

人造染料

朱積煊編

商務印書館

人 造 染 料

朱 積 煊 編

商 務 印 書 館

人 造 染 料

朱 積 煊 編

★ 版權所有 ★
商 務 印 書 館 出 版

上海河南中路二一一號

(上海市書刊出版業營業許可證出字第〇二五號)

新 華 書 店 總 經 售
商 務 印 書 館 上 海 廠 印 刷
(15017·8)

1935年9月初版

開本 787×1092 1/32

1956年9月5版(修訂本)

印張 6

1956年9月上海第1次印刷

印數 6,501—7,700

定價(10) 洋 0.75

目 錄

例言

染料名称及其略号的說明

第一編 总論	7
第一章 緒論	7
第二章 人造染料發展簡史	8
第三章 吾國染料工業概況	17
第二編 原料及中間体	19
第四章 原料	19
第五章 中間体	26
第六章 鹵化合物	27
第七章 硝基化合物	29
第八章 芳香族氨基化合物	39
第九章 重氮化合物	45
第十章 羥基化合物	48
第十一章 磺酸类	52
第十二章 其他中間体	65
第三編 染料	71
第十三章 人造染料的構成及其分类	71
第十四章 亞硝基与硝基染料	75
第十五章 偶氮染料	80
第十六章 偶氮萘醌染料	101

第十七章 金絲雀黃	103
第十八章 三苯甲烷染料	104
第十九章 夾氧蒽染料	115
第二十章 醌素染料	124
第二十一章 蒽醌染料	139
第二十二章 氮蒽染料	158
第二十三章 夾氮蒽染料	159
第二十四章 醌亞胺及吡嗪染料	162
第二十五章 1, 4-二氮雜蒽染料	179
第二十六章 噻唑染料	180
第二十七章 硫化染料	182
染料索引	187

例 言

本書材料採自下列各書：

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。

染料名称及其略号的說明

染料名称由冠称与色語二者組合而成,例如二胺紫(Diamine violet)及陰丹士林藍(Indanthrene blue)二种染料中,二胺(Diamine)及陰丹士林(Indanthrene)为其冠称,藍(blue)及紫(violet)是其色語。冠称用以区别染料的部屬,色語用示色相。

染料名称后的符号如甲基紫 B 或 R(Methyl violet B 或 R) 等,普通其意义如次:

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: 本書所指的溫度一般均为攝氏。

第一編 總論

第一章 緒論

人造染料是有机化合物，不僅有色素，且对纖維材料，如棉、羊毛、蚕絲和合成纖維富有親和力，又会直接或間接使这些物質染成各种鮮艷的色彩，同时所染的色澤，又能持久而不易變更。主要供染紡織纖維，其次是染紙張、皮革及塑料等。

人造染料的合成，是先由簡單的有机原料制成較為复雜的而又沒有染料特性的化合物，这些化合物称为中間体，然后由中間体制成染料。其間中間体的制备，往往比由中間体合成染料要复雜得多。合成中間体所需的原料，主要得自煤焦化学工業，还有一部分得自石油的加工工業。

从煤焦化学工業所分得的煤焦油借部分蒸餾和提純的方法，就可分出制造中間体的主要原料——苯、甲苯、二甲苯、萘、蒽和其他的產品等。苯、甲苯和二甲苯也可得自焦爐煤氣。

石油在高温和不通空气的情況下進行干餾，其所得產物經部分蒸餾，也可得到多量的苯。

苯、甲苯、二甲苯、萘和蒽都是染料工業的原料，几乎都是芳香族化合物。它們經過复雜的化学处理，才制成中間体。用很复雜的化学方法，才使中間体轉变为染料。染料工業是中間体(或半制品)和染料的制造業。

