

И. ХМЕЛЬНИЦКАЯ * Г. БОНВЕЧ

X 657.Б.

II 24-308

X-Т.И.

СЕРНИСТЫЕ КРАСИТЕЛИ



ОИТИ * ГОСХИМТЕХИЗДАТ

Депозитарий

И. Л. ХМЕЛЬНИЦКАЯ * Г. Э. БОНВЕЧ

X 657.Б.

Х-Т.И

II 24-308.

СЕРНИСТЫЕ КРАСИТЕЛИ

11409354



ИВАНОВСКАЯ ОБЛАСТНАЯ
НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА

Отд. учебных пособий

Н К Т П



СССР

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ХИМИКО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ОНТИ * МОСКВА — ЛЕНИНГРАД * * 1934

РЕСПУБЛИКАНСКАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА

1939-40

8

1941

Настоящая книга дает всестороннее представление о сернистых красителях. Освещены теоретические вопросы строения сернистых красителей, химизма их образования, вступления серы в ароматическое ядро. Подробно описаны свойства красителей и их применение, технологический процесс их получения (сырье, аппаратура, режим работы, техника безопасности, контроль производства и т. д.), методы крашения ими.

К книге приложен перечень всех имеющихся в мировой литературе патентов на сернистые красители с краткой характеристикой каждого.

Книга рассчитана на ИТР анилиноокрасочной и текстильной промышленности, работников научно-исследовательских институтов и учащихся техникумов и вузов.

ПРЕДИСЛОВИЕ

В области производства сернистых красителей в СССР за последние годы сделаны большие успехи. Сернистые красители в настоящее время по своему удельному весу занимают одно из важнейших мест среди различных классов красителей. Между тем до этого времени литература по сернистым красителям на русском языке совершенно не удовлетворяет тому интересу, который вызывает этот род красителей. Авторы настоящей книги стремятся заполнить этот пробел, давая руководство, в котором систематизирован как практический опыт, так и материал научно-исследовательских работ, накопленные на протяжении ряда лет работы отечественных производств и лабораторий. Одновременно подвергнут обработке и материал из иностранных источников. Авторы как инженеры-практики по производству целого ряда сернистых красителей дают ценный материал по заводскому получению сернистых красителей, обоснованный практическими наблюдениями. Весьма подробно разработан вопрос о контроле в производстве сернистых красителей, при этом даны методы контроля, самостоятельно проработанные совместно с практическими работниками производства. В книге освещаются вопросы техники безопасности, химического сопротивления материалов в производстве и пр., иллюстрируемые конкретными примерами и случаями из практики.

Книга рассчитана на квалифицированный инженерно-технический персонал, работающий как по производству органических полупродуктов и красителей, так и по применению красителей для крашения. Она может служить так же в качестве руководства для высшей школы.

Книга авторами писалась по отдельным главам, при этом главы: исходные органические продукты, исходное органическое сырье, исходное неорганическое сырье, вступление серы в ароматическое ядро, строение сернистых красителей, контроль производства и патенты написаны И. Л. Хмельницкой, а главы: исторический обзор, физико-химические свойства, аппаратура, техника безопасности, химическое сопротивление материалов, технологические данные из практики, переработка и очистка плагов и крашение написаны Г. Э. Бонвеч.

Такая форма работы не дала возможности избежать повторений в тексте, что однако не отражается на общем качестве работы, целая каждая отдельную главу достаточно самостоятельной и способной ознакомить читателя с интересующим его вопросом без прочтения всей книги в целом.

В своем труде авторы затрагивают из области производств сернистых красителей целый ряд вопросов, имеющих большой теоре-

тический интерес для настоящего момента. Хотя некоторые из этих вопросов и до сего времени не получили своего окончательного разрешения и теоретического обоснования, тем не менее самая постановка их нашла отражение в практике, давая возможность объяснять и контролировать основной процесс образования сернистых красителей, как например контроль процесса осернения на основании исследований процесса восстановления при работе с нитросоединениями, вопросы получения растворимых сернистых красителей (нигросульфин) и др.

Данная книга появляется как раз во-время и придет на помощь важному делу расширения и развития молодой анилиноокрасочной промышленности в СССР в момент небывалого в нашей стране подъема химической науки и химической промышленности.

НИТО Дорхимзавода им. Фрунзе

Глава I

Исторический обзор

Определение сернистых красителей

Сернистые красители представляют собой переходный класс от субстантивных к кубовым красителям. С субстантивными красителями их связывает общее свойство: способность окрашивать растительное волокно без применения протрав и возможность улучшения прочности их выкрасок на волокне последующей обработкой солями металлов.

В отличие от субстантивных красителей большинство сернистых красителей переходит на волокно не в виде красителя („субстанции“), а в виде лейкосоединения. Это их приближает к кубовым красителям, с которыми их связывает кроме того исключительная прочность окрасок, а также способность переходить в коллоидальном виде на растительное волокно.

Особое значение сернистые красители приобрели благодаря своему основному свойству — непосредственно окрашивать хлопок из раствора, содержащего сернистый натрий и поваренную соль.

Первым сернистым красителем был Cachou de Laval, открытый в 1873 г. французскими химиками Croissant и Bretonnière. По данным англ. п. 1489 (1873 г.)⁽¹⁾ и ф. п. 98915⁽²⁾ (12/IV 1873) Cachou de Laval получили при нагревании до 350° различных органических отходов (древесные опилки, обрезки кожи, отруби и т. д.) с сернистыми щелочами. Полученный продукт — конгломерат различных соединений — представлял собою черную пористую массу с неприятным запахом меркаптанов.

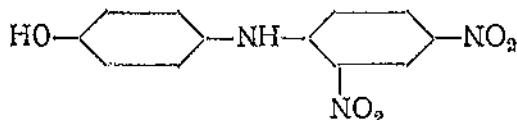
По исследованиям Witt'a (1873 г.)⁽³⁾ эти вещества содержали щелочные соли меркаптокислот и легко растворялись в воде. При крашении получались оттенки от желто-коричневых до черно-коричневых при значительной прочности к свету и стирке. * Однако неоднородность этих красителей и незначительная красящая способность (нужно было брать при крашении около 70—80% красителя от веса окрашиваемого материала) делали их применение невыгодным, несмотря на дешевизну исходных материалов. Только с момента применения при получении сернистых красителей химически однородных веществ эта отрасль красочной промышленности получила резкий толчок вперед *).

* Необходимо отметить, что через 43 года после открытия Cachou de Laval во Франции и России во время империалистической войны 1914—1918 гг. этот метод получил вновь большое значение под влиянием прекращения ввоза красителей из Германии и отсутствия внутри страны нужных для их приготовления исходных материалов.

В 1893 г. Vidal в двух германских патентах ⁽⁴⁾ привел обширнейший ряд производных бензола и нафталина, дающих при нагревании с одной серой или с серой в присутствии щелочей сернистые красители от интенсивно коричневых до черных. Дальнейшие работы Vidal'я с применением полисульфидов натрия имели своим результатом значительное улучшение оттенков и качества сернистых красителей.

Прибегнув к последующей очистке ⁽⁵⁾ полученных красителей, Vidal открыл им дорогу для применения при печатании. Особой заслугой Vidal'я было также и то, что он первый сделал попытку теоретически объяснить строение сернистых красителей. Эти объяснения, хотя и недостаточно обоснованные, обладают высокой степенью вероятности и для некоторых групп сернистых красителей принимаются еще в настоящее время. Однако сернистые красители медленно завоевывали рынок. Отчасти это объяснялось новизной дела, но были и более веские причины: неприятный запах меркаптанов, плохая светопрочность, неоднотипность выпускаемого продукта, плохая растворимость (тиокатехин Vidal'я, прочный черный BASF) и отчасти сложная рецептура крашения этими сернистыми красителями.

Сильно повлияло на развитие промышленности сернистых красителей открытие Kalischer'ом ⁽⁶⁾ в 1897 г. иммедиаля-черного, полученного нагреванием оксидинитродифениламина



с сернистым натрием и серой.

До сих пор получали сернистые красители с желто-коричневыми, коричневыми, черно-коричневыми и черноватыми оттенками, не резко выраженными; даже черный Vidal'я (1893—1895 гг.) требовал после крашения обработки закрепителями. Поэтому открытие иммедиаля-черного было большим событием как для промышленности сернистых красителей, так и для колористов. Кроме того этот краситель был первым членом в длинном ряде ценнейших черных красителей, получаемых очень легко в чистом виде из производных нитродифениламина.

Можно было предположить, что примененный как исходный материал оксидинитродифениламин даст сернистый краситель выдающейся красящей способностью, так как он находится в родственной связи с *p*-аминофенолом и динитрохлорбензолом, для которых еще Vidal установил особую склонность к образованию сернистых

красителей. Действительно иммедиаля-черный по интенсивности, красоте и прочностям мог конкурировать с черным анилином и кроме того обладал очень важным для того времени свойством (синие сернистые красители тогда не были известны)—при окислении на волокне переходить в прочный синий, что можно было также достигнуть предварительным окислением самого красителя. Эти преимуще-

Первый синий сернистый краситель

щества иммедиааль-черного вызвали усиленную работу в этой области, и вскоре все красочные фирмы стали выпускать сходные черные марки. Конкуренция на этой почве сильно снизила цены на рынке и привела в 1909 г. к специальной конвенции между заинтересованными германскими фирмами.

В 1897 г. кроме видалевских красителей были известны: иммедиааль-черный и продукт его окисления — иммедиааль-синий С, сходные продукты, выпущенные конкурирующими фирмами, многие коричневые красители и антрахиноновый черный Баденской анилиновой и содовой фабрики. Был также известен малоценный по качеству зеленый сернистый краситель ⁽⁷⁾, полученный добавлением меди к плавам обычного типа. Эта модификация имела в дальнейшем важное значение при получении зеленых сернистых красителей.

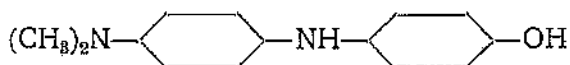
Добавление меди к
плавам. Зеленые сер-
нистые красители

К этому времени относится применение новых методов при получении сернистых красителей: посредством хлористой серы ⁽⁸⁾ и тиосульфата ⁽⁹⁾ (Claytonschwarz и т. п.). В течение следующих 5 лет (1897—1902) открытие новых сернистых красителей идет чрезвычайно быстро, в промежутке между 1 января 1900 г. и 1 июля 1902 г. в среднем еженедельно появляются 2 новых патента ⁽¹⁰⁾, что объясняется простотой получения сернистых красителей и громадным количеством пригодных для применения исходных органических веществ. Реакции сплавления с серой как в присутствии щелочи, так и без таковой были подвергнуты всевозможные вещества, и хотя многие из образовавшихся красителей не получили более или менее длительного промышленного значения, но эта лихорадочная деятельность имела свои положительные стороны и дала для дальнейшей работы в этой области громадный экспериментальный материал.

Перенасыщение рынка сернистыми красителями привело к необходимости уточнения методов их получения. Были испробованы различные варианты: менялись температуры, продолжительность нагревания во время реакции сплавления, были введены растворители, улучшены методы очистки ⁽¹¹⁾ и осаждения красящего вещества. Все это привело к получению сернистых красителей в более чистом и концентрированном виде. Богатство оттенков было расширено за счет выпуска смесовых красителей. Следствием улучшения методов работы было открытие до сих пор непосредственно не получавшихся синих сернистых красителей из продуктов восстановления исходных нитрованных веществ, применявшихся при получении черных сернистых красителей ⁽¹²⁾. Шагом вперед в этой области было открытие в 1900 г. иммедиааль-чистосинего ⁽¹³⁾, первого яркого сернистого красителя с оттенком метиленового голубого, прочного по отношению к стирке, свету, кислотам и хлору, прочнее и ярче индиго. Исходным продуктом для получения иммедиааль-чистосинего служил индофенол из диалкил-р-фениленди-амина + р-аминофенол

Смесовые красители

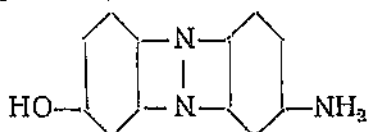
Иммедиааль-чисто-
синий (1900 г.)



С этого момента индофенолы ⁽¹⁴⁾ начинают занимать первое место среди исходных материалов для получения сернистых красителей. Нагревание в аппаратах с обратным холодильником в присутствии растворителей и при температуре немногим выше 100° становится обычным методом работы ⁽¹⁵⁾.

Красновато-коричневые сернистые красители

К этому же времени относится открытие красновато-коричневого красителя, полученного при осернении ⁽¹⁶⁾ 3-амино-6-оксифеназина



Позднее фирма Фарбверке в Höchst'e введением в плавл солей меди получила из различных азиновых производных фиолетовые, бордо, желтовато-красные относительно прочные красители. Они содержат повидимому неизмененную молекулу азина ⁽¹⁷⁾, которой вступившие в нее сульфгидрильные, дисульфидные и полисульфидные группы дают способность растворяться в сернистом натрии.

Из красных азокрасителей путем введения в них сульфгидрильных групп были получены красные красители, растворимые в сернистом натрии (промышленного значения однако эти красители не получили) ⁽¹⁸⁾.

Получение чистых сернистых красителей желтых и оранжевых марок стало возможным лишь при применении в качестве исходных продуктов метатолилендиамин и его производных, а также осерняя не сернистыми щелочами + сера, а одной только серой. К первым представителям этого вида красителей относятся имедиаль-желтый (1903 г.) ⁽¹⁹⁾ и имедиаль-оранж (1902 г. Weinberg и Lange) ⁽²⁰⁾.

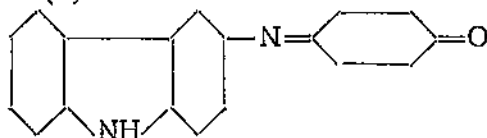
Эти годы являются кульминационным пунктом в области открытия новых видов сернистых красителей.

Патенты последующих двух десятилетий вводят главным образом незначительные улучшения в методы работы и частично указывают на получение новых сернистых красителей, высокая стоимость которых однако значительно снижает указанные выше преимущества сернистых красителей (дешевизна).

В настоящее время могут иметь успех только те новые патенты, которые дают при дешевых исходных материалах сернистые красители большой прочности, особенно к хлору, и особо чистые оттенки.

Гидрон-синий
L. Haas'a (1909 г.)

К этой группе нужно отнести открытый в 1909 г. Haas'ом гидрон-синий, исходным материалом для которого служит индофенол, получаемый при конденсации карбазола с *p*-нитрозофенолом ⁽²¹⁾



Крашение гидрон-синим (сернисто-кубовым красителем) ведется в присутствии сернистого натрия и гидросульфита; получаемые сине-черные оттенки отличаются красотой и исключительными прочностями, превышающими прочность индиго и других сернисто-синих красителей,

Сравнительная несложность производства сернистых красителей, их прочность к свету, погоде, стирке и носке, их дешевизна и простота методов крашения выдвинули сернистые красители на одно из первых мест в ряде красителей других классов.

В 1927 г. производство сернистых красителей в Англии заняло 3-е место среди выпущенных красителей. В Италии также в 1927 г. около 70% всех выработанных красителей составляют сернистые красители. Япония в 1928 г. из общей выработки красителей в ко-

личестве 8300 тыс. кг выпустила 6929 тыс. кг сернистых, т. е. около 83% всей выработки.

Во Франции в 1930 г. сернистые красители были выработаны в количестве 2410 т, или 15,1% от общего выпуска красителей, и заняли 3-е место. В США в 1929 г. сернистые красители были выработаны в количестве 10255 т и заняли в общем выпуске красителей 2-е место.

Нужно отметить, что производство сернистых красителей имеет особенно большое значение в тех странах, где анилинокрасочная промышленность является сравнительно молодой отраслью промышленности, например в Польше, Италии, США и Японии. В странах с сильно развитой анилинокрасочной промышленностью сернистые красители теряют свое ведущее значение в общем выпуске красителей; это наблюдается в Германии, Швейцарии и Англии.

Для характеристики стоимости сернистых красителей ниже приводится таблица (журн. „Анилинокрасочная промышленность“, № 2—3, 1931 г.), охватывающая шесть главных марок, составляющих 98,2% от всего выпущенного в 1929 г. в США количества сернистых красителей, причем средняя продажная стоимость по этим маркам выражается в сумме 0,835 руб. за 1 кг.

Название красителя	Производство в тыс. кг	Средняя цена в рублях за 1 кг
Сернистый черный	8 220	0,60
„ коричневый	751	1,33
„ синий	379	2,19
„ темнокрасный	337	1,94
„ зеленый	200	3,83
„ желтый	182	1,68

В СССР в условиях социалистической экономики сернистые красители как особо прочные и дешевые должны занять одно из ведущих мест в общем выпуске красителей.

В настоящее время они вырабатываются в количестве около 26% от общего выпуска красителей заводами Анилобъединения.

ЛИТЕРАТУРА

- 1) Англ. п. 1489, 1873
- 2) Ф. п. 98915, 12/IV 1873 } Caschou de Laval
- 3) В. 7, 1746, Witt
- 4) Г. п. 84632, 85330, Vidal
- 5) Г. п. 88392, 91720, 94501 (очистка красителей)
- 6) Г. п. 103861 } иммедиаля-черный
- 7) Ам. п. 610541 }
- 8) Г. п. 101577 (сернистый зеленый)
- 9) Г. п. 103646 (осернение хлористой серой)
- 10) Г. п. 106030 (клептоновый черный)
- 11) Fortschr. d. Teerfarbenfabrikation 6, 611, Friedländer
- 12) Г. п. 135952, 136188 (очистка красителей)
- 13) Г. п. 116337, 112399, 118140 (сернистые синие)
- 14) Г. п. 134947 (иммедиаля-чистосиний)
- 15) Г. п. 131999, 132212 (нидофенолы)
- 16) Г. п. 127835, 134947 (способ варки)
- 17) Г. п. 126175 } сернистый красноватый
- 18) Ам. п. 701435 }
- 19) Ф. п. 299531 }
- 20) Zt. f. angew. Chemie 1906, 618, Friedländer, О сернистых красноватых
- 21) Г. п. 161462 (сульфиназокрасители)
- 22) Г. п. 139430 (иммедиаля-желтый)
- 23) Г. п. 152595 } (иммедиаля-оранж)
- 24) Ам. п. 71452 }
- 25) Г. п. 218371, 221215 } (гидроновые красители)
- 26) Г. п. 293300, 29377 и др. }

ГЛАВА II

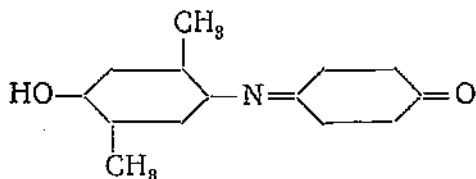
Физические и химические свойства сернистых красителей

Характерные свойства сернистых красителей

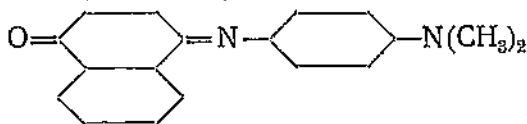
Сернистые красители имеют следующие характерные свойства: 1) они растворимы в сернистых щелочах; 2) в сернистощелочных растворах они существуют в виде лейкосоединений, которые представляют собой продукт восстановления красителя сернистой щелочью. Восстановление в большинстве случаев идет очень легко и также легко идет регенерация лейкосоединения в краситель (окислительный процесс); 3) хлопок окрашивается из сернистощелочных растворов сернистых красителей непосредственно, т. е. без применения протрав.

Внешний вид сернистых красителей, полученных из полисульфидного плава

Сернистые красители, полученные путем нормального полисульфидного плава, представляют собою в размолотом виде порошки; полученные непосредственно из плава с запеканием, часто имеют запах меркаптанов и легко растворяются в воде с прибавлением сернистого натрия. Сернистые красители индофенольного ряда обладают часто, в зависимости от степени их очистки, более или менее ярко выраженной окраской; они известны в виде порошков, имеющих окраску от темновасилькового до фиолетового цвета, при трении приобретающих металлический блеск⁽¹⁾; весьма незначительная часть их получена в кристаллическом виде. Например сернистый краситель из индофенола⁽²⁾ (*p*-аминофенол + ксиленол)



получают в мелких коричневых кристалликах с металлическим блеском; из индофенола (α -нафтол + *p*-аминодиметиламин)



после кристаллизации из бензола⁽³⁾, — в форме мелких призм с медным блеском; некоторые из так называемых синтетических краси-

телей, получаемых через тиосульфокислоты, были также получены в кристаллическом виде. Но по мере приближения этих простейших тиазинов, при дальнейшем нарастании цепи, к настоящим сернистым красителям прекращается их способность к кристаллизации. Однако возможно, что и более сложные по составу сернистые красители могут быть получены в кристаллической форме, если они будут выделены в достаточно чистом виде. Если подвергнуть например одинаковые исходные материалы нормальному полисульфидному плаву и плаву в спиртовой среде, то только в последнем случае получают в осадке чистые кристаллические сернистые красители, фильтрат же содержит аморфные тела.

Внешний вид сернистых красителей, полученных запеканием с серой

Полученные при сплавлении с серой тиосоединения обычно представляют собой коричневого цвета пористые массы с раковиннообразным изломом, дающие в измолотом виде желтые, коричневые, темнокоричневые до черных некристаллические порошки.

Гигроскопичность, окисляемость и самовозгорание сернистых красителей

Первые сернистые красители были гигроскопичны. Это свойство вызывалось содержанием в них гигроскопических солей. Красители вследствие этого расплывались уже после непродолжительного хранения, поэтому их нужно было при-

менять немедленно по изготовлении. Кроме неудобства это свойство гигроскопичности таило в себе еще и известную опасность: в таком виде сернистые красители имели большую склонность к окислению, которое могло дойти до самовозгорания. В чистом виде сернистые красители, как они теперь поступают на рынок, не обладают этими свойствами, хотя некоторые, даже очищенные сернистые красители, имеют все же склонность к самовозгоранию; это имеет место в том случае, когда их выделяют и фильтруют в виде лейкосоединений⁽⁴⁾, легко окисляющихся на воздухе с саморазогреванием. Саморазогревания, вызывающего ухудшение оттенка, можно избежать, применив искусственное окисление⁽⁵⁾, при котором температура поддается контролю и регулированию; при правильно направленном процессе окисления возможно таким путем достигнуть даже улучшения оттенка⁽⁶⁾.

Физические константы и аналитические данные

Продажные сернистые красители кроме красящего органического вещества зачастую содержат еще свободную серу, неорганические соли, а иногда и остатки исходных веществ или промежуточных

продуктов. О физических константах сернистых красителей не может быть и речи: почти полное отсутствие способности к кристаллизации делает возможным их очистку и выделение только в виде аморфных тел, обладающих большой адсорбционной поверхностью. Природа сернистых красителей как смеси большей частью высокомолекулярных тел, а также невозможность отделить полностью механически примешанную серу⁽⁷⁾ не дают возможности провести аналитические исследования, определения точки плавления, молекулярного веса и т. д. Если иногда и находятся аналитические данные и другие точные указания, то это касается простых тел тиазинового ряда, которые представляют собою промежуточные продукты для сернистых красителей⁽⁸⁾.

Производившиеся различными исследователями анализы бисульфитного соединения⁽⁹⁾ имидиаль-чистосинего и его галоидпроизводных⁽¹⁰⁾, продуктов алкилирования некоторых готовых сернистых красителей⁽¹¹⁾ и некоторых других промежуточных тел, образующихся при получении сернистых красителей, не дали удовлетворительных результатов. Результаты этих анализов часто не совпадали между собой и были несовершенны тем, что отсутствовало определение молекулярного веса.

При характеристике сернистых красителей прибегают обычно к некоторым известным реакциям. Излюбленным например является указание на цвет раствора в концентрированной серной кислоте. Для определения различных красителей эти указания абсолютно не имеют цены; но факт растворимости или нерастворимости красителя в концентрированной серной кислоте в некоторых случаях показывает на существующее различие красителей, полученных даже из одних и тех же исходных материалов, но при условии применения несколько отличной методики производства⁽¹²⁾.

Иногда указывается растворимость или нерастворимость сернистых красителей в высококипящих органических растворителях, как например в анилине⁽¹³⁾, нафталине и др. Таким образом можно было бы установить признаки различия, но, к сожалению, эти указания приводятся слишком редко; вместо этого почти в каждом патенте можно найти указания, абсолютно не нужные, что данный краситель нерастворим в разбавленных минеральных кислотах и может быть количественно осажден из щелочных растворов кислотами.

Как правило настоящие сернистые красители не растворяются в разведенных кислотах, очень плохо или совсем нерастворимы в высококипящих органических растворителях и совершенно нерастворимы в низкокипящих.

Два патента⁽¹⁴⁾, указывающие на растворимые в кислотах сернистые красители, содержат сведения о том, что эти красители окрашивают также и шерсть; они образуются при взаимодействии взятых в эквимолекулярных количествах исходных органических материалов и серы, поэтому они являются не конечными продуктами, а промежуточными, содержащими еще аминокруппы.

Влияние степени осернения на растворимость сернистых красителей

Продукт воздействия NaSH на аминокруппитолазин⁽¹⁵⁾ обладает незначительным сродством к волокнам хлопка и растворим в соляной кислоте, так как содержит еще одну аминокруппу; при дальнейшем осернении этот продукт превращается в краситель и становится нерастворимым в соляной кислоте⁽¹⁶⁾. Аналогичное положение и с растворимостью сернистых красителей в спирте: осажденные сернистые красители — все без исключения — нерастворимы в спирте. Такое отношение сернистых красителей к низкокипящим органическим растворителям дает возможность проконтролировать в ходе плава постепенное исчезновение исходного продукта; при кипячении исходных веществ с растворителем не вошедший в реакцию исходный органический продукт

переходит в раствор, в то время как уже образовавшийся сернистый краситель остается нерастворимым⁽¹⁷⁾. Натриевые соли лейкосоединений этих красителей, которые мы встречаем например среди растворимых желтых и коричневых сернистых красителей тиазолового ряда, растворимы иногда, хотя и с трудом, в спирте⁽¹⁸⁾. Однако является еще вопрос, не представляют ли и они в данном случае собой промежуточных продуктов. Часто нужно данные патентов принимать с осторожностью, особенно в отношении растворимости сернистых красителей⁽¹⁹⁾.

Растворимость сернистых красителей в воде зависит от методов переработки: плавы, после запекания содержащие лейкосоединения сернистых красителей в виде щелочных солей, а также нерастворимые красители, переведенные в щелочные соли лейкосоединений последующим нагреванием со щелочами, — растворимы в воде; сернистые красители в форме виттовских меркаптокислот⁽²⁰⁾, как и дисульфиды, в воде нерастворимы. Существенно также для целей крашения, что лейкосоединения некоторых сернистых красителей высаливаются сернистым натрием; так например в 1 л воды можно растворить 550 г катиген-коричневого 5S, а при прибавлении 250 г сернистого натрия — только 250 г.

Действие слабых восстановителей. Слабые восстановители, каковыми являются сернистощелочные красильные ванны, переводят сернистые красители в лейкосоединения, которые как таковые переходят на волокно; однако достаточно воздействие кислорода воздуха, чтобы перевести обратно эти лейкосоединения в нерастворимые красители и осадить последние на волокне. Это свойство легкой восстанавливаемости и окисляемости имеет чрезвычайно важное значение при крашении сернистыми красителями. Сернистые красители, в отношении перевода их в лейкосоединения ведут себя различно: некоторые красители непосредственно переходят на волокно и только незначительно изменяются на воздухе или при действии окислительных средств⁽²¹⁾; некоторые, наоборот, после удаления из ванны претерпевают значительные изменения, например полученные из индофенолов иммедналидоны, которые, как и индиго, в восстанавливающе действующих сернистощелочных растворах или в растворах едкой щелочи + цинк, гидросульфита + щелочь и т. д. образуют почти бесцветные лейкосоединения — куб⁽²²⁾. Способность сернистых красителей образовывать бесцветные растворы лейкосоединений (типа кубовых) зависит кроме природы исходного продукта также в большой мере и от количеств применяемых в процессе осернения восстанавливающих средств. В некоторых случаях путем снижения количеств восстановителя (иона S^{2-}) до возможного минимума удается почти полностью избежать образования лейкосоединений в процессе плава, и растворы таких красителей отличаются большой сопротивляемостью к воздействию окислителей⁽²³⁾.

С другой стороны, самопроизвольное и неравномерно протекающее окисление легко восстанавливающихся сернистых красителей было причиной многочисленных ненормальностей во время процесса крашения.

Действие восстано-
вителей на сер-
нистые красители

Энергичные восстановители (например цинковая
пыль в кислой среде) при действии на некоторые
сернистые красители приводят к выделению серо-
водорода, не вызывая существенных изменений их
свойств⁽²⁴⁾. Другие более энергичные восстановители, как например
виноградный сахар + крепкий едкий натр, при нагревании полно-
стью изменяют сернистые красители, причем выделяется аммиак
и образуются продукты конденсации неизвестного строения. При
умеренном применении эти восстановители действуют точно так
же, как сернистый натрий.

Действие окисли-
телей

Сильные окислители действуют на сернистые
красители разлагающе: перманганат калия, дву-
хромовокислый натрий, а также соли хлорновати-
стой кислоты при энергичном воздействии превращают их в ненакра-
шивающие продукты⁽²⁵⁾. Умеренное действие двуххромовокислого
натрия, а также солей хлорноватистой кислоты вызывает более
слабое окисление, сопровождающееся некоторым изменением от-
тенка сернистого красителя⁽²⁶⁾. Чувствительность сернистого кра-
сителя к хлору в любой форме воздействия его однако чрезвычайно
велика: это — единственный существенный недостаток, которым
обладают сернистые красители. Разрушаемость сернистых краси-
телей хлоратами используется, правда, в ограниченном размере,
при вытравном печатании⁽²⁷⁾.

Горячая азотная кислота действует на сернистые красители
разрушающе.

Холодная концентрированная серная кислота растворяет серни-
стые красители, не изменяя их, и дает окрашенные растворы.

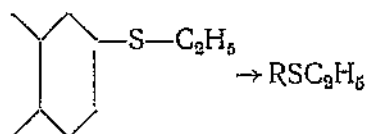
Наблюдения, проведенные U. Perret'ом⁽²⁸⁾ над сернистым черным
красителем, подвергнутому продолжительному хранению на воздухе
в деревянных ящиках, показали, что растворимость этого красителя
в растворе сернистого натрия постепенно падала и наконец, наступил
такой момент, когда не удалось вернуть красителю растворимость
даже при нагревании в автоклаве с Na_2S_4 .

Работы Дорхимзавода им. Фрунзе по этому же вопросу
дали однако несколько отличные результаты. Так например уста-
новлено, что образующийся при слабом окислении на воздухе
растворимый в воде краситель, подобно тиосульфокислотам аро-
матического ряда, при нагревании с Na_2S регенерируется в сер-
нистый краситель, нерастворимый в воде и растворимый в Na_2S_4 ,
правда, с худшим оттенком и ослабленной красящей способностью.
Лишь при более сильном и продолжительном окислении начинается
распад красящего вещества. При этом наблюдается сильное на-
растание количества H_2SO_4 в красящем веществе, которое идет за
счет окисления как свободной, так и связанной в молекуле краси-
теля серы⁽²⁹⁾, ⁽³⁰⁾, ⁽³¹⁾, ⁽³²⁾.

Щелочные соли лейкосоединений сернистых
красителей в общем легко растворимы в воде,
щелочноземельные соли и соли тяжелых метал-
лов — нерастворимы⁽³³⁾. Некоторые основные красители и коллоиды
(казеин, клей и др.) осаждают сернистые красители из растворов,
образуя нерастворимые соединения типа лаков⁽³⁴⁾.

перевода его на
волоконных тиоэфиров

Меркаптанные группы, имеющиеся в сернистых красителях, обуславливают способность последних алкилироваться⁽⁸⁵⁾. Алкилированию может быть подвергнут краситель как до⁽⁸⁶⁾, так и после перевода его на волокно⁽⁸⁷⁾. Получаются соединения типа смешан-



нерастворимые в сернистом натрии. Кроме того нужно отметить, что в единичных случаях удается ввести в готовые сернистые красители галоиды⁽⁸⁸⁾ и этим достигнуть изменения оттенка*.

Бисульфитные сое-
динения сернистых
красителей и их
тиосульфокислоты

У имидиаль-чистоголубого⁽⁸⁹⁾ удалось наблюдать образование кристаллизующегося довольно устойчивого двойного соединения сернистого красителя с бисульфитом; обычно же сернистые красители образуют с сульфитами или бисульфитами соединения, которые довольно легко при окислении переходят в легко растворимые в воде продукты характера сульфокислот или тиосульфокислот⁽⁴⁰⁾.

По U. Perret⁽²³⁾ такой раствор, полученный из сернистого черного красителя, обладает следующими свойствами.

1. Раствор имеет голубую окраску.
2. При окислении воздухом или применении других окислителей, например H_2O_2 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, сернистый краситель из раствора не осаждается.
3. При действии кислот голубой цвет раствора переходит в фиолетовый.
4. Сернистый ангидрид SO_2 изменяет голубой цвет раствора в коричневый; при кипячении этого раствора и окислении воздухом раствор опять принимает голубую окраску. Другие окислители меняют цвет в сторону фиолетового. Фиолетовый раствор, подвергнутый действию щелочей, обесцвечивается.
5. Эти растворы красят шерсть, а не бумагу.

* При осторожном воздействии S_2Cl_2 на антрацен в присутствии растворителя и температурах около 200° Kalischer'у удалось ввести в молекулу антрацена 6 атомов серы и 4 атома хлора. Два атома хлора замещаются в этом соединении анилином с образованием кристаллизующегося вещества с формулой $\text{C}_{14}\text{S}_6\text{Cl}_2(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$. При обработке этого вещества сернистым натрием все атомы хлора замещаются SH-группами; метилируя меркаптогруппы, получают вещество с формулой $\text{C}_{14}\text{S}_6(\text{SCH}_3)_4$. Гидросульфитом и щелочью это вещество переводится в темносиний куб, из которого восстановленный краситель легко выбирается хлопком. После промывки окрашенного хлопка и окисления на воздухе синий цвет переходит в красновато-коричневый. Если обработать этот хлопок до окисления алкилирующими веществами, то SH-группы алкилируются и после промывки окисление не наступает, чем сохраняется темносиний цвет восстановленного красителя. Следовательно краситель в данном случае фиксируется в виде алкилированного лейкосоединения.

Нужно отметить, что алкилированное лейкосоединение сернистого черного красителя, нерастворимое в Na_2S , по новейшим данным (см. Weinberg, B., № 6, стр. 129, 1930) может быть переведено в раствор гидросульфитом.

По нашим наблюдениям (см. гл. XI „Очистка и переработка пластов“) шерсть в этих условиях окрашивается чрезвычайно слабо.

Е. W. Mc Clelland и L. A. Warren⁽⁴¹⁾, изучавшие образование тиосульфокислот из дисульфидов, пришли к выводу, что образование тиосульфокислот зависит от возможности предварительного восстановления дисульфидов в меркаптаны.

Работами Дорхимзавода им. Фрунзе установлено, что образование тиосульфокислот сернистых красителей идет гладко при действии бисульфита на лейкосоединения красителя и последующем окислении полученных бисульфитных соединений кислородом воздуха. Эти красители хорошо окрашивают хромированную кожу и овчину.

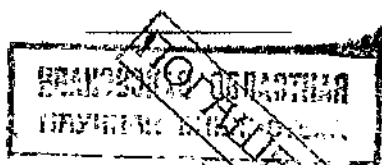
Некоторые сернистые красители обладают еще неизменными аминогруппами (из числа этих красителей в практике имеют значение только желтые и коричневые сернистые красители, близко стоящие к примулинам), диазотирующимися на волокне; полученные таким образом диазосоединения можно подвергнуть сочетанию с соответствующими компонентами (например β-нафтолом).

Диазотирующиеся
сернистые красители

только желтые и коричневые сернистые красители, близко стоящие к примулинам), диазотирующимися на волокне; полученные таким образом диазосоединения можно подвергнуть сочетанию с соответствующими компонентами (например β-нафтолом).

ЛИТЕРАТУРА

- 1) Г. п. 153130, 178088, 161665
- 2) Г. п. 191863
- 3) Г. п. 179839
- 4) Г. п. 132424
- 5) Г. п. 140610
- 6) Г. п. 137784
- 7) В. 43, 2925, Wichelhaus
- 8) Г. п. 122850
- 9) Г. п. 135952
- 10) В. 37, 3032, Gnehm и Käufer
- 11) Г. п. 131758
- 12) Г. п. 116354 и 127835
- 13) { Г. п. 116354, 136016
Анг. п. 5572/06
- 14) Г. п. 99039 и 114802
- 15) Г. п. 174331
- 16) Г. п. 181327
- 17) Г. п. 135563, 113418
- 18) Г. п. 163143; 157540; 145909
- 19) Г. п. 147403 и 157862
- 20) В. 7, 1746
- 21) Г. п. 113418; 101862; 105058; 113795; 127835; 118079
- 22) Г. п. 146797, 200391 и др.
- 23) Г. п. 169859
- 24) Г. п. 125857; 126964; 122850
- 25) Г. п. 107729
- 26) Anmeldung G. 15020
- 27) Анг. п. 16170/1901
- 28) Ann. Chlm. applicata, 16, 69—84, 1926, U. Perret
- 29) Ann. 362, 133—173, Erdmann
- 29) Farb.-Ztg, 1914, 308—345, Zanker и Färber
- 30) Journ. Soc. Chem. Ind., 1910, 672, Gardner и Hodson
- 31) Journ. Soc. Chem. Ind., 1910, 49, Vhesz
- 32) Journ. Soc. Chem. Ind., 18, 128, Apleyard и Deakin
- 33) Г. п. 131757
- 34) Г. п. 225314
- 35) Г. п. 131758
- 36) Г. п. 131758
- 37) Г. п. 134962, 134176, 134177
- 38) В., 1930, № 6, стр. 129
- 39) Г. п. 135952
- 40) Г. п. 88392, 91720, 94501, 135952
- 41) Journ. Chem. Soc. London, 1930, 2690, Clelland и Warren



Отд. учебных пособ.



Глава III

Строение сернистых красителей

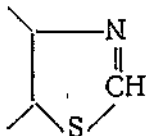
Почти все сернистые красители обладают следующими свойствами: они красят хлопок в растворе разведенного сернистого натрия, нерастворимы почти во всех органических растворителях, не обладают способностью давать сколько-нибудь ясно выраженную кристаллическую форму и в растворах существуют чаще всего в коллоидальной форме (1).

Аналитические данные, имеющиеся относительно того или иного красителя, всегда могут быть поставлены под подозрение ввиду невозможности в подавляющем большинстве случаев выделить индивидуальное, химически чистое соединение. Лишь несколько простейших сернистых синих обладают способностью кристаллизоваться; чем больше краситель по свойствам приближается к типичным сернистым, тем все более теряет он способность к выделению в кристаллической форме. Большинство сернистых красителей выделены как аморфные вещества. Они обладают большой адсорбционной поверхностью и несмотря на многократные очистки в них обычно остаются загрязнения, которые лишают аналитические данные необходимой точности.

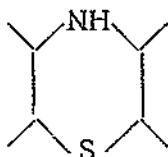
Невозможность определить молекулярный вес и отсутствие других сравнимых физических констант (точка плавления, кипения и др.) не позволяет идентифицировать тот или иной краситель с красителем этого типа, полученным синтетическим путем.

Однако, несмотря на все эти трудности, работы многочисленных исследователей: Vidal'я, Bernthsen'a, Gnehm'a, Friedländer'a, Möhlau, Bpiz, Bergasconi и др. дали обширный материал. Благодаря этим работам удалось составить представление о внутреннем строении сернистых красителей. Некоторые гипотезы, несмотря на недостаточно строгое обоснование их, общеприняты ввиду того, что они наилучшим образом объясняют свойства рассматриваемых веществ.

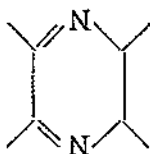
На основании многих исследований установлена непосредственная зависимость между цветом и химическим строением сернистых красителей. Так, в большинстве случаев желтые хромогены и коричневые красители имеют в основе своей тиазоловое кольцо



черные и синие красители — тиазиновое*

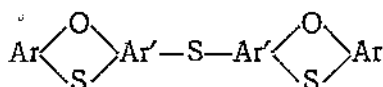


красно- и красновато-коричневые — азиновое



Кроме того существует группа безазотистых серусодержащих красителей, которые по некоторым признакам также обычно относят к сернистым красителям.

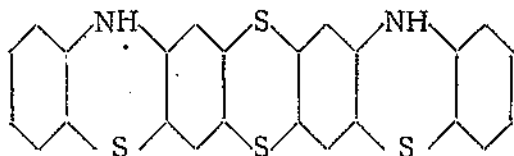
По некоторым предположениям структура красителей этого типа⁽⁷²⁾ будет следующая:



В дальнейшем мы упомянем о других группах, присутствие которых предполагается в некоторых сернистых красителях или их лейкосоединениях.

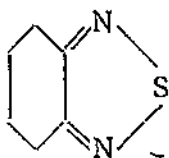
К ним относятся:

гиантрен⁷³



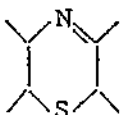
для черных, синих и зеленых,

тиазиол

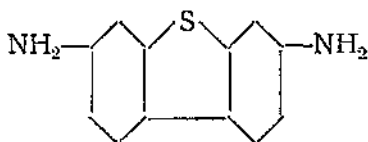


для черных,

* В действительности, в красителе эта группа находится в хиноидной форме:

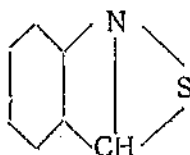


тиобензидин



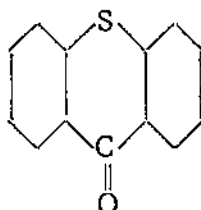
для желтых,

акритиол



для желтых,

тиопирон



для красных и некоторые другие.

Как видим, в подавляющем большинстве случаев группы, которые являются хромогенами сернистых красителей, содержат азот и серу.

В качестве аукохромов в сернистых красителях участвуют группы NH_2 и OH . Но наиболее характерным моментом для всего класса сернистых красителей является наличие группы $-\text{S}-\text{S}-$, которая в процессе крашения восстанавливается в SH -группу. SH -группа является аукохромом, и от присутствия этой группы в лейкосоединениях сернистых красителей зависит растворимость последних в сернистом натрии.

Как хромофор, так и аукохром у большинства сернистых красителей образуются в процессе воздействия серы, полисульфида или других осерняющих реагентов на исходное органическое вещество.

Так как образование группы SH является необходимой ступенью в процессе получения сернистого красителя, то изучению свойств этой группы, методов ее получения и механизма этой реакции посвящено значительное количество работ.

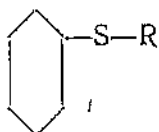
Один из первых исследователей в этой области — Vidal⁽²⁾ считал, что растворимость сернистых красителей в щелочах, сернистом натрии и пр. зависит от присутствия в них гидроксильных групп. Имеющиеся же меркаптаные группы влияют на оттенок красителя, сдвигая его в направлении от синего или черного к серому. Однако позднейшие исследования Möhlau, Friedländer'a⁽³⁾ и др. привели к совершенно

Видалевская теория
о роли групп SH

другим выводам. Во-первых, установлено, что меркаптаны ароматического ряда ($ArSH$) (тиофенолы) очень легко уже под действием кислорода воздуха переходят в дисульфиды $Ar-S-S-Ar$ (4). В полисульфидном плаве, а также в красильной ванне в результате восстановительного и солеобразующего действия Na_2S краситель находится в форме растворимой натриевой соли меркаптана (лейкосоединение).

При осаждении красителя из этого раствора лейкосоединение окисляется в нерастворимый дисульфид $Ar-S-S-Ar$ (5). Та же реакция — переход меркаптановой группы в дисульфидную — происходит на волокне в процессе крашения, и именно нерастворимость дисульфидной формы является причиной высокой стиркопрочности большинства сернистых красителей.

Водород меркаптогруппы легко замещается на алкильную или арильную группы с образованием тиоэфира (6) типа



Как показали многочисленные исследования, в сернистых красителях меркапто(тио)группы также легко поддаются алкилированию, бензилированию и т. п., как и в простейших тиофенолах.

Так например в сыром плаве имедиаль-черного (7) удалось произвести бензилирование меркаптогрупп и затем разделить продукты бензилирования, пользуясь их различной растворимостью в сероуглероде и хлороформе.

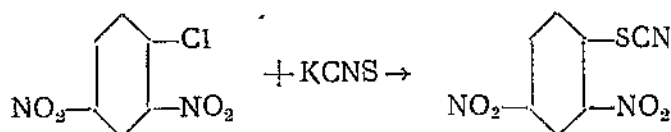
Бензилирование производится следующим образом: краситель в виде сырого плава растворяется в воде с добавкой 10% сернистого натрия и к раствору при непрерывном его взбалтывании добавляют бензилхлорид в количестве 30% от веса красящего вещества (можно также иодистый метил, хлорэтил и др.).

Бензилированный продукт тут же выпадает в осадок, вследствие того что с замещением водорода в меркаптогруппе сразу понижается растворимость красителя в воде.

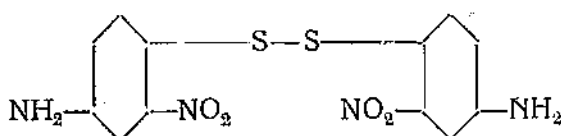
После фракционной экстракции бензилированного продукта хлороформом и сероуглеродом выделено 3 вещества. Каждое из этих веществ является бензилированным сернистым красителем. Отличаются они друг от друга по внутреннему строению, и таким образом с помощью бензилирования удалось доказать не только присутствие меркаптогрупп в сернистых красителях, но и тот факт, что технические сернистые красители не представляют собой однородного химического соединения, а являются в большинстве смесью нескольких красящих веществ (8).

Меркаптогруппа может быть введена в органическое соединение несколькими способами:

1. Обменом хлора в ароматических хлорнитро-производных на группу SH действием сернистого натрия или роданистых солей, например

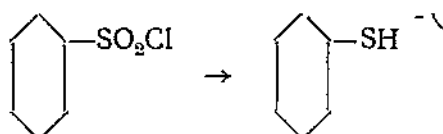


при дальнейшей обработке восстановителем одна из нитрогрупп восстанавливается, одновременно отщепляется HCN, и образуется дисульфид



Дальнейшим восстановлением дисульфид переводится в меркаптан (Blanksma, Willgerodt).

2. Восстановлением ароматических сульфохлоридов (Fichter):



3. Обменом группы SO_3H на SH при сплавлении с сульфогидратом натрия (Schwalbe).

4. Через диазосоединения, причем диазогруппа обменивается на ксантогеновую (Leuckardt) или роданистую (Gattermann) группы, а последние переводятся в меркаптанную или дисульфидную, например Ar-NH_2 диазотируют и, действуя на диазосоединение ксантогенатом, получают $\text{Ar-S-CS-OC}_2\text{H}_5$. Омыляя полученное вещество алкогольной щелочью, можно получить ArSH .

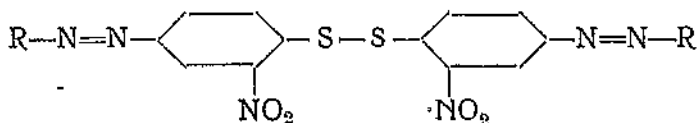
Некоторые более устойчивые диазосоединения удается перевести в меркаптаны непосредственным обменом с полисульфидами, так например 5-хлор-2-амино-1-метилбензол, диазосоединение которого нейтрализуется NaOH (при температуре не выше 5°) и вносится при сильном размешивании при $65-70^\circ$ в полисульфид натрия. Через $\frac{1}{2}$ часа выделившуюся серу растворяют в Na_2S , а оставшийся в виде смолы дисульфид переводят в меркаптан⁽⁹⁾.

5. Действием S_2Cl_2 на ароматическое ядро, причем зачастую кроме вступления в ядро меркаптогруппы происходит одновременно и хлорирование ароматического ядра.

6. Непосредственным действием серы на ароматические нитро-амино- или оксисоединения.

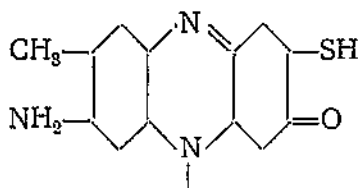
Первые 5 способов широко использованы с целью выяснения свойств меркаптогруппы, так как при непосредственном плавлении с серой всевозможные побочные и параллельные реакции осложняют выделение нужного вещества и его исследование.

Были сделаны многочисленные попытки использовать ауко-
хромные свойства группы SH путем введения ее в азокрасители
или азины, для того чтобы сделать их раствори-
мыми в сернистом натрии и получить этим спо-
собом чистые красные „сернистые“ красители⁽¹⁰⁾,
так как непосредственное сплавление органических
полупродуктов с серой или полисульфидом не дает чистых красных
оттенков. Через роданистые соединения например, был получен
ряд так называемых сульфазинновых красителей типа



Эти красители однако не получили промышленного значения⁽¹¹⁾
вследствие плохой растворимости их в сернистом натрии, неудов-
летворительной свето- и стиркопрочности и медленному окислению
их меркаптогруппы в дисульфид на волокне.

Простейшие меркаптопроизводные азиновых красителей

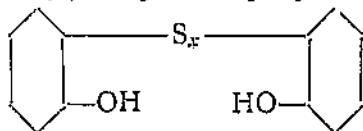


как оказалось, не обладают сродством к хлопчатобумажному во-
локну, и таким образом введение меркаптогрупп в готовые красные
красители не дало желаемых результатов.

Тем не менее многие из приведенных способов получения мер-
каптогрупп были использованы с целью установления местана-
хождения и роли групп SH в некоторых сернистых красителях.

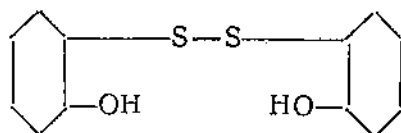
Исследования в области продуктов, получаемых непосредствен-
ным действием серы на простейшие ароматические нитро-, амина-
и оксипроизводные, дали возможность выяснить целый ряд явлений,
протекающих в процессе образования сернистых красителей.

Нагревая фенол с серой при температуре 110—
115° до прекращения выделения H₂S, Möhlau и
Seyde⁽¹²⁾ получили продукт следующего строения:

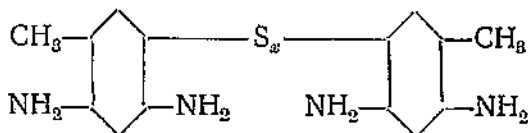


Этот продукт оказался смесью веществ, окрашенных более или
менее интенсивно в желтый цвет, нерастворимых в органических
растворителях (кроме пиридина и фенола) и в крепкой серной кис-
лоте, растворяющихся только в щелочах. Величина S_x может коле-
баться от S₂ до S₈. Эти соединения легко разлагаются на воз-
духе. При восстановлении они переходят в меркаптаны, которые
даже кислородом воздуха легко переводятся обратно в полисуль-

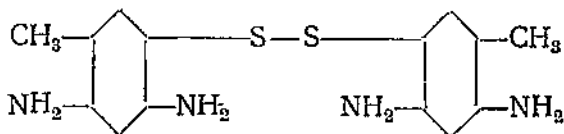
фид, но уже с пониженным против первоначального содержанием S_x . Из смеси этих веществ удалось выделить наиболее стабильный продукт, содержащий 2 атома серы. Он оказался идентичным с фенол-*o*-дисульфидом, уже ранее синтезированным Hättinger'ом⁽¹³⁾



Нагревая метатолуилендиамин с серой в спиртовом растворе, Schultz и Beyschlag⁽¹⁴⁾ получили органический полисульфид следующего строения:

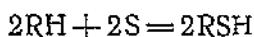


Этот полисульфид, аналогично полученному из фенола, можно перевести в дисульфид

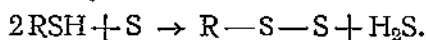


Таким образом удалось установить следующие стадии действия серы на amino- или оксисоединение.

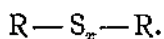
1. Сера вступает в ортоположение к amino- или оксигруппе, причем образуется меркаптан



2. Меркаптан реагирует дальше с серой, идет как бы окислительный процесс⁽¹⁵⁾ с выделением сероводорода и образованием дисульфида



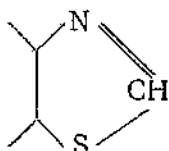
Дисульфид, реагируя с S_x , дает полисульфид типа



При дальнейшем кипячении полисульфида продолжается выделение сероводорода, сера вновь выпадает из полисульфида и вступает в реакцию с еще непрореагировавшим веществом и т. д.

Если при обработке *m*-толуилендиамина серой при температуре 80° не выделять полученного полисульфида, а продолжать нагревание и поднять температуру выше, то полисульфид *m*-толуилендиамина переходит в нерастворимые в обычных растворителях смолообразные продукты⁽¹⁶⁾ кольцевого замыкания, которые при дальнейшем нагревании до температуры выше 200° дают желтые

и коричневые красители, т. е. происходит конденсация ароматической молекулы с серой с образованием тиазолового кольца



Таким образом можно сказать:

1) что сера реагирует с ароматическим веществом двояким способом: а) вступая преимущественно в *о*-положение к амино- или оксигруппе, образует боковую цепь в форме полисульфида или — в качестве стабильной формы — дисульфида, б) дает кольцевые замыкания, причем в виде стабильной формы образуются тиазиновые, тиазоловые и тому подобные соединения;

2) технический сернистый краситель представляет собой смесь красящих веществ, имеющих в качестве ауксохрома группу SH , в качестве хромогена — какие-нибудь из приведенных выше ядер, соединенных между собой через дисульфидные или полисульфидные цепочки.

Так подтверждается теория, высказанная Möhlau, о персульфидном строении сернистых красителей: под действием серы на органическое вещество получается соединение типа дисульфида-полисульфида, причем чем больше взято серы, тем более высокого состава S_x получается полисульфид.

Персульфидная
теория строения сер-
нистых красителей

Таким образом сернистые красители представляют собой как бы соли персульфидной кислоты.

Отсюда вытекают еще и следующие выводы: действие серы на органическое соединение не есть конечный процесс, — в ходе реакции все время идет перемещение равновесия серы за счет полисульфидных цепочек.

Технический сернистый краситель есть некоторая фаза, до которой был доведен, данный химический процесс в целях получения того или иного цвета, оттенка, выхода и т. п.

Черные и синие сернистые красители (тиазины)

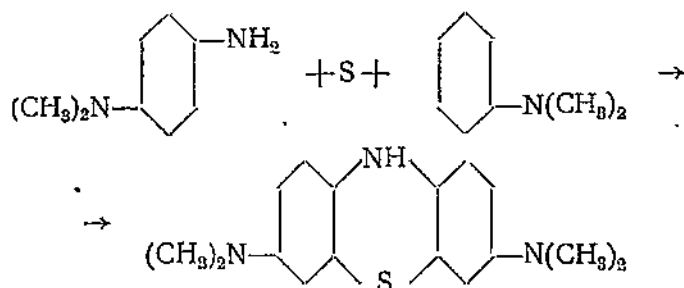
Тиазин, или тиодифениламин, образуется из дифениламина и серы при довольно высоких температурах и с небольшими выходами.

Производные тиодифениламина получают значительно легче. Существуют несколько способов получения тиазинов, у которых водород в ароматическом ядре замещен на NH_2 или OH .

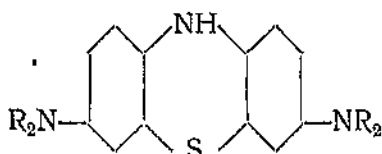
Способы образования
тиазинового ядра

1. Из *p*-диаминов или нитрозаминов при нагревании с серой или из солянокислых солей диаминов при пропускании сероводорода и затем — окислении (¹⁷). Так например из *p*-аминодиметиланилина и диметил-

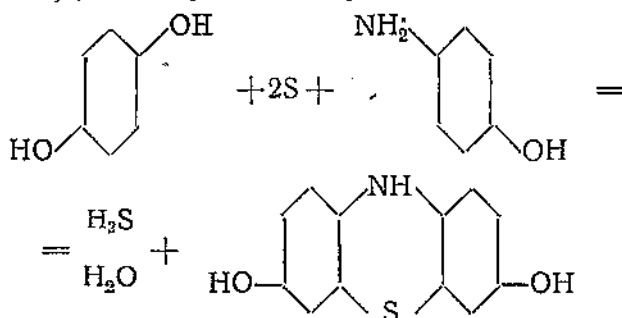
анилина



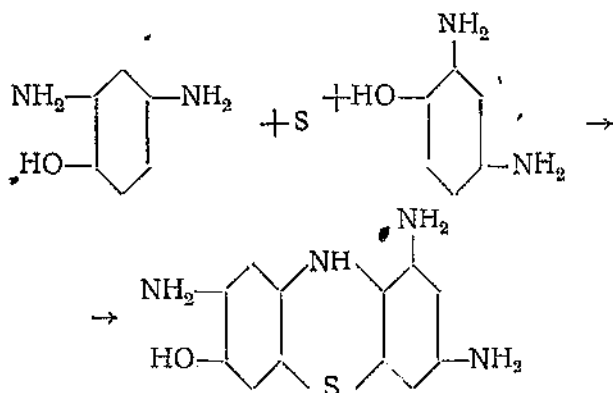
2. Из производных дифениламина окислением в присутствии сероводорода получаются с небольшими выходами соединения типа



3. Действием серы при температуре 200° из гидрохинона и *p*-диаминна, или *p*-аминофенола, получаются соединения типа



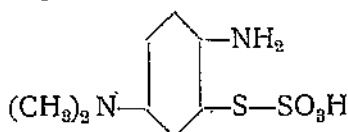
4. Действуя полисульфидом натрия на 2,4-диаминофенол, можно получить следующее аминooksипроизводное тиазина (лейкотинолин) ⁽¹⁸⁾



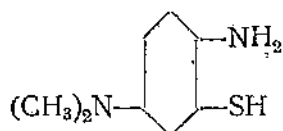
5. Прямым нитрованием тиодифениламина можно получить нитро- и затем после восстановления соответственные amino- и диамино-производные.

6. Действием солей тиосернистой кислоты на *p*-нитрозо- или *p*-аминофенолы. Эта реакция также является промежуточной стадией при получении некоторых сернистых красителей синтетическим путем⁽¹⁹⁾. Необходимо отметить, что гипотеза об образовании производных тиодифениламина этим путем не имеет бесспорных доказательств, но после работ Bernthsen'a считается общепринятой.

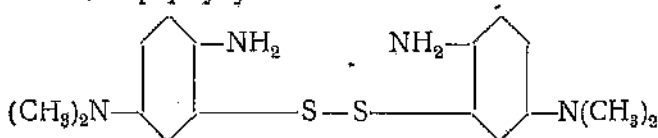
Схема реакции примерно такова: *p*-аминодиметиланилин и тиосульфат натрия окисляют хромпиком в присутствии алюминиевых квасцов (последние добавляются для того, чтобы достигнуть небольшой кислотности). При этом образующаяся неустойчивая в свободной форме тиосульфокислота



переходит при восстановлении Zn-пылью в слабокислом растворе или сероводородом в соединение:

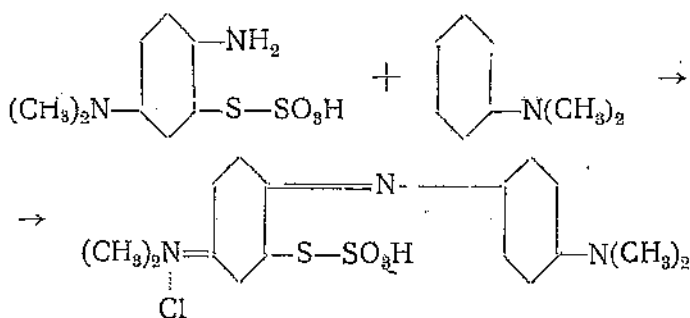


которое уже на воздухе легко окисляется в нижеследующее соединение, имеющее формулу

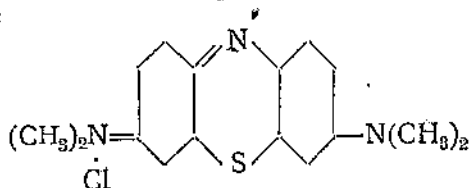


При восстановлении дисульфид легко переходит обратно в меркаптан.

Меркаптан, дисульфид или тиосульфокислота⁽²⁰⁾ при дальнейшем окислении их вместе с диметиланилином в солянокислом растворе дают индамин



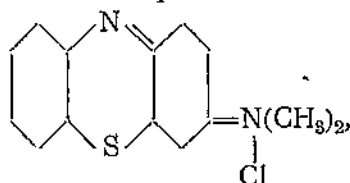
Последний при дальнейшем окислении хроматом в присутствии хлористого цинка в течение $\frac{1}{2}$ часа при температуре около 100° дает соединение



Это — краситель, метиленовый голубой. Лейкопроизводное его есть таким образом не что иное, как замещенный алкилированными аминогруппами тиодифениламин.

Простейшие красители тиазинового ряда: метиленовый голубой и фиолетовый Lauth'a

Существует еще более простой краситель этого ряда, так называемый фиолетовый Lauth'a

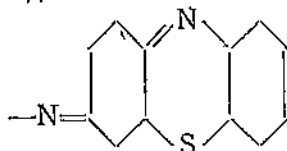


который получен Bernthsen'ом путем нитрования, восстановления и алкилирования тиодифениламина (²¹).

Bernthsen в App. 280 и 254 (²²) приводит связь между фиолетовым Lauth'a и метиленовым голубым и этим способом доказывает описанную выше схему получения тиодифениламинового производных с помощью тиосульфата натрия.

Таким образом мы видим, что присутствия одной ауксохромной группы $N(CH_3)_2$ в тиодифениламинe достаточно для образования красителя, в котором хромогеном является тиодифениламин.

Хромофорной по Bernthsen'у является следующая группировка двойных связей в этих соединениях:



Тиазиновые красители однако еще не обладают свойствами сернистых красителей. Они значительно устойчивее индофенольных, при восстановлении переходят в лейкосоединения, которые при окислении обратно переходят в краситель; растворяются в бисульфите с образованием тиосульфокислот, дают двойные соли с $ZnCl_2$.

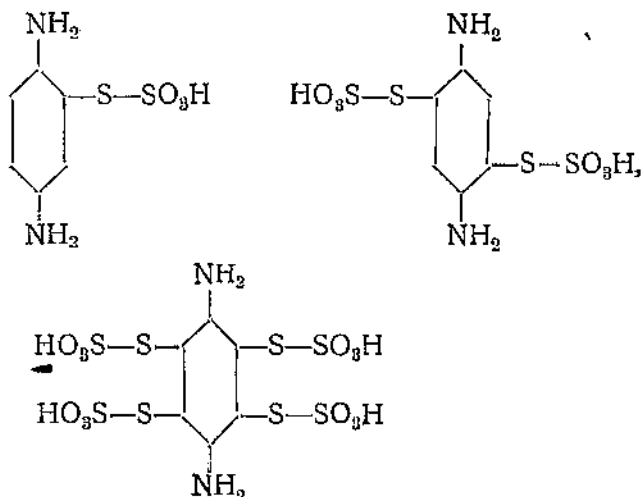
Получение черных и синих сернистых красителей из тиазиновых производных

(синтетические красители)

Clayton Aniline Co (²³) сделала первые попытки получить сернистые красители из производных тиазина синтетическим путем, причем схема синтеза была такова.

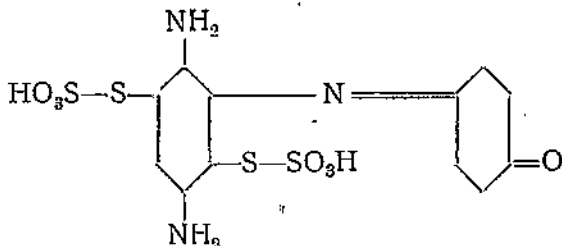
Синтеза сернистых красителей через тиосульфокислоты

1. Действуя на *p*-производные бензола: *p*-фенилендиамин, гидрохинон или *p*-аминофенол тиосульфатом в присутствии окислителей, получают соответствующие тиосульфокислоты:



Эти соединения выделены в чистом виде, и таким образом эта фаза поддается контролю (24).

2. Тиосульфокислоты *p*-аминопроизводных вместе с диамином или *p*-аминофенолом окисляют в соединение индоидного характера:



(конфигурация полученного индоидного соединения уже не могла быть определена, но самая схема реакции несомненно соответствует вышеописанной).

3. Полученное индоидное соединение при кипячении в кислой среде переводится в сернистый краситель, причем эта фаза синтеза уже не поддается контролю, тем более, что во избежание образования коричневого красителя работают с самого начала с избытком тиосульфата (25).

Используя в качестве исходных продуктов различные компоненты, можно получить красители, красящие в растворе сернистого натрия бумажное волокно в черный, синий, коричневый и другие цвета без протравы, причем по патентным данным их поведение в отношении серной кислоты, сернистого натрия и других реагентов аналогично сернистым красителям, однако прочность окраски значительно уступает последним (26).

Судя по двум первым фазам синтеза, можно с уверенностью сказать, что по аналогии с метиленовым голубым получаются соединения тиазинового ряда, но дальнейшее течение реакции и возможные конденсации остаются неосвещенными.

Сернистые красители, получаемые из тиосульфокислот исходных ароматических продуктов, при осторожном, непродолжительном кипячении в кислой среде можно выделить в форме растворимых в Na_2CO_3 соединений, т. е. содержащими тиосульфокислоты.

Тиосульфокислоты
сернистых красителей
как промежуточная фаза
синтеза

Только при продолжительном кипячении, сопровождаемом выделением SO_2 , в результате получают красители, которые нерастворимы в соде, растворяются только в Na_2S , т. е. по видимому являются дисульфидами, и в растворе сернистого натрия переходят в лейкосоединения.

Необходимо однако заметить, что при кипячении вышеупомянутого индоидного соединения несомненно в кислой среде происходит частичное разложение его и таким образом получаемый краситель содержит некоторое количество продуктов расщепления.

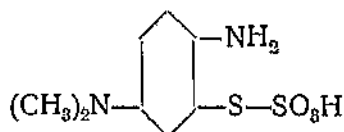
Другой путь, примененный BASF (27) для получения сернистых красителей путем синтеза, отличается от вышеописанного тем, что последняя реакция при получении красителя протекает не в кислой среде, как уже описано выше, а в слабощелочной.

Балевский способ
синтеза и его отличие
от кейтоновского

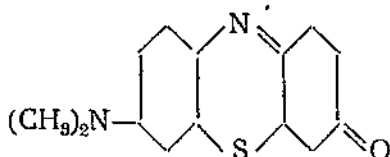
Суть этого способа в следующем: тиосульфокислоты *p*-диаминов кипятят с производными гидрохинона (28), содержащими SH-группы, в слабощелочном или сернистонатриевом растворе, причем сразу выделяется вещество, которое представляет собой настоящий синий краситель, гораздо более прочный, чем красители, полученные предыдущим „кислым“ способом.

Таким путем можно действительно проследить ход образования красителя, поскольку известны точно взятые компоненты и реакция идет почти стехиометрически (29). Известно например, что хиноны с одной меркаптогруппой дают синий с более красным оттенком, чем хиноны с двумя SH-группами.

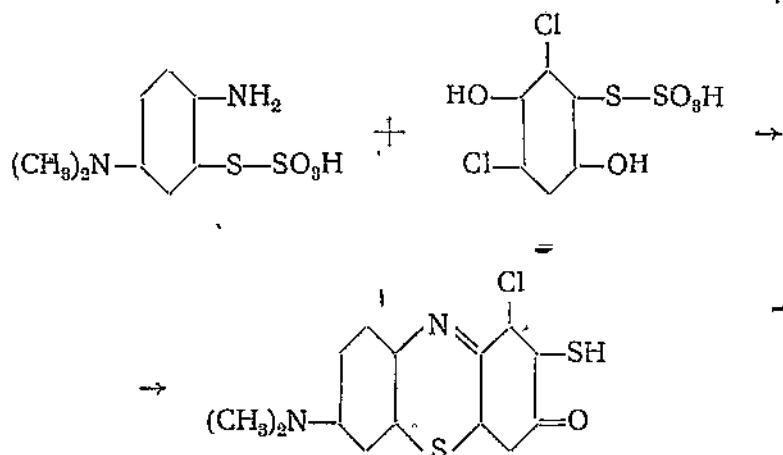
Известно, что диметилпарафенилендиаминтиосульфокислота



при окислении с фенолом в кислой среде дает метиленовый фиолетовый (30)

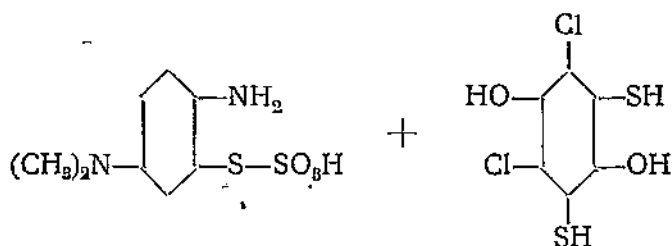


Эта же тиосульфокислота при окислении с дихлоргидрохинон-тиосульфокислотой в кислой среде образует

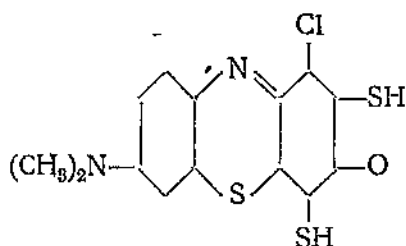


меркаптохлорметиленфиолетовый.

Если исходить из дихлордимеркаптогидрохинона и подвергнуть его щелочной конденсации с диметилпарафенилен-диаминтиосульфокислотой



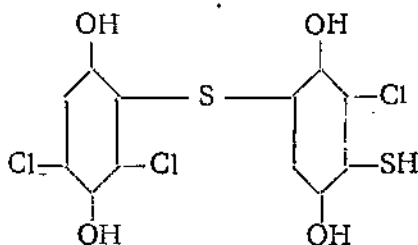
то получается совершенно аналогичное соединение:



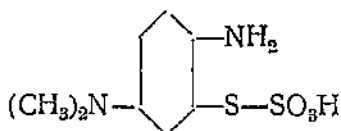
димеркаптохлорметиленфиолетовый.

Таким образом мы видим, что щелочная конденсация ароматических тиосульфокислот с меркаптановыми производными хинона дает меркаптановые производные тиазинового ряда.

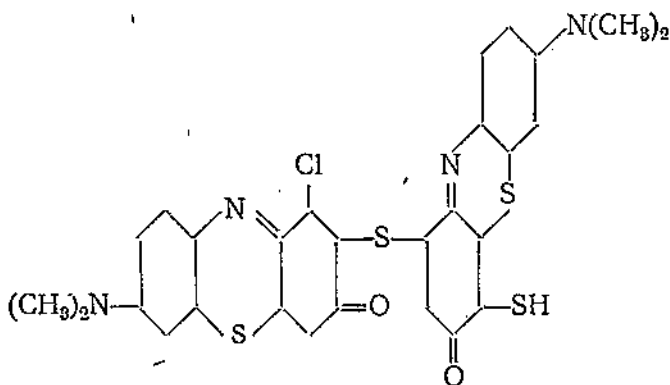
Исходя из следующего хлормеркаптанового производного гидрохинона



(получается конденсацией двух молей дихлормеркаптогидрохинона с выделением HCl), при щелочной конденсации его со следующим соединением



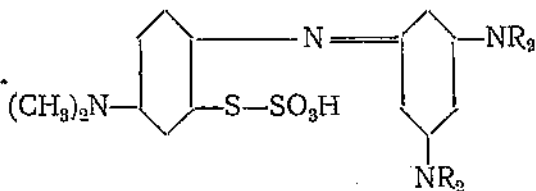
получено соединение следующего строения:



Синтетический синий
сернистый краситель

Это последнее соединение является настоящим синим сернистым красителем⁽⁸¹⁾, полученным не из полисульфидного плава, а синтетически.

Если нагревать следующее вещество⁽⁸²⁾



Переход тиазиновых красителей в сернистые под действием полисульфида

с сернистым натрием и серой, то образуется тиазиновое соединение, которое характерно тем, что вытяжка его в хлороформе дает яркокрасное окрашивание. Если во время варки брать пробы, окислять их на воздухе и затем экстрагировать хлороформом, то можно наблюдать за тем, как постепенно простейшие тиазиновые производные под действием полисульфида переходят в более сложные, которые в хлороформе (³³) уже не растворяются и представляют собой сернистый фиолетовый краситель.

Такой же краситель можно получить, если заставить реагировать уже готовый тиазин с полисульфидом.

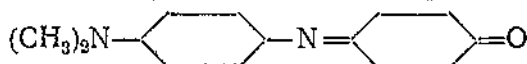
Так как из работ Bernthsen'a следует (³⁴), что тиазины не разрушаются при действии на них полисульфидов, то следует признать, что полисульфид при действии на тиосульфокислоты индосоединений или просто на индосоединения образует тиазины и в дальнейшем их меркаптопроизводные; эти последние и есть сернистые красители.

Однако, для того чтобы считать окончательно решенным вопрос о том, что тиазиновая группа лежит в основе сернистых красителей, необходимо было или из красителя, полученного из полисульфидного плава, выделить простейшее тиазиновое производное, или же, исходя из известного тиазинового соединения, синтезировать краситель и затем его идентифицировать с полученным из полисульфидного плава.

Строение сернистого красителя иммедиаля-чистоголубогр. Исследования Bernthsen'a и Kauffler'a

В основу изысканий Gnehm, Kauffler и др. взяли сернистый краситель — иммедиаля-чистоголубой (immedial-reinblau). Это один из первых сернистых красителей (³⁵), обладающий чистым и ярким, оттенком, аналогичным метиленовому синему.

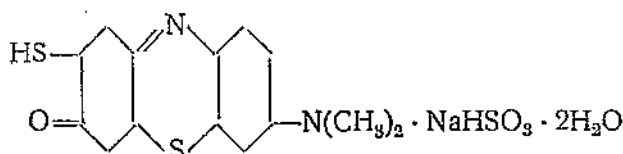
Получается он из индофенола



или его лейкопроизводного (представляющего собою серовато-белые иглы с температурой плавления 161°) и полисульфида натрия. Получаемый краситель очищается через бисульфитное соединение следующим образом: реакционную массу осаждают бисульфитом, фильтруют и осадок растворяют при 90° в бисульфите, фильтруют горячим и из фильтрата выпадает кристаллическое соединение красителя с бисульфитом (³⁶).

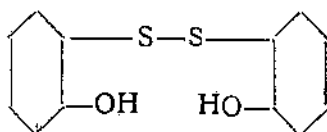
Бисульфитное соединение

Действием щелочи можно это соединение омылить и выделить чистый краситель. Полученное бисульфитное соединение является первым кристаллическим соединением в ряду сернистых красителей. Произведенный анализ дал по патентным данным следующее заключение о строении бисульфитного соединения:

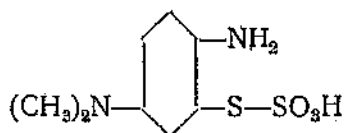


Однако результаты, полученные Гнеhm'ом⁽³⁷⁾, не совпадают с этими повидимому вследствие того, что бисульфитное соединение мало устойчиво и не дает точных результатов⁽³⁸⁾ при анализе.

Meyenberg и Levy⁽³⁹⁾ синтезировали из диоксидифенилдисульфида

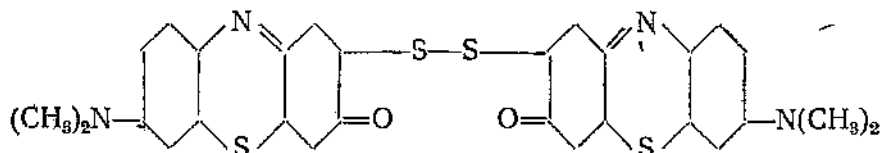


и диметил-*p*-фенилендиаминтиосульфокислоты



Синтез иммедиаля-
чистоголубого

краситель, которому на основании работ Bernthsen'a следует приписать строение:



Несмотря на то что данные, полученные при анализе этого красителя, и те данные, которые получены из анализов бисульфитного соединения иммедиаля-чистоголубого (Immedial-reinblau), дают хорошие совпадения, нельзя сделать окончательного заключения об идентичности этих двух красителей, хотя бесспорным является то, что в основе обоих красителей лежит одна и та же группа⁽⁴⁰⁾.

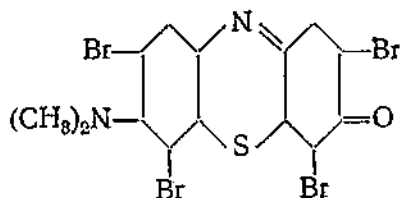
Бесспорные доказательства наличия тиазиновой группировки в сернистых синих красителях удалось получить Гнеhm'у и его сотрудникам следующим⁽⁴¹⁾ путем.

Очищенный технический иммедиаля-чистоголубой⁽⁴²⁾ подвергался действию хромпика и брома в запаянной трубке, и при этом получено с 42%-ным выходом кристаллическое фиолетовое соединение, анализ и молекулярный вес которого дают ему следующую эмпирическую формулу:



Кроме того удалось установить [методом Herziga и Meyera⁽⁴³⁾], что 1) это соединение содержит еще две метильные группы; 2) при кипячении с уксусной кислотой не меняется — следовательно не имеет свободной аминогруппы; 3) не растворяется в щелочах, т. е. не имеет оксигруппы; 4) при восстановлении дает лейко-соединение.

Отсюда Gnehm и Kauffler приписали полученному веществу строение тетрабромметилфиолетового



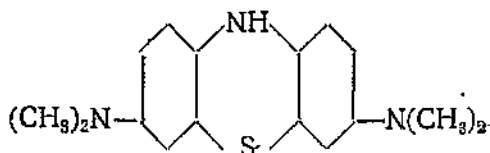
(положение Br точно не установлено).

Кроме того, действуя на метиленовый голубой окисью серебра, они получили метиленовый фиолетовый, который после бромирования в запаянной трубке дал соединение, вполне аналогичное тетрабромметил-фиолетовому, полученному из иммедиаля-чистого.

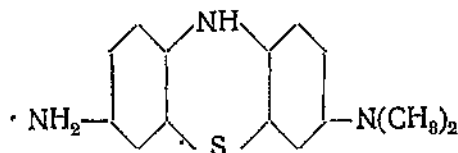
Gnehm'у и Kauffler'у⁽⁴⁴⁾ удалось получить сернистый краситель, который представляет собой тиазиновое соединение с одной меркаптогруппой. Этот краситель был получен из метиленового голубого при взаимодействии его с NH_3 в запаянных трубках.

Введение меркапто-
группы в тиазиновый
краситель

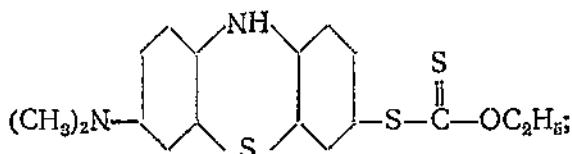
Из



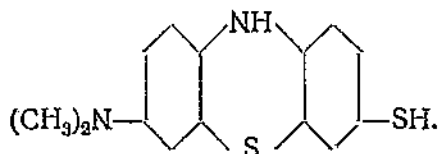
при этом отщеплялась (элиминировалась) одна $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -группа и получался диметиллейкотионин



Диазотированием и замещением диазогруппы действием ксантогената они получили соединение:

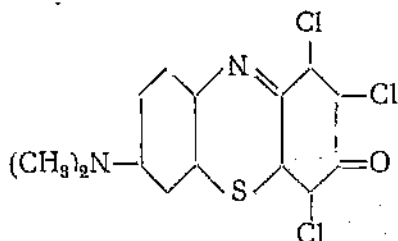


омылением его 80%-ной H_2SO_4 получили меркаптосоединение:

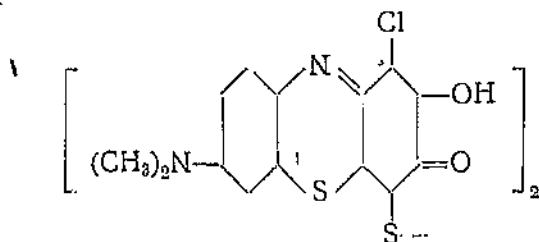


Таким образом мы видим, что при введении одной меркапто-группы в тиазиновое ядро можно уже получить краситель, обладающий свойствами сернистых красителей, полученных из плава с полисульфидом.

Bintz и R  th⁽⁴⁵⁾ в 1925 г., синтезируя по Bernthsen'у трихлорметиленовый фиолетовый



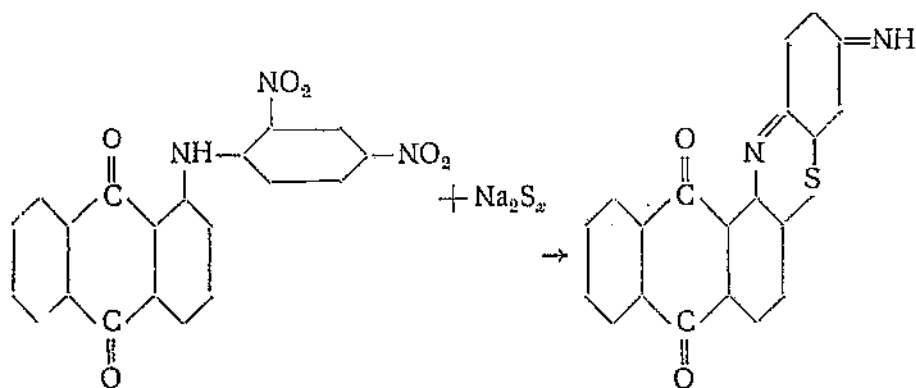
из тетрахлоргидрохинона и диметил-*p*-фенилентиосульфокислоты, подвергали его действию сернистого натрия при кипячении. В результате ими было получено соединение, в котором замещающие группы в тиазиновом ядре предположительно размещаются следующим образом:



Это соединение обладает всеми свойствами сернистого красителя.

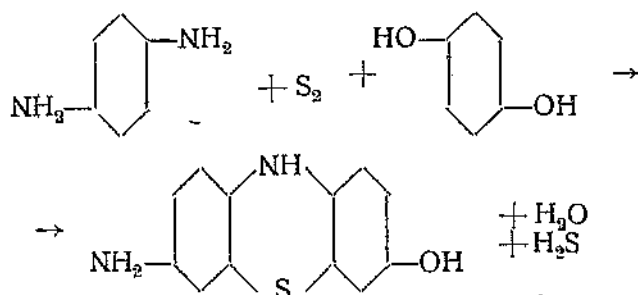
Известно также более сложное тиазиновое производное, являющееся сернистым красителем (зеленым)⁽⁴⁶⁾. Оно получено из 1-аминоантрахинона и 1, 2, 4-хлординитробензола приварке их с полисульфидом:

Синтетический зеленый сернистый краситель

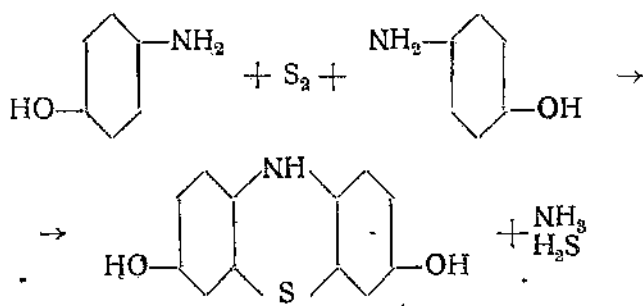


Полученные аналитические данные соответствуют этой формуле, что указывает на то, что в полисульфидном плаве может происхо-

p-фенилендиамин и гидрохинон при взаимодействии с серой в этих же условиях давали лейкотионилин:



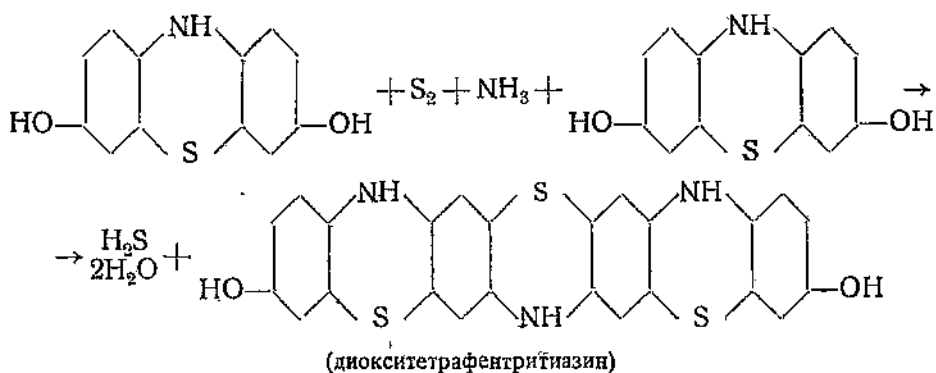
При нагревании же *p*-аминофенола только с серой получалось небольшое количество лейкотиониола



а основная масса представляла собой черный краситель.

Прибавляя к смеси *p*-аминофенола и серы некоторое количество аммиака, в результате реакции получали исключительно черный краситель⁽⁴⁰⁾.

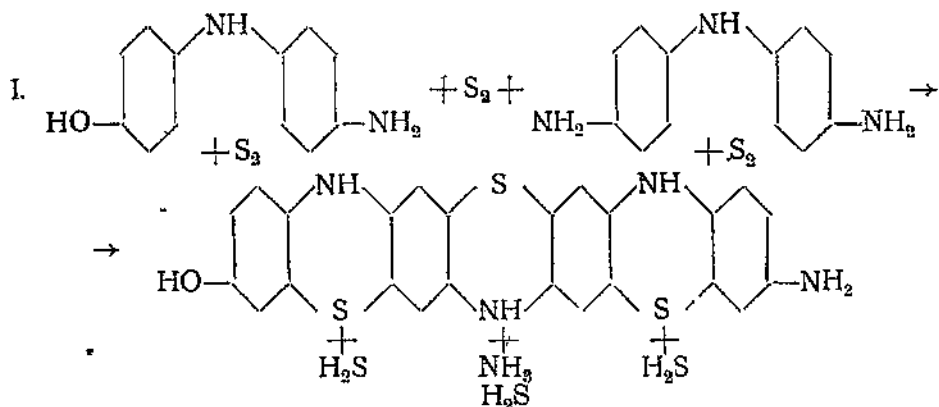
Случай этот Видаль объясняет следующим образом: при нагревании *p*-аминофенола с серой выделяется аммиак. Этот аммиак при наличии избыточной серы вызывает дальнейшие конденсации, которые по Видалю протекают схематически следующим образом:



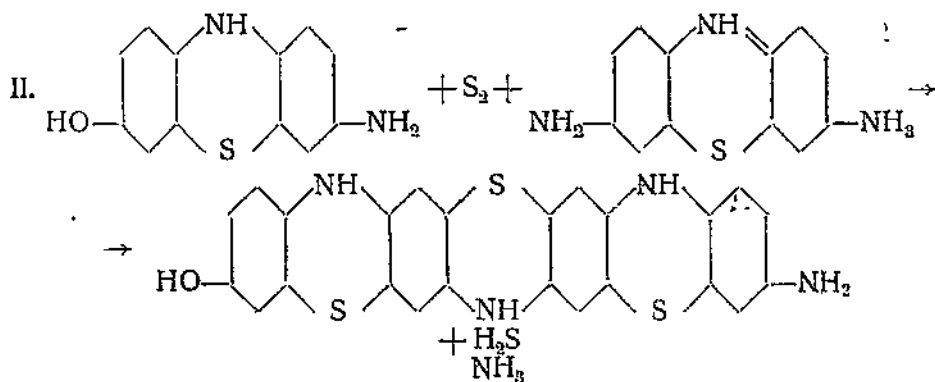
Этот диокситетрафентриазин* является по Видалью скелетом формулы видалевского черного, и по его мнению все черные сернистые красители имеют аналогичное строение.

Отсюда следует, что аналогичные красители должны получаться в том случае, если при образовании их будем исходить как из простейших ароматических производных, так и из того дифениламина или тиодифениламина, который должен получиться согласно приведенной схеме в процессе плавления с серой.

Так например должен получиться *p*-окси-*p*-аминотетрафентриазин при следующих комбинациях:



и из лейкотионолина + сера:



Полученные обоими путями (I и II) соединения имеют следующие общие свойства; 1) они нерастворимы в воде; 2) сравнительно хорошо растворимы в щелочах ввиду присутствия оксигруппы и имеют в щелочных растворах в большинстве случаев синюю или фиолетовую окраску; 3) имеют характерный зеленый цвет в растворе Na_2S и при крашении могут быть одинаково окислены на волокне в черный цвет; 4) дают одинаковые цветные реакции в растворах концентрированной серной кислоты; 5) обладают сходными колористическими свойствами.

Однако следует отметить⁽⁵⁰⁾, что полученные этими двумя способами вещества имеют также некоторые отличия: способ I дает соединение губчатого строения, способ II — более порошкообразное; выкраски также несколько отличаются друг от друга.

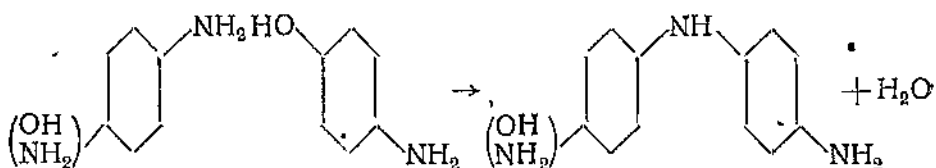
О. Lange считает, что имеющееся различие, возможно есть, результат того, что в полученных соединениях имеются еще группы меркаптановые или дисульфидные, и возможно, что количество последних и их расположение в веществе, полученном по способу I, и в веществе, полученном по способу II, несколько различны.

В настоящее время мы можем приписать это различие также тем или другим свойствам этих двух веществ как коллоидальных систем, что, как известно, может совершенно не зависеть от расположения замещающих групп, а зависит исключительно от способов выделения вещества.

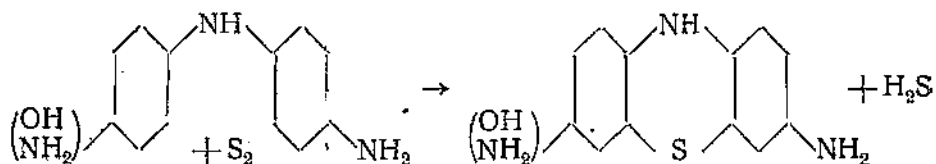
Схема процесса образования сернистых красителей по Видулю

Видалевские формулы строения дают общую характеристику тех соединений, которые лежат в основе синих и черных сернистых красителей, причем получение их по его схеме рисуется следующим образом:

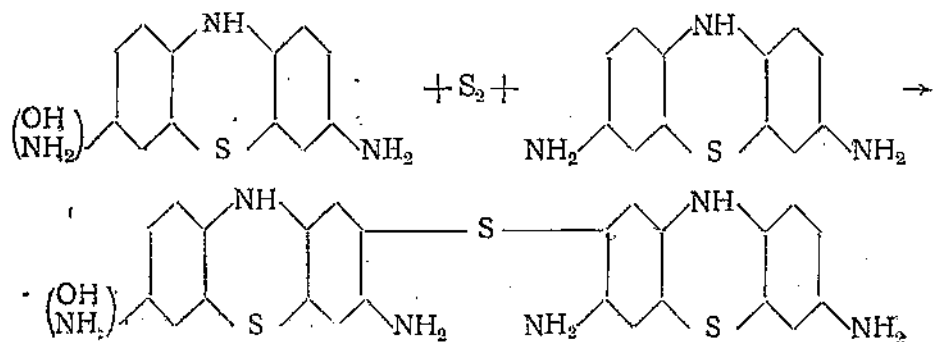
1. Образование дифениламина:



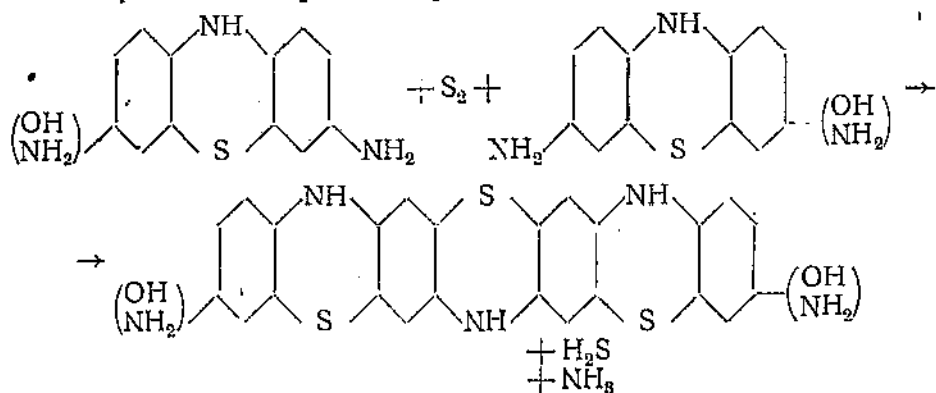
2. Образование тиазина:



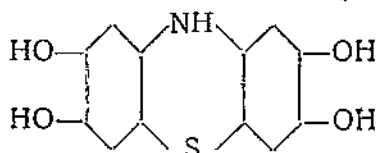
3. Образование синего красителя (без выделения аммиака):



4. Образование черного красителя (с выделением аммиака)³²



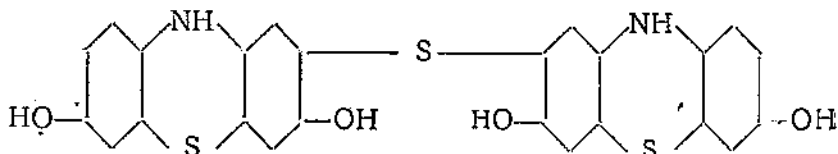
Из схемы Видалья вытекает объяснение того факта, что из тетраокситиазина не удастся получить ни черного ни синего сернистого красителя. Действительно, положение в тетраокситиазине



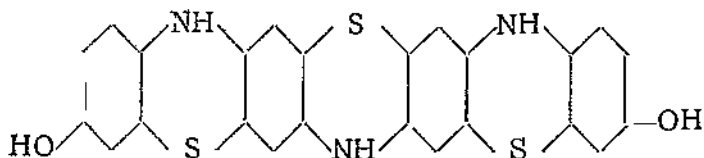
оксигрупп указывает на невозможность образования из этого вещества тех комплексов, которые по Видалью лежат в основе сернистых черных и синих красителей.

Так же легко объясняется по Видалью⁽⁵¹⁾ следующее явление: если нагревать *p-p'*-диоксидифениламин с полисульфидом или с серой даже при 230—240°, то никак не удастся получить черный сернистый краситель. Действительно, получаемая в результате осернения этого продукта комбинация:

Структурное различие черных и синих сернистых красителей по Видалью



исключает возможность образования комплекса

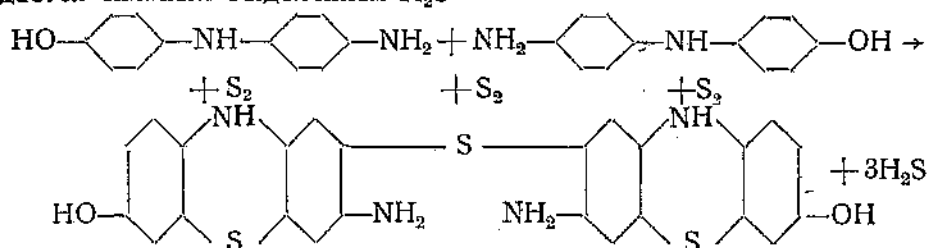


* В действительности как синий, так и черный сернистый красители имеют более сложное строение, однако схема Видалья достаточно ясно излагает основные процессы, ведущие к образованию этих красителей.

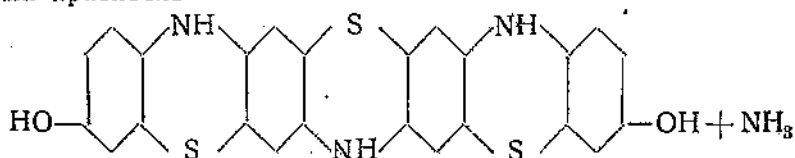
который по Видалю является основанием черного сернистого красителя.

Процесс осернения *p*-аминооксидифениламина также получает хорошее толкование с помощью видалевской схемы.

Если нагревать *p*-аминооксидифениламин с серой, то вначале при 160—180° образуется синий краситель, причем реакция сопровождается сильным выделением H_2S :

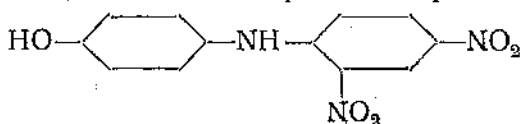


Если после образования синего красителя поднять температуру выше 180°, то выделение сероводорода почти прекращается и начинается сильное выделение аммиака. В результате получается черный краситель



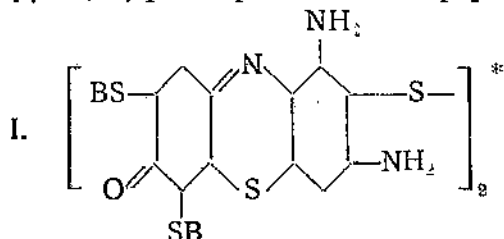
Строение красителей из плава иммедиаля-черного в связи с видалевскими гипотезами

Из сырого плава иммедиаля-черного (Immedialschwarz)⁽⁷¹⁾, получаемого при взаимодействии динитро-окси-дифениламина



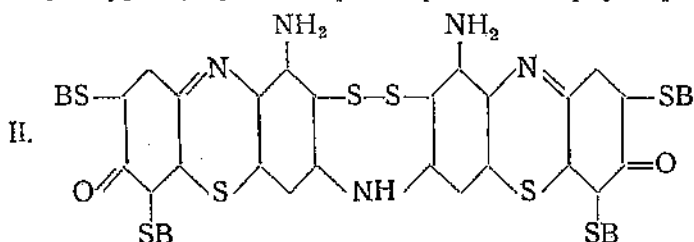
с полисульфидом, удалось после бензилирования выделить 4 продукта, результаты анализа которых довольно хорошо соответствуют следующим формулам:

Для первой фракции, растворяющейся в сероуглероде



* В — бензильная группа.

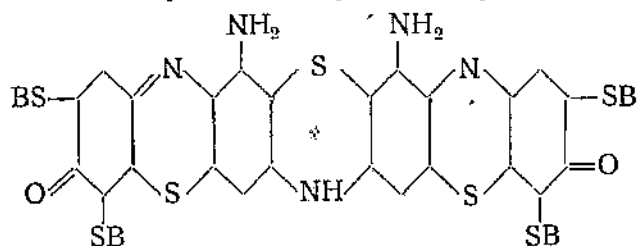
Для второй фракции, плохо растворимой в сероуглероде



(формула продукта второй фракции содержит на 1 группу NH_2 меньше, чем формула продукта первой фракции).

Для третьей фракции, нерастворимой в сероуглероде и хлороформе, полученная формула соответствует удвоенной формуле первой фракции минус NH_3 .

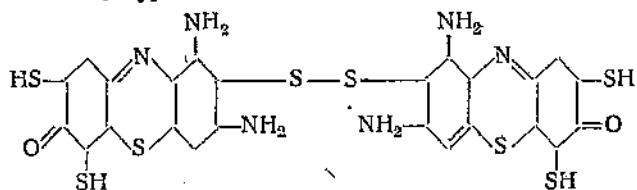
Для четвертой фракции, нерастворимой в сероуглероде и немного растворяющейся в хлороформе, формула представляет конфигурацию первой за вычетом одной группы NH_3 и одного атома S, т. е. может быть изображена следующим образом:



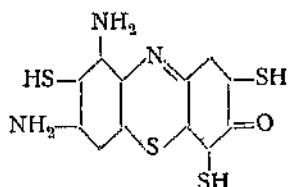
Однако формулы Видаля не дают объяснений целому ряду других явлений и свойств сернисто-черных и синих.

Так например остается необъясненным хиноидный характер красителей*, необъяснена причина растворимости их в щелочах, нерастворимость в кислотах также непонятна и т. д.

* По Н. Vetter'у в сернистых красителях имеется хиноидная группировка примерно следующей конфигурации:

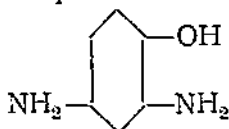


или



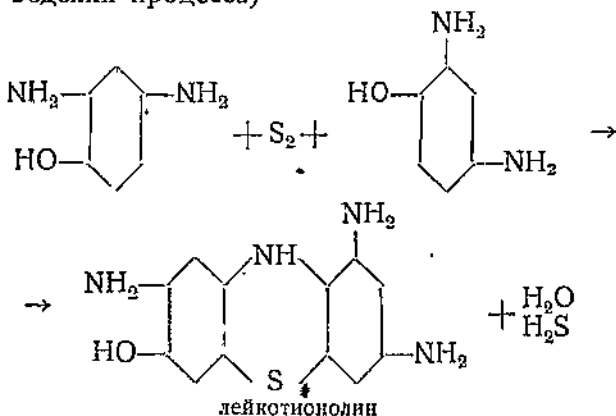
Черный из диамино-
фенола

При получении сернистого черного красителя
из диаминофенола с полисульфидом или тиосуль-

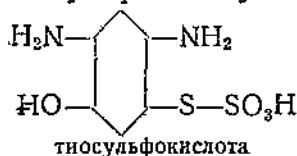


фатом по видалевским схемам образование красителя идет следую-
щим образом:

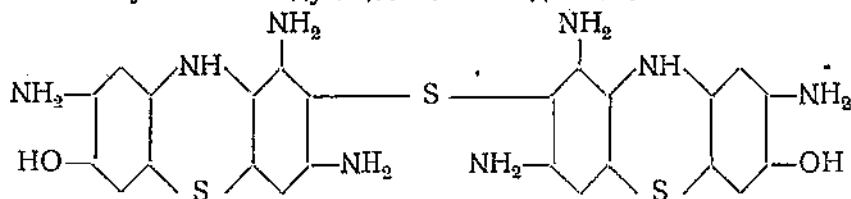
В первом случае через лейкотиониин (получен и выделен при
осторожном ведении процесса)



Во втором — через тиосульфокислоту

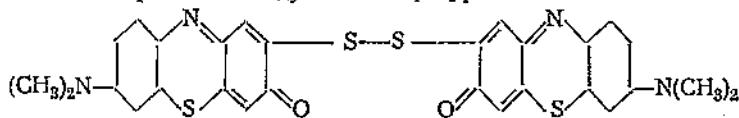


должно получиться следующее лейкосоединение

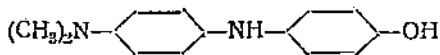


(одна из формул иммедияль-черного, полученного из динитрооксидифениламина
г. п. 103861).

Также весьма вероятно и следующая конфигурация:

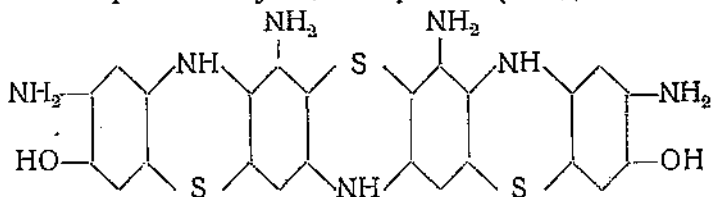


для красителя из



(г. п. 140964).

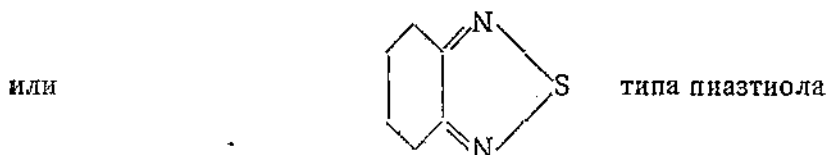
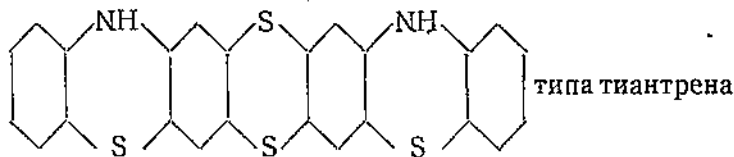
Это лейкосоединение синего красителя должно перейти в лейкосоединение черного следующего строения (с выделением аммиака):



В действительности процесс протекает гораздо сложнее. Наличие большого количества реакционноспособных аминогрупп в вышеуказанном соединении создает возможность различного рода конденсаций. Этим и объясняется то, что полученные черные красители из диамино- или динитрофенола сильно отличаются в своих свойствах, и в зависимости от условий, в которых они были получены, от температуры и продолжительности плава, состава осерняющих реагентов⁽⁵²⁾ (серы, полисульфида, тиосульфата) и т. д., — могут протекать самые различные варианты конденсации отдельных тиазиновых групп.

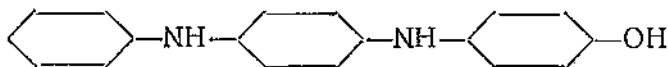
Таким образом нельзя говорить об одной общей формуле для черных сернистых красителей, аналогично существующей для трифенилметановых красителей. С уверенностью можно сказать, что в основе черных и синих сернистых красителей лежит тиазиновое ядро, форма же конденсации в каждом отдельном случае зависит от условий реакции.

Ввиду того что конденсация тиазиновых ядер может протекать в различных направлениях, не исключается возможность получения группировок следующего характера:



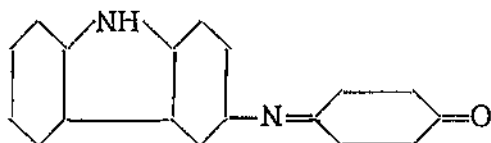
Однако, несмотря на некоторые исследования в этом направлении, достаточно веских доказательств наличия этих группировок в черных или синих сернистых красителях не имеется.

Для того чтобы получить более точные сведения о количестве тиазиновых ядер в молекуле сернистого красителя⁽⁵²⁾, были проведены опыты над продуктом, содержащим несколько дифениламинных групп. Так например из 4-анилино-4-оксидифениламина



с полисульфидом был получен сернистый краситель, у которого аналитические данные соответствуют формуле $C_{18}H_{10}N_2S_4O$, т. е. соответственно трем бензольным ядрам, имеющимся в исходном продукте, образовались 2 тиазиновых кольца. Конечно окончательных выводов на основании этих данных сделать нельзя.

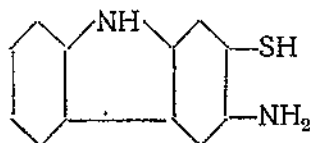
Работы над анилинооксидифениламином дали толчок к введению карбазола⁽³³⁾ в соединение такого же типа для замены одной дифениламиновой цепочки. Так как анилинооксидифениламин был получен восстановлением индофенола, который образовался в результате совместной конденсации дифениламина с нитрозофенолом в крепкой серной кислоте, тот же ход реакции был применен с карбазолом. Карбазол с нитрозофенолом удалось легко сконденсировать (Herz), причем полученный индофенол имел следующую конфигурацию:



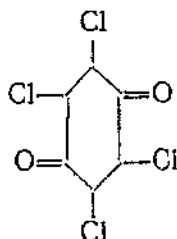
Однако после обработки этого соединения полисульфидом (в спиртовом растворе) результаты получились несколько иные, чем предполагалось. Полученный краситель оказался очень плохо растворимым в сернистом натрии, но, подобно индиго, давал светло-желтый куб с гидросульфитом. Из восстановительного раствора бесцветное лейкосоединение легко выбирается волокном, причем в противоположность лейкосоединению индиго оно на волокне фиксируется, т. е. обладает к нему сродством. На воздухе лейкосоединение окисляется, и волокно приобретает очень глубокую и яркую, типа индиго, синюю окраску.

