

染料化学

(第二版)

王世椿 著

上海科学技术出版社

染料化学

(第二版)

王世椿 著

上海化学工业出版社

內 容 提 要

本书介绍各类染料与其中間体的合成方法,并討論它們的合成反应机理,使讀者不仅明了其方法,并可掌握其反应的規律性。本书又介绍染料的发色理論,以及有机化合物的結構和顏色的关系,同时并結合染料的分子构造,作出詳細解釋,使讀者可充分了解其发色性能。

本书可供研习染料化学者与从事染料化学工作者参考。

染 料 化 学

(第二版)

王 世 椿 著

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

上海市书刊出版业营业许可証出 033 号

新华书店上海发行所发行 各地新华书店經售

商务印书館上海厂印刷

开本 787×1092 1/16 印張 32 字數 765,000

(原中科院、科技版共印 3,520 册 1954 年 8 月第 1 版)

1962 年 5 月第 2 版 1962 年 5 月第 1 次印刷

印數 1—3,000

統一書号: 15119·1662

定 价: (十四) 4.40 元

第二版序

本书自初版問世以来,虽然只有五年,但在这一短短的时期內,染料化学的进展却相当快,活性染料的出現,含金属染料的发展,都是非常值得注意的事。在我国、苏联以及其他国家出版了一批新的和內容丰富的染料中間体和染料化学的书籍(見附录),而1957年“染料索引”第二版的問世,对有系統地提供有关染料化学方面的資料,起着相当的作用。更加值得令人兴奋的,就是我国的染料工业,也和我国的其他工业一样,有着飞跃的发展,并且我国在染料化学的研究方面,也日益扩大和提高。由于这些原因,原来的“染料化学”似已到非改写不可的地步了。

原书的中間体部分,現在除了进行必要的增删外,没有什么大的变动。关于染料的发色理論,則是彻底重写的,目的是希望讀者对近代发色理論,以及有机化合物的結構和顏色的关系能有所了解。偶氮染料各章,除不溶性偶氮染料外,差不多全是重写的,而且添了“活性染料”一章。酞菁染料一章,也全部重写。其余各章,則作适当的补充或增删,也有几章如硫化染料、靛系染料、有关碱性染料等,則基本上沒有变动,这是由于这些染料在这几年內各国都沒有新的重要进展的緣故。染料名称是不够統一的,在书中只能暂时选择比較通用的名詞,但在每一染料上尽可能注明第二版“染料索引”規定的名称和編号,以免混淆和便于讀者从“染料索引”上寻得有关的文献。关于章节的安排,也与第一版有所不同,除了化学結構类似者排在一起外,主要是按照染料种类的重要性排列的。

本书第一版是著者用来做教本的,这次改写后,却主要是作为研习染料化学課程者和从事于染料化学工作者的参考书。由于著者才識淺薄,改写时其他工作也相当忙碌,謬漏之处,在所不免,仍望讀者随时指正。

在这次改写的过程中,張守中同志帮助整理了靛系染料、硫化染料以及有关碱性染料各章,陈佩莉同志帮助加注“染料索引”的染料名称和号碼的工作,并繪了一部分的图,特此表示感謝。

这一改写本于1959年7月脫稿后,由于排印过程为时較长,經著者在最后审校时,添入部分新的重要資料,以供参考。

王世椿 1962年3月

目 录

第二版序

第一章 緒論	1
第一节 染料定义	1
第二节 染料化学和染料工业的发展过程	1
第三节 染料化学的内容	4
第二章 制造染料用的重要原料——芳香烃的来源概述	6
第一节 煤的化学本质	6
第二节 煤焦油各分馏段的主要产物	7
第三节 芳香化合物中的发癌素概述	9
第四节 由石油中的脂肪烃合成芳香烃	10
第三章 染料及染料中间体合成的基本原理	12
第一节 历史上苯核替代反应定律概述	12
第二节 从替代反应速度研究芳香核上原有基对于代入基的指向性	14
第三节 化学反应的分类	15
第四节 分子中共价键的分布情况分类	17
第五节 诱导效应	18
第六节 共轭效应	20
第七节 诱导效应和共轭效应对芳香族替代反应的影响	26
第八节 芳香族替代反应的分类	29
第九节 芳香环的构造和替代反应的关系	33
第四章 卤化及卤化中间体	37
第一节 卤化在染料化学上的应用	37
第二节 芳香核卤化替代反应的机理	38
第三节 应用元素氯的芳香核替代反应	39
第四节 应用其他氯化剂的芳香核替代反应	40
第五节 置换的氯化反应	42
第六节 芳香核侧链的氯化及其反应机理	42
第七节 溴化和碘化	44
第八节 桑特迈耶反应	46

