

Шиман Гюнтер

**Химия естественных и
искусственных красителей**

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 030
ББК 92
Г99

Г99 **Гюнтер Ш.**
Химия естественных и искусственных красителей / Шиман Гюнтер – М.: Книга по Требо-
ванию, 2024. – 171 с.

ISBN 978-5-521-31166-8

ISBN 978-5-521-31166-8

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2024
© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2024

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг — не самое лучшее решение для восстановления текста в его первоизданном виде, однако, наша цель — вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания — решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие редактора	3
Из предисловия автора	4
Введение	7
Глава 1. Красители с хромофором $>C=C<$	15
Полиеновые красители	—
Глава 2. Красители с хромофором $-N=N-$	22
Азокрасители. 1. Основные красители. 2. Кислотные красители. 3. Протравные красители. 4. Пигментные красители и красители с проявлением. Моноазокрасители. Дисазокрасители. Три- и полиазокрасители	22—52
Глава 3. Красители с хромофором $-N=O$ и $-N \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{smallmatrix}$	53
Нитрозо- и нитро-красители	—
Глава 4. Красители с хромофором $>C=C<$ и $>C=O$	57
Хиноны. 1. Бензохиноны. 2. Нафтохиноны. 3. Простые антрахиноны. 4. Многоядерные антрахиноны	57—72
Глава 5. Естественные красители (производные хромоны)	74
1. Красители красного и кампешевого дерева. 2. Флавоновые красители. 3. Обзор глюкозидных красителей цветов	74—77
Глава 6. Хинонный принцип и координационно ненасыщенная ионоидная группировка.	79
Глава 7. Простые ди- и триарилметановые красители	80
Дифенилметановые красители, аурамины. Диаминотриарилметаны. Триаминамтриарилметаны. Аминоокситриарилметаны. Окситриарилметаны	80—86
Глава 8. Ксантеновые красители.	95
1. Пиронины. 2. Фталеины	97

Глава 9. Акридиновые красители	103
Хинолиновые красители	106
Глава 10. Дифениламины и азиновые красители	107
Флавины	113
Глава 11. Оксазиновые красители	115
Глава 12. Тиазины и другие серусодержащие красители	117
Тиазинового красители. Тиазолового красители . . .	117—124
Глава 13. Кубовые красители	129
1. Индиго. 2. Другие индигоидные кубовые красители. 3. Кубозоли. 4. Гелиндоновые красители. 5. Антрахиноновые кубовые красители. I. Производные α - и β -аминоантрахинона. 1. Ациламиноантрахиноны. 2. Антримиды. II. Высококонденсированные кольчатые системы, не содержащие азота. 1. Пиратроны. 2. Дифталоилстильбен. 3. Производные бензантрона	132—154
Глава 14. Результат исследования гемина и хлорофилла	156
Приложение	161
Предметный указатель	164

ВВЕДЕНИЕ

Красителями в органической химии называют соединения, которые при помощи процесса крашения применяют для окраски текстильных волокон. Это определение справедливо как для естественных, так и для искусственно получаемых красителей. Для крашения текстильных изделий применяются лишь некоторые естественные красители; последние сообщают окраску частям животных или растительных организмов, в которых они встречаются в природе, но часто они, кроме того, имеют еще биологическое значение.

В настоящее время искусственные технически важные красители являются большей частью построенными иначе, чем естественные красители. По имени первого исходного вещества их долгое время называли „анилиновыми красителями“; так как они получаются из простых соединений, добываемых при химической переработке каменноугольной смолы, то они также называются „смоляными красителями“. Применяемые для крашения еще много столетий тому назад естественные красители в настоящее время могут быть получены методами синтеза, которые разработаны для красителей, имеющих важное техническое значение. Вследствие этого теперь нельзя резко разделить друг от друга „естественные“ и „технические“ красители.

Крашение текстильных волокон производится в так называемых красильных ваннах, и количество красителя дается всегда в процентах к весу окрашиваемого товара. Наряду с этим особую роль играет набивка материй. В этом процессе соединение красителя с волокном достигается путем печати пастой красителя и последующим запариванием. О теории процесса крашения несмотря на многочисленные эксперименты, поставленные для выяснения этого вопроса, ничего вполне определенного сказать еще нельзя. Чисто химические и чисто физические примеры молекулярной связи и адсорбции должны большей частью идти рука об руку.

Во всяком случае химическое соединение, для того чтобы быть красителем, должно обладать двумя свойствами: оно

должно быть цветным и должно прочно соединяться с волокном.

