。为什么？
- 3、什么是染料的力份？
- 4、日晒牢度和皂洗牢度是如何评定的？
- 5、不同色泽浓度的纺织品它们的日晒牢度和摩擦牢度是否相同，并指出色泽浓度高的牢度高还是色泽浓度低的牢度高。（以两种牢度分别比较）





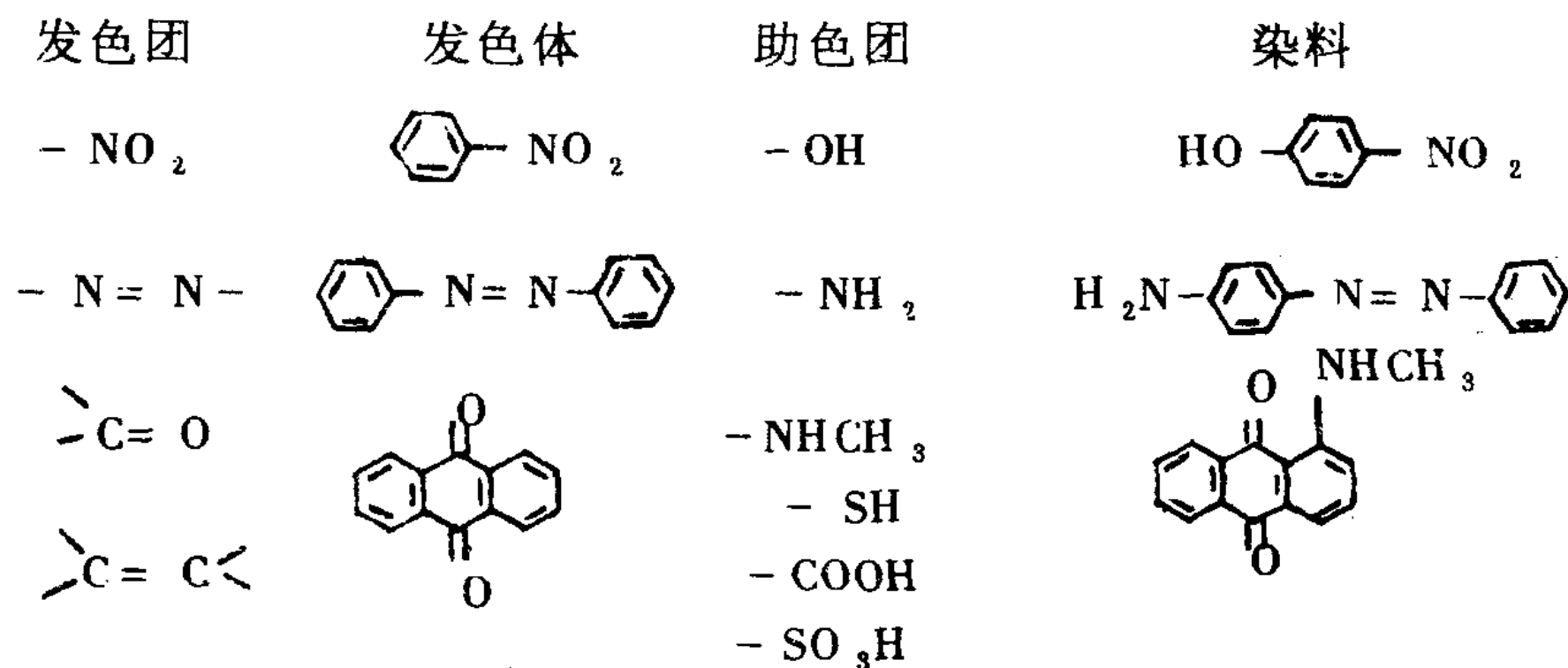
## 第二章 染料的颜色和结构

有机化合物的颜色与结构的关系，自合成染料出现后就引起人们的注意。解释有机化合物呈色的理论不断出现。但，早期理论多半是部分现象归纳出的一些规律，没有指出有机化合物分子结构与颜色的内在联系。在这些理论中，维持（Witt）理论影响较大，甚至目前仍有所应用。我们将简单介绍该理论，本章将重点讨论有机化合物颜色的近代理论。