其实染料工業是其他有机合成生產的組成中心，很可看到染料工業的中間体和染料，与其他國民經濟部門的密切关系和价值。例如苦味酚 (Picric acid) 不特为黃色染料，且系爆炸之品；而火伤防腐又可用为藥剂。此其一例，他若此者甚多。如亞甲基紫 (Methylene violet) 及維多利亞藍 (Victoria blue) 等，为外科医生所乐用之优良的裹伤消毒藥物。

微菌是致病之源，可用石炭酸 (酚) 以殺菌。德人 Paul Ehrlich 教授研究最有效的染料防腐剂，定为黃素 (Flavine) (氯化二氨基甲夾氮蒽)，是一种黃色的染料，能助血清之分泌。溶液虽为水量二十万分之一，尚能殺膿瘡毒菌。

染料合成是極复雜的一門制造工業，由於其本身的發展，即迅速發生無機化学原料之供应問題。且染料不但堪供醫藥品，尚可制造炸藥及与軍事有关的化学品；三硝基甲苯，通称 TNT，即其一例。所以染料工業又和國防工業有关。

第二章 人造染料發展簡史

人造染料在今日，就美觀、顏色的种类、堅牢度以及價格的低廉論，都超过天然染料，且使用便利，也是其特点。

人造染料所以得到迅速的發展，而實現工業化的生產，应归功於俄國著名化学家 Н. Н. 齐寧 (Н. Н. Зинин) 在 1842 年發現了芳香胺类如苯胺、間苯二胺、联苯胺、萘胺等的制造方法，因为这些物質都是制备各种染料主要的中間体。

英國潘更 (W. H. Perkin) 的科学研究也有其功績，潘

更的進步是受了当年有机化学導師荷夫曼(Hofmann)、拜耳(Baeyer)、卡罗(Caro)、格里斯(Griess)、格雷柏(Graebe)、李柏曼(Liebermann)、費喜(Otto Fischer)等的影響。

当然,有机染料的发展是由于有机化学发展的结果,俄国学者在有机化学的发展上作出了无可估量的贡献。天才的俄国学者 A. M. 布特列洛夫 (A. M. Бутлеров) 创造了有机化合物的结构理论,这种理论是发展有机化学的基础。A. A. 福斯克列辛斯基 (A. A. Воскресенский) 确定了萘的组成和对位苯醌的分子式。B. B. 马尔科甫尼科夫 (B. B. Марковников)、H. Д. 謝林斯基 (H. Д. Зелинский)、C. B. 列別捷夫 (C. B. Лебедев) 等许多学者在有机化学的发展中都曾作出了很大的贡献。

在染料化学方面,苏维埃有机化学家的贡献也很大。A. E. 波萊柯施茨 (A. E. Порай-Кошиц) 院士,是染料工程方面的卓越专家,他在颜色和染色方面底理论得到了广泛的称赞,他是苏维埃合成染料工业底奠基人。B. M. 洛覺諾夫 (B. M. Родионов) 也是染料工业部門底首創人。

第一个人造染料是苦味酸,胡尔夫 (Woulfe) 在 1771 年用硝酸氧化靛藍而成。綸革 (Runge) 在 1834 年發現玫紅酸 (Rosolic acid)。其時所用原料都是高价品,不足称为染料制造工业,煤气厂的副产品煤焦油还没有明确的真实用途。直到 1855 年才由煤焦油制造苦味酸工业方法的实现。

人造染料首創时期,当从 1856 年潘更發現苯胺紫 (Aniline purple 或 Mauve) 算起,他在氧化苯胺制备中偶然發現这紫色的工业制法。同时又已經知道將由煤焦油中蒸餾所得

的苯、經硝酸作用而生成硝基苯，以及再將硝基苯还原而成苯胺的方法，且已發達成为工業，故潘更在發現苯胺紫的第二年，即由粗制苯胺从事工業化的生產，工厂設在英倫附近地方，時在1857年。工業上利用潘更的發現，是和何夫曼(Hofmann)从煤焦油分出苯的成功分不开的。