第九节 氟化、氟化中间体和染料	48
第五章 硝化及硝基中间体(附:亚硝化中间体)	52
第一节 硝化的目的及各项硝化方法概述	52
第二节 混酸硝化的重要性及其反应机理	52
第三节 苯、甲苯、氯化苯的硝化	55
第四节 芳香胺类的硝化	58
第五节 萘类和蒽醌类化合物的硝化	60
第六节 应用其他硝化剂的硝化	63
第七节 置换硝化反应	66
第八节 亚硝化	68
第六章 由还原法合成氨基中间体	71
第一节 氨基中间体在染料合成中的重要性	71
第二节 硝基芳香化合物的还原产物	71
第三节 应用铁的还原	72
第四节 应用锌的还原	76
第五节 应用硫化盐类的还原	79
第六节 应用其他还原剂的还原	83
第七章 应用氨化法合成氨基中间体	85
第一节 磺酸基的氨代	85
第二节 氯基的氨代	87
第三节 羟基的氨代和勃契勒反应	89
第四节 霍夫曼反应	93
第八章 磺化及磺酸中间体	95
第一节 磺化目的及磺化方法概述	95
第二节 磺化的反应机理	96
第三节 应用硫酸及发烟硫酸对苯环类化合物的磺化	96
第四节 应用硫酸和发烟硫酸对萘的磺化	101
第五节 萘酚和萘胺类的磺化产物	104
第六节 蒽醌的磺化	108
第七节 应用氯磺酸的磺化	110
第八节 应用亚硫酸盐的置换及还原磺化反应	111
第九章 羟基芳香化合物及各种氨基萘酚磺酸的合成	115
第一节 羟基芳香化合物在染料化学上的重要性及羟基代入方法概说	115

第二节	芳香磺酸盐类的碱熔融	115
第三节	从氯化物水解而生成中间体	121
第四节	从芳香胺类合成酚类	122
第五节	应用氧化法代入羟基	125
第六节	各种氨基萘酚磺酸类中间体合成概说	127
第十章	芳香胺类和酚类的烃化和芳烃化	134
第一节	酚类及芳胺类的烃化和芳烃化物在染料化学上的重要性	134
第二节	氨基的烃化和芳烃化	136
第三节	羟基的烃化	139
第十一章	由氧化及缩合反应生成的中间体和重要的杂环中间体	142
第一节	由氧化反应生成的中间体	142
第二节	应用考尔培反应缩合而成的酚酸类中间体	146
第三节	由弗利特-克拉夫兹反应所缩合而成的中间体	148
第四节	其他中间体合成上有用的缩合反应	153
第五节	重要的杂环中间体的合成	155
第十二章	有机化合物的化学构造与吸收光谱的关系	160
第一节	历史上关于有机染料的构造与颜色关系的学说概述	160
第二节	染料对光的选择吸收与呈色的关系	164
第三节	现代的染料发色理论概述	166
第四节	染料的化学构造对吸收光谱的影响	173
第五节	外界因素对吸收光谱的影响	182
第十三章	染料的分类、命名及构成染料的条件	187
第一节	染料的化学分类	187
第二节	染料的应用分类	187
第三节	染料的命名概论	195
第四节	构成染料的各项条件概述	196
第十四章	偶氮染料之一——重氮化,偶联,偶氮化合物的结构、生成及分类	199
第一节	重氮化反应	199
第二节	偶联反应	208
第三节	偶氮染料的构造概述	216
第四节	偶氮染料的化学结构与颜色的关系	217
第五节	偶氮染料的生成和分类	218
第十五章	偶氮染料之二——偶氮染料各论	225
第一节	具有偶氮结构的酸性染料	225

第二节	具有偶氮结构的酸性媒染染料	232
第三节	含有金属的酸性染料	239
第四节	偶氮分散染料及化学纤维应用的金属偶氮染料	242
第五节	具有偶氮结构的碱性染料	247
第六节	具有偶氮结构的色淀颜料及有机溶剂染料	248
第十六章	偶氮染料之三——直接染料	253
第一节	联苯胺型直接染料	253
第二节	其他具有共轭系统连贯的多偶氮直接染料	257
第三节	具有脲素结构、三聚氰酰结构及含金属的直接染料	259
第四节	具有噻唑结构及茈结构的偶氮直接染料	263
第五节	直接染料对纤维素具有直接性的原因	268
第六节	对直接染料染色织物的固色处理	271
第十七章	偶氮染料之四——活性染料	276
第一节	活性染料的发展概况	276
第二节	三聚氰酰型活性染料	278
第三节	具有砒型结构的活性染料	283
第四节	其他与纤维素易起化合作用的基团	285
第十八章	偶氮染料之五——不溶性偶氮染料	287
第一节	不溶性偶氮染料概说	287
第二节	不溶性偶氮染料的偶联剂	288
第三节	不溶性偶氮染料的重氮剂	298
第四节	印花用不溶性偶氮染料之一——快色素和快磺素	305
第五节	印花用不溶性偶氮染料之二——快胺素	309
第六节	暂溶性印花用不溶性偶氮染料	312
第七节	化学纤维用的不溶性偶氮染料	314
第十九章	靛系染料	318
第一节	靛系染料的分类和命名	318
第二节	靛青类染料	321
第三节	硫靛类染料	327
第四节	2-吡啶-2'-苯基噻吩靛类染料	331
第五节	各项不对称的靛类染料	336
第二十章	具有蒽醌结构的媒染染料、毛用染料和分散染料	341
第一节	蒽醌上替代基团对颜色的关系	341
第二节	具有蒽醌结构的媒染染料	344