Благодаря изучению многочисленных химических соединений, которые применяются в качестве красителей, мы получаем известное закономерное представление о связи между цветностью и химическим строением. Познание такой связи во многих случаях еще и теперь указывает пути к получению новых красителей или даже целого класса красителей и дает толчок к новым открытиям.

В качестве основного положения можно принять, что все цветные органические соединения обладают двойными связями. Окрашенным является вещество тогда, когда оно „селективно поглощает“ свет; оно отражает тогда из всех волн падающего на него белого света лишь некоторые, обладающие определенной длиной волны. Тело называется цветным в широком смысле этого слова, если обладает поглощением не обязательно в видимой части спектра, но и в ультрафиолетовой или инфракрасной.

Так как органические красители почти без исключения производятся от циклических или гетероциклических систем ароматического ряда, то исходными продуктами для них являются бензол и его гомологи, дифенил, нафталин, антрацен и т. д., пиридин, хинолин, акридин и другие гетероциклы. Все эти исходные соединения имеют двойные связи и поглощают вследствие этого селективно, чаще всего в ультрафиолетовой части. Переход к соединениям, которые для нашего глаза кажутся окрашенными, может быть осуществлен дальнейшим введением ненасыщенных групп.

Причина появления цвета в видимой области, при накоплении двойных связей, будет более подробно обоснована в главе о полиеновых красителях. В других местах необходимо будет ссылаться на значение „координационной ненасыщенности“ или на дипольную природу, подобную бетанину. Однако для большей части красящих веществ сохраняет значение теория, обоснованная О. Н. Виттом в 1876 г.

Эта теория говорит, что для того чтобы органическое химическое соединение могло стать красителем, оно должно в своей молекуле иметь две составные части, должно содержать две группы: хромофорную и ауксохромную (они могут быть также во множественном числе).

Под хромофорной группировкой понимается такое сочетание атомов, которое создает ступень, предшествующую образованию красителя. В этой первой ступени органическая молекула называется хромогеном. Вещество окрашено, но красителем еще не является. Согласно теории Витта хромоген пере-

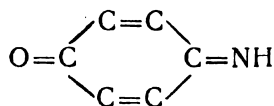
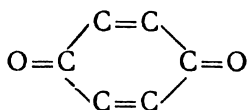
ходит в краситель тогда, когда в его молекулу вводятся ауксохромные группы. В качестве ауксохромов должны быть прежде всего названы оксигруппа OH и аминогруппа NH₂, о чем более подробно будет сказано при азокрасителях.

В настоящее время хромофорно-ауксохромная теория Витта хотя и не освещает все частные случаи, все же облегчает изучение отдельных классов красителей, классифицируя их по имеющимся в их формуле хромофорам.

В качестве главных хромофорных группировок для многих красителей должны быть названы следующие 8 простых хромофоров:

- | | |
|-------------------------|---|
| 1. Этиленовая группа: | $>C=C<$ |
| 2. Карбонильная группа: | $>C=O$ |
| 3. Азомегиновая группа: | $>C=N-$ |
| 4. Карбиминовая группа: | $>C=NH$ |
| 5. Азогруппа: | $-N=N-$ |
| 6. Нитрозогруппа: | $-N=O$ |
| 7. Нитрогруппа: | $-N \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{smallmatrix}$ |
| 8. Азоксигруппа: | $-N=N- \begin{smallmatrix} \parallel \\ O \end{smallmatrix}$ |

В качестве особенно важного хромофора—сочетание этиленовой группы с карбонильной, а также с карбиминовой группой и сходные с последними хиноидные группировки:



О других хромофорных группировках будет сказано в гл. 7—12.

Недостаток теории Витта, состоящий в том, что она употребляет различные хромофорные группировки для отдельных классов красителей, пытается устранить теория цветности Дильтея и Вицингера (1924, 1933), которая принимает в качестве хромофора „координационно ненасыщенный отдельный атом“.

Однако для большой области красителей, как азо- или антрахиноновые красители, теория Дильтея и Вицингера не дает лучшего объяснения зависимости между цветом и строением, чем старая теория Витта. Но все-таки координационная теория не должна быть оставлена без внимания в тех случаях, когда она позволяет глубже заглянуть в природу зависимости между цветом и строением молекулы.

Необходимо также кратко упомянуть, какое влияние имеет изменение в строении молекулы красителя на его цвет. В то время как в обычной разговорной речи под „углублением цвета“ подразумевают усиление или потемнение оттенка, а под „повышением цвета“ — обратное явление, красочники понимают под этими названиями нечто другое.

Следующая таблица покажет связь между абсорбцией и цветом.