粗制苯胺受氧化作用可發生色質，这引起了当时研究这鹼性成分与各种氧化剂的性質的热潮，結果在1859年法國化学家費給安(Verguin)拟定了用四氯化錫去氧化苯胺以制洋紅(Fuchsine)又名品紅(Magenta)的工業方法，並在里昂設工厂从事生產。在1856年納得孙(Natanson)由苯胺与1,2-二氯乙烷又制成了品紅；在1858年何夫曼从苯胺和四氯化碳也制成了品紅。

品紅的顏色很美丽，研究的学者也很感兴趣。在1860年尼科尔孙(Nicholson)、吉刺德(Girald)和多雷亞(de Laire)又發現用砷酸氧化苯胺制成品紅的方法。同年吉刺德和多雷亞制成第一种藍色人造染料品紅藍(Rosaniline blue)，是由品紅和苯胺共起作用制成，但不溶於水，应用不便。至1862年尼科尔孙使其起磺化即制成可溶於水的可溶藍(Soluble blue)。

何夫曼研究苯胺藍的生成理論，說明了它是由品紅和苯基衍生而成，試以碘代甲烷与品紅共热，在1863年竟發現了何夫曼紫(Hofmann violet)。

这时在科学研究方面的重大成就証实，粗制苯胺是甲基苯胺的二种異構物，即是隣位和对位体。

1862年賴愛脫甫脫(Light foot)發現苯胺黑(Aniline black)，这是極有价值的黑色染料，可以直接生成於棉纖維

上。

早在 1861 年勞特(Lauth)用二甲苯胺與氧化劑共作用制成了甲基紫(Methyl violet),在 1866 年發現二甲苯胺的工業制法,次年就用此法製造紫色染料,它與何夫曼紫相同,並很快地代替了何夫曼紫。

最早的綠色人造染料是醛綠(Aldehyde green),於 1862 年為却炳(Cherpin)所發現。相繼在 1866 年開閃(Keisser)發現碘綠(Iodine green),惠斯卿(Wischin)於 1873 年發現甲基綠(Methyl green),系氯化甲烷作用於甲基紫而成。在同一時期尼科爾孫從品紅熔質(Magenta melt)制成第一種夾氮蔥(Acridine)染料夾氮蔥草黃(Chrysaniline);其制成硝酸鹽者稱為鹼性染草黃棕(Phosphine)。

1868 年却炳第一個由從硝基苯(Nitrobenzene)制成水溶性印丟林(Induline)。雖然酒精溶的印丟林早在 1863 年就由譚爾(Dale)和卡羅(Caro)發現。

總結 1860—1870 年的時期,還有俾斯麥棕(Bismarck brown)[馬挑斯(Martius)發現,1863 年],馬挑斯黃(Martius yellow)(1869 年)及麥格達賴紅(Magdala red)(克留凡 Clavel, 1868 年)等等的創造成功。這是 1858 年格里斯發現芳香胺類的重氮化反應的功績。

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 年格雷和李柏曼的製造茜素(Alizarine),次年即由格雷柏、李柏曼和潘更等進行商

業的生產。在這工作中開始承認了磺酸基($-\text{SO}_3$)為羥基($-\text{OH}$)代換的通法的價值。又進行了間苯二酚(Resorcinol)的工業生產,在1871年拜耳(Baeyer)製成螢光黃(Fluorescein),卡羅製成曙紅(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年成為商業製品。偶氮化合物早由格里斯發明,其成分由刻庫勒測定;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年卡羅氏發現簡單的桔色染料桔紅(Chrysoidine),也証實了製造偶氮化合物格里斯法的技術價值。同時魯襄(Roussin)用萘酚製成桔黃色染料,李柏曼與烏黎趣(Ulrich)又變茜素為其磺酸化化合物。