第三节 具有蒽醌结构的毛用染料	347
第四节 具有蒽醌结构的分散染料	356
第二十一章 蒽醌还原染料	362
第一节 概說	362
第二节 酰胺类和亚胺类蒽醌还原染料	364
第三节 咪唑类蒽醌还原染料	368
第四节 藍蒽酮类染料	373
第五节 黃蒽酮和芘蒽酮类染料	379
第六节 二苯嵌蒽酮类染料	383
第七节 吡啶酮类染料	390
第八节 具有噻唑结构的蒽醌还原染料	393
第九节 具有其他结构的蒽醌还原染料	396
第十节 其他醌类还原染料	403
第二十二章 溶性还原染料	409
第一节 概說	409
第二节 溶性还原染料的合成	413
第三节 藍蒽酮类的溶性还原染料	414
第二十三章 硫化染料及硫化还原染料	417
第一节 硫化染料概說	417
第二节 黑色硫化染料	418
第三节 藍色硫化染料	419
第四节 其他各色硫化染料	422
第五节 硫化还原染料	426
第二十四章 酞菁染料	429
第一节 酞菁类化合物的化学结构及一般性质	429
第二节 作为顔料用的酞菁类化合物的合成	431
第三节 各种类别的酞菁染料	434
第二十五章 二芳基甲烷染料和三芳基甲烷染料	441
第一节 二芳基甲烷类染料	441
第二节 三芳基甲烷类染料的颜色与化学构造的关系	442
第三节 具有二个氨基的三芳基甲烷染料	445
第四节 具有三个氨基的三芳基甲烷染料	448
第二十六章 咕啉染料	454
第一节 螢光黃类染料	454

第二节 罗达明类染料	457
第三节 其他咕啉类染料	461
第二十七章 吡啶染料和吡嗪染料	464
第一节 吡啶染料	464
第二节 吡嗪类染料概說及碱性及酸性吡嗪类染料	468
第三节 苯胺黑、醇溶性吡嗪蓝色染料及吡嗪黑色染料	471
第二十八章 噁嗪染料、二噁嗪染料及噻嗪染料	475
第一节 噁嗪染料	475
第二节 二噁嗪染料	476
第三节 噻嗪染料	479
第二十九章 喹啉染料、菁型染料、硝基染料及亚硝基染料	482
第一节 喹啉染料及菁型染料	482
第二节 硝基染料及亚硝基染料	487
第三十章 染料的褪色因素及对纤维的光脆性	490
第一节 影响染料耐光坚牢度的各种因素	490
第二节 染料促进光对纤维脆化现象概說	492
第三节 产生光脆性现象的原因	497
附录一 有关染料化学方面的各项重要参考资料	499
附录二 汉姆美脱公式的简单介绍	500

第一章 緒 論

第一节 染料の定义

所謂染料,是指某一类有色的化合物而言;构成这类化合物的主要条件,不但需要具有丰富美丽的各种色彩,而且与色彩同样重要的,是对于某一类物质——主要为纖維材料,如植物纖維、羊毛、蠶絲、合成纖維等——具有亲和力,唯有这样,才能不借任何粘着剂而直接固着于被染物。与此相对的便是顏料,这一类有色物质对于被着色的物体并无亲和力,而需用粘着剂与被着色体連結起来。染料的对象,主要是各种紡織纖維,次为与各种紡織纖維具有相同化学成分的物品,如紙張、皮革、可塑体等;顏料的对象,主要是作为各种涂料——如油漆、油墨、墙干粉等——的賦色剂。同一有色物质,由于使用条件的不同,在某一場合可以作为染料应用,在另一場合則又能作为顏料应用,例如由可溶性染料与金属盐类所制成的色淀,不溶性偶氮染料和还原染料作为高貴的油画用油墨的賦色剂,便是以染料作为顏料应用的例子。