### 第一节 Witt 发色理论

1876年 O. N. Witt 提出发色团理论，这是一个经验规律，非常有实用价值，并且有较深远的影响，甚至用现在的量子化学理论能够加以解释和说明。

Witt 认为，有机化合物如果有颜色，其分子内必定存在几个潜在的发色结构，这些基团就叫做发色团；含有发色团的芳香族化合物叫做发色体。发色体一般颜色较浅，而且对纤维的染着性也小。因此，必须在分子中进一步引入氨基、羟基等基团。这些对发色体系起深色效应，并增加染料染着性的基团叫助色团。如：



用现在的有机理论解释，发色团就是具有  $\pi$ -电子的基团，助色团就是具有非共有电子对的基团，在设计染料分子时，使发色团和助色团处于相互共轭的位置，造成染料分子一侧拉电子，一侧供电子。因此，使染料分子的最大吸收波长向长波方向转移。在合成染料的发展史上，曾根据 Witt 理论设计染料分子，它对染料工业的发展起过重要的作用。

### 第二节 分子轨道理论简介

近代的发色理论的基本论点是，染料对光发生选择吸收，并且吸收波长在可见光的范围内。这一发色理论是以分子轨道理论为基础的。

### 一、分子轨道是原子轨道的线性组合。

分子轨道是波函数，是电子运动状态的空间坐标。 $\kappa$ 个原子轨道经线性组合后所形成的分子轨道也是 $\kappa$ 个。电子所占据的轨道遵循保理原理（电子自旋方向相反）和能量最低原理。线性组合后有成键轨道（ $\psi_1 = \phi_A + \phi_B$ ）和反键轨道（ $\psi_2 = \phi_A - \phi_B$ ）。如图 1：

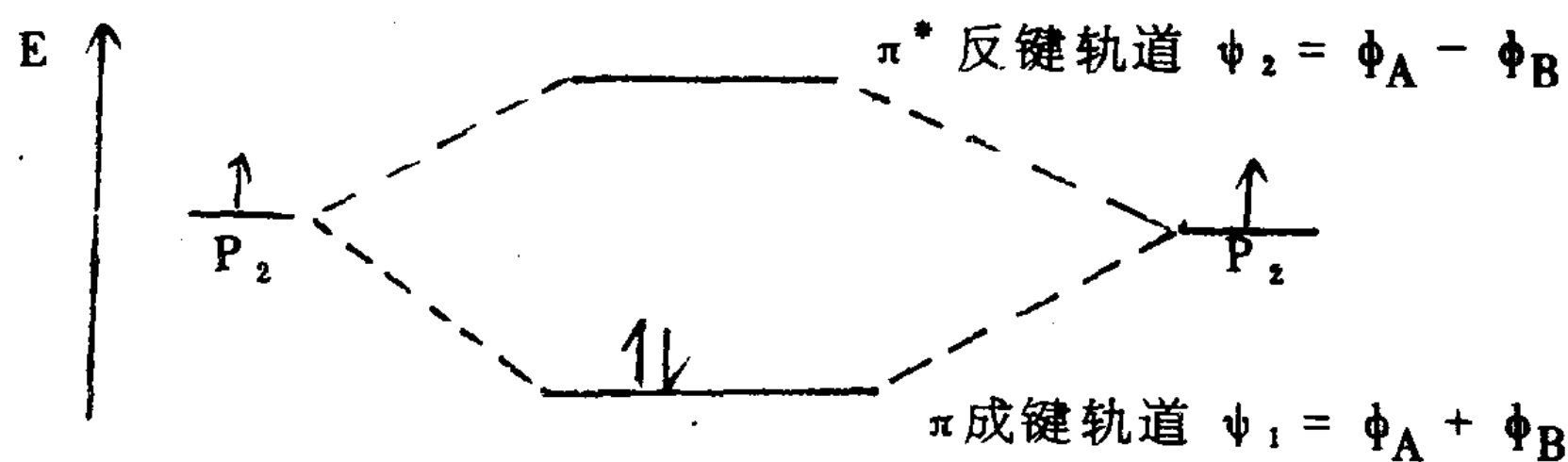


图 1 乙烯分子轨道能级示意图

在乙烯分子中，二个碳原子的  $P_z$  原子轨道，组成了二个分子轨道。一个分子轨道的能量较低，叫成键分子轨道（ $\pi$ -轨道），一个分子轨道的能量较高，叫反键分子轨道（ $\pi^*$ -轨道）。在基态分子中二个自旋相反的 P 电子占据成键  $\pi$  分子轨道，此时  $\pi^*$  反键分子轨道则为空轨道。这就是能量较低的稳定的乙烯基态分子构型。