當時所製得的偶氮染料,都是桔黃以至黃色方面的色素。在1878年內卡羅才發現不褪紅A(Fast red A),同年又發現了許多染料,最著名的有茜藍(Alizarine blue)、孔雀石綠(Malachite green)及榜蘇紅(Ponceaux)。在榜蘇紅製造中,重要的是萘酚(Naphthol)及萘胺磺酸類初次應用於商業的生產,而作為生成偶氮染料的第二成分,這是極大的收穫。

1871年拜耳發現的沒食子酸酞紫(Galleine)與茜素綠(Coeruleine)染料,在1878年進行了商業的生產。

1879年嚴脫斯卡(Nietzki)製成偶氮染料拜布禮吉腥紅(Biebrich scarlet),卡羅製成硝基染料萘酚黃S(Naphthol yellow S)。

在1877—1879年開始研究吲哚(Indamine)及吡嗪(Azine)染料的製造,因此在1885年合成了亞甲基藍(Methy-

lene blue)。

吾人應認清，偶氮染料之磺酸基是重要的部分，對三苯甲烷(Triphenyl methane)系化合物應用尼科爾孫的磺化法，使得卡羅於1887年完成了製造酸性品紅(Acid magenta)和酸性紫(Acid violet)等染料。

磺酸基能增加染料在水中的溶解度，因此染料的应用可以便利。在1880年棉布類染色術大有改進，有顯色的對硝基苯胺紅(Paranitraniline red)的成功，它是非常耐用。這是不溶性偶氮染料的開始。

1880年証實拜耳合成靛藍的完成，但當時它的價值比天然靛藍為高，在發現後十五年中還沒有價廉物美的靛藍產生。1883年卡羅與刻恩(Kern)應用光氣造成第一個光氣染料(Phosgene colours)，稱做晶紫(Crystal violet)。1883年創造了同類染料金絲雀黃(Auramine)，1884年勃的格(Böttiger)有極重要的發現，創造了可直接染棉的剛果紅(Congo red)，由對對二氨基聯苯及其同系鹼性成分的偶氮化合物製成。這些成分正是直接染棉的偶氮染料的基本原料。

在1888年波恩(Bohn)氏發現通過了發煙硫酸導入羥基於茜素及其衍生物的方法，次年R. E. 斯密特(R. E. Schmidt)應用這方法製成許多有價值的染料。

同一時期由另一方法直接生成不溶性偶氮化合物於纖維上，就是在1887年A. G. 格林(A. G. Green)發現櫻草黃(Primuline)使其經過重氮化，於纖維上進行偶合作用，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

对光及鹼的耐用度，制成了漢曼(Hermann)的專利藍(Patent blues)。同时对耐用度又極大地發展，現在举出鉻染料(Chrome colours)为例，即应用如金剛黑 F(Diamond black F)的偶氮染料，經過鉻鹽处理而成。

1893 年染料工業又大有改進，維达尔(Vidal)發現第一个硫化黑染料；制造硫化染料的方法，用芳香族鹼性成分与多硫化鈉共同加热，立刻獲得廣泛的推行。1899 年有新的原料，甲醛(Formaldehyde)开始应用於新品紅之制造，並隨即应用於各种夾氮蔥染料。

1897 年德國巴狄士(Badische)染料公司在勃侖克(Brunck)的研究下成功工業的合成靛藍。五年后 Meister Lucius & Brüning 工厂成功了第二个重要的工業的合成靛藍法。於是天然靛藍在欧洲國家很快的开始走向下坡之路。同年波恩及斯密特發現蔥醌的氨基和氨基羥基化合物，可制成茜素寶藍(Alizarine saphirol)，是酸性染料，適於染羊毛，不易褪色。