合于作为染料应用的有色化合物,絕大多数是有机化合物。它們的来源,又可分为天然的和人工合成的。研究染料的提取合成,对各种纖維的亲和力,分子結構与顏色的关系,耐光耐洗的堅牢度及一切其他性能,与根据染色的需要和根据业已掌握的构成染料的条件从事于新染料的寻求,都称为染料化学。由于从十九世紀末叶以来,天然染料的应用被逐渐淘汰,至今日已几至絕迹,現在所应用的染料,絕大部分都是人工合成染料,所以一般說来,除特別声明是天然染料的化学外,染料化学的重心,也放在合成染料上了。本书的内容,也以討論有关合成染料的化学为主。

第二节 染料化学和染料工业的发展过程

染料的主要对象,是紡織物。我国的紡織物制品,发展得很早,而有色衣着的記載,已于最古典的文詞中可以查到,以我国最古老的詩經而言,就有不少对于染色織物的描写和記載,如邶风綠衣:“綠兮衣兮,綠衣黃裳”,指出我們的祖先,在几千年以前,已經把衣服染得丰富多彩;而郑风緇衣:“緇衣之宜兮,敝予又改为兮”,这是对染色衣服經久耐用的最恰当的贊美,又如郑风:“青青子衿,悠悠我心”,甚至成为后世称讀書人(秀才)为“青衿”的一个典故,可見染料的应用,在我們祖国有着非常悠长的历史。而我国从天然染料植物制得的綠色染料——綠膏,顏色优良而堅牢,在十九世紀中叶,曾行銷于欧洲。在其他文化发展得早的民族,染料的应用也是很早的,如在埃及发掘出来的木乃伊上,往往得到顏色很好的衣服,这些衣服的紡織纖維由于年代久远已經风化了,而顏色却还保持着,可見当时对选择染料和应用染料的技术已是很好。不过在十九世紀中叶以前,無論那一种民族,所用的染料,全部是从天然物——植物和动物——中提取而来的,其中如靛叶中提出的靛青,茜草中提出的茜素,蠟脂虫中提出的蠟脂紅,

薑中提出的薑黃素, 苏木中提出的苏木色素, 都是应用最广的和最著名的, 其中苏木色素至今还沿用着作为黑色染料, 靛青和茜素由于性能的优良, 至今在染色工业上还应用着, 不过不再由植物中提取, 而象其他合成染料一样是从煤焦油蒸馏产物中合成了。

在十九世纪中叶, 欧洲的炼钢工业已发展至相当的规模, 由于炼钢的需要便引起制造焦煤的煤的干馏工业。而煤的干馏工业中的副产物——煤焦油, 却没有适当的用处, 主要是由于当时对于煤焦油的各项蒸馏产物的化学性能和化学构造还没有明了, 整个的芳香族有机化学也还没有建立起来的缘故。但是化学家们对煤焦油成分进行不断的研究, 却是为人工合成染料的诞生进行着准备工作, 而 1842 年俄国化学家齐宁从硝基苯合成苯胺, 可说是整个染料工业的开端。在 1856 年, 英国青年潘根^①将粗制的苯胺用铬酸氧化, 希望由此得到奎宁, 但和他的期望相反, 却得到了一种紫红色的物质, 经试验后, 这一物质却可染丝, 乃取名“冒猷”^②于 1857 年作为染料出卖, 这可说是人工合成染料工业的开始。这一染料的合成虽然是在偶然的场合引起的, 但是煤焦油蒸馏产物的化学却吸引当时化学家更密切的注意。此后由于苯、萘等基本芳香烃类化合物的构造式的阐明, 重氮化合物、偶氮染料的合成和三苯甲烷类染料构造式的发现, 使整个染料化学和染料工业得到显著的进展。但是尤其重要的, 是在十九世纪六十年代俄国卓越的化学家波特列洛夫提出了化学结构的理论之后, 才使整个的有机化学, 包括染料化学在内, 有着飞跃的发展。在波特列洛夫的理论中, 指出了每一化合物, 即使是复杂的有机化合物, 其分子总是只含一个一定的结构, 而在一个分子中, 即使是不互相连接着的原子, 也是互相影响着的。由于这些理论和概念的指导, 使染料化学有着现在的成就; 也唯有建立起和应用着这些概念, 才能使今后染料化学的研究工作得以进展。

现在将自十九世纪中叶以来染料化学和染料工业上的重要进展, 编次如下:

- 1842 H. H. 齐宁从硝基苯还原成苯胺为人工合成染料奠定基础。
- 1845 霍夫門^③自煤焦油中分离苯成功。
- 1856 納坦蓀首先合成“品紅”^④, 潘根自焦煤油产物制成人工合成染料——“冒猷”。
- 1858 噶礼斯^⑤发现芳香胺类的重氮化反应。
- 1859 佛琴^⑥合成“品紅”并正式使之工业化。
- 1860 A. M. 波特列洛夫建立了偉大的有机化合物的结构理论, 促进了包括染料化学在内的整个有机化学的进步。

