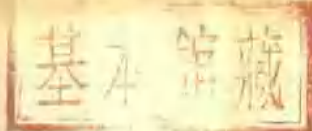


141799



染料氮偶

苏联專家 С. Ф. 菲利浦切夫講稿

(內部資料)



化学工業出版社

偶 氮 染 料

苏联專家 С. Ф. 菲利浦切夫講稿

(內 部 資 料)

化 学 工 業 出 版 社

偶 氮 染 料

苏联專家 С. Ф. 菲利浦切夫講稿

(內 部 資 料)

化 学 工 業 出 版 社

這份資料是蘇聯專家 С. Ф. 菲利浦切夫同志在華工作期間，為培養和訓練我國染料工程技術人員，於 1951 年在前東北工業部化學工業管理局所舉辦的染料專業訓練班上的講稿。

本講稿共分二十九講，從偶氮染料生產發展的历史、發展的前途到理論的研討、各類品種的染色性質、製造工藝及有關的分析方法均有闡述。並列舉了蘇聯和其他染料工業發達的國家的有關資料，作者結合自己的工作經驗和理論素養，作了系統而詳盡的說明，其中對於重氮化反應、偶合反應等理論的研討，尤為詳盡清晰。

這份資料可作為染料化學工業各部門中的科學研究工作、化學家、工程技術人員的基本參考資料，也可供染料化學專業的教師和學生參考之用。

這份資料由沈陽化工研究院王書金、王興賢、王傳信、王晴華、吳樹民、鄭誠怡、陸景耕、馮建定、許寶昌、許維鈞、邱紀雄、徐肇翔、盛景祥、楊躍華、賈延庚、鄭光倩、黃毓祥、稽訓頌、洪傳怡、蘇鵬飛、孫永嘉、何乃斌、王震、黃鳴岐、刘文珍、任繼武、承紀元、劉承俊、李國倫、方如馨等合譯，高樸、李厚康等校閱。

偶 氮 染 料

蘇聯專家 С. Ф. 菲利浦切夫 講稿

化學工業出版社(北京安定門外和平北路)出版

北京市書刊出版業營業許可証出字第 092 號

北京市印刷一廠印刷

開本：850×1168 $\frac{1}{2}$

1957年12月第1版

印張：17 $\frac{1}{2}$ 插頁：2

1957年12月第1次印刷

字數：445 千字

印數：1—800

定價：4.60 元

書號：15053.0145

目 录

第一講 偶氮染料生产的現狀及品种。偶氮染料生产發展的历史簡述。發展的前途	12
一、偶氮染料生产的現狀及品种	12
二、偶氮染料生产發展的历史簡述	12
三、偶氮染料發展的前途	33
第二講 現代偶氮染料車間的佈置与偶氮染料的生产組織。偶氮染料車間生产中所用的設備	36
一、概述	36
二、染料的干燥	38
三、染料的研磨	40
四、染料的混和	42
第三講 重氮化反应。重氮化反应速度。研究重氮化反应所应用的方法	43
一、重氮化反应、反应速度和反应机理	43
二、重氮化反应速度的研究方法	53
第四講 氨基化合物重氮化的方法	54
一、概述	54
二、無机酸在重氮化反应中的作用	56
三、重氮化剂	57
四、各种重氮化方法	58
(一)强鹼性胺类的重氮化	59
(二)难溶于水的氨基二苯胺衍生物鹽类及苯系氨基偶氮化合物的重氮化	64
(三)硝基胺及多氯胺的衍生物的重氮化	67
(四)弱鹼性胺类的重氮化	69
(五)蒽醌的氨基衍生物的重氮化	72
(六)芳香胺类的磺酸及羧酸的重氮化	76
(七)易于氧化的氨基苯酚与氨基萘酚的重氮化	77
第五講 重氮化合物的性質(第一部分)	81