Этот краситель, носящий название гидронового синего, является родоначальником целой группы очень ценных гидроновых красителей, занимающих в классификации красящих веществ промежуточное положение между сернистыми и индигоидными⁽³⁴⁾. Предположение о том, что в реакции принимает участие имидная группа, которая активизируется наличием карбазола, подтвердилось следующими опытами: был приготовлен индофенол из N-этилкарбазола, и краситель, полученный из него, отличался от гидронового синего только несколько более зеленоватым оттенком, что обычно наблюдается при замене в молекуле красителя вторичной амидной группы третичной.

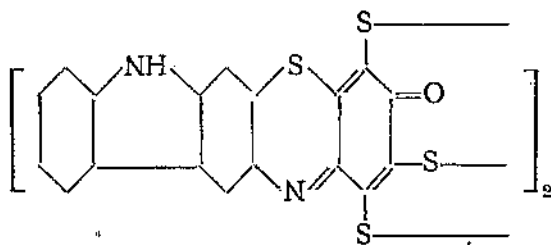
Для выяснения строения этого типа красящих веществ были проведены следующие синтезы: из 3-амино-карбазола с полухлористой серой был получен меркаптан



после конденсации которого с хлоранилом



после обработки Na_2S был получен краситель следующего строения:



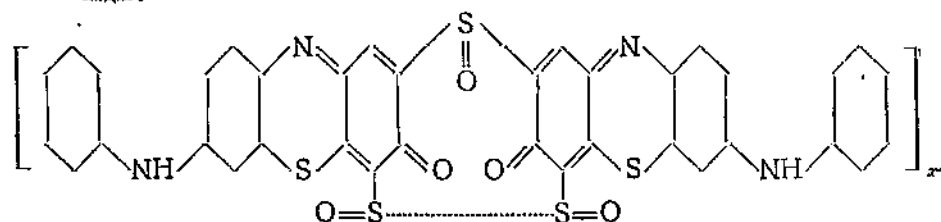
Этот краситель оказался идентичным во всех свойствах с техническим гидроновым синим.

Bernasconi⁽⁷¹⁾ производил исследования строения синих сернистых красителей: пироген-индиго (исходный продукт — индофенол из дифениламина и нитрозофенола), имидиаль-индона IBN (исходный продукт — тот же, что и при получении пироген-индиго) и гидрон-синего R (исходный продукт — индофенол из карбазола и нитрозофенола).

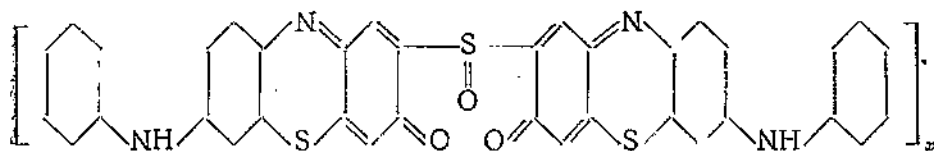
Bernasconi подвергал технические красители очистке, которая состояла в обработке нерастворимого в воде остатка красителя разбавленной щелочью и кислотой и в исчерпывающей экстракции спиртом и эфиром.

Считая полученные таким образом очищенные красители однородными, Bernasconi подверг их микросожжению по Pregl'ю.

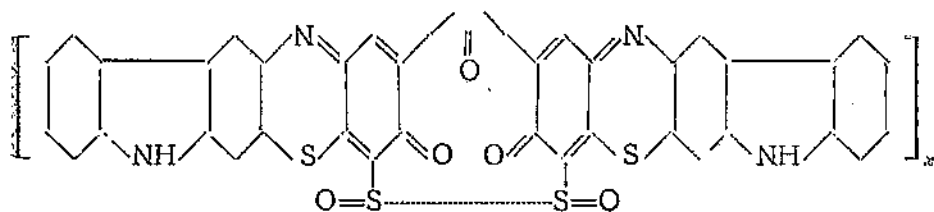
Пироген-индиго по данным анализа имеет состав $\text{C}_{36}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{S}_5\text{O}_5$; принимая доказанным наличие тиазинового кольца, Bernasconi дает для пироген-индиго следующую формулу:



Иммедиааль-индон IBN по данным анализа имеет состав $C_{85}H_{22}N_4S_8O_3$, и Bernasconi приписывает ему формулу:



Гидрон-синий R по данным Bernasconi имеет состав $C_{36}H_{16}N_4S_5O_6$ и следовательно формулу:



Кроме того Bernasconi удалось определить в красителе пироген-индиги количество тиазиновых групп по методу Knecht'a с помощью $TiCl_3$. В двух других красителях метод этот не дал достаточно точных результатов, так как $TiCl_3$ окисляется при титровании этих красителей не только тиазиновой группой, но еще и другими группами, способными к восстановлению.

Наличие дисульфидных групп Bernasconi доказал восстановлением пироген-индиги и гидрон-синего и конденсацией полученных лейкосоединений с хлоруксусной кислотой.

Принципиально новым в формулах Bernasconi является наличие сульфоксидных групп $-S=O$.

Наличие сульфоксидных групп выведено Bernasconi из результатов элементарного анализа: он подвергал микро-сжиганию очищенный краситель (I) и краситель, полученный из (I) путем восстановления его в гидросульфитном кубе, осаждения и очистки (II). Продукт (II), т. е. краситель, подвергшийся энергичному восстановлению, содержал меньшее количество кислорода. Это обстоятельство автор объясняет тем, что при энергичном восстановлении группа $-S=O$ переходит в сульфгидрильную $-SH$.

К сожалению, не указывается, какое влияние имеет замена группы $-S=O$ группой $-SH$ на оттенок красителя.

Формула гидрон-синего по Bernasconi расходится с приведенной выше формулой гидрон-синего von Weinberg'a не только по степени окисления, но и по степени осернения готового красителя.

Это последнее обстоятельство Bernasconi объясняет тем, что в сернистых красителях имеется сера в коллоидальном виде либо в форме нестойкой полисульфидной. Эта сера при очистке по его методу может быть удалена из очищаемого красителя.

В 1932 г. W. N. Jones и E. E. Reid⁽⁷³⁾ опубликовали работу о составе и предполагаемом строении сернистых красителей Бордо V, Бордо X, Морского голубого и Зеленого Z.

Авторам удалось доказать, что в этих красителях имеются полисульфидные цепочки с содержанием серы от S_2 до S_4 в зависимости от условий образования красителя.

Если к плаву гидронового синего добавить медные соли, то медь вступает в соединение с красящим веществом. В результате образуется не синий, а черный краситель и кроме того он получает способность растворяться в разведенном сернистом натрии. Объяснение этого явления очень затруднительно. Можно предположить, что сера вступает в полисульфидную цепочку и таким образом делает ее более лабильной. Полученный этим способом сернистый краситель является одним из наиболее прочных в ряду сернистых красителей.

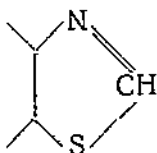
Желтые и коричневые красители (тиазолы)

Тиазоловые соединения довольно легко получают при нагревании гомологов анилина с серой.

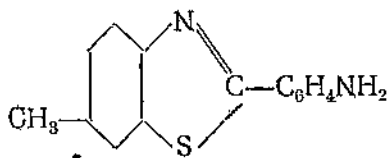
Если нагревать *p*-толуидин с серой при температуре 140° , то получается соединение, легко растворимое в соляной кислоте. Это соединение называется тиио-*p*-толуидин⁽⁵⁵⁾.

Если же температуру держать около $175-185^\circ$ ⁽⁵⁶⁾, то из 1 моля *p*-толуидина и 2 молей серы получается соединение, с трудом растворимое в соляной кислоте. Вещество это было получено

Dahl'em и исследовано Jacobson'ом⁽⁵⁷⁾, Green'ом⁽⁵⁸⁾ и др. На основании работ Hoffmann'a над тиазолами Gattermann и Pfintzinger⁽⁵⁹⁾ высказали предположение, что указанное соединение есть производное тиазола



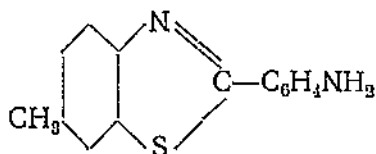
и имеет следующую формулу:



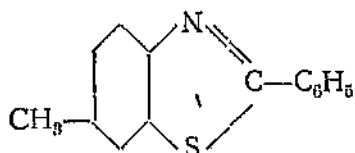
Дегидро-тио-*p*-
толуидин

Формула объясняет следующие свойства этого вещества (Якобсон дал ему название дегидротиио-*p*-толуидина): 1) половина азота в нем содержится в диазотирующей форме, 2) вторая половина азота, а также сера не связаны с водородом, 3) диазосоединение при кипячении дает фенол $C_{14}H_{10}NS(OH)$, в котором только тот водород, который содержится в гидроксильной группе, поддается замещению.

Окончательное подтверждение этой формулы Gattermann и Pfintzinger получили следующим образом: они перевели дегидротииотолуидин



в известное уже ранее соединение

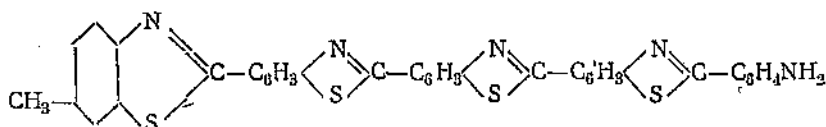


бензениламинотолуилмеркаптан.

Если нагревать дегидротииотолуидин с серой ⁽⁸⁰⁾ или же сразу вести нагрев *p*-толуидина с большим избытком серы (более 2-молей серы на 1 моль *p*-толуидина), то получается соединение, называемое примулиновым основанием.

Примулиновое
основание

Это вещество с трудом поддается очистке, и ему обычно приписывается на основании опытов Gattermann'a формула, состоящая из конденсированных дегидротииотолуидинов



и т. д. *. При дальнейшем нагревании примулинового основания с серой сера продолжает вступать в реакцию, и в результате образуется коричневый сернистый краситель.

Связь коричневых
сернистых красителей
с примулином

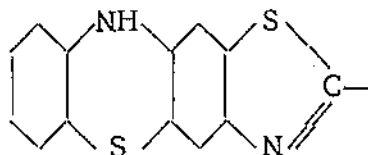
Красители, получаемые путем осернения дегидро-тио-толуидина или примулинового основания, совершенно идентичны в своих свойствах с теми, которые получают путем непосредственного действия серы на соответствующие толуидины, толуиленамины и т. д. Таким образом коричневые красители этого ряда бесспорно

* Fierz-David („Künstliche organ. Farbstoffe“, 1926, стр. 81) указывает на то, что при диазотировании примулинового основания в крепкой H_2SO_4 молекулярный вес его определяется величиной, близкой к 370.

имеют в основании тиазоловую группировку. Остаются неизвестными как молекулярный вес, так и более или менее точное изображение строения красителей этого ряда.

В некоторых коричневых красителях, имеющих черный оттенок, так называемых темнокоричневых красителях, весьма вероятной является комбинация из тиазиновых и тиазоловых группировок следующего типа:

Темнокоричневые
сернистые
красители

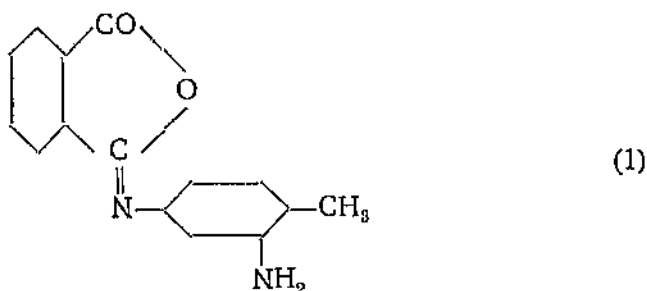


Это тем более вероятно, что некоторые темнокоричневые красители получаются очень легко из дифениламиновых производных.

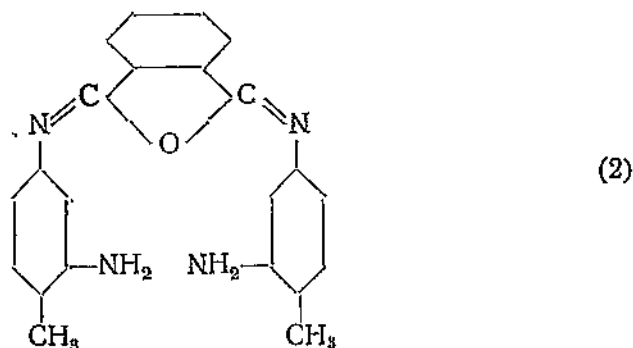
Для иллюстрации той роли, какую играет тиазоловая группировка в образовании желтых красителей, интересны следующие примеры.

Роль тиазоловой
группировки

Если сконденсировать эквимолекулярные количества *m*-толуилендиамин и фталевой кислоты, то получится следующее соединение:

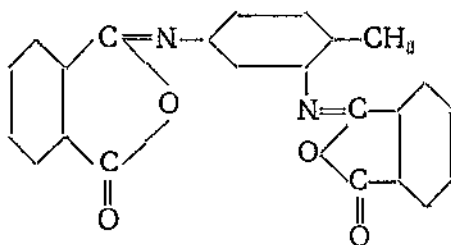


Если сконденсировать 2 моля *m*-толуилендиамина с 1 молем фталевой кислоты, то получится (61)



Как из (1), так и из (2) соединения получается хороший сернистый краситель после обработки полисульфидом, так как здесь имеется возможность вступления серы с последующей конденсацией в тиазоловое кольцо.

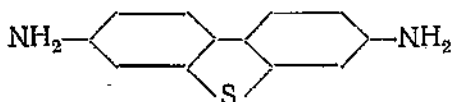
Если же взять 2 моля фталевой кислоты и один моль толуиленамина, то из полученного продукта



конденсации не удастся получить хорошего сернистого желтого красителя.

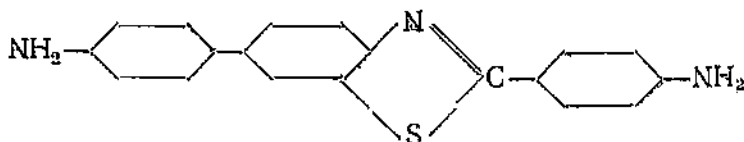
Повидимому причина лежит в том, что конфигурация полученного соединения неблагоприятна для образования тиазоловой группировки.

Целый ряд ценнейших желтых сернистых красителей⁽⁶²⁾, имеющих зеленоватый оттенок, получается из смеси бензидина с органическими производными, которые уже сами по себе дают с серой желтые или коричневые красители, но с менее ценными оттенками: оранжевыми или красноватыми. При этом бензидин полностью входит в реакцию, в готовом красителе он уже не может быть обнаружен. Неизвестно ни одного случая, где бы бензидин дал тиазиновое образование. Это может быть объяснено тем, что 1) бензидин растворим в расплавленной сере и 2) нерастворим в щелочах, как это требуется для образования тиазина, 3) бензидин с серой дает при высоких температурах тиобензидин⁽⁶³⁾

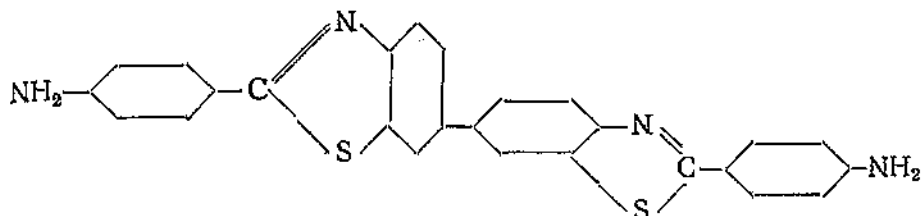


Роль тиобензидина в процессе образования желтых сернистых красителей

При сплавлении же в присутствии серы с органическими основаниями в эквимолекулярных или равных весовых количествах бензидин дает продукты конденсации типа



Такое вещество, которое повидимому лежит в основании этого класса красителей, получается например при сплавлении 18,4 ч. бензидина, 10,7 ч. *p*-толуидина и 12,8 ч. серы с 30 ч. нафталина в качестве растворителя. При удвоенном количестве *p*-толуидина в тех же условиях получается (⁶⁴)



Рассматривать бензидин как переносчик серы (⁶⁵) не приходится, так как мы видим, что здесь имеется налицо продукт конденсации через серу обоих оснований. Что здесь идет речь именно о новых продуктах конденсации, видно хотя бы из того, что *m*-толуиленамин сам по себе дает оранжевый краситель, который при дальнейшем нагревании переходит в коричневый; в случае же смеси его с бензидином получается только желтый краситель. Желтый оттенок при более длительном нагревании может быть замутнен, притуплен, однако он не переходит в коричневый. Далее: оба нитротолуидина, которые при восстановлении переходят в один и тот же толуиленамин, с бензидином и серой дают краситель, совершенно отличный от того, который получается при сплавлении толуиленамина с одной только серой. Это указывает на то, что здесь получается другой продукт конденсации, чем в случае сплав-

ления с одной только серой (⁶⁶). Однако гомологи бензидина: толидин, дианизидин значительно уступают в своем действии в этом направлении бензидину. С другой стороны, тиобензидин, а также диформильные и диацетильные производные бензидина при совместном осернении с органическими основаниями образуют красители, в то время, как будучи сами по себе сплавлены с серой, они, так же как и бензидин, красителя не дают.

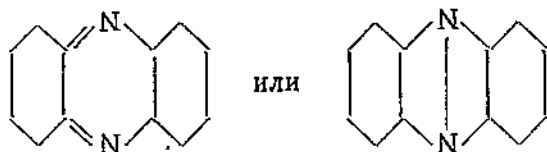
Красные и фиолетовые сернистые красители

Красные и фиолетовые сернистые красители не удается получить действием серы или полисульфида на производные бензольного и нафталинового ряда.

Для того чтобы получить красный сернистый краситель, придется брать в качестве исходного вещества уже готовый красный краситель какого-нибудь другого класса красителей и, вводя в него серу, превратить его в сернистый. Необходимо отметить, что такая операция обычно сопровождается некоторым ухудшением оттенка красителя, что повидимому объясняется теми побочными реакциями, которые происходят во время осернения.

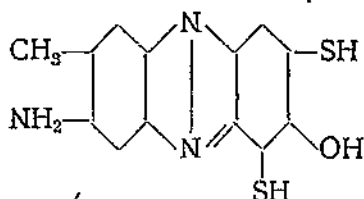
Наиболее употребительной группой красителей, служащих для получения красных сернистых красителей, является группа азиновых красителей.

Предполагается, что азиновая группа



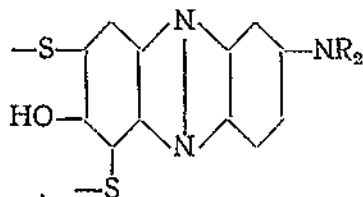
не разрушается под действием полисульфида⁽⁶⁷⁾, а только сера, вступая в ядро, дает меркаптановые группы, которые создают возможность различных конденсаций азиновых ядер с серой. Меркаптогруппы, не вступившие в кольцевые соединения, придают красителю свойство растворяться в сернистом натрии, окисляясь на воздухе в дисульфидную форму; они делают краситель нерастворимым в воде и других реагентах.

Необходимо указать, что азиновые красители, содержащие только азиновое ядро и меркаптогруппы, еще не являются сернистыми красителями. Известно например, что краситель⁽⁶⁸⁾



совершенно не обладает сродством к непротравленному хлопчатобумажному волокну, т. е. не является сернистым красителем и превращается в таковой лишь после дальнейшей обработки полисульфидом натрия.

Соединение следующего строения

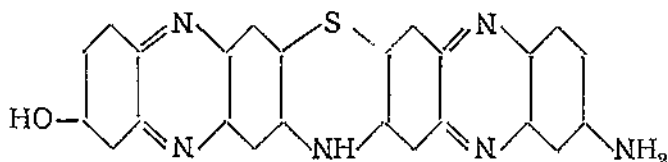


не обладает сродством к хлопчатобумажному волокну⁽⁶⁹⁾. Если его подвергнуть дальнейшему воздействию полисульфида, то оно

переходит в настоящий красный сернистый краситель и теряет способность растворяться в соляной кислоте. Повидимому это простейшее исходное азиновое соединение подвергалось через по-
 Действие полисульфида на азиновое ядро
 средство аминогруппы различным конденсациям, причем однако сохранилась как азиновая группа, так и ее первействующее влияние на цвет красителя.

Экспериментально доказано, что в условиях полисульфидного плава не может произойти разрушения азиновой группы. Однако изве-

стен факт получения черного сернистого красителя из аминоксифеназина (¹⁰) и дисульфида при температуре от 140—150 до 170°. Это может быть объяснено тем, что 2 азиновые молекулы соединяются, согласно видалевской схеме, в соединение такого характера:

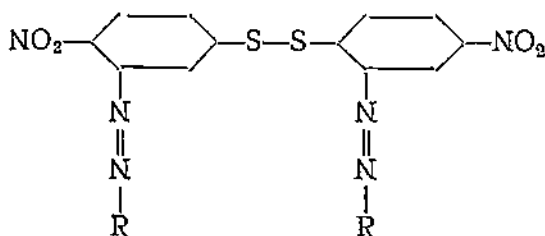


а краситель такого строения должен иметь черный цвет.

К красным сернистым красителям могут быть также отнесены:

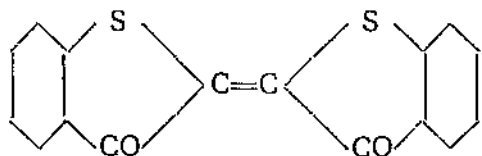
1) красители, имеющие в основе азогруппы и обладающие растворимостью в сернистом натрии, благодаря введенным в них меркаптаным или дисульфидным группам, например:

Азокрасители с дисульфидной группой



(R — аминафтолы, сульфокислоты и т. п.),

2) красители типа тиюиндиго



Эти красители могут окрашивать хлопчатобумажные волокна из растворов сернистого натрия.

Методы получения и свойства 1-го типа — сульфазиновых красителей, а также их роль уже рассматривались нами выше.

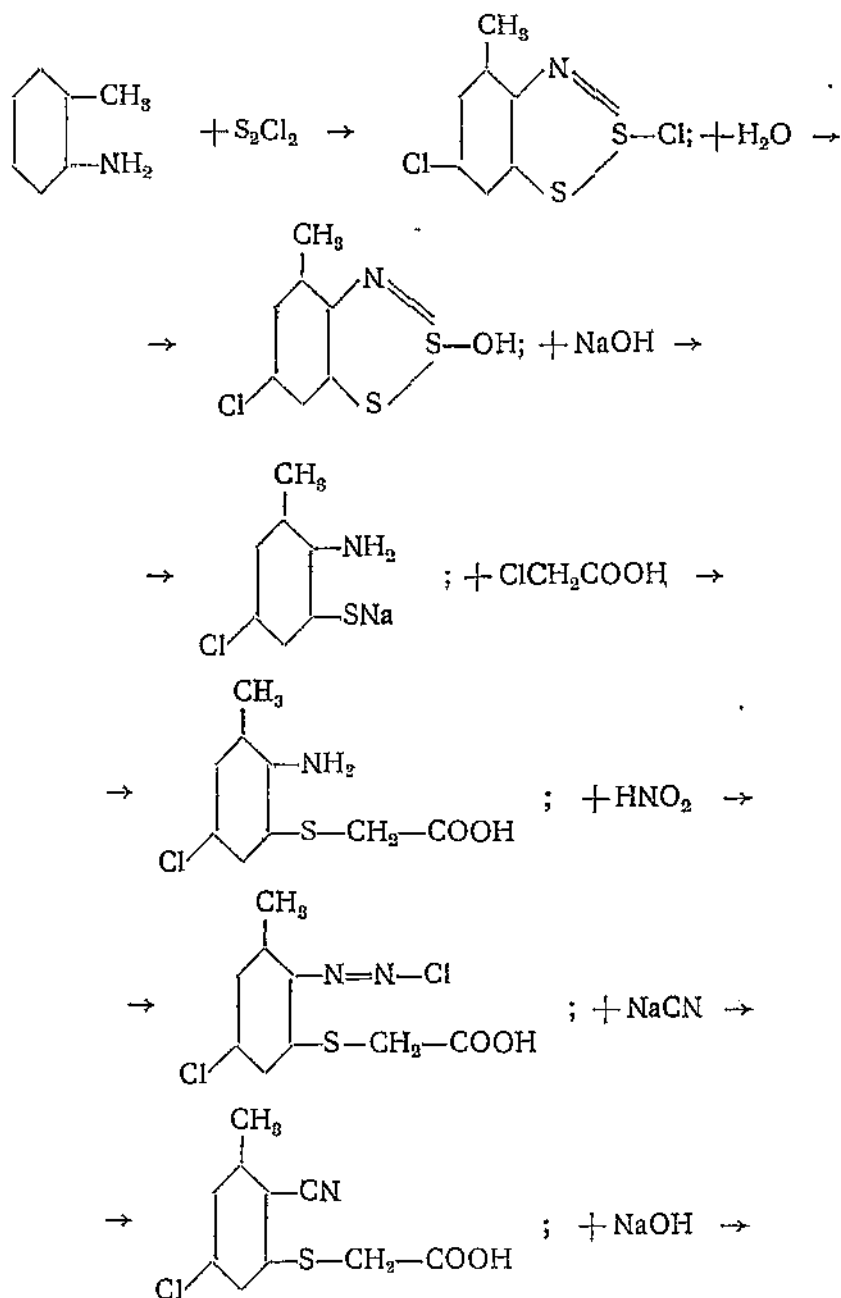
Тиюиндиго имеет настолько большое значение как практическое, так и теоретическое, что хотя оно скорее относится к индигоидным, чем к сернистым красителям, но мы его все же будем здесь рассматривать.

Тиюиндиго растворяется в разведенном сернистом натрии, как и сернистый краситель; дает, так же как и индиго, желтый куб, однако лейкосоединение его обладает сродством к волокну. На воздухе окрашивается в красный цвет с синеватым оттенком. Особенно важно то обстоятельство, что краситель этот в противоположность большинству сернистых устойчив по отношению к хлору. Имеется ряд исследований (Friedländer и др.) в области как тиюиндиго, так и его производных и гомологов. Разработано несколько вариантов их полу-

чения. Один из наиболее интересных и технически просто выполнимых методов получения тиоиндига есть способ Herz'a.

Схема образования
тиоиндига

Схематически образование тиоиндига по способу Herz'a может быть изображено следующим образом:



Эти индофенолы представляют собой обычно окрашенные вещества, плохо кристаллизующиеся и легко растворяющиеся в щелочах. Если их подвергнуть обработке полисульфидом в условиях, аналогичных тем, в которых происходит образование синих сернистых красителей, то можно получить настолько чистые и яркие зеленые сернистые красители, что они могут конкурировать с азокрасителями, не достигая однако яркости трифенилметановых красителей. Прибавки медных солей, в таких случаях необязательные, иногда бывают очень полезны.

Если вместо упоминаемого в отделе синих сернистых красителей анилино-4-оксидифениламина взять анилино-1-нафтил-4-оксифениламин или его сульфокислоты, то, как обнаружил Tauss, получается сернистый зеленый, очень ценный продукт, так как его медное соединение имеет желто-зеленый оттенок.

Исходя из вышеприведенных фактов, обычно считают, что в основе строения зеленых сернистых красителей лежит, так же как и у синих, тиазиновое кольцо. Более детальных исследований в области структуры зеленых сернистых красителей до настоящего времени не имеется.

ЛИТЕРАТУРА

- 1) В., 38, 2973, Biltz
- 2) Chem. Zentr. 1905, I, 411
- 3) Chem. Ztg. 1909, 1284
- 4) Ztschr. f. angew. Chemie, 1902, 53
- 5) Ztschr. f. angew. Chemie, 1906, 616
- 6) Г. п. 122606
- 7) Г. п. 131758
- 8) H. Vetter, Diss., Dresden, 1910
- 9) Chem. Ind., 1906, 296 — Binz — алкилирование иммедналь-чистоголубого
- 10) Анг. п. 279136 (1927)
- 11) Ф. п. 642128 (1927)
- 12) Zt. f. Farbenind. 1904, 333, Friedländer u. Mauthner
- 13) Г. п. 161462
- 14) Zt. f. Farbenind., 3, 189: 5, 357, A. Müller
- 15) Chem. Ztg. 1907, 937
- 16) Ztschr. f. physikal. Chemie, 54, 274; 52, 602; 55, 113
- 17) Monatshefte f. Chemie, 4, 163
- 18) В., 42, 743, 753. H. Beyschlag, Diss. Borna — Leipzig, 1908.
- 19) Chem. Zentr., 1908, 1, 1611; Bror Ann., 359, 81. Ber., 43, 220 | Holmberg
- 20) Г. п. 120504
- 21) В., 9, 1035
- 22) Г. п. 117921, Chem. Zentr., 1903, II, 267
- 23) В., 12, 2070, 16, 2234, Г. п. 45839
- 24) Г. п. 46805
- 25) Г. п. 25150
- 26) Ann., 230, 254
- 27) Г. п. 120560 и др.
- 28) Journ. Chem. Soc. London, 83, 1201—1212. A. Green a. A. Perkin
- 29) Г. п. 106030, 127440
- 30) Journ. Chem. Soc., 83, 120 u. ff.
- 31) Г. п. 167012, 178940, 179225
- 32) Г. п. 175070
- 33) Г. п. 178940
- 34) Ann. 251, 97, Bernthsen
- 35) Г. п. 73556
- 36) Chem.-Ztg. 1908, 1203
- 37) Г. п. 135563
- 38) Ann., 230, 173
- 39) В., 37, 2618
- 40) Г. п. 134947
- 41) Ам. п. 693652
- 42) Ann., 362, 159
- 43) Journ. f. prakt. Chemie, 69, 169
- 44) В., 35, 3085
- 45) Rev. gén. mat. col., 1902, 212
- 46) Г. п. 140964
- 47) Ztschr. f. angew. Chemie, 1901, 26/II, 226
- 48) В., 37, 2618
- 49) Monatshefte f. Chemie, 15, 613, 16, 599
- 50) В., 39, 1016—1020
- 51) В., 1925, 309
- 52) В., 43, 1730
- 53) В., 20, 2470, Willigerodt
- 54) Г. п. 122854
- 55) Г. п. 111385
- 56) Г. п. 99039
- 57) Г. п. 149637
- 58) В., 1930, № 6, 120, 124, Weinberg
- 59) Г. п. 256390, 218371, 221215 и др.
- 60) Анг. п. 15417/1908
- 61) Chem.-Ztg. 1909, Rep. 15
- 62) Ф. п. 390715

- 55) Г. п. 34299
56) В., 19, 1074
56) Г. п. 35790
56) Анг. п. 6319/1888
57) В., 22, 330
58) Journ. Soc. Chem. Ind., 1888, 179
59) В., 22, 424, 968, 1063, 910
59) В., 25, 1081
60) Г. п. 61204
61) В., 10, 1161
61) Г. п. 126964, 128659
62) Г. п. 166865, 163143, 163001, 145763,
153518, 180162 и др.
63) Г. п. 38795
64) Г. п. 78162
65) Г. п. 208805
66) Г. п. 163001
67) Zt. f. angew. Chemie, 19, 615, Fried-
länder
68) Г. п. 187868
69) Г. п. 116354
70) Ф. п. 299531
71) Г. п. 162156
71) Helvetica Chim. Acta, XV, № 2, 287,
1932
72) Monatschr. Chem., 53/54, 90, Pollak u.
Riesz
73) Journ. of the American Chem. Soc.
1932. 54, 4399. Jones u. Reid
-

Исходные органические вещества и влияние их строения на цвет сернистых красителей

Нет почти ни одного органического полупродукта из тех, что имеют применение в анилинокрасочной промышленности, которые не были бы испробованы для получения сернистых красителей. Конечно лишь ограниченное число полупродуктов, главным образом те, которые наименее дефицитны и наиболее дешевы, употребляются в производстве, так как к сернистым красителям, более чем ко всякому другому классу органических соединений, предъявляются требования возможной дешевизны, возможной простоты получения всех исходных материалов. Из огромного количества патентов техническое значение имеют не более 3—4 десятков их, а появляющиеся ежегодно новые патенты, где исходными материалами служат все более и более сложные органические соединения, большей частью не выходят за пределы экспериментальной лаборатории.

Основные цвета, получаемые из сернистого плава, это: 1) группа черных и близко стоящие к ним по строению синие, синевато-черные, фиолетово-синие и зеленые; 2) группа коричневых и родственные по строению желто-коричневые, оранжевые и желтые; 3) группа красных, вернее, красно-коричневых; 4) группа оливковых, которые могут быть рассматриваемы как смеси нескольких основных тонов. В главе III „Строение сернистых красителей“ уже рассматривалась зависимость между цветом и строением. В настоящей главе будет рассматриваться зависимость между строением исходных органических продуктов и цветом красителя, т. е. по существу, какие конфигурации способны давать то или иное органическое соединение в условиях сернистого плава. А так как в отношении выбора осерняющего реагента, температуры, концентрации, продолжительности плава и т. п. условия, в которых проводится сернистый плав, могут быть весьма разнообразны, то сравнения и заключения очень затрудняются. Однако, рассматривая более простые органические соединения, можно наметить некоторые вехи на этом пути.

Производные бензола

Метапроизводные бензола и двухзамещенные производные толуола, кроме того орто-, мета- и парапроизводные бензола, имеющие в своем составе хотя бы одну ацетилированную, этилированную,

Исходные органические вещества для желтых и коричневых сернистых красителей

метилированную и т. п. группу, дают почти исключительно желтые и коричневые красители и совершенно не дают черных, сине-черных и зеленовато-черных цветов.

Так например следующие производные бензола дают коричневые, оранжевые и желтые красители:

m-толуилендиамин,
ацет-*p*-аминофенол,
m-аминофенол,
m-аминокрезол,
ацет-*p*-фенилендиамин,
крезол,
динитроацетанилид,
резорцин,

диацетат резорцина,
нитродиацет-*p*-фенилендиамин,
ацеттриаминобензол,
ацеттриаминотолуол,
динитроксилл,
o-метилдинитрофенол,
триаминобензол,

а также ароматические производные мочевины.

Все другого типа вещества, как-то:

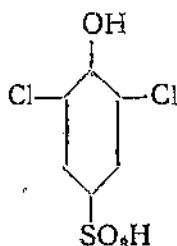
p-аминофенол,
o-фенилендиамин,
p-нитрозофенол,
p-диоксибензол (гидрохинон),

p-диамины,
p-хинонхлоримид,
динитроанилин,
динитрофенол,

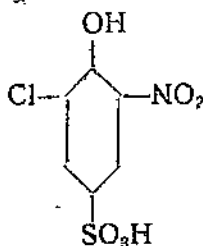
дают главным образом черные либо черные с зеленоватым или синеватым оттенком сернистые красители.

Относительно влияния замены одной группы на другую, например хлора на нитрогруппу либо сульфогруппы на нитрогруппу и т. п., имеются некоторые наблюдения, но все же их недостаточно, чтобы сделать достаточно убедительные обобщения⁽¹⁾.

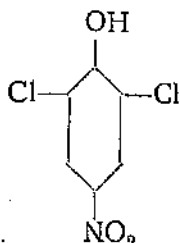
Например:



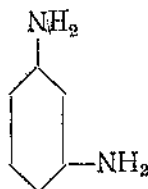
дает темнокоричневый краситель,



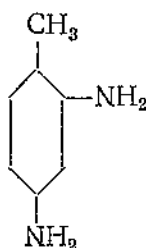
дает черный краситель,



дает очень глубокий черный сернистый краситель,



дает преимущественно оливковые тона,



дает желтые тона, то же самое относится к соответственным формильным производным⁽²⁾ *m*-толуилендиамин.

Смеси бензольных производных дают зачастую оттенки, совершенно не подчиняющиеся выведенным закономерностям. Так например смеси *m*- и *p*-производных дают почти всегда черные красители, смесь из *m*-толуилендиамина с динитрооксидифениламином дает черный краситель, очень близкий к иммедиаль-черному⁽³⁾, и это — при особо ярко выраженной склонности *m*-толуилендиамина к образованию коричневых, оранжевых и т. п. цветов. Аналогично ведет себя и *m*-фенилендиамин в смеси с динитрооксидифениламином. Ацетил-*p*-аминофенол дает сам по себе коричневый краситель; в смеси с *p*-аминофенолом — черный⁽⁴⁾; *m*-фенилендиамин — в смеси с *p*-аминофенолом вместо коричневого — черный⁽⁵⁾. Ортофенилендиамин и 1, 2, 4-триаминобензол порознь дают коричневые, в смеси — черный краситель⁽⁶⁾. Диформил-*p*-фенилендиамин как с полисульфидом, так и с серой не дает удовлетворительных результатов, но в смеси с *m*-толуилендиамином дает вполне пригодный краситель. Резорцин в плаве с серой и аммиаком дает коричневый краситель, однако в присутствии диметиламина или формильных соединений получается красноватый сернистый краситель⁽⁷⁾.

Таким образом для смесей вывести какие-нибудь закономерности о преимущественном влиянии того или иного продукта на цвет красителя очень затруднительно.

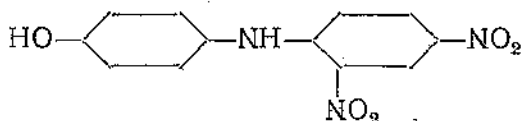
Вывод Varillets (8) о роли ацетильной группы как фактора, сдвигающего цвет в сторону образования более светлых тонов, для смесей, как мы видели выше из примеров, также неприменим.

Производные дифениламина

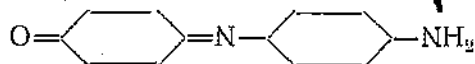
Этот класс полупродуктов имеет огромное значение в производстве сернистых красителей. Образование дифениламина есть первая ступень в получении тиазинового ядра. В процессе получения черных, синих и черно-синих сернистых красителей из простейших, азотсодержащих производных бензола можно считать доказанным, что во всех случаях такого плава обязательно идет дифениламиновая конденсация под действием осерняющего реагента, лучше всего — полисульфида. Но в целях избежания побочных реакций ряд сернистых красителей в производстве получается из уже заранее сконденсированных в дифениламиновую конфигурацию производных. Так как эти полупродукты употребляются почти исключительно для производства сернистых красителей, то на методах их получения необходимо остановиться и отметить некоторые характерные моменты.

К группе дифениламина могут быть отнесены соединения двух типов:

1) типа динитрооксидифениламина



2) типа хинонимиды

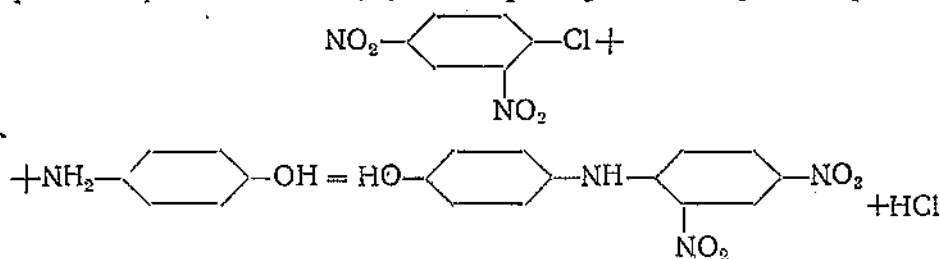


Нитропроизводные дифениламина

Продукты типа динитрооксидифениламина получают конденсацией аминов, аминифенолов, бензольного или нафталинового ряда с хлорзамещенными производными бензола, у которых хлор подвижен и более или менее легко вступает в реакцию с водородом аминогруппы второго компонента. Условием для возможно быстрого и количественного доведения реакции до конца является увод соляной кислоты из сферы реакции, что и осуществляется с помощью мела, уксуснокислого натрия и других веществ основного характера, избегая слишком сильных нейтрализующих реагентов, например соды. В лабораторных условиях иногда работают в спиртовой среде с уксуснокислым натрием. В производстве, понятно, работают в водной среде с мелом, тем более, что продукт получается достаточно чистым, особенно если прибавить немного сульфита для

Получение динитро-
оксидифениламина

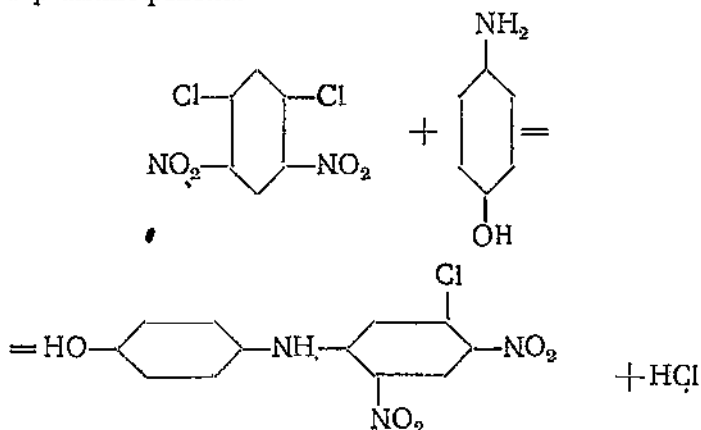
избежания нежелательных процессов, ведущих к окислению *p*-аминофенола. Классическим примером в этой области является получение динитрооксидифениламина из 1, 2, 4-динитрохлорбензола и *p*-аминофенола



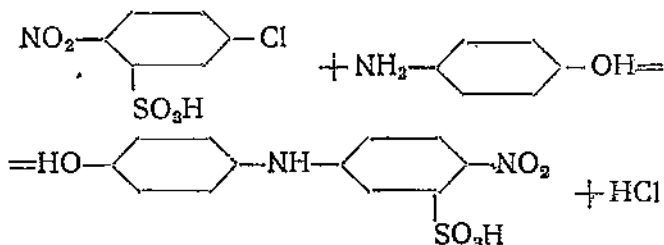
Влияние нитрогруппы
на подвижность
галогена

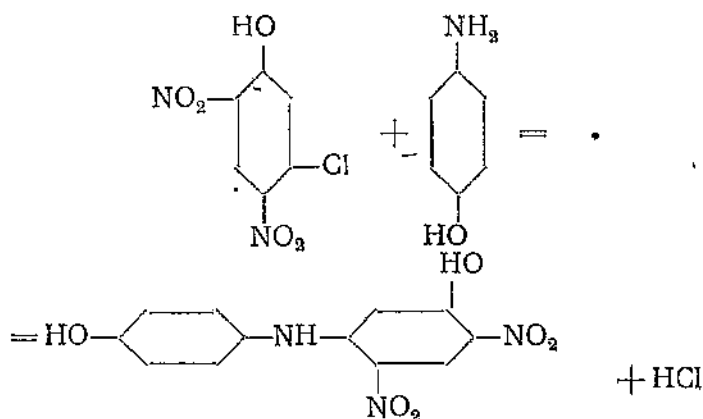
Для того чтобы атом хлора обладал подвижностью, необходимо присутствие в бензольном ядре двух нитрогрупп или одной нитрогруппы и одной сульфогруппы. Однако и из моонитрохлорпроизводных можно получить замещенный дифениламин, если прибавить к реагирующим веществам небольшие количества иода или иодистой меди, а иногда — если повысить давление в реакционном аппарате.

Аналогичным путем могут быть получены и производные дифениламина, содержащие хлор, сульфогруппу и т. п. В таком случае выбираются подходящие компоненты. Например из динитродихлорбензола и *p*-аминофенола:



или из *p*-нитрохлорбензол-*o*-сульфокислоты и *p*-аминофенола

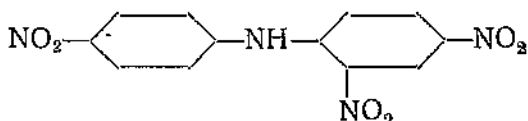




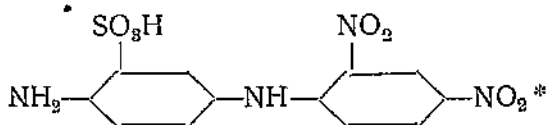
Конечно можно применять в качестве второй компоненты и замещенные аминафенолы; кроме того хлор в таком производном дифениламина может быть обменен на OH, SH и другие группы.

Прямое нитрование и сульфирование этих продуктов конденсации требует иногда довольно жестких условий, но сульфогруппа может быть введена и при следующих, удобных в производстве условиях: при кипячении, лучше всего под небольшим давлением, нитропроизводных дифениламина с сульфитом, причем при этом происходит иногда одновременно с восстановлением одной нитрогруппы сульфирование вещества.

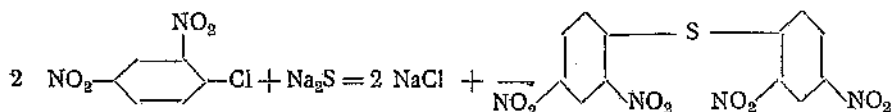
Например из



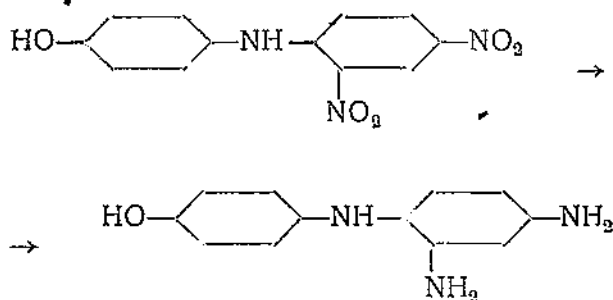
с сульфитом в автоклаве при 150°, после 2-часового кипячения получается (*)



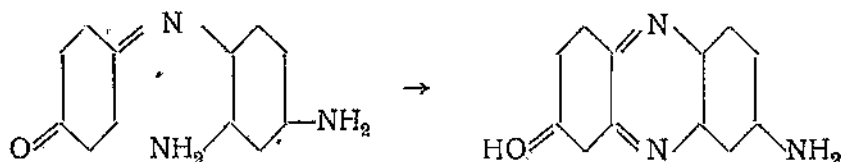
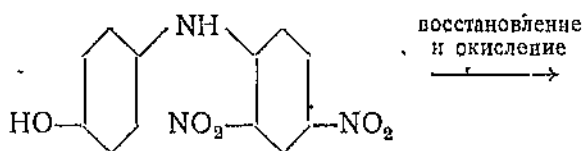
* По этой же схеме конденсации получаются и сульфидные соединения динитробензолов. Если динитрохлорбензол (г. п. 144464) обработать сернистым натрием, то получается



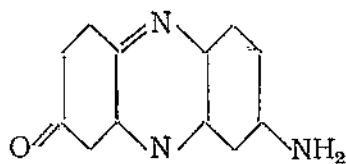
Таким образом мы видим, что описанным способом конденсации можно получить самые разнообразные производные дифениламина, так как нитрогруппы в полученных продуктах легко могут быть восстановлены обычными способами в аминогруппы:



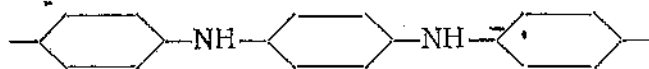
Последние легко окисляются и вступают в дальнейшие конденсации, так что можно получить из них еще целый ряд соединений, например производные феназина из динитрооксидифениламина



или

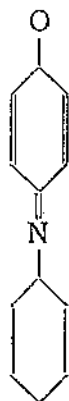


и продукты, содержащие несколько дифениламинных мостиков



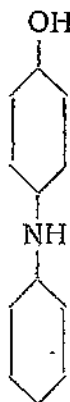
Индофенолы

Простейшее соединение этого типа хинон-анил



хинон-анил

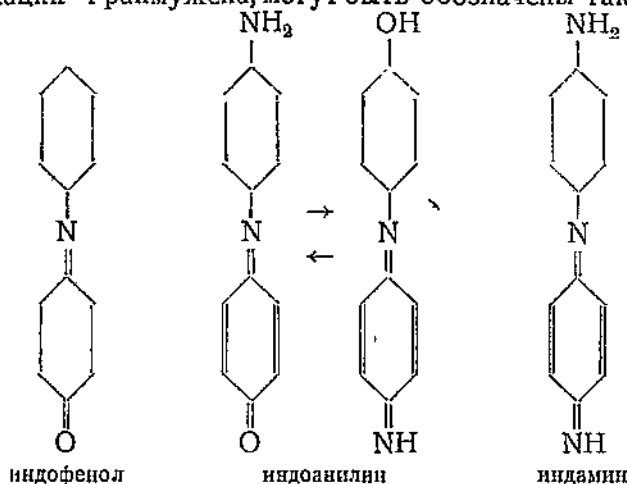
получается из оксидифениламина с HgO в бензольном растворе;



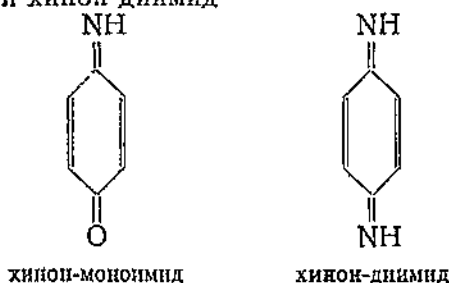
оксидифениламин

хинон-анил не имеет технического значения.

Следующие, наиболее простые соединения этой группы, согласно классификации* Гранмужена, могут быть обозначены таким образом:



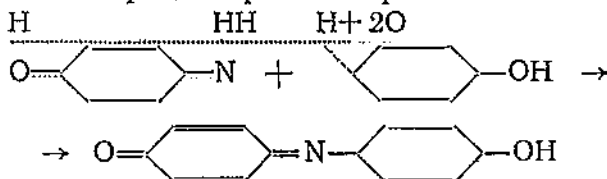
в основе их лежат вещества, полученные впервые Willstätter'ом: хинон-моноимид и хинон-диимид



Все эти соединения уже сами по себе являются красителями, но как таковые они в производстве почти не применяются вследствие их малой прочности. Благодаря их ненасыщенности и вследствие этого большой реакционной способности их получают в больших количествах в качестве промежуточных продуктов для производства азинов, тиазинов и сернистых красителей. Все они показывают типичные хинонные реакции, весьма легко присоединяя такие соединения, как анилин, сероводород, тиосерная кислота, переходя при этом в замещенные лейкопроизводные.

Свойства индофенолов и методы их получения

Индофенолы получают 1) совместным окислением эквимольных количеств *p*-аминофенола с фенолом



* В технике индоанилины также называются индофенолами.

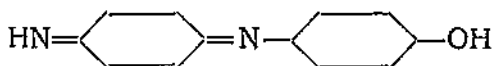
2) совместной конденсацией нитрозофенола с фенолом (либермановский метод) ⁽¹⁰⁾.

Нафтол-индофенолы известны и могут быть получены этими же способами.

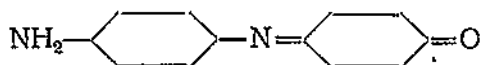
Индофенолы очень неустойчивы, легко разлагаются под действием щелочей и слабых кислот, несколько устойчивее их галоидоприводные.

Индоанилины, их свойства и методы получения

Индоанилины — технически наиболее важные полупродукты из этого ряда; простейший из них



или

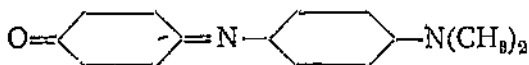


однако почти не применяется.

Индоанилины, так же как и индофенолы, очень чувствительны к разбавленным минеральным кислотам, но в присутствии концентрированных кислот, например 70%-ной серной кислоты, довольно устойчивы.

Индоанилины дают в сернистом плаве черные или синие красители в зависимости от температурных условий.

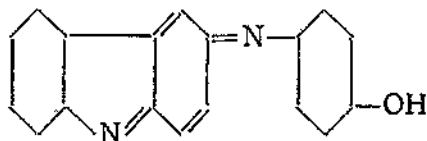
Индоанилин



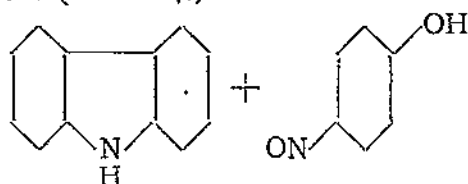
дает в щелочном растворе куб и фиксируется затем на волокне, окрашивая последнее в цвет, аналогичный индиго.

Индоанилины получают так же, как и индофенолы: либо окислением (лучше всего при $t^\circ \approx 0^\circ$) эквимолекулярных количеств амина и фенола, причем окислители могут быть самые разнообразные, но наилучшими являются хлораты (иногда употребляются также с успехом бихромат, хромовая кислота, или перекись марганца), либо конденсацией в крепкой серной кислоте теоретических количеств амина с нитрозофенолом. Вследствие чувствительности индоанилинов, так же как и индофенолов, к слабым кислотам рекомендуется после конденсации реакционную массу вводить в слабощелочный, содовый или бикарбонатный раствор так, чтобы среда все время была щелочная на лакмус, так как слабощелочный раствор лучше переносится индоанилином, чем слабокислый.

Индоанилины из карбазола Следующий, также очень важный тип индоанилинов



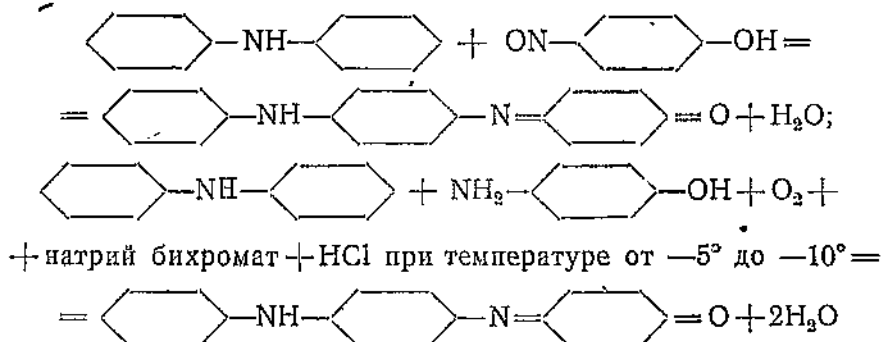
получается путем конденсации карбазола с нитрозофенолом в крепкой серной кислоте (80—85%)



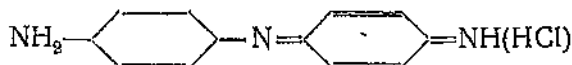
Этот индоанилин особенно интересен, так как он дает известный своей прочностью гидроновый синий, но техническое значение имеют также индоанилины из карбазола и нитроокрезолов.

Другой способ получения карбазоловых индоанилинов — совместное окисление перекисью марганца карбазола с *p*-аминофенолом в крепкой серной кислоте; способ этот дает также хорошие результаты, но обходится несколько дороже, чем конденсация с нитрозофенолом.

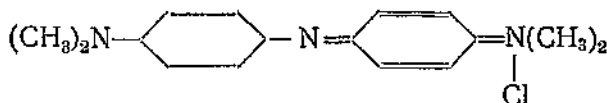
Аналогичными способами получают индоанилины из дифениламина и *p*-аминофенола или соответственно нитрофенола



Индамины также получают окислением эквимолекулярных количеств моноаминов с диаминами, причем выбор окислителей самый разнообразный: хромовая кислота, перекись марганца, воз-
 Индамины дух в присутствии катализаторов и без таковых и т. п. Индамины еще более неустойчивы, чем индоанилины, а потому очень немногие из них могут быть выделены в чистом виде. Простейшие из них:



(получен Nietzki'm),



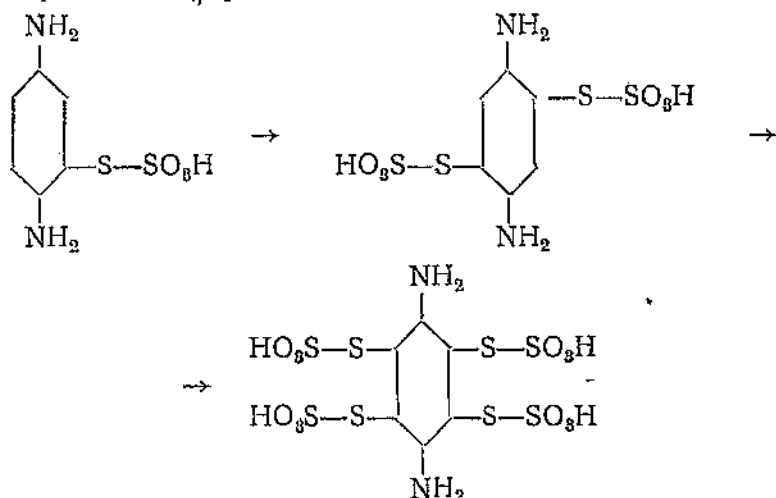
(получен Bindschedler'om).

Все они употребляются благодаря своей реакционной способности как промежуточные продукты для получения азинов, тиазинов и тому подобных веществ.

Тиосульфокислоты индосоединений

В главе III „Строение сернистых красителей“ мы уже упоминали в общих чертах о тиосульфокислотах как промежуточных продуктах при получении так называемых „синтетических“ сернистых красителей по методу Clayton'a и BASF. Паразамещенные производные бензола, которые способны переходить в хиноидную форму, переходят при совместном окислении с тиосульфатом в слабокислой среде в тиосульфокислоты. Полученные ди- и тетратиосульфокислоты, образующиеся через монотиосульфокислоты введением дальнейших тиосульфогрупп, часто удается выделить в виде калиевых солей.

Легче других выделяются в виде калиевых солей ди- и тетратиосульфокислоты *p*-фенилендиамина



Дитиосульфокислота толуилендиамина также может быть выделена и исследована; есть указания на то, что получается и тритиосульфокислота толуилендиамина, но она не выделена. Можно

также изолировать, хотя и с трудом, дитиосульфокислоту диалкил-*p*-фенилендиамина. Но тиосульфокислоты *p*-аминофенола, гидрохинона и

других гидроксильированных производных не могли быть выделены в чистом виде вследствие их большой растворимости и легкой окисляемости, и поэтому о строении их нет точных данных, и заключения о них основаны на полной аналогичности их реакций с реакциями тиосульфокислот *p*-фенилендиамина.

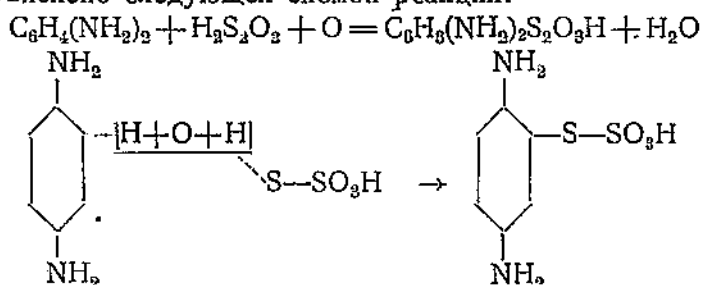
Способ получения дитиосульфокислот⁽¹¹⁾, типичный для всего этого ряда, следующий:

18,6 г. *p*-аминофенола растворяют в 33 ч. воды и 16 ч. 33%-ной соляной кислоты и прибавляют раствор 440 г сульфата алюминия

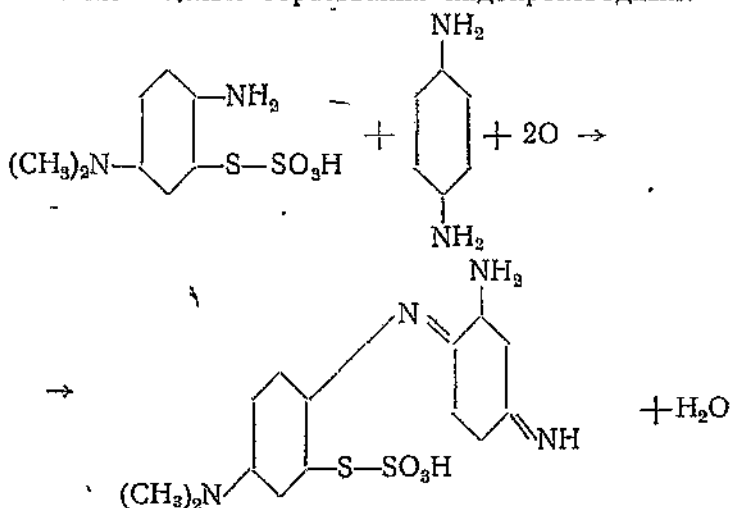
в 400 ч. воды. При 0° туда прибавляют 400 ч. раствора тиосульфата, содержащего 445 г в литре, и затем окисляют 500 ч. уксуснокислого раствора хромата, содержащего в 1 литре 91,6 г $K_2Cr_2O_7 + 144$ ч. 50%-ной уксусной кислоты.

При замене аминифенола нитрозофенолом окислителя не требуется. В этом случае размешивают нитрозофенол в растворе тиосульфата, содержащего сульфат алюминия, при очень слабом нагревании до обесцвечивания раствора. Тиосульфокислоты получают в кристаллической форме, в виде калиевых солей, и могут быть выделены в свободном состоянии добавлением уксусной кислоты.

В зависимости от числа тиосульфогрупп тиосульфокислоты обладают характерными отличительными свойствами: монотиосульфокислоты в воде растворяются с трудом, с содой дают бесцветные растворы; дитиосульфокислоты в воде легко растворимы, с содой дают желтого цвета растворы и т. п. Для получения три- и тетратиосульфокислот соответственно увеличиваются количества реагентов, причем эмпирически установлено, что на каждую вводимую тиосульфогруппу (в случае исходного продукта—амин) необходимо как окислитель один атом кислорода, что легко может быть объяснено следующей схемой реакции:



Полученные тиосульфокислоты могут быть подвергнуты дальнейшему окислению с целью образования индопроизводных:



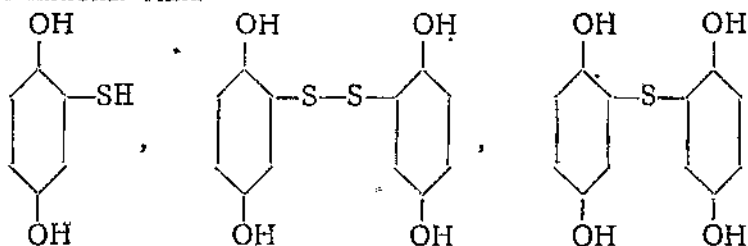
причем в качестве второй компоненты может служить как сама тиосульфокислота (в таком случае обе фазы реакции могут быть объединены), так и какая-нибудь другая тиосульфокислота и незамещенные продукты, при этом для образования индосоединения требуются два кислорода — один для образования дифениламинового производного и второй — для получения хиноидной формы.

Тиосульфокислоты
индосоединений

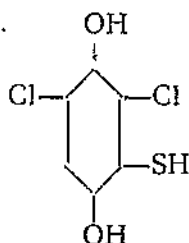
С другой стороны, можно получить тиосульфокислоты индофенолов, индоанилинов и т. п., исходя из готовых индосоединений, подвергая их соответствующей обработке тиосульфатом.

Тиосульфокислоты индосоединений после обработки кислотами переходят, как мы уже видели из главы III „Строение сернистых красителей“, в так называемые клейтоновские сернистые красители.

Для получения синтетических сернистых красителей типа баденских кроме тиосульфокислот аминов требуются уже заранее осерненные хиноны типа

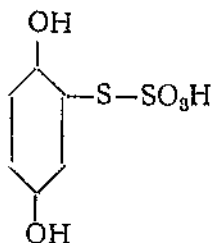


либо их хлорзамещенные производные

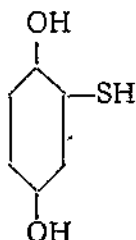


и т. п.

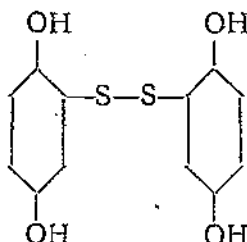
Введение меркаптогруппы или дисульфидных групп в хинон может быть осуществлено самыми различными способами⁽¹²⁾: как Осернение хинонов через обмен галоида, через диазогруппы, роданистые группы и т. п., так и через тиосульфокислоты. Реакция в последнем случае ведется аналогично получению тиосульфокислот диаминов; полученную тиосульфокислоту гидрохинона



восстанавливают Zn-пылью в кислой среде, — получается меркапто-гидрохинон.



который в дальнейшем под действием слабых окислителей легко переходит в дисульфид



и т. п.

Эти тиогидрохиноны иногда не выделяются, а после обработки их осерняющим реагентом в виде раствора прибавляются к соответственным тиосульфокислотам и затем — после кипячения в щелочной среде — сразу дают красители (см. главу III).

Синтетические сернистые красители однако не имеют большого технического значения и повидимому еще не представляют собой настоящих сернистых красителей. Они являются вероятно низкомолекулярными представителями сернистых красителей.

Влияние строения дифениламинового производного на цвет образующегося красителя

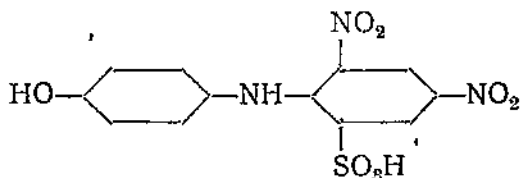
Группа производных дифениламина типа динитрооксидифениламина дает в сернистом плаве как черные и коричневые красители, так и красители так называемого „переходного“ цвета: сине-черные, красно-коричневые и т. п.

При обзоре всей этой группы красителей можно вывести следующие закономерности.

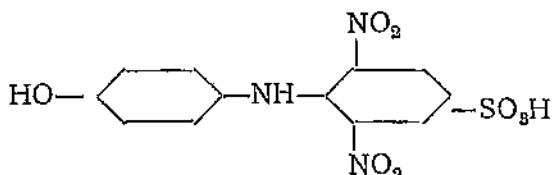
1. Если в динитродифениламинном производном замещено

 Ортоположение к имидной группе о-положение к имидной группе, то черного красителя не образуется.

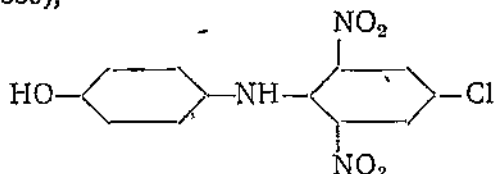
Например:



дает коричневый краситель (г. п. 116339),

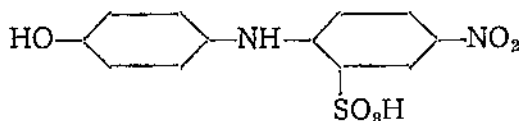


то же (г. п. 116339),

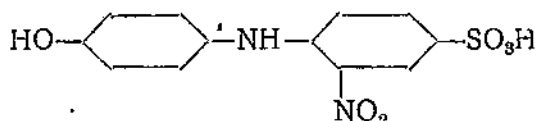


то же (г. п. 116677), и т. д. (г. п. 107061, 107521 и др.).

2. Если в ядре, содержащем нитрогруппы, заменить одну группу SO_3H группу NO_2 на SO_3H , то способность к образованию черного красителя сохраняется. Например:

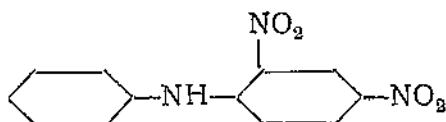


(г. п. 114265),



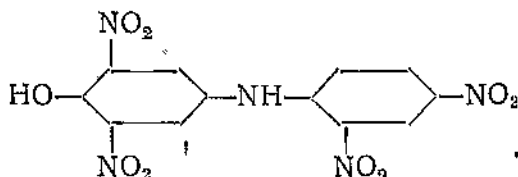
(г. п. 107996).

3. Ядро ненитрованное должно содержать по крайней мере одну замещающую группу. Например

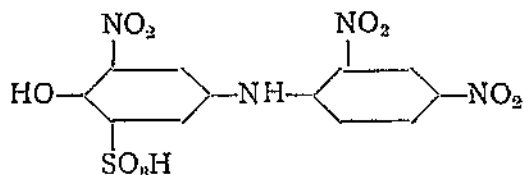


совершенно не дает красителя.

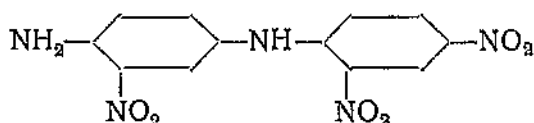
4. Если в ненитрованном ядре *m*-положение к имидогруппе заместить группой NO_2 , NH_2 или SO_3H , то образования черного красителя не наблюдается.



коричневый краситель (г. п. 116789),

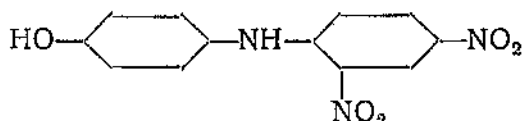


то же (г. п. 113337),



то же (г. п. 110360).

Таким образом исходный продукт для имидиаль-черного красителя динитроксиdifениламин



обладает всеми данными, необходимыми для образования черного красителя:

1) ненитрованное ядро не содержит никаких групп кроме гидроксильной; таким образом исключается возможность образования коричневого красителя;

2) гидроксильная группа в *p*-положении к имидной группе (*m*-положение гидроксильной группы к имидной группе способствует образованию коричневого красителя).

Замена гидроксила на группу NH_2 , хотя и не препятствует образованию красителя, но затрудняет процесс плавки вследствие плохой растворимости исходного продукта и требует добавок

щелочи или глицерина (г. п. 134704, 144119). Гидроксильная группа в *o*-положении хотя и не препятствует образованию черного красителя, но получаемый черный краситель обладает очень малой прочностью.

3) Нитрованное ядро содержит только 2 нитрогруппы в *o*- и *p*-положении к имидной группе, что также исключает образование коричневого красителя.

Таким образом этот простейший продукт является и наиболее удобным для получения ценного черного, а при дальнейшей обработке — и синего сернистого красителя, отличающихся прочностью и яркостью оттенка.

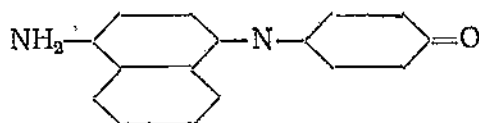
Группа индосоединений дает преимущественно синие красители. Исключение представляют:

1) так называемые либермановские продукты, получаемые конденсацией нитрозофенолов с фенолами в крепкой серной кислоте.

Они дают черные и коричневые красители, но образование последних может быть легко объяснено тем, что исходные продукты не представляют собой индивидуального вещества, а вследствие их неустойчивости в условиях плава существуют как продукты всевозможных разложений;

2) индоанилины, содержащие нафталиновые ядра или их алкильные, сульфо- и хлорпроизводные, дают зеленые сернистые красители.

Нафталиновое ядро
в индоамине



Тиосульфокислоты индофенолов служат для образования синих красителей за исключением тех случаев, когда тиосульфата взято меньше, чем нужно для образования дитиосульфокислоты. В таких случаях образующиеся монотиосульфокислоты дают преимущественно коричневые красители (г. п. 127440). Метильные группы

Влияние Cl , CH_3 и
 SO_3H -групп на цвет
красителя

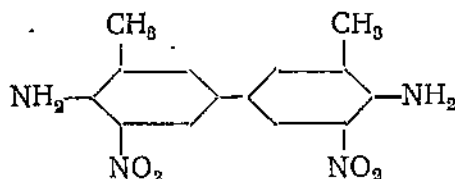
в аминированном ядре индоанилина дают более красные оттенки. Так например индосоединение из *p*-аминофенола и *p*-ксиленола дает фиолетовый краситель (г. п. 191863, а также 150553). Хлорозамещенные индосоединения дают более зеленые оттенки, чем нехлорированные (анг. п. 2617/03). Сульфогруппа, находящаяся в ядре, содержащем гидроксил (у индосоединений), дает малоценные красители; когда же она находится в аминированном ядре, получаются очень чистые синие тона.

Прочие продукты

Бензидин, так же как и его гомологи, с серой не дает красителя; ди- и тетранитробензидины, а также динитроанизидин (г. п. 125699, 129147) дают черные сернистые красители, а соответственные тетраалкилпроизводные дают коричневые красители. Интересно,

Бензидин и его
гомологи

что динитротолонин



совершенно не дает сернистого красителя, повидимому вследствие того, что оба *o*-положения к аминогруппе замещены.

У нафталиновых производных особо характерно в смысле влияния на оттенок красителя пери-положение: 1, 8-производные

нафталина дают исключительно черные или синие красители, в то время как β -нафтолы и диоксинафталины — преимущественно коричневые⁽¹³⁾. Нафталин — и нитронафталинсульфокислоты⁽¹⁴⁾ дают большей частью коричневые и бронзовые оттенки, но и здесь 1, 8-замещенные часто образуют синие и черные красители, так же как и нафталинсульфокислоты, которые содержат две сульфогруппы в *m*-положении⁽¹⁵⁾. В азилах присутствие метильной группы также сдвигает цвет красителя в сторону более красных оттенков, хотя вместе с тем уменьшается их растворимость в сернистом натрии. Галоид в азилах, ускоряя процесс образования красителя, не имеет существенного влияния на оттенок.

ЛИТЕРАТУРА

- | | |
|---|---|
| 1) Г. п. 123694 | 12) Г. п. 175070 |
| 2) Г. п. 146064, 138839 | 13) Г. п. 101541 |
| 3) Friedländer, Ztschr. f. angew. Chemie, 1906, 616 | 14) Г. п. 97541, 198049, 190695 |
| 4) Г. п. 135738 | 15) Г. п. 98439 |
| 5) Г. п. 128361 | Lange O., Die Schwefelfarbstoffe 1925 |
| 6) Г. п. 114802 | Fierz-David H., Künstliche organische Farbstoffe, 1926 |
| 7) Г. п. 125135 | Bucherer H., Lehrbuch der Farbenchemie, 1921 |
| 8) Г. п. 107729, 161516, 160395 | Lange O., Die Zwischenprodukte der Teerfabrikation, 1920 |
| 9) Rev. mat. col., 1903, 6—9, Barillet | Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, Berlin — Wien, 1921 |
| 10) Г. п. 125584 | |
| 11) В., 7, 1247, 089 | |
| 12) Г. п. 120560 | |

ГЛАВА V

Исходные неорганические вещества

Сера

Сера представляет собой твердое, желтого цвета легко плавящееся и горючее вещество. В природе сера довольно широко распространена в виде удлинённых октаэдрических кристаллов.

Сера — вулканического происхождения; предполагается, что источником ее является соединение железа FeS_2 , которое при нагревании переходит в $\text{FeS} + \text{S}$. FeS с водой дает FeO и H_2S , последний же при окислении переходит в S и SO_2 . В течение долгого времени Сицилия снабжала Европу всем потребным количеством серы. В настоящее время кроме других натуральных месторождений громадные количества свободной серы получаются и могут быть получены как из природных сернистых соединений, так и из промышленных газов, например из газов, получаемых при выплавке меди и других цветных металлов.

Обычно продажная техническая комовая сера содержит некоторое количество примесей от 0,5 до 3%, которые не препятствуют применению ее в производстве сернистых красителей. Лишь в некоторых случаях для алкогольных плазов или для получения полисульфидов с низким содержанием серы предпочтительно употребляется так называемая черенковая сера (в форме палочек, которые получаются при выливании расплавленной для очистки серы в деревянные полые формы) или серный цвет (особая форма мелкораздробленной серы; получается при возгонке серы с целью очистки. Пары серы осаждаются в виде мелких кристалликов в холодильной камере, и этот желтый порошок со времен алхимиков носит название серного цвета).

Сера способна принимать несколько различных твердых форм. α -сера, октаэдрическая, желтого цвета, устойчивая форма, температура плавления $114,5^\circ$, плотность 2,07, легко растворяется в сероуглероде. Молекула ее — S_8 . Она получается при кристаллизации из содержащих ее растворов, лучше всего из сероуглерода.

Различные формы серы. α - и β -сера
 β -сера — почти бесцветные моноклинические призмы, плотность — 1,96, температура плавления 120° , растворима в CS_2 , молекула ее — S_8 , она получается при кристаллизации из расплавленного состояния.

Обе эти формы могут переходить одна в другую вследствие того, что α -сера, октаэдрическая, устойчива только при низких

температурах, до 98° , а при нагревании в пределах от 98° и до температуры плавления превращается в β -форму, моноклиническую.

β -форма устойчива при температуре не ниже $95,6^{\circ}$ и при охлаждении при более низких температурах переходит в α -форму.

γ -сера, так называемая аморфная сера, нерастворима в сероуглероде. Она получается при выливании горячей расплавленной серы тонкой струей в холодную воду. При этом получается вязкая каучукоподобная масса. Само название „аморфная сера“ говорит о том, что сера

γ -сера и ее свойства

в этой форме некристаллична, хотя до известной степени обнаруживает свойства твердого тела. С другой стороны, ее можно рассматривать как жидкость с весьма большим внутренним трением. Этот взгляд основывается на том, что это аморфное твердое тело при нагревании постепенно переходит в жидкое состояние, не обнаруживая какой-либо определенной точки плавления. При обыкновенной температуре однако она постепенно (иногда через несколько дней, иногда спустя более продолжительное время) превращается в непрозрачную хрупкую массу, которая является октаэдрической α -серой. Из такой пластической массы, которая, очевидно, представляет собой смесь различных форм серы, экстрагируя сероуглеродом, растворяют ту часть, которая способна быстро кристаллизоваться и дает α -серу. После экстракции остается порошок (около 30% от всего подвергнутого экстракции количества серы), который в сероуглероде нерастворим и является γ -серой. γ -сера — неустойчивая форма серы. Она при стоянии переходит постепенно, а при нагревании быстрее в α -серу. Молекула ее — S_8 — S_8 .

Жидкая сера. Как было указано выше, призматическая сера плавится при 120° , при этом она превращается в яркожелтую под-

Свойства жидкой серы

вижную жидкость, при охлаждении тотчас же застывающую в призматическую серу. Между тем в малых каплях и в отсутствии зародышей твердой серы можно переохладить жидкую серу и тогда она обнаруживает свойства, совершенно сходные со свойствами переохлажденной воды.

Если расплавленную серу продолжать нагревать дальше до более высокой температуры, то наблюдаются весьма замечательные явления. В то время как вообще у всех жидкостей при повышении температуры внутреннее трение становится все меньше и меньше, жидкая сера обнаруживает обратное отношение; она при повышении температуры становится все более вязкой, темнеет и при 160° окрашивается в коричневый цвет, при 200° становится коричневой и тягучей, как смола, при 250° превращается в темнокрасную массу настолько густую, что можно опрокинуть сосуд, не выливая серы. Затем при дальнейшем нагревании масса снова разжижается, не теряя впрочем своей темной окраски. При 450° сера снова становится очень жидкой и начинает кипеть, превращаясь в красно-бурые пары. Нагретая сера при медленном охлаждении снова переходит все указанные состояния в обратном порядке: снова густеет, затем снова разжижается и желтеет и наконец застывает в призматические кристаллы.

Сера в мелком раздроблении. В производстве сернистых красителей сера иногда является в самых разнообразных формах.

Мы упоминали о трех основных твердых формах серы: α - и β -кристаллических, растворимых в сероуглероде, и γ -нерастворимой, некристаллической*.

γ -форма имеет значительно более высокую степень раздробления в сравнении с кристаллическими. Степень раздробления и стабильность этой формы бывает весьма разнообразной в зависимости от методов получения, а так как степень раздробления является очень важным фактором, определяющим реактивную способность вещества, то мы остановимся несколько подробнее на методах получения γ -формы.

Выше мы упоминали об одном способе получения γ -формы, который можно назвать термическим. γ -сера может быть получена и другими методами — химическими. Так например γ -сера получается:

1) при разложении сероводорода щавелевой кислотой, SO_2 , дымящейся HNO_3 , солями железа, хромовой кислотой или другими окислителями;

2) при разложении хлор-, бром- и иодопроизводных серы получают наиболее стабильные формы γ -серы, с трудом переходящие в растворимую в сероуглероде форму;

3) из полисульфидов при разложении их окислительными реагентами — HNO_3 , FeCl_3 и т. п. — получается иногда целиком только γ -сера;

4) из тиосульфата — при разложении слабых растворов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ разведенными минеральными кислотами — получается преимущественно γ -сера. Однако при медленном выделении серы из тиосульфата слабыми кислотами, особенно при недостатке кислоты, получается преимущественно растворимая в CS_2 кристаллическая сера. То же самое действие оказывают и органические кислоты: уксусная, масляная и др. Вследствие медленного выделения серы получается кристаллическая растворимая в CS_2 сера.

Дымящаяся HNO_3 , несмотря на разогрев раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при выделении серы, дает почти исключительно γ -серу, нерастворимую в CS_2 .

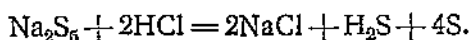
H_2SO_4 дает с $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ стабильную γ -форму серы, несколько красноватую.

Наиболее устойчивая γ -сера получается из $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ под действием SO_2 .

Под названием серного молока известна тонкораздробленная сера такой степени измельчения, что ее желтый цвет становится почти незаметным. Благодаря своей большой поверхности эта форма серы легко подвергается химическим изменениям, на чем основывается применение серного молока в медицине. В химическом смысле серное молоко ничем не отличается от обыкновенной серы и получается обычно из водных растворов полисульфидов, натровых или

* Техническая комовая сера является α -формой; черенковая сера содержит внутри черенка кристаллы β -формы, серный цвет тоже является, хотя и очень мелкой, но кристаллической модификацией.

кальциевых, при приливании к их водным растворам на холоду растворов кислот *



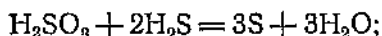
Если же действовать наоборот, т. е. концентрированный раствор многосернистого металла прибавлять к избытку соляной кислоты, то сероводорода H_2S в результате реакции не получается, но отделяются маслянистые капельки, сплывающиеся в желтую жидкость. Последняя имеет состав H_2S_n и легко разлагается на H_2S и S , но сера в этих случаях имеет кристаллическую α -форму.

Серное молоко состоит из смеси: 1) растворимой в CS_2 серы, 2) разного раздробления аморфной серы, H_2S_n и т. п. При нагревании выделяется частично H_2S и серное молоко сплавляется в обычную серу.

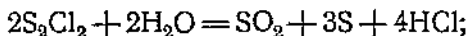
Коллоидальная сера получается:

1) при медленном пропускании H_2S в возможно более концентрированный холодный раствор SO_2 , из которого ее можно коагулировать при помощи NaCl (1)

Методы получения коллоидальной серы



2) из S_2Cl_2



3) при сплавлении серы с нафталином, после чего нафталин экстрагируют спиртом или бензолом и остается так называемая нафталиновая сера (2);

4) из $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с SO_2 и другими способами (3, 4, 5).

Золь серы, если смотреть его в проходящем свете, вначале имеет желтый цвет, затем постепенно переходит в красновато-молочную, пурпурную и наконец синюю суспензию. В рассеянном свете при самом большом размельчении золь имеет зеленый цвет, а при больших частичках — синий. Золи непостоянны, но могут быть стабилизированы желатиной, белком и его продуктами распада.

Свойства коллоидальной серы

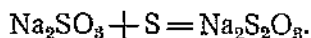
Химические свойства серы, интересующие нас, следующие:

1) Сера растворяется в сернистом натрии с образованием полисульфидов состава Na_2S_n (где n — не выше 8); в концентрированном водном растворе аммиака при повышенном давлении сера образует с ним полисульфиды, тиосульфат аммония и немного сульфита.

Химические свойства серы

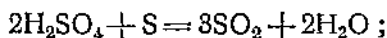
2) При плавлении со щелочами в зависимости от условий и концентрации щелочи дает сульфид, полисульфид и тиосульфат (6). Если щелочь при плавлении находится в избытке, то образуется сульфид и сульфат (7, 8).

3) С углекислыми щелочами образуется полисульфид и тиосульфат с выделением углекислоты. В щелочном растворе сульфита сера растворяется с образованием тиосульфата

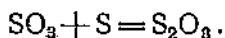


* Если полисульфид был загрязнен тиосульфитом, то выделяется частично желтая сера, которая окрашивает серное молоко в слабожелтый цвет.

4) Концентрированная $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{S}$ при нагревании дает



SO_3 с серой дает так называемую полутораокись серы



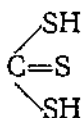
Полутораокись серы

Полутораокись серы S_2O_3 — раствор аморфной серы в олеуме. Жидкость, которая вначале принимает синий, а при дальнейшем прибавлении зеленый и наконец коричневый цвет, — неустойчива. При стоянии начинает выделяться SO_2 и S .

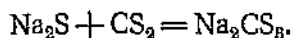
Однохлористая сера

Однохлористая сера S_2Cl_2 получается пропусканием сухого хлора над серным цветом до полного растворения последнего, затем дистиллируется и отбирается фракция, кипящая при 136° . Она также получается как побочный продукт при производстве четыреххлористого углерода. При обыкновенной температуре однохлористая сера может растворить 66% S от своего веса, а будучи подогрета, растворяет серу до получения сиропообразной консистенции. Технический продукт обычно содержит примеси SCl_2 и Cl_2 .

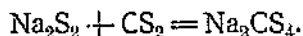
Тритиугольная кислота



Тритиугольная кислота получается в форме натриевой соли из Na_2S и CS_2 :



Из желтого раствора натриевой соли с помощью разведенной HCl можно осадить тритиугольную кислоту в виде красновато-коричневого тяжелого масла, которое растворяется в избытке минеральной кислоты. Соли тритиугольной кислоты растворяют серу, образуя ортотитиугольную кислоту. Последняя получается также при нагревании полисульфидов с CS_2 :



Тиосульфат натрия

Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ получается 1) из сульфита и серы, 2) при регенерации содовых щелоков, 3) а в последнее время преимущественно из фильтратов, получающихся в больших количествах при выделении сернистого черного красителя (из динитрофенола).

Тиосульфат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в больших моноклинических призмах, он очень легко растворим в воде (100 ч. H_2O).

растворяют 171 ч. тиосульфата), теряет свою кристаллизационную воду при 215° и при 220° распадается с выделением серы. Водные его растворы в закрытом сосуде выделяют S до тех пор, пока весь тиосульфат не перейдет в Na_2SO_3 . При доступе воздуха однако S выделяется с одновременным образованием Na_2SO_4 . При быстром нагревании образуются H_2S , сера, сульфит и сульфат, при более высоких температурах образуется смесь из пентасульфида Na_2S_5 и сульфата. С соляной кислотой $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ выделяет SO_2 , с разведенной серной кислотой при медленном нагревании до кипения образуется тиосерная кислота, которая легко распадается на SO_3 и H_2S или на $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 + \text{O}$ (в разведенном растворе тиосерная кислота однако некоторое время может существовать). Кислород действует на H_2S с образованием SO_2 и S и таким образом ⁽⁹⁾ конечным результатом действия разведенной HCl на тиосульфат получается SO_2 , S и тетраионовая кислота, так как освобождающийся кислород дает с $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$.

Сернистый натрий

Сернистый натрий получается преимущественно из сульфата натрия при плавлении его с углем и некоторыми добавками, которые играют роль флюсов, как например BaSO_4 , Na_2CO_3 и т. п. В продаже сернистый натрий встречается в виде кристаллического, очищенного продукта, в форме тетрагональных кристаллов $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, и в виде безводного продукта, представляющего собой плав, неперекристаллизованный, с содержанием целого ряда примесей, как-то: тиосульфата, соды, небольших количеств Fe, угля, сульфата и др.

Сернистый натрий легко окисляется на воздухе, особенно в мелко раздробленном состоянии, в тиосульфат. Кристаллический сернистый натрий при нагревании растворяется в воде во всех отношениях; в спирте также растворяется, но хуже, чем в воде, так что из концентрированного водного раствора можно его осадить, добавляя алкоголь.

Самым важным свойством сернистого натрия для производства сернистых красителей является его способность растворять серу с образованием полисульфидов состава от Na_2S_2 и до Na_2S_8 .

О действии его на органические соединения в процессе производства сернистых красителей более подробно описывается в главе VI „Вступление серы в ароматическое ядро“.

Полисульфиды

В производстве сернистых красителей применяются почти исключительно полисульфиды натрия. По Küster'у ⁽¹⁰⁾, наиболее полно исследовавшему эту область, полисульфиды представляют собой смеси из Na_2S_4 и того или иного количества Na_2S . По Sabatier ⁽¹¹⁾ 1 ч. сернистого натрия и 18 ч. воды растворяют 3,6 ч. серы, что соответствует полисульфиду состава $\text{Na}_2\text{S}_{4,16}$. При растворении различных количеств серы в сернистом натрии при разных температурах можно получить полисульфиды состава $\text{Na}_2\text{S}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,

$\text{Na}_2\text{S}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_4 \cdot 2,6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или $\text{Na}_2\text{S}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Если соединение содержит серы в количестве, большем, чем

Состав полисуль-
фидов

это соответствует формуле Na_2S_n , то сера в нем находится в виде механической примеси, однако в растворе при повышении концентрации Na_2S , лучше всего при небольшом давлении, можно получить полисульфид состава Na_2S_n . Количество серы, растворяющейся в сернистом натрии, зависит от концентрации последнего. При увеличении степени разведения сернистого натрия растворимость в нем серы сначала увеличивается, затем убывает до того момента, когда раствор начнет содержать полисульфид состава $\text{Na}_2\text{S}_{n+2}$.

Растворимость серы в растворе сернистого натрия мало зависит от температуры, однако известно, что с повышением температуры растворимость несколько уменьшается.

В технике обычно применяются водные растворы полисульфидов либо полисульфиды, обезвоженные упариванием, доведенным до того момента, когда внезапно вся масса застывает. В чистом виде полисульфиды могут быть выделены в форме различных гидратов, причем степень гидратации зависит от концентрации того раствора, из которого они кристаллизуются. Гидраты могут быть обезвожены при температурах до 140° , однако уже при 100° начинается частичное гидrolитическое разложение, а при потере последних частиц воды выделяется частично и H_2S [см. T. G. Pearson a. P. L. Robinson (¹²)].

Сера в безводном спирте дает с сернистым натрием ангидриды ди-, три-, тетра- и пентасульфидов. Однако для получения химически чистых соединений этот способ непригоден, возможно вследствие того, что частично образуются спиртоалкаты.

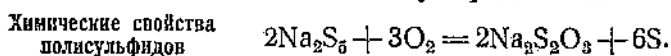
Полисульфиды натрия могут быть также получены сухим путем: например при реакции между серой и Na_2CO_3 в атмосфере азота, начинающейся постепенно уже при 200°C с образованием $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и полисульфида. При действии серы на расплавленный натрий под толуолом образуется только трисульфид. Водные растворы полисульфидов натрия имеют окраску от светложелтого до коричневого цветов; они имеют щелочную реакцию и подобно растворам сернистого натрия проводят электрический ток, поэтому они рассматриваются как растворы солей. Ионами являются, с одной стороны, ионы Na^+ , с другой — полисульфид-ионы от S_2^{2-} и до S_5^{2-} . Из числа полисульфид-ионов более определенно можно указать на S_4^{2-} и S_5^{2-} , низшие ведут себя, как смесь S^{2-} и S_4^{2-} .

Наиболее устойчив и чаще всего употребляется полисульфид состава Na_2S_4 — тетрасульфид. Большое применение имеет также и пентасульфид Na_2S_5 . Он может еще растворять серу, но при охлаждении последняя вновь выкристаллизовывается.

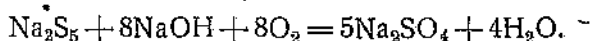
Пентасульфид может быть получен нагреванием тиосульфата по уравнению $4\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S}_5$ и наоборот, пентасульфид поглощает кислород воздуха с образованием тиосульфата и выделением свободной серы. Водные растворы полисульфидов вообще при долгом стоянии на воздухе постепенно обесцвечиваются, образуя

тиосульфат и свободную серу. Начинаяющееся разложение легко определить при разбавлении водой, так как при этом раствор мутится вследствие присутствия свободной серы.

Реакция окисления полисульфидов идет по следующей схеме:

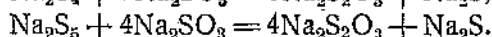
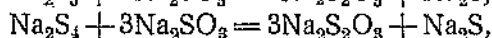
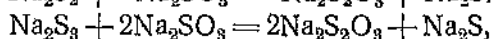
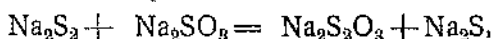


В случае наличия в растворе полисульфида избытка свободной щелочи выделения свободной серы не происходит, а окисление идет тогда по следующей схеме:



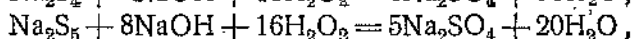
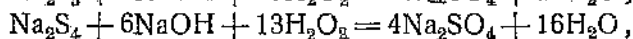
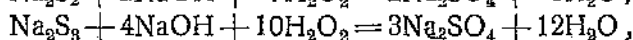
О действии минеральных кислот на растворы полисульфидов уже указывалось на стр. 82. Минеральные кислоты при приливании их к раствору полисульфида разрушают последний с выделением сероводорода и свободной серы. При приливании же полисульфида к избытку минеральной кислоты образуется главным образом так называемый персульфид водорода H_2S_n (см. стр. 82).

Полисульфиды реагируют с сульфитом натрия, давая тиосульфат и сульфид:



Эта реакция идет количественно и используется для аналитических целей для определения количества серы в полисульфиде.

Перекись водорода в щелочной сере окисляет полисульфид в Na_2SO_4 :



т. е. на 1 моль полисульфида состава Na_2S_n расходуется $(2n-2)$ молей NaOH .

Реакция идет количественно и является наиболее удобной для количественного определения полисульфидной серы.

ЛИТЕРАТУРА

- Остwald, В. Основы неорганической химии, Москва, 1914.
 Ullmann, Encyclopädie der technischen Chemie, Berlin—Wien, 1921.
 Lange, O. Schwefelfarbstoffe.
 Gmelin и Kraut.
 1) Chem. Zentr., 1913, II, 654.
 2) Г. п. 192815.
 3) Г. п. 503199, кл. 12 i.
 4) Chem. Zentr., 1922, IV, 1054, 1930, I, 2606.
 5) Анг. п. 323919.
 6) Journ. Chem. Soc. 67, 279.
 7) Б., 11, 1187.
 8) Chem. Zentr., 1905, II, 878.
 9) Chem. Zentr., 1895, II, 279.
 10) Ztschr. f. anorg. Chemie, 44, 43 и 46, 113, Küster.
 11) Ann. de Chimie et de Physik, 1881, 67, Sabatier.
 12) Journ. Chem. Soc., 1930, 1473—97, Pearson et Robinson.

ГЛАВА VI

Вступление серы в ароматическое ядро

ОБЩАЯ ЧАСТЬ

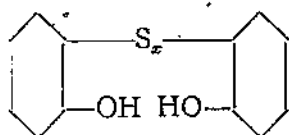
Сера обладает способностью вступать в ароматическое ядро как замещенное нитро-, amino- или оксигруппами, так и не замещенное. В некоторых особо благоприятных случаях образуются красящие вещества типа сернистых красителей, или индигоидных, в других случаях получают более или менее сложные вещества, от простейших производных бензола до высокомолекулярных соединений типа смол и т. п., не обладающие красящей способностью;

Сера и бензол так например [Glass и Reid⁽¹⁾] при действии серы на бензол при 350° получается тиофенол, дифенилсульфид, дифенилдисульфид, тиантрен и водород (H₂).

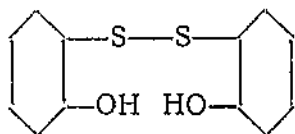
Сера + бензол + катализатор AlCl₃ дают в результате тиофенол, дифенилсульфид и тиантрен⁽²⁾ (Friedel и Crafts)*.

Сера и нитробензол Если нитробензол кипятить с серой в течение 4—6 ч., то в результате получается, в зависимости от количества загруженной серы, более или менее высокоплавкая смола.

Сера и фенол При нагревании фенола с серой до 110—115° получается продукт, который представляет собой смесь полисульфидов с разным содержанием S в полисульфидной цепочке



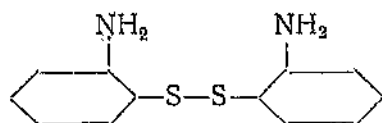
(см. главу III). Эти соединения после восстановления могут быть переведены в диоксидифенилдисульфид Haitinger'a



* В углеводородах бензольного ряда и в их хлоропроизводных⁽²⁾ сера обладает способностью растворяться в той или иной степени, вступая при этом в соединения с ними⁽³⁾.

Если же температуру реакции поднять выше, до 180—210°, одновременно увеличив количество серы, то образуется смолообразный продукт, так называемый „закрепитель“, который по видимому представляет собой полимер описанного выше полисульфида (4).

В спиртовом растворе при кипячении анилина с серой получается мягкий, полужидкий, смолообразный продукт, из которого сравнительно легко выделяется о-диамино-дифенил-дисульфид



Если же увеличить количество серы и кипятить анилин с серой с обратным холодильником в присутствии катализатора —Ni— порошка, то в результате получается более высокоплавкая смола, из которой выделить простейший дисульфид уже не удастся (5).

В то время как из одного моля анилина и двух атомов серы при 3-часовом нагревании при 185—220° получается светложелтая, растворимая, размягчающаяся выше 75° смола, из 1 моля анилина и трех атомов серы при 21-часовом нагревании при 185—250° образуется желто-коричневый, размягчающийся выше 100°, не полностью растворимый в ацетоне продукт, который при дальнейшем нагревании переходит в нерастворимое неплавкое состояние. Содержание серы в смоле — 36,5%, в нерастворимом продукте — 44,08%.

25 ч. метатолуилендиамин при кипячении в спиртовом растворе с 13 ч. серы дают в результате после отгонки спирта жидкий смолообразный продукт, из которого после обработки соляной кислотой можно выделить полисульфид метатолуилендиамин.

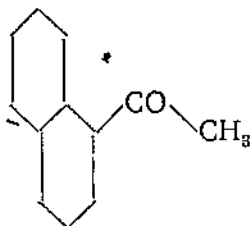
Из опытов, произведенных И. Хмельницкой и В. Верховской (1931 г.), удалось установить, что при приливании 1 моля солянокислого метатолуилендиамин к кипящему водному раствору 1 моля тетрасульфида, что соответствует 1,5 ч. S на 1 ч. вещества, образуется очень быстро смола, затвердевающая при температуре 30—40°, из которой выделить полисульфид метатолуилендиамин уже не удастся.

Если же нагревать 1 моль метатолуилендиамин с 1,5—2,5 моля серы до температуры выше 220°, то образующийся вначале смолообразный продукт затвердевает, становится неплавким и после обработки щелочами или сернистым натрием представляет собой желтый сернистый краситель (6).

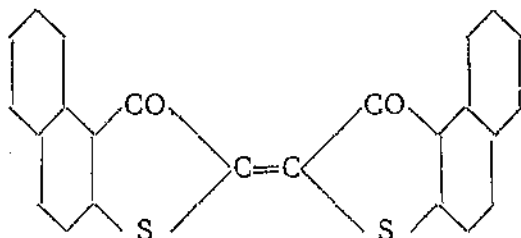
Palmer jr и Lloyd установили, что из всех органических соединений при взаимодействии их в парах с расплавленной серой при температуре 300—380° получаются сернистые красители зеленоватых и коричневатых оттенков. Красители получены из бензола, нафталина, толуола, антрацена, карбазола и др. (7).

Сернистые красители из серы и всевозможных органических соединений

Простым сплавлением нафталинового производного



с серой К. Dziewonski получил краситель типа тиодиндиго



В технике получения сернистых красителей введение серы в то или иное ароматическое соединение происходит с помощью „осерняющих“ реагентов — полисульфидов разного состава, серы, тиосульфата и т.п. Ближайшее рассмотрение способов образования сернистых красителей указывает на существование нескольких методов, которые употребляются для введения серы в ароматическое ядро и для осуществления тех или иных процессов конденсации, описанных в главе III „Строение сернистых красителей“.

Осерняющие
реагенты

Методы получения
сернистых
красителей

Методы введения серы в ароматическое ядро с целью образования сернистых красителей мы сможем подразделить по следующим признакам:

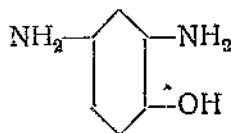
А. Введение серы путем непосредственной реакции между элементарной серой и органическим веществом при сравнительно высоких температурах — запекание.

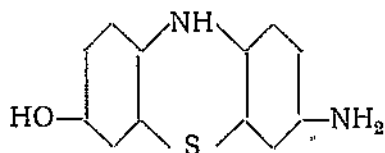
Б. Введение серы через серосодержащие реагенты: Na_2S_x , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, S_2Cl_2 и т. п. В свою очередь группа „Б“ может быть подразделена на подгруппы: 1) реакции с полисульфидами Na_2S_x и 2) реакции с другими осерняющими реагентами.

Непосредственное введение серы (запекание)

Первые попытки получения сернистых красителей из индивидуального органического вещества и элементарной серы принадлежат Видалю. Так например им были получены черные и зеленовато-черные красители путем сплавления диаминофенола

Получение черных и
зеленых сернистых
красителей сплавлением
органических
веществ с серой





и др. с серой. Для большинства синих, черных, зеленых и коричневых красителей обычным методом осернения служил и служит до настоящего времени метод обработки органического вещества полисульфидом.

Однако способ осернения элементарной серой получил большое значение в дальнейшем, когда выяснилось, что этим способом, исходя из определенного типа аминосоединений, можно получить принципиально новые, очень ценные красители. Weinberg (6) первый

Запекание для получения желтых, оранжевых, коричневых сернистых красителей

получил из метатолуиндиаминa с серой при температуре выше 200° оранжевый краситель, который представлял не только большой практический интерес, но и теоретический, поскольку дальнейшими исследованиями было установлено, что осернение при этих условиях сопровождается кон-

денсациями, образующими тиазоловые кольца. В настоящее время этим путем производится целый ряд красителей — от желтых до коричневых, причем наиболее благоприятные результаты получаются при применении исходных органических веществ типа метатолу-

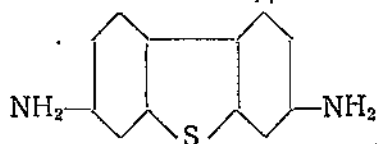
лендиаминa, ацетилированных аминосоединений и др., т. е. тех соединений, у которых имеются группы, способствующие образованию тиазолового ядра; таковыми являются кроме групп NH₂ и SH метильные, аце-

тильные и тому подобные группы.

Процесс получения сернистых красителей непосредственно осернением органического вещества элементарной серой часто называется запеканием.

Для получения чистых желтых красителей часто употребляется в смеси с другими соединениями бензидин. Роль его точно не выяснена; предполагается, что он участвует в образовании красителя, давая соединение типа тиобензидина

Бензидин в смеси с другими органическими соединениями



Для непосредственного осернения чаще всего применяются амины, так как большинство из них неустойчивы по отношению к щелочам, особенно при высоких температурах, и в полисульфидном плаве, имеющем щелочную реакцию они частично разлагаются и в результате дают более мутные оттенки.

Выбор исходных органических продуктов для запекания с серой

Однако можно получить также и из некоторых динитро-, нитроамино-, нитроацетино- и т. п. органических сое-

динений непосредственным их осернением довольно ценные сернистые красители, несмотря на то что некоторые соединения, например динитрохлорбензол, при нагревании с серой образуют взрывчатые смеси.

Кроме того те органические соединения, которые нерастворимы в щелочах, а в полисульфидном растворе плавятся и осмоляются, при непосредственном осернении также нередко дают очень хорошие результаты.

В некоторых случаях непосредственному действию серы подвергают щелочные соли фенолов, индофенолов и т. п., например натриевую соль диоксинафтиламинодисульфокислоты, натриевую соль индофенола, получаемого из *p-p'*-диаминодифениламина и фенолята натрия. Но весьма возможно, что в этих случаях реакция носит характер щелочного, полисульфидного осернения; во всяком случае можно с большой уверенностью сказать, что характер протекающих конденсаций будет значительно отличаться при наличии группы ONa от тех, которые могли бы протекать в случае наличия свободной фенольной группы OH.

Механизм реакции непосредственного вступления серы в ароматическое ядро совершенно не изучен, но на основании приведенных в начале этой главы материалов, мы можем составить следующую схему процесса образования сернистых красителей под непосредственным действием серы при нагревании:

1) вступление серы в ароматическое ядро с образованием меркаптанов или дисульфидов (температуры ниже 100°);

2) образование смолообразных с той или иной точкой плавления продуктов конденсации ароматического вещества с серой (температуры 100 — 180°);

3) кольцеобразные замыкания с образованием хромоформных групп, переход смолообразного плавящегося вещества в неплавкое, сухое (запекание).

Температурные условия и продолжительность процесса играют важнейшую роль в получении красителя желательных оттенков и прочности. Известно например, что увеличение продолжительности процесса ведет к более темным, коричневым оттенкам. Повышение температуры дает более оранжевые оттенки, понижение температуры дает более желтые оттенки. Высокая степень осернения органического вещества сопровождается большей прочностью сернистого красителя.

Качественные реакции, устанавливающие конец запекания, очень затруднительны, далеко не всегда удается установить, остались ли еще в плаве непрореагировавшие исходные продукты, а потому точнейшее соблюдение условий рецептуры необходимо, если желательно получать из каждой операции стандартный продукт. Однако это удается далеко не всегда. Обычно собирают несколько операций, имеющих небольшие отклонения в оттенках, и ста-

Запекание щелочных солей фенолов, сульфокислот и индофенолов

Механизм реакции серы с ароматическим ядром при запекании

Влияние температуры и продолжительности запекания на оттенок и прочность красителя

Контроль процесса запекания

вят на „тип“, подвергая их совместному смещению в смесовых ба-
рабах.

Получающиеся в результате запекания соединения большей
частью трудно растворимы в крепких щелочах и сернистом натрии.
При кипячении их в течение известного периода времени
(4 — 8 ч.) с разведенными растворами серни-
стого натрия или щелочей они постепенно пере-
ходят в раствор. Краситель из такого раствора
может быть осажден подкислением, продувкой воздуха и т. п., уже
в виде вещества, легко растворяющегося в разведенном сернистом
натрии.

Вероятнее всего, что в процессе обработки щелочью происходит
раскрытие полисульфидных цепочек и образуются
более легко растворимые, более легко восстана-
вливающиеся в сернистом натрии дисульфиды и мер-
каптаны (тиофенолы). Однако слишком продолжительное кипячение
красящего вещества с крепкими щелочами нежелательно, так как
оно приводит в результате к известному помутнению, загрязнению
оттенка красителя продуктами дальнейшего, более глубокого рас-
пада вещества.

В производстве процесс запекания осуществляется несколькими
способами. Ввиду необходимости применения высоких температур
запекание производят:

Аппаратура для
запекания 1) в особом устройстве печах, обогреваемых
топочными газами или трубами с водой высокого
давления*, в которых реакционную массу располагают непосред-
ственно на противнях;

2) в неглубоких котлах, обогревавшихся в прежнее время голым
огнем, а в настоящее время — через рубашки с маслом, металли-
ческой стружкой или т. п.;

3) в аппаратах, обогреваемых паром высокого давления, или

4) в аппаратах типа Фредеркинга, обогреваемых водой высокого
давления. Так как вначале реакция идет очень бурно — с большим
выделением газов и пенообразованием, то, в случае если процесс
протекает в вышеуказанных печах, противни делают с высокими
бортами, реакционная масса в них довольно часто перемешивается
и т. п.; в случае, если реакция идет в котлах, то последние необ-
ходимо снабдить мешалками, достаточно мощными, чтобы обеспе-
чить энергичное перемешивание в той стадии, когда реакционная
масса представляет собой вязкую полужидкую массу (в дальнейшем
при запекании плава мешалка останавливается).

Иногда процесс разбивают на 2 части. Вначале, когда требуется
температура не выше 120°, реакцию ведут в обычных котлах с ру-
башками для пара невысокого давления (не выше
8 ат), а затем, когда температуру нужно поднять,
реакционную массу выдавливают воздухом или
вычерпывают, если она очень загустела, и передают для запекания
в печи, котел Фредеркинга или тому подобные аппараты.

Дробление процесса
запекания

* Так называемые трубы Perkin'a.

Для характеристики и выбора аппаратуры, применяемой для запекания сернистых красителей, можно привести следующие соображения.

Характеристика
и выбор аппаратуры
для запекания

Применение печей, в которых реакционная масса располагается на противнях, в настоящее время почти оставлено. Невозможность перемешивания реакционной массы, затруднительность контроля процесса, неравномерный нагрев в различных местах печи, вспенивание и т. п. создают большие затруднения для точного выполнения рецепта, кроме того применение печей неэкономично вследствие большого расхода на обслуживающую рабочую силу.

