

蒽醌還原染料

(陰丹士林染料)

陳 彬 王 世 椿 合著

中國科學圖書儀器公司

印 行

蔥 醢 還 原 染 料

(陰 丹 士 林 染 料)

陳



中 國 科 學 圖 書 儀 器 公 司

印 行

蔥醌還原染料

(陰丹士林染料)

中華民國卅六年八月初版

著 者 陳 彬 王 世 椿

發行人 楊 孝 述

發行所 中國科學圖書儀器公司
上海中正中路五三七號

印刷所 中國科學圖書儀器公司
上海中正中路五三七號

分公司 中國科學圖書儀器公司
南京 廣州 重慶 北平 漢口

序

染料化學約可分為二部，一為染料製造，一為染料應用；二者雖屬同素異位，聲息相關，然以近世科學猛晉，染料之種類日增，應用之範圍日廣，益以競爭專利之關係，許多新穎專門之知識，已漸為各廠商所獨佔；是故無論製造與應用，均已自成學術之一門，各有千秋；學者欲兼顧而並籌之，實非易易。

今在吾國，一般製造者，常忽略其應用；一般應用者，常忽略染料之化學來源；互為因果，各項改進，自然滯緩。茲以不褪色染料，吾國已日見重要，其中蒽醌還原染料，尤佔多數。故特先編蒽醌還原染料一書，關於其製造，應用與分析，作淺易而較為完全之介紹。他如鹼性，偶氮，硫化，媒染等染料之同樣小冊，均在攷慮編寫之中，有待讀者對於此書之響應如何而定。

吾國所需之蒽醌還原染料，多仰給於大德顏料廠，沿海沿江各埠，存貨之鉅，實足驚人。二次大戰以還，德貨來源告斷，存量漸少，以各廠需求甚殷，商賈常有利用類似之貨品，頂替圖利。而且最近期內，勢將採用他廠之出品。故特附分析一章，以備檢定之用，或為從事此方面之工作者所切需也。

三十六年七月 陳 彬謹識

中央化工廠籌備處

目 次

第 一 章 緒 論

第一節	染料之定義	1
第二節	蒽醌還原染料之定義	2
第三節	蒽醌還原染料之分類	4
第四節	蒽醌還原染料之統計	6

第 二 章 中 料

第一節	蒽(Anthracene)	9
第二節	蒽醌(Anthraquinone)	13
第三節	蒽醌之磺化	20
第四節	蒽醌之硝化	27
第五節	氨基蒽醌類(Aminanthraquinones)	30
第六節	鹵化蒽醌類(Halogeno-anthraquinones)	33
第七節	甲基蒽醌(Methylantraquinone)	35
第八節	苯繞蒽醌(Benzanthrone)	37
第九節	羟基蒽醌(Hydroxyanthraquinone) 類	39

第 三 章 蒽醌還原染料之化學構造及合成法

第一節	酰氨基蒽醌(Acylamino-anthraquinone) 類	43
第二節	蒽醌亞胺(Anthraquinone-imine) 類	47
第三節	蒽醌吡唑(Anthraquinone-carbazole) 類	49
第四節	陰丹士林藍系染料	52
第五節	陰丹士林特黃G(Flavanthron) 類	63
第六節	芘蒽醌(Pyranthrone) 類	66
第七節	聯苯繞蒽醌(Dibenzanthrone) 類	68

第八節	二苯基芘醌(Dibenzpyrenequinone) 類	73
第九節	蒽縮蒽酮(Anthanthrone) 類	75
第十節	其他構造業已明瞭之還原染料	77
第十一節	構造尚未明瞭之蒽醌還原染料	82
第十二節	溶性還原染料(Indigosol)	83

第四章 蒽醌還原染料之染色

第一節	概論	87
第二節	蒽醌還原染料之染色	88
第三節	溶性還原染料之染色	104

第五章 在織物上之還原染料檢定法

第一節	概說	110
第二節	還原染料之確認	111
第三節	還原染料之檢定	112
第四節	附表之說明及用法	116
第一附表	染料名稱色澤檢索表	117—134
第二附表	染料索引	135—155

蕙 醞 還 原 染 料

(陰丹士林染料)