一、概述	81
(一)重氮鹽体	82
(二)重氮体	83
(三)亞硝酸胺体	84
二、羟基取代重氮基	85
三、經氧基取代重氮基	98
四、氮取代重氮基	101
第六講 重氮化合物的性質(第二部分)	105
一、鹵素、硝基、氨基等之取代重氮基	105
(一)鹵素取代重氮基	105
(二)硝基取代重氮基	109
(三)氨基取代重氮基	111
二、用金屬取代重氮基	113
三、在保留重氮成分不被破坏的条件下所进行的重氮化合物 的反应	115
第七講 光对重氮化合物的作用和感光紙的制取	122
一、光对重氮化合物的作用	122
二、感光重氮紙的制取	129
(一)塗以一層重氮化合物的紙	131
(二)塗以重氮化合物及偶氮成分的混合物的紙	132
第八講 偶合反应的研究。介質的 pH 值对偶合反应速 度的影响。偶合反应的机理	133
一、重氮成分	134
(一)重氮鹽体轉变为重氮体	135
(二)亞硝酸胺类轉变为重氮化合物	138
二、偶氮成分	140
三、重氮化合物与氨基苯酚及其磺酸的偶合	147
四、偶合介質	150
(一)介質 pH 值的意义	152
(二)介質 pH 值对于各种同分异构偶氮染料生成的影响	155
(三)介質 pH 值对于各种副产物生成的影响	156
第九講 取代基对于偶合反应过程的影响	158
一、重氮基进入偶氮成分分子中的規律性	158

二、与苯系胺类的偶合	158
三、与酚类的偶合	163
四、与二苯胺及其衍生物的偶合	165
五、与萘胺及其衍生物的偶合	165
六、与萘酚及其衍生物的偶合	168
七、与氨基萘酚类的偶合	173
八、某些特殊的偶合情况	178
(一)氨基萘酚磺酸的重氮化合物内部分子间的偶合	178
(二)与氨基萘酚磺酸衍生物的偶合	178
(三)与脂肪族不饱和化合物的偶合	180
(四)与甲基苯基吡唑啉酮衍生物的偶合	180
(五)与不饱和烃类的偶合	181
第十講 偶氮染料的結構及其化学性質	183
一、羟基偶氮染料腺体結構存在的实验基础	186
二、証明对羟基偶氮染料及对氨基偶氮染料中有偶氮結構存 在的反应	195
三、偶氮染料的互变异性	198
四、偶氮基的特性	203
(一)各种基被芳香重氮基所取代	203
(二)芳香偶氮基被各种亲电子基所取代	205
(三)偶氮基的基本性質	210
五、偶氮染料与还原剂的关系	212
六、偶氮染料与氧化剂的关系	214
七、偶氮染料与鹽的关系	220
八、偶氮染料对于碱的关系	225
九、偶氮染料与水共热的关系	229
第十一講 偶氮染料的化学結構与顏色	230
一、概述	230
二、断裂的共轭系統	236
三、無断裂共轭系統的染料 B-K A	238
四、共轭系統对偶氮染料的影响	239
五、極化基对偶氮染料顏色的影响	242
六、偶氮染料極化基的位次对顏色的影响	244

七、具有断裂共轭系统的染料·····	246
第十二講 偶氮染料的染色性質 ·····	238
一、概述·····	238
二、直接偶氮染料·····	250
三、酸性偶氮染料·····	256
四、酸性媒染偶氮染料·····	260
五、顏色的堅牢度·····	263
(一)偶氮染料的耐光性·····	264
(二)顏色對於水處理的堅牢度·····	270
第十三講 不溶性偶氮染料(第一部分) ·····	272
一、(偶氮)苯胺色酚類的制法及其性質·····	272
(一)(偶氮)苯胺色酚類概述·····	274
(二)氨基化合物的乙酰化·····	277
(三)由2,3-羥基萘羧酸所衍生的(偶氮)苯胺色酚類·····	280
(四)(偶氮)苯胺色酚的制法·····	281
(五)从酮羧酸的芳香胺類化合物所衍生的(偶氮)苯胺色酚類·····	283
(六)由吡啶及苯吡啶所衍生的(偶氮)苯胺色酚類·····	288
(七)由羥基二芳香酮所衍生的(偶氮)苯胺色酚類·····	291
(八)由2-四氫代萘酚-3羧酸所衍生的(偶氮)苯胺色酚類·····	291
(九)蒽的2,3-羥基羧酸所衍生的(偶氮)苯胺色酚類·····	292
(十)3-羥基氧化次取苯基的鄰位羧酸所衍生的(偶氮)苯胺色酚類·····	294
(十一)噻啶及吡啶并噻啶所衍生的(偶氮)苯胺色酚類·····	296
第十四講 不溶性偶氮染料(第二部分) ·····	297
二、穩定重氮化合物·····	297
(一)概述·····	297
(二)穩定重氮鹽的制取·····	298
(1)穩定重氮硫酸鹽和鹽酸鹽·····	299
(2)穩定重氮絡鹽·····	300
(3)芳香族磺酸重氮鹽·····	302
第十四講附錄 ·····	304
第十五講 亞硝胺(反重氮鹽)和重氮色酚(拉拔達快色素染料)的	