第一个人造蓝色染料——品紅碱藍 (又名玫苯胺藍, Rosaniline Blue)——合成。

- 1863 賴愛脫甫脫^⑦发现苯胺黑。
- 1865 开果勒^⑧阐明苯的构造式, 对染料化学的进展是有帮助的。
- 1866 爱倫滿^⑨阐明萘的构造式。
- 1868 葛来勃^⑩及李勃曼^⑪应用合成方法制造茜素成功。
- 1871 拜耳^⑫合成螢光黃^⑬, 开罗^⑭合成曙紅。

人工合成茜素开始工业化。

- 1875 开罗应用重氮化和偶联反应, 合成简单的黄色染料——碱性菊黃——这是偶氮染料工

① H. W. Perkin ② Mauve ③ Hofmann ④ Magenta ⑤ Griess ⑥ Verguin
 ⑦ Lightfoot ⑧ Kekulé ⑨ Erlenmeyer ⑩ Graebe ⑪ Liebermann ⑫ Bayer
 ⑬ Fluorescein ⑭ Caro

业的开始。

- 1876 重要的酸性染料“橙 I”^①及“橙 II”^②合成。
- 1878 爱密儿^③和费喧^④发现三苯甲烷类染料的化学构造式。
- 1879 尼兹基^⑤合成第一只含二偶氮基的染料。
- 1880 在布上显色的“毛巾红”^⑥成功,这是不溶性偶氮染料的开始。
- 1883 拜耳合成靛青成功,并确定它的构造式。
- 1884 勃的格^⑦发现刚果红对棉织物具有很高的亲和力,因而引起一连串直接性偶氮染料的发现和合成。
- 1887 格林^⑧发现“樱草红”^⑨。
- 1888 波恩^⑩发现应用发烟硫酸与茜素及其衍生物作用,可代入羟基。这个发现引出了许多含有蒽醌核的媒染染料、酸性媒染染料,和酸性染料。
- 1891 依林斯基发现应用汞催化剂使蒽醌磺化时磺酸基代入 α 位置的反应规律。
- 1893 维特^⑪发现硫化黑染料。
- 1897 靛青的合成工业化成功,天然靛青开始被淘汰。
- 1901 波恩从蒽醌制成第一只最坚牢的蒽醌还原染料——蓝蒽酮^⑫。从此开始蒽醌还原染料得到迅速的发展。
- 1906 弗利特兰特^⑬发现硫代靛类染料,使还原染料之色种更趋完全。
- 1909 海昌蓝一类染料开始问世。
- 1911 纳夫妥 AS 类偶联剂问世,使不溶性偶氮染料进入高度的发展。
- 1915 含金属的酸性染料制成。
- 1920 二甲氧基紫蒽酮(即“克力登宝石绿”)合成,这是在合成染料中第一次得到既鲜艳又坚牢的绿色染料。
印花用的不溶性偶氮染料——“快色素”^⑭生成。
- 1921 溶性还原染料制成。
- 1923 染醋纤用的染料“伊洪纳明”^⑮类合成。
- 1924 具有三聚氰酰胺结构的偶氮型直接染料问世,这是具有三聚氰酰胺结构的染料的开始。
- 1927 提斯巴赫^⑯和范德维^⑰等发现酞菁蓝,随后由林斯德特^⑱等阐明其构造式,现已发展成为一类独特的蓝色和绿色染料。
染醋纤及其他合成纤维用的分散性染料问世,这类染料直到现在还是合成纤维用染料中最重要的品种。
- 1930 另一重要的印花用不溶性偶氮染料的品种——“快胺素”^⑲诞生。
- 1934 酞菁类化合物开始商品化。
- 1938 涂料印花剂开始商品化。
- 1942 含有酞菁结构的绿色硫化染料问世。

① Orange I ② Orange II ③ Emil ④ Otto Fischer ⑤ Nietzki ⑥ Para Red
 ⑦ Böttiger ⑧ A. G. Green ⑨ Primuline ⑩ Bohn ⑪ Vidal ⑫ Indanthrone
 ⑬ Friedländer ⑭ Rapid Fast ⑮ Ionamine ⑯ De Diesbach ⑰ Van der Weid
 ⑱ Linstead ⑲ Rapidogen