第一章 緒論

第一節 染料之定義

染料，爲有色之物體，能與各種纖維作物理的或化學的結合，而使之賦有相當耐力之色澤。染料之能附着於纖維，有賴於二者之親和力 (Affinity)。若干染料，與纖維之親和力大，故雖經日常之使用或反覆之晒洗，亦無顯著脫色之現象。反之，若干有色之化合物，與纖維無相當之親和力，如羣青，銀朱，普魯士藍等，雖然燦爛奪目，但不能列入染料之類也。

人類知用染料以染織物，由來已久。以前染料之來源，大都以天然產物爲主，如靛藍，茜素，蘇木之類是也。自1856年潘根(W.H. Perkin)氏發明粗苯胺製劑 Mauve 以後，開煤溶(煤焦油)人造染料之新紀元，各種人造染料相繼發明，花樣翻新，層出不窮，天然染料，漸被淘汰，勢將絕跡。今日市場應用之染料，總數在二千種以上。爲應用方法之不同與便利計，約分下列七類：

酸性染料，鹼性染料，媒染染料，直接染料，顯色染料，硫化染料，還原染料。

以上諸類，各有短長，亦即各有應用之範圍。鹼性染料，色澤鮮明，而

耐力不佳，多用於絲織物染色，對於植物纖維，因親和力小，必須用丹寧媒染，手續自繁，除在有色底之布疋印花外，別無多大用途。酸性染料，色澤美麗，不亞於鹼性染料，惟耐力則優強許多，在毛絲之織物方面，應用頗廣；但與植物纖維無親和力，故不能用以染色。直接染料，有直接染棉織物之功，耐力方面，較鹼性染料為強，較還原染料為弱，在普通中等之棉織物染色，應用頗鉅。媒染染料，平常均指染毛用之媒染染料而言，與染媒在纖維上結成澱色質 (Lake)，色澤常較暗深，而耐力皆甚高，衣著用毛織物染色，多用此類染料。硫化染料，應用之時，染液呈強鹼性，故祇能用於植物纖維，而不能用於動物纖維；耐力均佳，色均暗深不鮮，惟價低廉，故應用亦廣。顯色染料，嚴格言之，實為中料 (intermediate)，或中料之混合物，最後顏料，係在布上造成。色澤鮮明美麗，為不褪色染料中之勁旅，應用方面，根據目前之經驗，僅在棉織物之印染；至於動物纖維之染色，尚在研究與試驗期中。還原染料，為本書之主題，自當詳細另論。

上述數種染料，不過指其聲聲大者而已。尚有他種染料未經提述，例如苯胺黑 (Aniline Black)，或專染醋酸人造纖維 (Acetate Silk) 用之特種染料等等是也。

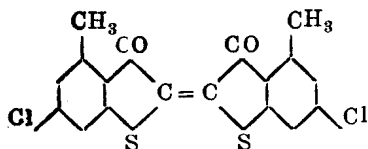
還原染料亦稱莨染染料 (Vat dye)，以化學結構之不同，可分二大類：即藍靛系及蔥醌系是也。是二系之染料，均宜於染棉類之纖維，而尤以蔥醌系，色澤美麗，耐度高超，色種 (Colour range) 完全，應用稱便。吾國人民之衣著織物，大部份係用棉纖維製成，則此類染料對於吾國之重要，不言而喻矣。

第二節 蔥醌還原染料之定義

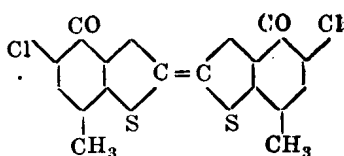
一九〇一年，德國 Bohn 氏配製陰丹士林藍 (Indanthrene blue)，發現其奇特之堅牢性，所染之織物，匪特水洗皂洗，永不褪色，且對於日光及