Применение котлов, обогреваемых маслом, имеет ряд очевидных преимуществ перед печами для запекания, хотя извлечение засохшего плава оттуда труднее, чем с противней. Однако низкий коэффициент теплопередачи и трудность регулирования температуры заставлял котлам, обогреваемым маслом, предпочесть котлы, обогреваемые паром или водой высоких давлений (по таблицам водяного пара видно, что насыщенный пар давления 60 ат имеет температуру 275°).

При отсутствии на заводе котельных установок с соответственным высоким рабочим давлением пара наиболее рационально применение аппаратов Фредеркинга. Эти аппараты готовятся из чугуна и могут быть устроены с расчетом на щелочеупорность, для чего в чугун вводится в качестве добавки никель (0,5—2% Ni в чугуне). Имеются особые стальные нагревательные змеевики; обмурованные в кладку, они нагреваются непосредственно огнем. Эти змеевики при помощи автогенной сварки соединены в замкнутую циркуляционную систему с такими же стальными змеевиками, нагревающими аппарат. Система стальных нагревательных змеевиков в аппарате залита в чугунное тело котла и делится на несколько секций, соединенных параллельно. В нижней части циркуляционной системы есть запорный кран, через который система наполняется дистиллированной водой и испытывается при давлении 400 ат на плотность сборки. Трубы испытываются давлением до 800 ат. После испытания часть заполняющей воды сливается, и система наглухо закрывается. При правильной сборке и надзоре она может работать неопределенно долгое время. Внутри системы оставляется паровое пространство; таким образом обогрев происходит частично паром. Циркуляция осуществляется под влиянием нагрева и разности высот расположения нагревателя и котла (см. ст. Алексеевского. Плавка каустика в вакуум-аппаратах, „Химстрой“ 1930 № 4, стр. 462).

При выходе из печи на змеевиках устанавливаются термометры, а у фасада печи — манометр. Трубка, соединяющая систему змеевиков с манометром, предварительно проходит через холодильник (типа Либиха), чтобы манометр не подвергался действию высокой температуры. Высокое давление в трубках змеевиков (до 250 ат) не представляет большой опасности, так как объем воды чрезвычайно мал (несколько десятков литров).

Зависимость между температурой и давлением воды в змеевиках есть характеристика данной системы, и постоянство этой зависимости служит показателем исправности работы системы.

Такая зависимость приводится в упомянутой статье для одной работающей установки, причем на этой же диаграмме (рис. 1) тонкой линией указана кривая для насыщенного пара. Из сравнения этих кривых видно, что они не совпадают, особенно расходясь при высоких температурах. Из этого можно заключить, что при высоких температурах давление внутри этой системы образуется за счет давления воды, а не пара; при низких же температурах возможно наличие пара.

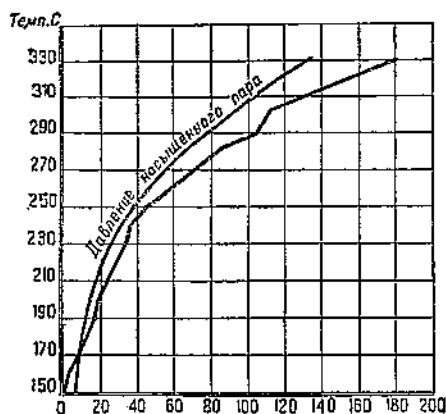


Рис. 1. Кривая зависимости давления и температуры в аппарате Фредеркинга.

Имеются также аппараты Фредеркинга, в которых циркуляция воды осуществляется насосом высокого давления (250 ат). Они имеют то преимущество, что расположение котлов в таких случаях не зависит от положения точки, но имеют и ряд недостатков по сравнению с аппаратами с естественной циркуляцией воды.

Введение серы с помощью серусодержащих реагентов

Реакции с полисульфидами

Полисульфидный плав

Нагревание органического вещества с полисульфидом того или иного состава является в настоящее время преобладающим из всех методов, применяемых для образования сернистых красителей. Полисульфидный плав может быть выполнен несколькими способами и имеет много вариантов. Температура, продолжительность нагревания, количественные соотношения реагентов имеют огромное влияние на цвет и оттенок красителя, на его качество и выход.

Исходные вещества
для полисульфидного
плава

Влияние различных
факторов

Влияние температуры настолько велико и допустимый температурный интервал настолько узок, что у некоторых красителей, особенно у индофенольных, обладающих чистыми синими оттенками, иногда изменение температуры на 2—3° дает совершенно другие нежелательные мутные тона.

Количество и состав полисульфида могут подвергаться большим колебаниям; однако и здесь эмпирически известно, что большие количества полисульфида придают синим и черным красителям зеленоватые оттенки, уменьшают их способность легко окисляться на ткани по выходе из красильной ванны; увеличение времени нагревания ведет к более темным тонам.

Влияние количества
и состава полисуль-
фида

Особенно важно конечно то, чтобы все исходное органическое вещество вошло в реакцию, во-первых, для получения полного вы-

хода, во-вторых, потому, что оставшееся органическое вещество в дальнейшем загрязняет краситель, мутит его оттенок и т. д.

Качественные и количественные реакции, служащие для определения момента окончания процесса, т. е. отсутствия в плаве исходного вещества, необходимо вырабатывать для каждого отдельного случая, исходя из индивидуальных свойств исходного продукта и получаемого красителя. Так например некоторые исходные органические продукты удается обнаружить в плаве, экстрагируя их спиртом, хлороформом или другими органическими растворителями, в которых сернистый краситель обычно не растворяется. Иногда можно определить наличие исходного продукта, диазотируя и сочетая его с азокomпонентой (сернистый краситель обычно не содержит диазотирующихся аминокрупп).

Качественные и количественные реакции на наличие непрореагировавшего органического вещества.

В некоторых индофенольных плавах наличие непрореагировавшего индофенола может быть определено следующим образом: кислотой осаждается краситель, а исходное вещество, оставшееся, в виде лейкоиндофенола в бесцветном фильтрате после усреднения, легко обнаруживается благодаря его способности быстро окисляться на воздухе, переходя в синий цвет.

У сернистого-черного из динитрофенола и некоторых других красителей непрореагировавшее исходное вещество легко обнаруживается по окрашенному вытеку на фильтровальной бумажке.

Необходимость самого тщательного контроля при производстве сернистых красителей настолько очевидна, что разработка рецептуры всегда должна сопровождаться и разработкой контроля процесса во избежание получения нестандартных продуктов.

Значение температурного режима

Температуры, при которых проводится полисульфидный плав, варьируются в очень широком интервале: 100—300°.

В первое десятилетие производства сернистых красителей полисульфидный плав осуществлялся следующим образом. Готовился полисульфид из сернистого натрия и серы. Например при получении имедиаль-черного полисульфид Na_2S_4 готовился из 375 кг крист. Na_2S , 150 кг S и 100 л воды. Когда вся сера растворялась*, в полисульфид постепенно вносили увлажненный динитрооксид-фениламин. При температуре 115—120° происходило сильное экзотермическое восстановление исходного вещества, и наблюдались вспенивание и выделение сероводорода. Температуру поднимали постепенно до 130°, причем масса становилась вязкой; затем массу вычерпывали из котла на противни и сушили при 140—150°, после чего подвергали размолу или осаждению, очистке и т. п. Котел с паровой или масляной рубашкой, а иногда и без рубашки (нагрев голым огнем), снабжался мешалкой, и масса при нагревании упаривалась, причем количество воды и температура кипения регулировались добавкой того или иного количества воды.

С переходом на получение чистых синих оттенков из индофе-

* Остаток нерастворившейся серы обычно в реакцию не вступает и может сильно загрязнить в дальнейшем полученный краситель.

нолов и других дифениламинных производных, т. е. в тех случаях, где необходимо особенно точно держаться тех или иных температурных условий и концентрации, применение открытых испаряющих котлов оказалось затруднительным из-за трудности соблюдения режима реакций.

Выбор аппаратуры для полисульфидного плава

В настоящее время большинство реакций с полисульфидом проводится в котлах с паровой рубашкой, снабженных обратными холодильниками, из которых сконденсированная вода может быть, по мере необходимости, отведена в канализацию либо направлена обратно в котел, если требуется поддерживать определенную температуру.

Применение котлов с обратными холодильниками имеет еще следующие преимущества: исключается возможность перегрева, краситель находится в водном растворе в виде лейкосоединения и легко может быть выделен и очищен. С обратным холодильником могут быть проведены также и реакции при температуре 125—135°. Некоторые красители, которые получаются при высоких температурах—160—170°—в течение нескольких часов, могут быть получены при кипячении с обратным холодильником, в течение более длительного промежутка времени. Простота обслуживания представляет также большое преимущество котлов с обратными холодильниками.

Применение котлов с обратными холодильниками

Почти все сернистые красители, осерняемые полисульфидами, могут быть получены в аппаратуре, снабженной обратным холодильником *, если только для этого не требуется слишком много времени. Максимально допустимое время течения реакции не должно превышать 40—50 час., иначе этот способ уже становится нерентабельным.

Полисульфидный плав под давлением

В некоторых случаях для получения сернистых красителей осернение производят с помощью полисульфида под давлением. Преимущества этого способа таковы:

1) Плав может быть выполнен с меньшим количеством полисульфида уже потому, что под давлением прекращается расход полисульфида на всевозможные окислительные и побочные реакции, которые имеют место при действии кислорода воздуха.

2) Увеличивая давление, можно добиться проведения полисульфидного плава при высоких температурах в водном растворе не слишком высокой концентрации, что в аппарате без давления невозможно и ведет к необходимости работать с полусухими массами с неизбежным при этом пригоранием и неравномерным осернением вещества.

3) Реакция под давлением идет значительно быстрее.

* Иногда можно заменить обратный холодильник отрегулированным притоком непрерывной струи воды.

4) Во многих случаях в результате реакции под давлением краситель полностью выпадает из раствора и может быть сразу, после фильтрации и промывки, получен в более крупнозернистой и концентрированной форме, благодаря чему отпадает надобность в разбавлении, окислении воз-
 духом, осаждении кислотой и т. п. Например из 80 ч. динитрофенолята натрия, 140 ч. Na_2S крист., 56 ч. S и 30 ч. воды уже через 9 час. после нагревания в автоклаве до 130° (1,5 — 2 ат) получается краситель в легко фильтруемой форме и чистого оттенка.

Высаливание красителей, полученных под давлением

Алкогольный полисульфидный плав

Выше мы рассматривали полисульфидный плав, проведение которого происходит в присутствии воды как растворителя, причем температура реакции регулируется количеством воды, т. е. концентрацией реагирующих веществ. В некоторых случаях, когда осерняемое вещество очень легко и быстро реагирует с серой и температура реакции может быть снижена до 80° , вместо воды в качестве растворителя может употребляться алкоголь.

Алкоголь как растворитель. Осернение при низких температурах

Так например из 9 ч. *p*-аминотоллилфениламина и полисульфида, образованного из 18 ч. Na_2S кристаллического и 9,6 ч. S, при 36 час. кипячении в растворе с 40 ч. спирта может быть получен сернистый краситель (г. п. 199963). Сера легко растворяется в алкогольном растворе Na_2S с образованием Na_2S_2 . В тех случаях, когда наличие воды нежелательно, вместо кристаллического сернистого натрия употребляется плавильный, либо же готовится заранее тетра-сульфид, который затем обезвоживают высушиванием.

Алкогольный полисульфидный плав имеет ряд преимуществ перед водным полисульфидным:

1) некоторые вещества, которые в присутствии других растворителей не переходят в раствор, в алкогольном растворе дают нужный краситель; например целый ряд индофенолов из нафтиламина в водном растворе требует настолько высоких температур, что при этих условиях образуются только черные сернистые красители, в то время как алкогольный плав дает из них же синие красители;

2) вследствие низкой температуры реакции исключается целый ряд побочных реакций, и образующиеся красители обладают исключительно чистыми оттенками;

3) красящее вещество выпадает в очень чистой и концентрированной форме, иногда даже кристаллической.

Метод работы и аппаратура для алкогольного плава мало отличаются от методов водного полисульфидного плава, проводимого в котле с обратным холодильником. По окончании реакции, когда весь исходный продукт прореагировал, алкоголь отгоняется (в некоторых случаях при особо чувствительных сернистых красителях — в вакууме), остаток разбавляется водой для освобождения от неорганических

Метод работы и аппаратура

соединений и продувается воздухом, либо осаждается кислотой и другими обычными способами.

Однако в производственных условиях проведение этого процесса создает целый ряд трудностей. Необходимость установок для регенерации алкоголя, пожарная опасность и связанные с этим мероприятия по технике безопасности и наконец длительность операции (например для получения фиолетового сернистого красителя из индофенола, который получается окислением *p*-аминофенола и *p*-ксиленола, при алкогольной плавке требуется

Недостатки и затруднения при проведении алкогольного плава

2—3 дня, а при водной — 12—16 час.) и т. п., — все это заставило отказаться от этого метода, и в настоящее время гораздо употребительнее алкогольный плав под давлением *.

Алкогольный полисульфидный плав под давлением

Алкогольный плав под давлением проводится в автоклавах обычной конструкции. Он дает все те преимущества, которые

Преимущества алкогольного плава под давлением

получаются при алкогольном плаве: чистый продукт высокой концентрации и крупнозернистой формы. Вместе с тем процесс под давлением дает возможность держать любую желательную температуру и ускорить реакции, протекающие в открытом алкогольном плаве очень замедленно. Зачастую однако в алкогольном плаве под давлением идут побочные реакции, в первую очередь —

Этилирование в процессе плава

этилирование. В некоторых случаях такие этилированные красители обладают значительно лучшими оттенками, а в тех случаях, когда этилирование нежелательно, можно его избежать, снижая давление и следовательно температуру.

Получаемые в результате алкогольного плава под давлением лейкооснования красителей обладают особой способностью к окислению. Так, уже на фильтре они под действием кислорода воздуха дают продукты окисления, обладающие чистыми, сочными оттенками. При этом наблюдается саморазогревание. Однако окисленные таким способом продукты в дальнейшем уже не изменяются, и таким образом отпадает опасность самовозгорания, разогрева

Свойства красителей, полученных из алкогольного плава

и связанной с этим потери красящей способности, что часто наблюдается у красителей, полученных при водной плавке. Однако производственные затруднения, дороговизна и некоторая опасность работы с автоклавами заставляют применять этот способ только для особо ценных красителей.

Реакции с другими осернивающими реагентами

Полисульфидный плав в той или иной форме и запекание органических веществ непосредственно с серой являются наиболее

* Для повышения температуры и ускорения реакции были сделаны многочисленные попытки применения в качестве растворителей более высококипящих веществ, например амилowego спирта, анилина, нафталина и т. п., но они не получили значительного практического применения вследствие необходимости регенерации, воспламеняемости, а отчасти и дороговизны этих растворителей.

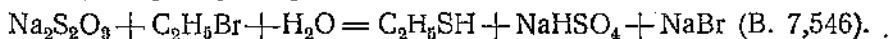
употребительными способами осернения с целью образования сернистых красителей.

Другие способы осернения (с помощью $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, S_2Cl_2 , Na_2S , тритиоугольной кислоты и т. п.) применяются в единичных случаях. О механизме этих реакций известно очень мало, и вообще применение их и прочие особенности описываются на основании литературных данных (см. оригинальные патенты, O. Lange — монография).

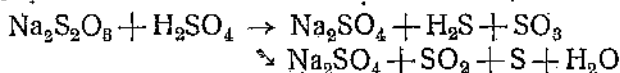
Осернение тиосульфатом

Тиосульфат как осерняющий агент может быть использован различными способами.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с некоторыми органическими соединениями дает меркаптаны, например с бромистым этилом:



1. В кислой среде тиосульфат разлагается, выделяя свободную серу по следующим схемам:



2. При нагреве до высоких температур тиосульфат разлагается с образованием Na_2S_3 , Na_2SO_4 и свободной серы.

3. При кипячении в водном растворе под действием кислорода воздуха тиосульфат распадается с образованием свободной серы, сульфита, сульфата и с выделением H_2S .

По первому методу получают так называемые клейтоновские черные красители (см. главу III), и этот же способ служит для целого ряда синтезов сернистых красителей через тиосульфокислоты.

К этому же методу может быть отнесен краситель промежуточного характера, который был получен Видалем (г. п. 116354) кипячением солянокислого диаминофенола с тиосульфатом. Выделившееся вещество промывают, и в таком виде он красит непротравленный хлопок в холодной ванне в синий цвет. Дальнейшим нагреванием этого высушенного красителя до 200° в присутствии высококипящих растворителей — анилина, крезолы и т. п. — он может быть превращен в настоящий сернистый краситель.

По третьему методу получается тирональ-черный из динитрофенолята с тиосульфатом под давлением (г. п. 136016) ≈ 10 ат., температура $-160-165^\circ$. Однако свойства этого красителя значительно отличаются от сернистого черного, полученного в полисульфидном плаве.

Осернение тритиоугольной кислотой

Концентрированные водные растворы Na-соли тритиоугольной кислоты устойчивы. Разведенные растворы поглощают кислород из воздуха и образуют углекислые соли натрия и свободную серу (при кипячении выделяется сероводород), которая действует осерняюще на органическое вещество. Осернение тритиоугольной кисло-

той проводится на практике следующим образом: безводный сернистый натрий кипятят в спиртовом растворе с сероуглеродом $\text{Na}_2\text{S} + \text{CS}_2 = \text{Na}_2\text{CS}_3$ и полученной тритиоугольной Na-солью действуют на осерняемое вещество (г. п. 138255, 141461) (8).

Осерненные таким способом вещества отличаются от тех, которые получаются из тех же исходных продуктов с полисульфидами.

Так например метиленовый фиолетовый дает при кипячении с обратным холодильником до исчезновения исходного вещества в алкогольном растворе с *o*-тиоугольной Na-солью — Na_2CS_4 (см.

Осернение тритио-
угольной кислотой

главу VI, Исходные неорганические вещества) сернистый зеленый краситель, в то время как метиленовый фиолетовый при кипячении с обрат-

ным холодильником в водном или спиртовом растворе с полисульфидом дает всегда синий сернистый краситель. Если исходят из нормальной соли тритиоугольной кислоты, то для того, чтобы получить зеленый краситель, необходимо превратить ее в *o*-тиоугольную кислоту добавкой серы.

Исходный продукт для получения имедиаль-черного — оксидинитродифениламин дает с тиоугольными солями вещество (9), которое после обработки полисульфидом переходит также в сернистый зеленый краситель. Техническое значение этого метода осернения однако очень невелико вследствие дороговизны осерняющего реагента, а также опасности, которую представляет работа с сероуглеродом и спиртом в заводских условиях.

Осернение полутораоксиью серы

Этот раствор серы в дымящейся серной кислоте при стоянии распадается с выделением SO_2 и S, которая действует осерняюще; одновременно этот осерняющий реагент является также и восстановителем, восстанавливая NO_2 -группы; он также действует и как

Различные направле-
ния реакции с полу-
тораоксиью серы

окислитель, а при недостаточно осторожной работе и как сульфлирующий реагент. Иногда он вызывает обмен аминогруппы на оксигруппу. Таким образом реакция с полутораоксиью серы может

итти во многих направлениях, и осернение может сопровождаться и обычно сопровождается рядом побочных реакций.

Из 4—4'-диаминодифенилметана этим способом получается сернистый краситель при нагревании в течение 4—5 час. до 40°. После разбавления кипятят (10) до удаления SO_2 . Выделившийся краситель фильтруют, и он, будучи растворен в сернистом натрии, красит хлопок в зеленый цвет. После окисления на пряже зеленый цвет переходит в красный. Однако сульфлирующее действие осерняющего реагента вызывает уменьшение выходов, а ряд других побочных реакций придает красителю такие свойства, которых нет у настоящих сернистых.

Настоящие сернистые красители с их типичными свойствами таким путем не могут быть получены.

Осернение однохлористой серой

Однохлористая сера S_2Cl_2 действует и как хлорирующий реагент и как осерняющий, причем осерняющее действие ее так интенсивно,

что она употребляется и для мгновенной вулканизации каучука. В производстве красящих веществ она употребляется чаще всего для получения промежуточных продуктов: тиофенолов, тиазинов, дифениламиновых производных и т. п. (см. Bernthsen, получение тиодифениламина). S_2Cl_2 не обладает свойствами полисульфида — действовать одновременно как конденсирующее средство. По этой причине ⁽¹¹⁾ продукты реакции с S_2Cl_2 подвергают дальнейшей обработке при высоких температурах, действию полисульфида, сернистого натрия, щелочей или их конденсируют с другими органическими веществами, для того чтобы получить настоящий сернистый краситель, причем имеются указания, что полученные таким образом красители часто содержат Cl-группы в ядре.

Одноклористая сера как осерняющий реагент, а также хлорирующее и конденсирующее средство

Осернение сернистым натрием

Сернистый натрий при стоянии на воздухе желтеет вследствие образования полисульфида; в дальнейшем он, продолжая поглощать кислород воздуха, переходит в тиосульфат. Особенно быстро эта реакция протекает при кипячении водных растворов сернистого натрия с доступом воздуха. При температуре 300° и выше идет разложение сернистого натрия с образованием пентасульфид Na_2S_5 . С другой стороны, при низких температурах — не выше 130° — сернистый натрий является отличным восстановителем, так например NO_2 -группу он восстанавливает в амино-, переходя при этом в тиосульфат, без выделения серы. Таким образом красители, которые получаются действием сернистого натрия на органическое вещество, могут быть разделены на 2 категории: те, которые получаются при сравнительно низких температурах, т. е. в которых Na_2S является только восстановителем, и те, которые получаются при более высоких температурах, где Na_2S , или, вернее, продукты его превращения — $Na_2S_2O_3$, Na_2S_5 действуют осерняюще.

К 1-й группе относятся красители типа динитронафталинов, которые получаются обработкой сернистым натрием в водных растворах или плавлением с Na_2S при сравнительно невысоких температурах (г. п. 84989, 117188, 117189); они красят хлопок непосредственно в достаточно прочный черный цвет. Из нитрозокрезолы при температуре около 125° с количествами Na_2S , недостаточными для восстановления, также получается краситель, красящий непосредственно хлопок ⁽¹²⁾.

Содержат ли эти красители серу, связанную с органическим веществом, — точно не установлено, и потому было бы правильнее причислить эту группу к субстантивным красителям для хлопка, чем к настоящим сернистым красителям; исключение представляют те случаи, когда после обработки сернистым натрием прибавляется к реакционной массе сера, и восстановленное вещество подвергается дальнейшему осернению, а избыток сернистого натрия, не пошедший на восстановление, служит для растворения серы и продуктов осернения.

Ко 2-й группе относятся красители типа получаемых из нафтил-амино- или нафтолсульфокислот⁽¹³⁾ с сернистым натрием при температуре 300° и выше. При этом, как уже сказано выше, происходит образование полисульфидов из Na_2S ; красители эти содержат связанную серу и должны быть без сомнения отнесены к настоящим сернистым красителям.

Сернистый натрий
как осерняющий
реагент

Кроме указанных случаев обработка сернистым натрием применяется для обмена Cl на группу SH. Этим способом из хлоропроизводных азинов получают их меркаптопроизводные (см. главу „Строение сернистых красителей“), но эти меркаптаны еще не являются сернистыми красителями, а переходят в таковые лишь после дальнейшей обработки полисульфидами.

Обмен Cl на SH

Добавки к сернистым плавам

К некоторым плавам кроме исходных реагирующих органических веществ и осерняющих их реагентов добавляются еще некоторые вещества. Вода и алкоголь как обычного типа растворители не входят в число рассматриваемых нами добавок.

О. Lange в своей монографии „Die Schwefelfarbstoffe, ihre Herstellung und Verwendung“ располагает имеющийся по этому вопросу материал следующим образом.

I группа — индифферентные добавки, т. е. такие, которые в реакцию не вступают, а служат как бы растворителями для реагирующих веществ, создавая возможность повысить температуру без опасности пригорания. Они могут быть в некоторых случаях регенерированы по окончании реакции.

II группа — добавки, вступающие в реакцию и дающие изменение оттенка, либо известным образом направляющие химическую реакцию. Они могут быть осернены, либо конденсируются с органическим веществом и т. п.

Однако необходимо иметь в виду, что при известных условиях индифферентная добавка может перейти в добавку, вступающую в реакцию. Так например алкоголь, применяемый при полисульфидном плаве, с обратным холодильником как растворитель, т. е. как индифферентная добавка, при полисульфидном плаве под давлением действует этилирующим образом на краситель; крезол, который может применяться как растворитель, уже при температуре 170° с полисульфидом дает коричневый сернистый краситель⁽¹⁴⁾.

Первая группа

Глицерин. Глицерин был впервые применен при получении сернистого красителя из аминодинитродифениламина. Глицерин замедляет выпаривание воды и придает плаву консистенцию, допускающую размешивание. Это создало возможность держать температуру реакции в точно установленных границах, что имеет большое значение для этого красителя, так как разница в 10—20° здесь

дает иногда совершенно нежелательные оттенки. По опытам авторов при применении глицерина в полисульфидном плаве с динитрооксидифениламином можно при температуре около 140° получить непосредственный черно-синий краситель, не нуждающийся в окислительной обработке на пряже в отличие от обычно получаемого без глицерина иммедиаля-черного.

Глицерин как растворитель

Глицерин как действующая добавка

Количества глицерина, которые применяются обычно, относительно велики: на 90 ч. органического вещества — 30 ч. глицерина⁽¹⁵⁾; на 60 ч. органического вещества — 25 ч. глицерина⁽¹⁶⁾. Чтобы не очень удорожать стоимость плава, количество глицерина может быть несколько снижено.

Большие количества глицерина — 10-кратные от веса органического вещества — позволяют провести плав при более низкой температуре в более длительный срок (подобно плаву с обратным холодильником⁽¹⁰⁾), однако сильно удорожают стоимость красителя даже при условии регенерации, а потому в технике почти не применяются.

При высоких температурах глицерин может также оказаться и действующей добавкой: он реагирует подобно углеводам и может быть заменен сахаром, крахмалом и т. п. Он дает с динитробензолом при $235-240^{\circ}$ хороший коричневый сернистый краситель.

Другие органические вещества. Моноксисоединения бензола, нафталина, например фенол, нафтолы, благодаря своей низкой точке плавления и тому, что при температурах до 180° они почти не осерниются, также иногда употребляются в качестве добавок к плавам, причем они с успехом играют ту же роль, что и глицерин.

Так например можно получить с одинаковыми результатами иммедиаля-чистоголубой, употребляя β -нафтол вместо глицерина⁽¹⁷⁾. Нафтамины, нафталин также хорошо противостоят действию осерняющих реагентов и употребляются в качестве добавок.

В некоторых случаях могут быть применены и другие органические вещества, например диметиланилин, ацетанилид, форманилид, причем регенерацию их иногда удается провести простой перегонкой с водяным паром, иногда же требуются более сложные приемы.

Как и в случае глицерина, и здесь при некоторых обстоятельствах добавки начинают реагировать: из индифферентных переходят в действующие.

Так например если *p*-аминоацетанилид кипятить с серой и фенолом с обратным холодильником при температуре 250° , то через некоторое время⁽¹⁸⁾ обнаружить фенол в реакционной массе уже не удастся, и плав получает привес соответственно загруженному количеству фенола. Свойства красителя, полученного таким способом, отличаются от свойств красителя, полученного при реакции в отсутствие фенола.

Вторая группа

О. Lange относит к числу действующих добавок к плавам бензидин и некоторые его производные. Из всего литературного и опытного материала, имеющегося по этому вопросу, с полной

очевидностью вытекает, что бензидин принимает участие в конденсациях, а в некоторых случаях, например при получении сернистого желтого из *p*-толуидина, весовые отношения бензидина к *p*-толуидину равняются 1 : 1, причем бензидин целиком входит в реакцию. По этой причине мы роль бензидина в плаве рассматриваем не здесь, а в главе IV „Исходные органические вещества и влияние их строения на цвет сернистых красителей“.

Неорганические вещества в качестве добавок к сернистым плавам играют большую роль, так как благодаря им иногда удается получить оттенки и такой яркости, которые без них из данных исходных продуктов не могут быть достигнуты при всевозможных вариантах условий реакции. До сих пор однако неизвестно, какого рода соединения получаются при этом и каков механизм реакции, хотя во многих случаях в золе красителей, полученных с металлическими добавками, металл обнаруживается, и иногда в довольно значительном процентном отношении к органическому веществу.

Наибольшее значение в ряду металлических добавок имеет медь или ее соли. Она сдвигает 1) черные, синеватые, синевато-зеленые и черно-синие тона в сторону зеленых; 2) коричнево-красные и фиолетово-красные тона в сторону красных; 3) красные — в желто-красные, сине-фиолетовые — в фиолетово-красные, причем иногда безразлично, — добавляется ли медь в начале плава или под самый конец.

В некоторых случаях добавки меди не изменяют оттенка красителя, но ускоряют течение реакции, увеличивают прочность красителя, откуда можно вывести заключение, что медь действует конденсирующим образом, увеличивая молекулу органического вещества.

Если учесть ту роль, которую играет медь в процессе старения вулканизированного каучука, где иногда ничтожные количества меди действуют разрушающим образом* (причем некоторыми авторами процесс старения рассматривается как переход студня каучука в более устойчивое полимеризованное состояние⁽²⁰⁾), если учесть притом роль серы, содержащейся в вулканизированном каучуке, то огромное влияние меди в качестве добавок к сернистым плавам может быть как будто бы отчасти объяснено ее конденсирующим действием на органическое вещество.

A. Weinberg⁽²¹⁾ определяет соединения меди с сернистыми красителями как комплексные соединения и указывает на то, что если при образовании гидронового синего прибавить к плаву соли меди или сернистую медь, то она входит в состав красящего вещества, и цвет красителя из синего переходит в черный, причем краситель

* Вследствие этого зачастую приходится отказываться от сернистых красителей, полученных с добавками меди, там, где окрашенные ими ткани могут соприкасаться с резиной. Так например E. I. Du Pont de Nemours & Company⁽¹⁸⁾, объявляя в журнале American Dyestuffs Reporter 1930, № 18, о новом своем красителе Sulfogen carbon 4 G Grains, пишет о том, что он содержит лишь минимальное количество меди и может быть применен для окраски материалов, которые будут прорезинены.

становится растворимым в разведенном сернистом натрии (гидроновые красители, как известно, в сернистом натрии растворяются только частично). При этом он высказывает предположение, что медь каким-то образом занимает место в мостике —S—S—, благодаря чему он становится подвижнее, лабильнее и легко реагирует с сернистым натрием, переходя в растворимое состояние. Этот черный сернистый краситель относится к числу прочнейших в ряду сернистых красителей.

Медь применяется большей частью в форме сульфата, иногда — в виде медной бронзы. В большинстве случаев для того, чтобы не разрушать полисульфид, сульфат меди обрабатывают предварительно теоретическим количеством карбоната или сернистого натрия. Необходимо отметить, что CuO переводит полисульфид в тиосульфат, а CuS довольно хорошо растворима в полисульфидах натрия.

Впервые медные соли были применены для получения так называемого *Verde italiano* из *p*-нитрофенола. Полученный этим способом ⁽²⁹⁾ краситель имел зеленый цвет, однако не слишком чистый и прочный. В дальнейшем медная бронза была применена для

Роль меди в процессе получения зеленых сернистых красителей

плавов с оксидинитродифениламином, *p*-аминофенолом и т. п. ⁽²⁸⁾. Приводятся указания на то, что при применении 12,5% медной бронзы по отношению к исходному органическому веществу получают синевато-зеленые тона, 37,5% дают оливково-зеленые и 112,5% оливково-желто-коричневый тон.

Исходный продукт для иммедияль-черного — динитрооксидифениламин — в полисульфидном плаве при температуре 100° с 16% медной бронзы дает синевато-зеленый и до зеленовато-черного, а с 40% медной бронзы — красновато-коричневый сернистый краситель.

Для индофенолов в полисульфидном плаве также часто употребляются добавки солей меди с целью получения зеленого оттенка. Например для индофенолов, получаемых конденсацией нафтиламина или его производных с нитрозофенолом или аминофенолом, применяют медный купорос в количествах от 12 до 20%.

Особенно большое значение имеет медь в получении красных сернистых красителей. Исходя из наблюдений, что обработка медным купоросом пряжи, окрашенной сернистыми красителями азинового ряда, имеющими мутный фиолетовый оттенок, дает очень хорошие результаты, фирма Касселла ввела медные соли в самый плав из полисульфида и азиновых соединений и добилась значительно более чистого красного оттенка, причем добавки медных солей производились в размере от 50 и до 75% от веса органического вещества.

По опытам химика Дорогомиловского завода т. Фаворова, если прибавить к полисульфидному плаву из продукта, полученного обработкой динитрооксидифениламина сульфитом, медные соли, то можно получить значительно более чистые красные оттенки, чем без этой добавки.

Цинк в виде сульфата применяется исключительно в плавах с перипроизводными нафталина; как и в случае меди, неизвестно, в каком виде он находится в молекуле красителя, неизвестен также

механизм его реакции. Предполагается, что он оказывает конденсирующее влияние на образующиеся продукты. Так например промежуточный продукт, получаемый из нафтазарина в смеси со 150 ч. $ZnCl_2$ на 1000 ч. вещества, дает в результате крепкий сине-фиолетовый краситель, который, будучи обработан на пряже медным купоросом, переходит в прочный глубокий черный цвет. Без $ZnCl_2$ однако получается серовато-синий краситель, который после обработки медным купоросом на пряже переходит в черно-синий цвет⁽²⁴⁾.

С помощью разведенной кислоты можно извлечь из красителя большую часть содержащегося в нем цинка⁽²⁵⁾. В других случаях⁽²⁶⁾ цинк способствует уничтожению тех побочных реакций, которые протекают в отсутствии цинка и дают в плаве на синий краситель нежелательные коричневатые примеси.

В единичных случаях, по патентным данным, употребляются в качестве добавок с целью увеличения прочности и улучшения оттенков также соли хрома, марганца, железа и молибдена⁽²⁷⁾, причем однако как цинк, так и другие металлы, за исключением только молибдена, далеко не имеют того влияния в смысле изменения оттенка красителя, которое оказывает медь.

СПЕЦИАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

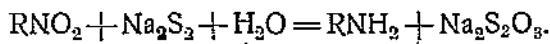
Осернение органического вещества полисульфидом⁽²⁸⁾

Кинетика восстановления

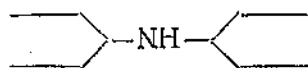
Ароматические вещества, подвергающиеся осернению полисульфидом для получения сернистых красителей, могут быть подразделены следующим образом: 1) динитросоединения, нитроаминны, динитроокисоединения; 2) диамины, аминофенолы и диаминофенолы или соответствующие хинонимиды; 3) окси- и полиокисоединения.

Последняя группа веществ дает совершенно еще неисследованные красители с хромофорной группой, не содержащей азота; что касается первых двух групп, то те данные, которые имеются в научной и технической литературе, дают указания на то, что в процессе образования красителей происходят реакции следующего типа:

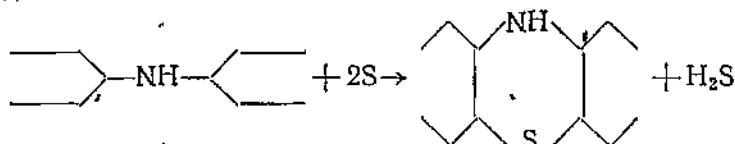
1. Восстановление нитрогрупп дисульфидом натрия по уравнению



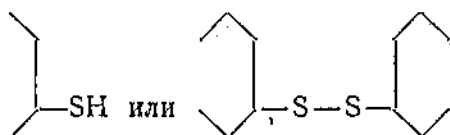
2. Конденсация двух молей динитро- или соответственно диамино-фенолята с выделением одной аминогруппы и образованием дифениламинового производного следующего характера



3. Вступление серы в дифениламиноное производное, сопровождающееся образованием тиазинового кольца и выделением сероводорода



4. Вступление серы в бензольное ядро с образованием меркапто-групп или дисульфидов



5. Дальнейшие конденсации, которые могут сопровождаться выделением аммиака, сероводорода или воды.

В результате всех возможных указанных выше реакций получается краситель или, как указывает неоднократно O. Lange, смесь красителей; в неорганической же части получается:

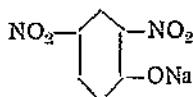


и незначительная часть других соединений, как-то: Na_2CO_3 , SO_2 и пр.

Ввиду отсутствия в литературе более подробных данных о химизме и механизме реакции осернения полисульфидом нами было принято исследование хода процесса образования сернистого черного красителя из динитрофенолята натрия с полисульфидом*. В основу исследования были положены наблюдения над теми превращениями, которые происходят в неорганической части плава вследствие реакции между полисульфидом и динитрофенолятом натрия.

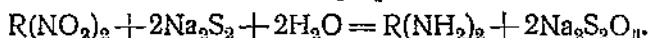
Температурные условия, количество и состав применяемого полисульфида, условия выделения, сушки и пр. имеют чрезвычайное влияние на выход и оттенок получаемого красителя, чем и объясняется существование различных марок продажного товара.

* Сернистый черный, получаемый при кипячении динитрофенолята натрия



с полисульфидом натрия Na_2S_4 , являясь массовым красителем, производится во всех странах, где имеется более или менее развитая химическая промышленность, и хотя везде рецептуры хранятся под секретом, однако известно, что в основном они являются однотипными. Например: почти повсюду употребляется полисульфид натрия состава не выше Na_2S_4 , реакция идет в водной среде при температуре от 105 до 120° и т. д.

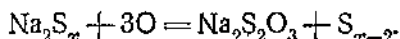
Оставляя в стороне целый ряд факторов и обращая внимание на полисульфид, можно сделать следующий вывод: теоретически количество применяемого полисульфида Na_2S_x должно быть не менее двух молей на один моль динитрофенолята



Практически эта величина в разных рецептах варьирует от 1,5 до 2,5 моля, но всегда требуется, чтобы в результате реакции не оставалось непрореагировавшее исходное вещество, так как в последнем случае кроме уменьшения выхода происходит загрязнение красителя, изменение его оттенка.

Поэтому во всех налаженных производствах имеются методы, позволяющие установить наличие или отсутствие непрореагировавших нитросоединений, а также недостаток или избыток полисульфида.

Относительно хода реакции восстановления динитрофенолята точных данных в литературе почти не имеется. Известно, что полисульфид способен окисляться по следующей схеме:



Насколько точно и количественно по этой схеме идет процесс восстановления — также неизвестно.

О. Lange в своей книге „Schwefelfarbstoffe“ (глава „Die Polysulfidschmelzen“, стр. 216) пишет: „При восстановлении нитрогруппы большая часть сернистого натрия переходит в нейтральные соли Na_2SO_3 , Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и т. п.“

Относительно того, насколько быстро протекает восстановление и вступают ли в реакцию с серой уже полностью восстановленные исходные продукты или продукты частичного восстановления, О. Lange там же пишет следующее:

„Можно было бы предположить, что полинитросоединения в процессе плавки восстанавливаются полностью и что можно получить тот же результат, если исходить из заранее приготовленных полиаминосоединений. Однако это явление наблюдается далеко не всегда“.

Приводится ряд примеров, где исходный продукт, загруженный в виде диаминосоединения, дает синий краситель, а соответственный нитроаминопродукт дает в тех же условиях черный краситель и т. п.

Там же, на стр. 211, указывается следующее: „Иногда безразлично для оттенка красителя, сплавляется ли предварительно сера с органическим веществом, а затем обрабатывается Na_2S или NaOH , или наоборот...“

На стр. 217, там же, относительно нитроамино-окси-дифениламина: „последний под действием полисульфида естественно дает совершенно другие продукты конденсации, чем диаминосоединение“.

Таким образом, приступая к определению хода реакции восстановления в процессе получения сернистого черного, мы имели перед собой следующие задачи.

1. На основании точных данных установить, по какому варианту идет восстановление, а следовательно и осернение динитрофенола:

а) 1-й вариант: динитрофенол восстанавливается сразу до диамина и после восстановления подвергается действию серы, б) 2-й вариант: динитрофенол восстанавливается сначала весь в нитроаминосоединение, которое, подвергаясь действию серы, постепенно переходит в диамин.

2. Выяснить, точно ли по приведенной выше схеме идет окисление полисульфида или же восстановление динитрофенола идет и в других направлениях и следовательно в результате реакции получаются кроме тиосульфата и другие нейтральные соли.

Экспериментальный материал

Выбранные для контроля операции исследовались следующим образом.

Обычным образом производилось соединение динитрофенолята с полисульфидом в течение примерно 1 часа (очень бурная экзотермическая реакция), и затем, когда реакция затихала, через каждые два часа бралась проба из реакционного котла, замерялся объем, удельный вес и температура реакционной массы.

Операция № 1060 (см. табл. и рис. 2). На загрузку динитрохлорбензола — 1106 кг был составлен полисульфид из 833 кг Na_2S 100% и 922 кг S. Это составляет 1,95 моля полисульфида на 1 моль динитрохлорбензола (соответственно — динитрофенола), т. е. 97% от количества теоретически необходимого для восстановления двух нитрогрупп по приведенной выше схеме.

Операция № 1060

Начало соединения — 15 ч. 25 м.

Конец „ — 16 „ 50 „

Температура кипения в °C	Время	$\text{Na}_2\text{S}_x\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ %	Вес операции	Количество тиосульфата
109,5	20 ч. 50 м.	27,0	7 450	2 012
110	22 „ 50 „ *	29,4	5 850	2 014
111	24 „ 50 „	32,0	6 400	2 048
113	2 „ 50 „	36,4	5 950	2 166
114,5	4 „ 50 „	38,0	5 500	2 090
114,5	6 „ 50 „	34,1	5 500	1 880
114,5	8 „ — „	37,7	5 500	2 073
116	10 „ — „	45,2	5 050	2 283
118	12 „ — „	48,0	4 900	2 352
118	14 „ — „	48,8	4 900	2 391
118	16 „ — „	50,1	4 750	2 380

* Исчез оранжевый вытек на фильтровальной бумажке.

Из таблицы и рисунка 2 видно, что уже через 5 час. после начала реакции прореагировало $\approx 75\%$ нитрогрупп в загруженном

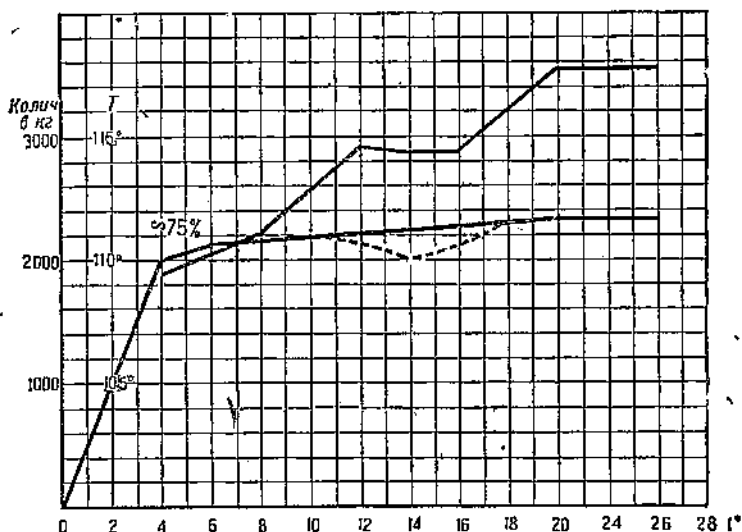


Рис. 2. Зависимость скорости реакции восстановления динитрофенолята в полисульфидном плаве от ее продолжительности.

динитрофеноляте; полное окисление загруженного полисульфида. Баланс тиосульфата в тиосульфат должно дать 2600 кг; полное восстановление обеих нитрогрупп теоретическим количеством полисульфида должно дать 2700 кг

по окончании процесса

$$\text{тиосульфата } \frac{2000}{2700} = \approx 74,5\%.$$

Таким образом мы видим, что уже через 5 час. произошло 1) полное восстановление одной нитрогруппы во всем динитрофеноляте (соответствует 50% теоретического количества тиосульфата); 2) $\approx 50\%$ полученного нитроаминофенолята перешло в диамин (соответствует 25% теоретического количества тиосульфата).

Через 7 час. перестал появляться на фильтровальной бумажке оранжевый вытек, характерный для еще непрореагировавших нитросоединений. Практически этот момент уже может считаться и часто считается концом варки, однако мы видим, что реакция восстановления прошла только на $\frac{3}{4}$. Дальнейшая продолжительная варка (до 24 час.) довела количество тиосульфата до 2389 кг, т. е. восстановление прошло на $\frac{2389 \cdot 100}{2700} = \approx 90\%$ от теории, а из загруженного полисульфида израсходовано $\frac{2389 \cdot 100}{2600} = \approx 92\%$.

После того как варка была закончена, операция была разбавлена, причем до разбавления был взят заключительный анализ,

который дал следующие результаты: $50,8\%$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при общем весе операции $4\,900 \text{ кг} = 2\,489 \text{ кг}$ тиосульфата.

После разбавления водой — $7\,117 \text{ кг}$ воды + $4\,900 \text{ кг}$ красителя — общий вес массы — $12\,000 \text{ кг}$.

Процент содержания тиосульфата в этой массе $20,1$; общее содержание тиосульфата в массе $0,201 \cdot 12\,000 = 2\,412 \text{ кг}$ тиосульфата, т. е. совпадение с результатами анализа в конце варки прекрасное.

Для осаждения красителя из этого раствора он продувался в течение 6 час. воздухом при нагревании.

Вес операции после продувки равнялся $11\,220 \text{ кг}$, процент содержания в нем тиосульфата — $23,3$.

Общее количество тиосульфата в массе $0,233 \cdot 11\,220 = 2\,614 \text{ кг}$, т. е. то количество, которое и должно было получиться при окислении всего загруженного полисульфида по приведенной выше схеме.

Такого же рода наблюдения производились нами в процессе получения сернистого черного красителя, выпускаемого в виде плава, т. е. со всеми солями, содержащимися в реакционной массе. Количество полисульфида состава $\text{Na}_2\text{S}_{3,71}$, употребляемого в этом случае, соответствует 75% от теории: при загрузке $1\,106 \text{ кг}$ ДХБ полисульфид был составлен из 630 кг Na_2S 100% и 700 кг серы.

Выход тиосульфата из реакции при полном окислении загруженного полисульфида должен быть равен $2\,000 \text{ кг}$.

Полное восстановление обеих нитрогрупп должно дать $2\,700 \text{ кг}$.

Операция № 1090

Начало соединения — 11 ч. 05 м.

Конец „ — 11 „ 50 „

Температура кипения в °C	Время	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ %	Вес операции	Количество тиосульфата
196	14 ч. 50 м.	18,08	7 850	1 420
197	16 „ 50 „	25,09	7 100	1 782
198,5	18 „ 50 „	30,59	6 500	1 989
не кипит	20 „ 50 „	простой с 18 ч. 55 м. до		20 ч. 25 м.
111	22 „ 25 „	32,63	5 750	1 833
110,5	24 „ 50 „	31,05	5 825	1 810
112,5	2 „ 50 „	33,76	5 488	1 853
113,5	4 „ 50 „	36,29	5 225	1 900
115	6 „ 50 „	38,77	4 700	1 822

Из таблицы и рисунка 3 видно, что уже через 6 час. после начала реакции прореагировало $\frac{1\,782}{2\,700} \cdot 100 \approx 66\%$ нитрогрупп в загруженном динитрофеноляте, т. е. можно считать, что в результате

очень бурной реакции получилось: 1) полное восстановление одной нитрогруппы во всем динитрофеноляте (соответствует 50% теоретического количества тиосульфата); 2) 32% нитроамина восстановились в диамин (соответствует 16% теоретического количества тиосульфата).

На этом месте кривой (рис. 3) мы имеем перелом в скорости течения реакции. В результате дальнейших 12 часов варки общее количество тиосульфата дошло до 70% от теории $\frac{1900}{2700} \cdot 100$, что указывает на восстановление еще $(70-66) \cdot 2 = 8\%$ нитроаминосоединения в диамин.

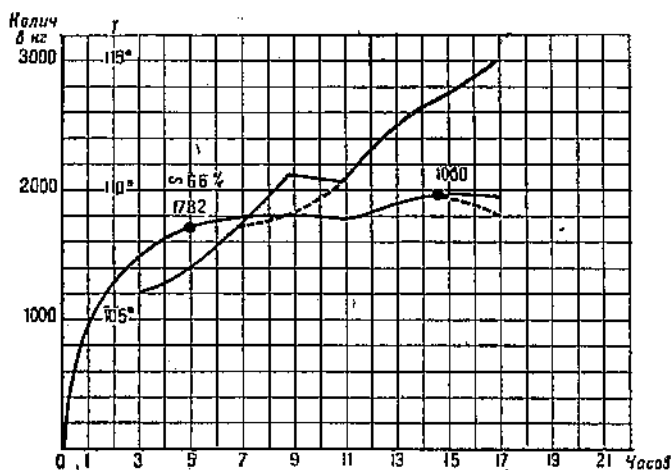


Рис. 3. Зависимость скорости реакции восстановления динитрофенолята в полисульфидном плаве от ее продолжительности.

Характерный оранжевый вытек нитроаминофенолята на фильтровальной бумажке, исчезновение которого считается практически качественной реакцией на конец восстановления, прекращается вблизи точки перегиба, несколько позже ее. Мы однако видим, что восстановление продолжается дальше, но только с сильным замедлением.

Необходимо отметить, что наблюдения, произведенные над другими операциями, дали аналогичную картину хода реакции. Правда, скорость реакции, а следовательно и количественный состав смеси колеблется (в пределах 10%) в зависимости от температуры, давления и пр., но в основном приведенная на рис. 3 кривая является типичной для рецептуры, имеющейся у нас в производстве.

Следует добавить, что при дальнейшей варке операции количество тиосульфата продолжает увеличиваться и в законченных плавах оно доходит до 75% от теории, т. е. весь загруженный полисульфид используется. Тем самым количество недовосстановленных нитроаминосоединений остается не выше $(100-75) \cdot 2 = 50\%$.

Из вышеописанного следует, что образование красящих веществ идет также и из продуктов неполного восстановления и следовательно подтверждается точка зрения О. Lange, приведенная выше. Действительно, мы видим, что как только исчез непрореагировавший нитроамин из вытека, мы уже

Образование красящего вещества из продуктов неполного восстановления

имеем в реакционной массе смесь красящих веществ — сернистых красителей. Однако дальнейшее увеличение количества тиосульфата указывает на то, что еще имеются недовосстановленные нитрогруппы, т. е. сернистый краситель (вернее — смесь) получился в результате действия серы на все те промежуточные продукты восстановления, которые имелись в каждый данный момент варки.

Аналогия между кинетикой процесса восстановления приведенных выше двух различных варок сернистого черного видна из кривых. Однако в 1-м случае наличие большого количества полисульфида сказалось в быстроте реакции, выразившейся 1-й частью кривой (до перелома). Отсюда становится понятной та зависимость, которая существует между количеством

Влияние количества полисульфида на скорость восстановления

взятого полисульфида и оттенком красящего вещества. Во всех случаях, как об этом еще будет сказано ниже, мы получаем смесь красителей: в зависимости от исходных соотношений между ком-

Влияние количества полисульфида на оттенок сернистого черного

понентами изменяется быстрота реакции, соответственно с этим изменяются количественные соотношения между диаминами и нитроаминнами, реагирующими с серой.

Практические данные в этой области, многократно проверенные, уже давно дали возможность вывести следующее обобщение: меньшее количество взятого полисульфида дает более красный оттенок получаемому плаву. Исходя из наших данных, мы можем с уверенностью сказать, что этот оттенок достигается за счет сернистого красителя с недовосстановленной полисульфидом нитрогруппой*, что подтверждается из сравнения оттенков операций № 1060 и 1090. Последняя значительно краснее.

Выводы

1. Восстановление динитрофенолята в наших условиях идет целиком по схеме окисления полисульфида нитросоединениями.

2. Восстановление динитрофенолята, и осернение его продуктов восстановления идет в течение всего процесса варки.

3. В операции № 1060 и в случаях, аналогичных ей, в конечном результате краситель может состоять из трех веществ: 1) продукт осернения диамина $\approx 50\%$, 2) продукт осернения нитроамина, затем восстановленный $\approx 30\%$ и 3) осерненного нитроамина, недовосстановленного полисульфидом $\approx 20\%$.

4. В операции № 1090 и в случаях, аналогичных ей, на той стадии, на которой мы прервали наблюдение, возможный состав красителя

* Вероятнее всего, невосстановленные полисульфидом нитрогруппы в процессе образования красителя восстанавливаются хотя бы за счет образования хиноидных группировок в красителе. В таком случае разные оттенки сернистого черного могут быть объяснены различной степенью осернения, окисления или же конденсации полученных красителей.

примерно следующий: 1) продукт осернения диамина в количестве $\approx 32\%$, 2) продукт осернения нитроамина, который в дальнейшем довосстановился, $\approx 8\%$ и 3) около 60% осерненного нитроамина, у которого полисульфид не восстановил 2-й нитрогруппы*.

Количественные соотношения между различными красящими веществами в полученном сернистом черном красителе зависят от скорости реакции восстановления, которую мы учитываем по количеству образовавшегося тиосульфата.

Если обозначить количество образующегося тиосульфата через M то мы его можем выразить, как функцию времени

$$M = f(t).$$

Быстрота нарастания тиосульфата в реакционной массе зависит от температуры T (см. температурные кривые), т. е.

$$\frac{dM}{dt} = f(T).$$

В наших условиях реакция ведется в водном растворе при кипении, и следовательно температура есть функция от концентрации c

$$T = f(c).$$

Следовательно

$$\frac{dM}{dt} = Ff(c).$$

Отсюда можно вывести заключение:

а) Поскольку изменение концентрации может быть достигнуто только: 1) изменением количества воды, 2) изменением количества полисульфида, поскольку уменьшение количества воды упирается в предел вязкости реакционной массы, а увеличение — в необходимость работать с большими объемами, постольку количество полисульфида является решающим для получения того или иного оттенка сернистого черного красителя при варке в водном растворе с мешалкой и холодильником.

б) При одном и том же количестве динитрофенолята и полисульфида можно добиться получения разных оттенков, фиксируя нужную температуру плава количеством воды. Отсюда становится понятным и тот эмпирический вывод, что при более низких температурах реакции получают более красные оттенки красителя; это соответствует большему количеству вещества, осерненного еще в виде нитроамина.

Кинетика осернения

Выше, говоря о продуктах реакций, мы упоминали о нитроаминсоединениях, подвергшихся „осернению“ и затем уже довосстановлению. Что этот факт имеет место, мы сейчас попытаемся доказать, пользуясь теми данными, которые мы получили в результате наших наблюдений над производственными процессами.

* Так как в сернистом черном не удается установить наличие нитрогруппы, то по видимому указанные продукты в конечном счете восстанавливаются за счет водорода из органического вещества. В таком случае эти цифры характеризуют наличие в плаве смеси красителей с большей или меньшей степенью окисления или осернения.

Уже из данных таблиц и кривых мы видим, что процесс восстановления не ограничивается моментом соединения полисульфида с динитрофенолятом, а растягивается, практически не всегда доходя до конца. При этом процесс восстановления сопровождается выделением сероводорода, что указывает на вступление серы в ароматическое ядро.

Так как при восстановлении нитрогруппы полисульфид Na_2S_x должен перейти в $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, то в результате этой реакции в каждый данный момент образуется некоторое количество свободной серы по уравнению



Сера реагирует с ароматическим ядром, образуя новые кольцеобразные соединения с меркаптогруппами. Если бы мы стояли на той точке зрения, что сера вступает только в диаминосоединения, то на основании кривых восстановления мы

Параллельность процессов восстановления и осернения

должны были бы найти такое количество свободной серы в наших операциях, которое соответствовало бы по крайней мере 50—60% имею-

щихся там недовосстановленных нитроаминов, либо же соответственное количество непрореагировавшего нитроамино-фенолята; так как ни то ни другое не имеет места, то мы должны признать; что выпадающая из полисульфида после его восстановительной работы сера немедленно входит в реакцию с ароматическим ядром.

Таким образом мы вправе сделать вывод, что кривая кинетики восстановления является вместе с тем и кривой кинетики осернения. Исчезновение оранжевого вытека нитроаминосоединения, совпадая с переломным моментом реакции восстановления, указывает на то, что в той или другой форме выделившейся серой „осернено“ все органическое вещество, причем

Образование смесей красящих веществ—следствие большой реакционной способности серы

часть его осернена очень быстро и продолжает подвергаться действию серы в виде диамина (или продуктов его конденсации), часть же его „осернена“ как нитроамин и в процессе дальнейшего восстановления переходит в диамин и т. п. Выше

приведены примерные соотношения, возможные в этой смеси, которая образуется при таком ходе реакции.

Трудность разделения таких смесей общеизвестна. Однако в сыром плаве иммедиаль-синего удалось после бензоилирования

Разделение смесей красящих веществ

выделить 3 индивидуальных вещества, годных для анализа, из которых каждый представлял собой сернистый краситель *. Для сернистого черного Gustaw Schultz (29) в своих таблицах ** приводит следующие 2 формулы:



* Г. п. 131758; H. Vetter, Diss., Dresden, 1910.

** Издание 1923 г. Farbstofftabellen.

причем количество кислорода в них превышает то, которое должна была бы дать только оставшаяся оксигруппа если произошло полное восстановление обеих нитрогрупп в амин*.

Экспериментальный материал

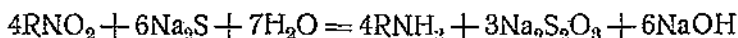
То предположение, которое мы высказывали выше, что сера, выпадающая из полисульфида при переходе его в тиосульфат, очень быстро вступает в реакцию с ароматическим ядром, получило подтверждение еще в следующих фактах, имевших место в производстве.

Было проведено более десятка операций, в которых количество сернистого натрия было значительно меньше, чем обычно, а количество серы оставалось прежним, другими словами, употреблялся полисульфид состава не $\text{Na}_2\text{S}_{3.71}$, а выше чем Na_2S_4 , но

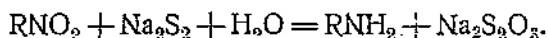
количество Na_2S_2 в нем было значительно меньше обычных 75% от теории. При этом мы наблюдали следующее: оставалось значительное количество непрореагировавших нитропродуктов, дававших оранжево-красный вытек. Попытки наши довести восстановление при помощи добавок сернистого натрия в том количестве, в каком он был недогружен в полисульфид, не дали удовлетвори-

тельных результатов, восстановление происходило очень медленно и требовало количеств, значительно превышавших недогруз. Это может быть объяснено по нашему мнению только тем, что выделившаяся в результате восстановления сера уже была израсходована в реакции и восстановление могло идти только за счет самого добавленного сернистого натрия.

Известно, что восстановление NO_2 -группы сернистым натрием идет по схеме



и требует соответственно больше сернистого натрия, чем при восстановлении дисульфидом



Еще одно подтверждение тому, что сера, выпадающая из полисульфида, не задерживается в плаве: упомянутые выше операции

подвергались исправлению (довосстановлению) с помощью растворов полисульфида обычного состава, причем в 5 случаях количество добавленного полисульфида составляло $\frac{1}{3}$ всей обычной загрузки. Соответственно с этим, количество серы, ушедшей на такую операцию, было на 30% выше обычного. Однако количество свободной серы в этих операциях отнюдь не превысило обычной нормы ($\approx 0,5\%$).

* См. в главе „Строение сернистых красителей“ о сульфоксидных группах —S=O (Bernasconi).

Сера, выпадающая из полисульфида при его окислении, немедленно вступает в реакцию с ароматическим ядром, и следовательно кривая реакции восстановления есть также и кривая реакции „осернения“.

Активное состояние серы

Способность серы вступать в ароматическую молекулу, обладающую амино- или оксигруппой, и давать кольцеобразные замыкания и меркаптогруппы является, вообще говоря, причиной образования всего класса сернистых красителей. В описанных нами явлениях, сопровождающих вступление серы в динитрофенолят натрия, мы считаем необходимым подчеркнуть ту быстроту, с какой идет „осернение“ и тот факт, что вся сера (за исключением механически увлекаемой парами и газами) входит в реакцию, при температурах сравнительно низких, в водном растворе.

Реакционная способность серы, выпадающей из полисульфида по его окислении

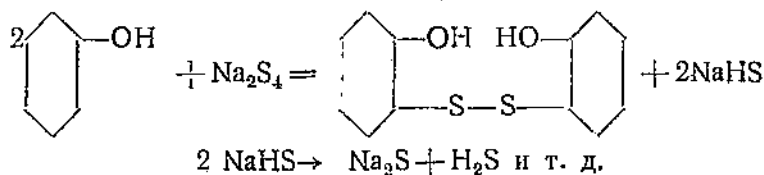
Если сопоставить этот ход реакции с тем, что происходит при получении сернистых красителей из готовых диаминов с „молекулярной серой“, то сразу обращают внимание те большие избытки серы, которые необходимы для проведения реакции и которые, тем не менее, остаются неиспользованными, и высокие температуры: от 180° и выше 220°.

Единственное объяснение той усиленной реакционной способности серы, которую мы наблюдали в процессе получения сернистого черного, по нашему мнению является особое активное состояние серы *in statu nascendi*, выпадающей из полисульфида при окислении его, которое, вероятнее всего, имеет своей причиной высокую степень раздробления.

Действительно, возгоняющаяся вместе с сероводородом, парами воды и пр. сера после выхода из холодильника дает коллоидальный водный раствор такого мелкого раздробления, что он кажется совершенно прозрачным, и в закрытом сосуде лишь после некоторого времени приобретает молочный цвет.

Интересно, что А. А. Разумеев в своей работе о танноле*, указывая на каталитическое действие Na_2S , NaOH и т. п. при вступлении серы в фенол, в числе гипотез, объясняющих это явление, приводит и такую: „... возможно, что осерняется фенол как таковой, но не молекулярной серой, а лабильной, атомной серой из полисульфидов, передатчиком которой является сернистый натрий:

Каталитическая роль щелочи при осернении фенола



* „Известия текстильной промышленности“, 1929, № 12, стр. 71.

Robert Schwarz и P. Schenk описывают прибор⁽³⁰⁾, в котором они под действием тихих электрических разрядов достигали такого „активирования“ паров серы по отношению к СО (способность быстрого образования COS) и Н₂ (образования Н₂S), причем измерения дилатометром в электрическом поле не дали эффекта, указывающего на расщепление молекулы. Недолговременность такого „активного“ состояния показала, что тут нет образования аналога озона в форме S₃, а именно, только особое „активное“ состояние молекулы серы“.

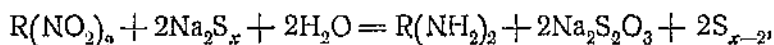
Bourgois [Chem. Zentr., 1930 (1), стр. 754; India Rubber Journ., 78, 914—916, 1929⁽³¹⁾], описывая холодную вулканизацию каучука с помощью S₂Cl₂, дает следующее объяснение:

...„отщепляющаяся in statu nascendi сера как особо активная немедленно адсорбируется каучуком, и таким образом S₂Cl₂ служит только переносчиком для введения серы“.

Роль ускорителей вулканизации объясняется таким же образом. Kilbourn jr. и Miller⁽³²⁾ приводят следующие интересные наблюдения над быстротой вулканизации регенерированного каучука, которые подтверждают нашу точку зрения: „... смеси со щелочным регенератом в присутствии диортотоллилгуанидина вулканизируются быстрее, чем смеси без регенерата. Причина лежит в остающихся после процесса регенерации малых количествах свободной щелочи. Если прибавить NaOH к водным регенератам, то быстрота вулканизации уравнивается с быстротой вулканизации щелочного регенерата. NaOH как таковой действует в некоторых случаях положительно и улучшает физические свойства смесей.

Итак, существование активной формы серы получает подтверждение с разных сторон, и возможность влиять в этом направлении может дать много в производстве сернистых красителей и других производствах.

Исследуя процесс образования сернистого черного красителя из динитрофенолята натрия и полисульфида в водном растворе⁽³³⁾, мы установили, что процесс осернения идет почти одновременно с процессом восстановления по схеме

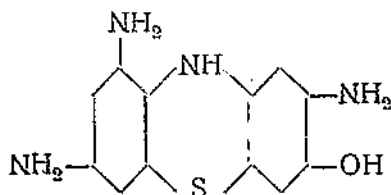


причем сера, выделяясь в свободном виде в активной форме в каждый данный момент реакции осерняет восстановленное органическое вещество, образуя сернистый черный краситель. Таким образом в данном случае кислород нитрогруппы, окисляя полисульфид, служил причиной образования свободной активной серы. Но известны также способы получения сернистых красителей из полисульфидов и органических аминов, диаминов и amino- и диаминофенолов в водном растворе; в частности большая группа иммедиаьиндоновых красителей, име-

Активные формы серы
Кислород нитрогруппы—причина образования активной свободной серы из полисульфида

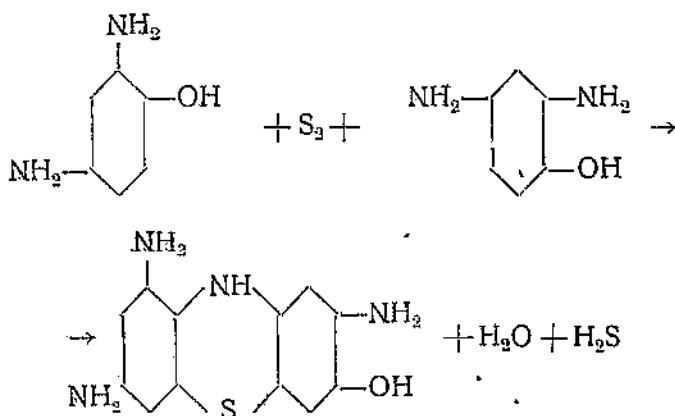
Осернение аминоз
полисульфидами

Юющих крупное промышленное значение, получается из индоаминов и лейкоиндоаминов с полисульфидом; за счет чего в данном случае происходит выделение свободной серы и как идет эта реакция, в литературе никаких определенных указаний не имеется. Для выяснения этого вопроса мы обратились к методу получения простейшего органического осерненного вещества из ароматического аминосоединения с полисульфидом. Таковым оказался так называемый лейкотионилин

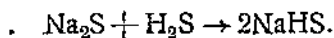


Этот продукт получается (⁸⁴) при кипячении диаминофенола с полисульфидом состава Na_2S_5 , причем по патентным указаниям компоненты берутся в следующих отношениях: на 1 моль диаминофенола $\frac{1}{4}$ моля Na_2S_5 . В патенте не имеется никаких указаний о выходах и о продолжительности реакции.

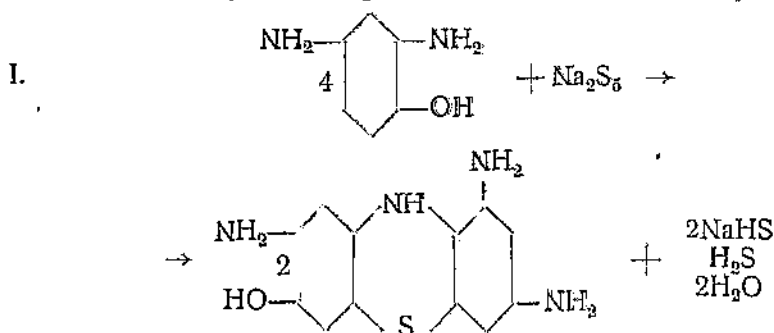
Если изобразить ход реакции следующим образом:



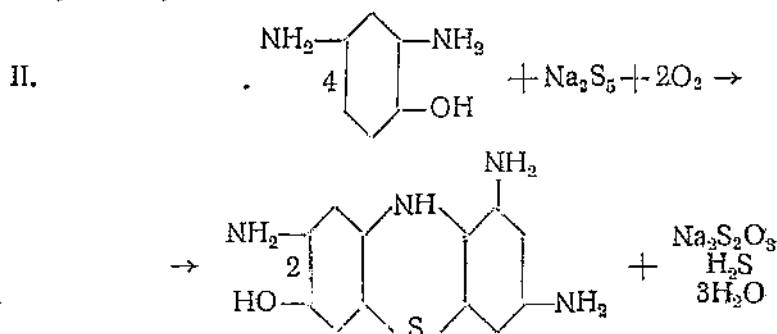
то легко вычислить, что в условиях указанного рецепта количество серы только в том случае будет удовлетворять стехиометрическим соотношениям, если Na_2S_5 в процессе реакции каким-нибудь образом будет распадаться на $\text{Na}_2\text{S} + \text{S}_2$. Действительно, на 1 моль диаминофенола, согласно уравнению, требуется S_2 . Из $\frac{1}{4}$ моля Na_2S_5 можно получить S_2 только при условии, что Na_2S_5 распадается на Na_2S и S_2 . В таком случае в результате реакции осернения диаминофенола получился бы сульфогидрат за счет выделяющегося сероводорода



Механизм такого хода реакции можно себе представить таким образом, что диаминофенол во время кипячения переходит в фенолят, причем освобождается H_2S_5 , соединение неустойчивое, легко распадающееся на H_2S и S_4 . Затем сероводород вновь вытесняет диаминофенол из фенолята, и реакция продолжается в том же направлении



Вторая возможная схема реакции аналогична той, которая происходит при нагревании нитрофенолов с полисульфидами в водном растворе: Na_2S_5 окисляется кислородом (в случае с диаминофенолом — кислородом воздуха) в $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, и освобождающаяся сера осерняет органическое вещество.



Для установления, какая из этих двух схем соответствует действительности, был поставлен ряд опытов, которые показали, что: 1) при продолжительном нагревании диаминофенола с полисульфидом образуется лейкотиюнолин, причем даже после 40 час. кипячения продолжает выделяться сероводород, т. е. осернение не заканчивается; 2) в результате реакции кроме тиюнолина и сероводорода образуется тиосульфат натрия и незначительное количество сульфита натрия.

Получение лейкотиюнолина

Экспериментальный материал

Пример. 19,6 г солянокислого диаминофенола нейтрализуются 10,6 г 100%-ной Na_2CO_3 и соединяются с 17,1 г полисульфида, содержащего 2,06 г 100%-ного Na_2S , 4,0 г общей серы и 0,53 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. После 40 час. кипения реакционная масса все еще

продолжает выделять H_2S (проба на бумажку, смоченную уксуснокислым свинцом). По охлаждении из реакционной массы выпадает лейкотионолин.

Анализ реакционной массы. Реакционная масса количественно переносится в мерную колбочку на 500 $см^3$, оттуда берется пипеткой 100 $см^3$ и переносится в мерную колбочку на 250 $см^3$, где предварительно помещено 75 $см^3$ 15%-ного раствора $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$. Затем разбавляют до метки и отфильтровывают через сухой складчатый фильтр в сухую коническую колбочку [в фильтрате иногда выпадает муть $Zn(OH)_2$].

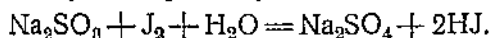
Осаждение сернокислым цинком

В фильтрате производятся следующие определения:

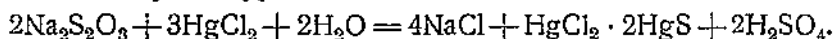
1) Количество $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ — иодометрически, 2) количество Na_2SO_3 — иодометрически + ацидометрически: для этого 50 $см^3$ фильтрата нейтрализуют соляной кислотой $N/1$ в присутствии метилоранжа и избыточную каплю HCl снимают щелочью $N/10$.

Определение гипосульфита и сульфита в фильтрате

Титруют $J N/10$ (при этом определяется $Na_2S_2O_3$ и Na_2SO_3). По окончании титрования раствор обесцвечивают каплей гипосульфита, дают каплю метилоранжа и оттитровывают щелочью $N/10$ кислоту, образовавшуюся при титровании иодом Na_2SO_3 :



3) Количество $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ — определение с сулемой, для этого 50 $см^3$ фильтрата нейтрализуют $HCl N/1$ в присутствии метилоранжа, избыточная капля снимается щелочью $N/10$, и в колбочку прибавляют 55 $см^3$ 3%-ного раствора NH_4Cl и 55 $см^3$ 3%-ного раствора $HgCl_2$, взбалтывают, дают 5 мин. постоять. Выделившаяся кислота оттитровывается щелочью $N/10$ в присутствии метилоранжа. Конеч. реакции несколько затруднителен для наблюдения, так как образующийся осадок адсорбирует индикатор. Необходимо поэтому давать отстаиваться раствору:



Сульфит при этой реакции не дает свободной кислоты; сульфогидрат, который дает свободную кислоту, предварительно был осажден $ZnSO_4$.

Результаты. Вычислено: 12,4 г диаминофенола, согласно 1-й схеме реакции, должны дать 2,8 г $NaHS$ либо — по 2-й схеме — 6,2 г $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$.

Во всех наших опытах после осаждения реакционной массы сернокислым цинком (оседают все сульфиды) в фильтрате остаются такие количества тиосульфата, которые исключают возможность предположений о ходе реакции по 1-й схеме.

№ опыта	Продолжительность	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$		Na_2SO_3	
		по J		по сулеме	
		вычисл. г	получ. г	получ. г	иодометр. + ацидометр. г
1	40 час.	6,2	6,5	6,1	0,05
2	20 "	—	3,5	3,4	0,04
3	29 "	—	4,7	4,8	0,04

Из таблицы видно, что окисление полисульфида и следовательно осернение диаминофенола идет довольно медленно, и количество образовавшихся продуктов реакции зависит от ее продолжительности, причем источником кислорода повидимому может являться только кислород воздуха. Интересна в этом случае аналогия с методом получения сернистых синих красителей из индоаминов и полисульфида в водном растворе, где доведение процесса до конца требует иногда до 50 час. кипячения с обратным холодильником.

Весьма вероятно возможность в данном случае влиять на скорость процесса путем усиления доступа воздуха к реакционной массе, конечно если исходное аминоксоединение не слишком склонно ко всяким окислительным процессам (как это имеет место в нашем случае с диаминофенолом).

Согласно данным патента F. Hassler'a⁽³⁵⁾ „сульфидирование“, т. е. осернение органических соединений с помощью серы + щелочи или сернистыми щелочами, идет значительно быстрее с участием окислителя, в особенности NaNO_3 ; так, в отдельном примере указывается, что в присутствии нитрита реакция осернения протекает в 10 раз быстрее, чем без такового. Приводимые примеры относятся к соединениям типа фенолов, нафтолов, сульфитных щелоков там, где обычно осернение проводится серой и добавки щелочи имеют каталитическое влияние [см. работу А. А. Разумеева⁽³⁶⁾].

Из наших работ очевидно, что каталитическая роль щелочи при осернении состоит в образовании полисульфида, который после окисления выделяет серу в „активной“, очень реакционной форме. Введение же окислителей, ускоряя распад полисульфида, способствует быстрейшему осернению органического вещества.

Выводы

На основании наших работ мы считаем необходимым установить следующие положения:

1. Полезность введения окислителей в тех случаях, когда осернение органического вещества ведется с помощью полисульфидов.

2. В случаях осернения ароматических нитросоединений (динитрофенол), нитроаминсоединений и индофенолов необходимо строго расчленить процесс на часть восстановительную и часть окислительную и — во изменение патента F. Hassler'a — окислитель вводить лишь по окончании стадии восстановления.

3. В целях более равномерного течения процесса и меньшего расхода окислителя последний должен добавляться в плав постепенно, а не сразу, как это указывается в г. п. 522576.

4. Осернение ароматических аминоксоединений полисульфидами в водном растворе идет за счет разрушения полисульфида кислородом с образованием тиосульфата и лишь в незначительном количестве сульфита.

ЛИТЕРАТУРА

- 1) Glass u. Reid, Journ. Am. Soc., 51, 3428—30, 1929.
- 2) Friedel u. Crafts, Ann. Chim. [6], 14, 1888, 438.
- 3) „Укр. хим. журн.“, 4, 387—402, 1929.
- 4) Швейц. п. 129266 (1929).
- 5) Анг. п. 1761291, 1929.
- 6) Weinberg, Fr. VII, 533, Г. п. 139430.
- 7) Journ. Am. Soc., 52, 3388—95, 1930.
- 8) Г. п. 138255, 141461.
- 9) Ант. F., 7125.
- 10) Journ. f. prakt. Chemie, 68, 501.
- 11) Г. п. 103646, 141538, 112299, 111950.
- 12) Г. п. 197165, 198049.
- 13) Г. п. 190695, 198049.
- 14) Г. п. 102897.
- 15) Г. п. 144119.
- 16) Г. п. 147635.
- 17) Г. п. 150546.
- 18) Г. п. 123612.
- 19) American Dyestuffs Reporter, 1930, № 18.
- 20) Б. Лефф, Химия каучука, 1930, 174, 177, 137.
- 21) A. Weinberg, B., 1930, № 6, 120, 124.
- 22) Г. п. 101577.
- 23) Г. п. 148024.
- 24) Г. п. 114267, 114266.
- 25) Г. п. 127090.
- 26) Г. п. 113335, 122047, 116655, Анг. п. 17738/95.
- 27) Г. п. 222406, Анг. п. 12879/03, Ант. C. 10475.
- 28) И. Хмельницкая, Анилинокрасочная промышленность, 1931, № 12.
- 29) Gustaw Schultz, 1923, Farbstofftabellen.
- 30) R. Schwarz u. P. Schenk, Ztg. f. anorg. Chemie, 182, 145—58, 1929.
- 31) Bourgois, Chem. Zentr., 1930, [1], 754.
- 32) Kilbourn jr. u. Miller, Ind. Engin. Chem., 22, 69—72, 1930.
- 33) И. Хмельницкая и В. Верховская, Анилинокрасочная промышленность, 1932, № 1.
- 34) Г. п. 117921.
- 35) Г. п. 522576.
- 36) Разумеев, „Известия текст. пром.“, 1929, № 12, 71.
- 37) O. Lange, Schwefelfarbstoffe.

Глава VII

Аппараты, применяемые в производстве сернистых красителей

Основным процессом в производстве сернистых красителей является процесс осернения. Этот процесс носит название плава вне зависимости от того, идет ли образование сернистого красителя действительно в условиях плава или при нагревании исходного органического вещества с полисульфидом при низких температурах и в жидкой среде.

Условия образования сернистых красителей
Плавы сернистых красителей проводятся в различных условиях: в алкогольной или водной среде, с запеканием, под давлением или с применением вакуума, при температурах ниже 100° или выше 300°C , и, соответственно этим условиям, для проведения плавов различных сернистых красителей применяют различные аппараты: котлы с холодильниками, автоклавы, аппараты Фредеркина и др.

Для остальных (помимо осернения) процессов в производстве сернистых красителей применяются более простые по своему устройству и более однотипные аппараты:

Сравнивая отдельные процессы в производстве сернистого черного красителя из динитроофенолята натрия, сернистого непосредственного синего из динитроксидифениламина и сернистого желто-коричневого из динитротолуола, можно себе представить типы аппаратов, применяемых в производстве сернистых красителей. Процессы эти следующие:

Сернистый черный „ЧФ“ из динитро-офенолята натрия

1. Растворение сернистого натрия
2. Приготовление полисульфида
3. Проведение полисульфидного плава
4. Установка на тип нескольких готовых плавов в смесителях
5. Слив жидкого плава в барабаны

Сернистый непосредственно-синий краситель из динитрооксидифениламина

1. Растворение сернистого натрия
2. Приготовление полисульфида
3. Проведение полисульфидного плава
4. Сушка готового плава с доступом воздуха
5. Осаждение красителя из плава
6. Фильтрация

7. Сушка и одновременное окисление пасты

8. Размол сухого красителя
9. Установка на тип молотого красителя.

Сернистый желто-коричневый краситель из динитротолуола

1. Растворение сернистого натрия
2. Приготовление полисульфида
3. Восстановление динитротолуола и проведение части плава в жидкой среде
4. Запекание плава
5. Растворение плава
6. Фильтрация раствора плава
7. Осаждение красителя
8. Фильтрация осажденного красителя
9. Сушка пасты
10. Размол сухого красителя.
11. Установка на тип молотого красителя

Для проведения этих процессов применяются следующие аппараты:

1. Растворители для сернистого натрия.
2. Котлы для приготовления полисульфида.
3. Котлы для проведения плава.
4. Котлы для растворения плава.
5. Котлы для осаждения красителя.
6. Филтпрессы для фильтрации раствора плава и осажденного красителя.
7. Аппараты для сушки пасты красителя.
8. Аппараты для размола сухого красителя.
9. Смесовые барабаны для установки на тип молотого красителя.

Кроме этих аппаратов в производстве сернистых красителей обычно имеются еще другие аппараты, применяемые при процессах предварительной обработки исходных органических веществ. Однако эти аппараты не являются специфичными для производства сернистых красителей и поэтому в дальнейшее описание не включены.

Растворители для сернистого натрия

Сернистый натрий в производстве сернистых красителей применяется обычно в виде растворов, содержащих от 25 до 33% Na_2S . Исходным продуктом для получения этих растворов служит технический 62%-ный сернистый натрий, а в тех случаях, когда требуются особенно чистые растворы для получения ярких сернистых красителей, пользуются кристаллическим сернистым натрием или отфильтровывают растворы технического сернистого натрия.

Условия растворения. Растворение кристаллического сернистого натрия не вызывает особых затруднений, так как он плавится при сравнительно низкой температуре и разбавлением водой легко устанавливается на нужную крепость.

Технический сернистый натрий труднее растворяется в воде, особенно в тех случаях, когда содержание Na_2S ниже, чем по ОСТ, т. е. < 62%. Так, при растворении острым паром 50%-ный сернистый натрий требует в 2—3 раза больше времени, чем стандартный 62%-ный продукт.

В крупных производствах сернистых красителей, где расходуется в сутки 5—10 т технического сернистого натрия, оказался экономичным в отношении расхода тепла и рабочей силы аппарат следующей конструкции (рис. 4).

Котел цилиндрической формы емкостью в 6000 л, склепанный из котельного железа 10 мм с приклепанным сферическим днищем и плоской крышкой. Эта крышка состоит из четырех откидывающихся частей, в которых имеются круглые отверстия диаметром

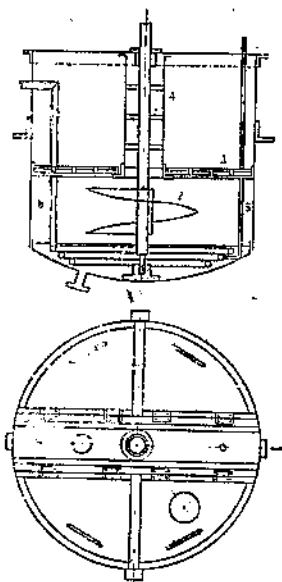


Рис. 4. Котел для растворения сернистого натрия конструкции А. Новоселова и И. Хмельницкой.

в 300 мм для загрузки кусков сернистого натрия при подкреплении раствора.

Через центр крышки проходит вал мешалки (1) толщиной в 60 мм. На расстоянии 350 мм от днища котла на вал мешалки насажены лопасти мешалки, имеющие форму архимедова винта (2), диаметр винта равен 1000 мм, высота 420 мм, скорость мешалки 45 об/мин. Над винтом на расстоянии 300 мм укреплено ложное днище (3), сделанное из полосового железа и круглого, в виде решетки с просветами величиной в 50 см²; решетки рассчитаны на нагрузку в 2 т. Вал мешалки в части между решеткой и крышкой котла имеет специальное ограждение (4) для защиты от кусков сернистого натрия, загружаемых в эту часть котла.

Для подогрева раствора в момент растворения служит 1½-дюймовая труба (5), пропущенная через крышку котла. Конец трубы кольцеобразно расположен по днищу котла; на этой части трубы имеется ряд 4-миллиметровых дыр для выхода пара во время нагревания. Во время остановки производства в паровой магистрали может образоваться разрежение вследствие конденсации водяных паров.

Во избежание возможного засасывания растворов из аппаратов в паровую линию на линии для подогрева необходимо установить вентиль для впуска воздуха. Этот вентиль устанавливается на отводке между пусковым паровым вентилем и крышкой котла.

Для подогрева готовых растворов в нижней части котла установлен 2-дюймовый змеевик с двумя оборотами (6). Кроме того к крышке котла подведена 2-дюймовая линия для горячей воды, а в днище котла имеется 2-дюймовый штуцер для линии стока раствора в мерники. Для отвода паров и газов достаточно 4-дюймовой трубы, установленной на крышке котла и выведенной через крышу корпуса.

В описанном растворителе в течение 8 час. можно растворить 2,5 т технического сернистого натрия при условии получения 25%-ного раствора. При ручной загрузке обслуживание растворителя занимает у одного рабочего 2 часа; наличие электроподъемника типа Бамаг значительно облегчает и ускоряет работу по загрузке. При использовании для растворения горячей воды из холодильников со средней температурой в 45° на 1 кг технического сернистого натрия расходуется 48 Кал тепла в виде острого пара.

В тех производствах, где расход сернистого натрия незначителен, пользуются растворителями, отличающимися от описанного тем, что вместо ложного днища на крышке котла имеется ряд гнезд, на каковые устанавливаются барабаны с сернистым натрием. Растворение в данном случае ведется при помощи пара в смеси с горячей водой, фонтанирующей навстречу открытому заливному отверстию барабана.

Этот метод растворения требует от 1 до 1½ кг пара на растворение 1 кг технического сернистого натрия и значительно большего количества труда.

Растворители с решетками очень удобны для получения растворов каустической соды. При растворении барабаны с открытыми заливными отверстиями устанавливаются на решетку, заливаются горячей водой, и через $2\frac{1}{2}$ —3 часа растворение закончено без затраты тепла и при сохранении в целостности барабанов.

Котлы для приготовления полисульфида

В производстве употребляют исключительно полисульфиды натрия, получаемые обычно при нагревании 24—33%-ных растворов сернистого натрия с серой. При наличии в полисульфиде больших количеств серы, чем это соответствует составу Na_2S_5 , избыточная сера является механической примесью. Растворимость полисульфидов мало зависит от температуры; при повышении температуры растворимость однако немного понижается. Указание O. Lange, что тетрасульфиды легко образуются при нагревании до 110 — 115° не точно, так как практически установлено, что полисульфиды этого состава получают уже при 95° и нагревании в течение 3 час. То обстоятельство, что ди-, три-, тетра- и пентасульфиды можно получить при температурах ниже 100° , является решающим при выборе аппаратов для приготовления полисульфидов.

При расчете этих котлов нужно оставлять возможно меньшее свободное пространство, так как выделяющийся сероводород оказывает резкое разъедающее действие на внутренние стенки этой части котла (кроме того во время образования полисульфида бурная реакция и вспенивание не наблюдаются).

В производстве оказался удобным в работе котел цилиндрической формы (рис. 5) с диаметром, равным высоте, и склепанный из 14-миллиметрового котельного железа. Этот котел снабжен сферической крышкой из 16-миллиметрового котельного железа. Через крышку котла пропущены железная трубка для термометра (1) и $1\frac{1}{2}$ -дюймовая труба со змеевиком для подогрева содержимого паром (2).

На крышке котла имеется люк диаметром в 400 мм (3) с откидывающейся крышкой и присоединение 2-дюймового трубопровода для загрузки раствора сернистого натрия (4). В днище котла имеется 2-дюймовое отверстие для спуска готового полисульфида; отверстие это защищено сеткой с отверстиями величиной в 1 см^2 . Установка сетки над спускным отверстием полисульфидного котла вызывается необходимостью задерживать посторонние примеси, забивающие трубопровод и часто встречаемые в обычно применяемой комовой сере-

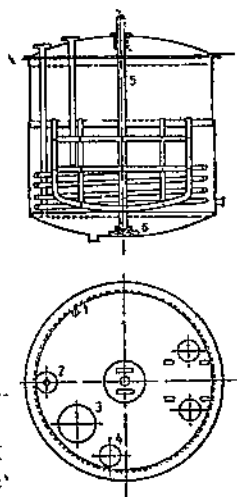


Рис. 5. Котел для приготовления полисульфида.

Для размешивания реакционной массы служит мешалка, лопасти которой, имеющие форму решетки, насажены на вал (5) толщиной в 60 мм; вал мешалки внизу в центре днища опирается на подпятник (6). Нижние лопасти мешалки расположены на расстоянии 200 мм от днища котла, чтобы не было резких толчков в момент загрузки серы. Для загрузки серы служит железный рукав диаметром в 250 мм, опускаемый через люк котла.

Расход тепла при получении полисульфида в таких котлах незначителен. Так, при загрузке 25%-ного раствора сернистого натрия с температурой 80° в количестве, нужном для получения полисульфида состава $\text{Na}_2\text{S}_{9,7}$, расходуется 20 Кал тепла.

При построении котлов для приготовления полисульфида нужно иметь в виду возможность замены верхней части боковых стенок котла, т. е. части, находящейся в газовом пространстве, и крышки котла, срок службы которых равен 4—5 годам. Для этой цели боковые стенки необходимо делать склепанными из двух обычаек—верхней и нижней и избегать монтировать передачу к мешалке на крышке котла. При соблюдении этих условий замену крышки котла или верхней обычаики можно быстро произвести, не снимая котлов с фундамента.

При получении полисульфидов высоких составов, содержащих механически примешанную серу, этот процесс проводится в тех же котлах, в которых в дальнейшем проводится процесс полисульфидного плава.

Аппараты для проведения плава сернистых красителей

Для проведения плавов сернистых красителей в жидкой среде и при низких температурах применяются котлы, снабженные холодильниками (рис. 6). Для того чтобы возможно было использовать эти котлы для плавов, проводимых под небольшим давлением, котлы рассчитываются на рабочее давление в 2 ат. При необходимости работать при низких температурах холодильники этих котлов присоединяются к вакуумлинии.

В производстве эти котлы носят название варочных котлов (рис. 7). Они имеют цилиндрическую форму, склепаны из 14-миллиметрового котельного железа, имеют сферическую крышку и сферическое приклепанное днище, испытываются на давление в 4 ат при рабочем давлении в 2 ат. Емкость этих котлов выбирается в зависимости от масштаба производства и может быть доведена до 8000—10000 л. Котел емкостью в 8650 л имеет высоту в 2500 мм и диаметр, равный 2100 мм. Через центр крышки котла пропущен вал мешалки толщиной в 60 мм (1), опирающийся на подпятник (2) в центре днища котла. На расстоянии 650 мм от подпятника на вал мешалки насажены лопасти мешалки, имеющие форму архимедова винта (3); диаметр винта 1150 мм, высота 425 мм. Винт вращается внутри стакана внутренней паровой рубашки (4). Стакан внутренней паро-

вой рубашки имеет высоту 1 000 мм и диаметр 1 300 мм, расстояние между стенками стакана 30 мм. К верхней части стакана через боковую стенку котла подведен по 2-дюймовой кольцеобразно загнутой трубе (компенсатор) (5) пар. В нижней части стакана имеется отводка для конденсата такого же устройства (6); кроме того к верхней части стакана подведена $\frac{1}{2}$ -дюймовая труба (7), тоже с компенсатором, пропущенная через крышку котла к манометру. Стакан внутренней паровой рубашки установлен на четырех стойках из углового железа (8), прикрепленных болтами к днищу котла.

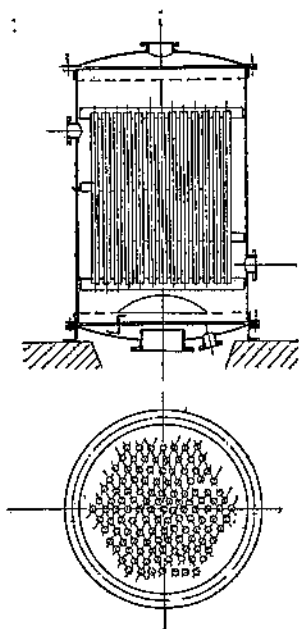


Рис. 6. Холодильник варочного котла.

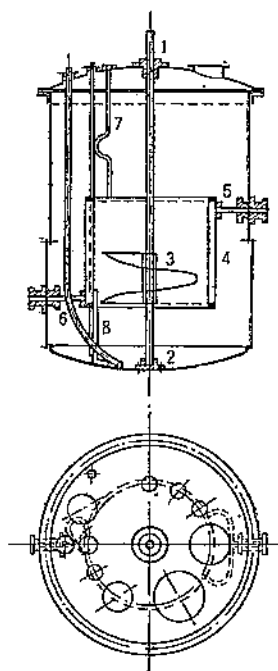


Рис. 7. Варочный котел.

Таким образом оборудованный котел при работе мешалки перемещает реакцию массу в пространстве между стенками котла и стенками стакана сверху вниз, внутри стакана поднимает массу вверх и выбрасывает ее из стакана. При вращении мешалки в обратную сторону происходит увлечение массы в направлении, противоположном описанному. Этот способ размешивания имеет то преимущество, что при скорости мешалки в 75—90 об/мин по поверхности образуется большая площадь соприкосновения реакционной массы с газовым пространством, что создает возможность протекания окислительных процессов за счет кислорода газового пространства. Усиление окислительных процессов во время проведения плава имеет большое значение для полноты и скорости осернения, по-

этому такое устройство системы нагревания и размешивания чрезвычайно существенно для котлов этого типа.

Оборудование крышки котла состоит из круглого люка диаметром в 400 мм с откидывающейся крышкой. Люки меньших размеров очень неудобны при проведении ремонта внутри котла и при внутренних осмотрах, так как создают возможность спуска в котел только человеку ростом, ниже среднего, а при отравлении внутри котла очень усложняют работу по оказанию помощи. Быстро и удобно закрываемая и открываемая крышка люка необходима на котлах для проведения плава, так как реакция в этих котлах проходит часто в очень бурных условиях при сильном вспенивании, и наличие громоздкой крышки со сложным затвором, например на откидывающихся болтах, может привести к выбросу из котла реакционной массы.

В работе удобной показала себя крышка люка (рис. 8), открываемая при помощи винта, присоединенного к центру крышки и пропущенного через рычаг. Рычаг свободно вращается в горизонтальном направлении на оси, укрепленной с одной стороны люка; с противоположной стороны на рычаг набрасывается петля; при открывании люка крышка над ним поднимается винтом до создания щели в 2 —

3 см, по которой и можно судить о том, как протекает реакция внутри котла и нет ли избыточного давления. При отсутствии выделения паров и реакционной массы через образовавшееся отверстие правой рукой сбрасывают петлю, а левой свободно отводят крышку в сторону. Полное открывание и закрывание рукой крышки отнимает около 1 мин. На крышке котла имеются 2-дюймовый штуцер для прилива полисульфида и такой же для загрузки исходного органического вещества, если таковое возможно передавать по трубам, а не приходится загружать через люк; подводка сжатого воздуха для перекачивания массы с манометром, на подводящей линии для наблюдения за давлением внутри котла во время реакции и во время перекачивания.

Для регулирования давления внутри котла на крышке установлен предохранительный клапан. Газы и пары отводятся из котла в холодильник по 8-дюймовой железной трубе, снабженной задвижкой Лудло; для обратного стока конденсата холодильник соединен с котлом 2-дюймовой трубой. Труба для перекачивания пропущена через крышку котла и загнута к центру днища. Термометр установлен в железном футляре, пропущенном через крышку котла и укрепленном к стенкам котла при помощи хомута.

В производстве сернистого черного красителя из динитрофенола при выпаривании или ведении процесса с обратным холодильником в этих котлах расходуется в среднем 420 кг пара в час,

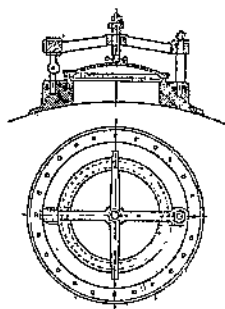


Рис. 8. Крышка люка варочного котла.

максимальная скорость выпарки в начале процесса и при температуре кипения реакционной массы от 106 до 107° достигает 450—500 л в час.

В том случае, когда плавы сернистых красителей имеют склонность образовывать вязкие и загустевающие реакционные массы, описанный выше котел не пригоден, так как имеющаяся винтовая мешалка не может размешивать в этих условиях ту часть массы, которая расположена между стаканом внутренней паровой рубашки и стенками котла. Для проведения таких плавов применяют котлы (рис. 9) с наружной паровой рубашкой и мешалкой типа, описанного в книге O. Lange „Die Schwefelfarbstoffe“; в остальном этот котел оборудован сходно с котлом, описанным выше.

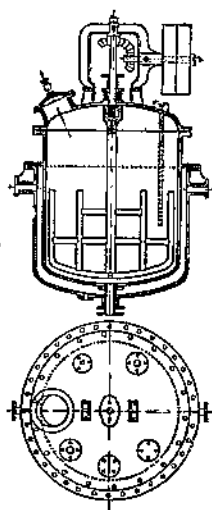


Рис. 9. Варочный котел для вязких плавов.

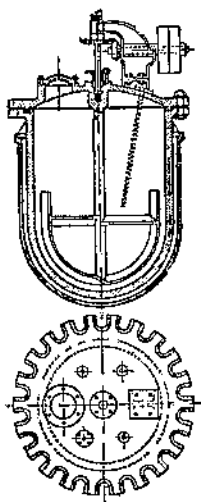


Рис. 10. Автоклав.

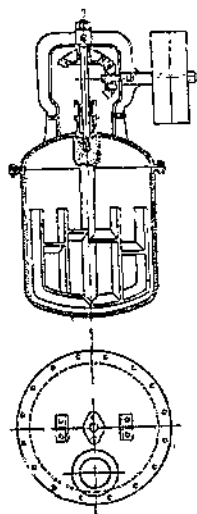


Рис. 11. Котел для запекания старой конструкции.

При необходимости работать под давлением, например, при проведении плава в спиртовой среде, пользуются автоклавами (рис. 10). Автоклавы представляют собой толстостенные чугунные или стальные котлы, особо тщательно оборудованные контрольными измерительными приборами.

Автоклавы

Для безопасности и большей точности в работе на автоклавах целесообразно устанавливать по два термометра и два манометра, из коих второй комплект является контрольным. Нагрев автоклавов ведется в зависимости от необходимых температур при помощи пара, масляной или металлической бани, перегретой воды или голого огня. Последний метод нагревания применяется в настоящее время очень редко и то только при проведении плавов с серой, а не с полисульфидами, например при осернении серой толудида. Эти плавы в большинстве случаев очень

вязкие, и поэтому котлы оборудуются мощными мешалками (рис. 11).

Для проведения плавов с запеканием применяют главным образом аппараты Фредеркинга, нагревание которых ведется при помощи перегретой воды, циркулирующей в стальных трубах, залитых в чугунных стенках котла. Циркуляция воды в аппаратах Фредеркинга осуществляется за счет естественной разности температур греющей воды в самом аппарате и нагревательной печи или принудительно при помощи насосов.

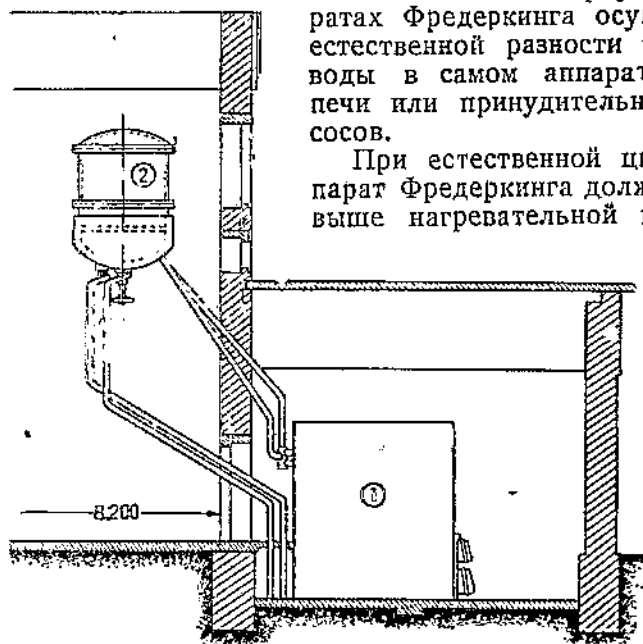


Рис. 12. Схема установки аппарата Фредеркинга с естественной циркуляцией греющей воды.

При естественной циркуляции воды аппарат Фредеркинга должен быть расположен выше нагревательной печи, чтобы обеспечить автоматическую работу системы (рис. 12); обслуживание этой системы проще, чем при принудительной циркуляции нагревающей воды, при которой необходимо следить за работой насосов и поддерживать давление в системе подкачиванием или выпуском воды из системы.

При принудительной циркуляции производительность аппарата Фредеркинга обычно выше, чем при естественной; от одной нагревательной печи могут работать несколько аппаратов, нет зависимости между взаимным расположением аппарата и печи, и кроме того нагревательную печь можно отнести значительно дальше от аппарата без особой потери тепла (при хорошей изоляции соединительных труб).

Сложность приготовления аппаратов Фредеркинга, их высокая стоимость и невозможность ремонта трещин, возникающих во время их эксплуатации, являются существенными недостатками данной системы.

Новая конструкция котлов системы „Samka“ фирмы Samesreuther в Butsbach'e предусматривает сохранение преимуществ аппаратов Фредеркинга при одновременном устранении их недостатков. Как видно из рис. 13 и 14 нагревание этих аппаратов ведется при помощи змеевиков, приваренных к наружной поверхности котлов. Эти аппараты

Котлы системы „Samka“

можно строить из любого металла, они могут работать под давлением и, что очень существенно, легко доступны ремонту (см. Н. Гельперин „Химстрой“ 1930, № 7—8, стр. 614).

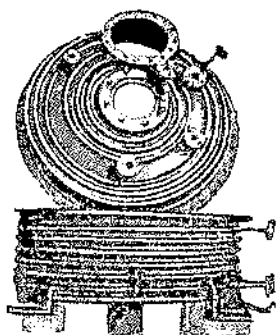


Рис. 13. Аппарат системы „Samka“.

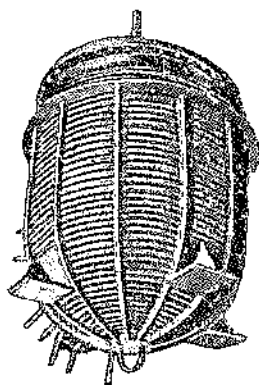


Рис. 14. Аппарат системы „Samka“.

Применяемые для проведения плавов сернистых красителей с запеканием аппараты Фредеркинга (рис. 15 и 16) представляют собой чугунные котлы емкостью в 2000 л с залитыми в стенки стальными змеевиками (1), в которых циркулирует нагревающая вода. Котлы состоят из трех отдельных частей:

Описание аппарата
Фредеркинга

днища, боковых стенок и крышки, соединенных при помощи болтов. Змеевики крышки, днища и верхняя и нижняя секции боковых стенок имеют самостоятельный подвод и отвод греющей воды. Для размешивания плава в начале процесса и разрыхления его после окончания запекания аппарат снабжен мешалкой сложной конструкции, делающей 9—12 об/мин. Нижняя часть вала мешалки вставлена во втулку (2), направляющую вал при подъеме и опускании мешалки. В наружной части днища втулка имеет выход, закрытый глухим фланцем (3), для прочистки втулки от засора реакционной массой. Лопасти мешалки снабжены сошниками (4), разрыхляющими плав после запекания.

Распашка плава

Сошники быстро изнашиваются и заменяются новыми. Выгрузка плава после разрыхления осуществляется через отверстие в днище котла, снабженное специальным затвором. Пары и газы отводятся из аппарата через крышку котла по трубопроводу, соединенному с конденсатором смешения, далее газы посту-

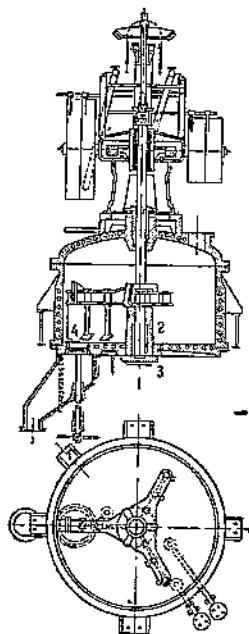


Рис. 15. Аппарат Фредеркинга.

пают в скруббер для улавливания сероводорода. Скорость переноса тепла и интенсивность описанного аппарата Фредеркинга

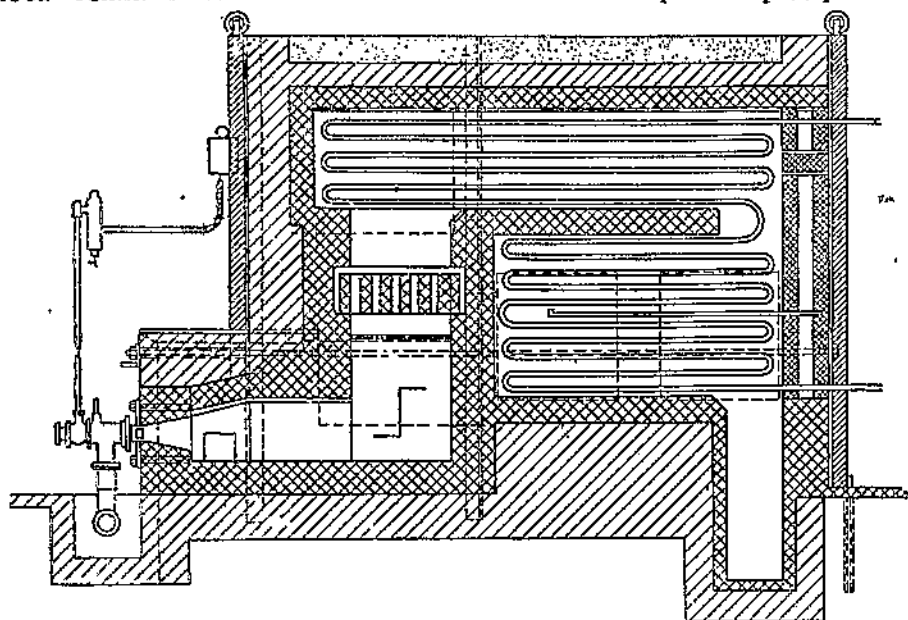


Рис. 16. Печь у аппарата Фредеркинга.

с естественной циркуляцией греющей воды удовлетворяют рецептурным требованиям производства сернистых красителей с запеканием.

Котлы для растворения плава

Растворители представляют собой склепанные из котельного железа аппараты цилиндрической формы, рассчитанные на рабочее давление в 3 ат. При емкости аппарата для запекания в 2000 л. растворители должны иметь объем 6000 л. Для размешивания массы котлы снабжены мешалками, лопасти которых имеют форму решетки.

Для нагревания служит 1½—2-дюймовая труба (барбатер), пропущенная через крышку котла и кольцеобразно расположенная по днищу, в этой части труба имеет ряд четырехмиллиметровых дыр для выхода пара при нагревании.

Для передачи раствора плава в предварительные фильтрпрессы служит 2-дюймовая труба, пропущенная через крышку котла и загнутая в конце к центру днища. К крышке котла присоединены: ¾-дюймовая подводка сжатого воздуха, 2-дюймовый трубопровод для загрузки раствора едкого натра или сернистого натрия, подводка воды и 8-дюймовая вытяжная труба. Кроме того котел оборудован контрольно-измерительными приборами—термометром и манометром.

Фильтрпрессы

Для отделения твердых тел от жидкостей в производстве сернистых красителей пользуются почти исключительно фильтрпрессами (рис. 17). Для фильтрации растворов пластов служат так называемые предварительные фильтрпрессы, оборудованные чугунными рамами и плитами, так как растворы пластов имеют щелочную реакцию. Кроме того эти фильтрпрессы отличаются от обычных еще тем, что рамы делаются узкие, чем достигается уменьшение емкости камер и соответствующее увеличение фильтрующей поверхности за счет увеличения количества плит и рам при той же величине фильтрпресса.