这一染料的鮮艳程度、耐光堅牢度和耐氯堅牢度在硫化染料中都是空前的。

- 1949 具有酞菁結構的高級染料問世，如还原型的酞菁染料以及堅牢的水溶性酞菁染料——爱尔新藍 8G。
- 1951 中性的含金属偶氮型染料陸續問世，这是一类性能极为良好的毛用及某些合成纖維用的染料。
- 1952 具有乙烯碱結構而能与纖維起化学結合的染料——“萊瑪兰黃 GG”^①生成。这是活性染料的先声。
- 1956 能与纖維起化学結合的各类活性染料正式問世，由于这类染料性能的优良，問世后即得到广泛的应用和发展。

我国虽然在二十世紀的三十年代，已經开始产生了以制造硫化染料、偶氮染料等簡單品种的小型染料制造厂，但是在解放前，由于既沒有炼鋼工业而得不到原料——煤焦油产品的供应，又受着反动統治和帝国主义国家的双重压迫，因此經常处于风雨飄搖之中，根本談不到扩大和发展了。但是我国染料的使用量却是非常大，据抗战前的統計，我国染料进口数量差不多总是占世界各国的第一位，漏卮之大，可想而知了。自从解放以后，帝国主义和国内反动派压迫的因素已經完全除去，我国的鋼鉄工业却是用史无前例的速度飞快地发展着，因此制造染料的原始原料——煤焦油蒸餾产物，是完全能够自己供应了。目前我国已經能够生产从原料开始，一直到成品为止的各种硫化染料和大部分的偶氮染料、酞菁染料和一部分的高級还原染料。我国自解放以来，新建和扩建了很多具有一定規模的染料工厂，其中还包括着設備和規模都是世界第一流的工厂。現在我国的染料工业，已經能够基本上供应国内的需要，而且部分染料已能出口了。随着我国解放了的六亿人民生活的普遍地迅速的提高，我国的染料工业，还是需要大力发展的。但是要大力发展和提高染料工业，除了需要具备一定的工业条件外，还要对染料化学这一学科的各个部門，如染料的合成、染料的性能与其化学結構的关系、染料的应用等，进行深入而細致的研究，使这一学科的水平不断地得到提高，才能使这一工业的发展得到保証。

第三节 染料化学的内容

大家都知道，合成染料全部是由芳香环或具有芳香环性質的杂环构成的，所以基本上說来，是属于有机化学，尤其是芳香有机化合物的一部分。可是由于这一类化合物性質的特殊，数目的众多，和在分子构造上有其特殊的規律性，在一般的有机化学书籍中及課程中不可能进行比較詳細和全面的討論，因此把它划作为一个專門的学科进行学习和研究，是完全正常和必要的。

各种染料的分子构造是相当复杂的，它們都是由比較簡單的芳香化合物，如苯胺、萘酚、氨基萘酚的磺酸盐类、氨基蒽醌等化合物用一般有机合成的方法接連和縮合起来的；而這些用作染料合成的芳香有机化合物，是由更簡單的芳香化合物——煤焦油蒸餾产物——合成而得到的，因而在染料化学和染料工业中，为了便利起見，就把这三类化合物——煤焦油蒸餾产物，用作合成染料用的比較簡單的芳香化合物和染料——分別称为原料、中間体和染料。所謂染料的合成或合成染料化学，包括了中間体的合成和染料本身的合成，因此整个的染料化学，便包含着中間体学和染料学。由于中間体和染料都是由合成方法得来的，而不論中間体和染料都是有机化合物，所以一般的有机合成方法和理論，对研习和研究染料化学的人，便應該非常純熟

^① Remalan yellow GG

地被掌握着。一个对有机合成不发生兴趣的人,是很难对整个染料化学发生兴趣的。

中间体和染料的合成虽然占着染料化学的大部分,但若认为研习染料化学只需注意其中的合成部分或染料化学仅是有机合成化学中的一部分,那也是一个相当严重的偏向。有机化合物是非常众多的,而具有各种颜色的有机化合物却只占一部分;合于作为染料之用的,却又只占有色有机化合物的一小部分;而所谓性能优良的染料,更占着全部染料中很少的数量。为什么有许多有机化合物没有颜色而一部分却能现出颜色呢?为什么所有有颜色的有机化合物不能完全作为染料之用呢?为什么所有染料不能具有相同的优良性能呢?这些问题应该都在染料化学中解决或讨论的。我们应该知道,一个有机化合物之是否能够作为一个染料,是要看这一化合物是否能满足构成染料所需要的一定条件而定的。有机化合物作为染料所需要的主要条件,有下列几项:

1. 需要对可视光波中的某一部分或数部分有强烈选择而吸收的能力;
2. 需要对某一类或几类纤维纤维具有亲和力;
3. 需要对光线的照射作用,对水的溶解作用,对酸、对碱、对热等的变性作用,具有相当的稳定性;
4. 需要具有能够用简单和便利的方法,使被染物着上颜色的性能。

