

染

料化學及工藝學

(上 册)

大連工學院

1961

序 言

染料化学及工藝学是有机染料及中間体工学專業課程之一。本書根据天津大学、華东化工学院、大連工学院三校有关染料及中間体專業几年來的教改經驗，現用教材，并采用前高等教育部組織三校合編的“染料化学及工藝学”一書作参考，進行編輯而成，作为本專業的試用教科書。

本書体系以染料对纖維的实际应用和生產工藝、染料結構相結合的原則。力圖貫徹加強專業理論，在保證科学系統性的原則下，密切联繫生產的精神，培养学生掌握合成染料的化学反应及其生產工藝的基本知識，工藝改進以及總結實踐領導生產的染料化学理論。

全書共分十六章，第一章緒論，提出了染料工業的任务，在國民經濟中的地位；从染料發展歷史和世界生產情况，說明社会生產力水平決定了染料工業和這門学科的發展，社会主义制度的无比优越，我國染料工業發展的廣闊前途。其次，有机化合物物的理論問題，考慮到使学生便于掌握染料結構对顏色影响的基本概念，列为第二章。第三章染料分类及命名，則是从染料应用出發的观点先举出了应用分类，然后是化学分类，并提出了必須掌握和运用兩种分类的相互联系。从第四章到第十四章，考慮目前生產意义、主要应用对象、安排各类染料的章次，以偶氮染料为第四章。至于醌亞胺染料由于用作为硫化染料的中間体，所以列在硫化染料之前。大多数章節依其对纖維的应用來組織內容，但根据具体特点，如硫化染料依生產工藝、靛族，多环还原染料依結構类型等安排節次。活性染料对纖維結合方式具有它的特征，并用不同結構类型的染料作母体，所以列在各类染料之后，最后增添染料結構和堅牢性能列为第十六章，对改進染料性能，設計染料結構方面加强理論的分析。

各章內容根据三校教材進行选編，力求去旧增新，結合生產实际，反映新成就，加强專業理論。但時間短促，全書存在缺点很多，可能还有錯誤的地方，希望在采用过程中不断提出意見，以便改正。

本書选編工作由大連工学院有机染料及中間体教研室和天津大学中間体工学教研室共同完成。大連工学院有机染料及中間体專業本屆畢業班和部份四年級学生参加了一部份教材編寫工作和全部抄稿工作。

有機染料及中間體工學專業

教材選編工作組

1961. 5

目

錄

(上 册)

序 言

第一章 緒 論

第二章 有機化合物色的理論

光与色的基本概念..... (3)

§ 2—1. 光的性質..... (3)

§ 2—2. 光的選擇吸收..... (5)

有機化合物色的初期理論..... (9)

§ 2—3. 發色團和助色團理論..... (9)

§ 2—4. 配价不飽和理論..... (11)

§ 2—5. 醞構理論..... (12)

§ 2—6. 依滋馬依尔思基的色态理論..... (13)

有機化合物色的近代理論..... (14)

§ 2—7. 共軛鍵系統..... (14)

§ 2—8. 吸电子取代基和給电子取代基..... (18)

§ 2—9. 分子的离子化..... (20)

§ 2—10. 共軛系統中电子流动性的減弱..... (23)

§ 2—11. 分子的平面結構..... (26)

§ 2—12. 染料內絡合物..... (31)

§ 2—13. 二級色的理論..... (33)

§ 2—14. 分子間相互作用与色的关系..... (34)

§ 2—15. 外界因素对色的影响..... (37)

第三章 染料的分類與命名

§ 3—1. 染料的分類..... (40)

§ 3—2. 染料的命名..... (42)

第四章 偶 氮 染 料

总 論..... (44)

§ 4—1. 重氮化反应..... (46)

各种胺类的重氮化..... (47)