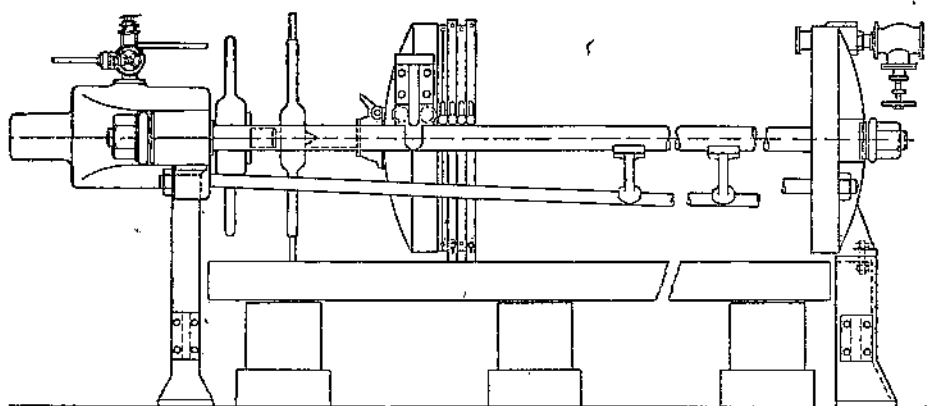


Рис. 17. Фильтрпресс.

Это обстоятельство вызвано тем, что при фильтрации раствора плава необходимо отделить большое количество раствора от незначительного количества осадка.

Для фильтрации осажденного красителя применяют фильтрпрессы с деревянными рамами и плитами, так как растворы эти нейтральные или в редких случаях слабокислые. Размер рам $1000 \times 1000 \times 50$ мм, что в больших прессах при 40 комплектах рам и плит дает общую емкость камер около $1,6 \text{ м}^3$ при общей площади фильтрующей поверхности около 32 м^2 .

Фильтрация в фильтрпрессах осуществляется следующим образом: масса, предназначенная для фильтрации, под некоторым давлением поступает по материальной линии в фильтрпресс и через отверстия плотно сжатых рам и плит, составляющие один общий канал, имеющий проход в каждую раму, заполняет камеры. Каждая камера состоит из внутренней части рамы, плотно сжатой с боков плитами. Между плитами и рамами проложена фильтрующая поверхность — обычно полотно Бельтинг или бязь с суровым полотном. При заполнении фильтрпресса жидкость от приложенного к ней давления вытесняется через полотнища и по желобкам и

каналам плит стекает через краны из фильтрпресса. Осадок, остающийся в камерах, промывается по специальным боковым каналам водой и для лучшего вытеснения жидкости продувается воздухом. В хорошо оборудованном фильтрпрессе отверстия между рамами и плитами должны соединяться деревянными втулками, что обеспечивает правильную накладку полотнищ; спускные краны у рам делаются из грушевого дерева. Для сжатия фильтрпресса удобно пользоваться гидравлическим затвором.

Аппараты для сушки пасты сернистых красителей

При выборе аппаратов для сушки пасты сернистых красителей нужно иметь в виду два возможных при сушке процесса: 1) „меха-

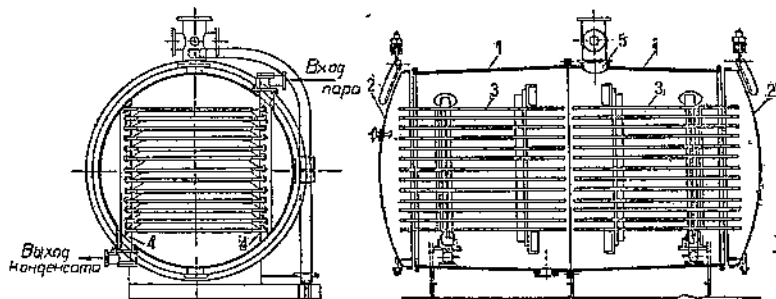


Рис. 18. Вакуумсушильный шкаф системы Байера.

ническую" сушку, имеющую целью освободить пасту от влаги и получить сухой краситель, годный для размолы, и 2) „химическую" сушку, при которой одновременно с освобождением от влаги краситель подвергается окислению воздухом с целью получения необходимых оттенков (синечерный и непосредственно синий красители).

Кроме того нужно учесть возможность изменения оттенка красителя от высоких температур и в некоторых случаях самозагорание красителя во время сушки, что например часто наблюдается при сушке с доступом воздуха сернистого черного красителя из динитрохлорбензола.

Для сушки сернистых красителей особое распространение имели камерные сушилки различных систем и вакуумсушильные шкафы системы Байера (рис. 18). Последние представляют собой полочную сушилку в виде горизонтально расположенного цилиндра диаметром 2 м, высотой 2,5 м. Передние, а иногда и задние стенки шкафа открываются при загрузке шкафа и отводятся в сторону при помощи особого устройства ручным блоком. Внутри шкафа расположены одна над другой плиты, внутри которых циркулирует горячая вода или пар. На эти плиты устанавливаются по 4—6 шт. в ряд противни с пастой. В верхней части шкафа имеется 4-дюймовая отводка к холодильнику, соединенному с вакуумнасосом. Шкаф указанных размеров вмещает в одну загрузку около 1 т пасты и служит для

Вакуумсушилки

сушки сернистых красителей, не требующих окисления. При сушке сернистых красителей, имеющих склонность к samozагоранию, в конце сушки нужно дать шкафу некоторое время для охлаждения, чтобы при открытии его не загорелся краситель на противнях.

В последнее время для сушки сернистых красителей стали применять более удобные вакуумсушилки с мешалками системы Венулетт (рис. 19). Сушка в этих аппаратах осуществляется при помощи пара, пропускаемого по трубам, расположенным в боковых стенках аппарата (1). Паста красителя загружается через бункер в люк (2) аппарата в количестве 1000—1200 кг при работающей мешалке.

Сушилки системы
Венулетт

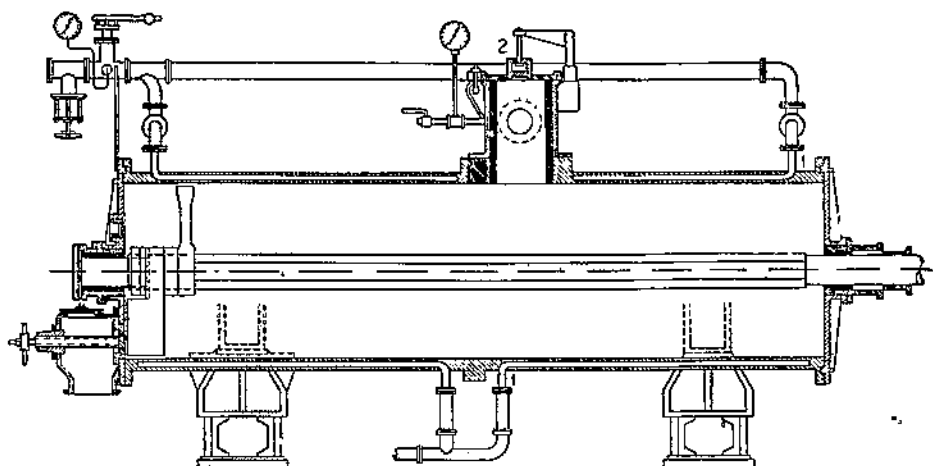


Рис. 19. Вакуумсушильный аппарат системы Венулетт.

Лопасты мешалки устроены таким образом, что при работе мешалки вещество, подлежащее сушке, имеет кроме вращательного движения и поступательное; кроме того лопасти мешалки, расположенные на расстоянии 5 мм от стенок аппарата, снимают прилипающую во время сушки пасту со стенок.

Валу мешалки во время сушки сообщается периодически правое или левое вращение, что достигается переключением ременной передачи при помощи балансира или периодически переключающимся мотором при индивидуальном приводе. Во время сушки пары воды по 4-дюймовой трубе, присоединенной к верхней части аппарата, отсасываются через ловушку, заполненную водой и устроенную по типу склянки Тищенко. Здесь одновременно происходит конденсация паров воды и улавливание частиц вещества, увлеченного парами. Продолжительность сушки при указанной загрузке около 8 час. Конец сушки определяется по прекращению расхода тепла и по охлаждению 4-дюймовой трубы, по которой отсасываются пары воды.

После окончания сушки в зависимости от того, в какой части аппарата расположено выгрузочное отверстие, мешалке придают правое или левое вращение, и сухой краситель автоматически выгружается из аппарата. Сухой краситель представляет собой мелкий порошок с небольшим количеством комков.

Аппараты системы Венулетт следует применять особенно в тех случаях, когда нужно сушить какой-либо массовый краситель; при необходимости пропускать через сушилку различные красители и частой смене одного другим аппараты системы Венулетт неудобны, так как на чистку их затрачивается большое количество времени и теряется много красителя.

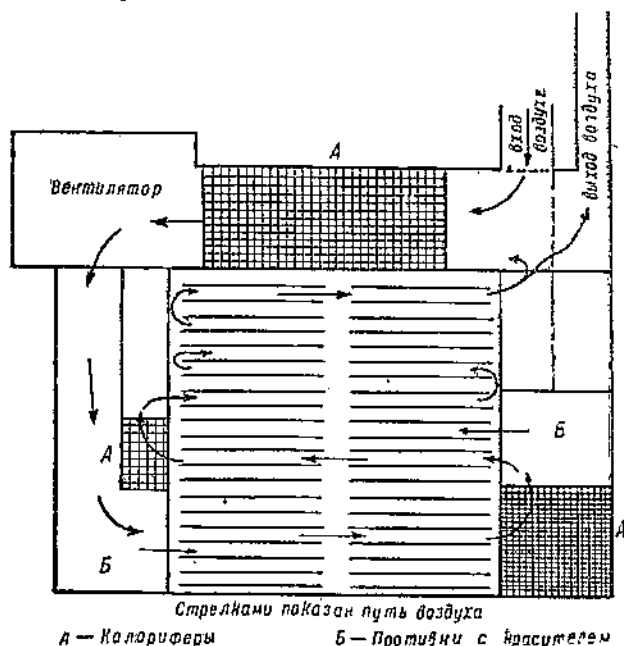


Рис. 20. Схема циркуляции воздуха в сушилке системы Гордон.

При сушке сернистых красителей, требующих окисления воздухом во время процесса сушки, например при сушке черно-синего красителя или нигросульфина, удобно применять сушилки системы Гордон. В этой сушилке сушка производится с многократным использованием отработанного воздуха и лишь с частичной заменой его свежим (рис. 20).

Компактность установки, большая производительность и легкость регулирования температуры в сушилке системы Гордон выдвигают ее на одно из первых мест среди аппаратов для сушки воздухом сернистых красителей.

Размол и установка на тип сернистых красителей

Сухие сернистые красители поступают для размола в дезинтеграторы, из коих ссыпаются в смесовые барабаны. Смесовые барабаны служат для смешения различных партий или марок сернистых красителей с неорганическими солями, главным образом с поваренной солью. Для этой цели применяют вращающиеся барабаны

цилиндрической формы, горизонтально расположенные, с автоматической выгрузкой, с загрузкой до 3 т, но эти барабаны по своей конструкции очень громоздки и требуют частого ремонта; удобны в работе смесовые барабаны с загрузкой от 1 000 до 1 200 кг, в них получаются также более равномерные смеси.

ЛИТЕРАТУРА

- | | |
|---|---|
| 1) Lange O., Die Schwefelfarbstoffe, Leipzig, 1912. | 3) Алексеевский В. М., „Химстрой“ 1930, № 4 (11), стр. 459. |
| 2) Фокин Л. Ф. и Павлов К. Ф., Методы расчета типовой химической аппаратуры, изд. КУБУЧ, Ленинград, 1932. | 4) Гельперин Н., „Химстрой“ 1930, № 8 (14—15), стр. 614. |
| | 5) Суриков А., Сушка азокрасителей, ГХТИ, 1932. |

Химическое сопротивление материалов в производстве сернистых красителей

По литературным данным⁽¹⁾ аппаратура в производстве сернистых красителей подвергается быстрому износу, главным образом, от разъедающего действия сероводорода. На это необходимо обратить особое внимание в связи с тем, что в производстве сернистых красителей иногда применяются аппараты очень больших размеров, обеспечивающие загрузку исходных органических веществ в количестве до 3 т (например динитрохлорбензола) или объем при осаждении красителя до 30 м³.

Разрушение аппаратов, в которых проводятся процессы, связанные с выделением сероводорода, происходит во внутренней их части, замыкающей газовое пространство, в то время как части аппаратов, заполненные реакционной массой в большинстве случаев щелочного характера, разрушаются очень медленно или почти не разрушаются.

Такое местное разрушение аппаратов, приводящее в негодность аппараты в целом, при больших размерах самих аппаратов наносит большой ущерб производству и заставляет искать пути более рационального построения аппаратов и подбора соответствующих материалов.

Кроме разрушения основных аппаратов в производстве сернистых красителей большое неудобство в работе вызывает быстрая изнашиваемость трубопроводов и арматуры.

Для иллюстрации сложности вопроса о выборе материала, достаточно сопротивляющегося действию сероводорода, интересно здесь упомянуть о работе Р. Bouisset⁽²⁾, который в течение 10 лет работал над разрешением вопроса по внедрению жидкого сероводорода в лабораторную практику с целью замены им сероводорода, получаемого в аппаратах Киппа. При несложности самого процесса сжижения сероводорода Р. Bouisset не удалось разрешить этот вопрос, так как он не смог найти подходящий материал для труб и главным образом вентилях. Им были испробованы чугун, железо, сталь, все известные бронзы, но без успеха. Трубы разъедались, а вентиля через несколько дней начинали пропускать. Работа Р. Bouisset, показавшая трудности при выборе устойчивых к действию сероводорода материалов, имеет в настоящее время только некоторую историческую ценность, так как исследователем не могли быть использованы достижения последних лет в области получения химически устойчивых сплавов железа, чистого алюминия, пластических масс и др.

Успехи современной металлургии в данный момент достаточно обеспечивают различные химические процессы прочными металлами и сплавами для построения аппаратов, стойких к различным условиям процесса. В частности таблицы журнала „Chem. Met. Eng.“ от IX 1932 г. приводят около 60 различных материалов и сплавов, стойких к сероводороду. Главнейшие из них:

Allegheny	33 Fe; Cr 12—16 ⁰ / ₀ ; Mn 0,50 ⁰ / ₀ ; C 0,12 ⁰ / ₀ ;	
„	44 Fe; Cr 20—30 ⁰ / ₀ ; Ni 10—20 ⁰ / ₀ ; Mn 1 ⁰ / ₀ ; C 0,20 ⁰ / ₀ max.	
„	55 Fe; Cr 26—30 ⁰ / ₀ ; Ni 0,6 ⁰ / ₀ ; Mn 1 ⁰ / ₀ ; C 0,25 ⁰ / ₀ .	
„	66 Fe; Cr 15—18 ⁰ / ₀ ; Mn 0,50 ⁰ / ₀ ; C 0,12 ⁰ / ₀ .	
Aluminium	25; Al 99 ⁰ / ₀ ; Mn 1,25 ⁰ / ₀ .	
„	35; Al 97 ⁰ / ₀ ; Mn 1,25 ⁰ / ₀ .	
Chromium Iron Fe;	Cr 16,5—18,5 ⁰ / ₀ ; Si 1,25 ⁰ / ₀ max; Mn 0,50 ⁰ / ₀ max;	
	C 0,12 ⁰ / ₀ max.	
Circle L	10 Fe; Cr 5 ⁰ / ₀ ; Mo 0,50 ⁰ / ₀ ; C 0,20 ⁰ / ₀ .	
„	L 11 Fe; Cr 18,5 ⁰ / ₀ ; C 0,25 ⁰ / ₀ .	
„	L 12 Fe; Cr 13 ⁰ / ₀ ; Ni 0,50 ⁰ / ₀ ; C 0,10 ⁰ / ₀ .	
„	L 14 Fe; Cr 20 ⁰ / ₀ ; Cu 1 ⁰ / ₀ ; Ni 0,50 ⁰ / ₀ ; C 0,30 ⁰ / ₀ .	
„	L 31 Fe; Cr 28 ⁰ / ₀ ; Ni 11 ⁰ / ₀ ; C 0,25 ⁰ / ₀ .	
Hastelloy A;	Ni 58 ⁰ / ₀ ; Fe 20 ⁰ / ₀ ; Mo 20 ⁰ / ₀ ; Mn 2 ⁰ / ₀ и др.	

Совершенно очевидно, что вопрос применения специальных сплавов для аппаратов, находящихся под воздействием сероводорода, должен решаться путем экономического подсчета, однако несомненно, что арматура и трубопроводы в ответственных местах должны будут изготовляться из специальных сталей. Эту задачу должна разрешить советская металлургия.

При наличии в литературе только общих указаний по химическому сопротивлению материалов в производстве сернистых красителей для дальнейшего изложения этого вопроса нами взяты конкретные данные по наблюдению за состоянием аппаратов в производстве сернистых черных красителей из динитрохлорбензола, собранные в течение 1926—1932 гг., а также данные, сообщенные С. Г. Гольдштейном и Л. А. Дурденевским из практики работы в производстве сернистых цветных красителей с запеканием.

Систематические внутренние осмотры аппаратов, произведенные в указанное выше время в производстве сернистых черных красителей, рисуют нам следующую картину действия загружаемых веществ и продуктов, получаемых во время технологических процессов, на материалы, из которых построены аппараты.

Исходное органическое вещество — динитрохлорбензол — в производстве проходит через ряд аппаратов (см. схему, рис. 23) — чугунный монтежю, баки-отстойники, мерник — и наконец загружается в котлы для омыления. Осмотры внутреннего состояния этих аппаратов показали, что чугун стенок монтежю не изменился, на внутренних стенках баков-отстойников и мерника появились незначительные раковины, обнаруживаемые только при очень внимательном осмотре аппаратов.

При осмотре омылителей, построенных, так же как и баки и мерник, из котельного железа, оказалось, что нижняя часть боковых стенок котла в пределах высоты слоя загруженного динитрохлор-

бензола и воды имеет значительное количество неглубоких раковин, не имеющих существенного значения для прочности котла. Головки заклепочного шва днища также имеют раковинки, но отставания головок от стенок котла не наблюдается. В этих котлах особенно пострадали нижние лопасти мешалок, склепанные из полосового железа и местами схваченные болтами. Раковины здесь глубже, и местами некоторые заклепки после 4-летней работы начинают отставать. Это явление можно объяснить комбинированным разъедающим действием динитрохлорбензола и механическим разрушением от трения. Состояние стенок котлов выше указанного слоя, т. е. в пределах соприкосновения с динитрофенолятом натрия, и состояние внутренней поверхности крышки котла прекрасное. При осмотре этих частей аппарата после 5-летней работы постороннему трудно было бы определить, были ли они в работе или нет, настолько эти части аппарата сохранились.

Разрушение нижней части стенок омылителя, происшедшее в большей степени, чем разрушение баков-отстойников, где действие динитрохлорбензола во много раз продолжительнее по времени пребывания его в аппарате, нельзя объяснить различным качеством котельного железа, из которого построены эти аппараты. Очевидно, здесь играют роль электрохимические реакции, происходящие на почве различия среды в верхних и нижних слоях в начале омыления и в другие моменты работы аппарата.

Из вышеизложенного можно сделать следующие выводы:

а) внутреннее состояние омылителей после 5-летней работы удовлетворительное и в ближайшие годы работы не вызовет необходимости капитального ремонта аппаратов;

б) котельное железо применимо для построения аппаратов для омыления динитрохлорбензола;

в) в производстве необходимо избегать предварительной загрузки динитрохлорбензола задолго до начала омыления, так как это ведет к ускорению процессов разъедания котла в нижней его части.

К группе быстро изнашивающихся аппаратов в производстве сернистых красителей относятся растворители для каустической соды. При построении этих аппаратов из котельного 10-миллиметрового железа срок службы этих аппаратов определяется 3—5 годами при замене днищ через каждые $1\frac{1}{2}$ —2 года новыми. Быстрый износ нижней части аппаратов объясняется возможностью образования крепких растворов (до 50% NaOH) в этой части аппаратов при применении метода растворения острым паром и механическим разрушением днищ и нижней части боковых стенок аппаратов от проваливающихся кусков каустической соды.

При применении указанного способа растворения острым паром через $1\frac{1}{2}$ —2 года работы внутреннее состояние растворителей было следующее: толщина 10-миллиметрового железа днищ у заклепочного шва уменьшилась до 2—3 мм, днище и нижние боковые стенки были сплошь покрыты большими плоскими раковинами, головки заклепок оказались сильно изъеденными и отстали от стенок котла; при ударе средней силы 1-фунтовым молотком головки некоторых заклепок отскакивали. Днище в некоторых местах имело свищи и

начало слезиться. До замены этого днища новым места течи были подвергнуты автогенной заварке, но очень быстро в тех же местах течь появилась вновь. Также очень плохим показало себя новое сварное днище, у которого шов шел почти по средней линии; по этой линии очень быстро образовались места течи, которые не удалось исправить.

Это днище было покрыто слоем бетона, причем толщина слоя была рассчитана на покрытие заклепочного шва днища, что дало среднюю толщину слоя около 200 мм. Для прочности в слой бетона была вставлена железная сетка.

Бетонированное
днище у растворите-
лей наустика

В. Я. Курбатов⁽³⁾ рекомендует для этих целей применять лучшие сорта песка из кварца или кислых пород, проходящих через сито с 4 отверстиями в линейном дюйме, но не более 25% его должно проходить через сито больше чем с 50 отверстиями и не больше 5% через сито со 100 отверстиями при полном отсутствии органических веществ, ила и глины.

Бетонированное днище имеет срок службы от 4 до 8 месяцев. При хорошем набудении и своевременной замене этого днища картина износа растворителя может резко измениться, т. е. при хорошо сохранившемся днище будут изнашиваться боковые стенки котла. Такое положение однако имеет уже свои положительные стороны, так как ведет к значительному удлинению срока работы аппарата в целом. Картина разъедания растворителей для сернистого натрия почти совпадает с описанной выше.

Разъедающее
действие сернистого
натрия

Эти данные приводят к следующим выводам:
а) котельное железо как материал для построения растворителей при необходимости получения растворов, содержащих около 50% NaOH и выше, не следует применять;

б) автогенная сварка в данном случае дает отрицательные показания;

в) защита днищ слоем бетона целесообразна и экономична;
г) при необходимости получения растворов средних концентраций ($\approx 30\%$) и работе в растворителях из котельного железа необходимо работу вести так, чтобы во время процесса растворения не получались растворы более высоких концентраций, т. е. так, как это делается при работе с растворителями с решетками (рис. 4).

Особенно резкое разъедание стенок происходит у полисульфидных котлов. При нагревании раствора сернистого натрия с серой и во время загрузки серы выделяется заметное количество сероводорода, создающее слабокислую среду в газовом пространстве, при сильнощелочной реакции самого полисульфида, заполняющего нижнюю часть котла.

Действие сероводо-
рода на полисуль-
фидные котлы

Инж. Г. В. Акимов⁽⁴⁾ указывает, что сероводород действует так же, как кислота. В присутствии кислорода может образоваться еще и серная кислота. В этом случае кроме сульфидов и серы в продуктах разъедания могут встречаться и сернокислые соли железа. Сульфиды и сера действуют иногда как катод и этим в свою очередь увеличивают скорость разъедания.

Из сказанного выше видно, что во время приготовления полисульфида стенки котла находятся в неодинаковых условиях: верхняя часть котла находится в кислой среде, нижняя — в щелочной среде. В этом случае возможно образование гальванических пар, причем роль анода и катода будут играть части стенок котла, находящихся в неодинаковых физико-химических условиях. Очевидно, что в данном случае анодом служит верхняя часть стенок котла (разъедаемая), катодом — нижняя.

Следствием работы в таких условиях является сильное разъедание внутренних поверхностей стенок котла в газовом пространстве при мало заметном изменении поверхностей, покрытых жидкостью.

Разъедание верхней части боковых стенок полисульфидных котлов привело к образованию больших глубоких раковин, перешедших в дальнейшем в свищи. Через $3\frac{1}{2}$ года работы котлов эта часть стенок настолько износилась, что не было возможности продолжать на них работу, и стенки, имевшие первоначальную толщину в 14 мм, местами пробивались ударом молотка. Заклепочный шов, соединяющий верхнюю и нижнюю части боковых стенок котла и находящийся на уровне поверхности раствора полисульфида, также сильно пострадал, и большинство головок заклепок отстало от стенок котла, некоторые головки отвалились. Замена разъеденной части боковых стенок котла (верхней обычной) была произведена на месте без снятия котлов с фундамента.

Такому же сильному разрушающему действию подвергались с внутренней стороны крышки этих котлов, сделанные из 16-миллиметрового железа. Через $4\frac{1}{2}$ года работы в некоторых местах, главным образом в местах разборок, образовались дыры величиной в 1 см²; эти дыры были заварены, но еще через год работы крышки пришли в полную негодность.

Исходя из этих наблюдений, нужно сделать следующие выводы:

а) сероводород при наличии водяных паров и температурах ниже 100° в условиях работы полисульфидных котлов оказывает сильное разъедающее действие на котельное железо, приводящее в полную негодность в течение $3\frac{1}{2}$ лет стенки котла толщиной в 14 мм;

б) при построении котлов из котельного железа для приготовления полисульфидов надо иметь в виду возможность замены верхних обычных после износа новыми, что не вызывает больших задержек в производстве и стоит недорого;

в) необходимо избегать в производстве повышения температуры реакционной массы, так как это ведет к большому выделению сероводорода и соответственно большому разъеданию аппарата;

г) надо избегать в производстве употребления вместо комовой серы мелкоизмельченной или серного цвета, что также ведет к большому выделению сероводорода при прочих одинаковых условиях.

Во время нагревания плава сернистого черного красителя из динитрохлорбензола в варочных и типовых котлах (см. схему, рис. 23) выделяются значительные количества сероводорода и аммиака при постепенно уменьшающейся щелочности реакционной массы

к концу процесса.

Действие сероводорода на варочные котлы

По работам инж. А. А. Курочкина выделение сероводорода и аммиака во время этого процесса идет неравномерно, и максимумы и минимумы кривых сравнительно симметрично чередуются через известные промежутки времени. При этом к концу процесса, проводимого обычно в типовых котлах, количество выделяющихся газов падает с относительным увеличением аммиака в отходящих газах.

В условиях такой работы внутреннее состояние варочных котлов через 4½ года оказалось следующим: по внутренней поверхности котлов имелись небольшие раковины, расположенные как в нижней части котла, так и в верхней; на основании расположения этих раковин провести границу между газовым и жидким слоями оказалось невозможным. Из этого можно заключить, что разъедание котла идет равномерно во всех его частях со сравнительно небольшой скоростью.

В типовых котлах, применяемых в производстве сернистого черного (см. рис. 23), состояние внутренних поверхностей стенок, находящихся в слое жидкости, одинаково с состоянием таковых в варочных котлах.

Однако верхняя внутренняя часть стенок типовых котлов, замыкающая газовое пространство, показывает довольно значительную картину разрушения: на поверхности стенок и крышки имеются многочисленные раковины, некоторые диаметром до 200 мм, при глубине в 2—4 мм. Разъедающее действие газовой среды особенно резко дает себя знать на трубах, находящихся в этой области котлов: здесь разъедание настолько сильно, что их приходится менять по несколько раз в год.

Такую разницу в картине разъедания варочных и типовых котлов можно объяснить тем обстоятельством, что по условиям работы крышки люков у типовых котлов очень часто открыты, чем создается возможность доступа воздуха внутрь котлов и увеличивается разъедание внутренних стенок газового пространства котлов.

На основании этих данных можно сделать следующие выводы:

а) учитывая сильное разъедание верхних боковых стенок типовых котлов, занимающих менее ¼ высоты котла, следует строить котлы с расчетом на замену этой части после износа;

б) при монтаже труб внутри котла надо учитывать необходимость частой замены частей, находящихся в газовом пространстве;

в) в процессе работы нужно избегать частого и продолжительного доступа воздуха через открытые люки котлов, что также влияет ускоряюще на разъедание;

г) при остановке котлов на более или менее продолжительные сроки следует промывать их начисто водой, просушить и в сухом виде держать закрытыми от доступа воздуха, что сохраняет котлы от процессов ржавления.

Одними из наиболее дорогих аппаратов, применяемых в производстве сернистых красителей, являются аппараты Фредеркинга, в которых производятся плавы сернистых красителей, требующие нагрева до высоких температур.

В этих условиях выделяются большие количества сероводорода,

заполняющие газовое пространство и разъедающе действующие на внутреннюю поверхность крышки и верхнюю часть боковых стенок котла.

Чугунные крышки этих аппаратов через $1\frac{1}{2}$ —2 года работы разъедаются с внутренней поверхности настолько глубоко, что затрагиваются стальные змеевики, залитые в стенках крышки. По этим змеевикам циркулирует перегретая вода разных давлений (до 250 ат), и вполне понятно, что разрушение змеевиков влечет за собой немедленное выключение, греющей воды из этой части аппарата; такие дефекты в аппаратах Фредеркинга не поддаются исправлению, и аппараты теряют часть своей мощности.

Дальнейшее разрушение аппарата наблюдается в верхней части боковых стенок, находящихся в газовом пространстве; так, в двух случаях разъедание дошло до змеевиков верхней боковой секции менее чем через 3 года работы.

Быстрый износ этих дорогостоящих аппаратов, не поддающихся ремонту, заставляет поднять вопрос перед конструкторами о возможности применения для плавов с запеканием аппаратов с обогревом перегретой водой системы „Samka“ или другой конструкции. При изготовлении аппаратов Фредеркинга необходимо иметь в виду замену крышки и верхней части боковых стенок котла после износа новыми, для каковой цели нужно боковые стенки делать из двух частей с самостоятельными секциями.

Особо нужно отметить затруднения, возникающие при выборе материала для вытяжной вентиляции. Для этой цели первоначально было испробовано кровельное железо; однако эти трубы были очень быстро разъедены сероводородом и показали полную негодность применения кровельного железа для вентиляции в производстве сернистых красителей. Испытание вытяжных труб из дерева, сделанных из дюймовых досок, поставленных на шпунт и просмоленных по швам, также не дало благоприятных результатов. В них быстро появлялась течь, которая не поддавалась исправлению шпаклевкой. Возможно, что дерево как материал для вытяжных труб применимо, и в данном случае неудовлетворительные результаты были получены по вине не совсем удачной конструкции и сборки.

Наибольшее распространение получили вытяжные трубы сварные из 2-миллиметрового листового железа, собранные на фланцах, с прокладкой из 5-миллиметрового листового асбеста. Эти трубы имеют в среднем срок службы около одного года. Чаще всего они начинают протекать в местах разбортовки, что можно было бы избежать, заменив разбортовку угловым железом, приклепанным к концам трубы. Места течи у этих труб подвергают заварке, что не вызывает особых затруднений, так как эти трубы часто чистятся от накапливающейся серы. Чистка этих труб производится в целях пожарной безопасности, так как сера при samozagorani может также служить источником для нагрева газов и этим вызвать взрыв смеси сероводорода с воздухом в трубопроводе.

Одним из источников загорания серы является тепло, выделяющееся при реакции образования сернистого железа. В этом отно-

шении железные трубы представляют известную опасность, и было бы желательно заменить их трубами из другого материала, возможно — алюминия, который устойчивее по отношению к сероводороду и сере.

Наружные части аппаратов и трубопроводы в целях предохранения от разрушения необходимо систематически подвергать окраске масляной краской или асфальтовым лаком; крышки котлов нужно смазать отработанным маслом. Для окраски в белый цвет нужно брать цинковые белила, так как при наличии сероводорода в воздухе пользоваться свинцовыми белилами нельзя.

ЛИТЕРАТУРА

- | | |
|--|--|
| 1) Fierz-David, Künstliche organische Farbstoffe, гл. XIV, Berlin, 1926. | кость материалов и борьба с разъеданием их, НХТИ, 1930. |
| 2) P. Bourcet, „Chem. Ztg“, 1912, 36, стр. 423. | 3) Г. В. Акимов, Металлы и сплавы в химическом аппаратостроении, Госиздат, 1929. |
| 3) В. Я. Курбатов, Химическая стой- | |

Глава IX

Техника безопасности в производстве сернистых красителей

В области изучения техники безопасности в производстве сернистых красителей у нас в СССР проделана большая работа, которая в основном обеспечивает правильность проектирования новых установок и безопасную работу в действующих производствах. Однако встречающиеся отклонения от нормального хода процесса, аварии в производстве и главным образом нарушения основных правил техники безопасности приводят иногда к очень тяжелым несчастным случаям, виновником которых бывает нередко излишняя самоуверенность иногда весьма опытных и квалифицированных работников данной области.

Не затрагивая общих вопросов техники безопасности, в производстве сернистых красителей нужно отметить три следующих характерных для этой области момента:

- 1) огневзрывчатость исходных органических веществ и их ядовитость;
- 2) возможность образования взрывчатых смесей воздуха с сероводородом или пылеобразной серой;
- 3) отравление сероводородом и аммиаком.

Среди исходных органических веществ особую опасность представляют нитросоединения (ди- и тринитрофенолы, нитротолуолы и др.). При применении в производстве тринитросоединений необходимо тщательно учитывать возможность образования взрывов от удара, быстрого нагревания, детонации и других причин; поэтому в производствах, применяющих эти вещества, воспрещают хранить запасы сырья, пользоваться голым огнем, следят за тем, чтобы взрывчатые вещества сохранялись во влажном состоянии и работают по специальным инструкциям, учитывающим физико-химические свойства этих веществ. В некоторых случаях приходится изменять рецептуру в целях безопасности производства, например при производстве сернистого желто-коричневого вследствие вспышек при загрузке тротилового масла в октасульфид необходимо было в этой стадии производства заменить октасульфид тетрасульфидом. Применение этих мер предосторожности необходимо не только при работе с тринитросоединениями, но и при работе с динитросоединениями, которые в количественном отношении занимают первое место среди всех исходных веществ, применяемых в производстве сернистых красителей. Однако в изучении взрывчатых свойств динитросоединений, не представляющих особой ценности в качестве взрывчатых

Огне-
взрыв-
чатость
исход-
ных ди-
и
трини-
тросое-
дине-
ний

веществ, сделано немного, и это приводит к тому, что в производстве при отсутствии достаточных литературных и практических данных не соблюдаются необходимые меры предосторожности при работе с динитросоединениями. В то же время история сернистых красителей говорит о том, что большинство взрывов, причинивших значительные разрушения, произошло при применении динитросоединений в производстве.

Особо выдающееся место среди динитросоединений занимает динитрофенолят натрия, применяемый в количестве более 10 млн. кг в год для производства сернистого черного красителя. По исследованиям проф. М. А. Ильинского⁽¹⁾ при нагревании ниже 250° незначительных количеств динитрофенолята натрия взрывы не наблюдаются, но лабораторные испытания не дают гарантии невозможности образования взрыва при указанных температурах, так как лабораторные опыты значительно отличаются от производственных условий, во время которых могут действовать добавочные факторы: скорость нагрева, наличие свободной щелочности в динитрофеноляте натрия, давление внутри аппарата и др. Примером может служить взрыв динитрофенолята натрия в котле для омыления динитрохлорбензола, происшедший в 1926 г. на одном из заводов, вырабатывающих сернистый черный краситель. Взрыв этот произошел при следующих обстоятельствах.

В котле из котельного железа с мешалкой и змеевиком находился динитрофенолят натрия, полученный омылением динитрохлорбензола раствором едкого натра. Состав реакционной массы после окончания процесса омыления был следующий: 1 130 ч. динитрофенолята натрия, 320 ч. поваренной соли, 20 ч. едкого натра и 4 200 ч. воды. По ходу процесса динитрофенолят передавливался при помощи сжатого воздуха и при давлении ниже 2 ат в другой котел, в который предварительно был загружен полисульфид. Расстояние между обоими котлами было около 15 м. Передавливание подходило уже к концу, и аппаратчик пошел проверить, кончилось ли передавливание. В это время произошел сильный взрыв в омылителе, который сорвал чугунную крышку люка котла и деревянную вытяжку, развернул деревянный пол 2-го этажа и вскрыл крышу, ближайšie окна вылетели. Крышку люка разорвало на 4 части, которые оказались разбросанными по корпусу.

Причиной взрыва был очевидно пропуск пара в змеевик, вызвавший сперва засыхание динитрофенолята, а при дальнейшем нагревании и взрыв.

На другом заводе произошла сильная вспышка от соприкосновения сухого динитрофенолята натрия с каустической содой. В этом производстве в целях очистки динитрофенолята от изомера-1, 2, 6 и других примесей реакционную массу после омыления подвергали кристаллизации и выпавший 1, 2, 4-динитрофенолят натрия отсылали на нуче. В данном случае динитрофенолят был на нуче, и по поверхности образовались куски засохшего продукта. Для загрузки его в окоренки рабочий взял железную лопату, которой до этого загружали каустическую соду в растворитель. Как только лопата врезалась в массу, произошла вспышка, охватившая нучу и

рядом стоявшие окоренки. Горение было прекращено местными силами. Рабочий, выгружавший динитрофенолят, получил сильные ожоги. Сама вспышка охватила только поверхностный сухой слой динитрофенолята, остальная влажная часть массы после вспышки оказалась нетронутой и покрытой черной коркой обуглившегося продукта.

Незначительные вспышки от соприкосновения сухого динитрофенолята с каустической содой встречаются в этих производствах нередко, особенно в тех случаях, когда производство обслуживается общим инвентарем (лопаты, ведра, окоренки, черпаки и т. д.).

Значительно чаще происходят вспышки от удара, например при очистке стенок котла или трубопроводов от засохшего динитрофенолята. Для этой цели можно применять только медные скребки, так как при ударе железа о железо могут образоваться искры и произойти вспышки. Такой случай имел место при ударе ключом по трубе, на которой имелись наросты динитрофенолята, образовавшиеся во время передавливания от неплотности крана; горение стало распространяться вниз по трубе, причем оно сопровождалось вспышками, во время которых отдельные кусочки горящего динитрофенолята разбрасывались во все стороны. Горение было приостановлено немедленно пущенным в ход огнетушителем. Выгорело всего около 1,5 кг продукта на поверхности трубы длиной около 1 м.

Отметим еще один очень интересный случай, происшедший на одном из заводов. В котле для омыления систематически происходили вспышки во время приливания раствора каустической соды. Предполагали, что это происходит от ударов частей мешалки о змеевик. Котел подвергался неоднократно осмотру, но ничего не было обнаружено. В дальнейшем оказалось, что отверстие в крышке котла, через которое приливался раствор каустической соды, было расположено над змеевиком для подогрева и при соприкосновении подсохшего фенолята с каустиком происходили вспышки.

Все вышеуказанные свойства динитросоединений, в частности случай с динитрофенолятом, должны быть учтены как при проектировании новых производств, так и во время эксплуатации их.

Нужно еще отметить, что большинство нитросоединений (динитрохлорбензол, динитротолуол, динитронафталин и др.), особенно те из них, которые содержат хлор в молекуле, при применении в производстве очень часто вызывает резкие раздражения

Дерматиты	ния кожи — дерматиты. Заболеваемость дерматитами при этом резко повышается в летние жаркие месяцы; также большая заболеваемость наблюдается у рабочих, занятых тяжелой физической работой и соприкасающихся с этими соединениями. При этих заболеваниях кожа в местах, пораженных например динитрохлорбензолом, сперва краснеет, затем покрывается пузырями и при более сильных поражениях опухает. При несвоевременном обращении к врачебной помощи продолжительность лечения доходит до 20 дней, обычно же средняя продолжительность потери трудоспособности 3—5 дней. Если вскоре после соприкосновения с этими соединениями промыть пораженные места спиртом или другим растворителем и потом горячей водой, то наблюдается
-----------	---

только непродолжительное покраснение кожи. В производстве сернистого черного красителя был случай, когда при ремонте крана на спускной линии из мерника слесарю Ш. облило лицо и руки отстойной водой с динитрохлорбензолом. Это был исключительный случай за многие годы работ данного производства по величине пораженного места и по количеству попавшего на кожу динитрохлорбензола. Однако после немедленной промывки пораженных мест водой и спиртом, затем горячего душа, смены белья и спецодежды и вторичной промывки спиртом, слесарь Ш. смог продолжать работу, и заболевание не наступило.

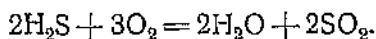
При своевременном применении вышеуказанных мер можно избежать заболеваемости даже при действии на кожу больших количеств динитрохлорбензола, одного из наиболее резко действующих веществ, применяемых в производстве сернистых красителей.

Другим наиболее опасным веществом в производстве сернистых красителей является сероводород, выделяющийся во время процессов приготовления полисульфида, плава, перерастворения плава, фильтрации и осаждения красителя.

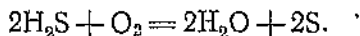
По своим свойствам сероводород представляет собой бесцветный газ с характерным запахом тухлых яиц. Сероводород не действует на лакмус, в присутствии воды синяя лакмусовая бумага краснеет. При 0° и давлении в 760 мм 1 л сероводорода весит 1,526 г. Сероводород растворим в воде, спирте и эфире.

1 объем воды поглощает при 0° и 760 мм давления 4,3706 объема сероводорода, при 5°—3,9652 объема, при 10°—3,5858, при 15°—3,2326, при 20°—2,9053, при 25°—2,6041, при 30°—2,3290, при 35°—2,0799, при 40°—1,8569; 1 объем спирта при том же давлении и 0° поглощает 17,891 объема сероводорода, при 5°—14,776, при 10°—11,992, при 15°—9,539, при 20°—7,415, при 25°—5,625; насыщенный раствор сероводорода в эфире содержит 14,46 объемов H₂S в 1 объеме раствора.

Водный раствор сероводорода имеет сладковатый вязущий вкус и при хранении на воздухе окисляется с выделением свободной серы. При избытке воздуха сероводород сгорает в сернистый газ:

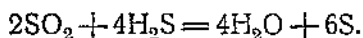


При недостатке кислорода выделяется свободная сера:

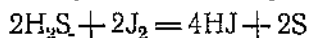


Температура вспышки смеси сероводорода с воздухом лежит в пределах 346—376°, сероводорода с кислородом—в пределах 220—235° (H. B. Dixon и H. F. Coward).

Сероводород и сернистый газ при некоторой влажности этих газов взаимодействуют с выделением серы:



Количественно сероводород обычно определяют иодометрически:



Весьма чувствительной пробой для качественного определения служит бумага, пропитанная раствором уксуснокислого свинца. При помощи этой реакции можно определить наличие сероводорода при концентрации 1 части H_2S в 10 000 000 частей светильного газа. При наличии незначительных количеств сероводорода можно по степени потемнения свинцовой бумажки и цвету ее приблизительно судить о количестве сероводорода. На газовых заводах пользуются этой реакцией для контроля процесса очистки газа и по цвету свинцовой бумажки называют ящики очистной установки белыми, кремовыми или бурыми.

По физиологическому воздействию сероводород в концентрированном виде является сильнодействующим ядом. Естественной защитой от действия сероводорода является то, что его резкий запах ощущается еще при разбавлении воздухом 1 : 100 000. Однако нужно отметить, что при высоких концентрациях, очевидно вследствие атрофии обоняния, наступающей при первом вдохе, запах сероводорода не всегда ощущается.

Серьезное значение нужно придать тому обстоятельству, что к сероводороду работающие быстро привыкают и перестают ощущать его запах; в случае постепенно нарастающей концентрации газа в рабочем помещении такая потеря ощущения запаха сероводорода может привести к тяжелым последствиям. В менее резкой форме явление притупления обоняния по отношению к сероводороду приходилось часто наблюдать в конце ночной смены в морозные дни, когда работающие в целях сохранения тепла в рабочем помещении избегают пользоваться естественной вентиляцией через окна и двери. При наличии пропуска газа в каком-либо аппарате или случайном спуске давления в помещение приточная вентиляция является уже недостаточной, и вновь вошедший в помещение резко ощущает запах сероводорода, в то время как работающие на вопрос, как можно работать в таких условиях, обычно отвечают, что в корпусе воздух хороший.

Сероводород даже в низких концентрациях вызывает раздражение роговой оболочки глаз, при этом появляется ощущение жжения и кажется, будто на поверхности глаз находятся песчинки, появляется сильная светобоязнь и слезотечение. На одном из заводов был случай, когда для приготовления полисульфида применялась порошковая сера; загрузка серы при этом сопровождалась обильным выделением сероводорода, и часть газа попала в рабочие помещения. У присутствовавшего во время загрузки сменного химика от сильного раздражения глаз при поездке домой в трамвае появилось настолько сильное слезотечение, что он не мог без посторонней помощи пройти очень короткое расстояние от остановки к своему дому. Раздражение глаз обычно продолжается в течение одних суток, причем особо болезненными являются первые 5—10 часов.

При продолжительном пребывании в атмосфере, содержащей сероводород, наступает общее отравление, сила которого зависит от концентрации газа. По данным ⁽³⁾, собранным Henderson'ом и Haggard'ом, при концентрации сероводорода в 0,15—0,20 мг/л

воздуха не наблюдается явлений отравления или отмечаются только слабые симптомы после нескольких часов воздействия; максимальная концентрация сероводорода в воздухе, который можно вдыхать в течение одного часа без серьезных расстройств, 0,30—0,45 мг/л; концентрация опасная при $1\frac{1}{2}$ —1 час. воздействия 0,75—1 мг/л; концентрация смертельная, при воздействии менее часа, 1,5—4,5 мг/л. Интересно отметить, что по тем же данным (2) для паров синильной кислоты указывается концентрация смертельная при воздействии менее часа в 3,3 мг/л воздуха. Это показывает, насколько ядовит сероводород и то, что в производстве необходимо особо тщательно следить за работой приточно-вытяжной вентиляции и время от времени проверять реакцию воздуха в рабочем помещении бумагой, смоченной раствором уксуснокислого свинца.

Смертельные концентрации сероводорода для животных следующие: птица погибает в воздухе, содержащем $1/1600$ часть сероводорода по объему, собака — при $1/800$, лошадь — при $1/200$.

По сообщению Л. А. Клементьева этими данными пользуются в США на газовых заводах, где работающие, перед тем как войти в скрубберное помещение, пускают туда сперва птицу и по результатам этого испытания судят о безопасности работы.

При отравлениях сероводородом нужно пострадавшего немедленно вынести на свежий воздух, при более сильных отравлениях нужно давать вдыхать кислород и делать искусственное дыхание.

Случаи отравления сероводородом встречаются в различных отраслях промышленности, а также в лабораториях. В производстве сернистых красителей наблюдались следующие случаи.

1. Ученик ФЗУ вместе с производственным рабочим собирал фильтрпресс, расположенный на втором этаже. На расстоянии 2 м от фильтрпресса через пол проходила 10-дюймовая труба вытяжной вентиляции, отводившая газы из 4 котлов 1-го этажа. В котлах в это время проводилось нагревание плавок сернистого черного и синего красителей. Проходивший в это время мастер сделал некоторые указания и сказал, что нужно было бы открыть окно, так как пахнет сероводородом; на это ему ответили, что воздух не такой уж плохой и что сероводород почти не чувствуется. Не успел однако мастер сделать несколько шагов к окну чтобы открыть его, как ученик ФЗУ потерял сознание и свалился со скамейки. Его сейчас же вынесли на свежий воздух, где он через несколько минут пришел в себя. Что с ним было, он не помнил. Причиной отравления был сероводород, проникший в помещение через дыры в вытяжной трубе в месте прохода ее через пол 2-го этажа.

2. В котле (рис. 7) между стенками внутренней паровой рубашки и стенками котла затвердела часть плава сернистого морского голубого красителя. Повторным ополаскиванием водой с сернистым натрием и едким натром извлечь эту часть плава не удалось. Тогда котел был охлажден, промыт несколько раз холодной водой и продут сжатым воздухом. Воздух после этого в котле был чистый. Около половины плава было вычищено рабочим, который работал в маске и спасательном поясе и через каждые 5 мин. работы под-

нимался навверх. Во время откалывания кусков плава выделялось заметное количество сероводорода, поэтому при перерывах в работе котел продувался сжатым воздухом. На следующий день нужно было закончить работу по очистке котла, и мастер, надев спасательный пояс, но без маски, спустился в котел, чтобы осмотреть место работы. Воздух в котле был чистый, и мастер переговаривался с наблюдавшими за ним через люк котла. Прекрасно зная, что при откалывании кусков плава из пористой массы выделяется обычно большое количество сероводорода, мастер, желая определить твердость плава, отбил кусок и тут же потерял сознание. Как только его подняли при помощи спасательного пояса, сознание к нему вернулось. Общую слабость он чувствовал после этого еще в течение нескольких часов. Остаток плава был выбит в течение $1\frac{1}{2}$ час. после отравления мастера таким же путем, как и в предыдущий день, т. е. при работе в маске.

3. Отравления при выгрузке плавов сернистых коричневых, желто-коричневых и хаки из плавильных котлов после окончания запекания часто происходили в дореволюционные годы вследствие отсутствия механизированной выгрузки. Для выгрузки плава из этих котлов (рис. 10) рабочие после охлаждения плава спускались в котел и при помощи зубила откалывали куски затвердевшего плава. При этих работах кроме отравлений часто наблюдались случаи вспышки сероводорода, и иногда происходили и взрывы смеси сероводорода и воздуха.

При работе в аппаратах Фредеркинга и наличии специальных мешалок* для распашки плава случаи выгрузки плава вручную конечно исключены: но все же иногда при порче мешалки приходится к такой же выгрузке прибегать. Для этого следует плав предварительно охладить до температуры ниже 50° , изолировать котел от работающих котлов, хорошо провентилировать газовое пространство котла и работать в маске, предварительно слегка смачивая плав водой.

4. При загрузке порошковой серы в 24%-ный раствор сернистого натрия и при температуре в 95° с целью получения тетрасульфида наблюдалось большое выделение сероводорода. Аппаратчик, за некоторое время до этого отравившийся сероводородом во время такой же загрузки и хорошо знавший, что при загрузке порошковой серы выделяется значительно большее количество сероводорода, чем при применении комовой серы, во-время не отошел от котла и когда почувствовал себя плохо и стал спускаться по лестнице потерял сознание. Вынесенный на свежий воздух, он через некоторое время пришел в себя, отделавшись ушибами головы и рук.

5. При осаждении сернистых красителей кислотой выделяется сероводород. Особенно большое количество выделяется в тех случаях, когда приливание кислоты ведут слишком быстро или применяют недостаточно разбавленную кислоту. У котлов для проведения этого процесса, так же как и у котлов для плава, полисульфидных котлов и котлов для перерастворения плавов, должна быть хорошо действующая вытяжная вентиляция.

При осаждении сернистого желто-коричневого из динитро-

дуола разбавленной серной кислотой был случай, когда вопреки инструкции осаждение было начато при ремонте вытяжной вентиляции. Вентиляционные трубы проходили мимо помещения лаборатории, отгороженной застекленной стеной от производственного помещения. При ремонте трубы были здесь также разобраны и при этом было разбито несколько стекол в стене лаборатории. Приливание кислоты для осаждения красителя велось настолько быстро, что в течение нескольких минут было залито около 75 л. Выделявшийся в большом количестве сероводород проник через разобранные трубы и разбитые стекла в лабораторию, причинив смертельное отравление работавшей там лаборантке.

6. Наблюдалось несколько случаев отравления сероводородом в моменты спуска производственного конденсата, получаемого при выпаривании плавов сернистых красителей в общую сточную трубу, с которой соединялись спускные линии из других помещений. Причиной проникновения сероводорода, в эти помещения было отсутствие сифона на спускной линии. На одном из заводов спуск из уборной в общую канализацию не был снабжен сифоном, и сероводород проник в помещение уборной. Одна из находившихся там женщин получила смертельное отравление, другая получила тяжелое отравление и спаслась только тем, что случайно при потере сознания упала таким образом, что она лежала лицом к щели между дверью и полом.

Другой, менее резкий случай произошел по той же причине на одном заводе, где рядом с крупным производством сернистого черного красителя из динитрохлорбензола находилась котельная. Производственный конденсат из производства в количестве около 1 000 л в час и с содержанием сероводорода около 0,5% спускался в общий сток, куда также попадали воды из душевой при котельной. На стоке из котельной сифона при этом не было. Один из кочегаров около 11 час. вечера ушел со смены в душевую мыться и там потерял сознание от прошедшего через сточную трубу сероводорода. Отравление было очень тяжелое, так как концентрация сероводорода была значительная; фильтровальная бумага, смоченная раствором уксуснокислого свинца, быстро бурела.

Оба описанных случая говорят о том, что нужно тщательно следить за состоянием воздуха не только в производственном помещении, но и во всех вспомогательных. Необходимо избегать явно неправильного устройства стоков в общую канализационную сеть без сифонов, и следить за тем, чтобы все вспомогательные помещения в производстве сернистых красителей, как-то: душевые, комнаты для приема пищи, лаборатории, конторки и др., имели приточную вентиляцию, обеспечивающую большее давление в этих помещениях, чем в производственных. Это исключит возможность поступления сероводорода во вспомогательные помещения и тем самым предохранит находящихся в них от несчастных случаев.

Аммиак

Другим специфическим газом в производстве сернистых красителей является аммиак.

Аммиак при обыкновенной температуре представляет собой бесцветный газ с характерным резким запахом. Аммиак хорошо растворяется в воде с образованием нашатырного спирта. При наличии

аммиака в воздухе у работающих появляются раздражение глаз и кашель, при очень высоких концентрациях может наступить смерть.

Естественной защитой от смертельных отравлений аммиаком является то обстоятельство, что запах его ощутим уже при наличии 53 объемов аммиака в 1 000 000 объемов воздуха. Серьезные отравления бывают редко за исключением тех случаев, когда ошибочно применяют большие количества нашатырного спирта при попытках приведения в чувство находящихся в бессознательном состоянии. Таких несчастных случаев лучше всего избегать, отказавшись от применения аммиака для этих целей.

По данным Henderson'a и Haggard'a ⁽²⁾ едва уловимый запах аммиака ощущается при концентрации 0,04 мг аммиака на 1 л воздуха; минимальная концентрация, вызывающая раздражение глаз, 0,5 мг/л; минимальная концентрация, вызывающая раздражение в горле, 0,3 мг/л; минимальная концентрация, вызывающая кашель, 1,2 мг/л. 0,07 мг на 1 л воздуха после нескольких часов воздействия или совсем не вызывают болезненных явлений или же вызывают только слабые симптомы; максимальная концентрация аммиака в воздухе, который можно вдыхать в течение 1 часа без серьезных расстройств, 0,2—0,35 мг/л; концентрации опасные при 1/2—1-часовом воздействии — 1,7—3,1 мг/л и концентрации смертельные при воздействии менее 1 часа — 3,5—7,0 мг/л воздуха.

Из этих данных становится ясной необходимость принятия мер предосторожности при работах, сопровождающихся выделением аммиака. Возможность выделения больших количеств аммиака в производстве сернистых красителей имеется налицо, что подтверждается работами инж. А. А. Курочкина и химика Ф. Ф. Юбер-закса по исследованию газового баланса при получении сернистого черного из динитрохлорбензола. По этим данным на каждые 202 кг динитрохлорбензола во время процесса проведения плава выделяется 6,5 кг аммиака, из коих около 4 кг находятся в конденсате, получаемом при выпаривании плава, а остальные 2,5 кг — в отходящих газах. Таким образом в больших производствах сернистого черного красителя, где ежедневно загружается до 7 т динитрохлорбензола, выделяется около 225 кг аммиака, из них 140 кг стекают в виде раствора с конденсатом в канализацию, а остальные 85 кг уходят с газами.

Если взять верхний предел смертельной концентрации аммиака при воздействии менее 1 часа в 7 мг/л воздуха, то 85 кг аммиака, отходящие с газами в производстве сернистого черного красителя указанной мощности, могут создать смертельную концентрацию в помещении с кубатурой более чем в 12 000 м³, каковая величина соответствует нормальной кубатуре производственного помещения данной мощности. Обезвреживание таких больших количеств аммиака требует наличия специальной канализационной сети в производстве для стока производственного конденсата, герметизации самого процесса проведения плава, достаточно мощной вытяжной вентиляции, оборудованной хорошими поглотителями.

При ежедневном наблюдении за состоянием канализационной сети и вентиляционной системы отравления аммиаком в производ-

стве сернистых красителей встречаются очень редко и обычно ограничиваются раздражением глаз; при аварийных работах необходимо пользоваться противогазом, что гарантирует безопасность работы.

Кроме ядовитости сероводород имеет свойство с воздухом или кислородом образовывать взрывчатые газовые смеси. Температуры воспламенения идущего с образованием взрыва для смеси сероводорода с воздухом, как уже упоминалось, лежат в пределах 346—376°, для смеси сероводорода с кислородом — в пределах 220—235°. Температура воспламенения зависит от целого ряда факторов: соотношения количества сероводорода и кислорода, наличия примесей, формы сосуда и др. Наименьшая температура воспламенения газа бывает в тех случаях, когда количеству сероводорода соответствует теоретически потребное для его горения количество кислорода. По литературным данным сероводород в смеси с воздухом воспламеняется при наличии источника воспламенения при концентрациях его от 5,9% (нижний предел) до 27,2% (верхний предел). Эти данные были получены при постановке опытов в длинной цилиндрической трубке. Работа Н. Г. Залогина и О. Д. Хализовой (химическая лаборатория Центрального гос. института НКЗ по изучению профзаболеваний) по определению пределов воспламенения сероводорода с воздухом, проведенная в шарообразном сосуде емкостью в 1,5 л, дала следующие результаты:

% H_2S	Характер взрыва	% H_2S	Характер взрыва
32,9	Взрыв с выделением серы, выбило пробку	9,2	Взрыв
40,0	Взрыва нет	6,8	Слабый взрыв без пламени
36	Взрыва нет	6,0	Слабый взрыв без пламени.
35,2	Взрыв	3,6	Взрыва нет
18,6	Взрыв с ясно выраженным пламенем большой силы	5,2	Взрыв
		4,9	Взрыва нет
		6,8	Взрыв

Из этой таблицы видно, что смесь, содержащая сероводорода менее 5% и более 35%, не может воспламениться даже при очень сильном нагревании, в данном случае при наличии добела раскаленной платиновой спирали.

По новейшим данным самая низкая температура вспышки смесей H_2S с воздухом 292° при концентрации H_2S в 13—14%, причем пламя образуется не сразу: вначале происходит свечение при температуре на 40° ниже температуры вспышки.

Продолжительность свечения тем короче, чем выше температура, и тем свечение интенсивнее, чем выше концентрация H_2S .

В условиях производства сернистых красителей нужно особенно учитывать возможность наличия мелкораздробленной серы в трубопроводах, где образуются газовые смеси сероводорода и воздуха, например в трубопроводах вытяжной вентиляции из полисульфидных котлов и котлов для проведения плавов. Это обстоятельство, очевидно,

создает наиболее благоприятные условия для взрывов при более низких температурах. По данным проф. Сапожникова⁽³⁾ сера образует с воздухом взрывчатую пылевую смесь при концентрации около 10—17 г серы в 1 м³ воздуха и температуре около 280°. Однако по данным Ленинградского физико-технического института там были созданы такие условия, при которых сера загорелась при 100° и ниже.

Наиболее часто наблюдаемые взрывы в производстве сернистых красителей происходят в трубопроводах вытяжной вентиляции, которые делаются из 2-миллиметрового железа. Изготовление и сборка этих трубопроводов очень удобны, они обеспечивают герметичность, но в то же время в местах отложения больших количеств серы могут возникать высокие температуры вследствие выделения тепла при реакции образования сернистого железа. Сернистое железо образуется, если смешать серу с железными опилками в весовом соотношении 32 : 56, смочить смесь водой и предоставить ее самой себе. Реакция при этом начинается постепенно, ускоряется сама собой от выделяющегося тепла и может при больших количествах реагентов стать настолько энергичной, что реакционная масса раскаляется.

Наблюдались также случаи воспламенения пылевидной серы от искры статического электричества, что вполне понятно, так как сера, являясь плохим проводником электричества, при трении получает большой отрицательный заряд.

Нами наблюдались случаи, когда при несвоевременной чистке загоралась сера в трубопроводе вытяжной вентиляции в части между добавочным холодильником и скруббером (см. схему — рис. 23) при следующих обстоятельствах: этот трубопровод, построенный из 2-миллиметрового железа диаметром в 10", длиной в 3 м был окрашен масляной краской в серый цвет. Рабочий, обслуживающий рядом расположенные котлы для растворения сернистого натрия, обратил внимание на запах горелой олифы. При выяснении причины запаха было обнаружено, что часть вентиляционного трубопровода над крышкой трубчатого холодильника сильно разогрелась и слой масляной краски в этом месте побурел и покрылся пузырями. Процесс в котлах, присоединенных к этому трубопроводу, был остановлен, и этот участок трубопровода был выключен соответствующими задвижками. После того как в специальное отверстие в этом трубопроводе было залито около 100 л воды, были вскрыты крышка холодильника и трубопровод. На нижней внутренней части трубы находился слой темноокрашенной пористой массы толщиной около 5—10 мм, состоявшей в основном из серы с примесями сернистого железа. Под крышкой холодильника однако находился значительный слой этой массы — около 3—5 кг. Масса эта была, очевидно, облита водой, но по запаху выделявшегося сернистого газа можно было судить о том, что горение серы еще продолжается. Когда же начали очищать верхние влажные слои массы, то всякий раз нижний слой загорался синим пламенем с выделением сернистого газа. Таким образом до конца чистки массу приходилось заливать водой. Причиной загорания этих отложений мелкораздробленной серы, образовавшихся

от окисления сероводорода и, возможно, от сублимации серы, было большое количество тепла, выделявшегося при образовании сернистого железа. Чтобы избежать такого явления, необходимо, во-первых, систематически чистить трубопроводы вытяжной вентиляции и, во-вторых, подыскать другой материал для трубопроводов, так как работа с железными трубами не гарантирует полной безопасности. Чистку трубопроводов нужно делать в зависимости от количеств сероводорода, выделяющихся во время производства, и главным образом от скорости отложений серы в трубопроводах. Так, в некоторых производствах сернистых красителей с запеканием чистку нужно делать в месяц до 3 раз, в то время как в производстве сернистого черного красителя из динитрохлорбензола верхнюю часть трубопровода между добавочным холодильником и скруббером нужно чистить 1 раз в месяц, а нижнюю часть между первым и добавочным холодильниками (см. схему, рис. 23) 1 раз в 2—3 месяца.

В описанном случае взрыва в трубопроводе не наблюдалось по той причине, что вследствие герметичности трубопроводов всей системы не было достаточного доступа воздуха и следовательно отсутствовали условия для создания взрывчатых смесей.

При наличии этих условий в той же системе произошел взрыв газов, правда, не причинивший каких-либо разрушений. Взрыв этот произошел при следующих обстоятельствах.

Около 3 час. ночи мастер отдал распоряжение открыть крышку люка одного из котлов, в которых проводилось выпаривание плава сернистого черного красителя, чтобы замерить объем реакционной массы. Холодильники этих котлов в это время снабжались недостаточным количеством охлаждающей воды вследствие низкого давления воды в водопроводной линии, и газы из холодильников поступали в скруббер нагретыми. Рабочий, обслуживавший этот котел, открыл крышку люка и, увидев, что реакционная масса пенится, оставив крышку открытой, отошел от котла, чтобы после исчезновения пены через несколько минут сделать нужный замер.

В это время послышался шум, и из люка котла на расстояние около 1 м выбросило небольшое количество газов; одновременно из скруббера вырвалось синеватоокрашенное пламя. Через 5 мин. взрыв повторился. Сила удара была такова, что находившийся в раздевальне рабочий сказал другому, что наверное упал при подъеме барабан с сернистым натрием.

После взрывов были вскрыты трубопроводы вытяжной вентиляции, которые при осмотре оказались сравнительно чистыми; между холодильниками они были влажны, над добавочным холодильником сухие, в этой части было обнаружено небольшое количество осадка, который в воде оказался нерастворимым и горел с характерным запахом серы.

Сила взрывов была очевидно незначительная, так как трубопроводы и скруббер нигде не были повреждены. Оказалось, что во время взрывов вентилятор вытяжной вентиляции не работал и также не работал скруббер, так как передаточный ремень оборвался.

Это обстоятельство говорит о том, что во всей системе накопилось большие количества сероводорода, которые в смеси с возду-

хом, поступившим через люк котла, образовали взрывчатую газовую смесь. Источником для нагрева этой смеси могло быть самозагорание серы.

Описанный случай указывает на то, что при остановке работы вентилятора нельзя допустить возможности притока воздуха в систему, а при наличии горения в трубопроводе нужно изолировать котлы, перекрыв задвижки в соответствующих местах трубопровода.

Возможность образования условий, благоприятных для взрывов, особенно велика во время процесса запекания плагов сернистых красителей в аппаратах Фредеркинга или другого устройства.

Сероводород и сера
в процессе запекания

Процесс запекания проводится при температурах до 300°, а иногда и выше, и сопровождается большим выделением сероводорода; частично сублимируется сера. При этих условиях для образования взрыва недостает только воздуха, который при открывании крышки люка или неплотности его легко может попасть в газовое пространство котла. Случаи взрывов при взятии пробы плава во время запекания сопровождались ожогами отбравших пробу и были прекращены тем, что перед взятием пробы и открыванием крышки в газовое пространство пускался пар, который, вытесняя газы, тем самым делал безопасным момент открывания крышки. Кроме этих случаев наблюдаются иногда взрывы газовой смеси внутри котла, происходящие от засоса воздуха, главным образом через щели между крышкой и люком.

Интересны данные анализа газов, находящихся в котле во время процесса запекания плава желто-коричневого красителя из динитротолуола. По таблице, составленной Н. Г. Залогиним и О. Д. Хализовой, состав этих газов в аппарате Фредеркинга в разное время колебался следующим образом.

Время отбора пробы	Процент сероводорода	Процент кислорода	Время отбора пробы	Процент сероводорода	Процент кислорода
6/IV	4,19	20,89	22/IV	41,42	14,50
6/IV	3,25	20,33	3/V	8,32	19,39
18/IV	1,93	20,59	3/V	5,79	19,85
18/IV	5,8	19,85	20/VI	15,17	18,23
22/IV	23,71	17,37	20/VI	22,85	17,6
22/IV	41,2	14,54	—	—	—

Устранение взрывов внутри котла легко достигнуть во время процесса запекания герметизацией самого котла и вентиляционной системы, отводящей газы в скруббер.

В крупных производствах сернистых красителей выделяются большие количества сероводорода; так, в производстве сернистого черного красителя при загрузке в сутки около 5 т серы с газами уходит около 165 кг сероводорода, что в случае отсутствия установки для улавливания сероводорода привело бы к отравлению воздуха на большом пространстве. Ниже описывается скруббер для ула-

вливания сероводорода раствором едкого натра, получивший положительную оценку на одном из крупных производств сернистых красителей (рис. 21).

Скруббер представляет собой горизонтально расположенный цилиндр, клепанный из 6-миллиметрового котельного железа и установленный четырьмя стойками (1) из углового железа на специальной площадке под крышей корпуса. Скруббер состоит из двух частей — верхней и нижней. Верхняя часть сделана съемной для целей чистки и ремонта.

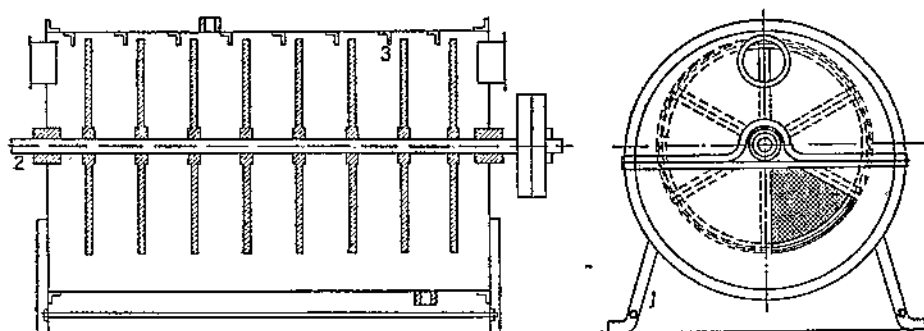
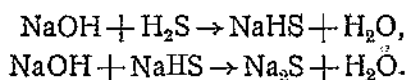


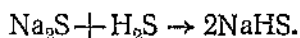
Рис. 21. Скруббер для улавливания сероводорода.

По оси цилиндра проходит вал (2) толщиной в 60 мм, на который насажены на равных расстояниях друг от друга 8 дисков, затянутых кольчужной сеткой из 2-миллиметровой проволоки. К верхней внутренней части скруббера между дисками прикреплены козырьки (3) из полукотельного железа, мешающие проскакиванию газов между стенками скруббера и дисками. Газы входят в скруббер через 8-дюймовое отверстие и отсасываются из него по трубопроводу, присоединяющемуся к вентилятору Сирокко № 2.

Поглотителем сероводорода служит 27%-ный раствор едкого натра, который заливается в количестве 640 л в одну загрузку. При просасывании с помощью вентилятора газов через сетки дисков, обильно смоченных раствором едкого натра, сероводород поглощается согласно следующей реакции:



После полного перехода NaOH в Na_2S дальнейшее поглощение сероводорода идет с образованием сульфогидрата:



Нужно отметить, что первая стадия поглощения, идущая до окончания образования Na_2S , идет хорошо, и в результате получаются растворы, содержащие около 24% Na_2S , которые применяются в производстве для получения полисульфида.

Получение чистых растворов сульфогидрата однако в этой установке проходит неудовлетворительно, так как при продолжи-

тельном насыщении происходит разбавление раствора парами воды, окисление сульфидов и насыщение раствора аммиаком, выделяющимся также во время процесса проведения плава.

Для характеристики хода насыщения раствора едкого натра и степени очистки газов в скруббере ниже приводится таблица, содержащая данные обследования установки Институтом по охране труда совместно с химиками этого же производства.

Время взятия пробы		Количество H_2S в мг на 1 л воздуха		Состояние скруббера
число	часы и минуты	до скруббера	после скруббера	
16/XI	14 ч. 30 м.	2,54	0,24	Загружено 640 л 35%-ного раствора NaOH
	15 " 30 "	17,49	0,32	
	16 " 30 "	28,90	0,38	
	17 " 30 "	12,74	0,22	
	18 " 30 "	266,20	0,35	
	21 час	34,66	0,32	
	23 часа	61,36	0,45	
17/XI	1 час	71,70	1,61	Анализ пробы: NaOH 19,2%, Na ₂ S 12,48%
	3 часа	68,90	1,37	
	5 час.	7,64	0,43	
	7 "	11,23	0,45	
	9 "	2,39	0,59	
	10 ч. 30 м.	13,10	0,085	
	11 " 30 "	0,26	0,109	
	16 " 20 "	0,32	0,16	
	21 час	11,84	0,62	
	23 часа	180,4	0,13	
18/XI	1 час	121,0	0,73	Анализ пробы: NaHS 0,50%, Na ₂ S 28,30%
	3 часа	6,5	0,045	
	5 час.	4,86	0,097	
	7 "	2,07	0,07	
	11 ч. 30 м.	3,09	0,14	
	13 " — "	2,60	0,04	
	15 " — "	16,03	0,04	
	18 " — "	—	—	

Из таблицы видно, что через 52 часа работы скруббера загруженный в количестве 640 л 35%-ный раствор едкого натра целиком был израсходован на образование 28,3%-ного раствора сернистого натрия и что часть образовавшегося сернистого натрия израсходовалась на образование 0,5%-ного раствора NaHS. Сравнивая количества сероводорода в газах до и после скруббера, можно прийти к заключению, что установка работает удовлетворительно.

Для улавливания газов, выделяющихся в конечной стадии плава сернистого-черного красителя, можно применить конденсатор смешения (рис. 22), в котором газы поглощаются водой. Применение воды в данном случае оказалось возможным, так как количество аммиака и сероводорода в газах почти одинаково.

Конденсатор смешения представляет собой железный цилиндр, в который вставлен конус. Основание конуса укреплено болтами

совместно с крышкой к верхней части боковой стенки цилиндра. Вершина конуса срезана и образует отверстие, соединяющее полость конуса с полостью цилиндра. В боковой стенке цилиндра имеется 8-дюймовое отверстие, соединенное с вентилятором. Сирокко № 3. В конусную часть конденсатора проведена 1-дюймовая труба с 480 одномиллиметровыми просверленными дырами, служащими для орошения конденсатора водой. Газы из общей вытяжной вентиляции поступают через крышку конденсатора в конусную его часть и, попадая под водяной душ, поглощаются. Отработанная вода стекает через отверстие в днище в канализацию. Очищенные газы выбрасываются вентилятором через крышу корпуса.

В заключение нужно отметить, что основным требованием техники безопасности является правильно оборудованная система приточно-вытяжной вентиляции; при этом вытяжной вентиляцией должны быть снабжены все аппараты с таким расчетом, чтобы она обеспечивала засос воздуха из помещения при открывании люков и других работах.

При нормальной кубатуре здания приточную вентиляцию нужно рассчитывать на 4-кратный в течение часа обмен воздуха. Остановка приточной, и в особенности вытяжной вентиляции, требует немедленной остановки технологических процессов, связанных с выделением сероводорода и аммиака. Наблюдение за исправной работой вентиляционных систем должно быть особенно внимательным.

На случай аварий в производстве должно быть достаточное количество противогазов для обеспечения ими всех работающих. При работах по выгрузке красителя из сушилок и смесовых барабанов, а также при размоле красителя необходимо надевать респираторы, проложенные сухой ватой, губкой или другими фильтрующими материалами.

Во время процессов передавливания реакционных масс из аппарата в аппарат, при работе по загрузке каустической соды, сернистого натрия и исходных органических веществ и других работах с едкими жидкими или твердыми веществами необходимо пользоваться защитными очками.

Для оказания первой помощи нужно иметь аптечку, содержащую раствор слабой уксусной кислоты или насыщенный раствор борной кислоты для промывки пораженных мест при ожогах щелочами, спирт или другой растворитель для промывки мест, пораженных раздражающими органическими веществами (динитрохлорбензолом и т. п.) йод, вату и бинты.

Для ремонтных работ внутри аппаратов нужно иметь не менее двух поясов для спуска в котел и маски со спиральными рукавами, обеспечивающие приток воздуха извне котла.

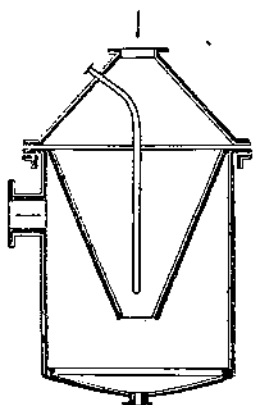


Рис. 22. Конденсатор смешения.

Приточно-вытяжная вентиляция

Прочие меры предосторожности и первая помощь

Хорошее инструктирование и изучение работающими своего производства и его опасностей совершенно искоренит несчастные случаи в производстве сернистых красителей. Это можно вывести из вышеприведенных примеров.

ЛИТЕРАТУРА

- 1) Проф. Ильинский, М. А.
„Анилиноокрасочная промышленность“
1932, № 1.
 - 2) Гендерсон и Хаггард, Вредные газы
в промышленности. Гострудиздат.
1930.
 - 3) Сапожников, А. В. Безопасность труда
в основной химической промышленности.
 - 4) „Bull. Soc. chim. France“ [4] 51, 281—
94, 1932. Egli-Rüst, Unfälle bei chemi-
schen Arbeiten, 1925. Dr. Lehmann,
Unfälle und Erkrankungen in der chemis-
chen Industrie.
-

Технологический процесс получения сернистых красителей

Черные сернистые красители

Первым, технически интересным, черным сернистым красителем был черный Видаля (г. п. 85330, ф. п. 236405, Société anonum. St-Denis и R. Vidal 1893 г.), получаемый из



Видаля нагревал например 1 ч. *p*-фенилендиамина с 0,5 ч. серы и 1 ч. 35%-ного едкого натра в течение 10 час. при температуре кипения. Полученный краситель давал очень красивый серый цвет замечательной прочности, но для получения полного черного цвета нужна была последующая обработка выкрасок окислителями. С сернистым натрием этот краситель давал растворы бутылочно-зеленого цвета. При восстановлении этого красителя цинком в присутствии щелочи получалось лейкосоединение красителя, не обладавшее сродством к волокну. При окислении воздухом это лейкосоединение вновь переходило в краситель.

Черный Видаля является пионером среди черных сернистых красителей.

Вскоре после получения сернистого черного из *p*-фенилендиамина Видаля разработал чрезвычайно важную модификацию способа осернения — полисульфидный плав. Он подвергал 1,4-аминонафтол нагреванию с полисульфидом, составленным из 75 ч. серы и 300 ч. кристаллического сернистого натрия. Плав этот велся при температуре в 150—175°. Крепость этого красителя была однако недостаточна, и вскоре после этого им был получен из смеси *p*-аминофенола и *o*-аминофенола при применении полисульфидного плава крепкий сернистый черный краситель. Этот краситель отличался от других сходных красителей очень красивым цветом („букетом“).

Необходимо отметить, что получаемую при нитрации и восстановлении смесь *o*- и *p*-аминофенолов непосредственно подвергают полисульфидному плаву, не прибегая к выделению изомеров.

После открытия черного Видаля и его - видоизменений, фирмой Касселла было найдено, что динитрооксидифениламин обладает прекрасными свойствами для получения черного сернистого красителя. Плав этот проводился таким образом; в полисульфид вносят динитрооксидифениламин и в течение 8 час. нагревают при 140°. Затем поднимают температуру до 160° и, после

Имидиаль-черный
из динитрооксиди-
фениламина

разбавления водой продувают воздухом. Получаемый краситель красит в прочный черно-синий цвет.

Г. п. 208377 фирмы Weiler-ter-Meer (1905 г.) вводит интересную новую модификацию ведения полисульфидного плава под давлением. По данным этого патента в автоклав загружается тетрасульфид Na_2S_4 в количестве 1,3—1,5 молей на 1 моль исходного органического вещества. После этого загружают исходное вещество — динитрофенол в виде его натриевой соли и нагревают в течение 30 мин. при 130° ; дальнейшее нагревание ведется в течение 9 час. при давлении в 1,5—2 ат. С повышением температуры плава сокращается время образования красителя. В этих условиях получается очень концентрированный краситель. Этот краситель обладает по данным патента большей красящей способностью, чем другие красители, полученные из тех же исходных веществ.

Метод работы в автоклавах с применением давления при проведении полисульфидного плава особенно часто применяется в США. Этот метод выгоден вследствие незначительного расхода тепла; например после загрузки в автоклав полисульфида и динитрофенола автоклав закрывается, и температура при незначительном подогреве быстро поднимается, главным образом за счет экзотермической реакции восстановления; при этом продолжительность реакции уменьшается почти в 4 раза по сравнению с продолжительностью нормального плава. Однако при такой работе автоклавы очень быстро изнашиваются, и сама работа небезопасна, так как температура и давление могут внезапно быстро повыситься. В Буффало в 1919 г. произошел взрыв такого автоклава емкостью в 4000 л, разрушивший всю крышу фабричного здания.

Для получения черного сернистого красителя с красноватым оттенком из тех же исходных веществ фирмой Фарбверке применялся метод ведения плава под вакуумом. При этом нагревание велось при температурах ниже 105° с применением полисульфида состава ниже Na_2S_4 и в меньшем количестве, чем при получении обычного сернистого черного красителя методом открытого плава. Комбинируя эти различные методы получения сернистых черных красителей, можно подобрать наиболее благоприятные условия как в отношении выхода красителя, так и расхода тепла при его получении.

Состав полисульфида оказывает также существенное влияние на оттенок сернистых черных красителей. При применении полисульфидов состава Na_2S_2 и Na_2S_3 образуются преимущественно красители с красноватыми оттенками, тетрасульфид Na_2S_4 дает нормальные черные оттенки, пентасульфид образует красители с зеленоватыми оттенками, хорошо выбираемые из красильной ванны.

Многочисленные черные сернистые красители из различных исходных веществ в настоящее время почти целиком вытеснены, хотя и менее красивым, но очень дешевым сернистым черным из динитрохлорбензола. Этот краситель выпускается в виде концентрированного сухого порошка или в виде концентрированного плава, содержащего все минеральные соли, получаемые в процессе его образования.

В производстве этот краситель получается по схеме, представленной на рис. 23.

Процесс получения сернистого черного красителя согласно этой схеме протекает следующим образом.

Технический динитрохлорбензол изомер 2·4·1 с точкой застывания в 46—47° выплавляется при помощи пара из бочек, уста-

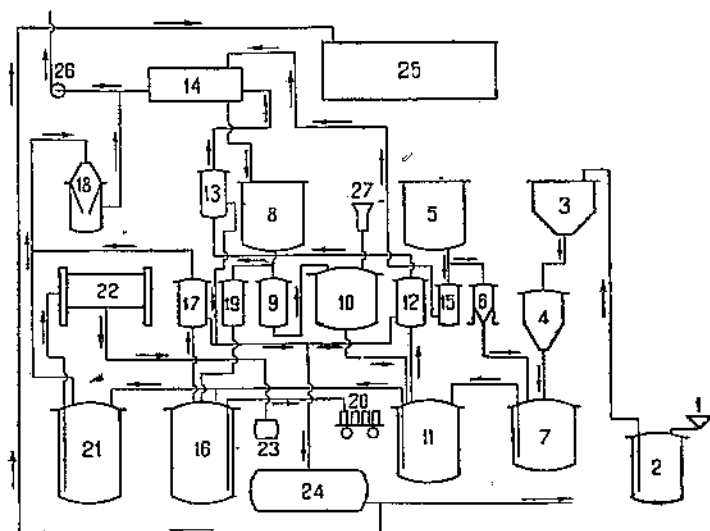


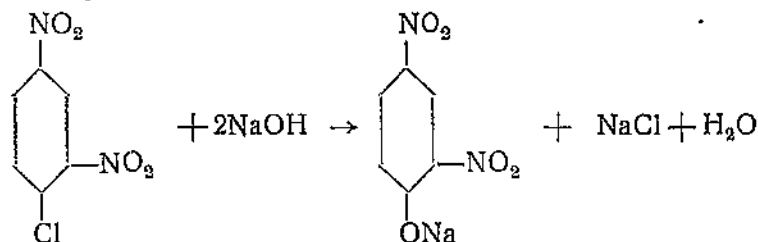
Рис. 23. Схема производства сернистого черного красителя из динитрохлорбензола.

1 — воронка для выплавки динитрохлорбензола из бочек; 2 — монтажно для динитрохлорбензола; 3 — бак-отстойник для динитрохлорбензола; 4 — мерник для динитрохлорбензола; 5 — растворитель для соды каустической; 6 — мерник для раствора соды каустической; 7 — омылитель; 8 — растворитель для сернистого натрия; 9 — мерник для сернистого натрия; 10 — полисульфидный котел; 11 — варочный котел; 12 — холодильник варочного котла; 13 — добавочный холодильник; 14 — скруббер; 15 — мерник для раствора соды каустической для скруббера; 16 — типовой котел; 17 — холодильник тилового котла; 18 — конденсатор смешения; 19 — мерник для сернистого натрия (для добавки в плаву); 20 — вагонетка с барабанами для слива плава; 21 — осадитель; 22 — фильтр-пресс; 23 — бочка для пасты черного сернистого, марки ЭКФ; 24 — цистерна для сбора горячей воды и конденсата; 25 — напорный бак для горячей воды; 26 — вентилятор типа «Сирокко».

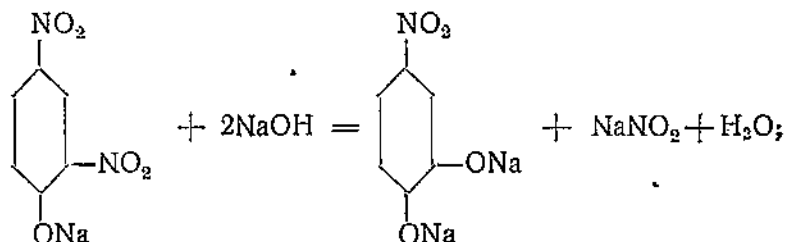
новленных на воронке (1) и стекает в монтажно (2), откуда сжатым воздухом перекачивается в баки (3), где он отстаивается от воды.

Загрузка динитрохлорбензола в омылитель (7) производится через мерник (4). Приготовленный в растворителе (5) раствор едкого натра, содержащий 27% NaOH, через мерник (6) постепенно приливается в омылитель, куда предварительно загружены динитрохлорбензол и вода, чтобы масса не затвердевала. Омыление динитрохлорбензола ведется при постепенном повышении температуры от 70 до 92° с последующей выдержкой в течение 1 часа при 97°. Расчет едкого натра для загрузки в данном случае делается с некоторым избытком, так чтобы после окончания омыления оставалась избыточная щелочность в 0,2—0,4% от веса всей находящейся в омылителе массы. При соблюдении этих условий и хорошем перемешивании

вании процесс омыления проходит без особых затруднений по следующей реакции:



при незначительном расходе динитрохлорбензола на побочную реакцию*



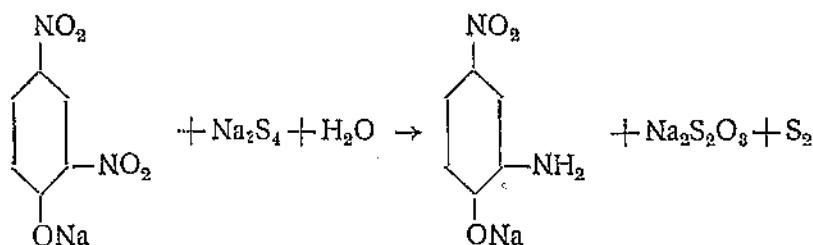
при повышении температуры процесса омыления на побочную реакцию расходуется большее количество динитрохлорбензола; так, при применении 50%-ного раствора едкого натра и температуре около 100° на эту побочную реакцию динитрохлорбензола расходуется около 5% от всего загруженного количества. Это приносит производству большой ущерб, так как получаемый побочный продукт не образует черного красителя.

Большое значение для получения динитрофенолята натрия высокого качества имеет отсутствие примесей изомера 2·6·1 в исходном динитрохлорбензоле. Наличие этого изомера понижает также и выход красителя.

Параллельно с процессом омыления идет приготовление полисульфида. Полисульфид обычно получают при нагревании 25%-ного раствора сернистого натрия, приготовляемого в растворителе (8) и загружаемого в полисульфидный котел (10) через мерник (9). Образование полисульфида идет при 95° в течение 3 час. Соотношение количеств загружаемых серы и сернистого натрия соответствует составу $\text{Na}_2\text{S}_{3,7}$. Общее количество полисульфида берется из расчета 1,5 моля на 1 моль динитрохлорбензола, т. е. не на полное восстановление обеих нитрогрупп. Готовый полисульфид самотеком спускается в варочный котел (11), где при температуре в 91° и включении обратного холодильника (12) к полисульфиду начинают приливать динитрофенолят натрия. Приливание продолжается в течение 30—45 мин., причем температура

* „Журн. хим. пром.“, 1930, № 1, А. Новоселов и И. Хмельницкая.

реакционной массы поднимается до 107—109° за счет тепла реакции восстановления:



Освобождающаяся во время этой реакции сера расходуется во время процессов осернения. После 8—12-часового нагревания с выпариванием капля пробы реакционной массы на фильтровальной бумаге дает в центре черное пятно и по краям его зеленоватый вытек; при действии 10%-ного раствора уксуснокислого свинца вытек принимает желто-бурую окраску; это — показатель наличия полисульфида в массе и нормального хода процесса. При условии выпуска черного сернистого красителя из производства в виде плава реакционная масса в этой стадии передается в типовой котел (16), где собираются три такие же операции вместе и нагреваются до образования на фильтровальной бумажке голубого-вытека вокруг капли пробы.

Общая продолжительность нагревания в варочном и типовом котлах в среднем 40 часов. После такого нагревания и наличия в плаве незначительного избытка полисульфида плав охлаждается и с добавкой сернистого натрия сливается в барабаны.

При получении сернистого черного красителя в концентрированном виде по окончании нагревания реакционная масса передается в осадитель (21), разбавляется водой и окисляется посредством продувания через массу воздуха. Продувку воздуха необходимо проводить возможно быстрее, так как только в этом случае получается хорошо фильтрующийся осадок.

После осаждения, продолжающегося 2—3 часа, осадок красителя отфильтровывается в фильтрпрессе (22). При долгом продувании находящегося в фильтрпрессе осадка воздухом получается сухая паста, но в то же время происходит окисление красителя, сопровождающееся падением его красящей способности, поэтому наполненный фильтрпресс при наличии хорошего осадка нужно продувать только в течение 10—15 мин.

Сушку полученной пасты лучше всего проводить в сушильных аппаратах системы Вентури. При сушке в камерных сушилках с доступом воздуха получаются красноватые оттенки, но резко падает красящая способность. При наличии пасты, содержащей 35% влаги, и сушке в аппаратах Вентури, описанных в главе VII, производительность одного аппарата в течение 24 час. — 1 200 кг сухого красителя.

Сухой краситель подвергается размолу в дезинтеграторах и устанавливается на тип смешением различных партий в смесовых

барабанах с незначительной добавкой сухой поваренной соли. Глубокий черный цвет достигается 5%-ным крашением, серый — 1,5%-ным крашением.

При обработке сернистых красителей сульфитом или бисульфитом и последующем окислении их получают тиосульфокислоты сернистых красителей, растворимые в воде и в разбавленных кислотах и щелочах. Это свойство открывает дорогу сернистым красителям для крашения кожи, овчины и др., т. е. в тех случаях, когда нельзя применять сернисто-щелочную ванну.

Производство сернистого черного красителя для кожи из готового плава, полученного согласно предыдущему описанию, не

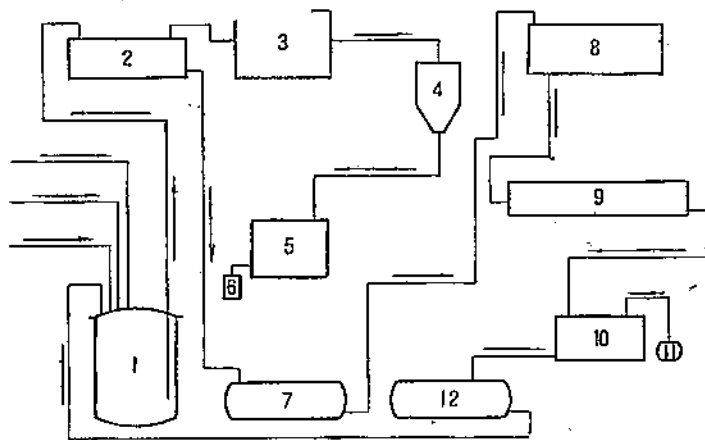


Рис. 24. Схема производства нигросульфина.

1 — варочный котел; 2 — нучфильтр для пасты нигросульфина; 3 — сушилка системы Гордон; 4 — дезинтегратор; 5 — смесовой барабан; 6 — 100-литровый рифленый барабан для упаковки нигросульфина; 7 — цистерна для раствора гипосульфита; 8 — напорный бак; 9 — кристаллизатор Цана; 10 — нучфильтр для гипосульфита; 11 — бочка для упаковки гипосульфита; 12 — цистерна для маточного раствора гипосульфита.

сложно. Ход процесса при получении этого красителя, выпускаемого под маркой „Нигросульфин К“, идет по следующей схеме (рис. 24).

Готовый плав сернистого черного в варочном котле (1) обрабатывается бисульфитом при падении температуры от 100 до 90°; прибавление бисульфита ведется в течение 1 часа до тех пор, пока капля пробы на фильтрованной бумаге даст почти бесцветный вытек, т. е. до момента выделения красителя в осадок. Полное обесцвечивание вытека и осаждение красителя достигаются прибавлением незначительного количества раствора железного купороса. После обесцвечивания раствора и осаждения красителя вся масса по трубам перекачивается в нучфильтр (2), где паста нигросульфина отсасывается до остаточной влажности в 28—25%.

Фильтрат, содержащий насыщенный раствор гипосульфита, собирается в цистерне (7), откуда перекачивается в напорный бак (8),

из которого самотеком стекает во вращающийся кристаллизатор Цана (9). Из кристаллизатора выпавший гипосульфит вместе с маточным раствором стекает в нучфильтр (10), отсасывается от маточного раствора, а гипосульфит выгружается в деревянные бочки (11). Маточный раствор собирается в цистерне (12) и служит для разбавления следующего плава, идущего в производство нигросульфина. Таким образом осуществляется замкнутая система при получении гипосульфита без специальной затраты пара для выпарки растворов. При хорошей работе нучи гипосульфит получается почти бесцветный с содержанием $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ около 97—98%.

Выгруженная паста нигросульфина из нучфильтра (2) поступает в сушилку системы „Гордон“, где производится окислительная сушка при помощи сухого нагретого воздуха при температуре от 55 до 60°. Сохранение указанных температурных условий чрезвычайно важно, так как тиосульфокислоты начинают разлагаться уже при температурах выше 70°. Из сушилки сухой краситель поступает в дезинтегратор (4) и оттуда в смесовой барабан (5), где устанавливается на тип. Установленный на тип нигросульфин ссыпается в 100-литровые рифленые барабаны.

Преимущество при крашении кожи такими сернистыми красителями (по O. Lange) состоит в том, что они устойчивы по отношению к действию воды и щелочных масел. Однако основное преимущество их — большой экономический эффект, получаемый при замене нигросульфидом шерсто-черного красителя и черного для хромовой кожи.

Синие сернистые красители

Важной группой сернистых цветных красителей являются синие сернистые красители. Они конкурируют с индиго и субстантивными красителями.

Большинство сернистых синих красителей получают при действии полисульфида натрия на индофенолы или индоанилины, в результате чего получают в зависимости от исходных материалов и условий ведения плава синие сернистые красители с красноватыми или зеленоватыми оттенками.

Первый интересный синий сернистый краситель был иммедиаль-чистосиний фирмы Кассела, образующийся при полисульфидном плаве из индоанилина, полученного из фенола и *p*-амидодиметиланилина.

Весьма замечательно и важно то, что температуру плава нельзя поднимать выше 120°, так как при высоких температурах получается черный сернистый краситель. В зависимости от применяемых диметил- или соответственно диэтилиндианилинов получают красители с красноватыми или более синими оттенками. По данным г. п. 134947 иммедиаль-чистосиний получается при применении полисульфида, образующегося из 50 ч. $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + 12,5 серы + 10 ч. воды и 25 ч. индоанилина, предварительно восстановленного в лейкосоединение. Плав проводится в течение 24 час. с обратным холодильником. Готовый плав очищают от примесей, пользуясь

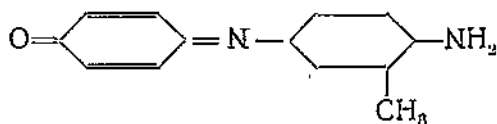
тем, что этот синий краситель дает с бисульфитом легко растворимое соединение. Это соединение после очистки разлагается при перемешивании с едким натром. При крашении получают оттенки, сходные с метиленовым синим, прочные к стирке, свету и хлору, прочнее и ярче, чем индиго.

Весьма сходные, но более темные тона, отклоняющиеся частично в сторону фиолетового, получаются, если заменить при получении индоанилина фенол α -нафтолом. Этот краситель получается по данным г. п. 179839 следующим образом.

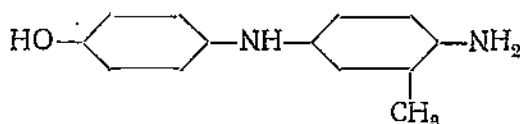
Отжатая масса, полученная из *p*-аминодиметиланилина и α -нафтола окислением гипохлоритом натрия, содержащая около 25 кг сухого вещества, вносится в 30 кг кристаллического сернистого натрия и нагревается при 30°. Происходит восстановление индоанилина, и раствор становится чистожелтым. После этого добавляют полисульфид, полученный из 40 кг кристаллического сернистого натрия, и 15 кг серы и выпаривают до температуры кипения в 115°. При этой

температуре делается 8-часовая выдержка с обратным холодильником. Готовый плав разбавляют в 500 л воды и добавкой 20 кг сернистого натрия; выделившийся краситель переводят в раствор. Краситель из этого раствора осаждается воздухом. Сухой краситель можно подвергнуть кристаллизации из кипящего бензола. Из бензола выпадают маленькие призмы с медным блеском. Полученный краситель имеет еще индофенольный характер и кислотами расщепляется. Его лейкосоединение окрашено в светлокорицево-желтый цвет. Краситель очень прочен к свету, стирке и щелочам и совершенно непрочен к действию кислот.

Иммедиаальбидоны R. Herz'a получают из метилированных индофенолов, например из



Во время нагревания с полисульфидом этот индофенол переходит сперва в продукт восстановления:



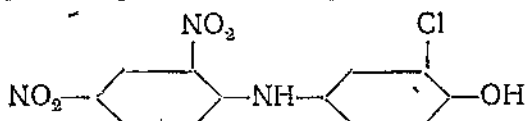
который при дальнейшем нагревании переходит в сернистый краситель.

Выделенный из плава и просушенный иммедиаальбидоновый краситель, подвергнутый вторичному осернению, дает более светочпрочный синий с оттенком индиго.

Особенно существенно такое повторное осернение при работе с простым индофенолом, полученным из *p*-аминофенола и фенола. Так получают сернистый индиго.

Индофенол, полученный из 30 кг *p*-аминофенола и 20 кг фенола в виде гидравлически отжатой массы (около 55 кг), вносят в полисульфид, содержащий 135 кг кристаллического сернистого натрия ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) и 70 кг порошковой серы. После этого быстро поднимают температуру до 110° и нагревают далее массу в течение 24 час. с обратным холодильником. Готовый плав разбавляют в 1500 кг воды и осаждают промежуточный краситель воздухом. Фильтруют и сушат при 100° . Сухой измельченный краситель подвергают вторичному плаву при тех же условиях, уменьшая количество серы до 55 кг. Выход—около 100 кг концентрированного красителя. Сернистый индиго красит в довольно красивый цвет из ванны, содержащей сернистый натрий. Последующим окислением хромовой кислотой (бихромат + разбавленная серная кислота) или перекисью водорода достигают сходных с индиго оттенков, совершенно выдающейся прочности (исключая прочности к хлору).

Ранее большое употребление имел сернистый синий из хлординитрооксидфениламина, который легко получается при конденсации *o*-хлор-*p*-аминофенола с динитрохлорбензолом



Осернение здесь происходит аналогично с сернистым индиго (см. выше), однако повторное осернение не производится. Краситель при разбавлении плава выпадает в виде лейкосоединения и уже в фильтрпрессе подвергается 2-часовому окислению воздухом.

После выгрузки из фильтрпресса пасту перелопачивают в течение 3 час. и сушат под вакуумом.

Этот краситель красит в невзрачный серый до сине-серого цвет, который как таковой не представляет интереса. Однако он является прекрасным основанием для переокраски с индиго; экономия последнего при этом достигает до 80% без ухудшения качества крашений.

Удивительно, что при незначительных изменениях условий осернения того же исходного продукта, при увеличении количества сернистого натрия на 40% и серы на 20% получается не сине-серый краситель, а красно-коричневый.

При нагревании в автоклавах индофенола, полученного из дифениламина и нитрозофенола, со спиртовой суспензией пентасульфида натрия получается непосредственно синий краситель.

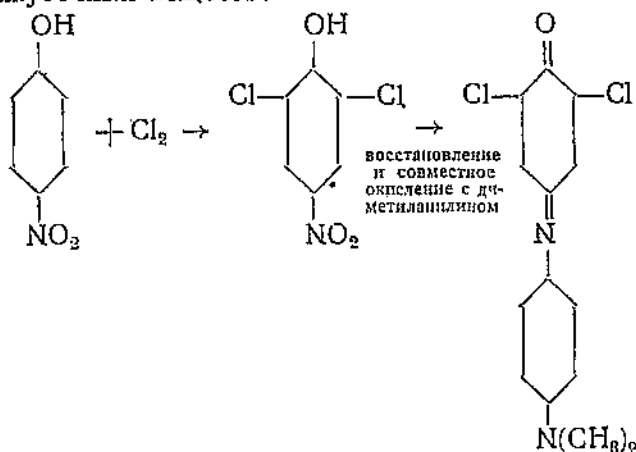
Берут например 27,5 кг фениламинооксидифениламина и смешивают его с суспензией 55 кг пентасульфида натрия в 150 л безводного спирта. Для этой цели можно брать

Краситель из дифениламина + нитрозофенол

плавленный сухой сернистый натрий и соответствующее количество мелкокораздробленной серы.

Давление поднимают до 5 ат. После 24-часового нагревания охлаждают и фильтруют. Краситель обычно еще раз растворяют в сернистом натрии и из этого раствора осаждают воздухом. Этот краситель отличается большой светопрочностью.

Прекрасные сернистые синие красители получают из следующих промежуточных веществ:



Роль галогидной группы при осернении

Атомы хлора значительно облегчают осернение, и уже через несколько часов получают готовый краситель в плаве.

Особенно прочным в отличие от других сернистых синих красителей, прочным также к хлору является гидрон-синий R. Haas'a. Исходным продуктом для получения гидрон-синего служит продукт конденсации нитрозофенола и карбазола. Осернение ведут полисульфидом $\text{Na}_2\text{S}_{7,8}$ в спиртовой среде с обратным холодильником в течение 130—150 час.

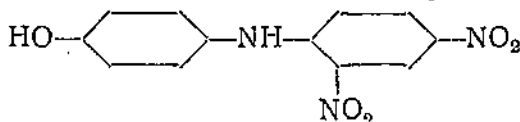
Опыт, основанный на получении сернистых синих красителей методом двойного осернения, привел к тем выводам, что более высоко осерненные продукты обладают другими свойствами, чем те, на которые полисульфид мало воздействовал. Более высоко осерненные продукты трудно растворимы в сернистом натрии, и ими красят из гидросульфитного куба, так же как индантренами и индиго.

Гидроновые красители

Гидрон-синий — слегка тусклый краситель, превосходит индиго по прочности, приближаясь по светопрочности к индантрону.

Интересный по методу производства и ценный по своим красящим свойствам является непосредственно синий из динитрооксидифениламина:

Синий сернистый из динитрооксидифениламина



В производстве получение этого красителя проходит через две стадии: сперва получают морской голубой и из него обработкой едким натром и сульфитом — непосредственно синий.

Получение морского голубого красителя 24%-ного раствора сернистого натрия (102 кг 100%-ного Na_2S), 78,7 кг 26,5%-ного раствора соды каустической (21 кг 100%-ного NaOH) и 175,2 кг серы.

Нагревают в течение 4 час. с обратным холодильником при 101—102°. В готовый полисульфид вносят 320 кг динитрооксидифениламина и столько воды, чтобы температура реакции была 105—107°. После загрузки дают часовую выдержку и затем выпаривают в течение 7 час. до температуры кипения в 111°. Дают опять выдержку в течение 8 час. и поднимают далее температуру до 112—114°. При этой температуре нагревают около 22 час. и больше, до почти полного исчезновения полисульфида. При проведении этого плава нужно иметь мощную мешалку, лопасти которой в случае загустевания плава смогли бы снимать загустевшую массу со стенок котла. При слишком быстром подъеме температуры плава загустевает, поэтому необходимо нагревание и подъем температуры вести ступенчато.

Готовый плав после почти полного исчезновения полисульфида выливается на противни и сушится при 80° с доступом воздуха. Сушка продолжается около 1,5 суток. Сухой плав не должен растворяться в воде.

Сухой плав морского голубого подвергают для получения непосредственно синего обработке едким натром и сульфитом следующим образом.

В котел емкостью в 900 л загружают 400 л воды, 100 кг сухого плава морского голубого, 30 кг 33%-ного раствора соды каустической и 28 кг сульфита. Нагревают до кипения и при этой температуре дают выдержку в течение 8 час. с обратным холодильником. После этой выдержки перекачивают всю массу в 1000 ч. воды, размешивают еще в течение 1 часа и фильтруют через фильтрпресс. Пасту красителя сушат при доступе воздуха.

Ввиду трудности контроля за сушкой отдельные партии отклоняются от типа в сторону зеленоватого или красноватого оттенка. Смешиванием этих партий в смесовых барабанах достигаются нормальные оттенки.

Очень прочный сернистый сине-черный краситель получается также из плава морского голубого в том случае, если готовый плав до сушки разбавить 2½-кратным количеством воды и осадить из раствора краситель продуванием воздуха.

Высушенный при доступе воздуха сине-черный при крашении в 5% дает приятные темносиние оттенки; при последующем окислении выкрасок получаются оттенки, мало отличающиеся от непосредственно синего.

Рассмотрим еще получение сернистого синего красителя из индофенола (ортотолуидин + нитрозофенол):

В котел с паровой рубашкой емкостью около 4500 л загружают 400 кг 100%-ного Na_2S в виде 25%-ного раствора, туда же загружают раздробленную серу в количестве 550 кг и нагревают в течение 2 час. при температуре ниже 100° до полного растворения серы. В результате получается полисульфид состава $\text{Na}_2\text{S}_{4,38}$.

В этот полисульфид при 100° загружают промытую и хорошо

отжатую на фильтрпрессе пасту индофенола в количестве 900 кг, полученную из 200 кг 100%-ного нитрозофенола + 200 кг 85%-ного о-толуидина. При загрузке индофенола добавляют воды с таким расчетом, чтобы общий вес реакционной массы к концу загрузки был около 3300 кг.

Вначале нагревание плава ведут с прямым холодильником и после отгонки 200 кг воды включают обратный холодильник. Температура кипения плава в этих условиях держится в пределах от 103 до 106°. После 45-часового нагревания плава разбавляют 1000 л воды и перекачивают в чан для осаждения. Здесь плава вновь разбавляют до общего объема в 15 000 л и продувают воздухом при 80—85°.

Продолжительность продувки воздухом колеблется от 10 до 30 час. и сопровождается значительным вспениванием разбавленного плава. После полного осаждения красителя добавляют 210 кг 100%-ного NaOH в виде 45—50%-ного раствора. Краситель частично переводится в раствор, после чего его осаждают вторично продувкой воздухом. Конец продувки определяют по вытеканию капли пробы на фильтровальной бумаге, вытек должен быть бесцветным или слабоголубым.

Выпавший краситель отфильтровывают на фильтрпрессе, продувают воздухом и сушат. Сушка производится при 70°. Особое внимание нужно здесь уделить температуре сушки. Например при сушке в вакуум-сушильных шкафах, где плиты нагреваются паром, возможны местные нагревы красителя до 100° и более, что ведет к понижению концентрации красителя. Очевидно, что в данном случае целесообразно сушку красителя проводить в аппаратах Венулетт, где наличие мешалок обеспечивает более равномерные условия сушки.

Зеленые сернистые красители

Прибавлением солей меди во время плава удается получить почти из всех сернистых синих красителей зеленые тона. Действие этих добавок совершенно неизвестно. Например при прибавлении к плаву иммедияль-чистосинего сульфата меди (4—5%) получается довольно чистый сине-зеленый краситель. Известный сернистый зеленый краситель Verde italiano получается при нагревании 12,5 ч.

Соли меди *p*-аминофенола с полисульфидом, образующимся из 19 ч. NaOH и 17,5 ч. серы. Во время проведения полисульфидного плава в последний добавляется 4,5 части CuSO_4 в растворе. Плава нагревают до вязкой консистенции и при 210° запекают. Во время процесса плава выделяется NH_3 .

Краситель дает прочные к свету, мыловке и щелочам травянисто-зеленые оттенки.

Другой сернистый зеленый краситель эклипс-зеленый получается из индофенола (*p*-аминодиметиланилин + фенол).

Индофенол предварительно обрабатывают сульфитом, причем получают сульфокислоту. Полисульфид составляется из 100 ч. кристаллического сернистого натрия и 40 ч. серы. Сульфокислота

загружается в полисульфид в виде натриевой соли. Медь добавляется в виде CuSO_4 (10 частей); эту добавку можно произвести также в виде металлической меди. После загрузки поднимают температуру до 125° и нагревают дальше с обратным холодильником. Готовый плав разбавляют водой и выделяют краситель воздухом. Сушат при $60-80^\circ$.

При крашении этот зеленый краситель дает прочные к свету и мылу, слегка желтоватые зеленые оттенки.

Очень красивые сернистые зеленые красители можно получить из арил- α -нафтиламина с сухим полисульфидом и солями меди; однако выхода здесь неудовлетворительные вследствие трудности ведения плава.