制造和性質, 重氮磷酸鹽和拉拔达佐尔的制造和性質	315
一、亞硝酸胺和重氮色酚(拉拔达快色素染料)的制造	315
(一)亞硝酸胺的制造	316
(二)亞硝酸胺的性質	317
(三)重氮色酚(拉拔达快色素染料)的制造	317
(四)理論叙述	318
二、亞硝酸胺和重氮色酚(拉拔达快色素染料)的应用	320
三、重氮磷酸鹽和拉拔达佐尔的制造	321
(一)重氮磷酸鹽的制造和性質	324
(1)重氮磷酸鹽的制造	324
(2)重氮磷酸鹽的性質	327
(二)拉拔达佐尔的制造	328
附: 光显-拉拔达染料	329
第十六講 重氮氨基化合物(三氮烯类)和重氮胺酚类(拉拔多金坚牢染料)	331
一、概述	331
二、重氮胺酚类的組成	332
三、重氮氨基化合物(三氮烯类)的制取	333
四、重氮氨基化合物(三氮烯类)的性質	335
五、可被重氮化的胺类	336
第十七講 印花用的各种重氮和偶氮产物——在織物上的不溶性偶氮染料	340
一、概述	340
二、芳香 <i>N</i> -硝基胺类(或其異構物芳香硝基羰基胺)(偶氮)苯胺色酚类和亞硝酸鹽的混合物汽巴金、提諾金及英經托金	342
(一) <i>N</i> -硝基胺鹽	343
(二) <i>N</i> -硝基芳香胺类	343
(三) <i>N</i> -硝基芳香羰基胺类	344
三、勻細粒狀的胺类同(偶氮)苯胺酚类亞硝酸鹽和碱的混合物	345
四、雪佛氏色基同(偶氮)苯胺色酚类与亞硝酸鹽的混合物	346
五、含有氨基的(偶氮)苯胺色酚类和亞硝酸鹽及苛性鈉的混合物(自行偶合的偶合染料)	347

六、可溶性偶氮染料(宜和果食染料)	348
第十八講 不溶性偶氮染料——顏料与色淀	353
一、概述	353
二、顏料	356
(一)黃色顏料	357
(二)橙黃色顏料	360
(三)紅色顏料	361
(四)其他顏色的顏料	365
三、用于染醋酸纖維人造絲的顏料	367
第十九講 直接染料(第一部分)	369
一、联苯胺系的直接染料	369
二、制造联苯胺类染料的原料中間体	377
(一)联苯胺鹽酸鹽	378
(二)联苯胺鹼	378
(三)联苯胺硫酸鹽	378
(四)联甲苯胺	379
(五)联大茴香胺	379
(六)3,3'-二氯联苯胺	379
三、联苯胺、联甲苯胺和其他联苯胺衍生物的重氮化方法	379
四、双重氮化合物的性質	381
(一)联苯胺类分子中的两个重氮基的不同活性	381
(二)重氮鹽在酸性溶液中的稳定性	383
(三)联苯胺、联甲苯胺及联大茴香胺的重氮鹽的水解	384
(四)双重氮化合物的轉变为亞硝胺	385
五、双重氮联苯与 H-酸在無机酸介質中的偶合	386
六、双重氮联苯与水楊酸在碱性介質中的偶合	388
(一)联苯胺的重氮化	388
(二)与水楊酸的偶合	388
七、剛果紅的制备	389
八、直接紫H的制备	391
九、直接黑3的制备	392
十、直接棕XXX的制备	394
(一)重氮化的苯胺磺酸与間苯二胺偶合	394