重氮化反应机理	(55)
重氮化合物的結構	(59)
§ 4—2. 偶合反应	(62)
概 述	(62)
影响偶合反应的各种因素	(65)
偶合反应机理	(72)
§ 4—3. 同浴法合成偶氮染料	(75)
§ 4—4. 其他合成偶氮染料的方法	(80)
§ 4—5. 偶氮染料的結構及其性質	(81)
酸性染料	(87)
§ 4—6. 酸性染料的颜色与結構	(87)
§ 4—7. 酸性染料的合成	(90)
§ 4—8. 酸性染料的性能与結構	(96)
絡合金屬染料	(100)
§ 4—9. 酸性媒染染料	(100)
§ 4—10. 酸性絡合金屬染料	(105)
§ 4—11. 中性染料	(108)
§ 4—12. 有机金屬絡合物的化学	(111)
直接染料	(113)
§ 4—13. 双偶氮染料和多偶氮染料	(114)
§ 4—14. 具有二胺类衍生物結構的染料	(120)
§ 4—15. 具有尿素結構的染料	(130)
§ 4—16. 具有三聚氰氨衍生物結構的染料	(134)
§ 4—17. 具有二苯乙烯衍生物結構的染料	(137)
冰染染料	(140)
§ 4—18. 冰染酚与冰染胺	(140)
§ 4—19. 重氮化合物的穩定形式	(146)
§ 4—20. 印花用不溶性偶氮染料	(148)
分散染料	(152)
§ 4—21. 概 述	(152)
§ 4—22. 分散染料的合成	(154)
§ 4—23. 分散染料的結構及性能	(157)
色淀与顏料	(160)
§ 4—24. 色 淀	(161)
§ 4—25. 顏 料	(162)

第五章 靛亞胺染料

藍酚、藍苯胺及藍胺	(167)
§ 5—1. 一般制法	(167)
§ 5—2. 藍苯胺、藍酚及藍胺的一般性質和用途	(168)
氧氮蒽染料	(169)
§ 5—3. 氧氮蒽染料	(169)
§ 5—4. 双氧氮蒽染料	(170)
§ 5—5. 脲酸染料	(171)
硫氮蒽染料	(174)
§ 5—6. 碱性亞甲基天藍	(174)
对氮蒽染料	(175)
§ 5—7. 藏花紅染料	(176)
§ 5—8. 对氮蒽藍 (引杜林)	(178)
§ 5—9. 对氮蒽黑 (尼格罗辛)	(181)
§ 5—10. 苯胺黑	(182)

第六章 硫化染料

§ 6—1. 硫化染料的制造方法	(184)
§ 6—2. 硫化染料的一般結構	(186)
§ 6—3. 烘焙法制造硫化染料	(189)
§ 6—4. 蒸煮法制造硫化染料	(191)
§ 6—5. 可溶性硫化染料	(204)
§ 6—6. 新型硫化染料	(205)
§ 6—7. 劳动保护及安全技術	(205)

第七章 羟基及氨基蒽醌染料

羟基蒽醌染料	(207)
§ 7—1. 茜素及其異構体	(207)
§ 7—2. 茜素衍生物	(212)
§ 7—3. 多羟基蒽醌染料	(214)
蒽醌分散染料	(217)
§ 7—4. 概 述	(217)
§ 7—5. 蒽醌环上取代基对顏色的影响	(220)
§ 7—6. 蒽醌分散染料的合成	(222)
§ 7—7. 蒽醌吡酮衍生物分散染料	(229)
蒽醌酸性染料	(231)
§ 7—8. 羟基、氨基蒽醌酸性染料	(231)
§ 7—9. 芳氨基酸性染料	(234)

第一章 緒 論

有机染料是有色的有机化合物，能使其他物質染成鮮明而堅牢的顏色。芳香族原料苯、萘、蒽、酚及其他簡單化合物經各種單元處理得到的中間體，再經進一步的化學反應及加工得到染料。有机染料大多应用于各種纖維的染色，如棉、毛、絲、麻、紙、皮革及人造纖維等；亦应用于橡膠制品、塑料、油脂、皂燭、鉛筆、墨水、照相材料、印刷等方面。根據不同纖維的結構和性質，以及其他工業的特殊要求，對染料結構、性能、產品形式、應用方法等的要求也不同。染料成品可以是纖維染色的各種可溶性染料、有不溶于水的顏料、色淀或油溶性染料等。這構成了染料工業多品種的特點，并與印染、塑料、油漆、造紙、電影、皮革等工業密切聯系，為滿足人民物質和文化生活的需要服務。這門學科就是研究合成染料的化學反應及其生產工藝過程，工藝的改進以及指導生產的染料化學理論；為不斷擴大、改進、和創造新的染料，強化生產，掌握自然規律，以滿足紡織及其他有關工業部門不斷發展的需要。