对简单的有机分子，还可能有 n 轨道，即非键轨道。它的能级和孤立的 2P 原子轨道基本一样，处于最高成键轨道和最低反键轨道之间。如图 2：

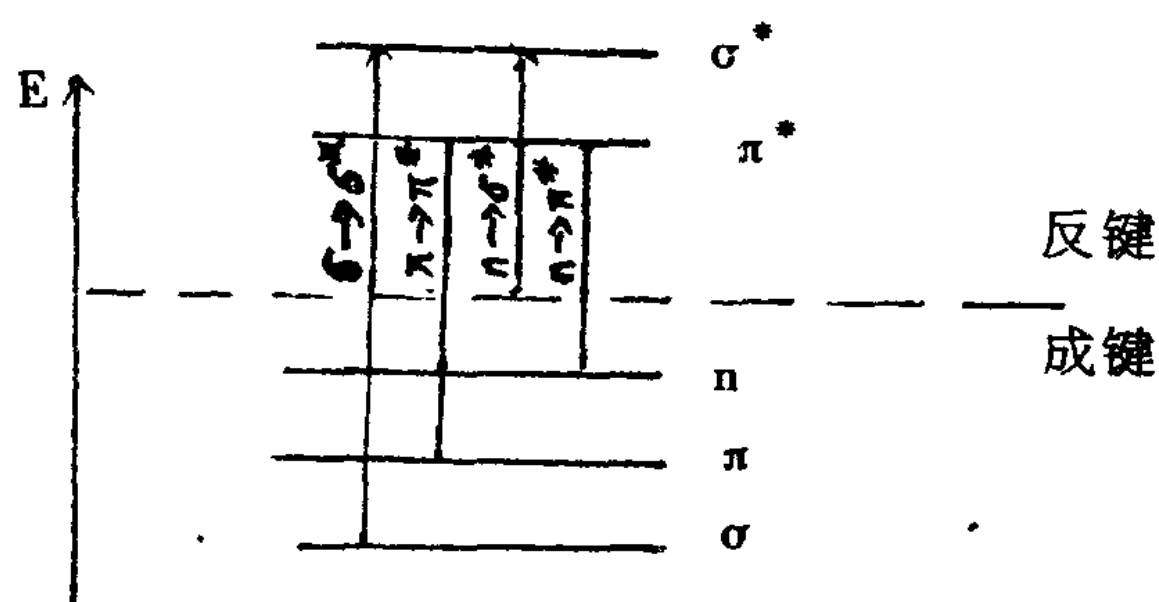


图 2 五种分子轨道能级示意图

有机化合物吸收光能，电子由一个轨道跃迁到另一个能量较高的轨道，叫做电子跃迁，表示为： $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ， $\pi \rightarrow \pi^*$ ， $n \rightarrow \pi^*$ ， $n \rightarrow \sigma^*$ ，跃迁时所吸收的能量为  $\Delta E_e$ ，这些电子跃迁可被可见光和紫外光激发。

### 二、分子由基态到激发态的能量变化。

这一能量变化包括了电子跃迁、原子核振动、分子转动所需要的能量。因此，分子里的各种电子都有一定的运动状态，原子核之间有一定的相对振动状态，整个分子也有一定的转动状态。这些运动状态各有其相应的能量，即、电子能量（ $E_e$ ），振动能量（ $E_v$ ）和转动能量（ $E_r$ ）。它们的变化也都是量子化的，不连续的，这种能量状态叫做能级。