我们要知道某一有机化合物是否可以作为染料,便需知道这一有机化合物是否具有这些条件。我们固然可以仅凭实验来决定一个有色的有机化合物是否具有这些条件,但是这种原始的和盲目的方法,已经不适用于现代的染料化学研究了。随着物理化学和理论有机化学的发展,我们已经初步的可以从染料的分子构造上,看出其所具的特性,并结合着实验的数据,解释其为何具有这些特性的原因,并从染料的分子构造和其特性的关系上,作为寻求合成新染料的指导和参考。我们研读染料化学,固然要密切地注意到染料的分子构造和其各种性质的关系,而从事于染料合成及染料制造的人,则更应深切地掌握着这些规律性,才不至于进行着盲目的合成研究和生产着不适于染色需要的染料。因此我们可以体会到,从事于染料化学的研究,并不是单指染料及中间体合成的研究,其他染料的各项性能的研究,如染料的分子构造与颜色关系,与各项纤维亲和力的关系,与耐光、耐洗坚牢度的关系等,都是属于染料化学研究范围之内的。

印染化学研究者和印染工程师,也需要对染料化学有相当的认知,才能解决其在工作中所遇到的问题和困难。他们不但要知道各项染料的合成概要和熟悉重要的和常用的染料的分子构造,而且更重要的,还是要了解染料分子的构造与染料性质的关系,否则按方配料依样画葫芦,是难于解决工作中所遇到的较为复杂的有关使用染料的问题,而且也不容易进行科学的、系统的有关印染化学的研究,和在印染工业上作出重要的改进的。

有关染料化学的各项重要参考资料,可以参阅本书后面的附录。

第二章 制造染料用的重要原料—— 芳香烃的来源概述^[1]

合成染料中间体和染料所需要的原料是相当多的,例如硝酸、硫酸、发烟硫酸、盐酸、元素氯、三氯化铝、氢氧化钠、碳酸钠,以及各种氧化剂和还原剂等,使用量都是非常之大,但是这些仅是一般的化工原料。在合成染料工业中最重要的原料,是构成染料分子骨架的有机化合物——芳香烃类,我们可以这样说,假如没有芳香烃类原料的供应,便不存在现在应用着的各种合成染料。

芳香烃类到目前为止,主要是从煤焦油中经蒸馏分离得到的,因此合成染料有“煤焦油染料”之称。但是近年来,由于有机化学工业的发展,从煤焦油中取得的芳香烃,已有不敷需要的趋势,因而从其他资源解决芳香烃的来源,已日见重要。从石油中的脂肪烃类经过环化及脱氢的处理取得芳香烃,是原料最丰富而最有前途的方法,而且目前已部分工业化了。但是直到现在为止,芳香烃的来源(尤其是合成染料用的)主要还是依靠煤焦油的蒸馏得到的。因此在本章内,主要系讨论从煤的干馏得到芳香烃的过程,而适当地介绍一些从脂肪烃合成芳香烃的一些情况。

第一节 煤的化学本质

煤为很古时候的树木,埋沉在地壳中间,长时期受着高压和相当高的温度所逐渐变成的。由于埋沉的岁月不同,受的压力和温度不同,所以煤分着很多的等级——泥煤、褐煤、烟煤、白煤等;但是树木中所含的各种主要元素碳、氢、氧、氮、硫等却或多或少地依然存在于各级煤的中间。我们如将木质^①或纤维素一类的物质,在高温和高压时处理,很可证明煤的植物来源。有人曾用麦秆一类物质与石灰混和后,在数百大气压下加热至 300°C,结果得到一种和煤很相似的东西。

在煤的里面既然除碳外,还存在着氢、氧、氮、硫等其他元素,那末这些元素是以怎样方式存在的呢?经过各种化学试验,这些元素是以化合物的方式存在的。也就是说,煤并不象一部分人的想象一样,好象大部分是碳元素,事实上煤是一个很复杂的有机化合物,或者是个包含很多种化合物的混合物,因为它可以进行各项化学反应。下面是一些化学反应的例子:

(1) 氢化 煤象其他不饱和化合物和含氧化合物一样,可以在适当催化剂的存在之下,于几百大气压力和 450°C 左右进行氢化,得到液体的烃类。在用烟煤或轻烟煤,或品质更低的煤氢化时,可将煤中所含的碳百分之七十转成液体。这便是人造液体燃料的方法之一。