人們在很早以前就應用了染料（植物或動物的）。但是，有机染料化學及其生產工藝的生產和發展，還僅僅一百年的歷史。十九世紀中葉，產業革命提高了生產力，紡織工業的大規模生產，要求大量供應染料；隨冶金工業而發展起來的煤焦油副產，為染料工業提供了原料來源；有机化學理論的研究以及各種工業的相互促進，給合成染料的研究和生產以有利條件。所以，在合成苯胺之後十年（1855年），波蘭化學家納坦遜合成了第一個有机染料——品紅，但當時的波蘭是在沙俄統治壓迫下，這一發現並沒有得到重視；而同年，伯琴在英國合成了苯胺紫，由於英國產業革命時期提高了生產力，使合成有机染料實現了工業化。隨着生產的發展，染料新品種不斷出現，如应用于各種纖維的偶氮染料等。確定天然茜素和靛藍的結構，從而出現了天然染料的合成產品，但合成方法複雜，不可能立即生產；而方法簡單的硫化染料，能大量生產，供應棉布染色的需要。隨着生產水平的不斷提高，人們要求顏色鮮艷質量更好的染料，1901年出現了第一個蒽醌還原染料——還原標準藍，至今仍然屬於高級染料品種之一。二十世紀的年代里，染料生產的發展推動了理論的研究，人們不僅僅從木屑、硫黃得到硫化染料的方式去找新染料，也不是先確定天然有色物質的結構再去合成染料，而是從染料分子結構與顏色的關係去合成各種色譜的品種；從染料結構與纖維的關係去尋求適用的染料；企圖從染料分子結構和染色方法來改進染料性能和質量，創造新的類型和品種，於是出現

了如酞菁系以及染合成纖維所需要的染料等。1956年又出現了活性染料。即使如此，發展染料科學理論方面仍然是落后于生產要求的。可見，如何去掌握染料科學領域內的自然規律，特別是染料結構與光譜吸收問題；與纖維結合的關係問題；對光的穩定性及其他堅牢性能問題；是染料科學理論工作的重要任務。

在第二次世界大戰前後，由於資本主義國家對染料的革新和理論的發展，並不符合他們的壟斷利益，就阻礙了染料科學理論及生產技術的迅速發展。而與此同時，蘇聯及其他社會主義國家，則由於優越的社會制度和國民經濟的迅速發展，建立了有機染料工業。1956年蘇聯的染料生產已躍居世界首位，產量達 77,000 噸¹。同一年美國的產量為 68,900 噸，次於蘇聯，而 1957 年又下降 6%。

有機染料化學及其生產工藝百年來的歷史，說明了染料工業是隨着人民的需要而發展起來的，它決定於社會生產力發展的水平。世界染料生產的現狀，說明了資本主義制度的腐朽和末落，更體現了社會主義制度的優越性，和科學發展的無限前途。

我國在反動政權的統治下，帝國主義施行殘酷的壓榨和掠奪，每年大量輸入染料，成為帝國主義染料商品競爭的市場。若干小規模工廠，生產少量硫化染料，既得不到支持，又遭帝國主義的壓迫和打擊。中華人民共和國成立以來，在黨的正確領導下，已有計劃、有步驟地建立起自己的染料工業，還原染料等高級染料都已大量生產。1957 年已能供給需用總量的 80%。1958 年在黨的建設社會主義總路線的光輝照耀下研究並生產了活性染料，進一步開展研究，獲得了新的成就。這标志着我國染料工業上一個獨立創造的新階段，染料生產由主要依靠進口到自給並供給其他國家，從复制到創造。我國染料工業的發展，是社會主義建設高速度發展的具体體現。

綜合利用各項資源，回收和有效利用各種副產，是擴大原料來源的重要方面。使物尽其用，變無用為有用，變小用為大用，變一用為多用，變有害為有利，在染料工業中也正在使之實現。

我國染料工業的重要問題是增加新品種，提高質量，開辟原料來源，並進一步簡化工藝過程，降低成本，強化操作，提高勞動生產率。使我國的染料工業不僅在數量和質量上，同時在技術裝備上，染料科學理論上獲得迅速發展。這是我們在全國社會主義建設高速度發展中的光榮任務。我們堅信；黨的正確領導，社會主義的優越制度，人民群眾的積極力量，將不斷地創造出染料科學光輝的成就，來揭開染料科學和生產發展歷史新的一頁。

第二章 有機化合物色的理論

光与色的基本概念

物質的顏色与其分子結構有关，亦与照射在物質上的光綫性質有关。在不同的光綫照射下，物質所顯示的顏色也不相同。因此，要想正确地了解光与染料結構間的相互关系，必須熟悉光的物理性質，以及人的眼睛对于不同光綫的生理感觉。