实际一个电子能级里有若干振动能级，一个振动能级里又有若干转动能级。如图 3：

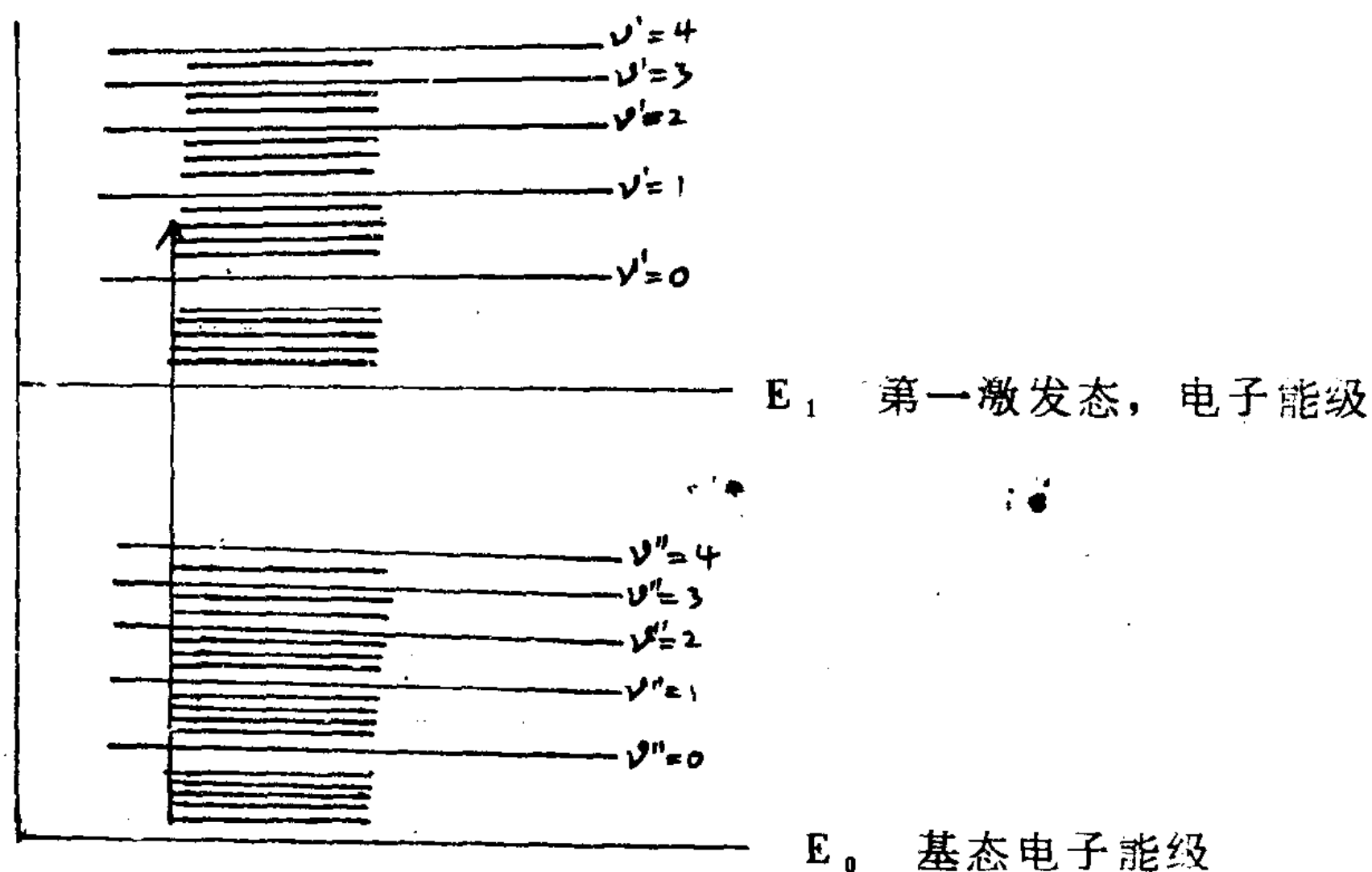


图 3 电子能级、振动能级和转动能级示意图

即，转动能级间隔比振动能级间隔小得多，它们的能级间隔一般都远小于 1 千卡/摩尔，相当于远红外线和微波的辐射能量范围。

振动能级间隔虽较大些，但又比电子能级间隔小得多，只有几千卡/摩尔，相当于近红外线的辐射能量范围。

电子能级间隔比振动能级间隔大得多。电子能级的高低随它们所处条件不同而有极大的不同。价电子的能级间隔大致为 23—250 千卡/摩尔，相当于紫外和可见光的辐射能量范围。内层电子跃迁的能量变化则属于 X-射线的能量级了。