(二) 双重氮联苯与水杨酸的偶合	395
(三) 第三次偶合	395
十一、联苯胺类及偶氮染料及三偶氮染料的顏色	396
十二、联苯胺类染料的顏色性質	397
十三、联苯胺类偶氮染料的化学性質	398
第二十講 直接性染料(第二部分)——二次耐晒多偶氮染料	399
一、概述	399
二、二次叁偶氮染料及双偶氮染料的結構和顏色	406
三、二次叁偶氮染料的制造工艺	410
(一) 对氨基偶氮染料的制造	411
(1) 重氮化合物与氨基化合物的偶合	411
(2) 介質的影响	413
(二) 对氨基偶氮染料的重氮化	414
(1) 直接重氮化法	414
(2) 氨基偶氮染料的不用鹽析染料的間接重氮化法	416
(3) 用食鹽析出染料的間接重氮化法	417
(4) 重氮化反应可發生的副反应	418
(三) 中間重氮化合物的過濾	422
(四) 与第二个氨基化合物的偶合(双偶氮染料的制造)	422
(五) 氨基双偶氮染料的重氮化	423
(六) 第三次偶合	424
(七) 叁偶氮染料的补充处理	426
(1) 乙酰氨基多偶氮染料的碱解	427
(2) 硝基多偶氮染料的还原	428
(八) 二次多偶氮染料的生产控制	429
(九) 二次多偶氮染料的应用	430
第二十一講 偶氮染料的銅絡合物和对称苯乙烯类偶氮染料	431
一、偶氮染料的銅絡合物	431
(一) 概述	431
(二) 直接性偶氮染料的銅絡合物的制备	436
二、对称苯乙烯类偶氮染料	439
(一) 概述	439
(二) 直接冻黄 R	442

(三)直接耐晒橙黃 72K	445
附: 对称苯乙烯染料	446
第二十二講 有不連續共軛系統的多偶氮染料(用光氣制得偶氮染料, 三聚氰胺偶氮染料及在分子內含有硝基苯酰衍生物的染料)	447
一、概述	447
二、用光氣所制得的染料	450
三、在分子內含有噻唑、咪唑、三氮唑、三氮烯及碳酸亞胺, 2,6,7-氨基蒽醌磺酸衍生物的偶氮染料的制造	460
四、三聚氰胺偶氮染料	470
第二十三講 酸性單偶氮染料和雙偶氮染料	474
一、概述	474
二、各種顏色的酸性染料	477
(一)黃色酸性偶氮染料	477
(二)橙色酸性偶氮染料	481
(三)紅色酸性偶氮染料	484
(四)紫色酸性偶氮染料	487
(五)藍色酸性偶氮染料	488
(六)黑色酸性偶氮染料	489
(七)綠色酸性偶氮染料	491
(八)棕色酸性偶氮染料	492
第二十四講 含金屬(絡合物)的酸性偶氮染料	494
一、概述	494
二、酸性含金屬染料的制造	495
(一)托拉丁堅牢藍 TTH 的制造	496
(二)拍拉丁堅牢綠 BNH 的制造	497
第二十五講 媒染染料	498
一、概述	498
二、各種顏色的酸性媒染染料	504
(一)黃色染料	504
(二)橙色染料	505
(三)紅色染料	506
(四)紫色染料	507

(五)蓝色染料·····	507
(六)綠色染料·····	509
(七)黑色染料·····	510
(八)棕色染料·····	511
第二十六講 制造偶氮染料的中間体和半成品的分析法 ·····	513
一、概述·····	513
二、用亞硝酸鈉溶液滴定以測定氨基化合物·····	515
三、用与重氮化合物偶合的方法測定苯酚、氨基苯酚和苯胺·····	517
四、重氮化合物的分析方法·····	519
(一)重氮化合物用分解方法分析·····	520
(二)重氮化合物的偶合分析法·····	524
(三)重氮化合物用还原剂的溶液来測定·····	525
附录(一)·····	526
附录(二)·····	527
第二十七講 偶氮染料的定量分析法 ·····	530
一、用还原法分析偶氮染料·····	531
(一)用氯化亞錫还原偶氮染料·····	531
(二)用三氯化鉄还原偶氮染料·····	533
(三)用保險粉还原偶氮染料·····	534
二、用染色法分析偶氮染料·····	535
三、用比色法分析偶氮染料·····	537
四、顏料及色淀的分析·····	538
第二十八講 偶氮染料的定性分析 ·····	541
一、溶解于水的偶氮染料的分析·····	541
二、不溶解于水的偶氮染料的分析·····	547
第二十九講 直接黑 B 和 K 的制造 ·····	549
一、簡單历史·····	549
二、染料制造方法·····	550