§2-1. 光的性質

太陽光綫是各种不同波長的射綫所組成的；当通过棱鏡时，白光被分解成各种有色光綫（圖 2-1）：紅、橙、黃、綠、青、藍、紫等，并形成光譜。白光的分解，說明了每一种有色光綫，具有一定的屈折性質。

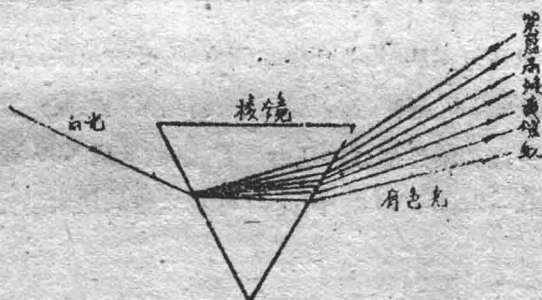


圖 2-1 白光經棱鏡后分成光譜

太陽光綫中，除了有色的光綫以外，还包括人的眼睛所看不見的一系列光綫。靠近紅色光綫的，称为紅外線，靠近紫色部分的光綫称为紫外綫。从感光板的作用，可以發現这些光綫的存在。

人們对于色的感觉，是由于光綫与物質的相互作用反映在人的視神經上的結果。人們感觉到的顏色，是由視神經的三种神經中心受到的刺激强度共同决定的。不同波長的單色光，对三种神經的刺激不同，即產生彩色的感觉。所謂白光亦就是各种不同能量的光子流（亦称光子束）它們所含能量的数值，用 E 代表，可用下式表示：

$$E = h\nu$$

式中：

ν ——每秒鐘光的頻率，秒⁻¹；

h ——普郎克常數， $h=6.62 \times 10^{-27}$ 尔格·秒。

人的眼睛所能感受的光子，其能量範圍是很狹小的，一般从 2.5×10^{-12} 尔格到 5×10^{-12} 尔格。应用光的基本定律，表示如下：

$$C = \lambda \nu$$

式中 C 代表光的速度 $C = 3 \times 10^{10}$ 厘米·秒⁻¹ $= 3 \times 10^7$ 毫微米·秒⁻¹， λ 代表單色光的波長，所以，單色光的波長 λ ，是和每秒鐘的振動頻率 ν 有关的。由此可以确定，人的眼睛所能感受的光子能量範圍，是从 2.5×10^{-12} 尔格到 5×10^{-12} 尔格，相当于这样能量範圍的光綫頻率，是从 4×10^{14} 秒⁻¹ 到 7.5×10^{14} 秒⁻¹。也就是人的眼睛所能感受到的可見光譜，其波長範圍在 400 到 760 毫微米的限度之內。

可見光的波長和振動頻率

表 2—1.

波長(毫微米)	300	400	500	600	700	800
振動頻率(秒 ⁻¹)	1.0×10^{15}	7.5×10^{14}	6.0×10^{14}	5.0×10^{14}	4.0×10^{14}	3.7×10^{14}

可見光譜部分，既然是包括从 400 毫微米到 760 毫微米波長的光綫；而紅外光譜部分是由 760 毫微米到 60000 毫微米，从紅外線轉到无綫电波，波長用厘米以至千米來表示。可見光波的另一端，紫外部分，是由 100 毫微米到 400 毫微米的範圍，其次是欖琴綫以至 γ 綫（圖2—2，2—3）；因此，可見光譜只是太陽光綫中極其狹窄的一部分。



圖 2—2 光譜色的位置

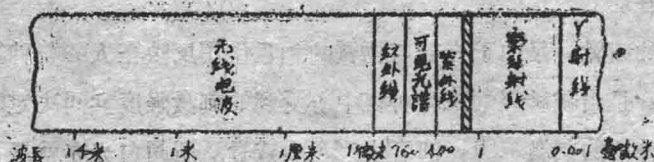


圖 2—3 光的波長分配

但是，在自然界中，我們所感覺到的色，并不是光譜的色，而是光譜色的补色。

§2—2. 光的選擇吸收

如果光綫全部都通过透明的物体，則該物体是无色，如果光綫全部被物体所反射，我們就有白色的感觉。倘所有照射在物体上的光綫都被吸收，物体就是黑色。但当光綫的吸收是成比例地被減弱，我們所感到的是灰色。只有当可見光譜的某些光綫，有選擇地被物体吸收一部分，同时反射其他部分时，这种物体在我們的眼睛看來才是有色的。因此，物体的顏色就是它在連續照射的白光中，一定範圍內選擇吸收的結果。