显然一般热效应是不足以使电子能级发生变化的，所以分子总处于最低电子能级状态，叫电子基态。简称“基态”。

电子发生跃迁时，电子云的分布发生变化，原子核的相对振动状态和整个分子的转动状态也会随之而发生变动。所以由于电子跃迁而发生的分子能量变化  $\Delta E$ ，是由电子能量变化  $\Delta E_e$ ，振动能量变化  $\Delta E_v$  和转动能量变化  $\Delta E_r$  所构成的，而且也是量子化的。

$$\text{即 } \Delta E = \Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_r$$

这就是分子由基态到激发态分子能量变化所包含的内容。

### 第三节 染料颜色的深浅及吸收定律

染料的颜色和染料分子本身结构有关，也和照射在染料上的光线性质有关，在不同光线照射下，物质显示的颜色不同。因此，要正确了解光与染料结构间互相关系，及颜色与染料结构之间的关系，首先要了解光的性质。

#### 一、光的性质：

光具有波动性。因此，它有一定的波长（ $\lambda$ ）和频率（ $\gamma$ ），它们的关系如下：

$$\lambda = \frac{C}{\gamma} \quad \text{-----} \quad (1)$$

式中  $C$  为光速， $C = 3 \times 10^{10}$  厘米/秒， $1 \text{ nm} = 10 \text{ \AA} = 10^{-7} \text{ cm}$ 。

光又具有粒子性。各种波长的光线实际上是不同能量的光子流，光子的能量和波长的关系如下：

$$E = h\gamma = \frac{hC}{\lambda} \quad \text{-----} \quad (2)$$

式中  $h$  为普朗克常数， $h = 6.62 \times 10^{-27}$  尔格/秒。

从上式可计算出不同频率的光波的能量。光子的能量和波长成反比。所以紫外线的能量较可见光的能量高，红外线的能量比可见光的能量低。同理，在可见光中，波长不同的光线能量也不同。波长短的光线能量高，波长长的光线能量低。

#### 二、光和色的关系：

如果可见光全部通过透明的物体，则该物体是无色的；若全部被反射，则该物体是白色的，若照射在物体上的光线全部被吸收，则该物体是黑的；若成比例地被吸收，则该物体呈灰色。只有当物体选择吸收可见光线中某一波段的光线，反射其余各波段的光线，物体才是有色的。因此，物体的颜色，就是物体对可见光选择吸收的结果。

被物体吸收的某一波长的光的颜色叫做光谱色，人眼所看到的反射出来的光的颜色，即物体的颜色叫做该光谱色的补色。例如，一个黄色的物体，它是吸收了白光中的  $424 \sim 455 \text{ nm}$  的兰光，而将其余的光混合反射出，即为黄色。黄色就是光谱色——兰色的补色。反之，若将兰光和黄光相加则得到白光。两个不同颜色的光加在一起成为白光的现象称为补色现象。这两种光的颜色叫互为补色。若将光谱色围成不封口的园球，如图 4，则光谱色的补色恰巧是它们对顶角所表示的颜色。（图见下页）

图 4 又叫做颜色环。每个扇形相当于所注明的色调的单色光波长。

#### 三、吸收定律及染料基本颜色标志：

如果某一物质的吸收波长小于  $400 \text{ nm}$  或大于  $760 \text{ nm}$ ，则该物质在紫外光及红外光部分有吸收，物质呈无色。物体对可见光的最高吸收波长增大或减小颜色就随之改变。