Сернистые зеленые из производных нафталина

В котле с паровой рубашкой емкостью около 4500 л готовят полисульфид из 515 кг 100%-ного Na_2S , взятого в виде 25%-ного раствора, и 590 кг серы. В полисульфид, состава $\text{Na}_2\text{S}_{3.8}$, загружают промытую и отжатую на фильтр-прессе пасту индофенола, полученную из 180 кг нитрозофенола и 270 кг сернистого α -нафтиламина. Количество пасты колеблется от 900 до 1200 кг. Кроме того загружают около 220 кг пасты гидрата окиси меди. После загрузки выпаривают в течение 12—20 час. до температуры кипения плава в 125° и при этой температуре делают 12-часовую выдержку. По окончании выдержки плав разбавляют водой до объема в 4000 л, доводят до кипения и, спустив в монтежу, фильтруют через предварительный фильтр-пресс. Раствор собирают в осадителе, доводят до объема в 5500 л и продувают воздухом при 80° в течение 40—60 час. до полного осаждения красителя и фильтруют. Пасту, выбранную из фильтр-пресса, сушат в вакуум-сушильных шкафах при 70° .

Пасту, остающуюся в предварительном фильтр-прессе, собирают от нескольких операций вместе, перерастворяют в сернистом натрии, фильтруют и вновь осаждают воздухом. Полученный таким образом краситель несколько тупее и зеленее красителя, полученного из основного фильтра.

Сернистый ярко-зеленый

В котел емкостью в 4500 л с паровой рубашкой загружают в виде растворов 121 кг 100%-ного Na_2S и 111 кг 100%-ного NaOH ; загружают 275 кг серы и после 2-часового размешивания вносят в полученный полисульфид пасту индофенола, полученного из фенол-перикислоты и p -аминофенола и 55 кг медного купороса, растворенного в 200 л воды. Добавляют столько воды, чтобы температура кипения плава была $102-103^\circ$, и при этой температуре нагревают с обратным холодильником в течение 50 час. После окончания нагревания в плав добавляют 1500 л воды и 40 кг NaOH . Разбавленный плав спускают в монтежу и фильтруют через предварительный фильтр-пресс. К фильтрату добавляют еще 60 кг NaOH , разбавляют водой до объема в 11000 л и после добавки 1200 кг поваренной соли осаждают воздухом при $40-45^\circ$. При продувке воздухом наблюдается заметный разогрев раствора, так что продувание приходится вести очень медленно или охлаждать раствор во время продувания льдом.

Продувка продолжается 20—35 час. После полного осаждения краситель отфильтровывается через фильтрпресс.

Выход пасты—около 1 100 кг, что дает около 1 350 кг типового красителя.

Красноватые и фиолетовые сернистые красители

Все опыты по получению чистофиолетовых и красных сернистых

красителей до сих пор нужно считать неудачными, так как эти красители обладают сильно коричневатыми оттенками и не имеют нужной яркости. Однако в связи с этими работами были получены многочисленные красновато - коричневые, красновато-фиолетовые, сине-фиолетовые, красно-коричневые сернистые красители, имеющие техническое значение.

Переходным красителем от коричневых к красным может слу-

жить красновато-коричневый из динитрооксидифениламина. Производственный процесс при получении этого красителя идет по схеме, представленной на рис. 25.

Красновато-коричневый из динитрооксидифениламина

В котел (1) загружают 680 л воды, 500 кг технического сульфита и 169 кг динитрооксидифениламина, нагревают до кипения и делают 4-часовую выдержку. Во время выдержки включают обратный холодильник и следят за тем, чтобы реакция восстановления шла все время на кипу.

Одновременно в полисульфидный котел (2) загружается 83 кг 100%-ного Na_2S в виде 24%-ного раствора и столько серы, чтобы образовался полисульфид состава $\text{Na}_2\text{S}_{5,24}$.

Растворение серы в сернистом натрии ведут при температуре 97°. После 4-часовой выдержки реакционную массу в котле (1) охлаждают до 90° и при этой температуре приливают полисульфид при поднимающейся до 100° температуре. Окончив приливание полисульфиды, начинают выпарку полисульфидного плава и постепенно, в течение 10 час., доводят температуру кипения до 120°.

При этой температуре включают обратный холодильник и нагревают еще в течение 24 час. Готовый плав разбавляют водой до двукратного объема и перекачивают в осадитель (3). Здесь, добавляя

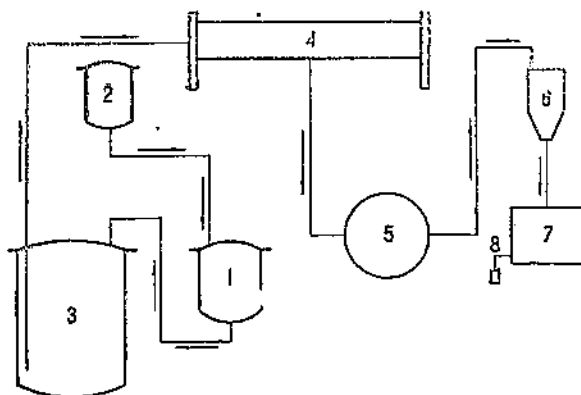


Рис. 25. Схема производства красновато-коричневого красителя из динитрооксидифениламина.

1 — котел для проведения полисульфидного плава; 2 — полисульфидный котел; 3 — осадитель; 4 — фильтрпресс; 5 — вакуум-сушильный шкаф; 6 — дезинтегратор; 7 — смесовой барабан.

Полисульфидный плав

воду, устанавливают объем в 6 250 л, нагревают до кипения и осаждают разбавленный серной кислотой краситель почти до полного его выделения. Для этого требуется около 150 кг 100%-ной H_2SO_4 . Полное осаждение красителя достигается прибавлением 150 кг поваренной соли. Для полного удаления SO_2 , выделяющегося во время осаждения, необходимо после добавки соли раствор еще кипятить в течение 1 часа. Осажденный из раствора краситель фильтруют через фильтрпресс (4), сушат в вакуум-сушильном шкафу (5) и после размола в дезинтеграторе (6) смешивают с другими партиями в смесовом барабане (7).

Этот краситель можно осадить также и воздухом, но при этом получаются более грязные оттенки. При комбинированном осаждении кислотой и воздухом получаются менее удовлетворительные результаты.

В светлых выкрасках этот краситель дает нечистые оттенки, в темных — получаются красивые красновато-коричневые оттенки.

В результате введения в полисульфидный плаз перед началом 24-часовой выдержки медного купороса получается более яркий

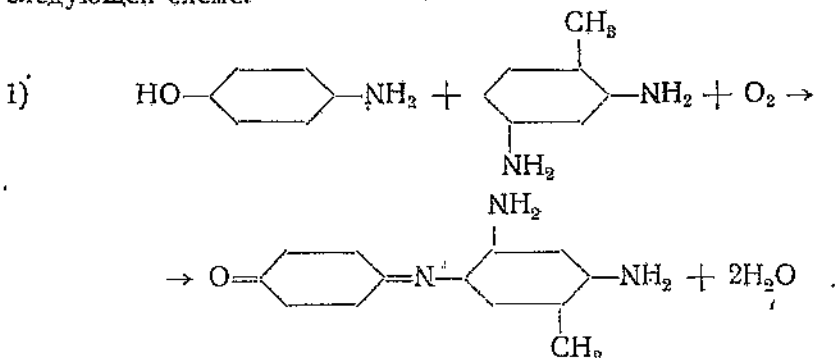
краситель, а оттенок его резко передвигается в сторону красного.

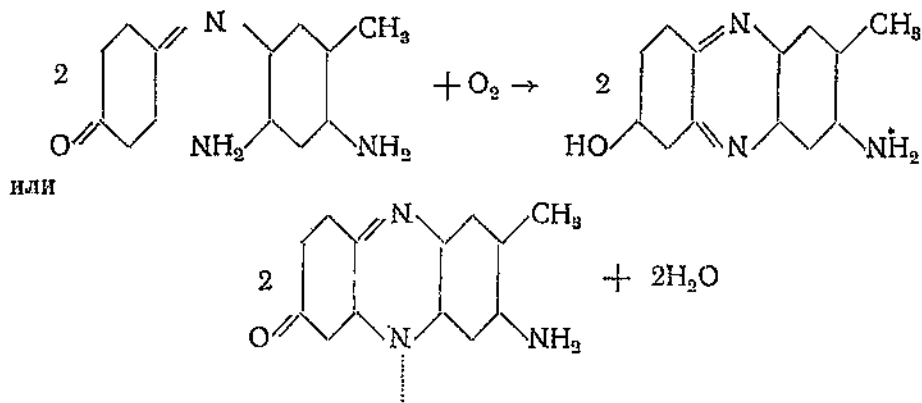
Довольно яркий красно-коричневый краситель получается в полисульфидном плаве из азина, полученного из *p*-аминофенола и *m*-толуилендиаминна по следующему рецепту.

В 1 000 л воды загружают 31,6 кг *p*-аминофенола и 36 кг *m*-толуилендиаминна и, прибавляя лед, охлаждают до 0°. При хорошем перемешивании сюда прибавляют 160 кг перекиси марганца в 250 л воды. Смесь в течение 2 час. перемешивают при температуре от 0 до 5° и потом нагревают до кипения. Реакционная смесь кипятится до тех пор, пока взятая проба не перестанет давать с едким натром синего вытека на фильтровальной бумаге, — должно получиться золотисто-желтое окрашивание.

После окончания окисления приливают 100 кг 27%-ного раствора едкого натра, отфильтровывают от перекиси марганца и шлама и промывают осадок горячей водой. Фильтрат и водную промывку нейтрализуют соляной кислотой до слабокислой реакции на конго и высаливают полученный азин 500 кг соли.

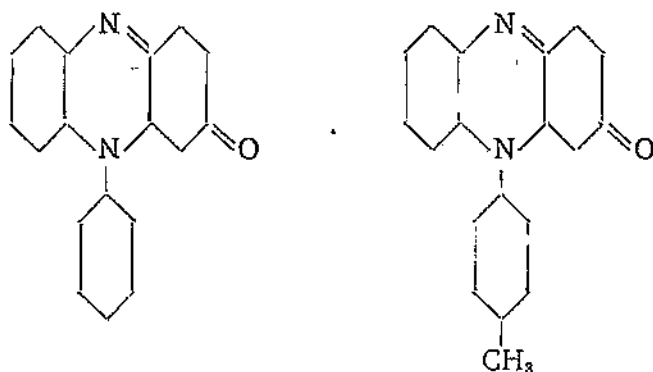
Окисление *p*-аминофенола и *m*-толуилендиаминна в азин идет по следующей схеме:





Полученный азин в количестве 33,2 кг загружают в полисульфид, приготовленный из 160 кг 25%-ного раствора Na_2S и 70 кг серы, выпаривают плав до повышения температуры кипения до 112° , и при этой температуре дают 24-часовую выдержку. При повышении температуры выдержки до 115° получаются более красноватые оттенки.

Сходные красители получают из аминоксацинов; из них особенно интересны азины со следующей структурой:

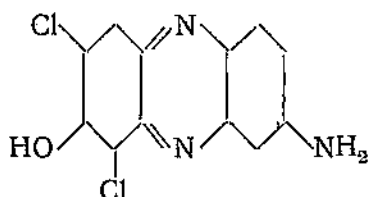
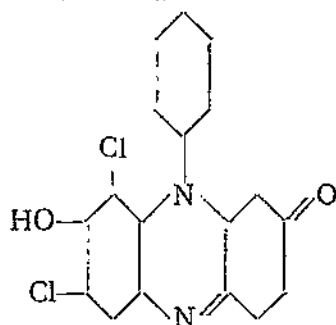


Плав этих азинов ведется по двум, совершенно различным методам. По первому методу нагревают сперва азины с чистой серой (г. п. 168516), потом запекают с Na_2S . При растворении этого плава и осаждении красителя воздухом загрязнения переходят в раствор. По другому методу подвергают указанные азины обычному полисульфидному плаву. Например: в полисульфид, полученный из 83 ч. кристаллического сернистого натрия, 15 ч. воды и 38 ч. серы, загружают 15 ч. феносафранина и 7 ч. медного купороса; плав ведут при $120-140^\circ$ в течение 15—30 час.

Оттенки, получаемые таким образом, значительно чище тех, которые получаются при применении первого метода работы.

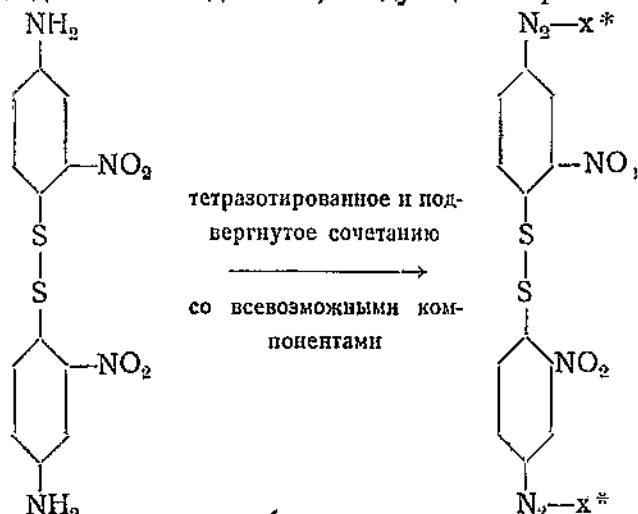
Позже было найдено, что и обычные сафранины, подвергнутые медно-сернистому плаву, дают весьма сходные сернистые красители, однако только в том случае, если вести плавление в течение очень долгого времени (около 100 час.).

Сафранины, которые в ядре не имеют метильных групп, дают значительно лучшие результаты, чем обычные толусафранины (г. п. 177709, 18125, 174331, 187868). При работе с хлорпроизводными полагают, что галоиды замещаются SH-группой и что при дальнейшем воздействии образуются сперва промежуточные продукты, которые уже потом в полисульфидном плаве дают настоящие красные сернистые красители. Рекомендуются например в качестве исходных продуктов дихлорфеносафранины, а также и простые азины:



Кроме этих патентов известны еще многие, не получившие однако технического значения.

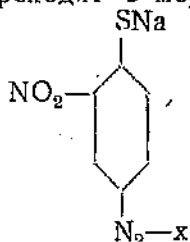
По г. п. 161462 (40 примеров) можно получить сернистые красители, исходя из тиосоединений, следующего строения:



* X — аминафтолы, их сульфокислоты и т. д.

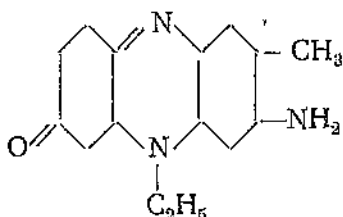
Эти сульфиды получают из динитрохлорбензола и роданистого калия при частичном восстановлении. Предполагают, что при полисульфидном плаве эти дисульфиды переходят в меркаптосоединения, которые

Так называемые
сульфазины



дают сернистые красители.

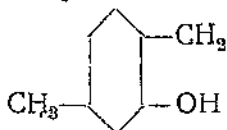
Довольно чистое бордо получается по г. п. 181125 из алкил-сафранинона



Например: берут 10 ч. алкил-сафранинона и нагревают при 110—135° с полисульфидом, полученным из 55 ч. кристаллического сернистого натрия и 25 ч. серы. Тот же краситель получается, если плав вести в спиртовой среде с безводным Na_2S_4 . При более высоких температурах получаются более синие оттенки.

Из азина, получаемого при конденсации *p*-нитрозофенола с моноэтил-*m*-толуилендиамином, получается пурпуровый сернистый краситель. При температурах около 120° образуются более красные оттенки, чем при высших температурах.

Фиолетовый сернистый краситель образуется из *p*-ксиленола



или из его индофенола (*p*-аминофенол + *p*-ксиленол), например: в полисульфид, полученный из 80 ч. кристаллического сернистого натрия и 32 ч. серы, загружают 28 ч. индофенола и нагревают с обратным холодильником при 120° в течение 12—16 час. Можно также вести плав под давлением в течение 12 час. при 125° или в спиртовой среде с обратным холодильником в течение 2—3 дней. Краситель из плава выпадает в виде мелких коричневатых кристаллов с металлическим блеском. Этот краситель — высококонцентрированный, и этим выделяется среди других сернистых красителей. Крашения очень прочны и имеют красивые фиолетовые оттенки.

Фиолетовый серни-
стый из *p*-ксиленола

Самые первые коричневые сернистые красители, еще и теперь применяемые, образуются при сплавлении с серой и едким натром различных органических отходов; крови, дерева, отрубей и т. д. Получение этих красителей явилось исходной точкой для развития промышленности сернистых красителей. Они были открыты Croissant и Bretonniere (фр. п. 98915 от 12 апреля 1873 г. и англ. п. 1489—1973).

Полученные описанным способом продукты дают обычно невзрачные, но все-таки применимые от желто-коричневых до черно-коричневых оттенки, конкурирующие с катеху-коричневым. В продажу они поступают под названием Cachou de Laval и

Первые коричневые
сернистые красители

отличаются известной прочностью к свету и стирке. Производство их не является сложным.

Красящая способность этих коричневых сернистых красителей совершенно недостаточна, что делает их невыгодными, несмотря на самые дешевые исходные продукты. Температура плава держится обычно высокая—до 300°, но получают при этом красители с непостоянными оттенками. При крашении они требуют последующей обработки бихроматом.

При нагревании с дисульфидом натрия сырого динитронафталина или чистого 1,5-динитронафталина получают коричневые

Коричневый из
динитронафталина

сернистые красители с темными оттенками. Эти красители, ввиду того что различие между оттенком плава и осажденного красителя незначительное, выпускаются также в виде готового плава, содержащего все

примеси.

Технологический процесс при получении этого сернистого коричневого красителя протекает следующим образом.

В полисульфидный котел загружается 22—24%-ный раствор сернистого натрия в количестве 5 молей; при температуре в 95° загружают серу в количестве, рассчитанном на получение дисульфида Na_2S_2 . Образование дисульфида происходит при температуре

Получение поли-
сульфида

ниже 100° очень легко в течение 1½—2 час. Более высокая температура процесса в данном случае не требуется и приводит только к боль-

шему выделению сероводорода. Готовый полисульфид по трубам передавливают в котел, где производится загрузка динитронафталина и проводится часть плава (восстановление) в жидкой среде. Котел имеет мешалку, делающую 80—90 об/мин, холодильник и мощную вытяжную вентиляцию.

Динитронафталин в количестве 1 моля загружается в течение 4 час. в котел при температуре кипения 107—109° при работающем обратном холодильнике. После загрузки всего динитронафталина нагревание ведется еще в течение 4 час.

Восстановление дини-
тронафталина

с обратным холодильником, а затем начинают выпарку. Выпаривание в этом котле ведут до

уменьшения первоначального объема наполовину. Затем реакционную массу передавливают в аппарат Фредеркина и загружают насыщенный раствор медного купороса. В течение первых часов

нагревание ведется при легком кипении; в дальнейшем выпарку усиливают.

Через 8 час. после начала выпарки при температуре около 220° реакционная масса начинает загустевать. Выпарку кончают при 230° и при этой температуре плав запекают в течение 12—15 час. При взятии проб из плава необходимо перед открытием люка пустить пар и вытеснить сероводород из газового пространства котла, так как в противном случае возможен взрыв смеси накопившихся газов с воздухом.

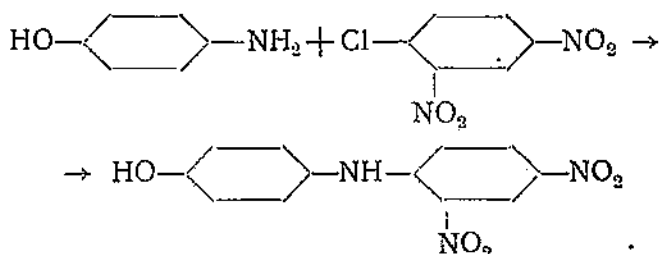
После окончания запекания на поверхность плава наливают воду и производят распашку. Воду нужно дать в таком количестве, чтобы масса в конце распашки имела достаточно густую консистенцию. В таком виде масса спускается в котел, где несколько плавов собираются вместе, устанавливаются на тип и сливаются в железные рифленые барабаны, в которых через некоторое время плав застывает в твердую массу.

Сернистый коричневый краситель получают также из динитрофталиина, предварительно восстановив динитропродукт сульфитом с едкой щелочью или одним только бисульфитом натрия, после чего полученный продукт восстановления, являющийся весьма вероятно сульфокислотой, подвергают осернению полисульфидом при 120—130° (г. п. 88236, 92471, 103987).

Из динитродифениламинов различного строения и их сульфокислот сернистые коричневые красители получают в том случае, если температура осернения поддерживается не слишком низкая. Так, из продукта конденсации пикраминовой кислоты и динитрохлорбензола, из которого образуется черный сернистый краситель, можно получить коричневый краситель при условии, если температуру осернения поднимать выше 135°.

Коричневый сернистый краситель с желтым оттенком получается, по данным г. п. 112484, при нагревании с полисульфидом продукта неизвестного строения, получаемого при кипячении динитрооксидифениламина с едким натром. Получение этого красителя, имеющего небольшое техническое значение, интересно по сложности предварительной переработки исходных органических веществ, необходимой для получения данного оттенка. В производстве процесс получения этого красителя идет по схеме, представленной на рис. 26.

Вначале получается динитрооксидифениламин по следующему уравнению реакции:



причем производственный процесс протекает следующим образом.

В котел (1) загружают 240 л воды, 45 кг мела и 0,8 кг сульфита и при температуре от 30 до 40° постепенно туда же загружают 51 кг солянокислого *p*-аминофенола. Во время внесения *p*-аминофенола наблюдается вспенивание, происходящее вследствие выделения углекислоты. После нейтрализации *p*-аминофенола начинают приливать в котел при 40° 72 кг расплавленного динитрохлорбензола и столько воды, чтобы температура поднялась до 50°. При конечном объеме реакционной массы — около 1200 л — загрузка динитрохлорбензола и воды проводится в течение 0,5 часа. После внесения всего динитрохлорбензола температуру постепенно, в течение 1,5 час., поднимают до кипения и при этой температуре делают 4-часовую выдержку. В конце выдержки в реакционной массе должен быть избыток пара-аминофенола (0,05 г в 100 см³).

По окончании выдержки реакционную массу фильтруют, не охлаждая, на нуче (2). Выход почти количественный. Полученный таким образом технический динитрооксидифениламин имеет точку плавления около 187°.

Полученный динитрооксидифениламин из нучи загружается в котел (3), куда предварительно загружают 500 кг воды и 70 кг 100%-ного NaOH в виде 25%-ного раствора. Температуру поднимают до кипения, и реакционную массу нагревают дальше до окончания выделения аммиака. Затем реакционную массу перекачивают в деревянный чан (4), где подкисляют слабой серной кислотой до кислой реакции на конго. Выпавший темнокоричневый осадок неизвестного строения отфильтровывают на нуче (2) и промывают водой. Выход 92% от загруженного динитрооксидифениламина.

Полученный от нескольких операций продукт в количестве 250 кг загружается в котел (1), где заранее находится полисульфид, приготовленный из 460 кг 25%-ного раствора сернистого натрия и 190 кг S, т. е. пентасульфид Na₂S₅. Загрузка ведется при 101—102°; после окончания загрузки выпаривают до температуры кипения в 105° и при этой температуре кипятят еще в течение 8 час.

Краситель в виде плава сливают в рифленые барабаны, в которых он после охлаждения застывает в твердую массу. Из разбав-

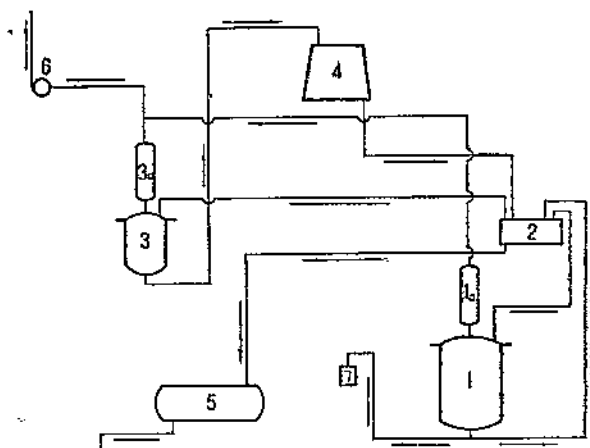


Рис. 26. Схема производства желто-коричневого красителя (катеху).

1 — варочный котел; 2 — нуча; 3 — котел для обработки динитрооксидифениламина щелочью; 4 — чан; 5 — вентилятор; 6 — цистерна для фильтрата; 7 — барабан для слива плава.

Обработка динитро-
оксидифениламина
щелочью

Полисульфид и варка
красителя

ленного водой плава краситель легко осаждается воздухом или кислотой, но это не приводит к улучшению оттенка. Этот желто-коричневый сернистый краситель большого распространения не получил вследствие своей недостаточной прочности к стирке.

Типичным для технологии сернистых красителей является производство желто-коричневого из динитротолуола. В производстве процесс получения желто-коричневого красителя идет по схеме, представленной на рис. 27 (в схеме указаны только основные аппараты).

В растворителе (1) готовят из 62%-ного технического сернистого натрия, 22%-ный раствор сернистого натрия, последний перекачивается в полисульфидный котел (2) в количестве, содержащем 394 кг 100%-ного Na_2S . Добавлением воды раствор дово-

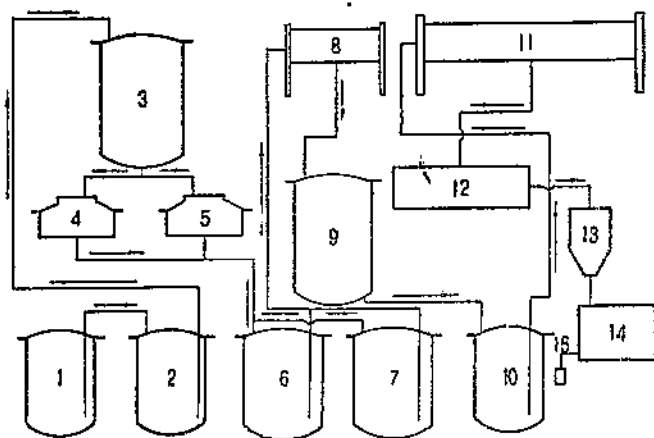


Рис. 27. Схема производства желто-коричневого красителя из динитротолуола.

1 — растворитель; 2 — полисульфидный котел; 3 — котел для проведения полисульфидного плава; 4, 5 — аппараты Фредеринга; 6, 7 — растворитель; 8 — предварительный фильтр-пресс; 9 — осадитель; 10 — монтаж; 11 — фильтр-пресс; 12 — сушильный аппарат Венулетт; 13 — дезинтегратор; 14 — смешивающий барабан.

дится до объема в 1 800 л и пуском пара в рубашку устанавливается на кип. При температуре кипения и при работе мешалки в котел загружается в течение 1 часа предварительно измельченная сера в количестве 1 136 кг. После загрузки серы делают выдержку до полного растворения серы. Этот полисульфид имеет состав Na_2S_8 (октосульфид), так как при загрузке было взято 7 молей серы на 1 моль Na_2S . Полисульфид такого состава не является настоящим полисульфидом, так как при наличии серы в большем количестве, чем это соответствует составу Na_2S_8 , избыточная сера является механически примешанной.

Готовый октосульфид перекачивается в оборудованный мощным холодильником и вытяжной вентиляцией котел (3), в который при пуске в ход обратного холодильника и температуре от 110 до 115° производится загрузка динитротолуола в количестве 364 кг. За-

Приготовление
полисульфида

Восстановление
динитротолуола

грузка динитротолуола ведется в течение 1 — 1½ час. После окончания загрузки аппарат закрывают и греют под давлением до тех пор, пока

температура реакционной массы не достигнет 125°. В случае повышения давления выше 1 ат избыточное давление спускают через воздушник. После того как указанная температура достигнута, реакционную массу выдавливают через нижний спуск в аппараты Фредеркинга (4 и 5), в количестве около 1 000 л в каждый. Аппараты Фредеркинга предварительно нагревают до 125° и пускают в ход мешалки. Постепенным и равномерным нагреванием в течение 8 час. доводят температуру до 200° и при этой температуре делают 1-часовую выдержку. После выдержки поднимают температуру в течение 3 час. до 230°. Плав при этом нагревании постепенно загустевает так, что приходится вначале переключить мешалку на тихий ход, а к концу

Запекание

нагревания поднять ее над поверхностью плава.

После 2-часового нагревания при 230° запекание плава заканчивается, и, вытеснив паром скопившиеся в аппарате газы, открывают люк для взятия пробы. При хорошем качестве пробы прекращают нагревание плава, заливают на его поверхность 50 л воды и начинают разрыхление плава, пустив на тихий ход мешалку. По мере выпарки воды делают повторные ее добавки; разрыхление плава продолжается около 45 мин., после чего в плав заливается вода, и вся масса спускается в растворитель (6 или 7), куда добавляется 375 кг 100%-ного NaOH в виде 32—35%-ного раствора.

Растворение плава происходит при температуре кипения в течение 4 час. После полного растворения плава разбавляют его водой до 3 000 л и фильтруют через предварительный фильтрпресс (8) для очистки раствора красителя от нерастворимых примесей. Фильтрат из фильтрпресса поступает в осадитель (9), разбавляется водой до объема в 4 500 л, и при температуре в 60° начинают осаждение красителя. Осаждение ведут сначала разбавленной серной кислотой, после почти полного осаждения красителя прекращают приливание кислоты и заканчивают осаждение продуванием воздуха.

После полного осаждения красителя спускают всю массу в монтежу (10), добавляют 1 500 л воды и фильтруют через фильтрпрессы (11) с деревянными рамами и плитами, на которые надеты полотно "Бельтинг" или бязь с двуниткой. Паста из фильтрпресса через бункер загружается в аппарат Венулетт (12) в количестве 1 000 кг. Продолжительность сушки — 10 час.

Сухой краситель автоматически выгружается из сушилки, пропускается через дезинтегратор (13) и поступает в смесовой барабан (14), где смешивается с другими партиями для установки на тип. Установленный на тип краситель упаковывается в 100-литровые рифленые барабаны (15).

Интересный коричневый сернистый краситель получают при энергичном осернении полисульфидом натрия динитроксилосульфокислоты по следующему рецепту.

Растворяют при 90° 11,3 кг серы в 100 л 50%-ного сернистого натрия (кристаллич.) и постепенно вносят через сито 15 кг натриевой

соли динитроксисулфо-кислоты. Затем выпаривают смесь на паровой бане до кашеобразной консистенции и выкладывают густую массу на листы. Листы с массой в специальных печах нагревают сперва в течение 10 час. до 240° и затем во избежание слишком желтого оттенка нагревают еще в течение 2 час. при 260° .

Масса на каждом листе исследуется на окончание реакции. После размельчения этого плава получают около 70 кг готового продукта, устанавливаемого на тип сернистым натрием (плавленным). Этот краситель поступает в продажу под названием *Cachou au Soufre R* или сернистый *Cachou R*.

Нужно отметить, что метод запекания плава в таких печах в настоящее время почти не применяется и указывается только в старых патентах. Готовый продукт в этих условиях получается разнородный, и вполне понятно, что он не может конкурировать с красителем, полученным от запекания плава в котлах с масляной или металлической баней или в безукоризненном в отношении условий ведения запекания аппарате Фредеркинга.

Оранжевые сернистые красители

Оранжевые сернистые красители красочные фирмы выпускают на рынок в многочисленных вариантах. Первый из этих красителей был иммеднал-оранжевый фирмы Кассела (г. п. 152595). Этот краситель получается при нагревании 125 ч. серы с 50 ч. *m*-толуилендиаминна. Запекание начинают вести после окончания выделения

Первый оранжевый
сернистый краситель

сероводорода из плава. Запекают при 250° до момента, когда плав становится хрупким. Готовый плав подвергают размолу и сушат с 150 частями Na_2S при $110-120^{\circ}$. Более чистые оттенки получают при выделении красителя из плава. Этот краситель прочен к стирке, трению и действию кислот.

При нагревании формильных производных *m*-толуилендиаминна с серой также получают оранжевые сернистые красители. Эти же красители можно получить при совместном нагревании с серой *m*-толуилендиаминна и муравьинокислого натрия. Ход производственного процесса при этом идет по схеме, сходной со схемой получения сернистого желто-коричневого красителя (см. рис. 27).

В аппарат Фредеркинга (5) загружают 500 кг серы и нагревают до 130° . В расплавленную серу в течение нескольких часов загружают смесь *m*-толуилендиаминна с муравьинокислым натрием. После окончания загрузки температуру постепенно и равномерно поднимают в течение 8—10 час. до 200° и при этой температуре начинают вести запекание. Запекание продолжается

Запекание

от 10 до 20 час. в зависимости от того, какой желают получить оттенок; при меньшей продолжительности запекания оттенок желтее. После окончания запекания пускают на тихий ход мешалку и разрыхляют плав. Плав из аппарата сыпа-

ется в железные барабаны и подвергается размолу в дезинтеграторе (13). Для растворения плава после размолу в растворитель (6) загружают 20%-ный раствор сернистого натрия (в пересчете на 100%-ный Na_2S 420 кг) и на кипу постепенно дают размолотый плав. Растворение продолжается около 3 час. После растворения плава раствор отфильтровывается от нерастворимых примесей через фильтрпресс (8) и поступает в осадитель (9), где краситель осаждается из раствора разбавленной серной кислотой при 60°; после осаждения массу спускают в монтежу (10), откуда ее перекачивают в фильтрпресс (11). Выбранная из фильтрпресса паста сушится в аппарате Венулетт (12). Сухой краситель подвергается размолу в дезинтеграторе (13) и устанавливается на тип в смесовом барабане (14).

К оттенкам без определенного обозначения относятся бронзовые тона, т. е. не чисто желтые тона (Оствальд, таблица III, № O/1e, pe, pi). Последнее образуются из *p*-диаминов при серном плаве с последующим нагреванием с полисульфидом, а также при сплавлении

Сернистые хаки

p-диаминов с черными сернистыми красителями или с бензидином (тиофорбронзовый C. Ris'a).

Эти красители применяются в больших количествах для получения хаки и для окраски непромокаемых пальто, которые раньше окрашивались исключительно катеху.

Желтые сернистые красители

Желтые сернистые красители образуются главным образом из ароматических диаминов при различных условиях. Основной процесс получения красителя проводится при помощи серного плава, а не нагреванием с полисульфидами. Получаемое во время серного плава нерастворимое или плохо растворимое тиосоединение нагревают с сернистым натрием для перевода этого тиосоединения в растворимый сернистый краситель.

Для получения желтого сернистого красителя фирмой Кассела

Желтый сернистый краситель из метатолуилендиамина

был предложен *m*-толуилендиамин, дающий хороший, довольно чистый краситель. По этому рецепту на одну часть *m*-толуилендиамина берется двухкратное по весу количество серы. Нагревание

ведется до 190°, и при этой температуре делается 2-часовая выдержка. Полученное тиосоединение переводится в растворимое состояние при 150°.

Краситель осаждается из плава кислотой. Количество серы в данном случае можно изменять, так как избыточная сера не входит в реакцию. По другому патенту переводение тиосоединения в растворимую форму проводится при помощи едкого натра, тогда при осаждении кислотой не выделяются сера и сероводород. Применение едкого натра вместо сернистого натрия однако неблагоприятно отражается на оттенке красителя.

Открытие этого дешевого и прочного к стирке желтого красителя дало повод к появлению многочисленных обходных методов

получения сернистых желтых красителей. Фирма Geigy применила вместо *m*-толуилендиамин его формильное производное, а также формил-*m*-толуилендиамин. Полученные таким образом красители очень сходны с описанным выше; такие красители можно также получить смешением нескольких исходных веществ или добавлением в плав бензидаина и др.

Примером метода производства сернистых желтых красителей может служить краситель, получаемый из *p*-толуидина и бензидаина. Ход производственного процесса при получении этого желтого красителя идет по схеме, сходной со схемой получения сернистого желто-коричневого (см. рис. 27).

В аппарат Фредеркинга (5) загружается 600 кг серы. Сера нагреванием до 130° переводится в жидкое состояние, и при этой температуре загружают 120 кг бензидаина-основания (темп. пл. 122°); после того как бензидин растворится, при той же температуре загружают в течение нескольких часов 140 кг технического *p*-толуидина. После этого температуру поднимают в течение 3—4 часов до 175° и при этой температуре делают 8-часовую выдержку. После выдержки поднимают в течение 4 час. температуру до 215° и запекают при этой температуре плавы в течение времени около 10 час.

Если раствор пробы плава на фильтровальной бумаге дает зеленый оттенок, то это показывает, что запекание не закончено; красный оттенок пробы показывает, что плавы подвергались слишком продолжительному запеканию.

На поверхность готового плава наливают слой воды высотой в 2 см, которая, охлаждая плавы и выкипая, способствует образованию твердой пленки. Этот слой разрыхляется мешалкой.

По мере выпарки воды производят добавки ее и дальнейшее разрыхление плава. Весь этот процесс продолжается около 2 час. Размельченный плавы в виде кусков поступает в дезинтегратор (13) для размола. Измельченный на дезинтеграторах плавы на кипу за-

гружаются в растворитель (6), куда предварительно загружают раствор едкого натра крепостью 40° Вэ и сернистого натрия крепостью 30° Вэ из расчета на каждые 100 кг плава по 20 кг 100%-ного Na_2S и 50 кг 100%-ного NaOH . Сернистый натрий применяют кристаллический или отстоявшийся раствор технического. Растворение ведут около 2 час. и сейчас же после окончания его, для того чтобы часть красителя не высалилась из раствора, фильтруют раствор через предварительный фильтрпресс (8), откуда фильтрат поступает в осадитель.

В предварительном фильтрпрессе обычно вместе с нерастворимыми примесями накапливается некоторое количество красителя; поэтому выбранный из фильтрпресса осадок добавляют к следующему плаву при его растворении.

В осадителе (9) собирается около 3500 л фильтрата, так как раствор перед фильтрацией разбавляется водой.

Осаждение красителя ведется разбавленной соляной кислотой;

при этом выделяется большое количество сероводорода, что требует наличия хорошей тяги в вытяжной вентиляции. После осаждения массу спускают в монтежу (10) и фильтруют через фильтрпресс (11). Пасту сушат в аппарате Венулетт (12). Для получения ровных оттенков при выпуске этого красителя необходимо иметь некоторый запас для составления смесей.

Важнейшие в настоящее время желтые сернистые красители получают из бензидина совместно с основанием примулина, а также из динитроацетанилида и фталевой кислоты. Далее, интересен продукт из ацет-о-толуидина, сплавленного вместе с бензидином.

Добавки бензидина производятся обычно в равных количествах по отношению к исходному органическому веществу; так, в г. п. 163001 на 28 ч. серы берется 7 ч. бензидина и 7 ч. *p*-нитро-о-толуидина или столько же частей *o*-нитро-*p*-толуидина (при восстановлении оба они дают тот же толуилендиамин). Реакцию ведут при 220—280°. Плав растворяют в сернистом натрии и осаждают кислотой. Краситель, полученный из *o*-нитро-*p*-толуидина, зеленее красителя из *p*-нитро-о-толуидина.

Желтый сернистый краситель из моно- или диформилтолуилендиамина получается при нагревании от 200 до 248°, 120 ч. серы и 60 ч. исходного вещества. Раствор этого красителя в Na_2S окрашен в золотисто-желтый цвет. При применении больших количеств серы во время плава получаются красноватые оттенки, при меньших количествах оттенки становятся зеленее.

Большинство сернистых желтых красителей непрочны к стирке.

Подробную сводку по этим красителям можно найти в различных томах Фридлендера и у Винтера, т. II, стр. 941—943.

Себестоимость сернистых красителей

Большинство сернистых красителей выпускается в СССР в сухом виде, и только две марки, сернистый черный Ч. Ф. и сернистый коричневый из динитронафталина, выпускаются в пасте. Выпуск этих красителей в виде пасты объясняется тем, что при переработке их в сухие красители имеет место значительное уменьшение выходов без какого-либо улучшения качества самих красителей, следовательно переработка этих красителей привела бы только к увеличению себестоимости.

Приводимая на стр. 192 таблица характеризует себестоимость сернистых красителей по отдельным ее элементам: суммы расходов по отдельным статьям исчислены в процентах от полной себестоимости.

ЛИТЕРАТУРА

1) Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrication, Berlin.

2) Fierz-David, Künstliche organische Farbstoffe, 1926.

3) Ullmann, Enzyklopädie der techn. Chemie, Berlin—Wien, 1921.

4) Fierz O., Schwefelfarbstoffe, ihre Herstellung und Verwendung.

Таблица относительной себестоимости сернистых красителей

Статьи расхода	Н а и м е н о в а н и е к р а с и т е л я												
	Сернистый черный Ч. Ф.	Сернистый черный Э. К. Ф.	Сернистый черно-синий	Сернистый коричне- вый в пасте	Сернистый желто-коричневый В	Сернистый желтый Г	Сернистый оранжевый	Сернистый синий 2Г	Сернистый зеленый 2Г	Сернистый ирисовый	Сернистый прочноголубой	Сернистый красно-коричневый	Среднее по всем сухим красителям
Материалы	83,00	72,70	41,26	45,00	49,00	66,40	42,50	56,40	54,00	82,20	67,08	60,70	59,22
Топливо и энергия . .	2,90	4,70	3,07	10,50	7,32	4,35	5,72	8,05	8,50	2,67	6,15	9,25	5,98
Труд с начислениями .	1,75	1,25	12,40	4,10	3,48	3,12	2,98	3,30	3,95	2,30	1,95	2,70	3,74
Цеховые расходы . . .	7,05	9,04	23,22	29,10	22,20	15,60	15,80	11,90	13,00	5,38	8,55	12,60	13,73
Сушка	—	4,34	8,46	—	7,10	3,78	8,85	4,65	4,20	1,42	4,35	1,55	4,87
Размол	—	3,62	2,36	—	2,68	1,51	15,50	0,86	1,00	0,28	1,03	0,52	2,94
Общезаводские расходы	2,01	3,93	8,53	7,53	7,26	4,78	8,15	13,30	14,10	5,46	10,10	12,10	8,77
Постановка на тип . .	—	—	—	—	—	—	—	1,54	1,25	0,29	0,79	0,58	} 0,75
Укупорка	3,29	0,42	0,70	3,77	0,96	0,46	0,50	—	—	—	—	—	

Очистка и переработка плавов сернистых красителей и изменение свойств готовых красителей

Состав сырого плава Основную массу сернистых красителей до сих пор получают в виде сырых плавов, содержащих неорганические соли, примеси серы и осерненные побочные продукты, которые при крашении также переходят на волокно и приглушают оттенки.

Поэтому при дальнейшей переработке плавов основное внимание уделяется процессу очистки плавов от этих побочных продуктов.

Методы очистки К методам очистки относятся главным образом процессы растворения и осаждения, во время которых происходит отделение красителя от побочных продуктов. Кроме того имеется возможность влиять на улучшение оттенка сернистых красителей последующим окислением, алкилированием или галоидированием. В некоторых случаях необходимо и возможно изменять некоторые физические свойства сернистых красителей, полученных непосредственно из плава. Таким образом дальнейшая обработка сернистого плава преследует несколько целей:

- 1) очистку плава или красителя,
- 2) улучшение оттенка готового красителя последующей обработкой различными методами,
- 3) изменение физических свойств красителя.

Очистка плава и красителя

После окончания плава можно его применить для крашения как таковой или в целях очистки подвергнуть растворению в воде, содержащей сернистый натрий или — в некоторых случаях — едкий натр.

Очистка плава через перерастворение Растворение плава проводится в котлах с мешалками при температуре кипения. Раствор этот фильтруют через фильтрпресс, в котором задерживаются нерастворимые примеси, непрореагировавшее исходное вещество, основная масса серы, если плав проводился с серой, и нерастворимые тиосоединения. Процесс фильтрации этого раствора может вызвать большие затруднения в работе в том случае, когда

- 1) краситель находится в растворе в виде лейкосоединения, т. е. легко окисляется, или 2) когда в плаве находились большие избытки полисульфида. В том и другом случаях при соприкосновении с воздухом выпадают мельчайшие частицы красителя или серы, которые забивают фильтрующую поверхность и делают дальнейшую фильтрацию

невозможной. Для устранения этого явления нужно при помощи добавки сернистого натрия восстановить краситель или добавкой сульфита перевести в раствор выделившуюся серу; при наличии серы в некоторых случаях возможно улучшить фильтрацию предварительным размешиванием раствора красителя с древесными опилками. Часто можно достигнуть тех же результатов кипячением или большим разбавлением имеющегося раствора красителя.

По данным г. п. 138104 при получении сернистого зеленого красителя из оксифенилтиомочевины⁶ и $\text{Na}_2\text{S}_{3,4}$ перед фильтрацией часть серы осаждают осторожным добавлением небольших количеств соляной кислоты. Конечно этот метод можно применять только в том случае, если при этом краситель остается в растворе.

Проведенные с серой плавки, щелочные растворы которых содержат большие количества серы в виде полисульфида (образование большого количества последнего объясняется тем, что для растворения этих тиотетов применяют 2—3-кратное количество сернистого натрия), подвергают очистке фракционированным осаждением красителя углекислотой, воздухом, соляной кислотой или содой, причем сера в большинстве случаев остается в растворе.

Фракционное осаждение красителя
Осаждение красителя из профильтрованного раствора
Фильтрованный раствор красителя содержит краситель, неорганические соли и в большинстве случаев легко растворимые осерненные или неосерненные побочные продукты. Выбор способа осаждения сернистого красителя поваренной солью, солями щелочных земель, углекислотой, уксусной или минеральной кислотой, бикарбонатом, нашатырем и т. д. зависит исключительно от свойств данного красителя, особенно от легкости, с какой он переходит в нерастворимую форму. Хотя количество применяемых средств для осаждения ограничено, однако общих указаний дать все-таки невозможно, так как во время их применения нужно учитывать еще другие моменты (например температуру, при которой проводится осаждение, и т. п.).

Осаждение красителя воздухом
Особенно много вариантов имеет применение воздуха при осаждении красителя, причем большое значение имеет то обстоятельство, вводится ли воздух при температуре раствора 0°, 20°, 50°, 80° или в кипящий раствор; в последнем случае благодаря интенсивному окислительному действию может наступить полное разрушение особо чувствительных красителей.

По г. п. 179884 (Höchst) полученный из аминоксифениламина синий краситель перерабатывается следующим образом: плав разбавляется водой, после чего добавлением серной кислоты осаждают лейкосоединение красителя, осадок после фильтрации замешивается с водой и щелочью и продувается воздухом до полного осаждения красителя.

Преимущества способа осаждения воздухом
Осаждение воздухом применяется в тех случаях, когда необходимо получить концентрированные красители, свободные от солей; осаждение солью или кислотой обходится дешевле, однако приводит к красителям, содержащим большие количества минеральных солей.

По вполне понятным соображениям в иностранных патентах обычно указываются только общие данные о методе переработки. Немногие, кажущиеся незначительными, модификации методов переработки обуславливают, особенно у красителей с чувствительными оттенками, например у индонов и некоторых других синих красителей, получение оттенков необходимой яркости.

Высаливание сернистых красителей Настоящие сернистые красители, содержащиеся в плавах, нерастворимы в растворах поваренной соли, в то время как побочные продукты в этих условиях переходят в раствор. Таким образом например очищают спиртовой плав после отгонки спирта (г. п. 140963); для этой цели плав кипятится с раствором поваренной соли и отфильтровывается, в фильтрате находятся продукты, дающие нечистые, мутные оттенки; осадок после перерастворения в сернистом натрии и осаждения воздухом содержит чистый краситель. Если нет необходимости в дальнейшей очистке, то такой плав после отгонки спирта можно добавкой сульфата и кальцинированной соды довести до твердого состояния, и после размола применять непосредственно как таковой.

Очистка иммедиааль-чистосинего Среди немногих описанных в патентной литературе специальных методов очистки сернистых красителей особенно существенны данные, описывающие очистку иммедиааль-чистосинего красителя. Первый метод (г. п. 136188) основан на наблюдении, что лейкоиммедиааль-чистосиний образует соли, растворимые в воде, не содержащей поваренной соли, в то время как побочные продукты плава, также лейкосоединения, никакой склонности к образованию солей не проявляют.

Очистка с помощью HCl По этому методу плав чистосинего растворяют в воде и осаждают лейкосоединения красителей соляной кислотой; после этого точно определяют количество соляной кислоты, необходимой для перевода лейкооснования чистосинего при 60° в солянокислую соль, получают раствор этой соли, причем побочные продукты остаются в нерастворимом состоянии. Фильтруют и осаждают хлоргидрат лейкооснования чистосинего соевым раствором. Из этого соединения краситель выделяется непродолжительным размешиванием с едким натром.

Очистка через бисульфитные соединения Второй метод очистки (г. п. 135952) основан на способности иммедиааль-чистосинего образовывать с бисульфитом растворимые в воде кристаллизующиеся соединения. При работе по этому методу к водному раствору плава добавляют бисульфит до того момента, когда вытек пробы на фильтровальной бумаге при действии окислителя перестанет давать синее окрашивание, т. е. до полного осаждения красителя. В осадке после осаждения находятся все органические вещества сырого плава. После этого осадок растворяют в бисульфите, нагревают до 90° и отфильтровывают от побочных продуктов, которые не образуют бисульфитных соединений. Полученные по этому методу побочные красители также имеют применение: они в красильной ванне с трудом вос-

становливаются в лейкосоединения и являются непосредственными красителями. Из бисульфитного раствора имедиаль-чистосинего красителя бисульфитное соединение последнего частично само выкристаллизовывается, остаток же его высаливается полностью добавкой соли, отфильтровывается, и красящее вещество выделяется в результате непродолжительного перемешивания раствора со щелочью. Бисульфитное соединение имедиаль-чистосинего красителя окрашивает также и шерсть.

Освобождение сернистых красителей от примесей свободной серы можно также провести (по данным г. п. 131757) предварительным осаждением красителя из раствора сырого плава солями щелочных земель: хлористым барием, хлористым кальцием и др.; сера и другие загрязнения должны при этом остаться в растворе, причем сера — только в том случае, если во время осаждения не было доступа воздуха. Так как последнее условие почти невозможно осуществить при работе с большими количествами плавов, то этот метод вряд ли применим в производственном масштабе, тем более что нерастворимые соли щелочных земель требуют в дальнейшем большого количества операций для получения из них самого красителя.

Не получил также распространения и метод экстракции спиртом очистки плавов нагреванием со спиртом и освобождением таким образом от примесей неосерненных исходных органических веществ.

Изменение оттенка синего сернистого красителя

Подобно многим меркапто- и тиофенольным соединениям лейкосоединения сернистых красителей можно алкилировать, бензилировать и т. п. Алкильные производные получают при размешивании на холоду растворов лейкосоединений сернистых красителей с небольшим количеством сернистого натрия и алкилирующим веществом. Так например лейкосоединения сернистых красителей

из *m*-крезола, бензилированные, дают коричневый краситель; из динитрофенола бензилированные дают сине-черный краситель; Verde Italiano, бензилированный на волокне, образует зеленый с синеватым оттенком краситель; таким же образом обработанные красители из *m*-крезола дают красно-коричневый краситель; красители, алкилированные, из динитрофенола, образуют черно-синий краситель и из *p*-аминоацетанилида — оранжево-коричневый краситель. Эти красители обладают, как это видно из сравнения с неалкилированными красителями, более живыми и колными, а по патентным данным — и более прочными оттенками.

Для алкилирования берут от веса красителя например 4% фенолбензилдиметиламмонийхлорида и 5% едкого натра крепостью 40° Bé (аммонийное соединение применяют из тех соображений, что оно сперва в горячей ванне разлагается с образованием бензилхлорида, чем устраняются неудобства применения бензилхлорида при бензилировании на волокне, возникающие вследствие его

резкого запаха, летучести, нерастворимости в воде и других его свойств).

Экстракция спиртом

Вполне очевидно, что при кипячении сырого плава с этиловым спиртом преследуется совершенно иная цель, чем в предыдущих случаях. Спирт в данном случае является только экстрагирующим веществом. Применяя этот метод для очистки плава из динитрооксидифениламина, его сульф- или карбоновых кислот, можно освободить плава от целого ряда образовавшихся осерненных побочных продуктов, причем оставшийся в осадке краситель красит уже в синие, а не черные тона. Не только цвет, но и другие свойства, например растворимость очищенного таким образом красителя, значительно меняются.

Окисление

Не только алкилированием или арилированием, но и окислением красителя на волокне или самого красителя можно получить более яркие оттенки.

Это достигается например при окислении щелочного раствора красителя в присутствии солей хлорноватистой кислоты или без таковых различными окислителями (например Na_2O_2 , H_2O_2 , фр. п. 308669).

Галоидирование

Наконец, по последним данным, фирмой Касселла применен метод галоидирования сернистых красителей, главным образом получаемых из аминоксидифениламина. Этим методом сернистые красители переводятся в более яркие, прочные к стирке, свету и хлору продукты. Галоидирование конечно нельзя доводить до момента, когда начинается уже разрушение красителя. Растворяют например имидиаль-чистосиний в 10-кратном количестве муравьиной кислоты и обрабатывают хлором до тех пор, пока вес увеличится наполовину, или броммируют в растворе четыреххлористого углерода в присутствии иода (чтобы смягчить реакцию, нужно при этом время от времени раствор охлаждать льдом). После отгонки растворителя и промывки раствором соды получают красители в очень хорошей форме.

Изменение физических свойств сернистых красителей

Сернистые красители в таком виде, как их получают при осаждении воздухом или кислотой, нерастворимы в воде, и поэтому для некоторых целей, например для набивки, неприменимы. Если вместо осаждения плава выпустить в виде сухого молотого продукта, то наличие свободной сернистой щелочи в красителе при его применении влияет в некоторых случаях отрицательно. Переведение сернистых красителей в растворимую форму с одновременной очисткой их, как это показал еще Видаль на красителях типа *Cachou de Laval*, лучше всего осуществляется обработкой их сульфитами. Этот метод перевода сернистых красителей в растворимое состояние заключается в том, что промытые до нейтральной реакции осадки, полученные при осаждении растворов сернистых красителей кислотами, обрабатываются нейтральным сульфитом или бисульфитом. Для этого замешивают например 100 кг 12—15%-ной

Обработка сульфитом

пасты красителя с 50 кг кристаллического Na_2SO_3 , оставляют стоять в течение 3 дней и сушат при 50—55°. Полученные таким образом красители легко растворимы в воде и даже в разбавленных кислотах, свободны от серы, сульфидов и полисульфидов, и при кипячении с разбавленными кислотами можно опять получить их в первоначальном виде. Кроме того их оттенки вследствие одновременной очистки от примесей становятся ярче и полнее. Через 13 лет этот метод был расширен в том отношении, что полученные при нагревании нерастворимых сернистых красителей

Окисление сульфит-
ных соединений

с сульфитом и отфильтрованные бутыльно-зеленые растворы были подвергнуты окислению перекисью водорода, хлорноватистокислым натрием, воздухом и другими окислителями с целью получения красителей, годных для некоторых специальных целей, например для крашения бумаги и хромовой кожи. Окисленные сульфитом растворы (окислители в данном случае вызывают большую глубину цвета, а не осаждение красителя) осаждаются солями металлов.

Полученные соединения поступают в продажу в виде очень концентрированных растворов или в виде порошков.

Обработка сернистым
натрием, щелочами
и т. п.

Переведение сернистых красителей в растворимую форму можно достигнуть выпариванием их пасты с сернистым натрием, а в некоторых случаях простым размешиванием с едким натром 40° Bé при 93° C, с последующей выпаркой раствора.

Более новый метод предусматривает получение легкорастворимых в едком натре и даже соде сернистых красителей при выпарке их с добавкой глюкозы в вакууме при 140°.

Добавки глюкозы

Щелочь в этом случае не применяют, так как при наличии глюкозы и щелочи было бы вызвано энергичное восстановление, которое привело бы к существенному изменению самого красителя.

Предохранение кра-
сителей от самоокси-
сления

Необходимо еще отметить метод переработки сернистых красителей, который делает невозможным дальнейшее саморазогревание готовых сернистых красителей. Склонность к саморазогреванию имеют многие сернистые красители, например полученные из аминодинитродифениламина, упакованные в не совсем плотную тару; такие красители в размолотом виде, после хранения в течение нескольких месяцев, разогревались до 80°. Кроме пожарной опасности такое явление ведет к значительному изменению оттенка и уменьшению красящей способности. Этого явления можно избежать, если предварительно вызвать искусственное окисление и этим перевести краситель в стабильную форму.

Краситель для этой цели замешивается с 10% воды, нагревается до 50°, размалывается и в течение некоторого времени перемешивается, причем температура поднимается почти до 100°. По окончании окисления (продолжительность которого около 3 дней) краситель обладает немного измененными физическими свойствами, оттенок однако остается без изменения. Сера в данном случае не выпадает, и некоторое ослабление красящей способности эквивалентно увеличению в весе красителя.

Концентрированная
жидкая паста

Для некоторых целей желательно иметь сернистые красители в очень концентрированном жидком виде. В этом виде ими легко пользоваться,

требуется меньше сернистого натрия при растворении, и очень часто такими красителями можно красить на холоду. Их получают при размешивании пасты с таким количеством сернистого натрия, чтобы не наступило ни полного растворения, ни затвердения массы. При этом происходит, очевидно, образование легко растворимой соли, которая при незначительном избытке сернистого натрия, действующем высаливающе, переходит в трудно растворимую основную соль. Примером такого красителя может служить жидкий сернистый черный краситель из динитрохлорбензола, получаемый по следующему рецепту.

Берут 100 кг пасты, содержащей 50% влаги, и при 60° размешивают с 33 кг кристаллического сернистого натрия; при этом нужно следить, чтобы загрузка пасты и сернистого натрия велась последовательно, небольшими порциями, иначе получаются комки и неоднородная масса. Для установления оптимальных условий вязкости пользуются вискозиметром. При наличии пасты с большим содержанием влаги можно часть кристаллического сернистого натрия заменить плавным 62%-ным.

Таким же путем можно получить жидкие или пастообразные сернистые красители при применении дисульфида Na_2S_2 вместо сернистого натрия.

Приготовление рас-
творимых лейкосое-
динений

Некоторый интерес при условии крашения сернистыми красителями в небольшом масштабе представляют собою марки, содержащие уже достаточное для крашения количество сернистого натрия. Эти марки красителей получают при смешении сухих сернистых красителей с плавным сернистым натрием или при размешивании пасты красителя с кристаллическим сернистым натрием.

Лаки из сернистых
красителей

При действии солей тяжелых металлов на растворы сернистых красителей красители выпадают в виде лаков. При получении этих лаков к щелочному раствору соответствующих сернистых красителей добавляют гидрат окиси алюминия, Бланфикс или другие субстраты и после добавления солей тяжелых металлов кипятят раствор до получения лака наиболее интенсивной окраски. По данным фр. п. 360825 например берут 10 ч. иммедиа-л-индон RR в виде 25%-ной пасты, растворяют в 5 ч. сернистого натрия и 500 ч. воды и после добавки 100 ч. BaSO_4 и 6 ч. кальцинированной соды осаждают 20 ч. BaCl_2 .

При получении лаков применяют обычно легко восстанавливающиеся в лейкосоединения сернистые красители, а для осаждения применяют соли металлов, которые не дают окрашенных сернистых соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1) Friedländer, Fortschritte der Teerfabri-
cation, Berlin.

2) Lange O., Schwefelfarbstoffe, ihre Her-
stellung und Verwendung.

ГЛАВА XII

Контроль в производстве сернистых красителей

В производстве сернистых красителей подлежат контролю:

- 1) исходные органические и неорганические материалы,
- 2) промежуточные операции,
- 3) процессы образования красящего вещества,
- 4) готовый краситель.

Контроль исходных органических и неорганических материалов ведется по методам, общим для всей химической промышленности, с применением соответствующих ОСТ'ов, поэтому эта область нами здесь не будет затрагиваться.

К числу главных промежуточных операций в производстве сернистых красителей могут быть отнесены следующие:

- 1) приготовление полисульфида,
- 2) омыление динитрохлорбензола — получение динитрофенолята натрия,
- 3) конденсация аминов с динитрохлорбензолом — образование дифениламинных производных,
- 4) конденсация с образованием индофенолов, индоаминов и т. п.,
- 5) одновременное восстановление и сульфирование дифениламинных производных с помощью сульфита или бисульфита.

Контроль промежуточных операций

Контроль процесса приготовления полисульфида

Несмотря на то, что при достаточно точной загрузке сернистого натрия и серы и соблюдения надлежащих рецептурных условий получается полисульфид именно того состава, для которого производился расчет загружаемых материалов, все же необходимо контролировать каждую полученную операцию во избежание случайных ошибок, которые могут вести к браку и потерям.

В производственных условиях наиболее пригодной оказалась методика анализа полисульфида, описанная⁽¹⁾ Szeberengi в „Ztschr. f. analyt. Chemie“, 1929, стр. 39, несколько видоизмененная на Дорогомиловском химическом заводе Анилообъединения.

Способ, принятый на Дорогомиловском химическом заводе, состоит в следующем.

Навеска полисульфида в 50 г разводится водой на 500 см³. Берутся пипеткой 25 см³ раствора и в свою очередь разводятся на 250 см³. Из этого последнего раствора берутся пробы для определения иодного числа и общей щелочности.

Определение иодного числа 1. Для определения общего иодного числа берутся 25 см^3 раствора и титруются $N/10$ раствором иода в присутствии крахмала.

a — число кубических сантиметров иода, пошедших на титрование.

Определение щелочности 2. Для определения общей щелочности берутся 50 см^3 раствора, их помещают в мерную колбочку на 100 см^3 , в которую затем прибавляют 30 см^3 $N/10$ HCl , разбавляют дистиллированной водой до метки колбы и фильтруют через сухой фильтр в сухую колбочку (два раза через один и тот же фильтр для получения прозрачного фильтрата). 50 см^3 фильтрата титруют $N/10$ раствором щелочи в присутствии метилоранжа.

Расход щелочи — x см^3 .

$$15 - x = d.$$

d — количество кубических сантиметров кислоты на нейтрализацию.

Определение гипосульфита 25 см^3 раствора полисульфида из мерной колбы на 500 см^3 помещают в мерную колбу на 250 см^3 , куда заранее внесены 25 см^3 30%-ного раствора сернокислого цинка, и разбавляют дистиллированной водой до метки колбы, фильтруют через сухой фильтр в сухую колбочку и 25 см^3 фильтрата титруют $N/10$ раствором J .

b — число кубических сантиметров J , пошедших на титрование. 25 см^3 раствора из колбы на 250 см^3 помещают в коническую колбочку, куда добавляется избыток щелочи — 40 см^3 $N/10$ NaOH и 5 см^3 30%-ной перекиси водорода.

Дают постоять 5 мин., причем цвет раствора из желтого должен перейти в белый. Избыток щелочи оттитровывается $N/10$ HCl в присутствии метилоранжа.

e — число кубических сантиметров $N/10$ HCl , израсходованных на обратное титрование.

Расчет

1) Количество Na_2S :

$$1,56 (a - b) \cdot \text{поправку иода} = \% \text{Na}_2\text{S} = C;$$

2) количество гипосульфита:

$$9,92 \cdot b \cdot \text{поправку иода} = \% \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O};$$

3) количество серы:

$$[(40 \cdot \text{поправку} + d \cdot \text{поправку}) - e] 0,64 = \% \text{серы общей} = f;$$

$$\frac{\% \text{Na}_2\text{S} \cdot 32,07}{78,06} = 0,41 \cdot \% \text{Na}_2\text{S} = \% \text{S в Na}_2\text{S} = k$$

$$\frac{\% \text{гипосульфита} \cdot 64}{248} = 0,275 \cdot \% \text{гипосульфита} = \% \text{серы из гипосульфита} = l.$$

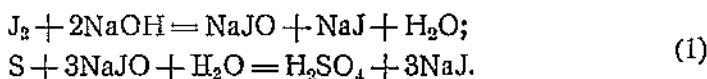
Следовательно $\%_0$ полисульфидной серы в полисульфиде = $f - (k + l)$.

Формула полисульфида:

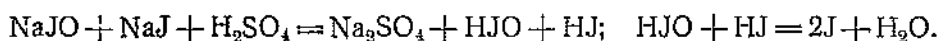
на $C \%_0 \text{Na}_2\text{S} \rightarrow [f - (k + l)] \%_0$ полисульфидной серы.

На 1 моль $\text{Na}_2\text{S} - \frac{[f - (k + l)] \cdot 78,06}{C} =$ количеству полисульфидной $\text{S} = y$, $\frac{y}{32,07}$ — количество молей S на 1 моль Na_2S , т. е. формула полисульфида — $\text{Na}_2\text{S}_{(1 + \frac{y}{32,07})}$.

Определение поли- К анализируемому раствору полисульфида сульфидной серы по добавляются избыток $N/10 \text{ J}$ и столько $2N$ едкого иодному числу натра, чтобы общая щелочность была не меньше $N/1$. При кипячении пропадает муть от серы вследствие реакции:



Избыточный иод, не пошедший на окисление, после охлаждения реакционного раствора и подкисления оттитровывается $N/10$ гипосульфитом:



Методика определе- 25 см^3 из мерной колбы на 250 см^3 разводят далее ния общей серы по в мерной колбе на 250 см^3 до метки. Отсюда 25 см^3 иодному числу вливают в коническую колбу, к ним прибавляют из бюретки 25 $\text{см}^3 \text{ N/10}$ раствора иода и 50 см^3 $2N$ раствора NaOH .

Раствор обесцвечивается при этом, и в нем ясно видна муть от выпавшей серы. Раствор кипятят минут 5 до исчезновения мути от серы, по охлаждении его подкисляют 50 $\text{см}^3 \text{ 2N H}_2\text{SO}_4$ и титруют выделившийся при подкислении J N/10 раствором гипосульфита.

Расчет

Согласно уравнению реакции (1) на 1 атом серы необходимо 6 атомов J, т. е. 1 $\text{см}^3 \text{ N/10 J}$ соответствует 0,000533 г серы.

d — количество кубических сантиметров N/10 гипосульфита.

$25 - d = e_1$ — количество N/10 J , пошедшее на окисление.

$e_1 \cdot 0,000533 = e =$ количеству серы на $\frac{50 \cdot 25 \cdot 25 \cdot 25}{500 \cdot 250 \cdot 250} = 0,025$ г полисульфида, на 100 г $= \frac{e \cdot 100}{0,025} = f \%_0$ общей серы.

Расчет состава полисульфида.

c = процентному содержанию сернистого натрия в полисульфиде,

k = количеству серы, содержащемуся в $C \%_0$ сернистого натрия =

$$= \frac{C \cdot 32,07}{78,06} = 0,41 \text{ C}.$$

На $C \%_0 \text{Na}_2\text{S}$ приходится $(f - k) \%_0$ полисульфидной серы.

На граммолекулу — 78,06 $\text{Na}_2\text{S} \frac{(f-k) \cdot 78,06}{C} = y =$ количеству серы на 1 моль Na_2S , т. е. формула полисульфида

$$\text{Na}_2\text{S} \left(1 + \frac{y}{32,07}\right).$$

При сравнении обоих методов анализа серы в полисульфиде расхождение не превышает десятых долей процента.

Эти методы дают хорошие результаты при полисульфидах состава от Na_2S_2 до Na_2S_5 . При получении полисульфидов более высокого состава — до Na_2S_8 — правильное брать пробу и анализировать по стадиям, до образования Na_2S_4 , остальную же серу догружать уже после анализа полисульфида. В противном случае есть опасение, что при взятии пробы например из готового октасульфида могут произойти большие неточности в отборе средней пробы, так как часть серы находится не в химически связанном виде.

Контроль процесса омыления

Хлоргруппа в динитрохлорбензоле 2.4.1 обладает настолько большой подвижностью, что уже при температурах ниже 100° реакция омыления идет до конца. Таким образом по количеству прореагировавшей щелочи (едкого натра) можно судить с большой точностью (до 0,25%) о количестве прореагировавшего органического вещества. Если же исходить из точно отмеренных количеств динитрохлорбензола и едкого натра, то по количеству избыточной щелочи можно судить о том, как прошел процесс. Таким образом контроль процесса омыления сводится к определению количеств свободной щелочи в присутствии динитрофенолята натрия и прочих органических и неорганических примесей.

Анализ производится следующим образом. Из омылителя берется проба весом от 70 до 100 г. Навеска смывается в толстостенный стакан, разбавляется водой до объема 400—500 см^3 и титруется $N/1$ раствором HCl . Конец титрования устанавливается по исчезновению розового окрашивания капельной пробы на фильтровальной бумажке с фенолфталеином.

Расчет

a — количество кубических сантиметров $N/1$ раствора HCl , пошедшее на титрование,

$0,04 \cdot a$ — количество г NaOH в навеске, откуда находим процентное содержание NaOH в пробе:

$$\frac{0,04 \cdot a \cdot 100}{\text{навеска}} = \frac{4a}{\text{навеска}} \cdot$$

Допускаемый избыток щелочи от 0,18 до 0,4%.

Определение количества динитрохлорбензола, отщепившего нитрогруппу

Определение побочной реакции — отщепления нитрогруппы (4).

Анализ основан на определении количества нитрита, образовавшегося в результате отщепления нитрогруппы во время реакции омыления.

Оставшуюся после определения щелочности пробу подкисляют соляной кислотой до кислой реакции на конго, прибавляют лед, спускают 15 см³ N/10 раствора *p*-нитроанилина и оттитровывают избыток *p*-нитроанилина N/10 раствором NaNO₂; конец определяют по посинению иодокрахмальной бумажки.

Расчет

$$\frac{(15 - a) \cdot 9,7}{\text{навеска}} = \% \text{ динитрохлорбензола, отщепившего нитрогруппу,}$$
где *a* — количество кубических сантиметров N/10 раствора NaNO₂, а 9,7 — коэффициент, зависящий от веса реакционной массы.

Контроль процесса образования дифениламиновых производных

Для процесса образования дифениламиновых производных является типичным процесс конденсации динитрохлорбензола с *p*-аминофенолом (см. главу „Исходные органические вещества“).

Как и в реакции омыления Cl-атом динитрохлорбензола реагирует с водородом аминогруппы *p*-аминофенола практически почти количественно. В реакцию вводятся обе компоненты в стехиометрических соотношениях, и лишь в целях полной гарантии отсутствия непрореагировавшего динитрохлорбензола дается небольшой избыток (3—5%) *p*-аминофенола.

По наличию непрореагировавшего *p*-аминофенола можно судить о ходе реакции, и таким образом, контроль процесса конденсации сводится к определению *p*-аминофенола в присутствии динитрооксидифениламина.

Определение количества *p*-аминофенола в присутствии динитрооксидифениламина

Анализ производится следующим образом: 100 см³ анализируемой массы в толстостенном стакане подкисляют соляной кислотой (реакция на конго), охлаждают льдом до 5° и титруют установленным раствором нитрита. Пересчет на объем реакционной массы.

Контроль в производстве индофенолов, индоаминов и т. п.

Процесс образования индофенолов, индоаминов и т. п. может быть осуществлен по двум основным методам, рассмотренным в главе „Исходные органические материалы“:

- 1) по способу совместного окисления,
- 2) по способу конденсации с нитрозифенолами.

Оба эти метода, в рецептурном отношении подробно разработанные, однако не имеют достаточно разработанных качественных реакций, по которым можно было бы судить о ходе процесса,

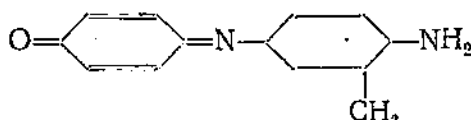
а также методов контроля выходов и качества готового индосоединения.

Обычно выход и качество готового индосоединения устанавливаются уже *post factum*, по окончании сернистого плава по качеству и выходу сернистого красителя. Конечно в процессе варки сернистого красителя может присоединиться ряд других влиятельных факторов, а потому можно сказать, что большинство индосоединений не имеет сколько-нибудь известных разработанных методов контроля, не считая конечно тех отдельных методов, которые хранятся в секрете некоторыми заграничными фирмами.

Анализ индофенола
путем переноса его
в лейкосоединение

Некоторые индосоединения могут быть анализированы путем восстановления в лейкоиндофенол. В качестве восстановителя употребляется смесь $\text{Na}_2\text{S} + \text{NaOH}$, Na_2S , NaHS или NaHSO_3 . Нерастворившийся в избытке восстановительного раствора остаток анализируемого продукта характеризует количество нежелательных примесей к индосоединению. Выделив из восстановительного раствора индосоединение и определив его количество, рассчитывают выход чистого индосоединения.

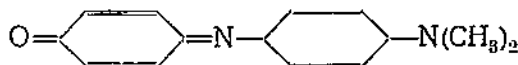
Индосоединение



анализируется таким образом, причем в качестве восстановителя употребляется смесь $\text{Na}_2\text{S} + \text{NaOH}$.

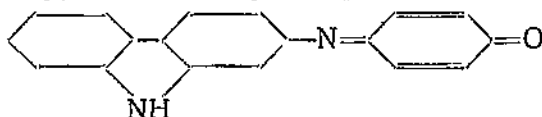
Примеси в индосоединении

Анализ индосоединения
путем перевода
его в сульфированное
лейкосоединение



могут быть определены с помощью NaHSO_3 или Na_2SO_3 , причем сульфитное соединение, переводя в раствор индофенол, не только его восстанавливает, но и сульфировует (см. г. п. 129325).

Так же реагируют с NaHSO_3 индофенолы типа



(г. п. 295300, 293577).

Контроль процесса восстановления и сульфирования солями сернистой кислоты

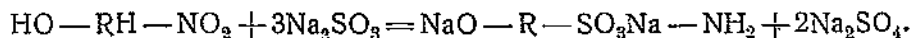
Соли сернистой кислоты обладают довольно сильными восстановительными способностями. Переходя, при этом, в соли серной кислоты, в некоторых случаях они оказываются также и сульфлирующими реагентами.

Так например из главы „Исходные органические материалы“ мы знаем, что при кипячении динитрооксидифениламина с сульфи-

том натрия нерастворимый в воде динитрооксидифениламин переходит в раствор, и образуется соответствующее аминсульфопроизводное.

По г. п. 129305 индофенол из *p*-аминодиметиланилина + фенол, обработанный сульфитом, дает сульфокислоту лейкоиндофенола.

При этом наблюдается, что сульфлирующее действие сульфита при восстановлении особенно распространяется на соединения, содержащие окси- или сульфогруппу:



Контроль процесса по количеству прореагировавшего сульфита и образовавшегося сульфата

Таким образом, зная начальную концентрацию сульфита в реакционной массе, можно по количеству израсходованного сульфита судить о ходе реакции восстановления, а по количеству полученного сульфата — о процессе сульфирования.

В тех случаях, когда прямое определение органического вещества невозможно или затруднительно, данные о количествах сульфита и сульфата в операции позволяют контролировать ход самого процесса, а потому этот способ анализа сводится к определению сульфита и сульфата в присутствии органического, зачастую окрашенного, вещества и прочих соединений.

Контроль процесса образования красящего вещества

Качественные реакции

Реакция образования красителя (запеканием или водным плавом и т. д.) может только тогда считаться законченной, когда все исходное органическое вещество вошло в реакцию. Поэтому в каждом производственном рецепте должны содержаться указания на такую качественную реакцию, которая легко и быстро позволяла бы судить о наличии исходного органического вещества.

Конечно такие качественные реакции целиком основываются на свойствах органического вещества и в каждом отдельном рецепте могут отличаться одна от другой в зависимости от исходного продукта, реакционной среды и пр.

Реакция на присутствие динитросоединения

Наличие динитросоединений можно обнаружить по характерной красно-коричневой окраске в щелочной среде. Вытек на фильтровальной бумажке плава сернистого черного красителя, содержащего ещё некоторое количество неосернированного органического вещества, дает характерное, оранжево-красное кольцо вокруг черного пятна.

Реакция на присутствие дифениламинового или индопроизводного в плаве

Производные дифениламина и индофенолы обычно легко обнаруживаются в плаве, если провести стеклянной палочкой, смоченной окислителем, по бесцветному кольцу вытека на фильтровальной бумажке: бесцветное лейкосоединение при этом переходит в окрашенное индосоединение, которое окрашивает на бумажке бесцветное кольцо вытека вокруг красителя.

Реакция на индофенол: экстрагирование кислотой

Коиндофенол переходит в раствор и на фильтровальной бумажке под действием окислителя быстро окрашивается, переходя в индофенол.

Экстракция исходного органического вещества спиртом или эфиром

В некоторых случаях исходное органическое вещество извлекается из плава экстракцией спиртом или эфиром, в которых сернистые красители, как правило, нерастворимы. Исходные органические вещества — диамины и амины — могут быть извлечены из сырого плава соляной кислотой и после диазотирования и сочетания обнаружены по цветовой реакции. В некоторых случаях можно это определение превратить в количественное.

Цветные реакции азидов

Некоторые простейшие азиды растворяются в щелочи с желтым, в кислоте — с красным окрашиванием. Эту цветовую реакцию также можно использовать с целью обнаружения в плаве непрореагировавшего азидина.

В плавах с серой (запеканиях) контроль процесса значительно затрудняется. В таких случаях только тщательнейшее соблюдение рецептуры гарантирует от возможных отклонений и брака в готовом красителе.

Но и здесь при некотором навыке можно подобрать цветные реакции, указывающие на окончание процесса запекания.

Цветная реакция плава при запекании

Так например для определения конца процесса запекания служит сравнение окраски на фильтровальной бумажке стандартного желто-коричневого красителя в растворе Na_2S и пробы, взятой из котла и также обработанной Na_2S : если оттенок пробы желтее типа, то запекание еще не закончено; если оттенок краснее типа, запекание уже затянулось, и т. д.

Уксуснокислый свинец — реактив на полисульфид

В некоторых случаях полисульфид по рецепту берется в таких количествах, что его в конце плава должен оставаться лишь минимальный избыток. В таком случае очень удобен раствор уксуснокислого свинца (10%-ный) в качестве реактива на присутствие незначительных количеств полисульфида; кольцо вокруг пятна на фильтровальной бумажке при наличии полисульфида окрашивается уксуснокислым свинцом в оранжево-коричневый цвет.

Проба на высаливание

Весьма употребительной качественной реакцией на конец полисульфидного плава является также проба на высаливаемость красителя: некоторые сернистые плавы особенно из исходных нитросоединений к концу процесса содержат краситель в виде осадка, который „высолен“ солями, имеющимися в плаве, либо может быть высолен при прибавлении солей, а иногда выделяется просто при разбавлении водой (возможно, при этом происходит окисление за счет кислорода, содержащегося в воде).

Контроль процесса восстановления по количеству образовавшегося тиосульфата

В полисульфидных плавах, в которых идут наряду с процессами осернения и конденсации процессы восстановления, можно по количеству образовавшегося тиосульфата судить о ходе процесса восстановления (см. главу „Вступление серы в ароматическое ядро“).

Определение количества тиосульфата в плаве основывается на свойстве сернистых красителей (меркаптанов) давать нерастворимые осадки с цинковыми солями, причем тиосульфат остается в растворе и определяется обычным способом (2). Методика определения описана в главе „Вступление серы в ароматическое ядро“.

Определение свободного сернистого натрия в конце полисульфидного плава

К концу полисульфидного плава, когда большая часть красителя высолена или при разбавлении водой высаливается, можно произвести определение свободного сернистого натрия, находящегося в виде полисульфида в плаве, обычным иодометрическим путем с достаточной точностью при известном навыке. Для полноты высаливания можно применить BaCl_2 и NaCl . При этом определяется только свободный сернистый натрий; то количество его, которое остается связанным неизвестным образом с молекулой красителя, этим способом не титруется иодом, и лишь после продувки воздухом (окисления) баланс сернистого натрия в пересчете на тиосульфат может быть сведен и состоит из следующих частей: 1) тиосульфат, образовавшийся в процессе восстановления органического вещества, 2) тиосульфат, образовавшийся от окисления свободного сернистого натрия (полисульфида); 3) тиосульфат, образовавшийся от окисления связанного сернистого натрия.

Баланс сернистого натрия в процессе образования сернистого красителя

Этим путем химиком В. А. Верховской был составлен баланс сернистого натрия при варке сернистого черно-синего из динитрооксидифениламина на Дорогомилловском химическом заводе.

Пример

В операцию был загружен полисульфид, содержащий 234 г 100%-ного Na_2S .

По окончании варки плава анализ дал следующие результаты:

188,5 г Na_2S израсходовано на восстановление нитрогрупп,

2,1 г Na_2S осталось свободного в плаве,

43,3 г Na_2S связано в красителе.

После продувки воздухом получено всего в сумме 716 г тиосульфата, что соответствует 225 г 100%-ного Na_2S , т. е. все три статьи расхода сернистого натрия после продувки сбалансировались (расхождение в пределах ошибки опыта).

Можно использовать свойства магниевых солей — давать растворимые сульфиды с целью определения сернистого натрия в плаве.

Определение сернистого натрия в плаве с помощью магнитных солей

определением равняется количеству сернистого натрия в плаве. Методика такого определения описана М. Селивановым⁽⁸⁾.

Количественное определение аминов сочетанием

нию и сочетанию.

Плав осаждается магнневыми солями, и в фильтрате определяется общее иодное число. В параллельно анализируемой пробе плав осаждается цинковыми солями, и в фильтрате определяется иодное число. Разность между первым и вторым

В некоторых случаях удается определить количество непрореагировавших аминов, или диаминов, обрабатывая сернистый плав соляной кислотой и подвергая кислую вытяжку диазотированию

Контроль готового красителя

Сернистые красители выпускаются на рынок в виде сухого молотого порошка или в виде более или менее равномерно влажной пасты.

В готовом сернистом красителе, кроме колористических испытаний, обычно анализируются следующие свойства: 1) влажность, 2) количество свободной серы, 3) зольность, 4) количество красящего вещества, 5) количество серы, связанной в молекуле красителя.

Определение влажности

Определение влажности в пасте, например в пасте сернистого черного из динитрофенолята, производится разными методами: а) сушка в вакуум-эксикаторе, б) сушка при температуре 60—65° в токе водорода или азота, в) определение влажности в аппарате Лизэ.

Сушка в вакуум-эксикаторе

не дает устойчивых и точных результатов.

Сушка в токе водорода

18—20 час., и 2) навеска высушенной пасты, которая идет затем на определение свободной серы, слишком мала (около 1 г). Большие же навески брать неудобно, так как это слишком удлиняет сушку*.

Определение влажности в аппарате Лизэ

Более удобен способ определения влажности в аппарате Лизэ. Это определение производится следующим образом.

В круглодонную колбу емкостью в 200 см³ берут навеску пасты 15 г, добавляют химически чистый бензол—80 см³, колбу соединяют с насадкой Лизэ и отгоняют воду, подогревая колбу на бане с железной стружкой. По количеству отогнанной воды

* Определение влажности тесно связано таким образом с определением свободной серы.

определяют ее процентное содержание в пасте, принимая во внимание поправку на мениск и на растворимость воды в бензоле (рис. 28).

Некоторое видоизменение этого метода представляет собой способ, разработанный в Научно-исследовательском текстильном институте (6).

Гильзу с навеской пасты переносят во внутренний стаканчик экстрактора А (рис. 29), загружают бензол в колбу, собирают прибор и производят отгонку воды в насадку Лизэ. По окончании отгонки воды цилиндр (гильзу) с безводной пастой просушивают в сушильном

Аппарат НИТИ

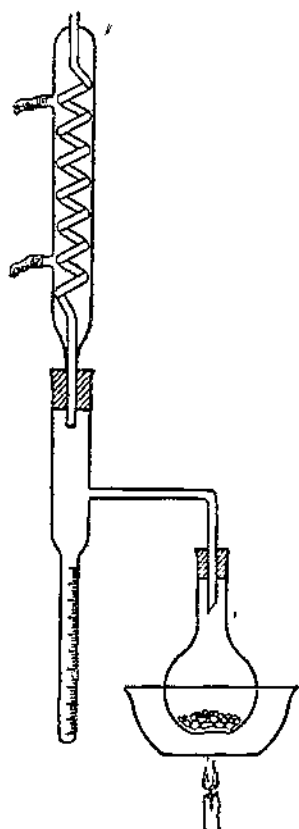


Рис. 28. Аппарат Лизэ.

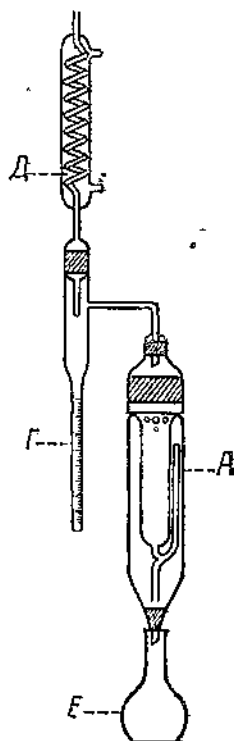


Рис. 29. Аппарат НИТИ.

шкафу для удаления остатков бензола, и высушенная паста используется для определения серы экстракцией. Однако продолжительность определения влажности удлиняется благодаря некоторым особенностям конструкции аппарата: трубка холодильника опускается ниже отвода насадки Лизэ, и капли воды остаются взвешенными на конце трубки; приходится весь прибор время от времени встряхивать, чтобы капли упали *.

* Проверка метода производилась химиком Дорхмзавода п.м. Фрунзе О. К. Бонвеч.

Определение свободной серы

Определение свободной серы после отгонки воды в аппарате Лизе проводится следующим образом: из колбы отгоняют бензол, краситель — по возможности полностью — переносят в гильзу, и помещают последнюю в аппарат Сокслета.

Колбу, содержащую еще некоторое количество красителя и серы, ополаскивают горячим хлороформом и экстрагируют свободную серу хлороформом в течение 16—18 час. После экстрагирования хлороформ, содержащий серу, переносят во взвешенную колбу, хлороформ отгоняют на водяной бане досуха и определяют количество серы по привесу.

Недостаток этого способа состоит в том, что загруженная в колбу для определения влажности паста пристаёт к стенкам и перенос ее в гильзу аппарата Сокслета вызывает затруднения; брать же часть ее нельзя, так как при кипячении с бензолом большая часть свободной серы растворяется и распределяется по стенкам колбы.

В аппарате НИТИ это затруднение устраняется, однако и здесь после отгонки влаги большая часть серы из пасты переходит в бензольный раствор, а потому необходимо воспользоваться для дальнейшей экстракции бензолом же, предварительно изолировав тщательно весь прибор асбестом и т. п.

В сухих красителях все эти затруднения, конечно, исключаются.

Количества свободной серы в различных красителях колеблются от 0,05 до 5%, доходя в некоторых до 20%. Нормально однако количество свободной серы не должно превышать 1% во избежание затруднений при крашении, а также при хранении товара.*.

Определение зольности

Определение зольности в сернистых красителях производится следующим образом: точная навеска пасты (1—2 г) осторожно сжигается в фарфоровом тигле, и неорганический остаток прокаливается. Для получения однородных результатов всю золу переводят в сульфат. Для этого к содержимому тигля прибавляют несколько капель концентрированной H_2SO_4 , выпаривают и несильно прокаливают до постоянного веса.

Точного отражения количества неорганического вещества в красителе таким образом конечно не получается. Для этой цели необходим полный анализ всего неорганического состава.

В продажных сернистых красителях зольность колеблется от 20 до 50% и состоит главным образом из поваренной соли, сульфата и тиосульфата.

* Красители с большим количеством свободной серы легче окисляются и разлагаются с потерей красящей способности.

Определение концентрированного красителя

Определение концентрированного красителя в сернистых красителях

Определение содержания красящего вещества в продажном сернистом красителе представляет серьезные затруднения ввиду сильно выраженной способности сернистых красителей ко всевозможным химическим изменениям: легкая окисляемость, разрушение полисульфидных цепочек с выделением свободной серы, большая адсорбционная поверхность, способствующая захвату неорганических солей при осаждении органического вещества, и т. п.

В сухих сернистых красителях количество органического вещества колеблется в различных марках от 40 до 80%.

Определение ведется двумя способами: 1) косвенным путем, вычитая из веса пробы вес всех примесей, как например соли, влаги, свободной серы, или 2) прямым путем, т. е. очищая органическое вещество от посторонних примесей.

В последнем случае поступают следующим образом.

Определение концентрированного красителя в сернистом желто-коричневом

Навеску сухого красителя—5 г растворяют в 250 см³ 5%-ного раствора сернистого натрия, доводят до объема 1 л и берут 200 см³ для определения. Выделяют концентрированный краситель плюс сера с помощью 5 г NH₄Cl, отфильтровывают через взвешенный фильтр, промывают и сушат до постоянного веса.

Свободная сера в концентрированном красителе экстрагируется хлороформом, и кроме того производится определение зольности.

Вес концентрированного красителя получается за вычетом свободной серы и зольности.

Определение концентрированного красителя в сернистом черном

Навеску сухого черного красителя—5 г растворяют в 200 см³ 5%-ного сернистого натрия, доводят объем до 1 л и берут 200 см³ для определения. Выделяют концентрированный краситель углекислотой, отфильтровывают через взвешенный фильтр, промывают и сушат.

Определяют свободную серу и зольность в концентрированном красителе; вес концентрированного красителя получается за вычетом свободной серы и зольности.

Определение концентрированного красителя в пасте, содержащей кроме воды и самого красителя (частично высушенного, а частично находящегося в растворе) соли, получившиеся в процессе образования красителя, производится следующим образом.

Навеска пасты—15 г помещается в коническую колбу, размещивается в 250 см³ горячей воды и через раствор продувают воздух при температуре 65—70° (на водяной бане). Воздух пропускается предварительно через негашеную известь.

Продувка воздухом ведется до полного осаждения красителя (проба на вытек), на что требуется 5—6 час. После осаждения массу переносят в стакан, разбавляют теплой водой до общего объема 550 см³ и промывают, декантируя (лучше всего—через

шоттовский обратный фильтр), теплым 10%-ным раствором NaCl до тех пор, пока фильтрат при подкислении соляной кислотой и нагревании не перестанет давать осадка серы; затем осадок промывают 1 раз 5%-ным раствором HCl и наконец водой до нейтральной реакции.

Обработанный таким образом краситель быстро отстаивается и хорошо фильтруется; осадок переносят на взвешенный фильтр (шоттовского стекла) и высушивают при 100° до постоянного веса.

Определение концен-трированного краси-теля осаждением основными красите-лями

Кроме этого вышеописанного способа (осаждения воздухом или углекислотой) Тучиной-Второй (6) разработан способ осаждения сернистых красителей основными красителями. Способ этот основан на следующем: если к раствору сернистого красителя прибавить водный раствор основного красителя, то тотчас же образуется и начинает выпадать лак. Выпавший лак фильтруют, отмывают уксусной кислотой от основного красителя, промывают затем смесью уксусной кислоты и спирта, затем горячей водой до нейтральной реакции и сушат до постоянного веса.

Определение концен-трированного краси-теля в пасте серни-стого черного

Навеску красителя 4,5382 г растворяют в 500 см³ 90%-ного раствора сернистого натрия (4,5 г Na₂S в 500 см³ дистиллированной воды). Для анализа берут 20 см³ раствора и разбавляют до объема 200 см³ водой. Осаждают водным раствором сафранина, содержащим 5 г красителя в 1 л. На осаждение идет около 20 см³ раствора сафранина.

Оставляют раствор стоять 10 мин., причем осадок должен сесть на дно, а жидкость над ним должна стать прозрачной, яркокрасного цвета.

Промывают осадок 1) холодной водой, 2) горячей водой, 3) горячей уксусной кислотой, 4) смесью уксусной кислоты со спиртом (500 см³ уксусной кислоты; 100 см³ спирта) и наконец 5) горячей водой. Сушат до постоянного веса при 110—115°.

Проверка этого метода на Дорхимзаводе им. Фрунзе, производившаяся химиками О. К. Бонвеч и Б. А. Постовской, не дала положительных результатов. Определения, произведенные над сернистыми синим, зеленым и черным, не дали достаточного схождения между параллельными навесками; кроме того промывка занимает большое количество времени, а получающийся осадок слишком мал для определений зольности и свободной серы в концентрированном красителе.

Определение концен-трированного краси-теля по расходу окислителя

М. П. Селиванов (3) разработал методику определения красящего вещества в пасте сернистого черного красителя из динитрофенолята, отличающуюся принципиально от других способов тем, что по этому методу не производится выделение красящего вещества и последующая его сушка, и поэтому удается избежать тех неточностей в определениях, которые могут получиться вследствие того, что сернистый краситель при продолжительной сушке при доступе воздуха способен окисляться.

Способ Селиванова сводится к следующему: определяется расход окислителя (двунормального раствора хромовокислого калия)

на очищенный сернистый черный краситель; затем определяют расход окислителя на краситель, содержащийся в анализируемой пасте, и, сравнивая его с расходом окислителя на „стандартный“ очищенный краситель, устанавливают процентное содержание красящего вещества в анализируемой пробе.

Определение процентного содержания красителя в пасте сернистого черного по этому методу производится следующим образом.

14—15 г пасты переносят в мерную колбу на 100 см³. Приготовление раствора красителя 500 см³, добавляют туда 25 см³ 10%-ного Na₂S и 20 см³ 40%-ного NaOH, немного воды, нагревают около 30—40 мин. и разбавляют водой до объема 500 см³.

Окисляемые растворы а) 25 см³ вышеуказанного раствора красителя разбавляют до объема 100 см³ дистиллированной водой и 25 см³ такого разбавленного раствора расходуют на окисление;

б) 25 см³ раствора красителя вносят в 10 см³ 40%-ного раствора MgSO₄ · 7H₂O и 10 см³ воды и разводят на 100 см³. Фильтруют через сухой фильтр и фильтрат расходуют на окисление.

Окисление неосажденно-го раствора красителя К 10 см³ двунормального хромовокислого калия прибавляют 25 см³ окисляемого раствора „а“ (концентрация раствора берется такой, чтобы около половины окислителя осталось неизрасходованной) и затем быстро вносят 50 см³ серной кислоты удельного веса 1,84.

Хорошо перемешивают, причем температура поднимается до 140—150°. Для создания равномерных условий течения реакции помещают колбу на 10 мин. на кипящую водяную баню и после прибавления холодной воды и охлаждения ставят на 250 см³ (весь процесс проводится в мерной колбе). Избыток непрореагировавшей хромовой кислоты определяют иодометрически и по разности вычисляют расход окислителя на весь раствор.

Окисление раствора после осаждения красителя Чтобы найти расход окислителя на один краситель, производят окисление фильтрата „б“, который получен после осаждения магниевыми солями. Разница в расходе окислителя на раствор „а“ и фильтрат „б“ дает расход окислителя на краситель.

Расход окислителя на очищенный краситель Предварительными опытами определяется расход окислителя на очищенный краситель, и на основании этих данных производится расчет.

М. П. Селиванов дает следующие результаты работы по этому методу. Расход N/10 K₂CrO₄ на 1 г сухого очищенного красителя 1350 см³.

При сравнении этого метода определения процентного содержания красителя в пасте с методом осаждения воздухом в лаборатории Дорогомиловского химического завода химиком О. К. Бонвеч получены следующие результаты:

По окислительному способу	Осаждение воздухом
22,08%	} 21,64%
22,44%	
21,72%	
21,15%	} 20,90%
20,57%	

Целый ряд дальнейших опытов показал, что по окислительному методу процентное содержание получается на 0,5 — 1,0% выше, чем продувкой воздухом.

Неудобство окислительного метода заключается в том, что краситель как таковой не выделяется, а потому не могут быть проведены исследования его на содержание связанной серы, свободной серы и зольности.

ЛИТЕРАТУРА

- | | |
|---|--|
| 1) Szeberengi, „Ztschr. f. analyt. Chemie“, 1929, 39. | 5) Осипова Р., „Журнал анилинокра-
сочн. пром.“, 1931, № 6, стр. 11. |
| 2) Хмельницкая И., „Анилино-кра-
сочн. пром.“, 1931, № 11—12, 22—28. | 6) Тучкова - Второвы, „Известия
текст. пром.“, 1929, № 2, 137. |
| 3) Селиванов М., „Известия текст.
пром.“, 1931, № 5, 40—41. | 7) Работы химиков Дорхимзавода им.
Фрунзе О. К. Бопвеч, Е. А. По-
стовской, Л. А. Щетининой. |
| 4) Хмельницкая И., „Журн. хим.
пром.“, 1930. | |

Глава XIII

Крашение сернистыми красителями

Под редакцией Н. Н. Николаева.

Определение качества сернистых красителей

При колористической оценке сернистых красителей в первую очередь необходимо определить среди прочих свойств их 1) крепость, 2) оттенок, 3) растворимость и 4) прочность.

Крепость сернистых красителей

Интенсивность в зависимости от концентрации красящего вещества

Интенсивность технического сернистого красителя непосредственно зависит от наличия в нем определенного количества красящего вещества; чем больше это количество, тем меньше красителя приходится применять для получения необходимых оттенков. Кроме того количество красящего вещества в красителе и его красящая способность зависят от метода получения красителя; так например коричневый сернистый краситель, полученный по данным г. п. 144104⁽¹⁾ из толуиленадиамина при проведении плава с тиосульфатом и едким натром и запекании при 250°, дает при 40%-ном крашении одинаковые по крепости окраски с 6—8%-ными крашениями сернистым красителем, полученным по данным г. п. 152595 из *m*-толуиленадиамина при проведении плава с серой и запеканием при 250°.

Интенсивность в зависимости от способа получения

При аналитическом определении количества концентрированного красителя в сернистых красителях нельзя на основании одних этих данных делать выводы о красящей способности, так как сернистые красители в большинстве представляют собой смеси неоднородных высокомолекулярных соединений, обладающие различными химическими, физическими и колористическими свойствами.

Исходя из этого, для оценки сернистых красителей применяют метод пробных крашений.

При пробных крашениях сравнивают вновь полученный краситель с известным красителем; эти крашения производят в одинаковых для обоих красителей условиях, т. е. с теми же добавками, при той же температуре и продолжительности и т. д. Для этой цели служит медная или чугунная баня (рис. 30) размерами 1250 × 400 × 300 мм, на крышке которой имеется ряд отверстий со съёмными кольцами различных размеров для установки фарфоровых стаканчиков. Баня

наполняется водой или раствором хлористого кальция и нагревается паром через змеевики, расположенные по дну бани.

Мерсеризованная и
немерсеризованная
пряжа

При пробном крашении применяют немерсеризованную пряжу, так как мерсеризованное волокно слишком быстро выбирает краситель из ванны и этим в дальнейшем затрудняет оценку результатов крашения. Известный краситель взятый для сравнения берут например в количестве 5 и 10% от веса пряжи, в то время как для нового красителя ставят пробы с 2, 4, 6, 8, 10, 12 и 14%. При сравнении результатов крашений и соответствии по крепости например 10%-ного крашения известным красителем 5%-ному крашению с испытуемым красителем можно вывести, что последний в два раза крепче первого. При выпуске этого нового краси-

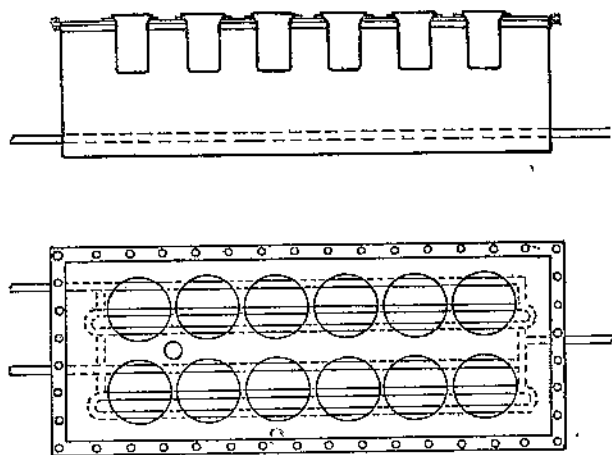


Рис. 30. Баня для пробных крашений.

теля без предварительной установки на тип добавкой поваренной или глауберовой соли, сернистого натрия или других неорганических веществ указывается его крепость в 200%. Однако в большинстве случаев

Установка на тип

сернистые красители перед выпуском приходится устанавливать на тип, чтобы сохранить однородность в крепости, оттенке, растворимости и других свойствах у выпускаемого продукта. Необходимость установки на тип вызывается главным образом тем обстоятельством, что отдельные партии сернистых красителей, выпускаемые из производства в мельнично-смесовое отделение, отличаются как по крепости, так и по оттенку. Эти колебания особенно резко наблюдаются у сернистых красителей, полученных из плавов с запеканием; наименьшие колебания дают красители из плавов, проведенных с обратным холодильником.

Добавки
неорганических солей

В заграничных марках сернистых красителей добавки неорганических солей доходят иногда до 150% от веса красителя, чем преследуются конечно исключительно коммерческие, цели выпускающей фирмы; заводы

Анилобъединения применяют добавки в количестве 10—15%, т. е. в пределах колебания крепости отдельных партий. Красители, применяемые для набивки, необходимо выпускать в возможно более концентрированном виде.

При выборе добавок для составления смеси пользуются в большинстве случаев обычными добавками, применяемыми при крашении, т. е. поваренной солью, глауберовой солью, кальцинированной содой и др. Однако выбор их зависит также от свойств устанавливаемого на тип красителя; так например легко высаливаемый краситель нельзя устанавливать на тип добавкой поваренной соли.

Оттенок сернистых красителей

Значительно труднее чем крепость поддаются исправлению колебания в оттенке сернистых красителей.

Отдельные партии в производстве обычно отличаются друг от друга по оттенку; это зависит главным образом от отклонений, возникающих во время технологических процессов. Чем светлее и чище цвет сернистого красителя, тем легче он изменяется от примесей посторонних веществ и малейших примесей других красителей.

При отклонениях в оттенке необходим большой опыт для определения, каким красителем той же группы и какими количествами его можно исправить данную партию и установить ее на принятый тип. Выбор этого красителя имеет большое значение, так как вполне понятно, что для этой цели можно применять только красители, которые обладают одинаковыми свойствами с исправляемым; так например для исправления оттенка сернистого красителя нельзя применять кислотный краситель или для подцветки сернистых красителей для кожи применять сафранин, который, хорошо исправляя оттенок, при процессе жировки кожи обратно переходит в раствор. Также нужно учитывать возможность потери прочности красителя при комбинировании его с другими; в некоторых случаях однако наблюдается обратное явление, когда при смешении красителей невысоких прочностей прочность их на волокне увеличивается. Возможно, что это изменение в свойствах происходит от процессов конденсации, проистекающих во время крашения или при последующей обработке окрашенного материала.

При исправлении оттенка сернистых красителей можно также пользоваться некоторыми оптическими закономерностями, которые могут облегчить работу по составлению смесей. Известно, что при добавлении красного красителя оттенок часто остается без изменения, но становится при этом чище; добавка желтого красителя иногда переводит сине-черный в глубокий черный цвет; зеленовато-синий оттенок переводится красным красителем в более чистый синий и т. д.

При оценке окрасок, произведенных сернистыми красителями, необходимо иметь в виду, что сравнивать можно только те, которые красились одновременно и в одинаковых условиях. При необходимости пользо-

вания искусственным светом нужно источник света по своему составу подобрать возможно ближе к солнечному; этого можно достигнуть, применяя лампы дневного света Флиппса.

Растворимость сернистых красителей

Краснения в проходных аппаратах и плюсовках
Сернистые красители в общем обладают хорошей растворимостью в растворах сернистого натрия большей или меньшей концентрации. Затруднения возникают только с некоторыми сернистыми красителями при крашении в проходных аппаратах и плюсовках; это зависит от недостаточно быстрой растворимости и медленной выбираемости некоторых сернистых красителей. Чем большее количество сернистого натрия требуется для растворения красителя, тем медленнее он выбирается из ванны: для улучшения выбираемости необходимо в этих случаях добавлять в ванну неорганические соли.

Определение растворимости
При определении растворимости нужно указывать, в каких условиях происходит растворение, так как в больших количествах воды и сернистого натрия можно перевести в раствор любой из сернистых красителей.

Роль щелочи при растворении
Если применить к сернистому красителю, совершенно не содержащему щелочей, условия растворения красителя, полученного после размола щелочного плава, то окажется, что первый обладает плохой растворимостью. Однако из этого нельзя заключить, что растворимость сернистых красителей растёт пропорционально увеличению количества добавленного сернистого натрия. В некоторых случаях увеличение количества сернистого натрия приводит к обратным результатам, так как избыток его ведет к высаливанию красителя.

Растворимость сернистых красителей
Следующая таблица показывает растворимость сернистых красителей фирмы Bayer.
В одном литре кипящей воды растворяется:

Наименование красителя	Без добавки Na_2S	С добавкой Na_2S	
	количество красителя в граммах	количество Na_2S в граммах	количество красителя в граммах
Катиген черный S	40	200	200
" черный TG	25	200	200
" черный 2B	12	200	200
" черно-синий 4B	5	100	100
" черно-синий B	12	200	200
" черно-коричневый N	400	300	300
" коричневый V экстра	400	200	200
" хром-коричневый 5G	550	250	250
" оливковый G	20	30	30
" индиго R экстра	0	50	50

Некоторые коричневые марки, например коричневый BW экстра конц.; черный BFC экстра, TW экстра, WR экстра, 2R экстра, глукон.

бокочерный В, настолько легко растворимы, что при крашении ими не требуется добавки сернистого натрия. Многие желтые сернистые красители, получаемые из тиазолового плава, т. е. плава, проводимого с одной серой, растворимы в равных количествах едкого натра и при этом дают более чистые и глубокие оттенки, чем при крашении с сернистым натрием.

Растворимость желтых сернистых красителей в щелочи
Пробные определения растворимости
Определение растворимости сернистого красителя в условиях применяемого при крашении рецепта проводят следующим образом: если например рецепт указывает, что при крашении берется на 500 л воды 10 кг красителя, 30 кг сернистого натрия, 10 кг соды, 50 кг глауберовой соли, то растворяют 10 г красителя и 30 г сернистого натрия в небольшом количестве воды, доводят водой объем до 500 см³, нагревают до кипения и фильтруют. Раствор красителя при этом не должен давать остатка на фильтре. Остальные добавки можно сделать к раствору до или после фильтрации; при этом они ни в коей мере не должны влиять на растворимость красителя или действовать высаливающе на него.

Сернистые красители в виде плава
Сернистые красители, выпущенные в виде размолотого плава, обычно имеют хорошую растворимость, но плохо фильтруются, так как выпавшая сера забивает поры фильтра. Изменением количества добавок сернистого натрия при установке на тип этих красителей удается достигнуть лучшей фильтрации их растворов. Сильно щелочные растворы вообще плохо фильтруются, так как они вызывают набухание фильтрующего материала. Однако эти побочные явления ничего общего с растворимостью сернистых красителей не имеют.

Средства, повышающие растворимость
Повышение растворимости, что в особенности имеет большое значение при крашении в аппаратах, достигается для некоторых красителей добавкой глюкозы, виноградного сахара и других веществ. Для этой цели, например, по данным г. и. 198691⁽³⁾ сернистый краситель в виде пасты в смеси с глюкозой выпаривается под вакуумом.

Прочности сернистых красителей

Основной причиной чрезвычайно быстрого развития производства сернистых красителей помимо способности последних непосредственно окрашивать волокна растительного происхождения является их прочность. По устойчивости против различных воздействий (за исключением хлора) они относятся к ценнейшим продуктам красочной химии. По G. Nothnagel R. и Vive⁽⁴⁾ сернистые красители, так же как индиго, в отношении прочности уступают только индантренам.

Определение понятия "прочность красителя"
Под прочностью красителя нужно понимать степень устойчивости его против разрушения на волокне. Разрушающие воздействия бывают различного рода; поэтому говорят о прочности к действию воды, мыла, соды, щелочи, хлора, света, кислот и др. Прочность к валянию, декатировке и поту играет у сернистых красителей меньшую роль. Существенной является еще их устойчивость

против воздействий различных условий хранения товара и действия воздуха и погоды.