在可見光譜中，除去被物体選擇吸收的部分外，其余的光綫，綜合起來，就是人們視覺所感到的物体的顏色，即該物体吸收部分光譜的補色。光譜色及其補色共同的作用，產生白色的感觉。例如，物体吸收的光綫波長，是 500 到 560 毫微米时（綠色光譜部分），就使人們產生紫紅色的感觉，这是因为所有可見光譜除去吸收的光綫之外，剩余部分綜合起來（波長在 400 到 500 毫微米和 560 到 760 毫微米），就給人們以紫紅色的感觉。这时，紫紅色就是綠色光譜色的補色。当然，紫紅色是一种混合色，它是黃、紫、藍等光譜色共同作用所引起的感觉。

倘使物体的吸收在光譜的紫外部分，它是无色的；如果吸收範圍移动到藍色光譜範圍內，物体呈黃色；当吸收在紅色光譜的位置，物体即呈藍綠色。光譜色和補色的关系如表 2—2。

白色光綫的光子流中，被物体部分地選擇吸收，是物体顯色的原因。由此，我們可以認為，染料是賦予其他物体在可見光譜的波長範圍內，具有選擇吸收性能的有机化合物。

光譜色和補色

表 2—2

波長範圍, 毫微米	光 譜 色	補 色	波長範圍, 毫微米	光 譜 色	補 色
760—647	紅	藍綠	492—465	青	橙
647—585	橙	青	455—424	藍	黃
585—565	黃	藍	424—400	紫	黃綠
565—492	綠	紫紅			

当光綫通过物体时，可以是完全被吸收，或者是被減弱至一定的强度。吸收的程度与吸收層的厚度有关；对于染料來說，大部分是在溶液中被应用的，因此也就和溶液層的厚度有关。單色光通过染料稀溶液液層时，光的吸收和溶液濃度成正比。根据拉貝尔吸收定律，这个关系可以用下式表示：

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon c d$$

式中: I_0 ——在一秒鐘內單色光通過單位橫斷面積 1 厘米²時, 照射到物體上的總量;

I ——未被物體吸收的量;

ϵ ——分子吸收係數;

d ——液層厚度, 厘米;

c ——溶液濃度。

用分光光度計可以測定 I_0/I 的數值, 由上式, 可以求算每一種被染料所吸收波長的吸收係數。試以各種不同的單色光, 分別通過染料溶液, 即可得到該染料的吸收曲線。橫坐標表示波長 λ , 縱坐標是吸收係數 ϵ , 通過每一個波長 λ , 可以繪成該染料的吸收曲線。吸收情況隨波長 λ 的改變而改變。吸收曲線有其最大數值, 這個染料吸收係數最大數值的相應波長, 稱為該染料的最髙吸收, 用 $\lambda_{\text{最高}}$ 來代表。同時 $\lambda_{\text{最高}}$ 經常用來表示染料的基本顏色。例如某種染料的 $\lambda_{\text{最高}}$ 是 570 毫微米, 即呈藍色; 如果 $\lambda_{\text{最高}}$ 是小于 400 毫微米或者大于 750 毫微米時, 都是無色的化合物。

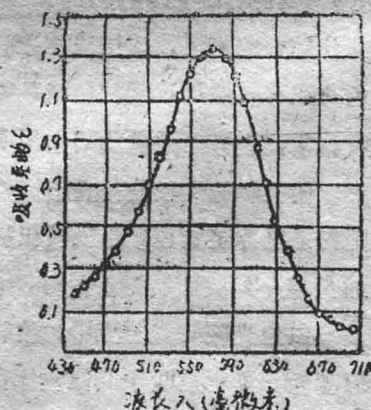


圖 2—4 是一種藍色酸性偶氮染料的吸收曲線。 $\lambda_{\text{最高}}=570$ 毫微米。

圖 2—4 吸收曲線

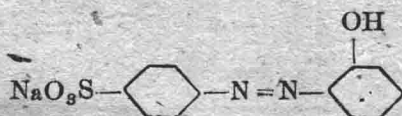
由吸收曲線上最高吸收的波長, 可以比較染料及有機化合物顏色的深度。例如下面的幾種染料:

染料名稱

結構式

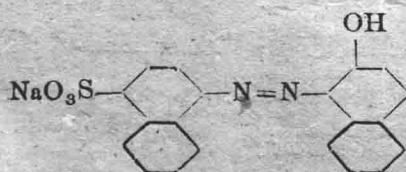
最高吸收,
毫微米

酸性橙

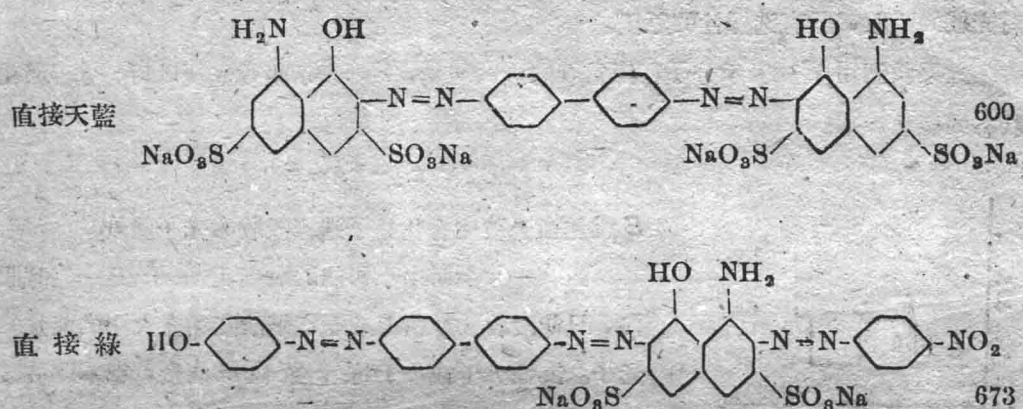


484

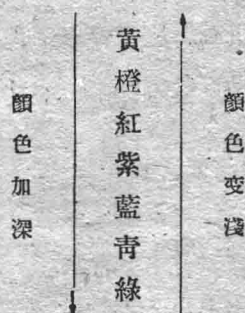
酸性紅



504



最高吸收的波長增大或減小，染料的顏色就改變，按照染料吸收曲線的最高吸收向右或向左轉移的程度，即向波長較長或較短的方向移動的程度，它的顏色改變次序如下：



這種由黃色改變成橙色、紅色等顏色的改變方向，稱為色的加深；而引起顏色加深的作用，稱為深色效應。色的改變，向相反的方向移動時，稱為色的變淺；而引起顏色變淺的作用，則稱為淺色效應。

除了最高吸收波長的不同，而顏色有深淺以外，還應當考慮到色的強度。顏色基本相同的染料，雖然溶液濃度相同，但由於結構的不同，它們的強度，也表現出相當的差異。這將在 §2—7 和 §2—8 中加以討論。

染料分子對光線的選擇吸收，進一步可以用分子所吸收的光子能量，和分子內能變化的關係來解說。我們知道，有機化合物的分子都具有一定量的內能，當它從光子流中吸收一定量的光子以後，也就是當它被供給了一定的能量時，這種化合物分子，可以從一個能階轉到另一個能階。這種內能的改變，是突躍式的，也就是說，一種化合物的分子，只能從光子流中吸收具有一定能量的光子，這個能量，恰恰相當於該分子兩個能階之差。至於具有其他能量的光子，都不能與這一種化合物分子相互作用，這就是分子

对光綫的吸收，具有选择性的原因。

如果我们用 E_0 表示分子在正常状态下的能量， E_1 表示吸收光綫以后，处于激化状态的能量，则：

$$E_1 - E_0 = E$$

E 就相当于被化合物分子选择吸收的光子能量。

圖 2—5 說明由于內能的改变，分子在一定時間內，只能吸收和放出与分子能階改变相应大小的能量的光子。其他大于或小于这个数值的能量，都不能被吸收。

前面已經提到过 (§ 2—1)，光子的能量可用下式表示：

$$E = h\nu$$

而頻率 ν 相当于 $\frac{c}{\lambda}$ ，則 $E = \frac{hc}{\lambda}$ ，从一克分子計算，即光綫选择吸收的波長，与一克分子物質由常态变成激化状态所需能量的关系，可用下式表示：