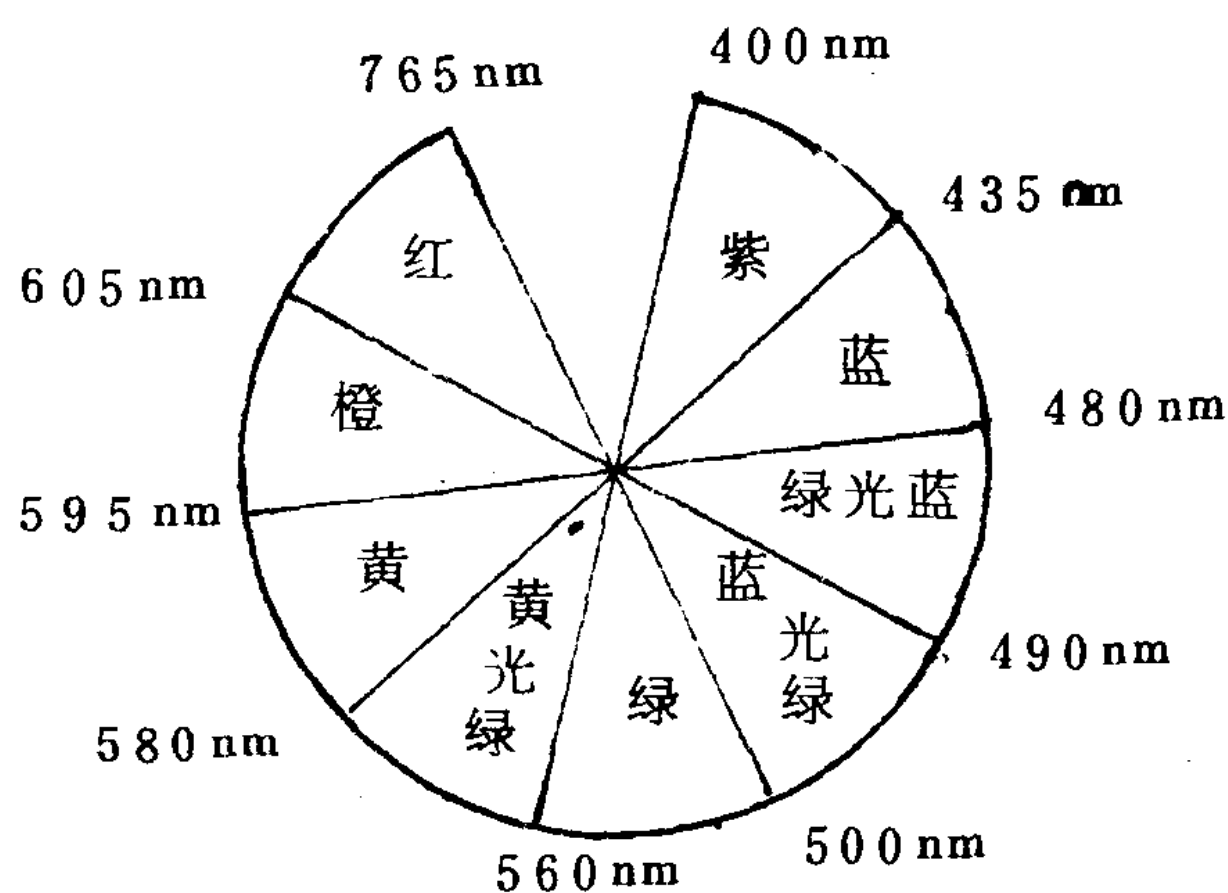


图 4 光谱色和补色

染料对光的吸收程度和光的性质、吸收层厚度有关。也和染料的性质及染料的聚集状态有关。一般将染料配成稀溶液（使染料成分子分散状态），然后用分光光度计来测定其吸收情况。染料稀溶液对单色光的吸收程度服从朗伯脱——比尔（Lambert-Beer）吸收定律：

$$\log \frac{I_0}{I} = acd \quad (3)$$

式中  $I_0$  为入射光线的强度； $I$  为通过溶液后光线的强度； $c$  为溶液的浓度； $d$  为液层厚度； $a$  为消光系数，依所用浓度单位而变，若溶液浓度为每升克分子则消光系数  $a$  常用  $\epsilon$  表示， $\epsilon$  叫做克分子消光系数。一般染料在可见光中克分子消光系数在几万到几十万之间，因此往往用  $\log \epsilon$  或  $\epsilon \times 10^{-3}$  来表示。