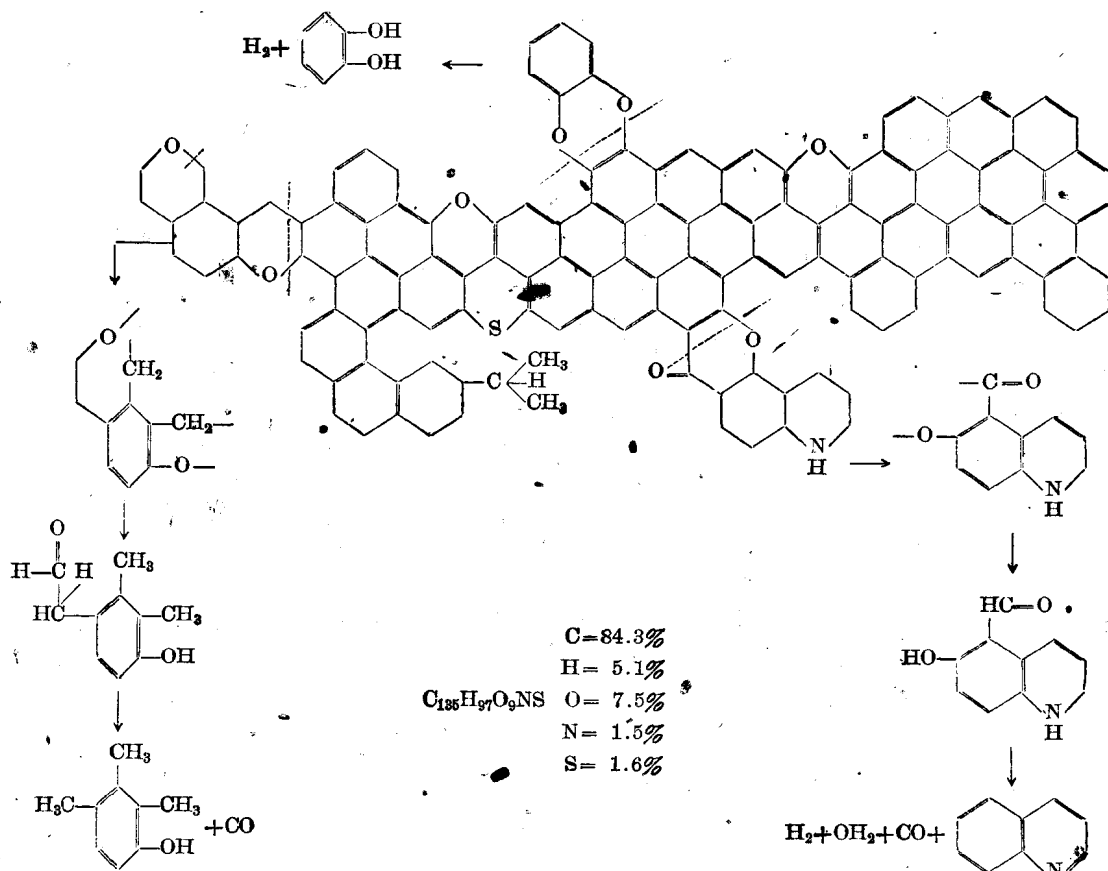
(2) 氧化 煤能与氧化合,而生成具有羧基的各种腐殖酸^②。此类腐殖酸能溶解于氢氧化钠的溶液中,加酸中和则生成红褐色有如氢氧化铁状的沉淀而析出。其平均分子量,约为

^① lignin ^② humic acid

300 左右。如以较强烈的氧化剂将煤处理，则可生成较简单的芳香族酸类，如苯六甲酸^①等。如氧化过强，则可生成极简单的酸类，如醋酸及草酸，以至二氧化碳。

(3) 溶媒的处理 煤的一部分或大部分，可溶于甚多的有机溶媒中。苯、石油、氯仿、吡啶、乙醚、苯酚和 1, 2, 3, 4-四氢萘^②等，俱可作为煤的溶剂之用，其中以吡啶和 1, 2, 3, 4-四氢萘的溶剂效力最佳。

(4) 卤化 煤经各种卤化剂，如氯、溴、碘等，在不同条件下处理所得结果，认为大部分的碳素在煤的各项化合物中系以饱和的复环体结构存在着的。



由于各种化学反应的证明，煤的成分，的确系由分子量很高而分子结构很复杂的环状化合物所组成。上面一个煤的分子式^[2]，不过是煤的分子结构的一个范型，事实上，煤的各种分子结构可能系立体形的(图中虚线表示在热解时的分解状况)。

第二节 煤焦油各分馏段的主要产物

由于煤的分子构造的过于复杂，故加热后，即行热解^③而生成各种产物。产物的种类和成分，视干馏的温度而定，大致在 500°C 以下的较低温度时，所得产物除氢外主要为饱和的脂肪属烃类。温度渐高，芳香族的化合物逐渐增加，至 800°C 左右时，高级的芳香族化合物如萘、蒽、

① mellitic acid, $C_6(COOH)_6$ ② tetralin ③ pyrolysis