酸，鹼，漂白等之抵抗，亦非其他染料所可比擬。由德國最大之化學工業機構 I.G. 公司製造問世後，莫不譽為極優良之染料。各染料廠羣起研究，化學結構類似之各色染料相繼合成，I.G. 組織下之各廠，尤見成功。首先此公司各廠所出之蔥醌還原染料，有稱 Algol 染料者，有稱 Helindon 者，後選擇其品質優良與其後新發現之染料，統稱為 Indanthrene 染料。查此冠字之原義，Ind- 表示藍色，意即第一個發見之代表的染料為藍色，且與 Indigo 有相似處，anthrene 表示此類染料為蔥 (anthracene) 之衍生物，而中文陰丹士林者，其譯音也。其後此類染料大部份之結構式及製造法，漸次為世人所明瞭，其他各國之化學廠及染料廠，亦羣起製造。唯“Indanthrene”之名，為 I.G. 公司專用之商品名稱，繼起製造之廠商，遂另定名稱，如美國 Du Pont 廠所出品者，名為“Ponsol”；瑞士 Ciba 化學廠所出品者，名為“Cibanon”；Durand and Huguenin 廠所製者，則名為“Durandon”；Sandoz 廠所出品者名為“Sandothrene”；Geigy 廠所製者名為“Tinone”及“Tinone Chlorine”；英國卜內門(I.C.I.)公司所製者，名為“Caledon”；名稱雖異，但均表示為陰丹士林同類之染料，而蔥醌還原染料，遂於染料中卓然成為一系矣。

陰丹士林染料之大部份，為蔥醌(Anthraquinone)之衍生物，故又可名為蔥醌還原染料。唯所有蔥醌還原染料，並不全部堅牢穩固，合於陰丹士林染料之品質標準。故品質稍劣者，以 Algol 染料或 Anthra 染料稱之，以示分別。²⁷ 蔥醌還原染料中，優美而堅牢之紅色化合物，較為缺乏，於是擇硫靛(Thioindigo)系之紅色染料，而與蔥醌染料具有同樣之堅牢性質者，併入陰丹士林染料之一類，藉以補足色類不全之缺憾。如陰丹士林亮玫瑰紅 BN (Indanthrene brilliant rosa BN) 及陰丹士林紅青蓮 RH (Indanthrene red violet RH)，即其例也。



陰丹士林亮玫瑰紅BN
Indanthrene brilliant rosa BN

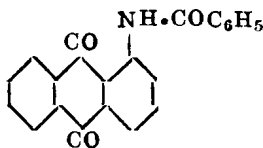


陰丹士林紅青蓮RH
Indanthrene red violet RH

第三節 蔥醌還原染料之分類

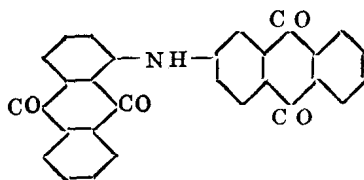
蔥醌還原染料幾全部為蔥醌之衍生物，已如上節所述。染料雖同屬於蔥醌還原染料者，但因化學結構之不同，性質亦有出入。茲復依Fierz-David⁽¹⁾之方法，將蔥醌還原染料，分類如下：

(1) 醯氨基蔥醌 (Acylamino-anthraquinone) 類——本類為陰丹士林染料中之最簡單者。蔥醌之氨基 (Amine) 衍生物，經醯化 (Acylation) 後即得之， α -苯甲醯氨基蔥醌 (α -Benzoylaminoanthraquinone 即 Algo¹ yellow WG)，可為其代表。其結構式如下：



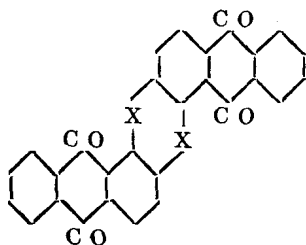
(2) 聚蔥醌亞氨基 (Polyanthraquinoneimide) 類——此類染料，均包含二或二個以上之蔥醌核，由—NH—基連結彼此。而—NH—所連結之蔥醌須在 α, β' 地位，苟均為 α, α' 或 β, β' 地位，則與纖維並無親和力，不能作為染料也。下式之， α, β' 二蔥醌亞胺 (α, β' -dianthraquinone imide)，即為此類化合物之代表。

(1) Fierz-David, Künstliche org. Farbstoffe 571—623(1926)

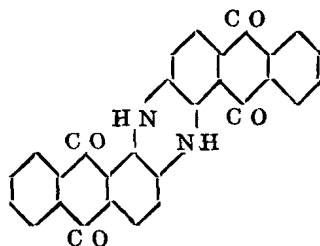


陰丹士林橘黃6RTK (Indanthrene orange 6RTK)

(3) 陰丹士林藍 (Indanthrene blue) 類——下爲本類之結構式：

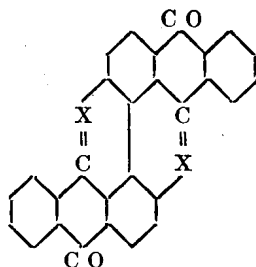


式中之 X 以不同之 N, S, O, 等元素代入, 即得各種重要之還原染料。
最早之陰丹士林染料, 即爲以 N 代入之本類染料也。



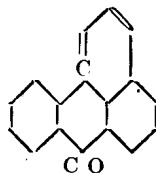
陰丹士林藍 (Indanthrene blue)