Вследствие многообразия в применении сернистых красителей к ним предъявляются особые требования в отношении их прочности. Так например по условиям приемки прусского военного министерства синий краситель для военного сукна не должен изменяться от действия кипящей воды, концентрированной щавелевой кислоты, 10%-ного раствора квасцов. Концентрированная азотная кислота может вызывать только желто-зеленые пятна, которые при обработке хлористым оловом должны исчезать. Раствор хлорной извести может изменить синий цвет в серый или серо-зеленый, который при стирке с сульфгидратом натрия должен опять переходить в синий цвет, и т. д.

Оценка прочностей
красителя

Общепринятых методов для определения и обозначения прочностей не имеется: поэтому таблицы прочностей, составленные некоторыми иностранными фирмами, имеют только относительную ценность. В большинстве случаев оценка в этих таблицах производится по пятибалльной системе при применении нижеописанных методов испытания.

Прочность к стирке

Метод определения

Окрашенная пряжа сплетается вместе с неокрашенной и в течение от $\frac{1}{4}$ до $\frac{1}{2}$ часа нагревается при температуре в 50 или 100°: 1) в чистой воде и 2) в водном растворе мыла (2 г мыла на 1 л воды). Совершенно устойчивый сернистый краситель не должен при этих испытаниях терять в крепости или изменять оттенок, неокрашенная пряжа должна остаться без изменений.

Улучшения прочности
к стирке

Прочность к стирке можно улучшить последующей обработкой окрашенного материала солями металлов; в некоторых случаях удается также достигнуть хороших результатов при последующей обработке сернистым натрием.

Сравнения прочностей
индиго с иммедиа-
синим и иммедиа-
индоном

H. Schmidt⁽⁵⁾ поставил сравнительные испытания прочности индиго с иммедиа-синими для темных и с иммедиа-индоновыми для средних тонов и пришел к заключению, что после 6 стирок и 8-недельного воздействия свето-погоды эти

сернистые красители оказались более устойчивыми, чем индиго, в том и другом случае.

Прочность к действию кислот

Нагревают в течение 1 часа окрашенную пряжу совместно с белой шерстью в ванне, содержащей 4% серной кислоты и 10% глауберовой соли по отношению к весу взятой шерсти. При этом шерсть не должна окрашиваться, а окрашенная сернистым красителем пряжа не должна измениться ни в крепости, ни в оттенке. Большинство сернистых красителей обладают выдающейся устойчивостью к действию кислот.

Методика
определения

Некоторые сернистые красители при крашении полушерсти свободно выдерживают последующее крашение кислотными красителями.

Прочность к хлору

Методика определения

Окрашенная пряжа кладется на один час в холодный раствор хлорной извести крепостью в 1° Вё; при этом окраска не должна измениться.

Это определение однако на практике имеет различные модификации: так например испытание ведут с нагреванием, но с более разбавленными растворами или раствором хлорноватистокислого натрия.

Прочности сернистых красителей к хлору

Сернистые красители непрочны к хлору: только в некоторых случаях можно говорить об известной устойчивости к действию хлора. Фирмы, выпускающие такие красители, обозначают их приставкой букв CL. К действительно прочным к хлору красителям относятся гидроновые фирмы Касселла.

Прочность к свето-погоде

Устойчивость сернистых красителей при испытаниях на воздухе и солнечном свете

Большинство сернистых красителей обладают высокой прочностью в этом отношении. При комбинировании сернистых красителей с красителями других классов эта устойчивость иногда значительно снижается. Крашения, произведенные некоторыми коричневыми сернистыми красителями, имеют склонность при продолжительном хранении к потемнению.

Прочность к трению

Прочность к трению при условии достаточного количества сернистого натрия

При правильно проведенном крашении окраски всех сернистых красителей прочны к трению. Отклонения встречаются в тех случаях, когда при крашении было взято недостаточное количество сернистого натрия для полного растворения красителя.

Прочность к вулканизации

По данным А. В. Суровой⁽⁶⁾ сернистые красители Анилобъединения обладают следующими прочностями окраски тканей к различным видам вулканизации.

Название красителя	Виды вулканизации		
	горячая	холодная	самовулк.
Сернистый коричневый	3	4	5
Сернистый оранжевый Г	3	4	5
Сернистый желтый Г	2	2	2
Сернистый хаки ПН	3	5	5
Сернистый зеленый ЗГ	3	3	5
Антрацен хаки Г	3	5	5
Антрацен хаки Р	3	5	5
Сернистый хаки Р	3	5	5
Сернистый темнокоричневый В	3	5	5
Сернистый синий Р	3	5	5
Сернистый синий Г	3	5	5
Сернистый синий РЛ	3	5	5
Сернистый черный ЧФ	5	5	5

Для целей резинового производства в указанной статье рекомендуется применять только сернистый темнокоричневый В и сернистый черный ЧФ как прочные не только к вулканизации, но и к свето-погоде.

Для характеристики качественных показателей заграничных сернистых красителей ниже приводится таблица прочностей сернистых красителей, выпускаемых крупнейшей швейцарской фирмой Ciba („Общество химической промышленности в Базеле“). В таблице цифры 1—5 обозначают сравнительную степень прочности, причем цифра 1 обозначает наивысшую прочность, степень светопрочности в данном случае устанавливается в сравнении с индиго, прочность которого оценивается цифрой 3, остальные испытания проведены обычным путем.

В таблице приведены: 1) средние данные по 58 маркам, выпускаемые фирмой Ciba, эти данные характерны вообще для сернистых красителей; 2) данные по пироген-желтому G, наименее прочному красителю из всех 58 марок; 3) данные по тиюфенол-черному D2R, наиболее прочному из выпускаемых в сухом виде; 4) данные по тиюфенол-черному G конц., наиболее прочному из всех марок, выпускаемых в жидком виде.

Название красителя	Свет	Стирка	Вода	Кислота	Щел	Перекас, кислотными красителями	Хлор	Уточка	Работа	Средняя прочность
Средние данные по 58 маркам	3,17	2,46	1,39	1,83	2,63	2,20	4,32	1,88	1,85	2,08
Пироген-желтый G	4	2	2	2	4	4	4	2	2	2,80
Тиюфенол-черный D2R конц.	1	1	1	2	1	1	4	1	1	1,44
Тиюфенол-черный G конц. жидкий	1	1	1	1	1	1	4	1	1	1,33

Распознавание сернистых красителей на волокне

Крашения, произведенные сернистыми красителями, отличаются: 1) сравнительно небольшой яркостью оттенка, 2) хорошим прокрасом волокна, 3) хорошей прочностью к трению и действию кислот, 4) незначительной устойчивостью к действию хлора; большинство сернистых красителей обесцвечиваются уже при обработке слабыми растворами хлорной извести; 5) сравнительно хорошей прочностью к стирке; 6) при нагревании пробы окрашенного материала в стаканчике с крепкой соляной кислотой или с хлористым оловом и соляной кислотой выделяется сероводород, который можно определить по запаху или по потемнению полоски фильтровальной бумаги, смоченной раствором уксуснокислого свинца; 7) при нагревании пробы с раствором хлористого олова в разбавленной соляной кислоте до полного обесцвечивания цвет окраски вновь возвращается при последующей обработке окислителями, например при действии раствора перекиси водорода, при окислении на воздухе и др.

Наименование сернистых красителей

Заграничные фирмы выпускают сернистые красители под специальными наименованиями, причем первое слово указывает фирму, выпускающую данный краситель, а второе — цвет красителя, например, иммедаль-синий, катиген-оливковый и т. д. Обозначения основных фирм следующие:

Иммедаль (Касселла).	Тнон (Каллэ).
Катиген (Фр. Байер).	Пирол (Леонгардт)
Тноген (Фарбверке в Гёхсте).	Пироген (Базель)
Криоген (Баденская).	Экликс (Гайги) и т. д.
Сернистые (Агфа).	

Значение наименования

Первые буквенные приставки к наименованию красителя указывают на оттенок красителя. Так например G обозначает зеленый, R — красный, B — синий, G — желтый оттенок красителя. Обозначение буквой G зеленого и желтого оттенков не может привести к неясности, так как например коричневый G может быть только коричневым с желтоватым оттенком, а синий G — только синим с зеленоватым оттенком. 2B, 4B, 6G и т. д. указывают на величину отклонения оттенка от основного тона. Таким образом коричневый 4R должен иметь резко выраженный красноватый оттенок.

Кроме этих буквенных приставок имеются еще другие, указывающие на какие-либо особенные свойства красителя: так, HW указывает на пригодность для крашения полшерсти, HS — полунешка, CL — прочность к хлору, S — особую устойчивость к действию кислот и т. д.

Общие сведения по применению сернистых красителей

Сернистые красители, как уже выше упоминалось, подобно субстантивным красителям, непосредственно переходят на волокно из ванны, содержащей сернистый натрий. С другой стороны, они сходны с кубовыми красителями, так как они переходят на волокно в виде лейкосоединений. При крашении некоторыми сернистыми красителями наподобие крашению кубовыми красителями окрашенный материал необходимо обработать окислителями или подвергнуть воздействию воздуха с целью перевода лейкосоединения в нерастворимую форму красителя (дисульфид).

Устранение влияния воздуха при крашении

При выпуске первых сернистых красителей возникли большие затруднения в связи с тем, что не удавалось получить ровных крашений. Особенно резко этот недостаток давал себя чувствовать при крашении кускового товара. Чем легче применяемый краситель восстанавливался в лейкосоединение и на воздухе окислялся обратно в краситель, тем резче выступали неровности при крашении. Однако вскоре было найдено, что это зависит от недостаточно быстрого удаления остатков красильного раствора, которые при окислении на воздухе вызывают пятна на товаре. Применением

некоторых простых механических усовершенствований вредное действие воздуха было устранено, и в настоящее время это обстоятельство при крашении сернистыми красителями не играет существенной роли.

Крашение без соприкосновения с воздухом окрашиваемой ткани и удаление остатков красильного раствора

Еще Р. Видаль предлагал при крашении держать товар внутри ванны. Фирма Кассела предложила красить пряжу в мотках, применив -образно изогнутые палки, и при крашении кускового товара применять на выходе отжимные валы. Кроме того было установлено, что увеличением количества сернистого натрия в красильном растворе устраняется возможность окисления красителя на пути от поверхности красильного раствора до отжимных валов.

Действие избытка восстановителя

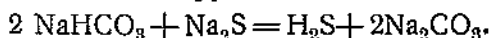
По данным г. п. 130849 (?) рекомендуется при крашении поливать холодным раствором сернистого натрия края товара в целях устранения неровностей, возникающих от более быстрого высыхания этих мест.

Крашение по образцу кубовых

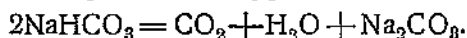
В связи с возникавшими затруднениями было также предложено применять сернистые красители наподобие кубовых красителей, т. е. переводя их целиком в лейкосоединения, красить при низких температурах и затем окислять на воздухе или при помощи других окислителей. Если бы все сернистые красители вели себя так же, как и индиго, то конечно самым правильным методом было бы кубовое крашение. Окисляемость лейкосоединений различных сернистых красителей однако имеет широкие границы, и наряду с некоторыми лейкосоединениями, которые, не окисляясь, в течение долгого времени могут сохраниться на волокне, существуют такие, которые уже из красильного раствора в виде красителя переходят на волокно и поэтому в дальнейшем не требуют какого-либо воздействия окислителей.

Защитное действие слоя газа

Своеобразная идея использована в г. п. 220169; вредное действие воздуха предлагается устранить обволакиванием товара во время процесса крашения „очень тонким слоем сероводорода или углекислого газа“. Сероводород при этом получают, загружая на каждые 200 л красильного раствора 1380 г кристаллического сернистого натрия и 5 кг двууглекислой соды, по уравнению:



Углекислый газ получается по уравнению:



При этом методе крашения после 8—10 проводок товар без промывки пропускают через холодный раствор уксусной кислоты, где в течение 20 мин. идет образование красителя.

Другие восстановители

Другие методы устранения вредного воздействия воздуха при крашении основаны на применении различных растворителей, заменяющих сернистый натрий. Для этой цели берут например соли тритиоугольной кислоты, которые, будучи хорошим растворителем, настолько

плотно оседают на волокне, что даже при промывке целиком не смываются и этим задерживают окислительные процессы. Далее, рекомендуются в виде добавок к красильному раствору щелочные сульфиды, ди- или полисульфиды натрия, аммонийные соли, а также добавка глинозема к последним промывным водам. При применении аммонийных солей вследствие их летучести во время

Применение аммоний-
ных солей

крашения нужно придерживаться только средних температур, а также нужно иметь в виду, что при большом их избытке крашение будет проходить не в сернистонатриевой, а в сернистоаммониевой ванне, что приведет к понижению крепости крашений.

В дополнение к указанному методу рекомендуется прибавлять в красильный раствор вещества, парализующие действие сернистого натрия, например бикарбонат, бисульфит, уксуснокислый алюминий, и даже свободные минеральные и органические кислоты; эти добавки нужно делать в таких количествах, чтобы запах сероводорода резко ощущался. Конечно, краситель при этом не должен осаждаться из раствора. Добавкой в красильный раствор арилмеркаптанов (тиофенолов, тионафтолов, тиокрезолов) также иногда

Добавка ароматичес-
ких меркаптанов, ра-
стительных масел и
т. п.

достигается предохранение красителя от быстрой окисляемости, так как арилмеркаптаны легче, чем краситель, окисляются в дисульфиды. К той же цели приводит прибавление к красильному раствору растительных масел, которые, механически обволакивая волокна, защищают их от действия воздуха.

Растворение сернистых красителей и состав красильного раствора

Влияние качества во-
ды на крашение

При крашении сернистыми красителями большое значение имеет качество применяемой воды. Жесткая вода благоприятствует образованию бронзирующих налетов. Примеси, находящиеся в жесткой воде, осаждаются добавками в красильную ванну, чем создается возможность образования неровностей и пятен при крашении. При отсутствии конденсационной воды жесткость применяемой воды должна быть предварительно снижена нагреванием с содой или мылом.

Сернистые красители растворяют перед крашением в специальных деревянных или железных сосудах с добавкой необходимого для растворения количества сернистого натрия.

Отдельные добавки, применяемые при крашении сернистыми красителями, имеют следующее значение.

Роль сернистого
натрия

Сернистый натрий растворяет краситель и переводит его в лейкосоединение. Благодаря легкой окисляемости сернистого натрия красильные ванны нельзя подвергать продолжительному кипячению. Иногда к этим ваннам добавляют также едкий натр.

Роль соды

Сода смягчает воду и усиливает действие сернистого натрия. В зависимости от качества воды и прочих условий сода добавляется в количестве от 2 до 10% от веса окрашиваемого материала.

Действие солей Поваренная соль и глауберова соль действуют на краситель высаливающе. Они усиливают таким образом выбираемость красителя волокном; для темных крашений берут поэтому большие количества соли, для светлых оттенков — меньшие.

Концентрация красильной ванны Для черных сернистых красителей концентрация красильных растворов должна быть от 6 до 7° Вё, для синих около 3° Вё; при концентрациях выше 9° Вё зачастую наблюдается так называемое „бронзирование окрасок“.

Применение глауберовой соли По своему действию 10 ч. NaCl соответствуют 12 ч. безводного Na_2SO_4 , равным 24 ч. кристаллического $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Глауберова соль обладает большой чистотой и менее резким высаливающим действием; поэтому ей отдается предпочтение перед поваренной солью, обычно содержащей некоторые количества магниевых солей.

Другие добавки Добавками декстрина, глюкозы, ализаринового масла и других веществ достигается лучшее, более ровное прокрашивание и кроме того повышается интенсивность крашения.

Роль температурных условий Крашение сернистыми красителями можно проводить при нагревании и на холоду. При применении нагревания обычно ставят красильную ванну на кип и затем красят при температуре, близкой к кипению. Прочности крашений, произведенных при 20, 50 и 90°, одинаковы. Однако при крашении без нагрева в первую ванну нужно загружать большее количество красителя, так как выбираемость в этих условиях меньшая.

Разбавление Благоприятное соотношение между весом окрашиваемого материала и количеством воды (длина ванны) для пряжи — 1 : 20, при крашении кускового товара на джиггере — 1 : 5. При более короткой ванне, т. е. при применении меньшего количества воды, использование красителя идет лучше, удлинение ванны ведет к более ровным крашениям. При крашении сернистыми красителями остатки ванны (выкраски) используются

Ходовая ванна для следующих крашений, это — так называемая ходовая ванна. При крашении в ходовой ванне количество красителя уменьшают на 20—40% против первой загрузки, соответственно уменьшают и количество сернистого натра. Добавки солей зависят от количества воды, необходимой для сохранения постоянного объема ванны и удельного веса красильного раствора. Ходовая ванна сернистых красителей может сохраняться в течение очень долгого времени; в некоторых случаях одной ванной пользуются в течение целого года.

Крашение

Обычные условия крашения Крашение сернистыми красителями производят в возможно короткой ванне в течение 1 часа при 90°, растворив краситель в растворе сернистого натрия и добавив 60% кальцинированной глауберовой соли, 30%

поваренной соли и 10% соды. Количество сернистого натрия, необходимое для растворения и крашения, зависит от свойств применяемого красителя и колеблется от 0,5- до 4-кратного количества от веса красителя. Этот основной рецепт имеет различные модификации в предписаниях отдельных фирм.

Крашение
криогеновыми
красителями

Для криогеновых красителей (BASF) рекомендуется применять следующий рецепт: на 45 кг товара готовят раствор красителя, беря для ванны от 1-й до 4-й двойное и для каждой последующей ванны равное по весу красителя количество кристаллического сернистого натрия с добавкой 2,5 кг кальцинированной соды (для ходовой ванны можно применить только 0,5 кг соды); растворение ведут с нагреванием; этот раствор добавляют в красильную ванну (около 900 л воды), в которой предварительно растворяют от 0,4 до 9 кг поваренной соли или кальцинированной глауберовой соли при крашении в светлые тона и от 22,5 до 27 кг при крашении в темные тона. Крашение ведут в течение 1 часа при 50°. При крашении криогеновыми коричневым А не требуется добавок соды и сернистого натрия. Марки криогеновый желтый GX, RX, коричневый GX, RBX, оливковый X, синий BX, черно-синий X, непосредственно-синий GO, черный TBO, TGO требуют при крашении для первых четырех ванн добавок от 3- до 4-кратного от веса красителя количества сернистого натрия; эти количества в последующих ваннах могут быть снижены наполовину. Марками синий В, ВХ, черно-синий и черно-синий X красить без нагревания нельзя.

Крашение
катигеновыми
красителями

При крашении катигеновыми красителями (Байер) пользуются возможно короткими ваннами с соотношением от 1:17 до 1:20. Обычные марки и марки экстра: черный BFC, 2R, TW, TR, глубокий черный В, черно-коричневый BW экстра конц. требуют количество сернистого натрия, равное весу красителя, остальные марки экстра требуют двойного количества сернистого натрия. К горячему раствору красителя добавляют от 3 до 8% кальцинированной соды (некоторые черные марки легко растворимы и их можно прямо загружать в красильную ванну). Далее, к раствору добавляют от 5 до 30% поваренной соли или двойное количество глауберовой соли. Крашение в течение первой $\frac{1}{4}$ часа производят на кипу, остальные $\frac{3}{4}$ часа без нагрева. Крашение катиген-индиго ведут предпочтительно без доступа воздуха с добавкой равного весу красителя количества глюкозы при 50—60°. Сода для самого крашения не требуется, но к концу процесса крашения добавляют около 3% жидкого мыла, а в начале процесса — половинное от веса красителя количество катиген-ускорителя; по F. Erban и A. Möbis (8) имидиаль-катиген-имоген и другие ускорители состоят целиком из солей, например хлористого аммония, углекислого аммония, двууглекислой соды и др.; они служат для получения более интенсивных и ровных окрасок. Работа с этими добавками усложняется вследствие неприятного запаха этих красильных растворов. Поэтому рекомендуют применять бисульфит, чем достигается образование тиосульфата без выделения сероводорода и серы. По рецепту

фирмы Байера крашение катигеновыми красителями производят при длине ванны 1 : 20.

	Краситель	Na ₂ S	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₃
1-я ванна	200/0	400/0	120/0	800/0
Ходовая ванна . . .	11,50/0	8/0	10/0	—

При крашении тиогеновыми красителями (MLB, Гэхст) товар вносят в кипящую ванну; во время процесса крашения для глубоких тонов еще один или два раза поднимают до кипа. На джиггере крашение производят все время при температуре, близкой к кипению. Фиолетовый V и B, гелиотроповый и пурпуровый O красят без добавки соды и соли, хаки O также без добавки сернистого натрия. Многими марками можно красить без нагрева, например меланогеновым T и G, цианиновым G и O, синим B, R, RR, темно-красным R и O. В жидком концентрированном виде поступают в продажу лейкосоединения: черный M, черный BB и черный BRR. Марки экстра этих красителей в два раза крепче по концентрации обычных марок.

Из сернистых красителей АГФА сернистый зеленый экстра и желтый R экстра растворяются с 4-, 5-кратным количеством сернистого натрия с добавкой 5 г соды на 1 л. Черный AW в противоположность другим маркам не требует предварительного растворения, например на 50 кг товара берут 1000 л воды, 5 кг соды и 6 кг сернистого натрия, всыпают от 4 до 5 кг красителя, от 30 до 40 кг кальцинированной глауберовой соли и красят в течение 1 часа на слабом кипу под уровнем жидкости.

В дальнейшем будут более подробно охарактеризованы иммедиальные красители (L. Cassella), так как они имели выдающееся значение в истории развития промышленности и химии сернистых красителей. Первые полученные из простейших исходных органических веществ черные, чистосиние, бордо и желтые сернистые красители были иммедиальными.

Таблицы, характеризующие важнейшие иммедиальные красители

При оценке прочностей в таблицах принята 5-балльная система, причем I например говорит о незначительной светопрочности (конго-красный), IV—о большой светопрочности (индиго).

а) *Черные*. Прочности: к стирке—выдающаяся; к свету—V; к кислоте—очень хорошая; к утюжке—очень хорошая, начиная от черного NN—IV.

б) *Коричневые*. К стирке и кислоте: до марки G—очень хорошая или выдающаяся; к утюжке—IV; марки бронзовый B, G и темнокоричневый A для растворения требуют 500/0, а остальные коричневые красители—1000/0 сернистого натрия.

Название красителя	Количество Na ₂ S в %	Прочности		Приложение
		к сер	к хлору	
V экстра	50—70	спинеет	при слабом действии хорошая	Черно-синий оттенок; для грунтовок под нидго
FF "	50—70	"	" " "	Глубокочерный оттенок; заменяет чер- ный анили
G "	50—70	"	" " "	Зеленовато-черный
NB	70—100	"	менее, чем черный	Для крашения товара в кусках и в особенности для крашения в аппаратах
NG	70—100	"	" " "	Зеленее, чем NB
NRT	70—100	"	" " "	Очень равно красящий, черный, с крас- новатым оттенком
NF	70—100	"	" " "	Сходно с NB
NR	70—100	"	" " "	NRT в концентрированном виде
NN	100	хорошая	" " "	Легко растворим, для применения в аппаратах
NNR концентр.	100	"	" " "	Более фиолетовый, чем NN
NNG "	100	"	" " "	Зеленее, чем NN, особенно для краше- ния кусков
NNB "	100	"	прочнее, чем NN	Синее, чем NN (особенно для мерсери- зованного волокна)
Бриллиант черный В	70	"	как V	С синеватым оттенком, особенно для мерсеризованного волокна

Название красителя	Прочности			Применение
	к свету	к сере	к хлопку	
В	III	краснеет и светлеет	непрочный	Смесовые оттенки катеху применимы для крашения в аппаратах
О	II—III	" "	лучше	
Темнокоричневый А.	III	" "	непрочный	
Бронзовый.	III—IV	" "	"	Для модных оттенков
Желто-коричневый Е	II—III	хорошая	становится сильнее	Наиболее желтый из коричневых
Катеху О	II—III	"	"	Живой бронзово-коричневый
" С	II—III	"	"	Скрытый желтоватый оттенок
Черно-коричневый.	III	"	хуже, чем катеху	Очень выгоден для грунтовок
Д концентрированный.	III—IV	"	"	Дешевые оттенки для грунтовок
W	III	"	"	Красноватые, сытые оттенки
RR	III	"	"	

с) *Желтые и оранжевые.* Желтый D, GG и оранжевый C требуют при крашении 100%-ной добавки сернистого натрия. Прочность к стирке и кислоте — очень хорошая; к сере — хорошая; к хлору — хуже, чем катеху; к утюжке — IV; светопрочность — II — III, с последующей обработкой — IV.

д) *Красноватые.* Для растворения нужно брать 25%, для крашения всего 100% сернистого натрия. Прочность к стирке — очень хорошая; к сере — хорошая; к хлору — хуже, чем катеху.

Наименование красителя	Прочность			Примечание
	к свету	к утюжке	к кислоте	
Маррон В концентр. . .	IV—V	IV	оч.хорошая	Для непосредственного крашения и подцветки Самый красноватый продукт Темнофиолетовый коричневый Краснее, чем маррон
Бордо G	III—IV	IV	„ „	
Прюн S.	III—IV	IV	хорошая	
Красно-коричневый 3R .	III	III врем. желтеет	оч.хорошая	

е) *Зеленые и оливковые.* Для крашения требуется 100%-ное количество сернистого натрия. Прочность к стирке — очень хорошая; к кислоте — очень хорошая; к хлору — непрочные.

Название красителя	Прочность			Примечание
	к свету	к сере	к утюжке	
Темнозеленый В	IV	хорошая временное изменение оттенка хорошая очень хорошая очень хорошая	IV	для аппаратов живые оттенки особенно прочные красители
Оливковый В	IV		IV	
Оливковый 3G	III		III	
Хаки G	IV		III—IV	
Хаки D	IV	очень хорошая	III—IV	

ф) *Синие.* Иммедаль-синие красители можно разделить на следующие группы:

1. Индоновые, которые наподобие индиго целиком переводят в лейкосоединения. Это — индоны 3B, B, BBF, BF, IBN, BN, R, RR, RG, RB и индон-фиолетовый В (иммедаль-индоновым маркам соответствуют катиген-индоновые марки фирмы Байер). Крашение этими красителями проводят при 50—60°, а иногда и при 30—40°.

2. Индогеновые: GCL, B, RCL, BCL, RRCL; они менее легко восстанавливаются.

3. Непосредственно-синие: B, iB, R, QD, 4B, BB, IND и FCL; они в ванне не восстанавливаются.

4. Синие C, CB и CR; они также непосредственно красят, но требуют последующего проявления запаркой или окислителями.

Особое место занимают: иммедиальчистосиний (в пасте и порошком), самый живой и чистый синий, и иммедиаль-зелено-синий CV, который при последующем окислении становится синим.

Красители этих групп довольно резко отличаются друг от друга. Например индон 3B—самая зеленая марка, индон R (чаще всего применяемая марка) дает средние синие тона, близкие к индиго, а индон RR—самая красноватая по оттенку синяя марка, является переходной к индон-фиолетовому В. Индогены значительно прочнее к хлору; они дают более ровные, чем индоны, окраски, так как они не так легко восстанавливаются.

Дешевые непосредственно-синие марки отличаются простотой при крашении. Наконец синие марки в первую очередь применяются при крашении с последующим проявлением.

Обработка после крашения

С целью улучшения произведенных сернистыми красителями окрасок применяется последующая обработка после крашения. Эти методы настолько разнообразны и существенны, что их можно рассматривать как необходимое продолжение самого процесса крашения. Среди этих методов можно выделить следующие.

1. Обработка после крашения окислительными реагентами с целью закрепления и вызревания красителя или с целью изменения оттенка и улучшения прочностей при помощи а) неметаллических реагентов и б) солей металлов.

2. Обработка с целью предохранения волокна от разрушения. В основном каждое воздействие, которое испытывает окрашенное сернистыми красителями волокно, является последующей обработкой и мерилом прочности самого красителя. Так например

Действие воздуха сухой и влажный воздух при низких температурах почти не действует на окрашенные сернистыми красителями товары; в тепле и сухой и влажный воздух, однако, оказывают существенное действие. Это действие кислорода воздуха, вызывающее большие неприятности во время процесса крашения, использовано как ценнейший метод для последующей обработки после крашения. К этим методам относятся также обработка гидросульфитом, слабое хлорирование, алкилирование, проводка окрашенных материалов через ванну с раствором сернистого натрия (от 2 до 8 г в 1 л) и др.

Окислительная обработка после крашения неметаллическими реагентами

Из этих методов нужно выделить два основных: запаривание после крашения в присутствии кислорода воздуха и последующая обработка перекисью водорода. При запарке существенным является значительное изменение оттенка красителя на волокне при одновременном действии пара и воздуха при температуре в 100° и выше.

Запарка Процесс запарки состоит в том, что окрашенное волокно до промывки, т. е. при слабой щелочности, подвергается действию пара и воздуха. Этот сравнительно

простой процесс вызывает некоторые затруднения в том отношении, что при слишком долгом воздействии пара уменьшаются прочности красителя при одновременном увеличении яркости его.

Иммедиааль-черный переходит после запарки в темносиний с красноватым оттенком; так же изменяются другие сернистые красители тиазинового ряда. Особенно существенна запарка для иммедиааль-синих марок С и CR, для катигенового морского голубого R экстра, катигенового индиго 4RO. Для некоторых тионовых марок, особенно тионового синего и тионового морского толубого, рекомендуют до запарки обработать товар раствором, содержащим от 5 до 25 г железосинеродистого калия и от 1 до 5 г буры в 1 л.

Завешивание

В некоторых случаях процесс запарки можно заменить завешиванием товара в зрельнике.

По г. п. 140541 рекомендуется товар перед пуском в зрельник обработать раствором сульфита (50 г на 1 л), бисульфита, сернистым газом и др. При такой обработке катиген-черный SW пере-

Роль сульфита при окислении

ходит в синий. Сульфиты резко увеличивают действие кислорода воздуха во время этих процессов.

Остается невыясненным, происходит ли во время этих процессов химическое взаимодействие между красителем и сульфитом. Однако твердо установлено, что наиболее существенным является завешивание товара в зрельник, в то время как обработка одним только сульфитом приводит к слабому посинению.

Озонирующие вещества

Сюда же относится, практически вряд ли применимый, метод, рекомендуемый окрашенный сернистыми красителями товар подвергать воз-

действию озонирующих веществ.

Перекись водорода

Другим методом обработки после крашения окислительными реагентами является обработка перекисью водорода в слабощелочных растворах. Этот метод, хотя и более дорогостоящий, чем обработка паром и воздухом, приводит однако во многих случаях к более ярким, а иногда и более прочным оттенкам. При такой обработке иммедиааль-синий С дает темносиние индигоновые тона, более прочные к стирке, чем индиго.

Некоторые тионовые красители, например синий В конц. и синий В, морской голубой R, после крашения обрабатывают перекисью водорода с добавкой аммиака или уксуснокислого аммония или окисляют перекисью натрия с сульфитом магния и уксусной кислотой. Для этой цели загружают от 5 до 30% перекиси водорода (3%-ный раствор) и от 0,3 до 5% аммиака и обрабатывают в течение первых 20 мин. без нагревания, далее нагревают до средних температур, а иногда и до кипения.

При применении перекиси натрия берут соответственно меньшее количество окислителя (0,4—2%) и работают без нагревания. Последующая после такого окисления обработка уксусной кислотой производится в течение 10—15 мин. при 60—100° и приводит к очень красным оттенкам.

Этот метод окисления однако не получил на практике широкого

применения вследствие своей сравнительно высокой стоимости. Кроме того процесс запарки может заменить его во всех тех случаях, когда не требуется получения особенно ярких оттенков.

Хлорноватистая
кислота

Окисление солями хлорноватистой кислоты также не получило большого применения вследствие высокой стоимости и вредного влияния

этих солей как на волокно, так и на краситель.

Для повышения прочности к стирке и трению, по г. п. 204442 (9) рекомендуется товар после крашения пропускать через раствор сернистого натрия (2,75% Na_2S) и после этого дать ему лежку.

Тиосульфат

Прочность к свету и хранению некоторых (особенно — зеленых) тиогеновых красителей (В

и GG) повышается при добавке к промывным водам тиосульфата; добавку тиосульфата можно делать также и во время отделки ткани.

Обработка после крашения солями металлов

Сернистые красители образуют с солями металлов нерастворимые соединения — лаки, которые в случае образования их на волокне обладают частично другими свойствами, чем красители.

Эти лаки сернистых красителей более устойчивы к действию света и стирки, чем красители. Образование лаков на волокне

Лаки

может происходить без каких-либо побочных окислительных процессов или с таковыми при

применении кислых растворителей или при окисляющем действии воздуха. В первом случае, например при действии на некоторые серовато-синие меланогеновые красители солей металлов без доступа воздуха, получают лаки, окрашенные при применении цинковых, кадмиевых и алюминиевых солей в синий, при применении хромовых, никелевых и кобальтовых солей — в черно-синий цвет. Кадмиевые, никелевые и кобальтовые лаки отличаются выдающимися прочностями.

Например образование лака происходит при обработке после крашения раствором, содержащим 1,25 кг сульфата кадмия на 50 кг товара.

Повышение прочности к трению достигается обработкой после крашения хромовыми квасцами; при этом наблюдается изменение оттенка в сторону зеленого; таким образом при применении этого метода черные сернистые красители могут заменить зеленые тона черного анилина.

Обработка солями металлов при одновременном окислении

Соли меди и хрома

Для этой цели применяют например растворы, содержащие 2% хромпика, 2% медного купороса и 2% уксусной кислоты; обработка ведется в течение $\frac{1}{2}$ часа при 90 — 95°. Такая обработка ведет к устойчивости окраски к действию кипящего 10%-ного раствора соды. При замене части хромпика медным купоросом результаты получаются те же.

Комбинированное действие солей этих двух металлов обычно приводит к повышению прочности к свету и стирке. В водных

растворах эти соли не взаимодействуют; остается неразрешенным вопрос, каково их взаимодействие на волокне. Результаты этой обработки, не всегда дающие желательный эффект, нужно приписать частично лакообразованию и частично окислительным процессам.

Обработка после крашения с целью предохранения волокна от разрушения

Влияние солей металлов на крепость волокна

Если испытать крепость волокна, окрашенного и обработанного солями металлов, в уксуснокислой среде через некоторое время, то окажется, что потеря в крепости доходит до 50% от первоначальной и что волокно стало ломким. Это явление объясняется образованием некоторых количеств серной кислоты, которая вызывает образование оксицеллюлозы и этим приводит к изменению структуры волокна и к потере крепости.

Образование серной кислоты в тканях, окрашенных сернистыми красителями

Образование серной кислоты может идти за счет механически примешанной к красителю серы и за счет серы связанной. N. N. Gardener и H. H. Hodgson⁽¹⁰⁾ нашли в некоторых сернистых красителях до 12,63%, а в тканях, окрашенных ими, до 1,5% свободной серы. После экстракции свободной серы из ткани сероуглеродом образование серной кислоты было значительно снижено.

Защита волокна нейтрализующими средствами или окислительной обработкой

Методы, применяемые для защиты волокна от разрушительного действия образующейся серной кислоты, в основном сводятся к применению нейтрализующих веществ или к окислительным процессам. Для этой цели применяют например добавку к последним промывным водам уксуснокислых щелочей или щелочных земель. Таким же образом применяют и соду. При такой обработке образование свободной серной кислоты не происходит, и ткань предохраняется от разрушения. Для этой же цели можно применить окислители в щелочной среде, например гипохлорит, железистосинеродистый калий, перекись натрия, перманганат и др. Также было предложено товар после крашения проводить через танин, а затем через известковое молоко с целью получения на волокне нерастворимых кальциевых солей.

Крашение полушерсти

Особенно существенна обработка после крашения полушерсти в том случае, если шерсть окрашена в кислой среде.

Прочность комбинированных красителей

Почти все сернистые красители можно при крашении комбинировать друг с другом.

Прочности и другие свойства комбинированных красителей отличаются от свойств отдельных компонентов, и часто наблюдается, что красители невысоких прочностей при крашении в смеси дают более прочные окраски.

Перекрывание сернистых красителей основными

Окрашенные сернистыми красителями материалы обладают способностью принимать еще другие красители, например основные, которые применяются с целью получения более ярких оттенков.

Грунтовка сернистыми красителями

В некоторых случаях сернистые красители применяют для грунтовки под индиго и черный анилин.

Сернистые красители применяются главным образом для крашения целлюлозных волокон. Однако при применении соответствующих методов крашения красители можно применять и для крашения шелка и шерсти, а также и кожи, о чем упоминалось уже в главе о свойствах сернистых красителей.

Применение сернистых красителей для окрашивания других материалов

Литература

- | | |
|---|---|
| 1) Г. п. 144104. | 7) Г. п. 130849. |
| 2) Г. п. 152595. | 8) F. Erban u. A. Möbus, „Chem. Ztg“, 1907, Rep., 220. |
| 3) Г. п. 198691. | 9) Г. п. 204442. |
| 4) Nothnagel u. R. Vive, „Chem. Zentr.“, 1908, 1, 1993. | 10) W. N. Gardener u. H. H. Hodgson, „Chem. Ztg“, 1910, Rep. 328. |
| 5) H. Schmidt, „Ztschr. f. Farb.-Ind.“, 1904, 339. | |
| 6) А. В. Суровая, „Изв. текст.пром.“, 1931, 6. | |

ГЛАВА XIV

Патенты

Производные бензола

Моно- и ди- замещенные

1. I. n. 29301. *Bayr, Elberfeld*

Этиленированные и этилированные ароматические амилы (бензол, дифенил, нафталин).

Плав с добавкой бензидина. Обработка щелочью. Частый желтый цвет.

2. Анг. n. 4036-1915, *Wyler u Littlewood*.

Форманилд, или формилтолуидины.

Плав с добавкой бензидина. Обработка щелочью.

76 ч. форманилда + 20 ч. бензидина (или гомологов) + 40 ч. *p*-аминоацетанида + 300 ч. S, 12—18 ч. при 200—220°.

Желтые или оранжевые тона.

3. Г. n. 90369. *St. Denis u Vidal*. 1891.

Нитрозофенол, 2-нитрозо-1-нафтол; 4-амино-1-нафтол, 1-амино-2-нафтол, 1-4- и 1-2-нафтилен-диамин и соответствующие азопроизводные.

100 ч. вещества + 400 ч. Na_2S , восстановленные при 130°, затем 75 ч. S и запекание при 150—175°.

Красит в неопределенные зеленоватые тона. Окисление: хлорное железо или хромат фиксируют на волокне. Черные или синевато-черные тона.

4. Г. n. 106030. *Clayton Co., Manchester*. 1898.

Нитрозофенол.

24,6 г B растворить в 141,6 г. NH_3 (уд. вес 0,98) + 76,4 ч. водного раствора тиосульфата 78%, постепенно прибавлять 600 cm^3 H_2SO_4 (1:4), кипятить до исчезновения SO_2 , охладить и разбавить, фильтровать.

Красит из 10% (Clayton'овский черный D), окисление углубляет цвет, но не изменяет.

5. Анг. n. 22460. *Clayton Co., Manchester*. 1898.

Нитрозоанилин (алкилированный или неалкилированный), также: *p*-аминофенол, *p*-фенилендиамин, хиноны и хинонамиды.

Пропускать в присутствии окислителей в сильно кислый раствор *p*-аминофенола или *p*-фенилендиамина сероводород.

Красит в синий или черный цвета.

6. Г. n. 123569. *Geigy, Basel*. 1901.

Пара-нитрофенол.

100 ч. Na_2S + 40 ч. S + 17 ч. B. в виде натровой соли. Запекание при 200—240°.

Na_2S_4 более удобен, так как Na_2S слишком сильный восстановитель.

Синий цвет. Окисление: H_2O_2 — синее.

7. Г. n. 128088. *Badische Anilin- u. Soda-fabrik, Ludwigshafen*. 1901.

Пара-нитроанилин.

80 ч. Na_2S + 25 ч. S + 20 ч. вещества, 4 часа при 200°, 2 часа — 230°. Запекание. Темнозеленый. Окисление: не изменяет.

8. Г. п. 101577. *Lepetit, Dollfus, Saszner, Mailand. 1896.*

Пара-нитро-или-аминофенол или их эфиры.

19 ч. NaOH + 17,5 ч. S + 12,5 ч. B. + 17 ч. H₂O + 4,5 ч. CuSO₄ в 30 ч. H₂O, нагревать до загустевания. Выделяется NH₃. Запекание — 210°. Травянисто-зеленый цвет (*Verde italiano*), светопрочный, щелоче- и мыло-прочный. Окисление: сине-черный цвет.

9. Г. п. 84632. *Vidal, Paris. 1893.*

Орто- и парадиксибензолы, толухинон. Алифатические амины.

6 ч. NaOH + 5 ч. S + 4 ч. NH₄Cl + 10 ч. B.; 6 час. при 160—210°.

Окисление: фиксирует черно-синий цвет.

10. Г. п. 111385. *Vidal, Paris.*

Пара-аминофенол + сера.

Добавление к Ам. п. 594106, 594107.

11. Г. п. 85330. *St-Denis u Vidal. 1893.*

Парадимины, *p*-аминофенолы, *p*-фенилендиамин, азофенил, идиамин, азокси- и оксиазобензолы (Ф. п. 306989), азокрасители (Бисмаркбраун, хризондин) и азосоединения, которые при восстановлении переходят в эти вещества.

10 ч. NaOH (50°Bé) + 5 ч. S + 10 ч. B. 10 час. при 180—210°.

Черные тона (Видаевский черный 1). При восстановлении цинковой пылью + щелочь — лейкосоединение, не имеющее сродства к волокну. На воздухе вновь образуется краситель.

Окисление: фиксирует черный цвет.

12. Г. п. 107236. *Vidal u germ. Vidaleвская комиссия.*

Метанитро- или аминooksибензол (4-амино-1-метил-2-фенол, 2-амино-1-метил-4-фенол).

6,4 ч. S + 22 ч. B. 8 час. при 260°; нитросоединения необходимо предварительно восстановить при 200° сернистым натрием. Темнокоричневый цвет.

13. Г. п. 148021. *Basler Chemische Ind. Gesellsch. 1900.*

Парааминофенол, его производные (моно- или дихлор-*p*-амино-или нитрофенол. Также *p*-окси-*p*-динитродифениламин.

50 ч. Na₂S + 20 ч. S + 100 ч. H₂O + 8 ч. B. + 1 ч. медной бронзы; 3 часа при 170°. Большое количество Cu — оливковые тона.

С 10% Cu — оливковый с синеватым оттенком, со 100% Cu — оливково-коричневый (пирогеновые зеленые марки).

14. Г. п. 121052. *A. Koetzle, Frankfurt-a.-M. und Baden. 1900.*

Ацет-*p*-амидофенол.

60 ч. Na₂S + 25 ч. S + 10 ч. B. + 5 ч. H₂O, при 250—280° запекание.

Коричневый цвет. Окисление: фиксирует зеленовато-бронзовый тон.

15. Г. п. 103646. *Cassella, Frankfurt a.-M. 1897.*

Аминофенолы, гомологи и их производные (*p*-аминокрезол и т. п.).

50 ч. B. + 150 ч. S₂Cl₂ 5 ч. при 70°, затем при 190—200° начинается образование красителя: запекание при этой температуре.

Краситель из *p*-аминофенола — черно-синий, из мета- и ортоаминофенола — коричневатый-черный.

16. Анг. п. 17740. *J. Turner u H. D., Huddersfield. 1893.*

Парааминофенол.

5 ч. S + 10 ч. B. 3 часа при 150°. В зависимости от количества S и температуры — различные оттенки. При нагревании с Na₂S до 140—200° получают растворимые тиосоединения.

17. Анг. п. 7042. *Cosway. 1901.*

Парааминофенол-хлоргидрат.

9 ч. при 140—160° с S, затем запекание с прибавкой NaOH при 210°.

Зеленый цвет.

18. Анз. п. 23740. Vidal, Paris. 1905.

Парааминоксисоединения бензола и нафталина.
100 ч. В. + 60 ч. S при 240°: молоть, + 75 ч. NaOH (40° Вё) при 100°. Синеват-черный цвет, очень прочный к стирке.

19. Г. п. 128855. Sandoz, Basel. 1901.

Парааминофенолалфил-сульфопроизводные (например их эфиры и гомологи).

250 ч. Na₂S + 120 ч. S + 100 ч. В. При 160° начинается выделение H₂S; 3 часа при 200—220°.

Зеленый цвет. Окисление (завешивание) фиксирует синевато-фиолетовые тона.

20. Г. п. 82748. Société Anon. St-Denis u Vidal. 1894.

Ацетилированные ароматические диамины (ацет-*p*-фенилендиамин, ацет-*p*-нитроанилин и т. п.).

200 ч. S + 100 ч. В. 3 часа при 200—250°.

Желтые до коричневат-желтых цвета (тиокатеины). Окисления не требуется.

21. Г. п. 107729. Vidal u герм. Vidal-Gesellsch. Koblenz. 1896.

Резорцин.

30 ч. резорцина (насыщен. NH₃) + 6,4 ч. S в автоклаве 8 час. при 260°.

Коричневый цвет. Окисление: фиксирует серовато-зеленые тона.

22. Г. п. 145909. Chem. Werke v. Byk., Berlin. 1902.

Резорциндиацет-кислота.

10 ч. Na₂S + 3 ч. S + 2 ч. В. Запекание, раздробить и при небольшом доступе воздуха нагревать при 210—220°.

Коричневый цвет.

23. Г. п. 102897. Bayer, Elberfeld. 1895.

Сырой крезол или *o-m*-крезолы 200 ч. Na₂S + 50 ч. S + 50 ч. крезола 4 ч. при 170°, затем 4 ч. при 250°. Запекать досуха или осажать кислотой.

Коричневый цвет.

24. Г. п. 144104. Chem. Fabrik, Grünau. 1901.

Фенолы, нитро- и аминофенолы, нитро-, амино-, оксидифениламины, диамины и их производные, сульфокислоты и т. п.

50 ч. тиосульфата + 50 ч. H₂O + 14,5 ч. солянокислого *p*-аминофенола + + 25 ч. NaOH 40° Вё, запекание — 6 час. при 250°.

p-аминофенол — синевато-черный,

p-аминосульфокислоты — черный,

нитрофенолы — серый,

толуилендиамин — коричневого цвета.

Слабые красители. После обработки медью — более красные тона.

25. Г. п. 302792. Bayer, Elberfeld.

Примулинообразные продукты конденсации первичных дифенилдиаминов, *o*- и *p*-толуидинов с серой.

Плав с добавками бензидина.

15,5 ч. *p*-толуидина, 15,5 ч. *o*-толуидина, 18,5 ч. S — 20 час. при 180—210°.

Чистые желтые тона.

26. Г. п. 166865. Akt-Ges., Berlin. 1904.

Ацет-*p*-толуидин.

90 ч. S + 15 ч. В. + 18,4 ч. бензидина — 5 ч. при 220—240°. Размолотый плав растворить в 240 ч. Na₂S + 90 ч. H₂O, фильтровать. Фильтрат про-

дудовать или высаливать.

Желтый цвет. Окисление: переводит из золотисто-желтого в чистый желтый.

27. Г. п. 166981. Akt-Ges., Berlin. 1905.

Ацет-*o*-толуидин, как Г. п. 166865. Желтый цвет.

28. Г. п. 171118. *Akt.-Ges., Berlin. 1905.*

Ацет-*т*-толуидин, как Г. п. 166865. Желтый цвет.

29. Г. п. 146064. *Oehler, Offenbach. 1902.*

Диформил-*т*-фенилендиамин.

225 ч. Na_2S + 100 ч. S + 15 ч. H_2O при $110^\circ + 50$ ч. В. + 7 ч. ZnCl_2 при 230° , затем — до 275° , до окончания плава.

Оливково-зеленый цвет.

30. Г. п. 295104. *Bayer, Elberfeld.*

Сульфо- и карбоновые кислоты бензол-дифенил- или нафтиламинов.

Плав с добавками бензидина.

24 ч. N — этилантраниловой кислоты + 27 ч. бензидина + 100 ч. S — 4 часа при $170-180^\circ$, затем 4 часа при $230-250^\circ$. Обработка концентрированным сернистым натрием.

Желто-коричневые, выделенные кислотой — чистожелтые красители, хлоро-прочные.

31. *Anmeldung. Ф. п. 9705. Bayer, Elberfeld. 1895.*

Нитро- и аминсульфокислоты бензола, фенола и нафталина.

Полисульфидный плав.

Зеленый цвет.

32. Г. п. 97541. *Bayer, Elberfeld. 1895.*

Нитро- и аминобензолсульфокислоты, производные нафталина и их сульфокислоты.

Оливковые и до коричневых тона.

33. Г. п. 135636. *Badische, Ludwigshafen. 1901.*

Мононитробензилсульфокислота.

3 ч. Na_2S + 1 ч. S + 2 ч. H_2O ; при $60-80^\circ$ дают 1 ч. вещества, затем запекают при $150-200^\circ$, измельчают и вновь запекают при $220-240^\circ$.

Желто-коричневый, хлоропрочный краситель, может диазотироваться и сочетаться с аминами и фенолами.

34. *Anmeldung. Ф. п. 12163. Meister, Lucius, Brünig, Höchst. 1899.*

1. Парааминофенолсульфокислота.

2. Парааминофенолкарбоновая кислота.

3. Продукты конденсации динитрохлорбензола с *p*-аминофенолом или крезолом, салициловой кислотой и т. д.

4. Диоксинамниодифениламин.

В автоклаве, водный полисульфидный плав при $150-200^\circ$.

Красит: фиолетово-серые, черные тона и фиолетовые тона.

35. *Anmeldung. Т. 9752. V. Traumann u Kränzlein, Würzburg. 1904.*

Диалкил-*p*-аминобензойная кислота.

Полисульфидный плав, постепенное поднятие температуры до 270° .

Коричневый цвет. После обработки медным купоросом: светопрочный и мылопрочный желто-коричневый цвет.

36. *Anmeldung. С. 10095. Chem. vorm. Zimmermann, Brugg. 1901.*

Паратолуолсульфокислота.

Обработка сернистым натрием при $130-180^\circ$, затем + S и при $250-300^\circ$ — до прекращения выделения горючих газов.

Зеленовато-черный. Окисление: дает коричневые оттенки.

37. Г. п. 135335. *Basler Chem. Ind. 1900.*

Ароматические метилен-, нитро-, amino-, оксибензиламино-соединения, amino- и оксибензилиденные соединения, продукты типа *p*-оксибензилиден-*p*-нитроанилина и т. п. 20 ч. Na_2S + 8 ч. S + 10 ч. В. (можно с металлическими добавками), затем — запекание при $180-200^\circ$.

Красят в желтые, оливковые и до зеленых тона, реже — синие или зеленовато-черные (пирогеновые желтые марки, пирогеново-оливковые).

38. Анг. п. 18762/1897. *Ashworth. Bury. 1897.*

Нитро-, амино-, оксикарбоновые кислоты бензола, одни или в смеси с фенолами, нафталами и их производными.

Полисульфидный плаз.

Красят в черные или коричневые цвета.

39. Г. п. 121872. *Akt-Ges., Berlin. 1899.*

Хинонхлоримид.

15,5 ч. тиосульфата в концентрированном растворе + 10 ч. В. На холоду постепенно прибавлять H_2SO_4 — 240 см³ 33%, постепенно довести до кипения. Через 1—2 часа отфильтровать черный осадок.

Черный цвет. Перекись водорода не меняет коричневатый оттенок в более синий.

40. Г. п. 144765. *Badische, Ludwigshafen. 1901.*

Хинооксимдинитрофениловый эфир.

Черный цвет.

См. Анг. п. 17273/1901.

2. Три-замещенные

а) Три-аминобензола

41. Г. п. 102530. *Meister, Lucius u Brünig, Höchst. 1897.*

1-2-4- или 1-2-6-динитроанилин или получающаяся после нитрования анилина смесь.

18 ч. Na_2S + 7 ч. S + 6 ч. В. — 4 часа при 180—190°. Молоть и затем запекать еще 4 часа при 230—240°.

Черный цвет. Красит из холодного раствора Na_2S , щелочи или соли (подобно Видалевским красителям).

42. Г. п. 105390. *Meister, Lucius u Brünig, Höchst. 1898.*

Паранитро-о-фенилендиамин.

3 ч. Na_2S + 1 ч. S + 1 ч. В. несколько часов при 180°, затем еще поднять температуру.

Черный цвет, более чистые и крепкие оттенки.

43. Г. п. 138858. *Badische, Ludwigshafen. 1902.*

1-2-4- динитроанилин или продукты нитрации анилина.

250 ч. Na_2S + 20 ч. H_2O + 20 ч. В. При 160—170° масса затвердевает, и выделяется сероводород, масса сама разогревается. Размолотый плаз вновь запекается при 290—300°.

Коричневый краситель. Хромирование не изменяет оттенка. После обработки медью — более темные тона.

44. Г. п. 139807. *Lauch u Weiler, Ürdingen. 1902.*

1-2-4- или 1-2-6- динитроанилин или смеси обоих изомеров.

75 ч. Na_2S + 50 ч. H_2O + 18 ч. В. после окончания бурной реакции с выделением NH_3 + 25 ч. S, 24 часа кипятить и упаривать при 120—130° и затем запекать.

Темнокоричневый цвет.

45. Г. п. 126965. *Badische, Ludwigshafen. 1901.*

Динитроацетанилид 1:2:4.

250 ч. Na_2S + 100 ч. S при 130° + 65 ч. В. при 220° до размягчения массы, затем на воздушной бане несколько часов при 200°.

Коричневый цвет. $CuSO_4$ чистый коричневый. Хромат: более желтый оттенок. Прочности не изменяются.

46. Г. п. 161515. *Meister, Lucius u Brünig, Höchst. 1903.*

Моноацеттриаминобензол.

2 ч. S + 1 ч. вещества 3 часа при 250°, осаждение воздухом из водного раствора.

Желтый цвет.

47. Г. п. 146916, *Akt.-Ges., Berlin. 1902.*

Нитродиацет-*p*-фенилендиамин (2:1:4).

30 ч. S + 10 ч. В. при 230—240° до прекращения выделения SO₂.

Желтый краситель. Окисление: углубляет желтый оттенок и увеличивает прочность.

48. Г. п. 147729, *Akt.-Ges., Berlin. 1903.*

Нитродиацет-*p*-фенилендиамин.

Сернистый плав, как в патенте 146916, красит в более желтые оттенки, чем 146916.

49. Г. п. 154108, *Akt.-Ges., Berlin. 1903.*

Смесь 1-2-4 и 2-1-4-нитродиацет-*p*-фенилендиаминов.

6 ч. S + 1 ч. бензидина + 1 ч. В. при 230—240° до прекращения выделения H₂S и SO₂; более чистые оттенки, чем Г. п. 146916 и 147729.

50. Г. п. 147403, *Akt.-Ges., Berlin. 1903.*

Нитродиацет-*o*-фенилен- и *m*-толулендиамин.

2 ч. S + 1 ч. бензидина (или α -нафтиламина) + 1 ч. В., 200—230° до прекращения выделения SO₂ и H₂S.

Желтый цвет. Могут прямо употребляться для крашения.

51. Г. п. 150915, *Akt.-Ges., Berlin. 1903.*

2-1-4- и 1-2-4-нитродиацет-*p*-фенилендиаминны.

150 ч. Na₂S + 60 ч. S + 200 ч. H₂O + 40 ч. В. 4—5 час. в автоклаве при 170—180°, фильтруют, остаток красителя высаливают из фильтрата.

Желтый цвет. Окисление: углубляет оттенок, повышает прочность. Краситель из замещенного *m*-фенилендиамина дает более мутный цвет.

52. Г. п. 152717, *Akt.-Ges., Berlin. 1903.*

Нитродиацет-*p*-фенилендиамин, щелочное восстановление.

25 ч. S + 10 ч. бензидина + 10 ч. В. при 200—210° до прекращения выделения H₂S.

Желтый цвет. Красит непосредственно без предварительной обработки щелочами.

53. Г. п. 157862, *Weiler ter Meer, Ürdingen. 1904.*

Нитроэтил-*o*-фенилендиамин.

4 ч. S + 1 ч. бензидина + 1 ч. В. при 200—240° до прекращения выделения H₂S. Может употребляться непосредственно, лучше — перерастворение в Na₂S и осаждение HCl.

Красит в более крепкий и зеленоватый цвет, чем Г. п. 142155.

54. Г. п. 142155, *Badische, Ludwigshafen. 1902.*

Амино- α -метилбензимидазол.

2 ч. S + 1 ч. В. при 200—230° 2—3 часа, размолоть, запекать с 2 ч. Na₂S + 2 ч. H₂O, размолоть и еще 1—2 часа при 200—230°.

Желтый цвет (криоген-желтый). Тиосоединение годится непосредственно для крашения. Окисление почти не изменяет. Диазотируется на пряже.

55. Г. п. 121463, *Akt.-Ges., Berlin. 1900.*

Азнимидонитробензол.

40 ч. Na₂S + 10 ч. S + 10 ч. В., затем при 180° запекать. Высаливать из раствора.

Прочный оливковый краситель.

б) Тип толулендиамина

56. Анг. п. 23312, *Société Anon., St-Denis. 1895.*

Ортонитро-*p*-толуидин и *m*-толуиле- или ксиллендиамин.

Полисульфидный плав или сернистый плав при 200—250°.

Желто-коричневый цвет. В зависимости от способа образования (полисульфидный или запекание с серой) в воде растворимы или не растворимы.

57. Ам. п. 561277. *Société Anon., St-Denis. 1895.*

Метадиамины бензола и гомологов.
Сернистый плав. Температура 200—250°.
Коричнево-красный цвет.

58. Г. п. 152595. *Cassella, Frankfurt-a.-M. 1902.*

Метатолуилендиамин.

125 ч. S + 50 ч. В.; после прекращения выделения H_2S продолжают запекание в печи до температуры 250° до тех пор, пока масса начинает вспучиваться. Размалывают и запекают со 150 ч. Na_2S при 110—120° или же осаждают обычными способами. По Ф. п. 321183 — к плаву прибавляют бензидин. Оранжево-коричневый (иммедиаль-оранж) с H_2O_2 — более живые тона. Хромирование почти не изменяет. Чрезвычайно прочен к воде, кислоте и пр.

59. Г. п. 139430. *Cassella, Frankfurt-a.-M. 1902.*

Метатолуилендиамин.

100 ч. S + 50 ч. В. 2 часа при 190°. Полученные тиопродукты нагревают с Na_2S при 150°, причем они переходят в раствор и осаждаются из него с помощью кислоты. Количество серы может быть увеличено, так как избыток не входит в реакцию.

Желтый цвет (иммедиаль-желтый Д). См. пат.; Анг. п. 11771/1902; Ф. п. 321122; Ам. п. 712747.

60. Г. п. 141576. *Cassella, Frankfurt-a.-M. 1902.*

Метатолуилендиамин.

Плав, — как в основных патентах, перевод тиосоединений в растворимую форму производится с помощью едкой щелочи. При выделении кислотой в этом случае не происходит выделения S и H_2S .

Красит в желтый цвет.

См. пат.; Г. п. 139430; Анг. п. 11771/1902; Ф. п. 321122; Ам. п. 712747.

Ф. п. 321122 — добавление бензидина и толидина.

61. *Anmeldung, K. 24649. Kalle, Diebrich. 1903.*

Метатолуилендиамин.

Сернистый плав. Тиопродукт растворяют в Na_2S и осаждают CO_2 .

Желтый цвет (Тиоген-желтый G, 2G, GN).

62. Г. п. 163143. *Meister, Lucius и Brünning. Höchst. 1903.*

Метатолуилендиамин.

180 ч. S + 25 ч. В. + 37 ч. бензидина 6—7 час. при 190—220°. Для растворения тиопродуктов их запекают в вакууме с двойным количеством Na_2S . Желтый цвет.

См. анг. пат. 21945/1903, Ф. п. 339103.

63. Г. п. 163001. *Weiler ter Meer, Ürdingen. 1904.*

1) *p*-нитро-*o*-толуидин, 2) *o*-нитро-*p*-толуидин (оба они дают по восстановлении толуилендиамин).

28 ч. S + 7 ч. бензидина + 7 ч. В. при 220—280° растворить в Na_2S , осажждать кислотой.

Красит в желтый цвет, 2-й зеленоватее.

64. Г. п. 131725. *Badische, Ludwigshafen. 1901.*

Динитробензилсульфокислота.

3 ч. Na_2S + 1 ч. S + 2 ч. H_2O + 1 ч. В. в виде натровой соли, упаривать при 150—200°, запекание — 240—250°.

Цвет: желто-коричневый.

65. Г. п. 143455. *Meister, Lucius..., Höchst. 1902.*

Паранитротолуолсульфамид.

28 ч. Na_2S + 14 ч. S + 8 ч. В. 1 час при 110—150°, 4 часа при 150—210°. Молоть и затем в виде порошка еще несколько часов при 210—220° на воздушной бане, помешивая. Все динитротолуоловые производные дают аналогичные результаты.

Желтый и до коричнево-желтого. После обработки медными солями — тусклее, но более светопрочен и кислотопрочен.

66. Г. п. 158662. *Oehler, Offenbach. 1904.*

Дитолуол-*p*-сульфотолуилендиамин.

5 ч. S + 1 ч. бензидина + 1 ч. вещества 6 час. при 240—260°. Тиосоединения обрабатывают 5 ч. NaOH + 7 ч. H₂O при 120°. Количества могут варьировать: вместо 5 мол. S — 2 мол. S. Без бензидина получается трудно растворимый краситель.

Чистый, очень прочный желтый цвет.

67. *Anmeldung, K. 23049, Kalle. Biebrich. 1902.*

Метадинитротолуолы (1, 2, 4- и 1, 2, 6-) или их смеси.

I. Na₂S₂ до Na₂S₄. II. Na₂S₄ + S.

10—15 ч. при 200—230°. Осторожно запекать.

Красит I: в красно-коричневый цвет, очень светопрочный; II — более светлый, оранжевый.

См.: Анг. п. 10187/1902; Ф. п. 321329.

68. *Анг. п. 569/1902. Vidal, Paris. 1902.*

1) 1, 2, 4-динитротолуол; 2) 1, 3-динитробензол; 3) 1, 5-динитронафталин.

Серный плав со щелочью.

Краситель запекают еще раз с Na₂S при 210—250°.

Красит: 1) в желтовато-коричневый, при окислении — краснее; 2) в сероватый; 3) в красноватый.

См. Ф. п. 300983; Авст. п. 7071.

69. Г. п. 138839. *Geigy, Basel. 1902.*

Моно- и диформилнитротолуидин или *m*-толуилендиамин.

120 ч. Na₂S + 40 ч. S + 40 ч. В. Запекание при 240°.

Красит желтовато-оранжевым (эклипс-желтый G). Краситель из монопроизводного красит в более коричневые тона. См. Анг. п. 23967/1902; Ф. п. 306655 добавл.; Ам. п. 722630.

70. Г. п. 145762. *Geigy, Basel. 1902.*

Моно- и диформилтолуилендиамин.

120 ч. S + 60 ч. В. при 200—240°. Больше количество S дает более красные, меньшее количество — более зеленые оттенки.

Желтый цвет (эклипс-желтый G).

См. Анг. п. 23967/1902; Ф. п. 306655; Ам. п. 722630.

71. Г. п. 145763. *Geigy, Basel. 1902.*

Моно- и диформил-*m*-толуилендиамин.

120 ч. S + 30 ч. бензидина 30 ч. В. 5—6 час. при 210—220°. Половина количество бензидина дает более красные тона.

Желтый цвет.

См. Г. п. 145762; Анг. п. 23967/1902; Ф. п. 306655; Ам. п. 722630.

72. Г. п. 156177. *Meister, Lucius..., 1903.*

2,2'-диаминно-4,4'-оксальтолуид.

60 ч. S + 30 ч. В.; при 85° начинается выделение H₂S, запекание при 170—200°. Из раствора с Na₂S осаждают CO₂, воздухом, кислотой и т. д. Желтый цвет.

73. Г. п. 157103. *Meister, Lucius..., 1903.*

Тетрагидроэтилен (из 1 моля 2-2'-диаминнооксальтолуида + 2 моля *m*-толуилендиамина).

60 ч. S + 20 ч. В. 6—8 час. при 180°, затем при 200°.

Красит в более щелочнустойчивый цвет, чем основной патент.

См. Г. п. 156177.

74. *Анг. п. 16135/1899. Holliday and Sons, J. Turner, H. Dean. 1899.*

Ортонитро- или аминобензольные производные и гомологи, толуилендиамин, азокрасители и их компоненты.

Полисульфидный плав при 250—300°.

Коричневый цвет.

75. *Анг. п. 11066/1905. Clayton Co. A. Meyenberg. 1905.*

1) 1, 2, 5-толуилендиамин и его производные, получаемые с муравьиной кислотой, 2) диформилтолуилендиамин. Сернистый плав. Тиопродукты переводятся в растворимое состояние с помощью щелочей или сернистого натрия. Нитро-*p*-толуиловые кислоты дают при запекании с полисульфидами коричневые сернистые красители (Г. п. 340121).

1) Красит в желтовато-коричневый цвет. Окисление воздухом: оливково-зеленые, Na_2O_2 — более оветлые тона; 2) красит в желтый цвет, Na_2O_2 — более светлые тона; окисление металлическими солями — более темные тона.

в) Тип динитрофенола

76. *Г. п. 98437. Vidal, engl.—deutsche Vidal Gesel. und BASF. 1896.*

Динитро- и диаминофенолы и -нафтолы, смеси 1, 2, 4- и 1, 2, 6-динитрофенола. Желтая Марциуса.

Нитросоединения предварительно восстанавливают Na_2S . 3 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 1,84$ ч. динитрофенола восстанавливают при 140° или выше, затем $+ 0,35$ ч. S. Или сернистый плав без Na_2S .

Красит в непосредственно-синий цвет. Окисление воздухом: черный. С кислотами на пряже: красный.

См. *Анг. п. 16449/1896; Ф. п. 231188; Ам. п. 618152; Авст. п. 17384; Рус. п. 1426/1898.*

77. *Анг. п. 19331/1896. Cassella, Frankfurt-a.-M. 1896.*

Динитрофенол.

125 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 50$ ч. S $+ 25$ ч. В. 1 час до 100° ; 2—3 часа при 160° , запекать.

Черный цвет (иммедиаль-черный NN). При полисульфидах другого состава, чем Na_2S_5 , получается коричневый краситель.

См. *Ф. п. 259509.*

78. *Ф. п. 267343. Manufact. Lyonnaise (Cassella). 1897.*

Динитрофенол.

125 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 50$ ч. S $+ 25$ ч. В. $110--140^\circ$. Когда прекращается образование красителя + сульфит для превращения дисульфида в тиосульфат и запекать при 160° . Улучшение против *Ф. п. 259509* — чистота красителя, так как дисульфид переходит по уравнению $\text{Na}_2\text{S}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 = \text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{S}$. Черный цвет.

См. *Ф. п. 259509* и добавление.

79. *Г. п. 127835. Akt.-Ges., Berlin. 1899.*

Динитрофенол.

125 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 45$ ч. S $+ 150$ ч. $\text{H}_2\text{O} + 30$ ч. В. 25 час. с обратным холодильником. Разбавить, осадить кислотой или воздухом. Употреблять прямо или перерастворить. 4 моля S на 1 моль динитрофенола.

Черный цвет (сернистый черный Т экстра). Окисления не требуется. Куб синий, не меняется.

См. *Анг. п. 1151/1900; Ф. п. 299721; Ам. п. 655659. Авст. п. 7974/1902.*

80. *Г. п. 116354. Vidalgesellschaft, Koblenz. 1899.*

Динитрофенол и 1, 2, 3, 5- или 1, 3, 4, 6-диаминарезорцин.

30 ч. тиосульфата $+ 150$ ч. $\text{H}_2\text{O} + 10$ ч. солянокислого диаминофенола 6 час. с обратным холодильником. Дает промежуточный продукт*, который с анилином, фенолом и т. д. при нагревании до 200° в течение 3 час. дает сернистый краситель. Запекание с Na_2S .

Черный цвет.

Промежуточный краситель из диаминарезорцина: в щелочи — сине-фиолетовый, в кислотах — фуксиново-красный цвет.

См. *Ф. п. 288475—77; Рус. п. 4267/1900; Австр. п. 1326/1900.*

* Промежуточный краситель: в щелочи — синий цвет, красит хлопок в синий цвет.

81. Г. п. 127312. *Akt-Ges., Berlin. 1900.*

Сернистый краситель Vidal'евского патента 98437.

25 ч. Na_2S + 10 ч. S + 10 ч. В. 24 часа с обратным холодильником или запекание при 140° . Осаждать воздухом или кислотой из растворов. Красит в зеленовато-синий черный цвет.

82. *Anmeldung St. 6281. В. Столяров, Москва. 1900.*

Динитрофенол.

Полисульфидный плав. На 1 моль динитрофенола — не менее 4 молей S . Вносить при $115-120^\circ$, нагревать до прекращения выделения NH_3 , запекать при $150-200^\circ$.

Черный цвет.

См. Анг. п. 2195/1900; Ф. п. 296810.

83. Г. п. 117921. *Akt-Ges., Berlin. 1900.*

Диаминфенол.

60 ч. Na_2S + 32 ч. S + 124 ч. В. с обратным холодильником дает лейко-тионолин.

Не красит.

См. Анг. п. 10843/1900; Ф. п. 301240.

84. Г. п. 136016. *Sandoz, Basel. 1901.*

Динитрофенол.

400 ч. тиосульфата + 92 ч. В. + 800 ч. H_2O + 61 ч. NaOH 33% в авто-клаве 6 час. при $160-165^\circ$. Фильтровать. Нитроаммины дают несколько более красноватые оттенки.

Черный цвет (тиональ-черный).

См. Анг. п. 26465/1901.

85. *Anmeldung K. 2'000. Kalle, Biebrich. 1903.*

Динитрофенол.

34,8 ч. Na_2S_4 + 20,6 ч. Na -соли в виде пасты. Сплавливают с Na_2S_4 при 135° в течение 7 час. или 2—3 часа при $140-160^\circ$ и выделяют.

Черный цвет (тионовый черный).

См. Анг. п. 26379/1903; Ф. п. 337278.

86. Анг. п. 23740. *Vidal.*

См. первую группу, № 17.

87. Анг. п. 13035/1903. *Baster Chem. Ind. Ges. 1903.*

Динитрофенол.

40 ч. Na_2S + 10 ч. S + 10 ч. В. 4—5 час. при $115-120^\circ$, запекать при 140° или 3—5 час. при 2,5 ат под давлением ($110-115^\circ$). До окончания образования красителя плав должен оставаться влажным.

Черный цвет (Тиофенол-черный Т экстра). Зеленый оттенок получается, если окончить плав раньше или прибавить медных солей или 5% динитрохлорбензола.

См. Ф. п. 333096.

88. Анг. п. 17805/1903. *A. Meyenberg u Clayton Co. 1903.*

Динитрофенол.

В кипящий с обратным холодильником раствор динитрофенолята пропускают H_2S до прекращения образования красителя.

Черный цвет.

89. *Anmeldung Sch. 26652. W. Schenk, München. 1906.*

Динитрофенол.

Кипятят с обратным холодильником с 1,3—1,8 ч. полисульфида при 105° . Черный цвет.

90. Анг. п. 26345/1904. *R. Holliday. J. Turner, H. Dean. 1904.*

2-4-динитро-1-хлорбензол.

90 ч. Na_2S + 27,5 ч. NaOH (45% Вэ) + 15 ч. S + 60 ч. H_2O + 30 ч. В. 15—30 ч. кипятить с обратным холодильником, краситель (полученный из ранее образованного динитрофенола) осадить кислотой.

Черный цвет.

91. Г. п. 208377. *Weiler ter Meer, Ürdingen. 1905.*

Динитрофенол.

140 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 56$ ч. $\text{S} + 30$ ч. $\text{H}_2\text{O} + 80$ ч. В. в виде Na-соли 30 мин. в автоклаве до 130° , 9 час. при 1,5—2 ат. Выдувают аммиак. Краситель выделяется в концентрированной форме. Фильтрация. При более высоких температурах — менее продолжительное нагревание.

Черный цвет. Краситель обладает большей накрашивающей способностью, чем полученный другими методами из этого же материала.

См. Анг. п. 27213/1906; Ф. п. 372104.

92. Г. п. 218517. *Société Anon. St-Denis u. Vidal. 1906.*

Динитрофенол.

82 ч. Na_2S безводн. + 100 ч. $\text{S} + 100$ ч. В. в виде Na-соли + воды до точки кипения $106-108^\circ$, 10—15 час. с обратным холодильником. Разбавить, фильтровать краситель.

Прочный синеваато-черный цвет.

См. Анг. п. 25080/1907; Ф. п. 381608; Ам. п. 90422.

93. Анг. п. 11590/1909. *Claus & Co., Manchester. 1909.*

Динитрофенол.

Плав с $\text{NaHS} + \text{S}$ вместо $\text{Na}_2\text{S} + \text{S}$, вследствие чего получается краситель с лучшими свойствами.

Красит в зеленоваато-черный цвет.

94. Анг. п. 18756/1900. *Levinstein, Manchester. 1900.*

Азокраситель из 13,8 ч. пара (можно орто- и мета-) нитроанилина, диазотированного и сочетанного с о-нитрофенолом.

140 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 60$ ч. S 3 часа при $170-180^\circ$. Можно с обратным холодильником. В плаве образуется динитрофенол.

Черный цвет. См. Анг. п. 306358.

95. Г. п. 186860. *Kalle, Biebrich. 1902.*

Азокраситель из аннилина и о-нитрофенола (бензол-азонитрофенол).

42 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 8,5$ ч. $\text{S} + 100$ ч. H_2O , при 70° добавляют 24,5 ч. В. и держат 5 час. при 120° .

Осаждение кислотой. С большим количеством серы получается более зеленый оттенок. Вначале в смеси образуется динитрофенол.

Черный цвет. См. Анг. п. 26379/1903; Фр. п. 337278.

96. Г. п. 158927. *Soc. du Rhône. 1906.*

Динитросалициловая кислота.

32 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 23$ ч. В. + 10 ч. соды + 100 ч. $\text{H}_2\text{O} + 15$ ч. S , 10 час. при 120° с обратным холодильником. Залекать при 150° . Количества компонентов могут варьировать.

Черный цвет.

97. Г. п. 197165. *G. E. Junius, Hagen i. W. 1905.*

Паранитрозо-о-крезол (м-крезоловое производное дает худший краситель).

18 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 14$ ч. В. дает коричневатого цвета промежуточный краситель, который дальше сплавляют с 5 ч. S при температуре не выше 125° . Осаждать кислотами или употреблять непосредственно.

Черный цвет. Легко растворим в воде. Красит также и шерсть в синий и до сине-черного. Особенно хлоропрочные продукты получают при осернении двумя ступенями: сначала осерняют небольшим количеством $\text{Na}_2\text{S} + \text{S}$, затем сплавляют еще раз с S .

См. Анг. п. 21926/1906; Ф. п. 371119; Ам. п. 901970.

98. Г. п. 205882. *G. E. Junius, Hagen. 1905.*

Нитрозо-о-крезол (Na-соль).

18 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 5$ ч. $\text{S} + 50$ ч. В. 24 часа с обратным холодильником. Коричневый промежуточный продукт образуется и здесь, его раствор окрашивается при дальнейшем кипячении в фиолетовый цвет и дает в заключение зеленоваато-синий краситель.

Красит в синевато-фиолетовые черные тона. Зеленый оттенок получается при соотношении компонентов: $32 \text{ Na}_2\text{S} + 12 \text{ S} + 14 \text{ В}$.
См. Добавл. к Г. п. 197165; Ф. п. 371119.

99. *Anmeldung F. 12502. Meister, Lucius... 1899.*

Парааминокрезол ($\text{NH}_2 : \text{CH}_3 : \text{OH} = 1 : 3 : 4$).
В водном растворе с полисульфидом под давлением $4\frac{1}{2}$ часа при $175-180^\circ$ Синевато-серо-черный цвет.

100. Ф. п. 361910. *Vidal, Paris. 1905.*

Параамино-о-крезол.
36 час. полисульфидный плав с обратным холодильником.
Черный цвет.
См. Анг. п. 23733/1905.

101. Г. п. 127834. *Akt.-Ges., Berlin. 1899.*

1) Хлорхинонхлоримид или 2) хинондихлоримид. Насыщенный на холоду раствор тиосульфата + В. из 6 ч. о-хлор-р-ампио-фенола + 200 ч. H_2SO_4 33%, как в главном патенте № 39, кипятят до окончания образования красителя.
Красит в непосредственно черный глубокий цвет.
См. добавл. к Г. п. 124872; Анг. п. 12076/1899; Ф. п. 289128 добавл.; Рус. п. 4266/1900.

102. Г. п. 159725. *Akt.-Ges., Berlin. 1904.*

1, 2, 4-диаминофенилроданид.
150 ч. S при $140^\circ + 50$ ч. В. 8-10 час. при $200-240^\circ$.
Желтый цвет.
См. Анг. п. 26477/1904; Ф. п. 348900.

103. *Anmeldung G. n. 9682. Dahl., Barmen. 1899.*

Парааминофенолсульфоокислота.
Полисульфидный плав. Запекание при 250° .
Зеленый цвет.

104. Г. п. 95918. *Bayer, Elberfeld. 1895.*

Окси- и диоксисульфокислоты бензола и нафталина.
См. группу II, № 157.

105. Г. п. 97541. *Bayer, Elberfeld. 1895.*

Аминосульфокислоты бензола и нафталина.
См. гр. II, № 158.

3. Четыре и больше субституентов

106. Г. п. 135637. *Cassella, Frankfurt-a.-M. 1902.*

Нитрозотолуилендиамин, 1) один, 2) с добавкой фталевой кислоты, 3) с добавкой щавелевой кислоты, 4) с добавкой винной кислоты.
1) 250 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 100$ ч. S + 100 ч. В. упарить до 180° и запекать несколько часов при $200-250^\circ$. 2) 360 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 100$ ч. S + 90 ч. вещества + 52 ч. винного камня — при 170° , затем запекание при 220° несколько часов.
Коричневый цвет. Окисление — не меняет.

107. Г. п. 129564. *Akt.-Ges., Berlin. 1900.*

Динитрокрезол ($\text{CH}_3 : \text{NO}_2 : \text{NO}_2 : \text{OH} = 1 : 3 : 5 : 6$).
Полисульфидный плав. Вместо 33 ч. динитрофенола — 35,1 ч. динитро-крезола, остальные условия, — как в патенте № 76.
Черный цвет. Восстановление Zn-пылью — лейкосоединение.
См. добав. к Г. п. 127835. Анг. п. 7076/1900; Ф. п. 299721 добав.

103 Ф. п. 262602. *Cassella, Frankfurt-a.-M. 1896.*

Динитрокрезол.
+ 6 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 1-3$ ч. S + 1 ч. В. 2 часа при 160° .
Коричневый цвет.
См. Анг. п. 29828/1896; Ам. п. 596559.

109. Г. п. 12122. *Akt-Ges., Berlin. 1900.*
2, 4, 6-тринитротолуол.
8 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 3$ ч. $\text{S} + 1$ ч. В. + 10 ч. H_2O упарить и продолжительное нагревание при $180-220^\circ$.
Коричневый цвет.
См. Анг. п. 18826/1900; Ф. п. 304784.
110. Ам. п. 746926. *E. Cüllmann—Schölkopf, Buffalo. 1903.*
1, 2, 6, 4- и 1, 2, 4, 5-*m*-толуилендиамин сульфокислоты.
Полисульфидный плав. Запекание при 250° .
Оранжевый — до желтого цвета. Диазотируется на пряже.
111. Г. п. 157540. *Kalle, Biebrich. 1901.*
Триаминотолуол или анилиназо-*m*-толуилендиамин.
80 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 30$ ч. $\text{S} + 30$ ч. В., вносить при $110-120^\circ$. При 160° происходит отщепление анилина. Запекание 1—2 часа при 170° , 3—4 часа при $200-220^\circ$.
Коричневый цвет (Thionbrant), очень светопрочный. См. Ф. п. 315648; Ам. п. 723448.
112. Г. п. 116791. *Akt-Ges., Berlin. 1900.*
Пикраминовая или пикриновая кислота.
60 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 25$ ч. $\text{S} + 14$ ч. В. + 50 ч. H_2O — 24 часа с обратным холодильником. Осаждение кислотой или воздухом, запекание с Na_2S .
Фиолетово-черный цвет. См. Анг. п. 7332/1900; Ф. п. 299755.
113. Г. п. 129283. *V. Heyden, Radebeul. 1900.*
Паранитро-*m*-крезоловые производные. Например 100 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 20$ ч. тринитрокрезол + 50 ч. H_2O ; восстановление, затем + 20 ч. S . При 200° — запекание.
Тона: от коричневато-зеленых до оливково-коричневых. Окисление почти не меняет.
114. Г. п. 110881. *Akt-Ges., Berlin. 1899.*
Амино-крезолсульфокислота ($\text{CH}_3:\text{NH}_2:\text{SO}_3\text{H}:\text{OH} = 1:2:4:5$).
70 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 30$ ч. $\text{S} + 25$ ч. В. до $140-150^\circ$ упарить, затем — запекание при $180-200^\circ$.
Коричневый цвет. См. Анг. п. 7348/1899; Ф. п. 287722.
115. Г. п. 113945. *Akt-Ges., Berlin. 1899.*
Динитроксилотсульфокислота ($\text{CH}_3:\text{NO}_2:\text{CH}_3:\text{SO}_3\text{H}:\text{NO}_2 = 1:2:3:4:6$).
75 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 30$ ч. $\text{S} + 5$ ч. $\text{H}_2\text{O} + 25$ ч. В., запекание при 220° .
Более коричневый тон, чем по Ам. п. 606193 и 2, 4, 1, 6-динитротолуол-сульфокислоты.
116. Анг. п. 5572/1905. *Sandoz, Basel. 1905.*
Диформил-4-6-диаминно-1-3-ксилот (ср. диформилтолуилендиамин).
Сернистый плав с добавкой бензидина; запекание при $180-220^\circ$.
Желтый цвет.
117. Г. п. 114529. *Badische, Ludwigshafen. 1899.*
Динитрофенол *p*-сульфокислоты. 2) Тетранитроокси-сульфобензид.
500 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 150$ ч. S при $100-130^\circ + 100$ ч. В. постепенно + 32 ч. соды. Запекание.
Красит в фиолетово-черный цвет. По окислению — коричневый. H_2O_2 — почти не меняет; 2) оттенок краснее.
118. *Anmeldung T. 6645. Holliday and J. Turner, Huddersfield. 1899.*
Сульфокислоты *o*- и *p*-аминофенола, *o*- и *p*-аминосалициловой кислоты, *m*-аминобензойной кислоты; одни или в смесях с фенолами, нафтолами и их производными.
Плав при $160-260^\circ$. Анг. п. 2468 описывает получение сульфокислот

через нагревание нитросоединений с бисульфитом (одновременно восстановление и сульфирование).
Коричневые и черные красители. См. Анг. п. 2468/1899, 3539/1899; Ф. п. 298905.

119. Ам. п. 711038. E. Cullman—Schöllkopf. Buffalo. 1902.

Дициртросалициловая кислота. —
Полисульфидный плав.
Глубокий черный цвет.

120. Г. п. 123694. Melster, Lucius u. Brünning, Höchst. 1900.

1) Хлор-нитрофенолсульфокислота; 2) дихлор-нитро-бензол, или смеси обоих веществ.
30 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 10$ ч. S + 5 или 10 ч. В., запекание при $160 - 190^\circ$, проба на крашение.
Черный цвет. Обработка медью: зеленовато-черный цвет ткани переходит в глубокий черный. Анг. п. 5880/1901; Ф. п. 309322; Ам. п. 701061.

121. Anmeldung F. 26042. Bayer, Elberfeld. 1909.

2,4-динитро-6-хлор-1-фенол. 628 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 138$ ч. S + 218 ч. В., 16 час. с обратным холодильником кипятить при $110 - 115^\circ$.
Черный цвет, глубокие сочные тона. См. Анг. п. 15625/1909; Ф. п. 404719 Ам. п. 935009.

4. Производные мочевины и тиомочевины

122. Г. п. 138104, Kalle, Biebrich. 1901.

1) Оксифенилтиомочевина; 2) окситиокарбанилид.
80 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 48$ ч. S при $140^\circ + 16,8$ ч. В. Запекание при 180° . Разбавить, осадить кислотой до слабокислой реакции, отфильтровать от S, фильтрат высаливать.
Зеленый цвет (Thiongrün B.). После хромирования—несколько синее.

123. Г. п. 127466. A. Koetzle, Frankfurt. 1901.

Параминоацетанилидтиомочевина и производные.
6 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 2$ ч. S + 1 ч. В. на масляной бане при 280° . Коричневый цвет. Окисление—желтое.

124. Г. п. 166680. Cassella, Frankfurt-a.-M. 1904.

1-ацетаминно-2-4-диаминобензолмочевина.
30 ч. S + 10 ч. В., запекание при 240° .
Желтый цвет с зеленоватым оттенком. См. Анг. п. 26361/1904; Ф. п. 350352.

125. Г. п. 139429. Kalle, Biebrich. 1901.

1) Метафенилен- 2) метатолуилендиаминдитиомочевина,
3) дитиомочевина 1, 3-кафтилендиамин-6-сульфокислоты.
80 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 30$ ч. S + 24 ч. В., вносить при $150 - 160^\circ$, запекание при $220 - 230^\circ$ (см. Г. п. 152027).
Красит 1) в оливково-зеленый, 2) в красновато-оранжево-коричневый, 3) в глубокий коричневый цвет. Окисление: оттенки не изменяет, однако повышает прочность. См. Анг. п. 16932; Ф. п. 323490.

126. Г. п. 146914. Kalle, Biebrich. 1901.

Производные мочевины вместо дитиомочевины. Остальное, — как в основном патенте.
80 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 30$ ч. S при $150^\circ + 14$ ч. В., постепенно. Запекание при 250° . Красит в красновато-коричневые, зеленовато-серые и оливково-зеленые тона. См. Г. п. 139429; Анг. п. 16932/1902; Ф. п. 329481.

127. 144762. Badische, Ludwigshafen. 1902.

Метатолуилендитиомочевина.
110 ч. S + 50 ч. В. 12—15 час. при $190 - 220^\circ$. Размолотое вещество запекают при 170° с 250 ч. Na_2S . Запекание с полисульфидом вместо S при 200° дает желтовато-коричневый краситель.
Желтый цвет. При окислении—более красные тона.

128. Г. п. 153518. *Badische, Ludwigshafen. 1903.*

Метатолуилендитиомочевина.

120 ч. S + 30 ч. бензидина + 30 ч. В. при 130°, затем запекание при 200 — 215°.

Желтый цвет. См. Г. п. 144762 добавлен.

129. Г. п. 160041. *Badische, Ludwigshafen. 1904.*

Метааминотолуилтиомочевина.

120 ч. S при 140 — 160° + 30 ч. В. + 30 ч. бензидина несколько часов при 180 — 200°. С полисульфидом вместо серы — более красноватый оттенок. Желтый цвет. Добавл. к Г. п. 144762.

130. Г. п. 152027. *Meister, Lucius . . ., Höchst. 1903.*

Аминотолуилтиомочевина.

150 ч. S при 170 — 180° + 50 ч. В. 8 час. при 240 — 250°. Употребляется в сыром виде или, предварительно, запекание с Na₂S.

Оранжево-желтый цвет. См. Анг. п. 21800/1903; Ф. п. 339096.

131. Г. п. 166864. *Meister, Lucius . . ., 1900.*

Тиомочевина из толуилендиамин и CS₂ (молекулярные количества).

180 ч. S + 30 ч. В. + 30 ч. бензидина, постепенно поднимают температуру и при 190 — 220° запекают. Полученное тиосоединение запекается в вакууме с 2 1/2-кратным количеством Na₂S для перевода в растворимое состояние. Изменение температуры и времени изменяют оттенок в направлении красного.

Желтый цвет. См. Анг. п. 21945/1903; Ф. п. 339103; Анг. п. 773346.

132. Г. п. 171871. *Akt-Ges., Berlin. 1904.*

Тиомочевина из 1 моля *m*-толуилендиамин и 2 молей CS₂. 60 ч. S + 20 ч. В. (можно + бензидин) при 140°, затем 5 ч. 210 — 220°.

Желтый цвет. Тиовещество растворяется в кипящем Na₂S — золотисто-желтый цвет. Раствор дает с NaOH оранжевый осадок. Краситель с добавкой бензидина получается зеленоватым.

133. Г. п. 153916. *Meister, Lucius . . ., 1903.*

Толуилендитиомочевина.

60 ч. S + 20 ч. В. при 170 — 180° вносить, 1 час при 220 — 230° и 5 час. при 200 — 210°.

Оранжевый цвет. См. Ам. п. 760110.

134. Ф. п. 326113. *Weiler-ter-Meer, Ürdingen. 1902.*

Различные продукты воздействия CS₂ на *m*-фенилен- и *m*-толуилендиамин и их формильные, ацетильные, фталил-, оксалил- и другие их производные.

1) 75 ч. Na₂S + 25 ч. S + 15 ч. солянокислого продукта. Цвета от желтых до коричневых.

Вторая группа

II. Производные нафталина

1. Нитронафталины

135. Г. п. 48802. *C. Bennert, Helbourn of Tyne. 1888.*

Альфа-нитронафталин.

200 ч. нитронафталина при 200 — 210° + 45 ч. S небольшими порциями. Выделяется CO₂. Смесь синих и зеленых красителей экстрагируют ацетоном. Остаток содержит зеленый краситель (нафтилизин), который извлекается сероуглеродом.

Зеленый порошок, не сернистый краситель.

См. Анг. п. 14646/1887; Ф. п. 193647.

136. Г. п. 84989. *Badische, Ludwigshafen. 1893.*

1,8-динитронафталин или смесь из 1,8- и 1,5-продуктов.

1) 1 моль динитровещества + 3—5 мол. Na_2S при разведении 1:120 кипятят, подкисляют, 2 часа дальше кипятят; дает смесь красителей В и С;
2) в концентрированном растворе 1:3 растворяют 1 моль динитровещества в 2—4 мол. Na_2S на холоду, подкисляют — смесь красителей В и С или главным образом С.

В — нерастворимо в соде, С — растворимо, С получается из содового раствора осаждением кислотой. Количества и условия могут варьировать. Черный краситель (*Echtschwarz, B.*). Порошок с медным блеском.

В: NaOH — почти нерастворим, Na_2S — в горячем растворе — слегка синевато-черный цвет; в водном растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — нерастворим, H_2SO_4 — не растворяется даже при нагревании. Сода + виноградный сахар — черно-зеленый раствор.

С: сода — в горячем растворе — фиолетовый цвет.

NaOH — в горячем растворе — фиолетовый цвет. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — горячий водный раствор — фиолетово-красный, зеленая флюоресценция. H_2SO_4 — на холоду — грязновато-зеленый, при нагревании — синий, затем — красный цвет. Сода + виноградный сахар — фиолетовый, затем — синий цвет.

Оба красителя могут быть получены непосредственно на волокне. См. Анг. п. 10996/1898; Ф. п. 287610; Ам. п. 545336, 545337.

137. Г. п. 88847. *Badische, Ludwigshafen. 1894.*

Краситель В или В + С (№ 136), или В + С + краситель из 1-5-динитронафталина.

200 ч. пасты красителя В. 30% + 98 ч. NaOH 30° Вé 1 час при 93°.

Раствор употребляется непосредственно или упаривается. Красит на холоду в глубокий черный цвет (*Echtschwarz, B. S.*). См. Анг. п. 22603/1894; Ф. п. 243142; Ам. п. 546576.

138. Г. п. 117188. *Meister, Lucius . . ., 1898.*

1,8-динитронафталин.

500 ч. Na_2S + 65 ч. S + 2800 ч. H_2O + 200 ч. В. 2 часа при 50°; красный раствор фильтруют. Фильтрат + NH_4Cl кипятят и продувают воздухом; краситель фильтруют. Осаждение кислотой дает худшие результаты. Na_2S_2 дает краситель в смеси с непрореагировавшим исходным веществом. Черный цвет. Красит на холоду, светопрочен, стиркопрочен и прочен к валянию.

39. Г. п. 117189. *Meister, Lucius . . ., 1898.*

1,8-динитронафталин.

Как в № 138. Вместо NH_4Cl употребляют раствор бисульфита и кипятят, пропуская воздух; после 12 час. синий раствор осаждают HCl при 60—80°, фильтруют синий краситель. В растворе остается небольшое количество сине-фиолетового красителя.

140. Г. п. 117819. *Meister, Lucius . . ., 1900.*

1,8-динитронафталин.

Полисульфидный плав упарить досуха, запекать при 160—180°. Годится непосредственно к употреблению.

Коричневый цвет.

Анг. п. 8873/1900; Ф. п. 300420; Ам. п. 674137.

141. Г. п. 125667. *Meister, Lucius . . ., 1900.*

1,8- и 1,5-динитронафталин.

320 ч. Na_2S + 120 ч. S при 110—130° + 40 ч. В. + 30 ч. ZnCl_2 .

Постепенно поднимать температуру до 220°. Цинковая соль может быть внесена в течение плавки.

Черный цвет. Анг. п. 19271/1900; Ф. п. 304981; Голл. п. 674137.

142. *Anmeldung, F. 8283. Bayer, Elberfeld. 1895.*

1,8-динитронафталин.

Полисульфидный плав или с Na_2S , NaHS пока все не переходит в темно-синего цвета раствор.

Красит на холоду в интенсивный, кислотоустойчивый синий цвет. См. Анг. п. 11276/1895; Ф. п. 246760, 247936.

143. *Anmeldung. D. 8170, Dahl, Barmen. 1897.*

1,8-динитронафталин.

96 ч. полисульфида + 30 ч. вещества + 150 ч. H_2O , температура выше 80° . Красит в темносиний цвет, менее стиркопрочный и черный, чем по Г. п. 84989. Обработка медью: глубокий серый цвет, очень прочный. См. Ам. п. 611112.

144. *Ам. п. 658286. N. Schwan и W. Zedel. 1900.*

Тринитронафталин 1, 3, 8.

Полисульфидный плав.

Коричневый цвет.

2. Окси-, диокси-, amino- и aminoоксинафталины и другие нафталиновые производные

145. *Г. п. 91719. Vidal, Paris. 1894.*

1-4-, 2,6-, 2,7-диоксинафталин, 1,4-нафтохинон.

200 ч. Na_2S + 75 ч. S + 5 ч. NH_4Cl + 100 ч. В. 5—6 час. при 175° запекать. Плавка под давлением повышает выхода и направляет оттенки в сторону синевато-зеленых.

Черно-зеленые тона. Окисление: фиксирует черный и до черно-синего цвета. См. добавл. к Г. п. 84632; Ф. п. 236405; Ам. п. 532484.

146. *Г. п. 101541. Bayer, Elberfeld. 1895.*

Бета-нафтол, 2,7-, 2,6-, 1,8-, 1,5-, 2,8-диоксинафталины.

5 ч. Na_2S + 2 ч. S + 1 ч. В. 2—3 часа при 250° . Водный раствор упаривать затем досуха. Количества, продолжительность и температура могут варьировать.

Горячее и холодное крашение: в горячей бане с K_2CO_3 и мылом дает коричневый цвет. На холоду в бане с Na_2S — глубокие коричневые и до коричнево-черных — тона. См. Анг. п. 22417/1895; Ф. п. 253216.

147. *Г. п. 113333. Bayer, Elberfeld. 1897.*

1,8-диоксинафталин.

100 ч. S + 95 ч. концентриров. Na_2S + 50 ч. В. + 95 ч. H_2O постепенно до 240° до тех пор, пока проба не начинает растворяться с синим цветом в воде. По охлаждению экстрагировать небольшим количеством H_2O , фильтровать, фильтрат высолить поваренной солью.

Красит в $NaOH$ -бане в синие тона, в восстановительной бане с Na_2S — сначала в желто-коричневый цвет, который на воздухе синее.

Добавл. к Г. п. 113332; Ф. п. 269233 и добавл.

148. *Г. п. 113334. Bayer, Elberfeld.*

1,8-аминонафтол.

80 ч. Na_2S безводного + 125 ч. S + 50 ч. В. в виде сульфата постепенно доводят до 200° , затем размалывают и в закрытом аппарате нагревают до 240° (при этом происходит выделение NH_3) до тех пор, пока проба в воде не начинает растворяться с индигово-желтым цветом. Выщелачивают водой, фильтруют, фильтрат осаждают $NaCl$ или, лучше, $ZnCl_2$. Остаток, после экстрагирования — непосредственный краситель для хлопка (красит с Na_2S в коричневый цвет). Свойства, как у красителя для № 184.

Красит: на холоду из Na_2S -бани хлопок в коричневатый цвет, переходящий на воздухе в синий; также из горячего раствора соды + виноградный сахар.

См. добавл. к Г. п. 113195; Ф. п. 269234; Ам. п. 611611.

149. *Г. п. 151768. Meister, Lucius . . . , 1903.*

1-моно-ацет-2-4-триаминонафталин.

Сернистый плав (равные количества) 5 час. при 160° . Количества могут варьировать.

Желтый цвет.

150. Г. п. 293186. *Akt.-Ges., Berlin.*

N-этил-ариламины один или в смеси с ароматическими аминами (моно-, поли-, нитроамини).

Сернистый плав.

10 ч. *p*-нитро-бензол-азо- α -N-этиламинафталин + 20 ч. S. 2—6 час. при 180—250°.

Желто-коричневый цвет, мыло- и кислотопрочный.

151. Г. п. 264293. *Bayer, Elberfeld. 1912.*

Перинафтиленмочевина (тиомочевина и производные).

Полисульфидный плав с медной добавкой. 15 ч. B. + 135 ч. Na₂S + 40 ч. S + 10 ч. Cu 8—10 час. нагревать до 200—250°.

Темнокоричневый цвет. См. Г. п. 253934.

152. Г. п. 356972. *Soc. Chim. d. I. Gr. Paroisse, 1921.*

1, 2, 4, 8- или 1, 2, 4, 5-три нитронафталя или смеси обоих.

Полисульфидный плав.

Упаривать и остаток нагревать при 170°.

Коричневый цвет.

3. Производные нафталинсульфокислот

153. Г. п. 98439. *Kalle, Biebrich. 1897.*

Нафталинсульфокислоты с двумя сульфогруппами в мета-положении. Три сульфокислоты: 1, 3, 6-, 1, 3, 7-, 1, 3, 5-тетрасульфокислота-1, 3, 5, 7.

6 ч. Na₂S + 2 ч. S + 1 ч. B. в виде Na-соли 2—3 часа при 120—140° запекание. Употребляется непосредственно или — перерастворение.

Черный цвет.

154. Г. п. 198049. *Akt.-Ges., Berlin. 1907.*

Нафталин-альфа- и бета-моно-, 2, 7- и 1, 5-ди- и 1, 3, 6-три-сульфокислоты.

40 ч. Na₂S + 18 ч. H₂O + 22 ч. B. в виде натр. соли 8 час. при 350°.

Употребляется непосредственно.

Бронзовые тона.

См. Анг. п. 22967/1907; Ф. п. 393187.

155. Г. п. 190695. *Akt.-Ges., Berlin, 1906.*

1) 1,4-; 2) 2,8-нафтиламиносульфокислоты; 3) 1,4,8-; 4) 2,3,6-; 5) 2,6,8-нафтиламинодисульфокислоты; 6) 2,3,6-; 7) 2,6,8-аминонафтолсульфокислоты.

90 ч. Na₂S + 15 ч. B. в виде Na-соли — в заключение — 300°. Употребляется непосредственно, или осаждение воздухом и кислотой.

Красит: 1) в красноватый, черно-коричневый; 2) желтовато-оливково-коричневый; 3) черно-коричневый; 4) черно-коричневый; 5) желтоватый, темно-коричневый; 6) темнокоричневый; 7) темный оливково-коричневый.

См. Анг. п. 9011/1907; Ф. п. 386847.

156. Г. п. 194094. *Kalle, Biebrich. 1907.*

Альфа-нафтиламин-4,6,8-три-сульфокислота. Осернителю различного рода как например Na₂S, NaOH + S, тиосульфаты, соли гидросернистой кислоты (но не сернистой).

400 ч. NaOH 50% + 100 ч. S + 1350 ч. B. (Na-соль) при 140—150° вносить, запекать 150—170°. Осаждение HCl, отфильтровывать от S и аминонафтолсульфокислоты, слабощелочный фильтрат осаждают воздухом.

Краситель повидному не содержит свободной серы, получается в кристаллической форме.

Красит шерсть в синий цвет из кислой бани. Большее количество S дает мутные тона.

См. Ф. п. 381886.

157. Г. п. 95918, Bayer, Elberfeld. 1895.

Окси- и диоксисульфокислоты бензола и нафталина. 4 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 2$ ч. $\text{S} + 1$ ч. В. (Na-соль); когда при 140° прекратится образование пены, — 4 часа при $250 - 260^\circ$. Употреблять прямо или можно — перерастворение.

Количества и температуры могут варьировать.

Красят в черные и коричневые тона из холодного Na_2S или горячего K_2CO_3 с добавками мыла.

См. Анг. п. 17738/1895; Ф. п. 253213; Ам. п. 611610.

158. Г. п. 97541. Bayer, Elberfeld. 1895.

Аминисульфокислоты бензола и нафталина: 1) 1,7-, 2) 1,8-нафтиламин, 3) 1,5-нитронафталинсульфокислоты.

4 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 2$ ч. $\text{S} + 1$ ч. В. (Na-соль). При 150° — бурная реакция, затем 4 часа при $200 - 230^\circ$. См. Anmied. F. 9705 № 30.

Красят — оливковый, коричневый и до черного; 1) и 2) в коричнево-черный, 3) коричневый; из холодного Na_2S — черный.

См. Анг. п. 17738/1895; Ф. п. 253213; Ам. п. 611610.

159. Г. п. 113195. Bayer, Elberfeld. 1897.

1,8-аминонафтол-4-моно-, затем — 2,4- и 3,6-дисульфокислоты и т. д. См. Анг. п. 17738/1895.

81 ч. безводн. $\text{Na}_2\text{S} + 75$ ч. $\text{S} + 50$ ч. В. (Na-соль) постепенно до 200° , затем в закрытом сосуде 4 часа при 240° . Молоть и экстрагировать небольшими количествами H_2O ; фильтрат, осажденный ZnCl_2 , дает синий краситель, остаток — непосредственный для хлопка коричневый краситель. Красит в бане с NaOH в непосредственно синий цвет; в бане с Na_2S на холоду вначале коричневый, после зашивания — синий цвет.

См. Г. п. 17018/1897; Ф. п. 269233 и доб. патенты; Ам. п. 614538.

160. Г. п. 113332. Bayer, Elberfeld. 1897.

1,8-диоксинафталин-4-моно-, 2,4- и 3,6-дисульфокислоты.

50 ч. В. + NaOH до нейтрализац. + 81 ч. S , запекание при 200° , затем в закрытом сосуде при $260 - 270^\circ$ до тех пор, пока проба не начнет растворяться в воде с синим цветом. Размалывают, выщелачивают небольшим количеством воды. Фильтрат осаждают ZnCl_2 . Остатки после фильтрат. — коричневые красители.

Красят: из горячей бани с NaOH в непосредственно синий цвет; из горячей или холодной восстановительной бани — в желто-коричневый цвет.

См. Г. п. 113195; Ф. п. 269233 и добав.

161. Bayer, Elberfeld.

1,8-диоксинафталин и 1,8-аминонафтол.

См. за № 147, 148.

162. Г. п. 113335. Bayer, Elberfeld. 1898.

1,8-диоксинафталин-4-моно- и 2,4-дисульфокислоты или вещества, которые после восстановления переходят в них (нитро-, нитрозо-, азо- и т. д.)

60 ч. концентр. $\text{Na}_2\text{S} + 60$ ч. $\text{S} + 30$ ч. В. (Na-соль) при $200 - 210^\circ$, в заключение в закрытом сосуде 2—3 часа при 240° . Обработка, как в основном патенте.

Красит: сырой плавл в нейтральной бане — красно-коричневый; с Na_2S — серовато-коричневый цвет. Осажденный краситель — фиолетовый, в Na_2S -бане — сначала куб.

См. Г. п. 113195; Анг. п. 4818/1899; Ф. п. 287682.

163. Г. п. 116655. Bayer, Elberfeld. 1898.

Исходные органические продукты, как в Г. п. 113195, 113332—113334, добав. к Ф. п. 269233 (1,8-нафталиновые производные).

87 ч. концентр. $\text{Na}_2\text{S} + 82$ ч. $\text{S} + 20$ ч. ZnCl_2 безводн. + 132 ч. 38% вещества в виде пасты в 46 ч. NaOH 1:3, в заключение в закрытом сосуде при 240° . Прибавка Zn -солей не дает образовываться коричневому красителю — экстракция водой не нужна.

Красят из кипящего NaCl -или Na_2CO_3 -раствора в различные синие оттенки. См. Анг. п. 18737/1898, 24383/1898; Ф. п. 283188; Ам. п. 673338.

164. Г. п. 122047. Bayer, Elberfeld. 1898.

Исходные органические продукты, как в Г. п. 113335, 66 ч. концентр. $\text{Na}_2\text{S} + 60$ ч. $\text{S} + 30$ ч. $\text{B.} + 20$ ч. $\text{H}_2\text{O} + 82$ ч. NaOH (1:3) + 20 ч. ZnCl_2 безводн., как в Г. п. 116655. Красят: фиолетов., как Г. п. 116655. См. Анг. п. 4818/1899; Ф. п. 287682; Ам. п. 656631.

165. Анг. п. 13104/1897. Meister, Lucius..., 1897.

Аминонафтолдиоксинафталинсульфокислоты (нитрозо-азо-соединения и т. д.). Полисульфидный плав. Заключительный нагрев — 250° . Коричневые и черные тона.

4. Продукты конденсации

(нафталиновые производные)

166. Г. п. 123922. Sandoz, Basel, 1900.

Продукты конденсации *p*-аминофенола или его 3-сульфокислоты с 1-4-хлорнитро- или 1, 4, 5- и 1,4,8-хлординитронафталином, или с 1, 4, 7-хлорнитронафталинсульфокислотами. 180 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 60$ ч. $\text{S} + 30$ ч. $\text{H}_2\text{O} + 60$ ч. B. восстановление при 130° , запекание при $150-160^\circ$. Плав можно очистить обычными способами. Красят: прочие черные тона. При окислении красители из мононитро-продуктов становятся темнее.

Анг. п. 18533/1900; Ф. п. 304369; Ам. п. 675585.

167. Г. п. 131469. E. Köchlin, Mülhausen. 1901.

Продукты конденсации динитрохлорбензола с клеветкислотами (1-6 и 1-7).

3 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 2$ ч. $\text{S} + 1$ ч. B. при 180° .

Черный цвет. Окисление: темнее.

См. Ф. п. 308829.

168. Г. п. 129738. E. Köchlin, Mülhausen. 1901.

Продукты конденсации динитрохлорбензола с 1,6- и 1,7-аминонафтолом.

3 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 2$ ч. $\text{S} + 1$ ч. B. При $150-160^\circ$ энергичная реакция, запекание при 220° . Употребляется непосредственно или осажденный кислотами.

Черный цвет. Окисление: тона темнее.

См. Ф. п. 308829.

169. Анг. п. 26520/1901, R. Holliday & Sons, 1901.

Продукты конденсации динитрохлорбензола с аминонафтол-сульфокислотой G или дисульфокислотой H.

Плав с Na_2S или $\text{NaOH} + \text{S}$ при $150-250^\circ$.

Черный цвет.

170. Г. п. 121687. v. He'yden, Radebeul. 1900.

Продукты конденсации динитрохлорбензола с аминами 1) альфа- 2) бета-оксиафтойной кислотой.