1901 年波恩更發現了陰丹士林(Indanthrene)，是一类新的甕染料，由於其有非常的耐用度，隨即有很多的陰丹士林和大陵五星(Algol)染料發現於市場。凡此种种均从蔥醌(Anthraquinone)衍生而出的甕染料，为人所乐用。在甕染料進步中，1904 年佩蘭(Bally)氏發現兩苯駢蔥醌(Dibenzanthrone)染料，1906 年弗立德侖得(Friedländer)氏發現硫靛(Thioindigo)。次即發現硫靛可直接於溶液中進行鹵化，这發現即应用於靛藍与陰丹士林方面，制成 200 余种新染料，色彩可任意製造。

在另一方面發現了含“J-酸”及各種雜環成分的直接染棉的偶氮染料；值得注意的，增進了“對對二氮聯苯染料”對酸類之耐用度。1903年西亞寧(Cyanines)首次成商品供應於市場；為攝影底片對綠黃及紅光之有價值的敏感劑。

1909年在硫化染料的技術方面，有一種極大的成就，制成海昌藍(Hydron blue)，為一種極耐用的藍染料，系9-氯芴(Carbazole)制成的對9-氮芴亞氨基醯受硫化作用而成，與靛藍族旗鼓相當。在1910—1912年時期夾氮藍染料脫里派弗拉文(Trypaflavine)制成了，為極有價值的防腐藥。

1911年在Griesheim Elektron工廠發現擴大“底染染料”的範圍，創造新的第二成分納夫妥AS(Naphthol AS)，是2-羥-3-氨基萘磺酸的苯胺化合物，對美麗度大大增加，而其色彩範圍增加不少。於第一次大戰後又產生了凡拉明藍(Varianiline blue)倍司為耦合成分，與納夫妥AS及同系物結合產生耐用的藍色染料。此後在1923年更形發展，以乙醯乙酸芳族羥基化合物為第二成分。與底染鹼性成分相耦合於纖維，就產生黃色偶氮染料，而已往“底染染料”僅有紅色或較深的色澤。

在大戰以後，染料有了更進的發展，至其前進的情況，可分三大方面談。第一方面進步簡化了手續，包括染色術在內。其在旧銘偶氮染料，即染料與媒染劑要分別稱取，又常須分別應用者，為一系列新的含有接合鉻或其他金屬的偶氮染料所代替，稱為“新命染料”，可溶於水，能“自媒染”的。顯色染料之染色，同例因制成穩定的重氮化合物而簡化。其他進步在藍染料之應用於動物纖維，有簡化方法的發現，制成可溶性的靛

溶(Indigosol)系的無色酯类化合物。靛溶 DH(Indigosol DH) 为瑞士森达(Sunder)及佩达(Bader)在1924年所發現,系可溶性靛白之磺酸钠鹽。靛溶一名即由靛藍可溶二語簡約而來。其水溶液浸染於纖維,得借氧化与水解作用生成不溶性的色質;較其他諸还原染料更屬簡單。

第二方面進步在制成特种染料供給人造絲类新織物之染色。在黏膠絲制出一系特种偶氮染料,如“Icyl 染料”,在醋酸絲造出很多分散染料(dispersed dyes),主要是染料中導入了偶氮基及蒽醌系化合物。

第三方面進步在制造耐用染料,結果在甕染料特別是对蒽醌系發生热烈的兴趣。在工業上从萘的空气氧化制成的隣萘二甲酐(Phthalic anhydride),給与蒽醌及其衍生物無上的方便。对种种雜环醌系也經相当的研究,並重試兩苯駢蒽醌部分,發現了克力登宝石綠(Caledon Jade Green),这是極好的綠色甕染料,在人造染料中还是首次得到的既鮮艷又堅牢的綠色染料,值得注意。

1927年林斯德特(Linsted)合成苯二甲藍(Phthalocyanine),它本身虽然是藍色顏料,但有生成上等藍色和綠色染料的可能。

人造染料發展的簡史敘述至此。今日染色工業得很快底發展,使人們享受鮮麗又調和的色彩,实是前輩科学家們努力工作的結果,他們的功績是偉大的。