(4) 陰丹士林特黃 G (Flavanthrone) 類——本類染料之官能結構式如下：



若 X 以 N 代入，即爲有名之陰丹士林特黃 G (Flavanthrone)；如 X 以 CH 代入，即爲有名之陰丹士林金黃 (Indanthrene golden orange) 也。

(5) 苯繞蔥酮 (Benzanthrone) 類——苯繞蔥酮爲製造本類染料之中料，其結構式如下：



此類染料之化學結構爲陰丹士林染料中之最複雜者。因其堅牢度非常高超，故爲還原染料中最重要之一類，其詳細之分類，當於第三章分述之。

第四節 蔥醌還原染料之統計

自蔥醌還原染料問世以來，不過四十餘年，由於需要之殷及研究者之衆，種類當在二百以上。根據日人牧銳夫⁽²⁾一九三三年之統計，市上發售之德貨陰丹士林染料，已達一百九十二種，茲將其色別表及年代表照錄如下，以資參考。

(2) 染料與藥品 (日文) 第十三號, 1127

蔥醌還原染料色別表

色別	結構或製法業已明瞭者	結構及製法尙未明瞭者	共計
黃	16	9	25
橙	10	13	23
紅	8	17	25
紫	13	11	24
青	13	18	31
綠	8	7	15
褐	10	15	25
灰及黑	7	17	24
合計	85	107	192

蔥醌還原染料發見年代表
(括弧內之數字爲結構及製法俱不明瞭者)

年份	種數	年份	種數	年份	種數
1901	2	1912	— (2)	1923	2 (1)
1902	1	1913	1	1924	— (5)
1903	5	1914	4 (9)	1925	1 (14)
1904	4	1915	1 (2)	1926	4 (9)
1905	8	1916	—	1927	— (11)
1906	6	1917	—	1928	1 (6)
1907	6 (1)	1918	—	1929	— (8)
1908	6	1919	—	1930	— (3)
1909	22	1920	—	1931	— (10)
1910	3	1921	— (2)	1932	— (6)
1911	6	1922	2 (1)	1933	— (7)

年代不明者合計 — (10)

總 計 85 (107)

總數 192 種

以上之表中，一九〇一年所合成者，爲 Indanthrene blue 及 Flavanthrene 二種，在今日視爲一般陰丹土染料之代表。一九〇三年合成之五種，均含有鹵素，是爲本類染料鹵素衍生物之開始。一九〇五年所合成之八種染料中，有二種極爲重要，即爲陰丹士林金黃 G Indanthrene golden orange G 及由 Benzathrene 縮合而成之 Violanthrene 是也。一九〇六年，各種蔥醌之亞氨基 (Imide) 衍生物之染料相繼出現。而一九〇九年二十二種之新染料中，則大部份屬於 Acylamino-anthraquinone 之一類。一九二三年，英人製成平均耐力高超之綠色染料 Caledone Jade Green，爲人類模仿自然界色彩，開新紀錄。自一九二六年以後所出品之本類染料，其結構及製造法，迄今明瞭者甚少，尙有待於此後之繼續探求也。

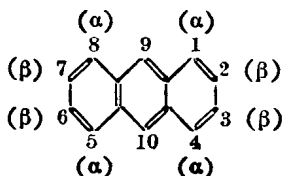
第二章 中 料

第一節 蒽

1. 概說

中料(Intermediate)者，亦稱中間物，爲原料與染料二者間之半製品化合物也。蒽醌還原染料，大部份均爲蒽醌之衍生物，前章已言之矣，而蒽醌之本身與蒽有密切之關係，故欲研究本類染料之中料，對於蒽不可不有深刻之認識。