第一講

偶氮染料生产的現狀及品种。偶氮染料

生产發展的历史簡述。發展的前途

一、偶氮染料生产的現狀及品种

在人造有机染料中，以品种数目而論，偶氮染料是最多的一种。偶氮染料的应用范围是非常广闊的，它們被广泛地应用于紡織業中，供棉織品、毛織品、絲織品以及其他織品的染色；偶氮染料也应用于油漆塗料工業中，供制造各种油漆与色淀；又用于塑料、橡膠、印刷、皮革、食品以及許多其他工業部門的生产中。沒有任何其他一类染料像偶氮染料一样，在应用方法方面具有如此寬广的范围。所有的染色法，除还原染色法（變染法）外，都能适用于偶氮染料。偶氮染料中，包括許多酸性的、媒染性的、直接性的、可重氮化的、鹼性的与不溶性的偶氮染料。

二、偶氮染料生产發展的历史簡述

格里斯 (Griess, Грисс) 于 1858 年發現了芳香族氨基化合物的重氮化方法，不久以后又發現了重氮化合物与各种不同的酚类 [(偶氮)苯胺色酚类] 及胺类相偶合的方法，于是偶氮染料的制备才有了可能。偶氮染料的大量生产，是从馬尔韶斯 (Martius, Марциус) 利用亞硝酸鹽来代替在工業上使用不方便的游离亞硝酸气体 N_2O_3 以后才开始的。

制备各种芳香族胺类及 (偶氮) 苯胺色酚类的研究工作，对于偶氮染料生产的发展具有巨大的意义。Н.Н. 齐宁 (Зинин) 所發現的使硝基化合物轉变为氨基化合物的反应，对于整个有机染料工業，特别是对于偶氮染料的生产有着巨大的意义。齐宁利用这

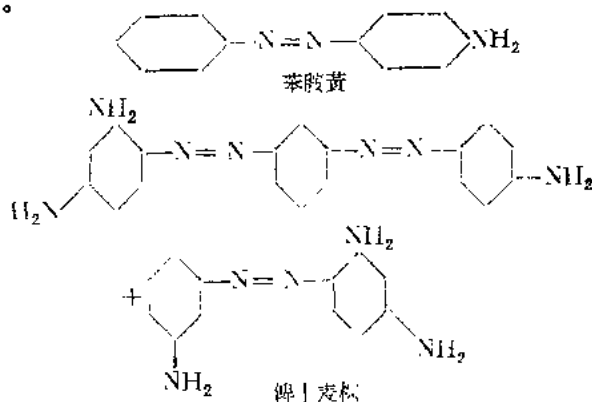
个反应发现了許多有机染料工业中最重要的中间体（苯胺、甲苯胺以及其他氨基化合物）的工业制法。