100 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 40$ ч. $\text{S} + 25$ ч. B. Запекание при $140-160^\circ$. Оттенки зависят от количества и температуры.

Коричнево-красный цвет. Окисление: темнее.

171. Г. п. 136618. Sandoz, Basel. 1902.

Продукты конденсации 1,2-нафтохинона-4-сульфокислоты с метаноловой, *o*- или *m*-аминобензойными, *m*-толуилеидиамином и др.

250 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 50$ ч. S при $120 + 50$ ч. B. Запекание при 200° , затем несколько часов в печи при $220-270^\circ$. Употребляется непосредственно.

Красит из NaCl -бани в свето- и стиркопрочные бронзовые тона. Окисление: почти не меняет. Красители с толуилеидиамином наиболее коричневые и легче других растворимы в H_2SO_4 и спирте.

См. Анг. п. 7849/1902; Ам. п. 712776.

172. Г. п. 252239, 263903; 253934; 264292, 264293. Bayer, Elberfeld. 1912.

Фталопериноциantro (или-амино-) соединения, перимидил-
о-бензойные (или-сульфо-) кислоты и др.
20 ч. фталоперинона (Sachs, Апп. 365, 117) + 180 ч. Na_2S + 40 ч. S + 10 ч. Ca
(медь необходима, иначе краситель не образуется), 8—10 час. при 200—250°.
Коричневые, катеху, красно-коричневые и бордо тона.

5. Дифенил-, карбазол- и дифенилметан-производные

173. Г. п. 125699. W. Epstein, Frankfurt. 1900.

О-о'-динитродифенил-производные со свободным к нитро-группе
параположением: 1) м-динитробензидин, 2) м-динитроани-
зидин, 3) диаминофенилтолил, 4) динитродиаминофе-
нилтолил.

6 ч. Na_2S + 2 ч. S + 1 ч. В. при 210°. Молоть, нагревать в закрытом аппа-
рате до 250—270°. Употребляются непосредственно.

Красят на холоду и в горячей бане в прочный глубокий черный цвет;
4) — оливоково-черный. Окисление: коричневато-черный цвет.

См. Ам. п. 681689.

174. Г. п. 129147. W. Epstein, Frankfurt-a-M. 1901.

Тетранитродифенил.

8 ч. Na_2S + 2 ч. S + 4 ч. В. При 160° плав делается коричневым, раство-
римым, при 245—265° образуется черный краситель, идентичный с кра-
сителем Г. п. 125699.

Черный цвет.

См. добавл. к Г. п. 125699.

175. Г. п. 293578. Cassella, Frankfurt-a-M.

N-алкил-, аралкил- или ацидилкарбазолы.

Сернистый плав с добавкой бензидина. Расщепление со щелочью.

10 ч. N-этилкарбазола + 100 ч. бензидина + 400 ч. S 10—15 час. при 180—240°.

Желтый цвет, свето-, стирко-, хлоропрочный.

176. Г. п. 291894. Cassella, Frankfurt.

Ацилированные amino-, нитроamino- и диамино- (N-алкил
или N-аралкил-) карбазолы.

Сернистый плав с бензидиновыми добавками. Щелочное расщепление.

100 ч. диацетилдиаминокарбазола + 160 ч. бензидина + 200 ч. S 10—14 час.
при 180—250°.

Желтый цвет. Светло-, стирко- и хлоропрочный; из диацетилдиаминно-N-
алкилкарбазола — желтый с красноватым оттенком.

См. добавл. к Г. п. 293608, 293993.

177. Г. п. 293608. Cassella, Frankfurt-a-M.

Галонидные производные органических продуктов из основных патентов.

Сернистый плав с бензидиновой добавкой, щелочное расщепление.

100 ч. дихлордиацетилдиаминокарбазола + 100 ч. бензидина + 250 ч. S.

Зеленовато-желтый. Так же, как № 176, но более прочен. Красит из Na_2S
и гидросульфита.

См. Г. п. 291894.

178. Г. п. 293993. Cassella, Frankfurt-a-M.

Свободные amino- и нитроamino-N-алкилкарбазолы.

Сернистый плав с бензидиновыми добавками. Щелочное расщепление.

50 ч. amino-N-этилкарбазола + 50 ч. бензидина + 300 ч. S, как № 176 и 177.

Лимонно-желтый цвет. Стирко- и хлоропрочный. Более светопрочен, чем
красители из предыдущих патентов, из-за отсутствия боковых цепей.

См. добав. к Г. п. 291894.

179. Г. п. 292148. Bayer, Elberfeld.

Метилированные в ядре первичные дифенилдиаминны или их
галонидные производные, одни или с добавками бензидина (для
толидинов добавка обязательна).

Сернистый плав с добавкой бензидина. Щелочное расщепление.
31,3 ч. метилбензидина + 60 ч. S 10—12 час. при 180°, в заключение — 250°.
Зеленоватый желтый.
См. добавл. к Г. п. 293187, 293558, 302792.

180. Г. п. 293187. *Bayer, Elberfeld.*

N-диацетил-производные метилированных в ядре первичных диаминов ряда дифенила или их нитро- и аминозамещенные продукты.

Сернистый плав с бензидиновыми добавками, щелочное расщепление.

21, 6 ч. N-диацетил-о-толидина (В. 21. 746) + 27 ч. бензидина + 80 ч. S 6—8 час. нагрев до 240°. Температуру держать несколько часов.

Красновато-желтый.

См. добавл. к Г. п. 292148.

181. Г. п. 293558. *Bayer, Elberfeld.*

N-диацетил-производные первичных диаминов ряда дифенила, метилированные в ядре.

Сернистый плав с бензидиновой добавкой.

26 ч. дифетил-о-толидина (В. 13. 1066) + 20,8 бензидина + 80 ч. S постепенно до 250° и при этой температуре 8—10 часов. Щелочное расщепление. Зеленоватый желтый. Чище, чем краситель основного патента.

Добавл. к Г. п. 292148.

182. Г. п. 126165. *W. Epstein, Frankfurt-a.-M. 1900.*

Тетраалкилдинитробензидин.

6 ч. Na_2S + 2 ч. S + 1 ч. В. постепенно до 230°, в заключение, без доступа воздуха, — несколько часов 280—290°. Чем больше Na_2S и продолжительнее нагрев, тем темнее оттенки.

Красит на холоду и из горячей бани в чистый желтовато-коричневый цвет. Добавл. к Г. п. 125699; Ам. п. 681689.

183. Г. п. 131874. *W. Epstein, Frankfurt-a.-M. 1900.*

Тетранитро-тетраалкилбензидин.

8 ч. Na_2S + 2 ч. S + 1 ч. В. постепенно до 280—290°. Чем больше Na_2S , тем коричневее красители.

Коричневый цвет.

См. Ф. п. 311429; Ам. п. 681689.

184. Ф. п. 308564. *F. Köchlin, Mühlhausen. 1901.*

Продукт конденсации динитрохлорбензола с бензидином (в алкогольном растворе с NaOH).

Полисульфидный плав.

Черный цвет.

185. Г. п. 139989. *W. Epstein, Frankfurt-a.-M. 1901.*

p-p'-аминно- или алкиламино-моно- или динитродифенилметановые производные или полинитросоединения последних.

5 ч. Na_2S + 2 ч. S + 1 ч. В.; при 150—170° вначале образуется кислотно-непрочный зеленовато-черный краситель, который при нагревании до 240—250° переходит в прочно коричневый.

Коричневый цвет из холодной или горячей ванны. Окисление не меняет.

186. *Anmeldung E. 7865. W. Epstein u. Rosenthal. 1901.*

Ди- и полинитротетраметил-диаминобензофеноны.

Полисульфидный плав с Zn-добавкой.

Оливково-коричневый цвет.

См. Анг. п. 311423.

187. Г. п. 205216. *B. Rasso, Leipzig. 1907.*

4-4'-диаминодифенилметан, его гомологи и производные. Полутораокись серы.

15 ч. олеума (25%) + 0,4 ч. серного цвета + 1,5 ч. В., не выше 40°, размешивать 4—5 часов. Вылить в 80 ч. H_2O , удалить кипячением SO_2 , фильтровать; употребляется в виде пасты.

Темнозеленый цвет. Окисление изменяет цвет в бордо и до кирпично красного.

188. Г. п. 223980. *Grisheim Elektron*. 1909.

Динитродидоксидфенилметан и его производные.

180 ч. Na_2S + 75 ч. S + 80 ч. H_2O + 15 ч. CuSO_4 + 45 ч. В. По окончании энергичной вначале реакции несколько часов при 100—110°, затем высушить или осадить воздухом.

Красновато-коричневый цвет с фиолетовым блеском. При более высоких температурах получаются желто-коричневые тона.

См. Анг. п. 227/1910; Ф. п. 414062; Ам. п. 960652.

189. Г. п. 232713. *Bayer, Elberfeld*. 1910.

Ди фенилметановые производные, которые получают из фенолов, например, *p-p'*-диоксидифенилметан, метановые производные *m-крезотиковой* кислоты и т. д.

50 ч. NaOH + 60 ч. S + 150 ч. H_2O + 20 ч. В. (можно + Cu -соль), 260—280°. Темнокоричневые тона, после окисления — более красные.

6. Антраценовые производные и др.

190. Г. п. 91508. *Badische, Ludwigshafen*. 1895.

α -динитроантрахинон.

250 ч. Na_2S + 75 ч. S + 50 ч. В. нагревают до растворимости в воде.

Продукты восстановления дают те же результаты.

Непосредственно глубокий черный цвет (*Anthracinonschwarz*).

См. Анг. п. 15242/1895; Ф. п. 249511; Ам. п. 597983.

191. Г. п. 95'84. *Badische, Ludwigshafen*. 1896.

Ализарин, антра- и флавопурпурин, гексаоксидантрахинон, антрахинон-моно-, α - и β -дисульфокислоты, β -нитроализарин, β -дибромантрахинон.

40 ч. Na_2S 65% + 15 ч. S + 10 ч. В., нагревание до окончания образования красителя. Употребляется непосредственно.

Красит в черный цвет.

Добав. к Г. п. 91508; Анг. п. 14918/1897; Ф. п. 249511; Ам. п. 597983.

192. Г. п. 20'772. *Bayer, Elberfeld*.

Галоидо производные антрахинона: 1) 1- α -хлор, 2) 1-хлор-4-оксидантрахинон, 3) 1-амино-2-4-дибромантрахинон, 4) бромантрапиридон.

50 ч. Na_2S + 6 ч. S + 50 ч. спирта + 50 ч. H_2O + 10 ч. В. Кипятить 4 часа.

Краситель выделяется в кристаллической форме — лейкосоединение.

Красит: 1) красноватый, 2) красноватый, 3) красно-фиолетовый, 4) оранжево-желтый, 3) и 4) можно красить из куба.

См. Анг. п. 10387/1908; Ф. п. 390157.

193. Г. п. 206536. *Bayer, Elberfeld*. 1908.

1) α -, 2) β -хлорантрахинон, 3) 4-*p*-толил-амино-1-хлорантрахинон, 4) 1-хлор-4-аминоантрахинон.

Алкольный полисульфидный плава.

Сернистый краситель не образуется.

194. Г. п. 247415. *Badische, Ludwigshafen*. 1911.

Динитро-2-7- или 4-5- или динитродибромфенантрахиноны.

Например: 100 ч. 2-7-динитрофенантранихинона + 100 ч. S + 300 ч. Na_2S кристаллич. + 500 ч. H_2O в автоклаве 8—10 час. при температуре 180—220°. Растворение в воде, фильтрация.

Кубовый краситель, прочный хаки-цвет.

Может быть применен и 4-5-динитро-, дибромантрофенантранихинон, а также смесь, получаемая после нитрации фенантрахинона.

195. Г. п. 411651. *Skogens Kol-Aktienbolag, Schweden*. 1922.

Ретен, или смеси ретена с органическими веществами.

Пример: 1 ч. ретена + 3 ч. S 5½ час. при 150—160°. Продукт окислять бихроматом в уксуснокислой среде.

Сернистый желтый краситель.

Пример 2: 2,3 кг ретена + 1,3 кг антрахиновой кислоты + 3,6 кг S 1½ часа при 340—360°.

Красно-коричневый краситель.

III. Производные дифениламина I

Нитрированные дифениламиновые производные; индазолы и дифенил-*p*-фенилендиаминовые производные (получаемые из хлординитробензола).

I. Продукты конденсации динитрохлорбензола с бензольными производными имеющими два замещенных водорода

196. Г. п. 103861. Cassella, Frankfurt. 1897.

Параокси-*o'*-*p'*-динитродифениламин (динитрохлорбензол-*p*-аминофенол).

75 ч. Na_2S + 30 ч. S + 15 ч. В., постепенно до 140°, несколько часов при этой температуре, запекание при 160°.

Марки Immedialschwarz, Immedialblau.

Красит непосредственно в глубокий сине-черный цвет. Окисление H_2O_2 — синий цвет.

См. Анг. п. 25234/1897; Ф. п. 271909; Ам. п. 610541; Авст. п. 3224/1897; Рус. п. 2637/1899.

197. Г. п. 132424. Basler. Chem. Ind. 1900.

1) Динитрооксидифениламин, 2) индофенол из *p*-аминофенола + диамина, например *m*-толуилендиамина.

10 ч. оксидинитродифениламина или продукта его частичного восстановления + 50—60 ч. спирта + 18 ч. твердого Na_2S безводн. 3—4 часа в автоклаве при 135—145° (1) или 5 ч. при 160—170° (2). Фильтрация на холоду, промывка спиртом (происходит окисление). Краситель в осадке, в фильтрате загрязнения: коричневые сернистые красители.

198. Г. п. 137784. Cassella, Frankfurt-a.-M. 1900.

Как в основном патенте.

Обработка полученного красителя окислителями, например 23 ч. красителя (1) в водном растворе + двойное и до тройного количества по весу H_2O_2 , до получения желаемого фиолетового оттенка. Одинаково действуют озонированный воздух, пар и т. д. (возможно, происходит отщепление NH_2). Фиолетовый цвет. Стирко-, свето- и хлоропрочный.

Добав. к Г. п. 132424; Ф. п. 298075 добав. пат.

199. Анг. п., 7477/1900. Akt.-Ges., Berlin. 1900.

Получение иммедиаля-черного с обратным холодильником. Черный цвет.

См. Ф. п. 299756.

200. Meister, Lucius u. Brünig. 1899.

Иммедиаля-черный под давлением.

См. группа I, № 34.

201. Anmeldung B. 29055. Badische. 1901.

Динитрооксидифениламин.

$46\text{NaOH} + 42\text{S} + 30\text{ ч. В.} + 11\text{ ч. CuSO}_4 + 120\text{ H}_2\text{O}$, постепенно до 200°, затем высушить.

Зеленовато-черный цвет. Окисление H_2O_2 на пряже не меняет.

Анг. п. 18897/1901; Ф. п. 313773; Ам. п. 692174.

202. Anmeldung C. 10475. Chem. Werke. D-r Byk, Berlin. 1902.

Динитрооксидифениламин.

100 ч. Na_2S + 41,5 ч. S + 100 ч. H_2O + 20 ч. В. + 5,65 кристаллического железного купороса. Запекание при 180—180°. Из щелочного раствора осаждение воздухом.

Сине-черный цвет. На воздухе лучше сохраняется, чем Immedialschwarz.

Окисление с хромом — синее; H_2O_2 — разрушает краситель.

Анг. п. 7822/1902; Ф. п. 320369.

203. *Anmeldung K. 20173. A. Koetzle, Frankfurt-a.-M.*

Продукт конденсации динитрохлорбензола + *p*-амино-фенол, ацетилированный у N.

Полисульфидный плавл. Запекание при 200°.

Черный цвет. Окисление H_2O_2 или запаривание — синий. Cu- или Cr-синие-черный.

204. *G. n. 113418. Farbwerke, Mühlheim. 1899.*

Орто-окси-*o'*-*p'*-динитродифениламин.

60 ч. Na_2S + 20 ч. S + 10 ч. В. + 40 ч. H_2O . Запекание при 150°. Употребляется непосредственно.

Черный цвет. Окисление почти не меняет.

Ф. п. 292793 добавл.; Ам. п. 639806.

205. *G. n. 194198. Akt.-Ges., Berlin. 1907.*

Орто-окси-*o'*-*p'*-динитродифениламин.

340 ч. Na_2S безводн. + 680 ч. H_2O + 120 ч. S + 100 ч. В. + 40 ч. $CuSO_4$ в водном растворе 24 часа с обратным холодильником, осаждение воздухом. Медь может быть внесена к концу.

Красновато-коричневые тона. Можно получить желтые при изменении условий.

Анг. п. 14746/1907; Ф. п. 379416.

206. *G. n. 105632. Meister, Lucius и Brünig. 1898.*

Динитродифениламин, нитрированный (тринитродифениламин).

40 ч. Na_2S + 30 ч. S + 10 ч. В. Запекать при 140—160°, затем еще некоторое время при 220—240° (около 2 час.).

Красит из холодной и горячей бани в черный цвет.

207. *G. n. 134704. Kalle, Biebrich. 1900.*

- Продукт конденсации хлординитробензола + *p*-фенилендиамина.

По Г. п. 105652 Na_2S без NaOH дает нерастворимые красители.

30 ч. NaOH (40°) + 80 ч. Na_2S + 30 ч. S + 100 ч. H_2O + 30 ч. В. при 150° 4—5 час.

Черный цвет.

208. *G. n. 144119. Lauch u. Weiler-ter-Meer, Urdingen. 1909.*

Продукт конденсации хлординитробензола + *p*-фенилендиамина.

180 ч. Na_2S + 60 ч. S + 60 ч. H_2O + 15 ч. глицерина + 36 ч. В. При 150° удаляется NH_3 с повышением температуры в результате реакции до 160°. Получаются 3 красителя:

1) при 160° — темносиний; 2) при 160—180° — черный; 3) при 240° — оливковый. Без глицерина при постепенном нагревании до 180° получается (1) после $\frac{1}{2}$ —1 часа, — (2) после 2 час. Если уваривать и засушить в печи при 150—160°, — (1) через 3 часа, (2) через 5—6 час. Оливковый цвет без глицерина получается с большим трудом.

Красит: 1) темносиний цвет на холоду и из горячей бани с содой и Na_2S , 2) из такой же бани — черный цвет (Aigonal schwarz). Хромирование дает более синие и прочные оттенки. Cr + Cu — более темные. Не бронзируют.

Анг. п. 11733/1901; Ф. п. 310713 и добав. пат.;

Ам. п. 764733—735; Авст. п. 16886.

209. *G. n. 147635. Lauch u. Weiler-ter-Meer. 1901.*

Продукт конденсации динитрохлорбензола + *p*-фенилендиамина.

180 ч. Na_2S + 60 ч. S + 60 ч. H_2O (или 180 NaOH + 84 S) + 36 ч. глицерина + 36 ч. В. При 135° после 8—12 час. — синий краситель (1), после 15—20 час. — черный краситель (2), более продолжительное нагревание — оливковый (3). С обратным холодильником: после 20 час. (1), через $1\frac{1}{2}$ —2 дня (2). Без глицерина с обратным холодильником образуется черный краситель через 30 час. при 115—125°.

Крашения темносиние до черных. Окисление: 1) прочнее, 2) синее. Красители краснее оттенком, отличаются по растворимости и внешнему виду (фиолетовые порошки) от красителей основного патента (черные порошки). Доб. к Г. п. 114118; Анг. п. 19267/1901; Ф. п. 310713 и добавл.; Ам. п. 764734.

210. Г. п. 125581. *Kalle, Biebrich. 1900.*

Продукт конденсации динитрохлорбензола + *p*-фенилендиамин = динитроаминодифениламин; последний + сульфит = сульфокислота.

80 ч. Na_2S + 30 ч. S + 100 ч. H_2O + 40 ч. сульфокислоты в 80 ч. H_2O при 140—160° запекать.

Коричневый цвет (Sulfanillbraun).

211. Г. п. 109353. *Meister, Lucius u. Brüning. 1899.*

Продукт конденсации динитрохлорбензола + *p*-фенилендиамин + сульфокислота.

50 ч. Na_2S + 30 ч. S + 10 ч. В. 140—180°, прибавлять понемногу воды. Вначале идет восстановление NO_2 -группы. При продолжительном нагреве и высокой температуре получается вязкой серовато-черный краситель.

Красит в черно-синий цвет.

Анг. п. 8398/1899; Ф. п. 288135.

212. Г. п. 101862. *Dahl, Barmen. 1898.*

Продукт конденсации динитрохлорбензола + *m*-аминобензол + сульфокислота.

60 ч. Na_2S + 8 ч. S + 5 ч. H_2O + 12 ч. В. по окончании реакции — запекание при 200—220°.

Черный цвет. Окисление почти не меняет.

Анг. п. 13167/1898; Авст. п. 48/1903.

213. Г. п. 1055058. *Dahl, Barmen. 1898.*

Продукт конденсации хлординитробензола + *p*-аминобензол + сульфокислота.

60 ч. Na_2S + 8 ч. S + 10 ч. В., после окончания бурной реакции — до 160°, затем выше; масса при 220—240° становится вновь жидкой и тогда — запекание.

Угльно-черный цвет, прочный к валянию. Окисление не меняет оттенка и прочности.

Доб. к Г. п. 101862.

214. Г. п. 117066. *Bayer, Elberfeld. 1899.*

Продукт конденсации хлординитробензола + 1) *p*-, 2) *m*-аминодиметиланилин, 3) монометил-*p*-фенилендиамин, 4) *o*-аминодиметиланилин.

75 ч. Na_2S + 30 ч. S + 15 ч. В. при 150—160° запекать, затем еще 1 час при 280—290°.

Анг. п. 8532/1899; Ф. п. 288560; Ам. п. 653670.

2. Хлорбензол + бензол с тремя замещенными водородами

215. Г. п. 109353. *Meister, Lucius u. Brüning. 1899.*

Хлординитробензол + *p*-фенилендиамин + сульфокислота. См. группа III, № 211.

216. Г. п. 107971. *Kalle, Biebrich. 1899.*

Хлординитробензол + 1,2,4-диаминофенол (или нитроаминфенол).

80 ч. Na_2S + 30 ч. S + 30 ч. В. при 150—160° постепенно засушивать.

Черный цвет.

217. Г. п. 104283. *Cassella, Frankfurt-a.-M. 1898.*

Динитрохлорбензол + *m*-аминокрезол ($\text{CH}_3:\text{OH}:\text{NH}_2 = 1:2:5$). Полисульфидный плав, как в № 196.

Черный цвет, синее чем Immedial-schwarz.

Доб. к Г. п. 103861; Анг. п. 25234/1897; Ф. п. 271909 и добавочн.

218. Ам. п. 660067. A. Weinberg, Frankfurt-a.-M. 1899.

Продукт конденсации Г. п. 104283, пропитрованный далее и сплавленный-Коричневый цвет (Г. п. 111789), диазотируется на пряже и проявляется.

219. Г. п. 194199. Akt-Ges., Berlin. 1907.

Хлординитробензол + 2-амино-4-метил-1-фенол.
390 ч. Na_2S безводн. + 790 ч. H_2O + 120 ч. S + 100 ч. B. + 80 ч. CuSO_4
24 часа с обратным холодильником, Разбавить, фильтровать, фильтрат осадить воздухом.

Желто-коричневый цвет.

См. Anmeldung F. 12163.

220. Г. п. 110360. Meister, Lucius u. Brünning. 1899.

Хлординитробензол + нитро-*p*-фенилендиамин.
30 ч. Na_2S + 15 ч. S + 10 ч. B. 6—8 час. при 150—180° запекать.

Красно-коричневый цвет.

Анг. п. 9514/1899; Ф. п. 288545.

221. Г. п. 129885 Kalle. 1899.

Хлординитробензол + аминосалициловая кислота ($\text{NH}_2\text{:OH:COOH} = 1:4:3$).

80 ч. Na_2S + 30 ч. S + 30 ч. B. (Na-соль). Запекание при 180°.

Черный цвет (Sulfanilinschwarz G). Окисление почти не изменяет.

Ф. п. 286313; Ам. п. 667689; Рус. п. 4274/1900.

222. Г. п. 112182. Bayer, Elberfeld. 1899.

Хлординитробензол + *o*-амино-салициловая кислота.
40 ч. Na_2S + 30 ч. S + 20 ч. H_2O + 20 ч. B. 140—150° до затвердения, затем еще 10 час. при 150—160°.

Черный цвет (Katigenschwarz) Anmeldung F 12163 (те же исходные продукты).

См. Ф. п. 292621.

223. Anmeldung A. 6120 Akt.-Ges., Berlin 1898.

Хлординитробензол + *p*-аминосалициловая кислота ($\text{NH}_2\text{:OH:COOH} = 1:4:3$) - *m*-динитрофенил-*p*-амино-салициловая кислота.

5 ч. Na_2S + 2 ч. S + 1 ч. B. Запекание выше 140°.

Черный цвет. Анг. п. 12763/1899 исходит из *p*-амино-фенол-*o*-сульфокислоты. Краситель растворяется в H_2O и H_2SO_4 , концентр. с фиолетово-черным цветом, красит в сине-черный цвет.

Анг. п. 12763/1899; Ф. п. 284170; Ам. п. 628608, 628609; Рус. п. 3621/1900.

224. Г. п. 143494. Kalle, Biebrich. 1900.

Хлординитробензол + 1:4:2-аминифенолсульфокислота ($\text{NH}_2\text{:OH:SO}_3\text{H} = 1:4:2$).

80 ч. Na_2S + 30 ч. S + 50 ч. H_2O + 40 ч. B. упарить при 120°, запекать при 130—150°.

Черный цвет. Медленно выбирается из банки пряжей, не изменяется на воздухе, интенсивнее и синее, чем краситель Г. п. 283559.

Ф. п. 311517.

225. Г. п. 113795. Badische. 1899.

Хлординитробензол + *o*-амино-фенол-*p*-сульфокислота.
150 ч. Na_2S + 40 ч. S + 10 ч. H_2O + 42 ч. B. Запекание при 160—170°.

Зеленовато-черный цвет, прочный. Окисление почти не изменяет.

Анг. п. 20942/1899; Ф. п. 292793; Ам. п. 644959.

226. Anmeldung B. 29054. Badische, Ludwigshafen. 1901.

Хлординитробензол + *o*-аминофенол-*p*-сульфокислота ($\text{NH}_2\text{:OH:SO}_3\text{H} = 1:2:4$).

Полисульфидный плав с добавкой медного купороса. Густеет при 130—140°, при 200—220° — запекать.

Черный цвет. Окисление не меняет. Краситель отличается от полученного по Г. п. 113795 без медной добавки.

227. *Anmeldung B. 29580, Badische, Ludwigshafen. 1901.*

Хлординитробензол + *o*-аминофенол-*p*-сульфокислота.
Полисульфидный плав с добавкой металлического Си 1 час при 130—140°;
запекание при 200—240°.

Черный цвет.

Доб. к *Anmeldung B. 29054; Анг. п. 11624/1901.*

228. *Г. п. 113515. Akt-Ges., Berlin. 1899.*

Хлординитробензол + 1-амино-3-хлор-6-фенол.

50 ч. Na_2S + 20 ч. S + 15 ч. H_2O + 10 ч. В., Несколько часов запекать при 140—150°.

Черный цвет.

Анг. п. 2531/1900; Ф. п. 296988; Ам. п. 651077.

229. *Г. п. 121462. Akt-Ges., Berlin. 1900.*

Хлординитробензол + 1-амино-3-хлор-6-фенол.

90 ч. Na_2S + 31 ч. S + 90 ч. H_2O + 30 ч. В., 24 часа с обратным холодильником. Осаждение воздухом.

Чем больше полисульфида, тем тона более коричнево-красные. Чем меньше нагрев или количество полисульфида, тем фиолетовее оттенок.

Фиолетово-черный цвет.

Анг. п. 19667/1900; Ф. п. 305031.

230. *Г. п. 128725. Akt-Ges. Berlin, 1900.*

Хлординитробензол + 1-амино-3-хлор-4-фенол.

150 ч. Na_2S + 60 ч. S + 180 ч. H_2O + 31 ч. В. 40 час, с обратным холодильником. Цвет изменяется от красно-коричневого через оливково-зеленый к сине-черному. Осаждение солью, кислотой, CO_2 или воздухом. Черный цвет с зеленоватым оттенком.

231. *Ф. п. 343282. Oehler, Offenbach. 1904.*

Хлординитробензол + хлор-*p*-фенилендиамин.

540 ч. Na_2S + 150 ч. S + 100 ч. H_2O + 60 ч. глицерина + 180 ч. В. 2 часа при 150°.

Черный цвет.

3. Тиомочевина и ангидросоединения производных динитродифениламина

232. *Г. п. 139099. Kalle, Biebrich. 1901.*

Продукт конденсации хлординитробензола + *p*-аминофенола, частично восстанавливается до нитроамин, последний + CS_2 = тиомочевина.

40 ч. Na_2S + 24 ч. S + 5 ч. В. 10 час. при 145° запекание. Осаждение воздухом из раствора в течение 36—50 час.

Сине-зеленый цвет (Thionblau B). Окисление H_2O_2 — чистый синий. Последующая обработка SnCl_4 повышает прочность.

Анг. п. 19332/1901; Ф. п. 314570; Ам. п. 695533, 695534.

233. *Г. п. 139679. Kalle. 1901.*

Хлординитробензол + 1-амино-4-окси-3-бензол-сульфокислота или карбоновая кислота, частично восстанавливают продукт конденсации и + CS_2 кипячение = тиомочевина.

40 ч. Na_2S + 24 ч. S + 5 ч. В. 10 час. запекание при 150° или же осаждение из раствора.

Серовато-синий цвет. Окисление: H_2O_2 и SnCl_4 — чистый синий; хромат — зеленовато-синий, более прочный; оттенки зеленее, чем в основном патенте.

Доб. к Г. п. 139099.

234. *Г. п. 148341. Kalle. 1902.*

Хлординитробензойная кислота + *p*-аминофенол, частично восстанавливают продукт конденсации и + CS_2 .

Плав, как в основном патенте.

Синий цвет.

Добав. к Г. п. 139099.

235. Г. п. 148342. Kalle. 1902.

Хлординитробензол + *p*-аминофенол, полностью восстанавливают и + CS_2 .
60 ч. Na_2S + 40 ч. S + 12 ч. продукта конденсации. 140—145° .5 час.
Растворить в H_2O + NaOH , осадить воздухом.
Зеленовато-синий. Окисление H_2O_2 или красной кровяной солью—более живой оттенок.
Доб. к Г. п. 139099.

236. Г. п. 116418. Kalle, Biebrich. 1900.

Хлординитробензол + дифенилтиомочевина.
120 ч. Na_2S + 30 ч. S + 30 ч. В. Запекание при 150°.
Черный цвет.

237. Г. п. 118079. Cassella. 1899.

Динитрохлорбензол + амидиндазол.
75 ч. Na_2S + 30 ч. S + 15 ч. В. несколько часов при 130°, затем высушить.
Оливково-зеленый цвет: прочие к свету и валке тона. Окисление не изменяет.
Анг. п. 23657/1899; Ф. п. 294324.

238. Г. п. 117820. Cassella. 1899.

Продукт конденсации динитрохлорбензола + амидиндазол, нитрованный.
100 ч. Na_2S + 15 ч. S + нитрованной пасты из 15 ч. конденсированного продукта, 2 часа при 160°, затем запекание.
Желто-коричневый цвет. Светопрочен. Окисление не изменяет.
Анг. п. 23657/1899; Ф. п. 294324.

239. Г. п. 121156. Akt.-Ges., Berlin. 1900.

Продукт конденсации из динитрохлорбензола + азидиндоаминбензол.
40 ч. Na_2S + 10 ч. S + 10 ч. В. Запекание при 180°.
Темный оливково-коричневый цвет.
Ф. п. 305968.

240. Г. п. 175829. D. Maron, Charlottenburg. 1905.

Хлординитробензол + *p*-аминофенол, затем частичное восстановление и + органические кислоты: 1) метенил-, 2) этенил-, 3) бензенил- ангидро-*p*-окси дифениламин.
7 ч. S + 8 ч. бензилина + 4 ч. В. 220—240° до прекращения выделения H_2S .
Красит: 1) оливково-зеленый, 2) светложелтый, 3) оливково-зеленый цвет.

4. Хлординитробензол с бензольными производными, имеющими четыре или пять замещенных водорода (продукты конденсации).

241. Г. п. 133940. Kalle. 1899.

Хлординитробензол + амино-*o*- или *m*-крезотиновая кислота ($\text{CH}_3 : \text{OH} : \text{COOH} : \text{NH}_2 = 1:2:3:5$ или $1:3:4:6$).
80 ч. Na_2S + 30 ч. S + 30 ч. В. (Na-соль) при 150°.
Зеленовато- и до синевато-черного цвет.
Анг. п. 6245/1899; Ф. п. 286813; Ам. п. 667689.

242. Г. п. 113337. Badische 1899.

Хлординитробензол + нитроаминофенолсульфокислота ($\text{OH} : \text{NH}_2 : \text{NO}_2 : \text{SO}_3\text{H} = 1:4:2:6$).
150 ч. Na_2S + 60 ч. S + 30 ч. В. 140°. Высушить или растворить и осадить солями или кислотами.
Коричневый цвет. Окисление не меняет.
Анг. п. 20848/1899; Ф. п. 293910; Ам. п. 650292.

243. Анг. п. 7022/1899. *Akt.-Ges., Berlin. 1899.*

Продукты конденсации хлординитробензола + а) 1-амино-4-фенол-3-сульфокислота; б) 1-амино-4-фенол-2-метил-5-сульфокислота.

75 ч. Na_2S + 25 ч. S + 30 ч. В. запекать.

Красит—а) черный, б) коричневый.

Ф. п. 287514.

244. Г. п. 111789. *Cassella. 1899.*

Продукт конденсации хлординитробензола с 1) пикраминовой кислотой, 2) пара-, 3) метааминофенолом, 4) аминокрезолом ($\text{NH}_2:\text{OH}:\text{CH}_3=1:3:4$), 5) аминокрезолом 1:4:5. Эти же продукты за исключением (1) нитрованы после конденсации.

60 ч. Na_2S + 15 ч. S + 10 ч. В. при 140°. Высушить.

Красят: 1) каштаново-коричневый, 2) черно-коричневый, 3) желто-коричневый, 4) коричневый, 5) желто-коричневый цвета. Окисление хроматом—светлее тона, Cг и Cи не меняют.

Анг. п. 13905/1899; Ф. п. 290254.

45. Г. п. 129681. *в. Heyden, Radebeul. 1900.*

Продукты конденсации динитрохлорбензола с производными салициловой кислоты.

1) $\text{OH}:\text{COOH}:\text{SO}_3\text{H}:\text{NH}_2=1:2:6:4$ 1 моль

2) $\text{OH}:\text{COOH}:\text{SO}_3\text{H}:\text{NH}_2=1:2:4:6$ 1 „

3) $\text{OH}:\text{COOH}:\text{NH}_2:\text{NH}_2=1:2:4:6$ 1 „

4) $\text{OH}:\text{COOH}:\text{NH}_2:\text{NH}_2=1:2:4:6$ $\frac{1}{2}$ моля

5) $\text{OH}:\text{COOH}:\text{NO}_2:\text{NH}_2=1:2:4:6$ 1 моль

6) $\text{OH}:\text{COOH}:\text{NO}_2:\text{NH}_2=1:2:6:4$ 1 „

100 ч. Na_2S + 40 ч. S + 25 ч. В. при 160° и выше запекать.

Красят: 1) синий, 2) зеленый, 3) червый, 4) черный, 5) фиолетово-коричневый, 6) коричнево-красный цвет. Cи и Cг дают более мутные, темные, синие оттенки после обработки.

246. Анг. п. 357/1902. *Holliday a. Sons. 1902.*

Продукт конденсации хлординитробензола + аминосульфосалициловая кислота (по Анг. п. 2468/1899).

Полисульфидный плав. 2—3 часа при 190°.

Глубокий черный цвет.

247. Анг. п. 19341/1902. *Holliday a. Sons. 1902.*

Продукт конденсации хлординитробензола + 1, 2, 4, 5- или 1, 2, 4, 6-т-толуиленаминоссульфокислота.

Красно-коричневый цвет.

248. Анг. п. 20125/1902. *Holliday a. Sons. 1902.*

Хлординитробензол + аминосульфо-салициловая кислота. Полисульфидный плав с обратным холодильником.

Сине-черный цвет.

249. Ф. п. 344274. *Oehler, Offenbach. 1901.*

Продукты конденсации хлординитробензола + 1-амино-3-метил-5-хлор-4-фенол.

300 ч. Na_2S + 120 ч. S + 200 ч. H_2O + 75 ч. В. 20 час. с обратным холодильником при 100—110°. Выше 125° образуется черный краситель, Синий цвет.

250. Ф. п. 336630. *Comp. Paris de coul. 1903.*

Хлординитробензол + 1-амино-3-5-дихлор-4-фенол.

75 ч. Na_2S + 30 ч. S + 19 ч. В. 160—170°. Запекание.

Черно-синий цвет. H_2O_2 изменяет в красновато-синий.

5. Хлорнитробензолсульфокислота—продукты конденсации

251. Г. п. 109352. *Meister, Lucius u. Brünning. 1898.*

Продукт конденсации (*p*-нитрохлорбензола-*o*-сульфокислоты + *p*-аминофенол) восстановленный.

100 ч. Na_2S + 40 ч. S + 30 ч. В. при 160—200°. При 240° вновь расплавляется, еще раз выделение H_2S и образуется черный краситель. Восстановленный исходный продукт дает те же результаты.

Синий цвет.

Г. п. 245538/1898; Ф. п. 283414 и доб.; Ам. п. 657769.

252. Г. п. 114265. *Akt.-Ges., Berlin. 1898.*

Паранитрохлорбензол-*o*-сульфокислота + *p*-амидофенол. 150 ч. Na_2S + 60 ч. S + 30 ч. В. Запекание при 130—140°. В противоположность Г. п. 109352, здесь уже при низких температурах образуется не лейкосоединение, а непосредственный глубокий черный краситель.

253. Г. п. 107996. *Akt.-Ges., Berlin. 1898.*

Ортонитрохлорбензол-*p*-сульфокислота + *p*-аминофенол. 150 ч. Na_2S + 60 ч. S + 30 ч. В. при 130—140° запекание.

Черный цвет. Очень ровные крашения, в бане не осаждаются.

Анг. п. 5325/1899; Ф. п. 283559 и доб.; Ам. п. 628607; Рус. п. 3829/1900.

254. Г. п. 113516. *Meister, Lucius u. Brünning. 1899.*

Паранитрохлорбензол-*o*-сульфокислота + *p*-аминокрезол и затем восстановление.

3 ч. Na_2S + 1 ч. S + 1 ч. В. 1—2 часа при 180°, 3—4 часа при 240°.

Недостаточно осерненные плавы растворяются с зеленовато-коричневым цветом, окраска при стоянии переходит в темнофиолетовую.

Черный цвет.

Анг. п. 18105/1899; Ф. п. 283414 добав.; Ам. п. 671908.

255. Г. п. 118440. *Meister, Lucius u. Brünning. 1898.*

Восстановленный продукт конденсации *p*-нитрохлорбензол-*o*-сульфокислоты и *p*-аминосалициловой кислоты.

100 ч. Na_2S + 30 ч. S + 30 ч. В. 4 часа при 130—150°, 1—1½ часа при 180°.

Растворить, осадить HCl, растворить лейкосоединение в соде, отфильтровать от S и продувать воздухом.

Синий цвет. Темный, блестящий порошок.

Доб. к Г. п. 109352; Анг. п. 21496/1899; Ф. п. 283414.

256. Г. п. 109150. *Meister, Lucius u. Brünning. 1899.*

Паранитрохлорбензол-сульфокислота + *p*-аминосалициловая кислота.

50 ч. Na_2S + 25 ч. S + 10 ч. В. 120—180° (масл. бане) запекать. Также и с предварительно восстановленным продуктом.

Оливково-зеленый.

Анг. п. 9413/1899; Ф. п. 288514.

257. Г. п. 114269. *Meister, Lucius u. Brünning. 1899.*

Продукт конденсации *p*-нитрохлорбензол-*o*-сульфокислоты + *p*-аминосалициловая кислота (можно восстановить) и отщепления сульфогруппы.

100 ч. Na_2S + 40 ч. S при 140° + 20 ч. В. постепенно запекать при 160—200°.

Синий цвет. Порошок с металлическим блеском. Восстановление дает куб.

Анг. п. 7261/1900; Ф. п. 299510; Ам. п. 660770.

258. Г. п. 107061. *Akt.-Ges., Berlin. 1899.*

Продукт конденсации *p*-нитрохлорбензол-*o*-сульфокислоты + *m*-толуилениламин.

60 ч. Na_2S + 20 ч. S + 20 ч. В. Запекание при 180°.

Коричневый цвет. Окисление: бронзовые тона.

Анг. 11656/1899; Ф. п. 289594; Ам. п. 640559.

259. Г. п. 107521. *Akt.-Ges., Berlin. 1899.*

Ортонитрохлорбензол-*p*-сульфокислота + *m*-толуиленидиамин (обработка, как в основном патенте).

Коричневый цвет.

Доб. к Г. п. 107061.

6. Продукты конденсации других хлорнитросоединений

260. Г. п. 112399. *Meister, Lucius u. Brünning. 1899.*

Хлорнитробензойная кислота ($\text{Cl}:\text{NO}_2:\text{COOH} = 1:4:2$) + *p*-аминофенол, можно восстановить.

100 ч. Na_2S + 40 ч. S + 30 ч. В. при 160—200° постепенно запекать. Очистка. Синий краситель.

Ф. п. 299510.

261. Г. п. 118702. *Meister, Lucius u. Brünning. 1899.*

Восстановленный продукт конденсации хлорнитробензойной кислоты + *p*-аминосалициловая.

100 ч. Na_2S + 40 ч. S при 130° + 30 ч. В. 2—4 часа при 130—180° запекание.

Доб. к Г. п. 112399; Анг. п. 21496/1899; Ф. п. 283414.

262. Г. п. 108872. *Kalle, 1898.*

Хлординитробензойная кислота + *p*-аминофенол.

Глубокий черный цвет. Окисление: глубже и прочнее. Анг. п. 5581/1899; Ф. п. 286813; Ам. п. 725332; Рус. п. 4274/1900.

263. Г. п. 116339. *Basler Chem. Ind. 1900.*

4, 6-динитро-1, 2-хлорбензолсульфокислота или 2, 6-динитро-1, 4-хлорбензол-сульфокислота, или смеси обоих с одним из трех аминофенолов.

20 ч. Na_2S + 8 ч. S (или 18 ч. Na_2S_4) + 10 ч. В. При 200° — запекание. Прямо употреблять или перерастворение и осаждают кислотой.

Из бани с Na_2S + NaCl — темные, фиолетово-коричневые тона, в светлых крашениях — красновато-серый. Особенно прочен к кислоте, воде и к свету. Ф. п. 298201.

264. Г. п. 116172. *Badische. 1899.*

1-3-динитро-4-6-дихлорбензол с *o*- или *p*-аминофенолом, его сульфо- или карбоновыми кислотами. Предварительно в продуктах конденсации Cl обменивают на NH_2 .

180 ч. Na_2S + 50 ч. S + 30 ч. В. 160 запекание.

Черный цвет. Ортоаминофенолы — черно-коричневый.

Анг. п. 5040/1900; Ф. п. 293138 доб.; Ам. п. 650327.

265. Г. п. 116677. *Badische. 1899.*

1, 4-дихлор-2, 6-динитробензол + *p*-аминофенол, его сульфо- и карбоновые кислоты.

50 ч. Na_2S + 20 ч. S + 10 ч. В. при 150° запекание.

Коричневый цвет.

Анг. п. 12517/1900; Ф. п. 302007; Ам. п. 658055.

266. Анг. п. 118103. *L'air liq. Proc. G. Claude, Paris.*

4' - *p*-оксифениламино-2-амино-4,5' - дихлордифениламин, полученный из нитрозофенола + дихлор-нитродифениламин (из 1, 2, 4, 5-трихлорнитробензола + анилин). Полисульфидный плавл.

Синий, похож на Immedialindon'овые марки, менее яркий, но более прочный, чем краситель по Г. п. 205391.

267. Г. п. 135635. *Badische. 1901.*

3-хлор-4-6-динитрофенол + *p*-аминофенол.

100 ч. Na_2S + 40 ч. S + 30 ч. В. Вносить при 100°, при 170° запекать. Красит в зеленоватый глубокий черный цвет. Окисление: CuSO_4 — несколько зеленее; Cu + Cr — почти не меняет, Na_2O_2 слегка синее, хром-бисульфит — сине-черный; запарка — слегка синее.

Анг. п. 25697/1901; Ф. п. 317624.

268. *Анг. п. 10709/1899. Claus, A. Rée, L. Marchlewsky. 1899.*

Пикрилхлорид с 1) *p*- или 2) *o*-аминофенолом (или их гомологами) или в смеси с динитро-*o*-оксидифениламином.

С $\text{Na}_2\text{S} + \text{S}$ при 150° запекание.

Черный цвет. Окисление $\text{CuSO}_4 + \text{хромат}$ —прочнее.

Г. п. 639806.

7. Производные трифенилдиамина

269. *Г. п. 112298. Badische. 1899.*

Продукт конденсации симметрического *m*-дихлорбензола + 2 моля *p*-аминофенола, его сульф- или карбоновых кислот.

120 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 40$ ч. $\text{S} + 20$ ч. $\text{B.} + 5$ ч. H_2O . Запекать при 140° .

Красит: 1) глубоко-черный, 2) зеленовато-черный, 3) сине-черный (Kryogen-schwarz марки S, BS и т. д.).

Анг. п. 20232/1899; Ф. п. 293138; Ам. п. 648753—755.

270. *Г. п. 114270. Badische. 1899.*

Продукты конденсации симметрического динитро-*m*-дихлорбензола с 2 мол. различных аминофенолов или их производных: 1) *p*-аминофенол + *p*-аминофенол *o*-сульфокислота, 2) *p*-аминофенол + *p*-аминосалициловая кислота, 3) *p*-аминофенол + *o*-аминофенол, *o*-аминофенол + *p*-аминофенол-*o*-сульфокислота, 5) *o*-аминофенол + *p*-аминосалициловая кислота, 6) *p*-аминофенол-*o*-сульфокислота + *p*-аминосалициловая кислота.

75 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 25$ ч. $\text{S} + 15$ ч. B. при 160° запекание.

Красит: 1) сине-черный, 2) черный, 3) коричнево-черный, 4) зелено-черный 5) черный, 6) зелено-черный.

Доб. к Г. п. 112298; Анг. п. 5040/1900; Ф. п. 293138 доб.

271. *Г. п. 127441. Badische. 1901.*

1, 2, 4-трихлор-3,5-динитробензол + 2 моля *p*-аминофенола. 40 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 15$ ч. $\text{S} + 10$ ч. $\text{H}_2\text{O} + 10$ ч. B. при 140° бурная реакция, запекание при 160 — 180° .

Черный цвет.

Доб. к Г. п. 112298; Анг. п. 6546/1901; Ф. п. 293138 доб.; Анг. п. 688646.

272. *Г. п. 137108. Badische. 1901.*

1, 3, 5-тринитро-2, 6-дихлорбензол с 2 мол. *p*-аминофенола. 200 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 60$ ч. $\text{S} + 200$ ч. $\text{H}_2\text{O} + 50$ ч. B. При 160 — 180° запекание. Зеленовато-черный цвет. Щелочное окисление: синий.

Доб. к Г. п. 112298; Анг. п. 25650/1901; Ф. п. 293138 доб.; Ам. п. 695835.

273. *Г. п. 128087. Kalle. 1900.*

Хлординитробензол + частично восстановленный до нитроамин-*o*-оксидифениламина динитрооксидифениламин.

40 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 14$ ч. $\text{S} + 8$ ч. B. , 2—3 часа 140° .

Синий цвет.

Анг. п. 16592/1901; Ф. п. 313737.

8. Серусодержащие динитродифениламиновые производные

274. *Г. п. 122605. Badische. 1900.*

Молекулярное количество динитро-роданбензола + *p*-аминофенол или его производные.

300 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 80$ ч. $\text{S} + 150$ ч. $\text{H}_2\text{O} + 100$ ч. B. вносить при 40° и поднимать температуру во время соединения не выше 90 — 100° . Упарить и запекать при 180° .

Красит: после щелочного окисления—чистый синий цвет. Аминофеноловые производные дают красноватые, аминосалициловые производные—зеленоватые, сульфокислоты—промежуточные оттенки.

Анг. п. 16998/1900; Ф. п. 306569; Ам. п. 735775.

275. Г. п. 122605. *Badische*. 1900.

Продукт конденсации *m*-динитрохлор-*p'*- или *o'*-оксидифениламина с KSH, ксантогеновокислым натрием и т. д.
75 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 24$ ч. $\text{S} + 40$ ч. H_2O ; при $40^\circ + 30$ ч. В. саморазогревание до 70° , затем при $160-180^\circ$ —запекание.
Зеленовато-черный цвет.

276. Г. п. 161462. *Bastler*. 1903.

Диаминодинитродисульфид, тетраазотированный в соединении с азокomпонентами дает сульфазинный краситель. Может получаться по типу паранитроанилинового красного непосредственно на волокне.

Яркие цвета в зависимости от компонент. Окисление дает прочные к стирке красители, которые отчасти окрашивают шерсть и шелк из кислой ванны.
Анг. п. 7363/1904; Ф. п. 337329 и доб.

9. Различные вещества

277. Г. п. 111892. *Badische, Ludwigshafen*. 1899.

Продукты конденсации динитрооксидифениламина или его сульфокислот + (хлординитробензол или *o*- или *p*-нитрохлорбензол или *p*- или *o*-сульфокислоты).

200 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 80$ ч. $\text{S} + 40$ ч. В. (можно Na-соль). Запекание при 140° .

Зеленовато-черные тона.

Анг. п. 25288/1899; Ф. п. 294491; Ам. п. 650293.

278. Г. п. 144765. *Badische, Ludwigshafen*.

Хиноноксимдинитрофениловый эфир.

4 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 1,2$ ч. $\text{S} + 2$ ч. H_2O при $80^\circ + 1$ ч. В. Оранжевую жидкость нагревают $1\frac{1}{2}$ часа при 115° до прекращения выделения H_2S и NH_3 . Запекание при $150-200^\circ$.

Черный цвет; краситель отличается от получаемого из динитрофенола или *p*-аминофенола при этих условиях. Окисление: зеленоватый оттенок переходит в черный.

Анг. п. 17273/1901; Ф. п. 313902.

279. Г. п. 148280. *Badische, Ludwigshafen*. 1901.

Эфир толухиноноксима.

4 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 1,2$ ч. $\text{S} + 2$ ч. $\text{H}_2\text{O} + 1$ ч. В., как в основном патенте.

Черный цвет. Окисление: темные и черные тона становятся черными.

Доб. к Г. п. 144765. Анг. п. 17273/1901.

280. Г. п. 167769. *Cassella, Frankfurt-a.-M.* 1905.

Тетрааминодифенил-*p*-азофенилен или его продукт восстановления + S или высокоосернистый полисульфид.

100 ч. $\text{S} + 100$ ч. В. 5 час. при 200° , затем 2 часа при 115° с трехкратным количеством Na_2S .

Черный цвет.

Ф. п. 359674.

281. Г. п. 118390. *Kalle, Biebrich*. 1900.

Хлординитробензол + пиридин. 90 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 30$ ч. $\text{S} + 25$ ч. В. Запекание при 180° . Коричневато-желтый цвет.

Ам. п. 661907.

282. Г. п. 127676. *Badische, Ludwigshafen*. 1901.

Гексанитродифениламин. 250 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 50$ ч. В. восстановить при 50° , затем запекать при 140° со 100 ч. S.

Коричневый цвет. Окисление Cr + Cu — углубляет оттенок; Cr или H_2O_2 — более светлый оттенок. Диазотируется на пряже.

Анг. п. 10728/1901; Ф. п. 311190; Ам. п. 690271.

283. Г. п. 102821. *Dahl, Barmen. 1898.*

Полинитропродукты дифениламина.

60 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 9$ ч. В. осторожно восстановить и запекать при 200° , или — сернистый плав.

Коричневый цвет из холодной и горячей бани (*Baumwollbain*).

284. Г. п. 106039. *Dahl, Barmen. 1899.*

Полинитродифениламин-*m*-сульфо кислоты.

90 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 24$ ч. S + 15 ч. В, запекать при $170-180^\circ$. Может употребляться непосредственно как краситель.

Черный цвет. Окисление изменяет оттенок, не меняя прочности.

См. Г. п. 101862, 105632, 127676.

285. Анг. п. 18924/1903. *Holliday a. Sons (Turner, Dean), 1893.*

Нитрированные дифениламин-сульфо кислоты или красители для шерсти и шелка, которые получают конденсацией хлординитробензола с ароматическими аминсульфокислотами и их дальнейшим нитрованием по Анг. п. 22078/1902, или в смеси *m*-динитроокси дифениламин.

Плав с $\text{Na}_2\text{S} + \text{S}$.

Черный цвет.

IV. Производные дифениламина II

(Индифенолы, индамины)

1. Незамещенный оксиаминоокси- и диоксидифениламин

286. Г. п. 261651. *Akt-Ges., Berlin. 1911.*

Параоксидиариламины без сульфогрупп.

Сернистый плав.

30 ч. *p*-оксидифениламина + 30 ч. S на масляной бане при 160° , в течение 2 час. поднимать до 200° . Держать при этой температуре 8 час., затем молоть и вновь нагревать продукт 4 часа при $220-225^\circ$.

Коричневые, красно-коричневые, черные красители, хлоропрочные.

Доб. к Г. п. 267089, 266568, 282163.

287. Г. п. 149367. *Akt-Ges., Berlin. 1903.*

Диоксидифениламин.

30 ч. S + 10 ч. В. при $230-240^\circ$. После прекращения выделения H_2S — непосредственно употребляется или растворяется в воде и осаждение CO_2 . Гомологи при этих условиях дают негодный краситель.

Индигово-синий цвет. Окисление H_2O_2 — живее и фиолетовее.

Анг. п. 23437/1902; Ф. п. 325639; Ам. п. 736380.

288. Ф. п. 338751. *Akt-Ges., Berlin. 1903.*

Диоксидифениламин (индифенол).

150 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 80$ ч. S + 30 ч. индифенола 24 часа с обратным холодильником при $110-115^\circ$. Гомологи и производные обрабатываются при тех же условиях. Состав полисульфида — 4 S на 1 Na_2S .

Синева-зеленый цвет. Окисление: индигово-синий. Орто- или мета-крезол и производные парааминофенола дают менее зеленые оттенки.

Анг. п. 8405/1903.

289. Г. п. 116337. *Vidal-Ges., Koblenz. 1899.*

Параамино-*p'*-оксидифениламин.

300 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 64$ ч. S + 220 ч. В. При 160° в течение 3 час. удаляется H_2S , при 180° — NH_3 . При этой температуре получается синий, а при повышении — черный краситель.

Анг. п. 289244; Рус. п. 5906/1901.

290. *Anmeldung F. 13105. Meister, Lucius u Brünning. 1900.*

Аминооксидифениламин.

5 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 2$ ч. $\text{S} + 1$ ч. В. при 125° . Осадить HCl серу, фильтрат осадить воздухом.

Синий цвет.

Анг. п. 14081/1901; Ф. п. 304884; Ам. п. 710766; Рус. п. 5906/901.

291. *Ам. п. 657758. Meister, Lucius u Brünning, Höchst und Guszmann. 1899.*

Диоксаминодифениламин.

Полисульфидный плав $160-200^\circ$.

Синий цвет. (см. № 34) *Anmeldung F. 12163.*

292. *Г. п. 179884. Meister, Lucius u Brünning. 1901.*

Аминооксидифениламин.

5 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 2$ ч. $\text{S} + 1$ ч. В. 10 час. при 125° . 8 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 3,4$ ч. $\text{S} + 6$ ч. В. 12—24 часа при $115-125^\circ$. 12 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 4,8$ ч. $\text{S} + 2$ ч. В. 10 час. при 118° .

Разбавить + кислота, отфильтровать от S , растворить лейкосоединение в соде, фильтровать, продувать воздухом.

Индигово-синий цвет. Окисление дает абсолютную стирко-прочность.

Анг. п. 22824/1902 — получение сине- и зеленовато-черных красителей из продуктов окисления *p*-фенилендиамина + фенол.

Ам. п. 710766.

293. *Г. п. 252176. Badische. Ludwigshafen. 1911.*

Параамино-*p'*-оксидифениламинны, особенно замещенные в орто-к гидроксилу Cl -производные.

Полисульфидный плав.

Фиолетовый и до зеленовато-синего куб.

294. *Ф. п. 328110. Comp. Paris de Coul. d. A. 1902.*

Индофенол из *p*-фенилендиамина + фенол.

230 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 57$ ч. $\text{S} + 10$ ч. $\text{H}_2\text{O} + 47,7$ ч. В. 10 час. при 125° . Осадить воздухом или кислотой. Ф. п. 315669 — то же, но с обратным холодильником. Ф. п. 284387 — диалкилпроизводные с обратным холодильником.

Красят: при температуре реакции 130° — зеленовато-синие-черный цвет; при 120° — синие-черный, с обратным холодильником — фиолетовый. Диалкильные производные — индигово-синий.

295. *Г. л. 222504. Soc. anonum, St. Denis. 1908.*

Индофенол из *p*-фенилендиамина + фенол.

1,2 ч. Na_2S 61% + 1,2 ч. $\text{S} + 2,4$ ч. $\text{H}_2\text{O} + 33\%$ пасты индофенола из 1 кг *p*-фенилендиамина + 0,1—0,2 ч. MnSO_4 20 час. при 108° с обратным холодильником. Индиго-оттенки.

Ф. п. 406225.

296. *Г. л. 103646. Cassella, Frankfurt-a.-M. 1897.*

Монооксидифениламин.

См. группа I, № 15.

297. *Ам. п. 653277. A. Ashworth u J. Bürger Bury. 1900.*

Либбермановские вещества.

Плав с NaOH и серой, в заключение при 180° .

Черные и коричневые цвета. Красители получаются из продуктов разрушения — см. группу VII.

Доб. Ам. п. 653278.

2. Алкилированные аминоксидифениламинны

298. *Г. л. 13347. Cassella, Frankfurt. 1900.*

Индофенол из диалкил-*p*-фенилендиамина + фенол, восстановленный.

50 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 12,5$ ч. $\text{S} + 10$ ч. H_2O , при $90^\circ + 25$ ч. В. Образующаяся вначале зеленая смола переходит в раствор. 24 часа с обратным холодильником; осторожно сушить или пересаживание.

Оттепки типа метиленовой синей (Immedialkeinblau). Прочнее, чем индиго, к вяжущим, свету, кислоте, хлору.
См. Ф. п. 303524 доб.; Анг. п. 16247/1900; Ам. п. 693633; Авст. п. 13724, Рус. п. 10495/1905.

299. Г. п. 129540. Cassella, Frankfurt-a-M. 1901.

Индофенол из диалкил-*p*-фенилендиаминна + фенол, восстановленный.

124 ч. Na_2S + 31 ч. S + 50 ч. В. + 10 ч. CuSO_4 , 24 часа при 120°, добавляя упаривающуюся воду. Высушить или пересадить.

Красит в синевато-зеленый цвет, очень прочный. Также дает и диэтил-продукт.

300. Г. п. 141752. Akt.-Ges., Berlin. 1901.

Индофенол из диалкил-*p*-фенилендиаминна + фенол.

60 ч. Na_2S + 15 ч. S + 25 ч. глицерина 6 час. при 145°, растворить, осадить воздухом. Добавка глицерина разрешает поднять выше температуру, краситель почти однократно с Immedialkeinblau.

Синий цвет.

Анг. п. 17564/1901; ф. п. 313947.

301. Г. п. 150546. Badische, Ludwigshafen. 1902.

Индофенол из диметил-*p*-фенилендиаминна + фенол.

120 ч. Na_2S + 30 ч. S + 15 ч. β-нафтола + 20 ч. В. 3 часа 130—140°, затем 140—160°. Осаждение воздухом.

Красит из холодной бани или куба в синий цвет.

Ф. п. 328063.

302. Г. п. 252175. Badische, Ludwigshafen. 1911.

Индофенол из диалкил-*p*-фенилендиаминна + фенол, его гомологи и производные (особенно с Cl-группой в o к OH-положении). 23,2 ч. Na_2S в 60 ч. алкоголя + 18 ч. S (Na_2S_2 до Na_2S_8), затем + 12 ч. В., 40—48 час. с обратным холодильником.

Na_2S : почти не растворим, кроме примесей, экстрагируемых таким образом. Из бани с Na_2S — слабые синие тона, из гидросульфитного куба — прочные синие.

Доб. к Anmeldung B. 62302/1911.

303. Г. п. 133481. Cassella, Frankfurt a. M. 1901.†

Индофенолы из *p*-аминофенола и моноалкильных производных: 1) анилина, 2) о-толуидина, 3) альфанафтиламина. 80 ч. Na_2S + 20 ч. S + 20 ч. В. 12 час. при 130—140° с обратным холодильником. Разбавить, осадить HCl. Осадок растворить в щелочи, фильтровать, фильтрат упаривать.

Красят: 1) синий, 2) красновато-синий, 3) зеленовато-синий. Окисление H_2O_2 — (1) и (2) почти не меняет, (3) в темносиний.

Анг. п. 7919/1901; Ф. п. 309898; Авст. п. 13274/1903; Рус. п. 10495/1905.

304. Г. п. 123325. Geigy, Basel. 1901.

Индофенол из *p*-аминодиметилаанилина + фенол; + сульфит получается сульфокислота.

100 ч. Na_2S + 40 ч. S + 40 ч. В. (Na-соль), с обратным холодильником 120—140°. Растворить в воде, окислить H_2O_2 , воздухом, гипохлоритом и т. д. фильтровать.

Очень прочный чистый сивий цвет.

Анг. п. 12578/1901; Ф. п. 310809; Ам. п. 696751.

305. Г. п. 135110. Geigy, Basel. 1901.

Индофенол из *p*-аминодиметилаанилина + фенол; обработка сульфитом — сульфокислота.

100 ч. Na_2S + 40 ч. S + 40 ч. В. (Na-соль) + 10 ч. CuSO_4 . Обратный холодильник при 125—130°. Растворить, продувать воздухом, сушить при 60—80°. Можно запекать сырой плав при 130°. Довольно чистый, желтовато-зеленый тон (Eklipsgrün G).

Доб. к Г. п. 129325; Анг. п. 26448/1901; Ф. п. 310809 доб.; Ам. п. 698555.

306. *Anmeldung F. 13995. Farbw. Mülheim vorm. Leonhardt, 1901.*

Индофенол из диалкил-*p*-фенилендиамина + фенол, восстановленный.
Полисульфидный плав при 130—140°.
Синий цвет.

307. *Anmeldung B. 32278. Badische, Ludwigshafen, 1902.*

Индофенол из алкил-*p*-фенилендиамина + фенол (можно и восстановленный).
120 ч. Na_2S при 140° расплавить, охладить, + 50 ч. фенола + 30 ч. индофенола + 30 ч. S. Обратный холодильник.
Синий цвет.
Ф. п. 328063; Ам. п. 755428.

308. *Anmeldung F. 16377. Meister, Lucius u. Brunning, 1902.*

Индофенол из диалкил-*p*-фенилендиамина + фенол (образованный при пропускании воздуха в щелочный раствор в присутствии Cu-солей).
30 час. при 130—140° с добавлением упаривающейся воды.
Зеленовато-сизеватый черный цвет.
Анг. п. 25851/1902; Ф. п. 328158.

309. *G. n. 142530. Akt.-Ges., Berlin, 1906.*

Индофенол из *p*-аминофенола и бензол- или толуол-сульфонилина.
620 ч. Na_2S + 310 ч. S + 275 ч. H_2O + 180 ч. В. 48 час. с обратным холодильником. Красители еще частично содержат арильную группу, которую можно элиминировать при помощи концентриров. H_2SO_4 .
Синие цвета.
Анг. п. 7148/1907; Ф. п. 385673; Ам. п. 864644.

310. *Anmeldung C. 21582. Weiler ter Meer, Urdingen, 1912.*

Различного рода лейкоииндофенолы (алкилированные в ядре и в боковых цепях аминоксидифениламинны).
Водный раствор лейкоииндофенола с серой или с серой и одним эквивалентом Na_2S .
Синий, чистые цвета.

3. Гомологи и производные алкилированных и неалкилированных аминодифениламинов

311. *G. n. 132212. Basler Chem. Ind., 1898.*

Индофенолы из 1) *p*-аминофенолкрезолсалициловой-крезотиновой кислоты с 2) *m*-диаминами, фенолом, крезолом, салициловой и др. Простейшие производные *p*-аминофенола дают наилучшие результаты. Индосоединения без OH-группы не пригодны.
80 ч. Na_2S + 20 ч. S + 25—30 ч. В. 2—3 часа при 140°, затем запекание при 160°. Количества и температуры могут сильно варьировать.
От сине-зеленых до сине-черных цвета, в зависимости от индофенола и температурных условий. Окисление: большую часть — оттенки синее.
Анг. п. 5168/1901; Ф. п. 284387; Ам. п. 665547.

312. *G. n. 140733. Cassella, Frankfurt, 1901.*

Индофенол из 1) *o*-толундина, 2) салициловой кислоты + диалкил-*p*-фенилендиамина.
75 ч. Na_2S + 18 ч. S + 10 ч. H_2O + 25 ч. В. 24 часа с обратным холодильником при 115°. Растворить в воде, высолить или продуть воздухом или высушить досуха.
Красит: 1) красноватый или ультрамаринно-синий, 2) зеленовато-синий.
Окисление H_2O_2 : (2) — индигово-синий.

313. Ф. п. 374800. Vidal, Paris. 1906.

Индифенол из *p*-аминофенола или крезол + *o*-толуидин или ксилидин, восстановленный.

2—3 ч. Na_2S + 0,75—1 ч. S + 1 ч. В, 4—5 час. при 110—114° или 36 час. с обратным холодильником. Употреблять непосредственно, или — очистка.

Синий цвет.

Доб., Ф. п. 374800/1906.

314. Anmeldung F. 11485. Meister Lucius u Brünning 1899.

Продукты конденсации нитрозофенола или нитрозо-*o*-крезола с *m*-диаминами, или продукты окисления последних с аминифенолами, крезолами — индифенолы.

Плав с Na_2S + S ; 5—6 час. запекать при 180°.

Черный цвет.

Анг. п. 9887/1899; Ф. п. 288776.

315. Анг. п. 26700/1903. E. E. Nef u Lewinsteln, Manchester. 1903.

Продукты конденсации нитрофенолов или крезолов с аминосульфокислотами бензола или нафталина (*p*-положение к NH_2 должно быть свободно). Могут быть употреблены в виде индифенолов или — предварительно восстановленные.

Зеленовато-синий цвет.

316. Анг. п. 17318/1901. Cassella, Frankfurt a.-M. 1904.

Индифенол из *p*-аминофенола, *o*-крезола, *p*-амино-*o*-хлорфенола + фенол, *o*-крезол, *p*-ксиленол, *o*-хлорфенол и т. д.

24 Na_2S + 12,8 S + 10 ч. H_2O + 20 ч. В. с обратным холодильником.

Синий цвет.

317. Г. п. 156478. Kalle, Biebrich. 1903.

Индифенол из *p*-фенилендиамина + *p*-ацетиламинофенол.

100 ч. Na_2S + 10 ч. H_2O + индифенол, образовавшийся из 10,9 *o*-аминофенола + 42 ч. S + 30 ч. глицерина 20 час. с обратным холодильником при 120—130°.

Синий цвет.

318. Anmeldung K. 27148. Halle, Biebrich. 1904.

Индифенол из *o*-ацетиламинофенола + вторичные амины бензольного ряда, восстановленный.

Плав с Na_2S + S .

Синий цвет.

319. Г. п. 191863. Cassella, Frankfurt a.-M. 1902.

Индифенол из аминифенола + *p*-ксиленол.

80 ч. Na_2S + 32 ч. S + 28 ч. В. 12—16 час. с обратным холодильником при 120°. Краситель выделяется в кристаллической форме. Можно под давлением 42 час. при 125° или в спиртовом растворе (2—3 дня) с обратным холодильником.

Маленькие с коричневым блеском кристаллы.

Прочный глубокий фиолетовый цвет.

Анг. п. 4653/1902; Ф. п. 318577.

320. Анг. п. 2617/1903. J. Lewinsteln, C. Mensching. 1903.

Индифенол из *p*-аминофенола + *p*-ксилидин, *o*-толуидин, *o*-хлор-*p*-аминофенол.

Полисульфидный плав, 24 часа с обратным холодильником при 120°, осаждение воздухом.

Светлосиние, свето-, щелоче- и кислотоустойчивые тона. Хлорозамещенные индифенолы дают более зеленые оттенки.

321. Г. п. 199963. Cassella, Frankfurt a.-M. 1901.

Индифенол из *p*-аминофенола + *o*-толуидин.

48 ч. Na_2S + 19 ч. S + 11 ч. В. 20 час. с обратным холодильником при 120°. Можно в спиртовом растворе: 36 час. с обратным холодильником.

ком. Более высокие температуры ведут к более зеленому, мутным оттенкам, более низкие — к чистым красноватым.
Синий цвет (Immedialindon). Краситель имеет особое сродство к ткани и превосходит полученный из индофенола: *p*-фенилендиамин + фенол.
Анг. п. 58/1902; Ф. п. 317219; Ам. п. 709151.

322. Анг. п. 12879/1903. Sandoz, Basel. 1903.

Индофенол из *p*-аминофенола + *o*-толуидин.
5 ч. S + 6 ч. В. + 0,2 ч. $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в масляной бане 190—200° (в масле).
Выделяется большое количество N_2S ; после 2 час. — молоть и употреблять непосредственно.

Красит из холодной бани в синий цвет.
Ф. п. 332560; Ам. п. 747643.

323. Ф. п. 350077. Akt.-Ges., Berlin. 1904.

Продукт конденсации нитрозосоединений (нитрозокрезол) + глицерин, так, например 1) *o*-толилглицин, 2) α -нафтилглицин.

5 ч. Na_2S + 2,5 ч. S + 1 ч. В. + 20 ч. глицерина — 3 часа при 140° или 36 час. со спиртом при обратном холодильнике.

Красят: 1) глубокий синий цвет, 2) зеленовато-синий.
Анг. п. 16268/1904.

4. Хлорзамещенные индофенолы

324. Анг. п. 7871/1902. J. и H. Lewinstein, Manchester. 1902.

Индофенол из *o*-хлорфенола + *p*-фенилендиамина (можно получить его из *p*-нитрохлорбензолсульфокислоты + *o*-хлор-*p*-аминофенол, конденсировать, восстановить, отщепить SO_2H).

Полисульфидный плав, 20 час. с обратным холодильником.

Индигово-синий цвет. Прочный к свету, стирке и хлору.

325. Анг. п. 23418/1902. Cassella, Frankfurt. 1902.

Индофенол из *p*-амино-*o*-хлорфенола + *o*-толуидин.

100 ч. Na_2S + 50 ч. S + 25 ч. В. — 20 час. при 115—120°.

Более зеленовато-синий, чем не хлорированный индофенол из Анг. п. 58/1902 (см. № 321).

Ф. п. 326088/доб.; Ам. п. 742189.

326. Анг. п. 12299/1902. J. и H. Lewinstein, Manchester. 1902.

Индофенол из *o*-хлор-*p*-аминофенола + этил-*o*-толуидин (и гомологи), восстановленный.

Полисульфидный плав, 2½ часа с обратным холодильником при 115°.

Индигово-синий цвет, свето- и стиркопрочный.

Ам. п. 732090.

327. Anmeldung F. 16642. Meister, Lucius и Brünning. 1902.

Индофенол из диалкил-*p*-фенилендиамина + *o*-хлорфенол.

4 ч. Na_2S + 1 ч. S + 1 ч. В., обратный холодильник, температура — 95—110°

Синий цвет.

Ам. п. 776264.

328. Г. п. 161665. Meister, Lucius и Brünning. 1902.

Индофенол из *o*-*o'*-дихлорфенола + диалкил-*p*-фенилендиамина, можно затем восстановить.

200 ч. Na_2S + 84 ч. S + 60 ч. глицерина + 60 ч. В. с обратным холодильником при 64°.

Синий цвет.

Анг. п. 22823/1902; Ф. п. 328122; Ам. п. 728623.

329. Г. п. 152689. *Badische, Ludwigshafen. 1903.*

Индифенол из дихлор-*p*-фенилендиамина + фенол (восстановленный).

24 ч. Na_2S + 240 ч. H_2O + 40 ч. S + 80 ч. В. при 120° , с обратным холодильником или запекать при 160° . Из 80 ч. индифенола получается 184 ч. красителя.

Фиолетово-синий — до фиолетового цвета. Лайкосоединение дает серые тона, на воздухе происходит окисление с образованием красителя.

330. *Anmeldung B. 60981, Badische, Ludwigshafen. 1911.*

Галоидопроизводные тиосульфокислоты диалкиламино-оксидифениламинов.

См. группа IV.

331. Г. п. 178089. *Badische, Ludwigshafen. 1904.*

Индифенол из 1) *o-o'*-дихлорфенола + *n*-фенилендиамина, 2) *p*-аминофенола + ксиллидин.

18,5 ч. S + 29,9 ч. В. (предварительно обработанного 4 ч. NaOH + 10 ч. H_2O при $160-165^\circ$) 4—5 час. при $140-142^\circ$. Растворить в 60 ч. Na_2S + немного NaOH , осадить воздухом.

На холоду красит в слабый синий цвет, из горячей ванны — интенсивный. Анг. п. 3083/1905; Ф. п. 351451; Ам. п. 790167.

332. Г. п. 197083. *Akt.-Ges., Berlin. 1907.*

Арилсульфо-производные индифенола из *p*-аминофенола + *o*-хлоранилин.

30 ч. Na_2S + 15 ч. S + 20 ч. H_2O + 10 ч. В. 48 час. с обратным холодильником. Осадить воздухом или кислотой. Отщепление толуболсульфогруппы как в главном патенте.

Доб. к Г. п. 192530; Анг. п. 7148/1907; Ф. п. 385673; Ам. п. 864644.

333. Г. п. 172079. *Grisheim Elektron. 1905.*

Индифенол из *p*-аминофенола + *o*-хлормонометиланилин.

240 ч. Na_2S + 96 ч. S + 50 ч. H_2O при 50° + 74,5 ч. В. + 35 ч. NaOH 45°Bé 14 час, при 115° с обратным холодильником. То же — с три- и пентасульфидом.

Свето-, стирко- и кислотопрочный синий цвет, краснее, чем Г. п. 133481. Анг. п. 618/1906; Ам. п. 841877.

334. Г. п. 205391. *Kalle, Biebrich. 1907.*

Продукт конденсации нитрозофенола + *p*-хлор-*o*-нитродифениламин (восстановленный).

25 ч. Na_2S + В. из 10 ч. нитросоединения при $70-80^\circ$, через $\frac{1}{2}$ часа + 5,4 ч. S; с обратным холодильником 20 час. при $120-130^\circ$. Высолить, осадить HCl.

Чистый, кислотоустойчивый синий краситель, содержащий хлор.

5. Индифенол из нескольких ароматических ядер (>2)

335. Г. п. 150553. *Cassella, Frankfurt a.-M. 1902.*

Индифенолы из *p*-аминодифениламина + фенолы = 1) фениламинооксидифениламин и 2) фениламинофенил-*p*-окситолиламин.

55 ч. Na_2S безводн. + 27,6 ч. В. в 150 ч. спирта 24 часа с обратным холодильником. Отогнать спирт, растворить в воде, осадить воздухом. Можно — полисульфидный плавл 2—3 часа при $140-150^\circ$ и затем высаливать краситель.

1) Индигово-синий, 2) красновато-синий.

336. Г. п. 153130. *Meister, Lucius u. Brünning. 1903.*

Индифенол из *p-p'*-диаминодифениламина + 2 моля фенола; восстановление.

80 ч. Na_2S + 34 ч. S + 40 ч. глицерина + 30 ч. В. 6 час. при $100-110^\circ$. Чистый зеленовато-синий, очень прочный цвет.

337. Г. п. 153991. Meister, Lucius u Brünning. 1903.

Индифенол из *p-p'*-диаминодифениламина + 1 моль фенола, можно восстановленного.

80 ч. Na_2S + 34 ч. S + 10 ч. H_2O + 30 ч. В., 8 час. при 115° с обратным холодильником. Осаждение воздухом.

Индиговый синий, чище и прочнее, чем Ф. п. 289244 и 304884.

Анг. п. 22824/1902.

338. Ам. п. 727387. E. Kraus, auf Basl. Ind. 1902.

Продукт конденсации нитрозофенола с ароматическими альфизными соединениями (алфизамило-*p*-оксидиалфизамины).

Полисульфидный плав.

Синие тона, кислотоустойчивые и прочные к выстирке и свету.

339. Г. п. 178088. Badische, Ludwigshafen. 1904.

Индифенол из 1 моля фенола + 1 моль *p-p'*-диаминодифениламина, восстановленный.

24,6 В. + 4 ч. NaOH + 10 ч. H_2O запекать при 160° + 20,5 ч. S , когда прекратится бурная реакция (150°), — 4 часа при 165° , затем еще 2—3 часа при 175° . Смешать еще с 7,1 ч. S и 2 часа при 180 — 185° . Затем + 75 ч. Na_2S + H_2O + немного щелочи, растворить, фильтровать, осаждают воздухом при 60° .

Синий цвет.

Анг. п. 3083/1905; Ф. п. 351451; Ам. п. 790167.

340. Г. п. 256390. Badische, Ludwigshafen. 1912.

Индифенолы (тиосульфокислоты, тказины) или растворимые в Na_2S сернистые красители, получаемые из конденсированного с нитрозофенолом карбазола или его производными.

Плав с полисульфидом высокого состава в водном или спиртовом растворе, удаление растворимых в Na_2S примесей.

Синий краситель, кубовое крашение.

341. Г. п. 218371. Cassella, Frankfurt-a.-M. 1908.

Индифенол из карбазола + нитрозофенол.

1—1,5 ч. Na_2S + индифенол из 1 ч. карбазола, нагревают до обесцвечивания, + 1—1,5 ч. S и запекание.

Красит из бани с Na_2S .

Синий интенсивный цвет (Hydronblau), хлоро- и светопроочный.

342. Г. п. 221215. Cassella, Frankfurt-a.-M. 1909.

Индифенол из карбазола + нитрозофенол (гомологи, продукты замещения и т. д.).

144 ч. Na_2S + 93 ч. S + 40 ч. В. размешать с 22 ч. NaOH 20° В. + 14 ч. CuSO_4 , 18 час. с обратным холодильником при 125° . Растереть с соевым раствором, растворить в Na_2S , осаждают воздухом.

Синевато-черные, полные, хлоропрочные оттенки (Indocarbon S, SF).

Ф. п. 413755.

343. Г. п. 295300. Meister, Lucius u Brünning, Höchst.

Индифенол-сульфокислоты из (*N*-алкил-) карбазола + нитрозо- (амино-) фенол.

Полисульфидный плав.

10 ч. индифенолсульфокислоты + 30 ч. Na_2S + 16,5 ч. S + 15 ч. H_2O , 48 час. с обратным холодильником.

Синий цвет. Краситель из неалкилированной индифенолсульфокислоты краснее.

344. Г. п. 293577. Cassella, Frankfurt-a.-M.

Лейкоиндифенолсульфокислоты из *p*-нитрозофенол-карбазол-(*N*-алкил, *N*-арилкарбазол-) индифенолов, обработанных сульфитом.

Полисульфидный плав.

22 ч. Na_2S + 42 ч. S + 90 ч. спирта 50—60 час. с обратным холодильником.

Глубокий синий цвет.

345. Г. п. 268891 Meister Lucius u Brünning. 1912.

Исходный продукт,—как в № 346.

Плав с калийсульфогидратом.

40 ч. В. в виде пасты + 120 ч. KHS в 600 ч. H₂O, кипятить, осаждают кислотой.

Красит, как в № 346.

Доб. к Г. п. 264044.

346. Г. п. 264044. Meister Lucius u Brünning. 1911.

Кубовые красители, получаемые из карбазолов и нитрозофенолов (по Г. п. 222640, 224590, 224591).

Обработка концентрированной H₂SO₄.

100 ч. сухого красителя + 3000 ч. концентр. H₂SO₄, размешать на холоду, вылить на лед.

Синий цвет (до черного) из Na₂S-бани.

Доб. к Г. п. 268891, 296169.

347. Г. п. 296169. Meister, Lucius u Brünning, Höchst.

Сульфирование красителя из Г. п. 224591 олеумом, хлорсульфоновой кислотой.

20 ч. В. + 200 ч. хлорсульфоновой кислоты размешивать на холоду—1 час при 80—90°, вылить на лед, фильтрация, промывка и высаливание красителя из раствора.

Красновато-синий, прочнее к хлору, чем исходный продукт, хуже—к мылу.

Доб. к Г. п. 264044.

348. Anmeldung A. 1931. Akt.-Ges., Berlin. 1911.

Продукт конденсации тиодифениламина (N-алкилированный или не алкилированный) + нитрозофенол.

72 ч. Na₂S + 60 ч. S + 250 ч. спирта + 15 ч. В. 48 час. с обратным холодильником.

Зеленовато-синий цвет.

349. Österr. Anmeldung A. 9836, Kl. 22a, Österr. Sodafabrik Hruschau u E. Kraus, Mährisch—Ostrau. 1910.

Сульфокислоты, получаемые обработкой сульфитом индофенола из дифениламина + нитрозофенол.

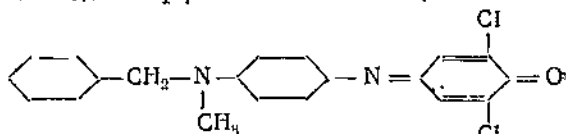
Полисульфидный плав.

Синий цвет.

350. Г. п. 392001. F. Bayer, Leverkusen. 1921.

Индофенолы или их лейкопроизводные из бензилалкиланилинов с нитрозофенолом или p-аминофенолом или их галоидопроизводными.

Например: продукт конденсации 28,6 ч. метилбензиланилина с 4-амино-2-6-дихлорфенолом

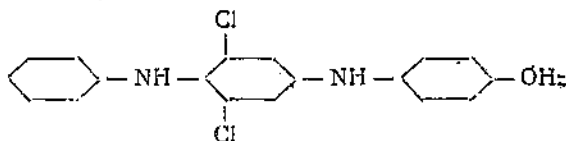


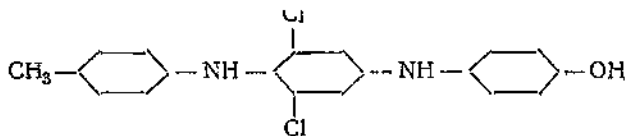
Со спиртовым раствором 80 ч. Na₂S плавленого и 80 ч. S. Нагреть 60 час.

Синий краситель, хлоропрочный.

351. Г. п. 419082. Akt.-Ges., Berlin. 1922.

Лейкоиндофенолы или индофенолы типа:





Полисульфидный плав с обратным холодильником. Благодаря галондным группам — более красные оттенки. Сине-фиолетовые и до фиолетовых красители.

352. Г. п. 247688. Cassella, Frankfurt a.-M. 1911.

Продукты конденсации динитрохлорбензола с лейкониндофенолом из карбазола или N-алкилкарбазола с нитрозофенолом.

1) 38 кг Na_2S 60% + 68 кг S в 160 л спирта кипятят с обратным холодильником; прибавляется 20 кг продукта конденсации из динитрохлорбензола и лейкониндофенола из карбазола и нитрозофенола; кипятят с обратным холодильником, отгоняют затем спирт, разбавляют водой и фильтруют. Обрабатывают пасту теплым раствором Na_2S , оставшийся нерастворимый остаток — синий кубовый краситель, хлоро-, стирко- и светопрочный.

2) 75 кг крист. Na_2S расплавляют в открытом котле; прибавляют 30 кг S и нагревают до растворения; при 80° вносят при помешивании 25 кг продукта конденсации динитрохлорбензола с лейкониндофенолом из карбазола + нитрозофенол. Плав запекают. Перерастворяют в Na_2S , фильтруют и осаждают краситель воздухом — синий сернистый краситель.

6. Индосоединения с нафталиновым ядром

353. Г. п. 131999. Société anonym., St-Denis. 1899.

Индифенолиз p-фенилдиамин + α-нафтол.

15 ч. S + 10 ч. В. при 130 — 140° запекание 4 часа, постепенно до 200°.

Молоть, упаривать с Na_2S и нагревать до 200 — 250° (бурная реакция).

После окислительной обработки на приже: 10% — фиолетово-серый; 20% — глубокий черный цвет.

Анг. п. 7349/1899; Ф. п. 287518; Ам. п. 665547.

354. Г. п. 179839. Chr. Rls, Düsseldorf. 1905.

Индифенол из α-нафтола + p-амниодиметиланилин.

40 ч. Na_2S + 15 ч. S + 25 ч. В. при 115° с обратным холодильником. Лейкониндофенол отделяется в виде смолы, остается нерастворенным, но реагирует с выделением H_2S . Гомологи дают более мутные оттенки. Количества и условия могут быть изменены (автоклав, алкогольный, глицириновый плав), температура — не выше 160°.

Фиолетовые и до синих тона, свето-, стирко- и щелочеустойчивые, абсолютно неустойчивые к кислоте.

Маленькие с медным блеском призмы из бензола. Обладают еще свойствами индифенола: расщепляются кислотами.

Анг. п. 17540/1905; Ф. п. 357587; Ам. п. 821378.

355. Ам. п. 778478. K. Elbel, auf Kalle, Biebrich. 1904.

Индифенол из моноклор-α-нафтола + диметил-p-фенилдиамин.

Полисульфидный плав.

Зеленоватый индигово-синий цвет, прочный.

356. Anmeldung F. 28289 и Zusatzpatent. Bayer, Elberfeld. 1910.

Индифенолы из арил-α-нафтиламина + аминифенол.

Зеленый цвет.

Ф. п. 30562/1910.

357. Г. п. 246020. Bayer, Elberfeld. 1912.

Индофенол из арил-1-нафтиламина + *p*-аминофенол.
Полисульфидный плав с медной добавкой.
Зеленовато-, желтовато- и до синеватых оттенки.
Доб. к Г. п. 259519.

358. Г. п. 459297. Ges. f. Chem. Ind., Basel. 1923.

Индофенолы из алкилированных или арилированных нафтиламин-ов + *p*-аминофенол или нитрозофенол, дающие зеленые красители, обрабатываются предварительно сульфитом.

Пример: 27,6 ч. индофенола, полученного из моноэтил- α -нафтиламина + *p*-аминофенол + 800 ч. воды + 32,4 ч. бисульфита натрия 40% — размешивают несколько часов, пока индофенол не перейдет в почти белую, слегка сероватую суспензию. Можно слегка подогреть. Полученная моносulfокислота 1-моноэтиламино-4-оксифенилнафтиламина может быть высолена содой — натровая соль, растворимая в воде.

19 ч. Na-соли + 57 ч. Na_2S кристаллич. + 19,2 ч. S + 4,5 ч. медного купороса. Кипятят с обратным холодильником.

Зеленый краситель, прочнее, чем из несulfифированного продукта.

359. Г. п. 181987. Akt.-Ges. Berlin. 1901.

Различные индофенолы: 1) α -нафтиламин + *p*-аминофенол 2) последний + этил-*o*-толуидин, 3) с этил- α -нафтиламином и т. д.

25 ч. Na_2S + 13 ч. S + 5 ч. В. + 50 ч. спирта. 24 часа кипятить на водяной бане. Можно в водном растворе.

Синий цвет. H_2O_2 — чистосиний.

Анг. п. 22734/1901; Ф. п. 315669 доб.

360. Anmeldung A. 9948. Akt.-Ges., Berlin. 1903.

Индофенол из α -нафтиламина (или его sulfокислоты) + *p*-аминофенол (или производные).

50 ч. Na_2S + 20 ч. S + 10 ч. В. + 5 ч. CuSO_4 20 час. с обратным холодильником. Осаждение воздухом.

Зеленый цвет.

Анг. п. 11003/1903; Ф. п. 332104; Ам. п. 741030.

361. Г. п. 259519. Bayer, Elberfeld. 1910.

Индофенолы из моно- или диалкил-1-нафтиламина + *p*-аминофенол.

Полисульфидный плав с медной добавкой, 34,7 ч. лейкоиндофенола из моноэтил-1-нафтиламина и 2,6-дихлор-4-амино-1-фенола + 136 ч. Na_2S + 32 ч. S + 7 ч. CuSO_4 при 105° нагревание.

Зеленый цвет. Растворимее, чем в основном патенте, прочнее, чище, чем по Г. п. 133481, 134947 и 162156.

Доб. к Г. п. 246020.

362. Г. п. 187823. Grisehm-Elektron. 1905.

Индофенол из нафтил-*p*-толил- или бензоилсульфамида + *p*-аминофенол или его хлорзамещенные производные.

168 ч. Na_2S + 67 ч. S + 8 ч. CuSO_4 или 2 ч. медной бронзы + 46 ч. В. 20 час. при 120°.

Зеленый, спиркопрочный, растворимее, чем из Ам. п. 741030.

Анг. п. 23864/1906; Ам. п. 843156.

363. Г. п. 162156. Sandoz, Basel. 1904.

Индофенол из фенил- или толил-1-нафтиламин-6,7- или 8-моносulfокислоты + *p*-аминофенол.

100 ч. Na_2S + 40 ч. S + 100 ч. H_2O + 40 ч. В. 20 час. при 120°. Большая часть красителя выделяется в виде бронзирующей массы. Добавка 15% медного порошка дает чистые желтовато-зеленые оттенки.

Зеленый цвет.

Анг. п. 11863/1904; Ф. п. 343377, 350083; Ам. п. 776885.

364. *Anmeldung A. 8471. Akt.-Ges., Berlin. 1901.*

Индифенол из *p*-аминофенола + 1,2-, 1,6- или 1,7-нафтиламинсульфокислоты.

25 ч. Na_2S + 13 ч. S + 5 ч. В. в виде пасты. На водяной бане с обратным холодильником 24 часа. Красители большей частью выделяются в кристаллической форме.

Темный, зеленовато-синий цвет. H_2O_2 : синий. Можно осернить в алкогольном растворе.

Анг. п. 22385/1901, 22734/1901; Фр. п. 315669 и доб. Ам. п. 756403. *

365. *Г. п. 342351. Bayer, Elberfeld.*

Индифенол из *p*-аминофенола + (N-алкил)-тетрагидро-1-нафтиламин.

Полисульфидный плав.

Синий цвет.

366. *Г. п. 254328. Bayer, Elberfeld. 1911.*

Индифенолы из мочевины или тиомочевины 1,8-нафтилендиамин + *p*-аминофенол (производные).

Полисульфидный плав, можно с Cu .

140 ч. Na_2S + 56 ч. S + 37,6 ч. лейкоиндифенола из тиомочевины 1,8-нафтилендиамин + дихлораминофенол + 15 ч. CuSO_4 + 26 ч. NaOH (33%) + + 150 ч. алкоголя 48 час. с обратным холодильником.

Зеленовато-синий (без Cu) до желтовато-зеленого (с Cu) — более прочный краситель.

367. *Ам. п. 802049. Levinstein u Nef, Manchester. 1904.*

Продукт конденсации нитрозофенола + Клеве-кислота (восстановленная).

Полисульфидный плав.

Зеленовато-синий цвет.

368. *Г. п. 272843. Meister, Lucius u Brüning. Höchst.*

Индифенол-сульфокислоты из бензидина и нафтиламинсульфокислоты + *p*-амино- (нитрозо-) фенол.

Полисульфидный плав, можно с Cu .

100 ч. индифенола + 800 ч. Na_2S + 500 ч. S + 50 ч. CuSO_4 . 30 час. с обратным холодильником.

Зеленый цвет (с Cu), синий до зелено-синего (без Cu). Светопроочный, прочнее к стирке, чем по Г. п. 162158.

369. *Anmeldung A. 20316. Akt.-Ges., Berlin. 1911.*

Индифенол из перимидина + *p*-аминофенол или его производные (2-6-дихлор-*p*-аминофенол).

40 ч. Na_2S (22%) + 13 ч. S + 17,1 ч. В. в спиртовом растворе 60 час. с обратным холодильником. Можно с глицерином или другими растворителями.

Темнозеленый, очень прочный цвет. Перимидин — продукт конденсации 1,8-нафтилендиамин с альдегидами, кетонами и т. п.

370. *Ам. п. 1209580.*

Индифенолы из *p*-аминофенола или хинонхлоримида и гетероциклических производных 1,8-нафтилендиамин.

Полисульфидный плав.

Полный зеленый цвет.

371. *Г. п. 241909. Akt.-Ges., Berlin. 1911.*

Индифенолы из перимидина + *p*-аминофенол (хинонхлоримид).

Полисульфидный плав, можно с растворителем.

Прочие зеленые тона.

372. *Г. п. 255823. Akt.-Ges., Berlin. 1911.*

Исходный материал, как в № 371.

Полисульфидный плав с Cu .

Сидобавка изменяет оттенок в сторону оливкового.
Красители прочнее, чем по основному патенту.
Доб. к Г. п. 241909.

373. Г. п. 435803. I. G. 1924.

Прибавки меди к сернистым плавам с индофенолами или азинами в виде цианида $K_6C_{12}(CN)_8$, который не превращается в сернистую медь в процессе плава.
Более чистые и яркие зеленые или красные оттенки, чем с сернистой медью.

7. Индофенолтиосульфокислоты

374. Г. п. 120560. Clayton Co., Manchester. 1898.

1) Паразамещенные бензольные производные (*p*-аминофенол, *p*-фенилендиамин, гидрохинди и т. д.) окисляют в присутствии тиосульфата в тиосульфокислоты; 2) последние окисляются еще раз с компонентами: *o*- или *p*-аминофенолом, фенилен- или толуиленидиамином в хиноидного характера промежуточные вещества, индофенолы, которые 3) при кипячении в кислой среде переходят в красители.
Черные и коричневые оттенки.

375. Г. п. 127856. Clayton Co., Manchester. 1898.

а) Три операции главного патента объединяются в две: 1) окисление в присутствии тиосульфата обеих индофенольных компонент и 2) кипячение в кислой среде.
б) Исходят из готовых индофенолов, их окисляют в присутствии тиосульфата и образовавшиеся политиосульфокислоты кипятят в кислой среде для образования красителя.
Синие, зеленые, коричневато-фиолетовые, черно-коричневые цвета.
Доб. к Г. п. 120560; Анг. п. 21832/1898; Ам. п. 641953, 641587—89.

376. Г. п. 128916. Clayton Co., Manchester. 1899.

Гомологи и продукты замещения исходных веществ основного патента.
Черные красители.
Доб. к Г. п. 120560. Анг. п. 5039/1899; Ам. п. 641589, 641953—954.

377. Г. п. 130440. Clayton Co., Manchester. 1899.

Различные варианты компонент основного патента.
Доб. к Г. п. 120560; Анг. п. 22460/1898.

378. Г. п. 127440. Clayton Co., Manchester. 1899.

При употреблении меньшего чем нужно для образования дитиосульфокислоты количества тиосульфата после кислого кипячения получаются преимущественно коричневые красители.
Коричневые, фиолетово-коричневые, черно-коричневые тона.
Доб. к Г. п. 120560. Анг. п. 5039/1899. Ам. п. 641953, 641954.

379. Anmeldung. C. 8528. Clayton Co., Manchester, 1899.

Вместо *p*-бензол-производных основного патента — орто- (*o*-фенилендиамин, триаминбензол и т. п.). Сначала образуют тиосульфокислоту с хроматом, затем окисляют в индофенол хиноидного характера и получают краситель кислым расщеплением.
Коричневый цвет. Окисление — темнее, но прочнее.
Доб. к Г. п. 120650; Анг. п. 18658/1899; Ам. п. 641953.

380. Г. п. 135563. Badische, Ludwigshafen. 1901.

Индамин из *m*-фенилендиамина + *p*-аминомонотетра-*o*-толуидинтиосульфокислота или получающиеся из них тiazины.
700 ч. Na_2S + 300 ч. В. (отфильтрованная лепешка) растворить, через $\frac{1}{4}$ часа + 100 ч. S. 24 часа с обратным холодильником, пока проба не перестанет окрашивать хлороформ в красный цвет. Растворить в воде, осадить воздухом.
Фиолетовый цвет. Диазотируется и проявляется на пряже.

381. Г. н. 153361. *Badische, Ludwigshafen. 1902.*

Индифенолтиосульфокислоты из ароматической алкил-*p*-диаминотиосульфокислоты + фенол или соответствующие тиазины (метилен. фиолет.).

240 ч. Na_2S + 85 ч. фенола (или Na-соль) при $136^\circ + 60$ ч. метилен. фиолет. + 60 ч. S вносить быстро. При 142° с обратным холодильником до исчезновения исходного вещества. Окисление воздухом и высаливание при повышенной температуре. Индигообразный порошок.

Синий краситель, красит на холоду и из куба. Окисление не изменяет, увеличивает прочность.

Анг. п. 4024/1901; 19440/1901. Ф. п. 328063. Ам. п. 755428.

382. *Anmeldung B. 60981. Badische, Ludwigshafen. 1911.*

Как в Г. п. 153361.

Полисульфид от Na_2S_5 — до Na_2S_8 .

Алкольный или водный плав с обратным холодильником.

Синий цвет. Из гидросульфитного куба очень прочные синие тона.

383. *Anmeldung B. 28701. Badische, Ludwigshafen. 1901.*

Индифенолтиосульфокислоты или полученные из них тиазины.

120 ч. Na_2S + 50 ч. S + 50 ч. H_2O + 40 ч. В. Несколько часов при 125° . Осаждение воздухом.

Синий цвет.

Анг. п. 4024/1901. Ф. п. 308557 и доб.; Ам. п. 679199.

384. *Anmeldung B. 30050. Badische, Ludwigshafen. 1901.*

Индифенолтиосульфокислоты или тиазины из них.

Алкольный полисульфидный плав.

Синий цвет.

Доб. к *Anmeldung B. 28701*. Анг. п. 4024/1901; Ф. п. 308557.

385. Г. н. 167012. *Badische, Ludwigshafen. 1905.*

1) Бензохинон и его галондопроизводные. 2) Осерняющие реагенты (H_2S , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2S , CNSK и т. д.). 3) Моно- или асимметрически диалкилированные *p*-диаминтиосульфокислоты.

Из этих исходных продуктов получают соединения типа метиленовой синей.

Например: из тиосульфокислоты 2,6-дихлорхинона + диметил-*p*-фенилендиамин-тиосульфокислоты после щелочной обработки получается краситель — фиолетовый порошок, растворяющийся в Na_2S с синим цветом (куб).

Красят: на холоду — синий, из горячей бани — зеленый цвет (см. в оригинале прочие примеры).

Анг. п. 15763/1905; Ф. п. 357600; Ам. п. 820501.

386. Г. н. 178940. *Badische. Ludwigshafen. 1905.*

Получают сначала тиопроизводные гидрохинона и соединяют их с моно- или асимметрично диалкилированными *p*-диаминтиосульфокислотами. Дитиогидрохинон дает зеленовато-синие, моно-тиогидрохинон — красновато-зеленые красители.

Синие и до сине-зеленых цвета.

Доб. к Г. п. 167012; Анг. п. 15763/1905. Ф. п. 357600.

387. Г. н. 179225. *Badische, Ludwigshafen. 1905.*

Условия изменены таким образом, что продукт взаимодействия тиогидрохинона с *p*-диаминтиосульфокислотой подвергается осторожной конденсации, так что остается кислая группа в ядре и получается вследствие этого краситель, способный красить шерсть из кислой бани и хлопок из щелочной.

Например: краситель из диметил-*p*-фенилендиаминтиосульфокислоты + дихлоргидрохинонмоно-тиосульфокислота получается кристаллическим; в Na_2S — куб.

Синий — синевато-зеленый цвет.

Доб. Г. п. 167012; Анг. п. 15763/1905; Ф. п. 357600.

Продукт окисления: 21 ч. фенол-о-дисульфида + 36 ч. диметил-*p*-фенилендиаминтиосульфокислоты в 1400 ч. H_2O + 5 — 25 ч. соды и 350 ч. Na-гипохлорита (содержащего 19 ч. активного хлора) при обыкновенной температуре.

Синевато-зеленый раствор; после нагревания до 70° выделяется объемистый синий осадок. Краситель осаждают из нейтрализованного раствора солью.

Синий цвет. Na_2S на холоду легко растворяется с синим цветом, при нагревании образует куб.

Прочный к свету, валянию, щелочи и кислоте.

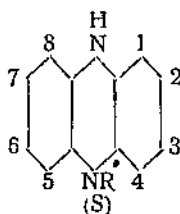
Анг. п. 11163/1901.

389. Анг. п. 9969/1902. Basler Chem. Ind. 1902.

Индофенолы из *p*-аминодиметиланилина или его тиосульфокислот и фенола.

40 ч. Na_2S + 5 ч. S + 10 ч. В. Плав под давлением или с обратным холодильником при 120° и выше. Глубокий синий цвет порошка красителя. Растворяется в Na_2S в зависимости от степени осернения с красноватым или зеленоватым оттенком.

IV. Азины



1. Тиазины

390. Г. п. 153361. Badische, Ludwigshafen. 1902.

Тиазин — см. группа VI.

391. Г. п. 138255. Badische, Ludwigshafen, 1901.

Метилековый или фиолетовый и аналоги. Тритнугольная кислота. 90 ч. Na_2S + 240 ч. алкоголя + 45 ч. CS_2 , встряхивать + 26 ч. В., растворенного в 300 ч. алкоголя, кипячение с обратным холодильником до исчезновения исходного вещества. Отогнать спирт. Можно вести в закрытом сосуде при 120°. В водной среде легко образуется синий краситель (Anmeldung B. 28701).

Зеленовато-синий цвет.

Анг. п. 6987/1902; Ф. п. 319965; Ам. п. 750113.

392. Г. п. 141461. Badische, Ludwigshafen. 1901.

Метилефнолет или синие красители по Anmeldung B. 28701 и B. 30050 и другие подобные.

Тритнугольная кислота.

100 ч. безводного Na_2S_4 в 600 ч. спирта + 40 ч. красителя + 50 ч. CS_2 с обратным холодильником до исчезновения синего красителя, осаждение воздухом.

Зеленый цвет.

Доб. к Г. п. 138255. Анг. п. 6987/1902; Ф. п. 319965; Ам. п. 750113.

393. Г. п. 141358. Badische, Ludwigshafen.

Метилефнолет.

700 ч. олеума или моногидрата, хлоросульфоновой и т. д. при 10° + 100 ч. В. и в течение 2 час. + 100 ч. хлористой серы 30—35°, до исчезновения кра-

сителя (проба на окрашивание хлороформа). Вылить на лед, нейтрализовать, осаждают воздухом.

Фиолетово-синий цвет, красит лучше на холоду. Окисление: не меняет оттенков, увеличивает прочность.

- Анг. п. 15600/1902; Ф. п. 322784; Ам. п. 777323.

394. Г. п. 141357. *Badische, Ludwigshafen. 1902.*

Синевато-фиолетовый краситель Г. п. 141358 из метилен фиолет + хлористая сера.

100 ч. Na_2S + 30 ч. В. + 30 ч. S, быстрое запекание при 170° или с обратным холодильником при $110-115^\circ$ 2 часа, до исчезновения исходного вещества. Очень прочный синий цвет, на холоду и из горячей бани. Окисление: оттенки несколько меняются.

Анг. п. 15600/1902; Ф. п. 322784; Ам. п. 777323.

395. Г. п. 247648. *Badische, Ludwigshafen. 1911.*

Метиленфиолет или индофенолтиосульфокислота (меркаптан и т. д.) из диалкил-*p*-фенилендиаминтиосульфокислоты + фенол. Особенно Cl-производные в положении орто- к хинондной группе.

Алкогольный или водный плав с обратным холодильником. Полисульфид от Na_2S_5 до Na_2S_8 .

Синий цвет.

396. Г. п. 266568. *Akt.-Ges., Berlin. 1912.*

Тиазины, соответствующие оксиариламинам. Г. п. 261651.

Полисульфидный плав с Cu-добавкой под давлением или в растворителе.

175 ч. Na_2S + 350 ч. H_2O + 60 ч. S + 30 ч. *p*-окситиодифениламина 50—100 час. с обратным холодильником.

Коричневый цвет, хлоропрочный.

Доб. Г. п. 261651.

397. Г. п. 19039. *Vidal.*

Тиазины (тетрафентритиазиня).

См. группа VI.

398. Г. п. 256390. *Badische, Ludwigshafen.*

См. группа IV. 5-я часть.

2. Феназины

399. Г. п. 120561. *Akt.-Ges., Berlin. 1899.*

3-окси-6-аминофеназин-2-сульфокислоты.

85 ч. Na_2S + 35 ч. S + 25 ч. В. (Na-соль) постепенно запекать при 165° .

Употреблять непосредственно или перерастворение и высаливание.

Черный цвет.

Ф. п. 299532.

400. *Anmeldung A. 6872. Akt.-Ges., Berlin. 1899.*

3-окси-6-амино-феназин.

Продолжительная варка с Na_2S + S при 145° , затем $160-170^\circ$; высушить или перерастворить в воде и высаливать.

Черный цвет.

Ф. п. 299531.

401. Г. п. 126175. *Cassella, Frankfurt-a.-M. 1900.*

1) 3-окси-6-аминофеназин, 2) 3-окси-6-аминофеназин-сульфокислота, - карбоновая и др.

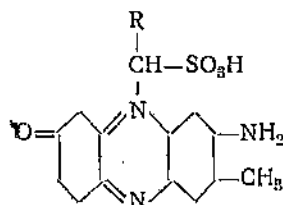
50 ч. Na_2S + 20 ч. S + 10 ч. H_2O + 10 ч. В. $140-150^\circ$, запекание при 170° .

Можно под давлением или с обратным холодильником.

Сине-фиолетовые и до красно-фиолетовых оттенков.

Анг. п. 14836/1900. Ф. п. 303107; Ам. п. 701435.

402. *Анг. п. 24008/1906. Levinstein (I. Hirschberger, D. Marron). 1906.*



(из нитрофенола + толуиленамина + альдегид-бисульфит).

R — водород или арил или алкил.

110 ч. Na_2S + 50 ч. S + 20 ч. B. + 14 ч. CuSO_4 в 40 ч. H_2O 10 час. при 120° .
Красноватый, прочный цвет.

403. *Анг. п. 17749/1907. Levinstein (Hirschberger, Marron). 1907.*

Ампиноксифеназин.

110 ч. Na_2S + 50 ч. S + 66 ч. H_2O + 20 ч. B. + 8 ч. кобальтсульфата или Ni-соли в 16 ч. H_2O , 15 час. при 120° . Также — красители из этилсафранона и т. д.

Красноватый цвет, Красители прочнее и краснее, чем без Ni- или Co-солей

404. *Г. п. 208109. Cassella, Frankfurt-a.-M. 1907.*

2-метил-3-амино-6-оксифеназин.

42 ч. Na_2S (100%) + 80 ч. S + азин из 15,8 ч. *p*-аминофенола. Запекать при 135° .

Чистый красно-коричневый цвет. Может заменить натуральный катеху. Окисление: очень прочные с желтоватым оттенком красно-коричневые тона в отличие от Г. п. 126175 и 171177.

405. *Анг. п. 19548/1907. Bayer, Elberfeld. 1907.*

2-метил-3-амино-6-оксифеназин.

42 ч. Na_2S (20%) + 80 ч. S + азин из 15,8 ч. *p*-аминофенола и 18 ч. *m*-толуиленамина, 20 час. с обратным холодильником при 135° .

Красно-коричневый цвет. Дает и без Cu при этих условиях чистый красно-коричневый цвет.