用分光光度计可测得染料稀溶液在某波长下的光密度  $D$ ， $D \doteq \log I_0 / I$ ，由上式可求得该波长下的克分子消光系数。若将各种不同波长的单色光分别通过染料溶液，即可获得该染料随波长而改变的吸收曲线。通常用横坐标代表波长  $\lambda$ ，用纵坐标表示光密度  $D$  或克分子消光系数  $\epsilon$ 。如图 5：

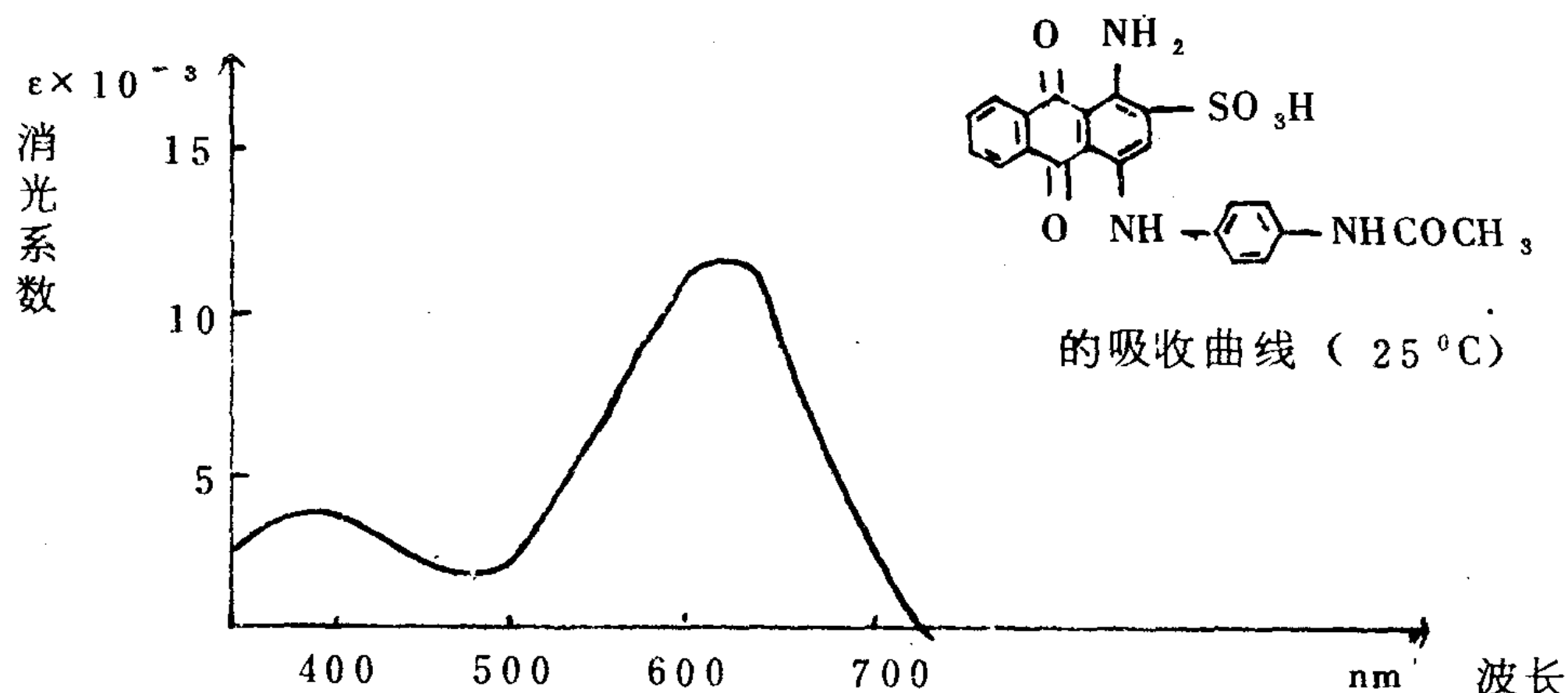


图 5 染料的吸收曲线