$$E = \frac{hcN}{\lambda} \quad \text{或} \quad \lambda = \frac{hcN}{E}$$

式中 $N = 6.02 \times 10^{23}$ ，阿伏加德罗常数；

$c = 3 \times 10^{17}$ 毫微米·秒⁻¹；

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

将尔格换算成千卡 (1 千卡 = 2.4×10^{10} 尔格)，那么

$$E = \frac{hcN}{\lambda} = \frac{28000}{\lambda} \text{ 千卡/克分子}$$

于是对于可見光譜部分的范围 (400—760 毫微米)，它們的激化能，最高將相当于：

$$E = \frac{hcN}{\lambda} = \frac{28000}{400} = 70 \text{ 千卡/克分子}$$

和最低为：

$$E = \frac{hcN}{\lambda} = \frac{28000}{760} = 37 \text{ 千卡/克分子}$$

因此，只有在 37—70 千卡/克分子能量范围内產生激化状态的分子，才具有在可見光譜中选择吸收的能力。倘使激化能超过 70 千卡/克分子，例如苯、萘及某些其他有机化合物，它們的最高吸收位置就在紫外部分；倘使激化能小于 37 千卡/克分子，那么λ最高在紅外部分；这两种情况的物質，都是无色的。但是作为一个染料，它的激化能，就必须是在这个范围以内的有机化合物。

有机化合物色的初期理論

§2—3. 發色團和助色團理論

化合物分子中各原子間存在着相互关系和相互影响，化学結構对于化合物性質之間存在着联系。

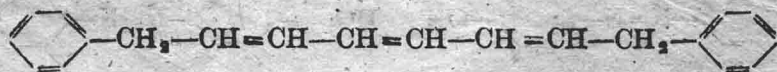
在染料領域中，將結構与顏色相互联系起來的工作，首先是由格來勃和利伯曼兩氏所提出（1868年）。他們指出：一切有色的有机化合物，是因为含有不飽和鍵的元素。这种假設，以后被維特所确定（1876年）。他認為：有机化合物的顏色，是与有色物質分子中一定的原子团有关。这种原子团，他称为發色团。如乙炔基—CH=CH—、羰基—C=O、亞硝基—N=O、硝基—N $\begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ 、偶氮基—N=N—及其他的基。分子中含有發色团的物質，維特称之为發色体。

只含有一个發色团，不能使物質呈現較深的顏色，而色的加深，維特提出了一系列有关的一般規律性：

1. 增加共軛双鍵，使顏色加深，如：

二苯乙烯	$C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$	无 色	$\lambda_{最高}=315$ 毫微米
二苯丁二烯	$C_6H_5-(CH=CH)_2-C_6H_5$	无 色	$\lambda_{最高}=360$ 毫微米
二苯己三烯	$C_6H_5-(CH=CH)_3-C_6H_5$	淺黃色	—
二苯辛四烯	$C_6H_5-(CH=CH)_4-C_6H_5$	金黃色	—
二苯癸五烯	$C_6H_5-(CH=CH)_5-C_6H_5$	橙黃色	—

倘环与直鏈之間的共軛系統中斷时，則为无色体。如：



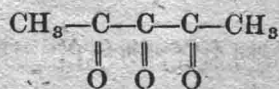
为无色化合物。

2. 羰基的增加使顏色加深，尤其当羰基彼此直接結合时，更为顯著。如：

丙 酮	$CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_3$	无 色
丁 二 酮	$CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_3$	淺黃色

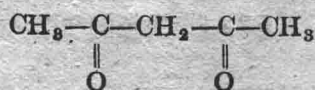
(10)

戊 三 酮



橙紅色

乙酰基丙酮



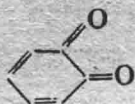
无 色

对 苯 醌



淺黃色

鄰 苯 醌



紅 色

3. 从簡單的苯环改变为稠环时，顏色加深：

苯



无色 $\lambda_{\text{最高}} = 265$ 毫微米

萘



无色 276 毫微米

蒽



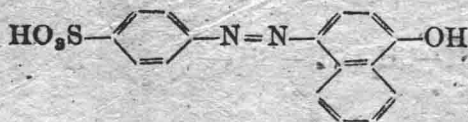
无色 370 毫微米

并四苯

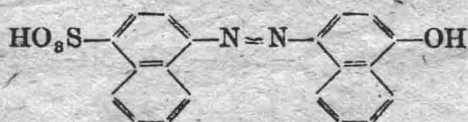


橙色 460 毫微米

在偶氮染料分子中，以萘环代替苯环，顏色就加深：

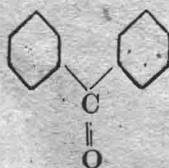


橙色

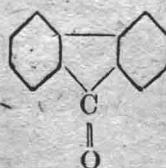


紅色

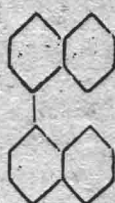
新环的形成，也有同样的影响。如：



二苯酮 (無色)



芴酮 (橙色)