406. *Г. п. 171177. Meister, Lucius и Brünning. 1905.*

1) 3-амино-6-оксифеназин; 2) 3-амино-2-метил-6-оксифеназин; 3) 3-амино-6-окси-N-фенилазин и т. д.

83 ч. Na_2S + 38 ч. S + 7 ч. CuSO_4 + 15 ч. H_2O 120—140°. Непосредственно употреблять или — очистка. Алкилированный при NH_2 -группе продукт — краситель синее. При более высоких температурах оттенки мутнее, но прочнее.

Темно-красные, фиолетово-красные, бордо тона. Cu увеличивает светопрочность.

Ф. п. 361с08; Ам. п. 818980.

407. *Г. п. 177709. Meister, Lucius и Brünning. 1905.*

Феносафранин (толусафранин).

550 ч. Na_2S + 250 ч. S + 100 ч. B. + 160 ч. CuSO_4 145°, с обратным холодильником 60—100 час. При прибавлении соды к плаву — оттенки синее и мутнее.

Красноватые — до фиолетовых тона.

Доб. к Г. п. 171177.

408. *Г. п. 179021. Meister, Lucius и Brünning. 1905.*

Исходные продукты, как в основном патенте.

Сначала: 83 ч. Na_2S + 37,5 ч. S + 15 ч. азина в виде HCl-соли — краситель аналогичный Г. п. 126175. Затем: краситель + 30 ч. Na_2S + 10 ч. S + 7 ч. CuSO_4 , продолжительное время при 110° .

Красноватые до фиолетово-красных тона.

Доб. к Г. п. 171177.

409. Г. п. 222418. Meister, Lucius u Brünning. 1908.

N - ацет-амино - фенил - 3 - 6 - диаминоазин - p - ацет - амино - сафранин и гомологи.

60 ч. Na_2S + 30 ч. S + 13 ч. В. + 5 ч. CuSO_4 + 10 ч. H_2O 20 час. при 120° .
Осадить кислотой.

Сине-фиолетовый цвет. Прочнее и полнее, чем из простого сафранина.

410. Г. п. 147990. Badische, Ludwigshafen. 1901.

Азины без OH-группы, например основание толуиленового красного; их сульфокислоты и др.

Если они не растворяются в щелочах, — сначала сернистый плаз.

625 ч. S + 250 ч. красного основания вносить при 180° , продолжительное нагревание при 230° . Охладить до 180° + 1875 ч. Na_2S , запекать.

Коричневый цвет, прочный, ровные крашения. Окисление: H_2O_2 — краснее; Cr + Cu — прочнее, оттенки не меняются.

411. Г. п. 181125. Meister, Lucius u Brünning. 1905.

N-алкилирован. аминоксифенил или толилазины или их галоидпроизводные и т. п.

55 ч. Na_2S + 25 ч. S + 10 ч. В. $110-135^\circ$ с обратным холодильником. Можно под давлением или в алкогольной среде с полисульфидом.

Чистые бордо-красные тона, при более высоких температурах — оттенки синие.

Анг. п. 2797/1906; Ф. п. 372277; Ам. п. 829740.

412. Г. п. 174331. Meister, Lucius u Brünning. 1905.

а) 2,4-дихлор-3-окси-6-аминоазин, б) 2,4-дихлор-3-окси-6-амино-7-метилазин и т. д.

83 ч. Na_2S + 37,5 ч. S + 7 ч. CuSO_4 + 15 ч. H_2O + 15 ч. В. 110° с обратным холодильником. Высушить.

Темнокрасные, красно-фиолетовые, бордо.

413. Г. п. 181327. Meister, Lucius u Brünning. 1904.

2-4-дихлор-3-окси-6-амино-7-метилазин; 2-4-дихлор-3-окси-6-амино-азин и другие хлоропроизводные.

40 ч. Na_2S + 10 ч. галоидсоединения, продолжительное нагревание при $110-140^\circ$, затем — 20 ч. S + 10 ч. Na_2S — запекание.

Красные — до фиолетовых красители. Окисление: H_2O_2 — краснее.

414. Г. п. 187858. Meister, Lucius u Brünning. 1904.

Хлорозамещенные в ядре, содержащем — OH-фенилазины или их N-алкилированные или арилированные производные.

40 ч. Na_2S + 10 ч. солянокислой соли В. Несколько часов 140° . Разбавить водой, осадить уксусной кислотой. Получаются меркаптаны гидроксильрованных феназинов, обладающие очень малым средством к хлопку (даже если имеются две SH-группы) промежуточные продукты, из которых можно

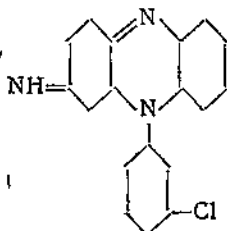
получить сернистый краситель при полисульфидном плаве.

Ф. п. 360437.

415. Anmeldung A. 14673, Akt.-Ges, Berlin. 1908.

3,6-диамино-N-о-хлор-феназин.

88 ч. Na_2S + 33 ч. S + 60 ч. H_2O + 13 ч. CuSO_4 + 10 ч. В. 3 — 4 дня при 142° .



Фиолетовый цвет.

Ф. п. 387238.

416. Г. п. 207096. *Akt-Ges., Berlin. 1907.*

N-*m*-аминофенил-3-6-диамноазин (гомологи и галондопроизводные).

117 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 47$ ч. $\text{S} + 80$ ч. $\text{H}_2\text{O} + 11$ ч. В. в виде HCl -соли $+ 13$ ч. CuSO_4 36 час. при 140° с обратным холодильником. Растворить в горячей H_2O , отфильтровать Cu , осадить HCl .

Очень прочные бордо-тона из бани с $\text{Na}_2\text{S} + \text{NaCl}$.

Ф. п. 387120.

417. Г. п. 168516. *Meister, Lucius u Brünning. 1904.*

Феносафранион (3-окси-6-амино-N-фенилазин).

30 ч. $\text{S} + 10$ ч. В. при $115-120^\circ$ нагревают до 200° , затем запекание с Na_2S ; при перерастворении и продувке загрязнения переходят в раствор.

Фиолетовый цвет. (Thiogenviolet V, B).

Анг. п. 16269/1904; Ф. п. 350086; Ам. п. 778713.

418. Г. п. 177493. *Meister, Lucius u Brünning. 1905.*

Краситель из Г. п. 168516, № 411.

80 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 10$ ч. $\text{S} + 50$ ч. красителя, 20 час. с обратным холодильником при 135° .

Более прочные фиолетовые тона, чем в основном патенте.

Доб. к Г. п. 168516.

419. Г. п. 179960. *Meister, Lucius u Brünning. 1905.*

Краситель из Г. п. 168516.

32 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 4$ ч. $\text{S} + 2$ ч. $\text{CuSO}_4 + 20$ ч. В. 17 час. при $135-145^\circ$.

Более красные и прочные тона, чем в основном патенте. Большее количество Cu — краснее, меньшее — синее.

Доб. к Г. п. 168516; Анг. п. 14543/1905; Ф. п. 361608; Ам. п. 818980.

420. Г. п. 179961. *Meister, Lucius u Brünning. 1905.*

3-амино-6-оксифеназин, замещенный в N-*p*-толилом, диметильной группой и т. д.

Сернистый плава.

Красители после дальнейшей обработки полисульфидом дают более синие, $+ \text{Cu}$ — более красные тона.

Фиолетовый цвет.

Доб. к Г. п. 168516.

421. Г. п. 178982. *Meister, Lucius u Brünning. 1905.*

Сафранол (3-6-диокси-N-фенилазин). $\text{S} +$ высококипящие органические вещества, например анилин, диметиланилин и т. п. 30 ч. $\text{S} + 10$ ч. анилина $+ 10$ ч. В. — 3 часа при 170° . При 240° или при

очень долгом нагревании плава оттенки синее и мутнее.

Фиолетовый — до фиолетово-синего цвет.

Ф. п. 360437.

422. Г. п. 144157. *Kalle. 1900.*

1-нитро-4-*p*-оксидифенил-амино-6-диметиламинофеназин.

40 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 16$ ч. $\text{S} + 8$ ч. В. — 2—3 часа при $130-140^\circ$. Употребляется непосредственно.

Фиолетовый цвет.

3. Нафтазины

423. Г. п. 152373. *Kalle. 1903.*

Триоксифенилрозиндулин.

160 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 60$ ч. $\text{S} + 52$ ч. В. — в 200 ч. H_2O и 24 ч. NaOH 40° Вё — 5 час. при $160-170^\circ$. От 40 до 60 ч. S дают одинаковые результаты.

Красно-фиолетовый.

Анг. п. 19973/1903; Ф. п. 335383; Ам. п. 796443.

424. Г. п. 160790. Kalle. 1904.

Триоксифенилрозиндулин (по Г. п. 160789).

Полисульфидный плав, как в главном патенте.

Более чистый и красновато-фиолетовый краситель, чем по основному патенту.
Доб. к Г. п. 152373; Ам. п. 796443.

425. Г. п. 160816. Kalle. Biebrich. 1904.

Триоксифенилрозиндулин (по Г. п. 160815).

Полисульфидный плав, как в основном патенте.

Более чистый и синеватый фиолетовый, более мылопрочный, чем в основном патенте.

Доб. к Г. п. 152373.

426. Г. п. 165007. Kalle. 1904.

Оксифенилрозиндулин (по Г. п. 163239).

Полисульфидный плав, как в основном патенте.

Более желтовато-красный оттенок, чем в основном патенте.

Доб. к Г. п. 152373.

V. Смеси

1. Толуилендиамин с органическими кислотами

427. Г. п. 125586. Seigy, Basel, 1900.

Смеси молекулярных количеств *m*-толуилендиамина + *m*-толуиленоксамида или смеси: 2 моля *m*-толуилендиамина + 1 моль щавелевой кислоты, сплавленная при 200°.

120 ч. Na_2S + 40 ч. S + 34 ч. В. + 17 ч. кислоты — 225—250°, затем — 300°, Годен к употреблению.

Коричневый цвет (Эклипс коричневый NR, В и т. д.).

Анг. п. 1644/1901; Ф. п. 306655 и доб.; Ам. п. 688885.

428. Г. п. 125587. Geigy, 1901.

Смеси из *m*-толуилендиамина + тиодиглуксовая или янтарная кислота (2:1 молю).

120 ч. Na_2S + 40 ч. S + 17 ч. диамина + 14 ч. кислоты — 200—300°. Порядок прибавления не влияет на результат.

Коричневый, не прочный к свету. Окисление: очень прочный катеху. Краситель с янтарной кислотой — мутнее.

Анг. п. 1644/1901; Ф. п. 306655 и доб.

429. Г. п. 126964. Geigy. 1900.

Смесь из эквимолекулярных количеств *m*-толуилендиамина (или нитротолуидина) + фталевая кислота или готовое фталевое соединение.

100 ч. Na_2S + 35 ч. S + 35 ч. фталевой кислоты, запекание при 300° до того, когда проба начинает растворяться в воде с оранжевым цветом (при более низких температурах осернение — цвет раствора серовато-зеленый).

Красит в более чистый оранжево-коричневый цвет, чем основной патент. Окисление: очень светопрочен, более желтый оттенок.

Анг. п. 1644/1901; Ф. п. 306655; Ам. п. 688885.

2. Толуилендиамин + диамины или их производные

430. Г. п. 170475. Akt.-Ges. 1905.

Молекулярные количества (1:1 или 2:1) *m*-толуилендиамина + *m*-фенилендиамина.

50 ч. S + 12 ч. толуилендиамина + 11 ч. фенилендиамина. При 250° — выделение H_2S , через 3—4 часа размалывают + 90 ч. Na_2S при 110—120° для перевода в растворимое состояние.

Осернение при более низких температурах — желтовато-коричневые оттенки, при более высоких — красноватые.

Коричневый цвет. 2:1 соотношения — более красные и чистые оттенки.

Анг. п. 19186/1905; Ф. п. 357986.

431. Г. п. 196753. *Cassella*. 1907.

Смесь *m*-толуилендиаминна + *p*-фенилендиамин.
50 ч. S + 10 ч. толуилендиаминна + 12 ч. фенилендиаминна — 4 часа при 200—210°. Молоть, обработка 3-кратным количеством Na_2S при 115°. Желто-оливковый цвет, очень прочный к свету, стирке и хлору — хаки.
Анг. п. 3279/1907; Ф. п. 384344 и доб.; Ам. п. 904809.

432. Г. п. 146917. *Geigy*. 1907.

Смесь толуилендиаминна + диформил-*m*-толуилендиамин (молекул).

120 ч. S + 30 ч. диформил + 20 ч. толуилендиамин — при 200—220°.

Желтый цвет.

Доб. к Г. п. 145762; Анг. п. 23967/1902; Ф. п. 306655; Ам. п. 722630.

433. Г. п. 198026. *Cassella*, 1907.

Смесь из *m*-толуилендиаминна + *p*-фенилендиамин.

150 ч. S + 50 ч. *p*-диамина + тиосоединение (из 42,2 ч. толуилендиаминна) 5 час. при 220°. Обработка 3-кратным количеством Na_2S (для перевода в растворимое состояние).

Оливково-желтый цвет.

Доб. к Г. п. 196753; Анг. п. 3279/1907; Ф. п. 384344 доб.

434. Г. п. 159097. *Akt.-Ges.* 1904.

Смесь из *m*-толуилендиаминна + диформил-*m*-толуилендиамин в соотношениях 1:1, 2:1, 1:2.

30 ч. S + 10 ч. толуилендиаминна + 14 ч. диформила, 200—210°. При более высоких температурах — оранжевые тона.

Желтый цвет.

Анг. п. 7725/1904; Ф. п. 341798; Ам. п. 782905.

435. Г. п. 170476. *Akt.-Ges.* 1905.

Смесь из *m*-толуилендиаминна + диформил-бензидин.

40 ч. S + 6 ч. диформ. + 6 ч. толуилендиаминна, 220—230°, 2 часа. Чем дольше нагревание, выше температура и больше толуилендиаминна против второй компоненты, тем краснее оттенок.

Желтый — до оранжевого цвет.

Ф. п. 358017.

436. *Anmeldung B. 34869. Badische.* 1903.

Смесь *m*-толуилендиаминна + *m*-толуилендитиомочевина.
Плав, как в основном патенте.

Желтый цвет.

Доб. к Г. п. 144762.

437. *Anmeldung P. 15366, Weiler ter Meer.* 1903.

Смеси *m*-толуилендиаминна или других диаминов или их ацетил-и диацетильных производных (бензолового или дифениламинового ряда) + вторичные или третичные амины бензолового ряда.

Сернистый плав — 200—280°.

Желтый цвет.

438. Толуилендиамин + диаминокальтолуид.

См. группа V.

3. Толуилендиамин с аминофенолами, нитраминами, динитросоединениями и т. п.

439. Г. п. 215547. *Akt.-Ges.* 1908.

Смеси *m*-толуилендиаминна + *p*- или *o*-аминофенол (1:1 или 2:1 мол.).

300 ч. S + 61 ч. толуилендиаминна + 50 ч. аминофенола, 250°. Молоть + 4-кратное количество 50%-ной Na_2S при 100—120° довести до растворимости.

Коричневый цвет.

Анг. п. 8677/1909; Ф. п. 411360; Ам. п. 934303.

440. Г. п. 215548. *Akt.-Ges. 1906.*

Смесь *m*-толуилендиамина + *p*- или *o*-аминофенол (1:2).
45 ч. S + 10 ч. аминофенола + 6,1 ч. *m*-толуилендиамина, 250°. Обработать Na_2S для перевода в растворимое состояние.
Оливковые—до оливково-коричневых тона. Очень прочные. Парааминофенол вместо орто—более оливковые оттенки.
Ан. п. 8677/1909; Ф. п. 411360; Ам. п. 934302; 934303.

441. Г. п. 221493. *Akt.-Ges. 1909.*

Смесь *m*-толуилендиамина + ацет-*o*-аминофенол (2:1 или 1:1 мол.).
45 ч. S + 12,4 толуилендиамина + 6,5 ацет-*o*-аминофенола, 250°. Молотить, обработать для растворения с 3-кратным количеством NaOH при 130°. Прочный катеху.
Анг. п. 24703/1909; Ф. п. 419665.

442. Г. п. 229164. *Akt.-Ges. 1909.*

Смесь из *m*-толуилендиамина + формил-*o*-аминофенол.
Обработка, как в основном патенте.
Катеху, очень сходный с основным патентом.
Доб. к Г. п. 221493.

443. Г. п. 201834. *Bayer, Elberfeld. 1907.*

Смесь из *m*-толуилендиамина + ароматические нитросоединения (*p*- и *m*-нитроанилин, нитротолуидин) и их производные.
100 ч. S + 12,2 толуилендиамина + 13,8 нитроанилина, 250°. Обработка Na_2S до растворения.
Красноватый, желтый, желто-коричневый, коричневый, оранжевый цвета.
Г. п. 201834; Анг. п. 5485/1908; Ф. п. 388539; Ам. п. 895637.

444. Г. п. 201835. *Bayer. 1907.*

Смесь *m*-толуилендиамина + динитросоединения (*m*-динитробензол, 1-8-динитронафталин).
120 ч. S + 18 ч. толуилендиамина + 12,2 ч. динитробензола—8—10 час. при 250°. Обработка до растворимости в Na_2S .
Желтый, желто-коричневый, оранжевый цвет, аналогично основному патенту.
Доб. к Г. п. 201834.

445. Г. п. 201836. *Bayer. 1907.*

Смесь из *m*-толуилендиамина и др. ди- и триаминов, их производных и т. д. (диаминоацетанилид, *m*-фенилендиамин + -нитротолуидин и др.).
100 ч. S + 16 ч. *m*-фенилендиамина + 11 ч. нитротолуидина—240—250°. Обработать Na_2S до растворимости в H_2O .
Желтый, желто-коричневый, оранжевый цвета.
Доб. к Г. п. 201834.

446. Г. п. 208805. *Bayer, Elberfeld. 1908.*

Исходные продукты основного патента и добавочн.
60 ч. S + 10,8 толуилендиамина + 6 ч. *m*-нитроанилина + 6 ч. бензидина, 10—12 час. при 250°. Молотить, обрабатывать 45 ч. Na_2S (100%) при 80—100° до перевода в растворимое в H_2O состояние.
Желтый, желто-коричневый, оранжевый цвета; желтее, чем без бензидина.
Доб. к Г. п. 201834.

4. Фенилендиамины (нитроанилин, ацет-*p*-фенилендиамин) в смеси с диаминами, нитроаминами, толуидином, фенолом, крезолом и их производными

447. Г. п. 167820. *Akt.-Ges. 1904.*

Смесь из *p*-фенилендиамина + диформил-*m*-фенилендиамин в соотношениях: а) 1:1; б) 1:2; в) 1:2 мол.
а) 140 ч. S + 6,4 фенил. + 9 ч. диформ. 220—230°; б) 30 ч. S + 2,7 фенил + 8,9 диформил.
Оранжевый и желтый цвет.
Анг. п. 27091/1904; Ф. п. 360780; Ам. п. 818643.

448. Г. п. 220064. Jäger, Düsseldorf. 1909.

Смеси *p*-фенилендиамина + ацетил-*p*-фенилендиамин (молекулы).

100 ч. S + 22 ч. фен. + 30 ч. ацет. 230—250°, продолжительное нагревание. Молот, обработать 300 ч. Na₂S + 100 ч. H₂O, осадить кислотой. Непосредственный краситель — катеху, меняется на воздухе — в направлении зеленого.

449. Г. п. 220065. C. Jäger. 1909.

Смесь, как в основном патенте.

50 ч. S + 5,5 фен. + 7,15 ацет. + 13 ч. бензидина, до 250°.

Желтые тона, чище и краснее, чем по основному патенту.

Доб. к Г. п. 220064.

450. Г. п. 208560. Akt.-Ges. 1908.

Смесь *p*-фенилендиамина с тремя толудидами или с их ацетильными, формильными или тио-соединениями. Прочные оливковые тона.

167 ч. S + 107 ч. толудина + 162 ч. фен., 8 час. с обратным холодильником при 220—240°. Обработка Na₂S до растворения в воде.

Анг. п. 20802/1908; Ф. п. 394832; Ам. п. 958460.

451. Г. п. 293557. Akt.-Ges., Berlin.

Смеси *m*-фенилендиамина (*m*-нитроанилина) или *o*-фенилендиамина (*o*-нитроанилин) с толудином или кеилидином.

Сернистый плав.

20 ч. *p*-толудина + 14 ч. *m*-нитроанилина + 50 ч. S. 1—3 часа при 180—240°, 1—2 часа — 240—260°.

Желтый с зеленоватым оттенком. Стирочный и прочный к кислоте, а также к хлору.

452. Г. п. 209039. Akt.-Ges. 1908.

Смеси *p*-нитроанилина + один из трех толудинов, как в основном патенте.

178 ч. S + 42 ч. нитроанилина + 21,4 ч. толудина, 220—240° с обратным холодильником 8 час. Обработка Na₂S.

Оливковый цвет.

Доб. к Г. п. 208560.

453. Ф. п. 288476. Vidal, Paris. 1899.

Смесь *p*-фенилендиамина + диаминофенол (или-крезол).

6,5 ч. S + 11 ч. фенилендиамина + 12,5 ч. диаминофенола, 6 час. 170—180°, обработка Na₂S.

Прочные, глубоководные тона.

Авст. п. 1325/1900.

454. Г. п. 150834. Kalle. 1902.

Смеси *p*-фенилендиамина + *o*-нитрофенол.

25 ч. Na₂S + 10 ч. S + 40 ч. фенилендиамина + 15 ч. нитрофенола, 4—5 час. при 150°, осадить кислотой.

Черный цвет. При равных количествах фенола и амина — сине-черный.

Авст. п. 26379/1903; Ф. п. 337278.

455. Г. п. 123612. Dahl, Barmen. 1899.

Смесь ацет-*p*-фенилендиамина + фенол (1:1).

100 ч. S + 30 ч. ацет. + 20 ч. фенола, 250°, 3—4 часа. Обработка Na₂S. Фенол участвует в реакции, исчезает полностью и увеличивает вес красителя.

Коричневый цвет.

456. Г. п. 125585. Dahl, Barmen. 1899.

Смеси эквимолек. колич. ацет-*p*-фенилендиамина + 1) крезол, 2) альфа- и 3) бетанафтол.

82 ч. S + 24 ацет. + 23 ч. β-нафтола при 230°, затем 3—4 часа — 260°.

Красят: 1) желто-коричневый, 2) оливково-коричневый, 3) коричневый цвет.

Доб. к Г. п. 123612.

457. Г. п. 293101, Bayer, Leverkusen. 1913.

Этиланилин, этилендифенилдиамин, и т. п. с бензидином.
17,5 ч. этиланилина + 26,7 ч. бензидина + 80 ч. серы до температуры 240—250°, 8—10 час. до прекращения выделения H_2S . Растворение концентрат в Na_2S и $NaOH$ при 100—120°, осаждение воздухом или кислотами и т. п.
Желтый краситель, довольно прочный. После обработки пряжи кислотой получаются более чистые и яркие оттенки.

458. Г. п. 293557. Akt-Ges., Berlin. 1914.

Паратолуидин + метанитроанилин, о-нитроанилин + р-толуидин, р-толуидин + m-фенилендиамин.
Пример: 20 ч. р-толуидина + 14 ч. m-нитроанилина + 50 ч. S, 1—3 часа при 180—240°, затем еще 1—2 часа от 240 до 260°.
Желтый краситель.

5. Парааминофенол в смеси

а) Тетрафентриптазины

459. Г. п. 11385, Deutsche Vidalges, Koblenz. 1897.

Смесь р-аминофенола + гидрохинон, диоксидифениламин, диокситиодифениламин и т. п.

Плав с S + NH_3 или фосфам.

32 ч. S + 7 ч. NH_3 (23%) + 23,3 ч. диокситиодифениламина или т. п., 6—12 час. 170—240°.

Черный цвет. Некоторые полученные продукты являются красителями, иногда же — полупродуктами для получения сернистых красителей.

Доб. к Г. п. 84632; Анг. п. 13093/1896; Ф. п. 231188; Ам. п. 594106 и 594107.

460. Г. п. 99039. Vidal. 1896.

Параоксидиаминотидифениламин + р-диаминотидифениламин или смеси соответствующих дифениламинов (не тиодифениламинов) в молекулярных соотношениях.

3,2 ч. S + (23 + 23) B., 8 час. при 240°.

Красители из тиодифениламина — губчатая масса, из дифениламина — порошкообразная.

Черный цвет. Окисление: фиксирует черный.

Анг. п. 13093/1896; Ф. п. 231188, 289244; Ам. п. 601363; Авст. п. 47/5174.

461. Г. п. 114802. Deutsche Vidalgesel. 1897.

Смесь в молекулярных соотношениях р-аминофенола, р-диамина, гидрохинона (р-производное бензола) + m-аминофенол, резорцин, m-фенилендиамин и т. д. (m-производное бензола).
3,2 ч. S + 11 ч. гидрохинона + 11 ч. m-аминофенола 200°.

Синеватые, зеленоватые и иногда красноватые черные цвета. Красители, растворимые в кислотах, могут красить шерсть и шелк.

Анг. п. 14132/1897; Ф. п. 267408; Ам. п. 3149/1900.

462. Г. п. 125135. Société Anonym., St. Denis. 1899.

Смесь из р-аминофенола (нитрофенола) + о-фенилендиамин, о-нитроанилин и т. п.

20 ч. S + 10,9 ч. р-аминофенола + 10,8 ч. о-фенилендиамина, 6 час. при 200°.

Обработка Na_2S . Запекание. Орто-соединения сами по себе дают коричневые красители.

Черный цвет.

Анг. п. 3576/1899; Ф. п. 286003.

463. Г. п. 125582. Société Anonym., 1899.

Смесь из р-аминофенола + α -нафтол.

1,5 ч. S + 1 ч. аминофенола + 1,2 ч. нафтола, 170—200°. Выделяется H_2S и NH_3 . Непосредственно употребляется или запекание с Na_2S при 180—200°.

Черный цвет, чище, чем из одного р-аминофенола.

Анг. п. 22576/1899; Ф. п. 286003; Ам. п. 648597.

464. Г. п. 128361. Geigy, 1899.

Смеси из *p*-аминофенола (или *p*-аминокрезола) с ацетанилидом, ацет-*o*-*p*-толуидином, нитроацетанилидом и т. п. 21 ч. S + 22 ч. *p*-аминофенола + 13 ч. ацетанилида, 240°. Выделяется H₂S и NH₃. Обработка Na₂S и осаждение кислотой.

Подобно видалевским красителям — зеленоватого цвета и нуждаются в окислительном фиксировании.

Серовато-зеленоватые черные цвета. Светопрочны, щелоче- и кислотоустойчивы.

Анг. п. 6559/1900; Ф. п. 286571; Ам. п. 636066.

465. Г. п. 122826. Geigy, 1899.

Смесь из *p*-аминофенола (или-крезола) + аминозобензол. 40 ч. S + 44 ч. *p*-аминофенола + 40 ч. азокрезола, 220°. Молоть и обрабатывать до растворимости с NaOH. Добавка глицерина повышает выхода, *p*-аминофенол один — дает другой краситель.

Сине-черный цвет. Окисление: глубокий черный.

Анг. п. 6559/1900; Ф. п. 286571.

466. Г. п. 122827. Geigy, 1899.

Смеси *p*-аминофенола (или-крезола) + оксизосоединения ацилина или *o*- или *p*-толуидина и т. п. 40 ч. S + 44 ч. *p*-аминофенола + 60 ч. оксизосоединения, 220°. Выделение H₂S и отщепление анилина. Молоть + NaOH (40° Вё) до растворимости + кислота для осаждения.

Сине-черный. Окисление: глубоководный цвет. Резорцин дает оттенки зеленее, более высокие гомологи — синее.

Анг. п. 6559/1900; Ф. п. 286571; Ам. п. 645738.

467. Г. п. 122850. Geigy, 1900.

Смеси из 4 мол. *p*-аминофенола + 2 моля оксизобензола + 7 граммов S.

44 ч. *p*-аминофенола + 40 ч. оксизобензола + 21 ч. S, 180—190°. Выделение H₂S не происходит — только NH₃. Экстрагирование HCl, фильтрат + уксусная кислота — лейкосоединение; последнее + 20 ч. S при 220° до прекращения выделения H₂S дает краситель, как Г. п. 122827.

Промежуточный продукт.

Анг. п. 6559/1900; Ф. п. 286571 доб.

468. Г. п. 116338. Dahl, Barmen. 1900.

Смесь в молекулярных отношениях *p*-аминофенолсульфокислоты + 1, 2, 4-хлординитрофенола.

60 ч. Na₂S + 20 ч. S + 6 ч. сульфокислоты + 6 ч. динитрофенола — 4 часа при 150—160°, 1—2 часа при 200°.

Черный цвет.

469. Анг. п. 19551/1902. Holliday, 1902.

Смеси *p*-аминофенола или его сульфокислоты с пикриновой или пикраминовой кислотой.

Полисульфидный плав.

Черный цвет.

470. Анг. п. 22944/1899. Holliday, 1899.

Смеси *p*-аминофенола + анилин, толуидин, дегидротолуидин.

128 ч. S + 109 ч. аминофенола + 107 ч. толуидина — 2—3 часа при 180—210°.

Зеленовато-синий цвет.

6. Резорцин (или 2-7-диоксинафталин) в смеси

471. Г. п. 161516. Geigy. 1903.

Смеси резорцина + диметиланилин.

16 ч. S + 17,5 ч. резорцина + 7,2 ч. диметиланилина. Температура 200° несколько часов.

Избыток основания ведет к более красным оттенкам с сильной флуоресценцией.

Коричневые тона (для подцветок).

472. Г. п. 160395. Meister, Lucius u Brünning. 1904.

Смеси из резорцина и формильного соединения (форманилд, формилтолуидин и т. п.).

Сернистый плав, можно с глицериновой добавкой. Обратный холодильник — 5 час., при 180°.

Красноватый оттенок.

473. Anmeldung T. 9654. V. Traumann. 1901.

Смеси из продуктов конденсации резорцина и формальдегида (мол.) + ди-нитрохлорбензол.

Полисульфидный плав.

Коричневый цвет.

474. Anmeldung T. 9673. V. Traumann. 1904.

Смесь из 2-7-диоксинафталина с продуктом конденсации формальдегида + анилин в молекулярных отношениях.

Полисульфидный плав.

Коричневый цвет.

Доб. к Г. п. 10788.

475. Anmeldung T. 10747. V. Traumann. 1905.

Резорцин + ди-о-дитолилметан.

Сернистый плав при высоких температурах.

Красноватый цвет.

476. Anmeldung T. 10788. V. Traumann. 1905.

Резорцин + продукт конденсации молекулярных количеств формальдегиданилина и резорцина.

Сернистый плав при высоких температурах.

Красноватый цвет.

477. Anmeldung T. 10789. V. Traumann. 1905.

Смеси резорцина + ангидро-р-аминобензил- или m-толил-алкоголь.

Сернистый плав при высоких температурах.

Красноватый цвет.

478. Г. п. 170132. K. v. Fischer. 1905.

Резорцин + нитробензол или α -, или технич. нитронафталин и т. п.

Сернистый плав. Можно с добавкой Си. Различные варианты загрузки. 6 час. с обратным холодильником при 170 — 175°. Большее количество S — зеленее оттенки.

Зеленые до серо-синих цвета. Окисление почти не меняет. Добавки Си ведут к оливковому.

479. Г. п. 167429. Oechler, Offenbach. 1904.

Метилендирезорцин + m-диамин или m-динитробензол. 100 ч. Na₂S + 27 ч. S + 23,2 ч. метилдирезорцина + 10,8 ч. фенилендиамина. Постепенно 200 — 220°.

Катеху или желтые прочие тона.

Анг. п. 13950/1905; Ф. п. 355783; Ам. п. 801598.

480. *Anmeldung A. 6499. Akt.-Ges. 1899.*

Оксидинитродифениламин или его сульфокислота и п-аминофенол.
Полисульфидный плав — 4 — 5 час. при 150 — 160°.
Черный цвет.
Анг. п. 18251/1899; Ф. п. 290284 и доб. Ам. п. 635168 и 635169; Рус. п. 4891/1901.

481. *Анг. п. 24765/1899. Claus, Réé, Marchlewsky, Clayton, 1899.*

Молекулярные количества оксидинитродифениламина + p-аминофенол.
Полисульфидный плав, 140 — 150°, запекание.
Черный цвет. Окисление: прочнее.

482. *Anmeldung A. 6533. Akt.-Ges. 1899.*

Смесь в молекулярных отношениях оксидинитродифениламина + 1, 2, 4-диаминофенол.
Полисульфидный плав. Запекание при 160°.
Черный цвет.
Анг. п. 306178; Ам. п. 635168; Рус. п. 5135/1901.

483. *Ам. п. 706969. Levinstein u. Mensching. 1902.*

Динитрооксидифениламин + фенолдиазобензол или его нитро производные.
Полисульфидный плав.
Черный цвет.

484. *Anmeldung A. 6685. Akt.-Ges. 1899.*

Смеси молекулярных количеств оксидинитродифениламина + пикраминная кислота.
Полисульфидный плав. Несколько часов при 145°. Затем запекать.
Черный цвет.
Анг. п. 7074/1900 и Ф. п. 299790 — тот же плав, 36 час. с обратным холодильником.
Анг. п. 19618/1899; Ф. п. 292956; Ам. п. 647847; Рус. п. 5135/1901.

485. *Анг. п. 120261/1899. Clays, Réé, Marchlewsky.*

Смеси из ди- и тринитрооксидифениламина (о- и p-окси-).
Полисульфидный плав, 140 — 160° запекание.
Черный цвет. Окисление: повышает прочность.

486. *Anmeldung A. 6808. Akt.-Ges. 1899.*

Равные количества динитрооксидифениламина + пикриновая кислота.
Полисульфидный плав.
Черный цвет.
Анг. п. 7074/1900 и Ф. п. 293790 (с обратным холодильником).
Доб. к Anmeldung A. 6685.
Анг. п. 19618/1899; Ам. п. 647846; Рус. п. 5135/1901.

487. *Anmeldung 6688. Akt.-Ges. 1899.*

Молекулярные количества оксидинитродифениламина + 1, 2, 4-динитро- или нитроаминофенол.
Полисульфидный плав, 160 — 170° запекание. Анг. п. 7075/1900 и Ф. п. 299791 — с обратным холодильником.
Черный цвет.
Анг. п. 19617/1899; Ф. п. 292954; Ам. п. 647846; Рус. п. 5135/1901.

488. *Ф. п. 319790. Badische. 1902.*

Оксидинитродифениламин или его производные + динитро-нафталин-1,5- или 1,8- или его производные.
300 ч. Na₂S + 100 ч. S + 45 ч. динитродифениламинового производного + 45 ч. динитронафталина — 6 час. при 180°.
Черный цвет.
Прочнее, чем красители из отдельных компонент.

489. *Anmeldung R. 15988. F. Reisz, Höchst. 1901.*

Оксидинитродифениламин + продукт окисления *p*-аминофенола.

Полисульфидный плав. Запекание 160—190°.

Зеленовато-синий цвет.

Доб. к Г. п. 135562.

490. *Г. п. 135738. Cassella, 1899.*

Молекулярные количества оксидинитродифениламина + *m*-фенилен- или толуиленамина.

48 ч. Na_2S + 16 ч. S + 5 ч. H_2O + 10 ч. динитродиф. + 4 ч. основания — 4—5 час. 150—160°. Запекание.

Черный цвет. H_2O_2 — почти не меняет (см. Иммедиаль-черный).

Анг. п. 13251/1899; Ф. п. 290284; Ам. п. 635169; Рус. п. 4891/1901.

491. *Г. п. 114464. Kalle, 1900.*

Орто-пара-динитро-*p'*-оксидифениламин + тетранитродисульфид.

80 ч. Na_2S + 30 ч. S + 100 ч. H_2O + 12 ч. тетранитродисульфида + 22 ч. динитропродукта, 4 часа 150—160°, запекание.

Зеленовато-синий цвет.

492. *Г. п. 141970. Kalle, 1900.*

Молекулярные количества 3 продуктов конденсации динитрохлорбензола: с фенилендиамин, *p*-аминофенолом, *p*-аминосалициловой кислотой.

80 ч. Na_2S + 30 ч. S + 100 ч. H_2O + 32 ч. органич. В. + 100 ч. H_2O + 6 ч. NaOH .

Оливковый, до зеленовато-синего цвет.

Анг. п. 21879/1901; Ф. п. 315458.

493. *Г. п. 147852. Kalle, 1900.*

Молекулярные количества динитро-*p*-аминодифениламин-сульфокислоты + динитрооксидифениламин или его карбоновая кислота.

Как в основном патенте.

Черный цвет.

Доб. к Г. п. 141970.

8. Другие нитросоединения в смесях

494. *Анг. п. 18762/1897. A. Asworth Bury, 1897.*

Нитросалициловая + нитрозофенол.

60 ч. Na_2S + 10 ч. салициловой кислоты + 10 ч. нитрозофенола — 2 часа 125°, затем + 16 ч. S ; запекание при 200°.

Коричневый цвет.

495. *Ф. п. 316576. Levinstein, Manchester, 1901.*

Динитрофенол или пикрамин- или пикриновая кислота + оксиазосоединение.

85 ч. Na_2S + 18,4 ч. S + 50 ч. H_2O + 18,4 ч. динитрофенола + 9,2 ч. оксиазобензола, запекать; зеленовато- до синевато-черного цвета?

Краситель с динитрофенолом — зеленовато-черный цвет, с пикриновой — сине-черный.

Анг. п. 18912/1901.

496. *Анг. п. 22534/1900. Holliday, 1902.*

Продукты конденсации хлординитробензола с аминиазосоединениями + *p*-аминофенол, динитрооксидифениламин, пикриновая кислота.

Полисульфидный плав.

Черный цвет. Красители отличаются от получаемых из аминиазокомпоненты в отдельности.

497. *Анг. п. 16135/1899. Holliday a. Sons, J. Turner, H. Dean, 1899.*

Сульфокислоты аминифенолов и *m*-аминобензойной

кислоты с фенолами, нафтолами и их производными. См. группа 1, № 74.

498. *Ам. п. 1187614, C. Ellis.*

Динитрофенол + крезол,
Полисульфидный плав.
Глубокий черный цвет.

499. *Анг. п. 18389/1901. J. Levinstein. 1901.*

Динитрофенол + динитро- или оксиазобензол, или + дифенилтетразофенол; их производные.
Полисульфидный плав.
Черный цвет.
Ам. п. 702369.

500. *Г. п. 199979. Griesheim Elektron. 1907.*

Смеси негидроксильных динитросоединений (*m*-динитробензол, динитродифениламин или продукты их восстановления) 1:1½ или 1:1 моля + глицерин.
200 ч. Na₂S + 50 ч. S + 50 ч. динитросоединения + 23 ч. глицерина (можно + металлической соли), в заключение 4 — 5 час. 235 — 240°.
Коричневые, желто-коричневые и красно-коричневые тона, отличающиеся от получаемых без глицерина, имеющих мутные, серовато-зеленые оттенки.
Анг. п. 4848/1908; Ф. п. 388354; Ам. п. 889937.

501. *Г. п. 202639. Griesheim Elektron. 1907.*

Смеси из негидроксильных динитросоединений + многоатомные спирты, крахмалы, декстрины, пентозы и т. п.
Коричневый цвет. Очень прочные красноватые коричневые тона.

502. *Anmeldung K. 27209. E. Köchlin, 1904.*

Нитротолуолсульфокислота-Na-соль + дегидротолуолдисульфокислота + хлординитробензол.
Полисульфидный плав.
Красный цвет.

9. Различного рода смеси

503. *Г. п. 267089. Akt.-Ges., Berlin. 1912.*

Алкил-*p*-оксидифениламин + ароматический амин.
Сернистый плав.
40 ч. *p*-метил-*p*-оксидифениламина + 28 ч. 1-нафтиламина + 50 ч. S.
Коричневый цвет, прочный к хлору.
Добав. к Г. п. 261651.

504. *Г. п. 282163. Akt.-Ges., Berlin. 1913.*

Алкил-*p*-оксидифениламинные производные с веществами, которые после восстановления дают амины.
Полисульфидный и сернистый плав.
10 ч. метил-4-оксидифениламина + 7 ч. нитробензола + 25 ч. S — 2 часа до 200°, 5—7 час. до 220—230°. Осаждение воздухом.
Коричневый цвет.
Добав. к Г. п. 267089.

505. *Г. п. 295254. Akt.-Ges., Berlin.*

Смеси ароматических нитроаминов, амина-, азо- и диаминов.
Сернистый плав.
12 ч. *m*-толуиленидиамина + 20 ч. амина-азобензола + 80 ч. S — 4 часа 180—230°, затем 1—2 часа 230—260°.
Оливковые тона. Прочны к стирке и кислотам.

506. *Ам. п. 1251368. H. Heimann.*

Смеси амина-, нитроamina-, диаминоазосоединений с диаминами, алкилированными в ядре.
Сернистый плав.

507. *Анг. п. 11370/1896. Holliday. 1896.*

Сульфированные, нитрованные, амидированные, гидроксидированные бензольные и нафталиновые соединения в различных смесях.

Полисульфидный плав.

Серые, коричневые, черные цвета.

508. *Г. п. 172016. Basler Chem. Ind. 1903.*

Алкилированные *m*-аминофенолы + ароматические амины или фенолы и их производные.

22 ч. S + 15 ч. *p*-аминоацетанилида + 14 ч. диметил-*m*-аминофенола — 180—200°, запекание.

Коричневые цвета, окисление не меняет, но увеличивает прочность.

Анг. п. 23188/1903; Ф. п. 337316.

509. *Анг. п. 127143. L'air liq. Paris.*

Азокрасители из пикраминовой кислоты и крезола или фенола в смеси со свободным крезолом.

Полисульфидный плав.

Черный цвет.

VI. Разные исходные материалы

1. Азокрасители и диазосоединения

510. *Г. п. 120333. Akt.-Ges. 1900.*

Азокрасители из 4-нитро-2-амино-1-фенола + *m*-толуиленадиамина.

115 ч. Na₂S + 29 ч. S + 25 ч. H₂O + 27 ч. азокрасителя — 200—205° запекание.

Темный оливково-коричневый; окисление почти не меняет; нитродиазосоединение: желтое.

Анг. п. 18827/1900; Ф. п. 304785.

Диазотированный 4-нитро-2-аминофенол, не сочетаясь, даст в полисульфидном плаве зеленый краситель.

511. *Г. п. 129495. Geigy. 1900.*

Азокраситель: анилино-сульфанилилазо-β-нафтол (Оранж. II), краситель из 1- и 2-нафтол-4, 6- и 7-моно- и 6, 8- или 3, 6-дисульфокислоты с анилином или его сульфокислотами.

40 ч. Na₂S (100%) + 15 ч. азокрасителя размолоть без доступа воздуха и запекать при 350°.

Желто-коричневый с зеленоватым оттенком, очень прочный краситель.

512. *Г. п. 162227. Kalle. 1901.*

Бисмарк браун.

80 ч. Na₂S + 30 ч. S + 30 ч. В. Запекание при 220°.

Коричневый цвет. Прочен к стирке, мылу и свету.

Добав. к Г. п. 157540.

513. *Г. п. 160109. Oehler, Offenbach. 1904.*

Азокраситель из моноацетил-*m*-толуиленадиамина с основанием.

100 ч. S + 20 ч. азокрасителя + 20 ч. бензидина. Бурная реакция при 220°. Затем 10 час. при 220—240° с NaOH до растворимости в воде.

Оранжево-коричневый цвет. Прочен к стирке и без дальнейшей обработки.

Анг. п. 25506/1904; Ам. п. 785675.

Бензолазо-*o*-нитрофенол.

См. группа I.

514. *Anmeldung L. 14963. Levinstein, Manchester. 1900.*

Азокраситель из диазонитроанилина + *o*-нитрофенол.

Na₂S + S, 170—180°, запекание 3 часа; с обратным холодильником — красные оттенки.

Черный цвет.

Моноазосоединение *m*-нитроанилина дает более зеленые, *o*-нитроанилина — более серые оттенки.
Анг. п. 18756/1900; Ф. п. 306358.

515. Г. п. 102069. *Vidal, Paris. 1897.*

Азокрасители с компонентами: резорцином или диокси-нафталином.

30 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 8$ ч. $\text{S} + 21,5$ В. нагревать с добавлением H_2O до восстановления азогруппы, в заключение при $250\text{--}280^\circ$ запекать.

Коричневые, желто-коричневые, красно-коричневые тона.

Анг. п. 13797/1898; Ф. п. 272600; Ам. п. 630952.

516. Ф. п. 293721, *Soc. Franc. de Coul. 1899.*

Азокрасители, имеющие не менее одной карбоксильной группы.

С $\text{Na}_2\text{S} + \text{S}$ (можно с добавкой металлических солей) запекать при высоких температурах.

Черный цвет.

Азокраситель из салициловой кислоты и анилина дает черно-зеленый краситель, который после обработки медью — черно-синий.

517. Анг. п. 26167/1898. *Vidal. 1898.*

Бензолазокрезол.

Плав с $\text{NaOH} + \text{S} - 6-8$ час. при 180° . Можно также *m*- и *n*-соединения.

Черный цвет. Красит животные и растительные ткани без фиксирующего средства.

Анг. п. 26168/1898; Ф. п. 283570; Ам. п. 629221.

518. Ф. п. 287342, *J. Moeller, London. 1899.*

Оксиазобензол или *o*- или *m*-бензолазокрезол.

16 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 20$ ч. В. при 250° запекание (16 + 20 — дает коричневый 20 + 20 — черный цвет).

Красит без фиксирования в коричневый или черный цвет.

Авст. п. 1328.

519. Анг. п. 6078/1903. *Soc. Chim. d. U. du Rhône. 1903.*

Азокрасители из диазосоединений *p*-фенилендиамина с фенолами или нафтолами.

С $\text{Na}_2\text{S} + \text{S}$ расплавить и при $100\text{--}130^\circ$ высушить.

Оливковые — до черных цвета.

Красят из NaOH или содового раствора, годны для печатания.

520. Анг. п. 4708/1902. *W. Y. Thompson & Co., Manchester.*

Азокрасители из бензол- или нафталиндиазосоединений с оксинитродифениламином или его производными. Можно в смеси с пикриновой кислотой, динитрофенолом и т. п.

Полисульфидный плав.

Черный цвет.

521. *Anmeldung K. 22044. Kalle. 1901.*

Диазокрасители из *m*-толуилендиамина + диазосоединения летучих аминов.

$\text{Na}_2\text{S} + \text{S}$, запекать при высоких температурах.

Коричневый цвет.

Анг. п. 22222/1901; Ф. п. 315648; Ам. п. 723448.

522. Г. п. 157540. *Kalle, Biebrich. 1901.*

Анилин-азо-*m*-толуилендиамин.

См. группа I, № 111.

523. Ам. п. 1199697.

Азосоединение из *N*-этилированного ариламида.

Сернистый плав.

Коричневый цвет.

Прочный к свету и стирке.

524. Г. п. 412768. Soc. Chim. de la Grande-Paroisse, Paris. 1923.

2-амино-4-нитрофенол, предварительно продиазотированный.
1,5 кг 2-амино-4-нитрофенола диазотируют и в виде пасты соединяют с плавом из 3 кг Na_2S кристаллич. + 1,5 кг S. После окончания выделения газов нагревают до 200° до прекращения выделения H_2S .
Зеленый краситель.

2. Другие красители

(например дегидротитолуидин)

525. Г. п. 108496. Vidal. 1897.

Субстантивный синий краситель из сульфаниловой кислоты + *p*-аминофенол, Г. п. 104105.

25 ч. NaOH (33%) + 28 ч. В., затем + 6 ч. S — 170° .

Черный цвет. Окисление: углубляет.

Анг. п. 6913/1897; Ф. п. 264900; Ам. п. 608354 и 355; Рус. п. 2214/1899.

526. Г. п. 115003. Deutsche Vidalges. 1898.

Субстантивный черный краситель из сульфаниловой + *p*-аминофенол, Г. п. 109736.

25 ч. NaOH + 28 ч. В. при 170° + 6 ч. S запекание.

Красит в более черный цвет, чем краситель основного патента. Окисление интенсивнее.

Добав. к Г. п. 108496.

527. Г. п. 97285. Bayer, Elberfeld. 1897.

Окситиазолы, их сульфо-, нитро- и аминопроизводные, например дегидротитолуидин и его сульфокислоты, при-
мулин, окситиазол и др.

S Na_2S + S при 300° .

Оливковые тона, чистые, из холодной или горячей бани.

528. Г. п. 180162. Cassella. 1906.

Дегидротитолуидин.

70 ч. S + 16 ч. В. + 19 ч. бензидина 1 час при 210° . С Na_2S при 120° растворять, осадить кислотой. S сама по себе не дает красителя.

Красит в желтый с зеленоватым оттенком (иммедиа-желтый G. G.), прочный к стирке.

Анг. п. 4097/1906; Ф. п. 372137; Ам. п. 892455.

529. Г. п. 234638. B. Rasso, Leipzig. 1910.

Дегидротитолуидин.

Полугорокись серы. Полученный продукт окисляют гипохлоритом.

Желтый цвет. Прочный к свету, хлору и стирке. Аналогичные красители из примулина — более красные оттенки.

530. Г. п. 114268. Soc. Franç. d. C. d'Aniline de Pantin. 1899.

Фталены (фенолфтален, флюоресцеин, эозин).

50 ч. Na_2S + 10 ч. S + 5 ч. В. — $280-300^\circ$.

Коричневый цвет.

Ф. п. 239881.

531. Г. п. 220628. Aladar Skita, Karlsruhe. 1908.

Флюоресцеины.

250 ч. хлористой серы + 50 ч. S + 50 ч. флюоресцеина $150-160^\circ$ 4 часа; экстрагировать CS_2 , затем NaOH , удалить флюоресцеин спиртовой промывкой. Плав при 190° дает более богатый фиолетовый краситель. В обоих случаях в готовом красителе содержится Cl.

Красно-фиолетовые или фиолетово-красные оттенки при окислении воздухом или хлоратом переходят в красные. Они могут быть использованы как протравные. В бане с Na_2S образуются фиолетовые, после окисления — красные лаки.

532. Г. п. 189943. Baster Chem. Ind. 1906.

Продукт конденсации тнфталевой кислоты + нафтохи-
нальдин.

20 ч. тиокислоты + 20 ч. нафтохинолина при 200° конденсируются в сернистый краситель.

Оранжево-желтый цвет из Na_2S -бани. Окисление: очень прочный к свету и стирке чистый желтый цвет. Из куба красит шерсть и шелк.

Г. п. 4159/1905; Ф. п. 373892; Ам. п. 852158.

533. Г. п. 135562. F. Reisz, Höchst. 1901.

Продукты окисления ароматических аминов и аминифенолов типа анилин и граанилинолуидинового черной и α -нафтиламинового черной.

40 ч. NaOH (40° Bé) + 200 ч. эмеральдина + 250—400 ч. глицерина + + 300—350 ч. S — 180—220°. Запекание с Na_2S .

Прочные оливковые, коричневые, серые тона. Окисление почти не меняет.

534. Г. п. 143761. H. Löster, Wien. 1902.

Нитрованные красители типа анилиновой черной, эмеральдина и т. п.

Полисульфидный плав.

Температура — 150°, затем + еще Na_2S , запекание при 250—280°. (Выделяется большое количество NH_3 .)

Коричневый цвет.

535. Г. п. 146915. H. Löster, Wien. 1902.

Типа анилинового черного продукты конденсации полнаминов нафталина или бензола с *m*- или *p*-нитроанилином.

Полисульфидный плав, как в Г. п. 143761.

Коричневые — до черных цвета.

536. Г. п. 283875. H. Weil, München. 1913.

Красители для шерсти из Г. п. 282958.

10 ч. красителя + 50 ч. Na_2S + 5 ч. S в 50 ч. H_2O , 24 часа с обратным холодильником при 105—103°. Очистка плава перерастворением. Бордо-красный цвет. Порошок с металлическим блеском, мало осернившийся.

537. Г. п. 274083. Badische, Ludwigshafen. 1913.

Акридиновый желтый или лейкооснование.

Сернистый плав и обработка Na_2S до растворимости.

1 ч. красителя + 3—4 ч. S — 2—3 часа при 220—230°, молоть и вносить в 7,5 ч. Na_2S , нагретого до 100°, и запекать до расплавления плава и нового его застывания. Осаждать воздухом.

Прочный коричневый цвет.

538. Г. п. 399099. Cassella. 1921.

Продукты конденсации хинонов или хлорхинонов бензольного или нафталинового ряда с *o*-аминорил-меркаптанами (они уже сами по себе являются кубовыми красителями).

Пример: Конденсируют 1 моль дихлор- α -нафтохинона + 1 моль бензидиндимеркаптика (Г. п. 398878). Продукт конденсации 20 кг + раствор из 40 кг S + 120 кг Na_2S крист. + сернистая медь из 8 кг медного купороса + 8 кг Na_2S . Кипятят с обратным холодильником, затем отгоняют воду до температуры 130° и нагревают несколько часов при 130—135°. Разбавляют водой и выделяют обычным образом.

Сернистый краситель, красит в бордо-красный цвет, хлоропрочный.

3. Продукты превращения динитронафталина

533. Г. п. 103987. Badische, Ludwigshafen. 1898.

1, 8- или 1, 5-динитронафталины, восстановленные по Г. п. 88236, 92471, 92472.

Плав с Na_2S или с Na_2S + S.

При низких температурах (50—100°) получают цветные сернистые красители, при высоких — черные.

Из холодной ванны — фиолетовые, синие, зеленовато-синие и черные тона (Kryogen-blau B, G, R).

Анг. п. 9338/1898; Ф. п. 277530; Ам. п. 632170.

540. Г. п. 125583. Meister, Lucius... 1900.

Продукт реакции 1-8-динитронафталина с сульфидами. Полисульфидный плаз, запекание к концу без доступа воздуха при 220—240°.

Коричневый цвет.

Анг. п. 304981 — добав.

541. Г. п. 128118. Meister, Lucius... 1900.

Продукты восстановления 1-8-динитронафталина.

250 ч. Na_2S + 120 ч. S + 30 ч. ZnCl_2 + продукт из 40 ч. динитронафталина — без доступа воздуха при 220°.

Темнокоричневые и до черных красители.

Добав. к Г. п. 125567.

542. Г. п. 120899. Meister, Lucius... 1900.

Продукт восстановления 1-5-динитронафталина H_2S в кислой среде.

50 ч. Na_2S + 20 ч. S + 10 ч. ZnCl_2 + 20 ч. В. — 6 час. при 160°.

Темносерый цвет. После обработки медью — черные тона.

Анг. п. 392/101; Ф. п. 303791.

543. Г. п. 127090. Meister, Lucius... 1900.

1,8- или 1,8 + 1,5-динитронафталины, восстановленные SO_2 или сульфитами.

64 ч. Na_2S + 24 ч. S + 7 ч. ZnCl_2 + продукт из 100 ч. динитронафталина без доступа воздуха 220—240°.

Черный и до коричневого цвета.

Доб. к Г. п. 125667; Анг. п. 19271/1900; Ф. п. 304981.

4. Сернистые красители из нафтазарина

544. Г. п. 114266. Meister, Lucius... 1899.

Промежуточный нафтазаринный продукт.

5 ч. Na_2S + 1 ч. S + 1 ч. В. продолжительное время при 150—180°. Растворить в H_2O , фильтровать, сушить.

Серовато-синий цвет. Прочный к стирке. CuSO_4 : прочные синева-черные тона. Выкраски чувствительны во время крашения по отношению к кислороду воздуха.

Анг. п. 16295/1899; Ф. п. 291720; Ам. п. 649218.

545. Г. п. 115743. Meister, Lucius... 1899.

Продукт окисления промежуточного нафтазаринного вещества.

300 ч. Na_2S + 60 ч. S + 60 ч. В. — 8 час. при 160—170°. При выпаривании выделяется NH_3 .

Серовато-синий. Окисление (соли металлов): черный.

Доб. к Г. п. 114266.

546. Г. п. 114267. Meister, Lucius... 1899.

Промежуточный нафтазаринный продукт или его Zn -соединение.

50 ч. Na_2S + 10 ч. S + 10 ч. В. + 1,5 ч. ZnCl_2 , продолжительное нагревание при 150—180°. Растворить в воде, фильтровать, фильтрат уларить. Сине-фиолетовый, прочный к стирке (Melanogenblau В, ВG), CuSO_4 — черный цвет.

Анг. п. 18954/1892; Ф. п. 292757.

547. Г. п. 116417. Meister, Lucius... 1899.

Продукт окисления промежуточного нафтазаринного вещества.

Плаз с Na_2S + S + ZnCl_2 .

Сине-фиолетовый цвет, идентичен с красителем; Г. п. 114267.

Доб. к Г. п. 114267.

548. Г. п. 119248. Meister, Lucius... 1899.

Нафтазарин.

Запекание с Na_2S + S + ZnCl_2 при 160—170°. При добавлении NH_4Cl к плаву — более синие красители.

Красно-фиолетовый цвет. Окисление металлическими солями — глубокий прочный черный цвет.

Анг. п. 16295/1899; 18954/1899; Ф. п. 292757; Ам. п. 651122.

549. Г. п. 147945. *Badische, Ludwigshafen, 1902.*

Продукт промежуточный к нафтазарину из 1-8-динитронафталина + тиосульфат — краситель для шерсти; с сульфитом или бисульфитом дает сульфокислоту.

Черный цвет. Не сернистый краситель.

Анг. п. 1864/1903; Ф. п. 328768; Ам. п. 756571.

5. Продукты обработки некоторых соединений щелочью, сульфитом, азотной кислотой и т. п.

550. Г. п. 112484. *Cassella, Frankfurt, 1899.*

Оксидинитродифениламин после кипячения со щелочью (неизвестного состава продукт).

53 ч. Na_2S + 13 ч. S + 25 ч. В. или 50 ч. NaOH (40° Bé) + 20 ч. S + 25 ч. В. при 160° запекание. Кипячение со щелочью и осернение можно совместить в одну операцию.

Из горячей бани с NaCl — интенсивный желто-коричневый цвет (Иммедаль-коричневый В, Темнокоричневый А). Окисление (Cr) — более желтые и прочные продукты.

Анг. п. 257754/1899; Ф. п. 295593; Ам. п. 660058.

551. *Anmeldung F. 17125. Meister, Lucius... 1903.*

Продукт обработки тиоугольной кислотой динитрооксидифениламина.

Полисульфидный плав, при 240° запекание.

Зеленый цвет.

552. *Anmeldung G. п. 11485. Dahl, Barmen, 1901.*

Продукт обработки оксидинитродифениламина гипохлоритом в щелочной среде (хипонимид),

55 ч. Na_2S + 20 ч. S + 10 ч. В. — запекание при 180°.

Черный цвет.

553. *Anmeldung G. п. 11728. Dahl, Barmen, 1901.*

Динитрофенилхинонимид (см. выше), обработанный щелочью на кип.

Полисульфидный плав, запекание при 180°.

Коричневый цвет. Окисление — чернее.

554. Г. п. 125588. *Meister, Lucius... 1901.*

Продукт нагревания оксидинитродифениламина с Na_2SO_3 под давлением.

Полисульфидный плав. Запекание при 185—195°.

Коричневый цвет. В H_2O растворяется с фиолетово-черным цветом.

Нитроаминопродукт красит несколько темнее.

Анг. п. 4568/1901; Ф. п. 358735.

555. Г. п. 169856. *G. E. Junius u. Vidal, 1904.*

Продукт обработки небольшим количеством Na_2S (недостаточн. для восстановления) *p*-нитрофенола, *p*-нитрозофенола или оксиазобензола при 140—290°. (Продукт сам является красителем для шерсти, растворим в H_2SO_4 и щелочи.)

40 ч. NaOH + 64 ч. S + продукт восстановления 123 ч. нитрозофенола; начиная со 150° постепенно запекать до 250°, при этой температуре 4—6 час. Черный цвет. Не содержит тиодифениламина или дифениламина, не дает лейкооснования, прочен при хранении на воздухе. Оттенки зеленоватые или синеватые, прочен к хлору.

Анг. п. 644/1905; Ф. п. 349873.

556. Ф. п. 282065. *Vidal, Paris, 1898.*

Фенол + бензол- или нафталин сульфокислоты, обработанные щелочью.

70 ч. NaOH + 17 ч. сульфаниловой кислоты + 17 ч. сырого фенола нагревают до 280—300°. После добавления отгоняют фенол, масса чернеет.

Черный цвет.

557. Г. п. 109586. Noetzel, Istel, Griesheim. 1899.

Оксидинитронафталин, обработанный хлористой серой.
10 ч. NaOH + 10 ч. H₂O + 40 ч. Na₂S + продукт, полученный из 10 ч. оксидинитродифениламина + 10 ч. хлористой серы, запекание при 200°.
Коричневый цвет.

558. Г. п. 111950. Noetzel, Istel, Griesheim. 1899.

Исходное вещество, как в главном патенте, обработка хлористой серой в бензоле, как растворителе.

Плав только с NaOH.

Коричневый цвет.

Доб. к Г. п. 109586.

559. Г. п. 112299. Noetzel, Istel, Griesheim. 1899.

Как в Г. п. 109586.

Запекание только с Na₂S (130°).

Черный цвет.

6. Продукты конденсации неизвестного состава

560. Г. п. 117073. Chr. Rudolph, Offenbach. 1900.

Продукты конденсации ароматических нитросоединений + *p*-аминофенол (конденсирующее средство: HCl и т. п.).

5 ч. Na₂S + 1 ч. S + 1 ч. продукта из *p*-аминофенола + *p*-нитроанилин, 5—6 час. при 150—160°.

Синий, черный, фиолетовый, фиолетово-черный цвет.

Анг. п. 10293/1900; Ф. п. 300970.

561. Г. п. 117348. Chr. Rudolph, Offenbach. 1899.

Продукт конденсации *p*-аминофенола + солянокислый *p*-аминофенол.

30 ч. Na₂S + 4 ч. S + 12 ч. продукта, 220°.

Черный цвет. (Pygolschwarz). С Zn и щелочью — лейкооснование. Прочен к стирке и свету.

Анг. п. 10293; Ф. п. 300970.

562. Анг. п. 7040/1904. H. C. Cosway, Uni. Alk. Ср. 1904.

Продукт конденсации 1 моля *p*-аминофенолхлоргидрата + + 2 моля *p*-аминофенола.

Нагревание до 160°, в заключение — 200°.

Синий цвет.

563. Анг. п. 7041/1904. H. C. Cosway, Uni. Alk. Ср. 1904.

Продукт конденсации *p*-амино-бензолсульфокислоты + *p*-аминофенола в присутствии серы.

Нагревание с KOH при 180°.

Сине-черный — черный цвета.

564. Анг. п. 7042/1904.

Аминофенолхлоргидрат + S.

См. группа I. № 17.

565. Ам. п. 731669. E. Callmann, auf Schöllkopf. 1902.

Продукт сплавления солянокислого аминоказобензола с *p*-аминофенолом при 180°.

Полисульфидный плав, можно с медной добавкой.

Зеленый цвет.

566. Г. п. 125136. Badische, Ludwigshafen. 1900.

Продукт конденсации *p*-аминофенола + *p*-нитрозофенол.

Полисульфидный плав — 130—140°.

Черный цвет. В H₂O — зеленый цвет.

567. Анг. п. 8083/1899. H. Ashworth, J. Bürger Bury. 1899.

Продукт конденсации нитрозофенола + фенол в концентрированной H₂SO₄.

Сплавление с $\text{NaOH} + \text{S}$.

Запекание при 180° . Крезол также дает коричневый краситель.

Черный цвет. Окисление: зеленоватый оттенок переходит в глубокий черный.

Ам. п. 653277, 653278.

568. Ф. п. 361982. *Vidal, Paris. 1905.*

Продукт конденсации нитрозо-о-крезола + *p*-аминофенол или +амино-о-крезол при 60° . Затем + Na_2S , кипятить до растворения, полисульфидный плав при $110-120^\circ$, запекать или фильтровать, осажда кислотой.

Черный цвет. Краситель из крезол — желто-коричневый.

569. Г. п. 120175. *Basler Chem. Ind. 1900.*

Продукты конденсации несulфированных производных *p*-нитротолуола, один или в смеси с ароматическими аминами в щелочных растворах.

Полисульфидный плав, при $190-210^\circ$ запекание.

Коричневый цвет.

Анг. п. 1007/1900; Ф. п. 295712.

570. Г. п. 133043. *Basler Chem. Ind. 1901.*

Продукт конденсации *p*-нитрохлорбензола или *p*-дихлорнитробензола + *p*-нитрофенол.

Полисульфидный плав, запекание при $140-150^\circ$.

Зеленый цвет.

Анг. п. 2722/1902.

571. Анг. п. 22966/1903. *H. Cosway. 1903.*

Продукты конденсации динитробензола + аминобензолсульфо-кислота в щелочном растворе при $200-210^\circ$ запекать + *p*-аминофенол.

Полисульфидный плав.

Зеленый, прочный к свежу, кислоте и щелочи цвет.

572. Г. п. 113893. *Société anonym., St.-Denis. 1899.*

Продукты конденсации анилина, его солей, фенола или крезол с хлористой серой + ароматические полиамино- или оксиаминобензольные соединения,

300 ч. Na_2S + 100 ч. В. быстро — до 150° и при этой температуре 3—4 часа, 10% — серый, 20% — черный цвет. Окисление: интенсивнее.

Анг. п. 18409/1899; Ф. п. 292400; Ам. п. 646873.

573. Г. п. 120467. *Société anonym., St.-Denis. 1900.*

Обработанные хлористой серой продукты основного патента (N-572) со смесью ароматических полиаминов или оксиаминов и нитроаминов.

20—30 ч. Na_2S + продукт из 5,5 ч. обработанных хлористой серой веществ — 8 час. $150-175^\circ$ запекание.

Черный цвет. Красители ведут себя аналогично основному патенту.

Доб. к Г. п. 113893; Анг. п. 1150/1900; Ф. п. 292400.

574. Г. п. 131468. *Société anonym., St.-Denis. 1901.*

Обработанные хлористой серой продукты основного патента с о-амино-*p*-нитро-*p'*-окси дифениламином и т. п.

Нагревание с Na_2S .

Синевато-черные, зеленовато-черные и синие красители. Окисление: фиолетово-черные цвета, частью интенсивнее.

Доб. к Г. п. 113893; Анг. п. 999/1901; Ф. п. 292400; Ам. п. 740765.

575. Г. п. 131567. *Société anonym., St.-Denis. 1901.*

Обработанные хлористой серой продукты Г. п. 113893, конденсированные с индосоединениями.

Нагревание с Na_2S при $140-150^\circ$.

Красят: 1⁰/₀ — синий, фиолетовый, красновато-серый; 2⁰/₀ — синие, до фиолетовых цвета.

Анг. п. 2839/1901; Ф. п. 292400; Ам. п. 708662, 740465, 763320.

7. Органические исходные материалы естественного происхождения

576. Г. п. 103302. *Vidal, Paris. 1898.*

Пироксилин, коллоксилин, сырой нитрат целлюлозы.
300 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 300$ ч. $\text{H}_2\text{O} + 100$ ч. В., при $150^\circ + 70$ ч. S, запекание при 280° . Продолжительность — 6—8 час. Выделяется много NH_3 и H_2S .

Черно-коричневый цвет. Более интенсивен, чем *Cachou de Laval*; оттенки темнее. Окисление делает выкраски более светлыми.

Ф. п. 279332; Ам. п. 622299; Рус. п. 2979/1900.

577. Г. п. 283137. А. и. Е. *Lederer. 1913.*

Производные фурана.

Со щелочью и серой 2—4 часа в автоклаве при 3—5 ат давления, $120-150^\circ$.

Черный цвет, фильтрат, полученный после осаждения красителя кислотой, красит непротравленную шерсть в темножелтый цвет.

578. Ам. п. 1346153—154. А. Т. *Appelbaum, U. St.*

Алоэ или смола алоэ.

Полисульфидный плав под давлением.

579. Г. п. 115337. С. *Dreher, Freiburg. 1899.*

Нитрованные смолы.

40 ч. $\text{Na}_2\text{S} + 20$ ч. $\text{H}_2\text{O} + 10$ ч. В. при $150^\circ + 20$ ч. S, затем 4 часа при 260° — запекание.

Экстрагировать водой, фильтровать, осадить кислотой, нейтральный осадок быстро сушить.

Красит в темнокоричневый цвет.

580. Г. п. 118701. *Lepetit, Dollfus, Gansser, Maitland. 1849.*

Ненасыщенные жирные кислоты, их эфиры, щелочные соли *Türkischrotöl*. Сода + S (можно NaOH).

12 ч. соды + 10 ч. S + 5 ч. *Türkischrotöl* или омыленного льняного масла, кастрового масла и т. п. Нагревают в чугунных горшках, в заключение до $320-330^\circ$. Выделяется CO_2 , H_2S и т. п. При температуре выше 330° в красителях много остатков.

Коричневые — коричнево-черные цвета, менее прочны к хлору и свету, чем *Cachou*, при окислении: живее и прочнее.

Анг. п. 18900/1899; Ф. п. 290714; Рус. п. 8033/1903.

581. Ам. п. 885532. М. К. *Moffatt, H. S. Spira, Providence. 1907.*

Очищенные щелочью от фенолов и крезолов древесные смолы.

$\text{Na}_2\text{S} + \text{S}$ не выше 200° .

Коричневый цвет. Оттенки прочны к стирке и свету.

582. *Anmeldung V. 6918 u V. 7013. Dr. Vanino, München. 1907.*

Скорлупа от какао, отходы от цикорьевого производства и т. п.

Полисульфидный плав.

Коричневый цвет.

583. Ам. п. 909151. Е. С. *Chapin, Нью-Йорк. 1909.*

Не кристаллизующиеся полисахариды (декстрин, трагант, крахмал) — один или в присутствии диаминов, динитросоединений, салициловой кислоты и т. д.

Полисульфидный плав, можно с Cu -добавкой. 800° .

Коричневые тона. Краситель из крахмала + CuSO_4 — свето- и стиркопрочные тона.

Ам. п. 909152, 153, 154, 155, 156.

584. Ам. п. 909277. Е. Т. *Bundsmann, Californien. 1909.*

Различные сахара с диаминами и нитроаминами. Осернение. Коричневые цвета.

Аналогично Ам. п. 897873.

585. Ф. п. 306672. A. Allers. 1900.

Гамбир, Cachou de Laval, сумах и тому подобные дубильные вещества и целлюлозные материалы (клей, опилки и т. п.) в равных соотношениях. С Na_2S до 250° , затем далее нагревать с полисульфидом.

586. Авст. п. 2236. E. Österr. Sodafabrik Hruschau. 1900.

Сульфитные щелока, освобожденные от извести, упаренные с NaOH .

Нагревать с серой до 450° .

Коричневые — черные тона. Окисление: изменение оттенков и увеличение прочности.

Анг. п. 8229/1900; Kalle Ам. п. 687581; Ф. п. 300771.

587. Г. п. 240522. A. Redlich, G. Deutsch. 1910.

Побочные продукты от производства дубильных экстрактов квебрахо.

Полисульфидный плав.

Коричневый цвет.

Авст. п. 296/1910.

588. Анг. п. 1838/1880. I. Sachs, Manchester. 1880.

Древесные опилки и другие подобные органические вещества.

2 ч. Spreng-металла + 1 ч. NaOH + 1 ч. опилок.

Коричневые — до оливковых тона, аналогичные Cachou de Laval'евским красителям.

589. Анг. п. 1489/1873. E. Croissant u L. M. Bretonnière 1873.

Органические вещества: опилки древесные, гумус, мох, сахар, углеводы, дубители, бумага, разные сорта целлюлозы, кровь, мочевины, фекальные вещества, органические кислоты (Корр, Вег., 7,1746), каучук, трагант.

Сплавление с сульфидами или полисульфидами. От 100 до 350° , чем выше температура, тем темнее оттенок.

Цвет Cachou de Laval. Cachou de Laval S получается чище после обработки сырого красителя сульфитом.

Аналогичны с Cachou de Laval — Катигентемнокоричневая и Сульфанилинкоричневая.

VII. Физические и химические изменения сернистых красителей

1. Очистка

590. Г. п. 133424.

Алкогольные плавы. См. группа III.

591. Г. п. 137734.

Окисление красителей, полученных из алкогольного плава. См. группа III.

592. Г. п. 109456. Akt.-Ges., Berlin. 1899.

Очистка сернистых красителей:

Кипячение со спиртом, который экстрагирует загрязнения.

Анг. п. 7023/1899; 13978/1899; Ф. п. 287678; Ам. п. 542256.

593. Г. п. 140963. Cassella, Frankfurt. 1901.

Сырой плав, от которого отогнан алкоголь, замешивается с содой, кальцинированной глауберовой солью, поваренной солью и т. п., получают из жидкой сиропообразной массы — сухой порошок.

Можно также растворить в воде и осадить воздухом.

Доб. к Г. п. 134424, Анг. п. 9968/1902; Ф. п. 298075.

594. Г. п. 135952. Cassella, Frankfurt-a.-M. 1900.

Очистка плава Immedialreinblau через бисульфитное соединение.

Доб. к Г. п. 134947; Анг. п. 20741/1901; Ф. п. 303524 доб;

Рус. п. 10495/1905.

595. Г. п. 136188. Cassella, Frankfurt-a.-M. 1900.

Очистка плава Immedialreinblau, основанная на свойстве чистого лейко-соединения красителя переходить в раствор со слабой кислотой в виде

соли, загрязнения же не способны образовать солей, см, также Ам. п. 693632.

Доб. к Г. п. 134947; Анг. п. 21300/1900; Ф. п. 305494; Ам. п. 693632.

596. Г. п. 139099. *Kalle, Biebrich. 1901.*

Очистка плава сернистого красителя из *p*-нитро-*o*-амино-*p*-окси-дифениламина посредством продувания воздухом в присутствии поваренной соли.

Анг. п. 19332/1901; Ф. п. 314570; Ам. п. 695533 и 34.

597. Г. п. 140792. *Kalle, Biebrich. 1902.*

Выделение, как в основном патенте, однако в присутствии NaOH (Thionblau B) Доб. к Г. п. 139099.

598. Г. п. 131757. *Kalle. 1900.*

Очистка сернистых красителей через осаждение их из растворов щелочно-земельными солями и регенерацией их в виде Na-солей путем обработки очищенных Ca-солей красителей содой.

2. Алкилирование и окисление

599. Г. п. 131758. *Bayer, Elberfeld. 1900.*

Алкилирование красителей в форме лейкосоединений как самого вещества, так и выкрашенного на ткани.

Анг. п. 21898/1900; Ф. п. 305800; Ам. п. 688999.

600. Г. п. 134962. *Bayer, Elberfeld. 1900.*

Изменение сернистого красителя (не лейко-) алкилированием выкраски на пряже.

Доб. к Г. п. 131758.

601. Г. п. 134176. *Bayer, Elberfeld. 1900.*

Алкилирование сернистого красителя с употреблением аммониевых соединений алкилирующих веществ; они расщепляются в красильной бане на алкилирующее вещество + третичное основание.

Доб. к Г. п. 131758; Анг. п. 21898/1900; Ф. п. 305800.

602. Г. п. 134177. *Bayer, Elberfeld. 1900.*

Алкилирование хлор-бромацетамидом.

Доб. к Г. п. 131758; Ф. п. 305800 доб.

603. *Anmeldung G. 15020. Basler Chem. Ind. 1900.*

Изменение сернистых красителей, как таковых, или на пряже, обработкой их щелочными растворами хлорноватистой кислоты.

604. Г. п. 211837. *Cassella, Frankfurt-a.-M. 1908.*

Изменение красителя, как такового, хлорированием в подходящих растворителях при тех условиях, когда исключено расщепление самого красителя.

Анг. п. 17352/1909; Ф. п. 401944; Ам. п. 960919.

605. Ф. п. 350096. *Cassella, Frankfurt-a.-M. 1904.*

Окисление готовой пасты красителей, получаемых из индофенолов с помощью H_2O_2 или Na_2O_2 .

606. Ф. п. 308669. *Basler Chem. Ind. 1901.*

Черные сернистые красители или продажные осерненные индофенолы переводятся с SO_2 или бисульфитом в тиосульфокислоты, которые красят без проигрыша лишь с применением восстановителя (перевод в меркаптаны). В присутствии формальдегида получают более сильные крашения. Тиосульфокислоты могут быть переведены в осерненные индофенолы с помощью различных реактивов (NaOH, кислоты и т. п.).

3. Прочие изменения сернистых красителей

607. Г. п. 88392. Soc. Anon. St.-Denis u Vidal. 1895.
Изменение растворимости и перевод сернистых красителей в пригодную для печати форму через обработку осажденного красителя сульфитом (Cachou de Laval и красители из Г. п. 84632 и 85330) - Vidalschwarz S.
Анг. п. 3612/1895; Ф. п. 244585; Ам. п. 549036, 549082.
608. Г. п. 91720. Soc. Anon. St.-Denis. 1895.
Изменение растворимости и перевод сернистых красителей в пригодную для печати форму. См. Г. п. 88392, 88748; Ф. п. 239714; Анг. п. 3414/1895; Ам. п. 549036, 561276.
609. Г. п. 94501. Soc. Anon. St.-Denis. 1896.
Те же условия в применении к красителям из нитротолуола и -ксилола, или их аминопроводных.
610. Г. п. 209850. Akt.-Ges., Berlin. 1908.
Изменение растворимости сернистых красителей окислением их сульфитных соединений (см. предыдущие патенты) с H_2O_2 , воздухом и т. п., и употребление их в виде растворов или в упаренном и высушенном состоянии.
Анг. п. 2290/1909; Ф. п. 398685; Ам. п. 953008.
611. Г. п. 88847. Badische, Ludwigshafen. 1894.
Повышение растворимости красителя из Г. п. 84989 (Echtschwarz) через дигерирование его с NaOH при нагревании; дает Echtschwarz BS.
Анг. п. 22603/1899; Ф. п. 243142; Ам. п. 546576.
612. Г. п. 198691. Cassella, Frankfurt. 1906.
Повышение растворимости сернистых красителей упариванием их в виде пасты с глюкозой в вакууме.
Анг. п. 7273/1906; Ф. п. 373033.
613. Г. п. 140610. Lauch, Urdingen. 1901.
Для избежания самопроизвольного возгорания сернистого красителя в размолотом состоянии — вызывают искусственный разогрев его до контролируемых температур.
Анг. п. 15708/1901; Ф. п. 313052; Ам. п. 764735.
614. Anmeldung F. 19945. Meister, Lucius... 1905.
Получение растворов сернистых красителей высокой концентрации, добавляя такое количество Na_2S , чтобы получился паста.
Анг. п. 9883/1905; Ф. п. 361481; Ам. п. 901746; Авст. п. 23232.
615. Anmeldung A. 14985. Akt.-Ges., Berlin. 1908.
Получение сернистых красителей в водной или пастообразной форме растворением в концентрированном растворе Na_2S_2 .
616. Г. п. 265833. Meister, Lucius... 1912.
Способы получения устойчивой пасты белого индиго (Г. п. 192872, 200914, 208698, 257457) в переносе на получение устойчивых лейкосоединений сернистых красителей:
Упаривают в вакууме смесь из 1 ч. полученной с гидросульфитом 30% лейкопасты Тноген-черного и 0,25 ч. 80%-ной технической молочной кислоты. Полученная устойчивая лейкопаста дает с небольшим количеством восстановителя (глюкозы, Na_2S , гидросульфита) куб, красящий непосредственно.
См. Г. п. 280370: Применение других окси- и диоксикислот.

Содержание

	Предисловие	Стр 3
ГЛАВА I	Исторический обзор	5
	Определение сернистых красителей. Sachon de Laval (1873 г.). Работы Vidal'a (1893 г.), Иммедаль-черный Kallscher'a (1897 г.), Первый синий сернистый краситель. Добавление меди к плаву. Зеленые сернистые красители. Клейтоновый черный. Смесовые красители. Иммедаль-чистосиний (1900 г.). Красновато-коричневые сернистые красители. Желтые и оранжевые сернистые красители. Гидроп-синий L. Naas'a (1909 г.). Значение сернистых красителей	5—9
	Литература	
ГЛАВА II	Физические и химические свойства сернистых красителей	11
	Характерные свойства сернистых красителей. Внешний вид сернистых красителей, полученных из полисульфидного плава. Внешний вид сернистых красителей, полученных запеканием с серой. Гигроскопичность, окисляемость и самовозгорание сернистых красителей. Физические константы и аналитические данные. Растворимость сернистых красителей в различных органических растворителях, кислотах и щелочах. Влияние степени осернения на растворимость сернистых красителей. Растворимость сернистых красителей в воде. Действие слабых восстановителей. Действие восстановителей на сернистые красители. Действие окислителей. Соли сернистых красителей и соли. Алкилирование и галоидирование сернистых красителей. Бисульфитные соединения сернистых красителей и их тиосульфокислоты. Диазотирующиеся сернистые красители	11—17
	Литература	
ГЛАВА III	Строение сернистых красителей	18
	Общие свойства сернистых красителей. Хромогены. Аукохромы. Видальевская теория о роли групп SH. Свойства дисульфидов и меркаптанов. Бензилирование и разделение смесей сернистых красителей. Способы введения меркаптогрупп. Введение меркаптогрупп в азокрасители и азины. Полисульфиды и дисульфиды органических соединений. Действие серы на ароматические амины. Перисульфидная теория строения сернистых красителей	18—25
	Черные и синие сернистые красители (тиазины)	25
	Способы образования тиазинового ядра. Простейшие красители тиазинового ряда: метиленовый голубой и фиолетовый Lauth'a. Свойства простейших тиазиновых красителей	25—28
	Получение черных и синих сернистых красителей из тиазиновых производных (синтетические красители). Способ синтеза сернистых красителей через тиосульфокислоты. Тиосульфокислоты сернистых красителей как промежуточная фаза синтеза. Баденский способ синтеза и его отличие от Slaton'овского. Щелочная конденсация. Синтетический синий сернистый краситель. Переход тиазиновых красителей в сернистые под действием полисульфида. Строение сернистого красителя иммедаль-чистоголубого. Исследования Speier'a и Kautler'a. Бисульфитное соединение. Синтез иммедаль-чистоголубого. Перевод иммедаль-чистоголубого в производные тиазинового красителя. Введение меркаптогруппы в тиазиновый краситель. Синтетический зеленый сернистый краситель	28—37
	Работы Видяля по получению тиазиновых производных сплавлением органических продуктов с серой. Видальевские синтезы простейших тиазиновых производных. Скелет формулы видальевского черного сернистого красителя. Схема процесса образования сернистых красителей по Видялю. Структурное различие черных и синих сернистых красителей по Видялю. Строение красителей из плава иммедаль-черного в связи с видальевскими гипотезами. Черный из диаминофенола. Группа тиантрена. Количество бензольных ядер в молекуле сернистого красителя. Сернистые красители из карбазола. Гидроновый синий. Синтетический гидроновый синий. Работы Bergasconi. Очистка сернистых красителей. Формула пироген-индиго. Формула иммедаль-индиго.	

Глава III		Стр.
	Формула гидрон-синего. Количественное определение тиазиновых групп. Доказательство наличия дисульфидных групп. Сульфоксидные группы. Сера в сернистых красителях. Медь в гидроновых красителях	37—49
	Желтые и коричневые сернистые красители (тиазолы)	49
	Способы образования тиазоловых производных. Дегидро-тио- <i>p</i> -толуидин. Приклучившее оспоашие. Связь коричневых сернистых красителей с примулином. Темнокоричневые сернистые красители. Роль тиазоловой группировки. Роль -тиобензидина в процессе образования желтых сернистых красителей. Гомологи бензидина	49—53
	Красные и фиолетовые сернистые красители	53
	Введение меркаптогруппы в азиновое ядро. Действие полисульфида на азиновое ядро. Азокрасители с дисульфидной группой. Тиониды. Схема образования тионидов	53—57
	Зеленые сернистые красители	57
	Медь и нафталиновое ядро как условия образования зеленых сернистых красителей	57—58

Литература

Глава IV	Исходные органические вещества и влияние их строения на цвет сернистых красителей	60
	Основные цвета красителей, получаемых из сернистого плава	—
	Производные бензола	—
	Исходные органические вещества для желтых и коричневых сернистых красителей. Влияние замещающих групп на цвет сернистых красителей. Смеси органических веществ. Ацетиловая группа	60—63
	Производные дифениламина	63
	Влияние дифениламиновой группировки на чистоту оттенка	63
	Питропроизводные дифениламина. Получение динитроксилидифениламина. Влияние нитрогрупп на поднижность галонда. Введение сульфогруппы	63—67
	Идиофенилы. Свойства нидофенолов и методы их получения. Индоанилины, их свойства и методы получения. Индоанилины из нафтазола. Индамины	67—71
	Тиосульфокислоты и нидосоединения. Характеристика тиосульфокислот. Способы получения тиосульфокислот. Тиосульфокислоты нидосоединений. Осернение хинонов	71—74
	Влияние строения дифениламинового производного на цвет образующегося красителя. Оргположение к нидной группе. Группа SO ₂ H. Ненитрованное ядро. Метоположение к нидогруппе. Гидроксильная группа и ее значение. Нафталиновое ядро в нидоамине. Влияние Cl, CH ₃ и SO ₂ H-групп на цвет красителя	74—77
	Прочие продукты	77
	Бензидин и его гомологи. Пери-положение замещающих групп у нафталина. Замещающие группы у азинов	77—78

Литература

Глава V	Исходные неорганические вещества	79
	Сера	—
	Происхождение серы. Различные формы серы. α- и β-серы. γ-серы и ее свойства. Свойства жидкой серы. Значение степени раздробления. Методы получения γ-серы. Методы получения серного молока. Методы получения коллоидальной серы. Свойства коллоидальной серы. Химические свойства серы	79—83
	Полутороакисы серы	83
	Одноклористая сера	—
	Тритиугольная кислота	—
	Тиосульфат натрия	—
	Сернистый натрий	84
	Полисульфиды	—
	Состав полисульфидов. Другие методы получения полисульфидов. Химические свойства полисульфидов	84—86

Литература

Глава VI	Вступление серы в ароматическое ядро	87
	Общая часть	—
	Сера и бензол. Сера и нитробензол. Сера и фенол. Сера и анилин. Сера и метатолуидинами. Сернистые красители из серы и всевозможных органических соединений. Осерняющие реагенты. Методы получения сернистых красителей	87—89
	Непосредственное введение серы (запекание)	89
	Получение черных и зеленых сернистых красителей simultaneous органических веществ с серой. Запекание для получения желтых, оранжевых и коричневых сернистых красителей. Образование тиазолового	

ядра. Бензидин в смеси с другими органическими соединениями. Выбор исходных органических продуктов для запекания с серой. Запекание щелочных солей фенолов, сульфокислот и гидрофенолов. Механизм реакции серы с ароматическим ядром при запекании. Влияние температуры и продолжительности запекания на оттенок и прочность красителя. Контроль процесса запекания. Обработка плава после запекания. Перевод в растворимое состояние. Аппаратура для запекания. Дробление процесса запекания. Характеристика и выбор аппаратуры для запекания.	89—94
Введение серы с помощью серусодержащих реагентов.	91
Реакции с полисульфидами	
Полисульфидный плав. Исходные вещества для полисульфидного плава. Влияние различных факторов. Влияние количества и состава полисульфида. Качественные и количественные реакции на наличие непрореагировавшего органического вещества. Значение температурного режима. Выбор аппаратуры для полисульфидного плава. Применение котлов с обратными холодильниками.	94—96
Полисульфидный плав под давлением. Преимущества полисульфидного плава под давлением. Высаливание красителей, полученных под давлением.	96—97
Алкольный полисульфидный плав. Алкоголь как растворитель. Осернение при низких температурах. Преимущества алкольного плава. Метод работы и аппаратура. Недостатки и затруднения при проведении алкольного плава.	97—98
Алкольный полисульфидный плав под давлением. Преимущества алкольного плава под давлением. Этилирование в процессе плава. Свойства красителей, полученных из алкольного плава.	98
Реакции с другими осерняющими реагентами	
Осернение тиосульфатом. Клейтонраские красители.	99
Осернение триугольной кислотой.	—
Осернение полтораокисью серы. Различные направления реакции с полтораокисью серы.	100
Осернение одноклористой серой. Одноклористая сера, как осерняющий реагент, а также хлорирующее и конденсирующее средство.	—
Осернение сернистым натрием. Сернистый натрий, как восстановитель. Сернистый натрий, как осерняющий реагент. Обмен Cl на SH	101—102
Добавки к сернистым плавам.	102
I группа.	—
Глицерин как растворитель. Глицерин как действующая добавка Фенол, нафтолы и другие органические вещества.	102—103
II группа.	103
Роль бензидина. Медь и медные соли. Комплексные соединения меди с сернистыми красителями. Роль меди в процессе получения зеленых сернистых красителей. Роль меди в процессе получения красных сернистых красителей. Цинк как добавка.	103—106
Специальная часть.	106
Осернение органического вещества полисульфидом.	—
Кинетика восстановления. Реакции полисульфидов с ароматическими соединениями. Исследование реакции полисульфида с динитрофенолом. Количество полисульфида, необходимые для восстановления. Окисление полисульфида. Литературные данные. Два варианта реакции полисульфида с динитрофенолом. Экспериментальный материал. Контроль процесса образования сернистого черного красителя. Процесс со стехиометрическими соотношениями динитрофенола и полисульфида 1:1,95. Баланс тиосульфата по окончании процесса. Реакция динитрофенола с полисульфидом в других стехиометрических соотношениях. Определение прореагировавшего динитрофенола по количеству образовавшегося тиосульфата. Количество восстановленного динитрофенола. Точка перегиба кривой восстановления. Дальнейшее восстановление. Образование красящего вещества из продуктов неполного восстановления. Влияние количества полисульфида на скорость восстановления. Влияние количества полисульфида на оттенок сернистого черного. Выводы.	108—113
Кинетика осернения. Восстановление и осернение. Параллельность процессов восстановления и осернения. Образование смесей красящих веществ — следствие большой реакционной способности серы. Разделение смесей красящих веществ. Экспериментальный материал. Плав сернистого черного с недостатком восстановителя. Восстановление сернистым натрием. Скорость осернения. Выводы.	114—117
Активное состояние серы. Реакционная способность серы, выпадающей из полисульфида по его окислению. Сера <i>in statu nascendi</i> . Каталитическая роль щелочи при осернении фенола. Активные формы серы Каталитическая роль $NaOH$ при вулканизации каучука.	117—118

ГЛАВА VI

- Кислород нитрогрупп — причина образования активной свободной серы из полисульфида. Осернение аминов полисульфидом. Лейкотиноны. Возможные варианты реакции 118—120
- Получение лейкотинонолина. Экспериментальный материал. Осаждение сероокислым циклоз. Определение типосульфита и сульфита в фильтрате. Осернение органического вещества как следствие окисления полисульфида. Нитрит как окислитель при осернении органических веществ. Каталитическая роль щелочи при осернении. Выводы. Восстановительные и окислительные процессы при осернении . 120—122

Литература

ГЛАВА VII

Аппараты, применяемые в производстве сернистых красителей

- Условия образования сернистых красителей 124
- Растворители для сернистого натрия 125
- Условия растворения. Описание аппаратов для растворения сернистого натрия водой. Режим работы. Аппарат для растворения сернистого натрия паром. Растворение соды каустической в котлах с раешкой 127
- Котлы для приготовления полисульфида 127
- Условия получения полисульфида. Описание аппарата 128
- Аппараты для проведения плава сернистых красителей 128
- Холодильники. Варочные котлы. Описание варочного котла. Способ размешивания. Крышка дока варочного котла. Люк. Арматура. Расход пара и режим работы. Автоклавы. Аппараты Фредеркинга. Принудительная и естественная циркуляция греющей воды. Котлы системы "Sapika". Описание аппарата Фредеркинга. Распашка плава 128—134
- Котлы для растворения плава 134
- Описание аппарата —
- Фильтрпрессы 135
- Предварительная фильтрация. Фильтрпресс для пасты —
- Аппараты для сушки пасты сернистых красителей 136
- Окислительные реакции при сушке сернистых красителей. Вакуум-сушилки. Вакуум сушилки системы Венуэлэт. Сушилки системы Гордон . 136—138
- Размол и установка на тип сернистых красителей 138
- Дезинтеграторы и смесовые барабаны —

Литература

ГЛАВА VIII

Химическое сопротивление материалов в производстве сернистых красителей

- Разрушающее действие сероводорода. Разрушения в газовом пространстве. Работы Р. Вонсет. Экспериментальный материал. Действие динитрохлорбензола на котельное железо. Разделяющее действие щелочи. Бетонированное днище у растворителей каустика. Разделяющее действие сернистого натрия. Действие сероводорода на полисульфидные котлы. Действие сероводорода на варочные котлы. Действие сероводорода на типовые котлы. Действие сероводорода на аппараты Фредеркинга. Действие сероводорода на материалы вытяжной вентиляции 140—146

Литература

ГЛАВА IX

Техника безопасности в производстве сернистых красителей

- Огнеопасность исходных ди- и тринитросоединений. Динитрофенолы натрия. Дерматиты. Сероводород. Физиологическое действие сероводорода. Азмиак. Огнеопасные свойства смеси сероводорода с воздухом и кислородом. Сера в мелком раздроблении. Сероводород и сера в процессе выпекания. Улавливание сероводорода. Скруббер. Конденсатор смешения. Приточно-вытяжная вентиляция. Прочие меры предосторожности и первая помощь 148—164

Литература

ГЛАВА X

Технологический процесс получения сернистых красителей

- Черные сернистые красители —
- Первый черный сернистый краситель. Введение полисульфидного плава. Имедиаль-черный из динитрооксидифениламина. Плав под давлением. Плав под вакуумом. Влияние состава полисульфида. Черный сернистый из динитрохлорбензола. Омыление динитрохлорбензола. Побочные реакции. Приготовление полисульфида. Получение красителя. Выделение красителя. Сушка. Перевод сернистых красителей в растворимое состояние. Получение нигросульфина. Утилизация отходов. Окислительная сушка . 165—171

Синий сернистые красители	171
Иммедиаль-чистосиний. Полисульфидный плава, т. и. 179839. Иммедиаль-индиго. Полисульфидный плава с повторным осереблением. Методы окисления. Краситель из дифениламина + нитрозофенол. Роль галонной группы при осереблении. Гидроновые красители. Синий сернистый из динитрооксидифениламина. Сине-черный краситель из динитрооксидифениламина. Сернистый синий из гидрофенола (ортогалонид + нитрозофенол)	
Зеленые сернистые красители	176
Соли меди. Эклис-зеленый. Сернистые зеленые из производных нафталина. Сернистый зеленый из гидрофенола (α-нафталин + нитрозофенол). Сернистый яркозеленый	176—178
Красноватые и фиолетовые сернистые красители	178
Красновато-коричневый из динитрооксидифениламина. Приготовление полисульфидной. Полисульфидный плава. Выделение красителя. Медные соли. Красно-коричневый из азина. Методы осеребрения азина. Сафранины. Так являющиеся сульфазина. Алкил-сафранинон. Фиолетовый сернистый из p-ксиленола	178—182
Коричневые сернистые красители	183
Первые коричневые сернистые красители. Коричневый из динитро-нафталина. Получение полисульфиды. Восстановление динитронафталина. Запекание. Распашка плава. Коричневые из динитродифениламин. Получение динитрооксидифениламина. Обработка динитрооксидифениламина щелочью. Полисульфид и варка красителя. Желто-коричневый из динитротолуола. Приготовление полисульфиды. Восстановление динитротолуола. Запекание. Обработка плава. Осаждение красителя. Установка на тип. Коричневый из динитроксилолсульфокислоты	183—188
Оранжевые сернистые красители	188
Первый оранжевый сернистый краситель. Запекание. Обработка и выделение красителя из плава. Сернистые хакки.	188—189
Желтые сернистые красители	189
Желтый сернистый краситель из метатолуилендиамина. Формилированные ароматические амины. Бензидин в смеси с паратолуидином. Запекание. Обработка плава. Осаждение красителя. Бензидин в смеси с другими органическими полупродуктами	189—191
Самостоятельность сернистых красителей	191

Литература

Очистка и переработка плавов сернистых красителей и изменение свойств готовых красителей	193
Состав сырого плава. Методы очистки	—
Очистка плава и красителя	—
Очистка плава через перерастворение. Затруднения при фильтрации. Фракционированное осаждение красителя. Осаждение красителя из профильтрованного раствора. Осаждение красителя воздухом. Преимущества способа осаждения воздухом. Высылавание сернистых красителей. Очистка иммедиаль-чистосинего. Очистка с помощью HCl. Очистка через бисульфитные соединения. Осаждение солями щелочноземельных металлов. Экстракция спиртом	193—196
Изменение оттенка синего сернистого красителя	196
Алкилирование. Экстракция спиртом. Окисление. Галонирование	196—197
Изменение физических свойств сернистых красителей	197
Обработка сульфитом. Окисление сульфитных соединений. Обработка сернистым натрием, щелочами и т. п. Добавки глюкозы. Предохранение красителей от самоокисления. Концентрированная жидкая паста. Приготовление растворимых лейкосоединений. Лаки из сернистых красителей.	197—199

Литература

Контроль в производстве сернистых красителей	200
Главнейшие промежуточные операции	—
Контроль промежуточных операций	—
Контроль процесса приготовления полисульфиды. Определение иодного числа. Определения щелочности. Определения гипосульфита. Определения общей серы перекисью водорода. Определения полисульфидной серы по иодному числу. Методика определения общей серы по иодному числу. Полисульфиды состава выше Na_2S_6	200—203
Контроль процесса окисления. Определения щелочности реакционной массы из окислителя. Определения количества динитрохлорбензола, отщепившего нитрогруппу	203—204
Контроль процесса образования дифениламинных производных. Определения количества p-аминофенола в присутствии динитрооксидифениламина	204

Глава XII

Контроль в производстве индофенолов, индоаминов и т. п. Анализ индофенола путем перевода его в лейко-соединение. Анализ индосоединения путем перевода его в сульфированное лейкосоединение	204—205
Контроль процесса восстановления и сульфирования солями сернистой кислоты	205
Контроль процесса по количеству прореагировавшего сульфита и образовавшегося сульфата	206
Контроль процесса образования красящего вещества	206
Качественные реакции. Реакция на присутствие динитро-соединения. Реакция на присутствие дифениламинового или индопроизводного в плаве. Реакция на индофенол: экстрагирования кислотой. Экстракция исходного органического вещества спиртом или эфиром. Реакция на амины: диазотирования и сочетание кислого экстракта. Цветные реакции азидов. Цветная реакция плава при запекании. Уксусно-кислый свинец — реактив на полисульфид. Проба на высаливание	206—207
Количественные определения. Контроль процесса восстановления по количеству образовавшегося тиосульфата. Определение свободного сернистого натрия в конце полисульфидного плава. Баланс сернистого натрия в процессе образования сернистого красителя. Определение сернистого натрия в плаве с помощью магневых солей. Количественное определение аминов сочетанием	208—209
Контроль готового красителя	209
Определение влажности. Сушка в вакуум-экстракторе. Сушка в токе водорода. Определение влажности в аппарате Лизэ. Аппарат ИИТИ	209—210
Определение свободной серы	211
Определение зольности. Определение зольности в сернистых красителях	—
Определение концентрированного красителя. Определение концентрированного красителя в сернистых красителях. Определение концентрированного красителя в сернистом желто-коричневом. Определение концентрированного красителя в сернистом черном. Определение концентрированного красителя в пасте сернистого черного. Определение концентрированного красителя по расходу окислителя. Приготовление раствора красителя. Окисляемые растворы. Окисление неосажденного раствора красителя. Окисление раствора после осаждения красителя. Расход окислителя на очищенный краситель	212—215

Литература

Глава XIII

Крашение сернистыми красителями	216
Определение качества сернистых красителей	—
Крепость сернистых красителей. Интенсивность в зависимости от концентрации красящего вещества. Интенсивность в зависимости от способа получения. Пробные крашения. Марсериозованная и немарсериозованная пряжа. Оценка интенсивности пробы в сравнении с типом. Установки на тип. Добавки неорганических солей. Выбор добавок	—
Оттенок сернистых красителей. Установки на тип при отклонении в оттенках красителя. Некоторые закономерности при добавках. Оценка окрасок	218
Растворимость сернистых красителей. Крашения в проходных аппаратах и плюсовках. Определение растворимости. Роль щелочи при растворении. Растворимость сернистых красителей. Растворимость желтых сернистых красителей в щелочи. Пробные определения растворимости. Сернистые красители в виде плава. Средства, повышающие растворимость	219—220
Прочность сернистых красителей. Определение понятия „прочность красителя“. Оценка прочностей красителя	220—221
Прочность к стирке. Метод определения. Улучшения прочности к стирке. Сравнения прочностей индиг с немедаль-синним и немедаль-индоном	221
Прочность к действию кислот. Методика определения	—
Прочность к хлору. Методика определения. Прочность сернистых красителей к хлору	222
Прочность к свету-погоде. Устойчивость сернистых красителей при испытаниях на воздухе и солнечном свете	—
Прочность к трению. Прочность к трению при условии достаточного количества сернистого натрия	—
Прочность к вулканизации	—
Распознавание сернистых красителей на волокне	223

Наименование сернистых красителей	224
Значение наименования	—
Общие сведения по применению сернистых красителей	224
Устранение влияния воздуха при крашении. Причины неравноного окраса. Крашение без соприкосновения с воздухом окрашиваемой ткани и удаление остатков красящего раствора. Действие избытка восстановителя. Крашение по образцу кубовых. Защитное действие слоя газа. Другие восстановители. Применение аммонийных солей. Добавка ароматических меркаптанов, растительных масел и т. п.	224—226
Растворение сернистых красителей и состав красящего раствора. Влияние качества воды на крашение. Роль сернистого натрия. Роль соды. Действие солей. Концентрация красящего раствора. Применение глауберовой соли. Другие добавки. Роль температурных условий. Разбавление. Ходовая ванна	226—237
Крашение. Обычные условия крашения. Крашение криогеновыми красителями. Крашение катионовыми красителями. Крашение тиогеновыми красителями. Крашение сернистыми красителями фирмы „АГФА“. Сернистые красители марки „Иммедаль“	227—229
Таблицы, характеризующие важнейшие иммедальные красители	229
Обработка после крашения. Действие воздуха	233
Окислительная обработка после крашения с неметаллическими реагентами. Запарка. Завешивание. Роль сульфата при окислении. Озолирующие вещества. Перекись водорода. Хлорноватистая кислота. Тиосульфат	233—235
Обработка после крашения солями металлов. Лаки	235
Обработка солями металлов при одновременном окислении. Соли меди и хрома	—
Обработка после крашения с целью предохранения волокна от разрушения. Влияние солей металлов на крепость волокна. Образование серной кислоты в тканях, окрашенных сернистыми красителями. Защита волокна нейтральными средствами или окислительной обработкой. Крашение полушерсти. Прочность комбинированных красителей. Перекрывание сернистых красителей основными. Грунтовка сернистыми красителями. Применение сернистых красителей для окрашивания других материалов	236—237

Литература

Патенты	238
-------------------	-----

I. Производные бензола	—
1. Моно- и дизамещенные	—
2. Тризамещенные	242
а) тип триаминобензола, б) тип толуиленамина, в) тип динитрофенола	
3. Четыре и более субституентов	245
4. Производные мочевины и тиомочевины	251
II. Производные нафталина	
1. Нитронафталины	252
2. Окси-, диокси-, и аминooksинафталины и другие нафталиновые производные	254
3. Производные нафталин-сульфокислот	255
4. Продукты конденсации (нафталиновые производные)	257
5. Дифенил-, карбазол- и дифениламетановые производные	258
6. Антраценовые производные и др.	260
III. Производные дифениламина	261
Нитрированные дифениламиновые производные; индазолы и дифенил-р-фенилен-диаминовые производные, получаемые из хлординитробензола	
1. Продукты конденсации динитрохлорбензола с бензольными производными, имеющими для замещающих водородов	—
2. Хлорбензол + бензол с тремя замещенными водородами	263
3. Тиомочевина и ацидросоединения производных динитродифениламина	265
4. Хлординитробензол с бензольными производными, имеющими четыре или пять замещенных водородов	266
5. Хлорнитробензолсульфокислоты—продукты конденсации	268
6. Продукты конденсации других хлор-нитро-соединений	269
7. Производные трифениламина	270
8. Серусодержащие динитродифениламиновые производные	—
9. Различные вещества	271

Индофенолы, индаминны

1. Незамещенный окси-, аминоокси-, диоксидифениламин	272
2. Алкилированные аминооксидифениламинны	273
3. Гомологи и производные алкилированных и палкилированных амин- подифениламинны	275
4. Хлорзамещенные индофенолы	277
5. Индофенол из нескольких ароматических ядер (> 2)	278
6. Индофенолы с нафталиновым ядром	281
7. Индофенолы с сульфокислоты	284

IV. Азины 286

1. Тиазины	—
2. Фенатины	287
3. Нафтазины	290

V. Смеси 291

1. Толуилендиамин с органическими кислотами	—
2. Толуилендиамин + диамины или их производные	—
3. Толуилендиамин с аминифенолами, нитрамидами, динитросоедине- ниями и т. п.	292
4. Фенилендиамин (нитроанилин, ацет-р-фенилендиамин) в смеси с диаминами, нитроамином, толуидином, фенолом, крезолом и их производными	293
5. Парааминофенол в смеси	295
6. Резорцин (или 2, 7-диоксинафталин) в смеси	297
7. Ди- и тринитрооксидифениламин в смеси	298
8. Другие нитросоединения в смесях	299
9. Различного рода смеси	300

VI. Разные исходные материалы 301

1. Азокрасители и диазосоединения	—
2. Другие красители	303
3. Продукты превращения динитронафталина	304
4. Сернистые красители из нафтазарина	305
5. Продукты обработки некоторых соединений щелочью, сульфитом, азотной кислотой и т. п.	306
6. Продукты конденсации неизвестного состава	307
7. Органические исходные материалы естественного происхождения	309

VII. Физические и химические измерения сернистых красителей 310

1. Очистка	—
2. Алкилирование и окисление	311
3. Прочие изменения сернистых красителей	312

ИВАНОВСКАЯ ОБЛАСТНАЯ
НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА

Отд. учебных пособий



Ответственный редактор В. Н. Перельман.

Сдана в набор 7/III 1934 г.

Формат 62X94.

ГХТИ № 503. Инд. X—31-5-3. Бум. листов 10.

Удодн. Главлита № В—72145.

Тираж 2.000—авт. л. 26¹ л.

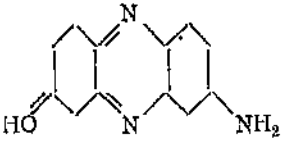
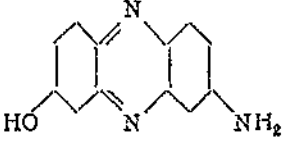
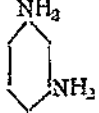
Технический редактор Н. В. Грацианов.

Подписана к печати 19/X 1934 г.

Тип. зн. в 1 бум. л. 106.846.

Заказ № 2412.

Замеченные опечатки
в книге „Сернистые красители“ И. Л. Хмельницкой и Г. Э. Бонвеч.

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
24	12 стр.	$R-S-S$	$R-S-S-R$
66	2 „		
72	2 „		
83	18 св.	SCl_1	S_2Cl_2
84	4 стр.	3,6 ч.	1,48 ч.
187	11 „	10 час.	20 час,
196	9 „	правиения	сравнения
„	8 стр.	колными	полными
198	15 св.	сульфитом	сульфитные
262	22 стр.	NH_2	NH_3
263	14 „	хлорбензол	хлординитробензол

Всего отмечено 11 опечаток, из них 9 авторских исправлений и 2 типографских опечатки. ●