	Абсорбированные лучи	Отвечающая окраска
Приблизительная длина волн в $m\mu$	400	зеленовато-желтый
	425	желтый
	450	оранжевый
	490	красный
	510	пурпурный
	530	фиолетовый
	550	красновато-синий
	590	синий
	640	синевато-зеленый
730	пурпурный	зеленый

$\downarrow$ Углубление цвета
 $\uparrow$ Повышение цвета

Примечание. Друг против друга стоят дополнительные цвета.

Под углублением цвета или *батохромным действием* обозначают теперь сдвиг поглощения от фиолетового к красному концу спектра, следовательно изменение цвета в последовательности прямого столбца от зеленовато-желтого, желтого, через фиолетовый, синий к зеленому. Обратное изменение цвета от зеленого, через синий и красный, к желтому называют повышением цвета или *гипсохромным действием*. Чем ближе к хромофору расположена группа, вызывающая изменение цвета, тем отчетливее наблюдается повышение или углубление цвета. Последнее появляется особенно резко при солеобразовании ароматического гидроксила, а также при образовании внутренней комплексной соли. Введение алкильных и других остатков, увеличивающих молекулу, также часто углубляет цвет. Повышение цвета вызывается в частности ацилированием аминокруппы.

Из других химических группировок, имеющих влияние на свойства красителя, прежде всего должны быть названы: сульфо-

группа (SO_3H), карбоксильная группа (COOH) и галоиды: Cl , Br , J .

Сульфогруппа является наиболее важной из названных групп, так как она встречается во всех классах красителей, за исключением лишь основных красителей. Вступление сульфогруппы сообщает красителю кислотный характер и способность растворяться в воде, что часто облегчает практическое применение красителя.

Карбоксильная группа влияет в слабой степени на оттенок красителя, но повышает его прочность, превращая в протравной краситель, если по соседству с карбоксильной группой имеется хромофорная группа или группа OH .

Хлор и бром углубляют цвет красителя и часто действуют благоприятно на прочность его окрасок. Иод действует так же, как хлор и бром, но из-за высокой его стоимости он употребляется мало.

При практическом применении красителей деление их по признаку химического строения большого значения не имеет, почему принимают во внимание их колористические свойства. Как в дальнейшем будет указано более подробно (стр. 25), различают:

1. *Основные красители* для хлопка, искусственного шелка и других растительных волокон, большей частью с применением дубильной протравы, в незначительных количествах также для шерсти и шелка.

2. *Кислотные красители* для шерсти, шелка и других животных волокон, а также для джута.

3. *Субстантивные красители*, главным образом для хлопка, искусственного шелка (исключая ацетатный шелк) и других растительных волокон. Некоторые из них годны также для шерсти, шелка и смешанных волокон.

4. *Протравные красители*, применявшиеся ранее особенно широко для хлопка, а теперь также для шелка и для шерсти; сюда же принадлежат некоторые естественные красители.

5. *Красители с проявлением* (ледяные), главным образом для хлопка, получаемые с помощью азотолов (нафтолов типа АС), а также для искусственного шелка; некоторые для шерсти.

6. *Кубовые красители* для хлопка и искусственного шелка, некоторые также для шерсти и шелка.

7. *Сернистые красители* для хлопка, реже также для шелка с применением средств, защищающих волокно.

Как видно, ни одна из этих групп не является пригодной сразу для всех волокон. Животные волокна сравнительно мало разрушаются кислотами, но зато они чувствительны к щелочам и щелочным сульфидам. Наоборот, растительные волокна переносят легко щелочи и страдают от кислотной ванны.

Не только шерсть, хлопок и натуральный шелк, но также и различные сорта искусственного шелка, как вискозный, ацетатный и медноаммиачный, а кроме того и смешанные волокна различного вида должны быть окрашены или подвергнуты набивке для достижения той или иной цели. Учитывая свойства перечисленных волокон, для каждого сорта текстиля дается особый ассортимент красителей, который подразделяется на различные степени прочности.

Кроме того, существуют еще красители для бумаги, кожи, меха, резины, дерева, соломы, также обойные и красители для полиграфической и лаковой промышленности. Наконец, необходимо упомянуть, что некоторые красители применяются для аналитической цели, например в качестве индикаторов, в микроскопии, в фотографии и в медицине в качестве лечебных средств. К красителям, служащим для крашения волокон, требования к прочности различны в зависимости от вида применения.

Особенное значение имеют прочности к свету, мытью, кислотам, щелочам, хлору, трению и поту. Для шерстяных красителей требуют также прочности к валке и с недавних пор, для особой цели, прочность к морской воде. Степени прочности устанавливают по принятым нормам.