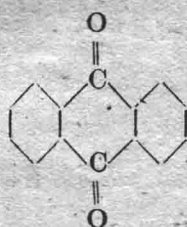


1,1'-联苯 (無色)

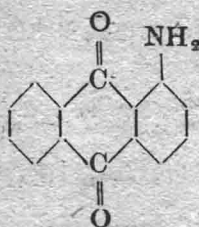


蒽 (黃色)

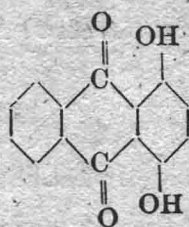
除上述这些規律以外，維持又曾提出：發色体的顏色，并不是很深的，强度也不很大；但是当引入另外一些基以后，使發色体的顏色加深，强度增加，并且適合于作为染料。这些基，維持称之为助色团。主要的助色团有： $-\text{NH}_2$ ， $-\text{OH}$ 和它們的取代基等。例如：



蒽醌 (淺黃色)

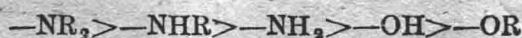


1-氨基蒽醌 (紅色)



1,4-二羟基蒽醌 (紅色)

助色团对于發色体影响的程度，可以排成下列的次序：



此外，磺酸基和羧基，是特殊的助色团。按这些基团对于發色团和助色团的位置，可以使顏色稍有改变，但是主要的作用，是使染料具有酸性及水溶性。

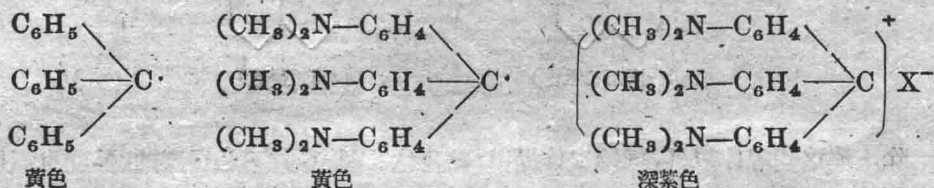
維持的發色团和助色团的理論，在染料化学的發展中，起了很大的作用。它建立了染料按發色团分类的基礎，使大量实际材料得到系統化；并指出了有机化合物顏色与分子結構关系的一般規律性。但是，維持的理論，也还有一些例外，并且沒有揭露有机化合物色与分子結構間相互联系的內在原因。

§ 2—4. 配價不飽和理論

配價不飽和的理論，是迪尔代和威秦格二氏在以前一些学者研究的基礎上所提出的。他們認為，有机化合物的顏色，是由于配價不飽和原子的存在，以配價不飽和的單原子作發色团，区别于維持的發色团。

如果从配價不飽和原子轉变成离子状态，就会引起对光綫吸收情况的改变。而在离子状态时，对光的吸收最强。因此認為，深色物質必須是离子或者是一种內鹽。

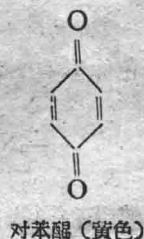
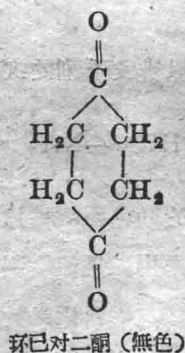
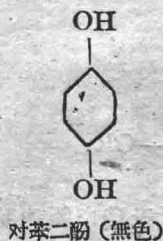
配价不飽和原子轉變成离子状态时，加深顏色的現象，可以在三芳甲烷类染料中色的改变情况來說明。三苯甲基是黃色的，引入助色团二甲氨基时，只有加深色的影响，但与轉變成离子相比較，就顯得作用很小。而离子状态的鹽，是深紫色。



配价不飽和原子理論，和古典的發色团和助色团理論，在原則上並沒有区别。有机化合物發色的原因，都与分子中發色团或發色原子有关。从配价不飽和原子的理論，可以看出，这是直接說明并發展了古典的發色团和助色团理論。

§2—5. 醌 構 理 論

阿爾斯脫朗和尼茲基曾提出 (1888)，有机化合物的顏色是与芳香核的醌型結構相联系的染料的顏色，是由于它們分子中醌構的存在。例如：



等三种化合物中，只有对苯醌是有色的。

色的醌構理論，在解釋芳甲烷染料及醌亞胺染料顏色的时候，特別獲得广泛的应用。例如孔雀綠 (I)，由于分子内醌構的存在，所以呈現綠色；而它的隱色体 (II)，并不具有醌構，所以无色。