除此以外，他还最先制得了像联苯胺、 α -萘胺、 β -萘胺、间苯二胺类等有机染料工业中最重要的中间体，目前这些中间体正被大量地用来制造許多染料。

各种不同的萘系化合物（各种萘酚磺酸、萘胺、氨基萘酚、二羟基萘等等）的化学研究，丰富了偶氮染料中间体的来源。同时，萘也就成为生产偶氮染料的重要原料之一。

偶氮染料生产的开始与发展的历史，可以分为几个时期。其中每一时期，各以某些偶氮染料的出现和发展以及某些中间体的生产方法与应用作为特征。

第一时期(1861—1875)是以第一批碱性氨基偶氮染料——苯胺黄[美涅(Mene), 1861]与俾士麦棕[馬尔韶斯, 1863]的出现而开始的。



这些染料直到现在尚未失去其价值，仍然被应用于工业中作为染料以及制取多偶氮染料的中間体。

此一时期偶氮染料生产的特征如下：

- 1) 用亚硝酸气体(N_2O_3)进行重氮化；
- 2) 重氮化过程与偶合过程一起进行，并不分开；
- 3) 仅用苯系氨基化合物制取偶氮染料。

由于采用由葡萄糖、淀粉或其他还原剂将硝酸还原而得到的

亞硝酸氣體，給生產帶來了很大困難；因為這種氣體對於工人健康有不良的影響，並且使設備受到嚴重腐蝕。

重氮化過程與偶合過程一起進行，限制了原料中間體的選擇；僅能用苯系氨基化合物制取偶氮染料，使得偶氮染料的品種不能增多。

凡此種種，均使偶氮染料生產的發展受到限制，致使最初十五年內偶氮染料的生产仅限于生产上述的兩種鹼性偶氮染料。

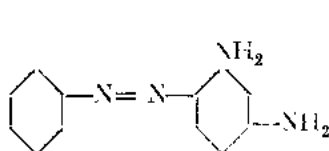
第二時期(1875—1884)。還在這一時期以前，就有了如下的發現與改進：

1. 1867年馬爾紹斯提出用亞硝酸鈉或亞硝酸鉀來代替亞硝酸氣體；

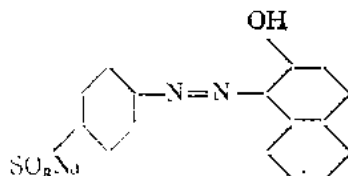
2. 重氮化過程與偶合過程分開；

3. 偶合過程中採用 α -與 β -萘酚以及其磺化物作為偶氮成分。

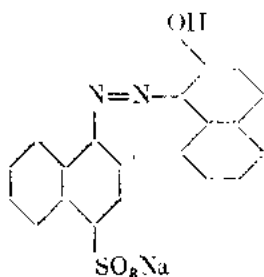
所有上述的發現，大大地推動了偶氮染料生產的發展。從1875年開始，相繼出現了許多種新的染料：維特(Витт)用重氮苯胺與間苯二胺偶合而製成鹼性菊黃(хризидин)(1875年)；用對氨基苯磺酸與 β -萘酚製成酸性橙；用1-氨基-4-萘磺酸與 β -萘酚製成堅牢紅A；用2,4-二甲苯胺與 β -萘酚製成酸性猩紅等等。



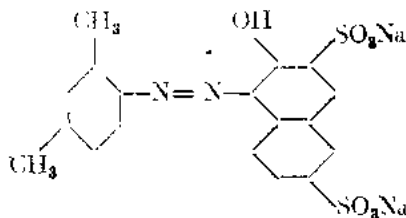
鹼性菊黃(1875)



酸性橙(1876)



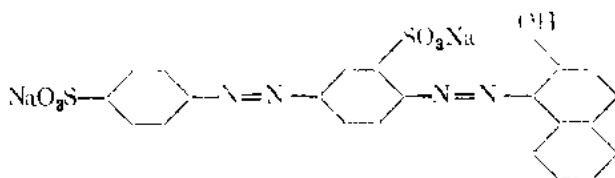
酸性堅牢紅(1877)



酸性猩紅(1878)

随这些染料之后，又出现了许多不同的酸性单偶氮染料，可将羊毛与真丝染成橙色、红色或带蓝光的红色。

1877年卡罗(каро)和什腊乌别(шраубе)发现了氨基偶氮染料也能重氮化，并能再与偶氮成分进行偶合，因而制取极有价值的双偶氮染料就有了可能。由4,3'-二磺基-4'-氨基偶氮苯与 β -萘酚制成的猩红染料(бибрикский алый, Biebrich scarlet)是其中的第一个品种。这一个品种是涅茨基(Нетский)在1879年合成的。

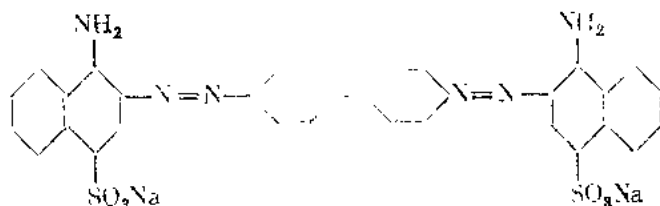


猩红染料

在此一时期中，偶氮染料生产被确定为分两步进行的过程，包括：重氮化以及已制成的重氮化合物与任何偶氮成分的偶合。亚硝酸钠成为偶氮染料生产中主要的重氮化剂。而萘酚与氨基萘酚磺酸的广泛应用，使得许多酸性偶氮染料的生产成为可能。

纺织工业获得了许多黄色、橙色和红色的人造染料，可供染毛及染丝织品之需。其中主要的是单偶氮染料，有一部分是双偶氮染料。

第三时期(1884—1902)是从别提格尔(Ваттедау)制得不需任何媒染剂而能将棉织品染成红色的第一个直接性偶氮染料刚果红开始的。



刚果红

随着刚果红的发现，又出现了许多由联苯胺、3,3'-二甲基联苯胺、3,3'-二甲氧基联苯胺以及其他联苯胺衍生物制成的类