В настоящее время приобретают преимущественное значение для крашения более дорогих тканей красители с высшими степенями прочности. Менее прочные красители сохраняются лишь из-за своей дешевизны, а при дешевом товаре та или иная умеренная прочность связывается с назначением изделия.

Часто известным группам красителей дают названия по свойствам прочности, не обращая внимания на их химическое различие; таковы, например, красители антралиновые, супралиновые, фулацилиновые, алголивые, сириус-красители, индантреновые.

Для названия и буквенного обозначения технических красителей необходимо отметить следующее: каждый выпускаемый на рынок краситель имеет фабричное обозначение, которое остается постоянным, так что красильщик, употребляя одни и те же количества красителя, всегда получает одинаковые оттенки. Для этих обозначений выбирают теперь фантастические названия, которые редко указывают на химическую природу красителя (из-за конкуренции последнюю часто даже нарочно скрывают), что очень затрудняет изучение красителей. Отсюда, следует, что один и тот же краситель различных заводов может быть в продаже под различными названиями, а с другой стороны, различные красители могут поступать на рынок под одним и тем же названием. Кроме того, к названиям прибавляются еще буквенные обозначения, которые часто тоже бы-

вают выбраны произвольно. Их берут иногда согласно цвету (оттенку) красителя или по его применению; в других случаях они показывают химические или другие признаки. Так, например, часто встречаются следующие обозначения:

в русск. транскр.	в немец. транскр.
Б	В — синеватый; иногда обозначает, что краситель применяется для крашения хлопка;
ББ	ВВ — более синий;
Р	R — красноватый; PP [RR] или 2P [2R], 3P [3R] — более красный;
Ж	G — желтоватый;
Г	G — зеленоватый
В	W — для шерсти; HW — для полушерсти; WS — для шерсти и шелка;
С	S — для обозначения бисульфитного соединения или сульфокислоты, также для шелка;
Л	L — легко растворимый; также для обозначения красителя, образующего лак или применяемого для крашения льна;
	О — основной тон.

★ Более рациональными являются обозначения, принятые в СССР. Название красителя показывает, как данный краситель применяется; так, все субстантивные красители обозначаются как прямые (прямой синий, прямой зеленый); все красители, служащие для крашения шерсти, обозначаются как кислотные (кислотный оранжевый, кислотный голубой); все индантреновые и тиоиндигоидные обозначаются как кубовые и т. д.

Кроме того, и буквенные обозначения выбираются таким образом, чтобы они передавали свойства и особенности красителей:

Г — обозначает голубоватые;	Ж — обозначает желтоватые;
С — „ синеватые;	К — „ красноватые;
З — „ зеленоватые;	Ч — „ черноватые;

Х — при кубовом красителе обозначает, что они красят из холодного куба. ★ *Дополн. ред.*

Фирмы, выпускающие краситель, часто обозначаются сокращенно в квадратных скобках []. Главнейшие современные фирмы следующие:

В Германии: Interessengemeinschaft für Farbenindustrie [I. G.].

В Швейцарии: Gesellschaft für Chemische Industrie A.-G. Basel [Ciba].

Важнейшая английская фирма: Imperial Chemical Industries, Limited, London [I. C. I.].

Во Франции: Compagnie National de Matières Colorantes et Manufactures de Produits Chimiques du Nord réunies, Etablissements Kuhlman.

В Америке кроме большого филиального отделения I. G. существует: Du Pont de Nemours & Co.

★ В СССР анилино красочная промышленность сосредоточена на нескольких заводах: Дорогомиловском химическом заводе им. Фрунзе, Дербеневском химическом заводе им. Сталина и Бутырском химическом заводе — в Москве, Кинешемском химическом заводе и Рубежанском химическом заводе им. Ежова. Кроме указанных заводов работает в Москве Научно-исследовательский институт органических полупродуктов и красителей (НИОПиК), который сосредоточивает всю работу по исследованию новых красителей, их синтезу и превращениям, по рационализации уже освоенных производств.

Независимо от этого и на заводах ведется исследовательская работа по улучшению существующих производств. Именно, на заводах возникло стахановское движение, которое привело к мощному развитию производительности и выявило скрытые резервы в заводском оборудовании.

Анилпроект (в Москве) ведет проектирование новых объектов на основании разработанной в НИОПиК рецептуры.

Все эти предприятия объединяются Главкраской (прежде Анилтрест). ★ *Дополн. ред.*

Об историческом развитии химии красителей и ее открытиях здесь говорить не будем, так как это можно найти в специальных учебниках в достаточно подробной форме.