2. 蒽之化學



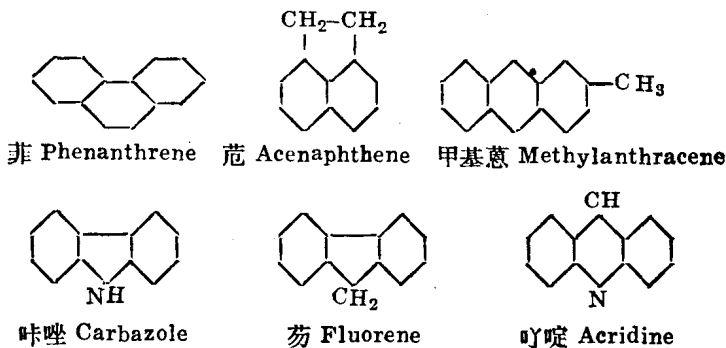
蒽(Anthracene)之分子式爲 $C_{14}H_{10}$ ，其結構式及式中各碳原子位置之表示法，有如上圖。其純粹物體，爲無色板狀結晶，熔點爲 $217^{\circ}C$ ，沸點爲 $351^{\circ}C$ 。能於熔點以下之溫度昇華。並與苦味酸(Picric acid)能生成加成物(Addition Compound)，其分子式爲 $C_{14}H_{10}C_6H_2(NO_2)_3(OH)$ ，係紅色之結晶，熔點 $138^{\circ}C$ 。又在上記結構式中，1,4,5,8，各位置，亦稱 α 位，2,3,6,7，各位置，稱爲 β 位；而 9,10 兩位置，稱爲中位(Meso)。中位之二碳原子，最爲活潑，如有氧化，鹵化(Halogenation)，或硝化(Nitration)

反應時，則最先作用之地位，均為中位碳原子也。

3. 蒽之來源

蒽係蒸溜煤渣而得。煤渣分級蒸溜時，在300—400°C所餾出之部份稱為蒽油，或稱綠油(green oil)，因其帶有暗綠色也。在放置數日後，即有帶綠之黑褐色固體析出，是即所謂粗製蒽(Crude Anthracene)。每一百份之綠油，約可得此項固體物六至十份。

粗製蒽，所含純粹之蒽僅佔15—30%，其餘則為下列各項雜質。



以上之各種雜質，所佔之成份最多者，實為咔唑，而在精製蒽時所最難除去者，亦此物也。

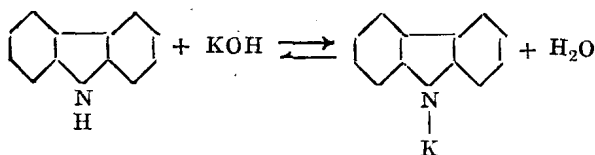
4. 蒽之精製

製造蒽醌還原染料，蒽醌實為重要之中料，製造蒽醌所用之蒽其品質亦至關重要，純度至少須在90%以上。

從綠油中所得之粗製蒽在石油精(naphtha)或雜酚油(Creosote oil)等溶劑中施行再結晶後，則蒽之品質可由15—30%提高至40—50%。

此為第一步之精製。欲得90%以上之精製物，須行第二步之精製。經第一步精製後之產物，其主要之雜質，為吡啶，是以第二步精製之目的，即在除去吡啶。欲除吡啶，共有二法。一為將含吡啶之蔥與苛性鉀一同熔融 (Fusion)，使所有吡啶盡成鉀之吡啶鹽 (Potassium Carbarzolate)，而蔥則並不受苛性鉀之影響。故可利用此項反應而將吡啶分去。第二種方法為利用適當之溶劑，再行結晶，使吡啶留於溶劑之內，而使純粹之蔥析出。

第一種方法，係十九世紀末葉 Graebe 氏⁽¹⁾所發明，至今工業方面，大都仍應用此法。其反應如下：



德國專利⁽²⁾之改良方法，為以50%之苛性鉀溶液與經第一次精製後蔥共熔融，唯須注意其溫度不可超過260°C，蓋過此溫度，蔥之損失甚多也。此時蔥熔融成油狀物浮於上層，而吡啶成鉀鹽下沉；傾出上層之蔥，待其冷後，復於苯及石油精溶劑中施行再結晶，則存在蔥中之少量萘亦留於溶劑中，而結出之蔥之純度可達90%，足適製造蔥醌之用矣。

另一德國專利之方法⁽³⁾，似較上法更佳，此為一種53.4%之粗製蔥，經石油精溶劑中再結晶後，其純度提高至70%。於是以此70%之蔥一百份，與75%之苛性鉀30份，同溶於300份之石油精溶劑中，煮沸之，水份

(1) Ann. 202, 22(1880)

(2) D.R.P. No. 111359

(3) D.R.P. No. 374835